

防雾包装材料用助剂的研究

万达¹, 岳淑丽²

(1. 中山火炬职业技术学院, 中山 528436; 2. 华南农业大学, 广州 510642)

摘要: **目的** 制备一种功能性核-壳结构复合微球。**方法** 以过硫酸铵 (APS) 引发剂引发苯乙烯 (St)、丙烯酸 (AA) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 进行无皂乳液聚合。采用红外光谱分析仪 (FT-IR) 对功能微球的结构进行表征, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 和激光衍射粒度分析仪对产物的形貌、粒径大小及分布进行分析, 采用接触角测定仪 (OCA) 对材料薄膜与水的接触角进行测定。讨论控制功能微球形态、粒径及分布的影响因素, 并研究功能微球薄膜在不同温度下亲水性的变化。**结果** 功能微球为亚微米级核-壳结构, 该微球以 PSt 为核, 以亲水性的 MMA-AA 链段为壳, 单分散性良好。**结论** 在 25 °C 时功能微球涂覆薄膜与水的接触角为 3° 具有最佳的超亲水性能。

关键词: 无皂乳液聚合; 防雾薄膜; 微球; 亲水性

中图分类号: TB485.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-3563 (2014) 05-0092-05

Additives in Antifogging Packaging Materials

WAN Da¹, YUE Shu-li²

(1. Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436 China; 2. South China Agricultural University, Guangzhou 510642 China)

ABSTRACT: **Objective** To prepare a kind of core-shell functional microsphere. **Methods** Microspheres were synthesized by soap-free emulsion polymerization method with styrene (St), methyl methacrylate (MMA) and acrylic acid (AA) using APS as initiator. The structure of the microsphere was characterized by FT-IR, the morphology and particle size of the microspheres were evaluated by SEM and laser particle analyser. The water contact angel was measured by OCA. Factors influencing the morphology and particle size of the microspheres were well studied. And the variation of hydrophilicity of the functional microsphere film was studied at different temperatures. **Results** The as-prepared microspheres with PSt as core and MMA-AA as shell showed uniform morphology and excellent monodispersity. **Conclusions** The microsphere coated film showed the highest superhydrophilicity with a water contact angle of 3° at 25 °C.

KEY WORDS: soap-free emulsion polymerization; antifogging film; microsphere; affinity

防雾包装材料因其能防止水汽在材料表面形成水雾而影响材料透明度, 广泛应用于蔬菜、水果等含水量多的生鲜商品的展示性包装^[1-4]。一般的包装材料在包装这类商品时, 因为商品本身含水量较大, 所以很容易在包装膜内层产生水雾。水雾使包装膜的雾度上升、透明度下降, 使消费者无法看清内装物, 影响产品的外观和包装效果。

防雾包装材料是在普通包装材料的基础上, 通过

涂覆或共混的方法添加防雾剂制备而成的一种功能性包装材料。国内外学者对防雾涂料、防雾薄膜进行了大量的研究^[5-13]。其中 He Junhui 等人^[10-12]通过 LBL 静电吸附自组装合成一系列以丙烯酸酯类聚合物为核, 以实心二氧化硅和多孔二氧化硅为壳的核壳结构的无机-有机杂化纳米颗粒, 这种涂料涂覆后使薄膜具有良好的超亲水性和防雾性能。Liang Zhang 等人^[14]以 SiO₂ 粒子和 SiO₂ 凝胶为原料, 采用一步涂

布法制备了一种仿生高性能薄膜,这种薄膜具有良好增透性和防雾性,且制备条件温和、简单。沙鹏宇等人^[15]采用溶胶-凝胶法制备了一种亲水性丙烯酸共聚树脂,由这种树脂形成的亲水防雾膜具有玻璃表面防雾功效。

无皂乳液聚合法由于其聚合体系中不含或只含极少量乳化剂,克服了因乳化剂的引入而引起的缺陷,由此制备出的交联微球具有粒径分布较窄,表面易于功能化^[16],良好的水分散性,且易于制备核壳结构的疏水性-亲水性交联微球^[17]等优点。由此,文中实验采用无皂乳液聚合法制备了P(St-MMA-AA)功能微球,考察了不同单体加料方式、聚合反应温度、引发剂浓度和聚合反应时间等因素对功能微球粒径及其分布的影响,以期合成出的功能微球涂覆在薄膜上,使其具有良好的超亲水性。

1 实验

1.1 原料

实验原料:苯乙烯(St),化学纯,南京化学试剂有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MAA),化学纯,株洲市玮达贸易有限公司;丙烯酸(AA),分析纯,上海晖创化学仪器有限公司;过硫酸铵(APS),分析纯,广州万从化工有限公司。

