

研究论文

环氧大豆油和硅氧烷改性水性聚氨酯胶黏剂

何飞强, 傅和青, 周威

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要: 以环氧大豆油 (ESO) 与 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 双重交联改性水性聚氨酯 (WPU)。通过 FTIR、TG、DSC、DMA、AFM、粒径分析仪、拉力试验机等仪器对改性的水性聚氨酯进行了表征。研究了 ESO 和 KH550 的含量对水性聚氨酯乳液、胶膜以及胶黏剂性能的影响。分析了 KH550 对水性聚氨酯结晶性能和微相分离的影响。研究发现, 随着 ESO 与 KH550 的加入, 水性聚氨酯乳液的性能得到改善, 胶膜的吸水率先减小后增大, 拉伸强度逐渐增大, 断裂伸长率逐渐减小。水性聚氨酯胶黏剂对 PVC 的 T-剥离强度先增大后减小。随着 KH550 含量的增加, 热稳定性逐步改善, 结晶性降低, 软段与硬段相混合程度提高。当 ESO 为 4%、KH550 为 2% (均为质量分数) 时, 水性聚氨酯胶黏剂的综合性能最好。

关键词: 环氧大豆油; KH550; 聚合物; 结晶性能; 力学性能; 粘接性能

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.11.055

中图分类号: TQ 323.8

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 11—4599—08

Waterborne polyurethane adhesive modified by epoxy oil soybean and 3-aminopropyltriethoxysilane

HE Feiqiang, FU Heqing, ZHOU Wei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Waterborne polyurethane (WPU) modified by epoxy soybean oil (ESO) and 3-aminopropyltriethoxysilane (KH550) were synthesized. The properties of the modified WPU were characterized by FTIR, TG, DSC, DMA, AFM, particle size analyzer and tensile test machine. The effects of contents of ESO and KH550 on the properties of WPU emulsion, its film and adhesive strength were studied. And the effect of KH550 on the crystallinity and microphase separation of WPU was analyzed. With the increase of contents of ESO and KH550, the properties of WPU dispersion were improved, the water absorption of WPU film decreased first, and then increased. Tensile strength increased, while elongation at break decreased. The T-peel strength of the adhesive to PVC/PVC increased first, and then decreased. With increasing KH550 content, thermal stability of the WPU film was improved, crystallinity decreased, degree of mixing of soft segment phase and hard segment phase was enhanced. When the contents of ESO and KH550 were 4% and 2% (mass), respectively, the properties of WPU adhesive were perfect.

Key words: epoxy soybean oil; 3-aminopropyltriethoxysilane; polymers; crystallinity; mechanical property; adhesive property

2014-04-09 收到初稿, 2014-07-04 收到修改稿。

联系人: 傅和青。第一作者: 何飞强(1991—), 男, 硕士研究生。

Received date: 2014-04-09.

Corresponding author: Prof. FU Heqing, fuhq@scut.edu.cn

引 言

水性聚氨酯 (WPU) 胶黏剂以水为溶剂, 具有软硬度可调节、无污染、相容性好, 易于改性等优点, 能粘接金属^[1]、非金属等多种材料^[2], 用途越来越广^[3]。但是单纯的聚氨酯 (PU) 乳液在一些性能上还不能满足人们的需求, 如胶膜力学性能不佳, 耐化学性、耐水、耐热性不好^[4]。为扩大水性聚氨酯的应用范围, 对 PU 乳液进行适当的改性显得十分重要^[5]。植物油来源丰富、价格低廉、无毒、生物可再生, 广泛应用于各种聚合物的合成中^[6]。环氧大豆油每个分子中一般含有 3~4 个环氧基, 在酸性条件下开环与异氰酸酯的—NCO 基团发生反应^[7-8], 提高 WPU 的交联度, 另外, 植物油的主要成分脂肪酸甘油酯具有疏水性, 用环氧大豆油改性 WPU, 可以大大提高聚氨酯胶黏剂的耐水性和粘接性能^[9]。硅烷偶联剂是一类集无机物和有机物特性于一体的、含有活性端氨基的特殊物质, 将其引入到 PU 链中, 形成网状结构, 可以提高胶膜的交联密度, 提高胶黏剂的耐热性、耐水性以及机械性能^[10]。目前, 已有环氧大豆油和硅氧烷改性水性聚氨酯的研究, 但未见环氧大豆油与硅氧烷同时改性水性聚氨酯的报道。

