

# 丙烯酸酯乳液压敏胶改性研究新进展

熊联明, 沈震, 李璐, 覃毅, 曹端庆

(南昌航空工业学院, 江西 南昌 330034)

**摘要:** 针对丙烯酸酯乳液压敏胶耐水性、耐高温性差及涂布干燥等缺陷, 综述了丙烯酸酯乳液压敏胶改性研究的最新进展, 包括增黏树脂改性、有机硅树脂改性、反应性乳化剂改性、交联剂改性等, 并对其应用前景进行了展望。

**关键词:** 丙烯酸酯; 压敏胶; 改性; 进展

中图分类号: TQ326.1; TQ436.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0122-04

## New research progress in modification of acrylate emulsion pressure-sensitive adhesive

XIONG Lian-ming, SHEN Zhen, LI Lu, TAN Yi, CAO Duan-qing

(NanChang Institute Of Aeronautical Technology, Nanchang 330034, China)

**Abstract:** Aiming at the disadvantages including poor water, heat resistance, and dry daub of acrylate emulsion pressure-sensitive adhesive, the new research on modification of acrylate emulsion pressure-sensitive adhesive by adding tackifying resin, organic silicon resin, reactive emulsifier, cross-linking agent *etc.*, is summarized in this paper. And its application future is previewed.

**Key words:** acrylate; pressure sensitive adhesive; modification; progress

压敏胶是一类无需以热量和固化剂赋予活性, 仅以手指轻压就可以粘在其他表面上的胶粘剂。其特点是粘之容易, 揭之不难, 剥而不损, 在较长时间内胶层不会干固, 所以也叫不干胶。它种类很多, 主要有以天然橡胶、丁苯橡胶、聚丙烯酸酯等为主的胶粘剂, 前 2 种因存在耐老化性差等缺点, 需进行改性和复配, 而后者具有优良的压敏性和粘合性, 且耐光性、耐老化性、耐水性也比较优良, 压敏性几乎不随时间而下降。因此, 丙烯酸酯类压敏胶在各行各业得到了广泛的应用, 其产量占有所有压敏胶产量的 65% 以上。丙烯酸酯类压敏胶又分为溶剂型压敏胶与乳液型压敏胶, 其中乳液型压敏胶具有成本低、使用安全、无污染、聚合时间短等优点, 是 20 世纪 80 年代以来发展最快的聚合物乳液胶粘剂, 国内对丙烯酸酯类压敏胶的研究也主要是针对乳液型压敏胶的研究。尽管丙烯酸酯乳液压敏胶比其他类型压敏胶具有很大的优势, 但其仍存在一些缺点, 如耐水性、电性能差, 干燥速度慢, 能量消耗大, 表面张力较高, 涂布性能差等。近些年来, 许多研究人员从多方面对其进行改性研究, 大大提高了丙烯酸酯乳液压敏胶的性能, 使其应用范围更加广泛。

### 1 增黏树脂改性丙烯酸酯乳液压敏胶

通常, 丙烯酸酯压敏胶可以通过调节单体种类

和用量来控制其粘合性, 如增加压敏胶的润湿性, 提高对非极性物质如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 等的表面粘合力, 或为了降低压敏胶的成本, 也可以在丙烯酸酯压敏胶中添加增黏树脂。但由于丙烯酸酯类的极性较强, 与多数增黏树脂的相容性较差, 因此增黏效果不好。很早就有将松香树脂、萜烯类树脂和石油树脂等增黏树脂与丙烯酸酯乳液型压敏胶共混来提高粘接强度的报道。研究证明, 萜烯类树脂和石油树脂与丙烯酸酯类聚合物的相容性较差, 用量越多, 压敏性越差; 松香树脂特别是氢化松香树脂与丙烯酸酯聚合物有一定的相容性, 能提高快粘力和剥离强度。Winslow<sup>[1]</sup>在丙烯酸系聚合物乳液中加入增黏树脂, 制备的压敏胶剥离强度更高, 且剥离时被粘物表面无残留物。周雄等<sup>[2]</sup>将质量分数为 2% 左右的增黏树脂——萜烯树脂溶解在丙烯酸 2-乙基己酯中, 乳化后再进行共聚, 所得乳胶粘接力大大增加, 同时可提高其对非极性被粘物的润湿性和胶合性, 如可有效改善对聚烯烃材料的粘附。李明等<sup>[3]</sup>在丙烯酸酯类乳液中加入增黏树脂松香和石油树脂乳液, 发现适量的松香可提高剥离强度, 降低成本, 而石油树脂的效果不理想。Kondo 等<sup>[4]</sup>用二聚松香和季戊四醇合成了含不同羟值的改性松香树脂乳液, 并用它们和丙烯酸酯进行共混研究。结果表明, 羟值越高, 与丙烯酸酯的相容性越好, 对低表面能材

