

萜烯树脂乳液的制备及其在橡胶乳液中应用研究

王乐为¹, 钱 军^{1*}, 石一峰²

(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)

摘要:以 α -蒎烯为原料, 通过与马来酸酐(MAH)的 Diels-Alder 加成反应及其与聚乙二醇-1000 的酯化反应, 合成了一种新型萜烯基乳化剂 TP-1000, 并利用该乳化剂成功制备稳定的萜烯树脂乳液。结果表明, TP-1000 作为乳化剂时, 萜烯树脂乳液稳定性优于市售乳化剂。且当乳化剂浓度为 12% 时, 萜烯树脂乳液各项稳定性能优异。研究发现, 将制备的萜烯树脂乳液与橡胶乳液共混后, 压敏胶膜的初粘强度和剥离强度均显著提升, 并在添加量为 70% 时达到最大值。与市售松香乳液相比, 萜烯树脂乳液对橡胶乳液压敏胶膜的力学性能改善效果更为显著。

关键词: α -蒎烯; 乳化剂; 增粘树脂; 橡胶乳液; 压敏胶

中图分类号: TQ430

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0408-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.071

Preparation of terpene resin emulsion and study on its application in rubber emulsion

WANG Le-wei¹, QIAN Jun^{1*}, SHI Yi-feng²

(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)

Abstract: A novel terpene-based emulsifier, TP-1000, is synthesized through Diels Alder addition reaction between α -pinene and maleic anhydride (MAH), and esterification reaction between α -pinene and polyethylene glycol 1000 (PEG-1000). TP-1000 is used to prepare stable terpene resin emulsion successfully. Results show that the terpene resin emulsion with TP-1000 as emulsifier presents a better stability than that with commercial emulsifier. Various stability performances of the emulsion are excellent when the concentration of emulsifier is 12%. It is found that after the prepared terpene resin emulsion is blended with rubber emulsion, both the initial adhesion strength and peel strength of the blended emulsion are significantly improved, reaching the maximum values when the addition amount of terpene resin emulsion is 70%. Compared with the commercial rosin emulsion, the terpene resin emulsion prepared improves the mechanical properties of the rubber emulsion pressure-sensitive adhesive more significantly.

Key words: α -pinene; emulsifier; tackifying resin; rubber emulsion; pressure-sensitive adhesive

压敏胶因其在轻微压力下即可实现快速粘接的特性, 被广泛应用于标签、胶带、医用贴剂、包装材料等领域^[1-2]。随着全球环保意识的增强, 开发环保型水性压敏胶已成为胶粘剂领域的重要研究方向^[3]。水性压敏胶具有无毒、无污染、安全环保等优势, 正在逐步替代传统的溶剂型压敏胶, 成为未来压敏胶发展的主流方向之一^[4-5]。

在水性压敏胶的应用过程中, 增粘乳液的加入能够显著改变压敏胶膜的力学性能, 同时调节其流变性能与成膜性能^[6-8]。Rajesh 等^[9]采用物理共混法将石油树脂乳液加入到天然橡胶乳液中, 发现当添加量为 50% 时, 其粘附性能表现出了明显提升; Tobing 等^[10]将甘油酯松香酸分散液与丙烯酸乳液共混, 对共混物压敏胶膜进行了 DMA 以及力学性能测试, 结果显示, 二者具有良好的相容性, 增粘树

脂的加入提高了压敏胶膜的初粘性和剥离强度, 但降低了其持粘性和剪切强度。

传统的增粘树脂乳液以松香酯、石油树脂乳液为主, 其制品通常存在耐化学性较弱、生物降解性差等缺点^[11]。相比之下, 萜烯树脂具有优异的耐老化、抗氧化性能, 且作为天然松节油的衍生物, 具有可再生且来源广泛的特点, 是理想的绿色增粘剂^[12]。然而, 萜烯树脂疏水性强、乳化难度大, 黎月清^[13]采用市售乳化剂制备了 4 种复合乳化剂, 并在特定的乳化工工艺下制备了萜烯树脂乳液, 但该实验过程繁琐, 所使用的乳化剂品种繁多, 增加了生产成本和操作难度。

目前, 尚未见基于“结构相似相容”原理设计萜烯树脂专用乳化剂的研究报道, 而 α -蒎烯作为萜烯树脂的生产原料, 其双环单萜结构与萜烯树脂具有

收稿日期: 2025-04-01; 修回日期: 2025-08-11

作者简介: 王乐为(2000-), 男, 硕士生, 研究方向为压敏胶, 1542894256@qq.com; 钱军(1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向为高分子合成、胶黏剂和涂料的研究及制备, 通讯联系人, qianjun@ecust.edu.cn。

结构相似性,优异的疏水性使其适合作为乳化剂的亲油基^[14-15]。同时,其结构中的双键可以提供化学反应活性位点,使其易于发生加成、重排、聚合反应,从而能够引入亲水基团^[16-17]。因此,以 α -蒎烯为原料设计萜烯树脂专用的乳化剂,具有广阔的应用前景和深远的研究意义。

本研究通过 α -蒎烯与马来酸酐(MAH)的Diels-Alder加成反应以及与聚乙二醇-1000(PEG-1000)的酯化反应,合成新型萜烯基表面活性剂TP-1000;然后利用TP-1000为乳化剂乳化萜烯树脂制备萜烯树脂乳液,研究不同的乳化剂浓度对萜烯树脂乳液稳定性的影响,并与市售乳化剂进行乳液常温稳定性比较;将萜烯树脂乳液与橡胶乳液物理共混,并以传统松香酯乳液作为对比乳液,研究其对橡胶乳液压敏胶膜力学性能的影响。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

