

双组分水性聚氨酯胶黏剂的合成及表征

郑延清^{1*}, 邹友思²

(1. 闽江学院化学与化学工程系, 福建 福州 350108; 2. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 以聚酯二元醇、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)、1,4-丁二醇(BDO)和三羟甲基丙烷(TMP)等为原料合成了双组分水性聚氨酯(WPU)的多元醇组分。考虑到溶解性、反应活性、工业成本等因素,本研究从小分子二元醇(如乙二醇、丙二醇、丁二醇、一缩乙二醇等),小分子三元醇(甘油),小分子四元醇(季戊四醇),聚乙二醇(相对分子质量 200~2 000),聚丙二醇(相对分子质量 300~2 000)等数十种醇类化合物中,反复试验,再三筛选,最后确定以聚乙二醇-800 和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体为原料合成了亲水性多异氰酸酯固化剂组分。将多元醇组分和固化剂组分混合配制,得到了双组分 WPU 胶黏剂。通过红外光谱(FT-IR)、核磁共振(NMR)、黏度、吸水率、黏接强度、离心稳定性等性能测试,分别对多元醇组分和固化剂组分合成的关键步骤及影响产物性能的各种因素进行了探讨。结果表明,当 DMPA、BDO、TMP 的质量分数分别为 6%、4%、3%时,多元醇组分的外观、稳定性、黏接强度等性能较好;选择聚乙二醇作为亲水组分对 HDI 三聚体进行改性,且当其添加的质量分数为 11%及以上时,制备出的多异氰酸酯固化剂组分具有较好的水分散性。

关键词: 水性聚氨酯;胶黏剂;多元醇组分;固化剂;黏接强度

中图分类号: O 631

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2014)05-0711-07

聚氨酯胶黏剂具有独特的软硬段结构,这种化学结构决定了它具有耐低温、耐磨、耐脆化、拉伸强度高、韧性、弹性好等优点^[1-4]。传统的溶剂型聚氨酯胶黏剂以二甲基甲酰胺、甲苯、二甲苯等溶剂为分散介质,这些溶剂易燃易爆,挥发性和毒性较大,污染环境,危害操作者的身体健康^[5-7]。近年来,随着保护环境的舆论压力和人们的环保意识不断增强,一些发达国家制定了限制挥发性有机物(VOC)的法律法规,这些因素促进了水性聚氨酯(WPU)的快速发展^[8-9]。目前,WPU 胶黏剂已广泛应用于汽车工业、食品软包装、制鞋工业等各个领域^[10],但质量较好的产品大多出自美国、日本和德国的大公司。

单组分 WPU 使用方便,但是许多性能如耐水性、耐溶剂性、耐化学品性、耐磨性、硬度等尚不能达到溶剂型聚氨酯的水平^[11-12];而双组分 WPU 通过使用多异氰酸酯作为固化剂交联固化,大大提高了产品的交联密度,性能可与溶剂型聚氨酯相媲美。

目前国内对 WPU 的研究报道主要集中于单组分

WPU 或双组分 WPU 的多元醇组分的研究,对 WPU 固化剂的合成及表征报道极少。本文采用预聚体法制备和表征了双组分 WPU 的多元醇组分,并用低分子量聚乙二醇对多异氰酸酯进行亲水改性,成功合成和表征了 WPU 固化剂组分,系统研究了多元醇组分和固化剂组分合成的关键步骤及影响产物性能的各种因素。将多元醇组分和固化剂组分混合使用,得到了具有优异黏接性能的 WPU 胶黏剂。已具备进行工业化生产的条件,具有较好的市场应用前景。

1 实验部分

1.1 原料

聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇(PBA,相对分子质量 2 000),上海鳌稞实业有限公司;甲苯二异氰酸酯(TDI),天津市风船化学试剂科技有限公司;二羟甲基丙酸(DMPA),广州市腾利化工有限公司;1,4-丁二醇(BDO)、聚乙二醇(PEG,相对分子质量 800),西陇化工股份有限公司;三羟甲基丙烷(TMP)、三乙胺(TEA),国药集团化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),上海化工原料公司试剂部;丁酮,汕头市达濠精细化学品有限公司;六亚甲基二异氰酸酯

