

## 有机硅改性聚氨酯胶粘剂的研究

高艳飞<sup>1,2</sup>, 陈广学<sup>2</sup>

(1. 中山火炬职业技术学院, 中山 528437;  
2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

**摘要:** **目的** 合成一种抗水性良好的无溶剂聚氨酯胶粘剂。**方法** 采用聚酯多元醇(PBA)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、蓖麻油和羟基硅油为原料,合成出一系列有机硅改性聚氨酯胶粘剂,并用红外光谱分析仪、热重分析仪对反应产物进行分析。同时考察不同羟基硅油的添加量对胶粘剂固化时间、固化膜吸水性、粘结性能等的影响。**结果** 适量添加羟基硅油可以有效提高胶粘剂的粘接强度、耐热性和耐水性,但是羟基硅油添加量过多会延长预聚体的合成时间。**结论** 羟基硅油添加的质量分数为3%~4%时最佳。

**关键词:** 胶粘剂; 羟基硅油; 聚氨酯; 吸水率

**中图分类号:** TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)17-0061-04

## Polyurethane Adhesives Modified by Polysilicone

GAO Yan-fei<sup>1,2</sup>, CHEN Guang-xue<sup>2</sup>

(1. Zhongshan Torch polytechnic, Zhongshan 528437, China;  
2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To synthesize a solvent-free polyurethane adhesive with high water resistance. **Methods** A series of polyurethane adhesives modified by polysilicone were synthesized using PBA, IPDI, castor oil and hydroxy silicone oil as materials. The chemical structure was characterized by FT-IR analysis and thermogravimetric analysis. Influences of different ratios of polysilicone on curing time, adhesion strength and water resistance were well discussed. **Results** The addition of proper amount of polysilicone could enhance the bonding strength, thermostability and water resistance. But overdose of polysilicone prolonged the reaction time of the pre-polymer. **Conclusion** The content of polysilicone should be controlled within 3%~4%.

**KEY WORDS:** adhesive; hydroxy silicone oil; polyurethane; water absorption rate

随着人们生活水平的提高,食品包装趋于方便化、高档化、卫生化,以软包装代替硬的食品包装成为近年来包装工业的发展趋势。软包装的性能不仅与包装材料有关,还取决于胶粘剂的质量。聚氨酯胶粘剂因具有优良的耐寒性、柔韧性、粘接强度等性能,而适用于各种软包装的粘接。需高温杀菌蒸煮的食品包装袋因为使用条件比较苛刻,所以对复合用聚氨酯

胶粘剂提出了耐蒸煮、耐高温等要求。

聚氨酯胶粘剂特殊的分子结构导致其易在高温高湿环境下水解,从而降低粘接强度,使复合袋粘接层分开,降低软包装材料对内容物的保护性能。为了提高聚氨酯胶粘剂的耐蒸煮性能,很多学者做了大量的相关研究<sup>[1-6]</sup>。胡晓兰等<sup>[5]</sup>报道了一种新型的用于粘接蒸煮型软包装PET/Al复合结构的双组分溶剂型聚氨酯

收稿日期: 2013-12-23

作者简介: 高艳飞(1981—),女,山西人,中山火炬职业技术学院讲师,主要研究方向为包装技术与应用。

通讯作者: 陈广学(1963—),男,博士,华南理工大学教授、博士生导师,主要研究方向为印刷包装材料与彩色图文信息处理。

胶粘剂,以聚己二酸-1,4-丁二醇酯为原料,制备的胶粘剂粘接性能良好,胶层在蒸煮后透明性良好、质量稳定、重复性好、无毒,适合用于软包装复合结构材料的粘接。孙晓<sup>[6]</sup>等合成了一种复合薄膜用耐蒸煮聚氨酯胶粘剂,在聚酯多元醇的合成中以苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸等为原料,将大量苯环结构引入胶粘剂主链中,从而大大地提高了固化后复合薄膜的耐热性能。

