

丙烯酸酯-乙酸乙烯酯共聚物压敏粘合剂的合成及性能

曹有名^{*} 于德梅¹ 孙 军²

(西安交通大学¹ 化工学院高分子系,² 材料科学与工程学院 西安 710049)

关键词 丙烯酸酯, 乙酸乙烯酯, 共聚物, 压敏粘合剂

中图分类号: O631; TQ436.3

压敏粘合剂是医用高分子材料的一个分支,它以生物组织为粘合对象.因直接参与生物体的粘接,故必须具备一些特殊条件^[1].现有的医用粘合剂尚难完全符合要求.使用较多的医用压敏粘合剂为橡胶型粘合剂,由于大多为油溶型,往往被人体分泌的脂肪成分所溶解,影响粘接效果,并引起皮肤过敏^[2];丙烯酸酯型压敏粘合剂是以几种丙烯酸酯单体共聚制得,往往要使用具有毒性的异氰酸酯或带有胺基的交联剂^[3].本文以丙烯酸酯为主要成分,选取相对硬性较大的乙酸乙烯酯作为共聚单体,以无毒型乙酸乙酯作溶剂,进行自由基溶液共聚反应;主要研究单体配比、溶剂加入量、引发剂用量及反应时间对所制粘合剂性能的影响.

丙烯酸丁酯(北京益利精细化学品有限公司),乙酸乙烯酯(天津市化学试剂二厂),乙酸乙酯(西安化学试剂厂),过氧化苯甲酰(BPO)(西安化学试剂厂),以上试剂均为分析纯.丙烯酸异辛酯,自制.

1195型拉力机,英国 Instron 公司生产.

按配方比例将丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、乙酸乙烯酯及溶剂乙酸乙酯混合均匀,倒入三口烧瓶中,另将引发剂 BPO 溶于乙酸乙酯中,待溶解均匀后也将其 3/4 体积加入三口烧瓶之中.余下 1/4 体积加入滴液漏斗中.把三口烧瓶固定在带有水浴装置的磁力搅拌加热器上,搅拌的同时加热至规定反应温度恒温反应一段时间后,开始滴加余下的引发剂 BPO,滴加时间控制在 30 min,滴加完毕后再反应 30 min,冷却.

剪切强度的测定:借助压敏胶粘带剪切强度试验方法 GB7754-87,将 20 mm×100 mm 聚酯膜的一端涂 20 mm 长的粘合剂,立即与另一块同样尺寸的聚酯膜粘合,以 2 mm/min 的拉伸速率在拉力机上拉伸,直至被粘合的聚酯膜脱离.取 5 次实验的平均值.

持粘性能的测定:取两块 20 mm×100 mm 的聚酯膜,将其中一块的一端涂粘合剂 20 mm 长,放入 50℃ 的烘箱中烘 20 min,再与另一块聚酯膜粘合,放置 24 h.将粘合好的聚酯膜一端固定,另一端挂 100 g 的砝码,用秒表测定开始施加砝码到聚酯膜完全脱离的时间,单位用 min 表示.

共聚单体转化率的测定:当反应进行到所规定的时间后,加入阻聚剂对苯二酚,迅速蒸馏完溶剂及未反应的单体,采用质量法并利用下式计算单体的转化率:

$$Z\% = \frac{m_p}{m_s \times \sum m_{M_0} / (\sum m_{M_0} \times \sum m_{S_0})} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $Z\%$ 为单体的转化率; m_p 为蒸馏掉溶剂及残余单体后聚合物质量; m_s 为所取试样总质

量; $\sum m_{M_0}$ 为所加单体总质量; $\sum m_{S_0}$ 为所加溶剂及引发剂总质量.

结果与讨论

表 1 为不同单体配比与粘合剂性能之间的关系 (其中丙烯酸异辛酯的相对质量固定为 5). 表 1 表明,乙酸乙烯酯用量为反应体系总用量的 20% ~ 25% 时,所得粘合剂具有较好的剪切强度和持粘性能,基本上无拉丝现象. 由于丙烯酸丁酯及丙烯酸异辛酯均属软性单体,玻璃化温度低,有较好的粘附性,但内聚性较差;相对而言,乙酸乙烯酯作为刚性较好的共聚单体,具有较大的内聚力,故只要这几种单体配比合理,就可以获得性能较好的压敏粘合剂. 以丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯及乙酸乙烯酯的质量配比为 70∶ 5∶ 25 的配方,所制得的粘合剂涂布于帆布表面,经 50℃ 烘干 30 min 再对皮肤粘贴,粘接性能良好,剥离后无残余粘合剂存在.

Tab. 1 Influence of monomer ratio on the adhesiveness

$m(A):m(B):m(C)$	Shear strength / (N·cm ⁻²)	Sustaining adhesion / min	State of debonded surface
95∶ 5∶ 5	0.38	5	much long threadlike things
85∶ 5∶ 10	0.58	7	less threadlike things
80∶ 5∶ 15	1.25	25	a little threadlike things
75∶ 5∶ 20	2.18	> 60	little threadlike things
70∶ 5∶ 25	1.38	> 60	no threadlike things

A: butyl acrylate; B: *iso*-octyl acrylate; C: vinyl acetate. Monomers were 55% of the reactants (by mass), initiator was 0.6% of total monomers (by mass), reactive temperature 80℃, reaction time 4 h.

