

# 微球型聚丙烯酸酯类压敏胶的制备与表征

叶娟<sup>a</sup>, 吴明华<sup>b</sup>, 汪澜<sup>a</sup>

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

**摘要:**以丙烯酸异辛酯(2-EHA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸(AA)和丙烯酸 2-羟乙酯(2-HEA)为聚合单体,过氧化苯甲酰(BPO)和偶氮二异丁腈(AIBN)(质量比 1:1)的复合物为引发剂,聚乙烯醇-1788(PVA-1788)为主分散剂,采用悬浮聚合法合成微球型聚丙烯酸酯类压敏胶。研究了聚合温度、引发剂用量对单体转化率和聚合凝聚率的影响,探讨了聚合单体对压敏胶粘接性能的影响,确定了微球型聚丙烯酸酯类压敏胶悬浮聚合最佳工艺:聚合温度 85℃,引发剂用量 0.6%(相对单体总质量),2-EHA、MMA、AA 和 2-HEA 用量分别为聚合单体总质量的 80%、4%、2%和 4%。此时悬浮聚合单体转化率较高,聚合凝聚率较低,所合成的微球型聚丙烯酸酯类压敏胶微球平均粒径为 52.77 μm,具有良好的反复粘贴性。

**关键词:**压敏胶; 悬浮聚合; 反复粘贴; 聚丙烯酸酯微球

**中图分类号:** TQ347.5      **文献标志码:** A

## 0 引言

墙贴又叫即时贴,随意贴等,是发源于法国的一种新兴装饰材料,可应用于任何清洁、平滑、坚硬的墙面或其他家居用品表面。墙贴一般由基材、压敏胶和涂硅保护纸三部分组成,其中压敏胶对墙贴质量起着至关重要的作用<sup>[1]</sup>。目前国产墙贴所使用的压敏胶大多为非专用粘合剂,无可转移性,使用过程中存在压敏胶残留和边缘渗胶现象,且易沾污,较难清除。国外墙贴所用压敏胶为一种可反复定位压敏胶,则不存在上述问题。这主要是因为国产墙贴使用乳液型压敏胶,其涂布后形成的胶膜是平整均一的;而国外墙贴使用可反复定位压敏胶,其是通过悬浮聚合制备的,粒径远大于乳液型压敏胶,涂布后压敏性微球是突于基材表面的,且球体之间有空隙,与被粘物表面接触时,轻压使基材局部产生较小的形变,绝大部分微球表面接触到被粘面,使被粘物表面得到充分浸润,得到较强的粘合力。国外著名公司如 3M、Cube、Aero 等就其中的关键技术分布了一

些专利,近年来国内也开始对这类压敏胶进行研究,如胡佳等<sup>[2]</sup>认为单体 A 的添加是制备出稳定且分散性好的微球压敏胶的重要因素;李耀仓等<sup>[3]</sup>讨论了微球粒径及其分布对压敏胶粘接性能的影响,得出压敏胶的微球粒径在 30~80 μm 时具有良好的粘接性能。目前,该类压敏胶主要为国外公司产品,国内少数企业也有生产,但其产品都存在残胶、剥离强度低等缺陷,限制了墙贴推广和普及。为此,本文以丙烯酸异辛酯(2-EHA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸(AA)和丙烯酸 2-羟乙酯(2-HEA)为主聚合单体,过氧化苯甲酰(BPO)和偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,聚乙烯醇-1788(PVA-1788)为主分散剂,采用悬浮聚合法制备了可转移的微球型聚丙烯酸酯类压敏胶,并探讨聚合工艺对微球型聚丙烯酸酯类压敏胶性能的影响,为实际生产提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

丙烯酸异辛酯(2-EHA),化学纯,天津市大茂

收稿日期: 2012-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(51203140)

