

混合多元醇对无溶剂聚氨酯覆膜胶性能的影响

陈双莲, 陈广学, 陈奇峰, 贾春江, 王青

(华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

摘要:以聚己二酸-1,4-丁二醇酯(PBA)、植物油多元醇、异弗尔酮二异氰酸酯(IPDI)和小分子多元醇为主要原料,制备了一种双组分无溶剂型聚氨酯胶粘剂。研究了双组分的配比 R' 和混合多元醇组分对聚氨酯胶粘剂固化速率、固化后胶膜的热稳定性和吸水率的影响,并测试了覆膜样品的T剥离强度。结果表明:当双组分配比 $R'=1.3$ 时,胶粘剂综合性能最佳;添加小分子多元醇并不能提高胶粘剂的固化速率和耐热性,但能显著改善胶粘剂的粘结性能,并且选择性添加适量的小分子二醇,还能增强其耐水性。

关键词:无溶剂;聚氨酯;植物油多元醇;小分子多元醇;覆膜胶

中图分类号:TB484.3;TB487 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3563(2012)07-0040-04

Effects of Mixed-polyols on Properties of Solvent-free Polyurethane Laminating Adhesives

CHEN Shuang-lian, CHEN Guang-xue, CHEN Qi-feng, JIA Chun-jiang, WANG Qing

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Two-component solvent-free polyurethane adhesive was prepared with PBA, vegetable oil polyols, IPDI and several different small molecular alcohols as main raw materials. The influences of two-components ratio R' and mixed polyols components on curing speed, heat resistance, water absorption, and T-peel strength were studied. The results showed that the adhesives showed the best comprehensive properties when the two-components ratio R' is 1.3; addition of small molecular alcohols can not increase the curing speed and heat resistance, however, it can significantly improve the peel strength of the adhesive; adding appropriate amount of small molecules alcohols selectively can enhance its water resistance.

Key words: solvent-free; polyurethane; vegetable oil polyols; small molecular alcohols; laminating adhesive

无溶剂双组分聚氨酯胶粘剂(PU)具有粘结强度高、软硬可调、存储稳定和无溶剂(VOCs)排放等优点,是包装用复膜胶黏剂的首选^[1-10]。研制性能优异、绿色环保并且与被粘接材料相匹配的胶粘剂是聚氨酯复膜胶开发的重点。目前,溶剂型胶粘剂仍然是覆膜用胶粘剂的主导产品^[9],不可避免存在VOCs排放;此外,国内生产聚氨酯的原料多为芳香类异氰酸酯和芳香聚酯或聚醚多元醇,其水解产生的芳香胺类物质存在潜在致癌性^[4,10]。

试验选用原料均为脂肪族化合物。其中异弗尔

酮二异氰酸酯 IPDI 蒸气压低、挥发性小,与羟基反应时,反应速度比 HDI 快 4~5 倍^[5];植物油多元醇可以有效降低组分黏度,提高胶粘剂耐水性,同时降低胶粘剂成本^[2,7-8]。该聚氨酯胶粘剂由于不含刚性苯环,因而粘结性能和耐湿热性不太理想。本试验欲从两组分配比 R 以及羟基多元醇组分的改性两方面,探讨影响胶粘剂性能的因素,制备出一种无溶剂型双组分聚氨酯胶粘剂。

笔者首先合成聚氨酯预聚体(A组分),然后配以羟基多元醇组分(B组分)合成聚氨酯胶粘剂,主要讨

收稿日期:2012-02-03

作者简介:陈双莲(1987—),女,湖北人,硕士研究生,主攻印刷包装材料、信息记录材料等。

通讯作者:陈广学(1963—),男,博士,博士生导师,华南理工大学特聘教授,主要研究方向为图文信息处理、数字加网与高保真图像复制、数字印刷与电子出版等。

论双组分配比 R 和小分子多元醇对胶粘剂的固化速率、吸水率、耐热性和粘结性能的影响。

1 试验

1.1 原料

异弗尔酮二异氰酸酯(IPDI, 纯度 99%)工业级; 聚己二酸-1, 4-丁二醇酯(PBA-1230, 羟值 91 mgKOH/g), 工业级; 植物油多元醇(官能度为 3), 工业级; 乙二醇(EG), 甘油(GLY), 均为分析纯; 4-丁二醇(BD), 分析纯; 一缩二乙二醇(DEG), 化学纯, 1, 2-丙二醇(PG), 分析纯。

