

文章编号:1674-2974(2016)06-0099-05

核壳型醋丙乳液高速卷烟接嘴胶的合成^{*}

张旭东^{1†}, 王 月¹, 任艳群¹, 李标模², 李 磊², 龚立祝¹, 朱可可¹

(1. 湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082; 2. 常德市芙蓉实业发展有限责任公司, 湖南 常德 415000)

摘 要:以醋酸乙烯酯(VAC)为硬单体, 丙烯酸丁酯(BA)和丙烯酸异辛酯(2-EHA)为软单体, 丙烯酸(AA)为交联单体, 聚乙烯醇 1788 为保护胶体, 脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)和十二烷基硫酸钠(SDS)为乳化剂, 过硫酸钾($K_2S_2O_8$)为引发剂, 合成了硬核软壳型醋丙乳液胶黏剂. 设计了核壳胶粒结构, 研究了软硬单体、保护胶体、复配乳化剂对胶黏剂初粘性、粘度、胶粒大小及分布的影响. 结果表明:硬核软壳型醋丙乳液胶黏剂初粘性佳, 粘度小, 胶粒粒径分布窄, 能满足打孔水松纸高速卷烟接嘴胶的要求.

关键词:醋丙乳液; 核壳乳胶粒; 乳液合成; 接嘴胶

中图分类号: TQ436.5; TQ433.433

文献标识码: A

Synthesis of Core-shell Vinyl Acetate-acrylate Emulsion of the High-speed Cigarette Adhesives for Filter Tipping

ZHANG Xu-dong^{1†}, WANG Yue¹, REN Yan-qun¹, LI Biao-mo²,
LI Lei², GONG Li-zhu¹, ZHU Ke-ke¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China;
2. Changde Furong Industrial Development Co Ltd, Changde, Hunan 415000, China)

Abstract: With vinyl acetate(VAC) as the hard monomer, butyl acrylate (BA) and 2-Ethylhexyl acrylate (2-EHA) as the soft monomer, acrylic acid(AA) as the crosslinking monomer, polyvinyl alcohol (PVA-1788) as the protective colloid, alcohol polyoxyethylene ether(AEO-9) and sodium dodecyl sulfate (SDS) as the emulsifier, potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) as the initiator, hardcore soft shell emulsion was synthesized. The core-shell particle structure was designed. The effect of soft and hard monomer, protective colloid, emulsifiers on tack, viscosity and size and distribution of particles of adhesives were studied. The results have shown that the hardcore softshell vinyl acetate-acrylate emulsion adhesives have good tack, low viscosity and narrow distribution of particle size. It can meet the requirements of high-speed cigarette filter tipping for punching water-paper.

Key words: vinyl acetate-acrylate emulsion; core-shell emulsion particle; emulsion synthesis; adhesives for filter tipping

* 收稿日期:2015-07-23

作者简介:张旭东(1956-),男,湖南常德人,湖南大学教授,博士

† 通讯联系人, E-mail: zxdcn3721@sina.com

卷烟接嘴胶是涂于接装纸上,用于过滤棒与烟条末端连接的胶黏剂。聚醋酸乙烯酯胶黏剂因成本低、制作工艺简单、粘结性能好在卷烟接嘴胶中占有很大份额^[1]。

随着卷烟科技的发展,目前卷烟的速度已达到12 000~20 000支/min^[2],这对接嘴胶初粘性、粘度等提出了更高的要求^[3]。广泛使用激光打孔的水松纸作为接装纸,则要求胶粒的大小适宜、分布均匀。利用丙烯酸酯类软单体对醋酸乙烯酯进行共聚改性,可降低聚合物玻璃化温度,提高乳液初粘性,同时避免使用非环保型增塑剂。但改性软单体用量过多,会导致聚合物内聚力降低,持粘性不足^[4],因此初粘性改善程度有限。核壳乳液可使聚合物的核与壳具有不同的玻璃化温度:高玻璃化温度的核赋予聚合物优良的粘结强度和抗蠕变性能,低玻璃化温度的壳赋予聚合物优异的初粘性^[5-7]。因此,丙烯酸酯类软单体改性的醋酸乙烯酯核壳乳液,既能提高初粘性,持粘性也不受影响,可满足高速卷烟接嘴胶的要求。