本文采用异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、聚酯二元醇 (PBA) 为主要原料, 以环氧大豆油与 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 为交联剂, 制备了多交联体系的水性聚氨酯胶黏剂, 通过改变大豆油与 KH550 的用量, 研究了其对水性聚氨酯的乳液性能、胶膜热性能、力学性能、粘接性能等方面的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550), 分析纯, 阿

拉丁试剂; 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 六亚甲基二异氰酸酯 (HDI), 聚己二酸丁二醇酯 (PBA, $M_n=2000$), 丙酮, 工业级, 东莞东豪树脂有限公司; 二羟甲基丙酸 (DMPA), 工业级, 瑞典 Perstor 公司; *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 三乙胺 (TEA), 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 乙二胺 (EDA), 分析纯, 广州市东红化工厂; 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL), 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 乙二醇, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 润湿剂 Wet 270, 德国 Dedussa 公司; 增稠剂 WT-105A, 台湾德谦公司; 消泡剂 Foamex 840; 软质聚氯乙烯 (PVC), 中科华宇 (福建) 科技有限公司; 蒸馏水。

1.2 实验步骤

1.2.1 WPU 乳液的制备 称取计量的聚酯二元醇于 500 ml 的四口烧瓶中, 在 100℃ 下真空脱水 1.5 h, 然后降温至 80℃, 并接入电动搅拌器、回流冷凝管、温度计和 N_2 进出口。然后加入计量的 IPDI 与 HDI, 滴加两滴催化剂 DBTDL, 反应直至—NCO 含量达到预定值后 (用二正丁胺滴定法测定), 降温至 75℃, 分别加入 NMP 溶解的 DMPA、ESO, 继续反应 3.5 h, 直到残余—NCO 含量达到设定值, 降温至 50℃, 加入 KH550, 继续反应 1 h, 反应过程中加入适量丙酮调节体系的黏度, 最后冷却至 50℃ 得到聚氨酯预聚体。在高速剪切力作用下加入 TEA 和蒸馏水高速分散, 随后加入异佛尔酮二胺进行后扩链, 最后减压蒸出丙酮得到多重交联的 PU 乳液。主要实验配方如表 1 所示。

1.2.2 WPU 胶膜的制备 水性聚氨酯胶膜的制备, 将一定量的 PU 乳液倒入玻璃皿中, 于室温下干燥 6 d, 然后在 50℃ 恒温干燥箱干燥 1 d, 冷却后将膜取下。

表 1 水性聚氨酯配方

Table 1 Recipe of waterborne polyurethane

Sample	ESO/(%) (mass)	KH550/(%) (mass)	NCO/OH	DMPA/%	Solid content/(%) (mass)
WPU-0	0	0	1.35	6	40
WPU-1	0	2	1.35	6	40
WPU-2	2	2	1.35	6	40
WPU-3	4	2	1.35	6	40
WPU-4	6	2	1.35	6	40
WPU-5	4	0	1.35	6	40
WPU-6	4	1	1.35	6	40
WPU-7	4	2	1.35	6	40
WPU-8	4	3	1.35	6	40

1.2.3 胶黏剂的配制 向乳液中分别加入质量分数为 1% 的增稠剂、0.5% 的消泡剂和 0.6% 的润湿剂, 搅拌 5 min 左右即得到 WPU 胶黏剂。

1.3 分析与测试

1.3.1 红外光谱分析 取少量乳液均匀分散在铁片上, 干燥成膜, 采用美国 Perkin Elmer Spectrum 2000 型傅里叶红外光谱仪进行表征, 波数范围: 400~4000 cm^{-1} 。

1.3.2 粒径和吸水率分析 Malvern 粒度分析仪测定乳液的平均粒径, 测量范围: 0.6~600 nm。将 WPU 膜剪成 25 mm×25 mm 的样品, 测其质量 m_1 , 常温下将胶膜浸于蒸馏水中 24 h 后取出, 快速擦干表面测其质量 m_2 , 吸水率= $(m_2-m_1)/m_1$ × 100%。

1.3.3 接触角与表面能测定 取少量乳液在载玻片上成膜干燥后, 用 JC2000CI 静滴接触角测量仪在室温下测量其对应的接触角。通过以下计算两种不同液体(水与乙醇)在胶膜表面的静态接触角, 可以得到胶膜的表面能^[11]。

$$(1 + \cos\theta_1)\gamma_1 = 4 \left(\frac{\gamma_1^d \gamma_s^d}{\gamma_1^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_s^p}{\gamma_1^p + \gamma_s^p} \right) \quad (1)$$

$$(1 + \cos\theta_2)\gamma_2 = 4 \left(\frac{\gamma_2^d \gamma_s^d}{\gamma_2^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_2^p \gamma_s^p}{\gamma_2^p + \gamma_s^p} \right) \quad (2)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

