

文章编号: 1000-5692(2002)01-0012-05

BA-VAC 共聚乳液胶及其对木材的冷胶合

傅深渊, 吕健全, 于红卫, 槐敏

(浙江林学院 林产工业系, 浙江 临安 311300)

摘要: 通过对丙烯酸酯-醋酸乙烯酯共聚乳液胶合成工艺研究, 分析讨论了各因素对乳液胶质量的影响, 选择了最佳工艺条件(聚合温度为 85 °C, 聚合时间 4 h, 引发剂 0.4%~0.6%)及木材冷胶合调制配方。结果表明: 该乳液胶使用方便, 成膜性好, 胶合适用范围广, 对木材冷压胶合后的板材强度可达 I 类胶合板要求 (>0.965 MPa)。表 7 参 8

关键词: 丙烯酸酯-醋酸乙烯共聚乳液胶; 木材冷胶合; 胶合强度; 粘度; 固含量

中图分类号: TQ433.4 **文献标识码:** A

聚醋酸乙烯乳液胶是目前市场上胶粘剂产销量最大品种之一, 广泛应用于建筑、木材、纺织和包装等行业。但由于其存在着玻璃化温度高, 低温成膜性能差, 不耐水等缺点^[1], 使得应用受到了一定限制。为了改变醋酸乙烯(VAC)均聚乳液胶粘剂的上述缺点, 通常将它同丙烯酸酯和乙烯等低分子烯烃共聚以降低其玻璃化温度, 改善低温成膜性和耐水性^[2~4], 增强对聚氯乙烯、皮革和木材等材料的粘接性能, 使粘接强度达到理想值。因为这类共聚乳液的生产工艺与均聚乳液基本相同, 不须增加设备投资, 并且其玻璃化温度、成膜性和耐水性与 PVAC 乳液相比已有了较大改进, 很受人们关注。但在木材胶合方面, 这类胶还达不到 I 类胶水平^[1]。随着我国集成材、人造板二次加工、家具和木工工艺门等行业的快速发展, 对木材的冷胶合提出了更高的要求。为此, 进一步研究此类共聚乳液胶, 提高其使用性能, 具有很高实际应用价值。课题组通过对 BA-VAC 乳液胶合成工艺及对木材冷胶合工艺的进一步深入研究, 提出加入交联剂的方法, 使得木材的耐水性和胶合强度等性能方面都达到了较好的效果。

1 实验部分

1.1 实验材料

醋酸乙烯(VAC), 工业级, 北京有机化工厂生产。

丙烯酸丁酯(BA), 工业级, 北京东方化工厂生产。

PVA-124, 工业级, 江西维仑厂生产。

PVA-1999, 工业级, 江西维仑厂生产。

EDTA, 化学纯, 杭州医药化工厂生产。

过硫酸铵, 化学纯, 南京钟山化工厂生产。

蒸馏水, 自制。

收稿日期: 2001-11-06; 修回日期: 2001-12-24

基金项目: 国家星火计划项目(2001EA700003)

作者简介: 傅深渊(1963-), 男, 浙江浦江人, 副教授, 从事木材改性和胶合材料等研究。

交联剂 (TDI), 市售, 日本生产。

杨木单板, 规格为 370 mm×370 mm, 厚度 1.1 mm, 含水率 10%~12%, 取自杭州木材厂。

实木有松木、枫木和柞木。规格为 200 mm×200 mm×200 mm, 含水率 14%, 产地安徽省。

1.2 制备工艺

将占乳液总质量 70% 蒸馏水加入到三口烧瓶中, 加 EDTA 和 PVA, 搅拌加热升温至 80 °C 溶解。将单体混合, 均匀加入总量 1/8 的混合单体和总量 1/3 的引发剂打底进行种子聚合, 升温至 85 °C, 适时反应, 连续滴加混有引发剂的剩余单体混合物约 1 h, 再继续反应, 当粘度达到 5 Pa·s, 立即降温至 40 °C 以下, 调 pH 值到 6.0~7.0 后出料。

1.3 BA-VAC 共聚乳液胶性能指标

外观为乳白色胶状, 均匀无颗粒; 固含量为 (30±2)%; 粘度为 2.5~9.0 Pa·s; 贮存期为 60 d 以上; 胶合强度为 1.2 MPa (冷胶合, I 类胶); pH 值为 6.0~7.0。