1.2 仪器

Spectrum-2000 红外光谱分析仪, 美国 PERKIN ELMER 公司; Q500TGA 热重分析仪, 美国 TA Co; 2380 万能拉伸试验机, 美国 Instron。

1.3 聚氨酯胶粘剂的制备

1.3.1 A 组分的制备

将称量好的聚酯多元醇 PBA-1230 和植物油多元醇同时加入 500 mL 的装有温度计和搅拌器的四口烧瓶中, 在 120 °C 下真空脱水 2 h, 然后降温到 60 °C 以下, 加入按配方计量的 IPDI, 通氮气, 待升温到适宜温度后开始计时, 反应 3 h。反应结束后按 HG/T 2409-92 测定 NCO 含量, 并装瓶密封保存, 即得到胶粘剂 A 组分。

1.3.2 B 组分的制备

本实验选用植物油多元醇与小分子多元醇的混合物作为胶粘剂 B 组分。本实验预讨论小分子多元醇的种类和添加量对胶粘剂性能的影响, 因此配制了不同比例的混合多元醇组分。

1.3.3 双组分胶粘剂的配制及固化

配制: 将 A, B 两组分按照一定比例混合, 即得双组分聚氨酯胶粘剂。

制样: 覆膜制样参照标准 GB/T 2791-1995, 然后将试样置于 60 °C 烘箱中干燥。

1.4 性能测试

1) 红外光谱(FT-IR)分析: 使用傅里叶红外光谱仪分析观察聚氨酯预聚体的合成情况。

2) 热重分析: 用 TG 热分解曲线来考察胶粘剂的热稳定性。

3) 固化速度: 将配制好的覆膜样品置于一定温度的烘箱中, 同时记下时间; 待胶粘剂完全固化后

(FT-IR 辅助分析)记下所用时间。

4) 吸水率: 将双组分胶粘剂混合均匀, 干燥成膜后, 将膜取下做成 1 cm×1 cm×0.5 cm 的长方体, 称取其质量为 m_1 , 在蒸馏水中蒸煮 3 h, 每隔 1 h 取出一次, 用滤纸吸干其表面的水分后称量计为 m_2 。吸水率 S 的计算公式如下: $S = (m_1 - m_2) / m_1$, 式中: S 为吸水率(%); m_1 为蒸煮前胶膜的质量(g); m_2 为蒸煮后胶膜的质量(g)。

5) 剥离强度: 采用 T 剥离强度试验法, 参照国标 GB/T 2791-1995。

2 结果与讨论

2.1 双组分的配比 R' 对聚氨酯胶粘剂性能的影响

双组分胶粘剂按 $R' = 1.0, 1.1, 1.3, 1.5, 1.7$ 配制, 其中 R' 为 A, B 两组分中 NCO/OH 的物质的量之比。其中 A 组分即聚氨酯预聚体, B 组分为真空干燥处理的植物油多元醇。对无溶剂双组分聚氨酯胶粘剂来说, 一般取 R' 大于 1 有利于固化完全^[6]。胶粘剂吸水率及粘结性能的测试, 按前文所述进行。

