

研究简报

一种新型环保非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂性能初探

董忍娥*, 孙琳琳, 乔 勋, 马吉胜

(西京学院机械工程学院, 西安 710123)

摘要:首先利用乙二胺(EDA)对碳酸丙烯酯(PC)的胺解开环反应,制备具有羟基(—OH)和氨基甲酸酯键(—NHCOO—)的非异氰酸酯聚氨酯(NIPU)单体;再通过 NIPU 的端位羟基(—OH)与丙烯酰氯(AC)发生酯化反应,合成同时具有氨基甲酸酯键(—NHCOO—)和碳碳双键($\text{C}=\text{C}$)的非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯(NIPUA)单体;再以合成的 NIPUA 及丙烯酸(AA)、丙烯酸丁酯(BA)为原料,通过引发剂产生自由基,引发 NIPUA 和丙烯酸酯中的碳碳双键($\text{C}=\text{C}$)断裂,发生加聚聚合反应,从而产生固化,制备出非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂;最后,对胶粘剂的粘结拉伸强度、凝胶率、吸水性进行实验研究,发现胶粘剂在最佳固化工艺(BPO、DMP 的含量为 7.5%(wt),NIPUA 的含量为 40%(wt),BA 的含量为 35%(wt),AA 含量为 10%(wt),固化温度为 60℃,固化时间为 48h)条件下,最高粘结拉伸强度为 1.56 MPa,凝胶率为 69.43%。胶粘剂的吸水性实验表明,未加入甲基丙烯酸乙酰乙氧基乙酯(AAEM)时,胶粘剂的吸水率较高,达到 19.25%,加入 AAEM 为 5%(wt)时,胶粘剂吸水率最低,约为 9%。

关键词:非异氰酸酯;聚氨酯丙烯酸酯;胶粘剂;粘结拉伸强度;吸水性;凝胶率

聚氨酯丙烯酸酯(PUA)胶粘剂具有良好的附着力、耐低温性和耐候性,广泛应用于工业的各个领域^[1~4]。它是由聚氨酯(PU)和丙烯酸酯通过聚合反应制备的,其中合成 PU 主要原料异氰酸酯是毒性的,而且在异氰酸酯的制备过程中需用到毒性更强的光气(碳酰氯),随着科技的发展和环保要求的提高,传统 PUA 胶粘剂的缺点也逐渐显现出来。因此,寻找一种无毒、环保的合成原料成为当前 PUA 胶粘剂发展的一种趋势^[5~7]。人们在非异氰酸酯聚氨酯制备方面取得了长足进展^[8~14]。非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯(NIPUA)胶粘剂是以多元胺和环碳酸酯为原料制备非异氰酸酯聚氨酯(NIPU)单体,然后与丙烯酸酯类加聚合成的一种新型胶粘剂,在制备过程中避免了对环境和人体有害的异氰酸酯的应用,因而更加低碳、环保、安全,是一种具有广泛应用前景的新型胶粘剂^[15~22]。Figovsky 等^[15,16]报道了由端环碳酸酯齐聚物和端氨基齐聚物合成的 NIPU 胶粘剂,分子内氢键和羰基的存在大大降低了氨基甲酸酯基对水解的敏感性。他们制备的新型 NIPU 粘合剂,由带有环碳酸酯基的齐聚物与含伯胺基的齐聚物固化形成的 NIPU 交联网络结构。将环碳酸酯与环氧树脂混合后用胺固化,可使胶粘剂的抗剪切强度提高 2~3 倍,粘结强度提高 115~117 倍。用于粘合单片板材的新型 NIPU 胶黏剂已经实现工业化生产。德国 GmbH 公司提供了一种新型的 NIPU 粘合剂,可以作为新型的环境友好材料,该双组分粘合剂结合了聚氨酯优异的机械性能和环氧树脂优越的粘合性,可以用于地板等方面。我国在非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯(NIPUA)胶粘剂研究方面尚且空白。

本文以 PC、EDA 和 AC 为原料合成 NIPUA 单体,并与丙烯酸酯类化合物聚合反应,制备出新型非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂,可用于金属、玻璃、橡胶等材料的粘接。与和传统 PUA 胶粘剂相比,新型胶粘剂具有较低的吸水性,虽然粘结强度略低于传统 PUA 胶粘剂^[23~25],但是该胶粘剂是由无毒的原

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.06.004

收稿:2018-10-16;修回:2019-02-18;

基金项目:陕西省教育厅专项科学研究计划(17JK1156),西京学院特区人才专项基金(XJ17T09);

* 通讯联系人:董忍娥(1968-),女,高级工程师,主要从事高分子材料合成及机械产品设计研究。E-mail: dre_rkx@126.com.