作者简介: 叶娟(1987-),女,浙江龙泉人,硕士研究生,主要从事纺织化学品助剂的研发及应用研究。

通信作者: 汪澜, Email: wlan\_cn@yahoo.com.cn

化学试剂厂;甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,上海强顺化学试剂有限公司;丙烯酸(AA),分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;马来酸二丁酯(DBM),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;丙烯酸羟乙酯(2-HEA),化学纯,阿拉丁试剂有限公司;过氧化苯甲酰(BPO),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)、聚乙烯醇 1788(PVA-1788),分析纯,阿拉丁试剂有限公司;烷基醇聚氧乙烯醚(A-980)、烷基醇聚醚琥珀酸单酯磺酸钠(A-6820),工业级,上海忠诚精细化工有限公司。

## 1.2 实验仪器

Instron2365 拉伸强力仪(美国 Instron 公司);初粘仪器(东莞市广益仪器有限公司);Mastersizer 2000 激光粒度仪(英国 Mastersizer 公司);XSP-2XC 型生物显微镜(东莞市兴万电子厂)。

## 1.3 压敏胶的制备

在装有机械搅拌器的四口烧瓶中按一定质量比例加入聚合单体 2-EHA、MMA、AA、2-HEA、DBM 和引发剂( $m_{\text{AIBN}} : m_{\text{BPO}} = 1 : 1$ ),单体总质量为 20 g,搅拌使引发剂溶于单体中,制得分散相,备用。在装有机械搅拌器、温度计和冷凝管的另一四口烧瓶中加入去离子水、5% PVA-1788 溶液 12 g、A-6820 1.25 g 和 A-980 0.25 g,油水比为 1 : 3,升温至 40℃,搅拌均匀;加入分散相,搅拌速度 300 r/min,40℃分散 30 min;升温至 85℃,反应 8 h。反应结束后,降温至 50℃以下出料,过滤,得压敏胶微球悬浮液;最后,将所得微球悬浮液经定量增稠剂增稠,即制得压敏胶。

## 1.4 可剥离墙贴的制备

采用手工刮涂的方式,将压敏胶涂布于双面铜版纸上,涂布量是 140 g/m<sup>2</sup>,90℃烘干,得可剥离墙贴试样。

## 1.5 测试方法

1.5.1 单体转化率 取 2 g 左右样品准确称量,置于已恒重的称量瓶中,加入一定量的对苯二酚,于 110℃下干燥至恒重,并按下式计算单体转化率:

$$x = \frac{G_1 - G_0 W}{G_0 M} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $x$ —单体转化率(%); $G_0$ —所取的悬浮液质量(g); $G_1$ —所取悬浮液干燥后恒质量(g); $W$ —聚合组分中除单体外不挥发组分的百分含量(%); $M$ —配方中单体的百分含量(%)。

1.5.2 聚合凝聚率 聚合反应结束后,收集反应器和搅拌器上的凝聚物及用 40 目纱网过滤悬浮液后

得到的滤渣,在 110℃烘干到恒质量,称其质量,并按下式计算聚合凝聚率:

$$y = \frac{G_1}{G_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中, $y$ —聚合凝聚率(%); $G_1$ —凝聚物及残渣质量(g); $G_0$ —聚合物单体总质量(g)。

1.5.3 微球的粒径 采用激光粒度仪 Mastersizer 2000 测量聚合物微球的粒径和粒径分布。

1.5.4 初粘 按照 GB/T4852—2002《压敏胶粘带初粘性试验方法(滚球法)》,采用滚球斜坡停止试验进行测定(测量角度为 20°)。根据规定长度的粘性面能够粘住的最大钢球尺寸,评价压敏胶初粘性大小。钢球粒径大的,压敏胶初粘性能大。

1.5.5 180°剥离强度 按照 GB/T2792—1995《压敏胶粘带 180°剥离强度试验方法》,采用电子万能试验机进行测定(被粘材料为 PET 薄膜,剥离速率为 300 mm/min)。

1.5.6 重复剥离性<sup>[2]</sup> 将试样于洁净玻璃表面重复粘贴 100 次,然后将其粘贴在 PET 薄膜表面,并测试其 180°剥离强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合温度对压敏胶悬浮聚合性能的影响

聚合温度是悬浮聚合的一个关键工艺因素,它影响着聚合反应速率、聚合物的平均分子量、微球粒径和悬浮液稳定性等悬浮聚合性能。在 2-EHA80%、MMA4%、AA2%、2-HEA4%、DBM10%,聚合单体用量均为单体总质量的相对百分数,引发剂 0.6% (相对单体总质量)的条件下,研究聚合温度对单体转化率和聚合凝聚率的影响,结果如图 1 和图 2 所示。

