

**FOTOREAKTYWNE POLIAKRYLANOWE KLEJE  
SAMOPRZYLEPNE**

**PHOTOREACTIVE ACRYLICS PRESSURE-SENSITIVE  
ADHESIVES**

**Jagoda Kowalska, Zbigniew Czech**

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,  
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin  
e-mail: jagoda.kowalska@zut.edu.pl*

---

Abstract

Wstęp

1. Metody otrzymywania samoprzylepnych klejów poliakrylanowych
2. Sieciowanie klejów samoprzylepnych
3. Kleje samoprzylepne sieciowane promieniowaniem UV
4. Mechanizm sieciowania promieniowaniem ultrafioletowym
5. Źródła promieniowania ultrafioletowego

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---

---

**Mgr inż. Jagoda Kowalska** w roku 2012 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Jest doktorantką w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej ZUT w Szczecinie. Specjalność-technologie polimerów.

**Prof. zw. dr hab. inż. Zbigniew Czech** w roku 1975 ukończył studia na Politechnice Szczecińskiej. Jest kierownikiem Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych Instytutu Technologii Chemicznej Organicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Od 1983 do 2003 r pracował w firmach Lohmann (Niemcy), UCB (Belgia) oraz Chemitec (Niemcy). Specjalność – technologie klejów i wyrobów samoprzylepnych.

## ABSTRACT

Pressure-sensitive adhesives (PSAs) are non-metallic materials used to bond other materials, mainly on their surfaces through adhesion and cohesion. Adhesion and cohesion are phenomena, which may be described thermodynamically and chemically, but actually they cannot be measured precisely. It was shown that the most important bonding processes are bonding by adhesion and bonding with pressure-sensitive adhesives. The difference between pressure-sensitive adhesives and other adhesives, such as contact adhesives, is in the permanent surface stickiness of the pressure-sensitive adhesives before, or after, the application.

The fastest developing polymers departments are: initiating UV photopolymerization and photocrosslinking. Ultraviolet radiation (UV) part of the electromagnetic radiation having a wavelength of 100 to 400 nm, the practical use has an area of 200 to 400 nm. UV radiation does not cause visual impressions results in a strongly fluorescence, photoelectric, photochemical reactions and has a high biological activity. It is particularly important industrial use of UV crosslinking which is used in the manufacture of a wide range of self-adhesives, such as assembly lines, labels, decorative films, protective films, patches and biomedical electrode.

Especially important critical point during UV-curing is the balance between adhesion and cohesion of the crosslinked pressure-sensitive adhesive layer. An important element is finding the appropriate beneficial relationship between tack, adhesion and cohesion of the crosslinked pressure-sensitive adhesives that offer assurance to their respective industrial applications. Ultraviolet radiation crosslinking is carried out at room temperature and does not require high temperatures, an important disadvantage pressure-sensitive adhesives crosslinked by heat. Compared to systems crosslinked thermally, the use of UV crosslinking process provides greater speed and effective a crosslinking process, and also does not damage the materials with low thermal resistance.

Keywords: pressure-sensitive adhesives, photoreactive, crosslinking

Słowa kluczowe: kleje samoprzylepne, fotoreaktywne, sieciowanie

---

---

## WSTĘP

Kleje samoprzylepne poprzez swoje lepko-sprężyste właściwości mogą być użyte do połączeń, w których istotną rolę spełnia samoprzylepność, zarówno w trakcie aplikacji jak i w gotowym połączeniu. Z drugiej strony, samoprzylepność może umożliwiać kontrolowaną odkrywalność, świadczącą o tymczasowym charakterze złącza. Ze względu na samoprzylepność połączenia adhezyjnego, ilość kleju jest limitowana, co wpływa na pracę złącza klejowego połączenia adhezyjnego w laminatach lub kompozytach. Powoduje to występowanie różnicy pomiędzy mierzonymi właściwościami kleju przed zastosowaniem do łączenia oraz kleju w zastosowanym laminacie.

Istotne właściwości charakteryzujące naturę kleju samoprzylepnego to kleistość, adhezja przy odrywaniu oraz jego wytrzymałość wewnętrzna (kohezja). Pierwsza właściwość opisuje samoprzylepność kleju, druga odporność kleju na odrywanie od różnych materiałów, a trzecia dotyczy utrzymania właściwej pozycji obciążonej warstwy samoprzylepnej.

