

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2012.01.010

# 正交试验优选水性聚氨酯合成的最佳工艺条件

顾丽争, 王正祥, 王建龙

(湖南工业大学包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 以聚酯多元醇、甲苯二异氰酸酯 TDI、二羟基甲基丙酸 DMPA 为主要原料合成了水性聚氨酯。以聚酯多元醇的种类、 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$  和 DMPA 含量为主要影响因素, 并以各因素对 BOPP 薄膜剥离强度的影响为考核指标, 采用  $L_9(3^3)$  正交试验优选水性聚氨酯合成的最佳工艺条件。研究表明: 当树脂为聚己二酸 1,4-丁二醇酯二醇、 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$  为 1.3, DMPA 的添加质量分数为 10% 时, 所制得的水性聚氨酯对 BOPP 薄膜的黏结性能最好。

**关键词:** 水性聚氨酯; 正交试验; 剥离强度

**中图分类号:** TB302.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2012)01-0044-04

## Optimum Technology Condition Elected by Orthogonal Experiment for Synthesis of Waterborne-Polyurethane

Gu Lizheng, Wang Zhengxiang, Wang Jianlong

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Waterborne-polyurethane was prepared by using polyester polyol, toluene diisocyanate(TDI) and dimethylolpropionic acid (DMPA) as main materials. With the types of polyester polyol, molar ratio of isocyanate to hydroxyl and content of DMPA as main factors and with peel strength as assessed index, the optimum technology condition of synthesis was elected by  $L_9(3^3)$  orthogonal experiments. It was found that the adhesion behavior on low surface energy film of BOPP is better when polyester polyol is Poly(1,4-butylene adipate) glycol, the molar ratio of isocyanate to hydroxyl is 1.3 and the content of DMPA is 10%.

**Key words:** waterborne-polyurethane; orthogonal experiments; peel strength

## 0 引言

聚氨酯具有优异的耐摩擦性、耐低温、柔顺性等, 已被广泛应用于涂料、胶黏剂、皮革、泡沫等行业<sup>[1]</sup>。与传统溶剂型聚氨酯相比, 水性聚氨酯 (water-borne polyurethane, 简称 WPU) 无毒、不易燃、不污染环境, 符合环保要求, 因而越来越受到人们的重视<sup>[2]</sup>,

其在亚洲的应用以年均 10% 的速率增长<sup>[3]</sup>。但是, 由于水性聚氨酯的极性较大, 对非极性薄膜的黏结力较低, 因此其在低表面能塑料基材中的应用受到了限制。

正交试验设计是一种能同时处理多因素实验数据的方法, 它利用具有“均衡搭配”特点的正交表来安排实验, 能够便捷地选出代表性较强的少数实

收稿日期: 2011-08-20

作者简介: 顾丽争 (1983-), 女, 河北石家庄人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为高分子材料的合成与改性,

E-mail: gulizheng2009@126.com

验,从而求得最优或较优的实验条件<sup>[4]</sup>。在以往的聚氨酯合成工艺中,多以单因素优选的实验方法来安排实验,使得实验工作量较大。因此,本文拟采用正交试验的方法安排实验,合成水性聚氨酯,并初步尝试将所得产物应用于非极性双向拉伸聚丙烯薄膜(biaxially oriented polypropylene, BOPP)中。同时,以其对BOPP薄膜剥离强度的影响为考核指标,研究了各因素对该指标的影响,最终优选水性聚氨酯合成的最佳工艺条件。

## 1 试验

### 1.1 原料与仪器

聚己二酸新戊二醇酯二醇(pol-756,  $\bar{M}_n=2\ 000$ ),聚己二酸1,4-丁二醇酯二醇(pol-256,  $\bar{M}_n=2\ 000$ ),聚己二酸乙二醇一缩二乙二醇酯二醇(pol-1256,  $\bar{M}_n=2\ 000$ ),均为工业级,由青岛宇田化工有限公司生产;甲苯二异氰酸酯(toluene diisocyanate, TDI),分析纯,由上海化学试剂研究所生产;二羟甲基丙酸(dimethylol propionic acid, DMPA),工业级,由成都聚氨酯公司生产;1,4-丁二醇和1,6-己二醇,均为分析纯,由长沙市有机试剂厂生产;二月桂酸二丁基锡(dibutyltin dilaurate),化学纯,由上海山浦化工有限公司生产;丙酮,化学纯,由天津市科密欧化学试剂有限公司生产;三乙胺(triethylamine, TEA),分析纯,由天津市科密欧化学试剂有限公司生产;扩链剂,由湖南工业大学重点实验室自制。

