http://pmse.scu.edu.cn

铝/聚氯乙烯贴合用反应型聚氨酯热熔胶的制备与性能

刘亦曾，佘静丽，徐 微，李 勇，马宇彤，李盛彪
（华中师范大学 化学学院，湖北 武汉 430079）

摘要：针对用于铝与塑料复合的环氧型胶与溶剂型聚氨酯胶黏剂价格高、固化时间较长、含有有机溶剂及对人体和环境有危害等问题，文中以聚四氢呋喃二醇（PTMG）、聚己二酸己二醇酯二醇（PHA）和4, 4-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）等原料通过无溶剂聚合法合成了一种铝/聚氯乙烯（PVC）贴合用反应型聚氨酯（PUR）热熔胶，调整PHA和PTMG的用量比，使胶黏剂分子结晶和极性随着分子链中酯键数量的变化而变化，实现了胶黏剂粘接性能的最优化。红外光谱表征证明了胶黏剂的成功制备。采用控制变量法确定了θ=80 ℃，t=2 h，R=2，反应物为MDI和n(PHA):n(PTMG)=4:6为制备PUR热熔胶的反应条件与配方，对该配方制备的胶黏剂进行了粘接性能、热稳定性及流变性能分析。结果表明，该胶黏剂的铝/PVC初粘强度为18.6 N/25 mm，终粘强度为49.7 N/25 mm，具有很好的粘接性能；热重曲线表明该胶黏剂的初始分解温度为297 ℃，具有良好的耐热性；流变曲线表明，120 ℃时该胶黏剂的黏度随剪切时间的延长变化较小，在操作时间内（600 s）流变性能稳定，在施胶工艺中具有很好的应用前景。

关键词：反应型聚氨酯；热熔胶；铝；聚氯乙烯；贴合
中图分类号：TQ436$^+$.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）05-0001-09

反应型聚氨酯（PUR）热熔胶因其环保性、安全性及优异的粘接性能，在塑料包装[1,2]、书本装订[3]、电子[4,5]、汽车[6~8]、木工家具[9,10]、纺织[11,12]等多个工业领域得到广泛应用。这种胶黏剂相比传统热熔胶具有低施胶温度、快速固化、强粘接力和良好的耐热、耐溶剂性等优点。在国内外，研究人员在聚氨酯热熔胶的合成、改性和应用方面已取得显著进展。在建筑和汽车行业中，用于铝/塑料复合材料粘接的胶黏剂大多为环氧型，但这种胶黏剂存在价格高、干燥时间长、含有机溶剂而不符合环保趋势等问题。因此，在工业应用中急需一种不含溶剂、没有毒害的环保类胶黏剂。

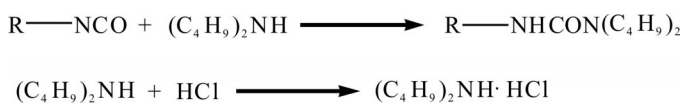
本文深入探讨了聚氨酯热熔胶在金属与塑料粘接中的应用，提出了一种无溶剂、无毒的环保型胶黏剂的设计方案。该反应型聚氨酯热熔胶由无溶剂聚合法制备得到，固含量百分之百，且具有较低的熔融温度，因而适用于热敏感材料如塑料的粘接。该胶黏剂分子中含有极性较大的氨基甲酸酯键和异氰酸酯基团，能与金属表面的极性基团反应形成共价键，从而形成交联点，实现优异的粘接效果[13]。此方案不仅响应了环保需求，还通过改性合成途径增强了聚氨酯热熔胶在极端环境中的耐久性和粘接效果，能进一步拓宽其应用领域，解决了聚氨酯热熔胶在高要求工业环境中成本和性能上的不足。此外，本文还分析了改性后胶黏剂的物理化学性质，确保其在实际应用中的高效性能和环境安全性，这对于推动聚氨酯热熔胶技术的工业化和市场化具有重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚四氢呋喃二醇(PTMG，$\overline{M}_n$=1000)、聚四氢呋喃

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0070
收稿日期：2024-04-17
基金项目：湖北省技术创新专项（重大项目2016ACA166）
通讯联系人：李盛彪，主要从事有机/高分子光电材料、绿色涂料与胶粘剂研究，E-mail: ccnusbli@mail.ccnu.edu.cn



Scheme 1 Dibutylamine titration method for —NCO content determination

二醇(PTMG，$\overline{M}_n$=2000)：韩国PTG；聚丙二醇(PPG，$\overline{M}_n$=1000)、聚丙二醇(PPG，$\overline{M}_n$=2000)：武汉格奥化学技术有限公司；聚己内酯二醇(PCL，$\overline{M}_n$=1000)、聚己内酯二醇(PCL，$\overline{M}_n$=2000)：上海汇化实业有限公司；聚己二酸己二醇酯二醇(PHA)：$\overline{M}_n$=3000，济宁宏明化学试剂有限公司；4, 4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)：$\overline{M}_n$=250，上泰坦科技股份有限公司；六亚甲基二异氰酸酯(HDI，$\overline{M}_n$=168)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI，$\overline{M}_n$=222)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL，分析纯)：上海麦克林生化科技有限公司；盐酸、N, N-二甲基甲酰胺(DMF)：分析纯，国药集团药业股份有限公司；二正丁胺：分析纯，天津市大茂化学试剂厂；溴甲酚绿：分析纯，福晨(天津)化学试剂有限公司；

