

水溶性聚氨酯胶黏剂制备工艺优化

高巧侠

(重庆商务职业学院, 重庆 401331)

摘要: **目的** 对水溶性聚氨酯胶黏剂的制备工艺进行优化, 以提高胶黏剂的粘度。**方法** 采用响应面分析法优化水溶性聚氨酯胶黏剂制备工艺, 研究预聚体、改性剂和增韧剂质量分数及其交互作用对胶黏剂粘度的影响, 找出最佳配比工艺。**结果** 在预聚物、改性剂、增韧剂的质量分数分别为 47.24%, 6.24%, 5.84%, 且余量为溶剂的条件下, 水溶性聚氨酯胶黏剂的粘度理论预测值为 2716.64 mPa·s, 实测值为 2658.32 mPa·s。**结论** 响应面法可以用于优化水溶性聚氨酯胶黏剂的制备工艺。

关键词: 响应面; 聚氨酯; 胶黏剂; 粘度

中图分类号: TB484.6; TQ432.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2016)19-0069-05

Optimization of Preparation Technology of Waterborne Polyurethane Adhesive

GAO Qiao-xia

(Chongqing Business Vocational College, Chongqing 401331, China)

ABSTRACT: This research aims to improve viscosity of waterborne polyurethane adhesive by the optimal preparation technology. Response surface analysis was applied to gain the optimal preparation technology of waterborne polyurethane adhesive. Effect on viscosity of waterborne polyurethane adhesive of the prepolymer, modifier, flexibilizer concentration and the interactions were studied to gain the optimal preparation technology. The results showed that the theoretical predictions (2716.64 mPa·s) agreed well with the experimental results (2658.32 mPa·s) when there were 47.24% (mass percent) prepolymer, 6.24% (mass percent) modifier, 5.84% (mass percent) flexibilizer, and 40.68% (mass percent) solvent. Response surface analysis can be used for optimization preparation technology of waterborne polyurethane adhesive.

KEY WORDS: response surface analysis; polyurethane; adhesive; viscosity

水溶性聚氨酯(PU)是以水代替有机溶剂作为分散介质的新型聚氨酯体系, 具有无污染、安全可靠、力学性能优良、易于改性等优点^[1-2]。目前大多数水溶性聚氨酯胶黏剂稳定性和黏性等性能还有待改善, 因此近年来对水溶性聚氨酯胶黏剂的改性成了该领域的研究热点^[3-4]。

牡丹籽油结构中存在大量羟基, 可以用于制备聚氨酯粘合剂、密封剂等, 此类由植物油制备的胶

黏剂在粘接皮革、玻璃、金属以及各种包装制品中具有非常广泛的应用。聚氨酯粘合剂中添加植物油会影响其黏性, 通常会导致黏性降低, 因此需与其他改性剂配合使用, 以使聚氨酯胶黏剂满足不同需求^[5-6], 因此优良的改性剂以及适当的混合比例是其获得出色黏性的关键^[7]。该实验通过响应面法优化水溶性聚氨酯胶黏剂制备工艺, 制备黏性强、手感好、性能优良的胶黏剂产品。

收稿日期: 2016-04-07

基金项目: 重庆市高等教育教学改革研究项目 (153301)

作者简介: 高巧侠 (1987—), 女, 安徽宿州人, 硕士, 重庆商务职业学院讲师, 主要研究方向为印刷包装材料和图文信息处理。

1 实验

1.1 主要原料

原料：牡丹籽油，食品级，成都市农林科学院农产品研究所；TDI，工业级，广州盛强化工有限公司；氯烃类高分子改性剂、非活性酯类增韧剂、芳香烃、酯类混合溶剂、有机锡类催化剂，成都市科龙化工试剂厂。

1.2 粘合剂的制备

1) 牡丹籽油型聚氨酯预聚体的制备。参照陈蕴智等^[8]的方法稍作改进进行制备。精确称取一定质量的牡丹籽油，加入催化剂，搅拌 5 min，加入 TDI，搅拌 20 min，70 ~ 85 °C 下保温 24 h，冷却至室温备用。

