

PET无卤阻燃绝缘胶带的研制

刘洪乐, 朱东海, 彭晓伟, 马慰栖, 王 明, 张 晖

四川东材科技集团股份有限公司, 四川 绵阳
Email: liuhongle@emtco.cn

收稿日期: 2021年8月2日; 录用日期: 2021年8月17日; 发布日期: 2021年8月24日

摘 要

以丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)、丙烯酸(AA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、烯丙基磷酸二乙酯(DEAP)共聚制得了含磷阻燃丙烯酸预聚树脂, 再添加一定量环三磷腈阻燃剂APPCP制备阻燃丙烯酸压敏胶, 解决了传统单一使用外添加型阻燃剂由于加入量过多而造成压敏胶粘合性能(包括初粘性、剥离强度、持粘性)降低以及聚磷酸铵、氢氧化镁等常用固体阻燃剂不易与丙烯酸压敏胶相容且制成胶黏剂后保质期较短的问题。当DEAP用量为单体总质量10%和APPCP为丙烯酸预聚树脂质量的10%时, 最终制得胶带的粘合性能最优, 燃烧等级可达VTM-0级。

关键词

无卤阻燃, PET胶带, 丙烯酸酯, 烯丙基磷酸二乙酯, 有机磷系阻燃剂

Development of PET Halogen-Free Flame Retardant Insulation Tape

Hongle Liu, Donghai Zhu, Xiaowei Peng, Weixi Ma, Ming Wang, Hui Zhang

Sichuan EM Technology Co. Ltd., Mianyang Sichuan
Email: liuhongle@emtco.cn

Received: Aug. 2nd, 2021; accepted: Aug. 17th, 2021; published: Aug. 24th, 2021

Abstract

The phosphorus flame retardant acrylic prepolymerization resin, based on butyl acrylate (BA), 2-ethylhexyl ester (2-EHA), acrylic acid (AA), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), ethyl methacrylate (EMA), and diethyl allylphosphonate (DEAP) as monomers, which is added to a certain amount of organophosphorous flame retardants (APPCP) so as to produce the flame retardant acrylic pres-

sure sensitive adhesive. This method will solve the problems caused by an extra amount of external added flame retardant, such as degradation of adhesive performance and bad solubility of acrylic pressure sensitive adhesive and solid flame retardant agent like ammonium polyphosphate and magnesium hydroxide as well as a shorter guarantee period of adhesive. When DEAP accounted for 10% of the total mass of monomer and APPCP accounted for 10% of acrylic prepolymerization resin quality, the adhesive tape has an optimal performance, which burning level can reach VTM-0 level.

Keywords

Halogen-Free Flame Retardant, PET Tape, Acrylate, Diethyl Allyl Phosphate, Organophosphorous Flame Retardants

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜具有绝缘性能好, 机械强度高, 耐水、油、化学品性优等特点[1]。丙烯酸压敏胶具有较好的耐高低温、耐久、无有害气体逸出的特性及价格优势, 常常作为制造不干胶材料的首选[2]。由两者制成的胶带产品在电子电器行业有着广泛的应用。普通的PET胶带比较易燃, 存在着火灾危险, 同时燃烧时还会产生烟雾和毒气, 殃及环境, 损害健康[3]。随着社会的发展和科技的进步, 人们对电子电器的防火阻燃等安全无害化要求日益提高, 因此, 要求电子电器中使用的PET胶带要具有很低的可燃性、发烟性和毒害性。

本文采用自制阻燃压敏胶, 以阻燃PET薄膜为基材制备PET阻燃胶带, 阻燃等级可达VTM-0级, 胶带的粘合性能与阻燃性能能够很好的平衡, 另外基材和胶水均不含卤素, 避免了燃烧与加热过程中会释放有害物质, 符合电子电器行业相关法规。PET无卤阻燃绝缘胶带主要作为笔记本电脑标签、手机电池标签和防火电器标签原材料使用[4], 还可用于变压器, 马达, 电容器等各类电机, 电子组件之绝缘包扎。

