

保护膜用耐高温溶剂型丙烯酸酯压敏胶的研究

何敏^{1,2}, 张秋禹¹, 程金奎², 吴军利²

(1. 西北工业大学理学院, 陕西省西安市 710072; 2. 西安向阳航天材料股份有限公司, 陕西省西安市 710025)

摘要:以丙烯酸酯为原料,通过改进的溶液聚合工艺,研制了表面保护膜用丙烯酸酯压敏胶。研究表明,聚合工艺(反应温度、单体浓度等)对压敏胶的耐高温性能有显著影响;丙烯酸可提高压敏胶的内聚强度;随着交联剂的用量从0.5%增大至1.5%,压敏胶的耐高温性能显著增加;当交联剂的用量为1.5%时,用该胶制成的保护膜可通过100℃,24h的耐热性能实验;提高剥离速度会导致保护胶带180°剥离强度的增加。

关键词:丙烯酸酯;压敏胶粘剂;聚合工艺;交联;耐高温性能;剥离强度;粘弹性。

中图分类号:TQ433.436:TQ436.3 **文献标识码:**B **文章编号:**1004-2849(2006)12-0035-04

0 前言

表面保护膜是一种对其他材料表面具有保护功能的膜状材料,它主要以聚烯烃薄膜为基材,以橡胶或丙烯酸酯聚合物为压敏胶粘剂,经涂布干燥等方法加工而成。产品主要用于各种表面状况要求较高的产品的包装保护,如不锈钢板、镜面钢板、铝塑复合板、彩色钢板、各种有机板、显示器屏面、塑料异型材、塑钢门窗等,以防止其在搬运、加工、贮存及安装使用过程中表面划伤、污染和磨损等,从而使物品保持良好的外观,提高产品的等级和成品率。其市场十分巨大^[1]。

相对于压敏胶的其它应用领域而言,表面保护膜作为一种重要的可剥离压敏胶带,其压敏胶要根据各种各样的被保护材料的表面特性选用合适的胶种,做到既好贴,又好撕,尤其是从被保护表面剥离时,不能留有任何残胶。Istvan Benedek认为,保护胶带最重要的性能是它的再剥离性能,他认为,好的再剥离性能主要从压敏胶很高的内聚力、对基材优异的“锚固力”和剥离强度随时间缓慢的增长率等三个方面来获得^[2]。我国在高性能保护胶带用压敏胶方面的理论和应用研究与美国、欧洲、日本等西方发达国家的差距很大。

当前,丙烯酸酯乳液型压敏胶获得了较快的发展,但与丙烯酸酯溶剂型压敏胶而言,乳液型压敏胶的粘接性能、内聚强度都不如单体组成相同的溶剂

型压敏胶^[3]。此外,乳液型压敏胶的耐水性、耐低温性和聚合稳定性、涂膜质量较差。所以,溶剂型丙烯酸酯压敏胶在保护膜应用领域仍然占有相当重要的地位。

本研究通过对聚合工艺和单体组成的研究,提高了溶剂型丙烯酸酯压敏胶的内聚强度和耐温性能,降低保护膜产品在实际使用过程中掉胶的风险。作者以高聚物的粘弹性理论为基础,分析了保护胶带耐高温老化试验的合理性与剥离速度对剥离强度的影响趋势。

1 实验部分

1.1 原材料及实验仪器

丙烯酸(AA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸羟丙酯(HPA)、乙酸乙酯等为工业级,混和溶剂(自配),交联剂(拜尔公司产品),过氧化苯甲酰(分析纯)。

1.2 溶液合成

1.2.1 常规的聚合方法

先将各种单体按设计好的配比混合均匀,备用。在装有回流冷凝管、温度计、搅拌器、滴液漏斗的四口烧瓶中加入1/3的混和单体、1/3的乙酸乙酯和第一份引发剂溶液,搅拌下升温至78℃反应

收稿日期:2006-09-19。

作者简介:何敏(1973-),湖北黄冈人,工程师,西北工业大学理学院应用化学系博士生,主要从事聚合物基复合材料和高分子材料的研究工作,现任西安向阳航天材料股份有限公司技术质量部经理,负责高性能保护膜用压敏胶的研发工作。

1h 左右,加入 1/3 的混和单体、1/3 的乙酸乙酯和第一份引发剂溶液升温至 80℃左右反应 2h, 然后加入余下的 1/3 的混和单体和 1/3 的乙酸乙酯, 并补加第三份引发剂溶液在 80℃左右反应 3h 后降至常温出料。