料替代毒性的异氰酸酯制备的,更加环保安全,应用前景比较广阔。

1 实验

1.1 非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂合成与表征

胶粘剂的合成过程如下:(1) 以碳酸丙烯酯(PC)和乙二胺(EDA)为原料,无水乙醇为溶剂,合成氨基甲酸酯单体(NIPU);(2) 对 NIPU 进行丙烯酸改性:以丙烯酰氯(AC)为原料,丙酮为溶剂,三乙胺为缚酸剂,对苯二酚为阻聚剂,制备非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯单体(NIPUA);(3) 将合成的 NIPUA 单体与丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)在过氧化苯甲酰(BPO)和 *N,N*-二甲基苯胺(DMP)作用下发生加聚反应,制备出非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂,并继续固化。对固化前后的胶粘剂进行红外光谱表征。红外谱图分析采用 KBr 压片法,仪器选用美国 TheimoNicolet 公司的 FT-IR200 傅立叶变换红外光谱仪。扫描次数 32 次,分辨率为 1cm^{-1} ,扫描范围 $4000\sim450\text{cm}^{-1}$ 。

1.2 胶粘剂粘结拉伸强度的测定

胶粘剂的粘结拉伸强度实验过程及步骤为:按照 GB/T 6329-1996 的标准制备试样,并采用对接方式粘结,如图 1 所示。在一定条件下发生固化反应,待胶粘剂完全固化后,将胶结试样安装在拉力试验机上,并以 $5\text{mm}/\text{min}$ 的拉伸速度拉伸至胶结面断裂,记录断裂时的载荷。按照式 1 计算胶粘剂的粘结拉伸强度。实验结果选取 5 个实验数据的算术平均值。

$$\sigma_b = P_b / A \tag{1}$$

式中: σ_b ——粘结拉伸强度,MPa;

P_b ——破坏荷载,N;

A ——试样面积, mm^2 。

实验装备采用美国 Instron 公司的 5943 号万能拉伸试验机。

其中试棒的直径 Φ 为 50mm,长度为 50mm,材料为 45 号钢,两侧接在拉力试验机上。试棒及拉伸试验示意图如图 1 所示。

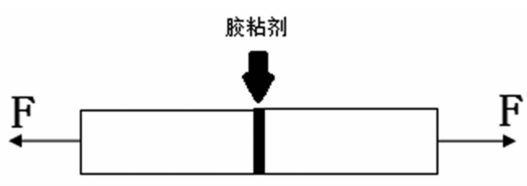


图 1 试棒及拉伸试验示意图

Figure 1 Diagrammatic sketch of tension test

1.3 凝胶率的测定

将所制得的胶粘剂在模板中成铸膜,然后在烘箱中(120°C)升温烘 3h,取出在玻璃干燥皿中冷却至室温,测定剩余物质的质量。

凝胶率(P)的计算公式为:

$$P = W_2 / W_1 \times 100\% \tag{2}$$

式中 W_2 和 W_1 分别表示剩余物质的质量和所制得的胶粘剂的质量。

1.4 吸水率的测定

将所制得的胶粘剂在模板中成铸膜,然后在烘箱中(120°C)升温烘一段时间,至质量不再变化,然后称取一定量的胶膜浸泡于水中,每隔一定的时间后取出,用滤纸快速吸掉存在膜表面水后立即称量,连续测定一段时间,直到胶膜趋于溶胀平衡。

吸水率(W_a)的计算公式为:

$$W_a = 100\% \times (m_1 - m_0) / m_0 \quad (3)$$

式中 m_1 和 m_0 分别表示吸水后的胶膜质量和吸水前干胶膜质量。

2 结果与讨论

2.1 胶粘剂的 FT-IR 分析

胶粘剂的红外光谱如图 2 所示,其中(a)为胶粘剂固化前的红外图谱,(b)为胶粘剂固化后的红外图谱。

对比图(b)和图(a),可以看出:在 1635cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{C}$ 不饱和双键的特征峰消失,这说明所有的碳碳双键都参与了共聚反应;在 1733cm^{-1} 处表现出一个很强的吸收峰,是丙烯酸酯类的酯基和氨基甲酸酯中的 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰; 1253cm^{-1} 和 1149cm^{-1} 是酯键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰。此外,(a)与(b)中的 3369cm^{-1} 和 1541cm^{-1} 处分别氨基甲酸酯中 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰。说明这说明固化后产物结构中同时含有氨基甲酸酯键($-\text{NHCOO}-$)和丙烯酸酯键($-\text{COO}-$),证实该胶粘剂为聚氨酯丙烯酸类胶粘剂。

