

# 基于形状记忆聚氨酯树脂的易剥离不干胶的研制

## 摘要

本项目主要利用形状记忆聚氨酯材料对不干胶的结构进行改进,通过改变外界的温度,实现不干胶的易剥离甚至自动剥离。在原有的不干胶的结构中,加一层临界记忆温度为 60℃左右的形状记忆聚氨酯制成的薄膜。从而使得新型不干胶能够实现在室温下,保留原有不干胶标签的性质,在 60℃以上时,极易剥离的效果。此外,聚氨酯分子可以与某些分子形成氢键,在很多氢键的共同作用下,薄膜会表现出极大的粘性,因此,我们提出了一种利用形状记忆聚氨酯材料除去物体表面污渍的构想。

**关键词:** 形状记忆, 温度响应, 结构, 高分子

## Abstract

The project reforms the stickers structure through the utilization of shape memory polyurethane material, which lead to the easy even automatic peeling off of the stickers. The method , which is based on the film made of shape memory polyurethane, whose critical memory temperature is about 60 °C, invests the stickers of a special nature of being easily stripped when temperature is higher than 60 °C while retaining the original nature of the stickers at room temperature. In addition, polyurethane molecules with certain molecules can form hydrogen bonds, and the film showed great viscosity under the joint action of many hydrogen bonds . Therefore, we put forward a new method to remove surface stains, based on the utilization of shape memory polyurethane material.

**Key words:** Shape memory, temperature response, structure, high polymer

## 目录

引言 .....	1
1. 背景介绍.....	1
1.1 不干胶概述: .....	1
1.2 形状记忆物质特点的简述: .....	1
1.3 形状记忆高分子材料 (SMP) 按回复原理分类: .....	2
2. 项目设想.....	2
3. 形状记忆高分子材料的选取.....	2
4. 原理及技术方案.....	3
4.1 合成符合条件的聚氨酯高分子并测试.....	3
4.2 制取高分子形状记忆薄膜并测试.....	4
4.3 制得上述结构的不干胶成品并进行测试.....	5
5. 项目特色与创新.....	5
5.1 形状记忆聚氨酯的优势.....	5
5.2 形状记忆聚氨酯用途很广, 但用于胶黏剂方面的研究很却少 .....	5
5.3 成本分析.....	5
6. 优缺点分析.....	6
7. 利用形状记忆高分子除去物体表面污渍的一种新方法的构想 .....	6
参考文献.....	7

# 引言

在日常生活中，我们常用到不干胶制成的产品，自从不干胶出现后，给我们带来了许多便利，但是与此同时，也带来了一些新的问题。比如，当我们想把已经粘贴上的不干胶标签摘取下来的时候，会发现极其困难，而且很难完全将其去除掉，往往会留下很多痕迹。在生活中随处可见因为未能完全清除不干胶留下的痕迹。事实上，不干胶可以被完全的清除掉，其具体方法有很多，比如说：先用刀片或者刮铲将不干胶面材揭掉，再用汽油或者丙酮等溶剂去除残胶，用布沾上汽油或丙酮，擦拭残胶就可以。汽油、丙酮都属于溶解性良好的有机溶剂，可以溶解不干胶，不干胶胶水主要成分是丙烯酸乳胶。但是这类似的方法都应用有机物使不干胶的主要成分溶解的方法，该方法也有一些缺点，首先，刀片或者刮铲有可能破坏被粘接的基体表面结构；其次，汽油丙酮等挥发性有机物易燃、易爆，在使用时有一定的危险性，需小心使用。此外，若所粘贴的表面是高分子材料的涂层，也易溶于汽油、丙酮等有机溶剂，则上述方法将不可行。所以制作一种可以很方便移除掉的不干胶将会有广泛的应用前景。

## 1. 背景介绍

### 1.1 不干胶概述：

不干胶是以纸张、薄膜或布等材料为面料，背面涂有胶粘剂，以涂硅油的保护纸为底纸的一种复合材料。而其性能的优劣主要取决于它的胶黏剂。现有的粘合剂中，存在永久性粘合剂和可剥离的粘合剂。但是资料显示永久性粘合剂与可剥离的粘合剂仅仅是一个相对的概念，永久性粘合剂经过一段时间可以变成可剥离的，可剥离的经过一段时间也可以变成永久的，这与粘合剂的性能，粘贴表面状况，时间的长短与使用环境有很大关系。因此，我们试图对不干胶胶粘剂的结构进行改造，使其完全成为可剥离的。

