

超临界二氧化碳中无水相涂料的合成与表征^{*}

廖旭深¹ 杨仁党¹ ** 戚朝荣²

(华南理工大学¹ 制浆造纸工程国家重点实验室 ² 化学与化工学院 广州 510640)

摘 要 为了减小传统纸张涂布中涂料水分对涂布能耗、涂布质量以及对涂布原纸质量的影响,研究了以超临界二氧化碳为反应介质,制备聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和碳酸钙颜料混合的粉末涂料粒子.通过 FTIR、GPC-十八角度激光光散射联用技术对 PMMA 组成结构进行了表征,考察了反应体系中引发剂浓度、单体浓度、稳定剂浓度、反应温度和反应时间对聚合反应的转化率和聚合产物的分子量的影响.实验表明,当反应条件为反应压力 10 MPa,反应温度 75℃,反应时间 8 h,单体浓度 0.10 g/mL,引发剂浓度 0.10×10^{-2} g/mL,稳定剂浓度 0.06×10^{-2} g/mL 时,其聚合反应的转化率较高,同时 PMMA 的分子量适中,分子量分布窄. SEM 观察到混合涂料粒子颗粒均匀,表明颜料在粉末涂料体系中分散性良好.

关键词 超临界二氧化碳, 甲基丙烯酸甲酯, 粉末涂料

传统的纸张涂布方法^[1]是将固含量为 30%~70%的水相悬浮状涂料涂布在原纸表面,而水相涂料的引入使得经涂布后的纸张需要再次通过干燥器蒸发,这不仅会增加制备涂布纸的能耗,而且纸张干燥过程中,胶黏剂会发生迁移,涂布纸易发生翘曲,从而降低涂布纸印刷质量.同时,涂料中的水分会渗入原纸内部,使得纸张纤维产生回湿、纤维再次润胀,最终使得纸张强度降低.为了避免干燥过程中水分对涂料及涂布纸性能的影响,目前最为有效的方法之一就是干法制备胶黏剂粒子并进一步形成涂料混合粒子^[2].目前,不同的超临界流体技术可用于制造出粉末状的高分子材料.由于超临界二氧化碳具有无毒、不燃烧、可回收、对环境友好等特点,同时其超临界条件容易达到(临界温度 31.1℃,临界压力 7.4 MPa)^[3],是目前应用最为广泛的超临界流体.在超临界状态下,二氧化碳具有很强的溶剂化能力和良好的传质性能^[4].由于其密度对温度和压力变化十分敏感,温度和压力的细微变化就会使得超临界二氧化碳的溶剂度发生变化.相对于其他挥发性的反应介质,二氧化碳不会在聚合物中产生残留,反应结束后只需将压力降低,排除二氧化碳,即可得到聚合产物^[5].

目前,在超临界二氧化碳(sc-CO₂)中合成聚甲基丙烯酸甲酯的研究已有不少报道.在 20 世纪

90 年代,Desimone 等^[6]在超临界二氧化碳中合成 1,1-二氢全氟辛基丙烯酸酯(FOA)聚合物,并最终将其作为稳定剂以合成聚甲基丙烯酸甲酯. Chaffer^[7]、Giles^[8]以及 Christian 和 Howdle^[9]研究了不同的稳定剂在 sc-CO₂ 中进行甲基丙烯酸甲酯的分散聚合反应,结果表明,稳定剂是控制超临界二氧化碳合成的重要因素之一,而目前较为常用并且日渐商业化的稳定剂主要有聚全氟醚(Krytox® 157 FSL)、聚二甲硅氧烷(PDMS)以及聚硅氧吡咯烷酮羧酸(Monasil PCA).而 Mueller 等^[10, 11]对 sc-CO₂ 中合成 PMMA 的化学动力学模型进行了详细的研究,发现活性链在界面间的传质系数在聚合反应中不仅决定了活性中心的数量,并控制了聚合产物的分子量及分布等聚合物性能.虽然对在 sc-CO₂ 中合成聚甲基丙烯酸甲酯的研究已很多,但是,对于利用 sc-CO₂ 作为反应介质,在聚合反应中加入无机颜料,进行干法制备涂料粒子的研究并不多见.考虑到减少纸张涂布涂料以及粉末涂料将是未来涂料发展的重要趋势,本文以 sc-CO₂ 作为反应介质,聚二甲硅氧烷作为稳定剂,同时在反应体系中加入了无机颜料(碳酸钙),对甲基丙烯酸甲酯进行聚合,最终制备出混合的粉末涂料粒子.我们对聚合工艺进行初步探讨,并对聚合产物的结构和性能进行了表征.

