

湿固化聚氨酯胶粘剂自然陈化过程中氢键作用的研究

石红翠*, 宋利青, 张 博, 毛祖秋, 姚卫琴, 马国章

(山西省应用化学研究所(有限公司), 涂装高分子功能材料山西省重点实验室, 太原 030027)

摘要:采用聚氧化丙烯二醇(PPG)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI-50)、1,4-丁二醇(BDO)及二月桂基二丁基锡(T-12), 双吗啉基二乙基醚(DMDEE)与自制复合催化剂, 获得 3 种不同催化剂作用下的湿固化聚氨酯胶粘剂。通过 FTIR 对自然陈化过程中氨基酯羰基氢键化和脲基氢键化进行分析, 采用 T-剥离测试陈化过程粘结强度。结果表明, 陈化过程中, 随着游离氨基酯羰基减少, 氢键化氨基酯羰基增多, 而游离脲基与氢键化脲基没有明显的相关性。使用 T-12、DMDEE, 随着陈化时间延长, 聚氨酯胶粘剂微相分离程度增强, 总氢键化程度增大, 而使用复合催化剂, 作用相反。聚氨酯胶粘剂粘结强度与总氢键化程度及氢键化脲基相关。

关键词:湿固化; 聚氨酯胶粘剂; 催化剂; 自然陈化; 氢键作用

湿固化聚氨酯胶粘剂体系中的异氰酸酯基(—NCO)可与空气中的水分或被粘基材上的水分或活泼氢反应形成部分交联网状结构, 使胶粘剂具有良好的粘结强度、耐温性、耐水解等性能^[1~3]。湿固化聚氨酯胶粘剂使用性能不仅与软硬段结构、比例有关, 还与陈化过程中聚氨酯微相结构密切相关。聚氨酯体系中存在大量氢键, 体系中氢键的数量、强度及作用方式显著影响聚氨酯的微相分离, 继而对聚氨酯的性能产生影响^[4]。一般情况下, 对聚氨酯氢键的研究多集中在化学组成, 如 Tan 等^[5]研究了不同扩链剂对湿固化聚氨酯胶粘剂力学性能、氢键化程度等影响, 结果表明偶数碳原子扩链剂比奇数碳原子扩链剂有更强的氢键作用力和力学性能。Dipak 等^[6]研究了不同扩链剂二元醇与二元胺对反应性聚氨酯涂料在粘弹性、力学性能及粘结强度等方面的影响, 结果表明直链二元醇与二元胺比支链二元醇有更好的力学性能与粘结强度。Sami 等^[7]进行了一系列基础研究, 结果表明聚醚二元胺取代聚醚二元醇, 聚氨酯脲内部可形成平面双分叉氢键, 比线性氨基酯氢键具有更加优越的力学性能^[8,9]。

本研究主要考察催化剂对湿固化聚氨酯胶粘剂陈化过程中氢键的影响, 及对粘结强度的影响。具体为:采用聚醚二元醇与二苯基甲烷二异氰酸酯为主要原料, 在其他组成不变的情况下, 改变催化剂的种类, 采用 FI-IR 分析手段, 对湿固化聚氨酯胶粘剂在室温条件下陈化 30 d 内, 分子间的氢键作用的变化进行测试, 探讨在自然大气环境陈化过程中, 不同催化剂对湿固化聚氨酯胶粘剂氢键变化的影响及对粘结强度的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚氧化丙烯二醇(PPG)($f=2, M_n=2000$), 工业品, 南京钟山石油有限公司; 二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI-50), 工业品, 万华化学集团股份有限公司; 1,4-丁二醇(BDO), 分析纯, 天津市博迪化工有限公司; 二月桂基二丁基锡(T-12), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 对甲苯磺酰异氰酸酯, 工业品, 上海诺泰化工有限公司; 双吗啉基二乙基醚(DMDEE), 工业品, 北京油化精细化工研究所; 复合催化剂, 自制。上述原料使用前未精制。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.08.005

收稿:2021-01-14; 修回:2021-06-18;

基金项目:山西省科技重大专项(20181101012), 山西省重点研发计划(高新领域)项目(201903D121113), 山西省应用基础研究项目(201801D221112);

* 通讯联系人:石红翠(1973-), 女, 高级工程师, 主要从事高分子功能材料合成及应用研究。E-mail:soniashe@163.com.

