

双重改性耐高温丙烯酸酯压敏胶的制备

刘康, 傅和青

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要:以丙烯酸酯单体为原料、KH-570(γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)和GH(水性多异氰酸酯)固化剂为改性剂,制备了高性能的耐高温丙烯酸酯PSA(压敏胶)乳液,并考察了KH-570掺量、GH掺量对PSA各项性能的影响。研究表明:随着KH-570掺量的不断增加,PSA乳液的粒径增大、凝胶率增多且储存稳定性变差,PSA胶膜的表面粗糙度和耐热性呈递增趋势;此外,随着GH掺量或KH-570掺量的不断增加,PSA的高温持粘力增大,但180°剥离强度和初粘力下降。当 $w(\text{KH-570})=0.3\%$ (相对于总单体质量而言)、 $w(\text{GH})=0.7\%$ (相对于PSA乳液质量而言)时,PSA的综合性能相对最好。

关键词: γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷;水性多异氰酸酯;丙烯酸酯;压敏胶;改性

中图分类号:TQ433.436:TQ436.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2849(2015)03-0024-05

DOI:10.13416/j.ca.2015.03.006

0 前言

丙烯酸酯乳液型压敏胶(PSA)具有成本低、使用安全、操作简便、聚合物相对分子质量(M_n)较高、无污染、适用期长和固含量高优点,因而其在PSA领域中具有广阔的发展前景^[1]。然而,丙烯酸酯聚合物呈链状线性结构,其分子链缺少交联点,故其具有透水性及吸水性较高、耐高低温性较差及干燥能耗较大等缺点^[2]。采用有机硅改性丙烯酸酯PSA,使之具有表面能低、键能大和分子链柔顺等特点,从而赋予PSA胶膜优异的耐高低温性、耐UV(紫外光)老化性和耐氧化降解性等功能;同时外加交联剂的引入,可进一步提高PSA的耐高温性和持粘力。由于现代化生产对PSA的耐高温性、环保性等要求越来越高,而大多数耐高温PSA都是溶剂型的^[3-4],对环境污染较为严重,故开发耐高温性能优异且环保的PSA尤为重要。

本研究以有机硅单体KH-570(γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)及外加水性多异氰酸酯(GH)固化剂作为丙烯酸酯PSA的双重改性剂,采用半连续种子乳液聚合合法合成了高性能的耐高温丙烯酸酯PSA。

1 试验部分

1.1 试验原料

丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、丙烯酸-2-乙基己酯(2-EHA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、醋酸乙烯酯(VAc)、烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、十二烷基硫酸钠(SDS)、水性多异氰酸酯(GH),工业级,永大(中山)有限公司; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570),工业级(纯度98%),上海晶纯生化科技股份有限公司;碳酸氢钠(NaHCO_3),分析纯,上海展云化工有限公司;过硫酸铵(APS)、十二烷基硫醇(NDM),分析纯,江苏永华精细化学品有限公司;氨水,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;去离子水,自制。

双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜(厚度28 μm),市售。

1.2 试验仪器

Malvern型粒度分析仪,英国马尔文仪器有限公司;JC2000型表面张力仪,上海中晨数字技术设备有限公司;CSPM2003型原子力显微镜,德国布鲁克公司;STGA 449C型综合热分析仪,德国Netzsch公

收稿日期:2014-06-06;修回日期:2015-01-28。

基金项目:省部产学研结合项目(2011B090400337);中山市产学研项目(2010cxy009)资助。

作者简介:刘康(1989—),湖北洪湖人,硕士,主要从事高分子聚合物等方面的研究。E-mail:liukang0915@163.com

通讯作者:傅和青。E-mail:fuhq@scut.edu.cn

司;XLW(PC)型智能电子拉力试验机,济南兰光机电技术有限公司。

1.3 试验制备

1.3.1 KH-570改性丙烯酸酯乳液的制备

将单体[145 g BA、41 g 2-EHA、25 g MMA、28 g VAc、8 g HEA、9 g AA、0~1.2% KH-570(相对于总单体质量而言)]、3 g OP-10/SDS复配乳化剂和90 g去离子水混合搅拌均匀后,得到预乳化液。将0.5 g NaHCO₃和70 g去离子水配成缓冲溶液,并加入到装有冷凝管、温度计、搅拌器和恒压漏斗的四口烧瓶中,升温至80℃,开始滴加1/3预乳化液和1/3引发剂(APS),滴毕后保温0.5 h;然后同时滴加剩余的引发剂和含链转移剂(NDM)的预乳化液[$w(\text{NDM})=0.08\%$ (相对于总单体质量而言)],3~4 h滴毕;升温至85~90℃,保温1~2 h,降温出料。

