

溶剂型丙烯酸酯压敏胶的流变性能研究

The Rheology of Solvent Based Polyacrylate Pressure Sensitive Adhesives

张晓雯,丁宇婷,张官理,厉蕾,颜悦

(北京航空材料研究院,北京 100095)

ZHANG Xiao-wen,DING Yu-ting,ZHANG Guan-li,LI Lei,YAN Yue

(Beijing Institute of Aeronautical Materials,Beijing 100095,China)

摘要: 针对分子量不同的溶剂型丙烯酸酯共聚物压敏胶的流变性能进行研究,通过频率扫描、振幅扫描两种不同模式进行流变性能测试,并对其蠕变性能进行了测试,通过测试,分析了分子量对流变性能的影响。结果表明,分子量增大,区分频率值(f^*)变小,零剪切黏度(η_0)变大,样品的弹性变好;在振幅扫描模式下,随着分子量变大,样品的线性黏弹区域变大,弹性模量(G')与黏性模量(G'')均变大,但弹性模量增大的幅度大于黏性模量,因此,随着分子量变大,样品逐渐从 $G' < G''$ 变为 $G' = G''$ 最终 $G' > G''$,样品由黏弹性液体流变行为逐渐向黏弹性固体流变行为转变;蠕变测试说明分子量增大,有利于改善样品的抗剪切变形能力与蠕变回复能力,蠕变回复时间也随之变大。

关键词: 丙烯酸酯;压敏胶;流变

中图分类号: O623.624 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)10-0030-05

Abstract: The rheology of solvent based polyacrylate pressure sensitive adhesives (PSA) with different molecular weight was studied, the rheological parameters were decided in frequency sweep, amplitude sweep patterns respectively, creep recovery properties were also studied, in this way, as the molecular weights of the PSAs were changed, the elasticity and the viscosity of the PSAs were systematically analysed, which were two of the most important properties of the solvent based polyacrylate PSAs. The results demonstrated that the cross-over frequency(f^*) decreased while the zero shear viscosity(η_0) and the elasticity increased as the molecular weight of the PSA increased; in amplitude sweep pattern, the linear viscoelastic range(LVE) and the elastic modules (G') and the viscous modules (G'') also increased as the molecular weight increased, however, the increment of the elastic modules was greater than that of the viscous modules, accordingly, it showed that $G' < G''$ at first and then $G' = G''$ and $G' > G''$ in the end as the molecular weights of the PSAs were increased, which meant that the rheological behaviours of the PSAs were shifted from viscoelastic fluid to viscoelastic solid; via the creep recovery test, it proved that the increase of the molecular weight plays an important role in the improvement of the creep recovery properties of the PSA, and the creep recovery time was obviously elongated.

Key words: polyacrylate; pressure sensitive adhesive; rheology

丙烯酸酯类压敏胶是目前发展最为迅速、应用前景最为广阔的一类胶黏剂。溶剂型丙烯酸酯压敏胶具有平均相对分子量较低,润湿性好,初黏力大,干燥速度快,耐水性好等诸多优点,至今已被广泛用于制作医用胶带、压敏标签、BOPP 包装胶带、文具胶带、双面胶带、防爆胶带等^[1-3]。

流变学是研究物质流动与变形的科学,研究的主要对象就是物质的黏弹性^[4]。压敏胶具有典型的黏弹

特性,压敏胶的流变性能不仅能控制黏性,同时能够决定压敏胶使用的持久性。压敏胶的黏弹特性随着温度及剪切频率的变化表现出不同的固体以及液体行为,因此表现出不同的黏结性能。压敏胶的黏弹性行为可以用弹性模量(G'),黏性模量(G'')以及柔性模量(J)等黏弹性参数来表征。压敏胶的黏结性能与黏弹性存在着密不可分的关联。黏合或黏性是一个低速过程,这时胶黏剂表现出足够的液体行为,有良好的流动变

