

低热封包装材料用丙烯酸酯乳液的合成研究

刘桃凤¹, 吴绥菊^{1*}, 朱 鹏², 马海燕²

(1. 南通大学 纺织服装学院, 江苏 南通 226019; 2. 南通大学 化学化工学院, 江苏 南通 226019)

摘要: 针对双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)包装材料, 制备低热封丙烯酸乳液涂层材料. 通过考察聚合工艺, 调节单体比例、乳化剂、引发剂及其用量, 测定乳液性能. 研究表明: 以十二烷基硫酸钠(K12)作为乳化剂, 其适中的质量分数为 0.5%, 以质量分数为 0.5%的过硫酸铵作为引发剂, 软硬单体按质量比为 1:1 混合, 进一步加入质量分数为 2%的功能性单体丙烯酸(AA), 所制备的乳液稳定性较好, 成膜性优异, 热封强度达到 2.64 N/cm, 大大超过现有市场产品的性能.

关键词: 聚丙烯酸酯; 乳液聚合; 包装材料; 低热封

中图分类号: TQ325.7

文献标志码: A

文章编号: 1673-2340(2012)02-0047-05

Synthesis of Acrylic Emulsion for Low Heat Sealing Packaging Materials

LIU Tao-feng¹, WU Sui-ju^{1*}, ZHU Peng², MA Hai-yan²

(1. School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: The acrylic emulsion with low heat sealing performance is synthesized for double oriented polypropylene film (BOPP) packaging materials. The effect of polymerization process, ration of monomer content, emulsifier, initiator and its content on emulsion performance are taken into account. The results are showed that: the sodium lauryl sulfate (K12) with a total mass account of 0.3% is properly used as emulsifier, ammonium persulfate with 0.5% content is used as initiator; The appropriate ration of hard and soft monomers is 1:1. By adding 2% acrylic acid (AA), the emulsion enjoys a good adhesion with BOPP, while the peel strength reached 2.64 N/cm.

Key words: polyacrylate; emulsion polymerization; packaging material; low heat sealing

近年来, 随着涂料、印刷、包装等行业的蓬勃发展^[1-2], 复合涂层用胶也快速发展起来, 其中水性覆膜胶乳, 尤其是聚丙烯酸酯乳液以成本低廉、生产工艺成熟、光泽好、附着力强、耐候性好等优点, 在

市场上得到广泛应用^[3-6].

通常, 包装薄膜材料主要为聚酯、尼龙及聚丙烯等, 包装多采用加热封口方式. 聚丙烯材料由于耐热性差, 其涂覆层热封温度要求低于 90 °C, 且

收稿日期: 2012-02-29

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目(09KJD430008); 南通大学引进人才启动费项目(09R03); 南通市应用研究计划项目(BK2011033)

作者简介: 刘桃凤(1985—), 女, 硕士研究生.

* 通信联系人: 吴绥菊(1965—), 女, 教授, 主要从事纺织新技术及新材料研究. E-mail: pzhu@ntu.edu.cn

热封强度需满足客户要求(达到 1.2 N/cm),因此,其热封涂层用胶黏剂常选用热封强度约为 2.5 N/cm 的聚丙烯酸酯共聚物。

本文采用乳液聚合法合成聚丙烯酸酯共聚物,考察不同结构单体比例、乳化剂、引发剂等对乳液性能的影响,以期制备符合双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)低温热封要求的聚丙烯酸酯乳液。

1 实验部分

1.1 主要原料和设备

1.1.1 实验药品

本实验所用主要单体如表 1 所示。

1.1.2 实验设备

本实验主要仪器设备如表 2 所示。

1.2 实验方法

1.2.1 聚丙烯酸酯乳液的制备

将乳化剂溶于水中,加入引发剂,溶解后升温到 70 ℃左右开始滴加混合单体,然后恒定温度在 75 ℃左右,大约 3 h 滴完混合单体,后补加少量引

发剂,保温 1 h 降温出料。

1.2.2 乳液性能测试

1.2.2.1 黏度

采用乌氏黏度计测量乳液流出时间 t ,洗净后再用同样的方法测量水的流出时间 t_0 ,按照公式(1)计算乳液黏度。

$$\eta = \frac{\eta_0 \times t \times \rho}{t_0 \times \rho_0} \quad (1)$$

其中: ρ 为乳液的密度; ρ_0 为水的密度; η_0 为水的黏度,为 $0.8937 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

