

溶剂型热熔转印胶的研制

林旭荣¹, 卢碧新², 郭少荣², 李凌芳¹,

庄家明¹, 罗宇太¹, 邹友思^{1*}

(1. 厦门大学化学化工学院材料科学与工程系, 福建 厦门 361005;

2. 三明市美灵印刷公司, 福建 三明 365000)

摘要: 采用各种乙烯基单体进行溶液共聚, 研制出能同时适用于聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)等多种常见塑料材料的溶剂型热熔转印胶. 运用溶度参数原理选择共聚单体, 探讨了由引发剂用量引起的分子量变化对性能的影响, 找出了符合适用要求的引发剂浓度范围, 研究了反应时间对转化率的影响, 确定了适合工业化生产的合适配方及反应条件. 对合成的产品的性能进行了 DSC 测试.

关键词: 溶剂型热熔转印胶; 乙烯基单体; 共聚

中图分类号: O 63

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2007)05-0665-04

热熔胶是以热塑性树脂为基料并含有少量改性剂(石蜡、松香)、增塑剂、填充剂、防老剂等经熔融混合而制成的^[1], 具有固化迅速的优点, 可解决塑料难粘的问题, 广泛用于服装加工、包装、电子等行业.

溶剂型热熔胶, 改善了传统热熔胶涂布时需加热的缺点, 可以用于需大面积涂布的场合, 广泛应用于热转印图案, 纸币防伪标志, 液晶显示器密封等, 其合成简单, 使用方便, 溶剂挥发完后直接通过特定的设备加热粘接, 生产工艺简单, 粘合强度大、速度快、可实现高速作业.

所谓热转印技术, 是先将塑胶油墨图文网印在遇热可迅速剥离的专用转印膜上, 涂上一层溶剂型热熔胶, 然后通过热转印机将膜上的图文转印到塑料等难粘物品上^[2], 该技术上世纪 90 年代末传入中国. 目前, 各种塑料制品广泛用于日常生活中, 用热转印技术可圆满解决塑料表面无法印刷, 只能用不干胶粘贴标签或图案而导致的极易脱落问题, 另外, 通过热转印技术还可以提高产品的档次和附加值.

不同塑料的热转印胶有较强的专用性, 通用性较差, 目前大多依赖进口, 价格昂贵, 因此, 制备具有通用性的溶剂型热熔转印胶具有广阔的市场前景. 本文针对用量较大的四种塑料: 聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)研制通用型的溶剂型热熔转印胶, 取得了理想的结果.

1 实验部分

1.1 实验试剂

甲基丙烯酸酯, 苯乙烯, 乙酸乙酯, 丙烯酸酯, 对氧化二苯甲酰(BPO), 甲苯, 丁酮, 四氢呋喃(均为化学纯试剂).

1.2 实验仪器及条件

IR: Nicolet Avatar 360 红外光谱仪(美国尼高力公司); ¹H NMR: Varian Unity Plus 500 核磁共振仪(美国沃特世公司), CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标; GPC: Waters 410 凝胶渗透色谱仪, THF 为溶剂; DSC: NETZSCH DSC 204 热重分析仪(德国耐驰公司); 热转印机: 三明美灵印刷有限公司提供.

1.3 实验内容

(1) 溶液共聚合成溶剂型热熔转印胶

本实验采用溶液聚合的方法, 将引发剂 BPO、聚合单体以及溶剂依次加入到三颈瓶中, 插入温度计, 加热开始后开启冷凝回流装置, 实验以引发剂、单体浓度、时间和温度为变量, 以干爽性(徒手触摸不粘手)和初粘性(转印后用透明胶带撕扯不下来)为指标进行正交实验.

(2) 聚合转化率及分子量的测定

反应结束后测定其转化率以及聚合物的分子量, 测定方法如下:

(a) 取 1 g 左右的产品于称量瓶中, 准确称量空瓶的质量(M_0)及装上样品后的质量(M_1), 于真空烘箱中干燥, 温度为 100℃, 2 h 后取出, 称量干燥样品的质量(M_2).

转化率= $(M_2 - M_0) / [(M_1 - M_0) \times \text{单体浓度}]$

(b) 取少量上述样品溶于四氢呋喃中, 用 GPC 测定其分子量.

2 结果与讨论

2.1 共聚单体的选择

热熔胶按其化学组成可分为以下几类: EVA 类、聚酰胺类、聚酯类、SBS, SIS 类、聚氨酯类等^[1], 由于 EVA 类和 SBS, SIS 类的不适合用于溶剂型热熔转印, 而聚酰胺类、聚氨酯类热熔胶则价格昂贵, 因此选用聚酯类热熔胶作为研究对象.

虽然以二元醇和二元酸为原料采用缩聚的方法合成的聚酯可作为热熔胶, 但缩聚反应温度高, 通常要达到 200℃ 以上, 工业实施较困难. 又由于合成的聚酯链段僵硬, 极易结晶, 导致附着力下降, 且在常温下无适合的溶剂, 不能制成溶剂型热熔胶.

