

耐温抗老化型丙烯酸酯压敏胶的制备及性能研究

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.4010

马 宁^{1,2} 张玉辉¹
倪华钢^{1,2} 戴志锋^{1,2}
叶 鹏¹ 汤志柯³

1. 浙江理工大学
化学化工学院
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 325000
3. 浙江辉柯纸塑制品
有限公司
浙江 温州 325000

摘 要: 针对家电标签用丙烯酸酯压敏胶存在起泡、黄变、冷脆失黏等失效问题,通过分子设计,以丙烯酸-2-乙基己酯(2-EHA)和丙烯酸丁酯(BA)为软单体,丙烯酸甲酯(MA)和醋酸乙烯酯(VAc)为硬单体,丙烯酸(AA)和丙烯酸脲酯(WAM-X)为功能单体,乙酸乙酯为溶剂,过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,经自由基溶液聚合、添加交联剂和抗氧剂,制备了一种耐温抗老化型溶剂丙烯酸酯压敏胶。考察了加料工艺、单体配比、引发剂和交联剂用量等对压敏胶黏接性能的影响,并研究抗氧剂对压敏胶耐黄变老化性能的影响。采用流变仪和可见分光光度计分别测定了压敏胶的黏弹性及透光率。结果表明,当软硬单体质量分数为90%(软硬单体质量比为10:1),BA与2-EHA、及MA与VAc的质量比都为1:1,功能单体AA与WAM-X的质量分数分别为9.8%和0.2%,引发剂用量为总单体质量的0.5%,乙酰丙酮铝和抗氧剂Deox S80用量分别为总单体质量的0.5%和0.15%时,所制备的压敏胶表现出优异的综合性能。该压敏胶室温下初黏性为11#钢球,剥离强度大于25 N/25 mm,持黏时间超过100 h;在80℃下持黏超过24 h无滑移;且经冷热交变后,未出现黄变和冷脆现象,展现出良好的抗老化性能,满足家电标签严苛工况要求。

关键词: 耐温; 抗老化; 丙烯酸酯压敏胶; 冷热交变; 家电标签

中图分类号: TB324; TQ436^{+.3}

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)04-0076-10

引文格式: 马 宁, 张玉辉, 倪华钢, 等. 耐温抗老化型丙烯酸酯压敏胶的制备及性能研究[J]. 包装学报, 2025, 16(4): 76-85.

1 研究背景

家电在日常生活不可或缺,但家电标签在使用过程中会出现起泡、黄变、冷脆失黏等问题。丙烯酸酯压敏胶(pressure sensitive adhesives, PSA)作为家电标签的核心黏接介质,需要在-40~55℃工况范围内维持稳定的界面黏附性、光学透明性及尺寸稳定性。然而,溶剂型丙烯酸酯压敏胶体系,受限于分子

量低、分布宽与拓扑结构缺陷,致使家电标签面临着多重失效问题。如高温下链段迁移、断裂以及链段解缠结导致的胶层溢流/起泡;未反应单体残留及异氰酸酯类交联剂热氧化造成的黄变现象^[1],以及低温下塑化效应导致的界面润湿性劣化^[2]等。据行业统计,家电标签因胶黏失效导致的客户投诉中,约67%与温度导致的界面脱黏直接相关,这凸显开发耐温抗老化型压敏胶技术的紧迫性。

收稿日期: 2025-02-15

作者简介: 马 宁,女,硕士生,主要研究方向为高性能丙烯酸酯压敏胶, E-mail: 18236112125@163.com

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

当前提高压敏胶耐温性的策略主要基于化学交联、引入耐温单体和物理增韧。例如, 采用金属螯合交联剂(乙酰丙酮铝^[3]、乙酰丙酮锆^[4]等)通过配位作用构建三维网络结构, 增加交联密度, 提升压敏胶的高温抗蠕变能力; 引入具有苯环、三嗪杂环等刚性耐热结构单体^[5,6], 提高压敏胶的耐热性。针对低温性能的提升, 通过在聚氨酯基体中引入柔性链段, 实现聚氨酯/丙烯酸酯杂化体系的低温增韧^[7]; 引入液态树脂, 降低玻璃化转变温度(T_g), 增强压敏胶耐低温性能^[8,9]。A. K. Antosik 等^[10]引入有机硅杂化体系, 利用 Si—O 协同作用, 提高压敏胶的柔韧性及交联密度, 拓宽使用温域, 但同时面临相分离的风险, 并降低了透光性。祝毕志等^[11]利用高 T_g 硬单体(如丙烯酸甲酯)提高耐热性, 低 T_g 软单体(如丙烯酸异丁酯)改善低温性能, 结合功能单体与交联剂协同增强内聚强度, 开发出抗冷热循环冲击(−20~65℃)的双面保护胶带。抗黄变技术集中于添加抗氧化剂实现自由基淬灭, 例如受阻酚类抗氧化剂(如 Deox S80)可中断氧化链式反应^[12]; 或采用三嗪类紫外吸收剂有效衰减紫外波段能量^[13], 减少自由基产生, 提高耐黄变性能。

因此, 本研究针对家电标签存在起泡、黄变、冷脆失黏等问题, 基于分子设计与稳定化添加剂结合的策略, 设计开发了低成本、高环境适应性的溶剂型丙烯酸酯压敏胶体系。以丙烯酸丁酯(butyl acrylate, BA)/丙烯酸-2-乙基己酯(2-ethylhexyl acrylate, 2-EHA)为软单体确保低温湿润性, 引入丙烯酸甲酯(methyl acrylate, MA)/醋酸乙烯酯(vinyl acetate, VAc)为硬单体调控内聚力的平衡, 以丙烯酸(crylic acid, AA)与丙烯酸脲酯(WAM-X)为功能单体, 并配合乙酰丙酮铝(aluminum acetylacetonate, AIACA)提供金属离子配位及氢键动态交联网络, 同时使用抗氧化剂抑制氧化降解, 提升耐候抗老化性能。具体研究了加料工艺、软硬单体组成配比、功能单体及引发剂用量、抗氧化剂等因素对压敏胶黏接性能、高低温冷热交变、高温下的黏合性能及耐黄变性能的影响, 旨在提升丙烯酸酯压敏胶的抗老化性能, 满足家电标签的工况要求。

