

醇酯型聚氨酯油墨连接料的制备与性能研究

顾丽争, 王正祥

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用聚酯二元醇 PBA 和 PEDA 及自制的扩链剂与甲苯二异氰酸酯进行逐步反应, 制备了醇酯型聚氨酯油墨连接料, 并通过傅里叶红外光谱仪对其进行表征。分析了 PBA 和 PEDA 的质量比对合成的聚氨酯性能的影响。结果表明, 当 PBA 和 PEDA 的质量比为 1:1 时, 所得聚氨酯的固体物质质量分数达 32.74%, 并具有良好的附着力和贮存稳定性。

关键词: 聚氨酯; 油墨连接料; 醇酯型

中图分类号: TS802.3; TQ314.262 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-7100(2011)03-0024-04

Preparation of Ethanol and Ester-Soluble Polyurethane for Ink Binder and Study on Its Property

Gu Lizheng, Wang Zhengxiang

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The ethanol and ester-soluble polyurethane for ink binder was synthesized from polyester glycol (PBA、PEDA) and self-made chain extenders gradually addition react with toluene-2,4-diisocyanate (TDI). The chemical structure of the product was characterized with FTIR. The mass ratio of PBA to PEDA which affects polyurethane property was studied. The results reveal that when the mass ratio of PBA to PEDA is 1, the solid weight is 32.47%, and the polyurethane shows up better adhesion and stability.

Key words: polyurethane; ink binder; ethanol and ester-soluble

0 引言

油墨是由树脂(连接料)、颜(填)料、助剂及溶剂等组分经分散而形成的均匀混合物^[1]。其中, 连接料的作用是把油墨中的固体成分和基材粘接在一起, 其应具有良好的溶解性能, 对颜料要有很好的分散性能, 对基材有良好的附着力^[2]。聚氨酯油墨连接料具有附着牢度好、耐磨性高、柔韧性强、耐水和耐化学品性能好等优点^[1,3], 因而广泛应用于油墨行业的各个领域。

传统的聚氨酯油墨使用的溶剂主要是甲苯、二甲苯、丁酮等沸点较高, 较难挥发的有毒溶剂。甲苯的毒性较强, 长期接触有致癌的可能性; 而丁酮, 不仅残留的气味很浓^[4], 而且有一定的毒性, 也不符合环保的要求。因此, 寻求低沸点、低毒或无毒溶剂成为油墨连接料的研究发展方向^[5]。从油墨目前的发展情况来看, 虽然水性油墨已经商品化, 但是它在性能方面还达不到溶剂型油墨的标准^[6], 因而很难进行大范围推广。酯溶型油墨具有黏附性能好、使用简便、性能稳定、附着力强、光泽度优、耐热性

收稿日期: 2011-01-22

作者简介: 顾丽争(1983-), 女, 河北石家庄人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为高分子材料合成与改性,

E-mail: gulizheng2009@126.com

能好等优点,能达到各种印刷方式的要求,尤其适用于网版印刷、塑料包装和复合薄膜等方面^[7]。

为了制备具有良好综合性能的醇酯型聚氨酯油墨连接料,笔者拟以聚酯多元醇中的聚己二酸-1,4-丁二醇酯(polybutylene adipate, PBA)和聚己二酸-1,3-丙二醇酯(poly diethylene glycol adipate, PEDA)、2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-toluene diisocyanate, TDI)、扩链剂为主要原料进行相关实验。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

TDI,分析纯,深圳市汇元化工有限公司生产;PBA,分析纯,青岛新宇田化工有限公司生产;PEDA,分析纯,青岛新宇田化工有限公司生产;扩链剂,自制;乙酸乙酯,分析纯,天津科密欧化学品有限公司生产;异丙醇,分析纯,天津科密欧化学品有限公司生产;二月桂酸二丁基锡,化学纯,上海山浦化工有限公司生产。

W-O系列恒温水浴锅,上海申顺科技有限公司生产;傅立叶红外光谱仪,Nicolet 380型,美国NICOLET公司生产;压片机,YP-2型,上海齐益电子有限公司生产。

