

脱水蓖麻油/环氧大豆油基压敏胶的制备 及结构表征

王 琰, 刘星雨, 刘梦洋, 许盼盼, 闫枫丹, 李 军

(河南工业大学粮油食品学院省部级科研平台, 郑州 450001)

摘要:为促进非食用植物油在压敏胶行业的应用和提高植物油基压敏胶的粘接强度, 首先将马来酸酐通过 Diels - Alder 反应嫁接到脱水蓖麻油制备脱水蓖麻油/马来酸酐加合物(DA 加合物), 再与环氧大豆油通过磷酸催化共聚制备脱水蓖麻油/环氧大豆油基压敏胶。以 180°剥离强度和环形初粘力为评价指标, 优化压敏胶的制备工艺, 并对其表征。结果表明: 脱水蓖麻油/环氧大豆油基压敏胶的最优制备条件为环氧大豆油与 DA 加合物质量比 9:2.5、松香酯添加量 50% (以环氧大豆油质量计)、磷酸添加量 8% (以环氧大豆油质量计)、反应温度 50 °C、反应时间 5 min, 在此条件下压敏胶的 180°剥离强度为 1.798 N/cm, 环形初粘力为 10.845 N; 傅里叶变换红外光谱和核磁共振分析表明, DA 加合物和环氧大豆油在磷酸的催化下有效发生了共聚; 热重和差示扫描量热分析表明, DA 加合物的引入提高了压敏胶的热稳定性, 降低了其玻璃化转变温度。综上, 采用非食用的蓖麻油衍生物制备的植物油基压敏胶具有较强的粘接强度。

关键词:脱水蓖麻油; 环氧大豆油; 马来酸酐; Diels - Alder 反应; 压敏胶

中图分类号: TQ463+.3; TQ645.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-7969(2025)07-0105-07

Preparation of dehydrated castor oils/epoxidized soybean oils - based pressure sensitive adhesive and its characteristics

WANG Yan, LIU Xingyu, LIU Mengyang, XU Panpan,
YAN Fengdan, LI Jun

(Food Engineering Technology Research Center/Key Laboratory of Henan Province,
Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: To promote the application of inedible vegetable oils in pressure sensitive adhesive (PSA) industry and improve the adhesion strengths of vegetable oils - based PSA, maleic anhydride was grafted into dehydrated castor oils by Diels - Alder (DA) reaction to prepare dehydrated castor oils/maleic anhydride adduct (DA adduct), followed by copolymerizing with epoxidized soybean oils (ESO) with phosphoric acid as the catalyst to prepare dehydrated castor oils/ESO - based PSA. With 180° peel strength and loop tack as evaluation indicators, preparation process of PSA was optimized, and its structure and properties were characterized. The results showed that the optimal conditions were mass ratio of ESO to DA adduct 9:2.5, rosin ester dosage 50% (based on the mass of ESO), phosphoric acid dosage 8% (based on the mass of ESO), reaction temperature 50 °C, and reaction time 5 min. Under the optimal

conditions, the 180° peel strength and loop tack of PSA were 1.798 N/cm and 10.845 N, respectively. Fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance analysis showed that DA adduct and ESO copolymerized effectively under the catalysis of phosphoric acid. Thermogravimetric and differential

收稿日期: 2024-06-25; 修回日期: 2025-03-24

基金项目: 河南省留学人员科研择优资助项目(21240013); 河南工业大学粮油食品学院省部级科研平台开放课题项目(GO202306)

作者简介: 王 琰(2003), 男, 在读本科, 食品科学与工程专业(E-mail) wangyan15993346077@163.com。

通信作者: 李 军, 博士(E-mail) lijun1989730@haut.edu.cn。

scanning calorimetry analysis showed that the introduction of DA adduct improved the thermal stability of PSA and lowered its glass transition temperature. In conclusion, a vegetable oils – based PSA with more excellent adhesion properties can be successfully prepared using derivatives of inedible castor oils.

Key words: dehydrated castor oils; epoxidized soybean oils; maleic anhydride; Diels – Alder reaction; pressure sensitive adhesive

压敏胶是一种在较小作用力下即能产生较大粘接力的聚合物物质,其玻璃化转变温度较低,粘贴时流动性较强,且具有较强的黏弹性,在进行剥离操作时其固体性质能够抵抗剥离^[1]。压敏胶还具有价格低廉、使用方便等优点,在工业、农业、交通、医疗、国防和日常生活中均有广泛应用^[2]。

