

文章编号: 1005- 8893 (2003) 04- 0005- 03

# 丙烯酸- 醋酸乙烯二元共聚乳液的研究<sup>\*</sup>

杨德明

(江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

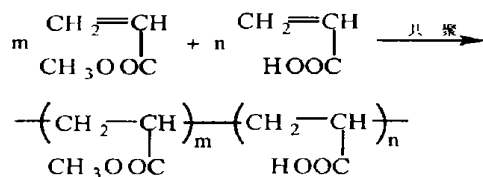
摘要: 探讨了丙烯酸与醋酸乙烯的共聚原理, 研究了单体用量、PVA 用量、引发剂用量、乳化剂型号及反应温度对乳液初粘性  
及粘接强度的影响, 并确定了最佳工艺条件。研究结果表明: 与聚醋酸乙烯均聚乳液相比, 二元共聚乳液不仅提高了粘接强  
度, 而且有良好的初粘性, 再者还可减少醋酸乙烯用量, 降低了原料成本。

关键词: 二元共聚; 乳液; 粘接强度; 初粘性

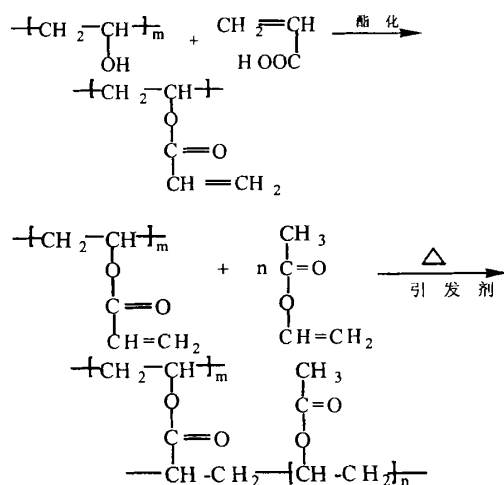
中图分类号: TQ 423. 95

文献标识码: A

聚醋酸乙烯 (PVAC) 乳液 (俗称白乳胶) 是一种用途广泛的重要乳液胶粘剂, 是以醋酸乙烯 (VAC) 为单体, 在聚乙烯醇 (PVA) 水溶液中进行乳液聚合得到的产品。因其分子中含有大量的亲水性羟基 (- OH), 又缺少空间障碍, 分子间的羟基有很强的氢键作用。随着乳液放置时间的增长或温度的降低, 分子链相互缠绕而形成团状体, 容易使乳液凝胶化。近年来, 对白乳胶性能的改性是国内外开发的重点<sup>[1~3]</sup>。本文采用复合乳化剂, 利用均聚反应制备种子乳液, 然后用丙烯酸 (AA) 作为共聚单体合成共聚乳液, 使聚醋酸乙烯分子中引入极性基团- 羧基 (- COOH), 造成空间障碍, 并形成内增塑以增加乳液的韧性<sup>[4,5]</sup>, 反应式如下:



PVA 本身也是一种粘接材料, 加入丙烯酸后可与水溶液中的 PVA 进行酯化反应, 破坏了 PVA 的对称性, 增加了乳液的稳定性。为降低生产成本, 本文只以 PVA1799 作保护胶进行研究。以上化合物在引发剂作用下与进行接枝共聚反应, 从而提高乳液的粘接强度和初粘性, 反应式如下:



## 1 实验部分

### 1.1 试剂

醋酸乙烯 (VAC), 丙烯酸 (AA), 聚乙烯醇 (PVA 1799), 乳化剂 (OP- 10、SDBS、SDS), 以上均为工业品; 引发剂 (过硫酸氨) 为化学纯试剂。

### 1.2 种子乳液的制备

称取一定量的水和 PVA1799 放入四口烧瓶中,

\* 收稿日期: 2003- 05- 15

作者简介: 杨德明 (1966- ), 男, 江苏吴江人, 博士生, 副教授, 主要从事有机化工与化学工程方面的研究。

于 90~ 95 ℃使充分溶解。然后降温至 65~ 70 ℃, 加入一定量的乳化剂、引发剂及部分 VAC 单体在 75~ 80 ℃温度下进行乳液聚合, 直至液相出现乳白色, 即得种子乳液。

1.3 共聚乳液的制备

补加部分引发剂, 然后慢慢滴加由 AA 和 VAC 组成的混合单体, 控制反应温度在 75~ 80 ℃之间, 滴加速度视回流量的大小而定。滴加完毕后, 再加入剩余的引发剂, 并逐渐升温至 95 ℃, 在此温度下保温 1.5 h, 待单体耗尽无回流时结束反应。然后降温至 35 ℃过滤出料。

