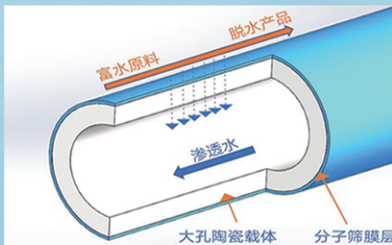
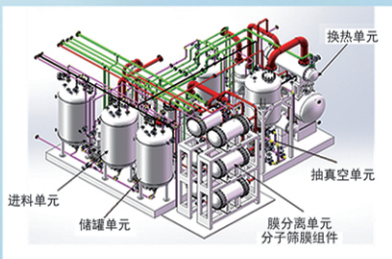




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



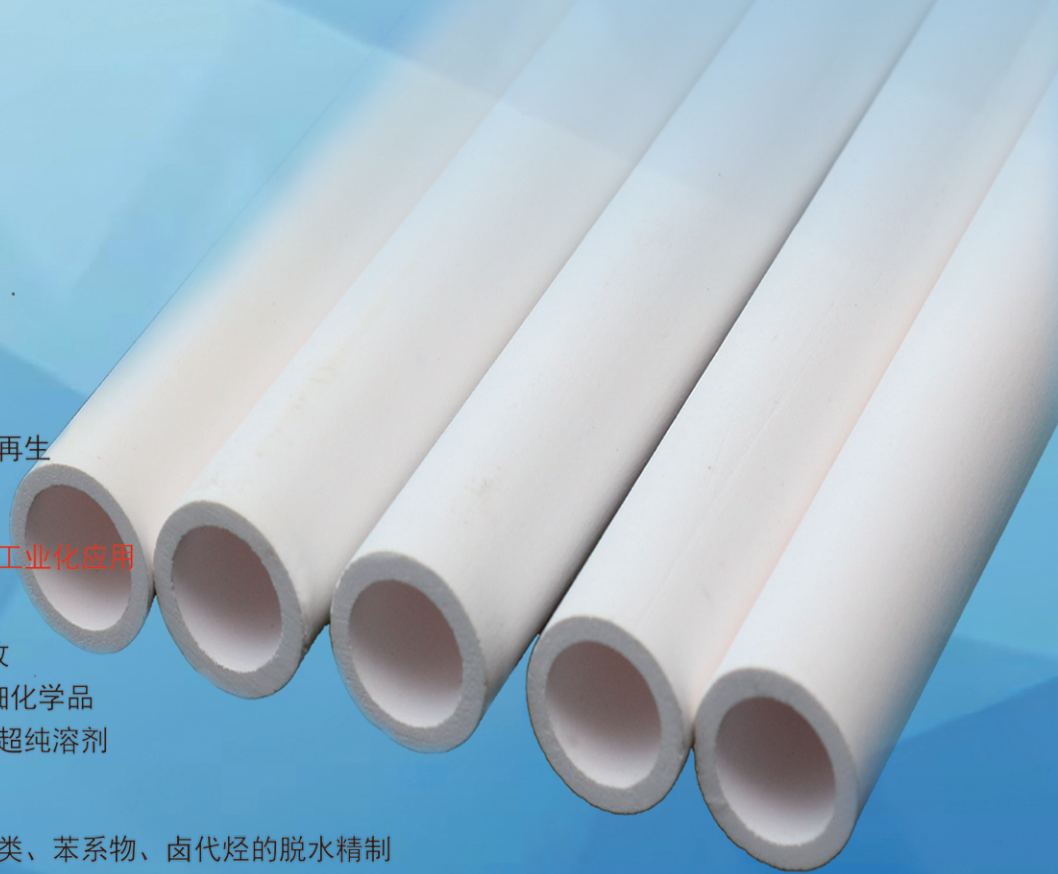
网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化
IChemE全球 创新产品冠军
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



黏合剂

耐暗影水性聚丙烯酸酯乳液压敏胶黏剂的制备

罗丹¹, 王志政², 张耘瑞¹, 李昌诚^{1*}

(1. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 2. 青岛海誉新材料有限公司, 山东 青岛 266000)

摘要: 以丙烯酸羟乙酯 (HEA)、丙烯酸 (AA)、丙烯酸丁酯 (BA) 为反应单体, 采用半连续种子乳液聚合法合成了水性聚丙烯酸酯乳液, 将其进行后处理制备成乳液压敏胶黏剂。采用 FTIR、TEM、TG 对样品进行了表征, 对其粒径、黏度进行了测试。考察了引发剂 (过硫酸铵) 用量 (以反应单体总质量计, 下同)、搅拌转速、反应温度和保温时间对聚丙烯酸酯乳液和乳液压敏胶黏剂性能的影响, 探究了外加交联剂种类和用量 (以聚丙烯酸酯乳液的质量计, 下同)、真空处理时间对乳液压敏胶黏剂性能的影响。结果表明, 引发剂用量 0.4%、搅拌转速 700~800 r/min、反应温度 85 °C、保温时间 2 h 条件下制备的聚丙烯酸酯乳液 (PSA-1 乳液) 及乳液压敏胶黏剂 PSA-1 的各项性能较好; 以氮丙啶为外加交联剂, 其用量为 1.0% 和 1.5% 时, 乳液压敏胶黏剂的耐暗影性能较优异; 真空处理 PSA-1 乳液 60 min 时制备的乳液压敏胶黏剂 PSA-1-60 同时具有较优异的黏结性能及耐暗影性能, 其初黏力为 25#, 180°剥离强度为 1.85 N/cm, 测试镜面板表面无可见暗影。

关键词: 乳液聚合; 聚丙烯酸乳液; 压敏胶黏剂; 表面保护膜; 耐暗影; 黏合剂

中图分类号: TQ436.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 01-0215-09

Preparation of shadow-resistant aqueous acrylic emulsion pressure-sensitive adhesive

LUO Dan¹, WANG Zhizheng², ZHANG Yunrui¹, LI Changcheng^{1*}

(1. Key Laboratory of Marine Chemical Theory and Engineering Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China; 2. Qingdao Hirenown New Material Co. Ltd., Qingdao 266000, Shandong, China)

Abstract: A water-based polyacrylate emulsion was prepared from semi-continuous seed emulsion polymerization of hydroxy ethyl acrylate (HEA), acrylic acid (AA) and butyl acrylate (BA), and then further processed into an emulsion pressure-sensitive adhesive. The samples obtained were characterized by FTIR, TEM and TG, and measured for particle size and viscosity. The effects of initiator (ammonium persulfate) amount (based on the total mass of reactive monomer, the same below), stirring speed, reaction temperature and holding time on the properties of polyacrylate emulsion and emulsion pressure-sensitive adhesive were analyzed, while the influence of type and amount of additional crosslinking agent (based on the mass of polyacrylate emulsion, the same below) as well as vacuum treatment time on the properties of emulsion pressure-sensitive adhesive were discussed. The results indicated that the polyacrylate emulsion (PSA-1 emulsion) and emulsion pressure-sensitive adhesive PSA-1, prepared under the conditions of initiator amount 0.4%, stirring speed ranging from 700 to 800 r/min, reaction temperature 85 °C, and holding time 2 h, displayed better properties. The emulsion pressure-sensitive adhesive prepared using aziridine as additional crosslinking agent with amount of 1.0% and 1.5% exhibited more excellent shadow resistance. The emulsion pressure-sensitive adhesive PSA-1-60 prepared by vacuum treatment of PSA-1 emulsion for 60 min had excellent bonding properties and shadow resistance, with the initial adhesion was

收稿日期: 2023-12-19; 定用日期: 2024-03-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231096

基金项目: 山东省重点研发计划项目 (2022CXGC020401)

作者简介: 罗丹 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: sunnyLuoDan1998@126.com。联系人: 李昌诚 (1964—), 男, 教授级高级工程师, 硕士生导师, E-mail: lccqd@ouc.edu.cn。

25# and the peel strength of 1.85 N/cm at 180°. Additionally, no visible shadows on the surface of test mirror plate was detected.

