

丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂配方的优化

张彦粉¹, 邹洋², 王旭红¹, 李小东¹

(1. 东莞职业技术学院, 东莞 523808; 2. 武汉大学, 武汉 430079)

摘要: **目的** 提高丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂的粘接强度, 运用响应面法对丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂的配方进行优化。**方法** 将硬单体和软单体的质量比、乳化剂质量分数、引发剂质量分数、丙烯酸质量分数作为考察因素, 以丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂在 PE 板上的剥离强度作为因变量, 利用 Design-Expert 软件对 2 个自变量进行多次拟合, 建立相应的数学模型和三维曲面, 得到最优的丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂配方, 最后加以实验验证。**结果** 二项式是描述因变量和自变量之间的最佳模型, 当硬单体和软单体的质量比值为 2.09、乳化剂质量分数为 1.56%、引发剂质量分数为 0.54%、丙烯酸质量分数为 6.16%时, 能够获得最大的剥离强度。剥离强度为 5.36 kN/m 时, 混合制成的丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂在 PE 板上的剥离强度最优, 即得到最优的丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂配方。**结论** 将响应面实验设计方法应用于优化丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂配方, 可减少实验次数, 且对丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂在 PE 板上的剥离强度具有较好的预测效果。

关键词: 丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂; 引发剂; 响应面法

中图分类号: TQ433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)23-0092-04

Optimization of the Formula for Acrylate Copolymer Emulsion Adhesive

ZHANG Yan-fen¹, ZOU Yang², WANG Xu-hong¹, LI Xiao-dong¹

(1. Dongguan Polytechnic, Dongguan 523808, China; 2. Wuhan University, Wuhan 430079, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the adhesion strength of acrylate copolymer emulsion adhesive and optimize the formula for the acrylate copolymer emulsion adhesive in the response surface method. With the mass ratio of hard monomer to soft monomer and the mass fractions of emulsifier, initiator and acrylic acid as the investigation factors, and the peel strength of acrylate copolymer emulsion adhesive on the PE plate as the dependent variable, multiple fittings of two independent variables were conducted with the software Design-Expert. The corresponding mathematical model and 3D surface were established to obtain the optimal formula for the acrylate copolymer emulsion adhesive. Finally, the formula was verified by the experiment. The binomial expression was the best model to describe the dependent variables and independent variables. When the mass ratio of hard monomer to soft monomer was 2.09, and the mass fractions of emulsifier, initiator and acrylic acid were respectively 1.56%, 0.54% and 6.16%, the maximum peel strength could be obtained. When the peel strength was 5.36 kN/m, the peel strength of the blended acrylate copolymer emulsion adhesive on the PE plate was the optimal, namely the optimal formula for the acrylate copolymer emulsion adhesive. In conclusion, the response surface experiment design method applied to the formula for the acrylate copolymer emulsion adhesive can reduce the number of experiments and it can better predict the peel strength of acrylate copolymer emulsion adhesive on the PE plate.

KEY WORDS: acrylate copolymer emulsion adhesive; initiator; response surface method

收稿日期: 2017-04-28

基金项目: 2017 年东莞市社会发展项目 (2017507156398); 2015 年广东省质量工程项目 (GDJG2015005)

作者简介: 张彦粉 (1986—), 女, 东莞职业技术学院讲师, 主要研究方向为印刷包装材料、智能包装。

根据社会生活的发展和人们对健康的重视，无臭味、无毒性、性能好的绿色胶粘剂产品越来越受到关注，胶粘剂的质量标准、环境管理也越来越严格。随着人们对饮料、食品、洗涤用品和医药工业的需求量的增加，胶粘剂的产量将会随着这些产业迅速增长^[1-2]。