W-O型系列恒温水浴锅,由郑州长城工贸有限公司生产;真空干燥箱,DZF-1型,由上海亚荣跃进医疗器械厂生产;圆盘剥离试验仪,BLJ-01A型,由济南兰光机电技术有限公司生产;摩擦系数/剥离试验仪,PPT-F1型,由济南兰光机电技术有限公司生产。

### 1.2 材料的制备

#### 1.2.1 原料预处理

试验前,先将原材料进行如下预处理:聚酯多元醇均在温度为120℃,真空度为0.1 MPa的条件下脱水2~3 h;将DMPA在105℃烘箱中干燥4 h;丙酮经蒸馏提纯处理。

#### 1.2.2 WPU的制备

将一定量的聚酯多元醇用丙酮转入装有搅拌器、冷凝管、温度计、通有N<sub>2</sub>气的四口烧瓶中,然后将烧瓶置于45℃的恒温水浴锅中,并用恒压漏斗滴加一定量的TDI。聚酯多元醇与TDI混合0.5 h后,将烧瓶升温至65℃,在此温度下进行恒温反应。同时,滴加一定量的二月桂酸二丁基锡催化剂,待体系反

应一定时间后,加入一定量的DMPA,并且加入少量的丙酮,以调节体系黏度。继续反应一段时间后,滴加小分子扩链剂,反应至异氰酸酯基的含量达到预定的理论值。停止加热,然后降温至35℃,加入三乙胺、去离子水,并且高速搅拌使反应体系乳化。最后,减压蒸馏去除溶剂,即可以得到水性聚氨酯乳液。

#### 1.2.3 聚氨酯胶膜的制备

将所制备的水性聚氨酯乳液倒入水平放置的洁净聚四氟乙烯模板内,并利用涂膜器使其分布均匀。待乳液表面无气泡后,将其放入真空干燥箱中成膜,经测定,本试验中所制得的各类聚氨酯胶膜的厚度为0.2~0.3 mm。

### 1.3 性能测试

本试验主要测定聚氨酯胶膜的剥离强度。首先,利用圆盘剥离试验机对聚氨酯胶膜加压,然后利用摩擦系数/剥离试验仪,按照GB/T 2791—1995《胶粘剂T剥离强度试验方法 挠性材料对挠性材料》的要求测定胶膜的剥离强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验设计与结果分析

本文选取聚酯多元醇的种类、 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 及DMPA的添加质量分数为主要影响因素,并以各因素对BOPP薄膜剥离强度的影响为考核指标,其正交试验因素与水平如表1所示,L<sub>9</sub>(3<sup>3</sup>)正交试验结果与分析如表2所示。

表1 正交试验因素与水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	A	B	C
	聚酯多元醇种类	$n(\text{NCO}):n(\text{OH})$	DMPA的质量分数/%
1	pol-756	1.2	10
2	pol-256	1.3	11
3	pol-1256	1.4	12

表2 正交试验结果与分析

Table 2 Results and analyses of orthogonal experiment

	A	B	C
$K_1$	0.183 3	0.890 8	0.810 8
$K_2$	1.095 8	0.959 7	0.977 5
$K_3$	0.798 9	0.297 5	0.901 1
极差	0.951 2	0.662 2	0.166 7
较优水平	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
主次因素	ABC		

注: $K_1, K_2, K_3$ 为因素中每个水平出现3次剥离强度值的总和;极差是 $K_1, K_2, K_3$ 中最大值与最小值的差;较优的水平是 $K_1, K_2, K_3$ 中的最大值。

由表2中的主次因素可看出,因素A对BOPP薄膜剥离强度的影响最大,因素C对剥离强度的影响最小。

## 2.2 各因素对聚氨酯胶膜黏结性能的影响

### 2.2.1 因素A对胶膜剥离强度的影响

因素A对BOPP薄膜剥离强度的影响结果如图1所示。

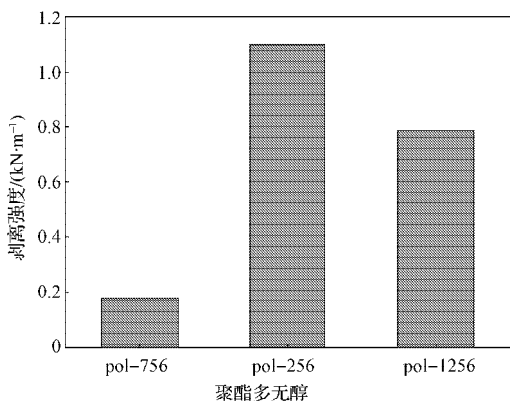


图1 因素A对剥离强度的影响

Fig. 1 Effects of factor A on peel strength

由图1可看出,树脂种类不同,胶膜的剥离强度也不同:当树脂为pol-256时,其剥离强度最高,达1.0958 kN/m;树脂为pol-756时,其剥离强度最低,仅0.1833 kN/m。