乙醇、甲苯、氯化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氢氧化钾、马来酸酐、聚乙二醇-1000,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;OP-20、ESF-1320,上海忠诚精细化工有限公司生产;松香酯乳液 AP9030,广东威斯达新材料有限公司生产; α -蒎烯、萜烯树脂 ODV-T25、天然橡胶乳液 ODV-NR30、合成橡胶乳液 ODV-IR90、催化剂 ODV-C100,上海宏顶房科技有限公司提供。

1.2 仪器

JA2102型电子天平,上海豪晟科学仪器有限公司生产;RW20型机械搅拌器,德国IKA公司生产;HH-WO-5L型升降油水浴锅,郑州卓成仪器科技有限公司生产;Nicolet iS10型傅里叶变换红外光谱仪,美国ThermoFisher公司生产;ASCEND 600型核磁共振仪,德国BRUKER公司生产;HAAKE MARS60流变仪,美国赛默飞世尔科技公司生产;ZS90型马尔文粒径仪,英国马尔文仪器有限公司生产;H1650型医用离心机,长沙湘仪仪器公司生产;KJ-6017B型自动涂膜机、KJ-1065A型电脑式拉压力试验机、KJ-6031型环形初粘试验机、KJ-6012A型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 萜烯基乳化剂 TP-1000 合成

2.1.1 萜烯马来酸酐(TMA)合成

在四口烧瓶中加入马来酸酐,升温至140℃,加

入催化剂,缓慢滴加 α -蒎烯搅拌反应,约30~40 min内滴加完毕,保温一定时间后,用10% NaCl溶液洗涤粗产物,再用蒸馏水洗涤2~3次,以除去催化剂;减压蒸馏除去未反应的 α -蒎烯,真空干燥后得浅黄透明的粘性液体TMA。反应原理如图1所示。

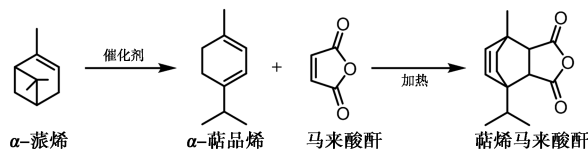


图1 TMA合成路线

2.1.2 TP-1000合成

将TMA与PEG-1000按摩尔比为1:1.05投料于烧瓶中,加入适量催化剂,在N₂保护下升温至230℃,搅拌反应一定时间,酸值降低至初始值一半后停止反应,冷却至室温,得到产物TP-1000。反应原理如图2所示。

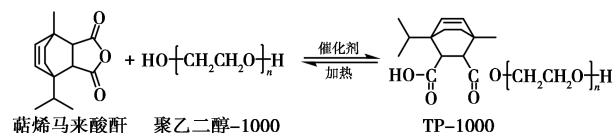


图2 TP-1000合成路线

2.2 萜烯树脂乳液制备

将萜烯树脂与乳化剂按比例加入四口烧瓶中,水浴保持在所设定的温度,控制搅拌速度,在搅拌过程中滴加同温蒸馏水,当体系的电导率发生跃变时表明乳状液体系从W/O型向O/W型转变。发生相反转后,维持搅拌速度,继续滴加水至所需固含量。继续搅拌一定时间,得到乳白色萜烯树脂乳液。

2.3 乳液共混物制备与涂布

2.3.1 乳液共混物制备

取适量橡胶乳液于烧杯中,在100 r/min搅拌速率下,缓慢加入增粘树脂乳液(松香酯乳液、萜烯树脂乳液),并加入适量的去离子水调整共混乳液的固含量为30%,得到一系列含有不同增粘树脂乳液及比例的橡胶乳液共混物。

2.3.2 乳液压敏胶膜制备

将上述乳液共混物用涂布机(100 μm)均匀地涂在PET膜上,放入130℃烘箱中,5 min后放置于室温冷却,并覆上离型纸。涂布烘干后压敏胶膜的厚度为25 μm左右。

3 测试与表征

3.1 酸值

按照国家标准 GB/T 2895—2008,称取1 g左右

待测试样,用 50 mL 甲苯/乙醇溶剂,倒入锥形瓶中振荡溶解,滴加 2 滴酚酞试液。摇匀后用标定的 0.1 mol/L KOH 溶液进行滴定,滴定终点定为溶液变色后 15 s 内不褪色。

