

丙烯酸酯类乳液胶黏剂的制备及其应用

李翔

(乌鲁木齐职业大学, 乌鲁木齐 830000)

摘要: **目的** 制备出多元共聚型丙烯酸酯乳液, 并应用于纸塑复合膜中。**方法** 采用乳液共聚合法, 优化合成工艺, 制备丙烯酸酯乳液胶黏剂。**结果** 制备胶黏剂的最优工艺条件中乳化剂十二烷基硫酸钠和乳化剂 OP-10 的质量比为 1:3, 总质量分数为 4.5%; 引发剂过硫酸铵质量分数为 0.6%; 丙烯酸质量分数为 5%; 丙烯酸丁酯与醋酸乙烯酯的质量比为 13:6; 乙酸锌质量分数为 0.2%; 选择预乳化种子滴加方法, 预乳化时间为 30 min, 温度为 50 °C, 搅拌速度为 440 r/min; 滴加与保温时的搅拌速度为 400 r/min, 保温时间为 1 h, 单体滴加时间为 3 h, 滴加温度为 80 °C, 保温温度为 83 °C; 反应结束时加入对苯二酚, 其质量分数为 0.3%。**结论** 合成的胶黏剂有良好的粘接性能。

关键词: 丙烯酸酯乳液胶黏剂; 乳液聚合; 纸塑复合

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)17-0091-05

Preparation and Application of Acrylic Emulsion Adhesive

LI Xiang

(Urumqi Vocational University, Urumqi 830000, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the multi-component copolymer acrylate emulsion, and apply it in the paper-plastic composite film. Emulsion copolymerization was carried out to optimize the synthetic process and prepare the acrylate emulsion adhesive. In the optimal process conditions for the preparation of adhesive, the mass ratio of SDS and emulsifier OP-10 was 1:3, the total mass fraction was 4.5%; the mass fraction of ammonium persulfate (initiator) was 0.6%; the mass fraction of acrylic acid was 5%; the mass ratio of BA and VAC was 13:6 and the mass fraction of zinc acetate was 0.2%. The pre-emulsified seed dropping method was selected. The pre-emulsification time was 30 min, the temperature was 50 °C, and the stirring speed was 440 r/min. The stirring speed of dropping and holding time was 400 r/min, the holding time was 1 h, the monomer dropping time was 3 h, the dropping temperature was 80 °C and the holding temperature was 83 °C. At the end of the reaction, the hydroquinone was added and the mass fraction was 0.3%. The synthesized adhesive has good bonding performances.

KEY WORDS: acrylic emulsion adhesive; emulsion polymerization; paper-plastic composite

聚丙烯酸酯乳液胶黏剂是由丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类共聚, 或加入醋酸乙烯酯等其他单体共聚而成的一种胶黏剂, 其合成遵循自由基聚合的反应机理, 可以用溶液聚合法或乳液聚合法生产^[1-3]。溶液聚合生成的丙烯酸酯聚合物相对分子质量分布较窄^[4], 当作为溶液使用时, 它具有耐候性、耐水性、耐油性、涂布性好等特点^[5]。溶液在聚合过程存在会产生臭味、污染环境等问题, 而且大多数溶剂易燃、易爆、有毒、操作安全性差, 聚合产品在使用中需回

收处理溶剂, 因此需要庞大的设备投资, 能耗和成本高昂, 价格上不具有竞争优势^[6-8]。乳液聚合以水作为介质, 比热容较高, 反应热容易控制^[9-10], 因此乳液聚合生成的聚合物柔韧性、粘附力、耐热性等性能较好^[11]。由于高聚物在乳胶粒中呈高分散态, 反应体系粘度较低, 生产过程操作简便, 具有较高的聚合速率, 可降低生产成本^[12-14]。另外, 乳液型的固含量稍高一些, 且由于毒臭味小, 极大地改善了工作人员的工作条件^[15], 对环境保护具有积极的意义。

收稿日期: 2016-11-17

作者简介: 李翔(1981—), 女, 乌鲁木齐职业大学讲师, 主要研究方向为印刷及包装材料等。

针对市场上现有的聚丙烯酸酯纸塑复膜胶存在的耐水性差、低温下初粘性差等不足之处,这里采用分子设计原理进行乳液共聚合,调整配方组合,优化合成工艺,制备出丙烯酸酯乳液胶黏剂,并将制备的胶黏剂应用于纸塑复合的实践中。

