

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2016.01.004

UV固化水性聚氨酯基油墨的制备

王正祥¹, 李运华¹, 邓 琪¹, 肖细梅¹, 陈 洪²

(1. 湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007;

2. 中南林业科技大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410004)

摘 要: 将季戊四醇三丙烯酸酯引入聚氨酯预聚体的末端, 制备了新型可UV固化的水性聚氨酯树脂, 并以其为连接料, 制备了UV固化水性凹印油墨, 研究了DMPA质量分数对UV固化水性聚氨酯乳液性能的影响及UV固化水性凹印油墨的性能。结果表明, 随着DMPA质量分数的增加, 乳液的颜色由乳白不透明逐渐转变为半透明泛蓝光, 稳定性能增强, 粒径不断减小, 固含量随之增加, 综合考虑, 确定适宜的DMPA质量分数为6.25%; 制得的UV固化水性凹印油墨符合国家标准的水性烟包凹印油墨的性能要求, 基本能够满足实际使用过程中印刷适性的要求。

关键词: UV固化; 水性聚氨酯; UV固化水性凹印油墨; DMPA

中图分类号: TS802.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2016)01-0020-05

The Preparation of Ink Based on UV-Curable Waterborne Polyurethane

WANG Zhengxiang¹, LI Yunhua¹, DENG Qi¹, XIAO Ximei¹, CHEN Hong²

(1. Key Laboratory of Packaging New Material and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract : A series of newly ultraviolet curable waterborne polyurethane resins was successfully synthesized by incorporating the pentaerythritol triacrylate into its terminal chain. Then it was used as binder to prepare UV-curable waterborne gravure ink. The effects of different contents of DMPA on properties of emulsions and the printability of UV-curable waterborne gravure ink were investigated. The results suggested that with the increase in DMPA mass fraction, the color of the emulsion was gradually transformed from milky opaque to translucent with pan-blue light, and the storage stability of the emulsions was improved. In the meanwhile, the particle size became smaller and its solid content was higher. All these factors considered, the optimal mass fraction of DMPA was 6.25%. The prepared UV-curable waterborne gravure printing ink was in conformity with national standards and could basically meet the printing requirements in the actual use of the process.

Key words: UV-curable ; waterborne polyurethane ; UV-curable waterborne gravure inks ; DMPA

收稿日期: 2015-11-05

基金项目: 湖南工业大学研究生创新基金资助项目 (CX2015B560)

作者简介: 王正祥 (1963-), 男, 湖南安化人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事高分子合成与改性方面的教学与研究,
E-mail: wangzhengxiang@163.com

通信作者: 陈 洪 (1966-), 男, 江西乐安人, 中南林业科技大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事新能源材料和材料表面工程方面的教学与研究, E-mail: chenpapers@163.com

0 引言

随着人们环保意识的日益增强,水性油墨受到越来越多的关注。传统溶剂型油墨中的有机溶剂占油墨总量的30%~50%^[1],因此,传统溶剂型油墨在使用过程中会挥发大量的溶剂,给人们的身体健康及环境带来极大的危害。与传统溶剂型油墨相比,水性油墨具有安全环保、无毒无害、不燃不爆、几乎不含挥发性有机物(volatile organic compounds, VOC)等优点,因此,开发低污染甚至无污染的符合环保要求的水性油墨成为油墨研究的重要方向^[2]。水性油墨由颜料、连结料及助剂等组成,其中,亲水性的树脂连接料具有至关重要的作用,而树脂的亲水性则一般需在分子结构中引入羧基、羟基、氨基等亲水性基团。因此,作为油墨“心脏”的树脂连接料,其技术创新直接决定了油墨技术的革新^[3-4]。

