

SIECIOWANIE SAMOPRZYLEPNYCH KLEJÓW SILIKONOWYCH

CROSSLINKING OF SILICONE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVES

Adrian Krzysztof Antosik, Zbigniew Czech

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
e-mail: lunatyk88@interia.pl*

Abstract

Wstęp

1. Silikonowe kleje samoprzylepne
2. Sieciowanie samoprzylepnych klejów
 - 2.1. Sieciowanie termiczne
 - 2.2. Sieciowanie promieniowaniem ultrafioletowym (UV)
3. Sieciowanie samoprzylepnych klejów silikonowych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Mgr. inż. Adrian Krzysztof Antosik w roku 2012 ukończył studia inżynierskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, specjalność polimery, w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie, w 2013 ukończył studia magisterskie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki, specjalność Przetwórstwo Tworzyw Sztucznych w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Jest doktorantem w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie.



Prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech jest kierownikiem Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Jest absolwentem Politechniki Szczecińskiej, doktorat w 1981 r., habilitacja w 2004 r. Od 1981 do 2002 r. zatrudniony w Firmach: Lohmann (Niemcy), UCB (Belgia) oraz Chemitec (Niemcy). Jest autorem ponad 500 publikacji naukowych oraz 100 patentów.

ABSTRACT

Pressure-sensitive adhesives (PSAs) represent a system that actually dates back to the invention of the self-adhesive articles in 1935 when R. Stanton Avery produced the first coating unit using a wooden cigar box with two holes cut in the bottom. PSAs can be defined as a special category of adhesive which in dry form are permanently tacky at room temperature [1–4].

Since 1960s, silicone pressure-sensitive adhesives have found many uses. They are used in industrial plants, as tapes for joining materials with low surface energy, as well as in the sectors of electrical and electronic, medical care, health care and automotive industry. For about 10 years there has been great interest in new uses for the silicone PSA, particularly for medical and industrial belts. The above examples describe a growing range of potential commercial applications of silicone pressure-sensitive adhesives. Silicone pressure-sensitive adhesives typically consist of large segments of the silane-functional silicone polymers and silicone resins (MQ). It is well known that silicone pressure-sensitive adhesives because of their unique properties are special-purpose products. The combination of the properties of silicones such as high flexibility of connections Si-O-Si, low intermolecular interaction, low surface tension, excellent thermal stability and transparency for UV radiation, excellent electrical properties, high chemical resistance and weather resistance makes silicone adhesives have improved properties compared to other typical polymeric organic adhesives. Due to the low surface tension of silicone adhesives, adhesive is easily spread on the surface of various materials [4–9].

The properties of silicone pressure sensitive adhesives (Si-PSA) crosslinking thermally by organic peroxides (according to a radical mechanism) depend on the type and concentration of crosslinker used. Benzoyl peroxide (BPO) and 2,4-dichlorobenzoyl peroxide (DCIBPO) are the most commonly used peroxides the industry. Increasing the content of BPO or DCIBPO in a predominantly affects significantly increase the cohesion, while reducing the adhesion of tested adhesives [1, 5, 6]. With the market testing of pressure sensitive adhesives and literature studies clearly show that there were no studies to date on the process of UV-curing silicone pressure sensitive adhesives; and there is no sales sided adhesive tapes, silicone crosslinked by UV radiation.

Keywords: pressure-sensitive adhesives, polymer, silicone pressure-sensitive adhesives

Słowa kluczowe: kleje samoprzylepne, polimery, silikonowe kleje samoprzylepne

WSTĘP

Kleje samoprzylepne (PSA) to grupa klejów na bazie wielkocząsteczkowych polimerów cechujących się dobrą (spełniającą wymogi przemysłowe) adhezją oraz kohezją. Podstawową różnicą pomiędzy PSA a innymi rodzajami klejów są niezmienne właściwości klejące w szerokim zakresie temperaturowym w czasie użytkowania, doskonała odporność na starzenie oraz stały poziom wytrzymałości na odrywanie. Historia klejów samoprzylepnych sięga wynalazku R. Stanton Avery z 1935 roku, w którym otrzymano samoprzylepny produkt wykorzystując do jego produkcji pudełko po cygarach z dwoma wyciętymi otworami [1–4]. Spośród klejów samoprzylepnych na szczególną uwagę zasługują kleje samoprzylepne na bazie silikonów (Si-PSA). Powszechnie wiadomo, że kleje silikonowe są specjalistycznymi wyrobami o szczególnym zastosowaniu [5].