2 实验部分

2.1 主要原料

2-EHA、BA, 均为工业级, 广州市中业化工

有限公司; MA、VAc、AA、AIACA、过氧化苯甲酰(benzoyl peroxide, BPO), 均为分析纯, 上海阿达玛斯试剂有限公司; WAM-X, 工业级, 南京凯时通新材料有限公司; 甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA)、苯乙烯(styrene, St)、丙烯腈(acrylonitrile, AN), 均为分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 乙酸乙酯, 工业级, 山东瑞港化工有限公司; 没食子酸、没食子酸丙酯、抗氧化剂 BHT(butylated hydroxytoluene), 均为工业级, 山东思扬生物科技有限公司; 抗氧化剂 JYANOX-1010, 工业级, 上海凯茵化工有限公司; 抗氧化剂 Deox S80, 工业级, 屹纬新材料科技有限公司; 抗老剂 A, 工业级, 湖北成丰化工有限公司。

2.2 仪器及设备

集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S 型, 上海深蓝和兴实验器材有限公司; 可调式涂膜器, KTQ-III 型, 上海瞰翔仪器设备有限公司; 滚球初黏性测试仪, LD-JCN-A 型, 东莞市猎德科技有限公司; 电子拉力试验机, HD-B609-S 型, 广东海达仪器有限公司; 恒温型持黏性测试仪, SR-5604A 型, 东莞市顺瑞检测设备有限公司; 常温型持黏性测试仪, SR-5604 型, 东莞市顺瑞检测设备有限公司; 冷热交变冲击试验箱, XM-LRCJ-50 型, 深圳市祥敏仪器设备有限公司; 流变仪, MCR92 型, 奥地利 Anton Paar 公司; 可见分光光度计, UV2600 型, 日本岛津公司。

2.3 试样制备

按照 50% 的理论固含量, 以 2-EHA 和 BA 为软单体(占总单体质量的 74.2%~85.3%, 下同), MA、VA 等为硬单体(7.4%~15.6%), AA(7%~10%)、WAM-X(0%~0.4%)为功能单体, BPO 为引发剂(0.34%~0.50%), 乙酸乙酯为溶剂。实验过程中先加入部分溶剂和引发剂, 再将所有单体(一次或两次)滴加的加料工艺, 以自由基溶液聚合法制备丙烯酸酯聚合物。具体步骤: 在氮气保护下, 将本次实验用量 60% 的乙酸乙酯与 1/6 的 BPO 混匀后加入四口烧瓶, 转速保持 200 r/min, 80℃反应 0.5 h; 随后将全部单体、24% 乙酸乙酯和 2/3 用量的 BPO 混匀, 3.5 h 内滴加完, 滴完反应 1.5~2 h; 然后补加剩余 1/6 用量的 BPO 与 16% 乙酸乙酯的混合液, 滴加 0.5 h, 反应 1 h 后升温至 95℃继续反应 1~2 h, 降温出料。最后, 按实际固含量添加

计量的交联剂、抗氧剂,搅拌均匀,涂覆于PET膜上,120℃烘干后测试。

2.4 测试与表征

2.4.1 黏接性能测试

1) 初黏性

使用滚球初黏性测试仪,按照标准 GB/T 4852—2002《压敏胶黏带初黏性试验方法(滚球法)》,采用30°斜面滚球法测定初黏性。

2) 剥离强度测试

使用电子拉力试验机,按照标准 GB/T 2792—2014《胶黏带剥离强度的试验方法》,测定压敏胶的180°剥离强度,测试速度为300 mm/min。

3) 持黏性

使用常温型持黏性测试仪、恒温型持黏性测试仪,按照标准 GB/T 4851—2014《胶黏带持黏性的试验方法》,分别记录室温和80℃环境温度下压敏胶的持黏时间(常温持黏时间以不低于100 h为基准,80℃高温持黏以不低于24 h为基准)。

2.4.2 流变性能测试

待测样品尺寸为10 mm × 10 mm × 2 mm。使用流变仪对样品的流变性能进行测试,测试频率为0.01~200 Hz,测试温度为25℃,记录样品的存储模量和损耗模量。

2.4.3 冷热交变试验

使用冷热交变冲击试验箱,检测涂在透明PET膜上的压敏胶的耐温黄变情况。将样品去掉离型纸后粘贴在白铁板(亚光白彩钢板)上,放在-40℃的低温试验箱内,试验1 h后取出;在室温下静置15 min,再放入55℃的高温试验箱内,试验1 h后取出,试验完成。以上试验为一个循环(共做4个循环),进行4个循环后记录压敏胶的颜色变化和翘曲起泡的情况。

2.4.4 黄变性能测试

1) 目测法

按照标准 GB/T 9761—2008《色漆和清漆 色漆的目视比色》,将样品置于自然环境下,经过4个循环冷热交变测试后的样品与未经过冷热交变测试的样品进行颜色比较。

2) 可见分光光度计

待测样品尺寸为40 mm × 40 mm。使用可见分光光度计,测试波长为200~800 nm,空白PET膜为参照,测试涂在透明PET膜上的压敏胶的透光率。

3 结果与讨论

3.1 加料方式对压敏胶黏接性能的影响

压敏胶制备过程中加料方式对其黏稠度、分子量分布及最终性能有着显著影响^[14]。为探究加料工艺对压敏胶性能的作用机制,在固定其他合成参数条件下,对比分析了两种不同的加料工艺:PSA1和PSA2是常规的单体分两次滴加的加料工艺(两者区别为单体配比不同),PSA3是所有单体一次滴加的加料工艺,并考察了这两种工艺对未固化压敏胶原胶性能的影响,结果如表1所示,其中CF表示内聚破坏,AF表示界面破坏。

表1 加料方式对压敏胶黏接性能的影响

Table 1 Influence of feeding method on adhesive performance of PSA

加料方式	转化率/%	初黏性/#	剥离强度/(N/25 mm)	持黏时间/h
PSA1	98.8	17	40 (CF)	0.8 (CF)
PSA2	98.7	16	35 (CF)	1.5 (CF)
PSA3	99.3	15	30 (AF)	6.0 (CF)

