

浅析改性聚乙烯醇低温耐水纸制品粘合剂的研制

唐明强

杭州家爽包装材料有限公司 浙江杭州 310000

【摘要】利用盐酸催化, 甲醛和聚乙烯醇(PVA)为原料制出聚乙烯醇缩甲醛(PVF); 然后分别用三聚氰胺、尿素、乙二醛及氮丙啶进行改性, 并分析四者的用量与温度对改性聚乙烯醇性能的影响。经分析, 当上述四种交联剂的用量依次为3%、8%、2%、0.2%时, 得到的PVA粘合剂具有最好的耐水性, 且可以达到低温纸制品的生产要求。

【关键词】改性; 聚乙烯醇; 低温耐水纸制品粘合剂

Development of modified polyvinyl alcohol low-temperature water-resistant paper adhesive

Tang Mingqiang

Hangzhou Jiashuang Packaging Materials Co., Ltd. Zhejiang Hangzhou 310000

【Abstract】Polyvinyl formal (PVF) was prepared using hydrochloric acid catalysis and formaldehyde and polyvinyl alcohol (PVA) as raw materials; Then, melamine, urea, glyoxal, and aziridine were used for modification, and the effects of their dosage and temperature on the properties of the modified polyvinyl alcohol were analyzed. After analysis, when the dosage of the four crosslinking agents mentioned above is 3%, 8%, 2%, and 0.2% respectively, the PVA adhesive obtained has the best water resistance and can meet the production requirements of low-temperature paper products.

【Key words】modification; Polyvinyl alcohol; Low temperature water-resistant adhesive for paper products

在当前的纸制品生产领域, 所用的胶粘剂类型对其性能和产品质量具有较大的影响。目前主要使用淀粉类、PVA类、聚丙烯酸酯类胶粘剂。淀粉类胶粘剂的主要原材料是淀粉, 获取途径便捷, 制备工艺相对容易, 成本较低。这类胶粘剂的基本配方包括水、淀粉、碱、硼砂、氧化剂以及稳定剂等, 通过调控各成分的比例和混合顺序, 经过搅拌均匀并发生化学反应后得到胶粘剂。但是, 由于淀粉胶粘剂的干燥时间较长, 抗水性不佳, 产出的瓦楞纸板容易潮化, 影响粘结强度、边压强度。此外, 淀粉类胶粘剂的使用也不符合节能减排理念。与淀粉类相比, 聚乙烯醇(PVA)改性胶粘剂及白乳胶的粘合速度快且干性更好。但是二者的初粘性差, 成本相对较高, 并且耐水性不符合要求。针对上述现有胶粘剂的不足, 本文提出了改性聚乙烯醇低温耐水纸制品粘合剂。

一、聚乙烯醇的性能

聚乙烯醇, 化学名称为 Polyvinyl alcohol, 简称为 PVA, 是一种由聚醋酸乙烯酯经过水解反应得到的高分子化合物。聚乙烯醇的性质与构成树脂分子的醇解度和聚合度相关。聚合度是指聚乙烯醇分子链上重复单元的数目, 直接影响着聚乙烯醇的分子量大小和分子链的长度。醇解度是衡量聚乙烯醇分子中醋酸乙烯酯部分被水解程度的一个指标, 它决定了聚乙烯醇分子链上羟基(OH)的含量, 影响着聚乙烯醇的溶解性能、亲水性以及与其他物质的相容性。

