

# PCL 多元醇在聚乳酸热熔胶合成上的应用

周行贵<sup>2</sup>、湛露<sup>1</sup>、陈锐<sup>1</sup>、杨义许<sup>2</sup>

(孝感市易生新材料有限公司<sup>1</sup>, 深圳光华伟业股份有限公司<sup>2</sup>)

**摘要:** 研究了 PCL 多元醇在聚乳酸热熔胶合成上的应用, 发现 PCL 多元醇可替代聚乙烯蜡作为粘度调节剂使用, 并且还能起到增塑的作用, 用该法制备得到的热熔胶具有良好的可生物降解性能, 并且还可以用于绿色快递包装盒上, 通过对配方上的调整, 最终得到综合性能优良的包装盒用生物降解聚乳酸热熔胶配方, 其配方: PLA 20 份; PCL400C 5 份; 松香树脂 15 份; PCL205L 5 份; 碳酸钙 5 份; 抗氧化剂 1010 0.04 份。熔融粘度 3820CPs/180°C, 软化点 121.6°C, 剥离强度可达 6.25N/mm, 粘接性能良好, 生物降解率可达 70% 以上。

**关键词:** 多元醇 生物降解 聚乳酸 热熔胶

热熔胶是以热塑性树脂或弹性体等高分子聚合物为基料, 添加增黏剂、粘度调节剂、增塑剂、抗氧化剂、填料等, 经熔融混合而成的固体状胶黏剂<sup>[1]</sup>。通常是在熔融状态下进行施胶, 而在室温条件下迅速冷却固化并完成粘接。

热熔胶虽然不含溶剂, 对环境无污染, 但热熔胶组分中的基体树脂均为高分子化合物, 它们在自然环境中降解缓慢甚至难以降解, 随着热熔胶的使用日益广泛, 它们对环境日积月累的影响也不可忽视<sup>[2]</sup>。近年来, 为了解决该问题, 国内外相继开发了各种生物降解热熔胶<sup>[3-5]</sup>, 主要是采用聚乳酸 (PLA)、聚羟基脂肪酸酯 (PHA)、聚碳酸亚丙酯 (PPC)、聚丁二酸丁二醇酯 (PBS)、聚对苯二甲酸己二酸丁二醇酯 (PBAT) 等聚酯类聚合物或者天然高分子化合物等可生物降解材料作为基体树脂, 辅以适当增黏剂、粘度调节剂、增塑剂、抗氧化剂、填料等成分组成, 其中聚乳酸型研究最多。

加之近年来, 电子商务的快速发展, 带动了快递业的发展, 从而带动了包装的发展, 每件商品都离不开包装, 尤其是邮寄过程中包装的发展, 如促进销售的内包装, 物流过程的运输包装等。我国人口基数大, 产品的消耗巨大, 因此包装的需求量也是十分巨大的, 据《21 世纪经济报道》中指出, 淘宝网和天猫网平均每天的包裹量已超过 800 万件, 占整个中国快递行业包裹总量的近六成, 而这些包装盒都离不开热熔胶的使用。另外根据国家邮政局日前发布的《中国快递领域绿色包装发展现状及趋势报告》显示, 2019 年中国快递业务量将突破 600 亿件, 其中至少消耗了 99.22 亿个包装箱, 对于热熔胶的消耗量也达到了 27.03 万吨, 销售额达到了 50.56 亿元。

PCL 多元醇的制备都是以  $\epsilon$ -己内酯 (CL) 为原料, 通过添加催化剂从而引发其开环聚合, 可以通过控制起始剂的添加量和种类从而合成得到不同性能的 PCL 多元醇<sup>[6]</sup>。PCL 多元醇属于聚酯类多元醇, 主要应用于聚氨酯行业<sup>[7-9]</sup>, 也有部分用于反应型热熔胶行业。本文主要研究了 PCL 多元醇在聚乳酸热熔胶上的应用, 发现可以用 PCL 多元醇替代蜡作为粘度调节剂使用, 并且还能起到增塑的作用, 用该法制备得到的热熔胶具有良好的可生物降解性能, 并且还可以用于绿色快递包装盒上。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

PLA, 深圳光华伟业股份有限公司; PCL400C, 深圳光华伟业股份有限公司; PBS, 日本三菱树脂株式会社; PBAT, 新疆蓝山屯河化工股份有限公司; 松香树脂 (工业品); C5 石油树脂 (工业品); 低分子量聚乙烯蜡 (工业品); PCL205L, 孝感市易生新材料有限公