2. 实验部分

2.1. 主要原料

丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)、丙烯酸(AA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA), 分析纯; 乙酸乙酯(EA)、过氧化苯甲酰(BPO), 分析纯; L-45 (固化剂), 工业级, 余姚市维特胶粘制品有限公司; 烯丙基磷酸二乙酯(DEAP), 工业级, 深圳市飞扬特殊化学品有限公司; APPCP (环三磷腈阻燃剂), 工业级, 四川东材科技集团股份有限公司; 0.05 mm VTM-0级阻燃PET薄膜, 四川东材科技集团股份有限公司。

2.2. 制备含磷阻燃丙烯酸预聚树脂

在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的三口烧瓶中加入 100 g 混合单体(BA、2-EHA、AA、HEA、EMA、DEAP), 100 g EA、2 g BPO 混合搅拌均匀, 在氮气保护下逐渐升温至 75°C~80°C, 进行共聚反应 4~6 h, 停止加热, 再加入 100 g EA 混合搅拌均匀, 冷却至室温, 制得含磷丙烯酸预聚树脂。

2.3. 制备含磷阻燃丙烯酸压敏胶

取上述合成的含磷阻燃丙烯酸预聚树脂 100 g 加入装有搅拌器的反应瓶中, 室温下逐渐加入一定量的 APPCP, 搅拌 0.5 h, 然后依次加入 3g L-45, 一定量的乙酸乙酯, 使得最终溶液的固含量控制在 25% 左右, 搅拌均匀后, 出料, 制得含磷阻燃丙烯酸压敏胶。

2.4. 制备阻燃胶带

取上述合成的含磷阻燃丙烯酸压敏胶 10 g, 利用涂膜器(AFA-II 自动涂膜器, 上海现代环境工程技术有限公司)将其均匀涂于 0.05 mm DFD250 上, 干胶厚度控制在 20~25 微米, 然后放入烘箱 100℃干燥 2 min, 取出, 再利用小型复合机与离型膜复合, 最后放入 40℃烘箱熟化 72 小时。

2.5. 测试与表征

初粘性测定: 按照 GB/T 4852-2002 [5]进行测试, 采用宝大仪器有限公司 PT-6030 型胶带初粘性试验机, 记录钢球从 30°的斜面滚下在测试段内刚好能被胶带粘住的球号;

持粘性测定: 按照 GB/T 4851-2014 [6]进行测试, 采用宝大仪器有限公司 PT-6012 型胶带持粘性试验机, 记录 40℃, 1 h 内胶带产生的位移大小;

180°剥离强度测定: 按照 GB/T 2792-2014 [7]进行测试, 采用宝大仪器有限公司 PT-6086PC 型剥离强度试验机;

燃烧等级: 按 UL-94 标准, 采用昆山阳屹测试仪器有限公司 5402 型水平 - 垂直燃烧试验机。

3. 结果与讨论

3.1. 阻燃剂的选择

大多数含有卤素的阻燃剂可以提供优越的阻燃性, 但其在燃烧与加热过程中会释放有害物质, 威胁人类健康, 为此国际电工委员会出台了针对电子产品的标准 61249-2-21, 该标准要求溴和氯含量各小于 900 PPM, 二者之和小于 1500 PPM, 所以在电子产品中含卤阻燃剂已逐渐地被放弃使用。目前制备无卤阻燃压敏胶的主要方法是向压敏胶中加入多磷酸铵、氢氧化镁等外添加型固体粉末阻燃剂[8] [9], 但是固体粉末阻燃剂存在与液体粘合剂相容性不好的缺点, 在制备时需要进行高速分散和过滤, 另外这种阻燃胶水的保质期较短, 在放置一段时间后固体阻燃剂会发生沉积现象, 还有外添加型阻燃剂如果用量过多会降低压敏胶的粘合性能(包括初粘性、剥离强度、持粘性), 而添加量过少又很难保证其阻燃性能达到较好的效果。本文通过采用含磷阻燃单体 DEAP 与丙烯酸酯类单体共聚合成含磷阻燃丙烯酸预聚树脂, 引入了一定的含磷基团, 在保证胶带具有优良阻燃性能的情况下, 大大降低了外添加型阻燃剂的使用量, 从而使得胶带的粘合性能与阻燃性能能够达到很好的平衡。另外添加型阻燃剂采用了与丙烯酸压敏胶容易相容的环三磷腈阻燃剂 APPCP, 克服了前面提及的现有技术采用固体阻燃剂存在的一些缺点。