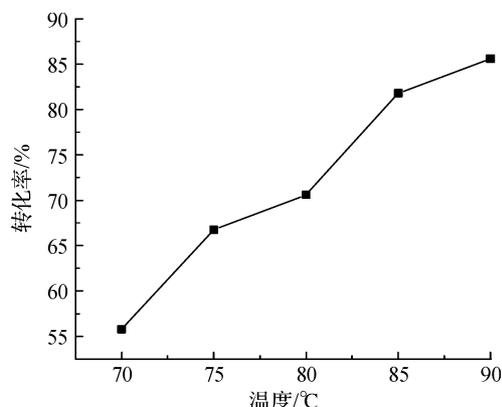


图 1 聚合温度对单体转化率的影响

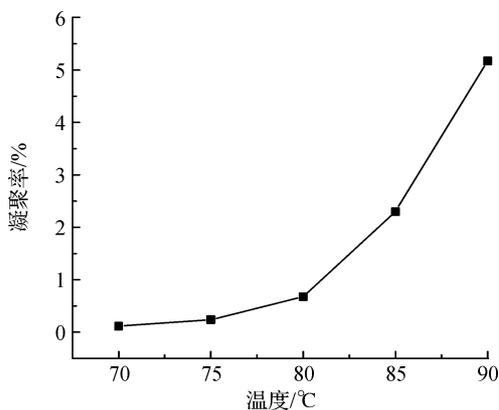


图2 聚合温度对聚合凝聚率影响

由图1可知,当聚合温度较低,单体转化率较低,并有明显的单体气味。随着聚合温度的升高,单体转化率逐渐增加。这是因为聚合温度过低,链引发速率较慢,导致单体转化率降低。聚合温度的升高,有利于引发剂分解和聚合速度增加,因而单体转化率增加。从图2可见,随着聚合温度的升高,聚合凝聚率逐渐增大。当聚合温度升至80℃后,聚合凝聚率快速增长,悬浮液的稳定性变差。这可能是因为:a)温度过高,引发剂的分解速率较快,生成自由基数目较多,聚合反应较剧烈,从而导致聚合稳定性降低,聚合凝聚率增加,b)温度过高,微球运动剧烈,微球间相互碰撞的概率增大,促使微球更加容易聚结<sup>[4]</sup>。综合考虑单体转化率和聚合凝聚率,故选择聚合温度为85℃。

## 2.2 引发剂用量对压敏胶悬浮聚合性能的影响

引发剂是悬浮聚合配方中重要组成部分之一,其用量会影响聚合反应速率和聚合稳定性。在聚合温度85℃,研究引发剂用量对单体转化率和聚合凝聚率的影响,结果如图3和图4所示。

由图3可知,随着引发剂用量增加,聚合单体转化率逐渐增加。当用量达到0.4%后,单体转化率增速缓慢而趋于平衡。原因可能是:引发剂浓度较低时,生成的自由基数目较少,体系的反应速率较慢,部分单体没有参与共聚反应,致使单体转化率较低;随着引发剂浓度的增加,聚合活性点增多,反应速率变快,单体反应充分<sup>[5]</sup>,所以单体转化率提高。从图4可以看出,随着引发剂用量增加,聚合凝聚率逐渐增大。因为引发剂浓度增大,聚合活性点增多,反应速率变快,反应过程中聚合反应热扩散难,温度波动大,会引起悬浮液稳定性下降。当用量为0.6%,单体转化率较高,聚合反应稳定,所以优选引发剂用量为0.6%。

