

MQ 硅树脂及其压敏胶粘带的研究^{*}

尹朝辉¹, 潘慧铭¹, 吴伟卿², 李建宗², 陈建国²

(1. 华南理工大学高分子材料所, 广州 510641 ; 2. 广州宏昌胶粘带厂, 广州 510800)

摘要: 用 FT-IR、²⁹Si-NMR 和 GPC 对适用于合成硅酮压敏胶的自制 MQ 硅树脂进行了表征, 研究了硅酮压敏胶的合成配比和工艺对 PET 压敏胶带“三物性”的影响, 并优选出最佳配比。

关键词: MQ 硅树脂; 硅酮压敏胶; 压敏胶粘带; MQ 硅树脂表征

中图分类号: TQ436.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-2849(2002)03-0021-04

前言

硅酮压敏胶通常由有机硅橡胶、MQ 硅树脂、填料、有机溶剂和其它添加剂等组成, 具有优良的电气性能、耐高低温性、耐化学性、耐湿性和耐候性等, 被广泛应用在航空航天、电子电气等多个领域^[1]。目前世界上著名的硅酮压敏胶制造商有: General Electric Co. (美国)、Dow Corning Co (美国)、Shir-Estu Chemical Co (日本)、Toshiba Silicone Co (日本)、Wacker Chemical Co (德国) 等公司, 生产经营各种性能、品种的硅酮 PSA 制品。国内在硅酮 PSA 的基础研究与产品开发方面均十分薄弱, 与国外差距很大, 在品种、质量和数量方面远远不能适应现代产业发展的需要, 大部分硅酮 PSA 尚须进口。

MQ 硅树脂是硅酮 PSA 重要组成部分, 它的结构和性能直接关系到硅酮 PSA 制品的最终使用性能。目前, MQ 硅树脂的合成途径主要有两条^[2]: 1. 从有机硅氧烷单体合成; 2 从水玻璃的硅烷基化来合成。途径 2 所用的水玻璃是非常普通易得的无机材料, 价格便宜, 将其直接作为硅酮 PSA 的原料合成 MQ 硅树脂并制备压敏胶粘带无疑具有重要意义。国外虽然已经有较多硅酮压敏胶粘带的报道, 但仅限于专利^[3-6], 而国内则仅有几篇探索性报道^[7,8], 然而对于用水玻璃合成的 MQ 硅树脂制备硅酮压敏胶粘带的详细研究, 还未见报道。作者对 MQ 硅树脂合成的研究工作已作报道^[9], 本文则表征了自制的适宜做压敏胶的 MQ 硅树脂, 并探索了制备硅酮压敏胶粘带的工艺。

1 实验部分

1.1 主要原料

水玻璃 工业级 广州人民化工厂
六甲基二硅氧烷 试剂级 成都有机硅工程中心

107 硅橡胶 工业级(粘度 127Pa·s) 广州汇东宏业密封胶厂

二月桂酸二丁基锡 AR 北京化工三厂
浓盐酸、二甲苯和过氧化苯甲酰均为 AR, 广州化学试剂厂。

1.2 实验步骤

(1) MQ 硅树脂的合成 按配比将六甲基二硅氧烷和水玻璃加入到浓盐酸中水解 15 分钟, 加入二甲苯溶解硅树脂, 继续缩合反应 2 小时。然后去酸水、水洗至中性, 蒸馏即得所需 MQ 硅树脂, 参见参考文献 9。

(2) 硅酮压敏胶的合成 按配比加入自制 MQ 硅树脂和 107 硅橡胶, 滴加催化剂高温反应一定时间得所需胶液。

(3) 硅酮压敏胶带的制备 将所制胶液调配 BPO 溶液后涂布在经表面处理的 PET 薄膜上, 烘干、分切即制得胶带。

1.3 测试

(1) FT-IR 分析: 用美国 Amalect 公司生产的 RFX-65 型 FT-IR 仪进行测试。

(2) ²⁹Si-NMR 分析: 将 MQ 硅树脂溶解在氘代氯仿中, 使用石英玻璃容器, 在美国 Varian 公司生产的 WUNITY INOVA500 ²⁹Si-NMR 仪上测试。

