高分子材料科学与工程

POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

http://pmse.scu.edu.cn

多重氢键增强型蓖麻油基 UV 固化聚氨酯胶黏剂：内聚强度与热稳定性的协同提升

高龙，赵晓彤，李成诺，徐琨翔，龚布，栾超越，韦双颖

（东北林业大学 材料科学与工程学院，黑龙江 哈尔滨 150000）

摘要：本研究通过分子设计构建多重氢键网络，开发了一种高性能蓖麻油基紫外光固化聚氨酯胶黏剂。以己二酸二酰肼（ADH）和 1,4-丁二醇（BDO）为复合扩链剂（最佳摩尔比 5:5），与异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）反应合成异氰酸酯封端预聚物，引入蓖麻油替代石油基多元醇，并采用季戊四醇三丙烯酸酯（PETA）封端。树脂与活性稀释剂、光引发剂 1173 复配后，在 365 nm 紫外光（照射距离 15 cm）下固化。结果表明，当 *n*(ADH)/*n*(BDO)=5:5 时，胶膜拉伸强度达 23.48 MPa，断裂伸长率 22.58%；玻璃/玻璃基材胶接强度 15.94 MPa，玻璃/木材基材达 12.73 MPa；玻璃化转变温度（T_g）提升至 147.78 ℃，热稳定性显著增强；同时获得最高储能模量（0.9 GPa）、透光率（90%以上）、凝胶含量（97.89%）及最优润湿性。该研究为生物基高性能胶黏剂提供了新策略。

关键词：蓖麻油基聚氨酯；紫外光固化；多重氢键网络；胶黏剂性能；生物基材料

紫外光（UV）固化聚氨酯胶黏剂以其高效节能、环境友好的特性，在电子封装、光学器件和绿色包装等领域广泛应用[1-3]。然而，传统石油基聚氨酯胶黏剂存在两大瓶颈：内聚强度不足，线性分子链间作用力较弱，导致胶层易发生蠕变破坏；热稳定性局限，多数产品 Tg 低于 100 ℃，高温环境下粘接性能急剧衰减[4]。

针对石油基聚氨酯胶黏剂的性能缺陷，目前研究者主要通过调控分子链结构或构建交联网络进行改性[5-7]。聚酯型体系中，优化聚己内酯二醇（PCL-2000）等软段结构可调控力学性能，但 10%（质量分数）盐酸溶液浸泡 28 d 后拉伸强度仍降 50%，强酸环境稳定性不足[5]；聚醚型体系中，仅调控分子量难以大幅提升内聚强度，易出现界面破坏或应力集中问题[8]。引入苯环扩链剂等刚性基团虽能提升热稳定性，但会降低柔韧性[6]；复合纳米粒子等方法则易因分散性差影响综合性能[7]。现有研究存在明显局限：一是强度提升有限，难以实现内聚强度与界面粘接性能协同优化，苛刻环境下衰减突出；二是过度依赖不可再生石油基多元醇，违背绿色发展需求。

在自然界中，许多天然材料都是非共价键自组装而成的生物大分子，其往往表现出特殊的力学性质。受蜘蛛丝启发，其因强度高、弹性模量大、柔韧性好而受到科学界的广泛关注[9-10]。这些特殊性质是因为蜘蛛丝β片中的肽链所形成纳米晶体具有独特的氢键排列，其中紧密排列的氢键之间相互作用极大地增强了蜘蛛丝中的分子间作用力。这种结构为蜘蛛丝提供了高内聚强度和优异的柔

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0135
收稿日期：2025-09-22
基金项目：黑龙江省重点研发计划项目（2023ZX02B02）；黑龙江省科技创新基地项目（JD25A004）；龙江科技英才春雁支持计划项目（CYCX24025）
通讯联系人：韦双颖，主要从事生物质基胶黏剂研究，E-mail: dephnewsy@neifu.edu.cn

韧性[11-12]。

生物基聚氨酯被视为可持续发展的重要方向，其中蓖麻油因其高羟值（~160 mg KOH/g）、分子内柔性酯键及可再生成分含量>90%，成为理想候选者。蓖麻油基聚氨酯胶黏剂的研究已取得一定进展，如 Wang 等[13]以蓖麻油为多元醇，通过引入异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）制备聚氨酯胶黏剂，其剪切强度可达 8.2 MPa，但高温（100 ℃）下强度保留率仅为 58%；Li 等[14]采用环氧改性蓖麻油优化分子链反应活性，虽提升了交联效率，但胶层脆性显著增加，断裂伸长率降至 15%以下；Zhang 等[15]通过蓖麻油与聚醚多元醇共混改性，改善了胶黏剂的柔韧性，但内聚强度不足的问题未得到根本解决，水煮 24 h 后粘接强度衰减 40%。因此现有研究面临三重挑战：交联密度与柔性的矛盾，蓖麻油官能度（~2.7）较低，固化网络疏松；氢键贡献有限，单一扩链剂形成的氨基甲酸酯键氢键强度不足；界面润湿性差，高粘度树脂在基材表面铺展困难。