近年来,UV固化水性聚氨酯技术成为涂料研究的重点之一^[5-7],其结合了UV固化技术和水性聚氨酯技术两者的优势,不仅环保,而且具有固化速度快、节省能源、涂膜性能优良等优点。该技术采用水代替传统的活性稀释剂作为溶剂,降低了油墨的黏度,使其能较好地应用于喷涂体系;同时,在聚氨酯分子中引入可UV固化的双键结构,在固化时使其具有交联结构,提高了材料的综合性能^[8-13]。徐克文等^[14]通过接枝法,制备了经丙烯酸改性的水性聚氨酯乳液,该乳液在甲基丙烯酸甲酯含量增加后,黏度降低,胶膜硬度增大,耐水性增强。乳液黏度随着二羟甲基丙酸(dimethylol propionic acid, DMPA)含量的增加而增加,但膜的耐水性能变差。Hamid Yeganeh等^[15]采用2,3-环氧-1-丙醇、六亚甲基二异氰酸酯(hexamethylene diisocyanate, HDI)、聚乙二醇(poly(ethylene glycol), PEG)、聚己内酯(poly(ϵ -caprolactone), PCL)为主要原料,合成了一系列水性聚氨酯,并研究发现,经采用PEG和PCL制备出的环氧树脂改性的水性聚氨酯具有优异的降解率和机械性能。林旭峰等^[16]合成了一种可UV固化水性超支化聚氨酯树脂,该树脂黏度较低,稳定性能较好,粒径分布均匀,膜固化速度快,耐水性能及热稳定性优异,可作为优异的涂料/油墨用水性UV固化聚氨酯树脂。Fang Z. H.等^[17]以丙烯酸、三聚氰胺为改性剂,制备出耐水及耐热性能优异、可UV光固化的水性聚氨酯产品。

本文通过在聚氨酯预聚体的末端引入含C=C双键的季戊四醇三丙烯酸酯,合成可UV固化的水性聚氨酯树脂,然后以其为连接料制备UV固化水性油

墨,并研究了DMPA含量对乳液性能的影响,同时对制备的UV固化水性油墨的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

1) 原料

甲苯-2,4-二异氰酸酯(toluene-2,4-diisocyanate, TDI),分析纯,上海化学试剂研究所;

二羟甲基丙酸(dimethylol propionic acid, DMPA),分析纯,阿拉丁试剂有限公司,使用前于105℃条件下真空干燥10h;

聚酯二元醇(POL-756T, $M_n=2\ 000$),工业品级,青岛新宇田化工有限公司,使用前于105℃条件下真空干燥10h;

季戊四醇三丙烯酸酯(pentaerythritol triacrylate, PETA),化学纯,南京市常顺化工试剂有限公司;

二月桂酸二丁基锡(dibutyltin dilaurate, DBTDL),分析纯,上海山浦化工有限公司;

三乙胺(triethylamine, TEA),分析纯,天津大茂化学试剂厂;

丙酮,分析纯,衡阳市凯信化工试剂有限公司,使用前用4Å分子筛干燥1周,使用前需熏蒸处理;

去离子水,三级水,实验室自制;

对羟基苯甲醚(4-methoxyphenol, MEHQ),分析纯,阿拉丁试剂有限公司;

光引发剂184,化学纯,德国巴斯夫股份公司;

酞青蓝色料,工业级,临安市科达涂料化工研究所生产;

联苯胺黄G,工业级,苏州三颜精细化工有限公司生产。

2) 仪器与设备

傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet 380型,美国尼高力仪器公司(Thermo Nicolet Corporation)生产,采用KBr压片法;

激光粒径分析仪, zs90, 英国马尔文公司生产;

偏光显微镜, DM2500P, 德国徕卡仪器有限公司生产;

分散砂磨机, SDF400, 常州市腾蛟机械厂生产;

三辊碾磨机, SGS-65, 秦皇岛金佳机械有限公司生产;

IGT印刷适性仪, F1, 上海福曼印刷器材有限公司生产;

UV固化机, TDM-500UV, LC高宝印刷科技有限公司生产。

1.2 UV 固化水性聚氨酯树脂的合成

向装有冷凝管、搅拌器和温度计的四口烧瓶中加入计量的 TDI、POL-756T, 通入 N_2 保护, 一定温度下反应 1.5 h; 待体系中异氰酸酯基 ($-NCO$) 达到理论值后, 加入适量的 DMPA (以固体粉末形式加入) 和催化剂 DBTDL (按 POL-756T 及 TDI 总质量的 0.8% 加入), 于一定温度条件下反应 4 h; 待反