(3) GPC 分析, 用美国 Waters 公司生产的凝胶色谱仪, 配置为 515 泵, 717 自动进样器和 2410 差示折

* 收稿日期: 2001-06-11

联系人: 潘慧铭教授

作者简介: 尹朝辉(1974-), 现就读于华南理工大学材料学院 99 级博士生。已发表论文 10 篇。

光检测器。

- (4) 初粘性:依据标准 PSTC - 6 测试。
- (5) 持粘性:依据标准 PSTC - 7 测试。
- (6) 180°剥离强度:依据标准 PSTC - 1 测试。

2 结果与讨论:

2.1 MQ 硅树脂的结构

MQ 硅树脂一个很大的用途就是用在硅酮压敏胶上,合成方法众多,通常由正硅酸乙酯或水玻璃经水解、缩合、硅烷基化并精制而成。作者曾对以水玻璃、有机硅单体、溶剂等原料经缩合、水解、洗涤、干

燥、精制等过程制备 MQ 硅树脂作过详细研究,本文以此工艺合成了适合制备压敏胶的 MQ 硅树脂,并对该 MQ 硅树脂进行了红外分析、硅谱核磁分析和凝胶渗透色谱(GPC)分析。

图 1 为自制 MQ 硅树脂的 FT-IR 光谱图。由图 1 可见,在 3705cm^{-1} 附近的强吸收带为游离 Si-OH 伸缩振动峰,在 1259cm^{-1} 、 845cm^{-1} 和 757cm^{-1} 处的吸收峰均为 M 单元, Si-CH₃ 基团的吸收峰, 1086cm^{-1} 处的强宽峰为 Si-O-Si 的伸缩振动峰,在 2963cm^{-1} 附近存在甲基的伸缩振动峰。

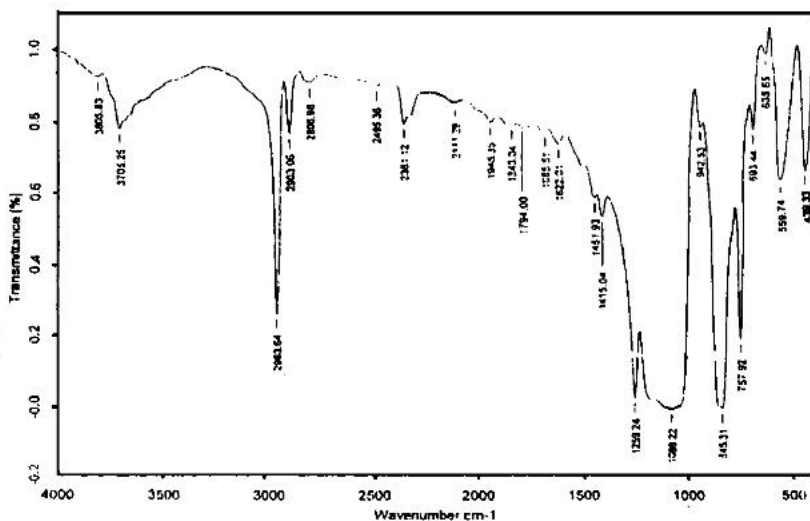


图 1 MQ 硅树脂的 FT-IR 图谱

图 2 为自制 MQ 硅树脂的 ^{29}Si -NMR 谱。从图上可清楚看出, M 单元和 Q 单元链节的化学位移差异很大,在 $\delta = 12\text{ppm}$ 附近为 M 单元的化学位移, -100ppm 处的较强肩峰为 MQ 硅树脂中 Q 单元的化学位移,至于 -112ppm 处出的极强峰则是测试时使用的 SiO_2 玻璃容器所产生的参照峰。因为 SiO_2 玻璃容器的影响,故无法从图 2 中曲线化学位移峰面积确切计算所制 MQ 硅树脂的 M 单元和 Q 单元的比值,根据合成原料配比可大致推断 M/Q = 1:1,其确切数值有待进一步表征。

图 3 为自制 MQ 硅树脂的凝胶渗透色谱图,具体数值如表 1 所示。从图 3 和表 1 可知,该 MQ 硅树脂具有较宽的分子量分布,主要以较低分子量 ($M_n = 2331$) 成分存在,含有少量高分子量 ($M_n = 227194$) 成分。

