



# 聚丙烯酸酯/聚氨酯/SiO<sub>2</sub> 纳米复合黏合剂的 细乳液法制备及其粘接性能

王宁宁<sup>1</sup>, 高峰<sup>1</sup>, 陈智杰<sup>1</sup>, 叶凤莲<sup>2</sup>, 戚栋明<sup>1</sup>, 曹志海<sup>1</sup>

(1. 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;

2. 浙江海泰新材料有限公司, 浙江 金华, 321100)

**摘要:** 以表面乙烯基修饰的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子为无机组分, 以丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸 2-羟乙酯为自由基共聚单体, 以异氟尔酮二异氰酸酯和聚己内脂二醇为聚氨酯(PU)预聚单体, 采用细乳液聚合法一步制备聚丙烯酸酯(PAcr)/PU/SiO<sub>2</sub> 纳米复合黏合剂, 同时以细乳液聚合法制备的 PAcr 和 PAcr/PU 黏合剂作为参照。利用动态光散射、红外光谱、力学性能测试和差示扫描量热等手段对黏合剂的组成、粒子的颗粒特征、粘接性能和热性能等进行表征, 系统比较了上述三类黏合剂的差异。结果表明: 引入 PU 和 SiO<sub>2</sub> 组分能显著提升黏合剂的粘接性能, PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 纳米复合黏合剂胶膜强度最高, 初粘力和剥离力间能达到较好的平衡。

**关键词:** 细乳液聚合; 黏合剂; 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) 05-0308-06

## Preparation of polyacrylate/polyurethane/SiO<sub>2</sub> nanocomposite adhesives through miniemulsion polymerization and their bonding performance

WANG Ningning<sup>1</sup>, GAO Feng<sup>1</sup>, CHEN Zhijie<sup>1</sup>, YE Fenglian<sup>2</sup>, QI Dongming<sup>1</sup>, CAO Zhihai<sup>1</sup>

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

2. Zhejiang Haitai New Materials Co., Ltd., Jinhua 32100, China)

**Abstract:** In this paper, polyacrylate (PAcr)/polyurethane (PU)/SiO<sub>2</sub> nanocomposite adhesives were conveniently prepared with miniemulsion polymerization method by using SiO<sub>2</sub> nanoparticles modified with surface vinyl as the inorganic component, isooctyl acrylate, methyl methacrylate, methacrylic acid, and 2-hydroxyethyl methacrylate as the free radical comonomers, isoflurone diisocyanate and polycaprolactone glycol as the PU pre-polymerized monomers. Meanwhile, PAcr and PAcr/PU adhesives prepared with miniemulsion polymerization method were used as the reference adhesives. The composition, particle features, bonding performance and thermal performance of the above three kinds of adhesives were characterized by dynamic light scattering, Fourier transform infrared spectroscopy, mechanical properties test, and differential scanning calorimetry. At the same time, their differences were systematically compared. The results indicated that, the adhesive performance of PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> nanocomposite adhesive was significantly improved by introducing PU and SiO<sub>2</sub>. The PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> nanocomposite adhesives displayed the highest film strength, and its initial adhesion and peeling force could reach a good balance.

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

收稿日期: 2018-09-29 网络出版日期: 2018-11-02

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

## 0 引言

水性聚丙烯酸酯(PAcr)黏合剂具有配方简单、粘接范围广、成本低、绿色环保等优点,已被广泛用于塑料薄膜、织物、金属箔片和纸张等各种材料的粘接,但水性 PAcr 黏合剂仍存在粘结性和胶膜强度不如溶剂型 PAcr 黏合剂的缺陷<sup>[1-2]</sup>。目前,已有利用聚氨酯(PU)来改善水性 PAcr 黏合剂粘接性能的报道,通过 PU 与 PAcr 的复合,利用两者各自的特点,能制备兼具良好粘接性和高剥离强度的 PAcr/PU 复合黏合剂<sup>[3-5]</sup>。另一方面,亦有学者通过引入无机粒子,来增强黏合剂粘接性能的报道<sup>[6-8]</sup>。Khan 等<sup>[6]</sup>以四氢呋喃为溶剂,实现了聚醋酸乙酯和石墨烯纳米片的复合,制得粘接强度和韧性均较好的纳米复合黏合剂。Danilowska 等<sup>[7]</sup>研究发现,MoS<sub>2</sub> 纳米片在一定程度上能提升 PAcr/PU 复合黏合剂的粘接性能和胶膜的机械强度。上述研究推动了水性有机/无机复合黏合剂领域的发展,但上述研究中有有机/无机材料的复合均通过简单共混的方式,制得的有机/无机复合型黏合剂还存在无机组分分布不均匀的问题。

