

氢化丙烯酸松香/丙烯酸酯复合乳液的制备及其压敏胶的性能

李小兰,曾幸荣*,李红强,陈平绪

(华南理工大学 材料科学与工程学院 广东 广州 510640)

摘要 以氢化丙烯酸松香为增黏树脂,将其溶解在丙烯酸酯单体中,预乳化后采用半连续乳液聚合工艺制备了氢化丙烯酸松香/丙烯酸酯复合乳液。研究了氢化丙烯酸松香的用量对单体转化率、凝胶率、溶胶相对分子质量及其分布、乳胶膜的玻璃化温度(T_g)和压敏胶粘接性能等的影响。结果表明 氢化丙烯酸松香对单体聚合具有一定的阻聚作用 随着氢化丙烯酸松香用量的增加,单体转化率、凝胶率及相对分子质量下降,相对分子质量分布变窄。氢化丙烯酸松香的合适用量为 8.0%wt 此时压敏胶的初黏力为 15#, 180° 剥离强度为 $10.6\text{ N} \cdot 25\text{ mm}^{-1}$,持黏力大于 120h。

关键词 氢化丙烯酸松香;丙烯酸酯;复合乳液;压敏胶

中图分类号:TQ 436.3

文献标识码:A

文章编号:1001-0017(2012)02-0023-03

Preparation of the Hydrogenated Acrylic Rosin/Acrylate Composite Emulsion and Properties of the Pressure Sensitive Adhesive

LI Xiao-lan, ZENG Xing-rong, LI Hong-qiang and CHEN Ping-xu

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Hydrogenated acrylic rosin/acrylate composite emulsion was prepared by pre-emulsification semi-continual emulsion polymerization with hydrogenated acrylic rosin as tackifier which was dissolved in the acrylate monomers. The effects of amount of hydrogenated acrylic rosin on the monomer conversion rate, gel rate, molecular weight and distribution of the sol, glass transition temperature of copolymer and properties of the pressure sensitive adhesive were investigated. The results showed that hydrogenated acrylic rosin played a role of inhibitor. Monomer conversion rate, gel rate, and molecular weight decreased and molecular weight distribution became narrow with the increase of the amount of hydrogenated acrylic rosin. The pressure sensitive adhesive was obtained and its probe tack was 15#, peel strength was $10.6\text{ N} \cdot 25\text{ mm}^{-1}$ and the holding power was over than 120h when the amount of the hydrogenated acrylic rosin was 8.0%wt.

Key words: Gydrogenated acrylic rosin; acrylate; composite emulsion; pressure sensitive adhesive

前言

丙烯酸酯乳液具有优良的储存稳定性、耐候性及涂膜透明性,且水性环保无污染,在胶黏剂、涂料、油墨、纺织等领域都得到了广泛的应用。作为胶黏剂使用时,为了提高其粘接性能,拓宽其应用范围,人们常常将松香及其衍生物作增黏树脂引入丙烯酸酯乳液体系。但松香难溶于水,因此一般先用乳化剂水溶液将其分散,再与丙烯酸酯乳液混合。由于松香与丙烯酸酯的相容性不好^[1],以此方法制得的乳液不仅储存不稳定,且不能有效提高压敏胶的粘接性能。因此选择合适的松香品种及复合乳液制备工艺是得到性能优异的改性松香/丙烯酸酯复合乳液的关键^[2]。本文采用氢化丙烯酸松香作为增

黏树脂,通过预乳化半连续乳液聚合制备了氢化丙烯酸松香/丙烯酸酯复合乳液,研究了氢化丙烯酸松香用量对单体转化率、凝胶率、溶胶相对分子质量及其分布、乳胶膜的 T_g 和压敏胶粘接性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

丙烯酸丁酯(BA),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;丙烯酸(AA),化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;丙烯酸羟乙酯(2-HEA),上海润捷化学试剂有限公司;过硫酸钾(KPS),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;烯丙氧基