1.2 湿固化聚氨酯胶粘剂的合成

按照参考文献^[5]两步合成方法制备聚醚型湿固化聚氨酯胶粘剂。将 PPG 加入装有电动搅拌器和温度计的 500mL 四口烧瓶中,110℃真空脱水 2h,降温至 60℃,在高速搅拌的同时,加入计量的 MDI-50 及适量溶剂,升温至 80℃反应,当 NCO 含量达到理论值 5.07%时,加入计量的 BDO 及适量溶剂继续反应,当 NCO 含量达到理论值 4.71%,降温至 40℃以下,加入适量对甲苯磺酰异氰酸酯单异氰酸酯,以提高湿固化胶粘剂的贮存稳定性^[10]。在上述胶粘剂中加入不同种类的催化剂,搅拌 30min,抽真空出料,密封保存备用。采用催化剂二月桂基二丁基锡,标记为 T;采用催化剂双吗啉基二乙基醚,标记为 D;采用自制复合催化剂,标记为 U。所用催化剂添加量 0.1%。

1.3 试样制备

将湿固化聚氨酯胶粘剂倒入聚四氟乙烯模具中,室温自然条件下陈化 7d、15d、30d,得到胶膜试样;将 0.75g 胶粘剂均匀涂抹于 2.5cm×2.5cm 的 PVC 条上,自然干燥 3~5min,粘结同样规格的海绵条,室温自然条件下陈化 7d、15d、30d,得到剥离试样。

1.4 分析测试

红外光谱分析:采用美国热电公司的 Nicolet AVATAR360 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)分别对胶膜试样进行红外光谱测试,测试范围在 400~4000cm⁻¹,扫描次数 32 次,分辨率 2cm⁻¹。

剥离强度测试:采用深圳万测试验设备有限公司的 ETM304C 型电子万能测试机按照 GB/T 2791-1995 分别测试剥离试样的剥离强度,拉伸速度 100mm/min,重复 5 次,取平均值。

2 结构与讨论

2.1 氢键归属

湿固化聚氨酯胶粘剂在室温大气环境陈化过程中,体系中—NCO 与环境中水分发生反应,生成脲键。此时体系中受质子基团主要为硬段的氨酯羰基、脲羰基与软段聚醚多元醇的醚氧键,给质子基团为氨基甲酸酯的亚氨基(氨酯 N—H)与脲键的亚氨基(脲 N—H)。体系中氨酯羰基、脲羰基与 N—H 形成氢键,是硬段与硬段间的氢键,促使聚氨酯微相分离;体系中醚氧键与 N—H 形成氢键,是软段与硬段间的氢键,表征硬段与软段的相容程度,氢键程度越强,则微相分离程度越小。在氢键的作用下,由于电子的迁移,致使红外图谱中的伸缩振动谱带向低频方向移动^[11]。通常情况下,游离氨酯羰基出峰在 1724~1740cm⁻¹,不完善化氨酯羰基出峰在 1710~1724cm⁻¹,完善化氨酯羰基出峰在 1690~1710cm⁻¹;游离脲羰基出峰在 1670~1690cm⁻¹,不完善化脲羰基出峰在 1650~1670cm⁻¹,完善化脲羰基出峰在 1630~1650cm⁻¹。通常情况下,对聚醚型聚氨酯而言,硬段与硬段之间的氢键,完善化一般形成长程有序结构,不完善一般为短程有序结构^[11~13],具体为完善化氨酯羰基与不完善氨酯羰基为氨酯羰基与氨酯 N—H 之间的氢键,完善化脲羰基与不完善化脲羰基为脲羰基与脲 N—H 之间的氢键。

Jason^[11]和 Michael^[14]分别合成模型聚氨酯与聚脲,研究模型与聚氧化乙烯多元醇或聚氧化(EO-PO)多元醇混合时氢键作用,发现模型聚氨酯与聚醚多元醇存在如图 1 中 I、II 所示的氢键作用,并且随着聚醚多元醇含量的增大,更多氨酯羰基 N—H 与醚氧键形成氢键,II 所示的氢键作用增多,游离氨酯羰基 1737cm⁻¹ 逐渐迁移至 1733cm⁻¹;模型聚脲与聚醚多元醇存在如图 1 中 III、IV 所示氢键作用,随着聚醚多元醇含量增大,形成更多脲羰基上的 N—H/醚氧氢键,IV 所示氢键作用增多,游离脲羰基由 1687cm⁻¹ 迁移至 1692cm⁻¹。

实验条件下试制的湿固化聚氨酯胶粘剂陈化过程中,羰基区红外光谱如图 2 I、II、III 所示。

对所试制胶粘剂样品羰基区红外光谱进行傅立叶去卷积后红外光谱高斯拟合分峰,进行氢键作用分析。游离氨酯羰基(X_{F,UA})、不完善氨酯羰基(X_{D,UA})、完善氨酯羰基(X_{O,UA})、游离脲羰基(X_{F,U})、不完善脲羰基(X_{D,U})、完善脲羰基(X_{O,U})、氢键化氨酯羰基(X_{H,UA})、氢键化脲羰基(X_{H,U})和总的氢键化程度

