

可剥离型聚丙烯酸酯压敏胶乳液的制备及性能

陈思佳, 李 晓, 张卫英*, 英晓光, 江献财

(福州大学化学化工学院, 福建 福州 350108)

摘要: 以丙烯酸丁酯为软单体, 甲基丙烯酸甲酯为硬单体, 采用双丙酮丙烯酰胺 (DAAM)/己二酰肼 (ADH) 室温自交联体系, 通过预乳化半连续工艺制备了可剥离型聚丙烯酸酯压敏胶乳液。确定了较佳的工艺条件: 软硬单体质量比为 80/18, 引发剂用量为 0.7%, 乳化剂用量为 3%, 交联单体 DAAM 用量为 2%, 搅拌浆转速为 240 r/min。在此条件下聚合过程稳定, 制备出的压敏胶力学性能良好, 且易于剥离。

关键词: 丙烯酸酯; 乳液聚合; 可剥离压敏胶; 室温自交联

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5770.2014.01.028

中图分类号: TQ436.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-5770(2014)01-0118-04

Preparation and Properties of Removable Acrylic Pressure Sensitive Adhesive Emulsions

CHEN Si-jia, LI Xiao, ZHANG Wei-ying, YING Xiao-guang, JIANG Xian-cai

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China)

Abstract: The removable acrylic pressure sensitive adhesive emulsions were prepared by semi-continuous emulsion polymerization with butyl acrylate as soft monomer, methyl methacrylate as hard monomer, and diacetone acrylamide/adipic dihydrazide as room temperature self-crosslinking system. The better conditions of preparation process were suggested as follows: the mass ratio of soft monomer to hard monomer was 80/18, the amount of initiator, emulsifier and diacetone acrylamide was 0.7%, 3% and 2%, respectively, the agitation rate was controlled in 240 r/min. The polymerization was stable under such conditions, and the obtained pressure sensitive adhesive showed good mechanical performance and was easy to be removed.

Keywords: Acrylate; Emulsion Polymerization; Removable Pressure Sensitive Adhesive; Room Temperature Self-crosslinking

可剥离型压敏胶广泛应用于医疗、汽车、建材、家用电器、LCD 液晶板等领域的表面临时保护膜中^[1], 其中环境友好的聚丙烯酸酯乳液可剥离型压敏胶发展较快。对于高性能可剥离型压敏胶, 再剥离时不能在被粘材料表面留有残胶或是“白影”^[2-3]。提高压敏胶可剥离性能的方法主要有交联改性、接枝改性、改变分子极性、减小接触面积等^[4], 其中交联改性简单而有效。交联根据固化温度可分为高温交联和室温交联, 前者需要较高温度, 使用受到一定的限制, 而后者在室温下干燥成膜时即可完成交联, 适应性更高。室温交联乳液又分为双组份和单组份(即自交联型), 双组份型乳液需要在使用前将两种组分混合, 混合后乳液贮存期很短^[5]; 相比之下, 单组份室温自交联型乳液使用方便, 优点十分

明显^[6]。

本文在合成聚丙烯酸酯压敏胶乳液的过程中, 采用双丙酮丙烯酰胺 (DAAM)/己二酰肼 (ADH) 体系对压敏胶进行自交联改性, 利用酮羰基和酰肼基在成膜干燥过程中发生反应达到交联改性的目的, 在保证聚合体系稳定的基础上, 提高胶粘剂的可剥离性。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

丙烯酸丁酯 (BA): 工业级, 福州金凤涂料有限公司; 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸 (AA): 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 十二烷基硫酸钠 (SDS): 化学纯, 天津市大茂化学试剂厂; 过硫酸钾 (KPS): 分析纯, 上海恒信化学试剂有限公司; 氨

* 通讯联系人 wyzhang@fzu.edu.cn

作者简介: 陈思佳, 男, 1989 年生, 硕士研究生, 主要从事水性聚合物乳液合成与改性方面的研究。

水: 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 双丙酮丙烯酸酰胺 (DAAM)、己二酰肼 (ADH): 工业级, 福建石狮德彩化工科技有限公司。