压敏胶按原材料一般可以分为石油基压敏胶和生物基压敏胶。由丙烯酸酯、有机硅、橡胶等石油衍生物制得的压敏胶统称为石油基压敏胶^[3],便利贴和胶带等生活中常见的商品压敏胶绝大多数是丙烯酸酯基及橡胶基压敏胶^[4],然而石化产品具有不可再生性。生物基压敏胶具有原料来源广泛、价格低廉、绿色环保且可再生等优点,正成为研究的热点^[5]。适用于制备压敏胶的可再生材料主要来源于农业,例如多糖、油脂(脂肪酸)、蛋白质(肽和氨基酸)、木质素、单宁酸、天然橡胶^[6],且以植物油基压敏胶研究最为广泛^[7]。

目前,关于植物油基压敏胶的研究主要集中在环氧大豆油(ESO)及其衍生物基压敏胶,如通过ESO与羧酸的聚合^[8]、ESO与磷酸的聚合^[9]、环氧化油酸的聚合^[10]、由ESO直接制备的环氧化脂肪酸混合物的聚合^[11]和丙烯酸化环氧化油酸甲酯的聚合来制备压敏胶^[12]。然而,目前ESO基压敏胶因其聚合结构中极性基团相对较少而存在粘接强度不高的问题,且大豆油作为可食用植物油,大量作为化工原料时,会与人类和动物的食物供应产生竞争。因此,采用非食用植物油并引入较多极性官能团用于制备植物油基压敏胶是可能的研究方向之一。

蓖麻油作为一种非食用油脂^[13],经改性如酯键水解、酯键醇解、双键环氧化、羟基脱水等^[14-16]后,被广泛用作化工原料。以羟基脱水为例,羟基脱水产生的蓖麻油(即脱水蓖麻油)含有大量的二烯键,尤其是包含一定量的共轭二烯键,是很好的干性油^[17-18]。共轭二烯作为二烯体还可以与马来酸酐、马来酰亚胺和丙烯酸酯等亲二烯体通过Diels – Alder(DA)反应进一步引入更多的功能性基团,从而扩展脱水蓖麻油的应用范围。例如,共轭二烯与马来酸酐通过DA反应引入酸酐基团后,可以与环

氧植物油的环氧基团发生聚酯交联反应,从而制备以聚酯型为主的压敏胶。与环氧植物油自聚制备的聚酯型压敏胶相比,聚酯型压敏胶因酯键的极性较大而粘接性能更强。

因此,本文采用脱水蓖麻油与马来酸酐通过DA反应制备脱水蓖麻油/马来酸酐加合物(DA加合物),再将其与ESO共聚制备压敏胶,优化其制备工艺条件,并对其进行表征,分析交联共聚机制,以期为非食用植物油在压敏胶行业的应用和提高植物油基压敏胶的粘接强度提供一定的理论基础和科学借鉴。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

脱水蓖麻油〔酸值(KOH)6.3 mg/g,非共轭亚油酸含量44.63%,共轭亚油酸含量36.78%,蓖麻酸含量10.70%〕,武汉林赛化工有限公司;ESO(环氧值6.23%),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;松香酯,食品级,山东优索化工科技有限公司;异丙醇、无水乙醇、乙醚、乙酸乙酯,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;酚酞,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;马来酸酐、磷酸,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;PET膜(25 μm),苏州东轩塑料制品有限公司;丙酮,分析纯,郑州轩之成化工科技有限公司。

1.1.2 仪器与设备

SHZ – DIII 循环水真空泵,河南佰泽仪器有限公司;DF – 101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;RS – 4 旋片式真空泵,上海树立仪器仪表有限公司;DHC – 1505 – A 低温恒温水槽,上海坤诚科学仪器有限公司;KQ – 300B 超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;XW – 80A 涡旋振荡器,海门市其林贝尔仪器制造有限公司;LT – 1000 多功能材料试验机,济南辰驰试验仪器有限公司;1806F/100 涂布器,广州市盛华实业有限公司;HWS – 100F 智能恒温恒湿箱,宁波普朗特仪器有限公司;ALPHA 傅里叶变换红外光谱仪、Bruker AVANCE III 600M 核磁共振仪,德国布鲁克公司;Q200 差示扫描量热仪、STA 449 F5/F3 Jupiter 热重

分析仪,德国耐驰公司。

1.2 实验方法

1.2.1 脱水蓖麻油/马来酸酐加合物的制备

按质量比 1.2:1 称取一定量的脱水蓖麻油和马来酸酐于 100 mL 单口圆底烧瓶中,在室温搅拌下真空脱气 5 min、充氮 5 min 后采用玻璃磨砂瓶塞密封,将其置于 120 °C 恒温加热磁力搅拌器中以 200 r/min 搅拌反应 3 h,然后采用油泵减压脱除未反应的马来酸酐,最后于真空条件下冷却至室温,即得 DA 加合物。

