

显示屏用高透明紫外光固化压敏胶的制备与应用

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.3010

阮步琛^{1,2} 倪华钢^{1,2}

叶 鹏¹

1. 浙江理工大学

化学与化工学院

浙江 杭州 310018

2. 浙江理工大学龙港研究院

有限公司

浙江 温州 325802

摘 要: 高透明压敏胶广泛应用于显示屏、手机、汽车等领域,但其在实际应用和高温条件下普遍存在耐黄变性能差、黏接性能低等问题。以丙烯酸 2-乙基己酯 (2-EHA) 和丙烯酸丁酯 (BA) 为软单体,丙烯酸异冰片酯 (IBOA) 为硬单体,丙烯酸羟乙酯 (2-HEA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 和丙烯酸 (AA) 复配为功能单体, (2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦 (TPO) 为光引发剂,通过紫外光引发本体聚合制备预聚物。再以 1, 6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 为活性稀释剂, TPO 和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (1173) 为光引发剂,并添加抗氧剂 1010,制备了一种高透明、耐冷热循环的紫外光固化压敏胶。使用流变仪、热重分析仪以及紫外分光光度计等表征设备,探究了压敏胶的配方设计对其黏接性能、耐冷热循环性能及耐黄变性能的影响。结果表明,该压敏胶初黏为 10 号钢球, 180° 剥离强度为 25 N/25mm,持黏时间大于 100 h,且能有效解决显示屏用压敏胶黏接性能低,高温下易起泡、缩边且耐黄变性能差的问题。

关键词: 压敏胶; 紫外光固化; 高透明; 耐冷热循环; 耐黄变

中图分类号: TB324; TQ436^{+.3}

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)03-0079-09

引文格式: 阮步琛,倪华钢,叶 鹏. 显示屏用高透明紫外光固化压敏胶的制备与应用 [J]. 包装学报, 2025, 17(3): 79-87.

1 研究背景

光学显示设备 (如显示屏等) 可以实时精确地交换和共享信息。在显示屏制造中,压敏胶 (pressure-sensitive adhesives, PSA) 通过连接显示屏的每一层 (如触摸面板、偏振器和发光层) 来发挥作用。随着液晶显示屏 (LCDs)、等离子显示屏 (PDPs)、有机发光二极管 (OLEDs) 等各种显示屏的发展,对 PSA 性能的要求也不断增加^[1-3]。PSA 必须具备高透明、无气泡、耐高低温、耐黄变、高黏接性等特点,而传统的透明 PSA 具有填隙效果不佳、易黄变、黏接性能差等缺陷^[4-6],制备高透明、耐黄变以及耐冷热循

环并兼具高黏接性能的 PSA 成为目前的研究热点。

丙烯酸酯单体常作为生产 PSA 的原料,与其它单体相比,丙烯酸酯单体透明且无色,并且由于其饱和化学结构,在阳光下具有良好的耐黄变性和抗氧化性^[7]。目前市面上压敏胶的主要合成方法是溶剂型。溶剂型 PSA 的耐黄变性能较差,一方面是由于含有少量未反应完全的单体^[8],导致其耐黄变性能不佳;另一方面是合成过程中一般使用异氰酸酯作为固化剂,如甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 等,在紫外线照射下易分解产生醌型结构,从而导致 PSA 黄变^[9]。利用紫外光 (UV) 固化丙烯酸酯压敏胶具有减少挥发性有机化合物排放的优势,

收稿日期: 2025-01-12

作者简介: 阮步琛,男,硕士生,主要研究方向为紫外光固化压敏胶的制备及应用, E-mail: 187656516753@163.com

通信作者: 倪华钢,男,副教授,博士,主要从事功能高分子材料的制备及性能研究, E-mail: nhuag@163.com

并且通过控制紫外光的照射时间降低了未反应完全的单体含量^[10]。引入具有耐黄变性的光引发剂可以提高 PSA 的交联程度,在增加耐热性能的同时避免了异氰酸酯类固化剂带来的问题,为有效改善 PSA 的耐热、耐黄变性能提供了很好的解决方案。虽然丙烯酸酯 PSA 具有耐低温性能,但其耐热、耐黄变性能仍需进一步提高,使其在高温下仍然保持黏接性能和高透明性^[11]。丙烯酸酯聚合物在加热下容易流动,而半互穿网络结构能够限制链的迁移,并在保持高透明度的同时显著提高了聚合物的弹性模量,从而极大提高 PSA 的物理性能和耐热性能,因此交联结构的引入对丙烯酸酯 PSA 的特性有显著影响^[12]。为了进一步提升 PSA 在高温条件下的耐黄变性能,添加适量的抗氧剂已被证实是一种可行的方法^[13]。

本研究以丙烯酸-2-乙基己酯(2-EHA)和丙烯酸丁酯(BA)为软单体,丙烯酸异冰片酯(IBOA)为硬单体,丙烯酸羟乙酯(2-HEA)、丙烯酸(AA)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为功能单体,(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO)为光引发剂合成了丙烯酸酯预聚物,以1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)为活性稀释剂,TPO和2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173)为光引发剂,添加四(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸)季戊四醇酯(抗氧剂1010),通过紫外光固化制备压敏胶。采用GMA、AA复配的方式初步增加预聚物的交联程度,一定程度上提高了预聚物的黏接性能和耐热性能,添加HDDA后经紫外光固化形成半互穿网络结构,再通过增加PSA的交联程度进一步提升黏接性能和耐热性能,并通过流变仪以及热重分析仪进行表征分析。此外,采用紫外光本体聚合,使用具有耐黄变性质的光引发剂TPO和1173,以添加抗氧剂的方式来提高PSA在高温下的耐黄变性能,并通过紫外分光光度计来表征PSA的透射率。通过功能单体的选择、添加活性稀释剂的方式调整了PSA的交联结构;添加抗氧剂则有效提升了PSA的黏接性能、耐热性能和高温下的透明性,促进了显示屏用PSA的研究和发展,也为其在显示屏的封装和高透明保护膜的应用领域提供了理论支持。

