

多羟基化合物改性聚氨酯胶黏剂的制备与应用

杨燕, 沈一丁, 赖小娟, 王磊, 李刚辉

(陕西科技大学教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 采用预聚体合成法, 以二羟甲基丙酸(DMPA)、葡萄糖(PG)为亲水扩链剂和交联剂制备一种水性聚氨酯预聚体, 再将羧基丁苯胶乳(CSBL)水乳液与去离子水混合均匀进行乳化, 制得固含量高达50%的水性聚氨酯(WPU)胶黏剂。利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对胶膜结构进行表征, 证实葡萄糖已引入聚氨酯主链。热失重分析表明, PG改性后的聚氨酯胶膜热稳定性增强。研究了PG用量对胶黏剂的T-剥离强度和固化时间的影响。随着PG用量的增加, T-剥离强度逐渐增强, 当PG质量分数从0%增加到4.68%时, T-剥离强度由57.3 N/(2.5 cm)上升至116.1 N/(2.5 cm), 相同处理温度下聚氨酯胶液的固化时间缩短。

关键词: 水性聚氨酯; 胶黏剂; 多羟基化合物; 葡萄糖; 结构

中图分类号: TQ433.4+32

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)01-0043-03

Synthesis and application of polyurethane modified by hydroxyl compound

YANG Yan, SHEN Yi-ding, LAI Xiao-juan, WANG Lei, LI Gang-hui

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry of the Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Waterborne polyurethane prepolymer is synthesized by a prepolymer process using dimethylol propionic acid (DMPA) and glucose as hydrophilic agent and crosslinking agent, respectively, and the waterborne polyurethane adhesive (WPU) emulsion with solid content of 50% is obtained when emulsified with the mixture of carboxy styrene-butadiene latex (CSBL) and deionized water. The structure of films is confirmed by means of FTIR. The test results indicate that the glucose is introduced into the main chain of polyurethane. TG analysis indicates that the thermal stability of WPU films modified with glucose can be improved. The effect of the glucose content on the final T-peel strength and curing time of the WPU adhesive are studied. The results show that when glucose content increases from 0% to 4.68%, the final T-peel strength increases from 57.3 N/(2.5 cm) to 116.1 N/(2.5 cm), and the curing time of WPU samples decreases with increasing glucose content at the same treating temperature.

Key words: waterborne polyurethane; adhesive; hydroxyl compound; glucose; structure

以水为分散介质的聚氨酯胶黏剂, 既具有良好的综合性能, 又具有无污染、运输安全、工作环境好等特点^[1-2], 将成为未来胶黏剂市场的主流。然而水性聚氨酯(WPU)胶黏剂存在干燥速度慢、初黏力小和耐水性差等缺点。国内外研究人员做了大量的相关工作, 采用多种方法对聚氨酯进行改性^[3-5], 取得了相当多的成果, 但在提高黏结强度方面仍需进一步提高。合成高固含量的产品是提高初黏力和加快干燥速度的主要途径, 引进高活性基团形成有效的化学交联能增强耐水性。笔者采用产量丰富、价格低廉的天然多羟基化合物葡萄糖作为内交联剂引入聚氨酯分子主链上, 形成多点交联, 具有更高的反应活性。将去离子水与羧基丁苯胶乳液加入反应体系进行乳化。羧基丁苯胶既增强了乳化效果, 又对WPU进行物理改性, 制得固含量达50%的双重改性的WPU胶黏剂, 该胶黏剂具有干燥速度快、黏结强

度大等优点, 使WPU胶黏剂综合性能显著提高。

1 实验部分

1.1 主要原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 工业级, 进口; 聚己内酯二醇(PCL1000), 工业级, 进口; DMPA, 工业级, 江苏红都化工有限公司; 纯葡萄糖(PG), 食品级, 芜湖市秦氏糖业有限公司; 三乙胺(TEA), 分析纯, 天津市红岩化学试剂厂; N-甲基吡咯烷酮(NMP), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 二月桂酸二丁基锡, 化学纯, 天津市福晨化学试剂厂; 羧基丁苯胶乳(CSBL), 山东神州冠威国际贸易有限公司。

