

球形高分子刷作为包装纸防潮涂料初探

苏娜

(上海出版印刷高等专科学校, 上海 200093)

摘要: **目的** 以二氧化硅为核、聚甲基丙烯酸甲酯为刷制备球形高分子刷, 考察其作为包装纸防潮涂料主要成膜物质的性能。**方法** 采用“从表面接枝”技术, 通过引发剂引发单体聚合生成甲基丙烯酸甲酯球形刷, 利用 FTIR 和 TEM 对球形高分子刷的结构及形态进行表征, 并考察其作为涂料成膜物质的应用性能。**结果** 合成的球形高分子刷具有良好的耐水性能, 且在固含量达到 40% 以上时仍具有较低的粘度 (64 mPa·s)。**结论** 该球形高分子刷具有高固低粘包装纸防潮涂料的应用价值。

关键词: 球形高分子刷; 固含量; 粘度; 防潮涂料

中图分类号: TB484.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2017)23-0012-04

Preliminary Approach on the Spherical Polymer Brushes as Moisture-proof Coating of Packaging Paper

SU Na

(Shanghai Publishing and Printing College, Shanghai 200093, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the spherical polymer brushes with silicon dioxide as the core and polymethyl methacrylate as the brush, so as to investigate the properties of spherical polymer brushes when taken as the moisture-proof coating's main film-forming material of the packaging paper. With the technology of "grafting from the surface", the methyl methacrylate spherical brush was generated by initiating the monomer polymerization through the initiator. The structure and morphology of spherical polymer brush were characterized by FTIR and TEM, and the application performance of the spherical polymer brushes treated as the coating film-forming material was investigated. The synthetic spherical polymer brush had good water resistance and still had a low viscosity (64 mPa·s) at a solid content of over 40%. The spherical polymer brush has the application value in moisture-proof coating of packaging paper with high solid content and low viscosity.

KEY WORDS: spherical polymer brushes; solid content; viscosity; moisture-proof coating

随着塑料包装引起的环境污染问题越来越受到人们的重视, 以纸代塑的环保呼声愈加强烈。由于纸的耐水防潮性能较差, 限制了其在食品、纺织品及电器等防潮物品包装中的应用, 因此, 新型抗水涂料的研制, 并将其喷涂在纸箱内外层的研究, 引起了人们的广泛关注^[1-3]。这种涂料不仅要具有良好的抗水性能, 而且为了减少 VOC 的排放, 必须具有较高的固含量。提高涂料的固含量会使涂料的粘度增加, 导致涂料在施工时的流动性能变差, 漆膜不易流平, 如何

在保证高固含量的情况下制出低粘度涂料成为技术的关键。目前, 人们利用具有类似树枝型高分子结构的超支化聚合物来制造高固含量涂料^[4-6]。超支化聚合物存在很多支化点, 流体力学回转半径小, 分子链之间的缠结行为少^[7-8], 利用它制得的涂料可以在高固含量的情况下具有较小的粘度。由于超支化聚合物相对分子质量分散、合成过程复杂、原材料价格昂贵等, 限制了其进一步发展。

球形高分子刷是将高分子链端通过物理或化学

收稿日期: 2017-09-06

基金项目: 新闻出版广电总局重点实验室项目 (ZBKT201702)

作者简介: 苏娜 (1982—), 女, 博士, 上海出版印刷高等专科学校讲师, 主要研究方向为印刷包装材料。

方法接枝到球形微粒上的一种高分子结构^[9-10], 其具有超支化聚合物的优点, 而球形特征又使其抗剪切性能好, 同时合成过程简单、相对分子质量易控^[11-12]。鉴于此, 这里采用“从表面接枝”技术, 热引发聚合球形高分子刷, 其中核为二氧化硅微球, 刷层由一端密集接枝在核表面的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 分子链组成, 进而对这种球型高分子刷的固含量、粘度及抗水性能进行初步考察, 以期为其能成为包装纸箱防潮涂料成膜物提供技术支持。

1 实验

1.1 原料和仪器

主要原料: γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570), 化学纯, 正硅酸乙酯 (TEOS), 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 过硫酸钾 (KPS), 无水乙醇, 甲苯, 盐酸 (质量分数为 36%~38%), 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器: 19#标准磨口玻璃仪器, 武汉申试化工股份有限公司; 集热式磁力搅拌器, DF-101S, 循环水式多用真空泵, SHB-III, 郑州长城科工贸有限公司; 电热真空干燥箱, ZK-1S, 天津市中环实验电炉有限公司; 高速离心机, TG16-II, 长沙非凡仪器仪表有限公司; 超声波清洗器, KQ-50E, 昆山市超声仪器有限公司; 分析天平, FA2004, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; 旋转粘度仪, NDJ-99, 上海双旭电子有限公司。