### 1.2 形状记忆物质特点的简述：

具有形状记忆性的物质就像有生命的东西，当其在成型加工中被塑造成具有某种固有的初始形状的物品后，就对自己所获得的这种初始形状始终保持有终生记忆的特殊功能，即使在某些情况下被迫改变了本来面目，但只要具备了适当的条件，就会迅速恢复到原有的初始形状。这种可逆性的变化可循环往复许多次，甚至几万次。

### 1.3 形状记忆高分子材料（SMP）按回复原理分类：

热感应形状记忆高分子材料：在室温以上变形，并能在室温固定形变且可长期存放，当温度再升至某一特定响应温度时，制件能很快回复初始形状的聚合物。

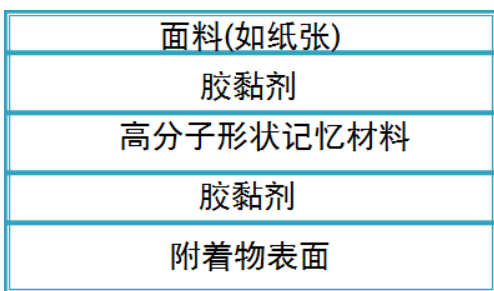
电致感应型形状记忆高分子材料：热致型形状记忆功能高分子与具有导电性能物质（如金属粉末及导电高分子）复合材料。

光致感应型形状记忆高分子材料：将某些特定的光致变色集团（PCG）引入高分子主链或侧链中当受到光照射时，POG 发生光异构化反应，使分子链的状态发生显著变化，材料在宏观上表现为光致形变；光照停止时，PCG 发生可逆的光异构化反应，分子链的状态回复，材料也回复其初始形状。

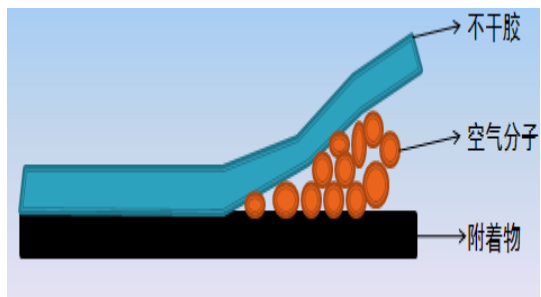
化学感应型形状记忆高分子材料：利用材料周围介质性质的变化来激发材料变形和形状回复。常见的化学感应方式有PH值变化，平衡离子置换，螯合反应，相转变反应和氧化还原反应等。<sup>[1]</sup>

## 2. 项目设想

在原有的不干胶的结构中，加一层高分子形状记忆材料制成的薄膜。形成从上自下依次为：面料（纸张等）——胶黏剂——高分子形状记忆材料薄膜——胶黏剂的结构。这样，当高分子材料薄膜的表面张力大于所要粘贴物体的表面张力时，撕下不干胶 将不会在粘贴物体表面留下胶黏剂。但是，在撕取不干胶的过程中，极有可能仅仅撕下一部分，而其余部分残留在物体表面，达不到使不干胶标签保存完好的要求。如果我们使记忆材料在正常温度下的形状保持与胶黏剂的背衬相平，而在高于正常温度，如 60℃左右时，其会产生变形，这样，它将带动部分胶黏剂自动脱离物体表面，此时，大量的空气分子进入胶黏剂与被粘粘物体表面之间，再去撕取将会变得极为方便。



图一 新型不干胶结构示意图



图二 不干胶剥离示意图

## 3. 形状记忆高分子材料的选取

形状记忆高分子材料按其形状回复原理主要分为热感应 SMP，电致感应型 SMP，光致感应型 SMP，化学感应型 SMP 等几类。综合不干胶在使用时的外

部环境，以及日常生活中改变外部条件的难易程度，我们选择了热感应形状记忆高分子材料，因为其只需要通过温度的改变即可产生形状记忆，改变温度简单，方便，且完全能够满足环境要求。

