

萜烯酚树脂与聚丙烯酸酯相容性研究

张晓晖¹, 钱军^{1*}, 石一峰², 蔡东明³, 陈远新³

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 上海宏顶房科技有限公司, 上海 200237;
3. 韶关林和林产科技有限公司, 广东 韶关 511130)

摘要:以苯酚和松节油为原料,通过调节二者比例制备了4种萜烯酚树脂;以丙烯酸异辛酯(EHA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸甲酯(MA)为单体通过溶液聚合制备了不同的聚丙烯酸酯;将4种萜烯酚树脂分别加入不同的聚丙烯酸酯中,考察不同混合物相容性和粘接性能的差异。研究表明,随着苯酚用量增加,萜烯酚树脂的极性先增大后基本保持不变;极性较小的萜烯酚树脂与聚丙烯酸酯相容性更佳;萜烯酚树脂对聚丙烯酸酯的粘接性能有所提高,但是对其润湿性能有负面影响。

关键词:萜烯酚树脂;丙烯酸酯压敏胶;相容性;动态力学分析

中图分类号:TQ436

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0359-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.062

Study on compatibility of terpene phenol resin with polyacrylate

ZHANG Xiao-hui¹, QIAN Jun^{1*}, SHI Yi-feng², CAI Dong-ming³, CHEN Yuan-xin³

(1.School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2.Shanghai Hongdingfang Technology Co., Ltd., Shanghai 200237, China;
3.Shaoguan Linhe Forest Products Technology Co., Ltd., Shaoguan 511130, China)

Abstract:Four kinds of terpene phenol resins are prepared by adjusting the ratio of phenol to turpentine. Different polyacrylate are prepared via solution polymerization using 2-ethylhexyl acrylate (EHA), butyl acrylate (BA) and methyl acrylate (MA) as raw materials. Four kinds of terpene phenol resins are separately added into different polyacrylate, and the differences in compatibility and adhesion properties of different blends are studied. Study results show that the polarity of terpene phenol resin increases firstly and then remains basically unchanged with the increase of phenol dosage. The terpene phenol resin with less polarity has better compatibility with polyacrylate. The adhesion property of polyacrylate is improved due to blending with terpene phenol resin, but the wettability is negatively affected.

Key words:terpene phenol resin; acrylate pressure sensitive adhesive; compatibility; dynamic mechanical analysis

我国松林资源十分丰富,种类繁多,分布广泛^[1]。目前我国松脂采集和加工技术已经十分成熟,对松脂加工得到的松香和松节油深加工利用率很高^[1]。以环境友好的松香和松节油代替一些石油基工业产品成为可能,也更加符合我国大力发展绿色化工的要求^[2-3]。萜烯酚树脂是一种由萜烯树脂经苯酚改性得到的树脂^[4-5],具有耐候性和耐热性优良、内聚力强、粘结力强、无毒、与多种树脂和橡胶相容性好等优点^[4],在聚丙烯酸酯、聚氨酯、橡胶(天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶等)加工中有着广泛的应用,可显著提高胶粘剂和涂料的柔韧性和延展性^[5-9]。我国对萜烯酚树脂制备方法的研究起步很早,且较为成熟,主要是通过松节油与苯酚在Lewis酸催化下共聚得到^[10]。目前关于萜烯酚树脂与聚丙烯酸酯相容性的研究较少,存在一定的空白。

丙烯酸酯压敏胶是一类非常常见的胶粘剂,由丙烯酸酯类单体均聚或与其他功能单体共聚而成,

耐老化性和润湿性优异^[11],粘接力强,只需施加轻微压力即可粘接在物体表面,广泛应用于电子、汽车、医疗等领域。丙烯酸酯压敏胶分为乳液型、溶剂型和光固化型等^[12-13]。溶剂型丙烯酸酯压敏胶性能优异,配方简单,后续处理便捷^[14];乳液型丙烯酸酯压敏胶可以高速涂布,生产效率高,成本低,因而在中低端应用领域竞争力强^[15]。针对不同使用环境,通常会给丙烯酸酯压敏胶添加不同的增粘树脂来达到要求。萜烯酚树脂就是一种性能优异的增粘树脂^[4,16],不仅可以提升丙烯酸酯压敏胶的耐热性和粘接性能,而且可以调节其表面能和玻璃化转变温度^[4]。在实际应用中,当萜烯酚树脂加入丙烯酸酯压敏胶后,二者的相容性对产品的性能起到了关键作用。

本研究通过控制松节油与苯酚的比例合成了4种不同极性的萜烯酚树脂,并将其与不同配方组成的聚丙烯酸酯混合,通过动态力学分析(DMA)来研

收稿日期:2025-03-25;修回日期:2025-07-18

作者简介:张晓晖(2000-),男,硕士生,研究方向为丙烯酸酯压敏胶方面研究,y82220232@mail.ecust.edu.cn;钱军(1965-),男,博士,教授,研究方向为为高分子合成、胶粘剂、涂料的研究及制备,通讯联系人,qianjun@ecust.edu.cn。

究二者相容性的优劣,同时探讨影响二者相容性的因素。

1 材料与试剂

1.1 实验药品

苯酚、甲苯,分析纯,上海玻尔化学试剂有限公司生产;三溴化铝,分析纯,北京伊诺凯科技有限公司生产;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;松节油(95% α -蒎烯)、乙酸乙酯(EAc)、丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(EHA)均为工业纯,上海宏顶房科技有限公司生产。

