

应用技术

叔碳酸乙烯酯改性醋酸乙烯酯乳液的性能分析

刘海英, 顾继友, 张彦华, 谭海彦, 阮光峰

(东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江哈尔滨 150040)

摘要: 采用半连续种子乳液聚合法,合成醋酸乙烯酯/叔碳酸乙烯酯(VAc/Veova10)共聚乳液,考察 Veova10 的加量对共聚乳液胶膜的玻璃化转变温度和模量,乳液的粘接性能、稳定性能、黏度及微观状态的影响,结果表明:共聚改性后胶膜的低温脆性得到改善,乳液粘接性能略降低,贮存稳定性、稀释稳定性良好。

关键词: 醋酸乙烯酯; 叔碳酸乙烯酯; 乳液; 胶黏剂

中图分类号:TQ 433

文献标识码:B

文章编号:1001-8654(2009)04-0043-04

Effect of Vinyl Ester of Versatic Acids on Properties of Modified Vinyl Acetate Latex

LIU Hai-ying, GU Ji-you, ZHANG Yan-hua, TAN Hai-yan, RUAN Guang-feng

(College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: A copolymer latex of vinyl acetate(VAc)and vinyl ester of versatic acid(Veova10)was prepared by semi-continuous seeding emulsion polymerization. Some basic properties of the copolymer latex were found to be dependent upon the addition of Veova10. The results showed that: 1) low-temperature brittleness of the latex film was improved; 2) the shear strength of the copolymer latex decreased when the percentage of Veova10 was increased; 3) storage stability and dilution stability the copolymer latex were good when the percentage of Veova10 was below 30% of the total weight of all monomers.

Key words: vinyl acetate; vinyl ester of versatic acid; latex; adhesive

聚醋酸乙烯(polyvinyl acetate,PVAc)乳液是一种环保型的水性乳液,作为胶黏剂、涂料,广泛用于纺织、装潢、包装、建筑等领域,但在耐寒、耐水、耐热等方面的性能较差,在低温时硬脆,对塑料、金属的粘接性能较差,因而应用受到限制。与玻璃化温度低的单体共聚,是改善乳液胶膜低温脆性的有效方法^[1-3]。常用的单体如丙烯酸酯类、叔碳酸乙烯酯类等。

叔碳酸乙烯酯(Vinyl ester of versatic acids, Veova)是一种包含高度支链化的饱和脂肪酸乙烯酯,有 Veova9、Veova10、Veova11 等多个系列产品,其均聚物的玻璃化转变温度不同。当 Veova 与 VAc 共聚时,其单体的竞聚率(均聚和共聚链增长速率常数之比,表征两单体的相对活性)与后者相当,工艺容易控制。因此,涂料行业常用 VAc/Veova10 共聚乳液^[4],但在木材胶黏剂领域的研究较少。

Veova10 均聚物的玻璃化温度为 -3°C ,低于 PVAc 均聚物的玻璃化温度 28°C ,在理论上, Veova10 与 VAc 共聚后,可降低 PVAc 乳液胶膜的玻璃化温度,适当的用量可增强乳液的成膜性,有利

收稿日期:2009-01-18; 修改日期:2009-05-15

基金项目:哈尔滨市攻关项目“E0 级排放(不含甲醛和苯)胶黏剂关键技术”(2008AA4B6006);东北林业大学青年科研基金(09012)。

作者简介:刘海英(1975—),女,东北林业大学材料科学与工程学院讲师,博士研究生。

通讯作者:顾继友,男,东北林业大学教授,博士生导师。

于冬季施工。因此,笔者探讨了 Veova10/VAc 共聚乳液的基本性能,旨在制备改性乳液胶的后续研究奠定基础。

1 试验原料和方法

1.1 原料

醋酸乙烯酯(VAc)、叔碳酸乙烯酯(Veova10),分析纯;过硫酸钾(PPS)为引发剂,磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)为缓冲剂,两者均配制为溶液待用;乳化剂为非离子和阴离子乳化剂的复合体系;聚乙烯醇(PVA 1788)为保护胶体,在 90 °C 下,溶解为质量分数为 10% 的水溶液待用。

1.2 共聚乳液合成

采用半连续种子乳液聚合法合成乳液。在四口瓶中,加入部分 VAc 和 Veova10 的混合单体、乳化剂和 PVA 1788 水溶液,及适量去离子水,70 °C 下制备种子乳液;升温至 75~80 °C,滴加上述剩余混合单体,分批加入引发剂 PPS 和缓冲剂 Na_2HPO_4 的水溶液;滴加结束后升温至 85 °C,保温 30 min,然后降温出料。

