

水溶性聚氨酯热熔胶的制备

苑静, 刘少友

(凯里学院, 凯里 556011)

摘要: **目的** 制备水溶性聚氨酯热熔胶。**方法** 用聚乙二醇(PEG)和甲苯二异氰酸酯(TDI)为原料,制备水溶性聚氨酯热熔胶,研究了PEG的相对分子质量、TDI滴加温度、原料配比和反应时间等对水溶性聚氨酯热熔胶性能的影响。**结果** 当PEG8000,PEG600,PEG200,乙二醇和TDI的摩尔比为1:1:0.8:1:4,TDI的滴加温度为60~70℃、反应时间为4h时,所得水溶性聚氨酯热熔胶的软化点为59.5℃、粘接强度为2.668 MPa。**结论** 制备的水溶性聚氨酯热熔胶可以作为电子产品零配件等工业半成品的表面保护膜。

关键词: 水溶性; 聚氨酯热熔胶; 聚乙二醇; 甲苯二异氰酸酯

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)17-0065-04

Preparation of Water-soluble Polyurethane Hot Melt Adhesive

YUAN Jing, LIU Shao-you

(Kaili University, Kaili 556011, China)

ABSTRACT: **Objective** To prepare the water-soluble polyurethane hot melt adhesive. **Methods** Water-soluble polyurethane hot melt adhesive was prepared using polyethylene glycol (PEG) and toluene diisocyanate (TDI) as raw materials. The effects of PEG molecular weight, raw material ratio, TDI addition temperature, and reaction time on product properties were discussed. **Results** At a PEG8000:PEG600:PEG200:glycol:TDI molar ratio of 1:1:0.8:1:4, a TDI addition temperature of 60~70℃, and a reaction time of 4h, the as-obtained product exhibited a softening point of 59.5℃, and an adhesive strength of 2.668 MPa. **Conclusion** This water-soluble polyurethane hot melt adhesive could be used as surface protection film of industrial semi-finished products.

KEY WORDS: water-soluble; polyurethane hot-melt adhesive; polyethylene glycol; toluene diisocyanate

工业半成品尤其是电子产品零配件在贮存时,往往需要进行包装,以便于抵抗潮气、霉菌和盐分等不利因素。常用的包装材料是塑料,但废弃塑料污染环境。目前,市场上还没有低软化点、可溶于水的固体聚氨酯热熔胶产品作为涂覆保护膜使用,无法满足厂家的需要,因此,可溶于水的聚氨酯热熔胶产品^[1-4]极具开发价值,也是热熔胶的发展方向之一。

以甲苯二异氰酸酯(TDI)和聚乙二醇(PEG)为主要原料,制备了水溶性固体聚氨酯热熔胶。该胶配方

温和、无异味。电子产品零配件在贮存时,将制备的水溶性聚氨酯热熔胶涂布在其表面,可以形成胶膜对其进行保护。表面胶膜可溶于水中,有利于环境保护^[5-8]。

1 实验

1.1 材料与设备

实验材料:聚乙二醇PEG(分子量为200~8000),

收稿日期:2013-12-06

基金项目:科技创新人才团队建设项目([2013]4029)

作者简介:苑静(1969—),女,辽宁大连人,硕士,凯里学院教授,主要研究方向为水溶性热熔胶。

化学纯,市售;甲苯二异氰酸酯(TDI),分析纯,天津市南亚化工有限公司;2,6-二叔丁基对甲酚(抗氧剂),镇江博汉化工科技有限公司。

实验设备:拉伸剪切试验机(NLW20),济南兰光机电技术发展中心;沥青软化点测定器(SY3804-66),上海第四石油机械厂。

1.2 聚氨酯热熔胶制备

准确称取PEG等原料置于四口瓶中,加入适量甲苯,油浴加热脱水后降温至60℃;以2~4滴/min的速度滴加一定量的TDI,用氮气保护。当有包轴现象出现时,适当升温,滴加速度改为1滴/min;TDI滴加结束后,控制反应温度为120~125℃,反应2~5 h后,产物变稠、发亮并能拉成丝状时,加入少量的抗氧剂;降温,将产物倒在铝板上凝固为淡黄色固体。