热重分析仪(TGA)：瑞士Mettler-Toledo；电子万能试验机：深圳三思纵横科技股份有限公司。

1.2 实验过程

原料预处理时，首先称取50.0 g摩尔比为4:6的PHA-3000和PTMG-2000放在三口烧瓶中，然后将搅拌装置与三口烧瓶连接起来，并对其他2个瓶口进行密封，将密封好的三口烧瓶置于120 ℃的油浴锅中加热，瓶中的聚多元醇融化后开启搅拌，并用旋片式真空泵抽真空。在此条件下，减压蒸馏2 h脱水。脱水完成后通入氮气破除真空同时将油浴锅温度设置为80 ℃。

待油浴锅温度降到80 ℃时，在氮气的保护下，加入11.8 g MDI，反应2 h，直至反应结束。

反应结束时先用旋片式真空泵抽真空减压蒸馏脱除产物中的气泡0.5 h，待产物中无气泡时趁热将其倒在锡纸袋中，对锡纸袋进行抽真空处理并密封包装，即得所需产物。

1.3 测试与表征

1.3.1 异氰酸酯基团(—NCO)含量的测定：PUR热熔胶产品中剩余—NCO的含量对胶黏剂的粘接性能、黏度、固化速度及环境保护等方面有很大的影响，因而对其含量有一定的要求，需要通过相关测试来确定产品中—NCO的含量。

本文采用传统的二正丁胺滴定法测量并计算了体系中剩余—NCO含量。测试原理如化学方程式(Scheme 1)所示[14]

1.3.2 化学结构分析：利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR，美国Bruker公司)对产物进行表征，根据图谱上相关官能团的峰位置来确定制备的产物是PUR热熔胶。将样品胶溶解在二氯甲烷溶液中，将其涂覆在溴化钾片上，待溶剂挥发后将其放在仪器中进行测量。扫描次数为16次。

1.3.3 热稳定性分析：称取5~7 mg样品于坩埚中，在氮气氛围中，以10 ℃/min的速度，测试样品在40~600 ℃区间内的失重率，分析产品的热稳定性。

1.3.4 熔融黏度测试：按照标准HG/T3660-1999进行测定。根据预测的样品黏度，选择合适的转子，然后将足量胶黏剂置于120 ℃的烘箱中进行加热熔融，并保持此条件30 min，随后迅速将熔融的样品放到温度为120 ℃的LVDV-1T型旋转黏度计(上海方瑞仪器有限公司)套筒中。样品的添加量与转子上的页面标志位(转子杆上的凹槽或凸线)保持平齐，样品在套筒中保持10 min，待温度稳定后测定熔融黏度。

1.3.5 开放时间测试：将样品胶、涂胶器和基材放置在恒温箱中加热到一定的温度，趁热将胶黏剂涂布在基材表面，厚约0.1 mm，用秒表计时器记录胶黏剂从涂布到表面不具有黏性的时间，即为该胶黏剂的开放时间。

1.3.6 拉伸强度测试：按照国标GB/T 1040-2006进行测试。首先将熔融好的样品胶倒入按照国标制成的材质为聚四氟乙烯的哑铃型模具中，待固化后将其脱模。然后将制备的样条在拉力机上以100 mm/min的速度进行测试。

1.3.7 剥离强度测试：按照国标GB/T 2791-1995进行测试。首先将被粘接对象裁剪成大小为200 mm×25 mm的样条，然后将制备的样品胶涂布于被粘对象表面使其与基材粘接，在室温静置固化一段时间。将固化后的样条以100 mm/min的速度进行

180°剥离。初粘强度和终粘强度测试的静止固化时间分别为24 h和36 h。

1.3.8 流变性能测试:采用椎板温控流变仪测定。根据预先估计的胶黏剂的黏度范围选择合适的转子并安装在椎板温控流变仪(上海尼润智能科技有限公司)上,然后将椎板温控流变仪升温至实验所需温度,选择实验所需的控制程序。待温度升高到设定温度时,将适量的样品胶涂布于转子和底板之间(以样品正好充满上下板间的空间为最佳量),点击开始,即可得到不同控制程序下的黏度变化曲线。

2　结果与讨论

2.1　反应温度的确定

本文以原料配比为n(PTMG):n(MDI)=2:1,反应时间为3 h,采用控制变量法比较了在60 ℃,65 ℃,70 ℃,75 ℃,80 ℃,85 ℃,90 ℃和100 ℃不同温度下反应,体系中剩余—NCO与理论—NCO含量的差异,进而确定了反应的最佳温度,其结果如Fig.1所示。

