

計劃名稱：紙塗佈用塑膠顏料合成製造之研究

計劃編號：NSC 89-2216-E-034-008

執行期限：89/08/01 ~ 90/07/31

計劃主持人：李橫桂

執行機構：中國文化大學

一、中文摘要（關鍵字：無乳化劑，乳化聚合，苯乙烯，甲基丙稀酸）

本研究所採用親水性共單體甲基丙稀酸與苯乙烯單體，以過硫酸鉀為起始劑，在水相中進行定溫分批式無乳化劑乳化共聚合反應。反應初期沒有低分子量的寡聚合鏈來形成微胞，因此排除了微胞成核的可能性。然而反應初期卻產生了富含親水性單體甲基丙稀酸的成長中聚合鏈，隨著苯乙烯在聚合鍊上比例的增加，而喪失其親水性，到達一定飽和程度後沉澱出來形成粒子，因此推斷此反應是以均相成核的方式來形成粒子。

英文摘要（Keywords：Soap-Free, Emulsion Polymerization, Styrene, Methylacrylic acid）

The mechanism of soap-free emulsion polymerization of styrene in the presence of hydrophilic comonomer of methylacrylic acid, and the reaction initiator, potassium persulfate, in batch reactor under isothermal condition in aqueous phase, are studied. There are no low molecular weight oligomer to form micell in the first stage, so the partical is not formed by micell nucleation. On the other hand, producing rich the hydrophilic comonomer of methylacrylic acid chain growing in the first stage, these growing chain lost their hydrophilic by increase the ratios of styrene in the chain, when achieve to some degree of satusation then precipitate to form new

particle. The mechanism of particle formation is homogeneous nucleation.

二、計劃緣由與目的

自從 1852 年，顏料塗佈(pigment coating)的被發明，讓原紙經過塗佈後，可以增加其表面性質，提高了平滑度、白度、印刷適性(ink receptivity)以及光澤度(gloss)等優越性<sup>(1)</sup>。

E.J.Heiser and A.Shand 經過實驗後指出，當紙張或紙板經過以聚苯乙烯為主的塑膠顏料塗佈後，由於塑膠顏料圓球狀粒子的均一性，所以在塗佈後，可以均勻地填補在原紙的紙面空隙中，形成均一且多重方向性的網狀組織，進而提高平滑度、白度、不透明度、光澤度等，且其相當的膠黏性、均一印墨的吸收性以及托墨性(ink holdout)等等。

高嶺白土(kaolin clay)為常用的無機顏料，比重為 2.58，折射率為 1.57；而聚苯乙烯之比重約為 1.04 ~ 1.065，折射率為 1.59，這一低比重意味著，當塗佈量一樣時，塑膠顏料所塗佈之紙張較白土為輕，所以適合於應用在雜誌紙的輕量化(light weight)。且在相同的壓光機之線壓條件下，塑膠顏料亦較白土表現出較佳的光澤度等光學和物理性質<sup>(2)</sup>。

在 1985 年 C.P.Hemenway 和 J.E.Young 以苯乙烯/丙稀酸共聚合製出中空乳膠粒子，此一塑膠顏料在塗佈機上皆能運轉良好，烘乾後亦能保有原狀，比重約為 0.81，由於內部中空可增加光的折射次數並進而增加不透明度<sup>(3)</sup>。

塑膠顏料由於有固定的形狀與均一

的粒徑，能有效控制塗佈的品質，加上塑膠顏料在光澤度、白度及印刷適性等各方面都較無機顏料有突出的表現，因此塑膠顏料的相關研究發展，已經逐漸受到重視。本研究所利用無乳化劑乳化聚合的方式製造出密實型、中空型或多層型乳液合成過程中使用的第一階段種粒子，對於(1)粒子的成核方式，(2)改變不同反應條件下聚合反應速率、分子量與穩定性等進行探討，期能有效控制反應速率、粒徑大小與穩定性，並且藉由對粒子成核方式的了解，作為往後發展中空型、多層型甚至其他型態乳液開發研究之基礎。