收稿日期:2013-12-31

* 通信作者:yanqingz2115@163.com

(HDI)三聚体,上海山聚化工有限公司;聚乙二醇单甲醚(MPEG,相对分子质量 800),广州市靖诚贸易有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 多元醇组分的合成

在装有冷凝管、搅拌器、加热器的干燥三颈瓶中加入 DMPA 粉末和经脱水处理的 PBA. 通冷凝水,开启搅拌,加热至 40 °C,缓慢滴入 TDI,并加入催化剂 DBTDL,升温至 70~80 °C 进行反应. 待—NCO 含量达到理论值时,加入计量的 BDO 和 TMP,反应过程中视体系黏度大小加入丁酮降黏. 待—NCO 含量达到理论值时,降温至 40 °C,加入中和剂 TEA,搅拌 15 min 后,降至室温,缓慢加入去离子水,乳化 30 min 即得 WPU 胶黏剂的多元醇组分. 每次实验投料均保持 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})=0.90$,实验所制备的全部样品固含量始终保持 30%(质量分数)左右.

1.2.2 固化剂组分的合成

在装有冷凝管、搅拌器、加热器的干燥三颈瓶中预先加入 HDI 三聚体,在强力搅拌下缓慢滴加 PEG,常温搅拌 0.5 h 后,升温至 80 °C 反应一段时间,用二正丁胺滴定法测定—NCO 含量,如达到理论值,终止反应即得到亲水改性的多异氰酸酯固化剂. 实验原理见图 1:

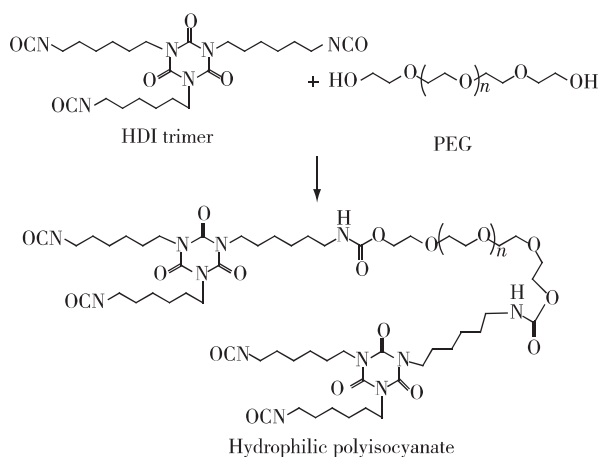


图 1 亲水性多异氰酸酯固化剂的制备

Fig. 1 Preparation of hydrophilic polyisocyanate curing agent

1.2.3 多元醇组分与固化剂组分的配制

将上述合成的多元醇组分和固化剂组分按质量比 100:5 混合,手动搅拌均匀即得双组分 WPU 胶黏剂乳液.

1.3 分析测试

红外光谱(FT-IR)表征:使用 Nicolet Avatar 360 型傅里叶变换红外光谱仪进行测定. 核磁共振(NMR)表征:使用 Bruker 400 核磁共振仪,以氘代二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征.

乳液黏度的测定:使用 NDJ-1 型旋转黏度计来测试乳液的黏度.

吸水率的测定:将配制好的 WPU 胶黏剂乳液在已知质量的、洁净的玻璃表面上流延成膜,在室温下风干,再放入 60 °C 烘箱中干燥至恒量,得到的质量减去玻璃片质量即得膜质量 m_1 . 将载膜玻片浸入蒸馏水中浸泡 24 h 后,取出用滤纸吸干表面水分,称量得湿膜质量 m_2 . 其吸水率按下式计算:

$$\text{吸水率} = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$$

—NCO 含量的测定:按 GB 6743—2008^[13] 采用二正丁胺滴定分析—NCO 含量.

