

合成条件对单组分水性聚氨酯胶粘剂性能的影响

潘亚文, 梁嘉君, 项尚林, 杨娟, 陈贤益

(南京工业大学, 南京 210009)

摘要: 研究了合成条件对单组分水性聚氨酯胶粘剂性能的影响, 并对聚氨酯乳液做了红外分析。结果表明, 内加交联剂 A 和 B 与水性聚氨酯乳液发生了交联反应, 从而提高了水性聚氨酯胶粘剂的粘接强度, 两者混合使用效果较佳。聚酯聚醚多元醇复配能提高水性聚氨酯的综合性能, 当羧基含量为 1.2% (质量分数)、NCO/OH 比值 (摩尔比) 为 1.3 时, 水性聚氨酯胶粘剂粘接性能较好。适量加入小分子扩链剂双酚 A 或丁二醇, 可提高水性聚氨酯胶粘剂的硬度和粘接强度, 降低其吸水率。

关键词: 水性聚氨酯; 扩链剂; 交联剂; T 剥离强度

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2007)02-0010-04

Effect of Synthesis Conditions on the Performance of Single Component Waterborne Polyurethane Adhesives

PAN Ya-wen, LIANG Jia-jun, XIANG Shang-lin, YANG Juan, CHEN Xian-yi

(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Single component waterborne polyurethane adhesives were synthesized and the effect of the reaction conditions on the performance of the adhesives was also investigated. The results indicated that crosslinking agents A and B can react with waterborne polyurethane, therefore strengthening T-style peel strength of the polyurethane adhesives, which was confirmed by Fourier Transform Infrared Spectroscopic (FTIR) analysis. The polyurethane prepared by the mixture of polyesterdiol and polyetherdiol showed enhanced comprehensive performance. When the mole ratio of isocyanato NCO to hydroxyl OH was controlled at 1.3, and the content of carboxyl COOH 1.2 (wt %), the polyurethane emulsion with good appearance and excellent performance was obtained. The addition of appropriate amount of either bisphenol A or butanediol to the reaction system can increase T-style peel strength and hardness, and decrease water absorption of the polyurethane adhesives.

Key words: waterborne polyurethane; chain extender; crosslinker; T-style peel strength

聚氨酯 (PU) 胶粘剂已广泛应用于纸塑粘合、塑塑粘合、铝塑粘合等包装材料领域。出于保护环境的需要, 世界上 PU 胶粘剂正逐步由溶剂型转向水基型^[1-2]。虽然水性聚氨酯胶粘剂具有众多的优点, 但在粘接强度上仍然与溶剂型聚氨酯有一定差距。聚酯型 PU 比聚醚型 PU 具有更高的硬度和强度^[3], 一般聚酯型聚氨酯胶粘剂有较强的粘接强度。而聚醚型 PU, 由于醚基易于旋转, 有较好的柔顺性和低温性能, 初粘性较佳。我们曾探讨水性聚氨酯-聚丙烯酸酯乳液在塑料凹版水性油墨中的应用^[4-5], 文中拟研究合成条件对单组分水性聚氨酯胶粘剂性能的影响, 以便通过改进工艺和配方, 使单组分水性聚氨酯胶粘剂性能得到提高。

1 实验

1.1 主要实验原料

聚酯多元醇 ($M_n = 2556$)、聚醚多元醇 ($M_n = 1187$)、甲苯二异氰酸酯: 工业级, 昆山市冠宝化学有限公司; 1,4-丁二醇 (BDO): 工业品, 扬中化工厂; 双酚 A: 工业品, 昆山市冠宝化学有限公司; 丙酮: 分析纯, 上海化学试剂有限公司; 二羟甲基丙酸 (DMPA): 工业品, 泰兴市化学二厂; 三乙胺 (TEA): 分析纯, 上海亭新化学试剂厂。内加交联剂 A: 分析纯, 南京曙光化工厂; 内加交联剂 B: 分析纯, 昆山市冠宝化学有限公司。催化剂: 二月桂酸二丁基锡, 分析纯, 市售产品。

