

鞋用水性聚氨酯胶黏剂的制备及表征^{*}

成 丰¹ 向 玲¹ 于剑昆² 郑海芳¹ 杨柳涛¹ 罗 琳¹ 李立新^{1**}

(¹ 四川大学化学学院 成都 610064) (² 黎明化工研究院 洛阳 471001)

摘 要 通过预聚体分散法,以二羟甲基丙酸(DMPA)、蔗糖(sucrose)为亲水扩链剂和交联剂制备了一种鞋用水性聚氨酯胶黏剂.通过 FTIR、DSC、力学性能、固化速度等研究了蔗糖用量对聚氨酯结构与性能的影响.结果表明蔗糖已引入聚氨酯主链.随着蔗糖用量的增加,相同处理温度下聚氨酯胶液的固化速度提高,胶膜的吸水率降低,拉伸强度增大,断裂伸长率减小,粘接试样的 T-剥离强度逐渐增大.当蔗糖用量超过 5.52 wt% 时,合成及乳化过程中体系容易凝聚,且所制得的胶黏剂粘接强度有所下降.总之,通过改变蔗糖用量可以显著改变水性聚氨酯结构与性能.

关键词 蔗糖,水性聚氨酯,鞋用胶黏剂,环保型

按照“绿色化学”和“清洁生产”的要求,环保型胶黏剂应该是从产品设计、原材料选用、到整个生产过程及应用,都具有环境友好、无毒、无害的特性.水性聚氨酯(WBPU)胶黏剂是以水作为分散介质的胶黏剂,既具有良好的综合性能,又具有无污染、运输安全、工作环境好等特点^[1-3],属环保型胶黏剂.它与传统的溶剂型聚氨酯胶黏剂相比,具有室温固化速度慢,耐水性差,初粘力低等缺点.为了研制出环保且综合性能优异的水性聚氨酯胶黏剂,国内外研究人员做了大量工作,采用许多方法改性^[3-8],如交联反应、形成半互穿网络结构或互穿网络结构,分别用六甲氧基甲基三聚氰胺、环氧树脂、丙烯酸及有机硅等接枝共聚反应制得不同聚氨酯材料,并取得了较好的效果.

当前,环保型聚氨酯胶黏剂的基础研究和工业应用,最好是采用天然材料进行改性,以得到真正意义上的综合性能优异的环保型聚氨酯胶黏剂.蔗糖为多羟基化合物,产量丰富,价格低廉,具有天然的生物降解性^[9].本文使用蔗糖制备鞋用水性聚氨酯胶黏剂,用它与聚氨酯反应时可以将羟基引入聚氨酯主链,使之形成复杂的交联网状结构,所制得的聚氨酯胶黏剂仍将保持环境友好材料的特性,且粘接性能将会有所提高.

目前,对于蔗糖改性水性聚氨酯胶黏剂在制鞋业上的应用研究,是一项全新的探索,国内外尚鲜见该类产品在制鞋体系使用的文献和专利报道.因此,本文在已有的实验基础上^[10],通过预聚

体分散法,直接利用蔗糖中的羟基与聚氨酯发生聚合反应,合成一系列不同蔗糖含量改性的环保型鞋用聚氨酯胶黏剂,并对其结构与性能进行了初步研究.

1 实验部分

1.1 原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,Bayer进口分装;聚乙二醇(PEG, $M_w = 1000$),化学纯,成都市科龙化工试剂厂;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),工业级,山东东营赛美克化工厂;1,4-丁二醇(BDO),蔗糖(sucrose,分子结构式见图1),*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),乙酸乙酯及三乙胺(TEA)皆为分析纯,成都市科龙化工试剂厂; γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550),工业级,市售产品;三乙醇胺(TELA),分析纯,成都金山化工试剂厂;催化剂-M、二正丁胺-甲苯溶液、蒸馏水,实验室自配制.

