

http://pmse.scu.edu.cn

复合型水性丙烯酸树脂乳液的制备和性能

王利敏¹, 宋晓宇², 程森祥¹, 陈彤¹

(1.河南省科学院高新技术研究中心,河南 郑州 450002;2.浙江省药品检查中心,浙江 杭州 310020)

摘要:采用低玻璃化转变温度、高分子量的丙烯酸树脂乳液与高玻璃化转变温度、低分子量的丙烯酸树脂分散体混合的方式,制备了无交联剂水性丙烯酸树脂复合乳液,用于彩印包装纸与塑料薄膜的热复合。以丙烯酸、丙烯酸丁酯、苯乙烯、丙烯酸羟乙酯等为原料,采用种子乳液聚合法制备了相对分子质量 $(1.48\sim 1.84)\times 10^5$ 、玻璃化转变温度 (T_g) -20~-40℃的丙烯酸酯乳液。以丙烯酸、丙烯酸丁酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、马来酸单酯等为原料,采用本体聚合法制备了相对分子质量 $(1.34\sim 1.65)\times 10^4$ 、 T_g 20~45℃、软化点80~105℃的固体树脂,进一步采用自乳化方法将固体树脂制备成树脂水分散体。考察了不同 T_g 的丙烯酸酯乳液与水分散体以不同比例混配后的乳液混合体的性能。研究结果表明, T_g 为-27.6℃的丙烯酸酯乳液与 T_g 为28.2℃固体树脂的分散体以质量比8:2混合后,用于PET膜-黑色印刷纸的热复合,剥离强度达到5.6 N/25 mm,持粘性达270 h,可以充分满足覆膜材料的附着力和耐压纹等性能要求。

关键词: 丙烯酸树脂乳液;树脂水分散体;热覆膜;剥离强度;持粘性

中图分类号: TQ437.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2024)03-0039-09

纸塑复合材料在现代包装中广泛使用,具有美观的视觉效果和良好的防水、防潮、耐磨等功能^[1-3],这种复合材料的生产中普遍采用的工艺之一为水性丙烯酸树脂干法热覆膜。但常见的问题是水性丙烯酸树脂乳液在低极性的塑料膜上附着力较低^[4],导致结合牢度不足、抗蠕变性差、不耐压纹等。

为了改善水性丙烯酸树脂乳液的覆膜性能,常采用降低玻璃化转变温度(T_g)的方法,这样有利于获得较高的剥离强度^[5],但抗蠕变性及持粘性无法保障。解决的办法通常是采用对低玻璃化转变温度的树脂进行化学交联,即在乳液合成中加入功能性单体(如甲基丙烯酸缩水甘油酯,GMA)^[6,7],使乳液聚合时形成交联,交联后树脂的热粘温度大幅提升,但实践中发现这种交联使膜与印刷纸品之间的贴合紧密性并不理想。此外还可采用后交联的方法,即在乳液聚合时引入具有酮羰基基团的功能性单体双丙酮丙烯酸酯(DAAM),当聚合完成后再加入二元胺

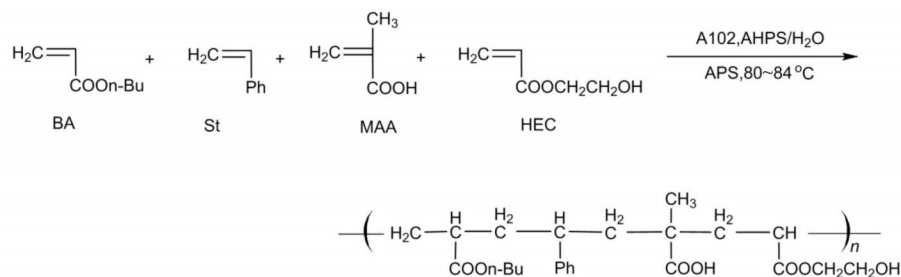
(如己二酸二酰肼ADH)^[8-12],乳液中的酮羰基与二元胺构成后交联体系,于是覆膜施工后逐步完成交联。但是这类丙烯酸树脂乳液,在储存过程中交联反应还会继续进行,导致覆膜使用时薄膜对印刷品表面的贴合紧密性变差,剥离强度降低、覆膜产品的透光性及耐压纹性能下降。此外,DAAM及ADH价格较贵,成本显著提高。为获取交联效果,也有采用覆膜前在树脂乳液中添加多官能度氮丙啶、封闭异氰酸酯固化剂或纳米蒙脱土的方法,但一般适用期短、使用不方便^[13-15]。有研究将松香或氢化松香溶于丙烯酸酯单体,进行乳液聚合,得到松香改性的乳液,或利用松香乳液与丙烯酸树脂乳液混配用于覆膜,剥离强度有一定提高,但是持粘性降低^[16,17]。综合性能优良的水性丙烯酸树脂乳液覆膜胶仍然是当今纸塑复合材料生产中的稀缺产品。