料的粘接性也越好。刘文芳等<sup>[5]</sup>用松香乳液对丙烯酸酯乳液压敏胶进行了改性研究,在松香乳液用量为40~50份时,所得压敏胶对双向拉伸聚丙烯(BOPP)膜的润湿效果得到很大的改善,从而提高了体系的粘接强度。

增黏树脂的加入方式也会对产品性能产生较大的影响。Hu等在对丙烯酸酯乳液和增黏树脂乳液共混体系的相容性、微结构及其对乳液胶粘剂的压敏粘合性能的影响进行研究的基础上,用分步乳液聚合<sup>[6]</sup>的方式制得了增黏树脂-丙烯酸酯复合乳液共聚物压敏胶,并与一步法所制得的压敏胶进行比较,发现前者在初粘度略微降低的情况下,剥离强度由0.8 N/mm增至1.0 N/mm,持粘力时间由0.05 h增至24 h以上。可能机理为:分步乳液聚合时增黏树脂和单体溶液加入到种子乳液中并吸附到种子乳液的表面,单体分子能够逐步向种子乳液粒子内部扩散并进行聚合反应;增黏树脂分子则由于与丙烯酸酯聚合物亲和性较差而难以扩散进入种子乳液粒子内,逐渐沉积在种子乳液粒子的表面。正是由于增黏树脂和单体的这种分离,减少了进入种子乳液粒子内部的单体分子向增黏树脂的链转移作用,从而明显提高了聚合反应的转化率。

## 2 有机硅改性丙烯酸酯乳液型压敏胶

聚丙烯酸酯乳液型压敏胶的低温柔韧性和高温稳定性较差,难以粘接在低表面能的材料上。将有机硅单体与丙烯酸酯乳液共混,或者用含双键的有机硅单体与丙烯酸酯单体进行乳液共聚,可制得有机硅改性的丙烯酸酯乳液压敏胶。所得产品具有良好的固化性、粘接性、低温柔韧性、高温稳定性、耐油耐溶剂性、耐候性、耐水性以及透气性等,被认为是胶粘剂中的高档产品。常用的有机硅单体有甲基丙烯酰氧丙基三甲硅烷、三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、八甲基环四硅氧烷等。

伊朝辉等<sup>[7]</sup>通过溶液聚合合成一种聚丙烯酸酯类压敏胶粘剂预聚物,然后采用自制的MD硅树脂对其进行后处理,得到耐高温、绝缘性能好的有机硅改性丙烯酸酯压敏胶粘剂。赵永红等<sup>[8]</sup>将含有乙烯基的有机硅氧烷与丙烯酸酯单体进行乳液共聚,制得聚合度很高的稳定的有机硅改性丙烯酸酯乳液,当加入有机硅单体质量分数为单体总量的5%时,乳液综合性能最好,其耐水性、抗粘性、附着力和拉伸强度均得到提高。张心亚等<sup>[9]</sup>用种子乳液聚合方法在聚合反应过程引入多官能团的有机硅氧烷功能