通过分析聚乙烯醇的性能, 主要包括以下内容: (1) 从外观上分析, PVA 的颜色主要为白色或者微黄色, 形状可

见片状、颗粒状、粉末状固体。(2) PVA 的充填密度介于 0.4~0.5g/ml 之间。(3) 从溶解性上分析, PVA 易溶于水, 且水溶液呈透明状。但是, PVA 的溶解性受到品种等因素的影响会发生改变。聚乙烯醇的粘度越低, 溶解性越好。此外, PVA 的醇解度也是影响其溶解性的主要因素之一。完全醇解型和近完全醇解型的 PVA, 在冷水中的溶解度极低, 但是其会产生膨胀现象, 只有在高温下才溶于水; 部分醇解型的 PVA 具有较低的醇解度, 因此, 其可以在低温下溶于水。(4) 从水溶液粘度方面分析, PVA 的水溶液粘度会因聚合度、温度的变化而变化。在某些温度条件下, 其粘度和浓度呈正相关的变化关系; 在某些浓度条件下, 粘度和温度呈负相关的变化关系。(5) 从成膜性的角度分析, PVA 的水溶液容易形成无色透明的皮膜, 且其在抗拉性、耐磨性方面的性能比较出色。皮膜的表面光洁度较高, 不会出现粘滞的情况。皮膜在水蒸汽的透过性方面表现良好, 但难以透过氢气、氧气、二氧化碳等气体。此外, 即使在温度不稳定的环境下, PVA 皮膜的性能也不会发生明显改变。与其他水溶性高分子材料相比, PVA 的吸湿性较低。(6) 从粘结力的角度分析, PVA 水溶液的分子结构中含有大量的羟基(-OH)官能团, 这些官能团能够与多孔介质如纤维、纸张、颜料等粘合, 具有良好的粘结力。(7) 从耐化学性的角度分析, PVA 在常温下的水溶液中具有较为稳定的 pH 值, 介于 5~7 之间, 粘度比较稳定。即使是在弱酸、弱碱或某些有机溶剂存在的环境中, PVA 的粘度也基本不会受到影响。PVA 水溶液具有较强的耐油性, 可以抵抗多数油类物质的渗透和溶解, 但在遇到强氧化剂如过氧化物(如 H₂O₂)时会出现解聚分解。(8) 从耐热性上分析, PVA 在受热过程中, 会

发生软化。当加热至 130~140℃时, PVA 的性质基本保持稳定, 但是颜色会发生改变, 呈黄色。当温度进一步升高至 160℃时, PVA 的颜色变化更为明显, 颜色会进一步加深。

二、实验

(一) 实验原料

主要原料包括: 聚乙烯醇 (PVA)、盐酸、甲醛、氢氧化钠、氮丙啶、消泡剂、防腐剂、三聚氰胺、尿素、乙二醛。上述原料均为工业级, 且均由外部购入。

(二) 实验仪器

主要仪器包括: HH-S 型恒温水浴锅, S312-90 数显恒速搅拌机, HQ11d 数字化 pH 分析仪, NDJ-79 型旋转黏度计。

(三) 制备方法

首先, 在四口烧瓶内配置搅拌机、温度计以及恒压滴液漏斗, 向烧瓶内加入适量的水、聚乙烯醇和消泡剂, 然后开启搅拌装置, 同时进行升温操作, 使烧瓶内的混合溶液逐渐加热至 90℃, 当温度达到该温度值后, 恒温 1 小时。待上述操作结束后, 向烧瓶中缓慢滴加甲醛溶液, 同时通过盐酸调节体系的 pH 值, 使其调整为 2~3 之间, 反应持续 40 分钟; 向烧瓶中加入适量的氢氧化钠溶液进行中和反应, 将体系的 pH 值调节至合适的范围, 最终得到 PVF。

其次, 将一定量的三聚氰胺加入 PVF 中, 在 90℃的恒定温度条件下反应一个小时。在反应完成后, 向体系中加入尿素, 然后进行降温操作, 最终得到 PVFA。

再者, 当温度降至 50℃时, 将乙二醛缓慢加入到 PVFA 中, 经过 40 分钟的反应后, 降温, 最终得到 PVFB。

最后, 当温度逐渐降至室温后, 在 PVFB 中依次加入适量的氮丙啶、消泡剂和防腐剂, 经过半小时的搅拌后, 最终得到产物 PVFC。

(四) 测试方法

1. 黏度测定

以 GB2794-1981 标准为测定依据, 按照标准中规定的步骤和参数, 使用 NDJ-79 型旋转黏度计进行黏度测定。

2. pH 值测定

以 GB/T14518-1993 标准为测定依据, 以 HQ11d 数字化 pH 分析仪为测定工具, 进行 pH 值测定。

3. 耐水性测定

将瓦楞纸板使用粘合剂粘好之后, 将其放置在常温且相对湿度为 65% 以下的环境中, 静置 48 小时, 使粘合剂固化。完成上一步骤的操作后, 对瓦楞纸板进行水浸泡处理。具体操作如下: 把纸板垂直浸泡在 0℃~4℃的冷水中, 开始阶段, 每隔 30 分钟将瓦楞纸板从水中取出, 正反旋转两次。1 小时后, 将瓦楞纸板从水中取出, 并按照同样的方式每隔 1 小时旋转两次; 5 小时后, 按照同样的方式每隔 5 小时旋转两次。48 小时后, 每隔 12 小时就旋转两次。在整个水浸

