

# 软包装用耐水丙烯酸酯胶黏剂乳液的合成研究

王杨勇, 胡剑青, 郑智贤, 王 锋, 涂伟萍

(华南理工大学, 广州 510640)

**摘要:** 通过半连续种子乳液聚合工艺, 成功合成了软包装用耐水丙烯酸酯胶黏剂乳液, 并考察了乳化剂、引发剂、种子乳液以及交联单体对乳液性能的影响, 测定了乳液平均粒径随反应时间的变化情况。结果表明, 各种功能单体、反应性乳化剂均参与了共聚, 并且相应基团的红外光谱(FT-IR)特征吸收峰比较明显; 当反应性乳化剂(COPS-1/AMPS=1:1)用量(质量分数)为2.0%~2.5%, 引发剂(APS)用量为0.45%, 种子乳液用量为8%~10%, 交联单体1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)用量为8%左右时, 丙烯酸酯胶黏剂乳液综合性能最佳。

**关键词:** 丙烯酸酯; 耐水性; 胶黏剂; 软包装

**中图分类号:** TB484; TQ437+.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)15-0074-05

## Synthesis of Acrylic Adhesive Emulsion with Waterproof Property for Soft Packaging Sealing

WANG Yang-yong, HU Jian-qing, ZHENG Zhi-xian, WANG Feng, TU Wei-ping

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Waterproof acrylic adhesive emulsion for soft packaging was synthesized by the method of multi-step seeded emulsion polymerization. Effects of the emulsifier, initiator, seed emulsion, and cross-linking monomers on adhesive properties were investigated respectively. Average particle size of emulsion was determined with the reaction time. The results showed that the functional monomers and emulsifier all participate in the copolymerization reactions; the absorption peaks of corresponding groups were obviously observed in infrared spectroscopy (FT-IR); acrylic emulsion adhesive has the best combination property when the dosage of reaction type emulsifier(COPS-1/AMPS=1:1) is 2.0%~2.5wt%, the dosage of initiator(APS) is 0.45wt%, the dosage of seed emulsion is 8%~10wt%, the dosage of HDDA was 8wt%.

**Key words:** acrylate; waterproof; laminating adhesive; soft packaging

近年来,印刷、包装等行业的蓬勃发展,推动了复膜胶的快速发展<sup>[1-3]</sup>。软包装用复合材质主要有BOPP/CPP, BOPP/PE, PE/PET等<sup>[4]</sup>。软包装用复膜胶主要分为3类:热熔胶、溶剂型复膜胶和水性复膜胶,其中溶剂型聚氨酯复膜胶应用最为广泛。溶剂型聚氨酯复膜胶生产成本很高,在生产使用过程中污染环境和危害人体健康。随着社会经济的发展以及人们环保意识的提高,水性复膜胶是未来发展趋势<sup>[5-8]</sup>。

目前,市售水性复膜胶有聚氨酯和聚丙烯酸酯等。水性丙烯酸酯成本低廉,生产工艺简便,附着力强、耐候性好,广泛应用于包装、印刷、标签纸、木器等领域<sup>[9-13]</sup>,但是,目前水性丙烯酸酯复膜胶普遍存在着初

粘性差、剥离强度低、耐水性欠佳等问题。开发性能优异的水性丙烯酸酯复膜胶具有很重要的现实意义。

笔者采用半连续种子乳液聚合工艺,通过对乳化剂种类和用量、引发剂用量、种子乳液用量以及交联单体1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)用量的探讨,合成一种耐水性佳、初粘性好、剥离强度高的丙烯酸酯乳液胶黏剂,并就其性能进行考察。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

材料: 丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯

收稿日期: 2011-06-09

作者简介: 王杨勇(1987—),男,浙江宁波人,华南理工大学硕士生,主攻涂料树脂及乳液胶黏剂等。

(MMA)、丙烯酸(AA)、丙烯酸异辛酯(EHA)、丙烯酰胺(AM),工业级,北京东方化工厂;1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA),分析纯,东西仪(北京)科技有限公司;壬基酚聚氧乙烯醚-10(OP-10)、十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,上海凌风化学试剂有限公司;烯丙氧基羟丙磺酸钠(COPS-1)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠盐(AMPS),分析纯,广州双键贸易有限公司;碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )、过硫酸铵(APS)、三乙胺,均为化学纯,国药集团化学试剂公司;去离子水(自制)。

