

一种新型可生物降解聚酯压敏胶的制备与性能

梁 菁, 王瑞冬, 徐 军, 郭宝华

(清华大学化工系, 北京 100084)

摘要:以丁二酸、己二酸、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇为单体,C-94为催化剂,丙三醇为交联剂,制备了一种新型的、可生物降解的四元无规共聚酯压敏胶,使用核磁共振波谱仪测定了共聚酯中各单元的组成比例,并对其黏弹性、初黏性、持黏性、180°剥离强度等进行了表征,考察了交联剂用量对压敏胶性能的影响。实验结果表明,丙三醇质量分数为0.6%时,压敏胶性能较佳。

关键词:压敏胶;聚酯;生物降解

中图分类号:TQ436.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)08-0054-03

Preparation and properties of a novel biodegradable pressure-sensitive adhesive

LIANG Jing, WANG Rui-dong, XU Jun, GUO Bao-hua

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A novel biodegradable pressure-sensitive adhesive is prepared from random copolymerization of succinic acid, adipic acid, 1,3-propanediol and 1,4-butanediol using C94 as the catalyst. The composition of polyester is characterized by Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer. The performances of the adhesives, such as viscoelasticity, initial adhesive strength, persistent adhesive strength and 180° peel strength, are characterized. The results show that the adhesive demonstrates optimum properties when the content of the crosslinking agent is 0.6 wt%. It is expected that the biodegradable pressure adhesive can find applications in the future.

Key words: pressure-sensitive adhesive; polyester; biodegradable

目前,胶黏剂工业飞速发展,在科学技术及日常生活中,胶黏剂都发挥着重要的作用^[1]。但是,胶黏剂在环境中的滞留成为环境保护的隐患。随着人类环保意识的增强,环保型胶黏剂的研发逐渐受到高度的重视,其中可生物降解的胶黏剂则是最理想的环保型胶黏剂^[2]。可生物降解压敏胶在微生物的作用下可以降解为CO₂和水等,在生物医用领域和环境友好材料方面具有很好的应用前景^[3]。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

丁二酸、己二酸,工业级,安徽和兴化工有限公司;1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、丙三醇,分析纯,国药集团化学试剂公司;C-94催化剂,工业级,德国萨哈利本公司。美国VARIAN公司INOVA 500NB型超导核磁共振波谱仪;安东帕(Anton Paar)公司Physica MCR301型旋转流变仪;济南兰光测试仪器有限公司CZY-G型初黏性测试仪;济南兰光测试仪器有限公司CZY-6S型持黏性测试仪;济南兰光测试仪器有限公司BLD-200S型电子剥离机。

1.2 四元无规共聚酯的制备

在装有搅拌器、回流冷凝管及氮气导管的三口烧瓶中,按物质的量比1:1:1.1:1.1添加单体丁二酸、己二酸、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇,加入适量C-94催化剂^[4]。在氮气保护下搅拌并升温至155℃,恒温反应20 min,升温至185℃反应20 min,升温至195℃反应20 min,升温至205℃反应20 min,升温至215℃反应70 min,升温至225℃反应30 min,升温至235℃反应100 min,得四元无规共聚酯预聚物。

将四元无规共聚酯预聚物降温至155℃,按与4种单体总质量比分别为0.5%、0.6%、0.7%添加交联剂丙三醇,补加适量C-94催化剂,抽真空20 min,升温至235℃反应180 min,出料,于80℃真空烘箱烘干10 h,得到不同交联剂用量的四元无规共聚酯压敏胶。

1.3 压敏胶带的制备

称取一定量压敏胶,分2次均匀涂布在宽度为(20±1)mm,长度约200mm的牛皮纸基材上,控制涂布量约40 g/m²,将胶带放入热鼓风干燥箱中120℃下烘干10 min,用螺旋测微器测胶层厚度为

(0.05 ± 0.01) mm^[5]。

1.4 测试与表征

(1) ¹H-NMR 表征聚酯的组成:以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷(TMS)作内标,利用 INOVA 500 NB(500 MHz)核磁共振波谱仪测定了共聚酯中各单元的组成比例。