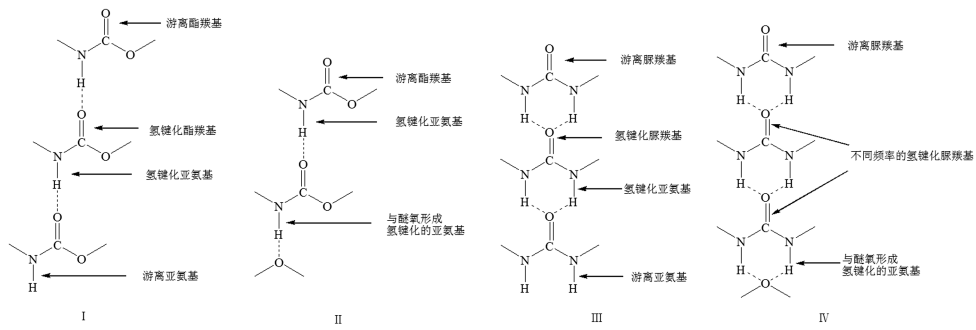


图 1 模型聚氨酯或聚脲与聚醚多元醇氢键作用

Figure 1 The hydrogen bonding for polyurethane(I II)or polyurea(III IV)and polyether polyol

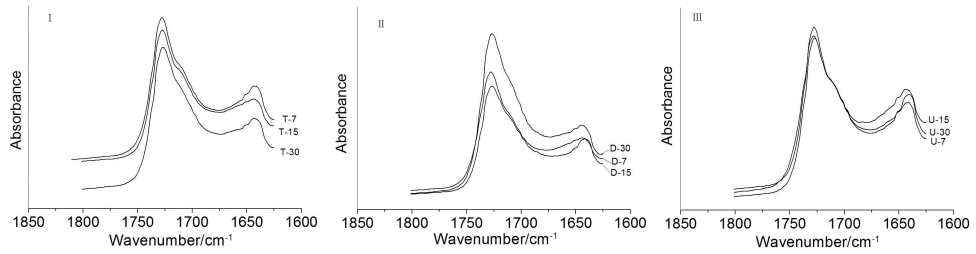


图 2 不同催化剂湿固化聚氨酯胶粘剂室温自然环境陈化羰基区间红外光谱图

I :T 催化剂; II :D 催化剂; III :复合催化剂

Figure 2 Carbonyl absorption in the FTIR spectra of moisture-curable polyurethane adhesives with different catalyst during natural ageing at room temperature

I :T catalyst; II :D catalyst; III :Composite catalyst

($X_{T,UA+U}$)分别定义为:

$$X_{F,UA} = \frac{\sum \text{Area}(UA, \text{Free})}{\sum [\text{Area}(UA, \text{order}) + \text{Area}(UA, \text{disorder}) + \text{Area}(UA, \text{Free}) + \text{Area}(U, \text{order}) + \text{Area}(U, \text{disorder}) + \text{Area}(U, \text{Free})]}$$
$$X_{D,UA} = \frac{\sum \text{Area}(UA, \text{Disorder})}{\sum [\text{Area}(UA, \text{order}) + \text{Area}(UA, \text{disorder}) + \text{Area}(UA, \text{Free}) + \text{Area}(U, \text{order}) + \text{Area}(U, \text{disorder}) + \text{Area}(U, \text{Free})]}$$
$$X_{O,UA} = \frac{\sum \text{Area}(UA, \text{Order})}{\sum [\text{Area}(UA, \text{order}) + \text{Area}(UA, \text{disorder}) + \text{Area}(UA, \text{Free}) + \text{Area}(U, \text{order}) + \text{Area}(U, \text{disorder}) + \text{Area}(U, \text{Free})]}$$
$$X_{F,U} = \frac{\sum \text{Area}(U, \text{Free})}{\sum [\text{Area}(UA, \text{order}) + \text{Area}(UA, \text{disorder}) + \text{Area}(UA, \text{Free}) + \text{Area}(U, \text{order}) + \text{Area}(U, \text{disorder}) + \text{Area}(U, \text{Free})]}$$
$$X_{D,U} = \frac{\sum \text{Area}(U, \text{Disorder})}{\sum [\text{Area}(UA, \text{order}) + \text{Area}(UA, \text{disorder}) + \text{Area}(UA, \text{Free}) + \text{Area}(U, \text{order}) + \text{Area}(U, \text{disorder}) + \text{Area}(U, \text{Free})]}$$
$$X_{O,U} = \frac{\sum \text{Area}(U, \text{Order})}{\sum [\text{Area}(UA, \text{order}) + \text{Area}(UA, \text{disorder}) + \text{Area}(UA, \text{Free}) + \text{Area}(U, \text{order}) + \text{Area}(U, \text{disorder}) + \text{Area}(U, \text{Free})]}$$

