

溶有增粘树脂的丙烯酸酯乳液 共聚及压敏胶的性能*

胡树文 杨玉昆**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 用一步法将溶有松香或氢化松香的丙烯酸酯单体进行乳液共聚合时,由于增粘树脂分子的自由基链转移作用使单体的转化率明显降低.先将大部分丙烯酸酯单体进行乳液共聚制得种子乳液,再将溶有增粘树脂的剩余丙烯酸酯单体加到种子乳液中进行第二步乳液共聚合,可显著提高单体的总转化率.用 TEM 对分步聚合所得复合乳液的粒子形态进行了观察并对第二步乳液共聚合的机理进行了讨论.用分步乳液共聚合的方法制得的增粘树脂-丙烯酸酯复合乳液共聚物的压敏胶粘性能较一步法有很大的提高.

关键词 增粘树脂, 丙烯酸酯, 乳液聚合, 压敏胶粘性能

丙烯酸酯压敏胶一般不必添加增粘树脂^[1].然而,近年来人们开始研究增粘树脂的引入^[2~4],以提高胶粘剂的性能,尤其是对聚丙烯、聚乙烯等难粘材料的粘合性能,并降低成本. Kim 和 Mizumachi^[5]曾对溶剂型聚丙烯酸酯/增粘树脂体系各组分的相溶性和压敏胶的剥离强度之间的关系进行了深入研究.前文我们已经报道了丙烯酸酯乳液和增粘树脂乳液共混体系的相溶性、微相结构及其对乳液胶粘剂的压敏粘合性能的影响的初步研究结果^[6].本文则对溶有增粘树脂的丙烯酸酯单体的乳液共聚合及其乳液压敏胶的性能进行报道.

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酸(AA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)和甲基丙烯酸乙二醇双酯(EGDMA)系聚合级;乳化剂和引发剂系试剂级;去离子水(H₂O)、松香和氢化松香系工业品.上述原料均未经任何处理,直接使用.

1.2 合成工艺

1.2.1 一步乳液共聚法 将溶有增粘树脂的丙烯酸酯混合单体加入乳化剂的水溶液中制成预乳化液.然后按一般的乳液聚合方法,在一定温度下,同步匀速滴加引发剂和预乳化液,加完后再反应 3h.冷却后,过滤,出料.取样测定单体转化率和残渣率.

1.2.2 分步种子乳液共聚法 先将大部分丙烯酸酯单体按上述工艺进行乳液共聚合,制成种子乳液.再在上述种子乳液中,加入增粘树脂在其余单体中的溶液,按类似的工艺条件进行第二次乳液共聚合.冷却后,过滤,出料.测定单体转化率和残渣率.

* 1996-08-27 收稿, 1996-11-04 修稿; ** 通讯联系人

1.3 性能测定

1.3.1 单体转化率 按国家标准方法,测定乳液的固体含量,并按下式计算得单体转化率.

$$\text{转化率}\% = \frac{(\text{实测固体含量} - \text{聚合前固体含量}) \times \text{乳液总重量}}{\text{全部单体重量}} \times 100\%$$

1.3.2 乳胶粒径及分布 将乳液稀释,静置 10h 后用 COULTER NANO-SIZE 粒径测定仪测定平均粒径及分布,取三次的平均值.

1.3.3 透射电子显微镜(TEM)观察 滴一滴稀释后的乳液样品在附有福尔膜的铜网上,室温干燥 24h 后用 1% OsO₄ 溶液进行蒸汽染色.再用 H-800 型透射电子显微镜进行观察.

1.3.4 压敏粘合性能 将所得丙烯酸酯乳液均匀地涂布于聚酯(PET)膜上,烘干后裁制成压敏胶粘带.按照国家标准测试方法[1],在室温(18~23℃)下测定初粘、持粘力和 180°剥离强度.

2 结果和讨论

2.1 一步乳液共聚法

以松香作增粘树脂,溶于丙烯酸类单体中,进行乳液共聚,单体转化率不高.即使增加引发剂用量、提高聚合温度、延长聚合时间,仍无明显效果.这显然是由于松香酸含有 3 个双键,其 α -位的活泼氢原子具有明显的自由基链转移作用的结果.

用氢化松香代替松香,在同样条件下进行乳液共聚,单体转化率可大幅度提高.但所采用的氢化松香系二氢化松香和四氢化松香的混合物,仍含有少量双键,即使增加引发剂的用量,最终转化率仍没有达到实用要求.

