

反应型聚氨酯热熔胶的制备及其粘接性能的研究

Synthesis and Bonding Properties of Reactive Hot Melt Polyurethane Adhesives

唐启恒,何吉宇,艾青松,杨荣杰

(北京理工大学 材料科学与工程学院,北京 100081)

TANG Qi-heng, HE Ji-yu, AI Qing-song, YANG Rong-jie

(School of Materials and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要:以4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、采四氢呋喃醚二元醇和1,4-丁二醇为基本原料,采用两步本体聚合方法制备了一种耐热性能好、粘接强度高的反应型聚氨酯热熔胶黏合剂(RHMPA)。通过拉伸剪切强度 and 对接粘接强度来研究不同扩链温度和时间对RHMPA粘接性能的影响。结果表明:热熔胶粘接强度不仅随着扩链反应时间的延长而变大,还随着温度的升高而升高,并且,反应温度越高,对接粘接强度增大的幅度越明显。同时,还研究了热熔胶在盐酸溶液、NaOH水溶液、80℃的热水以及-20℃的低温下处理10h后粘接性能的变化,研究表明,这种热熔胶粘接性能没有发生明显的变化,表现出良好的耐化学性能。

关键词:聚氨酯;反应型热熔胶;扩链反应动力学;粘接强度

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.08.009

中图分类号: TQ436⁺.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)08-0055-05

Abstract: One kind of heat resistant and high bonding strength of reactive hot melt polyurethane adhesive (RHMPA) was successfully synthesized using a two-step bulk polymerization with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), poly(tetramethylene glycol) (PTMG), and 1,4-butanediol (1,4-BDO). The effect of RHMPA chain extended at different time and temperatures on adhesive performance was studied by single lap shear strength and tensile strength of butt joints. The results showed that the bonding strength increased with the chain extending reaction time and temperature. Moreover, the higher the reaction temperature, the increasing trend of butt bond strength was more obvious. In addition, the influence on adhesive performance of the RHMPA dealt with hydrochloric acid solution, NaOH aqueous solution, hot water at 80℃, high and low temperature were also investigated. The results showed that the bonding strength of the RHMPA almost unchanged and exhibited an excellent chemical resistance to these conditions.

Key words: polyurethane; reactive hot melt adhesive; chain extended reaction kinetics; bonding strength

传统热熔胶是一种热塑性的黏合剂,其无毒无味无溶剂,高温时可熔融降低热熔胶的黏度,而其化学特性不变,属于环保型化学产品^[1]。其黏合机理是通过加热将热熔胶棒熔解,熔解后的胶成为一种液体,然后涂抹到被黏合物表面,热熔胶冷却后即完成了粘接。这种热熔胶操作简便,工艺简单,适合大面积施工,但其缺点是粘接性能和耐热性能差,不适用于高温环境。

反应型聚氨酯热熔胶(Reactive Hot Melt Polyurethane Adhesive, RHMPA)是在传统热熔胶基础上

发展起来的一类新型胶黏剂。其主要由聚醚或聚酯多元醇与二异氰酸酯等进行反应,生成端异氰酸根(-NCO)预聚体,再加入增黏树脂、填料、抗氧剂、催化剂等助剂配制而成,利用预聚体与空气中的水分或被粘物表面的水分反应来产生较好的粘接强度^[2-6]。Sandip D. Desai等^[7]报道,利用淀粉与乙二醇通过酯交换反应合成新型聚酯,用于合成反应型聚氨酯(PU)热熔胶,结果表明,该胶具有良好的粘接性能,并且适合商业应用。热熔胶应用于小范围的粘接时,需要其具有良好的初始粘接强度、较短的开放时间以缩短固