离心稳定性的测定:在离心试管中加入 10 mL 的乳化产物,在 3 000 r/min 下离心 15 min 后,观察乳液分层情况.

表干时间测定:参照 GB/T 1728—1979^[14] 指触法. 以手指触碰涂层表面,如无胶液粘在手上,则涂层表面干燥.

黏接强度测试:黏接强度测试使用 WDS-5 型电子万能试验,根据 GB/T 7124—2008^[15] 进行,被粘材料为有机玻璃片,黏接区域约为 25 mm×25 mm(以实际黏接面积为准),涂胶厚度约为 0.5 mm.

初始剥离强度测试:按 GB/T 2791—1995^[16] 的方法进行测试. 试片采用 PU 薄片,其表面用丙酮拭净,两试片均涂胶后放入烘箱中(60~70 °C)热处理 8~10 min,将两黏接面互相叠合,用一定压力热压 20 s,在室温放置 30 min 后,用拉力机以 100 mm/min 的拉伸速度测定,并记录破坏的形式.

最终剥离强度测试:同初始剥离强度测试,只是被粘材料经热压后,室温放置 24 h 后测试.

2 结果与讨论

2.1 多元醇组分的表征及合成影响因素

2.1.1 FT-IR 表征

图 2 为 WPU 多元醇组分的 FT-IR 谱图. 从图 2 可以看出,在 2 275~2 250 cm^{-1} 处 TDI 所含的—NCO 基团的特征吸收峰基本消失,而 1 534 cm^{-1} 处

出现氨基酯基中 N—H 和 C—N 单键的弯曲振动组合吸收峰, 表明—NCO 基团与羟基全部反应生成了氨基甲酸酯基; 3 335 cm^{-1} 处出现 N—H 的特征吸收峰和少量剩余的—OH 基团的吸收峰; 1 732 cm^{-1} 处出现极强的酯羰基的特征吸收峰; 2 956 cm^{-1} 是饱和 C—H 的特征吸收峰; 1 126 和 1 184 cm^{-1} 处为 C—O 单键的特征吸收峰. FT-IR 分析表明通过反应生成了聚酯型的聚氨酯结构.

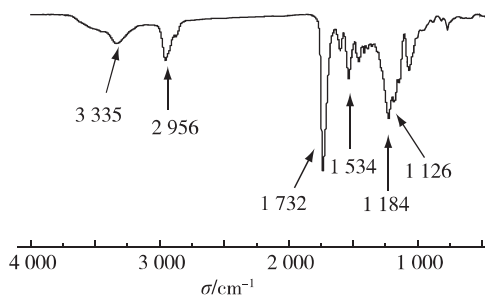


图 2 WPU 多元醇组分的 FT-IR 谱图
Fig 2 FT-IR spectra of polyol component of WPU

2.1.2 NMR 表征

图 3 是所合成的聚酯型 WPU 多元醇组分的¹H-NMR 谱图及各种质子的谱峰归属. δ 4.2 左右的峰表明反应生成了氨基甲酸酯键(—NHCOO). δ 4.01 左右的峰表明酯基(—COO)的存在, 说明所用低聚物多

元醇为聚酯型. δ 7.0~7.5 的峰对应 TDI 苯环的 3 个 H 的化学位移, δ 2.1 左右的峰对应 TDI 甲基的 3 个 H 的化学位移, 两者的峰面积比为 1:0.94, 与理论值 1:1 接近. 通过¹H-NMR 谱图分析, 证明 PBA 与 TDI 反应生成了聚酯型聚氨酯.

