

应用报告

应用报告编号: AR287
行业: 粘结剂
作者: Shahrzad Mohammadi
Dr. Thomas Willers
日期: 12/2018



Force Tensiometer – K100

Drop Shape Analyzer – DSA100

关键词: 压敏胶, PSA, 极性, 滞后, 接触角, 座滴, 捕泡

表征压敏胶表面特性的一种测试方法的研究

丙烯酸类产品的疏水回收及 Wilhelmy 测定方法

压敏胶 (PSA) 表面性能表征是产品开发和优化的重要组成部分。不同浓度的丙烯酸能够调整表面的极性, 以适应特定的基底。我们通过力学法代替了传统的光学座滴法, 测量了一系列丙烯酸含量不同的压敏胶。结果表明, 与光学方法相比, 力学法具有很好的适用性和优越性。作为长期研究水与二碘甲烷接触角的一部分, 实验探究了 PSA 中表面官能团可能重新定向的动力学。我们的结果表明, 这种疏水回收的时间尺度的数量级在一分钟以内。水的前进角与 PSA 中丙烯酸的含量呈线性关系。因此, Wilhelmy CA 测量非常适合于调整由丙烯酸含量变化引起的表面极性变化。



背景

Tesa SE 是世界领先的胶粘溶液生产商之一, 业务覆盖了贸易和工业, 消费者和手工艺, 拥有 125 年的涂料技术和胶粘剂化合物及创新产品和解决方案开发经验。

准确认识和表征待胶接基材对开发新型压敏胶 (PSA) 至关重要。这种必要性源于低表面能涂层 (如所谓的莲花效应、易清洁和粉末涂层) 和表面处理 (如用油保护金属板) 的新趋势和发展。另外, 胶的粘弹性性能的影响, 胶料与表面的相互作用和附着力对粘结力或剥离阻力有显著影响。为了在 PSA 的开发中考虑到这一点,

分别了解粘合剂和基底的表面张力和表面自由能是很重要的。

这篇报告涉及到粘弹性、可流动聚合物的表面极性测定方法。特别研究了聚丙烯酸酯，因为它经常用于 PSA 的各种应用，并且可以通过重新定位表面官能团来快速适应不同的基底。

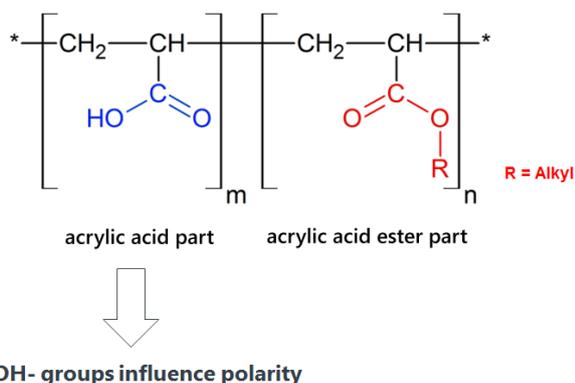


图 1: 一种丙烯酸基 PSA 示意图

在丙烯酸基压敏胶的开发过程中，随着内聚力的增加，需要通过适当改变丙烯酸含量来调整表面极性，使其适合于特定的基材和应用场合。

增加丙烯酸浓度会增加聚合物的极性，特别是增加了官能团的比例，这些官能团可以用于氢桥的连接，也可以用于氢桥与衬底的连接。这个过程可直接通过测量接触角(CA)来对表面极性进行表征。

目前经常使用的利用光学座滴法进行 CA 测量，水 CA 显著大于 90°。然而，这类比较大的水接触角和相应的 PSA 中的丙烯酸的极性是不一致的。原因可能在于粘合化合物分子是柔性的。如果粘合层存储在空气中，不同的侧链会重新定位，例如，极性部分转向内部（疏水恢复）。由于极性基团的分子内和分子间相互作用，通常比非极性基团的流动性差。从其他聚合物中，我们也知道滞后角通常受到界面上不同分子的取向和迁移率的影响。