针对上述问题，借鉴蛛网结构，本研究提出“动态氢键增强-刚性/柔性协同-高交联封端”三重分子设计。选用 ADH（含 4 个 N-H 供体）与 BDO 为共扩链剂，ADH 的酰肼基团（-CONHNH-）可形成多重氢键，BDO 调节分子链柔性。蓖麻油生物质材料作为核心多元醇，其长脂肪酸链赋予疏水性与断裂韧性。PETA 三丙烯酸酯封端，UV 固化时形成高密度交联网络，根据实验原理绘制的摘要流程图如 Fig.1 所示。通过 ADH/BDO 比例调控氢键密度，协同 PETA 的高官能度交联，实现内聚强度提升和热稳定性突破。本研究将为为高性能生物基 UV 固化聚氨酯胶黏剂的研发提供新思路[16]。

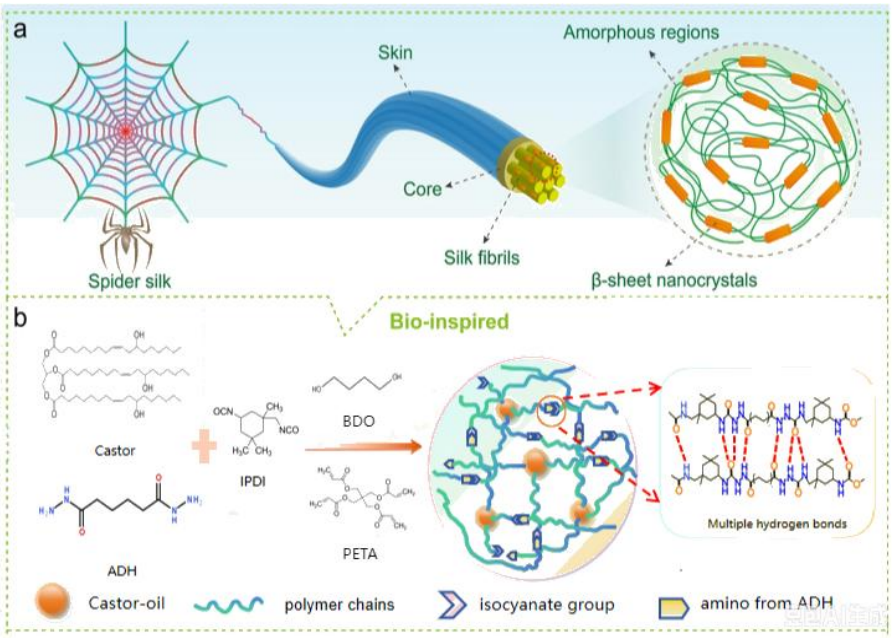


Fig. 1　Schematic diagram of the multiple hydrogen bond-enhanced castor oil-based UV-curable polyurethane adhesive: (a) hierarchical structure of spider silk; (b) bio-inspired design and synthesis of the adhesive

1　实验部分

1.1　主要原料

蓖麻油（CO，工业级，羟值～160 mg KOH/g）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI，工业级，纯度99.5%）、1,4 - 丁二醇（BDO，分析纯，纯度 99.0%）、季戊四醇三丙烯酸酯（PETA，工业级，纯度 98.5%）、己二酸二酰肼（ADH，分析纯，纯度 98.0%）均购自中国上海麦克林生化科技有限公司；二月桂酸二丁基锡（DBTDL，分析纯，纯度 98.0%）、丁酮（MEK，分析纯，纯度 99.5%）、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮（1173，光引发剂，工业级，纯度 99.0%）、丙烯酸异冰片酯（IBOA，工业级，纯度 98.5%）由中国上海阿拉丁试剂有限公司提供；去离子水（实验室自制，电导率≤10 μS/cm）。

1.2 实验过程

1.2.1 含多重氢键结构的 UV 固化蓖麻油基聚氨酯胶黏剂的制备：在 N_2 保护下的四口烧瓶中，将 IPDI（22.228 g）、BDO（0.4506 g）、ADH（0.871 g）、DBTDL（2~3 滴）和丁酮（70 g）在 80 ℃、350 r/min 条件下反应 1.5 h，得到封端预聚物，该配比下 ADH 与 BDO 的摩尔比为 5:5。然后将丁酮（10 g）溶解的 CO（34.83 g）添加到四口烧瓶中继续反应 4.5 h。随后，通过加入丁酮（10 g）溶解的 PETA（38.74 g）对预聚物进行封端处理 2 h。最后，利用旋转蒸发仪进行减压蒸馏，去除溶剂丁酮，通过调控 ADH 与 BDO 二者的摩尔比，从 1:9 到 5:5 制备出 5 组不同 ADH 含量的含多重氢键结构的 COPUA 树脂。

取一定量制得的 COPUA 树脂，倒出备用。向除过溶剂的树脂中加入 20 wt%（占胶黏剂总质量）的活性稀释剂和 1 wt%（占胶黏剂总质量）的光引发剂 1173，混合均匀后，得到含多重氢键结构的 UV 固化蓖麻油基聚氨酯胶黏剂。

1.2.2 胶黏剂胶膜与剪切强度试样的制备：将 COPUA 胶黏剂倒在规格为 45 mm×10 mm×3 mm 的聚四氟乙烯模具中，静置 1 h，得到 COPUA 长方体试样，采用 UV-LED 固化机置于样品上方 15 cm 并照射 10 s 后，完成固化，得到胶黏剂胶膜。其中 UV-LED 灯功率为 267 mW，光功率密度为 340 mW/cm^2。

