



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20200005

## 淀粉基苯乙烯丙烯酸丁酯乳液的合成及应用

孔话崢, 王燕燕, 赵梦醒, 刘廷志

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 采用无皂乳液聚合法, 将低取代度阳离子淀粉(CS-8)和苯乙烯(St)、丙烯酸正丁酯(BA)、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)单体进行接枝共聚反应, 制备淀粉基苯乙烯丙烯酸丁酯乳液, 研究了聚合反应条件对乳液性能的影响, 并对合成的乳液进行表征和应用效果研究. 以乳液凝胶率、粒径、Zeta 电位、Cobb 值及胶乳性状为指标优化得到最佳聚合条件为: 软硬单体比  $m(\text{St}) : m(\text{BA})$  为 1.5 : 1.0, 阳离子淀粉与单体比  $m(\text{CS-8}) : m(\text{单体})$  为 1 : 2, 功能单体 DMAEMA 用量为单体总量的 1%, 乳液理论固含量为 30%. 此条件下合成的乳液稳定性及施胶性能指标较好. 红外光谱分析表明苯乙烯和丙烯酸丁酯均参与了阳离子淀粉的接枝聚合反应. 热重分析表明聚合反应生成的为无规共聚物. 将淀粉基苯乙烯丙烯酸丁酯乳液应用于瓦楞原纸表面施胶, Cobb 值可达到  $36.6 \text{ g/m}^2$ , 比玉米淀粉施胶降低了 68.7%; 初始接触角为  $113.8^\circ$ , 抗水性能好; 横向环压指数增加了 44.0%, 纵向裂断长增加 71.9%, 纵向耐折次数增加 171.4%, 增强效果显著. SEM 分析表明淀粉基苯乙烯丙烯酸丁酯乳液可在纤维表面形成致密施胶层.

**关键词:** 淀粉基苯乙烯丙烯酸丁酯乳液; 无皂聚合; 表面施胶

中图分类号: TS727<sup>+</sup>.5

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2021)02-0020-08

## Study on Synthesis and Application of Starch-based Styrene Butyl Acrylate Emulsion

KONG Huazheng, WANG Yanyan, ZHAO Mengxing, LIU Tingzhi

(Tianjin Key Laboratory of Pulp & Paper, College of Light Industrial Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Soap-free emulsion polymerization method was used to graft low substitution cationic starch(CS-8) onto styrene(St), n-butyl acrylate(BA), and dimethylaminoethyl methacrylate(DMAEMA) monomers to prepare starch-based styrene butyl acrylate emulsion. The influence of polymerization conditions on the performance of the emulsion was analyzed. The synthesized emulsion was characterized and its application was studied. Optimized polymerization conditions using emulsion gel fraction, particle size, Zeta potential, Cobb value, and latex properties as indicators are as follows: the ratio of soft and hard monomers  $m(\text{St}) : m(\text{BA})$  is 1.5 : 1.0, the ratio of starch to monomers  $m(\text{CS-8}) : m(\text{monomer})$  is 1 : 2, the amount of functional monomer DMAEMA is 1% of the total monomer, and the theoretical solid content of the emulsion is 30%. Under these conditions, the stability and sizing performance of the synthesized emulsion are good. FT-IR analysis showed that both styrene and butyl acrylate participated in the grafting copolymerization of starch. Thermogravimetric analysis showed that the polymerization produced random copolymers. Applying starch-based styrene butyl acrylate emulsion to the surface sizing of corrugated base paper, the Cobb value can reach  $36.6 \text{ g/m}^2$ , which is 68.7% lower than that of corn starch sizing; the initial contact angle is  $113.8^\circ$ , which means it has better water resistance; the pressure index increased by 44.0%, the longitudinal crack length increased by 71.9%, and the number of longitudinal folding resistances increased by 171.4%. SEM analysis showed that starch-based styrene butyl acrylate emulsion could form a dense sizing layer on the fiber surface.

收稿日期: 2020-01-09; 修回日期: 2020-05-13

作者简介: 孔话崢(1994—), 女, 山东济宁人, 硕士研究生, 15222395933@163.com

**Key words:** starch-based styrene butyl acrylate emulsion; soap-free polymerization; surface sizing

瓦楞纸箱作为可再生包装品被广泛应用于货物运输、贮存等过程,这就要求纸箱应具有良好的抗压、抗冲击及防潮抗水性能。目前瓦楞原纸生产原料多为再生纤维,原料质量差、纤维角质化严重,成纸性能较差。随着2018年限制外废政策的正式实施,进口废纸禁令将增加国产废纸的使用量,再生纤维的质量问题更加严重,开发有效提升瓦楞原纸强度和改善抗水性能的表面施胶剂具有重要意义。

纸张表面施胶过程中,各种天然高分子及改性物以及合成聚合物是施胶的主要原料。其中的合成聚合物以其功能化作用强、原料适用好被越来越多地应用于表面施胶中。在众多合成聚合物中,丙烯酸酯类聚合物具有成膜性好、耐油性和抗水性良好、与纤维的亲合力强等优点,是应用最多的一类聚合物。

丙烯酸酯类聚合物合成多采用乳液聚合法,单体以水为介质,在乳化剂的分散作用下制备成乳液,然后进行聚合反应。而分散过程中往往需要加入乳化剂,乳化剂会残留于乳液产品中,对乳液性质造成一定影响,如耐水性、附着力及光泽度不佳等。为了克服这一问题,无皂乳液聚合技术成为了研究热点。但无皂乳液聚合得到的乳液粒子粒径偏大<sup>[1]</sup>,稳定性会受较大影响。改性淀粉在与其他造纸助剂组成共用体系时,常作为乳化剂、分散剂等,具有促进助剂分散作用<sup>[2]</sup>,且淀粉结构中的醇羟基可发生酯化、醚化、交联、氧化等反应<sup>[3]</sup>,采用具有接枝活性的淀粉作为乳化保护剂和接枝聚合底物,可以起到乳化单体和保护胶体的作用,制备的乳液分散性好、起泡性低<sup>[4]</sup>,稳定性和适用性能都大大提升,同时还可有效降低乳液成本,是一种很好的解决方法。