^{*} 2009-10-10 收稿,2010-01-28 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: rdyang@scut.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验材料

单体,甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,用前经碱洗、干燥并最终减压蒸馏去处阻聚剂;引发剂,2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN),经无水乙醇重结晶、干燥;稳定剂,聚二甲基硅氧烷(PDMS),Sigma,分子量为5970;碳酸钙,广东某工厂提供料,平均粒径65 nm,白度≥90%.

1.2 超临界二氧化碳添加入颜料(碳酸钙)的PMMA聚合

聚合物反应使用带磁搅拌的压力容器,反应前将颜料(碳酸钙)作为原料与引发剂、稳定剂和单体按一定比例添加入反应釜中,然后密封搅拌.经过多次通放二氧化碳,排除反应釜中的氧气后,通入二氧化碳,使反应釜压力控制在6~12 MPa的范围内.接着在室温下搅拌,等反应釜压力稳定下来,将反应釜放于油浴加热.随着反应的进行,反应釜内的压力会有所升高,但是,随着反应的进行,单体的消耗以及聚合产物的形成(超临界流体的黏度发生变化),使釜内压力降至初始压力.待反应结束后,反应釜自然冷却至室温,最后将二氧化碳排出并收集固体产物.产物通过称重法测定转化率.

转化率=参加反应的单体重量/投入单体的总重量=($W-W_1-W_2$)/ W_0 ,其中 W_0 ,反应前MMA的质量; W ,反应后反应釜釜芯+产物质量; W_1 ,反应添加的非单体物质的质量; W_2 ,反应釜釜芯质量.

1.3 PMMA 碳酸钙复合粉末涂料的测试与表征

傅立叶红外光谱分析采用KBr压片,用美国Nicolet Nexus公司的VATR370红外光谱仪测定.

先将固体产物用乙醇清洗,以除去为反应的甲基丙烯酸单体,真空干燥后将产物溶于四氢呋喃中,将不溶解的碳酸钙除去,得精制的PMMA. PMMA分子量及分子分布分析是将经提纯的PMMA采用Agilent 1100 Series液相色谱仪,Agilent PL-gel 104Å色谱柱,美国Wyatt公司DAWN HELEOS II十八角度静态激光散射检测器,所用溶剂为四氢呋喃.按照已知的PMMA的折光系数和质量回收率为100%数据处理法计算样品分子量及分子量分布.

测试条件和仪器常数为溶剂和流动相,四氢呋喃;流速,1 mL/min;试样浓度,0.2~0.3 mg/

mL;进样量,30 μL;柱温,30℃.

制备的PMMA碳酸钙涂料研磨后经镀金处理,进行粉末涂料SEM分析.用S-3700N(日本日立公司)扫描电子显微镜观测复合材料的表面形态.

2 结果与讨论

2.1 反应条件对聚合反应的影响

2.1.1 引发剂浓度对聚合反应的影响 单体浓度为0.10 g/mL,稳定剂浓度为 0.06×10^{-2} g/mL,碳酸钙用量则与单体用量相同.保持反应体系的压力为10 MPa,温度为75℃,反应时间为8 h.从图1中可以看出,随着引发剂浓度的增大,聚合反应的转化率升高,而聚合物的相对分子量则出现先增大后减小的规律,其具体变化如图所示.

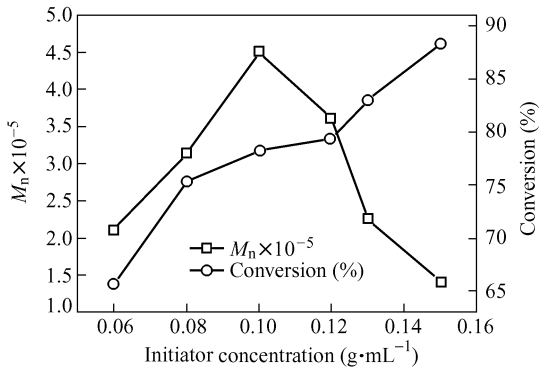


Fig. 1 Effect of initiator concentration on polymerization

2.1.2 单体浓度对聚合反应的影响 稳定剂浓度为 0.06×10^{-2} g/mL,引发剂浓度为 0.10×10^{-2} g/mL,碳酸钙用量与单体用量相同.保持反应体系的压力为10 MPa,温度为75℃,反应时间为8 h.改变单体用量,考察聚合反应中单体的转化率以及聚合物的相对分子量的变化趋势.

