

Dwustronnie klejące taśmy na bazie samoprzylepnych klejów silikonowych

Adrian Krzysztof ANTOSIK*, Zbigniew CZECH - Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 7, 369–374

Wstęp

Samoprzylepne kleje (PSA) to materiały, które na skutek kontaktu z podłożem wytwarzają duże siły adhezyjne, bez konieczności reakcji chemicznej. Można je usunąć bez śladów na sklejanym podłożu. Są definiowane jako materiały lepkośćprężyste, które w postaci filmu klejowego pozostają trwale kleiste w temperaturze pokojowej. Kohezja klejów samoprzylepnych powinna być znacznie większa niż siła ich przyczepności do podłoża. Kleje te odgrywają ważną rolę w życiu codziennym; mają zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki. Z mechanicznego punktu widzenia, PSA są miękką, lepką substancją; często niezbędny jest nośnik, aby można je było wykorzystać komercyjnie w takich produktach jak taśmy czy etykiety samoprzylepne [1 ÷ 3].

Silikonowe kleje samoprzylepne są klejami wysokiej klasy; od czasu wprowadzenia na rynek w 1960 r., silikonowe kleje samoprzylepne (SiPSA) znalazły wiele zastosowań, m. in. jako taśmy do łączenia materiałów o niskiej energii powierzchniowej, a także w sektorach elektrycznym i elektronicznym, opieki medycznej i zdrowotnej oraz w przemyśle samochodowym. Są szeroko stosowane w taśmach samoprzylepnych i etykietach – do łączenia i etykietowania niskoenergetycznych powierzchni. Wysoka elastyczność połączeń Si–O–Si w samoprzylepnych klejach silikonowych, niewielkie oddziaływanie międzycząsteczkowe, niskie napięcie powierzchniowe, odporność chemiczna oraz odporność na warunki atmosferyczne, doskonała stabilność termiczna i transparentność dla UV (co tłumaczy dlaczego PSA silikonowe mają wysoką wydajność w niskich i wysokich temperaturach) oraz doskonałe właściwości elektryczne sprawiają, że kleje te są lepsze od innych konwencjonalnych PSA. SiPSA z grupami metylowymi oraz fenyłowymi są sieciowane w temperaturze pomiędzy 120 a 150°C za pomocą nadtlenuków organicznych. Kleje silikonowe są obojętne i bardzo hydrofobowe; jednak zachowują dobrą przepuszczalność pary wodnej. Od 2000 r. zaobserwowano wzrost zainteresowania nowymi samoprzylepnymi klejami silikonowymi; szczególnie jako taśmy medyczne i przemysłowe [3 ÷ 8].

Taśmy dwustronne są stosowane do łączenia materiałów różniących się energią powierzchniową. Do ich otrzymania używane są różnego rodzaju nośniki i kleje samoprzylepne, takie jak tkaniny, tkanne tkaniny, folie czy pianki, których dobór determinują właściwości łączonych materiałów. Do otrzymania dwustronnie klejących taśm samoprzylepnych stosuje się aplikatory (nanoszenie ręczne), półautomatyczne powlekkarki (w laboratorium) lub w pełni zmechanizowane powlekkarki (w przemyśle) [9, 10].

W prezentowanej pracy komercyjne kleje silikonowe zostały użyte jako kompozycje do otrzymania dwustronnie klejących taśm samoprzylepnych. W dostępnej literaturze nie znaleziono odniesień dotyczących dwustronnie klejących taśm samoprzylepnych na bazie silikonów. Taśmy te otrzymano poprzez dwustronne powlekanie nośnika. Silikonowe kleje samoprzylepne w postaci dwustronnych taśm samoprzylepnych są samoprzylepnymi materiałami używanymi do specjalnych zastosowań, np. w przemyśle ciężkim lub kosmonautyce, do łączenia

elementów pracujących w podwyższonych temperaturach lub montażu baterii słonecznych na stacjach kosmicznych lub satelitach.

