科学研究

SIS 基热熔压敏胶结构与性能关系

崔丙顺[1] 崔文强[2] 郭方飞[3] 佰庆法[3] 王生杰[1*]

(1.中国石油大学(华东)化学工程学院,青岛 266580;2.南京林业大学化学工程学院,南京 210037;
3.山东聚圣科技有限公司,广饶 257300)

摘 要 采用阴离子聚合的方法合成了聚苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯树脂(SIS),并按一定配方制备出热熔压敏胶。研究了 SIS 的相对分子质量和分子结构对热熔压敏胶性能的影响,并结合嵌段聚合物的聚集态结构对实验结果进行了分析。研究发现,随着 SIS 中苯乙烯含量的增加,热熔压敏胶初粘力和熔融黏度降低,软化点升高,持粘力和剥离强度先升高后降低。随着 SIS 相对分子质量的增加,所制得热熔压敏胶熔融黏度和持粘力升高,剥离强度在一定范围波动,初粘力呈现先升高后降低的趋势。可见,嵌段共聚物 SIS 的结构对热熔压敏胶的粘附性能影响显著。

关键词 SIS,结构,热熔压敏胶,性能

Relationship between the structure and property of SIS based pressure-sensitive adhesive

Cui Bingshun[1] Cui Wenqiang[2] Guo Fangfei[3] Si Qingfa[3] Wang Shengjie[1]

(1.College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580;
2.College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037;
3.Shandong Jusheng Scientific Limited Corporation, Guangrao 257300)

Abstract SIS (styrene-isoprene-styrene block copolymer) was synthesized via an anionic-polymerization strategy and used in hot-melt pressure-sensitive adhesive. The effect of structure and molecular weight of SIS on the properties of the adhesive were studied systematically. The results showed that the initial viscosity and melting viscosity of the adhesive reduced with the increase of the styrene content in SIS resin. At same time, the softening point increased, while the adhesion and peel strength exhibited a maximum with the increase of styrene content. Additionally, the melt viscosity and adhesion strength of the adhesive increased with the increase of SIS molecular weight, while the peel strength fluctuated within a certain range. These results indicated that the structure of the SIS block copolymer had a significant influence on the adhesive performance of the adhesive.

Key words styrene-isoprene-styrene block copolymer, structure, hot-melt pressure sensitive adhesive, property

近年来,以聚苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯树脂(SIS)为原料制备的热熔压敏胶发展迅速,并且在包装、标签、纺织、医疗和卫生用品等领域中得到广泛应用[1]。由于 SIS 具有优异的波纹密封性和高温保持力,适宜用作胶粘剂。热熔压敏胶通常由 SIS、增粘剂、增塑剂(软化剂)和抗氧化剂等组成,其中 SIS 起骨架作用,并提供胶体的弹性和内聚强度,赋予胶体热塑性功能;增粘剂赋予胶体良好的粘附性;增塑剂虽可调节胶体的流动性,但会降低胶体的力学强度[2]。SIS 在胶粘剂上的应用与 SIS 的分子结构和内在性能有着密切联系[3],想要得到性能优良的热熔压敏胶,必须选取适当相分离结构和力学性能的 SIS。下限是由能够产生相分离所需苯乙烯段的最小链长决定,上限是既要有良好的相分离行为,又要在加工成型的过程中具有适当的流动性。与以苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)为基础树脂的胶粘剂相比,使用 SIS 制得的热熔压敏胶具有以下几个特点[4]:

(1)具有特殊的流变性能,因 SIS 流动性远比 SBS 好,具有较好的内增韧性。

(2)SIS 本身并不具有固有的粘结特征,其制备

基金项目:国家自然科学基金面上资助(21773310)

