



SiO₂ 用量对聚丙烯酸酯/聚氨酯/SiO₂ 纳米复合黏合剂颗粒特征及其粘接性能的影响

王宁宁, 高峰, 陈智杰, 戚栋明, 曹志海

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 以由 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)表面修饰过的 SiO₂ 为无机粒子, 聚己内酯二醇、甲基丙烯酸羟乙酯和异佛尔酮二异氰酸酯为聚氨酯(PU)前驱体, 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸和丙烯酸异辛酯为乙烯基共聚单体, 通过一步细乳液聚合法制备接枝型聚丙烯酸酯(PAcr)/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂。利用动态光散射、Zeta 电位、傅里叶红外光谱、凝胶率、拉伸性能测试和差示扫描量热等表征方法系统研究了 MPS-SiO₂ 用量对纳米复合黏合剂的颗粒特征、热性能和粘接性能的影响规律。结果表明: 与 PAcr/PU 纳米复合黏合剂相比, MPS-SiO₂ 的引入使得 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂粒子的尺寸增大, 且粒子表面带较强的负电荷, 储存稳定性好; 表面乙烯基修饰的 MPS-SiO₂ 能通过接枝反应参与黏合剂聚合物网络的形成, 起到颗粒交联点的作用, 使黏合剂聚合物的 T_g 相应地升高; 在涂胶量为 3.0 g/m², 烘焙温度 100.0 °C 时, 添加 0.7 wt% 的 SiO₂ 使得胶膜的断裂强度提高 8.7%, 断裂伸长率提高 20.0%, 剥离强度提高 5.1%, 获得了更优的综合粘接性能。

关键词: 黏合剂; 细乳液聚合; SiO₂; 聚丙烯酸酯; 聚氨酯; 粘接性能

中图分类号: TQ433

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0592-07

Influences of SiO₂ content on particle properties and bonding performance of polyacrylate/polyurethane/SiO₂ nanocomposite adhesives

WANG Ningning, GAO Feng, CHEN Zhijie, QI Dongming, CAO Zhihai

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this study, grafted polyacrylate (PAcr)/polyurethane (PU)/SiO₂ nanocomposite adhesives were prepared via one-pot miniemulsion polymerization with surface-modified SiO₂ with 3-trimethoxysilyl propyl methacrylate (MPS) as inorganic particle, polycaprolactone diol, hydroxyethyl methacrylate and isoflurone diisocyanate as PU precursors, and methyl methacrylate, methacrylic acid, and isooctyl acrylate as vinyl comonomers. The rule of MPS-SiO₂ content influencing the particle properties, thermal and adhesion properties of nanocomposite adhesives was systematically studied with dynamic light scattering, Zeta potential, Fourier transform infrared spectroscopy, gel fraction measurement, tensile property measurement, and differential scanning calorimetry. Results suggest that: in comparison with PAcr/PU nanocomposite adhesives, the addition of MPS-SiO₂ would cause increase in size of PAcr/PU/SiO₂ nanocomposite adhesive particles, and the storage stability is good due to the strong negative charge on particle surface; the surface-vinyl-modified MPS-SiO₂ could participate in the formation of polymer network of adhesives via grafting reaction, functioning as the particle crosslinking points to

收稿日期: 2018-12-18 网络出版日期: 2019-02-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51573168); 浙江省自然科学基金项目(LY16E030006)

作者简介: 王宁宁(1991-), 女, 山西运城人, 硕士研究生, 主要从事有机无机复合材料制备及表征方面的研究。

通信作者: 曹志海, E-mail: zhcao@zstu.edu.cn

increase the glass transition temperature (T_g) of adhesive polymers accordingly; under the condition of 3.0 g/m² coating amount and 100.0 °C baking temperature, the addition of 0.7 wt% SiO₂ causes increase in breaking strength of adhesive film by 8.7%, elongation at break by 20.0% and peeling strength by 5.1%, to achieve better comprehensive bonding performance.