<sup>2</sup> 作者简介: 周行贵 (1988-), 男, 湖北孝感人, 工程师, 主要从事多元醇合成及下游应用的研究。

<sup>3</sup> 通讯作者: 陈锐。

司; PCL210B, 孝感市易生新材料有限公司; PCL220E, 孝感市易生新材料有限公司; PCL305T, 孝感市易生新材料有限公司; PCL410, 孝感市易生新材料有限公司; 碳酸钙(化学纯, 3000目); 抗氧剂 1010(工业品); 邻苯二甲酸二丁酯(DOTP, 工业品)。

## 1.2 实验仪器

转矩流变仪、天平、套筒式数字旋转粘度计、智能沥青软化点试验器、微机控制电子万能试验机。

## 1.3 配胶工艺

将基体树脂、增粘树脂、粘度调节剂、增塑剂、抗氧化剂及填料等依次加入到转矩流变仪中, 升温至 180℃, 并不断搅拌使之混合均匀, 然后出料冷却即可。

## 1.4 性能测试和表征

### (1) 熔融粘度

按照 HG/T 3660-1999 测定。先将粘度计调平, 取适量样品放入套筒之中, 加热至 180±1℃后并保持 15min(保证试样熔融完毕), 选择合适的转子和转速, 并将转子垂直浸入试样中心部位, 并使液面达到转子液位标线, 开启旋转粘度计, 使指示值在刻度的 15%~95% 范围内, 记录粘度计指针稳定值, 重复测试三次。

### (2) 软化点

按照 GB/T 15332-1994 测定。取一定的试样将其放置于瓷坩埚内加热至完全熔化, 然后迅速将熔化好的试样填满试样环, 冷却后除去多余试样并放好钢球, 再将其放置于钢球定位环上, 开始油浴升温(速率为 5±1℃/min), 直至钢球穿过金属环掉到金属板上, 记录此时的温度, 并重复检测二次, 误差值 < 0.5℃。

### (3) 剥离强度

按照 GB/T 2791-1995 测定。先对试样(试样尺寸: 长 200mm, 宽 25±0.5mm)进行表面处理, 然后将整个试样的宽度进行涂胶, 涂胶的长度为 150mm, 最后胶接被粘试片并压制均匀, 固化完全后测定试样胶粘剂层的平均厚度。将挠性试片未胶接一端分开并对称地夹在上下夹持器中。夹持部位不能滑移, 以保证所施加的拉力均匀地分布在试样的宽度上。开动试验机, 使上下夹持器以 100±10 mm/min 的速率分离。试样剥离长度至少要有 125mm, 记录装置同时绘出剥离负荷曲线。并注意破坏的形式, 即粘附破坏、内聚破坏或被粘物破坏。测试至少 5 组数据, 计算并取平均值。

### (4) 生物降解率

将热熔胶融化后倒入 100mm\*100mm\*2mm 的模具中制成薄片, 称量其起始质量  $m_0$ , 另外称取相同质量的热熔胶进行灰分检测, 灰分质量为  $m_1$ , 然后将制成的薄片进行生物降解和堆肥, 定期一段时间从堆肥中取出, 洗净烘干测其质量  $m_x$ , 计算生物降解率:

$$X_0 = \frac{m_x - m_1}{m_0 - m_1} * 100\%$$

式中:

$X_0$ : 生物降解率;

$m_0$ : 试样起始质量, g;

$m_1$ : 灰分质量, g;

$m_x$ : 堆肥一段时间取出后洗净烘干的质量, g;

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物降解聚乳酸热熔胶正交试验

由表 1 可以看出,随着松香树脂含量的添加量较少时,对剥离强度影响不大,随着加入量的增多,剥离强度先不断增大,最后趋于稳定,主要是由于松香树脂与 PLA 之间形成足够的氢键网络结构,能够降低热熔胶的表面张力,提高胶接面的润湿性和初粘性,使得制备得到的热熔胶具有很强的粘接强度,但是又由于低分子量的聚乙烯蜡作为粘度调节剂,降低了热熔胶的表面张力,形成了较弱的界面层,从而降低了热熔胶的剥离强度,另外 DOTP 能够屏蔽热熔胶中的活性基团,减弱分子间的作用力,从而也降低了热熔胶的剥离强度。