本文用丙烯酸丁酯与丙烯酸异辛酯对聚醋酸乙烯酯改性,合成核壳型醋丙乳液胶黏剂。研究了乳液初粘性、粘度、粒径大小及分布等的影响因素。所制备的核壳型醋丙乳液用作接嘴胶,经M5卷烟机试用,烟支接装密封度高,粘接效果好,且满足环保要求。

1 实验部分

1.1 实验原料

醋酸乙烯酯(VAC),丙烯酸正丁酯(BA),丙烯酸异辛酯(2-EHA),工业级,广州博工贸易有限公司;丙烯酸(AA),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;聚乙烯醇(PVA-1788),工业级,上海凯杜实业发展有限公司;脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9),工业级,江苏海安石油化工厂;十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;过硫酸钾($K_2S_2O_8$),分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

1.2 聚合工艺

1.2.1 预备工作

将SDS与AEO-9按设计比例溶于蒸馏水,得到复配乳化剂。将 $K_2S_2O_8$ 溶于蒸馏水,得到引发剂。

在烧瓶中加入蒸馏水和部分复合乳化剂,搅拌下依次加入VAC和BA,分散30 min得到核预乳液;在单体中增加2-EHA,用上述方法制得壳预

乳液。

1.2.2 合成乳液

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管和滴液漏斗的四口烧瓶中,搅拌下加入蒸馏水和PVA-1788,升温至90℃,保温2 h,降至70℃,加入剩余的复合乳化剂和种子单体(VAC,BA和AA),乳化30 min后加入部分复合引发剂,保温1 h。在2.5 h内均匀滴加核预乳液,加完后保温30 min;在3 h内滴加壳预乳液。在乳液的滴加过程中同时滴加剩余的复合引发剂。加完后保温30 min,升温至90℃,保温1 h,抽真空1 h,降温到40℃以下,过滤出料。

1.3 性能测试与表征

采用NDJ-8S旋转粘度计,3#转子于3 r/min下测定乳液粘度;QMB型最低成膜温度测定仪测定乳液最低成膜温度;按照GB/T 4852-2002标准中的方法A选择倾斜角为20°测定乳液初粘性;Mastersizer 2000E测试胶粒粒径与分布;200PC型DSC热分析仪表征乳胶粒结构。

2 结果与讨论

2.1 胶粒结构设计

设计乳液胶粒的核由种子核和外核两部分组成。种子核和外核原料包括相同配比的主单体VAC与软单体BA,在种子核中另加丙烯酸交联单体;壳原料包括主单体VAC、软单体BA和2-EHA。根据胶黏剂的使用环境,设计醋丙聚合物的玻璃化温度-10~10℃;为了平衡初粘性和持粘性,设计核的玻璃化温度-5~20℃,壳的玻璃化温度-20~5℃。

2.2 软硬单体配比的影响

仅以BA为改性软单体,保持单体总量及其它组分不变,改变BA与VAC的质量配比,合成的乳液性能如表1所示。

表1 BA与VAC对比对乳液性能的影响
Tab.1 Effects of the ratio of BA and VAC on the properties of emulsion

BA与VAC 质量比	最低成膜 温度/℃	初粘性 /#	粘度 /(mPa·s)
0.20:1	9.69	8	2 120
0.30:1	9.13	10	2 860
0.35:1	8.46	11	4 320
0.40:1	6.26	11	4 640
0.70:1	0.13	12	4 920

从表1可知,随着软单体BA用量的增大,聚合

物的玻璃化温度下降,乳液的最低成膜温度(MFT)随之降低,因此初粘性增大,但是 BA 容易与 VAC 发生侧枝状聚合,且具有较长的支链,支链之间互相缠绕,形成较大的空间立体结构,压缩水占有的空间,因而乳液粘度随 BA 用量的增大而增大.另一方面,胶黏剂聚合物中软单体 BA 用量增多,硬单体 VAC 的用量必然减少.而硬单体在胶黏剂中主要起内聚作用,硬单体减少会造成聚合物内聚力降低,内聚力是聚合物分子间相互作用力的表现,因此内聚力越大,胶黏剂的粘结强度就越大,即持粘性越好.可见软单体量的增多会降低胶黏剂持粘性.

在相同软单体用量下,用更软的 2-EHA(均聚物 $T_g = -70\text{ }^\circ\text{C}$)替代 BA(均聚物 $T_g = -54\text{ }^\circ\text{C}$),可进一步降低聚合物的玻璃化温度,提高初粘性.若保持玻璃化温度及初粘性不变,用更软的 2-EHA 替代 BA,则软单体的用量会减少.为此,在聚合物壳中,采用 2-EHA 替代部分 BA,进一步提高其初粘性.固定软单体与 VAC 的质量比为 0.35 : 1,以 BA 与 2-EHA 为改性软单体,保持单体总量及其它组分不变,改变壳层 BA 与 2-EHA 的比例,所得乳液性能如表 2 所示.