2.1.1 R' 对胶粘剂耐水性的影响

不同 R' 值对胶粘剂的吸水率的影响见图 1。由

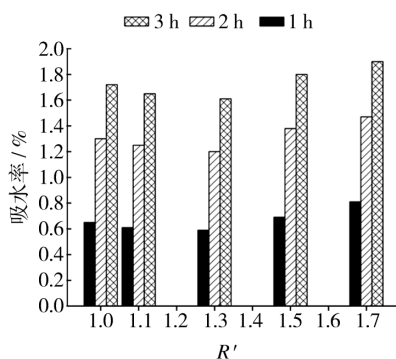


图 1 双组分配比对吸水率的影响

Fig. 1 Influence of two components ratio on water absorption

图 1 可知, 当 R' 值逐渐增大时, 固化后的胶粘剂弹性体吸水率先下降后上升。 $R' = 1.0, 1.1, 1.3$ 时, 胶粘剂固化后的吸水率相差不大; $R' = 1.3$ 时达到最低, 其蒸煮 1 h 后的吸水率为 0.59%, 3 h 后的吸水率为 1.61%; $R = 1.0$ 时, 由于其中有一定量的一NCO 和水反应, 剩下的一OH 亲水性较强, 因而较 R' 为 1.1 和 1.3 时吸水性略高。当 R' 增至 1.5 和 1.7 时, 固化后的胶粘剂体系存在较多的副产物, 使胶膜结构不均

一,水分容易进入,从而造成吸水率增加。

2.1.2 R' 对胶粘剂粘结性能的影响

R' 对胶粘剂的粘结性能的影响见图2。随着

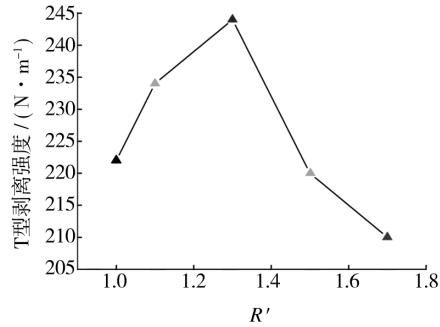


图2 双组分对比对粘结性能的影响

Fig. 2 Influence of two components ratio on peel strength

$n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ 比值的增加,胶粘剂的T型剥离强度呈现先升高后降低的趋势, $R'=1.3$ 时剥离强度最高。在固化过程中,空气中的水分、胶粘剂中残存的微量水分以及粘界面可能存在吸附水都会与—NCO基团反应,—NCO基团会消耗掉一部分而导致—OH不能充分反应生成含有氨酯键的大分子,最终导致胶粘剂粘结性能不佳;但剥离强度在 $R'=1.3$ 时达到最佳,之后又逐渐下降。这是因为当—NCO含量过高时,剩余的一NCO基团会发生自聚合或与空气中的水分发生反应生成低分子量副产物,使固化后的胶膜内聚力不足,在拉伸的过程中易产生断裂,从而表现为剥离强度较低。故 $R'=1.3$ 为该双组分胶粘剂的最佳配比,此时试样T剥离强度最高。

2.2 小分子醇对聚氨酯胶粘剂性能的影响

A组分仍为聚氨酯预聚体,B组分为植物油多元醇与某一种小分子多元醇的混合物。此时B组分以植物油多元醇为主,同时添加不同种类和比例的小分子多元醇EG,DEG,PG,BD和甘油,考察小分子醇的加入对胶粘剂性能的影响。

2.2.1 小分子醇对胶粘剂固化时间的影响

由固化时间记录可知,小分子多元醇的加入并未缩短胶粘剂的固化时间,反而延长了固化时间。未加小分子多元醇时,固化时间为30h;添加后,固化时间延长至36~48h,其中甘油达到72h。同时,当加入同一小分子多元醇时,加入量越多固化时间越长,这是由于A组分预聚体与小分子醇反应产物相对分子质量过小,粘度低;当加入量一定时,不同种类混合醇的固化时间相近。

