

文章编号:1674-2869(2011)09-0026-04

# 卷烟胶的合成及影响因素

董桂芳,官仕龙<sup>\*</sup>,程 锐,胡登华,吴 畏

(武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室,湖北省新型反应器与  
绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**采用半连续种子乳液聚合工艺,将醋酸乙烯酯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸进行三元共聚,对醋酸乙烯酯胶黏剂的耐寒性和耐水性进行改性,合成了一种新型卷烟用胶.对单体配比、乳化剂和引发剂的种类和用量以及聚合温度等因素对乳液性能的影响进行了研究.实验结果表明:当  $m(\text{VAC}):m(\text{BA}):m(\text{MAA})=17.5:6.5:1$ ,乳化剂占单体用量 4%~5%(质量分数,下同),引发剂占单体用量 0.3%~0.4%,聚合温度为 72℃ 时所制取的三元共聚乳液综合性能较好,能满足高速卷烟胶的使用要求.

**关键词:**卷烟胶;醋酸乙烯酯;改性;共聚乳液

**中图分类号:**TQ31

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.09.007

## 0 引 言

卷烟胶是用于烟纸之间以及烟纸与过滤嘴之间的粘结用胶<sup>[1]</sup>.卷烟胶不含有机溶剂、无毒、无异味、无污染,具有良好的粘度,稳定性优良,粘接速度快<sup>[2]</sup>,喷涂均匀、粘接平滑等优点.我国的卷烟胶是在聚醋酸乙烯酯(PVAC)乳液基础上发展起来的<sup>[3]</sup>,该类胶耐冻性和耐水性较差,在高速卷烟机上使用时卷烟破损率较高.为解决这些问题,将醋酸乙烯酯乳液改性便应运而生.本实验通过以醋酸乙烯酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸等为原料合成了一种新型卷烟胶,该胶综合性能较好并具有一定的贮存稳定性,满足高速卷烟胶的使用要求.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

乙酸乙烯酯,丙烯酸正丁酯,甲基丙烯酸,过硫酸铵,碳酸氢钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;十二烷基磺酸钠(SDS),化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;壬基酚聚氧乙烯基醚(op-10),化学纯,天津市福辰化学试剂厂生产;聚乙烯醇(PVA),化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产.

### 1.2 实验步骤

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计及滴液漏

斗的四口烧瓶中,加入蒸馏水、聚乙烯醇和复合乳化剂,升温至 90~95℃,搅拌溶解;降温至 60℃ 加入醋酸乙烯酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸混合单体总质量的 1/4.乳化 10 min 后加入体积分数 30%的过硫酸铵溶液,在回流条件下保温半小时后升温至 72~75℃;当反应物料呈蓝色荧光时,滴加剩余总质量的 3/4 混合单体,约 2.5~3 h 滴完,同时分批补加引发剂;单体滴完后,恒温至无回流为止.升温至 90℃ 补加剩余引发剂,保温 0.5 h,然后冷却至 60℃,用饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液调节 pH 为 6~6.5,降温出料.

### 1.3 性能测试

1.3.1 外观 按照 GB/T 11175-2002 标准进行测定.

1.3.2 pH 值的测定 按照 GB/T 14518 标准进行测定.

1.3.3 固含量的测定 用称量瓶称取 1 g 左右的试样,置于  $(107.5 \pm 2.5)$ ℃ 的恒温干燥箱内干燥  $(180 \pm 5)$  min 至恒重,放入干燥器中冷却至室温后称量.平行测定三个样品,求其平均值.

固含量(%) = 恒温干燥后试样质量/干燥前试样质量  $\times 100\%$ .

1.3.4 黏度的测定 温度控制在  $(25 \pm 0.5)$ ℃,然后按照 GB/T 2794 标准进行测定.

1.3.5 粒径的测定 按照 GB-1175-89 标准进

收稿日期:2011-06-29

作者简介:董桂芳(1987-),女,湖北新洲人,硕士研究生.研究方向:环保型精细化学品.