鉴于以上结论, 尝试用多种乙烯基单体, 根据溶度参数相近、 T_g 适中和软硬单体相配合为原则选择共聚单体, 用共聚的方法合成溶解性能良好, 性能易调整的热熔转印胶.

(1) 溶度参数相近原则

溶度参数是用来表征聚合物溶解性的物理参数, 但是它也可以用来定性表征聚合物间微观相容性, 当两种聚合物溶度参数相差不大的时候, 即表明这两种材料表面在一定外力(如热)作用下容易互相渗透, 也就是说, 当制得的胶体物质和所要粘附的材料溶度参数接近时, 在热转印机的热压作用下, 胶体就容易对材料表面进行渗透, 也就容易粘附在材料的表面, 即表现为粘接强度大. 表 1 是所研究的粘接材料的溶度参数.

表 1 常见聚合物的溶度参数

Tab. 1 Solvent parameters of hackneyed polymers

聚合物	溶度参数(δ)
聚苯乙烯(PS)	4.41
有机玻璃(PMMA)	4.61
丙烯酸-苯乙烯共聚物(AS) ($m(A):m(S)=7:3$)	4.66
聚碳酸酯(PC)	4.80
丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS) ($m(A):m(B):m(S)=1:1:1$)	6.22~6.52

同时参照各种乙烯基聚合物的溶度参数, 根据:

$$G_{\delta} = \varphi_A \delta_A + \varphi_B \delta_B$$

式中 G_{δ} 为共聚物的溶度参数, φ_A, φ_B 等为各共聚单体

的体积分数, δ_A, δ_B 等为各均聚物的溶度参数. 选择适当的单体配比, 将共聚物的溶度参数(G_{δ}) 调整到 $\delta=10$ 左右, 以适应大多数常见塑料的热熔转印要求.

表 2 各种乙烯基聚合物的溶度参数

Tab. 2 Solvent parameters of various vinyl monomers

乙烯基聚合物	溶度参数(δ)
聚苯乙烯(PS)	4.41
聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)	4.61
聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)	4.41
聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)	4.26
聚丙烯酸甲酯(PMA)	4.95
聚醋酸乙烯酯(PVAC)	4.51

(2) T_g 适中原则

溶剂型热熔转印胶必须满足一个重要的条件, 那就是涂覆好的转印膜必须在 50℃ 下放置 4 h 而无回粘现象, 以保证转印膜在室温下的干爽性, 避免成卷的产品在储藏过程中, 遇到温度升高发粘报废.

是否发粘与聚合物的玻璃化转变温度密切相关, 选择不同的乙烯基单体进行共聚, 可根据 FOX 方程初步确定其 T_g , 保证其高于 50℃, 表 3 是一些乙烯基聚合物的 T_g .

表 3 一些乙烯基聚合物的 T_g

Tab. 3 Some vinyl polymers' T_g

乙烯基聚合物	T_g / K
聚丙烯酸甲酯(PMA)	276
聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)	378
聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)	338
聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)	294
聚苯乙烯(PS)	373
聚醋酸乙烯酯(PVAC)	301

根据玻璃化转变温度与共聚物组成关系方程:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}}$$

可调整各种单体的比例, 把共聚物的 T_g 控制在 343 K 以上, 避免发粘.

(3) 软硬单体相配合原则

为了保证胶层的综合性能, 本实验采取软硬单体相配合的方法来提高胶层的综合性能, 其中加入的软单体是为了改善胶层的附着力, 而所加的硬单体则是为了提高胶层在高温下的变形性能以及转印产品的表面硬度. 乙烯基单体中, MMA、EMA、St 属于比较硬

的单体,而 MA、BMA、VAc 则属于比较软的单体,调整软硬单体的比例,寻找合适的配比,赋予产品高的粘接强度和 提高转印后的产品的耐用性,使产品具有更好的使用性能。

综合考虑以上三原则,用正交试验法进行反复试验,最终确定了乙烯基单体的配比。

2.2 时间与转化率关系

固定其他三因素,改变反应时间,测其对转化率的影响,找出最适用于工业化生产的反应时间(图 1)。反应以甲苯为溶剂进行溶液聚合,反应温度为 110℃,时间为 6 h。各组成浓度为:MA: 5%; MMA: 60%; EMA: 11%; BMA: 16%; St: 5%; VAc: 3%; 反应浓度为: 30%。

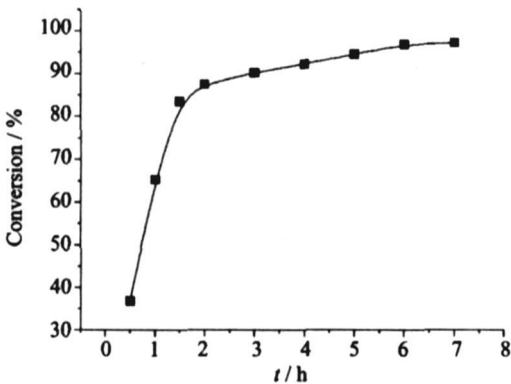


图 1 时间对转化率的关系图
Fig.1 The graph of a relation between conversion and time

从图 1 可以看出,反应从 2 h 开始转化率提高缓慢,当反应进行到 4 h,转化率已经高达 92.2%,当反应进行到 6 h,转化率已经接近 100%,继续延长反应时间,转化率增长已不明显,考虑到工业成本和生产效率,选择 6 h 作为最佳反应时间。