## 1.2 合成工艺

采用预乳化半连续种子乳液聚合工艺:将去离子水、全部单体与2/3的复合乳化剂预乳化0.5 h,制得预乳液。在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管和恒压滴液漏斗的500 mL四口烧瓶中加入1/3的乳化剂、去离子水、 $\text{NaHCO}_3$ ,搅拌并升温至78~82℃,加入3%~15%的预乳液及1/3的引发剂,待出现蓝相后,同时滴加剩余的预乳液和剩余引发剂,约4 h滴完,升温至85℃,保温1~2 h,降温至40℃,用三乙胺调节pH=7,过滤出料。

## 1.3 测试与表征

粘度:采用上海尼润智能科技有限公司DV-2+PRO数字式粘度计,选用适宜的转子及转速,将转子垂直浸入乳液中,使液面浸没至转子液位标线,待示数稳定后读数。

转化率:取出适量乳液 $m_0$ (3 g左右),置入烘箱中于130℃烘至恒重,称重 $m_1$ ,转化率 $C$ 按下式计算: $C = \frac{m_1/m_0}{m_2/m_3} \times 100\%$ ,其中 $m_2$ 是单体的质量, $m_3$ 为反应体系的总质量。

粒径:取微量乳液用蒸馏水稀释至透明,用ZS-NanoS型(英国Malvern公司)激光粒度分析仪测定(激光波长630 nm,散射角90℃)。

吸水率:取少量乳液均匀涂布于聚四氟乙烯板上,在80℃下烘干成膜,称取胶膜质量 $m_1$ ,室温下于去离子水中浸渍48 h,用滤纸拭去表面水分,称重 $m_2$ ,胶膜的吸水率为:

$$D = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$$

FTIR分析:取微量乳液,涂覆于KBr晶片上,干燥后用Perkin-Elmer 1730型红外光谱仪测试。

相对分子质量:破乳、用甲醇洗去小相对分子质量杂质,真空干燥后取出少量,用四氢呋喃溶解后,用

凝胶渗透色谱(GPC)测定。仪器型号:Waters-201 GP;分离柱类型:Plgei10μMIXED-B×3(HP公司)高交联球形聚苯乙烯——二乙烯苯的聚合物柱;标样:聚苯乙烯;流动相:四氢呋喃;流率:1.0 mL/min;检测器:示差折光仪;温度:40℃。

交联度:取少量乳液均匀涂布于聚四氟乙烯板上,在80℃下烘干成膜。将质量为 $m_1$ 的胶膜包封在滤纸里,放入索氏抽提器中,以苯为溶剂抽提10 h后取出,干燥至恒重 $m_2$ 。则树脂的交联度:

$$Y = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$$

初粘性:参照GB/T 4852—2002(滚球斜坡停止法)进行试验。将直径不同的一系列钢球从大到小依次从水平面呈30°角的倾斜板上滚下,根据规定长度的粘性面能够粘住的最大钢球号数,评价初粘性大小。

持粘性:参照GB/T 4851—1998,沿粘贴在被粘物上的胶带长度方向垂直悬挂500 g的砝码,考察胶粘带抵抗位移的能力,用试片移动一定的距离所需的时间来衡量。

剥离强度:按施胶量5 g/m<sup>2</sup>均匀涂在BOPP薄膜上,用电吹风将涂膜吹至透明后立刻将两片BOPP膜粘合,并用电熨斗于80℃左右熨3次。将粘合好的BOPP膜裁成25 mm×125 mm的样条,参照GB/T 8808—88《软质复合塑料材料剥离试验方法》的方法,在英国INSTRON-1185万能材料试验机上测试剥离强度,拉伸速度(300±10)mm/min,有效剥离粘合面长度100 mm。平行测定3次,取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 软包装用耐水丙烯酸酯胶黏剂乳液的红外分析