1.2 功能微球的制备

分别称取19 g 苯乙烯,1 g 甲基丙烯酸甲酯和1 g 丙烯酸加入到250 mL的三口烧瓶中,加入溶有0.53 g碳酸氢钠缓冲剂的去离子水100 g。体系通过3次freeze/evacuate/thaw循环,除去体系中的空气,并在N₂氛围下70℃反应30 min后,逐滴加入溶有0.5 g过硫酸铵水溶液20 mL,密封继续反应10 h后终止反应。将反应产物通过高速离心分离,用去离子水和无水乙醇混合液清洗3次,除去未反应的单体和其他杂质。

1.3 测试与表征

采用Perkin Elmer公司的Spectrum-2000红外光谱分析仪分析聚合物微球的合成情况。采用Data-physics公司OCA型接触角测定仪测定薄膜与水的接触角。采用Malvern公司的激光衍射粒度分析仪测定

聚合物微球的粒径及粒径分布。采用ZEISS公司的EVO MA10型扫描电子显微镜观察微球的形态、粒径和粒径分布。

2 结果与讨论

2.1 聚合物微球的红外光谱表征

采用红外分析法对功能微球的结构进行分析表征,见图1。由图1可以看出,1729 cm⁻¹处和1200, 1145 cm⁻¹处为羰基(C=O)和碳氧键(C—O—C)的伸缩振动峰,在3085 cm⁻¹处和2922 cm⁻¹处分别为不饱和C—H的伸缩振动峰。698 cm⁻¹和755 cm⁻¹为苯环上的C—H键的伸缩振动峰。图1中1729 cm⁻¹处出现了酯基中(C=O)的伸缩振动吸收峰,并且1120 cm⁻¹及1200 cm⁻¹处出现了C—O键伸缩振动吸收峰,说明样品中有酯基存在。这表明甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸与苯乙烯发生了共聚反应,形成了多层结构的功能性复合微球。

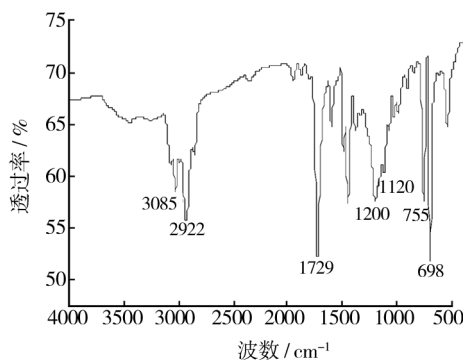


图1 功能微球的红外表征

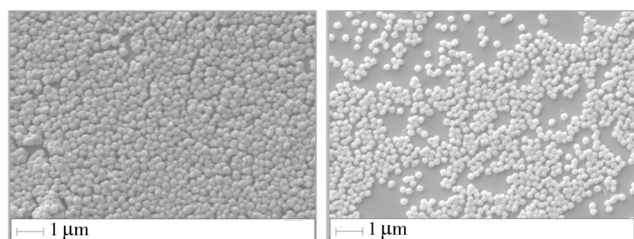
Fig. 1 FT-IR of functional microspheres

2.2 制备功能微球的影响因素

2.2.1 单体加料方式对功能微球的影响

不同的单体加料顺序会制备出大小、形态、分散性不完全相同的功能性复合乳液。实验采用相同的实验配方,考察了单体滴入和一次性加入对乳胶粒大小及分布的影响。采用单体滴入和一次加入2种方式所得乳胶粒的SEM图见图2。

由图2可见,相同的实验配方,不同的单体加入方式,所得乳胶粒的大小、分布均不同。滴加单体制备的乳胶粒,粒子大小不一,分布较宽;一次性加入单体所对应的乳胶粒,粒径分布较窄,尺寸相差不大。



a 滴加单体法

b 一次性加料法

图2 不同加料方式所得到的功能微球的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of functional microspheres prepared using different feeding methods

因为一次性加入单体后,无皂乳液聚合在转化率达到10%就不再成核^[18],在较短的成核时间内,乳液粒径相差不大,单分散性良好。单体滴入法延长了无皂乳液聚合的成核时间,所滴加的单体分子可能会在以合成的微球表面继续生长,粒径增大;后滴入的单体可能在水相中产生新的初级粒子,粒径较小。在聚合过程中,增大的微球粒子和初级粒子同时存在,最终导致粒子大小不一,分布变宽。

