

PVAc乳液的改性研究进展

张心亚,尹诗衡,蓝仁华,陈焕钦

(华南理工大学 化工学院化工研究所,广东 广州 510641)

摘要:介绍聚乙酸乙烯酯(PVAc)乳液的特性及其改性研究进展。PVAc乳液具有价格低、生产方便、粘合强度大、无毒等特点。为提高胶膜的耐水性、耐寒性、抗蠕变性等,通常采用物理共混法、化学共聚法(包括乙烯改性、丙烯酸酯类改性、有机硅改性、缩醛化改性)、有机-无机复合共聚法以及改进乳液配方和聚合工艺等方法进行改性。改性PVAc乳液的性能较乙酸乙烯酯均聚乳液有较大提高,从而拓宽了其应用范围。

关键词:聚乙酸乙烯酯乳液;改性;物理共混法;化学共聚法;有机-无机复合共聚法

中图分类号:TQ330.38⁺7 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)09-0567-05

聚乙酸乙烯酯(PVAc)乳液是重要的乳液胶粘剂之一,1937年在德国实现工业化生产,特别是随后法本公司的Starck W和Frendenberg发明以聚乙烯醇(PVA)作为保护胶体进行乙酸乙烯乳液聚合的方法以来,PVAc乳液工业的发展更为迅速^[1]。我国于20世纪50年代末开始研制PVAc乳液,到70年代PVAc乳液工业已有了很大发展。本文简介PVAc乳液的特性及其改性研究进展。

1 PVAc乳液的特性

早期使用的PVAc乳液多为单组分均聚乳液,具有价格低、生产方便、粘合强度大、无毒等特点,广泛用于木材加工、织物粘合、家具组装、包装材料、建筑装潢等领域,成为胶粘剂工业中的一个大宗产品。随着国民经济的发展以及应用领域的不断拓宽,其用量还将大幅度增长。

但是这种单组分PVAc均聚乳液也存在一些缺点,如耐水性差,在湿热条件下其粘合强度下降较大;胶膜的抗蠕变性、耐湿性、耐寒性及机械稳定性也较差。这些缺陷使它难以满足实际应用的要求,限制了它在特定条件下的使用^[2]。近

年来,国内外都将PVAc乳液的改性作为研究开发的重点并进行了大量的工作。早期主要是通过加入增塑剂、溶剂等达到改性目的,但同时会降低胶膜的强度,而且增塑剂迁移到界面也会使胶膜变脆,导致粘合部位断裂,且生产成本也有所提高。随着研究的进一步深入,各种改性方法不断涌现,且改性效果显著。

2 PVAc乳液的改性方法

2.1 物理共混法

物理共混是在乳液中加入一定量的添加剂、交联剂等进行共混,使乳液成膜后形成大分子网状结构,从而改善胶膜的耐水性、耐寒性、抗蠕变性和粘合性能等。常用的共混材料有脲醛树脂、异氰酸酯树脂、丁苯胶乳等。此外,在PVAc乳液中添加增塑剂、中和剂、溶剂、增粘剂、防冻剂、消泡剂以及填料等也可以改进PVAc乳液的性能。

罗北平等^[3]采用甲苯二异氰酸酯(TDI)对PVAc乳液进行改性,使TDI与PVAc乳液中的羟基交联,同时加入金属强酸盐生成螯合物,使PVAc固化后形成大分子网状结构,共混物的强度为未改性白胶乳的2~3倍。在PVAc乳液中加入硅溶胶,硅溶胶可与混凝土中的氢氧化钙反应生成硅酸钙,因此PVAc乳液用作建筑涂料时可提高涂料对基材的粘合力^[4]。路国筹等^[5]研究表明,用脲-三聚氰胺-甲醛树脂与PVAc乳液共

基金项目:广东省计委资助项目(粤财企[2002]347号);广州市科学技术局科技攻关重点项目(2002Z2-D0071)

