

# 松香甘油酯改性聚氨酯树脂的合成及其性能研究

石红翠\*, 郭晓勇, 毛祖秋, 张 博, 贾金兰, 吴建兵, 马国章

(山西省应用化学研究所, 太原 030027)

**摘要:**为提高聚氨酯树脂的耐热性能和对颜料的润湿分散性能,采用松香甘油酯多元醇对聚氨酯进行改性。实验首先合成了松香甘油酯多元醇,然后将松香甘油酯与异氰酸酯基团发生化学反应,得到松香甘油酯改性聚氨酯树脂。通过红外光谱(FT-IR)、热重分析(TGA)及接触角仪对聚氨酯树脂的结构和性能进行表征,并对所配制的油墨的细度、粘度等指标进行检测。结果表明:松香甘油酯引入聚氨酯可显著提高聚氨酯的热稳定性和对酞菁蓝颜料的润湿分散性,聚氨酯的失重5%热分解温度由305.2℃提高至329.8℃;改性聚氨酯树脂对P. B54:1蓝颜料接触角为37.8°,油墨细度可达10 μm,油墨具有良好的流动性、稳定性和附着牢度。

**关键词:** 松香甘油酯多元醇; 聚氨酯; 合成; 性能

聚氨酯树脂以其良好的耐磨性、耐擦伤性、耐溶剂性及低温性能,高光泽、保光性,且应用性能具有较广泛的可调性,可以满足各种不同的要求而在油墨、涂料和胶粘剂等行业应用日趋广泛,成为最重要的树脂材料之一。

酞菁蓝颜料(简称CuPc)是一类产量大,性能优异的有机颜料,广泛应用于涂料、油墨和塑料等着色领域,近年来在催化、半导体、电子照明和光能转化方面有大量应用<sup>[1]</sup>。铜酞菁结构如图1所示。

酞菁蓝化学结构是由4个异吡啶环组成一个封闭的十六元环状化合物,中心为铜原子。由其结构可知铜酞菁颜料的表面极性极低、分散性能差,在有机溶剂中容易絮凝,影响铜酞菁颜料应用性能的提高<sup>[2]</sup>。目前对铜酞菁表面改性研究较多<sup>[3-5]</sup>,以其改善颜料的表面润湿性能。

本文主要从提高聚氨酯树脂对颜料的润湿分散性能方面进行研究,采用松香甘油酯对聚氨酯树脂进行改性。松香是一种可再生的天然树脂,是重要的林产化工产品之一。其主要成分为树脂酸(C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>COOH),结构中含有庞大的非极性三环菲骨架<sup>[6]</sup>和一个极性羧基。实验利用松香结构中羧基与甘油发生酯化反应,合成松香甘油酯多元醇,再与异氰酸酯基团发生化学反应,在聚氨酯结构中引入非极性三环菲骨架结构,改善聚氨酯树脂对酞菁蓝颜料的润湿分散性和对非极性塑料薄膜的附着力,提高聚氨酯树脂的耐热性能。

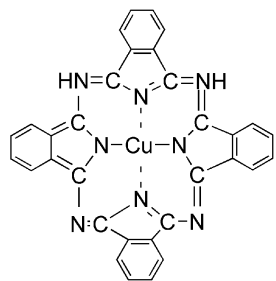


图1 铜酞菁结构式

Figure 1 The structure of CuPc

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

聚己二酸新戊二醇聚酯多元醇(PNA),工业品,青岛宇田化工有限公司,使用前于110℃抽真空2h;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业品,德国拜耳公司;松香,工业一级品,广西国营武鸣县朝燕林场松香厂;甘油,工业品,山东格润新能源有限公司;异佛尔酮二胺(IPDA),工业品,德国巴斯夫公司;二丁胺,工业品,浙江建德建业有机化工有限公司;乙酸乙酯和异丙醇均为工业品,山东金沂蒙集团有限公司;

收稿:2012-03-13; 修回:2012-05-22;

基金项目:山西省自然科学基金(2008011016-1),山西省科技攻关项目(20100311120),山西省青年自然科学基金(2010021013-2);山西省留办基金项目(2012-重点08);

作者简介:石红翠(1973—),工程师,主要从事油墨用聚氨酯树脂的研究,E-mail: soniashc@163.com.