本文采用无化学交联剂的方法,制备用于纸塑覆膜的水性丙烯酸树脂混合体。采用本体聚合方法

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0043

收稿日期:2023-05-18

通讯联系人:程森祥,主要从事功能性高分子材料及有机合成化学研究,E-mail: chsxchem@163.com



Scheme 1 Synthetic route of the polyacrylate emulsion

Tab. 1 Monomer ratio of polyacrylate emulsion with different T_g

	$m(\text{BA})/\text{g}$	$m(\text{St})/\text{g}$	$m(\text{HEC})/\text{g}$	$m(\text{MAA})/\text{g}$	$T_g/^\circ\text{C}^{\text{①}}$
E1	154	22	6	4	-40.7
E2	145	31	6	4	-35.5
E3	136	40	6	4	-30.2
E4	129	48	6	4	-25.3

①: calculated value(MPG impact not considered)

制备出相对分子质量较低、玻璃化转变温度高的固体丙烯酸树脂,并将固体树脂制成树脂水分散体。另外,合成出不含化学交联剂、相对分子质量较大、玻璃化转变温度低的丙烯酸树脂乳液,再将乳液与树脂分散体按一定比例混合组成复合物用作纸塑覆膜的黏合剂。设计利用两者的互补性,由相对分子质量相对较低、 T_g 高树脂分散体提供黏合剂的持粘性,相对分子质量较大、 T_g 较低的乳液提供黏合剂的剥离强度,使黏合剂具有良好的综合性能,同时具备较高的剥离强度和良好的持粘性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

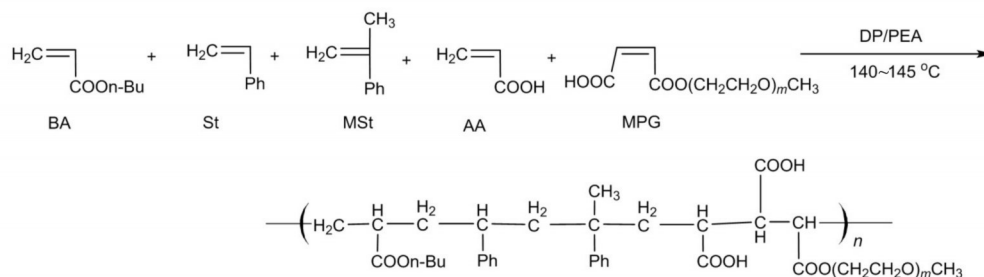
丙烯酸丁酯(BA)、(甲基)丙烯酸(MAA, AA)、苯乙烯(St)、丙烯酸羟乙酯(HEC)、过硫酸铵(APS):分析纯,天津大茂化学试剂有限公司;异丙醇、氨水、 α -甲基苯乙烯(MSt),丙二醇乙醚醋酸酯(PEA),过氧化二叔丁基(DP):分析纯,麦克林生物科技有限公司;烷基聚氧乙烯醚琥珀酸单酯磺酸钠(A-102)、3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸钠(AHPS):工业级,河南省中凌煜新材料有限公司。甲基聚乙二醇400-马来酸单酯(MPG):甲基聚乙二醇400和马来酸酐加热至80 °C,反应2 h得到。

Nicolet6700 傅里叶变换红外光谱仪:美国 ThermoFisher 公司;WATERS2414 凝胶渗透色谱仪:美国 Waters 公司;DSC 204F1 差示扫描量热仪:德国 Netzsch 公司;LA-960 激光粒度仪:日本 Horiba 公司;LRHD-6 软化点测定仪:沧州领航仪器有限公司;NDJ-8S 数字式黏度计:上海尼润智能科技有限公司。

1.2 复合丙烯酸树脂乳液的制备

1.2.1 丙烯酸树脂乳液的制备:取一定比例的单体 BA, St, HEC 及 MAA, 常温混合均匀后,加入到由水 70 g, A-102 1.8 g, AHPS 0.8 g 组成的溶液中搅拌乳化,得到预乳化单体。将水 100 g, A-102 0.35 g, AHPS 1.2 g 及 APS 0.4 g 加入到反应瓶中,加热到 80 °C,然后加入上述预乳化单体 20 g,保温反应 20 min。然后在 80~84 °C 滴加剩余的预乳化单体和引发剂 APS (0.5 g 溶解到 5 g 水中),在 2 h 内滴加完毕,再保温反应 1.5 h 后,降温到室温,加水调整固含量至 40%,用氨水调节 pH 至 6.5,用 200 目筛过滤得到丙烯酸树脂乳液。Tab.1 列出制备不同玻璃化转变温度乳液的单体配比,反应路线如 Scheme 1 所示。

