

收稿日期: 2013-09-01

作者简介: 杨莎(1990-), 女, 硕士在读。E-mail: lsgh19900505@126.com。

压敏胶的研究进展

杨莎, 齐暑华, 程博, 马莉娜
(西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710129)

摘要: 综述了压敏胶研究进展, 包括橡胶型压敏胶、热塑性弹性体类压敏胶、丙烯酸酯类压敏胶、有机硅类压敏胶及聚氨酯类压敏胶, 并展望了压敏胶的发展趋势。

关键词: 压敏胶; 橡胶; 丙烯酸酯; 聚氨酯

中图分类号: TQ436*.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-5922(2014)03-0083-04

1 前言

压敏胶(PSA)是一类只需施加轻度压力, 即可与被粘物粘合牢固的胶粘剂^[1]。由于压敏胶具有一定的初粘性和持粘性, 并且在无污染的情况下可反复使用, 剥离后对被粘表面无污染等特点, 使其已广泛应用于电子绝缘、电子元件加工、彩色扩印、军用侦毒制品、汽车内装饰及医疗等诸多领域。同时, 国外压敏胶产品在飞行器外壳漆面修补领域中也得到了成功的应用^[2]。

2 压敏胶的研究现状

压敏胶按其主体材料可分为橡胶和树脂2大类, 进一步还可分为橡胶型压敏胶、热塑性弹性体类压敏胶、丙烯酸酯类压敏胶、有机硅类压敏胶及聚氨酯类压敏胶等。

2.1 橡胶型压敏胶

橡胶型压敏胶是由橡胶和填料、溶剂等制备而成。其中主体材料包括天然橡胶、合成橡胶或二者并用; 其他组分主要有增粘树脂、软化剂、溶剂、交联剂、防老剂等。虽然橡胶型压敏胶具有良好的内聚强度和粘性, 但由于其分子链上含有大量的不饱和键而容易发生老化。一般可以通过部分交联改性、并用合成橡胶改性、接枝改性等方法对其进行改性以提高其性能。目前, 可通过排阻色谱法、光谱及热解图谱3种方法^[3]对橡胶型压敏胶

进行细致的研究和区分。

Poh^[4]等分别以环氧化天然橡胶50(ENR 50)和环氧化天然橡胶25(ENR 25)为粘料, 以松香、石油树脂和古马隆-茛树脂为增粘剂, 甲苯为溶剂, 合成了2种橡胶型PSA, 并将制得的2种压敏胶分别涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上, 制得2种压敏胶带, 并用利德附着力测试仪和哈克旋转黏度计测量了压敏胶的初粘性和黏度, 研究了环氧化天然橡胶相对分子质量对压敏胶黏度和初粘性的影响。结果表明, 压敏胶黏度和初粘性随着2种橡胶相对分子质量的增加而增大。当环氧化天然橡胶50和环氧化天然橡胶25的相对分子质量分别为 3.9×10^4 和 6.8×10^4 时, 2种压敏胶的黏度和初粘性均达到相对最大值。

2.2 热塑性弹性体类压敏胶

热塑性弹性体压敏胶是由热塑性弹性体、增粘树脂、软化剂和抗氧化剂等组成。热塑性弹性体(TPE)又称热塑性橡胶, 既可在高温下形成低黏度的熔融物用于配制热熔压敏胶(HMPA), 又可在有机溶剂中溶解配制溶液型压敏胶, 近年得到迅速发展和应用^[5]。

热塑性弹性体压敏胶可分为热熔型、水分散型及溶剂型压敏胶。热熔型热塑性弹性体主要有SBS(苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物)与SIS(苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物)。

Kim^[6]及Staeger^[7]等人研究了紫外光交联的SBS嵌段共聚物与增粘树脂共混体系的粘接性能, 研究发现由于过量

研究报告及专论

综述

特约专栏

应用技术

新专利

的光引发剂会引起界面的湿润状况恶化,最终导致压敏胶的剥离强度和初粘性下降。由于体系发生交联,弹性模量相应增大,进而使粘着滞后效应减弱并导致压敏胶粘接性能下降。Kim^[8]等研究发现,SIS胶粘剂的剥离强度与胶粘剂成分中的软化点有关,对于不同的被粘物,剥离强度与软化点的关系有所不同。

2.3 丙烯酸酯压敏胶

丙烯酸酯类压敏胶是目前应用最为广泛的压敏胶,可分为乳液型、溶剂型、热熔型和辐射固化型等,具有耐光性、耐老化性佳和抗氧化性好等优点,其压敏性和粘接性俱佳,其胶带制品在各个领域中均得到广泛应用^[9]。