由Fig.1可知,反应温度为60~80 ℃时,随着温度的升高,反应速率加快,各个基团碰撞的机率加大,进而消耗了体系中的—NCO,在曲线中表现为快速下降的趋势。当反应温度大于90 ℃时,温度较高,—NCO彼此之间碰撞几率变大,发生自聚等副反应[15],使含量快速下降,偏离了理论值,使测试结果偏低。因此最终选择了t=80 ℃作为本文的反应温度。

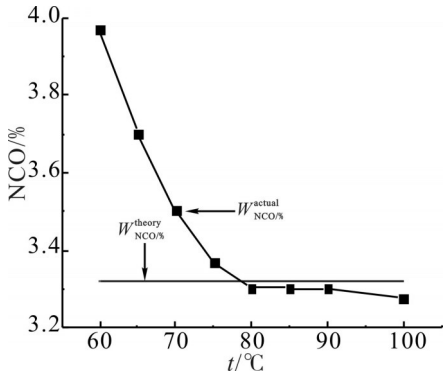


Fig. 1　Temperature-remaining -NCO content in the reaction system curve

2.2　反应时间的确定

本文以物料配比为n(PTMG):n(MDI)=2:1,t=80 ℃的条件下,探讨了该反应在不同反应时间(1 h,1.5 h,2 h,2.5 h和3 h)时体系中剩余—NCO的含量。通过比对实际剩余—NCO与理论—NCO含量的差异,来确定反应的最佳时间。反应时间对反应的影响如Fig.2所示。

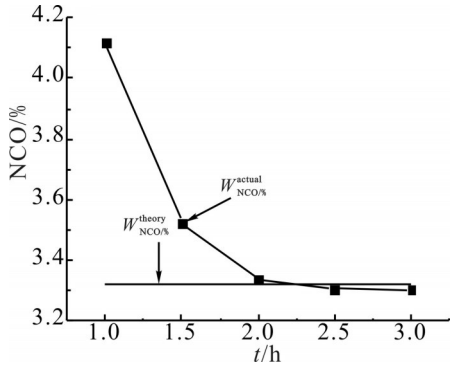


Fig. 2　Time-NCO content in the reaction system curve

由Fig.2可知,在1.5 h内,体系黏度相对较小,反应物单体扩散速率较快,碰撞机率较大,反应剧烈,异氰酸酯基含量下降较快。当反应时间在2 h时,剩余—NCO含量与理论值相近,结束反应。当反应时间大于2 h时,体系中剩余—NCO的含量低于理论值,这可能是因为随着时间的延长,—NCO发生了自聚等副反应,导致测试结果偏低。因此选择t=2 h作为本文的反应时间。

2.3　红外光谱分析

确定了t=80 ℃,t=2 h的反应条件后,制备了以原料配料比为n(PTMG):n(MDI)=2:1的聚氨酯预聚体,并用红外光谱对其进行表征,结果显示在Fig.3中。

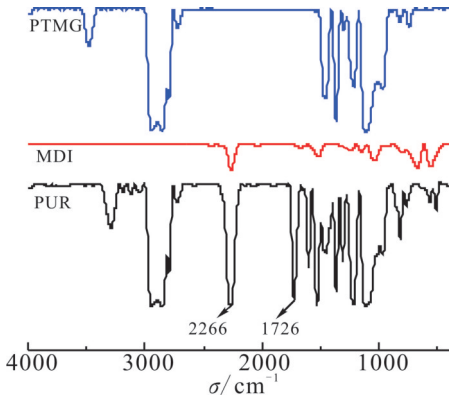


Fig. 3　Infrared spectra of PUR hot melt adhesive

Fig.3为PTMG,MDI和PUR热熔胶的红外对比图。由图可知,PUR热熔胶的红外曲线在2266 cm^{-1}处有与MDI相同的吸收峰,此吸收峰为—NCO的特征吸收峰;3302 cm^{-1}处为—N—H的伸缩振动吸收峰,1530 cm^{-1}处为—N—H的面内弯曲振动吸收峰,

1726 cm^{-1}处为羰基的特征吸收峰，这3个峰是氨基甲酸酯键的特征吸收峰；表明该反应合成了分子中含有氨基甲酸酯键且以异氰酸酯基团封端的聚氨酯预聚体。

2.4 异氰酸酯对PUR热熔胶性能的影响

异氰酸酯是制备聚氨酯材料不可或缺的原料之一，其在PUR热熔胶中做分子链的硬段。异氰酸酯的分子结构、官能度及反应活性对胶黏剂的储存稳定性、力学性能及开放时间等都有极为重要的影响。本文在n(OH):n(NCO)=2:1，n(PHA):n(PTMG)=4:6为原料配比，t=2 h，t=80 ℃的条件下，探讨了MDI，HDI及IPDI对PUR热熔胶性能的影响，其结果如Tab.1所示。