1. SILIKONOWE KLEJE SAMOPRZYLEPNE

Silikonowe kleje samoprzylepne składają się zazwyczaj z dużych segmentów silano-funkcyjnych polimerów silikonowych oraz żywic silikonowych (MQ). Kombinacja właściwości silikonów, takich jak wysoka elastyczność połączeń Si–O–Si, niewielkie oddziaływanie międzycząsteczkowe, niskie napięcie powierzchniowe, doskonała stabilność termiczna oraz transparentność dla promieniowania UV, doskonałe właściwości elektryczne, duża odporność chemiczna oraz odporność na warunki atmosferyczne sprawia, że kleje silikonowe posiadają lepsze właściwości w porównaniu do innych typowych polimerowych klejów organicznych. Ze względu na niskie napięcie powierzchniowe samoprzylepne kleje silikonowe łatwo rozprzodają się na powierzchni różnorodnych materiałów. Ze względu na brak negatywnego oddziaływania na skórę ludzką znalazły one zastosowanie do produkcji plastrów i innych wyrobów medycznych. Samoprzylepne kleje silikonowe wykazują doskonałe właściwości barierowe dla jonów, a polimery silikonowe – jako kapsułki doustne znajdują się na nieaktywnej liście FDA w kapsułkach doustnych i preparatach zobojętniających kwas. Przeprowadzane badania u ludzi nie wykazały negatywnego wpływu silikonowych klejów samoprzylepnych oraz polimerów silikonowych wykorzystywanych przy produkcji doustnych kapsułek na organizm ludzki [4–6].

Od chwili wprowadzenia na rynek w 1960, silikonowe kleje samoprzylepne znalazły wiele zastosowań. Stosuje się je w skali przemysłowej, jako taśmy do łączenia materiałów o niskiej energii powierzchniowej, a także w sektorach elektrycznym i elektronicznym, opieki medycznej i zdrowotnej oraz przemyśle samochodowym. Od około 10 lat obserwuje się duże zainteresowanie nowymi zastosowaniami dla silikonowych PSA, zwłaszcza do taśm medycznych i przemysłowych. Powyższe przykłady opisują rosnący zakres potencjalnych zastosowań komercyjnych silikonowych klejów samoprzylepnych [6–9].

2. SIECIOWANIE SAMOPRZYLEPNYCH KLEJÓW

Proces sieciowania klejów samoprzylepnych ma na celu zwiększenie kohezji kleju, która obok adhezji i kleistość decyduje o przeznaczeniu gotowego produktu samoprzylepnego i uważana jest za istotne kryterium decydujące o zastosowaniu klejów samoprzylepnych. W dużej mierze od rodzaju oraz ilości zastosowanego środka sieciującego, a także od użytej metody sieciowania zależą fizykochemiczne i mechaniczne właściwości klejów samoprzylepnych, takie jak adhezja, kohezja i kleistość. Kohezja klejów samoprzylepnych po usieciowaniu zwiększa się, a adhezja i kleistość ulegają zmniejszeniu. W technologii klejów samoprzylepnych powszechnie stosowane są następujące związki i metody sieciowania [10, 11, 12]:

- wielofunkcyjne izocyjany, np. diizocyjanian toluenu, diizocyjanian heksametylenu;
- wielofunkcyjne monomery, np. akrylan 1,4-butanodiolu, eter allilowoinyloowy;
- wielofunkcyjne etylenoiminy oraz propylenoiminy (pochodne 2-metyloazyrydyny);
- sole metali kwasów organicznych, np. tytaniany, cyrkoniany;
- chelaty metali, np.: acetyloacetonian żelaza, acetyloacetonian glinu;
- nadtlenki organiczne i tlenki metali;
- kompleksy platyny;
- żywice aminowe;
- promieniowanie UV;
- strumień elektronów.