Materiały i metody

Materiały

W prezentowanej pracy użyto do badań komercyjnie dostępnego kleju silikonowego firmy Momentive (USA) oraz nadtlenuk 2,4-dichlorobenzoiłu (DCIBPO) – jako związek sieciujący produkowany przez firmę Peroxid-Chemie (Niemcy).

Wytwarzanie dwustronnie klejących taśm samoprzylepnych na bazie klejów silikonowych

Silikonowy klej samoprzylepny był mieszany ze związkiem sieciującym w celu uzyskania homogenicznej mieszaniny zawierającej 50% wag. polimeru (użyto 2,5% wag. nadtlenuk 2,4-dichlorobenzoiłu (DCIBPO) w przeliczeniu na suchą masę polimeru). Folię poliestrową o grubości 36 μm powlecano klejem silikonowym z prędkością 5 cm/s, by uzyskać film klejowy, a następnie suszono przez 10 min w temp. 110°C w kanale suszącym. Tak otrzymany film klejowy był zabezpieczany dwustronnie silikonizowaną folią. Następnie druga strona nośnika (folia poliestrowa – PET) została powleczona (5 cm/s) kompozycją klejową, usieciowaną w kanale suszącym (10 min, 110°C), w celu uzyskania filmu klejowego, i zabezpieczona dwustronnie silikonizowaną folią. Dwustronnie klejące taśmy zostały użyte do testów, takich jak adhezja, kohezja i kleistość.

Metody

Adhezja silikonowych PSA była mierzona na maszynie wytrzymałościowej Zwick-Roell Z1 wg międzynarodowych standardów Association des Fabricants Europeens de Rubans Auto-Adhesifs norma AFERA 4001. Próbkę taśmy samoprzylepnej o szerokości 1 cala (ok. 2,5 cm) i długości 5 cali (ok. 12,7 cm) przyklejono do płytki metalowej, tak by powierzchnia styku filmu klejowego wyniosła ok. 32 cm². Badaną taśmę samoprzylepną, po nałożeniu na płytkę stalową, rolowano specjalnym gumowanym wałkiem o masie 2 kg. Badaną płytkę stalową, z nałożoną na nią taśmą samoprzylepną, zaciśnięto w szczękach maszyny wytrzymałościowej w celu badania wytrzymałości na rozciąganie. Swobodny koniec taśmy powleczonej zawinięto z powrotem, tak by kąt jej odrywania od płytki stalowej wynosił 180°. Wolny koniec taśmy został dołączony do skali testera przyczepności, pozwalającego na przemieszczanie się płyty od skali, ze stałą szybkością 300 mm/min. Odczyt skali w Newtonach [N]; rejestrowano jako siłę potrzebną do oderwania taśmy od powierzchni płytki stalowej. Podany wynik był średnią arytmetyczną z trzech przeprowadzonych pomiarów [3, 11, 12].

Kleistość PSA (*tack*) była mierzona na maszynie Zwick-Roell Z1 wg międzynarodowych standardów Association des Fabricants Europeens de Rubans Auto-Adhesifs normy AFERA 4015. Elastyczna warstwa taśmy samoprzylepnej jest odrywana pod kątem 90° z prędkością 300 mm/min od płytki stalowej. Powierzchnia kontaktu warstwy klejącej do płytki stalowej wynosiła 5 cm² (2,5 cm x 2 cm) [3].