化时间和提高粘接效率。D. J. Duffy 等^[8]将聚醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和丙烯酸进行三元共混用于制备反应性 PU 热熔胶,结果表明,该热熔胶具有良好的初始粘接强度。詹中贤^[9]以 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和聚醚二元醇与聚酯二元醇为主要原料合成了一系列单组分反应型湿固化 PU 热熔胶,考察了不同的软段结构、—NCO 含量、固化时间等对热熔胶粘接性能的影响,结果表明,聚酯二元醇为软段的热熔胶初始黏结强度比聚醚二元醇热熔胶要好。Youn Bok Cho 等^[10]将聚乙二醇(PEG)与一种偶氮大分子化合物共聚,然后将共聚物插入到 Na-蒙脱土(Na-MMT)中,然后去改性 RHMPA,提高了热熔胶的初始粘接强度并且降低了其开放时间。用硅烷对热熔胶进行改性,热熔胶表面含有硅氧键和极性的氨基甲酸酯键,有利于提高热熔胶对低表面能材料的浸润性和黏结力,扩大热熔胶的应用范围。Jiang H. M. 等^[11]将聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚酯多元醇共混,通过改变—NCO与—OH 的比值研究其对湿固化 PU 热熔胶粘接性能的影响。唐礼道等^[12]通过 PU 预聚体法合成出硅烷偶联剂(KH-550)封端的 PU 热熔胶(SPUR),并制备了一系列不同封端率的硅烷化 PU 热熔胶,研究硅烷对 PU 热熔胶粘接性能的影响。杨建军等^[13]还研究了硅烷封端 PU 热熔胶的固化反应动力学。

J. Comyn 等^[14]对热熔胶的固化过程进行研究,发现反应中生成强极性、化学活性性很高的的脲链节(—NHCONH—)、缩二脲链节(—CONHCO—),它们能与含有活泼氢的材料形成氢键或产生化学键合,对塑料、木材、金属等材料都具有良好的化学粘接力。此外,这些链节构成 PU 分子结构的刚性链节,使胶黏剂具有较高的强度和较好的耐热性能,同时 PU 本身的软段结构具有较强的耐低温性能。

目前研究的热熔胶由于其自身的固化机理决定了其难以应用在干燥的环境中,而且 Cui Y. J. 等^[15]报道,反应型热熔胶在固化时,由于其软段的结晶,阻止水分渗入热熔胶内部,导致热熔胶固化不完全,自身内聚力减弱,影响其粘接性能。此外,大多数热熔胶的开放时间很短,很难应用于需要大面积涂胶的领域。本工作合成了一种不需要水分即可固化应用在干燥条件下、而且开放时间长以便应用于大面积领域的粘接强度高的 RHMPA。还研究了 RHMPA 的固化反应动力学、粘接强度随固化时间和温度的变化。此外,对该 RHMPA 在盐酸溶液、NaOH 水溶液、80℃ 的热水以及 -20℃ 的低温下处理后其粘接性能的变化及其在高低温环境下的粘接强度也进行了探讨。

1 实验

1.1 原材料

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),日本三菱公司;聚四氢呋喃醚二元醇(PTMG), $M_n = 2000\text{g/mol}$,阿拉丁化学公司;1,4-丁二醇(1,4-BDO),分析纯,北京化学有限公司。

1.2 两步法制备反应型聚氨酯热熔胶

(1) 预聚体的合成

RHMPA 由 MDI, PTMG 和 1,4-BDO 三组分组成,摩尔比为 MDI : PTMG : 1,4-BDO = 2 : 1 : 1。将 PTMG 于 110℃ 真空脱水 2h, 冷却至 50~60℃, 取适量加入到备有搅拌桨和适量 MDI 的三口烧瓶中, 升温至 85℃, 在真空下搅拌 1h 得到预聚体。

(2) 反应型聚氨酯热熔胶的制备

向预聚体中加入适量的 1,4-BDO, 在真空下搅拌均匀后制得热熔胶。

1.3 测试表征

红外光谱表征: 采用 NICOLET 6700 红外光谱仪, 扫描 32 次, 频率为 4cm^{-1} ; 热失重的测定: 采用 NETZSCH 209 F1 热失重分析仪, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气气氛。

RHMPA 的表征与性能测试: ① 依据 HG/T2409—92 测试—NCO 含量(质量分数); ② 热熔胶对不锈钢粘接强度的测试: 拉伸剪切强度和对接粘接强度试样的制备采用 GB/T 7124—2008 和 GB/T 6329—1996。将制备完成的试样分别放置在 40, 50, 60℃ 和 70℃ 的恒温烘箱内进行扩链反应, 每一个温度下分别反应 5, 10, 15, 20h 和 25h 后取出, 放置于室温下调节 3 天后, 采用 CMT-4104 电子万能拉力机进行测试; ③ 热熔胶对聚氨酯弹性体对接粘接强度测试: 试样的制备示意图如图 1 所示。将制备完成的试样分别放置在 40, 50, 60℃ 和 70℃ 的恒温烘箱内进行扩链反应, 每一个温度下分别反应 5, 10, 15, 20h 和 25h 后取出, 放置于室温下调节 3 天后, 采用 CMT-4104 电子万能拉力机进行测试, 测试速率为 $500\text{mm}/\text{min}$; ④ 开