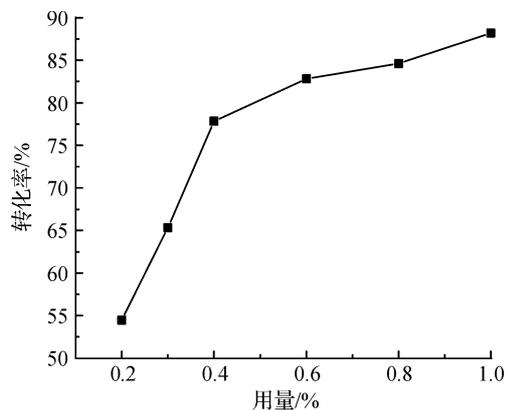


图3 引发剂用量对单体转化率的影响

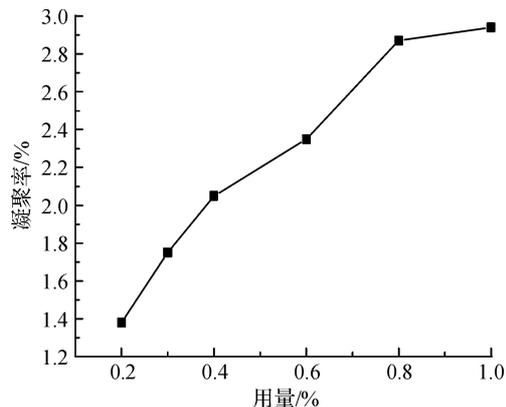


图4 引发剂用量对聚合凝聚率的影响

## 2.3 聚合单体对压敏胶粘接性能的影响

### 2.3.1 2-EHA 用量的影响

丙烯酸酯聚合物的粘合力主要来源于聚合物分子中软单体链段对被粘物表面的附着浸润及其他作用力。软单体是压敏胶粘材料配方中的主体单体,所占的比例一般为70%~90%,它们的作用是赋予聚合物较低的玻璃化转变温度( $T_g$ )和较好初粘性。以2-EHA为制备压敏胶用软单体,在聚合温度85℃、引发剂0.6%下,研究2-EHA用量对压敏胶粘接性能的影响,结果如图5所示。

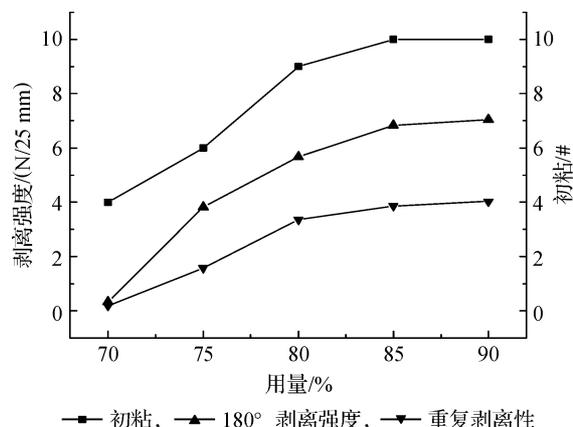


图5 2-EHA 用量对压敏胶粘接性能的影响

由图 5 可知,随着 2-EHA 用量的增加,压敏胶的初粘、180°剥离强度和重复剥离性增大,当 2-EHA 用量达到 80%后,压敏胶的初粘、180°剥离强度和重复剥离性的增速变缓慢而趋于平衡。这是因为软单体用量增加,聚合物分子链柔顺性增强,链段容易运动,对被粘物表面能充分浸润,使界面作用力增强,故粘合力 and 剥离强度增大;但当 2-EHA 用量超过 80%后,压敏胶的共聚单体中刚性成分所占比例较低,剥离时会出现明显的被粘物留胶现象,属于内聚破坏,失去压敏胶可重复应用价值。综合考虑,优选 2-EHA 用量为 80%。

### 2.3.2 MMA 用量的影响

硬单体是具有较高  $T_g$ 、并能与软单体共聚的(甲基)丙烯酸酯或其他烯类单体。常用的有丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、苯乙烯等。它们的主要作用是软单体共聚后能产生具有较好内聚强度和较高  $T_g$  或使用温度的共聚物。MMA 的共聚活性和其他丙烯酸酯类单体的共聚活性相当,随着 MMA 用量的增加,聚合物的相对分子质量变化趋小,不会从相对分子质量的角度影响压敏胶的性能<sup>[6]</sup>。其中,MMA 具有与 2-EHA 较相近的共聚活性,其参与共聚不会明显改变压敏胶的相对分子质量,因此以 MMA 为制备压敏胶用硬单体,在聚合温度 85℃、引发剂 0.6%、2-EHA80%时,研究 MMA 用量对压敏胶粘接性能的影响,结果见图 6。

