

基于耐高温丙烯酸酯压敏胶的合成探索

张振鑫 宋恩耀（广东邦固薄膜涂料创新研究院有限公司，广东 南雄 512400）

摘要：本文简述 PSA，重点探讨耐高温型 PSA 的合成。分别从反应工艺、反应配方与交联剂入手，探讨各要素在不同用量的条件下，成品粘接力与持粘力、剥离力，以及耐温性的变化，最终确定合成工艺的相对最优条件。

关键词：PSA；粘接力；持粘力；剥离力

0 引言

压敏胶为均需借助指压力，便能让被粘连物有效黏上的物质。其具备初粘力与持粘力，能在无污染条件下，实现多次应用，并且在剥离后，不会对被粘物造成任何扰动。在粘接期间，压敏胶一般在压力上有较高的敏感度，而在形成粘接膜后，此种敏感几乎消失。

1 PSA 简述

PSA 内部结构包括软硬单体以及功能性单体，其中的软单体为产生压敏胶黏剂的关键，在出现玻璃化状态时，温度相对偏低，负责黏附的部分，如丙烯酸丁酯。硬单体主要负责提高内聚强度与刚度，如乙酸乙烯酯。功能性单体通常具备反应性官能团，和软硬单体，形成烯类单体，如马来酸。添加官能团后，可进一步加大内聚强度与粘接效果，并给各共聚物，予以交联处，让压敏胶的应用性能更为突出。

PSA 按照合成技术的差异，能概括出四种。首先，乳液型，合成溶剂是水，相对环保且安全，但其在耐水与黏结方面的表现欠佳。其次，有机溶剂型，合成溶剂是有机溶剂，如乙酸乙酯，其应用有点在于抗老化、耐热，并且有较高的透明度，在相关市场中占据较高的地位，还未出现完全替代品。再次，热熔型，不涉及到溶剂，属于低公害的一种，但受热会出现老化的问题。最后，辐射固化型，同样没有溶剂，对生态的扰动性较低。不仅有效解决乳液型的耐水缺陷，还无热熔型在耐热上的不足，可以说是相对理想的压敏胶。但其的制备费用高，使得实际推广难度较高。如今，乳液型与溶剂型两类的市场占比依旧较高，短期内无法被取代。而且生产该两类 PSA 的部分厂商及研究者，均在持续研究，以求能克服现有缺陷。比如，设置溶剂回收以及添加毒性较小的溶剂等方式，能优化溶剂型的 PSA，而对于乳液型，可通过合理化改性的方式，优化其应用性能^[1]。

2 耐高温 PSA 的合成分析

2.1 反应工艺的条件

2.1.1 固体含量

可分成理论与实际两项。前者表示按照配方确定结果，实际添加和全部添加的总质量之间比值，对其进行描述。后者则表示在设置测试环境中，经过烘干处理，剩下物质的质量占总质量的百分比。试验设定条件是粘性单体中 2-EHA 和 BA 和，二者比例是 4:1；内聚单体添加 9%；改性单体添加 3%；引发剂则加入 0.7%；应

用的交联剂是氮丙啶，添加 0.8% 的胶液质量。设计理论固体用量是 40%、50%、60%、70%。各含量在成品粘性上的反应如下表所示。

表 1 理论固体含量在胶黏剂性能上的表现

理论用量 (%)	转化率 (%)	粘性 (MPa · s)
40	92	100
50	98	3500
60	98.5	> 5000
70	98.8	> 5000

根据上表来看，固体用量会影响到转化率，并且二者为同向变动。对于用量和粘性，同样体现出较大的关联性，在用量偏少时，粘性也较低。而综合固体用量在压敏胶粘结性上的影响力，最终合成制备，可确定理论用量是 50%。