1.2.2 丙烯酸树脂分散体的制备:将 AA, St, MSt, BA, MPG 及 DP 在室温混合得到混合单体,将 PEA 加入反应瓶中,加热至 140~145 °C,氮气保护下于 2



Scheme 2 Synthetic route of the solid acrylic resin

Tab. 2 Monomer ratio of solid acrylic resin with different T_g

	$m(\text{AA})/\text{g}$	$m(\text{St})/\text{g}$	$m(\text{MSt})/\text{g}$	$m(\text{BA})/\text{g}$	$m(\text{MPG})/\text{g}$	$m(\text{DP})/\text{g}$	$m(\text{PEA})/\text{g}$	$T_g/^\circ\text{C}^{\text{①}}$
R1	40	54	35	121	10	5	40	10.2
R2	41	69	35	105	10	5	50	21.4
R3	40	85	34	91	12	5	50	29.7
R4	40	100	34	76	12	5	50	40.5

①: calculated value(MPG impact not considered)

h内将混合单体逐步滴入到反应瓶中,加料完毕后升温至175~180 °C并保持50~70 min。然后减压蒸出挥发性组分,趁热出料后冷却至室温,得到固体丙烯酸树脂R1~R4(见Tab. 2),反应路线如Scheme 2所示。

取固体丙烯酸树脂90 g,加异丙醇水溶液80 g(异丙醇质量含量88%),加氨水6 g,升温至80 °C搅拌溶解,加入135 g热水(75 °C),得到透明溶液,然后常压蒸出异丙醇-水恒沸物约80 g,降温后得到乳白色水分散体Rw1~Rw4。

1.2.3 复合丙烯酸树脂胶黏剂的制备:分别将丙烯酸树脂乳液E1,E2,E3,E4和固体丙烯酸树脂水分散体Rw1,Rw2,Rw3和Rw4按质量比9:1,8:2,7:3和6:4混合,搅拌均匀,得到纸塑复合型胶黏剂。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析:使用ZnSe载片,将乳液或树脂分散体进行涂膜制样,扫描范围550~4000 cm^{-1} ,分辨率为2 cm^{-1} 。

1.3.2 乳液黏度测定:在25 °C,取200 mL样品,选择1或2号转子,设置旋转速度为30 r/min。

1.3.3 乳液粒径分析(DLS):用去离子水稀释合成的乳液,采用动态光散射仪测定乳液的粒径及其分布。

1.3.4 差示扫描量热分析(DSC):在 N_2 氛围下,以10 K/min的升温速度,测定温度范围:-50~100 °C。

1.3.5 软化点的测定:按照国标GB/T15332-1994《热熔胶黏剂软化点的测定(环球法)》测定。

1.3.6 相对分子质量测试:丙烯酸酯乳液及树脂分散体的数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)采用凝胶渗透色谱仪测定。将干燥后的丙烯酸酯乳液的胶膜配制成 1×10^{-2} g/mL的四氢呋喃溶液。以四氢呋喃作为流动相,聚苯乙烯作为标样。

1.3.7 剥离强度和持粘性的测定:将不同比例的复合乳液均匀涂布于PET膜上,干燥后与黑色印刷120克铜版纸热复合,热辊温度100 °C,热复合后放置24 h,然后进行剥离强度和持粘性的测定。剥离强度按照国家标准GB/T2792-1998《压敏胶黏剂180°剥离强度试验方法》测定;持粘性按照国家标准GB/T4851-1998《压敏胶黏带持粘性试验方法》测定,荷重1.0 kg,试样宽度25 mm。

1.3.8 丙烯酸酯乳液与树脂分散体混合物稳定性分析:取25 mL复合乳液于50 mL离心管,3000 rpm/15 min,观察离心后复合乳液是否分层。

2 结果与讨论

2.1 乳液的红外光谱分析

丙烯酸树脂乳液及分散体的红外光谱如图1所示。分散体Rw2的图谱中包括较强的单取代苯环特征峰 701 cm^{-1} 及 762 cm^{-1} 、酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰 1732 cm^{-1} 、羧酸羰基特征峰 1708 cm^{-1} 、羧酸盐的特征峰 1540 cm^{-1} 及 1164 cm^{-1} 的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 特征峰和 1453 cm^{-1} 的 $\text{C}-\text{H}$ 特征峰。乳液E3的图谱中包括较强的 1732 cm^{-1} 、 1453 cm^{-1} 、 1164 cm^{-1} 及较弱的 701 cm^{-1} 吸收峰。

