

"Photoreactive water dispersions based on acrylics crosslinked with UV radiation"

"Sieciowane promieniowaniem UV fotoreaktywne samoprzylepne dyspersje wodne na bazie poliakrylanów"

Autor: mgr Katarzyna Dudek

Promotor: prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech

Promotor pomocniczy: dr inż. Marcin Bartkowiak

Materiały samoprzylepne (PSA) można zdefiniować jako materiały lepko-sprężyste, które w stanie wolnym od rozpuszczalników pozostają trwale lepkie w temperaturze pokojowej. Gotowe produkty PSA znane są jako taśmy, etykiety, folie itp., z których każdy zawiera nośnik z cienką warstwą kleju. Warstwa adhezyjna PSA jest nakładana na podłoże w procesie powlekania. Spoina klejowa musi być zabezpieczona od góry warstwą antyadhezyjną. Materiały PSA są przechowywane najczęściej w postaci rolek, które są ciężkie, zadrukowywane i poddawane dalszej obróbce, w zależności od potrzeb klienta.

W obrębie klejów PSA można wyróżnić kleje: akrylanowe, silikonowe, poliestrowe, naturalne oraz syntetyczne kauczuki, polietery, kopolimery etylenu oraz octanu etylu (EVA), oraz poliuretany. PSA na bazie akrylanów są syntetyzowane w postaci układów rozpuszczalnikowych, bezrozpuszczalnikowych (tzw. hot-melty) lub wodnych dyspersji.

Każda z tych grup ma swoje unikalne właściwości. I tak produkty rozpuszczalnikowe cechuje doskonała odporność na starzenie oraz odporność termiczna. Są również odporne na działanie plastyfikatorów. Mają dobre właściwości aplikacyjne. Zawierają jednak rozpuszczalniki organiczne, które nie są przyjazne środowisku naturalnemu. Ponadto koszty produkcji produktów rozpuszczalnikowych wzrastają ze względu na konieczność suszenia gotowych powłok w kanałach suszących. Układy typu hot-melt nie zawierają pozostałości rozpuszczalników ani monomerów. Przy produkcji materiałów samoprzylepnych na bazie klejów bezrozpuszczalnikowych kanały suszące nie są konieczne, a powłoki cechują się wysoką odpornością na temperaturę po zastosowaniu sieciowania promieniowaniem UV. Ponadto wymagają one krótkich maszyn do powlekania. Jednak temperatura w jakiej są powlekane jest wysoka (100°C - 180°C). Natomiast produkty te mają niewielką kohezję, ograniczoną przez niską masę cząsteczkową polimerów bezrozpuszczalnikowych. Oprócz akrylanowych klejów rozpuszczalnikowych i układów typu hot-melt omówić należy również akrylanowe kleje dyspersyjne, które mają coraz większy udział w rynku. Jako produkty ekologiczne są przyjazną dla środowiska alternatywą dla klejów na bazie rozpuszczalników. Najważniejszą korzyścią i zaletą stosowania wodnych klejów akrylowych w przemyśle jest niższa zawartość lotnych związków organicznych i mniejszy negatywny wpływ tych produktów na środowisko. Cechują się wysoką wytrzymałością w podwyższonych temperaturach oraz dobrą przyczepnością do różnych powierzchni. Są rozpuszczalne w wodzie w szerokim zakresie pH. Jednak ich największe wady stanowią obniżona odporność na wodę i wilgoć, a także konieczność suszenia gotowych powłok w kanałach suszących.

Chemia polimerów akrylanowych stale rozwija się poprzez wprowadzanie i wykorzystywanie nowych surowców, technik polimeryzacji, czy też środków sieciujących. Od czasu ich wprowadzenia pół wieku temu, materiały samoprzylepne wyprodukowane na bazie akrylanowych klejów PSA są szeroko stosowane w wielu dziedzinach. Wykorzystywane są w taśmach samoprzylepnych, etykietach i foliach ochronnych, a także w elektrodach biomedycznych, do montażu części samochodowych, zabawkach oraz w obwodach elektronicznych i klawiaturach.