2.2 分步乳液共聚法

先将大部分丙烯酸酯单体进行乳液共聚,制得种子乳液;再将增粘树脂在剩余的丙烯酸酯单体中的溶液加入到种子乳液中,进行第二步乳液共聚.

2.2.1 种子乳液的合成 为了研究种子乳液聚合物的结构和组成对第二步聚合的影响,我们采用不同含量的双官能单体 EGDMA 作交联剂,合成了交联程度不同的种子乳液共聚物,投料配方及所得结果列于表 1.

Table 1 The synthesis of seed emulsions

Emulsion No.	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6
AA	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
2-EHA	22.9	22.7	22.6	22.5	22.4	21.9
BA	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5
EGDMA	0	0.2	0.3	0.4	0.5	1.0
Conversion(%)	99	98	98	99	99	98
Sediment(%)	0	0.18	0.15	0.2	0.46	1.2
Particle size(nm)	199	139	151	133	132	126
Particle distribution	2	3	3	3	3	3

由表 1 可以看出,单体转化率均在 98% 以上,而且乳液的平均粒径较小、分布较窄;

但随 EGDMA 用量增加,残渣率增大.作为种子乳液,EGDMA 的用量在 1 重量份以下是可取的.

2.2.2 第二步乳液共聚合 将 70 重量份的丙烯酸酯单体制成种子乳液后,再将 15 重量份的氢化松香溶解于其余 15 重量份的丙烯酸酯单体中制成溶液.为了增加乳液聚合的稳定性,还将这种溶液与少量乳化剂水溶液混合,制成预乳化液,然后加入到种子乳液中进行第二步的乳液共聚合.实验结果列于表 2 中.

Table 2 The influence of EGDMA in the seed emulsions on the second step emulsion copolymerization

Experiment No.	Seed emulsions		Second step polymerization		Overall
	Emulsion No.	EGDMA (%)	Conversion (%)	Sediment (%)	Conversion (%)
7	E-1	0	52	0.12	85
8	E-2	0.2	71	0.25	90
9	E-3	0.3	86	0.25	94
10	E-4	0.4	83	0.31	94
11	E-5	0.5	63	0.27	88

由表 2 可以看出,随着种子乳液中 EGDMA 的增加,第二步聚合的单体转化率以及两步聚合中全部单体的总转化率均逐渐增加,但第二步聚合的固体残渣率也有所增加.以松香作为增粘树脂进行了类似实验,结果是单体总转化率虽比一步法普通乳液共聚有明显提高,但仍低于氢化松香体系.

为了研究氢化松香单体溶液的加入方式对第二步聚合的影响,我们也采取了不补加乳化剂而将单体溶液直接加入到种子乳液中去的方法.结果(详见表 3)表明,与单体溶液预乳化后加入相比较,直接加入可使单体的转化率进一步提高,但第二步聚合的残渣率也相应增加.