P. B15:4蓝颜料,工业品,杭州百合花集团有限公司。上述原料使用前均未精制。

## 1.2 松香甘油酯多元醇的合成

在装有电动搅拌器、带冷凝管的分水装置、温度计及  $N_2$  导入和气体导出装置的 1000mL 四口烧瓶中加入 150g 松香和 130g 甘油,升温至  $220^\circ\text{C}$  加入催化剂氧化锌 ( $ZnO$ ),缓慢升温至  $260\sim 270^\circ\text{C}$  反应数小时,反应过程中定时取样测试反应混合物的酸值,当酸值小于  $3\text{mgKOH/g}$  时,抽真空至无低沸点馏出物,降温至  $200^\circ\text{C}$ ,出料,得松香甘油酯多元醇(RG-OL)。按照文献<sup>[7]</sup>方法测试松香甘油酯中二元醇的含量为 75%。

## 1.3 松香甘油酯改性聚氨酯油墨树脂的制备

装有电动搅拌器、冷凝管和温度计的 500 ml 四口烧瓶中,加入 80 g 聚酯多元醇 PNA 升温至  $70^\circ\text{C}$ ,加入 18.2 g IPDI 和适量二月桂酸二丁基锡,在  $85^\circ\text{C}$  反应 1.5h。采用二正丁胺-甲苯法测定异氰酸酯基含量达到理论值后,于  $70\sim 90^\circ\text{C}$  加入加松香甘油酯多元醇反应至异氰酸酯基含量达到理论值后,降温得聚氨酯预聚物。向上述聚氨酯预聚物中加入计量的异佛尔酮二胺和适量乙酸乙酯,于  $30\sim 40^\circ\text{C}$  进行扩链,与此同时通过加入分子量调节剂二丁胺控制分子量,反应 4~5h 后,加入酯、醇类混合溶剂调节固含量为 30%,得到松香甘油酯改性聚氨酯油墨树脂。

## 1.4 表征与测试

1.4.1 傅里叶红外光谱(FT-IR)表征 将松香甘油酯多元醇溶于甲苯溶液中,将产品涂于溴化钾晶片上,干燥成膜,备用。

将松香甘油酯改性聚氨酯树脂涂于溴化钾晶片上,干燥成膜,在美国尼高立公司 Nicolet360 傅里叶红外光谱仪上测定。测定条件为:分辨率为  $0.1\text{cm}^{-1}$ ,扫描速度  $0.1581\sim 3.164\text{cm/s}$ ,光谱范围为  $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 。

1.4.2 热重测试(TGA)分析 采用北京恒久科技发展有限公司 HCT-1 型综合热分析仪对松香甘油酯改性聚氨酯进行 TGA 分析,升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,氮气气氛。测试温度  $25^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 。

1.4.3 聚氨酯树脂对 P. B15:4 蓝颜料接触角的测定

采用表面张力仪 K12(KRüSS)测聚氨酯树脂对 P. B15:4 蓝颜料的接触角。

1.4.4 油墨的制备和性能检测 为减小其它因素对油墨性能的影响,实验只采用聚氨酯油墨树脂、颜料及溶剂配制油墨。实验选取 P. B15:4 蓝颜料按表 1 配方配制油墨。在密闭铁罐中置于快速震荡分散仪中强烈振荡 180min 后,分析测试油墨的细度、粘度、稳定性和在塑料薄膜上的附着力。

测试方法:细度:GB/T13217. 3. 91;粘度:GB/T13217. 4-1991;附着牢度:GB/T13217. 7-1991;稳定性:测量其粘度随时间变化情况。

