

丙烯酸系列化学品

水性纯丙乳液的合成及其附着性能

闫继芳¹, 王琪¹, 彭辰晨¹, 徐英杰², 黄蓓青², 魏先福^{1,2*}

(1. 南京林业大学 轻工与食品学院, 江苏南京 210037; 2. 北京印刷学院 印刷与包装工程学院, 北京 102600)

摘要: 以甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸异辛酯 (2-EHA) 分别为硬、软单体, 甲基丙烯酸 (MAA) 为功能单体, 过硫酸铵 (APS) 为引发剂, 十二烷基硫酸钠 (SDS)、脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO-9) 为乳化剂, 采用半连续种子乳液聚合法合成了不同单体配比的水性聚丙烯酸酯乳液。利用 ATR-FTIR、¹HNMR、GPC、TG 和 DMA 测定了水性聚丙烯酸酯的结构及性能。结果表明: 当 $m(\text{MMA}) : m(2\text{-EHA})$ 从 10 : 10 减小到 7 : 13, 聚丙烯酸酯乳液的粒径不变 (约为 100 nm), 乳液膜的热稳定性提高, 分解温度从 327.5 °C 升高到 343.5 °C, 玻璃化转变温度从 21 °C 降至 -3.5 °C, 乳液的表面张力从 39.83 mN/m 降至 36.71 mN/m、界面张力从 19.01 mN/m 降至 4.87 mN/m、接触角从 62.6° 降至 27.8°, 附着牢度从 50% 提高到 95%; 当 $m(\text{MMA}) : m(2\text{-EHA}) = 7 : 13$ 时, 乳液的润湿性最好 (接触角为 27.8°), 附着牢度最高 (95%), 满足乳液在 BOPP 薄膜上的应用要求。说明提高聚合物中软单体含量有利于提高乳液的附着力。

关键词: 水性纯丙乳液; 润湿性; 附着牢度; BOPP 薄膜

中图分类号: TS802.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)11-1961-07

Synthesis and Adhesion Properties of Waterborne Polyacrylate Emulsions

YAN Ji-fang¹, WANG Qi¹, PENG Chen-chen¹, XU Ying-jie²,
HUANG Bei-qing², WEI Xian-fu^{1,2*}

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. School of Printing and Packaging Engineering, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: Waterborne polyacrylate emulsions with different mass ratios of hard/soft monomer were synthesized by semi-continuous seed emulsion polymerization using methyl methacrylate (MMA), 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA), methylacrylic acid (MAA) as hard monomer, soft monomer and functional monomer respectively, ammonium persulfate (APS) as initiator, sodium dodecyl sulfate (SDS) and primary alcohol ethoxylate (AEO-9) as emulsifier. ATR-FTIR, ¹HNMR, GPC, TG and DMA were used to characterize the structure and properties of the resulting waterborne polyacrylate. The results showed that when mass ratio of MMA to 2-EHA decreased from 10 : 10 to 7 : 13, the particle size of the waterborne polyacrylate emulsions kept unchanged, approximately 100 nm. The thermal stability of the polyacrylate films was improved, the decomposition temperature increased from 327.5 °C to 343.5 °C, the glass transition temperature decreased from 21 °C to -3.5 °C. Moreover, the surface tensions of the polyacrylate emulsions decreased from 39.83 mN/m to 36.71 mN/m, the interfacial tensions between the emulsions and BOPP film decreased from 19.01 mN/m to 4.87 mN/m, the contact angles of the emulsions on BOPP film decreased from 62.6° to 27.8°, and the adhesion ratio increased from 50% to 95%. When mass ratio of MMA to 2-EHA was 7 : 13, the prepared emulsion had the best wettability (27.8°) and the highest fastness (95%), which could satisfy the application requirement of polyacrylate emulsion on BOPP film, indicating that increasing the content of soft monomer in the polymer could improve the adhesion of the emulsion.

收稿日期: 2018-05-08; 定用日期: 2018-10-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180330

基金项目: 绿色印刷与出版技术 2011 协同创新中心-绿色印刷与包装安全领域 (04190117029/001)

作者简介: 闫继芳 (1985—), 女, 博士生。联系人: 魏先福 (1963—), 男, 教授、博士生导师, E-mail: weixianfu@bigc.edu.cn。

Key words: waterborne polyacrylate emulsion; wettability; adhesion; BOPP film

Foundation item: Green Printing and Publishing Technology 2011 Collaborative Innovation Center-Green Printing and Packaging Safety Field (04190117029/001)