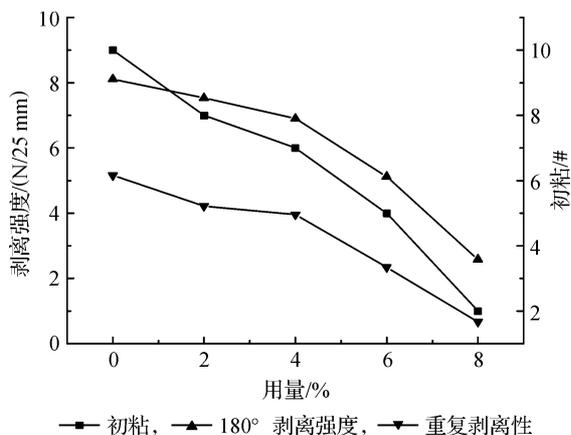


图 6 MMA 用量对压敏胶粘接性能的影响

由图 6 可知,随着 MMA 用量增加,压敏胶的初粘、180°剥离强度和重复剥离性降低。原因可能是随着 MMA 用量的增加,压敏胶中硬链段含量增加,内聚力提高,聚合物分子链柔顺性减弱,链段运动困难,对被粘物表面不能充分浸润,使界面粘附力降低;但当 MMA 用量小于 4%,剥离时会出现明显

的被粘物留胶现象。故优选 MMA 用量为 4%。

### 2.3.3 AA 用量的影响

功能性单体是指带有各种官能基团能与软、硬单体共聚的烯类单体。常用的有(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、N-羟甲基丙烯酰胺等。少量功能性单体与软、硬单体共聚后可以得到含有官能团的丙烯酸酯共聚物,这些官能团通过分子间相互作用以及交联作用,可显著提高压敏胶的内聚强度和机械强度,从而制得性能优异的压敏胶。本文以 AA 和 2-HEA 为制备压敏胶用功能性单体,研究其各自用量对压敏胶粘接性能的影响。

在聚合温度 85℃、引发剂 0.6%、2-EHA80%和 MMA4%时,探讨 AA 用量对压敏胶粘接性能的影响,结果如图 7 所示。

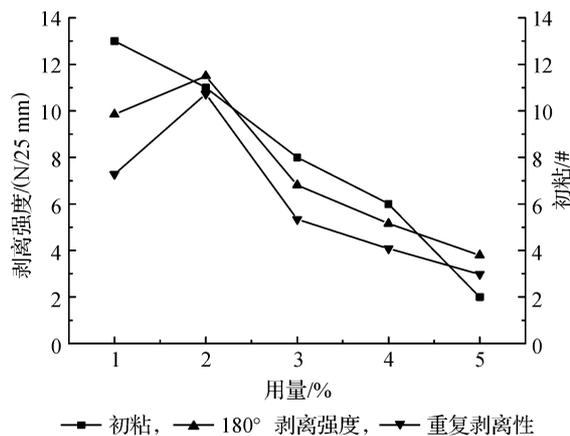


图 7 AA 用量对压敏胶粘接性能的影响

从图 7 可知,随着 AA 用量的增加,压敏胶的初粘下降,压敏胶的 180°剥离强度和重复剥离性先增大后减小,在用量为 2%时达到最大值。这是由于 AA 的用量主要从 3 方面影响压敏胶的性能:a) AA 是强极性功能单体,随着 AA 用量增加,压敏胶中的极性基团(-COOH)逐渐增多,有助于提高压敏胶的界面粘附力和内聚力;b) AA 属于硬单体,随着 AA 用量增加,压敏胶聚合物分子链段运动能力下降,对被粘物表面粘附力降低;c) AA 具有极高的聚合活性,随着 AA 用量增加,聚合物相对分子质量会有所增大,从而会导致压敏胶的内聚力增大而界面粘附力减小<sup>[7]</sup>。因此,优选 AA 的用量为 2%。