Key words: adhesives; miniemulsion polymerization; SiO₂; polyacrylate; polyurethane; bonding performance

0 引言

水性聚丙烯酸酯(PAcr)/聚氨酯(PU)纳米复合黏合剂因其优异的粘接性能、耐溶剂性和光稳定性等优点,被广泛用于标签纸、压敏胶带和纸张粘接带等生产领域^[1-2]。随着人们对黏合剂性能要求的不断提升,有学者尝试向 PAcr/PU 纳米复合黏合剂引入无机粒子来增强其综合粘接性能^[3-4]。SiO₂ 粒子因具有尺寸小、热稳定性佳和表面易修饰等特点,常用于制备有机/无机纳米复合材料,来增强材料的耐热和机械等性能^[5-6]。

Ye 等^[7]用氨丙基三乙氧基硅烷修饰的 SiO₂ 与 NCO 基团封端的 PU 预聚物反应,再与羟基改性的 PAcr 树脂混合成膜,通过引入 SiO₂ 粒子,提高了胶膜的机械性能。董永兵等^[8]采用原位聚合法制得 SiO₂ 改性的 PU/SiO₂ 黏合剂,结果表明 SiO₂ 的引入能显著提高黏合剂的综合性能。吴丽霞等^[9]将表面乙烯基修饰的 SiO₂ 与双键封端的 PU 和丙烯酸单体进行自由基共聚合制得纳米复合黏合剂,结果表明随着 SiO₂ 用量的增加,胶膜的力学性能和热稳定性显著上升。上述研究在一定程度上推动了有机/无机复合黏合剂的发展,但使用的水性 PU 预聚物需要预先制备,合成过程复杂,且要用到丙酮等有机溶剂,后处理复杂,而且直接添加 PU 预聚物会对聚合体系的胶体稳定性有一定影响。

本文在细乳液聚合体系中,将 PU 前驱物、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)表面改性的 SiO₂ (MPS-SiO₂) 与丙烯酸酯单体混合,通过同时进行的自由基聚合和聚加成反应,一步制得 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂乳液;系统研究了 MPS-SiO₂ 用量对胶黏剂的颗粒特征、聚合物微结构、热性能和胶膜粘接性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验药品

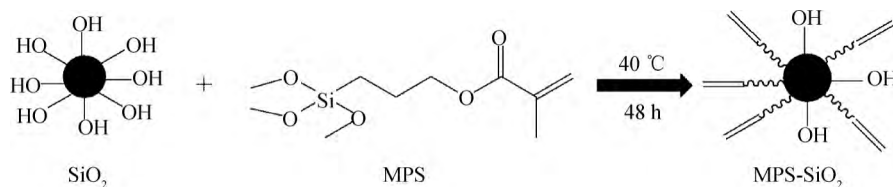
丙烯酸异辛酯(2-EHA, 99%, 阿拉丁试剂有限公司)、甲基丙烯酸(MAA, 98%, 上海展云化工有限公司)

公司)和甲基丙烯酸甲酯(MMA, AR, 杭州高精精细化工有限公司)等单体使用前减压蒸馏除阻聚剂,甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA, 96%, 阿拉丁试剂有限公司)使用前用碱性氧化铝除阻聚剂。聚己内酯二醇(PCL 二醇, $\overline{M}_n = 1000$ g/mol, 和氏璧化工有限公司)使用前在 100.0 °C 的真空烘箱中干燥除水 2 h。异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, 99%, 阿拉丁试剂有限公司)、十二烷基硫酸钠(SDS, AR, 阿拉丁试剂有限公司)、正十六烷(HD, 98%, 阿拉丁试剂有限公司)、丙烯酸十八酯(SA, 96%, 武汉远成共创科技有限公司)、过硫酸钾(KPS, AR, 阿拉丁试剂有限公司)、正硅酸乙酯(TEOS, AR, 天津科密欧化学试剂有限公司)、对苯二酚(AR, 阿拉丁试剂有限公司)、MPS(97%, 阿拉丁试剂有限公司)、氨水(NH₃·H₂O, 25%~28%, 杭州高精精细化工有限公司)、碳酸氢钠(NaHCO₃, AR, 杭州高精精细化工有限公司)和乙醇(AR, 杭州高精精细化工有限公司)均直接使用。所有实验均使用实验室自制的去离子水。

1.2 SiO₂ 纳米粒子的制备、表面修饰及其单体分散液的制备

用 Stöber 法制备 SiO₂ 纳米粒子^[10]。称取 80 mL TEOS、800.00 g 乙醇、6 mL 浓 NH₃·H₂O 和 72.00 g 的去离子水,加入夹套反应釜中。在反应温度为 25.0 °C、搅拌速率为 200 r/min 的条件下,反应 24 h,然后将温度升至 60.0 °C,继续搅拌反应 6 h,制得 SiO₂ 纳米粒子乙醇分散液。用 MPS 改性 SiO₂,其反应机理见图 1。具体操作步骤为:称取 200.00 g 新制的 SiO₂ 纳米粒子乙醇分散液(SiO₂ 含量为 2.6 wt%),加至 250 mL 的夹套反应釜中,根据所需的改性程度称取一定量的 MPS,加入反应釜后,升温至 40.0 °C,搅拌反应 48 h,制得 MPS-SiO₂。