作者简介:崔丙顺(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为高分子材料合成与应用增强。

联 系 人:王生杰,副教授,主要研究方向为功能高分子材料。

的胶粘剂性能必须由多种添加剂来均衡。SIS 可用的增粘树脂众多,而能用于 SBS 增粘的树脂较少。

(3)在抗老化性能上,以 SIS 为基材制备的热熔压敏胶在抗老化性能上更加优异,可以长期使用,而性能无明显变化。

(4)在热熔胶应用上,SBS 的渗油现象较重,很快会失去粘结性能,而 SIS 无此现象。

由于市场对 SIS 和热熔压敏胶产品的需求多种多样,研究 SIS 结构、组成与热熔压敏胶性能的内在关系对于开发所需性能的热熔压敏胶具有重要的指导意义。本研究首先固定 SIS 的相对分子质量(12×10^4),考察了嵌段比对热熔压敏胶各项性能的影响。在此基础上,研究了不同嵌段比(15%、25%、30%)下,SIS 相对分子质量大小对压敏胶性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用 SIS 全部在 5L 反应釜装置中合成,其中合成原料苯乙烯、异戊二烯、环己烷、正丁基锂均取自山东聚圣科技有限公司工业生产线,现取现用,无进一步处理。C_5 石油树脂(CF-100A,工业级),濮阳市瑞森石油树脂有限公司;环烷油(4010,工业级),新疆克拉玛依石化有限公司;抗氧剂(1010,工业级),南京华立明化工有限公司。

初粘性测试仪(LT-1000 型),济南百戈实验仪器有限公司;持粘性测试仪(CBY-2E 型),济南百戈实验仪器有限公司;剥离强度测试仪(BLG-1 型),济南百戈实验仪器有限公司;沥青软化点试验器(SYP4202-1 型),上海石油仪器厂;型智能布氏粘度计(SNB-AI),上海尼润智能科技有限公司;透射电子显微镜(TEM,JEM-2100UHK 型),JEOL 日本电子株式会社。

1.2 实验过程

按质量配比 m(SIS):m(环烷油):m(C_5 石油树脂):m(1010 抗氧剂)=30:26:43:1,先称取 SIS、环烷油和抗氧化剂,加入到四口烧瓶中,通入氮气置换瓶内空气;然后加热,抽真空,温度控制在 180℃左右,SIS 熔融后,采用 200r/min 的速率恒温搅拌,直至融化完全;再向烧瓶中加入 C_5 石油树脂,通氮气置换,抽真空,开启搅拌,直至形成均一的熔融态物质,热熔压敏胶制备完成。

使用涂布尺将制备的热熔压敏胶在加热状态下涂布在防粘层上,涂布厚度控制在 40μm 左右;待冷却后压覆背衬,除去气泡。以用于后续的初粘性、持粘性以及剥离强度的测定。

1.3 测试与表征

1.3.1 熔融黏度的测定

在高温下将所制备的压敏胶倒入用于熔融黏度测量的金属器皿中,加热 5min,控制温度在 180℃;待胶体熔融为均匀透明的粘稠液体时,放入 28 号转子,将转子凹槽以下部分浸入液体中,调节转速为 24r/min;启动手动测量,每隔 5min 读数并记录,直至连续两次读取的数值相对平均值的偏差≤3%,取其平均值作为测量的结果。

1.3.2 软化点的测定

在高温下将所制备的压敏胶倒入用于软化点测试的金属圆环内,按 GB/T 4507—2014 沥青软化点测定法(环球法)测定。

1.3.3 初粘性的测定

将涂布完成的压敏胶带裁剪成宽度 25mm、长度 200mm 的长条,再将压敏胶带绕成标准环形;启动仪器,将胶带固定在仪器上使胶带向下移动 65mm,速度为 500mm/min,与标准实验钢板接触;然后再以 500mm/min 的速度往上拉,直到胶带与钢板表面分离,以电子力量感测器测量试样离开钢板过程中的最高初粘力,取 5 次的平均值。

1.3.4 180°剥离强度的测定

将压敏胶带裁成长 100mm、宽 25mm 的贴片,放置于 23±2℃,相对湿度为 65±5%的条件下,与试验板粘附后,用重 2.5kg 的压辊来回滚压两次,2min 内进行测试,同一样品重复测定 3 次,取平均值作为该样品的剥离强度[5]。