在溶液共聚反应体系中,溶剂的用量直接影响所制得粘合剂的性能. 通过测定共聚粘合剂的剪切强度及持粘性能,可以找出溶剂乙酸乙酯的合理用量. 溶剂用量与粘合剂性能关系如表 2 所示,从表 2 可知,当溶剂乙酸乙酯含量在 50% ~ 60% 时,粘合剂的剪切强度和持粘性能较好,当乙酸乙酯用量小于 40% 或大于 65% 时,所得粘合剂的性能都呈突变性的下降. 这可能是因为共聚物的分子量随着溶剂浓度的增加而降低^[4],故溶剂用量过大时,共聚粘合剂因分子量过小而粘接力不够;相反,溶剂用量过小时,共聚物分子量过大,分子链间相互作用力太大,使得大分子链难以在溶剂中分散开来,难以发挥其有效的粘接性能. 因此,只有使用适当的溶剂用量控制共聚物分子量在某一区域内,共聚粘合剂才表现出较为理想的物理性能.

Tab. 2 Influence of solvent amount on the adhesiveness

k(ethyl acetate) / %	Shear strengt / (N·cm ⁻²)	Sustaining adhesion / min
40	0.86	2
50	1.41	32
55	2.18	> 60
60	1.55	28
65	0.53	< 1

$m(\text{butyl acrylate}):m(\text{iso-octyl acrylate}):m(\text{vinyl acetate})=70:10:20$. Other conditions see Tab. 1.

引发剂用量与单体转化率及剪切强度的关系如图 1. 图 1 表明,单体转化率随着引发剂用量增加而增加;而粘合剂的剪切强度在引发剂为 0.6% 时出现极大值,引发剂过大或过小都对剪切强度具有不利影响. 引发剂用量较小时,共聚粘合剂虽然可以获得较大的分子量,但由于单体的转化率不高,故粘合剂的剪切强度不高. 综合考虑,引发剂用量为 0.6% 时较好,此时,单体的转化率虽然只有 96% 左右,但可以通过延长反应时间来提高.

单体转化率与反应时间的关系如图 2 所示. 图 2 表明,反应时间在 3 h 以内,单体转化率随反应时间的增加而迅速增大,反应时间为 5 h 时,单体转化率已达到 99.5%. 在实际反应

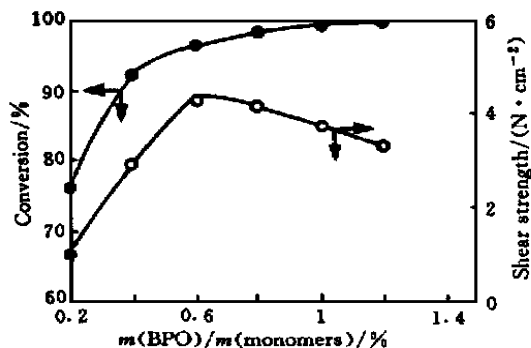


Fig. 1 Effects of initiator on conversion and shear strength

$m(\text{butyl acrylate}) : m(\text{iso-octyl acrylate}) : m(\text{vinyl acetate}) = 75 : 5 : 20$,
copolymerization temperature 80°C ,
copolymerization time 3 h, $k(\text{monomers}) = 43\%$

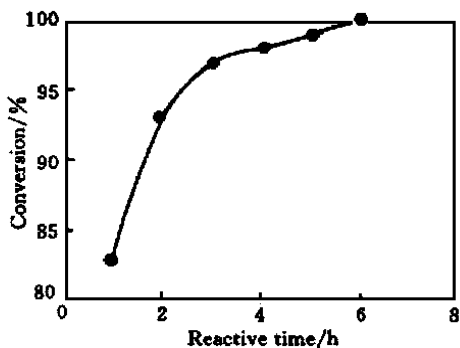


Fig. 2 Plot of monomer conversion vs copolymerization time

The contents of monomers were 43% of total reactants (by mass), the initiator content was 0.6% of total monomers (by mass),
copolymerization temperature 80°C

时,控制反应时间为 4 h,此时单体转化率已达 98%,补加一定量的引发剂,再反应 0.5 h,这样所制得的粘合剂可不含残留单体。由于单体及溶剂皆无毒性,推测所得共聚物亦应无毒。

参 考 文 献

- 1 田霞 (TIAN Xia), 卢永顺 (LU Yong-Shun). 粘接 (*Nianjie*), 1991, **1** 5
- 2 陶婉蓉 (TAO Wan-Rong), 施美英 (SHI Mei-Ying), 朱亚萍 (ZHU Ya-Ping), *et al.* 粘合剂 (*Nianheji*), 1988, **2** 34
- 3 丁凤泉 (DING Fen-Quan), 王健民 (WANG Jian-Min). 中国粘合剂 (*Zhongguo Nianheji*), 1997, **2** 21
- 4 潘祖仁 (PAN Zu-Ren), 孙经武 (SUN Jing-Wu) 主编 (Chief-eds). 高分子化学 (Polymer Chemistry), 第 2 章 (Chapt. 2). 北京 (Beijing): 化学工业出版社 (Chemical Industry Press), 1988 83

Preparation of Pressure-Sensitive Adhesives from Acrylic Ester-Vinyl Acetate Copolymers

CAO You-Ming^{1*}, YU De-Mei¹, SUN Jun²

(¹ School of Chemical Engineering, ² School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract The pressure-sensitive adhesives were prepared from copolymers of butyl acrylate, *iso*-octyl acrylate with vinyl acetate. The effects of monomer ratio, solvent and initiator amount, and copolymerization time on the property of the adhesive were investigated. The initial adhesion and sustaining adhesion of the adhesives were found dependent on the monomer ratio and amount of solvent used.

Keywords acrylic ester, vinyl acetate, copolymer, pressure-sensitive adhesive