从图2中可以看出,随着单体用量的增加,转化率逐渐升高,而聚合物的相对分子量则出现先增大后减小的规律.这可能是由于单体用量增加时,使得反应期间单体分子碰撞的几率增大,同时单体分子与活性中心,以及与增长的大分子之间的碰撞几率增大,从而使得聚合反应的转化率和聚合物的相对分子量随着单体用量的增加而增大;而当单体用量过大时,导致单体在反应体系中的浓度过高,而过高的单体浓度使得反应初期的聚合热较大,放出的热量未能及时导出,导致引发速率加快的情况下,链转移反应增加,大分子间的

分子链发生断裂,从而导致分子量有所下降.

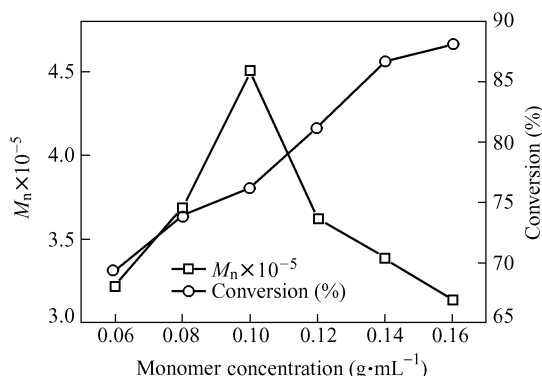


Fig. 2 Effect of monomer concentration on polymerization

2.1.3 稳定剂浓度对聚合反应的影响 单体浓度为 0.10 g/mL, 引发剂浓度为 0.10×10^{-2} g/mL, 碳酸钙用量则与单体用量相同. 保持反应体系的压力为 10 MPa, 反应温度为 75℃, 反应时间为 8 h. 考察稳定剂对聚合反应中单体的转化率以及聚合物的相对分子量的变化趋势.

在超临界二氧化碳中, 由于没有偶极矩, 内聚能密度低, 即使压力达到 20 MPa 以上, 除氟代聚合物、聚硅氧烷及低分子量的低聚物之外, 大多数聚合物均不溶于 sc-CO₂ 中^[12]. 因此, 在超临界二氧化碳中进行聚合反应, 需加入一定量的氟代聚合物、聚硅氧烷及低分子量的低聚物等作为稳定剂, 有利于聚合反应进行. 稳定剂的增加并未对单体的转化率有较大影响, 但是, 从图 3 中可以看出, 聚合物的分子量随着稳定剂的增加而逐渐上升, 而其分子量分布则出现先减少后增加的特征. 由于适量的稳定剂可增加单体以及反应初期预聚物在超临界二氧化碳中的溶解度, 使得聚合物的分子量、分子量分布减小, 并有效降低聚合物粒子的平均大小; 然而过量的稳定剂会增加聚合物的聚团, 使得聚合物颗粒的大小分布变宽, 同时使聚合物和颜料的混合的均匀性有影响. 同时, 从聚合产物的形态上看, 稳定剂用量较低时, 聚合产物为白色硬块; 而当稳定剂用量增大时, 聚合产物变为松软的白色粉末. 这是由于随着稳定剂用量的增加, 使得聚合物在超临界二氧化碳中的溶解度增加, 有利于聚合反应, 使得聚合产物分子量增大.