2 实验部分

2.1 主要原材料

2-EHA、BA、MA、MMA、IBOA、2-HEA、

AA、GMA、1173,均为工业级,上海阿达玛斯试剂有限公司;HDDA,工业级,上海麦克林生化科技股份有限公司;TPO,工业级,上海有鸣化学有限公司;抗氧剂1010,工业级,东莞星原化工有限公司。

2.2 仪器及设备

恒温加热磁力搅拌器,DF-101S型,上海仪昕科学仪器有限公司;紫外照射灯,HPL-N型,飞利浦(中国)有限公司;紫外光固化机,RX200-2型,东莞尔谷光电科技有限公司;智能涂胶机,JYT-G型,瑞安建升机械有限公司;胶带初黏性测试仪,HG-810型,东莞华国精密仪器有限公司;电子拉力试验机,WDW-5型,济南川佰仪器设备有限公司;胶带持黏测试仪,HG-820型,东莞华国精密仪器有限公司;热重分析仪,HTG-1型,北京恒久实验室有限公司;旋转流变仪,MCR92型,奥地利Anton Paar公司;恒温恒湿试验机,HK-012型,广东中准检测有限公司;紫外分光光度计,UV2600型,日本岛津公司。

2.3 试样制备

1) 丙烯酸酯预聚物的合成

采用紫外光本体聚合法合成丙烯酸酯预聚物。称取80 g软单体混合液(即2-EHA和BA,占单体总质量的80%)、8 g硬单体(占单体总质量的8%)、12 g功能单体混合液(占单体总质量的12%,其中HEA为6%,AA为3%和GMA为3%),以及适量的光引发剂TPO,放入锥形瓶中,将搅拌器、球形冷凝管装到固定好的三口烧瓶上,将单体溶液加入到三口烧瓶中,通入氮气,搅拌10 min混合均匀并使体系内充满氮气。打开紫外灯照射20 s,关闭紫外灯,继续搅拌5 min,保证反应充分,待冷却至室温后出料。

2) UV固化压敏胶的制备

压敏胶配方如表1所示,取91.7~97.8 g预聚物(占胶液总质量的91.7%~97.8%),再添加0~6 g活性稀释剂HDDA(占胶液总质量的0%~6%)、光引发剂TPO和1173各1 g(各占胶液总质量的1%),最后添加0~0.3 g抗氧剂1010(占胶液总质量的0%~0.3%),搅拌混合均匀,在黑暗中放置1 h后,涂布在基材聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜表面(膜厚100 μm ,膜宽25 mm),覆盖一层透明的PET离型膜,除去气泡后放到主波长为395 nm的UV-LED灯下照射40 s,即得到UV固化丙烯酸酯压敏胶样品。

表 1 压敏胶样品配方表

Table 1 Formulation table for the PSA samples

名称	预聚物质量 分数 /%	光引发剂预聚 物质量分数 /%	HDDA 质量 分数 /%	抗氧剂 1010 质量分数 /%
PSA-0	97.8	2.0	0.0	0.2
PSA-3	94.8	2.0	3.0	0.2
PSA-6	91.8	2.0	6.0	0.2
PSA-9	88.8	2.0	9.0	0.2
PSA-A0	92.0	2.0	6.0	0
PSA-A0.1	91.9	2.0	6.0	0.1
PSA-A0.2	91.8	2.0	6.0	0.2
PSA-A0.3	91.7	2.0	6.0	0.3

2.4 测试与表征

1) 黏接性能

初黏测试: 采用胶带初黏测试仪, 参照国家标准 GB/T 31125—2014《胶黏带初黏性试验方法 环形法》, 测试压敏胶的初黏性能。

180° 剥离强度测试: 采用电子拉力试验机, 参照国家标准 GB/T 4851—1998《胶黏带剥离力测定方法》, 测试压敏胶的 180° 剥离强度。

持黏测试: 采用胶带持黏测试仪, 参照国家标准 GB/T 4851—2014《胶黏带持黏性的试验方法》, 测试压敏胶的持黏时间。

2) 热重分析

采用 HTG-1 型热重分析仪对压敏胶进行热重分析, 样品质量为 10 mg, 测试温度为 25~650 °C, 升温速率为 10 °C/min。

3) 流变分析

采用 MCR92 型流变仪对压敏胶进行流变分析, 样品尺寸为 10 mm × 10 mm × 2 mm, 测试频率为 0.01~200 Hz, 测试温度为 25 °C。

4) 紫外分光光度计分析

采用 UV2600 型紫外分光光度计对压敏胶进行透射率测试, 将厚度为 100 μm 的压敏胶涂在 PET 上, 样品尺寸为 50 mm × 50 mm。以 PET 为基准, 在 380~700 nm 的波长范围内扫描压敏胶的透射率。

5) 耐冷热循环性能测试

采用 HK-012 型恒温恒湿试验机对压敏胶进行耐冷热循环测试, 将厚度为 100 μm 的压敏胶涂在 PET 上, 样品尺寸为 100 mm × 25 mm, 黏附在白色陶瓷片上, 在 -40~120 °C 条件下进行高低温循环, 1 h 循环一次, 持续 72 h, 观察样品是否起泡、翘曲、收缩以及黄变。

3 结果与讨论

3.1 PSA 黏接性能

3.1.1 光引发剂对压敏胶黏接性能的影响

光引发剂在紫外光照射下分解产生自由基, 引发丙烯酸酯类单体聚合, 形成立体网状结构。固定预聚物质量分数(下同)为 91.8% (其中软单体为 80%, 硬单体为 8%, 功能单体为 12%), 活性稀释剂 HDDA 为 6%, 抗氧剂 1010 为 0.2% 时, 探究光引发剂种类、用量以及光固化时间对压敏胶黏接性能影响。

