

纸标签压敏胶钙离子老化的研究

刘琳^{1,2} 陈高兵²

(1. 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 考察了不同老化条件下铜版纸对两种类型压敏胶性能的影响。结果表明, 老化后, 压敏胶的初粘强度和剥离强度下降, 而剪切强度呈上升趋势。钙离子交联是影响压敏胶性能的主要因素, 而湿度则会加速该老化进程。

关键词 纸标签 压敏胶 钙离子老化

自从美国艾利有限公司创始人 R·斯坦顿·艾利发明压敏胶标签材料以来, 全球标签业便发生了一场革命, 越来越多的直接丝网印刷标签被压敏胶标签所代替^[1]。由于具有印刷工艺简单、适应方式广、成本较低等特点, 纸标签开始进入到人们生活中的方方面面, 如超市标价帖, 化妆品、日用品、医药包装、电子电器类产品宣传、促销标签, 食品标签, 服装吊牌等^[2]。

铜版纸(印刷涂料纸)是纸标签主要使用的纸张之一, 它是由涂料原纸经涂布和装饰加工后制成的纸张, 表面平滑细致, 涂布有双面、单面之分。铜版纸的主要原料是铜版原纸和涂料, 用来涂布的涂料是由优质的白色颜料(如高岭土、硫酸钡等)、胶粘剂(如聚乙烯醇、干酪素等)及辅助添加剂等组成^[3]。近年来, 由于铜版纸生产工艺的改变及成本控制的要求, 人们开始向纸张涂料中加入大量碳酸钙^[4]。此举虽然降低了纸张的成本, 但同时也对纸标签压敏胶的性能带来影响, 对压敏胶提出了更高的要求^[5]。笔者通过对比在各种不同老化条件下两种主要压敏胶体系在高钙铜版纸上的性能表现, 考察了影响钙离子迁移的主要因素及钙离子迁移对压敏胶性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

压敏胶 A(主要成分为丙烯酸丁酯): 巴斯夫公司;

压敏胶 B(主要成分为丙烯酸异辛酯): 巴斯夫公司;

铜版纸(双面涂布): 金东纸业有限公司;

离型纸: 市售。

1.2 标签胶样的制备

将压敏胶乳液先涂布于离型纸上, 然后在 100℃ 下干燥 6 min, 再转移至铜版纸上, 室温放置 24 h 待用。

将涂布好胶样分成 4 份, 一份作为标准样直接进行性能测试, 另外三份分别置于 70℃、70℃/(90±5)% RH、25℃/(90±5)% RH 环境中老化 7 d, 然后取出进行性能测试。

测试前将所有胶样都裁剪成 1 in 宽, 分别测试其初粘强度、剥离强度和剪切强度。老化条件缩写如下:

标准: 未老化;

老化 1: 置于 70℃/(90±5)% RH 老化 7 d;

老化 2: 置于 70℃ 老化 7 d;

老化 3: 置于 25℃/(90±5)% RH 老化 7 d。

1.3 性能测试

初粘强度按 FINAT FTM-9-2005 测试, 在 300 mm/min 的剥离速度下, 将压敏胶环形样条(胶面向外)与标准钢板以一定的面积(1 in²) 接触后的瞬时分离力;

180°剥离强度按 FINAT FTM-1-2005 测试, 测试将压敏胶样从标准测试钢板上以 180°的角度和 300 mm/min 的速度剥离时所需的力, 胶样与标准测试钢板贴合时间为 20 min;

剪切强度按 FINAT FTM-8-2005 测试, 测定压敏胶胶样从平行于该胶样的标准钢板上滑离的时间;

性能测试条件: 温度(23±2)℃/(50±5)% RH, 测试样在测试前应至少放置 4 h。

2 结果与讨论

2.1 不同老化条件对初粘强度的影响

压敏胶初粘强度的形成需要压敏胶能很好湿润被粘物表面, 使两界面接触, 从而赋予粘合力。图 1 示出胶样老化前后的初粘性能。从图 1 可以看出, 两种压敏胶具有很高的初粘强度, 经过三种不同的老化条件后都有不同幅度的下降。以丙烯酸异辛酯

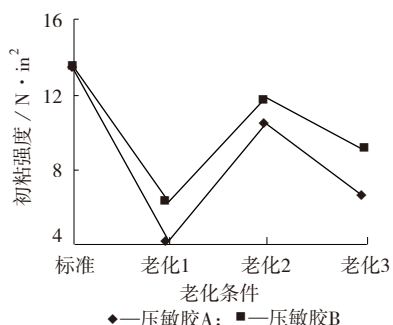


图1 胶样老化前后的初粘性能

为基体的B胶样的耐老化性能明显优于以丙烯酸丁酯为基体的A胶样。这是由于丙烯酸异辛酯的玻璃化转变温度较丙烯酸丁酯低,大分子链段柔顺性也较丙烯酸丁酯的好,而玻璃化转变温度越低,大分子的链段柔顺性越好,初粘强度就越大。

