

# UV 喷墨墨水用聚氨酯丙烯酸酯的合成及过程控制

王永真<sup>1</sup>, 李予<sup>2</sup>, 刘迎沛<sup>1</sup>, 黄灵阁<sup>1</sup>

(1. 郑州大学, 郑州 450001; 2. 河南省新闻出版学校, 郑州 450001)

**摘要:** 采用本体法, 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚乙二醇(PEG)、丙烯酸羟丙酯(HPA)为原料, 合成了低黏度、快速固化的 UV 固化聚氨酯丙烯酸酯预聚体。用红外吸收光谱对其化学结构进行了表征, 并分析了温度、催化剂、阻聚剂等因素对反应过程及产物性能的影响。

**关键词:** 聚氨酯丙烯酸酯; UV 固化; 影响因素; 反应进程

中图分类号: TS802.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2013)13-0106-03

## Synthesis and Process Control of PUA for UV Inkjet Ink

WANG Yong-zhen<sup>1</sup>, LI Yu<sup>2</sup>, LIU Ying-pei<sup>1</sup>, HUANG Ling-ge<sup>1</sup>

(1. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Press and Publishing School of Henan Province, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Polyurethane acrylate prepolymer with low viscosity were prepared with isophorone diisocyanate (IPDI), polyethylene glycol (PEG) and hydroxypropyl acrylate (HPA) using bulk polymerization process in two steps. The chemical structure of PUA prepolymer was characterized with FTIR. The influence of temperature, catalyst, inhibitor on the reaction process and product property was analyzed.

**Key words:** polyurethane acrylate; UV-curing; influencing factor; reaction process

喷墨印刷作为一种重要的数字印刷技术, 在数码打样、包装喷码、室内或户外的大幅面海报以及广告牌的印刷中都得到广泛应用<sup>[1]</sup>, 在市场竞争中已经取得了一定优势, 也是 2012 德国德鲁巴印刷展的主题, UV 喷墨墨水在数字印刷中的应用还在进一步研发和推广<sup>[2]</sup>。

UV 喷墨墨水由光引发剂、预聚体、单体、颜料、助剂组成<sup>[3]</sup>。其中预聚物是紫外光固化的主体, 它的性能基本上决定了固化后固化膜的主要物理性能, 包括打印产品的韧性、粘附性、着墨性和耐刮擦性<sup>[4]</sup>。并且墨水黏度主要受预聚物自身的影响, 因此预聚物的选用是 UV 喷墨墨水配制的关键技术之一<sup>[5]</sup>。

文中采用本体法, 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚乙二醇 400、丙烯酸羟丙酯(HPA)为原料, 合成了低黏度、快速固化的聚氨酯丙烯酸酯预聚体, 并对其相关性能进行了测定。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂与仪器

试剂: 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、丙烯酸羟丙酯(HPA), 阿拉丁试剂有限公司; 聚乙二醇(PEG), 相对分子质量为 400; 二月桂酸二丁基锡, 天津市福辰化学试剂厂; 对羟基苯甲醚。

仪器: 超级恒温槽(HWC-51), 定时电动搅拌器(JJ-1型), 电热恒温真空干燥箱(DZ60), 紫外光固化干燥机(KM-UV750), 鸟式黏度计(内径 0.5~0.6 mm)。

### 1.2 PUA 预聚物的合成

用恒压漏斗把 PEG 缓慢滴加到装有搅拌器、温度计和冷凝管的四口烧瓶中, 并在氮气保护下速搅拌, 控制反应温度在 50 ℃, 反应过程中不断取样, 测定反应体系中—NCO 含量至不变(或接近理论值)时

收稿日期: 2013-01-11

作者简介: 王永真(1987-), 女, 河南人, 郑州大学硕士生, 主攻包装印刷油墨。

该步反应结束<sup>[6]</sup>。

向上一步的产物中加入 HPA, 同时加入少量的催化剂和阻聚剂, 控制反应温度在 60 ℃, 继续不断取样, 测定其—NCO 含量, 当接近理论值时, 停止反应, 将产品趁热倒出, 避光密封保存。