收稿日期: 2006-12-05

作者简介: 潘亚文 (1982-), 江苏扬州人, 硕士研究生, 主攻高分子材料。

通讯作者: 陈贤益, 男, 教授, 博士生导师。

1.2 PU乳液的制备

水性聚氨酯乳液的基本配方为羧基含量 1.2% (质量分数), NCO/OH 比值 (摩尔比) 1.3, 双酚 A 含量 10% (质量分数), 聚酯/聚醚 2:1 (mol/mol)。典型的 PU 乳液的制备过程如下。先将脱除水分的聚酯多元醇 (38.55g)、聚醚多元醇 (30.42g)、二羟甲基丙酸 (DMPA) (2.23g) 和双酚 A (1.03g) 加入到反应器中, 同时加入 TDI (14.01g), 搅拌升温至 80, 加入适量的催化剂, 保温反应。3h 后加入内加交联剂 B (0.11g), 在 80 下继续反应 1h。然后加入一定量丙酮并使反应体系降温至 30, 加入内加交联剂 A (0.57g)。继续反应 1h 后加入三乙胺 (TEA) (1.69g) 进行中和反应, 15min 后在高速搅拌下滴加去离子水 (139.40g), 得到乳状水性聚氨酯胶粘剂 (PU 乳液)。

1.3 复合薄膜的制备

把制得乳液均匀涂于经电晕处理的塑料薄膜表面 (6~7g/m²), 粘接基材为 PET/PE, 晾干或烘干后压合, 制得复合薄膜。

1.4 分析测试方法

1.4.1 乳液性能测试

乳液粘度测试: 根据国标 GB 1723-79, 采用涂-4 粘度计 (NDJ-5, 上海天平仪器厂) 测量。

1.4.2 胶膜性能测试

吸水率测试: 将待测的胶膜裁成 3cm × 3cm 的小块 (厚度约 2mm), 称量 m_1 , 放入自来水中浸泡 24h 后取出, 用滤纸吸干表面水分, 称量 m_2 , 按下式计算吸水率:

$$\text{吸水率} = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100\%$$

胶膜硬度测试: 根据国标 GB 531-76, 即橡胶邵尔 A 型硬度试验方法, 测试胶膜硬度。

1.4.3 复合薄膜 T 型剥离强度测试

将所得的复合薄膜裁剪成 200mm × 25mm 的试样, 根据国标 GB/T 2791-1995 用 SANS 微机控制电子万能测试机 (CMT5254, 深圳新三思计量技术有限公司) 测试 T 型剥离强度。

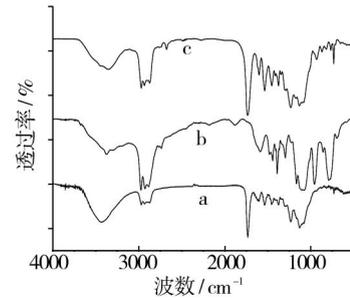
1.4.4 PU、内加交联剂及其复合体系的结构测试

采用涂膜法将 PU、内加交联剂及其复合体系待测样品涂于 KB 盐片上烘干成膜后, 对其结构作红外光谱 (VECTOR22, 德国 BRUKER 公司) 测试和分析, 分辨率为 2cm⁻¹, 扫描次数: 16。

2 结果与讨论

2.1 水性聚氨酯乳液的表征

采用红外光谱法对所合成的水性聚氨酯进行了表征 (见图 1、2)。在图 1 中, a 为未加交联剂时所得水性聚氨酯乳液的红外光谱图。可以看出, 3400cm⁻¹ 附近大而宽的吸收带以及 1535~1555cm⁻¹ 处为 —NH 的特征峰, 1715cm⁻¹ 附近出现了很强的 C=O 伸缩振动峰。1130cm⁻¹ 为 C—O—C 的伸缩振动峰。图 1a 说明该高聚物为水性聚氨酯。图 1b 为内加交联剂 A 的红外光谱图, 在 1600~1580cm⁻¹ 处有一个宽的弱峰, 是内加



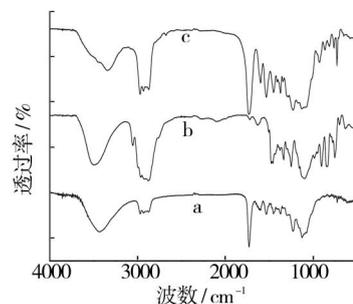
a—未加交联剂的水性聚氨酯; b—内加交联剂 A;
c—加入 9.0% (摩尔分数) 内加交联剂 A 改性的水性聚氨酯

图 1 内加交联剂 A 和水性聚氨酯的红外光谱图

Fig 1 FTIR spectra of waterborne polyurethane with crosslinker A

交联剂 A 中 —NH₂ 基团的特征吸收峰, 在 1130~1000cm⁻¹ 范围内有强峰, 此为 Si—O 基团的特征吸收峰。图 1c 为加入占反应体系中过量的 NCO 的 9% (摩尔分数) 的内加交联剂 A 改性所得的水性聚氨酯的谱图。比较图 1a 和 1c 可知, c 中基团 —NH (1530cm⁻¹ 附近)、C=O (1715cm⁻¹) 和 C—O—C、Si—O (1130~1000cm⁻¹) 的吸收强度明显增强, 这表明体系中内加交联剂 A 和水性聚氨酯发生了化学反应以及随后的水解交联反应。

