

蓖麻油型聚氨酯胶粘剂粘合性能的研究

周宁琳 王玉萍
(南京师范大学化学系 210097)
夏小仙
(南京大学化学系 210093)

摘要 探讨了预聚体合成时二元醇质量分数及胶粘剂配制时—NCO/—OH 摩尔比和催化剂(有机锡类)质量分数对蓖麻油型聚氨酯胶粘剂粘合性能的影响。结果表明,预聚体合成时二元醇质量分数为 0.70 及胶粘剂配制时—NCO/—OH 摩尔比为 1.3 时,催化剂质量分数为 0.006~0.008 和—NCO/—OH 摩尔比为 1.4 时,催化剂质量分数为 0.004~0.006,胶粘剂的粘合性能最佳;胶粘剂配制时—NCO/—OH 摩尔比增大,胶粘剂的粘合性能提高;蓖麻油型聚氨酯胶粘剂的耐水性较好。

关键词 聚氨酯, 胶粘剂, 蓖麻油, 二元醇

由于聚氨酯分子中含有异氰酸酯基(—NCO),因此聚氨酯胶粘剂具有很高的极性和活性,广泛适用于建筑、包装和塑料加工行业及汽车工业等领域。

近年来,对蓖麻油型聚氨酯胶粘剂进行了大量的研究^[1~3],结果表明,用蓖麻油(提供—OH)和甲苯二异氰酸酯(TDI)反应制备的蓖麻油型聚氨酯胶粘剂粘合性能较差,需要改性才能使用。为此,本课题采用在蓖麻油中加入一定比例的二元醇的方法来制备蓖麻油型聚氨酯胶粘剂,取得了较好的效果。现讨论几种主要因素对蓖麻油型聚氨酯胶粘剂粘合性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

蓖麻油,天津化学试剂三厂产品;二元醇,南京博汉实业有限公司产品;TDI,日本 Olin 公司产品。

1.2 预聚体的合成

在装有搅拌器、温度计、球形冷凝管、滴液漏斗和氮气导管的反应器中,加入经减压脱水的蓖麻油和二元醇,搅拌升温;在一定温度下滴加 TDI,滴加完毕后恒温反应一定时间;反应结束后冷却并密封贮存。

1.3 胶粘剂的配制

将预聚体与蓖麻油按一定比例混合后,加入催化剂(有机锡类)、稀释剂,搅拌均匀后真空脱泡,即得到具有一定固化时间的室温固化反应型聚氨酯胶粘剂。

1.4 性能测试

在铝片、铁片和不锈钢片上涂覆适量的蓖麻油型聚氨酯胶粘剂,按 GB/T 13936—92 标准分别制备铝、铁和不锈钢粘合试样并进行粘接拉伸剪切强度测试。

将硬质(硫化)胶条和软质(硫化)胶条用砂轮轻微打磨后,用丙酮擦洗干净,涂覆蓖麻油型聚氨酯胶粘剂,然后将硬质胶条和硬质胶条、软质胶条和软质胶条分别粘合。

2 结果与讨论

2.1 二元醇质量分数对蓖麻油型聚氨酯胶粘剂粘合性能的影响

预聚体合成时二元醇质量分数对蓖麻油型聚氨酯胶粘剂粘合性能的影响见表 1。从表 1 可以看出,二元醇质量分数从 0.50 增大到

表 1 二元醇质量分数对蓖麻油型聚氨酯胶粘剂粘合性能的影响

二元醇质量分数	粘接拉伸剪切强度/MPa			硬质胶条 粘合效果
	铝	铁	不锈钢	
0.50	0.62	0.64	0.73	差
0.70	0.81	1.14	1.46	好
0.90	0.74	0.76	0.83	较差

注:—NCO/—OH 摩尔比为 1.3。

作者简介 周宁琳,女,35 岁。讲师,工学硕士。从事高分子合成材料的教学和科研工作。已发表论文 20 余篇。

0.70 时,金属试样的粘接拉伸剪切强度提高,硬质胶条的粘合效果较好,这是因为二元醇质量分数增大,聚氨酯聚合物的交联网络完整性和分子极性提高,分子间的作用力增大,胶粘剂的粘合性能提高;当二元醇的质量分数达到 0.90 时,粘合剂固化过程中会产生大量气泡,致使粘合性能降低。因此,预聚体合成时二元醇的质量分数为 0.70 最佳。