超级恒温水槽: DKB-501A, 上海精宏实验设备有限公司; 超声波清洗器: BX3200HP, 上海新苗医疗器械制造有限公司; 电热鼓风干燥箱: DHG-9030A, 上海一恒科学仪器有限公司; 数显黏度计: NDJ-95, 上海天平仪器厂; 可调式涂膜器: KTQ-II, 上海魅宇仪器设备有限公司; 胶带初粘性试验机: TD-307D, 东莞市大全仪器设备有限公司; 电子万能试验机: CMT2203, 深圳市新三思试验设备有限公司。

1.2 压敏胶乳液的制备

将 BA、MMA、AA、SDS 和去离子水加入锥形瓶中, 混合均匀, 然后超声 20 min 进行预乳化; 取出 1/3 预乳化液, 倒入恒温 80 °C 的三口烧瓶中, 开启搅拌器, 用恒压滴液漏斗向反应瓶中滴加总量 1/3 的 KPS 水溶液, 控制 30 min 滴完; 同时, 向剩下的预乳化液中加入交联单体 DAAM, 超声乳化 20 min, 再加入剩余的 KPS 溶液, 摇匀; 待 KPS 水溶液滴完后, 继续滴加混有 DAAM 和 KPS 的预乳化液, 2~3 h 滴完, 而后保温 1 h; 将反应体系降温至室温, 用氨水调节 pH 至 8, 最后向反应瓶中加入 ADH, 搅拌 5 min 后过滤、出料, 得到聚丙烯酸酯压敏胶乳液。

用涂膜器将压敏胶乳液均匀涂在 BOPP 薄膜上, 放入烘箱中 80 °C 下烘干, 即得压敏胶胶带。

1.3 性能测试

1.3.1 固含量和产率的测定

参照 GB/T 11175—2002, 称取 1.0~1.5 g 聚丙烯酸酯乳液平铺于表面皿上, 放入烘箱中 (105±2) °C 干燥数小时, 取出冷却至室温称量, 再放入烘箱中干燥, 直至两次称量差值不超过 0.001 g, 按以下两式计算乳液固含量和聚合物产率。

$$\text{固含量} = \frac{\text{乳液样品烘干后的质量}}{\text{乳液样品质量}} \times 100\%$$

$$\text{聚合物产率} = \frac{(\text{固含量} \times \text{乳液总质量} - \text{不挥发组分总质量})}{\text{单体总质量}} \times 100\%$$

1.3.2 乳液凝胶率的测定

反应结束后, 收集瓶壁、滤网和搅拌桨上的白色凝胶, 用去离子水洗净凝胶上残留的乳液, 放入烘箱中 (105±2) °C 干燥数小时, 取出冷却至室温称量, 再放入烘箱中干燥, 直至两次称量差值不超过 0.001 g, 按下式计算凝胶率。

$$\text{凝胶率} = \frac{\text{凝胶干燥后的质量}}{\text{单体总质量}} \times 100\%$$

1.3.3 乳液表观黏度的测定

按照 GB/T 2794—1995 测定。

1.3.4 乳液贮存稳定性

将压敏胶乳液装于玻璃瓶中, 室温放置一定时间, 观察乳液是否分层或沉淀。

1.3.5 压敏胶带初粘性测定

按照 GB/T 4852—2002 测定。

1.3.6 压敏胶带持粘性测定

参照 GB/T 4851—1998 测定。分别在试样加载砝码悬挂 1、6、24 h 时, 观察胶带的位移大小或试样是否脱落。

1.3.7 压敏胶带 180°剥离强度测定

按照 GB/T 2792—1998 测定。

2 结果与讨论

2.1 引发剂用量对聚合反应及压敏胶乳液性能的影响

2.1.1 引发剂用量对聚合物乳液性能的影响

表 1 引发剂用量对聚丙烯酸酯乳液性能的影响

Tab 1 Effect of initiator amount on the properties of emulsion

引发剂质量分数/%	固含量/%	凝胶率/%	产率/%	贮存稳定性
0.20	34.92	3.04	86.91	2 d 内乳液结块
0.30	36.23	1.40	90.27	7 d 内乳液结块
0.40	39.17	2.38	97.86	6 个月未出现分层
0.50	38.55	3.02	96.27	6 个月未出现分层
0.60	38.59	3.74	96.36	6 个月未出现分层
0.70	39.69	0.32	99.20	6 个月未出现分层
0.80	39.15	1.07	97.80	6 个月未出现分层
0.90	38.99	1.55	97.38	6 个月未出现分层