光引发剂的种类和用量影响固化速度, 吸收光谱范围影响紫外光的固化深度, 进而影响压敏胶的黏接性能。研究表明, 深层固化与表层固化两种模式结合更有利于压敏胶的完全固化^[14]。TPO 的最大吸收波长在 269, 298, 379, 393 nm 处, 1173 的最大吸收波长在 245, 280, 331 nm 处, 本研究选择 TPO 和 1173 两种光引发剂复配的模式, 使得两种光引发剂吸收波长互为补充, 有效提高了光引发的效率。由图 1 可以看出, 当 TPO 和 1173 的质量比为 1:1 时, 压敏胶的 180° 剥离强度最高达到 25 N/25 mm。

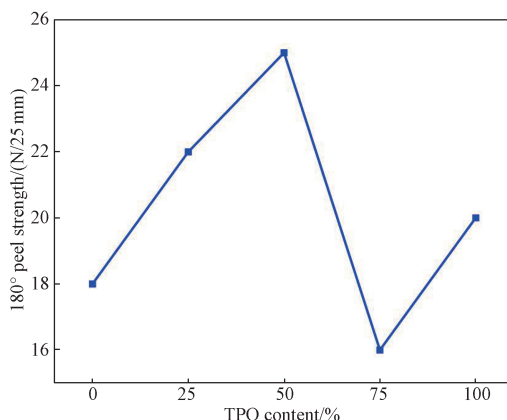
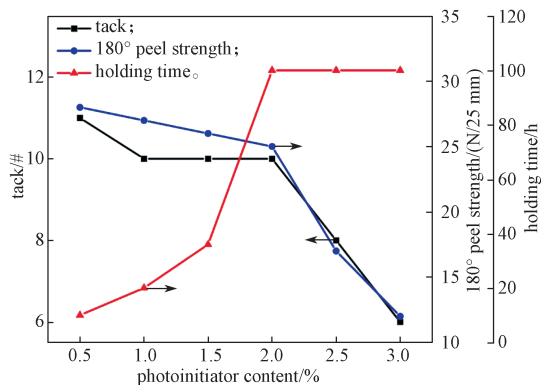


图 1 TPO 和 1173 对比对压敏胶 180° 剥离强度的影响

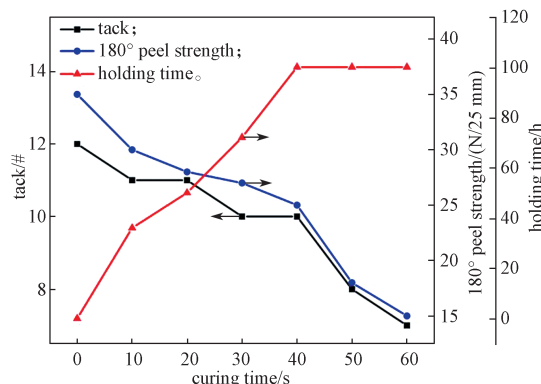
Fig. 1 Effects of TPO and 1173 ratio on 180° peel strength of PSA

图 2 显示了光引发剂含量和固化时间对压敏胶黏接性能的影响。光引发剂的含量直接影响固化速度, 适量的光引发剂可以确保压敏胶在黏接过程中形成均匀的胶层, 提高黏接强度。当光引发剂质量分数介于 0.5%~2.0% 之间时, 初黏和 180° 剥离强度逐渐降低, 持黏时间逐渐增加(见图 2a)。由于内聚增加, 压敏胶从不锈钢板上剥离时残胶减少, 胶层与不锈钢板的分离由内聚破坏转变为界面破坏,

剥离强度缓慢降低, 而内聚强度的增加导致持黏时间逐渐增加。从图 2a 中还可以看到, 当光引发剂的质量分数从 2.0% 继续增加时, 光引发剂过量导致引发残留碎片快速增多, 残留的碎片容易迁移到胶膜表面, 导致胶层性能快速下降且有出现黄变的可能^[15]。图 2b 显示了光固化时间对压敏胶黏接性能的影响, 光固化时间不足可能导致压敏胶未能充分固化, 从而影响其黏接强度和稳定性。相反, 过长的固化时间可能会造成胶层过度交联, 影响胶膜的柔韧性和黏接性能。综上, 当光引发剂质量分数为 2.0%, 固化时间为 40 s 时, 压敏胶的综合性能最佳。此时该压敏胶的初黏钢球为 10 号钢球, 180° 剥离强度为 25 N/25 mm, 持黏时间大于 100 h。



a) 光引发剂 (TPO+1173) 含量对压敏胶黏接性能的影响



b) 固化时间对压敏胶黏接性能的影响

图 2 光引发剂 (TPO+1173) 含量和固化时间对 PSA 黏接性能的影响

Fig. 2 Effects of photoinitiator (TPO+1173) content and curing time on the adhesive properties of PSA

3.1.2 硬单体种类对压敏胶黏接性能的影响

压敏胶主要由软单体、硬单体和功能单体组成, 软单体具有较低的玻璃化温度, 主要起黏接作用; 硬单体具有较高的玻璃化温度, 不仅能增强共聚物的内聚力, 还能有效提高共聚物的透明性^[16]。硬单体种

类对预聚物、压敏胶黏接性能的影响及其对应的玻璃化转变温度如表 2 所示。合成预聚物时, 固定软单体 2-EHA 和 BA 的质量分数为 80%, 硬单体为 8%, 功能单体 HEA、GMA 和 AA 为 12% 时, 探究硬单体种类对压敏胶黏接性能的影响。

