

科研与开发

自交联丙烯酸酯阻燃压敏胶的制备与性能

夏宇正¹, 张娜¹, 赵斌¹, 石淑先^{1,2}, 焦书科¹

(1. 北京化工大学新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029;

2. 北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、醋酸乙烯酯、丙烯酸羟乙酯及丙烯酸为单体, 以乙酸乙酯和二甲苯为溶剂, 通过自由基溶液聚合制得自交联丙烯酸酯共聚物黏料, 经添加聚磷酸铵阻燃剂, 得到了具有阻燃功能的丙烯酸酯压敏胶。通过控制引发剂用量和单体配比可改善压敏胶因聚磷酸铵加入后压敏性降低的问题; 当丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、醋酸乙烯酯、丙烯酸-2-乙基己酯和丙烯酸的质量比为 42.6:4.2:8.5:42.6:2.1, 引发剂和聚磷酸铵用量分别为单体总质量的 1.4%、28% 时, 所得压敏胶阻燃性能和常规性能均与进口阻燃压敏胶 BMS 5-133D 的性能相当。

关键词: 阻燃; 压敏胶; 丙烯酸酯; 自交联; 聚磷酸铵

中图分类号: TQ436.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)03-0040-04

Preparation of a flame retardant self cross-linking acrylate pressure-sensitive adhesive and its performance

XIA Yu-zheng¹, ZHANG Na¹, ZHAO Bin¹, SHI Shu-xian^{1,2}, JIAO Shu-ke¹

(1. The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers,

Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A series of self cross-linking acrylate pressure sensitive adhesive, based on butyl acrylate (BA), 2-ethylhexyl ester (2-EHA), vinyl acetate (VAc), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) and acrylic acid (AA) as monomers, xylene and ethyl acetate as solvent, are synthesized by solution polymerization. By adding ammonium polyphosphate as flame retardants a flame retardant acrylate pressure-sensitive adhesive is prepared. The dosage of initiator and monomers has great influence on the cohesiveness of pressure-sensitive adhesive. The addition of flame-retardant can improve the flame retardancy of pressure sensitive adhesive flame, and also enhance the bonding performance. When the mass ratio of BA, 2-EHA, VAc, HEA and AA is 42.6:4.2:8.5:42.6:2.1, and adding the initiator and ammonium polyphosphate as 1.4% and 28%, respectively, of all monomers' mass in them, the prepared pressure sensitive adhesive equals an imported sample, BMS 5-133D, in performance.

Key words: flame retardants; pressure sensitive adhesive; acrylate; self cross-linking; ammonium polyphosphate

目前应用的水乳型丙烯酸酯压敏胶^[1]的黏料由乳液聚合制备, 分子质量较大, 而溶剂型丙烯酸酯压敏胶的黏料由溶液聚合制备, 分子质量相对较小, 因此水乳型丙烯酸酯压敏胶的初黏控制远不及溶剂型丙烯酸酯压敏胶容易, 尤其是需添加无机粉体(如阻燃剂类物质)时^[2], 水乳型压敏胶的初黏力急剧下降, 成为制备阻燃型压敏胶的一个难点。溶剂型丙烯酸酯压敏胶黏料的平均分子质量可控制在较低水平, 已广泛用于胶带、标签等领域^[3], 但丙烯酸酯共聚物是由碳氢氧 3 种元素构成的易燃聚合物, 某些领域中常向黏料中添加阻燃剂^[4-6]。无机阻燃剂聚磷酸铵含有磷和氮, 两者协同作用能达到较好

的阻燃效果^[7-8]。笔者以改善丙烯酸酯压敏胶的压敏性和阻燃性间的平衡为目标, 通过溶液聚合法控制丙烯酸酯共聚物的分子质量以提高压敏胶的初黏力, 同时通过后添加无机阻燃剂聚磷酸铵来提高压敏胶的阻燃性、持黏性及 180°剥离强度, 考察了引发剂用量、单体配比及阻燃剂的用量对压敏胶性能的影响, 并与进口样品 BMS 5-133D 地毯双面胶在同等测试条件下的性能进行了对比。