1.3.5 持粘性的测定

在温度为 25±2℃,相对湿度为 60±5%的条件下,将长度为 50mm、宽度为 25mm 的被测压敏胶带粘贴在用无水乙醇擦拭过的两块试验板上(材质:钢),使粘贴长度为 25mm,附板上的粘贴长度也为 25mm;将上述制备好的试验片在实验温度下放置 20min 左右,再将其垂直悬挂在恒温仪器架上;然后在附板下端垂直悬挂质量为 2kg 的砝码,同时开启计时器记录时间,读取贴片从试验板上脱落的时间,同一样品重复测定 4 次并取平均值作为该样品的持粘力。

1.3.6 透射电镜样品制备

将制备热熔压敏胶所用的 SIS 树脂首先在液氮中超薄切片(Leica EM UC7/FC7),然后用 2% O_sO_4 的蒸气染色 90min,再置于透射电子显微镜下观察。

2　结果与讨论

为研究 SIS 对热熔压敏胶性能的影响规律,固定了压敏胶中各组成成分的配比,使用不同结构和相对分子质量的 SIS 制备热熔压敏胶,观察 SIS 中的嵌段比和相对分子质量对制备的热熔压敏胶性能的影响。

2.1　嵌段比的影响研究

固定 SIS 的相对分子质量,考察了嵌段比分别为 15%、20%、25%、30%、35%时所制备的热熔压敏胶的性能,结果如图 1 所示。

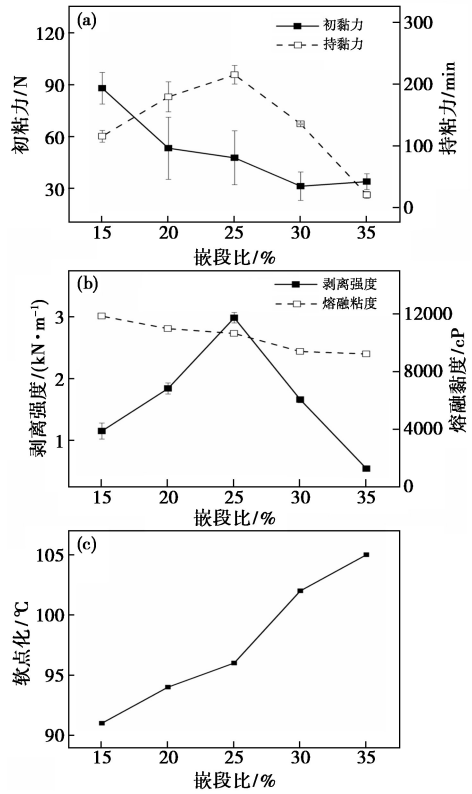

图 1　嵌段比与热熔压敏胶性能的关系

[(a)初粘力;(b)剥离强度;(c)软化点]

如图 1(a)所示,初粘力会随着嵌段比的增加而减小。初粘力是物体和压敏胶带粘性面之间以微小压力发生短暂接触时,胶带对物体的粘附作用;初粘力的大小由热熔压敏胶的流动性和延展性决定,流动性和延展性越好,初粘力就会越大。随着嵌段比的增加,异戊二烯的含量相应减少,压敏胶的延展性和流动性就会受到影响,进而初粘力随之减少,相应的压敏胶熔融黏度随嵌段比的增加而减小。持粘力是沿粘贴在被粘物上的压敏胶粘带长度方向垂直悬挂一定重量的砝码时,胶粘带抵抗位移的能力。压敏胶的内聚力主要由 SIS 提供,相对分子质量一定时,苯乙烯在 SIS 充当物理交联点,随着嵌段比的增加,物理交联点越多,内聚力就会越大,相应的压敏胶的持粘力就会越大。但当嵌段比超出适当的范围之后,会破坏 SIS 内异戊二烯相的连续性,导致内聚力下降,进而影响压敏胶的性能,因而持粘力在嵌段比达到 25%之后开始下降。