这一结果的出现,可能是由于树脂pol-256是由己二酸与1,4-丁二醇制得的聚酯多元醇,其结构规整,并且酯基的内聚能较大,由此制备的水性聚氨酯易于结晶,有利于其在BOPP薄膜上的附着。而树脂pol-756是由己二酸与新戊二醇制得的聚酯多元醇,分子链上带有侧甲基,使得多元醇的结构不规整,虽然是酯基,但由于结构的影响而不易结晶,因此对BOPP薄膜的附着力较低。树脂pol-1256的结构比较规整,但是在合成时应用了一缩二乙二醇,醚基的内聚能较酯基低,致使分子间作用力降低,整体比较起来,该因素对分子间作用力降低的幅度不如链段不规整使分子间作用力下降的幅度,因此,分子间的结晶受到一定的阻碍,对BOPP的附着力较树脂pol-256低。由以上分析可得出这三种树脂对剥离强度的影响效果为:pol-256最大,pol-1256次之,pol-756最低。

### 2.2.2 因素B对胶膜剥离强度的影响

由树脂pol-256制备水性聚氨酯,考察因素B对聚氨酯胶膜剥离强度的影响,结果如图2所示。

由图2可看出,随着 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 值的增大,剥离强度先增大后降低,当其值为1.3时,剥离强度达最大值。

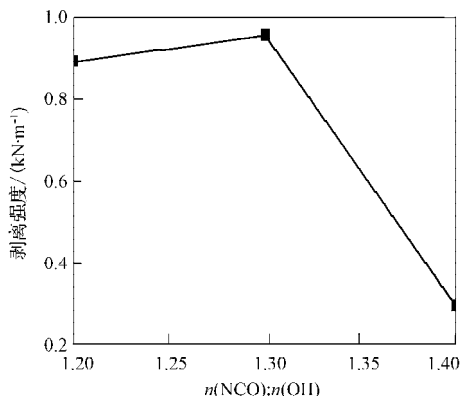


图2 因素B对剥离强度的影响

Fig. 2 Effects of factor B on peel strength

导致这一现象出现的可能原因是:随着 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 值的增大,异氰酸酯基的含量愈大;硬段含量愈大,分子的极性就越大,它们之间的作用力就越强,对薄膜的黏结力越强,剥离强度越大。当 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 值继续增大时,分子的极性也随之增大,致使聚氨酯分子间的作用力增大明显,聚氨酯与非极性BOPP间的作用力反而降低。当 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 值增大至聚氨酯分子间的作用力远大于聚氨酯与BOPP薄膜之间的作用力时,聚氨酯胶黏剂不能对BOPP薄膜产生很好的黏结作用,从而导致胶膜的剥离强度下降。

### 2.2.3 因素C对胶膜剥离强度的影响

当树脂为pol-256, $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 值为1.3时,考察因素C对聚氨酯胶膜的剥离强度的影响,结果如图3所示。

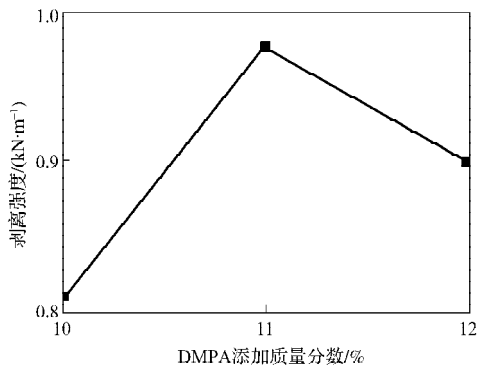


图3 因素C对剥离强度的影响

Fig. 3 Effects of factor C on peel strength

由图3可看出:随着DMPA添加质量分数的增大,聚氨酯胶膜的剥离强度也呈现出先增大后降低的趋势,但随着DMPA添加质量分数的变化,剥离强度的值变化幅度不太大。这一结果说明DMPA的含量对附着力的影响不太大。这可能与DMPA的作用有关,与溶剂型聚氨酯结构相比,水性聚氨酯结构中引入了二羟基氨基丙酸,使得聚氨酯能够分散于水中<sup>[5]</sup>,虽然DMPA含量的增加使得硬段含量增