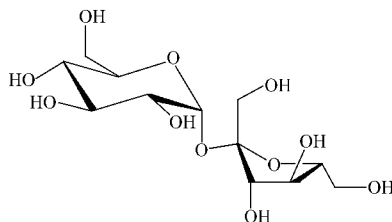


Fig. 1 Structure of sucrose

^{*} 2008-10-29 收稿,2009-03-09 修稿;^{**} 通讯联系人,E-mail: lixin@sina.com

1.2 WBPU 合成及胶膜的制备

将已脱水的聚乙二醇(PEG-1000)、二羟甲基丙酸的 NMP 溶液(DMPA/NMP,1/1 W/W),加入到装有搅拌机、回流冷凝管、水银温度计、氮气进出口的四口烧瓶中,温度调至 60℃后,再加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)及少量催化剂-M(配方见表 1),在氮气保护下,待体系混合均匀反应 0.5 h 后,加热升温至 80℃均匀搅拌反应 2 h,然后,温度降低至 60℃,再逐步加入 1,4-丁二醇以及蔗糖,反应 1 h 后,加入计量 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550),反应过程中视体系黏度大小加入适量乙酸乙酯,当 NCO 值达到理论值终止反应(二正

丁胺滴定法判断反应终点),得到聚氨酯预聚体。
将降温至(25±5)℃的聚氨酯预聚体加入到三乙醇胺(TELA)的水溶液剪切乳化,整个乳化过程在冰水浴中进行,待搅拌均匀后,加入三乙胺进行中和成盐,剪切乳化反应 40 min,最后减压蒸馏脱除溶剂,得到固含量为 50%左右的水性聚氨酯乳液。
取一定量水性聚氨酯乳液均匀地涂覆于聚四氟乙烯模具上,室温下自然干燥固化 7 天,将制得的薄膜样品(厚度约为 0.5 mm)在真空干燥箱(50℃)干燥 2 天,然后置于干燥器中储存待用。

Table 1 Compositions and formulations of WBPU adhesives

WBPU samples	Composition (mol ratio) *							Hard-segment content (%)	Sucrose	
	IPDI	PEG	DMPA	BDO	TELA	TEA	KH-550		mol	wt (%)
P3-0	0.105	0.04	0.03	0.03	0.01	0.03	0.007	45.29	0	0
P3-1	0.115							47.38	0.002	0.90
P3-2	0.125							49.76	0.006	2.60
P3-3	0.135							51.93	0.010	4.13
P3-4	0.145							53.91	0.014	5.52
P3-5	0.155							55.75	0.018	6.82

* The compositions (mol ratio) of PEG, DMPA, BDO, TELA, TEA, KH-550 were 0.04, 0.03, 0.03, 0.01, 0.03, 0.007 for all WBPU samples, respectively ;The solid contents for all formulations are kept ca. 50 wt% .

1.3 分析与测试

1.3.1 FTIR 分析 采用 NEXUS-670 型傅立叶红外光谱分析,将水性聚氨酯乳液直接涂抹于 NaCl 盐片表面,当溶剂蒸发后,表面将形成很薄的附着层,在红外灯下烘烤片刻以除去微量水分后即可测定。

1.3.2 胶膜的耐水性测定 将充分干燥后的胶膜剪成 50 mm×50 mm,称其重量(m_1),然后在(20±3)℃的蒸馏水中浸泡 24 h 后取出,用滤纸快速吸干胶膜表面的水分后称重(m_2),则其吸水率为($m_2 - m_1$)/ $m_1 \times 100\%$ 。

1.3.3 胶膜拉伸强度和断裂伸长率测试 将胶膜剪成长为 2.0 cm,中部宽为 0.5 cm 的哑铃状,在 GOTECH AI-7000 S 型拉力试验机上测定其拉伸强度及断裂伸长率,拉伸速度为 200 mm/min。每组试样测定 5 个数据,取算术平均值,相对标准偏差小于 5%。