有机硅是以硅氧键为主链、有机基团为侧链的聚合物,其独特的分子结构使其具有优良的憎水性、透气性、耐热性、耐化学性等性能。笔者在前人研究<sup>[7-12]</sup>的基础上,在聚氨酯胶粘剂合成过程中,加入端羟基聚硅氧烷羟基硅油,以进一步提高聚氨酯胶粘剂的柔韧性、耐热性、耐水性等特性。

## 1 实验

### 1.1 原料

实验原料:聚己二酸 1,4-丁二醇酯(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,相对分子质量为222.3),工业纯,拜耳(Bayer)公司;蓖麻油(CO,相对分子质量为933),化学纯,广州苏喏化工有限公司;羟基硅油(PDMS相对分子质量为425),化学纯,济南市龙城有机硅有限公司。

### 1.2 仪器

实验仪器:红外光谱分析仪,Spectrum-2000,美国PERKIN ELMER公司;万能拉伸试验机,2380,美国Instron;旋转粘度仪,Brookfield DV-II+Pro, Brookfield Engineering Laboratories;热重分析仪,Q500TGA,美国TA公司。

### 1.3 端异氰酸酯基聚氨酯预聚体的合成

向装有温度计和搅拌器的四口烧瓶中,按比例加入真空干燥的聚酯二元醇、羟基硅油和异佛尔酮二异氰酸酯,升温至80℃时,充氮气保护反应,当残余-NCO含量接近理论值时结束反应,出料并密封保存。具体合成路线见图1。

### 1.4 聚氨酯胶粘剂的制备

将合成的端异氰酸酯预聚体与蓖麻油按比例混

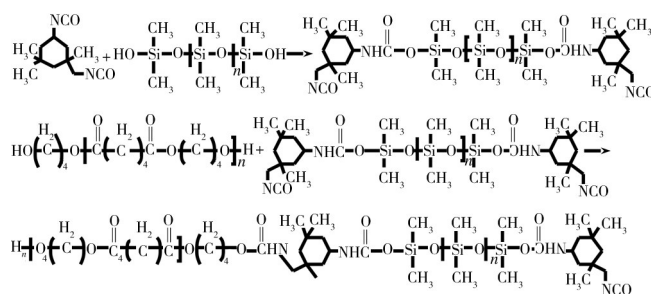


图1 端异氰酸酯基聚氨酯预聚体合成路线

Fig.1 Synthesis of -NCO polyurethane polymer

合,超声波分散30 min,即为双组份无溶剂聚氨酯胶粘剂。具体合成配方见表1。

表1 胶粘剂的配方

Tab.1 Formulations of the adhesive

| 序号 | PDMS/g | PBA/g | IPDI/g | NCO 理论值/% | CO/g  |
|----|--------|-------|--------|-----------|-------|
| 1  | 1      | 99    | 67.59  | 5.08      | 53.88 |
| 2  | 2      | 98    | 68.49  | 5.12      | 54.59 |
| 3  | 3      | 97    | 69.39  | 5.16      | 55.32 |
| 4  | 4      | 96    | 70.30  | 5.20      | 56.04 |
| 5  | 5      | 95    | 71.20  | 5.24      | 56.77 |

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外表征

采用红外分析法(FT-IR)对胶粘剂固化前后的结构进行分析表征,结果见图2。

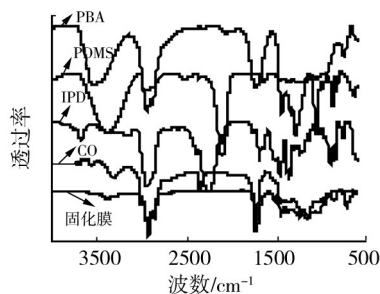


图2 聚氨酯固化膜的红外表征

Fig.2 FT-IR of curing film of adhesive

图2中聚酯二元醇(PBA)、羟基硅油(PDMS)以及CO中的OH<sup>-</sup>吸收峰在3500 cm<sup>-1</sup>附近消失,IPDI中的-NCO的特征吸收峰在2260 cm<sup>-1</sup>处消失。在胶粘剂