1.2 聚氨酯油墨连接料的制备

首先,取一定量的聚酯多元醇PBA和PEDA并做除水处理,然后将它们以乙酸乙酯为溶剂溶解后转入250 mL的三口烧瓶中,于恒温水浴锅中加热到45~50℃,滴加一定量的TDI,反应0.5 h左右。然后加入催化剂,升温至65~75℃左右,反应4~5 h。再滴加扩链剂,反应2~3 h后结束反应。最后,加入一定量的异丙醇,搅拌至其完全分散后出料,即得聚氨酯油墨连接料。

在本研究中,笔者共制备了4种聚氨酯油墨连接料样品,并根据样品中PBA和PEDA的质量之比设定样品的编号, $m(\text{PBA}):m(\text{PEDA})=0.6:1$ 的样品设为样品A, $m(\text{PBA}):m(\text{PEDA})=1:1$ 的样品设为样品B, $m(\text{PBA}):m(\text{PEDA})=1.5:1$ 的样品设为样品C, $m(\text{PBA}):m(\text{PEDA})=3:1$ 的样品设为样品D,后同。

1.3 仪器与检测方法

利用傅立叶红外光谱仪测定所制得样品的红外光谱,并采用溴化钾压片涂膜法测定。具体操作为:首先将溴化钾研细后在压片机上压制成0.5~0.8 mm的透明薄片,然后在该片上涂布一层样品,在红外箱中干燥后测定其红外光谱。

样品附着力的测定根据GB/T13217.7—1991的要

求进行。具体方法为:首先将经过裁切的塑料薄膜置于平滑软质涂布用垫上,并夹固,取一定量的聚氨酯溶液用线棒涂布器均匀涂布后,在45℃的条件下干燥。然后用胶带覆于涂层上,并压紧,随后以一定的速率进行剥离,对着光照观察掉胶的情况,并计算其面积大小。

样品固含量的测定按照GB/T1725—1979规定的要求测试。具体操作为:取干燥的表面皿,称其质量,称取1.5~2.0 g聚氨酯,并平铺于表面皿中,然后放入烘箱中于70℃条件下干燥0.5 h后取出,冷却至室温称量;再放入烘箱中干燥一段时间后取出,直至2次称量的差值不超过0.01 g,然后经计算得出样品中固体物质的质量分数。

样品溶液的贮存稳定性测定,根据GB/6753.3—1986的要求进行。

2 结果与讨论

2.1 样品的红外光谱

本实验合成的聚氨酯为白色黏稠状液体,能溶解于甲苯、二甲苯、丙酮等溶剂中。

图1所示为采用溴化钾压片涂膜法测定的4种样品的红外光谱。

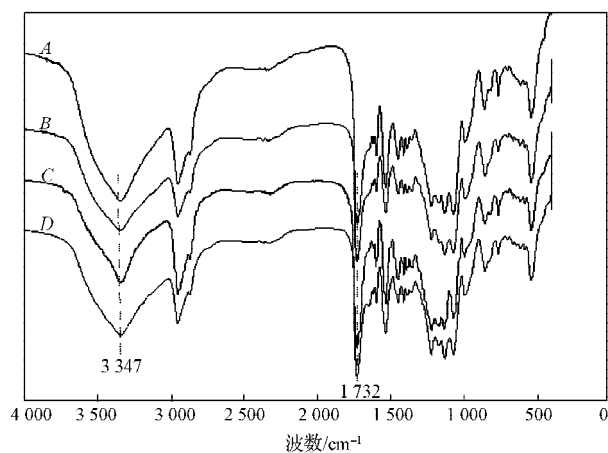


图1 样品的红外光谱图

Fig. 1 The FT-IR spectra of products

从图1中可以看出,A,B,C,D 4种样品的红外光谱图从整体上看比较相似,只是波峰的相对强度略有不同。图中 3347 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于N—H的伸缩振动峰,由此可知异氰酸酯基与羟基发生了反应。 1732 cm^{-1} 处的吸收峰为酯基(—COO)的伸缩振动吸收峰,可归属于聚酯二元醇的酯键及氨基甲酸酯键。异氰酸酯基的特征吸收峰在 1396 cm^{-1} 和 2273 cm^{-1} 处,图中并没有这2个峰,表明异氰酸酯基已完全反应。由红外光谱图分析可知,所制得的样

