

萜烯树脂乳液在水基复膜胶中的应用



WU Zong-hua

吴宗华, 陈少平, 李爱民

(福建师范大学 化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘 要: 用乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)乳液、萜烯树脂乳液和阳离子型苯乙烯-丙烯酰胺共聚物研制了系列水基复膜胶,并考察了萜烯树脂乳液中乳化剂结构对复膜胶性能的影响。研究表明,作为交联剂的阳离子型苯乙烯-丙烯酰胺共聚物可大幅提高 EVA 乳液的黏度和剥离强度,其最佳加入量为 0.5% (以 EVA 乳液的固形物为基准)。萜烯树脂乳液与 EVA 乳液的质量比值为 0.3

时,复膜胶的剥离强度最大。由高分子表面活性剂(HS-2)制得的萜烯树脂乳液增加复膜胶剥离强度的效果最好。

关键词: 萜烯树脂乳液;EVA 乳液;纸/塑复膜胶

中图分类号: TQ351;TQ423

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2007)01-0104-03

Application of Terpene Resin Emulsion in Water-soluble Paper/Plastics Laminating Adhesives

WU Zong-hua, CHEN Shao-ping, LI Ai-min

(College of Chemistry and Materials, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: A series of water-soluble paper/plastics laminating adhesives were prepared using an EVA emulsion, terpene resin emulsions and cationic styrene-acrylamide copolymer, and effects of surfactants in the terpene resin emulsions on properties of the adhesives were investigated. The results showed that the cationic copolymer was able to increase greatly viscosity and tensile strength of the EVA emulsion. The optimum dosage for the copolymer was 0.5% based on mass of the EVA emulsion. The largest tensile strength was obtained at mass ratio 0.3 of the terpene resin emulsion and the EVA emulsion. Terpene resin emulsion prepared with polymeric surfactant (HS-2) performed the best effects in increasing tensile strength of the adhesives.

Key words: terpene resin emulsion; EVA emulsion; paper/plastics laminating adhesives

聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)是日化产品、药物、食物等的包装容器中用途最广、用量最大的聚烯烃塑料材料,美术印刷品、书籍封皮和包装用纸袋纸盒等也大都贴上一层 PE 或 PP 薄膜以改善其外观和提高使用寿命。但由于 PE、PP 材料的表面自由能低,一般胶黏剂难于湿润其表面,能将 PE 和 PP 材料与纸制品黏接的胶黏剂称为纸塑复合胶黏剂,简称复膜胶。目前纸塑复膜胶主要有 3 类:溶剂型、水基型和固体型。水基复膜胶具有无毒、无污染、易涂布、成本低等特点,是纸塑复膜胶的发展方向。近年乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)乳液发展迅速,以其为主成分的水基纸塑复膜胶已被开发^[1-2],本研究应用新开发的萜烯树脂乳液^[3]作为 EVA 乳液的增黏剂和以阳离子型苯乙烯-丙烯酰胺共聚物为交联剂研制了系列水基纸塑复膜胶,考察了萜烯树脂乳液中乳化剂的结构对复膜胶性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

乙烯-醋酸乙烯共聚物乳液,工业级,北京东方化工厂;萜烯树脂乳液,自制^[3];交联剂为阳离子型苯乙烯-丙烯酰胺共聚物乳液,自制^[4-5]。

收稿日期:2005-09-01

基金项目:福建省科技厅重点项目资助(2003H021)

作者简介:吴宗华(1957-),男,福建福州人,教授,博士,主要从事高分子界面科学和造纸助剂的研究。

1.2 复膜胶的配制与性能测定

用去离子水分别将 EVA 乳液、交联剂和萜烯树脂乳液的固含量调整为 40%，按设定的质量比将各组分加入烧杯，搅拌均匀后静置 12 h，观察外观变化并测定其性能。采用 NDJ-1 型旋转黏度计在 25℃ 下测试样品的黏度；按 GB/T 2790-1995 方法测定样品的 180° 剥离强度，基材为涂有 PP 层的牛皮纸/牛皮纸，按照标准中要求的试样尺寸裁好牛皮纸，然后分别在试样表面上涂样品，将其合拢、压实、自然放置 48 h 后用张力拉力机在室温下测定样品的拉伸强度。

2 结果与讨论

2.1 交联剂用量的影响

EVA 乳液中含有乙烯共聚单体，因而具有永久的增塑性能，而且对各种基材具有较好的黏接性，但 EVA 乳液单独作为复膜胶时其黏度和黏接强度都较小（见图 1），需添加其他组分来提高其性能，交联剂和增黏剂是最常用的能提高 EVA 乳液黏度和剥离强度的组分。加入交联剂可使 EVA 分子间形成网络结构，从而改变 EVA 乳液的性能。基于 EVA 分子中含有羧基和羟基，阳离子型苯乙烯-丙烯酰胺共聚物被用作交联剂，其作用效果如图 1 所示。