2) 胶黏剂的制备。将重蒸的工业溶剂加入反应器，再加入改性剂，搅拌至完全溶解；再加入牡丹籽油型聚氨酯预聚体，搅拌混匀；最后加入增韧剂混匀，出料包装即成^[9]。

1.3 黏性测定

黏性根据 GB/T 2794—2013 进行测定。

2 单因素实验结果

2.1 预聚物含量

尚东升^[9]研究发现，增韧剂和改性剂质量分数均为 6.3% 时，蓖麻油型聚氨酯胶黏剂具有较好的初粘性和手感柔韧性，因此，暂定改性剂和增韧剂质量分数均为 6%，进而研究预聚物含量对聚氨酯胶黏剂粘度的影响。预聚物质量分数对聚氨酯胶黏剂粘度的影响见图 1，可以看出，水溶性聚氨酯胶黏剂的粘度随预聚物质量分数的升高先升高后迅速降低，当预聚物质量分数为 45% 时，水溶性聚氨酯胶黏剂粘度达到最大值，为 2254.76 mPa·s，由此可见，适宜的预聚物含量有利于增加水溶性聚氨酯胶黏剂的黏性。预聚物的加入，使得水溶性聚氨酯胶黏剂的交联度提高，从而体系的粘接性能相应提高，当预聚物含量超过一定比例，胶黏剂的内聚强度已大于粘接强度，出现黏附破坏，使其粘度降低^[10]。

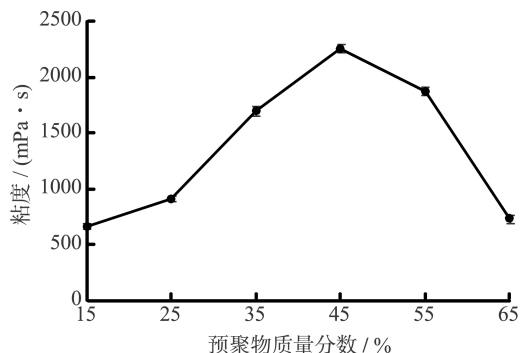


图 1 预聚物质量分数对聚氨酯胶黏剂粘度的影响

Fig.1 Effect of prepolymer content on viscosity of polyurethane adhesive

2.2 改性剂含量

当预聚物和增韧剂质量分数分别为 45% 和 6% 时，改性剂质量分数对聚氨酯胶黏剂粘度的影响见图 2。改性剂的含量对胶黏剂的粘度具有显著的影响，在一定范围内，当胶黏剂中改性剂的添加量增大时，水溶性聚氨酯胶黏剂的黏性增强，这是由于聚氨酯中含有大量的 N 和 O 元素，这 2 种元素具有较强的电负性，易于改性剂分子中所含的羟基形成氢键，进而聚集成大分子，大分子之间又通过范德华力相互作用，从而阻碍了分子间的运动，宏观表现为胶黏剂的粘度变大^[11]。当改性剂质量分数超过 7% 时，过量的改性剂会使聚氨酯的交联密度降低，导致水溶性聚氨酯胶黏剂的粘度也降低。从产品质量和生产成本考虑，改性剂质量分数为 7% 时最佳。

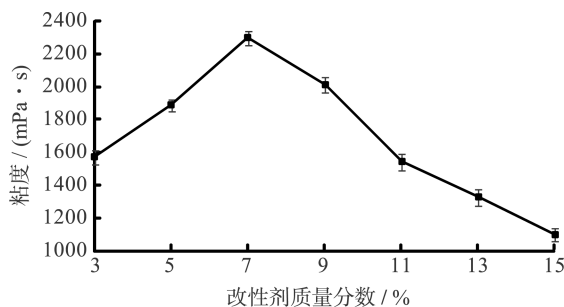


图 2 改性剂质量分数对聚氨酯胶黏剂粘度的影响

Fig.2 Effect of modifier content on viscosity of polyurethane adhesive

2.3 增韧剂含量

增韧剂质量分数对聚氨酯胶黏剂粘度的影响见图 3，在实验范围内，聚氨酯胶黏剂粘度随增韧剂质量分数的增加呈现先增大后降低的趋势，增韧剂的质量分数为 6% 时，聚氨酯胶黏剂粘度最大。

这是由于低含量的增韧剂分子可以进入胶黏剂分子链之间，改变胶黏剂分子的空间结构，使长链分子舒展，扩大分子的运动空间，从而增强黏性^[12]。当增韧剂的质量分数超过 6%时，增韧剂将会抑制胶黏剂的黏性，这是由于过量的增韧剂使得预聚体表面能增大，阻碍了预聚物之间的交联作用。