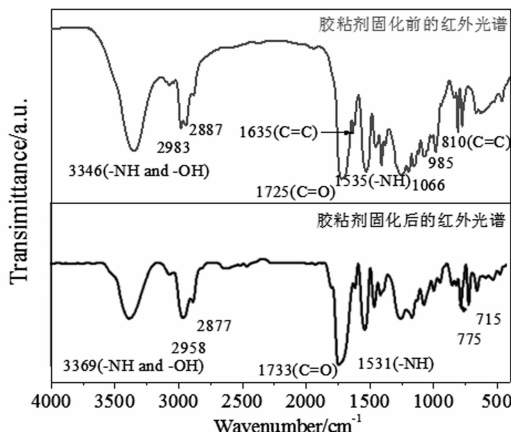


图 2 胶粘剂固化前后的红外光谱

Figure 2 FT-IR spectra of adhesive before & after curing

2.2 胶粘剂粘结拉伸强度的测定

粘结拉伸强度是指使胶粘件中的胶粘剂与被粘物界面临近处发生破坏所需要的外界拉应力,它是衡量胶粘剂粘结性能的重要指标。胶粘剂只有具备足够的粘结力,才能实现粘结材料的有效粘接,并能在实际应用中承受外力的作用。因此,粘结拉伸强度的测定是本文的重点内容。

2.2.1 粘结拉伸强度的单因素研究 胶粘剂的拉伸粘结强度受多种因素的影响。合适的单体用量可以明显提高胶粘剂的粘结拉伸强度。因此,有必要分别研究 BA 含量、NIPUA 含量、BPO 和 DMP 含量以及固化温度和固化时间等单因素对胶粘剂的粘结拉伸强度的影响,优化胶粘剂固化的工艺参数。

(1) 丙烯酸丁酯(BA)含量

取 BPO、DMP 含量为 10%(wt),NIPUA 含量为 30%(wt),AA 含量为 10%(wt),在 60°C 条件下进行固化,BA 含量(分别为 20%(wt)、30%(wt)、36.36%(wt)和 40%(wt))对胶粘剂拉伸粘结强度的影响,如图 3 所示。由图 3 可知,随着 BA 含量的增加,粘结拉伸强度先增大然后下降。这是因为 BA 含量较低时,胶粘剂中刚性单体含量较高,导致其脆性较大,难以发生塑性变形,因此粘结拉伸强度较低;相反,当 BA 含量过大时会使其内聚力较低,粘结拉伸强度也会降低。由图可知当 BA 含量为 35~40%(wt)时,粘结拉伸强度最大。

(2)NIPUA 含量

取 BA 含量为 35%(wt),AA 含量为 10%(wt),DMP 用量为 10%(wt),在 70℃ 条件下进行固化,分别选用不同的 NIPUA(分别为 20%(wt)、30%(wt)、40%(wt)和 50%(wt))对胶粘剂进行固化实验,测定粘结拉伸强度如图 4 所示。由图 4 可以看出,胶粘剂的粘结拉伸强度随着 NIPUA 的含量增高逐渐增大,当 NIPUA 的含量达到一定值后,强度略有降低。这是因为 NIPUA 单体中含有羟基和氢键,这些化学键的存在可以提高对粘结材料的粘着力,因此随着这些化学键含量的增加,粘结拉伸强度明显增大。但是其含量过高时,胶粘剂的粘度较大,导致内聚力降低,因此强度也会降低。当其含量为 40%(wt)时,粘结拉伸强度达最大值。