本文采用无皂乳液聚合方法,以低取代度阳离子淀粉(CS-8)为分散体系和接枝体,苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)为单体,甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)为阳离子功能单体,过硫酸铵为阳离子淀粉的氧化剂, $H_2O_2$ - $FeSO_4$ 为引发体系,制备淀粉基苯乙烯丙烯酸丁酯乳液(简称淀粉基苯丙乳液),研究探讨各因素如软硬单体比例、CS-8与单体比例、功能单体用量、乳液固含量对合成及乳液粒子粒径的影响,优化合成工艺,旨在制备出性状稳定且具有良好施胶性能的表面施胶乳液。生物质原料——阳离子淀粉作为接枝聚合底物和乳化剂的引入,既可解决单体分散问题,又可在聚合物中引入生物质原料,提高

产物的生物可降解性,符合绿色化学品开发理念,对产业走循环经济发展道路有较好的促进作用。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 原料与amp;仪器

低取代度阳离子淀粉(CS-8),工业级,取代度为0.03,山东寿光蔡伦申兴精细化工有限公司;瓦楞原纸,定量 $100\text{ g/m}^2$ ,未表面施胶,已浆内施胶,浆内采用氧化淀粉+AKD施胶,天津宝坻发达造纸有限公司;苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、过硫酸铵、过氧化氢、硫酸亚铁均为分析纯试剂。

DV2TLV型布氏黏度计,美国Brookfield公司;BI-90Plus型纳米/微米激光粒度仪,美国Beckman Coulter公司;MÜTEKTMPCD-04型电荷密度测定仪,德国BTG公司;FTIR-650型傅里叶变换红外光谱仪,天津港东科技发展有限公司;TGA-Q500型热重分析仪,美国TA仪器公司;BEVS1811型涂布机,广东盛华实业有限公司;JSM-IT300型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;PGX-50757型动态接触角测量仪,瑞典FIBRO公司;61-67型自动Cobb值测试仪,美国TMI公司;248型环压强度压缩仪、969921型抗张强度测定仪,瑞典Lorentzen & Wettre公司;S135050000型肖波尔双头耐折度测试仪,德国FRANK公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 淀粉基苯丙乳液的合成

将四口烧瓶置于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中,加入适量去离子水和CS-8淀粉,并加入适量 $(NH_4)_2S_2O_8$ 对其进行降解, $180\text{ r/min}$ 搅拌并升温至 $95\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 $0.5\text{ h}$ ;然后降温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,继续恒温搅拌 $5\text{ min}$ ,将适量硫酸亚铁溶液缓慢加入到四口烧瓶中,滴加时间 $5\text{ min}$ ,稳定 $1\text{ min}$ ;将适量过氧化氢溶液缓慢滴加到四口烧瓶中,滴加时间 $5\text{ min}$ ,保温 $30\text{ min}$ ;随后开始滴加由St、BA、阳离子单体组成的混合单体溶液和过氧化氢溶液,混合单体滴加时间 $1\text{ h}$ ,过氧化氢滴加 $1.5\text{ h}$ ;滴加结束后升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 $2\text{ h}$ 然后降温,用 $200\text{ 目}$ 筛网过滤出滤渣,得到聚合乳液。

#### 1.2.2 淀粉基苯丙乳液性能测试

聚合反应完成后过滤,所得滤渣收集后 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至质量恒定,称量质量,计算凝胶率。

$$\text{凝胶率} = \frac{\text{干燥后滤渣的质量}}{\text{参与聚合的固形物质量}} \times 100\% \quad (1)$$

取质量为  $m_1$  的乳液, 在  $105\text{ }^\circ\text{C}$  下烘干至质量恒定 ( $m_2$ ), 测定乳液固含量.

$$\text{固含量} = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

乳液表观黏度使用黏度计在常温 ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下测定, 将扭矩保持在 30% 左右, 选用合适的转子和转速测定黏度. 在室温下, 将试样放入具塞比色管中, 静置 48 h, 观察底部沉淀多少对乳液储存稳定性进行判定. 取 3 g 乳液于培养皿中, 并使之流平, 在  $105\text{ }^\circ\text{C}$  下烘干 12 h 至质量恒定, 观察乳液成膜状态. 在室温下, 将乳液稀释至  $10^{-3}\text{ g/mL}$ , 调 pH 为中性, 采用激光粒度分析仪进行粒径及 Zeta 电位的测定. 颗粒电荷密度 (PCD) 采用电荷测定仪测定, 将乳液稀释至  $10^{-3}\text{ g/mL}$ , 使用  $10^{-4}\text{ mol/L}$  标准阴离子溶液滴定. 聚合物红外分析采用 FTIR-650 型傅里叶红外光谱仪测定. 乳液热失重和玻璃化温度采用 TGA-Q500 型热重分析仪进行分析; 取适量的淀粉基苯丙乳液进行冷冻干燥, 在初始温度为  $10\text{ }^\circ\text{C}$ 、最高温度为  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  条件下测定冻干聚合物差示扫描量热曲线; 取淀粉基苯丙乳液在初始温度为  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、终止温度为  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  条件下, 得到差示扫描量热曲线, 斜率最大位置的温度即为玻璃化转变温度.