指导老师:官仕龙,男,教授,硕士生导师.研究方向:水性涂料、光固化涂料、水性胶黏剂、各种助剂、医药和农药中间体、功能高分子材料研究.\* 通信联系人

行测定。

1.3.6 耐水性的测定 按照 HG/T1612-1985 的标准进行测定。

1.3.7 冻融稳定性的测定 将乳液装入 500 mL玻璃瓶中,在(−10±1)℃冰箱中冷冻 16 h,于 30℃的水浴中融化 1 h,以不破乳、不过度增稠时视为合格。

1.3.8 机械稳定性的测定 将试样注入离心管内,在离心机上以 3 000 r/min 的转速离心 0.5 h,观察乳液破乳情况,以不出现或出现少量絮凝时视为合格。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体对比对乳液性能的影响

单体的配比会直接影响共聚乳液的外观、初粘力、粘接强度和贮存稳定性等。混合单体以醋酸

乙烯酯作为起粘附作用的主单体,使乳液有良好的粘附性<sup>[4]</sup>,其用量少,则卷烟胶粘接强度不够,同时其他单体相对增加会加大生产成本;醋酸乙烯酯用量过大,会使共聚乳液的玻璃化温度升高,乳液的初粘性降低,粘接速度降低,难以满足高速卷烟的要求,同时其耐寒性和耐水性也随醋酸乙烯酯用量的增大而减小,降低乳液贮存性能。选用丙烯酸丁酯为第二主单体,其长链烷基起到内增塑作用,其用量少,则聚合物形成的膜质脆,但其用量太大,聚合物玻璃化温度较低,造成膜质在常温下有粘连现象;选用甲基丙烯酸作为功能性单体,其用量少,则共聚物分子链之间产生化学交链点少,乳液耐水性及内聚力差。混合单体对比对乳液性能的影响见表 1。综合考虑选择混合单体的配比为  $m(\text{VAC}):m(\text{BA}):m(\text{MAA})=17.5:6.5:1$  时乳液性能较好。

表 1 单体对比对乳液性能的影响

Table 1 Influence of monomers ratio on emulsion property

$m(\text{VAC}):m(\text{BA}):m(\text{MAA})$	乳液外观	乳液性能	黏度(25℃)/(mPa·s)	耐水性/min
15:9:1	苍白色乳液	有细小颗粒	2 576	46
17.5:6.5:1	带蓝色的白色乳液	无明显颗粒	2 835	43
20:4:1	带蓝色的白色乳液	有细小颗粒	2 949	37
22.5:1.5:1	苍白色乳液	大量粗粒子	3 218	34
17.5:6.5:0.66	带蓝色的白色乳液	无明显颗粒	2 794	41
17.5:6.5:1.35	带蓝色的白色乳液	有细小颗粒	3 052	44

注:乳化剂质量分数为 4.0%,APS 质量分数为 0.33%,PVA 质量分数为 3.0%,聚合温度为 72~75℃,搅拌转速为 300 r/min,上述“%”是指占单体的质量分数,下同。

### 2.2 PVA 保护胶体对乳液性能的影响

PVA 是一种水溶性高分子保护胶体,它能在乳胶粒表面形成吸附保护层,对凝聚产生空间障碍,形成了立体稳定效应,可阻止乳胶粒在聚合过程中的凝聚,同时,保护胶体提高了体系黏度。不同醇解度的 PVA 对比对乳液性能影响见表 2。

表 2 不同醇解度的 PVA 对比对乳液性能的影响

Table 2 Influence of PVA ratio of 1799 to 1788 on emulsion property

$m(\text{PVA-1799})/m(\text{PVA-1788})$	黏度(25℃)/(mPa·s)	耐水性/min
1:0	2520	21
1:1	2835	34
1:2	2947	36
0:1	3380	42