红外图谱见图1,2958.55 cm<sup>-1</sup>和2876.39 cm<sup>-1</sup>为甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰;1740.25 cm<sup>-1</sup>为(甲基)丙烯酸酯中羰基的伸缩振动吸收峰,1180.74 cm<sup>-1</sup>为(甲基)丙烯酸酯类中C—O—C的伸缩振动吸收峰;1452.69 cm<sup>-1</sup>为C—H对外伸缩振动吸收峰;3441.46 cm<sup>-1</sup>为丙烯酰胺的N—H伸缩振动。此外,在1620~1680 cm<sup>-1</sup>处的双键伸缩振动吸收峰及990 cm<sup>-1</sup>的双键面外弯曲振动吸收峰消失,说明含有不饱和双键的单体完全反应,而且单体转化率在97%左右。由上面分析可得,成功用甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酰胺、丙烯酸这

些单体合成了软包装用耐水丙烯酸酯乳液。

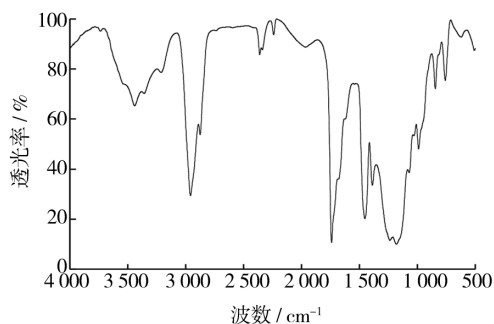


图1 软包装用耐水丙烯酸酯胶黏剂乳液的红外图谱

Fig. 1 FTIR spectra of waterproof acrylic adhesive emulsion for soft packaging

## 2.2 乳化剂种类及用量对乳液性能的影响

乳化剂对乳液聚合过程和产品的稳定性具有重要影响。以常规乳化剂(OP-10/SDS=1:1)和反应性乳化剂(COPS-1/AMPS=1:1)作为对比,考察了它们对乳液性能的影响,见图2和3。

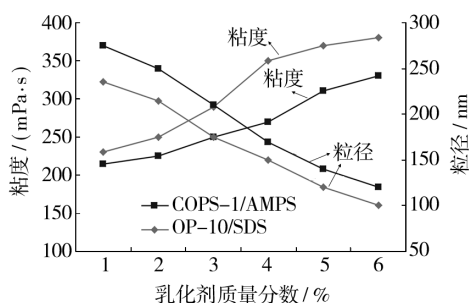


图2 乳化剂用量对乳液粘度和平均粒径的影响

Fig. 2 Effect of emulsifiers' dosage on emulsion viscosity and mean particle size

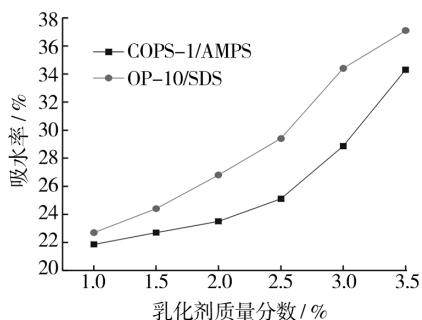


图3 乳化剂用量对胶膜吸水率的影响

Fig. 3 Effect of emulsifiers' dosage on water absorption of film

由图2可见,随着乳化剂质量分数的增大,乳液的平均粒径减小,粘度变大。根据 Smith-Ewart 乳液

聚合理论,单位体积乳液的乳胶粒数目  $N_p \propto [S]^{0.6}$ ,  $S$  为乳化剂的浓度<sup>[14]</sup>。随着乳化剂质量分数的逐渐增加,胶束浓度变大,聚合反应场所变多,乳胶粒数目变多,乳胶粒相应变小,乳胶粒的比表面积变大,乳胶粒表面的水化层接触增大,乳胶粒之间的相互作用力变大,乳胶粒移动时的粘滞阻力变大,导致乳液粘度变大。但是,在同等质量分数的情况下,反应性乳化剂的表面活性、乳化效率相对较低,生成的乳胶粒较少,粒径较大,粘度较低。

由图3可见,随着乳化剂质量分数增大,胶膜的吸水率增大,而采用反应型乳化剂所制得的胶膜的吸水率相对较低。在干燥成膜过程中:随着水分的挥发,常规乳化剂会迁移到聚合物表面,形成亲水性较大的微区;同时,聚合物乳胶粒间隙形成孔道,这样在微观上形成“海绵”结构,水分子可以通过“海绵”结构进入聚合物胶膜,导致胶膜吸水发白。而反应性乳化剂由于键合到乳胶粒表面,不会发生迁移,从而不会形成“海绵”结构,水分子的吸附和渗透作用减弱,胶膜的耐水性提高<sup>[15]</sup>。

