

„Cohesion of Solvent-Based Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives (PSA)”

„Kohezja rozpuszczalnikowych poliakrylanowych klejów samoprzylepnych”

Autor: mgr inż Henryk Rogoziński

Promotor: prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech

Promotor pomocniczy: dr inż. Marcin Bartkowiak

Kleje samoprzylepne bazują na polimerach charakteryzujących się lepnością (tackiem) oraz adhezją już w temperaturze pokojowej. Na kleje samoprzylepne nadają się polimery o budowie amorficznej (nieuporządkowanej) oraz o temperaturze zeszklenia niższej niż  $-35^{\circ}\text{C}$ . Jeżeli chodzi o sposób polimeryzacji, to rozróżniamy kleje rozpuszczalnikowe, dyspersje wodne oraz kleje bezrozpuszczalnikowe. Jeżeli chodzi o bazę polimerową, to znane są kleje samoprzylepne na bazie akrylanów, naturalnych oraz syntetycznych kauczuków, silikonów, poliuretanów, poliestrów, kopolimerów etylenu i octanu winylu (EVA) oraz polieterów.

Do najważniejszych właściwości klejów samoprzylepnych, mających swoje odzwierciedlenie w technologii klejów i materiałów samoprzylepnych, należą tack (lepność, kleistość), adhezja (przyczepność), kohezja (wytrzymałość) oraz skurcz, przy czym skurcz dotyczy przede wszystkim materiałów samoprzylepnych opartych na foliach PVC.

Jednym z najistotniejszych czynników decydujących o właściwościach aplikacyjnych kleju jest dobór odpowiednich związków sieciujących. Nieusieciowane kleje samoprzylepne nie nadają się do wytwarzania wysokowartościowych materiałów samoprzylepnych, ich kohezja czyli mechaniczna wytrzymałość spoiny klejowej wynosi zero. Występujące bardzo często w klejach wiązanie wodorowe odgrywa pewną rolę w kohezji klejów, ale tylko w temperaturze pokojowej, co jest niewystarczające. W celu otrzymania dużej kohezji, wysokiej odporności termicznej często nawet do  $220^{\circ}\text{C}$ , niezbędne jest zastosowanie związków sieciujących, reagujących głównie z grupami karboksylowymi pochodzącymi od kwasu akrylowego, wbudowanego w łańcuch polimeru podczas procesu polimeryzacji. Kohezja klejów samoprzylepnych jest najważniejszą właściwością klejów, decydującą o ich komercyjnym zastosowaniu.

Najważniejszymi związkami sieciującymi stosowanymi w praktyce w technologii klejów i materiałów samoprzylepnych są monomery o zdolnościach sieciujących, chelaty metali,

multifunkcyjne propylenoiminy oraz żywice aminowe. Obecnie coraz częściej do sieciowania klejów samoprzylepnych stosuje się technologię UV, gdzie główną rolę odgrywają fotoreaktywne monomery, oligomery oraz nienasycone fotoinicjatory.

Do badania właściwości klejów i materiałów samoprzylepnych opracowano wiele międzynarodowych uznanych metod. W pracy doktorskiej do badań właściwości usieciowanych warstw samoprzylepnych klejów zastosowano następujące metody badawcze: AFERA 4015 do pomiaru tacku, AFERA 4001 do pomiaru adhezji, FINAT FTM do pomiaru kohezji w 20°C oraz w 70°C. Najważniejszym badaniem kohezji kleju samoprzylepnego w warunkach dynamicznych trwającym przez 2 godziny od temperatury pokojowej do 220-225°C jest test SAFT (Shear Adhesive Failure Temperature). Test ten umożliwia określenie temperatury oraz pomiar czasu, przy którym następuje oderwanie badanego materiału samoprzylepnego w postaci jednostronnej taśmy samoprzylepnej od płytki stalowej stosowanej do pomiaru.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie, w jakim stopniu jest możliwe na podstawie teoretycznych rozważań, opracowanie technologicznych zależności stężenia wybranych związków sieciujących do praktycznego zastosowania w procesie sieciowania klejów służących do wytwarzania komercyjnych produktów samoprzylepnych.

Przedstawiony aktualny stan wiedzy i techniki dotyczący badań i technologii w obszarze klejów i materiałów samoprzylepnych jest bardzo obszerny. Nie znaleziono w nim jednak tematyki związanych sensu stricto bezpośrednio z tematyką pracy doktorskiej.