由表1可知,采用单体分两次滴加的加料工艺(PSA1和PSA2)制备的压敏胶呈现高初黏性(分别为17#钢球和16#钢球)和高剥离强度(分别为40 N/25 mm和35 N/25 mm),但内聚强度明显不足(持黏时间均低于2 h),胶层呈现内聚破坏现象。这是因为,这两种加料方式导致聚合物体系中小分子组分比例升高,分子量分布变宽^[15],削弱了分子间作用力,降低了材料本征耐温性和长期稳定性。交联改性虽可改善耐温性,但会显著降低黏附性能。相比之下,采用单体一次滴加工工艺(PSA3)制备的压敏胶内聚强度显著提高(持黏时间达6 h),同时分子链运动受限导致初黏性适度降低,这归因于分子量分布变窄和分子量提升,增强了分子链缠结作用,减少了弱边界层形成,交联后仍保持优异的黏附性^[16]。因此,综合考虑内聚力、耐温性和黏附性能,后续研究采用PSA3加料方式进行。

3.2 软硬单体比对压敏胶黏接性能的影响

丙烯酸酯压敏胶共聚物的分子设计遵循“软硬协同”原则:以低 T_g 软单体(如BA、2-EHA)构建柔性骨架,配合高 T_g 硬单体(如VAc、MA)和功能单体,通过自由基共聚形成兼具黏附性和内聚强度的聚合物网络^[17,18]。软单体的长烷基侧链增强链段柔顺性,降低材料的 T_g ,在低温下维持分子链构象熵,

抑制低温脆变; 硬单体则通过空间位阻效应限制链段运动, 其刚性的短侧链结构 (如 VAc 的乙酰氧基) 可提高分子链缠结密度, 增强耐热蠕变性。因此, 固定功能单体 AA 质量分数为 8%、引发剂质量分数为 0.42% 时, 考察了软/硬单体配比、软单体组成、硬单体种类及对比对压敏胶黏接性能的影响, 结果如图 1 所示。

由图 1a 可知, 随着软硬单体比例增加, 压敏胶的 T_g 和储能模量降低, 低温润湿性改善, 剥离强度和初黏性提高, 但持黏时间从 15 h 降至 1.5 h。当软/硬单体质量比为 10:1 时, 初黏性 (15# 钢球)、剥离强度 (32 N/25 mm) 和持黏时间 (2 h) 达到最佳平衡。

固定软/硬单体质量比为 10:1, 进一步分析软单体组成对压敏胶黏接性能的影响 (见图 1b)。由图 1b 可知, 2-EHA 与 BA 质量比由 1:3 增至 3:1 时, 压

敏胶呈显著黏性振荡。2-EHA 占比过高, 长支链会导致分子量分布变宽, 引起内聚失效; 而 BA 占比过高时, 由于侧链较短, 流动性增强, 剥离强度增大, 内聚强度降低。当二者质量比为 1:1 时, 分子链缠结与侧链空间位阻达到最优匹配, 此时黏附性能较优, 剥离强度达到 32 N/25 mm 且无残胶。

由图 1c 可知, 不同硬单体对压敏胶黏接性能的影响较大, MA 和 VAc 均能显著提高压敏胶初黏性和剥离强度。

进一步探究 MA 和 VAc 作为硬单体, 二者对比对压敏胶黏接性能的影响 (见图 1d)。由图 1d 可知, 与纯 MA 体系相比, MA 与 VAc 质量比为 1:1 时, 压敏胶的综合性能较优, 持黏时间最长 (3.5 h), 剥离强度达 27 N/25 mm, 这得益于 VAc 乙酰基更高的空间位阻效应。