由Tab.1可知，由MDI型和HDI型异氰酸酯制备的PUR胶黏剂其开放时间比IPDI型短，这可能是由于前2种异氰酸酯分子的骨架结构较为对称，制备的胶黏剂硬链段结构紧凑，可形成大量氢键，使得该胶黏剂的结晶性提高，故而开放时间短。另外，与HDI相比，含有苯环的MDI的反应活性更高，在与聚多元醇进行本体聚合制备胶黏剂时不需要加入催化剂；同时，由于MDI型异氰酸酯含有苯环，其分子链刚性较强，合成的胶黏剂分子内聚能更大，制备的胶黏剂表现出优良的粘接强度和耐热性能。而且与HDI相比，MDI价格更为便宜。综合以上几种因素，由MDI型异氰酸酯制备的PUR胶黏剂综合性能更好，故而本文将MDI作为后续反应的异氰酸酯组分。

2.5 *R*值对PUR热熔胶性能的影响

在合成聚氨酯胶黏剂时，反应物料n_{-NCO}和n_{-OH}之比称为异氰酸酯指数，用符号R表示，即R= n_{-NCO}:n_{-OH}。R值的大小对聚氨酯胶黏剂的开放时间、熔融黏度、储存稳定性及粘接强度等性能都有一定的影响。本文在n(PHA):n(PTMG)=4:6，t=80 ℃，t=2 h的条件下，探讨了R值对PUR热熔胶性能的影响。其实验结果如Tab.2所示。

由Tab.2可知，R值的增大，会使聚氨酯胶黏剂的开放时间不断延长，熔融黏度不断减小，这是因为R值的增大，使合成的胶黏剂相对分子质量减小，分子链之间缠绕减少，熔融黏度降低，体系中胶黏剂的分子链段更易迁移，从而引起开放时间的延长。而R值的增大，使胶黏剂的粘接强度先增大后减小，造成这一现象的原因是：在一定范围内，随着R值的增大，胶黏剂分子中剩余异氰酸酯基团的含量不断增大，在其湿固化阶段生成的交联网络结构越多，内聚强度越大，从而使粘接强度提高；当R值大于2时，会有未反应完的异氰酸酯小分子存在，这些游离的小分子在约束聚合物链段迁移的同时也会在湿固化阶段产生较多的二氧化碳气体，使胶层中出现气泡，粘接强度下降。体系中剩余异氰酸酯基团含

Tab. 1 Effect of diisocyanate on the properties of PUR hot melt adhesive

Type	Bonding strength /(N·(25 mm)$^{-1}$)	Melt viscosity at 120 ℃ /(mPa·s)	Opening hours/s	Is the response needed? Add catalyst
MDI	49.7 ± 0.8	2392.9 ± 75.1	180	no
HDI	40.5 ± 0.8	2257.2 ± 60.6	220	yes
IPDI	37.0 ± 0.9	1986.0 ± 65.7	280	yes

Tab. 2 Influence of R on the performance of PUR hot melt adhesive

R	Bonding strength/(N·(25 mm)$^{-1}$)	Melt viscosity at 120 ℃/(mPa·s)	Opening hours/s
1.4	28.1 ± 1.4	10618.7 ± 443.3	60
1.6	34.9 ± 0.9	7439.7 ± 193.4	100
1.8	42.8 ± 1.1	3239.5 ± 103.3	150
2.0	49.7 ± 0.8	2392.9 ± 75.1	180
2.2	35.8 ± 0.8	2388.6 ± 56.6	350
2.4	27.5 ± 1.5	1527.8 ± 59.7	430

Tab. 3 Effect of PHA and PTMG compound ratio on the properties of PUR hot melt adhesive

Sample name	Opening hours/s	Melt viscosity at 120 ℃ /(mPa·s)	Wettability	Initial bonding strength /(N·(25 mm)$^{-1}$)	Final adhesive strength/(N·(25 mm)$^{-1}$)
R190	3995.2 ± 142.1	Good	21.6 ± 0.8	38.8 ± 0.8	
R2	110	3242.7 ± 106.8	Good	19.2 ± 0.9	40.3 ± 0.7
R3	155	3187.7 ± 93.5	Good	18.7 ± 1.1	45.6 ± 0.7
R4	180	2392.9 ± 75.1	Excellent	18.6 ± 0.9	49.7 ± 0.8
R5	270	2174.5 ± 73.8	Excellent	15.3 ± 1.3	36.3 ± 1.2

量的增大,在一定程度上也增加了储存的困难。综合考虑胶黏剂的开放时间、熔融黏度、粘接强度和储存稳定性这几方面的因素,选择 R=2 为本文的异氰酸酯指数。

2.6 PHA 和 PTMG 复配比对 PUR 热熔胶性能的影响

聚醚型聚氨酯类胶黏剂中含有的醚键极性较小,易于旋转,表现出结晶性较小、开放时间较长、固化较慢、柔韧性较好、耐水解性较强、粘接强度较低等特点,聚酯型聚氨酯类胶黏剂中含有的酯键极性较大而表现出截然相反的特性,因此将2种多元醇进行复配,可能会制备出综合性能优异的胶黏剂。

