

高阻隔材料——偏氯乙烯共聚胶乳

贾红兵 于在璋 李伯耿 潘祖仁

(浙江大学化工系, 杭州, 310027)

提要 本文对高阻隔材料——偏氯乙烯共聚胶乳的合成、特征及改善胶乳性能的方法进行了详细的介绍。

关键词 高阻隔材料、偏氯乙烯、乳液聚合

近年来,随着人民生活水平的日益提高,对包装材料的要求也越来越高,要求材料具有很高的阻气、阻湿性能。聚偏氯乙烯(简称PVDC)便是能符合上述要求的材料。

偏氯乙烯均聚物的结晶度高,熔点(200℃)与分解温度(210℃)相近,难以加工成型,通常用4~40%的第二单体与VDC共聚可改善其加工性能。目前市售的偏氯乙烯共聚物可分为成型级及涂布级^[1]。成型级,由VDC和氯乙烯经悬浮聚合制得,用于挤出和注射成型;涂布级,主要由VDC和丙烯酸酯类通过乳液聚合制得。所得胶乳可直接涂敷于基材表面避免了复杂的复合工艺,具有使用方便、安全可靠的特点,广泛地应用于各种复合包装中。

PVDC胶乳涂布于各种基材表面作为包装材料使用时,除了具备高阻隔性外,还必须具备与基材能良好的粘结,涂层间不发生粘结和抗沸水发白等性能^[5]。为改善胶乳性能,获得理想的涂层,许多人对VDC共聚胶乳进行了研究。本文就作为阻隔材料VDC共聚胶乳的合成、特征及改善胶乳性能的方法作一综述。

一、胶乳的合成

VDC共聚胶乳由乳液聚合制得。影响乳液聚合的因素通常有聚合配方和聚合方式。聚合配方中主要的为乳化剂、引发剂、

共聚单体、pH值,下面分述之。

1. 乳化剂

在VDC乳液聚合中,常用的乳化剂为阴离子型和阴离子/非离子复合乳化剂^[3]。阴离子型通常用长链苯磺酸盐如十二烷基磺酸钠(SDBS),长链脂肪酸盐如十二烷基硫酸钠(SLS),复合时用量为单体用量的0.5~1.25%,非离子包括壬基酚聚氧乙烯基醚(NP)和辛基酚氧乙烯基醚(OP),用量为单体用量的1.5~3%。专利^[4]介绍了一种复合乳化剂的选用方法,所选用的乳化剂为十二烷基硫酸铵(ALS)),SDBS,OP,据报道只要三种乳化剂的比例落在图1实线范围内,就可得到稳定的、性能优良的胶乳。

作者在VDC乳液共聚研究过程中发现,当选用复合乳化剂SLS/OP,其亲水亲油平衡值HLB在26~32范围时,可得到相当稳定的乳液^[2],这与专利^[4]报道一致。

2. 引发剂



贾红兵 1988年浙江大学高分子化工专业毕业,1991年获工学硕士学位。现任华东工学院教师。

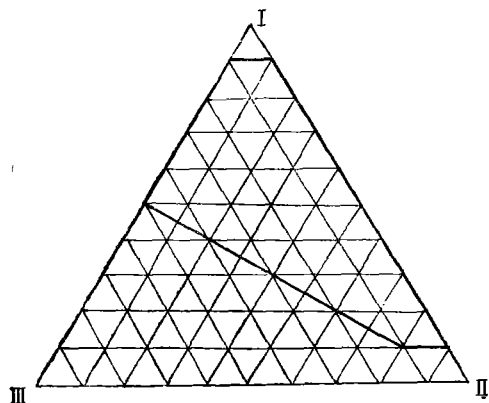


图 1 复合乳化剂的选用方法
I—十二烷基硫酸铵；II—辛基酚聚氧化乙烯基醚；
III—十二烷基苯磺酸钠

文献报道^[6]，可用于 VDC 乳液聚合的引发剂如表 1 所示。

表 1 VDC 乳液聚合引发体系

引 发 剂	还 原 剂
过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$	亚硫酸氢钠 (NaHSO_3)
过氧化氢 (H_2O_2)	三价铁离子 (Fe^{3+})
异丙苯过氧化氢(CHP)	雕白粉(SSF)
特丁基过氧化氢(TBHP)	雕白粉(SSF)
过硫酸钾 $(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$	雕白粉(SSF)