1.2.2 压敏胶的制备

脱水蓖麻油/ESO 基压敏胶的制备:称取 9 g ESO 和一定量 DA 加合物以及松香酯于 50 mL 离心管中,加入 14.4 mL 乙酸乙酯作为溶剂,并使用涡旋振荡器充分溶解混合物。将混合物置于 0 °C 的低温恒温水槽中冷却至少 20 min,然后向冷却后的混合物中加入一定量磷酸,涡旋振荡 30 s,置于一定温度的超声波清洗器中超声 30 s,重复涡旋振荡和超声操作数次。将反应物以 100 μm 的厚度均匀涂布于乙醇擦拭过的 PET 膜上,然后放入湿度和温度分别为 50% 和 23 °C 的恒温恒湿箱内 24 h,待测。

ESO 基压敏胶的制备:不添加 DA 加合物,其他操作同上。

1.2.3 压敏胶 180°剥离强度和环形初粘力测定

180°剥离强度参考 ASTM D3330/D3330M - 04 (2018) 中的方法 A 测定^[19];环形初粘力参照 ASTM D6195 - 03 (2019) 中的方法 A 测定^[20]。

1.2.4 压敏胶的表征

1.2.4.1 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析

以空气为背景对压敏胶进行扫描,光谱采集范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1} ,扫描 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.2.4.2 热重 (TGA) 分析

将 5 mg 样品放进坩埚内,进行 TGA 测试。测试条件:保护气为氮气,升温范围 20 ~ 850 °C,加热速率 20 °C/min。

1.2.4.3 差示扫描量热 (DSC) 分析

准确称量 5 mg 样品放入密封锅进行 DSC 测试。测试条件:保护气为氮气,流速 50 mL/min,升温速度 10 °C/min,升温范围 -80 ~ 100 °C。

1.2.4.4 核磁共振氢谱 (¹H NMR) 分析

将 0.3 g 压敏胶浸泡于 3 mL 乙酸乙酯溶剂中 4 h,收集该溶液并命名为浸泡液。对于未溶解的胶粘剂固体,用乙酸乙酯冲洗,并在 5 000 r/min 下离心 5 min,重复 3 次,经过氮吹后,收集并命名为浸泡后的胶粘剂固体。

取 10 mg 经过浸泡后的胶粘剂固体或 0.5 mL 浸泡液,用 0.5 mL 的氘代氯仿进行溶解,进行 ¹H NMR 测试。测试条件:频率 600 MHz,使用 5 mm 探针,扫描间隔时间 1 s,扫描次数 32 次。

1.2.5 数据处理

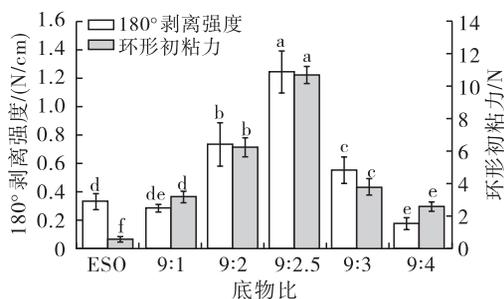
用 SPSS 25.0 对实验数据进行显著性分析,采用 Origin 2021 作图。

2 结果与讨论

2.1 脱水蓖麻油/ESO 基压敏胶制备工艺优化

2.1.1 底物比对压敏胶粘接性能的影响

固定松香酯添加量 50% (以 ESO 质量计)、磷酸添加量 7% (以 ESO 质量计)、反应温度 50 °C 和反应时间 5 min,考察 ESO 与 DA 加合物质量比 (底物比) 对压敏胶粘接性能的影响,结果如图 1 所示。



注:同一指标不同字母表示具有显著差异 ($p < 0.05$)。下同

Note: Different letters for the same indicator represent significant differences ($p < 0.05$). The same below

图1 底物比对压敏胶粘接性能的影响

Fig.1 Effects of substrate ratio on adhesion properties of pressure sensitive adhesive

由图 1 可知,当 DA 加合物添加量增加时,脱水蓖麻油/ESO 基压敏胶的 180°剥离强度和环形初粘力均呈先增加后减小的趋势。当底物比为 9:2.5 时,压敏胶的 180°剥离强度和环形初粘力均达到最大值,分别为 1.246 N/cm 和 10.682 N,且与纯 ESO 基压敏胶 (180°剥离强度 0.330 N/cm,环形初粘力 0.592 N) 相比,其 180°剥离强度提高了约 3 倍,环形初粘力提高了约 17 倍。王贝贝等^[21]研究丙烯酸酯基压敏胶的制备及性能时发现,随着单体浓度的增加,180°剥离强度出现先增加后减小的趋势;陈洁等^[22]在耐溶剂乳液型丙烯酸酯基压敏胶的制备与性能研究中也发现,随着软单体比例的增加,丙烯酸酯基压敏胶的 180°剥离强度与初粘力均呈现先增加后减小的趋势:以上研究结果与本实验大致相同。这是由于当 DA 加合物添加量较小时,ESO 与 DA 加合物之间的聚酯化程度较低,压敏胶聚合物中极性官能团较少,180°剥离强度和环形初粘力也较小;而当 DA 加合物添加过量时,DA 加合物本身空间位阻较大,一定