作者简介:张心亚(1974-),男,湖北黄梅县人,华南理工大学讲师,博士,主要从事乳液合成、改性及相关精细化工产品的研究。

混进行改性,可以填补 PVAc 乳液胶膜的空孔,使胶膜更加均一化,增强分子网状结构,提高 PVAc 乳液胶粘剂的耐水性、耐热性、抗蠕变性及粘合强度。张明珠等^[6]也用甲壳胺、三聚氰胺、TDI、偶联剂 KH-550 等对 PVAc 乳液进行改性,使 PVAc 乳液的耐水性和粘合强度得到提高。吴爱娇等^[7]采用 TDI 与三羟甲基丙烷(TMP)的加成物作为交联剂对 PVAc 乳液进行改性,改性乳液的性能得到提高。

交联基团或交联剂的引入可以很大程度地改进 PVAc 乳液的耐水性、耐热性及耐候性等,但对乳液的稳定性不利,因此在使用时必须综合考虑这两方面的因素。

2.2 化学共聚法

虽然物理共混法的操作工艺简单,也能提高 PVAc 乳液的相关性能,但它必须解决 PVAc 乳液与共混组分的相容性问题,而且共混物的稳定性也不是很好。目前对 PVAc 乳液改性更多地采用化学共聚法。化学共聚是在制备 PVAc 乳液过程中加入一些具有特定功能的共聚单体,使之与乙酸乙烯酯(VAc)共聚而得到 PVAc 共聚乳液。采用该方法既可降低 PVAc 乳液的最低成膜温度,又能在聚合物主链上引入反应性的官能团,使之具有一定的反应能力,实现内部的可塑化和对外的亲和性^[5],从而提高 PVAc 乳液的综合性能,同时还能降低生产成本。目前应用较多的共聚改性单体有以下几类^[8]。

(1)能制成柔软聚合物的单体,与 VAc 共聚可降低 PVAc 乳液的玻璃化转变温度或最低成膜温度,以便在室温下形成完整的胶膜。

(2)吸水性小且不易皂化的单体,与 VAc 共聚可提高 PVAc 乳液的耐水性和耐碱性,特别适用于要求耐碱性好的混凝土的粘合和涂料的制备。

(3)具有活性基团的单体,与 VAc 共聚可使 PVAc 乳液成膜时大分子之间发生交联而形成网状大分子膜,从而提高 PVAc 乳液的耐水性、耐热性及耐溶剂性。

(4)能与塑料或金属较好粘合的可聚合单体,与 VAc 共聚可提高 PVAc 乳液的粘合性能。

能够与 VAc 共聚的单体很多,目前使用较多

的单体有丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酰胺以及它们的衍生物,支化高级脂肪酸乙烯酯、乙烯及其衍生物等。通过采用化学共聚法改性,可以开发出高性能的 PVAc 乳液品种。

2.2.1 乙烯改性

目前,国内外研究较多的是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)乳液。自 1965 年美国 Air Production 公司实现工业化生产以来,EVA 乳液得到了很大的发展^[9]。由于在 EVA 分子中引入了乙烯,使软单体乙烯无规则地嵌段共聚于 VAc 均聚物高分子链中,产生“内增塑”的作用,增大分子内与分子间的活动性,使 PVAc 乳液的综合性能得到很大提高。通常 EVA 乳液具有良好的耐水性、耐酸碱性、粘合性能、贮存稳定性及较低的成膜温度,对氧、臭氧和紫外线的稳定性也较好,因此,EVA 乳液广泛应用于建筑、纺织、包装等行业。近年来,针对 EVA 乳液的改性研究也有大量的报道^[10],使 PVAc 乳液的改性工作更加丰富与成熟。

2.2.2 丙烯酸酯类改性

丙烯酸类或甲基丙烯酸酯类单体改性 VAc 乳液是目前 PVAc 乳液改性应用中最为热门的方法。在乳液聚合的过程中加入丙烯酸酯类单体与 VAc 进行二元或多元共聚,在合适的工艺条件下,不仅可以降低生产成本,而且所得共聚乳液的性能也得到很大提高。PVAc 均聚物一般是在 PVA 水溶液中聚合得到,PVA 既起乳化剂的作用,又起保护胶体的作用,还能与 VAc 发生接枝共聚。由于 PVA 分子中含有大量的羟基,且分子间又没有空间位阻,因此 PVA 分子间的羟基有很强的氢键作用。随着放置时间的延长或温度的降低,PVA 分子链相互缠绕而使乳液凝胶化,影响乳液的稳定性和防冻性^[11]。另外,胶膜的耐水性也较差。通过加入可交联的丙烯酸(AA)或丙烯酸酯类单体,能够在乳液中引入极性羧基,并产生空间位阻,且丙烯酸类单体起到内增塑的作用,从而增大胶乳韧性和成膜的稳定性。由于丙烯酸类单体的玻璃化转变温度较低,如丙烯酸丁酯(BA)仅为 $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$,加入丙烯酸类单体共聚,可以降低乳液的玻璃化转变温度和最低成膜温度。当然,要想得到理想的共聚乳液,必须根据需要和