2.1.3 DMPA 用量的影响

合成 WPU, 最关键之处在于主链上必须含有一定量的亲水基团, 常见的方法即引入 DMPA, 具有成本低, 效果好, 工业化生产上易控制的优点. 表 1 为 DMPA 用量(质量分数, 下同)对 WPU 多元醇组分的外观、黏度、稳定性以及固化后胶膜的耐水性的影响. 结果表明: 随着 DMPA 用量的增加, 乳液逐渐由乳白色变为透明, 同时黏度和稳定性增大, 但使固化后胶膜的耐水性下降. 原因是: 1) DMPA 含有亲水基团, 随着 DMPA 用量的增加, 分子链的亲水性增大, 乳液的粒子数增多, 粒径也随之减小, 乳液的透明度增大^[17]; 2) 亲水基团含量增加, 使双电层厚度增加, 粒子之间相互排斥增大, 所以乳液稳定性增大; 3) 随着亲水基团的增加, 分子链之间斥力增大, 电凝滞效应增强, 位移阻力增大, 黏度增大, 同时乳液粒径的减小也使黏度增大; 4) DMPA 用量增加, 使分子链上的亲水基团增多, 极性基团含量增大, 容易与扩散进入的水形成氢键, 使胶膜发生溶胀, 从而降低聚氨酯胶黏剂的耐水性. 综合考虑, 选择 DMPA 用量 6% 为宜.

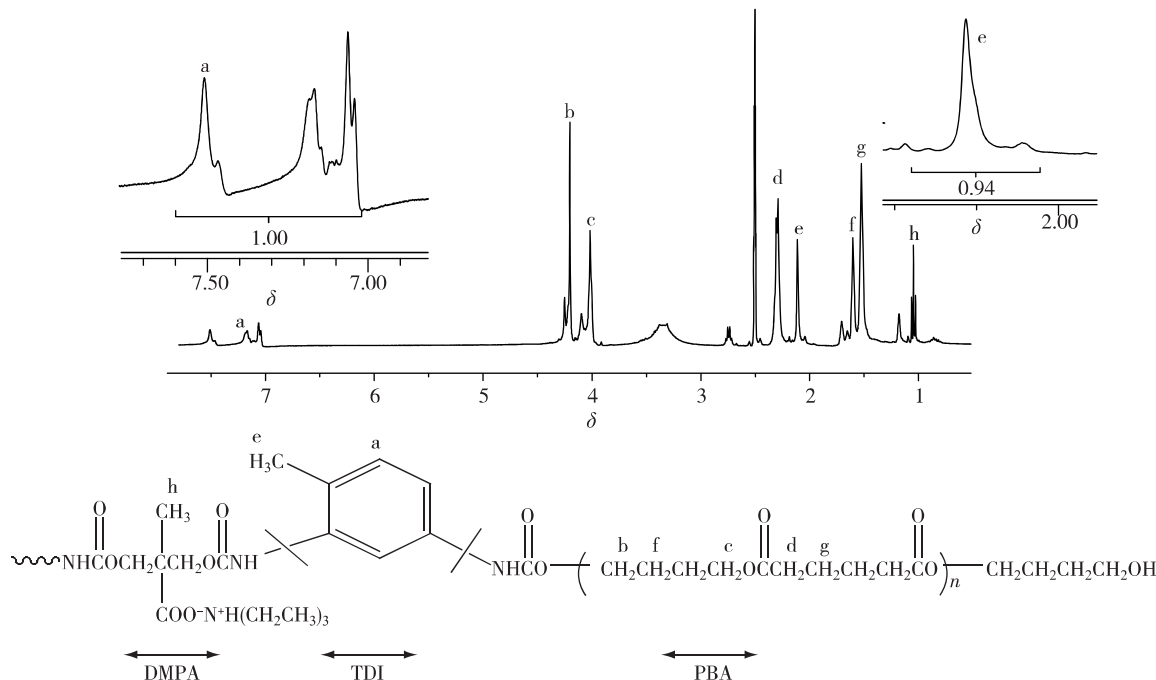


图 3 WPU 多元醇组分的¹H-NMR 谱图
Fig 3 ¹H-NMR spectra of polyol component of WPU

表 1 DMPA 用量对 WPU 多元醇组分的影响

Tab.1 Effect of DMPA content on polyol component of WPU

$w(\text{DMPA})/\%$	乳液外观	乳液黏度/ (mPa·s)	稳定性	吸水率/ %
4	乳白	30	不稳定	2.00
6	乳白泛蓝	975	稳定	4.55
8	半透明	3 200	稳定	7.41
10	透明	5 000	稳定	10.10