### 2.3.4 2-HEA 用量的影响

在聚合温度 85℃、引发剂 0.6%、2-EHA80%、MMA4%、AA2%的条件下,研究 2-HEA 用量对压敏胶性能的影响,结果如图 8 所示。

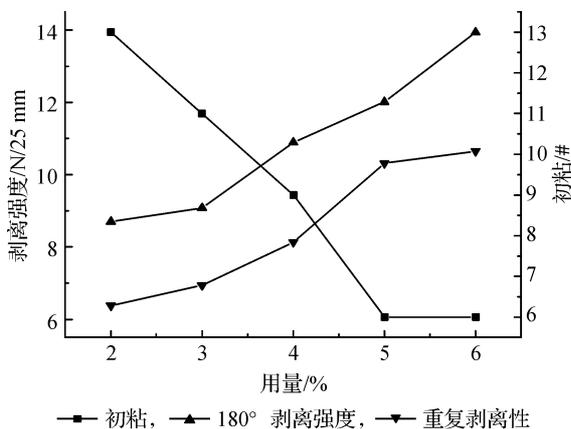


图8 2-HEA用量对压敏胶粘接性能的影响

从图8可知,随着2-HEA用量的增加,压敏胶的初粘逐渐减小,180°剥离强度和重复剥离性逐渐增大。这是因为2-HEA用量增加,压敏胶的 $T_g$ 增大,聚合物分子链段运动能力下降,界面作用力减弱,压敏胶的初粘逐渐减小;同时2-HEA带有极性基团—OH,2-HEA用量增加,压敏胶中极性基团—OH增多,有助于提高压敏胶的界面粘附力和内聚力,180°剥离强度和重复剥离性增大。综合考虑两者,故优选2-HEA的用量为4%。

综上所述,确定该压敏胶的最佳聚合工艺为:聚合温度85℃、引发剂用量0.6%;单体用量:2-EHA80%、MMA4%、AA2%和2-HEA4%。

#### 2.4 压敏胶性能研究

以上述最佳悬浮聚合工艺合成出压敏胶,再采用激光粒度仪Mastersizer 2000测量聚合物微球的粒径和粒径分布,结果如图9所示。压敏胶微球放大100倍光学显微镜图如图10所示。将所合成的压敏胶按1.4方法制备墙贴,相关性能指标如表1所示。

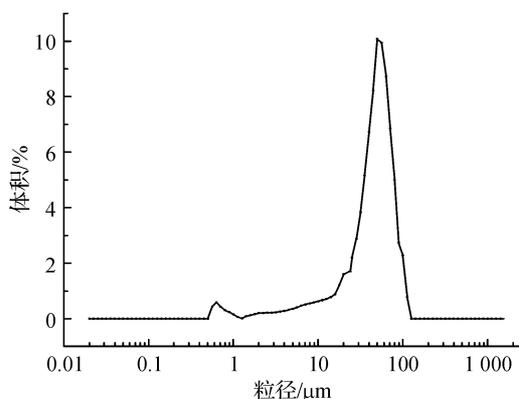


图9 压敏胶微球粒径分布

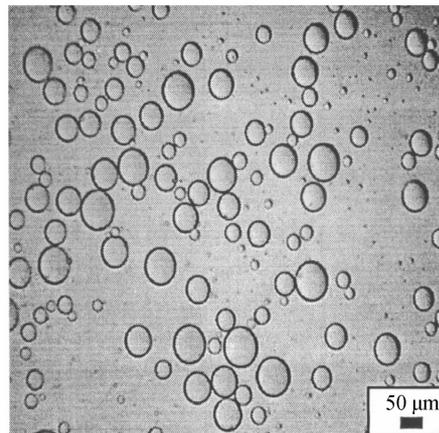


图10 压敏胶放大100倍显微镜

表1 微球型聚丙烯酸酯类压敏胶悬浮聚合及其性能指标

| 聚合稳定性   |         | 微球的               |      | 粘接性能               |                 |
|---------|---------|-------------------|------|--------------------|-----------------|
| 单体转化率/% | 聚合凝聚率/% | 粒径/ $\mu\text{m}$ | 初粘/# | 180°剥离强度/(N/25 mm) | 重复剥离性/(N/25 mm) |
| 82.82   | 2.08    | 52.77             | 10   | 10.15              | 9.36            |