2.1.2 合成温度

工艺温度条件对于聚合反应极为重要。在上述试验条件不变的情况下，增设固体用量为 50%。反应温度作为变量，观察压敏胶的性能变化情况。鉴于引发剂及溶剂等在温度上的要求，确定试验温度是 71%、75%、80%、85%，还有先提供 85% 的温度，后设置 75%。其中温度先高后低的试验方式，添加 1/3 打底料，而后在 85% 条件下连续一个小时进行预聚反应，随后下调温度至 75%，使温度条件在 75% 标准下处于平稳后，进行混合配置。经过试验分析，在反应温度提升的过程中，转化率也随之上升。出现此种现象的原因为：低温条件下，引发剂实际分解效率偏低，促使反应过程比较迟缓。另外，温度提升中，PSA 的初粘力及持粘力、剥离力，三者变化均为先加强后弱化，并在温度处于 80% 时，三者都处于较佳的状态。由此可以判断反应温度在 80% 时最适宜。

2.1.3 反应时间

此项工艺参数关系到单体的转化率，在时间延长中，会提升转化率。如果时间设定偏短，会导致形成单体残留物，不仅降低成品性能，还、影响单体的使用率，比较浪费。但同时，反应时间偏长，将面临副反应，也会引起负面干扰。基于上述确定的试验条件，确定的试验

反应时间分别是：4h、6h、7h、8h、9h、10h。通过试验对比，在反应时间不断延长中，转化率也有所提升。时间短于 7h 时，时间与转化率会呈现同方向变动，并且涨幅明显。而超过 7h 后，转化率能维持在 98%，虽然也随着时间不断增长，但增幅明显下降，甚至形成不利反应。由此确定反应时间是 7h。

2.2 反应配方的确定

一是引发剂，其的品种与用量均关系到成品性能。单就溶剂型的 PSA 来说，引发剂通常会选择 BPO 及 AIBN 等。基于上述确定的试验条件，对比两种引发剂的可用性。见图 1，反应时间一致的情况下，引发剂用量不断增加，实际转化率会随之上升，涨幅变化为前大后小。总的来说，BPO 试验中的转化率普遍超过 AIBN，而出现此现象的原因是后者适宜分解温度区间是 45%~65%，和确定的温度条件不符。而在初粘力方面，PSA 是在引发剂添加量不断增多中，先上升后降低。其中，BPO 在 0.9% 添加量以及 AIBN 在 0.7% 用量时，出现初粘力的峰值。对比二者来看，前者对应的初粘力始终高于后者。在剥离力上，整体趋势是先增强后弱化，并且趋势变化的用量节点是 0.7%。和其他性能参数的试验结果相同，BPO 引发剂表现相对更高。综合确定结果是：引发剂选用 BPO，并且用量是 0.7%。