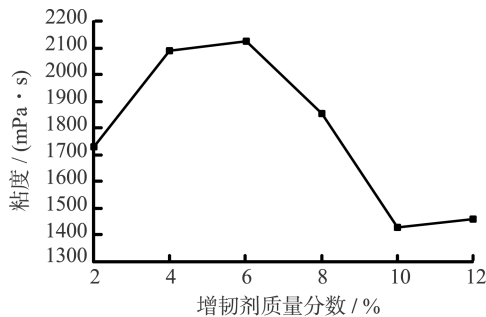


图 3 增韧剂质量分数对聚氨酯胶黏剂粘度的影响
Fig.3 Effect of flexibilizer content on viscosity of polyurethane adhesive

3 响应面实验结果

3.1 Box-Behnken 实验

采用 Design-Expert 8.06 软件进行实验设计和数据分析处理。以预聚物质量分数(A)、改性剂质量分数(B)、增韧剂质量分数(C)为 3 个试验因素，根据单因素实验结果选定因素水平，以水溶性聚氨酯胶黏剂的粘度为响应值，设计实验。实验因素水平见表 1，实验设计及结果见表 2。

通过 Design-Expert 8.06 软件对所得数据进行回归分析，对各因素回归拟合后，得到预聚物质量分数、改性剂质量分数、增韧剂质量分数对水溶性聚氨酯胶黏剂粘度的二次多项回归模型方程为：

$$Y=2657.80+138.24A-199.78B-130.24C-277.31AB+249.07AC-28.43BC-497.55A^2-341.00B^2-395.42C^2$$

式中：Y 为水溶性聚氨酯胶黏剂的粘度(mPa·s)。对二次回归方程进行方差分析，结果见表 3。由表 3 可知，该模型失拟项不显著，相关性极显著，相关

表 1 实验因素水平与编码
Tab.1 Coded values and corresponding actual values of the optimization parameters

水平	因素		
	A/%	B/%	C/%
-1	35	5	4
0	45	7	6
1	55	9	8

表 2 Box-Behnken 实验设计与结果 Tab.2 Box-behnken experimental design and results				
实验编号	A/%	B/%	C/%	粘度/(mPa·s)
1	-1	0	1	1243.28
2	0	0	0	2687.66
3	1	-1	0	2503.17
4	-1	1	0	1689.94
5	0	0	0	2735.15
6	1	0	-1	1788.25
7	-1	-1	0	1738.33
8	1	1	0	1345.55
9	0	-1	1	1888.50
10	0	-1	-1	2150.35
11	0	0	0	2598.25
12	0	0	0	2754.37
13	0	1	1	1635.55
14	1	0	1	2084.13
15	-1	0	-1	1943.67
16	0	1	-1	2011.11
17	0	0	0	2513.57

表 3 回归模型方差分析 Tab.3 Statistical significance of each term of the fitted regression model						
来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	3.61×10 ⁶	9	4.01×10 ⁵	20.19	0.0003	极显著
A	1.53×10 ⁵	1	1.53×10 ⁵	7.7	0.0275	显著
B	3.19×10 ⁵	1	3.19×10 ⁵	16.09	0.0051	极显著
C	1.36×10 ⁵	1	1.36×10 ⁵	6.84	0.0347	显著
AB	3.08×10 ⁵	1	3.08×10 ⁵	15.5	0.0056	极显著
AC	2.48×10 ⁵	1	2.48×10 ⁵	12.51	0.0095	极显著
BC	3232.49	1	3232.49	0.16	0.6985	不显著
A ²	1.04×10 ⁶	1	1.04×10 ⁶	52.53	0.0002	极显著
B ²	4.90×10 ⁵	1	4.90×10 ⁵	24.68	0.0016	极显著
C ²	6.58×10 ⁵	1	6.58×10 ⁵	33.18	0.0007	极显著
残差	1.39×10 ⁵	7	19841.98			
失拟项	98344.98	3	32781.66	3.23	0.1433	不显著
纯误差	40548.9	4	10137.23			
总和	3.75×10 ⁶	16		R ² =0.9629; R ² _{Adj} =0.9152		