Kleje samoprzylepne, szczególnie na bazie poliakrylanów, są w coraz większym stopniu stosowane do produkcji różnorodnych wyrobów zastępujących dotychczasowe tradycyjne techniki łączenia, takie jak spawanie czy nitowanie. Kleje samoprzylepne są stosowane do produkcji:

- jednostronnych i dwustronnych taśm klejących;
- samoprzylepnych etykiet;
- samoprzylepnych folii dekoracyjnych na bazie PVC;
- szyldów;
- folii ochronnych;
- samoprzylepnych kartek wielokrotnego użytku (post-it);
- taśm ochronnych;
- taśm izolacyjnych i elektroizolacyjnych;
- plastrów oraz innych samoprzylepnych materiałów opatrunkowych;
- rozpuszczalnych w wodzie taśm samoprzylepnych;
- taśm operacyjnych (OP-tapes);
- elektrod biomedycznych;
- innych materiałów samoprzylepnych.

Coraz częściej obserwuje się zastosowanie fotoreaktywnych klejów, otrzymywanych na drodze fotopolimeryzacji oraz fotosieciowania promieniowaniem ultrafioletowym, do produkcji nowatorskich wyrobów samoprzylepnych.

## 1. METODY OTRZYMYWANIA SAMOPRZYLEPNYCH KLEJÓW POLIAKRYLANOWYCH

Poliakrylanowe kleje samoprzylepne opatentowano po raz pierwszy w 1932 r. w USA. Najczęściej syntezę wysokowartościowych poliakrylanowych klejów samoprzylepnych prowadzi się na drodze polimeryzacji rodnikowej w rozpuszczalniku organicznym w obecności termicznego inicjatora rodnikowego w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. W technologicznych procesach polimeryzacyjnych jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się przeważnie octan etylu, *n*-heksan, *n*-heptan, aceton, frakcje benzyny o temperaturze wrzenia od 60 do 95°C, metyloetyloketon czy też toluen. Wybór odpowiedniego rozpuszczalnika następuje przy uwzględnieniu następujących czynników:

- cena;
- możliwość odzyskania kleju po procesie powlekania;
- brak wpływu rozpuszczalnika na przebieg reakcji polimeryzacji;
- odpowiednia temperatura wrzenia (50–120°C);
- duża zdolność do rozpuszczania powstałego polimeru;

Brak występowania problemów przy produkcji gotowych wyrobów (tworzenia się pęcherzy przy odparowaniu rozpuszczalnika w trakcie procesu powlekania kleju na nośniku).

Inną metodą syntezy jest polimeryzacja emulsyjna. Do otrzymywania klejów samoprzylepnych w postaci dyspersji wodnych stosuje się monomery rozpuszczalne w wodzie, których homopolimery lub kopolimery charakteryzują się dobrą dyspergowalnością w wodzie. Monomery, które nie są rozpuszczalne w wodzie, mogą być w niewielkich ilościach dodane do mieszaniny reakcyjnej pod warunkiem, że mają zdolności do tworzenia w wodzie emulsji.

Próby polimeryzacji akrylanów w masie, prowadzone bez udziału rozpuszczalnika, powodowały nawet przy zastosowaniu najwcześniejszych reaktorów, niebezpieczeństwo przegrzania mieszaniny reakcyjnej, niekontrolowany przebieg reakcji łańcuchowej i w efekcie eksplozji. Pierwszym skutkiem braku możliwości odprowadzenia energii wyzwolonej w wyniku polimeryzacji jest zmiana zabarwienia polimeru, a bardzo często żelowanie całego układu w reaktorze (efekt Trommsdorfa). Proces polimeryzacji rodnikowej polimerów akrylanowych w masie można prowadzić w wylączarce lub bezpośrednio na nośniku, co komplikuje proces technologiczny i zwiększa koszty wytwarzania końcowych wyrobów samoprzylepnych.

## 2. SIECIOWANIE KLEJÓW SAMOPRZYLEPNYCH

Najszybciej rozwijającymi się działami polimerów są: fotopolimeryzacja inicjowana promieniowaniem UV oraz fotosieciowanie. Promieniowanie ultrafioletowe (UV) jest częścią promieniowania elektromagnetycznego o długości fali od 100 do 400 nm, przy czym praktyczne zastosowanie ma obszar od 200 do 400 nm. Pro-

mieniowanie UV może powodować porażenia wzroku, zjawisko fotoelektryczne, reakcje fotochemiczne oraz odznacza się dużą aktywnością biologiczną. Szczególnie istotne jest przemysłowe zastosowanie promieniowania UV do sieciowania klejów, stosowanych do wyrobu szerokiej gamy produktów samoprzylepnych, takich jak taśmy montażowe, etykiety, folie dekoracyjne, folie ochronne, plastry oraz elektrody biomedyczne.