应用要求,综合考虑各方面的因素,通过试验确定最佳的原料配比和聚合工艺条件。市售的醋丙乳液就是一种由丙烯酸酯改性的 PVAc 乳液,一般都是 VAc 与 BA 的共聚物,该乳液已在建筑涂料中得到广泛应用。

2.2.3 有机硅改性

有机硅改性也是目前 PVAc 乳液改性研究的一个热门领域。有机硅改性是在 VAc 乳液聚合过程中加入一定量的有机硅氧烷单体,所得乳液的相关性能可得到改善。

在 VAc 乳液的有机硅改性中采用硅氧烷单体。硅氧烷中 Si—O 键的键能($450 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)远大于 C—O 键的键能($345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和 C—C 键的键能($351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),具有优良的耐候性、耐热性、保光性和抗紫外线能力,同时有机硅表面能较低,不易积尘,具有抗污性能。由于有机硅氧烷结构中含有机基团,且 Si—O 键的键角较大,很容易旋转,所形成的聚合物链非常柔软,所得乳液的成膜性较好。随着有机硅的加入,乳液的成膜韧性也相应得到提高^[12]。同时,有机硅改性还可以提高乳液胶膜的耐水性,这是由于在 PVAc 分子链中引入疏水性的有机硅链段,同时有机硅分子侧链上的非极性烷基向外定向排列,起到了抗水作用。由于有机硅具有优良的耐寒性,可在较低温度下使用而不凝固,共聚在 PVAc 上后可以提高乳液的抗冻性。同时硅烷又具有良好的耐热性,可在 170°C 下长期使用,与 PVAc 共聚后,在聚合反应和胶膜干燥过程中形成化学键合而达到一定程度的交联,使胶层破坏所需的剪切力显著增大,胶膜的耐热性和抗蠕变性也有所提高。李盛彪等^[13]采用乳液聚合法制备的含氢聚硅氧烷改性 PVAc 乳液,具有优良的成膜性、粘合性能、耐水性及耐寒性。

2.2.4 缩醛化改性

乳液的稳定性直接影响其最终的应用效果。为提高乳液的稳定性,在 PVAc 乳液制备过程中往往加入一定量的 PVA 作为保护胶体。保护胶体一部分吸附在胶乳颗粒的表面,形成具有空间位阻效应的保护层(水合层)而起到稳定作用,另一部分游离在水相中。保护胶体除了其水溶液的稳定性对 PVAc 乳液稳定性、尤其是冻融稳定性

有影响外,其功能的强弱即保护层与胶乳颗粒结合的强弱也直接影响 PVAc 乳液的稳定性。因此,通过增强保护层与 PVAc 聚合物粒子之间的相互作用,可以提高 PVAc 乳液的稳定性。

孙日圣^[14]研究了 PVAc 乳液缩醛化的改性效果。结果表明,PVAc 乳液中的 PVA 与甲醛在酸性条件下经高分子官能团的缩合反应生成分子内缩醛化合物,破坏 PVA 的对称性而阻碍 PVA 分子收敛,减弱 PVA 分子中羟基间以及羟基与水分子间的相互作用,改善 PVA 分子在水中的分散性,从而提高 PVA 的粘合性、耐水性及乳液的稳定性和防冻性。此外,也有不少乳液工作者对不同醇解程度的 PVA 保护胶体的功能进行了相关试验研究^[15],通过对 PVA 缩醛化改性后,乳液的耐冻融稳定性得到很大提高。阎立梅等^[16]对 PVA 缩醛化改性后乳液耐冻融稳定性提高的机理进行了探讨。