系数 R²=0.9629，校正决定系数 R²_{Adj}=0.9152，模型与实际情况拟合较好，因此该模型可以用于理论预测。

B，AB，AC，A²，B²，C² 达到了极显著水平，A 和 C 达到了显著水平，模型中二次项系数均为负值，表明该模型抛物面开口向下，有极大值点。由各因素交互作用的响应面图和等压线图也可以看出，预聚物质量分数和改性剂质量分数、预聚物质量分数和增韧剂质量分数的交互作用达到显著水平。

预聚物与改性剂交互作用对聚氨酯胶黏剂粘

度的影响见图4,当增韧剂质量分数为6%时,预聚物质量分数在40%~50%,改性剂质量分数在6%~8%时对提高水溶性聚氨酯粘胶剂的黏性最有利。改性剂质量分数的曲线比较平滑,预聚物质量分数的曲线比较陡峭,与B方向比较,A方向等高线密度明显高于沿B移动的密度,说明在实验范围内,预聚物质量分数对水溶性聚氨酯胶黏剂黏性的影响较改性剂质量分数更为显著^[13]。

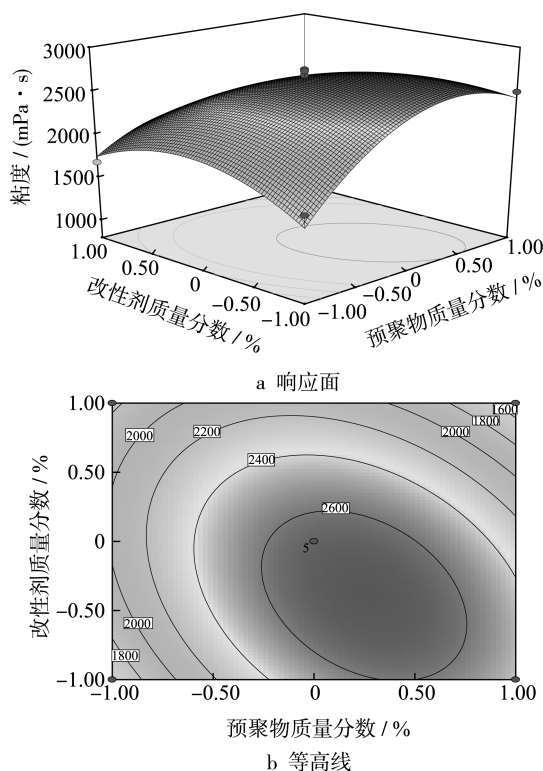


图4 预聚物与改性剂交互作用对聚氨酯胶黏剂粘度(mPa·s)的影响

Fig.4 Prepolymer and modifier interaction effects on the viscosity of polyurethane adhesive

预聚物与增韧剂交互作用对聚氨酯胶黏剂粘度的影响见图5,当改性剂质量分数为7%时,提高预聚物质量分数,水溶性聚氨酯胶黏剂黏性先升高后降低;提高增韧剂质量分数,黏性趋势为先稳定后降低。当增韧剂质量分数高于6%时,等高线密度大于6%以下的密度,表明增韧剂质量分数在6%以上对胶黏剂黏性影响更大。由图5b可知,等高线图形呈明显的椭圆,说明预聚物质量分数与增韧剂质量分数之间的交互作用极显著,这和方差分析结果相符合^[14]。