一般常用的引发剂为过硫酸盐、TBHP/SSF^[7]、过硫酸盐/亚硫酸氢盐，用量为单体用量的 0.01~0.5%。

引发剂种类及用量对含固率及粒径的影响如图 2 和图 3 所示^[8]。

3. pH 值

体系的 pH 值对含固率的影响可用图 4 表示^[8]。

从图 4 中可见，为了得到高含固率的胶乳，体系的 pH 值一般选 4~6 为宜，为保证体系的 pH 值恒定，选用磷酸盐作缓冲剂^[9]。

4. 单体用量

作为阻隔性胶乳，通常 VDC 含量要求在 90% 左右^[6]，为保证乳液稳定性，VDC 最高含量一般不超过 90~92%。

5. 聚合方式的选取

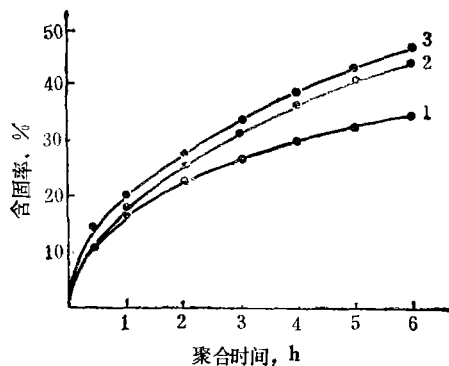


图 2 引发剂种类对含固率的影响
1—过硫酸盐；2—连二亚硫酸钠；3—过硫酸盐-亚硫酸氢盐

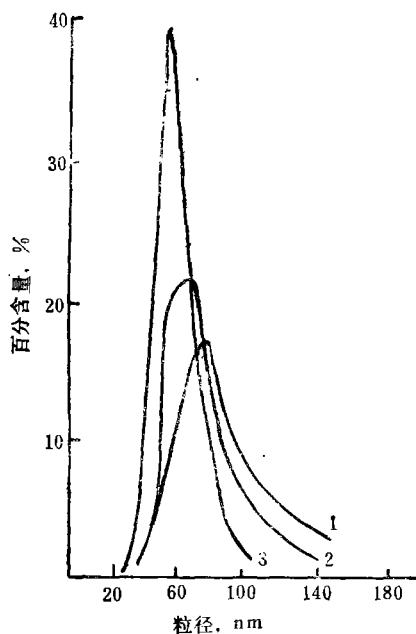


图 3 引发剂浓度对粒径及其分布的影响
引发剂浓度：1—0.24%；2—0.48%；3—0.96%

VDC 共聚大多采用种子聚合，种子聚合的单体量占整个单体总量的 1/10，余下的单体及助剂采用一次性或连续加入的方法控制粒径、粒径分布及乳液稳定，对于不同的共聚体系，补加时间，补加速度相差很大，

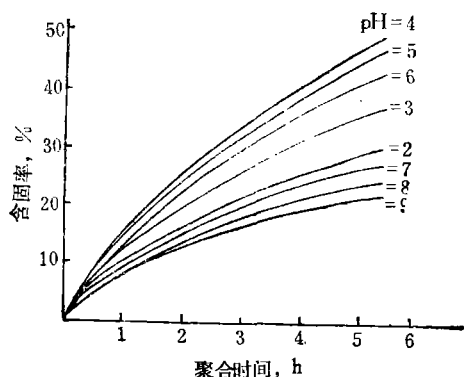


图4 pH值对含固率的影响

对竞聚率不同的共聚单体,其补加速度应小于聚合速度,使乳胶粒呈“饥饿”状态,达到控制组成的目的。对乳化剂的补加,应以不生成新的胶束为前提。

6. 其它

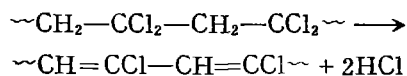
PVDC结晶能力很强,乳胶在放置过程中易结晶而失去成膜能力,从而不能作为涂布胶乳使用,Gibbs^[6]指出,当胶乳粒径在 $0.1\sim 0.12\mu\text{m}$ 或VDC含量低于其临界含量(90~92%)时,胶乳在放置过程中能保持无定形态,并且在干燥成膜时,具有迅速结晶的能力。

二、共聚胶乳特征

PVDC胶乳成膜后具有优异的阻透性能,但胶乳容易变色,成膜也有独特性。

1. 变色

PVDC对热极不稳定,加热时易脱HCl,在低温下碰到碱、活泼金属及Lewis酸时,也易降解,脱去HCl形成共轭双键,使聚合物变色,方式可表示成:



当体系中形成一个双键时,很快在主链上诱发生成更多的不饱和单元,显然,用共聚的方法可以阻断这种诱发作用。据报道^[10],当不饱和共轭单元数超过4时,聚合

物即可能变色,因此,要得到颜色稳定的涂层,共聚物中VDC链节数不应超过4个。

在共聚物中,单体 M_1 形成链段长度为 x 的概率 $(P_{M1})_x$ 以及由 M_1 构成的链段的数均长度 $\bar{N}_{M1}$ 可分别用下式计算:

$$(P_{M1})_x = p_{11}^{x-1} p_{12} \quad (1)$$

$$\bar{N}_{M1} = p_{11}^{-1} \quad (2)$$

式中 p_{11} 和 p_{12} 是自由基 $M_1^\cdot$ 分别加成单体 M_1 和 M_2 的概率

$$p_{11} = \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]} \quad (3)$$

$$p_{12} = \frac{[M_2]}{r_1[M_1] + [M_2]} \quad (4)$$

$[M_1]$ 、 $[M_2]$ 表示单体 M_1 和 M_2 的摩尔浓度, r_1 、 r_2 为竞聚率。

当偏氯乙烯分别与丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸乙酯(EA)共聚时,60℃下的竞聚率 r_1 、 r_2 值分别为:

$$\text{VDC-MA} \quad r_1 = r_2 = 1$$

$$\text{VDC-MMA} \quad r_1 = 0.09 \quad r_2 = 2.1$$

$$\text{VDC-EA} \quad r_1 = 0.8 \quad r_2 = 0.5$$

利用式(1)~(4)进行计算,得到由VDC构成的链段的平均长度与单体组成关系(图5)以及概率与共聚物中VDC链节数的关系(图6)。

由图5可见,若共聚单体配料中VDC/共聚单体=90/10时,VDC-MA共聚物中VDC的平均链节数为10,VDC-EA共聚物中为8.2,而VDC-MMA只有1.8。

从图6可知,对不同的共聚单体,共聚物中VDC链段长度 ≥ 5 的概率各不相同,它们分别是:

$$\text{VDC-MA} \quad (P_{\text{VDC}})_{\geq 5} = 0.6561$$

$$\text{VDC-EA} \quad (P_{\text{VDC}})_{\geq 5} = 0.45$$

$$\text{VDC-MMA} \quad (P_{\text{VDC}})_{\geq 5} = 0.04$$

可见,在VDC-MMA体系中,VDC平均链长和链长大于5的几率都很小,因此在VDC-MMA聚合中,采用适当的加料方式,保持聚合物组成均一,可得到颜色稳定的胶

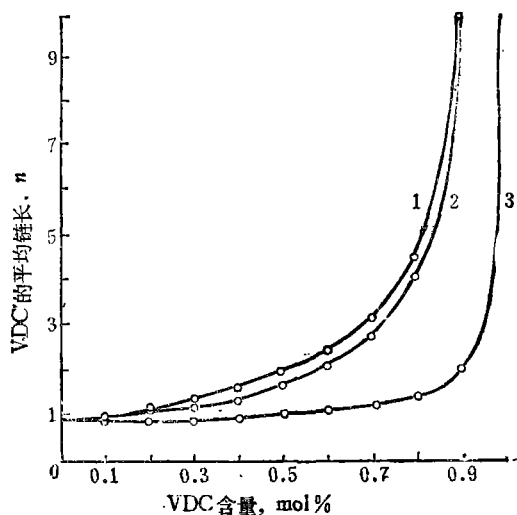


图 5 VDC平均链段长度与含量的关系
1—VDC-MA; 2—VDC-EA; 3—VDC-MMA

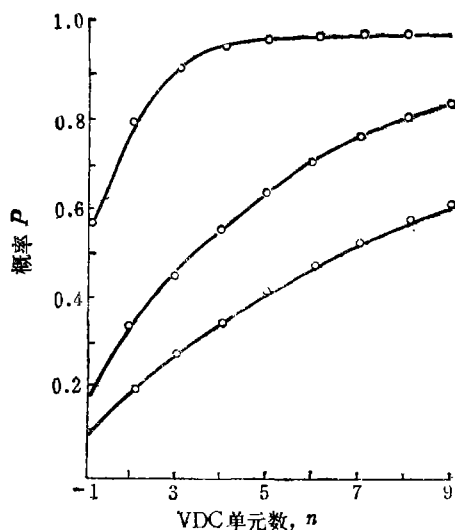


图 6 累积概率与VDC链长的关系

乳^[2]。

2. 胶乳的成膜特征

胶乳的最小成膜温度(T_{mf})、玻璃化温度(T_g)及两者的关系对成膜有很大的影响, 乳化剂的性质、组成、共聚物的组成和极性都可改变 T_g - T_{mf} 的关系。表面活性剂对 T_{mf} 、