2.2.2 引发剂添加量对聚合微球粒径大小的影响

在无皂乳液聚合反应体系中,轻微地改变引发剂添加量,都会对微球的粒径和粒径分布产生影响。该实验采用过硫酸铵(APS)作为引发剂,在其他条件不变的条件下,选取引发剂质量分数分别为2%、3%、4%和5%。测定不同引发剂含量对功能微球粒径的影响,结果见图3。

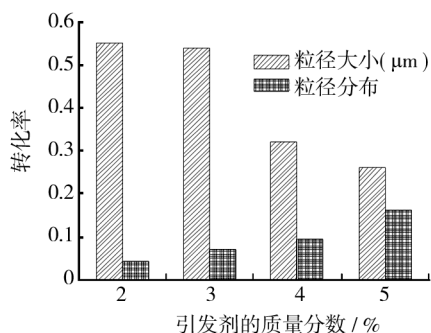


图3 引发剂质量分数对微球粒径的影响

Fig. 3 Influence of initiator amount on the particle size of the microspheres

APS 是一种水溶性的热分解型无机过氧化物,在以水为介质的无皂乳液聚合体系中具有良好的引发效率,同时其在 70 °C 的半衰期为 3.5 h 左右,不仅具有较快的引发速率,而且对聚合体系的稳定性具有重

要作用,使聚合得到的交联微球具有良好的单分散性^[19]。由此,从图3可以看出,随着引发剂含量的增多,功能微球的粒径随之减小,粒径分布变宽,功能微球的单分散性变差。这是因为随着引发剂用量的增多,反应初期引发剂分解产生的初级自由基数目增多,产生的引发活性链中心也较多,生成的乳胶数目较多,乳胶粒径直径逐渐减小。同时,随着引发剂添加量增多,单位时间内产生较多的活性自由基,胶束浓度变大,使成核粒子间的碰撞概率增大,增加了胶束粒子在增长阶段二次成核的可能性,微球的粒径分布变宽。当引发剂的质量分数为3%时,所合成的功能微球具有较小的粒径和较窄的粒径分布。

2.2.3 反应时间对聚合微球粒径的影响

实验考察了反应时间对功能微球粒径大小的影响,每隔1h取样一次,通过SEM测定功能微球粒径大小及分布,结果见图4。

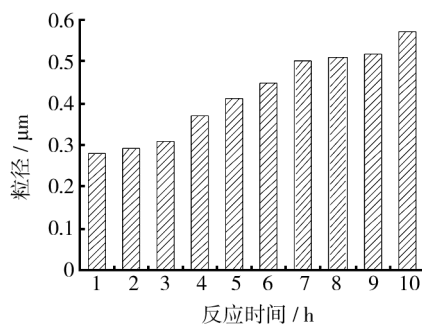


图4 聚合反应时间对功能微球粒径的影响

Fig. 4 Influence of reaction time on the particle size of the microspheres

从图4可知,随着反应时间的增长,功能微球的粒径逐渐增大。因为随着时间的增长,乳胶粒的核增长时间延长,增加了体系中未反应的单体原料在微球种子上生长的可能,使得微球粒径增大。同时,引发剂在水相中分解产生自由基,在体系中发生聚合反应,产生乳胶粒。这个阶段乳胶粒、单体分子和胶束等共同存在,使体系粒径分布变宽。

2.3 功能微球的应用性能

实验考察了温度对功能微球涂覆薄膜亲水性的影响。将制备的功能微球涂覆在BOPP薄膜表面,形成一层聚合微球薄膜,测定其在不同温度下与水的接触角的变化,结果见图5。

从图5可以看出,随着温度的升高,功能微球薄

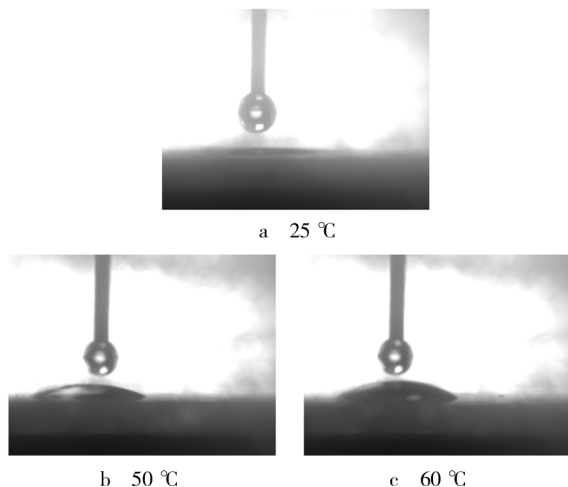


图5 功能微球薄膜与水的接触角随温度的变化

Fig.5 Variation in contact angle of composite microspheres film with different temperature