品为聚氨酯。

2.2 PBA与PDEA的质量比对附着力的影响

实验所得PBA与PPDEA的质量比对附着力的影响情况如表1所示。

表1 PBA与PDEA的质量比对附着力的影响

Table 1 The effect of mass ratio on adhesion of PBA and PDEA

样品	A	B	C	D
附着力	合格	良好	良好	合格

从表1可看出,总体上来说,所制备的4种不同PBA与PDEA质量比的样品的附着力都合格,但当PBA与PEDA的质量之比为1:1和1.5:1时,样品的附着力较其他样品好。

树脂与基材的附着力主要由范德华力和化学键(包括氢键)力决定,其中化学键力的强度要比范德华力强得多。因此,提高树脂与基材的附着力的关键是形成氢键或化学键^{[8]166-169}。聚酯多元醇分子量越小,其单位长度内生成的氨酯键越多,形成的氢键越多,附着力越强。但聚酯多元醇的分子量过低时,很容易出现分子间暴聚的情况,发生凝胶现象;如果分子量过高,则生成的氢键少,并且由于软段较长,易形成规整结构,有结晶取向^[5],而结晶会导致聚酯多元醇的体积收缩,降低其附着力。因此,需将PBA与PDEA按一定的比例进行配比,以使材料达到良好的附着力。由以上分析及实验结果可知,当PBA和PEDA的质量之比为1:1或1.5:1时,样品的附着力较好。

2.3 PBA与PDEA的质量比对固体物质质量分数的影响

因PBA与PDEA 2种物质的不同质量配比所制备的4种聚氨酯样品中,固体物质的质量百分数如表2所示。

表2 PBA与PDEA的质量比对固体物质质量分数的影响

Table 2 The effect of mass ratio on solid weight of PBA and PDEA

样品	A	B	C	D
固体物质质量百分数/%	32.01	32.74	29.53	28.57

从表2中可看出:随着两种物质的质量配比数的增大,固体物质质量百分数先增大后减小。4种不同配比方案中,当 $m(\text{PBA}):m(\text{PEDA})$ 为1.5:1时,样品的固体物质质量百分数最大。

聚氨酯分子是一种由柔性链段(聚酯多元醇)和刚性链段(二异氰酸酯和小分子扩链剂)组成的镶

嵌结构。由于分子中刚性链段的极性较强,相互作用力较大,这就造成刚性链段与柔性链段之间不相容,这种现象叫微相分离。

聚酯多元醇的分子量过高,即软段过长,或硬段物质的量所占分数较高时,都易产生各自的结晶结构^[9]。结晶致使微相分离程度提高,规则的相畴结构约束了分子链的运动,此时硬段中的NH—与软段中的酯羰基形成氢键的机会减小,软硬段的相容性降低,导致固体物质质量百分数降低^[10]。

若聚酯多元醇中的固体物质质量百分数偏低,则会增加产品的包装和运输费用,但是当其较高时,则会引起反应过程的不稳定,黏度较高,出现“爬杆”现象,甚至会出现凝胶现象^[11]。因此,应该使高低分子量的2种聚酯二元醇共混。参照表2中的实验数据,当PBA和PEDA的质量之比为1.5:1时,固体物质质量百分数最大。

2.4 溶剂选择及其对配置溶液贮存稳定性的影响

聚合物在良溶剂中黏度低,流动性好,利于涂布,得到的涂膜平整光滑,光泽性好。因此,在制备溶液时,应选择聚合物的良溶剂。由于聚氨酯的溶解度参数(δ)在 $10.0(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ 左右,乙酸乙酯为 $9.1(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$,异丙醇为 $13.5(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ 。根据相似相容原理,仅用乙酸乙酯或异丙醇为溶剂都不行,只有乙酸乙酯与异丙醇按一定比例混合才能形成聚氨酯的良溶剂。

混合溶剂溶解参数的计算方法为^{[8]22-23,108-110}:

$$\delta_{\text{混}} = \delta_1\varphi_1 + \delta_2\varphi_2,$$

式中:

δ_1, δ_2 分别表示2种纯溶剂的溶度参数;