表 2 壳层不同软单体的比对乳液性能的影响
Tab. 2 Effects of the ratio of different soft monomer in the shell on the properties of emulsion

2-EHA 与 BA 质量比	最低成膜温度/ $^\circ\text{C}$	初粘性 / $\#$	粘度 / $(\text{mPa}\cdot\text{s})$
0 : 3	8.46	11	4 320
1 : 1	7.65	14	3 410
2 : 1	7.50	16	2 880
5 : 1	6.46	17	2 640
3 : 0	6.05	18	2 380

由表 2 可以看出,用 2-EHA 部分替代壳层 BA,壳层的玻璃化温度降低,乳液初粘性进一步提高,粘度减小.由于 2-EHA 分子结构较大,并且比 BA 具有更长的烷基和更低的玻璃化温度,分子链柔顺,有利于链段的运动与扩散,乳液粘度降低,促进了胶黏剂大分子与被黏物分子相互靠近,乳液初粘性增加^[8].高速卷烟机对接嘴胶的粘度要求一般为 3 000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右,在壳层中采用 2-EHA 和 BA 两种软单体,并保持 2 : 1 左右的比例是适宜的.

2.3 保护胶体的影响

聚乙烯醇可以在聚合物的表面形成保护层,从而提高乳液的稳定性,但其用量会影响乳液的粘度及初粘性,固定其它条件不变,改变乳液中聚乙烯醇的用量,乳液粘度及初粘性如图 1 所示.

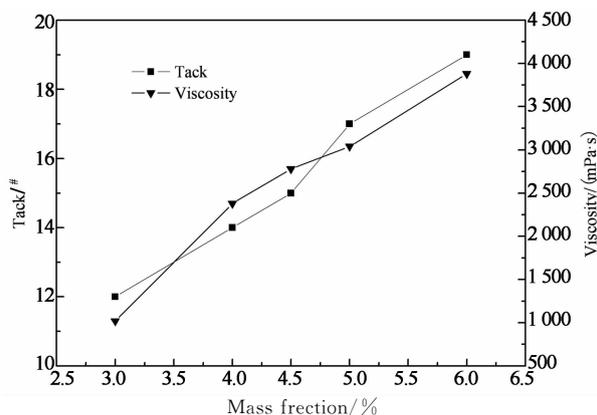
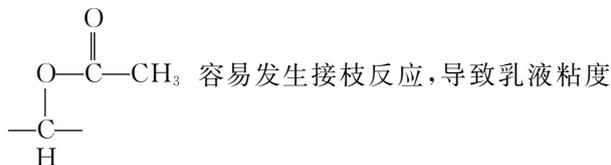


图 1 聚乙烯醇的用量对乳液初粘性及粘度的影响
Fig. 1 Effects of the amount of PVA-1788 on tack and viscosity

如图 1 所示,乳液粘度及初粘性均随着 PVA-1788 用量的增加而增加. PVA-1788 分子中的



较大.同时, PVA-1788 中含有大量的羟基,在胶黏剂与被粘物接触时,羟基能与被粘物基材表面的分子产生氢键,从而增大胶黏剂的初粘性.当聚乙烯醇的用量为单体总量的 5.0% 时,乳液的综合性能最佳.

2.4 复配乳化剂的影响

2.4.1 复配乳化剂配比的影响

乳液聚合过程中阴离子型乳化剂与非离子型乳化剂复配可提高乳化效果^[9].阴离子型乳化剂主要以双电子层结构分散、稳定乳液;而非离子型乳化剂具有空间位阻作用,还可以提高乳液的冻融稳定性^[10-12].在聚合过程中,保持 VAC, BA 与 2-EHA 质量比为 15 : 3 : 2 和乳化剂总质量占单体总质量的比例为 2% 不变,仅改变两种乳化剂的质量配比,分别制成核预乳液和壳预乳液后连续滴加,所得乳液的粘度如表 3 所示.