通过无机颗粒表面的接枝反应,使无机和聚合物组分经化学键连接,能改善两组分的相容性,提高无机组分在聚合物基体中的分散性,有望获得更优异的综合粘接性能。吴立霞等<sup>[9]</sup>在 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 纳米复合黏合剂的制备方面做了有益的尝试,他们以表面乙烯基修饰的 SiO<sub>2</sub> 为无机组分,采用乳液聚合制备了以 PU 为壳、PAcr/SiO<sub>2</sub> 为核的核壳型粒子。化学接枝的 SiO<sub>2</sub> 能均匀地分布在 PAcr 基体中,一定程度上提升了黏合剂的粘接性能,但该研究中 PU 预聚物需预先制备,合成过程复杂,且 PU 与 PAcr 组分存在一定程度的相分离。

本文以表面乙烯基修饰的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子为无机组分,丙烯酸酯为主单体,添加聚酯二元醇、异佛尔酮二异氰酸酯和含羟基的丙烯酸酯单体,在细乳液聚合体系中,通过同时进行的自由基共聚合和聚加成反应,并经无机颗粒表面的接枝反应,一步制备化学链接的 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 纳米复合黏合剂。从化学组成、颗粒特征、粘接性能和热性能等角度,系统比较了 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 三类黏合剂的差异,分析 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 纳米复合黏合剂的综合粘接性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品

甲基丙烯酸甲酯(MMA, AR, 杭州高精精细化工

有限公司)使用前减压蒸馏除阻聚剂,甲基丙烯酸(MAA, 98%, 上海展云化工有限公司)、丙烯酸异辛酯(2-EHA, 99%, 阿拉丁试剂有限公司)和甲基丙烯酸 2-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。聚己内脂二醇(PCL 二醇,  $M_n = 1000$  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。异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI, 99%, 阿拉丁试剂有限公司)、正十六烷(HD, 98%, 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)、过硫酸钾(KPS, AR, 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)、对苯二酚(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)、氨水(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, 25%~28%, 杭州高精精细化工有限公司)、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS, 97%, 阿拉丁试剂有限公司)、乙醇(AR, 杭州高精精细化工有限公司)和碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>, 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 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的制备、表面修饰及其单体分散液的制备

采用 Stöber 法制备 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子<sup>[10]</sup>。首先,取 800.00 g 乙醇、80 mL TEOS、72.00 g 去离子水和 6 mL 浓 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, 加到夹套反应釜中。在 25.0 °C 和搅拌速率为 200 r/min 的条件下,反应 24 h, 然后升温至 60.0 °C, 再反应 6 h, 制得所需粒径的 SiO<sub>2</sub> 粒子。称取 200.00 g 新制的 SiO<sub>2</sub> 乙醇分散液, 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 改性的 SiO<sub>2</sub> 粒子, 简称 MPS-SiO<sub>2</sub>。

2-EHA/SiO<sub>2</sub> 单体分散液的制备方法: 首先将 200 mL 的 MPS-SiO<sub>2</sub> 的乙醇分散液加到 500 mL 的单口旋蒸瓶中, 以冰水为冷凝水, 在减压、25.0 °C 的条件下进行旋蒸; 然后在蒸出 1/2 的乙醇时, 添加 100 mL 的 2-EHA 继续进行旋蒸, 直至将乙醇完全蒸出; 最后通过抽滤去除溶剂置换过程中产生的沉淀, 得到稳定的 MPS-SiO<sub>2</sub> 的 2-EHA 分散液。