### 1.3 表面施胶剂的制备及施胶

淀粉基苯丙乳液表面施胶液的制备: 向三口烧瓶中加入一定量的水和淀粉基苯丙乳液, 配制成一定浓度的表面施胶液, 搅拌均匀升温至  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , 保温备用.

玉米淀粉表面施胶液<sup>[5]</sup>的制备: 在三口烧瓶中加入一定量的玉米淀粉、过硫酸铵和去离子水, 将三口烧瓶置于水浴锅中, 搅拌加热至  $95\text{ }^\circ\text{C}$ , 保温 30 min,  $70\text{ }^\circ\text{C}$  下保温备用.

表面施胶: 将合成的淀粉基苯丙乳液稀释至质量分数为 10%, 与质量分数 10% 的玉米淀粉表面施胶

液对比, 使用 BEVS1811 型涂布机对瓦楞原纸进行单面表面施胶, 选用  $50\text{ }\mu\text{m}$  标准涂饰棒, 涂布速率为  $100\text{ mm/s}$ , 施胶后的纸张在  $105\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 5 min. 单面施胶量在  $4\text{ g/m}^2$  左右.

### 1.4 淀粉基苯丙乳液表面施胶应用效果实验

施胶纸张物理强度指标测定: 按照 GB/T 2679.8—2016《纸和纸板环压强度的测定》测定环压强度, 按照 GB/T 12914—2018《纸和纸板抗张强度的测定恒速拉伸法 (20 mm/min)》测定抗张强度, 按照 GB/T 457—2008《纸和纸板耐折度的测定》测定耐折次数.

纸张抗水性能的测定: 使用自动 Cobb 值测试仪测定纸张 Cobb 值<sup>[6]</sup>, 设置测定时间为 60 s, 参照标准为 GB/T 1540—2002《纸和纸板吸水性的测定可勃法》; 采用 PGX-50757 型动态接触角测量仪测定静态接触角.

SEM 分析: 采用 JSM-IT300 型扫描式电子显微镜, 施胶后纸张表面喷金后, 在一定放大倍数下进行纸张纤维表面形貌的观察.

## 2 结果与讨论

### 2.1 软硬单体对淀粉基苯丙乳液性能的影响

有文献<sup>[7-8]</sup>表明, 单体组成及比例对乳液成膜性有很大影响. 研究中选用苯乙烯单体为硬单体, 丙烯酸丁酯单体为软单体<sup>[9]</sup>, 通过改变两种单体比例, 研究软硬单体对合成乳液的聚合及成膜性的影响. 聚合乳液的成膜性能取决于粒子表面张力作用下的黏弹松弛性以及粒子与粒子界面间分子的相互作用<sup>[7]</sup>, 因此淀粉基苯丙乳液的成膜性可以提供一些关于粒子形态的相关信息. 在乳液理论固含量为 30%,  $m(\text{CS-8}) : m(\text{单体}) = 1 : 2$ , DMAEMA 用量为单体总量的 1% 条件下, 改变软硬单体比例, 研究其对乳液成膜性、储存稳定性、凝胶率、平均粒径和施胶后纸张 Cobb 值的影响, 结果见表 1.

表 1 软硬单体比例对淀粉基苯丙乳液聚合及性状的影响

Tab. 1 Effect of the ratio of soft and hard monomers on the polymerization and properties of starch-based styrene butyl acrylic emulsion

$m(\text{St}) : m(\text{BA})$	成膜性能	乳液沉淀(静置 48 h)	凝胶率/%	平均粒径/nm	Cobb 值/( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )
1.0 : 1.5	黏性大	极少	0.08	101.6	60.3
1.0 : 1.0	无黏性	极少	0.24	101.3	48.5
1.5 : 1.0	较硬	极少	0.47	107.2	39.9
2.0 : 1.0	较硬, 有裂纹	少量	0.47	108.9	43.1
2.5 : 1.0	较硬, 较多裂纹	少量	0.52	117.8	55.7

由表 1 可知: 随着 St 比例的增大, 聚合乳液的粒径逐渐增加, 乳液的凝胶率呈逐渐上升的趋势, 施胶

后纸张 Cobb 值先降低后增加,即抗水性能先增加后降低. 当  $m(\text{St}) : m(\text{BA})$  为 1.5 : 1.0 时抗水性能最好. 这是因为 St 作为硬单体,乳液成膜性能较好,但用量过多时,成膜质地较脆,易形成裂纹,抗水性能反而下降. 在  $m(\text{St}) : m(\text{BA})$  为 1.5 : 1.0 时,胶膜无裂纹,成膜性能最好. Mou 等<sup>[10]</sup>以阳离子乙酰化淀粉、St、BA 合成淀粉基苯丙乳液,以聚合接枝效率、施胶后纸张环压指数、Cobb 值为指标,筛选出的软硬单体比例  $m(\text{St}) : m(\text{BA})$  为 1.0 : 1.0. 本研究中  $m(\text{St}) : m(\text{BA})$  为 1.0 : 1.0 时,粒径、凝胶率指标也较好,但综合考虑 Cobb 值和膜性能,选择  $m(\text{St}) :$

$m(\text{BA}) = 1.5 : 1.0$  为宜.