丙烯酸树脂以其优异的附着力、耐光、耐溶剂及耐水性能, 广泛用于生产高性能的涂料、油墨和胶粘剂等^[1-2], 因为双轴拉伸聚丙烯 (BOPP) 薄膜表面能低, 以水性丙烯酸树脂作连接料生产的水性油墨在 BOPP 薄膜上的附着极差, 所以解决水性丙烯酸树脂在低极性塑料薄膜上的附着牢度是水性油墨应用的前提。目前, 提高聚丙烯酸酯乳液附着牢度的研究很多, 例如, Duan^[3]等用 *N*-羟甲基丙烯酸酰胺改性聚丙烯酸酯提高乳液在 PP 薄膜上的附着力; 王海侨^[4]等用有机硅改性丙烯酸酯提高油墨在 PP 膜上的附着力; 陈曦^[5]等用双丙酮丙烯酸酰胺改性聚丙烯酸酯, 与交联剂己二酸二酰肼发生酰肼交联反应, 提高聚丙烯酸酯乳液在 PP、PE 薄膜上的附着牢度, 但是这些丙烯酸体系都选用丙烯酸丁酯作软单体, 李玉南^[6]等发现用丙烯酸异辛酯作软单体合成的丙烯酸乳液的附着牢度比丙烯酸丁酯作软单体的好, 但甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸异辛酯的质量比对乳液性能及附着的影响研究较少。

据吸附理论, 聚丙烯酸酯对基材的润湿性越好, 聚合物与基材表面分子间的吸附力越大, 乳液在基材上的附着力越高。由于硬单体与软单体表面张力不同, 且聚合物的表面张力符合摩尔数加和关系, 其比对润湿性影响较大。故本文以甲基丙烯酸甲酯为硬单体、丙烯酸异辛酯为软单体, 采用半连续种子乳液聚合技术合成单体配比不同的聚丙烯酸酯乳液, 研究单体比对乳液的粒径、热性能、表面张力、界面张力、接触角和附着牢度的影响规律, 制备一种适合在 BOPP 薄膜上应用的水性油墨连接料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸异辛酯 (2-EHA)、甲基丙烯酸 (MAA)、正十二硫醇 (NDM)、过硫酸铵 (APS)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、碳酸氢钠 (NaHCO₃), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO-9), 工业级, 巴斯夫 (中国) 有限公司; 氨水, AR, 北京化工厂;

去离子水, 自制; 35 μm BOPP 薄膜, 工业级, 雄县卓佳兴旺包装制品有限公司; 3# 丝棒, 英国 RK PrintCoat Instruments 公司。

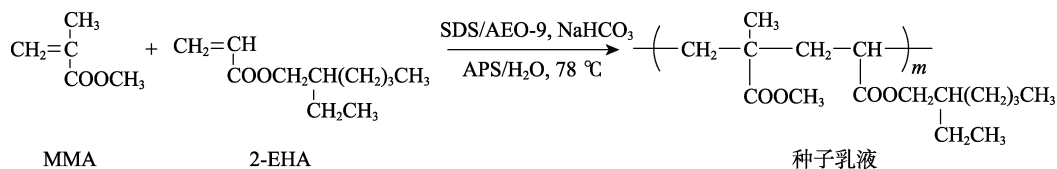
Nicolet iS50 衰减全反射-傅立叶变换红外光谱分析仪, 美国 ThermoFisher 公司; AVANCE III 600 MHz 核磁共振光谱分析仪, 德国 Bruker 公司; 凝胶渗透色谱仪、LC20 高效液相色谱泵和 RID-20 示差折光检测器, 日本岛津公司; Styragel HR4 THF 凝胶色谱柱, 美国 Waters 公司; TG 209 F3 Tarsus 热重分析仪, 德国 Netzsch 公司; Q800 动态热机械分析仪, 美国 TA 公司; DynaPro Titan 动态光散射仪, 美国 Wyatt 公司; K100 表面张力仪、DSA 100 视频接触角仪, 德国 Kruss 公司。

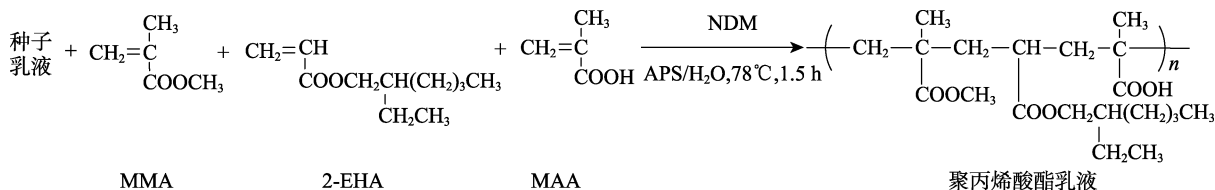
1.2 聚丙烯酸酯乳液的聚合

在装配有温度计、搅拌装置、回流冷凝管的 250 mL 五口烧瓶中, 加入 0.6 g 复合乳化剂 [*m*(SDS) : *m*(AEO-9)=1 : 5]、0.1g NaHCO₃、16.4 g 水、质量分数 20% MMA 和质量分数 20% 2-EHA, N₂ 气氛下, 40 °C、400 r/min 乳化 30 min, 然后降低搅拌速度到 300 r/min, 开始加热升温至 78 °C, 加入引发剂水溶液 (0.08 g APS 溶于 10 g 水) 的 30%, 至冷凝管无回流。滴加剩余的单体混合物 (MMA、2-EHA、MAA 和 NDM) 和剩余的 70% 引发剂水溶液, 1.5 h 滴加完毕, 升温至 85 °C 保温 2 h, 然后降温至 40 °C, 加入氨水, 调节 pH=8~9, 搅拌 15 min, 停止搅拌, 用 200 目筛过滤, 即得到聚丙烯酸酯乳液。表 1 是制备水性丙烯酸酯乳液的配方, 其合成路线如下式所示。