综合考虑,采用 COPS-1/ AMPS 为预乳液的乳化体系,其用量为单体总质量的 2.0%~2.5%时,乳液的粘度较低,胶膜耐水性较好,综合性能较佳。

## 2.3 乳胶粒粒径随反应时间的变化

假定乳胶粒球形生长且无单体溶胀过程,则  $t$  时刻乳胶粒的理论值  $d_t = d_s (M_t I / M_s)^{1/3}$ , 其中:  $M_t$ ,  $M_s$  分别为  $t$  时刻和种子阶段加入的单体量;  $I$  为  $t$  时刻的瞬时转化率;  $d_s$  为种子阶段结束时乳胶粒的粒径值<sup>[16]</sup>。粒径变化情况见图4可知,实测乳液粒径与

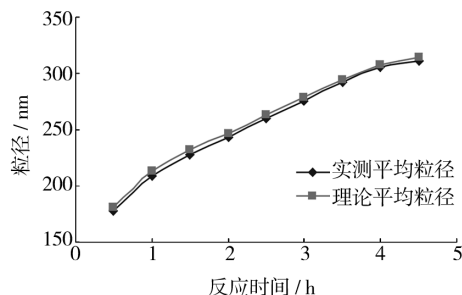


图4 乳胶粒粒径随反应时间的变化情况

Fig. 4 Effect of reaction time on the emulsion particle size

理论乳液粒径很接近,说明在乳液聚合过程中,单体饥饿滴加,乳胶粒均匀增长,没有发生二次成核现象。

## 2.4 硫酸铵(APS)对聚合物相对分子质量的影响

引发剂的用量对聚合反应速率、聚合的稳定性和

相对分子质量等方面有着很大影响。选择 APS 作为引发剂,考察 APS 的用量对相对分子质量的影响,见图 5。

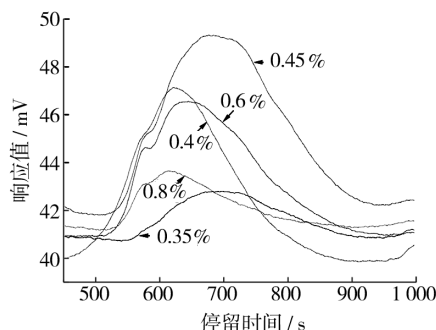


图 5 APS 用量对聚合物相对分子质量的影响

Fig. 5 Effect of APS dosage on relative molecular weight of the polymer

由图 5 可见,随着 APS 用量的增加,聚合物的相对分子质量先增大后减小。当 APS 质量分数为 0.45% 时,聚合物的相对分子质量最大,重均相对分子质量为 19.48 万,数均相对分子质量为 6.56 万。当引发剂质量分数较少时,聚合反应不充分,单体转化率较低,相对分子质量较小。随着引发剂质量分数的增加,反应体系中的自由基增多,链增长速率变大,聚合反应速率加快,聚合物的平均相对分子质量增大。当引发剂质量分数进一步增加时,链终止速率增大,相对分子质量降低。

## 2.5 种子乳液用量对复膜胶乳液性能的影响

随着种子乳液量的增加,乳胶粒的粒径增大,乳液的粒径分散度(PDI)基本不变,见图 6。在打底乳化剂和引发剂用量相同的情况下:当加入的种子乳液较少时,种子乳液聚合阶段的单体相比比例较小,形成的增溶胶束较多,发生胶束成核反应的聚合活性中心增多,从而形成更多、更小乳胶粒,乳液细腻泛蓝