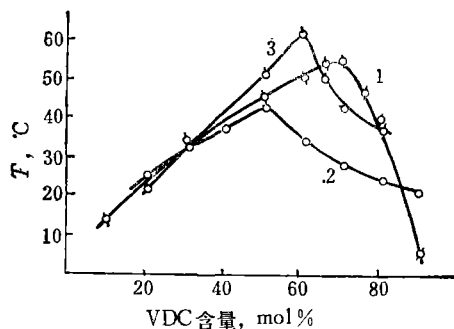


图 7 VDC—MA共聚物的玻璃化温度和最低成膜温度
1— T_g ; 2— T_{mf} 阴离子/非离子表面活性剂;
3— T_{mf} 阳离子表面活性剂

T_g 的影响如图7, 8, 9所示^[37, 38]。

对于VDC-MA、VDC-EA共聚物 T_g ~组成曲线与 T_{mf} 组成曲线相似, 在50%处 T_g 有一最高点, 这可能是由于VDC单元中Cl原子限制了相邻酯基的自由旋转引起的。 T_{mf} 出现最高点时VDC含量为60~70%。对VDC-AN体系(AN为丙烯腈), T_g ~组成曲线几乎为线性, 并且 T_{mf} 与 T_g 之差总为正值。

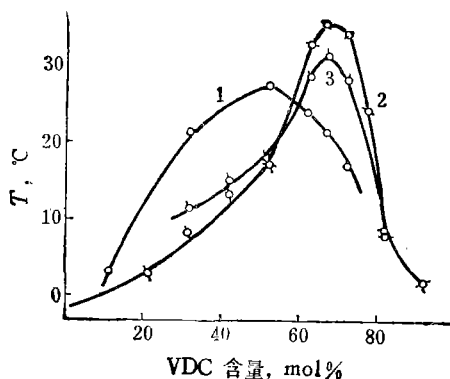


图 8 VDC—EA共聚物的玻璃化温度和最低成膜温度
1— T_g ; 2— T_{mf} 阴离子/非离子表面活性剂;
3— T_{mf} 阴离子表面活性剂

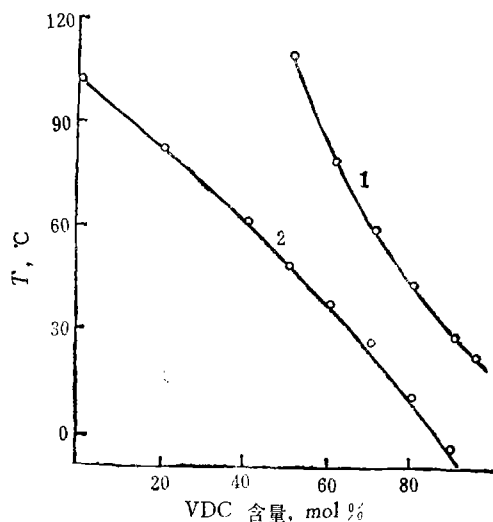


图9 VDC-AN共聚物的玻璃化温度和最低成膜温度

1— T_g ; 2— T_{mf} 阴离子/非离子表面活性剂

三、提高PVDC胶乳质量的方法

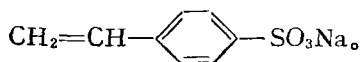
对胶乳使用性能的改进,已有大量专利发表,归纳起来有如下几类。

1. 对基材的粘结性

胶乳与基材的粘结好坏和基材的类型、表面状况、胶乳本身特性及胶乳与基材的相互作用密切相关,作为阻隔性包装材料,基材一般为聚乙烯、聚丙烯等塑料,因塑料大多为非极性,因而与PVDC的粘结性差,通常可用下列方法加以改善。

(1) 对基材进行预处理。如对塑料薄膜进行电晕处理^[6]。

(2) 从乳液本身考虑,尽量少用乳化剂。当塑料作为基材时,乳化剂用量越少,粘结性越好^[12,13]。为保证乳液的稳定性,可加入少量共聚型乳化剂^[14,15],如



