

应用技术

共聚改性聚醋酸乙烯酯乳液的制备

杨建洲, 徐 亮, 刘 川

(陕西科技大学化学与化工学院, 陕西咸阳 712081)

摘要: 用丙烯酸丁酯(BA)对白乳胶进行共聚改性,对合成条件进行了探讨,确定了相对较佳的合成工艺,合成出一种价格合理、性能优良的木材用胶黏剂—聚醋酸乙烯酯乳液(PVAc)。通过对产物的各种性能的测试比较,及其应用性能测试,结果表明,其粘接、防冻、耐水性能良好。

关键词: 改性白乳胶;黏度;固体含量;防冻性;耐水性

中图分类号: TQ433.4 **文献表示码:** B **文章编号:** 1001-8654(2006)04-0044-03

Preparation of Polyvinyl Acetate Emulsion Modified through Copolymerization

YANG Jian-zhou, XU Liang, Liu Chuan

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi University of science & Technology, xianyang 712081, Shanxi, China)

Abstract: In this paper, white emulsion was modified by butyl acrylate, and the conditions for synthesizing a new wood adhesive-PVAc were determined. The performances, including viscosity, solid content, mechanical stability, and pH were tested. The performance for application, such as winter resistance, freeze thaw stability, and water resistance were tested and compared with that of the commonly used white emulsion. The results showed the new wood adhesive-PVAc had good performance and no pollution.

Key words: modified white emulsion; viscosity; solid content; winter resistance; water resistance

聚醋酸乙烯酯乳液(PVAc, 俗称白乳胶), 具有生产工艺简单、价格低廉、综合性能良好等特点, 已被广泛用于木材加工、建筑装潢等领域^[1]。但传统的白乳胶存在耐水性、抗冻性差等缺点, 在湿热条件下, 其胶合强度会大幅度下降, 成膜的抗蠕变性能变差, 在长时间静载荷作用下胶层会产生滑动^[2-3]。

笔者采用半连续法, 用丙烯酸丁酯对聚醋酸乙烯酯乳液进行共聚改性, 并对聚合方法进行改性和优化, 缩短了反应时间, 提高了白乳胶的耐水性、抗冻性, 且综合性能良好。

1 试验方法

1.1 试剂

醋酸乙烯(VAc), 化学纯, 上海化学试剂公司; 聚乙烯醇(PVA), 化学纯, 天津市天大化工实验厂; 丙

烯酸丁酯(BA), 化学纯, 天津市巴斯夫化工有限公司; 过硫酸钾($K_2S_2O_8$), 化学纯, 西安化学试剂厂; 乳化剂 OP-10, 分析纯, 上海助剂厂。

1.2 步骤

按配比要求将蒸馏水、聚乙烯醇加入到三口烧瓶中, 搅拌均匀并升温到 85℃, 使其完全溶解, 降温至 70℃, 加入 OP-10 乳化剂、VAc 单体和 BA 的混合液, 乳化 30 min 后, 进行剩余混合液、引发剂滴加, 滴加速度视物料回馏情况而定, 3 h 内滴加完毕。将乳液升温到 80℃, 保温 30 min, 使单体反应彻底, 降温 70℃, 调节 pH 值(碳酸氢钠), 加入增塑剂, 搅拌 10 min, 冷却至室温, 得到带兰光白色黏稠乳液。

1.3 性能的测试

1) 乳液性能: 固体含量、黏度、机械稳定性^[4-5]

2) 防冻性^[1]

① 冻融稳定性: 乳液于 $(-10 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下冷冻 16 h, 然后在 $(30 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的水浴中将冷冻后的乳液融化 1 h, 观察破乳情况;

- ② 抗冻性:乳液在 $(-5\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下冷冻 48 h 后,取出观察冻结情况。
- 3) 耐水性:参照日本农林省特殊合板标准(日本农林水产省告示第 1099 号,1997 年)中的二类板标准进行^[6]。
- 4) 胶合强度:参照 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能测试方法》进行。

2 结果与讨论

2.1 乳液性能指标

外观	白色乳液,表面光泽、细腻,无可见粒状凝聚物,较稠
固体含量	均 30%
黏度	6~7 Pa·s
pH 值	≈7
机械稳定性	35~40 min
冻融稳定性	稳定
抗冻性	不冻结
耐水性	很好

根据测试结果可看出,加入丙烯酸丁酯单体共聚改性后得到的 PVAc 乳液,其抗冻性、耐水性都较好,且各方面性能均稳定。

2.2 加料方式的选择

采用半连续法加料方式,比间歇法形成的乳液黏度高得多,这是因为前者在乳液聚合体系中,单体成饥饿状态,且乳胶粒内部聚合物浓度比间歇乳液聚合的大,故自由基链向聚合物链转移的机率大,反应更容易进行,使乳液的黏度增大。