与过去常用的胶粘剂相比，丙烯酸酯胶粘剂在透明性、耐热性、耐候性等方面具有较为明显的优势。目前丙烯酸酯胶粘剂的聚合分为溶液型和乳液型丙烯酸酯胶粘剂，前者所用的溶剂大多为有机溶剂，在聚合过程中会产生臭味，容易造成环境污染，不符合当前节能减排、环保的政策；后者所用的溶剂为水，合成的聚合物具有柔韧性、粘附力、耐候性都比较好的特点，同时其反应体系粘度较低，操作工艺更加简单，可提高生成效率，降低生产成本^[3-4]。尽管乳液型丙烯酸酯胶粘剂有许多优异的性能，但是它存在耐水性、耐热性、干燥速度慢的缺点，国内外的学者通过引入官能团、多元共聚、改变交联方式、制备核/壳型复合乳液、无皂乳液聚合等方式来提高丙烯酸酯胶粘剂的性能^[5-9]。

丙烯酸酯共聚物乳液胶粘剂是乳液聚合技术的重要应用之一，这里拟针对丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂的研究现状，根据生产时对胶粘剂的性能需求，优化合成工艺，调整合成配方，制备具有特定性能的胶粘剂，以提高丙烯酸酯乳液胶粘剂的综合性能。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料：功能单体为丙烯酸（AA），软单体为丙烯酸丁酯，硬单体为醋酸乙烯酯（VAC），均为化学纯，国药集团化学试剂有限公司；引发剂为过硫酸胺（APS），分析纯，珠海宏宇化工有限公司；增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯（DBP），分析纯，郑州佳鸿化工产品有限公司；乳化剂为硫酸铜，分析纯，湖北新飞化工有限公司；缓冲剂为乙酸钠，分析纯，常熟市南湖化工有限责任公司。

主要仪器：HHS-21-4 恒温水浴锅，上海百典仪器设备有限公司；SHB-III A 型台式循环水式多用真空泵，集热式恒温加热磁力搅拌器，郑州长城科工贸有限公司；台式电热恒温恒湿真空干燥箱，上海姚氏仪器设备厂；电子分析天平，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；NDJ-79 旋转式粘度计，上海安德仪器设备有限公司；TH-8201 万能拉力计，苏州拓博机械设备有限公司。

1.2 胶粘剂制备方法

将缓冲剂、乳化剂、功能单体、软单体和硬单体溶于定量水，加入四口烧瓶中，开动搅拌器，升温到

40℃保温 0.5 h 后，制得乳化液。将 1/3 引发剂和 1/8 预乳化液加入反应容器内，0.5 h 后在 78~82℃下滴加剩余引发剂和预乳化液，在 3 h 内滴完。单体滴加完以后保温 0.5 h，降温，加入适量增塑剂，搅拌 1 h，制得最终的丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂。

1.3 剥离强度测试方法

将乳液均匀涂布于厚度为 1.5 mm 的 PE 板上，贴上牛皮纸，设置温度为 25℃、相对湿度为 45%~55%，在烘箱中放置 24 h 使其干燥，制成长 250 mm，宽 25 mm 的试样，用万能拉力计以 150 mm/min 的拉伸速度进行 180°的剥离强度测试。同样参数情况下，重复 3 次，取其平均值^[10]。

1.4 设计与结果

功能单体（丙烯酸）和软硬单体（丙烯酸丁酯和醋酸乙烯酯）总质量不变，选取硬单体和软单体的质量比值为考察因素 x_1 ，乳化剂质量分数为考察因素 x_2 、引发剂质量分数为考察因素 x_3 、丙烯酸质量分数作为考察因素 x_4 ，通过 1.2 节的实验配比方法制备丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂，以 1.3 节得到的剥离强度作为因变量 y ，利用 Design-Expert 软件进行实验设计。根据单因素实验结果确定硬单体与软单体质量比值、乳化剂质量分数、引发剂质量分数、丙烯酸质量分数，4 个考察因素的取值，见表 1^[11-14]。根据 Design-Expert 软件设计实验次数，按照 1.3 节的测试方法进行剥离强度测试，其测试结果见表 2。