1.3.2 BOPP-PSA胶带的制作

取30~40 g上述乳液,加入0.6%~0.8%氨水(相对于总单体质量而言)增稠,再加入0~1.2%固化剂(GH)(相对于PSA乳液质量而言),搅拌均匀;然后将上述物料直接涂布于BOPP表面,80℃烘干5 min左右即可。

1.4 测试或表征

(1)粒径:采用粒度分析仪进行测定。

(2)凝胶率:用120 μm铜丝网过滤待测乳液,滤渣经洗涤后干燥至恒重(质量为 M);然后以 M 与聚合单体质量之比值表示凝胶率。

(3)表面张力:按照GB/T 5549—1990标准,采用表面张力仪进行测定。

(4)微观形貌:采用原子力显微镜进行观测(扫描面积为10 μm × 10 μm)。

(5)热性能:采用TGA(热失重分析)法进行表征(N₂气氛,升温速率为10 K/min)。

(6)粘接性能:初粘力、持粘力和180°剥离强度,分别按照GB/T 4852—2002、GB/T 4851—1998和GB/T 2792—1998标准,采用电子拉力试验机进行测定;高温持粘力,按照GB 4851—1998标准进行测定(将胶带粘贴在持粘力测试板上,下挂砝码,并置于100℃烘箱内;当胶带完全脱落测试板时的时间 ≥ 4 h时,则视为其耐高温性能良好)。

(7)储存稳定性(用储存时间表示):乳液静置若干时间后,若无黏度变大或凝胶等现象时,则说明其储存稳定性良好。

2 结果与讨论

2.1 KH-570掺量对PSA乳液粒径及凝胶率的影响

在其他条件保持不变的前提下,KH-570掺量对PSA乳液粒径及凝胶率的影响如图1所示。

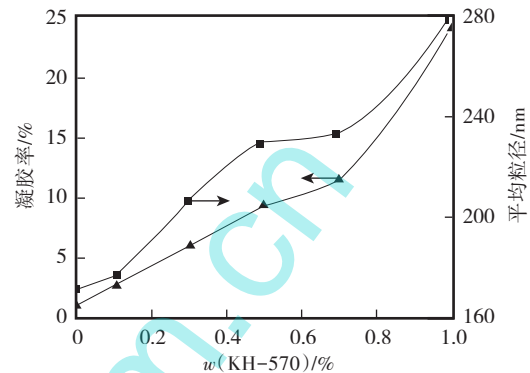


图1 KH-570掺量对PSA乳液粒径及凝胶率的影响

Fig.1 Effect of KH-570 contents on particle sizes and gel fractions of PSA emulsions

由图1可知:PSA乳液的粒径和凝胶率均随KH-570掺量增加而增大。这是由于一方面KH-570是含有双键的有机硅氧烷,能与丙烯酸酯单体发生自由基聚合,从而使乳液的粒径增大,故KH-570掺量越多,乳液的平均粒径也就越大;另一方面,KH-570既可发生自由基聚合反应又可发生水解反应,而水解生成的Si—OH又会发生缩聚交联反应,使乳胶粒发生聚集而导致乳液粒径及凝胶率不断增大,并且当 $w(\text{KH-570}) > 0.7\%$ 时,体系易出现凝胶现象。

2.2 KH-570掺量对PSA乳液储存稳定性的影响

表1为KH-570掺量对PSA乳液储存稳定性的影响。由表1可知:随着KH-570掺量的不断增加,乳液的储存稳定性变差;当 $w(\text{KH-570}) > 0.5\%$ 时,乳液储存30 d左右就出现黏度变大的情况。这是由于在储存过程中,乳液中未反应完的KH-570继续发生水解缩聚,同时Si—OH和聚合物大分子链上羟基的强氢键作用力导致粒子聚并,故储存稳定性变差。