1.2 方法

1) 单分散二氧化硅微球的制备。实验方法按文献^[13]进行。

2) 改性二氧化硅微球的制备。首先将 4.2 g KH570 加入 100 mL 醇水混合液中, 醇水体积比为 10:1, 并用盐酸调节体系 pH 值为 4, 使 KH570 在室温下水解 1 h; 然后向水解后的反应溶液中加入 100 g 制得的质量分数为 4% 的纳米二氧化硅异丙醇悬浮液, 在 70 °C 水浴条件下回流反应 5 h。冷却至室温后, 将产物用高速离心机以速度为 10 000 r/min 离心 30 min, 弃去上层液体, 将所得固体再用无水乙醇离心洗涤 3 次, 每次用量为 10 mL, 然后在 60 °C 下真空干燥 12 h, 即得改性的纳米二氧化硅。

3) 球形高分子刷的制备。首先在三口瓶中加入 10 g 质量分数为 4% 的改性二氧化硅微球及 100 mL 乙醇, 磁力搅拌。氮气保护下, 45 min 内升至 65 °C。然后向三口瓶中滴入 0.6 g MMA 单体和 0.05 g KPS 引发剂的混合溶液, 反应 6 h。反应结束后, 将产物冷却至室温, 然后用高速离心机以 10 000 r/min 的速度离心 10 min, 弃去上层液体。将所得固体用甲苯超

声洗涤, 直至洗液倒入甲醇中无白色絮状物析出为止, 于 65 °C 下真空干燥 12 h, 备用。

1.3 性能表征

1) 红外光谱 (FITR)。将干燥后的产品用 KBr 压片, 在傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet AVATAR 360FT, 美国) 上记录其傅里叶变换红外光谱, 扫描范围为 4000~400 cm^{-1} 。

2) 透射电镜 (TEM)。将少量样品在去离子水中超声分散, 然后用 TEM (JEM-100CXII) 进行测试, 加速电压为 100 kV, 放大倍数为 90~270 000 倍。

3) 动态光散射 (DLS)。将样品在去离子水中配成质量浓度为 1 mg/mL 的悬浮液, 在超声的作用下使其均匀分散, 在温度为 25 °C, pH 值为 6 的条件下用纳米激光粒度分析仪 (ZLS, Nicomp 380, USA) 对其进行粒度测试。

4) 固含量测试。试样的固含量按照 GB 1725—79 的相关测试方法来进行检测, 文中实验制备的试样适用于表面皿法检测。固含量 η (%) 的计算为:

$$\eta = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\%$$

式中: m_1 为干燥后试样和表面皿的总质量 (g); m_2 为表面皿的质量 (g); m 为试样质量 (g)。

5) 粘度测试。文中实验试样通过 GB/T 2794—1995 的相关测试方法进行测定, 使用旋转粘度仪测试。

6) 涂膜吸水率测试。将一定量的试样放置在干净的玻璃片上, 室温干燥成膜后放入 80 °C 烘箱中, 30 min 后取出, 室温冷却, 称量。然后将涂膜浸入水中 24 h 后取出, 用滤纸吸去表面水分, 称量。吸水率 μ (%) 的计算为:

$$\mu = \frac{m_4 - m_3}{m_3 - m_g} \times 100\%$$

式中: m_g 为玻璃片质量 (g); m_4 为浸水后试样的质量 (g); m_3 为浸水前试样的质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

改性二氧化硅微球及刷层为 PMMA 的球形高分子刷 (SPB) 的红外光谱见图 1。在改性二氧化硅的红外光谱中, 1100 cm^{-1} 的峰对应 Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收峰, 947 cm^{-1} 的峰对应 Si—OH 的弯曲振动吸收峰。在 3430 cm^{-1} 处出现的吸收峰为羟基—OH 的特征吸收峰, 这是由于纳米 SiO_2 表面吸附少量水引起的。在 SPB 的红外谱图中, 改性二氧化硅的特征吸收峰均可见, 另外, 在 1732 cm^{-1} 处出现了一个较大的吸收峰, 对应于 PMMA 上的 C=O 的伸缩