1.2 实验仪器

自动涂布机,KJ-6017B,广东科建仪器有限公司生产;全自动沥青软化点试验机,SYD-2806H,上海昌吉地质仪器有限公司生产;凝胶渗透色谱仪,Waters e2695,沃特世科技有限公司生产;傅里叶变换红外光谱仪,Nicolet iS10,美国 Thermo Fisher 公司生产;流变仪,HAAKE MARs60,上海珩泽科技有限公司生产;KJ-6031 环形初粘试验机、KJ-1065A 拉压力试验机、KJ-6012A 烘箱型保持力试验机,广东科建仪器有限公司生产。

2 实验方法

2.1 萜烯酚树脂的合成

以苯酚和松节油(95% α -蒎烯)为原料,三溴化铝为催化剂,甲苯为溶剂,向带有搅拌器、冷凝管的 3 000 mL 三口烧瓶投入 1 200 g 甲苯,按表 1 的配比加入苯酚和三溴化铝;开启搅拌,向三口烧瓶中缓慢滴加松节油,滴加反应温度控制在 45℃,60 min 滴加完毕;保温在 45℃,反应时间 2 h。出料,所得反应液用 90~100℃ 热水水洗,每次 10 min,静置分层后,排除下层废水。反复水洗,直至反应液的下层废水呈中性。之后将反应液转至蒸馏烧瓶,持续通入水蒸气至反应液鼓泡并抽真空 60 min,反应液温度控制在 230~240℃。稍降温即出料,冷却后得到 4 种不同软化点的固体萜烯酚树脂,分别命名如表 1。

表 1 4 种萜烯酚树脂的原料及催化剂配比

样品名称	苯酚/g	松节油/g	三溴化铝/g
TF2100	240	960	96
TF3100	360	840	84
TF4100	480	720	72
TF5100	600	600	60

2.2 聚丙烯酸酯的合成

选用 EHA、BA 和 MA 为单体,合成 24 种聚丙烯酸酯,样品名称及其单体质量配比如表 2 所示。以 EAc 为溶剂,AIBN 为引发剂,总反应单体与溶剂的质量比为 1:1,采用溶液聚合法在 85℃ 下间歇反应 4 h 左右,得到聚丙烯酸酯溶液备用。对于丙烯酸酯均聚物,总引发剂用量分别为总反应单体质量的 0.25%、0.50%、0.75%、1.00%,通过控制引发剂浓度得到不同分子量的均聚物;对于丙烯酸酯共聚物,总引发剂用量为总反应单体质量的 0.25%。

表 2 合成各种聚丙烯酸酯的单体质量及引发剂配比 %

均聚物样品名称	EHA	BA	MA	AIBN
PEHA-1	100			0.25
PEHA-2	100			0.50
PEHA-3	100			0.75
PEHA-4	100			1.00
PBA-1		100		0.25
PBA-2		100		0.50
PBA-3		100		0.75
PBA-4		100		1.00
PMA-1			100	0.25
PMA-2			100	0.50
PMA-3			100	0.75
PMA-4			100	1.00
EHA1MA3	25		75	0.25
EHA2MA2	50		50	0.25
EHA3MA1	75		25	0.25
EHA1BA3	25	75		0.25
EHA2BA2	50	50		0.25
EHA3BA1	75	25		0.25
BA1MA3		25	75	0.25
BA2MA2		50	50	0.25
BA3MA1		75	25	0.25
E2B1M1	50	25	25	0.25
E1B2M1	25	50	25	0.25
E1B1M2	25	25	50	0.25

2.3 胶膜的制备

将聚丙烯酸酯和萜烯酚树脂分别配制成质量分数为 33% 的 EAc 溶液,按照所需比例混合制备胶液,用自动涂布机将胶液涂布在离型纸上,涂布器间隙为 100 μm 。将涂布好的胶液和离型纸放入 130℃ 烘箱中 5 min 脱溶剂,即得胶膜,取出后放置冷却。

待胶膜和离型纸冷却至室温,将 PET 膜覆在胶膜上,得到克重约为 25 g/m^2 的样品备用。

2.4 软化点测定

参照标准 GB/T 4507—2014。采用环球法,用 SYD-2806H 全自动沥青软化点试验机测试萘烯酚树脂的软化点。

2.5 加德纳色度测定

通过目视比色法,将制备的萘烯酚树脂与加德纳色度标准溶液进行比色。

2.6 相对分子量测定

使用 Waters e2695 凝胶渗透色谱仪测试萘烯酚树脂的相对分子量,流动相为四氢呋喃。

2.7 红外吸收光谱测试

使用 Thermo Scientific Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪对萘烯酚树脂进行红外光谱扫描,采用直接投射法对样品进行测试。

2.8 动态力学分析

使用 HAAKE MARs60 型流变仪测试共混物的流变性能和玻璃化转变温度,测试模式为温度扫描,测试频率为 1 Hz 。

2.9 粘接性能测试

参照标准 GB/T 31125—2014,使用 KJ-6031 型环形初粘试验机测试 $2.5 \text{ cm} \times 12.5 \text{ cm}$ 胶膜样品的初粘性能,基材为钢板。

参照标准 GB/T 2792—2014,使用 KJ-1065A 拉压力试验机测试 $2.5 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ 胶膜样品的 20 min 和 24 h 剥离性能,基材为钢板。

