

高耐水性乳白胶的研制

编者按:永港伟方(北京)科技有限公司,是专业从事于林产工业化学品的研发、生产和销售的高新技术企业,其技术产品涵盖了人造板、木材工业胶黏剂、木材改性与保护等领域,其拳头产品为“环保人造板生产技术系统解决方案及产品”。永港伟方专栏系本刊与永港伟方(北京)科技有限公司共同策划,由致力于环保型人造板生产技术研究的专家,围绕焦点问题,从宏观到微观进行全面探讨,旨在共同促进我国人造板行业的技术提升与可持续发展。

吴伟剑¹, 顾继友²

(1. 永港伟方(北京)科技股份有限公司, 北京 100080; 2. 东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 通过引入疏水性单体、反应性有机硅单体、交联单体参与乙酸乙烯酯共聚反应,以提高聚乙酸乙烯酯乳液(PVAc乳液)的耐水性。采用正交试验,确定了乳液合成中各种单体的最佳配比。试验结果表明,通过单体共聚改性,可提高PVAc乳液的耐水性。

关键词: 聚乙酸乙烯酯乳液胶; 改性; 耐水性

中图分类号:TQ433.4 文献标识码:B 文章编号:1001-8654(2007)05-0041-03

Preparation of a Polyvinyl Acetate Adhesive with High Water Resistance

WU Wei-jian¹, GU Ji-you²

(1. Everfirst Wisefund Technology(Beijing)CO., LTD, Beijing 100080, China;

2. Material Science and Technology College, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: To improve the water resistance of polyvinyl acetate adhesive(PVAc), a hydrophobic monomer, reactant organic silicone, and cross-linking agents were introduced during its preparation. A further orthogonal experiment was conducted to determine the optimum ratios of the copolymerizable monomers. Other tests on the properties of the modified adhesive verified that introducing monomers to copolymerize with vinyl acetate was an effective way to prepare a PVAc with high water resistance.

Key words: polyvinyl acetate adhesive(PVAc); modification; water resistance

聚乙酸乙烯酯乳液(PVAc乳液,俗称乳白胶)由于原料来源丰富,粘接性能优良,使用方便且无污染,因此广泛应用于木材加工、家具制造、建筑装潢等行业,是现今用量最大的乳液胶。由于乙酸乙烯酯分子中的酯基空间位阻小,遇水容易水解,特别是随着温度的升高,其酯基的水解速度加快,导致PVAc乳液胶膜的耐水性不好。同时,在乳液聚合中,加入了大

量的聚乙烯醇和表面活性剂等亲水化合物,也是影响PVAc乳液耐水性的原因之一^[1]。改善PVAc乳液的耐水性,目前的研究主要从改性单体共聚、改性保护胶体、引入反应性乳化剂、交联剂共混等方面入手。本试验采用引入3种改性单体参与乳液共聚的方法,研制出的乳白胶可耐80℃热水浸泡3h。

1 试验部分

1.1 主要试剂及仪器设备

乙酸乙烯酯(使用前常压蒸馏,取72~73℃馏

收稿日期:2007-07-30; 修改稿:2007-08-24

作者简介:吴伟剑(1982—),男,永港伟方(北京)科技股份有限公司硕士。

分)、聚乙烯醇(PVA-217)、乳化剂 OP-10,为工业品;高级脂肪酸酯类单体(DT)、有机硅类单体(NQ)、丙烯酸(AA)、十二烷基硫酸钠(SDS)、碳酸钠(Na_2CO_3)、过硫酸铵(APS)等,均为分析纯。

日本岛津 AG-107A 数控电子万能力学实验机,NDJ-1 旋转黏度计,JB-D 型电动搅拌器,pHS-25 型 pH 计。

1.2 乳液聚合工艺

采用半连续乳液聚合方法,即在反应釜中加入水、PVA、乳化剂、缓冲剂,搅拌溶解均匀后,加入前期种子单体。再搅拌一定时间,加入前期引发剂溶液,升温至 78℃。当单体回流消失后,滴加后期单体,同时补加引发剂。所有单体滴加完毕,补加后期引发剂并升温到 90℃,保温 1 h 后出料。

1.3 乳液性能测试

外观、pH 值、固体含量、黏度、稀释稳定性,均按 GB/T 11175-2002《合成树脂乳液试验方法》测定。按 HG/T 2727-1995《聚乙酸乙烯酯乳液木材胶粘剂》要求制作耐水性检测试件,分别在 30 和 80℃水中浸泡 3 h,然后测试试件的强度。