程度上阻碍了 ESO 的开环聚醚及其与 DA 加合物之间的聚酯化反应,导致 180°剥离强度和环形初粘力较小。因此,采用底物比为 9:2.5 进行后续研究。

2.1.2 磷酸添加量对压敏胶粘接性能的影响

固定底物比 9:2.5、松香酯添加量 50%、反应温度 50℃ 和反应时间 5 min,考察磷酸添加量对压敏胶粘接性能的影响,结果如图 2 所示。

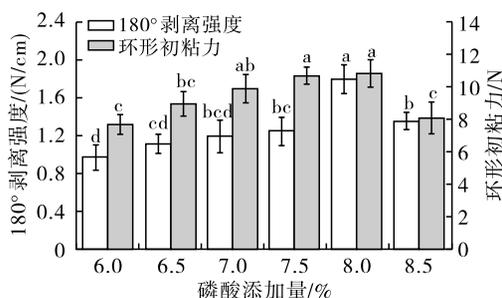


图 2 磷酸添加量对压敏胶粘接性能的影响

Fig. 2 Effects of H_3PO_4 dosage on adhesion properties of pressure sensitive adhesive

由图 2 可知,随着磷酸添加量的增加,压敏胶的 180°剥离强度和环形初粘力均先增加后减小,在磷酸添加量为 8% 时均达到最大值,分别为 1.798 N/cm 和 10.845 N。当磷酸添加量小于 8% 时,体系酸性较低,DA 加合物与 ESO 间的聚酯化程度以及 ESO 本身自聚醚化程度均较低,导致所得压敏胶 180°剥离强度和环形初粘力均较小。因此,提高磷酸添加量,体系酸性提高,聚合程度加大,所得压敏胶粘接性能增加。当磷酸添加量大于 8% 时,体系酸性过高,ESO 与 DA 加合物之间交联过度,分子链内部缠结现象严重,限制了聚合物分子链的活动能力,压敏胶表面的极性官能团大大减少,从而导致其 180°剥离强度和环形初粘力均减小^[23]。因此,采用磷酸添加量为 8% 进行后续研究。

2.1.3 松香酯添加量对压敏胶粘接性能的影响

固定底物比 9:2.5、磷酸添加量 8%、反应温度 50℃ 和反应时间 5 min,考察松香酯添加量对压敏胶粘接性能的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,随着松香酯添加量的增加,压敏胶的 180°剥离强度呈先增加后略微减小的趋势,在松香酯添加量为 50% 时取得最大值,为 1.798 N/cm,而压敏胶的环形初粘力则随着松香酯添加量的增加而不断增加。许玉芝等^[24]在对松香基丙烯酸酯核-壳共聚压敏胶的研制中发现,随着松香酯添加量的增加,压敏胶的 180°剥离强度先增加后减小,与本实验的变化趋势大致相同。本研究中,当松香酯添加量小于 50% 时,随着松香酯添加量的增多,更多的极性官能

团被引入,粘接性能增加。当松香酯添加量大于 50% 时,体系黏度较大,各成分间混合均匀程度降低,且过多的松香酯在一定程度上限制了 DA 加合物和 ESO 间的聚酯化反应,导致 180°剥离强度减小。考虑到实际生产与应用情况,优先比较 180°剥离强度,因此选取松香酯添加量 50% 用于后续研究。

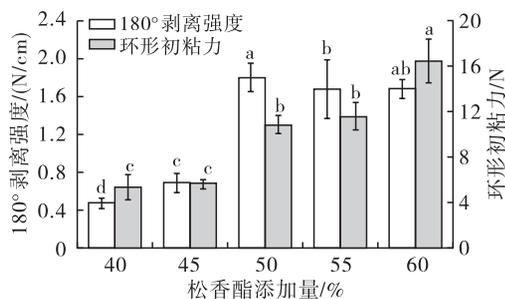


图 3 松香酯添加量对压敏胶粘接性能的影响

Fig. 3 Effects of rosin ester dosage on adhesion properties of pressure sensitive adhesive