1.3.4 T-剥离强度测试 初始剥离强度测定是将水性聚氨酯乳液加入助剂(填充剂、稳定剂、增稠剂及增黏剂等)混合均匀后,分别涂于 PVC 革-PVC 革表面,在红外灯下(70~80℃)热处理 20

~30 min,用一定压力热压 20 s,放置 10 min 后,在 GOTECH AI-7000 S 型拉力试验机以 100 mm/min 的拉伸速度测定。每组试样测定 5 个数据,取算术平均值,相对标准偏差小于 5%。

最终剥离强度测试方法与初始剥离强度测定原理相同,经热压合后,室温放置 24 h 后测定。

1.3.5 DSC 测试 采用德国 NETZSCH DSC 200 PC 型差示扫描量热仪,样品在氮气保护下,加热速率为 10 K/min,测试温度范围为 -100~300℃。

1.3.6 固化时间测定 称取 0.5~2 g 胶黏剂试样放在加热板上,温度保持恒温(温度测试范围 25~120℃),观察加热固化的情况,胶黏剂变为手接触胶面不粘附所需的时间为固化时间。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 2(a)3327 cm^{-1} 处为 NH—COO 的 NH 伸缩振动峰;3059 cm^{-1} 处为烷烃的 CH 非对称伸缩振动峰;2873 cm^{-1} 处为烷烃的 CH 对称伸缩振动峰;1715 cm^{-1} 处为 NH—COO 的 C=O 伸缩振动峰;1542 cm^{-1} 处为 NH—COO 的 NH 变形振动峰;1462

cm^{-1} 为羧酸盐的特征峰; 1108 cm^{-1} 处为 PEG 醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰. 3400 cm^{-1} 处的 PEG 中的羟基峰和 $2280\sim 2240\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{NCO}$ 基特征峰基本消失, 表明 $-\text{NCO}$ 基与羟基全部反应生成氨基甲酸酯基. 图 2(c) 为蔗糖的红外谱图. 图 2(b) 为蔗糖改性的水性聚氨酯的红外谱图, 与图 2(c) 相比, 在 $2700\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 及 $1350\sim 550\text{ cm}^{-1}$ 区域蔗糖的羟基特征峰消失, 与图 2(a) 相比, NH 的吸收峰在 $3500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处有较宽的吸收带. 有文献表明^[11], 通过分析硬段中的 NH 和 $\text{C}=\text{O}$ 的红外吸收情况(氢键结合情况)就可以判断聚氨酯的

微相分离程度. 硬段中的 NH 可以与 $\text{C}=\text{O}$ 及软段中的醚键氧原子形成氢键. 由文献可知^[12], 自由 NH 的红外吸收峰在 $3600\sim 3447\text{ cm}^{-1}$, 而氢键结合 NH 的红外吸收峰在 $3380\sim 3300\text{ cm}^{-1}$. 比较图 2(a) 和图 2(b), 随着硬段含量的增大, 聚氨酯中部分 NH 形成了氢键, 聚氨酯硬段与硬段之间的氢键结合程度增大, 微相分离程度增加, 所以在 $3500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处有较宽的吸收带. 分析结果表明, 蔗糖中的羟基与 $-\text{NCO}$ 基团发生了反应, 即蔗糖已引入聚氨酯主链并形成了复杂的交联网状结构.

