

PUA 木器油墨性能与成膜助剂分子结构的相关性

周瑞琦, 田婕慧, 陈永利
(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 探究不同成膜助剂分子结构对聚氨酯丙烯酸酯 (PUA) 木器油墨膜性能的影响。**方法** 以成膜助剂作为研究对象, 使用 PUA 作为连接料, 与消泡剂等助剂一起制备木器油墨。研究成膜助剂 3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇丁醚、丙二醇、二乙二醇丁醚和二丙二醇丁醚对 PUA 木器油墨性能的影响。采用 FTIR 研究成膜助剂/连接料复合乳液薄膜的化学结构, 并对其硬度、附着力、接触角表面性质进行表征。**结果** 助剂相对分子质量越小, 墨膜硬度、附着力越大。当乙二醇丁醚的质量分数为 4% 时, 硬度最大为 3H, 附着力为最佳等级 0; 醚键和羟基的相对含量越多则其硬度、附着力和接触角越大, 丙二醇质量分数为 4% 时接触角最大 (95.3°)。**结论** 选择质量分数为 4% 的丙二醇作为成膜助剂时, 综合性能最佳; 选择成膜助剂时应优先考虑相对分子质量小、极性基团相对含量多的助剂。

关键词: 木器油墨; PUA 基油墨; 成膜助剂; 分子结构

中图分类号: TS802.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)15-0124-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.15.020

Correlation between the Properties of PUA Wood Inks and the Molecular Structure of Film-forming Additives

ZHOU Rui-qi, TIAN Jie-hui, CHEN Yong-li

(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effects of molecular structure of different film-forming additives on the properties of PUA ink film for wood inks. With film-forming additive as research object and PUA as linking agent, wood inks were prepared with defoamer and other additives. The effects of film-forming additives 3-methoxy-3-methyl-1-butanol, ethylene glycol butyl ether, propylene glycol, diethylene glycol butyl ether and dipropylene glycol butyl ether on the properties of PUA wood inks were studied. FTIR was used to study the chemical structure of film-forming additive/binder composite emulsion film, and its hardness, adhesion and contact angle surface properties were characterized. The smaller the relative molecular weight of the additives, the greater the hardness and adhesion of the ink film. When the mass fraction of ethylene glycol butyl ether was 4%, the maximum hardness was 3H and the best adhesion was 0. The higher the relative content of ether bond and hydroxyl, the greater the hardness, adhesion and contact angle. When the mass fraction of propylene glycol was 4%, the contact angle was the maximal (95.3°). When the propylene glycol with mass fraction of 4% is selected as the film-forming additive, the comprehensive property is the best. The additives with small molecular weight and high polar group content should be given priority to in the selection of film-forming additives.

收稿日期: 2019-04-16

基金项目: 天津市大学生创新创业训练计划 (201910057111); 天津科技大学大学生实验室创新基金 (1806A202)

作者简介: 周瑞琦 (1994—), 男, 天津科技大学硕士生, 主攻印刷材料及印刷复制技术。

通信作者: 陈永利 (1978—), 男, 天津科技大学教授, 主要研究方向为颜色科学、光色变功能材料及影像复制技术。

KEY WORDS: wood inks; PUA-based inks; film-forming additive; molecular structure

聚氨酯丙烯酸酯 (PUA) 是一种聚合物材料, 可通过多种加工方式加工, 且具有良好的力学性能。通过适当选择反应物, 可以得到从柔性弹性体到高模量塑料的系列产物^[1-3]。这种广泛性使得 PUA 成为建筑、涂料、消费品、运输和医疗设备等领域不可或缺的材料^[4-5], 尤其是在涂料工业领域, 由于其具有其优异的机械强度、耐磨性、韧性、低温柔韧性、耐化学品和耐腐蚀性, 因此得到了非常广泛的应用^[6-7]。