参照标准 GB/T 4851—2014,使用 KJ-6012A 烘箱型保持力试验机测试 $2.5 \text{ cm} \times 12.5 \text{ cm}$ 胶膜样品的持粘性能,测试温度为 40°C ,基材为钢板。

3 分析与讨论

3.1 萘烯酚树脂物性研究

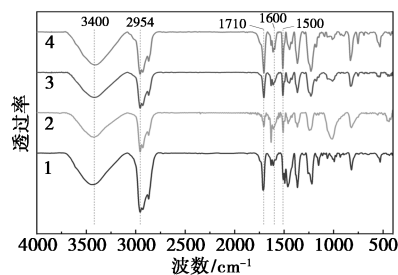
按照 2.1 中所述方法制备了 4 种萘烯酚树脂,分别以 GPC、DMA、环球法和目视比色法表征相对分子量、玻璃化转变温度、软化点和加德纳色度,结果如表 3 所示。4 种萘烯酚树脂的相对分子量不大且比较相近,都在 900 左右。从表中可以看出,随着原料中苯酚用量增加,所得到产物的颜色逐渐加深,这是由于苯酚在反应过程中很容易被氧化成深色的醌类物质,因而提高配方中的苯酚用量会得到颜色更深的产物。4 种萘烯酚树脂的软化点在 100°C 左右,其大小顺序为: $\text{TF2100} < \text{TF3100} < \text{TF5100} < \text{TF4100}$ 。由此可知,随着原料中苯酚的用量增加,

所得产物的软化点先增大后基本保持不变。这可能是由于苯酚用量增加使萘烯酚树脂中苯酚结构的比例提高,从而导致分子链刚性变大;而酚羟基的比例也提高了,分子极性变大,分子间相互作用变强,软化点有所增高。

表 3 4 种萘烯酚树脂的基本物性

样品名称	软化点/ $^\circ\text{C}$	玻璃化转变温度/ $^\circ\text{C}$	加德纳色度
TF2100	98.5	62.0	4~5
TF3100	102.5	65.0	8~9
TF4100	105.0	67.0	9~10
TF5100	104.5	66.0	9~10

4 种萘烯酚树脂的红外吸收光谱如图 1 所示。4 种萘烯酚树脂的光谱图相似度很高,存在很大共性。均在 3400 cm^{-1} 左右出现了一个大宽峰,是 $-\text{OH}$ 基团的特征峰;在 2954 cm^{-1} 左右是 $-\text{CH}_3$ 基团和 $-\text{CH}_2$ 基团产生的吸收峰;在 1710 cm^{-1} 附近的尖峰是 $\text{C}=\text{O}$ 基团的特征峰,可能是苯酚氧化后产生了醌类结构产生的吸收峰;而在 1600 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1} 附近的吸收峰是苯环骨架振动产生的特征吸收峰。



1—TF2100; 2—TF3100; 3—TF4100; 4—TF5100

图 1 4 种萘烯酚树脂的红外吸收光谱

对峰面积进行积分处理,对比 $-\text{OH}$ 基团的特征峰 (3400 cm^{-1}) 和 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 基团的特征吸收峰 (2954 cm^{-1}), 结果如表 4 所示。萘烯酚树脂中, $-\text{OH}$ 基团只来源于苯酚, 而 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 基团只来源于 α -萘烯, 因此可以从二者相对吸收强度来判断萘烯酚树脂中苯酚含量的占比。从表 4 中可以得出, 随着原料中苯酚用量增加, 萘烯酚树脂中 $-\text{OH}$ 比例先增加, 随后几乎保持不变。酚羟基的含量对萘烯酚树脂的极性和氢键作用有很大影响, 随着酚羟基比例增加, 萘烯酚树脂的极性增大。因此可以推断, 4 种萘烯酚树脂的极性大小顺序为: $\text{TF2100} < \text{TF3100} < \text{TF4100} \approx \text{TF5100}$, TF4100 和 TF5100 的极性非常相近。

表 4 4 种萘烯酚树脂的红外吸收光谱峰面积

样品名称	—OH 峰面积 A_1	—CH ₃ 、—CH ₂ 峰面积 A_2	$A_1:A_2$
TF2100	12879.2	9552.9	1.35
TF3100	9032.6	4833.7	1.87
TF4100	10141.8	5002.7	2.03
TF5100	13668.1	6594.2	2.07

3.2 萘烯酚树脂与丙烯酸酯均聚物相容性研究

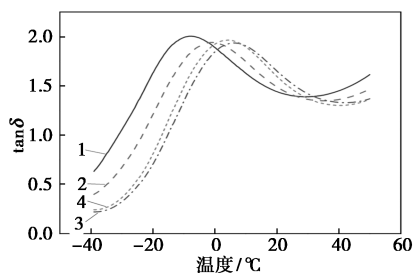
将制备的 4 种萘烯酚树脂分别与不同的丙烯酸酯均聚物共混,研究其相容性的影响因素。对所制备的 12 种丙烯酸酯均聚物,以 GPC 和 DMA 表征其相对分子量 (M_n) 和玻璃化转变温度 (T_g),结果如表 5 所示。在不同丙烯酸酯均聚物中分别加入 4 种萘烯酚树脂,形成共混物,萘烯酚树脂占总质量的 30%。