3.2 傅里叶红外光谱

采用 Nicolet 6700 型的红外光谱仪对样品化学结构进行表征。采用常规 KBr 压片法测试,波数范围设置在 500~4 000 cm^{-1} 。

3.3 核磁共振(^1H NMR)分析

使用 Ascend 600 (600 MHz) 型核磁共振波谱仪,以氘代氯仿为溶剂,对样品结构进行表征。

3.4 pH 测试

使用 E-201F 型 pH 复合电极测量乳液的 pH,测试 pH 时将探头完全浸没在液面以下。

3.5 固含量测试

参照国家标准 GB/T 6751,对乳液进行固含量测试。

3.6 粒径大小及分布

按照国家标准 GB/T 20623—2006,对乳液的粒径及其分布进行测试。

3.7 乳液稳定性测试

按照国家标准 GB/T 20623—2006,对乳液进行常温存储稳定性、高温稳定性、离心稳定性、冻融稳定性、钙离子稳定性、稀释稳定性测试。

3.8 压敏胶力学性能测试

参照国家标准 GB/T 31125—2014,使用 KJ-6031 型环形初粘试验机对压敏胶进行环形初粘强度测试。

参照国家标准 GB/T 2792—2014,使用 KJ-1065A 型拉力试验机对压敏胶进行 180°剥离强度测试。

参照国家标准 GB/T 4851—2014,使用 KJ-6012A 型烘箱型保持力试验机对压敏胶进行 40°C 持粘强度测试。

3.9 动态热机械(DMA)测试

采用 HAAKE 流变仪表征合成橡胶乳液、天然橡胶乳液、松香酯树脂、萜烯树脂的 T_g 和储能模量。橡胶乳液的测试温度范围为 -80~110°C,树脂的测试温度范围为 -35~55°C。

4 结果与分析

4.1 TMA 的核磁、红外表征

按照上述 2.1.1 实验过程合成 TMA,利用核磁共振氢谱和傅里叶红外对所得 TMA 进行结构表征,

结果如图 3 和图 4 所示。

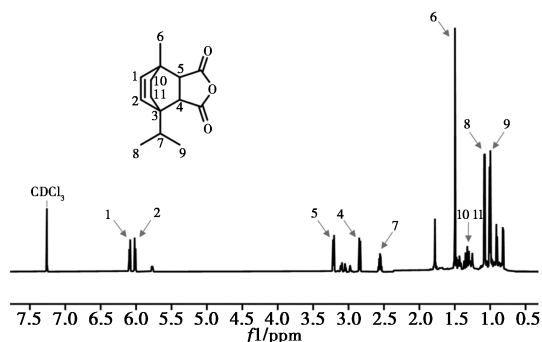
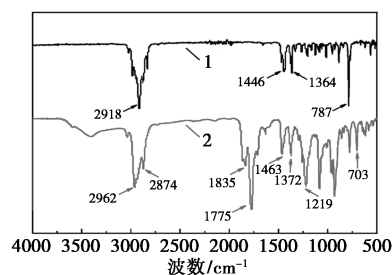


图 3 TMA 的核磁谱图



1— α -蒎烯;2—TMA

图 4 α -蒎烯与 TMA 的红外谱图

从图 3 可以看出,6.09 ppm 和 6.01 ppm 处的峰(峰 1、2)为 TMA 中 C=C 结构中氢质子的特征峰;3.21 ppm 和 2.84 ppm 处的峰(峰 5、4)为 TMA 环上—CH 氢的特征峰;2.56 ppm 处的峰(峰 7)为 TMA 支链上—CH 氢的特征峰;1.50 ppm 处的峰(峰 6)为 TMA 支链上—CH₃ 氢的特征峰;1.47 ppm 和 1.33 ppm 处的峰(峰 10、11)为 TMA 桥环上—CH₂ 氢的特征峰;1.08 ppm 和 1.00 ppm 处的峰(峰 8、9)为 TMA 上支链上 2 个—CH₃ 氢的特征峰。从高场到低场各组峰的质子数也可由积分高度比推出,依次为 3、3、4、3、1、1、1、1、1。HNMR 表征结果表明,本研究成功合成出了 TMA。

在图 4 的 α -蒎烯谱线中,2 918 cm^{-1} 处的吸收峰对应其环状结构中的饱和 C—H 伸缩振动峰,1 446、1 364、787 cm^{-1} 处的峰对应 C—H 的弯曲振动峰,这些特征吸收峰也进一步证实了 α -蒎烯的环状碳氢结构;而在图 4 的 TMA 谱线中可以发现,原有的特征吸收峰消失,且生成了新的特征吸收峰。其中,2 962 cm^{-1} 和 2 874 cm^{-1} 处的强吸收峰分别对应 TMA 中甲基和亚甲基的反对称和对称伸缩振动,1 463 cm^{-1} 处的峰为甲基的面内弯曲振动,1 372 cm^{-1} 处的强吸收峰则来自异丙基的面内弯曲振动。此外,在 1 835 cm^{-1} 和 1 775 cm^{-1} 处出现了 2 个尖锐

且狭窄的吸收峰,分别对应环状酸酐中 2 个 $C=O$ 的反对称和对称伸缩振动,同时 $1\ 219\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于环酐中 $C-O-C$ 的伸缩振动,这些红外特征吸收峰的变化表明, α -蒎烯与马来酸酐发生了明显的化学反应,生成了与原料完全不同的新物质——TMA。