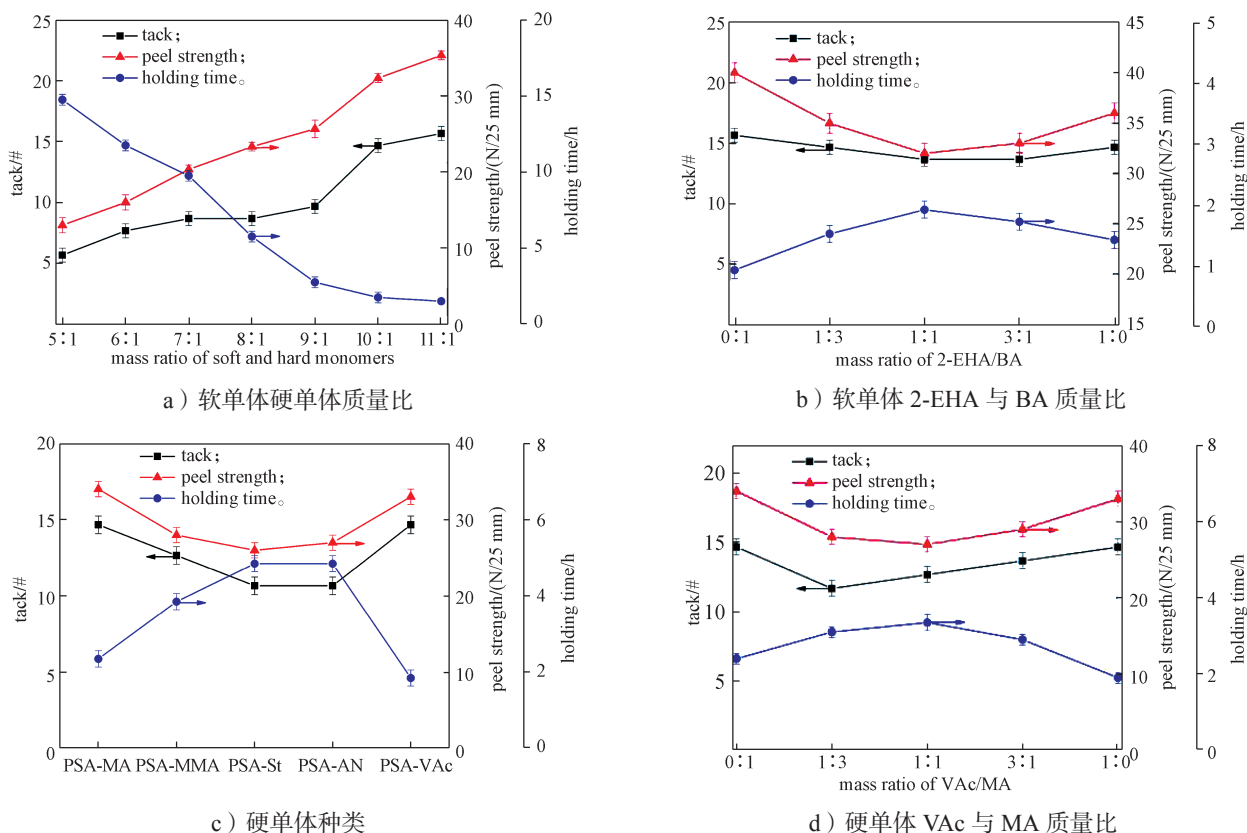


图 1 单体比例与种类对压敏胶黏接性能的影响

Fig. 1 Influence of monomer ratio and type on adhesive performance of PSA

3.3 功能单体对压敏胶黏接性能的影响

压敏胶的界面黏附强化可通过极性官能团 (如羧基) 与基材表面的极性基团形成氢键或偶极-偶极

相互作用, 从而增强压敏胶与基材之间的附着力^[19]。因而, 本研究通过双重策略实现性能优化, 首先采用羧基功能单体构建基础交联网络, 继而引入脲基结

构形成动态氢键网络,研究了极性官能团协同作用对压敏胶黏接性能的影响。固定其他合成条件不变,首先考察了功能单体 AA 用量对压敏胶黏接性能的影响,结果如图 2 所示。

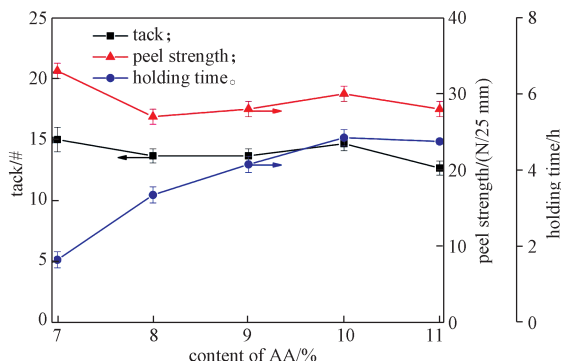


图 2 功能单体 AA 用量对压敏胶黏接性能的影响

Fig. 2 Effect of functional monomer AA content on adhesive performance of PSA

由图 2 可知,随着 AA 含量增加,极性基团之间及与聚合物链之间的相互作用增强,羧基间氢键作用提高了交联密度和链缠结紧密性,储能模量上升,从而提高了内聚力^[20, 21],持黏时间从 2 h 延长至 5 h。同时,极性基团与钢板氧化层的配位作用使界面结合能提升,剥离强度数值变化不大,但是残胶却由内聚破坏变成界面破坏,这实际上是提高了压敏胶的剥离强度。当 AA 质量分数为 10% 时,压敏胶的综合性能较好,实现了初黏性 (15# 钢球)、剥离强度 (30 N/25 mm) 与内聚强度 (持黏时间 5 h) 的优化匹配。

为了进一步提升耐热性能,压敏胶体系中引入含脲基功能单体 WAM-X。固定功能单体质量分数为 10% 及其他合成条件不变,以 WAM-X 代替部分 AA,研究了其用量对压敏胶黏接性能的影响,结果如图 3 所示。

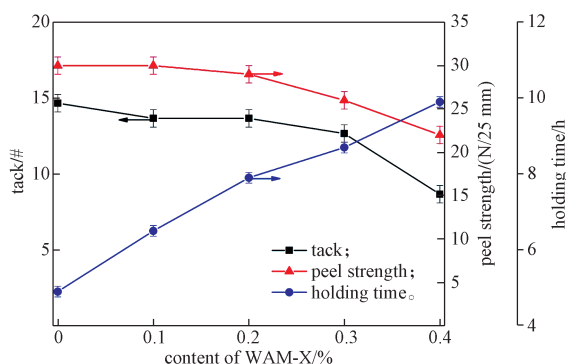


图 3 功能单体 WAM-X 用量对压敏胶黏接性能的影响

Fig. 3 Effect of functional monomer WAM-X content on adhesive performance of PSA

由图 3 可知,脲基的强氢键作用赋予压敏胶独特的黏弹响应。WAM-X 质量分数为 0.2% 时,持黏时间延长至 8 h,初黏性 (14# 钢球) 和剥离强度 (29 N/25 mm) 下降较小。但过量添加 WAM-X 会导致脲基-羧基之间形成相互作用使交联点密度暴增,导致界面应力弛豫能力丧失^[22],同时硬段聚集区可能导致断裂伸长率下降,使初黏性和剥离强度急剧下降。通过脲基、羧基等可逆氢键形成的动态网络,使压敏胶在常温下保持黏性流动特征,高温下氢键重组维持储能模量,平衡了初黏性、剥离强度与高温持黏性的矛盾需求。

3.4 引发剂用量对丙烯酸酯压敏胶黏接性能的影响

引发剂浓度的调控实质是自由基聚合动力学与热稳定性之间的平衡过程。引发剂过少会导致聚合不完全,聚合物分子量偏低,高温下易热氧化裂解,进而导致压敏胶发黄。引发剂过多则会在高温下残留分解,引发聚合物热氧化和交联老化,同样导致黄变^[23]。引发剂用量也直接影响着聚合物分子量及分布,适中的分子量分布提供应力松弛通道,合适的分子量可平衡界面黏附与内聚强度,避免因分子量过低导致的残胶、内聚失效及高温起泡发黄现象^[24]。因此,在固定功能单体质量分数为 10%、软单体质量分数为 90% 的条件下,考察了引发剂用量对压敏胶黏接性能的影响,结果如图 4 所示。