在丙烯酸树脂乳液与分散体8:2的混合物光谱图中, 2959 cm^{-1} 和 2873 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 分散体树脂羧基的 1708 cm^{-1} 合并入 1732 cm^{-1} 峰, 1540 cm^{-1} 峰仍然显现, 1453 cm^{-1} 是亚甲基 CH_2 的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动峰, 1732 cm^{-1} 为酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1251 cm^{-1} 及 1164 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰, 基本为丙烯酸树脂乳液和分散体的红外光谱按比例叠加。Fig.1 是乳液E3和分散体Rw2以及E3和Rw2按质量比8:2复合后的红外光谱图。

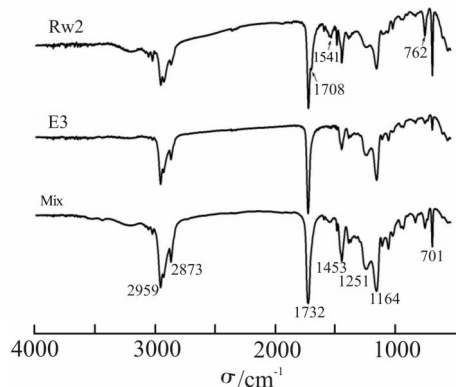


Fig. 1 FT-IR of polyacrylate emulsion, resin dispersion and hybrid emulsion

2.2 合成乳液、分散体及复合乳液的黏度

在生产中,黏合剂树脂乳液施胶采用的是胶槽-辊筒转移方法将乳液涂布到塑料薄膜上,经热风干燥后与彩印纸热辊压复合。覆膜材料的质量及经济性与施胶量相关,施胶量与黏合剂树脂乳液的黏度有关,因此制备的乳液需要保证适合的黏度(一般在 $50\sim 100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的范围内)。乳液黏度与合成时使用的亲水单体的比例及中和程度相关,黏度的调节可通过中和程度进行控制。实验表明,在所述制备的乳液中加入氨水 2.5 g 左右时,黏度基本保持在 $58\sim 62\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。所制备的丙烯酸树脂分散体的黏度在 $38\sim 60\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。选择乳液E3与分散体Rw2作为代

表,按质量比9:1,8:2和7:3混合后测定其黏度,如图2所示,混合液黏度没有显著变化,稳定合适的黏度利于黏合剂由胶槽经辊筒向施胶面转移施胶。

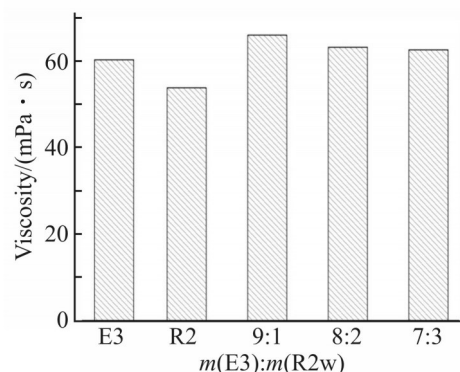


Fig. 2 Viscosity of acrylic emulsion E3, resin dispersion R2 and different proportion hybrid emulsions

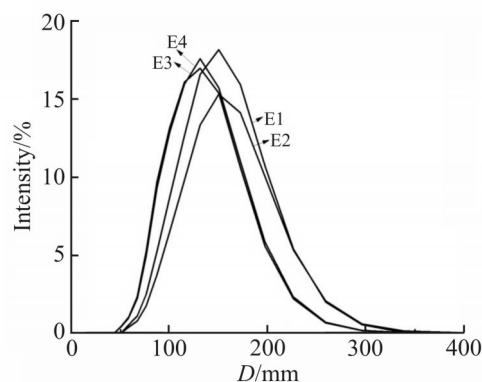


Fig. 3 Particle size and distribution of polyacrylate emulsions

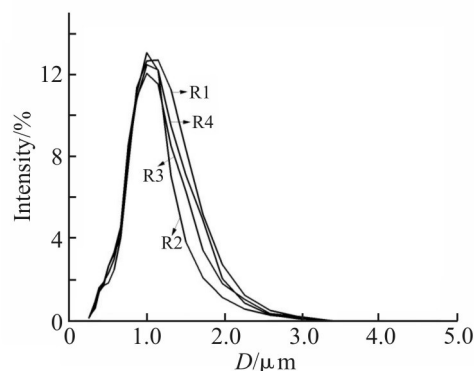


Fig. 4 Particle size and distribution of resin dispersions

2.3 合成乳液和分散体的粒径分布

丙烯酸树脂乳液及丙烯酸树脂分散体的粒径分布如图3和图4所示。可以看出所合成乳液平均粒径在 $100\sim 200\text{ nm}$,树脂分散体的粒径在 $1.0\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$,两类树脂粒径约10倍关系。乳液与树脂分散体混合后的乳液含有 $100\sim 200\text{ nm}$ 和 $1.0\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 粒径相