4.2 萜烯基乳化剂 TP-1000 的红外表征

按照 2.1.2 实验过程,将 TMA 与聚乙二醇-1000 反应得到萜烯基乳化剂 TP-1000。利用傅里叶红外对其结构表征,结果如图 5 所示。

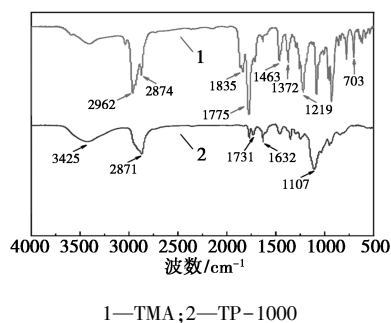


图 5 TMA 与 TP-1000 的红外谱图

如图 5 所示, $3\ 425\ \text{cm}^{-1}$ 处为羟基的伸缩振动特征峰, $2\ 871\ \text{cm}^{-1}$ 为 $-CH_2-$ 的吸收峰, $1\ 731\ \text{cm}^{-1}$ 为酯基中 $C=O$ 的特征吸收峰, $1\ 632\ \text{cm}^{-1}$ 为羧基中 $C=O$ 的伸缩振动峰, $1\ 107\ \text{cm}^{-1}$ 为醇醚键 $-C-O-C-$ 的吸收峰。与 TMA 的谱线对比,TP-1000 谱线中 $1\ 835\ \text{cm}^{-1}$ 处的酸酐特征吸收峰消失,并且出现了 $1\ 731\ \text{cm}^{-1}$ 处的酯基特征峰,说明 TMA 和 PEG-1000 发生了酯化反应,表明成功合成了 TP-1000。

4.3 不同亲油基种类乳化剂对萜烯树脂的乳化效果

为了比较自制萜烯基乳化剂 TP-1000 与市售乳化剂对萜烯树脂的乳化效果,在控制乳化剂中亲水基(环氧乙烷数目)相似的前提下,选择了 2 种具有相似亲水基但亲油基种类不同的市售乳化剂进行对比实验,如表 1 所示。

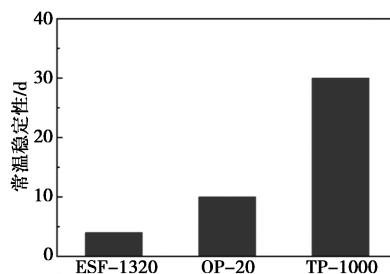
表 1 不同亲油基种类的乳化剂类型

乳化剂名称	亲油基	亲水基(EO 数)	HLB 值
ESF-1320	支链 C13	20	14.5
OP-20	辛基苯	20	16.0
TP-1000	TMA	23	16.2 ^①

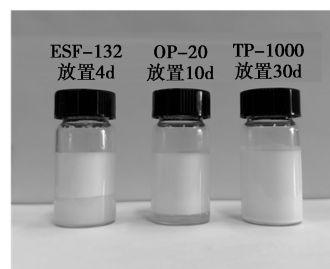
注:①TP-1000 的 HLB 值由基团重量法计算得到。

控制乳液固含量为 50%,乳化温度为 45°C ,搅拌速率为 $1\ 200\ \text{r}/\text{min}$,乳化时间为 1 h,乳化剂的浓

度为 8%,利用相反转乳化法,采用上述 3 种乳化剂分别对萜烯树脂进行乳化,成功制备出 3 种乳液,观察乳液在常温下的分层情况以评价乳化效果,如图 6 所示。



(a) 常温稳定性



(b) 外观状态

图 6 不同亲油基种类的乳化剂所制备的乳液常温稳定性

由图 6(a)可知,不同亲油基种类的乳化剂在乳化萜烯树脂时,乳化效果存在显著差异。当亲油基为支链 C13 结构时,乳液的常温稳定性仅为 4 d;当亲油基为辛基苯结构时,其常温稳定性可提高至 10 d;而当亲油基为 TMA 时,常温放置 1 个月依然稳定,以上 3 种乳液的外观状态如图 6(b)所示。这种乳化效果的差异源于乳化剂亲油基与萜烯树脂的相容性,支链 C13 结构与双环状萜烯树脂的结构差异大,故二者相容性较差;辛基苯结构中的苯环与萜烯树脂均具有环状结构,故相容性有所改善;而 TMA 的合成原料为 α -蒎烯,与萜烯树脂同为双环结构,其结构更相似,故相容性最佳,因此常温稳定性最佳。

4.4 乳化剂浓度对萜烯树脂乳化效果的影响

经上述不同亲油基乳化剂比较后,选用乳化效果最好的自制乳化剂 TP-1000 考察其浓度对萜烯树脂乳化效果的影响,控制乳液固含量为 50%,乳化温度为 45°C ,搅拌速率为 $1\ 200\ \text{r}/\text{min}$,乳化时间为 1 h,通过改变 TP-1000 的浓度分别为萜烯树脂质量的 8%、10%、12%,利用相反转乳化法成功制备出 3 种含不同浓度 TP-1000 的萜烯树脂乳液,分别记为 TX-3、TX-2、TX-1,并按照国家标准 GB/T

20623—2006 对其物理性质、稳定性等进行了测试, 结果如表 2 所示。

表 2 含不同浓度 TP-1000 的萜烯树脂乳液性质

萜烯树脂乳液	TX-1	TX-2	TX-3
乳化剂浓度/%	12	10	8
外观	均匀白色	均匀白色	均匀白色
pH	8.50	8.71	8.40
固含量/%	50.0	50.0	50.0
乳液粒径/nm	575	1346	2573
分散系数(PDI)	0.213	0.206	0.161
常温稳定性	>3 个月	>2 个月	1 个月
离心稳定性(3 500 r/min×30 min)	不分层	不分层	不分层
高温稳定性	不分层	轻微分层	分层
冻融稳定性	稳定	稳定	稳定
稀释稳定性	稳定	稳定	稳定
钙离子稳定性	稳定	稳定	稳定

