

高初始剪切强度单组份聚氨酯热熔胶的制备及研究

王 伟

上海智冠高分子材料有限公司 上海 200120

摘 要: 以异氰酸酯, 聚醚多元醇, 聚酯多元醇, 丙烯酸酯树脂, 偶联剂和催化剂为主要原料制备了反应性聚氨酯 (PUR) 热熔胶, 研究了不同异氰酸酯、多元醇, 及催化剂的种类及其对初始粘接强度 (这里以剪切强度为准) 的影响。结果表明: 不同的异氰酸酯中 MDI-100 制备的 PUR 热熔胶有较高的初始粘接强度, 聚酯多元醇的初始粘接强度均高于聚醚多元醇, 聚酯多元醇中结晶性聚酯二醇的初始粘接强度较高, 聚酯多元醇 Dynacoll7380 在 10 min 内有较高的初始粘接力 0.8 MPa, 聚酯多元醇 Dynacoll7360 具有较好的初始粘接性能和最终强度, 胺类催化剂的初始粘接强度高于锡类催化剂, 当胺锡两类催化剂联用时 30 min 初始粘接力可达到 1.93MPa。

关键词: 单组分; 聚氨酯热熔胶; 湿固化; 高初始强度

Preparation and study of high initial shear strength single component polyurethane hot melt adhesive

Wei Wang

Shanghai Zhiguan Polymer Materials Co., Ltd. Shanghai 200120

Abstract: In this study, reactive polyurethane (PUR) hot melt adhesives were prepared using isocyanates, polyether polyols, polyester polyols, acrylic resin, coupling agents, and catalysts as the main raw materials. The influence of different isocyanates, polyols, and catalysts on the initial bonding strength (shear strength) was investigated. The results showed that the PUR hot melt adhesive prepared with MDI-100 isocyanate exhibited higher initial bonding strength compared to other isocyanates. The initial bonding strength of polyester polyols was higher than that of polyether polyols, and the initial bonding strength was higher when using crystalline polyester diols in the polyester polyols. The polyester polyol Dynacoll7380 exhibited a high initial bonding strength of 0.8 MPa within 10 minutes, while the polyester polyol Dynacoll7360 demonstrated good initial bonding performance and final strength. The initial bonding strength of amine catalysts was higher than that of tin catalysts. When amine and tin catalysts were used together, the initial bonding strength reached 1.93 MPa within 30 minutes.

Keywords: single component; Polyurethane hot melt adhesive; Moisture curing; High initial strength

湿固化聚氨酯热熔胶 (PUR) 是以端异氰酸酯预聚物为原料, 添加各类助剂、催化剂等制备而成^[1]。PUR 施胶后剪切强度的形成分为两个阶段: 第一个阶段是熔融的 PUR 热熔胶由高温冷却定形马上产生的初始剪切强度; 第二个阶段是胶层中的—NCO 基团与环境里的水汽、基材表面上含活性氢的物质反应并形成交联网状结构, 产生最终剪切强度^[2]。第二阶段中所涉及的化学反应如下 (图 1 所示):

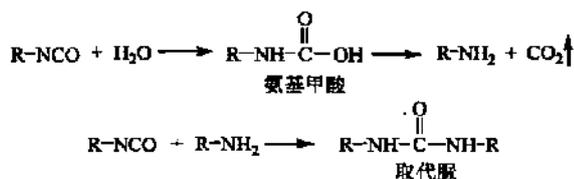


图 1: 第二阶段中所涉及的化学反应

反应中所生成的氨基甲酸酯链节(—NHCOO—)、脲链节(—NHCONH—)等极性很高, 它们构成了聚氨酯(PU)分子

结构的刚性链节, 使胶粘剂具有较高的强度和耐热性能, 同时软段结构本身具有较强的耐低温性能, 因此 PUR 既具有热熔胶无溶剂、初粘性高和定位快等特性, 又具有反应性胶粘剂的耐水、耐温、耐蠕变、耐湿和耐介质等性能^[3-4]。正由于聚氨酯热熔胶独特的性能及优势, 聚氨酯热熔胶在轨道交通、汽车、纺织服装书籍装订、软包装、木材加工等领域都有着广泛的应用^[3]。