表 3 乳化剂配比对乳液粘度及抗冻融稳定性的影响
Tab. 3 Effect of the ratio of emulsifiers on viscosity and efreeze-thaw stability

AEO-9 与 SDS 质量比	粘度 / $(\text{mPa}\cdot\text{s})$	冻融稳定性
0.35 : 1	5 440	不合格
0.5 : 1	3 740	不合格
1 : 1	2 400	不合格
2 : 1	3 040	合格
2.5 : 1	3 140	合格
3 : 1	3 340	合格
4 : 1	4 880	合格

由表3可知,随着 AEO-9 与 SDS 质量比的增加,乳液粘度先减小后增大,在比值等于 1.0 时粘度最小;抗冻融稳定性则越来越好.在质量比小于 1.0,即 AEO-9 用量少于 SDS 用量时,乳液粘度随着 AEO-9 用量的增加及 SDS 用量的减少而减小.这可能是因为相同质量的乳化剂下 SDS 能产生更多的乳胶粒,其量的减少会使乳胶粒的数量减少,从而减小乳胶粒总的表面积,减弱对水化层的压缩,乳液粘度减小.在质量比大于 1.0,即 AEO-9 用量多于 SDS 用量时,乳液粘度随着 AEO-9 用量的增加及 SDS 用量的减少而增大.这可能是因为 AEO-9 是非离子型乳化剂,遇水时和水分子发生缔合形成水化乳化剂分子^[13],其量过多会导致水化乳化剂量多,自由水减少,乳液粘度增大,并且非离子型乳化剂的抗冻融稳定性优于阴离子型,当 AEO-9 与 SDS 的质量比为 2.0~2.5 时,乳液的综合性能最佳.

2.4.2 复配乳化剂用量的影响

乳化剂能够形成胶束,保证聚合物在水中的稳定存在^[14].在 AEO-9 与 SDS 的质量比为 2.0:1 下,将复配乳化剂总质量用量从占单体总质量的 1% 逐渐增加到 4%,来研究其对乳液初粘性、粘度及胶粒粒径等的影响.实验结果如图 2,图 3 所示.

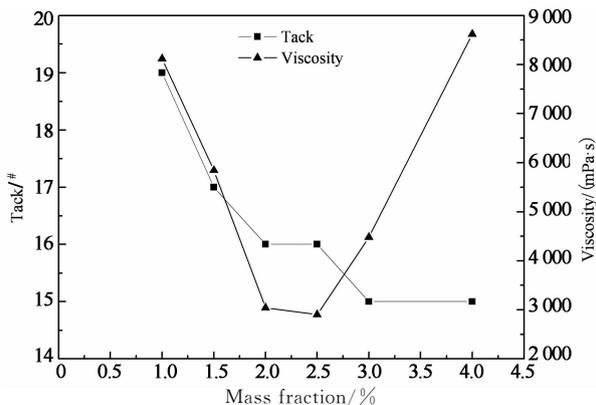


图 2 乳化剂的总量对乳液初粘性及粘度的影响
Fig. 2 Effects of the amount of emulsifier on tack and viscosity

随着复配乳化剂用量的增多,水中胶束增多,单体反应中心增多,聚合分子链变短,粘弹性降低,乳液初粘性减小.当乳化剂的量小于 2.0% 时,一方面胶束较少,所以胶粒粒径较大;另一方面可能不足以覆盖住粒子的全部表面,粒子之间的碰撞几率大,部分小胶粒凝聚为大胶粒,所以粒径分布比较宽,乳液流动性差,粘度大.当乳化剂的量大于 2.0% 小于 3.0% 时,不仅形成的胶束增多,并且在胶粒表面上的覆盖率增加,足以避免胶粒之间的碰撞,故粒径减

小,分布均匀,乳液的稳定性高,粘度降低.但当乳化剂的用量大于 3.0% 时,粒径出现双峰,且粘度较大.这可能是因为,乳化剂总量的增多导致在反应开始时加入的量增多,乳化剂在乳液局部过浓并在局部产生胶束,导致新乳胶粒的生成,致使乳胶粒出现双峰.胶粒数量的增多,导致胶粒总的表面积增大,压缩水化层,乳液粘度增大.当乳化剂用量为 2.5% 时,粒径为 1.3 μm 且分布均匀,粘度适宜,符合高速卷烟机对胶黏剂的要求.