2.1.4 温度对聚合反应的影响 单体浓度为 0.10 g/mL, 稳定剂浓度为 0.06×10^{-2} g/mL, 引发剂浓度为 0.10×10^{-2} g/mL, 碳酸钙用量则与单体用量相同. 保持反应体系的压力为 10 MPa, 反应时间为 8 h. 从图 4 中可以看出, 当温度升高时,

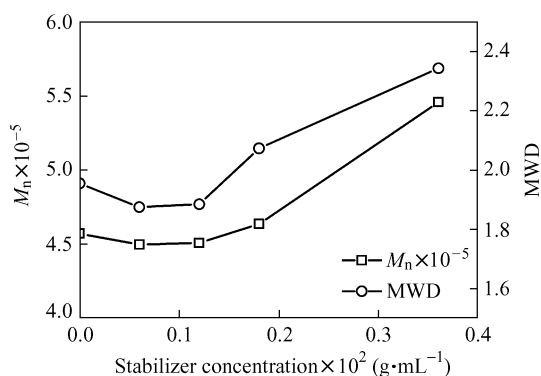


Fig. 3 Effect of stabilizer concentration on polymerization

转化率逐渐增大, 而分子量略微下降后有所升高. 这可能是由于随着反应温度的提高, 活性链段相碰撞的几率增大, 使得在超临界流体中, 链转移几率增大, 导致了分子量的下降. 另一方面, 在较低温的条件下, 引发剂分解速率较慢, 使得聚合反应在较慢的反应速率下进行, 因此, 在相同的反应时间的条件下, 单体的转化率较低; 而随着反应温度的提高, 引发剂的分解速率增大, 同时反应体系中分子碰撞的几率增大, 使得反应速率增加. 但是, 当反应温度过高时, 引发剂分解很快, 生成的自由基容易重新结合, 形成无引发作用的物质, 只有少量自由基可以用于有效的链引发过程, 这会导致相对分子质量升高.

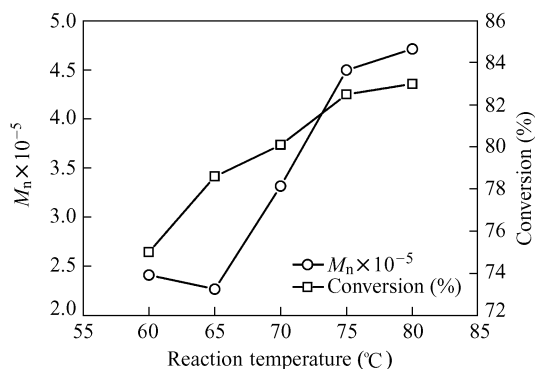


Fig. 4 Effect of temperature on polymerization

2.1.5 反应时间对聚合反应的影响 单体浓度为 0.10 g/mL, 稳定剂浓度为 0.06×10^{-2} g/mL, 引发剂浓度为 0.10×10^{-2} g/mL, 碳酸钙用量则与单体用量相同. 保持反应体系的压力为 10 MPa, 温度为 75℃. 改变反应时间, 考察聚合反应的转化率以及聚合物的分子量及其分布的变化趋势.

从图 5 中可以看出, 随着反应时间的延长, 聚

合单体的转化率提高,而其分子量则出现先升高后减少的变化趋势.当反应时间为 16 h 左右,分子量达到最大.随着反应时间的增加,单体转化率有所提高,然而,由于反应时间的增加,使得反应过程中引发剂充分分解,反应过程中活性中心增多,单体的转化率增大的同时使得聚合产物的分子量降低.而从聚合产物的分子量分布来看,分子量分布其变化随着反应时间的延长而出现先减小后增加的现象.这可能是由于反应时间较短时,受自由基聚合的加速效应的影响,反应初期的反应速率增大,难以控制聚合物分子量分布,使得聚合物分子量分布较宽;反应时间至 8 h,反应速率趋于稳定,单体较全面的进行聚合,使得聚合物分子量分布较窄;而当反应时间延长至 12 h 后,引发剂充分分解,同时单体转化率提高,使得反应体系中活性中心增多,所形成的分子链长不均,而在超过 16 h 后,随着反应的继续进行,在反应后期,存在不同程度的链转移,降低分子量,从而使得分子量分布变宽.考虑到合成产物将有定位于纸张干法涂布的粉末涂料,从涂料的涂布性能的观点,低分子量树脂的耐候性和耐水性较差,而过高的分子量又会使颜料在涂料体系中难以分散在高分子树脂骨架结构中^[13],因此要求涂料树脂其分子量应适中,同时分子量分布应该较窄.因此,我们将选择反应时间为 8 h 作为超临界二氧化碳合成 PMMA 的反应时间.