压敏胶的剥离强度主要由两个相互制约的因素所决定:一是压敏胶在基质表面的延展性和润湿性,主要表现为压敏胶的流动性以及对被粘物质的亲和性;二是压敏胶移除时对外力的抵抗力和缓冲力,主要表现为压敏胶的内聚力[6]。随着嵌段比的增加,压敏胶的流动性下降,内聚能先增大后减小,两种因素共同作用,故剥离强度在某一特定范围内存在最大值,如图 1(b)所示。聚苯乙烯的玻璃化温度 T_g(375K)较高[7],故热熔压敏胶的软化点也会随之增大,如图 1(c)所示。

2.2　不同相对分子质量 SIS 对热熔压敏胶性能的影响研究

除了受嵌段比影响之外,SIS 的相对分子质量对于所制备的热熔压敏胶的性能也有着显著的影响。分别选取嵌段比为 15%、25%和 30%的 SIS,研究了 SIS 相对分子质量大小对热熔压敏胶性能的影响,结果如图 2 所示。图 2(a)为不同相对分子质量 SIS 与热熔压敏胶的初粘力之间的关系,以嵌段比为 15%的样品为例,当 SIS 相对分子质量为 8×10^4 时,聚苯乙烯相相对分子质量太小,微相分离现象不明显,不能起到物理交联点的作用,所以对应的压敏胶的初粘力非常小。随着 SIS 相对分子质量的增加,微相分离逐渐完全,因为聚苯乙烯相相对分子质量越来越大,渐渐均匀地分布在异戊二烯相之间,起到物理交联点的作用,对应的压敏胶初粘力增大;当 SIS 相对分子质量达到 12×10^4 时,初粘力开始减小,这是因为初粘力还与压敏胶的流动性能有关。图 2(b)为不同相对分子质量 SIS 与热熔压敏胶的熔融黏度之间的关系,以嵌段比为 15%的 SIS 所制得压敏胶为例,当 SIS 相对分子质量为 15×10^4 时,压敏胶的熔融黏度超过 10000cP,压敏胶的流动性已经相当差,导致压敏胶初粘力下降;嵌段比为 25%和 30%的两组样品分别在相对分子质量为 12×10^4 和 10×10^4 时出现熔融黏度过高的现象。在 SIS 形成较为完全的相分离之前初粘力会随相对分子质量的增加而上升,直到压敏胶熔融黏度相当高时(>8000cP),严重影响了压敏胶流动性,使得压敏胶初粘力出现随 SIS 相对分子质量增大而下降的现象。

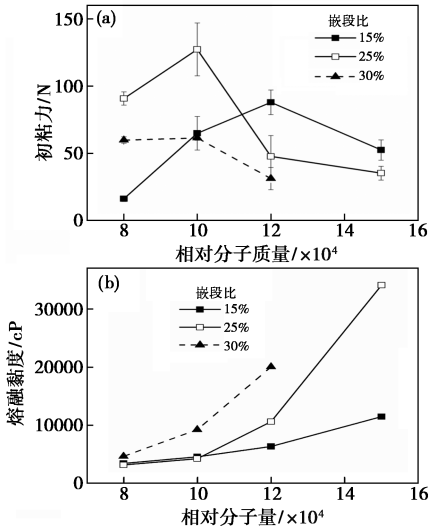

图 2 SIS 的相对分子质量与热熔压敏胶的初粘力(a)和熔融黏度(b)的关系

图 3 为 SIS 的微观结构，其嵌段比为 25%，相对分子质量为 12×10^4。从图中可以清楚地看到聚苯乙烯相(亮)和聚异戊二烯相(暗)形成比较完全的相分离行为。