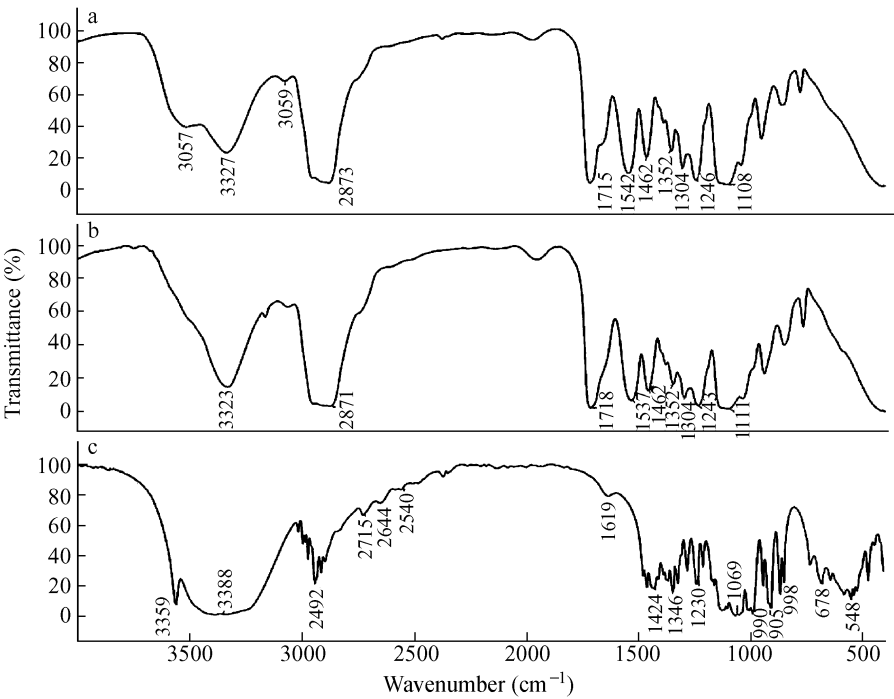


Fig. 2 FTIR spectra of (a) P3-0(0 wt% sucrose), (b) P3-3(4.13 wt% sucrose) and (c) pure sucrose

2.2 蔗糖用量对 WBPU 性能的影响

蔗糖多羟基化合物, 羟基可以与聚氨酯主链中的异氰酸酯基(NCO)发生反应, 使之形成部分

交联网状结构且综合性能更为优异, 实验测试结果见表 2.

Table 2 Effect of sucrose content on properties of WBPU samples

WBPU samples	Sucrose (wt%)	Water swelling (%)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	T-peel strength (N/(2.5 cm))	
					Initial	Final
P3-0	0	9.22	8.1	933.5	25.4	101.1
P3-1	0.90	8.73	9.6	906.2	32.5	118.1
P3-2	2.60	7.42	13.8	829.7	54.1	143.5
P3-3	4.13	6.80	18.6	781.1	61.7	160.2
P3-4	5.52	7.17	21.4	682.3	59.0	158.3
P3-5	6.82	7.30	22.8	618.7	56.9	151.9

2.2.1 蔗糖用量对胶膜耐水性的影响 由表 2 和图 3 可以看出, 随着蔗糖用量的增加, 胶膜的吸

水率呈下降趋势. 胶膜的吸水率与两个因素有关^[13]. 一是材料自身的亲水性, 这与材料内部分

子中亲水基团的含量密切相关;二是材料内部分子链段间的相互作用力,它与分子的极性、形成氢键的多少、交联度的大小有关.随着蔗糖用量的增加,体系的交联度明显增加,聚合物的自由体积减少,分子链的活动受到约束的程度也增加了,相邻交联点间的平均链长减小,水分子难以渗透到大分子链间进行溶胀,因而胶膜的吸水率降低.当蔗糖用量大于 4.13% (质量分数) 时,胶膜吸水率稍有回升趋势,这是由于体系中—NCO 的量是一定的,过量的蔗糖用量,会使聚合物中未反应的、游离的羟基有所增加,吸水率提高.