由表 2 可知, 如果选择玻璃化转变温度 (T_g) 过低的硬单体, 如 MA 的 T_g 仅为 9 °C, 用其制备的压敏胶太软, 内聚强度较低; 若选择玻璃化转变温度太高的单体, 如 MMA 的 T_g 高达 105 °C, 内聚强度过高, 压敏胶太硬, 黏接性能下降, 而 IBOA 的 T_g 为 60 °C, 最为适宜。此外, IBOA 分子结构中较大的侧链限制了聚合物链的运动, 有效提高了压敏胶的 T_g 。同时, 预聚物中包含了具有多个可反应官能团的单体或交联剂, IBOA 可能参与交联反应, 形成三维网络结构, 这种交联也可以增强压敏胶的内聚力。并且 IBOA 的分子结构中存在二环烷侧基, 这种结构赋予了它显著的体积效应, 这种体积效应导致分子链之间的相互作用力减弱, 使其具有高活性、高硬度和低收缩的特点^[17]。因此, 选择 IBOA 为最佳硬单体。

表 2 硬单体种类对预聚物和压敏胶黏接性能的影响

Table 2 Effects of hard monomer type on the adhesive properties of prepolymers and PSA

硬单体 种类	T_g / °C	预聚物		压敏胶	
		180° 剥离强度 / (N/25 mm)	持黏 时间 /h	180° 剥离强度 / (N/25 mm)	持黏 时间 /h
MA	9	35	3	21	>100
IBOA	60	32	5	25	>100
MMA	105	28	7	20	>100

3.1.3 软硬单体比例对压敏胶黏接性能的影响

丙烯酸酯压敏胶性能主要取决于预聚物^[18], 而预聚物的性能主要由软、硬单体和功能单体的配比决定。2-EHA 和 BA 由于具有较长的碳链, 其 T_g 较低, 同时较长的烷基侧链增加了分子间的间隔, 降低了分子链间的相互作用力, 使得链段运动更为自由, 有效提升了压敏胶的柔韧性。虽然压敏胶的黏性得到提高, 但由于其较低的 T_g 会导致压敏胶柔性过高, 从而破坏了分子链结构, 即易发生内聚破坏^[19]。采用 2-EHA 和 BA 作为复合软单体, 再添加结构紧密的硬单体 IBOA, 平衡了软单体提供黏性而缺少内聚强度的不足。合成预聚物时, 软单体为 2-EHA 和 BA, 硬单体为 IBOA, 功能单体 HEA、GMA 和 AA 质量分数为 12%, 探究软硬单体比例对压敏胶黏接性能的影响。

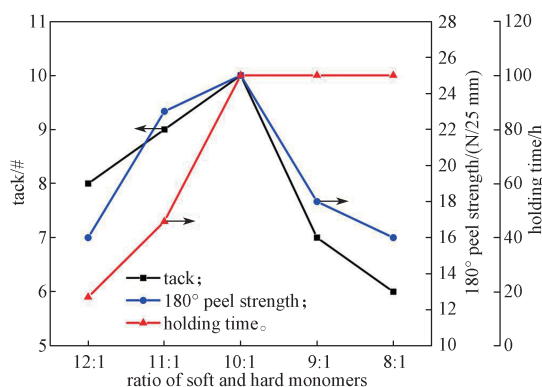


图3 2-EHA+BA 和 IBOA 比例对压敏胶黏接性能的影响
Fig. 3 Effects of the ratio of 2-EHA+BA and IBOA on the adhesive properties of PSA

由图3可知,随着软单体2-EHA和BA含量的减小,压敏胶的初黏和180°剥离强度先增大后减小。这主要是因为软单体含量过高时,压敏胶内聚极低,流动性和黏性过强,但弹性差,导致较低的初黏和剥离强度。随着硬单体含量相应增加,聚合物中的柔链段比例逐渐下降,压敏胶由内聚破坏转变为界面破坏。随着硬单体含量进一步增大,体系内的内聚强度过高导致压敏胶与基材的黏接性和剥离强度降低,同时压敏胶流动性变差,初黏降低,持黏增加。综上,当软硬单体比例为10:1时,压敏胶黏接性能最佳。

3.1.4 功能单体对压敏胶黏接性能的影响

界面处极性基团的存在是增强剥离强度的重要因素,—COOH作为极性基团能够增加压敏胶的极性成分,丙烯酸酯压敏胶中一般常用的含—COOH的单体为AA。与金属基材接触时,含有AA的压敏胶通过分子重新取向和聚合物链重排来促进极性基团暴露于表面,从而增加180°剥离强度^[20]。另外,在低pH的条件下,GMA侧链的环氧基团开环与羧基和羟基发生反应,能够适当地增加预聚物的交联结构^[21]。所以本研究中的功能单体选择GMA、AA复配的模式,在增加预聚物黏性的同时适当交联,以此平衡压敏胶的剥离强度和剪切强度,并进一步提升压敏胶的耐热性能。合成预聚物时,固定软单体2-EHA和BA质量分数为80%,硬单体IBOA为8%时,在功能单体HEA质量分数为6%的前提下,探究GMA和AA的比例及用量对压敏胶黏接性能的影响。

由图4可以看到,随着GMA用量的增加,AA比例相应减少,压敏胶的初黏减小。这是因为压敏胶的交联结构增多,聚合物的流动性受到限制,导致PSA润湿性变差。一般情况下压敏胶的180°剥离强

度与初黏的趋势是一致的,但是从图4中可以看出,在质量分数为0~3%的范围内,剥离强度呈现出上升的趋势。这主要是因为随着GMA含量的逐步增加,压敏胶的内聚力得到了提升,适度增强的内聚力有助于提高压敏胶的弹性,进而有效增强了剥离强度。当GMA的质量分数超过3%时,压敏胶的初黏和剥离强度迅速下降。这主要是因为GMA达到一定量后,预聚物开始过度交联,压敏胶的初黏和180°剥离强度下降,持黏时间显著增加。综上,当GMA、AA均为3%时,压敏胶的黏接性能最佳。