准备 25 mm×12.5 mm 规格的不同基材小片（包括 PET 薄膜，PC 薄膜，PVC 薄膜，玻璃薄片），用酒精清洗表面油脂和杂质，并用无尘布擦干。使用涂布器均匀涂抹 COPUA 胶黏剂于薄膜（片）上，把两片薄膜（片）按标准搭接，对其贴合，然后用 UV-LED 灯（照射距离 15 cm）固化 10 s，制备成用于剪切强度测试样品。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析：采用傅里叶红外光谱仪(Vertex 70 型，德国 BRUKER)对产物进行结构表征，测试范围为 4000-400 cm^{-1}，分辨率为 2 cm^{-1}，制样方法采用衰减全反射 ATR 模式，测试时需注意背景扣除，即更新干燥空气背景谱，消除 H_2O/CO_2等干扰。

1.3.2 胶黏剂固化膜力学性能测试：使用电子万能试验机（三思纵横科技有限公司，UTM2203），按 GB/T 1040 力学性能测试标准测试胶黏剂固化后胶膜力学性能，拉伸速率为 1.3 mm/min。

1.3.3 胶黏剂剪切性能测试：采用电子万能试验机（三思纵横科技有限公司，UTM2203）按 GB/T 7124 剪切性能测试标准对粘接试样进行测试。剪切测试在室温下进行，拉伸速度为 1.3 mm/min。每组样品按照以上方法测试 5 个试样，取五者平均值代表胶黏剂的最终剪切强度。

1.3.4 胶黏剂热性能分析：采用差示扫描量热仪（德国 NETZSCH 公司，DSC 214 Polyma）进行测

试。温度范围为-50℃-250 ℃，升温速率为 10 ℃/min。采用热重分析仪（德国 NETZSCH 公司，TG 209F1 Libra）进行测试。保护气体为 N_2，升温速率为 10 ℃/min，气流速度 250 ml/min，温度设置为 30-600 ℃。采用 DMAQ800 动态机械热分析仪（TA Instruments Waters LLC，Shanghai）进行测试，温度范围为 20-200 ℃，升温速率为 10 ℃/min，拉伸频率为 1 Hz，振动位移为 20 μm。

1.3.5 透过率测试：运用 UV-1700PC 型的 UV-Vis 光度计（日本岛津公司，UV-1700PC）对 COPUA 薄膜检测透光率，扫描速度 600 nm/min，波长范围 190~1100 nm。

1.3.6 接触角测试：运用 Theta Lite 接触角测量仪（瑞典 Biolin Scientific 公司，Theta Lite）测试。调节样品台至水平，在基材表面滴加 COPUA 胶滴，5 s 内完成图像捕捉，通过软件拟合液滴轮廓，计算接触角，重复 3 次不同位置，取平均值。

1.3.7 粘度测试：按照 GB/T 2794—2022 标准，采用旋转黏度仪(德国 IKA 公司,ROTAVISC me - vi Complete)进行测定。选择合适的转子和转速，使仪表读数范围控制在 20%～90%。待转子读数稳定后，记录数据。

1.3.8 凝胶含量测试：利用索氏提取器(德国格哈特公司，SOX 402 Micro)，以丙酮为溶剂进行 24 h 的回流处理。之后将滤纸包取出，于 50 ℃的真空烘箱中加热至恒重。最后根据丙酮回流前后滤纸包的质量变化，计算凝胶含量。计算公式见式（1）

$$W=m0/m1\times100\%$$

式中：W 为凝胶质量分数，%；$m0$ 为丙酮萃取前胶黏剂质量，g；$m1$ 为丙酮萃取后胶黏剂质量，g。

2 结果与讨论

2.1 胶黏剂结构分析

Fig.2 展示了 5 组不同 ADH 与 BDO 比例 COPUA 的红外光谱。关键发现如下：异氰酸酯基（-NCO）完全消耗，所有样品在 2270 cm^{-1}处均无吸收峰，证明 IPDI 的-NCO 基团在扩链与封端过程中完全反应，符合设计预期；3320 cm^{-1}处宽峰归属于氨基甲酸酯中 N-H 的伸缩振动，其峰形宽化表明氢键作用存在，1740 cm^{-1}处的强吸收峰对应羰基伸缩振动。3320 cm^{-1}（N-H）与 1740 cm^{-1}（C=O）峰的同步出现，确证异氰酸酯（IPDI）与羟基（蓖麻油/BDO）及肼基（ADH）发生加成反应，生成氨基甲酸酯键（-NHCOO-）与酰肼-脲键（-NHCONHNH-）；随着 ADH 增加，羰基峰向低波数方向位移（从 1742 cm^{-1}移至 1736 cm^{-1}），表明游离 C=O 向氢键化 C=O 转化，同时羰基峰峰面积也随着 ADH 含量增加逐渐变大，证明了 ADH 的成功引入。