### 1.3 PAcr 乳液的制备

称取 0.50 g 的 SDS, 溶解于 55.00 g 去离子水中, 制得乳化剂水溶液; 将 0.11 g MAA、0.22 g MMA 和 0.33 g HD 加到 10.00 g 2-EHA 中, 得到油相溶液。将油相溶液加到乳化剂水溶液中, 向经

预乳化和超声处理制得的单体细乳液添加 0.75 g 水溶性引发剂 KPS, 在 70.0 °C 和氮气保护下反应 10 h, 制得 PAcr 乳液。

#### 1.4 PAcr/PU 乳液的制备

称取 0.50 g SDS 和 0.50 g NaHCO<sub>3</sub>, 溶解于 55.00 g 蒸馏水中, 制得弱碱性乳化剂水溶液; 将 0.11 g MAA、0.22 g MMA、0.22 g IPDI、0.05 g PCL、0.15 g HEMA、0.31 g SA 和 0.33 g HD 加入到 10.00 g 的 2-EHA 中, 制得油相溶液。将油相溶液加到乳化剂水溶液中, 经预乳化和超声处理后制得单体细乳液, 再向单体细乳液添加 0.75 g KPS, 在氮气保护下, 70.0 °C 的反应温度下反应 10 h, 制得 PAcr/PU 乳液。

#### 1.5 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 乳液的制备

称取 0.50 g SDS 和 0.50 g NaHCO<sub>3</sub>, 溶解于 55.00 g 蒸馏水中, 制得弱碱性乳化剂水溶液。称取 0.11 g MAA、0.22 g MMA、0.22 g IPDI、0.05 g PCL、0.15 g HEMA、0.31 g SA、0.33 g HD 和 2.00 g 2-EHA/SiO<sub>2</sub> 单体分散液, 加至 8.00 g 2-EHA 中, 制得油相分散液。将油相溶液加到乳化剂水溶液中, 经预乳化和超声处理后, 制得单体细乳液。最后, 向单体细乳液添加 0.75 g KPS, 在 70.0 °C 和氮气保护下反应 10 h, 制得 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 乳液。

#### 1.6 黏合剂固体样品的制备

称取 10.00 g 乳液置于透析袋( $M_n=3500$  g/mol) 中透析 72 h, 将透析后的乳液固含量调至 10.00 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机 (Lab-1C-80E, 北京博医康实验仪器有限公司) 干燥 48 h, 干燥后的样品储存在干燥器内备用。

#### 1.7 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)胶膜的制备

将乳液固含量调至 20.00 wt% 后, 取 3.00 g 乳液, 加入 1.50 g 固含量为 2.90 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 PET 薄膜裁剪成 20.0 cm×26.0 cm 的样片, 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, 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。

#### 1.8 测试与表征

用 Malvern Zetasizer Nano 系列动态光散射仪测定纳米粒子的 Z 均粒径和多分布指数 (PDI)。单体转化率的测量步骤如下: 向预先称重的铁坩埚 (质量为  $m_1$ , g) 中加入一定质量的乳液, 称得总质量为  $m_2$ , g; 待适量的阻聚剂 (对苯二酚水溶液) 加入坩埚中后, 将装有样品的坩埚置于 80.0 °C 的烘箱中, 干燥至恒重后称得质量计为  $m_3$ , g。转化率  $C$  根据下式<sup>[11]</sup>进行计算:

$$C/\% = \frac{\frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times m_T - m_s}{m_M} \times 100,$$

其中:  $m_T$  为反应体系的总质量, g;  $m_s$  为反应体系中不挥发组分的质量, g;  $m_M$  为反应体系中单体的总质量, g。

用 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪测得 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 三种黏合剂的红外谱图。在氮气气氛下, 用 TA Q2000 差示扫描量热仪测得 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 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。

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 滚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, 取五次实验的平均值。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 形剥离制样, 并用 2 公斤滚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, 取五次实验的平均值。