1 实验

1.1 原料和仪器

主要原料:丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、醋酸乙烯酯(VAc),化学纯,南京化学试剂股份有限公司;乳化剂(OP-10),分析纯,江苏省海安石油化工厂;十二烷基硫酸钠(SDS)、过硫酸铵(APS)、对苯二酚、碳酸氢钠,分析纯,天津市博迪化工有限公司;双向拉伸聚丙烯(BOPP)膜,山东青岛特盛塑料薄膜贸易有限公司;牛皮卡纸,定量为136.7 g/m²,广西某纸业。主要仪器:装有搅拌器、恒压滴定漏斗、温度计、冷凝管以及250 mL四口圆底烧瓶的反应器,装置见图1,三口瓶上接一个二接转换管,形成4个口,中间1口安装搅拌器,另一外端的1口安装滴液恒压漏斗,用以滴加单体和加入引发剂,其余2口分别是用来接通温度计和冷凝管。

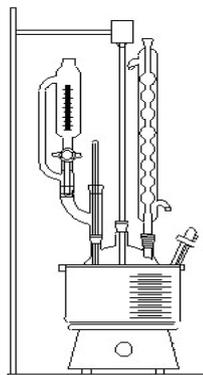


图1 乳液合成实验装置

Fig.1 Experimental device of emulsion synthesis

1.2 方法

乳液合成实验步骤:按图1装好仪器,将一定量的乳化剂和去离子水倒入三口烧瓶中,搅拌、溶解;取一定量的引发剂与去离子水,溶解后立刻加入三口瓶内;达到温度后,称取定量单体,通过恒压漏斗,搅拌30 min;预乳化结束后,开始滴加剩余单体和引发剂,控制滴定速度和加入量;滴加结束后,进入保温阶段,水温为83℃左右;取样测定乳液固含量、转化率、粘度、粘结强度等性能指标。

1.3 乳液性能指标的测定

1) 粘度。使用数字显示粘度计(NDJ-8S型)进行测试,测试温度为(30±0.5)℃;

2) 固含量和转化率。参考GB/T 1725—2007的

方法进行固含量和转化率的计算。

3) 粘结强度。把乳液分别均匀涂布于BOPP膜和牛皮卡纸的正面,用电风吹干,贴上牛皮纸,常压复合。放置15 min后,制成10 mm×15 mm的试样,进行T型剥离,用电子式纸张撕裂度测定仪测出粘结强度。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂用量

一般来说,随着乳化剂用量的增加,丙烯酸酯聚合物的固含量、转化率均下降,而稳定性提高。乳化剂的存在可以显著地加快过硫酸铵在水溶液中进行的热分解反应。当乳化剂浓度高于临界胶束浓度(CMC)值时,其热分解速率受乳化剂浓度的影响可以忽略不计;只有当乳化剂浓度低于CMC值时,其分解速率才会随着乳化剂浓度的增大而增大。

乳化剂用量对固含量、转化率的影响见表1,可以看出,乳液的固含量与转化率随着乳化剂用量的增加大致呈先增大后减小的趋势。当乳化剂质量分数为3.5%时,乳液性能极不稳定,会发生暴聚现象,说明乳化剂用量不够,单体没完全乳化,这是由于在无胶束存在时,没有乳化剂对单体的增溶作用,水相中单体浓度减少所致。当乳化剂质量分数为4%时,虽然其固含量与转化率都是最高的,但从外观上看还有部分微小颗粒,效果不佳。当乳化剂质量分数为4.5%时,其固含量、单体转化率均较高,粘度与粘结性能也较好,机械稳定性最好。乳化剂用量持续增大会导致乳胶粒径大幅度减小,乳胶粒子数过多,使得体系粘度过大,产品流动性差。由此乳化剂的最佳质量分数为4.5%。

表1 乳化剂用量对固含量、转化率的影响

Tab.1 Effect of emulsifier content on solid content and conversion rate %

乳化剂质量分数	固含量	转化率
3.5	61	95
4.0	57	99
4.5	55	93
5.0	34	60

2.2 乳化剂配比

乳化剂比对乳液性能的影响见表2,可以看出,改变阴离子型和非离子型乳化剂的质量比会对聚合乳液产生不同的影响,随着OP-10用量的增加,乳液的转化率增加,在阴离子乳化剂十二烷基硫酸钠与非离子乳化剂OP-10的质量比为1:3时,其转化率达到最高,因此乳化剂中SDS和OP-10的最佳质量比为1:3。