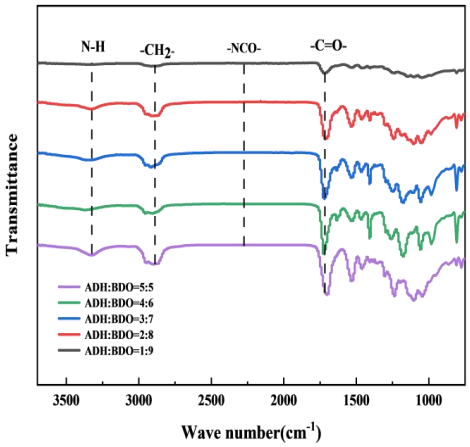


Fig. 2　FT-IR spectra of COPUA with 5 different mole ratios of ADH and BDO

2.2　双键转化率分析

Fig.3 展示了不同光照时间下 COPUA 的红外光谱，1650 cm^{-1}处吸收峰归属于丙烯酸酯基团中 C=C 双键的伸缩振动，该特征峰为丙烯酸酯类 UV 固化体系中双键反应的专属表征峰，且体系中无其他官能团在该波数范围内产生吸收干扰，可作为双键转化率分析的有效特征峰[1,15]。随光照时间延长，1650 cm^{-1}处特征峰强度显著降低，当光照达 10 s 时峰形完全消失，从定性角度表明体系中 C=C 双键已基本反应完全。同时，后续凝胶含量测试的结果可对双键转化率及交联固化程度进行直接关联佐证，交联聚合物的凝胶含量与双键反应程度呈正相关，凝胶含量则越高[1,16]，体系化学交联网络越致密，证明聚合物双键转化率越高。当 ADH:BDO=5:5 时，COPUA 固化膜的凝胶含量达 97.89%，表明体系形成了高度致密的化学交联网络，进一步证实了 C=C 双键的高转化率，与红外光谱的定性分析结果高度吻合。

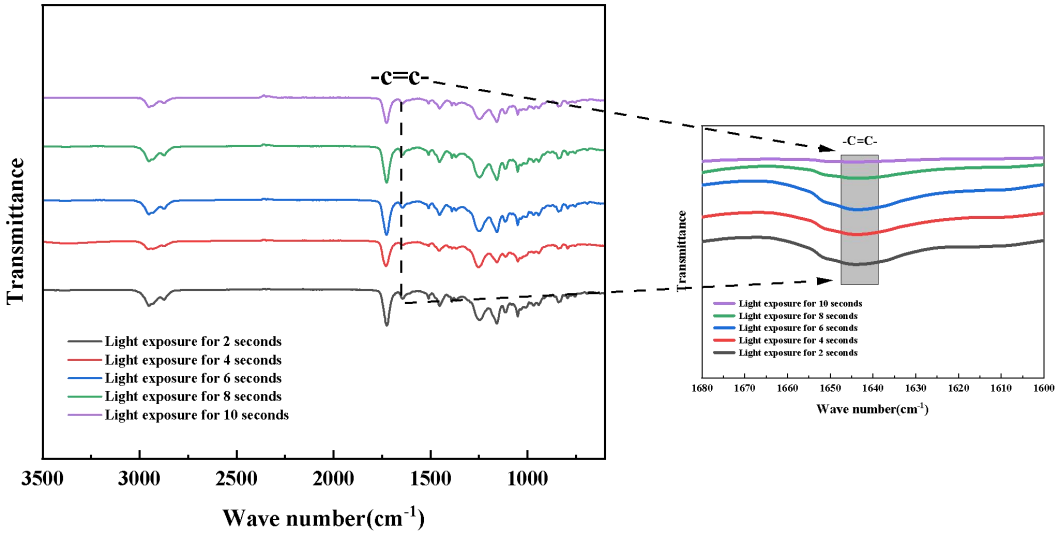


Fig. 3　FT-IR spectra of COPUA at 5 different exposure durations

2.3　力学性能分析

Fig.4 展示了 5 组不同 ADH 与 BDO 比例的应力应变曲线以及当 ADH：BDO=5:5 时对于不同种基材的剪切强度。由 Fig.4(a)可知，随着 ADH 在扩链剂中占比的提升，COPUA 胶膜的拉伸强度与断裂伸长率呈现同步增长趋势。当 ADH:BDO 达到 5:5 时，材料实现强度-韧性协同优化：拉伸强度达 23.48 MPa，断裂伸长率为 22.58%。这种协同效应源于 ADH 构建的多重氢键网络，ADH 的酰肼

基（-CONHNH-）与 IPDI 反应生成的脲键（-NHCONH-）可形成四重氢键结构[12,16]，其键能显著高于传统氨基甲酸酯双氢键，通过红外光谱中羰基峰从 1742 cm^{-1}向 1736 cm^{-1}的低波数位移可证实氢键化 C=O 的形成与氢键强度的梯度分布[2,13]，外力作用下多重氢键通过渐进式解离耗散能量，首先断裂 2 对弱氢键，剩余 2 对强氢键维持网络完整性，使材料在形变 22.58%后才发生断裂，这一氢键解离的梯度特性在生物基聚氨酯的力学性能调控中已得到实验与理论验证。由 Fig.4(b~d)可知，当 ADH:BDO=5:5 时，玻璃/玻璃剪切强度达 15.94±0.61 MPa，玻璃/木材达 12.73±0.52 MPa，且对于不同基材均展现出良好的胶接强度。这得益于 ADH 的极性脲键使接触角降低至 32.57°胶黏剂与基材之间润湿性增强，胶液在基材孔隙的渗透深度增加，大大提高了胶黏剂的剪切强度。