Autor do korespondencji:

Mgr. inż. Adrian K. ANTOSIK, e-mail: adriankrzytofantisik@gmail.com

Badania kohezji zostały przeprowadzone zgodnie z międzynarodową normą Fédération Internationale des Fabricants et Transformateurs d'adhesifs et thermocollants sur papiers et autres support (FINAT) normy FTM 8. Taśmę PSA przyklejono do płytki stalowej i obciążono odważnikiem 1 kg. Powierzchnia kontaktu warstwy klejącej z podłożem wynosiła 6,25 cm² (2,5 cm x 2,5 cm). Próbkę były umieszczane w maszynie zaprojektowanej w Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych ZJUT w Szczecinie do mierzenia kohezji, która pozwala na automatyczny odczyt czasu pęknięcia kohezijnego, czasu przy którym film klejowy taśmy samoprzylepnej odpadł od płytki stalowej. Kohezja była badana w 20°C [3, 12, 13].

Wyniki i dyskusja

Spośród przebadanych klejów samoprzylepnych na bazie silikonów [3, 12, 13], wybrano klej o SiPSA sieciowany nadtlaniem 2,4-dichlorobenzoiłu, którego wpływ stężenia na badane właściwości przytoczono w Tabelcy 1. Do otrzymywania dwustronnie klejących taśm samoprzylepnych na bazie silikonów użyto kompozycji wykazującej najlepsze właściwości użytkowe [3].

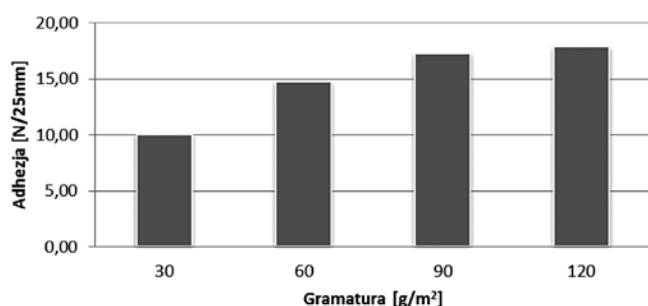
Tabelca 1

Podstawowe właściwości Si-PSA o różnej zawartości DCIBPO

Właściwości	Zawartość DCIBPO, % wag.						
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Kohezja, h	18,0	>72	>72	>72	>72	>72	>72
Adhezja, N/25mm	9,8	11,7	12,9	13,7	13,9	15,7	13,2
Kleistość, N/25mm	3,6	7,5	9,9	10,5	9,5	8,0	6,8

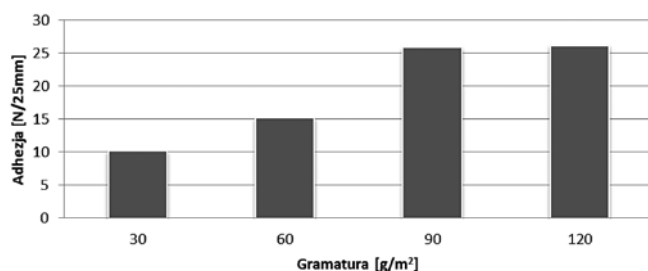
Największą adhezję otrzymano dla warstw „B” taśm, których film klejowy miał gramaturę 90 oraz 120 g/m². Dla obydwu stron dwustronnych taśm samoprzylepnych odnotowano wzrost adhezji wraz ze wzrostem gramatury. Dla większych gramatur, warstwa B wykazywała wyższą adhezję w porównaniu do warstwy „A”, co może być wynikiem dłuższego czasu przebywania warstwy „A” w kanale suszącym. Prawdopodobnie tę różnicę można wyeliminować poprzez odpowiednie skrócenie czasu sieciowania pierwszej warstwy (Rys. 1, 2).