## 2.2 CS-8对淀粉基苯丙乳液的影响

阳离子淀粉溶液属于半透明至透明的分散体,其 HLB 值在 10 ~ 13<sup>[11]</sup>,通常它可以与一些阴离子型天然高分子或阳离子树脂复配作为乳化剂用于制备施胶乳液<sup>[12]</sup>. 在本研究中,阳离子淀粉既是乳化剂,又是接枝聚合主体,会对乳液聚合有较大影响. 在乳液理论固含量为 30%、 $m(\text{St}) : m(\text{BA}) = 1.5 : 1.0$ 、DMAEMA 用量为单体总量的 1% 条件下,改变淀粉与单体的比例,研究其对乳液性能的影响,结果见表 2.

表 2 CS-8用量对淀粉基苯丙乳液性状的影响

Tab. 2 Effect of CS-8 dosage on the properties of starch-based styrene butyl acrylic emulsion

$m(\text{CS-8}) : m(\text{单体})$	乳液外观	乳液性状	乳液稳定性	Cobb 值/( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	平均粒径/nm	固含量/%	凝胶率/%
1 : 3	淡咖啡色	粗糙,挂壁	有沉淀	62.1	605.7	26.7	0.04
1 : 2	淡咖啡色,蓝色荧光	细腻,不挂壁	极少沉淀	38.8	136.1	27.9	0.11
1 : 1	淡咖啡色,蓝色荧光	乳液细腻,不挂壁	极少沉淀	39.5	125.8	27.2	0.13
2 : 1	淡咖啡色,蓝色荧光	乳液细腻,不挂壁	极少沉淀	51.4	110.7	26.9	0.08

由表 2 可知:当  $m(\text{CS-8}) : m(\text{单体})$  为 1 : 3 时,乳液在聚乙烯瓶中摇晃后发生挂壁,静置后产生沉淀. 这是由于当少量 CS-8 用作乳化剂和分散剂时,CS-8 不能完全覆盖整个乳液颗粒,乳液体系的稳定性较差,粒径较大,形成的聚合物粒子容易发生失稳聚集. 随着淀粉用量的逐渐增加,粒径呈逐步下降趋势,乳液中呈现由光散射引起蓝色荧光<sup>[13]</sup>,凝胶率先上升后下降,乳液固含量先上升后下降,并且在  $m(\text{CS-8}) : m(\text{单体})$  为 1 : 2 时达到最高,说明单体聚合较完全,残余单体少,此时粒径为 136.1 nm,固含量为 27.9%,凝胶率为 0.11%,性能较好. Xu 等<sup>[14]</sup>以 CS-8、St、BA 为原料通过核壳乳液聚合法制备苯丙乳液,随着 CS-8 用量的增加,乳液粒径减小,CS-8 最佳用量为体系的 10%. 在本实验中  $m(\text{CS-8}) : m(\text{单体})$  比例最佳为 1 : 2,此时 CS-8 的用量同样也为体系的 10%.

## 2.3 功能单体对淀粉基苯丙乳液性能的影响

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯分子中带有乙烯基和叔胺基等活性基团,同时具有烯烃、胺、酯类化合

物的特性,可发生聚合、加成、季铵化和水解等化学反应<sup>[15]</sup>,具有较强的反应活性. 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)作为乳液反应的阳离子单体,本身带有很强的正电性,可增强苯丙乳液的正电性,增加乳液稳定性,并能使其更好地与带负电的纤维结合,从而提高施胶后纸张的强度性能. 在乳液理论固含量为 30%、 $m(\text{St}) : m(\text{BA}) = 1.5 : 1.0$ 、 $m(\text{CS-8}) : m(\text{单体}) = 1 : 2$  条件下,通过添加 DMAEMA 为功能单体,研究其用量(相对于单体总量)对乳液性能影响,结果见表 3. 由表 3 可知:随着 DMAEMA 用量的增加,Zeta 电位增加,最高为 20.94 mV. 水包油乳液的稳定性主要受双电子层作用<sup>[16]</sup>影响,Zeta 电位绝对值越大时,乳液越稳定<sup>[17]</sup>. 王西锋等<sup>[18]</sup>以 DMAEMA 为阳离子单体,采用无皂乳液聚合法,以丙烯酸腈改性淀粉为主链,苯乙烯、丙烯酸丁酯为单体,丙烯酰胺(AM)为交联单体,过硫酸钾为引发剂,制备阳离子性无皂苯丙乳液,Zeta 电位为 14.6 V. 当 DMAEMA 用量增加时,PCD 增加,乳胶粒表面电荷增加,粒径略有减小.

表 3 DMAEMA用量对淀粉基苯丙乳液性能的影响

Tab. 3 Effect of DMAEMA dosage on the properties of starch-based styrene butyl acrylic emulsion

DMAEMA 用量/%	平均粒径/nm	Zeta 电位/mV	PCD/( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Cobb 值/( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )
0	113.0	15.05	0.053	49.4
0.5	109.9	17.89	0.061	39.9
1.0	97.4	18.61	0.067	39.5
2.0	100.2	20.94	0.079	38.2

随着 DMAEMA 用量的增加, Cobb 值从 49.4 g/m<sup>2</sup> 降低到 38.2 g/m<sup>2</sup>, 降低幅度为 22.7%, 纸张抗水性能增强. 这是由于乳液粒子正电性增加, 更易于与纸张纤维负电结合而吸附在纸张表面. 当 DMAEMA 的用量为 1.0% 时, 粒径、Cobb 值较小, Zeta 电位、PCD 较大; 当 DMAEMA 的用量由 1.0% 到 2.0% 时, Cobb 值、Zeta 电位、PCD 更优, 但粒径又有所增加. 综合考虑乳液的性能, 选用 DMAEMA 最佳用量为 1.0% 为宜.