式中, γ_s 、 γ_s^d 、 γ_s^p 分别为膜的表面能、色散力、极性力; γ_1 、 γ_1^d 、 γ_1^p 为水的表面张力、色散力、极性力 ($\gamma_1^d=51.0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, $\gamma_1^p=21.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$); γ_2 、 γ_2^d 、 γ_2^p 为乙二醇的表面张力、色散力、极性力 ($\gamma_2^d=29.3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, $\gamma_2^p=19.0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)。

1.3.4 凝胶含量 称取定量的干膜于索氏提取器中, 在丙酮溶液中回流 24 h, 干燥后根据质量的减少率计算凝胶含量。

1.3.5 热重分析 (TG) 用德国 NETZSCH STGA 449C 综合热分析仪测定改性胶膜的热稳定性, 在氮气气氛中以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率, 升温范围为 50~500 $^\circ\text{C}$ 。

1.3.6 差示扫描量热分析 (DSC) 采用德国 NETASCH 公司 STA449C 型 DSC 仪在氮气气氛中以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率将样品从 -60 $^\circ\text{C}$ 加热到 120 $^\circ\text{C}$ 。

1.3.7 动态热机械分析 (DMA) 采用德国 NETASCH 公司 DMA242C 型在氮气气氛下以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率以及 1 Hz 频率从 -100 $^\circ\text{C}$ 加热到 60 $^\circ\text{C}$ 。

1.3.8 原子力显微镜 (AFM) 样品于载玻片干燥成膜, CSPM-2003 扫描探针原子力显微镜进行扫描, 扫描范围 0~20 μm 。

1.3.9 胶膜力学性能测试 采用英国 Instron 公司的 Instron3367 型试验机对胶膜的拉伸强度测试。胶膜长度约 30 mm, 厚度约 1 mm, 宽度约 10 mm, 拉伸速率 $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3.10 粘接性能测试 采用 XLW (PC) 智能电子拉力试验机对水性聚氨酯胶黏剂按照 GB/T 2791—1995 对基材的粘接能力进行测试。

2 实验结果与讨论

2.1 WPU 红外光谱分析

图 1 中, 曲线 a 是环氧大豆油的红外吸收光谱, 824 cm^{-1} 处为三元环醚 (C—O—C) 为环氧大豆油的特征吸收峰。曲线 b 是未改性的水性聚氨酯的红外光谱, 3365 cm^{-1} 处和 1730 cm^{-1} 处分别出现了一 NH 和 C=O 的伸缩振动特征吸收峰, 1262 cm^{-1} 和 1175 cm^{-1} 左右处为一 COO—的伸缩振动吸收峰, 说明反应中氨基甲酸酯结构的生成。曲线 c 是 ESO 改性的 WPU 的红外光谱, 824 cm^{-1} 处三元环醚的峰消失, 同时 3365 cm^{-1} 处的一 NH 峰增强, 1736 cm^{-1} 处的 C=O 峰增强, 说明环氧大豆油开环与—NCO 反应, 成功接入到 WPU 中。曲线 d 是 ESO/KH550 同时改性的 WPU 的红外光谱, 1090、800、474 cm^{-1} 分别出现了 Si—O—Si 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 且—NH 峰和 C=O 峰进一步增强, 说明硅氧烷的氨基与残留—NCO 反应, KH550 成功接入到 WPU 中。

2.2 乳液粒径及胶膜表面性能

分别研究了 ESO 含量和 KH550 用量对乳液的

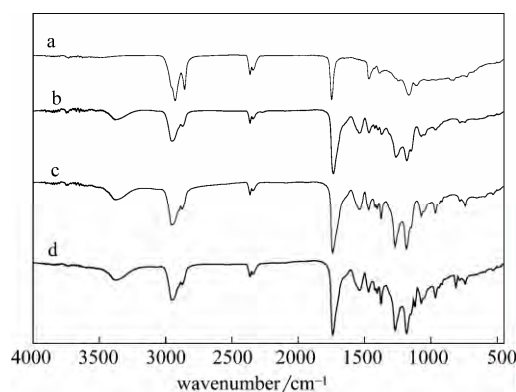


图 1 环氧大豆油(a)、WPU(b)、ESO 改性的 WPU(c)、ESO 和 KH550 同时改性的 WPU(d) 的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of ESO(a), WPU(b), WPU modified by ESO(c), WPU modified by ESO/KH550(d)

