

# 复合薄膜用交联型水性聚氨酯胶粘剂的研制

项尚林, 李莹, 韩徐

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏省南京市 210009)

**摘要:** 通过改变羧基(-COOH)含量、异氰酸酯基(-NCO)与羟基(-OH)的摩尔比(R值)、交联剂用量, 考察了它们对聚氨酯乳液性能及复合薄膜T型剥离强度的影响。结果表明: 粘度随-COOH含量的增大而增大; 随R值的增大先增大后减小, 当R值=1.1时体系粘度最大。R值或-COOH含量发生变化, T型剥离强度也跟着发生改变。并且, 交联剂能起到提高T型剥离强度的作用, 且当交联剂含量为9%最佳。

**关键词:** 水性聚氨酯; T型剥离强度; 交联剂

**中图分类号:** TQ436.5:TQ433.432 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2849(2006)01-0030-03

## 0 前言

水性聚氨酯胶粘剂以水为基本介质, 具有不燃、气味小、不污染环境、节能、操作方便等优点, 已受到人们的普遍重视。然而水性聚氨酯在合成的过程中引入了亲水基团, 使得它的胶层耐水性, 耐热性和光泽性较差, 严重地限制了其使用的范围。近年来利用PU结构的“剪裁”特性和各种改性手段, 对水性PU进行改性, 成了该领域的研究热点。交联改性就是提高PU乳液耐水性和机械强度最有效的改性方法之一<sup>[1-6]</sup>。作者研究了内交联水性聚氨酯的合成工艺及对复合薄膜T型剥离强度和乳液粘度的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

聚酯二元醇( $M_n=2300$ ), 工业级, 金坛胶粘剂厂; 二羟甲基丙酸(DMPA), 工业级, 泰兴市化学二厂; 甲苯二异氰酸酯(TDI), 工业级, 进口; 交联剂, 工业级, 金坛胶粘剂厂; 三乙胺(TEA), 分析纯, 上海亭新化工试剂厂; 丙酮, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

### 1.2 聚合工艺

首先将脱除水分的聚酯二元醇和TDI按一定比例加入到反应器中, 控制反应温度和时间; 第二步加入DMPA、交联剂扩链, 此时需加一定量的丙酮来降低粘度; 第三步加入TEA中和亲水基团-COOH, 反应

一定时间后, 在高速搅拌下滴加去离子水, 最后蒸除丙酮, 即制得内交联型水性聚氨酯乳液。

### 1.3 性能测定

#### 1.3.1 乳液粘度测试

根据GB/T 1723-1993, 用涂-4涂料粘度计测定乳液相对粘度。

#### 1.3.2 乳液稳定性测试

常温稳定性一般可通过离心机加速沉降试验模拟贮存稳定性。把样品放在上海手术器械厂生产的80-2型离心机中以3000r/min的转速离心沉降15min后, 若无沉淀, 则可认为有6个月的贮存稳定期。

#### 1.3.3 T型剥离强度测试

以电晕处理过的BOPET和PE薄膜为基材, 根据GB/T 2791-1995测试T型剥离强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 羧基含量对水性聚氨酯乳液性能的影响

#### 2.1.1 羧基含量对乳液粘度的影响

表1 乳液外观及粘度

乳液代号	COOH/%	粘度/mPa.s	外观
APU1	0.9	16.2	蓝光半透明
APU2	1.1	23.0	蓝光半透明
APU3	1.2	30.0	蓝光浅黄
APU4	1.3	77.5	蓝光浅黄

注: NCO/OH的比值均为1.3, 交联剂含量为9%。

收稿日期: 2005-07-25。

作者简介: 项尚林(1972-), 讲师, 主要研究方向: 环保型胶粘剂的合成与改性研究。

从表1中可以发现随着-COOH含量的增大,水性PU的粘度是逐渐增大的。这是因为水性PU中-COOH含量的增大,导致了亲水性的增大,羧基本身具有自增稠性,另外分散粒子的尺寸越小,数量就越多,导致乳液的粘度上升。

### 2.1.2 不同羧基含量对复合薄膜T型剥离强度的影响

随着羧基含量的增加,复合薄膜的T型剥离强度升高,这是因为随着DMPA的增多,羧基含量也增大,同时聚酯二元醇含量下降,导致TDI含量升高,即氨基酯基含量升高,而此基团具有很强的极性,它能与BOPET和PE薄膜表面的极性基团形成氢键,形成粘接强度较大的接头,从而使T型剥离强度增大,此时的剥离是内聚力的破坏。当DMPA含量增加到一定程度时,硬段含量过高,分子链运动困难反而不利于粘接强度的提高<sup>[7]</sup>。