收稿日期 2011-09-13

作者简介 李小兰(1987-),女,湖北荆门人,在读硕士生,主要从事高分子合成和胶黏剂的研究。

*通信联系人 E-mail psxrzeng@scut.edu.cn

壬基酚聚氧乙烯(10)醚硫酸铵(DNS-86),广州双键贸易有限公司;氢化丙烯酸松香,广西梧州日成林产化工有限公司;氨水,化学纯,江苏强盛化学有限公司;四氢呋喃(THF),分析纯,江苏强盛化工有限公司;异氰酸酯固化剂,广州市煦和贸易有限公司。

1.2 仪器与设备

数显恒速搅拌器 S312-90,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;高速分散均质机 FJ-200,上海索映仪器设备有限公司;电子分析天平 ALC-210.3,德国艾科勒公司;差示扫描量热仪 204F1,德国 NETZSCH 公司;凝胶渗透色谱:Waters 1515/2414,美国 Waters 公司;初黏力测定仪 KJ-6032,东莞科建检测仪器有限公司;胶带保持力试验机:KJ-1060,东莞科建检测仪器有限公司;高低温型剥离强度试验机 KJ-1065A,东莞科建检测仪器有限公司。

1.3 氢化丙烯酸松香 / 丙烯酸酯复合乳液的制备

(1) 在室温下,将反应性乳化剂 DNS-86 和一定量的去离子水加入烧杯中,搅拌溶解后,缓慢加入溶解有氢化丙烯酸松香的丙烯酸酯单体(质量比为 BA:MMA:AA:HEA=90:5:2.5:2.5),在高速分散机下搅拌 10 min,得到稳定的预乳化液,备用。(2) 在 250mL 四口烧瓶中加入部分去离子水,待温度升至 80℃,开始分别同时滴加引发剂 KPS 水溶液和单体预乳化液,滴加时间为 3 h,滴完后升温至 85℃并保温反应 1 h,冷却至 40℃以下,过滤,用氨水调节 pH 值至 6~7,即得固含量约为 50% 的氢化丙烯酸松香 / 丙烯酸酯复合乳液。

1.4 测试与表征

(1) 单体转化率^[3] 按下式计算单体转化率 C:

$$C = \frac{m_s - m_l \times w}{m_L \times w_m} \times 100\%$$

式中 m_s 为式样干燥至恒重后的质量, m_L 为所取乳液质量, w 为聚合体系中除单体外不挥发的质量组分, w_m 为聚合体系中单体的质量分数。

(2) 凝胶率: 将约 2g 的乳液烘干, 用两层滤纸包裹, 放在索氏抽提器中用 THF 抽提 8h, 按下式计算凝胶率 G:

$$G = \frac{M_1}{M_2} \times 100\%$$

式中 M_1 为抽提后胶膜干重, M_2 为抽提前胶膜干重。

(3) DSC 分析: 扫描范围 -60~150℃, 升温速

率 10℃·min⁻¹, 氮气气氛。

(4) GPC 分析: 用凝胶渗透色谱测定乳胶膜中可溶解部分的相对分子质量及其分布, 流动相为 THF, 流动速率为 1mL·min⁻¹, HR3、HR4、HR4E 三根 Styragel 色谱柱串联, 采用单分散聚苯乙烯作为标样。

(5) 压敏胶粘接性能: 将乳液与 1.5%wt 的异氰酸酯固化剂混合均匀后涂布于 PET 薄膜上, 120℃ 干燥 5min, 涂层厚度约 20μm。初黏力、180° 剥离强度和持黏力分别根据 GB 4852-2002、GB 27925-1998 和 GB 4851-1998 标准测定。

2 结果与讨论

2.1 氢化丙烯酸松香用量对单体转化率的影响

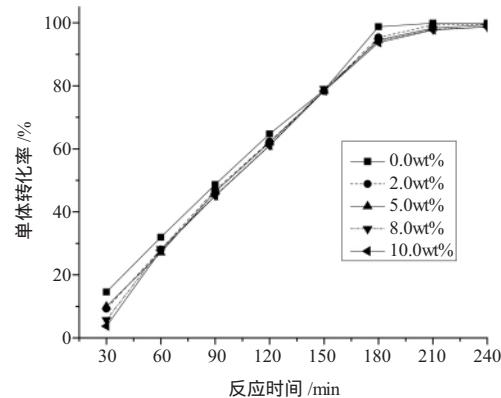


图 1 氢化丙烯酸松香用量对单体转化率的影响

Fig.1 Effect of the amount of hydrogenated acrylic rosin on monomer conversation rate