2.3.1 乳液型丙烯酸酯压敏胶

乳液型丙烯酸酯压敏胶产量高、应用广,它具有使用安全、成本低、无污染等优点。但也存在耐高温高湿性能差、耐水性差、干燥慢等缺点,所以需要对其进行改性以提高性能^[10~13]。

张蕊^[14]等以丙烯酸丁酯(BA)、醋酸乙烯酯(VAc)、丙烯酸(AA)单体为基体,采用双丙酮丙烯酰胺(DAAM)/己二酸二酰肼(ADH)外交联体系,通过预乳化和半连续加料工艺制备了外交联型丙烯酸酯乳液压敏胶。采用红外光谱(FT-IR)、透射电镜(TEM)、热重分析(TGA)等手段对其进行了表征和分析。研究了软硬单体配比 $m(\text{BA}) : m(\text{VAc})$ 、功能单体(AA)用量及外交联体系(DAAM/ADH)用量对压敏胶性能的影响。结果表明,通过调节软硬单体配比和功能单体用量可以使压敏胶性能达到较优的水平。当 $m(\text{BA}) : m(\text{VAc}) = 85 : 15$, $w(\text{AA}) = 3\%$ 时,压敏胶初粘性为17号球,180°剥离强度为504 N/m,室温持粘性>30 d,高温(100℃)持粘性为140 min。外交联体系DAAM/ADH的引入可以在对初粘性和180°剥离强度影响较小的情况下将压敏胶的高温持粘性提高到540 min。

2.3.2 溶剂型丙烯酸酯压敏胶

溶剂型丙烯酸酯压敏胶主要由软单体、硬单体和功能性单体以及溶剂构成。根据溶剂型压敏胶聚合的主要特征^[14],在溶液聚合中,由于丙烯酸酯单体在不同溶剂中的链转移常数有所不同,所以溶剂对分子质量及其分布、聚合物黏度、聚合反应速度、链终止速度等都有很大的影响。

张晓雯^[15]等以丙烯酸丁酯(BA)和丙烯酸异辛酯(2-EHA)作为软单体,甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为硬单体,丙烯酸羟丙酯(2-HPA)为功能单体,制备出了溶剂型丙烯酸酯压敏胶。通过频率扫描、振幅扫描对

其流变性能、蠕变性能进行了测试,分析了分子质量对流变性能的影响。结果表明,区分频率值(f^*)随着分子质量增大而变小,零剪切黏度(η_0)随着分子质量增大而变大,样品的弹性也随之变好;在振幅扫描模式下,样品的线性黏弹区域、弹性模量(G')与黏性模量(G'')均随着分子质量变大而变大,但弹性模量增大的幅度大于黏性模量。因此,随着分子质量的增大,样品逐渐从 $G' < G''$ 变为 $G' = G''$ 最终 $G' > G''$,样品由黏弹性液体流变行为逐渐向黏弹性固体流变行为转变;蠕变测试说明分子质量增大,有利于改善样品的抗剪切变形能力与蠕变回复能力,蠕变回复时间也随之变大。

2.3.3 热熔型丙烯酸酯压敏胶

热熔型压敏胶(HMPA)与传统的溶液、乳液型压敏胶相比,具有加工速度快、投资成本低、生产中不使用溶剂、有益环保等优点。但也存在着使用温度(160~180℃)较高、受热易老化、耐高温性差、能耗大等缺点。

王宇^[16]等从工业角度研究了增粘树脂与热塑性弹性体SBS的相容性以及增粘树脂的结构差异与性能之间的关系。结果表明,当增粘树脂的软化点为100~110℃时,可获得较低的熔融黏度和较高的剥离强度。当增粘树脂的软化温度为100℃时,剥离强度依次为含萘烯树脂的热熔型压敏胶>含松香树脂的热熔型压敏胶>含石油树脂的热熔型压敏胶;当 $w(\text{增粘树脂}) = 210\%$ (相对于弹性体质量而言)时,含石油树脂的压敏胶的综合性能不如含松香树脂(或含萘烯树脂)的压敏胶。当 $w(\text{增粘树脂}) \geq 210\%$ 时,热熔型压敏胶的熔融黏度低于 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,但持粘性增强。