(2) 黏弹性测试:使用旋转流变仪测试压敏胶在 10⁻² ~ 10² rad/s 频率下的储能模量 G' 和耗能模量 G''。

(3) 初黏性测试:按照 GB/T4852—2002 压敏胶黏带初黏性测试方法测试(滚球法)。

(4) 持黏性测试:按照 GB/T4851—1998 压敏胶黏带持黏性测试方法测试。

(5) 180°剥离强度测试:按照 GB/T 2792—1998 压敏胶黏带 180°剥离强度测试方法测试。

2 结果与讨论

2.1 ¹H-NMR 测定聚酯的组成结构

图 1 为聚酯的 ¹H-NMR 谱图,利用各单元在 ¹H-NMR 谱图中特征峰的面积比确定聚酯的化学组成。由图 1 可知,化学位移 δ7.276 处为溶剂峰;化学位移 δ4.094 ~ 4.187 处为丁二醇(—O—CH₂—C—)中的 H 和丙二醇(—O—CH₂—C—)中的 H,发生了裂分;化学位移 δ 2.631 处为丁二酸(—CO—CH₂—)中的 H;化学位移 δ 2.334 处为己二酸(—CO—CH₂—)中的 H;化学位移 δ1.973 处为丙二醇(—O—C—CH₂—C—)中的 H,化学位移 δ1.704 处为丁二醇(—O—C—CH₂—C—)中的 H,化学位移 δ 1.658 处为己二酸(—CO—C—CH₂—)中的 H;由共振峰的积分面积比可以计算得到聚酯组成为丁二醇单元:丙二醇单元:己二酸单元:丁二酸单元 = 1.1:1:1:1,与投料比基本一致。

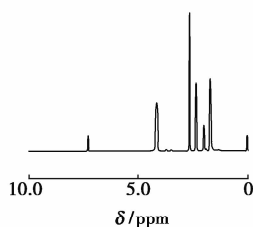


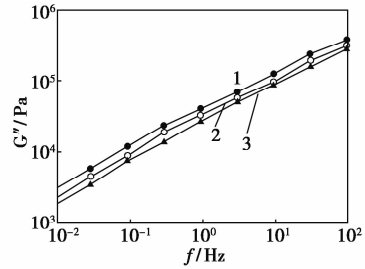
图 1 聚酯的 ¹H-NMR 谱图

2.2 交联剂用量对压敏胶黏弹性的影响

压敏胶是典型的黏弹性材料,黏接性能与黏弹性密切相关,黏弹性测试可以很好地表征聚合物压敏胶的黏接性能,可以更准确、快速地反映压敏胶

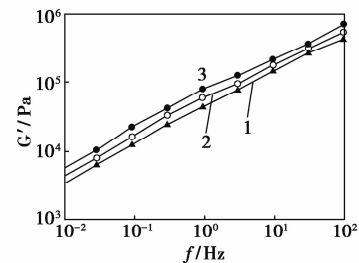
的性质^[6];一般压敏胶在室温下,10⁻² ~ 10² rad/s 频率范围内,储能模量 G' 和耗能模量 G'' 都处于 10³ ~ 10⁶ Pa^[7]。

使用旋转流变仪,采用动态振荡模式,对试样进行黏弹性研究,平板夹具的参数为:平板直径 25 mm,上下板间距 1 mm,频率变化范围 10⁻² ~ 10² rad/s,应变范围 0.03% ~ 2.40%,恒定温度 25℃^[8],结果如图 2 ~ 图 4 所示。



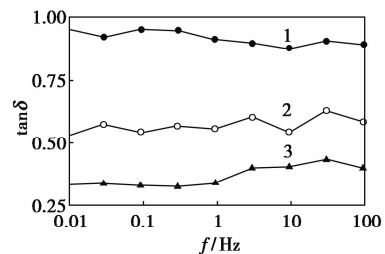
1—含质量分数 0.5% 交联剂的聚酯;
2—含质量分数 0.6% 交联剂的聚酯;
3—含质量分数 0.7% 交联剂的聚酯

图 2 3 种压敏胶的耗能模量-频率曲线



1—含质量分数 0.5% 交联剂的聚酯;
2—含质量分数 0.6% 交联剂的聚酯;
3—含质量分数 0.7% 交联剂的聚酯

图 3 3 种压敏胶的储能模量-频率曲线



1—含质量分数 0.5% 交联剂的聚酯;
2—含质量分数 0.6% 交联剂的聚酯;
3—含质量分数 0.7% 交联剂的聚酯

图 4 3 种压敏胶的损耗因子-频率曲线

图 2 和图 3 表明,在室温下,10⁻² ~ 10² rad/s 频率范围内,3 种压敏胶的储能模量 G' 和耗能模量 G'' 都处于 10³ ~ 10⁶ Pa,符合压敏胶的一般要求。随着

交联剂用量的增加,储能模量 G' 提高,而损耗能量 G'' 降低,这一情况表明非交联时胶黏剂以液态行为为主,随着交联程度的增加,逐渐表现固体行为。

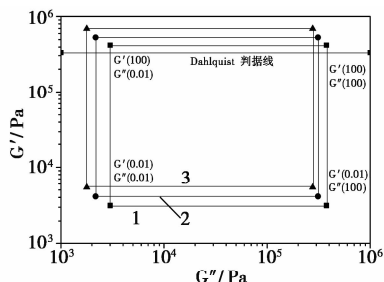
图 4 为损耗因子 $\tan\delta$ -频率曲线。损耗因子代表聚合物弹性和黏性之间的平衡。性质较好的压敏胶,在使用温度下和剥离频率范围, $\tan\delta$ 必须小于 1。