Warstwa "A"



Rys. 1 Adhezja warstwy „A” dwustronnej SiPSA o różnej gramaturze

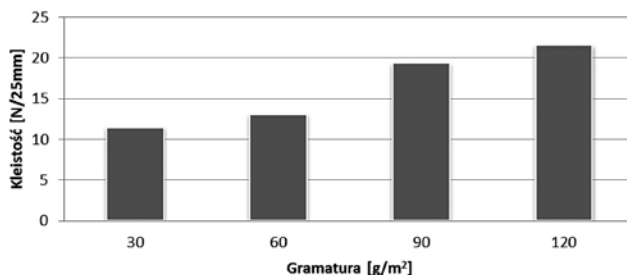
Warstwa "B"



Rys. 2 Adhezja warstwy „B” dwustronnej SiPSA o różnej gramaturze

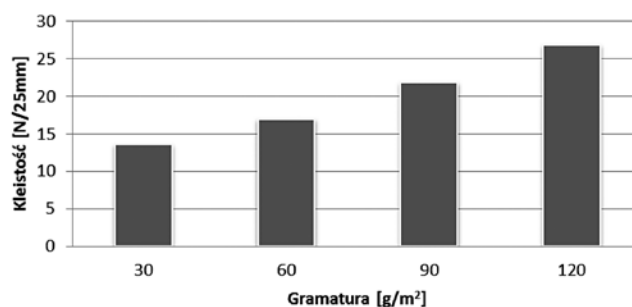
Analogiczną sytuację zaobserwowano w przypadku kleistości dwustronnie klejących taśm samoprzylepnych na bazie silikonów, dla obydwu warstw taśm. Największą kleistość wykazały warstwy „B” taśm, których film klejowy miał gramaturę 90 oraz 120 g/m². Dla obydwu stron dwustronnych taśm samoprzylepnych odnotowano wzrost kleistości wraz ze wzrostem gramatury. Dla wszystkich gramatur warstwa B wykazywała wyższą kleistość w porównaniu do warstwy „A”, co może być wynikiem dłuższego czasu przebywania warstwy „A” w kanale suszącym. Prawdopodobnie tę różnicę można wyeliminować poprzez odpowiednie skrócenie czasu sieciowania pierwszej warstwy (Rys. 3, 4).

Warstwa "A"



Rys. 3 Kleistość warstwy „A” dwustronnej SiPSA o różnej gramaturze

Warstwa "B"



Rys. 4 Kleistość warstwy „B” dwustronnej SiPSA o różnej gramaturze

Wartość kohezji samoprzylepnych filmów klejowych silikonowych o różnej gramaturze, określonych jako czas po jakim nastąpiło pęknięcie kohezyjne/adhezyjne, przedstawiono w Tabelcy 2. Kohezję badano w temp. 20°C; wzrost gramatury i czasu suszenia nie miał wpływu na kohezję. Wszystkie taśmy wykazały wysoką kohezję, zarówno dla strony „A” jak i „B”.

Tabelca 2

Kohezja w 20°C, wyrażana jako czas [h] upływający od chwili obciążenia próbki do chwili pęknięcia kohezijnego/adhezyjnego badanych dwustronnych taśm na bazie klejów silikonowych o różnej gramaturze

Gramatura kleju g/m ²	Strona taśmy	Kohezja h
30	A	> 72
	B	> 72
60	A	> 72
	B	> 72
90	A	> 72
	B	> 72
120	A	> 72
	B	> 72

Wnioski

Właściwości dwustronnych taśm na bazie silikonowych klejów samoprzylepnych (dSiPSA) sieciowanych termicznie nadtlaniem 2,4-dichlorobenzoiłu (wg mechanizmu rodnikowego), zależą od gramatury i czasu przebywania w kanale suszącym (czasu sieciowania). Zwiększenie gramatury i czasu przebywania w kanale suszącym wpły-

wa na znaczne zwiększenie adhezji oraz kleistości. Nie odnotowano żadnego efektu dotyczącego kohezji w 20°C przy wzroście gramatury i czasu przebywania w kanale suszącym.

Kleje silikonowe są specjalistycznymi wyrobami o szczególnym zastosowaniu; samoprzylepne taśmy jednostronnie muszą spełniać 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 [3]. Spośród badanych wszystkie taśmy na bazie kleju silikonowego wykazały pożądane właściwości i spełniają wymagania dla taśm samoprzylepnych do specjalnych zastosowań (np. łączenia elementów pracujących w podwyższonej temperaturze lub w kosmonautyce do klejenia baterii słonecznych na pokładach satelitów i stacji kosmicznych).