Key words: emulsion polymerization; polyacrylic acid emulsions; pressure-sensitive adhesives; surface protective films; resistance to dark shadows; adhesives

聚丙烯酸酯乳液是一类具有良好水溶性的高分子聚合物材料, 主要以丙烯酸酯类化合物或甲基丙烯酸酯类化合物作为反应原料, 通过乳液聚合法制备^[1]。聚丙烯酸酯乳液具有较好的机械稳定性、耐候性、成膜性、化学稳定性、耐腐蚀性等^[2-5], 广泛用于涂料^[6]、胶黏剂^[7-8]、多功能膜^[9]、医用高分子材料^[10-11]、纳米材料^[12]等领域。随着乳液聚合技术的日益发展, 聚丙烯酸酯乳液涂膜可作为水性涂料的基础材料广泛用于水性防腐涂料、建筑涂料和木材涂料等行业^[13-14]。同时, 由于聚丙烯酸酯乳液具有良好的附着力和优异的黏结性, 常用作胶黏剂^[15]。

聚丙烯酸酯乳液压敏胶黏剂是以一定单体配比的(甲基)丙烯酸酯类化合物为单体, 在以水为分散介质辅加其他助剂条件下, 通过自由基乳液聚合制备而得。尽管聚丙烯酸酯乳液压敏胶黏剂的耐水性与耐溶剂性略差, 但是随着高位阻单体和功能性单体的引入和固化交联方式的丰富化, 乳液型胶黏剂的性能正在不断接近溶剂型^[16]。聚丙烯酸酯乳液的常用制备方法为半连续种子乳液聚合法^[17], 该法反应条件温和可控, 有利于控制乳胶粒径大小, 可以制备出乳胶粒分布均匀的聚丙烯酸酯乳液。同时, 通过乳液聚合法制备聚丙烯酸酯乳液操作简单, 且水作为分散介质不会对环境造成有机污染, 对人体健康危害也较小^[18]。

胶黏剂已基本满足包装业中对胶带的性能要求, 但是在表面保护方面, 胶带使用后揭除时会出现暗影残留, 导致基材表面受到污染。目前, 对暗影产生的原因鲜见详细探究。通常认为, 造成暗影的原因主要有三方面: 一是有小分子单体未参与聚合反应或者交联密度较低导致内聚强度较弱; 二是静电作用的影响; 三是水气作用的影响。

本文拟以丙烯酸羟乙酯(HEA)、丙烯酸(AA)、丙烯酸丁酯(BA)为反应单体, 采用半连续种子乳液聚合法合成水性聚丙烯酸酯乳液并制备乳液压敏胶黏剂, 再通过外加交联剂或真空处理的方法改善乳液压敏胶黏剂的耐暗影性能。考察反应条件对聚丙烯酸酯乳液性能和乳液压敏胶黏剂性能的影响, 探究外加交联剂种类和用量、真空处理时长对乳液压敏胶黏剂黏结性能及耐暗影性能的影响。以期制备耐暗影水性聚丙烯酸酯乳液压敏胶黏剂的研究提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

HEA、AA、BA, 工业级, 青岛大唐化工有限公司; 十二烷基硫酸钠(SDS)、叔丁基过氧化氢(*t*-BH)、甲醛次硫酸氢钠(SFS)、硅烷偶联剂KH-560, 化学纯, 碳酸氢铵(AB)、过硫酸铵(APS)、氨水(AH), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 磺基琥珀酸单酯钠盐(A-501), 广东省佛山市昭景环保科技有限公司; Foamaster MO2190(WBA)消泡剂, 深圳市大洋新材料有限公司; 冷去离子水, 自制; 异氰酸酯固化剂(HW2100CN), 巴斯夫特性化学品(南京)有限公司; 氮丙啶, 上海化学试剂研究所有限公司。

RCD-1A 型可调高速匀浆机, 常州市亿能实验仪器厂公司; DV- I Prime 型旋转黏度仪, 美国 Brookfield 公司; Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度电位仪, 英国 Malvern 仪器有限公司; IFS-113V 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 德国 Bruker 公司; STA 449 F3 Jupiter 型同步 TG-DSC 热分析仪, 德国 Netzsch 公司; JEM-14000 Plus 型透射电子显微镜(TEM), 日本电子株式会社; BT100S-1 型大扭矩调速型蠕动泵(搭配 DT15-44 型泵头), 保定雷弗流体科技有限公司; A-1000S 型真空泵, 上海爱朗仪器有限公司; CZY-G 型初黏性测试仪, 济南赛成电子科技有限公司; UTM6202 型电子万能试验机, 深圳三思纵横科技股份有限公司。

1.2 方法

1.2.1 聚丙烯酸酯乳液制备

首先, 将 HEA (5.05 g)、AA (2.75 g)、BA (260.00 g)、SDS (2.00 g) 和冷去离子水 (90.00 g) 置于同一烧杯中, 用可调高速匀浆机在 15000 r/min 高速剪切作用下制备成分散均匀的预乳液; 然后, 向反应釜中加入 100.00 g 冷去离子水, 开动搅拌(转速为 700~800 r/min), 升温至 60 °C 时加入碳酸氢铵 (0.35 g) 和 A-501 (0.15 g), 升温至 70 °C 加入 10% (占预乳液总质量的百分数, 下同) 的预乳液, 升温至 85 °C 时加入引发剂过硫酸铵 (0.77 g), 达到最高温度 (85 °C) 3 min 左右开始滴加剩余 90% 预乳液和过硫酸铵 (0.30 g) 的混合液, 滴加时间控制在 3.0~3.5 h。滴加完毕继续保温 2 h 后, 降温至 65 °C, 加入叔丁基过氧化氢 (0.45 g), 10 min 后加

入甲醛次硫酸氢钠 (0.45 g), 30 min 后继续降温至 50 °C, 加入乙二醇 (0.50 g)、WBA (0.15 g)、氨水 (3.00 g); 最后, 降温至 38 °C 以下结束反应, 所制备的聚丙烯酸酯乳液记为 PSA-1 乳液。其合成路线如图 1a 所示。

1.2.2 聚丙烯酸酯乳液压敏胶黏剂制备

使用 150 μm 线棒涂布器将 PSA-1 乳液均匀地涂覆于 60 μm 厚的白色聚丙烯薄膜上, 并置于 65 °C 烘箱内熟化 30 min, 即得聚丙烯酸酯乳液压敏胶黏剂 PSA-1。