2.1.4 反应温度对压敏胶粘接性能的影响

固定底物比 9:2.5、松香酯添加量 50%、磷酸添加量 8%、反应时间 5 min,考察反应温度对压敏胶粘接性能的影响,结果如图 4 所示。

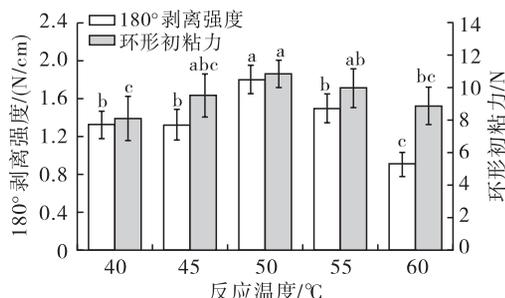


图 4 反应温度对压敏胶粘接性能的影响

Fig. 4 Effects of reaction temperature on adhesion properties of pressure sensitive adhesive

由图 4 可知,随着反应温度的升高,压敏胶的 180°剥离强度和环形初粘力均呈先增后减的趋势,且均在反应温度为 50℃ 时达到最大值,分别为 1.798 N/cm 和 10.845 N。当反应温度低于 50℃ 时,反应体系分子运动较慢,使得内聚程度不够,因此随着反应温度从 40℃ 升高到 50℃,ESO 与 DA 加合物分子的无规则运动速度提高,ESO 开环自聚及与 DA 加合物聚酯化程度提高,压敏胶的内聚能力及其外表面的极性官能团数目增加,导致压敏胶粘接性能变好;当反应温度超过 50℃ 时,压敏胶交联过度,表面极性官能团减少,导致其粘接性能下降。因此,采用反应温度为 50℃ 进行后续研究。

2.1.5 反应时间对压敏胶粘接性能的影响

固定底物比 9:2.5、松香酯添加量 50%、磷酸添

加量 8% 和反应温度 50 ℃, 考察反应时间对压敏胶粘接性能的影响, 结果如图 5 所示。

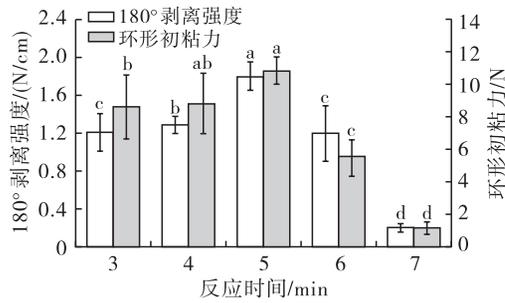


图 5 反应时间对压敏胶粘接性能的影响

Fig. 5 Effects of reaction time on adhesion properties of pressure sensitive adhesive

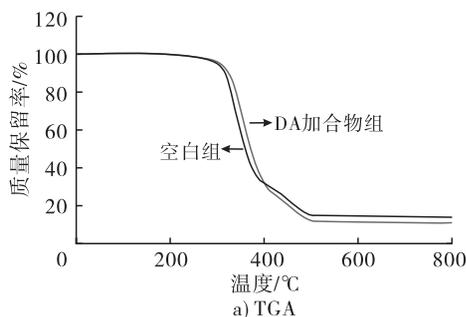
由图 5 可知, 随着反应时间的延长, 压敏胶的 180° 剥离强度和环形初粘力均呈先增加后减小的趋势, 且均在反应时间为 5 min 时达到最大值, 分别为 1.798 N/cm 和 10.845 N。郭普生等^[25] 研究高性能紫外光固化压敏胶制备及性能时发现, 随着光照时间的延长, 紫外固化压敏胶的初粘力和 180° 剥离强度均提高, 在光照时间为 10 s 时该压敏胶粘接性能最好, 继续延长光照时间, 粘接性能开始下降, 与本实验结果趋势大致相同。本研究中, 当反应时间从 3 min 延长到 5 min 时, ESO 开环聚醚及其与 DA 加合物间的聚酯化程度均增加, 环形初粘力和 180° 剥离强度增加; 当反应时间过长时, 压敏胶交联程度过大, 浸润性和流动性变差, 导致其 180° 剥离强度和环形初粘力均减小。因此, 选择反应时间为 5 min。

综上, 脱水蓖麻油/ESO 基压敏胶的最优制备条件为底物比 9:2.5、磷酸添加量 8%、松香酯添加量 50%、反应温度 50 ℃、反应时间 5 min, 在此条件下压敏胶的 180° 剥离强度为 1.798 N/cm, 环形初粘力为 10.845 N。

2.2 压敏胶的表征

2.2.1 FTIR 分析

ESO 基压敏胶(空白组)和脱水蓖麻油/ESO 基



压敏胶(DA 加合物组)的 FTIR 图如图 6 所示。

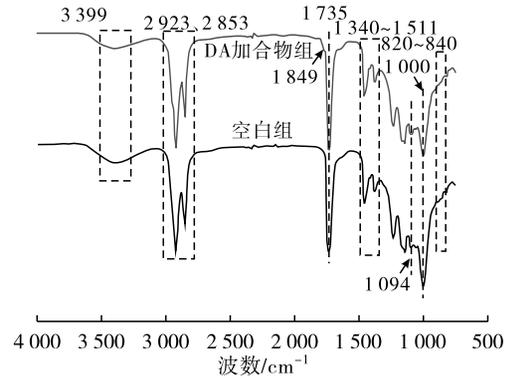


图 6 ESO 基压敏胶与脱水蓖麻油/ESO 基压敏胶的 FTIR 图

Fig. 6 FTIR of ESO - based and dehydrated castor oils/ESO - based pressure sensitive adhesives