表1 KH-570掺量对PSA乳液储存稳定性的影响

Tab.1 Effect of KH-570 contents on storage stability of PSA emulsions

| w(KH-570)/% | 0 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 1.0 |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 储存时间/d | >90 | >90 | >90 | >90 | 32 | 12 |

2.3 KH-570掺量对PSA乳液表面张力的影响

图2为KH-570掺量对PSA乳液表面张力的影响。由图2可知:PSA乳液的表面张力随KH-570掺量增加而逐渐降低。这是由于KH-570分子结构中的Si—O键内旋能较低、单位分子体积较大且表面

能较小^[5],故其与丙烯酸酯乳液共聚后必然降低乳液的表面张力,并且该表面张力随KH-570掺量增加而下降。而PSA的表面张力会影响其对基材的润湿性和粘接性能。有关研究表明:当PSA乳液的表面张力过大时,其对基材的润湿性较差,PSA胶膜的耐高温高湿老化性能变差;当PSA的表面张力与基材接近时,PSA的粘接性能相对最佳^[6-7]。因此,选择适量的KH-570能有效改善和平衡PSA的综合粘接性能。

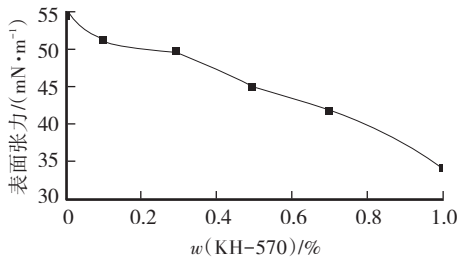


图2 KH-570掺量对PSA乳液表面张力的影响

Fig.2 Effect of KH-570 contents on surface tensions of PSA emulsions

2.4 KH-570掺量对PSA胶膜表面形貌的影响

KH-570掺量对PSA胶膜表面形貌的影响如图3所示。由图3可知:无KH-570的PSA胶膜表面比较光滑;随着KH-570掺量的不断增加,PSA胶膜表面的平均粗糙度(R_a)增大。

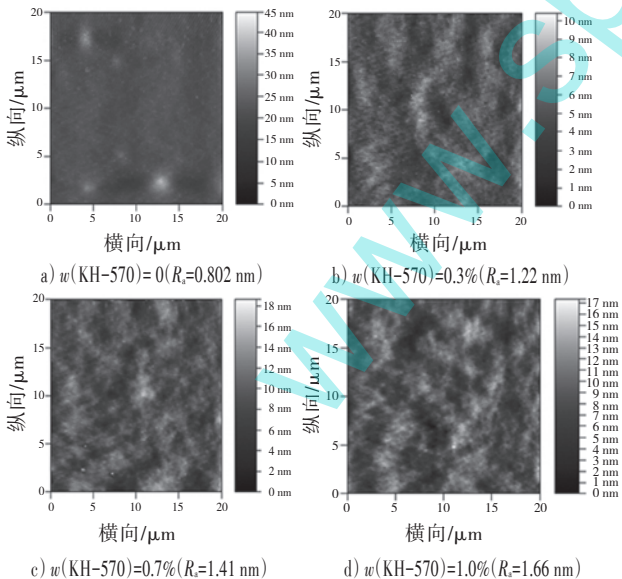


图3 KH-570掺量对PSA胶膜表面形貌的影响

Fig.3 Effect of KH-570 contents on surface topography of PSA films

这是因为随着KH-570掺量的不断增加,一方面由于纯丙烯酸酯呈链状线性结构,其与KH-570共聚后,相应大分子支链上的一Si(OR)₃基团会水解成一Si(OH)₃,该基团经脱水缩聚后形成交联网状结构,使共聚物的缠结密度增加,从而导致其表面粗

糙度增大;另一方面,有机硅本身的表面自由能很低,在固化干燥过程中,有机硅会随着水分蒸发的牵引力向膜表面富集,并且其迁移量随有机硅掺量增加而增多,故胶膜表面的粗糙度也随之增大。

