

KLASYFIKACJA KLEJÓW SAMOPRZYLEPNYCH ZE WZGLĘDU NA PROCES OTRZYMYWANIA

CLASSIFICATION OF PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVES ACCORDING TO MANUFACTURING PROCESS

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. Kleje samoprzylepne
2. Klasyfikacja klejów samoprzylepnych ze względu na proces otrzymywania
 - 2.1. Rozpuszczalnikowe kleje samoprzylepne
 - 2.2. Bezrozpuszczalnikowe kleje samoprzylepne
 - 2.3. Dyspersyjne kleje samoprzylepne

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

An adhesive is any substance that, when applied to the surfaces of materials, binds the surfaces together and resists separation. The basic ingredients are adhesive firming agents (binder), solvents, adhesion enhancing agents (plasticizers, coalescing agents), wetting agents, modifiers and stabilizers. There are many criteria for the distribution of adhesives taking into account their characteristics and purpose, of which the basic division is made according to their chemical base and the method of curing [1].

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]. Pressure-sensitive adhesives require certain properties: besides a good surface adhesion, good stability against light, oxygen, moisture and plasticizers, and the adhesion characteristics is constant over a very wide temperature range. They are characterized by the excellent low constant level of peel strength and tack as well as the excellent aging performance at room or higher temperatures. The inherent tackiness of PSAs allow them to wet and adhere quickly under a low pressure on a broad variety of substrates [3].

There are many criteria for the division of PSA taking into account their characteristics and intended use, where the basic division is made according to their chemical base and a method for curing. In practice, the most commonly used criteria for the allocation of adhesives include: form (consistency), methods and fields of application, rate of binding, joint properties, quantities of ingredients, properties of the thermal adhesive layer or the production process [1]. Pressure-sensitive adhesives according to the manufacturing process can be divided into solvent-based, water-borne and solvent-free PSA (Fig. 2) [14–17].

The most commonly used high molecular compounds used in the manufacture of pressure-sensitive adhesives include natural rubber and synthetic copolymers of ethylene and acrylic acid, polysilicones, acrylics, linear polyesters, polyether, polyurethanes. The market and technology of high-performance PSAs are expanding rapidly. A growing market is the result of expansion in both current and new application areas. Self-adhesive polymers possess inherent properties due to their structure that make them unique [15]. The world market for pressure sensitive adhesives was valued at USD 22.70 billion in 2012 and is expected to reach USD 31.64 billion by 2018. The global pressure sensitive adhesives market volume was 1700.5 kilo tons in 2012 and is expected to reach 2208.2 kilotons by 2018 [18].

Keywords: pressure-sensitive adhesives, solvent-based, solvent-free, water-borne

Słowa kluczowe: kleje samoprzylepne, rozpuszczalnikowe, bezrozpuszczalnikowe, wodno-dyspersyjne

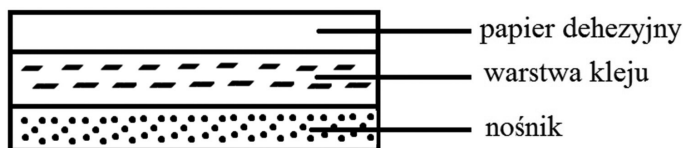
WSTĘP

Podstawowymi składnikami klejów są substancje wiążące (spoiwo, lepiszcze), środki zwiększające przyczepność (plastyfikatory, koalescenty), rozpuszczalniki, modyfikatory, stabilizatory i środki sieciujące [1]. Historia klejów samoprzylepnych (PSA) sięga wynalazku R. Stanton Avery z 1935 roku, w którym otrzymano samo-przylepny produkt wykorzystując do jego produkcji pudełko po cygarach z dwoma wyciętymi otworami [2].

Pojęcie kleje samoprzylepne charakteryzuje grupę klejów na bazie wielkocząsteczkowych polimerów cechujących się dobrą (spełniającą wymogi przemysłowe) adhezją oraz kohezją. Podstawową różnicą 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 [1–4].