形能力,能够与基底产生良好的贴合;而剥离是一种高速过程,这时胶黏剂表现出固体行为,内聚力较强。因此在低剪切频率下,压敏胶的 $G'' > G'$,而高剪切频率下, $G' > G''$ 。Dahlquist^[5]认为,压敏胶黏结性的产生是一个模量控制过程,并提出了压敏黏结性的流变标准,即当胶黏剂的弹性模量大于 10^5 Pa 时,黏结性就会消失,弹性模量越大,黏性就越弱。Dahlquist 标准是最早的黏结性的流变标准。后来,Chu^[6]提出压敏胶的使用性能依赖于本体材料的流变性能及压敏胶与基底材料的表面能,同时,压敏胶要表现出良好的使用性能,必须包含能够提供弹性的弹性体以及提供黏性的黏性体。总之,流变是控制丙烯酸酯压敏胶黏剂的重要性能指标之一,从某种程度上讲,流变性能能够从本质上解释压敏胶性能的差异^[7,8]。因此,对丙烯酸酯压敏胶黏剂的流变性能进行研究,有助于了解原料组分与黏结性能关系的本质,以便更快地找到最优的目标配方,也可以根据不同的使用需求合理地调整单体投料量^[9]。对聚丙烯酸酯类压敏胶进行系统的流变性能研究,在国内外文献研究中还属少见。

本工作分别用振幅扫描、频率扫描两种不同的流变学测试方法对分子量不同的一系列丙烯酸酯压敏胶黏剂进行流变性能进行分析测试,对它们的零剪切黏度、线性黏弹区范围等流变学性能进行评价,另外对样品的蠕变性能进行了测试,据此分析分子量的变化对样品的蠕变性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

选用丙烯酸丁酯(BA)和丙烯酸异辛酯(2-EHA)作为软单体,甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为硬单体,而丙烯酸羟丙酯(2-HPA)为功能单体(交联单体)。其中,按质量组分,投料比 BA : 2-EHA : MMA : 2-HPA = 5 : 3 : 1 : 1, AIBN 为引发剂,为了得到不同分子量, AIBN 的用量分别为单体总质量的 0.1%, 0.15%, 0.3%, 0.5% 与 0.8%, 乙酸乙酯为溶剂, 80℃ 下反应 6h 后,直接收集样品经除去溶剂后进行流变性能测试。

1.2 分子量测试

用 GPC 进行分子量测试。测试条件如下:采用 Waters 1515 凝胶色谱仪进行测定,仪器用 Waters 2414 红外检测器,以单分散性的聚苯乙烯标样作普适校正,以四氢呋喃为流动相,检测温度 35℃,流速 1.0 mL/min。

1.3 流变性能测试

流变性能使用 Anton Paar MCR301 型流变仪进行测试,采用平板转子体系。分别采用频率扫描、振幅扫描流变学方法进行测试,并进行蠕变测试。频率扫描在样品的线性黏弹区范围内进行,控制应变恒定为 10%,频率扫描范围 0.01~100Hz;振幅扫描测试过程中控制扫描频率为 1Hz,振幅变化范围为 0.01%~1000%;蠕变测试也在样品的线性黏弹区范围内进行,先对样品施加恒定应力剪切 300s,然后撤去应力,测试 600s 时间内的蠕变回复情况。所有实验在 25℃ 下进行,样品为除去溶剂的干胶样品。

2 结果与讨论

2.1 GPC 测试

GPC 测试结果如图 1 所示,从图中可以看出,随着引发剂用量增加,分子量降低,然而,从表 1 数值上分析,分子量增加或减少与引发剂的增加或减少不成正比,这可能是由于引发剂过多会使自由基数目太多,增加了链转移与链终止的速率,从而降低分子量;但引发剂过少会造成自由基数目太少,可能会造成反应效率降低,单体转化率降低。因此,当引发剂用量少于 0.3% 后,分子量并没有很大改变。对于丙烯酸酯压敏胶来说,分子量分布越宽越有利于压敏胶的综合性能,这是因为分子链长短不一有利于分子之间的相互穿插与空间的填充。