选用 KPS 作为引发剂, 引发剂用量对聚丙烯酸酯乳液性能的影响见表 1。由表 1 可知, 引发剂用量太低时, 无法为反应提供足够的自由基, 造成单体转化率低, 反应结束后仍有很多单体残留, 使乳液不稳定, 产生冻胶。随着引发剂用量的增加, 聚合物产率明显提高; 当引发剂用量达到单体质量的 0.4% 后, 单体基本反应完全, 乳液中几乎没有残留单体, 产率的高低主要由凝胶率决定, 凝胶率升高则固含量降低, 产率也就降低。观察凝胶量的变化趋势, 可发现当引发剂用量低时, 反应的凝胶率较高; 当引发剂用量提高到 0.7% 后, 凝胶率会明显降低, 而后继续提高引发剂用量, 凝胶率则又会有所升高。这是因为本实验采用半连续加料法, 引发剂用量不充足可能导致滴入的单体不能及时反应, 造成单体累积, 液滴相内反应几率增加, 导致聚合反应不平稳, 凝胶率升高; 而引发剂用量太高, 会使聚合反应过于剧烈, 也会造成凝胶率升高。为了保证聚合反应有较高的产率和较低的凝胶量, 引发剂用量取单体质量的 0.7% 较合适。

2.1.2 引发剂用量对压敏胶 180°剥离强度的影响

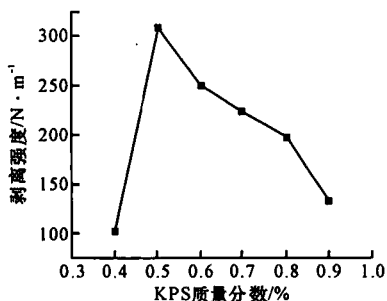


图1 引发剂用量对压敏胶带 180°剥离强度的影响

Fig 1 Effect of initiator amount on 180° peel strength

引发剂用量对压敏胶带 180°剥离强度的影响见图1。从图1可以看出,随着引发剂用量的增加,压敏胶带 180°剥离强度先剧增而后逐步下降。这是因为引发剂的用量太低时,聚合物的摩尔质量大,胶膜对被粘物表面的润湿能力差,胶膜与被粘物表面的作用力不足,因此剥离强度低^[7];而引发剂用量过多时,聚合产物的摩尔质量太小,造成胶粘剂内聚力降低,同样使剥离强度降低。

2.2 乳化剂用量对聚合反应及压敏胶乳液性能的影响

2.2.1 乳化剂用量对聚合物乳液性能的影响

表2 乳化剂用量对乳液性能的影响

Tab 2 Effect of emulsifier amount on the properties of emulsion

乳化剂质量 分数/%	固含量 /%	凝胶率 /%	产率 /%	表观黏度 /mPa·s	贮存 稳定性
2.0	36.26	5.01	90.41	10	6个月未出现分层
2.5	37.53	4.98	93.60	13	6个月未出现分层
3.0	39.69	0.32	99.20	18	6个月未出现分层
3.5	39.23	1.48	98.01	24	6个月未出现分层
4.0	39.01	1.12	97.41	27	6个月未出现分层

选用 SDS 作为乳化剂,乳化剂用量对聚丙烯酸酯乳液性能的影响见表2。从表2中可以看出,随着乳化剂用量增加,聚合反应稳定性先增加而后有所降低。乳化剂用量太低会使反应中部分乳胶粒发生失稳,造成较高的凝胶率;乳化剂用量高时,使得反应体系中增溶胶束数量增多,聚合速率加快,也会造成凝胶率有所增高。此外,在压敏胶粘附到被粘物表面后,乳化剂等小分子会从胶层向被粘物表面迁移,容易在剥离后产生“白影”,造成对被粘物表面的污染。所以,在能保证聚合反应稳定进行的情况下,乳化剂用量越少越好,这里乳化剂用量以单体质量的3%为宜。