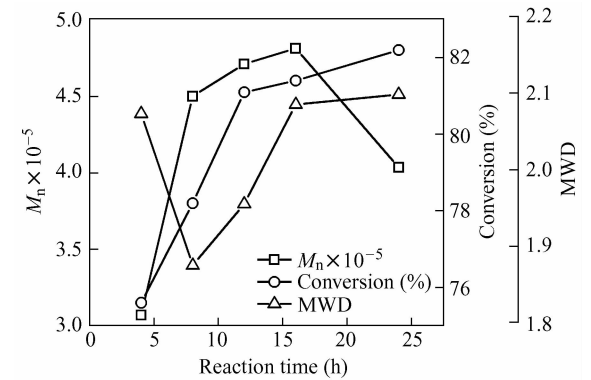


Fig. 5 Effect of temperature on polymerization

2.2 甲基丙烯酸甲酯颜料粉末粒子结构和性能表征

2.2.1 红外分析 所得的 PMMA 碳酸钙复合材料的红外吸收光谱图如图 6 所示.

由图 6 可知,在 2964 cm^{-1} 左右,是 PMMA 的 C—H 伸缩振动峰;1733 cm^{-1} 是丙烯酸基团中 C=O 伸缩振动峰;而在 1456 cm^{-1} 处的强吸收峰

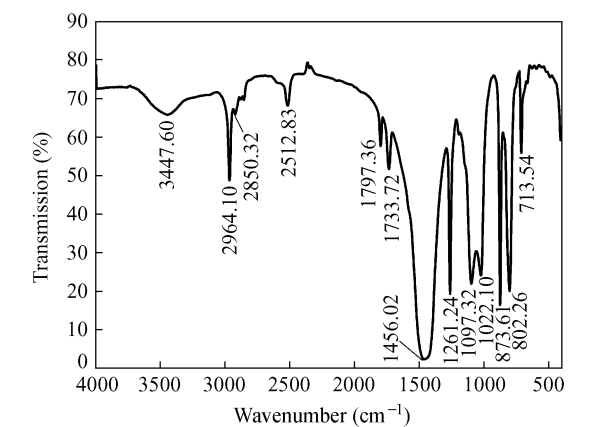


Fig. 6 FTIR spectrum of PMMA-CaCO₃ mixed particles

和 873 cm^{-1} 处以及 713 cm^{-1} 处的吸收峰是碳酸钙中 Ca—O 的伸缩振动吸收和弯曲振动吸收,1797 cm^{-1} 处则为 C—O 的伸缩振动,而 2512 cm^{-1} 附近的吸收峰也说明了复合材料中含有碳酸钙的存在;在复合材料中 1261 cm^{-1} 的吸收峰是 Si—CH₃ 的变形振动,以及 1097 cm^{-1} 和 1022 cm^{-1} 强吸收峰是 Si—O—Si 的不对称伸缩振动峰,这些吸收峰说明了所添加的稳定剂聚二甲基硅氧烷作为链锻接枝到 PMMA 的链段中.

2.2.2 SEM 分析 通过把无机颜料加入到聚合物反应阶段中,其制备出的混合粒子的电镜图像如图 7 所示.从图中可以看到,不同的反应条件对混合粒子的结构有明显的影响.

从较低倍率的电镜图可以看到,图 7(a) 为未加稳定剂的混合粒子,聚合物在超临界二氧化碳体系中溶解度较低,使得产物大量沉积到反应釜底部,因此出现大面积聚团,颗粒形成块状结构;而随着 PDMS 用量的增加,聚合物在超临界二氧化碳体系中溶解度提高,其混合粒子均匀性得到明显改善,粒子直径逐渐减小,同时随着混合粒子粒径的减小,混合粒子其孔隙率增加.

而从较高倍率的电镜图 8 可以看到,混合粒子颗粒均匀,其颗粒较小.胶黏剂的颗粒越小,在相同用量的条件下,其颗粒数量较大、同时具有较大的表面积,因此较小的胶黏剂颗粒可改善胶黏剂的粘结效果.在混合颗粒中,稳定剂用量的提高有效的减小聚合物粒子的平均大小;而过量的稳定剂又会使聚合物颗粒发生聚团,使聚合物颗粒的大小分布变宽,影响聚合物和颜料混合的均匀性.