应体系中异氰酸酯基 ($-NCO$) 达到理论值以后, 加入季戊四醇三丙烯酸酯反应; 待体系中异氰酸酯基 ($-NCO$) 反应完全后, 将其降至室温, 加入三乙胺中和并水性化。此反应过程中, 体系黏度较大时需加入丙酮进行稀释, 反应结束后, 经旋转蒸发仪除去丙酮, 得到 UV 固化水性聚氨酯。具体合成流程如图 1 所示。

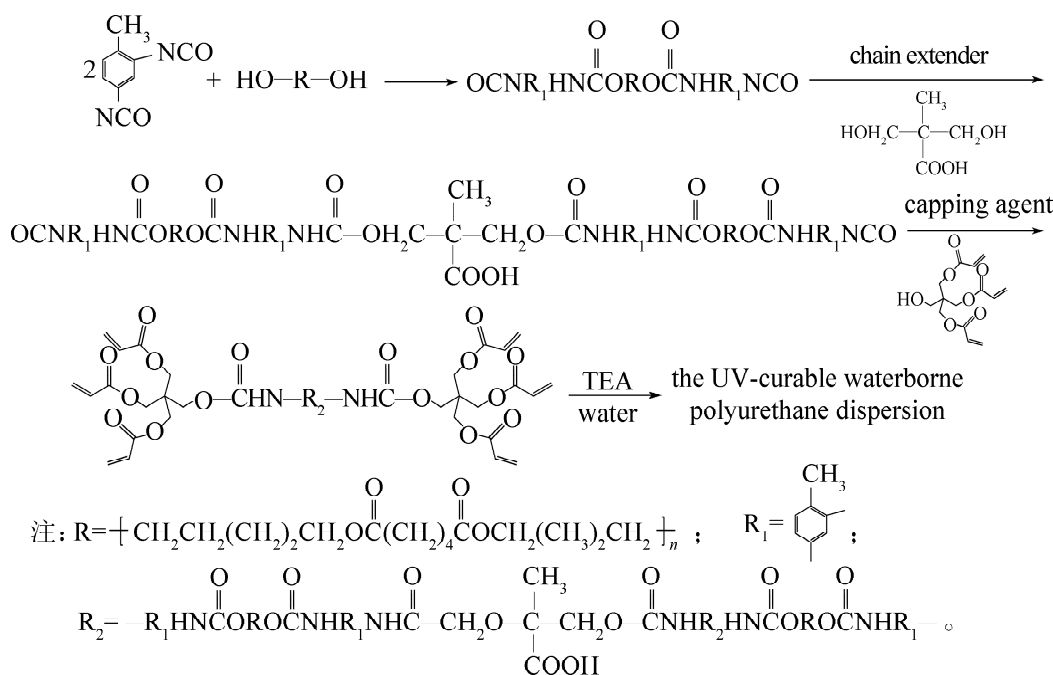


图 1 UV 固化水性聚氨酯的理想合成过程

Fig. 1 The ideal synthesis process of UV-curable waterborne polyurethane dispersions

1.3 水性油墨的制备

UV 固化水性油墨的制备工艺如图 2 所示。通过机械共混, 以自制树脂为连接料, 将其与颜料、光引发剂、去离子水和助剂混合, 加入分散砂磨机中, 在高速运转下将其磨至合格细度, 配置成色浆; 然后, 将一定比例的自制水性聚氨酯乳液与预先制备好的色浆配合后, 通过机械共混, 制备水性聚氨酯凹印油墨及调墨, 最终得到 UV 固化水性油墨。

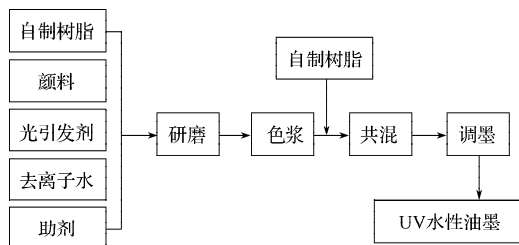


图 2 UV 固化水性油墨的工艺流程

Fig. 2 Process flow diagram of UV-curable ink

1.4 水性油墨的印刷适性研究

以经电晕处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polye-

thylene terephthalate, PET) 薄膜为印刷基材, 将其裁成 6 cm 宽的样条后, 在 IGT 凹印印刷适性仪上打印样张, 研究其印刷过程中的适用性; 待水性油墨干燥后, 将其转移到 UV 固化机中固化, 然后对样条的印后适性进行研究测试。