2.3.4 辐射固化型丙烯酸酯压敏胶

辐射固化型压敏胶在高温下呈黏稠液体状,适于涂布。UV固化技术具有环保、节能和高效等特点。

Czech等^[17]研究了一种新型的UV引发剂,其活性成分包括苄酮、蒽醌衍生物、噻唑酮衍生物和苯甲酮衍生物等。用该引发剂在UV辐照下引发丙烯酸酯类单体进行聚合,得到了性能良好的压敏胶。Kabac等^[18]以XL-353(卤化1,3,5-三嗪环衍生物)作为光引发剂或助引发剂,探讨了其对溶剂型丙烯酸酯压敏胶光固化行为的影响。结果表明,单独使用XL-353时,可制得高持粘性和均衡粘接性能的压敏胶。在双组分或3组分可见光引发剂体系中,由于XL-353助引发剂与引发剂组分间有协同作用,能有效提高光敏剂染料的光引发效率(如菁染料

/硼酸盐/XL-353体系和菁染料/XL-353/芳香杂环硫醇体系等)。

2.4 有机硅类压敏胶

有机硅压敏胶不仅具有优异的电性能、对金属无腐蚀,而且冷热交变性好、耐腐蚀性佳、耐候性好^[19]。它还具有一定的生物惰性和液体可渗透性,可用于治疗药物与人体皮肤的粘接。在有机硅橡胶的组分中,硅橡胶对有机硅压敏胶的黏度起决定的作用。使用低黏度的硅橡胶可提高其固含量,但却会降低压敏胶的性能,甚至失去压敏性。目前一般采用黏度相对较低的乙烯基聚二甲基硅氧烷和低黏度的氢基硅氧烷来代替以前的高黏度硅橡胶。

Mecham^[20]等以顺丁烯二酸酐、乙烯基乙醚为单体,制备出了聚顺丁烯二酸酐/乙烯基乙醚压敏胶;以二甲基硅氧烷为改性剂,制备了聚二甲基硅氧烷-聚顺丁烯二酸酐/乙烯基乙醚双亲嵌段共聚物(PDMS/MA/VEE)。研究比较了二甲基硅氧烷的加入对压敏胶性能的影响。结果表明,用PDMS/MA/VEE制备的压敏胶比聚顺丁烯二酸酐/乙烯基乙醚压敏胶的剥离强度提高了8倍。

2.5 聚氨酯类压敏胶

由于普通的聚氨酯材料不能满足压敏胶所要求的合适黏弹性,所以PU压敏胶使用得并不多。但聚氨酯压敏胶具有许多优点,如其制品吸水性、透水性、毒性低和具有较好的生物相容性。所以,国内外对PU压敏胶的研究工作从未间断,且已取得一定进展。合成聚氨酯压敏胶的主要方法有溶液法、本体法和乳液法^[21-25]。

石鑫^[26]等以聚丙二醇(N-220)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为主要原料、三乙胺为中和剂、二羟甲基丙酸(DMPA)和聚乙二醇(PEG)为亲水性物质,制备出了一种具有压敏特性的水性聚氨酯(WPU)胶粘剂。通过红外光谱法、粒度分析法等检测手段,研究了DMPA、PEG、中和剂、增粘树脂和交联剂等对WPU结构和性能的影响。结果表明,亲水性基团含量越少,产物粒径越大,耐水性越好,中和度越低,WPU胶膜的耐水性越好,同时可供交联的羧基含量越多;当中和度为33.3%、w(固化剂)=1.5%时,WPU类PSA胶带的内聚强度较大且不脱胶,其吸水性为31.2%(质量分数),180°剥离强度为2.2 N/25 mm,可望在保护膜胶带等领域中得到应用。

3 结语

随着压敏胶在众多行业中的需求量不断增加,国内外对压敏胶,特别是新型压敏胶的研究越来越深化。未来对压敏胶的研究会朝着开发环境友好的丙烯酸酯型压敏胶和高性能热熔型压敏胶方向发展,以提高其性能,拓宽压敏胶的应用领域。