由图9可以看出,压敏胶微球规整,微球粒径主要在30~80 $\mu\text{m}$ 范围,平均粒径为52.77 $\mu\text{m}$ ,分布相对较窄。由表1可知,悬浮聚合单体转化率为82.82%,聚合凝聚率为2.08%,其与光学显微照片结果相吻合,悬浮聚合较稳定;墙贴的初粘为10#,180°剥离强度为10.15 N/25 mm,反复剥离强度为9.36 N/25 mm,说明该微球型聚丙烯酸酯类压敏胶具有良好的粘接性能和重复剥离性。

### 3 结论

a) 微球型聚丙烯酸酯类压敏胶最佳聚合工艺为:聚合温度85℃,引发剂用量0.6%,2-EHA80%、MMA4%、AA2%、2-HEA4%。

b) 经最佳聚合工艺制得微球型聚丙烯酸酯类压敏胶的单体转化率为82.82%、聚合凝聚率为2.08%;压敏胶微球平均粒径为52.77 $\mu\text{m}$ ,粒径分布窄。由此制得的墙贴初粘为10#、180°剥离强度为10.15 N/25 mm、重复剥离性为9.36 N/25 mm,说明其重复粘接性能好,较好地解决了国产墙贴压敏胶存在的问题。

#### 参考文献:

- [1] 王 琴,袁宣萍. 丝绸手绘壁纸在内檐墙面装饰中的应用[J]. 丝绸, 2012, 49(10): 51-59.
- [2] 胡 佳. 微球型丙烯酸压敏胶的制备研究[J]. 化学与黏合, 2011, 33(2): 9-12.
- [3] 李苍耀,马红霞,罗 凡,等. 悬浮聚合法制备微球状

- 压敏胶的研究[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(12): 38-41.
- [4] 高山久幸, 铁本卓也. 再剥离性压敏胶贴片、其制造方法及再剥离性压敏粘接片层合体. 中国, 101151341A [P]. 2008-03-27.
- [5] 周晓奇, 张 开, 徐 僖, 等. 聚烯烃复合薄膜用粘合剂研究[J]. 粘接, 1987(5): 5-10.
- [6] 唐中华. 医用聚丙烯酸酯类压敏胶的合成与表征[D]. 西安. 西北工业大学, 2005: 27-45.
- [7] 孙大伟. 烯丙基反应性乳化剂参与的多元悬浮聚合及压敏胶结构性能表征[D]. 武汉. 湖北理工大学, 2006: 13-26.

## Preparation and Characterization of Microsphere Polyacrylic Ester Pressure Sensitive Adhesive

YE Juan<sup>a</sup>, WU Ming-hua<sup>b</sup>, WANG Lan<sup>a</sup>

(Zhejiang Sci-Tech University, a. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education;  
b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** This paper synthesizes microsphere polyacrylic ester pressure sensitive adhesive with suspension polymerization method with 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA), methyl methacrylate(MMA), acrylic acid(AA) and acrylic acid 2-HEA as polymerized monomers, the compound of benzoyl peroxide(BPO) and azodiisobutyronitrile(AIBN) (mass ratio 1 : 1) as initiator and PVA-1788 as the main dispersing agent; studies the influence of polymerization temperature and mass fraction of initiator on monomer conversion rate and polymerization agglomerate rate; discusses the influence of polymerized monomers on adhesive property of pressure sensitive adhesive and determines the optimal process of suspension polymerization of microsphere polyacrylic ester pressure sensitive adhesive: polymerization temperature 85°C, mass fraction of initiator 0.6%(relative total mass of monomer), mass fraction of 2-EHA, MMA, AA and 2-HEA are 80%, 4%, 2% and 4% of total mass of polymerized monomer respectively. At this time, the monomer conversion rate of suspension polymerization is the highest; the polymerization agglomerate rate is the lowest, the average grain size of polyacrylic ester pressure sensitive adhesive microsphere synthesized is 52.77 μm, which has a good property of repeated paste.

**Key words:** pressure sensitive adhesive; suspension polymerization; repeated paste; polyacrylic ester microsphere

(责任编辑: 许惠儿)