在印刷行业中, PUA 作为油墨连接料已经成为连接料树脂聚合材料的重要分支, 用 PUA 制备的油墨可以用水代替有机溶剂作为分散剂, 具有环境友好、无毒、无污染、不易燃等优点^[8-11]。在 PUA 油墨的制备过程中加入成膜助剂, 占据油墨体系的自由体积位置^[12], 使油墨中的聚合物颗粒变形和聚合物分子链段扩散、缠绕, 进而融合成连续膜。成膜助剂绝大多数是醇醚类物质, 在油墨体系中通常不发生化学反应, 其通过自身极性基团与聚合物极性基团间的相互作用, 吸附于聚合物上, 进而减弱了聚合物极性分子间的相互作用, 增加了树脂分子链的移动性, 最终改善了成膜质量。

由于木器油墨主要应用于基材的装饰和保护, 必须具有一定的耐受性^[13], 因此, 墨膜具有良好的硬度、附着力和疏水性能是至关重要的。为了研究成膜助剂结构和墨膜性能之间的关系, 在常用的成膜助剂中选择成膜效果较好的醇类和醇醚类, 根据相对分子质量和结构式选择合适的研究对象。研究二丙二醇丁醚

(DPNB)、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇 (MMB)、乙二醇丁醚 (BCS)、丙二醇 (MPD) 和二乙二醇丁醚 (DGBE) 等对 PUA 木器油墨体系的影响。

文中基于 PUA 树脂连接料, 采用不同成膜助剂进行比较, 并设计用于木器的油墨配方, 通过 FTIR、铅笔硬度、附着力和接触角测量等对成膜助剂的作用进行表征。

1 实验

1.1 材料

采用密度为 1.01 g/mL 的 PUA 聚合物 (型号 HOMAAP™ 8107B), 浙江金团化学品有限公司。成膜助剂有 DPNB、DGBE, 美国陶氏化学公司; MPD、BCS 和 MMB, 天津美壳商贸有限公司。所用成膜助剂的相对分子质量、基团和骨架结构均不相同, 见表 1。原材料还包括改性聚硅氧烷消泡剂 (EFKA-2524, 荷兰埃夫卡助剂有限公司)、阴离子缔合型碱溶胀增稠剂 (TRM203, 大连金鼎祥化学有限公司)、非离子型聚氨酯流变改性剂 (RM2020NPR, 美国罗门哈斯公司)、聚醚硅氧烷共聚物 (Tego-wet 245, 德国迪高公司)、pH 调节剂 (Synthro-stab 25B, 法国先创化学品公司)、去离子水 (自制) 等。

用于实验的基材是实木板, 板尺寸为 95 mm×135 mm×7 mm。实验前用 400 目砂纸沿木纹方向将其打磨至平滑。

表 1 成膜助剂结构与特性参数
Tab.1 Structure and characteristic parameters of film-forming additives

名称	结构	分子式	摩尔质量/(g·mol ⁻¹)	结构特点	密度/(g·mL ⁻¹)
DPNB		C ₁₀ H ₂₂ O ₃	190.3	1 个羟基 2 个醚键	0.91
MMB		C ₆ H ₁₄ O ₂	118.1742	1 个羟基 1 个醚键	0.93
BCS		C ₆ H ₁₄ O ₂	118.17	1 个羟基 1 个醚键	0.9
MPD		C ₃ H ₈ O ₂	76.1	2 个羟基	1.04
DGBE		C ₈ H ₁₈ O ₃	162.2	1 个羟基 2 个醚键	0.95

1.2 配方和工艺

优选实验配方见表 2。所采用的实验工艺流程如下所述, 首先在烧杯中加入适量颜料、去离子水、PUA、消泡剂、磷酸胺醇酯型 pH 调节剂 (与去离子水以 1:3 的质量比提前稀释); 然后在数显研磨机中

预分散 30 min, 转速为 2000 r/min; 预分散之后, 将成膜助剂、增稠剂、去离子水和润湿剂等助剂预混合, 随后加入研磨机研磨, 并加入研磨氧化锆珠, 将直径为 0.5 mm 和 1 mm 的氧化锆珠以 2:1 的质量比混合, 研磨机转速为 4000 r/min, 时间为 4 h; 最后采用 250 目聚酯网进行过滤得到水性木器油墨。研究了不同成