Tab. 3 T_g of polyacrylate emulsions

	E1	E2	E3	E4
Calculated $T_g/^\circ\text{C}$	-40.7	-35.5	-30.2	-25.3
Measured $T_g/^\circ\text{C}$	-37.0	-33.1	-27.6	-22.0

Tab. 4 T_g and softening point of resin dispersion

	R1	R2	R3	R4
Calculated $T_g/^\circ\text{C}$	10.2	21.4	29.7	40.5
Measured $T_g/^\circ\text{C}$	20.2	28.2	34.3	43.2
Measured SP*/ $^\circ\text{C}$	81.1	86.3	93.0	104.5

*SP: softening point

Tab. 5 Molecular weights and polydispersity index of polyacrylate emulsions and resin dispersion

Samples	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	PDI
E1	14.8	39.3	2.64
E2	15.2	46.9	3.07
E3	18.4	59.9	3.26
E4	16.3	50.4	3.08
R1	1.43	6.27	4.37
R2	1.65	5.90	3.57
R3	1.28	5.80	4.53
R4	1.34	5.86	4.35

差较大的粒子,考虑到混合液中,乳液的比例大于分散体,大粒径的分散体树脂粒子周围分布着大量的小粒径乳液粒子,涂膜干燥后,小粒径形成连续相,大粒径分散在连续相中,形成“海-岛”型分布。

2.4 合成乳液及分散树脂的玻璃化转变温度和软化点

乳液及分散体的玻璃化转变温度及软化点见 Tab.3 和 Tab.4。乳液和分散体树脂的 T_g 测定值略高于计算值,可归因于聚合物链的极性基团之间形成的大量氢键导致物理交联^[9]。乳液具有较低的 T_g (-15.0~ -37.0 $^\circ\text{C}$),分散体树脂具有相对高的 T_g (20.2~43.2 $^\circ\text{C}$),由乳液和分散体组成的黏合剂,使用时经施胶涂布、干燥、热辊压复合完成覆膜过程,其中低 T_g 的乳液树脂保证了对黏结界面的浸润性及弹性粘接作用,主要贡献剥离强度。分散体树脂的软化点 81.1~104.5 $^\circ\text{C}$,与热复合时的温度相匹配,在热复合操作时为熔融态,有利于分散体树脂微粒与

纸塑界面的结合,也有利于分散体树脂微粒与其周围的低 T_g 软树脂结合,通过分子间氢键及非键相互作用形成一个物理交联中心,常温时恢复玻璃态,分散体树脂微粒担当起锚固中心的作用,主要贡献持粘性。研究设计的这种常温玻璃态微粒与常温高弹态组成的共混黏合剂体系,带给作为覆膜胶的黏合剂良好的综合性能^[9]。

2.5 丙烯酸树脂乳液和固体树脂的相对分子质量及其分布

Tab.5 为丙烯酸树脂乳液及固体树脂(用作分散体的树脂)的分子量分布测定结果。可以看出,乳液具有较高的相对分子质量(1.48~1.84) $\times 10^5$,分散体树脂具有相对较低的相对分子质量(1.34~1.65) $\times 10^4$,另外,所制备的乳液和分散体树脂的相对分子质量均具有中等分布宽度。将乳液和树脂水分散体混合后得到的乳液兼具高低分子量两部分,低分子量树脂在热复合时的熔融状态下流动性好,有利于对

被粘接界面的浸润及结合,高分子量部分由于分子链间的相互缠绕,以及氢键和范德华相互作用,产生一定的内聚强度,在高于其 T_g 的常温下弹性好,有助于提高胶膜的强度和韧性^[20],两者按适当比例混合,可以起到互补作用。

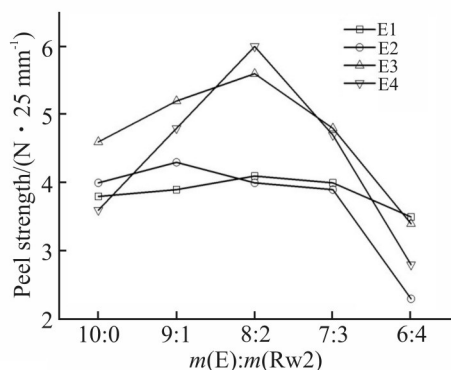


Fig. 5 Peel strength of polyacrylate emulsions and resin dispersion Rw2 with different mass ratios