1.3 聚丙烯酸酯乳液制备条件考察

1.3.1 引发剂用量

采用 1.2.1 节的过程和方法, 调整引发剂过硫酸铵用量 (0.1%~0.9%, 占单体总质量的百分数, 下同), 考察引发剂用量对聚丙烯酸酯乳液和乳液压敏胶黏剂性能的影响。

1.3.2 搅拌转速

采用 1.2.1 节的过程和方法, 调整搅拌转速 (200~900 r/min), 考察搅拌转速对聚丙烯酸酯乳液和乳液压敏胶黏剂性能的影响。

1.3.3 反应温度

采用 1.2.1 节的过程和方法, 调整反应温度 (65~95 °C), 考察反应温度对聚丙烯酸酯乳液和乳液压敏胶黏剂性能的影响。

1.3.4 保温时间

采用 1.2.1 节的过程和方法, 调整保温时间 (1~5 h), 考察保温时间对聚丙烯酸酯乳液和乳液压敏胶黏剂性能的影响。

1.4 PSA-1 后处理条件考察

1.4.1 外加交联剂

首先, 在 PSA-1 乳液中加入一定量 (分别为聚丙烯酸酯乳液质量的 0.1%、0.3%、0.6%、1.0%、1.5%) 交联剂 (KH-560、HW2100CN、氮丙啶), 搅拌 30 min 左右使交联剂充分分散。然后, 采用 1.2.2 节的过程和方法将交联后的乳液制备成压敏胶黏剂, 并分别记为 0.1%~1.5% KH-560、0.1%~1.5% HW2100CN、0.1%~1.5% 氮丙啶。其交联原理示意图见图 1b。

1.4.2 真空处理

将制备好的 PSA-1 乳液在 10 kPa 条件下用真空泵对其进行真空处理不同时间, 除去相对分子质量较小的聚合物。然后采用 1.2.2 节的过程和方法将真空处理后的乳液制备成压敏胶黏剂。根据真空处理时间为 20、40、60、80、100 min, 将制备的乳液压敏胶黏剂分别记为 PSA-1-20、PSA-1-40、PSA-1-60、PSA-1-80、PSA-1-100。

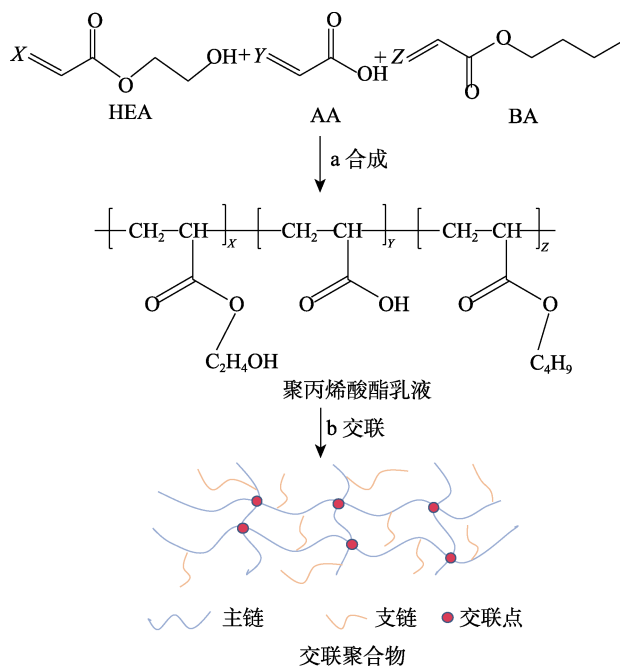


图 1 聚丙烯酸酯乳液的合成路线 (a) 及交联原理 (b) 示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthetic route (a) and cross-linking principle (b) of polyacrylate emulsion

1.5 测试与表征

1.5.1 聚丙烯酸酯乳液

黏度测定: 按照 GB/T 2794—2022《胶黏剂黏度的测定》方法, 使用旋转黏度仪对其进行黏度测试。

粒径测定: 将聚丙烯酸酯乳液用超纯水稀释至透明, 采用纳米粒度电位仪测定粒径。

FTIR 测定: 取适量的聚丙烯酸酯乳液放置在液体池内, 以去离子水作空白进行 FTIR 测试, 波数范围 4000~500 cm^{-1} 。

TG 测定: 取适量聚丙烯酸酯乳液置于洁净的锡纸盒中并将其置于 125 °C 烘箱内使乳液干燥成胶膜。称取 3~5 mg 胶膜置于称重稳定的洁净空坩埚中, 在氮气气氛下以 10 °C/min 的升温速率测试胶膜在 30~800 °C 的质量变化。

TEM 测定: 将 2~3 滴聚丙烯酸酯乳液用 10 mL 去离子水混合均匀, 取 1 滴混合液于有 Formvar 支持膜的铜网上干燥并用质量分数为 1% 的磷钨酸溶液进行染色处理, 用透射电子显微镜观察聚合物的形态。

1.5.2 乳液压敏胶黏剂

初黏力测定: 按照 GB/T 4852—2002《压敏胶带初黏性试验方法》中方法 A 斜面滚球法进行测定, 倾斜面取标准角度 30°, 记录能被待测压敏胶带黏住的最大钢球球号。

180°剥离强度测定: 按照 GB/T 2792—2014《胶

黏带剥离强度的试验方法》中方法 1 用电子万能试验机进行测定, 设定剥离速率为 5 mm/s, 记录剥离强度。

暗影残留测试: 将制备好的压敏胶黏剂贴附在不锈钢镜面板上, 经过室温静置及 65 °C、24 h 老化处理后, 将压敏胶黏剂从镜面板表面缓慢移除, 通过观察法判断镜面板表面是否有暗影残留。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 2 为 PSA-1-60 乳液的 FTIR 谱图。由图 2 可知, 2956、2872 cm^{-1} 处为甲基和亚甲基的对称伸缩振动吸收峰; 1453、1386 cm^{-1} 处为甲基和亚甲基的变形伸缩振动吸收峰; 1732 cm^{-1} 处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰; 1245、1161 cm^{-1} 处为 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰, 即丙烯酸酯的特征峰。同时, 890~ 910 cm^{-1} 处对应于=C—H 键的面外弯曲振动峰以及 1620~1680 cm^{-1} 处对应于 C=C 键的伸缩振动峰均未出现, 证明制备的聚丙烯酸酯乳液中不存在 C=C 键, 所有单体均已发生共聚反应。

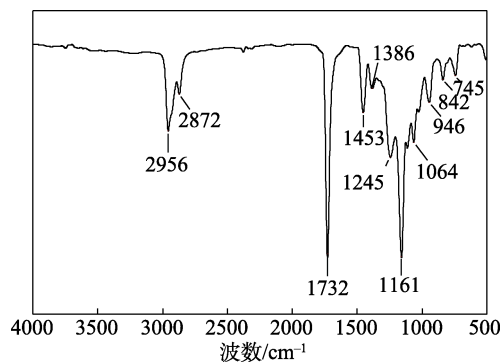


图 2 PSA-1-60 乳液的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectrum of PSA-1-60 emulsion

