

研究与开发

聚氨酯预聚体的合成及其在木材粘接领域的应用

罗朝晖

摘要 本文研究了聚氨酯预聚体的合成工艺。测试了固化后的聚氨酯胶粘剂胶片的性能,讨论了分子结构对拉伸强度和伸长率的影响。同时进行了聚氨酯胶粘剂用于高含水率木材粘接的试验。结果表明,具有线型结构的、高分子量的胶粘剂延伸性较好,但拉伸强度稍低;聚氨酯胶粘剂可以用于高含水率木材的粘接。

关键词 聚氨酯;预聚体;密封胶;木材胶粘剂

Synthesis of Polyurethane Prepolymers and Their Application in Wood Adhesion

Luo Zhaohui

(Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091)

Abstract In this study, the synthetic technology of different polyurethane prepolymers was investigated. The effect of molecular structure of polyurethane on tensile strength and percentage elongation were evaluated by measuring the mechanical properties of the cured resin films. Bonding tests of high moisture content wood with polyurethane adhesives were also carried out tentatively. The results indicated that the adhesives with linear structure and high molecular weight showed higher percentage elongation but lower tensile strength. It is possible to use polyurethane for bonding high moisture content wood.

Keywords Polyurethane; Prepolymer; Sealing adhesive; Wood adhesive

1 前言

聚氨酯是含有氨基甲酸酯基(—NHCOO—)的聚合物,具有独特的耐油、耐低温、耐疲劳性、高弹性、耐磨等性能,广泛用于汽车、宇航、包装、建筑以及木材工业^[1,2]。在建筑工业中聚氨酯主要用作密封胶和防水材料;在木材工业中用做胶粘剂和裂缝修补剂。

聚氨酯胶粘剂由于含有高极性的—NHCOO—基团和高反应性的异氰酸酯基(—NCO),因而对多种材料的表面显示出很强的粘附性能。聚氨酯胶粘剂一般是由多异氰酸酯化合物与多元醇化合物(如端羟基聚醚或聚酯)反应而得的嵌段共聚物。改变反应物的种类、比例即可得到性能不同的胶粘剂产品。多异氰酸酯赋予聚氨酯胶粘剂以刚性;多元醇化合物赋予柔韧性。使其在被粘物之间形成的胶层不仅有高强度,而且有很大的韧性,有助于产生良好的粘接效果。

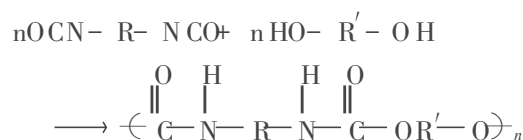
聚氨酯胶粘剂以其自身的优异性能而成为用途广泛、发展潜力巨大的胶种。以美国为例,从六十年代到七十年代产量增加几十倍,八十年代以来仍然是增长速度较快的胶种之一^[3]。

作者在研制聚醚型聚氨酯密封胶时,测试了各种聚醚型聚氨酯预聚体对木材的粘接性能,探索今后开发用作木材胶粘剂的可能性。

2 试验

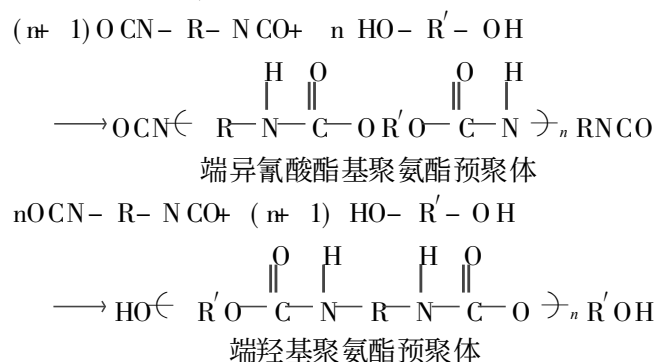
2.1 聚氨酯预聚体合成反应原理

二异氰酸酯与端羟基聚醚(或聚酯)进行加成反应,在反应物的异氰酸酯基与羟基当量比=1时,形成聚氨酯。



当形成的聚氨酯分子量较小时,称为聚氨酯预聚体。

当反应物的异氰酸酯基与羟基当量比(即 NCO/OH) >1 时,生成端异氰酸酯基聚氨酯预聚体;当 $\text{NCO}/\text{OH}<1$ 时,生成端羟基聚氨酯预聚体



