

文章编号:1007-6492(2002)01-0018-03

水基乳液型纸塑复合胶粘剂的试验研究

陈宜良, 徐 军, 卫冬燕, 詹予忠, 郭士岭

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 对醋酸乙烯和丙烯酸丁酯为主要单体通过半连续乳液聚合法的乳液聚合进行了研究. 根据 FOX 方程确定了单体的合适比例, 研制了新的交联剂 A 和 B, 确定了它们的添加比例, A、B 的共同使用使粘合性能得到了较大的改进. 从聚合反应条件(如:聚合温度、单体的滴加速度)对胶粘剂性能的影响对聚合条件进行考察, 确定了反应工艺. 研究表明:合适的聚合条件下以丙烯酸酯、醋酸乙烯为主要原材料, 添加交联剂 A 和 B, 合成出了无污染、低成本的新型乳液型纸塑复合粘合剂, 产品性能优异.

关键词: 乳液型; 胶粘剂; 纸塑复合

中图分类号: TQ 433.433

文献标识码: A

复膜胶是用于纸张与塑料薄膜之间干式复合专用的胶粘剂, 是复合技术的物质基础. 过去在纸塑复合时使用的大多数为溶剂型的胶粘剂, 使用甲苯等有毒溶剂和稀释剂, 造成严重环境污染. 而且易燃易爆, 运输和储藏极为不便, 使用成本也高. 由于日益严格的污染控制标准, 迫使许多复膜厂家放弃溶剂型胶, 而倾向于采用水基乳液型胶粘剂. 在欧洲市场它已大量取代过去常用的溶剂型的胶粘剂体系. 我国的印刷行业基本还在使用溶剂型的胶粘剂, 只有少数水基乳液型胶粘剂的研究出现^[1~3]. 市场上的该类产品其性能不能令人满意, 如粘接牢度不够理想, 稳定性差, 放置不久即出现起泡、脱层等现象. 为此迫切需要研制一种性能优良的乳液型纸塑复合胶粘剂.

根据 FOX 方程计算出聚合物的玻璃化温度, 进行软、硬单体及比例的选择, 确定了反应条件, 新型交联剂的使用使粘合强度大大增加. 研制一种性能优异、无污染、低成本、无灾害隐患的新型水基的乳液型纸塑粘合剂, 克服了溶剂型粘合剂的缺点, 符合环保的要求, 且生产过程中也无污染, 属于绿色生产和使用的过程.

1 实验方法

1.1 原料

丙烯酸丁酯(BA)(工业级), 醋酸乙烯(VAc)(工业级), 聚乙烯醇(PVA)(工业级), 过硫酸铵

(化学纯), 磷酸氢二钠(化学纯), 氨水(工业级).

1.2 聚合反应

将去离子水和 PVA 溶液及缓冲剂同时放入三口瓶, 搅拌升温, 加入乳化剂, 并充分搅拌 20 min, 待温度恒定, 加入三分之一的引发剂, 同时加入 5%~10% 的混合单体. 此时出现蓝色荧光, 待单体不再回流时, 开始滴加混合单体, 控制滴加速度, 滴加剩余引发剂. 待单体和引发剂滴加完毕时, 再升温 5 K 并使温度恒定, 保温 1 h, 然后冷却使温度降为 323 K, 用氨水中和到 pH = 7, 即得到纸塑复合水基乳液型粘合剂.

1.3 性能测试

(1) 外观: 目测.

(2) pH 值: 用广泛试纸测定.

(3) 固含量: 称取一定量的乳液, 放入温度为 383.2 K 的烘箱内, 恒温 2 h, 再称重, 与原乳液重量相比即可得出该乳液的固含量.

(4) 粘度的测定: 根据 GB 53019 采用旋转粘度计以及依据 GB 53211 使用 DN 的 4 号量杯.

(5) 剥离强度的测定: 将所制得的胶均匀涂在聚丙烯薄膜上(薄膜宽 25 mm), 覆在彩色印刷品上, 用电熨斗熨烫后, 放置 24 h, 测试时用夹子夹住薄膜的上沿和砝码盘, 不断的加砝码, 直到纸塑剥离的砝码数量即为该胶的剥离强度. 测定剥离强度的标准采用 GB 532-76.

(6) 抗湿时间测试: 按步骤(5)中所述的方

收稿日期: 2001-10-20; 修订日期: 2001-11-22

基金项目: 河南省科技攻关项目(994032700)

作者简介: 陈宜良(1953-), 女, 甘肃省兰州市人, 郑州大学副教授, 主要从事催化化学和精细化工方面的研究.