2-EHA/SiO₂ 单体分散液的制备方法如下:首先,量取 200 mL 的 MPS-SiO₂ 乙醇分散液加入到 500 mL 的单口旋蒸瓶中,以冰水为冷凝循环水,25.0 °C 和减压条件下进行旋蒸;当蒸出 1/2 的乙醇时,向单口烧瓶中加入 100 mL 的 2-EHA 继续进行

图1 MPS改性 SiO₂ 的反应示意

旋蒸,待乙醇完全蒸出后,抽滤除去溶剂置换过程中产生的沉淀,得到质量分数为 4.0 wt% 的 2-EHA/SiO₂ 单体分散液。

1.3 PAcr/PU/SiO₂ 和 PAcr/PU 纳米复合黏合剂乳液的制备

称取 0.50 g SDS 和 0.50 g NaHCO₃, 溶解于 55.00 g 蒸馏水中, 制得 pH=7.89 的乳化剂水溶液。将 0.22 g MMA、0.11 g MAA、0.31 g SA、0.05 g PCL 二醇、0.22 g IPDI、0.33 g HD、0.15 g HEMA 和 2.00 g 2-EHA/SiO₂ 单体分散液逐一加至 8.00 g 的 2-EHA 中, 制得油相混合液。将油相混合液快速转移至乳化剂水溶液中, 在 40.0 °C、500 r/min 下预乳化 2 min 得到粗乳液, 将粗乳液经过超声处理后, 制得单体细乳液。最后, 将 0.75 g KPS 加入单体细乳液中, 在 70.0 °C 和氮气保护下反应 10 h, 制得 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂乳液。

制备 PAcr/PU 纳米复合黏合剂乳液时, 用 2.00 g 2-EHA 替代 2.00 g 2-EHA/SiO₂, 其它条件与制备 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂乳液一样。

1.4 纳米复合黏合剂胶膜的制备

称取 10.00 g 乳液置于透析袋 ($\overline{M}_n = 3500$) 中透析 72 h, 将透析后的乳液固含量调至 10.0 wt%, 取 5.00 g 乳液, 置于 4.0 cm×4.0 cm 的四氟模具中。将装有乳液的四氟模具置于液氮中淬冷 5 min, 淬冷后的样品用冷冻干燥处理 48 h, 冻干后的样品储存在放有变色硅胶的干燥器中备用。

1.5 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)胶膜的制备

将乳液固含量调至 20.0 wt% 后, 取 3.00 g 乳液, 加入 1.50 g 固含量为 2.9 wt% 的 PTE 增稠剂 (佛山市三水大唐树脂有限公司), 制得黏合剂工作液。将 20.0 cm×26.0 cm 的 PET 薄膜置于等离子体处理设备 (HD-1B, 常州中科常泰等离子体科技有限公司) 中, 在氧气气氛和 200 W 的功率下, 处理 5 min, 制得亲水 PET 膜。将亲水 PET 膜放在自动涂覆机 (K control coater model 202, R K Print Coat Instruments Ltd.) 上, 选取 3 号滚轮 (膜厚为 5 μm), 在 100 mm/min 的条件下涂覆黏合剂工作液, 随后在 100.0 °C 条件下烘焙 2 min, 制得 PET 胶膜。

1.6 测试与表征

单体转化率用重量法测定^[11]。用 Malvern Zetasizer Nano 系列动态光散射仪测定粒子的 Z 均粒径、多分散指数 (PDI) 和 Zeta 电位。用透射电子显微镜 (TEM) 观察 MPS-SiO₂ 的形貌, 并根据 TEM 图统计粒子的数均粒径。用 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 对 SiO₂ 和 MPS-SiO₂ 的微结构进行表征。在氮气气氛下, 用 TA Q2000 差示扫描量热仪 (DSC) 测得 PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂的 DSC 曲线, 温度扫描范围为 -80.0 ~ 240.0 °C, 升温速率为 20.0 °C/min。通过离心加速沉降模拟实验考察乳液贮存稳定性, 具体操作为: 取 8.00 g 乳液置于 10 mL 的离心管中, 将装有乳液的离心管置于高速离心机中, 在 3000 r/min 的转速下离心 15 min。若无沉淀, 则认为该乳液的贮存稳定期为 6 个月。

