

耐蒸煮软包装用聚氨酯胶粘剂的研究

万达¹, 岳淑丽²

(1. 中山火炬职业技术学院, 中山 528436; 2. 华南农业大学, 广州 510640)

摘要: **目的** 以聚酯二元醇(PBA)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、植物油多元醇蓖麻油和硅烷偶联剂为原料,制备一种耐蒸煮的无溶剂聚氨酯胶粘剂。**方法** 采用红外光谱(FT-IR)、热重分析(TG)等手段对胶粘剂的结构和性能进行了分析表征,同时考察了不同有机硅烷偶联剂的添加量对胶粘剂固化时间、粘结强度、固化膜吸水率等的影响。**结果** 适量添加硅烷偶联剂可以有效提高胶粘剂的粘结强度、热稳定性和耐蒸煮性,但是硅烷偶联剂添加量过多会导致胶粘剂分层,固化困难。**结论** 硅烷偶联剂添加量在1%~2%为最佳。

关键词: 胶粘剂;耐蒸煮;蓖麻油;硅烷偶联剂

中图分类号: TB484.3; TS206

文献标识码: A

文章编号: 1001-3563(2014)01-0051-04

Research on Polyurethane Adhesives Used for Retort Pouches

WAN Da¹, YUE Shu-li²

(1. Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436, China;

2. South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: **Objective** To prepare a kind of solvent-free polyurethane adhesives using polyester (PBA), IPDI and CO as the main raw materials. **Methods** The structure and properties of the polyurethane curing film were characterized by FT-IR and TG. The influences of different ratios of silane coupling agent to curing time, adhesion intensity and water resistance were re-searched. **Results** The addition of silane coupling agent could speed the curing time and enhance its peel strength and water resistance. However, too much silane coupling agent leads to the layering and separation of the adhesive. **Conclusion** The addition of silane coupling agent should be controlled within 1%~2%.

KEY WORDS: adhesive; boiling resistance; castor oil; silane coupling agent

目前,随着食品工业的发展和人们消费理念的提
升^[1-6],软包装的质量越来越受到生产企业的重视,
其性能与复合用的胶粘剂密切相关。国内外开发的
无溶剂型聚氨酯(PU)胶粘剂^[7-12],具有在使用时无
污染、涂布量少、复合速度快、加工成本比溶剂型低等
优点,主要用于高性能食品包装复合膜,所以其在软
包装材料复合方面具有重要地位。

耐蒸煮复合膜软包装因为使用条件苛刻,所以对
聚氨酯胶粘剂的要求很高。聚氨酯胶粘剂在高温和
高湿条件下易水解,从而降低了粘接强度。为了确保

在蒸煮高湿热环境下聚氨酯胶粘剂的性能,很多学
者进行了大量的研究。陈晓东等人^[13]通过环氧树脂
与聚氨酯形成互穿网络结构,并在分子链中引入噁唑
烷酮基团,来提高胶粘剂的热稳定性能。庄严等
人^[14]研制出了一种耐高温蒸煮铝箔型胶粘剂,通过
引入对苯二甲酸、间苯二甲酸等芳香结构来提高聚
氨酯胶粘剂链段的刚性,从而提高其湿热稳定性,改善
其耐温性。

该实验中采用端异氰酸酯基聚酯型聚氨酯与端
羟基聚酯蓖麻油反应,同时引入硅烷偶联剂,利用蓖

麻油特殊的分子结构和有机硅烷偶联剂较好的热稳定性和耐水性等优点,以期合成耐蒸煮性能优异的软包装用聚氨酯胶粘剂。

1 实验

1.1 原料

实验原料:聚酯二元醇(PBA, $M_n = 1000$),工业纯,上海山吉化工有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业纯,拜耳公司;蓖麻油(CO),化学纯,广东光华化学厂;硅烷偶联剂(KH550),化学纯,南京向前化工有限公司。

1.2 端异氰酸酯基聚氨酯预聚体的合成

将脱水干燥的聚酯二元醇和异佛尔酮二异氰酸酯按比例加入装有温度计和搅拌器的四口烧瓶中,在设定温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下通氮气反应,当体系残余—NCO 含量接近理论值时结束反应,即合成预聚体组分。

1.3 胶粘剂的制备

将合成的预聚体与端羟基组分蓖麻油按比例混合,分别向胶粘剂样品中加入质量分数为 0.2% 、 0.4% 、 0.8% 、 1.0% 、 2.0% 、 3.0% 、 4.0% 和 5.0% 的硅烷偶联剂,配制一系列聚氨酯胶粘剂。

