

聚氨酯胶粘剂的制备、性能及其交联改性研究*

杨冬亚¹, 邱凤仙, 曹国荣², 吕杰¹

(1 江苏大学化学化工学院, 镇江 212013; 2 江苏大学理学院, 镇江 212013)

摘要 以聚醚多元醇 (GE210)、1,4-丁二醇和甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI) 等为原料, 以聚酯多元醇 (P210) 为交联剂, 合成了具有不同异氰酸酯指数 (R 值) 的线型和交联型两类溶剂型聚氨酯胶粘剂。通过红外谱图 (FT-IR) 表征了聚氨酯的结构, 测定了所合成的聚氨酯胶粘剂的物理性能及其对皮革基材的粘接性能。结果表明, 线型聚氨酯胶粘剂对皮革具有较强的粘接强度, 且随着异氰酸酯指数的增加, 粘接强度逐渐增强。加入交联剂后, 随 R 值增大, 胶粘剂的粘接强度也逐渐增大。在相同 R 值的情况下, 交联型聚氨酯胶粘剂比线型聚氨酯胶粘剂的粘接强度有较大幅度的提高。

关键词 聚氨酯 胶粘剂 粘接强度 交联剂

Preparation and Characterization of Polyurethane Adhesives and Their Crosslinking Modification

YANG Dongya¹, QIU Fengxian¹, CAO Guorong², LV Jie¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013; 2 Faculty of Science, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

Abstract The solvent polyurethane adhesives based on polyether polyol (GE210), toluene diisocyanate (TDI), polyester polyol crosslinking agent (P210) and 1,4-butanediol are prepared in this article. Their structures are characterized by FT-IR. The physical properties of these polyurethane samples with different ratio of NCO/OH and chain extender are further measured. The results indicate that all the monomers are exhausted after certain time. The polyurethane adhesives possess good binding strength to leather, which enhances with the increasing of the isocyanate index. Meanwhile, the binding strength of crosslinked polyurethane adhesives is better than that of the linear adhesives.

Key words polyurethane, adhesive, binding strength, crosslinking agent

聚氨酯是一种含软链段和硬链段的嵌段共聚物, 软段由低聚物多元醇 (通常是聚醚或聚酯二醇) 组成, 硬段由多异氰酸酯或其与小分子的扩链剂组成^[1,2]。胶粘剂因具有卓越的低温性能、较高的粘接强度、优良的柔韧性和耐水、耐油性等, 被广泛应用于制鞋工业、磁带工业, 在复合薄膜、人造革、陶瓷和织物等的粘接方面亦被大量使用。我国已是世界第一产鞋大国, 约占全球产量的 50%, 据不完全统计, 中国胶粘鞋年产量约 20 亿双, 全国制鞋行业胶粘剂年需求量占合成胶粘剂年消耗量的 10% 左右, 聚氨酯胶粘剂的使用受到了厂家的广泛青睐^[3-5]。但在这方面, 国内起步较晚, 虽然有一些单位研制并生产鞋用聚氨酯胶粘剂, 但各项性能指标并不能令用户满意, 而绝大部分高性能鞋用聚氨酯胶粘剂依然全部依赖进口。

本文合成了一系列不同 R 值, 不同软段, 不同分子量聚氨酯胶粘剂样品, 测试了聚氨酯胶粘剂的物理性能及粘接强度, 对结构与性能之间的关系进行了讨论。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI), 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 聚氧化丙烯二元醇 (GE210) 羟值: 56mgKOH/g, 工业纯, 上海高桥石化厂生产 (使用前在 100~120 °C 下真空干燥 2 小时); P210, 自制, 羟值: 210mgKOH/g; 1,4-丁二醇 (BDO), 化学纯, 上海化学试剂厂生产; 二丁基二月桂酸锡 (T-12), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; NDJ-9S 型数显粘度计, 上海天平仪器厂; 美国 Nicolet

公司 ATAVAR360 型傅立叶变换红外 (FT-IR) 分析测试仪 (KBr 压片法)。

1.2 溶剂型聚氨酯的合成

称取一定量的 GE210 (或 P210) 放入四口烧瓶中, 加一定量丁酮, 升温到 40 °C, 加一定量 TDI, 1 滴 T-12, 缓慢升温到 65 °C, 保温搅拌 3hr, 再补加 2 滴 T-12 (若体系黏度过大, 可补加丁酮)。再在 65 °C 下反应 1hr, 然后降温到 40 °C, 将一定量的 1,4-丁二醇溶解在一定量丙酮中, 缓慢加入反应体系中。保温搅拌 40min, 得到溶剂型聚氨酯。改变 R 值以及扩链剂的种类, 制备不同结构的聚氨酯胶粘剂。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