热感应形状记忆高分子材料也有很多，其主要品种及特点的比较如下表<sup>[1]</sup>：

SMP	交联聚乙 烯	聚醋酸乙 烯酯	聚降冰片 烯	反式 1, 4- 聚异戊二 醇	苯乙烯/丁 二烯共聚 物	聚氨酯
形状记忆 温度/℃	100-130		<150		<120	约 20
形状恢复 温度/℃		对应于熔 融温度	35	67	60-90	-30-60
采用或不 采用原因	形状记忆 温度过高， 不宜加工	形状恢复 温度过高， 易使不干 胶表面物 质发生变 化	加工比较 困难且形 状恢复温 度过低	制备过于 复杂	制备过程 较聚氨酯 复杂	形状恢复 温度符合 要求，加 工过程比 较简单， 且成本很 低

表一 热感应形状记忆高分子材料特点对比

综上，我们选择了形状记忆聚氨酯。

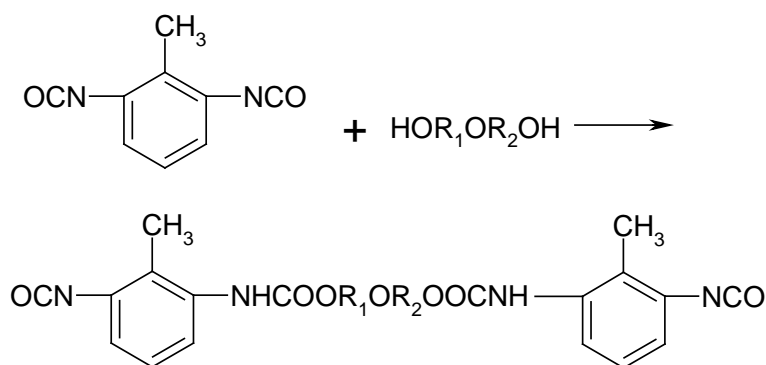
## 4. 原理及技术方案

形状记忆聚氨酯是热塑性高分子材料，它是由具有两种不同玻璃化温度的高分子材料聚合而成的嵌段共聚物。聚合物的三种形态：玻璃态、高弹态和粘流态，只有其处于高弹态时在理论上才具有形状记忆功能；当聚合物处于玻璃态和粘流态时，不可能产生形状记忆功能。<sup>[2, 8]</sup>

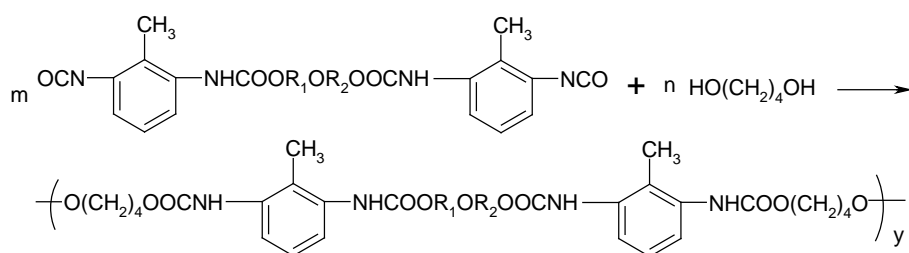
形状记忆聚氨酯各项性能在其玻璃化温度转变区域有很大的变化，由于其玻璃化温度在环境温度内，因此，可以利用这一功能开发出不同的智能型材料，且极具广泛的应用前景。

### 4.1 合成符合条件的聚氨酯高分子并测试

由芳香族的二异氰酸酯（例如，甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、氢化二苯甲烷二异氰酸酯(HMDI)）与具有一定分子量的端羟基聚醚或聚酯在一定催化剂存在下，在一定温度下反应，生成氨基甲酸酯的预聚体；反应式如下：



再用多元醇如丁二醇等扩链后可生成具有嵌段结构的聚氨酯。利用核磁、GPC、红外、紫外等进行结构表征。



这种嵌段聚氨酯分子的软段部分和硬段部分的聚集状态，热行为等是不一样的。其中由线性聚酯或聚醚构成的软段部分的玻璃化温度较低，并具有一定的结晶度，且熔点不高，而作为硬段的氨基甲酸酯链段聚集体由于其分子间存在着氢键，因而具有较高的玻璃化转变温度。由于聚氨酯分子结构的这种异同性，导致分子间的相分离。这种两相结构赋予聚氨酯分子具有形状记忆功能。其中软段的聚酯部分为可逆相，硬段聚集成的微区其物理交联点的作用。通过调节聚氨酯分子中软，硬段组分的种类，含量等，可获得具有不同临界记忆温度的聚氨酯类形状记忆材料。将T<sub>g</sub>设置在室温范围，就可以得到室温形状记忆聚氨酯。<sup>[1-6]</sup>

