

# 聚氨酯胶粘剂的固化反应分析

宋军军

黑龙江省科学院石油化学研究院 黑龙江哈尔滨 150040

**摘要:** 本文借助 HAAKE 旋转流变仪设备对双组分聚氨酯胶粘剂固化过程反应期间产生的现象进行总结, 掌握不同结构聚氨酯胶粘剂材料的凝胶时间以及固化后的活化能, 以此为基础, 使用差示扫描量热法 (DSC) 对实验样品固化反应的具体过程展开分析。再次使用 Arrhenius 公式对聚氨酯胶粘剂产生的交联活化能进行推导。结果证明: 预聚物的游离二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 含量越高、或分子量越高, 对应的聚物流体强度会变得越强, 同时固化反应速度也会不断加快, 最终凝胶所需时间越短; 因此, 可以判断出固化温度能够达到促进交联反应速度的效果, 达到有效缩短凝胶时间的效果。

**关键词:** 聚氨酯胶黏剂; 固化反应; 交联活化能

## Analysis of curing reaction of polyurethane adhesive

Junjun Song

Petroleum Chemistry Research Institute of Heilongjiang Academy of Sciences, Harbin 150040, Heilongjiang

**Abstract:** In this paper, the phenomenon during the curing process of two-component polyurethane adhesive was summarized by means of the HAAKE rotary rheometer. It grasps the gel time of polyurethane adhesive materials with different structures and the activation energy after curing. On this basis, it uses differential scanning calorimetry (DSC) to analyze the specific process of curing reaction of experimental samples. The Arrhenius formula was used again to derive the cross-linked activation energy generated by polyurethane adhesive. The results show that the higher the content of free diphenylmethane diisocyanate (MDI) or the higher the molecular weight of the prepolymer, the stronger the fluid strength of the polymer will be. At the same time, the curing reaction speed will continue to accelerate, and the final gel time will be shorter; Therefore, it can be judged that the curing temperature can achieve the effect of promoting the cross-linking reaction speed and effectively shorten the gel time.

**Keywords:** polyurethane adhesive; Curing reaction; Crosslinking activation energy

### 前言

聚氨酯 (PU) 胶粘剂能够改变原料原有种类和组成结构, 进而大袋改变产品部分形态和以及使用性能的效果, 所以在现代化工业领域、航空领域、民用领域、医疗领域、农业领域均有着十分深入的应用<sup>[1]</sup>。本文上述内容为基础, 将双组分无溶剂聚氨酯胶粘剂作为主要研究对象, 分析胶粘剂在固化反应前后表现出的流变性质及其最终凝胶时间进行实验, 并对其在复膜方面的实际应用价值进行深入研究。

### 一、实验

#### 1.1 实验原料

本次试验中, 主要原料为: 聚氨酯胶粘剂预聚物、聚酯多元醇 (聚己二酸丙二醇酯、聚己二酸新戊二醇酯)、蓖麻油。

#### 1.2 测试分析

##### 1.2.1 实验流变性能测试

在本次实验中, 使用德国 HAAKE 旋转流变仪设备进行数据测定, 在凝胶反应时间测定过程中, 设定应力

标准  $\tau$  值为: 1Pa, 设定频率  $f$  值为: 0.1Hz。

#### 1.2.2 实验固化实验分析

在固化反应过程中, DSC 分析如下: 使用美国 Pyris1 DSC 差示扫描量热仪设备, 设定气氛为  $N_2$ , 设定测试温度范围: 从室温 ~ 150°C, 升温速率设定为: 5°C/min。

### 二、结果与讨论

#### 2.1 实验中聚氨酯胶粘剂展现出的流变性质分析

使用 HAAKE 旋转流变仪设备在温度为 60°C 的环境中进行测定, 此时第一组中的聚氨酯预聚物已经分别与准备好的聚己二酸新戊二醇酯和蓖麻油混合的多元醇组分混合, 并且此时的聚己二酸丙二醇酯已经与蓖麻油混合中的多元醇组分充分混合, 此间聚酯多元醇与蓖麻油的实际比例为 3:7 (比值为质量比)。