### 2.4 淀粉基苯丙乳液固含量对乳液性能的影响

提高固含量有利于产品运输和储存, 但在聚合过程中单体浓度过高会导致聚合反应速度不可控, 从而影响单体转化率和乳液性能. 在单体与淀粉比例不变的情况下, 通过改变聚合单体和淀粉浓度, 研究聚合过程反应物浓度对乳液性能的影响, 结果见表 4.

表 4 淀粉基苯丙乳液固含量对乳液性能的影响

Tab. 4 Effect of solid content of starch-based styrene butyl acrylate emulsion on emulsion performance

理论固含量/%	实际固含量/%	凝胶率/%	平均粒径/nm	Cobb 值/(g·m <sup>-2</sup> )
20	18.3	0.14	123.5	38.6
30	27.9	0.11	121.0	38.2
40	38.6	0.33	118.4	39.7
50	47.0	2.40	121.2	39.1

由表 4 可知: 随着理论固含量的增加, 合成的乳胶粒粒径大小和反应物浓度的关系并不大, 4 个样品中, 粒径最大为 123.5 nm, 最小为 118.4 nm, Cobb 值最大为 39.7 g/m<sup>2</sup>, 最小为 38.2 g/m<sup>2</sup>, 变化不大. 这可能是因为其他条件不变的情况下, 仅改变聚合过程各种物质的浓度, 虽然各种反应物浓度不断增加, 而反应物质之间的比例并没有变化, 淀粉基乳液聚合过程为接枝聚合反应, 接枝位点和单体比例不变, 因此合成过程影响不大, 乳胶粒的形成过程也就受影响较小. 从凝胶率上来看, 当理论固含量到 50% 时, 乳液凝胶率为 2.40%, 凝胶率迅速增加, 影响胶体稳定性和成品率. 这是因为在聚合反应中, 胶体颗粒浓度增加, 发生碰撞的概率也大大增加, 更容易产生凝胶, 因此乳液合成中控制理论固含量不宜过高, 以 30% 最为合适. 研究中发现固含量对乳液稳定性影响较小, 所有样品 48 h 静置后均没有沉淀产生.

乳液实际固含量对乳液黏度的影响如图 1 所示. 由图 1 可以看出: 乳液实际固含量对乳液的黏度有很大影响. 随着实际固含量的增加, 乳液黏度也随之增加. 在较低实际固含量时, 黏度的增长趋势较浓度较高时不显著. 在给定的实际固含量范围内, 通过

对黏度随实际固含量的变化曲线进行拟合, 得到黏度 ( $y$ ) 和实际固含量 ( $x$ ) 关系方程为  $y = 0.01274 \times e^{x/5.04916} + 7.12239$ ,  $R^2$  为 0.99998, 具有较高的拟合度. 方程显示, 黏度与实际固含量具有类似指数函数的关系, 实际固含量越高, 黏度越高. 从乳液稳定性上来看, 黏度越大, 越不利于胶体粒子的相碰, 相应的乳液体系应该具有较好的稳定性, 但乳液颗粒密度的增加会增加颗粒碰撞概率, 合成乳液的凝胶率增加. 综上所述乳液理论固含量控制在 30% 较好.

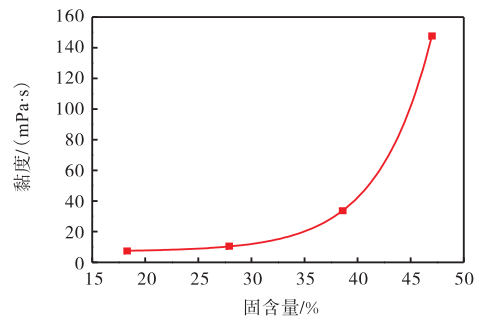


图 1 实际固含量对乳液黏度的影响

Fig. 1 Effect of really solid content on emulsion viscosity

### 2.5 淀粉基苯丙乳液性能表征

筛选出的制备淀粉基苯乙烯丙烯酸丁酯乳液最佳条件为:  $m(\text{St}) : m(\text{BA})$  为 1.5 : 1.0,  $m(\text{CS-8}) : m(\text{单体})$  为 1 : 2, DMAEMA 用量占单体总量的 1%, 理论固含量控制在 30%. 在此条件下制备淀粉基苯乙烯丙烯酸丁酯乳液, 对合成乳液的粒径、红外、热重及应用效果进行表征分析.

#### 2.5.1 淀粉基苯丙乳液的粒径分析

淀粉基苯丙乳液粒径分析结果如图 2 所示.

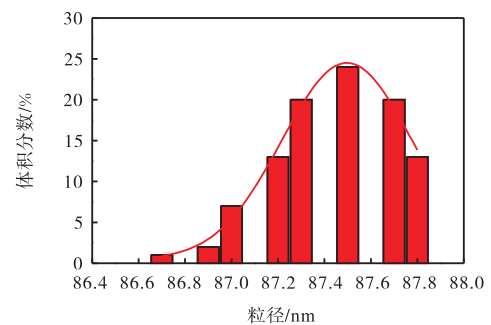


图 2 淀粉基苯丙乳液粒径分析

Fig. 2 Particle size analysis of starch-based styrene butyl acrylate emulsion

淀粉基苯丙乳液颗粒平均粒径为 87.4 nm, 有效粒径为 87.2, 多分散系数为 0.012, 峰值为单峰, 这些结果说明粒子尺寸小, 且粒径尺寸分布范围较窄, 接



枝聚合反应可控性好,形成胶体粒子相对均匀.周敏茹等<sup>[19]</sup>以苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为硬单体,丙烯酸丁酯(BA)为软单体,N-羟甲基丙烯酰胺(N-MA)为交联单体,过硫酸铵(APS)为引发剂,十二烷基硫酸钠(SDS)、壬基酚聚氧乙烯醚(NP-10)为复合乳化剂,通过半连续乳液聚合制备了改性苯丙乳液,优化条件下平均粒径为117 nm,单分布指数为0.052.相比来说,本研究得到的乳液粒径更小,粒径分布更窄.