其中,Area(UA,Order)、Area(UA,Disorder)、Area(UA,Free)代表完善氨酯羰基、不完善氨酯羰基和游离的氨酯羰基峰面积,Area(U,Ordered)、Area(U,Disordered)、Area(U,Free)代表完善脲羰基、不完善脲羰基和游离的脲羰基峰面积。

2.2 氨酯羰基区的红外光谱分析

湿固化聚氨酯胶粘剂胶膜室温自然环境中陈化 30 d 期间,氨酯羰基(1690~1740cm⁻¹)氢键化程度的变化如表 1 所示。

表 1 氨基酯羰基区的红外拟合结果

Table 1 The FTIR curve-fitting results of urethane carbonyl stretching region

样品 名称	游离氨基酯羰基		不完善化氨基酯羰基		完善化氨基酯羰基		游离氨基酯羰基 所占比例/%	氢键化氨基酯羰基 所占比例
	1721~1740cm ⁻¹		1710~1720cm ⁻¹		1690~1709cm ⁻¹			
	频率 (cm ⁻¹)	半峰宽 (cm ⁻¹)	频率 (cm ⁻¹)	半峰宽 (cm ⁻¹)	频率 (cm ⁻¹)	半峰宽 (cm ⁻¹)		
T-7	1727/1729	27.57/14.21			1708	22.09	49.01	15.03
T-15	1727/1729	27.49/13.85			1708	21.44	50.15	13.44
T-30	1729	16.71	1717	36.62	1706	17.52	18.69	52.05
D-7	1727/1729	29.74/17.88	1710	16.54	1698	22.96	55.39	20.98
D-15	1729	16.67	1723	33.03	1709	24.78	18.54	47.93
D-30	1729	17.73	1715	34.67	1706	12.67	22.94	50.46
U-7	1729	16.53	1721	34.54	1707	18.39	21.09	46.41
U-15	1725/1729	27.40/14.60			1707	19.70	51.22	11.38
U-30	1729	42.8			1708	26.1	48.65	22.80

由氨基酯羰基区的拟合分峰结果可以看出,实验试制的湿固化聚氨酯胶粘剂在陈化 30d 过程中,未有纯粹游离的氨基酯羰基,随着游离氨基酯羰基减少,氨基酯羰基氢键化程度增大,游离氨基酯羰基主要出峰在 1729cm⁻¹ 与 1727cm⁻¹。使用催化剂 T 或 D 的聚氨酯胶粘剂随着陈化时间的延长,氨基酯羰基氢键化程度增大,使用复合催化剂 U 的聚氨酯胶粘剂,随着陈化时间的延长而减小。使用催化剂 D 的聚氨酯胶粘剂陈化 7d 游离氨基酯羰基最高可占 55.39%。这可能与催化剂的催化活性相关,湿固化聚氨酯在陈化过程中主要为—NCO 与环境中的水分发生化学反应,催化剂 T 为四价有机锡,其对 R—NCO 与 H₂O 反应活性低,脲羰基增长速率相对缓慢,体系中催化剂 D 为叔胺类催化剂,与催化剂 T 相比较,其对 R—NCO 与 H₂O 反应有着较高的催化活性,脲羰基增长速率相对较高,而复合催化剂,其对 R—NCO 与 H₂O 反应有着相对较高的催化活性,脲羰基增长速率三者最高。在陈化初期,湿固化聚氨酯胶粘剂的软段区优先形成,从某种程度上相对抑制了 R—NCO 与 H₂O 的反应,硬段区的尺寸逐渐减小,高极性基团间的相互作用减弱,从而游离的氨基酯羰基谱带增加较快,随着陈化时间延长,体系中脲羰基浓度逐渐增大,其氢键化作用逐渐增强,游离氨基酯羰基的浓度下降,谱图中表现为所占比例成下降趋势^[15],游离氨基酯羰基下降趋势与催化剂对 R—NCO 与 H₂O 催化活性一致,也与下文脲羰基氢键化程度一致。Michael M Coleman^[14]研究了 2,4-2,6-混合 TDI 与 1,4-丁二醇合成的聚氨酯与聚醚多元醇(EPO)混合时氨基酯羰基的氢键作用。当无聚醚多元醇时,游离氨基酯羰基出峰 1737cm⁻¹,当混合物中聚醚多元醇含量的增大时,游离氨基酯羰基 1737cm⁻¹逐渐迁移至 1733cm⁻¹并且所占比例由 0.16 提高至 0.59,表明当体系中含有聚醚多元醇时,氨基酯 N—H 更容易与醚氧键形成氢键。Strikovsky 等^[16]研究了不同分子量聚氧醚多元醇与 MDI 所合成的聚氨酯氢键作用,指出氨基酯 N—H/醚氧键形成氢键时,游离氨基酯羰基出峰在 1729cm⁻¹。根据上述研究可知,在聚醚型聚氨酯湿固化胶粘剂陈化过程中,对催化剂 T 与 D 而言,陈化初期主要为氨基酯 N—H/醚氧形成氢键,随着陈化时间的延长,形成更多氨基酯 N—H/氨基酯羰基的氢键。也就是陈化初期软硬段混合程度较大,随着陈化时间延长,更多硬段聚集,微相分离程度增大;而对复合催化剂 U 而言,陈化初期主要为氨基酯 N—H/氨基酯羰基氢键,即硬段与硬段之间形成氢键,微相分离程度较大,而随着陈化时间延长,硬段间的氢键断裂,更多氨基酯 N—H 与醚氧键形成氢键,微相分离程度减小,氨基酯羰基氢键化程度减小。