表1 B组分不同多元醇的配比设计*

Tab.1 The ratio designs of different polyols in component B

小分子醇种类	$n_1 : n_2$	ω_1 /%	分解温度 /℃
不加	1.0 : 0	0	301.52
EG	0.8 : 0.2	0.82	—
	0.6 : 0.4	1.79	294.82
	0.4 : 0.6	2.95	—
DEG	0.8 : 0.2	1.39	—
	0.6 : 0.4	3.01	286.9
	0.4 : 0.6	4.94	—
PG	0.8 : 0.2	1	—
	0.6 : 0.4	2.18	289.34
	0.4 : 0.6	3.68	—
BD	0.8 : 0.2	1.18	—
	0.6 : 0.4	2.57	301.52
	0.4 : 0.6	4.23	—
甘油	0.8 : 0.2	0.8	—
	0.6 : 0.4	1.77	296.65
	0.4 : 0.6	2.92	—

* : n_1 指植物油多元醇OH物质的量; n_2 指小分子多元醇OH物质的量; ω_1 为理论上小分子多元醇占胶总质量的百分数

2.2.2 小分子醇种类对胶粘剂吸水性的影响

小分子多元醇对胶粘剂吸水性的影响见图3($n_1 : n_2 = 0.6 : 0.4$)。添加EG和DEG的胶粘剂吸水率

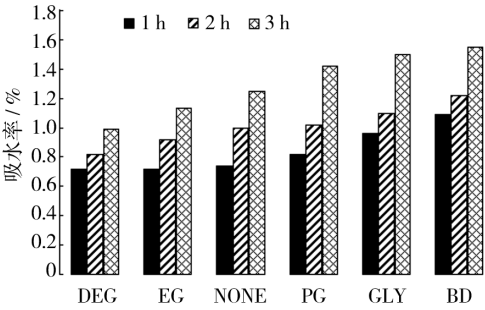


图3 不同小分子醇对吸水性的影响

Fig. 3 Influence of different small molecular alcohols on water absorption

略有减小,变化不大;而添加PG,GLY和BD后,胶粘剂的吸水率增大。这与固化后胶粘剂生成的化学键和形成的结构有关。添加EG,DEG后,形成极性键的间距较短而产生较多氢键,可一定程度上抗拒水分子的侵入;添加PG,PG和BD后,吸水率增大,未能提高胶粘剂抗水性。这可能是因为B组分中羟基

组分的平均官能度降低(—OH 总物质的量不变: NONE 全为植物油多元醇,官能度为 3;加入小分子二元醇 PG 或 BD 后,平均官能度为 2.6),不能形成如前者那样密集的交联结构,因此抗水性差。因此,选择合适的小分子二元醇(如 EG 和 DEG)有助于提高胶粘剂的耐水性。

2.2.3 小分子醇种类对胶粘剂热性能的影响

小分子多元醇种类对胶粘剂的影响见图 4(n_1 :

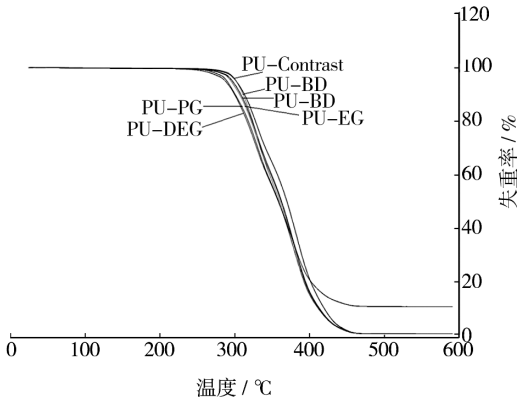


图 4 不同小分子醇对胶粘剂热性能的影响

Fig.4 Influence of different small molecular alcohols on heat resistance

$n_2 = 0.6 : 0.4$)。由图 4 可知,小分子多元醇的加入并不能改善胶粘剂的耐热性。因为由其代替 B 组分的部分植物油多元醇,虽增加硬段含量但减小了固化后胶粘剂体系的相对分子质量,并打乱了胶粘剂结构的规整性,使其初始热分解温度降低。