压敏胶的黏结和剥离过程相应于 $10^{-2} \sim 10^2$ rad/s 频率范围,在此二频率处的储能模量 G' 和耗能模量 G'' 如表 1 所示。

表 1 交联剂丙三醇用量对压敏胶黏弹性的影响

交联剂质量 分数/%	$G'(0.01)/$ Pa	$G'(100)/$ Pa	$G''(0.01)/$ Pa	$G''(100)/$ Pa
0.5	3150	423000	3010	377000
0.6	4120	534000	2170	312000
0.7	5390	694000	1780	277000

黏弹窗概念是依据特定的黏弹性质数据对压敏胶进行表征的一种方法^[7]。以下述 4 点为顶点:(1) 10^{-2} rad/s 处的 G' 和 G'' ; (2) 10^2 rad/s 处的 G' 和 10^{-2} rad/s 处的 G'' ; (3) 10^{-2} rad/s 处的 G' 和 10^2 rad/s 处的 G'' ; (4) 10^2 rad/s 处的 G' 和 G'' ; 在 G' 为纵坐标、 G'' 为横坐标的平面上做图,则得黏弹窗如图 5 所示,其中 Dahlquist 判据线的意义为:在室温及 10^{-2} rad/s 频率下,压敏胶的储能模量 G' 必须小于 3.3×10^5 Pa。



- 1—含质量分数 0.5% 交联剂的聚酯;
2—含质量分数 0.6% 交联剂的聚酯;
3—含质量分数 0.7% 交联剂的聚酯

图 5 黏弹窗框图

注:括号中频率为测 G' 、 G'' 时的频率

从黏弹窗所在的位置可以推算聚合物黏弹体是否可以用于压敏胶。图 5 表明 3 种交联度不同的聚合物具有适中的 G' 和 G'' 值,适合用于压敏胶用途。

2.3 交联剂用量对压敏胶黏接性能的影响

合格的压敏胶,须满足快黏力、黏合力和内聚力的平衡^[9],压敏胶的黏接性能表现为初黏性、持黏

性和 180° 剥离强度的统一^[10]。通过对初黏性、持黏性和 180° 剥离强度的测试,表征交联剂用量对压敏胶性能的影响,结果如表 2 所示。

表 2 交联剂丙三醇用量对压敏胶黏接性能的影响

交联剂质量 分数/%	初黏性(球号数/ 下滑距离 mm)	持黏性/h	180° 剥离强度/ $N \cdot cm^{-1}$
0.5	3/20	0.10	2.68
0.6	3/25	0.14	3.23
0.7	3/35	0.15	3.15

表 2 表明,当交联剂用量为单体总质量的 0.6% 时,压敏胶的综合性能较好。随着交联剂用量的增加,体系中交联点数目增加,压敏胶的内聚能增加,从而使持黏力增高,也使 180° 剥离强度增加,但同时压敏胶对被黏表面的浸润性有所降低,所以初黏力下降。当交联剂质量分数增加到 0.7% 时,虽然内聚能进一步增加,但是因为压敏胶与被黏表面浸润作用的大幅度减弱, 180° 剥离强度降低。

3 结语

以丁二酸、己二酸、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇为单体,C-94 为催化剂,丙三醇为交联剂,成功制备了新型可生物降解四元无规共聚酯压敏胶。交联剂用量对压敏胶性能有一定影响。当交联剂质量分数为 0.6% 时的压敏胶性能较好。

参考文献

- [1] 夏新. 胶粘剂的环保问题与对策[J]. 环境保护, 2001, (6): 40-41.
- [2] 陈颖, 黄英, 苗璐, 等. 可生物降解胶粘剂的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2008, (17): 46-50.
- [3] 张志成, 郑元锁, 王世驹. 压敏胶剂研究进展[J]. 现代化工, 2000, (10): 22-25.
- [4] 蒋平平, 费柳月, 蒋春林. 聚己二酸二元醇合成研究与表征[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(4): 714-719.
- [5] 夏宇正, 张娜, 赵斌, 等. 自交联丙烯酸酯阻燃压敏胶的制备与性能[J]. 现代化工, 2010, 30(3): 40-43.
- [6] Creton C. Pressure-sensitive adhesive: An introductory course[J]. MRS Bulletin, 2003, 28(6): 434-439.
- [7] 张其锦, 翟焱. 聚合物压敏胶的粘弹窗[J]. 中国胶粘剂, 1998, 6(1): 42-45.
- [8] 巫辉, 吴波, 郭丽萍. 聚合物压敏胶的动态粘弹频率谱表征[J]. 武汉大学学报: 理学版, 2007, (4): 170-174.
- [9] 杨玉昆, 吕风亭. 压敏胶制品技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 570-575.
- [10] Fonseca G E, McKenna T F, Dube M A. Miniemulsion vs. conventional for pressure-sensitive adhesive production[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(9): 2797-2810. ■