由 Strikovsky^[16]及罗宁^[17,18]研究可知,在实验试制的聚醚型湿固化聚氨酯胶粘剂陈化过程中氨基酯羰基氢键作用发生改变,可能是氨基酯羰基氢键发生如下重排的过程(见图 3)。

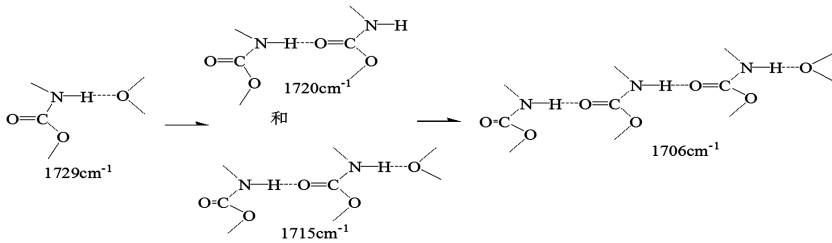


图 3 自然环境陈化过程中氨酯羰基氢键作用的变化

Figure 3 The hydrogen bonding changes for polyurethane carbonyl during natural ageing at room temperature

从红外拟合还可以看出,对催化剂 D 而言,聚氨酯胶粘剂陈化 7 d 时,完善化氨酯羰基在 1698cm^{-1} 出峰,可能为氨酯羰基与脲 N—H 之间的氢键化谱带^[12],反映了氨酯羰基与脲键之间形成氢键的相互作用,可能的氢键作用示意图如 4 I 或 II 所示。实验认为图 4 I 所示的氢键作用可能更有利于 π -电子云的离域,结构更稳定。

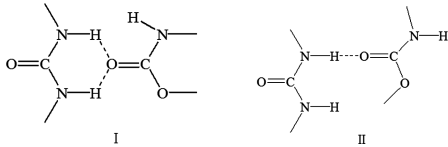


图 4 氨酯羰基与脲 N—H 氢键作用

Figure 4 The hydrogen bonding for polyurethane carbonyl and N—H of polyurea

2.3 脲羰基的红外光谱分析

湿固化聚氨酯胶粘剂室温自然环境中陈化 30d 期间,脲羰基($1600\sim1690\text{cm}^{-1}$)氢键化程度的变化如表 2 所示。

表 2 脲羰基的红外拟合结果

Table 2 The FTIR curve-fitting results of urea carbonyl stretching region

样品 名称	自由脲羰基		不完善化脲羰基 1651~1660cm ⁻¹ ； 完善化脲羰基 1630~1640cm ⁻¹ ；				游离脲羰基 所占比例/%	氢键化脲羰基 所占比例
	1670~1690cm ⁻¹		1660~1670cm ⁻¹		1640~1650cm ⁻¹			
	频率 (cm ⁻¹)	半峰宽 (cm ⁻¹)	频率 (cm ⁻¹)	半峰宽 (cm ⁻¹)	频率 (cm ⁻¹)	半峰宽 (cm ⁻¹)		
T-7	1690	41.47	1652/1657	14.21/23.59	1638/1644	10.05/14.72	19.28	16.67
T-15	1690	42.06	1655/1658	23.71/26.24	1638/1643	9.47/14.71	19.72	16.71
T-30	1683	34.11	1655/1665	21.73/20.93	1639/1645	11.61/16.69	13.50	16.76
D-7	1673	33.92	1659	13.58	1639/1647	10.59/15.13	12.99	10.63
D-15	1687	41.58	1651/1663	13.58/15.77	1637/1641	3.44/13.01	19.92	13.61
D-30	1684	27.96	1650/1666	20.59/21.43	1637/1641	4.06/12.80	9.28	17.30
U-7	1688	33.36	1652/1665	21.62/22.45	1638/1644	10.53/13.32	14.08	18.40
U-15	1690	35.45	1650/1662	14.96/22.34	1637/1641	3.6/13.67	17.93	19.46
U-30	1681	45.72	1654/1664	12.89/9.38	1637/1642	5.20/14.71	14.97	13.58