表 1 4 个考察因素的取值
Tab.1 The values of four investigation factors

因素	x_1	$x_2/\%$	$x_3/\%$	$x_4/\%$
下限	1.6	1	0.3	1
上限	2.4	2.5	0.6	7
平均	2	1.75	0.45	4

2 结果与分析

2.1 数学建模

利用 Design-Expert 软件，硬单体和软单体的质量比值 x_1 、乳化剂质量分数 x_2 、引发剂质量分数 x_3 、丙烯酸质量分数 x_4 作为考察因素，以剥离强度作为因变量 y ，得到方差分析表，数学建模，进而得到二项式方程。Design-Expert 软件生成的方差分析见表 3。

方差分析中，如果模型项 $P \leq 0.05$ ，说明 y 与 x 回归方程的关系是显著的。由表 3 可以得知，模型项的 P 值为 $0.0001 < 0.05$ ，即表示剥离强度 y 与 x_1, x_2, x_3, x_4 关系是显著的； x_1 硬单体和软单体的质量比值一项中， P 值为 $0.0029 < 0.05$ ，即表示剥离强度 y 与

表2 性能测试结果
Tab.2 Performance test results

实验号	考察因素				剥离强度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)
	x_1	$x_2/\%$	$x_3/\%$	$x_4/\%$	
1	2.4	1.75	0.45	1	4
2	2.4	1.75	0.6	4	4.5
3	2	1	0.3	4	3
4	2	1.75	0.3	1	4
5	2	1.75	0.3	7	4
6	2.4	1	0.45	4	5
7	2	2.5	0.6	4	4
8	1.6	1.75	0.45	1	3
9	2	2.5	0.45	1	3
10	1.6	1.75	0.3	4	3
11	2	2.5	0.3	4	3.5
12	1.6	1.75	0.45	7	4.5
13	2	1	0.45	7	4.5
14	2.4	1.75	0.45	7	5
15	1.6	1	0.45	4	3.5
16	2	1.75	0.6	1	4
17	2	1.75	0.45	4	5
18	1.6	2.5	0.45	4	3.5
19	2.4	1.75	0.3	4	3.5
20	2	2.5	0.45	7	4
21	2	1	0.45	1	4
22	2.4	2.5	0.45	4	4
23	2	1.75	0.6	7	5
24	2	1	0.6	4	4.5
25	1.6	1.75	0.6	4	4.5

表3 方差分析
Tab.3 Analysis of variance (ANOVA)

来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	12.11	14	0.87	8.43	0.0001
x_1	1.33	1	1.33	12.99	0.0029
x_2	0.52	1	0.52	5.07	0.0409
x_3	2.52	1	2.52	24.55	0.0002
x_4	2.08	1	2.08	20.29	0.0005
x_1x_2	0.25	1	0.25	2.43	0.1410
x_1x_3	0.063	1	0.063	0.61	0.4483
x_1x_4	0.063	1	0.063	0.61	0.4483
x_2x_3	0.25	1	0.25	2.43	0.1410
x_2x_4	0.063	1	0.063	0.61	0.4483
x_3x_4	0.25	1	0.25	2.43	0.1410
x_1^2	1.49	1	1.49	14.50	0.0019
x_2^2	2.88	1	2.88	28.08	0.0001
x_3^2	1.90	1	1.90	18.54	0.0007
x_4^2	0.81	1	0.81	7.92	0.0138
残差	1.44	14	0.10		
失拟项	1.44	10	0.14		
纯误差	0	4	0		
总计	13.55	28			

x_1 的关系是显著的； x_2 乳化剂质量分数一项中， P 值为 $0.0409 < 0.05$ ，即表示剥离强度 y 与 x_2 的关系是显著的； x_3 引发剂质量分数一项中， P 值为 $0.0002 < 0.05$ ，即表示剥离强度 y 与 x_3 的关系是显著的； x_4 丙烯酸质量分数一项中， P 值为 $0.0005 < 0.05$ ，即表示剥离强度 y 与 x_4 的关系是显著的。