注: $m(\text{VAC}):m(\text{BA}):m(\text{MAA})=17.5:6.5:1$ ,乳化剂为 4.0%,APS 质量分数为 0.35%,PVA 质量分数为 4.0%,聚合温度为 72~75℃,搅拌转速为 300 r/min。

由表 2 可知,仅用 PVA-1788 时,所得乳液黏度较高,乳液粘稠,不易从喷嘴中喷出,这是因为 PVA-1788 的醇解度比 PVA-1799 低,醇解时有部分乙酸酯基团残留下来,与带羟基的叔碳氢相比,

带酯基的叔碳氢含量越高越容易发生接枝反应,因此,所制得的改性乳液黏度较高<sup>[5]</sup>,乳液黏稠;而仅用 PVA-1799 时,由于聚乙烯醇分子结构中的乙酰基被羟基取代,因此结晶性较大,其水溶液在低温下由于氢键的作用很容易形成冻胶,使乳液防冻性很差。本实验采用 PVA-1788 和 PVA-1799 按一定比例复合使用,乳化效果好,其用量为单体用量的 4%左右为最佳。

### 2.3 乳化剂对乳液性能的影响

2.3.1 乳化剂对比对乳液性能的影响 分别采用阴离子乳化剂十二烷基磺酸钠,非离子乳化剂 op-10 及两种乳化剂按不同配比复合,不同的乳化剂对比对乳液性能的影响见表 3。

由表 3 可知,单独使用阴离子型乳化剂时,乳胶粒径小,对乳液黏度影响较大,所制得乳液稳定性差,且价格相对较高,单纯采用非离子型乳化剂 op-10 时,乳化剂对乳胶粒的稳定作用仅靠乳胶粒表面上的水化层及空间位阻效应,在反应后期温度升高时,水化层减薄,易导致乳液稳定性下降,合成乳液中产生大量微小颗粒。

表 3 乳化剂配比对乳液性能的影响

Table 3 Influence of complex emulsifier ratio of anion to nonionic on emulsion property

$m(\text{SDS})/m(\text{op-10})$	乳液外观	乳液性能	黏度(25 ℃)/(mPa·s)	机械稳定性
1:0	带蓝色的白色乳液	有絮状沉淀	3 200	大量沉淀
0:1	苍白色乳液	有粗颗粒	2 450	少量沉淀
1:1	带蓝色的白色乳液	有较少细小颗粒	3 050	分层
1:2	带蓝色的白色乳液	无明显颗粒	2 920	无分层,无沉淀
1:2.5	带蓝色的白色乳液	无明显颗粒	2 880	无分层,无沉淀
1:3	带蓝色的白色乳液	有较多细小颗粒	2 670	无分层,无沉淀
1:4	白色乳液	有较多细小颗粒	2 640	分层明显
1:6	白色乳液	有粗颗粒	2 590	分层明显

注: $m(\text{VAC}):m(\text{BA}):m(\text{MAA})=17.5:6.5:1$ ,乳化剂质量分数为 4.0%,APS 质量分数为 0.35%,PVA 质量分数为 4.0%,聚合温度为 72~75 ℃,搅拌转速为 300 r/min.

当将两种乳化剂复合使用时,两种乳化剂分子交替吸附在乳胶粒表面,形成双保护层,能明显增强乳液的稳定性,其配比不同,对乳液性能影响也不同,随着非离子乳化剂 op-10 用量的增多,乳液黏度变小,出现凝聚或颗粒减少,但其机械稳定性先增强后变差,放置一段时间后出现明显分层.选用阴/非离子型乳化剂质量比为 1:2~1:2.5 时,乳液稳定性较好.

2.3.2 乳化剂用量对乳液性能的影响 乳化剂用量对共聚乳液的性能及稳定性影响也很大,当乳化剂的浓度比较低时,乳胶粒表面只有部分被乳化剂分子所覆盖,易发生聚结,生成较大的乳胶粒,严重时会产生凝聚<sup>[6]</sup>.乳化剂用量愈多,聚合反应速率增大,乳液粒径愈小,乳液的稳定性愈好,但用量太大,则会降低乳液的耐水性.乳化剂用量对乳液性能的影响见表 4.综合考虑选用乳化剂用量为单体用量的 4%~5%.