2 结果与讨论

2.1 引发剂的影响

丙烯酸<sup>3</sup>/醋酸乙烯聚合属自由基聚合反应, 引发剂的量太少, 不易引发聚合; 引发剂的量太多, 容易产生暴聚。研究结果表明, 较适宜的引发剂用量为单体总量的 0.4% ~ 0.6%, 可使制备的二元共聚乳液呈现出蓝光, 乳液粒子粒度小, 乳液的稳定性也好。在本研究中引发剂分 3 次加入, 即前期加入部分引发剂以完成种子乳液的制备; 在开始滴加时补加一定量的引发剂以完成共聚乳液的制备; 在滴加结束后加入剩余的引发剂使反应尽量完全以降低乳液中单体的残留含量。

2.2 乳化剂的影响

在乳液聚合时, 乳化剂的作用是使油、水相乳化, 形成具有增溶作用的胶束粒子, 并稳定聚合反应过程所形成的胶乳粒子, 起保护胶乳粒子的作用, 防止聚合过程产生凝聚现象。乳化剂类型的选择和用量的确定是决定乳液体系稳定性的关键因素之一。本文研究了不同乳化体系对乳液性能的影响, 结果见表 1 和表 2, 可见采用阴离子型 (十二烷基苯磺酸钠 SDBS) 和非离子型 (OP- 10) 表面活性剂组成的复合乳化体系, 其中 SDBS 与 OP- 10 的质量比为 1: 2, 用量为单体总量的 1.5% ~ 2.0% 效果最好。这是因为采用非离子型表面活性剂为乳化剂的乳液聚合反应, 当温度升高时, 水分子的布朗运动加快, 水合作用减小, 水合保护层遭破坏, 聚合物乳液粒子便聚集成更大的粒子而沉降。如果采用阴离子型表面活性剂作为乳化剂, 聚合物粒子表面吸附已电离的乳化剂阴离子而带负

电, 这种带电的乳胶粒子是靠同种电荷的斥力而稳定的, 因而具有较好的机械稳定性, 但对电解质的稳定性相对较差<sup>[6, 7]</sup>。

表 1 不同型号乳化剂对乳液的影响

乳化剂	类型	对乳液的影响
PVA	阴离子	温度高时容易破乳
SDBS	阴离子	乳液不稳定
SDS	阴离子	乳液容易破乳
OP- 10	非离子	乳液稳定, 但用量大
OP- 10+ SDBS	非离子+ 阴离子	乳液稳定, 用量少
OP- 10+ SDS	非离子+ 阴离子	反应后期易破乳

表 2 乳化剂用量对乳液的影响

乳化剂用量, %	反应状况	乳液外观	贮存稳定性 (3 个月)	剥离强度 / (N/25 mm)
1.0	易破乳	暗乳白色	分层	19.3
1.5	反应平稳	蓝光	稳定	21.7
2.0	反应平稳	浅蓝光	稳定	22.1
2.5	反应平稳	浅蓝光	粘度变大	20.3

说明: 原料配比 (g): 水 100, PVA 7, VAC 25, AA 5, 引发剂 0.15, 乳化剂 OP- 10+ SDBS。

2.3 用量的影响

PVA 在乳液聚合时主要用作保护胶, 其用量对乳液的粘度及流动性影响很大, 由于 PVA 1799 的醇解度高、价格低, 所以工业上一般都用 PVA 1799。本研究也采用 PVA 1799, 乳液粘度随用量 (在 100 g 水中) 的影响见图 1, 随着用量的增加, 粘度升高很快, 乳液的初粘性和粘接强度得到改善, 但流动性下降, 且低温下容易凝胶, 影响了使用, 所以用量取 6~ 8 g/100 g 水较合适。

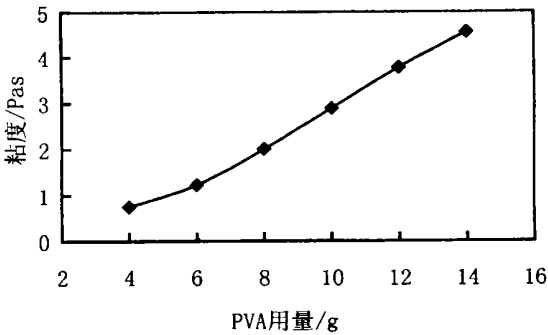


图 1 PVA 用量对乳液粘度的影响

2.4 丙烯酸用量的影响

丙烯酸的加入量对乳液粘接强度和初粘性有较大影响, 而粘接强度是衡量粘合剂质量的一项重要指标。表 3 实验数据表明, 在相同配方和反应条件下, 未加入 AA 的乳液粘接强度较共聚乳液低。当丙烯酸用量较多时, 反应不完全, 剩余单体多,

pH 小, 乳液的稳定性差, 粘接强度增加也不大。因此, AA 适宜加入量为 VAC 的 8% ~ 10%。

表 3 丙烯酸用量对乳液粘接强度及初粘性的影响

丙烯酸用量/g	剪切强度/MPa	初粘性	pH 值
0. 0	1. 1	差	4. 2
1. 0	1. 7	一般	4. 1
2. 0	2. 1	好	4. 1
2. 5	2. 2	好	3. 8
3. 5	2. 4	好	3. 2

