

水基乳液型纸塑复合粘合剂的制备

张 伟, 何新快, 蔡佑星, 吴璐烨

(湖南工业大学, 湖南 株洲 412008)

摘 要: 以丙烯酸丁酯、醋酸乙烯酯、丙烯酸、十二烷基硫酸钠、过硫酸铵、水性松香树脂等为原料, 采用预乳聚合法成功制备了性能优良的水基乳液型纸塑复合粘合剂。讨论了软硬单体配比、引发剂、功能单体、增粘剂用量及聚合反应时间等因素对粘合剂的剥离强度和粘度的影响, 确定了水基乳液型纸塑复合粘合剂的最佳工艺条件, 各组分质量分数为: 丙烯酸丁酯 65.3%、醋酸乙烯酯 21.2%、丙烯酸 5.5%、十二烷基硫酸钠 3.8%、过硫酸铵 0.4%、水性松香树脂 3.0%, 聚合反应时间为 2.5 h。

关键词: 乳液聚合; 纸塑复合; 粘合剂

中图分类号: O635

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2009)02-0020-04

Preparation for Water-Based Emulsion for Paper-Plastic Laminating Adhesive

Zhang Wei, He Xinkuai, Cai Youxing, Wu Luye

(Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: Butyl BA, vinyl acetate, acrylic acid, sodium sulfate, waterborne rosin resin were respectively used as soft monomer, hard monomer, functional monomer, emulsifier, initiator, adhesion agent to prepare water-based emulsion for paper-plastic laminating adhesive through pre-emulsifying method. The effects of their concentrations on peeling strength and viscosity were studied in details. The optimum technique parameters were obtained as follows: butyl BA 65.3%, vinyl acetate 21.2%, acrylic acid 5.5%, sodium sulfate 3.8%, ammonium per sulfate 0.4%, waterborne rosin resin 3.0%, polymerization reaction time 2.5h.

Key words: emulsion polymerization; paper-plastic lamination; adhesives

0 引言

纸塑复合包装材料具有防水、防潮、印刷适应性好等特点, 因而在医药、香烟、化妆品、食品等产品的包装中有着广泛应用^[1-6]。由于纸张纤维表面为强极性结构, 塑料表面为非极性结构, 从而导致其复合所用的粘合剂必需适合极性和非极性的“两性”表面, 才能制备出具高粘接强度的纸塑复合包装材料。

目前, 纸塑复合材料的制备中一般采用聚氨酯双组份粘合剂, 但是这种粘合剂不仅价格比较昂贵, 而且施胶涂布过程中需使用大量有机溶剂, 其制品易造

成有机物残留^[1]。因此, 以无毒环保水基型粘合剂替代此类粘合剂已成为该领域的研究热点^[7-10]。然而, 现有水基乳液型纸塑复合用粘合剂, 存在耐水性差、乳液的稳定性差、粘合强度较低等方面的不足^[11-14]。而预乳聚合法制备的粘合剂具有颗粒大小均匀、粘度较低(流动性能好)等优点, 故本研究以甲基丙烯酸丁酯、聚氯乙烯醋酸乙烯酯、丙烯酸、十二烷基硫酸钠、过硫酸铵、水性松香树脂等为原料, 借鉴预乳聚合法制备了复合用水基乳液型粘合剂, 并对水基乳液型纸塑复合粘合剂工艺条件进行了研究, 确定其最佳工艺条件, 以解决纸塑复合用水基乳液型粘合剂存在的问题。

收稿日期: 2009-01-02

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(06JJ30021), 湖南省教育厅科研基金资助项目(06C259)

作者简介: 张 伟(1980-), 男, 河南焦作人, 湖南工业大学教师, 硕士研究生, 主要研究方向为应用化学,

E-mail: zw@hut.edu.cn

1 实验方法

1.1 水基乳液型纸塑复合粘合剂的制备

本实验中水基乳液型纸塑复合粘合剂的基本配方如表1所示。

表1 水基乳液型纸塑复合粘合剂的基本配方

Table 1 The fundamental formula for water emulsion paper/plastic laminating adhesives