1.4 试验方法及设备

选择单体比例, 按 Fox 方程, 并适当考虑合成物成本, 使共聚物玻璃化温度 (T_g), 降到尽可能低范围 ($T_g \leq -20$ °C), 并使乳液胶胶接强度达到理想值^[6~8]。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \frac{w_3}{T_{g3}} + \dots$$

w 代表各组分的质量百分数。

单体转化率测定: 取 5 g 乳液置于洁净表面皿中, 称量, 加入 5 滴 5% 的对苯二酚水溶液, 烘干恒重后计算转化率, 每一试验重复 2 次, 每一数值测 3 次取其平均值。

固体含量测定: 按 GB/T11175-1989 标准测定。其他各项性能测定采用 GB/T14074.1~14074.18-1993 有关标准测定。对板材的性能测定采用 GB/T17657-1999 标准测定。每一试验重复 2 次, 每一数值测 3 次取其平均值。

本试验研究过程中, 所用主要仪器设备为 NDJ-79 型旋转式粘度测定仪, 由同济大学出品。所用压机为 BY602X2/1, 22.1 kW, 上海捷成白鹤木工机械有限公司出品。工艺条件为常温, 3 h, 0.98~1.18 MPa。

2 结果及各影响因素的探讨

2.1 过硫酸铵对 BA-VAC 乳液胶粘剂的影响

过硫酸铵在 BA-VAC 乳液合成过程中, 作为水性引发剂。从聚合反应机理来说, 引发剂用量太少, 不易引发聚合; 引发剂用量太多, 聚合反应速度太快, 导致聚合物聚合度不均匀, 聚合度下降, 从而影响机械性能。试验结果见表 1。

表 1 表明, 在不同的引发剂量 (x) 情况下, 经回归分析, 得出如下方程: 转化率 $y = 17.6943 + 271.3928x - 214.9027x^2$, 相关系数 $r = 0.991$, 影响显著; 粘度 $y = -2.6718 + 34.6512x - 28.2486x^2$, 相关系数 $r = 0.950$, 影响显著; 固含量 $y = 10.0285 + 78.8612x - 62.5787x^2$, 相关系数 $r = 0.985$, 影响显著; 胶合强度 $y = 3.8530 + 3.7948x - 3.2678x^2$, 相关系数 $r = 0.957$, 影响显著。经各项数值分析, 得出引发剂选择加量 0.4%~0.6% 较合适。

2.2 聚乙烯醇对乳液胶性能的影响

聚乙烯醇在乳液合成过程中, 常作为乳化剂和保护胶体使用, 聚乙烯醇类型的选择和用量的确定

表 1 引发剂用量对乳液胶性能的影响

Table 1 Effects of initiator on the properties of emulsion adhesives

引发剂用量/%	转化率/%	粘度/(Pa·s)	固含量/%	胶合强度/MPa
0.1	41.1	1.0	16.5	0.301
0.2	62.4	2.5	23.4	0.754
0.3	84.1	4.2	29.4	0.763
0.4	94.2	8.4	32.3	0.973
0.5	98.1	7.2	33.5	1.184
0.6	98.5	7.7	32.9	1.028
0.8	99.4	7.0	33.9	0.964

说明: 胶合强度测定采用 II 类胶试验, 乳胶直接胶合的测定结果

是决定 BA-VAC 乳液胶稳定性的关键因素,但由于聚乙烯醇的亲水性,聚乙烯醇用量的增加,意味着乳液胶耐水性的下降。另一方面,聚乙烯醇(乳化剂)用量提高也会引起乳液形成速度加快,乳胶粒浓度提高^[4],从而会一定程度影响聚合速率及粘度等(表2)。

由表2知,单一的PVA1999对乳液成胶及稳定性都不好,可能是PVA直接影响了乳胶粒的保护,和乳化效果,对BA-VAC乳液胶来说加入PVA124提高了乳化效果以及对乳胶粒的保护,防止胶粒之间在成胶后进一步粘连,起十分重要作用。

2.3 聚合温度对 BA-VAC 乳液胶性能影响

理论上分析认为,反应温度的提高,促使游离基生成速率增大。一方面使水相中游离基浓度增大,使乳胶粒数目增大,粒径减小,因而聚合反应速率提高;另一方面致使乳胶粒中聚合反应链终止速率增大,故聚合物分子量降低。反应温度升高的综合结果,是使聚合速率增加,聚合度降低。同时,有可能产生乳液凝聚破乳,产生凝胶,严重者会产生沉淀物^[1,4]。表3是在同样的聚合反应条件下,得出的聚合反应结果。由表3得出聚合反应大于90℃会有残渣出现,可能是由于聚合反应温度较高,聚合物破乳产生沉淀所致。