如图 6 所示: 3 399 cm^{-1} 处的吸收峰说明 ESO 开环后产生的羟基部分以缔合羟基形式存在^[26]; 2 853 cm^{-1} 和 2 923 cm^{-1} 处属于羧基中的羟基和脂肪链中的甲基和亚甲基共同产生的振动峰, DA 加合物组在 2 853 cm^{-1} 和 2 923 cm^{-1} 处的峰型较空白组的增强, 说明 DA 加合物组引入的极性基团较空白组增加^[27]; DA 加合物组在 1 849 cm^{-1} 处出现较弱的马来酸酐的特征吸收峰^[28]; 1 735 cm^{-1} 处的强吸收单峰是甘油三酯的酯键伸缩振动峰; 1 340 ~ 1 511 cm^{-1} 处是甲基和亚甲基的伸缩振动峰; 1 094 cm^{-1} 处是醚键(C—O—C)非对称伸缩振动吸收峰, 表明压敏胶体系中部分环氧键开环后聚合生成醚; 1 000 cm^{-1} 处是磷酸酯伸缩振动吸收峰, 表明磷酸在起到催化作用的同时, 自身也参与交联聚合反应^[29]; 820 ~ 840 cm^{-1} 的环氧键峰消失, 说明 ESO 发生了开环反应^[30]。

2.2.2 热稳定性分析

ESO 基压敏胶(空白组)和脱水蓖麻油/ESO 基压敏胶(DA 加合物组)的 TGA 图谱和 DSC 图谱如图 7 所示。

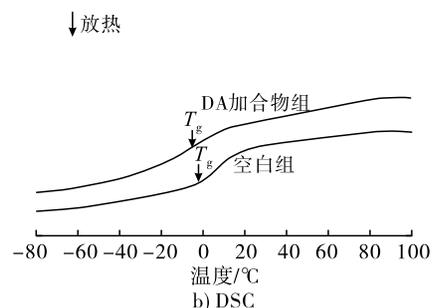


图 7 ESO 基压敏胶与脱水蓖麻油/ESO 基压敏胶的 TGA 和 DSC 图谱

Fig. 7 TGA and DSC curves of ESO - based and dehydrated castor oils/ESO - based pressure sensitive adhesives

由图 7a 可知,两种压敏胶在低于 300 °C 时均具有较好的热稳定性,但随着温度进一步的升高,两种压敏胶均开始逐渐失重。空白组压敏胶的分解温度(以 10% ~ 90% 质量损失计)为 313.5 ~ 488 °C,在 341 °C 时失重速率最大,为 19.64%/min; DA 加合物组的分解温度为 321.6 ~ 497 °C,在 350 °C 时失重速率最大,为 19.24%/min; 500 °C 之后,两种压敏胶均趋于缓慢失重过程。这说明 DA 加合物组压敏胶的整体交联聚合程度较高,热稳定性更好。

由图 7b 可知,空白组压敏胶的玻璃化转变温度

(T_g) 为 -2.79 °C, DA 加合物组压敏胶的玻璃化转变温度为 -5.19 °C。这可能是由于空白组压敏胶中分子主要以聚醚为主且分子链柔韧性较低, DA 加合物组压敏胶具有更多的支链极性基团,使得压敏胶整体的聚合程度较高,且聚合物的分子链更加灵活。