1.2 WPU胶黏剂的合成及胶膜制备

在三口烧瓶中加入PCL1000, 升温至120℃, 真空脱水2 h。然后在氮气保护下, 加入IPDI、催化剂(二月桂酸二丁基锡), 80℃反应一段时间后, 降温

收稿日期: 2010-09-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(20876093, 50973057); 陕西省自然科学基金项目(2010JQ6013, 2009JQ6003)

作者简介: 杨燕(1984-), 女, 硕士生, yanzi84321@163.com; 沈一丁(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事精细高分子、有机高分子功能材料等研究, 通讯联系人, ydshen@sust.edu.cn。

至 70℃,加入计量的 DMPA、PG 反应一段时间,降温至 40℃ 以下,加入三乙胺成盐,最后将已配制好的羧基丁苯胶乳液缓慢加入反应体系中,高速搅拌下制得一系列高固含量的改性聚氨酯胶黏剂。各样品编号以及配方参数见表 1。

表 1 各样品编号以及配方参数

样品	$n(\text{NCO}):$	$w(\text{COOH})/$	$w(\text{PG})/$	$m(\text{PU}):$
	$n(\text{OH})$	%	%	$m(\text{CSBL})$
PU0	1.25	1.5	0.00	2:1
PU1	1.25	1.5	2.01	2:1
PU2	1.25	1.5	3.69	2:1
PU3	1.25	1.5	4.23	2:1
PU4	1.25	1.5	4.68	2:1
PU5	1.25	1.5	5.31	2:1

称取一定量的乳液倒入聚四氟乙烯模板上,室温静置 4~5 天,自然风干,再放入烘箱于 50℃ 下烘 24 h 后,取出放入干燥器中保存待用。

1.3 表征与测试

采用德国 BRUKER 公司傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 测试水性聚氨酯胶膜的结构;采用德国 Netzsch TG-209 F1 热失重分析仪 (TG) 测试热性能;采用日本理学 Rigaku D/max-2200pc 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试膜的 X 射线衍射,实验条件: $\text{CuK}\alpha$, 40 kV \times 40 mA, 扫描速度 16°/min, 采样宽度 0.02°;将制得的胶黏剂均匀涂抹在皮革-羊皮革表面(羊皮革 200 mm \times 25 mm),放入鼓风烘箱,60℃ 烘 10 min 后取出,对齐黏结,用一定的压力热压合 3 min,室温放 24 h,用 GOTECHAI-700S 型拉力试验机以 100 mm/min 的拉伸速度测试;固化时间测试按参考文献[6]进行。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为改性前后 WPU 胶膜的 FTIR 图。按照预期目标,期望含有多个羟基的葡萄糖作为内交联剂与异氰酸酯基发生反应,使聚氨酯得到交联改性,红外分析如下:PG 谱线中 3 395、3 320、3 264 cm^{-1} 处出现强而宽的吸收峰,是 PG 中羟基的缔合伸缩振

动吸收峰。PU1 谱线与 PG 谱线相比,3 369 cm^{-1} 的吸收峰明显减弱,说明 PG 以交联剂的形式接到聚氨酯分子链上。图 1 中,PU0、PU1 谱线中 3 369 cm^{-1} 处都有较弱的吸收峰,是体系中 $-\text{NH}-\text{COO}$ 中 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰;2 922 ~ 2 865 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}$ 伸缩振动吸收峰;PU0、PU1 谱线在 2 270 cm^{-1} 处均未见 $-\text{NCO}$ 吸收峰,说明各体系中 $-\text{NCO}$ 均完全反应。由图 1 亦可得,PU0、PU1 两条谱线均在 1 730 cm^{-1} 出现较强的吸收峰是体系中 $-\text{NCO}$ 和 $-\text{OH}$ 反应生成了氨基甲酸酯基中 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,证明 IPDI 与 PCL1000 反应良好,与 PU0 谱线相比,PU1 谱线在 1 730 cm^{-1} 的吸收峰有所增强,认为是 PG 中的 $-\text{CH}=\text{O}$ 与氨基甲酸酯基的 $-\text{C}=\text{O}$ 的叠加吸收振动峰,证实了 PG 以交联剂的形式链接到 WPU 大分子上。分析结果表明,PG 中的 $-\text{OH}$ 与 $-\text{NCO}$ 发生了反应,即葡萄糖已通过化学反应引入聚氨酯主链。