表 1 水性聚丙烯酸酯乳液配方
Table 1 Polyacrylate emulsion formula

样品	APS/g	NDM/g	MMA/g	2-EHA/g	MAA/g
S1	0.08	0.12	10	10	0.2
S2	0.08	0.12	9	11	0.2
S3	0.08	0.12	8	12	0.2
S4	0.08	0.12	7	13	0.2





1.3 结构表征及性能测试

1.3.1 衰减全反射-傅里叶变换红外光谱 (ATR-FTIR)

将乳液涂于聚四氟乙烯表面, 自然干燥成膜, 用衰减全反射法测试干燥膜的红外光谱, 其附件为 Smart iTR diamond ATRaccessory。扫描分辨率为 2 cm^{-1} , 扫描范围为 $4000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$)

用无水 CaCl_2 将乳液破乳得到聚丙烯酸酯共聚物, 先用酒精清洗, 再用去离子水清洗, 然后用冷冻干燥机干燥。 CDCl_3 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标物。

1.3.3 凝胶渗透色谱 (GPC)

用四氢呋喃溶解冷冻干燥后的聚丙烯酸酯共聚物, 窄分布聚苯乙烯 (PS) 为标样组, 四氢呋喃为流动相且流速为 1.0 mL/min , 柱温 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.4 热重分析 (TG)

取干燥的乳液膜, 样品量约为 10 mg , 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$, 升温范围为 $30\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.5 动态热机械分析 (DMA)

在 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 的聚四氟乙烯凹槽中加入 15 g 乳液, 常温干燥 7 d , 然后放入真空干燥箱中, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 24 h , 采用拉伸模式测试乳液膜的玻璃化转变温度, 升温速率为 $3\text{ }^\circ\text{C/min}$, 升温范围为 $-70\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.6 聚丙烯酸酯乳液的粒径

用去离子水稀释合成的乳液至 5 g/L , 采用动态光散射仪测试乳液的粒径及其分布。

1.3.7 润湿性

乳液的表面张力采用表面张力仪测试, 乳液在 BOPP 薄膜上的接触角采用接触角仪测试, 并用杨氏方程计算乳液和 BOPP 薄膜之间的界面张力, 其中 BOPP 薄膜表面自由能的测试方法如下:

固体表面自由能 γ_s 由极性分量 (γ_s^p) 和色散分量 (γ_s^d) 组成, 液体表面张力 (γ_L) 由极性分量 (γ_L^p) 和色散分量 (γ_L^d) 组成, 已知水、二碘甲烷的表面张力、极性分量和色散分量, 测得水和二碘甲烷在 BOPP 薄膜上的接触角, 利用 Owens-Wendt 方法^[7] 计算 BOPP 薄膜的表面自由能, 经计算其表面自由能为 37.34 mJ/m^2 , 表 2 为已知液体的表面自由能。Owens-Wendt 方法计算公式如式 (1)、(2):

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad (1)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2)$$

表 2 测试液体的表面自由能

Table 2 Surface free energy of test liquids

测试液体	表面自由能/ (mJ/m^2)		
	γ_L	γ_L^p	γ_L^d
水	72.8	51.0	21.8
二碘甲烷	50.8	50.8	0

1.3.8 附着力测试

附着力测试采用划格法。将样品用 3 号丝棒涂于 BOPP 薄膜表面并使其完全干燥, 在涂有样品的 BOPP 薄膜表面用切割刀画十字格, 然后将 3M 胶带紧紧贴在十字格区域, 胶带覆盖的网格数记为 A_0 , 然后以 180° 的方向用大小恒定的力将胶带撕下, 胶带上脱落的聚丙烯酸酯膜覆盖的网格数记为 A , 则附着力计算公式如式 (3):

$$\text{附着力}/\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 聚丙烯酸酯膜的衰减全反射红外光谱

图 1 是聚丙烯酸酯膜和单体的红外吸收光谱图。由于 4 个样品只是 MMA 和 2-EHA 质量配比不同, 聚合物中基团吸收峰位置相同, 且样品 S4 的附着效果最好, 故选 S4 为例说明样品的红外吸收光谱。