2.2.3 ^1H NMR 分析

ESO 基压敏胶(空白组)和脱水蓖麻油/ESO 基压敏胶(DA 加合物组)的 ^1H NMR 图谱如图 8 所示。

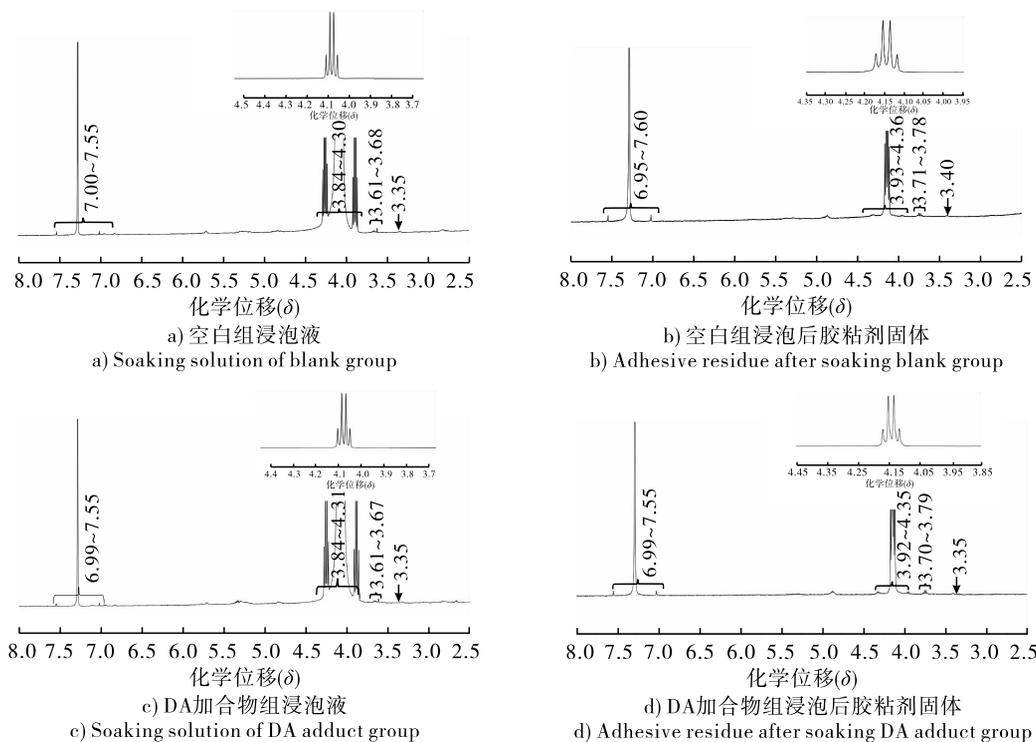


图 8 ESO 基压敏胶与脱水蓖麻油/ESO 基压敏胶的 ^1H NMR 图谱

Fig. 8 ^1H NMR spectra of ESO - based and dehydrated castor oils/ESO - based pressure sensitive adhesives

乙酸乙酯作为浸泡溶剂可以使压敏胶发生溶胀,从而使得压敏胶网络结构中未参与反应的游离态成分溶出而进入溶剂相。通过检测残胶和浸泡液的 ^1H NMR,可以明晰制备压敏胶的原材料成分是以共价交联和(或)游离的形成存在于胶中。如图 8 所示, δ 3.40 处出现羟基氢的特征峰^[31],但其峰强度较弱,说明环氧键开环后主要参与了聚合反应,而以羟基形式存在的较少。 δ 3.61 ~ 3.79 处是醚键(C—O—C)峰^[10],说明环氧化合物开环后进一步聚醚。 δ 4.08 ~ 4.19 处出现四重峰氢的信号^[32],表明磷酸不仅作为酸性催化剂提供质子,还可以参与反应形成聚合物磷酸酯。 δ 6.95 ~ 7.60 的峰可能是松香酯中的苯环氢^[32]。松香酯和磷酸(酯)在浸泡液和残胶中均出现,说明松香酯和磷酸是以部分交联和部分游离的形式存在于压敏胶聚合物中。

3 结论

以 DA 加合物和 ESO 为原料共聚制备压敏胶,以 180°剥离强度和环形初粘力为评价指标,得到最优制备条件为 ESO 与 DA 加合物质量比 9:2.5、松香酯添加量 50% (以 ESO 质量计)、磷酸添加量 8% (以 ESO 质量计)、反应温度 50 °C、反应时间 5 min,在此条件下压敏胶的 180°剥离强度为 1.798 N/cm,环形初粘力为 10.845 N。TGA 和 DSC 分析表明,DA 加合物的引入提高了压敏胶的热稳定性,降低了其玻璃化转变温度。FTIR 和 ^1H NMR 分析表明,DA 加合物和 ESO 在磷酸的催化下有效发生了共聚。

参考文献:

- [1] 宋季轩,陈钺,许甄,等. 可生物降解压敏胶的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2021, 30(3): 62 - 69.