PTMG-2000 分子链的规整性相对较好,具有一定的结晶度,由其合成的聚氨酯胶黏剂具有较好的粘接强度,因而将其定为本文所用的聚醚多元醇;PHA-3000 是由己二酸和己二醇这2个含有偶数碳原子的小分子物质通过酯化反应合成的分子中含有酯键且结构较为对称的物质,所以该二元醇具有较高的结晶性和较快的结晶速率,由其合成的聚氨酯胶黏剂具有较短的开放时间和较好的粘接强度,因而将其定为本文所用的聚酯多元醇。将这2种多元醇进行复配,探究了在配料比为 $n_{\text{聚多元醇}}$: n_{MDI} = 2:1,t=2 h,t=80 ℃的条件下,PHA-3000 和 PTMG-2000 二元醇复配比对胶黏剂性能的影响,其结果如 Tab.3 所示。

Tab.3 中 R1~R5 分别对应 n_{PHA} : n_{PTMG} = 7 : 3,6 : 4,5 : 5,4 : 6 和 3 : 7。由表可知,n_{PHA} : n_{PTMG} 复配比增大,熔融黏度增大,制备的 PUR 热熔胶的终粘强度表现出先增大后减小的变化趋势。这是因为 PHA 含量增加使胶黏剂的酯键比例提高,分子间氢键和极性增强,结晶性和内聚力上升,初期提高了终粘强度。然而,过高的结晶性导致材料脆性增加,柔韧性下降,易发生裂纹或断裂,降低了粘接强度。同时,过多的 PHA 会导致相分离,影响微观结构的均匀性和力学性能。因此,存在一个最佳复配比例,在此比例下,胶黏剂的内聚力和柔性平衡,使终粘强度达到最高,超出该比例后强度下降。由此,可以通过调节聚酯多元醇和聚醚多元醇的复配比来制备开放时间适宜,粘接强度较高的胶黏剂。随后将样品 R1~R5 制成长 75 mm,厚 2 mm,窄部分宽 5 mm,标线距 40 mm 的哑铃型样条,测试了其力学性能,结果如 Fig.4 和 Fig.5 所示。

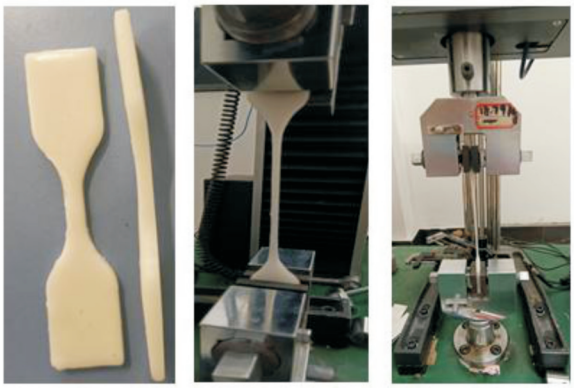


Fig. 4 Dumbbell spline tensile performance test pictures

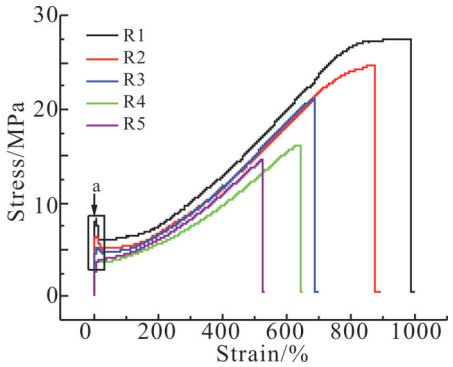


Fig. 5 Sample R1~R5 stress-strain curve diagram

由Fig.5可知，由不同n_{PHA}∶n_{PTMG}合成的PUR热熔胶进行拉伸性能实验测试时，其应力-应变曲线图的趋势大致表现出2个阶段：在第1阶段（原点到a点），哑铃型样条被均匀拉长，应力与应变呈直线关系，此时若撤去样条上的拉伸载荷，样条可恢复原状，此阶段样条发生了弹性形变。在第2阶段（a点到断裂），哑铃型样条窄部分被拉长，横截面积变小，应力与应变不再呈直线关系，而是应力缓慢增大，应变急剧增大，直到样条被拉断，此阶段样条发生了不可恢复型形变。