1.2.2.2 固含量

准确称取一定量的乳液试样于称量瓶中,置于 120 ℃的恒温烘箱中烘至恒重,冷却至室温,称重,按公式(2)计算试样固体含量^[7-8]。

$$X = \frac{(W_2 - W_1)}{W} \times 100\% \quad (2)$$

式中: X 为试样固体含量, W 为乳液总质量, W_1 为空称量瓶质量, W_2 为烘干后称量瓶和待测试样总质量。

表 1 实验原料

药品名称	规格	厂商
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	工业级	浙江盛大化工有限公司
丙烯酸丁酯(BA)	工业级	浙江盛大化工有限公司
丙烯酸甲酯(MA)	工业级	浙江盛大化工有限公司
丙烯酸(AA)	工业级	浙江盛大化工有限公司
十二烷基苯磺酸钠(SDBS)	分析纯(AP)	国药集团化学试剂有限公司
十二烷基磺酸钠(SDS)	化学纯(CP)	国药集团化学试剂有限公司
十二烷基硫酸钠(K12)	化学纯(CP)	国药集团化学试剂有限公司
过硫酸铵(APS)	分析纯(AP)	南京化学试剂有限公司

表 2 实验仪器

仪器名称	型号规格	厂商
电子天平	LP502A	山东华洋制药有限公司
调温电热器	DW-2 型	南通市长江光学仪器有限公司
数显直流无级调速搅拌机	SXJQ-1 型	郑州长城科工贸有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9023A	上海一恒科技有限公司
台式离心机	TDL-80-2B	上海安亭科技仪器厂
微机控制电子万能试验机	CMT7104	上海捷沪仪器仪表有限公司
手压式塑料袋热封口机	FKR-94	上海虹口冰箱厂有限公司
全自动界面张力仪	ZL2100 型	淄博市博山海分仪器厂

1.2.2.3 转化率

将样品搅匀后约取 5 g 乳液置于洁净表面皿中,称重后加入 5 滴质量分数为 5% 的对苯二酚水溶液,烘干恒重后按公式(3)计算转化率。

$$y = \frac{G_1 - G_0 A}{G_0 B} \times 100\% \quad (3)$$

式中: G_0 为试样质量, G_1 为试样干燥后恒重, A 为乳液中除单体外的不挥发物质的质量分数, B 为乳液中单体的质量分数。

1.2.2.4 离心稳定性

取已知固含量的乳液于离心管中,置于离心机上,以 4 000 r/min 的速度离心,30 min 后,观察有无沉淀及分层现象。

1.2.2.5 膜力学性能

将 1 mL 乳液均匀涂布在 100 mm × 200 mm 经处理的 BOPP 薄膜上,将膜置于烘箱中 120 °C 烘 1.5 h 烘干,后将两片 BOPP 膜贴合,90 °C 下热封(过高温对 BOPP 膜有损伤)。将黏合好的 BOPP 膜裁成 25 mm × 125 mm 的样条,参照 GB/T 8808—88 软质复合塑料材料剥离试验方法,在万能材料试验机上测试热封强度,拉伸速度(100±10) mm/min,有效剥离黏合面长度 25 mm。平行测定 5 次,取平均值^[9]。

1.2.2.6 表面张力

按 SH/T1156—92 《合成胶乳表面张力测定法》测试。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂类型及用量对乳液性能的影响

2.1.1 乳化剂类型

在乳液聚合过程中,聚合反应主要是在乳化剂形成的胶束中进行,因此乳化剂不但影响乳液的稳定性,还对引发速率及链增长速率有直接影响,对乳液的性能和聚合物分子量及其分布产生很大影响。本文选用 3 种阴离子乳化剂,固定乳化剂的质量分数为 0.5%,考察其对乳液性能的影响,结果见表 3。

从表 3 可以看出:在乳化剂用量相同的情况下,SDBS 有较多沉淀,稳定性不良;而 SDS 虽然稳定性较好,但反应过程中有较多泡沫,说明其乳化不完全,有较多乳化剂游离于水相中。综合看来,K12 在乳液稳定性和乳化能力方面较优,同时 K12 在 3 种乳化剂中价格最低,所以选 K12 作为乳化剂。

2.1.2 乳化剂用量

乳化剂用量对乳液中乳胶粒数目、粒径、稳定性等均有影响^[10-12]。为此,考察乳化剂 K12 用量对乳液性能的影响,结果见表 4。

如表 4 所示,随着乳化剂用量的增加,乳液的稳定性先提高后降低,表面张力呈下降趋势,热封强度先增大后减小。分析可知,乳化剂主要起包裹聚合物,使其稳定分散在水中的作用。当乳化剂用量较少时($w(K12) < 0.3\%$),其无法均匀包裹聚合