一方面，本研究关注的是重新定位的速度问题，另一方面是调查接触角与丙烯酸含量的关系是否与预期相同。在过去，借助于座滴法进行的光学接触角测量，无法清楚地建立这种相关性。因此，使用 Wilhelmy 方法作为一种替代方法学习。

这种方法通常比光学方法更能精确测量并得到更全面的数据，而且花费更少的精力和时间。然而，严格地说，使用座滴法测量，接触角仅在两个点确定，单个 Wilhelmy 测量则提供基于大量测量点的更大面积上的

平均接触角。在这项研究中，每一次 Wilhelmy CA 测量都给出了基于 80 次单独测量、平均 320 mm² 面积上的 CA 平均值。测量假定样品形状规则（如板状或圆柱形），这限制了本方法的范围，但作为本研究的一部分很容易实现。

由于精度的提高，可以确定 CA 和丙烯酸含量之间是否存在可能较弱的相关性，而这种相关性仅仅是由于光学 CA 测量的散射而被掩盖了。然而，我们要指出，不同寻常的大固着液滴 CA，是由相对较大的 Wilhelmy 测得前进角证实的。

样品、制备和测量方法

不同丙烯酸浓度的聚丙烯酸酯及相同的共聚单体组成由 Tesa SE 提供，所用丙烯酸浓度与通常用于粘合剂化合物中的浓度相对应，以便尽可能涵盖广泛的应用。

在 KRÜSS 的实验开始之前，将粘合化合物涂在盖玻片两侧，并用硅化防粘纸遮盖。

在测量接触角之前，所有的样品都经过了水浸润处理，将盖玻片悬挂在双蒸馏器中水至少 72 小时。然后在 KRÜSS 张力仪 K100 上用 Wilhelmy 板法测量不同时间间隔的水和二碘甲烷的接触角。对每种液体和浓度分别测试两块盖玻片的样品。此外，在除去保护膜后立即测量，每个浓度至少测两块盖玻片。

动态接触角测量的测量速度为 3 mm/min，浸泡深度为 8 mm 所有测量。图 2 显示的是涂有 PSA 的盖玻片在测试水接触角后的图，其丙烯酸含量为 12%。