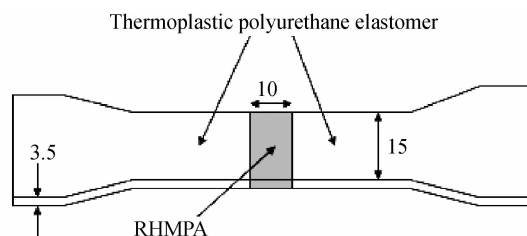


图 1 聚氨酯弹性体对接示意图

Fig. 1 The diagram of tensile strength of butt joints for PU

放时间的测定:将 10g 制备好的热熔胶分别放置于 40,50,60℃ 和 70℃ 的恒温烘箱内,记录其在各个温度下具备黏性的时间。

2 分析与讨论

2.1 预聚反应中-NCO 含量的测定

在 85℃ 反应条件下,预聚物反应体系中-NCO 含量随时间的变化关系如图 2 所示。可以看出,预聚物合成时,反应体系中-NCO 的含量随着时间的延长不断减小,反应进行到 60min 后,-NCO 的含量受时间影响不大,因此可以确定此时预聚反应结束。预聚反应初期,-NCO 反应速率快。这主要是前期体系中-NCO,-OH 含量比较高,基团碰撞几率比较大,反应速率快;预聚反应后期,由于两个基团含量很低,并且体系黏度不断增大,两个基团碰撞几率减少,反应速率较慢。

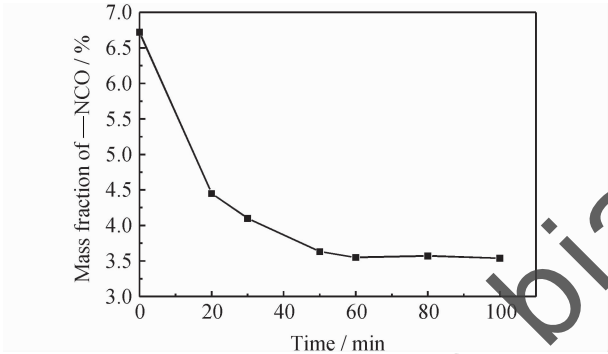


图2 -NCO 的含量随时间的变化

Fig. 2 The variation of the contents of -NCO with time

2.2 扩链反应分析

将制备得到的热熔胶分别在 40,50,60℃ 和 70℃ 下进行扩链反应。扩链阶段反应速率与温度的变化关系使用红外光谱法进行跟踪研究。50℃ 下反应时,聚氨酯热熔胶在不同时间的红外光谱如图 3 所示。

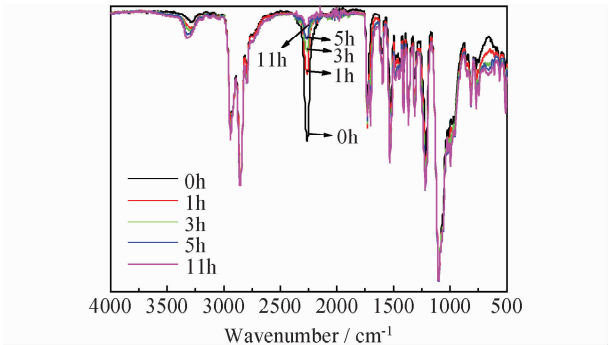


图3 50℃ 反应时聚氨酯热熔胶的红外光谱图随时间的变化

Fig. 3 FTIR spectra of the RHMPA after various time at 50℃

由图 3 可以看出,整个反应过程中,在 2273cm⁻¹ 处(-NCO 的伸缩振动)的吸收逐渐变小,而 3000~2500cm⁻¹ (CH 伸缩振动)处的吸收几乎不变。因此,利用同一时间点-NCO 的吸收峰面积与 CH 吸收峰面积的比值随时间的变化来研究热熔胶扩链反应动力学。

-OH 与-NCO 的反应符合二级反应动力学方程^[16],即

$$1/[A]_t = kt + 1/[A]_0 \tag{1}$$

$$[A]_0 = \frac{A_{NCO,t=0}}{A_{CH,t=0}} \tag{2}$$

$$[A]_t = \frac{A_{NCO,t=t}}{A_{CH,t=t}} \tag{3}$$

式中: $A_{NCO,t=0}$, $A_{NCO,t=t}$ 为 $t=0$ 或 t 时,NCO 的吸收峰面积; $A_{CH,t=0}$, $A_{CH,t=t}$ 为 $t=0$ 或 t 时,CH 的吸收峰面积; k 为反应速率常数。 $1/[A]_t$ 与时间 t 的变化关系如图 4 所示。