表 1 生物降解聚乳酸热熔胶正交试验

配方	PLA (g)	松香 树脂 (g)	聚乙 烯蜡 (g)	DOTP (g)	1010 (g)	CaCO <sub>3</sub> (g)	熔融粘度 (CPs@180℃)	软化点 (℃)	剥离强度 (N/mm)
1	20	3	2	0	0.04	5	12100	146.6	3.83
2	20	3	5	1	0.04	5	9700	142.9	3.72
3	20	3	7	3	0.04	5	8650	139.4	3.31
4	20	5	2	0	0.04	5	8120	146.4	4.56
5	20	5	5	1	0.04	5	7460	142.5	4.45
6	20	5	7	3	0.04	5	7150	139.1	4.33
7	20	7	2	0	0.04	5	7640	145.7	4.65
8	20	7	5	1	0.04	5	7180	141.8	4.51
9	20	7	7	3	0.04	5	6670	138.6	4.43
10	20	10	2	0	0.04	5	6700	145.2	5.38
11	20	10	5	1	0.04	5	6030	141.1	5.16
12	20	10	7	3	0.04	5	5670	138.2	5.03
13	20	15	2	0	0.04	5	6200	144.3	5.78
14	20	15	5	1	0.04	5	4350	140.8	5.75
15	20	15	7	3	0.04	5	4260	137.9	5.46

## 2.2 粘度调节剂对 PLA 热熔胶的性能影响研究

由表 2 可以看出 PCL 多元醇可以替代聚乙烯蜡作为粘度调节剂使用,其中 PCL205L 制备得到的热熔胶其剥离强度跟聚乙烯蜡制备得到的热熔胶剥离强度相差不大,熔融粘度、软化点要略低,更利于加工,并且随着 PCL 多元醇分子量的增加,熔融粘度、软化点以及剥离强度变化不明显,其中最好的为 PCL205L。

表 2 粘度调节剂对 PLA 热熔胶的性能影响研究

粘度调节剂 型号	PLA (g)	松香 树脂 (g)	DOTP (g)	1010 (g)	CaCO <sub>3</sub> (g)	粘度调 节剂 (g)	熔融粘度 (CPs@180 °C)	软化 点 (°C)	剥离强度 (N/mm)
聚乙烯蜡	20	15	1	0.04	5	5	4350	140.8	5.75
PCL205L	20	15	1	0.04	5	5	4210	135.7	5.73
PCL210B	20	15	1	0.04	5	5	4250	136.1	5.45
PCL220E	20	15	1	0.04	5	5	4270	136.2	5.34
PCL305T	20	15	1	0.04	5	5	4230	135.8	5.67
PCL410	20	15	1	0.04	5	5	4240	135.9	5.51

## 2.3 PCL 多元醇对改性 PLA 热熔胶的性能影响研究

由表 3 可以看出, 加入 PCL205L 后, 在起到粘度调节剂作用的同时还可插入高聚物分子链之间, 削弱 PLA 与 PCL400C、PBS、PBAT 分子间作用力, 增大高聚物分子链之间的距离和活动空间, 增加高聚物的塑性, 降低其结晶温度以及软化点, 逐渐起到了增塑剂的作用, 在减弱分子间的作用力的同时也降低了热熔胶的剥离强度。

PBS 与 PLA 的极性不同且相容性差, PCL205L 对于二者的增塑效果较差, 仅起到了粘度调节的作用, PBS 降低了 PLA 热熔胶表面的极性, 从而降低了其润湿性, 使得接触角增大, 最终降低了热熔胶的剥离强度。

PBAT 与 PLA 的相容性较差, 随着其含量不断增加, 分散相颗粒尺寸不断增大, 空洞增多增大, 界面更加明显, PCL205L 仅起到粘度调节剂的作用, 无法作为增塑剂起到应有的作用, 导致 PLA 热熔胶的浸润效果差, 粘接性能降低, 从而也降低了热熔胶的剥离强度。