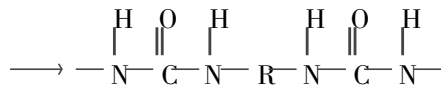
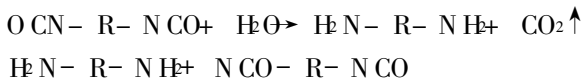
当用二官能度的聚醚或聚酯与二异氰酸酯进行反应时,可以制成线型聚氨酯。当用三官能度的聚醚或聚酯与二异氰酸酯进行反应时,可以制成有支链结构的聚氨酯。

2.2 端异氰酸酯基聚氨酯预聚体(以下简称预聚体)的固化原理

预聚体与含羟基的化合物(如多元醇、水等)反应,使预聚体交联成大分子而固化。

(1)与多元醇反应固化,一般 $\text{NCO}/\text{OH}=1.0\sim 1.05$

(2)与水反应固化:



预聚体吸收了空气中的潮气或被粘物(如木材)表面的水分,就可以固化。

2.3 原料

(1)二异氰酸酯 二异氰酸酯的种类很多,常用的有甲苯二异氰酸酯(简称 TDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯(简称 MDI)。室温下 MDI 为固体,易产生二聚体,需低温贮存。TDI 室温下为液体,性质较稳定,有两种异构体:2,4-TDI 和 2,6-TDI。本试验使用的 TDI 是进口分装的工业品,2,4-TDI 占 80%,2,6-TDI 占 20%。

(2)聚醚多元醇 合成聚氨酯用的多元醇有端羟基聚醚和聚酯两类。聚酯型聚氨酯的耐磨性、耐油性和机械强度好,但耐水解性较差,不宜在潮湿条件下使用。聚醚型聚氨酯耐水解性好,回弹性和耐低温性能优越,且聚醚价格较便宜。本试验使用的聚醚多元醇是南京塑料厂生产的聚氧化丙烯醚二醇(牌号为 N 204

N 210、N 220)和聚氧化丙烯醚三醇(牌号为 N 303、N 330)规格见表 1。

表 1 聚醚的技术指标

指标	N 303	N 330	N 220	N 210	N 204
羟值 (mg KOH/g)	480 $\pm$ 50	56 $\pm$ 4	56 $\pm$ 4	100 $\pm$ 10	280 $\pm$ 10
分子量	350 $\pm$ 50	3000 $\pm$ 100	2000 $\pm$ 100	1000 $\pm$ 100	400 $\pm$ 50

(3)预聚体配方计算 选用异氰酸酯基与羟基的当量比为 2。TDI 投料量与聚醚投料量关系式如下:

$$W=174\times\frac{G\times E}{56100}$$

式中: W —TDI 投料量(g);

G —聚醚投料量(g);

E —聚醚羟值(mg KOH/g);

TDI 的 NCO 当量 = $174/2=87$ (TDI 分子量为 174);

聚醚的 OH 当量 = $56100/E$

2.4 试验装置 500 毫升三口瓶上装有温度计、桨式搅拌器、直管冷凝管(聚醚脱水时用)或回流冷凝管(合成预聚体时用),回流冷凝管的顶部与干燥管相连。

2.5 试验步骤

(1)聚醚脱水 将聚醚加入三口瓶内,升温并抽真空,在内温为 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 、真空度 999.915 kPa 条件下脱水 1.5 小时,然后冷却至 50°C 以下,放入干燥的容器内密闭保存备用。

(2)合成预聚体 在干燥的三口瓶中按配方量准确加入聚醚和 TDI,搅拌均匀后升温到 $80\sim 90^\circ\text{C}$,反应 3 小时后,每隔 15 分钟取样测定 $\text{NCO}(\%)$,直到 $\text{NCO}(\%)$ 基本不变时即为反应终点。降温到 40°C 以下,密闭贮存于干燥容器内。