固化膜的红外图谱中,氨基键( $-\text{NH}-\text{COO}-$ )中 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 的伸缩振动吸收峰在 $1732\text{ cm}^{-1}$ 和 $1530\text{ cm}^{-1}$ 处,酯基 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 的不对称和对称吸收峰在 $1236\text{ cm}^{-1}$ 和 $1168\text{ cm}^{-1}$ 处, $1732\text{ cm}^{-1}$ 处是氨基键中所造成的强吸收峰, $1530\text{ cm}^{-1}$ 处是N-H的变形振动特征吸收峰。分析表明,聚酯多元醇中的-OH与IPDI充分反应,生成了聚氨酯大分子。同时在聚氨酯产物中, $1260\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 中甲基的对称弯曲吸收峰, $1060\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\nu_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}$ 的伸缩振动吸收峰,这说明羟基硅油已接入到聚氨酯分子链中<sup>[13]</sup>。

## 2.2 羟基硅油对聚氨酯预聚体合成时间的影响

羟基硅油与聚酯二元醇中羟基和异氰酸酯的反应活性相差较大,在反应过程中异氰酸酯基主要与PBA反应,羟基硅油不容易接入到聚氨酯链段中<sup>[14]</sup>。由此,文中考察不同含量的羟基硅油对聚氨酯预聚体反应时间的影响,采用二正丁胺滴定法,每隔1 h取样测定-NCO值,达到理论值后停止反应,实验结果见图3。

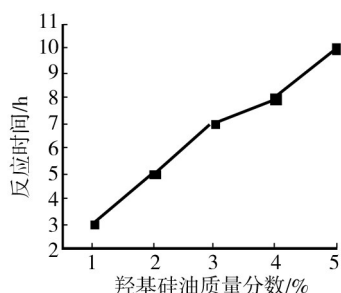


图3 羟基硅油含量对聚氨酯预聚体反应时间的影响

Fig.3 Influence of polysilicone on reaction time of the prepolymer

由图3可知,随着羟基硅油添加量的增多,聚氨酯预聚体的反应时间呈延长趋势。这是因为聚酯二元醇PBA中羟基与异氰酸酯的反应活性比羟基硅油中羟基反应活性要快得多,羟基硅油特殊的分子结构使其与异氰酸酯的反应速率较慢,所以羟基硅油的加入在一定程度上延长了聚氨酯预聚体的反应时间。同时,反应时间过长增加了异氰酸酯与氨基甲酸酯反应生成脲基甲酸酯的可能,因此反应时间不宜过长,即羟基硅油的添加量不宜超过4%。

## 2.3 羟基硅油对胶粘剂粘接强度的影响

胶粘剂的粘接强度参照GB/T 2791—1995T剥离

强度试验法进行测试,以铝箔为中间层,两面均匀涂覆胶粘剂后,用BOPP薄膜覆膜,铝塑覆膜完成后,将试样放入温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥,72 h后进行剥离强度测定。胶粘剂蒸煮前后粘接强度的变化见图4。