表 5 各种丙烯酸酯均聚物的相对分子量和玻璃化转变温度

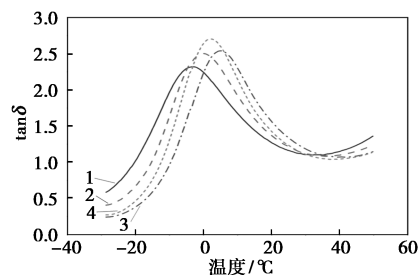
样品名称	$M_n/(\times 10^4)$	$T_g/^\circ\text{C}$	样品名称	$M_n/(\times 10^4)$	$T_g/^\circ\text{C}$
PEHA-1	10.4	-50.0	PBA-3	2.9	-37.9
PEHA-2	7.8	-51.2	PBA-4	2.5	-38.2
PEHA-3	3.7	-51.9	PMA-1	10.1	28.0
PEHA-4	2.4	-52.2	PMA-2	5.8	26.2
PBA-1	10.8	-36.0	PMA-3	3.7	26.0
PBA-2	6.9	-37.3	PMA-4	2.8	25.5

3.2.1 不同种类均聚物与萘烯酚树脂相容性研究

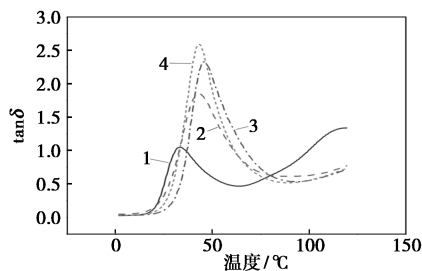
选取相对分子量相近的 PEHA-1、PBA-1 和 PMA-1 均聚物分别与萘烯酚树脂共混,以研究其相容性。3 种均聚物与 4 种萘烯酚树脂共混物的 DMA 测试结果如图 2 和表 6 所示。3 种均聚物与 4 种萘烯酚树脂共混物的 DMA 测试结果显示, $\tan\delta$ 均表现为单峰形式,可以初步推断 4 种萘烯酚树脂与 3 种丙烯酸酯均聚物相容性较可。其中, PMA-1 极性大,与萘烯酚树脂之间相互作用较强; TF2100 在 4 种萘烯酚树脂中苯酚含量最低,极性最小,因而 PMA-1 与 TF2100 共混物的 $\tan\delta$ 峰值温度偏低,且高温部分上升较快。



(a) PEHA-1 $\tan\delta$



(b) PBA-1 $\tan\delta$



(c) PMA-1 $\tan\delta$

1—TF2100; 2—TF3100; 3—TF4100; 4—TF5100

图 2 不同丙烯酸酯均聚物与萘烯酚树脂共混物的 DMA 测试图

表 6 不同萘烯酚树脂与丙烯酸酯均聚物共混物的 $\tan\delta$ 对应的 T_g

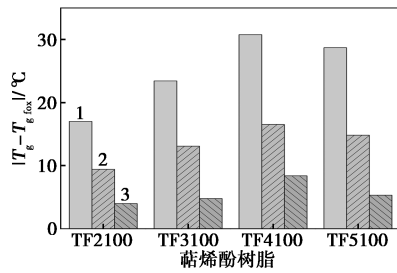
编号	TF2100/ $^\circ\text{C}$	TF3100/ $^\circ\text{C}$	TF4100/ $^\circ\text{C}$	TF5100/ $^\circ\text{C}$
PEHA-1	-8.1	-1.2	6.5	3.7
PBA-1	-3.8	0.4	4.2	1.8
PMA-1	33.5	43.0	47.1	43.0

以 $\tan\delta$ 的峰值对应的温度作为共混物的玻璃化转变温度,以此测出各个共混物的玻璃化转变温度,同时以丙烯酸酯均聚物和萘烯酚树脂的玻璃化转变温度通过 Fox 经验公式:

$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$$

计算得到各个共混物的理论玻璃化转变温度 $T_{g\text{fox}}$, 计算其与实测 T_g 的差值,二者差值越大,可以认为共混物的相容性越差。

图 3 为 $|T_g - T_{g\text{fox}}|$ 随不同萘烯酚树脂的变化情况。从图 3 可以看出,所制备的萘烯酚树脂与 PMA-1 相容性最佳,其次是 PBA-1,而相容性最差的是 PEHA-1。3 种丙烯酸酯均聚物在很多方面存在共性,极性大小顺序为: PEHA-1 < PBA-1 < PMA-1; 而三者与萘烯酚树脂的相容性大小顺序为: PEHA-1 < PBA-1 < PMA-1。不难发现,极性大小与相容性大小成正相关,即萘烯酚树脂与极性大的丙烯酸酯均聚物相容性更好。



1—PEHA-1; 2—PBA-1; 3—PMA-1

图 3 不同丙烯酸酯均聚物与萜烯酚树脂共混物的 $|T_g - T_{g,fox}|$

从萜烯酚树脂角度看,其与每种丙烯酸酯均聚物混合后的 $|T_g - T_{g,fox}|$ 大小均表现为: TF2100 < TF3100 < TF5100 < TF4100, 而 4 种萜烯酚树脂间的相对分子量与 3 种丙烯酸酯均聚物间的相对分子量均相近,萜烯酚树脂间的结构也相似。因而,对相容性主要的影响是萜烯酚树脂的极性。随着萜烯酚树脂极性增大,其与丙烯酸酯均聚物共混后的 $|T_g - T_{g,fox}|$ 也增大,因而极性更小的萜烯酚树脂与丙烯酸酯均聚物的相容性更好。