大,但此时硬段含量还不能使分子间作用力明显增大,因此对剥离强度的影响较小。

### 2.3 最佳因子组合的确定

综合考虑各因子对 BOPP 薄膜剥离强度的影响,最终确定水性聚氨酯合成的最佳工艺条件为  $A_2B_2C_1$ , 确定依据为:

1) A 因素对剥离强度的影响最为显著,当 A 因素水平为 2 时,所制得的聚氨酯对 BOPP 薄膜的黏结性能最好,这可能与树脂的结构有关,取 2 水平时树脂为 pol-256,酯基的内聚能大,分子间作用力大,利于结晶,这种树脂对 BOPP 有良好的黏结作用。

2) B 因素对剥离强度的影响较 A 因素相对弱一些,且当因素 B 处于 2 水平时,其对薄膜的黏结强度达最大。

3) C 因素对剥离强度的影响最小,考虑到生产成本及耐水性,故选 C 因素在 1 水平处。

## 3 结论

本文以 pol-756, pol-256 和 pol-1256 这 3 种聚酯多元醇、甲苯二异氰酸酯 TDI、二羟基甲基丙酸 DMPA 为主要原料合成了水性聚氨酯。以聚酯多元醇的种类、 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$  值、DMPA 含量为主要影响因素,并以各因素对 BOPP 薄膜的剥离强度影响为考核指标,采用  $L_9(3^3)$  正交试验法对其剥离强度进行了研究。可得到如下结论:

1) 3 种聚酯多元醇中,以 pol-256 制备的胶膜的剥离强度最高。

2) 随着  $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$  值的增大,聚氨酯胶膜的剥离强度呈先增大后降低的趋势,且当  $n(\text{NCO}):n(\text{OH})=1.3$  时,剥离强度达最大值。

3) 随着 DMPA 添加质量分数的增大,聚氨酯胶膜的剥离强度也呈现出先增大后降低的趋势,但剥离强度的值变化幅度不大。

4) 从对 BOPP 薄膜的剥离强度、生产成本以及耐

水性考虑,最终确定水性聚氨酯合成的最佳工艺条件为  $A_2B_2C_1$ ,即采用聚己二酸 1,4 丁二醇酯二醇 pol-256,  $n(\text{NCO}):n(\text{OH})=1.3$ , DMPA 的添加质量分数为 10%。此条件下,制得的聚氨酯对 BOPP 薄膜的剥离强度最优。

### 参考文献:

- [1] 梁飞,吴晓青,刘苏宇,等.油墨用水性聚氨酯乳液的制备及性能研究[J].中国胶黏剂,2009,18(12):33-36.  
Liang Fei, Wu Xiaoqing, Liu Suyu, et al. Study on Synthesis and Properties of WPU Emulsion for Printing Ink [J]. China Adhesives, 2009, 18(12): 33-36.
- [2] Cristiane C Santos, Marcia C Delpech, Fernanda M B Coutinho. Thermal and Mechanical Profile of Cast Films from Waterborne Polyurethanes Based on Polyether Block Copolymers[J]. Journal of Materials Science, 2009(44): 1317-1323.
- [3] 郭超,赵殊,王兴宁,等.温度和锡催化剂对 WPU 反应速率影响及乳化反应条件选择[J].中国胶黏剂,2010,19(8):15-18.  
Guo Chao, Zhao Shu, Wang Xingning, et al. Selection of Emulsification Condition and Influences of Temperature and Tin-Containing Catalyst on Reaction Speed of Waterborne Polyurethane[J]. China Adhesives, 2010, 19(8): 15-18.
- [4] 刘振学,黄仁和,田爱民.实验设计与数据处理[M].北京:化学工业出版社,2004:61-62.  
Liu Zhenxue, Huang Renhe, Tian Aimin. Experimental Design and Data Processing[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 61-62.
- [5] 许戈文,李晓文,赵卫娟,等.水性聚氨酯材料[M].北京:化学工业出版社,2006:34-35.  
Xu Gewen, Li Xiaowen, Zhao Weijuan, et al. The Water-Borne Polyurethane Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 34-35.

(责任编辑:廖友媛)