1.2.2 改进的聚合方法

将混和单体和自配的混和溶剂一次性加入反应烧瓶中。开动搅拌并水浴加热升温至出现回流时,保证回流状态 3~5min 后匀速滴加第一份引发剂溶液, 回流反应 1h。在不断回流下匀速滴加第二份引发剂溶液, 继续回流反应 2h。再在不断回流下匀速滴加第三份引发剂溶液, 继续回流反应 3h。搅拌下冷却反应液至室温后出料。在整个反应过程中保证每分钟有 20~50 个回流液滴, 以防冷空气吸入。反应过程中温度控制在 (72±1)℃左右。

1.3 性能测试

1.3.1 保护胶带的制作

将胶液用线径为 50μm 的线棒涂布器均匀涂布在厚度为 40μm 的 PE 黑白膜上, 90℃烘烤 1min, 即可制得压敏胶带。PE 薄膜涂胶面经表面电晕, 表面张力大于 4.0×10⁻⁴N。

1.3.2 固含量

按 GB 2798-1981 进行测试。

1.3.3 胶液粘度

按 GB 2798-1981 进行测试, 测试仪器为上海精密科学仪器有限公司的 NDJ-4 旋转式粘度计。

1.3.4 180℃剥离强度

按 GB/T 2792-1998 进行测试, 测试仪器为济南兰光机电技术发展中心的 BLD-200S 型电子剥离试验机。

1.3.5 持粘性能

按 GB/T 4851-1998, 记录下完全脱落的时间, 测试仪器为济南兰光机电技术发展中心的 CZY-S 持粘性测试仪。

1.3.6 耐高温性能测试

按 180℃剥离强度测试制样方法, 将待测压敏胶带贴在镜面不锈钢板上, 放置于不同温度下的恒温烘箱中, 放置 24h, 然后冷却至室温后剥开胶片, 如镜面不锈钢板上未出现残胶, 用符号“-”表示; “+”表示有残胶, 但不严重; “++”表示残胶现象比较严重; “+++”表示残胶现象十分严重, 镜面不锈钢板上有一层薄薄的残胶。

2 结果与讨论

2.1 聚合工艺和丙烯酸对压敏胶性能的影响

从表 1 中可看出: 聚合工艺对压敏胶的性能影响较大, 采用改进聚合工艺的压敏胶的内聚强度明显优于常规聚合工艺。改进 2 反应体系的压敏胶具有最佳的性能。

表 1 采用不同的聚合工艺和丙烯酸含量的压敏胶的性能

反应体系	常规 1	常规 2	改进 1	改进 2
外观	浅黄色	浅黄色	近无色	近无色
固含量/%	30.1	29.2	31.8	32.0
粘度/mPa.s	440	420	860	1900
剥离强度/(N·25mm ⁻¹)	8.3	8.7	8.8	8.6
持粘性能/h	<1	14	43	85
耐高温性能	+++	++	+	-

注: 常规 1 和常规 2 反应体系按常规的聚合工艺进行聚合; 改进 1 和改进 2 反应体系按改进的聚合工艺进行聚合。常规 1 和改进 1 体系的配方组成相同, 均不含丙烯酸(AA); 常规 2 和改进 2 体系的配方组成相同, 同常规 1 和改进 1 体系相比, 配方组成中增加了 3 份丙烯酸(AA)。耐高温性能的测试条件为 55℃, 24h。

常规聚合工艺完全采用乙酸乙酯作溶剂, 乙酸乙酯的沸点在 78℃左右, 聚合反应温度较高(实际反应温度为 80℃左右), 而改进的聚合工艺以乙酸乙酯为主体溶剂, 加入了少量的低沸点溶剂, 共沸物的回流温度保持在 72℃左右, 反应始终在回流温度下进行。自由基共聚合的聚合动力学研究表明, 引发剂引发自由基共聚合时, 产物平均聚合度随温度的升高而降低^[4]。此外, 常规聚合工艺是将混和单体和溶剂分三次加入, 在三个反应阶段时单体的浓度分别为 27%、34%、40%。改进的聚合方法将混和单体一次加入, 反应时混和单体浓度为 46.5%。而高分子的动力学链长与单体浓度呈正比。尽管采用改进的聚合方法聚合时单体浓度较高, 但由于反应温度低, 反应比较柔和, 容易控制, 聚合过程中也没有产生爆聚和凝胶现象。在固含量和溶剂体系相同的情况下, 高聚物的溶液粘度随着高聚物的分子量的增大而增大。实验结果表明, 采用改进聚合工艺制得的压敏胶的溶液粘度明显高于常规聚合方法, 压敏胶的分子量较大, 内聚强度较高。