性单体,合成出一种具有核/壳结构并且性能优良的丙烯酸酯乳液压敏胶。王国建等<sup>[10]</sup>采用抑制水解法将不易水解的含乙烯基官能团的有机硅功能单体与丙烯酸酯类单体进行乳液聚合,成功解决了合成过程中有机硅氧烷的水解缩合问题,制得有机硅单体质量分数达20%的有机硅-丙烯酸酯乳液,显著提高了涂膜的耐水性。美国Avery Dennison公司<sup>[11]</sup>研制了一种硅铜乳液压敏胶,用于可储存的标签及胶带。瑞士Ciba-Geigy公司<sup>[12]</sup>还研制了另一种硅铜乳液压敏胶:抗水、抗湿、抗汽油,对汽车等涂料有很好的粘合力。日本Synthetic Rubber公司<sup>[13]</sup>先用对乙烯基苯甲基二甲氧基硅烷、八甲基环四硅氧烷制得聚有机硅烷乳液,取10份和丙烯酸聚合,然后再与10份六苯基三硅氧烷缩合。制得的复合乳液涂膜具有良好的耐候性、耐水性和抗污染性,柔韧性和附着力好。

## 3 反应性乳化剂改性丙烯酸酯乳液压敏胶

聚丙烯酸酯乳液压敏胶中一般含有质量分数为1%~2%的乳化剂,通常是阴离子型和非离子型表面活性剂。这些乳化剂的存在使压敏胶容易吸水变白,使胶层的透明性和内聚力强度下降;乳化剂还可能迁移到胶界面并富集,引起界面粘接性能下降,尤其是耐水性下降。因此,减少乳化剂的用量或采用特殊的乳化剂可提高压敏胶的耐水性。现在多用无皂乳液聚合或反应性乳化剂来改善压敏胶的耐水性。反应性乳化剂在乳化剂分子中含有能发生自由基聚合反应的双键,在反应时参与单体共聚,不以游离聚合物粒子形式而存在,从而改善乳液性能。

朱再盛等<sup>[14]</sup>使用自制的聚氨酯反应型乳化剂进行丙烯酸酯的无皂乳液聚合,制得的乳液与传统乳液聚合体系相比,耐电解质、耐酸碱、耐有机溶剂的性能均较好。肖雪平<sup>[15]</sup>采用反应性乳化剂和湿附着单体对苯丙乳液进行双重改性,通过预乳化和种子乳液聚合,制得了TL-615苯丙乳液,其耐水性、耐擦洗性较原有苯丙乳液有明显的提高,并具有突出的钙离子稳定性。王锋等<sup>[16]</sup>运用反应性乳化剂2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙基磺酸铵盐(AMPS),采用特殊的半连续无皂乳液聚合方法,研制出了一种耐水性能较好的丙烯酸酯乳液压敏胶。Harvey等<sup>[17]</sup>采用了含乙烯基酚聚氧乙烯磺酸盐的乳化剂研制了一种抗水漂的压敏胶。Glenn<sup>[18]</sup>采用高分子乳化剂在碱性条件下聚合,加少量阴离子或非离子乳化剂,制得一种压敏胶,耐水性能大大提高。

Bernard<sup>[19]</sup>采用反应性乳化剂(苯乙烯磺酸钠、乙烯基磺酸钠),制得容易剪切的压敏胶。

#### 4 交联改性丙烯酸酯乳液压敏胶

丙烯酸酯类压敏胶要有较好的持粘力,必须使其共聚物具有较高的分子质量,但分子质量过高,胶体的黏度往往过大,从而影响了涂布工艺。若将分子质量不太高而黏度不太大的共聚物在涂布时或者涂布后进行适当的交联,便可大大提高共聚物的分子质量和压敏胶的持粘力,从而解决性能和涂布工艺之间的矛盾。更重要的是,交联可以改善高温下压敏胶的粘接性能,从而提高压敏胶的使用温度。常用于交联的反应性基团有羧基、羟基、环氧基、烯丙基双键、酰胺基及其氢酸酯基。