由脲羰基的红外拟合结果可以看出,实验试制的聚醚型湿固化聚氨酯胶粘剂在 30 d 陈化过程中,游离的脲羰基一直存在,出峰 $1673\text{cm}^{-1}\sim1690\text{cm}^{-1}$,随着陈化时间的延长,所占比例逐渐减小,完善化脲羰基基本保持不变。使用催化剂 D 的聚氨酯胶粘剂陈化 30d 时,游离脲羰基所占比例降为 9.28%。

Jason 等^[11]研究了 1,5-二异氰酸酯-2-甲基戊烷与 1,3-苯二胺合成的聚脲与 PEG($M_n=1000$)混合时脲羰基氢键化的变化,当无 PEG 时,游离脲羰基出峰在 1687cm^{-1} ,如图 1Ⅲ所示,随着 PEG 混合量的增大,脲 N—H 与醚氧键形成氢键,游离脲羰基出峰 1692cm^{-1} ,强度逐渐增强,表明脲 N—H 更容易与醚氧键形成氢键,并随着醚氧键增多,游离脲羰基向高频方向移动。由 Jason^[11]、Li^[19] 研究可知,实验试制的湿固化聚氨酯胶粘剂陈化过程中可能存在三种游离脲羰基,分别出峰在 1690cm^{-1} 、 1687cm^{-1} 与 1683cm^{-1} ,如图 4 中 I、Ⅱ、Ⅲ所示,出峰在 1690cm^{-1} 的脲羰基为与脲羰基相连接的脲 N—H 形成脲 N—H/醚氧氢键,所占比例较大, 1687cm^{-1} 及更低频率时,为脲 N—H/脲羰基氢键,半峰宽较小,所占比例较小。

由红外拟合结果还可以看出,实验试制的聚醚型湿固化聚氨酯胶粘剂陈化过程中不完善化脲羰基出峰在 $1666\text{cm}^{-1}/1662\text{cm}^{-1}$, $1657\text{cm}^{-1}/1652\text{cm}^{-1}$,如图 1 的Ⅳ所示的不同频率的氢键化脲羰基,由 Jason^[11] 研究可知, $1666\text{cm}^{-1}/1662\text{cm}^{-1}$ 为脲 N—H/醚氧键形成的氢键,而 $1657\text{cm}^{-1}/1652\text{cm}^{-1}$ 为 N—H/脲羰基氢键。此两种氢键反映出不完善化脲羰基氢键的短程有序状况,与硬段区的结晶性无关^[13]。

由以上研究可知,实验试制的聚醚型湿固化聚氨酯胶粘剂陈化过程中可能存在的游离脲羰基与不完善化脲羰基的氢键类型如图 5 所示。

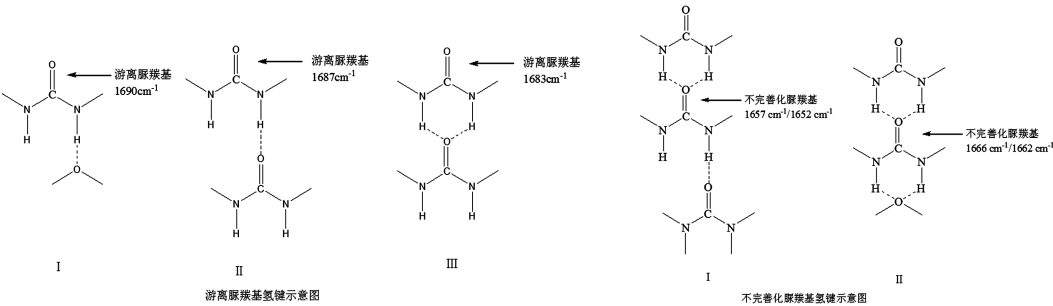


图 5 自然环境陈化过程中游离脲羰基与不完善化脲羰基的氢键类型
Figure 5 The hydrogen bonding types for free polyurea carbonyl and disordered polyurea carbonyl during natural ageing at room temperature