Literatura

1. Khan I., Poh B. T.: *Natural rubber-based pressure-sensitive adhesives: a review*. Journal of Polymers and the Environment 2011, 19, 793–811, DOI: 10.1007/s10924-011-0299-z.
2. Lin S. B., Durfee L. D., Ekeland R. A., McVie J., Schallau G. K.: *Recent advances in silicone pressure-sensitive adhesives*. Journal of Adhesion Science and Technology 2007, 21, 605–623. DOI:10.1163/156856107781192274.
3. Antosik A. K., Bednarczyk P., Czech Z.: *Jednostronnie klejące taśmy na bazie samoprzylepnych klejów silikonowych – dobór najlepszej kompozycji*. Chemik 2015, 69, 12, 862–867.
4. Anderson G. L., Stanley S. D., Young G. L., Brown R. A., Evans K. B., Wurth L. A.: *The effects of silicone contamination on bond performance of various bond systems*. The Journal of Adhesion 2010, 86, 1159–1177. DOI: 10.1080/00218464.2010.529380.
5. Czech Z., Kurzawa R.: *Acrylic pressure-sensitive adhesive for transdermal drug delivery systems*. Journal of Applied Polymer Science 2007, 106, 443–446. DOI: 10.1002/app.26751.
6. Tolia G., Li S. K.: *Study of drug release and tablet characteristics of silicone adhesive matrix tablets*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 2012, 82, 518–525. DOI: 10.1016/j.ejpb.2012.07.006.
7. Mechem S., Sentman A., Sambasivam M.: *Amphiphilic silicone copolymers for pressure sensitive adhesive applications*. Journal of Applied Polymer Science 2010, 116, 3265–3270, DOI: 10.1002/app.31752.

8. Sun F., Hu Y., Du H.-G.: *Synthesis and characterization of MQ silicone resins*. Journal of Applied Polymer Science 2012, 125, 3532–3536. DOI: 10.1002/app.35194.
9. Liu Z., Cheng L., Zhang L., Jing Ch., Shi X., Yang Z., Long Y., Fang J.: *Large-area fabrication of highly reproducible surface enhanced Raman substrate via a facile double sided tape-assisted transfer approach using hollow Au–Ag alloy nanourchins*. Nanoscale, 2014, 6, 2567–2572. DOI: 10.1039/C3NR05840A.
10. Zeichner A., Levin N.: *Collection efficiency of gunshot residue (GSR) particles from hair and hands using double-side adhesive tape*. Journal of Forensic Science, 1993, 38, 571–584.
11. Wilpiszewska K., Czech Z.: *Citric acid modified potato starch films containing microcrystalline cellulose reinforcement – properties and application*. Starch 2014, 65, 1–8. DOI: 10.1002/star.201300093.
12. Antosik A. K., Ragańska P. Czech Z.: *Termiczne sieciowanie samoprzylepnych klejów silikonowych nadtelenkami organicznymi*. Polimery 2014, 59, 792–797. DOI: 10.14314/polimery.2014.792.
13. Antosik A. K., Czech Z.: *Wpływ ilości barwnika na fizyczne właściwości silikonowych klejów samoprzylepnych*. Przemysł Chemiczny 2015, 94, 41–42. DOI: 10.15199/62.2015.1.3.

