收稿日期：2010-05-28
作者简介：冯小平(1973－)，男，四川仁寿人，硕士，工程师，主要从事乳液聚合研究及压敏胶和复膜胶开发工作。E-mail：sharpen_f@163.com。

交联剂对保护膜用丙烯酸酯乳液压敏胶性能的影响

冯小平，李胜华，何伟，王玲玲
（襄樊航天化学动力总公司，湖北 襄樊 441003）

摘要：选用反应性乳化剂，采用预乳化半连续聚合方法，合成出了保护膜用丙烯酸酯乳液压敏胶。探讨了多官能度乙烯基内交联剂M和外加氮丙啶交联剂SC-100、环氧交联剂GA-240用量对压敏胶初粘性、180°剥离强度、180°剥离强度增幅及湿热老化性能的影响。结果表明，随交联剂M、SC-100及GA-240用量增大，压敏胶的180°剥离强度及180°剥离强度增幅减小，湿热老化性能提高，初粘性随交联剂M用量增大变化不大，随SC-100及GA-240用量增大而降低；外交联剂GA-240在提高压敏胶湿热老化性能和抑制剥离强度增长方面比SC-100的效果好，相同用量下，使用GA-240的180°剥离强度高于SC-100；采用单体量0.2%的内交联剂M，胶液量0.3%的GA-240或0.5%的SC-100，制得的表面保护膜对PVC型材的贴附性良好，湿热老化后剥离时型材表面无残胶。

关键词：保护膜；交联剂；剥离强度；初粘性；耐湿热性
中图分类号：TQ436+.3 文献标识码：A 文章编号：1001-5922（2010）09-0059-04

保护膜的研制与应用兴起于上世纪70年代初的日本、美国及欧洲国家，它是一种对其他材料具有保护功能的膜状材料，广泛用于机械、仪表、电子、建筑及汽车制造等许多领域[1,2]。

保护膜通常是将压敏胶涂布于塑料薄膜或牛皮纸上，经加工而成。保护膜用压敏胶要求易贴附，易剥离无残胶，主要有橡胶型和丙烯酸酯型2大类[3]。橡胶型压敏胶压敏性能较好，但其涂布工艺较复杂，国内很少采用[4]。丙烯酸酯系压敏胶耐老化性能、耐光性、耐溶剂性优良，无色透明，成为保护膜用主要压敏胶品种。

由于环保和成本的要求，保护膜用丙烯酸酯压敏胶大部分为水基型，由于其聚合过程中加入的乳化剂以及所得聚合物为线型结构，使压敏胶内聚力和耐水性较差，通常需用交联方法提高其内聚力和耐水性。交联方式分为外交联、内(自)交联、离子交联等；按交联温度可分为2类：高温烘烤和室温交联[5]。

目前工业上大多数保护膜用丙烯酸酯压敏胶粘剂都是属于交联型的，因此，丙烯酸酯共聚物的交联具有很大的实际意义。本文合成了保护膜用乳液压敏胶，研究了交联剂的品种与用量对压敏胶性能的影响。通过内外交联的方式，可以很好平衡剥离强度，解决乳液压敏胶耐湿热老化性差的问题。

1 实验部分

1.1 实验原料

丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)、丙烯酸(AA)，工业级，上海华谊丙烯酸有限公司；甲基丙烯酸甲酯(MMA)，工业级，璐彩特国际(中国)化工有限公司；丙烯酸-2-羟丙酯(HPA)，工业级，北京东方亚科力化工科技有限公司；过硫酸铵(APS)，工业级，优耐德引发剂(上海)有限公司；DNS-86，工业级，广州双键贸易公司；OP-10，工业级，德国汉高公司；内交联剂M，工业级，上海永正化工有限公司；SC-100，工业级，上海思格贸易有限公司；GA-240，工业级，深圳市佳迪达化工有限公司。

1.2 乳液压敏胶的合成

将混合单体，部分乳化剂、引发剂和去离子水加入乳化杯中，制成预乳化液；将其余的去离子水、乳化剂及引发剂加入四口烧瓶中，升温至80 ℃，加入一定量预乳化液，反应30 min后，滴加剩余预乳化液，滴完后，再保温反应1.5 h，降温至40 ℃，调节pH值到7～8，过滤出料，即得保护膜用丙烯酸酯乳液压敏胶。

