

酯溶性聚氨酯及油墨的合成与红外光谱分析

李玉华, 冉 岚, 王正祥

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 采用共缩聚方法合成了聚酯二元醇, 并利用化学分析方法测定了其羟值和酸值。通过二次扩链方法制备了酯溶性聚氨酯, 在此基础上配制了红色聚氨酯油墨, 同时研究了油墨对 BOPP 的附着力与聚氨酯添加质量的关系。利用红外光谱法对聚酯二元醇及聚氨酯进行了定性表征, 并研究了异氰酸酯的反应程度随反应时间的变化规律。

关键词: 聚氨酯; 酯溶性; 油墨; 红外光谱分析

中图分类号: TS802.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2010)02-0028-04

The Research on Synthesis and Infrared Spectrum Analysis of Ester-Soluble Polyurethane Ink Vehicle

Li Yuhua, Ran Lan, Wang Zhengxiang

(Key Laboratory of New Material and Technology for Packaging, Hunan University of Technology,
Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract : The polyester glycol was synthesized by copolycondensation, and the hydroxyl and acid value were determined by the chemical analysis method. Through the secondary chain extender, the ester-soluble polyurethane was obtained, with them the red ink was prepared, the relationship between adhesion of ink on the BOPP and polyurethane addition was studied. The infrared spectrometry was carried on the qualitative attribute to the polyester glycol and the polyurethane, and the responsiveness of isocyanate with the variation of reaction time has been studied.

Key words : polyurethane; ester-soluble; ink; infrared spectrum analysis

0 引言

聚氨酯油墨具有使用简便、性能稳定、附着力强、光泽度优、耐热性好等特点, 能适合各种印刷方式。同时聚氨酯油墨能溶于醇、酯、酮等溶剂或其混合溶剂, 无须依靠毒性很大的苯溶剂, 符合环保要求, 正得到快速发展^[1]。聚氨酯作为油墨连接料, 可分为聚酯型聚氨酯和聚醚型聚氨酯, 由于极性的匹配作用, 其中聚酯型聚氨酯对于非极性基材(如 BOPP, PE, PET 等)具有较好的附着力和粘结强度, 因此, 聚酯型聚氨酯

常作为 BOPP, PE, PET 印刷油墨的连接料^[2]。在聚酯多元醇中, 由于酯基的极性比醚基的大, 因此它形成氢键的能力和分子作用力较醚键强, 用其制备的聚氨酯材料的机械强度和耐油性均较聚醚型更佳。此外酯基比醚基更难被氧化, 所以耐热性较好^[3]。聚酯多元醇以其优异的性能, 越来越受到人们的欢迎。在实验中首先合成了聚酯二元醇, 在此基础上合成了酯溶性聚氨酯, 并利用红外光谱研究了反应程度随反应时间的变化规律。然后以合成的酯溶性聚氨酯为油墨连接料, 与色墨混合, 制备了酯溶性聚酯型聚氨酯油墨, 并

收稿日期: 2009-03-26

基金项目: 湖南省高校创新平台开放基金资助项目(09K091)

作者简介: 李玉华(1984-), 女, 山东龙口人, 湖南工业大学硕士研究生, 主要研究方向为聚氨酯胶粘剂的合成及聚氨酯油墨应用, E-mail: liyuhua1202@163.com

研究了聚氨酯油墨对 BOPP 的附着力。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

己二酸(分析纯), 天津市永大化学试剂开发中心; 对苯二甲酸(分析纯), 长沙分路口塑料化工厂; 1,6-己二醇(分析纯), 上海市和氏璧化工有限公司; 乙二醇(分析纯), 湖南汇虹试剂有限公司; 新戊二醇(分析纯), 长沙市有机试剂厂; 甲苯-2,4-二异氰酸酯(分析纯), TECLAINC. U.S.A; 乙酸乙酯(分析纯), 长沙分路口塑料化工厂; 二月桂酸二丁基锡(分析纯), 上海敏晨化工有限公司; 硫酸(分析纯), 长沙分路口塑料化工厂; 氢氧化钾(分析纯), 湖南汇虹试剂有限公司; 对甲苯磺酸(分析纯), 中国医药(集团)上海化学试剂公司。