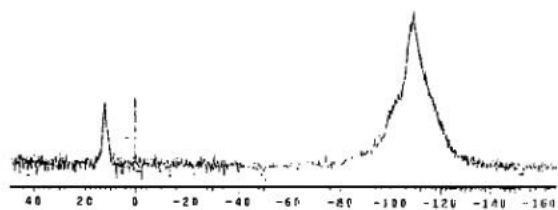


图 2 MQ 硅树脂的 ^{29}Si -NMR 谱图

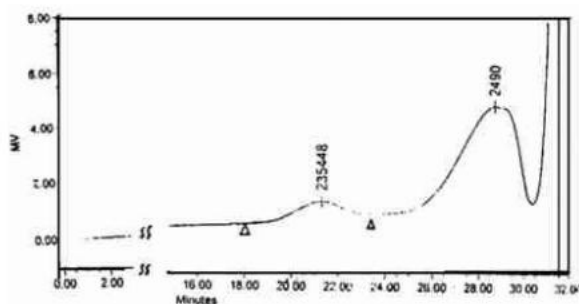


图 3 MQ 硅树脂的凝胶渗透色谱图

表 1 GPC 测试结果

峰	Mn	Mv	Mp	Mz	Polydispersity
1	227194	363610	235448	619127	1.600438
2	2331	4250	2490	7103	1.823139

2.2 硅酮压敏胶粘带的性能

压敏胶最基本的实用特性可用所谓“三物性”来表现,即初粘(tack)力 T、粘合(adhesion)力 A 和内聚(cohesion)力 C。如何控制压敏胶粘剂达到“三力平衡”,并且满足 $C > A > T$ 是制备压敏胶粘带首要考虑的问题。本文用上述自制的 MQ 硅树脂与 107 硅橡胶合成了压敏胶,并且制备了压敏胶粘带,通过正交实验考察了 MQ/107 用量比、硅醇缩合催化剂用量、缩合反应时间及后固化 BPO 用量对胶带基本“三物性”的影响,其结果如表 2 所示。

从表 2 可见,在 MQ 硅树脂和 107 硅橡胶符合要求的前提下,有机硅 PSA 的粘接性能很大程度上取决于硅树脂/硅橡胶的比例,高 MQ 硅树脂含量(MQ/107 = 2.5)的压敏胶粘剂所制胶带具有很好的持粘性和 180°剥离强度,但压敏胶初粘性极差。相反,高 107 硅橡胶含量(MQ/107 = 1.2)的有机硅 PSA 在室温下具有很好的初粘性,但内聚强度很差,表现在持粘性很差,数十秒即胶粘带脱落。所以,须认真选择树脂与橡胶的用量比。此外,从表 2 可见,硅树脂和硅橡胶的缩合反应条件对压敏胶粘带的性能起着重要作用,这是因为反应条件不同,所合成的压敏胶的分子量及分子量分布也就不相同。压敏胶的分子量较低可以降低它的本体粘度,有利于流动和润湿,从而提高界面粘合力,但分子量低时,聚合物内聚能差,剥离时易发生内聚破坏。

此外,从正交实验结果可计算得到各因素(MQ/107 用量比、硅醇缩合催化剂用量、缩合反应时间及后固化 BPO 用量)的 K 值和极差值 R,如表 2 所示。可以用极差 R 的大小来比较各因素由于“水平”差异所造成的对实验结果影响的大小。R 值大,表明该因素水平改变对胶带某项性能影响的差异大,因而该因素对于该项性能比较重要。在各因素的取值范围内,从表 2 的 R 值分析得到:

- (1) MQ/107 用量比对胶带各项性能的影响均显著大于另外三因素的影响。
- (2) 对于初粘性,催化剂用量大于 0.5% 后对性能影响不明显。
- (3) 反应时间、BPO 用量和催化剂用量对持粘性的影响均较明显,影响大小比较接近。