3.2.2 不同相对分子量丙烯酸酯均聚物与萜烯酚树脂相容性研究

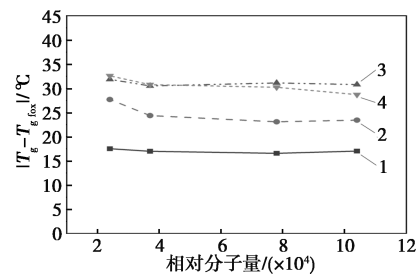
在研究了萜烯酚树脂对不同种类的丙烯酸酯均聚物相容性的影响之后,进一步研究了丙烯酸酯均聚物分子量对相容性的影响。选取不同相对分子量的 PEHA、PBA 和 PMA 均聚物,分别与 4 种萜烯酚树脂共混,进行 DMA 测试,结果如表 7 所示。从表 7 可以看出,4 种萜烯酚树脂与不同相对分子量丙烯酸酯均聚物形成的共混物,其 $\tan\delta$ 曲线均为单峰形式,相容性都较可。

表 7 萜烯酚树脂与不同相对分子量丙烯酸酯均聚物共混物的 DMA $\tan\delta$ 对应的 T_g

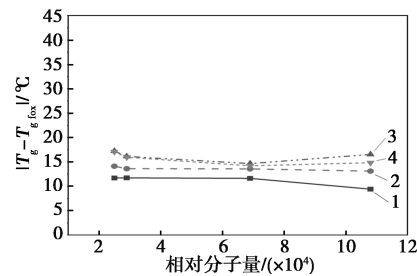
样品名称	TF2100/°C	TF3100/°C	TF4100/°C	TF5100/°C
PEHA-1	-8.1	-1.2	6.5	3.7
PEHA-2	-9.6	-2.6	5.7	4.2
PEHA-3	-9.8	-1.9	4.5	4.2
PEHA-4	-9.5	1.2	5.7	5.7
PBA-1	-3.8	0.4	4.2	1.8
PBA-2	-2.7	-0.2	1.2	0.1
PBA-3	-3.1	-0.7	2.2	1.4
PBA-4	-3.4	-0.4	3.1	2.2
PMA-1	33.5	43.0	47.1	43.0
PMA-2	23.3	38.0	39.6	39.4
PMA-3	28.6	41.2	44.1	42.5
PMA-4	27.4	41.8	44.4	40.9

对比 DMA 测试中所得每种共混物的玻璃化转变温度 T_g 和计算所得 $T_{g,fox}$ 的差值,结果如图 4 所示。从图 4 可以发现,对于不同相对分子量的 PEHA 和 PBA 与不同萜烯酚树脂的共混物,4 条折线都较平缓,其 $|T_g - T_{g,fox}|$ 随相对分子量降低而变化的幅度不大;且它们与不同萜烯酚树脂的共混物,其 $|T_g - T_{g,fox}|$ 有相似的变化趋势,差值大小的总体趋势为: TF2100 < TF3100 < TF5100 ≈ TF4100。

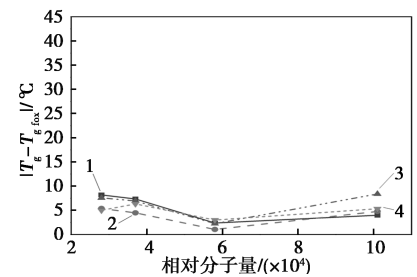
而对于不同相对分子量 PMA 与萜烯酚树脂的共混物,其 $|T_g - T_{g,fox}|$ 同样随相对分子量降低而变化的幅度不大。与 PEHA 和 PBA 共混物不同的是,图 4(c) 中 4 条折线相互靠得很近, PMA 与不同萜烯酚树脂的共混物相容性差距很小。



(a) PEHA



(b) PBA



(c) PMA

1—TF2100; 2—TF3100; 3—TF4100; 4—TF5100

图 4 不同相对分子量丙烯酸酯均聚物与萜烯酚树脂共混物的 $|T_g - T_{g,fox}|$

从整体上看,3 种不同丙烯酸酯均聚物与萜烯酚树脂形成的共混物 $|T_g - T_{g,fox}|$ 大小顺序为: PMA 体系 < PBA 体系 < PEHA 体系。而 EHA、BA 和 MA 同为丙烯酸酯类,且实验所选用均聚物的分子量也

相近。3 种丙烯酸酯均聚物的极性大小顺序为：PMA>PBA>PEHA；而萘烯酚树脂中含有酚羟基，拥有较大的极性，因此按照极性相近原则，极性较大的 PMA 与萘烯酚树脂相容性较好。对于 PEHA 和 PBA 而言，4 种萘烯酚树脂中相容性最好的是极性最小的 TF2100，随着萘烯酚树脂极性变强，相容性变差。而对于 PMA 而言，4 种萘烯酚树脂与 PMA 的相容性差距不大。

3.3 萘烯酚树脂与丙烯酸酯共聚物相容性研究

如 2.2 中所述制备了不同组成、分子量相差不大的共聚物，以 GPC 和 DMA 表征其相对分子量和玻璃化转变温度，结果如表 8 所示。在不同共聚物中分别加入 4 种萘烯酚树脂，得到共混物。

表 8 所制备丙烯酸酯共聚物的相对分子量和玻璃化转变温度

样品名称	$M_n/(\times 10^4)$	$T_g/^\circ\text{C}$	样品名称	$M_n/(\times 10^4)$	$T_g/^\circ\text{C}$
EHA1MA3	9.7	-5.4	BA1MA3	10.7	9.1
EHA2MA2	10.9	-37.3	BA2MA2	10.1	-11.7
EHA3MA1	9.7	-42.0	BA3MA1	10.6	-40.4
EHA1BA3	9.5	-41.5	E2B1M1	10.7	-42.8
EHA2BA2	10.5	-42.1	E1B2M1	9.9	-42.7
EHA3BA1	11.0	-42.5	E1B1M2	10.4	-20.8