1.5 性能测试

按照 GB 1725—1979《涂料固体含量测定法》, 测定乳液的固含量。

采用离心加速沉降实验方法, 模拟测试乳液的贮存稳定性能^[18]。具体操作如下: 在室温条件下, 将装好样品的离心管置于速度为 3 000 r/min 的离心机中, 离心 15 min, 观察乳液是否有沉降现象, 若乳液没有沉降或者分层, 则认为乳液的贮存稳定期为 6 个月。

采用激光粒径分析仪, 测试乳液的粒径, 测试温度条件为 25 ℃, 测试前需稀释数倍。

将乳液稀释后, 取少量置于载玻片上, 在室温条件下, 利用偏光显微镜的透射技术, 观察测试样品的颗粒分散程度。

按照 GB/T 26395—2011《水性烟包凹印油墨》中

的方法,测试UV固化水性凹印油墨的性能。水性油墨的颜色按照GB/T 14624.1—2009《胶印油墨颜色检验方法》测试;油墨的耐水性能测试参考标准ASTM D870—2002《水浸渍法涂层耐水试验》执行;附着力测试参考标准ASTM D3359—2002《胶带试验测定黏合性的试验方法》执行;油墨贮存稳定性测试具体操作为:将油墨经过一定时间的冷冻和加热过程后,观察其是否有胶化或返粗现象发生。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图3所示为UV固化水性聚氨酯的红外光谱(曲线a)和UV固化膜的红外光谱(曲线b)。由图3可以看出,3 344 cm^{-1} 处的吸收峰为O—H的伸缩振动吸收峰,1 536 cm^{-1} 处的吸收峰为N—H弯曲振动吸收峰,2 888, 2 961 cm^{-1} 处的吸收峰为C—H(—CH₂, —CH₃)的伸缩振动吸收峰,1 729 cm^{-1} 处的吸收峰为C=O的伸缩振动吸收峰;1375 cm^{-1} 处为C—N的伸缩振动吸收峰,1 219, 1 062 cm^{-1} 处为C—O—C的伸缩振动吸收峰。在可UV固化水性聚氨酯树脂的谱带中,于1 604 cm^{-1} 处出现了明显的丙烯酸双键基团(C=C)的伸缩振动吸收峰。1 405 cm^{-1} 处出现了=CH₂和=CH结构中C—H键的面内摇摆振动特征谱带,991 cm^{-1} 处的特征吸收峰为=CH₂和=CH结构中C—H键的面外摇摆振动。同时,在812 cm^{-1} 处出现了=CH结构中C—H键的弯曲振动吸收峰。对比UV固化膜(曲线b)和UV固化水性聚氨酯树脂(曲线a)的红外结构谱图可知,树脂经一定时间的UV光辐射后,1 604, 1 405, 991和812 cm^{-1} 处C=C, =CH₂及=CH结构的红外振动吸收峰均出现不同程度的降低甚至消失,说明紫外光固化基团(C=C)在紫外光照的条件下发生了交联固化。

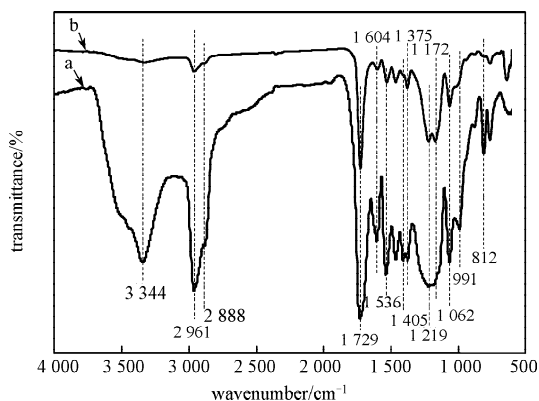


图3 UV固化水性聚氨酯及其UV固化膜的红外光谱
Fig. 3 FTIR spectrum of UV curable waterborne polyurethane and their UV-curable films