1.3 性能测试及分析方法

鉴于本试验的目的是改善 PVAc 乳液的低温脆性,考察 Veova10 单体的用量(其占混合单体的质量分数)对共聚乳液性能的影响,故首先测试胶膜的玻璃化转变温度(T_g)和模量等指标;其次,考虑乳液的用途,测试粘接强度、稳定性能、黏度等指标。

1) 胶膜的 T_g 和模量:采用动态热机械分析(dynamic mechanical analysis, DMA)法,使用德国耐驰公司动态力学分析仪 DMA242 进行测试。

2) 乳液的粘接强度:按照 HG/T 2727-1995《聚乙酸乙烯酯乳液木材胶黏剂》,测试干态和湿态剪切强度。试样为白桦木(*Betula platyphylla*),胶接面积为 25 mm×25 mm,涂胶量为 100 g/m²,施加 0.49~0.98 MPa 的压力,保压 24 h 后进行测试。

3) 乳液的稳定性能:包括如下 3 项。

① 聚合稳定性:主要考察种子制备和滴加阶段,乳液体系的稳定性。如果出现乳液分层破乳、产生粗粒子或凝聚现象,则视为不稳定。② 稀释稳定性:衡量在水为溶剂的情况下,乳胶粒子在重力场下的稳定情况。参照 GB/T 11175-2002《合成树脂乳液试验方法》进行,通过上清液和沉淀层的体积来判断。上清液和沉淀层的体积越小,乳液的稀释稳定性越好。③ 贮存稳定性:将制备的乳液在室温放置 3 个月,观

察其外观状态。如有黏度急剧增大、凝聚、分层破乳现象,则视为不稳定。

4) 乳液的其他性能:参照 GB/T 11175-2002 测试乳液的固体含量;在 (30±0.5) °C 条件下,用 DNJ-1 型旋转黏度计测试乳液的流动性能;并采用 LS601A 激光粒度分析仪和 QUANTA 200 扫描电镜,测定乳液粒子的大小和微观形态。

2 试验结果与讨论

2.1 VAc/Veova10 共聚乳液胶膜的 T_g 和模量

T_g 是材料由玻璃态转变为橡胶态的温度,是高分子链段运动的起始温度。因此,如果乳液胶膜的 T_g 处于室温之下,材料呈现橡胶态,高分子链段可以运动,乳液胶膜的成膜性好。材料在 T_g 附近所受到的粘滞阻力较大,损耗角正切值 $\tan\delta$ 出现峰值。利用该原理,可知材料的 T_g 。本试验条件下,胶膜的 T_g 与 Veova10 用量的关系如图 1 所示。

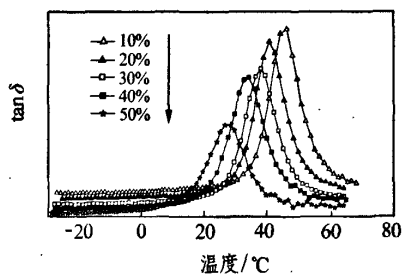


图 1 Veova10 用量对胶膜玻璃化转变温度的影响

Fig. 1 Effect of Veova10 on glass transition temperature of the copolymer latex film

由图 1 可知, Veova10 的用量越大,乳液胶膜的 T_g 越低,胶膜越软,这是因为 Veova10 均聚物的 T_g 比 VAc 均聚物的低。根据 FOX 方程(1)可知,共聚后胶膜的 T_g 比 VAc 均聚物的降低,共聚物的链段在室温的活动能力增加,乳液胶膜的低温成膜性得以增强,从而改善了 PVAc 的低温脆性。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

式中: w_1 和 w_2 是每种单体的质量分数; T_{g1} 和 T_{g2} 是每种单体均聚物的玻璃化转变温度。

乳液胶膜的存储模量随 Veova10 用量的变化,如图 2 所示。可知,随着 Veova10 用量的增加,胶膜的存储模量降低,即胶膜本身的强度亦降低。考虑到成本和力学性能方面的问题, Veova10 的加入量控制在 20% 以内。

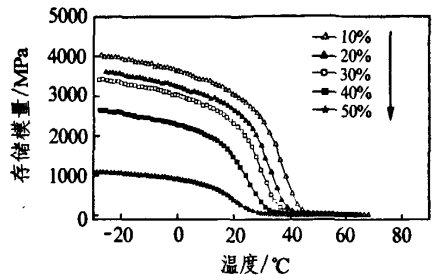


图 2 Veova10 用量对胶膜存储模量的影响
Fig. 2 Effect of Veova10 on storage modulus of the copolymer latex film

