

增粘树脂与丙烯酸酯共存下的乳液聚合行为

夏宇正 鄢 薇 石淑先 焦书科

(北京化工大学可控化学反应科学与工程教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 将多种增粘树脂溶解在丙烯酸单体中, 预乳化后参与乳液聚合。并研究了其乳液聚合反应行为, 讨论了乳化剂、引发剂、保护胶体、增粘树脂选择以及其最佳用量, 确定了最佳反应条件, 得到与塑料粘结力高且贮存稳定性高、单体转化率达到 99% 以上的丙烯酸酯共聚物乳液。并用 IR 和 DSC 分析表征了溶有增粘树脂的丙烯酸乳液聚合物, 可以证明的是单体都参与了聚合反应, 加入的增粘树脂种类不同会影响聚合物的 T_g 值。通过试验发现当两种增粘树脂配比达到最佳值时, 可以得到性能最好的胶粘剂。

关键词: 胶粘剂; 增粘树脂; 丙烯酸酯; 乳液聚合

中图分类号: TQ 430.1

引 言

丙烯酸酯共聚物乳液型粘合剂因其优异的耐老化、制备工艺简单以及优良的耐水性、耐候性、耐碱性^[1]等特点而广泛用于各类基材的粘结与复合。一般为提高胶粘剂性能, 多采用在丙烯酸乳液粘合剂中加入增粘树脂的方法, 这可有效地改善塑料与胶膜之间的润湿性, 进而提高其剥离力。但因增粘树脂多为固体或晶体, 很难与丙烯酸乳液相容, 多采用有机溶剂(如甲苯等)先溶解增粘树脂, 然后再与丙烯酸乳液进行冷混或热混, 以此方法制得丙烯酸酯乳液纸塑胶粘剂, 不仅贮存不稳定, 而且含有对人体有害的挥发性有机溶剂, 因此开发环保型丙烯酸酯纸塑粘合剂已成为印刷包装行业首要解决的问题。本文在前期丙烯酸酯乳液粘合剂的研究的基础上, 主要研究将增粘树脂溶解在丙烯酸单体的乳液共聚合行为, 为制备快干、初粘及持粘均好的纸塑粘合剂奠定理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酸丁酯(BA), 聚合级, 北京东方化工厂; 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、醋酸乙烯(VAc)、丙烯酸

(AA), 均为聚合级, 北京有机化工厂; 聚乙烯醇(PVA5088), 工业级, 北京有机化工厂; 萘烯树脂, 松香酯, 工业级, 北京东方化工厂; 歧化松香, 工业级, 深圳新志和化工产品有限公司; 复合乳化剂, 化学纯, 山西三维集团; 引发剂、还原剂、缓冲剂, 均为化学纯, 北京化工厂。

1.2 丙烯酸乳液的合成

在不断搅拌的三口烧瓶中分别加入去离子水、乳化剂以及溶有增粘树脂的丙烯酸单体, 预乳化 1 h。向三口烧瓶中加入适量的去离子水和聚乙烯醇溶液、缓冲溶液、垫底预乳化液、垫底引发剂, 升温到 80~82℃, 当瓶内温度不再升高并稳定后, 开始滴加引发剂和剩余的预乳化液, 滴加时间控制在 3~3.5 h, 滴加完毕后, 保温 1 h; 降温到 67~68℃后加入消除引发剂, 降温 40℃以下, 过滤, 出料, 用氨水调节 pH 值。

1.3 性能测试

1.3.1 单体转化率的测定 转化率($C, \%$)按下式计算:

$$C = \frac{m_S - m_L \times w}{m_L \times w_M} \times 100\%$$

其中, m_S 为试样干燥至恒重后的质量, g; m_L 为称取胶液试样的质量, g; w 为聚合体系中除单体外不挥发组分的质量分数; w_M 为聚合体系中单体的质量分数。

1.3.2 乳液聚合稳定性的测定 反应结束后, 将乳液清出反应器, 用 200 目铜网滤出全部凝聚物, 洗净, 烘干后称重, 以下列公式计算聚合稳定性 w_{ur} :