表 3 PCL 多元醇对改性 PLA 热熔胶的性能影响研究

改性方式	PLA (g)	改性 (g)	松香 树脂 (g)	DOT P(g)	1010 (g)	CaC O <sub>3</sub> (g)	PCL2 05L (g)	熔融粘度 (CPs@180°C)	软化 点 (°C)	剥离强度 (N/mm)
PCL400C	20	3	15	1	0.04	5	3	3910	132.4	6.17
	20	5	15	0	0.04	5	5	3820	121.6	6.25
	20	7	15	1	0.04	5	7	3400	119.5	5.45
	20	10	15	0	0.04	5	10	3240	117.9	5.13
PBS	20	3	15	1	0.04	5	3	4290	142.9	5.41
	20	5	15	0	0.04	5	5	4160	142.5	4.98
	20	7	15	1	0.04	5	7	4010	141.7	4.53
	20	10	15	0	0.04	5	10	3950	140.1	4.16
PBAT	20	3	15	1	0.04	5	3	4310	140.7	5.32

20	5	15	0	0.04	5	5	4280	140.2	4.87
20	7	15	1	0.04	5	7	4130	139.1	4.56
20	10	15	0	0.04	5	10	4050	138.5	4.42

#### 2.4 PLA 热熔胶的生物降解性能研究

由表 5 可以看出,不同增粘树脂、粘度调节剂对于制备得到的改性 PLA 热熔胶的性能影响不大,但是从生物降解率来看,差异明显,松香和 PCL205L 体系得到的热熔胶的生物降解率可达 70% 以上。

表 5 PLA 热熔胶的生物降解性能研究

原料种类		配方编号			
		①	②	③	④
基体树脂	PLA	20	20	20	20
	PCL400C	5	5	5	5
增粘树脂	松香树脂	15	—	15	—
	C5 石油树脂	—	15	—	15
粘度调节剂	PCL205L	5	5	—	—
	聚乙烯蜡	—	—	5	5
抗氧化剂	1010	0.04	0.04	0.04	0.04
填料	CaCO <sub>3</sub>	5	5	5	5
熔融粘度 (CPs@180℃)		3820	3900	4020	4000
软化点 (℃)		121.6	122.1	121.7	122.5
剥离强度 (N/mm)		6.25	6.21	6.23	6.22
生物降解率	1 个月	11.10%	10.87%	2.06%	1.42%
	2 个月	19.98%	19.45%	8.82%	8.61%
	3 个月	24.56%	23.92%	9.17%	8.79%
	4 个月	64.56%	64.17%	52.07%	42.34%
	5 个月	70.13%	66.42%	59.55%	53.01%
	6 个月	70.56%	66.66%	59.94%	53.28%

### 3 结论

(1) 基体树脂聚合物本身的特性是影响热熔胶剥离强度的根本因素,加入增粘树脂可以进一步改善热熔胶的剥离强度。

(2) PCL 多元醇可以替代聚乙烯蜡作为粘度调节剂使用, 同时在 PCL400C、PBAT 和 PBS 三种改性 PLA 热熔胶中还能起到增塑剂的作用。其中 PCL400C 的改性效果最佳, 其制备得到的改性 PLA 热熔胶的剥离强度最好, 可达 6.25N/mm。

(3) 根据上述一系列实验得到了用于绿色快递包装盒用热熔胶的最佳配方: PLA 20 份; PCL400C 5 份; 松香树脂 15 份; PCL205L 5 份; 碳酸钙 5 份; 抗氧剂 1010 0.04 份。整体粘接性能良好, 其生物降解率可达 70% 以上。

#### 参考文献:

- 1、马安博, 热熔胶技术的发展及应用[J].化学与黏合, 2018.40 (3) :211-215.
- 2、殷锦捷, 马海云, 王琳. 可生物降解热熔胶粘剂的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2004, 13(4): 42-45.
- 3、范亚平, 朱立华. 聚乳酸基胶粘剂的制备及性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(7): 23-26.
- 4、Iovine Carmine P, et al. Polyactide and starch containing hot met adhesive [P]. US: 5312850, 1994-05-17.
- 5、Viljanmaa M A. Adhesion properties of lactic acid based hot melt adhesives and their storage stability in different packaging applications[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2002(22): 447-457.
- 6、一种聚己内酯多元醇及制备方法, CN 108752570 B.
- 7、赵海鹏, 张焯. 聚酯多元醇的分类及研究进展 [J]. 上海塑料, 2017, 24(4): 15-21.
- 8、任智鑫, 陶绪泉, 董晨洁, 等. 聚酯多元醇研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(4): 51-54.
- 9、任倩茹, 徐垚英, 周祥光. 国内聚酯多元醇研究进展[J]. 合成纤维, 2019, 48(12).