2.3 分子量范围对产品性能的影响

热熔胶要符合使用性能的要求,必须将分子量控制在一定的范围内。如果分子量太大,则热熔胶分子难以对基材进行浸润和渗透,粘结能力差,难以附着,并且容易在非转印的区域发生无规则断裂,即俗称的切断性差;如果分子量太小,则分子间作用力小,使得粘结强度不足,容易脱落,且转印后易发粘。所以,分子量的控制对产品性能至关重要。

尽管活性自由基聚合已能够精确控制聚合物的分子量^[3],但其引发剂或催化剂价格昂贵,成本很高,目前尚无法应用于工业化生产,而传统的自由基聚合虽然难于精确控制分子量,但可以在一定范围内起到调节作用。自由基聚合中,分子量和引发剂用量的平方根成反比,即:

$$M \propto \frac{1}{I^{1/2}}$$

因此,固定试验中的其他因素,改变引发剂的用量,测试其粘附性能,并用凝胶色谱法测试其分子量,得到如下结果:

表 4 引发剂用量对分子量及粘附性能的影响
Tab.4 Effect of initiator content on molecular weight and adhesive property

引发剂/ %	分子量(10 ³)	粘附性能测试
0.02	52.4	差
0.05	29.3	优
0.10	21.9	优
0.15	13.4	优
0.20	11.8	优
0.25	6.6	差

从表 4 得知,当引发剂投料范围为单体质量的 0.05%~ 0.20% 时,可得到满意的使用性能,聚合物的分子量范围为: 11.8 × 10³~ 29.3 × 10³。

2.4 性能表征

为了保证产物满足转印膜在 50℃下放置 4 h 无回粘的性能指标,对产物进行了 DSC 测试,检测产物的玻璃化温度。图 2 是溶剂型热熔转印胶膜的 DSC 谱图。

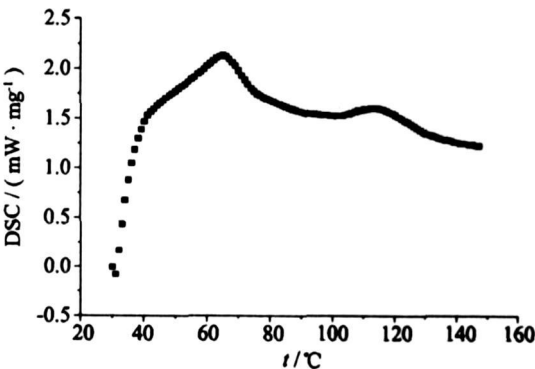


图 2 溶剂型热熔转印胶膜的 DSC 谱图
Fig.2 The DSC spectrum of solvent-holt-melt and heat-transfer adhesive

从图 2 中可以看到,反应合成的共聚物 T_g 为 62.5℃,完全符合 50℃下放置 4 h 而无回粘现象的性能指标。

参考文献:

[1] 钟明强,徐立新,王先进. 热熔胶的开发与应用进展[M]. 浙江: 浙江化工出版社,2002.
[2] 刘宗柏,刘华男. 热转印装饰技术[J]. 新型建筑材料.

2000, 10: 44.

- [3] Wang J S, Matyjaszewski K. "Living"/controlled radical polymerization transition-metal catalyzed atom transfer

radical polymerization in the presence of conventional radical initiator[J]. Macromolecules, 1995, 28: 7572.

Study on the Solvent-hot-melt and Heat-transfer Adhesive

LIN Xue-rong¹, LU Bi-xin², GUO Shao-rong², LI Ling-fang¹,

ZHUANG Jia-ming¹, LUO Yu-tai¹, ZOU You-si^{1*}

(1. Department of Material Science and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Sanming Meiling Printing Co. Ltd., Sanming 365000, China)

Abstract: In this paper solvent-hot-melt and heat-transfer adhesive, which could be used for polystyrene(PS), polymethyl methacrylate(PMMA), polycarbonate(PC) and acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer(ABS) all, was developed. The experiment was conducted through solution copolymerization of various vinyl monomers. The monomers were selected on the principle of solvent parameter. The relations between initiator dosage and molecular weight, reaction time and conversion were discussed. The property of product was investigated by DSC. At last, the proper recipe and reaction conditions in industrial process were confirmed. The reaction time was 6 h, when the conversion of the experiment was almost 100%. The molecular weight of the product must be suitable, if it was too high or too low, the property of the product could not be good enough, in the experiment it was found that when the content of initiator was proportional to 0.05% ~ 0.20% (mass) of the monomers, the the property of the product was good. The glass transition temperature of the product was 62.5 °C by DSC test.

Key words: solvent-hot-melt and heat-transfer adhesive; vinyl monomer; copolymerization