从老化条件上看,单纯的热老化对两种压敏胶初粘强度影响并不是很大,老化7 d后的保持率仍可以达到80%左右。而湿热老化后(老化1)的初粘强度下降最为明显,A胶样下降了70%,B胶样下降了55%。常温高湿老化(老化3)对压敏胶的初粘强度影响也比较大,胶样A、B的初粘强度分别下降了50%和35%。

2.2 不同老化条件对剥离强度的影响

剥离强度是指用适当的压力和时间进行粘贴后,压敏胶粘制品和被粘表面之间所表现出来的抵抗界面分离的能力,一般用180°剥离强度来度量。图2示出胶样老化前后的剥离强度。胶粘剂的玻璃化转变温度和大分子链段柔顺性是影响剥离强度的主要因素。

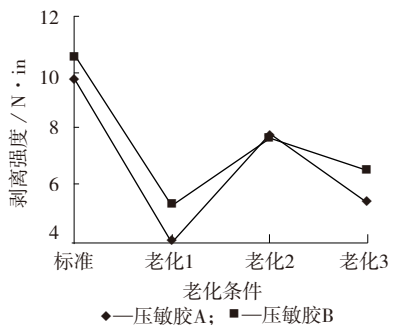


图2 胶样老化前后的剥离强度

从图2可以看出,两种胶样在老化后剥离强度的表现基本和初粘强度一致,都呈现了不同幅度的下降趋势。而胶样B的下降幅度明显小于胶样A。这种下降是由于老化导致了压敏胶交联,从而限制了大分子的柔顺性造成的。

同样从老化条件的角度,可以发现单纯的热老

化对剥离强度的影响并不大,而湿度老化则是影响压敏胶性能的关键因素。

2.3 不同老化条件对剪切强度的影响

剪切强度是以胶粘层沿负载作用方向的位移超过一定距离所需的时间为考察指标,即抗蠕变性能,它反映了胶粘剂的内聚强度和抵抗胶粘剂层本身破坏的能力,其与胶粘剂的模量和交联度有关。

图3示出胶样老化前后的剪切强度。由图3可知,老化后胶样A的剪切强度明显升高,这可能是铜版纸中的物质与压敏胶发生了交联反应,从而大幅度提高了其剪切强度,这与前面压敏胶的剥离强度和初粘强度的下降一致。而且可以看出,压敏胶的剪切强度在湿热老化的条件(老化1)下升高幅度最大。对于胶样B,虽然剪切强度在湿热老化(老化1)后有一定幅度的升高,但幅度远小于胶样A,其在其它两种老化条件下的剪切强度基本变化不大。

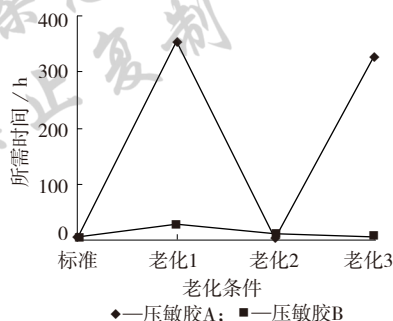


图3 胶样老化前后的剪切强度

2.4 钙离子老化的初探

根据王任芳等^[6]的研究,金属离子可以与聚合物中的氨基或羧基发生交联反应,其可能的反应方程式如下所示:

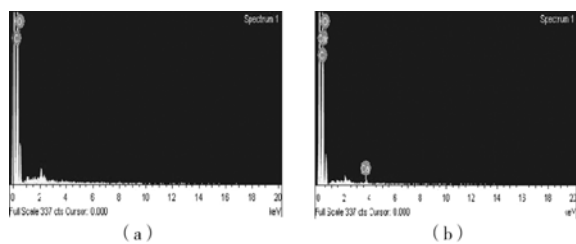


交联大幅度地提高了聚合物的分子量,降低了分子的柔顺性,故其初粘强度和剥离强度呈下降趋势,而剪切强度呈上升趋势,交联密度越高,则趋势越明显。

图4、图5是胶样A、胶样B老化前后元素成分的能谱图。由图4、图5可知,胶样A、胶样B老化前后最大的区别就是均在胶中出现了钙离子。笔者认为压敏胶老化前后性能的变化,是由于纸张中碳酸钙中的钙离子迁移至压敏胶,并且与压敏胶发生了交联反应,从而导致压敏胶的初粘强度和剥离强度下降,剪切强度升高。