1. KLEJE SAMOPRZYLEPNE

Kleje samoprzylepne mogą być zdefiniowane jako specjalna kategoria klejów zachowujących w suchej postaci stałe właściwości klejące w temperaturze pokojowej. Naniesione, w ciekłej formie przez rakiel lub walce, jako warstwa polimeru na nośnik elastyczny (tkanina, folia, papier) wykazują bardzo długą żywotność klejenia. Warstwa samoprzylepna tworzy się po odparowaniu fazy ciekłej z roztworu lub dyspersji polimerowej. W celu zabezpieczenia warstwy klejącej pokrywa się ją papierem dehezyjnym (Rys. 1) [1, 2, 5].



Rysunek 1. Schemat jednostronnej taśmy samoprzylepnej
Figure 1. Scheme of one-sided self-adhesive tape

Otrzymywanie samoprzylepnych klejów przebiega w następujących etapach:

1. Synteza kleju (rozpuszczalnikowego, bezrozpuszczalnikowego lub dyspersji).
2. Modyfikacja kleju związkami sieciującymi, plastyfikatorami oraz innymi.
3. Powlekanie kleju na nośniku.
4. Suszenie i sieciowanie filmu klejowego.
5. Zabezpieczenie filmu klejowego (np. naniesienie papieru dehezyjnego).

Samoprzylepne kleje charakteryzuje łatwość przywierania do różnego rodzaju podłoży (np. metalowych, szklanych, papierowych) pod wpływem niewielkiego nacisku zewnętrznego porównywalnego do tego, jaki można osiągnąć dociskając

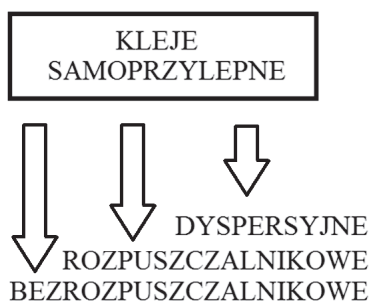
taśmę palcem lub dłonią [3]. Oprócz dobrej adhezji do powierzchni wymaganej w przemyśle, odporności na światło, tlen i wilgoć kleje samoprzylepne powinny się charakteryzować stałą adhezją w szerokim zakresie temperaturowym (badaną według normy AFERA 4001), doskonałą odpornością na starzenie zarówno w temperaturze pokojowej jak i podwyższonej oraz stałym poziomem wytrzymałości na odrywanie [4].

PSA znalazły zastosowanie przy produkcji folii ochronnych i taśm medycznych, taśm maskujących, samoprzylepnych etykiet lub notatników biurowych, folii dekoracyjnych oraz podobnych artykułów samoprzylepnych, które są wykorzystywane do przylegania na różnych podłożach, takich jak metal, papier tworzywa sztuczne, szkło, drewno oraz skóra [6].

Kleje samoprzylepne odgrywają coraz większą rolę w przemyśle stając się niezbędne w wielu dziedzinach życia, począwszy od budowy zabawek a skończywszy na budowie samolotów [7].

2. KLASYFIKACJA KLEJÓW SAMOPRZYLEPNYCH ZE WZGLĘDU NA PROCES OTRZYMYWANIA

Istnieje wiele kryteriów podziału klejów samoprzylepnych uwzględniających ich właściwości oraz przeznaczenie, gdzie zasadniczego podziału dokonuje się według ich bazy chemicznej oraz sposobu utwardzania. W praktyce najczęściej stosowane kryteria podziału klejów dotyczą: postaci (konsystencji), metody i dziedziny zastosowania, prędkości wiązania, właściwości złączy, ilości składników, właściwości cieplnych warstwy klejowej czy też ich procesu produkcyjnego [1].



