

**WPLYW NAPEŁNIACZY KRZEMOWYCH
NA WŁAŚCIWOŚCI SAMOPRZYLEPNYCH
KLEJÓW SILIKONOWYCH**

INFLUENCE OF SILICONE FILLERS ON SILICONE
PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVES PROPERTIES

Adrian Krzysztof Antosik, Zbigniew Czech

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
e-mail do korespondencji: adriankrzysztofantosik@gmail.com*

Abstract

Wstęp

1. Silikonowe kleje samoprzylepne
2. Napełniacze krzemowe
3. Wpływ napełniaczy krzemowych na właściwości Si-PSA
 - 3.1. Adhezja
 - 3.2. Kohezja
 - 3.3. Kleistość

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 [2, 6–8]. 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 [2, 7, 9–11].

In contrast to the pressure-sensitive adhesives organic silicone pressure-sensitive adhesives show much better performance by this well known it happened that are used to obtain self-adhesive materials for special purposes. Si-PSA usually consist of large segments of the silanol-functional silicone polymers, and silicone resins. Polymeric chains comprising the silicone resins include methyl and phenyl groups thus are very little reactive chemicals. In order to obtain the best adhesion-cohesion balance are used crosslinked thermally in a temperature range of 120–150°C by using organic peroxides. Peroxides most commonly used in industry benzoyl peroxide (BPO) and 2,4-dichlorobenzoyl peroxide (DCIBPO). Silicone pressure-sensitive adhesives are characterized by high flexibility of connections Si-O-Si, low impact intermolecular, low surface tension, excellent thermal stability and transparency for UV radiation, excellent electrical properties, high chemical resistance and weather resistance [2, 6, 7, 14].

In the available literature the montmorillonite and kaolin modified silicone pressure-sensitive adhesives which exhibited increased thermal resistance are reported. The thermal properties of adhesives compositions are better to compared with “pure” silicon composition without any filler [6, 12–14].

Keywords: pressure-sensitive adhesives, kaolin, montmorillonite, silicone pressure-sensitive adhesives

Słowa kluczowe: kleje samoprzylepne, kaolin, montmorylonit, silikonowe kleje samoprzylepne

WSTĘP

W roku 1935 R. Stanton Avery otrzymał samoprzylepny produkt wykorzystując do jego produkcji pudełko po cygarach z dwoma wyciętymi otworami. Od tego momentu przyjmuje się rozpoczęcie historii klejów samoprzylepnych (PSA). Aktualnie używa się wiele rodzajów klejów samoprzylepnych charakteryzujących się dobrą adhezją, kohezją oraz kleistością – spełniającą wymogi przemysłowe. Podstawowymi różnicami pomiędzy PSA a innymi rodzajami klejów są niezmiennie właściwości klejące w szerokim zakresie temperaturowym w czasie użytkowania, doskonała odporność na starzenie oraz stały poziom wytrzymałości na odrywanie. Spośród wielkocząsteczkowych polimerów używanych do produkcji PSA na szczególną uwagę zasługują silikony; powszechnie wiadomo, że samoprzylepne kleje na bazie silikonów (Si-PSA) są specjalistycznymi wyrobami o szczególnym zastosowaniu [1–5].

1. SILIKONOWE KLEJE SAMOPRZYLEPNE

W 1960 roku na rynek zostały wprowadzone silikonowe kleje samoprzylepne; od tamtego momentu znalazły one wiele zastosowań w przemyśle. Z racji swoich unikalnych właściwości jakimi są wysoka elastyczność połączeń Si–O–Si, niewielkie oddziaływania międzycząsteczkowe, niskie napięcie powierzchniowe, doskonała stabilność termiczna oraz transparentność dla promieniowania UV. Ponadto, doskonałe właściwości elektryczne, duża odporność chemiczna oraz odporność na warunki atmosferyczne sprawiają, że kleje silikonowe są uważane za grupę materiałów samoprzylepnych stosowanych do specjalistycznych technologii. Posiadają lepsze właściwości w porównaniu do typowych polimerowych samoprzylepnych klejów organicznych. Si-PSA są wykorzystywane w przemyśle medycznym, m.in. wchodzi w skład plastrów samoprzylepnych, w tym plastrów z lekami przezskórnymi; w przemyśle ciężkim i samochodowym jako łącznik elementów pracujących w podwyższonych temperaturach; w przemyśle elektrycznym jako taśmy nieprzewodzące; w kosmonautyce do klejenia baterii słonecznych na pokładach satelitów oraz stacji kosmicznych; jako taśmy maskujące [2, 6–8].