改性剂与增韧剂交互作用对聚氨酯胶黏剂粘度的影响见图6,结合表3可知,改性剂质量分数和增韧剂质量分数的响应面坡度都不大,等高线图

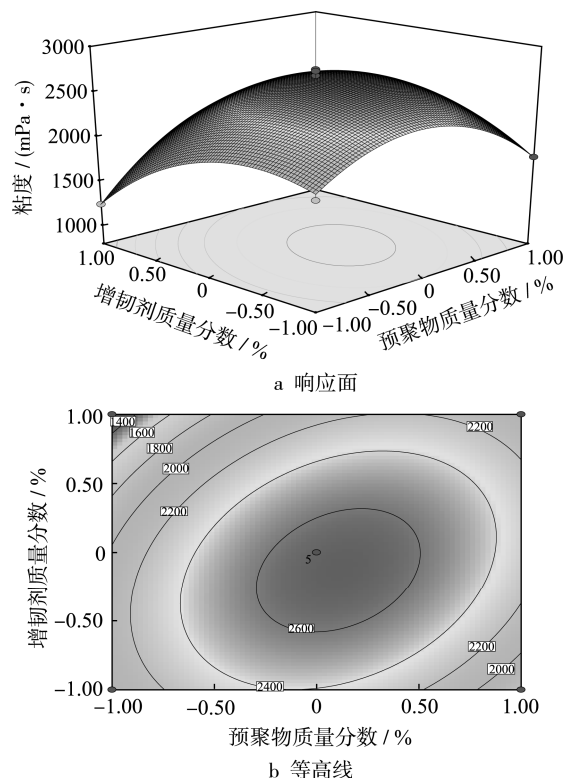


图5 预聚物与增韧剂交互作用对聚氨酯胶黏剂粘度(mPa·s)的影响

Fig.5 The prepolymer and toughening effect of agent interaction on the viscosity of polyurethane adhesive

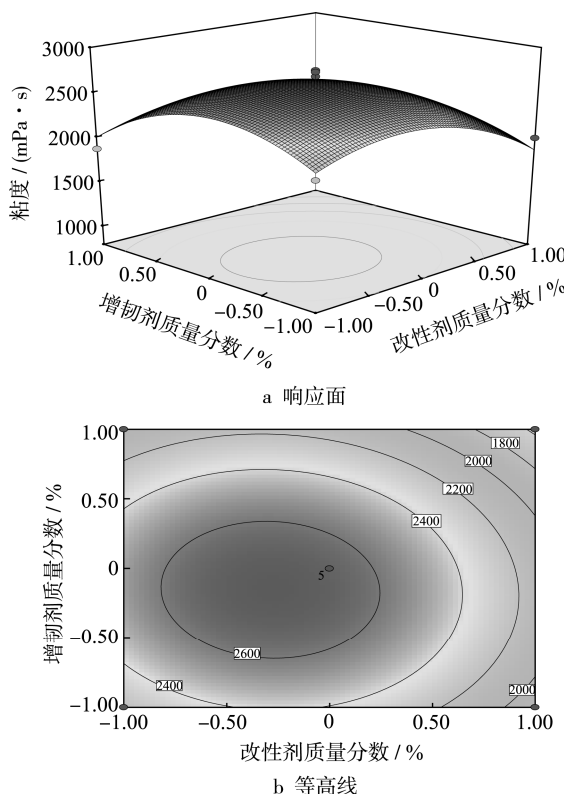


图6 改性剂与增韧剂交互作用对聚氨酯胶黏剂粘度(mPa·s)的影响

Fig.6 The modifying agent and toughening agent interaction on polyurethane adhesive viscosity influence

接近圆形, 两因素交互作用的 P 值为 0.6985, 说明两者的交互作用对胶黏剂粘度的影响不显著^[15]。

3.2 响应面优化结果及验证

经响应面分析得到 3 个影响因素的最佳组合: 预聚物质量分数为 47.24%, 改性剂质量分数为 6.24%, 增韧剂质量分数为 5.84%, 余量为溶剂。此时水溶性聚氨酯胶黏剂的粘度预测值为 2716.64 mPa·s。为检验模型预测的准确性, 在该比例下, 进行 5 次平行试验, 测得水溶性聚氨酯胶黏剂的粘度为 2658.32 mPa·s, 与预测值仅相差 2.15%, 说明所建立的模型可以用来优化水溶性聚氨酯胶黏剂的工艺条件。