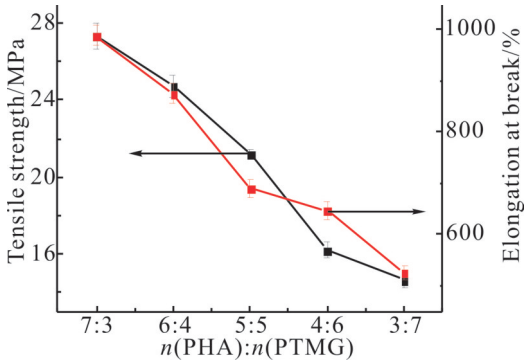


Fig. 6 Tensile strength-elongation at break curve of samples R1~R5

由Fig.6可知，n_{PHA}∶n_{PTMG}复配比的增大，提高了胶黏剂的拉伸强度，这是因为随着胶黏剂中PHA-3000含量的增大，相对分子质量和酯键含量增大，由于酯键极性较大，分子的结晶性较强，导致其内聚能变大，制备的胶黏剂内聚强度更高，从而表现出拉伸强度的增大。虽然PTMG通常会增加柔韧性，但其较低的相对分子质量和较小的分子间作用力可能导致整体结构强度不足。当PTMG比例增大时，胶黏剂的结晶度降低，聚氨酯链段之间的氢键和分子间作用力减弱，导致分子链的相对滑动增加，使得材料受力时容易发生永久变形和断裂，导致拉伸强度和断裂伸长率同时下降。因此，尽管PTMG增加了柔韧性，但在此配比范围内，胶黏剂的整体力学性能反而降低。

2.7 PUR热熔胶的热稳定性分析

探索了PUR热熔胶的制备条件、合成原料和配比之后，本文在t=80 ℃，t=2 h的条件下，将异氰酸酯指数R=2，反应物料为n_{PHA}∶n_{PTMG}=4:6和MDI制备的聚氨酯胶黏剂进行了热稳定性能分析，其分析结果如Fig.7所示。

由Fig.7可知，在297 ℃之前，样品质量基本保持不变，到297 ℃时，失重率仅为1%，此为样品热分解的第1阶段，该阶段的特点是随着温度的升高，胶样质量基本保持不变，具有很好的热稳定性。在第2阶段时，随着温度的升高，样品失重率不断增大，在383 ℃时失重率达到20%，但此阶段分解速率较缓慢。随着温度继续升高，样品的失重速率不断增大，当温度为556 ℃时，样品失重率达到95%，此为样品热失重的第3阶段。当温度超过556 ℃后其失重率为95%保持不变，样品的热失重过程基本结束。由此TG曲线图，可以发现在t=80 ℃，t=2 h，R=2，反应物料n_{PHA}∶n_{PTMG}=4:6和MDI制备的PUR热熔胶初始分解温度为297 ℃，具有良好的热稳定性。该胶黏剂的DTG曲线如Fig.8所示。

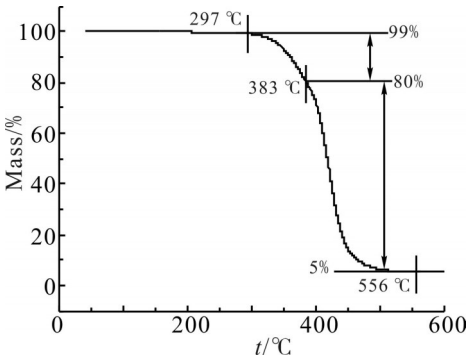


Fig. 7 TG curve of PUR hot melt adhesive

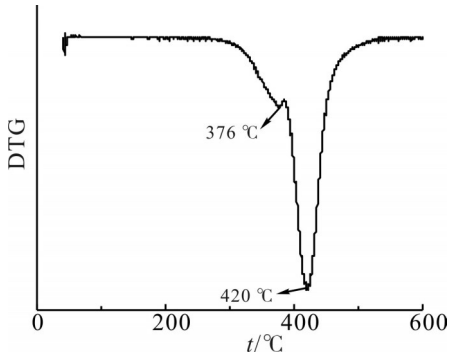


Fig. 8 DTG curve of PUR hot melt adhesive

由Fig.8可知，该配方制备的PUR热熔胶的DTG曲线有2个峰，其中第1个峰的峰面积较小，对应的分解温度为376 ℃，第2个峰的面积相对较大，对应的分解温度为420 ℃。其中第1个峰可能为胶黏剂分子中硬链段的分解，第2个峰可能为软链段多元醇的分解[16]。

2.8 PUR热熔胶的流变性能分析

流变学研究的是物质熔体的流动特性。在θ=80 ℃，t=2 h的实验条件下，将异氰酸酯指数R=2，反

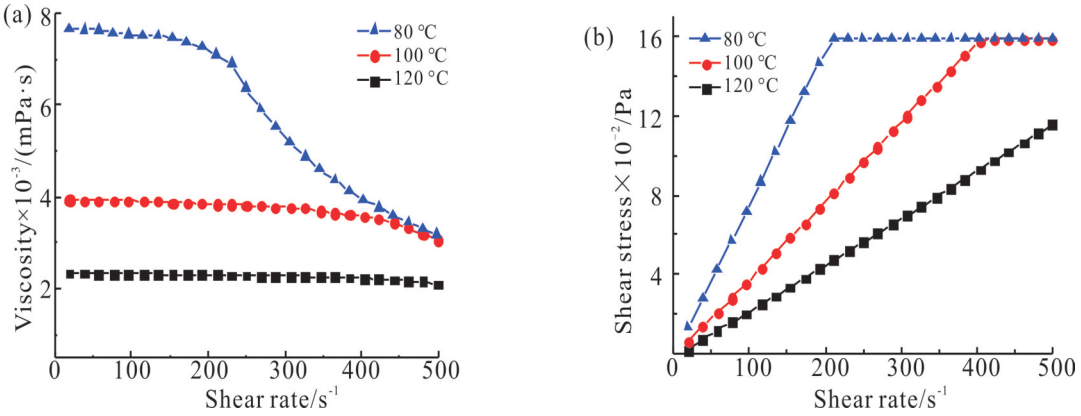


Fig. 9 Flow scanning curves of PUR hot melt adhesive at different temperatures: (a) shear rate-viscosity curves; (b) shear rate-shear stress curves

