

铝塑复合用聚氨酯胶粘剂的制备及性能研究

王青, 陈广学, 陈双莲, 王焕美, 袁雅倩

(华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 以聚酯、聚醚混合多元醇和异佛尔酮二异氰酸酯为主要原料, 制备了一种低粘度无溶剂型聚氨酯覆膜胶粘剂。研究了聚酯、聚醚混合多元醇的配比对胶粘剂合成时间、粘度、抗水性能和粘结强度的影响; 同时, 探讨了催化剂的添加对胶粘剂综合性能的影响。结果表明: 由混合聚酯、聚醚多元醇合成的聚氨酯胶粘剂粘度低、易涂覆且耐水性得以改善, 但比例必须适宜, 以2种多元醇所含羟基物质的量比为0.3:0.7为佳; 催化剂的加入虽能显著提高固化速度, 但降低了胶粘剂的剥离强度, 不利于胶粘剂综合性能的改善, 故应酌情适量添加。

关键词: 聚酯多元醇; 聚醚多元醇; 聚氨酯; 催化剂; 铝塑复合

中图分类号: TB484; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)13-0059-04

Preparation and Performance Study of Aluminum Composite Polyurethane Adhesive

WANG Qing, CHEN Guang-xue, CHEN Shuang-lian, WANG Huan-mei, YUAN Ya-qian

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

Abstract: A low-viscosity and solvent-free polyurethane adhesive was prepared with mix of polyester and polyether polyols, and IPDI as main raw material. The influences of polyester to polyether ratio on reaction time, viscosity, and water resistance as well as adhesive strength were studied. The influences of catalysts' addition on over-all properties of the adhesive were discussed. The results showed that polyurethane adhesives compounded by mixing of polyester and polyether polyols has low viscosity and is easy to smear; OH mole ratio must be well controlled, and the best ratio is 0.3/0.7; addition of catalysts raises the curing speed and reduces the peel strength, which means catalysts is not in favor of the comprehensive performance of adhesives. Thus, the circumstances should be taken into consideration when adding catalysts.

Key words: polyester polyols; polyether polyols; polyurethane; polyurethane; catalyst; aluminum composite

随着人们环保意识的提升, 传统溶剂型胶粘剂因其有机溶剂的挥发^[1-2], 逐渐被无溶剂聚氨酯胶粘剂取代, 无溶剂聚氨酯因具有环保、经济、安全等优势, 近几年在国外使用量逐年增多。无溶剂聚氨酯胶粘剂作为聚氨酯胶粘剂的一种, 具有良好的耐磨、耐水、耐油、耐溶剂、耐化学药品等性能^[3-5], 但其缺点是在高温高湿环境下易水解而降低胶粘剂的粘结强度^[6]。提高聚氨酯胶粘剂的耐蒸煮性成为了研究无溶剂聚氨酯覆膜胶的一个重点和难点。

当原料中端基组分为聚酯多元醇时, 聚氨酯材

料有较高的耐热性、粘接强度、耐油性和抗氧化性, 但耐水解稳定性较差; 端基组分为聚醚多元醇时, 其具有较好的柔韧性、耐低温性和耐水性, 但强度和耐老化性较差^[7]。为了改善聚氨酯胶粘剂的综合性能, 考察了不同种多元醇原料对聚氨酯的影响, 用不同配比的聚醚与聚酯混合多元醇与异氰酸酯反应, 合成不同的聚氨酯, 并对其粘度、吸水率、固化时间和粘结性能进行了测定; 同时还探讨了催化剂的加入对聚氨酯各项性能的影响, 以期制备出性能优良的无溶剂双组分聚氨酯胶粘剂。

收稿日期: 2012-04-24

作者简介: 王青(1988—), 女, 山东德州人, 华南理工大学硕士生, 主攻印刷包装材料、信息记录材料等。

1 试验

1.1 主要原料及仪器

试验原料:聚己二酸 1,4-丁二醇酯(PBA, $M_n = 1230$)工业纯,泰州市茂尧聚氨酯塑料制品厂;聚氧化丙烯二醇(PPG, $M_n = 1000$)工业纯,江苏省海安石油化工厂;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)工业纯,拜耳(Bayer)公司;蓖麻油(CO)化学纯,广东光华化学厂;二丁基二月桂酸锡(DBTDL)实验纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

试验仪器:2380 万能拉伸试验机,美国 Instron; Brookfield DV-II + Pro 旋转粘度计, Brookfield Engineering Laboratories; SHZ-D 水循环真空泵, 予华仪器有限公司; DHG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱, 上海申贤恒温设备厂; BS124S 分析天平, 德国赛多利斯科学仪器有限公司; DF101S 恒温油浴锅, 予华仪器有限公司。