2.1.4 BDO 用量的影响

和溶剂型聚氨酯相比, WPU 的合成更需要加入扩链剂以提高产物的分子质量和机械强度. 表 2 为扩链剂 BDO 用量对 WPU 多元醇组分固化后胶膜黏接强度的影响. 结果表明: 黏接强度随着 BDO 用量的增加而增大, 但当 BDO 的用量超过 4% 时, 黏接强度减小. 这是因为, BDO 为双官能团多元醇, 可以与 -NCO 发生扩链反应, 使分子质量增大, 黏接强度提高, 但是过多的扩链剂会使胶膜变脆, 反而降低黏接强度. 因此, BDO 的用量为 4% 时, 黏接强度较大.

表 2 BDO 用量对 WPU 多元醇组分的影响

Tab.2 Effect of BDO content on polyol component of WPU

$w(\text{BDO})(\%)$	0	2	4	6	8
黏接强度 (MPa)	0.78	1.94	>2.58*	2.06	1.44

注: * 表示被粘材料断裂.

2.1.5 TMP 用量的影响

使 WPU 的高分子链段部分交联是弥补 WPU 的机械强度和物理性能的重要方法. 表 3 为交联剂 TMP 用量对 WPU 黏度及黏接强度的影响. 由表 3 可以看出, 随着 TMP 用量的增加, 乳液的黏度增大, 黏接强度先增大后减小. 这是因为随着 TMP 用量的增加, 交联度增大, 分子质量增大, 使得乳液的黏度也随之增大, 黏接强度提高. 但当 TMP 用量为 7% 时, 体系交联过多, 导致预聚物黏度过大而难以乳化, 高分子链无法完全舒展达到应有的强度. 因此, 选择 TMP 用量 3% 为宜.

2.2 固化剂组分的合成、表征及影响因素

WPU 固化剂的合成难度较大, 原因在于异氰酸酯官能团既要保持和多元醇的反应活性, 又要能分散于水中, 而水带有活泼氢易和异氰酸酯官能团发生副反应.

2.2.1 亲水组分的选择

理论上认为, 具有羟基并且含亲水基团或亲水链

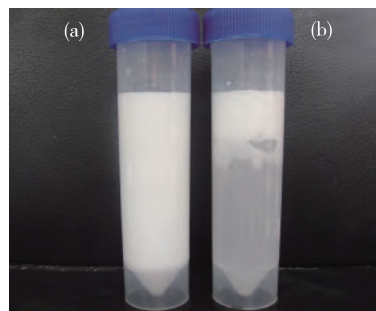
表 3 TMP 用量对 WPU 多元醇组分的影响

Tab.3 Effect of TMP content on polyol component of WPU

$w(\text{TMP})/\%$	乳液黏度/(mPa·s)	黏接强度/MPa
0	1 450	1.97
1	3 350	2.30
3	5 000	>2.58*
5	10 800	1.32
7	—	—

注: * 表示被粘材料断裂, — 表示反应产生凝胶, 未能测得数据.

段的物质都可以作为亲水组分对多异氰酸酯进行亲水改性. 考虑到溶解性、反应活性、工业成本等因素, 本研究从小分子二元醇(如乙二醇、丙二醇、丁二醇、一缩乙二醇等), 小分子三元醇(甘油), 小分子四元醇(季戊四醇), PEG(相对分子质量 200~2 000), 聚丙二醇(相对分子质量 300~2 000)等数十种醇类化合物中, 反复试验, 再三筛选, 最后确定了 2 种符合上述条件的原料 PEG-800 和 MPEG-800 对 HDI 三聚体进行改性, 且 PEG-800 和 MPEG-800 的质量分数均为 11%. 二者改性 HDI 三聚体后的水分散情况如图 4 所示.