由表 2 可以看出, 这 3 种含不同浓度 TP-1000 的萜烯树脂乳液, 其离心、冻融、稀释、钙离子稳定性均符合相关标准。

随着乳化剂 TP-1000 浓度升高, 乳液的常温稳定性提高; 当乳化剂浓度为 8% 时, 常温下放置 1 个月后乳液分层, 高温稳定性稍差; 当乳化剂浓度增加到 12% 时, 在常温下放置 3 个月乳液仍能保持稳定, 高温稳定性较好。这种稳定性的提升基于两方面原因。首先, 乳化剂浓度越高, 乳液粒径减小, 由斯托克斯公式 $\mu = [2gd^2(\rho - \rho_0)]/9\eta$ 可知, 粒径的减小降低了液滴的沉降速率, 从而提高了乳液稳定性; 其次, 随着乳化剂浓度升高, 乳胶粒被更紧密地包裹, 通过空间位阻效应有效防止液滴絮凝, 同时降低了两相间的界面张力, 增强了系统的稳定性。

4.5 含不同浓度乳化剂的萜烯树脂乳液对压敏胶膜力学性能的影响

以 TX-1、TX-2、TX-3 为增粘树脂乳液分别与商品合成橡胶乳液和天然橡胶乳液进行不同比例的共混, 共混前 2 种橡胶乳液的物理性质如表 3 所示。

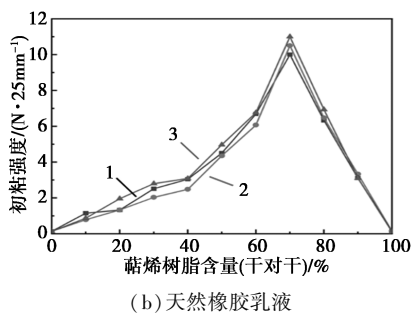
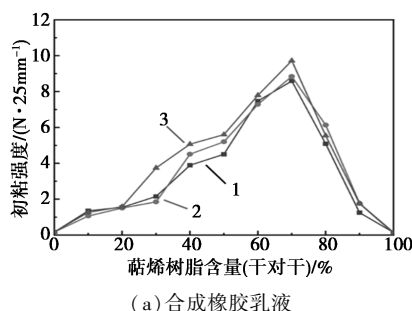
表 3 橡胶乳液的物理性质

橡胶乳液种类	合成橡胶乳液	天然橡胶乳液
外观	均匀白色	灰白色
pH	9.88	10.34
固含量/%	50.2	56.1
乳液粒径/nm	584.9	451.6
T_g /°C	-46.5	-51.3
25°C 储能模量 ^① /Pa	1.32×10^5	2.28×10^5
40°C 储能模量 ^① /Pa	1.02×10^5	1.88×10^5

注: ① T_g 及 25°C、40°C 储能模量数据由 DMA 测试得到。

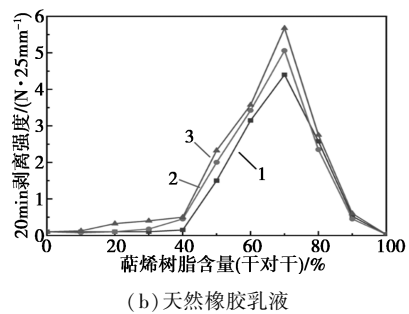
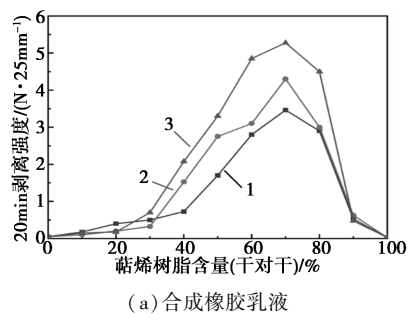
按 2.3.2 步骤制备压敏胶膜, 并贴于不锈钢板上。按国家标准 GB/T 4851—2014 对其初粘强度、20 min 剥离强度、40°C 持粘时间等力学性能进行表征, 结果如图 7、图 8 和图 9 所示。