2.2.5 其它

除了以上几种主要的化学改性方法外,人们还进行了许多其它的化学改性尝试。如 Nakamae M 等^[17]通过 VAc/苯乙烯的核-壳乳液聚合制备耐火性和耐水性优良的涂料用产品,同时 Nakamae M^[18]采用氧化-还原引发体系对 VAc/乙烯乳液共聚进行了研究。关于 VAc 与其它单体的多元共聚也有相关的文献报道^[12,19~21]。

2.3 有机-无机复合共聚法

近些年的研究^[22]表明,制备核-壳聚合物乳液可以有效地改进聚合物乳液的性能。在保持乳液基本性能的前提下,使乳液成为以无机物为核、PVAc 为壳的复合粒子,从而制备无机物-有机物的核-壳结构的 PVAc 复合乳液,它打破了乳液粒子单纯由 VAc 组成的局限。所制得的无机物-PVAc 复合乳液的剪切强度、耐水性和存放稳定性均优于通用的 PVAc 乳液。

2.4 乳液配方和聚合工艺的改进

在 PVAc 乳液聚合过程中,乳液配方和聚合工艺对最终产品性能的影响很大。乳液配方主要包括聚合单体、保护胶体、引发体系及乳化体系等;聚合工艺主要包括搅拌速度和方式、加料方式和顺序、聚合温度及出料温度等。因此,对乳液配方和聚合工艺的改进也是提高 PVAc 乳液性能

的一个很重要的方面,对此人们进行了很多有益的尝试。

2.4.1 乳液配方

(1) 保护胶体

PVAc 乳液的合成通常是以 PVA 作为保护胶体,为了能形成富有弹性的胶膜,往往加入大量的增塑剂,但这样会破坏系统的均一性,并造成胶膜的弹性下降。Takano Masatsyugu^[23]用加热的不饱和羧酸和水溶性高分子化合物作为保护胶体来制备耐热水性好的 VAc 均聚或共聚乳液。这种乳液可用作胶粘剂、涂料、纸张和织物的处理剂等。这是由于不饱和羧酸和水溶性高分子化合物在加热溶于水时发生了部分酯化和酰胺化反应,使水溶性保护胶体产生疏水基团。另外,在聚合反应过程中,VAc 与不饱和羧酸或水溶性高聚物进行共聚,或水溶性高聚物与不饱和羧酸进行接枝共聚反应,在 PVAc 乳液中产生疏水部分,从而提高胶膜的耐水性。Kontaniz Teizo^[24]将异丁烯与无水马来酸酐的共聚物用碱性物质处理成水溶性高聚物后作为 VAc 单聚或共聚乳液的保护胶体,制备了低温流动性、成膜性、耐水性和耐热性均优良的 PVAc 乳液。

另外还可用聚甲基丙烯酸、乙酰基化的 PVAc、水溶性聚羟甲基丙烯酸酰胺或者对 PVA 进行缩醛化处理,减少 PVA 分子的亲水性羟基数量,提高 PVAc 乳液的耐水性。

(2) 乳化体系

乳化剂在乳液聚合过程中的用量虽然较少(约为单体质量的 1%~3%),但却是乳液聚合体系的一个重要组成部分,乳化剂的乳化效果直接影响乳液的最终性能,如乳胶颗粒的大小、乳液聚合过程以及乳液产品的最终稳定性等。如何选用合适的乳化剂一直是乳液聚合研究的核心问题,很多乳液生产厂都致力于研发和应用新型高效乳化剂。

目前对乳化剂的改进主要集中于开发新型的表面活性剂,如针对 PVAc 乳液耐水性差的缺点,可选用反应型乳化剂。反应型乳化剂是一类含有双键的表面活性剂,用于乳液聚合时其分子通过共价键结合到聚合物链中,可以克服乳液耐水性和稳定性下降等缺点。如 Donesu D 等^[25]采

用乙氧基化壬基酚单酯作为表面活性剂,研究 VAc 在均相体系中的共聚反应。Urquiola M B 等^[26]采用烯丙基琥珀烷基酯磺酸钠(TREMLF-40)进行 VAc 的乳液聚合,并提出了该体系的动力学模型。