2.6 预聚体合成的分析方法

① 聚醚的羟值用醋酸酐吡啶法测定

② TDI 含量用二丁胺法测定

③ 预聚体中 $\text{NCO}(\%)$ 用二丁胺法测定

2.7 预聚体的固化及固化后胶片力学性能测定方法

预聚体和固化剂在干燥容器中混合均匀,涂在玻璃板上,制成 0.2 cm 厚的胶片,于室温下固化。截取长 10 cm,宽 1.5 cm 的胶条,按 GB 1040-79 规定的方法测定其拉伸强度及伸长率。

2.8 预聚体对木材粘接性能的测定

(1)试片的制作 被粘木片宽 25 mm,长 70 mm,厚 3 mm,粘接前调整木材含水率达到规定要求。

木片搭接 搭接长度为 20 mm,涂胶量 0.15 g/5cm²,涂胶后放置 5~10 分钟后搭接,用螺旋加压器加

压 2 小时,压力为 0.5 N/mm²。

(2)剪切强度测定 按 GB 739-75 规定方法测定剪切强度 测定前试片分别经以下三种条件处理:

① 卸压后在室温放置 2 小时。

② 卸压后的试片在室温放置 2 小时后,于 60 至 65℃ 的热水中浸 8 小时,取出在室温放置 10 分钟后,测定剪切强度

③ 卸压后的试片在室温放置 2 小时,然后放在 100℃ 的烘箱中,加热 2 小时,取出在室温放置 10 分钟后测定剪切强度

3 试验结果与讨论

3.1 预聚体的性质

本试验合成的几种预聚体的指标如表 2 所示。

表 2 预聚体的技术指标

Tab. 2 Specification of polymers

技术指标	TDI-N 303	TDI-N204	TDI-N210	TDI-N 220	TDI-N330
- NCO 含量 (%)	15	11.4	5.46	3.54	3.54
常温下的状态	凝胶状	凝胶状	粘稠液体	粘稠液体	粘稠液体
贮存稳定性			6 个月	6 个月	6 个月

由表 2 可以看出: N303 和 N204 合成的预聚体在常温下呈凝胶状,不能与固化剂混合,故不适用。这是由于聚醚的羟值很高,分子链段中的 -NH- 基与

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—OC—} \end{array}$$

基团之间产生的氢键多,使分子链段之间的相互作用力大引起的。

3.2 预聚体合成反应温度与反应时间的确定

表 3 预聚体合成反应温度与时间

Tab. 3 Reaction temperature and time of synthesis of prepolymer

反应温度 (℃)	反应时间 (min)		
	TDI-N210	TDI-N220	TDI-N330
75~ 80	240	275	270
85~ 90	215	230	230

TDI 有 2, 4 和 2, 6 两种异构体,对位的 -NCO 基团较活泼,而邻位 -NCO 基活性较低,在 70℃ 以上反应活性差别缩小,但高于 100℃ 则易发生凝胶,因而本试验选 75~ 80℃ 和 85~ 90℃ 进行对比。表 3 中所列时间为 NCO (%) 趋于稳定的时间。从表 3 中可以看出 N210 与 TDI 的反应时间相对短,即反应速度快,这是因为 N210 的羟值高,分子量小,反应活性较大的缘故。反应温度升高可使反应时间相对减少,特别是 TDI 与 N220 和 N330 反应时,这种影响更明显。因为 N220 和 N330 的羟值较小,分子量较大,反应活性较小,升高反应温度有助于提高反应活性,缩短反应时间。为了缩短

反应时间,确定预聚体合成温度为 85~ 90℃。

3.3 固化剂的种类对固化后胶膜性能的影响

表 4 固化剂对固化了的胶膜性能的影响

Tab. 4 Effect of hardeners on physical properties of cured adhesive film

技术指标	TDI-N210			TDI-N220			TDI-N330		
固化剂牌号	N220	N330	N210	N210	N204	N303	N220	N204	N303
拉伸强度 (N/mm ²)	1.2	2	0.85	1	1.2	1.5	0.88	1.1	1.7
伸长率 (%)	80	40	190	90	60	50	175	50	40

