

聚氨酯-环氧双重改性丙烯酸酯乳液及其压敏胶的研究

尉晓丽, 傅和青

(华南理工大学, 广州 510640)

摘要: 以不饱和 C=C 键封端的聚氨酯预聚体(PU)和环氧树脂来改性丙烯酸酯,通过两步接枝共聚合成聚氨酯-环氧复合改性的丙烯酸酯(PUEA)水性压敏胶(PSA)。通过差示扫描量热(DSC)和透射电镜(TEM)分析发现,改性后的共聚物为一均相体系,组分间未发生相分离。研究了 PU 加入量和聚合工艺对乳液性能的影响,结果表明,改性后 PUEA 的粘接性、耐高温性有明显提高,当 PU 加入量为 6% 时 PSA 乳液的综合性能较佳;采用化学共聚所得共聚物比物理共混所得乳液的稳定性、粘接性和耐高温性有显著提高。

关键词: 环氧树脂; 聚氨酯; 丙烯酸酯乳液; 压敏胶

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)13-0071-06

Polyurethane-epoxy Modified Acrylate Emulsion and Its Pressure Sensitive Adhesive

WEI Xiao-li, FU He-qing

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Polyurethane-epoxy-acrylate copolymers (PUEA) used as waterborne pressure-sensitive adhesives (PSA) were synthesized by a two-step copolymerization of acrylates with unsaturated double bond terminated polyurethane (PU) and epoxy resin. DSC and TEM analysis indicated that the modified copolymer was a homogeneous system and there was no phase-separation between the components. The effects of additions of PU and polymerization processes on PUEA emulsion properties and adhesion performances were also studied. The experimental results showed that the pressure sensitive performances and high temperature resistance of modified PUEA were greatly improved. When the content of PU was 6%, the properties of PUA emulsion were good. The stability, adhesion performance, and temperature resistance of the emulsions by chemical copolymerization were better than those of physical blending.

Key words: epoxy; polyurethane; acrylate emulsion; pressure-sensitive adhesive

水性丙烯酸酯胶粘剂由于其成本低、使用安全、环保和耐候性佳等优点而得到广泛应用,但纯丙烯酸酯胶粘剂存在耐水性和耐热性差、初粘性低等缺点,因此要获得综合性能优异的丙烯酸酯胶粘剂必须对其进行改性^[1-2]。

环氧树脂具有高模量、高强度、耐化学性好等优点,而聚氨酯具有较好的耐磨损性、粘接性和柔韧性,利用环氧和聚氨酯来改性丙烯酸酯可以弥补丙烯酸酯压敏胶乳液在性能上的不足^[3-5]。这种聚合物多重复合改性技术由于其结合了参与改性的各种聚合物的优势,使复合改性后的共聚物综合性能优异,因

而越来越多地受到人们的关注。目前在聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液研究方面已有不少工作,但在环氧-聚氨酯复合改性丙烯酸酯乳液方面,文献报道不多^[5-10],而把这种多重复合改性丙烯酸酯乳液应用在压敏胶(PSA)领域中的相关研究报道更是很少。笔者利用含 C=C 键的聚氨酯、环氧树脂来双重改性丙烯酸酯,合成一种具有交联网络结构的新型丙烯酸酯 PSA 乳液,初步研究了这种复合改性聚合物的乳液性能和压敏粘接性能。改性后的 PSA 具有粘结强度大、内聚力高、耐水耐高温性好等优点,相比于未改性前单一乳液 PSA 综合性能有明显提高,具有较好的发展

收稿日期: 2012-08-03; 修改日期: 2013-03-10

基金项目: 中山市科技局资助课题(2010cxy009)

作者简介: 尉晓丽(1986-),女,华南理工大学硕士生,主攻包装印刷材料。

前景。

1 试验

1.1 原料

原料:甲苯二异氰酸酯(TDI),分析纯,天津博迪化工有限公司;聚四亚甲基醚二醇(PTMG-1000,相对分子质量 1000),分析纯,广州制漆厂提供;二羟甲基丙酸(DMPA),工业品,广州石化总厂;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,广州化学试剂厂;丙酮,工业级,东莞市帝豪树脂有限公司提供;环氧树脂(E-44),工业级,广州东风化工厂;三乙胺(TEA),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;丙烯酸羟乙酯(HEA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(EHA),均为工业级,中山永大胶粘制品有限公司;SDS(十二烷基硫酸钠),分析纯,广东光华化学厂有限公司;过二硫酸钾(KPS),分析纯,广东光华化学厂有限公司;碳酸氢钠(NaHCO_3),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;氨水,分析纯,广州化学试剂厂;去离子水,自制;电晕处理过的双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)由中山市永大有限公司提供。