在 4.0 cm×4.0 cm 的四氟模具中干燥制得乳胶膜样品, 其质量记为 M_0 , g; 将裁剪好的滤纸置于 70.0 °C 的烘箱中干燥 6 h, 称得其质量为 M_1 , g, 将干燥好的乳胶膜装入滤纸袋中, 抽提 72 h, 取出烘干后测得其质量为 M_2 , g, 样品的凝胶率 G 用以下公式计算:

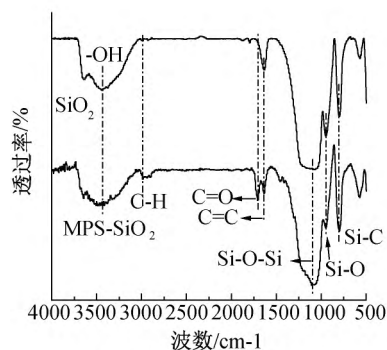
$$G/\% = \frac{M_2 - M_1}{M_0} \times 100.$$

将 PET 胶膜裁剪成 2.5 cm×26.0 cm 的条形样品, 对裁剪好的 PET 胶膜进行面积为 2.5 cm×25.0 cm 平角对接, 并用 2 kg 辊轮对其进行均匀施压, 将其用夹头固定在万能拉伸机上, 拉伸速率设定为 100 mm/min, 得到剪切曲线。将 PET 胶膜制成 2.5 cm×12.5 cm 的条形样品, 然后弯曲制成周长为 98 mm 的标准环形, 使得环形胶带的有胶的一侧向外与标准试验钢板接触, 以 300 mm/min 的速率向上拉, 测定其初粘力值, 取五次实验平均值。将 PET 胶膜制成 2.5 cm×25.0 cm 的条形样品, 对裁剪好的 PET 胶膜进行面积为 2.5 cm×20.0 cm 的 T-剥离制样, 并用 2 kg 辊轮对其进行均匀施压, 在 KJ-1065 系列拉伸机上进行剥离, 剥离速率为 300 mm/min, 测定其剥离力, 取五次实验平均值。

2 结果与讨论

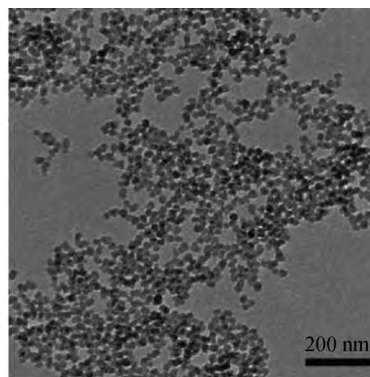
2.1 MPS-SiO₂ 的表征

以 MPS 为偶联剂,对 SiO₂ 纳米颗粒进行表面疏水和乙烯基改性,提高其在疏水单体中的分散性,并使其具备通过表面接枝反应接入聚合物网络的能力。图 2(a)为修饰前后的 SiO₂ 纳米颗粒的 FTIR 谱图。由图 2(a)可知,与未修饰的 SiO₂ 纳米颗粒相比,修饰后的 SiO₂ 纳米颗粒除了在 1100、940 cm⁻¹ 和



(a) SiO₂和MPS-SiO₂的FTIR图

800 cm⁻¹分别出现了 Si—O—Si 的反对称伸缩振动、Si—O 的伸缩振动峰和 Si—C 的伸缩振动峰外,在 2950 cm⁻¹和 1730 cm⁻¹分别出现了 C—H 伸缩振动和 C=O 的伸缩振动等来自于 MPS 的吸收峰,说明 MPS 已成功地通过硅氧烷的水解-缩合反应偶联到 SiO₂ 的表面^[12],制得了 MPS-SiO₂。图 2(b)为 MPS-SiO₂ 的 TEM 图。由图 2(b)可知,MPS-SiO₂ 分散性好,粒子尺寸均一,统计其数均粒径为 (27±3) nm。