膜的亲水性逐渐变差,即其与水的接触角从25℃时的3°增长到60℃时的27°。这是因为功能微球是一种核-壳结构,由疏水的PS内核和亲水的P(MMA-AA)链段组成,在不同温度下,微球中的亲水链段和疏水链段在微球表面的相对含量会发生变化^[20]。温度升高,体系能量增大,疏水性的内核向微球表面延伸,亲水性壳层向微球内部移动,导致薄膜材料表面亲和性的变化。由此可见,此种防雾薄膜在低温下具有良好的亲水性。

3 结语

采用无皂乳液聚合法制备的核-壳型疏水性-亲水性功能微球,具有亚微米结构。根据无皂乳液聚合机理,采用一次性加料法,引发剂质量分数为3%,且反应时间不超过6h时,该功能微球以疏水性的PS为核,以亲水性的MMA-AA链段为壳,单分散性良好。

将功能微球涂覆在BOPP薄膜表面所形成的微球薄膜在25℃下具有最大的亲水接触角为3°,适用于果蔬等冷鲜食品的展示包装,满足防雾包装材料的应用要求。

参考文献:

- [1] 高晓静,聂旋. 浅析防雾包装材料的研究进展[J]. 印刷质量与标准化,2012(6):54—56.
GAO Xiao-jing, NIE Xuan. Analysis of the Research of the Antifogging Packing Materials [J]. Printing Quality & Standardization, 2012(6):54—56.
- [2] 黄家莉. 果蔬包装材料研究进展[J]. 包装工程,2010,31(1):111—114.
HUANG Jia-li. Research Progress in New Packaging Materials of Fruit and Vegetable [J]. Packaging Engineering, 2010,31(1):111—114.
- [3] 许文才,李东立,魏华. 国内外食品包装安全研究进展[J]. 包装工程,2009,30(8):86—89.
XU Wen-cai, LI Dong-li, WEI Hua. Progress of Food Packaging Safety Research at Home and Abroad [J]. Packaging Engineering, 2009,30(8):86—89.
- [4] 戴宏民,戴佩华. 绿色包装材料的研发进展和我国的发展对策[J]. 包装工程,2004,25(5):5—8.
DAI Hong-min, DAI Pei-hua. Research and Development of the Green Packaging Materials and the Developing Countermeasures of Our Country [J]. Packaging Engineering, 2004,25(5):5—8.
- [5] 王公录. 光电仪器防霉防雾包装研究[J]. 包装工程,1990,11(4):19—22.
WANG Gong-lu. Researches on Antimold and Antifogging Packaging for Electrooptical Instrumentation [J]. Packaging Engineering, 1990,11(4):19—22.
- [6] 楼白杨,罗康淳,徐斌,等. 亲水性丙烯酸玻璃防雾膜的制备及其性能[J]. 稀有金属材料与工程,2008,37(S2):252—255.
LOU Bai-yang, LUO Kang-chun, XU Bin, et al. Preparation of Hydrophilic Acrylic Glass Film and Its Anti-Fogging Properties [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008,37(S2):252—255.
- [7] 孙雪娇,夏正斌,牛林,等. 新型防雾涂料的研究进展[J]. 涂料工业,2012,42(4):76—79.
SUN Xue-jiao, XIA Zheng-bin, NIU Lin, et al. Research Progress in Novel Antifogging Coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 2012,42(4):76—79.
- [8] 吕延晓. 一种新型光固化防雾涂料[J]. 精细与专用化学品,2012,42(4):1—4.
LYU Yan-xiao. A New UV Curing Anti-fog Coating [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2012,42(4):1—4.
- [9] 向贤伟,陈新. 超微粒子制备技术在功能包装材料制造中的应用研究[J]. 包装工程,2004,25(3):254—257.
XIANG Xian-wei, CHEN Xin. The Application of Ultrafine Powder Preparation Technology in the Manufacturing of Functional Packaging Materials [J]. Packaging Engineering, 2004,25(3):254—257.
- [10] XU L G, HE J H. Antifogging and Antireflection Coatings Fabricated by Integrating Solid and Mesoporous Silica Nano-