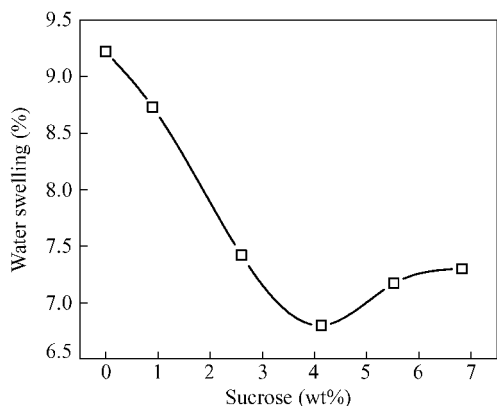


Fig. 3 Effect of sucrose content on the water swelling of WBPU samples

2.2.2 蔗糖用量对胶膜拉伸强度及断裂伸长率的影响 由表 2 和图 4 表明,随着蔗糖用量的增加,胶膜的拉伸强度逐渐增大,断裂伸长率逐渐减小.这是因为蔗糖中的羟基与—NCO 发生了共聚反应,使得聚氨酯体系分子链呈交联网状结构.随着蔗糖用量的增加,聚氨酯硬段的含量也增加,聚氨酯分子链之间的范德华力和氢键作用力增强,导致胶膜的内聚力增大,分子链的刚性增加,胶膜的拉伸强度就会增大,断裂伸长率下降^[14].

2.2.3 蔗糖用量对 T-剥离强度的影响 由表 2 和图 5 可知,蔗糖的加入提高了胶黏剂的初粘性以及最终粘接强度.未用蔗糖改性时,初始剥离强度为 25.4 N/(2.5 cm),最终剥离强度为 101.1 N/(2.5 cm).随着蔗糖用量的增加,剥离强度逐渐增大,当蔗糖质量分数从 0.90% 增大到 4.13% 时,初始剥离强度从 32.5 N/(2.5 cm) 提高到 61.7 N/(2.5 cm),最终剥离强度由 118.1 N/(2.5 cm) 增至 160.2 N/(2.5 cm).这是因为蔗糖为多羟基化合物,在共聚反应时,羟基成功引入聚氨酯分子链中,能很好的嵌入在聚氨酯的连续相中,分散在连

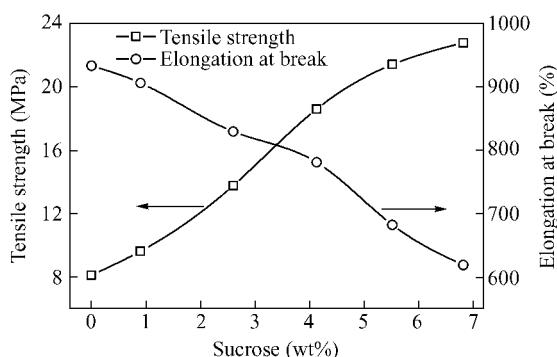


Fig. 4 Effect of the sucrose content on (□) the tensile strength and (○) the elongation at break of WBPU samples

续相中的蔗糖增加了胶黏剂对材料的粘接力.聚氨酯是由单体通过聚合反应连接而成的链状分子,这些链状分子构成交联点,交联点是无规分布的,两交联点之间的链,即交联网链.聚氨酯体系交联度越大,亦即交联网链数越多^[13].随着蔗糖用量的增加,体系的交联度增加,交联点密度增大,交联网链数越多,从而提高了粘接效果.实验发现,当蔗糖质量分数超过 5.52% 时,合成及乳化过程中体系容易凝聚,且制得的产品粘接强度有所下降.这是由于蔗糖用量过多,未交联反应的羟基数目增加反而使聚氨酯交联度下降,导致凝聚和粘接强度下降.

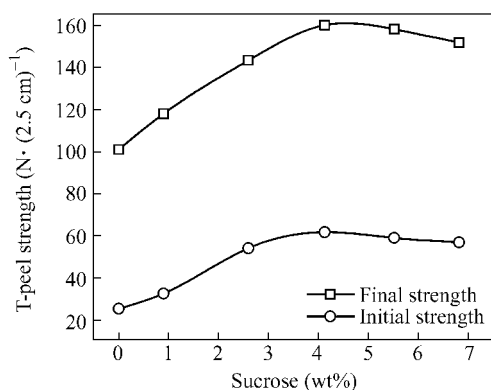


Fig. 5 Effect of the sucrose content on the T-peel strength of WBPU samples

2.3 DSC 分析

WBPU 为由软、硬段构成的二相体系,蔗糖作为多羟基化合物嵌入聚氨酯主链构成硬段,使得聚氨酯硬段含量有所增加.从 DSC 测试结果可知(表 3 和图 6),聚氨酯出现了多个转变温度,如软段相的玻璃化转变温度和熔点,硬段相有序部分的熔融温度,这可能是由于软段和硬段的热力学不相容,导致了微相分离.随着蔗糖用量的增加,