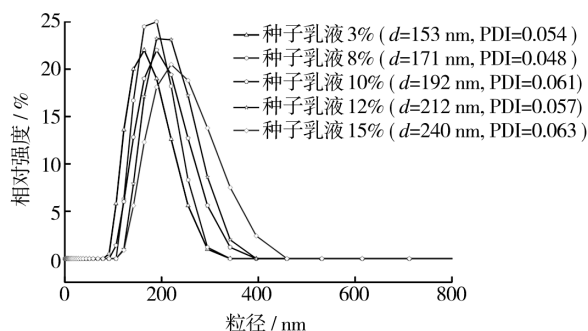


图 6 种子乳液用量对乳液粒径的影响

Fig. 6 Effect of seed emulsion dosage on the emulsion size

光<sup>[17]</sup>;随着种子乳液含量的增加,种子乳液聚合阶段的单体相比比例增大,乳化剂对单体相的乳化增溶效果逐渐减弱,形成的增溶胶束数量减少,乳胶粒数量变少,从而形成较大粒径的乳胶颗粒。

除了影响乳液粒径之外,预乳液加入量的多少还会影响乳液的粘度、外观等。综合考虑,采用 8%~10% 的预乳液打底,制得的乳液的综合性能较好。

## 2.6 交联单体对复膜胶性能的影响

HDDA 的分子结构见图 7,1,6-己二醇二丙烯酸

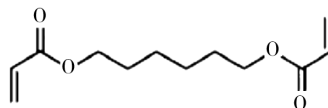


图 7 HDDA 的分子结构式

Fig. 7 Molecular structure of HDDA

酯(HDDA)分子结构中有 2 个 C=C 双键,中间具有较长的碳链,引入 HDDA 可以增强聚合物的交联密度,提高聚合物的内聚力和柔韧性。HDDA 质量分数对复膜胶相对分子质量、交联度、吸水率、粘接性能等的影响,见表 1。

表 1 HDDA 质量分数对复膜胶相对分子质量、吸水率和粘接性能的影响

Tab. 1 Effect of HDDA dosage on relative molecular weight, water absorption, and adhesion properties

| HDDA<br>质量分数 / % | 数均相对分子<br>质量/ $M_n$ | 质均相对分子<br>质量/ $M_w$ | 交联度<br>/% | 吸水率<br>/% | 初粘性<br>(钢球号)    | 持粘性<br>/h | 剥离强度<br>/(N·cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------|---------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------------|-----------|--------------------------------|
| 0.4              | 42 647              | 194 772             | 65        | 29.2      | 10 <sup>#</sup> | 45        | 4.1                            |
| 0.6              | 65 612              | 217 380             | 67.1      | 26.1      | 10 <sup>#</sup> | 52        | 4.8                            |
| 0.8              | 74 958              | 230 530             | 71.3      | 24.8      | 9 <sup>#</sup>  | 58        | 5.2                            |
| 1.0              | 101 474             | 270 063             | 72.1      | 22.6      | 8 <sup>#</sup>  | 62        | 4.6                            |
| 1.2              | 103 440             | 333 630             | 72.9      | 20.9      | 7 <sup>#</sup>  | 67        | 3.9                            |

由表 1 可见,一方面,随着 HDDA 质量分数的增大,聚合物的相对分子质量、交联度增大,胶膜的吸水

率降低,耐水性增强。HDDA 可以通过 C=C 双键将线性分子链连接起来,形成聚合物网络结构。随着

HDDA 质量分数的增大,分子链之间的连接点增多,相对分子质量提高,聚合物的交联密度增大,交联网络结构更为密实,水分子对胶膜的渗透溶胀作用减弱。另一方面,随着 HDDA 质量分数的增加,复膜胶的初粘性有所减弱,持粘性增强,180°剥离强度先增强后减弱。随着 HDDA 的加入,聚合物分子链间的交联密度变大,分子链段的活动能力减弱,本体粘度、弹性模量增大,导致胶膜的内聚强度、持粘性增大,初粘性有所降低;同时,HDDA 分子中有较长的碳链,形成交联点之间的网链较长,从而使聚合物主链的柔性提高,增强了聚合物分子链的运动能力,使胶粘剂对被粘物表面的吸附和润湿性能增强。在两因素的综合作用下,聚合物的初粘力略减小,持粘力变大,剥离强度先增强后减弱。当 HDDA 质量分数为 0.8%,复膜胶的剥离强度最大,初粘性,持粘性较佳。

### 3 结论

1) FTIR 分析表明各功能单体均参与了共聚,特征基团峰明显。

2) 实时测定了丙烯酸酯胶黏剂乳液的平均粒径,结果表明,实测平均粒径与理论平均粒径很接近,说明在乳液聚合过程中,单体饥饿滴加,乳胶粒均匀增长,没有发生二次成核现象。