### 三、研究方法與成果

#### 研究方法

##### 1.種粒子之製造

###### (1)有乳化劑之種粒子

在氮氣系統下，反應溫度 80 °C，在四頸反應瓶中添加水及適量乳化劑(十二烷基硫酸鈉)，再將單體群滴入系統，然後再滴入起始劑( $K_2S_2O_8$ )，聚合反應約 3 小時。其中，單體群：親油性單體為主體(如苯乙烯)約佔 70~95%，親水性單體(如甲基丙烯酸、丙烯醯胺)佔 0.1~9%，架橋性單體(如間二乙烯苯)佔 3~6 重量%。

###### (2)無乳化劑之種粒子

聚合條件同前，但不添加乳化劑，其中親油性單體佔 90%左右，親水性單體則佔 10 重量%左右，反應時間約為 3 小時。

##### 2.二階段中空化

###### (1)有乳化劑種粒子的中空化

取 100g 的種粒子加 22.5g 的 n-hexane 先膨潤一段時間後，再進行二階段聚合反應，此時單體群為(甲基丙烯酸、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等)，聚合反應約為 5 小時，如此就可獲得中空的粒子。

###### (2)無乳化劑種粒子的二階段

取 300g 之種粒子滴入單體群：1.5g 的乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、7.2g 的丙烯晴(AN)和 150g 的苯乙烯，聚合時間約 4 小時。此外，亦可以用甲基丙烯酸 2-羥基乙酯(HEMA)代 EGDMA，丙烯酸代 AN。

###### (3)二階段粒子的中空化

將此階段的粒子加入適量的乳化劑(十二烷基硫酸鈉，因為乳化劑有保護粒子的作用)，之後再用甲基乙基銅膨潤，然後用氫氧化鈉滴入直至系統之 pH 值約為 13，最後再用 HCl 滴入系統直到 pH 值約為 3.5~4，如此就可以獲得中空的粒子。

### 四、研究成果

1.圖一到圖五為一系列中空化之 TEM 圖，由圖一可看出種粒子的均一性，圖二為二階段的粒子經過甲基乙基銅膨潤後再用鹼作用之途，圖三為 HCl 加入之作用圖，圖四和圖五為最後結果圖。圖六到圖九為另一系列之粒子中空化之 TEM 圖，圖六為種粒子經過 n-hexane 之膨潤圖，圖七和圖八為再加入單體群之作用圖，圖九為結果圖。

##### 2.成核結構

在苯乙烯和甲基丙烯酸無乳化劑乳化共聚合反應中，成核機構主要是屬於均相成核(Homogeneous Nucleation)，將遵循下列步驟：

- (1) 由自由基引發反應後，因為 St 與 MAa 反應速率比不同，將使得反應初期產生富含 MAa 的聚合鏈。
- (2) 此類富含 MAa 的成長聚合鏈在水相中靠分子間的氫鍵而聚集在一起。
- (3) 疏水性單體(St)以團聯或接枝(Block or Graft)的方式接著於富含 MAa 的主鏈中，分子間氫鍵逐漸消失，且聚合鏈

疏水性增加，逐漸不溶於水後折疊出來形成初生粒子(Primary Particle)。

- (4) 不穩定的初生粒子靠合併(Coalescence)或凝聚(Coagulation)的方式來形成穩定的粒子。穩定後的粒子擁有親水性的殼，形成 Core-Shell 的結構，單體由油滴中擴散至粒子的內部進行反應，使粒子成為聚合的主要場所。

成核機構概圖如圖十。

## 五、結果與討論

Harkins<sup>(5)</sup>提出了乳化聚合物之機構,Smith-Ewart 等發現此模式只適合於水溶性較差的單體(如苯乙烯)，不適用於部分可溶性的單體(如甲基丙烯酸)。Gardon<sup>(6)</sup>等人提出類微胞成核，數百個寡聚合鏈會聚集成一類似微胞的形狀。之後由 Fitch 等<sup>(7)</sup>提出了不管單體部分可溶或不溶可適用於所有的乳膠聚合系統的均相成核機構。

當種粒子在無乳化劑之聚合系統下，粒子為均相成核機構，而在有乳化劑的存在下且其濃度超過 CMC 值時，粒子為同時進行微胞和均相成核，符合 Harsen<sup>(8)</sup>的理論。