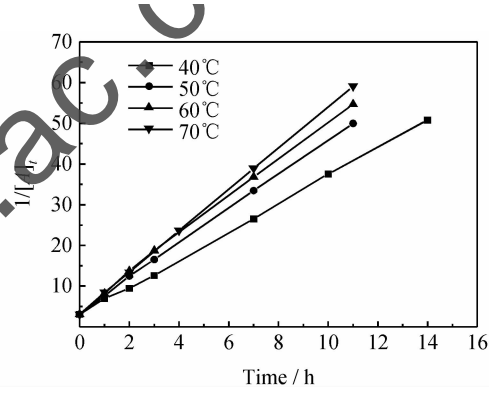


图4 1/[A]_t 随时间的变化

Fig. 4 The variation of 1/[A]_t with time

由图 4 可以看出,1/[A]_t 与时间 t 在扩链反应过程中呈现出良好的线性关系,说明扩链反应符合二级动力学方程。此外,将 4 条曲线分别进行拟合,所得 k 值如表 1 所示。随着扩链反应温度的提高,反应速率、链增长加快,反应程度增高,导致热熔胶的开放时间变短。

表 1 不同温度下扩链的 k 值及开放时间

Table 1 k values and gel time at different temperatures

Temperature/℃	k	Gel time/min
40	3.42	180
50	4.24	150
60	4.66	130
70	5.09	110

2.3 RHMPA 粘接性能的分析

4 个扩链反应温度下,热熔胶对聚氨酯弹性体的对接粘接强度和不锈钢棒的对接粘接强度与拉伸剪切强度随时间的变化如图 5,6 所示。

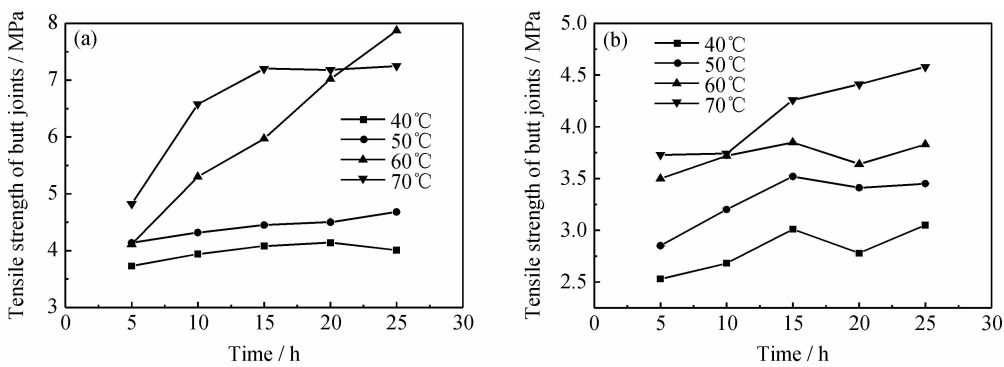


图 5 对接粘接强度随时间的变化 (a)聚氨酯弹性体;(b)不锈钢棒
Fig. 5 Tensile strength of butt joints vs time (a)PU;(b)stainless steel rod

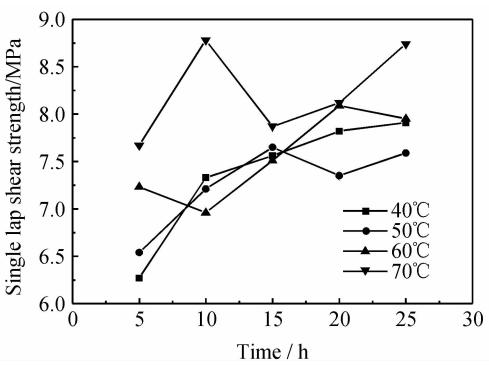


图 6 不锈钢板的拉伸剪切强度随时间的变化
Fig. 6 Single lap shear strength of stainless steel plate vs time

目前,热熔胶的粘接机理主要有 5 种:吸附理论、扩散理论、机械啮合理论、化学键理论以及双电层理论^[17]。由图 5 和图 6 可知,同一温度下,热熔胶对聚氨酯弹性体和不锈钢的粘接强度随着扩链反应时间的延长而变大。刚开始粘接时,粘接力主要是由热熔胶的结晶来提供。