2.1. SIECIOWANIE TERMICZNE

Sieciowanie termiczne klejów samoprzylepnych polega na tworzeniu się wewnątrzcząsteczkowych wiązań w łańcuchu polimerów oraz pomiędzy nimi, prowadzących do powstania wewnątrzcząsteczkowych sieci w kompozycji, na drodze reakcji grup końcowych (grup funkcyjnych) wybranego związku (lub związków) sieciującego z grupami funkcyjnymi lub wiązaniami nienasyconymi polimeru stosowanego jako klej samoprzylepny, pod wpływem wysokiej temperatury jaki poprzez sieciowanie według mechanizmu rodnikowego, który jest inicjowany w wysokiej temperaturze [5, 6, 10].

2.2. SIECIOWANIE PROMIENIOWANIEM ULTRAFIOLETOWYM (UV)

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 kationowego lub rodnikowego. 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 obecności odpowiednich fotoinicjatorów. 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 fotoreaktywny polimer, fotoinicjatory lub 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 polimerowych (wiązań wewnątrzcząsteczkowych w polimerze) [10, 13, 14].

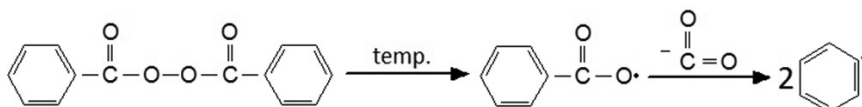
3. SIECIOWANIE SAMOPRZYLEPNYCH KLEJÓW SILIKONOWYCH

Właściwości silikonowych klejów samoprzylepnych (Si-PSA) sieciowanych termicznie organicznymi nadtlenkami (według mechanizmu rodnikowego) zależą od rodzaju oraz stężenia zastosowanych związków sieciujących. Zwiększenie zawartości nadtlenku benzoilu lub nadtlenku dichlorobenzoilu w układzie wpływa przeważnie na znaczne zwiększenie kohezji, przy jednoczesnym zmniejszeniu adhezji badanego kleju. Powszechnie wiadomo, że samoprzylepne kleje silikonowe są specjalistycznymi wyrobami o szczególnym zastosowaniu. Ogólnie przyjmuje się, iż samoprzylepne taśmy jednostronnie klejące muszą spełniać takie podstawowe właściwości, jak adhezja >10 N/25 mm; kleistość >8 N/25 mm oraz kohezja >72 h, aby mogły być rozpatrywane pod względem specjalnych zastosowań w wielu gałęziach przemysłowych. Właściwości te można otrzymać poprzez utrzymanie balansu pomiędzy adhezją oraz kleistością, a kohezją silikonowego filmu klejowego, który jest bezpośrednim wynikiem odpowiedniego stopnia usieciowania samoprzylepnych klejów [1, 5, 6].

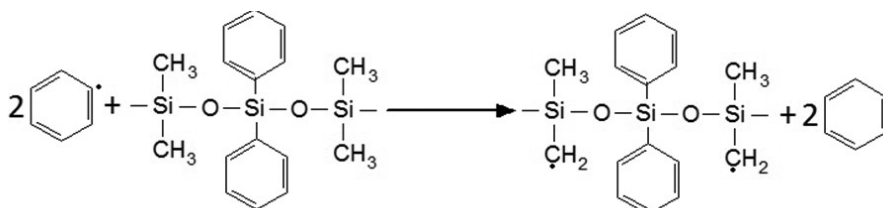
Jednym ze sposobów sieciowania silikonowych klejów samoprzylepnych zawierających grupy fenylowe i metylowe jest sieciowanie termiczne w zakresie temperaturowym 120–150°C za pomocą nadtlenków organicznych. Najczęściej stosowanymi nadtlenkami w przemyśle jest nadtlenek benzoilu (BPO) i nadtlenek 2,4-dichlorobenzoilu (DCIBPO). Pozwalają one na kontrolę reakcji sieciowania (a tym samym na równowagę pomiędzy adhezją i kohezją) poprzez odpowiednie

dozowanie nadtlenu, co determinuje stopień usieciowania otrzymanego filmu klejowego. W zależności od potrzeb i zastosowania otrzymywanych taśm samoprzylepnych na bazie samoprzylepnych klejów silikonowych używa się od 0 do 4% wag. nadtlenu w przeliczeniu na masę polimeru w kompozycji [5, 6, 9, 15–17].