图 3 为 PSA-1-60 压敏胶膜的 TG 曲线。

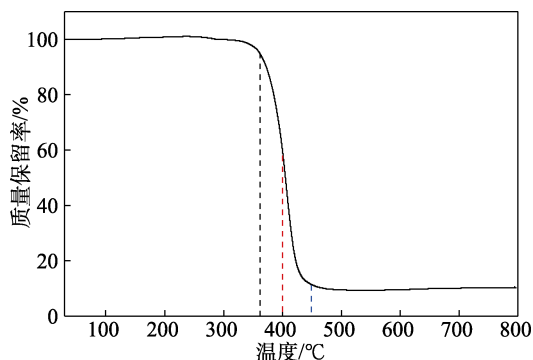


图 3 PSA-1-60 胶膜的 TG 曲线
Fig. 3 TG curve of PSA-1-60 film

由图 3 可知, 当温度为 360 °C 时, 聚丙烯酸酯

乳液压敏胶膜失重约 5%, 在此温度之前 TG 曲线相对平缓, 说明在达到此温度之前压敏胶膜处于不分解或分解较为缓慢的状态; 当温度达到 400 °C 时, 聚丙烯酸酯乳液压敏胶膜热失重速率加快, 说明此时压敏胶膜的质量随温度升高而急剧下降; 当温度升至 450 °C 时, 聚丙烯酸酯乳液压敏胶膜热失重约 85%, 其热失重速率趋于平缓, 说明在温度达到 450 °C 时, 压敏胶膜几乎完全分解, 胶膜质量不再随着温度升高而变化。据此表明, 制备出的聚丙烯酸酯乳液压敏胶黏剂具备优异的耐高温性能。

图 4 为 PSA-1-60 乳液的粒径分布图。由图 4 可知, 聚丙烯酸酯乳液乳胶粒的粒径大致分布在 120~530 nm, 其中, 255 nm 左右的乳胶粒分布占比最多。进一步分析可得, 聚丙烯酸酯乳液乳胶粒的平均粒径为 252.1 nm。

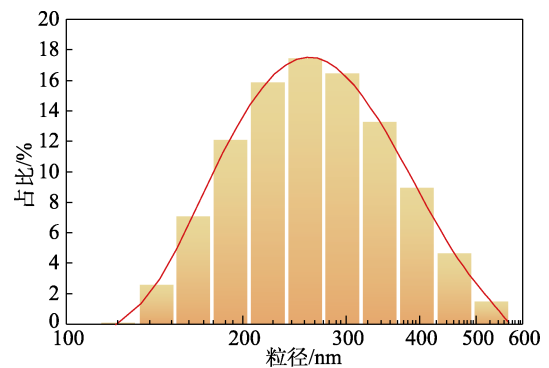


图 4 PSA-1-60 乳液的粒径分布
Fig. 4 Particle size distribution of PSA-1-60 emulsion

图 5 为 PSA-1-60 乳液的 TEM 图。由图 5 可知, 聚丙烯酸酯乳液乳胶粒在乳液中的分散性良好, 形貌为较均匀的球形, 平均粒径约为 300 nm, 与粒径分布测试结果 (252.1 nm) 接近。由此可见, 使用半连续种子乳液聚合法可以制备出乳胶粒大小较为均匀的聚丙烯酸酯乳液。

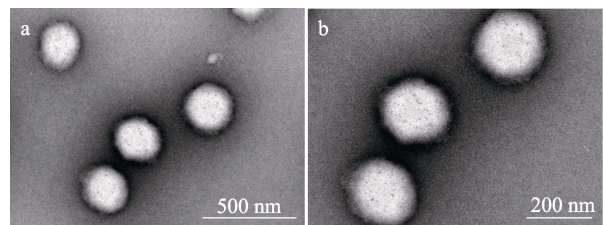


图 5 PSA-1-60 乳液在不同放大倍数下的 TEM 图
Fig. 5 TEM image of PSA-1-60 emulsion at different magnifications

2.2 聚丙烯酸酯乳液制备条件考察结果

2.2.1 引发剂用量的影响

图 6 为引发剂用量对聚丙烯酸酯乳液黏度和乳

液压敏胶黏剂黏结性能的影响。由图 6 可知, 随着引发剂用量的增大, 聚丙烯酸酯乳液黏度呈现增大趋势, 乳液压敏胶黏剂的初黏力和剥离强度呈现先上升再下降趋势。这是因为, 随着引发剂用量的增大, 自由基生成、链终止以及单体成核的速率都随之增大, 从而导致聚丙烯酸酯乳液中乳胶粒的数目增多、粒径减小、黏度增大。引发剂用量过小时, 聚合物链数量较少且链长较短, 乳液压敏胶黏剂表面的润湿性能较差, 导致其与基材表面的嵌接作用较小、黏结性能较差; 引发剂用量过大时, 聚丙烯酸酯的交联程度过高, 从而降低压敏胶的流动性能, 使得黏结强度较小。

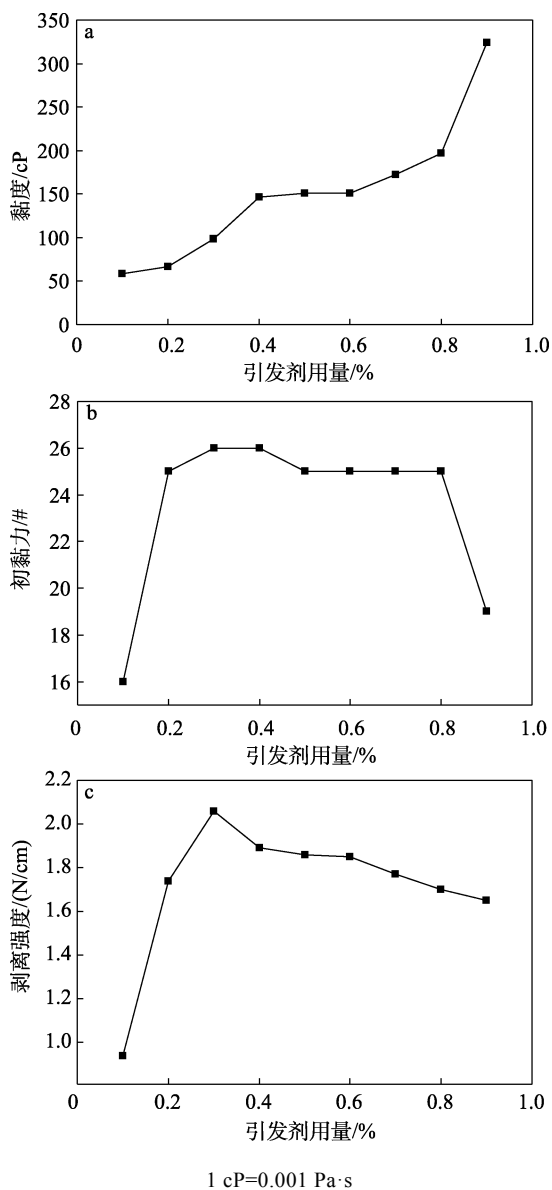
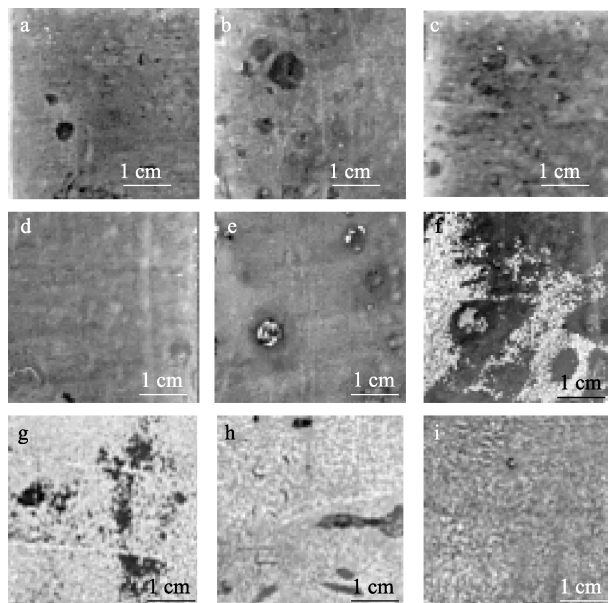