膜助剂为不同质量分数(0, 2%, 4%, 6%)时对墨膜性能的影响。油墨制备后,通过 60 线(加网线数)、250 目的丝网版在精密型半自动平面丝网印刷机上进行印刷制样。

表 2 PUA 木器油墨配方
Tab.2 PUA wood ink formula

编号	试剂	类型	质量分数 /%
1	PUA	连接料	42
2	立索尔红	颜料	24
3	改性聚硅氧烷	消泡剂	0.5
4	pH 调节剂	pH 调节剂	5
5	去离子水		15
6	DPNB	成膜助剂	6
7	阴离子缔合型碱溶胀	增稠剂	0.5
8	非离子型聚氨酯流变改性剂		0.5
9	去离子水		6
10	聚醚硅氧烷共聚物	润湿剂	0.5

1.3 表征和分析

1.3.1 FT-IR 光谱分析

将不同成膜助剂以相同质量分数与聚合物混合,随后在聚四氟乙烯板上流延成膜,并在室温中固化 24 h。通过傅里叶变换红外光谱仪 Nicolet is5 测定功能基团,设置测试范围为 4000~400 cm^{-1} ,扫描次数为 16,分辨率为 8 cm^{-1} 。

1.3.2 铅笔硬度试验

从印品的应用出发,可采用油漆及涂料工业用的硬度测量方法。根据 GB/T 6739—2006 方法测试墨膜的铅笔硬度,铅笔划痕硬度仪型号为 TST-YC1050。铅笔硬度试验是恒载荷划痕试验,使用不同硬度等级(9B—9H)的铅笔芯作为刮擦笔,在样品上施加相同法向载荷但不同硬度的压头,不会对墨膜样品造成损坏的最硬铅笔等级被认为是墨膜的铅笔硬度。

1.3.3 附着力测试

根据 GB/T 4893.4—2013《家具表面漆膜理化性能试验 第 4 部分:附着力交叉切割测定法》,使用切割刀具沿横竖 2 个方向在墨膜上切十字形格子图案,使划痕穿透墨层至基底,将压敏胶带平压在格子图案上,然后除去并通过切割区和国标中图示的比较来评估粘附性。

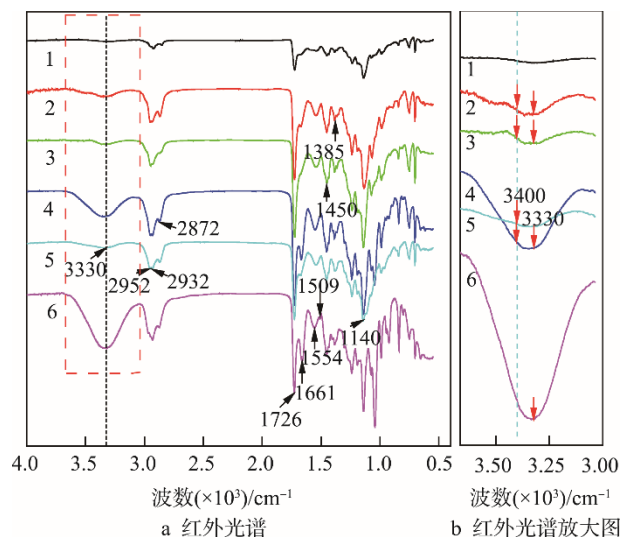
1.3.4 接触角分析

文中使用 VCA optima 接触角分析仪,并采用座滴法测量接触角。在墨膜充分干燥后测量,设置触发延迟为 1 s,接触角测量液滴体积为 2 μL ,速度为中速。