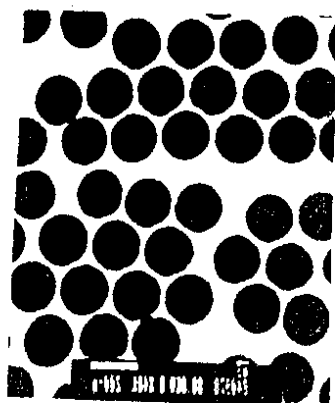
若是聚合單體只有疏水性單體(如苯乙烯)則反應所需時間將很久，加入親水性單體(如甲基丙烯酸)等，反映時間可以減少很多，同時羧酸基會露出在粒子的表面對粒子安定性亦有貢獻。架橋劑的加入可以讓乳膠粒子的玻璃轉化溫度(T<sub>g</sub>)增高，同時因為形成立體網狀結構可以再反應來生產中空粒子形態。起始劑量越多反映速率越快，粒子也越大。若使用高反應溫度或是高攪拌速率可以增快反映速率並得到較低的分子量和較小的粒徑。

含乳化劑的種粒子可在二階段聚合前，先加入適當的烷類，再進行聚合反

應，則可以獲得中空化的乳膠。而無乳化劑系統下的二階段粒子亦可以在少量的乳化劑存在下，先以酮類膨潤並加以酸鹼作用而製得中空粒子。

## 六、參考文獻

1. PULP AND PAPER MANUFACTURE,3ed.vol.8.
2. E.J.Heiser and A.Shand, Taipei. 56(1):70(1973);56(2):101(1973)
3. C.P.Hemenyway,J.J.Latimer,and J.E.Young,Taipei.68(5) 102(1985).
4. W.D.Harkins,J.Am.Chem.Soc.,69,1428(1947)
5. J.L.Gardon,J.Polym.Sci.,6,623(1968)
6. A.R.Goodall,M.C.Wilkinson,and J.Hearn,J.polymn.Sci.,15,2193(1977).
7. R.M.Fitch,Polym.J.,5,4667(1973).
8. F.K.Hansen and J.Ugelstad,J.Polym.Sci.Chem.Ed.,16,1953(1978).