2.2 乳液的粘接性能

Veova10/VAc 共聚乳液的粘接性能如图 3 所示。由图 3 可知,随着 Veova10 用量的增加,共聚乳液的干态和湿态剪切强度均降低。

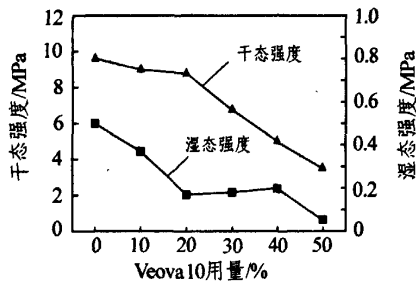


图 3 Veova10 加入量对共聚乳液干、湿态强度的影响
Fig. 3 Effect of Veova10 on dry strength and wet strength of the copolymer latex

对干态剪切强度,在 Veova10 用量低于 20% 时的影响不大;但用量大于 30% 时,强度的降幅加快;当用量达 50% 时,强度降至 3.48 MPa。对湿态剪切强度,Veova10 加入后的总体趋势是强度降低,当 Veova10 用量达 50% 时,强度降至 0.05 MPa。所以,应将 Veova10 的用量控制在 20% 以内,避免乳液的强度损失过大。

乳液粘接表面的破坏类型有 4 种:被胶接物破坏、胶层内聚破坏、界面破坏、混合破坏。本试验的破坏均发生在胶层内,说明胶层强度决定了体系的粘接强度。图 2 的结果表明,加入 Veova10 后,胶膜的存储模量降低,即胶膜本身的强度降低,故乳液的粘接性能下降。

2.3 乳液的稳定性能

Veova10 的用量为 0~50% 时,对共聚乳液稳定性的影响,如表 1 所示。

表 1 Veova10 加入量对共聚乳液稳定性能的影响

Tab. 1 Effect of Veova10 on stability properties of latex

Veova10 用量/%	聚合稳定性	稀释稳定性/ (mL/mL)	贮存稳 定性	固体含 量/%
0	均匀乳液	3.0/0	均匀乳液	42.8
10	均匀乳液	2.0/0	均匀乳液	42.5
20	均匀乳液	1.5/0	均匀乳液	42.7
30	均匀乳液	1.0/0	分层	42.6
40	滴加阶段有泡沫	0.5/0	分层	42.6
50	滴加阶段有泡沫	0/0	分层	42.3

1) 聚合稳定性 由表 1 可知,Veova10 加入量为 0~30% 时,聚合反应可稳定进行;用量大于 40% 时,在单体滴加阶段出现泡沫,乳液出现分层现象,聚合反应不稳定。

Veova10 的加入量不同引起聚合稳定性的差异,与乳化剂和保护胶体对聚合单体(VAc/Veova10)的保护效能有关。VAc 和 Veova10 的化学结构不同,与乳化剂和保护胶体的吸附能力和相互作用不同,从而影响聚合反应的稳定性。

2) 稀释稳定性 在本试验范围内,加入 Veova10 后,上清液水层体积减小,均无沉淀产生,说明乳液的稀释稳定性提高。这是因为乳液稀释后,乳胶粒子之间的距离增大,乳化剂和保护胶体 PVA 的分子链均发生伸展,其浓度相对降低,故以乳化剂和保护胶体为保护层的乳胶粒子的稳定性受到影响,从而影响乳液的稀释稳定性。

3) 贮存稳定性 乳液的贮存稳定性随着 Veova10 用量的增大而降低,这是因为 Veova10 与 VAc 的化学结构不同,当 Veova10 用量增加时,所使用的乳化剂对混合单体的保护能力下降,故乳液的贮存稳定性降低。

2.4 乳液的固体含量、黏度

1) 固体含量 由表 1 可知,Veova10 的用量对乳液的固体含量无明显影响。这是因为 VAc 和 Veova10 的竞聚率相当,自由基和单体的聚合反应活性相当,聚合反应速率在同等的条件下相当,所以,共聚乳液的固体含量在本试验范围内基本相当。

2) 黏度 如图 4 所示,随 Veova10 用量的增加,乳胶粒的比表面积降低,而乳液的黏度增大。

通常来讲,如果乳胶粒的比表面积越小,乳胶粒之间运动时相互摩擦力越小,黏度应越小,但本试验的结果相反。这是由于乳液的黏度是由外相黏度和内相黏度共同决定的。外相黏度指的是聚乙烯醇等保护胶体产生的黏度,内相黏度指的是由粒子与粒子