3.2. 单体配比对胶带粘合性能的影响

本文重点是考察阻燃单体、阻燃剂的添加量对胶带综合性能的影响, 但首先必须选择一款综合性能较优的丙烯酸酯压敏胶基体树脂, 本文以 EHA 和 BA 为软单体、EMA 为硬单体、AA 和 HEA 为功能单体, EA 为溶剂, 在引发剂 BPO 用量为 2.0%, 理论固含量为 33.3%时, 考察了不同单体配比对胶带粘合性能的影响。由表 1 看出, 保持软单体总量及硬单体、功能单体用量不变时, 提高 BA 在软单体中的含量, 胶带的初粘性有所降低, 但剥离强度有较大提高, 这是因为 2-EHA 相对于 BA 分子链更长并且存在支链, 更利于聚合物链段的活动, 从而对被粘物表面有较好的浸润性能, 所以 2-EHA 的含量较高有利于

提高胶带的初粘性，但是增加 BA 用量可以提高聚合物的玻璃化温度，降低分子柔顺性，增加分子内刚性成分，从而可以提高胶带的剥离强度。另外保持软单体用量及配比不变，减少硬单体用量，同时增加功能单体用量，胶带的剥离强度与初粘性均有明显下降，这是因为硬单体同样可提高聚合物的 Tg，增加分子链刚性，进而提高剥离强度，但功能单体加入量过大，导致分子间的交联度增加，分子量急剧增加，对被粘物表面的浸润性能下降很多，进而导致胶带的初粘性丧失。由于表 1 所列配方中的功能单体均已足量，再添加适量固化剂对胶带进行后续熟化，所以胶带的持粘性能都保持较高水平。综上，配方 2 综合性能最优，被用来作为下面考察含磷单体与阻燃剂用量对胶带阻燃性能及粘合性能影响的基体配方。

Table 1. Effect of monomer ratio on adhesive property of adhesive tape

表 1. 单体比对胶带粘合性能的影响

序号	BA/EHA/EMA/AA/HEA (质量比)	初粘性(球号)	持粘性(mm)	剥离强度(gf/25mm)
1	22.6:52.4:19.8:2.2:3.0	5#	0	968
2	45.3:29.7:19.8:2.2:3.0	4#	0	1526
3	45.3:29.7:15.4:5.2:4.4	2#	0	1320
4	45.3:29.7:10.5:7.8:6.7	0	0	1137