(b) MPS-SiO₂TEM图

图 2 SiO₂ 和 MPS-SiO₂ 的 FTIR 图以及 MPS-SiO₂ 的 TEM 图

2.2 MPS-SiO₂ 用量对 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂颗粒特征及乳液稳定性的影响

表 1 列出了 MPS-SiO₂ 用量对单体转化率、纳米复合黏合剂的粒径、PDI 和 Zeta 电位以及乳液储存稳定性的影响。由表 1 可知,在本文涉及的各体系中,聚合反应都能顺利进行,最终转化率均达到了 90%左右。与不加 MPS-SiO₂ 的体系相比,添加 MPS-SiO₂ 后制得的纳米黏合剂颗粒粒径有所增加。这可能是由于向单体相引入 MPS-SiO₂ 会引起油相黏度上升,增加超声分散的难度,从而导致单体液滴和颗粒尺寸的增加。由 Zeta 电位结果可知,不同 SiO₂ 含量的纳米复合黏合剂颗粒表面都带较高的负电荷,能通过静电作用提升粒子的胶体稳定性。这得到了纳米复合黏合剂乳液离心加速沉降实验结果的支持(图 3)。图 3(a)为离心前乳液样品,可看

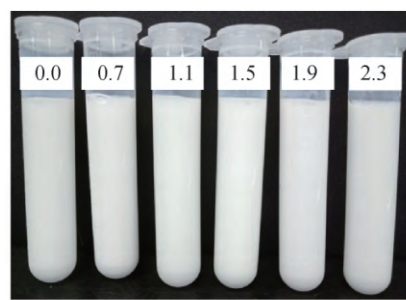
到乳液为乳白色,无分层絮凝现象出现,表明离心前乳液稳定性良好;图 3(b)为离心后的乳液样品,可看到离心管底部没有出现沉淀,并且乳液无分层,絮凝现象,说明乳液具有好的储存稳定性。

表 1 不同 MPS-SiO₂ 用量下单体转化率,纳米复合黏合剂粒子的粒径、PDI 和 Zeta 电位以及乳液储存稳定性

MPS-SiO ₂ 用量/wt%	转化率/%	粒径/nm	PDI	Zeta 电位/mV	储存稳定性/月
0.0	90	129	0.175	-47.3	大于 6
0.7	91	137	0.144	-42.8	大于 6
1.1	89	144	0.116	-43.9	大于 6
1.5	92	147	0.136	-43.7	大于 6
1.9	92	146	0.127	-42.9	大于 6
2.3	91	148	0.131	-43.4	大于 6



(a) 离心前



(b) 离心后

图 3 离心前后不同 MPS-SiO₂ 用量的纳米复合黏合剂乳液的照片

2.3 MPS-SiO₂ 用量对 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂交联程度的影响

图4是PAcr/PU/SiO₂纳米复合黏合剂的凝胶率与MPS-SiO₂用量的关系图。HEMA能同时参与自由基聚合与聚加成反应,可看作含有双键和羟基的3官能度单体,其会在纳米复合黏合剂内部形成交联的聚合物网络。由图4可知,PAcr/PU纳米复合黏合剂的凝胶率已高达87%。MPS-SiO₂表面含多个双键,作为颗粒交联剂,其亦能通过接枝反应,参与聚合物网络的形成。因此,当向体系中加入0.7~2.3 wt%的MPS-SiO₂后,制得的PAcr/PU/SiO₂纳米复合黏合剂的凝胶率升高至90%。

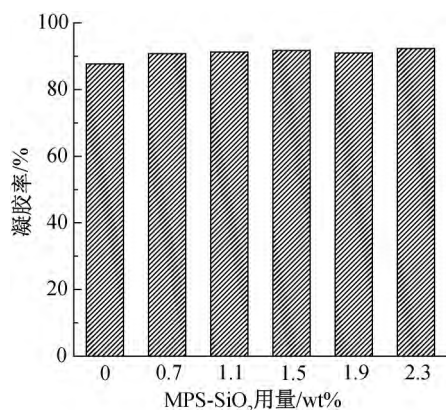


图4 不同MPS-SiO₂用量条件下PAcr/PU/SiO₂纳米复合黏合剂的凝胶率

2.4 MPS-SiO₂ 用量对 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂聚合物热性能的影响

图5为不同MPS-SiO₂用量条件下制得的PAcr/PU/SiO₂纳米复合黏合剂聚合物的DSC曲线。由图5可知,PAcr/PU纳米复合黏合剂聚合物的玻璃化转变温度(T_g)为-26.6℃,MPS-SiO₂的加入促使PAcr/PU/SiO₂纳米复合黏合剂内部交联程度上升,聚合物链段的运动受限;并且SiO₂本身作为硬物质的存在,也会限制聚合物链的运动能力,从而使得 T_g 升高至-17.5℃。随MPS-SiO₂用量增加,聚合物链段受限程度增加,使黏合剂聚合物的 T_g 进一步升高。