- [2] 鲁道欢, 王斌, 黄月文. 耐高温丙烯酸酯类压敏胶的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2269-2275.
- [3] 袁胥, 周长伟, 王岩, 等. 有机硅压敏胶的研究与应用进展[J]. 中国胶粘剂, 2022, 31(8): 56-61.
- [4] 傅和青, 黄洪, 陈焕钦. 聚丙烯抗氧剂作用机理及其研究[J]. 合成材料老化与应用, 2004, 33(4): 36-39, 52.
- [5] 邝永燕, 陈瑶, 谭婧, 等. 大豆油基压敏胶粘接性能和交联机制研究[J]. 中国胶粘剂, 2022, 31(11): 16-25.
- [6] 李自夏, 冉印. 压敏胶研究综述[J]. 广东化工, 2020, 47(10): 53-54.
- [7] 刘伟, 王钟, 汪钟凯. 植物油脂基压敏胶的研究进展及动态[J]. 生物质化学工程, 2022, 56(1): 47-56.
- [8] LI A, LI K. Pressure-sensitive adhesives based on epoxidized soybean oil and dicarboxylic acids[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2014, 2(8): 2090-2096.
- [9] AHN B K, KRAFT S, WANG D, et al. Thermally stable, transparent, pressure-sensitive adhesives from epoxidized and dihydroxyl soybean oil[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(5): 1839-1843.
- [10] WU Y, LI A, LI K. Pressure sensitive adhesives based on oleic acid[J]. J Am Oil Chem Soc, 2015, 92(1): 111-120.
- [11] LI K C, LI A L. Pressure-sensitive adhesives based on fatty acids; US10030182[P]. 2018-07-24.
- [12] MAASSEN W, MEIER M A R, WILLENBACHER N. Unique adhesive properties of pressure sensitive adhesives from plant oils[J]. Int J Adhes Adhes, 2016, 64: 65-71.
- [13] 潘丽爽, 曹栋, 丁敏. 固体碱氢氧化钡的制备及催化蓖麻油酯交换制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(5): 103-107.
- [14] KUNDURU K R, BASU A, HAIM ZADA M, et al. Castor oil-based biodegradable polyesters[J]. Biomacromolecules, 2015, 16(9): 2572-2587.
- [15] 钟丛杉, 崔建兰, 李艳如, 等. 脱水蓖麻油酸制备新工艺研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(3): 70-73.
- [16] 孙义明, 王福瑶, 梅捷, 等. 蓖麻油的改性及其在水包油型混凝土脱模剂中的应用[J]. 中国油脂, 2020, 45(8): 76-80.
- [17] NEZIHE A, ELIF D, ÖZLEM Y, et al. Microwave heating application to produce dehydrated castor oil[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(1): 398-403.
- [18] MUBOFU E B. Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials[J/OL]. Sustain Chem Process, 2016, 4(1): 11 [2024-06-25]. <https://doi.org/10.1186/s40508-016-0055-8>.
- [19] Standard test method for peel adhesion of pressure-sensitive tape: D3330/D3330M-04[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2018.
- [20] Standard test methods for loop tack: D6195-03[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019.
- [21] 王贝贝, 曹盛, 崔傲, 等. 丙烯酸酯压敏胶的制备及性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2023, 32(10): 48-52, 59.
- [22] 陈洁, 裴克梅. 耐溶剂乳液型丙烯酸酯压敏胶的制备与性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2023, 32(5): 29-33.
- [23] 张洪礼, 王文君, 黄毅萍, 等. 磷酸化环氧大豆油改性水性聚氨酯的制备[J]. 中国皮革, 2020, 49(1): 41-48.
- [24] 许玉芝, 谢晖, 周永红. 松香基丙烯酸酯核-壳共聚压敏胶的研制[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2005, 27(5): 58-61.
- [25] 郭普生, 罗江. 高性能紫外光固化丙烯酸酯压敏胶制备及性能研究[J]. 粘接, 2022, 49(12): 6-11.
- [26] DE KLERK A. Key catalyst types for the efficient refining of Fischer-Tropsch syncrude: Alumina and phosphoric acid[J]. Catalysis, 2011, 23: 1-49.
- [27] 王玲娟, 张辉, 雷华平, 等. 有机化合物波谱解析课程教学改革探讨[J]. 山东化工, 2021, 50(11): 222-223, 225.
- [28] 陈星任, 陈领河, 黄富海, 等. 丙烯酸羟乙酯与马来酸酐的共聚及表征[J]. 高分子通报, 2023(12): 1699-1705.
- [29] LI R J, CHEN L, YAN Z C. Synthesis of trimethylolpropane esters of oleic acid using a multi-SO₃H-functionalized ionic liquid as an efficient catalyst[J]. J Am Oil Chem Soc, 2012, 89(4): 705-711.
- [30] ZHAO S, WANG Z, KANG H, et al. Fully bio-based soybean adhesive in situ cross-linked by interactive network skeleton from plant oil-anchored fiber[J]. Ind Crops Prod, 2018, 122: 366-374.
- [31] 王思宇, 常晶晶, 李艳辉, 等. 非对称轴向卟啉光敏剂的合成及其光动力学性质表征[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2019, 42(6): 117-125.
- [32] 黄旭娟, 刘鹤, 商士斌, 等. 环氧植物油脂的制备及应用研究进展[J]. 生物质化学工程, 2014, 48(4): 45-50.