

# 松香/丙烯酸系复合高分子乳液的制备与性能研究\*



林明涛, 蒋 煜, 储富祥

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

LIN M T

**摘 要:** 通过反相乳化法制备了小粒径的松香乳液, 以它作为聚合种子, 采用单体预乳液滴加的半连续乳液聚合方法, 制备了以松香为核、聚合物为壳的松香/丙烯酸系复合高分子乳液。并用动态光散射、扫描电子显微镜、差示扫描量热器和凝胶渗透色谱等对所制备的复合高分子乳液进行了表征, 研究了松香及松香衍生物结构对聚合历程的影响, 测定了不同松香含量乳液的  $180^\circ$  剥离和 T 型剥离强度, 结果表明松香的引入可显著提高聚合物的粘结性能。

**关键词:** 松香; 丙烯酸酯; 乳液聚合

中图分类号: TQ 645. 94; TQ 433

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2002)02-0017-04

松香及其衍生物是聚合物胶粘剂的重要增粘剂, 将它们用于丙烯酸酯压敏胶粘剂可以提高各种性能尤其是对聚烯烃等难粘材料的粘接性能, 但目前主要是用于溶剂型的粘合剂中<sup>[1-3]</sup>, 而在聚合物乳液领域, 则应用还不够广泛。原因主要在于, 一是因为现有的乳液型松香增粘树脂必须在使用时与聚合物乳液共混, 使用不便; 二是由于松香与聚合物二者的不相容性, 成膜后相分离使得膜均匀性差, 从而导致性能不稳定。通过共聚的方法制备复合高分子乳液是解决这一问题的有效办法。杨玉昆等<sup>[4]</sup>先制备丙烯酸酯的种子乳液, 再滴加溶解有松香衍生物的丙烯酸酯单体混合物进行第二步乳液共聚, 可得到性能提高的松香衍生物/丙烯酸酯复合乳液。Don G P<sup>[5]</sup>和 Michael J C<sup>[6]</sup>均是在聚丙烯酸酯乳液中添加松香衍生物以提高它们的粘接性能。本研究采用二阶段乳液聚合, 制备了以松香衍生物/丙烯酸复合高分子乳液。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

丙烯酸异辛酯(EHA)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、过硫酸铵、松香、马来松香以及氢化松香, 均为工业级; 乳化剂为阴/非离子混合乳化剂。

### 1.2 松香乳液的制备

采用反相乳化法制备松香乳液。在带有搅拌头、回流冷凝器、温度计和滴加装置的四口瓶中加入定量的松香或松香衍生物, 油浴加热至熔融, 乳化剂用热水溶解, 缓慢滴加入快速搅拌的四口瓶中, 保温 20 min 后滴加热水到体系粘度急剧减小, 此时迅速加入剩余的水并快速冷却, 过滤, 即可得到稳定的松香或松香衍生物乳液。

### 1.3 松香/丙烯酸复合乳液的制备

先将全部的单体(EHA:MMA:BA:AA= 4535:16. 53. 5), 部分乳化剂和水进行预乳化。取 0~ 15% 单体

\* 收稿日期: 2001- 10- 16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(39770602)

作者简介: 林明涛(1975- ), 男, 安徽当涂人, 助理工程师, 学士, 主要从事高分子合成研究。

量的松香或松香衍生物乳液,连同剩余的乳化剂和水一起加入到带搅拌头、回流冷凝器、温度计和滴加装置的四口瓶中,水浴加热,搅拌下升温至 80 °C,加入种子引发剂引发反应,滴加单体预乳液,每 10 min 补加相应量的引发剂,控制滴加 3 h 完成,之后再升温到 85 °C 保温 1 h,冷却,过滤,即可得到稳定的松香/丙烯酸复合乳液。

#### 1.4 反应转化率的测定

定时从四口瓶中取样,用重量法测定转化率。每次取样 1 g,加入 2 滴 2% 的对苯二酚水溶液,中止反应,测定不挥发分含量,计算转化率。

#### 1.5 分子质量及其分布的测定

制备的松香/丙烯酸系复合乳液聚合物用三氯甲烷溶解,过滤,甲醇沉淀,过滤,去离子水洗涤,重复 3 次,真空干燥,四氢呋喃溶解,用 WATERS 150 型凝胶色谱仪测定分子质量及其分布。