(4) 反应时间大于 2h 后,再延长硅醇缩合反应时间对提高 180°剥离强度并无明显改善。

表 2 正交体系力学性能表

实验编号	MQ/107 用量比	催化剂用量 (Wt %)	反应时间 (h)	BPO 用量 (Wt %)	初粘性 (14# ,cm)	持粘性 (s)	180°剥离强度 (N/25mm)
1	1.2	0.5	2	0.8	0	8	0.58
2	1.2	1.0	3	1.8	1.5	36	1.4
3	1.2	2.0	4	3.0	0.8	43	19.8
4	1.8	2.0	2	1.8	5.6	2254	22.5
5	1.8	0.5	3	3.0	9.8	3668	31.5
6	1.8	1.0	4	0.8	6.7	3405	13.1
7	2.5	1.0	2	3.0	>15	349200	23.0
8	2.5	2.0	3	0.8	>15	234000	13.5
9	2.5	0.5	4	1.8	>15	226800	6.7
初粘性	K1	0.767	8.267	6.867	7.233	注:K 对应于该列中“i”水平的 3 个实验结果之和的平均值。 极差 R 就是该列中 K1、K2、K3 中的最大值减去最小值之差。	
	K2	7.367	7.733	8.767	7.367		
	K3	15.0	7.133	7.5	8.533		
	R	14.233	1.133	1.9	1.3		
持粘性	K1	29	76825	117154	79138		
	K2	3109	117547	79235	76363		
	K3	270000	78766	76749	117537		
	R	269971	40722	40405	41174		
180°剥离强度	K1	7.726	12.93	15.36	9.06		
	K2	22.37	12.5	15.47	10.2		
	K3	14.4	5.67	13.2	14.11		
	R	15.11	6.1	2.27	5.05		

根据表 2 的实验结果,综合考虑各项性能指标,优选配方为(重量比):MQ/107 为 1.8,催化剂用量 1.0%,缩聚反应时间为 3 小时,BPO 用量为 3.0%。采用此优选配方合成了硅酮压敏胶,并且制备了力学综合性能良好的 PET 胶带,其基本性能如下:

- PET 薄膜厚度: 32 μ m
- 胶带厚度: 54 μ m
- 初粘性(14# ,cm): 2.6cm
- 持粘性(12 × 12mm): > 30h
- 180°剥离强度(N/25mm): 9.8

3 结论

- (1) 自制 MQ 硅树脂的分子量分布较宽,数均分子量主要在 2331 附近,该 MQ 硅树脂适用于合成硅酮压敏胶。
- (2) 综合考虑压敏胶粘带持粘性、初粘性和 180°剥离强度性能,优选配方为(重量比):MQ/107 为 1.8,催化剂用量 1.0%,缩聚反应时间为 3 小时,BPO

用量为 3.0 %。

参考文献

- [1] DONATAS SATAS. Handbook of pressure sensitive adhesive technology [M]. 2nd ed, Printed in USA Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [2] 幸松民,王一璐编著,有机硅合成工艺及产品应用 [M],北京化学工业出版社,2000年9月。
- [3] US Patent 5861472 (1999.1).
- [4] US Patent 5,399,614 (1995.3).
- [5] US Patent 5,905,123 (1999.5).
- [6] US Patent 5,756,572 (1998.5).
- [7]王惠祖,化工新型材料,1992(3):35-37.
- [8]王月眉,有机硅材料及应用,1993(6):17-19.
- [9]潘慧铭,谭必恩,黄素娟等,甲基MQ及MTQ型硅酮树脂的合成及其特性[J].中国胶粘剂,1999(6):1-4.