选取在 4.0 cm×4.0 cm 的四氟板中制备的乳胶膜样品, 测定其质量为  $M_0$ , 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  $G$  计算公式如下:

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

2 结果与讨论

2.1 黏合剂乳液的制备

采用细乳液聚合制备黏合剂粒子,单体细乳液的制备及其聚合反应过程见图 1。制备纯 PAcr 黏合剂粒子的聚合机理较为简单,即为丙烯酸脂类单体的自由基共聚合反应。相对而言,制备 PAcr/PU 黏合剂粒子的反应较为复杂,丙烯酸酯类单体的自由基共聚合反应与异氰酸酯和 PCL 二醇的聚加成反应同时进行。为提高黏合剂的内聚力,引入了一定量含羟基的乙烯基单体 HEMA,其分子中所含的羟基能参与聚加成反应,乙烯基能参与自由基共聚合反应。由于 HEMA 的加入,PU 组分在黏合剂粒子内部以多种形式存在,包括简单的物理共混、接枝和交联(图 1)<sup>[12]</sup>。在 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 纳米复合黏合剂粒子中,表面乙烯基修饰的 SiO<sub>2</sub> 粒子通过接枝反应化学接入 PAcr 和 PU 构成的网络中,形成一定数量的颗粒交联点(图 1)。

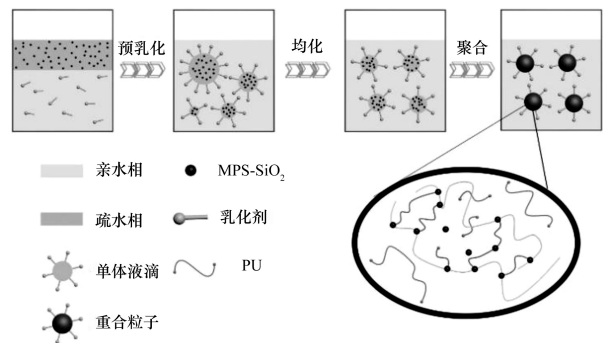


图 1 单体细乳液的制备及其聚合反应示意

在本文涉及的三类体系中,聚合反应均能顺利进行,各体系的最终转化率接近或超过 90%(表 1)。反应前后体系均未出现凝胶状产物,说明体系的胶体稳定性良好。此外,所制乳液具有优异的储存稳定性,放置 6 个月未出现明显的沉淀、分层、絮凝或变色等现象。由表 1 可知,纯 PAcr 黏合剂粒子的 Z 均粒径为 104 nm,向体系引入 IPDI 和 PCL 二醇,制得的 PAcr/PU 黏合剂粒子的粒径显著增加到 128 nm,进一步引入 SiO<sub>2</sub> 粒子后制得的 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 纳米复合粒子的粒径增加至 147 nm。一方面,由于 PCL 二醇及 SiO<sub>2</sub> 组分的引入,单体相的黏度有所上升,使得超声分散难度增加,最终导致单体液滴尺寸及最终的黏合剂粒子尺寸的增加;另一方面,IPDI 分子中的 NCO 基团较为活泼,加入 IPDI 后引起的副反应会导致粒子稳定性下降,进而导致黏合剂粒子的尺寸增加。为抑制 IPDI 的副反应,提

高反应体系的稳定性,需向体系引入一定量的 pH 缓冲剂 NaHCO<sub>3</sub>,确保聚合反应始终在近中性的条件下进行。PU 和 SiO<sub>2</sub> 组分的引入对黏合剂粒子的尺寸分布影响不大,各体系制得的黏合剂粒子 PDI 均在 0.290 左右。

表 1 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 的乳胶性能

样品名称	PU/ wt%	2-EHA/ SiO <sub>2</sub> 分散液/g	粒径 /nm	PDI	C /%	G /%
PAcr	0	0	104	0.293	87	3
PAcr/PU	3.96	0	128	0.293	90	88
PAcr/PU/SiO <sub>2</sub>	3.96	2.00	147	0.289	92	91