4 结语

在单因素的基础上采用 Box-Behnken 实验设计以及响应面分析, 以粘度为响应值, 确定了水溶性聚氨酯胶黏剂的最佳工艺为预聚物、改性剂、增韧剂的质量分数分别为 47.24%, 6.24%, 5.84%, 余量为溶剂。在该条件下, 水溶性聚氨酯胶黏剂的粘度预测值为 2716.64 mPa·s, 实测值为 2658.32 mPa·s, 两者相差较小, 因此优化后的工艺是可行的。该实验尝试了一种简单易行、快速有效、适宜工业应用的提高水溶性聚氨酯胶黏剂黏性的方法, 对相关研究和生产具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] OTTS D B, URBAN M W. Heterogeneous Crosslinking of Waterborne Two-Component Polyurethanes, Stratification Processes and the Role of Water[J]. Polymer, 2005, 46(8): 2699—2709.
- [2] 苑静, 刘少友. 水溶性聚氨酯热熔胶的制备[J]. 包装工程, 2014, 35(14): 65—68.
YUAN Jing, LIU Shao-you. Preparation of Water-soluble Polyurethane Hot Melt Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(14): 65—68.
- [3] 高艳飞, 陈广学. 有机硅改性聚氨酯胶黏剂的研究[J]. 包装工程, 2014, 35(17): 61—65.
GAO Yan-fei, CHEN Guang-xue. Polyurethane Adhesives Modified by Polysilicone[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(17): 61—65.
- [4] 黄红军, 杜志鸿, 胡建伟, 等. 环氧树脂共混改性聚氨酯泡沫材料粘附性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(13): 1—4.
HUANG Hong-jun, DU Zhi-hong, HU Jian-wei, et al. Adhesion Properties of Blend-modified Epoxy/Polyurethane Foam[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(13): 1—4.
- [5] 王宇奇, 张萍波, 蒋平平, 等. 蓖麻油基多元醇改性聚氨酯胶黏剂的研究[J]. 中国塑料, 2015, 29(8): 91—97.
WANG Yu-qi, ZHANG Ping-bo, JIANG Ping-ping, et al. Study of Polyurethane Adhesives Made from Modified Castor-oil-based Polyols[J]. China Plastic, 2015, 29(8): 91—97.
- [6] GLADKIKH S N, TKACHENKO I V, KOROTKOVA N P. New Polyurethane Adhesives with Improved Adhesive Effect and Heat Endurance[J]. Polymer Science Series D: Glues and Sealing Materials, 2016, 9(1): 53—56.
- [7] 王青, 陈广学, 陈双莲, 等. 铝塑复合用聚氨酯胶黏剂的制备及性能研究[J]. 包装工程, 2012, 33(13): 59—62.
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—62.
- [8] 陈蕴智, 陈赛艳. 大豆油基聚氨酯预聚体的制备及其性能研究[J]. 包装工程, 2009, 30(1): 65—68.
CHEN Yun-zhi, CHEN Sai-yan. Preparation and Properties of Soya Bean Oil Based Polyurethane Prepolymer[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(1): 65—68.
- [9] 尚东升. 单组分蓖麻油型聚氨酯粘合剂初粘性的改进[J]. 聚氨酯工业, 2005, 20(5): 32—34.
SHANG Dong-sheng. Improvement of the Initial Adhesion of One-component Castor Oil Polyurethane Adhesive[J]. Polyurethane Industry, 2005, 20(5): 32—34.
- [10] BASTANI A, ADAMOPOULOS S, MILITZ H. Effect of Open Assembly Time and Equilibrium Moisture Content on the Penetration of Polyurethane Adhesive into Thermally Modified Wood[J]. Journal of Adhesion Science and the Technology, 2015(12): 1530—1534.
- [11] DU H, ZHAO Y H, LI Q F, et al. Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Adhesive from MDI and HDI[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(3): 1396—1402.
- [12] GOUR R S, KODGIRE V V, BADIGER M V. Toughening of Epoxy Novolac Resin Using Cardanol Based Flexibilizers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 117(12): 3236—3240.
- [13] 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(15): 28—34.
BAO Hong-hui, ZHOU Rui, CAO Long-kui. Optimization on the Preparathion Technology of CCMS/WG Composite Packaging Film by Response Surface Methodology[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(15): 28—34.
- [14] 顾仁勇, 杨万根, 于喆. 响应面优化超临界 CO₂ 萃取八月瓜幼果多酚工艺[J]. 食品科学, 2015, 36(10): 76—80.
GU Ren-yong, YANG Wan-gen, YU Ji. Optimization of Supercritical CO₂ Extraction Conditions of Polyphenols from Young Fruits of Holboellialatifolia by Response Surface Methodology[J]. Food Science, 2015, 36(10): 76—80.
- [15] 高娟, 朱凯悦, 武晋先, 等. 响应面分析法优化草鱼的干腌工艺[J]. 食品工业科技, 2013, 34(6): 246—250.
GAO Juan, ZHU Kai-yue, WU Jin-xian, et al. Optimization of Dry-Salting Technology for Grass Carp (Ctenpharyngodon Idellus) by Response Surface Method[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(6): 246—250.