1.3 性能测试

1) 水溶性测试。将制得的成品胶加热至熔化,拉丝测其直径后,截取5 cm长放入50 mL水中,用秒表记录所取胶丝完全溶于水所需的时间。

2) 软化点测试。该实验采用环球法测定软化点。把热熔胶样品浸入铜环中,削平,中央放置规定质量的钢球,再将其放入1000 mL的液体石蜡介质中,缓慢升温(1℃/min)。同时做2个试样,如果其测定值相差4℃以上需要重测。

3) 水溶性热熔胶粘接强度的测试。取5对铝板做单搭接材料,在每块铝板上划出2 cm×2 cm的区域;将热熔胶与铝板一起加热,当热熔胶完全熔化后,将其涂在每对铝板规定的区域,将每对铝板涂胶处对接并压实晾凉;将试样安装在胶粘剂拉伸剪切试验机上进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PEG的选择

PEG具有从大气中吸收并保持水分的能力,亲水性好,有增塑作用且熔点低。取不同相对分子质量的PEG和TDI为原料,按照一定摩尔比的原料组合进行反应,所得聚氨酯产品具有不同性状,见表1。

表1 PEG相对分子质量对产品性能的影响
Tab.1 The influence of PEG molecular weight

原料(摩尔比)	产品性状
PEG8000,或1 mol的PEG6000	胶状,有一定粘接强度
PEG6000,PEG200(1:1)	胶状,有一定粘接强度,软化点较低
PEG8000,PEG200(1:0.8)	成膜,有一定粘接强度,软化点较低
PEG8000,PEG600,PEG200(1:1:0.8)	成胶膜,粘接强度较好,软化点略有提高
PEG8000,PEG600,PEG200,乙二醇(1:1:0.8:1)	成胶膜,粘接强度较好,软化点提高

二异氰酸酯与聚乙二醇的反应主要是异氰酸酯基团(-NCO)与羟基(-OH)的氢反应生成氨基甲酸酯基。二元醇构成聚氨酯的软链段,二异氰酸酯构成聚氨酯的硬链段。理论上PEG与TDI的摩尔比为1:1时生成聚氨酯。由表1可见,相对分子质量大的PEG与TDI反应生成的聚氨酯热熔胶性状不理想,这是由于TDI与PEG反应生成聚氨酯,产物结构规整,高分子键较易断裂,产物较脆,成胶膜效果不好,表现为没有韧性,用40 μm的涂布器无法涂制成膜;低相对分子质量(200)和高相对分子质量(8000)的PEG相混合时,得到的产物可以涂制成膜,但粘接强度较差。加入PEG600,粘接强度有了改善。这说明加入相对分子质

量小的PEG时,对产物整体状态产生了影响,相对分子质量小的PEG在反应中起到了小分子扩链剂的作用,对产品的韧性起到了加强作用^[9-14]。为了提高聚氨酯热熔胶的软化点,经实验验证加入一定量的乙二醇,可使软化点得以提高。

2.2 原料配比的确定

通过前述实验和前期工作^[15-16],采用PEG8000,PEG600,PEG200和乙二醇(摩尔比为1:1:0.8:1)的原料组合,加入不同量的TDI,考察TDI与原料配比对产品性状的影响,结果见表2。

当PEG与TDI的摩尔比为1:1时,通过实验验证,

表2 原料摩尔比对产品性能的影响
Tab.2 The influence of PEG molecular weight

PEG8000,PEG600,PEG200, 乙二醇和TDI的摩尔比	产品 性状
1:1:0.8:1:3.8	胶状,脆、粘接强度差
1:1:0.8:1:3.9	胶状,粘接强度略有提高
1:1:0.8:1:4	成胶膜,粘接强度好
1:1:0.8:1:4.1	不成胶膜,交联

产品脆、不成膜;当TDI用量过高时,产生交联。这是由于TDI长期保存以及随着温度的上升,会有自聚体析出,从而在制备过程中使部分TDI产生自聚,发生副反应而消耗了一些TDI。同时,聚乙二醇的分子量为平均分子量,纯度不能达到100%,导致与TDI的配比达不到1:1,故影响到原料的配比。由此,TDI应适当过量。经测试,当PEG8000,PEG600,PEG200,乙二醇和TDI的摩尔比为1:1:0.8:1:4时,可制出粘接强度及水溶性好的聚氨酯热熔胶^[17-20]。