Rysunek 2. Rodzaje klejów samoprzylepnych ze względu na proces otrzymywania
Figure 2. Types of pressure-sensitive adhesives according to manufacturing process

Do najczęściej używanych wielkocząsteczkowych związków stosowanych do produkcji klejów samoprzylepnych należą: kauczuk naturalny i syntetyczny, kopolimery etylenu i kwasu akrylowego, polisilokany, poliakrylany, liniowe poliestry, polietera oraz poliuretany. Ze względu na proces otrzymywania samoprzylepne kleje można podzielić na (Rys. 2):

- rozpuszczalnikowe kleje samoprzylepne, gdzie warstwa samoprzylepna kleju powstaje po odparowaniu rozpuszczalnika,
- bezrozpuszczalnikowe kleje samoprzylepne, gdzie powlekanie kleju odbywa się w podwyższonej temperaturze,
- dyspersyjne kleje samoprzylepne, gdzie warstwa samoprzylepna polimeru powstaje po odparowaniu wody.

2.1. ROZPUSZCZALNIKOWE KLEJE SAMOPRZYLEPNE

Kleje rozpuszczalnikowe głęboko wnikają w materiał, na który zostały naniesione powodując jego pęcznienie. Rozpuszczalnik w tych klejach służy jedynie, jako środek pomocniczy do regulacji konsystencji oraz lepkości kleju (po naniesieniu odparowuje). Do produkcji klejów rozpuszczalnikowych najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami są rozpuszczalniki organiczne takie jak aceton, toluen, ksylen. Kleje rozpuszczalnikowe są nakładane cienką warstwą na obydwie powierzchnie łączonych elementów. Podczas docisku łączonych elementów (po odparowaniu rozpuszczalnika) nie powinny zmieniać początkowego położenia względem siebie, ponieważ złącze zyskuje od razu około 70% całkowitej wytrzymałości mechanicznej. Szczególnym rodzajem klejów rozpuszczalnikowych są kleje kontaktowe występujące jako jedno- i dwuskładnikowe składających się z naturalnego lub sztucznego kauczuku (np. kauczuku polichloroprenowego) oraz utwardzacza (np. nukleofilowych amin trzeciorzędowych). Kleje jednoskładnikowe charakteryzują się tym, iż są od razu gotowe do użycia, natomiast w przypadku klejów dwuskładnikowych utwardzacz jest dodawany do kompozycji klejowej bezpośrednio przed rozpoczęciem klejenia. Stosuje się je analogicznie jak kleje rozpuszczalnikowe jednak po wyschnięciu wystarczy zastosowanie silnego, lecz krótkotrwałego docisku gdyż mocne połączenie powstaje natychmiast. Kleje rozpuszczalnikowe nadają się szczególnie do klejenia materiałów porowatych takich jak: skóra, tekstylia, papier, drewno, korek, twarde polichlorek winylu (winidur), tworzywa piankowe [1].

Rozpuszczalnikowe kleje samoprzylepne są bardzo interesującą grupą polimerów o właściwościach samoprzylepnych. Dzięki niekonwencjonalnym właściwościom klejów przylepcowych na bazie rozpuszczalnikowych klejów oraz stosunkowo niskiej cenie otrzymywania są one obecnie szeroko stosowane do produkcji zarówno samoprzylepnych materiałów technicznych jak i medycznych. Właściwości klejów samoprzylepnych charakteryzuje lepkość, przyczepność, spójność oraz skurcz, które zależą od masy cząsteczkowej polimerów użytych do produkcji spoiwa, metody polimeryzacji, charakteru rozpuszczalnika oraz użytego inicjatora w procesie polimeryzacji. Ogromny wpływ na właściwości fizykochemiczne rozpuszczalnikowych klejów samoprzylepnych ma rodzaj środka sieciującego oraz technologii sieciowania (np. sieciowanie termiczne czy sieciowanie promieniowaniem UV), które w dostępnej literaturze jest przedstawione często, jako najlepszy, a tym samym

najbardziej skuteczny sposób modyfikacji właściwości klejących w celu uzyskania materiału o określonym profilu [8, 9].