组分	质量分数 / %	组分	质量分数 / %
软单体 - 丙烯酸丁酯	60 ~ 70	引发剂 - 过硫酸铵	0.2 ~ 0.6
硬单体 - 醋酸乙烯酯	18 ~ 26	增稠剂 - NaOH 溶液	0.8
增粘剂 - 水性松香树脂	3 ~ 4	功能性单体 - 丙烯酸	5 ~ 6
乳化剂 - 十二烷基硫酸钠	2.5 ~ 4	去离子水	220

水基乳液型纸塑复合粘合剂的制备方法为：在装有搅拌机、回流冷凝器和滴液漏斗的三口烧瓶中，按一定比例加入去离子水、乳化剂、丙烯酸、软硬单体和2/3总用量的引发剂，在高速搅拌下进行乳液聚合，即得预乳化液（待用）；把剩余的去离子水和1/3总用量的引发剂加入另一个三口烧瓶中，升温至40℃，加入1/5总用量的预乳化液，并升温至65℃。在三口烧瓶中，乳液出现回流现象，至回流减少后开始滴加剩余预乳化液，控制在3h内滴完，然后再升温至85℃反应一段时间，再经冷却、增稠工序，即得水基乳液型纸塑复合粘合剂。

1.2 粘合剂性能测试

按GB532-76测定水基乳液型纸塑复合粘合剂的剥离强度^[15]。将所制得的水基乳液型纸塑复合粘合剂均匀涂在25mm宽的聚丙烯塑料薄膜上，并立即与白卡纸粘合，用电熨斗熨烫后，放置24h，测试时用夹子夹住薄膜的上沿和砝码盘，不断地增加砝码，直到白卡纸与塑料剥离开来，此时的砝码数量即为该胶的剥离强度。

采用旋转粘度计，按国标测定其粘度^[16]。测定方法为：取一定质量的乳液粘合剂，放入真空干燥箱中，在真空度80kPa，105℃下烘干至恒重，然后准确称量干燥物重。水基乳液型纸塑复合粘合剂的固含量按下式计算：

$$\text{固含量 } S(\%) = \frac{\text{样品干燥物重}}{\text{样品乳液重}} \times 100\%$$

2 实验结果与讨论

2.1 聚合单体比对粘合剂性能的影响

在其它条件一定的情况下，改变软硬单体的配比，研究其对水基乳液型纸塑复合粘合剂剥离强度和粘度的影响，所得结果如图1所示。

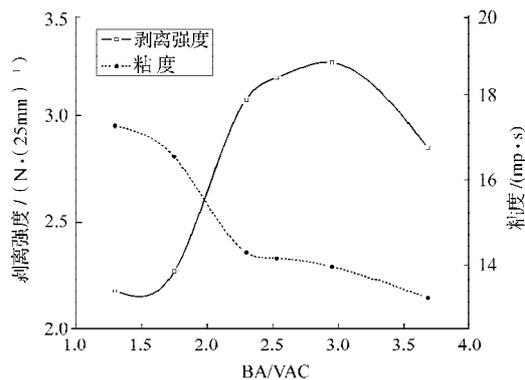


图1 单体比对粘合剂剥离强度和粘度的影响

Fig.1 The influence of monomer ratio on the viscosity and strength for adhesives

从图1中可以看出，随着BA/VAC值的增加，水基乳液型纸塑复合粘合剂的粘度下降，初始阶段的剥离强度迅速增加，当软硬单体之间的比值为3.0时，剥离强度出现极大值；继续增加软硬单体的比值，粘合剂的剥离强度又开始下降。其原因可能是，在粘合剂的制备中，软单体起着重要的粘附作用，而硬单体起着内聚作用，硬单体用量过大时，软单体所占比例减小，将导致粘合剂对薄膜的亲合力下降，剥离强度随之下降。因此，制备水基乳液型纸塑复合粘合剂时选用的软硬单体的最佳配比应为3.0。

2.2 引发剂对粘合剂性能的影响

在其它条件一定的情况下，改变引发剂用量，研究其对水基乳液型纸塑复合粘合剂性能的影响，所得结果如图2所示。

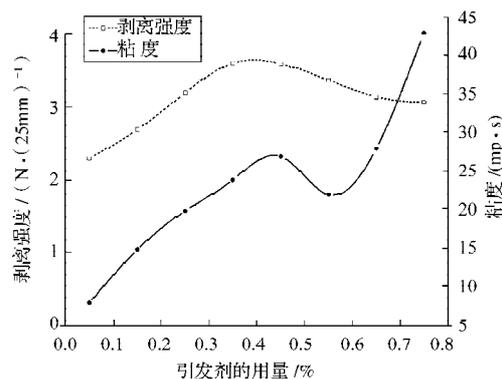


图2 引发剂用量对粘合剂剥离强度和粘度的影响

Fig. 2 The influence of dosage of initiator on the viscosity and strength for adhesives