聚氨酯软段的 T_g 增加,比纯的聚醚(PEG)的 T_g (-67°C)提高了几十度^[15].原因在于聚氨酯硬段溶入软段相,硬段和软段间通过化学键相连,硬段中的氨基将与软段中的醚氧基生成氢键,增加了软、硬段的相容性,使软段相的 T_g 升高.由此推测蔗糖接枝到 PU 主链上,蔗糖与聚氨酯主链产生物理交联作用,整个分子链交联成复杂的网状结构.这与红外光谱图分析结果一致.

WBPU samples	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$		ΔH (J/g)
	$T_{g,s}$	T_{m_1}	T_{m_2}	
P3-0	-33.3	55.8	268.1	13.44
P3-1	-32.0	60.1	268.3	16.20
P3-2	-31.7	50.3	266.5	25.18
P3-3	-31.5	54.0	263.0	15.79
P3-4	-31.4	73.5	261.8	22.57
P3-5	-32.0	73.6	260.0	17.66

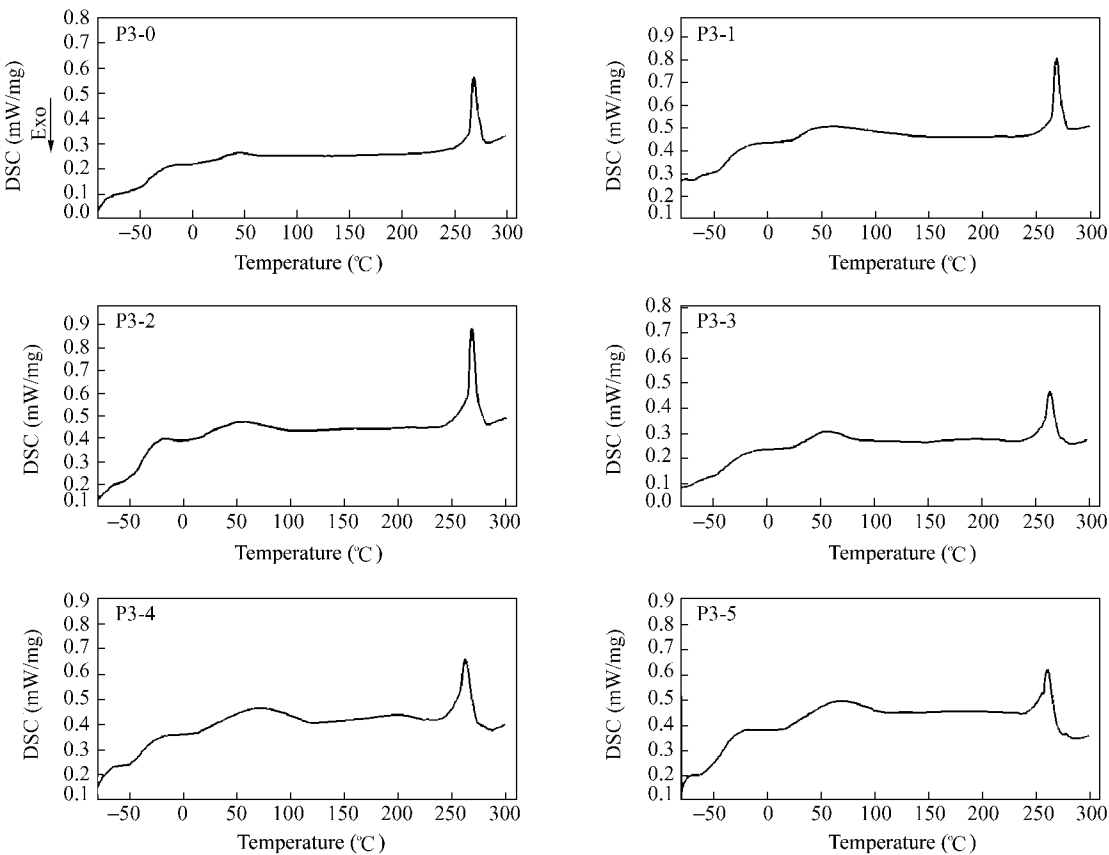


Fig. 6 DSC curves of WBPU samples

另外,样品在 $50\sim75^{\circ}\text{C}$ 存在比较宽的吸热峰应归属于聚氨酯软段的结晶熔融.由于聚氨酯硬段形成的非完善的远程有序结构之间的静电力被破坏,影响了软段的结晶.从图 6 中可以看出,在 $260\sim270^{\circ}\text{C}$ 聚氨酯硬段区形成了次晶熔融峰,该峰的热焓变值(ΔH)随着蔗糖用量增加都出现了不同程度的提高,这是由于蔗糖用量增加使得硬段含量提高,即提高了其序列长度,羰基与仲氨基间的氢键化程度增加,仲氨基与软段中醚键氧的氢键化程度相应减少,使硬段容易有序堆砌形成微晶,这在一定程度上也是力学性能提高的原因^[16].

2.4 WBPU 的固化时间

固化时间是研究胶黏剂固化条件的必要数