2.2.4 小分子醇对胶粘剂粘结性能的影响

小分子多元醇对覆膜试样剥离强度的影响见图 5。除 BD 外,随着小分子多元醇的加入,覆膜试样的

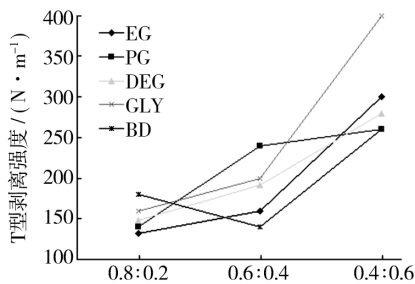


图 5 不同小分子醇对剥离强度的影响

Fig.5 Influence of different small molecular alcohols on peel strength

剥离强度提高,胶粘剂的粘结性能增强。同一比例

下,不同醇具有不同增强效果。可能是固化后生成比较多的氨基甲酸酯键,由此可产生较多的氢键以及分子间力,从而增大覆膜样品的剥离强度。

3 结论

1) 所用的原料均为脂肪族化合物,并选用植物油多元醇作主要原料,不仅降低胶粘剂粘度,提高其耐水性,还能降低胶粘剂的成本。

2) 双组分的配比 R' 对聚氨酯胶粘剂性能影响很大,当 $R' = 1.3$ 时,胶粘剂的吸水率和粘结性均为最佳。

3) 添加小分子多元醇并不能提高胶粘剂的固化速率和耐热性,但能显著改善胶粘剂的粘结性能,适宜添加质量分数在 5% 以内;同时,选择性添加适量的小分子多元醇还能增强胶粘剂的抗水性。

参考文献:

[1] 叶青萱. 软包装用聚氨酯胶黏剂发展近况[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(1): 21—39.
YE Qing-xuan. Recent Development Status of Polyurethane Adhesives for Flexible Package[J] Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2011, 9(1): 21—39.
[2] KEYUR P Somani, SUJATA S Kansara, NATVAR K Patel. Castor Oil Based Polyurethane Adhesives for Wood-To-Wood Bonding [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2003, 23(4): 269—275.
[3] PIOTR Kro. Synthesis Methods, Chemical Structures and Phase Structures of Linear Polyurethanes. Properties and Applications of Linear Polyurethanes in Polyurethane Elastomers, Copolymers and Ionomers [J]. Progress in Materials Science, 2007(52): 915—1015.
[4] 蔡彦, 阮家声, 左向阳, 等. 高固含量低黏度耐蒸煮复膜胶的合成研究[J]. 粘接, 2008, 29(5): 17—20.
CAI Yan, RUAN Jia-sheng, ZUO Xiang-yang, et al. Study on Retortable Polyurethane Laminating Adhesive of High Solid and Low Viscosity[J]. Adhesion in China, 2008, 29(5): 17020.
[5] 刘益军. 聚氨酯原料及助剂手册[K]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
LIU Yi-jun. The Manul of Materials and Additives on Polyurethane[K]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.

(下转第 77 页)

$\times 10^{-2}$ Pa,随着下降高度增大,入口压力逐渐减小,阀芯下降 2 mm 时为 5.47×10^{-2} Pa,下降 4 mm 时约为 3.21×10^{-2} Pa。随着下降高度的增加,通道内压力分布更为平均,下降高度越小时,通道内压力越大,越容易腐蚀密封圈和阀芯材料。

4 结论

综合速度和压力云图,欲提高灌装速率并降低对密封圈的冲击,3 mm 是合适的下降高度^[7],对密封圈的冲击以及对阀体的冲击都在合适的范围内,这个下降高度为灌装阀初设计提供了理论参数。在计算模拟时考虑到灌装阀的对称性,将灌装阀通道简化为 2D 的模型,在灌装阀总体参数设计完成后,还应进行 3D 建模,再次计算模拟整体设计尺寸对灌装速度和密封性的影响,这部分会在后续工作中继续研究^[8]。

参考文献:

- [1] 孙智慧,姚炳兴.等压灌装阀阀座流道流场分析及结构优化研究[C]//2007 年全国包装与食品工程学术年会论文汇编,2007:240—247.
SUN Zhi-hui, YAO Bing-xing. Pressure Filling Valve Seat of Flow Field Analysis and Structural Optimization[C]//2007 Annual Conference of the National Packaging and Food Engineering Compilation of Papers, 2007:240—247.
- [2] KARUNAKUMARI L. Experimental and Numerical Study of a Rotating Wheel Air Classifier[J]. AICHE Journal, 2005, 51(3):780.
- [3] 杨庆良. 涡流空气分级机流场的数值模拟与测量研究

[D]. 北京:北京化工大学,2008.

YANG Qing-liang. Turbo Air Classifier Flow Field Numerical Simulation and Measurement[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.

- [4] 牟春宇. 基于 CFD 的旋风除尘器分离效率的数值模型研究[D]. 无锡:江南大学,2008.
MU Chun-yu. Based on the Separation Efficiency of the Cyclone in the CFD Numerical Model[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [5] 许林成,赵治华,王治,等. 包装机械原理与设计[M]. 上海:上海科学技术出版社,1988.
XU Lin-cheng, ZHAO Zhi-hua, WANG Zhi, et al. Packaging Machinery Principles and Design [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1988.
- [6] PASCALL M A, RICHTSMEIER J. Non-destructive Packaging Seal Strength Analysis and Leak Detection Using Ultrasonic Imaging[J]. Packing Technology and Science, 2002, 15:275—285.
- [7] 孙俊兰,姜大志. O-Sepa 选粉机流场分析及其对性能的影响[J]. 盐城工学院学报(自然科学版), 2008, 21(4):38—41.
SUN Jun-lan, JIANG Da-zhi. Study of Flow and Performance on O-Sepa Separator[J]. Journal of Yancheng Institute of Technology (Natural Science), 2008, 21(4):38—41.
- [8] 蒋焕新. GWZ 型食用油灌装机的 PLC 控制[J]. 包装工程, 2006, 27(6):194—195.
JIANG Huan-xin. The PLC Control of GWZ Type of Edible Oil Filling Machine [J]. Packaging Engineering, 2006, 27(6):194—195.

(上接第 43 页)

- [6] 李绍雄,刘益军. 聚氨酯胶粘剂[M]. 北京:化学工业出版社,1998.
LI Shao-xiong, LIU Yi-jun. Polyurethane Adhesives [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.
- [7] 赵有中,王国梁,陆企亨. 常温涂布无溶剂聚氨酯复膜胶及其制备方法和用途:中国, CN101280167A[P]. 2007.
ZHAO You-zhong, WANG Guo-liang, LU Qi-ting. Preparation and Application of the Solventless Polyurethane Adhesives for Laminating at Normal Temperature: CN, 101280167A[P]. 2007.
- [8] 田丽云,沈峰,刘稳娣. 一种无溶剂型双组份聚氨酯胶粘剂及其制备方法:中国, 101597470[P]. 2008.
TIAN Li-yun, SHEN Feng, LIU Wen-di. The Prepara-

tion of Two-component Polyurethane Adhesives without Solvent: CN, 101597470A[P]. 2008.

- [9] 罗雨婷,罗瑞雪. 我国塑料软包装发展存在的问题及解决措施[J]. 包装学报, 2011, 3(2):37—39.
LUO Yu-ting, LUO Rui-xue, SUN Lin-yu. Problems and Solutions in Soft Plastic Package Development in China [J]. Packaging Journal, 2011, 3(2):37—39.
- [10] 张竞,褚庭亮. 环保胶粘剂发展现状的研究分析[J]. 中国印刷与包装研究, 2011, 3(3):9—14.
ZHANG Jing, CHU Ting-liang. Research and Analysis on Development of Environment Friendly Adhesives[J]. China Printing Materials Market, 2011, 3(3):9—14.