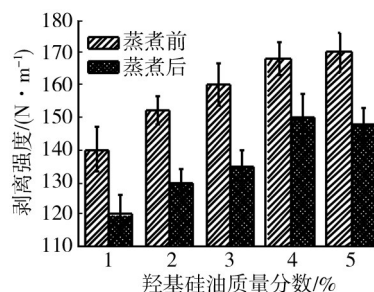


图4 羟基硅油对胶粘剂T-剥离强度的影响

Fig.4 Influence of polysilicone on T-peel strength of the adhesive

由图4可知,当羟基硅油的质量分数为1%~5%时,胶粘剂的粘接强度在蒸煮前后随羟基硅油添加量的增多有所提高。聚氨酯固化膜中有3种反应组分,即聚硅氧烷链段、聚酯链段和氨基甲酸酯链段,其中聚硅氧烷链段和聚酯链段为软段组分,氨基甲酸酯为硬段组分。聚硅氧烷链段与聚氨酯链段属于热力学不相容体系<sup>[15]</sup>,少量羟基硅油的加入,增加了聚氨酯软硬段相分离的程度,有利于分子链的规整排列,提高了聚氨酯材料的力学性能,所以,胶粘剂的粘接性能随羟基硅油添加量的增多而有所提高。当羟基硅油的质量分数为3%~5%时,胶粘剂蒸煮后的粘接强度仍高于 $120\text{ N/m}$ ,符合工业生产的使用要求。

## 2.4 胶粘剂的吸水率

为了分析羟基硅油对胶粘剂耐蒸煮性的影响,测定胶粘剂固化膜在沸水中蒸煮1,2和3 h后的吸水率。待双组分胶粘剂固化完全后,切取尺寸大小为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ ,质量为 $m_1$ 的样品,在蒸馏水中蒸煮,每隔1 h取出1次,用滤纸吸干表面水分后称重为 $m_2$ 。吸水率 $S$ 的计算公式为: $S=(m_1-m_2)/m_1$ 。结果见图5。

由图5可知,胶粘剂的吸水率随羟基硅油添加量的增多整体呈降低趋势。这是因为在合成的聚氨酯分子链上引入聚硅氧烷链段后,聚硅氧烷链段具有更低的表面张力,为使体系的表面能最低,成膜初期聚氨酯分子链段重新取向排列<sup>[16]</sup>。疏水的聚硅氧烷链段迁移到材料表面,其余的链段则迁移到材料内部。羟

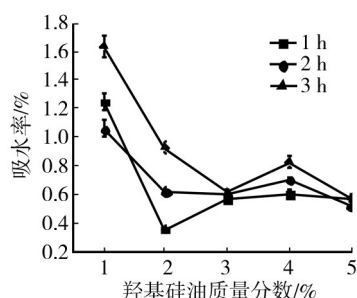


图5 羟基硅油对胶粘剂吸水率的影响

Fig.5 Influence of polysilicone on water absorption of adhesive

基硅油中含有疏水的有机硅链段,使胶粘剂的疏水性有了一定的提高。并不是羟基硅油添加量越多,胶粘剂吸水率越低,因为表面聚硅氧烷浓度达到一定值后, Si-PU 主链上的硅氧烷向膜表面的迁移会受到限制,所以胶粘剂的吸水率不会继续降低。羟基硅油的质量分数为 3%~5% 时,胶膜吸水率较低且稳定。

## 2.5 胶粘剂固化膜的热稳定性

借助 TG 热重分析仪对胶粘剂的耐热性进行分析,以考察羟基硅油加入量对胶粘剂耐热稳定性的影响,结果见图 6。

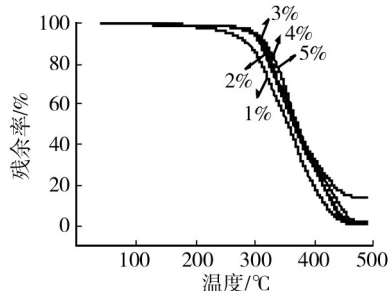


图6 羟基硅油对胶膜热稳定性的影响

Fig.6 Influence of polysilicone on thermostability of adhesive

由图 6 可知,胶膜受热分解主要包括硬段氨基甲酸酯的分解和软段聚硅氧烷链段和聚酯链段的分解。随着体系中羟基硅油加入量的增加,聚氨酯固化膜的初始分解温度升高,加入质量分数为 1% 的羟基硅油时,其失重率为 5% 的分解温度为 285 °C,当加入质量分数为 4% 和 5% 时,失重率为 5% 的分解温度分别为 294 °C 和 297 °C。这是因为聚硅氧烷链段中有大量的 Si-O 键, Si-O 键的键能远高于 C-C 键的键能,进而提高了固化膜的初始分解温度<sup>[17]</sup>。同时,羟基硅油的加入增加了聚氨酯链段的分离程度,随着温度的