2 结果与讨论

2.1 有机硅类单体(NQ)对乳液性能的影响

在乙酸乙烯酯乳液聚合中,单独引入了 NQ 参与共聚改性。NQ 为带有不饱和基的单体,能与乙酸乙烯酯单体共聚,进而交联到乳胶粒子上,共聚后在乳胶粒内部产生的 Si-OR 基团,在涂膜固化时遇水分解产生硅醇基,相互缩合交联,生成 Si-O-Si 键,形成螺旋形结构的聚硅氧烷化合物,可阻止液态水通过。同时, Si-OR 基团与被粘材料极性表面的有机基团(-OH)反应,形成有机硅与基料相互渗透的网状结构,表现出很强的内聚力和干强度^[2]。

由表 1 可以看出,随着 NQ 用量(占单体总量的比值)的增加,胶层的干强度值变化不大,而湿强度明

表 1 不同用量 NQ 改性后乳液性能

性能指标	NQ 用量/%				
	2	4	6	8	10
外观	白色均匀乳状液				
固体含量/%	45	45	45	45	45
黏度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}(25^\circ\text{C})$	10	15	25	28	30
pH 值	5~7	5~7	5~7	5~7	5~7
贮存期/月	6	3	1	0.5	0.5
干压剪强度/MPa	9.9	10.3	9.5	11.1	10.9
湿压剪强度(30℃)/MPa	0.92	1.35	1.47	1.73	2.10

显增强。这是因为 NQ 交联到聚合物中后,可阻止液态水在胶膜中的扩散速度,故能提高乳液胶膜的耐水性能。在试验过程中还发现,随着 NQ 用量的增大,易使单体在乳液聚合过程中的回流速度加快,单体反应减慢,乳液聚合时间明显延长,乳液贮存期缩短。所以综合考虑,确定 NQ 的适宜用量为单体总量的 2%左右。

2.2 高级脂肪酸酯类单体(DT)对乳液性能的影响

DT 是一种具有高度分支的活性的单体,含有大体积、非极性的叔碳基团和活性双键。与乙酸乙烯共聚后,单体中的憎水支链引入到聚合物中,提高了共聚物的疏水性;另一方面,其支链的位阻效应能屏蔽酯基,从而大大提高聚合物的耐水性能^[3]。DT 用量少,改性效果不明显;反之,则不仅会增加生产成本,还可导致胶层变软,降低胶层的干强度。

由表 2 可知,随着 DT 用量(占单体总量的比值)的增加,乳液胶层的干强度明显降低,这是因为 DT 玻璃化温度低,其用量大后能使胶膜变软,从而影响干强度。而 DT 对改善乳液胶膜的耐水性能效果显著,随着其用量的增多,胶层的湿强度值明显提高。DT 与乙酸乙烯酯单体共聚,整个反应过程平稳、反应速度较快,合成的乳液各项性能优良。

表 2 不同用量 DT 改性后乳液性能

性能指标	DT 用量/%				
	5	10	15	20	25
外观	白色均匀乳状液				
固体含量/%	45	45	45	45	45
黏度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}(25^\circ\text{C})$	3.5	4.6	5.9	7.3	9.5
pH 值	5~7	5~7	5~7	5~7	5~7
贮存期/月	>6	>6	>6	>6	>6
干压剪强度/MPa	11.3	10.9	9.2	8.5	7.8
湿压剪强度(30℃)/MPa	0.78	1.15	1.41	1.62	1.84

2.3 乳液配方优化正交试验

根据前期单因素试验,确定改性用 DT 的用量范围。同时参考前人的研究经验,确定丙烯酸(AA)的大致用量范围^[4]。进一步正交试验以 PVA、DT、AA 为变化因子,以考察各因子交互作用对乳液性能的影响,确定乳液共聚改性的最佳工艺和配方。试验按 $L_9(3^4)$ 安排,变化因子水平见表 3。平均每个胶样制作 6 个强度检测用试件,测试其在 80℃水中泡 3 h 后的湿剪切强度。强度检测结果及数据分析见表 4。

从表 4 直观分析可以看出:3 个因子对湿强度影响的显著性顺序为 $B>A>C$,最佳配方为 $A_3B_2C_2$ 。

表 3 变化因子与水平

因子	水平		
	1	2	3
A PVA 用量	0.09	0.08	0.07
B DT 用量 /%	22.5	20.0	17.5
C AA 用量 /%	0.5	1.0	1.5