此外, 丙烯酸的加入也大大提高了压敏胶的内聚强度。Istvan Benedek 认为, 丙烯酸类的强极性单体共聚到高分子主链中会提高高聚物的 T_g, 从而提

高压敏胶的内聚强度。而高聚物 T_g 的提高可通过高分子链之间的偶极相互作用和氢键的作用来解释^[5]。

在保护胶带的耐高温性能测试条件下,压敏胶的本身粘度会大幅降低,呈现粘流态,这样,压敏胶对被保护表面的“湿润”能力大大提高,界面结合得更紧密,剥离强度会增加,剥离时产生内聚破坏的可能性提高。这种耐高温性能的测试主要是模拟保护胶带在自然使用条件下由于压敏胶的“冷流”特性而不断蠕变将会与被保护材料表面贴合得越来越紧,导致保护胶带难以剥离或剥离时产生残胶的老化现象。故耐高温性能的测试结果在一定程度上表征了压敏胶的内聚强度。试验结果也表明,耐高温性能和持粘性能的测试结果是一致的,两种测试方法是对压敏胶内聚性能的不同表征方法。

实际上,这种保护膜带的短时间高温老化试验性能与自然条件下保护胶带长时间室温作用下的性能的等同性是由高聚物的粘弹性决定的。众所周知,高聚物的粘弹行为存在时温等效原理。因此,同一个力学松弛现象,既可以在较高的温度下,在较短的时间内观察到,也可以在较低的温度下较长的时间内观察到^[6]。因此升高温度和延长观察时间对分子运动是等效的。保护胶带在自然使用条件下对被保护材料的剥离强度随放置时间的增长实际上就是一种力学松弛现象,因此可以通过短时间高温作用后剥离强度的增长来等效转换。时温等效原理对保护胶带的可剥离性能的研究有重要的实用意义。作者认为,利用时间和温度的这种对应关系,我们可以对不同温度作用下测得的保护胶带对被保护材料剥离强度的增长换算成保护胶带在实际使用条件下的剥离强度的累积速度,从而预知保护胶带的可剥离性能,也就是使用寿命。国外早有学者开展这方面的研究,我国保护膜(可剥离胶带)行业在这方面的研究几乎是空白。

2.2 交联剂对压敏胶性能的影响

交联剂会使压敏胶主体聚合物发生交联反应,可大大提高共聚物的分子量和持粘力^[7]。提高分子量可使压敏胶的本身粘度增加,不利于胶粘剂在被粘表面的流动和湿润,降低了界面粘合力,使压敏胶的剥离强度降低,但可使压敏胶的内聚强度和耐高温性能得以提高,从而满足可剥离的保护胶带低剥离强度、高内聚力的特性。保护膜用溶剂型丙烯酸酯压敏胶一般都会在配方中引入含羟基的丙烯酸酯

单体,为下一步与异氰酸酯类交联剂反应打下基础。表 2 为采用 Bayer 公司异氰酸酯类交联剂加入到性能最优的改进 2 体系的压敏胶的性能测试结果。

表 2 交联剂用量对压敏胶性能的影响

交联剂用量/%	剥离强度/(N·25mm ⁻¹)	耐热性能(55℃,24h)	耐热性能(85℃,24h)	耐热性能(100℃,24h)
0	8.6	-	+++	/
0.5	3.7	/	++	/
1.0	2.7	/	-	+
1.5	2.2	/	-	-

注:未加交联剂时 85℃,24h 耐热性能测试后镜面不锈钢板上有一层薄薄的胶,掉胶面积接近 100%;交联剂用量为 0.5%,85℃,24h 耐热性能测试时镜面不锈钢板上掉胶面积超过 50%;交联剂用量为 1.0%,100℃,24h 耐热性能测试三块实验钢板上有一块出现极轻微的掉胶。

表 2 的试验结果显示,当交联剂用量为 1.5% 时,保护胶带的剥离强度可降至 2N/25mm 左右,可通过 100℃,24h 的耐高温老化试验,非常适合保护胶带的要求。

D.Satas 提出,可剥离胶带的可剥离性能的获得可从两种压敏胶的使用来获得:一种压敏胶必须具有较低的初粘性能(低的粘流性能)和高的弹性;这种压敏胶对被保护材料表面的“润湿”性能差,剥离力增长缓慢,可采用加填料、交联、结晶等方法来实现;另一种压敏胶必须具有高的初粘性能和低的弹性模量,这种压敏胶对被保护材料表面的“润湿”能力很强,可在较短的时间内达到界面粘接平衡,也会产生很小的剥离强度累积^[8]。就保护胶带这种初粘性能较差的可剥离胶带而言,应该属于 D.Satas 提到的第一种可获得可剥离性能的压敏胶。