在本体系中,如图1所示,随-COOH含量增加,T型剥离强度先是增加。当-COOH含量达到1.2%时,粘接强度达到最大值,之后开始下降。

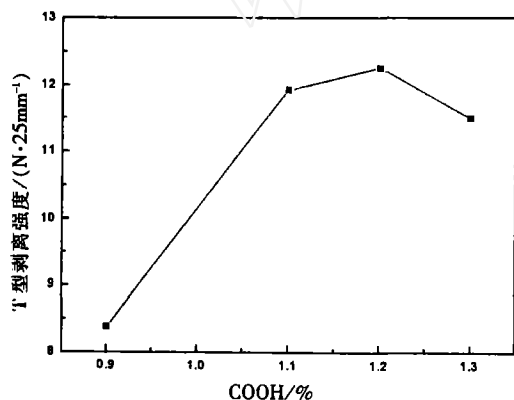


图1 T型剥离强度随COOH含量的变化曲线

## 2.2 R值(NCO/OH的比值)对乳液性能的影响

### 2.2.1 R值对乳液粘度的影响

从表2可以发现随着R值的增大,乳液的粘度逐渐变大,在R=1.1时,粘度达到最大,然后再下降。这可能是因为-NCO较活泼,操作过程中空气中水分和溶剂中的微量水分要消耗部分-NCO。

表2 R值的改变与乳液的粘度变化

乳液代号	R值	粘度/mPa.s	外观
APU5	0.9	8.7	蓝光浅黄
APU6	1.1	22.5	蓝光浅黄
APU7	1.2	20.0	蓝光浅黄
APU8	1.3	18.0	蓝光乳白
APU9	1.4	8.7	乳白

注:COOH%均为1.2%,交联剂含量为9%。

当R值为1.1时接近理论上的等摩尔配比,体系粘度最大。当R比例过高时,由于分子链以一NCO封端,它与水反应,使体系分散性下降,粒径变大,体系粘度也随之下降。

### 2.2.2 R值对T型剥离强度的影响

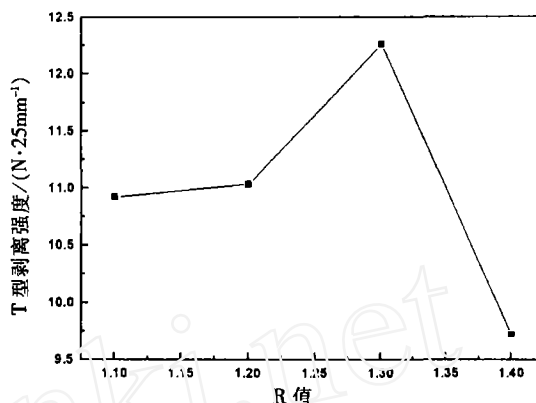


图2 T型剥离强度随R值的变化曲线

从图2可以看出,随着R值的增大,T型剥离强度先增加后减小。引起R值和T剥离强度的这种关系可能是因为随着R值的增大,PU中的硬段含量如氨基甲酸酯键、苯环及脲键含量增大。PU中硬段含量的提高通常使硬度增加、弹性降低,且一般来说,聚氨酯的内聚力和粘接剂亦得到提高,所以在一定范围内T型剥离强度随着R值的增大而逐渐增大;而当R值增加到一定程度时,PU链段中的硬段的含量过高,导致极性基团太多从而约束了聚合物链段的活动和扩散能力,这有可能导致T型剥离强度的下降。

## 2.3 交联剂含量对乳液性能的影响

### 2.3.1 交联剂含量对乳液粘度的影响

由表3可看出随着交联剂含量的增加乳液的粘度有小幅度的增加,但乳液的颜色加深。

表3 不同交联剂含量对乳液粘度的影响

乳液代号	交联剂含量/%	粘度/mPa.s	外观
APU10	0	12.5	蓝光半透明
APU11	4	14.3	蓝光半透明
APU12	9	18.0	蓝光浅黄
APU13	15	18.5	蓝光浅黄

### 2.3.2 交联剂含量对T型剥离强度的影响

由图3可看出,T型剥离强度随着交联剂用量的增加而小幅度增大,但是图中曲线出现一峰值,并非单纯的增加,当交联剂用量为9%时达到最大值,随后增加交联剂的用量,T型剥离强度反而下降,这是因为交联剂的引入,使聚氨酯形成适度的网状结构的缘故。但交联剂含量不能过高,否则会