图 2 为 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂粒子的红外谱图。由图 2 可知,PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂粒子的谱线中,NCO 基团在 2260 cm<sup>-1</sup>处的特征吸收峰消失,说明 IPDI 已经反应完全<sup>[12]</sup>。此外,PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂粒子的谱线上,3370、1730、1554 和 1240 cm<sup>-1</sup>处分别出现了 N—H 的伸缩振动峰、C=O 的伸缩振动峰、C—N 伸缩振动和 N—H 的弯曲振动峰以及 C—O 的伸缩振动峰,表明形成了一NHCOO—基团。

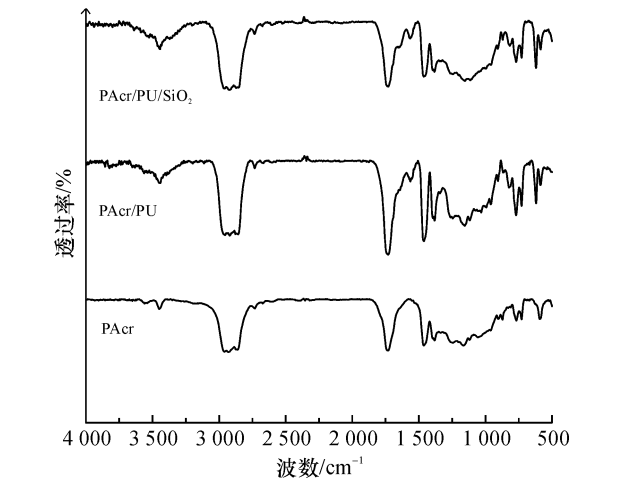


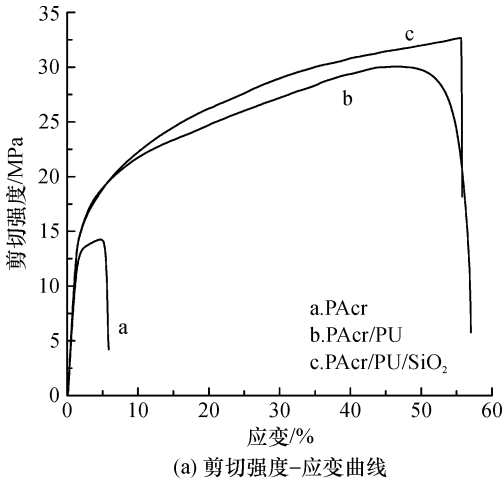
图 2 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂粒子的红外光谱图

为表征 PU 预聚体和 MPS-SiO<sub>2</sub> 的加入对黏合剂交联程度的影响,测定了三种黏合剂的凝胶率,结果见表 1。纯 PAcr 黏合剂的凝胶率仅为 3%,加入了 IPDI、HEMA 和 PCL 二醇后,PAcr/PU 黏合剂的凝胶率显著增加至 88%。由此可见,PU 组分的引入能在黏合剂粒子内部高效地形成交联的聚合物网络。如前所述,MPS-SiO<sub>2</sub> 粒子能通过表面接枝反应,形成颗粒交联点,因此与 PAcr/PU 黏合剂相比,PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂的凝胶率进一步升高。

2.2 黏合剂的粘接性能

2.2.1 胶膜的剪切强度

图 3(a)是 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂胶膜的剪切强度-应变曲线,图 3(b)为三种黏合剂胶膜的断裂强度和断裂伸长率。由图 3 可知,在进行剪切时,纯 PAcr 黏合剂由于分子间作用力弱,聚合物链与链之间易解离,黏合剂层会发生内聚破坏,所以该胶膜的断裂强度和断裂伸长率均很低。与 PAcr 相比,PAcr/PU 黏合剂胶膜的断裂强度和断裂伸长率均显著提高,分别为 PAcr 胶膜的 2.1 倍和 9.8 倍。这主要是由于 PU 与 PAcr 组分通过化学键链接,形成交联网络结构,内聚力上升,胶