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酸丁酯 (BA)、丙烯酸-2-乙基己酯

收稿日期: 2009-11-26

作者简介: 夏宇正(1962-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能高分子材料的研究, 010-64444904, xiayz@mail.buct.edu.cn; 石淑先(1971-), 女, 博士, 副研究员, 主要从事生物环境材料的研究, 通讯联系人, 010-64442634, shisx@mail.buct.edu.cn。

(2-EHA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、丙烯酸(AA)、醋酸乙烯酯(VAc),聚合级;乙酸乙酯、二甲苯、过氧化二苯甲酰(BPO),分析纯;聚磷酸铵(APP),微米级;抗沉剂118,工业级;分散剂963,化学纯。

1.2 制备丙烯酸酯共聚物溶液

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计和恒压滴液漏斗的500 mL及氮气导管的三口烧瓶中,加入100 g乙酸乙酯、6 g二甲苯、100 g混合单体(BA、HEA、2-EHA、AA、VAc)。用50 g乙酸乙酯溶解BPO引发剂。通氮气、搅拌并升温至78℃左右,出现回流时加入50%引发剂,恒温反应0.5 h,降温至75℃反应2 h;然后再加入25%的引发剂溶液,回流反应2.5 h;加入最后25%的引发剂溶液,反应2 h后降温至30℃出料备用。

1.3 配制聚磷酸铵浆料

在LJQ-4型分散机的1 L分散缸中加入180 g乙酸乙酯、1.5 g颜料分散剂963,搅匀,然后向体系中缓慢加入300 g的APP和1.5 g的油性抗沉剂118,分散1 h;将上述浆料倒入LSMJ-1型研磨机中,研磨4 h,出料备用。

1.4 制备阻燃压敏胶带

称取一定量丙烯酸酯共聚物溶液和聚磷酸铵浆料,混合均匀。将上述混合料按施胶量 20 g/m^2 分2

次均匀涂抹在BOPP薄膜或铝箔玻纤布上(300 mm×25 mm),每次涂完都将胶带放入热鼓风干燥箱中120℃干燥10 min。

1.5 测试与表征

分别按照GB 4852—2002、GB 4851—1998、GB/T 2792—1998标准,用济南兰光测试仪器有限公司产CZY—G型初黏性测试仪、CZY—6S型持黏性测试仪、BLD—200S电子剥离机测试BOPP压敏胶带的初黏性、持黏性和180°剥离强度;按GB/T 15903—1995标准测定铝箔玻纤布压敏胶带的难燃性。

2 结果与讨论

2.1 引发剂用量的影响

压敏胶的分子质量及其分布是决定压敏胶性能(如初黏力、持黏力和剥离强度)的重要因素,而在自由基聚合中,动力学链长与引发剂浓度的平方根成反比,因此笔者通过自由基溶液聚合法制备了溶剂型丙烯酸酯压敏胶(空白样),考察了引发剂BPO的用量对压敏胶性能的影响,结果如表1所示。同时还在空白样中添加聚磷酸铵阻燃浆料制得阻燃压敏胶(共混样),并考察阻燃剂的加入对压敏胶性能的影响。

表1 引发剂BPO用量对压敏胶性能的影响

引发剂 用量 ^② /%	凝胶质量 分数/%	持黏性/h		初黏性 ^① (球号数/ 下滑距离 mm)		180°剥离强度/ $\text{N} \cdot (20 \text{ mm})^{-1}$		阻燃性		
		空白样	共混样	空白样	共混样	空白样	共混样	空白样	共混样	
									自熄时间/s	燃烧长度/mm
0.2	11.6	0.03	0.06	3/10	3/20	6.83	10.93	—	26.31	165
0.6	27.4	0.11	0.40	4/20	4/29	11.45	12.20	—	26.33	160
1.0	30.5	0.20	0.62	4/25	4/60	8.59	9.13	—	26.12	167
1.2	36.7	0.27	0.63	4/21	4/50	6.47	10.92	—	26.12	167
1.4	74.1	0.85	0.90	4/15	4/38	5.72	13.08	—	26.31	155
1.6	78.7	2.50	5.01	4/50	4/62	16.31	13.75	—	25.30	153
1.8				反应液爬杆,实验失败						
BMS5-133D	—	>48		4/50		3.96		—	5.41	53