同时,有可能产生乳液凝聚破乳,产生凝胶,严重者会产生沉淀物^[1,4]。表3是在同样的聚合反应条件下,得出的聚合反应结果。由表3得出聚合反应大于90℃会有残渣出现,可能是由于聚合反应温度较高,聚合物破乳产生沉淀所致。

2.4 聚合时间对乳液胶质量的影响

对聚合反应来说,聚合时间会直接影响到乳液胶聚合度、胶液的稳定性及单体的转化率,为此,选择一个适合的聚合反应时间十分重要(表4)。

综合表4结果,聚合反应时间一般以4h为准,时间太长虽然可适当提高转化率,但乳液液粘度提高,也会影响胶液贮存期等。

2.5 单体加入方式对共聚乳液质量的影响

乳液聚合单体加入方式一般可分

为单体连续加入法、乳化单体连续加入法和单体分批间歇性加入方法等。由于丙烯酸酯-醋酸乙烯共聚乳液聚合为放热反应^[4,5]。如采用分批加入方式则放热不均匀,反应温度不好控制,易引起爆聚和分子量分布不均。乳化单体连续加入法,反应放热均匀,易控制,但合成反应时间长,工效低,成本高。而单体直接连续加入法,操作简单,反应均匀,易控制,故选用未乳化单体连续加入法。

2.6 其他方面

搅拌速度,氧的存在及水质或原料中金属离子,特别是重金属离子存在,都会较严重地影响乳液聚合质量。所以,在合成过程中,这些因素都要引起注意。本研究在合成乳液中,采用添加EDTA方法,可有效地降低金属离子对乳液胶的质量影响,从而使胶液均匀,乳液稳定性提高。

3 BA-VAC 乳液胶冷压胶合试验

3.1 交联剂加入量对杨木胶合板性能影响

乳液胶中PVA的加入,导致了亲水基因的增多,胶液耐水性会明显降低。另一方面该类共聚聚

表2 PVA对BA-VAG乳液胶性能的影响

Table 2 Effects of PVA on the properties of emulsion adhesives

PVA1999+PVA124 %	乳液胶外观	粘度/(Pa·s)	贮存稳定性/d
1	分层严重		不好
2	分层严重		不好
3	分层		不好
3+1	少量分层	0.3	10 d后分层严重
3+2	均匀较稀	0.8	60
3+3	均匀胶状	5.0	>60

表3 聚合温度对乳液胶质量的影响

Table 3 Effects of polymerization temperature on the quality of emulsion adhesives

聚合温度/℃	乳液粘度/(Pa·s)	有无残渣	反应现象
70~80	0.4	很少,均匀	较平稳
80~85	5.0	很少,均匀	较平稳
90	8.4	较多,不均匀	反应激烈不平稳,有泡沫

表4 聚合时间对乳液胶质量的影响

Table 4 Effects of polymerization time on the quality of emulsion adhesives

聚合时间/h	粘度/(Pa·s)	转化率/%	贮存期/d
2	4.0	84.7	>60
3	5.9	94.2	>60
4	7.2	98.1	>60
5	9.0	98.5	50

合物线性结构特性, 都影响了乳液胶的耐水性和胶合强度。加入异氰酸酯 (TDI) 交联剂, 大大提高了其耐水效果 (表 5)。

该合成的乳液胶在不加交联剂条件下, 也能达到 II 类板要求, 而要达到 I 类板要求, 必须添加交联剂, 才能满足要求。

3.2 涂胶量对胶合强度的影响

涂胶量的多少, 对乳液胶来说, 主要影响到胶对木材的润湿性和成膜性, 如涂胶量增大, 会使润湿效果提高, 胶合强度增加, 但使用胶成本增大, 干燥变慢等 (表 6)。

3.3 实木胶压试验

在本研究过程中, 实木试验件总共选择 3 种木材即松木、枫木和柞木进行冷压胶合, 分别进行 63 °C 和 100 °C 水中浸煮试验 5 h, 室温水泡 1 h, 63 °C 烘箱干燥 18 h (基本采用日本农林产省 JAS 协会标准进行), 结果见表 7。