实验试制的聚醚型湿固化聚氨酯胶粘剂陈化过程中既存在氨基酯羰基氢键,又存在脲羰基氢键。不同于氨基酯羰基氢键的平面线性结构,脲羰基氢键由一个脲羰基同时与另一个脲键上的亚氨基形成平面双分叉结构^[20],如图 6Ⅰ所示。在与分子链轴垂直的方向上脲氢键以这种结构延伸生长,形成类似三维网络的氢键结构,为脲羰基氢键化的长程有序结构^[21],如图 6Ⅱ所示。实验试制的聚醚型湿固化聚氨酯胶粘剂陈化过程中完善化氢键出峰在 $1643\text{cm}^{-1}/1637\text{cm}^{-1}$,与硬段区的结晶性有一定关系,为脲羰基氢键化的长程有序结构。

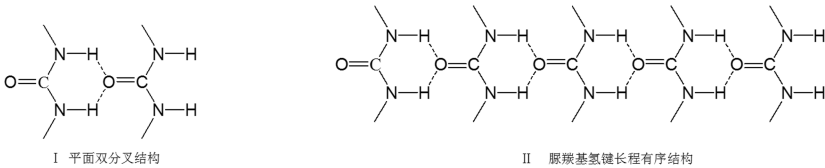


图 6 脲羰基的氢键结构
I 平面双分叉结构 II 长程有序结构
Figure 6 Structure of the hydrogen bonding for polyurea carbonyl
I, plane double bifurcation structure; II, long-range ordered structure

2.4 T-型剥离强度分析

将实验试制的聚醚型湿固化聚氨酯胶粘剂粘结统一规格的 PVC 与海绵,考察不同催化剂条件下陈

化 7 d、15 d、30 d 剥离强度的变化。

表 3 陈化不同时间的粘结强度
Table 3 The adhesive strength of different aging

样品类型	时间/d		
	强度/MPa		
	7	15	30
T	0.4633	0.4626	0.628
D	0.4096	0.6308	0.7089
U	0.5804	0.3672	0.3080

对实验试制的聚醚型湿固化聚氨酯胶粘剂而言,聚合物结构相同,—NCO 含量相同,固化过程中有着相同的脲羰基含量,这样陈化过程中胶粘剂粘结强度主要与氢键作用和微相分离有关^[4,22]。从表 3 可以看出,陈化 7d 时,使用复合催化剂 U 的胶粘剂的粘结强度相对较大,这是因为此时该胶粘剂的总氢键化程度相对较大为 64.81%,同时脲羰基氢键化程度为 18.4%;陈化 7d 时,使用催化剂 T 与 D 胶粘剂总氢键化程度基本一样 31.7%,但使用催化剂 T 的胶粘剂粘结强度大于使用催化剂 D 的,主要是因为二者脲羰基氢键化程度的差异,使用催化剂 T 的胶粘剂脲羰基氢键化程度为 16.67%,大于使用催化剂 D 的胶粘剂脲羰基氢键程度 10.63%。从研究可知,脲羰基氢键为平面双分叉的六元环结构,一般情况下,脲羰基氢键长度 4.63^[20]或 4.72^[23],氨基羰基氢键长度 5.10^[20],脲羰基氢键强度明显高于氨基羰基氢键,具有较强的热力学稳定性^[24]和力学性能^[8,9],因而使用催化剂 T 的胶粘剂粘结强度大于使用催化剂 D 的胶粘剂粘结强度。从表 3 中还可以看出,对比使用三种催化剂胶粘剂的粘结强度,随着陈化时间延长,粘结强度与总氢键化程度与脲羰基氢键化程度变化基本一致,但在一定程度上与完善化氨基羰基及完善化脲羰基的总和相关。

3 结论

- (1)陈化过程中,随着游离氨基羰基减少,氢键化氨基羰基逐渐增多,而氢键化脲羰基变化与游离脲羰基的变化没有明显的相关性;
- (2)对使用单一催化剂 T 与 D 的湿固化聚氨酯胶粘剂而言,随陈化时间延长,总氢键化程度增大,游离氨基羰基逐渐减少,氢键化酯氧羰基逐渐增多,游离脲羰基与氢键化脲羰基变化不大;
- (3)对使用复合催化剂的湿固化聚氨酯胶粘剂而言,随陈化时间延长,总氢键化程度减小,游离氨基羰基逐渐增大,而氢键化氨基羰基逐渐减小,游离脲羰基与氢键化脲羰基变化不大;
- (4)对比使用三种催化剂的胶粘剂粘结强度,随着陈化时间延长,粘结强度与总氢键化程度、脲羰基氢键化程度变化基本一致,但在一定程度上与完善化氨基羰基及完善化脲羰基的总和相关。