图 1 为氢化丙烯酸松香用量对单体转化率的影响。由图可知, 随着氢化丙烯酸松香用量的增加, 反应初期单体转化率略有降低, 但最终都达到了 97%。这是因为氢化丙烯酸松香的加成收率只在 85% 左右, 体系中残余的树脂酸含有共轭双键, 起到了阻聚剂的作用, 它会消耗掉部分初期引发剂分解产生的自由基, 从而影响初期反应速率。随着引发剂的持续分解, 这种作用对体系的影响减弱, 因而最终转化率都可以达到较高的水平。

2.2 氢化丙烯酸松香用量对凝胶率的影响

图 2 所示为氢化丙烯酸松香用量对凝胶率的影响。由图可知, 随着氢化丙烯酸松香用量的增加, 复合乳胶膜的凝胶率明显下降。在自由基聚合过程中, 分子间的链转移形成三级自由基, 随着三级自由基的增长产生长支化聚合物, 当长支化聚合物以偶合终止结束时形成凝胶^[4,5]。体系中不存在氢化丙烯酸松香时, 共聚物分子链中含有约 90% 的 BA 单

元,其主链上存在活性 H,易于发生分子间的链转移,且以 BA 作为末单元的大分子自由基易于以偶合终止结束^[6],因此凝胶含量较高。由于松香改性后产物中仍存在少量的松香酸,其分子中双键旁 α -H 起到链转移作用^[7]影响了共聚体系中自由基向聚合物的链转移。因此,氢化丙烯酸松香用量越大,凝胶率越低。

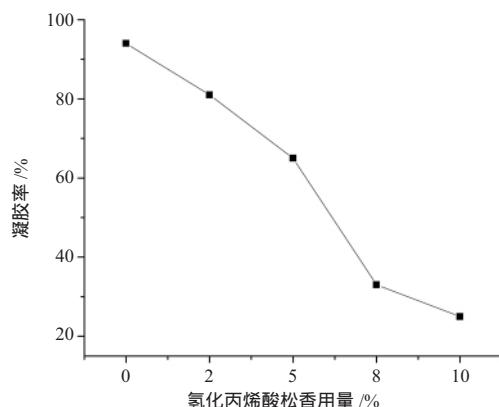


图 2 氢化丙烯酸松香用量对凝胶率的影响

Fig.2 Effect of the amount of hydrogenated acrylic rosins on gel rate

2.3 GPC 分析

表 1 氢化丙烯酸松香用量对溶胶相对分子质量及其分布的影响

Table 1 Effect of the amount of hydrogenated acrylic rosins on molecular weight and distribution of sol

氢化丙烯酸松香用量 /wt%	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n
0.0	6.09	79.79	13.10
2.0	5.02	60.21	11.99
8.0	3.94	32.33	8.20
10.0	3.53	25.83	7.31

表 1 为氢化丙烯酸松香用量对溶胶相对分子质量及其分布的影响。由表可知,随着氢化丙烯酸松香用量的增加,溶胶数均相对分子质量(M_n)、重均相对分子质量(M_w)下降,相对分子质量分布(M_w/M_n)变窄。这是因为氢化丙烯酸松香中没有发生加成反应的共轭双键可能充当链转移剂的角色,起到调节聚合物相对分子质量的作用。对自由基聚合来说,相对分子质量与链转移剂的链转移常数和浓度呈负相关^[8],因此氢化丙烯酸松香用量增加,相对分子质量降低。相对分子质量分布变窄可能与乳液聚合方式有关,采用半连续滴加法制备高聚物的过程中,大分子自由基的寿命不一样,当聚合体系中存在可以充当链转移剂的氢化丙烯酸松香时,发生自由基向氢化丙烯酸松香的链转移,使相对分子质量大的分子链数目减少,分布变窄。