Zastosowania przemysłowe materiałów sieciowanych promieniowaniem UV ogromnie wzrosły w ciągu ostatniej dekady. Cała branża ewoluowała w oparciu o istnienie chemikaliów, które reagują na promieniowanie UV. Rosnący sukces technologii sieciowania UV w szerokiej gamie procesów przemysłowych można przypisać produktywności i korzyściom środowiskowym wynikającym z takich technologii. Technologia UV ma ugruntowaną pozycję na rynku i pozwala na produkcję szerokiej gamy klejów samoprzylepnych o ciekawych właściwościach, które można sieciować UV. Równowaga między siłami adhezyjnymi i kohezyjnymi w usieciowanych powłokach ma kluczowe znaczenie dla wydajności UV-PSA. Przemysł utwardzania radiacyjnego jest jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin w całym przemyśle powłok. Niska toksyczność, niski koszt, szybkość, kontrola oraz łatwość formułowania i obsługi to tylko niektóre z głównych zalet tej technologii. Promieniowanie światłem UV jest stosowane do indukowania fotochemicznej polimeryzacji lub sieciowania monomeru, oligomeru, prepolimeru lub kleju samoprzylepnego zawierającego grupy nienasycone, np. grupy akrylanowe.

Przy charakteryzowaniu natury materiałów samoprzylepnych najważniejsze są ich trzy właściwości: lepność (kleistość, tack), odporność na odrywanie, mierzona pod określonym kątem (adhezja) oraz wytrzymałość na ścinanie (kohezja). Bada się je zgodnie z normami branżowymi AFERA i FINAT, tj.: tack wg AFERA 4015, adhezja wg AFERA 4001 i kohezja wg FINAT FTM 8.

Kleistość (tack) to właściwość klejów, która umożliwia natychmiastowe tworzenie wiązania w kontakcie z inną powierzchnią, bez zastosowania dodatkowego nacisku. Jest wielkością uważaną za definicję „lepności” kleju. Kontrola kleistości jest niezbędna w wielu procesach klejenia. Zbyt duża kleistość może powodować prawie tyle samo problemów produkcyjnych (przy zdejmowaniu i ponownym montażu), co zbyt niska kleistość (prowadząca do uszkodzenia połączenia). Dlatego też pomiar przylepności jest istotny z punktu widzenia zastosowania aplikacyjnego kleju, także do kontroli jakości. Przylepność to właściwość złożona. Zależy zarówno od rodzaju kleju, klejonych powierzchni oraz sposobu pomiaru.

Drugą z kluczowych właściwości aplikacyjnych materiałów PSA jest adhezja. Jest to siła wymagana do usunięcia powlekanego elastycznego samoprzylepnego materiału z panelu testowego pod określonym kątem (najczęściej 180°) i z określoną szybkością usuwania. Jest to siła wymagana do usunięcia kleju samoprzylepnego z płytki testowej lub jej własnego materiału podkładowego.

Trzecią istotną właściwością klejów PSA jest odporność na ścinanie, która stanowi pomiar spoistości kleju, jego wewnętrznej wytrzymałości. Kohezja zależy m.in. od temperatury pomiaru, dlatego wg. norm branżowych kohezję klejów PSA mierzy się zarówno w temp. pokojowej (20°C), jak i podwyższonej (70°C). Standardowo w zakresie klejów PSA mierzy się statyczną odporność na ścinanie, czyli zdolność połączenia klejowego do pozostawiania w stałej pozycji po przyłożeniu siły ścinającej. Pomiar polega na zawieszeniu ciężarka o określonej masie na sklejonych podłożach, a następnie pomiarze czasu potrzebnego na opad przyłożonego obciążenia.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była synteza fotoreaktywnych wodorozcieńczalnych klejów samoprzylepnych na bazie akrylanów, które można sieciować promieniowaniem UV i które można wykorzystać do produkcji popularnych materiałów samoprzylepnych, takich jak: taśmy jednostronne, dwustronne, etykiety, folie ochronne, a nawet produkty medyczne. Rozprawa opisuje syntezę i właściwości, przed i po sieciowaniu UV, wodnych dyspersji akrylanowych podatnych na sieciowanie UV, badanych w postaci folii samoprzylepnych.