#### 1.6 松香/丙烯酸复合乳胶粒子粒径的测定

用 BECKMAN COULTER 粒径分析仪测定乳胶粒子的粒径,使用前用去离子水稀释并超声均化。

#### 1.7 玻璃化温度( $T_g$ )的测定

用差示扫描量热(DSC)仪测定聚合物的玻璃化温度,升温速率 20 °C/min,氮气氛。

#### 1.8 180°剥离和 T 型剥离强度的测定

按照国家标准 GB/T 2790-1995 和 GB/T 2791-1995 分别测定 180°剥离和 T 型剥离强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 松香与松香衍生物对反应最终转化率的影响

图 1 为对比松香和松香衍生物对聚合反应最终转化率的影响曲线,可以看出,松香衍生物用量的变化对它没有影响,最终转化率都大于 98%。而在加入物为松香的情况下随着松香含量由 0 增加到 15%,最终转化率由大于 98% 逐步减小并趋于 0。一般说来,在实际应用中转化率小于 98% 的聚合物乳液是没有应用价值的,因此,当采用本研究方法引入松香系增粘树脂时不能选用松香,而必须采用松香衍生物。产生这个差异是因为它们分子结构上的不同,松香中的松香酸分子有一个共轭双键,它的  $\alpha$  位活泼氢原子具有很强的自由基链转移作用,所以转化率逐步降低至趋于 0。松香衍生物是由氢化松香和马来松香组成的,它们的共轭双键结构被破坏掉,氢原子的活性被降低,同时也因为空间位阻效应使自由基链转移作用大大减弱,所以对于最终转化率没有影响。

图 2 为 10% 的松香衍生物质量用量下的聚合反应过程中总的转化率随反应时间的变化情况。可以看出,聚合反应的转化率随着时间的增长而增长,当反应时间达到 3.5 h,聚合反应基本完成。在聚合反应开始的 1 h 内转化率较低,可能是因为在反应的初始阶段,松香衍生物浓度较高,而松香衍生物仍具有一定的缓聚作用(链转移作用),因此影响了转化率的提高。随着丙烯酸酯的加入以及乳胶粒子丙烯酸壳层的逐步形成,这种作用的影响逐步削弱,聚合反应趋于正常。

### 2.2 松香/丙烯酸复合高分子乳液的分子质量、分子质量分布、粒径以及玻璃化温度

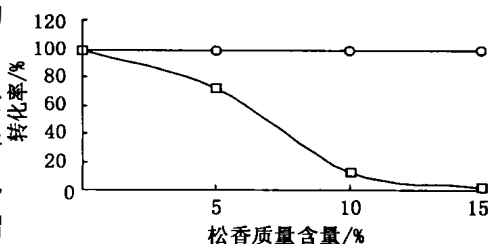


图 1 松香含量对于最终胶乳转化率的影响

Fig. 1 Effect of rosin contents on the conversion of final latexes

—○—氢化松香+ 马来松香 hydrogenated rosin+ maledated rosin (I); —□—松香 rosin

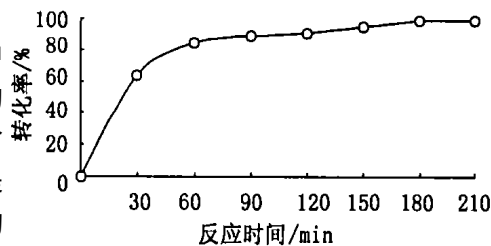


图 2 总的转化率随反应时间变化的情况 (松香衍生物含量 10%)

Fig. 2 Evolution of the overall conversion as a function of reaction time (rosin derivatives content 10%)

表 1 为在聚合体系中引入 5% 松香衍生物后最终聚合物的分子质量及其分布变化的情况, 从结果可以看出, 由于松香衍生物的存在, 使部分自由基链发生链转移, 导致分子质量变小、分子质量的分布变窄。尤其体现在重均分子质量 ( $\bar{M}_w$ ) 上 (减少 62.5%), 这与自由基聚合的理论相一致。但它们的分子质量均大于 100 000, 所以在实际应用过程中并不至于影响它们的力学性能, 而且在某些性能, 如对基材的润湿能力等方面还会有所改善。