图 2 为内加交联剂 B 及其改性的水性聚氨酯的红外光谱图。图 2a 为未加交联剂的水性聚氨酯乳液的红外光谱图。图 2b 为内加交联剂 B 的红外光谱图, 3500cm⁻¹ 处为 —OH 的振动



a—未加交联剂的水性聚氨酯; b—内加交联剂 B;
c—加入 3.0% (摩尔分数) 内加交联剂 B 改性的水性聚氨酯

图 2 内加交联剂 B 和水性聚氨酯的红外光谱图

Fig 2 FTIR spectra of waterborne polyurethane with crosslinker B

吸收峰, 832cm⁻¹ 为环氧基团特征峰。图 2c 为经占反应体系中过量的 NCO 的 3.0% (摩尔分数) 的内加交联剂 B 改性后的水性聚氨酯的谱图, 图中 1535~1555cm⁻¹ 处 —NH 和 1715cm⁻¹ 处 C=O 的特征峰面积均有明显增大, 这是由于 PU 中的 —NCO 基团与内加交联剂 B 中的 —OH 发生反应, 生成 —NH—COO— 所致, 而 832cm⁻¹ 处环氧基团特征峰消失, 说明环氧基团发生了开环反应。

2.2 内加交联剂对水性聚氨酯性能的影响

在制备水性 PU 时可以在反应过程中加入不同的交联剂

以对 PU 乳液加以改性。加入不同交联剂的 PU 乳液对 PET/PE 复合膜的 T 型剥离强度的影响见表 1。表中交联剂的百分加入量为交联剂所占与 —OH 反应完全后剩余的 —NCO 的摩尔百分数。水性聚氨酯胶粘剂的粘接性能明显提高的原因,在于内交联剂与水性聚氨酯乳液发生了交联反应,使得水性聚氨酯胶粘剂的分子量明显增加,从而增加了体系的内聚力和界面作用力,所以复合膜的 T 剥离强度明显增加,粘接的破坏类型相应发生了转变。这已由样品的 FTIR 分析得到了证明(见 2.1 水性聚氨酯乳液的表征)。有趣的是,2 种交联剂混合使用时,所得乳液不仅具有良好的储存稳定性,其粘接性能较 2 种交联剂单独使用时略好,见表 1。

表 1 加入不同交联剂的 PU 乳液对 PET/PE 复合膜的 T 型剥离强度的影响

Tab. 1 Effect of polyurethane adhesives with different crosslinkers on T style peel strength of PET/PE films

交联剂类型	未加交联剂	内加交联剂 A 9.0 % (摩尔分数)	内加交联剂 B 3.0 % (摩尔分数)	内加交联剂 A 7.0 % (摩尔分数) + 内加交联剂 B 1.0 % (摩尔分数)
T 剥离强度 / (N · (25mm) ⁻¹)	2.70	3.62	3.27	4.31
破坏类型	粘附破坏	内聚破坏	内聚破坏	内聚破坏

2.3 聚酯聚醚多元醇的配比对水性聚氨酯性能的影响

表 2 为聚酯聚醚多元醇的配比对水性聚氨酯胶膜性能的影响。可以看出,以纯聚醚多元醇为原料的水性聚氨酯胶膜硬度较小,加入聚酯多元醇,涂膜的硬度增加,涂膜也由粘手到不粘手,这主要是由于聚酯链段中的酯键相对于聚醚链段中的醚键极性要强,酯基和氨基甲酸酯基形成的氢键能力比较大,因此聚酯比例大的聚氨酯硬度高。由于酯键易于水解,因此聚醚型水性聚氨酯耐水性比聚酯的好,随着聚酯含量的增多,其耐水性下降,吸水率升高。

表 2 聚酯聚醚多元醇的配比对水性聚氨酯胶膜性能的影响

Tab. 2 Effect of the ratio of polyesterdiol to polyetherdiol on the performance of waterborne polyurethane

聚酯 / 聚醚 (mL / mL)	涂膜干燥性	邵氏硬度 / A	吸水率 / %
全聚醚	干燥	19.3	12.8
2 / 1	干燥	19.9	8.6
1 / 1	干燥	19.6	5.1
1 / 2	有点粘	18.8	6.0
全聚酯	仍然很粘,发白	10.3	4.6