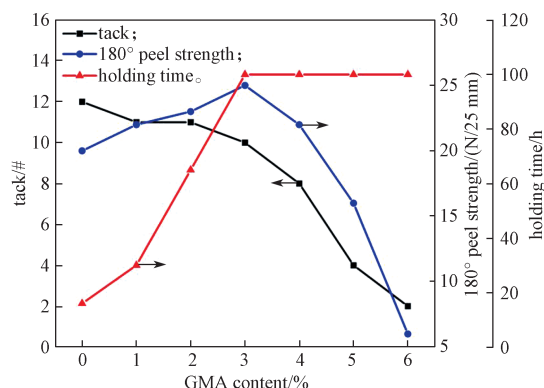


图4 功能单体GMA含量对压敏胶黏接性能的影响
Fig. 4 Effects of the functional monomer GMA content on the adhesive properties of PSA

3.1.5 活性稀释剂对压敏胶黏接性能的影响

活性稀释剂(即交联单体)的引入能有效增加压敏胶的内聚强度,并对压敏胶的初黏,180°剥离强度和持黏3个性能进行平衡。HDDA作为双官能度单体,可以在聚合反应中形成支化结构。这种支化结构有助于提高聚合物的分子量和交联密度,从而影响压敏胶的内聚力和黏接强度。研究表明,HDDA的加入可以使聚合物具有更低的黏度以及更紧凑的分子链结构,这可能导致压敏胶的 T_g 降低,高弹态区域不明显,从而影响其初黏和180°剥离强度^[22]。固定预聚物质量分数为91.8%(其中软单体为80%,硬单体为8%,功能单体为12%),光引发剂为2%,固化时间为40s,抗氧剂1010为0.2%时,探究活性稀释剂HDDA用量对压敏胶黏接性能的影响。

由图5可以看到,HDDA含量的增加限制了链的流动性,压敏胶形成了密集的交联网络,刚性增强,初黏下降。同时由于HDDA的掺入,压敏胶形成半互穿网络结构,聚合物链弹性、流动性和润湿性均降低,导致压敏胶与基材的结合能力下降,180°剥离强度下降。压敏胶的持黏与内聚强度直接相关,而压

敏胶半互穿网络结构的形成, 导致内聚强度快速增加, 同时由于 HDDA 含量的增加, 聚合物的 T_g 升高并引起聚合物链流动性降低, 因此增强了 PSA 的抗剪切性。综上, 当 HDDA 质量分数控制在 6% 时达到最佳性能, 此时压敏胶的初黏为 10 号钢球, 180° 剥离强度为 25 N/25 mm, 持黏时间大于 100 h。

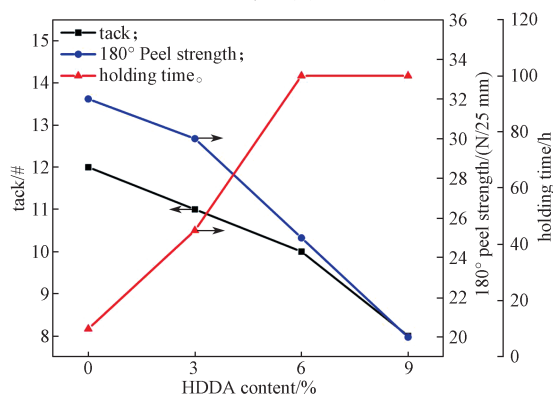


图 5 活性稀释剂 HDDA 含量对压敏胶黏接性能的影响

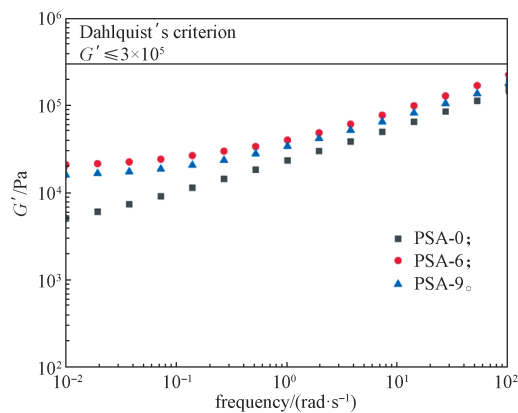
Fig. 5 Effects of the active diluent HDDA content on the adhesive properties of PSA

3.2 PSA 流变性分析

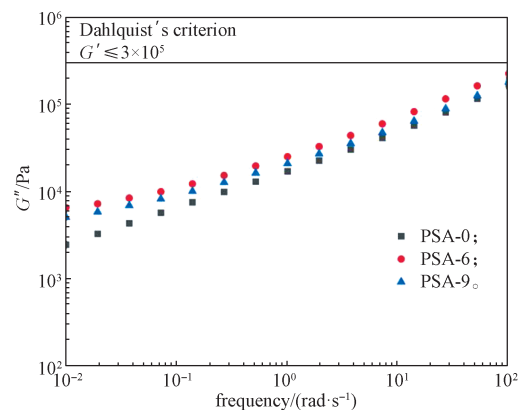
1966 年, 达尔奎斯特 (Dahlquist) 对压敏胶的黏弹性质与实际黏接性能之间的联系进行了深入研究, 并提出了“达尔奎斯特准则”。这一准则指出, 在低频区域, 即在一定温度和外力条件下, 压敏胶的储能模量 (G') 应当低于 3.3×10^5 Pa (或者 33 N/cm²), 以确保其具有良好的黏接性能。这一标准后来被广泛应用于压敏胶的设计与评估中, 因为它能够确保压敏胶在实际应用中具有良好的初黏和持黏性^[23]。

达尔奎斯特的研究表明, 压敏胶的黏接性能不仅取决于其黏弹性质, 还受到其与被粘材料表面接触情况的影响。压敏胶需在轻度压力下保持流动并能填充不平整的被粘材料表面, 以实现良好的黏接。如果压敏胶的弹性模量过高, 它将无法充分流动并贴合粗糙的被粘材料表面, 从而影响黏接效果。在 25 °C 下进行频率扫描以此获得压敏胶的储能模量和损耗模量 (G''), 结果如图 6 所示。在 0.01~100.00 rad/s 区间内, 大部分曲线的 G' 是明显高于 G'' 的, 说明在这个频率范围内压敏胶的弹性行为占主导地位。与 PSA-0 相比, G' 的变化趋势变缓, 这是因为 HDDA 的加入形成了更加致密的化学交联网络, 导致更稳定的化学结构。因此, 样品的抗流动能力及其在一定范围内的稳定性得到了改善。从图 6 中还可以得出, 在线性黏弹性范围内, 加入 HDDA 交联的压敏胶, G' 明显增加, 意

