

热熔压敏胶的应用现状及发展

李红强¹, 曾幸荣¹, 吴伟卿², 尹朝辉², 李建宗²

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州 510640; 2. 广州宏昌胶黏带厂, 广东广州 510800)

摘要: 综述了热熔压敏胶的特点及其在欧美等发达国家和我国的应用现状, 对改良型热塑性弹性体热熔压敏胶、丙烯酸酯类热熔压敏胶、有机硅类热熔压敏胶和无定形聚烯烃类热熔压敏胶的发展及应用进行了介绍。建议国内企业和科研机构开发多种用途的热熔压敏胶, 扩大其使用范围, 同时应加快压敏胶性能标准化进程。认为环保型和多功能化是今后热熔压敏胶的发展方向。

关键词: 热熔压敏胶; 应用现状; 发展

中图分类号: TQ 436.3

文献标识码: A

文章编号: 1001 - 0017(2006)05 - 0335 - 04

Present Situation of Application and Development of Hot - Melt Pressure Sensitive Adhesives

LI Hong - qiang¹, ZENG Xing - rong¹, WU Wei - qing², YIN Zhao - hui², LI Jian - zong²

(1. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Guangzhou Hong Chang Adhesives Product Factory, Guangzhou 510800, China)

Abstract: The characters of hot - melt pressure sensitive adhesive (HMPSA) and its present situations of application in the developed Occident and China were introduced. The developments and applications of modified thermoplastic elastomer HMPSA, acrylate HMPSA, silicone HMPSA and amorphous polyolefin HMPSA were reviewed in this paper. It was suggested that domestic enterprises and research institutes should exploit multifunctional HMPSA to extend its application and expedite the process of performance standardization as soon as possible. It was also considered that the environment - friendly and multifunctional HMPSA were the development trends.

Key words: Hot - melt pressure sensitive adhesives; present situation of application; developments

前 言

热熔压敏胶^[1] (Hot - Melt Pressure Sensitive Adhesive, 简称 HMPSA) 是以热塑性聚合物为主的胶黏剂, 兼有热熔和压敏双重特性, 在熔融状态下进行涂布, 冷却固化后施加轻度指压即能快速粘接, 同时又能够比较容易地被剥离, 不污染被粘物表面。

与传统的溶剂型压敏胶和乳液型压敏胶相比, 热熔压敏胶具有自身特有的优点: (1) 固含量为 100%, 不含有机溶剂, 利于环保; (2) 涂布速度快, 自动化程度高; (3) 生产成本低。在近些年, 热熔压敏胶得到了快速的发展, 使用性能越来越好, 应用范围也越来越大。本文就热熔压敏胶的应用现状以及最新发展作一介绍。

1 热熔压敏胶的应用现状

由于环保法规的日趋严格和人们环保意识的增强, 环保型压敏胶引起了人们越来越多的关注, 溶剂型压敏胶的产量逐年递减^[2]。虽然乳液型压敏胶是

以水为溶剂的, 也利于环保, 但存在干燥速度慢、乳化剂迁移等问题^[3,4]。因此, 自从 20 世纪 70 年代末, 美国 Shell 化学公司将 SBS 和 SIS 用于制造热熔压敏胶开始, 热熔压敏胶在欧美等发达国家便开始了飞速发展。

目前在美国, 热熔压敏胶经过不断的发展, 已经成为市场上最重要的压敏胶种类。据统计^[5], 在美国的压敏胶制品消费结构中, 热熔压敏胶在包装胶黏带、工业胶黏带和胶黏标签的应用中分别占据 53%、33% 和 29% 的比例, 而且美国在最近设置的压敏胶带生产线均为热熔胶生产线。而在欧洲特别是德国和法国, 热熔压敏胶的年增长率在所有类型的压敏胶中是最高的, 而且呈逐年增长的趋势。

我国热熔压敏胶的研究和生产起步较晚。20 世纪 80 年代中期, 岳阳石化总公司开始批量生产 SBS, 为我国热熔压敏胶的发展奠定了基础。随着我国经济的发展和人民生活质量的改善, 卫生巾、尿布等一些产品的市场需求量大幅度提升, 我国一些企业开始研发和生产热熔压敏胶, 但产品质量不高,

