

# 高性能导静电乳液胶粘剂的制备

胡孝勇 沈慧芳 张心亚 蓝仁华 陈焕钦

(华南理工大学化工学院化工研究所, 广东 广州 510640)

**摘要:** 研究借鉴无皂乳液聚合机理, 加入导电纤维丝, 制备了用于粘贴导静电聚氯乙烯地板胶粘剂。研究了影响胶接强度、初粘力和导静电性能的主要因素, 及乳化剂和交联单体对乳液稳定性和胶接强度的影响, 确定丙烯酸丁酯与丙烯腈较合适的质量比为 2:1; 适量加入甲基丙烯酸和甲基丙烯酰胺可以减少乳化剂的用量, 可提高乳液的性能。得到的导静电乳液胶粘剂胶接最高强度达到 0.70 MPa, 最好的导静电性可达到  $7.8 \times 10^3 \Omega$ , 均超过国家标准。

**关键词:** 乳液型胶粘剂; 无皂聚合; 导电纤维丝; 导静电性

中图分类号: TQ433.436

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)06-0034-03

## Preparation of high-powered static conductive emulsion adhesive

HU Xiao-yong, SHEN Hui-fang, ZHANG Xin-ya, LAN Ren-hua, CHEN Huan-qin

(Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** A static conductive emulsion adhesive which is used to paste poly(vinyl chloride) conducting static block was prepared with nonsoap emulsion polymerization mechanism as a reference. The static conductive fiber was added to endue its performance of conducting static, and nonsoap emulsion polymerized monomer methacrylic acid and methacrylamide were added into polymerized emulsion to reduce emulsifier and to improve the bonding strength and water-fast performance, and strong polar monomer was also added to improve the bonding strength. The key factors affecting the bonding strength, initial stickness, and static conductivity were studied. It was determined that the optimal proportion of  $m(\text{acrylonitrile}) : m(\text{butyl acrylate})$  was 1:2. The bonding strength and resistance of the emulsion-base adhesive could attain 0.56 MPa and  $3.8 \times 10^3 \Omega$ , respectively, and both exceeds the National Standards.

**Key words:** emulsion-base adhesive; nonsoap polymerization; conducting fiber; static conductivity

在实际工业生产中, 车间中的静电可导致仪器失准、损坏, 存在燃烧、爆炸等隐患, 将产生的静电导出是很重要的, 抗静电胶粘剂作为防静电场所的粘接材料也日益受到人们的重视。现在我国普遍使用的抗静电胶粘剂都是在粘合剂中掺入金属粉来解决导静电问题, 而这种胶粘剂存在以下问题: 金属粉末和胶粘剂相容性差, 导致粘合剂的储存稳定性差; 胶粘剂中加入铝粉、铜粉后, 由于氧化导致导静电能力渐弱, 抗老化性能差, 成本高。笔者在国内首次以进口导电纤维丝为导静电介质, 分散掺入到所生产的乳液胶粘剂中, 得到了粘接强度、耐水性、导静电性、压敏性均良好的胶粘剂, 该胶粘剂适于粘合导静电聚氯乙烯(PVC)片材和块材。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

丙烯酸丁酯(BA)、丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酰胺(MAAM)、碳酸氢钠, 均为工

业级; 过硫酸铵, 化学纯; 导电纤维丝(进口, 主要成分是碳); 乳化剂 OP-10、分散剂 5040、乙二醇乙醚, 均为市售品。NaOH 水溶液, 含 NaOH 质量分数为 0.5%。

### 1.2 胶粘剂制备

乳液制备: 在装有搅拌桨、竖式回流冷凝设备、控制温度系统和液体加入装置的反应釜中加入全部剂量的乳化剂、水, 加入少量碳酸氢钠调 pH 值到 8~9, 开动搅拌, 加热到 78℃, 将所有单体混在一起搅拌均匀, 一次性加入总单体质量的 1/4 到反应烧瓶中; 加入 1/4 质量的过硫酸钠水溶液, 控制在 78℃ 反应约 2 h, 再连续均匀分别加入剩余的单体和 2/4 引发剂, 控制加入时间在 3 h, 再加入剩余的 1/4 的引发剂, 恒温反应 1 h, 升温到 90℃, 保温 0.5 h, 降温到 35℃, 搅拌并缓慢加入 NaOH 水溶液调 pH 值到 7 左右(此导静电胶粘剂用于粘合铜箔条, 铜箔条再将静电导出, 而氨水存在时铜箔条容易氧化, 失去导静电作用, 故不可用氨水调节 pH 值), 用已经在 105℃