### 1.3 异氰酸根含量的测定

采用二正丁胺法测定反应过程中体系的—NCO 含量。

### 1.4 PUA 光固化时间的测定

实验采用指干法判定固化: 以手指接触表面, 如不感到发粘, 且无墨水粘在手指上, 则认为已经固化<sup>[7]</sup>。将合成的聚氨酯丙烯酸酯树脂添加 5% (质量分数) 的 1173 光引发剂, 磁力搅拌混合均匀, 取一定量均匀涂在硅胶垫上, 通过紫外光固化机固化成膜, 并记录光固化时间。

### 1.5 PUA 相对黏数的测定

用合成的聚氨酯丙烯酸酯与二甲基甲酰胺配制成 25 mL 质量浓度为 0.08 g/mL 的溶液, 在 25 ℃ 恒温水浴中用乌式黏度计分别测定纯溶剂的流出时间  $t_0$  和溶液的流出时间  $t$ <sup>[8]</sup>, 然后计算出其相对黏数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PUA 的红外吸收光谱分析

以相对分子质量为 400 的聚乙二醇合成的聚氨酯丙烯酸酯的红外吸收光谱见图 1, 图 1 中 3350 cm<sup>-1</sup>

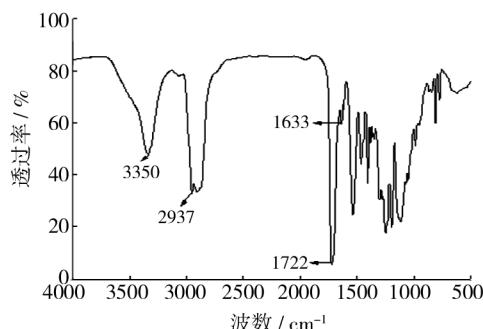


图 1 聚氨酯丙烯酸酯的红外光谱

Fig. 1 The infrared spectra of polyurethane acrylates

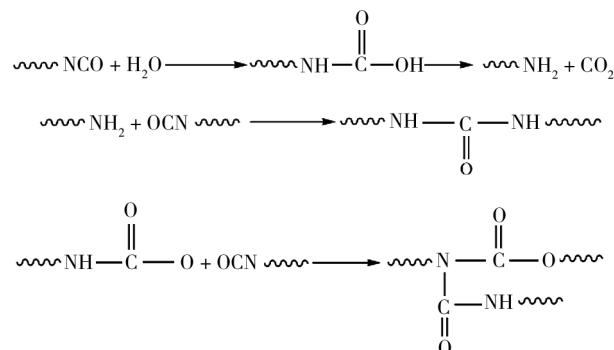
为 N—H 键的伸缩振动吸收峰, 2937 cm<sup>-1</sup> 处为饱和的 CH<sub>2</sub> 的伸缩振动吸收峰, 1633 cm<sup>-1</sup> 处出现 C=C 的振动吸收峰, 说明丙烯酸羟基酯已连接到主链上, 1722 cm<sup>-1</sup> 处出现了氨基甲酸酯键—NHCOO 的伸缩振动吸收峰, 说明异佛尔酮二异氰酸酯的—NCO 基团

与聚乙二醇和丙烯酸羟丙酯中的—OH 已反应, 而在 2280 ~ 2265 cm<sup>-1</sup> 处没有出现—NCO 的特征吸收峰, 表明体系中—NCO 基团已反应完全, 生成了聚氨酯丙烯酸酯。

### 2.2 PUA 的合成

#### 2.2.1 原料除水

二异氰酸酯中的—NCO 基团极易与水分子反应, 生成胺后继续与—NCO 基团反应, 形成缩脲<sup>[9]</sup>, 反应式如下:



因此在反应前必须保证所用原料和仪器不含水分, 否则会使体系黏度增大, 甚至发生交联而凝胶, 致使反应失败。

#### 2.2.2 反应温度

温度是反应过程的一个重要因素, 温度过低, 反应速度慢、反应耗时长、浪费能源且生产效率低。温度高反应速度快, 但是温度过高会使体系发生小分子的缩聚反应, 副反应的发生破坏体系中双键并使体系黏度增大, 影响产物黏度和固化速度, 甚至会使反应体系发生爆聚, 致使反应失败, 所以在不发生副反应的前提下要适当提高反应温度。

由图 2、表 1、表 2 可知, 反应温度从 40 ℃ 升到 60 ℃ 时, 反应时间从 10 h 缩短到了 3 h, 而光固化时间和

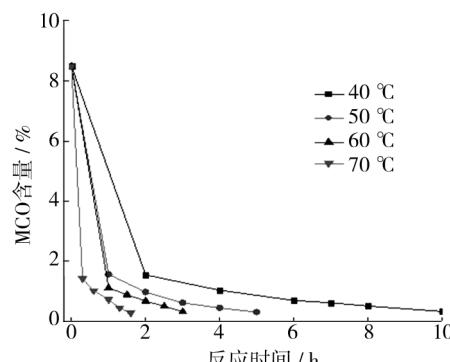


图 2 反应温度对反应速度的影响

Fig. 2 Effect of temperature on reaction speed

表 1 反应温度与固化时间的关系

Tab. 1 Relationship between the reaction temperature and curing time

反应温度/℃	40	50	60	70
固化时间/s	3	3	4	7

表 2 反应温度与粘数的关系

Tab. 2 Relationship between the reaction temperature and viscosity

反应温度/℃	质量浓度/(g·mL <sup>-1</sup> )	流经时间/s	平均值/s	相对黏数	黏数		
40	0.08	95	96	95	95.3	1.25	3.17
50	0.08	96	96	95	95.7	1.26	3.24
60	0.08	98	97	98	97.7	1.29	3.57
70	0.08	126	126	127	126.3	1.66	8.27

产物粘数基本不变。但温度升到 70 ℃时, 固化时间和产物粘数均明显增大, 说明此时体系双键受损严重并有副反应发生, 因此最佳反应温度为 60 ℃。

### 2.2.3 催化剂

在反应的后期—NCO 和—OH 的浓度较低, 分子的有效碰撞率较低, 反应速度较慢, 而催化剂的加入明显提高了反应速率, 缩短反应时间, 且在一定范围内随催化剂用量的增大, 反应速率加快, 但催化剂用量并不是越多越好, 过多易造成反应不好控制而发生凝胶现象, 也可能引起产物发黄<sup>[10]</sup>。