(3) 从胶乳的共聚组成考虑,可加入少量带有极性基团的共聚单体^[16~20]如丁二烯砜, N-乙烯基吡咯烷酮, 烯类 α, β 不

饱和羧酸及其烷基酯、环氧丙烷酯、腈类、胺类等。

2. 涂层间抗粘结性

PVDC涂层在包装作业时,一般是快速涂布后再进行卷绕,这就要求涂层能快速结晶而不发生粘结,即要求涂层有抗粘性,通常可用下列方法避免涂层的粘结。

(1) 用两种或几种不同胶乳进行混合,专利^[19,21~26]提议在胶乳中加入高融点的VDC共聚物,可促使涂膜快速结晶,改善抗粘性能。

(2) 选择不同的粒子构造。专利^[27~32]介绍在两层或多层结构的粒子中,在任何一层中含有高含量的VDC都能促使涂膜快速结晶,达到改善涂层粘结的目的。

(3) 选择适合的共聚单体和乳化剂,使得胶乳的最小成膜温度(T_{mf})低于其玻璃化温度(T_g)^[18]。一般要提高共聚物的玻璃化温度,可采用MMA、AN、MAN(甲基丙烯腈)、VC(氯乙烯)等硬单体作为共聚单体^[33]。

3. 抗沸水发白性

PVDC涂层经热水处理后易于发白,其原因在于涂层中含有水溶性不纯物(乳化剂、无机盐等),当涂层浸在水中时,由于渗透压的作用涂层组织扩大,水溶性物质如乳化剂、无机盐等发生溶解,从而使涂层内部组织生成不连续点,发生白化现象,此外,若膜中含有大量亲水性基团如一CN、—OH、—COOH、—CONH₂时,膜也极易发白^[34]。因而改善胶乳的抗发白性的有效途径便是尽可能少用乳化剂或用共聚型乳化剂,在兼顾与基材粘结的同时,适量使用亲水性单体,据报道^[19,35]少量共聚单体如甲基丙烯酸、依康酸等用量在 $(1.3\sim3)\times 10^{-4}\text{mol/g}$ 聚合物,胶乳中游离的酸含量在 $1.3\times 10^{-4}\text{mol/g}$ -聚合物以下时,可以得到抗沸水性好,与基材粘结性强的胶乳。

此外,改变单体的加料次序,也可制得

耐热水性优良的胶乳^[16]。

4. 其它性能

改善胶乳的抗静电性,光滑性等性能时,可在胶乳中加入抗静电剂、光滑剂,或在基材表面喷涂抗静电剂等。

参 考 文 献

- [1] 上田和男プラスチック, 1978, 29(4), 22.
- [2] 贾红兵, 浙江大学硕士学位论文, 1990.
- [3] Duck, E. W., in "Encyclopedia of polymer science and technology" Vol. 5, Wiley-Interscience, New York, 1966.
- [4] 特公昭 46-14742.
- [5] 特公昭 59-41467.
- [6] Wessling, R. A., "Polyvinylidene Chloride", Gordon and Breach Science Publisher, 1977.
- [7] GP 1131407.
- [8] Marschner, H. and Kache, D. R., *Plaste and Kautschuk*, 1987, 34(6), 221.
- [9] 特公昭 49-33113.
- [10] Boyer, J. *Phys. Colloid Chem.* 1947, 51, 80.
- [11] Ellgood, B. G. and Sauntson, B., *J. Chem. Ind.*, 1965, 36, 1958.
- [12] USP 3353992.
- [13] Owens, D. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, 14, 1925.
- [14] USP 3617368.
- [15] 特开昭 59-93706.
- [16] 特公昭 44-12156.
- [17] 特开昭 48-12848.
- [18] 特开昭 62-256871.
- [19] 特开昭 57-76944.
- [20] 特开昭 45-3957.
- [21] 特开昭 58-8702.
- [22] 特开昭 57-57741.
- [23] 特开昭 57-28434.
- [24] 特公昭 57-164111.
- [25] 特公昭 58-176235.
- [26] 特公昭 60-45648.
- [27] USP 3379665.
- [28] 特开昭 49-10975.
- [29] 特开昭 57-168497.
- [30] 特开昭 57-165253.
- [31] 特开昭 57-121015.
- [32] 特开昭 57-12922.
- [33] 特开昭 60-250041.
- [34] 特开昭 49-18189.
- [35] 特开昭 56-115323.
- [36] 特开昭 47-58222.
- [37] Powell, E. and Clay, M. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1968, 12, 1765.
- [38] Wessling, R. A., Dicken, F. L., Kurowsky, S. R. and Gibbs, D. S., *J. Appl. Polym. Symp.*, 1974, 25, 83.

High Barrier Material Vinylidene Chloride Copolymer Latex

Jia Hongbing, Yu Zaizhang, Li Bogeng and Pan Zuren

(Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Summary In this paper, the preparation and properties of vinylidene chloride (VDC) copolymer used in barrier coating are reviewed. The ways to improve the quality of VDC copolymer latex are put forward.

Key words High barrier materials, Vinylidene chloride. Emulsion polymerization