1.2 聚氨酯 A 组分的合成

将真空脱水的 PPG, PBA 和 CO 按预设配比进行混合,加入装有温度计和搅拌器的四口烧瓶中,在 120 °C 下真空干燥 2 h,然后按—NCO/—OH 物质的量比 $R=2$ 加入异佛尔酮二异氰酸酯,在一定温度下通氮气反应,当残余异氰酸酯含量接近理论值时结束反应,出料并密封保存,即为端异氰酸酯聚氨酯预聚体 A 组分。

1.3 聚氨酯胶粘剂的制备

将聚氨酯 A 组分与真空干燥的 B 组分蓖麻油多元醇按—NCO/—OH 物质的量比 $R'=1.3$ 均匀混合,得到双组分无溶剂聚氨酯胶粘剂(PUR)。理论上 $n(\text{—NCO}) : n(\text{—OH}) = 1 : 1$ 时两组份恰好完全反应,但是考虑到残留的水会消耗一部分—NCO,常将—NCO 过量。

1.4 性能测试

1) 粘度测定。采用 Brookfield DV-II + Pro 旋转粘度计,所选转子为 s64, 50RPM,测定 A 组分在 60 °C 时的粘度。

2) 异氰酸酯基含量测定。聚氨酯预聚体中的异氰酸酯基与过量的二正丁胺在甲苯中反应,反应完成后,用盐酸标准滴定溶液滴定过量的二正丁胺。异氰酸酯基含量以质量分数表示:

$$\omega = (V_1 - V_2)c \times 0.042 \times 100 / m \times 100\%$$

其中: V_1 为空白试验所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积(mL); V_2 为试样所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积(mL); c 为盐酸标准滴定溶液的实际浓度(mol/L); m 为试样的质量(g);0.042 是 0.001 mol 异氰酸酯基的质量。

3) 剥离强度测定。采用 T 剥离强度试验法,参照 GB/T 2791—1995。

4) 吸水率测定。将双组分胶粘剂混合均匀,干燥成膜后,切取 1 cm × 1 cm × 0.5 cm,称其质量(m_1),在蒸馏水中蒸煮,每隔 1 h 取出一次,用滤纸吸干表面水分后称量(m_2),吸水率 S 的计算公式:

$$S = (m_1 - m_2) / m_1$$

5) 固化速度测试。将配制好的胶粘剂样品置于一定温度的烘箱中,待胶粘剂完全固化记下所用时间。

2 结果与讨论

2.1 混合多元醇对聚氨酯 A 组分粘度的影响

随着聚醚多元醇含量的增加,A 组分的粘度随之降低,见表 1。这是因为聚酯多元醇 PBA 内聚力大,

表 1 预聚体 A 组分的粘度

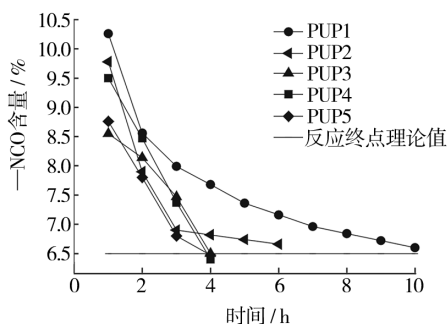
Tab.1 Viscosity of component A

试样编号	—OH 物质的量比 (PPG/PBA/CO)	粘度(60 °C) /(Pa · s)
PUP1	1 : 0 : 2	1 440
PUP2	0.7 : 0.3 : 2	2 435
PUP3	0.5 : 0.5 : 2	2 328
PUP4	0.3 : 0.7 : 2	2 663
PUP5	0 : 1.0 : 2	4 031

结构规整较易结晶,故其粘度较大;聚醚多元醇 PPG 内聚力比较小,自身粘度低,故 A 组分粘度随聚醚组分增多而降低。A 组分粘度较大将导致聚氨酯胶粘剂粘度也增大,胶粘剂流动性不佳,不利于上胶操作。当 A 组分粘度较小时,其相对分子质量也较低,亦不利于胶粘剂初粘力的提高。因此,胶粘剂的粘度应适中,此处取 1.0~2.5 Pa · s(60 °C)为宜。

2.2 不同多元醇对聚氨酯 A 组分反应时间的影响

组分 A 中随着 PPG 多元醇含量的增加,多元醇与异氰酸酯基的反应活性逐渐降低,见图 1。当不含 PPG 时,合成反应只需要 4 h;而当 PPG/PBA/CO 的