添加的 PEG-800 和 MPEG-800 的质量分数均为 11%.

图 4 PEG-800 (a) 和 MPEG-800 (b) 改性的 HDI 三聚体水分散体的照片

Fig.4 Aqueous dispersion of HDI trimer modified by PEG-800 (a) and MPEG-800 (b)

由图 4 可以看出, 在分子质量大小相近的情况下, 通过 PEG 改性多异氰酸酯的水分散性较好, 水分散体成乳白色; 而通过 MPEG 改性的多异氰酸酯加水乳化后分层, 分散性差. 这是因为 MPEG 一端为羟基, 另一端为疏水的甲基, 这使得 MPEG 在分子质量较小时, 亲水性减小, 疏水性大于具有相近分子质量的 PEG. 最终确定用 PEG-800 改性的多异氰酸酯的水分散性较好.

2.2.2 反应进程中—NCO含量的定量分析及最佳反应时间的确定

控制 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})=8.6$, 加入 PEG 改性 HDI 三聚体. 反应开始后每隔 1 h 取样, 通过二正丁胺滴定法对—NCO 含量进行定量分析, 探讨—NCO 含量随时间的变化. 如图 5 所示, 随着反应的进行, —NCO 的含量逐渐降低. 在反应 5 h 时, —NCO 的质量分数为 18.18%, 与理论值 18.24% 基本接近, 表明—OH 与—NCO 反应基本完全. 因此, 可以确定最佳反应时间为 5 h.

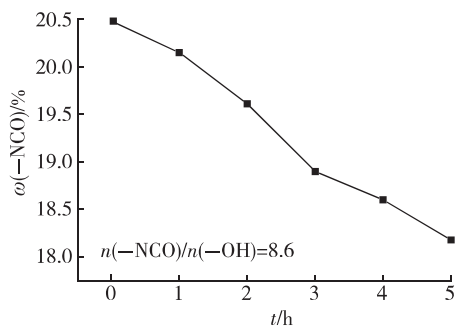


图 5 —NCO 质量分数随时间的变化

Fig. 5 Change of —NCO mass fraction with the time

2.2.3 FT-IR 表征

控制 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})=8.6$, 采用 PEG 对 HDI 三聚体进行亲水改性, 所得产物的结构表征见图 6-c. 由图 6 可以看出, 改性前的 HDI 三聚体在 2270 cm^{-1} 有明显的—NCO 的特征吸收峰; 改性后的 HDI 三聚体保留了 2270 cm^{-1} 处—NCO 的特征吸收峰, 在 3350 cm^{-1} 出现 N—H 的特征吸收峰, 1530 cm^{-1} 处出现—NHCO 的特征吸收峰以及 1244 、 1103 cm^{-1} 处出现 PEG 中的 C—O 的特征吸收峰, 证明 PEG 已接枝到 HDI 三聚体上, 得到了亲水改性的多异氰酸酯固化剂.

2.2.4 PEG 用量的影响

添加不同用量的 PEG 对 HDI 三聚体进行亲水改性, 改性后的多异氰酸酯水分散体性能比较见表 4. 由表可知, 当 PEG 的质量分数在 11% 及以上时, 多异氰酸酯水分散体的稳定性较好, 在 3000 r/min 的转速下离心 15 min 不会出现分层, 外观呈乳白色泛蓝光. 当 PEG 的质量分数为 8% 时, 多异氰酸酯虽可分散于水中但是离心后出现分层, 说明 PEG 的用量太少时, 其亲水改性的多异氰酸酯水分散体稳定性较差. 随着 PEG 用量的增加, —NCO 含量减小, 交联度将降低且