收稿日期: 2004-02-19

作者简介: 胡孝勇(1971-), 男, 博士生, 讲师, 主要从事精细化工的研究工作; 陈焕钦(1935-), 男, 大学, 教授, 博士生导师, 研究方向为精细化工和化学工程, 通讯联系人, 020-87112093, cehqchen@scut.edu.cn。

烘到恒重( $m_1$ )的120目尼龙网过滤出料,即得具有压敏性的乳液型胶粘剂。该乳液型胶粘剂可以直接用于粘贴PVC地板。

导电纤维分散:在高速分散机的容器中加入乙二醇乙醚,加入分散剂,用800 r/min的转速分散,停止分散,加入导电纤维丝,缓慢搅拌5 min,待导电纤维丝全部被浸润后增大转速到2500 r/min分散8 min。

乳液、导电纤维复合:在分散机上以800 r/min搅拌第一部分所得乳液1 min,然后缓慢加入经过分散的导电纤维丝混合物,维持转速分散15 min,即得到导电纤维丝分散很好的导静电乳液型胶粘剂。

### 1.3 性能测试

胶接强度:按行业标准JC/T550—94所规定的半硬质聚氯乙烯块状塑料地板乳液型胶粘剂规定的胶接强度测定办法,将配好的乳液型胶粘剂按该标准涂布,在23℃、50%的湿度下放置7天,然后将涂有胶的上下夹具放在万能电子拉力仪上,在23℃、50%的湿度下做拉力试验。对于乳液胶粘剂而言,标准规定合格品为0.2 MPa,一等品为0.3 MPa。

初粘性:按GB4852—84测试。

导静电:按GB/T14438—93取样,按SJ/T11159—1998用数字兆欧表(PC27—3H)检测,  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \Omega$  为合格,测试的标准温度22.1℃,湿度53.2%。

凝胶率测定:仔细收集反应烧瓶中的凝胶一并放入前述的尼龙滤网中,用水冲洗至水透明,在105℃烘至恒重( $m_2$ ),按凝胶率 =  $(m_2 - m_1) / \text{单体总量} \times 100\%$  计算。

黏度测定:乳液黏度用可编程控制式黏度计(Brookfield DV—II+)测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工业化生产的基本配方

根据导静电胶粘剂的基本要求和乳液聚合基本原理,以及胶粘剂须有一定的压敏性,参照文献[1—3],确定较合适的配方为:丙烯酸丁酯(BA)600 kg,丙烯腈(AN)300 kg,甲基丙烯酸(MAA)20 kg,甲基丙烯酰胺(MAAM)30 kg,乳化剂(OP—10)15 kg,过硫酸铵5 kg,去离子水950 kg,导电纤维丝20 kg,分散剂(5040)10 kg,乙二醇乙醚30 kg,NaOH水溶液8 kg。

### 2.2 $m(\text{AN})/m(\text{BA} + \text{AN})$ 对胶粘性的影响

初粘性和胶接强度是导静电乳液胶粘剂很重要的性能指标,影响这2种性能的因素主要是 $m(\text{AN})/m(\text{BA} + \text{AN})$ 值。按2.1的配方,在其他条

件不变的情况下和满足国家标准的前提下,考查 $m(\text{AN})/m(\text{BA} + \text{AN})$ 对初粘性和胶接强度的影响,按GB4852—84测试(滚球斜坡停止法,又称J.Dow法),实验结果见表1,胶接强度实验结果见图1。

表1  $m(\text{AN})/m(\text{BA} + \text{AN})$ 和初粘力之间的关系

性能指标	$m(\text{AN})/m(\text{BA} + \text{AN})$				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
初粘力/J.Dow数	No.12	No.16	No.14	No.11	No.5