收稿日期: 2006-10-11

第一作者: 男, 1962 年生, 副教授, 工学博士

* 通讯联系人

E-mail: xyz62@263.net

$$\tau_{ur} = \frac{m_C}{m_M} \times 100\%$$

$$\tau_{wM} = \frac{m_1 - m_0}{m_2} \times 100\%$$

其中, m_C 为凝聚物的质量, g; m_M 为加入的总单体质量, g; m_0 为聚合后絮凝物的总质量, g; m_1 为聚合体系中单体的总质量, g; m_2 为聚合体系的总质量, g。

1.3.3 表征 180°剥离强度采用 BLD-200S' 电子剥离器根据 GB2792-81 测量。乳胶膜的红外光谱采用 NICOLET-210 型红外光谱仪于室温扫描测定。DSC 采用德国 NETZSCH 公司的 DSC204F 测试仪。黏度使用 NDJ-7 旋转黏度计, 按 GB/T-2974-1995 在 (25±1)℃ 测定。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂对聚合体系的影响

乳化剂种类及其用量在乳液聚合过程中至关重要。本文采用十二烷基硫酸钠 (SDS) 与非离子乳化剂辛基酚聚氧乙烯醚 (OP-10) 进行复配使用, 具有一定的协同作用, 两者性能得到互补。

表 1 乳化剂种类对乳液稳定性和转化率的影响

Table 1 Effect of emulsifier category on emulsion stability and conversion

乳化剂种类	C/%	τ /%	聚合稳定性
OP-10	98.0	—	差, 分层
SDS	97.6	0.148	有分层
SDS/OP-10 ⁽¹⁾	>99.0	1.6	一般
SDS/OP-10 ⁽²⁾	96.6	0.300	较好
OP-10/SDS ⁽³⁾	>99.0	0.460	较好
MS-1/SEN-10 ⁽⁴⁾	—	—	很差, 分层

所采用的乳化剂总量相同, 1) 两者质量比为 1:2; 2) 两者的质量比为 2:1; 3) 两者的质量比为 1:2.25; 4) 两者的质量比为 1:2.25

由表 1 可知, 仅使用乳化剂 OP-10 时, 乳液聚合稳定性较差, 聚合后期破乳; 仅用 SDS 时, 乳液聚合稳定性较好, 但是储存三个月后就出现了分层。采用复配乳化剂且两者质量比为 1:2.25 时, 单体转化率高, 且聚合稳定性较好。两种乳化剂共同作用结果使乳胶粒间既具静电斥力, 又在乳胶粒表面上形成很厚的水化层, 结果使乳胶粒间既具静电斥力, 又在乳胶粒表面上形成很厚的水化层而达到稳定^[2]。

2.2 引发剂对聚合反应的影响

本文采用过硫酸铵作引发剂。在反应后期采用滴加氧化还原引发剂来消除未反应的单体, 这样不但可以提高单体转化率而且消除乳液产品的单体味。

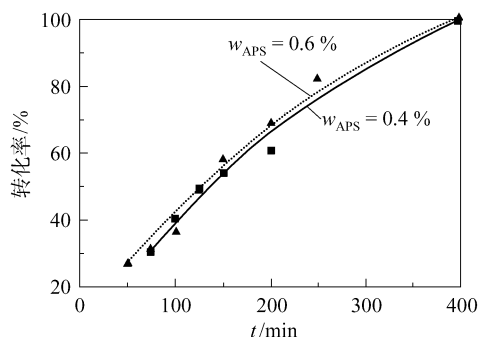


图 1 引发剂浓度对转化率的影响

Fig. 1 Effect of initiator concentration on conversion

从图 1 可见, 对于不同浓度的引发剂, 其聚合反应速率是不同的。引发剂用量越大, 反应速率越快。由于增加引发剂的用量, 在水相中就会生成更多的自由基, 水相中自由基浓度增大, 一方面会导致自由基由水相向胶束中扩散速率增大, 在胶束中引发聚合, 单体转化率增大并生成更多的大分子链, 从而加大了乳胶粒的体积; 另一方面会导致在水相成核速率增大^[2], 这两方面都会使聚合速率增大。

2.3 聚合温度对反应速率的影响

反应温度对乳液聚合的影响主要表现在对引发剂的分解速度和聚合速率的影响, 聚合温度太低或者太高对聚合反应影响都很大, 另外醋酸乙烯的沸点较低, 也会导致大量单体回流, 反应无法进行。实验中考察了不同温度下所得的反应结果, 如图 2 所示。