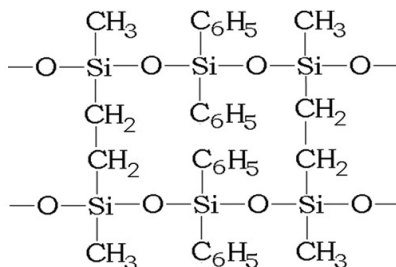
I – tworzenie wolnych rodników



II – oderwanie atomów wodoru



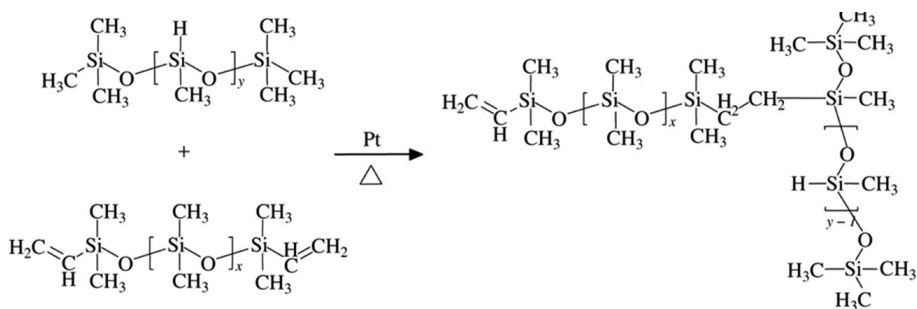
III – rekombinacja i sieciowanie



Rysunek 1. Sieciowanie Si-PSA według mechanizmu rodnikowego
Figure 1. Crosslinking of Si-PSAs according to a radical mechanism

W ostatniej dekadzie w wielu patentach opisywane jest dodawanie „dodatków utwardzalnych” do kompozycji samoprzylepnych klejów na bazie silikonów. Sieciowanie za pomocą tych związków jest możliwe, jeśli w skład kompozycji polimerowej wchodzi silikon z grupami funkcyjnymi silikonowo-winyłowymi (Si-Vi) i silikonowo-wodorowymi (Si-H). Zwykle te silikony wykazują niższą masę cząsteczkową i są używane w przypadku tradycyjnych rozpuszczalnikowych systemów SiPSA. Dodatek związku kompleksowego platyny do takich kompozycji klejowych umożliwia sieciowanie ich termicznie, w wyniku czego powstaje usieciowany film klejowy. Badania wykazały, iż proces sieciowania powlekanych kompozycji klejowych może zachodzić w kanale suszącym o relatywnie niskiej temperaturze (100–150°C).

Proces sieciowania związkami platyny nie generuje produktów ubocznych, jest on bezpieczny dla środowiska. Skuteczność sieciowania jest ściśle związana z ilością grup funkcyjnych w kompozycji polimerowej (Si-Vi i Si-H). Zwykle związki kompleksowe platyny są dodawane wraz z rozcieńczalnikami organicznym i dodatkami do specyficznych wymagań, np. obniżenie współczynnika rozszerzalności cieplnej lub poprawy odporności na wysoką temperaturę [9, 15–17].



Rysunek 2. Sieciowanie Si-PSA za pomocą związków platyny

Figure 2. Crosslinking of Si-PSA via platinum-catalyzed

Z przeprowadzonych badań rynku klejów samoprzylepnych oraz studiów literaturowych wynika jednoznacznie, że nie prowadzono dotychczas badań nad procesem sieciowania UV samoprzylepnych klejów silikonowych; brak także w sprzedaży jednostronnych taśm klejących silikonowych sieciowanych promieniowaniem UV.