以上图内容为基础, 不同类型的聚氨酯预聚物可以与  $n\#$  多元醇混合的实验模量 - 频率曲线进行混合, 最终实验结果在 Tab. 1 中有明确表示, 详情如下所示:

Tab.1  $G'$  and  $G''$  Crossover's Modulus and F requencies

	$G' = G''(\text{Pa})$	(rad/s)
1-1-n <sup>#</sup>	25.9	44.7
1-2-n <sup>#</sup>	11.5	34.9
1-3-n <sup>#</sup>	9.5	29.8
1-4-n <sup>#</sup>	3.5	16.3
2-1-n <sup>#</sup>	140.6	112.2
2-2-n <sup>#</sup>	10.8	34.4
2-3-n <sup>#</sup>	6.9	25.1

以表中数据结果可知,  $G'$ 、 $G''$  交点位置的模量与频率值对比, 从实验开始的 1-1-n<sup>#</sup>~1-4-n<sup>#</sup> 逐级降低, 再从 2-1-n<sup>#</sup>~2-3-n<sup>#</sup> 逐级降低对比上述两个系列具有的变化并总结, 可以了解到二者规律具有一致性, 即: 游离 MDI 的实际含量增加或者本身的分子量增大, 对应的交点位置模量值以及频率值均会出现一定程度的下降, 并且交点会逐渐向低频方向不断移动。此现象可以证明游离 MDI 本身含量越高或者自身分子量越大, 对应的聚合物流体中包含的聚合物实际缠结程度越深, 产生的流体强度值便越强。

### 2.2 实验固化过程 DSC 分析

1-4-n<sup>#</sup> 对应的起始反应温度标准  $T_0$  值最低, 是因为体系内含有的游离 MDI 实际含量较高, 所以反应官能团较多, 并且游离 MDI 本身还可以稀释体系, 在这样的情况下, 反应会变得更加容易。从峰值温度  $T_p$  能够了解到  $T_p$  值相对较低, 实验表现为: 此时的固化反应速度相对较快。

### 2.3 固化过程中的凝胶时间 $T_{gel}$

借助 HAKKE 流变仪设备中的时间扫描功能, 可以对固化过程中发生的流变性质进行实验研究, 最终得到的样品处于设定固化温度条件下对应的  $G'$ 、 $G''$  标准值会随着时间变化而发生变化的实验结果。在此期间, 固化交联反应对应的储能模量  $G'$  值和损耗模量  $G''$  值标准会出现明显变化, 此间不同体系对应的实验凝胶时间能够借助  $G'$ 、 $G''$  交点位置获取<sup>[5]</sup>。

在实验中, 将不同类型的预聚物与 n 多元醇组分进行混合实验, 并放置于在 110 °C 的环境中进行时间扫描, 此时产生的流变测试结果详情如 Fig.3 内容所示:

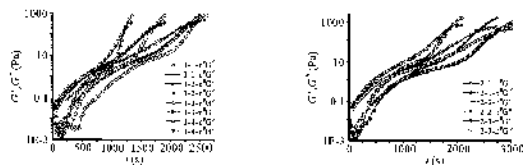


Fig.1 The Modulus Time Curves of PU Curing Process

通过 Fig.1 内容可以了解到, 不同样品对应的固化曲线形状比较相似, 并且  $G'$ 、 $G''$  值均会随着时间的不断延长而持续增大; 不同体系对应的  $G'$ 、 $G''$  值交点位置具有区别, 详情如 Tab.2 内容所示:

Tab.2 The Gel Time of PU Curing

Serials	1-1-n <sup>#</sup>	1-2-n <sup>#</sup>	1-3-n <sup>#</sup>	1-4-n <sup>#</sup>	2-1-n <sup>#</sup>	2-2-n <sup>#</sup>	2-3-n <sup>#</sup>
---------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

Gel time ( $t_{gel}$ )(s)	2422	2334	1700	1223	1824	2334	2703
---------------------------	------	------	------	------	------	------	------

从上表内容可知, 凝胶时间数据会随预聚物中包含的游离 MDI 含量比例增大而逐渐缩短, 并随着预聚物分子量的持续增加而不断延长。此环节实验结论为: 预聚物对应的分子量增大, 则实验反应中的活性水平降低, 对应的凝胶时间则越长。