表 1 油墨配方

Table 1 Major composition of the ink

原料	质量份
树脂	30
颜料	10
乙酯	39
异丙醇	12

## 2 结果与讨论

### 2.1 松香甘油酯改性聚氨酯树脂的红外表征

由图 2 中的 a 和 b 可知,松香  $1694\text{cm}^{-1}$  处羧基的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰和  $3414.01\text{cm}^{-1}$  羧基的  $-\text{OH}$  的振动吸收峰消失,取而代之以  $1729.36\text{cm}^{-1}$  为松香甘油酯多元醇中羰基的  $\text{C}=\text{O}$  振动吸收峰和  $3447\text{cm}^{-1}$  松香甘油酯的  $-\text{OH}$  吸收峰,  $1169\text{cm}^{-1}$  和  $1107\text{cm}^{-1}$  为松香酯的特征峰,  $1237\text{cm}^{-1}$  是酯基  $\text{C}-\text{O}-$  的特征峰,表明甘油与松香发生了酯化反应,得到松香甘油酯多元醇。  $3383.11\text{cm}^{-1}$  处为氨基  $\text{N}-\text{H}$  的伸缩振动吸收峰;由图中的 b 和 c 可知,  $3440\text{cm}^{-1}$  附近的  $-\text{OH}$  峰及  $2270\text{cm}^{-1}$  处的  $-\text{NCO}$  特征峰未出吸收峰,这表明  $-\text{NCO}$  与  $-\text{OH}$  全部参与反应。  $1735.72\text{cm}^{-1}$  是酯基  $\text{C}=\text{O}$  的特征吸收,与松香甘油酯相比峰形略有加强,为氨基甲酸酯、松香甘油酯中  $\text{C}=\text{O}$  的叠加;  $1640\text{cm}^{-1}$  附近为脲羰基的吸收

峰,1524 $\text{cm}^{-1}$ 处为酰胺 CO—N—H 的弯曲振动吸收,松香酯特征峰的 1169 $\text{cm}^{-1}$ 和 1107 $\text{cm}^{-1}$ 与聚氨酯结构中的氨基甲酸酯键 C—O—C 叠加,峰形变宽,以上分析表明松香甘油酯引入聚氨酯结构中,合成了目标产物。

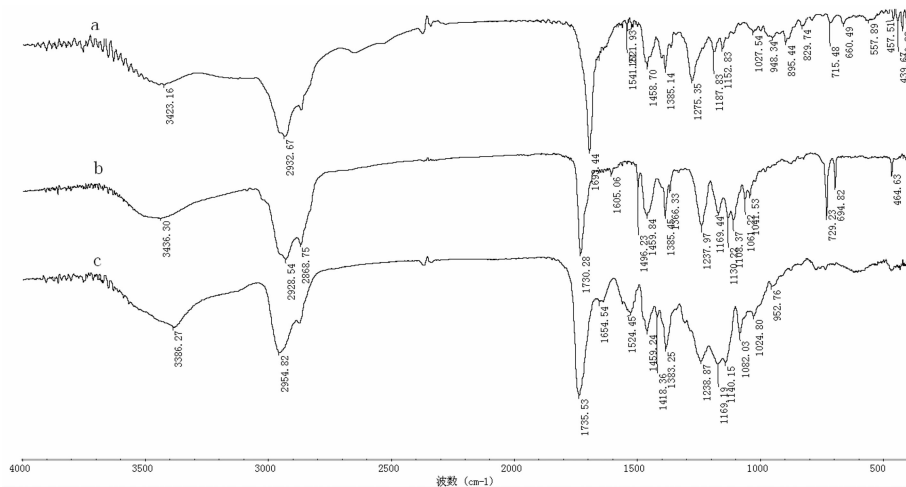


图 2 松香(a)、松香甘油酯(b)、松香甘油酯改性聚氨酯(c)的红外图

Figure 2 FT-IR spectra of rosin(a), rosin glycerin ester(b) and the PU modified by rosin glycerin ester(c)

## 2.2 松香甘油酯改性聚氨脂树脂的耐热性能

实验考查了不同含量的松香甘油酯对改性聚氨酯耐热性能的影响。采用 TGA 方法研究了松香甘油酯改性聚氨酯胶膜的热失重情况。热失重曲线见图 3。失重 5% 及 10% 时的温度见表 2。