共混物中，萘烯酚树脂质量占比为 30%。分别对不同共混物进行 DMA 测试，结果如表 9 所示。可以发现，不同组成的丙烯酸酯共聚物与萘烯酚树脂共混后，其 $\tan\delta$ 曲线均呈现出单峰形式，说明共混物的相容性尚可。

表 9 不同萘烯酚树脂与不同丙烯酸酯共聚物制备的共混物的 DMA $\tan\delta$ 对应的 T_g

样品名称	TF2100/ $^\circ\text{C}$	TF3100/ $^\circ\text{C}$	TF4100/ $^\circ\text{C}$	TF5100/ $^\circ\text{C}$
EHA1MA3	19.8	20.3	23.0	22.6
EHA2MA2	5.0	5.4	11.2	9.1
EHA3MA1	-7.0	-1.4	1.7	1.5
EHA1BA3	-9.7	-4.9	-0.5	3.2
EHA2BA2	-12.9	-7.4	-2.1	-3.0
EHA3BA1	-14.0	-7.4	-3.3	-3.2
BA1MA3	20.0	29.7	31.3	30.7
BA2MA2	20.4	19.1	20.7	20.0
BA3MA1	8.2	9.8	11.3	11.6
E2B1M1	1.4	4.6	8.8	8.4
E1B2M1	4.5	6.9	10.6	9.1
E1B1M2	12.8	15.0	16.6	15.3

对比实验所得 T_g 和计算所得 $T_{g\text{fox}}$ 的差值，结果如图 5 所示。可以发现，随着萘烯酚树脂极性变大，

所有共混物的 $|T_g - T_{g\text{fox}}|$ 都有不同程度的上升，即说明共混物的相容性变差；研究结果表明，EHA-BA 共聚物合成的共混物不仅 $|T_g - T_{g\text{fox}}|$ 最大，受极性变化影响也最大，其 $|T_g - T_{g\text{fox}}|$ 上升幅度最大；对于其他 3 种含有 MA 共聚物的共混物，MA 比例最大的共聚物所合成共混物的 $|T_g - T_{g\text{fox}}|$ 都是最低的。从之前结论可以发现，极性最高的 MA 是 3 种丙烯酸酯均聚物中与萘烯酚树脂相容性最好的。因而，增大

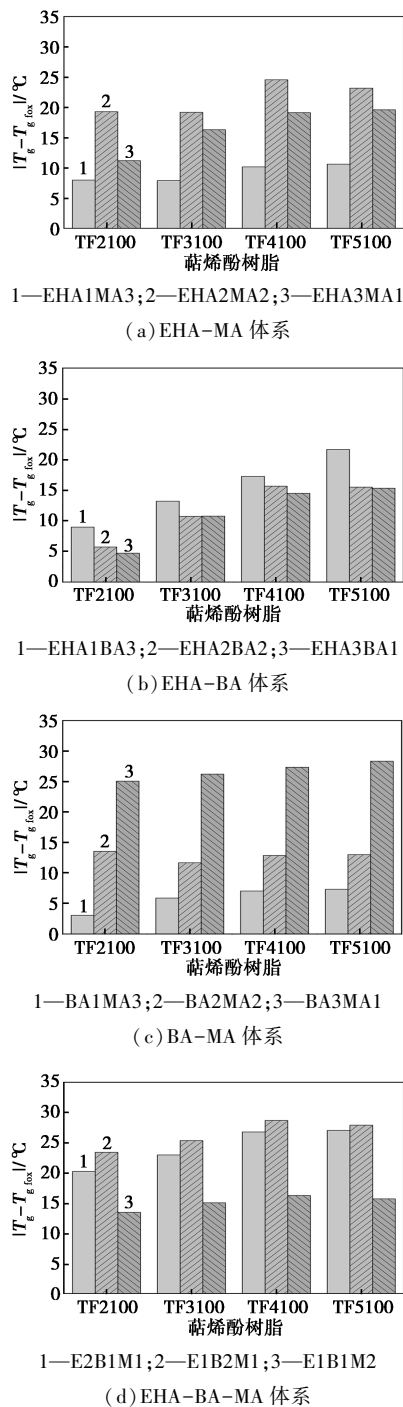


图 5 不同组成共聚物与萘烯酚树脂共混物的 $|T_g - T_{g\text{fox}}|$

MA 在共聚物中的占比可以使共聚物更好地与萜烯酚树脂相容, $|T_g - T_{g \text{ 共聚}}|$ 随之降低。

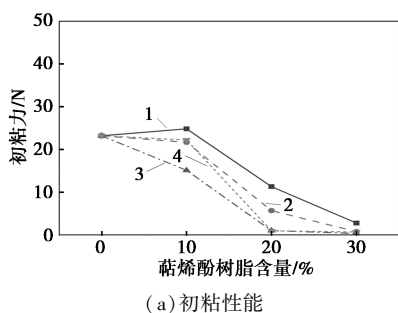
3.4 萜烯酚树脂对聚丙烯酸酯粘接性能影响研究

由 3.3 中与萜烯酚树脂相容性最佳的 E1B1M2 聚丙烯酸酯为基体树脂, 研究不同萜烯酚树脂及含量对 E1B1M2 粘接性能的影响。按照 2.3 中所述制得克重约为 25 g/m^2 的胶膜, 萜烯酚树脂所占质量分数分别为 10%、20%、30%。按照 2.9 中所述对胶膜粘接性能进行测试, 结果如表 10 和图 6 所示。