有关研究表明:表面粗糙度对基材与胶粘剂粘接过程中空穴的形成和增长密切相关,总的空穴数目随粗糙度的增加而增多,而空穴的尺寸减小^[8];同时空穴的膨胀速率对应于应力-应变曲线的斜率,并且应力峰值随粗糙度增加而减小^[9];此外,粘接和剥离过程中的黏附功、断裂能均与表面粗糙度密切相关^[10]。

2.5 KH-570掺量对PSA热力学性能的影响

不同KH-570掺量对PSA胶膜TGA曲线的影响如图4所示。由图4可知:随着KH-570掺量的不断增加,对应的最大分解温度分别为366.4、369.1、371.3、372.9℃,说明经KH-570改性后,PSA的耐热性有所提高。

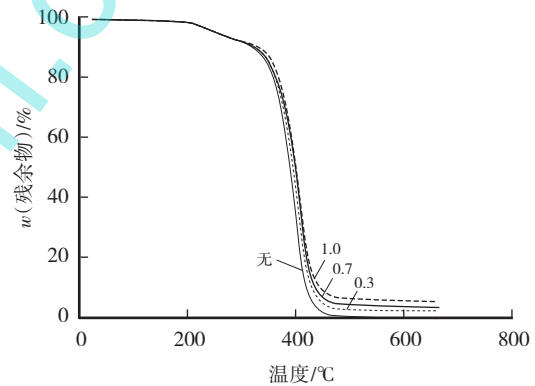


图4 KH-570掺量对PSA胶膜TGA曲线的影响

Fig.4 Effect of KH-570 contents on TGA curves of PSA films

这是由于KH-570可在聚合物分子链间形成键能较大的Si—O—Si交联网络,并使丙烯酸酯聚合物的分子链由线性变成立体交联网状结构,故受热分解时PSA的M_n降速变慢,从而提高了胶膜的热稳定性。从最后分解残余率也可看出,无KH-570的PSA之残炭率基本为0,而含KH-570的PSA之残炭率随KH-570掺量增加而增大,说明KH-570的引入改善了PSA的热稳定性。

2.6 KH-570掺量对PSA粘接性能的影响

KH-570掺量对PSA粘接性能的影响如图5所示。由图5可知:随着KH-570掺量的不断增加,PSA的剥离强度和初粘力不断减小,高温持粘力不断增大。由于乳液表面张力随KH-570掺量增加而下降(见图2),致使PSA对基材的润湿性变好,故理

论上推测 PSA 的剥离强度和初粘力随 KH-570 掺量增加应该有一个增大的趋势,而实测结果却无此趋势。造成这种现象的原因主要是一方面由于乳液聚合的酸性环境促进了 KH-570 的水解反应(即使在 KH-570 掺量很少时也会发生交联反应),使聚合物分子交联密度增大,故 PSA 的 M_n 大幅度增加(内聚强度和本体黏度上升),表现为 PSA 难以润湿被粘基材表面,导致界面拉伸破坏应力及界面黏附功降低、剥离强度减小;另一方面,随着 KH-570 掺量的不断增加,有机硅在固化后会向胶膜表面迁移,致使胶膜表面能下降过多,故初粘力及剥离强度降低。

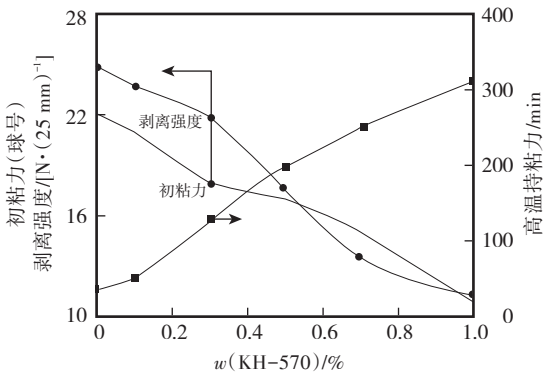


图5 KH-570 掺量对 PSA 粘接性能的影响

Fig.5 Effect of KH-570 contents on bonding properties of PSA

另外,凝胶率和粒径随 KH-570 掺量增加而增大(见图1),说明 KH-570 掺量越多,交联效果越明显。当 $w(\text{KH-570}) < 0.3\%$ 时,剥离强度和初粘力下降不明显,这可能是由于 KH-570 引入的极性基团及其柔顺的分子特性带来的正效应(赋予 PSA 对基材良好的润湿性)与 KH-570 水解交联反应带来的负效应相互抵消所致。而当 $w(\text{KH-570}) > 0.3\%$ 时,由于上述负效应占主导地位(交联程度变得更大),故 PSA 的剥离强度和初粘力迅速下降。