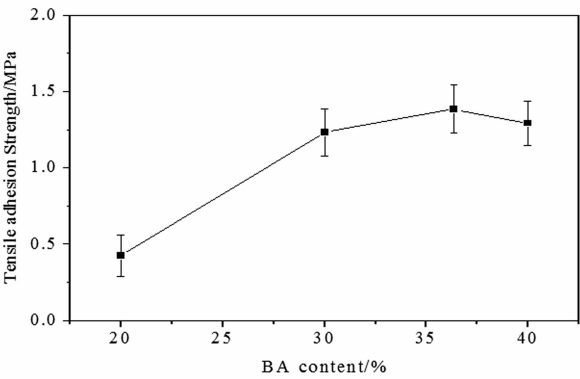


图 3 BA 含量对粘结拉伸强度的影响

Figure 3 Effect of BA content on bond tensile strength

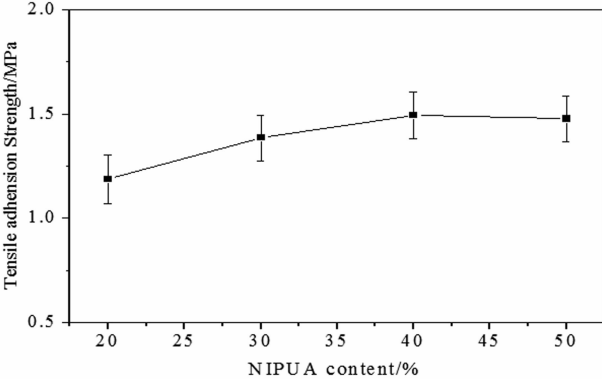


图 4 NIPUA 含量对粘结拉伸强度的影响

Figure 4 Effect of NIPUA content on bond tensile strength

(3)过氧化苯甲酰(BPO)含量

取 NIPUA 含量为 40%(wt),BA 含量为 35%(wt),AA 含量为 10%(wt),DMP 用量为 10%(wt),在 70℃ 条件下进行固化,分别选用不同的 BPO(分别为 2.5%(wt)、5%(wt)、7.5%(wt)和 10%(wt))对胶粘剂进行固化实验,测定粘结拉伸强度如图 5 所示。由图 5 可以看出,随着 BPO 含量的增加,胶粘剂的拉伸强度先增大后减小,这是因为随着 BPO 含量的增高,胶粘剂的中 C=C 双键的转化率增高,分子量增大,因此强度也得到提高。但是当转化率过高时,胶粘剂的粘度增大,会降低胶粘剂的分子量,使分子链间的内聚力降低,降低胶粘剂的强度。当 BPO 含量为 7.5%(wt)时,强度达到最大值。

(4)N,N-二甲基苯胺(DMP)含量

取 NIPUA 含量为 40%(wt),BA 含量为 35%(wt),AA 含量为 10%(wt),BPO 用量为 7.5%(wt),在 70℃ 条件下进行固化,分别利用不同含量的 DMP(分别为 2.5%(wt)、5%(wt)、7.5%(wt)和 10%(wt))对胶粘剂进行固化实验,测定胶粘剂的拉伸粘结强度如图 6 所示。由图 6 可以看出,胶粘剂的拉伸强度随着 DMP 含量的增加先增大后减小,这是因为随着 DMP 含量的增加,促进 BPO 产生更多的自由基,引发 C=C 双键的断裂,当双键的转化率升高时,所形成的胶粘剂的分子量会增大,因此会引起粘结强度的提高。但是当产生的自由基导致 C=C 双键转化率过高时,胶粘剂的粘度增大,又会引起分子量的降低,会降低胶粘剂的内聚力,因此强度较低。当 DMP 含量为 7.5%(wt)时,强度达到最大值。

(5)丙烯酸(AA)含量

取 NIPUA 含量为 40%(wt),BA 含量为 35%(wt),BPO 用量为 7.5%(wt),DMP 含量为 7.5%(wt),在 70℃ 条件下进行固化,分别利用不同含量的 AA(分别为 5%(wt)、7.5%(wt)、10%(wt)和 12.5%(wt))进行固化实验,测定胶粘剂的粘结拉伸强度如图 7 所示。由图 7 可以看出,粘结拉伸强度随着 AA 含量的增大先增大而后降低。这是因为极性的—COOH 可以在分子间产生交联结构,同时,由于氢键的作用,会导致分子间作用力的增加,有增强粘结效果的作用。但 AA 含量达到一定值后会使得胶层的脆性增加,反而降低胶粘剂的强度。因此,AA 含量取 10%(wt)左右比较合适,此时粘结拉伸强度最佳。

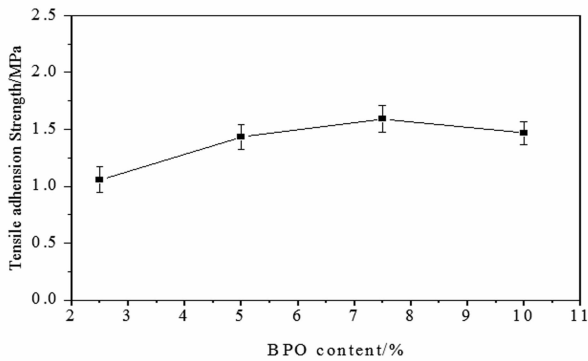


图 5 BPO 含量对粘结拉伸强度的影响
Figure 5 Effect of BPO content on bond tensile strength

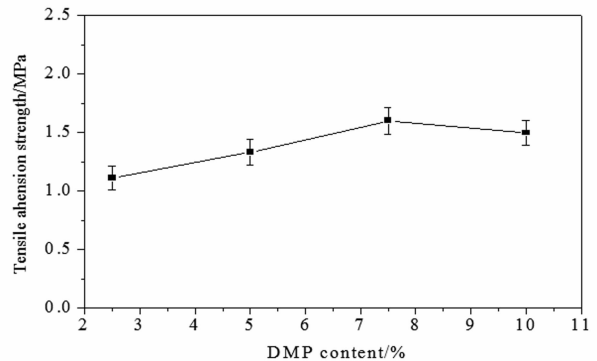


图 6 DMP 含量对粘结拉伸强度的影响
Figure 6 Effect of DMP content on bond tensile strength

(6) 固化温度

取 NIPUA 含量为 40% (wt), BA 含量为 35% (wt), BPO 用量为 7.5% (wt), DMP 含量为 7.5% (wt), AA 含量为 10% (wt), 分别在不同的温度下 (50℃、60℃、70℃ 和 80℃) 进行固化实验, 测定固化时间如图 8 所示。