2.2 DMPA含量对UV固化水性聚氨酯乳液性能的影响

乳液的稳定性能对其物流、贮存和应用具有重要意义。由于DMPA中含有亲水性的羧基,因此其含量对乳液的外观、贮存稳定性能、粒径大小及涂膜耐水性能都有着显著的影响。

不同质量分数(2.50%, 5.00%, 6.25%, 7.50%)的DMPA对UV固化水性聚氨酯乳液性能的影响结果见表1。由表1可以得出:随着DMPA质量分数的增加,乳液颜色由乳白色不透明逐渐转变为半透明泛蓝光,这是因为随着DMPA质量分数的提高,水性聚氨酯中亲水性基团比例相应增加,粒径分布减小,光线容易透过,因此分散体越来越透明;其离心稳定性能结果表明,DMPA质量分数为2.50%时,乳液离心后会产生分层现象,在其质量分数高于5.00%后就不再分层,水性聚氨酯乳液的贮存稳定周期大于6个月,可以满足生产及使用要求;随着DMPA质量分数的增加,乳液的固含量相应增大,这可能是因为DMPA质量分数增加后,聚氨酯结构中的亲水性基团增多,水溶性增强,因而乳化过程所需要的水减少,最终导致乳液固含量增加;当DMPA质量分数小于5.00%时,由于树脂无法乳化,没有测试乳液平均粒径的具体数据,当DMPA质量分数增加到6.25%后,继续增加其质量分数,乳液粒径反而增大,综合成本考虑,选择适宜的DMPA质量分数为6.25%。

表1 DMPA质量分数对乳液性能的影响

Table 1 The influences of DMPA contents on the properties of UV-WPU dispersions

样品 标号	DMPA质 量分数/%	乳液 外观	离心 稳定性能	平均粒 径/nm	贮存稳 定性能	固含量/ %
S-1	2.50	乳白不透明	离心分层	—	<1周	29.55
S-2	5.00	乳白半透明	有絮状	276.62	<3月	34.13
S-3	6.25	半透明泛蓝光	离心不分层	44.92	>6月	37.34
S-4	7.50	半透明泛蓝光	离心不分层	48.76	>6月	38.55

图4所示为偏光显微镜下利用透射技术观测到的水性聚氨酯乳液粒子的分散情况。从图4中可以看出,随着DMPA质量分数的增加,水性聚氨酯乳液中粒子分布越来越均匀。当DMPA质量分数为2.50%时,乳液无法乳化;当DMPA质量分数为6.25%以上时,乳液的分散性明显提高,分布均匀,且乳液的颗粒更加细小,未见聚集或局部聚集的情况。这说明随着DMPA质量分数的增加,水性聚氨酯分子中亲水性基团数量也随之增加,溶解性增强,乳液在水中分散得更加均匀细微,从而水溶性增强,体系界面张力降低,颗粒在水中的分散性能提高,因

而颗粒粒径呈现大幅度减小。但当颗粒粒径减小到一定程度后,会出现团聚倾向,反而导致粒径增大,这是因为两者的相互作用使得粒径变小的趋势减缓,于是在粒径减小到一定程度后不再减小反而呈增大的趋势。

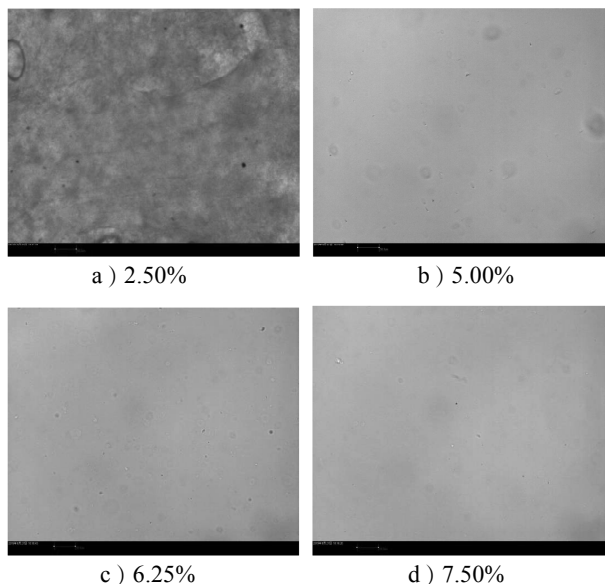
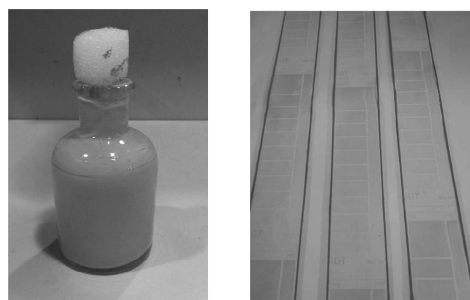