2.5 MPS-SiO₂ 用量对 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂粘接性能的影响

2.5.1 涂胶工艺参数的确定

以PAcr/PU/SiO₂-0.7(MPS-SiO₂质量占总单体质量的0.7 wt%)纳米复合黏合剂为代表性黏合剂,研究了涂胶量和烘焙温度对胶膜强度的影响。图6中(a)和(b)分别为不同涂胶量条件下制得的PAcr/PU/SiO₂-0.7纳米复合胶黏剂胶膜的剪切应

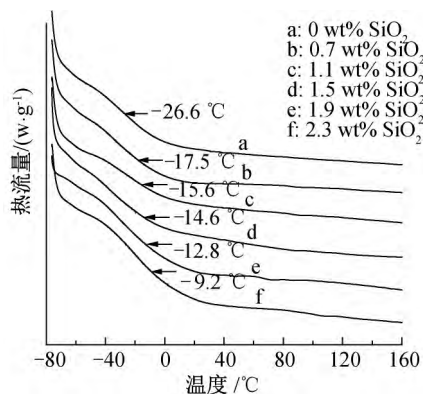
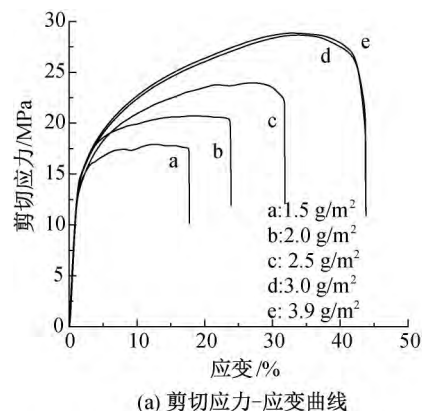
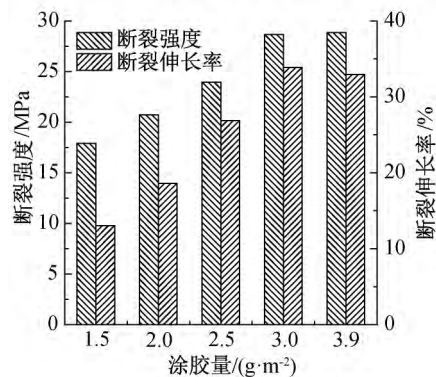


图5 不同MPS-SiO₂用量条件下制得的PAcr/PU/SiO₂纳米复合黏合剂聚合物的DSC曲线

力-应变曲线以及断裂强度和断裂伸长率。由图6(b)可知,在1.5~3.0 g/m²的范围内,随涂胶量的增加,剪切强度和断裂伸长率均逐渐增加;进一步增加涂胶量,剪切强度和断裂伸长率趋于稳定。上述结果说明3.0 g/m²的涂胶量已能在基材间形成均匀的胶膜,赋予胶膜稳定的强度。



(a) 剪切应力-应变曲线

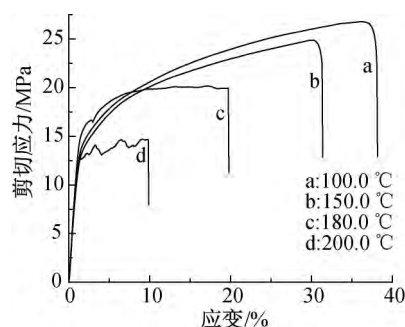


(b) 断裂强度和断裂伸长率

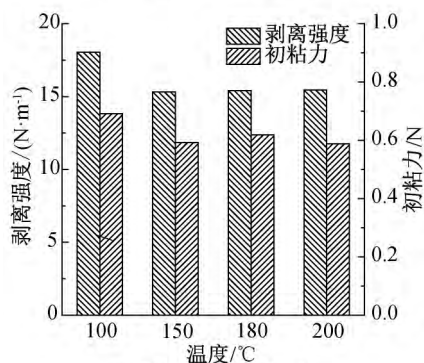
图6 不同涂胶量条件下PAcr/PU/SiO₂-0.7胶黏剂胶膜的剪切应力-应变曲线以及断裂强度和断裂伸长率