W technologii klejów samoprzylepnych powszechnie stosowane są następujące związki i metody sieciowania:

- sole metali z kwasami organicznymi, np. tytaniany, cyrkoniany,
- chelaty metali, np.: acetyloacetonian żelaza, acetyloacetonian glinu,
- żywice aminowe,
- wielofunkcyjne monomery, np. akrylan 1,4-butanodiolu, eter allilowowinylowy,
- wielofunkcyjne izocyjaniany, np. diizocyjanian toluenu, diizocyjanian heksametylenu,
- wielofunkcyjne propylenoiminy, pochodne 2-metyloazyrydyny,
- promieniowanie UV,
- strumień elektronów.

Sieciowanie klejów poliakrylanowych jest konieczne w celu uzyskania odpowiednich właściwości termicznych i mechanicznych warstwy klejącej. Kleje nie poddane sieciowaniu nie są w stanie spełnić żadnych podstawowych wymagań odbiorców przemysłowych. Sieciowanie uniemożliwia przesuwanie się makrocząsteczek względem siebie pod wpływem występujących obciążeń mechanicznych czy też termicznych. Usieciowane kleje nie topią się, mogą jedynie mięknąć. Decydującymi parametrami usieciowania kleju samoprzylepnego są stopień usieciowania i gęstość usieciowania.

Sieciowanie klejów poliakrylanowych powinno być przeprowadzone w ten sposób, aby charakteryzowały się one wysokim stopniem usieciowania, ale za to małą gęstością usieciowania. Niska gęstość usieciowania oznacza duże odstępstwa między punktami wiążącymi ze sobą poszczególne makrocząsteczki, natomiast stopień usieciowania określa, jaka część makrocząsteczek jest włączona w sieć przestrzenną usieciowanego kleju. Duży stopień usieciowania decyduje o znikomej tendencji kleju do topienia i rozpuszczania. Ze wzrastającą gęstością usieciowania kleju rośnie kohezja, ale równocześnie wzrasta też jego skurcz. Zbyt wysoka gęstość usieciowania kleju powoduje obniżenie elastyczności, adhezji oraz kleistości.

### 3. KLEJE SAMOPRZYLEPNE SIECIOWANE PROMIENIOWANIEM UV

Koncept technologiczny fotoreaktywnych klejów samoprzylepnych, szczególnie poliakrylanowych klejów samoprzylepnych, bazujących na zdolnych do reakcji kopolimeryzacji fotoinicjatorów znalazł odzwierciedlenie w ponad 200 patentach opisujących badania technologiczne oraz zastosowanie tych fotoinicjatorów w tech-

nologii fotoreaktywnych klejów samoprzylepnych i polimerów. Zdolne do reakcji kopolimeryzacji nienasycone fotoinicjatory muszą być rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych oraz monomerach akrylanowych, wykazywać dużą reaktywność z innymi monomerami oraz nie tworzyć w procesie sieciowania promieniowaniem UV produktów ubocznych.

Podstawową zasadą sieciowania klejów za pomocą promieniowania ultrafioletowego jest konwersja promieniowania UV w energię chemiczną. Sieciowanie polimerów za pomocą promieniowania ultrafioletowego może zachodzić według mechanizmu rodnikowego lub kationowego. W przypadku gdy proces sieciowania zachodzi według mechanizmu rodnikowego, polimeryzację wiązań nienasyconych obecnych w łańcuchu polimeru wywołują cząsteczki zwane wolnymi rodnikami, które powstają na skutek rozpadu ich prekursorów, tj. najczęściej ketonów aromatycznych.

Warunkiem koniecznym do zapoczątkowania reakcji sieciowania według mechanizmu rodnikowego jest więc obecność odpowiednich fotoinicjatorów. Sieciowanie rodnikowe jest najbardziej rozpowszechnionym sposobem sieciowania UV. Sieciowanie polimerów według mechanizmu kationowego polega na otwarciu pierścieni epoksydowych lub reakcjach grup winyloeterowych obecnych w łańcuchu polimeru.