本文研究了不同的异氰酸酯, 不同的多元醇, 以及不同的催化剂体系对初始粘接强度的影响, 同时对初始粘接强度和分子中化学结构的关系进行了相应探讨。

一、实验部分

1.1 主要原料

50%4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯混单体 (MDI-50), 100%4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI-100), 烟台万华聚氨酯有限公司; 2,4-甲苯二异氰酸酯 (T80), 科思创聚合

物(中国)有限公司; 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 结晶性聚酯二醇(Dynacoll7360, $M_n=3\ 500$), 二月桂酸二丁基锡(T-12), Dynacoll7380, $M_n=3\ 500$), 液体聚酯二醇(Dynacoll7250, $M_n=5\ 500$), 无定形聚酯二醇(Dynacoll7130, $M_n=3\ 000$), 三亚乙基二胺溶液(DABCO 33LV), 赢创特种化学(上海)有限公司; 聚醚二醇(DL2000, $M_n=2\ 000$), 山东蓝星东大有限公司; 聚醚二醇(PPG1000, $M_n=1000$), 聚醚二醇(PPG4000, $M_n=4000$), 陶氏化学(上海)有限公司; 丙烯酸树脂, 日本三菱化学公司; 双吗啉基二乙基醚(DMDEE), 亨斯曼国际化工(北京)有限公司; 二月桂酸二丁基锡(DBTDL) 有机锡催化剂, 山东科建化工有限公司;

1.2 试验仪器

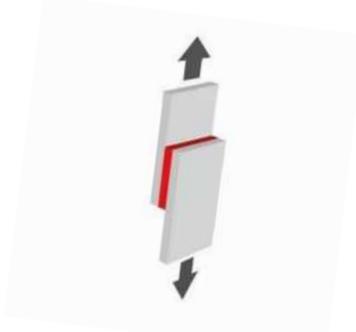
DV-I+型黏度计, 美国 Brookfield 公司; ETM504C 型电子万能试验机, Unity PURJet 30 点胶机器, 诺信(中国)有限公司

1.3 反应性聚氨酯热熔胶的制备

计量加入多元醇、丙烯酸等原料, 在 $120\ ^\circ\text{C}$ 真空状态下除水 2 h, 降温到 $90\ ^\circ\text{C}$, 加入异氰酸酯, 反应 10 min, 然后升温到 $110\ ^\circ\text{C}$ 反应 1 h, 加入偶联剂和催化剂, 混合均匀后, 出料, 在干燥容器中密封存储, 待用。

1.4 性能测试

黏度测定: 按照 GB/T 2794—2013, 使用黏度计进行测试, 测试温度为 $25\ ^\circ\text{C}$ 。NCO 含量采用二正丁胺法, 参照 HG/T 2409—92 初始粘接强度: 按照 GB7124—2008 制备剪切片, 在 $23\ ^\circ\text{C}$ 50%湿度环境下放置 3 min、5 min、10 min、30 min、60 min 然后通过拉力机测试剪切强度。



这里的剪切强度指的是通过以上方法制备的胶水在粘接 ABS 材料且固化特定时间后测试的胶水对基材粘接的剪切强度。

二、结果与讨论

2.1 异氰酸酯对 PUR 性能影响

为探究不同种类异氰酸酯对聚氨酯热熔胶初始粘接性

能的影响, 实验采用 MDI、TDI 和脂环族 IPDI 为硬段, PPG200 Dynacoll7360, 丙烯酸 MB2594 为软段, 按照 NCO/OH 摩尔比为 2 合成聚氨酯热熔胶, 测试了它们的表干时间和的初始剪切强度, 测试结果见表 1。

表 1 不同异氰酸酯对 PUR 初始性能影响

异氰酸酯	MDI-100	MDI-50	T80	IPDI
表干时间/min	15	26	48	65
剪切强度(10 min)/MPa	0.42	0.26	0.21	0.11
剪切强度(30 min)/MPa	1.64	1.47	1.24	0.94

由表 1 可知, MDI-100 制备的产品 10 min 和 30 min 的初始剪切强度比 MDI-50 和 T80 都要高, 这是由于 MDI-100 为纯 4,4'-MDI 分子链规整, 易于结晶所致。MDI-50 因为其中有 50% 2,4'-MDI 使得结晶速度降低。T80 含有 20% 4,4-TDI, 这种单体位阻效应比较大, 使得 NCO 反应活性降低, 所以初始粘接性能较小。脂环族 IPDI 由于脂环族的吸电子效应, 使得脂环上 NCO 官能团反应活性远比其他异氰酸酯活性低, 所以 10 min 和 30 min 初始强度最低, 以上论点从表干时间数据也得以印证。综上所述, 要想得到初始强度较高的胶粘剂, 优先选择 MDI-100 为原料。