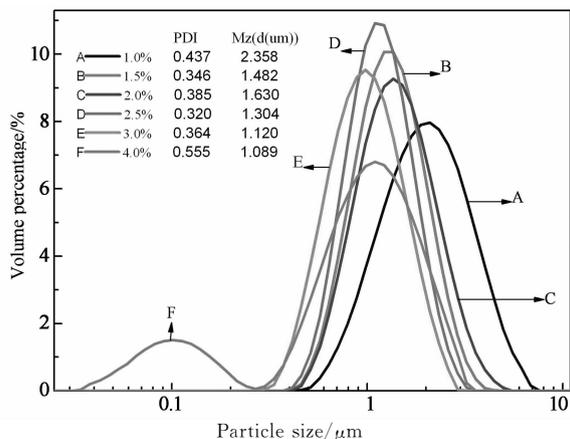


图 3 乳化剂的总量对乳液粒径的影响
Fig. 3 Effect of the amount of emulsifier on particle size of emulsion

2.5 乳液胶粒核壳结构表征

胶粒的结构形态通常用透射电镜(TEM)表征.由于本研究的核和壳均为丙烯酸酯类单体改性聚酯酸乙烯酯,分子结构类似,染色后核与壳的色差不明显,TEM 图上难以区分.为此,采用 DSC 热分析测量聚合物的玻璃化转变温度.由图 4 可以看出,聚合物存在两个相差明显的玻璃化温度, $T_{g1} = -8.57$ $^{\circ}\text{C}$ 和 $T_{g2} = 38.70$ $^{\circ}\text{C}$,前者对应于壳,后者对应于核,证明胶粒具有明显的核壳结构.玻璃化温度比设计

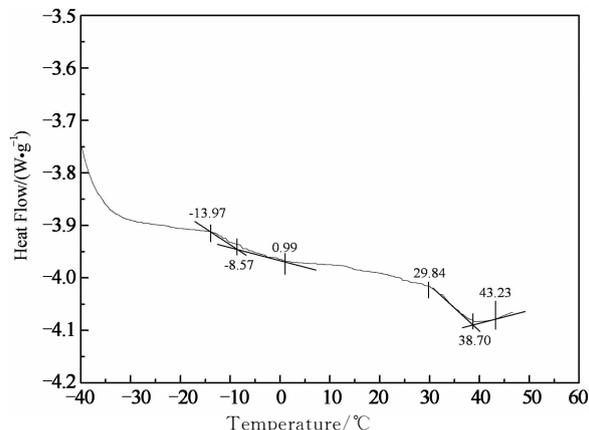


图 4 乳液聚合物 DSC 图
Fig. 4 DSC of the emulsion polymer

的醋丙聚合物稍高,是因为聚合物中含有聚乙烯醇($T_g = 75 \sim 85^\circ\text{C}$)保护胶,并且聚乙烯醇在反应开始时加入,可能会存在一部分聚乙烯醇与丙烯酸发生酯化反应,导致核的 T_g 比设计值高。

3 结论

1) 采用核壳乳液聚合法,合成了丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯改性的聚醋酸乙烯酯乳液胶黏剂,胶粒具有硬核软壳的核壳结构。既保证了胶黏剂的持粘性,又明显降低了成膜温度,提高了初粘性。

2) 在壳层中引入丙烯酸异辛酯替代部分丙烯酸丁酯,可进一步提高胶黏剂的初粘性,并能降低乳液粘度。

3) 阴离子型乳化剂 SDS 和非离子型乳化剂 AEO-9 复配能有效提高乳化效果,降低乳液粘度。

4) 当 VAC, BA 与 2-EHA 总的质量比为 15 : 3 : 2, 壳层中 BA 与 2-EHA 的质量比为 1 : 2, 保护胶 PVA-1788 用量占单体总量的 5.0%, 复配乳化剂(AEO-9/SDS)的质量比为 2 : 1, 用量为单体总量的 2.5% 时, 胶黏剂初粘性佳, 粘度约为 3 000 mPa · s, 胶粒平均粒径为 1.3 μm 且分布窄, 能满足打孔水松纸高速卷烟接嘴胶的要求。