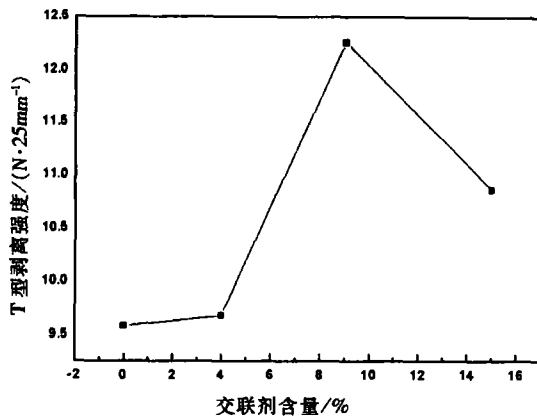


图3 T型剥离强度随交联剂含量的变化曲线

导致内聚力过大反而不利于T型剥离强度的提高。因此在本体系中,交联剂含量9%为最佳用量,其粘接强度最好。

### 3 结论

(1)交联型水性聚氨酯乳液的粘度随-COOH含量的增大而增大;随R值的增大先增大后减小,当R值=1.1时体系粘度最大;随着交联剂含量的增加乳液的粘度有小幅度的增加。

(2)R值或-COOH含量发生变化,T型剥离强度也跟着发生改变;并且,交联剂能提高水性聚氨酯胶粘剂的T型剥离强度,且当交联剂含量为9%最佳。

### 参考文献

- [1] 王博,陈瑞珠. 聚酯型水性聚氨酯的交联对T剥离强度的影响[J]. 中国胶粘剂,2004,13(3):26-28
- [2] 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
- [3] 胡剑青,涂伟萍,夏正斌. 有机硅改性丙烯酸聚氨酯杂合水分散体的合成研究[J]. 化工进展,2004,23(5):436-540
- [4] 王金平,贾梦秋. 丙烯酸树脂交联改性水性聚氨酯乳液[J]. 北京化工大学学报,2004,31(5):60-63
- [5] 王平华,伍胜利,刘春华. 水性聚氨酯的改性研究[J]. 聚氨酯工业,2004,19(5):26-29
- [5] CHATTOPADHYAY D K,SREEDHAR B,RAJU K V. Effect of chain extender on phase mixing and coating properties of polyurethane ureas [J]. Ind.Eng.Chem.Res. 2005,44(6):1772-1779
- [7] 傅明源,孙酣经. 聚氨酯弹性体及其应用[M]. 第二版,北京:化学工业出版社,1999

## Study on modified crosslinking aqueous polyurethane adhesives for film

XIANG Shang-lin, LI Yin, HAN Xu

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** The effects of the content of carboxyl(COOH), the molar ratio of -NCO and -OH(R value) and the content of crosslinking agent on the properties of aqueous polyurethane (PU) and T peel strength were discussed in this article. It was found that the viscosity of aqueous PU increased with -COOH increasing; with the R value increasing, the viscosity of aqueous PU first increased then diminished. When R value was 1.1, the viscosity was biggest, T peel strength was also changed by changing the content of -COOH or R value. Moreover, the cross linker and T peel strength was discussed and it was found that T peel strength increased, and the appropriate content of cross linking agent was 9%.

**Keywords:** aqueous polyurethane; T peel strength; Crosslinking agent

#### 环氧万能胶

北京德辉新型建筑材料有限公司研制成功环保万能胶,该胶以环氧树脂为基材,因不含苯、甲苯、二甲苯而具环保性,同时还具有价格优势,是可替代传统溶剂型万能胶的新产品。其最大优点是配方科学、工艺先进、性能优异、粘接强度高、施工简便、用途广泛等优势。该胶粘度小,该环氧万能胶为200~500MPa,耐寒好,-30度也不分层,流动性良好,对高纬度地区冬季储运和施工带来很大方便,含胶量在40%左右。

(谭京生)

#### 环氧树脂超低温胶粘剂

由北京航空航天大学发明的“一种环氧树脂超低温胶粘剂”,受到业界关注。环氧树脂超低温胶粘剂是一种应用广泛的新产品,该发明涉及的这种胶粘剂,主要组分为环氧树脂、混合固化剂、填料和添加剂,其中混合固化剂包含质量百分比为10%~90%的聚醚胺和10%~90%的芳香胺。该胶粘剂可在60℃下固化,在-269℃至室温的温度范围内粘接强度超过18MPa,最高可达33MPa,在140℃时,粘接强度仍可达到20MPa,耐冷热冲击性能好,可在-269℃~140℃广泛温度范围内使用。

(谭京生)