1.4 测试与表征

1) 采用美国 Perkin Elmer 公司的 Spectrum-2000 红外光谱分析仪分析胶粘剂固化反应的情况。

2) 采用美国 Instron 公司的 2380 万能拉伸试验机,并参照 GB/T 2791—1995T 剥离强度试验法测试剥离强度。

3) 测试复膜胶固化膜的热稳定性采用美国 TA Co 公司的 Q500TGA 热重分析仪,样品质量约为 10 mg ,氮气保护,升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。

4) 吸水率的测定,将胶粘剂固化膜切取 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 小块后称其质量为 m_1 ,在蒸馏水中蒸煮 1 h 后取出,用滤纸吸干表面水分后称其质量为 m_2 。吸水率 Q 的计算公式:

$$Q = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

式中: Q 为吸水率,%; m_1 为未蒸煮的胶膜质量,

g ; m_2 为蒸煮后胶膜质量, g 。

5) 将配制好的胶粘剂样品置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中,待胶粘剂完全固化,并记录固化时间。

2 结果与讨论

2.1 红外表征

实验采用红外分析法对胶粘剂固化膜的结构进行分析表征,见图 1。从图 1 可知, 1735 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 处出现了氨基键(—NH—COO—)的吸收峰,其中, 1735 cm^{-1} 处是由氨基键中 $\nu_{\text{C=O}}$ 的伸缩振动所造成的强吸收峰, 1460 cm^{-1} 处是 $\delta_{\text{N-H}}$ 的变形振动特征吸收峰。 3373 cm^{-1} 处为 $\nu_{\text{N-H}}$ 的伸缩振动吸收峰, 1237 cm^{-1} 、 1158 cm^{-1} 处出现了酯基 $\nu_{\text{C-O-O}}$ 的不对称和对称吸收峰。这说明聚酯型聚氨酯预聚体与蓖麻油发生了反应,并生成了聚氨酯交联大分子。

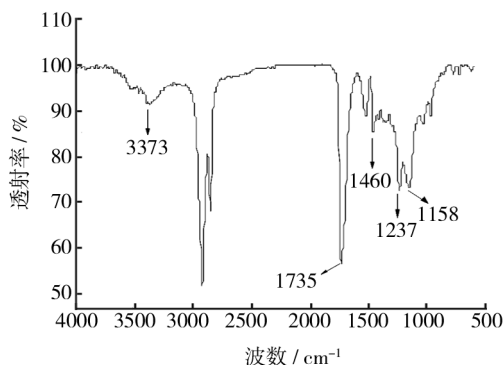


图 1 聚氨酯固化膜的红外表征

Fig. 1 FT-IR of curing film of adhesive

2.2 胶粘剂的固化时间

实验考察了不同硅烷偶联剂添加量对聚氨酯胶粘剂固化时间的影响,添加一定量的硅烷偶联剂可以加快胶粘剂的固化反应,缩短固化时间。硅烷偶联剂加入量超过一定范围时,则出现固化膜分层而难以固化完全。当其质量分数为 0.2% ~ 3% 时,胶粘剂可以完全固化,结果见图 2。

图 2 中可以看出,随着 KH550 添加量的增多,胶粘剂的固化时间呈降低趋势。这是因为 KH550 中含有伯胺基,其与异氰酸酯的反应速率比蓖麻油中仲羟基与异氰酸酯的反应速率快得多,所以 KH550 的加入可以在一定程度上提高胶粘剂的固化速率,缩短固化时间。KH550 中的活泼氢和蓖麻油中的活泼氢与异氰酸酯反应的活性差异较大, KH550 添加量过多