对乳化剂改进的另一个方面就是在现有表面活性剂的基础上采用复配技术,也就是复合使用多种不同类型的乳化剂。应用较多的是采用阴离子的表面活性剂和非离子的表面活性剂,所得乳液具有较好的稳定性,且乳化效果较好。

(3) 引发体系

乳液聚合必须在一定的引发剂作用下进行,引发剂的种类和用量将影响乳液的最终性能。引发剂大致可以分为热引发体系和氧化-还原引发体系。其中热引发体系主要是过氧类物质,如过硫酸钾、过硫酸铵。不同引发剂具有不同的最佳引发温度,如过硫酸钾的最佳引发温度为 70~80℃,此时引发效率最高。VAc 乳液聚合大多采用过硫酸盐作为引发剂,聚合温度一般在 70~80℃;也有的采用氧化-还原引发剂体系,此时反应温度可适当降低。李耀伟等^[27]在醋丙乳液聚合过程中加入十二烷基硫醇,与过硫酸钾形成氧化-还原引发体系,可在 66℃ 的聚合温度下得到较高的转化效率。Shaffei K A 等^[28]开发了一种由不同链长的有机二硫化加成物和过硫酸钾组成的氧化-还原引发体系,该体系可在 37℃ 的低温下实现 VAc 的乳液聚合。

2.4.2 聚合工艺

人们开发了多种新型 VAc 乳液聚合工艺,如无皂乳液聚合、种子乳液聚合、辐射引发乳液聚合、核壳乳液聚合等。Moustafa A B 等^[29]采用过硫酸钾-金属二硫化物引发体系在较低温度下进行 VAc 的无皂乳液聚合,所得乳液具有较好的稳定性。Stannett V T 等^[30]还进行了 VAc/硬脂酸的高能辐射乳液聚合。

3 结语

近年来,我国的一些大专院校和科研院所就 PVAc 乳液进行了大量的研究工作,改性 PVAc 乳液的性能较 VAc 均聚乳液有很大提高,从而拓宽了其应用范围。为了适应经济的飞速发展和满

足市场不断变化的需求,仍然需要我们努力寻求新的、更加经济实用的改性方法。

参考文献:

- [1] 黄光佛,李盛彪,黄世强,等. 聚醋酸乙稀乳液的研究进展[J]. 中国胶粘剂,2001,10(1):44-46.
- [2] 葛建芳. 聚醋酸乙稀酯乳胶研究进展[J]. 化学工程师,1997(4):29,43.
- [3] 罗北平,王国祥,许友,等. 聚醋酸乙稀乳液改性的研究[J]. 河南化工,2001(4):12-13.
- [4] 徐峰. 建筑涂料与涂装技术[M]. 北京:化学工业出版社,1998. 277-279.
- [5] 路国管,石柱林,宋宁保,等. 聚醋酸乙稀乳液胶粘剂的改性[J]. 粘接,1997,18(1):16-18.
- [6] 张明珠,文志红,杨德超,等. 聚醋酸乙稀乳液的改性研究[J]. 化学与粘合,2002(4):157-158,167.
- [7] 吴爱娇,郑友军,何国信,等. 改性聚醋酸乙稀乳液拼板胶的研制[J]. 中国胶粘剂,2001,10(1):32-34.
- [8] 计伟荣. 关于聚醋酸乙稀酯乳液改性方法的探讨[J]. 粘合剂,1991(4):37-40.
- [9] 杜梦麟. VAE 乳液国内外的应用开发[J]. 中国胶粘剂,1995,4(1):14-19.
- [10] 张心亚,陈焕钦. EVA 乳液的改性及应用[J]. 橡胶工业,2003,50(6):379-382.
- [11] 孙日圣,郑武. 丙烯酸改性聚醋酸乙稀乳液的研究[J]. 化学与粘合,1997(3):140-142.
- [12] 刘德峥,张引沁,黄艳芹,等. VAc-MMA-AA-AN 四元核壳共聚乳液粘合剂的研究[J]. 精细化工,2000,17(2):76-78.
- [13] 李盛彪,孙争光,黄世强,等. 有机硅改性聚醋酸乙稀酯的合成与性能[J]. 胶体与聚合物,2000,18(3):35-36.
- [14] 孙日圣. 聚醋酸乙稀乳液缩醛化的改性研究[J]. 粘接,1994,15(3):18-21.
- [15] Hartly F D. Graft copolymer formation during the polymerization of vinyl acetate in the presence of polyvinyl alcohol[J]. Journal of Polymer Science,1959,34(217):397-417.
- [16] 阎立梅,刘晓辉,王致禄. 聚醋酸乙稀酯乳液冻融稳定改性的机理[J]. 应用化学,2001,18(2):120-124.
- [17] Nakamae M, Murakami T, Juki T. Aqueous emulsions and fire-resistant coatings there of[P]. JPN: JP 09 025 381, 1997-01-28.