图7展示了不同烘焙温度下PAcr/PU/SiO₂-0.7胶黏剂胶膜的剪切强度-应变曲线以及剥离强度和初粘力。其中,图7(a)为不同烘焙温度下PAcr/PU/SiO₂-0.7黏合剂胶膜的剪切应力-应变曲线。研究发现在烘焙温度为100.0℃条件下,制

得的胶膜兼具较好的内聚力和界面结合力,胶膜剪切强度和断裂伸长率最高,该胶膜的破坏方式为内聚破坏。由图 7(a)可知,随烘焙温度的上升,剪切强度和断裂伸长率均显著下降,且胶膜的破坏方式转变为界面破坏。这是因为随烘焙温度上升,胶膜内残留的羧基、羟基、胺基等极性基团有可能进一步发生反应,使得黏合剂聚合物交联程度增加,内聚力上升,但是黏合剂的黏性下降,导致其与基体的界面结合力下降,进而使得剪切强度下降。图 7(b)为烘焙温度对剥离强度、初粘力的影响。与胶膜的剪切强度类似,随烘焙温度升高,胶膜的剥离强度和初粘力均呈现下降趋势。这与较高的烘焙温度下,黏合剂聚合物交联程度增加、黏性下降相关。综上,优选 100.0 °C 为胶膜的烘焙温度。



(a) 剪切应力-应变曲线



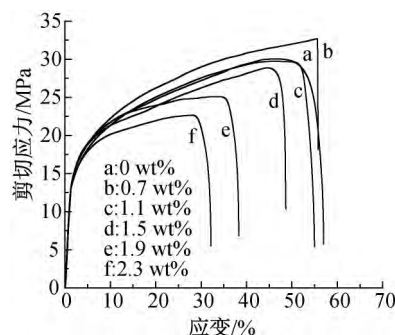
(b) 剥离强度和初粘力

图 7 不同烘焙温度下 PAcr/PU/SiO₂-0.7 胶黏剂胶膜的剪切强度-应变曲线以及剥离强度和初粘力

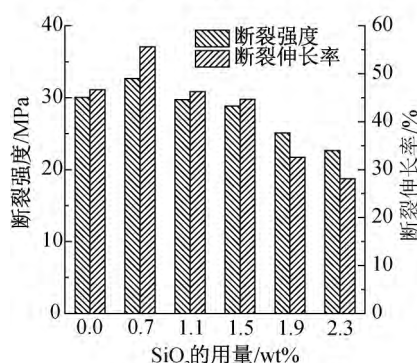
2.5.2 MPS-SiO₂ 用量对胶膜剪切强度的影响

图 8 中(a)和(b)分别为不同 MPS-SiO₂ 用量条件下制备的胶膜的剪切应力-应变曲线以及断裂强度和断裂伸长率。由图 8(b)可知,随 MPS-SiO₂ 用量上升,胶膜的断裂强度和断裂伸长率呈现先上升后下降的趋势。与不加 MPS-SiO₂ 的胶膜相比,使用 0.7 wt% 的 MPS-SiO₂ 的胶膜的断裂强度和断裂伸长率分别增加了 8.7% 和 20.0%。这是因为 MPS-SiO₂ 能参与聚合物网络的形成,提高胶膜的交联程度(图 4),进而通过提升胶膜的内聚力,使胶

膜的剪切强度和断裂伸长率。但过高的 MPS-SiO₂ 用量会使得黏合剂聚合物的黏性下降,因此,随 MPS-SiO₂ 用量升高,胶膜的断裂强度和断裂伸长率下降。



(a) 剪切应力-应变曲线



(b) 断裂强度和断裂伸长率

图 8 不同 MPS-SiO₂ 用量下黏合剂胶膜的剪切强度-应变曲线及其断裂强度和断裂伸长率

2.5.3 MPS-SiO₂ 用量对黏合剂初粘力和剥离强度的影响

图 9 为不同 MPS-SiO₂ 用量条件下制得的黏合剂胶膜的初粘力和剥离强度。不含 MPS-SiO₂ 的 PAcr/PU 黏合剂的初粘力为 0.64 N,剥离强度为 17.69 N/m;添加 0.7 wt% MPS-SiO₂ 的黏合剂的剥离强度上升了 5.1%,但初粘力下降了 4.7%。随 MPS-SiO₂ 用量进一步上升,黏合剂聚合物的交联程度进一步增加,且刚性组分也增加,使得黏合剂的剥离强度和初粘力有一定程度的下降。