泡和旋转过程中, 观察瓦楞纸板的情况, 看是否有脱落等现象发生。

三、结果与讨论

(一) 三聚氰胺用量对 PVFA 黏度、耐水性的影响

由于化学反应的可逆性和甲醛在水中的高溶解度特性, 所以 PVF 水溶液中会存在一定量的未参与反应的游离甲醛。这种游离甲醛不仅会对环境造成污染, 还可能危害人体健康, 因此应该对粘合剂进行相应的处理, 除去甲醛或者降低甲醛含量。为了解决这一问题, 工业上通常采用化学改性的方法, 引入其他化合物来消耗或转化这些残留的甲醛。其中, 三聚氰胺可以在特定条件下与游离甲醛发生反应, 形成三聚氰胺-甲醛树脂, 降低甲醛的含量, 优化粘合剂的耐水性。

通过分析三聚氰胺与甲醛的反应情况发现, 随着反应温度的升高, 两者之间的化学反应速率呈现加快的趋势, 甲醛的残留量也会随之减少。在较高的温度条件下, 三聚氰胺与聚乙烯醇之间的交联反应会变快, 出现局部凝胶的现象。这种快速交联不仅会影响体系的均匀性, 使得原本形成稳定分散体系的混合物变得分散不均, 而且还可能降低混合物的再次分散性, 影响粘合剂的使用效果。而在较低的温度环境下, 三聚氰胺与 PVA 的反应进程会受到抑制, 反应速度缓慢, 会对粘合剂的耐水性能产生不利影响。

经过数据分析发现, 三聚氰胺的用量与粘合剂的黏度之间存在正相关关系。随着三聚氰胺添加量的增加, 粘合剂的黏度也会呈现上升趋势。另外, 反应温度和体系黏度、耐水时间之间也存在正相关关系。随着反应温度的升高, 黏度会提高, 且耐水时间也会有所延长。当三聚氰胺用量为 5g 时, 耐水性最佳, 但黏度过大, 超出了测量范围, 这反而会对粘合剂的使用效果造成不利影响。综合上述因素进行综合分析, 实验结果显示, 在反应温度为 90℃、三聚氰胺用量为 3g 的条件下, 得到的粘合剂效果最优。

(二) 尿素用量对 PVFA 的黏度及耐水性的影响

通过分析尿素的分子结构可见, 其中包括两个氨基。在特定的反应条件下, 尿素可以与其他化合物发生多官能团反应, 发挥出交联剂的作用。由于尿素分子相对较小, 它在参与交联反应时可以形成高度密集且结构稳定的交联化合物, 能够降低聚合物内部亲水羟基的浓度, 使粘合剂在水中的溶解度减小, 增强耐水性能。

同时, 尿素可以减少体系内残留的甲醛量, 通过化学反应将其转化为稳定的化合物, 降低环境污染。此外, 尿素在粘合剂制备中还可以发挥黏度调节剂的作用, 在不改变固含量的基础上, 对粘合剂的黏度进行优化调整, 使得涂布作业更为顺畅。但是需要注意的是, 粘合剂的黏度过低, 粘附力减弱, 会使高速贴标下的标签移位。

经过数据分析, 尿素用量与体系的交联程度、黏度以及耐水性之间存在着对应的关系。尿素用量与体系的交联程度

呈正相关的变化关系,若用量减少,交联反应程度也会减弱,导致未反应的 PVA 分子上保留了大量的羟基,降低了粘合剂的耐水性能。随着尿素用量的增加,体系的黏度和耐水性都会发生同向变化。但是,当尿素用量达到某一临界点(在本研究中为 8%)后,继续增加尿素用量,不会对体系的交联反应造成明显的影响。通过对尿素用量与 PVA 体系性能关系的研究,确定在特定条件下尿素的最佳用量为 8%。

(三) 乙二醛的用量对 PVFB 黏度及耐水性的影响

乙二醛在制备粘合剂的过程中,由于其具有活泼的化学性质,能在相对较低的温度条件下与二羟基发生反应,生成具有网状结构的缩醛聚合物。具体来说,随着反应温度的升高,乙二醛与二羟基之间的缩合反应不仅会更加活跃,反应速度加快,而且反应程度也会随之增加,在这种条件下制备得到的缩醛聚合物型粘合剂,具有良好的耐水性。但是,如果反应温度过高,会导致反应过于剧烈,出现过度交联的情况,这会降低体系的溶解度以及均匀性,此外还会出现黏度增加的情况,不利于粘合剂的正常使用。