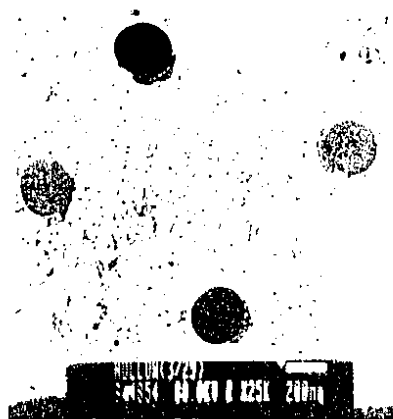
圖一



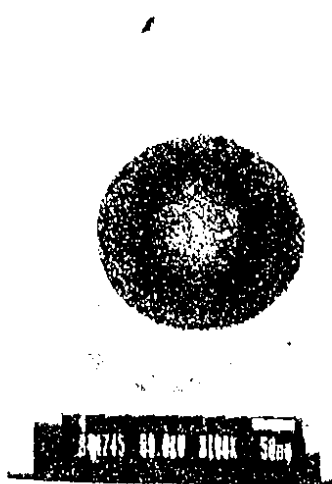
圖二



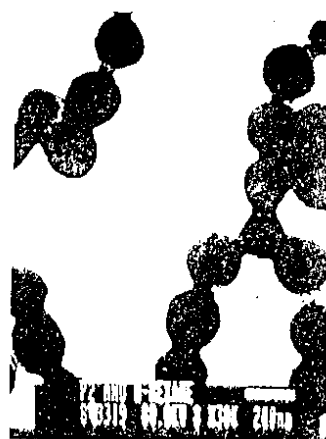
圖三



圖四



圖五



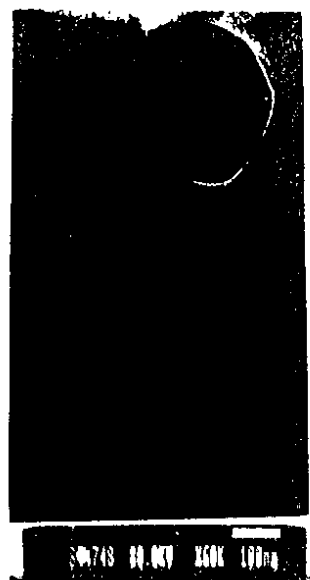
圖六



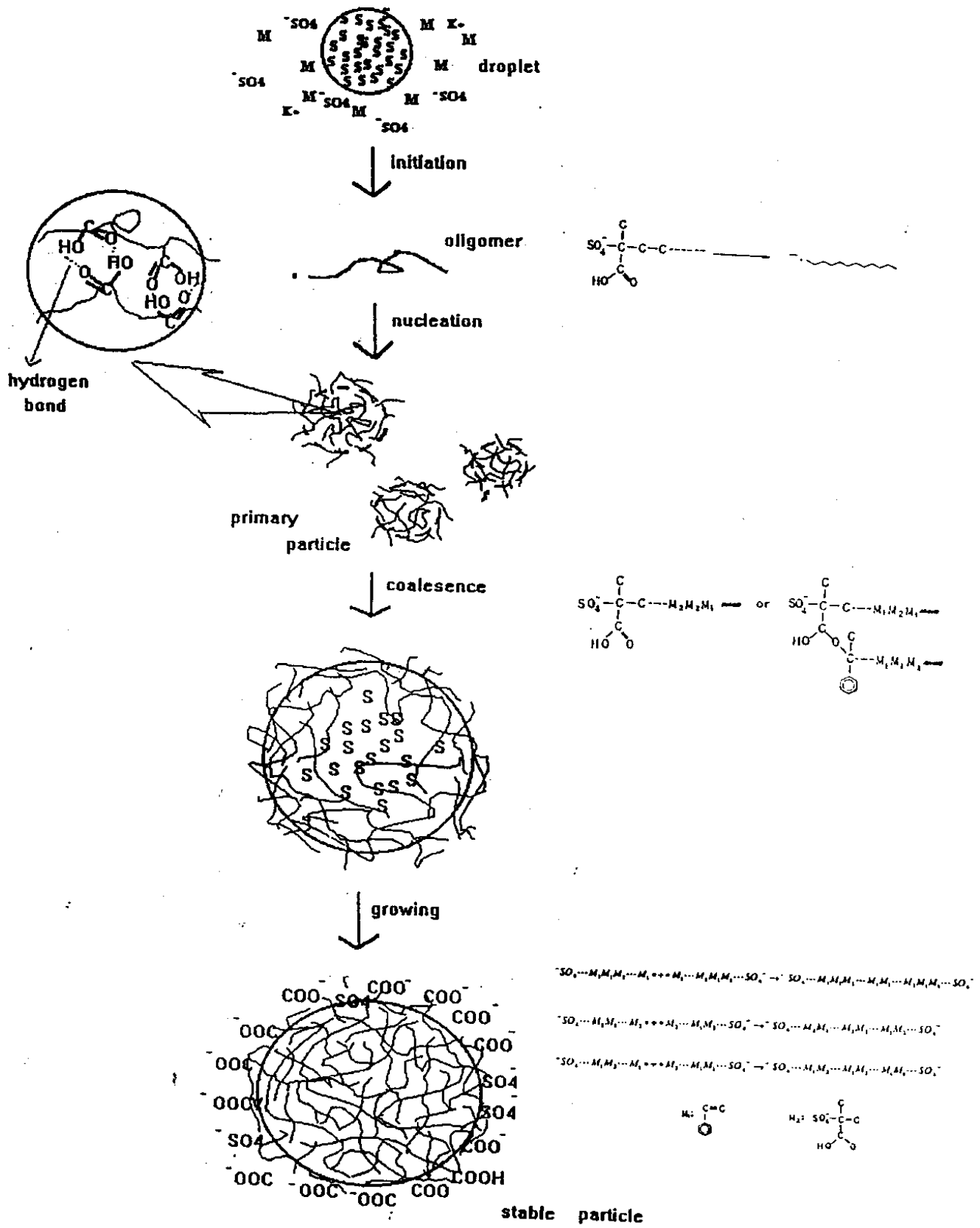
圖七



圖八



圖九



圖十 成核機構概圖