1.3 乳液压敏胶的涂布与测试

1）乳液压敏胶的涂布：在乳液压敏胶粘剂中加入适量交联剂，搅拌均匀，用线棒均匀地涂布在PE膜上，于90 ℃干燥2 min，即得PE保护膜。

2）初粘性测定：按照GB/T 4852—2002规定用CZY-G型初粘性测试仪（济南兰光机电技术有限公司）进行测试。

3）180 ° 剥离强度测定：按照GB/T 2792—1998规定用XLW型智能电子拉力试验机（济南兰光机电技术有限公司）进行测定。

4）剥离强度增幅F_Z的测定：参照GB/T 2792—1998规定，分别测试放置一定时间后的180 ° 剥离强度。剥离强度增幅FZ由公式(1)计算。

$$F_Z/\% = (F_n - F_0)/F_0 \times 100 \qquad (1)$$

式中F_0为放置0.5 h的180 ° 剥离强度；F_n为放置n h后180 ° 剥离强度。

5）湿热老化性能测试：将制作好的PE保护膜在25 ℃放置72 h后，贴于PVC型材上，放入65 ℃、80%RH的湿热老化箱（上海简户仪器设备有限公司），老化72 h，取出后在室温放置30 min后快速剥离，检测是否掉胶。根据型材表面的残胶量将压敏胶湿热老化性分为0～10级，“0”表示不掉胶，级数越大，湿热老化性能越差。

2 结果与讨论

2.1 交联剂对乳液压敏胶初粘性的影响

将内交联剂M与丙烯酸酯单体进行乳液共聚，在合成的乳液压敏胶中分别加入交联剂SC-100和GA-240。交联剂M用量(相对单体总质量的质量分数)和交联剂SC-100、GA-240用量(相对乳液总质量的质量分数)对乳液压敏胶初粘性的影响如表1所示。

表1 交联剂对乳液压敏胶初粘性的影响
Tab.1 Effect of cross linker amount on tack of emulsion PSA

交联剂用量/%	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
初粘性(钢球号)								
M	11	11	11	11	11	11	11	10
SC-100	11	10	9	8	7.5	7.5	7	6
GA-240	11	9	7.5	7.5	7	6	6	5

由表1可见，内交联剂M对乳液压敏胶的初粘性影响不大，随交联剂SC-100和GA-240用量增大，乳液压敏胶的初粘性降低。

理论上，压敏胶的初粘性测试钢球号N可由式(2)[6]得到。

$$N = C \cdot \left(\frac{\cos\theta}{\sin^2\theta}\right)^{1/3} \left[W_A \cdot \eta_a^{-1/2} \cdot \left(\frac{a}{v_0}\right)^{1/4} + \eta_a^{3/4} \left(\frac{a}{v_0}\right)^{(1/4-m)} \cdot \left(\frac{2ZW_A}{E_a}\right)^{1/2}\right]^{2/3} \qquad (2)$$

式中 C为常数，θ为测试倾角，a为胶层厚度，W_A为粘附功，E_a为弹性模量，η_a为本体黏度，v_0为滚球滚动速率，m为压敏胶本体黏度η_a的非牛顿流体依赖性。

在涂胶厚度和测试倾角相同的条件下，钢球号N由W_A、E_a和η_a决定，钢球号N随粘附功W_A的增加而增大，随弹性模量E_a的增大而减小，本体黏度η_a对压敏胶初粘性的影响则较复杂。

内交联剂M是一种多官能度乙烯基单体，能与丙烯酸酯进行共聚，交联剂M的交联是利用双键聚合将线型分子链连接成为网络结构，对羧基、羟基等官能团没有影响，交联剂M的加入提高了压敏胶的弹性模量E_a和本体黏度η_a，对其粘附功W_A影响不大，综合对E_a和η_a的影响结果，使压敏胶的初粘性变化不大；外交联剂SC-100和GA-240分别是多官能度氮丙啶化合物和多官能度环氧化合物，它们都可与羧基以及羟基反应，将线型分子链变成分子网络结构，使粘附功W_A降低，弹性模量E_a和本体黏度η_a增大，初粘性减小。

2.2 交联剂对乳液压敏胶剥离强度的影响

内交联剂M、外交联剂SC-100和GA-240对乳液压敏胶的剥离强度的影响见图1。

《粘接》杂志社 咨询电话：0710-3626888-8076 传真：0710-3820811 E-mail:zhanjzz@263.net
网址：www.zhanjie.com.cn

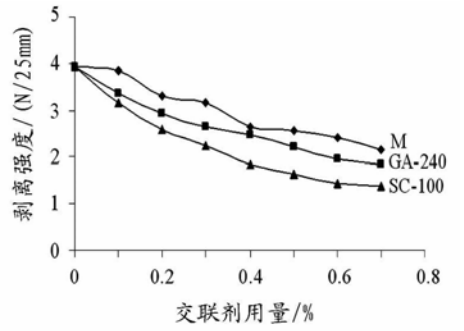

图1 交联剂对乳液压敏胶剥离强度的影响
Fig.1 Effect of crosslinking agent amount on peeling strength emulsion PSA