2 结果和讨论

2.1 复合薄膜红外光谱

实验制备的 PUA 薄膜以及 PUA 中加入不同成分成膜助剂(质量分数为 6%)所形成的复合薄膜的红外光谱(FTIR)曲线见图 1。图 1 中曲线 1 为 PUA 薄膜,曲线 2—6 分别为 DPNB-PUA, MMB-PUA, BCS-PUA, MPD-PUA, DGBE-PUA 复合薄膜。由图 1 可知,3330 cm^{-1} 处的吸收峰为脲基上的 N—H 伸缩振动和羟基的伸缩振动;2952, 2872 cm^{-1} 处的吸收峰为—CH₃ 和—CH₂ 的拉伸振动;1554 cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动及变形振动峰;1726 cm^{-1} 处为特征基团—NHCOO—中 C=O 的伸缩振动峰;1509, 1450, 1385 cm^{-1} 处为羧酸离子非对称收缩振动和对称收缩振动峰;1235~1040 cm^{-1} 处较强的吸收峰是—C—O—C—的伸缩振动峰,为氨酯键的特征峰;1140 cm^{-1} 处的吸收峰为聚丙烯酸酯的特征吸收峰^[14—17]。氢键的形成使电子云密度平均化,从而使伸缩振动频率降低,且由于分子的缔合导致红外图谱中特征吸收带的带宽变宽和强度降低;此外,3360 cm^{-1} 处的羟基伸缩振动峰向低频率方向偏移至 3330 cm^{-1} ;3460 cm^{-1} 处 N—H 吸收峰消失,向低波数 3330 cm^{-1} 处移动,且峰型变宽,说明出现了氢键化的 N—H 伸缩振动峰;短程无序相中游离羧酸的 C=O 键频率在 1760 cm^{-1} 附近消失,由于氢键作用羧酸形成二聚体, C=O 键频率出现在 1726 cm^{-1} 。图 1b 中的 3400 cm^{-1} 处为羟基结合氢键的波峰,3330 cm^{-1} 处为醚键结合氢键的波峰。峰的高低反应红外透过率的高低,透过率低的物质含量高。综上可知,成膜助剂的极性基团与聚合物极性基团之间形成氢键;以



1. PUA 2. DPNB-PUA 3. MMB-PUA 4. BCS-PUA
5. MPD-PUA 6. DGBE-PUA

图 1 PUA 和 PUA 复合膜的红外光谱

Fig.1 Infrared spectra of PUA and PUA composite film

BCS 和 DGBE 作为成膜助剂形成薄膜的峰强度较大, 极性基团相对含量较高。

2.2 成膜助剂结构对墨膜硬度的影响

不同成膜助剂对所制备油墨墨膜硬度的影响见图 2。由图 2 可知, 成膜助剂的加入为油墨体系引入了羟基和醚键官能团, 其与聚合物极性基团结合形成氢键, 进而导致油墨体系分子间作用力增大, 墨膜硬度随之增加^[18], 因此, 随着成膜助剂加入量的增加墨膜硬度呈现总体增加趋势。成膜助剂通常为高沸点的有机化合物, 在油墨体系中迁移速度慢、挥发效率低, 可以使墨膜长时间保持最佳的性能。此外, 成膜助剂分布在聚合物颗粒间形成分子间作用力, 致使墨膜表现出良好的硬度和力学性能。对于醇醚型助剂 (BCS, DGBE 和 DPNB), 其碳原子数依次从 6 增加到 10, 分子链逐渐加长, 墨膜硬度逐渐降低, 表明墨膜硬度与成膜助剂在油墨体系中的交联密度有关; 无论是物理交联还是化学交联, 交联密度越大, 则聚合物网络更加紧密, 墨膜硬度也越大^[19]。与 MMB 相比, BCS 分子链支链更少, 聚合物网络交联程度则更加紧密, 因此加入 BCS 的油墨获得了更好的墨膜硬度。通过比较同一种木器油墨中添加不同成分不同比例成膜助剂时的墨膜硬度, 发现当选择相对分子质量小、分子链链长的 BCS 质量分数为 4% 时, 能够获得更好的墨膜硬度。