2.3 TDI滴加温度

TDI滴加温度对热熔胶产品性能的影响见表3。由表3可知,TDI在温度小于50℃滴加时,体系黏度较大,包轴现象明显,无法进行充分反应;当TDI在60~70℃滴加时,体系黏度降低,无包轴现象,反应物能充分混合,所得聚氨酯可以涂制成胶膜;当TDI在大于80℃滴加时,黏度明显增大,这是由于溶液中的TDI发生了自聚,反应物搅拌不均匀,出现包轴现象。由此可见,选择在温度为60~70℃时滴加TDI为宜。

表3 TDI滴加温度对产品性能的影响
Tab.3 The effect of TDI addition temperature

滴加温度/℃	产品状态
<50	黏度大,包轴,难搅拌
60	可搅拌,成胶膜
70	可搅拌,成胶膜
>80	搅拌器上有凝胶,不成胶膜

2.4 反应时间

在PEG8000,PEG600,PEG200,乙二醇和TDI的摩尔比为1:1:0.8:1:4,温度为60~70℃的条件下滴加TDI,考察TDI与PEG反应的时间对产品性能的影响,结果见表4。

表4 反应时间对产品性能的影响
Tab.4 The effect of reaction time

反应时间/h	粘接强度/MPa	软化点/℃
2	3.137	48.5
3	2.668	54.5
4	2.588	59.5
5	2.588	59.5

由表4可知,当反应时间由2h增加为4h时,产品软化点逐渐升高,至5h时,产品的性能基本不变;产品粘接强度随着反应时间的延长,逐渐下降。由此可见,综合性能最佳的反应时间为4h,此时产品软化点为59.5℃,粘接强度为2.588MPa,

2.5 胶丝的水溶性

实验在反应物的摩尔比为1:1:0.8:1:4、滴加TDI的温度为60~70℃、反应时间为4h的条件下,考察了胶丝直径对热熔胶水溶性的影响,结果见表5。

表5 胶丝直径与水溶时间
Tab.5 Adhesive wire diameter and water-soluble time

拉丝直径/mm	水溶时间/s
0.045	6
0.060	9
0.101	17
0.123	23
0.172	30

由表5可见,产品水溶解性能好。随着热熔胶用量的增大,其溶解时间也在增加。作为保护性涂层溶于水后,胶膜从被涂覆物体表面脱落,无残留胶痕。

3 结语

在PEG8000,PEG600,PEG200,乙二醇和TDI的摩尔比为1:1:0.8:1:4,以及滴加TDI的温度为60~70℃、氮气保护反应4h,反应温度为120~125℃的条件下,制得的水溶性聚氨酯热熔胶的软化点为59.5℃、粘接强度为2.588MPa,其胶丝在水中的溶解性能好,可以作为电子产品零配件等工业半成品的表面保护涂层。

参考文献:

[1] 赵刚. 聚氨酯弹性体的合成及性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔

- 滨工业大学, 2002.
- ZHAO Gang. Synthesis and Performance Study of Polyurethane Elastomer[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2002.
- [2] 张首文, 王文军, 李红旭, 等. 高性能水性聚氨酯胶粘剂[J]. 中国胶粘剂, 2004, 11(4): 17—19.
- ZHANG Shou-wen, WANG Wen-jun, LI Hong-xu, et al. High-performance Water-borne Polyurethane Adhesives[J]. China Adhesive, 2004, 11(4): 17—19.
- [3] 侯运城, 范君怡, 蔡永源. 我国胶粘剂工业现状及应用进展[J]. 热固性树脂, 2009, 7(24): 55—59.
- HOU Yun-cheng, FAN Jun-yi, CAI Yong-yuan. The Status Quo of China's Adhesives Industrial and Application of Current Situation[J]. Thermosetting Resins, 2009, 7(24): 55—59.
- [4] CHAMBERS J. Fully Reactive PU Hot Melt Softer Performance Advantage[J]. Adhesive Age, 1998, 41(8): 24—27.
- [5] 粟方星, 左渠, 马克勤, 等. 二异氰酸酯与扩联剂的不同比例对聚氨酯性能影响的研究[J]. 南开大学学报: 自然科学版, 1995, 28(4): 16—18.
- SU Fang-xing, ZUO Qu, MA Ke-qin, et al. The Study of Influence of Different Proportion of Diisocyanate and Extender on Property of Polyurethane[J]. Journal of Nankai University: Natural Science Edition, 1995, 28(4): 16—18.
- [6] JEFFREYFD C C. Analyzing the Effectiveness of New Allophanate-modified MDIs for Preparing Polyurethane Adhesives Applications[J]. Adhesives Age, 2000(4): 33.
- [7] CLASS J B, CHU S G. The Viscoelastic Properties of Rubber ResinblendsII: The Effect to Fresin Molecularweight[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1985, 30: 815—824.
- [8] 严瑞瑄. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- YAN Rui-xuan. Water-soluble Polymer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.
- [9] 王长安, 李柄枝, 陈玉婷, 等. 生物高分子纳米复合材料在食品包装中的应用[J]. 包装工程, 2013, 34(17): 52—53.
- WANG Chang-an, LI Rui-zhi, CHEN Yu-ting, et al. Applications of Bio-polymer Nano-composites in Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(17): 52—53.
- [10] 石潇涵, 黄震. 富马酸交联大豆分离蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的制备与表征[J]. 包装工程, 2012, 33(21): 6—8.
- SHI Xiao-han, HUANG Zhen. Preparation and Characterization of Soy Protein Isolate/Polyvinyl Alcohol Composite Films Cross-linked with Fumaric Acid[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(21): 6—8.
- [11] 包鸿慧, 周睿, 曹龙奎. 响应面法优化 CCMS/WG 复合包装膜制备工艺的研究[J]. 包装工程, 2013, 34(19): 28—30.
- BAO Hong-hui, ZHOU Rui, CAO Long-kui. Optimization on the Preparation Technology of CCMS/WG Composite Packaging Film by Response Surface Methodology[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(19): 28—30.
- [12] 张莉琼, 赵素芬, 刘晓艳, 等. 魔芋葡甘聚糖羧卡拉胶可食性共混膜的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2012, 33(21): 45—48.
- ZHANG Li-qiong, ZHAO Su-fen, LIU Xiao-yan, et al. Preparation and Performance Study of Konjac Glucomannan-carageenan Edible Blend Film[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(21): 45—48.
- [13] 艾照全, 张海荣, 刘琴. 高固含量水基热熔胶的研制[J]. 粘接, 2008, 29(5): 24—26.
- AI Zhao-quan, ZHANG Hai-rong, LIU Qin. Preparation of High Solid Content of Water-based Hot Melt Adhesive[J]. Adhesion, 2008, 29(5): 24—26.
- [14] 黄希妍, 方健. 戊二醛改性壳聚糖/纳米 TiO₂ 复合膜的抗水性研究[J]. 包装工程, 2013, 34(5): 34—36.
- HUANG Xi-yan, FANG Jian. Water Resistance of Chitosan/nano-sized TiO₂ Complex Film Modified by Glutaraldehyde[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(5): 34—36.
- [15] 苑静. 纸品粘结用聚氨酯热熔胶的制备[J]. 聚氨酯工业, 2010(2): 40—42.
- YUAN Jing. Preparation of Water-soluble Polyurethane Hot Melt Adhesive Used Paper Product Bonding[J]. Polyurethane Industry, 2010(2): 40—42.
- [16] 苑静. 水溶性聚氨酯热熔胶的合成[J]. 应用化工, 2009(5): 672—674.
- YUAN Jing. Synthesis of Water-soluble Polyurethane Hot Melt Adhesive[J]. Applied Chemical Industry, 2009(5): 672—674.
- [17] 刘晓艳, 赵素芬, 张莉琼, 等. 普鲁兰多糖-明胶可食膜的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2013, 34(5): 46—48.
- LIU Xiao-yan, ZHAO Su-fen, ZHANG Li-qiong, et al. Preparation and Performance Study of Pullulan-gelatin Edible Film[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(5): 46—48.
- [18] 鲁昕, 刘玲艳. 微晶纤维素改性大豆蛋白胶黏剂的黏结性能及热压工艺的研究[J]. 包装工程, 2011, 32(21): 54—56.
- LU Ting, LIU Ling-yan. Research on Adhesive Properties and Hot-pressing Process of Microcrystalline Cellulose Modified Soy Protein[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(21): 54—56.
- [19] TANG H K. Research Progress and Development Trend on Super-absorbent Composite Material[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(16): 9471—9472.
- [20] FENG X P, JIANG Y G. Study on One Component Acrylate Emulsion Laminating Adhesive[J]. Chemistry and Adhesion, 2010, 32(5): 34—37.