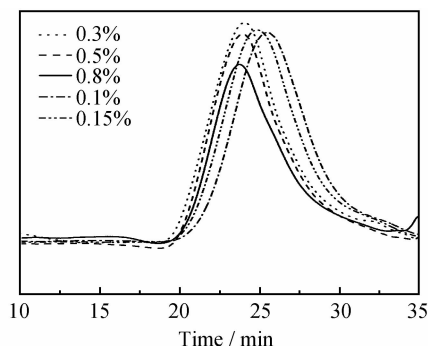


图1 压敏胶样品的 GPC 曲线图

Fig.1 GPC traces of the PSA samples

表1 压敏胶样品的分子量及分子量分布

Table 1 Molecular mass and polydispersity index of the PSA samples

Sample	Mass fraction of AIBN/%	$M_n/10^3$	M_w/M_n
1	0.10	285	1.52
2	0.15	275	1.62
3	0.30	260	1.68
4	0.50	152	1.80
5	0.80	143	1.76

2.2 频率扫描下的流变性能分析

频率扫描是流变性能测试最基本的方法之一,能够用来分析样品的零剪切黏度(η_0)、区分频率(f^*)等流变特性,同时可以从侧面评价样品的松弛时间(t_R)、分子量大小等。

在足够低的角频率或剪切速率下,高分子链段移动速度较慢,相互之间发生滑移,样品内部没有能量存储,该区域内的黏度值恒定,这个区域就是所谓的末端松弛区,也叫零剪切黏度区域,其黏度平台就是所谓的牛顿平台。从图 2 中可以看到,在较低的剪切频率范围内对样品进行剪切时,样品黏度随剪切频率的增加而减小,说明样品均为非牛顿流体;而当剪切频率超出一定范围时,黏度值反而增大,这是因为超出合理的剪切范围后,样品产生涡流现象,表观黏度会增大。同时,样品的零剪切黏度随分子量的增大而明显增大,数值大小如表 2 所示。

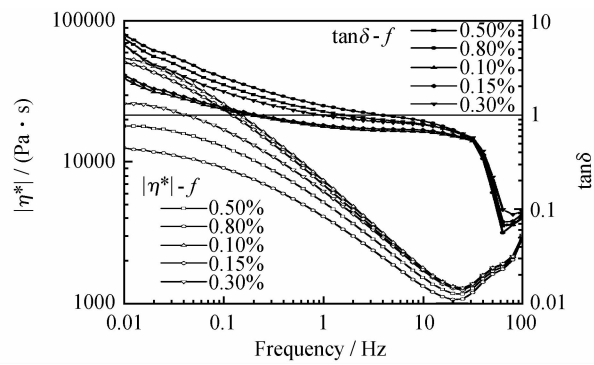


图 2 不同引发剂用量下 $|\eta^*|$ - f 与 $\tan\delta$ - f 曲线图
Fig. 2 Curves of $|\eta^*|$ - f and $\tan\delta$ - f with different mass fraction of AIBN

表 2 不同引发剂用量下压敏胶的流变性能
Table 2 Rheological properties of the PSAs with different mass fraction of AIBN

Sample	Mass fraction of AIBN/%	$\eta_0 / (10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s})$	f^* / Hz	t_R / s
1	0.10	55	0.20	0.796
2	0.15	51	0.25	0.637
3	0.30	26	1.00	0.159
4	0.50	18	1.60	0.0995
5	0.80	13	4.00	0.0398

在线性黏弹区范围内用恒定剪切应力对样品进行剪切,在 $G' = G''$ 处,即损耗因子 $\tan\delta (\tan\delta = \frac{G''}{G'})$ 为 1 时的频率称之为区分频率(f^*)(图中损耗因子曲线与直线的交点),在此频率下,材料具有相同的弹性组分与黏性组分; $\tan\delta$ 大于 1 时(剪切频率小于区分频率),

黏性组分占主导;而当 $\tan\delta$ 小于 1 时(剪切频率大于区分频率),弹性组分占主导。根据区分频率,可以利用下述公式估算松弛时间 t_R : $t_R = \frac{1}{2\pi f^*} = \frac{1}{\omega^*}$, 这里 ω^* 为区分角频率,从上表中也能看到, t_R 值很小,说明样基本不存在松弛形变回复。从图 1 中可以看出,随着引发剂添加量的增加,分子量减小,区分频率值在变大,也能够说明随分子量的减少,样品的流变性能向黏弹性液体性能转变,也就是说分子量减小有利于压敏胶表现出良好的液体流动行为,这样的压敏胶往往有良好的初黏性,但可能会造成弹性不足^[10]。