—NCO 含量指 A 组分中游离异氰酸酯基质量占体系总质量的百分比

图 1 A 组分中—NCO 含量随时间的变化关系

Fig. 1 The relationship between the —NCO of group A and time

羟基物质的量比为 1 : 0 : 2 时,达到反应终点需要 10 h。实验用 PBA 所含的为伯羟基,PPG 含有的为仲羟基,二者虽然都含有羟基,但它们与异氰酸酯的反应速度却大不相同。这是因为在 25~50 ℃ 时,伯醇和仲醇与异氰酸酯反应的相对活性分别为 1.0 和 0.3。伯醇与异氰酸酯反应十分迅速,其反应速度是仲醇的 3 倍^[8],因此聚醚的加入不同程度上延长了预聚体 A 组分的合成时间。

2.3 混合多元醇对胶粘剂粘结性能的影响

试验测定的是胶粘剂覆膜样品蒸煮前和蒸煮 1 h 后的剥离强度,结果见图 2。PUR1~5 指的是由

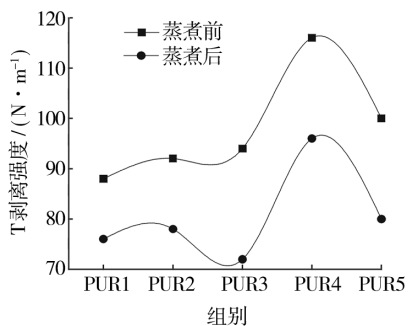


图 2 多元醇配比对覆膜试样剥离强度的影响

Fig. 2 Influence of the polyol's ratio on the peel strength

PUP1~5 预聚体与 B 组分蓖麻油合成的聚氨酯胶粘剂。可以看出,无论是蒸煮前还是蒸煮后,随着参加反应的聚醚多元醇的增多,覆膜试样剥离强度均有下降的趋势。这是因为醚键内聚能较低^[9],聚醚链段不含极性键,仅产生氢键和氢键,其对粘结强度的贡献较小;而聚酯多元醇含有极性较强的酯键,其内聚能高,且与氨基甲酸酯键形成较多的氢键,结合力强,导致粘结强度增大。但是,当体系不含聚醚多元醇

时,覆膜试样粘结强度却下降,这可能是因为该组分粘度较大,上胶量过多,从而导致剥离强度降低。因此当聚醚多元醇和聚酯多元醇的羟基物质的量比为 0.3/0.7 时,胶粘剂的粘结性能最佳。

2.4 混合多元醇对胶粘剂吸水率的影响

试样在蒸馏水中分别蒸煮 1, 2, 3 h 的吸水率见图 3。聚醚多元醇的加入均不同程度的降低了胶粘

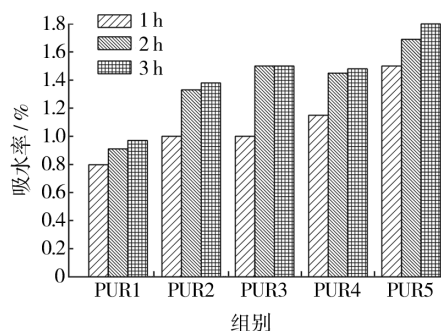


图 3 双组分对聚氨酯吸水率的影响

Fig. 3 Influence of two components ratio on water absorption of polyurethane

剂的吸水率,使得胶粘剂的吸水率在 1.5% 以内,均增强了聚氨酯的耐水性。这是因为聚醚多元醇有醚键的存在,耐水解性比聚酯型好,同时 PPG 的甲基对水分子有一定的排斥作用,故能减少水分子的侵入,从而降低吸水率,提高胶粘剂的耐水性。

3 催化剂对聚氨酯胶粘剂的影响

试验中,将催化剂 DBTDL 加入到成分相同的胶粘剂配方中,加入量分别为 0.002%, 0.004%, 0.008%, 0.01%, 0.02%, 0.04%, 0.08%, 0.1%, 0.2%, 0.4%。其中胶粘剂选用上述性能最佳的 PUR4 型胶粘剂,催化剂的加入量为胶粘剂的质量分数。

3.1 催化剂对胶粘剂固化时间的影响

不加催化剂的胶粘剂完全固化时间为 2 d。当加入催化剂含量为 0.002% 时,胶粘剂的固化时间缩短为 44 h。随着催化剂含量的增加,胶粘剂的固化时间逐渐缩短,当催化剂含量为 0.4% 时,胶粘剂完全固化只需要 20 h,见图 4。但是,随着催化剂含量的增加,胶粘剂的硬度逐渐增大,降低了胶膜的挠曲性,不利于软包装材料的加工应用。当催化剂含量在 0.2%, 0.4% 时,此现象尤为明显,故催化剂应该酌情