以 KBr 压片法进行红外分析 1~4 号样品的红外谱图列于图 1 中。从谱图中可看出, 在每个样品红外谱图中对应于异氰酸根伸缩振动的 2270cm⁻¹ 处没有出现吸收峰, 表明异氰酸酯单体已反应完全。同时, 在每个样品 1730cm⁻¹ 处均出现了很强的吸收峰, 对应于氨基甲酸酯中羰基 (C=O) 的伸缩振动峰, 由此可以证明所合成的产物为具有氨基酯键的聚氨酯胶粘剂。

2.2 线型聚氨酯胶粘剂样品物理性能研究

2.2.1 不同聚氨酯胶粘剂样品的固含量测定

固含量测试: 滴加少量胶粘剂于表面皿上并测试质量; 放入烘箱内烘干, 测试质量, 待质量差为 0.0002 克时, 即为干燥后质量。计算公式为:

*江苏省高校自然科学基金 (05KJB150016); 江苏大学高级人才基金 (06JDG015)

杨冬亚: 女, 1973 年生, 讲师 邱凤仙, 联系人 Tel: 0511-2159861 E-mail: fxqi@chem@163.com

$$\text{固含量} = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} \times 100\%$$

其中, W_0 ——表面皿的质量; W_1 ——烘干前样品和表面皿的质量; W_2 ——烘干后样品和表面皿的质量。对样品的测试结果见表 1。由固含量数据可以看出, 对于不同异氰酸指数的样品, 固含量相差很大, 说明样品固含量不仅与加入体系中的单体用量有关, 而且与加入的溶剂的量有关。同时由于产品的固含量会直接影响到其溶液的粘度大小, 进而影响可施工性, 因此应当控制其固含量。综合考虑, 应选择固含量在 30~50% 为宜。

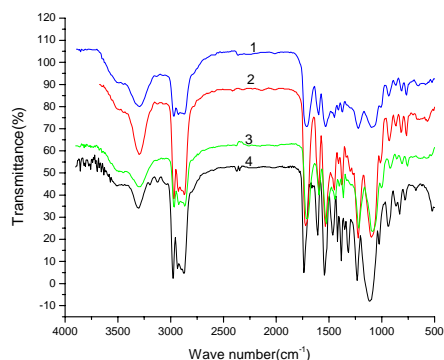


图 1 不同样品的红外光谱图

2.2.2 不同聚氨酯胶粘剂样品的粘度测定

用 NDJ—9S 型数显粘度计在恒定转速下测定样品的粘度, 结果见表 1。由表看出, 对于不同扩链剂的聚氨酯样品, 随着异氰酸指数 R 的增加, 样品的粘度逐渐增大。这主要是 R 值增加时, 导致聚氨酯大分子结构中硬段含量的增加, 极性较强的氨基羰基和脲基含量增加, 使其大分子间的内聚力增强, 引起分子间力增大, 体系的粘度增加。以乙二醇为扩链剂的聚氨酯胶粘剂的粘度均大于以丁二醇为扩链剂, 也是由于前者形成的大分子结构中内聚能较大的缘故。

2.2.2 聚氨酯胶粘剂力学性能研究

粘接强度用自制拉力机测定, 样品制备方法为: 将溶剂型聚氨酯胶粘剂均匀涂敷在一定规格的皮革材料上, 用丙酮或底涂剂擦拭一遍, 然后均匀涂胶两遍, 于 70~80 的烘箱中待溶剂挥发完毕, 贴合加压后测试, 结果见表 1。

表 1 线型聚氨酯胶粘剂样品的性能

样品	R 值	扩链剂	固含量 %	粘度 (Pa·s)	粘接强度 (105Pa)
1	1.5	乙二醇	64.75	3.044	1.38
2	2.0	乙二醇	51.79	0.086	4.34
3	2.5	乙二醇	62.56	0.716	4.81
4	3.0	乙二醇	48.67	0.718	5.47
5	3.5	乙二醇	54.62	0.736	6.02
6	6.0	乙二醇	17.83	1.514	4.65
7	4.0	1,4-丁二醇	26.21	0.290	6.83
8	4.5	1,4-丁二醇	29.70	0.324	6.54
9	5.0	1,4-丁二醇	23.42	0.341	5.22
10	5.5	1,4-丁二醇	25.54	0.406	4.82