收稿日期: 2006 - 03 - 06

作者简介: 李红强 (1979 -), 男, 河南巩义人, 博士研究生, 主要从事涂料及胶黏剂方面的研究和技术开发工作。

与国外同类产品相比,存在很大的差距。至1995年,我国热熔压敏胶的产量仅为3kt。之后,我国热熔压敏胶得到了快速发展。一些胶黏剂跨国公司如美国富乐(H. B. Fuller)、国民淀粉(National Starch)、博士芬得利(Bostik Findley)等都相继在我国投资建厂。近两年,台湾的宏盛、诚泰也加入到该行业的竞争中。国内生产热熔压敏胶的厂家也增加到40多家,如恒安、恒力、永一等。据了解^[6],2004年我国热熔压敏胶产量约6.3万吨,预计该胶种将以每年10%~20%的速度增长。从中国胶黏剂协会获悉,我国已经把SIS树脂列为合成胶黏剂“十一五”发展的重点,这将会更进一步地促进热熔压敏胶的发展。

就全世界范围来看,目前热熔压敏胶的应用领域主要集中在以下几个方面:(1)包装产品,如BOPP胶带、封箱纸胶带等;(2)卫生用品,如妇女卫生巾、婴儿纸尿裤、卫生床垫等;(3)胶黏标签,用于商品价格、化妆品等;(4)医疗用品,如医用透气胶带、药贴、一次性手术衣等;(5)纺织用品,如汽车坐毯复合布、地毯背涂胶等;(6)日常生活用品,如文具胶带、胶黏塑料挂钩等;(7)特殊用途的压敏胶黏制品,如阻燃胶带、发光胶带、磁性胶带等。

2 热熔压敏胶的新发展

热熔压敏胶主要是由热塑性弹性体(如SBS、SIS)、增黏树脂、增塑剂、抗氧剂以及填料等成分组成的。其中,它的最主要成分就是热塑性弹性体SBS或SIS。它们都是丁苯嵌段共聚物,虽然具有热塑性和橡胶的弹性,蠕变性能优良,适于制备压敏胶,但是由于SBS、SIS的分子极性小,而且在分子中存在不饱和双键,以此制备的热熔压敏胶在使用性能上也就不可避免地会存在一些缺点,如对极性材料的粘接强度不够高、耐油耐溶剂性差、耐热氧化性不好等^[7]。为了解决这些问题,国内外许多工作者进行了研究,不仅在原有热熔压敏胶的基础上,开发出了改良型热塑性弹性体热熔压敏胶,而且还开发出许多新的热熔压敏胶品种。

2.1 改良型热塑性弹性体热熔压敏胶

2.1.1 SBS和SIS共混型热熔压敏胶

一些研究者^[8~10]认为,将SIS和SBS混合使用,其加工性能和使用性能会更好。这是由于在熔融制备压敏胶的过程中,SIS中的聚异戊二烯链段易受热氧化而断裂降解,熔融黏度下降,压敏胶的初黏力增加;而SBS中的聚丁二烯链段受热氧化则倾向于交联,熔融黏度增大,压敏胶的持黏力和剪切强度提

高。将两者混合使用,会避免体系的熔融黏度产生较大的波动,优势互补,而且相对于SIS型热熔压敏胶,其成本明显降低。

李广宇等人^[9]采用质量配比为60:40的SIS和SBS为基体材料,加入萘烯树脂、环烷油以及抗氧剂,制备了具有优异综合性能的热熔压敏胶,软化点80~90℃,180℃剥离强度1.6 kN/m,初黏性20 cm,持黏性>11 h。另外,他们对制备工艺还进行了研究,认为熔融温度在135~163℃的范围时最佳;将SIS和SBS与软化剂预先混合,使其溶胀,可以降低混合温度,缩短加热时间。

JACOB L等人^[10]也把SIS和SBS混合使用,制备了BOPP用热熔压敏胶,其性能达到了SIS型热熔压敏胶,而成本明显降低。

2.1.2 SEBS/SEPS热熔压敏胶

通过对SBS、SIS氢化制得饱和的热塑性弹性体SEBS、SEPS,将其用于制备热熔压敏胶,可以提高压敏胶的耐氧化、耐紫外线和耐热性能,具有优良的耐候性能。目前,SEBS和SEPS在美国等一些发达国家已有商业化产品。

易华等人^[11]采用SEBS、萘烯树脂、环烷油作为主要成分,制备了具有良好粘接性能和耐老化性能的热熔压敏胶。研究发现,压敏胶的软化点受萘烯树脂用量的影响不大,主要随着SEBS相对分子质量的增加而迅速提高,随着环烷油用量的增加明显降低。