1.2 改性原理

通过 HEA 与 TDI 反应在 PU 分子链上引入 $\text{C}=\text{C}$ 键,得到以 HEA 封端的 PU 乳液;虽然环氧树脂没有不饱和双键,但含有醚键,其邻位碳原子上的 $\alpha\text{-H}$ 和与羟基相连的叔碳原子上的 H 相对比较活泼,在引发剂自由基作用下可形成自由基,进而与丙烯酸酯单体发生接枝反应;再利用含 $\text{C}=\text{C}$ 键的 PU 和环氧来共同改性丙烯酸酯聚合物,最终可得到一种复合改性的聚氨酯-环氧-丙烯酸酯接枝共聚物(PUEA)^[11-15]。

1.3 步骤

1) 聚氨酯预聚体(PU)的合成:将 PTMG-1000 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$,真空减压脱水 1.5 h 备用。在 N_2 保护下,向装有搅拌、温度计、冷凝管的四口烧瓶中,加入 TDI、HEA 和少量 DBTDL,逐渐升温到 $70\text{ }^\circ\text{C}$,反应 1 h;控制 NCO 与 OH 的物质的量比为 1:1,加入脱水的 PTMG-1000 和少量 DMPA,升温至 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3 h,在反应过程中加入适量丙酮调节黏度大小。然后将预聚体冷却至 $70\text{ }^\circ\text{C}$,随后补加少量 HEA,进一步反应直至 NCO 基含量为 0(可由红外光谱图中 NCO 的特征吸收峰 2270 cm^{-1} 消失来观察到)。反应结束后降温至

$40\text{ }^\circ\text{C}$,在高速搅拌下加入 TEA 水溶液中和、乳化,制得含不饱和 $\text{C}=\text{C}$ 键的 PU 乳液。

2) 聚氨酯-环氧-丙烯酸酯复合乳液(PUEA)的合成:取适量 PU 乳液加入少量 E-44 和约 1/3 的丙烯酸酯混合单体溶液,加快搅拌 0.5 h,可补加适量乳化剂,搅拌成均匀乳液。水浴温度升为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,将复合乳液、 NaHCO_3 水溶液和部分 KPS 引发剂溶液置于四口烧瓶内,在 N_2 氛围中、搅速为 $100\sim 150\text{ r/min}$ 下反应 1.0 h 左右。将适量乳化剂 OP-10、DSB 和去离子水混合后搅拌成溶液,将剩余丙烯酸酯单体溶液加入乳化剂溶液中,快速搅拌进行预乳化,得到丙烯酸酯单体预乳液;滴加预乳液和剩余的 KPS 引发剂溶液 3 h,滴加完毕后,升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h,以确保将剩余的单体完全反应掉,最终得到复合改性的 PUEA 乳液。

3) 纯丙烯酸酯乳液的合成(PA):将合成 PUEA 中的丙烯酸酯单体经混合后预乳化, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下经单体饥饿态半连续乳液聚合法合成纯丙烯酸酯 PA 乳液。

4) PSA 胶带的制备:在 PUEA 乳液中加入适量氨水调节 pH 同时进行增稠,再加入其他助剂,得到 PSA,然后用线棒把 PSA 涂覆在 BOPP 膜电晕处理面(干胶厚度为 $(38\pm 2)\text{ }\mu\text{m}$),再置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内烘 3 min 左右,烘干后取出备用。

1.5 测试与表征

1) 结构表征:采用 Perkin-Elmer spectrum-2000 傅里叶红外光谱仪(FTIR)进行表征,乳液在铁片上成膜干燥后进行测量,波数测定范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

2) 乳胶粒微观形态:采用日本 HITACHI 公司的 H-7650 透射电子显微镜(TEM),将乳液用去离子水稀释至 0.1%,超声波震荡 0.5 h 震荡均匀,滴一滴到覆有碳膜的铜网上,用 2% 的磷钨酸染色 3 min,干燥后利用 TEM 观察乳胶粒的微观结构形态。

3) 玻璃化温度:采用耐驰仪器制造公司的 NETZSCH DSC 204-F1 型差热分析仪(DSC)测试聚合物的玻璃化转变温度,样品 3~4 mg,气氛为 N_2 ,气流量为 80 mL/min ,测试范围为 $-60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