高性能鞋用聚氨酯胶粘剂主要包括两个方面: 方便鞋用胶粘剂的力学性能和可操作性。从合成方面来讲, 应该选择结晶速度快、结晶度高的聚酯多元醇作为软链段, 以提高胶粘剂的内聚强度和剥离强度。同时由于聚氨酯分子内氨基甲酸酯基团的存在, 使其形成胶膜时具有一定的内聚强度, 而且胶膜具有较高的极性, 易于和材质形成化学结合和物理吸附。另外调整聚氨酯的软硬段比例和异氰酸酯指数(R)值也有助于提高其粘结后的力学性能。本文从调整异氰酸酯指数(R)值和扩链剂两个方面进行实验探讨。由表 1 可以看出, 异氰酸酯指数 R 对胶粘剂力学性能有较大影响: 随 R 值增大, 胶粘剂的粘接强度逐渐增大。由于 R 值过小时, 胶粘剂内聚强度较小, 达不到制鞋业的要求; 但是当 R 值过大时, 由于极性基团太多会约束聚合物链端的活动和扩散能力, 反而会降低粘接力。

2.3 交联型聚氨酯胶粘剂样品物理性能研究

为了提高聚氨酯的机械性能、耐溶剂性及耐热性等性能, 需进行交联改性。合成 PU 的主要原料是多元醇、多异氰酸酯和扩链剂, 只要其中任何一个组分被三官能度以上的原料全部或部分代替, 就能得到有一定支化度或交联度的聚氨酯。为了防止在反应过程中产生凝胶, 使反应易于控制, 且粘结时不能在常温下形成连续的膜, 必须将亲水单体的用量与高聚物的交联度调整到最优点。本文采用三官能度聚醚多元醇制备了具有不同交联度的溶剂型聚氨酯胶粘剂, 其溶液的物理性能和粘接性能如表 2 所示。

表 2 交联型聚氨酯胶粘剂的性能

样品	R 值	GE-21 mol	p-210 mol	扩链剂	固含量 %	粘度 Pa·s	粘接强度 105Pa
11	2.5	0.02	0.00625	乙二醇	48.67	9.726	7.66
12	3.0	0.02	0.00625	乙二醇	29.57	1.416	9.59
13	3.5	0.02	0.00625	乙二醇	50.66	1.535	10.26

2.3.1 不同交联型聚氨酯胶粘剂样品的固含量和粘度测定

交联型聚氨酯样品的固含量和粘度结果见表 2。可看出, 当 R 值为 2.5 时, 交联型聚氨酯溶液的粘度最大, 主要与其分子量较大有关。对照表 1 和表 2, 交联型聚氨酯胶粘剂的粘度高, 这也是由于形成交联结构后分子间内聚力增大, 使分子运动的粘滞效应增强, 导致粘度增大。

2.3.2 交联型聚氨酯胶粘剂力学性能研究

同法测定交联型聚氨酯胶粘剂力学性能(粘接强度)用自制拉力机, 结果见表 2。可以看出, 加入交联剂后, 异氰酸酯指数 R 对交联型聚氨酯胶粘剂力学性能也有较大影响。随 R 值增大, 胶粘剂的粘接强度逐渐增大。对照表 1 和表 2, 在 R 值和扩链剂相同的情况下, 交联型聚氨酯胶粘剂比线型聚氨酯胶粘剂的粘接强度大。

3 结论

分别制备了线型和具有部分交联剂结构的溶剂型聚氨酯胶粘剂, 考察了其对皮革的粘接性能。结果表明, 所有的聚氨酯胶粘剂对皮革均具有较强的粘接强度, 且随着异氰酸酯指数的增加, 粘接强度逐渐增强。加入交联剂后, 在 R 值和扩

链剂相同的情况下,交联型聚氨酯胶粘剂比线型聚氨酯胶粘剂的粘接强度大。

参考文献

- 1 吴全才. 嵌段改性聚氨酯胶粘剂. 石油化工高等学校学报,2003,16(3):34-37,50
- 2 何方岳,吕亚萍. 新型摩丝成膜物—聚氨酯改性丙酸酯类聚合物的制备. 日用化学工业, 2003,33(2):127
- 3 李绍雄,刘益军. 聚氨酯胶粘剂. 北京:化学工业出版社,1998. 251
- 4 翁汉元. 聚氨酯胶粘剂最新进展. 精细与专用化学品,1999,6:19
- 5 操建华,张洪涛. 聚氨酯胶粘剂的研究进展. 中国胶粘剂,2002, 11:46