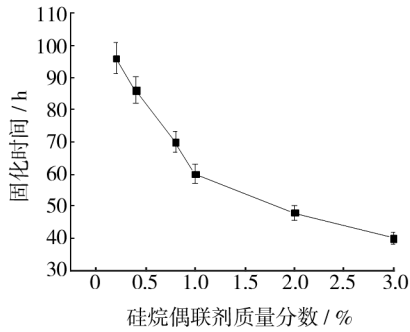


图2 KH550对胶粘剂固化时间的影响

Fig. 2 Influence of KH550 on curing time of the adhesive

时,大量的KH550会与异氰酸酯反应过快产生局部凝胶,使蓖麻油不能充分参与反应,体系分层。由此,添加硅烷偶联剂的质量分数不应超过3%。

2.3 胶粘剂的剥离强度

向胶粘剂中添加硅烷偶联剂,充分混合后采用此种胶粘剂对铝塑薄膜进行涂覆,固化后测其剥离强度,结果见图3。

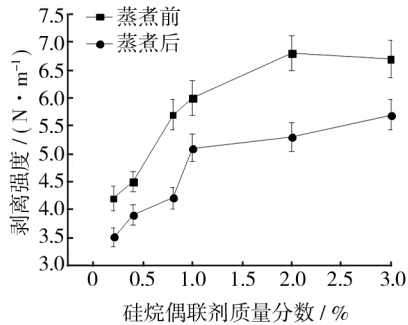


图3 KH550对胶粘剂剥离强度的影响

Fig. 3 Influence of KH550 on T-peel strength of the adhesive

图3中可以看出,在选定硅烷偶联剂质量分数范围内,胶粘剂的粘结强度随着KH550质量分数的增大而提高。这可能是因为KH550表面张力低,对非极性材料表面的接触角小,在其表面上可迅速展开。同时,偶联剂表面被粘界面表面所吸附的水分子浸湿后,分子两端的基团分别向极性相近的表面扩散。无机官能团—Si(OR)₃与无机材料表面的水分子发生缩聚反应,产生化学交联;有机官能团向胶粘剂材料扩散,与胶粘剂中相应的官能团产生化学交联^[15],进而提高了胶粘剂的剥离强度。由图3中可以看出,硅烷偶联剂的质量分数为1%~3%时,胶粘剂具有良好的粘结性能。

2.4 胶粘剂的吸水率

为了分析不同配方下胶粘剂的耐蒸煮性能,实验测定了胶粘剂固化膜在沸水中蒸煮1h的吸水率,结果见图4。

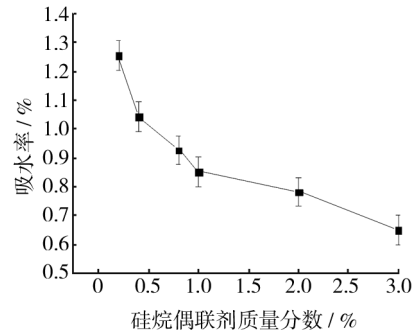


图4 KH550对胶粘剂吸水率的影响

Fig. 4 Influence of KH550 on water absorption of adhesive

由图4中可以看出,随着硅烷偶联剂质量分数的增大,胶粘剂固化膜的吸水率呈降低趋势。这是因为硅烷偶联剂特殊的分子结构使其可穿透胶结层,渗透到固化膜表面与蒸煮液中的水分子发生化学反应,形成斥水处理层,从而抑制水分进一步渗透到固化膜内部。经保护的胶膜具有良好的斥水性,可有效防止胶膜因渗水而产生溶胀从被粘物表面脱离,进一步提高了胶膜的粘结强度。当硅烷偶联剂的质量分数为0.8%~0.3%时,胶膜的吸水率低于1%。

2.5 胶粘剂固化膜的热稳定性

为了进一步考察硅烷偶联剂对胶粘剂耐热性的影响,实验借助TG热重分析仪分析其耐热性,结果见图5。

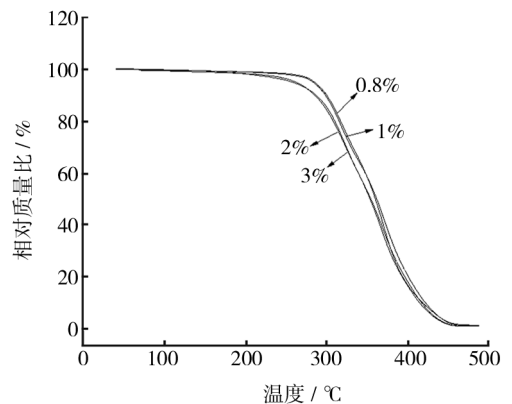


图5 硅烷偶联剂对胶膜热稳定性的影响

Fig. 5 Influence of KH550 on thermostability of the adhesive

根据 TG 分析可知,当硅烷偶联剂质量分数分别为 0.8%、1.0%、2.0% 和 3.0% 时,胶粘剂固化膜的半分解温度分别为 363.15、361.48、355.82 和 354.99 ℃。随着硅烷偶联剂质量分数的增大,固化膜热稳定性略有下降。这可能是因为蓖麻油为多官能度分子,与预聚体反应生成网络交联大分子,增加了胶粘剂分子的交联密度,提高了胶粘剂的热稳定性。硅烷偶联剂相对分子质量也较小,与聚氨酯预聚体反应生成的固化膜相对分子质量较小,影响了胶粘剂的热稳定性。随着硅烷偶联剂质量分数的增大,参与反应的蓖麻油含量减少,二者综合作用的结果是胶粘剂的热稳定性有所下降。

3 结语

采用熔融缩聚法合成了基于蓖麻油和硅烷偶联剂的聚氨酯胶粘剂。由试验结果可知,将硅烷偶联剂加入胶粘剂配方中,可以提高胶粘剂的粘结强度,缩短胶粘剂的固化时间,提高胶粘剂的耐蒸煮性,但添加量超过一定范围后,部分蓖麻油未完全反应,胶粘剂固化膜分层。