表 5 交联剂对乳液胶性能影响

Table 5 Effects of cross-linked agent on the properties of emulsion adhesives

交联剂/ %	胶液活性期/h	胶合强度(II类)/MPa	胶合强度(I类)/MPa
0		1.028	开胶
1	10.0	1.104 *	0.798
3	9.5	1.096 *	0.965 *
5	5.4	1.731 *	1.013 *

说明: “*” 者试件都为 100% 木破率

表 6 涂胶量对胶合强度的影响

Table 6 Effects of glue spreads on bonding strength of emulsion adhesives

涂胶量 (双面) / (g·m ⁻²)	胶合强度 (I 类) / MPa
250	0.965
300	1.203
400	1.320

表 7 实木胶压水浸试验

Table 7 Tests of water resisting property to wood glue cold pressing

木材	63 °C 水浸		100 °C 水浸	
	试块 20 cm×20 cm×2 cm	试块 3.0 cm×2.5 cm×1.0 cm	试块 20 cm×20 cm×2 cm	试块 3.0 cm×2.5 cm×1.0 cm
松木	小区域开裂	不开裂	一部分开裂	不开裂
枫木	不开裂	不开裂	开裂	不开裂
柞木	不开裂	不开裂	开裂	不开裂

从试验结果得出, 试件胶层的耐水性还受试件变形的影响。试件越长, 变形严重, 胶层就易开裂。而短试件在 100 °C 水中浸煮 5 h 也不会开裂。另一方面不同树种木材的耐水性有一定影响可能与树种本身吸水吸热膨胀有关系。

4 结论

①BA-VAC 共聚乳液胶粘剂, 比 PVAC 乳液有更大优越性, 冷压胶合杨木合板, 可达到 I 类胶合板要求, 胶合强度较高, 可用于高强度集成材制品的生产。②BA-VAC 共聚乳液胶粘剂也无毒, 不污染木材, 胶液适用范围广, 成膜性好, 贮存期长, 应用方便。③该共聚乳液胶工艺合成简单, 可操作性强, 对设备要求不高, 合成开发该类胶粘剂, 具有广泛实用性。④由于在研究过程中, 时间有限, 应有待进一步改进提高, 特别是应用试验研究, 还须进一步深入。

致谢: 曹炳峰和邵小登参加部分研究工作, 谨此致谢。

参考文献:

- [1] 顾继友. 胶粘剂与涂料[M]. 北京: 中国林业出版社, 1995. 127—153.
- [2] 刘文芳, 李树材. 聚烯烃复合薄膜乳液胶粘剂的研究(I)[J]. 中国胶粘剂, 2001, 10(4): 5—8.
- [3] 陈根座. 胶粘剂应用手册[M]. 北京: 电子工业出版社, 1994. 50—51.
- [4] [德] B. 沃尔默特. 高分子化学基础(中)[M]. 黄永贤译. 北京: 化学工业出版社, 1986. 323—327.
- [5] 陈元武, 陈智君. 反应性醋酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚建筑密封胶的研制[J]. 化学与粘合, 2001, (5): 231—232.

- [6] 蒋笃孝, 宋岭瑛, 周艳辉. 无乳聚合制备水溶性纸塑复膜胶的研究[J]. 中国胶粘剂, 2001, 10(3): 4-6.
- [7] Illers K H. Die glastemperature von copolymeren, kolloidz[J]. *Z F Polymere*, 1963 190: 16-34.
- [8] 刘文芳, 李树材. 聚烯烃复合薄膜乳液胶粘剂的研究(III)[J]. 中国胶粘剂, 2001, 10(5): 4-7.

Synthesis of copolymer acrylates-vinyl emulsion and wood cold pressing adhesive

FU Shen-yuan, LU Jian-quan, YU Hong-wei, HUAI Min

(Department of Forest Product Industry, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: By synthesis process of copolymer acrylates-vinyl emulsion adhesive, the effects of influencing of the emulsion adhesive quality were analyzed and investigated. Both optimum synthesis process (polymerization temperature is 85 °C, polymerization time 4 h, initiator 0.4% ~ 0.6%) and wood cold pressing adhesive conditions were selected. It was proved that it was easy of manipulating for the bonding, was good at forming film for the emulsion, and could be used every where. The bonding strength could meet requirements specified in standard GB/T17657-1999 (I) plywood (bonding strength > 0.965 MPa) for cold pressing adhesive of the emulsion.

Key words: copolymer acrylates-vinyl emulsion; wood cold pressing adhesives; bonding strength bonding agent; solid content