据.水性聚氨酯胶黏剂固化过程的实质是随着溶剂的挥发胶液浓度不断增大,最后达到一定的强度.胶液固化时间决定于溶剂的挥发速度,还受环境温度、湿度、被粘物的致密程度与含水量、接触面积大小等因素的影响.当然,固化时间与温度要相配合,因为聚氨酯的结晶性强,只有在合适的活化(解晶)温度才能获得高初粘力.本实验测定了胶液在不同处理温度下的固化时间,其结果如表 4 所示.

由表 4 看出,所有胶液的固化时间均随温度升高而急剧缩短.在相同温度下,各种胶液的固化时间亦有所差异,这是蔗糖含量不同所致.对比蔗糖用量与温度变化对固化时间的影响,发现温度

Table 4 Curing time of WBPU samples at different treating temperature

WBPU samples	Curing time (min)					
	25℃	40℃	60℃	80℃	100℃	120℃
P3-0	98.0	78.5	54.5	34.5	19.0	8.0
P3-1	90.5	72.0	52.0	32.0	16.5	7.0
P3-2	86.0	70.0	50.5	29.5	14.0	6.5
P3-3	83.0	67.5	48.5	27.0	12.5	5.5
P3-4	81.5	65.0	45.0	24.5	10.0	4.0
P3-5	80.0	60.5	42.0	22.5	9.5	3.5

的影响更为显著.此外,该胶黏剂的室温固化时间低于 2 h,适合于冷粘工艺.显然,要达到理想的粘接效果,选择合适的粘接工艺条件至关重要,所考虑的综合因素较多,如活化温度,被粘材料极性和化学状态,以及表面处理情况等.在试验过程中,若处理温度过高,会使固化时间太短,这可能导致

胶黏剂表面迅速除晶或交联,分子内溶剂和气体挥发不完全而使粘接强度降低.因此,在实际生产中,可通过改变温度来调节固化速度,提高粘接效果.

3 结论

将蔗糖引入聚氨酯主链,随着蔗糖用量的增加,相同处理温度下胶液的固化速度提高,胶膜的吸水率降低,拉伸强度增大,断裂伸长率减小,聚氨酯胶黏剂剥离强度逐渐增大.总之,通过改变蔗糖用量可以显著改变水性聚氨酯结构与性能.这为开发新型鞋用水性聚氨酯胶黏剂提供了一定科学数据,是一项全新的探索,有必要就改善耐水性能和力学性能方面作进一步研究.