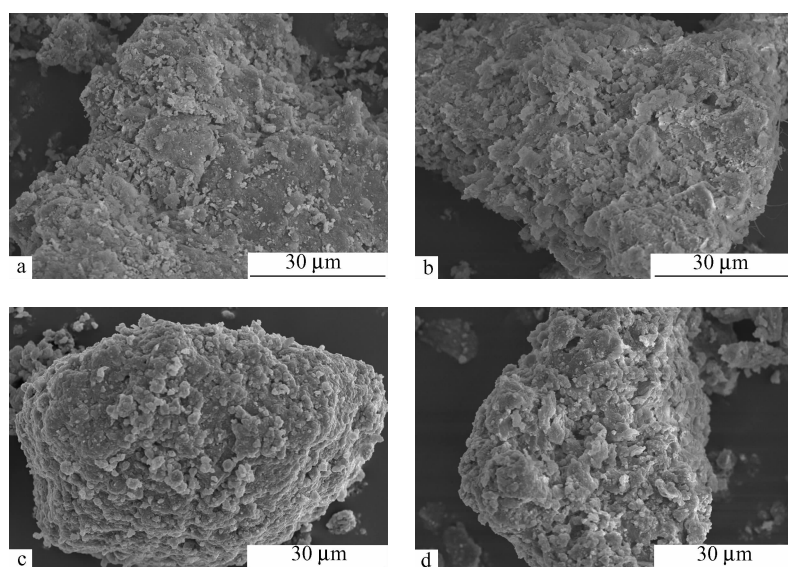


Fig. 7 SEM micrographs of powdery materials at low magnification $\times 1500$

The monomer concentration was 0.10 g/mL, initiator concentration 0.10×10^{-2} g/mL, the reaction pressure was 10 MPa, reaction temperature 75°C , reaction time 8 h. Stabilizer concentration (a) 0, (b) 0.06, (c) 0.12, (d) 0.37×10^{-2} g/mL.

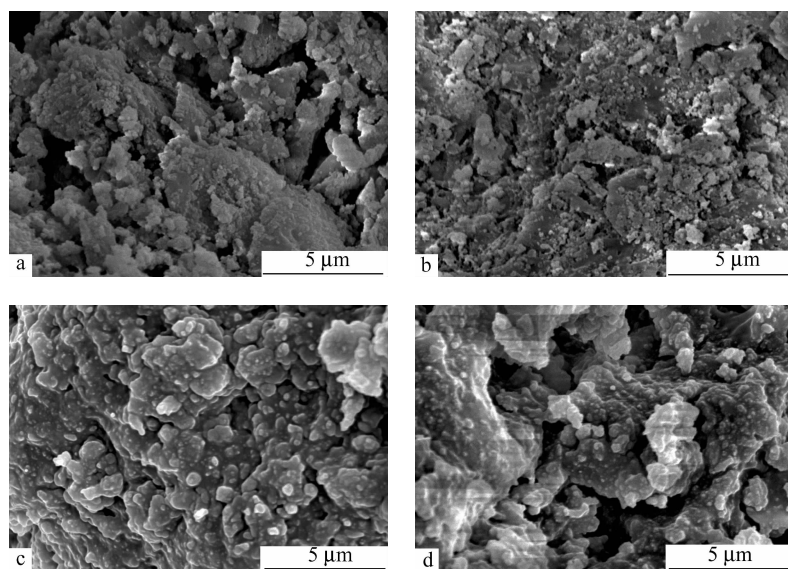


Fig. 8 SEM micrographs of powdery materials at high magnification $\times 8000$

The monomer concentration was 0.10 g/mL, initiator concentration 0.10×10^{-2} g/mL, the reaction pressure was 10 MPa, reaction temperature 75°C , reaction time 8 h. Stabilizer concentration (a) 0, (b) 0.06, (c) 0.12, (d) 0.37×10^{-2} g/mL.

3 结论

探讨了运用超临界二氧化碳作为反应介质,在反应中加入颜料碳酸钙,对甲基丙烯酸甲酯进行聚合,以制备出混合的涂料粒子. 尽管混合涂料粒子中聚合物的含量较高,但是其在超临界二氧化碳中经聚合反应生成的粉末涂料表现出以此方法制备均匀的粉末涂料的潜力.