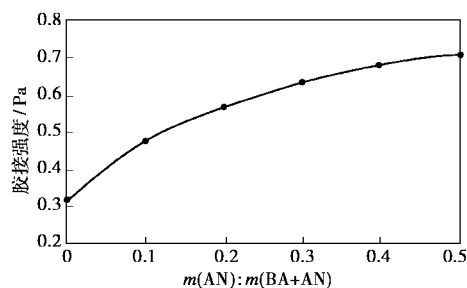


图1  $m(\text{AN})/m(\text{BA} + \text{AN})$ 和胶接强度之间的关系

从图1看出,在 $m(\text{AN})/m(\text{BA} + \text{AN})$ 比值从0~0.5时,AN量增大,胶接强度增大,但是AN的加入量应该受初粘性的约束,胶接强度虽然高,但如果初粘性不好,施工很难进行,在 $m(\text{AN})/m(\text{BA} + \text{AN})$ 为0.5时,从表1看初粘性就已经不是很好了,所以确定 $m(\text{AN})/m(\text{BA} + \text{AN})$ 应小于等于0.5。为了保证胶粘剂有足够的胶接强度,又要有合适的初粘力,这里 $m(\text{AN})/m(\text{BA} + \text{AN})$ 值为1:3比较好。

### 2.3 乳化剂、交联单体用量

加入的乳化剂会使胶粘剂胶膜表面形成低分子的弱界面层,使胶接强度下降,需要尽可能地减少乳化剂用量。但乳化剂用量减少会导致乳液部分凝胶,根据无皂聚合反应的原理,如果有足够的亲水单体参与聚合,即使不用乳化剂也能制得稳定的乳液,因此考虑加入一定量的亲水单体MAA与MAAM参与聚合,减少乳化剂的用量。表2是按2.1的配方,变化乳化剂的用量得到的实验数据。

表2 乳化剂加入量对于凝胶率和胶接强度的影响

性能指标	乳化剂加入量(质量分数)/%			
	1.0	1.5	2.0	3.0
凝胶率/%	0.7	0.2	0.0	0.0
胶接强度/MPa	0.74	0.64	0.58	0.43

从表2可以看出,随着乳化剂加入量的增大,凝胶率逐渐减小,加入1.5%质量分数的乳化剂时凝胶量已经很小了,在乳化剂质量分数大于2%就基本上没有凝胶,但胶接强度也在随之减小。按

2.1 的配方,乳化剂质量分数为 1.5%,但不加入交联单体 MAA 和 MAAM,在实验室小试中,反应得到的乳液凝胶率达到 10% 以上,由此说明加入亲水性交联单体确实可以降低凝胶率,可以减少乳化剂的用量。

为了提高胶粘剂的胶接强度和耐水性,对其进行适度交联是必要的<sup>[4]</sup>。MAA 和 MAAM 是加入的自交联剂,由于其中都含有甲基,一方面可以提高耐老化性能,另一方面可以提高耐水性。考虑到 MAA 既能提供氢质子,又可与丙烯酸酯单体共聚,使胶粘剂具有内催化性能,所以选择 MAA 与 MAAM 组成复合交联剂,表 3 是按 2.1 的配方,变化 MAA、MAAM 用量得到的实验数据。

表 3 MAA、MAAM 用量对产品性能的影响

性能指标	$m(\text{MAA}):m(\text{MAAM})$							
	0:0	0:1	1:1	2:1	0:2	2:2	0:3	2:3
乳液黏度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	12.7	23.5	74.9	142	48.6	198	95.7	228
胶接强度/ $\text{MPa}$	0.25	0.34	0.39	0.48	0.44	0.61	0.55	0.71