4) 热重分析:干燥的胶膜在德国 NETZSCH STGA 449C 综合热分析仪(TG)上测试其热稳定性,升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$, N_2 环境,温度为 $30\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 。称取的样品质量 5~10 mg。

5) 乳液黏度:按照 GB 2794—1995 标准,采用上

海天仪器厂生产的 NDJ-1 型旋转式黏度计进行测量(测试温度为 25 ℃, 4 号转子, 转速为 12 r/min)。

6) 乳液的粒径及粒径分布: 将微量乳液样品稀释到一定倍数, 采用英国 Malvern 公司 Zetasizer 1000HS 型激光散射粒度分析测试仪测定聚合物乳液的平均粒径及其分布。

7) 表面张力和接触角: 按照 GB/T 2792—1998, 采用上海中晨数字技术公司生产的 JC2000 型表面张力测试仪进行测定。水接触角是指去离子水在聚合物胶膜上的接触角。

8) 初粘力、持粘力和 180°剥离强度: 分别按照 GB 4852—2002、GB 4851—1998 和 GB 2792—1995, 采用济南兰光机电技术有限公司的 CZY-G 型初粘性测试仪、CZY-6S 型持粘性测试仪和 XLW(PC) 型智能电子拉力试验机进行测定。

9) 高温持粘力: 按照 GB 4851—1998 进行测定, 若胶带完全脱落时间(100 ℃) ≥ 4 h, 则视为耐高温性能良好。

2 结果与讨论

2.1 聚合物乳液的红外光谱分析

由图 1 可以看到, 由 HEA 来封端的 PU 红外图谱

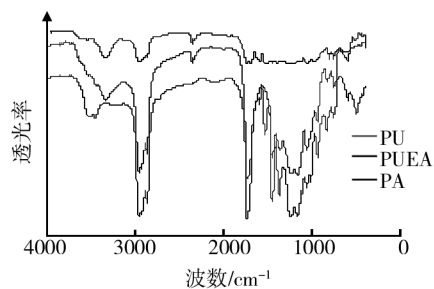


图 1 PA, PU 和 PUEA 的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of PA, PU, and PUEA

中在 1670 cm^{-1} , 812 cm^{-1} 处出现了不饱和双键的特征吸收峰, 说明 HEA 上的双键已经接入聚合物主链上, 在 2270 cm^{-1} 处的 NCO 基特征峰消失, 1729 是 —C=O cm^{-1} 的伸缩振动吸收峰, 而在 3344 cm^{-1} 和 1533 cm^{-1} 处出现 N—H 的特征吸收峰, 这都表明 —NCO 基与 —OH 基反应完毕生成 —NH—CO 基。在 PUEA 红外谱图中在 1297 cm^{-1} 处有环氧 E-44 季碳原子的特征峰, 而在 3492 cm^{-1} 处的环氧 E-44 的羟基特征峰和在 914 cm^{-1} 和 828 cm^{-1} 处环氧基的特征峰均消失, 这

表明羟基和环氧基全部参与反应。PUEA 乳液中在 1742 cm^{-1} 处为 —C=O 的吸收峰, 在 3010 ~ 3040 cm^{-1} 没有明显吸收峰, 说明没有烯烃 —CH 伸缩振动存在, 在 1660 cm^{-1} 没有 —C=C— 的特征吸收峰, 证明聚合物中没有双键的存在, 所有单体都参加了自由基聚合。

2.2 PA 与 PUEA 乳液的微观结构分析

图 2 中 PUEA 只有一个玻璃化转变温度, 这说明

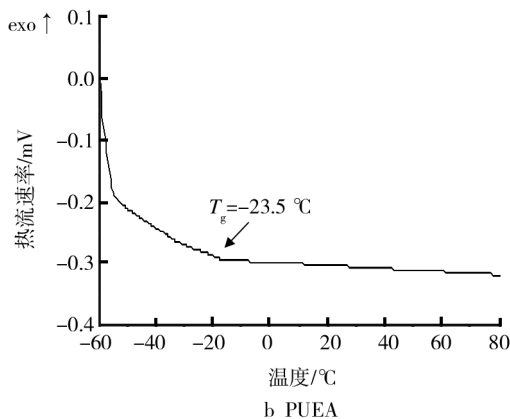
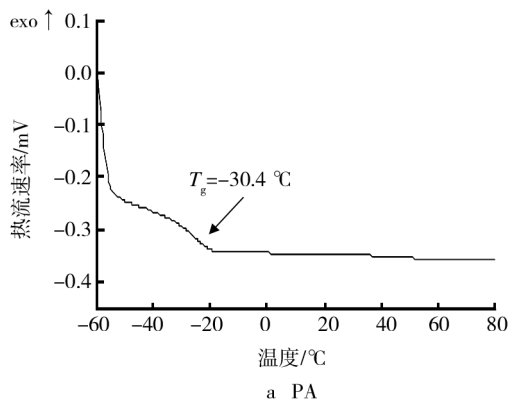