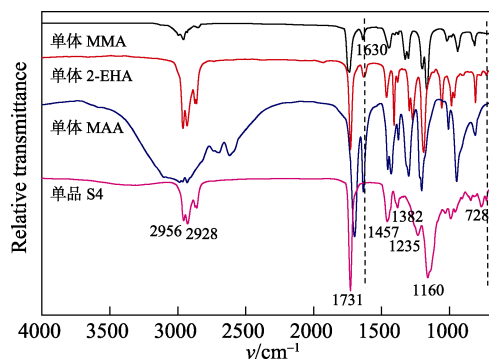


图 1 聚丙烯酸酯乳液膜的衰减全反射红外光谱

Fig. 1 ATR-FTIR spectra of polyacrylate film and monomers

从图 1 可见, 1731 cm^{-1} 左右的强吸收峰是由羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动引起的, 1235 、 1160 cm^{-1} 左右的吸收峰是由 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动引起的, 说明单体和样品中都含有酯基 ($-\text{COO}$)^[8]。 2956 、 2928 cm^{-1} 处的吸收峰分别是 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 的不对称伸缩振动, 1457 、 1382 cm^{-1} 处的吸

收峰分别是—CH₂、—CH₃的 C—H 的弯曲振动引起的。728 cm⁻¹ 处的吸收峰是由 2-EHA 中侧基 CH₂ [—(CH₂)_n, n ≥ 4] 的 C—H 的摇摆振动引起的^[9]。1630 cm⁻¹ 左右是单体中 C=C 双键的吸收峰, 从图 1 可知, 样品 S4 在 1630 cm⁻¹ 处没有吸收峰出现, 说明乳液膜中没有单体残留。

2.2 聚丙烯酸酯的核磁氢谱

图 2 是聚丙烯酸酯的结构及其核磁氢谱 (同样以 S4 为例)。

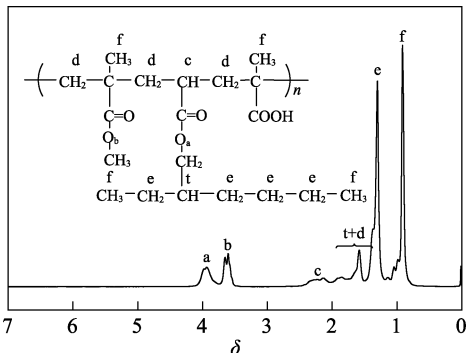


图 2 聚丙烯酸酯乳液的结构和核磁氢谱

Fig. 2 Structure and ¹H NMR spectrum of polyacrylate emulsion

由图 2 可见, 由于甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸异辛酯侧基不同, 所以表征甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸异辛酯共聚, 是利用甲基丙烯酸甲酯侧链上和酯基相连的—CH₃上的特征 H 质子峰和丙烯酸异辛酯侧链上和酯基相连的—CH₂—上的特征 H 质子峰, 其化学位移分别为 δ: 3.6 (b 峰) 和 4.0 (a 峰)^[10]; 主链上重复单元—CH—、—CH₂—、—CH₃上的 H 质子峰为 δ: 2.3 (c 峰)、1.5~2.0 (d 峰)、0.89 (f 峰)^[11]。丙烯酸异辛酯侧链上—CH—上的 H 质子峰在 1.5~2.0 (t 峰)。通过红外和核磁分析证实成功合成了 P(MMA-2-EHA-MAA) 共聚物。

2.3 聚丙烯酸酯乳液膜的热性能

图 3 是聚丙烯酸酯膜的热重分析曲线, 表 3 是其热分解数据。其中, T_{5%}、T_{onset}、T_{inflection}、T_{end} 分别代表失重率为 5% 时的温度、外推起始温度、质量变化速率最大温度和外推终止温度。常用 T_{5%} 的温度点表示材料的热稳定性。

从表 3 可知, 聚丙烯酸酯乳液膜的热稳定性较好, 随着硬软单体比从 10:10 减小到 7:13, 聚丙烯酸酯膜的起始分解温度逐渐升高, 这是因为甲基丙烯酸甲酯主链中含有叔碳原子, 靠近叔碳原子的键更容易发生热分解, 当硬单体含量少时, 热分解温度增加^[10]。而且丙烯酸异辛酯的长链侧基具有空间位阻和保护作用, 侧基越多, 越延缓主链的热降解, 表现为质量变化速率最大的温度 (拐点) 略有提高。

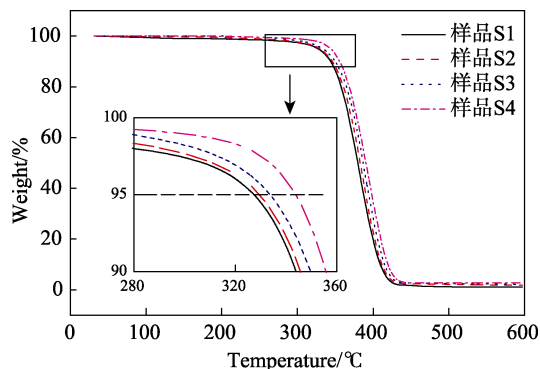


图 3 聚丙烯酸酯膜的热重曲线
Fig.3 TGA curves of polyacrylate films

表 3 样品的主要分解温度
Table 3 Main decomposition temperature of the samples

样品	T _{5%} /°C	T _{onset} /°C	T _{inflection} /°C	T _{end} /°C
S1	327.5	348.5	382.3	407.7
S2	329.7	352.8	386.0	409.6
S3	333.5	358.0	391.2	411.5
S4	343.5	363.1	398.0	413.3