由图1可见，随交联剂用量增大，乳液压敏胶的剥离强度降低，在相同用量下，使用SC-100交联的压敏胶的剥离强度小于GA-240。压敏胶的剥离强度主要由压敏胶的本体黏度、弹性模量、拉伸强度及界面粘附功等决定。交联剂的加入，使压敏胶共聚物的平均分子质量大幅度增加，压敏胶的内聚强度和本体黏度上升，弹性模量增大，压敏胶越难以润湿被粘基材表面，界面拉伸破坏应力及界面粘附功降低，剥离强度减小。随着交联剂用量增大，剥离强度越来越小。另外，外交联剂SC-100和GA-240的加入，与极性基团羧基和羟基反应，使压敏胶分子极性降低，对基材的界面粘附功也就降低，剥离强度减小；而内交联剂M对压敏胶的分子极性基本无影响，其剥离强度随交联剂M增加下降幅度就小。

2.3 交联剂对乳液压敏胶剥离强度增幅的影响

乳液聚合得到的丙烯酸酯共聚物分子质量很高，这使乳液压敏胶的本体黏度较大，粘贴基材后润湿被粘基材表面并达到热力学上的平衡需要一定时间，因此，随着放置时间的延长，润湿就越充分，界面粘合力也就会逐渐增加。保护膜贴附被保护材料后剥离强度增大，这可能将导致保护膜剥离困难或出现掉胶污染被保护材料，因此，对保护膜用中低剥离力压敏胶而言，剥离强度增幅应越小越好。

交联剂M用量对乳液压敏胶180°剥离强度增幅的影响如图2所示。

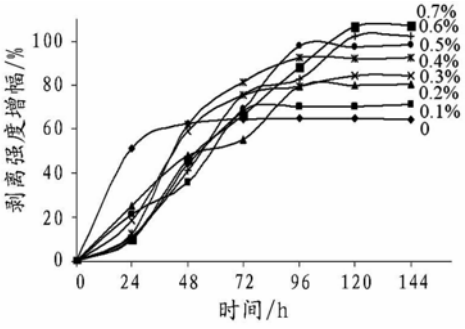

图2 交联剂M用量对乳液压敏胶剥离强度增幅的影响
Fig.2 Effect of crosslinking agent M amount on growing rate of 180° peel strength

由图2可见，压敏胶的剥离强度增幅随内交联剂M用量的增加而增大。压敏胶的180°剥离强度增幅主要由其本体黏度决定，压敏胶本体黏度小，则能很快润湿基材达到热力学平衡，180°剥离强度增幅小。压敏胶本体黏度太大，润湿基材所需时间相当长，在测试时间内，观察到的剥离强度增幅也小。随交联剂M用量的增大，压敏胶的本体黏度上升，180°剥离强度增幅增大。

外交联剂SC-100和GA-240对乳液压敏胶180°剥离强度增幅的影响见图3。

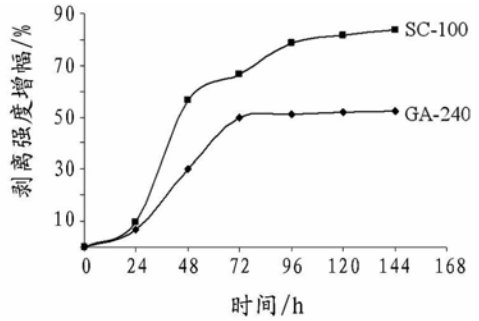

图3 外交联剂对乳液压敏胶剥离强度增幅的影响
Fig.3 Effect of external crosslinking agent amount on growing rate of 180° peel strength

由图3可见，使用SC-100交联的压敏胶的180°剥离强度最大增幅约为85%，使用GA-240交联的最大增幅约为55%，且比使用SC-100的较快达到最大值。交联剂SC-100和GA-240的加入，形成网络结构使压敏胶的本体黏度增大，使用GA-240的交联密度更大，其交联后的压敏胶的本体黏度也就更大，压敏胶润湿基材达到热力学上的平衡所需时间越长，在测试时间内，其剥离强度增幅就越小。

2.4 交联剂对乳液压敏胶湿热老化性能的影响

湿热老化性能是保护膜能否应用的关键。保护膜的湿热老化性能由涂布于保护膜表面的压敏胶性能决定。

将不同量的内交联剂M与丙烯酸酯共聚，然后加入乳液质量0.5%的交联剂SC-100，制得的保护膜经湿热老化后的结果见表2。

表2 交联剂对乳液压敏胶湿热老化性能的影响
Tab.2 Effect of cross linker M amount on resistance to hydrothermal ageing of emulsion PSA

M用量/%	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
湿热老化性	4	1	0	0	0	0	0	0

由表2可见，当交联剂M用量等于或大于乳液压敏胶质量的0.2%后，湿热老化性能良好。保护膜的湿热老化性能主要由压敏胶内聚强度以及与基材膜的粘附力决定。内交联剂M用量增加，压敏胶的内聚强度增大，而与