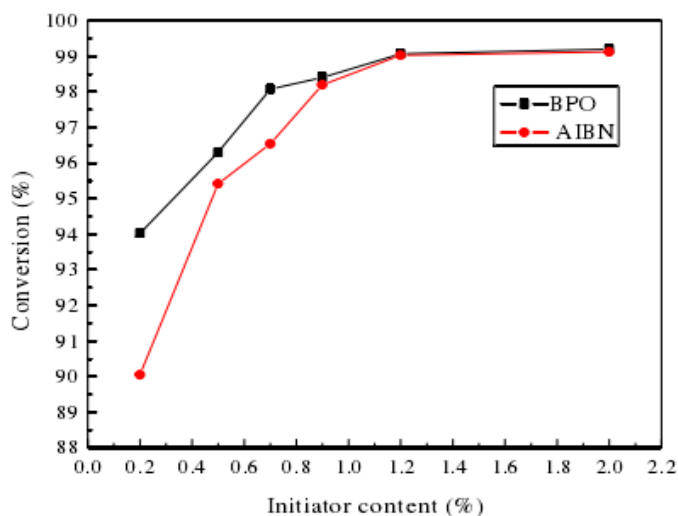


图 1 引发剂用量和转化率的变化关系

二是粘性单体，也就是上文提到的软弹体。一般条件下，其碳原子量和玻璃化温度为负相关，与初粘力为正相关^[2]。基于上述确定的试验条件，BA 与 2-EHA 之间的比例作为变量。经过试验结果，2-EHA 用量增多中，初粘力会随之增强。但在用量超过 80% 后，发生弱化的趋势。而该项用量和持粘力却是负相关，后者始终在前者增多中，不断下降。对于剥离力，2-EHA 用量增多中，剥离力的表现是先升后降，转折点同样是 80%。为此，需确定平衡点。综合分析，确定 2-EHA 和 BA 的比例是 4:1。

三是内聚单体，也就是硬单体，包括 MMA 以及其

余烯类的单体，发挥的功能是：产生能够优良的均聚物；和软单体出现工具。此试验选择用 MMA。基于上述的试验条件，调整其添加量。试验结果显示，在其用量增多中，成品初粘力有所弱化，而持粘力会不断增强。剥离力的反应变化为先升后降。综合各性能要素的变化，平衡各点后，确定 MMA 用量是 9%。

四是改性单体，也就是铰链单体，通过适当添加，可增强成品耐热能力。具体可用的改性单体品类较多。单就 AA 而言，基于上述试验条件，分析其用量对于 PSA 性能的影响。在 AA 用量不断增多中，初粘力随之减弱，持粘力正好和初粘力的变化相反。而剥离力的强度变化趋势却从上升转为下降。而后组织耐温试验，结果显示，AA 用量偏低时，PSA 耐温能力不佳，并会形成残胶。但在 AA 用量过多时，会在高温条件中，出现明显的形变。最终根据基础性能参数与耐温情况，确定 AA 用量是 3%。

2.3 交联剂品种用量

未通过交联处理的 PSA，其粘附力较强，但不具备理想的内聚力，所以需通过交联剂，促使产生交联反应，能优化共聚物实际的分子量与持粘力。此外，未添加交联剂的 PSA，在耐温、耐水以及耐紫外方面的表现均不理想，无法达到高性能的标准。为此，需要确定添加的交联剂品种与用量。按照上述确定的合成试验条件，结果显示，在交联剂添加量增多中，初粘力处于下降的状态。在持粘力方面，总体为先升后降。但异氰酸酯转折点是 1.5%，氮丙啶则是 0.8%。而且前者所表现出的持粘力更优。在剥离力上，总体在不但下降中，并且前者剥离力更强。对于 PSA 耐温能力方面，交联剂偏少，无法构成较为完整的内部结构，导致耐高温效果不佳，产生残胶。在其用量较多时，成品刚性提高，容易发生形变。二者各自适宜含量分别是：异氰酸酯 1.5%；氮丙啶 0.8%。综合来看，异氰酸酯更为适宜，确定的合成用量是 1.5%^[3]。

3 结束语

通过上文试验分析，最终确定的耐高温 PSA 合成配方是：粘性单体是 2-EHA 和 BA，二者比例是 4:1；内聚单体选择 MMA，用量是 9%；改性单体为 AA，还有未提及的 2-HEA，二者总占比是 1.5%；引发剂是 BPO，用量是 0.7%；溶剂选择乙酸乙酯。合成反应条件是固体用量 50%；温度条件是 80℃；时间条件是 7h。

参考文献：

- [1] 张晓勇, 贺金梅, 岳利培, 等. N- 乙烯基吡啶改性丙烯酸酯耐高温压敏胶的制备及其性能研究 [J]. 中国胶粘剂, 2021(01):7-11+17.
- [2] 鲁道欢, 王斌, 黄月文. 耐高温丙烯酸酯类压敏胶的研究进展 [J]. 化工进展, 2019(05):2269-2275.
- [3] 殷俊. 耐高温溶剂型丙烯酸酯复合压敏胶的制备及性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.