随着扩链反应时间的延长,热熔胶中的氨基甲酸酯基与被粘基材形成更多氢键,由于聚氨酯弹性体中含有一NHCOO—链节,不锈钢表面由于被氧化而含有活性羟基,引起热熔胶中少部分—NCO 与底物上面的活性羟基形成共价键,从而提供更强大的粘接力。

当扩链反应温度提高后,不管何种基材或粘接方式,热熔胶粘接强度均随着反应温度的升高而升高。反应温度越高,热熔胶的黏度越小,流动性越好,胶体对基材表面浸润作用越好,聚氨酯弹性体和不锈钢表面均具有很多微小的孔隙,使得热熔胶更大程度地流动到基材表面孔隙中去,导致机械啮合作用越强。此外,扩链反应温度越高,热熔胶中活性的一NCO 与聚氨酯弹性体和不锈钢表面的活性羟基反应程度越高,形成化学键越多,导致更强的粘接强度。

对比图 5 与图 6,可以看出,对于同一种粘接方

式,基材为聚氨酯弹性体的粘接强度比基材为不锈钢的要高得多。这种热熔胶本质为热塑性的聚氨酯,与聚氨酯弹性体粘接强度更高是十分自然的。

扩链反应温度越高,两种基材的对接粘接强度增强的幅度越大,而拉伸剪切强度并没有这个趋势,这可能与粘接方式不同有关。

在 70℃下扩链 25h 后,将对接聚氨酯弹性体样条分别放置于 1mol/L 的 HCl 溶液、1mol/L 的 NaOH 水溶液、80℃的热水以及-20℃的低温化学环境下保持 10h,然后室温下测试热熔胶的对接粘接强度结果如表 2 所示。可以看出,除了在 80℃的热水中其粘接强度略有降低之外,在其他 3 种化学环境中,粘接性能基本不变,说明热熔胶具有良好的耐化学性能。在 80℃的热水中放置 10h 后粘接性能下降,可能是由于粘接面上的部分氢键发生断裂导致的。

表 2 聚氨酯热熔胶的对接粘接强度 (MPa)				
Table 2 Tensile strength of butt joints of RHMPA(MPa)				
Original sample	1mol/L HCl solution	1mol/L NaOH solution	-20℃	80℃ hot water
7.25	7.26	7.28	7.36	6.95

在 70℃下扩链 25h 后,对接以及搭接的不锈钢试件在 50℃和-30℃高低温箱中测试其粘接强度。结果表明:50℃时,拉伸剪切强度 and 对接粘接强度稍微降低,分别为 6.76,3.72MPa;但是在-30℃下,二者分别为 12.01,7.14MPa,粘接强度明显增高。

2.4 热熔胶分子量 M_n 随扩链反应时间的变化

热熔胶分子量 M_n 随扩链反应时间和温度的变化如表 3 所示。可以看出,热熔胶的分子量不仅随着反应时间的延长而增大,而且随着反应温度的升高而增大。分子量增加使得分子间的相互作用力增大,相互缠绕程度高,内聚能增加。赵仲卿等^[18]报道,黏合剂的内聚能

越大,可消除了底物界面的内应力,粘接强度增强。

表3 M_n 随扩链反应时间和温度的变化

Table 3 The variation of M_n with the chain extending time and temperatures

Temperature/ ℃	Time/h					
	5	10	15	20	25	30
40	29200	29800	29000	31900	32000	32600
50	38400	39400	40000	39000	44700	45700
60	39500	45500	45000	45900	46200	45400
70	43500	48400	48100	48200	48600	50000

3 结论

(1)采用红外光谱对预聚体和1,4-丁二醇的扩链反应进行研究,结果表明预聚体的异氰酸根与羟基的反应符合二级动力学方程。

(2)热熔胶对于聚氨酯弹性体、不锈钢基材展现出优良粘接性能,粘接强度随着扩链反应温度和提高而提高。

(3)热熔胶具有良好的耐酸、碱、低温性能,高温环境下,粘接强度稍微降低。

(4)制备的聚氨酯热熔胶,合成工艺简单,成本低廉,粘接强度高,开放时间长,适合大面积操作。

参考文献

[1] 叶青萱. 反应型聚氨酯热熔胶[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2001,(5):5-9.
YE Qing-xuan. Reactive polyurethane hot melt adhesive [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2001,(5):5-9.