2.2 —NCO/—OH 摩尔比对蓖麻油型聚氨酯胶粘剂粘合性能的影响

胶粘剂配制时—NCO/—OH 摩尔比对蓖麻油型聚氨酯胶粘剂粘合性能的影响见表 2。从表 2 可以看出,随着—NCO/—OH 摩尔比的增大,金属试样的粘接拉伸剪切强度提高,硬质胶条的粘合效果较好,这是因为在催化剂存在的条件下过量的—NCO 会与氨基甲酸酯生成脲基甲酸酯或三聚异氰酸酯,或与空气中的水分形成脲基交联键,使胶粘剂交联密度提高,从而提高粘合性能。同理,过量的一NCO 与胶条表面的微量羟基等发生反应及与极性基团作用,提高了胶粘剂对胶条的粘合性能。

表 2 —NCO/—OH 摩尔比对蓖麻油型聚氨酯
胶粘剂粘合性能的影响

—NCO/—OH 摩尔比	粘接拉伸剪切强度/M Pa			硬质胶条 粘合效果
	铝	铁	不锈钢	
1.2	0.31	0.41	0.82	差
1.3	0.81	1.14	1.46	好
1.4	1.09	1.11	1.19	好

注:预聚体合成时二元醇质量分数为 0.70。

2.3 催化剂质量分数对蓖麻油型聚氨酯胶粘剂粘合性能的影响

胶粘剂配制时催化剂质量分数对蓖麻油型聚氨酯胶粘剂粘合性能的影响见表 3。从表 3 可以看出,催化剂的质量分数较小时,金属试样的粘接拉伸剪切强度较低,这是因为催化剂质量分数小导致胶粘剂交联密度小,即交联网络不完整,从而致使聚氨酯分子间作用力小的缘故;催化剂质量分数较大时,胶条的粘合性能较差,这是催化剂质量分数过大导致胶粘剂固化速度过快,致使固化后胶膜内的气泡大量增加,从而引起粘合性能下降的缘故。因此,当—NCO/—OH 摩尔比为 1.3 时,催化剂的质量

表 3 催化剂质量分数对蓖麻油型聚氨酯
胶粘剂粘合性能的影响

催化剂质量 分数	粘接拉伸剪切强度/MPa			胶条粘合效果	
	铝	铁	不锈钢	硬质胶条	软质胶条
—NCO/—OH 摩尔比为 1.3					
0.4	0.71	—	—	较差	较好
0.6	0.81	1.14	1.46	好	好
0.8	0.90	1.12	0.94	好	好
1.0	0.31	0.15	0.92	较差	—
—NCO/—OH 摩尔比为 1.4					
0.4	0.66	0.88	0.66	好	好
0.6	1.09	1.11	1.19	好	好
0.8	0.92	0.76	1.00	较好	好
1.0	0.63	0.74	0.51	差	较差

注:预聚体合成时二元醇质量分数为 0.70。

分数为 0.006~0.008 较好;当—NCO/—OH 摩尔比为 1.4 时,催化剂的质量分数为 0.004~0.006 较好。

2.4 蓖麻油型聚氨酯胶粘剂的耐水性

蓖麻油型聚氨酯胶粘剂的耐水性用其固化后胶膜的吸水率来表征,结果见表 4。从表 4 可以看出,胶膜的吸水率较小,即胶粘剂的耐水性较好;—NCO/—OH 摩尔比较小的胶粘剂耐水性较好。

表 4 蓖麻油型聚氨酯胶粘剂胶膜的吸水率 %

—NCO/—OH 摩尔比	催化剂质量分数			
	0.004	0.0006	0.008	0.010
1.3	0.53	0.07	0.21	0.24
1.4	0.40	0.54	0.48	0.65

注:浸泡条件为:29℃×40 h。

3 结论

- (1)预聚体合成时二元醇质量分数为 0.70,胶粘剂的粘合性能最佳。
- (2)胶粘剂配制时—NCO/—OH 摩尔比增大,胶粘剂的粘合性能提高。
- (3)胶粘剂配制时—NCO/—OH 摩尔比为 1.3 时,催化剂质量分数为 0.006~0.008;—NCO/—OH 摩尔比为 1.4 时,催化剂质量分数为 0.004~0.006,胶粘剂的粘合性能最佳。
- (4)蓖麻油型聚氨酯胶粘剂的耐水性较好。