注:MAA、MAAM 用量均为针对单体总量的质量百分数。

从表 3 可见随着 MAA 和 MAAM 用量增加,胶粘剂胶接强度增大,且 MAA 与 MAAM 共用时比仅用 MAAM 时胶接强度增加幅度大。考虑到 MAA 不易自交联,而 MAAM 既可自交联,又可与 MAA 交联,所以总的原则是 MAA 用量应略少于 MAAM,以保证分子链上的一COOH 尽可能反应完全,从而防止过剩的一COOH 使胶粘剂耐水性下降,同时一COOH 还可以和 MAAM 中的酰胺反应,提高耐水性能。随着无皂聚合单体量的加大,乳液黏度增大很快,容易造成胶粘剂涂布困难,又考虑这些单体的价格较高,因此控制其用量(针对单体总量的质量分数)分别为 MAA 2% 和 MAAM 3%。

#### 2.4 导电纤维丝加入量对导静电性能的影响

导电纤维丝是赋予胶粘剂导静电功能的主体,导静电胶粘剂的电阻小于  $1 \times 10^6 \Omega$  为合格,最好是在  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5 \Omega$  之间,如果添加量太大,会使导静电电阻小于  $1 \times 10^4 \Omega$ ,导电性太好而不宜用于导静电;导电纤维丝加入量对胶粘剂导静电性能的影响如表 4 所示。可以看出导电纤维丝加入量越大,导静电越好。

表 4 导电纤维丝用量对导静电性能的影响

性能指标	导电纤维丝加入量(质量分数)/%				
	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
导静电性能/ $\Omega$	$1.5 \times 10^7$	$4.6 \times 10^6$	$6.3 \times 10^5$	$1.3 \times 10^4$	$7.8 \times 10^3$

#### 2.5 导电纤维丝的分散和胶粘剂的稳定性

导电纤维丝的分散是此研究的难点,只用分散剂和水完全不能将导电纤维丝分散开,需要加入辅助分散剂,辅助分散剂必须和乳液相溶性好,最好是能溶于水的、液态的、加入后不会显著影响初粘性,要求其涂胶后能够尽可能地挥发而不会在胶粘剂表面形成弱的界面层,还要低毒或无毒。符合以上条件的辅助分散剂,经过筛选有乙二醇乙醚、丙二醇乙醚、乙二醇苯醚、丙二醇苯醚等。乙二醇苯醚和丙二醇苯醚的挥发性较差,故可使用乙二醇乙醚和丙二醇乙醚为分散剂,本产品选用乙二醇乙醚来生产。按照 2.1 的设计配方制备的胶粘剂在常温、密闭情况下,放置 3 个月没有明显变化。

#### 3 胶粘剂实际使用方法

该胶粘剂主要用于粘贴导静电的半硬质 PVC 片材塑料地板,用于大型电子仪器室、电子生产车间、手术室、微机房等需要导出静电的地方。其使用方法如下:按规定用胶粘剂在地板上铺上铜箔条,按标准 JC/T550—94 车出刮刀,用刮刀将乳液导静电胶粘剂均匀涂布在地板上,0.5~2 h 后贴上导静电 PVC 卷材即可,24 h 后 PVC 地板就可使用,适合于水泥地面、瓷砖、水磨石地面、自流平地面等材质上粘贴导静电 PVC 卷材。

#### 4 结语

研究了丙烯酸酯-丙烯腈聚合乳液的合成,确定了合适的  $m(\text{AN})/m(\text{BA} + \text{AN})$  配比为 1:3;加入可以发生无皂聚合的单体 MAA 和 MAAM 来减少乳化剂的用量,并确定其较合适用量分别为单体总质量的 2% 和 3%。

在合成的乳液中加入导电纤维丝,赋予胶粘剂导静电性能,研制出胶接强度和导静电性能达到国家标准的导静电乳液型胶粘剂,胶接强度可达到 0.7 MPa,导静电可以达到  $7.8 \times 10^3 \Omega$ ,2 项指标均达到和优于国家标准。该胶粘剂低毒,储存稳定性好,存放 3 个月产品没有明显变化。

#### 参考文献

- [1] 王兴明,王清成,石荣铭,等.[J].现代化工,1997,17(3):26-28.
- [2] 孙庆麟,郭强,张树青,等.[J].化学工程,1996,24(2):65-67.
- [3] 顾继友,陈丽娟.[J].中国胶粘剂,2002,11(1):22-24.
- [4] 艾照全,管蓉,廖水蛟,等.[J].中国胶粘剂,1997,6(4):15-17.