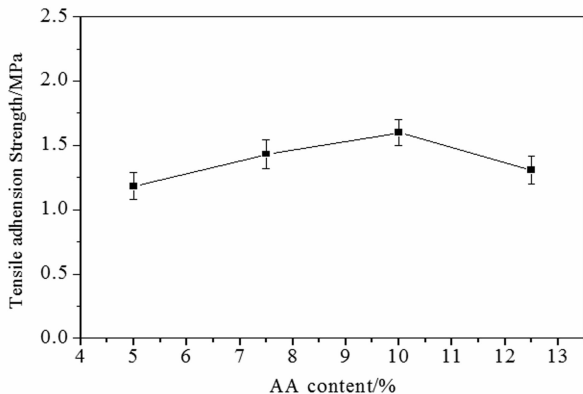


图 7 AA 含量对粘结拉伸强度的影响
Figure 7 Effect of AA content on bond tensile strength

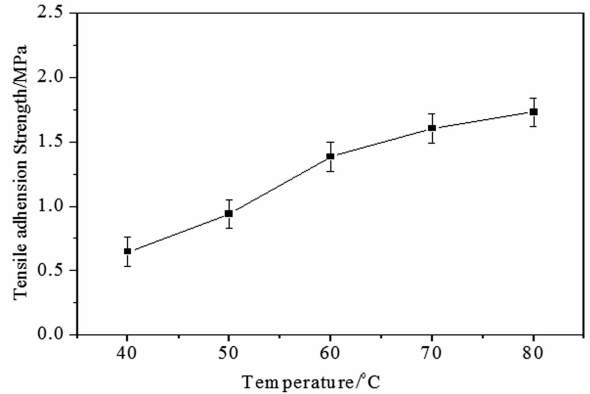


图 8 固化温度对粘结拉伸强度的影响
Figure 8 Effect of curing temp. on bond tensile strength

从图 8 可以看出, 粘结拉伸强度随着温度的升高明显增大。这是因为胶粘剂的固化为氧化还原反应, 受温度的影响较大。低温时胶粘剂分子的活性较低, 不利于反应的进行, 固化不完全; 而在高温环境中时, 胶粘剂中自由基的活性较高, 促进聚合反应的进行, 聚合反应速度较快, 有利于形成长的分子链, 增加分子链间的缠结点, 使胶粘剂分子间的内聚力增大, 因此提高了胶粘剂的粘接强度。

(7) 固化时间

取 NIPUA 含量为 40% (wt), BA 含量为 35% (wt), AA 含量为 10% (wt), BPO 和 DMP 用量分别为 7.5% (wt), AA 的用量为 10% (wt), 在 60℃ 条件下进行固化实验, 固化时间分别为 12h、24h、36h、48h 和 60h, 它们对固化强度的影响如图 9 所示。从图 9 可以看出, 粘接强度随着固化时间的增长先增变大自然略有降低。这是由于受粘度影响, 胶粘剂的分子链在聚合过程中, 扩散运动很慢, 通常需要很长的时间, 因此随着固化时间的延长, 强度有明显增大的趋势。但是固化时间过长时, 胶粘剂的内聚力较强, 但它的附着作用开始减弱, 因此粘结拉伸强度会降低。由图可知, 在 60℃ 条件下固化 48h 时, 粘结拉伸强度较高, 达 1.56MPa。

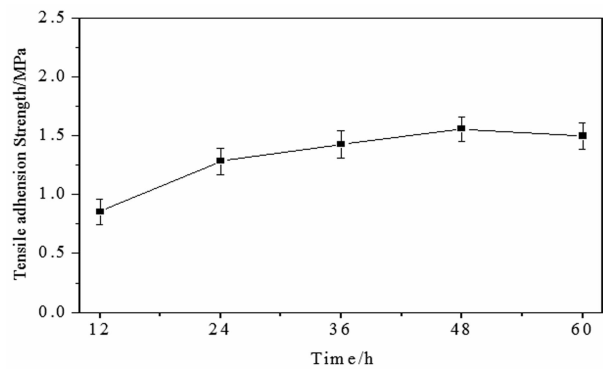


图 9 固化时间对粘结拉伸强度的影响

Figure 9 Effect of curing time on bond tensile strength

2.2.2 胶粘剂粘接强度的讨论 为了探讨胶粘剂粘接界面的断裂类型,需对断裂界面的形貌和拉伸位移载荷曲线进行分析。图 10 为拉伸粘结断面的形貌,其中(a)为不完全固化的胶结断面,(b)为完全固化的胶结断面。