聚酯聚醚多元醇比例对 PET/PE 复合薄膜 T 剥离强度的影响,见表 3。随着聚酯多元醇比例的升高,复合薄膜的 T 剥离强度逐渐增强,这是由于酯键的极性大于醚键,因而与极性基材的粘附力更强,所以聚酯型 PU 对 PET/PE 复合薄膜的粘

表 3 聚酯聚醚多元醇比例对 PET/PE 复合薄膜 T 剥离强度的影响
Tab. 3 Effect of the ratio of polyesterdiol to polyetherdiol on the T style peel strength of PET/PE films

聚酯 / 聚醚 (mL / mL)	全聚酯	2 / 1	全聚醚
T 剥离强度 / (N · (25mm) ⁻¹)	5.81	4.90	3.82
破坏类型	内聚破坏	内聚破坏	粘附破坏

合能力大于聚醚型 PU。而聚醚多元醇的加入能够改善 PU 的初粘力和低温性能,但加入后会降低粘接强度,因此选择聚酯聚醚多元醇比例应考虑 PU 胶粘剂的综合性能。

2.4 NCO/OH 值 (摩尔比) 对 PET/PE 复合薄膜 T 剥离强度的影响

图 3 为 NCO/OH 值 (摩尔比) 对 PET/PE 复合薄膜 T 剥离强度的影响。由图 3 可知,当 NCO/OH 值 (摩尔比) 增大时,复合薄膜的 T 剥离强度先呈增大趋势而后随着 NCO/OH 值 (摩尔比) 的进一步增加而减小。这主要是由于理论上当 NCO /

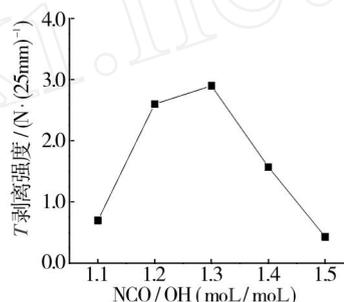


图 3 NCO/OH 值 (摩尔比) 对 PET/PE 复合薄膜 T 剥离强度的影响
Fig 3 Effect of NCO/OH (mole ratio) on T-style peel strength of PET/PE films

OH 值 (摩尔比) 为 1 时,水性聚氨酯的分子量最大,其粘接性能最好。但在实际操作中,由于 —NCO 较为活泼,空气中水分和溶剂中微量水分要消耗掉一部分 —NCO,所以当 —NCO 稍过量时复合薄膜 T 剥离强度呈上升趋势。但当 —NCO 含量远高于 —OH 含量时,水性聚氨酯的分子量又开始下降,同时由于分子链以 —NCO 封端,与水反应,使体系分散性下降,其粘接性能呈下降趋势^[6]。图 3 表明,在我们的实验条件下,在 NCO/OH 值 (摩尔比) 约为 1.3 时,T 剥离强度当为最好。

2.5 羧基含量对 PET/PE 复合薄膜 T 剥离强度的影响

图 4 为复合薄膜 T 剥离强度随 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]$ 质量分数值

的变化情况。当羧基含量增加,极性基团增多,同时羧基侧基与主链中供氢基团的氢键作用也增加,内聚力和粘接力增强。但羧基含量过多,硬段含量过高,分子链运动困难则不利于粘接强度的提高^[7]。

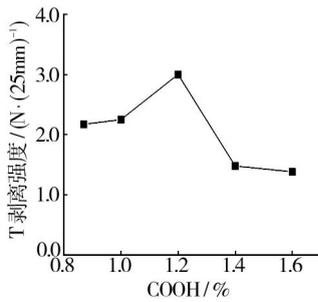
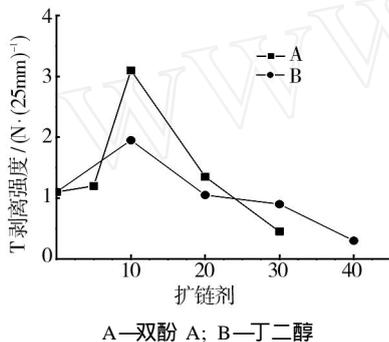


图 4 羧基含量对复合薄膜 T剥离强度的影响

Fig 4 Effect of the content of COOH on T-style peel strength of PET/PE films

2.6 小分子扩链剂对水性聚氨酯性能的影响

图 5给出了小分子扩链剂双酚 A 和丁二醇的加入量对 PET/PE复合薄膜 T剥离强度的影响结果。由图 5可以看出,随着扩链剂含量的增加,T剥离强度相应增大。但当扩链剂的含量超过一定值后 T剥离强度趋于减小。小分子扩链剂的加入使硬段结构比例增加^[8],极性增强,T剥离强度增大。当小分子扩链剂过多,水性聚氨酯分子量下降,粘接性能也随之下降。此外,比较双酚 A 和丁二醇对复合薄膜的 T剥离强度的影响,可以看出,在最佳值的范围内双酚 A 较丁二醇稍好。因此可选取双酚 A 作为扩链剂加入水性聚氨酯。