PSA 的高温持粘力随 KH-570 掺量增加而不断增大。这是由于引入 KH-570 后,体系内所形成的 Si—O—Si 键之键能较大,并形成了交联网状结构,提高了 PSA 的内聚强度和抗蠕变性能,故持粘力不断增大。综合考虑,本研究选择 $w(\text{KH-570}) = 0.3\%$ 时较适宜。

2.7 GH 掺量对 PSA 粘接性能的影响

有关研究表明:外加的异氰酸酯类固化剂可与丙烯酸酯 PSA 基体发生交联反应,从而显著提高了 PSA 的数均 M_n 和持粘力,改善了 PSA 的内聚强度和耐高温性能^[3,11]。为进一步增加 PSA 的耐高温性能,

本研究引入 GH 固化剂作为外交联剂,并在其他条件保持不变的前提下[如 $w(\text{KH-570}) = 0.3\%$],考察了 GH 掺量对 PSA 粘接性能的影响,结果如图6所示。

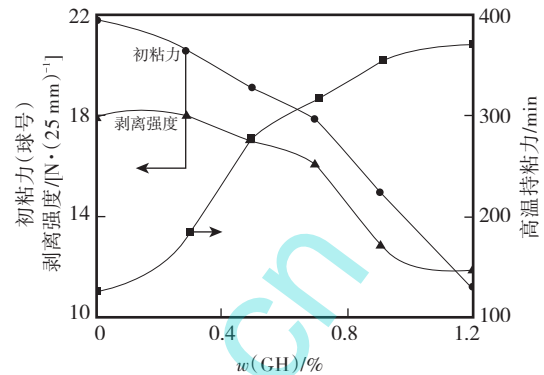


图6 GH 掺量对 PSA 粘接性能的影响

Fig.6 Effect of GH contents on bonding properties of PSA

由图6可知:当 $w(\text{GH}) < 0.7\%$ 时,初粘力和剥离强度变化不大,而当 $w(\text{GH}) > 0.7\%$ 时,初粘力和剥离强度迅速下降,而高温持粘力随 GH 掺量的增加而增大。这是由于 GH 中—NCO 基团与 PSA 中—OH 基团的交联反应,增加了体系的交联密度和 M_n ;当 GH 掺量较少时,剥离强度和初粘力变化不大,而当 $w(\text{GH}) > 0.7\%$ 时,交联密度显著增大(M_n 和内聚强度增大,界面黏附功降低),故剥离强度和初粘力显著下降,但高温持粘力持续增加(说明 GH 的引入显著提高了 PSA 的持粘力和高温稳定性),并且在 $w(\text{GH}) = 1.2\%$ 时(可达 362 min)相对最大。综合考虑,本研究选择 $w(\text{GH}) = 0.7\%$ 时较适宜。

3 结语

(1)随着 KH-570 掺量的不断增加,PSA 乳液的粒径和凝胶率不断增大,储存稳定性变差且表面张力不断下降,但 PSA 胶膜的表面粗糙度和耐热性不断增加。

(2)综合考虑 PSA 的剥离强度、初粘力和高温持粘力等随 GH 掺量、KH-570 掺量的变化趋势,本研究选择 $w(\text{GH}) = 0.7\%$ 、 $w(\text{KH-570}) = 0.3\%$ 时较适宜,此时 PSA 的综合性能相对最好。

参考文献

- [1] Murakami H, Futashima K, Nanchi M, et al. Unique thermal behavior of acrylic PSAs bearing long alkyl side groups and crosslinked by aluminum chelate[J]. European Polymer Journal, 2011, 47(3): 378-384.
- [2] Lee S W, Park J W, Kwon Y E, et al. Optical properties and UV-curing behaviors of optically clear semi-interpenetrated structured acrylic pressure sensitive adhesives[J].

International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012, 38:5-10.