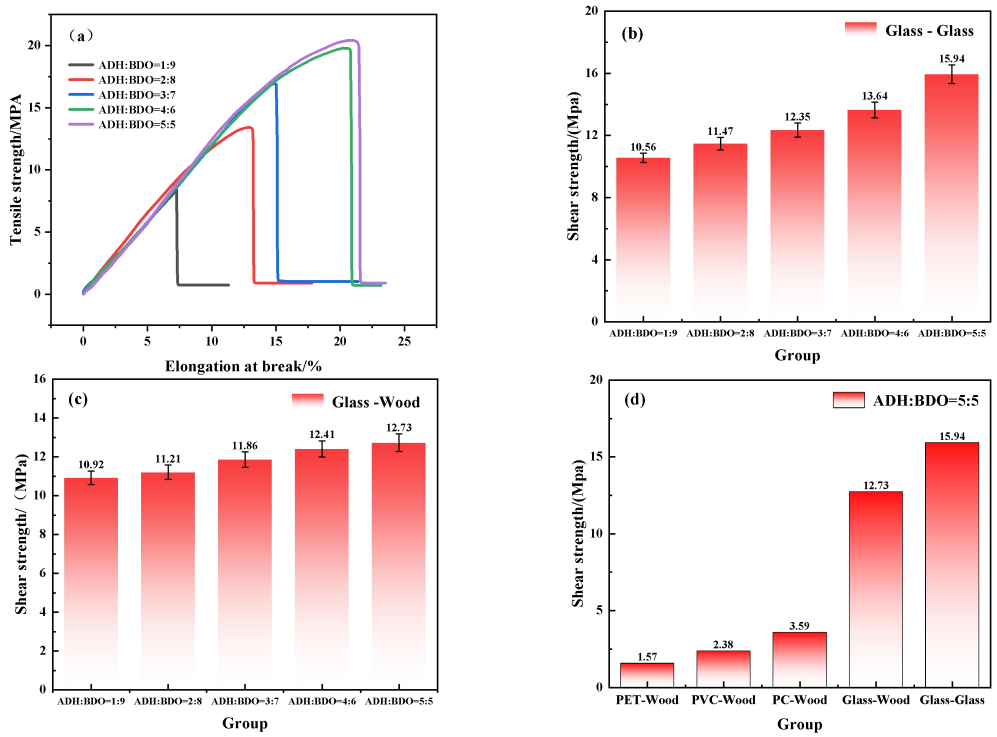


Fig. 4　Mechanical property curves of COPUA with different mole ratios of ADH and BDO: (a) stress-strain curves; (b) shear strength curves for glass-glass substrate; (c) shear strength curves for glass-wood substrate; (d) shear strength curves for different substrates (*n*(ADH):*n*(BDO)=5:5)

2.4　热性能分析

2.4.1　DSC 分析：Fig.5 展示了 5 组不同 ADH 与 BDO 比例的 DSC 曲线。DSC 测试表明，随着 ADH 在扩链剂中比例提升，COPUA 胶黏剂的玻璃化转变温度呈现显著增长趋势。当 ADH:BDO 从 1:9 增至 5:5 时，Tg 从 121.33 ℃跃升至 147.78 ℃，增幅 21.8%，该现象的核心驱动力在于 ADH 构建的多重氢键网络对分子链段运动的双重限制机制[12]。首先，ADH 衍生的脲键（-NHCONH-）可形成多重氢键，其解离能远高于链段热运动的能量，使得氢键网络有效“冻结”了链段运动，因此 Tg 呈上升趋势[16]；氢键作为物理交联点可显著提升聚合物体系的链段缠结程度，进而提高玻璃化转变温度，这一规律在生物基聚氨酯体系的分子设计中已得到充分验证[12]。其次，随着 ADH 在体系中所占比例的增加，交联密度大幅度增加，多重氢键作为物理交联点，使有效交联密度大大增加，从而有效

限制分子链运动，提高 Tg[13]。

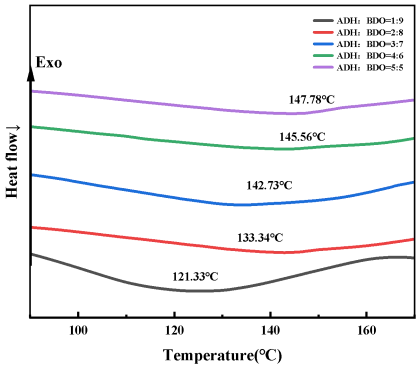


Fig. 5　DSC curves of COPUA with different mole ratios of ADH and BDO

2.4.2　TGA 分析：Fig.6 展示了 5 组不同 ADH 与 BDO 比例的 TG 与 DTG 曲线。TG/DTG 分析表明，ADH 的引入显著提升 COPUA 胶黏剂的热稳定性。当 ADH:BDO 从 1:9 增至 5:5 时,初始分解温度从 290.2 ℃升至 305.2 ℃，最大分解速率温度硬段区从 305.0 ℃移至 320.5 ℃，最大分解速率温度软段区从 415.5 ℃移至 424.6 ℃，此现象源于 ADH 构建的多重氢键网络对分子链分解路径的重构。首先，硬段分解峰对应氨基甲酸酯、脲键及 PETA 交联结构的断裂，ADH:BDO=5:5 时硬段峰温提升 15.5 ℃的核心机制为多重氢键的协同解离，ADH 衍生的脲键（-NHCONH-）形成键能更大的四重氢键，其解离需协同断裂 4 对氢键，显著高于传统双氢键的键能。其次，软段分解峰源于蓖麻油酯键断裂，ADH:BDO=5:5 时软段峰温提升 9.1 ℃的关键在于多重氢键贯穿软（蓖麻油/BDO 链）与硬（ADH/IPDI/PETA）相区，迫使软段分解需破坏氢键锚定点。