表 2 乳化剂比对乳液性能的影响

Tab.2 Effect of emulsifier ratio on properties of emulsion

SDS和OP-10的质量比	固含量/%	转化率/%
1:1	55	91
2:1	54	92
1:2	53	93
3:1	53	93
1:3	53	95

2.3 引发剂过硫酸铵用量

2.3.1 固含量、转化率

过硫酸铵用量与固含量、转化率的关系见表 3, 可以看出, 在其他配比一定的情况下, 单体的固含量与转化率随引发剂过硫酸铵用量的增加, 呈现先减小后增大的趋势, 但当用量过大时, 并不能提高最终的转化率, 过硫酸铵质量分数大于 0.6% 时, 转化率提高到一定程度。这是因为乳胶粒中的聚合物浓度较高, 单体为进行增长反应而向乳胶粒表面的自由基进行扩散, 相对于引发剂, 自由基在靠近乳胶粒表面处的终止越来越困难, 因此转化率的增加不再显著。

2.3.2 粘接强度

由表 3 可以看出, 在引发剂质量分数小于 0.6% 时, 随着引发剂用量的增加, 丙烯酸酯乳液的粘接强度也在逐渐增加; 在质量分数为 0.6% 时粘附强度出现最大值; 当引发剂的质量分数超过 0.6% 时, 粘接强度出现了急速的下降。

2.3.3 粘度

由表 3 可以看出, 乳液粘度随引发剂的用量增加而增大, 但当其质量分数超过 0.6% 时, 乳液粘度略有下降。其原因可能是较高的引发剂浓度加宽了乳液的粒径分布, 而使乳液的粘度下降。由此可知引发剂过硫酸铵的最佳质量分数为 0.6%。

表 3 过硫酸铵用量对胶黏剂的影响

Tab.3 Influence of ammonium persulfate dosage on adhesive

过硫酸铵质量分数/%	固含量/%	转化率/%	粘结强度/ (N·(15 mm) ⁻¹)	粘度/ (Pa·s)
0.4	55	99	3.4	3.3
0.5	53	96	3.7	3.7
0.6	52	93	3.9	4.0
0.7	54	94	2.5	2.5

2.4 官能单体丙烯酸用量

2.4.1 粘接强度

丙烯酸用量与粘结强度的关系见表 4, 随着丙烯酸用量的增加, 粘接强度先增加, 当质量分数超过

5% 时粘接强度又开始下降。这是由于聚合后丙烯酸的羧基大部分集中在乳液表面, 乳胶粒之间以及乳胶粒与水分子之间形成了大量的氢键。分子间氢键的存在导致乳液粘接强度上升, 流动性下降; 分子内组键的生成使聚合物本身分子间作用力增加, 分子链节的柔顺性下降。随着丙烯酸用量的增加, 粘接强度变化较大, 同时考察了丙烯酸单体加入方式不同对乳液胶黏剂性能的影响, 发现反应体系中固含量为 50% 以上, 丙烯酸质量分数为 5% 时, 功能单体在反应后期随主单体滴加所制备的乳液较为稳定。如果功能单体在预乳化时就随着主单体同步加入, 则制备的乳液胶黏剂稳定性差, 凝聚物较多, 因此功能单体不应过早加入。

2.4.2 固含量与转化率

由表 4 可以看出, 随着丙烯酸用量的增加, 乳液固含量与转化率没有明显的变化。这是因为丙烯酸丁酯和醋酸乙烯酯的竞聚率相差很大, 而在加入丙烯酸后, 丙烯酸分子中的—COOH 官能团易水解生产—COO⁻, 并在聚合过程中分布在乳液胶粒的表面, 在一定程度上起到乳化作用。适量加入丙烯酸有利于反应过程中乳胶粒子的稳定, 使得反应能较为平稳进行。

2.4.3 粘度

由表 4 可以看出, 随着丙烯酸用量的增加, 所制备的丙烯酸酯共聚物乳液胶黏剂粘度增大, 但当丙烯酸质量分数超过 5% 时, 又迅速下降。丙烯酸用量过多或过少时均不利于乳液的稳定性, 实验发现丙烯酸用量占单体总质量的 5% 左右时制备的胶黏剂各方面性能较好, 综合分析确定丙烯酸最佳质量分数为 5%。

表 4 丙烯酸用量对胶黏剂的影响

Tab.4 Influence of acrylic acid dosage on adhesive

丙烯酸质量分数/%	固含量/%	转化率/%	粘结强度/ (N·(15 mm) ⁻¹)	粘度/ (Pa·s)
0.4	51	99	3.1	2.1
0.5	50	97	4.2	2.7
0.6	51	98	3.0	1.7
0.7	52	99	2.6	0.3