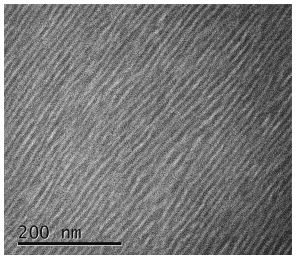

图 3 SIS 的 TEM 图

图 4 为 SIS 的相对分子质量与热熔压敏胶的持粘力和剥离强度的关系。如图 4(a)所示，随 SIS 相对分子质量的增加，3 组不同嵌段比样品的持粘力均呈现上升趋势。这是由于压敏胶熔融粘度增大，大分子之间的范德华力增大，内聚力增加。而持粘力主要与压敏胶的内聚力有关[8]，从而使得压敏胶的持粘性增大。而剥离强度随相对分子质量的变化并不明显，如图 4(b)所示。这是由于压敏胶的流动性的降低和内聚力升高对剥离强度的影响基本相互抵消，使得剥离强度稳定在 1.0k～2.0kN/m 之间。

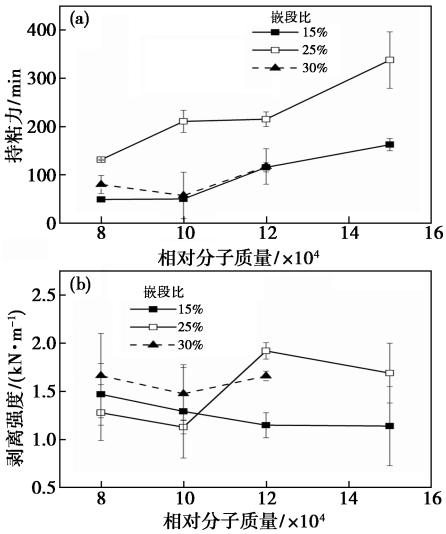

图 4 SIS 的相对分子质量与热熔压敏胶的持粘力(a)和剥离强度(b)的关系

3 结论

(1)固定 SIS 的相对分子质量不变，随嵌段比的增加，所制得热熔压敏胶的初粘力和熔融黏度降低，软化点升高，持粘力和剥离强度先升高后降低；嵌段比达到 25%时，SIS 微观呈完全相分离状态，相应的热熔压敏胶内聚力较大，表现为持粘力和剥离强度相对较高；继续增大嵌段比，连续相(聚异戊二烯相)遭到破坏，相应的热熔压敏胶内聚力减小，表现为持粘力和剥离强度降低。

(2)固定嵌段比不变，随 SIS 相对分子质量的增加，所制得热熔压敏胶熔融黏度和持粘力升高，剥离强度在一定范围波动。初粘力在流动性比较好时，随热熔压敏胶内聚力的增大逐渐升高，当相对分子质量达到一定范围时，流动性变差，初粘力也会随之下降。

参考文献

[1] 王承潇，汤秀珍，沈平孃，等.热熔压敏胶应用于中药贴剂的研究进展[J].中草药，2010，41(3)：496-499.

[2] Galán C，Sierra C A，Fatou J M G，et al.A hot-melt pressure-sensitive adhesive based on styrene-butadiene-styrene rubber. the effect of adhesive composition on the properties[J].Journal of Applied Polymer Science，2015，62(8)：1263-1275.

[3] Powell T，Pacholski M，Griffith B，et al.Correlating substrate properties with pressure sensitive adhesive performance[J].Microscopy and Microanalysis，2016，22(S3)：388-389.

[4] 王德充，梁爱民，韩丙勇.锂系合成橡胶及热塑性弹性体[M].北京：中国石化出版社，2008：182-187.

[5] Sotoodeh-Nia Z，Hohmann A，Buss A，et al.Rheological and physical characterization of pressure sensitive adhesives from bio-derived block copolymers[J].Journal of Applied Polymer Science，2018，135(34)：46618.

[6] O'Connor A E，Willenbacher N.The effect of molecular weight and temperature on tack properties of model poly-isobutylenes[J].International Journal of Adhesion & Adhesives，2004，24(4)：335-346.

[7] Morèseséguéla B，Stjacques M，Renaud J M，et al.Microphase separation in low molecular weight styrene-isoprene diblock copolymers studied by DSC and ^{13}C-NMR[J].Macromolecules，1980，13(1)：100-106.

[8] Poh B T，Kwo H K.Shear strength of SMR—based pressure-sensitive adhesives[J].Polymer-Plastics Technology and Engineering，2007，46(10)：1021-1024.

收稿日期：2018-12-01