2.3 PVA 对乳液黏度的影响

PVA 作为保护胶体,有很好的成膜性,对乳液黏度影响很大,随着 PVA 用量的增加黏度不断增大^[1]。本研究采用 PVA 质量分数为 1.6%。此外 PVA 的类型对黏度也有影响,见表 1。

表 1 PVA 醇解度与乳液黏度的关系				
Tab. 1 Relation between the PVA alcoholysis rate and the viscosity				
PVA 型号	1799	1795	1792	1788
醇解度/%	99	95	92	88
乳液黏度/(mPa·s)	864	985	1024	1214

表 1 反映出 PVAc 乳液的黏度随着醇解度的减小而增大。这是因为 PVA-1788 中含有乙酸酯基团,容易产生接枝。因 PVA 的合成方法不同,使残存的醋酸根在分子内的分布状态也不同,从而形成 PVAc 乳液黏度也不相同。

万方数据

2.4 引发剂对 PVAc 乳液的影响

引发剂($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)是聚合反应的触媒,能促进活性基团的形成。用量过少,反应不完全;用量过多接枝反应较易进行,但引发速度过快,反应剧烈,使乳液黏度增大(见表 2)。

表 2 引发剂与 PVAc 黏度、固体含量的关系		
Tab. 2 Relation between the initiator and the PVAc viscosity, solid content		
$\omega(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)/\%$	黏度/(Pa·s)	固体含量/%
0.2	2.20	18.2
0.4	3.56	22.2
0.6	5.12	32.7
0.8	6.30	33.6
1.0	5.51	31.5

在一定聚合温度下,随着引发剂量的增加,黏度、固体含量增大,当引发剂质量分数为 0.8%时,黏度最大,为 6.30 Pa·s,固体含量 33.6%;当引发剂质量分数继续增加时,乳液黏度反而下降,而固体含量基本不变。

2.5 乳化剂对 PVAc 乳液的影响

乳化剂 OP-10 质量分数对乳液的影响见表 3。

表 3 OP-10 对 PVAc 黏度的关系					
Tab. 3 Relation between the OP-10 and the viscosity					
性能	$\omega(\text{OP-10})/\%$				
	1.43	2.14	2.86	3.57	4.29
反应影响	不稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
黏度/(Pa·s)	1.98	3.43	4.31	4.16	3.72

在其他条件均不改变的情况下,OP-10 质量分数过小,乳液稳定性差,易破乳;乳液黏度则随 OP-10 质量分数的增加而增大,当 OP-10 的质量分数为 2.86%时,黏度最大;OP-10 质量分数超过最佳值时,乳液颗粒粒径变大,黏度反而下降。一般 OP-10 的质量分数以 2%~3%为宜。

2.6 BA 对 PVAc 乳液的影响

在其他条件不变的情况下,BA 的质量分数对 PVAc 乳液的固体含量、黏度、机械稳定性能、贮存稳定性、冻融稳定性、抗冻性的影响如表 4 所示。

表 4 单体组成比 BA 与 PVAc 性能的关系					
Tab. 4 Relation between the reactant ratio of monomer and the PVAc performance					
$\omega(\text{BA})/\%$	固体含量/%	黏度/(Pa·s)	机械稳定性能/min	冻融稳定性	抗冻性
0	20.1	0.19	10	不稳定	凝胶
15	22.2	0.25	15	不稳定	凝胶
20	28.3	0.60	15	不稳定	凝胶
25	28.3	2.25	20	不稳定	不凝胶
30	32.7	4.95	30	稳定	不凝胶
35	33.6	6.30	40	稳定	不凝胶

由表 4 可看出,随着 BA 质量分数的增加,乳液的性能都增强。BA 的玻璃化温度为 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$,BA 的加入,降低了乳液的玻璃化温度,从而降低了最低成膜温度、提高了共聚产物的塑性和产品的性能。

2.7 反应温度对 PVAc 性能的影响

在反应物配比、加料方式及其他条件不变的情况下,反应温度对 PVAc 乳液的黏度、固体含量的影响很大。

表 5 反应温度与 PVAc 黏度、固体含量的关系
Tab. 5 Relation between the reactive temperature and the viscosity,solid content

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	黏度/ $(\text{Pa}\cdot\text{s})$	固体含量/ $\%$
60	4.97	28.7
65	5.39	30.4
70	5.82	31.8
75	6.30	33.6
80	6.04	32.4