膜抵抗剪切作用的能力增强,使得断裂强度增加。聚合物网络中,PAcr 分子链较为柔顺,另外,与小分子交联剂相比,PU 形成的交联点间分子链较长,因此,虽然 PAcr/PU 黏合剂的凝胶率较高,但其仍具有较好的韧性,能获得较高的断裂伸长率<sup>[13]</sup>。与 PAcr/PU 胶膜相比,PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 胶膜的断裂强度增大 8.7%,断裂伸长率增大 20.0%。这主要是因为引入的 MPS-SiO<sub>2</sub> 能通过表面接枝反应接入聚合物网络,形成一定数量的颗粒交联点,能在一定程度上提升胶膜的内聚力。此外,引入无机颗粒本身亦能一定程度上提升胶膜的强度。

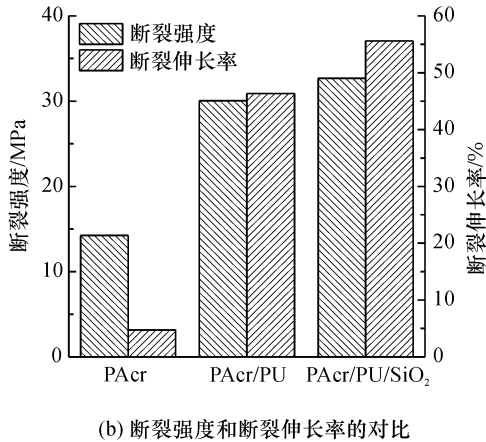


图 3 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂胶膜的剪切强度—应变曲线及断裂强度和断裂伸长率的对比

2.2.2 黏合剂的初粘力和剥离力

图 4 是 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 三种黏合剂的初粘力和剥离力。初粘力主要由软单体决定,而剥离力主要依赖于胶膜的内聚力。纯 PAcr 黏合剂是由丙烯酸酯类软单体聚合而来,其分子链间作用力小,内聚力弱,故在三种黏合剂中,其初粘力最高,剥离力最低。而 PAcr/PU 黏合剂存在交联结构,导致其分子链运动受限,粘附力下降,内聚力上升,在三种黏合剂中其初粘力和剥离力均居中。对于 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂,MPS-SiO<sub>2</sub> 的加入起到了类似于硬单体的作用,使其粘附力下降,而又因 MPS-SiO<sub>2</sub> 形成的颗粒交联点,提升了胶膜的内聚力,故该黏合剂的初粘力最小,但剥离力最大。

2.3 黏合剂的热性能

图 5 为 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂的 DSC 曲线。由图 5 可知,PAcr 黏合剂的玻璃化转变温度( $T_g$ )为 -32.9 °C,PU 的加入促使 PAcr/PU 黏合剂内部形成交联网络结构,导致链段运动受限程度增加,使得 PAcr/PU 黏合剂的  $T_g$  上

升至 -22.4 °C。对于 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂而言,除了引入 PU 引起的交联作用外,MPS-SiO<sub>2</sub> 作为硬组分本身会限制聚合物链段的运动能力,此外,MPS-SiO<sub>2</sub> 还会参与形成交联网络,进一步提升黏合剂聚合物链段运动的受限程度,因此 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂的  $T_g$  进一步上升至 -19.8 °C。但须指出的是,PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂的  $T_g$  仍远低于室温,因此其能体现出较优的综合粘接性能。