(Otrzymano – 10.02.2016)

Mgr. inż. Adrian K. ANTOSIK ukończył studia inżynierskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej (2012), i studia magisterskie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (2013). Jest doktorantem w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej ZUT. Specjalność – przetwórstwo tworzyw sztucznych. Jest autorem oraz współautorem 11 publikacji, 3 rozdziałów w monografii, 25 zgłoszeń patentowych oraz prezentacji wyników badań w postaci wystąpień oraz posterów na 12 konferencjach.
e-mail: adriankrzytofantosik@gmail.com

Prof. zw. dr hab. inż. Zbigniew CZECH jest kierownikiem Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Jest absolwentem Politechniki Szczecińskiej, doktorat (1981), habilitacja (2004). W okresie 1983 – 2003 pracował w firmach Lohmann (Niemcy), UCB (Belgia) oraz Chemitec (Niemcy). Specjalność – technologia klejów i wyrobów samoprzylepnych. Jest autorem ponad 500 publikacji naukowych oraz 100 patentów.
e-mail: psa_czech@wp.pl.

Aktualności z firm

News from the Companies

RYNEK

PZU i NCBR zbudują ekosystem VC w Polsce

W marcu br. przedstawiciele PZU, MNiSW oraz NCBR zapowiedzieli powstanie specjalnego Funduszu, który miałby wspierać innowacyjność. Teraz ten projekt nabiera realnych kształtów. Jego koncepcja i nazwa została zaprezentowana podczas kongresu IMPACT'16: 4.0 Economy w Krakowie. Witelo Fund powstanie jako FIZAN – fundusz inwestycyjny zamknięty aktywów niepublicznych – zarządzany przez TFI PZU.

Witelo to wspólny program Grupy PZU, Narodowego Centrum Badań i Rozwoju realizowany pod patronatem Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz Ministerstwa Rozwoju. Jego rolą jest stworzenie w Polsce ekosystemu przyjaznego podmiotom typu *venture capital*, aby umożliwić im realizację innowacyjnych projektów w naszym kraju.

– Witelo to bardzo ważny element ekosystemu przyjaznego przedsiębiorcom, którzy komercjalizują wyniki badań naukowych. Wspieranie tego procesu jest kluczowe dla polskiego rządu. Rozwój nauki i działań badawczo-rozwojowych może sprawić, że urzeczywistnienie Czwartej Rewolucji Przemysłowej, która jest przedmiotem kongresu *Impact'16* będzie szybsze niż się spodziewamy – mówi Jarosław Gowin, Minister Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Zasoby inwestycyjne całego programu Witelo na start, to 500 mln PLN.

– Witelo Fund zamierza inwestować środki w czołowe światowe fundusze VC w celu promowania wśród nich Polski jako miejsca do inwestycji i realiza-

cji innowacyjnych projektów. Zamierzamy popularyzować wszystkie przewagi krajowego rynku, wraz z możliwościami koinwestycji dla polskich spółek. Naszą ambicją jest, aby Polska stała się międzynarodowym hubem dla start-upów VC na Europę. Chcemy by czołowe fundusze VC realizowały swoje projekty właśnie tutaj – podkreśla Paweł Surówka, członek zarządu PZU Życie.

Podmioty typu *venture capital* będą narzędziem do alokacji kapitału zgromadzonego w Witelo Fund. Wspólna inicjatywa ma stać się mostem łączącym polski ekosystem z globalnymi centrami innowacji, który umożliwi transfer know-how. Stworzenie odpowiednich warunków dla działalności funduszy VC w naszym kraju przełoży się jednocześnie na promocję Polski jako największego hubu innowacji w Europie Środkowo-Wschodniej.

– Fundusz ma szansę stać się trampoliną do realizacji wielu innowacyjnych rozwiązań, które bezpośrednio przełożą się na rozwój polskiej gospodarki. Usunięcie barier ograniczających komercjalizację prac B+R jest kluczowe dla budowania konkurencyjności Polski na arenie międzynarodowej – podsumowuje profesor Maciej Chorowski, dyrektor Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Do końca roku zarządzający Witelo Fund planują dokonać pierwszych inwestycji. (abc)

Informacje na www.witeloFund.com

(Newsletter NCBR, 17.06.2016)

Dokończenie na stronie 374