Fenomen silikonowych klejów samoprzylepnych jest głównie związany z ich budową. Si-PSA składają się zazwyczaj z dużych segmentów silano-funkcyjnych polimerów silikonowych oraz żywic silikonowych (MQ). Silikonowe kleje samoprzylepne zawierają grupy fenylove i metylowe przez co są bardzo mało reaktywne chemicznie. W celu uzyskania najlepszych właściwości kohezyjno adhezyjnych są one sieciowane termicznie w zakresie temperaturowym 120–150°C za pomocą nadtlenków organicznych. Najczęściej stosowanymi nadtlenkami w przemyśle jest nadtlenek benzoilu (BPO) oraz nadtlenek 2,4-dichlorobenzoilu (DCIBPO). Pozwalają one na kontrolę reakcji sieciowania (a tym samym na równowagę pomiędzy adhezją i kohezją) poprzez odpowiednie dozowanie nadtlenku, co determinuje stopień usie-

ciowania otrzymanego filmu klejowego. W zależności od potrzeb i zastosowania otrzymywanych taśm samoprzylepnych na bazie samoprzylepnych klejów silikonowych używa się od 0 do 4% mas. nadtlenu w przeliczeniu na masę polimeru w kompozycji [2, 7, 9–11].

2. NAPEŁNIACZE KRZEMOWE

W dostępnej literaturze znaleźć można odniesienia do otrzymywania kompozycji samoprzylepnych klejów silikonowych modyfikowanych napełniaczami krzemowymi takimi jak montmorylonit czy kaolin [12–14].

Montmorylonit został odkryty w połowie XIX w. w miejscowości Montmorillon we Francji. Jest kopaliną pochodzenia wulkanicznego o gęstości wahającej się między 1,9–2,7 g/cm³. Jest materiałem ilastym wchodzącym w skład skał o nazwie bentonity, występujących również w Polsce. Ten silnie hydrofilowy minerał, jest używany jako napełniacz (wprowadzany do matrycy polimerowej w ilości ok. 5% mas.). Niewielka ilość tego glinokrzemianu wprowadzonego do polimeru powoduje wzrost modułu i polepszenie właściwości mechanicznych, zmniejszenie przepuszczalności gazów, poprawę odporności termicznej oraz zmniejszenie palności. W przypadku dodania go do polimerów biodegradowalnych poprawie ulega biodegradowalność całego kompozytu. Montmorylonit jest krzemianem warstwowym o strukturze płytkowej. Grubość płytki montmorylonitu wynosi 0,96 nm, pozostałe jej wymiary mieszczą się w granicach 200 do 1000 nm. Montmorylonit składa się z trzech warstw: dwóch zewnętrznych tetraedrycznych (czworościan krzemowo-tlenowy) zawierających między sobą jedną warstwę oktaedryczną (ośmiościan powstający w wyniku otoczenia jonów glinu, żelaza czy magnezu atomami tlenu i grupami hydroksylowymi), przy czym warstwy te są ze sobą połączone poprzez uwspólnienie atomów tlenu. Są one połączone między sobą siłami Van der Waalsa, zachowując między sobą (kolejnymi płytkami) odległości około 0,3 nm. Pięć do dziesięciu równoległych płytek tworzy cząstkę pierwotną montmorylonitu o grubości 7–12 nm [15–17].