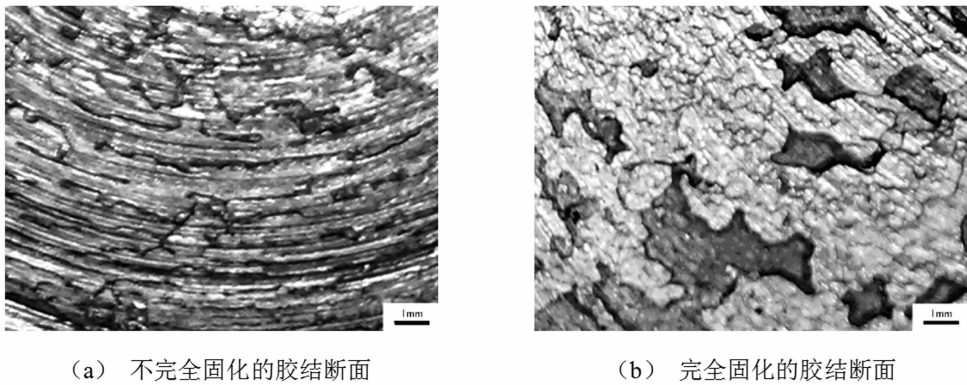


图 10 拉伸粘结断面的形貌

Figure 10 Break section morphology

(a) Bonding interface through incomplete curing, (b) Bonding interface through complete curing

由图 10 可以看出,在图(a)中断面的纹理方向基本与模具的方向一致,只有极少数部分出现撕裂现象,而且在断面出现连续的沟壑,这说明胶的固化并不完全,断裂源产生于胶粘剂的内部,因此所测的胶粘剂强度较低;在(b)中可以看到明显的撕裂现象,如(b)中的白色区域,这是因为断裂源产生在粘结界面上,胶粘剂与模具在界面有较强的吸附粘接作用,所以测得的强度比较高,而且在拉伸实验中听到明显断裂声。

胶粘剂的粘结拉伸实验的位移载荷曲线如图 11 所示。可以看出,粘结拉伸实验的位移载荷曲线近似为一条倾斜的直线,位移随着载荷的增大逐渐增大到最大值后,粘结层发生断裂,载荷剧烈下降。根据材料力学的应力应变曲线,可知胶粘剂的断裂为脆性断裂。可能正是由于这种脆性断裂,造成粘结剂的强度低于传统紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂的强度(6~8MPa)。这或许与胶粘剂分子链中杂化官能团有关(本文是利用碳酸丙烯酯与乙二胺合成的 NIPU,分子主链为 C—C 链,只含有羟基和氨基甲酸酯等官能团),因此可以通过杂化以及改性等方法制备出含有多个官能团的环碳酸酯,从而合成含有交联网络结构的 NIPU,进一步提高胶粘剂的强度。同时多官能度环碳酸酯的制备过程中需要利用廉价的二氧化碳气体,可以有效地减少温室气体,低碳而且环保。

2.3 凝胶率的测定

胶粘剂的凝胶率是评价其固化程度的重要依据之一,其含量的高低不但影响粘接强度,而且也

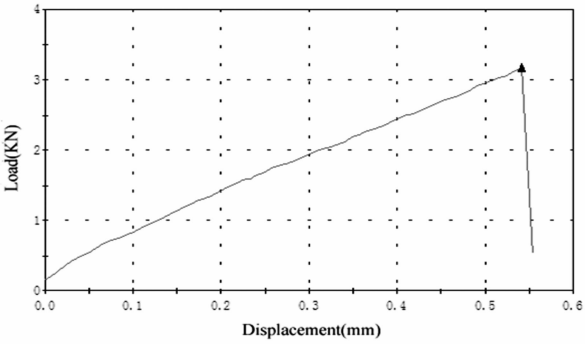


图 11 拉伸实验的位移载荷曲线

Figure 11 Curve of load changed with displacement in the tensile test

工时胶粘剂的用量提供依据。因此,其含量的测定也是本实验的必要测试手段之一。

NIPUA 的含量对凝胶率的影响如图 12 所示。由图 12 可知:凝胶率随 NIPUA 含量的增加是逐渐增加的。这是因为 NIPUA 含量较低时,胶粘剂中低分子量的丙烯酸酯类含量较高,在固化过程中,大量的不饱和键 $C=C$ 双含量较多,会产生较大的收缩,因此凝胶率较低。当随着 NIPUA 含量增加时,胶粘剂的粘度增大,可挥发的活性单体含量降低,固化时收缩较小,因此凝胶率较高。