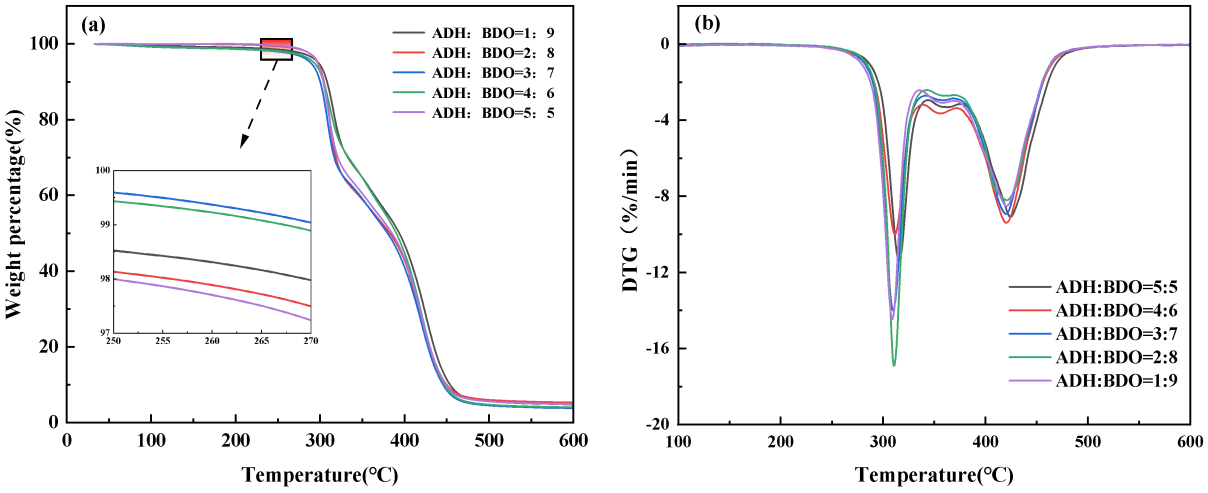


Fig. 6　TG and DTG curves of COPUA with mole ratios of ADH and BDO

2.4.3　DMA 分析：Fig.7 展示了 5 组不同 ADH 与 BDO 比例的 DMA 曲线。动态力学分析（DMA）表明，ADH 的引入显著增强 COPUA 胶黏剂的刚性网络，提高了材料的强度。在 60℃温度下，当 ADH:BDO 比例从 1:9 增至 5:5 时，储能模量（E'）提升至 0.9 GPa，玻璃化转变温度也显著提高，这一刚性强化现象源于 ADH 引入体系后构建的多重氢键网络机制。首先，氢键域对链段运动的限制机制。在玻璃态区域，所有体系由共价键主导，而在玻璃化转变区，ADH:BDO=5:5 的曲线呈现

宽化的趋势，同时四重氢键解离的活化能差异形成能垒分布，迫使链段需逐步突破不同强度氢键束缚。其次，刚性-韧性平衡机制。结合前文的力学性能分析，发现尽管储能模量显著提升，但材料仍保持 22.58%的断裂伸长率，归因于动态氢键的牺牲键作用，外力下氢键优先断裂耗能，延缓共价网络破坏；以及 BDO 柔性间隔链缓冲作用，其亚甲基链提供形变自由度，避免刚性堆积脆化。

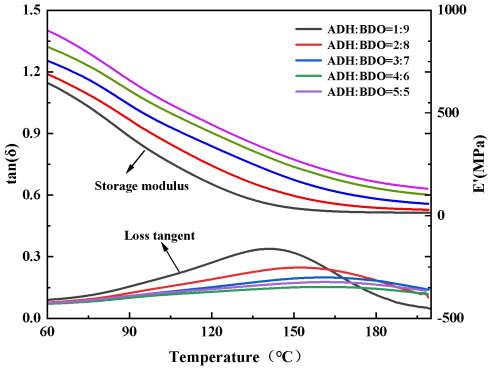


Fig. 7　DMA curves of COPUA with different mole ratios of ADH and BDO

2.5　透过率分析

Fig.8 紫外-可见光谱测试表明，随着 ADH:BDO 比例从 1:9 增至 5:5，COPUA 胶膜在可见光范围内的透过率从 94.37%降至 90.83%，但所有体系均保持>90%的高透明度。这一现象揭示多重氢键网络对光学性能的双重调控作用。首先，ADH 增加导致的透过率降低（ΔT=3.54%）主要源于氢键域尺寸接近可见光波长，并且随着 ADH 在体系中含量的增加，不同种类型氢键密度增加，使得软硬段界面密度增加，相界面折射率增加，透过率下降。其次，尽管存在微散射，体系仍能保持优异透光性，归因于多重氢键的亚微米级有序调控。多重氢键的柔性酰肼链（-NHNH-）形成的折射率渐变层取代传统硬质界面，使反射损失减小，透过率能够维持在 90%以上。