1.2 测定方法与仪器

羟值和酸值的测定采用常规的化学分析方法, 具体方法见文献[4]。

聚酯二元醇相对分子质量的测定, 可由测定的羟值和酸值以及官能度计算而得, 计算公式为:

$$M_r = \frac{56.1 \times n \times 1000}{\text{羟值} + \text{酸值}}, \quad (1)$$

式中: M_r 为聚酯二元醇的相对分子质量; 56.1 (g/mol) 为羟值和酸值测定中使用的 KOH 的摩尔质量; n 为官能度值, 对于聚酯二元醇, $n=2$ 。

本文采用红外光谱分析法来分析反应程度随反应时间的变化关系, 其原理是: 在聚氨酯的反应过程中, 随反应时间的增加, 异氰酸酯基团的含量逐渐减少, 然而对于该反应体系, 亚甲基的含量却不发生变化, 在红外光谱的测定中, 亚甲基的吸光度只随涂膜的厚度而发生变化。因此, 在保证膜厚均匀的条件下, 通过对比异氰酸酯基团与亚甲基的红外吸收比率, 可以定量地表示反应进行的程度。具体方法是: 采用溴化钾压片法, 将不同的反应时间段所取的样品均匀涂布于溴化钾片上, 烘干去除溶剂, 然后在红外光谱仪上进行测定, 由仪器本身的分析软件求算亚甲基及异氰酸酯基的特征吸收光谱的吸收强度(吸光度), 并以异氰酸酯的吸光度与亚甲基的吸光度的比率对时间作图, 从而确定反应程度随反应时间的关系。

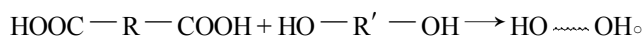
红外光谱测定采用傅立叶变换红外光谱仪, 型号为 Nicolet 380, 美国热电-尼高力仪器公司生产。

1.3 样品的制备

1.3.1 聚酯二元醇的合成

多元酸与多元醇在一定条件下发生缩聚反应, 可生成高分子缩聚物。原料组成与配比不同, 所制得的聚酯多元醇的组成与相对分子质量不同。本文采用二

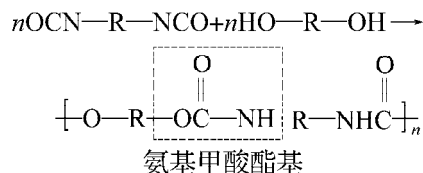
元醇与二元酸为原料, 制备聚酯二元醇。当二元醇与二元酸的摩尔质量比大于 1 时, 所得到的生成物质为羟基封端缩聚物, 反应式如下:



以己二酸与乙二醇为原料, 简述聚酯二元醇的具体制备方法。将 1 mol 己二酸 (146.14 g)、1.24 mol 乙二醇 (77 g) 依次加入玻璃真空反应釜中, 置于恒温油浴锅内, 边搅拌边升温至 120 °C 左右, 直至反应物溶解变成清澈透明的溶液, 再加入一定量的催化剂, 分别于 135~145 °C, 160~190 °C, 230~240 °C 温度, 且在氮气保护下, 反应一定时间, 冷却、出料并密封保存。

1.3.2 酯溶性聚氨酯的合成

二元醇与二异氰酸酯在一定条件下反应生成聚氨酯, 其特征结构为氨基甲酸酯, 反应式如下:



原料组成、配比及反应程度, 决定聚氨酯的相对分子质量及性质。以 1 号树脂和甲苯-2,4-二异氰酸酯为原料, 简述酯溶性聚氨酯的具体制备方法。取 15 g 1 号树脂和 5 g 小分子扩链剂(另行制备), 用 40 mL 乙酸乙酯转入到 250 mL 装有搅拌棒的三口瓶中, 并将三口瓶置于恒温水浴锅内, 边搅拌边升温至 60 °C 左右, 滴加 5~6 滴催化剂, 然后按 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 与 OH 的物质的量之比为 1~1.25, 通过计算准确称取甲苯-2,4-二异氰酸酯的质量, 用 15 mL 乙酸乙酯转入恒压漏斗中, 边搅拌边慢慢滴入三口瓶中, 于 60~65 °C 条件下与 1 号树脂反应 4~6 h, 待反应完全后, 加入一定量的异丙醇, 搅拌均匀, 即得酯溶性聚氨酯。