表 3 不同乳化剂对乳液性能的影响

乳化剂类型	乳液外观均匀情况	转化率/%	黏度/(mPa·s)	离心稳定性
SDS	蓝白色,泡沫多	96.90	1.77	无分层,有沉淀
SDBS	白色,较多沉淀,泡沫多	99.16	1.39	无分层,较多沉淀
K12	蓝白色,均匀无泡沫	99.20	1.80	无分层,无沉淀

表 4 乳化剂用量对乳液性能的影响

$w(K12)/\%$	乳液外观均匀情况	离心稳定性	热封强度/(N·cm ⁻¹)	表面张力/(×10 ⁻³ N·m ⁻¹)
0.1	白色不透明乳液	有少量沉淀	2.31	39.2
0.3	白色不透明乳液	有少量沉淀	2.50	37.2
0.5	蓝白色不透明乳液	无沉淀	2.64	31.2
0.9	蓝白色不透明乳液	无沉淀	2.11	30.9
1.3	蓝白色均匀透明	无沉淀	1.98	29.7
1.8	蓝白色有沉淀	有沉淀	0.87	28.5

物,且易凝聚,致使乳液稳定性变差;而乳化剂用量过多时($w(\text{K12}) > 0.5\%$),会导致胶束过多,聚合物分子量小,不仅易产生凝聚,而且成膜后乳化剂小分子残留于薄膜中,表现为热封强度降低.因此,适中的乳化剂用量为总质量的0.5%.

2.2 引发剂用量对乳液性能的影响

引发剂对乳液聚合的聚合速率、聚合物分子量、转化率、稳定性、黏度等均有影响.本文采用过硫酸铵作为引发剂,采用不同的加料方式,着重考察其对转化率的影响,结果见表5.

表5 加入引发剂的量对乳液性能的影响

$w(\text{APS})/\%$	乳液外观	离心稳定性	转化率/%
0.10	蓝白色	无分层无沉淀	94.8
0.25	蓝白色	无分层无沉淀	95.1
0.50	蓝白色	无分层无沉淀	97.8
0.50	蓝白色	无分层无沉淀	99.2

注:前三组采用一次性加入;第四组反应前加80%APS,在单体滴加完成后补加20%APS.

由表5可知,随着引发剂用量的增加,体系中的自由基增加,单体的共聚几率提高,表现为转化率提高;采用分批加入引发剂方式,更有效针对乳液聚合特点,可减少反应后期体系中剩余单体的浓度,提高反应转化率.同时,引发剂的引入会提高乳液的离子强度,而本实验采用阴离子乳化剂,过大的离子强度会破坏乳液稳定性.因此在保证转化率的前提下应使用尽可能少的引发剂,因此,引发剂的质量分数为0.5%较为合适.

2.3 软硬单体比例对乳液性能的影响

MMA可防止乳液涂膜后发生自黏连现象,增加膜的热封强度,而BA可增加链的柔韧性,改善乳液流平性能和薄膜柔韧性^[13].为此,本文考查了两种单体比例对乳液性能的影响,结果见表6.

表6 不同单体比例对热封强度的影响

$m(\text{MMA}):m(\text{BA})$	自黏性	离心稳定性	热封强度/($\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1:2	室温自黏	无分层无沉淀	3.09
1:1	不自黏	无分层无沉淀	2.64
2:1	不自黏	无分层无沉淀	1.52
3:1	不自黏	无分层无沉淀	0.51

由表6可见,随着 $m(\text{MMA}):m(\text{BA})$ 值的提高,

乳液的外观与离心稳定均无明显的变化.而共聚物本身强度应呈现增大趋势,但实验结果表明材料热封强度呈现下降趋势.分析原因可知:随着硬单体MMA量的提高,聚合物的玻璃化温度也有所提高,在90℃热封时,其强度有所下降;软单体BA的量过多,会使涂层在室温下自黏严重.所以较为合理的单体用量为1:1.

2.4 功能性单体AA对乳液性能的影响

在乳液体系中加入功能性单体如丙烯酸(AA)、丙烯酰胺等可以提高胶膜的附着力和交联密度.考察AA用量对乳液性能的影响,结果如图1所示.