2.3 振幅扫描下的流变性能分析

振幅扫描模式可以研究压敏胶的线性黏弹区,确定样品的表观屈服应力。线性黏弹区可以确定样品在内部结构被破坏之前所能承受的最大形变,线性黏弹区的极限越大,说明样品内部结构越稳定,能够承受更大的形变。^[11]

振幅扫描模式下的流变性能曲线如图 3 所示,从图中可以看出,在线性黏弹区范围内,剪切应力(τ)正比于剪切应变(γ),而 G' 与 G'' 值保持恒定。当应变超出线性黏弹区范围后, G' 与 G'' 值迅速下降,样品开始表现出液体流动行为^[12]。若只从弹性模量 G' 进行分析,合成压敏胶样品的引发剂用量越大,即分子量越小, G' 越小。且在线性黏弹区范围内,添加 0.1% 引发剂的样品的 G' 是添加 0.8% 引发剂的样品的 G' 两倍左右;且黏性模量 G'' 也基本有相同的差距。但从图中发现,当引发剂用量为 0.3% 时,样品的 G' 曲线与 G'' 曲线基本重合,也就是说此时样品处于临界凝胶状态。而以此为界限,当引发剂用量高于 0.3% 时,样品的弹性模量高于黏性模量,即样品处于类固体状态;相反,当引发剂用量超过 0.3% 时,样品的黏性模量高于弹性模量,即样品处于类液体状态,具有很好的变形与流动性能。以上现象说明,分子量变大,压敏胶的弹性变好,而黏性变差,流变性能由类液体状态往类固体状态转变。

2.4 蠕变回复性能

蠕变性能是另外一种分析样品流变性能的方法,可以将样品的弹性响应与黏性响应清晰地分开。蠕变性能描述的是恒定应力剪切情况下样品的形变随时间的变化以及撤去应力的回复情况,测试都是在线性黏弹区范围内完成的。从图 4 中可以看出,对不同分子量的聚合物施加相同的剪切应力 10Pa 作用 300s 产生的应变随着分子量的减小而迅速增大,表明分子量越小,样品抵抗剪切变形的能力越差,流动性越好;而对于同一个样品施加不同的应力时,应力越大形变越大,

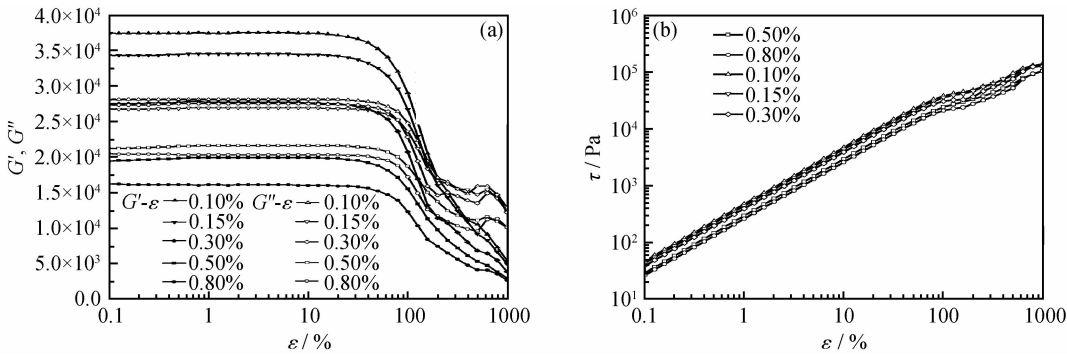


图 3 不同引发剂用量下 $G'-\epsilon$, $G''-\epsilon$, $\tau-\epsilon$ 曲线图 (a) G' , G'' ; (b) τ
Fig. 3 Curves of $G'-\epsilon$, $G''-\epsilon$, $\tau-\epsilon$ with different mass fraction of AIBN (a) G' , G'' ; (b) τ