注: 预聚体与固化剂(聚醚)的用量比例按 NCO/OH= 1.05 计算。

由表 4 中可以看出以下几点:

(1)预聚体 TDI-N220 用聚醚 N220 做固化剂时,胶膜的伸长率最大为 190%。

(2)用聚醚二醇 (N210、N220、N204) 做固化剂时,固化后胶膜伸长率大于聚醚三醇 (N303) 做固化剂的胶膜,因为 N303 的交联密度大,故伸长率减小。伸长率随聚醚二醇的分子量增大而增大。

(3)用水做固化剂的胶膜伸长率较小。用作密封材料时要求伸长率大,因此选用预聚体 TDI-N220,固化剂为 N220,此配方已在作者研制的密封胶中应用。

3.4 预聚体对木材的粘接性能

三种预聚体对木材的粘接性能见表 5

表 5 三种聚氨酯预聚体的木材胶合强度

Tab. 5 Strength of wood bonded with three polyurethane prepolymers

胶粘剂	胶合试件的处理条件	剪切强度 (N/mm ²)	
		木材含水率 8%~ 12%	木材含水率 30%~ 40%
预聚体 TDI-N330 固化剂 N303	卸压后室温放置 2 小时	2.2	1.56
	60~ 65℃ 热水浸 8 小时	1.59	1.0
	100℃ 干燥 2 小时	2.9	2.1
预聚体 TDI-N330 不加固化剂,靠木材中水分固化	卸压后室温放置 2 小时	1.5	2.3
	60~ 65℃ 热水浸 8 小时	0.98	1.6
	100℃ 干燥 2 小时	2.0	2.8
预聚体 TDI-N210 固化剂聚醚 N330	卸压后室温放置 2 小时	1.45	0.95
	60~ 65℃ 热水浸 8 小时	1.0	0.7
	100℃ 干燥 2 小时	1.9	1.5
预聚体 TDI-N220 固化剂聚醚 N330	卸压后室温放置 2 小时	1.2	0.85
	60~ 65℃ 热水浸 8 小时	0.8	0.6
	100℃ 干燥 2 小时	1.4	1.2

注: 1. 预聚体与固化剂用量比按 NCO/OH= 1.05 计算; 2. 树种为水曲柳; 3. 室温 (约 25℃) 加压 2 小时; 4. 表中数据是 5 个试件的平均值。

从表 5 可以看出:

(1)预聚体 TDI-N330 用聚醚 N303 作固化剂、木材含水率为 8%~ 12% 时,剪切强度最大。

(2)预聚体 TDI-N330 不加固化剂,靠木材中的水分固化,木材含水率为 30%~ 40% 时剪切强度最大。

(下转第 18 页)

α 纤维素的第二阶段热解较为剧烈,在 230~ 360℃温度范围内失重约 60%~ 70%,此阶段热解表观活化能也最高。有研究^[3]认为:在这一过程中 α 纤维素中的葡萄糖甙键发生断裂形成左旋葡萄糖,随后左旋葡萄糖再进行热分解。 α 纤维素具有较好的结晶性,破坏分子间的晶格需较多的能量,因而反应表观活化能较高。 α 纤维素的第三阶段热解过程是前一阶段 α 纤维素热解产物进一步热氧化过程,由于这一过程没有更多的大分子化学键断裂,所以这一阶段反应较前一阶段反应平缓,反应表观活化能也较低。

克拉松木素即硫酸木素是较为复杂的高分子芳香化合物,具有较强的化学反应惰性,同时以无定形形态存在的克拉松木素热解时无需较高的能量破坏分子间的晶格作用力,因此克拉松木素失去水分后,其热分解在 180~ 620℃较宽的温度范围内平缓地进行,且其热解反应表观活化能较低。

木材的主要成分为纤维素、半纤维素和木素,木材的热解是组成木材的各种成分共同的热解表现。 α 纤维素的热解活性远大于木素,在木粉原料的热解过程中,木素所表现出的热性质被 α 纤维素的热性质所掩盖。因此可以看到试样木粉的热失重趋势与 α 纤维素热失重趋势基本相同。