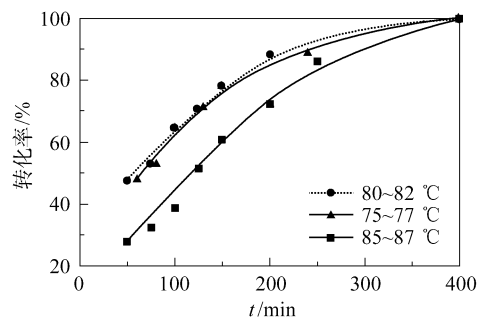


图 2 聚合温度和转化率的关系

Fig. 2 The relationship between temperature and conversion

考虑转化率和聚合温度的关系。聚合温度太

低,则反应诱导期长,聚合速度慢,且单体反应不完全,残余单体含量高;另一方面反应温度过高,则容易引起系统暴聚凝胶。在反应过程中,由于反应放热,会使系统温度升高,通过控制单体的滴加速度来调节反应速度,从而控制反应体系的温度。实验考察了系统在 85~87℃、80~82℃ 和 75~77℃ 下转化率和反应时间的关系,所得的结果如图 2 所示,由该图可以看出聚合温度为 80~82℃ 较为合适。

2.4 增粘树脂对丙烯酸乳液聚合反应的影响

2.4.1 溶有萜烯树脂的聚合物表征 本文采用将增粘树脂溶解在丙烯酸单体中,使之参加聚合反应,反应过程稳定,而且可以得到性能较好的乳液。

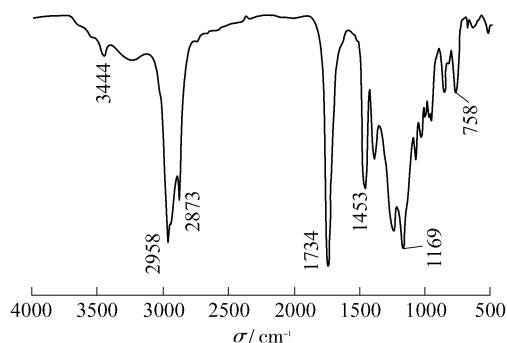


图 3 产物的红外谱图

Fig. 3 IR spectrum of the product

图 3 的红外光谱的各特征吸收峰可归属如下: 1238 cm⁻¹和 1165 cm⁻¹分别对应聚合物中酯侧基的 C-O-C 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动吸收峰; 1734 cm⁻¹为酯羰基 C=O 的伸缩振动吸收峰;而 2958 cm⁻¹, 2873 cm⁻¹及 1453 cm⁻¹则分别对应聚合物的甲基和聚合物亚甲基上 C-H 的振动吸收峰。其中 992 cm⁻¹, 943 cm⁻¹处的吸收峰为丙烯酸丁酯类聚合物的吸收峰。1734 cm⁻¹处的吸收峰为丙烯酸酯聚合物的特征峰。在约 3200 cm⁻¹处宽峰(—OH)证明丙烯酸参加了聚合。由此可见反应过程中 VAc、BA、MMA、AA 已发生共聚。

由图 4 可知, A 是溶有萜烯树脂的聚合物产物的 DSC 曲线,其聚合物玻璃转化温度为 -18.1℃; B 为溶有萜烯树脂和歧化松香的聚合物产物的 DSC 曲线,其聚合物剥离转化温度为 -16.6℃,可以发现溶有歧化松香后,会使其聚合物 T_g 升高,因为歧化松香分子有空间位阻结构以及极性集团,这些都会导致聚合物的玻璃化转变温度升高。乳液聚合物的热吸收峰只有一个,可以认为该聚合物为无规共聚物,且玻璃化转变温度与理论设计的 T_g (-20

℃)基本相符。

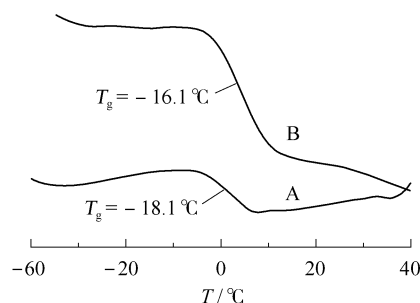


图 4 乳液共聚物 DSC 曲线

Fig. 4 DSC of the emulsion polymer

2.5.2 增粘树脂的用量及选择 本文采用了将萜烯树脂和松香酯或者歧化松香一起溶解在丙烯酸单体中,使之参与共聚反应。萜烯主要成份是 β-蒎烯、α-蒎烯和双戊烯^[4]。因为松香含有三个双键,其 α 位活泼氢原子具有明显的自由基链转移^[5],因而影响乳液稳定性。