由图 7、图 8 可知, 将含不同浓度乳化剂的萜烯树脂乳液与橡胶乳液共混后, 所形成的压敏胶膜初



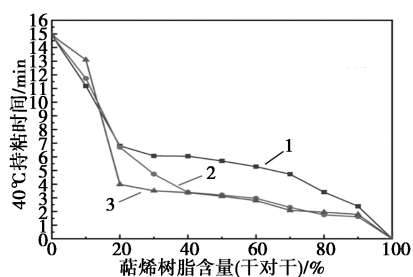
1—TX-1 乳液; 2—TX-2 乳液; 3—TX-3 乳液

图 7 含不同浓度乳化剂的萜烯树脂乳液对压敏胶初粘强度的影响

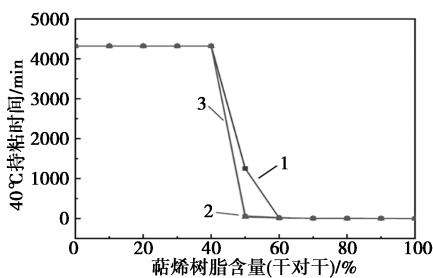


1—TX-1 乳液; 2—TX-2 乳液; 3—TX-3 乳液

图 8 含不同浓度乳化剂的萜烯树脂乳液对压敏胶膜 20 min 剥离强度的影响



(a) 合成橡胶乳液



(b) 天然橡胶乳液

1—TX-1 乳液; 2—TX-2 乳液; 3—TX-3 乳液

图9 含不同浓度乳化剂的萜烯树脂乳液对压敏胶膜 40℃ 持粘时间的影响

粘强度、20 min 剥离强度均在萜烯树脂乳液(干对干)添加量为 70% 时达到最大值。首先,从相变角度看,树脂添加量较少时,橡胶相为连续相,树脂相为分散相,此时两相之间表现出较好的相容性,但随着树脂添加量提升,两相相容性达到极限,树脂发生相分离并开始析出,从而导致压敏胶膜初粘强度、20 min 剥离强度的升高;继续增加树脂含量,体系发生相转变,树脂相变为连续相,橡胶相变为分散相,故压敏胶膜性能又下降。其次,从粘弹性角度看,增粘用萜烯树脂的添加会降低体系的储能模量,链段运动性增强,表观黏度降低,使其能很好地湿润被粘物的表面,所以压敏胶膜初粘强度、20 min 剥离强度会达到一最大值;若继续增加树脂用量,体系玻璃化转变温度(T_g)升高,流动性降低,难以充分湿润被粘物表面,所以压敏胶膜初粘强度、20 min 剥离强度反而会下降。

剥离测试时破坏类型也是一个重要的指标,破坏类型不同,测试结果所表征的性能也不同。对萜烯树脂乳液与橡胶胶乳的共混物压敏胶膜而言,萜烯树脂添加量低于 70% 时,其破坏模式为界面黏合破坏;添加量高于 70% 时,破坏模式为压敏胶层内聚破坏。由此可以得出结论,随着萜烯树脂含量的增加,其破坏模式会发生转变,即胶层内聚强度不断减小,最终小于界面粘合力,并且在破坏模式发生转变时,其剥离强度达到一个最大值。

本研究还发现,随着萜烯树脂乳液中乳化剂含量的减少,压敏胶膜初粘强度略有增加,20 min 剥离强度明显提升。这一现象可以由乳胶粒的成膜机理来解释,乳化剂含量减少时,乳胶粒之间的空间位阻及斥力降低,在成膜过程中形成更致密的网络结构,因此其初粘强度、20 min 剥离强度会随着乳化剂含量的降低而增加。

由图 9 可知,随着增粘树脂添加量的提高,压敏胶膜 40℃ 持粘时间也逐渐降低。这是因为压敏胶膜持粘性能主要是由橡胶乳液的弹性以及内聚强度维持的。最初橡胶是连续相,树脂是分散相,但随着树脂含量的增加,相态发生反转,树脂成为连续相,由于树脂的抗剪切能力远低于橡胶组分,所以持粘性会变差;此外,萜烯树脂含量的增加也会带来稀释效应,低分子量的萜烯树脂会充当稀释剂的作用,降低单位体积分子链的缠结数,从而增加流动性,削弱压敏胶在剪切作用时抵抗流动的能力。

橡胶乳液种类对压敏胶膜持粘性能的影响也较大,当萜烯树脂乳液添加量低于 40% 时,其与天然胶乳共混时形成的压敏胶膜 40℃ 持粘时间大于 3 d,明显高于合成胶乳。这是因为天然胶乳在 40℃ 下储能模量为 1.88×10^5 Pa,远高于合成胶乳的 1.02×10^5 Pa,而储能模量可以反映内聚强度的大小,所以天然胶乳形成的压敏胶膜持粘性能更好。

乳化剂用量减少虽提升了共混乳液的力学性能,但同时也带来了其稳定性下降的问题。因此,如何在力学性能和乳液稳定性之间取得平衡,需要考虑到实际的生产、储存条件以及对产品性能的需求。

4.6 增粘树脂乳液的种类对压敏胶膜力学性能的影响

选择稳定性最好的 TX-1 乳液,与市售松香酯乳液作为对比,分别与合成橡胶乳液、天然橡胶乳液进行共混。2 种增粘树脂乳液的物理性质如表 4 所示。

表 4 增粘树脂乳液的物理性质

增粘乳液	TX-1 乳液	松香乳液
外观	均匀白色	蓝白色
pH	8.50	8.08
固含量/%	50.0	48.9
乳液粒径/nm	575.1	152.7
T_g ①/℃	-2.1	-15.2
25℃ 储能模量 ①/Pa	4580	71.1
40℃ 储能模量 ①/Pa	127	58.1

注:① T_g 及 25℃、40℃ 储能模量数据由 DMA 测试得到。

按国家标准 GB/T 4851—2014 对压敏胶膜初粘强度、20 min 剥离强度、40℃ 持粘时间等力学性能进行表征,结果如图 10、图 11 和图 12 所示。