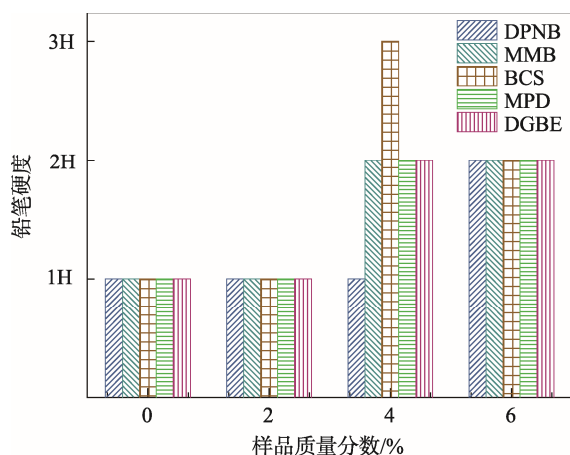


图 2 成膜助剂对墨膜硬度的影响
Fig.2 Effect of film-forming additives on the hardness of ink film

2.3 成膜助剂结构对墨膜附着力的影响

不同成膜助剂对墨膜的切割受损伤面积和相应附着力等级的影响见图 3。墨膜干燥后并向其施加载荷力, 因此墨膜表面会出现刮痕, 进而导致墨膜出现外观问题、墨膜部分或完全丧失粘附性能, 这与基材的表面能、聚合材料的性质以及成膜助剂的结构有关^[13]。由图 3 可知, 随着成膜助剂用量的增加, 油墨

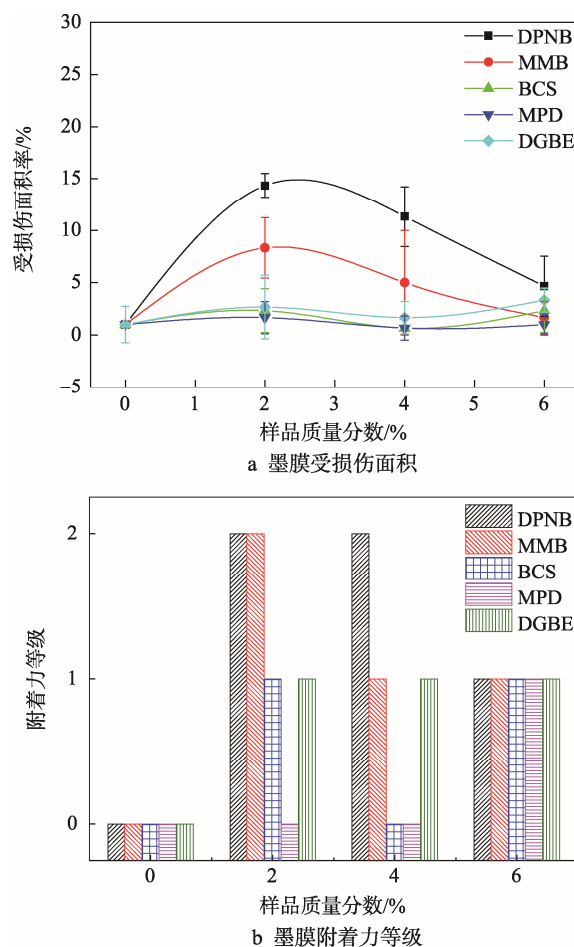


图 3 成膜助剂对墨膜切割受损伤面积和墨膜附着力等级的影响

Fig.3 Effect of film-forming additives on damage area of ink film cutting and adhesion level of ink film

的附着牢度总体呈现下降趋势。由于聚合物 PUA 自身具有极好的附着力, PUA 大分子中所含有的极性基团能与基材表面基团形成良好粘附, 但随着成膜助剂的加入, 助剂小分子吸附在聚合物上, 软化了聚合物粒子, 削弱了树脂颗粒之间的聚结, 进而改善了墨膜干燥后因收缩引起的基料树脂之间的应力松弛, 因此, 墨膜对基材的附着力随之减小。通过比较基于 BCS, DGBE 和 DPNB 墨膜的附着力变化趋势, 发现大相对分子质量和低交联密度对抗划伤性有不利影响, 这种墨膜可以消除表面机械损坏过程中产生的内应力, 造成更大程度的损伤。由图 3a 可知, MMB 墨膜的受损伤面积大于 BCS 墨膜, 虽然 MMB 与 BCS 相对分子质量相同, 但 MMB 分子链为刚性结构, 其分子骨架更稳定, 而 BCS 为软分子结构, 因此 MMB 的剥离抗性较 BCS 小, 进而 MMB 墨膜的受损伤面积大。这表明柔软分子结构与刚性分子结构相比前者对墨膜的附着牢固结果损伤更小。综上得出, 相对分子质量小且分子结构呈链状的 BCS 质量分数为 4% 时墨膜具有较好的附着力; 分子结构中具有 2 个羟基基团的 MPD 质量分数为 0%~4% 时墨膜也具有良好的