表 2 不同含量松香甘油酯改性聚氨酯热分析结果

Table 2 Thermal results of the PU by different content rosin glycerin ester

松香甘油酯含量/%	0	3.0	6.0	9.0	12.0
$T_5/^\circ\text{C}$	305.2	308.4	313.3	329.8	326.3
$T_{10}/^\circ\text{C}$	330.7	326.8	331.1	350.6	343.8

聚氨酯的热分解是一个非常复杂的过程,聚氨酯的热稳定性受到结构中软段种类<sup>[8]</sup>、分子量大小及含量<sup>[9]</sup>、硬度结构及含量<sup>[10]</sup>、微相分离程度<sup>[11]</sup>及氢键化程度<sup>[12]</sup>等多种因素的影响。由图 3 可看出,实验所作聚氨酯树脂热失重仅为一阶段,这是因为实验工作的松香甘油酯改性聚氨酯树脂软段含量约 70%,软段微区形成连续基底相,硬度微区分散在连续基底相中<sup>[13, 14]</sup>,硬度微区分布于软段相中起物理交联作用,提高了聚氨酯的热稳定性。

由表 2 可知,当聚氨酯树脂中 RG-OL 的引入含量由 0 增大到 9%

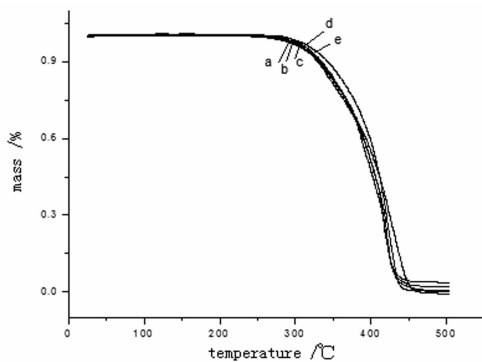


图 3 不同含量松香甘油酯改性聚氨酯树脂的热重曲线  
a.0%;b.3.0%;c.6.0%;d.9.0%;e.12.0%

Figure 3 TG curves of the PU modified by different content rosin glycerin ester

a.0%;b.3.0%;c.6.0%;d.9.0%;e.12.0%

时,树脂的失重 5% 分解温度由 305.2 $^\circ\text{C}$  上升至 329.8 $^\circ\text{C}$ ,表明松香稠环结构的引入,可有效提高聚氨酯树脂的热稳定性。当松香甘油酯加入量为 12% 时,失重 5% 分解温度 326.3 $^\circ\text{C}$ ,稍有降低,这可能是由于随

着聚氨酯结构中松香甘油酯含量的增大,双酯和三酯在聚氨酯结构中含量增大,使得分子链被封端的比例增大,小分子量产物百分比增加,影响改性聚氨酯油墨树脂的耐热性。

### 2.3 松香甘油酯改性聚氨酯树脂对颜料的润湿分散性

分散介质对颜料粒子表面接触角的大小是分散介质对颜料润湿分散性的重要指标。实验考查了不同含量的松香甘油酯改性聚氨酯树脂对 P. B15:4 蓝颜料的接触角。结果见图 4。

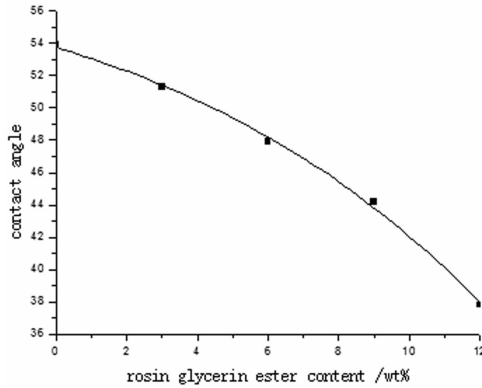


图 4 不同含量的松香甘油酯改性聚氨酯树脂对 P. B15:4 蓝颜料的接触角

Figure 4 The contact angle of P. B15:4 on the PU modified by different content rosin glycerin ester