2.6 乳液及分散树脂混合体的性能

为考察乳液-分散树脂混合体的性能,首先对乳液E1~E4的剥离强度及持粘性进行了测定,再选取分散体Rw2与乳液按不同质量比例混合后,对纸塑复合样品进行剥离强度和持粘性的测定,混合比例与剥离强度及持粘性的关系如图5和图6所示。测定结果表明,未加分散体的4种乳液,即 $m(E):m(Rw2)=10:0$ 时,剥离强度以E3为最高,达到4.6 N/25 mm, E1, E2和E4的剥离强度相近,在3.6~4.0 N/25 mm范围内。同时,纯乳液对应的持粘性较低,均小于30 h。

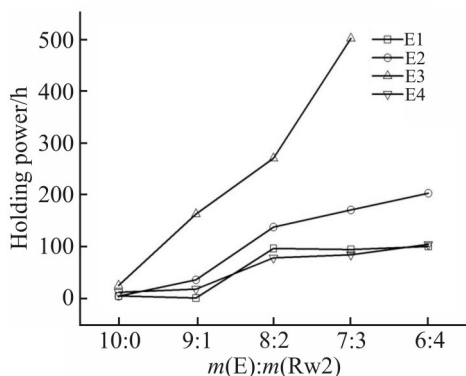


Fig. 6 Holding power of polyacrylate emulsions and resin dispersion Rw2 with different mass ratios

单纯的乳液树脂由于 T_g 较低,也没有化学交联剂存在,涂布粘接后,在高于 T_g 的常温下,黏合剂分

子链段在机械应力下出现新的排列运动,这种运动可以将施加的力分散到更多的分子链上,从而使聚合物更多的分子链承担抵抗应力,表现为黏合剂的柔韧性及良好的剥离强度。但在持续受力的条件下,分子链持续滑动,容易导致产生蠕变,表现为持粘性较低。

将E1~E4乳液分别与Rw2分散体树脂以质量比9:1混合后,剥离强度均有所提高,其中E3-Rw2及E4-Rw2的混合乳液提高幅度较大,E3-Rw2混合乳液5.2 N/25 mm,并且持粘性也大幅提高到163 h,其余3个混合乳液持粘性与单独乳液相比无显著变化。

乳液E1~E4分别与Rw2分散体树脂以质量比8:2混合时,混合乳液的剥离强度变化趋势分化,其中E3-Rw2及E4-Rw2混合乳液的剥离强度提高的幅度较大,E3-Rw2混合乳液达到了5.6 N/25 mm, E4-Rw2混合乳液剥离强度达到6.0 N/25 mm. 另外混合乳液的持粘性也进一步提高,E3-Rw2混合乳液270 h, E2-Rw2混合乳液的持粘性138 h, E1-Rw2和E4-Rw2混合乳液的持粘性在50~100 h之间。

乳液与分散体Rw2的比例提高到7:3时,剥离强度下降。但持粘性方面,E3-Rw2混合乳液的持粘性提高到500 h左右, E2-Rw2混合乳液略有提高为171 h, E1及E4相应混合乳液的持粘性略有下降。进一步增加分散体的比例,剥离强度有较大程度降低,持粘性稍微提高。从上述实验结果可以看出,在一定比例范围内,分散体的加入使乳液黏合剂的剥离强度得到提高,分散体的比例超过树脂总量的20%后,剥离强度则呈下降趋势。

乳液E1和E2的 T_g 较低(分别为 -37.0°C , -33.1°C),与分散体混合后剥离强度提高幅度不大。 T_g 较高的乳液E3, E4(分别为 -27.6°C , -22.0°C)与分散体Rw2混合,在质量比为8:2时,剥离强度达到了最大。为了保障较高的剥离强度,乳液部分的玻璃化转变温度不应低于 -30°C 。尤为重要的是,具有高玻璃化转变温度的分散体树脂的加入使混合体系的持粘性得到提高,其中E3-Rw2混合乳液,随分散体Rw2的比例增加,持粘性得到显著提高。因此,乳液-树脂分散体混合体系的黏合性能,由乳液和树脂分散体协同承担,其中乳液树脂部分 T_g 低,在常温条件下,分子链段易于移动、树脂具有较大的弹性,受力条件

下易于应力分散,主要贡献剥离强度。混合体系中的分散体树脂部分玻璃化转变温度较高(RW2的树脂R2的玻璃化转变温度为21.4 °C),常温状态接近玻璃态,在持粘性测定条件下,受力应变较小,使黏合剂不易产生蠕变,在合适的比例时,使得混合体系表现出较好的持粘性。