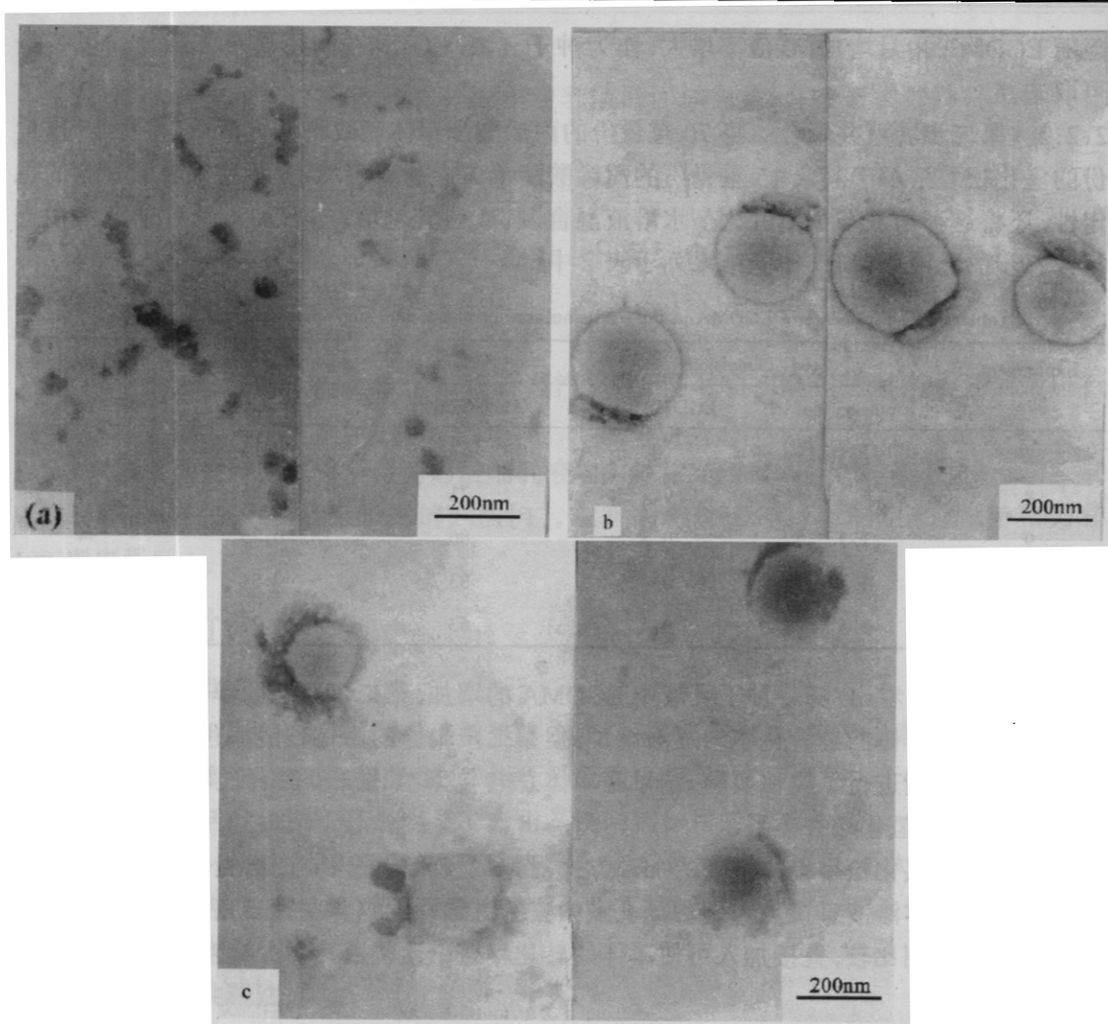
Table 3 The influence of the mode of monomer addition on the second step emulsion copolymerization

Experiment No.	Seed emulsion		Second-step		Polymerization	Overall
	Emulsion No.	EGDMA (%)	Mode of monomer addition ^a	Conversion (%)	Sediment (%)	conversion (%)
7	E-1	0	A	52	0.12	91
12	E-1	0	B	70	0.90	94
8	E-2	0.2	A	71	0.25	93
13	E-2	0.2	B	89	2.87	96
9	E-3	0.3	A	86	0.25	96
14	E-3	0.3	B	91	2.67	97

Note: a) A-Addition after preemulsificatin; b) B-Direct addition

2.3 分步聚合中第二步乳液聚合的机理

用 TEM 观察分步法乳液共聚合所得的各种复合乳液粒子的微观形态,结果见图 1 所示.



A: 15% Rosin in 15% acrylates as monomer (addition after pre-emulsion);

B: 15% Hydrogenated-rosin in 15% acrylates as monomer (direct addition);

C: 15% Hydrogenated-rosin in 15% acrylates as monomer (addition after pre-emulsification)

Fig. 1 The TEM pictures of the latex particles obtained by the two step emulsion copolymerization (70% polyacrylate as seed emulsion)

松香和氢化松香能够被 OsO_4 染色, 图 1 中深色部分显然是增粘树脂. 由图 1 可见, 用分步法种子乳液聚合所制得的增粘树脂/丙烯酸酯共聚物复合乳液的粒子皆具有芝麻团状的微观结构形态, 即大部分增粘树脂以微小的颗粒状分散地附着在聚丙烯酸酯粒子的周围. 这表明, 第二步乳液聚合时增粘树脂的单体溶液加入到种子乳液中并被吸附到种子乳液的表面后, 单体分子能够逐渐向种子乳液粒子内部扩散并在那里进行聚合反应; 增粘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入内, 逐渐沉淀在种子乳液粒子的表面. 正如由于增粘树脂和单体的这种分离, 使进入种子乳液粒子内部的单体分子减少或完全摆脱了增粘树脂的自由基链转移作用, 从而明显地提高了聚合反应的转化率. 随着种子乳液中 EGDMA 含量的增加, 增粘树脂分子更难以扩散至种子乳液粒子内部, 从

而使这种相分离更容易发生. 这就是单体的转化率随着种子乳液中 EGDMA 的增加而逐渐增加的原因. 增粘树脂的单体溶液预乳化后加入时, 补加的乳化剂除被吸附到种子乳液粒子上从而增加了乳液的稳定性外, 总有一部分要形成新的增溶胶束. 单体在这些新的增溶胶束中聚合时, 由于大量增粘树脂的存在, 它们的链转移作用使这些单体的转化率明显降低. 这就是第二步聚合时单体预乳化后加入比直接加入有较低转化率的原因.