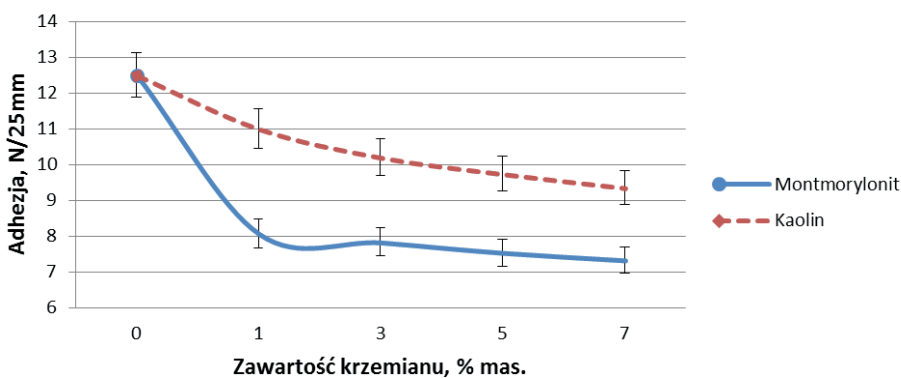
Kaolin w ok. 99% stanowi mieszaninę glinokrzemianów, głównie kaolinitu i illitu z niewielką ilością skalenia oraz kwarcu. Może być stosowany m.in. do produkcji ceramiki, włókien szklanych, materiałów budowlanych, nawozów i produktów rolnych. Znalazł również zastosowanie w kosmetyce i farmacji. Używa się go, obok kredy, talku czy krzemionki powszechnie w przetwórstwie tworzyw sztucznych jako napełniacz proszkowy. Klasyczne mineralne napełniacze proszkowe mają za zadanie głównie podwyższenie sztywności oraz obniżenie ceny otrzymywanego materiału polimerowego, jednak skutkuje to równoczesnym nieznacznym obniżeniem jego wytrzymałości [18, 19].

3. WPŁYW NAPEŁNIACZY KRZEMOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI SI-PSA

W ostatniej dekadzie obserwuje się duże zainteresowanie samoprzylepnymi klejami na bazie klejów silikonowych i możliwościami ich modyfikacji. Ich unikalne właściwości wynikające z budowy sprawiły, że niemodyfikowane kompozycje klejowe znalazły wiele zastosowań. Są używane zwłaszcza do otrzymywania taśm medycznych oraz przemysłowych. Modyfikacja kompozycji klejowych napełniaczami krzemowymi pozwala na zwiększenie maksymalnej temperatury pracy taśm samoprzylepnych powyżej 200°C, co w porównaniu do zwykłych taśm samoprzylepnych na bazie polimerów organicznych jest bardzo wysoką wartością. Ponadto napełniacze krzemowe zapewniają doskonałą kohezję zarówno w temperaturze pokojowej jak i podwyższonej, kosztem spadku adhezji i kleistości filmów klejowych [2, 6, 7, 12–14].

3.1. ADHEZJA

Na Rysunku 1 przedstawiono wpływ napełniaczy krzemowych takich jak kaolin i montmorylonit na adhezję silikonowych klejów samoprzylepnych. W obydwu przypadkach zwiększanie stężenia napełniacza powodowało pogorszenie tej właściwości. W porównaniu z kaolinem gdzie spadek adhezji następował dość łagodnie już niewielki dodatek montmorylonitu powodował raptowny spadek adhezji, natomiast dalsze zwiększanie ilości napełniacza utrzymywało wartość adhezji oscylującą pomiędzy 7 a 8 N/25mm co jest graniczną akceptowalną wartością dla jednostronnie klejących taśm samoprzylepnych [7, 12–14].