### 2.5.2 淀粉基苯丙乳液的红外光谱图分析

淀粉基苯丙乳液表面施胶剂的红外光谱如图3所示.

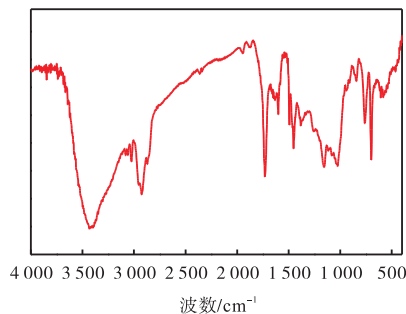


图3 淀粉基苯丙乳液的红外光谱图

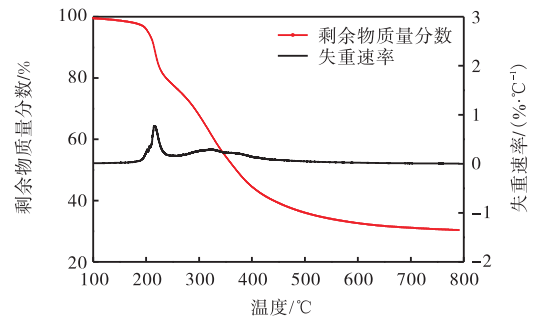
Fig. 3 Infrared spectrum of starch-based styrene butyl acrylic emulsion

由图3可知:3412  $\text{cm}^{-1}$ 处是共聚物中—OH伸缩振动吸收峰,2929  $\text{cm}^{-1}$ 处是脂肪族甲基— $\text{CH}_3$ 和亚甲基— $\text{CH}_2$ —的反对称伸缩振动吸收峰,1599  $\text{cm}^{-1}$ 处是C=O吸收峰.1728  $\text{cm}^{-1}$ 处是丙烯酸酯中的C=O伸缩振动峰,1156  $\text{cm}^{-1}$ 处是C—O—C的对称伸缩振动吸收峰,说明丙烯酸丁酯参与了接枝共聚反应<sup>[20]</sup>.3022  $\text{cm}^{-1}$ 处有芳香族苯环—CH伸缩振动吸收峰,1451  $\text{cm}^{-1}$ 处是苯环骨架的振动吸收峰,1023  $\text{cm}^{-1}$ 处是苯环C—H键的面内弯曲振动峰,760  $\text{cm}^{-1}$ 处和697  $\text{cm}^{-1}$ 处是苯环C—H键的弯曲振动峰,说明苯乙烯参与了接枝共聚反应<sup>[21]</sup>.通过上述对红外吸收谱图的分析,证明苯乙烯和丙烯酸丁酯均参与了淀粉的接枝共聚反应<sup>[22]</sup>.

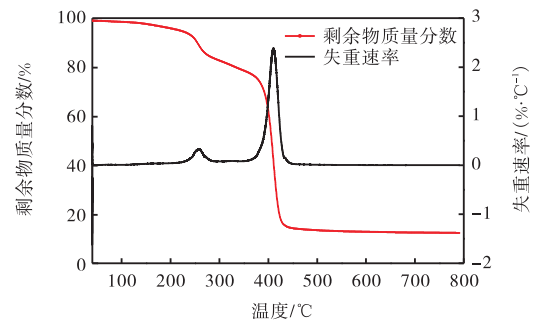
### 2.5.3 淀粉基苯丙乳液的热重分析

淀粉与淀粉基苯丙乳液的热重分析结果如图4所示.由图4中失重速率曲线可知:阳离子淀粉的热失重峰出现在200  $^{\circ}\text{C}$ 左右,在200~250  $^{\circ}\text{C}$ 有一个明显的峰,持续到500  $^{\circ}\text{C}$ 失重趋势逐渐变缓.这与一般淀粉有很大不同,一般淀粉,特别是原淀粉,在250~350  $^{\circ}\text{C}$ 之间会有一个失重峰,主要为淀粉分子链的破

坏和灰化过程.阳离子淀粉200~500  $^{\circ}\text{C}$ 之间出现持续失重,也是淀粉分子链破坏和灰化的过程,在200~250  $^{\circ}\text{C}$ 之间的失重峰可能跟阳离子改性官能团有关.淀粉基苯丙乳液失重过程两个明显的失重峰为250  $^{\circ}\text{C}$ 附近的峰和350~450  $^{\circ}\text{C}$ 之间的峰.250  $^{\circ}\text{C}$ 左右的失重峰还是与改性淀粉的官能团失重有关,而350~450  $^{\circ}\text{C}$ 之间的峰与接枝聚合形成的乳液分子失重有关.



(a) 淀粉



(b) 淀粉基苯丙乳液

图4 淀粉与淀粉基苯丙乳液的热重分析

Fig. 4 Thermogravimetric analysis of starch and starch based styrene-acrylic emulsion

从淀粉基苯丙乳液剩余物质量分数曲线分析,淀粉基苯丙乳液主要失重阶段在350~450  $^{\circ}\text{C}$ 之间,淀粉基苯丙乳液的稳定性处于阳离子淀粉和聚苯乙烯的稳定性之间,且只有一个分解过程,因此淀粉基苯丙乳液为无规共聚物.