表 4 乳化剂用量对乳液性能的影响

Table 4 Influence of the emulsifier dosage on emulsion property

乳化剂用量/%	乳液外观	乳液性能	机械稳定性
0	白色乳液	凝胶	——
2	带蓝色的白色乳液	大量粗粒子	——
3	带蓝色的白色乳液	有较少细小颗粒	少量沉淀
4	带蓝色的白色乳液	无明显颗粒	无明显分层
5	带蓝色的白色乳液	无明显颗粒	无明显分层
6	带蓝色的白色乳液	无明显颗粒	明显分层
8	带蓝色的白色乳液	无明显颗粒	明显分层

注: $m(\text{VAC}):m(\text{BA}):m(\text{MAA})=17.5:6.5:1$ ,APS 质量分数为 0.35%,PVA 质量分数为 4.0%,聚合温度为 72~75 ℃,搅拌转速为 300 r/min.

2.4 引发剂对乳液性能的影响

引发剂也在乳液聚合中起着重要作用,其种类和用量会直接影响产品的质量和聚合反应速率,从而影响乳液性质.在相同的实验条件下,过硫酸钾引发的反应强烈,溶解性差;而过硫酸铵引

发的反应较平稳,且易溶解<sup>[7]</sup>.把两者复合时发现,当引发剂总量不变,逐渐减少过硫酸钾的用量,乳液的稳定性逐渐变好.因此,本实验单纯采用反应平稳,分解温度适中的过硫酸铵作引发剂.引发剂用量对乳液性能的影响见表 5.

由表 5 可知,引发剂用量较少时,聚合反应慢,聚合不完全,乳液中残留单体含量较高,影响乳液稳定性;当引发剂用量较多时,聚合反应速率增大,同时过多的反应活性中心易导致聚合物的平均相对分子质量降低,黏度减小,而且若聚集的反应热未能及时排出,则易造成乳液暴聚,引发剂的用量应适中.综合考虑,选用引发剂用量为单体用量的 0.3%~0.4%时为最佳.

表 5 引发剂用量对乳液性能的影响

Table 5 Influence of the initiator dosage on emulsion property

引发剂用量/%	乳液外观	乳液性能	固含量/%
0.2	带蓝色的白色乳液	无颗粒,有刺鼻气味	24.64
0.25	带蓝色的白色乳液	无明显颗粒	29.22
0.3	带蓝色的白色乳液	无明显颗粒	32.13
0.35	带蓝色的白色乳液	无明显颗粒	34.60
0.4	带蓝色的白色乳液	无明显颗粒	33.68
0.5	带蓝色的白色乳液	有大量凝胶及粗粒子	30.74

注: $m(\text{VAC}):m(\text{BA}):m(\text{MAA})=17.5:6.5:1$ ,乳化剂质量分数为 4.0%,PVA 质量分数为 4.0%,聚合温度为 72~75 ℃,搅拌转速为 300 r/min.

2.5 反应温度对乳液性能的影响

反应温度是乳液聚合反应过程中一个重要控制因素.反应温度较低,引发剂分解成自由基的速率降低,则聚合反应时间较长,同时易使单体聚合不完全而使残留单体量较高,直接影响产物的质量;温度过高,乳胶粒布朗运动加剧,乳胶粒之间发生撞合而聚结的可能性增大,同时,乳胶粒表面上的水化层减薄,这两者均会使乳液暴聚或造成

体系凝胶化,导致乳液稳定性下降.

经过多次试验探索之后,本实验主要采用分段升温法来满足适当的反应条件<sup>[8]</sup>,即在早期的聚乙烯醇保护胶体溶解阶段温度控制在 90~95 ℃,预乳化阶段温度控制在 60~65 ℃,混合单体滴加阶段温度控制在 72~75 ℃,反应后期熟化阶段温度控制在 90~95 ℃,最后加入其它各种助剂阶段温度控制在 60 ℃左右.