- [18] Nakamae M. Dispersion stabilizers for emulsion polymerization[P]. JPN: JP 10 060 015, 1998-03-03.
- [19] 马兴法,袁秀梅,尤瑜升,等. 氯丁橡胶/氯化 EVA-MMA-VAc 四元接枝共聚混合物及其粘合性能[J]. 橡胶工业,1994,41(11):666-668.
- [20] 方月娥,葛学武,樊荣,等. 过氧化苯甲酰引发乙丙橡胶膜接枝乙酸乙稀酯研究[J]. 高分子材料科学与工程,2001,17(2):146-148.
- [21] Wang D M. Synthesis of copoly(MAn-VAc-St) and study of effect of dispersion as the dispersant[J]. Chemical Research in Chinese Universities,2001,17(3):72.
- [22] 叶兆铨,谢志兰,付强,等. 无机物-聚醋酸乙稀复合乳液粒子结构及主要性能[J]. 中国胶粘剂,1992,1(3):45-46.
- [23] Takano Masatsyugu. Process for separating and removing monomers occluded in polymer slurry [P]. JPN: JP 4 425 794, 1969-11-25.
- [24] Kontaniz Teizo. A continuous process for producing high impact the nonplastic resins[P]. JPN: JP 5 120 213, 1976-11-01.
- [25] Donescu D, Fusulan L, Gosa K. Copolymerization of vinyl acetate with reactive surfactants in homogeneous media[J]. Journal of Macromolecule Science, Pure Applied Chemistry, 1997, A34(4):675-684.
- [26] Urquiola M B, Dimonie V L, Sudol E D, *et al.* Emulsion polymerization of vinyl acetate using a polymerizable surfactant. II Polymerization mechanism[J]. Polymer Chemistry, 1992, 30(12):2 631-2 644.
- [27] 李耀伟,张冬好,穆合山,等. 硅烷偶联剂改性醋丙乳液的研究[J]. 现代涂料与涂装,2002(2):27-28.
- [28] Shaffei K A, Ayoub M M H, Ismail M N, *et al.* Kinetics and polymerization characteristics for some polyvinyl acetate emulsions prepared by different redox pair initiation systems[J]. European Polymer Journal, 1998, 34(3,4):553-556.
- [29] Moustafa A B, Abdel-Hakim A A, Sayyah S M, *et al.* Effect of electrolyte on the emulsifier-free emulsion polymerization of vinyl acetate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(4):711-715.
- [30] Stannett V T, Stahel E P. Emulsion polymerization with high-energy radiation[J]. Progress of Polymer Science, 1992, 17(3):289-317.

收稿日期:2004-03-05

普利司通(沈阳)形成百万套轮胎生产能力

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

普利司通(沈阳)轮胎有限公司经过几年扩产改造,日前终于实现年产 100 万套轮胎的目标。

近年来,中国汽车市场发展迅速,普利司通(沈阳)轮胎有限公司生产的重型载重汽车轮胎走俏市场。该公司成立之初,每天只产 100 条轮胎,

在五六年间,该公司紧跟市场,不断对生产进行调整改造,扩大产能,终于形成了年产 100 万套轮胎的生产能力。据悉,这是日本普利司通株式会社海外工厂中第 8 家达到 100 万套年生产能力的企业。而在亚洲,普利司通(沈阳)轮胎有限公司则是第 1 家。

(摘自《中国汽车报》,2004-07-27)