2.4 DSC 分析

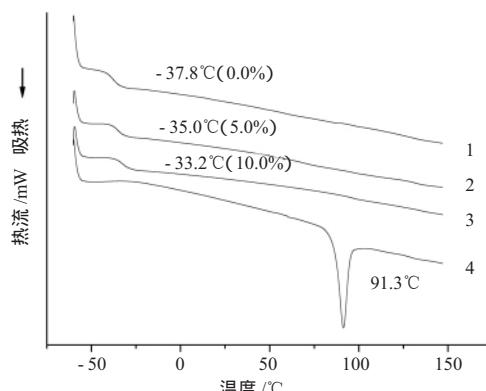


图 3 氢化丙烯酸松香/丙烯酸酯复合乳胶膜的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of the hydrogenated acrylic rosin/acrylate composite copolymer

注:1、2 和 3 分别为含 0.0%wt、5.0%wt 和 10.0%wt 氢化丙烯酸松香的复合乳胶膜,4 为氢化丙烯酸松香

图 3 所示为氢化丙烯酸松香/丙烯酸酯复合乳胶膜的 DSC 曲线。由图中曲线 2、3 可知,含有氢化丙烯酸松香的复合乳胶膜 DSC 曲线上始终只有一个玻璃化转变温度 T_g ,可见体系相容性良好。此外,随着氢化丙烯酸松香用量由 0.0%wt 增加至 10.0%wt,复合乳胶膜的 T_g 由 -37.8°C 增加至 -33.2°C。这是因为所用的氢化丙烯酸松香 T_g 大约为 91.3°C,远高于纯丙乳胶膜的 T_g ,因此乳胶膜的 T_g 上升。此外,复合乳胶膜的 T_g 较纯丙乳胶膜大,还可能是因为氢化丙烯酸松香中含有两个自由的羧基,它能形成分子间或分子内的氢键^[9]。

2.5 氢化丙烯酸松香用量对压敏胶粘接性能的影响

表 2 氢化丙烯酸松香用量对压敏胶粘接性能的影响

Table 2 Effect of the amount of hydrogenated acrylic rosins on properties of pressure sensitive adhesive

氢化丙烯酸松香用量 /wt%	初黏力 /#	持黏力 /h	剥离强度 /N·25mm ⁻¹
0.0	6	>120	2.6
2.0	8	>120	4.5
5.0	11	>120	7.6
8.0	15	>120	10.6
10.0	17	39	11.1

表 2 所示为氢化丙烯酸松香用量对压敏胶粘接性能的影响。由表可知,随着氢化丙烯酸松香用量增加,初黏力和 180° 剥离强度增加;当氢化丙烯酸松香用量低于 8.0%wt 时,持黏力均大于 120h,且胶带无明显滑移;当氢化丙烯酸松香用量增大至 10.0%wt 时,持黏力迅速下降至 39h。

初黏力反映的是乳胶膜在很轻的压力、较短的
(下转第 32 页)

- 用[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(12): 42~46.
- [4] 魏刚, 彭娅, 黄锐. PBT/官能化聚烯烃弹性体共混体系的力学性能与相形态[J]. 塑料工业, 2005, 33(8): 15~18.
- [5] 项尚林, 陈瑞珠. LLDPE-g-PGMA 对 PBT/LLDPE 共混物的增容作用[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(8): 13~15.
- [6] CECERE A, GRECO R, RAGOSTA G, et al. Rubber toughened polybutylene terephthalate: influence of processing on morpholo-

gy and impact properties[J]. Polymer, 1990, 31(7): 1239~1244.

- [7] 曹娟娟, 曾幸荣, 徐迎宾. 反应挤出法制备 POE-g-(GMA-co-St) 的研究[J]. 化学与黏合, 2008, 30(4): 50~53.
- [8] PRACELLA M, CHIONNA D. Reactive compatibilization of blends of PET and PP modified by GMA grafting [J]. Macromolecular symposia, 2003, 198(1): 161~172.