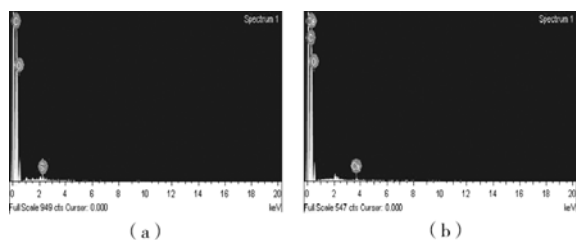
3 结语

压敏胶的耐老化性能会受到铜版纸面材的影



a—老化前; b—老化后

图4 胶样 A 老化前后的能谱图



a—老化前; b—老化后

图5 胶样 B 老化前后的能谱图

响,这主要是由于纸张涂料中的钙离子迁移到压敏胶中发生交联反应造成的。交联反应会引起压敏胶

的初粘强度和剥离强度大幅下降,剪切强度大幅升高。该交联反应受相对湿度的影响非常明显,而对于温度则不太敏感,这应该是湿气能够更快地帮助钙离子穿过纸张涂层迁移到压敏胶,并发生交联反应造成的。同时,丙烯酸异辛酯类压敏胶相对于丙烯酸丁酯类压敏胶具有更好的耐钙离子老化性能。

参考文献

- [1] 吴艳芬.不干胶标签材料及应用[J].中国包装工业,2005(12):53-55.
- [2] 陈伟.不干胶材料材料的分类及选用[J].今日印刷,2005(1):69-70.
- [3] 郝晓秀.铜版纸的印刷性能及其对印刷品质量的影响[J].中国造纸学报,2005(增刊):339-345.
- [4] 王革.超细轻质碳酸钙在铜版纸中的应用初探[J].中国造纸,2005(2):68-69.
- [5] 许瑞琼.聚丙烯酸酯胶粘剂在铜版纸的应用与效果[J].广东造纸,1998(6):32-33.
- [6] 王任芳,李克华.聚丙烯酰胺与高价金属离子交联机理研究[J].江汉石油学院学报,1999(2):38-40.

STUDY ON CALCIUM AGING OF PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES FOR PAPER LABEL APPLICATION

Liu Lin^{1,2}, Chen Gaobing¹

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Shanghai 200092, China;

2. School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT The impact of the art paper to the performance of two typical PSAs under different aging conditions was studied. The results showed that the initial tack and peel of the adhesives decreased after aging, while the shear strength of the adhesive got a rise. Calcium cross-linking was the most possible factor affecting pressure-sensitive adhesive properties, while the high humidity would greatly accelerate the aging process.

KEYWORDS paper label, pressure sensitive adhesive, calcium aging

三菱化学与帝人将合并 PET 业务

日本三菱化学株式会社和帝人株式会社将在 2011 年 4 月左右对双方的 PET 生产和销售进行合并,以达到削减成本 and 与廉价进口品展开竞争的目的。

这两家总部都设于东京的公司准备通过组建合资企业来接管三菱化学位于山口县 Waki 工厂的 PET 生产。帝人建在该县的 PET 工厂届时将停产。(慧聪网)

武城新型玻璃钢沼气池填补国内空白

近日,武城县北辰复合材料有限公司自主研发生产的顶压二组式玻璃钢池体安全沼气池获得国家实用新型专利证书,填补了国内沼气池工业化生产的空白。

该新型沼气池是利用数控 SMC 模压专用液压机和特制模具进行高温模压而制成的,为顶压式全玻璃钢池型。与传统沼气池相比,该新型沼气池在同等容积下成本降低 30% 以上,同等条件下产气量高 30%,使用寿命均在 20 年以上,基本不需维修维护。(工程塑料网)

我国 1 至 7 月塑料制品出口量同比增 14.9%

海关总署公布,2010 年 7 月,我国塑料制品出口量为 703 517 t,初级形状的塑料进口量为 180 万 t。1 至 7 月,塑料制品出口量同比增 14.9%,达到 4 210 802 t,初级形状的塑料进口量同比降 0.5%,为 1 375 万 t。(慧聪网)

Sabic 公司与 KISSsoft 公司展开齿轮设计合作

沙特基础创新(Sabic)塑料部已与瑞士软件生产商 KISSsoft 公司建立合作关系,进一步推动塑料齿轮设计的精准化。

为加快高性能热塑性复合料取代金属这一趋势的发展,KISSsoft 公司现正对 Sabic 17 个级别的 LNP 特种复合材料(包括高温级、内部润滑级和纤维增强级)进行齿轮尺寸计算。

KISSsoft 公司介绍说,工程和设计人员现在可使用经验证的参数数据,比如强度、耐温性和齿面磨损来取代传统的试错方法,从而将大大简化齿轮设计过程。(工程塑料网)