PODSUMOWANIE

Spośród klejów samoprzylepnych na szczególną uwagę zasługują kleje samoprzylepne na bazie silikonów. Powszechnie wiadomo, że silikonowe kleje samoprzylepne ze względu na swoje unikalne właściwości są produktami specjalnego zastosowania. Składają się zazwyczaj z dużych segmentów silano-funkcyjnych polimerów silikonowych oraz żywic silikonowych. Kombinacja właściwości silikonów, takich jak wysoka elastyczność połączeń Si–O–Si, niewielkie oddziaływanie międzycząsteczkowe, niskie napięcie powierzchniowe, doskonała stabilność termiczna oraz transparentność dla promieniowania UV, doskonałe właściwości elektryczne, duża odporność chemiczna oraz odporność na warunki atmosferyczne sprawia, że kleje silikonowe posiadają lepsze właściwości (adhezja, kohezja oraz kleistość) w porównaniu do innych typowych polimerowych klejów organicznych [4–6].

Sieciowanie termiczne klejów samoprzylepnych na bazie silikonów polega na tworzeniu się wewnątrzcząsteczkowych wiązań w łańcuchu polimerów oraz pomiędzy nimi, prowadzących do powstania wewnątrzcząsteczkowych sieci w kompozycji, na drodze reakcji grup końcowych (grup funkcyjnych) wybranego związku (lub związków) sieciującego z grupami funkcyjnymi lub wiązaniami nienasyconymi poli-

meru przeznaczonego na klej samoprzylepny, pod wpływem wysokiej temperatury jaki poprzez sieciowanie według mechanizmu rodnikowego, który jest inicjowany w wysokiej temperaturze [5, 6, 10]. W literaturze i sprzedaży istnieją liczne odniesienia do używania w kompozycjach klejów silikonowych nadtlenków organicznych oraz związków platyny (tych ostatnich liczne odniesienia znajdują się w patentach). Najczęściej stosowanymi nadtlenkami w przemyśle jest nadtlenek benzoilu (BPO) oraz nadtlenek 2,4-dichlorobenzoilu (DCIBPO). Z przeprowadzonych badań rynku klejów samoprzylepnych oraz studiów literaturowych wynika jednoznacznie, że nie prowadzono dotychczas badań nad procesem sieciowania UV samoprzylepnych klejów silikonowych; brak także w sprzedaży jednostronnych taśm klejących silikonowych sieciowanych promieniowaniem UV. Zespół Z. Czech i A. K. Antosik przeprowadził pierwsze pomyślnie rokujące próby w tej sferze, badania te są związane z pracą A. K. doktorską Antosika.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.K. Antosik, Z. Czech, *Wiad. Chem.*, 2015, **69**, 111.
- [2] Z. Czech, *Europ. Polym. Int.*, 2004, **40**, 2221.
- [3] A. Butwin, Z. Czech, *ABiD*, 2009, **14**, 8.
- [4] B. Pang, Ch.-M.Ryu, H.-II Kim, *J. Appl. Polym. Sci*, 2012, **129**, 276.
- [5] A.K. Antosik, P. Bednarczyk, Z. Czech, *Chemik*, 2015, **69**, 12.
- [6] A.K. Antosik, P. Ragańska, Z. Czech, *Polimery*, 2014, **59**, 792.
- [7] S. Mecham, A. Sentman, M. Sambasivam, *J. App. Polym. Sci.*, 2010, **116**, 3265.
- [8] G. Tolia, S.K. Li, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2012, **82**, 518.
- [9] F. Sun, Y. Hu, H.-G. Du, *J. App. Polym. Sci.*, 2012, **125**, 3532.
- [10] Z. Czech, A. Butwin, *Wiad. Chem.*, 2009, **63**, 269.
- [11] Z. Czech, M. Wojciechowicz, *Eur. Polym. J.*, 2006, **42**, 2153.
- [12] Z. Czech, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2007, **27**, 49.
- [13] Z. Czech, *Eur. Polym. J.*, 2004, **40**, 2221.
- [14] Z. Czech, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2007, **27**, 195.
- [15] S. Mecham, A. Sentman, M. Sambasivam, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **116**, 3265.
- [16] G. Tolia, S.K. Li, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2012, **82**, 518.
- [17] S.B. Lin, L.D. Durfee, R.A. Ekeland, J. McVie, G.K. Schalau, *J. Adhes. Sci. Tech.*, 2007, **21**, 605.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 stycznia 2016