从图2中可看出，初始阶段，随着引发剂用量的增加，水基乳液型纸塑复合粘合剂的剥离强度和粘度都有一定程度的提高，但引发剂用量超过0.4%后，剥离强度反而减小，而引发剂用量对粘合剂粘度的影响状况比较复杂，当其用量达到0.45%时，粘合剂粘度即达到最大，此后随着引发剂用量的增加，粘合剂粘度随着减小，而当引发剂用量达到0.55%时，粘合剂

粘度最小。然后,随着引发剂用量的继续增加,粘合剂粘度亦随之增大。其原因可能是,较高的引发剂浓度加宽了乳液的粒径分布,从而使乳液的粘度有了一定程度的减小,但引发剂用量过大时,反应生成的聚合物粒子粒径相对较小,乳液表面张力大,产生了大量的凝胶,甚至聚合成整块的弹性体,使乳液的粘度急剧上升。同时,引发剂用量过大,易导致粘合剂聚合物的分子量减小,从而降低粘合剂内聚力,使得剥离强度降低;然而引发剂用量较少时,实验过程发现聚合反应速率较慢,所得胶的透明性差、粘度低。综合粘合剂的剥离强度和粘度变化情况,制备水基乳液型纸塑复合粘合剂时,应选用的引发剂用量取0.40%较好。

2.3 功能单体对粘合剂性能的影响

在其它条件一定的情况下,改变功能单体丙烯酸用量,研究其对水基乳液型纸塑复合粘合剂性能的影响,所得结果如图3所示。

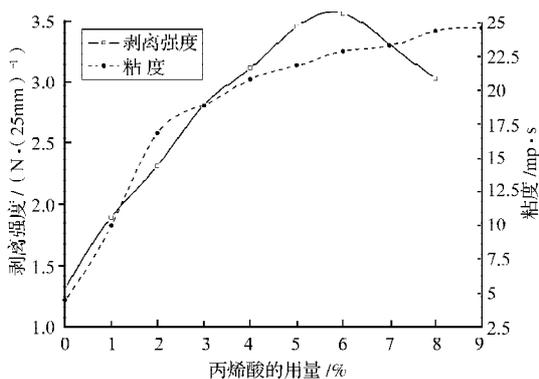


图3 丙烯酸用量对粘合剂剥离强度和粘度的影响
Fig. 3 The influence of the amount of acrylic acid on the viscosity and strength for adhesives

由图3可知,随着丙烯酸单体用量的增加,乳液粘度逐步上升,尤其是当丙烯酸用量小于2%时,粘度增加速度较快,其原因可能是聚合反应完成后,由于丙烯酸分子中的羧基大部分分布在乳胶颗粒的表面,使得乳胶粒子之间以及乳胶粒子与水分子之间容易形成氢键,分子间相互作用力增强,以致乳液粘度增加。因此,丙烯酸的用量越高,制备的水性粘合剂的粘度越大。但粘度太大,使用时其流平性也越差,涂布困难。从图3中还可看出,随着丙烯酸用量的增加,剥离强度先增加后减小。其原因可能是丙烯酸能增加粘合剂分子的极性,当其用量过大时,其对非极性的BOPP (Biaxially Oriented Polypropylene) 塑料薄膜表面的润湿性变差,从而导致粘接力减小。因此,制备水基乳液型纸塑复合粘合剂时,选用的丙烯酸最佳用量为5%~6%。

2.4 增粘剂用量对粘合剂性能的影响

在其它条件不变的情况下,改变增粘剂用量,研究其对水基乳液型纸塑复合粘合剂性能的影响,其结

果如图4所示。

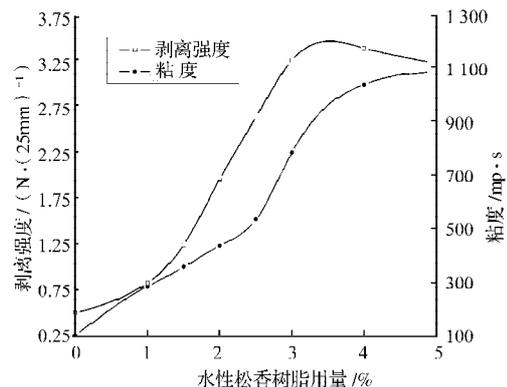


图4 增粘剂用量对粘合剂剥离强度和粘度的影响

Fig. 4 The influence of the amount of viscosity-enhancing admixture on the viscosity and strength for adhesives