图 2: 丙烯酸含量为 12%的粘合剂用 K100 的 SH0601 夹钳样品架在水中测量后的盖玻片

光学接触角测量在在 KRÜSS DSA100 上使用座滴法和捕泡法进行的。水滴和气泡是用固体针产生的。

结果和研究

滞后角

图 3a 和图 3b 举例说明了在 1%和 15%丙烯酸含量的 PSA (小于 1 分钟) 处理后, 水和二碘甲烷的接触角与浸泡深度的关系图。

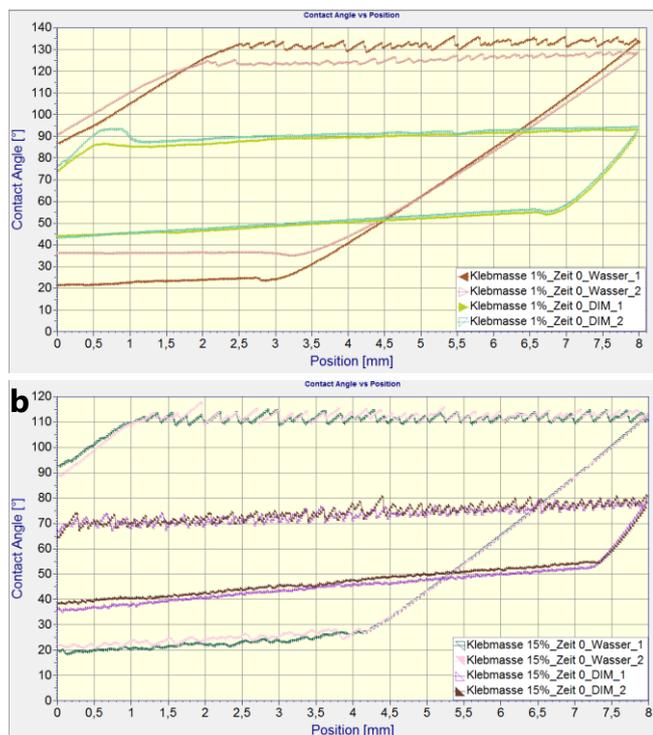


图 3a, 3b: 1%和 15%丙烯酸含量的 PSA (小于 1 分钟) 处理后, 水和二碘甲烷的接触角与浸泡深度的关系图

样品的重现性良好, 尤其是对丙烯酸含量较大的样品。丙烯酸含量较低的样品可能不太均匀, 不含丙烯酸时, 聚合物或低聚物出现的速度会加快。因此, 可以用不同样品表面性质的实际变化来解释所测 CA 的较大变化。然而, 需要进一步的测量才能得出更可靠的结论。

图 3 中 1%样品的水后退角约为 15°, 这是观察到的最大散射。一般来说, 偏差小于 3°。

1%的 PSA 的水前进角为 130°, 15%的 PSA 为 110°, 两者的后退角为 20°。所有测试结果的后角都比较大, 在 80°以上。滞后角的结果可能与侧链重新定向有关, 在开始测量前进角之前, 将带有 PSA 的样品悬浮在 (完全分散的) 空气中, 极化链转向样品内部。结果, 在样品浸润到液体中时表面为非极性的状态, 前进角结果显著大于 90°。当样品从水中提取时, 由于极性的原因, 样品的极性侧链已经从样品中分离出来朝向水。因此, 极性表面自由能大大增加。当测量后退角时, 样品表面具有很高的极性。相应测量的后退角很小, 大约在 20°左右。

尽管样品在二碘甲烷中的滞后角大约 30°, 比水小得多, 与清洁的盖玻片的滞后角相近 (30~40°), 但仍然很容易测量。由于样品的侧链在完全非极性的二碘甲烷

液体中没有发生转向, 这表明不只有疏水恢复, 也有其他因素 (如拓扑不均匀性) 会影响滞后角。

粘滑行为及可能原因

所有的水前进角测量显示锯齿状特征, 即所谓的粘滑行为。这一点仅在 1%的样品时不太明显, 对于所有其他浓度, 相对而言振幅清晰且易于再现。有趣的是, 用完全非极性试验液体二碘甲烷会显示类似的特性。不过, 对于水和二碘甲烷两种液体, 这种现象只发生在前进角测量中, 后退角测量则不存在这种情况。

在没有进一步调查的情况下, 粘滑特性全都建立在推测的基础上。以下推测了四个造成该现象的原因:

1. 地形引起的不均匀性虽然会影响前进角, 但在后退角测量时可以消除。问题是这种平滑是如何发生的。
2. 硅元素从防粘纸转移到 PSA 表面。因为前进角对低表面能不均匀性更敏感, 而后退角对高能不均匀性更敏感, 这可以解释为什么只有当测量前进角时会有明显的粘滑特征。可以设想的是含硅的表面在测量前进角时被冲掉了。然而, 这样一个有机硅表面可能不会导致我们所观察到的这种规则的粘滑特性。
3. 静态不均匀性, 也就是说样品表面不同地方丙烯酸含量或高或低的状态。
4. 动态非均质性与这样一种机制相适应, 即在棒状区域的应力积累之后, 突然前进通过仍然处于非极性状态的表面, 侧链不能足够快地发生重新定向。

然而, 这些或其他可能的原因需要在研究过程中进一步调查。

接触角疏水回收的时间依赖性

图 4 举例说明了在 12%的 PSA 样品上测量的水前进角随时间变化的情况。

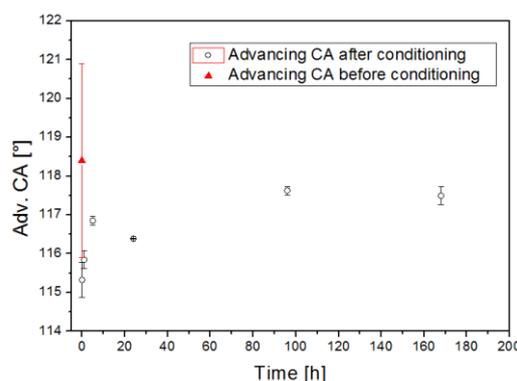


图 4: 根据两个不同样品的结果, 绘制出 12%的 PSA 处理后, 水前进角随时间的变化。

最初较大的离散发生在未经处理的样品上（显示为红色），可明显通过预处理降低。没有观察到明显的时间依赖，在散射范围之外几乎看不到变化。水 CA 在 160 小时内从 115.3° 增加至 117.6°。