味着交联有利于改善压敏胶的弹性。与 PSA-6 相比, PSA-9 加入了更多的 HDDA, 但 PSA-9 的 G' 和 G'' 反而低于 PSA-6, 这可能是因为交联到一定程度之后, 发生了胶凝现象, 压敏胶出现了固体特征, 不利于提升压敏胶的弹性^[24]。综上所述, 交联剂的最佳质量分数为 6% 时能够有效地提高 PSA 的黏接性能, 而过多的 HDDA 则导致压敏胶黏接性能的破坏。



a) G' 与频率关系图



b) G'' 与频率关系图

图 6 不同 HDDA 含量 PSA 的 G' 和 G'' 与频率关系图
Fig. 6 G' and G'' of PSA with different contents of HDDA at various frequency

黏弹性窗口可以区分不同的压敏胶的类型, 它是通过在 10^{-2} ~ 10^2 rad/s 的频率下测量的 G' 和 G'' 绘制而成。在这个双对数坐标系中, 根据 G' 和 G'' 的值, 可以将 PSA 分为 4 个不同的区域, 每个区域代表了 PSA 的不同类型: 高 G' 和低 G'' 的区域 (第一象限) 代表了非 PSA 或剥离涂层; 高 G' 和高 G'' 的区域 (第二象限) 对应于高剪切 PSA; 低 G' 和低 G'' 的区域 (第三象限) 包括了可拆卸 PSA 和医用 PSA; 低 G' 和高 G'' 的区域 (第四象限) 则对应于快速贴合、耐低温 PSA^[25]。

如图 7 所示, PSA-0 的黏弹性窗口大部分位于第三象限, 剥离力较低, 偏向于可移除压敏胶, 无法达

到高性能标准。PSA-6 和 PSA-9 的黏弹性窗口接近, 一般情况下, 交联剂含量较多的压敏胶具有较高的剪切强度, 但由于 PSA-9 中交联剂含量过多, 破坏了压敏胶的黏接性能, 导致剪切强度反而较差。而 PSA-6 的黏弹性窗口大部分分布在第一象限和第二象限, 180° 剥离强度和剪切强度均达到高性能的标准。

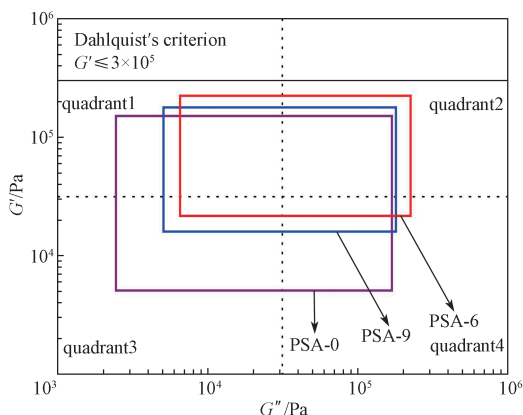
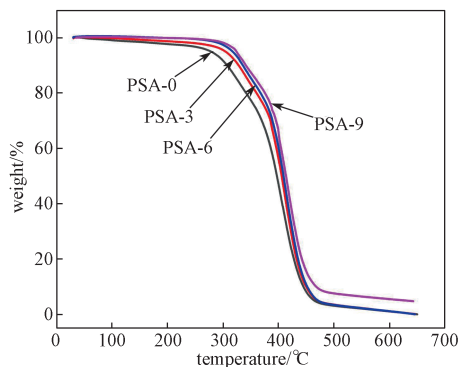


图 7 不同 HDDA 含量的 PSA 黏弹性窗口

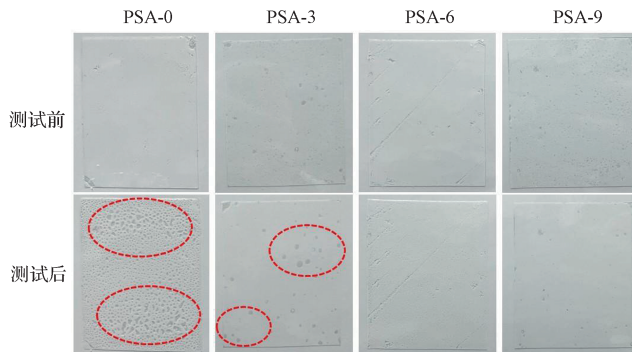
Fig. 7 PSA viscoelastic window for different contents of HDDA

3.3 PSA 耐高温性能分析

图 8 为 PSA 的耐高温性能测试。使用热重分析



a) 不同 HDDA 含量的 PSA 热重分析图



b) 不同 HDDA 含量的 PSA 耐冷热循环测试 72 h 前后对比图

图 8 不同 HDDA 含量的 PSA 热重分析和耐冷热循环 72 h 测试情况

Fig. 8 PSA with different content of HDDA thermogravimetric analysis and cooling-heating cycling resistance for 72 h testing

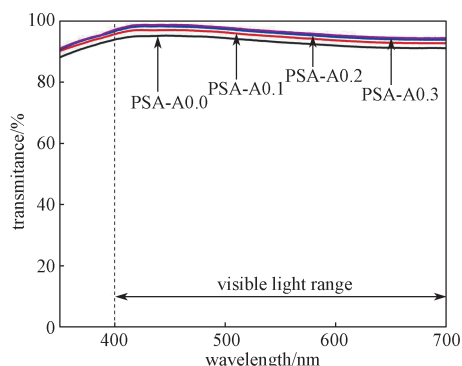
3.4 PSA 耐黄变性能分析

为了进一步提高压敏胶的耐黄变性能, 特别是在高温条件下, 在制备压敏胶的过程中加入了一定量的抗氧剂。图 9 为不同抗氧剂 1010 含量的压敏胶耐冷热循环测试 72 h 后的透射率和黄变情况。如图 9a 所示, 未加入 1010 的压敏胶透射率明显下降, 但由于是紫外固化制备的压敏胶, 其本身也具有一定的耐黄变性质, 透射率也超过 91%。此外, 透射率随 1010 含量的增加而增大, 当 1010 的质量分数为 0.2% 时,