### 2.4 实验中的固化过程交联活化能分析

从凝胶时间角度可以得出最终的化学变化, 此结果即可视为恒定结果<sup>[6]</sup>。此时可以由 Arrhenius 方程进行推导, 详情如下:

(1) 在实验过程中, 选择 1-2-n<sup>#</sup> 对应的实验样品, 将其放置于不同温度的环境中, 在经过时间扫描后, 能够得出不同固化温度条件下的剪切模量信息与时间之间的关系, 最终曲线图详情如 Fig.2 内容所示:

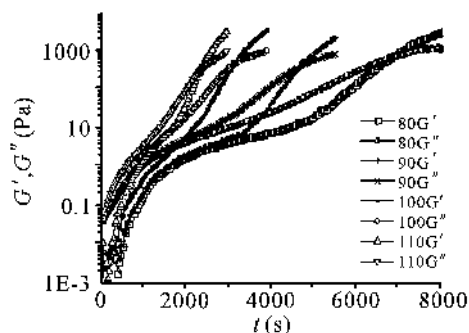


Fig.2 The Modulus Time Curves with Different Curing Temperatures

以上图内容为基础, 本次实验过程中的最终凝胶时间详情如 Tab.3 内容所示:

Tab.3 The Gel Time with Different Curing Temperatures

Temperature (°C)	80	90	100	110
Gel time ( $t_{gel}$ ) (s)	6832	4720	3087	2334

本次试验结果表明, 在式样固化温度升不断高的条件下, 凝胶时间会逐渐缩短。可证明温度升高会导致交联反应速度加快, 进而固化反应速度加快。在此期间, 还可以了解到: 凝胶时间因素在固化温度不断升高的条件下, 自身所需反应时间会逐渐缩短, 但是缩短幅度会不断降低。这种情况可以证明, 可选择范围内的固化时间条件, 不需刻意选取过高固化温度, 依然可以有效满足胶粘剂对于其他方面的实验性能要求, 最终效果不会受到影响<sup>[7]</sup>。

### 三、结语

(1) 对胶粘剂混合模量频率曲线进行分析, 可知两种多元醇组分后会对聚合物链缠结程度产生的影响效果相近;

(2) 对 DSC 结果进行分析, 可知预聚物中包含的游离 MDI 含量比例越高, 或者自身分子量越小, 则对应的固化反应速度会变得越快;

(3) 聚氨酯胶粘剂最终凝胶时间, 主要受到预聚物中包含的游离 MDI 含量影响, 随着含量比例增加 (或者自身分子量降低) 而逐渐缩短。

(4) 不同固化温度条件对应的流变曲线结果分析, 可知: 温度越高, 则凝胶所需时间越短。使用 Arrhenius 公式进行推导计算, 卒子红交联活化能为: 41.4kJ/mol。

#### 参考文献:

[1] 李聪, 刘欢欢, 杨桂花, 等. 基于脲-氨基甲酸酯的超强自修复水性聚氨酯胶粘剂的制备及性能分析 [J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(08):101-102.

[2] 张凯, 何弘毅. 不同温度湿度下鞋靴用聚氨酯胶粘剂强度变化数值模拟分析 [J]. 中国胶粘剂, 2021, 30(07):136-137.

[3] 李生兴, 钟德喜, 邓秀全. J-189 聚氨酯胶粘剂的最佳配制使用温, 湿度试验分析 [J]. 精品, 2019, 08(09):143-144.

[4] 孙玉英, 张家鑫, 耿树江. 国产水性胶和聚氨酯胶粘剂对地板布的粘接性能测试 [J]. 中国胶粘剂, 2022, 31(08):115-116.

[5] 陆波, 王鑫宇, 胡佳伟. 金属粘接用溶剂型封闭聚氨酯胶粘剂的制备及性能 [J]. 中国胶粘剂, 2022, 03(01):124-125.

[6] 李健雄, 高艳飞. 聚氨酯胶粘剂在复合软包装中的应用现状及发展趋势 [J]. 广东印刷, 2019, 06(04):153-154.

[7] 郑李华. 水性聚氨酯胶粘剂及其配套水性固化剂在鞋材粘合中的应用 [J]. 橡胶科技, 2019, 07(02):164-165.