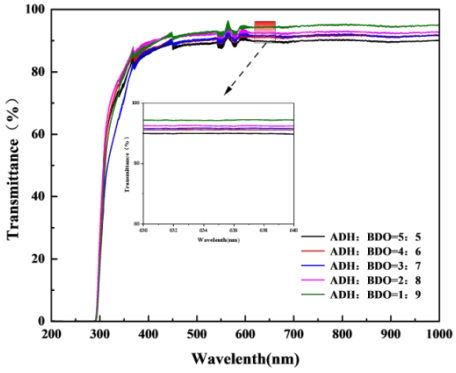


Fig. 8　Transmittance curves of COPUA with different mole ratios of ADH and BDO

2.6　接触角分析

Fig.9 接触角测试表明，随着 ADH:BDO 比例从 1:9 增至 5:5，COPUA 胶液在玻璃基材上的接触角从 44.83°显著降至 32.57°（降幅 27.4%），揭示多重氢键网络对界面润湿性的优化机制。首先，ADH 的酰肼基团（-CONHNH-）形成极性更强的脲键，比传统氨基甲酸酯键极性提高约 40%。这种极性增强直接降低了液体表面张力，根据杨氏方程能显著改善润湿。其次是动态氢键的界面自适应机制，氢键的可逆断裂使分子在基材表面重构取向，形成致密铺展层，使得接触角降低。

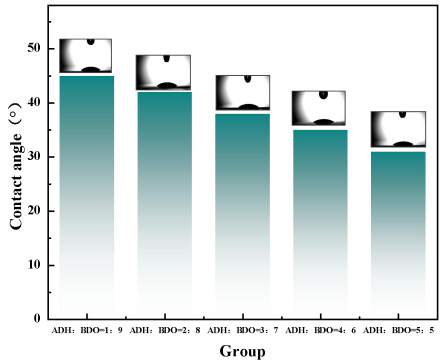


Fig. 9　Contact angle curves of COPUA with different mole ratios of ADH and BDO using glass as substrate

2.7　凝胶含量分析

Fig.10 丙酮萃取实验表明，随着 ADH:BDO 比例从 1:9 增至 5:5，COPUA 固化膜的凝胶含量从 93.88%显著提升至 97.89%（增幅 4.01%）。这一现象源于多重氢键网络对交联结构的多级强化作用。首先，凝胶含量的提升主要归因于 ADH 构建的动态物理交联网络，ADH 衍生的脲键（-NHCONH-）可形成四重氢键，每个键含 4 个氢键位点，较传统氨基甲酸酯双氢键（2 位点）提供双倍交联锚点。其次，四重氢键同时促进化学交联网络完善。因此随着体系中 ADH 含量的增加，COPUA 胶黏剂固化膜的凝胶含量逐渐增加。

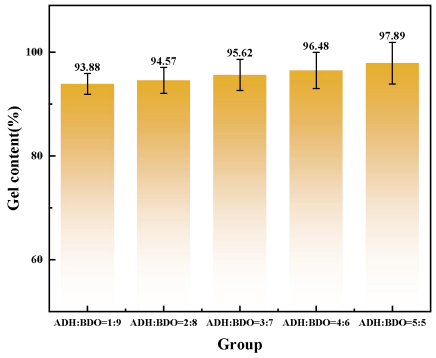


Fig. 10　Gel content curve of 5 groups of COPUA with different mole ratios of ADH and BDO

2.8　粘度分析

Fig.11 粘度实验表明，当活性稀释单体组成为：10%IBOA+10%PETA 时粘度为最优。在 UV 光固化胶粘剂体系中，活性稀释单体是其核心组分之一，兼具物理稀释与化学交联的双重功能。单官能度单体 IBOA 分子量小且链段柔顺，可将高粘度 COPUA 树脂稀释至较低粘度。而多官能度单体 PETA 分子量大且稀释效率低，但可以提高 COPUA 树脂的反应活性和固化效率。因此可通过单官能度单体 IBOA 与多官能度单体 PETA 复配实现粘度与反应活性的平衡。

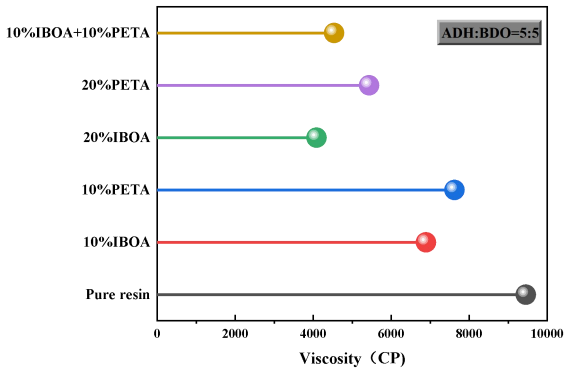


Fig. 11　Viscosity curves of COPUA with 5 different types and contents of active dilution monomers

3　结论

为了提高 UV 固化蓖麻油基聚氨酯胶黏剂的自身内聚强度、改善其热性能，本研究设计将己二酸二酰肼（ADH）作为小分子扩链剂引入蓖麻油基聚氨酯体系中，制备力学性能好、胶接强度高且具有优异热稳定性的 UV 光固化胶黏剂。

结果表明，本研究通过 ADH/BDO 复合扩链策略，在蓖麻油基 UV 固化聚氨酯中成功构建多重氢键网络。实现内聚强度跨越，拉伸强度最大可达 23.48 MPa；并对不同种基材均展现出优异的胶接性能，玻璃/玻璃剪切强度最高可达 15.94 MPa，玻璃/木材剪切强度最高可达 12.73 MPa；同时实现热稳性能突破，Tg 提升至 147.78 ℃，储能模量峰值达到 0.9 GPa 达到刚性结构胶要求，5%失重温度＞305 ℃；凝胶含量 97.89%表明交联网络高度完备，透光率 90%以上可满足光学级应用需求。

本研究将为 UV 光固化胶黏剂的化学改性提供一条新的解决办法，具有广泛的应用价值。

参考文献：

[1] 黄家健, 周闯, 周健, 等. 蓖麻油基 UV 固化聚氨酯丙烯酸酯的合成及固化膜性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(4): 23-29.