升高,需要破坏硬段分子间的强氢键,才能进一步破坏氨基甲酸酯链段的分子结构。由此可见,羟基硅油的加入,提高了胶粘剂固化膜的热稳定性。

## 3 结语

1) 以异佛尔酮二异氰酸酯、聚酯二元醇、蓖麻油和羟基硅油为原料,采用熔融缩聚法制备了耐蒸煮双组分无溶剂聚氨酯胶粘剂。红外分析表明,羟基硅油与异氰酸酯基发生反应,并成功嵌入聚氨酯链段中。

2) 羟基硅油的加入,提高了聚氨酯胶粘剂的粘接强度,降低了聚氨酯胶膜的吸水率,但增加了聚氨酯预聚体的合成时间。当羟基硅油的添加质量分数为 3%~4% 时,胶粘剂的剥离强度为 160~170 N/m,沸水蒸煮 3 h 后的吸水率均低于 1%,具有最佳的综合性能。

## 参考文献:

- [1] 丁培,张晓红,项尚林,等.高透明复合薄膜用聚氨酯胶粘剂的制备[J].包装工程,2009,30(2):36—40.  
DING Pei, ZHANG Xiao-hong, XIANG Shang-lin, et al. Preparation of Highly Transparent Polyurethane Adhesive for Composite Film[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(2): 36—40.
- [2] 谭美军,王正祥,汤建新.聚氨酯胶粘剂在软包装复合薄膜中的应用研究[J].包装工程,2003,24(5):44—46.  
TAN Mei-jun, WANG Zheng-xiang, TANG Jian-xin. Application of PU Adhesives in Package Film Laminated[J]. Packaging Engineering, 2003, 24(5): 44—46.
- [3] 胡涛,孙金凤,刘娟,等.聚氨酯胶粘剂的应用与研究[J].包装工程,2006,27(4):5—7.  
HU Tao, SUN Jin-feng, LIU Juan, et al. Application and Research of Polyurethane Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(4): 5—7.
- [4] HAN M S, KIM Y H, HAN S J. Effect of a Silane Coupling Agent on the Exfoliation of Organically Layers in Polyurethane/Organoclay Nanocomposite Foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(1): 376—386.
- [5] 胡晓兰,梁国正.耐蒸煮型聚氨酯胶粘剂的研究[J].西北工业大学学报,2001,19(4):567—570.  
HU Xiao-lan, LIANG Guo-zheng. A Better Steaming and Boiling Resistant Polyurethane Adhesive[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2001, 19(4): 567—570.

(下转第 101 页)

(11):87—91.

- [11] 王绍仁,任飞宇. 基于公私应急物流资源整合下的VRP研究[J]. 商业研究,2013(5):66—71.

WANG Shao-ren, REN Fei-yu. Research on the VRP Based on Public and Private Emergency Logistics Resource Integration[J]. Commercial Research, 2013(5):66—71.

- [12] OPPEN J. Solving a Rich Vehicle Routing and Inventory Problem Using Column Generation[J]. Computers & Operations Research, 2010,37(7):237—242.

- [13] HORST R, PARDALOS P M, THOAI N V. 全局优化引论[M]. 黄红选,译. 北京:清华大学出版社,2003:179—180.

HORST R, PARDALOS P M, THOAI N V. An Introduction of Overall Optimization[M]. HUANG Hong-xuan, translated.

Beijing: Tsinghua University Press, 2003:179—180.

- [14] MBA L. 分枝界限法[EB/OL]. <http://wiki.mbalib.com/wiki/分枝定界法>.