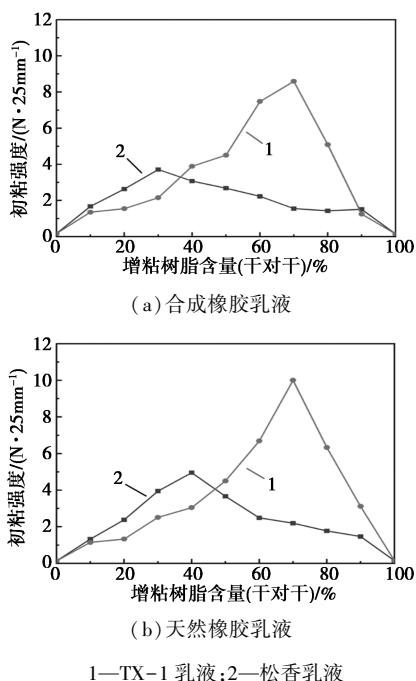


图 10 增粘树脂乳液添加量对压敏胶膜初粘强度的影响

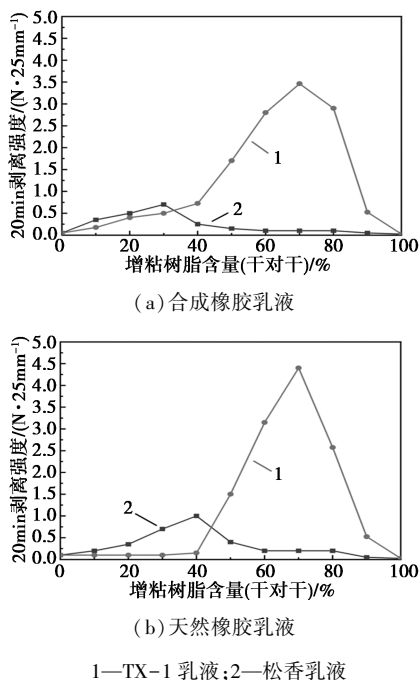


图 11 增粘树脂乳液添加量对压敏胶膜 20 min 剥离强度的影响

由图 10、11 可以看出,当松香乳液分别与合成胶乳和天然胶乳共混时,随着松香乳液含量的增加,所形成的压敏胶膜初粘强度、20 min 剥离强度缓慢

上升,并分别在松香乳液含量 30%、40% 时,达到最大值;若松香乳液含量继续增加,压敏胶膜初粘强度、20 min 剥离强度反而会缓慢下降。而对于萜烯树脂乳液而言,随着其含量的增加,压敏胶膜初粘强度开始时增加较慢,当达到 50% 含量后,压敏胶膜初粘强度、20 min 剥离强度迅速增大并在添加量为 70% 达到最大值,然后迅速下降。

另外,不同的增粘树脂乳液达到最大初粘强度、20 min 剥离强度所需的含量不同,所达到的最大数值也不同。这是因为在 25℃ 下增粘树脂的储能模量存在差异,松香的储能模量为 71.1 Pa,而萜烯树脂的储能模量为 4 580 Pa,所以对于松香而言,只需较低的浓度就能使体系的储能模量降低至一定程度,而萜烯树脂则需要更高的浓度。此外,萜烯树脂因其非极性特征而与橡胶乳液的相容性更好,其在最佳配比下的力学性能优于松香。

由图 12 可以看出,萜烯树脂作为增粘树脂时压敏胶膜的 40℃ 持粘时间优于松香。这也可以用二者储能模量的差异来解释,在 40℃ 下,萜烯树脂的储能模量为 127 Pa,大于松香的 58.1 Pa,故萜烯树脂加入至橡胶乳液后体系的内聚强度更大。此外,萜烯树脂乳液与橡胶乳液的相容性也更好,形成的压敏胶膜结构更均匀致密,从而使应力能够均匀传递,减少应力集中及缺陷,从而内聚强度更大,所以其 40℃ 持粘时间高于松香乳液所形成压敏胶的。

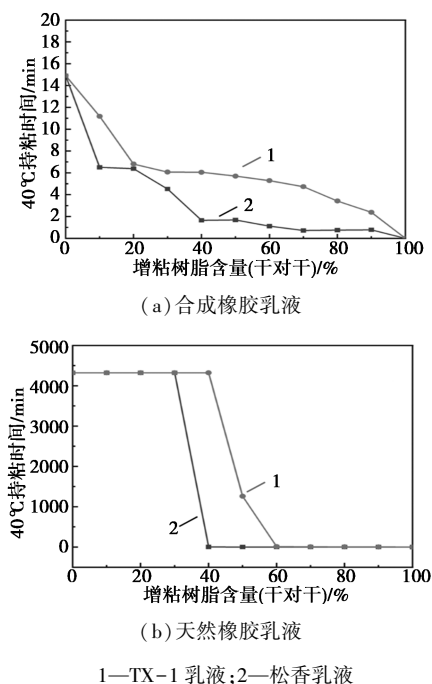


图 12 增粘树脂乳液添加量对压敏胶膜 40℃ 持粘时间的影响

5 结论

(1)通过 α -蒎烯与MAH的Diels-Alder加成反应及其与PEG-1000的酯化反应,成功合成了新型萜烯基乳化剂TP-1000。核磁共振和红外光谱表征结果表明,产物结构正确。

(2)采用相反转乳化法成功制备萜烯树脂乳液。结果表明,TP-1000作为乳化剂时,乳液稳定性优于使用市售乳化剂时。乳化剂浓度对乳液稳定性有重要影响,浓度为12%时,乳液在常温下可稳定超过3个月,且在高温、离心、冻融和钙离子稳定性测试中均表现出优异性能。

(3)乳化剂用量对压敏胶的力学性能有显著影响。实验发现,乳化剂用量的减少能够提升压敏胶的初粘强度和剥离强度,但会导致乳液稳定性下降。因此,在实际应用中需要在乳液稳定性和压敏胶力学性能之间进行平衡,以满足不同的使用需求。

(4)萜烯树脂乳液与橡胶乳液共混后,形成的压敏胶力学性能得到明显改善。结果表明,萜烯树脂乳液的添加能够提高压敏胶的初粘强度和剥离强度,并在添加量为70%时达到最大值。与市售松香乳液相比,萜烯树脂乳液对压敏胶力学性能的改善效果更显著。

参考文献

[1] Khan I, Poh B T. Natural rubber-based pressure-sensitive adhesives: A review [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, 19(3): 793-811.