Rysunek 1. Wpływ ilości krzemowego napełniacza na adhezję samoprzylepnych klejów silikonowych
Figure 1. Effect of silicium filler content on the adhesion of silicone pressure-sensitive adhesives

3.2. KOHEZJA

W Tabelach 1–2 przedstawiono wpływ kaolinu (Tab. 1) i montmorylonitu (Tab. 2) na kohezję oraz maksymalną temperaturę pracy silikonowych klejów samo-przylepnych. W obydwu przypadkach zwiększanie stężenia napełniacza wykazało stabilność termiczną badanych kompozycji zarówno w temperaturze pokojowej jak i temperaturze podwyższonej. Już niewielki dodatek montmorylonitu spowodował wyraźne polepszenie się maksymalnej temperatury pracy silikonowych klejów a następnie jego spadek. W przypadku kaolinu maksymalna temperatura pracy rosła wraz z zwiększaniem się ilości napełniacza osiągając najwyższą wartość przy 5% mas. w przeliczeniu na suchą masę żywicy klejowej [6, 12–14]. W obydwu przypadkach obniżenie maksymalnej temperatury pracy silikonowych klejów samoprzylepnych może być spowodowane skłonnością do aglomeracji napełniacza, a tym samym nie równomiernym rozłożeniem w filmie klejowym.

Tabela 1. Wpływ ilości kaolinu na kohezję oraz maksymalną temperaturę pracy samoprzylepnych klejów silikonowych

Table 1. Effect of kaolin content on the cohesion and maximum working temperature of silicone pressure-sensitive adhesives

Kompozycja	Zawartość [% mas.]	Kohezja [h]		Maksymalna temperatura pracy [°C]
		20°C	70°C	
Q2-7566 1,5% mas. DCIBPO	0	> 72	> 72	133
	1	> 72	> 72	147
	3	> 72	> 72	223
	5	> 72	> 72	226
	7	> 72	> 72	220

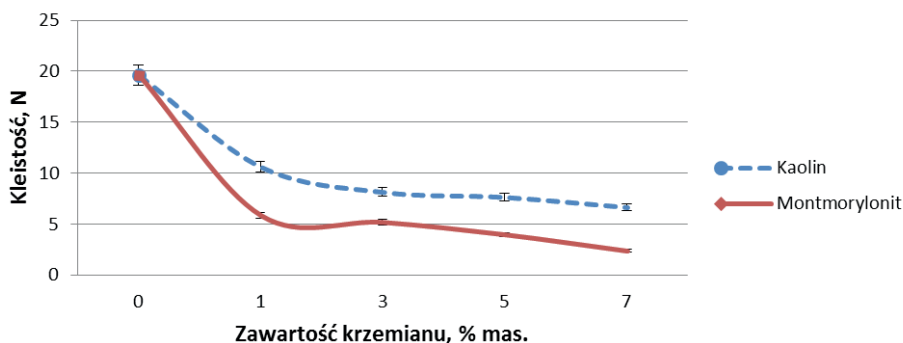
Tabela 2. Wpływ ilości montmorylonitu na kohezję oraz maksymalną temperaturę pracy samoprzylepnych klejów silikonowych

Table 2. Effect of montmorillonite content on the cohesion and maximum working temperature of silicone pressure-sensitive adhesives

Kompozycja	Zawartość [% mas.]	Kohezja [h]		Maksymalna temperatura pracy [°C]
		20°C	70°C	
Q2-7566 1,5% mas. DCIBPO	0	> 72	> 72	133
	1	> 72	> 72	242
	3	> 72	> 72	220
	5	> 72	> 72	216
	7	> 72	> 72	216

3.3. KLEISTOŚĆ

Wpływ kaolinu i montmorylonitu na kleistość silikonowych klejów samoprzylepnych przedstawiono na Rysunku 2. W obydwu przypadkach zwiększanie stężenia napełniacza powodowało pogorszenie tej właściwości, nawet o ponad połowę już dla 1 % mas. napełniacza w przypadku montmorylonitu [2, 12–14]. Przyczyną zaistniałej obserwacji może być punktowe „przebijanie” napełniacza przez film klejowy a tym samym zmniejszenie zwilżalności powierzchni przez warstwę klejącą.