唐敏锋等<sup>[20]</sup>利用功能单体的自交联作用,采用种子半连续乳液聚合的方法进行多元共聚,合成了兼具较高剪切强度和剥离强度的交联型聚丙烯酸酯乳液压敏胶。范圣强等<sup>[21]</sup>使用羧基官能单体甲基丙烯酸、自交联剂 *N*-羟甲基丙烯酰胺(*N*-MA)和助交联剂丙烯酸  $\beta$ -羟乙酯(HEA)合成了微交联弹性丙烯酸酯乳液,其乳液涂膜的耐水性得到明显提高。杨琴等<sup>[22]</sup>采用环氧树脂作为丙烯酸酯类乳液合成的交联剂,发现适量的环氧树脂可提高乳液的耐高温性,且保持乳液的储存稳定性。Mayer 等<sup>[23]</sup>采用 2% 的金属盐作交联剂制得一种抗水、可剥离的压敏胶。Segers 等<sup>[24]</sup>利用甲基丙烯酸酐作为交联剂,合成了一种内聚力和粘合力高的压敏胶。Keyes 等<sup>[25]</sup>采用新原料、新工艺、新交联剂开发出一种可用于涂布在多种基材上的家用型可剥离乳液压敏胶,其稳定性好、储存期长,剥离强度可通过调节交联剂的用量来改变。

#### 5 其他方法改性丙烯酸酯乳液压敏胶

王小兵等<sup>[26]</sup>通过接枝聚合工艺将甲基丙烯酸甲酯接枝到丙烯酸乳液的分子中,研制出一种新型的丙烯酸乳液可剥离压敏胶,该胶初粘性好、不迁移、剥离强度可调。杨瑞芹等<sup>[27]</sup>采用环氧树脂为改性剂、制备的改性丙烯酸酯类单体乳液具有良好的耐水性、耐沾污性、耐冲击性和硬度。倪勇等<sup>[28]</sup>利用自制的氟硅中间体与甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)乳液接枝共聚,制得有机氟硅改性的聚丙烯酸酯乳液,该乳液具有良好的润湿渗透性、耐候性、憎水性和憎油性,并具有良好的电气性能。严伟才等<sup>[29]</sup>采用原位聚合和互穿网络的方法,以氟树

脂乳液作种子乳液、氟碳乳化剂和碳氢乳化剂为复配乳化剂,合成了聚丙烯酸酯和氟树脂胶乳型互穿网络聚合物,所合成的乳液稳定性良好,聚合物的表面能有了较大幅度的下降。郑永军等<sup>[30]</sup>选用一种新的功能单体二环戊二烯马来酸酯(DHCM)参与丙烯酸共聚,制得了综合性能优异的新型丙烯酸酯压敏胶。Richard<sup>[31]</sup>采用乳液聚合法先合成了一种亲水性的种子聚合物,然后加入疏水性的单体进行聚合,得到了一种翻转型核/壳乳胶粒,可以通过调节体系的 pH 使亲水性聚合物溶解,所合成的压敏胶具有可去除的特点。Tkaczuk<sup>[32]</sup>采用常规的乳液聚合技术,只在聚合中添加了不少于 1% 的反应性乳化剂和 0.1% ~ 0.2% 的凝聚剂,合成了一种固含量高达 65% ~ 80% 的聚丙烯酸酯乳液压敏胶。Brown 等<sup>[33]</sup>用一种含不饱和羧酸少的丙烯酸酯乳液压敏胶与另一种含不饱和羧酸多的丙烯酸酯压敏胶混合,制得一种耐极性材料、无极性材料、对湿表面和硅铜污染的压敏胶。Cernous 等<sup>[34]</sup>在外加助剂作用下将苯乙烯-异戊二烯树脂与丙烯酸酯乳液压敏胶混合,制得可用于低表面能物质相粘合的压敏胶。

#### 6 结语与展望

丙烯酸酯乳液压敏胶由于其性能优异,使用过程中无污染,因此在各行各业得到了广泛的应用。近些年来,有关丙烯酸酯乳液压敏胶的研制和改性方法日新月异,层出不穷,随着各种新的功能单体的合成,新的研制和改性方法的出现,必将大大提高其性能,拓宽其应用领域,使其朝功能化、多样化方向发展。