2.5 反应温度对乳液聚合过程的影响

温度对过硫酸铵的半衰期影响很大, 温度越高其分解速度越快。由实际情况取预乳化时间为 0.5 h, 保温时间 1 h, 加上滴加时间 3 h, 确定乳液聚合反应的反应时间为 4.5 h, 根据过硫酸铵在不同温度下的分解情况, 确定滴加的反应温度为 80 ~ 82 °C。

2.6 搅拌速度对乳液聚合过程的影响

制定搅拌速度分别为 400 和 440 r/min, 其中 440 r/min 是分散乳化剂即预乳化时的速度, 此时为乳白

色乳状液体,稠状,微带蓝光,乳化完全,无颗粒状物质;400 r/min 是滴加单体时的速度,此时为乳白色乳状,有微小颗粒。由于主单体水溶性差,速度高可使其最大限度地分散,增溶于乳化剂溶液中,但当加入引发剂时应适当降低转速,低速档可使引发剂充分引发自由基,从而使链增长,此时如果加快搅拌速度,容易出现大量白色凝胶,而得不到稳定的乳液,不利于反应进行。当预乳化完成 0.5 h 后,可再稍微降低搅拌速度,以充分反应。

2.7 阻聚剂对乳液胶黏剂固含量的影响

在取样测定固含量时,加入阻聚剂在一定程度上可阻止聚合反应的进行。随着时间的延长,不加阻聚剂的试样会存在乳液发生暴聚凝结成团的现象。当出产品后不加阻聚剂时,大约 7 d 后产品仍会凝聚成团,说明了聚合反应还在继续,因此应适当加入一定量的阻聚剂。

2.8 外交联剂对乳液粘结性能的影响

纸塑复合所用的聚丙烯酸酯乳液胶黏剂在剥离时由于内聚力不足会发生胶层破坏。这里加入乙酸锌作为外交联剂,利用金属离子与聚合物分子中的羧酸根进行配位结合达到交联的目的,提高内聚力和剥离强度。乙酸锌加入量(相对乳液质量分数)的影响见表 5。

表 5 不同乙酸锌用量情况下纸塑剥离情况
Tab.5 Paper-plastic peeling under different amounts of zinc acetate

质量分数/%	粘接强度/(N·(15 mm) ⁻¹)	纸塑剥离情况
0	2.54	胶层破坏
0.1	3.54	纸部分破坏
0.2	3.75	纸破坏
0.3	2.52	光膜

由表 5 可见,加入乙酸锌作为外交联剂时,剥离强度有所提高,而且剥离时会破坏纸张。当乙酸锌用量超过乳液质量的 0.2% 时,剥离强度反而迅速下降,此时,PP 膜与胶层完全分离,形成光膜。由此可得外交联剂乙酸锌的最佳质量分数为 0.2%。

3 结语

制备胶黏剂的最优工艺条件为:乳化剂 SDS 与 OP-10 的质量比为 1:3,总质量分数为 4.5%;引发剂过硫酸铵的质量分数为 0.6%;丙烯酸的质量分数为 5%;BA 与 VAC 的质量比为 65:30;乙酸锌的质量分数为 0.2%;选择预乳化种子滴加方法,预乳化时间为 30 min,温度为 50 ℃,搅拌速度为 440 r/min;滴加与保温时的搅拌速度为 400 r/min,保温时间为 1

h,单体滴加时间为 3 h,滴加温度为 80 ℃,保温温度为 83 ℃;反应结束时加入对苯二酚,其质量分数为 0.3%。在上述条件下合成的乳液胶黏剂为白色黏稠乳液,泛蓝色光,乳液细腻,粘度低,流动性好,乳液稳定性好,干燥成膜速度快,有较好的使用性能与粘接性能。

参考文献:

- [1] MIN K W, RAY W H. Structural Framework for Modeling Emulsion Polymerization Reactors through a Detailed Mathematical Model[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997(1): 89—112.
- [2] GARAY-JIMENEZ J C, TUROS E. A Convenient Method to Prepare Emulsified Polyacrylate Nanoparticles from Powders for Drug Delivery Applications[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2011, 21(18): 5646.
- [3] 韩君. 丙烯酸酯无皂乳液的研制[J]. 化学与粘合, 2012, 34(1): 80—82.
HAN Jun. Preparation of Acrylate Soap Free Emulsion[J]. Chemistry and Adhesion, 2012, 34(1): 80—82.
- [4] GAO C, GUO W, JIN Z. Study on Acrylic Emulsion Adhesive Modified by Double Siloxane[J]. Advanced Materials and Processes, 2013(6): 367—370.
- [5] 王鸿. 丙烯酸酯乳液粒子尺寸控制技术及其涂层性能的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
WANG Hong. Research on Acrylic Emulsion Particle Size Control Technology and Coating Performance[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [6] LIU T J, OU J P. Effects of Styrene: Acrylate Emulsion on the Damping Ability and Hydration of Cement Matrix[J]. Environmental Ecology and Technology of Concrete, 2006(3): 550—555.
- [7] 裴世红, 陶洋, 王丽丽, 等. 丙烯酸酯乳液的改性研究与发展状况[J]. 化工新型材料, 2011, 39(7): 8—9.
PEI Shi-hong, TAO Yang, WANG Li-li, et al. Modification Research and Development State of Acrylate Emulsions[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(7): 8—9.
- [8] 柴坤刚, 唐敏锋, 吴伟卿. 增黏树脂改性丙烯酸酯乳液胶黏剂的研究进展[J]. 中国胶黏剂, 2015, 24(8): 43—47.
CHAI Kun-gang, TANG Min-feng, WU Wei-qing. Research Progress of Acrylate Emulsion Adhesive Modified by Tackifying Resin[J]. China Adhesives, 2015, 24(8): 43—47.
- [9] 孙晓丽. 聚丙烯酸酯/纳米二氧化硅复合乳液的制备及其在防水涂料中的应用[J]. 山东化工, 2014, 43(12): 40—41.
SUN Xiao-li. Preparation of Polyacrylate/Nano Silica Composite Emulsion and Its Application in Waterproof Coatings[J]. Shandong Chemical Industry, 2014, 43

- (12): 40—41.
- [10] RODRIGUEZ R, BARANDIARAN M J, ASUA J M. Polymerization Strategies to Overcome Limiting Monomer Conversion in Silicone-Acrylic Miniemulsion Polymerization[J]. *Polymer*, 2008, 49(3): 691—696.
- [11] 刘文芳. BOPP 膜用丙烯酸酯乳液胶黏剂的研究[D]. 天津: 天津轻工业学院, 2000.
LIU Wen-fang. Study of Acrylic Emulsion Adhesive for BOPP Films[D]. Tianjin: Tianjin College of Light Industry, 2000.
- [12] MANVI G N, SINGH A R, JAGTAP R N, et al. Iso-cyanurate Based Fluorinated Polyurethane Dispersion for Anti-Graffiti Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 75(3): 139—146.
- [13] YANG Yong, WANG Jian-qing. Synthesis of Acrylic Adhesive Emulsion with Waterproof Property for Soft Packaging Sealing[J]. *Packaging Engineering*, 2012, 32(15): 74—78.
- [14] 杨猛, 李长多, 高阳, 等. PVAc 乳液黏度的影响因素研究[J]. *中国胶黏剂*, 2013, 22(3): 22—25.
YANG Meng, LI Chang-duo, GAO Yang, et al. The Influence Factors of PVAc Emulsion Viscosity[J]. *China Adhesives*, 2013, 22(3): 22—25.
- [15] 陈平绪. 松香衍生物/丙烯酸酯复合乳液的制备及其耐高温压敏胶的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
CHEN Ping-xu. Preparation and Properties of Rosin Derivative/Acrylate Composite Emulsion and Its Pressure-Sensitive Adhesive with High Temperature Resistance[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.

《绿色印刷》特色栏目征稿函

绿色是世界各国普遍认同的, 不仅体现可持续发展理念、以人为本、先进科技水平, 也是实现节能减排与低碳经济的重要手段。绿色印刷的产业链主要包括绿色印刷材料、印刷图文设计、绿色制版工艺、绿色印刷工艺、绿色印后加工工艺、环保型印刷设备、印刷品废弃物回收与再生等。通过绿色印刷的实施, 可使包括材料、加工、应用和消费在内的整个供应链系统步入良性循环状态。大力发展绿色印刷、绿色包装, 是发展循环经济的本质要求, 是建立资源节约型社会、促进人与自然和谐发展的有力举措。

鉴于此, 本刊拟围绕“绿色印刷”这一主线, 作系列的专项报道。编辑部特邀请绿色印刷领域的专家为本栏目撰写稿件, 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