2.2.2 乳化剂用量对压敏胶 180°剥离强度的影响

引发剂用量对压敏胶带 180°剥离强度的影响见图2。由图2可知,压敏胶带 180°剥离强度随着乳化

剂用量的增加而降低。这是因为在胶膜干燥的过程中,乳化剂会从胶层内部向胶层表面迁移^[8],在胶层与被粘物表面之间形成一层连续或不连续的非粘性薄膜^[9],降低了胶粘剂对被粘物表面的粘附作用。

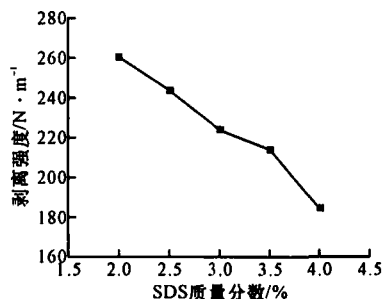


图2 乳化剂用量对压敏胶带 180°剥离强度的影响

Fig 2 Effect of emulsifier amount on 180° peel strength

2.3 搅拌速率对聚合反应的影响

表3 搅拌速率对聚合反应的影响

Tab 3 Effect of agitation rate on the polymerization

搅拌速率/r·min ⁻¹	固含量/%	凝胶率/%	产率/%
210	38.41	1.02	95.89
240	39.67	0.32	99.14
270	38.56	3.94	96.26

搅拌对乳液聚合体系的分散稳定以及热量传递、质量传递都有很大的影响^[10]。本文考察了搅拌转速对乳液聚合的影响,结果见表3。从表3中可以看出,当搅拌速率偏低时,单体在体系中不能充分的混合和分散,不利于聚合反应的进行,导致聚合物产率较低;而当搅拌速率偏高时,乳胶粒子间碰撞得比较剧烈,粒子聚并几率增加,使得凝胶率升高,也对聚合反应不利。故搅拌转速控制在 240 r/min 较适宜。

2.4 软硬单体质量比对压敏胶力学性能的影响

固定 AA 用量为单体总质量的 2%,考察了软单体 BA 与硬单体 MMA 的质量比对压敏胶力学性能的影响,结果见表4。由表4可知,随着 BA 用量的增大,压敏胶的初粘性提高,持粘性变差。这是由于随着软单体比例增高,共聚物的流动性增强,对被粘物表面的润湿性改善,体现为初粘力的提高,但是由于内聚力的降低,压敏胶在悬挂实验中易发生蠕变,持粘性变差。

从表4中还能看出,随着 BA 用量的增大,压敏胶的剥离强度呈现先增大后减小的趋势。这是因为软单体含量过低时,共聚物玻璃化转变温度高,流动性差,难以润湿被粘物表面,剥离强度低;而当软单体含量太高时,压敏胶的内聚力不足,剥离时发生内聚破坏,导致剥离强度降低,并在被粘物表面留下残

表 4 软硬单体质量比对压敏胶力学性能的影响

Tab 4 Effect of the ratio of soft/hard monomers on the mechanical performance of adhesive

BA/MMA 质量比	初粘力 /球号	持粘力			剥离强度/ $N \cdot m^{-1}$	剥离后残胶情况
		1 h 位移/mm	6 h 位移/mm	24 h 位移/mm		
70/28	5	无明显位移	无明显位移	0.8	131	无残胶
75/23	9	无明显位移	0.2	已脱落	202	无残胶
80/18	10	0.2	2.0	已脱落	225	无残胶
85/13	10	0.8	已脱落	-	170	少量残胶
90/8	14	2.8	已脱落	-	151	大量残胶

表 5 DAAM 用量对压敏胶力学性能的影响

Tab 5 Effect of DAAM amount on the mechanical performance of adhesive

DAAM 质量分数/%	初粘力 /球号	持粘力			剥离强度 / $N \cdot m^{-1}$	粘贴 15 d 后剥离 的残胶情况
		1 h 位移/mm	6 h 位移/mm	24 h 位移/mm		
0	10	无明显位移	2.0	已脱落	225	大量残胶
1.0	7	无明显位移	1.0	已脱落	157	无残胶
2.0	8	无明显位移	无明显位移	0.5	130	无残胶
3.0	7	无明显位移	无明显位移	无明显位移	127	无残胶
4.0	6	无明显位移	0.7	已脱落	121	无残胶