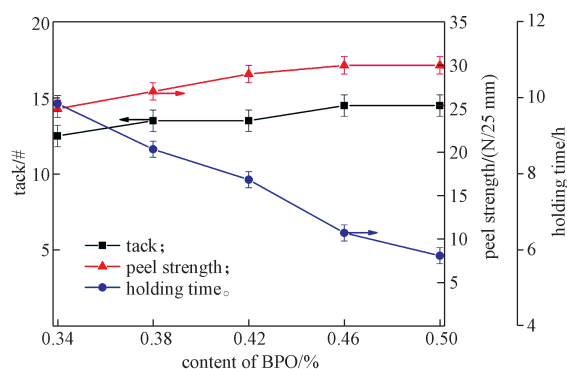


图 4 引发剂用量对压敏胶黏接性能的影响

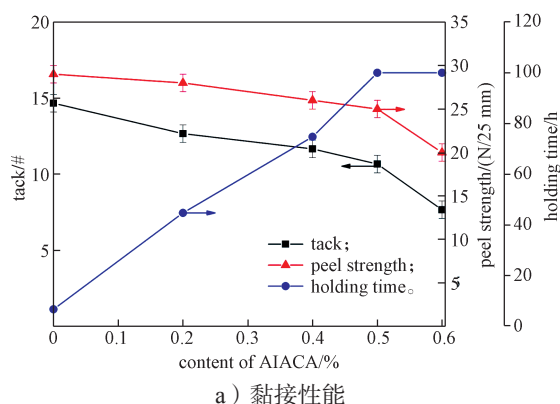
Figure 4 Effect of initiator content on adhesive performance of PSA

由图 4 可知,压敏胶的内聚强度随引发剂用量增加而降低,但剥离强度有所上升。当引发剂质量分数为 0.5% 时,压敏胶初黏性为 15# 钢球,剥离强度为 30 N/25 mm,持黏超 6 h。引发剂用量过多,聚合物分子量通常会下降,但单体转化率高,可以抑制后期压敏胶高温下使用时发生的热氧化链式反应。同时

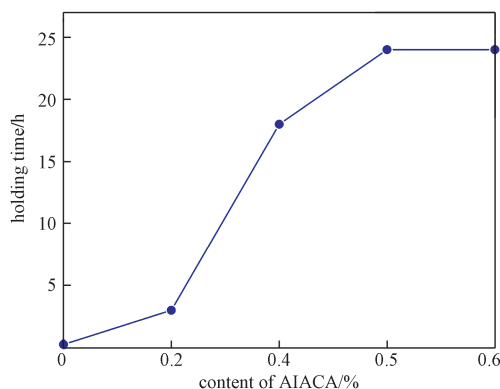
在聚合后期采用升温反应, 缩短引发剂分解半衰期, 控制引发剂残留浓度, 避免后期高温氧化分解, 减轻黄变现象。

3.5 交联剂用量对丙烯酸酯压敏胶黏接性能的影响

交联是调控压敏胶黏弹特性的核心策略, 通过构建三维网络结构实现压敏胶初黏性、剥离强度和内聚强度的平衡调控, 可以改善压敏胶的耐高低温性和抗老化性能, 以及对基材的界面黏附优化^[25]。采用乙酰丙酮铝 (AIACA) 作为配位交联剂, 其 Al^{3+} 中心可与聚合物链的羧基形成八面体配位结构, 这种动态可逆的金属配位键限制了分子链在高温下的运动^[26], 增强了材料本体, 同时保持界面黏附特性。以 BA 与 2-EHA 为软单体 (质量比为 1:1)、MA 与 VAc 为硬单体 (质量比为 1:1), 软硬单体质量分数为 90% (软硬单体质量比为 10:1), 功能单体 AA 与 WAM-X 的质量分数分别为 9.8% 和 0.2%, 引发剂用量为总单体质量分数的 0.5% 时, 研究了乙酰丙酮铝交联剂用量对压敏胶黏接性能的影响, 结果如图 5 所示。



a) 黏接性能



b) 80 °C 持黏性

图 5 交联剂用量对压敏胶黏接性能的影响

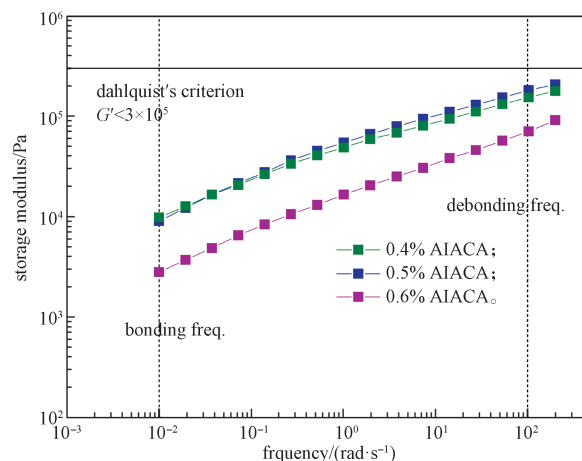
Fig. 5 Effect of crosslinking agent content on adhesive performance of PSA

由图 5a 可知, 随着 AIACA 用量增大, 压敏胶的持黏时间从 6 h 增加到 100 h 以上, 初黏性从 15# 钢球降低到 8# 钢球, 剥离强度从 30 N/25 mm 降低到 21 N/25 mm。当交联剂质量分数为 0.5% 时, 压敏胶初黏性为 11# 钢球, 剥离强度为 25 N/25 mm, 持黏可达 100 h 以上。这是由于随着体系中交联剂用量的增大, 交联密度增大, 导致内聚力不断增加, 但同时链段运动能力下降, 压敏胶的剥离强度和初黏性下降。同时, 本研究也考察了 80 °C 下交联剂用量对压敏胶持黏性的影响 (见图 5b)。显然, 在高温下, 使用低用量交联剂的压敏胶持黏时间明显低于常温。但当用量大于 0.5% 后, 持黏超过 24 h, 且无滑移现象。这归因于金属配位键形成高度交联网络以及脲基形成的动态氢键网络在高温下的重组作用。

3.6 流变分析

使用流变仪对丙烯酸酯压敏胶进行基于动态流变学的黏弹特性分析。本研究采用室温频率扫描 (0.01~100 rad/s), 测定不同交联密度下压敏胶的储能模量 (G') 和损耗模量 (G''), 考察了配位交联网络对压敏胶的黏弹响应, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 随着 AIACA 质量分数从 0.4% 增至 0.6%, 交联密度增大, 体系呈现显著的流变学转变, 但压敏胶始终保持弹性 ($G' > G''$)。低频区 (0.01 rad/s) 下, $G'_{0.5\%}$ 低于 $G'_{0.4\%}$, G' 越低, 对黏合越有利, 同时剥离强度越大。高频区 (100 rad/s) 下, 压敏胶的交联密度增大, G' 与内聚强度相关, G'' 和 G' 越高, 压敏胶的剥离强度越高^[27]。AIACA 为 0.5% 时, 持黏时间从 72 h 延长至 100 h 以上, 证实了交联网络对分子链弛豫的抑制作用。交联剂较少时 (0.4%),