图 4 是聚丙烯酸酯膜的损耗因子-温度曲线, 玻璃化转变温度用损耗因子-温度曲线上的峰值表征。

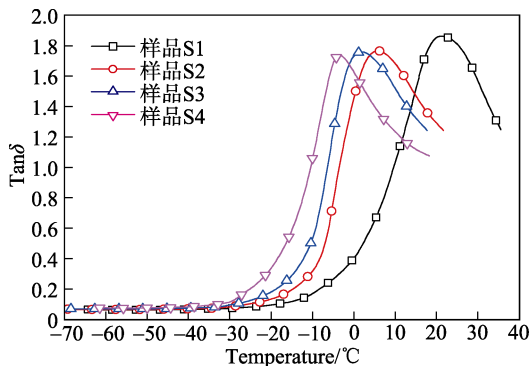


图 4 聚丙烯酸酯膜的损耗因子-温度曲线
Fig. 4 Loss factor-temperature curves of polyacrylate films

从图 4 中可以看出, 随着硬单体甲基丙烯酸甲酯单体减少, 软单体增加, 聚丙烯酸酯共聚物的 T_g 逐渐降低, 这是因为软单体的 T_g 是 -67 °C, 硬单体的 T_g 是 105 °C, 减少硬单体含量增加软单体含量可使聚合物的 T_g 逐渐降低。每一个样品只出现一个明显的峰, 说明 4 个样品都各有一个玻璃化转变温度, 即合成的共聚物组成均匀。

2.4 聚丙烯酸酯共聚物的分子量及其分布

表 4 是聚丙烯酸酯共聚物的数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w) 及其分子量分布, 通常用聚合物分散性指数 (PDI) 描述分子量分布, PDI 越大, 分子量分布越宽; PDI 越小, 分子量分布越均匀。

表 4 聚丙烯酸酯共聚物的分子量及其分布
Table 4 Molecular weights and polydispersity index of polyacrylate copolymers

样品	Peak 1		Peak 2		PDI		峰面积比/%	
	M_n	M_w	M_n	M_w	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2
S1	5.12×10^5	5.60×10^5	2.56×10^4	4.78×10^4	1.09	1.87	23.67	76.33
S2	6.91×10^5	7.70×10^5	2.70×10^4	4.64×10^4	1.11	1.72	27.34	72.66
S3	5.50×10^5	6.00×10^5	3.41×10^4	5.34×10^4	1.09	1.56	20.51	79.49
S4	8.70×10^5	1.04×10^6	3.34×10^4	5.06×10^4	1.20	1.52	31.46	68.54

从表 4 中可以看出, 每一个样品的分子量都含有少量的高分子量部分和较多的低分子量部分, 且高低分子量的分布都较窄, 这可能是因为少部分高分子链没有参加链转移反应, 生成分子量较高的共聚物; 而大部分高分子链发生链转移反应, 生成分子量较低的共聚物, 因而合成的样品同时含有高分子量部分和低分子量部分^[12]。聚合物分子量越大, 乳液膜的内聚强度越大, 乳液的润湿性能越差, 易发生界面破坏, 乳液在 BOPP 薄膜上的附着越差; 相反, 聚合物分子量越小, 乳液膜的内聚强度越小, 乳液的润湿性能越好, 分子量小到一定程度, 内聚力小于附着力, 易发生内聚破坏, 同样不利于提高乳液的附着性能, 因此分子量太大或太小都不利于乳液的附着性能。实验发现低分子量部分数均分子量为 3×10^4 左右时, 分子链流动性好, 高分子量部分使乳液膜的内聚强度增加, 乳液中同时存在高低分子量的共聚物, 既可以增加乳液膜的内聚强度, 又可以提高乳液的润湿性, 进而提高乳液的附着力。分子量影响乳液的润湿性主要是通过影响乳液的表面张力, 表面张力是数均分子量的函数, 随数均分子量的减小而减小^[13], 分子量越低, 润湿性越好。从表 4 可知, 聚合物低分子量部分数均分子量差别较小, 对表面张力的影响可忽略不计。

2.5 聚丙烯酸酯乳液的粒径及粒径分布

图 5 是水性聚丙烯酸酯乳液的粒径及分布曲线。

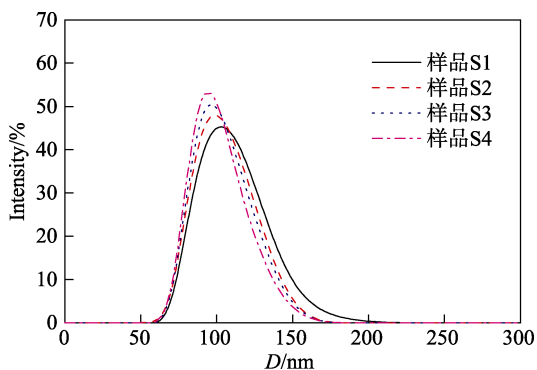


图 5 水性聚丙烯酸酯乳液的粒径及分布
Fig. 5 Particle size and distribution of waterborne polyacrylate emulsions