[2] HANNES F. Reactive hot melt systems[J]. Matériaux et Techniques, 1990,78(3-4):93-96.

[3] COMYN J. Moisture cure of adhesives and sealant[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1998,18(4):247-253.

[4] WAITE P. Moisture-curing reactive polyurethane hot-melt adhesives[J]. Pigment & Resin Technology, 1997,26(5):300-303.

[5] LI Xiao-rui, FEI Gui-qiang, Wang Huai-hua. Mechanical and surface properties of membranes prepared from waterborne cationic hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane/polyurethane surfactant-free micro-emulsion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006,100(1):40-46.

[6] CUI Yan-jun, HONG Ling, WANG Xin-ling, et al. Evaluation of the cure kinetics of isocyanate reactive hot-melt adhesives with differential scanning calorimetry[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003,89(10):2708-2713.

[7] DESAI SANDIP D, PATEL JIGAR V, SINHA VIJAY KUMAR. Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2003,23(5):393-399.

[8] DUFFY D J, HEINTZ A M, STIDHAM H D, et al. The competitive influence of specific interactions and extent of reaction on the miscibility of ternary reactive polymer blends; model for polyurethane adhesives[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2005,25(1):39-46.

[9] 詹中贤. 单组分聚氨酯反应型热熔胶的研制[J]. 中国胶粘剂, 2008,17(5):34-37.
ZHAN Zhong-xian. Study on one-component polyurethane reactive hot-melt adhesive[J]. China Adhesives, 2008,17(5):34-37.

[10] YOUN BOK CHO, HAN MO JEONG. Reactive hot melt polyurethane adhesives modified by acrylic copolymer[J]. Macromolecular Research, 2009,17(11):879-885.

[11] JIANG Hong-mei, ZHENG Zhen, SONG Wen-hui, et al. Moisture-cured polyurethane/polysiloxane copolymers; effects of the structure of polyester diol and NCO/OH ratio[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008,108(6):3644-3651.

[12] 唐礼道, 杨建军, 张建安, 等. 用硅烷封端的湿固化聚氨酯热熔胶的研制[J]. 中国胶粘剂, 2007,16(4):37-39.
TANG Li-dao, YANG Jian-jun, ZHANG Jian-an, et al. The research of moisture-curable polyurethane hot melt adhesive with silane ending[J]. China Adhesives, 2007,16(4):37-39.

[13] 杨建军, 张建安, 吴庆云, 等. 硅烷封端聚氨酯热熔胶反应动力学的研究[J]. 聚氨酯工业, 2007,22(5):26-28.
YANG Jian-jun, ZHANG Jian-an, WU Qing-yun, et al. The research on kinetics of silylated hot-melt polyurethane adhesives [J]. Polyurethane Industry, 2007,22(5):26-28.

[14] COMYN J, BRADY F, DUST R A, et al. Mechanism of moisture-cure of isocyanate reactive hot melt adhesives[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1998,18(1):51-60.

[15] CUI Yan-jun, CHEN Dong-hua, WANG Xin-ling, et al. Crystalline structure in isocyanate reactive hot melt adhesives[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2002,22(4):317-322.

[16] MANU S K, SEKKAR V, SCARIAH K J, et al. Kinetics of glycidyl azide polymer-based urethane network formation[J]. J Appl Polym Sci, 2008,110(2):908-914.

[17] PETRIE E M. Handbook of Adhesives and Sealants[M]. New York: McGraw-Hill Professional, 1999. 59-66.

[18] 赵仲卿, 吕月英. 聚酯-聚酯热熔胶的研究[J]. 粘合剂, 1985,(1):1-5.
ZHAO Zhong-qing, LV Yue-ying. Polyester-polyether hot-melt adhesives research[J]. Adhesives, 1985,(1):1-5.

收稿日期:2012-02-26;修订日期:2012-12-18

作者简介:唐启恒(1986-),男,博士研究生,从事耐热聚氨酯的合成研究,联系地址:北京市海淀区中关村南大街5号北京理工大学(100081),E-mail:20051671tang@sina.com

通讯作者:杨荣杰(1963-),男,教授,博士生导师,从事 POSS 阻燃材料、固体推进剂、高分子功能材料的研究,联系地址:北京市海淀区中关村南大街5号北京理工大学材料科学与工程学院(100081),E-mail:yrj@bit.edu.cn