此外,NIPUA 的含量较少时,固化时产生收缩较大,固化后的强度较小,随着 NIPUA 含量的增加,胶粘剂的强度也增加。但含量过多时,胶粘剂粘度增大,当粘度增大到一定程度时则不利于胶粘剂组分的均匀溶解与分散,因此固化反应难以完全进行,会导致粘结强度较低。这与前面 NIPUA 含量对粘结拉伸强度的规律一致,从另一方面验证粘结强度随 NIPUA 含量变化规律的正确性。

2.4 吸水率的测定

取 BA 含量为 35%(wt),BPO 和 DMP 用量分别为 7.5%(wt),AA 的用量为 10%(wt),NIPUA 含量为 40%和不同 AAEM 含量(0%(wt)、2.5%(wt)、5%(wt)、7.5%(wt)和 50%(wt)),制备出胶粘剂,进行吸水性实验,如图 13 所示。由图 13 可以看出,未加入 AAEM 时,胶粘剂的吸水率较高,达到 19.25%,随着 AAEM 用量的增加,胶粘剂的吸水率先降低后增大。由于 AAEM 的加入,胶粘剂的分子链形成三维交联的网络结构,阻止水分子的进入,所以吸水率下降,但是 AAEM 的本身就是亲水性的,当其含量较高时,胶粘剂亲水性增加,吸水率又会增大。当 AAEM 的含量为 5%左右时,胶粘剂的吸水率较低,约为 9%。

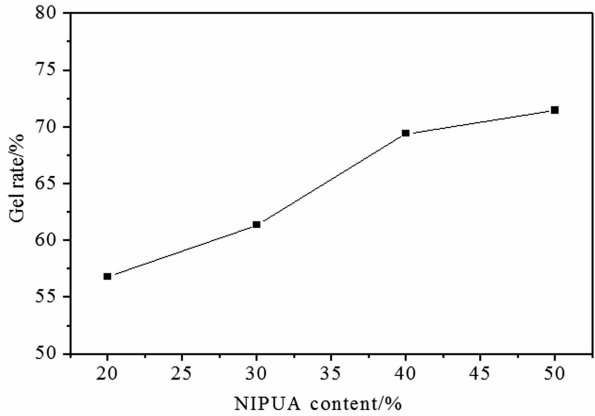


图 12 NIPUA 的含量对凝胶率的影响

Figure 12 Effect of NIPUA content on gel rate

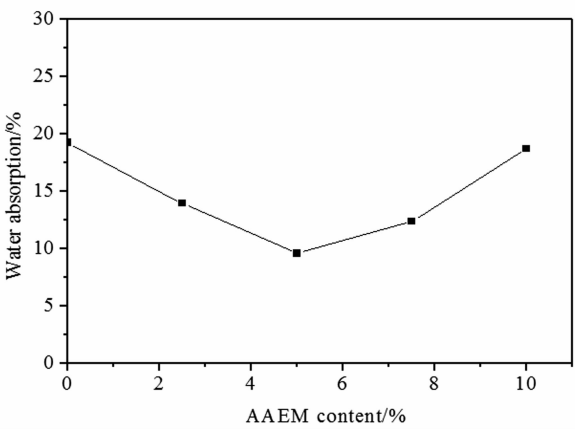


图 13 AAEM 的含量对吸水率的影响

Figure 13 Effect of AAEM content on water absorption

3 结 论

以碳酸丙烯酯和乙二胺作为基本原料合成了非异氰酸酯聚氨酯,替代有毒的异氰酸酯,更加低碳、环保、安全;并将其与丙烯酸酯化合物制备出新型的非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂,可用于金属、玻璃的粘接,具有良好的应用前景。通过对胶粘剂性能初探,得到如下结论:

(1)胶粘剂的粘结拉伸强度受多种因素的影响,对固化工艺进行优化,可得最佳工艺条件为:BPO、DMP 含量均为 7.5%(wt),AA 含量为 10%(wt),NIPUA 含量为 40%(wt),BA 含量为 35%(wt),固化温度为 60℃,固化时间为 48h,在此工艺条件下,固化强度可达 1.56 MPa;

(2)胶粘剂的凝胶率是随 NIPUA 含量的增加是逐渐增加的,当 NIPUA 含量为 40%(wt)时,凝胶率较高,为 69.43%;