粒径、胶膜接触角、表面能、吸水率、交联度（通过凝胶含量在一定程度上反应交联度的大小^[12]）的影响。由表 2 可以得出，在相同 KH550 含量的情况下，随着 ESO 含量的增加，乳液的粒径增大，接触角提高，表面能降低，吸水率降低（除 WPU-4 外），交联度增大。这是因为 ESO 在酸性条件下，发生开环反应，与残留—NCO 进一步反应，生成更多的硬段，且 ESO 上含有 3~4 环氧基团，能够形成交联结构，使交联度增大，阻碍水分子渗透。当引入 KH550 后的 WPU-2 与 WPU-1 相比，接触角显著增加，吸水率明显减小，耐水性进一步提高。因为引入 KH550 通过氨基继续—NCO 反应生成脬基硬段，使交联度进一步加大，且硅烷偶联剂在乳液中形成 Si—O—Si 的网络结构，能够迁移到乳液的表面，形成一层致密的疏水化合物层^[13]。因此如表 3 所示，当 ESO 含量不变时，KH550 含量增加时，乳液的粒径增大，接触角变大，吸水率降低（WPU-8 除外），交联度增大。WPU-4 和 WPU-8 的接触角反而降低，这是因为当交联密度进一步增加，乳液的粒径迅速增大，且胶膜的结晶度降低，使得胶膜的孔隙率变大，水分子更容易渗透^[14]。

2.3 热性能分析

2.3.1 TG 分析 图 2 中曲线 a、b、c、d 是不同含量 KH550 改性的水性聚氨酯胶膜 TG 曲线。在 200℃ 左右主要是胶膜表面的有机溶剂与残留水分的挥发，250~350℃ 主要是聚氨酯硬段的分解，350~450

℃ 对应的是聚氨酯分子链中软段的热分解。表 4 是胶膜热性能数据，其中 T_1 为硬段的初始分解温度， T_2 是软段的初始分解温度， T_{max} 为最大质量损失所对应的分解温度。随着 KH550 含量的增加，硬段间的热分解温度从 250.1℃ 上升到 270.4℃，这是因为生成更多的脬，而脬的分解温度高于氨基甲酸酯。 T_2 从 350.4℃ 上升到 382.6℃，这是因为 KH560 含有醚基，而醚基的分解温度高于硬段，当 KH560 含量增加，相当于增加了软段的含量，提高了软段的分子量^[15]， T_{max} 从 462.3℃ 上升到 488.9℃。除上述原因之外，KH550 含量的增加，使得交联密度的增加，同时微相分离程度降低（DSC 验证），使得软段与

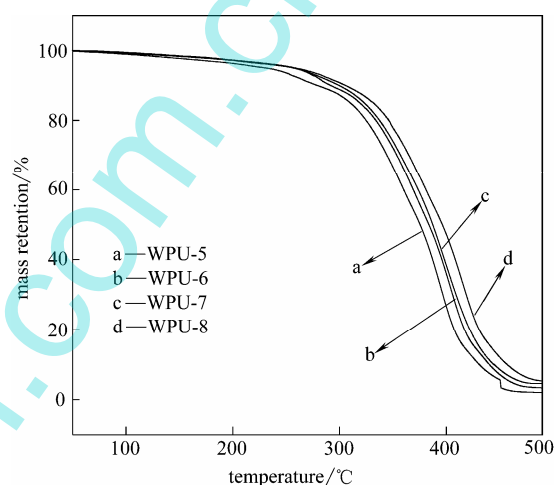


图 2 不同 KH550 含量的 WPU 胶膜的热重曲线
Fig.2 TG curve of WPU film of different KH550 content

表 2 ESO 的用量对 WPU 乳液及胶膜性能的影响

Table 2 Influence of amount of ESO on properties of WPU emulsion and its film

Sample	Contact angle/(°)		Surface free energy/mN · m ⁻¹	Particle size/nm	Water absorption/%	Gel content/(% (mass))
	Water	Ethanediol				
WPU-0	61.3	54.8	42.8	80.23	33.12	0
WPU-1	67.2	55.0	35.7	100.37	24.55	10.3
WPU-2	85.1	75.2	16.4	160.46	10.83	45.7
WPU-3	90.3	81.4	12.3	180.57	8.15	60.7
WPU-4	87.7	79.5	14.6	220.91	885	72.4