1.3.3 酯溶性聚氨酯油墨的制备

取一定量的钛白粉和原红(R57), 加入适量聚氨酯油墨连接料 159-x(实验室合成), 树脂质量分数为 7%, 再加入适量溶剂, 放入砂磨机中砂磨(转速 800 r/min), 用细度计测定其细度至符合要求为止, 得到色墨。依次取一定量的色墨, 加入本实验中制备的聚氨酯, 充分搅匀, 然后进一步用超声波分散, 制成红色油墨。所制成的油墨序号与对应的原料配比见表 1。

表 1 油墨原料配比

Table 1 Ratio of ink raw material

添加物质量/g	油墨序号			
	1	2	3	4
色墨	8	8	8	8
聚氨酯溶液	2	4	6	8

注: 聚氨酯溶液的质量分数为 19.5 %。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的物理性质

所制备的聚酯二元醇是无色或浅黄色粘稠液体,可溶于酯类、醇类、酮类等,难溶于水,随着温度的升高,粘度下降。由所测定的酸值和羟值,通过式(1)计算得到聚酯二元醇的相对分子质量为1 600~1 800。所制备的聚氨酯溶于酯(乙酸乙酯)、酮等多种溶剂,涂布后可迅速干燥成膜。

2.2 聚合物的红外光谱分析

2.2.1 聚酯二元醇的红外光谱

聚酯二元醇的红外光谱如图1。图中 $3\,444.78\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为羟基伸缩振动吸收峰, $2\,934.54\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为亚甲基反对称伸缩振动吸收峰, $2\,865.34\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为亚甲基对称伸缩吸收峰, 733.18 cm^{-1} 处的吸收峰为亚甲基面内摇摆吸收峰^[5], $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为酯羰基伸缩振动吸收峰^[6], $1\,167.67\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,078.66\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可归属于C—O—C反对称与对称伸缩振动吸收峰,与醇的C—O振动部分重叠。

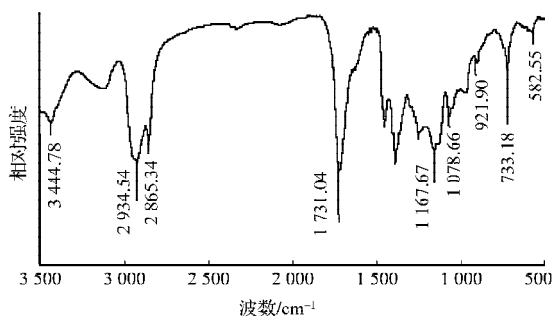


图1 聚酯二元醇的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of Polyester diols

根据聚酯的合成原理及羟值、酸值的测定,结合红外光谱分析,可认为己二酸与乙二醇已反应,合成了聚酯二元醇。

2.2.2 酯溶性聚氨酯的红外光谱

图2为以聚酯二元醇为基体树脂,与二异氰酸酯反应,经二次扩链后得到的聚氨酯样品的红外光谱。

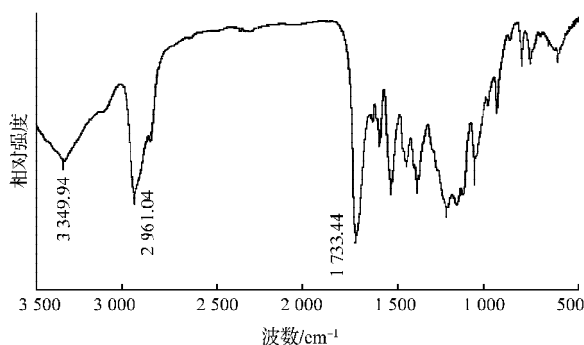


图2 聚氨酯的红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of polyurethane

从图2可见, $3\,349.94\text{ cm}^{-1}$ 处出现强伸缩振动吸收峰,该峰可归属于N—H伸缩振动吸收峰,表明异氰酸酯与羟基发生了反应。 $1\,733.44\text{ cm}^{-1}$ 处为酯羰基伸缩振动吸收峰,来源于聚酯二元醇的酯键及氨基甲酸酯键。 $2\,273.42\text{ cm}^{-1}$ 处无吸收峰,表明异氰酸酯经二次扩链后,异氰酸酯基团已反应完全。