[3] 杨华新,王鹏,林中祥.交联剂对保护膜用溶剂型丙烯酸酯压敏胶性能的影响[J].化学与黏合,2009,31(1):14-17.

[4] 尉晓丽,傅和青,赖婉婷,等.耐高温丙烯酸酯压敏胶的合成[J].高分子材料科学与工程,2013,29(1):5-9.

[5] 付永山,安秋凤,黄良仙,等.有机硅改性丙烯酸酯乳液的制备及表征[J].有机硅材料,2007,21(6):318-320.

[6] 王荣,傅和青.链转移剂和交联剂对丙烯酸酯乳液压敏胶性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2013,29(8):121-125.

[7] 毛胜华,毕芸芸,李胜华,等.压敏胶表面张力对保护膜性能的影响[J].中国胶粘剂,2011,20(11):26-29.

[8] Peykova Y, Guriyanova S, Lebedeva O V, et al.The effect of surface roughness on adhesive properties of acrylate copolymers[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2010, 30(4):245-254.

[9] Chiche A, Pareige P, Creton C.Role of surface roughness in controlling the adhesion of a soft adhesive on a hard surface[J]. Comptes Rendus de l' Académie des Sciences-Series IV-Physics, 2000, 1(9):1197-1204.

[10] Zosel A.The effect of bond formation on the tack of polymers[J].Journal of Adhesion Science and Technology, 1997, 11(11):1447-1457.

[11] Zhang X W, Ding Y T, Zhang G L, et al.Preparation and rheological studies on the solvent based acrylic pressure sensitive adhesives with different crosslinking density[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2011, 31(7):760-766.

Preparation of double-modified acrylate pressure sensitive adhesive with high temperature resistant

Liu Kang, Fu Heqing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: With acrylate monomer as raw material, KH-570 (γ -methylacryloyl propyl trimethoxy silane) and GH (waterborne polyisocyanate) curing agent as modifiers, an acrylate PSA (pressure sensitive adhesive) emulsion with high property and high temperature resistant was prepared, and the influences of KH-570 and GH contents on various properties of PSA were investigated. The research results showed that the PSA emulsion had the enlarging particle size, and increasing gel rate and poor storage stability, and the PSA's film had the trend of progressive increase in surface roughness and heat resistance with increasing KH-570 contents. Moreover, the PSA's hold tack at high temperature was increased, but its 180° peeling strength and initial tack were decreased with increasing GH or KH-570 contents. The PSA had the relatively best combination property when mass fractions of KH-570 and GH were 0.3% in total monomers and 0.7% in PSA emulsion, respectively.

Keywords: γ -methylacryloyl propyl trimethoxy silane (KH-570); waterborne polyisocyanate (GH); acrylate; pressure sensitive adhesive (PSA); modified

钛纳米合金涂料通过成果鉴定

日前,由江苏金陵特种涂料有限公司、大连理工大学、湖南大学和北京科技大学合作研发的钛纳米高分子合金涂料,被认定为国家科学技术成果,并获得科学技术成果证书。

该项目核心技术是采用超声辅助固液反应球磨工艺,将超细化金属钛引入高分子结构中,利用纳米氧化铝改性含氟聚芳醚酮,通过共混球磨工艺生产出高分子合金涂料。该涂料经国家涂料质量监督检验中心检测,各项技术指标均符合企业标准。钛纳米高分子合金涂料是一种新型聚合物材料,具有耐高温、耐高压、耐磨损和耐腐蚀等特点。

(江苏金陵特种涂料有限公司)

德国汉高新推聚氨酯热熔胶

近日,德国汉高集团最新推出牌号为 Purmelt Micro Emission Cool3400 的活性聚氨酯胶粘剂,该产品是首款能在 100 °C 以下性能不受影响的无害聚氨酯热熔胶,其性能优良、环保高效,可广泛应用于装订行业。

应用于低温条件下的热熔胶在环保和成本方面具有显著优势:新产品的推出降低了能耗,加快了设备的运行效率;机器零部件和应用设备负荷的降低、废物排量的减少,使得停产检修和设备故障的概率大幅下降,生产设备的使用寿命得以延长;另外,产品生产率的加快缩短了冷却工序,废物排量的降低保证了用户的健康和安。

(汉高公司)