图 6 引发剂用量对聚丙烯酸酯乳液黏度 (a) 和乳液压敏胶黏剂初黏力 (b) 及剥离强度 (c) 的影响
Fig. 6 Effects of initiator dosage on viscosity (a) of polyacrylate emulsion as well as initial adhesion (b) and peel strength (c) of emulsion pressure-sensitive adhesive

图 7 为引发剂用量对压敏胶黏剂耐暗影性能的影响。由图 7 可知, 引发剂用量较小时, 反应不易引发, 暗影残留明显; 随着引发剂用量的增大, 达到聚合反应的最佳用量, 暗影残留稍有改善; 当引发剂用量过大, 反应速度过快, 生成的聚合物分子均一性较差, 残胶暗影现象加重。综合考虑, 引发剂用量为 0.4% 时聚丙烯酸酯乳液及乳液压敏胶黏剂的性能较好。



a—0.1%; b—0.2%; c—0.3%; d—0.4%; e—0.5%; f—0.6%; g—0.7%; h—0.8%; i—0.9%

图 7 引发剂用量对压敏胶黏剂耐暗影性能的影响
Fig. 7 Effect of initiator dosage on shadow resistance of pressure-sensitive adhesive

2.2.2 搅拌转速的影响

图 8 为搅拌转速对聚丙烯酸酯乳液黏度和乳液压敏胶黏剂黏结性能的影响; 图 9 为搅拌转速对压敏胶黏剂耐暗影性能的影响。在乳液聚合过程中, 搅拌的作用是将单体分散成单体珠滴, 从而有利于反应过程中的传质、传热。

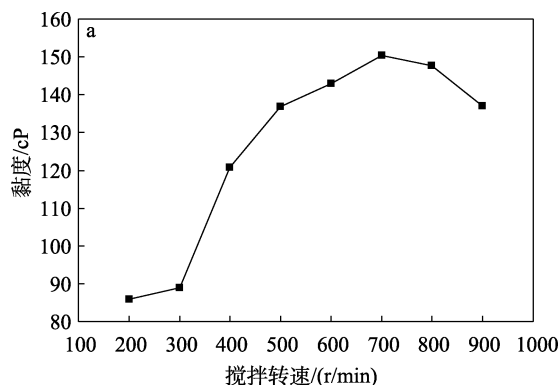


图 8 搅拌转速对聚丙烯酸酯乳液黏度的影响
Fig. 8 Effect of stirring speed on the viscosity of polyacrylate emulsion

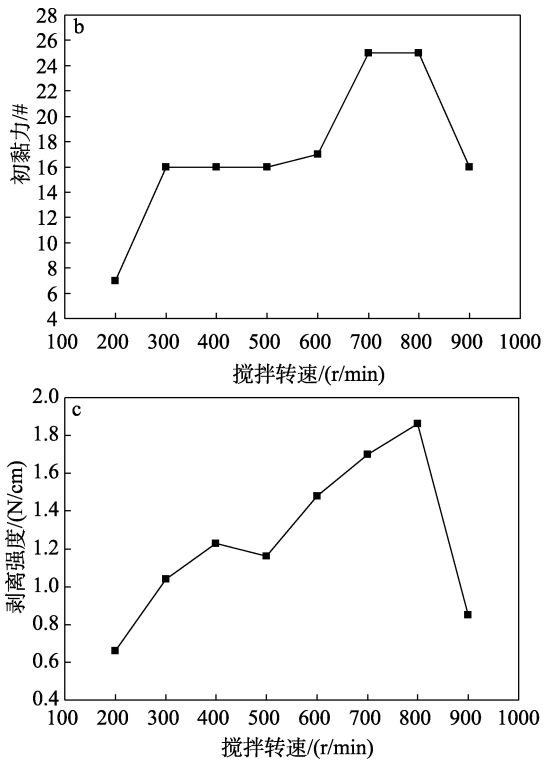
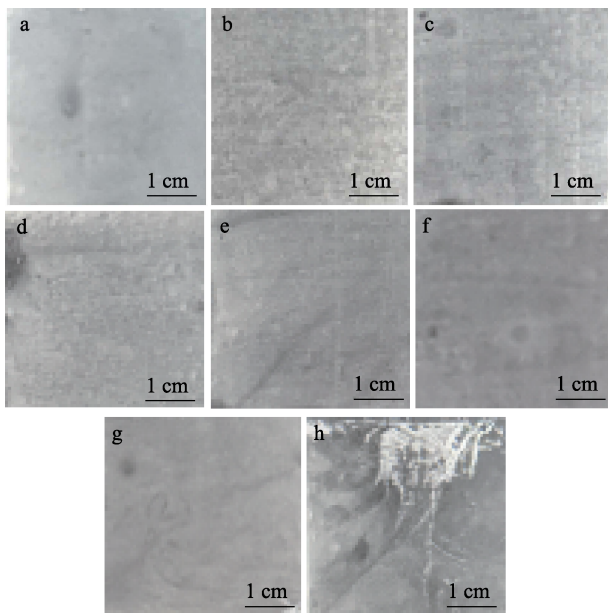


图 8 搅拌转速对聚丙烯酸酯乳液黏度 (a) 和乳液压敏胶黏剂初黏力 (b) 及剥离强度 (c) 的影响
Fig. 8 Effects of stirring speed on viscosity (a) of polyacrylate emulsion as well as initial adhesion (b) and peel strength (c) of emulsion pressure-sensitive adhesive



a—200 r/min; b—300 r/min; c—400 r/min; d—500 r/min; e—600 r/min; f—700 r/min; g—800 r/min; h—900 r/min
图 9 搅拌转速对压敏胶黏剂耐暗影性能的影响
Fig. 9 Effect of stirring speed on shadow resistance of pressure-sensitive adhesive