适量添加。

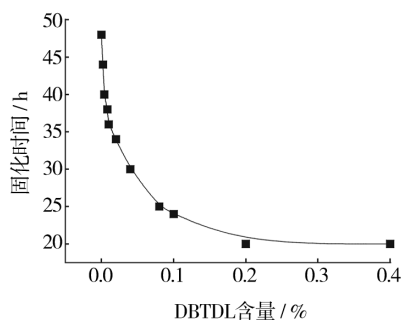


图4 催化剂含量对固化时间的影响

Fig. 4 Influence of catalyst content on curing time

3.2 催化剂对胶粘剂粘结性能的影响

加入催化剂后胶粘剂的剥离强度均显著降低,见图5。这一现象出现的原因是,催化剂的加入虽使固

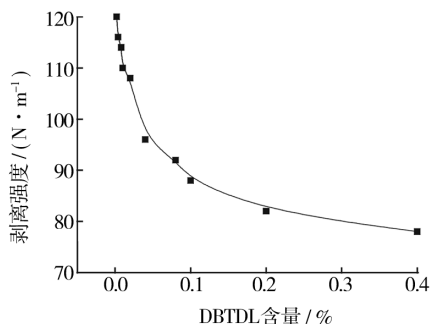


图5 催化剂含量对剥离强度的影响

Fig. 5 Influence of catalyst content on peel strength

化反应加快,但其残留在固化胶膜试样中,阻碍周围结构形态相似的分子结晶,破坏了胶粘剂固化后胶体的结晶结构^[10]。催化剂的加入虽能使胶粘剂的固化时间缩短,但降低了胶粘剂的粘结特性,因此,催化剂的使用仍需慎重。

4 结论

1) 聚氨酯的合成原料均为脂肪族化合物,制得的胶粘剂无毒、环保,且粘度低、易涂覆。同时植物油多元醇蓖麻油的引入,一定程度上降低了胶粘剂的生产成本。

2) 聚醚多元醇和聚酯多元醇混合合成的聚氨酯,在一定程度上改善了聚氨酯胶粘剂的性能。当聚酯和聚醚多元醇的物质的量比为 0.3 : 0.7 时,合成的聚氨

酯胶粘剂在确保聚氨酯粘结强度的同时,一定程度上增强了聚氨酯胶粘剂的耐水性,综合性能最佳。

3) 不同量的 DBTDL 催化剂的加入,都提高了胶粘剂的固化时间,但是都很大程度地降低了胶粘剂的粘结性能,而这样低的剥离强度均达不到铝塑复合的强度要求。因此要缩短胶粘剂的固化时间,还要寻求其他更为有效的方法。

参考文献:

- [1] 张竞,褚庭亮. 环保胶黏剂的发展现状的研究分析[J]. 中国印刷与包装研究, 2011, 3(3): 9-13.
ZHANG Jing, CHU Ting-liang. Research and Analysis on Development Friendly Adhesive[J]. China Printing and Packaging Study, 2011, 3(3): 9-13.
- [2] 罗雨婷,罗瑞雪,孙林玉,等. 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, et al. Problems and Solutions in Soft Plastic Package Development in China[J]. Packaging Journal, 2011, 3(2): 37-39.
- [3] MALUCELLI G, PRIOLA A, FERRERO F. Polyurethane Resin-Based Adhesives: Curing Reaction and Properties of Cured Systems[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005, 25(1): 87-91.
- [4] PATRI M, RATH S K, SURYAVANSI U G. A Novel Polyurethane Adhesive Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99: 884-890.
- [5] SILVA B B R, SANTANA R M C, FORTE M M C. A Solventless Castor Oil-Based PU Adhesive For Wood and Foam Substrates[J]. Int J Adhes Adhes, 2010, 30: 559-565.
- [6] 郭俊杰,张宏元. 环氧改性水性聚氨酯胶粘剂在复合薄膜中的应用[J]. 塑料工业, 2005, 33(11): 53-55.
GUO Jun-jie, ZHANG Hong-yuan. Application of Aqueous PU Adhesive Modified by Epoxy Resin in Laminated Films[J]. China Plastics Industry, 2005, 33(11): 53-55.
- [7] 田福学,陈曼丽. 包装用聚氨酯胶粘剂研究[J]. 化工进展, 2004, 21(3): 179-182.
TIAN Fu-xue, CHEN Man-li. Research on Polyurethane Adhesive for Packaging[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2002, 21(3): 179-182.
- [8] 徐培林,张淑琴. 聚氨酯材料手册[K]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
XU Pei-lin, ZHANG Shu-qin. Handbook of Polyurethane Materials[K]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.