3) 当反应性乳化剂(COPS-1/AMPS)质量分数为 2.0%~2.5%,引发剂质量分数为 0.45%,种子乳液质量分数为 8%~10%,交联单体 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)质量分数为 8%左右时,通过半连续种子乳液聚合工艺制得的丙烯酸酯胶黏剂乳液具有良好的耐水性、初粘性以及剥离强度。

### 参考文献:

- [1] UDAGAMA RAVINDRA, DEGRANDI-CONTRAIRE E-LISE, CRETON COSTANTINO, et al. Synthesis of Acrylic-polyurethane Hybrid Latexes by Miniemulsion Polymerization and Their Pressure-sensitive Adhesive Applications[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2632—2642.
- [2] 黄增芳, 瞿晓岳, 谢辉, 等. 聚丙烯酸酯-苯乙烯/纳米 SiO<sub>2</sub> 复膜胶的制备及性能研究[J]. *包装工程*, 2010, 31(21): 7—10.
- [3] ZHOU Chang-lin, CHE Rong-sheng, ZHONG Ling, et al. Effect of Particle Structure on the Peel Strength and Heat Resistance Properties of Vinyl Acetate/acrylate Latexes Laminating adhesives[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119(5): 2857—2865.
- [4] 叶青萱. 软包装复合膜用 PU 胶粘剂的进展简况[J]. *聚氨酯工业*, 2005, 20(1): 1—4.
- [5] 陈小峰. 水性复膜胶发展的春天来临[J]. *新材料产业*, 2009(6): 38—40.
- [6] 李宝库. 胶粘剂及相关产品的市场潜力[J]. *中国胶粘剂*, 2000, 9(1): 69.
- [7] FOSTER A B, LOVELL P A, RABJOHNS M A. Control of Adhesive Properties Through Structured Particle Design of Water-borne Pressure-sensitive Adhesives[J]. *Polymer*, 2009, 50(7): 1654—1670.
- [8] KAJTNA J, GOLOB J, KRAJNC M. The Effect of Polymer Molecular Weight and Crosslinking Reactions on the Adhesion Properties of Microsphere Water-based Acrylic Pressure-sensitive Adhesives[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2009, 29(2): 186—194.
- [9] TANG Jian-xin, CHEN Hong, NIE Li-bo, et al. Synthesis of Self-crosslinking Water Soluble Acrylic Resin and Development of Tetracolor Superimpose Printing Inks[J]. *Dongnan Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)/Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2003, 33(1): 68—71.
- [10] CUSTODIO J E P, EUSEBIO M. Waterborne Acrylic Varnishes Durability on Wood Surfaces for Exterior Exposure[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 56: 59—67.
- [11] 张凯, 沈慧芳, 傅和青, 等. 单体组成对苯丙乳液及纸塑复膜胶性能的影响[J]. *包装工程*, 2008, 29(9): 34—37.
- [12] CZECH Z. Crosslinking of Pressure Sensitive Adhesive Based on Water-borne Acrylate[J]. *Polymer International*, 2003, 52(3): 347—357.
- [13] KIM Birm-june, KIM Sumin, KIM Sung-eun, et al. Viscoelastic Properties and Peel Strength of Water-borne Acrylic PSAs for Labels[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2007, 21(2): 109—123.
- [14] 康凯, 阚成友, 杜奕, 等. MMA-EA-AA 无皂乳液聚合中粒径及粒径分布的控制[J]. *高分子学报*, 2004, 8(4): 580—584.
- [15] 孙大伟, 巫辉, 吴伟卿, 等. 使用反应性乳化剂的乳液压敏胶研制及性能研究[J]. *粘接*, 2008, 29(5): 6—9.
- [16] QU X, WANG N, LOVELL P. Preparation and Characterization of the Latexes with Different Particle Sizes by Semibatch Emulsion Polymerization and the Influence on Properties of Waterborne Pressure-sensitive Adhesives[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112: 3030—3040.
- [17] 冯小平, 李胜华, 何伟, 等. 高固含量低粘度丙烯酸酯乳液压敏胶的制备[J]. *化学研究与应用*, 2010, 22(11): 1450—1454.