(3)胶粘剂的吸水率随着 AAEM 含量的增加先降低后增加,当 AAEM 含量为 5%(wt)左右时,吸水率最低,约为 9%。

参 考 文 献:

- [1] 湛建阶,陈朝辉,盘毅.高分子通报,2006,8:21~28.
- [2] 马伟,陆丽浓.中国胶粘剂,2007,16(3):41~44.
- [3] 龚甜.聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂的性能与配方研究.武汉:武汉科技大学,2011.
- [4] 陈彩凤,刘贵锋,孔振武,吴国民.生物质化学工程,2012,46(6):47~52.
- [5] 周庆丰,耿秀芳,潘明旺.涂料工业,2015,45(6):41~46.
- [6] Guan J, Song Y H, Lin Y, Yin X Z, Zhou M, Zhao Y H, Tao X L, Zheng Q. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(11): 6517~6527.
- [7] 黄禹.非异氰酸酯聚氨酯的合成与应用.广州:广州大学,2011.
- [8] Cheng C J, Li Y P, Zhang X, Li J. Iran Polym J, 2017, 26(11): 821~831.
- [9] Zhang W Y, Zhang B H. Appl Mech Mater, 2014: 184~188.
- [10] Wang X J, Soucek M D. Prog Org Coat, 2013, 76(7-8): 1057~1067.
- [11] Ochiai B, Utsuno T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2013, 51(3): 525~533.
- [12] Huang Y, Liu X. Paint Coat Ind, 2011, 41(3): 35~37.
- [13] Vanbiervliet E, Fouquay S, Michaud G, Simon F, Carpentier J F, Guillaume S M. Macromol, 2017, 50(1): 69~82.
- [14] Meng L, Wang X J, Oucepek M, Souceka M D. Polym, 2017: 146~159.
- [15] Figovsky O L, Shapovalov L D. Macromol Symo, 2002, 18(7): 325~332.
- [16] Figovsky O L, Shapovalov D L. Euro Coat, 2013, (13): 18~25.
- [17] 叶青莹.化学推进剂与高分子材料,2011,9(6):1~18.
- [18] 朱长春,吕国会.化学推进剂与高分子材料,2013,11(5):1~13.
- [19] 宋文健.非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯单体的合成及性能研究.郑州:郑州大学,2012.
- [20] Figovsky O L, Shapovalov L D. Polym Adhes Microelectron Photon, 2001, 25(10): 257~264.
- [21] Garipov R M, Sysoev V A, Mikheev V V, Zagidullin A I, Deberdeev R Y, Irzhak V I, Berlin A A. Dokl Phys Chem, 2003, 393(1): 289~292.
- [22] Tamami B, Sohn S, Wilkes G L. J Appl Polym Sci, 2004, 92(3): 883~891.
- [23] 高志文,肖林飞,陈静等.催化学报,2008,29(9):831~838.
- [24] Boyer A, Cloutet E, Tassaing T, Gadenne B, Alfes C, Cramail H. Green Chem, 2010, 12(20): 2205~2213.
- [25] 任旭.中国涂料,2011,26(6):40~43.

Properties of A New Environmentally Friendly Non-isocyanate Polyurethane Acrylate Adhesive

DONG Ren-e^{*}, SUN Lin-lin, QIAO Xun, MA Ji-sheng

(School of Mechanical Engineering, Xijing University, Xi'an 710123, China)

Abstract: Non-isocyanate polyurethane (NIPU) monomer was firstly prepared by ring-opening of propylene carbonate (PC) and ethylene diamine (EDA), then NIPUA monomer containing urethane bond (—NHCOO—) and $\text{C}=\text{C}$ double bond was synthesised by esterification between acryloyl chloride (AC) and end-hydroxyl of NIPU. The synthesized NIPUA monomer was polyadded and cured with butyl acrylate (BA), acrylic acid (AA) by the effect of benzoyl peroxide (BPO) and N,N-dimethylaniline (DMP) to obtain the new urethane acrylate adhesive. Finally, the synthesis and cure process was optimized and it was found that the optimal conditions were BPO and DMP content was 7.5% (wt), NIPUA content was 40% (wt), BA content was 35% (wt), AA content was 10% (wt), curing temperature was 60°C, curing time was 48 h. Under the optimized condition, the adhesive tensile strength can up to 1.56 MPa and gel fraction can reach 69.43%. Furthermore, the experiments of water absorption showed that the bibulous rate was the highest (about 19.25%) when acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM) was not added, while it was the lowest (about 9%) when AAEM content was 5% (wt).

Key words: Non-isocyanate; Polyurethane acrylic; Adhesive; Tensile strength; Gel fraction; Water absorption