图 2 PA 和 PUEA 乳液的 DSC 图谱

Fig. 2 The DSC spectra of PA and PUEA emulsions

改性后共聚物并未发生相分离。在接枝共聚反应中, 化学键合作用使得组分间的混溶性增加, 合成的大分子链之间互相渗透, 体系为一均相体系。Bartolotta 等研究证明这种互穿网络聚合物减少了分子间的自由体积, 限制了分子链段的重排运动, 提高了复合物分子水平上的相容性。复合改性后的 PUEA 的 T_g 明显降低, 这是由于 PU 与 E-44 分子中含有刚性苯环等结构, 属于“硬单体”, 加入 PU 和环氧改性相当于增加了共聚物分子中交联物结构的含量, 阻碍了分子链段的运动, 能够显著降低体系的 T_g 。

由图 3 可以看到,PA 乳胶粒为粒径较小的均匀

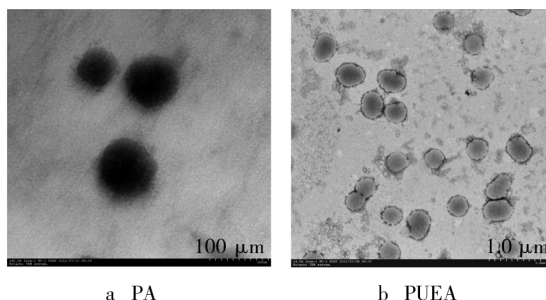


图 3 PA 与 PUEA 乳胶粒的 TEM 图谱

Fig. 3 TEM images of PA and PUEA latex particles

球形结构,而 PUEA 的粒径明显变大,呈形态较为规则的匀质分散粒子,未有相分离产生。这种结构可能是在共聚反应中加入 PU 预聚体后,PU 的 C=C 接枝在丙烯酸酯聚合物分子上生成大分子链共聚物,导致粒径增大,同时提高了相态之间的交联度,有助于组分间更加融合;这种长链聚合物大分子结构,可以使乳液在表面能较低的聚烯烃类薄膜基材有较好的润湿性,增大其粘附力,另外,交联密度的增大也可以使聚合物的内聚强度增加。

2.3 PA 与 PUEA 的乳液性能和粘接性能对比

结合表 1 和表 2 可以看到, PUEA 比 PA 乳液的

表 1 PA 与 PUEA 的乳液性能对比

Tab.1 Comparison of emulsion properties
of PA and PUA

乳液性能	PA	PUEA
乳液外观	乳白色泛蓝光	乳白色无蓝光
黏度/(mPa·s)	84.2	189.6
粒径/nm	169.8	315.3
凝胶量/%	0.32	0.94
$T_g/^\circ\text{C}$	-30.4	-23.5
表面张力/(mN·m ⁻¹)	34.8	38.6
水接触角/(°)	88.9	107.5

表 2 PA 与 PUEA 粘接性能的比较

Tab.2 Comparison of adhesion properties
of PA and PUEA

乳液	初粘力 /(#)	持粘力 /h	剥离强度/ (N·(25mm) ⁻¹)	高温持粘力 /h
PA	18	23.7	9.44	0.6
PUEA	22	77	16.16	>4

耐水性、粘接性和耐高温性都有显著提高。由表 1 可知改性后 PUEA 乳液粒径变大,凝胶量也变大,这主

要是由于 PU 和环氧-丙烯酸酯间发生交联聚合反应,使聚合物链变长,形成网状结构,物理机械缠结程度更高,增加了乳胶膜的致密性,使得聚合物内聚力变大,致使胶粘剂的持粘力、耐高温性以及耐水性都明显提高。经过电晕放电处理过的聚烯烃薄膜表面可产生羰基和羧基等含氧极性基团,而共聚物分子链中存在着酯基、醚等基团,故胶粘剂和基材表面可以形成广泛的氢键,提高了胶粘剂的粘结强度,使得剥离强度增大^[15-17]。