随交联剂阳离子型苯乙烯-丙烯酰胺共聚物的加入量由 0 增大为 5%（相对 EVA 乳液固形物的质量分数），EVA 乳液的黏度也由 200 mPa·s 逐渐增大至 700 mPa·s，这可归因于 EVA 乳液中的羧基和交联剂的阳离子基团形成离子键，EVA 分子间形成网络结构。但是 EVA 乳液的剥离强度却在交联剂加入量为 0.5% 时出现最大值，其后继续增加交联剂用量反而导致剥离强度逐渐下降。这

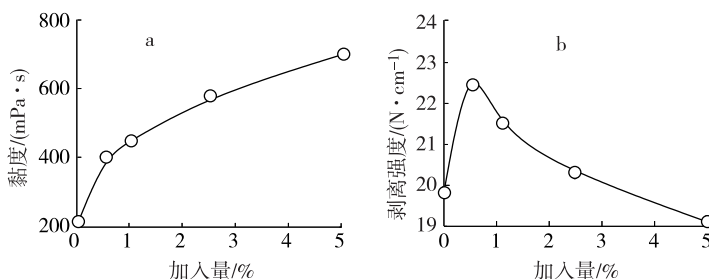


图 1 交联剂用量对 EVA 乳液黏度 (a) 和剥离强度 (b) 的影响

Fig. 1 Effects of crosslinking agent dosages on viscosity (a) and peel strength (b) of the adhesives

可能是由于随 EVA 乳液的交联度增大，对黏接基材的润湿会出现动力学不完全润湿的情况，影响了黏接的效果，导致剥离强度的下降。因此在后续的研究中交联剂加入量固定为 0.5%。

2.2 萜烯树脂乳液用量的影响

萜烯树脂乳液在复膜胶中的主要作用是增加胶黏剂的黏度，降低复膜胶的表面张力，改善复膜胶对被黏基材的湿润性和提高胶黏强度。图 2 示出在交联剂阳离子型苯乙烯-丙烯酰胺共聚物的用量为 0.5% 时萜烯树脂乳液 (TRE) 与 EVA 乳液的质量比值对复膜胶的黏度和剥离强度的影响。

由图 2 知，随萜烯树脂乳液 TRE-5 与 EVA 的质量比值由 0.20 增大至

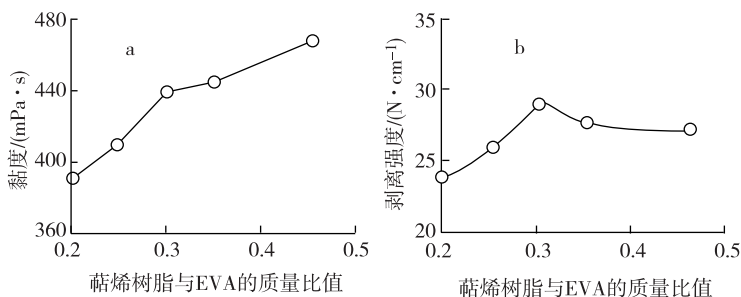


图 2 萜烯树脂乳液用量对 EVA 乳液黏度 (a) 和剥离强度 (b) 的影响

Fig. 2 Effects of amounts of the terpene resin emulsion on viscosity (a) and peel strength (b) of the adhesives

0.45，复膜胶的黏度由 395 mPa·s 升至 470 mPa·s，表明萜烯树脂乳液对复膜胶具有一定的增黏效果。复膜胶的剥离强度在 TRE-5 与 EVA 的质量比值为 0.3 时出现最大值，其后剥离强度随质量比值的继续增大而逐渐下降。这与文献报道的结果一致^[2]。除上节所述的复膜胶黏度增大会影响黏接的效果外，随着萜烯树脂加入量的增加，EVA 在复膜胶中的比例相对减少，这可能导致复膜胶的极性与非极性的 PP 之间的极性差距增大，从而对黏接强度产生了影响。因此在后续研究中萜烯树脂乳液与 EVA 乳液的质量比值为 0.3。由图 1 和图 2 的结果可知，通过添加交联剂和萜烯树脂乳液，EVA 乳液的剥离强