a) G' 与频率关系图

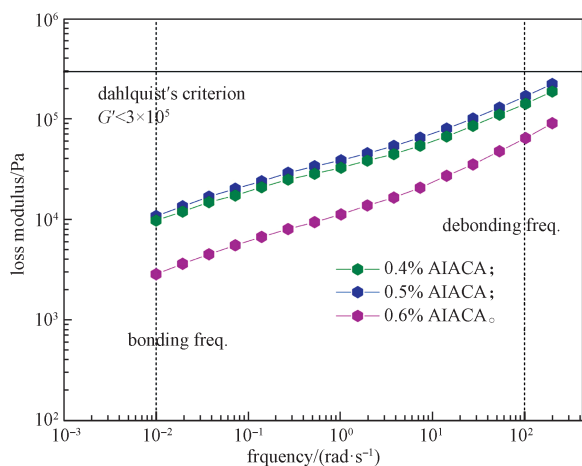
b) G'' 与频率关系图

图 6 不同交联剂用量的压敏胶 G' 和 G'' 与频率关系图
Fig. 6 Plot of G' and G'' versus frequency for PSA with different crosslinking agent contents

没有形成足够的交联网络,分子链运动受限,其 G' 与 G'' 要低于交联剂较高的样品 (0.5%)。当交联剂过量时,交联密度过大,导致凝胶产生,压敏胶转变成类固体材料,反而不利于压敏胶黏弹性的提高,黏接性能反而下降,呈现出明显下降的 G' 与 G'' [28]。因而,采用 0.5% AIACA 制备的压敏胶具有更优异的综合性能。

通过黏弹性窗口的区域分布,可以定性评估压敏胶的黏弹性行为及其应用范围,进而深入理解其在黏合和脱黏频率下的性能差异。如图 7 所示,以 G' (0.01 rad/s) 和 G'' (100 rad/s) 为坐标绘制的压敏胶黏弹

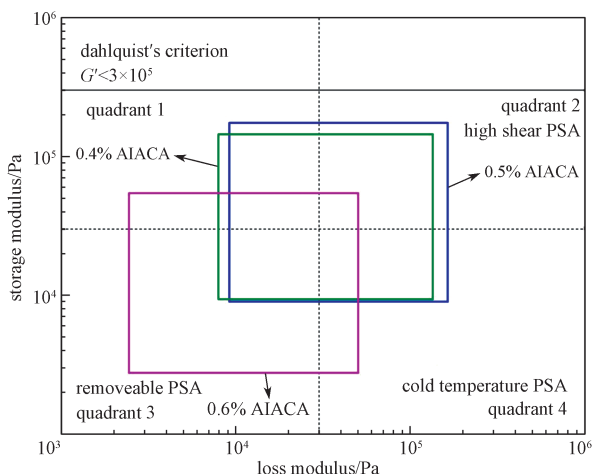


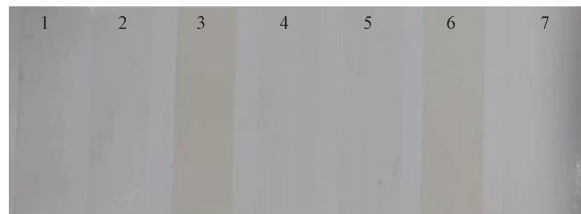
图 7 不同交联剂用量的压敏胶黏弹性窗口

Fig. 7 Viscoelastic window of PSA with different crosslinking agent contents

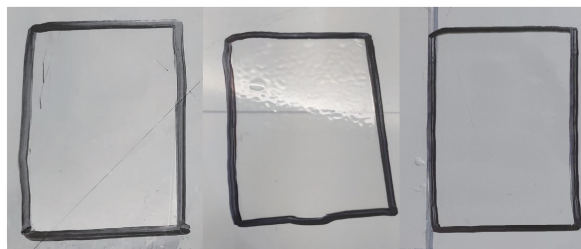
性窗口中,交联剂质量分数为 0.4% 和 0.5% 的样品占据了中心区域 (4 个象限的重叠部分),表明这两类压敏胶具有相似的通用性 [29]。值得注意的是,0.5% AIACA 的压敏胶其黏弹性窗口主要集中于第二、四象限。其中,位于第二象限的压敏胶表现出高剥离和高持黏特性,而位于第四象限的压敏胶则具有优异的耐低温性能,说明 0.5% AIACA 的压敏胶兼具良好的耐低温性和优异的黏附性能。相比之下,过交联的压敏胶 (0.6% AIACA) 其黏弹性窗口位于第三象限,呈现出低 G' 和低 G'' 的特征,这类压敏胶更适用于可移除型应用场景。

3.7 丙烯酸酯压敏胶耐温耐黄变性能分析

加入抗氧化剂可显著提升压敏胶的耐温和耐黄变性能。其作用机制包括捕获材料氧化过程产生的自由基 [30],以及增加压敏胶在基材上的润湿性和相容性 [31]。在已有研究的基础上,进一步探究了不同种类和用量的抗氧化剂对冷热交变测试后压敏胶黏附性能和膜外观的影响,结果如图 8 和表 2 所示。其中,图 8a 对应的 6 种抗氧化剂质量分数均为 0.1%,从左到右分别为空白组、抗氧化剂 A、没食子酸、Deox S80、BHT、没食子酸丙酯、JYANOX-1010。



a) 不同种类抗氧化剂对应的黄变测试结果



①低温测试 (-40 ℃) ②高温测试 (55 ℃) ③冷热交变 (-40~55 ℃)
non Deox S80 non Deox S80 0.15% Deox S80

b) 冷热交变测试实物图

图 8 压敏胶冷热交变测试结果

Fig. 8 PSA cold and hot alternation test results

由图 8a 可知,7 个胶样经过 120 ℃ 极高温测试 24 h 后,各胶样的黄变程度有所不同。胶样 3 和胶样 6 测试过后黄变程度加重,表明没食子酸和没食子酸