参考文献:

[1] ebenik U,Krajnc M. Int J Adhes Adhes,2007,27:527~535.
[2] Clauss S,Gabriel J,Karbach A,Matner M,Niemz P. Holzforschung,2011,65(6):835~844.
[3] Klinedinst D B,Yilgör I,Yilgör E,Zhang M,Wilkes G L. Polym,2012,53:5358~5366.
[4] 陈大俊,杨雪忠. 中国纺织大学学报,1991,17(1):98~102.
[5] Tan C,Tirri T,Wilen C E. Polym,2017,9(5):184.
[6] Dipak K C,Bojja S,Kothapalli V S N R. Ind Eng Chem Res,2005,44:1772~1779.
[7] Sami S,Yildirim E,Yurtsever M,Yurtsever E,Yilgor E,Yilgor I,Wilkes G L. Polym, 2014,55(18):4563~4576.
[8] Das S,Cox D F,Wilkes G L,Klinedinst D B,Yilgor I,Yilgor E,Beyer F L. J Macromol Sci Part B,2007,46(5):853~875.
[9] Sheth J P,Klinedinst D B,Wilkes G L,Yilgor I,Yilgor E. Polym,2005,46(18):7317~7322.

[10] Gutiérrez H F. Study of Coatings Based on Polyisocyanates of Moisture Cure Depending on Its Resins and Water. Spain;Universitat Politècnica de Catalunya,2013.

[11] Jason M,Paul P. Macromol,2007,40:1546~1554.

[12] 罗宁,王得宁,应圣康. 高分子通报,1998,3:37~42.

[13] Luo N,Wang D N,Ying S K. Macromol,1997,30(15):4405~4409.

[14] Michael M C,Daniel J S,Hu J B,Paul C P. Macromol,1988,21(1):59~65.

[15] 李再峰,杨光华,赵登星,高照连,李德和. 光谱学与光谱分析,2000,20(5):715~717

[16] Strikovskiy A G, Zharkov V V. Polym,1993,34(16):3397~3401.

[17] 罗宁,王得宁,应圣康. 合成橡胶工业,1995,18(4):200~203.

[18] Luo N,Wang D N,Ying S~K. Macromol,1997,30:4405~4409.

[19] Li T,Zhang C,Xie Z N,Xu J,Guo B H. Polym,2018,145:261~271.

[20] Born L,Hespe H. Coilloid Polym Sci,1985,263(4):335~341.

[21] 易玉华,李春涛,卢无恙. 高分子材料科学与工程,2018,34(6):92~96.

[22] Chattopadhyay D K,Sreedhar B,Raju K V S N. Ind Eng Chem Res,2005,44:1772~1779.

[23] Paik S C S,Smith T W,Sung N H. Macromol,1980,13(1):117~121.

[24] Itsuro K,Hideaki I,Hiroshi O,Nori Y,Shunji N,Hiromichi K. Macromol,1974,7(3):355~363.

Study on Hydrogen Bonding of Moisture-curable Polyurethane Adhesive during Natural Aging

SHI Hong-cui^{*}, SONG Li-qing, ZHANG Bo, MAO Zu-qiu, YAO Wei-qin, MA Guo-zhang
(*Shanxi Institute of Applied Chemistry(Co.,Ltd.),Shanxi Key Laboratory of Coating Polymer Functional Materials,Taiyuan 030027,China*)

Abstract:A number of moisture-curable urethane prepolymers(MCPU)were synthesized by propyleneglycol(PPG), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI-50), 1,4-butanediol (BDO), using Lauryl dibutyltin (T-12), 2,2-dimorpholinodiethylether(DMDEE), self-made composite catalyst, respectively. Fourier transform infrared spectroscopy was used to characterize the assignment of hydrogen bonds of urethane carbonyl groups and urea carbonyl groups during natural ageing in MCPUs. In addition,the adhesion strength of the cured polyurethane adhesive was determined by tensile shear strength test. The result showed that natural ageing the number of hydrogen bonding urethane groups was raised with the decrease of free urethane groups, no significant relationship free urea carbonyl groups and hydrogen bonding urea groups. Total hydrogen bonding was increased by one kind of catalyst(T-12, DMDEE)nature ageing processes,at the same time microphase separation was promoted. Or reduced by self-made composite catalyst. The adhesion strength was correlation between total hydrogen bonding degree and hydrogen bonding urea groups.

Key words:Moisture-curable; Polyurethane adhesive; Catalyst; Natural ageing; Hydrogen bond