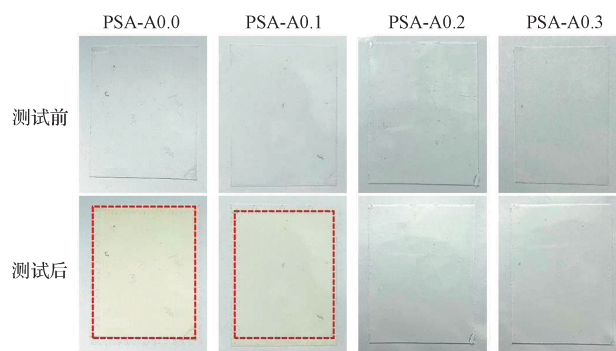
(TG) 来评价具有不同 HDDA 含量的压敏胶热稳定性。从图 8a 可以看出, 不同 HDDA 含量的样品的 TG 曲线呈现出两个降解阶段。第一个降解阶段发生在 $100\sim 300^\circ\text{C}$, 此时压敏胶的质量损失主要是由残留的丙烯酸酯单体挥发所致。而在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 之间, 质量的进一步减少主要是由于脱氢反应、热裂解以及大分子在分解和气化过程中发生高级碎裂。随着 HDDA 质量分数从 0% 增加到 6%, 在质量损失为 5% 时, 胶乳膜样品的初始分解温度 ($T_{5\%}$) 从 278.3°C 上升到 332.1°C , 这表明 HDDA 的加入提高了丙烯酸酯压敏胶膜的热稳定性。这种改善可能是因为在共聚过程中, HDDA 分子侧链上的长碳链基团促进了分子间的相互作用, 从而增强了分子间的结合力, 使聚合物链更加稳定。

不同 HDDA 含量的压敏胶的耐冷热循环 72 h 测试情况如图 8b 所示。随着交联程度的增加, PSA 分子链形成半互穿网络结构, 极大地提升了压敏胶的耐热性能。当 HDDA 的质量分数由 0% 增加至 3% 时, 冷热循环测试 72 h 后 PSA 的气泡减少。添加 6% 的 HDDA 后, PSA 完全无气泡、且不发生翘曲和收缩, 符合耐冷热循环压敏胶的基本特征。

PSA 的透射率大于 93%。这可能是因为 1010 作为一种大分子量的受阻酚类抗氧剂, 其对自动氧化过程中的自由基具有抑制作用, 并且 1010 能够与链增长自由基发生反应, 通过消除这些自由基从而中断链式反应的进行。由图 9b 可以看到, 随着 1010 的加入, PSA 的耐黄变性能逐渐提高, 当 1010 添加的质量分数为 0.2% 时, PSA 经冷热循环测试 72 h 后无颜色变化。综上, 加入 0.2% 的 1010 能够有效保持压敏胶在高温下的高透明性和耐黄变性能。



a) 不同抗氧剂 1010 含量的 PSA 耐冷热循环测试 72 h 后的透射率



b) 不同抗氧剂 1010 含量的 PSA 耐冷热循环测试 72 h 前后黄变对比图

图 9 不同抗氧剂 1010 含量的 PSA 耐冷热循环测试 72 h 后的透射率和黄变情况

Fig. 9 PSA with different content of antioxidant 1010 transmittance and yellowing situation after 72 h of cooling-heating cycling resistance test

4 结论

以 2-EHA 和 BA 为软单体, IBOA 为硬单体, HEA 与 GMA、AA 复配为功能单体, HDDA 为活性稀释剂, TPO 和 1173 为光引发剂, 通过调整软硬单体比例, 功能单体用量, 活性稀释剂用量, 抗氧剂用量, 有效提升了压敏胶黏接性能、热稳定性和冷热循环处理后的透明度。研究发现, 软硬单体比例为 10:1, GMA、AA 的质量分数均为 3%, HDDA 为 6%, TPO 和 1173 均为 1%, 1010 为 0.2% 时, 压敏胶的性能最优, 其初黏为 10 号钢球, 180° 剥离强度为 25 N/25 mm, 持黏超过 100 h; 50% 重量损失的温度为 400 °C, -40~120 °C 冷热循环测试 72 h 后透射率达到 93% 以上, 且无颜色变化。该压敏胶能有效解决显示屏用压敏胶黏接性能低, 高温下易起泡、缩边且耐黄变性能差的问题。

参考文献:

- [1] MIN J B, QU J Q. Optically Clear Pressure-Sensitive Adhesive with Flexible Crosslinking Agent for High Recovery Efficiency, Low Energy Storage Modulus, and Excellent Folding Resistance[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2024, 35(9): e6574.
- [2] JANG S J, BAEK S S, KIM J Y, et al. Preparation and Adhesion Performance of Transparent Acrylic Pressure Sensitive Adhesives for Touch Screen Panel[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2014, 28(19): 1990-2000.
- [3] 邹振宇, 刘小超, 刘跃军. 双向拉伸工艺对 PLA 薄膜结晶、力学、阻隔及光学性能的影响 [J]. *包装学报*, 2023, 15(3): 17-24.
- [4] PARK Y, KIM J, AHN D, et al. Biomass-Derived Optically Clear Adhesives for Foldable Displays[J]. *ChemSusChem*, 2024, 17(17): e202301795.
- [5] BACK J H, BAEK D, SIM K B, et al. Optimization of Recovery and Relaxation of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives by Using UV Patterning for Flexible Displays[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(10): 4331-4340.
- [6] SEOK W C, PARK J H, SONG H J. Effect of Silane Acrylate on the Surface Properties, Adhesive Performance, and Rheological Behavior of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives for Flexible Displays[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 111: 98-110.
- [7] KIM S, LEE S W, LIM D H, et al. Optical Properties and Adhesion Performance of Acrylic PSAs; Influence of Functionalized Monomer and Curing Agent[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2013, 27(21): 2265-2277.
- [8] SEOK W C, LEEM J T, KANG J H, et al. Change of Characterization and Film Morphology Based on Acrylic Pressure Sensitive Adhesives by Hydrophilic Derivative Ratio[J]. *Polymers*, 2020, 12(7): 1504.
- [9] LI G R, DUAN B R, LENG G R, et al. Preparation of Yellowing-Resistant Waterborne Polyurethane Modified with Disulfide Bonds[J]. *Molecules*, 2024, 29(9): 2099.
- [10] SEOK W C, LEEM J T, SONG H J. The Effect of Silane Acrylate Containing Ethylene Glycol Chains on the Adhesive Performance and Viscoelastic Behavior of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives for Flexible Displays[J]. *Polymers*, 2023, 15(17): 3601.
- [11] ZHANG A, HA Z M, XIA Y Z, et al. Synergistic Improvement on Both the Oil-Resistance and Heat-

- Resistance Performance of a Single-Component Acrylic Pressure-Sensitive Adhesive[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172: 107096.
- [12] KIM M, KIM K, PARK G, et al. UV-Photopolymerized Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives with Semi-Interpenetration Structure: Effect of Plasticizer Structures on Adhesion Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(32): e55764.
- [13] 孙向东, 国焱. 抗氧剂对 ASA 树脂耐黄变性的影响[J]. 化工技术与开发, 2014, 43(3): 13-15.
- [14] 朱梦璐. 紫外光引发聚丙烯酸酯压敏胶的制备及其性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2020.
- [15] 湛露. UV 固化型丙烯酸酯压敏胶的制备与性能研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2013.
- [16] 鲁道欢, 王斌, 黄月文. 耐高温丙烯酸酯类压敏胶的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2269-2275.
- [17] 陈禹静. 酯交换法合成丙烯酸异冰片酯的研究[D]. 上海: 上海应用技术学院, 2013.
- [18] 夏勇, 孙小玲, 孙翱魁, 等. 高模量 MS 密封胶的制备与性能研究[J]. 包装学报, 2018, 10(3): 59-63.
- [19] 关胜. 无活性稀释剂环氧丙烯酸酯压敏胶的制备及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2023.
- [20] LEE J H, LEE D W. Contact-Induced Molecular Rearrangement of Acrylic Acid-Incorporated Pressure Sensitive Adhesives[J]. Applied Surface Science, 2020, 500: 144246.
- [21] KUO C J, CHEN J B, LIN P H, et al. Hot-Melt Pressure-Sensitive Adhesive for Seamless Bonding of Nylon Fabric Part I: Effect of a Functional Monomer[J]. Textile Research Journal, 2019, 89(6): 926-935.
- [22] 许德喆, 刘畅, 钱军, 等. 支化聚丙烯酸酯的合成及压敏胶应用初探[J]. 中国胶粘剂, 2023, 32(9): 1-8.
- [23] WANG H Z, LI X B, ZHANG E D, et al. Strong Thermo-Tolerant Silicone-Modified Waterborne Polyurethane/Polyimide Pressure-Sensitive Adhesive[J]. Langmuir, 2023, 39(49): 17611-17621.
- [24] ZHANG X W, DING Y T, ZHANG G L, et al. Preparation and Rheological Studies on the Solvent Based Acrylic Pressure Sensitive Adhesives with Different Crosslinking Density[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2011, 31(7): 760-766.
- [25] CHANG E P. Viscoelastic Windows of Pressure-Sensitive Adhesives[J]. The Journal of Adhesion, 1991, 34(1-4): 189-200.

(责任编辑: 李涛)

Preparation and Application of Highly Transparent UV-Curable Pressure-Sensitive Adhesive for Display Screens

RUAN Buchen^{1,2}, NI Huagang^{1,2}, YE Peng¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Research Institute of Zhejiang Sci-Tech University in Longgang, Wenzhou Zhejiang 325802, China)

Abstract: Highly transparent pressure-sensitive adhesives are widely used in display screens, cell phones, automobiles and other fields, but they generally have poor yellowing resistance and low bonding performance in practical applications and high-temperature conditions. Taking 2-Ethylhexyl acrylate (2-EHA) and butyl acrylate (BA) as soft monomers, isobornyl acrylate (IBOA) as hard monomers, hydroxyethyl acrylate (2-HEA), glycidyl methacrylate (GMA), acrylic acid (AA) as functional monomers, and (2, 4, 6-trimethylbenzoyl) diphenylphosphine oxide (TPO) as the photoinitiator, the prepolymer was prepared by bulk polymerization initiated by UV light. Then a highly transparent, cooling-heating cycling resistant UV-cured pressure-sensitive adhesive was prepared by using 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) as the reactive diluent, TPO and 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone (1173) as the photoinitiator, with the addition of antioxidant 1010. Characterization methods such as rheometer, thermogravimetric analyzer and UV spectrophotometer were used to investigate the effects of the formulation design of the pressure-sensitive adhesive on its adhesive properties, cooling-heating cycling resistance and yellowing resistance. The results show the initial adhesion of the pressure-sensitive adhesive for the No. 10 steel ball, 180 ° peel strength of 25 N/25 mm, holding time greater than 100 h, which can effectively solve the issues of low bonding performance in pressure-sensitive adhesive for display screens, being prone to foaming, shrinkage and poor yellowing resistance at high temperatures.

Keywords: pressure-sensitive adhesive; UV curing; high transparency; cooling-heating cycling resistance; yellowing resistance