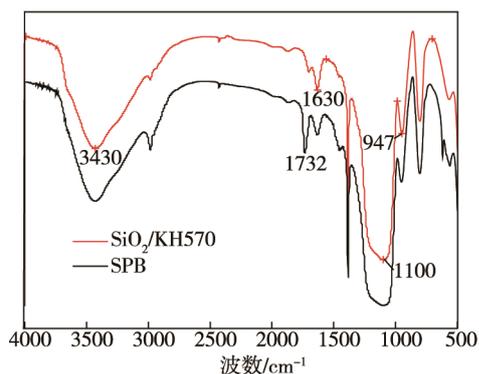


图1 改性二氧化硅微球及刷层为PMMA的SPB红外光谱
Fig.1 FTIR of modified SiO₂ microsphere and SPB with PMMA as its brush layer

振动吸收峰^[14], 表明 PMMA 成功接枝在改性二氧化硅微球上。

2.2 透射电镜

透射电镜图像清晰表明了 SiO₂ 和 SPB 的形貌, 见图 2。由图 2 可看出, 合成的产品具有稳定均一的球形结构。SiO₂ 核的平均直径约为 260 nm, 这与纳米激光粒度分析仪测试 (ZLS) 的结果一致。从合成的 SPB 的透射电镜图像中可以看出, 模糊的边缘及毛状物的出现证明了刷子的存在。ZLS 实验测定的结果表明, 合成的 SPB 的流体力学半径为 (86±2) nm, 进一步证明了高分子链已经被成功地锚固在改性二氧化硅粒子表面。

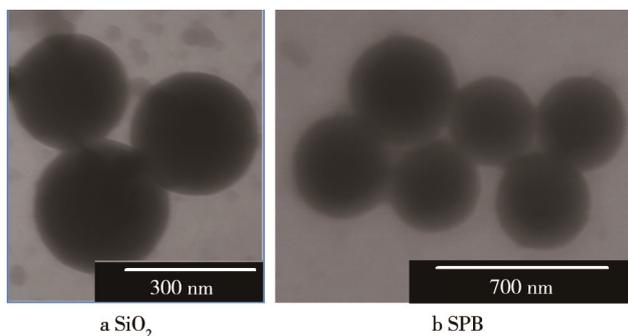


图2 SiO₂ 和 SPB 的透射电镜
Fig.2 TEM images of SiO₂ and SPB

2.3 性能讨论

2.3.1 固含量和粘度

固含量与粘度的关系曲线见图 3, 随着合成产品固含量的增加, 粘度亦有所增加。当固含量为 40% 时, SPB 的粘度为 64 mPa·s, 远低于一般线性聚合物的粘度 (500 mPa·s)。这归因于球形高分子刷独特的分子结构, 使得其流转半径小, 分子链间的缠绕行为少, 从而使产品实现了高固低粘的特性。

2.3.2 涂膜耐水性

涂膜的耐水性主要通过吸水率测得。固含量为

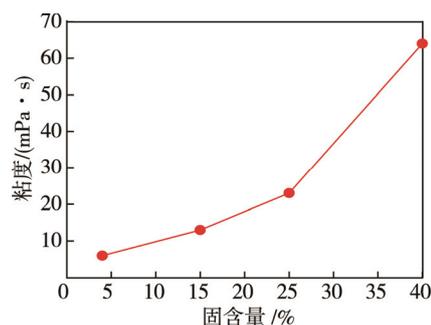


图3 固含量与粘度的关系曲线

Fig.3 Curve of relationship between solid content and viscosity

40% 的试样的涂膜吸水率见表 1。从表 1 可以看出, 这种高分子刷的平均吸水率为 6.6%, 耐水性较好。这是因为二氧化硅分子摩尔体积大, 内聚能密度很低, 表面张力小^[15], 且 Si—O—Si 键的疏水特性使其可以有效阻止水分子进入膜内, 加之球形高分子刷结构干燥成膜后可形成三维网状结构, 增加了分子链间的作用力, 阻止水分子向聚合物分子间渗透。

表 1 试样涂膜的吸水率

Tab.1 Water absorption of sample coating film

组号	浸水前试样的质量/g	浸水后试样的质量/g	玻璃片质量/g	吸水率/%
1	4.9180	4.9191		6.5
2	4.9203	4.9217	4.9010	7.1
3	4.9232	4.9246		6.3