当松香衍生物用量不同时, 其最终乳液粒径差别较大。实验得出, 当衍生物用量为 0, 5%, 10% 和 15% 时, 其粒径分别为 240, 142, 121 和 99 nm。显然, 随着松香衍生物含量的增加, 聚合物乳液粒子的直径逐步减小。当没有松香时, 单体开始在水相中聚合, 当链增长到一定长度后从水中析出而聚集在一起并吸附水相中的乳化剂形成聚合中心, 以后加入的单体就以它为中心聚合, 所以粒径随单体的加入而加大。对于已经分散好的松香乳液, 水相中聚合形成的短链不溶于水时, 就直接吸附到松香颗粒上而无需另外成核。随着松香含量的增多, 成核中心增多, 所以乳胶粒子的直径减小。因为聚合中心形成的方式不同, 所以二者的数目不同 (前者少于后者), 导致粒径有较大的区别 (前者大于后者)。有关在松香衍生物存在下丙烯酸乳液共聚的粒子成核机理及粒子形态, 作者将另文发表。

为进一步确证上述松香衍生物用量与最终乳液粒径的实验结果, 作者对含 5% 及 10% 松香衍生物的乳液进行了扫描电镜观察, 由图 3 可以看出乳胶粒子比较均一且粒径与上述数据比较吻合。

对于共混的松香/丙烯酸乳液体系, 由于松香与丙烯酸树脂之间的不相溶性, 成膜后将发生相分离, 松香加入量的增减对丙烯酸树脂相的玻璃化温度 ( $T_g$ ) 影响不大。本研究合成的复合高分子乳液, 由于松香衍生物以纳米级微球状分散在丙烯酸树脂中, 相分离行为受到极大抑制, 由于松香的增塑作用, 它使通过差示扫描量热法测定的聚合物的玻璃化温度向低温方向移动。当松香含量为 0, 5%, 10% 和 15% 时, 其  $T_g$  分别为 -7.51, -8.29, -12.82 和 -14.57 °C。

### 2.3 松香衍生物的引入对乳液粘接性能的影响

图 4 为不同松香衍生物含量对聚合物乳液的粘接性能的影响 (聚对苯二甲酸乙二醇酯, 简称 PET/不锈钢板)。可以看出松香的引入使聚合物的粘接性能得到了大幅的提高, 增幅最高达 167%。这是因为松香是一种增粘树脂, 它可以改善聚合物的粘接性能。相比于传统的在聚合物乳液中引入增粘树脂的方法, 本研究所采用的方法可以提供更良好的稳定性和粘接性能。因为松香是包覆在聚合物乳胶粒子内的, 相区尺寸小, 所以它比共混方式引入松香的乳液要稳定。

图 5 是聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET/PET) 和聚对苯二甲酸乙二醇酯/牛皮纸 (PET/纸) 的复合膜的 T 型剥离强度的曲线图。随松香含量增加, PET/PET 的剥离强度增大, 最高达 600%。而 PET/纸复合强度基本不变, 其原因是由于纸张强度较低, 在所有情况下均是纸张被破坏的结果。

图 4 和图 5 结果表明, 松香衍生物的引入可大幅度地改善聚合物的粘接性能。利用这一特性, 可使松香/丙烯酸复合高分子乳液在压敏胶、纸/塑、塑/塑复合用乳液等领域得到应用。

表 1 松香衍生物对最终聚合物的数均分子质量、重均分子质量及其分布的影响

Table 1 Effect of the presence of rosin derivatives on  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  and  $D$  of the final polymers

项目 items	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$D$
不含松香 no rosin	180 000	480 000	3.0
含 5% 松香 5% rosin	110 000	180 000	1.6

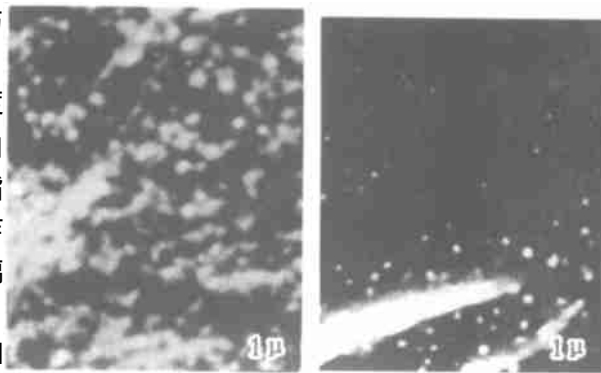


图 3 胶乳粒子的扫描电子显微镜的照片

Fig. 3 SEM photographs of latex particle  
(a) 含 5% 松香衍生物 5% rosin derivatives contained;  
(b) 含 10% 松香衍生物 10% rosin derivatives contained