通过单体的选择和反应条件的优化，合成分子结构可控、形状记忆功能可调的易剥离聚氨酯胶粘剂。<sup>[10]</sup>

测试：利用 GPC，核磁等表征聚合物的平均分子量以及分子量分布。

## 4.2 制取高分子形状记忆薄膜并测试

嵌段共聚物具有良好的溶解性，在常见溶剂中均具有好的溶解性，因此为注膜提供了良好的条件。拟通过旋涂、溶液浇筑等方式得到薄膜，在溶剂条件下进行退火，得到具有温度响应的形状记忆功能的薄膜。

测试：1. 由于我们需要的形状恢复温度在高于室温的 60℃ 左右，所以测试在温度高于 60℃ 时，测试该薄膜的形变量。具体做法如下：仿照记忆合金弯曲变形的测试方法测试形状记忆恢复率  $\eta$ ，即在 60℃ 时弯曲一定角度  $\theta$ ，保持外力，冷却到 10℃ 定型，释放外力，使其形状固定。然后，再把样品快速升温至 60℃，试样最终保持角度  $\theta'$ ，形状记忆恢复率  $\eta = (\theta - \theta') / \theta$ 。<sup>[10]</sup>

2. 再利用差热扫描量热 (DSC) 分析式样的玻璃化转变温度 T<sub>g</sub>。

### 4.3 制得上述结构的不干胶成品并进行测试

利用流延涂布法将胶黏剂涂覆于纸张与高分子薄膜的表面，制得新型不干胶成品。

测试：1. 粘接性能：包括

I 利用拉伸负荷法测试搭接剪切粘接强度

II 利用剥离强度试验机测试 90 度和 180 度剥离强度等

2. 在外界温度为 60℃左右时，不干胶的形变量(具体方法同 4.2 中薄膜型变量的测试)。

## 5. 项目特色与创新

### 5.1 形状记忆聚氨酯的优势

形状记忆高分子和记忆合金相比，具有感应温度低，价廉易加工成型，适应范围广等特点，因此，近年来受到了人们广泛的关注，并在形状记忆聚合物的品种开发，应用方面都取得了很大的进展。形状记忆聚氨酯具有重量轻、成本低、恢复温度便于调整、易着色、形变量大、赋形容易等优点。其中形状记忆聚氨酯具有生产原料广、配方可调性大、形状记忆选择范围宽、恢复温度在室温范围内（25-55℃）等优点，适应于挤压，注射成型，涂层，铸造等成型工艺，能满足较多场合的需要。另外，它还有独特的性能，如良好的透气性（可根据温度来控制）、抗震等性能。<sup>[1, 3, 4, 5]</sup>

### 5.2 形状记忆聚氨酯用途很广，但用于胶黏剂方面的研究很却少

迄今只有报道将形状记忆聚氨酯主要用于冷库、冷罐、管道等部门作绝缘保温保冷材料，高层建筑、航空、汽车等部门做结构材料起保温隔音和轻量化的作用。还有较少的报道关于形状记忆聚氨酯在纺织品中的应用形式既可以进行纺丝以赋予纱线记忆功能，也可以作为织物涂层剂进行织物的功能性涂层，还可以作为整理剂对织物进行功能性整理（形状记忆功能）。<sup>[3-6]</sup>将形状记忆聚氨酯用于胶粘剂方面的研究却很少报道。

### 5.3 成本分析

对比新型不干胶与原有不干胶的结构可发现，新型不干胶在原料上比原有的不干胶多了一层形状记忆聚氨酯薄膜。而形状记忆聚氨酯生产原料广，价廉且易加工成型，生产形状记忆聚氨酯薄膜的成本非常低。<sup>[1]</sup>所以，新型不干胶的成本较原有不干胶的成本虽有提高，但这是极其微小的。