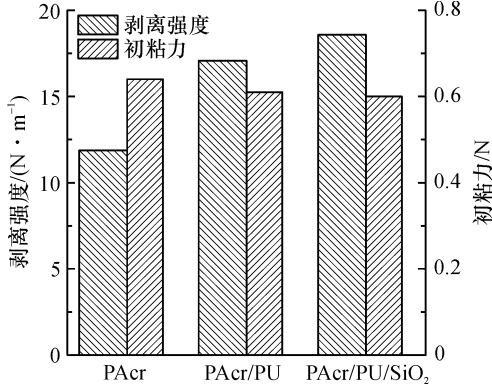


图 4 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂的初粘力和剥离强度

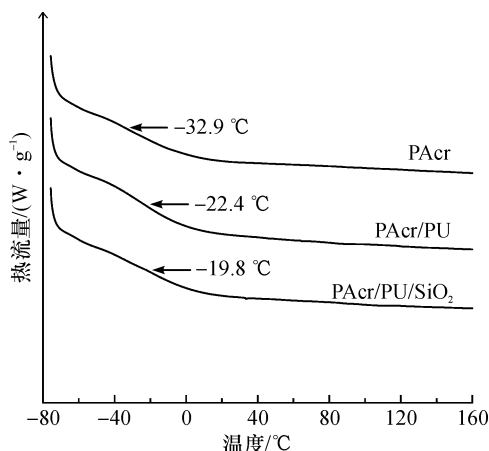


图5 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂的 DSC 曲线

### 3 结 论

本文利用细乳液聚合法制备 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 三种纳米黏合剂乳液,系统研究了不同黏合剂粒子的颗粒特征、微结构、凝胶率等结构参数以及黏合剂的剪切强度、初黏力和剥离力等粘接性能,主要研究结果如下:

a) 引入 IPDI、PCL 二元醇、HEMA 和 MPS-SiO<sub>2</sub> 等组分后,黏合剂的凝胶率显著增加,说明黏合剂粒子内成功形成了交联的网络结构。

b) 与 PAcr 黏合剂胶膜相比,PAcr/PU 黏合剂胶膜的断裂强度和断裂伸长率分别提升了 2.1 倍和 9.8 倍,PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂在 PAcr/PU 黏合剂胶膜的基础上进一步提升了 8.7% 和 20.0%。

c) 引入 PU 和 SiO<sub>2</sub> 组分能一定程度上提升黏合剂的剥离强度,降低黏合剂的初黏力,总体而言,PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂具有较优的综合粘接性能。PAcr/PU/SiO<sub>2</sub> 黏合剂优异的性能可归咎于 PU 和 SiO<sub>2</sub> 通过接枝反应化学链接到交联网络中,提高了各组分的相容性和分散均匀性。

### 参考文献:

- [1] Zhao C, Shen Y Z, Du C W et al. Evaluation of waterborne coating for controlled-release fertilizer using wurster fluidized bed [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(20): 9644-9647.
- [2] Barbour M. Waterborne & solvent based acrylics and their end user applications [M]. New York: Wiley, 1996:142-149.
- [3] Daniloska V, Carretero P, Tomovska R, et al. High-performance adhesives resulting from spontaneous

formation of nanogels within miniemulsion particles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6 (5): 3559-3567.

- [4] 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.
- [5] Lopez A, Degrandi-Contraires E, Canetta E, et al. Waterborne polyurethane-acrylic hybrid nanoparticles by miniemulsion polymerization: Applications in pressure-sensitive adhesives [J]. Langmuir, 2011, 27 (7): 3878-3888.
- [6] 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.
- [7] Daniloska V, Keddie J L, Asua J M, et al. MoS<sub>2</sub> nanoplatelet fillers for enhancement of the properties of waterborne pressure-sensitive adhesives [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6 (24): 22640-22648.
- [8] Diaconu G, Micusik M, Bonnefond A, et al. Macroinitiator and macromonomer modified montmorillonite for the synthesis of acrylic/MMT nanocomposite latexes [J]. Macromolecules, 2009, 42 (9): 3316-3325.
- [9] 吴立霞,许戈文,黄毅萍.聚氨酯-丙烯酸酯/纳米 SiO<sub>2</sub> 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] 陈群.含 SiO<sub>2</sub> 的细乳液聚合体系中纳米复合粒子形成效率和颗粒特征的调控[D].杭州:浙江理工大学, 2017:28-29.
- [12] Degrandi-Contraires E, Lopez A, Reyes Y, et al. High-shear-strength waterborne polyurethane/acrylic soft adhesives [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2013, 298(6): 612-623.
- [13] Fei G, Yan T, Wang H, et al. Micromorphology, phase behavior, and properties of environmental, multi-cross-linked polyurethane/polyacrylate microemulsions based on in situ surfactant-free polymerization[J]. Colloid and Polymer Science, 2017, 295(10): 1743-1755.

(责任编辑:刘国金)