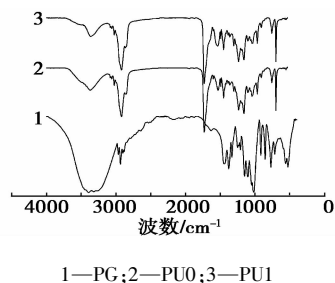


图 1 水性聚氨酯的 FTIR 谱图

2.2 葡萄糖用量对胶膜热稳定性的影响

如图 2 所示,失重率相同的情况下,随着 PG 含量的增加,热分解温度升高。一方面,WPU 由软段

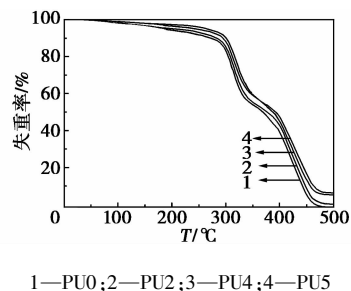


图 2 聚氨酯膜的热失重曲线

(上接第 42 页)

参考文献

[1] 陈和平. 有机原料[J]. 石油化工快报, 2008(11): 7-10.
[2] 赵志芳, 李凤艳, 赵天波, 等. 钴和镍对 $\text{MoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加氢精制催化剂活性的影响[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(5): 12-14.

[3] 李翠清, 李凤艳, 孙桂大, 等. 助剂镍/钴对磷化钨催化剂加氢精制性能的影响[J]. 分子催化, 2005, 19(1): 22-26.
[4] 吕文辉, 刘兴海, 刘冬妍, 等. 铁、钴或镍助剂促进的 Ag/SiO_2 催化剂上气相催化合成 3-甲基咪唑[J]. 催化学报, 2009, 30(12): 1287-1290.
[5] 郑美凤, 扈玉广, 乔志萍, 等. 含重稀土氧化物的顺酐催化剂及其应用: 中国, 94107337. 8[P]. 1995-08-16. ■

和硬段组成,葡萄糖作为多羟基化合物嵌入聚氨酯主链构成硬段,使得聚氨酯硬段含量增加,预聚体乳化后,剩余的一NCO与 H_2O 反应生成了部分脲键($-NH-CO-NH-$)以及分子间或分子内氢键作用,使WPU胶膜的热稳定性提高;另一方面,随着PG用量的增加,葡萄糖与聚氨酯主链产生的交联点增多,体系交联度增大,分子链间形成复杂的交联网状结构,耐热性增强,促使WPU热分解温度明显升高。

2.3 T-剥离强度和固化时间的测试

通过加入CSBL制备了一系列不同用量葡萄糖改性、固含量达50%的WPU胶黏剂乳液。考察了PG用量对最终剥离强度和固化时间的影响,测试数据见图3和表2。

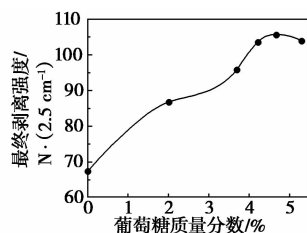


图3 葡萄糖用量对最终剥离强度的影响

表2 葡萄糖用量对WPU胶黏剂固化时间的影响

样品	固化时间/min					
	30℃	50℃	70℃	90℃	100℃	120℃
PU0	97.5	64.5	36.5	21.0	16.5	12.0
PU1	92.5	62.0	31.5	19.0	15.0	10.5
PU2	90.0	60.5	27.0	17.5	13.5	9.5
PU3	87.0	57.0	22.5	15.0	12.5	7.0
PU4	83.5	52.0	19.0	14.0	10.0	5.5
PU5	79.0	50.5	15.0	12.5	8.0	4.0