另外,由于 PU 和环氧树脂的加入会升高丙烯酸酯共聚物的玻璃化温度,而作为压敏胶粘剂,必须使聚合物在使用温度范围内具有较好的黏弹性,否则将失去作为压敏胶的用途,所以 PU 和环氧树脂的加入量必须尽量控制在较小范围内,最好不超过聚合物总质量的 15%。

由图 4 可知,PA 的起始分解温度为 235 ℃,而改

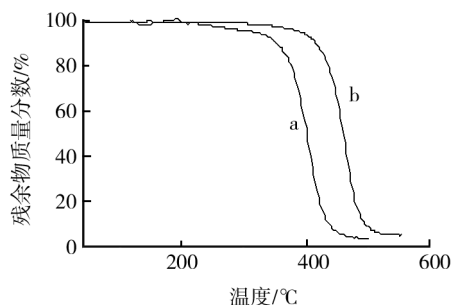


图 4 PA 与 PUEA 乳液的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of PA and PUEA emulsions

性后 PUEA 的起始分解温度为 362 ℃,400 ℃时 PUEA 的残余物质质量为 92% 左右,PA 为 51% 左右,可以看到胶粘剂的耐热性有明显提高。

2.4 PU 预聚体加入量对乳液粘接性能的影响

由图 5 可知,随着 PU 加入量的增大,剥离强度先

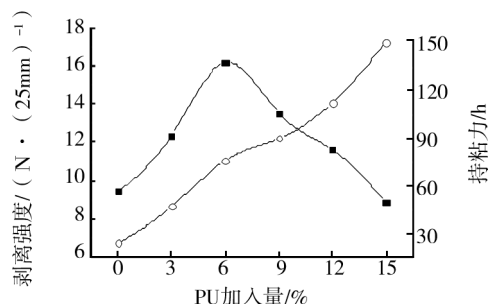


图 5 PU 预聚体加入量对 PSA 剥离强度和持粘力的影响

Fig. 5 The effects of PU prepolymers additions
on peel strength and permanent adhesion of PSA

增大至最大值后逐渐下降,当 PU 加入量为 6% 时剥离强度取得最大值;而持粘力则随着 PU 含量的增加一直增大。PU 作为交联剂,引入的 C = C 键与丙烯酸酯聚合物间发生接枝反应,可提高共聚物的交联度,使胶粘剂的内聚强度提高,从而增大持粘力,同时由于引入极性基团,共聚物极性增强,与基材上的极性基团形成的化学键合力增强,剥离强度提高。而当 PU 质量分数超过 6% 时,由于交联度的增加,凝胶量增大(见表 3),乳液的稳定性下降,黏度增大,流动性

表 3 PU 加入量对乳液性能的影响

Tab.3 Effects of PU dosage on emulsion properties

PU 加入量/%	乳液外观	黏度	平均粒径/nm	凝胶量/%	水接触角/(°)
3	乳白色泛蓝光,乳液均匀	155.2	199.8	0.57	101.2
6	乳白色泛微弱蓝光	179.5	215.3	0.94	107.5
9	乳白色无蓝光	228.9	225.3	1.33	110.7
12	略带微棕色乳液,凝聚物较多	257.3	247.9	2.48	112.6
15	略带微棕色,有大块凝聚物,有挂壁现象	301.0	269.6	5.46	117.9

变差,胶粘剂与基材表面的润湿性变差,导致剥离强度降低。另外,随着 PU 加入量的增大,接枝共聚物的交联网状结构致密度提高,阻碍了水分子的渗入^[17],水接触角增大,胶膜的表面疏水性提高。

由图 6 可知,随着 PU 加入量的增大,PUEA 的耐

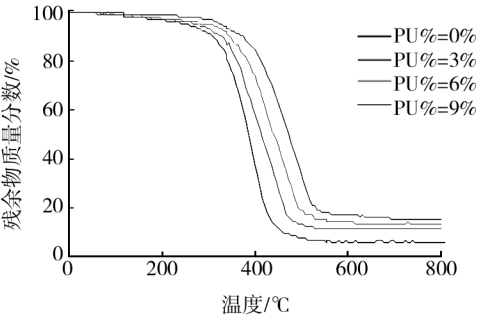


图 6 PU 改性后的 PUEA 聚合物的 TG 曲线
Fig. 6 TG curves of PUEA polymers after PU modification