美国Kraton聚合物公司^[12]采用SEBS(或SEPS)、氢化松香酯、环烷油等制备了卫生巾用热熔压敏胶。研究发现,这种压敏胶无色、无味,耐候性好,对织物(如棉、尼龙)具有优良的粘接性能,而且在剥离之后不会留下任何残余物。

2.1.3 环氧化SBS/SIS热熔压敏胶

利用SBS或SIS中的双键进行环氧化反应,不仅能够提高分子的极性和内聚强度,改善与压敏胶其它组分的相容性,而且以此制备的热熔压敏胶在初黏力、剥离强度等性能上也会得到提高。

邱明伟等人^[13]先利用过氧甲酸将SIS弹性体中的双键氧化,使其变为环状结构,然后以此为基体树脂,配合增黏树脂、软化剂、防老剂等制备了环氧化SIS热熔压敏胶。与普通的SIS热熔压敏胶相比,其持黏力、剥离强度和耐老化性能都得到了提高,而初黏力相差不大。

向福如等人^[14]采用过氧甲酸制备了环氧化SBS,与SBS相比,耐热性相差不大,拉伸强度有所提

高,而且由环氧化 SBS 制备的胶黏剂在耐油性和黏合性方面得到明显提高。

2.1.4 辐射固化型 SBS/SIS 热熔压敏胶

采用电子束或者紫外光对热熔压敏胶的涂层进行辐射,可以打开 SBS、SIS 分子中的双键,使其进行化学交联,从而提高热熔压敏胶的耐热性、耐老化性以及耐溶剂性等^[15]。

由于 SIS 型热熔压敏胶用于防伪标签时,剥离强度较低。徐溢等人^[16]针对这个问题,用 40W 的紫外光对压敏胶涂层照射 90 min 后,发现剥离强度从 4.17 N/cm 提高到了 7.8 N/cm,持黏性及耐热性也都得到了明显提高。

据报道^[17],Shell 公司开发出了一一种 SIS 型热熔压敏胶 KRATON D-KX222C,经电子束照射后,持黏性和耐候性都得到了较大幅度的提高,而初黏性和剥离强度变化不大,可用于一些高性能的工业胶黏带和激光印刷标签。

2.2 丙烯酸酯类热熔压敏胶

丙烯酸酯类热熔压敏胶通常是采用本体聚合法合成的。用于制备此类热熔压敏胶的单体有软单体、硬单体和官能单体。软单体主要有丙烯酸丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯,其作用是产生玻璃化温度较低的压敏性聚合物;硬单体主要为甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯等,其作用是与软单体共聚后能够提高共聚物的内聚强度和使用温度;而官能单体的作用主要是使压敏胶的内聚强度和黏合性能得到提高,如丙烯酸、丙烯酰胺、马来酸酐等。

杜奕等人^[18]以偶氮二异丁腈为引发剂,硫醇为相对分子质量调节剂,辛酸锌和邻甲氧基苯甲酸为交联体系,制备出了离子可逆交联型丙烯酸酯热熔压敏胶,这种压敏胶的持黏力达到了 230 min(采用 90°快速剥离方法测定),熔体黏度适中。

以丙烯酸无规共聚物为基体树脂制备的热熔压敏胶,展现了优良的耐候性,但是在低温初黏性和粘接强度之间难以达到平衡。为了同时获得优良的粘接强度和低温初黏性,有研究者^[19]采用多价硫醇和丙烯酸酯单体,以自由基聚合的方法合成了一种嵌段共聚物。这种共聚物以硫醇为中心,两种不同组成的丙烯酸酯链段由中心向外放射性扩展,并且两种链段都与石蜡单体共聚。他们以这种嵌段共聚物为主体材料制备的热熔压敏胶,不仅展现了良好的低温初黏力和耐候性能,而且对于不同类型的被粘物都有优良的粘接性能。美国 3M 公司^[20]也以(甲基)丙烯酸酯单体以及链转移剂制备了丙烯酸酯热

熔压敏胶,主要用于粘接表面张力小于 40 mN/m 的低表面能材料。

同样,辐射技术也适用于丙烯酸酯类热熔压敏胶。日本三菱塑料公司^[21]采用(甲基)丙烯酸酯共聚物以及 0.01%~0.1% 的自由基型光引发剂 IRGACURE 500,制备了透明的紫外光辐射交联型热熔压敏胶,可以用于机床、汽车、轮船以及珠宝店、银行等的聚碳酸酯(PC)透明窗户的防护。