注:设计压敏胶的玻璃化温度 -55°C ,单体质量配比BA/HEA/VAc/2-EHA/AA为42.6:4.2:8.5:42.6:2.1,理论固含量40%(g/mL),APP质量分数用量4%。①球号数越大,下滑距离越短,初黏性越好。②引发剂用量指占单体单质量的百分数。

(上接第39页)

- [42] Hwang P, Auclair B, Beechinor D. Efficacy of pentosan polysulfate in the treatment of interstitial cystitis[J]. Urology, 1997, 50:39.
- [43] Anees M. Location of tumor cells in colon tissue by red labeled pentosan polysulfate: An inhibitor of a cell surface protease[J]. Journal of Enzyme Inhibition, 1996, 10:203.

- [44] Stone A L, Melton D J, Lewis M S. Structure-function relations of heparin-mimetic sulphated xylan-oligosaccharides inhibition of human immunodeficiency Virus-1 infectivity in vitro[J]. Glycoconjugate, 1998, 15:697-712.
- [45] Vincendon M. Xylan derivatives: Aromatic carbamates[J]. Makromol Chem, 1993, 194:321-328. ■

合乎使用要求的压敏胶,必须使快黏力、黏合力和内聚力建立平衡,即表现为初黏性、180°剥离强度和持黏性的统一。表1表明,当引发剂用量为(单体总质量的)0.6%时,压敏胶的综合性能较好。随着引发剂用量的增加,链终止速率增大,聚合物分子质量降低,表现为压敏胶的初黏力增加,同时分子质量的降低使压敏胶缺乏足够的内聚强度。但是体系中AA的羧基和HEA羟基的自交联反应、以及分子链间的接枝和交联使体系中交联点数目增加,凝胶含量增加,内聚能增加,聚合物的刚性增加,弥补了因分子质量降低造成压敏胶持黏性的降低,最终压敏胶持黏性和180°剥离强度增加。进一步增加引发剂用量,反应加剧,高放热导致更多凝胶产生,交联程度大,实验现象表现为体系黏度增加。当引发剂用量达1.8%时,反应出现爬杆现象,实验失败。凝胶的存在使压敏胶在被黏物表面的浸润作用减弱,但是却可提高压敏胶的内聚强度,因此当引发剂用量达1.6%时,压敏胶的持黏性和180°剥离强度均很好,而初黏性却较低。

APP作为无机阻燃剂,不仅可提高压敏胶的阻燃性,而且还提高了压敏胶的黏结性能。但是由于阻燃剂用量(4%)少,所得压敏胶的阻燃性远低于进口样品,达不到阻燃要求。

2.2 阻燃剂用量的影响

丙烯酸酯共聚物的阻燃性只与基体聚合物的性质和阻燃剂性质及用量有关,而与共聚物分子质量大小无关。表1的数据说明,添加4%阻燃剂的试样阻燃性能远未达到进口样品BMS5-133D的水平。为此笔者选择了表1中初黏最好的基胶配方:BA/HEA/VAc/2-EHA/AA单体质量配比为42.6:4.2:8.5:42.6:2.1、引发剂为单体总质量的1.4%、理论固含量40%,考察APP用量对压敏胶阻燃性能的影响,并与进口样品BMS5-133D进行了比较。