表 3 KH550 的用量对 WPU 乳液及胶膜性能的影响

Table 3 Influence of amount of KH550 on properties of WPU emulsion and its film

Sample	Contact angle/(°)		Surface free energy/mN · m ⁻¹	Particle size/nm	Water absorption/%	Gel content/(% (mass))
	Water	Ethanediol				
WPU-0	61.3	54.8	42.8	80.23	33.12	0
WPU-5	70.4	57.3	33.8	107.44	20.78	10.3
WPU-6	87.7	79.7	18.4	170.53	9.43	40.5
WPU-7	90.3	81.4	12.3	180.57	8.15	60.7
WPU-8	88.5	80.2	13.9	230.45	8.27	70.8

表 4 不同 KH550 含量的 WPU 胶膜的热性能数据

Table 4 Thermal properties data of WPU modified by KH550

Sample	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
WPU-5	250.1	350.4	462.3	-58.5	43.2
WPU-6	261.3	363.1	472.8	-55.6	39.7
WPU-7	266.7	370.2	480.6	-52.4	37.8
WPU-8	270.4	382.6	488.9	-51.7	34.3

硬段间可以形成额外的氢键，都能使胶膜的热稳定性得到显著改善^[16]。

2.3.2 DSC 与 DMA 分析 为了分析聚氨酯胶膜的结晶与相分离情况。分别研究了胶膜软段的玻璃化转变温度与硬段的结晶熔融峰。图 3、图 4 分别为不同含量的 KH550 的 PU 胶膜 DSC 曲线与 $\tan\delta$ 曲线，表 4 中 T_g 为软段的玻璃化转变温度， T_m 为硬段的熔融温度。随着硅氧烷含量的增加，胶膜的熔点温度与熔融焓逐渐减小，结晶度逐渐降低，且软段的玻璃化转变温度由 -58.5°C 上升到 -51.7°C 。这说明软段与硬段的相分离程度减弱。因为硅氧烷的

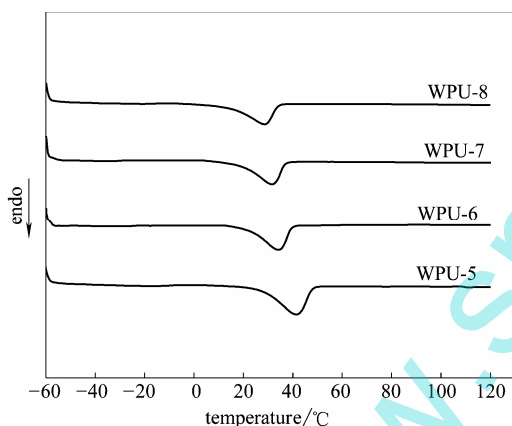


图 3 不同 KH550 含量 WPU 胶膜的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of WPU film of different KH550 content

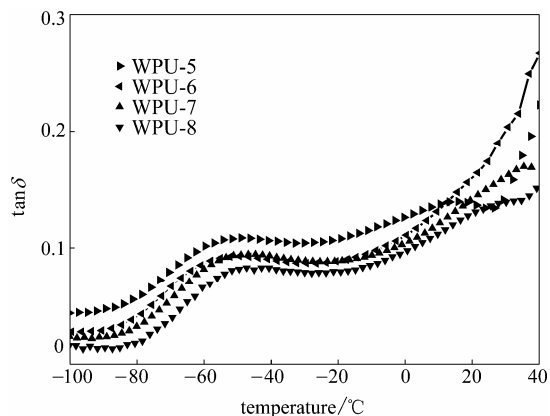


图 4 不同 KH550 含量 WPU 胶膜的 $\tan\delta$ 曲线

Fig.4 $\tan\delta$ curve of WPU film of different KH550 content

增加，硬段与软段间的氢键作用增加，交联密度变大，使得聚氨酯中更多的硬段溶于软段微区中，使得胶膜的相分离作用减弱。这也使得渗入到软段微区的硬段破坏软段的结晶性，使得 PU 胶膜的结晶性降低^[17]。

总之，随着硅氧烷含量的增加，交联密度逐渐增加，使得热稳定得到改善，硬段与软段相容性增强，结晶性逐渐降低。

2.4 AFM 测试

为了进一步研究 KH550 对 WPU 胶膜微相分离和结晶性能的影响，对不同含量 KH550 的 PU 胶膜进行 AFM 测试^[18-19]，图 5 为胶膜的三维立体图，聚氨酯胶膜表面呈现凹凸不平，其中明亮突起的区域为硬段微区，灰暗低凹区域为软段微区。随着 KH550 用量增加，凹凸区域逐渐减少，更多的硬段分散于软段，硬段与软段的相容性增加，微相分离程度降低^[20]。因为软段与硬段之间生成了更多的氢键，使得软段与硬段间的相互作用增强，同时也降