2.2. BEZROZPUSZCZALNIKOWE KLEJE SAMOPRZYLEPNE

Kleje bezrozpuszczalnikowe, szczególnie bezrozpuszczalnikowe kleje na bazie poliakrylanów, otrzymuje się poprzez oddzielenie rozpuszczalnika organicznego od zsyntetyzowanego uprzednio rozpuszczalnikowego kleju samoprzylepnego na drodze oddestylowania części lotnych pod obniżonym ciśnieniem. Proces oddestylowywania rozpuszczalnika może następować bezpośrednio po procesie polimeryzacji lub po dowolnym czasie od otrzymania rozpuszczalnikowego kleju [10, 11].

Wśród bezrozpuszczalnikowych klejów samoprzylepnych wyróżniamy kleje termotopliwe tzw. hot-melty, które mogą być powlekane w temperaturze od 100 do 140°C oraz systemy o niskiej lepkości (ang. *Low Viscosity System*, LVS), które mogą być powlekane już w temperaturze pokojowej. Generalnie można stwierdzić, iż bezrozpuszczalnikowe kleje samoprzylepne najlepiej otrzymuje się z rozpuszczalnikowych klejów samoprzylepnych gdzie wykorzystano jako medium aceton lub metyloetyloketon. W trakcie oddestylowywania takich klejów samoprzylepnych nie zaobserwowano żelowania kleju, a zawartość organicznego rozpuszczalnika jest śladowa [3, 12].

W przypadku klejów bezrozpuszczalnikowych warstwa samoprzylepna kleju (bezrozpuszczalnikowego polimeru) jest ciekła w temperaturze pokojowej lub podwyższonej aż do utworzenia stałej struktury po reakcji sieciowania (termicznego lub UV). Pierwszy samoprzylepny termotopliwy klej poliakrylanowy sieciowany promieniami UV został wprowadzony na rynek przez firmę BASF w 1996 roku. Prace nad nowymi bezrozpuszczalnikowymi klejami samoprzylepnymi są podyktowane zaostreniem regulacji prawych w zakresie ochrony środowiska oraz wzrostem cen rozpuszczalników organicznych [11].

Bezrozpuszczalnikowe kleje samoprzylepne są stosowane między innymi do produkcji samoprzylepnych taśm montażowych (jedno oraz dwustronnych), jak również beżnośnikowych taśm samoprzylepnych, do produkcji etykiet, folii dekoracyjnych i ochronnych. Są wykorzystywane w produktach medycznych, takich jak: plastry, elektrody samoprzylepne, plastry z substancjami aktywnymi oraz samoprzylepne hydrożele [3].

2.3. DYSPERSYJNE KLEJE SAMOPRZYLEPNE

Kleje dyspersyjne to kleje gdzie cząstki polimerowe (akrylany, kauczuki, poliuretany, polichloropreny, itd.) są zdyspergowane w wodzie. Mechanizm utwardzania kleju polega na odparowaniu wody, (które można przyspieszyć poprzez oddziaływanie ciepła i nadmuchu powietrza) lub wniknięciu wody w łączone elementy.

Najczęściej występują w kolorze białym a po utwardzeniu są przezroczyste. Elementy klejone, po naniesieniu kleju, łączą się ze sobą na mokro. Ustalenie elementów względem siebie następuje pod dociskiem, często do pozycjonowania używane są prasy. Kleje dyspersyjne są zaliczane do klejów ekologicznych, nie zawierających rozpuszczalników organicznych. Nadają się szczególnie do klejenia materiałów porowatych. Służą do klejenia skóry, papieru, drewna oraz materiałów drewnopodobnych [1].