2.2 多元醇对 PUR 性能影响

PUR 热熔胶的初始粘接强度除了与硬段异氰酸酯种类相关以外, 软段部分的多元醇对其也具有显著的影响。常规的多元醇包括聚醚多元醇和聚酯多元醇等。本部分按照表 2 配方, 固定使用 PPG1000、DL-2000、MDI-100, 按照 NCO/OH 摩尔比为 2, 讨论了聚醚多元醇、聚酯多元醇、无定型聚酯多元醇、结晶型聚酯多元醇等不同多元醇对初始粘接性能的影响, 测试结果如表 3 和图 1 所示。

表 2 不同种类多元醇 PUR 配方

原料	重量百分比 (%)				
	配方-1	配方-2	配方-3	配方-4	配方-5
PPG1000	16.0				
MB2594	21.4	21.4	21.1	21.1	21.3
DL-2000	30.0				
PPG4000	15.0				
Dynacoll 7250		15.0			
Dynacoll 7130			15.0		

Dynacoll 7360				15.0	
Dynacoll 7380					15.0
MDI-100	17.4	17	17.7	17.7	17.7
DMDEE	0.1	0.1	0.1	0.1	0
R (n NCO/n OH)	2.0				

表 3 不同多元醇对 PUR 初始粘接的影响

	PPG4000	Dynacoll 17250	Dynacoll 17130	Dynacoll 17360	Dynacoll 17380
3 min /Mpa	0.01 (CF)	0.03 (CF)	0.12 (CF)	0.04 (CF)	0.06 (CF)
5 min /Mpa	0.03 (CF)	0.06 (CF)	0.25 (CF)	0.12 (CF)	0.43 (CF)
10 min /Mpa	0.09 (CF)	0.23 (CF)	0.42 (CF)	0.50 (CF)	0.82 (CF)
30 min /Mpa	0.34 (CF)	0.67 (CF)	0.90 (CF)	1.50 (CF)	1.40 (CF+AF)
60 min /Mpa	0.67 (CF)	1.02 (CF)	1.45 (CF+AF)	2.58 (CF+AF)	2.20 (AF)
24 h /Mpa	5.64 (AF)	6.12 (AF)	6.23 (AF)	6.70 (AF)	5.30 (AF)
最终剪切强度 48 h /Mpa	5.67 (AF)	6.13 (AF)	6.34 (AF)	6.78 (AF)	5.33 (AF)
表干时间/min	45	41	35	32	20
110℃黏 /mpa.s	2500	2720	3200	2450	2430

注：表格中 3min 是指的是粘接完成 3min 之后所测的剪切强度，以此类推；

本体破坏在此简写为 CF；粘接破坏在此简写为 AF

由表 3 可知，PPG4000 对初始粘接没有明显改善，主要由于聚醚多元醇分子间作用力比较小所致。初始强度稍有改善，主要源于聚酯分子间氢键作用[4]。Dynacoll7130 有良好的初粘性能，主要归因于无定型聚酯多元醇有较高 T_g ，在室温 23℃ 下分子链冻结呈“玻璃态”。Dynacoll 7360 前期初始强度没有明显提高，施胶后期初始强度有了较大的提高，主要归因于该结晶聚酯多元醇结晶相对比较缓和，同时与基材有良好的润湿，所以最终强度最高。Dynacoll7380 表干时间最短，10 min 初始强度达到 0.83Mpa，后期初始强度减缓，

最终强度比较低。这主要是由于 Dynacoll 7380 前期结晶非常快，所以短时间内初强很高，但快速结晶导致胶水和基材表面润湿性变差，并且快结晶导致环境中的水汽无法扩散至胶层进行化学反应，所以最终强度只有 5.3Mpa。并且 30 min 粘接破坏模式为 Adhesion Failure（粘接破坏），说明界面上润湿较差，实验现象和以上论点相符。