参考文献

- [1] QIAO L, EASTEAL A J, BOLT C J, *et al.* Improvement of the water resistance of poly (vinyl acetate) emulsion wood adhesive[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2000, 29(3): 152-158.
- [2] 熊金钰, 王洁. 聚醋酸乙烯酯乳液的改性研究[J]. *天津化工*, 2013, 27(1): 27-30.
XIONG Jin-yu, WANG Jie. Study on the modification of polyvinyl acetate emulsion[J]. *Tianjing Chemical Industry*, 2013, 27(1): 27-30. (In Chinese)
- [3] 曹伏军, 刘文富, 刘畅, 等. 高速喷涂用接装胶的研制[J]. *烟草科技*, 2014, 15(6): 60-63.
CAO Fu-jun, LIU Wen-fu, LIU Chang, *et al.* Development of high speed tipping glue[J]. *Tobacco Chemistry*, 2014, 15(6): 60-63. (In Chinese)
- [4] 张许德, 罗钟瑜, 修玉英. 聚氨酯交联改性聚丙烯酸酯压敏胶的研究[J]. *中国胶粘剂*, 2008, 17(11): 38-42.
ZHANG Xu-de, LUO Zhong-yu, XIU Yu-ying. Study on polyacrylate pressure sensitive adhesive with polyurethane as crosslinker agent and modifier[J]. *China Adhesives*, 2008, 17(11): 38-42. (In Chinese)
- [5] 官仕龙, 杨专, 叶青, 等. 快干卷烟胶用 VAc/AA/MMA 三元共聚乳液的制备[J]. *中国胶粘剂*, 2009, 18(4): 49-52.
GUAN Shi-long, YANG Zhu-an, YE Qing, *et al.* Preparation of VAc/AA/MMA copolymer emulsion as fast drying adhesive for cigarette[J]. *China Adhesives*, 2009, 18(4): 49-52. (In Chinese)
- [6] 董桂芳, 官仕龙, 程锐. 卷烟胶的合成及影响因素[J]. *武汉工程大学学报*, 2011, 33(9): 26-33.
DONG Gui-fang, GUAN Shi-long, CHENG Rui. Synthesis of cigarette adhesive and factors of affecting its performance[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2011, 33(9): 26-33. (In Chinese)
- [7] KABOORANI A, RIEDL B. Improving performance of polyvinyl acetate (PVA) as a binder for wood by combination with melamine based adhesives[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2011, 31(7): 605-611.
- [8] 夏宇正, 张娜, 赵斌, 等. 自交联丙烯酸酯阻燃压敏胶的制备与性能[J]. *现代化工*, 2010, 30(3): 40-43.
XIA Yu-zheng, ZHANG Na, ZHAO Bin, *et al.* Preparation of a flame retardant self cross-linking acrylate pressure-sensitive adhesive and its performance[J]. *Modern Chemical Industry*, 2010, 30(3): 40-43. (In Chinese)
- [9] 张小伟, 雷自强, 罗策, 等. 丙烯酸(酯)改性聚醋酸乙烯酯乳液的研制[J]. *中国胶粘剂*, 2008, 17(3): 32-36.
ZHANG Xiao-wei, LEI Zi-qiang, LUO Ce, *et al.* Study on preparation of modified poly(vinyl acetate) emulsion with acrylic acid and butyl acrylate[J]. *China Adhesives*, 2008, 17(3): 32-36. (In Chinese)
- [10] 何瑞红, 胡孝勇. AA-BA-VAc-VeoVa10 共聚改性乳液的制备与性能研究[J]. *中国胶粘剂*, 2014, 23(2): 39-42.
HE Rui-hong, HU Xiao-yong. Study on preparation and properties of AA-BA-VAc-VeoVa10 copolymer modified emulsion [J]. *China Adhesives*, 2014, 23(2): 39-42. (In Chinese)
- [11] 巫朝剑, 庞起, 覃爱苗, 等. 苯丙乳液的制备及其性能影响因素研究[J]. *功能材料*, 2013, 21(44): 3174-3177.
WU Chao-jian, PANG Qi, TAN Ai-miao, *et al.* Preparation of styrene-acrylate emulsion and latex particles impact on properties of emulsion[J]. *Function Materials*, 2013, 21(44): 3174-3177. (In Chinese)
- [12] GLAVCHEV I, YORDANOVA H, DRAGANOV L. Preparation of latices, inks and adhesives from polyvinyl acetate and acrylic copolymers[J]. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 2002, 85(2): 139-141.
- [13] 王丽娜, 傅和青. 乳化剂对水性丙烯酸酯乳液及压敏性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(3): 76-79.
WANG Li-na, FU He-qing. Effect of emulsifier on water-based acrylate pressure sensitive adhesive[J]. *New Chemical Materials*, 2012, 40(3): 76-79. (In Chinese)
- [14] WANG R, WANG P. Function of styrene-acrylic ester copolymer latex in cement mortar [J]. *Materials and Structures*, 2010, 43(4): 443-451.