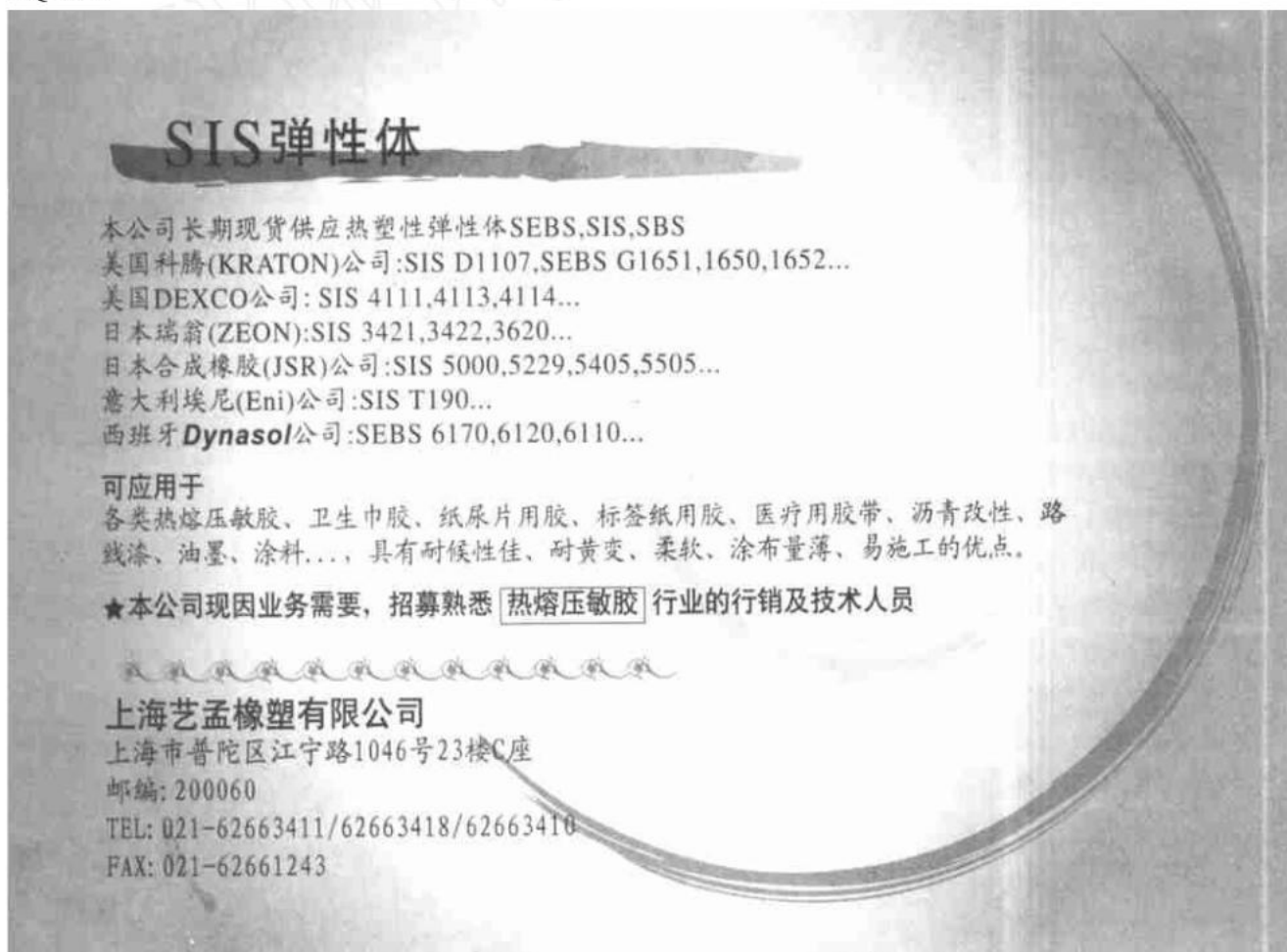
Study on MQ silicone resin and the pressure sensitive adhesive tape

YIN Zhao-hui¹, PAN Hui-ming¹, WU Wei-qing², LI Jiar-zong², CHEN Jiar-guo²

- (1. The Institute of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641 China;
2. Guangzhou Wang Cheong Adhesive Product Factory, Guangzhou 510800, China)

Abstract MQ silicone resin was synthesized from water glass and its structure was characterized by FT-IR, ²⁹Si-NMR and GPC. The effect of the content of composition and the process of synthesize on properties silicone pressure sensitive adhesive and its tape were studied. A select compounding recipe showed optimum combination properties of the silicone pressure sensitive adhesive tape.

Keywords: MQ silicone resin; silicone pressure sensitive; pressure sensitive adhesive tape; characterization of MQ resin



SIS弹性体

本公司长期现货供应热塑性弹性体SEBS,SIS,SBS
 美国科腾(KRATON)公司:SIS D1107,SEBS G1651,1650,1652...
 美国DEXCO公司:SIS 4111,4113,4114...
 日本瑞翁(ZEON):SIS 3421,3422,3620...
 日本合成橡胶(JSR)公司:SIS 5000,5229,5405,5505...
 意大利埃尼(Eni)公司:SIS T190...
 西班牙Dynasol公司:SEBS 6170,6120,6110...

可应用于
 各类热熔压敏胶、卫生巾胶、纸尿裤用胶、标签纸用胶、医疗用胶带、沥青改性、路
 钱漆、油墨、涂料...，具有耐候性佳、耐黄变、柔软、涂布量薄、易施工的优点。

★本公司现因业务需要，招募熟悉 **热熔压敏胶** 行业的行销及技术人员

上海艺孟橡塑有限公司
 上海市普陀区江宁路1046号23楼C座
 邮编:200060
 TEL:021-62663411/62663418/62663410
 FAX:021-62661243