根据表2的测试结果及表3的方差分析，利用 Design-Expert 软件进行二项式拟合。二项式拟合后，该数学模型的响应面方程为：

$$y = 5 + 0.33x_1 - 0.2x_2 + 0.46x_3 + 0.42x_4 - 0.25x_1x_2 - 0.12x_1x_3 - 0.13x_1x_4 - 0.25x_2x_3 + 0.12x_2x_4 + 0.25x_3x_4 - 0.48x_1^2 - 0.67x_2^2 - 0.54x_3^2 - 0.35x_4^2$$

文中实验以该响应面方程作为模型进行预测，用效应面来反映最佳区域，从而预测丙烯酸酯共聚乳液胶粘剂的最优配方。

2.2 优化工艺

利用 Design-Expert 软件，以剥离强度为因变量，硬单体和软单体的质量比值、乳化剂质量分数、引发剂质量分数、丙烯酸质量分数作为考察因素为自变量，绘制三维效应面，见图1。从三维效应面中，选取剥离强度性能理想的区域。

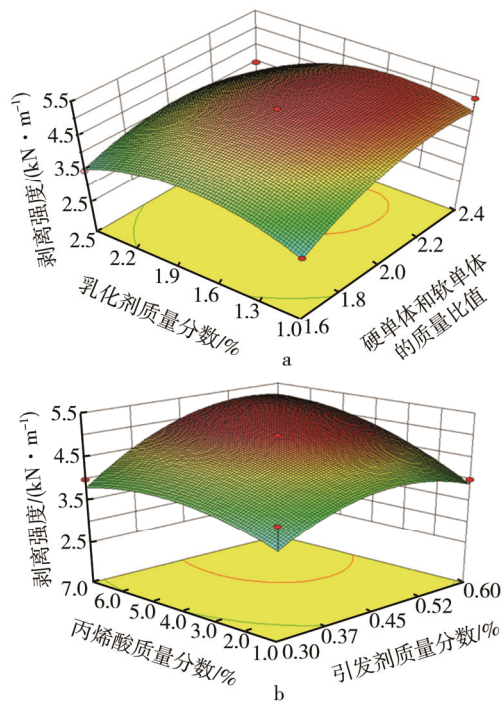


图1 考察因素对剥离强度影响的三维效应面

Fig.1 3D response surface of the effect of investigation factors on the peel strength

2.3 预测结果及其评价

根据响应面数学模型，当硬单体和软单体的质量比值为2.09、乳化剂质量分数为1.56%、引发剂质量

分数为 0.54%、丙烯酸质量分数为 6.16%时,能够获得最大的剥离强度,剥离强度为 5.36 kN/m。为了验证所建立的数学模型,以上述得到的最优配方进行复配验证,并进行剥离强度性能测试,得到相应的剥离强度为 5 kN/m,与数学模型所得最优预测值 5.36 kN/m 相比,平均偏差仅为 6.71%,小于 10%,即表明该数学模型是具有参考价值的,能够准确进行性能预测。

3 结语

通过响应面法实验得到以下结论:当硬单体和软单体的质量比值为 2.09、乳化剂质量分数为 1.56%、引发剂质量分数为 0.54%、丙烯酸质量分数为 6.16%时,能够获得最大的剥离强度参数,剥离强度为 5.36 kN/m。通过响应面方法,可减少操作步骤,降低损耗,节约成本,该方法可推广到其他胶粘剂配方的优化。

实验验证结果指出,实测值和预测值之间的偏差小于 10%,表示拟合的数学模型方程在因素优化过程中是可行的,如果二次拟合的方程不可用,可以选择三次多项式拟合,得到最合适的数学方程。

参考文献:

- [1] 高巧侠. 水溶性聚氨酯胶粘剂制备工艺优化[J]. 包装工程, 2016, 37(19): 69—73.
GAO Qiao-xia. Optimization of Preparation Technology of Waterborne Polyurethane Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(19): 69—73.
- [2] 邹洋, 黎厚斌. 玻璃基材的新型 UV 转印胶粘剂[J]. 中国印刷与包装研究, 2010, 2(3): 45—49.
ZOU Yang, LI Hou-bin. A Novel Curable Adhesive for Transfer Printing Process on the Glass Surface[J]. China Printing and Packaging Study, 2010, 2(3): 45—49.
- [3] 王青, 陈广学, 陈双莲, 等. 铝塑复合用聚氨酯胶粘剂的制备及性能研究[J]. 包装工程, 2012, 33(13): 59—62.
WANG Qing, CHEN Guang-xue, CHEN Shuang-lian, et al. Preparation and Performance Study of Aluminum Composite Polyurethane Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(13): 59—62.
- [4] 张竞, 褚庭亮. 环保胶粘剂发展现状的研究分析[J]. 中国印刷与包装研究, 2011, 3(3): 9—13.
ZHANG Jing, CHU Ting-liang. Research and Analysis on Development Friendly Adhesive[J]. China Printing and Packaging Study, 2011, 3(3): 9—13.
- [5] GLADKIKH S N, TKACHENKO I V, KOROTKOVA N P. New Polyurethane Adhesives with Improved Adhesive Effect and Heat Endurance[J]. Polymer Science Series D: Glues and Sealing Materials, 2016, 29: 53—56.
- [6] AYOUB M M H. Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate and Styrene Monomers in Presence of Polymeric Surfactant[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 1998, 30(3): 207—229.
- [7] ZHANG L, ZHANG C, LI G M. Synthesis and Properties of Copolymer Microemulsions of Siloxane and Acrylate with a High Solid Content[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(2): 851—857.
- [8] HAMOUDA I M, AHMED S A. Effect of Microwave Disinfection on Mechanical Properties of Denture Base Acrylic Resin[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2010, 3(7): 480—487.
- [9] 付林林, 于静, 李敏贤, 等. 聚丙烯酸钠改性淀粉标签胶的研究[J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(8): 33—36.
FU Lin-lin, YU Jing, LI Min-xian, et al. Study on Sodium Polycrylate Modified Starch Label Adhesives[J]. China Adhesives, 2016, 25(8): 33—36.
- [10] GB 8808—88, 软质复合塑料材料剥离试验方法[S]. GB 8808—88, Test Method for Peel Force of Flexible Laminated Plastics[S].
- [11] 李帅, 孙慧. 响应面法优化酸浆果酒发酵工艺的研究[J]. 中国酿造, 2016(8): 124—128.
LI Shuai, SUN Hui. Optimization of Fermentation Technology of Physalis Alkekengi Fruit Wine by Response Surface Method[J]. China Brewing, 2016(8): 124—128.
- [12] 王小鹤, 于森, 鲁明, 等. 响应面法优化冷榨花生粕制备锅巴工艺研究[J]. 辽宁农业科学, 2016(4): 16—22.
WANG Xiao-he, YU Miao, LU Ming, et al. Preparation of Cold Pressed Peanut Meal Rice Crust Using Response Surface Methodology[J]. Liaoning Agricultural Sciences, 2016(4): 16—22.
- [13] 杨舒, 李新华. 响应面优化粟米糠油溶剂萃取工艺及理化性质分析[J]. 食品科学, 2014, 35(24): 81—85.
YANG Su, LI Xin-hua. Optimization of Extraction of Millet Bran Oil by Response Surface Design and Analysis of Physico-chemical Properties[J]. Food Science, 2014, 35(24): 81—85.
- [14] BAS D, BOYACI I H. Modeling and Optimization I: Usability of Response Surface Methodology[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(3): 836—845.