根据聚氨酯的合成原理及红外光谱分析表明,制得的样品为聚氨酯。

2.2.3 反应程度与反应时间的关系

在酯溶性聚氨酯的制备过程中,随着反应时间的延长,反应程度不断发生变化,因此在反应进行过程中,每隔一段时间取出一定的样品,对其进行红外光谱分析。测定了在一定温度和一定催化剂浓度条件下,亚甲基(—CH₂)、异氰酸基(—N=C=O)经历不同反应时间后的吸光度,如表2所示。

表2 吸光度随反应时间的变化关系

Table 2 Absorbance changes with the reaction time

反应时间/h	亚甲基		异氰酸基	
	波数/cm ⁻¹	吸光度/au	波数/cm ⁻¹	吸光度/au
0.5	2 963.21	0.402	2 279.08	0.291
1.0	2 962.87	0.475	2 278.91	0.330
1.5	2 967.29	0.675	2 281.54	0.430
2.0	2 963.37	0.314	2 278.03	0.202
2.5	2 964.51	0.595	2 279.15	0.353
3.0	2 963.98	0.515	2 278.16	0.302
3.5	2 966.35	0.924	2 282.30	0.632
4.0	2 964.44	0.368	2 278.31	0.220

据表2提供的数据,描绘出异氰酸基的消耗速率随反应时间的变化规律,即反应程度随反应时间的变化关系曲线,如图3所示。

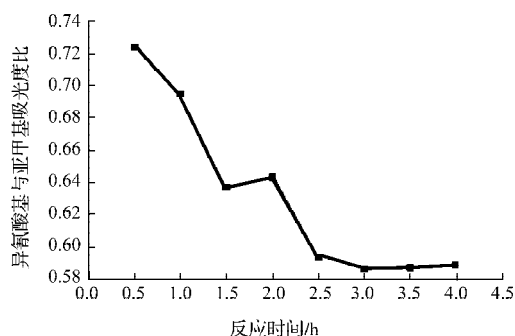


图3 反应程度随反应时间的变化关系

Fig. 3 Response degree changes with the reaction time

从图3可看出,随着反应时间的增加,异氰酸酯与亚甲基吸光度的比值不断下降,这表明异氰酸酯的反应程度不断加大。在0.5~1 h范围内,曲线较陡(即斜率的绝对值较大),表明—N=C=O的消耗速率随时间变化较快;随着反应时间进一步延长,1.5~3 h范围内,曲线坡度明显变小(即斜率的绝对值减小),甚

至基本不变,表明 —N=C=O 的消耗速率随时间变化较小,这可由反应速率随反应物浓度的减小而减小得到解释;3~4 h 范围内,坡度基本没什么变化,这表明异氰酸酯基团已基本反应完全。

传统测定反应程度的方法是采用二正丁胺法^[4],其基本原理为:异氰酸酯基与二正丁胺反应生成脲,过量的胺以盐酸滴定。其测定过程中要用到甲苯等有毒溶剂,而且测试过程较繁琐,持续时间亦较长。而采用红外光谱分析法不仅无需使用有毒溶剂,而且简化了分析程序,缩短了测定工作量,并能进行在线分析,测定结果更具说服力。

2.3 油墨附着力与聚氨酯质量的关系

将油墨涂布于BOPP膜上,测定了油墨的附着力,研究了聚氨酯的加入质量对附着力的影响,如表3。表3中,优代表不掉墨,良代表墨膜撕落面积小于5%,好代表墨膜撕落面积小于10%,差代表墨膜撕落面积大于10%。