2.3 有机硅类热熔压敏胶

有机硅类热熔压敏胶的主要组分是硅树脂、液体硅橡胶或者二者的缩聚物,以及一定比例的添加剂。这类压敏胶具有优良的电气性能、耐热性、耐寒性以及耐化学性等,主要用于要求比较苛刻的环境中。

Dow Corning 公司^[22,23]采用三甲基氯硅烷(或者六甲基氯硅烷)、含有羟基的有机聚硅氧烷与端羟基聚二甲基硅氧烷流体以及蜡状的环氧化聚醚制备了热熔型有机硅压敏胶。不仅具备较好的粘接力和剪切强度,而且提高了亲水性,可用于医学绷带及感应监控器,具有很好的药物传输性。

另外,他们还以含有羟基的有机聚硅氧烷树脂、含有烷氧基的二甲基聚硅氧烷(25℃时,黏度<100 Pa·s)、硅烷(如甲基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷等)、催化剂(如二月桂酸二丁基锡)制备了有机硅热熔压敏胶。在潮湿环境中,催化剂可以促进硅氧烷的水解生成硅醇,然后缩聚,形成交联网状结构。这种压敏胶无污染,耐热性和粘接性能比较好。

2.4 无定形聚烯烃类热熔压敏胶

无定形聚烯烃实质上是丙烯或者丙烯与乙烯、丁烯、己烯经低压共聚而形成的低相对分子质量的均聚物或者共聚物。它在美国、德国和日本都有生产,但名称很不统一。如美国 Eastmacm 化学公司生产的叫 APO,德国 Huls 公司生产的称为 APOP,而日本宇部 V 株式会社生产的则叫 APAO。

采用无定形聚烯烃制备的 HMPSA,不仅成本低、熔融黏度小、软化点高,而且其耐热性和耐寒性好,储存时间长,对纸张、木材、金属以及聚乙烯和聚丙烯都有良好的黏附力。

早在 1992 年,美国 Norton 公司^[24]就采用丙烯/丁烯/乙烯三元共聚物、脂肪族增黏树脂以及聚异丁烯制备了热熔压敏胶,主要用于粘接保护 CD 唱片表面的衬底材料。

后来 Kraton 公司^[25]研究发现,乙烯/丙烯共聚物(APE)与 SEPS(或 SEBS)有良好的相容性。于是

他们将这两者为主体材料进行共混,并加入脂肪族增黏树脂、聚异丁烯等,制备了热熔压敏胶。博士芬得利公司^[26]则将间立构聚丙烯(SPP)与APAO共混,加入增黏树脂、增塑剂和石蜡,用于卫生用品、纸张、软包装、木材、纸板箱、标签等,特别适用于粘接聚丙烯或者聚乙烯薄膜。

据了解,美国的伊士曼化工公司于2004年9月推出了一种新型、易操作的粒状Eastoflex无定形聚烯烃产品。这种粒状结构能够加快其融化速度,促使不同混合物间的相互渗透。从而提高生产速度和效率。随着无定形聚烯烃新产品的不断出现,将会进一步促进热熔压敏胶使用性能的提高和使用范围的扩大。

3 结 语

与其它类型的压敏胶相比,热熔压敏胶在我国应用的比例还相对较小,但其突出的优点已经得到了人们越来越多的重视,因此它在我国有着非常广阔的发展空间。目前国内企业和科研机构面临的重要问题,主要是努力开发出多种用途的热熔压敏胶,逐步扩大其应用范围此外,还应该加快压敏胶性能标准化进程,与国际标准接轨。

可以预见,随着科学技术的不断发展,环保型和多功能化的热熔压敏胶除了能够广泛应用于人们日常生活的各个方面之外,还有望用于管道防腐胶带、船舶防护胶带、导电性胶带、阻燃胶带、蓄光标志及标牌、印刷电路板(PCB)用胶带、特殊用途的医用胶带以及高温和低温等恶劣环境下使用的胶带等。

参考文献:

- [1] 张爱清. 压敏胶黏剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] CZECH Z. Development of solvent - free pressure - sensitive adhesive acrylic[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2004, 24 (2): 119 ~ 125.
- [3] PARK M C, LEE M C. Effects of polymeric emulsifiers on the properties of acrylic emulsion pressure - sensitive adhesives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(4): 1456 ~ 1460.
- [4] YANG Y K, LI H, Wang F. Studies on the water resistance of acrylic emulsion pressure - sensitive adhesives (PSAs) [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2003, 17(13): 1741 ~ 1750.
- [5] 杨玉昆, 吕凤亭. 压敏胶制品技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [6] 中国胶粘剂协会. 合成胶粘剂业“十一五”需求预测和发展[EB/OL]. <http://info.coatings.hc360.com/2005/07/06091844205.shtml>, 2005 - 07 - 06.
- [7] WEBSTER I. Recent developments in pressure - sensitive adhesives for medical applications[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1997, 17(1): 69 ~ 73.
- [8] GIORDANO S, IACONO A, RIVA A, et al. Hot melt adhesive compositions for special applications: US, 5523343 [P]. 1996 - 06 - 04.
- [9] 李广宇, 付丽华, 何红波, 等. SDS型热熔压敏胶的研制[J]. 粘接, 1999, 20(3): 13 ~ 16.
- [10] LUTZ E J, EDDY S. Hot melt pressure sensitive adhesive composition: US, 6384138 [P]. 2002 - 05 - 07.
- [11] 易华, 杨帆, 王霞. SEBS在热熔压敏胶中的应用研究^[1]. 上海应用技术学院学报, 2002, 2(2): 102 ~ 105.
- [12] NOEL R M, STONER C A. Hot melt pressure sensitive positioning adhesive: US, 6465557 [P]. 2002 - 10 - 15.
- [13] 邱明伟, 王勃. 环氧化 SIS 热熔型压敏胶的研究[J]. 粘接, 2004, 25(5): 5 ~ 7.
- [14] 向福如, 马兴明, 丁明双, 等. 环氧化苯乙烯 - 丁二烯嵌段共聚物的性能研究[J]. 橡胶工业, 1998, 45(6): 339 ~ 342.
- [15] DOBMANN A. Hot - melt PSAs[J]. Adhesives Age, 2002, 45(4): 26 ~ 31.
- [16] 熊开生, 徐溢, 张云怀. 紫外光改性 SIS 热熔压敏胶研究[J]. 中国胶粘剂, 2003, 12(1): 38 ~ 40.
- [17] DUPONT M, MASSE M. Proceedings of the 2000 TAPPI Hot Melt Symposium, Bal Harbour, 2000 [C]. Atlanta: TAPPI Press, 2000.
- [18] 杜奕, 李江屏, 潘智存, 等. 环保型丙烯酸系热熔压敏胶黏剂[J]. 粘接, 2000, 21(3): 12 ~ 15.
- [19] MIYASHITA H, FUKUOKA M, NOSETANI H, et al. Acrylic hot melt pressure - sensitive adhesive and protective film utilizing the same: US, 2001/0044024 [P]. 2001 - 11 - 22.
- [20] ECKSTEIN A, MOONEN E. Hot melt acrylic pressure sensitive adhesive and use thereof: US, 2005/0217789 [P]. 2005 - 10 - 06.
- [21] INENAGA M N. Ultraviolet - crosslinkable transparent hot melt pressure - sensitive adhesive, transparent pressure - sensitive adhesive sheet and laminates: EP, 1593725 [P]. 2005 - 09 - 11.
- [22] ULMAN KL, SWEET R P, DURFEEL D. Hot - melt silicone pressure sensitive adhesive with siloxylated polyether waxes as additives: US, 5607721 [P]. 1997 - 03 - 04.
- [23] CIFUENTES M E, BRADY W P, SCHMIDT R G, et al. Moisture - curable hot melt silicone pressure - sensitive adhesives: US, 5905123 [P]. 1999 - 05 - 18.
- [24] RAVIPATI S, LABILLE E C, HAEGER R J. Hot melt pressure sensitive adhesives: US, 5163976 [P]. 1992 - 11 - 17.
- [25] NOEL R M, STONER C A. Hot melt pressure sensitive positions adhesive (II): US, 6455627 [P]. 2002 - 09 - 24.
- [26] WANG B Y, ZHANG C Y. Hot melt adhesive composition based on a blend of amorphous poly - . alpha. - olefin and syndiotactic polypropylene: WO, 2003/033612 [P]. 2003 - 04 - 24.