Huang J J, Zhou C, Zhou J, et al. Synthesis and properties of castor oil-based UV-curable polyurethane acrylate and its cured film[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(4): 23-29.

[2] Dong C, Xin W, Luo Y. Synthesis and application of a cationic waterborne polyurethane fixative using quaternary ammonium diol as a chain extender[J]. RSC Advances, 2018, 8: 42041-42048.

[3] Park S, Kim H, Yang S B, et al. A polysaccharide-based antibacterial coating with improved durability for clear overlay appliances[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 17714-17721.

[4] 孟林龙, 王朝旭, 林兴, 等. 蓖麻油基水性聚氨酯的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(11): 136-144.

Meng L L, Wang C X, Lin X, et al. Preparation and properties of castor oil-based waterborne polyurethane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(11): 136-144.

[5] Bigham A, Saudi A, Rafienia M, et al. Electrophoretically deposited mesoporous magnesium silicate with ordered

nanopores as an antibiotic-loaded coating on surface-modified titanium[J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 96: 765-775.

[6] Gandini A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology[J]. Green Chemistry, 2011, 13: 1061-1083.

[7] 贾普友, 薄采颖, 胡立红, 等. 生物甘油基和蓖麻油基聚酯增塑剂的研究与应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(11): 175-179.

Jia P Y, Bo C Y, Hu L H, et al. Research and application progress of bio-glycerol-based and castor oil-based polyester plasticizers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(11): 175-179.

[8] Wilbon P A, Chu F, Tang C. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2013, 34: 8-37.

[9] Silva E, Ferreira O, Ramalho P, et al. Eco-friendly non-biocide-release coatings for marine biofouling prevention[J]. Science of the Total Environment, 2019, 650: 2499-2511.

[10] Xia Y, Larock R C. Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications[J]. Green Chemistry, 2010, 12: 1893-1909.

[11] Zhang Y, He X, Ding M, et al. Antibacterial and biocompatible cross-linked waterborne polyurethanes containing gemini quaternary ammonium salts[J]. Biomacromolecules, 2018, 19: 279-287.

[12] 李志勇, 黄宏巍, 李明专, 等. 蓖麻油基预聚物原位反应增韧聚乳酸[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(9): 66-72.

Li Z Y, Huang H W, Li M Z, et al. In-situ reaction toughening of polylactic acid by castor oil-based prepolymer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(9): 66-72.

[13] Madbouly S A, Xia Y, Kessler M R. Rheological behavior of environmentally friendly castor oil-based waterborne polyurethane dispersions[J]. Macromolecules, 2013, 46: 4606-4616.

[14] Xiao Y, Fu X, Zhang Y, et al. Preparation of waterborne polyurethanes based on the organic solvent-free process[J]. Green Chemistry, 2016, 18: 412-416.

[15] Zhang Y, Ge T, Li Y, et al. Anti-fouling and anti-biofilm performance of self-polishing waterborne polyurethane with gemini quaternary ammonium salts[J]. Polymers, 2023, 15: 317.

[16] Liu L, Lu J, Zhang Y, et al. Thermosetting polyurethanes prepared with the aid of a fully bio-based emulsifier with high bio-content, high solid content, and superior mechanical properties[J]. Green Chemistry, 2019, 21: 526-537.

Multiple Hydrogen Bond-Enhanced Castor Oil-Based UV-Curable Polyurethane Adhesive: Synergistic Improvement in Cohesive Strength and Thermal Stability

Long Gao, Xiaotong Zhao, Chengnuo Li, Kunxiang Xu, Bu Gong, Chaoyue Luan, Shuangying Wei

(College of Materials Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150000, China)

ABSTRACT: A high-performance castor oil-based UV-curable polyurethane adhesive was developed by constructing a multiple hydrogen bond network through molecular design. Adipic acid dihydrazide (ADH) and 1, 4-butanediol (BDO) used as composite chain extenders (optimal molar ratio 5:5), reacted with isophorone diisocyanate (IPDI) to synthesize isocyanate-terminated prepolymers. Castor oil was introduced to replace petroleum-based polyols, and the prepolymers were terminated with pentaerythritol triacrylate (PETA). The resin was blended with active diluent and photoinitiator 1173, then cured at 365 nm UV light (irradiation distance 15 cm). Results indicate that when n(ADH)/n(BDO) = 5:5, the tensile strength of the adhesive film reaches 23.48 MPa, with an elongation at break of 22.58%; the bond strength between glass and glass substrates is 15.94 MPa, and between glass and wood substrates is 12.73 MPa; the glass transition temperature (T_g) is increased to 147.78 °C, significantly enhancing thermal stability; simultaneously achieving the highest storage modulus of 0.9 GPa, light transmittance (over 90%), gel content (97.89%), and optimal wettability. This study provides a new strategy for bio-based high-performance adhesives.

Keywords: castor oil-based polyurethane; UV curing; multiple hydrogen bond network; adhesive performance; bio-based materials