MBA L. Branch and Bound Method[EB/OL]. <http://wiki.mbalib.com/wiki/分枝定界法>.

- [15] 胡祥培,李永先,郭建文. 基于矩阵变换的车辆路径问题仿真优化方法[J]. 管理科学学报,2008,11(4):67—73.

HU Xiang-pei, LI Yong-xian, GUO Jian-wen. Simulation and Optimization of Vehicle Routing Problem Based on Matrix Variation[J]. Journal of Management Sciences in China, 2008, 11(4):67—73.

(上接第64页)

- [6] 孙晓,周文欣,张卫红,等. 复合薄膜用耐蒸煮聚氨酯胶粘剂的研究[J]. 河南科技,2005,23(1):35—37.

SUN Xiao, ZHOU Wen-xin, ZHANG Wei-hong. Study of Boiling-resistant Polyurethane Adhesive for Laminating Film[J]. Henan Science, 2005, 23(1):35—37.

- [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] 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.

- [10] 陈双莲,陈广学,陈奇峰,等. 混合多元醇对无溶剂聚氨酯覆膜胶性能的影响[J]. 包装工程,2012,33(7):40—43.

CHEN Shuang-lian, CHEN Guang-xue, CHEN Qi-feng, et al. Effects of Mixed-polyols on Properties of Solvent-free Polyurethane Laminating Adhesives[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7):40—43.

- [11] 王青,陈广学,陈双莲,等. 铝塑复合用聚氨酯胶粘剂的制备及性能研究[J]. 包装工程,2012,33(13):59—63.

WANG Qing, CHEN Guang-xue, CHEN Shuang-lian, et al. Preparation and Performance Study of Aluminum Composite Polyurethane Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(13):59—63.

- [12] CHEN Shuang-lian, CHEN Guang-xue, LIU Jiang-wen. Study on an Aliphatic Polyurethane Laminating Adhesive

Based on Castor Oil[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 262:551—556.

- [13] 王文荣,刘伟区,苏倩倩. 硅烷封端羟基硅油改性端硅氧烷聚氨酯密封胶的研究[J]. 精细化学,2008,25(9):926—930.

WANG Wen-rong, LIU Wei-qu, SU Qian-qian. Study of Silylated Polyurethane Modified with Silane-endcapped Hydroxyl Silicone Oil[J]. Fine Chemicals, 2008, 25(9):926—930.

- [14] 宋海香,罗运军,罗巨涛,等. 羟基硅油共聚改性水性聚氨酯的制备、表征与性能[J]. 化工学报,2006,57(10):2486—2490.

SONG Hai-xiang, LUO Yun-jun, LUO Ju-tao, et al. Preparation, Characterization and Properties of Water Borne Polyurethane Modified through Copoly Merization by Hydroxy-terminated Silicon Oil[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(10):2486—2490.

- [15] 宋常春. 热塑性聚氨酯弹性体的微相分离[J]. 合肥工业大学学报,2001,24(2):234—239.

SONG Chang-chun. Microphase Separation of Thermoplastic Polyurethane Elastomers[J]. Journal of Hefei University of Technology, 2001, 24(2):234—239.

- [16] 姚明,李伯耿,朱春风. 烷羟基硅油改性水性聚氨酯的制备和性能[J]. 科技通报,2007,23(4):574—577.

YAO Ming, LI Bo-geng, ZHU Chun-feng. The Preparation and Performance of Hydroxyl-containing Silicone Modified Waterborne Polyurethane[J]. Bulletin of Science and Technology, 2007, 23(4):574—577.

- [17] 詹彪,谭宝华,李青山. 羟基硅油改性水性聚氨酯的制备与性能研究[J]. 聚氨酯工业,2013,28(1):37—40.

ZHAN Biao, TAN Bao-hua, LI Qing-shan. Study on Preparation and Properties of PDMS Modified Waterborne Polyurethane[J]. Polyurethane Industry, 2013, 28(1):37—40.