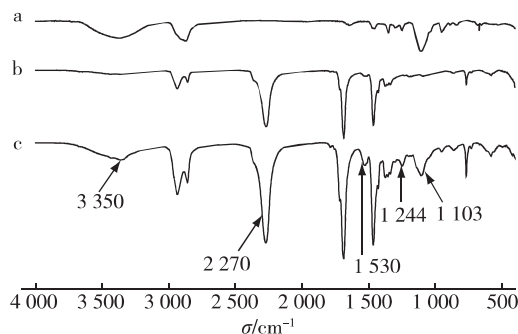


图 6 PEG(a)、HDI 三聚体(b)和亲水性多异氰酸酯(c)的 FT-IR 谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of PEG (a), HDI trimer (b) and hydrophilic polyisocyanate (c)

过多的 PEG 对胶膜的耐水性不利, 因此, PEG 的用量以 11% 为宜.

表 4 PEG 用量对多异氰酸酯水分散体的影响

Tab. 4 Effect of PEG content on polyisocyanate aqueous dispersion

ω(PEG)/%	外观	离心稳定性
18	乳白泛蓝	不分层
15	乳白泛蓝	不分层
13	乳白泛蓝	不分层
11	乳白泛蓝	不分层
8	乳白	分层

2.3 自制双组分 WPU 乳液的性能及应用

通过以上试验的分析讨论, 确定了合成 WPU 多元醇组分和固化剂组分的最佳工艺配方. 将制得的本实验产品与部分 WPU 商品及溶剂型聚氨酯进行性能对比, 结果如表 5 所示. 由表可知, 本实验产品在各项性能上基本达到同类商品水平, 与溶剂型聚氨酯相比, 干燥速度及初始剥离强度还有待进一步提高, 但最终性能已能满足使用要求.

3 结论

1) 本研究成功合成了双组分 WPU 胶黏剂的多元醇组分和固化剂组分, 并运用 FT-IR 和 NMR 对合成产物进行表征, 同时探讨了多元醇组分和固化剂组分合成的关键步骤及影响产物性能的各种因素.

2) 当 DMPA、BDO 及 TMP 的质量分数分别为 6%、

表 5 本实验产品与其他 WPU 商品及溶剂型聚氨酯的性能对比
Tab. 5 The performance comparison of this experiment product and other
WPU commodities and solution polyurethane

指标	德力水性 PU 胶 8805(双组分)	宇田化工鞋用水性 PU 胶 YAS-906 (单组分)	本实验产品	昌裕高科双组分 溶剂型聚氨酯黏合剂
外观	乳白泛蓝	乳白泛蓝	乳白泛蓝	无色透明
固含量(%)	50	40	30	60
黏度(mPa·s)	5 000	313	3 500	5 000
pH	7~8	7~8	7~8	7~8
贮存稳定性(月)	>6	>6	>6	12
胶膜吸水率(%)	4.00	4.23	4.12	3.77
表干时间(min)	13	18	15	8
初始剥离强度(N/mm)	2.7	2.6	2.6	3.3
最终剥离强度(N/mm)	>4.0(基材破坏)	4.0	>4.0(基材破坏)	>4.0(基材破坏)

注:表干时间的测试温度为 50 ℃.

4%及 3%时,可获得性能稳定、黏接强度较好的多元醇组分.

3) 选择 PEG-800 作为亲水组分对 HDI 三聚体进行改性,合成固化剂组分. 确定了最佳反应时间为 5 h,PEG-800 的最佳质量分数为 11%.

4) 将多元醇组分和固化剂组分混合使用,可获得黏接强度较好的 WPU 胶黏剂,已具备进行工业化生产的条件,具有较好的市场应用前景.