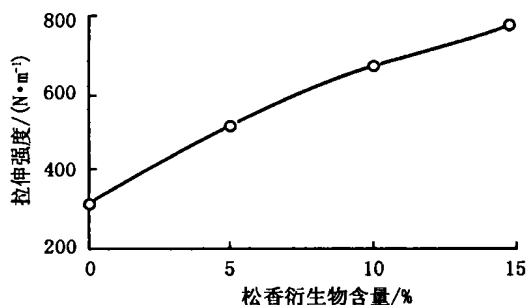


图4 松香对聚合物胶乳拉伸强度的影响

Fig. 4 Effect of rosin on tensile strength of the polymer latex

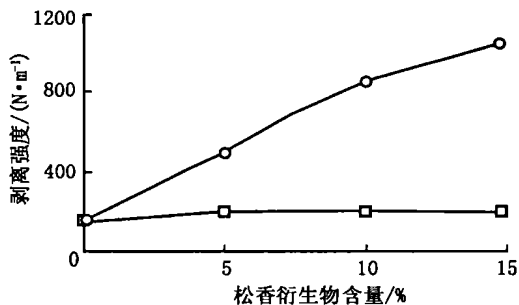


图5 松香对聚合物胶乳剥离强度的影响

Fig. 5 Effect of rosin on peel strength of the polymer latex  
—○—PET/PET; —□—PET/纸 PET/paper

### 3 结论

3.1 采用半连续乳液聚合方法,在松香乳液存在下引入丙烯酸单体乳液聚合,可制备出稳定的松香/丙烯酸复合高分子乳液。

3.2 由于松香的阻聚作用,制备松香/丙烯酸复合高分子乳液,只能采用松香衍生物而不能用松香。

3.3 松香衍生物的引入将使所制备的聚合物分子质量减小、分子质量分布变窄。

3.4 丙烯酸酯的聚合物中的松香衍生物,由于相区尺寸微小,减少了相分离程度,从而使聚合物的玻璃化温度降低。

3.5 松香衍生物的引入可显著提高聚丙烯酸酯乳液的粘接性能。

#### 参考文献:

- [1] SCHLADEMAN J A. Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology, 2nd ed[M]. SATAS D, Ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [2] KIM H J, HIROSHI M. Miscibility and peel strength of acrylic pressure-sensitive adhesives: Acrylic copolymer-tackifier resin systems[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 56(2): 201-209.
- [3] KIM H J, HIROSHI M. Miscibility between components of acrylic pressure-sensitive adhesives: Phase diagrams of poly(butyl acrylate-co-acrylic acid) and esterified rosins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 57(2): 175-185.
- [4] 杨玉昆, 胡树文. 增粘树脂存在下丙烯酸酯分布乳液共聚制备压敏胶[A]. 1997年全国胶粘剂会议论文预印集[C]. 北京: 出版社不详, 1997. 60-63.
- [5] DON G P, JOSEPH J W. Waterborne acrylic exhibits improved shear performance[J]. Adhesive Age, 1990, 33(8): 52-56.
- [6] MICHAEL J C. Resin modification of acrylic lattices for PSAs: Improving performance through choice[J]. Adhesive Age, 1998, 41(2): 12-16.

## PREPARATION AND PROPERTIES OF ROSIN-ACRYLICS HYBRID POLYMER LATEXES

LIN Ming-tao, JIANG Yu, CHU Fu-xiang

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China)

**Abstract:** Rosin-acrylics hybrid latexes were prepared by semi-continuous emulsion polymerization with a rosin emulsion as seed. The hybrid fine-particle rosin emulsion was prepared by inverse emulsification. The hybrid polymer latexes were characterized with dynamic light scattering, SEM, DSC and GPC. Effects of the structure of rosin and rosin derivatives on polymerization as well as the 180° and T-peel strength of latexes obtained were investigated. Results show that introduction of rosin derivatives improves remarkably the bonding properties of acrylic polymers.

**Key words:** rosin; acrylate; emulsion polymerization