### 2.5.4 淀粉基苯丙乳液玻璃化温度确定

通过对淀粉基苯丙乳液在室温至200  $^{\circ}\text{C}$ 之间进行差示扫描量热法(DSC)分析,研究乳液的玻璃化温度,结果如图5所示.由图5可知:合成的淀粉基苯丙乳液的玻璃化转变温度为47.87  $^{\circ}\text{C}$ ,具有合适的涂膜硬度.从DSC曲线还可以看出,乳液只有一个玻璃化转变温度,说明产物是均一的共聚物,而不是由几种均聚物混合而成,这也验证了淀粉基苯丙乳液接枝聚合的成功.

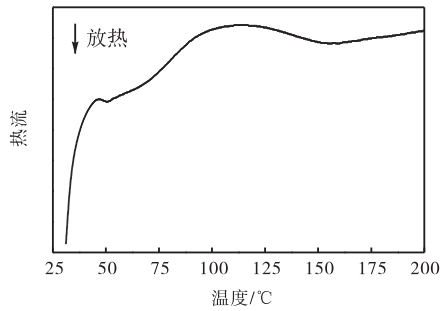


图5 淀粉基苯丙乳液 DSC 分析

Fig. 5 DSC analysis of starch-based styrene butyl acrylic emulsion

2.5.5 淀粉基苯丙乳液施胶效果

以质量分数为 10% 的玉米淀粉施胶液为对比, 采

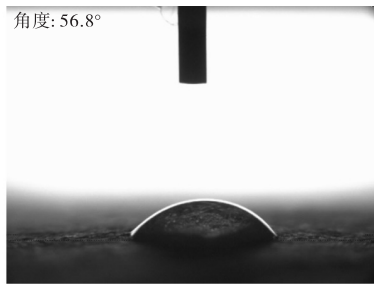
用质量分数为 10% 的淀粉基苯丙乳液对瓦楞原纸进行表面施胶, 分析对比了两种胶施胶后纸页抗水性和强度变化, 施胶量均为  $4 \text{ g/m}^2$ , 结果见表 5. 施胶后纸张初始接触角和电镜分析如图 6、图 7 所示.

由表 5 可知: 在施胶量相同情况下, 淀粉基苯丙乳液施胶后纸页 Cobb 值下降到  $36.6 \text{ g/m}^2$ , 相对于淀粉施胶剂的  $117 \text{ g/m}^2$ , 下降了 68.7%; 横向环压指数增加了 44.0%, 纵向裂断长增加 71.9%, 纵向耐折次数增加 171.4%, 强度方面增加显著. 覃蜀迪等<sup>[23]</sup>使用 10% 酮肼交联聚丙烯酸酯对木、棉混合浆纸张进行施胶, 耐折度提高了 208%. 本研究增加了 171.4%, 证明表面施胶对耐折度提升显著.

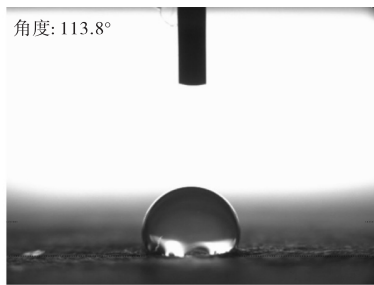
表 5 施胶纸页性能对比

Tab. 5 Performance comparison of sizing paper

表面施胶液	横向环压指数 ( $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$ )	纵向裂断长/km	耐折次数/次	Cobb 值/ $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$
淀粉	5.0	2.74	7	117.0
淀粉基苯丙乳液	7.2	4.71	19	33.6



(a) 10% 淀粉施胶的纸张



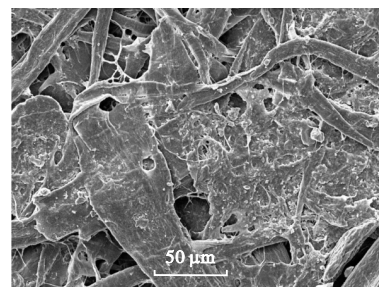
(b) 10% 淀粉基苯丙乳液施胶的纸张

图 6 施胶后瓦楞原纸表面初始接触角

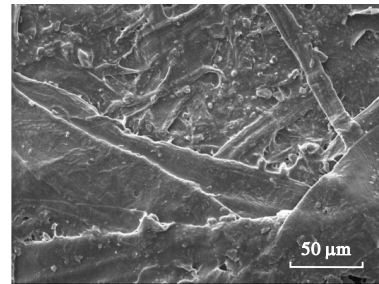
Fig. 6 Initial contact angle of sizing corrugated base paper

从图 6 可知: 淀粉施胶纸张初始接触角为  $56.8^\circ$ , 淀粉基苯丙乳液施胶纸张初始接触角为  $113.8^\circ$ , 淀粉基苯丙乳液施胶纸张表现出较好的疏水性. 这是由于淀粉基苯丙乳液可以在纸张表面交联形成较为致密的涂膜结构, 这一结构可以有效阻止水分子向纸张内部渗透扩散.

电镜分析(图 7)表明, 经淀粉施胶处理后空隙间距仍较大, 经淀粉基苯丙乳液施胶后纸张纤维之间的结合较致密, 空隙减少明显, 乳液在纤维上铺展成膜, 淀粉基苯乙烯丙烯酸丁酯乳液渗透到纤维与纤维之间, 阳离子基团与纤维结合, 促进细小的纤维之间相互黏结成片, 然后与较粗的纤维贯穿起来, 形成连续的整体.