3.3. 含磷单体与阻燃剂用量对胶带阻燃性能及粘合性能的影响

含磷单体与阻燃剂用量对胶带阻燃性能及粘合性能的影响如表 2 所示，其它单体配比采用表 1 中的配方 2。当不添加 APPCP 时，随着 DEAP 用量的增加，胶带的初粘性逐渐较小，剥离强度先增大后减小，当 DEAP 的用量达到 20% 时，胶带失去初粘性，剥离强度也下降较多，持粘性也出现较大位移，这是由于 DEAP 不属于丙烯酸酯类这个体系，对压敏胶的各项性能不能起到像其它单体所具有的调节作用，当过量加入时必然对胶带的粘合性能造成较大影响，但 DEAP 中的磷酸酯结构对胶带的阻燃性能做出了贡献，当 DEAP 用量达到 10% 时，胶带的燃烧等级可达到 VTM-2 级，但过量加入 DEAP 后胶带的阻燃性能并没有明显提高。当不使用 DEAP 参与反应，只采用单一外添加阻燃剂的方式时，随着 APPCP 用量的增加，胶带的初粘性逐渐提高，剥离强度也有增大趋势，但当 APPCP 用量达到 20% 时，胶带的持粘性基本丧失，这是由于 APPCP 的分子量较小，对被粘物表面有很好的浸润性能，从而提高了胶带的初粘性，但同时也降低了压敏胶的内聚力，所以胶带的持粘性能变地很差。APPCP 的阻燃性能比较优良，当用量达到 20% 时，胶带的燃烧等级达到 VTM-0 级。为了使得胶带具有优良阻燃性能的同时，又具有很好的粘合性能，本文采用了先将 DEAP 与丙烯酸酯类单体共聚合合成含磷阻燃丙烯酸预聚树脂，再添加 APPCP 的方法，试验表明，当 DEAP 用量为 10%，APPCP 用量为 10% 时，胶带的初粘性为 6# 球，剥离强度为 1663 gf/25mm，持粘性测试为位移，燃烧等级达到 VTM-0 级，综合性能最优。

Table 2. Effect of phosphorus monomers and flame retardants on the flame retardancy and adhesion of adhesive tape

表 2. 含磷单体与阻燃剂用量对胶带阻燃性能及粘合性能的影响

序号	DEAP	APPCP	初粘性(球号)	剥离强度(gf/25mm)	持粘性(mm)	阻燃性能
1	5%	0	3#	1425	0	未达 VTM-2
2	10%	0	2#	1537	0	VTM-2
3	20%	0	0	1058	10	VTM-2
4	0	5%	4#	1366	0	未达 VTM-2
5	0	10%	6#	1787	0	VTM-2

Continued

6	0	20%	7#	1643	脱落	VTM-0
7	5%	5%	3#	1395	0	未达 VTM-2
8	5%	10%	5#	1555	0	VTM-2
9	10%	5%	4#	1464	0	VTM-2
10	10%	10%	6#	1663	0	VTM-0
11	5%	15%	6#	1598	0.5 mm	VTM-0

注: DEAP 用量指占单体总质量的百分数; APPCP 用量指占含磷丙烯酸预聚树脂质量的百分数。

4. 结语

以 10% 的含磷阻燃单体 DEAP 与丙烯酸酯类单体共聚合成含磷阻燃丙烯酸预聚树脂, 再添加 10% 的易溶于丙烯酸树脂的环三磷腈阻燃剂 APPCP 制备阻燃丙烯酸压敏胶, 涂布 PET 阻燃薄膜制备 PET 无卤阻燃绝缘胶带, 胶带的粘合性能优良, 燃烧等级可达 VTM-0 级。

参考文献

- [1] 冯树铭. PET 薄膜的性能及其改性[J]. 聚酯工业, 2009, 22(1): 15-18.
- [2] 陆彬, 陈建, 陶云峰, 徐燕芬. 溶剂型丙烯酸酯压敏胶的发展现状与前景[J]. 化工文摘, 2008(4): 28-30.
- [3] 李美香, 王虎. 阻燃胶粘剂的研究及其发展[J]. 阻燃材料与技术, 2008(4): 9-11.
- [4] 王礼强, 何敏, 林建. 阻燃多层标签[P]. 中国专利, CN 102131640. 2009-09-10.
- [5] GB/T 4852-2002 压敏胶粘带初粘性试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [6] GB/T 4851-2014 胶粘带持粘性的试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [7] GB/T 2792-2014 胶粘带剥离强度的试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [8] 夏宇正, 张娜, 赵斌, 等. 自交联丙烯酸酯阻燃压敏胶的制备与性能[J]. 现代化工, 2010, 30(3): 40-43.
- [9] 川口健男, 左藤伸司, 福岛优一. 阻燃压敏胶粘带[P]. 中国专利, CN 1515642A. 2004-07-28.