Typowe kleje przeznaczone do sieciowania za pomocą UV zawierają następujące składniki:

- fotoreaktywny polimer,
- fotoinicjatory,
- fotoreaktywne prepolimery, fotoreaktywne oligomery lub rozcieńczalniki reaktywne, które mają zdolność nie tylko regulacji lepkości kompozycji, ale także ze względu na obecność w ich cząsteczkach wiązań nienasyconych przyczyniają się w procesie sieciowania do powstania dodatkowych sieci (wiązań wewnątrzcząsteczkowych w polimerze). Jako fotoreaktywne rozcieńczalniki stosowane się różnorodne monomery wielofunkcyjne, jak np. wielofunkcyjne akrylany, uretanoakrylany oraz poliestroakrylany.

Kluczowe znaczenie w procesie sieciowania promieniowaniem ultrafioletowym odgrywa fotoinicjator. Od rodzaju i stężenia fotoinicjatora zależą szybkość polimeryzacji i stopień usieciowania kompozycji polimerowej, a w konsekwencji także podstawowe właściwości usieciowanych klejów.

Fotoinicjator może być więc wbudowany w strukturę polimeru w trakcie reakcji polimeryzacji, wprowadzony osobno do struktury polimeru w wyniku reakcji z odpowiednimi grupami funkcyjnymi obecnymi w polimerze lub też może być dodany bezpośrednio do kompozycji polimerowej. Zdolne do reakcji polimeryzacji fotoinicjatory są najczęściej ciałami stałymi. Dobry fotoinicjator powinien charakteryzować się znakomitą rozpuszczalnością w monomerach wyjściowych, wysoką reaktywnością podczas procesu polimeryzacji oraz nie powinien powodować powstawania produktów ubocznych podczas sieciowania promieniowaniem

UV. Typowe konwencjonalne fotoinicjatory tworzą niestety w trakcie rozkładu fotolitycznego produkty uboczne o charakterystycznym, nieprzyjemnym zapachu. Najważniejszą jednak cechą fotoinicjatorów jest efektywność inicjowania reakcji, co oznacza, że dobry fotoinicjator powinien wykazywać wysoką absorpcję w zakresie emisji promieniowania UV, w celu rozszczepienia na aktywne rodniki o najwyższej wydajności kwantowej, a powstałe stany wzbudzone powinny wykazywać krótki czas istnienia, aby nie nastąpiło wygaszenie przez atomy tlenu lub cząsteczki monomerów. W zależności od mechanizmu rozpadu fotoinicjatora, pod wpływem promieniowania UV, można je zaszeregować w następujące grupy:

- fotoinicjatory konwencjonalne pierwszego rodzaju,  $\alpha$ -fotodysocjujące, w których rodniki tworzą się w wyniku rozpadu wzbudzonej cząsteczki w stanie tripletowym, ale nie dochodzi do rozpadu pierwotnie powstałych rodników (np. benzoina, dimetoksyacetofenon, acylooksymoester lub benzoiloketale),
- fotoinicjatory konwencjonalne pierwszego rodzaju,  $\beta$ -fotodysocjujące, w których pierwotnie tworzące się rodniki, w wyniku rozpadu wzbudzonej cząsteczki, w stanie tripletowym mogą ulegać dalszemu rozpadowi fotolitycznemu (np. halogenoketon),
- fotoinicjatory drugiego rodzaju, które ulegają rozpadowi na wolne rodniki w wyniku międzycząsteczkowego przeniesienia atomu wodoru z koinicjatora (np. aminy) na wzbudzoną cząsteczkę inicjatora w stanie tripletowym, a rodnikiem inicjującym jest rodnik powstały z koinicjatora (np. benzofenon, dibenzoil, tioksantan, antrachinon lub keton Michlera).

Do nowej klasy efektywnych nienasyconych fotoinicjatorów, zdolnych do reakcji polimeryzacji należą:

- fotoinicjatory zawierające grupy akrylanowe,
- fotoreaktywne pochodne akryloamidu,
- fotoinicjatory z grupami winylooksykarbonyłowymi,
- fotoinicjatory zawierające grupy winylowe.