由于木材成分的复杂性,木材成分的热解反应不是简单的一步反应,而是通过生成中间产物,由许多步来完成的复杂反应。因而运用 Arrhenius 公式实验测得的表观活化能和反应级数是各基团反应活化能和反应级数的组合。根据本文所采用的方法计算表明:不同树种木粉原料和 α 纤维素热解的各阶段反应级数均为 1,而不同树种克拉松木素的热解反应级数则有一定差别。克拉松木素热解反应级数的这种差别反映了克

拉松木素分子结构和其热解机理的复杂性,要深入了解克拉松木素热解反应级数的规律性还需进一步的研究。

4 结论

① 试样木材, α 纤维素和克拉松木素热解时首先失去水分,此后试样木材和 α 纤维素热解分两阶段进行,克拉松木素热解只有一个阶段。

② 从热解起始温度看, α 纤维素> 试样木粉 $\geq$ 克拉松木素。

③ 就热解反应表观活化能看, α 纤维素> 试样木粉> 克拉松木素。在低温阶段热解时 α 纤维素表观活化能远大于试样木粉,而在高温阶段热解时 α 纤维素和试样木粉反应表观活化能基本相同。

④ 木材和 α 纤维素各阶段反应级数均为 1,克拉松木素的热解反应级数因树种的不同有较大差别。

5 参考文献

- 1 Ravindra K Agrawal. On the Use of the Arrhenius Equation to Describe Cellulose and Wood Pyrolysis. *Thermochemical Acta.*, 1985, Vol. 91: 343~ 351
- 2 余玮等. 八种原料及其主成分热解的研究—木材热解机理初探. *林产化学与工业*, 1989, 9(3): 13~ 22
- 3 Ramiah M V. Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis of Cellulose, Hemicellulose and Lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 1970, Vol. 14: 1323~ 1337
- 4 Kaur B, Gur I S and Bhatnagar H L. Studies on Thermal Degradation of Cellulose and Cellulose Phosphoramides. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, Vol. 31: 667~ 683
- 5 Jai Bhagwan and Krishan Lal. Thermal Studies on Cellulose Alkylphosphates and Three Metal Complexes in Air and Nitrogen. *Cellulose Chem. Technol.*, 1994, Vol. 28: 239~ 253
- 6 Fengel D and Wegener G. *Wood Chemistry Ultrastructure Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1984

(上接第 13 页)

用作木材胶粘剂时,要求剪切强度大,因此选用预聚体 TDI-N330,用聚醚 N303 作固化剂,可适用于含水率 8%~ 12% 的木材的胶合。而不加固化剂时,预聚体 TDI-N330 适用于胶合含水率高的木材(含水率约为 40%)。

4 结论

4.1 合成了三种聚醚型端异氰酸酯基聚氨酯预聚体。反应温度为 85~ 90℃,反应时间约为 230 分钟。

4.2 由甲苯二异氰酸酯(TDI)与聚氧化丙烯醚二醇 N220 反应生成的预聚体,用聚醚 N220 作固化剂,固化后胶膜伸长率最大,为 190%,拉伸强度为 0.85 N/mm²。

mm²,已在建筑业做密封胶应用。

4.3 由甲苯二异氰酸酯(TDI)与聚氧化丙烯醚三醇 N330 反应生成的预聚体,用聚醚 N303 做固化剂,可用于胶合含水率为 8%~ 12% 的木材,胶合水曲柳木材时,湿强度为 1.5 N/mm²。该预聚体若加固化剂用于胶合含水率为 30%~ 40% 的水曲柳木材,其干状胶合强度为 2.3 N/mm²,60~ 65℃热水浸泡 8 小时湿强度为 1.5 N/mm²。

5 参考文献

- 1 李子东编译. 胶粘剂应用技术手册. 上海科学文献出版社, 1994
- 2 Pizzi A 主编,史广兴等译. 粘接技术与应用. 中国林业出版社, 1992
- 3 北京粘接学会编译. 粘接技术与应用. 宇航出版社, 1991
- 4 赫普伯恩 C. 著,高晨等译. 聚氨酯弹性体. 轻加工出版社, 1987
- 5 Robert H. Gillespie. *Adhesive for Wood*. Noyes Publication, 1984