#### 参考文献

- [1] Minnesota Mining and Manufacturing Company. Removable pressure sensitive adhesive tape:US,4645711[P].1987-02-24.
- [2] 周雄,房江华,蔡丽红,等.丙烯酸酯乳液压敏胶的改性研究[J].胶体与聚合物,2000,18(4):20-22.
- [3] 李明,徐秀雯,李琴,等.增黏树脂对聚丙烯酸酯压敏胶粘合性能的影响[J].中国胶粘剂,1999,8(5):27-29.
- [4] Kondo T, Takagi Y. A new waterborn tackifier for acrylic PSAs[M]// Proceeding of the international PSA technoform (PIPSAT 97), 1997: 109-112.
- [5] 刘文芳,李树林.增黏树脂对丙烯酸酯乳液胶粘剂性能的影响[J].热固性树脂,2000,15(4):56-58.
- [6] 张爱清.压敏胶粘剂[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [7] 伊朝辉,潘慧铭,吴伟卿,等.新型硅改性丙烯酸酯压敏胶的研究[J].中国胶粘剂,2003,12(6):16-19.
- [8] 赵永红,黄得兵.有机硅氧烷改性丙烯酸乳液的研究[J].南方

- 冶金学院学报,2002,23(2):54-58.
- [9] 张心亚,涂伟萍,陈焕钦.有机硅改性丙烯酸酯核-壳结构压敏胶聚合物乳液的研究[J].中国胶粘剂,2002,12(2):1-4.
- [10] 王国建,陈峰.高硅含量有机硅-丙烯酸酯乳液的研制[J].上海涂料,2005,43(1/2):19-21.
- [11] Avery Dennison Corporation. Stock for labels and tapes utilizing sili-conized emulsion based pressure-sensitive adhesives:US,5234736[P]. 1993-08-10.
- [12] Ciba-Geigy Corp. Copolymer of (meth) acryloxy-alkyl-siloxysilane and alkyl(meth)acrylates and the use thereof as pressure sensitive adhesives:US,5376378[P]. 1994-12-27.
- [13] Japan Synthetic Rubber Co Ltd. Production of polysilane complex poly-mer emulsion:JP,94157758[P]. 1994-07-06.
- [14] 朱再盛,吕广镛.丙烯酸酯皂乳液的研究[J].涂料工业,2004,34(6):21-23.
- [15] 肖雪平.改性苯丙乳液的研制与应用[J].涂料工业,2001(1):10-12.
- [16] 王锋,杨玉昆.用 AMPS 合成高耐水性丙烯酸乳液压敏胶的研究[J].粘接,2001,22(6):1-3,24.
- [17] Ashland Chemical Inc. Water-whitening resistant latex emulsion pressure sensitive adhesive and its production:US,6359092B1[P]. 2002-03-19.
- [18] Glenn R. Pressure sensitive adhesive compositions:EP,0386325A2[P]. 1989-11-27.
- [19] Avery Dennison Corporation. Emulsion pressure-sensitive adhesive:US,5264532[P]. 1993-11-23.
- [20] 唐敏锋,范晓东,唐中华.交联型聚丙烯酸酯压敏胶乳液的合成及其粘接性能的研究[J].中国胶粘剂,2005,14(9):1-6.
- [21] 范圣强,曹瑞军.高耐水性自交联丙烯酸酯弹性乳液的研究[J].上海涂料,2002,40(6):24-26.
- [22] 杨琴,廷卫.环氧改性丙烯酸酯乳液的合成工艺研究[J].中国胶粘剂,2003,12(5):12-15.
- [23] Avery Dennison Corporation. Water resistant removable acrylic emulsion pressure sensitive adhesive:US,5563205[P]. 1996-10-08.
- [24] UCB S A. Pressure-sensitive adhesive and self-adhesive films using said adhesives:US,6214931B1[P]. 2001-04-10.
- [25] Keyes J W, Buda A J, Guo Y, *et al.* Removable PSA systems[J]. Adhesives Age,2000,43(7):34-39.
- [26] 王小兵,林中祥.接枝改性丙烯酸乳液压敏胶的研制[J].化学与粘合,2004,6:317-320.
- [27] 杨瑞芹,崔天放,陈尔凡,等.环氧-丙烯酸酯乳液的研究[J].化学世界,2002(1):22-24.
- [28] 倪勇,赵玉索,来国桥,等.有机氟硅改性聚丙烯酸树脂和乳液的研究[J].有机硅材料,2005,19(2):14-16.
- [29] 严伟才,陈莉,陈苏,等.氟树脂/聚丙烯酸酯乳液型互穿网络的合成[J].南京工业大学学报,2004,26(2):39-42.
- [30] 郑永军,孔祥鹤,赵世允,等.高强度丙烯酸酯双面压敏胶带的研制[J].粘接,1999,6:15-17.
- [31] Johnson & Son Inc S C. Stable emulsion polymers and methods of preparing same:WO,9104990[P]. 1991-04-18.
- [32] Showa Highpolymer Co Ltd. Production of high-solid content synthetic resin emulsion:JP,05-255411A[P]. 1993-10-05.
- [33] Avery Dennison Corporation. Pressure-sensitive adhesives based on emulsion polymers:US,5492950[P]. 1996-02-20.
- [34] Cernohous, *etc.* Compatibilized pressure-sensitive adhesives:US,20020132925 A1[P]. 2002-09-29. ■