基材膜的粘附力变化不大，因此，随M用量增大，湿热老化性能越来越好。

在含0.2%内交联剂M的乳液压敏胶中，分别加入交联剂SC-100和GA-240，SC-100和GA-240的加入量与保护膜湿热老化性能的关系如表3所示。

表3 交联剂SC-100和GA-240对乳液压敏胶湿热老化性能的影响
Tab.3 Effect of amount of cross linker SC-100 or GA-240 on resistance to hydrothermal ageing of emulsion PSA

交联剂用量/%	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
湿热老化性								
SC-100	8	5	4	3	1	0	0	0
GA-240	8	4	1	0	0	0	0	0

由表3可见，随交联剂用量增大，保护膜的湿热老化性能增强，当SC-100用量≥乳液压敏胶质量的0.5%、GA-240用量≥乳液压敏胶质量的0.3%后，保护膜经湿热老化后不掉胶。

3 结论

1）对于保护膜用乳液压敏胶，通过引入内交联剂M能够显著增大其内聚力，提高乳液压敏胶的湿热老化性能，并降低外交联剂的用量，从而降低压敏胶成本。但单独使用内交联剂M不能完全消除残胶。

2）外交联剂的类型及用量对保护膜的剥离强度和湿热老化性有很大影响，对初粘性和剥离强度增幅也有一定影响。外交联剂GA-240在提高湿热老化性和降低剥离强度方面比SC-100的效果要好。

3）通过内交联和外交联2种方式，所合成的乳液压敏胶达到了PVC型材保护膜的使用要求。

参考文献

[1]王体明,裘梅琴,赵临五.表面保护膜制造方法[J].化学与粘合,1994(1):47-49.
[2]陈昌杰.功能性薄膜之三——表面保护膜[J].塑料包装,2007(4):8-14.
[3]施法宽.压敏保护膜及其在现代工业中的应用[J].中国胶粘剂,2003(3):58-61.
[4]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[J].化学与黏合,2009(1):14-17.
[5]刘方方,孙立明,等.聚合物乳液交联的方法[J].河北化工,2000(1):7-9.
[6]杨玉昆,吕凤亭.压敏胶制品技术手册[M].北京:化学工业出版社,2004.

Effect of crosslinking agent on performance of acrylic emulsion pressure-sensitive adhesive for protective films

FENG Xiao-ping, LI Sheng-hua, HE Wei, WANG Ling-ling
(Xiangfan Aerospace Chemical Dynamic Company, Xiangfan, Hubei 441003, China)

Abstract: Polyacrylate emulsion pressure sensitive adhesives (PSAs) for protective films were prepared via pre-emulsified semi-continuous polymerization in the presence of polymerizable emulsifier. The effects of amounts of multifunctional vinyl based internal cross linker M, aziridine cross linker SC-100 and epoxy cross linker GA-240 on the tack, 180° peel strength, growing rate of 180° peel strength and hydrothermal ageing behaviour were discussed. The experiment results showed that the 180° peel strength and growing rate of 180° peel strength was decreased and the resistance to hydrothermal ageing was improved with increasing of the amounts of cross linker M, SC-100 and GA-240. There was little change in tack with increasing of the amount of cross linker M. Tack was decreased with increasing of the amounts of cross linker SC-100 and GA-240. Cross linker GA-240 was better than SC-100 to improve the hydrothermal aging property and to inhibit the growth peel strength. 180° peel strength to use GA-240 was higher than that to use SC-100 when the amount was same. The adhesion to PVC profiles was good and there was no adhesive residue during peeling after hydrothermal ageing when the amount of cross linker M was 0.2% of monomer amount and the amount of cross linker GA-240 or SC-100 was 0.3% or 0.5% of emulsion PSA amount, respectively.

Key words: protective film; crosslinking agent; peeling strength; resistance to heat and humidity

陶氏出售苯乙烯系树脂大部分业务

陶氏出售苯乙烯系树脂大部分业务。据中国环氧网/中国环氧树脂行业在线介绍，陶氏化学公司把该公司苯乙烯系树脂业务，出售给了美国投资公司，出售额为16.3亿美元，预定将于今年8月完成交易。出售后陶氏公司还具有与该业务有关的最大15%的股权。出售的业务包括北美地区以外聚苯乙烯(PS)、ABS树脂、苯乙烯单体(SM)、聚碳酸酯树脂等业务。北美地区的SM/PS业务已经于2008年5月，移交给了Chevronphillips公司的合资公司。

为了压缩由于收购美国RohmangHaas公司等带来的债务，Dow公司对非核心业务进行出售，今年还将出售20亿美元的资产。该公司2009年出售了热塑性聚氨酯业务、氯化钙业务和荷兰石油精制业务的股权等。