表3 油墨附着力与聚氨酯质量的关系
Table 3 Relationship of ink adhesion and quality of polyurethane

项 目	油墨序号			
	1	2	3	4
色墨质量/g	8	8	8	8
聚氨酯质量/g	2	4	6	8
附着力测定	差	好	优	优

由表3可知,当色墨质量为8 g,加入的聚氨酯质量大于6 g,即 $m_{\text{聚氨酯}}:m_{\text{色墨}}\geq 3:4$ 时,所制备的油墨才具有优良的附着力。

3 结论

本文采用共缩聚方法合成了聚酯二元醇,并通过二次扩链的方法制备了酯溶性聚氨酯。利用红外光谱、化学分析法对聚酯二元醇及聚氨酯进行了表征,在此基础上,配制了红色油墨,并得到如下结论:

1) 据测定的羟值及酸值,并通过计算,确定了所得聚酯二元醇的相对分子质量在1 600~1 800。

2) 利用红外光谱对聚酯二元醇样品的分析表明,所得样品在 $3\,444.78\text{ cm}^{-1}$ 处出现羟基伸缩振动的特征官能团,与羟基分析相对应;在 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 处出现酯羰基的特征峰,表明样品为聚酯二元醇。

3) 根据特征官能团的吸光度,利用红外光谱研究了反应程度与反应时间的关系,与传统分析方法比较,该方法简化了分析程序,缩短了测定工作量,并

能进行在线分析,更具说服力。目前,应用红外光谱研究反应程度还较少见文献报道。

4) 酯溶性聚氨酯红色油墨对BOPP膜的附着力大小与添加的酯溶性聚氨酯质量存在一定的关系,只有当 $m_{\text{聚氨酯}}:m_{\text{色墨}}\geq 3:4$ 时,所制备的油墨对BOPP才具有优良的附着力。

参考文献:

- [1] 王 震,杨建军,吴明元,等.聚氨酯油墨的研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2008, 23(1): 5-8.
Wang Zhen, Yang Jianjun, Wu Mingyuan, et al. Advances in Studies on Polyurethanes for Inks[J]. Polyurethane Industry, 2008, 23(1): 5-8.
- [2] 詹中贤,朱长春.油墨行业用聚氨酯胶粘剂的研究[J]. 粘接, 2004, 25(3): 25-27.
Zhan Zhongxian, Zhu Changchun. Study on Polyurethane Adhesive for the Use of Ink Industry[J]. Adhesion in China, 2004, 25(3): 25-27.
- [3] 郑嘉杰,宁 健,王 晓,等.聚醚酯多元醇及其制备方法:中国, 200710013293.7[P]. 2007-08-29.
Zheng Jiajie, Ning Jian, Wang Xiao, et al. The Making of Polyetherester Polyols: China, 200710013293.7[P]. 2007-08-29.
- [4] 虞兆年.涂料工艺(第二分册)[M].增订本.北京:化学工业出版社, 1996: 418-424.
Yu Zhaonian. Coating Process (Second Fascicle)[M]. An Enlarged Revision. Beijing: Chemical Industry Press, 1996: 418-424.
- [5] 王宗明,何欣翔,孙殿卿.实用红外光谱学[M].2版.北京:石油工业出版社, 1990.
Wang Zongming, He Xinxiang, Sun Dianqing. Practical Infrared Spectroscopy[M]. 2nd ed. Beijing: Petroleum Industry Press, 1990.
- [6] 张叔良,易大年,吴天明,等.红外光谱分析与新技术[M].北京:中国医药科技出版社, 1993.
Zhang Shuliang, Yi Danian, Wu Tianming, et al. Infrared Spectroscopy and New Technology[M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 1993.
- [7] 吕新广,王 雷 张元标,等.油墨粘度对凹版印刷特性的影响[J].湖南工业大学学报, 2007, 21(2): 12-13.
Lv Xinguang, Wang Lei, Zhang Yuanbiao, et al. Influence of Ink Viscosity on the Characteristic of Gravure Printing[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2007, 21(2): 12-13.

(责任编辑:李玉珍)