应物料 n_{PHA} : n_{PTMG} =4:6 和 MDI 制备的聚氨酯胶黏剂进行了流变性能的测试，其测试结果如 Fig.9 和 Fig.10 所示。

Fig.9 显示了不同温度时 PUR 热熔胶的流动扫描曲线。由图可知，在 120 ℃时，剪切速率增大，胶黏剂的剪切应力增大，黏度基本保持不变。原因在于温度较高时，分子内能较大，彼此之间的相互作用力较小，黏度主要受温度影响，与剪切速率关系不大，所以黏度不会随剪切速率的变化而变化。100 ℃和 80 ℃条件下，在剪切速率较小时，剪切应力随剪切速率的变化与 120 ℃时相同，但黏度略微减小。这是因为温度较低，黏度的大小主要受剪切速率的影响，在剪切速率较大时，分子链在剪切下被分散开，彼此之间的缠绕变小，宏观上表现为黏度减小。但是超过一定的剪切速率时，剪切应力随剪切速率的增大保持不变，黏度不断减小。这是因为椎板温控流变仪的扭矩达到 100%，超过测量范围，造成实验误差。

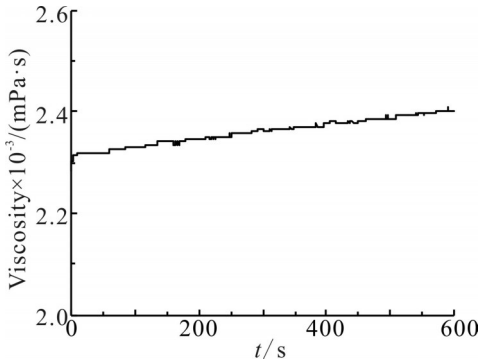


Fig. 10 Oscillation time scan curve of PUR hot melt adhesive

由 Fig.9 可知，同一种胶黏剂在不同温度时（80 ℃，100 ℃和 120 ℃）其黏度大小也不相同，温度越高，黏度越小。这是因为在较高的温度下，分子被赋予较高的内能，运动加快，分子之间的间隔变大，进而使彼此之间的相互作用力减小，宏观上表现为黏度的降低。

Fig.10 显示的是温度为 120 ℃、剪切速率为 307.2 s^{-1} 的实验条件下，PUR 热熔胶的黏度随时间（600 s）的变化曲线。由 Fig.10 可知，在 600 s 内，该胶黏剂的黏度基本维持在 2350 mPa·s 左右，在一定的操作时间内，其流变性能稳定，因而在施胶工艺中具有很好的应用价值。

3　结论

本文介绍了一种无溶剂的环保型聚氨酯热熔胶（PUR）的制备方法，这种胶黏剂具备热熔和反应胶的施胶便捷、快速固化、高粘接强度和良好耐溶剂性、耐热性等优点，适用于金属与塑料的贴合等多种工业应用场合。通过控制变量法，确定了最佳反应条件（80 ℃，2 h）和原料选择及配比（PHA-3000 与 PTMG-2000 按 4:6 配比，异氰酸酯指数 R=2），显著提升了胶黏剂的综合性能。此研究不仅优化了 PUR 热熔胶开放时间、熔融黏度、粘接强度及储存稳定性等各方面的性能，还为环保胶黏剂的工业应用提供了科学依据和技术路线，尤其在可持续原材料的探索和成本控制方面展示了进一步的发展潜力。未来研究将致力于探讨填料对胶粘剂性能的影响以达到降

本增效的目的，并寻找可替代的生物质原材料以满足特定需求，推动技术创新和市场竞争力的提升，促进聚氨酯热熔胶的广泛应用和可持续发展。

参考文献：

[1] 张丽. 软包装用聚氨酯胶粘剂发展态势分析[J]. 化学工业, 2016, 34(4): 24-27.
Zhang L. Analysis of the development trend of polyurethane adhesives for flexible packaging[J]. Chemical Industry, 2016, 34 (4): 24-27.

[2] Kaiser K M A. Recycling of multilayer packaging using a reversible cross-linking adhesive[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: e49230.

[3] 杜郢. 书籍装订用单组分聚氨酯热熔胶的研究[J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(1): 19-21.
Du Y. Study on the one-component polyurethane hot melt adhesive for bookbinding[J]. China Adhesives, 2005, 14(1): 19-21.