## 6. 优缺点分析

优点：

1. 可方便快速地完全剥离。当制得上述要求的不干胶后，只要使外界的温度在高于 60 度时，不干胶将会记忆剥离，且剥离后不留痕迹。
2. 成本低，易加工，成品经济适用。由于聚氨酯材料的价格低廉，并且其加工成型非常方便，所以必将使得不干胶的成本较低，其成品经济适用。
3. 一定程度上可重复使用，节能环保。因为这种不干胶在被剥离时可以保证它的完整性，并且它具有形状记忆功能，所以它在一定程度上可以重复使用，这将节省许多制作不干胶的原料，节能环保。

缺点：

1. 合成聚氨酯过程有中等毒性。在合成聚氨酯的过程中将用到芳香族的二异氰酸酯，它具有中等毒性，这也将给研发，生产带来一定的困难。

## 7. 利用形状记忆高分子除去物体表面污渍的一种新方法的构想

因为聚氨酯分子中的氢可以与其它某些含有氢键的分子形成氢键，且形成氢键的数目巨大，所以，此时聚氨酯分子制成的材料将具有极大的粘性，可以粘附于某些污渍表面，通过外界温度的改变，是其发生形变，从而带动污渍从附着物表面脱落。因而可以用来除去某些特殊物资表面的污渍。在某些特殊的情况下，此种方法可以达到省时省力省财的效果。比如说，若某些不可触摸的金属表面附着有含有氢的物质（如纤维素类物质），我们可以将形状记忆聚氨酯制成的薄膜贴于金属表面，通过温度改变，使其发生形变，从而带动物质与金属自动分离。

但是，利用这种方法进行除杂可能会使人产生很多疑问，比如说：

1. 并不是所有附着的污渍都含有能与聚氨酯分子形成氢键的基团，那么这种除杂方法还可以使用吗？

可以，我们可以构造氢键，在污渍表面构造能与聚氨酯分子形成氢键的基团，此时，即可利用此种方法除去物质表面的污渍。当然，这种方法操作起来可能会比较麻烦，但是在特殊情况下它将发挥极大的作用。

2. 如果附着物所处的环境温度不在形状记忆聚氨酯的允许温度范围内，是不是此种方法就失效了呢？

不会失效，既然温度响应难以达到目的，我们也可以制作电致感应型，光致感应型或者化学感应型的形状记忆高分子材料，利用同样的方法使得物质表面污渍的除去，我们需要做的只是对应于不同的环境特征，选择不同回复原理的高分子材料即可。

局限性：

1. 对于不同的环境条件，需要选择不同类型的形状记忆高分子材料。
2. 如若附着物本身带有可以与高分子材料形成氢键的基团，利用此种方



法进行除杂的效果将不会很好。

3. 形状记忆聚氨酯材料的成本较低，但是某些其它的形状记忆高分子材料的成本并不见得很低。

4. 在利用此种方法除杂时，可能在当时的外部环境条件下，附着物表面含有的某些基团会与形状记忆高分子材料发生其它的一些反应，影响去污效果或者带入新的污渍。

此种除去物质表面污渍的方法尚未有文献报导过，虽然其有许多局限性，但不失为某些特殊条件下进行去污的好方法。

## 参考文献

- [1] 陈立新等. 功能塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 严冰, 邓剑如. 形状记忆聚氨酯的结构与性能研究 [J]. 化工新型材料, 2003, (11).
- [3] 朱光明. 形状记忆聚合物发展及应用 [J]. 工程塑料与应用, 2002, 30 (8).
- [4] 王璐璐, 余希林. 形状记忆聚氨酯材料研究进展 [J]. 聚氨酯工业, 2008, 23 (6).
- [5] 陈亚东等. 热致形状记忆聚氨酯材料的研究与应用 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39 (14).
- [6] 张 晟等. 热致型形状记忆高分子材料的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24 (8).
- [7] Chung S E, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(4): 2265—2 271.
- [8] 丁雪梅, 胡金莲. 形状记忆聚氨酯与普通聚氨酯的区别 [J]. 纺织学报, 2000, 21 (4)
- [9] 山西省化工研究院编. 《聚氨酯弹性体手册》[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001
- [10] 姜志国等. 硬段含量对热致形状记忆聚氨酯材料记忆性能的影响. [J] 北京化工大学学报, 2003, 3 (1)