3 复合乳液共聚物的压敏粘合性能

各种乳液共聚物的压敏粘合性能见表 4.

Table 4 The adhesion properties of the emulsion PSAs

Emulsion	PSAs			Thickness of adhesion	ball tack	180 peel strength	Hold strength
No.	Tackifier (15%)	EGDMA (%)	Mode of polymerization	(μm)	(No)	(N/25mm)	(h)
E-1	-	0	one step	29	10	15	>24
E-3	-	0.3	one step	31	10	16	>24
E-1a	Rosin	0	one step	29	0	0	0
E-1b	Hydro-roisin	0	one step	30	15	20	0.05
E-1c	Rosin	0	two steps	29	15	7	0.5
E-7	Hydro-roisin	0	two steps	28	11	25	>24
E-9	Hydro-roisin	0.3	two steps	27	11	18	>24

作为参比, 没有增粘树脂的纯丙烯酸酯乳液共聚物的压敏粘合性能皆比较好. 但溶于 15% 松香的丙烯酸酯一步法乳液共聚物(E-1a), 不仅对 PET 膜的润湿性不好, 而且所得胶膜的压敏粘合性能很差. 而溶有 15% 氢化松香的丙烯酸酯一步法乳液共聚物(E-1b)的润湿性和胶膜的压敏粘合性能皆有很大的提高, 尤其是初粘力和 180°剥离强度皆比纯丙烯酸酯共聚物好. 但氢化松香仍有一定的链转移作用, 从而使共聚物中低聚物含量仍较多, 胶膜的持粘力很差. 因此, E-1b 乳液共聚物并不是一个好的压敏胶.

溶有 15% 松香或氢化松香的丙烯酸酯单体经分步乳液共聚所得的乳液 E-1c 和 E-7, 其润湿性和胶膜的压敏粘合性能较相应的一步法乳液共聚物有明显的提高. 尤其是采用分步法种子乳液共聚, 第二步添加氢化松香的丙烯酸酯单体溶液时, 所得乳液压敏胶的 180°剥离强度明显提高, 初粘力也略有增加, 而且仍能保持较好的持粘力. 显然 E-7 和 E-9 乳液共聚物是两种性能很好的氢化松香/丙烯酸酯复合乳液型压敏胶粘剂.

REFERENCES

- 1 Yang Yukun(杨玉昆). Pressure Sensitive Adhesives(压敏胶粘剂), Beijing, Academic Press, 1990, 148~184; 58~61.
- 2 Wood T G. Adhesive Age, 1987, 30(7):19
- 3 Takeyoshi Chibata. J Adhesion Society of Japan, 1995, 31(1):21
- 4 Pierson D G. Wilczynski J J. Adhesives Age, 1990, 33(8):52

- 5 Kim H, Mizumachi H. *J Appl Polym Sci*, 1995, 56:201;1995, 57, 175
6 Hu Shuwen, Yang Yu-kun, *Chinese J Polym Sci*, 1996, 14(3):261~269.

EMULSION COPOLYMERIZATION OF ACRYLATES CONTAINING TACKIFIERS AND PROPERTIES OF THE EMULSION COPOLYMERS

HU Shuwen, YANG Yukun

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract When the acrylates containing rosin or hydrogenated rosin were emulsion copolymerized in one-step, the conversion of monomers was obviously reduced because of the chain transfer of free radical to the tackifiers. The overall conversion of monomers can be largely increased if the seed emulsions were first prepared by the copolymerization of most of acrylates and then the remainder acrylates in which tackifiers have dissolved were copolymerized by adding them into the seed emulsion. The morphology of the emulsion particles formed by two-step copolymerization were investigated by TEM and the mechanism of the second-step copolymerization was discussed. The adhesion properties of the emulsion copolymers obtained by using two-step emulsion copolymerization of the acrylates in which tackifiers have been dissolved are much better than those of the emulsion copolymers obtained by using one-step method.

Key words Tackifier, Acrylates, Emulsion copolymerization, Adhesion properties