W celu przeprowadzenia założonych w pracy doktorskiej badań, zsyntetyzowano cztery kleje samoprzylepne na bazie akrylanu butylu, akrylanu 2-etyloheksylu oraz kwasu akrylowego. Kompozycje zawierały odpowiednio 3.0-3.5-5.0 oraz 7.0 % wag. kwasu akrylowego, którego grupy karboksylowe biorą czynny udział w sieciowaniu kleju samoprzylepnego. Badania przeprowadzono dla gramatur kleju od 30 g/m<sup>2</sup> do 120 g/m<sup>2</sup>. Na wykresach przedstawiono wyniki badań dla gramatur 30, 60, 90 oraz 120 g/m<sup>2</sup>, w tabelach zamieszczono wyniki badań dla wszystkich gramatur kleju. Ww. gramatury klejów odpowiadają ilościom kleju na komercyjnych taśmach samoprzylepnych. Jako związki sieciujące zastosowano trifunkcyjny acetyloacetonian glinu (AIACA) o stężeniu od 0,05 do 0,60 % wag., następnie trifunkcyjną propylenoiminę Trazidin VN o stężeniu od 0,07 do 0,88 % wag., a w końcu sześćofunkcyjną

żywicę aminową Cymel 303 LF o stężeniu od 1,0 do 4,0 % wag. w odniesieniu do masy polimeru. O ile stężenia AIACA oraz Trazidin VN odpowiadają stosunkom molowych obydwoch związków sieciujących, to zastosowane stężenia Cymel 303 zostały wymuszone przez właściwości usieciowanych klejów samoprzylepnych, przy których nie powinny wystąpić pęknięcia kohezyjne.

Zsyntetyzowane poliakrylanowe kleje samoprzylepne przebadano pod kątem zawartości nieprzereagowanych monomerów, lepkości, mas cząsteczkowych  $M_w$ ,  $M_n$ , polidispersyjności  $D$  oraz temperatury zeszklenia  $T_g$ . Do otrzymanych klejów dodano badane w pracy doktorskiej związki sieciujące. Tak otrzymane kompozycje powlekano o odpowiednich gramaturach na folii poliestrowej o grubości 50  $\mu$ , suszono w suszarce laboratoryjnej 10 min 110°C (w przypadku związku sieciującego Cymel 303 LF klej suszono 10 min w 140°C, sieciując jednocześnie warstwę kleju samoprzylepnego). Zbadano w czasie wpływ rodzaju oraz stężenia badanych związków sieciujących na lepkość rozpuszczalnikowych klejów samoprzylepnych.

Usieciowane w ten sposób jednostronne taśmy pocięto na paski o szerokości 2,5 cm, niezbędne do przeprowadzenia dalszych badań.

Wg normy AFERA 4015 zbadano tack poliakrylanowych klejów samoprzylepnych, a wg normy AFERA 4001 adhezję przy odrywaniu. Otrzymane wyniki obydwóch pomiarów wykazały wprawdzie wyższy tack oraz wyższą adhezję w przypadku AIACA niż Trazidin VN przy adekwatnym porównaniu stężeń obydwóch związków sieciujących. W przypadku zastosowania Trazidin VN można jeszcze obniżyć jego stężenie, co umożliwi uzyskanie wyższego tacku oraz wyższej adhezji. Wprawdzie dla niektórych próbek sieciowanych Cymel 303 LF uzyskano relatywnie wysokie wartości tacku oraz adhezji, ale towarzyszyło temu przeważnie pęknięcie kohezyjne.

Dla niektórych taśm samoprzylepnych, szczególnie dla niskich stężeń badanych związków sieciujących, zaobserwowano przy badaniach tacku, a szczególnie adhezji, ślady kleju na badanych płytkach stalowych. Były to przeważnie częściowe albo całkowite pęknięcia usieciowanego kleju, świadczące o jego jeszcze nieodpowiedniej kohezji.

Najbardziej interesujące badania z punktu widzenia pracy doktorskiej oraz ich możliwości technologicznego zastosowania dotyczyły kohezji badanej w 20°C, 70°C, a szczególnie

badania kohezji w teście SAFT. Z badanych związków sieciujących najwyższą kohezję uzyskano dla Trazidin VN oraz AIACA. Kleje sieciowane Cymel 303 LF wykazywały generalnie dużo niższą kohezję, niekiedy bardzo podobną, ale dla dużo wyższych stężeń, bo około 3-4 % wag. Uwzględniając szczególnie test SAFT, otrzymane wyniki kohezji świadczą o fenomenalnej reaktywności Trazidin VN i nieco mniejszej reaktywności AIACA. Reaktywność Cymel 303 LF jest dużo niższa od dwóch wcześniej wymienionych związków sieciujących. W pracy doktorskiej przebadano również wpływ stężenia kwasu akrylowego (zawartość grup karboksylowych) oraz wpływ gramatury poliakrylanowego kleju samoprzylepnego na jego ww właściwości. W końcowym fragmencie pracy przedstawiono interesujące zdjęcia dotyczące przetomów kohezyjnych klejów samoprzylepnych o różnych gramaturach, różnej koncentracji kwasu akrylowego w polimerze, sieciowanych trzema różnymi związkami sieciującymi o różnym ich stężeniu w stosunku do masy polimeru. Na przedstawionych zdjęciach widać wyraźnie różnice w przetomach kohezyjnych, świadczących o różnicach w, zastosowanych do sieciowania klejów, badanych związkach sieciujących.

Otrzymane w ramach niniejszej rozprawy wyniki badań wpływu trzech komercyjnie stosowanych związków sieciujących na usieciowane kleje samoprzylepne można z powodzeniem wykorzystać w technologii klejów i materiałów samoprzylepnych do produkcji materiałów samoprzylepnych o unikalnych właściwościach, bardzo wysokim tacku, bardzo wysokiej adhezji oraz ekstremalnie wysokiej kohezji.

11. 09. 2021

Henryk Rogoziński