图4 UV固化水性聚氨酯乳液分散体的透射情况
Fig. 4 Transmission analyzing of UV-WPU dispersion

2.3 水性油墨性能

以自制的UV固化水性聚氨酯为连接料而制得的UV固化水性油墨如图5a所示,采用凹版IGT适性仪打印的自制UV固化水性油墨的样张如图5b所示。在印刷过程中,没有出现飞墨、堵墨的现象,油墨在墨辊上转移良好,印后样张网点清晰,墨色鲜明。



a) UV固化水性油墨 b) 打印样条

图5 UV固化水性油墨及UV凹印水性油墨PET样条
Fig. 5 Sample of UV-curable waterborne gravure ink and its samples on PET

表2所示为自制UV固化水性凹印油墨的性能与国家标准中规定的水性烟包凹印油墨性能的比较结果。从表2中可以看出,本文自制的UV固化水性凹印油墨的各种性能基本符合国家标准的水性烟包凹印油墨的性能要求。

表2 UV固化水性油墨的性能比较

Table 2 Comparison of performance of UV-curable waterborne inks

油墨	性能				
	颜色	细度 / um	黏度 / (Pa·s)	附着力	稳定 性能
水性烟包 凹印油墨	4级 以上	≤ 20	13~50	1级 以上	规定条件下 保存1年
自制UV固化 水性凹印油墨	4级 以上	13~16	黏度 可调	0级	合格(无胶化 和返粗现象)
					优良

3 结论

将季戊四醇三丙烯酸酯引入聚氨酯预聚体的末端,制备了新型可UV固化的水性聚氨酯树脂。

随着DMPA质量分数的增加,乳液的颜色由乳白不透明逐渐转变为半透明泛蓝光,稳定性能增加,粒径不断减小,固含量随之增加,综合考虑,确定适宜的DMPA质量分数为6.25%。

以UV固化水性聚氨酯乳液为连接料制备的UV水性凹印油墨,符合国家标准的水性烟包凹印油墨的性能要求,基本能够满足实际使用过程中印刷适性的要求。

参考文献:

- [1] 杨虎. 水性油墨与溶剂型油墨的对比分析[J]. 丝网印刷, 2010(7): 24-26.
YANG Hu. Comparative Analysis of Water-Based Ink and Solvent-Based Inks[J]. Screen Printing, 2010(7): 24-26.
- [2] 辛秀兰. 水性油墨[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 281-282.
XIN Xiulan. Water-Based Ink[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 281-282.
- [3] 刘国杰. 水分散体涂料[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004: 3-25.
LIU Guojie. Aqueous Dispersion Coating[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2004: 3-25.
- [4] 崔春芳. 水性油墨工业的发展趋势[J]. 中国防伪报道, 2006(9): 36-46.
CUI Chunfang. Development Trends of Water-Based Ink Industry[J]. China Anti-Counterfeiting Report, 2006(9): 36-46.
- [5] KEIMPE J van der Berg, LEO G J van der Ven, HENK J W van den Haak. Development of Waterborne UV-A Curable Clear Coat for Car Refinishes[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 61(2): 110-118.
- [6] YANG Zhenglong, WICKS D A, HOYLE C E, et al. Newly UV-Curable Polyurethane Coatings Prepared by Multi-functional Thiol- and Ene-Terminated (下转第58页)