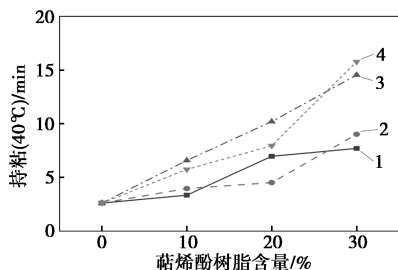
表 10 萜烯酚树脂-E1B1M2 共混物粘接性能

所用萜烯酚树脂	萜烯酚树脂占比/%	初粘/N	持粘(40°C)/min	20 min 剥离强度/(N·25 mm ⁻¹)	24 h 剥离强度/(N·25 mm ⁻¹)
不添加	—	23.2 AF	2.6	13.9 CF	16.1 CF
TF2100	10	24.8 AF	3.4	22.5 CF	26.4 CF
TF2100	20	11.3 AF 竹节	7.0	33.1 CF	33.8 CF
TF2100	30	2.8 AF 竹节	7.7	12.8 CF 竹节	31.3 CF
TF3100	10	21.7 AF	4.0	22.3 CF	25.9 CF
TF3100	20	5.7 AF 竹节	4.5	38.6 CF	40.5 CF
TF3100	30	0.8 AF 竹节	9.0	4.1 CF 竹节	12.2 CF 竹节
TF4100	10	15.1 AF 竹节	6.6	31.0 CF	31.4 CF
TF4100	20	1.0 AF 竹节	10.2	21.5 AF	22.4 AF
TF4100	30	0.3 AF 竹节	14.5	2.8 AF 竹节	5.5 AF 竹节
TF5100	10	22.2 AF 竹节	5.8	31.2 CF	32.1 CF
TF5100	20	1.0 AF 竹节	8.0	22.9 AF	25.0 AF
TF5100	30	0.7 AF 竹节	15.8	4.0 AF 竹节	5.5 AF 竹节

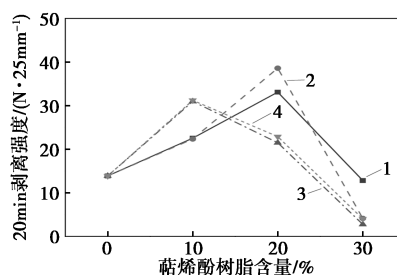
注: AF 为界面破坏; CF 为内聚破坏。



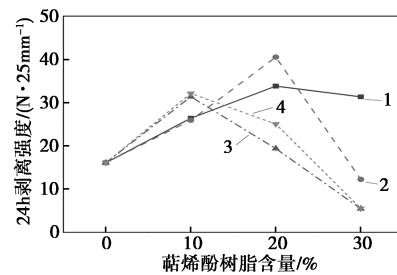
(a) 初粘性能



(b) 持粘性能



(c) 20 min 剥离强度



(d) 24 h 剥离强度

1—TF2100; 2—TF3100; 3—TF4100; 4—TF5100

图 6 不同种类及加入量萜烯酚树脂与 E1B1M2 的共混物粘接性能

图 6 和表 10 显示, 随着萜烯酚树脂加入量的增大, E1B1M2-TF2100 共混物的初粘力在萜烯酚树脂加入量为 10% 时略微增大, 随后减小。E1B1M2 与其他萜烯酚树脂的共混物初粘力单调减小。破坏模式都为界面破坏, 但随萜烯酚树脂加入量变大出现了竹节现象。E1B1M2 中硬单体 MA 含量较高, 则玻璃化转变温度较高, 随着萜烯酚树脂的加入量增大, 共混物玻璃化转变温度进一步变高, 在室温下润湿性变差, 初粘力下降, 并且出现竹节现象。

在本研究的体系和条件下, 随着萜烯酚树脂加入量的增加, 持粘时间是不断增大的, 且极性越强的树脂持粘时间的上升幅度越大。极性强的树脂可以增强共混物的整体极性, 增大内聚力, 且使得共混物与钢板的相互作用力更强, 持粘时间更长。

比较 20 min 和 24 h 剥离强度, 在 24 h 剥离强度测试中, 共混物对钢板的润湿更彻底。因此, 同一组胶膜的 24 h 剥离强度都大于 20 min 剥离强度。20 min 剥离强度和 24 h 剥离强度呈现出相同的变化趋势, 都是先增大后减小, 但是极大值有所不同; 且萜烯酚树脂加入量为 30% 时, 共混物剥离强度低于不加树脂的 E1B1M2, 这是由于玻璃化转变温度过高导致的。随萜烯酚树脂加入量增大, 共混物产生竹节现象, 润湿性变差。破坏模式几乎都是内聚破坏, 极性较高的 TF4100 和 TF5100 随加入量变大, 破坏模式发生了内聚破坏-界面破坏的转变, 极

性高的萜烯酚树脂的加入显著提高了内聚力。总之,萜烯酚树脂对聚丙烯酸酯的剥离强度有所提升,但是存在最合适的添加量,加入萜烯酚树脂后共混物润湿性能有所下降。

4 结论

本研究以苯酚和松节油为原料,调节二者比例合成了 4 种萜烯酚树脂,并与一系列合成的丙烯酸酯均聚物和共聚物组成了不同的共混物。通过对萜烯酚树脂和共混物测试表征,得到如下结论。