注:PVA 胶体的用量以其与单体总量的比值计;DT、AA 等单体的用量以其占单体总质量的比例计。

表 4 湿剪切强度数据分析

试验号	因子与水平			湿强度平均值/MPa
	A	B	C	
1	1	1	1	1.35
2	1	2	2	2.69
3	1	3	3	0.78
4	2	1	2	0.39
5	2	2	3	1.30
6	2	3	1	0.91
7	3	1	3	1.22
8	3	2	1	2.32
9	3	3	2	1.56
K ₁	4.81	2.96	4.58	
K ₂	2.60	6.31	4.63	
K ₃	5.09	3.24	3.30	
k ₁	1.60	0.99	1.53	
k ₂	0.87	2.10	1.54	
k ₃	1.70	1.08	1.10	
R _j	0.83	1.12	0.45	

DT 对乳液的耐水性能影响显著。其用量为 17.5% 时,合成乳液的耐水效果不理想;而用量增加到 22.5% 时,乳液的湿强度反而下降。比较可见,其用量为 20% 时,乳液的耐水性能较好。

PVA 含大量羟基,在乙酸乙烯酯乳液中起保护胶体的作用,同时在乳液聚合过程中也能起到乳化剂的作用^[5]。适量 PVA 有利于提高乳液胶黏度,增强其初黏力。但 PVA 用量过多,反会由于体系黏度过大,使乳液聚合速度减慢;同时,带入大量的亲水性羟基,从而导致乳液的耐水性变差。在本研究范围内,

PVA 用量为 7% 时,乳液的耐水性能较好。

AA 是带有双键、羧基的交联型单体,在乳液聚合中会接枝到聚合物链中;在胶层固化后,AA 中的羧基进一步交联,使聚合物形成三维网状结构,提高胶膜的耐水性能^[6]。AA 用量少时,改性效果不明显;用量过大则会使体系黏度增大,影响乳液的贮存稳定性能。本试验结果表明,AA 用量为 1% 时,乳液的耐水性能较好。

3 结论

1) 改性单体 NQ 参与共聚,能明显提高 PVAc 乳液胶层的耐水性能。本试验条件下,其合适用量为单体总量的 2% 左右。

2) DT 单体能改善乙酸乙烯酯乳液的性能,其合适用量为单体总量的 20% 左右。

3) 通过正交试验,得到各种单体的最佳用量配比为:VAc 77%、DT 20%、NQ 2%、AA 1%;PVA 胶体用量为单体总量的 9%,合成出的 PVAc 乳液能耐 80℃ 热水浸泡 3 h。

参考文献:

[1] 袁才登. 乳液胶黏剂[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
[2] 傅世昭,张其震. 有机硅改性 VAc/BA/AA 共聚乳液胶黏剂的研究[J]. 胶体与聚合物,2001,19(1):18-21.
[3] 周广荣,顾继友. 高级脂肪酸酯-醋酸乙烯酯共聚改性研究[J]. 粘接,2005,26(2):22-23.
[4] 刘景民,黄志强,王洛礼,等. VAc/AA 共聚乳液胶黏剂的合成与性能研究[J]. 胶体与聚合物,1999,17(1):6-8.
[5] 吴伟剑,顾继友,刘海英. 聚酯酸乙酯乳液耐水性改性研究进展[J]. 化学与粘合,2006,28(5):345-348.
[6] 孙日圣,郑武. 丙烯酸改性聚酯酸乙酯乳液的研究[J]. 化学与粘合,1997(3):140-142.

(责任编辑 向 琴)

展示独特魅力 促进行业发展
欢迎订阅《林业机械与木工设备》月刊杂志

1966 年创刊,国家林业局主管,哈尔滨林业机械研究所主办,中国林业机械协会、中国林学会林业机械分会、国家木工机械质量监督检测中心协办。熔学术、技术、知识、信息于一炉,主要报道国内外林业与木工机械、人造板设备相关的研究、设计、制造、试验、使用维修和经营管理等方面的新成果及先进经验。

大 16 开本,国内外公开发行,每期定价 5 元,全年 60 元。由各地邮局征订(邮发代号 14-74),也可直

接汇款到编辑部联系订阅。

邮局汇款 地址:哈尔滨市学府路 374 号(150086),收款人:《林业机械与木工设备》编辑部,电话:0451-86663021,传真:0451-86680140, Email:linji1966@163.com

银行汇款 户名:国家林业局哈尔滨林业机械研究所,开户行:中国建设银行黑龙江省分行营业室(105261080002),账号:2301868851050007366