由图 3 可知, 当催化剂用量为 0.02% 时, 反应时

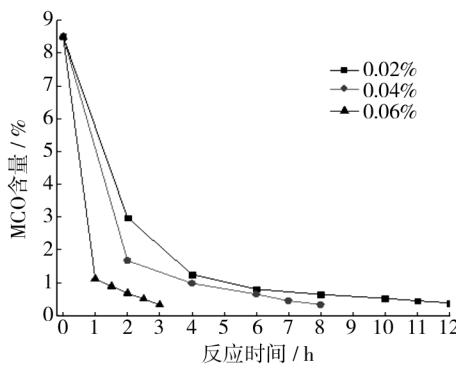


图 3 催化剂对反应速度的影响

Fig. 3 Effect of catalyst on reaction speed

间为 12 h; 当催化剂用量增为 0.06% 时, 3 h 即可达到反应终点, 此时反应正常, 体系黏度低且透亮, 因此催化剂最佳用量为 0.06%。

### 2.2.4 阻聚剂

在第 2 步的反应中, 丙烯酸羟丙酯中的 C=C 双键在高温下极易发生自聚反应, 必须要加入一定的阻

聚剂防止体系爆聚, 加入量过少往往起不到阻聚的效果, 但加入量过多容易引起产物黄变, 因此用量要严格控制, 由表 3 可知阻聚剂最佳用量为 1%。

表 3 阻聚剂用量对反应的影响

阻聚剂用量/%	0.2	0.6	1.0	1.5
试验情况	爆聚	爆聚	产物透亮	产物黄变

### 3 结论

采用本体法, 以 IPDI, PEG, HPA 为原料, 合成了聚氨酯丙烯酸酯预聚物。合成条件为: 第 1 步反应温度 50 ℃, 不加催化剂和阻聚剂; 第 2 步反应温度为 60 ℃, 并加入 0.06% 的催化剂和 1% 的阻聚剂。合成的 UV 固化聚氨酯丙烯酸酯黏度低、固化速度快, 相对粘数为 1.27, 固化时间为 4 s, 满足喷墨墨水低黏度、快固化的`要求。

### 参考文献:

- [1] 王雅珺. 喷墨墨水的发展现状及趋势 [J]. 北京印刷学院学报, 2011(3):33-34.  
WANG Ya-jun. The Development Status and Trends of Ink Jet Ink [J]. Beijing Institute of Graphic Communication, 2011(3):33-34.
- [2] 张颂培, 王华. 紫外光固化墨水应用研究进展 [J]. 化工新型材料, 2011(8):25-28.  
ZHANG Song-pei, WANG Hua. Progress in Application Research of UV-curable ink jek [J]. New Chemical Materials, 2011(8):25-28.
- [3] 王雪. 喷墨墨水用 PUA 和单体的合成及表征 [D]. 郑州: 郑州大学, 2012.  
WANG Xue. Synthesis and Characterization of PUA and Monomers Used in UV Inkjet Ink [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012.
- [4] 王欣, 侯元. UV-curable Polyurethane-acrylate-preparation, Characterization and Properties [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 73:47-53.
- [5] 王丽. 喷墨 CTP 版用 UV 墨水的制备及性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2006.  
WANG Li. Preparation and Property Study of UV Curable Inkjet Ink in CTP [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006.
- [6] 刘海涛, 钟汉荣. 低黏度聚氨酯丙烯酸酯的合成及性能研究 [J]. 热固性树脂, 2010, 23(3):25-32.

(下转第 122 页)

- [26] 钱俊,王武林,余喜,等.特种包装技术[M].北京:化学工业出版社,2004.
- QIAN Jun,WANG Wu-lin,YU Xi, et al. Special Packaging Technology [ M ]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [27] 秦长勇,古宏晨,方图南.新型多功能ATO超细导电粉体材料[J].上海化工,2000(13):23-25.
- QIN Chang-yong, GU Hong-chen, FANG Tu-nan. The New Multifunction ATO Ultrafine Conductive Powder Materials [ J ]. Shanghai Chemical Industry, 2000(13):23-25.
- [28] 宋兴华,於定华,马新胜,等.红外低发射率ATO粉末的制备及特性研究[J].红外技术,2003,25(6):49-53.
- SONG Xing-hua, YU Ding-hua, MA Xin-sheng, et al. Preparation and Characterization of Infrared Low Emissivity ATO Powder [ J ]. Infrared Technology, 2003, 25(6):49-53.
- [29] 段成瑞.浅析电子产品包装未来发展[J].包装世界,

(上接第 89 页)