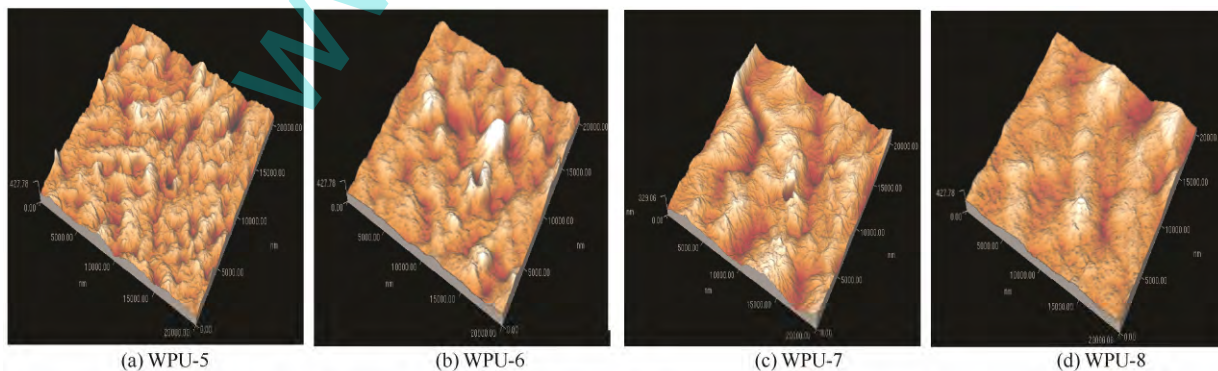


图 5 WPU-5、WPU-6、WPU-7、WPU-8 的原子力显微镜的三维图

Fig.5 AFM 3D images of WPU-5, WPU-6, WPU-7 and WPU-8

低了软段的有序化程度，使软段的结晶性减弱。这与 DSC 分析的结果一致。

2.5 力学性能

图 6 为不同改性 ESO 用量下胶膜的应力应变曲线。表 5 为不同水性聚氨酯的拉伸强度与断裂伸长率，随着 ESO 用量的增加，胶膜的拉伸强度不断的加大，而断裂伸长率则不断降低。这是由于 ESO 与残留的 NCO 反应，形成交联网状结构，这种网状结构与 Si—O—Si 的网络结构形成双网状结构模型^[21]，当受到外加的拉力时，两种网状结构彼此之间相互作用。同时，由于分子间的交联密度大，分子链段的活动范围缩小，分子链运动受到限制而不易形变，当受到外力作用时，容易断裂，因

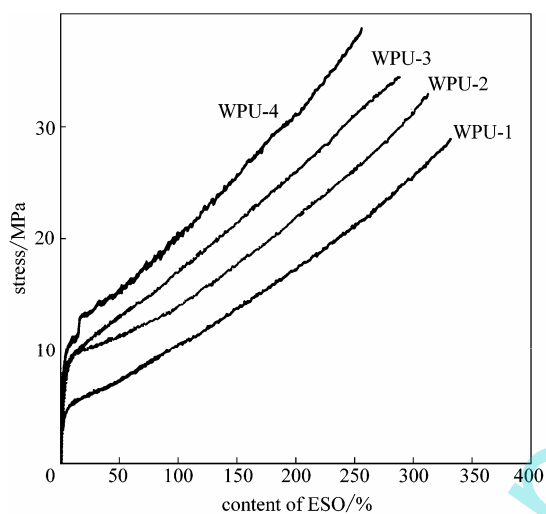


图 6 ESO 含量对胶膜应力应变的影响

Fig.6 Influence of ESO content on stress-strain curves of film

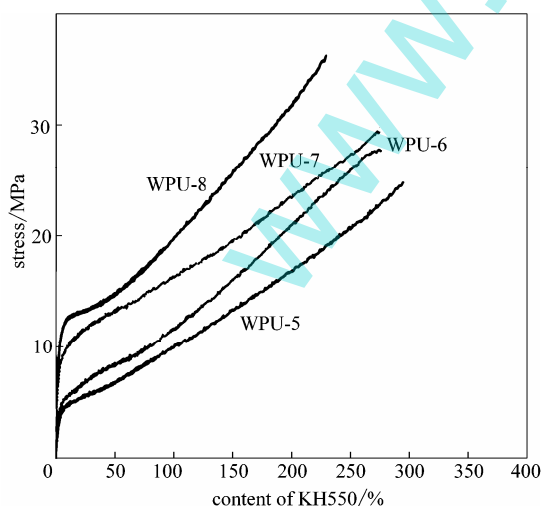


图 7 KH550 含量对胶膜应力应变的影响

Fig.7 Influence of KH550 content on stress-strain curves of film

表 5 胶膜的拉伸强度与断裂伸长率

Table 5 Tensile strength and breaking elongation of WPU

Sample	Tensile strength/MPa	Breaking elongation/%
WPU-1	29.04	331.92
WPU-2	33.12	312.30
WPU-3	34.62	287.92
WPU-4	39.05	255.35
WPU-5	25.09	280.73
WPU-6	27.12	275.03
WPU-7	34.15	270.58
WPU-8	38.11	230.00