## (上接第 121 页)

- [12] Akira F, Tata N R, Donald A T. Titanium dioxide photocatalysis[J]. J Photochem Photobiol C: Photochem Rev, 2000(1):1-21.
- [13] 高伟,吴凤清,罗臻,等. TiO<sub>2</sub> 晶型与光催化活性关系的研究[J].高等学校化学学报,2001,22(4):660-662.
- [14] Hamasaki Y, Ohkubo S, Murakami K, *et al.* Photo electrochemical properties of anatase and rutile films prepared by the sol-gel method[J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(3):660-663.
- [15] Lakshmi B B, Patrissi C J, Martin C R. Sol-gel template synthesis of semiconductor oxide micro- and nanostructures[J]. Chem Mater, 1997, 9:2544-2550.
- [16] 高原,马永祥,力虎林.用模板法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列膜及光催化性能研究[J].高等学校化学学报,2003,24(6):1089-1092.
- [17] 田玉明,徐明霞,鄂磊,等.氧化铝多孔膜的制备及其应用研究新进展[J].化工进展,2005,24(8):849-853.
- [18] 贺岩峰.异丙醇脱氢的催化蒸馏过程及其催化剂的研究[D].天津:天津大学,1998.
- [19] 杜长海,王树江,杨骥,等.填料型固体酸的制备及其催化性能[J].高等学校化学学报,2004,25(10):1916-1919.
- [20] Du Changhai, Qin Yongning, He Yanfeng, *et al.* Preparation and characterization of novel solid acid of sulfated anodized aluminium[J]. Journal of molecular catalysis(China), 2003, 17(3):183-187.
- [21] 杜长海,秦永宁,贺岩峰,等.催化精馏专用填料型固体酸 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al 的研究[J].化学物理学报,2003,16(6):504-508.
- [22] Linsmeier Ch, Knözinger H, Taglauer E. Ion scattering and auger electron spectroscopy analysis of alumina-supported rhodium model catalysts[J]. Surf Sci, 1992, 275:101-113.
- [23] Aas N, Sakakini B H, West R H, *et al.* The preparation and characterization of a model supported Ruthenium catalyst[J]. Surface and Interface Analysis, 1990, 16:359-363.
- [24] Lee S J, Gavriilidis A. Au catalysts supported on anodized aluminium for low-temperature CO oxidation[J]. Catal Commun, 2002, 3:425-428.
- [25] Terai S, Murata K, Yamamoto K, *et al.* A study on pore size control of a plate-type alumina catalyst [J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1995, 21(6):1069-1073.
- [26] Murata K, Yamamoto K, Kameyama H. Performance of a tube-wall type reactor for transforming heat energy into chemical energy efficiently[J]. J Hydrogen Energy, 1996, 21:201-205. ■