[4] Salimi S, Babra T S, Dines G S, *et al*. Composite polyurethane adhesives that debond-on-demand by hysteresis heating in an oscillating magnetic field[J]. European Polymer Journal, 2019, 121: 109264.

[5] Kim S M, Jeon H, Shin S H, *et al*. Superior toughness and fast self-healing at room temperature engineered by transparent elastomers[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1705145.

[6] Faneco T M S, Campilho R D S G, Silva F J G, *et al.* Strength and fracture characterization of a novel polyurethane adhesive for the automotive industry[J]. Journal of Testing and Evaluation, 2017, 45: 398-407.

[7] Ruan M M, Luan H C, Wang G Y, *et al.* Bio-polyols synthesized from bio-based 1, 3-propanediol and applications on polyurethane reactive hot melt adhesives[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 128: 436-444.

[8] Boutar Y, Naimi S, Mezlini S, *et al.* Characterization of aluminium one-component polyurethane adhesive joints as a function of bond thickness for the automotive industry: fracture analysis and behavior[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2017, 177: 45-60.

[9] Gadhave R V, Kasbe P S, Mahanwar P A, *et al*. Synthesis and characterization of lignin-polyurethane based wood adhesive[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2019, 95: 102427.

[10] Maminski M L, Wieclaw-Midor A M, Parzuchowski P G. The effect of silica-filler on polyurethane adhesives based on renewable resource for wood bonding[J]. Polymers, 2020, 12: 2177.

[11] Blasco M P C, Liminana M A P, Silvestre C R, *et al.* Sustainable reactive polyurethane hot melt adhesives based on vegetable polyols for footwear industry[J]. Polymers, 2022, 14: 284.

[12] Gomez-Lopez A, Panchireddy S, Grignard B, *et al*. Poly (hydroxyurethane) adhesives and coatings: state-of-the-art and future directions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9: 9541-9562.

[13] 郎书玲, 李爱先. 新型环保型金属-塑料复合板材用胶粘剂的研制[J]. 化学与粘合, 2002(5): 215-216.
Lang S L, Li A X. Development of an eco-friendly adhesive for metal-plastic composite sheets[J]. Chemistry and Adhesion, 2002 (5): 215-216.

[14] 张子文. 线型/超支化反应型聚氨酯热熔胶的合成及性能研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2020.
Zhang Z W. Synthesis and properties of linear/hyperbranched reaction-type polyurethane hot-melt adhesives[D]. Wuhan: Central China Normal University, 2020.

[15] 唐燕飞. 不同二异氰酸酯的反应性研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2013.
Tang Y F. Study on the reactivity of different diisocyanates[D]. Hefei: Anhui Jianzhu University, 2013.

[16] Kultys A, Rogulska M, Gluchowska H. The effect of soft-segment structure on the properties of novel thermoplastic polyurethane elastomers based on an unconventional chain extender[J]. Polymer International, 2011, 60: 652-659.

Preparation and Properties of Reactive Polyurethane Hot Melt Adhesive for Aluminum/Polyvinyl Chloride Bonding

Yizeng Liu, Jingli She, Wei Xu, Yong Li, Yutong Ma, Shengbiao Li
(*College of Chemistry, Central China Normal University (CCNU), Wuhan 430079, China*)

ABSTRACT: Aiming at the problems of epoxy adhesives and solvent-based polyurethane adhesives used for composites of aluminum and plastics, such as high price, long curing time, containing organic solvents, and being harmful to the human body and environment. In this paper, a kind of reactive polyurethane (PUR) hot melt adhesive for aluminum/PVC bonding was synthesized by solventless polymerization using polytetrahydrofuranediol (PTMG), polyhexadiol adipate(PHA) and 4, 4-diphenylmethane diisocyanate (MDI). By adjusting the dosage ratio of PHA and PTMG, the molecular crystallization and polarity of the adhesive change with the change of the number of ester bonds in the molecular chain, so as to achieve the optimization of adhesive bonding performance. The successful preparation of the adhesive was proved by infrared spectrum characterization. Control variable method was used to determine θ=80 ℃, t=2 h, R=2, and the reactants were MDI and n(PHA):n(PTMG) =4:6 as reaction conditions and formulations for preparing PUR hot melt adhesive. The bonding properties, thermal stability and rheological properties of the adhesive prepared by the formula were analyzed. The results show that the initial adhesive strength of the adhesive is 18.6 N/25 mm, and the final adhesive strength is 49.7 N/25 mm, which have good bonding properties. The thermogravimetric curve shows that the initial decomposition temperature of the adhesive is 297 ℃, and it has good heat resistance. The rheological curve shows that the viscosity of the adhesive changes little with the extension of shear time at 120 ℃, and the rheological property is stable during the operation time (600 s), which has a good application prospect in the sizing process.

Keywords: reactive polyurethane; hot melt adhesive; aluminum; polyvinyl chloride; bonding