12% 的 PSA 经过 48 小时的处理后，水前进角为 116°，与短时间处理的样品相比没有显著差异。水的接触角在其他浓度的 PSA 测量没有明显的时间依赖性。

二碘甲烷的接触角似乎也没有受到预处理影响，即前后测得的接触角在测量限制范围内是一致的，相应的没有显示时间依赖性。

预处理后的所有水接触角在时间零点后都已经显著高于 100° 的事实说明侧链可能重新定向的动力学是在少于一分钟的时间内完成的。任何疏水回收可能发生的时间尺度是一分钟以内。在这个时间范围内可能的干燥效应对测得的接触角也有同样不显著的影响。这也得到了支持，因为直接在调节后测得的接触角数值对于潮湿表面来说明显过高。

为了进一步研究可能的疏水回收现象，我们还通过光学法测量了 12% 的 PSA 样品。

图 5 和图 6 展示了使用座滴法及捕泡法测量 12% 的样品的结果。

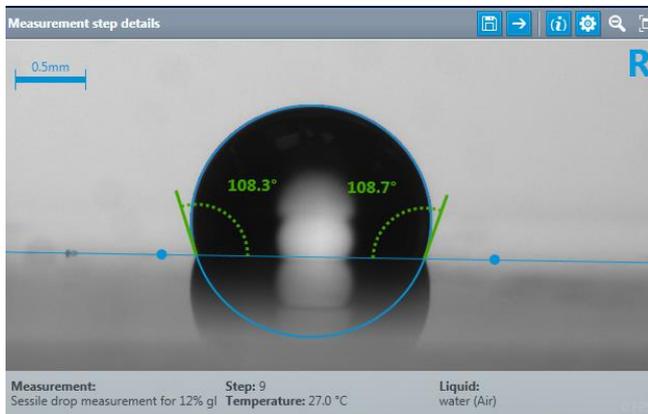


图 5: 座滴法测量 12% 的 PSA 上的水接触角

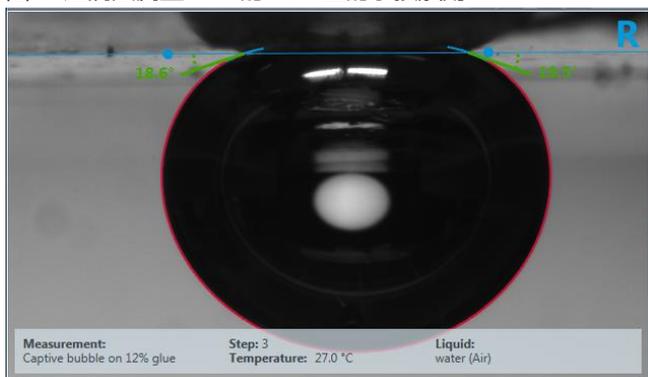


图 6: 捕泡法测量 12% 的 PSA 上水接触角

座滴法测得的静态接触角为 108°，捕泡法为 19°。静态接触角描述了润湿过程的结果，即先前未润湿的样品被润湿。正如预期的那样，根据座滴法测量的接触角同 Wilhelmy 板法测量的前进角结果相当，后者同样描述了湿润过程。相反地，捕泡法测得的静态接触角描述了去润湿过程。类似地，这个数值和 Wilhelmy 板法测量的后退角是相当的。座滴法和捕泡法产生了一个静态滞后角的值，即 89°，和力学 Wilhelmy 板法的测量类似。然而，这种方法没有被进一步研究，因为捕泡法的测量在实验上更加精细，特别是与 Wilhelmy 方法相比，需要在更大的样本面积上取平均时。