Szczególnie ważnym, a jednocześnie krytycznym punktem sieciowania UV klejów samoprzylepnych jest balans pomiędzy adhezją a kohezją usieciowanych warstw samoprzylepnego kleju. Istotnym elementem jest znalezienie odpowiednich korzystnych relacji pomiędzy kleistością, adhezją oraz kohezją usieciowanych klejów samoprzylepnych dających gwarancję odpowiedniego ich zastosowania w aplikacjach przemysłowych. Sieciowanie promieniowaniem ultrafioletowym odbywa się w temperaturze pokojowej i nie wymaga wyższych temperatur, co jest istotnym mankamentem klejów samoprzylepnych sieciowanych termicznie. W porównaniu do układów sieciowanych termicznie, zastosowanie promieniowania UV w procesie sieciowania gwarantuje większą szybkość procesu sieciowania, a ponadto nie niszczy materiałów o stosunkowo niskiej wytrzymałości termicznej.



#### 4. MECHANIZM SIECIOWANIA PROMIENIOWANIEM ULTRAFIOLETOWYM

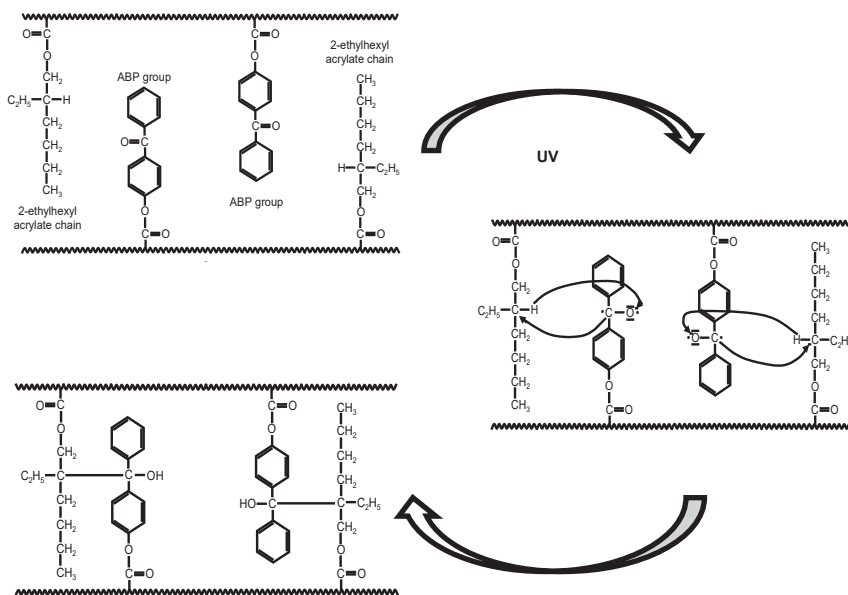
Sieciowanie fotoreaktywnych klejów samoprzylepnych odbywa się za pomocą specjalnych lamp UV o różnej mocy. Może się ono odbywać w atmosferze powietrza, gdyż obecność tlenu nie wpływa w istotny sposób na przebieg reakcji sieciowania.

Zakres promieniowania ultrafioletowego leży pomiędzy 100–400 nm, dzieląc się na następujące obszary:

- UV A: 315–400 nm,
- UV B: 280–315 nm,
- UV C: 100–280 nm.

Spektrum absorpcyjne fotoinicjatora oraz spectrum emisyjne źródła UV powinny być możliwie do siebie dokładnie dopasowane. Istotnym elementem jest także ilość energii emitowanej przez źródło UV oraz odległość naświetlanej warstwy kleju samoprzylepnego od lampy UV. Pochłanianie przez sieciovaną warstwę kleju emitowanej ilości energii promieniowania UV jest odwrotnie proporcjonalne do kwadratu odległości lampy od naświetlanej powierzchni.

W czasie naświetlania warstwy kleju następuje pobudzenie związku fotoinicjatora, który po zaadsorbowaniu promieniowania UV reaguje z sąsiednimi trzeciorzędowymi atomami węgla bocznych łańcuchów polimerów. Mechanizm opisanego wyżej sieciowania przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek 1. Sieciowanie promieniowaniem UV akrylanowych klejów samoprzylepnych (PSA) zawierających 4-akryloiloxybenzofenon (ABP)

Figure 1. UV crosslinking of acrylic PSAs containing 4-acryloyloxybenzophenone (ABP)

## 5. ŹRÓDŁA PROMIENIOWANIA ULTRAFIOLETOWEGO

W przemyśle opierającym się na procesach fotochemicznych stosuje się obecnie różne źródła promieniowania ultrafioletowego. Generalnie jednak można je podzielić ze względu na charakter emitowanego promieniowania ultrafioletowego na źródła promieniowania spektralnego, które emitują różne długości fali zarówno z interesującego zakresu UV jak i widzialnego czy nawet podczerwieni oraz na źródła promieniowania monochromatycznego, o ściśle określonej fali.