法制得的复膜,裁 1 cm^2 完全浸泡在水中观察何时纸塑分离,该时间即为抗湿时间.

2 结果和讨论

2.1 聚合反应条件

(1) 聚合温度的影响:本实验的反应是一个放热反应,通过恒温槽来控制聚合温度的,温度对乳液聚合反应的影响见表 1.

表 1 温度对乳液反应的影响

Tab.1 Effects of reaction temperature on polymerization reaction in water emulsion

反应温度/K	反应速度	暴聚现象	凝胶量	粘合剂颜色
<348	极慢	无	无	白色
353	中	无	无	白色
>358	快	产生大量泡沫	有	微黄色

说明:低于 348 K 时合成出的乳液几乎没有粘合力,综合考虑选取 353 K 比较合适.

(2) 单体滴加速度:对单体的滴加速度进行考察发现,滴加速度快,产生的乳液粒径大,乳液粗糙,涂于聚丙烯薄膜上可见明显的细小颗粒.并且该反应是一个放热的聚合反应,所以滴加速度不能过快,否则温度就会迅速上升,瞬间发生暴聚、胶凝现象.但滴加速度太慢,引发剂引起的链终止反应增加,于聚合反应不利.滴加速度适宜,乳液细腻,经实验确定单体的滴加速度控制在 2 h 内滴加完毕较为合适.

2.2 软、硬单体及比例的选择

单体的选择直接决定乳液的聚合性能,其中硬单体能提供较高的内聚力,增强胶膜的强度,而软单体则使共聚物有良好的流动性、附着力和弹性.选取丙烯酸丁酯(BA)作为软单体($T_g = 209.15\text{ K}$),醋酸乙烯(VAc)为硬单体($T_g = 302.15\text{ K}$).该粘合剂是用于纸塑这种柔软材料的复合,要求被粘物之间的胶膜也要有足够的柔性以适应复合材料的各种变形,另外还要求胶层有足够高的内聚力,以防止粘合层的脱开,这要求共聚时软、硬单体的很好搭配.选择恰当的软硬比可使复合胶有最佳剥离强度.该比例的选择是根据 FOX 方程算出乳液共聚物玻璃化温度.FOX 方程如下:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_1} + \frac{W_2}{T_2} + \dots + \frac{W_n}{T_n}.$$

式中: T_g 为聚合物的玻璃化温度,K; T_n 为单体的玻璃化温度,K; W_n 为单体的质量分数.

改变 BA 与 VAc 的比例,即对应聚合物不同

的玻璃化温度.玻璃化温度 T_g 若高于 248.2 K ,则硬单体较多,内聚力较大,太粘稠;当 T_g 低于 238.2 K ,则内聚力太小,太稀,都无法成功合成;当玻璃化温度在 $248.2 \sim 238.2\text{ K}$ 之间时,对粘合剂各性能的影响如表 2 所示.

表 2 玻璃化温度对粘合剂各性能的影响

Tab.2 Effects of glass transition temperature on adhesive performance

$V_{BA}/$ mL	$V_{VAc}/$ mL	玻璃化 温度/K	粘度/ (Pa·s)	剥离强度/ (N/25 mm)	抗湿时 间/h
31.2	23.5	248.2	1.5	8.3	>240
35	20	243.2	2.3	8.8	>240
37	18	240.7	1.1	8.6	>240
39	16	238.2	2.4	8.9	>240

从上表可以看出,玻璃化温度在 $248.2 \sim 238.2\text{ K}$ 之间剥离强度基本一致,在 248.2 K , 238.2 K 时粘度较小,所以合适的聚合物的玻璃化温度范围为 $243.2 \sim 238.2\text{ K}$.

2.3 交联剂

为了提高粘合剂的内聚强度和粘合性能,研制出新的交联剂 A 和交联剂 B,在共聚物中适当引入交联剂 A 和交联剂 B.交联剂 A 的加入对粘合剂性能影响如表 3 所示.