由图 8 和图 9 可知, 在聚丙烯酸酯乳液的聚合过程中, 若搅拌转速较小, 则不利于将单体分散成单体小珠滴, 从而不利于反应的传质与传热, 导致

乳液黏度较小、黏结性能较差、暗影残留明显; 随着搅拌转速的逐渐增大, 在适宜的搅拌转速下, 单体被分散成单体小珠滴, 乳液黏度增大、黏结强度提高、暗影残留现象有所改善; 若搅拌转速过大, 会引起剪切力增加, 乳胶粒子的数目减少、粒径变大, 同时会产生过多的凝胶甚至破乳。综合考虑, 反应转速控制在 700~800 r/min 时, 聚丙烯酸酯乳液及乳液压敏胶黏剂具有相对较好的性能。

2.2.3 反应温度的影响

图 10 为反应温度对聚丙烯酸酯乳液黏度和乳液压敏胶黏剂黏结性能的影响。

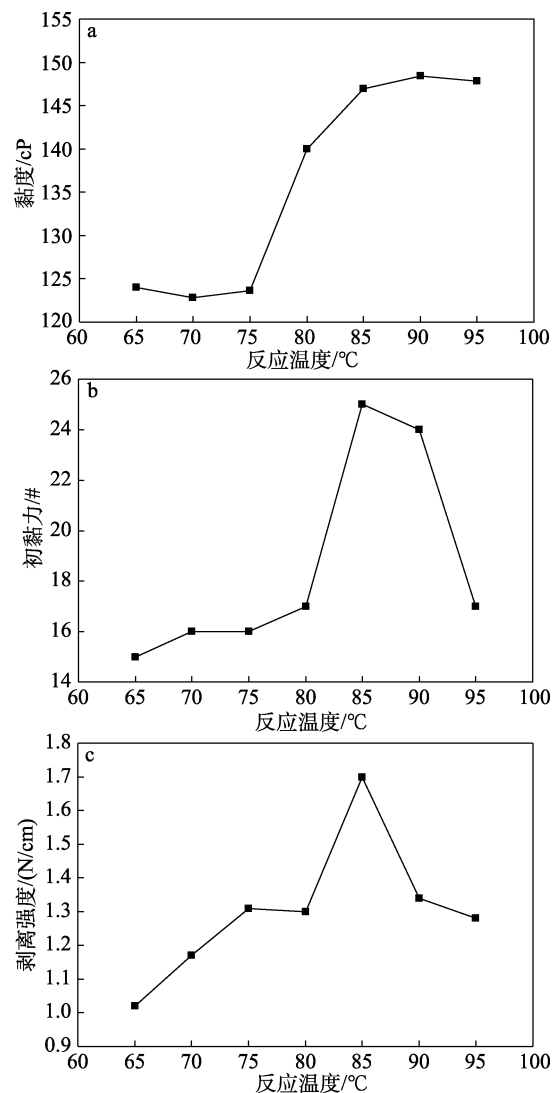
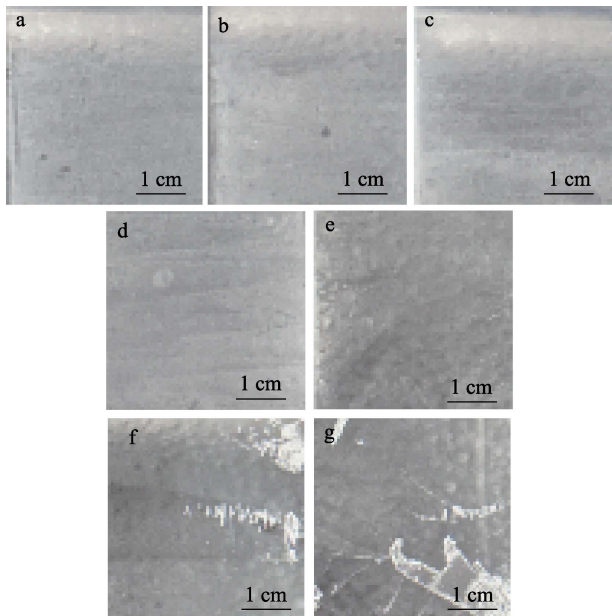


图 10 反应温度对聚丙烯酸酯乳液黏度 (a) 和乳液压敏胶黏剂初黏力 (b) 及剥离强度 (c) 的影响
Fig. 10 Effects of reaction temperature on viscosity (a) of polyacrylate emulsion as well as initial adhesion (b) and peel strength (c) of emulsion pressure-sensitive adhesive

由图 10 可知, 反应温度较低时, 不能满足引发剂的最佳反应温度, 生成自由基较少, 聚合反应速率较慢, 单体转化率较低, 制备的聚丙烯酸酯乳液

性能相对较差, 乳液压敏胶黏剂的黏结性能较差; 随着反应温度的升高, 温度达到引发剂最佳反应温度, 生成自由基的数量增多、聚合反应速率变快、单体转化率增大, 制备的聚丙烯酸酯乳液性能有所提高, 乳液压敏胶黏剂的黏结性能随之提高。当温度继续升高至 85 °C 以上时, 引发剂的引发速率过快, 生成自由基的数量过多, 聚合物分子间的交联程度过大, 黏结性能降低。

图 11 为反应温度对压敏胶黏剂耐暗影性能的影响。



a—65 °C; b—70 °C; c—75 °C; d—80 °C; e—85 °C; f—90 °C; g—95 °C

图 11 反应温度对压敏胶黏剂耐暗影性能的影响

Fig. 11 Effect of reaction temperature on shadow resistance of pressure-sensitive adhesive

由图 11 可知, 温度较低时, 有较多未参与反应的小分子单体, 暗影残留明显; 随着反应温度的升高, 单体转化率有所提升, 暗影问题得到一定改善; 当反应温度过高时, 反应速率过快, 乳液稳定性较差, 导致残胶出现。综合考虑, 反应温度为 85 °C 时, 聚丙烯酸酯乳液及乳液压敏胶黏剂具有较好的性能。

2.2.4 保温时间的影响

图 12 为保温时间对聚丙烯酸酯乳液黏度和乳液压敏胶黏剂黏结性能的影响。

由图 12 可知, 预乳液滴加完成后, 单体间的共聚反应没有完全结束, 随着保温时间的延长, 乳液聚合的程度逐步上升, 单体转化率升高, 乳液黏度增大、压敏胶黏剂的黏结性能提高。

图 13 为保温时间对压敏胶黏剂耐暗影性能的影响。由图 13 可知, 随着保温时间的增加, 压敏胶黏剂的黏结性能提高, 残胶暗影问题愈加明显。综合乳液与压敏胶黏剂性能及经济效益考虑, 保温时间控制在 2 h 为宜。