Rysunek 2. Wpływ ilości krzemowego napełniacza na kohezję samoprzylepnych klejów silikonowych
 Figure 2. Effect of silicium filler content on cohesion of silicone pressure-sensitive adhesives

PODSUMOWANIE

W odróżnieniu od samoprzylepnych klejów organicznych, silikonowe kleje samoprzylepne wykazują o wiele lepsze właściwości użytkowe dzięki czemu są używane do otrzymywania materiałów samoprzylepnych o specjalnym przeznaczeniu. Si-PSA zazwyczaj składają się z dużych segmentów silano-funkcyjnych polimerów silikonowych oraz żywic silikonowych. Polimerowe łańcuchy wchodzące w skład żywic silikonowych zawierają grupy fenyłowe i metylowe przez co są bardzo mało reaktywne chemicznie. W celu uzyskania najlepszych właściwości kohezyjno adhezyjnych są one sieciowane termicznie 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). Silikonowe kleje samoprzylepne charakteryzują się wysoką elastycznością połączeń Si–O–Si, niewielkim oddziaływaniem międzycząsteczkowym, niskim napięciem powierzchniowym, doskonałą stabilnością termiczną oraz transparentnością dla promieniowania UV. Ponadto wykazują doskonałe właściwości elektryczne, dużą odporność chemiczną oraz odporność na warunki atmosferyczne [2, 6–8, 14].

Spośród ośmiu przedstawionych kompozycji silikonowych samoprzylepnych taśm modyfikowanych różną ilością montmorylonitu lub kaolinu wszystkie wykazały stabilność kohezyjną w temperaturze pokojowej oraz podwyższonej. We

wszystkich przypadkach wzrost zawartości napełniacza krzemowego powoduje pogorszenie się właściwości adhezyjnych oraz kleistości. We wszystkich przypadkach odnotowano znaczny wzrost maksymalnej temperatury pracy (tylko w jednym przypadku poniżej 200°C). Opisane odporne termicznie jednostronne klejące taśmy samoprzylepne mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle samochodowym, maszynowym oraz kosmonautyce. W codziennym zastosowaniu mogłyby być stosowane jako łączniki rur rozprowadzających ciepłe powietrze.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.K. Antosik, Z. Czech, *Wiad. Chem.*, 2015, **69**, 111.
- [2] A.K. Antosik, Z. Czech, *Wiad. Chem.*, 2016, **70**, 25.
- [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] S. Mecham, A.Sentman, M. Sambasivam, *J. App. Polym. Sci.*, 2010, **116**, 3265.
- [6] A.K. Antosik, P. Bednarczyk, Z. Czech, *Chemik*, 2015, **69**, 12.
- [7] A.K. Antosik, P. Ragańska, Z. Czech, *Polimery*, 2014, **59**, 792.
- [8] S.B. Lin, L.D. Durfee, R.A. Ekeland, J. McVie, G.K. Schalau, *J. Adhes. Sci. Tech.*, 2007, **21**, 605.
- [9] G. Tolia, S.K. Li, *European J. Pharm. Biopharm.*, 2012, **82**, 518.
- [10] F. Sun, Y. Hu, H.-G. Du, *J. App. Polym. Sci.*, 2012, **125**, 3532.
- [11] Z. Czech, A. Butwin, *Wiad. Chem.*, 2009, **63**, 269.
- [12] A.K. Antosik, Z. Czech, *Mała Wielka Nauka: W Labiryncie Nauki – Zbiór Artykułów*, Łódź 2016.
- [13] A.K. Antosik, *J. Nanomed. Nanotech.*, 2015, **5**, 100.
- [14] A.K. Antosik, Z. Czech, *Przem. Chem.*, 2016, **95**, 1319.
- [15] W. Królikowski, Z. Roslaniec, *Kompozyty*, 2004, **4**, 3.
- [16] M. Kacperski, *Kompozyty*, 2003, **3**, 225.
- [17] J. Gołębiewski, *Przem. Chem.*, 2004, **83**, 15.
- [18] M. Środa, M. Gąsiorek, Ł. Sudoł, *Cera. Mater.*, 2014, **66**, 151.
- [19] A. Brożyna, J. Iwko, R. Mrzygłód, *Tworz. Sztu. Przem.*, 2016, **1**, 39.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 grudnia 2016