从图 5 中可知, 随着硬软单体比的减小, 乳液

的平均粒径不变, 约为 100 nm, 粒径小且分布集中, 呈正态分布。由于影响乳液粒径大小的主要因素如聚合工艺、引发剂含量、乳化剂种类及含量、功能单体 MAA 含量等相同, 故乳液粒径几乎无变化, 即改变硬软单体对比对乳液粒径影响不大。

2.6 聚丙烯酸乳液在 BOPP 薄膜上的附着性能

聚丙烯酸酯乳液在 BOPP 薄膜上的附着牢度与乳液在基材上的润湿性有关, 乳液的润湿性由乳液的表面张力、乳液在基材上的接触角和乳液与基材之间的界面张力表征。乳液的表面张力越小, 它的浸润性能越好。除了乳化剂的种类和用量、单体种类、聚合物的分子量等, 单体配比也是影响乳液表面张力的重要因素^[14]。不同单体配比的乳液表面张力如图 6 所示。

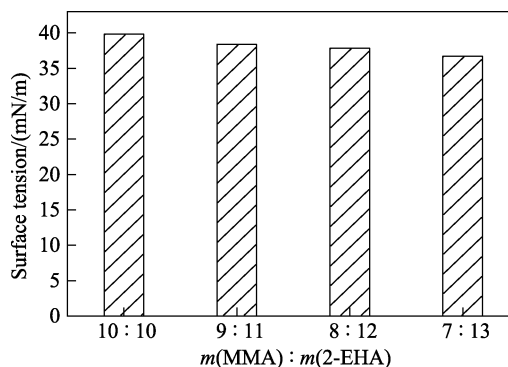


图 6 单体配比不同的乳液的表面张力
Fig. 6 Surface tensions of polyacrylate emulsions with different mass ratios of MMA/2-EHA

从图 6 可以看出, 随着硬软单体比减小, 乳液的表面张力逐渐减小, 由 39.83 mN/m 降至 36.71 mN/m。无规共聚物的表面张力一般符合摩尔数加和关系^[15], 由于软单体的表面张力低于硬单体的表面张力^[16], 单体总量不变的情况下, 随着硬单体含量减少, 软单体含量增加, 乳液的表面张力逐渐减小。同时, 由于硬单体的水溶性比软单体大, 随着硬单体含量减少, 乳胶粒表面的硬单体减少, 乳胶粒表面形成的水化层变薄, 乳液的表面张力降低。所以乳液的表面张力随着硬软单体比的减小而降低。

聚丙烯酸酯乳液在 BOPP 薄膜上的润湿性可直接用乳液在基材上的接触角来表征。接触角越小,

润湿性越好。单体配比对乳液在 BOPP 薄膜表面上的接触角的影响如图 7 所示。

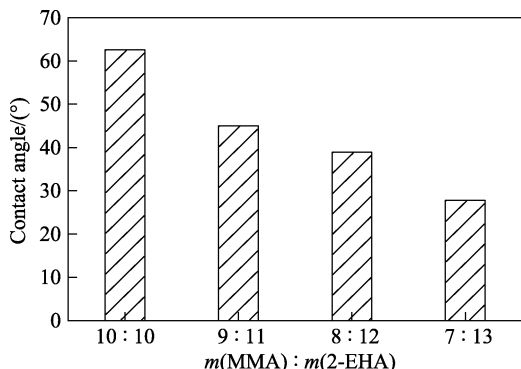


图 7 单体配比不同的乳液在 BOPP 薄膜上的接触角
Fig. 7 Contact angles of polyacrylate emulsions with different mass ratios of MMA/2-EHA on BOPP film

从图 7 可知，随着硬软单体比的减小，乳液在 BOPP 薄膜上的接触角迅速减小，由 62.6° 降至 27.8°。乳液的表面张力与基材的表面能越接近，接触角越小^[14]。经计算，本文所用 BOPP 薄膜的表面能为 37.34 mJ/m²，随硬软单体比的减小，乳液的表面张力从 39.83 mN/m 减至 36.71 mN/m，故接触角逐渐减小。所以增加软单体含量有助于提高乳液的润湿性能。

聚丙烯酸酯乳液对 BOPP 薄膜表面的润湿可通过乳液与基材之间的界面张力来衡量，即界面张力越小，润湿性越好^[17]。聚丙烯酸酯乳液与 BOPP 薄膜之间的界面张力 (γ_{SL}) 可用杨氏方程计算：

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cos \theta$$

式中： γ_S 、 γ_L 和 θ 分别是 BOPP 薄膜的表面能、聚丙烯酸酯乳液的表面张力、聚丙烯酸酯乳液在 BOPP 薄膜上的接触角，单位分别为 mJ/m²、mN/m 和 (°)。BOPP 薄膜的表面能为 37.34 mJ/m²，表面张力由表面张力仪测得，接触角由接触角仪测得。乳液与 BOPP 薄膜之间的界面张力如图 8 所示。