由图3看出,葡萄糖的加入增强了胶黏剂的最终黏结强度。未改性时,最终剥离强度为 $67.3 N/(2.5 \text{ cm})$,当葡萄糖质量分数从2.01%增大到4.68%时,最终剥离强度从 $86.7 N/(2.5 \text{ cm})$ 提高到 $105.5 N/(2.5 \text{ cm})$ 。由于聚氨酯是通过单体聚合反应而生成的链状分子,再由这些链状分子形成无规分布的交联点,两交联点之间的链,即交联网链。聚氨酯体系交联度越大,亦即交联网链数越多。随着PG用量的增加,体系的交联度增加,交联点密度增大,交联网链数越多,从而提高了黏结效果。测试发现,当PG质量分数达5.31%时,黏结强度有所下降。这是由于多余的PG容易结晶,使胶膜变脆,

黏结强度下降。

胶黏剂固化过程的实质是随着胶液中水分的挥发胶液浓度逐渐增大,胶液与基材之间的黏结力度增大,最后达到一定强度,所以测试环境温度、湿度、基材极性大小等因素直接影响固化速度。从表2可以得出,相同固化温度下,随着PG用量的增加,固化时间逐渐缩短;相同试样,随着固化温度升高,固化时间亦明显缩短,温度影响较显著。在实际应用中,固化温度不宜过高或过低,温度过高,固化时间会急剧缩短,但是可能造成胶黏剂表面迅速交联、成膜,使部分水和溶剂包裹在膜内部,挥发不完全,黏结强度降低。温度过低,溶剂挥发速度慢,影响生产效率。因此,在实际生产中,通过改变温度来调节固化速度,提高黏结效果和生产效率。

3 结语

①采用葡萄糖作交联剂,通过FTIR分析,证实了葡萄糖已引入聚氨酯主链。②TG结果表明,随着PG含量的增多,WPU胶膜的热稳定性增强。③随着PG用量增加,T-剥离强度增强,当PG质量分数从0.00%增加到4.68%时,T-剥离强度由 $57.3 N/(2.5 \text{ cm})$ 上升至 $116.1 N/(2.5 \text{ cm})$,相同处理温度下聚氨酯胶液的固化时间缩短,则葡萄糖的最佳质量分数为4.68%。

参考文献

- [1] Jeon H T, Jang M K, Kima B K. Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane-silica hybrids using sol-gel process [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2007 (302): 559-567.
- [2] Madbouly S A, Otaigbe J U, Nanda A K. Thermal-induced simultaneous liquid-liquid phase separation and liquid-solid transition in aqueous polyurethane dispersions [J]. Polymer, 2005 (46): 10897-10907.
- [3] Li C, Su C. Latex interpenetrating networks based on polyurethane, polyacrylate and epoxy resin [J]. Prog Org Coat, 2004, 49: 252-258.
- [4] 花兴艳,王源升,赵培仲,等. 聚氨酯/环氧树脂互穿网络半硬泡沫的热稳定性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25 (10): 113-116.
- [5] 黄洪,傅和青,邓艳文,等. 环氧树脂与丙烯酸酯复合改性水性聚氨酯的合成研究 [J]. 高等化学工程学报, 2006, 20 (4): 583-587.
- [6] 成丰,向玲,于剑坤,等. 鞋用水性聚氨酯的制备及表征 [J]. 高分子学报, 2009, 9 (9): 929-934. ■