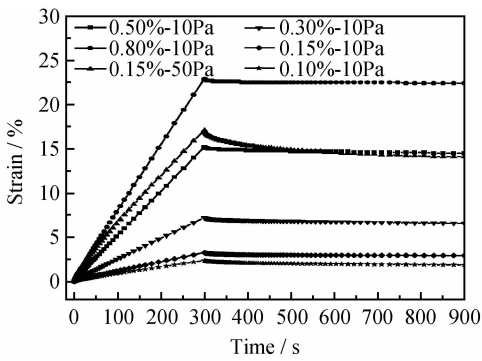


图 4 不同引发剂用量下的压敏胶的蠕变性能曲线
Fig. 4 Creep curves of the PSAs with different mass fraction of AIBN

而且在线性黏弹区范围内,形变量与应力大小基本成正比关系,如表 3 中样品 2 对其分别施加 10Pa 与 50Pa 应力,其产生的应变关系基本成比例增加的。

另外,有理论公式 $J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0}$ 成立,柔量 $J(t)$

是与时间相关的物质常数,它能表明样品的柔性如何。据此, J_{\max} 被定义为最大蠕变柔量, J_{\max} 分为两部分:弹性蠕变柔量(J_e)与黏性蠕变柔量(J_v), J_e/J_{\max} 的大小可以认为是蠕变的回复比例大小, J_v/J_{\max} 的大小可以认为是不能回复的形变比例。在给定的应力下,材料的 J_{\max} 越高,就越容易变形^[13]。如表 3 所示, J_{\max} 随分子量的变小明明显变大,样品流动行为越好。另外,随着分子量的增大, J_e/J_{\max} 值明显增大,表明样品的形变回复能力变强;而对于同一个样品来讲,施加的应力不同时, J_e/J_{\max} 变化不大,表明在线性黏弹区范围内,样品的形变回复量基本不随着剪切应力的变化而变化。但总体上看,合成的压敏胶样品在撤去应力后形变回复量很少,甚至基本不能回复。从上述分析结果可以看出,分子量的提高能够明显改善压敏胶的蠕变回复能力。但从时间上看,它们的蠕变回复时间都很短,在短时间内有少量的形变回复能力并很快达到平衡。

表 3 压敏胶的蠕变性能

Table 3 Creep recovery properties of the PSAs

Sample	1	2	3	4	5	2'
Mass fraction of AIBN/%	0.10	0.15	0.30	0.50	0.80	0.15
Shear stress/Pa	10	10	10	10	10	50
Strain/%	2.53	3.13	7.22	15.19	22.87	14.32
J_{\max} /Pa	0.00239	0.00313	0.00722	0.0152	0.0228	0.00227
$(J_e/J_{\max})/\%$	24.74	14.65	10.88	5.18	1.99	13.89
$(J_v/J_{\max})/\%$	75.26	85.35	89.12	94.22	98.01	86.11

3 结论

(1)合成的压敏胶为非牛顿流体;在频率扫描的情况下,区分频率随着分子量的增大而减小,样品的流变学性能往黏弹性固体转变。

(2)在振幅扫描情况下,以引发剂用量为 0.3%为

分水岭,在此分子量下,聚合物的弹性模量与黏性模量曲线基本重合,即样品处于临界凝胶状态;分子量变小,样品的黏性模量一直大于弹性模量,样品处于类液体状态,相反则处于类固体状态。

(3)分子量增大压敏胶的抗剪切应变回复能力明显改善。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 杨玉昆,吕凤亭. 压敏胶产品与技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,2006. 230-233.
- [3] 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]. 中国胶黏剂,2005,9(14):1-6.
- [4] SCHMITZ P J, HOLUBKA J W. Investigation of the surface and interphase composition of adhesion promoter/themoplastic olefin systems: The effect of adhesion promoter bake temperature[J]. J Adhesion, 1995, 48(3): 137-148.
- [5] DAHLQUIST C A. An investigation into the nature of tack[J]. Adhes Age, 1959,(2):25-29.
- [6] CHU S G. Viscoelastic Properties of Pressure Sensitive Adhesives [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989. 158-203.
- [7] KWONG Y H, KALLIOPI D. Rheological studies on pressure-sensitive silicone adhesives and drug-in-adhesive layers as a means to characterise adhesive performance[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2007, 333(1-2): 24-33.
- [8] DEMARTEAU W, LOUTZ J M. Rheology of acrylic dispersions for pressure sensitive adhesives[J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 27(1-4): 33-44.
- [9] ADRIENNE E O, NORBERT W. The effect of molecular weight

and temperature on tack properties of model polyisobutylenes[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2004, 24(4): 335-346.