A—双酚 A; B—丁二醇

图 5 扩链剂加入量对 PET/PE复合薄膜 T剥离强度的影响

Fig 5 Effect of the amount of chain extenders on T-style peel strength of PET/PE films

表 4 列出双酚 A 加入量对 PU 乳液及其胶膜性能的影响。作为小分子扩链剂,双酚 A 的加入给链段带入苯环,有助于形成聚氨酯的硬段结构,提高水性聚氨酯的硬度。图中乳液粘度随着双酚 A 用量增加而略有降低,这主要因为双酚 A 的分子量远小于聚酯和聚醚,扩链剂增加,得到的预聚体分子量降低,粘度下降^[9]。

表 4 双酚 A 加入量对 PU 乳液及其胶膜性能的影响

Tab. 4 Effect of the content of bisphenol A on the performance of waterborne PU and its films

双酚 A 加入量	0%	5%	10%	20%	30%
粘度 / s	14.8	13.7	13.5	12.9	12.5
邵氏硬度 / A	8.5	9.8	15.0	17.8	20.8
吸水率 / %	13.0	12.8	6.0	6.4	-

3 结 语

(1) 内加交联剂 A 和 B 与水性聚氨酯发生交联反应,提高了水性聚氨酯胶粘剂的粘接强度。2 种交联剂混合使用时,效果较佳。(2) 聚酯型 PU 有较好的粘接强度,而聚醚型 PU 有较好的低温性能、耐水性和初粘性,在选择聚酯聚醚多元醇的比例时应考虑水性聚氨酯胶粘剂的综合性能。(3) 控制 NCO/OH 比值(摩尔比)为 1.3,羧基含量 1.2% (质量分数),能够得到粘接性能较好的水性聚氨酯乳液。(4) 适量加入小分子扩链剂双酚 A 或丁二醇可提高水性聚氨酯胶粘剂的硬度和粘接强度,降低其吸水率性能。

参考文献:

[1] BLANK Wemer J, TRAMONTANO Valentino J. Properties of Crosslinked Polyurethane Dispersions [J]. Progress in Crystal Growth and Characterization, 1996, (27): 1.

[2] NOBLE K L. Waterborne Polyurethane [J]. Progress in Organic Coating, 1997, (32): 131.

[3] 谭晓玲, 泉云, 等. 软段对水性聚氨酯结构与性能的影响 [J]. 功能高分子学报, 2004, 17(2): 235.

[4] 蔡栋宇, 项尚林, 刘荣榕, 等. 丙烯酸酯对水性聚氨酯乳液及其塑料凹版油墨的性能的影响 [J]. 包装工程, 2006, 27(3): 10.

[5] 蔡栋宇, 项尚林, 陈贤益, 等. 以聚氨酯-聚丙烯酸酯乳液为连接料的塑料凹版水性油墨的研制 [J]. 包装工程, 2005, 26(3): 22.

[6] 黄建颖, 胡巧玲, 方征平. 聚醚和聚酯型水型聚氨酯胶粘剂的制备及性能的比较 [J]. 胶体与聚合物, 2002, 20(1): 7.

[7] 胡津昕, 孙多先. 软段含羧基的水性聚氨酯贮存稳定性研究 [J]. 中国塑料, 2002, 16(10): 33.

[8] 韩朝晖, 王一中, 余鼎声. 扩链剂对水性聚氨酯乳液的影响 [J]. 北京化工大学学报, 2001, 28(1): 48.

[9] 郝广杰, 张邦华, 等. 扩链剂对水性聚氨酯树脂性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(2): 148.

(上接第 9 页)

存的光线的透过率而起到延长食品货架寿命的作用是有较大意义的。

参考文献:

[1] 曾人泉. 塑料加工助剂 [M]. 北京: 中国物资出版社, 1997.

[2] 张蕾. 包装材料透光性对油炸食品氧化酸败的影响 [J]. 包装工程, 2004, 25(1): 47 - 48.

[3] 张逸珍. 动力学方法在谷物食品储存期预测上的应用 [J]. 食品科学, 1996, (17).

[4] GACHTER R, MULLER H. 塑料添加剂手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.