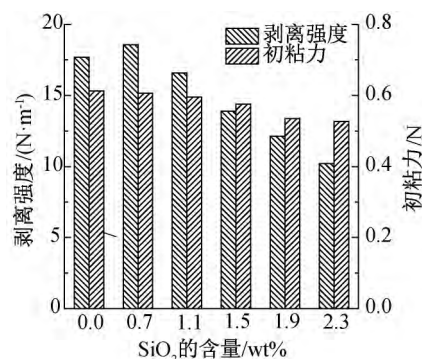


图 9 不同 MPS-SiO₂ 用量下黏合剂的剥离强度和初粘力

3 结 论

本文采用细乳液聚合一步制备了 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂乳液,系统研究了 MPS-SiO₂ 用量对黏合剂的颗粒特征、热性能和粘接性能的影响。具体结论如下:

a)不同 MPS-SiO₂ 用量的体系均有较好的胶体稳定性,最终转化率在 90%左右;与不加 MPS-SiO₂ 的黏合剂颗粒相比,添加 MPS-SiO₂ 的黏合剂颗粒尺寸有所增加;不同 MPS-SiO₂ 用量的黏合剂颗粒表面均带较高的负电荷,粒子间静电斥力大,乳液储存稳定性好。

b)MPS-SiO₂ 能参与黏合剂聚合物网络的形成,起到颗粒交联点的作用,使得黏合剂的交联程度上升,聚合物分子链运动受限程度增加, T_g 上升。

c)当涂胶量为 3.0 g/m²、烘焙温度为 100.0 °C 时,黏合剂胶膜的综合粘接性能较好;添加 0.7 wt% 的 MPS-SiO₂ 后,胶膜的内聚力提高,使得胶膜断裂强度、断裂伸长率和剥离强度分别提高了 8.7%、20.0%和 5.1%,获得了较优的综合粘接性能。

参考文献:

- [1] Udagama R, Degrandi-Contraires E, Creton C, et al. Synthesis of acrylic — polyurethane hybrid latexes by miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications [J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (8): 2632-2642.
- [2] Yi T, Ma G, Hou C, et al. Polyurethane — acrylic hybrid emulsions with high acrylic/polyurethane ratios: Synthesis, characterization, and properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(8): 1872-1887.
- [3] Khan U, May P, Porwal H, et al. Improved adhesive strength and toughness of polyvinyl acetate glue on addition of small quantities of graphene [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5 (4): 1423-1428.
- [4] Daniloska V, Keddle J L, Asua J M, et al. MoS₂

nanoplatelet fillers for enhancement of the properties of waterborne pressure-sensitive adhesives [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (24): 22640-22648.

- [5] Malaki M, Hashemzadeh Y, Tehrani A F. Abrasion resistance of acrylic polyurethane coatings reinforced by nano — silica [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 125(28): 507-515.
- [6] Malaki M, Hashemzadeh Y, Karevan M. Effect of nano — silica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101(24): 477-485.
- [7] Ye H, Zhu L, Li W, et al. Constructing fluorine — free and cost-effective superhydrophobic surface with normal-alcohol-modified hydrophobic SiO₂ nanoparticles [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 9(1): 858-867.
- [8] 董永兵,周艳明,吉轩,等.纳米 SiO₂ 改性水性聚氨酯胶粘剂的制备及性能 [J]. *中国胶粘剂*, 2017, 26(11): 23-27.
- [9] 吴立霞,许戈文,黄毅萍.聚氨酯/丙烯酸酯/纳米 SiO₂ 核壳型乳液的合成及表征 [J]. *精细化工*, 2013, 30(10): 1086-1091.
- [10] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26 (1): 62-69.
- [11] Yao J, Cao Z H, Shang Y, et al. Preparation of polymeric/inorganic nanocomposite particles in miniemulsions: II. Narrowly size — distributed polymer/SiO₂ nanocomposite particles [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 530: 104-116.
- [12] Qi D M, Liu C H, Chen Z J, et al. In situ emulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate in the presence of SiO₂ with various surface coupling densities [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2015, 293(2): 463-471.

(责任编辑:刘国金)