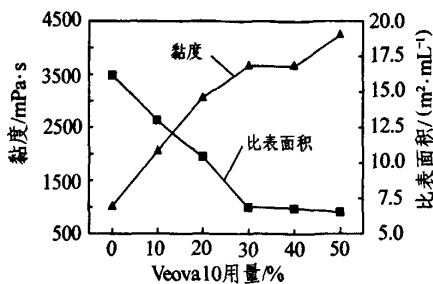


图4 Veova10用量对乳胶粒比表面积和黏度的影响
Fig. 4 Effect of Veova10 on viscosity and specific surface area of the latex particles

之间产生的黏度。由于 Veova10 用量的不同,对聚乙烯醇的存在状态有影响,从而影响乳液的外相黏度。由试验结果可知,本试验条件下乳液的外相黏度主要决定乳液的黏度。因此,虽然乳胶粒径的比表面积减小,乳液的黏度反而越大。

2.5 共聚乳液的综合性能

取 Veova10 用量为 20%(根据 FOX 方程计算可知,共聚乳液理论上的 T_g 为 21℃,接近室温),合成的 VAc/Veova10 共聚乳液,其主要性能指标与常规 PVAc 乳液的比较结果,列于表 2。

表2 VAc/Veova10 共聚乳液与普通 PVAc 乳液的主要性能指标对比

性能指标	PVAc	VAc/Veova10
固体含量/%	42.8	42.7
玻璃化转变温度 T_g /℃	29.1	14.2
胶膜的储存模量 /MPa	3111.9	2629.4
干态压缩剪切强度 /MPa	9.60	8.78
贮存稳定性	均匀乳液	均匀乳液
稀释稳定性/(mL/mL)	3.0/0	1.5/0
平均粒径 / μ m	0.41	0.65

改性前后,两种乳液的 SEM 电镜照片如图 5 所示。由图 5 可见,两种乳液整体分散效果均良好;PVAc 乳液的乳胶颗粒呈球形,与 Veova10 共聚后,

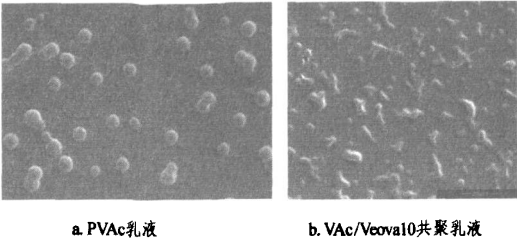


图5 PVAc 乳液和 VAc/Veova10 共聚乳液 SEM 照片
Fig. 5 SEM photos of PVAc and VAc/Veova10 copolymer latex

由于 T_g 降低,乳胶颗粒容易变形,粒子之间容易粘连,粒子呈现不规则形状。

3 结论

- 1) Veova10 与 VAc 共聚后,共聚乳液胶膜的玻璃化转变温度和模量降低,低温脆性得到改善,乳液的贮存稳定性和稀释稳定性良好。
- 2) 考虑到成本和应用性能方面的问题,Veova10 的加入量控制在 20%以内。
- 3) 加入 Veova10 后,乳液的粘接性能略有降低,可通过加入少量极性的含有羧基的功能性单体,改善共聚乳液的粘接性能,用于胶黏剂行业。

参考文献:

[1] 杨建洲,徐亮,刘川. 共聚改性聚醋酸乙烯酯乳液的制备[J]. 木材工业, 2006, 20(4): 44-46.
[2] Ayfer Sarac, Huseyin Yildirim. Effect of initiators and ethoxylation degree of non-ionic emulsifiers on vinyl acetate and butyl acrylate emulsion copolymerization in the loop reactor[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(2): 537-543.
[3] 张小伟,雷自强,罗策. 叔碳酸乙烯酯改性聚醋酸乙烯酯乳液的制备研究[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2008, 44(4): 75-80.
[4] 于翔,孔红春,孙兰波. 叔碳酸酯衍生物在涂料中的应用[J]. 涂料工业, 2002, 32(11): 38-41.

(责任编辑 向琴)

市场动态

2009 年 1 季度意大利木工机械销量仍显跌势

据 Acimall 的调查研究,其会员企业在 2009 年 1 季度的订单数量,同比 2008 年下降了 54.8%,其国内订单减少 50.6%,国外订单缩减 56%。受访公司中,就业情况稳定和缩减的各占一半。
尽管当前形势困难,仍有一些迹象显示,受访企业对未来市场充满信心,尤其是国际市场。30%的受

访公司相信其外国订单将增长,40%的公司期待着稳定,仅 30%持悲观情绪,认为仍会下滑。
对国内市场的展望则不如国外市场乐观,相信销售会增长的仅占 17%,40%的认为下滑,余 43%期待稳定。

本刊讯