而断裂伸长率减小^[22]。图 7 为不同 KH550 用量下胶膜的应力应变曲线，随着 KH550 用量增加，胶膜的拉伸强度在不断增加，断裂伸长率在不断降低，除形成双网状结构外，硬段与软段间的氢键作用加强，起到弹性的物理交联协同作用，同时分子链运动受到阻碍，因而拉伸强度增强，断裂伸长率降低。

2.6 粘接性能

水性聚氨酯具有比较多的极性基团，如脲基、氨基酯基等，且与基材表面之间有范德华力、库仑力及氢键。所以对多种基材，特别是极性基材具有很好的粘接性能。通过测定胶黏剂对 PVC/PVC 基材 24 h 后 T 型剥离强度的变化，研究不同 ESO、KH550 用量对基材粘接强度的影响，如图 8 所示，随着 ESO、KH550 含量的增加，T 型剥离强度呈现先增加后减少的趋势，在 ESO 为 4%、KH550 为 2% (均为质量分数) 时粘接强度达到最大。刚开始 T 型剥离

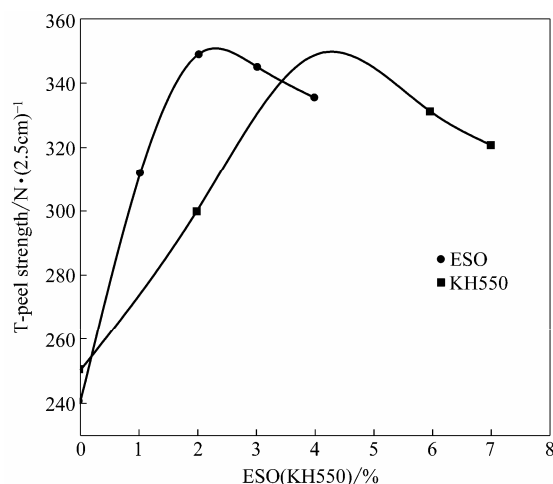


图 8 ESO、KH550 的含量对胶黏剂 T 型剥离强度的影响

Fig.8 Influence of ESO, KH550 content on T-peel strength curves of adhesives

强度增加是因为随着交联密度的增加, 形成交联网状结构, 使分子链受阻不易移动, 且 ESO、KH550 的增加将生成更多的有序化的脲基以及氨基甲酸酯氢键, 使聚氨酯胶黏剂与基材之间形成更强的作用力, 以及乳液的表面能的降低, 使其在 PVC 上的润湿性逐渐改善。因而 T 型剥离强度一开始随 ESO、KH550 的增加而增强^[13]。但是随后 T 型剥离强度减小, 是由于交联密度过大, 破坏聚氨酯分子内的结晶性能, 结晶微区越小, 胶黏剂的剥离强度越小。因此当 ESO 为 4%、KH550 为 2% 时, 胶黏剂对基材的粘接强度最大。

3 结 论

实验用 KH550 与 ESO 交联改性制备了一系列用于 PVC 的水性聚氨酯胶黏剂, 通过研究分析得到以下结论。

(1) KH550、ESO 的加入可以改善胶膜的耐水性、表面能和力学性能。

(2) 通过 TG、DSC、AFM 分析了 KH550 含量对胶膜热性能、结晶性能和相分离的影响, 结果发现, 随着 KH550 含量的增加, 热稳定性提高, 结晶性降低, 相分离减弱。

(3) 对 PVC/PVC 的粘接强度研究表明, 当 ESO 为 4%、KH550 为 2% 时, 水性聚氨酯胶黏剂的粘接性能达到最佳, 并可以破坏基材, 为开发新型的 PVC 用的水性聚氨酯胶黏剂提供了一定的科学数据。