Podstawowym źródłem promieniowania UV są lampy oraz lasery ultrafioletowe. Wśród lamp wyróżniamy spektralne lampy UV oraz monochromatyczne lampy UV (lampy ekscymerowe). Monochromatyczne ekscymerowe lampy UV (brak promieniowania IR) nie powodują obciążenia termicznego naświetlanej warstwy kleju samoprzylepnego. Emitowane przez tego typu lampy promieniowanie UV o długości fali 308 nm jest przydatne do sieciowania klejów samoprzylepnych tylko w ograniczonym zakresie. Związane jest to ze słabą przepuszczalnością fal UV o długości większej niż 300 nm przez kleje poliakrylanowe. Sposób pracy lampy może być stały lub pulsacyjny.

Tymczasem w zależności od potrzeb użytkownika jako źródła światła spektralnego stosowane są między innymi rtęciowe lampy nisko-, średni- i wysokociśnieniowe, lampy ksenonowe, diody UV-LED, lampy domieszkowe (ang. *doped lamp*) a także lampy bezelektrodowe zasilane promieniowaniem mikrofalowym (ang. *electrodesless discharge microwave lamp-EDL*) przeznaczone do reaktorów mikrofalowych. Jako typowe lampy UV stosuje się lampy rtęciowe nisko-, średnio- lub wysokortęciowe, o mocy między 80 a 150 W/cm. Należy dodać, że obecny stan techniki umożliwia stosowanie lamp UV o mocy dochodzącej nawet 350 W/cm. Zakres promieniowania ultrafioletowego stosowany do sieciowania klejów fotoreaktywnych leży najczęściej w obszarze UV-A, który obejmuje zakres od 315 do 400 nm, przy czym wszystkie spektralne lampy UV emitują dodatkowo nieprzydatne promieniowanie podczerwone (IR).

### PODSUMOWANIE

Promieniowanie ultrafioletowe znajduje coraz szersze zastosowanie w przemyśle. Promieniowanie UV, stosowane w fotochemicznych reakcjach sieciowania klejów samoprzylepnych, pozwala na otrzymanie szerokiej gamy wyrobów samoprzylepnych, takich jak taśmy montażowe, etykiety, folie dekoracyjne, folie ochronne, plastry oraz elektrody biomedyczne. Kleje samoprzylepne sieciowane promieniowaniem UV, zarówno w postaci klejów rozpuszczalnikowych, dyspersji wodnych jak i klejów bezrozpuszczalnikowych charakteryzują się doskonałymi właściwościami samoprzylepnymi oraz doskonałą wytrzymałością wewnętrzną.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.K. Antosik, Z. Czech, *Wiad. Chem.*, 2015, **69**, 111.
- [2] A.K. Antosik, Z. Czech, *Wiad. Chem.*, 2015, **70**, 25.
- [3] Z. Czech, *Vernetzung von Haftklebstoffen auf Polyacrylatbasis*, Technische Universität Szczecin, Szczecin 1999.
- [4] I. Benedek, *Developments in Pressure-Sensitive Products*, Taylor & Francis, New York 2006.
- [5] Z. Czech, A. Butwin, *J. of Adhesion Scie. and Techn.*, 2009, **23**, 1689.
- [6] Z. Czech, A. Kowalczyk, J. Kabatc, J. Świdarska, *Europ. Polym. J.*, 2012, **48**, 1446.
- [7] Z. Czech, A. Butwin, J. Kabatc, J. Świdarska, *Polym. Bulletin*, 2012, **69**, 71.
- [8] Z. Czech, A. Butwin, J. Kabatc, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **120**, 3621.
- [9] Z. Czech, R. Milker, A. Butwin, E. Herko, *Pol. J. of Chem. Technology*, 2008, **3**, 37.
- [10] Z.W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas, D.A. Wicks, *Organic Coatings*, Wiley, New Jersey 2007.
- [11] Z. Czech, A. Butwin, *Wiad. Chem.*, 2009, **63**, 3.

Praca wpłynęła do Redakcji 8 czerwca 2016