(a) 10% 淀粉施胶的纸张



(b) 10% 淀粉基苯丙乳液施胶的纸张

图 7 施胶后瓦楞原纸表面 SEM 图

Fig. 7 SEM of sizing corrugated base paper

### 3 结 论

采用无皂乳液聚合方法,淀粉既作为乳化剂又作为接枝聚合本体物,在软硬单体  $m(\text{St}) : m(\text{BA})$  为 1.5 : 1.0、 $m(\text{CS-8}) : m(\text{单体})$  为 1 : 2、功能性单体 DMAEMA 用量为单体总量的 1%、乳液理论固含量为 30%条件下,合成的淀粉基苯乙烯丙烯酸丁酯乳液性能最好,乳液平均粒径为 87.4 nm,乳液稳定性较好。

淀粉基苯乙烯丙烯酸丁酯乳液应用于瓦楞原纸表面施胶,Cobb 值可达到  $36.6 \text{ g/m}^2$ ,与淀粉施胶相比降低 68.7%;纸页表面初始接触角为  $113.8^\circ$ ,有较强的抗水性能。在施胶量为 4%情况下,与淀粉胶相比,横向环压指数增加 44.0%,纵向裂断长增加 71.9%,纵向耐折次数增加 171.4%,表面施胶增强效果明显,SEM 分析表明淀粉基苯乙烯丙烯酸丁酯乳液可在纤维表面形成致密施胶层。

#### 参考文献:

- [1] 郝妙琴. 无皂乳液聚合方法合成聚苯乙烯微球的研究[J]. 橡塑技术与装备, 2018, 44(16): 40-46.
- [2] 汪多仁. 改性淀粉的开发与应用进展[C]//中国变性淀粉开发应用技术经济研讨会论文集. 杭州: 中国造纸化学品工业协会, 2002.
- [3] Bruyn H D, Sprong E, Gaborieau M, et al. Starch-graft-(synthetic copolymer) latexes initiated with  $\text{Ce}^{4+}$  and stabilized by amylopectin[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007, 45(18): 4185-4192.
- [4] 张新东, 轩少云, 武玉民. 表面施胶用高取代度阳离子淀粉的合成及其应用[J]. 纸和造纸, 2018, 37(4): 24-26.
- [5] 白春妮, 韩卿. 乌洛托品-过硫酸铵改性的淀粉表面施胶剂增强作用研究[J]. 中华纸业, 2009, 30(16): 55-58.
- [6] 姜帅, 杨微. 纸张吸水性检测的超级仪器: 自动 Cobb 值测试仪[J]. 造纸装备及材料, 2018, 47(4): 12-14.
- [7] 任秉康, 李国华, 胡开堂, 等. 高抗水水性丙烯酸酯乳液的合成、表征及其在工业滤纸中的应用[J]. 应用化工, 2014(12): 2137-2143.
- [8] 崔友佳, 景宜, 李晓亮. 单体比例对苯丙乳液表面施胶剂性能的影响[J]. 中国造纸学报, 2013, 28(1): 10-15.
- [9] 张丹年, 唐宏科. 苯丙微乳液的成膜过程研究[J]. 上海涂料, 2008, 46(8): 1-3.
- [10] Mou J, Li X R, Wang H H, et al. Preparation, characterization, and water resistance of cationic acetylated starch-g-poly(styrene-butyl acrylate) surfactant-free emulsion [J]. Starch, 2012, 64(10): 826-834.
- [11] 陈夫山, 尚小雷, 宋晓明. 新型 AKD 乳液的制备及其施胶性能的研究[J]. 中国造纸, 2013, 32(5): 21-25.
- [12] 费贵强, 沈一丁, 王海花, 等. 高分子基 AKD 乳液的制备和作用机理[J]. 中国造纸, 2008, 27(6): 30-33.
- [13] Xue J, Wang T, Hu Q, et al. A novel and organic solvent-free preparation of solid lipid nanoparticles using natural biopolymers as natural emulsifier and stabilizer[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2017, 531(1): 59-66.
- [14] Xu J, Long L, Hu H. Preparation of starch-based styrene acrylate emulsion used as surface-treatment agent for decorative base paper[J]. Journal of Polymer Engineering, 2013, 33(4): 323-330.
- [15] 马占鏢. 甲基丙烯酸酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [16] Sołtys A, Łazarz M, Chibowski E. Zeta potential and effective diameter of n-tetradecane emulsions in n-propanol solutions and in the presence of lysozyme[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, 127(1): 163-173.
- [17] 徐明进, 李明远, 彭勃, 等. Zeta 电位和界面膜强度对水包油乳液稳定性影响[J]. 应用化学, 2007, 24(6): 623-627.
- [18] 王西锋, 张光华, 牛恒. 阳离子型无皂苯丙乳液纸张表面施胶剂的研制[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(7): 28-31.
- [19] 周敏茹, 姚培, 左静. 改性苯丙乳液的合成及用于浸渍滤纸的研究[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(3): 397-403.
- [20] Wang R M, Wang X W, Guo J F, et al. Crosslinkable potato starch-based graft copolymer emulsion for humidity controlling coatings[J]. Materials Research, 2013, 16(6): 1246-1253.
- [21] Cheng S, Zhang Y, Wu Y. Preparation and characterization of enzymatically degraded starch-g-poly(styrene-co-butyl acrylate) latex for paper coating[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2014, 53(17): 1811-1816.
- [22] 成航航, 沈一丁, 马国艳, 等. 水性涂料用苯丙树脂的制备及胶膜性能[J]. 精细化工, 2019, 36(11): 2302-2308.
- [23] 覃蜀迪, 沈一丁, 朱科. 酮肟交联聚丙烯酸酯纸张表面施胶剂的制备及性能研究[J]. 陕西科技大学学报: 自然科学版, 2018, 36(1): 58-62.

责任编辑: 周建军