(1)通过软化点测试、红外吸收光谱以及凝胶渗透色谱发现,4 种萜烯酚树脂结构和分子量都较为相似,软化点和极性随着配方中苯酚用量的增加先增大后几乎保持不变,大小顺序为:TF2100 < TF3100 < TF4100 ≈ TF5100, TF4100 与 TF5100 极性十分接近。

(2)通过 DMA 测试发现,聚丙烯酸酯分子量大小对其与萜烯酚树脂的相容性影响不大,而 3 种均聚物中,极性最大的 PMA 与萜烯酚树脂相容性最佳;增加共聚物中单体 MA 的比例,可以提高萜烯酚树脂与共聚物的相容性。萜烯酚树脂与聚丙烯酸酯的相容性与二者的结构与性质有很大关系,极性较小的萜烯酚树脂与聚丙烯酸酯相容性更好,且提高聚丙烯酸酯的极性有利于二者的相容性。

(3)在基础聚丙烯酸酯样品 E1B1M2 中分别添加了 10%、20% 和 30% 质量分数的 4 种萜烯酚树脂,通过粘接性能测试发现,萜烯酚树脂对 E1B1M2 的粘接性能有所提升,但是对共混物玻璃化转变温度和润湿性能有负面影响;不同极性的萜烯酚树脂对共混物粘接性能的影响有所差异,极性较高的萜烯酚树脂有利于持粘性能而不利于剥离强度。剥离强度的提升存在最适合的萜烯酚树脂添加量。在实际产品开发过程中,应该根据产品需求和侧重的性能来选择合适种类和添加量的萜烯酚树脂。

参考文献

- [1] 赵振东,王婧卢,言菊等.松脂精细化学利用对个性化松树资源的需求分析[J].林产化学与工业,2021,41(3):1-10.
 - [2] Lligadas G, Ronda J C, Galì M, *et al.* Renewable polymeric materials from vegetable oils: A perspective[J]. *Materials Today*, 2013, 16(9):337-343.
 - [3] Sha Y, Chen X, Sun W, *et al.* Chemically recyclable rosin-based polymers[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 213:113141.
 - [4] TAPPI. 1998 Hot Melt Symposium [C]. Atlanta: TAPPI Press, 1998.
 - [5] 王兴益.萜烯酚树脂的研制[J].兴义民族师范学院学报,2011,(6):105-109.
 - [6] Song S H. Influence of eco-friendly processing aids on silica-based rubber composites[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(20).
 - [7] Shybi A A, Siby V, Neethu V, *et al.* Solvent-based polychloroprene contact adhesives; Effect of tackifier[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2022, 36(1):21-34.
 - [8] Zhang H D, Zhang F, Jiang S N, *et al.* Preparation and properties of polyacrylate pressure-sensitive adhesive emulsion for fabric pasting[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2024, 320:100511.
 - [9] Sun L, Cao S, Xue W L, *et al.* Reactive hot melt polyurethane adhesives modified with pentaerythritol diacrylate; Synthesis and properties[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2016, 30(11):1212-1222.
 - [10] 袁友珠,程芝.萜烯酚树脂的研制[J].南京林业大学学报(自然科学版),1989,(1):22-31.
 - [11] Paul C W, Silverberg E. Pressure-Sensitive Adhesives (PSAs) [M]. Cham: Springer International Publishing, 2018.
 - [12] Czech Z, Wesolowska M. Development of solvent-free acrylic pressure-sensitive adhesives[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(8):3604-3612.
 - [13] 卢晨晨,钱军,石一峰.不同光引发剂的丙烯酸酯 UV 热熔压敏胶的性能研究[J].现代化工,2025,45(3):189-193.
 - [14] Chen J H, Li S T, Wang X, *et al.* Synthesis and characterization of pressure-sensitive adhesives based on a naphthyl curing agent[J]. *Polymers*, 2023, 15(23):4516.
 - [15] Lovell P A, Schork F J. Fundamentals of emulsion polymerization[J]. *Biomacromolecules*, 2020, 21(11):4396-4441.
 - [16] Kumooka Y. Analysis of tackifier resin by field desorption mass spectrometry[J]. *Bunseki Kagaku*, 2011, 60(3):293-300. ■
- (上接第 358 页)
- [20] Liang Y C, Wen K C, Mao Y W, *et al.* Shape and size control of LiFePO₄ for high-performance lithium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2015, 2(9):1227-1237.
 - [21] Wang Y, Zhang J P, Xue J J, *et al.* LiFePO₄/C composites with high compact ion density as cathode materials for lithium-ion batteries with high volumetric energy density[J]. *Ionics*, 2021, 27(11):4687-4694.
 - [22] Shen C Q, Li G R, Liu L, *et al.* Facile fabrication of compact LiFePO₄/C composite with excellent atomically efficient for high-energy-density Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 496:229759.
 - [23] Sun J C, Li Z F, Ren X, *et al.* High volumetric energy density of LiFePO₄/C microspheres based on xylylitol-polyvinyl alcohol complex carbon sources[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 773:788-795.
 - [24] 聂国昌,王涛,陈文杰,等.超低温圆柱形磷酸铁锂电池的研发[J].当代化工研究,2021(23):142-144. ■