热性逐渐得到提高。由于 PU 属于多官能团单体,在体系中能起到交联的作用,加入后与丙烯酸酯聚合物分子链之间发生接枝、交联及互穿反应,致使分子链的自由运动空间变小,共聚物交联密度增大,从而有

效地改善了 PUEA 的耐热性。
综合考虑 PU 对共聚物粘接性、稳定性及耐热耐水性的影响,PU 的最佳加入量为 6%,此时 PUEA 具有较佳的综合性能。

2.5 聚合工艺对共聚物性能的影响

采用物理共混和化学共聚 2 种方法来考察聚合工艺对聚合物性能的影响。物理共混即将合成的 PU 乳液在环氧与丙烯酸酯反应结束时加入,机械搅拌合成均匀乳液 PU-PAE;而化学共聚是在反应中期加入 PU 预聚体,通过接枝共聚反应生成共聚物 PUEA。两种聚合工艺所得产物性能见表 4。

表 4 利用化学共聚和物理共混所得到的乳液的性能比较
Tab.4 Comparisons of the performances of emulsions prepared by chemical copolymerization and physical blending

	物理共混	化学共聚
乳液存放稳定性	差,3 个月后有分层现象,有沉淀产生	好,3 个月后可无沉淀分层,仍为均匀乳液
$T_g/^\circ\text{C}$	$-28.9(T_{g1}); 44.7(T_{g2})$	-23.5
初粘力/#	18	22
持粘力/h	13.8	>72
剥离强度/ ($\text{N} \cdot 25\text{mm}^{-1}$)	11.55	16.16
高温持粘力/h	0.6	>4

由表 4 可知,采用化学共聚法所得到的聚合物乳液的各方面性能都比物理共混所得乳液性能要好得多。根据聚合物共混相容性理论,当构成共混物的两聚合物之间有一定程度的分子级混合时,相互之间有一定程度的扩散,界面层的作用不可忽略。在 PU-PAE 共混体系中,富 PAE 相中有部分 PU,富 PU 相中有部分 PAE,但 PU 分子链与 PAE 分子链的相互缠结与混合只能发生在两乳胶粒的表层,这种共混程度非常有限,由 DSC 分析可知有两个 T_g ,出现相分离现象,两种粒子之间难以混合均匀而产生部分团聚,乳液的稳定性较差。而采用化学共聚所得到的 PUEA 共聚物乳液成膜后只有一个 T_g ,体系相容性较好,化学键合作用使 PU 与丙烯酸酯聚合物组分间的混溶性增加,这说明了物理共混与化学共聚中组分间混溶性的差异^[14-17]。同时由于化学共聚中共聚物分子间产生适度交联,形成一致密网状结构,形成分子网络的化学键代替单纯的分子间作用力,在一定程度上提高了共聚物的内聚力,又由于极性基团的引入,使得乳液的耐高温性、粘接性都有很大提高,因此共聚乳液

具有比共混乳液更好的综合性能。

3 结语

采用以 C=C 基团封端的 PU 预聚体和环氧树脂来共同改性丙烯酸酯,经接枝共聚反应得到复合聚合物乳液,经 FTIR、DSC 和 TEM 等表征得到,复合改性后的共聚物为一均相体系,PU 已接枝到丙烯酸酯共聚物分子链上。PUEA 的粘接性、耐高温性、耐水性等性能都有明显提高,当 PU 的加入量为 6% 时,共聚物的综合性能优异;采用化学共聚得到的聚合物乳液的稳定性、粘接性和耐高温性等要优于由物理共混所得到的乳液。但利用此工艺制得的乳液,凝胶量较大,粒径分布较宽,且合成工艺较为复杂,有必要对其合成工艺作进一步改进,同时提高 PUEA 复合乳液的固含量,提高其稳定性,以扩大其应用领域。

参考文献:

- [1] 杨玉昆,吕凤婷.压敏胶制品技术手册[K].北京:化学工业出版社,2004.
YANG Yu-kun,LYU Feng-ting. Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Products and Technology [K]. Beijing: Chemical Industry Press,2004.
- [2] ATHAWALE V D,KULKARNI M A. Preparation and Properties of Urethane/Acrylate Composite by Emulsion Polymerization Technique [J]. Progress in Organic Coatings, 2009,65:392-400.
- [3] LOPEZ Aitziber,DEGRANDI-CONTRAIRE Elise,CANET-TA Elisabetta,et al. Waterborne Polyurethane-acrylic Hybrid Nanoparticles by Miniemulsion Polymerization: Applications in Pressure-sensitive Adhesives [J]. Langmuir, 2011, 27: 3878-3888.
- [4] 王杨勇,胡剑青,郑智贤,等. 软包装用耐水丙烯酸酯胶黏剂乳液的合成研究[J]. 包装工程,2011,32(15):74-78
WANG Yang-yong, HU Jian-qing, ZHENG Zhi-xian, et al. Synthesis of Acrylic Adhesive Emulsion with Waterproof Property for Soft Packaging Sealing [J]. Packaging Engineering, 2011,32(15):74-78.
- [5] 刘春华,方治齐. 环氧树脂改性水性聚氨酯-丙烯酸酯的初步研究[J]. 聚氨酯工业,2000,15(3):21-23.
LIU Chun-hua, FANG Zhi-qi. Primary Study on Waterborne Polyurethane-acrylate Modified with Epoxy Resin [J]. Polyurethane Industry,2000,15(3):21-23.
- [6] LI Min-rui, ZHENG Zhen, LIU Shu-juan, et al. Effect of Prepolyurethane on the Performances of Poly(Acrylates-co-urethane) Copolymer [J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,118:3203 - 3210.
- [7] 贺海量,张旭东,周杰,等. 环氧树脂改性聚氨酯-丙烯酸酯乳液的合成[J]. 热固性树脂,2007,22(1):19-22.
HE Hai-liang, ZHANG Xu-dong, ZHOU Jie, et al. Synthesis of Waterborne Polyurethane-acrylate Modified with Epoxy Resin [J]. Thermosetting Resin,2007,22(1):19-22.
- [8] 李付亚,傅和青,黄洪,等. 软包装塑料膜用多重改性水性聚氨酯胶粘剂的合成[J]. 包装工程,2007,28(12):17-20.
LI Fu-ya, FU He-qing, HUANG Hong, et al. Study on the Synthesis and Properties of Multiple-modified Waterborne Polyurethane Adhesive for Laminated Package Plastics Films [J]. Packaging Engineering,2007,28(12):17-20.
- [9] 王齐,傅和青. 蓖麻油-丙烯酸酯改性的双组分水性聚氨酯胶粘剂研究[J]. 包装工程,2008,29(11):91-94.
WANG Qi, FU He-qing. Study of Modification of Two-component Waterborne Polyurethane Adhesive by Castor Oil and Acrylate [J]. Packaging Engineering,2008,29(11):91-94.
- [10] 黄洪,傅和青,张心亚,等. 丙烯酸酯改性的水性聚氨酯胶粘剂的合成[J]. 包装工程,2006,27(5):93-107.
HUANG Hong, FU He-qing, ZHANG Xin-ya, et al. Synthesis of Aqueous Polyurethane Adhesive Modified by Acrylate [J]. Packaging Engineering,2006,27(5):93-107.
- [11] UDAGAMA Ravindra, DEGRANDI-CONTRAIRE Elise, CRETON Costantino, et al. Synthesis of Acrylic-Polyurethane Hybrid Latexes by Miniemulsion Polymerization and Their Pressure-Sensitive Adhesive Applications [J]. Macromolecules,2011(44):2632-2642.
- [12] XU He-ping, QIU Feng-xian, WANG Ying-ying, et al. Preparation, Mechanical Properties of Waterborne Polyurethane and Crosslinked Polyurethane-acrylate Composite [J]. Journal of Applied Polymer Science,2012(124):958-968.
- [13] 江峰,沈慧芳,陈焕钦. 环氧树脂-水性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的研究[J]. 粘接,2007,28(1):20-23.
JIANG Feng, SHEN Hui-fang, CHEN Huan-qin. Study on Preparation of Aliphatic Water-Based Hybrid Emulsion of Polyurethane-acrylate by Multiple Crosslink Inodination [J]. Adhesion in China,2007,28(1):20-23.
- [14] RÓBERT VABRIK, ISTVÁN CZAJLIK, GÁBOR TÚRY, et al. A Study of Epoxy Resin-acrylated Polyurethane Semi-interpenetrating Polymer Networks [J]. Journal of Applied Polymer Science,1998,(68):111-119.