从表 5 可以看出反应温度对 PVAc 黏度和固体含量的关系:随着温度的升高,都呈上升趋势,且到 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最大,其原因是该聚合反应为放热反应;但反应温度达到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,超过 VAc 单体的沸点 ($72\text{ }^{\circ}\text{C}$) 会使回馏量增加,消耗能量,使得参加聚合的单体量减小,并且回流还使得反应体系的温度降低,所以其黏度和固体含量会有一定程度的降低。而在低温时反应速度慢,反应不完全,乳液黏度低,固体含量也不高。因此,反应适合在 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右进行。

2.8 乳液的应用性能测试比较

对未改性白乳胶、市售白乳胶及改性白乳胶进行防冻性、冻融稳定性、耐水性测试。采用杨木单板,规格为 $60\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 2\text{ mm}$;胶合工艺为:涂胶量 $300\text{ g}/\text{m}^2$ (双面);热压温度 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$;热压时间 $30\text{ s}/\text{mm}$;压力 $0.8\sim 1.0\text{ MPa}$ 。耐水性能和表面胶合强度均按 GB/T 17657-1999 测定,结果见表 6。

表 6 几种白乳胶应用性能对比
Tab. 6 A comparison with applied performance of several white emulsions

检测性能	未改性白乳胶	市售白乳胶	改性白乳胶
冻融稳定性	不稳定	稳定	稳定
防冻性	冻结	不冻结	不冻结
耐水性	全部剥离	不剥离	不剥离
胶合强度/ MPa	1.4	4.2	6.1

由表 6 可以看出,改性后的白乳胶在冻融稳定性、防冻性、耐水性、耐热性、胶合强度方面都有了显著的提高。

3 结论

- 1) 适当的软单体和官能单体按一定比例进行共聚,可获得性能优良的 PVAc 乳液。
- 2) 提高反应温度可减少聚合反应时间。
- 3) 当反应温度为 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$,乳化剂质量分数 2.86% 、引发剂的质量分数 0.6% 、BA 的质量分数 35% ,使用 PVA-1788,采用半连续法加料时得到性能优良的 PVAc 乳液。

参考文献:

[1] 王平华,汪倩文,宋功品. 共聚型聚酯酸乙烯酯乳液胶粘剂的研制[J]. 中国胶粘剂,2004,13(1):33-35
[2] 顾继友,陈丽娟. 聚酯酸乙烯酯乳液胶粘剂的改性研究[J]. 中国胶粘剂,2002,11(1):22-24
[3] 申迎华. 脲-三聚氰胺-甲醛树脂对白乳胶的改性研究[J]. 太原理工大学学报,2001,32(1):37-39.
[4] 严小文,吴国金. 醋酸乙烯酯乳液改性研究[J]. 化学与粘合,2002(3):106-108.
[5] 徐叶新,阎成友,杜奕,等. 新型改性醋酸乙烯酯共聚物乳液的研究[J]. 化学建材,2003(5):33-36.
[6] 张求慧,吴瑞萱,韦静,等. 聚乙酸乙烯酯乳液胶的改性[J]. 木材工业,2001,15(1):26-27,30.

(责任编辑 鲍加芬)

会展资讯

EUMABOIS 展会日程更新

欧洲木工机械制造商理事会(EUMABOIS)近日公布,在其 2006 年度支持并参与主办的展会日程中,将新增加 2006 年 10 月 25—28 日,在芬兰 Lahti 举办的“WOODWORKING 2006”展会。

芬兰的木材工业发达,不仅在原木、锯材等加工领域拥有先进的技术,而且非常注重木材的二次加工利用和高附加值产品开发,尤其是建筑用实木制品的加工技术。

在其 2004 年度的展会上,共有 20 个国家的 213 位展商参展,包括芬兰本土及来自波罗的海、俄罗斯、

和北欧国家的专业人士逾 1 万到会参观。本刊讯

2006 下半年 Eumaboiss 在全球的展览日程		
展会名称	地点(国家与城市)	时间
LIGNUMEXPO	斯洛伐克, Nitra	9 月 26—29 日
WOODPROCESSING	乌克兰, Kiev	10 月 2—6 日
W6-WORKING WITH WOOD	英国, Birmingham	10 月 8—11 日
FIMAP	葡萄牙, Porto	10 月 11—14 日
WOODWORKING	芬兰, Lahti	10 月 25—28 日
VIETNAMWOOD	越南, Ho Chi Minh City	10 月 19—22 日
WOODEX	俄罗斯, Moscow	12 月 5—8 日