胶。当 BA 与 MMA 质量比为 80/18 时, 压敏胶的初粘力、持粘力和剥离强度都比较适中, 且剥离后无残胶, 综合性能较优。

2.5 交联单体用量对压敏胶力学性能的影响

在压敏胶带从被粘物表面上剥离时, 内聚力大于粘附力才不会发生内聚破坏。为了提高压敏胶的内聚力, 本实验采用 DAAM/ADH 室温自交联体系对压敏胶进行改性。DAAM 在聚合反应中通过共聚接入聚合物链, 反应结束后再加入 ADH, 在成膜过程中酮羰基和酰肼基团之间发生反应而使聚合物链交联。DAAM 用量对压敏胶力学性能的影响见表 5。

由表 5 可知, 加入 DAAM 会降低压敏胶的初粘性, 这是由于交联使共聚物由线型变成网状, 提高了内聚力, 降低了聚合物的流动性, 阻碍了压敏胶对被粘物表面的润湿; 同时, 加入一定量 DAAM 能改善压敏胶的持粘性, 这也归功于内聚力的提高; 但是 DAAM 用量太高又会使持粘性变差, 这是由于此时摩尔质量和内聚力太大, 压敏胶难以润湿被粘物表面; 此外, 压敏胶的 180°剥离强度随着 DAAM 用量的增加而降低, 这也是受压敏胶对被粘物表面润湿变差的影响。

考虑到 DAAM 用量超过 2% 后, 对剥离强度的降低作用已经不如之前明显, 且过高的交联剂用量会影响乳液贮存稳定性并增加成本, 因此 DAAM 的用量取 2% 较好。

3 结论

采用预乳化半连续乳液聚合工艺制备可剥离型聚丙烯酸酯压敏胶乳液, 通过考察不同因素对压敏胶乳液的制备与性能的影响, 确定了较佳的工艺条件: 控制反应温度 80 °C, 搅拌转速 240 r/min, 引发剂用量为单体质量的 0.7%, 乳化剂用量为单体质量的 3%, 软硬单体质量比为 80/18, 交联单体 DAAM 用量为单体质量的 2%。在此条件下, 聚合反应过

程稳定, 制备出的压敏胶具有较好的初粘性、持粘性和较低的剥离强度, 且易于剥离, 剥离后无残胶。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 张爱清. 压敏胶粘剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] CZECH Z. Solvent-based pressure-sensitive adhesives for removable products [J]. *Int J Adhes Adhes*, 2006, 26: 414-418.
- [4] 何敏, 张秋禹, 李延锋, 等. 压敏胶(带)的可剥离性能的研究进展 [J]. *中国胶粘剂*, 2008, 17 (1): 44-49.
- [5] 朱晓丽, 王海艳, 孔祥正, 等. 室温自交联丙烯酸酯乳液的制备与表征 [J]. *高分子学报*, 2009 (5): 471-477.
- [6] 蒋硕健. 双丙酮丙烯酰胺与己二酰肼在水乳液与水溶性聚合物后交联中的应用 [J]. *中国涂料*, 2003 (3): 24-28.
- [7] 邓传禹. 乳液型丙烯酸酯医用压敏胶的研制 [J]. *中国胶粘剂*, 2004, 13 (5): 19-21.
- [8] QIE L, DUBÉ M. The influence of butyl acrylate/methyl methacrylate/2-hydroxy ethyl methacrylate/acrylic acid latex properties on pressure sensitive adhesive performance [J]. *Int J Adhes Adhes*, 2010, 30 (7): 654-664.
- [9] 武鹏, 冯小平, 齐晔华, 等. 保护膜用压敏胶剥离强度增幅研究 [J]. *中国胶粘剂*, 2010, 19 (6): 46-49.
- [10] OPREA S, DODITA T. Influence of agitation during emulsion polymerization of acrylic-styrene latexes on end product properties [J]. *Prog Org Coat*, 2001, 42 (3-4): 194-201.

(本文于 2013-10-08 收到)