当硅烷偶联剂的质量分数为 1% ~ 2% 时,聚氨酯胶粘剂表现出较快的固化时间,较低的吸水性和较好的粘结性能,适用于铝塑复合软包装的粘结。

参考文献:

- [1] 何辉. 本原文化与中国食品包装生态设计理念[J]. 包装与机械, 2011, 27(2): 101—102.
HE Hui. On Original Culture and China Ecology Design of Food Package [J]. Food and Machinery, 2011, 27(2): 101—102.
- [2] 王澜, 杨梅. 从 3R 原则分析绿色包装设计[J]. 包装工程, 2008, 29(2): 162—165.
WANG Lan, YANG Mei. Green Packaging Design on the Principle of 3R [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(2): 162—165.
- [3] 韩薇薇, 孙超, 王殿华. 低碳经济环境下中国食品包装安全与优化体系构建[J]. 经济问题探索, 2007(7): 6—12.
HAN Wei-wei, SUN Chao, WANG Dian-hua. Building of Safety and Optimization System of China's Food Packaging under the Environment of Low Carbon Economy [J]. Inquiry Into Economic Issues, 2007(7): 6—12.
- [4] 朱建萍. 论食品的安全包装[J]. 食品科学, 2006, 27(11): 566—569.
ZHU Jian-ping. Discussing on the Safe Packaging of Food [J]. Food Science, 2006, 27(11): 566—569.
- [5] 李娟, 张丽萍. 绿色理念下的食品软包装材料与环境保护[J]. 包装工程, 2008, 29(10): 232—234.
LI Juan, ZHANG Li-ping. Food Flexible Packaging Materials and Environmental Protection under "Green" Concept [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10): 232—234.
- [6] 杨天舒. 绿色包装的文化映射[J]. 包装工程, 2008, 29(1): 169—170.
YANG Tian-shu. Cultural Renection of the Green Packaging [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(1): 169—170.
- [7] WANG Qing, CHEN Guang-xue, CHEN Shuang-lian, et al. Research on Synthesis and Performance of Solvent-free Aluminum-plastic Composite Polyurethane Adhesive [J]. Advanced Materials Research, 2012, 583: 9—13.
- [8] CHEN Shuang-lian, CHEN Guang-xue, CHEN Qi-feng, et al. Preparation of Solvent-free Polyurethane Laminating Adhesive with Mixed-polyols [J]. Advanced Materials Research, 2012, 549: 177—182.
- [9] HAN M S, KIM Y H, HAN S J. Effect of a Silane Coupling Agent on the Exfoliation of Organoclay Layers in Polyurethane/Organoclay Nanocomposite Foams [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(1): 376—386.
- [10] WIDMAIER J M, BONILLA G. In Situ Synthesis of Optically Transparent Interpenetrating Organic/Inorganic Networks [J]. Polymer for Advanced Technologies, 2006, 17: 634—640.
- [11] YAN Jin, CHEN Guang-xue, TANG Bao-ling, et al. Adhesion Mechanism and Modification Methods of Solvent-free PU Adhesive [J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 2703: 71—78.
- [12] TAKAI T, HOSAKA K, KAMBARA K. Effect of Air-drying Dentin Surfaces on Dentin Bond Strength of a Solvent-free One-step Adhesive [J]. Dental Materials Journal, 2012, 31(4): 558—563.
- [13] 陈晓东, 周南桥, 张海. 耐蒸煮软包装用聚氨酯胶黏剂的研制[J]. 化学与粘合, 2009, 31(2): 67—70.
CHEN Xiao-dong, ZHOU Nan-qiao, ZHANG Hai. Preparation of Polyurethane Adhesives Used for Retort Pouches [J]. Chemistry and Adhesion, 2009, 31(2): 67—70.
- [14] 庄严, 姚小宁, 王小胜, 等. 高温蒸煮复合包装袋用聚氨酯胶粘剂的研究[J]. 粘合, 2005, 26(3): 24—27.
ZHUANG Yan, YAO Xiao-ning, WANG Xiao-sheng, et al. Research on Polyurethane Adhesive for Laminated Package Bag with High-temperature Sterilization [J]. Adhesion in China, 2005, 26(3): 24—27.
- [15] 赵云祥. 表面处理对硅橡胶胶粘剂胶接性能的影响[J]. 化学与粘合, 2001(2): 49—51.
ZHAO Yun-xiang. Study on the Influence of Surface Treatment on Silicone Rubber Adhesive Bonding Properties [J]. Chemistry and Adhesion, 2001(2): 49—51.