水接触角与丙烯酸含量的关系

在误差分散范围内，所有样品在处理后退角是相同的，并且没有观察到后退角随丙烯酸浓度变化的明显趋势。后退角结果的离散比前进角大，可以用 PSA 的源效应解释。然而相反地，前进角度重复性很好。图 7 显示了水前进角随丙烯酸含量的变化。这里，测量散射小于数据点的直径。

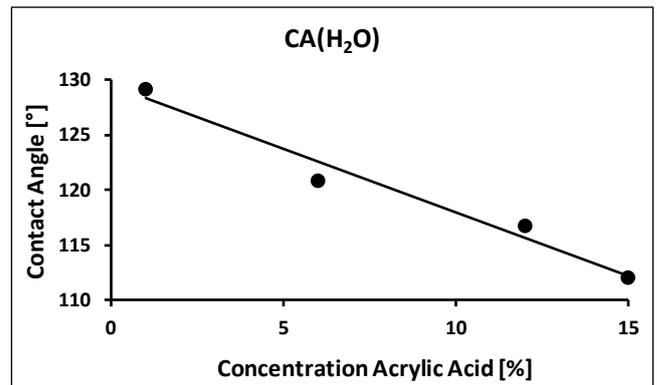


图 7: 对于不同丙烯酸含量的样品，每种情况下两次测量的 CA 平均值。测量散射体小于数据点的直径

由此可知，丙烯酸含量与水前进角之间存在显著的线性关系。尽管存在疏水性恢复效应，但其特性仍遵循预期，即随着丙烯酸含量的增加，极性增强，水前进角降低。即使极性侧链的很大一部分可能已经转向 PSA，因此不会完全影响润湿过程（非常大的 $CA > 90^\circ$ ），水接触角仍然足够敏感到可以检测丙烯酸含量。

在水中调节似乎可以减少样本中接触角的离散。因此，这将是一个值得进一步研究的有趣方面，水是否可以在第二次 Wilhelmy 板法循环测量时给出与图 7 相当的数据。另一个有趣的问题是捕泡法，不同于 Wilhelmy 后退角不受膨胀效应的影响，可否证明接触角与丙烯酸含量之间的相关性。

结论

将丙烯酸含量为 1 ~ 15% 的 PSA 在水中处理 72h, 在 170 小时内对样品的水和二碘甲烷接触角 (CA) 的测量没有明显的时间依赖性。利用 Wilhelmy 方法测量的水接触角的高度明显滞后性以及光学座滴和捕获气泡 CA 测量之间的较大差异表明, 样品可能在不到一分钟的时间尺度内发生疏水性恢复。

根据 Wilhelmy 测量的水前进角与 PSA 中丙烯酸含量呈近似线性关系。增加丙烯酸含量, 水接触角从 128° (1%) 降低到 112° (15%), 与以往在固定液滴上进行的光学接触角测量相比, 张力接触角测量认为是对这些样品更有利的测量方法。

它以更好的统计数据 and 再现性而著称 (较大表面上的平均值), 以及与座滴法相比, 它对用户的依赖性通常更小。

文献

- [1] C. Duc, A. Vlandas, G.G. Malliaras, and V. Senez, *Soft Matter*, 2016, 12, 5146-5153
- [2] H. Yasuda, A. K. Sharma and T. Yasuda, *J Polym. Sci Polym. Phys. Ed.*, 1981, 19, 1285
- [3] Y. L. Chen, C. A. Helm and J. N. Israelachvili, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 10736–10747.
- [4] Rosa Di Mundo, Fabio Palumbo, *Plasma Process. Polym.* 2011, 8, 14–18, DOI: 10.1002/ppap.201000090

This work has been done in close cooperation with tesa SE headquarters in Germany and all samples were kindly provided by tesa SE.

You will find many more interesting application reports on our website at

<https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/literature/application-reports/>