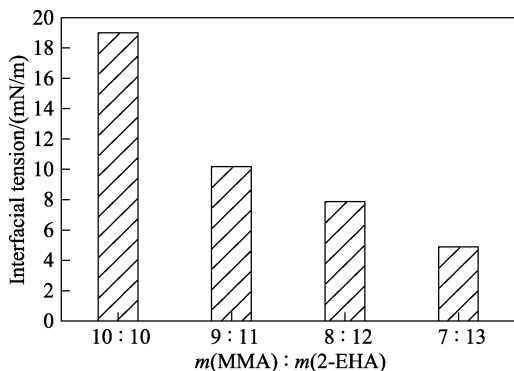


图 8 单体配比不同的乳液与 BOPP 薄膜之间的界面张力
Fig. 8 Interfacial tensions between polyacrylate emulsions with different mass ratios of MMA/2-EHA and BOPP film

由图 8 可知，随着硬软单体比的减小，界面张力剧烈下降，从 19.01 mN/m 降至 4.87 mN/m，其变化趋势与图 7 一致，说明聚丙烯酸酯乳液对 BOPP 薄膜的润湿性逐渐增强，即增加聚合物中软单体含量可极大提高乳液的润湿性能。

图 9 是聚丙烯酸酯乳液在 BOPP 薄膜上的附着力测试结果。

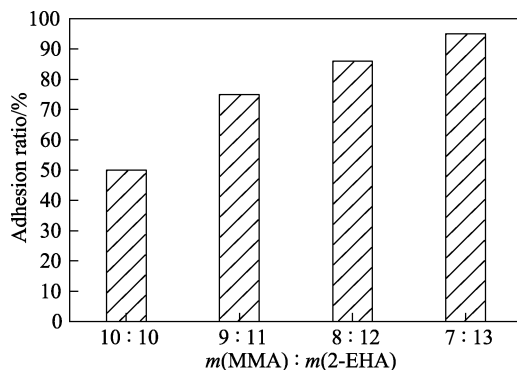


图 9 单体配比不同的乳液在 BOPP 薄膜上的附着力
Fig. 9 Adhesions of polyacrylate emulsions with different mass ratios of MMA/2-EHA to BOPP film

从图 9 可知，乳液的附着力随硬软单体比的减小而急剧增加，附着力从 50% 增至 95%，这是因为乳液在 BOPP 薄膜上的接触角越小，乳液在基材表面扩散所消耗的自由能越多，乳液的润湿性越好，良好的润湿性可使聚合物在 BOPP 薄膜表面有较多的接触点，增加聚合物分子与基材表面分子的相互作用^[18]，从而提高乳液的附着力。同时软单体丙烯酸异辛酯有较长的侧链基团，随着其含量的增加，可增加聚合物与 BOPP 薄膜表面的接触面积，使聚合物分子与基材表面分子之间的吸附力增加，从而提高乳液的附着力^[14]。当硬软单体比为 7 : 13 时，乳液的表面张力与 BOPP 薄膜的表面能接近，此时接触角和界面张力最小，附着力为 95%，可满足水性油墨对附着牢度要求。故对于低表面能材料，增加软单体的含量有利于提高乳液的附着牢度。

3 结论

通过半连续种子乳液聚合方法成功合成了不同单体配比的水性聚丙烯酸酯乳液，乳液粒径不变，约为 100 nm。GPC 测试表明引发剂和链转移剂含量相同时，改变单体配比对聚合物的分子量及分子量分布影响不大；DMA 和 TGA 测试表明聚合物为热稳定性较好的无规共聚物，且软单体含量越高，热分解温度越高，玻璃化转变温度越低；随着硬软单体比从 10 : 10 减小到 7 : 13，乳液的表面张力从 39.83 mN/m 降至 36.71 mN/m，乳液在 BOPP 薄膜上

的接触角从 62.6° 降到 27.8°, 乳液与 BOPP 薄膜之间的界面张力从 19.01 mN/m 降至 4.87 mN/m, 乳液在 BOPP 薄膜上的附着牢度从 50% 提高到 95%, 这些结果说明单体配比对水性聚丙烯酸酯乳液的润湿性和附着性能影响较大, 软单体含量越高, 润湿性越好, 附着牢度越好。当 $m(\text{MMA}) : m(2\text{-EHA}) = 7 : 13$ 时, 虽然乳液的附着牢度满足应用要求, 但此时乳液膜较黏, 后续可合成核壳结构的乳液或引入交联单体, 使合成的乳液既满足附着牢度要求, 干燥后的乳液膜又不发黏。

参考文献:

- [1] Pi P H, Chen X, Wen X F, *et al.* Preparation and characterization of ambient-temperature self-crosslinkable water-soluble acrylic resin for PE film ink [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2016, 13(1): 73-80.
- [2] Kajtna J, Likozar B, Golob J, *et al.* The influence of the polymerization on properties of an ethylacrylate/2-ethyl hexylacrylate pressure-sensitive adhesive suspension [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2008, 28(7): 382-390.
- [3] Duan Y F, Huo Y D, Duan L. Preparation of acrylic resins modified with epoxy resins and their behaviors as binders of waterborne printing ink on plastic film [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 535: 225-231.
- [4] Wang Haiqiao (王海侨), Zhang Lin (张琳), He Lifan (何立凡), *et al.* Silane coupling agent modified acrylic emulsion for waterborne ink application [J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2010, 38(6): 108-111.
- [5] Chen Xi (陈曦), Xue Chaoxia (薛超霞), Pi Pihui (皮丕辉), *et al.* Preparation of ambient temperature self-crosslinking waterborne acrylate resin for PE and PP film ink [J]. *Electroplating and Finishing (电镀与涂饰)*, 2015, 34(14): 765-769.
- [6] Li Yunan (李玉南), Cui Jiamin (崔嘉敏), He Lifan (何立凡), *et al.* Synthesis of polyacrylate latex for waterborne ink and its application on BOPP film [J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2014, 42(8): 234-236.
- [7] Owens D K, Wendt R C. Estimation of the surface free energy of polymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13(8): 1741-1747.
- [8] Tomic N Z, Veljovic D D, Trifkovic K, *et al.* Numerical and experimental approach to testing the adhesive properties of modified polymer blend based on EVA/PMMA as coatings for optical fibers [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2017, 73: 80-91.
- [9] Zheng Z J, Tian X H, Sun J Y, *et al.* Studies of latex blends of natural rubber/poly (methyl methacrylate-co-2-ethylhexyl methacrylate) and their comparison with incompatible natural rubber/poly (methyl methacrylate) [J]. *Polymer Science Series A*, 2015, 57(5): 613-621.
- [10] Haloi D J, Ata S, Singha N K, *et al.* Acrylic AB and ABA block copolymers based on poly (2-ethylhexyl acrylate) (PEHA) and poly (methyl methacrylate) (PMMA) via ATRP [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(8): 4200-4207.
- [11] Saindane P, Jagtap R N. RAFT copolymerization of amphiphilic poly(ethyl acrylate-b-acrylic acid) as wetting and dispersing agents for water borne coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 79: 106-114.
- [12] Liu Jie (刘杰). Investigation on diffusional behavior of water-insoluble chain transfer agents in emulsion polymerization [D]. Beijing: Beijing university of chemical technology (北京化工大学), 2008.
- [13] Legrand D G, Gaines G L Jr. The molecular weight dependence of polymer surface tension [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1969, 31(2): 162-167.
- [14] Wang Rong (王荣), Fu Heqing (傅和青), Chen Huanqin (陈焕钦). Study on surface tensions of modified acrylate emulsion PSA [J]. *China Adhesives (中国胶粘剂)*, 2013, 22(10): 1-6.
- [15] Gu Jiyou (顾继友). Bonding theory and bonding foundation [M]. Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2004, 72.
- [16] Bajpai S, Rai J S P, Nigam I. Synthesis and characterization of poly[methyl methacrylate-co-2-ethylhexyl acrylate-co-poly (propylene glycol diacrylate)] latices [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(1): 676-684.
- [17] Lei L, Xia Z, Lin X, *et al.* Synthesis and adhesion properties of waterborne polyurethane dispersions with long-branched aliphatic chains [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(12). DOI: 10.1002/app.41688.
- [18] Galliano A, Bistac S, Schultz J. Adhesion and friction of PDMS networks: molecular weight effects [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 265(2): 372-379.
- [12] Jia X, Pan Z, Xiu Y, *et al.* A novel metal-organic framework composite MIL-101(Cr)@GO as an efficient sorbent in dispersive micro-solid phase extraction coupling with UHPLC-MS/MS for the determination of sulfonamides in milk samples [J]. *Talanta*, 2016, 169: 227-238.
- [13] Piscopo C, Polyzoidis A, Schwarzer M, *et al.* Stability of UiO-66 under acidic treatment: Opportunities and limitations for post-synthetic modifications [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 208: 30-35.
- [14] Cao Y, Zhao Y, Lu Z, *et al.* Preparation and enhanced CO₂ adsorption capacity of UiO-66/graphene oxide composites [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 27: 102-107.
- [15] Ma J, Guo X, Ying Y, *et al.* Composite ultrafiltration membrane tailored by MOF@GO with highly improved water purification performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 313: 890-898.
- [16] Qiu X, Wang X, Li Y. Controlled growth of dense and ordered metal-organic framework nanoparticles on graphene oxide [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(18): 3874-3877.
- [17] Wang C H, Liu X L, Chen J, *et al.* Superior removal of arsenic from water with zirconium metal organic framework UiO-66 [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 16613-16623.
- [18] Liang Q, Jin J, Liu C, *et al.* Fabrication of the ternary heterojunction Cd_{0.5}Zn_{0.5}S@UiO-66@g-C₃N₄ for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution and degradation of organic pollutants [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, 5: 335-343.

(上接第 1947 页)