REFERENCES

1 Li Shaoxiong(李绍雄),Liu Yijun(刘益军). Application of Polyurethane Resins(聚氨酯树脂及其应用). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2002. 559 ~ 563

2 Pérez-Limiñana M A,Arún-Aís F,Torró-Palau A M,Orgilés-Barceló A. C,Martín-Martínez J M. Int J Adhes Adhes,2005,25 507 ~ 517

3 Vega-Baudrit J,Sibaja-Ballester M,Vázquez P,Torregrosa-Maciá R,Martín-Martínez J M. Int J Adhes Adhes,2007,27 469 ~ 479

4 Yen M S ,Tsai P Y,Hong P D. Colloids and Surfaces A ˆPhysicochem Eng Aspects,2006,279 1 ~ 9

5 Li C,Su C. Prog Org Coat,2004,49 252 ~ 258

6 Paula C R,Leni A. Polymer,2003,44 6891 ~ 6899

7 Yu S H,Mi F L,Shyu S S,Tsai C H,Peng C K,Lai J Y. J Membr Sci,2006,276 68 ~ 80

8 Rahman M M,Kim E Y, Ji Y K,Yoo H J,Kim H D. Int J Adhes Adhes,2007,1 ~ 32

9 Dhanjay J and Alain D. Eur Polym J,1997,33(10-12) 1577 ~ 1582

10 Cheng Feng(成丰),Zheng Haifang(郑海芳),Li Lixin(李立新). West Leather(西部皮革),2008,30(12) 3 ~ 7

11 Lee H S,Shaw L H. Macromolecules/Macromoleculars,1989,22(3) 1100

12 Hong J L,Lillya C P,Chien J C W. Polymer,1992,33 3247

13 Rahman M M,Yoo H J,Mi C J,Kim H D. Macromol Symp,2007,251 ~ 258

14 Kim B K, Lee J C. Polymer,1996,31(3) 469 ~ 415

15 Luo Jianbin(罗建斌),Wang Peng(王鹏),Li Jiehua(李洁华). Journal of Biomedical Engineering(生物医学工程学杂志),2006,23(1) 125 ~ 128

16 Lu Xiushan(鹿秀山),Hao Guangjie(郝广杰),Guo Tianying(郭天瑛). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(6) 821 ~ 825

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF WATERBORNE
POLYURETHANE AS SHOE ADHESIVES

CHENG Feng¹, XIANG Ling¹, YU Jiankun², ZHENG Haifang¹, YANG Liutao¹, LUO Lin¹, LI Lixin¹

(¹ College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

(² Liming Research Institute of Chemical Industry, Luoyang 471001)

Abstract A series of waterborne polyurethane (WBPU) adhesives for shoes were synthesized by a prepolymer process using dimethylol propionic acid (DMPA) and sucrose as a hydrophilic agent and a cross-linking agent, respectively. Their structures and thermal behaviors were studied by means of FTIR and DSC. Their water swelling, curing time, mechanical properties, *e.g.* tensile strength, elongation at break and T-peel strength were measured for all samples with different sucrose contents (0 ~ 6.82 wt%). The results showed that the sucrose dispersed well as an incorporated state in the polyurethane phase. The curing time of WBPU samples were decreased with increasing sucrose content at the same treating temperature. The water swelling decreased with increasing sucrose content having an optimum sucrose content at 4.13 wt%, and then it increased slightly with further increase of sucrose content. The tensile strength increased from 8.1 MPa to 22.8 MPa, while the elongation at break decreased from 933.5% to 618.7%. The initial peel strength and final peel strength were significantly increased up to an optimum content of sucrose and then decreased slightly with excess sucrose. In addition, it is noted that polyurethane prepolymers more easily remained at an aggregated state during the process of synthesis, and the adhesive strength of the result products decreased when the sucrose content was more than 5.52 wt%.

Keywords Sucrose, Waterborne polyurethane, Shoe adhesive, Environmentally-friendly