参考文献

1 经菊琴. 蓖麻油型聚氨酯树脂的合成及其结构与性能关系. 黎明化工, 1997(5): 8~10

2 Kim S C, Klempner D, Frisch K C. Polyurethane interpen-

trating polymer networks. *Macromolecules*, 1978(9): 258 ~ 263

3 Devia N, Manson J A, Sperling Simultaneous interpenetrating

networks based on castor oil elastomers and polystyrene. *Macromolecules*, 1979(12): 360 ~ 368

收稿日期 1998-12-15

Study on Adhesion Property of Castor Oil-PU Adhesive

Zhou Ninglin and Wang Yuping
(Nanjing Normal University 210097)

Xia Xiaoxian
(Nanjing University 210093)

Abstract The effect of the parts of glycol by mass in prepolymer synthesis and the mole ratio of —NCO/ —OH and the parts of catalyst (organotin compound) by mass in adhesive preparation on the adhesion property of castor oil-PU adhesive was investigated. The results showed that the optimal adhesion property of castor oil-PU adhesive was obtained when 0.70 parts of glycol by mass in prepolymer synthesis and 0.006 ~ 0.008 parts of catalyst by mass with the mole ratio of —NCO/ —OH equal to 1.3 and 0.004 ~ 0.006 parts of catalyst by mass with the mole ratio of —NCO/ —OH equal to 1.4 in adhesive preparation were used; the adhesion property improved as the mole ratio of —NCO/ —OH in adhesive preparation increased; and the castor oil-PU adhesive featured better waterproofing.

Keywords PU, adhesive, castor oil, glycol

Φ1600 鼓式硫化机研制成功

由唐山化工机械厂研制的鼓式硫化机(鼓径和鼓长均为 1 600 mm), 可有效硫化 1 500 mm 厚的胶板(片)及雨布制品。鼓内用蒸汽加热, 鼓外用挂胶压力带加压, 并另配有钢丝花纹网压花。硫化鼓无级调速, 其最大产量为 3.2 m° min⁻¹。因其是连续硫化, 故效率高, 质量好, 且可节电、节能、节热、省劳力。另外, 国产鼓式硫化机目前只有 Φ700 和 Φ2000 两种规格, 前者规格太小, 后者规格太大。再从造价上看, 该机仅需 40 万元, 比现售 Φ700 鼓式硫化机的价格还要便宜, 且可省略昂贵的三辊压延机, 只需再配一台立式两辊压延机供片(另加 10 万元)即可, 从而使用户大大节省了配套投资, 即使是小厂也买得起。

该机另一独到之处, 是配上环形无接头的挂胶压力带, 橡胶老化后, 它可自行涂挂并自行硫化。压力带的骨架材料, 可用耐热织物, 也可用钢丝编织。所搭配的钢丝花纹网是组合式的, 可自行改变其花纹形状。

该机已经试车成功, 并发往上海华原橡胶厂用于生产压制再生胶板(片)制品使用。

(北京化工大学 程 源供稿)

国外简讯 4 则

△Allegiance 保健品公司将投资 4 500 万美元在泰国建一胶乳手套厂。该厂雇员人数约 2 000 人, 预计于 2000 年投产。该厂是为满足市场对该公司无粉尘 Duraprene 胶乳手套不断增长的需求而建立的。

RPN, 1998-12-07, P1

△杜邦道弹性体公司金属茂催化的 EPDM 实现商品化, 其商品名为 Nordel IP, 可用于制造模压制品。采用金属茂催化技术可控制聚合物的结构、性能及流变性。

RPN, 1998-12-14, P17

△尤尼罗伊尔化工公司计划在墨西哥建一个现代化的 NBR 合资生产厂, 该厂将于 1999 年年底正式投入生产, 年产能力为 4 万 t Paracril 牌 NBR, 是世界上 NBR 生产能力最大的工厂。

ERJ, 180[12], 2(1998)

△为满足日益增长的需求, 哥伦比亚公司将投资 2 140 万美元改造其在汉诺威的炭黑厂。扩改工程将于 3 年内完成, 可增加 1 万 t 年生产能力。

ERJ, 180[12], 2(1998)