References

- [1] García-Pacios V, Colera M, Iwata Y, *et al.* Incidence of the polyol nature in waterborne polyurethane dispersions on their performance as coatings on stainless steel [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, **76**(12): 1726-1729
- [2] Orgiles-Calpena E, Aran-Ais F, Torró-Palau A M, *et al.* Addition of different amounts of a urethane-based thickener to waterborne polyurethane adhesive [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2009, **29**(3): 309-318
- [3] Xu Gewen(许戈文). Waterborne Polyurethane Material(水性聚氨酯材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007
- [4] Sun D, Miao X, Zhang K, *et al.* Triazole-forming waterborne polyurethane composites fabricated with silane coupling agent functionalized nano-silica [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **361**(2): 483-490
- [5] Fu Heqing(傅和青), Huang Hong(黄洪), Zhang Xinya(张心亚), Chen Huanqin(陈焕钦). Preparation of epoxide-acylate-polyurethane hybrid dispersion [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*(化工学报), 2007, **58**(2):495-500
- [6] Xia Y, Larock R C. Preparation and properties of aqueous castor oil-based polyurethane-silica nanocomposite dispersions through a sol-gel process [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, **32**(17): 1331-1337
- [7] Hang Xiaomin(杭晓敏), Hua Pinpin(华聘聘). The mechanism and kinetics study of formic acid - ethylene oil ring opening reaction [J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*(上海交通大学学报), 1996, **30**(7): 40-46
- [8] Guo Y, Hardesty J H, Mannari V M, *et al.* Hydrolysis of epoxidized soybean oil in the presence of phosphoric acid [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2007, **84**(10): 929-935
- [9] Bakhshi H, Yeganeh H, Mehdipour-Ataei S, *et al.* Synthesis and characterization of antibacterial polyurethane coatings from quaternary ammonium salts functionalized soybean oil based polyols [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2013, **33**(1): 153-164
- [10] Seeni Meera K M, Murali Sankar R, Jaisankar S N, *et al.* Physicochemical studies on polyurethane/siloxane cross-linked films for hydrophobic surfaces by the sol-gel process [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, **117**(9): 2682-2694
- [11] David D, Staley H. Analytical Chemistry of Polyurethane[M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1969: 86-90
- [12] Zhang Dapeng(张大鹏), He Lifan(何立凡), Wang Haiqiao (王海侨), Li Xiaoyu(李效玉). Modification of waterborne polyurethane adhesives with a silane coupling agent [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science* (北京化工大学学报: 自然科学版), 2011, **38**(5): 81-85
- [13] Rahman M M, Hasneen A, Lee W K, *et al.* Preparation and properties of sol-gel waterborne polyurethane adhesive [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2013, **67**(3): 473-479
- [14] Zhou Wei(周威), Fu Heqing(傅和青), Yan Caibin(颜财彬), Chen Huanqin(陈焕钦). Synthesis and characterization of self-emulsified nano-SiO₂/polyurethane-fluorinated polyacrylate hybrid latexes and their films [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2013, **64**(6): 2291-2299
- [15] Cakić S M, Ristić I S, Marinović-Cincović M, *et al.* The effects of the structure and molecular weight of the macrodiol on the properties polyurethane anionic adhesives [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2013, **41**: 132-139
- [16] Chattopadhyay D K, Webster D C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes [J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**(10): 1068-1133
- [17] Yanagihara Y, Osaka N, Murayama S, *et al.* Thermal annealing behavior and structure development of crystalline hard segment domain in a melt-quenched thermoplastic polyurethane [J]. *Polymer*, 2013, **54**(8): 2183-2189
- [18] McLean R S, Sauer B B. Tapping-mode AFM studies using phase detection for resolution of nanophases in segmented polyurethanes and other block copolymers [J]. *Macromolecules*, 1997, **30**(26): 8314-8317
- [19] Schön P, Bagdi K, Molnár K, *et al.* Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM [J]. *European Polymer Journal*, 2011, **47**(4): 692-698
- [20] Li Fan(李凡), He Yubing(贺余兵), Ye Lin(叶林). The synthesis and

- the damping property of polyester-based thermoplastic polyurethanes elastomer [J]. *Polymer Materials Science & Engineering* (高分子材料科学与工程), 2007, **23**(2): 198-202
- [21] Jiang L, Zhang C, Liu M, *et al.* Simultaneous reinforcement and toughening of polyurethane composites with carbon nanotube/halloysite nanotube hybrids [J]. *Composites Science and Technology*, 2014, **91**: 98-103
- [22] Malkappa K, Jana T. Simultaneous improvement of tensile strength and elongation: an unprecedented observation in the case of hydroxyl terminated polybutadiene polyurethanes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(36): 12887-12896

www.spm.com.cn