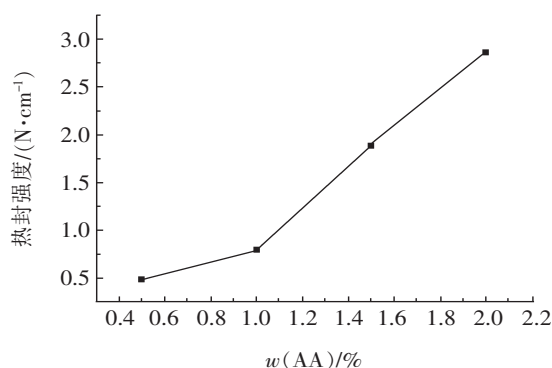


图1 AA对热封强度的影响

由图1可知,随着AA用量的增加,其结构中的羧基,可以提高对基材的附着力,表现为热封强度增大.但AA是水溶性单体,容易在水相中成核,需要更多的乳化剂将其包裹,所以,在乳化剂用量一定的情况下,AA用量过高会导致乳液稳定性下降,聚合物易形成凝胶^[14-15],当 $w(\text{AA})$ 为2.1%时,体系凝胶破乳.综合考虑,AA用量为乳液体系总质量的2%为宜.

3 结论

1)K12因价格低廉、乳液性能稳定,适宜作为该体系乳化剂,其优化用量为乳液总量的0.5%;而选用APS作为引发剂,其适中用量为0.5%,同时采用分批加入,其可减少乳液中残余单体浓度,转化率可达99.2%.

2)优化软硬单体比例,当 $m(\text{MMA}):m(\text{BA}) = 1:1$ 时,表现为材料热封强度较高,进一步添加功能性单体AA,材料热封强度接近2.64 N/cm,远超过1.2 N/cm的市场要求.

参考文献:

- [1] Ravindra U, Raireselise D N, Ntino C, et al. Synthesis of Acrylic polyurethane Hybrid Latexes by Mini emulsion Polymerization and Their Pressure sensitive Adhesive Applications[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8):2632-2642.
- [2] 陈小锋. 水性复膜胶发展的春天来临[J]. *新材料产业*, 2009(6):38-40.
- [3] 黄增芳, 瞿晓岳, 谢辉, 等. 聚丙烯酸酯苯乙烯/纳米 SiO₂ 复膜胶的制备及性能研究[J]. *包装工程*, 2010, 31(21): 7-10.
- [4] Zhou Changlin, Che Rongsheng, Zhong Ling, et al. Effect of particle structure on the peel strength and heat resistance properties of vinyl acetate/acrylate latexes laminating adhesives[J]. *Journal of Applied*, 2009, 35(6):12-14.
- [5] Tang Jianxin, Chen Hong, Nie Libo, et al. Synthesis of self cross linking water soluble acrylic resin and development of the extra color super impose printing inks[J]. *Journal of Southeast University:Natural Science Edition*, 2003, 33(1): 68-71.
- [6] Custódio J E P, Eusébio M I. Waterborne acrylic varnishes durability on wood surfaces for exterior exposure[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 56(1):59-67.
- [7] 谭文丽, 王树根, 田秀枝, 等. 核壳型有机硅改性丙烯酸酯涂料印花黏合剂[J]. *印染*, 2008, 6(12):5-8.
- [8] 伊峻. 罗门哈斯在中国推广水性复合薄膜胶黏剂[J]. *薄膜材料及应用*, 1996, 14(4):9-13.
- [9] 王杨勇, 胡剑青, 郑智贤, 等. 软包装用耐水丙烯酸酯胶黏剂乳液的合成研究[J]. *包装工程*, 2011(8):74-78.
- [10] 康凯, 阐成友, 杜奕, 等. MMA/EA/AA 无皂乳液聚合中粒径及粒径分布的控制[J]. *高分子学报*, 2004, 8(4): 580-584.
- [11] 吕晶. 低温黏合剂的研制及应用[J]. *印染助剂*, 2001, 18(6):11-13.
- [12] Warson H. The application of synthetic resin emulsion[J]. *Synthetic Resin Emulsion*, 2008, 93(1):87-93.
- [13] Lee C-F. The characteristic properties of poly(methylmethacrylate)/polystyrene core-shell composite polymer latex [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2001, 33(5):907-912.
- [14] 王维盈, 凌爱莲, 桑鸿勋, 等. 丙烯酸酯乳液影响因素的研究[J]. *北京工业大学学报*, 2002, 28(2):150-154.
- [15] 陶子斌. 丙烯酸生产与应用技术[J]. *丙烯酸合成及应用*, 1997, 25(2):33-38.

(责任编辑:张燕)