从图4中可看出,随着增粘剂松香树脂用量的增加,水基乳液型纸塑复合粘合剂的剥离强度随之增大,但当松香树脂的用量超过3%后,剥离强度反而减小,这可能是松香树脂具有一定的脆性所致。实验过程中还发现,增粘剂松香树脂能提高水基乳液型纸塑复合粘合剂的透明性和干燥速度。通过本实验可得出,制备水基乳液型纸塑复合粘合剂时,选用的增粘剂松香树脂的最佳质量分数为3%。

2.5 聚合反应时间对粘合剂性能的影响

在其它条件不变的情况下,改变聚合反应时间,研究其对水基乳液型纸塑复合粘合剂性能的影响,所得结果如图5所示。

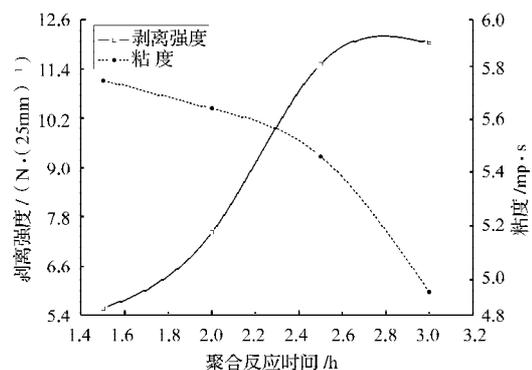


图5 聚合反应时间对粘合剂剥离强度和粘度的影响

Fig. 5 The influence of the reaction time of polymerization on the viscosity and strength for adhesives

从图5中可看出,随着反应时间的增加,乳液剥离强度增加,而乳液粘度减小;但是当反应时间超过2.5h后,再继续反应,乳液粘度大幅降低,剥离强度也随着降低,但总体变化不大。其原因可能是,随着反应时间的延长,乳液分子吸收的能量越多,分子运动越激烈,分子之间距离增大,这使得乳液粘度变小,粘合剂的流动性变好。因此,制备水基乳液型纸塑复合粘合剂的最佳聚合反应时间为2.5h。

3 结论

1) 通过实验确定的制备水基乳液型纸塑复合粘合剂的最佳配方中, 各组份的质量分数为: 丙烯酸丁酯 65.3%、醋酸乙烯酯 21.2%、丙烯酸 5.5%、十二烷基硫酸钠 3.8%、过硫酸铵 0.4%、水性松香树脂 3%、NaOH 0.8%。

2) 软硬单体比、过硫酸铵引发剂用量、水性松香树脂用量、聚合反应时间等对水基乳液型纸塑复合粘合剂的剥离强度和粘度均有较大的影响。

参考文献:

- [1] 颜俊, 涂伟萍, 扬卓如. 水性聚氨酯研究进展[J]. 化工进展, 2001, 18(7): 22-23.
Yan Jun, Tu Weiping, Yang Zhuoru. Progress of Water-Borne Polyurethane[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2001, 18(7): 22-23.
- [2] 杨辉荣, 廖松, 邓朋飞. 新型纸塑复合胶粘剂研制[J]. 粘接, 1999, 20(2): 12-14.
Yang Huirong, Liao Song, Deng Pengfei. Preparation of a New Covered Film Adhesive for Paper[J]. Adhesion in China, 1999, 20(2): 12-14.
- [3] 赵立英, 刘长生. 核壳型水乳性纸塑复合胶粘剂的研制[J]. 粘接, 2008(3): 5-7.
Zhao Liying, Liu Changsheng. Preparation of Core-Shell Structure Water-Emulsion Adhesive for Paper-Plastic Laminating[J]. Adhesion in China, 2008(3): 5-7.
- [4] 靳包平. 纸塑复合胶粘剂研究进展[J]. 北京联合大学学报, 1996, 13(2): 86.
Jin Baoping. Latest Study Development of Paper/Plastic Laminating Adhesive[J]. Journal of Beijing Union University, 1996, 13(2): 86.
- [5] 陈元武. 环保型乳液型纸塑复膜胶研制[J]. 中国胶粘剂, 2006(4): 87-89.
Chen Yuanwu. Study on the Emulsion Paper-Plastics Lamination Adhesive of Environmental Friendly Type[J]. China Adhesives, 2006(4): 87-89.
- [6] 卫冬燕, 李玉红, 陈宜良, 等. 清洁型丙烯酸酯水基乳液纸塑复合胶粘剂的研制[J]. 精细与专用化学品, 2004(5): 35-37.
Wei Dongyan, Li Yuhong, Chen Yiliang, et al. Study on Clean Type Water-Based Acrylate Adhesives Emulsion for Paper-Plastic Composite Sticking[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2004(5): 35-37.
- [7] 王莉, 张岩. 不干胶薄膜标签的印制工艺[J]. 包装工程, 2007(12): 253-256.
Wang Li, Zhang Yan. Analysis on Production Process of Pressure Sensitive Film Label[J]. Packaging Engineering, 2007(12): 253-256.
- [8] 曹力, 赵书兰, 郭亚军. 聚丙烯用水溶性胶粘剂[J]. 化学与粘合, 1997, 16(1): 11-13.
Chao Li, Zhao Shulan, Guo Yajun. Aqueous Emulsion Adhesive Preparation for Polypropylene[J]. Chemistry and Adhesion, 1997, 16(1): 11-13.
- [9] 徐祥兵, 王东波, 李春光. 乳液型纸塑复合胶粘剂的研制[J]. 湖北化工, 2002, 23(6): 75-79.
Xu Xiangbing, Wang Dongbo, Li Chunguang. The Study of Emulsion Paper/Plastic Laminating Adhesive[J]. Hubei Chemical, 2002, 23(6): 75-79.
- [10] Tay F R, Pashley D H, Suh B I. Single-Step Adhesives are Permeable Membranes[J]. Journal of Dentistry, 2002, 30, (7-8): 371-382.
- [11] 邹本莲, 于东海, 崔爱红. 纸塑复合乳液型丙烯酸酯胶粘剂的研制[J]. 化学与粘合, 1997, 8(4): 211-212.
Zou Benlian, Yu Donghai, Cui Aihong. The Development and Preparation of the Water-Emulsion Acrylates Adhesive for Stick of Plastic-Paper[J]. Chemistry and Adhesion, 1997, 8(4): 211-212.
- [12] 龚光芬. 水基纸塑复合胶粘剂的研制[J]. 中国胶粘剂, 2003, 34(2): 112-115.
Gong Guangfen. Paper/Plastic Laminating Water Emulsion Adhesive[J]. China Adhesives, 2003, 34(2): 112-115.
- [13] 陈宜良, 徐军, 卫冬燕. 水基乳液纸塑复合胶粘剂的试验研究[J]. 郑州大学学报, 2002, 23(1): 51-53.
Chen Yiliang, Xu Jun, Wei Dongyan. Study on Water-Emulsion Paper/Plastic Laminating Adhesive[J]. Journal of Zhengzhou University of Technology, 2002, 23(1): 51-53.
- [14] 卫冬燕, 李玉红, 陈宜良. 清洁型丙烯酸酯水基乳液纸塑复合胶粘剂的研制[J]. 精细与专用化学品, 2004, 27(5): 63-64.
Wei Dongyan, Li Yuhong, Chen Yiliang. Study on Clean Type Water-Based Acrylate Adhesive Emulsion for Paper-Plastic Composite Sticking[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2004, 27(5): 63-64.
- [15] 张刚, 朱志国, 吴宗华. 阳离子型苯丙乳液在水基纸塑复膜胶中的作用[J]. 胶体与聚合物, 2008, 24(3): 89-91.
Zhang Gang, Zhu Zhiguo, Wu Zonghua. Roles of Cationic Styrene-Acrylic Emulsion in Waterborne Laminating Adhesives [J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2008, 24(3): 89-91.
- [16] GB 12098-89, 淀粉粘度测定法[S].
GB 12098-89, Method for Determination of Viscosity of Starches[S].

(责任编辑: 廖友媛)