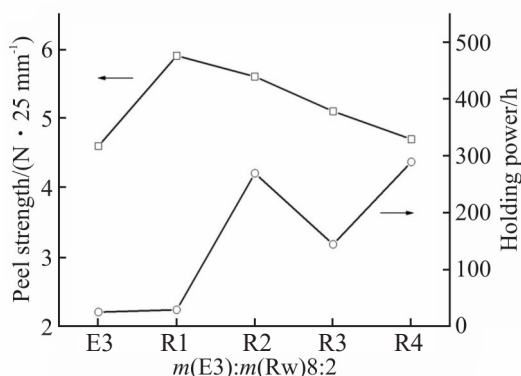


Fig. 7 Peel strength and holding power of E3/different TG resin dispersions with the mass ratio of 8:2

为了考察不同 T_g 树脂分散体对复合乳液的性能影响,选择了乳液E3与分散体Rw1~Rw4按8:2混合的复合乳液进行剥离强度和持粘性进行测定,如图7所示。从分散体Rw1至Rw4,混合乳液的剥离强度有所下降,但持粘力总体呈增加趋势,这表明分散体树脂 T_g 的升高有助于对持粘性的改善。综合考虑剥离强度及持粘性,乳液E3与树脂分散体Rw2在质量比8:2混合时,对PET薄膜与黑色印刷纸热复合的剥离强度和持粘性达到了较好的平衡。作为对比,还对市场主流的含有DAAM-ADH化学交联体系的抗压纹覆膜胶T89和SS8进行了性能测定,其剥离强度分别为4.2 N/25 mm和4.7 N/25 mm,持粘性为236 h和254 h。E3-Rw2混合液质量比8:2的剥离强度及持粘性具有明显优势。

2.7 复合乳液的稳定性

选择乳液E3与不同分散体以8:2质量比混合,混合乳液均以3000 r/min, 15 min离心后,没有出现分层、沉淀现象,对放置180 d的混合乳液进行观察,乳液未出现分层和沉淀。对其进行黏度测定,与刚混合后的黏度基本一致,均在(60±3) mPa·s。这表明,乳液-分散体混合乳液虽然包含2类不同粒径的树脂粒子,但混合乳液在一定时间内储存稳定。

3 结论

本文采用种子预乳化聚合法制备了低玻璃化转变温度、高分子量的丙烯酸酯乳液,采用本体聚合法制备了高玻璃化转变温度、低分子量的固体丙烯酸树脂,并采用自乳化法将固体丙烯酸树脂制备成树脂分散体。将丙烯酸酯乳液和树脂分散体按不同比例混合,并对混合后的乳液进行剥离强度和持粘力测定。结果表明,复合后的剥离强度和持粘力与单乳液相比,剥离强度有略微提高,但持粘性得以显著提高。二者以合适的比例混合,作为黏合剂可以获得较高的剥离强度和优异的持粘性。剥离强度的增加,提高了薄膜与印刷纸的贴合性,持粘力的显著提高,明显改善了乳液的耐压纹性能。离心稳定性实验表明,复合乳液储存稳定,避免了使用交联剂所造成的乳液性能不稳定。综上所述,丙烯酸树脂乳液与分散体混合所制备的复合乳液兼具高剥离强度、抗蠕变、耐压纹且稳定性好的特点,能够满足抗压纹覆膜材料的性能要求,具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] Chen H Q, Jiang B H, Cai Z Q. Preparation and properties of paper-plastic laminating adhesive used for medical packaging materials[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, 26: 1065-1069.
- [2] 徐学峰, 张卫英, 李晓, 等. 水性丙烯酸酯纸塑复膜胶的制备及性能[J]. *塑料工业*, 2014, 42(12): 13-16.
Xu X F, Zhang W Y, Li X, *et al.* Preparation and properties of water-based acrylic paper-plastic laminating adhesive[J]. *China Plastics Industry*, 2014, 42(2): 13-16.
- [3] Jiang L, Wu B, Lei Y, *et al.* Preparation and characterization of the acrylic latex-laminating adhesives applied in BOPP/PE composite films [J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 76: 4469-4483.
- [4] 闫继芳, 王琪, 彭辰晨, 等. 水性纯丙乳液的合成及其附着性能[J]. *精细化工*, 2018, 35(11): 1961-1967.
Yan J F, Wang Q, Peng C C, *et al.* Synthesis and adhesion properties of waterborne polyacrylate emulsions[J]. *Fine Chemicals*, 2018, 35(11): 1961-1967.
- [5] Guo J, Severson S J. Optimizing the monomer composition of