φ_1, φ_2 分别表示2种纯溶剂的体积分数。

根据如上公式计算,可得到乙酸乙酯与异丙醇的体积比约为4:1。

将PBA和PEDA按不同的质量配比制备的聚氨酯溶解于乙酸乙酯与异丙醇的混合溶剂中,根据GB/T 6753.3—1986的要求对涂料的稳定性能进行测试。测试结果表明,各配比溶液的外观均为乳白色,储存稳定性能较好,但相较而言,当 $m(\text{PBA}):m(\text{PEDA})$ 为1:1时,溶液的稳定性能最佳。

3 结论

通过聚酯二元醇PBA与PEDA按一定的质量比复配与甲苯二异氰酸酯反应,反应达理论值时,加扩链剂制备聚氨酯油墨连接料。通过实验与分析,可得如下结论:

1)由各样品的红外光谱图及分析可知,合成产物均为聚氨酯;

2)当PBA与PEDA的质量比为1:1时。所得的产物溶于4:1的乙酸乙酯与异丙醇的混合溶剂中,其固体物质质量百分数为32.74%,附着力及贮存稳定性等综合性能最优。

参考文献:

- [1] 刘凯. 聚氨酯材料在油墨工业中的应用[J]. 聚氨酯工业, 1994(2): 3-4.
Liu Kai. Polyurethane Materials in Printing Ink Industry Application[J]. Polyurethane Industry, 1994(2): 3-4.
- [2] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯胶粘剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 315-316.
Li Shaoxiong, Liu Yijun. Polyurethane Adhesive[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 315-316.
- [3] 李玉华, 冉岚, 王正祥. 酯溶性聚氨酯及油墨的合成与红外光谱分析[J]. 包装学报, 2010, 2(2): 28-31.
Li Yuhua, Ran Lan, Wang Zhengxiang. The Research on Synthesis and Infrared Spectrum Analysis of Ester-Soluble Polyurethane Ink Vehicle[J]. Packaging Journal, 2010, 2(2): 28-31.
- [4] 陈明标. 油墨用醇溶型聚氨酯树脂的制备及其结构与性能研究[D]. 广州: 中山大学, 2008: 3-5.
Chen Mingbiao. Preparation of Ethanol-Soluble Polyurethane Resin and Study on Its Structure and Property[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2008: 3-5.
- [5] 牛杰峰, 唐亚夫, 詹中贤. 醇酯型聚氨酯油墨连接料的研制[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 14(6): 5-6.
Niu Jiefeng, Tang Yafu, Zhan Zhongxian. Preparation of Ethanol and Ester-Soluble Polyurethane for Ink Binder[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2008, 14(6): 5-6.
- [6] 李海芹. 醇溶型聚氨酯脲树脂的制备及其结构与性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006: 1.
Li Haiqin. Preparation of Ethanol-Soluble Polyurethane Urea Resin and Study on Its Structure and Property[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2006: 1.
- [7] 詹中贤, 朱长春. 油墨连接料用聚氨酯胶粘剂的研制[J]. 聚氨酯工业, 2003, 18(4): 4-6.
Zhan Zhongxian, Zhu Changchun. Preparation of A Polyurethane Adhesive for Ink Conjugation[J]. Polyurethane Industry, 2003, 18(4): 4-6.
- [8] 洪啸吟, 冯汉保. 涂料化学[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
Hong Xiaoyin, Feng Hanbao. Coating Chemical[M]. Beijing: Science Press, 1997.
- [9] 陕西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 6-7, 136-142.
Shanxi Chemical Research Institute. Polyurethane Elastomer Manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 6-7, 136-142.
- [10] 孔丽芬, 林华玉, 梁晔, 等. 高固含量水性聚氨酯合成进展[J]. 化学与粘合, 2007, 29(6): 423-427.
Kong Lifen, Lin Huayu, Liang Hui, et al. Progress in Synthesis of High Solid Content Water-Borne Polyurethane [J]. Chemistry and Adhesion, 2007, 29(6): 423-427.
- [11] 冉岚, 王正祥, 李玉华. 聚酯型聚氨酯油墨连接料的合成及性能研究[J]. 聚氨酯, 2010(3): 64-66.
Ran Lan, Wang Zhengxiang, Li Yuhua. Synthesis and Properties Study on Polyester-Polyurethane for Ink Binder [J]. Polyurethane, 2010(3): 64-66.

(责任编辑: 廖友媛)