(上接第407页)

[4] Yang H, Liu Y, Bai G, *et al.* Solidification and utilization of water-based drill cuttings to prepare ceramsite proppant with low-density and high performance [J]. *Petroleum Science*, 2022, 19(5): 2314-2325.

[5] 杜磊.页岩气水基钻井岩屑制备烧结类墙体材料性能研究[D].绵阳:西南科技大学,2023.

[6] Yu G, Yao Y, Shi J, *et al.* The reuse of waste glass to enhance strength during the introduction of municipal sewage sludge in shale brick manufacturing [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2024, 26(6): 3681-3698.

[7] Lv C, Wang J, Zhao P, *et al.* Effect of red mud content on the property of sintered brick [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 726/731: 2677-2680.

[8] Sun D, Sun P, Wang A, *et al.* Establishing performance of prediction models and optimizing preparation parameters of sintered product based on response surface methodology [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2014, 26(5): 1501-1505.

[9] Cheng J, Shao Z, Xu T, *et al.* The advantages of microwave in using engineering spoil to sinter bricks [J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 57: 104940.

[2] 卢晨晨,钱军,石一峰.不同光引发剂的丙烯酸酯UV热压敏胶的性能研究[J].*现代化工*,2025,45(3):189-193.

[3] 熊联明,沈震,李璐,等.丙烯酸酯乳液压敏胶改性研究新进展[J].*现代化工*,2006,26(S1):122-125.

[4] Yang H W H. Water-based polymers as pressure-sensitive adhesives—viscoelastic guidelines [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 55(4): 645-652.

[5] 杨玉昆.乳液压敏胶的技术进展[J].*粘接*,2007,28(5):41-44.

[6] 瞿冬梅,许自忠.水性增粘树脂在压敏胶中的作用原理[J].*粘接*,2012,33(8):48-50.

[7] 王雪荣,焦剑,黄旭东,等.增粘树脂在丙烯酸酯乳液胶粘剂中的共聚改性研究[J].*中国胶粘剂*,2006,15(7):13-16.

[8] 吴喜来,张少云,黄秀萍,等.含萜烯树脂丙烯酸酯乳液型压敏胶的制备与性能研究[J].*中国胶粘剂*,2012,21(8):19-22,36.

[9] Rajesh P R, Hagood A G, Peters M A, *et al.* Evaluation of natural rubber latex-based PSAs containing aliphatic hydrocarbon tackifier dispersions with different softening points-Adhesive properties at different conditions [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2013, 41: 160-170.

[10] Tobing S D, Klein A. Mechanistic studies in tackified acrylic emulsion pressure sensitive adhesives [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 76(13): 1965-1976.

[11] 于文浩,张素芳,郭书成,等.水性石油树脂乳液的制备及应用研究进展[J].*精细石油化工*,2024,41(2):73-76.

[12] Fink J K. 12-Terpene Resins [M]. 2018:403-415.

[13] 黎月清.萜烯树脂分散胶及其制备方法:CN 201711068512.1 [P]. 2018-02-23.

[14] Allenspach M, Steuer C. α -Pinene: A never-ending story [J]. *Phytochemistry*, 2021, 190: 112857.

[15] Liu P, Liu X M, Saburi T, *et al.* Thermal stability and oxidation characteristics of α -pinene, β -pinene and α -pinene/ β -pinene mixture [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(33): 20529-20540.

[16] 罗常泉,段文贵,岑波,等. α -蒎烯-马来酸酐加成物的合成[J].*生物质化学工程*,2006,40(3):25-28.

[17] Ünveren E, Gündüz G, Cakicioglu F. Isomerization of alpha-pinene over acid treated natural zeolite [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2005, 192(3): 386-404. ■

[10] Huang B, Jing J, Zhu J, *et al.* The comparative analysis of lime burst between sintered shale brick and light-weight sintered brick [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 450/451: 683-687.

[11] 卢娟娟,鹿晓泉,段兆辉,等.GB/T 16399《黏土化学分析方法》的修订介绍[J].*中国水泥*,2021(S1):4-7.

[12] Luo L, Li K, Fu W, *et al.* Preparation, characteristics and mechanisms of the composite sintered bricks produced from shale, sewage sludge, coal gangue powder and iron ore tailings [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 232: 117250.

[13] Guo C, Kong J, Wang Z, *et al.* Study on preparation and properties of sintered brick from multi-source solid waste [J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(19): 10181.

[14] Chiang K, Chien K, Hwang S. Study on the characteristics of building bricks produced from reservoir sediment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2/3): 499-504.

[15] Liu Y, Wang Z, Chen M, *et al.* Preparation of sintered brick from thermal desorption residue of oily sludge and analysis of environmental performance [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 376: 130923.

[16] 李欣聪,卢晶荣,郭鑫桥.石煤提钒尾渣基钙长石烧结砖的烧结及重金属固化机理[J].*矿产综合利用*,2024,45(5):153-160. ■