表 2 增粘树脂的选择和对胶粘剂性能的影响

Table 2 Effect of different tackifiers on the adhesive properties of the material

增粘树脂的类型	w/%	剥离强度/ (N/25mm)	储存稳定性
萜烯树脂	8	5.2	放置 3 个月以上
萜烯树脂,松香酯 ¹⁾	9	4.6	放置 3 个月以上
萜烯树脂,松香酯 ²⁾	8	5.6	放置 3 个月以上
萜烯树脂,松香酯 ³⁾	10	—	放置 2 天后分层
萜烯树脂,歧化松香 ⁴⁾	8	15.3	放置 3 个月以上
萜烯树脂,歧化松香 ⁵⁾	10	4.7	放置 2 个月出现分层
萜烯树脂,歧化松香 ⁶⁾	11	—	放置 3 个星期后分层

1)两者质量比例为 1:2;2)两者质量比例 3:5;3)两者质量比例为 1:1;4)两者质量比例 3:5;5)两者质量比例为 1:4;6)两者质量比例为 2:9

表 2 的数据及结果说明,增粘树脂加入的不是越多越好,且加入量和两种增粘树脂的配比有一个最佳值,在这个最佳值范围内,乳液性能较稳定且剥离强度也很高。在增粘树脂中加入松香类可以提高胶粘剂的剥离强度,由表 2 可知选用萜烯树脂和歧化松香,且占单体总量 8%,最佳配比为 3:5 时其剥离强度最高。因为溶有增粘树脂的丙烯酸乳液的粒子大部分增粘树脂以微小的颗粒状分散地附着在聚丙烯酸酯粒子周围^[5]。如果增粘树脂的加入量过大,会聚集在一起从乳液中析出,影响稳定性。

3 结论

本文以丙烯酸单体为主,辅以聚乙烯醇为保护胶体,添加了增粘树脂合成丙烯酸纸塑乳液胶粘剂,并且确定了最佳工艺条件,反应温度 80 ℃,单体的滴加时间 4 h,引发剂用量是 0.6%。在此条件下,单体转化率可达 99% 以上,当增粘树脂的用量为单体总量的 8% 时且萜烯树脂与歧化松香的质量之比为 3:5 时,其剥离强度较高且聚合稳定性较优。并且用红外和 DSC 对聚合物进行了表征,发现,单体都参加了聚合反应且该胶粘剂可以适合低温使用。

参考文献:

- [1] 孙志娟,张心亚,黄洪,等. 丙烯酸酯乳液改性的研究进展[J]. 中国胶粘剂,2003,14(1):40-43.
- [2] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理、性能及应用[M]. 北京:化学工业出版社,1997:171,326.
- [3] 李安生,马政生. 水性纸塑封边胶的研制[J]. 胶体与聚合物[J],2004,22(4):19-20.
- [4] 刘文方,李树材. 增粘树脂对丙烯酸酯乳液胶粘剂性能的影响[J]. 热固性树脂,2000,15(4):56-58.
- [5] 胡数文,杨玉昆. 溶有增粘树脂的丙烯酸酯乳液共聚及压敏胶的性能[J]. 高分子学报,1997,12(6):709-713.

Effect of tackifiers on the emulsion polymerization of acrylate

XIA YuZheng YAN Wei SHI ShuXian JIAO ShuKe

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemistry Technology, Beijing 100029, Chian)

Abstract: Acrylate monomers have been mixed with a variety of tackifiers and, after pre-emulsification, converted to acrylate copolymer latex adhesives by emulsion polymerization. The emulsion polymerization process was studied in detail in order to optimize the choice and amount of emulsifier, initiator, protective colloid, and tackifier. Polyacrylate latex adhesives with good cohesion and stability were prepared, with the conversion being over 99%. IR and DSC measurements indicated that complete polymerization of the monomers occurred and that the T_g value varied with the nature of the tackifier. Latex adhesives with the optimum combination of properties were obtained by using a mixture of two tackifiers in appropriate proportions.

Key words: adhesive; tackifier; acrylate; emulsion copolymerization