(下转第 83 页)

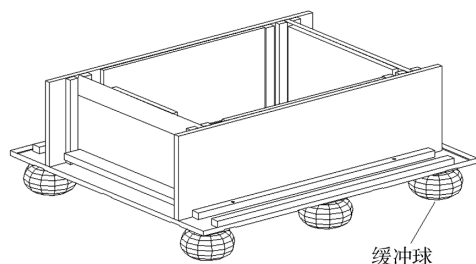


图 7 缓冲球
Fig. 7 Buffer ball

外,罕有其它的缓冲设计。

在设计的过程中,干燥剂的用量可依据式(1)^[8]进行求解。

$$n = \frac{1}{a}(Vb + mc + Aewt)$$

式中: n 为干燥剂单元数量; a 为达到包装中允许的最终湿度时,每个干燥剂单元所吸收的水量(%); V 为包装的内容积; b 为初始包装时温湿度条件下的空气水分含量; m 为包装内含水包装辅料的质量; c 为包装内含水包装辅料的含水率; A 为隔离包装材料的表面积; e 为针对允许最终湿度的修正系数; w 为按 DIN 53122-1 和 DIN 53122-2 测量的预期气候下隔离包装材料的透气率; t 为整个运输时间。

机电产品的包装要综合考虑所有因素之后,权衡利弊,最后设计出的完整包装解决方案才切实可行。

3 结语

基于 CPS 对重型机电产品进行包装设计,需要综合考虑各种因素,如产品信息、物流的状况。同时 CPS 的实施还涉及到各个部门的协调工作。对于重型机电产品,采用完整包装解决方案对其进行包装设计,可以在达到各种包装要求的同时,提高包装效率。CPS 理论自身的不断发展,以及基于这种方法不断对

重型机电产品的包装进行优化,也是未来机电产品包装的发展方向。

参考文献:

- [1] 唐仲文. 中国机电产品进出口现状及发展趋势[J]. 中国对外贸易, 1995(12):8.
TANG Zhong-wen. China Electromechanical Products Import and Export Situation and Development Trend [J]. China's Foreign Trade, 1995(12):8.
- [2] 佚名. 中国机电产品包装的发展趋势[DB/OL]. (2003-06-26). <http://news.pack.cn/cpfx/zyhq/papermarket/2003-06/200362694232.shtml>.
- [3] 栗叔林,赵浩. 机电产品用纸浆模塑衬垫的有限元分析[J]. 包装工程, 2007, 28(12):139-141.
LI Shu-lin, ZHAO Hao. FEM Analysis of the Paper Pulp for Electro Mechanical Products[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(12):139-141.
- [4] 彭国勋. 物流运输包装设计[M]. 北京:印刷工业出版社, 2006.
PENG Guo-xun. Logistics Transport Package Design [M]. Beijing:Printing Industries Press, 2006.
- [5] GB/T 13384-2008, 机电产品包装通用技术条件[S].
GB/T 13384-2008, General Specifications for Packaging of Mechanical and Electrical Product[S].
- [6] 丁毅,于志慧,许曼. 快装箱顶盖力学模型的建立及研究[J]. 包装工程, 2011, 32(21):62-63.
DING Yi, YU Zhi-hui, XU Man. Establishment and Study of Mechanical Model of Quickly Assembling Box Cover[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(21):62-63.
- [7] 刘筱霞,王强,张艳春. 基于现场捆包包装技术模式的探讨[J]. 包装工程, 2011, 32(21):58-61.
LIU Xiao-xia, WANG Qiang, ZHANG Yan-chun. On Packaging Mode Based on Strapping in Place [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(21):58-61.
- [8] DIN 55473, Auxiliary Means of Packaging—Desiccant Bag-Technical Delivery Conditions[S].

(上接第 62 页)

- [9] 詹中贤. 多元醇对聚氨酯胶粘剂性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 2006, 21(1):28-30.
ZHAN Zhong-xian. The Effect of Polyol on Performance of Polyurethane Adhesive [J]. Polyurethane Industry, 2006, 21(1):28-30.
- [10] 王化举. 聚酯型聚氨酯胶粘剂的结构、形态与粘接性能

的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2000.

WANG Hua-ju. The Research of Polyester Polyurethane Adhesive Structure, Morphology and Adhesive Properties[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2000.