丙酯在高温环境下可能促进了氧化反应。胶样 2 和胶样 7 的黄变程度与空白组 (胶样 1) 相似, 说明抗氧剂 A 和 JYANOX-1010 对黄变的抑制效果有限。胶样 4 和胶样 5 的黄变程度较轻, 尤其是胶样 4 (使用 Deox S80) 表现出较好的透明度, 表明 Deox S80 在抑制黄变方面效果显著。图 8b 展示了冷热交变测试的实物图。未添加抗氧剂的压敏胶在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温测试下, 由于分子链运动迟缓, 胶膜未出现起泡和泛黄现象。低温测试后, 相同的胶样再继续进行 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温测试, 胶膜出现了轻微的黄变和起泡现象。这表明, 压敏胶的黄变和起泡主要发生在高温环境下。值得注意的是, 在冷热交变测试中, 添加 0.15% Deox S80 的压敏胶膜未出现缩边、失黏、溢胶或翘曲现象, 说明其基本物理性能保持良好。

表 2 抗氧剂用量对压敏胶耐温性能的影响

Table 2 Effect of antioxidant dosage on the thermal resistance of PSA

Deox S80 质量分数 /%	透光率 /%	黄度		是否起泡	
		$-40\text{ }^{\circ}\text{C}$	$55\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-40\text{ }^{\circ}\text{C}$	$55\text{ }^{\circ}\text{C}$
0	92	不黄	微黄	否	是
0.05	93	不黄	微黄	否	是
0.10	95	不黄	不黄	否	否
0.15	97	不黄	不黄	否	否

表 2 详细列出了不同用量的抗氧剂 Deox S80 对压敏胶性能的影响。由表可知, 随着抗氧剂用量的增加, 压敏胶的透光率逐渐提高。当抗氧剂质量分数为 0.15% 时, 透光率为 97%, 表明压敏胶的透明度显著改善。对于黄变和起泡现象, 在低用量 (0.05%) 时, 抗氧剂对高温黄变的改善效果不明显, 但随着抗氧化剂质量分数增加至 0.10% 和 0.15%, 压敏胶的黄变和起泡现象得到有效抑制。特别是在质量分数为 0.15% 时, 压敏胶在高温下不起泡, 且黄变程度显著降低。其最终测试的实物如图 8b 中所示, 可以看到该压敏胶在冷热交替测试中的物理性能保持较好。

因此, 采用低 T_g 软单体和高 T_g 硬单体优化比例, 结合功能单体 AA、WAM-X 及交联剂乙酰丙酮铝, 构建了高性能丙烯酸酯压敏胶体系。该体系通过金属离子配位和氢键动态交联网络, 提升了压敏胶的高温黏附稳定性和高低温下的黏接性能。同时, 调整引发剂用量并添加抗氧剂 Deox S80, 有效抑制氧化降解, 制备出耐温性和抗老化性能优异的压敏胶。

4 结论

以常规的 BA 和 2-EHA 为软单体, MA 和 VAc 为硬单体, AA 和 WAM-X 为功能单体, BPO 为引发剂, AIACA 为交联剂, Deox S80 为抗氧剂, 采用部分溶剂和引发剂打底、所有单体一次性滴加的加料工艺, 制备出了耐温抗老化型丙烯酸酯压敏胶。该压敏胶在冷热交变测试下具有可耐黄变、耐形变和保持黏性的特性。研究发现, 当软硬单体质量分数为 90% (软硬单体质量比为 10:1), 软单体 BA 与 2-EHA 质量比为 1:1, 硬单体 MA 与 VAc 质量比为 1:1, AA 和 WAM-X 质量分数为 9.8% 和 0.2%, BPO 用量为总单体质量的 0.5%, AIACA 和抗氧剂 Deox S80 用量分别为总单体质量的 0.5% 和 0.15% 时, 制备的压敏胶在室温下初黏性为 11# 钢球、剥离强度为 25 N/25 mm、持黏时间超过 100 h, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下持黏时间达 24 h 以上不滑落, 透光率为 97%, 该压敏胶表现出优异的耐高低温性能, 为家电标签行业提供了高性能材料支持。

参考文献:

- [1] 周传玉, 陶林华, 黄俊鹏, 等. 聚氨酯压敏胶的合成与性能研究 [J]. 涂料工业, 2015, 45(1): 76-80.
- [2] 邱瑾. 极寒条件下压敏胶失效的原因及其解决方案 [J]. 粘接, 2010, 37(7): 70-72.
- [3] MURAKAMI H, FUTASHIMA K, NANCHI M, et al. Unique Thermal Behavior of Acrylic PSAs Bearing Long Alkyl Side Groups and Crosslinked by Aluminum Chelate [J]. European Polymer Journal, 2011, 47(3): 378-384.
- [4] ZHANG X Y, HE J M, YUE L P, et al. Heat Resistance of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives Based on Commercial Curing Agents and UV/Heat Curing Systems [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(14): 47310.
- [5] CHEN J H, LI S T, WANG X, et al. Synthesis and Characterization of Pressure-Sensitive Adhesives Based on a Naphthyl Curing Agent [J]. Polymers (Basel), 2023, 15(23): 4516.
- [6] CHEN J H, ZHAO Q, WANG Y, et al. Improvement in Mechanical Properties and Thermal Stability of Solvent-Based Pressure-Sensitive Adhesives Based on Triazine Heterocyclic Monomer [J]. Journal of Applied