Przedstawiony w pracy aktualny stan wiedzy i techniki odnosi się do dostępnych referencji i patentów dotyczących wodorozcieńczalnych akrylanowych klejów samoprzylepnych oraz ich sieciowania przy użyciu różnych środków sieciujących i metod sieciowania. Absolutną nowością w rozprawie są wodorozcieńczalne kleje samoprzylepne (PSA) sieciowane UV, ich synteza i zastosowanie.

Wszystkie dyspersje badane w rozprawie syntezowano metodą rodnikowej polimeryzacji emulsyjnej, która stanowi unikalny proces chemiczny, a w przemyśle jest powszechnie stosowanym sposobem otrzymywania żywic wodnych o różnych właściwościach koloidalnych i fizykochemicznych. Dyspersje otrzymane przez polimeryzację emulsyjną estrów akrylanowych mogą być stosowane jako powłoki lub spoiwa. Są wykorzystywane na rynkach jako kleje samoprzylepne, produkty chemii budowlanej, lateksy czy przy produkcji tekstyliów. Dyspersje zyskały udział w rynku, ponieważ wyeliminowano wiele trudności, takich jak problemy z mieszaniem, przenoszenie ciepła, które są nieodłączne dla drogiego, łatwopalnego, nieprzyjaznego dla środowiska przemysłu PSA na bazie rozpuszczalników. Ponadto lateksy mogą osiągać znacznie wyższą zawartość części stałych przy niskiej lepkości, co przynosi dalsze korzyści w formulacji, transporcie i powlekanii. Z drugiej strony suszenie wodorozcieńczalnych PSA wymaga wyższych temperatur i dłuższych czasów.

Najczęściej spotykane w wodnych klejach PSA są kopolimery akrylanu butylu, akrylanu 2-etyloheksylu, akrylanu etylu, metakrylanu metylu, kwasu akrylowego, kwasu metakrylowego i inne. Właściwości klejów PSA syntetyzowanych na drodze polimeryzacji emulsyjnej przez kopolimeryzację monomerów akrylanowych są też w dużym stopniu zdeterminowane przez rodzaj i ilość środka sieciującego dodanego do polimeryzacji. Podobnie jak w przypadku masy cząsteczkowej, sieciowanie wpływa na właściwości warstwy klejowej i zwiększa odporność na ścinanie, ciepło i chemikalia, jednocześnie negatywnie

wpływając na przyczepność i adhezję. Aby uzyskać odporność na wysokie temperatury, konieczne jest uzyskanie sieci polimerowej pomiędzy łańcuchami, ponieważ kleje PSA działają w obszarze powyżej ich temperatury zeszklenia. Sieciowanie buduje również odporność wewnętrzną spoiny, co bezpośrednio wpływa na właściwości końcowego produktu, poprawia obróbkę: sztancowanie i cięcie, a także stabilność rolki.