- HE Xiao-feng. The Quality of Bank Influence on High-Speed Packager Speed [ C ]//China Tobacco Society. 2010 Annual Meeting of China Tobacco Society. Beijing: China Tobacco Journal, 2010.
- [7] 白淑萍.试谈温度变化对卷烟材料的影响[C]//黑龙江烟草学会.黑龙江烟草学会 2009 年学术年会论文集.哈尔滨:黑龙江烟草学会,2009.
- BAI Shu-ping. Analysis of the Influence of Temperature Change on the Cigarette Materials [ C ]//Heilongjiang Tobacco Society. 2009 Annual Meeting of Heilongjiang Tobacco Society. Harbin: Heilongjiang Tobacco Society, 2009.
- [8] 王向伟,迟车仁.GDX2 香烟包装机盒包薄膜平整度影响因素的研究[J].包装工程,2008,29(7):56-58.
- WANG Xiang-wei, CHI Che-ren. Study of the Influences of the Thin Film Smoothness on Cigarette Package Box of GDX2 [ J ]. Packaging Engineering, 2008, 29(7):56-58.
- [9] 张超,李海鹰,刘彦邦,等.点连式驼峰峰高设计中风阻力计算公式及车辆溜放速度的选择[J].北方交通大学

(上接第 108 页)

- LIU Hai-tao,ZHONG Han-rong. Research on Synthesis and Properties of Low Viscosity Polyurethane Acrylate [ J ]. Adhesion In China, 2011(5):42-46.
- [7] 黄蓓青,李智勇.丝印 UV 油墨光引发剂与颜料的匹配及用量研究[J].北京印刷学院学报,2001(3):11-19.
- HUANG Pei-qing, LI Zhi-yong. A Research into the Matching and Dosage of Photoinitiator and Pigment for Screen Printing UV Inks [ J ]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2001(3):11-19.
- [8] NERAL B,SOSTAR-TURK S,VONCINA B. Properties of

- 2012(4):18-19.
- DUAN Cheng-rui. Analysis of the Future Development of Electronic Products Packaging [ J ]. Packaging World, 2012 (4):18-19.
- [30] 叶柏彰.绿色包装为电子工业产品外贸出口保驾护航[J].中国包装报,2012(2):1-3.
- YE Bo-zhang. Green Packaging Products for Escorting the Electronics Industry Export [ J ]. China Packaging News, 2012(2):1-3.
- [31] LI Ke-di, et al. Preparation of Humidity-Responsive Anti-static Carbon Nanotube/PEI Nanocomposites [ J ]. Synthetic Metals, 2012, 162(23):2010-2011.
- [32] ZHANG Liang, et al. Development of SnAg-based Lead Free Solders in Electronics Packaging [ J ]. Microelectronics Reliability, 2012, 52(3):559-578.

学报,1995(1)81-83.

- ZHANG Chao, LI Hai-ying, LIU Yan-bang, et al. Selection of Wind Resistance Formula of Humping Speed Design and the Vehicle of Hump Height [ J ]. Journal of Northern Jiaotong University, 1995(1)81-83.
- [10] 刘程.GDH1000 烟草包装机小包透明纸展开装置的设计与应用[J].装备制造技术,2012(6):192-193.
- LIU Cheng. Design and Application of GDH1000 Film Packer of Transparent Paper Device [ J ]. Equipment Manufacturing Technology, 2012(6):192-193.
- [11] 陶良华.GDX2 硬盒包装机小盒商标纸吹风装置的设计 [ C ]//广西烟草学会.广西烟草学会 2010 年学术年会论文集.南宁:广西烟草学会,2010.
- TAO Liang-hua. Design of GDX2 Packer Box Bank Blowing Device [ C ]//Guangxi Tobacco Society. 2010 Annual Meeting of Guangxi Tobacco Society. Nanning: Guangxi Tobacco Society, 2010.

UV-cured Pigment Prints on Textile Fabric [ J ]. Dyes and Pigments, 2006, 68:143-150.

- [9] ZHANG Hui-lei,J L MASSINGILL,J T K WOO. Low VOC, Low Viscosity UV Cationic Radiation-cured Ink-jet Ink System [ J ]. Journal of Coatings Technology, 2000, 72(6):45-52.
- [10] LIAO Feng, ZENG Xing-rong. Synthesis and Properties of UV Curable Polyurethane Acrylates Based on Two Different Hydroxyethyl Acrylates [ J ]. Journal of Central South University of Technology, 2012, 19(4):911-917.