说明: ①原料配比 (g): 水 100, PVA 7, VAC 25, 引发剂 0. 15, OP- 10+ SDBS 0. 45; ②表中的粘接强度是由牛皮纸卷接成纸管 12 h 后测得的剪切强度; ③将稀释成质量分数为 0. 43 的乳液涂布在纸张上, 室温下把两层纸粘合, 用胶辊滚压后, 然后立即剥离 (大约 100 mm/min), 测定材料被破坏的时间或视材料表面的破坏程度。

2. 5 醋酸乙烯用量的影响

由于和 AA 进行共聚, 乳液的粘接强度得到很大提高, 因而可减少 VAC 用量。表 4 是 VAC 用量对乳液粘接强度及初粘性的影响。可见, VAC 的加入量以 25~ 30 g 为好。

表 4 用量对乳液粘接强度及初粘性的影响

VAC 用量	剪切强度/MPa	初粘性	粘度/ (Pa·s)
10	0. 9	一般	1. 8~ 2. 1
20	1. 8	好	2. 3~ 2. 5
30	2. 5	好	2. 8~ 3. 2
40	2. 7	好	3. 7~ 4. 3

说明: 原料配比 (g): 水 100, PVA 7, AA 2. 5, 引发剂 0. 15, OP- 10+ SDBS 0. 45。

2. 6 反应温度的影响

研究了聚合温度对活性自由基微乳液聚合的影响, 聚合温度的提高影响乳化剂的亲水亲油值, 有可能会对聚合体系的稳定产生影响。但在实验中发现, 在选择聚合温度范围内 (70~ 85 ℃), 提高

反应温度, 只是提高了反应速率, 对乳液的胶粒大小、稳定性、粘接强度及初粘性等均没有明显影响, 因此反应可控制在回流温度 75~ 80 ℃内进行, 这是因为主要单体在常压下沸点为 72 ℃。

3 结 论

(1) 丙烯酸- 醋酸乙烯二元共聚乳液与均聚的醋酸乙烯乳液相比, 剪切强度及初粘性均有很大的提高, 同时 VAC 用量可以减少, 降低了原料成本。

(2) 二元共聚反应的最佳工艺条件是: 水 100 g, PVA 7 g, AA 2~ 2. 5 g, VAC 25~ 30 g, 引发剂 0. 15 g, OP- 10+ 0. 45 g; 反应温度 70~ 85 ℃; 搅拌器为锚式搅拌, 转速为 100~ 120 r/min。

参考文献:

[1] 张在新. 中国胶粘剂工业的发展 [J]. 中国胶粘剂, 1998, 7 (1): 40- 42.

[2] Pradas M M, Ribelles L G, Paver L T. Interaction Between Water and Polymer Chains in Poly (hydroxyethyl acrylate) Hydrogels [J]. Colloid & Polymer Science, 2001, 279 (4): 323- 330.

[3] Donescu D, Fusulan L, Gosa K. Copolymerization of Vinylacetate with Reactive Surfactants in Homogeneous Media [J]. J Macromol Sci, Pupre Appl Chem, 1977, A34 (4): 675- 684.

[4] 大森英三 (日). 丙烯酸酯及其聚合物 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.

[5] 吴利明, 吴玲玲, 曹谦. VAC/丙烯酸水运乳胶漆 [J]. 涂料工业, 1997, (3): 31- 32.

[6] 胡金生, 曹同玉, 刘庆普. 乳液聚合 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.

[7] 李坚, 孙瑞凌. 阴离子型聚氨酯乳液合成及性能研究 [J]. 江苏石油化工学院学报, 1995, 7 (3): 15- 18.

Study on the Emulsion Polymerization of Acroleic Acid- Vinyl Acetate

YANG De- ming

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The principles of emulsion polymerization of acroleic acid- vinyl acetate were discussed in this paper. The effects of amount of monomer (AA and VAC), amount of PVA, amount of reaction initiator, varieties of emulsifier and reaction temperature on the adhesive intensity and initial adhesiveness had been studied, and the optimum operation conditions were determined. The results showed that compared with the VAC emulsion, the AA- VAC emulsion had characteristics of high adhesive intensity, fine initial adhesiveness and lower product cost.

Key words: binary polymerization; emulsion; adhesive intensity; initial adhesiveness