2.3 催化剂对 PUR 性能影响

结合 3.2 部分的讨论，选择综合性能最好的配方-4，通过调整催化剂的种类，研究了不同催化剂对初始粘接性能的影响。由式-1 可以知道 PUR 的固化机理是 NCO 基团与 H_2O 与水反应为基础，通过添加催化剂控制反应速度从而提高初始剪切强度，固定了其它的条件，研究催化剂种类对 PUR 性能影响，结果见表 4。

表 4 不同催化剂对 PUR 初始粘接的影响

催化剂	W (催化剂) %	表干时间	10 min 剪切强度/Mpa	30 min 剪切强度/Mpa
无	0.00	62	0.10	0.80
DBTDL	0.05	42	0.11	1.35
DABCO 33LV	0.05	37	0.12	1.68
DBTDL+DABCO 33LV	0.05+0.02	20	0.12	1.93

常用的催化剂有叔胺和有机锡类化合物，但是它们具有一定的选择性，有机锡能有效催化 NCO 和 OH 的凝胶反应，而叔胺类对 NCO 与 H_2O 的催化效果更明显。实际应用中通常两类催化剂同时使用，以达到协同催化的效果[5-7]。由图 2 可知，叔胺 DABCO 33LV 优于有机锡 DBTDL 的催化效果，这是由于该催化剂结构独特是一种笼状化合物，N 原子上没有位阻很大的取代基（结构如图-2 所示），而 DBTDL 的空间位阻较大（结构如图 3 所示）所以其催化效果优于 DBTDL。但当两种催化剂联用时，效果最好。

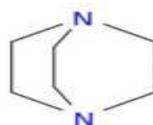


图 2 DABCO 33LV 结构

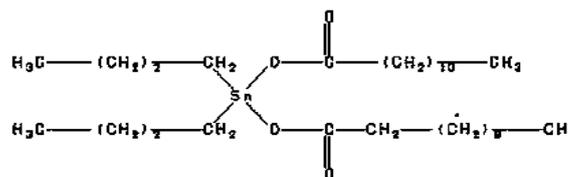


图 3 DBTDL 结构

三、结论

(1)不同的异氰酸酯对 PUR 热熔胶初始粘接强度影响很大,相较于 MDI-50、Desmodur T80 和 Vestanat IPDI , Wannate MDI-100 的初始强度最高, 10 min 初始强度达到 0.42Mpa, 30 min 初始强度达到 1.62Mpa

(2)不同的多元醇对 PUR 热熔胶初始粘接强度有很大影响, 聚酯多元醇初始粘接强度均大于聚醚多元醇, 结晶性聚酯多元醇初始粘接强度大于无定形聚酯多元醇, 其中 Dynacoll7380 在 10 min 内有较高的初始粘接力达到 0.82Mpa. Dynacoll7360 在 10 min 之后初粘力较高, 并且有较高的最终剪切强度。

(3)催化剂能够通过提高反应速度有效提高 PUR 热熔胶的初始粘接强度, 胺类催化剂 (DABCO 33LV) 的催化效果优于锡类催化剂 (DMDEE), 两种催化剂一起使用, 产生协同作用, 30 min 的初始剪切强度达到 1.93Mpa。

参考文献:

- [1]陈精华, 石俊杰, 张健臻, 等.反应型聚氨酯热熔胶的研究进展[J].材料导报, 2018, 32 (S1): 268-273.
- [2]田俊玲, 雷周桥.电子行业用湿固化聚氨酯热熔胶的制备及性能研究[J].广东化工, 2017, 44 (11): 82-83; 79
- [3]叶世荣.反应型聚氨酯热熔胶主要性能影响因素研究[J].聚氨酯工业, 2019, 34 (5): 42-45
- [4]詹中贤.汽车内饰用反应型聚氨酯热熔胶的研制[J].聚氨酯工业, 2008, 23 (6): (25-28)
- [5]HANNES F. Reactive hot melt systems[J].Materiaux et Techniques,1990,78(3- 4):93-96.
- [6]COMYN J.Moisture cure of adhesives and sealant[J].International Journal of Adhesion and Adhesives,1998, 18 (4):247-253.
- [7]STOBBIE I C W, TANGEN J C. Reactive wax-containing moisture curable hot melt composition: US,5 472 785[P].1995-12-05.

作者简介: 王伟, 上海智冠高分子材料有限公司总经理;