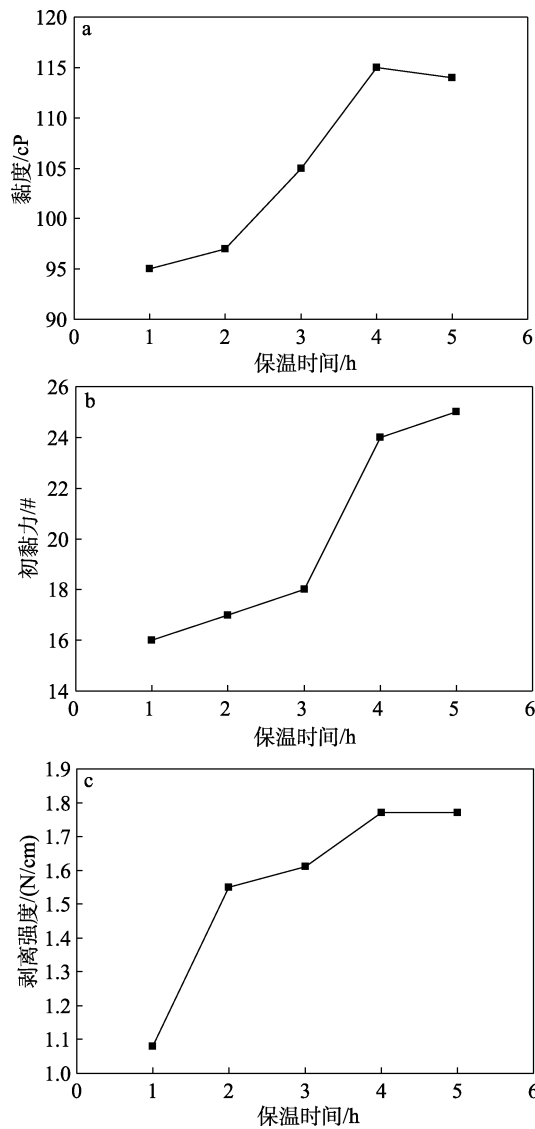
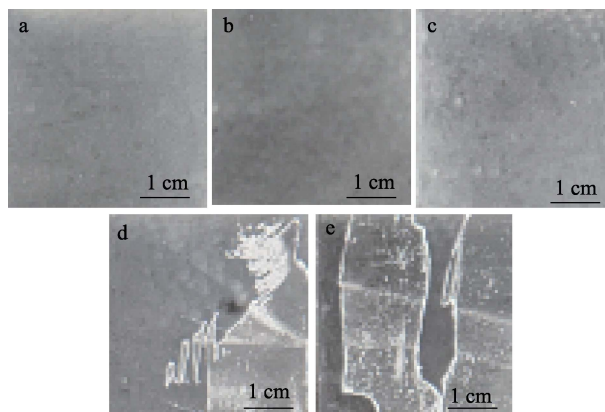


图 12 保温时间对聚丙烯酸酯乳液黏度 (a) 和乳液压敏胶黏剂初黏力 (b) 及剥离强度 (c) 的影响

Fig. 12 Effects of holding time on viscosity (a) of polyacrylate emulsion as well as initial adhesion (b) and peel strength (c) of emulsion pressure-sensitive adhesive



a—1 h; b—2 h; c—3 h; d—4 h; e—5 h

图 13 保温时间对压敏胶黏剂耐暗影性能的影响

Fig. 13 Effect of holding time on shadow resistance of pressure-sensitive adhesive

2.3 PSA-1 后处理考察结果

2.3.1 外加交联剂的影响

表 1 和图 14 为外加交联剂种类和用量对乳液压敏胶黏剂黏结性能与耐暗影性能的影响。由表 1 和图 14 可知,随着交联剂用量的增大,压敏胶的交联密度增大、分子链的活动能力减小,压敏胶的初黏力、180°剥离强度减小;加入 KH-560 或 HW2100CN 交联剂后,残胶暗影问题没有明显提升,加入 1.0% 和 1.5% 氮丙啶后,残胶暗影问题得到较大改善,但黏结强度较差。

表 1 交联剂种类和用量对乳液压敏胶黏剂性能的影响
Table 1 Effects of type and amount of crosslinking agent on properties of emulsion pressure-sensitive adhesive

压敏胶黏剂	初黏力 (钢球号#)	180°剥离 强度/(N/cm)	乳液凝胶 时间/h
0.1% KH-560	16	1.08	> 24
0.3% KH-560	16	0.84	22
0.6% KH-560	15	0.83	20
1.0% KH-560	15	0.83	16
1.5% KH-560	4	0.33	12
0.1% HW2100CN	20	1.72	20
0.3% HW2100CN	18	1.59	18
0.6% HW2100CN	17	1.38	16
1.0% HW2100CN	16	1.37	11
1.5% HW2100CN	16	1.28	10
0.1% 氮丙啶	14	0.72	16
0.3% 氮丙啶	7	0.60	15
0.6% 氮丙啶	7	0.52	12
1.0% 氮丙啶	7	0.55	10
1.5% 氮丙啶	4	0.33	7

2.3.2 真空处理的影响

表 2 和图 15 为真空处理时间对压敏胶黏剂黏结性能与耐暗影性能的影响。

表 2 真空处理时间对压敏胶黏剂性能的影响
Table 2 Effect of vacuuming time on properties of pressure-sensitive adhesive

乳液压敏胶 黏剂	初黏力 (钢球号#)	180°剥离 强度/(N/cm)
PSA-1-20	26	1.92
PSA-1-40	26	2.08
PSA-1-60	25	1.85
PSA-1-80	25	1.79
PSA-1-100	25	1.74

由表 2 和图 15 可知,真空处理时间 0~100 min 过程中,乳液压敏胶黏剂的初黏力比较稳定,180°

剥离强度呈现先升后降的趋势;暗影残留比真空处理前(0 min)的样品有明显减少,真空处理 60 min 条件下镜面板表面无可见暗影。这是因为,真空处理将部分相对分子质量(简称分子量)较小的聚合物去除,导致乳液中剩余的高分子量聚合物浓度增加,从而增强了压敏胶的黏结性能与耐暗影性能。随着真空处理时间的延长,乳液中剩余的高分子量聚合物的浓度继续增加,导致交联密度过高,压敏胶黏结性能下降。综合乳液压敏胶黏剂的黏结性能与耐暗影性能,真空处理 60 min 制备的乳液压敏胶黏剂 PSA-1-60 性能最佳(180°剥离强度为 1.85 N/cm,初黏力为 25#)。

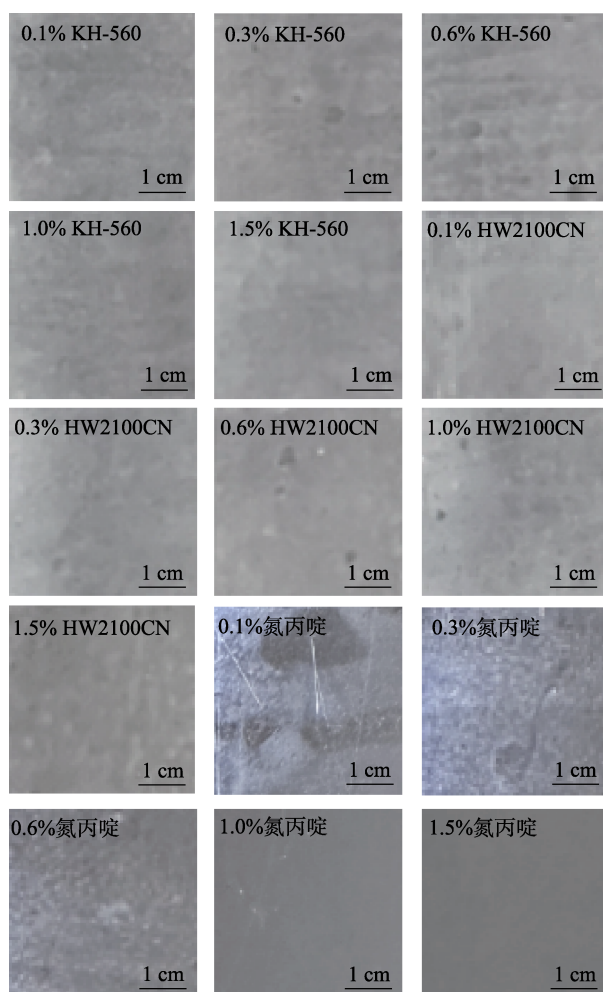
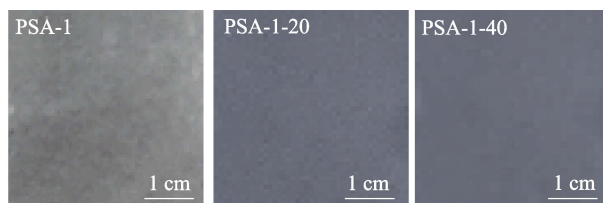