经数据分析发现,乙二醛与聚乙烯醇中的残余羟基在温度的影响下发生交联反应的程度呈规律性变化的特点。随着温度的逐渐升高,乙二醛与 PVA 分子链上的羟基发生化学反应的程度会随之增强,体系黏度同向变化,呈上升趋势,提高了耐水性。但是,当温度上升到一定程度时,交联反应加剧,导致体系黏度迅速攀升,导致“爬竿”现象产生。这种现象不仅对实验操作造成了阻碍,如搅拌困难甚至无法搅拌,而且在实际应用中也限制了聚合物材料的加工性能和使用范围。另一方面,乙二醛的用量对交联反应的影响同样显著。随着乙二醛用量的增多,其与 PVA 中的羟基反应的程度也会上升,当乙二醛用量过多时,过度的交联反应会使聚合物体系形成过于密集的交联网络结构,反而导致粘合剂失去原有的流动性和粘性。这种情况下,聚合物难以满足常规应用要求中的流动性标准。结合实验数据分析,反应温度应该设为 50℃,乙二醛的用量应该设为 2%。

(四) 氮丙啶的用量对 PVFC 黏度及耐水性的影响

近年来,氮丙啶交联剂在研究领域受到了较多的关注,并且通过实践也证实了这种室温交联剂的有效性。这类交联剂的反应速度快,且效果突出。它通常含有三个或更多的氮丙啶环结构单元,氮丙啶环内含有较大的化学键角和张力,可以使分子表现出较高的化学反应活性。即使在较低的温度

条件下,氮丙啶交联剂也能与聚合物中的羟基、羧基等活性基团发生交联反应。

经数据分析发现,随着氮丙啶用量的提高,体系内部的交联反应程度呈上升趋势,交联反应的加剧可以使分子间形成更多的化学键连接,促使体系的黏度有所提高,而黏度的增加对改善材料的耐水性又有积极作用。但是,耐水性的提升并不会随着氮丙啶用量的增加而无限提高。当氮丙啶用量达到某一临界点后,继续增加用量不会延长耐水时间。另一方面,黏度的过度增加对粘合剂的实用性能具有负面影响。过高的黏度可能导致粘合剂难以均匀涂抹,影响整个胶粘剂体系的使用效果。综合以上分析得出结论,氮丙啶的用量应该控制在 0.2%。

四、聚乙烯醇的应用前景

过去,聚乙烯醇主要用于纤维制造、纸张涂布等领域,而现在其应用领域正不断向精细化、高端化的方向发展,尤其是在粘合剂、涂料等产业中,PVA 的市场需求量正在不断上涨。PVA 具备无毒无害、可生物降解的环保优势,在当前全球倡导绿色化工、可持续发展的大背景下,其在众多应用领域中都具有广阔的发展前景。目前,随着我国经济的持续稳定增长以及产业结构的优化升级,无论是科研机构还是生产企业,都在积极投入力量研发 PVA 产品,主张通过改性技术进一步提升 PVA 的耐水性、耐磨性、耐候性以及其它性能,以满足市场对高端 PVA 产品的需求。同时,通过技术创新和产品差异化策略,我国 PVA 行业正致力于开发出一系列高附加值产品,力争在全球范围内占据更加有利的地位。

总结

综上所述,本研究在甲醛与聚乙烯醇反应得到聚乙烯醇缩甲醛后,采用不同的交联剂对其进行了改性处理,并得到了不同交联剂在不同温度下的最佳用量,应用这些交联改性方法,制备出的 PVA 低温耐水纸制品粘合剂具有优异的综合性能。

参考文献

- [1]夏聪,孔一萍,罗碧蔚,柯琪,奚源,陈琢,李琴.改性聚乙烯醇耐水淀粉粘合剂[J].广州化工,2021(17):115-116.
 - [2]蔡天雨,卜龙利,张萌,罗长科.Pd-ZnIn₂(2)S₄-PVA-浮石负载型催化剂制备及其光催化降解水中 PhACs 性能[J].环境工程学报,2024(2):418-429.
 - [3]张磊,董增.高岭土添加对 PVA/淀粉膜性能的影响[J].安徽理工大学学报(自然科学版),2022(4):59-63.
- 作者简介:唐明强,出生年月:19720305,男,民族:汉,籍贯:浙江淳安,学历:本科,职称:中级工程师,研究方向:干燥剂、有机合成及聚氨酯材料制备。