2.6 搅拌强度对乳液性能的影响

在乳液聚合过程中,搅拌的主要作用是把单体分散成更小的单体珠滴,并有利于聚合体系的传质和传热.搅拌强度太低,单体分散及与水混合效果及体系传质传热过程不理想;搅拌强度太高,会使乳胶粒数目降低,则聚合反应速率降低,乳胶粒直径增大,同时会使乳液体系易产生凝胶、破乳、失去稳定性.因此对乳液聚合过程来说,应采用适当的搅拌强度.经实验发现,不同搅拌转速对乳液性能影响不同,如表 6 所示,故本实验选用搅拌转速选为 200~300 r/min.

表 6 搅拌转速对乳液性能的影响

Table 6 Influence of the stirring speed on emulsion property

转速/(r/min)	乳液性能
100	乳液有轻微分层现象
200	乳液无明显分层及无可见颗粒
300	乳液无明显分层及无可见颗粒
500	乳液有少量凝胶及大颗粒产生
800	乳液反应中期就出现大块凝胶

注: $m(\text{VAC}):m(\text{BA}):m(\text{MAA})=17.5:6.5:1$ ,乳化剂质量分数为 4.0%,APS 质量分数为 0.35%,PVA 质量分数为 4.0%,聚合温度为 72~75 ℃.

2.7 产品主要性能指标

产品主要性能指标见表 7,由此表可知,共聚物乳液的冻融稳定性及耐水性比聚醋酸乙烯酯乳液的要好,这是因为共聚乳液是采用两种以上单体的无规共聚的,结构规整性降低,链段运动较各自的均聚物链段容易,削弱了高分子间的作用力,提高了共聚乳液的耐寒性和耐水性.

表 7 产品主要性能指标

Table 7 Main performance index for product			
项目	性能	项目	性能
外观	带蓝色荧光的白色乳液	耐水性/min	43
pH 值	5~6.5	黏度(25 ℃)/(mPa·s)	2 400~3 200
固含量/%	34.6	冻融稳定性	稳定
粒径/ $\mu\text{m}$	1~3	机械稳定性	无明显分层和沉淀

3 结 语

通过将醋酸乙烯酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸三种单体进行共聚来制备卷烟胶,实验确定了最佳的合成工艺条件.当混合单体配比  $m(\text{VAC}):m(\text{BA}):m(\text{MAA})=17.5:6.5:1$ ,乳化剂配比为阴/非=1:2~1:2.5,用量质量分数为 4%~5%,过硫酸铵用量为 0.3%~0.4%,反应温度为 72~75 ℃,搅拌强度为 200~300 r/min 时所制得的乳液性能较好.

参考文献:

[1] 石秀东.一种新型包装粘合剂——高压聚合淀粉胶的研制[J].包装工程,1997,18(2):51-52.

[2] 杨宝武.国内卷烟胶生产概况[J].中国胶粘剂,1993,2(6):20-21,26.

[3] 王海荣.高速卷烟胶的研制[J].贵州化工,2002,27(6):21-23.

[4] 刘呈焰,李箐,符明泉,等.高速卷烟胶的研制[J].中国胶粘剂,2001,10(2):20-21.

[5] 孙付霞,章悦庭.影响聚醋酸乙烯酯(PVAC)乳液黏度几种因素的探讨[J].化学与黏合,2003,(3):119-120.

[6] 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.

[7] 刘家永,沈国鹏,刘芳,等.三元共聚体系制备高速卷烟胶的研究[J].精细与专用化学品,2003,11(13):16-17.

[8] 吴鸣建,沈国鹏,刘家永,等.高速卷烟胶的研究[J].郑州工学院学报,1996,17(1):21-24.

(下转第 33 页)