参考文献

- [1]张翼,齐暑华,段国晨,等.压敏胶研究进展[J].中国胶粘剂,2010,19(8):49-53.
- [2]Zhadova N S,Tyumeneva Y T.Pressure-sensitive adhesives materials for operational maintenance of equipment[J].Polymer Science Series D:Glues and Sealing Materials,2008,1(3):175-177.
- [3]Kumooka Y.Discrimination of rubber-based pressure sensitive adhesives by size exclusion chromatography [J].Forensic Science International,2007,171(1):5-8.
- [4]Poh B T,Yong A T.Effect of molecular weight of epoxidized-natural rubber on viscosity and tack of pressure-sensitive adhesives[J].Journal of Applied Polymer Science,2010,115(2):1120-1124.
- [5]王承潇,汤秀珍,沈平孃,等.热熔压敏胶应用于中药贴剂的研究进展[J].中草药,2010,41(3):496-499.
- [6]KIM JIN-KON,KIM WOO-HA,LEE DONG-HYUN.Adhesion properties of UV crosslinked polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene copolymer and tackifier mixture[J].Polymer,2002,43:5005-5010.
- [7]Staeger M,Finot E,Brachais C H,et al.Surface investigation of adhesive formulation consisting of UV sensitive triblock poly(styrene-b-butadiene-b-styrene)copolymer[J].Appl.Surf.Sci.,2002,185(3-4):231-242.
- [8]KIM DAE-JUN,KIM HYUN-JOONG,YOON GOAN-HEE.Effect of substrate and tackifier on peel strength of SIS(styrene-isoprene-styrene)-based HMPsAs[J].International Journal of Adhesion and Adhesives,2005,25(4):288-295.
- [9]史金玲,齐暑华,张翼.丙烯酸酯压敏胶的研究进展[J].中国胶粘剂,2013,22(6):42-45.
- [10]颜松.丙烯酸酯压敏胶改性的研究进展[J].化学工程与装备,2013(1):144-146.

[11]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,2011,47:378-384.

[12]Kajtna J,Krajnc M.UV crosslinkable microspherepressure-sensitive adhesives influence on adhesive properties[J].International Journal of Adhesion&Adhesives,2011,31(1):29-35.

[13]Czech Z,Butwin A.UV initiated crosslinking of acrylic pressure-sensitive adhesives using ultraviolet excimer-laser[J].Reviews on Advanced Materials Science,2010,23(1):32-36.

[14]张蕊,张云飞,梁利岩,等.外交联型丙烯酸酯乳液压敏胶的制备与性能[J].精细化工,2013,30(7):788-804.

[15]张军营.丙烯酸酯胶粘剂[M].北京:化学工业出版社,2006:264-271.

[15]张晓雯,丁宇婷,张官理,等.溶剂型丙烯酸酯压敏胶的流变性能研究[J].材料工程,2012(10):30-34.

[16]王宇,林中祥.增粘树脂与弹性体SBS的相容性以及热熔压敏胶性能的关系[J].中国胶粘剂,2009,18(2):28-32.

[17]Czech Z,Butwin A,Kabatec J.Photoreactive UVcrosslinkable acrylic pressure-sensitive adhesives containing type-II photoinitiators[J].European Polymer Journal,2011,47(2):225-229.

[18]Kabatec J,Czech Z,Kowalczyk A.The application of halomethyl 1,3,5-triazine as a photoinitiator or coinitiator

for acrylate monomer polymerization[J].Journal of Photochemistry and Photobiology (A):Chemistry,2011,219(1):16-25.

[19]胡艳丽,孙芳,杜洪光.有机硅压敏胶的合成与性能[J].粘接,2009(6):39-42.

[20]Mecham S,Sentman A,Sambasivam M.Amphiphilic silicone copolymers for pressure sensitive adhesive applications[J].Journal of Applied Polymer Science,2010,116(6):3265-3270.

[21]Anil G,Joseph H,Kenneth B.Polyurethane pressure sensitive adhesives for bonding layered structures:US,4626475[P].1986-12-02.

[22]Orr Robert B.Pressure-sensitive adhesive formulation comprising underindexed isocyanate to active hydrogen composition:US,5157101[P].1992-10-20.

[23]Bernd L,Philippe H,Sianty S,et al.Polyurethane PSA for sensitive surface:US,20050027091[P].2005-02-03.

[24]Clemens Lawrence M,Hansen Richard G.Polyurethane-based pressure-sensitive adhesives,systems for such adhesives,articles therefrom,and methods of making:US,6518359B1[P].2003-02-11.

[25]Schrock Alan K,White Dou P,Parks F,et al.A polyurethane latex pressure sensitive adhesive and process for making same:WO,31760[P].1998-07-23.

[25]石鑫,汪国杰.水性聚氨酯压敏胶的制备与性能研究[J].中国胶粘剂,2009,18(9):32-34.

Research progress of pressure-sensitive adhesives

YANG Sha,QI Shu-hua,CHENG Bo,MA Li-na

(Department of Applied Chemistry,School of science,Northwestern Polytechnical University,Xi'an,Shanxi 710129,China)

Abstract: The pressure sensitive adhesives (PSAs) have become a very important class of adhesives,and are widely used in the fields of construction,electrical appliance,general merchandise and medical treatment.This paper summerised the research progress of PSAs,including the rubber type PSA,thermoplastic elastomer PSA,acrylate PSA,organosilicon PSA and polyurethane PSA and the PSA's development trends were analysed.

Key words: PSA;rubber;acrylate;PU