Dyspersyjne kleje samoprzylepne w ostatnich kilku latach zaczęły cieszyć się coraz większym zainteresowaniem w przemyśle ze względu na ich wysoką wydajność [13]. Cechuje je dobra przyczepność do podłoża polarnych, odporność na starzenie oraz łatwa usuwalność z klejonych podłoży. W przemyśle są wykorzystywane przede wszystkim do produkcji jednostronnych, dwustronnych i transferowych taśm samoprzylepnych, które coraz częściej są stosowane w przemyśle papierniczym. Wiele zgłoszeń patentowych opisuje zastosowanie biodegradowalnych dyspersyjnych klejów samoprzylepnych do produkcji całkowicie dyspergowalnych w wodzie etykiet samoprzylepnych oraz produktów medycznych takich jak taśmy chirurgiczne czy biomedyczne elektrody. Charakteryzują się one znakomitymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi [14–17].

PODSUMOWANIE

Rynek i technologia otrzymywania wysokojakościowych samoprzylepnych klejów rozwija się bardzo szybko. Rozwój ten jest wynikiem ekspansji, zarówno obecnych jak i nowych obszarów zastosowań PSA. Samoprzylepność polimerów używanych do otrzymywania klejów samoprzylepnych jest bezpośrednio związana z ich strukturą, co czyni je unikalnymi na skalę światową. Światowy rynek samoprzylepnych taśm klejących poszerza się o 5,5% rocznie [15]. W roku 2012 wyprodukowano w skali światowej około 1700,5 kiloton klejów samoprzylepnych o wartości 22,7 bilionów \$. W roku 2018 jest przewidywany wzrost produkcji światowej do około 2208,2 kiloton klejów samoprzylepnych o wartości 31,64 bilionów \$ [18]. Zarówno kleje samoprzylepne rozpuszczalnikowe, bezrozpuszczalnikowe czy dyspersyjne wydają się bardzo interesującą oraz pręźnie rozwijającą się dziedziną nauki pełną innowacji i wykazującą potencjał do dalszego rozwoju. Wśród nich kleje rozpuszczalnikowe wiodą prym w przemyśle z racji stosunkowo niskich kosztów otrzymywania, dużej wydajności produkcyjnych przy jednoczesnym zachowaniu podobnych właściwości użytkowych do innych klejów, np. bezrozpuszczalnikowych. Coraz większy nacisk na ochronę środowiska spowodowany rosnącą świadomością ekologiczną powoduje, iż podjęto próby wprowadzenia samoprzylepnych klejów rozpuszczalnych i dyspergowanych w wodzie, szczególnie w dziedzinach przemysłu najbardziej narażających środowisko na zanieczyszczenia pochodzące z klejów na bazie rozpuszczalników organicznych takich jak opakownictwo [14–17].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Z. Mirski, T. Piwowarczyk, *Prze. Spaw.*, 2008, **8**, 12.
- [2] Z. Czech, *Europen 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] Z. Czech, A. Malec, *Pol. J. Chem. Tech.*, 2006, **2**, 5.
- [6] Z. Czech, *Polym. Int.*, 2003, **52**, 347.
- [7] Z. Czech, *Ekoplast*, 2000, **18**, 57.
- [8] Z. Czech., *Int. J. of Adhes. Adhes.*, 2006, **26**, 414.
- [9] Z. Czech, *Polimery*, 2000, **50**, 831.
- [10] K. Wilpiszewska, *Z. Czech, Starch*, 2014, **65**, 1.
- [11] Z. Czech, *Ekoplast*, 2003, **33**, 31.
- [12] Z. Czech., *Int. J. of Adhes. Adhes.*, 2004, **24**, 59.
- [13] Z. Czech, M. Łągiewczyk, *ABiD*, 2011, **1**, 7.
- [14] Z. Czech, R. Pelech, A. Butwin, *Czasopismo Techniczne Ch.*, 2008, **2**, 293.
- [15] Z. Czech, R. Milker, *Mater. Sci.-Pol.*, 2005, **4**, 1015.
- [16] Z. Czech, A. Kowalczyk, J. Świdarska, *Wide Spectra Qual. Control*, 2011, **17**, 310.
- [17] J. Garret, P. Lovell, A. Shea, D. Viney, *Macrom. Symp.*, 2000, **151**, 487.
- [18] *Transparency Market Research; Sealing Technology*, 2014, January, 10.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 listopada 2014