- particles without Any Post-Treatments[J]. Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 3293—3299.
- [11] LI X Y, HE J H. Insitute Assembly of Raspberry and Mulberry-like Silica Nanospheres toward Antireflective and Antifogging Coatings [J]. Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 2204—2211.
- [12] ZHOU G, HE J H, XU L G. Antifogging Antireflective Coatings on Fresnel Lenses by Integrating Solid and Mesoporous Silica Nanoparticles[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 176: 41—47.
- [13] LEE H, ALCARAZI M L, RUBNER M F, et al. Zwitter-Wettability and Antifogging Coatings with Frost-Resisting Capabilities[J]. American Chemical Society, 2013, 7(3): 2172—2185.
- [14] ZHANG L, LU C L, LI Y F. Fabrication of Biomimetic High Performance Antireflective and Antifogging Film by Spin-coating[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 374: 89—95.
- [15] 沙鹏宇, 刘岩, 谢雷, 等. 亲水性有机硅杂化防雾涂料的制备及性能[J]. 高等学校化学学报, 2011, 28(11): 2205—2209.
- SHA Peng-yu, LIU Yan, XIE Lei, et al. Preparation and Properties of Hydrophilic DEA/Organosilane Hybrid Antifogging Coating[J]. Chemical Journal of Chinese University, 2011, 28(11): 2205—2209.
- [16] HUANG Y, ZHOU J M, SU B, et al. Colloidal Photonic Crystals with Narrow Stopbands Assembled from Low-adhesive Superhydrophobic Substrates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(41): 17053—17058.
- [17] WANG J X, ZHANG Y Z, WANG S T, et al. Bioinspired Colloidal Photonic Crystals with Controllable Wettability [J]. Accounts of Chemical Research, 2011, 44(6): 405—415.
- [18] 张金枝, 程时远, 李小琴, 等. 单体加料方法对 St/BA/DBMPA 功能性复合阳离子乳液的影响[J]. 高分子材料与工程, 2002, 18(6): 70—73.
- ZHANG Jin-zhi, CHENG Shi-yuan, LI Xiao-qin, et al. Effect of Feeding Monomer Method on St/BA/DBMPA Functional Composite Emulsion[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2002, 18(6): 70—73.
- [19] TIAN D L, SONG Y L, JIANG L. Patterning of Controllable Surface Wettability for Printing Techniques [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42: 5184—5209.
- [20] 余明光. 单分散功能性聚合物共聚微球的制备研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- YU Ming-guang. Preparation of Monodisperse Functional Polymers Microspheres [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.

(上接第 91 页)

- [11] 张春峰, 王建清, 张宇瑶, 等. 利用 LiCl/DMAc 技术制备纤维素包装膜的研究[J]. 包装工程, 2008, 29(1): 29—31.
- ZHANG Chun-feng, WANG Jian-qing, ZHANG Yu-yao, et al. Research on Cellulose Packaging Films Prepared by LiCl/DM Ac Process[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(1): 29—31.
- [12] 成培芳, 王建清, 王秋利. NMMO 工艺条件对纤维素包装膜性能影响的研究[J]. 包装工程, 2007, 28(4): 14—15.
- CHENG Pei-fang, WANG Jian-qing, WANG Qiu-li. Study of Properties of Cellulose Packaging Films Prepared by NMMO[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(4): 14—15.
- [13] 高珊珊, 王建清, 刘冰, 等. LiCl/DMAc 法纤维素保鲜膜对鲜切马铃薯保鲜效果研究[J]. 包装工程, 2008, 29(11): 24—26.
- GAO Shan-shan, WANG Jian-qing, LIU Bing, et al. Research on the Fresh-keeping Effect of Cellulose Film from LiCl/DMAc Process to Fresh-cut Potato[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(11): 24—26.
- [14] 孟卿君, 李新平. 刮膜速度对 NMMO 法纤维素包装膜结构的影响[J]. 包装工程, 2008, 29(3): 8—10.
- MENG Qing-jun, LI Xin-ping. Effect of Casting Speed on the Structure of the Cellulose Packaging Membrane Prepared by NMMO Technology[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(3): 8—10.
- [15] SIVAKUMAR M, MALAISAMY R, SAJITHA C J, et al. Preparation and Performance of Cellulose Acetate-polyurethane Blend Membranes and Their Applications-II[J]. J Membr Sci, 2000, 169: 215.
- [16] EARLE M, SEDDON K R. Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids[C]//ACS Symposium Series 819 American Chemical Society, Washington, 2002: 10.
- [17] WELTON T. Room-Temperature Ionic Liquids Solvents for Synthesis and Catalysis[J]. Chem Rev, 1999, 99: 2071.
- [18] HOLBREY J D, SEDDON K R. Ionic Liquids [J]. Clean Prod Processes, 1999(1): 223.
- [19] GORDON C M. New Developments in Catalysis Using Ionic Liquids[J]. Appl Catal A Gen, 2001, 222: 101.