表 3 交联剂 A 的加入对粘合剂性能影响

Tab.3 Effects of cross-linking reagent A on adhesive performance

$V_{BA}/$ mL	$V_{VAc}/$ mL	$V_A/$ mL	粘度/ (Pa·s)	剥离强度/ (N/30 mm)
39	16	0.51	0.7	1.5
39	16	1.00	2.3	8.2
39	16	2.00	1.7	4.0

从表中可以看出:交联剂 A 的引入可明显改善复合胶对油墨(或纸)与薄膜的粘合强度,它的引入可使竞聚率相差较大的单体的共聚反应十分容易进行,并可以抑制凝胶的产生.交联剂 A 的加入使粘合剂的粘度有较大的增加,在交联剂 A 加入 1 mL , 2 mL 时,剥离强度都有所加强,其中,当交联剂 A 加入 1 mL 时,剥离强度增加的效果比较明显.

交联剂 B 的加入对粘合剂性能影响如表 4 所示.交联剂 B 采用电负性较大的物质,成膜过程中可以形成氢键,因此可以大幅度提高聚合材料的本体强度和粘合力.交联剂 B 的加入对粘度影响不大,但剥离强度在加入量为 1 mL , 3 mL , 5 mL , 7 mL 时均有不同程度的提高.

同时加入交联剂 A、交联剂 B 对粘合剂性能

影响如表 5 所示.

表 4 交联剂 B 的加入对粘合剂性能影响

Tab .4 Effects of cross -linking reagent B on adhesive perform ance

$V_{BA}/$ mL	$V_{VAc}/$ mL	$V_B/$ mL	粘度/ (Pa ·s)	剥离强度/ (N/30mm)
39	16	1	0.19	2.8
39	16	3	0.22	7.0

表 5 交联剂 A、B 的加入对粘合剂性能影响

Tab .5 Effects of cross -linking reagent A and B on adhesive perform ance

V_{BA} /mL	V_{VAc} /mL	V_A /mL	V_B /mL	剥离强度/ (N/30mm)	粘度/ (Pa ·s)	固含量 /%	抗湿时 间/h
39	16	1	1	2.8	1.2	40.0	>240
39	16	1	3	7.2	1.5	42.3	>240
39	16	1	5	8.5	2.0	43.6	>240

由上表可以看出,在交联剂 A 加入 1 mL 时,随着交联剂 B 加入量的增加,粘度、剥离强度、固含量均呈上升趋势,在 $V_A:V_B=1:5$ 后,剥离强度不再增加,选此比例较为合适.

3 检测结果

本研究以水为聚合介质,以丙烯酸丁酯、醋酸乙烯为主要单体,辅以交联剂 A、B 和助剂通过乳液聚合合成了乳液型纸塑复合胶粘剂,其检测结

果如表 6 所示.

表 6 胶粘剂的检测结果

Tab .6 Characterization of the adhesive

检测项目	检测结果
固体含量/%	45
粘度/(Pa ·s)(25 °C 4 号杯)	19
旋转粘度/(Pa ·s)	2.1
最低成膜温度/K	275.7
剥离强度/(N/25 mm)	8.5

4 结论

与同类产品各项指标相比,本产品的粘度、固含量达规定指标范围内.最低成膜温度低于同类产品,而剥离强度超过同类产品的水平.与正在使用的溶剂型纸塑复合胶粘剂相比,其各项指标达到或超过溶剂型胶粘剂,可以替代溶剂型胶粘剂.该胶粘剂减少污染,降低成本.研制出新的交联剂对提高胶粘剂的内聚强度和胶粘剂对油墨或纸表面的粘合强度非常有效,且该交联剂制备方法简便.

参考文献:

[1] 徐祖顺,程时远.乳液型纸塑复合胶粘剂的研制[J] .粘接,1998,19(6) :8—11
[2] 叶先科,邹明国.乳液型纸塑复合胶的研制[J] .中国胶粘剂,1997,9(5) :7—10
[3] 王金良,苗荣正.水基纸塑复合胶粘剂(BST-7) 的研制[J] .中国胶粘剂,1999,8(2) :27—29

Study on Water -emulsion Paper /Hastic Laminating Adhesive

CHEN Yi -liang , XU Jun , WEI Dong -yan , ZHAN Yu -zhong , GUO Shi -ling

(College of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002, China)

Abstract : The polymerization of acrylic ester with vinyl acetate in water -emulsion is studied . Based on Fox Equa - tion the proper ratio of soft monomer and hard monomer is determined . The cross -linking reagent A and B are de - veloped for improving the adhesive perform ance . The influencing factors are also discussed . A new kind of acrylic emulsion adhesive is prepared for laminating paper and plastic film .

Key words : water -emulsion ; adhesive ; paper /plastic laminating