度可由 19.8 N/m 增大为 28.7 N/m,增幅达 44.9%。

2.3 乳化剂结构的影响

表 1 中用不同结构的乳化剂制备的萜烯树脂乳液均能与 EVA 乳液形成均匀白色乳液状复膜胶,且经离心(4 000 r/min,5 min)处理后,复膜胶不分层,无沉淀物出现,表明萜烯树脂乳液、交联剂阳离子型苯乙烯-丙烯酰胺共聚物和 EVA 乳液间具有良好的相容性。由表 1 可见,乳化剂的结构和用量对萜烯树脂乳液的增黏和增强性能有较大的影响。以低分子表面活性剂 LS-1 为主的乳化剂制备的萜烯树脂乳液(TRE-1)的增黏效果最小,复膜胶黏度为 390 mPa·s。以高分子表面活性剂为主的乳化剂 HS-1、HS-2 和 HS-3 制备的萜烯树脂乳液(TRE-2、TRE-3 和 TRE-4)增黏效果较 TRE-1 的大,复膜胶的黏度最高为 465 mPa·s。但 TRE-2、TRE-3 和 TRE-4 间的增黏效果差别不大,这可能归因于制备它们所用的乳化剂是同系列的高分子表面活性剂,分子结构相近。TRE-3 和 TRE-5 的乳化剂结构相同,但用量不同,其增黏效果大致相同,但添加 TRE-5 的复膜胶的剥离强度(28.7 N/m)较添加 TRE-3 的(27.2 N/m)大,表明减少表面活性剂的用量有利于复膜胶剥离强度的提高。本研究所用的 5 种萜烯树脂乳液都使复膜胶的剥离强度较 EVA 乳液大 20% 以上,TRE-5 显示出最大增强效果,达到 44.9%。以低分子表面活性剂 LS-1 为主的乳化剂制备的萜烯树脂乳液 TRE-1 的增黏和增强效果最小,表明高分子表面活性剂具有更大的作用效果。

表 1 萜烯树脂乳液的乳化剂结构对复膜胶性能的影响¹⁾

Table 1 Effects of emulsifiers in terpene resin emulsions on properties of the adhesives

复膜胶 adhesives	乳化剂 emulsifiers	用量/% amount	黏度/(mPa·s) viscosity	黏合强度/(N·cm ⁻¹) adhesion strength
EVA 乳液 EVA emulsion			210	19.8
TRE-1 + EVA	LS-1	10	390	23.4
TRE-2 + EVA	HS-1	10	455	25.6
TRE-3 + EVA	HS-2	10	440	27.2
TRE-4 + EVA	HS-3	10	465	26.8
TRE-5 + EVA	HS-2	7	447	28.7

1) 萜烯树脂为 T-100,萜烯树脂乳液与 EVA 乳液的质量比值为 0.3,LS-1 为低分子表面活性剂为主的乳化剂,HS-1、HS-2、HS-3 为单体相同的系列高分子表面活性剂为主的乳化剂 Terpene resin used is T-100,mass ratio of terpene resin emulsion to EVA emulsion is 0.3,LS-1 emulsion is mainly low molecular surfactants, HS-2,HS-3 are mainly a series of high molecular surfactants with similar monomers.

3 结论

3.1 阳离子型苯乙烯-丙烯酰胺共聚物作为 EVA 乳液的交联剂可大幅提高 EVA 乳液的黏度和改善 EVA 乳液的胶黏性能,最佳加入量为 EVA 乳液的 0.5% (以固形物为基准)。

3.2 萜烯树脂乳液的用量对复膜胶的黏度和剥离强度的影响较大,萜烯树脂乳液与 EVA 乳液的质量比值为 0.3 时,复膜胶的剥离强度最大。

3.3 萜烯树脂乳液中乳化剂的结构对复膜胶的黏度和剥离强度有较大的影响,由萜烯树脂和高分子表面活性剂(HS-2)制得的乳液的增强效果最大。

参考文献:

- [1]王金良,王冬梅,汪亚. 水基高速糊盒机用胶粘剂的研制[J]. 粘接,2001,22(5):16-18.
- [2]何秀珍,宋志英. VAE/增粘剂共混胶对聚丙烯-纸的粘接及粘合机理的探讨[J]. 河北工业大学学报,2001,30(2):85-88.
- [3]吴宗华,陈少平,李爱民,等. 萜烯树脂乳液的研制[J]. 林产化学与工业,2005,25(1):102-104.
- [4]吴宗华,陈少平,孙秀武,等. 高分子乳化剂在分散松香胶中的功能[J]. 中国造纸,2004,23(9):18-20.
- [5]吴宗华,陈少平,王春燕. 阳离子型聚丙烯酰胺乳液的制备[J]. 中国造纸学报,2005,20(2):142-144.