附着力,羟基作为活性基团可以和基材表面氧原子或氢氧基团产生氢键或化学键,从而改善附着力。

2.4 成膜助剂结构对墨膜接触角的影响

加入不同成膜助剂的 PUA 油墨水接触角随助剂加入量的变化见图 4。随着成膜助剂的加入,墨膜表面的润湿间接反映了分子间氢键的相互作用和极性基团存在的敏感性。加入成膜助剂 MPD 和 MMB 后墨膜的水接触角整体上先增大再减小,加入成膜助剂 DPNB, BCS 和 DGBE 后墨膜的水接触角先减小后增大;未加入成膜助剂时墨膜的接触角为 71.1° ,属于亲水性接触角,随着成膜助剂小分子的引入,接触角整体上逐渐增大并具备疏水性。不同功能基团以及质量分数的变化对静态接触角的影响结果表明,极性基团与聚合物颗粒表面结合,降低了表面极性,改善了表面疏水性。分子链含有 2 个醚键基团的 DGBE 质量分数大于 4% 时,墨膜的接触角才显著增加,而分子链含有 2 个羟基基团的 MPD 质量分数在 2%~4% 时,墨膜的疏水性表现相对稳定,综合性能更优。

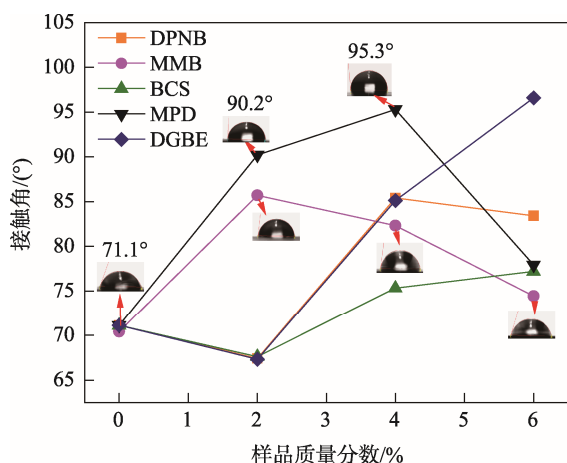


图 4 成膜助剂对墨膜接触角的影响
Fig.4 Effect of film-forming additives on the contact angle of ink film

3 结语

研究了成膜助剂对 PUA 木器油墨力学性能和疏水性能的影响,正确选择成膜助剂旨在改善木器油墨的墨膜性能。随着助剂加入量的变化观察到有部分表征结果出现高斯倾向,因此加入成膜助剂要适量。对于醚键含量低、相对分子质量较大和刚性骨架的助剂,当增加其用量时,附着力急剧下降。当需要较稳定的附着力时,添加含 2 个羟基的丙二醇较为合适,通过 FTIR、铅笔硬度、附着力和水接触角的测试结果发现,墨膜的铅笔硬度和水接触角均得到改善。随着成膜助剂的加入,助剂中活性基团与墨膜表面极性基团在氢键的作用力下互相吸附,进而使墨膜具备疏

水性,且接触角增加到 90° 以上、硬度达到了 3H,这表明 PUA 木器油墨具有很强的潜力,所用的成膜助剂具有最佳选择和最佳比例。选择相对分子质量小、极性基团相对含量多的助剂有助于得到性能更好的墨膜,文中提供的结果可以根据所需的墨膜性能来预测正确的配方,从而为各行业节省时间和成本,提供有用的指导。

参考文献:

- [1] ZHOU X, LI Y, FANG C, et al. Recent Advances in Synthesis of Waterborne Polyurethane and Their Application in Water-based Ink: A Review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(7): 708—722.
- [2] LIU Z, WU B, JIANG Y, et al. Solvent-free and Self-catalysis Synthesis and Properties of Waterborne Polyurethane[J]. Polymer, 2018, 143: 129—136.
- [3] FANG C, ZHOU X, YU Q, et al. Synthesis and Characterization of Low Crystalline Waterborne Polyurethane for Potential Application in Water-based Ink Binder[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(1): 61—71.
- [4] ISMAIL E A, MOTAWIE A M, SADEK E M. Synthesis and Characterization of Polyurethane Coatings Based on Soybean Oil-polyester Polyols[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2011, 20(2): 1—8.
- [5] FU J, WANG L, YU H, et al. Research Progress of Uv-curable Polyurethane Acrylate-based Hardening Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 131: 82—99.
- [6] ZHOU C, XU S, PI P, et al. Polyacrylate/Silica Nanoparticles Hybrid Emulsion Coating with High Silica Content for High Hardness and Dry-wear-resistant[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 121: 30—37.
- [7] LAKSHMI R V, BHARATHIDASAN T, BASU B J. Superhydrophobic Sol-gel Nanocomposite Coatings with Enhanced Hardness[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(24): 10421—10426.
- [8] ŻOLEK-TRYZNOWSKA Z, TRYZNOWSKI M, KR LIKOWSKA J. Hyperbranched Polyglycerol as an Additive for Water-based Printing Ink[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2015, 12(2): 385—392.
- [9] TRYZNOWSKI M, ŻOLEK-TRYZNOWSKA Z, IZDEBSKA-PODSIADŁY J. The Wettability Effect of Branched Polyglycerols Used as Performance Additives for Water-based Printing Inks[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2018, 15(3): 649—655.
- [10] ROBERT T. “Green Ink in All Colors”—Printing Ink from Renewable Resources[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78: 287—292.
- [11] ZHANG J, LI X, SHI X, et al. Synthesis of Core-shell

- Acrylic-polyurethane Hybrid Latex as Binder of Aqueous Pigment Inks for Digital Inkjet Printing[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, 22(1): 71—78.
- [12] MEKEWI M A, RAMADAN A M, ELDARSE F M, et al. Preparation and Characterization of Polyurethane Plasticizer for Flexible Packaging Applications: Natural Oils Affirmed Access[J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2017, 26(1): 9—15.
- [13] MAGNONI F, RANN E A, MARASINGHE L, et al. Correlation between the Scratch Resistance of Uv-cured Pua-based Coatings and the Structure and Functionality of Reactive Diluents[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 124: 193—199.
- [14] ŻOLEK-TRYZNOWSKA Z, IZDEBSKA J, TRYZNOWSKI M. Branched Polyglycerols as Performance Additives for Water-based Flexographic Printing Inks[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 78: 334—339.
- [15] KIM N, LI X, KIM S H, et al. Colloidally Stable Organic-inorganic Hybrid Nanoparticles Prepared Using Alkoxysilane-functionalized Amphiphilic Polymer Precursors and Mechanical Properties of Their Cured Coating Film[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 68: 209—219.
- [16] ŻOLEK-TRYZNOWSKA Z, IZDEBSKA J. Flexographic Printing Ink Modified with Hyperbranched Polymers: Boltorn™ P500 and Boltorn™ P1000[J]. *Dyes and Pigments*, 2013, 96(2): 602—608.
- [17] LEI L, ZHONG L, LIN X, et al. Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Dispersions with Different Chain Extenders for Potential Application in Waterborne Ink[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253: 518—525.
- [18] CHAVAN J G, RATH S K, PRAVEEN S, et al. Hydrogen Bonding and Thermomechanical Properties of Model Polydimethylsiloxane Based Poly (Urethane-urea) Copolymers: Effect of Hard Segment Content[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 90: 350—358.
- [19] DECOSTANZI M, LOM GE J, ECOCHARD Y, et al. Fatty Acid-based Cross-linkable Polymethacrylate Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 124: 147—157.