图 14 交联剂种类和用量对乳液压敏胶黏剂耐暗影性能的影响

Fig. 14 Effects of type and amount of crosslinking agent on shadow resistance of pressure-sensitive adhesive



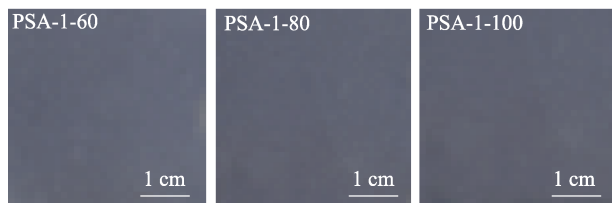


图 15 真空处理时间对压敏胶黏剂耐暗影性能的影响
Fig. 15 Effect of vacuuming time on shadow resistance of pressure sensitive adhesive

3 结论

采用半连续种子乳液聚合法, 使用 HEA、AA、BA 作为反应单体, 通过外加交联剂、真空处理的方法改善了保护膜用压敏胶黏剂的综合性能, 获得一种易黏、易揭且无残留的聚丙烯酸酯乳液压敏胶黏剂, 结论如下:

(1) 在引发剂用量为 0.4%、搅拌转速 700~800 r/min、反应温度 85 °C、保温时间 2 h 条件下制备的聚丙烯酸酯乳液 (PSA-1 乳液) 及乳液压敏胶黏剂 PSA-1 的各项性能较好。

(2) 外加交联剂可以提高聚丙烯酸酯乳液的内聚强度, 使乳液压敏胶黏剂的耐暗影性能得到显著改善。当氮丙啶交联剂添加量为 1.0% 和 1.5% 时, 乳液压敏胶黏剂的耐暗影性能较为优异。

(3) 对 PSA-1 乳液真空处理 60 min 时得到的 PSA-1-60 初黏力为 25#, 180°剥离强度为 1.85 N/cm, 且具备较好的耐暗影性能, 在表面保护膜方面有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] CHENG L (程利), WANG X (王鑫), ZHAO X Y (赵雄燕). Research and application of functional acrylate emulsion[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2019, 48(8): 1954-1958.
- [2] ZHAO W (赵维), DENG Y L (邓宇凌), LI Y H (李玉红). Synthesis and properties of acrylic resin emulsion modified by methyl silicone oil[J]. Chemical Engineer (化学工程师), 2018, 32(4): 5-8.
- [3] GAO C (高晨), JIANG Y K (蒋延凯), LI X Y (李新跃), *et al.* Miniemulsion copolymerization of fluorinated acrylate[J]. Journal of Sichuan University of Technology (Natural Science Edition) (四川理工学院学报: 自然科学版), 2018, 31(1): 8-12.
- [4] ZHOU J H, CHEN X, DUAN H, *et al.* Fluorosilicone modified polyacrylate emulsifier-free latex: Synthesis, properties, and application in fabric finishing[J]. Fibers and Polymers, 2017, 18(4): 625-632.
- [5] ZHOU J H, CHEN X, DUAN H, *et al.* Synthesis and characterization of nano-SiO₂ modified fluorine-containing polyacrylate emulsifier-free emulsion[J]. Applied Surface Science, 2015, 331: 504-511.
- [6] TIAN Y (田莹), QIAO Y L (乔永洛), SHEN L (申亮). Preparation and application of multi-crosslinking hydroxyl acrylate latex for wood varnish[J]. Paint & Coatings Industry (涂料工业), 2019, 49(7): 53-58.
- [7] SUN W P (孙文圃), ZHANG G W (张高望), ZHANG H L (张洪亮). Recent advances in acrylate latex for glass fiber fabric coatings[J]. Paint & Coatings Industry (涂料工业), 2019, 49(6): 82-87.
- [8] ALEXANDRA O, ELINA N, EMILY D C, *et al.* Synthesis of poly (isobutylacrylate/*n*-butylacrylate/methyl methacrylate)/CNC nanocomposites for adhesive applications via *in situ* semi-batch emulsion polymerization[J]. Polymer Composites, 2019, 40(4): 1365-1377.
- [9] JIANG Z Q, JIANG Z J, SHI Y C, *et al.* Preparation and characteristics of acrylic acid/styrene composite plasma polymerized membranes[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(21): 6473-6479.
- [10] WANG B, WANG F W, KONG Y D, *et al.* Polyurea-crosslinked cationic acrylate copolymer for antibacterial[J]. Coating Colloids and Surfaces A, 2018, 549: 122-129.
- [11] KOWALCZYK A, KRAŚKIEWICZ A, KOWALCZYK K. New pressure-sensitive acrylic adhesives for low energy substrates prepared via UV-induced telomerization with a fluorine-based telogen[J]. Materials, 2022, 15(23): 8667.
- [12] CHEN J (陈静), YANG J J (杨建军), FU L B (付立兵), *et al.* Preparation and property of SiO₂/PTFE modified acrylate composite emulsion by *in-situ* polymerization[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2019, 47(6): 88-92.
- [13] CAI Y B, CHEN G F, YU Z J, *et al.* Synthesis of a novel biodegradable curing agent modified by castor oil for polyacrylate adhesive applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(12): e53648.
- [14] IBRAHIM N, RAMAN I A, YUSOP R M. Effects of functional group of non-ionic surfactants on the stability of emulsion[J]. Malaysian Journal of Analytical Sciences, 2015, 19(1): 261-267.
- [15] FANG C, JING Y, ZONG Y J, *et al.* Preparation and characterization of fluorine-containing acrylic latex PSAs using a reactive surfactant[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2016, 192: 113-119.
- [16] MEHRAVAR E, GROSS A M, AGIRRE A, *et al.* Importance of film morphology on the performance of thermo-responsive waterborne pressure sensitive adhesives[J]. European Polymer Journal, 2018, 98: 63-71.
- [17] FANG C (房成), WANG W (王威), WEI L F (韦丽芬), *et al.* Preparation and properties of acrylate emulsion pressure sensitive adhesive with high solid content[J]. Fine Chemical (精细化工), 2021, 38(4): 853-859.
- [18] CHEN Z L, WANG Q, ZHANG Z H, *et al.* Preparation and properties of antibacterial fluorinated acrylic emulsion[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021, 163: 104901.