2.3 剥离速度对压敏胶剥离强度的影响

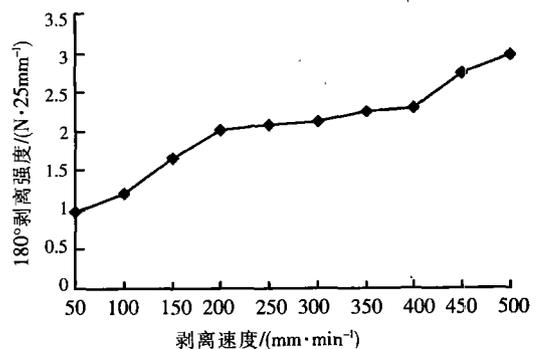


图 1 剥离强度与剥离速度的关系

图 1 为改进 2 反应体系的压敏胶加 1.5% 的异氰酸酯类交联剂在不同剥离速度下的剥离强度。尽管国内的保护膜生产厂家都把经高温老化试验后的保护膜在常温下是否能从被保护材料表面顺利地撕下来而不留残胶作为老化性能合格的最重要的出厂检验指标,但作者近年来的研究发现剥离的速度快慢对老化性能的检测结果影响很大,一般的情况下快撕时较易产生掉胶现象,但个别压敏胶中会倾向于在慢撕的情况下产生掉胶,实际情况十分复杂。而国内目前尚无保护膜性能检测的统一标准,给保护膜产品的生产和应用带来了一些困难。作者认为,研究保护胶带在不同剥离速度下的行为具有比较重要的现实和理论价值。

由图 1 可见,该种压敏胶的剥离强度随剥离速度的增加而增大,当剥离速度从 50mm/min 增大到 500mm/min 时,剥离强度几乎增大了两倍,在较低的剥离速度范围内剥离强度随剥离速度的增加增长较快,且在 200mm/min 到 400mm/min 的剥离速度范围内,剥离强度出现一个比较稳定的平台区。这种现象是高聚物的粘弹性的典型表现。压敏胶是典型的具有粘弹性的高分子材料。Istvan Benedek 认为压敏胶分子在低的剥离速率下主要表现的是粘性特征,而高分子的粘性组分主要是消耗能量,导致抵抗剥离的力较小;在高的应变速率作用下缠在一起的压敏胶的分子链没有足够的时间来相互松开,粘性流动被阻止,这时弹性模量就会增加,导致高分子内聚强度增加,剥离强度也会相应地增大^[9]。在高的剥离速度情况下压敏胶的弹性行为占主导,而高聚物的高弹行为特性与时间无关,所示高剥离速率下的压敏胶的剥离强度与剥离速度的关系不十分明显。

3 结 论

(1) 采用先进的聚合工艺,成功研制出具有较好耐热性能的溶剂型压敏胶。在加入适量的交联剂的情况下,可将剥离力调至 2N/25mm 左右,适应表面保护胶带的应用,可通过 100℃,24h 耐热性能测试,性能优异。

(2) 保护胶带用压敏胶是典型的粘弹性高聚物,其高温老化试验的合理性与剥离强度对剥离速度的依赖性均可以从粘弹性来解释。

参考文献

- [1] 杨玉昆,吕凤亭.压敏胶制品技术手册[M].第 1 版,北京:化学工业出版社,2004,570-575
- [2] ISTVAN BENEDEK. Pressure sensitive adhesives and applications[M]. Second Edition, New York: Basel, 26-28
- [3] 潘祖仁.高分子化学[M].第 1 版,北京:化学工业出版社,1986
- [4] T STAIKU, M MICUTZ, M LECA. Electrostatically and electrosterically stabilized latices of acrylic copolymers used as a pressure-sensitive adhesives[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, (53): 56-62
- [5] ISTVAN BENEDEK. Pressure sensitive adhesives and applications[M]. Second Edition, New York: Basel, 100-101
- [6] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理[M].第 1 版,复旦大学出版社,1990
- [7] 张爱清.压敏胶粘剂[M].第 1 版,北京:化学工业出版社,2002,134-135
- [8] D SATAS. Adhesive Age. 1988, 28(8): 45
- [9] ISTVAN BENEDEK. Pressure sensitive adhesives and applications[M]. Second Edition, New York: Basel, 6-7

Study on heat resistance solvent based acrylic pressure-sensitive adhesive for protective film

HE Min^{1,2}, ZHANG Qiu-yu¹, CHENG Jin-kui², WU Jun-li²

- (1. School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;
2. Xi'an Sunward Aerospace Materials Co., Ltd., Xi'an 710025, China)

Abstract: Acrylic pressure sensitive adhesives for protective film were prepared via solution polymerization using acrylic monomers. Studies indicated that polymerization process (polymerization temperature, the monomer concentration) had great effect on the property of heat resistance of the adhesives. Acrylic acid enhanced the cohesion of the adhesives. Research showed the property of heat resistance of the adhesive was greatly improved with the increase of cross-linking agent from 0.5% to 1.5%. The protective film using 1.5% cross linking agent passed the heat resistance test of 100℃ for 24h. The peel strength increases with increasing peeling rate.

Keywords: acrylate; pressure sensitive adhesive; polymerization process; cross linking; heat resistance; peel strength; viscoelasticity