- [10] BARONA A, RODRIGUEZ-HERNANDEZA J, IBARBOUREA E, et al. Adhesives based on polyurethane graft multiblock copolymers: Tack, rheology and first morphological analyses[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2009, 29(1): 1-8.
- [11] 周明,宋义虎,孙晋,等. 硅烷偶联剂对 SSBR/SiO₂ 混炼胶体系动态流变行为的影响[J]. 高分子学报,2007,(2):153-157.
- [12] AMARAL M, ROOS A, ASUAA J M, et al. Assessing the effect of latex particle size and distribution on the rheological and adhesive properties of model waterborne acrylic pressure-sensitive adhesives films[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 281(2): 325-338.
- [13] SCHRAMM G. 实用流变测量学[M]. 李晓晖,译. 北京:石油工业出版社,1998. 90-98.

基金项目:国家 863 计划资助项目(2008AA03A326)

收稿日期:2011-07-06;修订日期:2012-04-10

作者简介:张晓雯(1982—),女,博士,工程师,现从事航空透明材料应用技术研究工作,联系地址:北京 81 信箱 83 分箱(100095),E-mail:wendy511@bit.edu.cn

(上接第 24 页)

(2) 纳米晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的晶格常数随着 Zn^{2+} 含量增加而增加。

(3) 室温下,纳米晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体比饱和磁化强度随 Zn^{2+} 含量增加而增加,当 $x = 0.5\text{mol}$ 时,达到最大值 $66.8\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。矫顽力随 Zn^{2+} 离子含量增加而下降。

参考文献

- [1] DORMAN J L, FIORANI D. Nanophase magnetic materials: size and interaction effects on static and dynamical properties of fine particles [J]. J Magn Magn Mater, 1995,140-144(2): 415-418.
- [2] KODAMA R H. Magnetic nanoparticles [J]. J Magn Magn Mater, 1999, 200(10): 359-372.
- [3] YUE Z X, ZHOU J, LI L T, et al. Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel auto-combustion method [J]. J Magn Magn Mater, 2000, 208(1): 55-60.
- [4] BUSCHOW K H J. Handbook of Magnetic Materials[M]. Amsterdam: North-Holland Co, 2003.
- [5] 庞利佳,孙光飞,陈菊芳,等. 纳米复合 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{-B-Fe}$ 永磁材料晶化行为和磁性能的研究[J]. 材料工程,2007,(1):3-6.
- [6] CAO M S, LIU H T, CHEN Y J, et al. Synthesis process and

growth mechanism of gamma- Fe_4N nanoparticles by phase-transformation[J]. Science in China Series E-Technological Sciences, 2003, 46 (1): 104-112.

- [7] SURYANARAYANA C. Nanocrystalline materials [J]. International Mater Rev, 1995, (2): 41-63.
- [8] 关飞飞,姚兰芳,谢伏将,等. 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合材料的制备及磁性能[J]. 材料工程,2008,(10):254-256.
- [9] 张立德,季季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [10] 李梦龙. 化学数据速查手册[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [11] 李萌远,李国栋. 铁氧体物理学[M]. 北京:科学出版社,1978.
- [12] SELLMYER D J, LIU Y, SHINDO D. Handbook of Advanced Magnetic Materials [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005.

基金项目:安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2010A095); 安徽省自然科学基金(1208085ME84)

收稿日期:2012-03-13;修订日期:2012-07-10

作者简介:王金香(1978—),女,讲师,硕士,主要从事材料的制备与性能研究,联系地址:安徽淮南安徽理工大学材料学院(232001),E-mail:jinxiangwang5@163.com

通讯作者:刘银(1975—),男,副教授,博士,主要从事材料的制备与性能研究,联系地址:安徽淮南安徽理工大学材料学院(232001),E-mail:yinliu@aust.edu.cn