由表2可知,随阻燃剂APP用量增加,压敏胶的阻燃性和持黏性增加,初黏性下降,180°剥离强度

在阻燃剂用量(质量分数)12%时达到极值(29.43N)。这是由于阻燃剂使得黏合剂内聚能增加,持黏性提高;但是由于填料的加入使得高分子链段活动能力减弱,弹性模量增大,从而降低了对被黏物表面的浸润性能,初黏性下降;阻燃剂用量过大,高分子链扩散能力减弱,而且还会造成黏合剂与基材接触面积变小,剥离强度降低。与BMS5-133D的性能对比表明,本文制备的APP质量为丙烯酸酯共聚物黏料质量的28%时的阻燃型丙烯酸酯压敏胶性能与BMS5-133D的性能持平,初黏性和180°剥离强度更优。实验中发现APP质量为丙烯酸酯共聚物黏料质量的30%时,共混困难,出现团聚。

表2 阻燃剂APP用量对压敏胶性能的影响

阻燃剂APP用量/%	持黏性/h	初黏性 [球号/下滑 距离(mm)]	180°剥离强度/ N·(20 mm) ⁻¹	阻燃性	
				自熄时 间/s	燃烧长 度/mm
0	0.85	4/15	5.72	—	—
4	0.90	4/35	13.08	26.31	155
8	1.88	4/39	24.60	22.73	130
12	3.08	4/40	29.43	20.84	124
20	5.78	4/45	13.73	16.37	54
24	6.30	4/45	10.34	15.12	52
28	>48	4/46	5.14	7.38	40
30		共混困难,出现团聚			
BMS5-133D	>48	4/50	3.96	5.41	53

注:阻燃剂用量指占单体总质量的百分数。

2.3 单体配比的影响

丙烯酸酯类压敏胶的黏性主要由柔性单体提供,硬性单体则主要提供内聚力,同时加入少量含官能团的改性单体以提供交联点或提高内聚力。因此笔者以BA和2-EHA为软单体、VAc为硬单体、HEA和AA为改性单体,在引发剂用量1.0%、理论固含量40%时,制备了溶剂型丙烯酸酯压敏胶(空白样),在APP用量为丙烯酸酯共聚物黏料质量的24%时制备了丙烯酸酯阻燃压敏胶,考察了不同单体对比对压敏胶性能的影响,结果如表3所示。

表3 单体对比对压敏胶性能的影响

配方 序号	BA/HEA/VAc/2-EHA/AA 质量比	玻璃化 温度/°C	持黏性/h		初黏性[球号/ 下滑距离(mm)]		180°剥离强度/ N·(20 mm) ⁻¹		阻燃性		
			空白样	共混样	空白样	共混样	空白样	共混样	共混样		
									自熄时间/s	燃烧长度/mm	
1	52.6:4.2:8.5:32.6:2.1	-53	0.24	0.48	4/13	4/65	16.17	23.43	—	16.31	54
2	47.4:4.2:3.7:42.6:2.1	-58	0.23	0.28	4/16	4/26	3.04	20.83	—	15.34	53
3	43.6:3.2:8.5:42.6:2.1	-55	0.30	0.39	4/22	4/30	10.41	19.96	—	16.34	56
4	42.6:4.2:8.5:42.6:2.1	-55	0.20	2.23	4/53	4/60	8.59	10.34	—	15.12	52

比较表3中配方1和配方4,保持软单体BA和2-EHA总体质量分数(85.2%)及其余单体用量不变,当BA用量减少、2-EHA用量增加时,压敏胶初黏性增加,180°剥离强度降低。这是因为2-EHA比BA具有更长的烃基和更低的玻璃化温度,分子链柔顺,有利于大分子或链段运动和扩散,促进黏剂大分子与被黏物分子相互靠近,即表面浸润能力强,初黏性好。但是2-EHA用量大,导致压敏胶中缺乏刚性成分,使持黏性和抗蠕变性较差,压敏胶带沿受力方向易滑移,180°剥离强度低。比较表3中配方2和配方4,所得压敏胶性能表明硬单体VAc用量大,分子链刚性强,内聚力大,180°剥离强度高。此外表3还表明,压敏胶中加入APP阻燃剂可提高压敏胶的综合性能。