3 结语

通过“从表面接枝”方法, 制得了以二氧化硅微球为核、聚甲基丙烯酸甲酯为刷的球形高分子刷。通过红外光谱和透射电镜等表征手段验证了高分子刷的存在。同时, 依据国家标准, 对制备出的试样进行粘度、固含量及耐水性的性能检测。结果表明, 该材料在包装纸箱防潮涂料方面具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] ZHANG Wang, HU Ying-li, GE Jin. A Facile and General Coating Approach to Moisture/Water-resistant Metal-organic Frameworks with Intact Porosity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136: 6978—16981.
- [2] ZHANG Xiao-dong, CHEN Hong, CHEN Yu. Moisture Proof and Control Humidity Packaging Design for High-value Ammunition[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(6):104—105.
- [3] YUSUKE I, MOMODA R, YOSHIO A, et al. Water-resistant Surface-coating on Europium-doped Strontium Aluminate Nanoparticles[J]. Journal of the

- Electrochemical Society, 2006, 154(3): J77—J80.
- [4] SUNDER A, HANSELMAN R, FREY H, et al. Controlled Synthesis of Hyper Branched Polyglycerols by Ring-opening Multibranching Polymerization[J]. Macromolecules, 1999, 32(13): 4240—4246.
- [5] MAGUSSON H, MALMSTROM E, HULT A. Synthesis of Hyperbranched Aliphatic Polyethers via Cationic Ring-opening Polymerization of 3-ethyl-3-(hydroxymethyl)oxetane[J]. Macromolecular Rapid Communications, 1999, 20(8): 453—457.
- [6] ANDERS H, MATS J, MALMSTROM E. Hyperbranched Polymers[J]. Polymer Reviews, 2015, 37(3): 555—579.
- [7] MIKI M, HORIUCHI H, YAMADA Y. Synthesis and Gas Transport Properties of Hyperbranched Polyimida-silica Hybrid/Composite Membranes[J]. Polymers, 2013, 5(4): 1362—1379.
- [8] WANG Xiao-feng, GAO Hai-feng. Recent Progress on Hyperbranched Polymers Synthesized via Radical-based Self-condensing Vinyl Polymerization[J]. Polymers, 2017, 9(6): 188.
- [9] BALLAUFF M. Spherical Polyelectrolyte Brushes[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(10): 1135—1151.
- [10] SU Na. Polyaniline-doped Spherical Polyelectrolyte Brush Nanocomposites with Enhanced Electrical Conductivity, Thermal Stability, and Solubility Property[J]. Polymers, 2015(7): 1599—1616.
- [11] YU M, SHARMA G, LU Y, et al. High Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2015, 21(26): 29—32.
- [12] SU Na, LI Hou-bin, ZHENG Hua-ming, et al. Synthesis and Characterization of Poly(sodium-p-styrenesulfonate)/modified SiO₂ Spherical Brushes[J]. Express Polymer Letters, 2012, 6(8): 680—686.
- [13] RAO K S, El-HAMI K, KODAKI T, et al. A Novel Method for Synthesis of Silica Nano-particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 289: 125—131.
- [14] WANG X M, NAKANSHI K, SOLOMON P H, et al. Infrared Absorption Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 1984.
- [15] RAHMAN I, PADAVATTAN V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-gel: Size-dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-polymer Nanocomposites-a Review[J]. Journal of Nanomaterials, 2012(11): 8.

《智能包装与活性包装》特色栏目征稿函

智能包装与活性包装是包装工程技术领域的发展趋势,也是全球包装行业研发和应用的_{重点}。智能包装新技术与活性包装新材料的应用,能改善包装物条件的体系(通过释放物质、排除或抑 SU),延长包装物使用寿命;提高卫生安全性;改善_{气味和口感}特性的同时保证其品质不变。利用新型的包装材料、结构与形式对商品的质量和流通安全性进行积极干预与保障,通过信息收集、管理、控制与处理技术完成对运输包装系统的优化管理等。

鉴于此,本刊拟围绕“智能包装与活性包装”这一主线,作系列专项报道。本刊编辑部特邀请相关专家为该栏目撰写稿件,以期进一步提升本刊的学术质量和影响力。稿件以研究论文为主,也可为综述性研究,请通过网站投稿,编辑部将快速处理并优先发表。

编辑部电话: 023-68792294 网址: www.packjour.com

《包装工程》编辑部