- Polymer Science, 2016, 133(15): 43281.
- [7] 李翠影, 古忠云, 廖 宏. 聚氨酯改性环氧耐低温胶粘剂研究 [J]. 中国胶粘剂, 2018, 27(11): 24-27, 45.
 - [8] 吴立霞, 唐舫成, 汪加胜, 等. 冷链标签用热熔压敏胶的制备及性能研究 [J]. 中国胶粘剂, 2022, 31(12): 22-26.
 - [9] MÁRQUEZ I, ALARCIA F, VELASCO J I. Synthesis and Properties of Water-Based Acrylic Adhesives with a Variable Ratio of 2-Ethylhexyl Acrylate and N-Butyl Acrylate for Application in Glass Bottle Labels[J]. Polymers, 2020, 12(2): 428.
 - [10] ANTOSIK A K, BEDNARCZYK P, CZECH Z. Aging of Silicone Pressure-Sensitive Adhesives[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75(3): 1141-1147.
 - [11] 祝毕志, 陈向晖, 周奎任. 一种应用于扬声器振膜抗冷热循环冲击的双面保护胶带及其制备方法: CN117487476A[P]. 2024-02-02.
 - [12] 梁 柱, 姜玉桃, 葛 震, 等. 耐黄变水性聚氨酯制备与表征 [J]. 涂料技术与文摘, 2014, 35(11): 13-18.
 - [13] 冯月兰, 殷 宁, 亢茂青, 等. 微孔聚氨酯弹性体耐候性的研究 [J]. 化工新型材料, 2006, 34(7): 48-50.
 - [14] 徐康林, 唐安斌. 丙烯酸酯压敏胶的研制 [J]. 化工技术与开发, 2010, 39(7): 13-15.
 - [15] FONSECA G E, MCKENNA T F L, DUBÉ M A. Effect of Bimodality on the Adhesive Properties of Pressure Sensitive Adhesives: Role of Bimodal Particle Size and Molecular Weight Distributions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(16): 7303-7312.
 - [16] LEE J H, LEE T H, SHIM K S, et al. Molecular Weight and Crosslinking on the Adhesion Performance and Flexibility of Acrylic PSAs[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2016, 30(21): 2316-2328.
 - [17] CZECH Z, BUTWIN A. New Developments in the Area of Solvent-Borne Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2009, 23(12): 1689-1707.
 - [18] MOGHBELI M R, ZAMIR S M, MOLAEI B. Resultant Synergism in the Shear Resistance of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives Prepared by Emulsion Polymerization of N-Butyl Acrylate/2-Ethyl Hexyl Acrylate/Acrylic Acid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(1): 606-613.
 - [19] LEE J H, LEE D W. Contact-Induced Molecular Rearrangement of Acrylic Acid-Incorporated Pressure Sensitive Adhesives[J]. Applied Surface Science, 2020, 500: 144246.
 - [20] CHOI H S, HWANG H Y, JEOUNG S K, et al. Adhesive Property Changes Associated with the Content of Acrylic Acid Monomer and Aziridine Crosslinking Agent[J]. Polymer (Korea), 2012, 36(1): 29-33.
 - [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] 乔永洛, 申 亮, 付长清. 脲基功能单体对丙烯酸酯 PSA 乳液性能的影响 [J]. 中国胶粘剂, 2013, 22(1): 21-23.
 - [23] 蒋丽萍, 赵玉宇, 段恒范, 等. 偏光片用丙烯酸酯压敏胶粘接性能和老化性能研究 [J]. 化学与黏合, 2012, 34(5): 40-44.
 - [24] 李坚辉, 张绪刚, 薛 刚, 等. 有机硅压敏胶的性能及影响因素 [J]. 化学与黏合, 2014, 36(5): 327-329.
 - [25] 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.
 - [26] KUO C J, CHEN J B. Synthesis of High-Solid-Content, Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives by Solvent Polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(19): 46257.
 - [27] ZHANG K T, SHANG S B, SUN P P, et al. Hydrogenated Rosin Ester Latexes/Waterborne Polyacrylate Blends for Pressure-Sensitive Adhesives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(6): 42965.
 - [28] 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.
 - [29] CHANG E P. Viscoelastic Windows of Pressure-Sensitive Adhesives[J]. The Journal of Adhesion, 1991, 34(1/2/3/4): 189-200.
 - [30] 张永鹏, 陈 俊, 郭绍辉, 等. 受阻酚类抗氧剂的研究进展及发展趋势 [J]. 塑料助剂, 2011(3): 1-7.
 - [31] POH B T, CHIN S F, TAN P L. Dependence of Adhesion Property of SMR L-Based Adhesives on Antioxidants[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2010, 42(2): 151-161.

(责任编辑: 李玉华)

Preparation and Properties of Temperature-Resistant and Anti-Aging Acrylate Pressure-Sensitive Adhesives

MA Ning^{1,2}, ZHANG Yuhui¹, NI Huagang^{1,2}, DAI Zhifeng^{1,2}, YE Peng¹, TANG Zhike³

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

2. Longgang Research Co., Ltd. of Zhejiang Sci-Tech University, Wenzhou Zhejiang 325000, China;

3. Zhejiang Huike Paper and Plastic Products Co., Ltd., Wenzhou Zhejiang 325000, China)

Abstract: Aiming at the failure problems such as blistering, yellowing, cold brittleness and loss of adhesion of acrylate pressure-sensitive adhesives for home appliance labels, through molecular design, a temperature-resistant and anti-aging solvent acrylate pressure-sensitive adhesive was prepared by free radical solution polymerization with acrylic acid-2-ethylhexyl ester (2-EHA) and butyl acrylate (BA) as the soft monomers, methyl acrylate (MA) and vinyl acetate (VAc) as the hard monomers, acrylic acid (AA) and urethane acrylate (WAM-X) as the functional monomers, ethyl acetate as the solvent, and benzoyl peroxide (BPO) as initiator, with the addition of crosslinking agent and antioxidants. The effects of feeding process, monomer ratio, initiator and crosslinking agent dosage on the adhesive properties of the pressure-sensitive adhesive were investigated, and the effects of antioxidant on the yellowing and aging resistant properties of the pressure-sensitive adhesive were also studied. The viscoelasticity and transmittance of the pressure-sensitive adhesives were determined by rheometer and visible spectrophotometer, respectively. The results showed that when the mass fraction of soft and hard monomers was 90% (the mass ratio of soft and hard monomers was 10:1), the mass ratios of BA to 2-EHA and MA to VAc were both 1:1, the mass fractions of functional monomers AA and WAM-X were 9.8% and 0.2%, respectively, the amount of initiator was 0.5% of the total monomer mass, and the amounts of aluminum acetylacetonate and antioxidant Deox S80 were 0.5% and 0.15% of the total monomer mass, respectively, the prepared pressure-sensitive adhesives showed excellent comprehensive performance. The initial adhesion at room temperature was that of 11# steel ball, peel strength was more than 25 N/25 mm, and the holding time exceeded 100 h. It kept the holding adhesion for more than 24 h at 80 °C without slippage. Moreover, after alternating between hot and cold, no yellowing and cold brittleness occurred, showing good anti-aging performance and meeting the harsh working conditions required for home appliance labeling.

Keywords: temperature-resistant; anti-aging; acrylate pressure sensitive adhesive; hot and cold alternation; home appliance labeling