3 结语

以BA和2-EHA为软单体、VAc为硬单体、HEA和AA为改性单体,理论固含量40%时,成功制备了溶剂型自交联丙烯酸酯压敏胶。引发剂用量和单体配比对压敏胶性能影响较大。阻燃剂APP的加入不仅可提高压敏胶的阻燃性,而且还提高了压敏胶的黏结性能,当APP用量为丙烯酸酯共聚物

黏料质量的28%时的压敏胶性能与BMS 5-133D在同等测试条件下所得的性能相当。

参考文献

- [1] 张军营. 丙烯酸酯胶黏剂[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 王艳飞,肖卫东,何培新. 丙烯酸系树脂阻燃的研究进展[J]. 合成树脂及塑料,2002,19(3):68-72.
- [3] 杨玉昆,吕凤亭. 压敏胶制品技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,2004:570-575.
- [4] Nippon Zeon Co., Ltd. Acrylic polymer compositions, their thermally conductive pressure-sensitive adhesive sheets and their manufacture and their composites: JP, 2009197109A[P]. 2009-09-03.
- [5] Levchik S V, Weil E D. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes: A review of the recent literature[J]. Polymer International, 2004, 53(11):1585-1610.
- [6] 株式会社寺冈制作所. 阻燃压敏胶黏带: 中国, 1515642A[P]. 2004-07-28.
- [7] Wei Yi Xing, Lei Song, Yuan Hu, et al. Thermal properties and combustion behaviors of a novel UV-curable flame retarded coating containing silicon and phosphorus[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(9):1503-1508.
- [8] Price D, Cunliffe L K, Bullett K J, et al. Thermal behavior of covalently bonded phosphonate flame-retarded poly(methyl methacrylate) systems[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(9):1101-1114. ■

TECHNOGENIA 公司的高性能抗磨防护技术产品 将参加中国国际石油石化技术装备展览会

中国国际石油石化技术装备展览会将于2010年3月22—24日在北京举行。

法国 Technogenia 公司是专业从事抗磨损材料的开发和生产,该公司开发了一系列高性能碳化钨耐磨材料。这类材料可用于很多领域,包括石油天然气的开采领域。Technogenia 公司开发的材料可以提高在极端磨损条件下使用的高技术工具的耐磨性能。Technogenia 公司将参加2010年3月22日至24日在北京举行的中国国际石油石化技术装备展览会。

Technogenia 公司开发了一种特殊的“钨”,一种由称为“Sphérotène®”的圆形颗粒组成的碳粉。将这种碳粉放在工具的表面,其中被称为“Sphérotène®”的微型圆颗粒便能提供不同寻常的耐磨性能。这种材料是采用注册了专利的工艺生产的,具有卓越的硬度性能:其硬度可达3 000 HV/4 000 HV(维氏硬度),比传统的碳化铬材料使用时间长10倍。

“Sphérotène®”与一种镍含量很高的合金混合在一起,组成被称为“Technosphère®”的材料。这种材料呈柔软的

绳状,由一根直径很小的镍芯线及芯线上厚厚的包裹层组成,可以对在严酷条件下使用的零件进行防护。这种材料的特点是具有极高的耐磨性能,也具有很高的耐冲击性能。这种材料用氧-乙炔焊枪可以很容易而经济地进行焊接,经焊接之后仍能保持碳化钨的硬度。这种材料相互之间也很容易焊接,这就为需要防护的工具的修理大大提供了方便。这种材料已经大量应用于石油开采业的稳定器或者钻头。

除了生产这种抗磨剂之外,Technogenia 公司还开发了相应的服务,比如称为“Lasercarb®”的技术,这种技术是指使用一束激光束的能量来融化碳化钨的粉末,同时又不影响碳化钨材料的品质。采用这种技术,可以将两块金属焊接在一起。对于精密应用来说,这种技术是极其理想的,可以在数字控制之下,将有关金属焊接在需要保护的零部件上,焊接后的零部件表面光洁,使经过处理的部分几乎不会发生任何变化。所有可以焊接的金属都可以这样进行处理,尤其可以用于非磁性材料做成的工具的处理,比如很多石油钻探用的钻头。(赵红)