参考文献:

- [1] Liu X, Xu K, Liu H, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethanes with natural dimer fatty acids based polyester polyol as soft segment [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 72(4): 612-620.
- [2] Hui D, Yu H Z, Ning Y, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethane adhesives modified by polystyrene [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(5): 3156-3161.
- [3] Rahman M M, Kim H D. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups (I) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(6): 5684-5691.
- [4] Niu Z, Bian F L. Synthesis and characterization of multiple cross-linking UV-curable waterborne polyurethane dispersions [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2012, 21(4): 221-228.
- [5] 朱吕民. 聚氨酯合成材料 [M]. 南京:江苏科学技术出版社, 2002.
- [6] 王培, 王念贵, 李陵岚, 等. 水性聚氨酯研究进展 [J]. *胶体与聚合物*, 2006, 4(3): 35-37.
- [7] 李金玲, 王宝辉, 李莉, 等. 纳米改性水性聚氨酯的研究进展 [J]. *涂料工业*, 2010, 40(8): 70-79.
- [8] Fernanda M B, Marcia C. Degradation profile of films cast from aqueous polyurethane dispersions [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 70: 49-57.
- [9] Zhou X H, Tu W P, Hu J Q. Preparation and characterization of two-component waterborne polyurethane comprised of water-soluble acrylic resin and HDI biuret [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2006, 14(1): 99-104.
- [10] 许戈文, 黄毅萍, 熊潜生, 等. 水性聚氨酯材料 [M]. 北京:化学工业出版社, 2006.
- [11] 谢小莉, 孙启龙. 硅烷偶联剂改性水性聚氨酯的合成与性能研究 [J]. *中国涂料*, 2010, 25(5): 20-22.
- [12] Lee D K, Tsai H B, Yang Z D, et al. Polyurethane dispersions derived from polycarbonatediols by a solvent-free process [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(2): 275-282.
- [13] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. GB/T 6743—2008 塑料用聚酯树脂、色漆和清漆用漆基 部分酸值和总酸值的测定 [S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [14] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. GB/T 1728—1979 漆膜, 腻子膜干燥时间测定法 [S]. 北京:中国标准出版社, 1979.
- [15] 全国胶粘剂标准化技术委员会. GB/T 7124—2008 胶粘剂 拉伸剪切强度的测定(刚性材料对刚性材料) [S]. 北京:中国标准出版社, 2008.

- [16] 全国胶粘剂标准化技术委员会. GB/T 2791—1995 胶粘剂 T 剥离强度试验方法 挠性材料对挠性材料[S]. 北京:中国标准出版社,1995.
- [17] 唐文静,傅和青,黄洪,等. 复合薄膜用水性聚氨酯-丙烯酸酯胶黏剂的合成 [J]. 精细化工,2007,24(10):1022-1025.

Synthesis and Characterization of Two-component Waterborne Polyurethane Adhesive

ZHENG Yan-qing^{1*}, ZOU You-si²

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, College of Minjiang, Fuzhou 350108, China;

2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Polyol component of two-component waterborne polyurethane (WPU) was synthesized starting from polyester diol, tolyene diisocyanate (TDI), dimethylolbutanoic acid (DMPA), 1,4-butanediol (BDO) and trimethylolpropane (TMP). Screening from numerous alcohol compounds such as glycols (e. g. , ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, diethylene glycol, etc.), ternary alcohol (glycerin), quaternary alcohol (pentaerythritol), polyethylene glycol (PEG, molecular weight from 200 to 2 000), polypropylene glycol (molecular weight from 300 to 2 000) in respect of solubility, reactivity and industrial cost, PEG-800 and hexamethylene diisocyanate (HDI) trimer were selected as starting materials to synthesize hydrophilic isocyanate curing agent. Two-component WPU adhesive was prepared by mixing polyol component and curing agent. Characterized with FT-IR, ¹H-NMR and determined with viscosity, water absorption, centrifugal stability and adhesive strength, various factors effecting the formation and properties of polyol component and curing agent were studied. Excellent appearance, stability and adhesive strength were shown for polyol components in the presence of 6% DMPA, 4% BDO and 3% TMP. Using PEG-800 as the hydrophilic component with a content of 11% or more, the prepared polyisocyanate curing agent showed good water dispersibility.

Key words: waterborne polyurethane; adhesive; polyol component; curing agent; adhesive strength