W ramach niniejszej rozprawy syntezowano dyspersje na bazie akrylanu butylu z nadsiarczanem amonu jako inicjatorem. W pierwszej części prowadzono polimeryzację z udziałem dwóch nienasyconych zdolnych do kopolimeryzacji fotoinicjatorów: 4-akryloilooksybenzofenonu (ABP) zsyntetyzowanego w ZUT w Szczecinie, a także produktu komercyjnego Visiomer 6976; w ilościach 0,1 – 1,0 % wag. W drugiej części badań prowadzono syntezę w obecności standardowych fotoinicjatorów zewnętrznych: Irgacure 184 (keton 1-hydroksycykloheksylofenylowy) oraz Darocure BP (benzofenon), z udziałem monomerów funkcyjnych zawierających fotoreaktywne nienasycone wiązania podwójne. Zastosowano monomery jednofunkcyjne: akrylan tert-butylocykloheksylu (TBCHA), akrylan tetrahydrofurfurylu (THFA), akrylan tridecyłu (TDA) i akrylan polikaprolaktanu (CAPA) w ilościach 1,0 – 3,0 % wag., a także monomery wielofunkcyjne: diakrylan 1,6-heksanodiolu (HDDA), triakrylan trimetylopropanu (TMPTA) i trimetakrylan trimetylopropanu (TMPTMA) w ilościach 0,1 – 1,0 % wag. Powleczone, wysuszone i kondycjonowane powłoki sieciowano stosując lampę UV-C. Następnie usieciowane powłoki zostały zbadane aplikacyjnie zgodnie z normami branżowymi. Zbadano wpływ rodzaju i stężenia fotoinicjatorów, stężenia monomerów funkcyjnych oraz dawki promieniowania UV na kleistość, adhezję oraz wytrzymałość na ścinanie sieciowanych samoprzylepnych klejów PSA. Następnie wyselekcjonowano dyspersje o wysokich wartościach kohezji i zmieszano je z żywicą kalafoniową w ilości 5 – 25 % wag. w celu poprawienia wartości kleistości i adhezji.

Dla większości kompozycji samoprzylepnych wraz ze wzrostem dawki usieciowanego promieniowania UV zaobserwowano nieznaczny spadek przyczepności i adhezji, czemu towarzyszy wysoki wzrost kohezji, a co za tym idzie wzrost odporności termicznej. Przeprowadzone badania wykazały, że poprzez odpowiedni dobór nienasyconego fotoinicjatora oraz dobór odpowiedniej dawki promieniowania UV, możliwe jest uzyskanie wysokiej kohezji w temperaturze 20°C i 70°C. W trakcie badań stwierdzono, że wyniki uzyskane przy użyciu ABP są bardziej interesujące i zgodne z oczekiwaniami niż przy użyciu Visiomeru 6976. Pewne niespójności w obserwowanych wynikach z tym fotoinicjatorem wynikają z faktu, że Visiomer 6976 jest mieszaniną metakrylowej pochodnej benzofenonu z metakrylanem metylu i kwasem metakrylowym, które mogą nieoczekiwanie wpływać na właściwości aplikacyjne usieciowanego kleju. Na podstawie uzyskanych wyników przeprowadzono szczegółowe badania dla próbek ABP z dodatkiem od 5 do 25 % wag. żywicy kalafoniowej.

Wykazano też, że zastosowanie monomerów funkcyjnych TBCHA, THFA, TDA i CAPA umożliwia uzyskanie wysokiej odporności termicznej powłok, zależnej od składu kompozycji. Wyższe i zgodne z oczekiwaniami wyniki pomiarów parametrów aplikacyjnych uzyskano

dla próbek z fotoinicjatorem Irgacure 184. Należy zwrócić szczególną uwagę na ilość grup funkcyjnych zastosowanych monomerów. HDDA jest dwufunkcyjny, a TMPTA i TMPTMA są trójfunkcyjne, co ma przełożenie na stopień usieciowania ich kopolimerów. W przypadku nadmiernie usieciowanych powłok klejowych ich kleistość i adhezja są często na tak niskim poziomie, że powoduje to odpadanie obciążonej folii z płyty stalowej używanej do testu kohezji, pomimo wysokiej wytrzymałości wewnętrznej spoiny, co w praktyce uniemożliwia zbadanie kohezji.

Otrzymane w ramach niniejszej rozprawy produkty samoprzylepne można, w zależności od potrzeb, wykorzystać do produkcji taśm pakowych, montażowych, etykiet samoprzylepnych, banerów ozdobnych oraz szerokiej gamy produktów zdzieralnych i wielokrotnego użytku. Jediną wadą, podobnie jak w przypadku klasycznych dyspersyjnych klejów PSA, jest ich brak trwałej odporności na wodę i wilgoć.

30.07.2021

Katarzyna Dudek