- acrylic water-based pressure-sensitive adhesives to minimize their impact on recycling operations[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46: 2753-2759.
- [6] Jiang L, Liu Z M, Hu K, *et al.* Preparation and properties of environment-friendly acrylic latex laminating adhesives applied in plastic/plastic composite films[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2019, 33: 2-17.
- [7] Wang C D, Guan S, Guo J C, *et al.* Preparation and properties of UV Cation initiated self-crosslinking acrylate pressure sensitive adhesive without reactive diluent[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 181: 107572.
- [8] 张光华, 王义伟, 朱军锋, 等. 核壳型自交联聚丙烯酸酯乳液的成膜性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(1): 71-74.
- Zhang G H, Wang Y W, Zhu J F, *et al.* Film-Forming properties of cross-linking acrylate emulsion with core-shell structure[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2009, 25(1): 71-74.
- [9] Yan B, Ma J, Zhang X, *et al.* Recent advances in the modification of polyacrylate latexes [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50: 6839-6863.
- [10] Parvate S, Mahanwar P. Insights into the preparation of water-based acrylic interior decorative paint: tuning binder's properties by self-crosslinking of allyl acetoacetate - hexamethylenediamine [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 126: 142-149.
- [11] Ruckerova A, Machotova J, Svoboda R, *et al.* Ambient temperature self-crosslinking latices using low generation PAMAM dendrimers as inter-particle crosslinking agents[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 119: 91-98.
- [12] 夏宇正, 钱宣羽, 陈晓农, 等. 转移涂布用水性丙烯酸系压敏黏合剂的交联与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(6): 29-34.
- Xia Y Z, Qian X Y, Chen X N, *et al.* Crosslinking and properties of waterborne acrylic pressure sensitive adhesive articles prepared by transfer coating method[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(6): 29-34.
- [13] Lim T K, Lee M C. High holding power of acrylic emulsion PSA with sorbitan nonionic surfactants and cross-linker[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2021, 35(8): 824-837.
- [14] Mistry J K, Mark M R. Aziridine cure of acrylic colloidal unimolecular polymers (CUPs) [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2013, 10: 453-463.
- [15] Yang Y F, Chen J Y, Ma G L, *et al.* Waterborne gross-linkable polyacrylate latex coatings with good water resistance and strength stabilized by modified hectorite[J]. *Polymers*, 2021, 13: 2470.
- [16] Chen P X, Zeng X R, Li H Q, *et al.* Effect of polymerized rosin on polymer microstructure and adhesive properties in tackified acrylate emulsions[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012, 51: 122-127.
- [17] Chen P X, Zeng X R, Li H Q, *et al.* Preparation and characterization of polyacrylate/polymerized rosin composite emulsions by seeded semicontinuous emulsion polymerization [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124: 4694-4701.
- [18] Lu X C, Cao G, Niu Z F, *et al.* Viscoelastic and adhesive properties of single-component thermo-resistant acrylic pressure sensitive adhesives[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131: 40086.
- [19] Bukowski C, Zhang T R, Riggleman R A, *et al.* Load-bearing entanglements in polymer glasses[J]. *Science Advances*, 2021, 7: 9763.
- [20] Legrand D G, Gaines G L. The molecular weight dependence of polymer surface tension[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1969, 31: 162-167.

Preparation and Properties of Composite Waterborne Polyacrylate Resin Emulsion

Limin Wang¹, Xiaoyu Song², Senxiang Cheng¹, Tong Chen¹

(1. High & New Technology Research Center of Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China;

2. Zhejiang Center for Drug Inspection, Hangzhou 310020, China)

ABSTRACT: The water-based acrylic resin emulsion without crosslinking agent was prepared by mixing low glass transition temperature, high molecular weight acrylic resin emulsion and high glass transition temperature, low molecular weight acrylic resin aqueous dispersion, which was used for thermal lamination process of color printing packaging paper with plastic film. Using acrylic acid, butyl acrylate, styrene and hydroxyethyl acrylate as main raw materials, the acrylic emulsion with the molecular weight of $(1.48\sim 1.84)\times 10^5$ and glass transition temperature (T_g) of $-20\sim -40\text{ }^\circ\text{C}$ was synthesized by seeding emulsion polymerization. The solid resin with molecular weight of $(1.34\sim 1.65)\times 10^4$, T_g of $20\sim 45\text{ }^\circ\text{C}$, softening point (SP) of $80\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$ was synthesized by bulk polymerization using acrylic acid, butyl acrylate, styrene, α -methylstyrene and maleate monoester. Furthermore, a self-emulsifying method was employed to prepare the aqueous dispersion of the solid resin. Properties of the acrylic emulsion with different T_g and the aqueous dispersions were investigated. The results show that when the acrylate emulsion (T_g of $-27.6\text{ }^\circ\text{C}$) was mixed with the solid resin dispersion (T_g of $28.2\text{ }^\circ\text{C}$) at a mass ratio of 8:2, it could be used for thermal lamination of PET film and black printing paper. The peel strength reaches 5.6 N/25 mm, and the holding power reaches 270 h, which can fully meet the performance requirements of embossed laminating materials.

Keywords: polyacrylate emulsion; resin aqueous dispersion; thermal lamination; peel strength; holding power