3 结论

1) 采用次磷酸钠液相还原硝酸银溶液制备纳米银分散液时,还原剂次磷酸钠的用量,反应温度及分散剂的用量对反应过程影响较大,通过精确控制分散剂的添加量,可以提高导电填料的稳定性,避免絮凝现象的产生。

2) 通过对各组分的研究,得出了制备纳米银分散液的最佳工艺条件:在 $n(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})/n(\text{AgNO}_3)$ 为 2.5 : 1, $n(\text{PVP})/n(\text{AgNO}_3)$ 为 1.5 : 1, $n(\text{六偏磷酸钠})/n(\text{AgNO}_3)$ 为 0.007 : 1, 反应温度为 40 °C 条件下,可制得粒度分布在 15 ~ 60 nm 的纳米银分散液。

参考文献:

- [1] 唐宝玲,陈广学,陈奇峰,等. 纳米银导电油墨的研制[J]. 中国印刷与包装研究,2010(2):358-361.
TANG Bao-lin, CHEN Guang-xue, CHEN Qi-feng. Research and Manufacture of Nano-silver Conductive Ink[J]. China Printing and Packaging Study, 2010(3):358-361.
- [2] 纪丽娜,唐晓峰,杨振国. 喷墨印制 PCB 用新型纳米银导电油墨的研发现状及趋势[J]. 印制电路信息,2009(6):26-30.
JI Li-na, TANG Xiao-feng, YANG Zhen-guo. Research and Development Trends of Nano Silver Conductive Ink for Ink-jet Printing of PCB[J]. Printed Circuit Information, 2009(6):26-30.

(上接第 70 页)

- LI Xiao-long, ZHANG Feng-qin, HE Nong-yue, et al. Effects of Different Pretreatment Methods on Performance of Rice Straw Fiber[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(1):7-9.
- [17] 罗雨婷,刘源,黄子发,等. 铝合金超疏水表面的制备和

(上接第 76 页)

- [15] 傅和青,黄洪,张心亚,等. 聚氨酯-环氧树脂-丙烯酸酯杂合分散体的合成[J]. 化工学报,2007,58(2):495-499.
FU He-qing, HUANG Hong, ZHANG Xin-ya, et al. Preparation of Epoxide-Acrylate-Polyurethane Hybrid Dispersions[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(2):495-499.
- [16] LI Min-rui, ZHENG Zhen, LIU Shu-juan, et al. Polyurethane

- [3] 辛秀兰,魏亚娜. 水性油墨的研究进展[J]. 中国印刷与包装研究,2011,3(3):1-8.
XING Xiu-lan, WEI Ya-na. Research Progress of Water-based Ink[J]. China Printing and Packaging Study, 2011, 3(3):1-8.
- [4] 颜梅. 新型水性油墨的研究[D]. 西安:西安理工大学,2006.
YAN Mei. Study on Novel Water-Based Ink[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2006.
- [5] LEE Kwi-jong, JUN Byung-Ho, LEE Yong-I, et al. Metal-nanoparticles and Method for Producing the Same: US, 20070018140[P]. 2007-05-20.
- [6] BAKER C, PRADHAN A, PAKSTIS L, et al. Synthesis and Antibacterial Properties of Silver Nanoparticles[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2005, 5(2):244.
- [7] MERILAMPI S, LAINE-MA T, RUUSKANEN P. The Characterization of Electrically Conductive Silver Ink Patterns on Flexible Substrates[J]. Microelectronics Reliability, 2009, 49(7):782-790.
- [8] 孙红刚. 次磷酸钠液相化学还原法制备纳米银粉的研究[D]. 成都:四川大学,2005.
SUN Hong-gang. Study on the Preparation of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Using Sodium Hypophosphite in Solution[D]. Chengdu: Sichuan University, 2005.
- [9] 李芝华,王炎伟,于倩倩. 正交设计优化纳米银粉制备的研究[J]. 稀有金属材料与工程,2009,38(2):327-330.
LI Zhi-hua, WANG Yan-wei, YU Qian-qian. Synthesis of Nanosized Silver Powder by Orthogonal Design[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(2):327-330.

包装应用探讨[J]. 包装工程,2012,33(7):36-39.

- LUO Yu-ting, LIU Yuan, HUANG Zi-fa, et al. Preparation of Super Hydrophobic Aluminum Alloy Surface and Its Application in Packaging[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7):36-39.

(Urea)/Polyacrylates Interpenetrating Polymer Network (IPN) Adhesives for Low Surface Energy Materials[J]. Polym Adv Technol, 2011.

- [17] LI Min-rui, ZHENG Zhen, LIU Shu-juan, et al. Synthesis and Properties of Poly (Acrylates-Co-Urethane) Adhesives for Low Surface Energy Materials[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2011(31):565-570.