(上接第 25 页)

时间作用下, 对粘接面进行快速粘接的能力。由于氢化丙烯酸松香与丙烯酸酯共聚物相容性良好, 且随着氢化丙烯酸松香用量的增加, 体系凝胶率下降, 相对分子质量降低, 链段活动性加强, 能对钢球进行有效的粘接^[10], 因此初黏力增大。剥离强度反映的是在 180° 剥离力下, 使乳胶膜离开基材所耗散的能量, 表现为界面间的粘合力。随着氢化丙烯酸松香用量增加, 乳胶膜对不锈钢板的润湿性增加, 黏弹损耗增大^[11], 因此剥离强度越大。持黏力反映的是抵抗分子链间相互滑移所需的能量。固化剂的加入不仅与共聚物的羟基及羧基反应, 而且也与氢化丙烯酸松香中的羧基发生交联反应, 从而抑制分子链的相互滑移, 但氢化丙烯酸松香用量过多, 小分子氢化丙烯酸松香的大量存在、共聚物较低的相对分子质量以及凝胶量, 使乳胶膜内聚力迅速下降, 因而持黏力下降。

3 结 论

(1) 以氢化丙烯酸松香作为增黏树脂, 将其溶解在丙烯酸酯单体中, 通过半连续乳液聚合法制备了氢化丙烯酸松香 / 丙烯酸酯复合乳液。氢化丙烯酸松香会降低丙烯酸酯初期的聚合反应速率, 但对最终的单体转化率影响不大, 当用量达到 10.0%wt 时, 转化率仍高达 97%。

(2) 氢化丙烯酸松香可起到阻聚剂和链转移剂的作用。随着氢化丙烯酸松香用量的增加, 乳液的凝胶率、溶胶的相对分子质量下降, 相对分子质量分布变窄。

(3) 氢化丙烯酸松香与丙烯酸酯具有较好的相容性, 它的加入可有效改善压敏胶的粘接性能。当氢化丙烯酸松香用量为 8.0%wt 时, 压敏胶的粘接性能最优, 此时初黏力为 15#, 180° 剥离强度为

10.6 N·25mm⁻¹, 持黏力大于 120h。

参考文献 :

- [1] KIM B J, KIM S E, DO H S, et al. Probe tack of tackified acrylic emulsion PSAs[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27(2):102~107.
- [2] 林明涛, 王基夫, 刘玉鹏, 等. 含松香衍生物的乳液压敏胶的制备及性能分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25 (9): 24~27.
- [3] 夏宇正, 鄭薇, 石淑先, 等. 增黏树脂与丙烯酸酯共存下的乳液聚合行为[J]. 北京化工大学学报, 2007, 34(增刊): 44~47.
- [4] YAMADA B, AZUKIZAWA M, YAMAZOE H, et al. Free radical polymerization of cyclohexyl acrylate involving interconversion between propagating and mid-chain radicals [J]. Polymer, 2000, 41(15): 5611~5618.
- [5] GONZALEZ I, LEIZA J R, ASUA J M. Exploring the limits of branching and gel content in the emulsion polymerization of n-BA [J]. Macromolecules, 2006, 39(15): 5015~5020.
- [6] GONZALEZ I, ASUA J A, LEIZA J R. The role of methyl methacrylate on branching and gel formation in the emulsion copolymerization of BA/MMA [J]. Polymer, 2007, 48(9): 2542~2547.
- [7] 胡树文, 杨玉昆. 溶有增黏树脂的丙烯酸酯乳液共聚及压敏胶的性能[J]. 高分子学报, 1997(6): 709~714.
- [8] 林明涛, 王基夫, 储富祥, 等. 细乳液聚合制备松香/丙烯酸复合高分子新材料的研究[J]. 林业科学, 2006, 42(10): 95~100.
- [9] HAYASHI S, KIM H J, KAJIYAMA M, et al. Miscibility and pressure-sensitive adhesive performances of acrylic copolymer and hydrogenated rosin systems [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71(4): 651~663.
- [10] AGIRRE A, NASE J, DEGRANDI E, et al. Miniemulsion polymerization of 2-ethylhexyl acrylate. polymer architecture control and adhesion properties [J]. Macromolecules, 2010, 43 (21): 8924~8932.
- [11] DO H S, PARK J H, KIM H J. UV-curing behavior and adhesion performance of polymeric photoinitiators blended with hydrogenated rosin epoxy methacrylate for UV-crosslinkable acrylic pressure sensitive adhesives[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(11): 3871~3882.