1) 以超临界二氧化碳为反应介质,对甲基丙

烯酸甲酯进行聚合,其引发剂浓度、单体浓度、稳定剂浓度、反应温度和反应时间对聚合反应的转化率和聚合产物的相对分子质量均有影响,其总的影响规律符合自由基聚合反应的基本规律.

2) 通过优化聚合反应条件以及聚合产物的组成,有利于改善其粉末涂料的性能. 试验初步确定出在超临界二氧化碳中制备聚甲基丙烯酸甲酯、颜料混合粒子的工艺条件,反应体系的压力为 10 MPa,反应温度为 75°C ,反应时间为 8 h,单体

浓度为 0.10 g/mL,引发剂浓度为 0.10×10^{-2} g/mL,稳定剂浓度为 0.06×10^{-2} g/mL.

3)稳定剂用量的提高不仅使得聚合物的分子量有所增加,同时有效的减小聚合物粒子的平均大小,但是过量的稳定剂将使得聚合物分子量分布变宽,影响聚合物和颜料混合的均匀性.

4)考虑到这是一种新型的制备涂料工艺,要获得适合纸张干法涂布的涂料,还要考虑聚合物的玻璃化转变温度(T_g)、聚合物以颜料的比例以及聚合物与颜料的均匀性等问题,我们将在以后的研究中继续对干法制备涂料进行改进,完善其制备工艺.

REFERENCES

1 Zhu Hongli(祝红丽),Yang Rendang(杨仁党). Transactions of China Pulp and Paper(中国造纸学报),2008,23(1):106~111
2 Putkisto K,Maijala J,Gron J,Rigdahl M. Prog Org Coat,2004,51:257~266
3 Nancy A. Chemical Engineer & Technology,2000,23(10):829~833
4 Wood C D,Cooper A I,DeSimone J M. Curr Opin Solid State Mater Sci,2004,8:325~331
5 Yue B H,Yang J,Huang C Y,Dave R,Pfeffer R. Powder Technology,2004,146:32~45
6 Desimone J M,Maury E E,Menceloglu Y Z,McClain J B,Romack T R. Science,1994,265:356~359
7 Schaffer K A,Jones T A,DeSimone J M,Wilkinson S P. Macromolecules,1996,29:2704~2706
8 Giles M R,O'Connor S J,Hay J N,Winder R J,Howdle S M. Macromolecules,2000,33:1996~1999
9 Christian P,Howdle S M,Irvine D J. Macromolecules,2000,33:237~239
10 Mueller P A,Storti G,Morbidelli M. Chemical Engineering Science,2005,60(2):377~397
11 Mueller P A,Storti G,Morbidelli M. Chemical Engineering Science,2005,60(7):1911~1925
12 Canellas D A,Btt D E,DeSimone J M. Macromolecules,1996,29(8):2818
13 Ding Changwang(丁长旺). China Paint(中国涂料),2005,20(8):28~30

PREPARATION AND CHARACTERISTIC OF POLY(METHYL METHACRYLATE) PIGMENT POWDERY COATING FOR PAPER IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

LIAO Xushen¹, YANG Rendang¹, QI Chaorong²

(¹ State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, ² College of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Powdery coating particles mingled polymethyl methacrylate (PMMA) and calcium carbonate inorganic pigment were obtained under water-free conditions in supercritical carbon dioxide (sc-CO₂). The formation was confirmed by FTIR and GPC method. The effects of monomer, initiator, stabilizer concentration and the reaction temperature and time on the polymerization conversion rate and molecular weight of the polymer were discussed and the experimental results indicated that the molecular weight and the molecular weight distribution of the PMMA could be controlled within a suitable range when the reaction pressure was 10 MPa, reaction temperature was 75℃, reaction time was 8 h, monomer concentration was 0.10 g/mL, initiator concentration was 0.10×10^{-2} g/mL and stabilizer concentration was 0.06×10^{-2} g/mL. From SEM observation, it was found that the pigment granules were able to evenly disperse and embedded in the PMMA matrix and didn't show conglomeration.

Keywords Supercritical carbon dioxide, Poly(methyl methacrylate), Powdery coating