从图 4 可知,改性聚氨酯树脂对颜料的接触角随着松香甘油酯含量的增大而降低,并且松香甘油酯含量越大,接触角降低幅度越大。这是因为松香主要是由含有三环菲骨架和一个羧基的树脂酸组成,树脂酸的三环菲骨架与脂肪酸的长链烃基一样具有疏水作用<sup>[15]</sup>。松香甘油酯含量越高,松香在树脂中的含量相对增大,增塑润湿作用加强,因而可有效降低松香甘油酯改性聚氨酯树脂与 P. B15:4 蓝颜料接触角,增加树脂对颜料的润湿分散性。

### 2.4 改性聚氨酯树脂对油墨性能的影响

油墨的细度和粘度在一定程度上决定了油墨体系的流动性、着色强度和稳定性。颜料分散体系的细度和粘度与颜料的分散程度有关,良好的分散体系应有较好细度和较低的粘度。实验考查了不同松香甘油酯用量改性聚氨酯树脂对油墨细度、粘度和稳定性的影响,结果见表 2。

表 3 松香甘油酯多元醇用量对聚氨酯油墨性能的影响

Table 3 The influence of rosin glycerin ester contents on the polyuretane of ink

用量(%)	性能	0	3	6	9	12	12.5
细度(μm)		22	16	13	12	10	10
粘度(25℃/s)		35	30	28	25	23	23
稳定性(放置 7d 后,粘度变化,25℃/s)		8	3	2	2	1	1

由表 3 可知,随着松香甘油酯用量的增大,油墨的细度更细,粘度逐渐减小,稳定性逐渐提高,油墨放置 7d 后,除未改性聚氨酯油墨粘度变化较大,改性聚氨酯油墨粘度基本无变化。这是因为随着松香甘油酯用量的增大,聚氨酯树脂溶液与颜料的接触角减小,对颜料的润湿分散作用增强,使聚氨酯结构中松香三元菲环与 P. B15:4 酞菁蓝结构中的 4 个异吡啉环形成共轭 π-π 键吸附在颜料表面,PNA 软段和松香结构中 C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-分散在溶剂中形成空间位阻,依靠空间熵效应<sup>[16]</sup>,有效低阻止颜料粒子间的再次聚合,分散的颜料粒子稳定分散在油墨中,不再凝聚或絮凝,保证油墨体系具有良好的细度、粘度和放置稳定性。

### 2.5 松香甘油酯改性聚氨酯树脂在塑料薄膜上的附着力

实验考查了松香改性聚氨酯树脂所配蓝墨在常用塑料薄膜 PET、NYLON、BOPP 上的附着力。结果见图 5。

由图 5 可知,蓝墨在三种塑料薄膜上的附着力良好,具体表现为:在松香甘油酯含量 6.0% 时,在

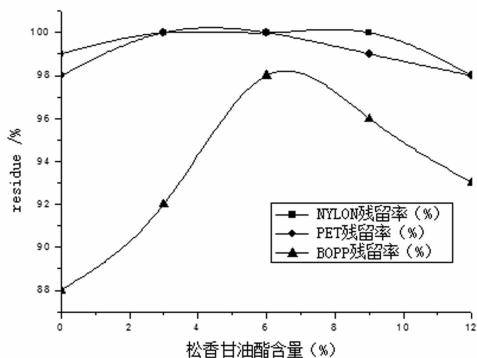


图5 松香甘油酯用量对聚氨酯油墨在塑料薄膜附着力的影响

Figure 5 The influence of rosin glycerin ester contents on the plastic film adhesion of polyurethane ink

PET、NYLON、BOPP 上的附着力最好,随后有缓慢下降的趋势;在 PET、NYLON 上的附着力好于 BOPP。这是因为 PET、NYLON 为极性物质,结构中含有的极性基团可与聚氨酯结构中的氨基甲酸酯键、脲键及末端的胺基形成氢键,牢固地吸附在薄膜表面;而 BOPP 为非极性物质,结构中无极性基团,电晕处理后,其表面的极性基团也较少,因而聚氨酯在 BOPP 薄膜上的附着力相对较差。而松香改性聚氨酯在 BOPP 薄膜上的附着力优于常规聚氨酯树脂,这是因为松香改性聚氨酯树脂结构中引入低极性的松香氢菲环,使改性聚氨酯树脂的极性适当降低,根据相似相溶原理,在 BOPP 薄膜有较好的附着力。

## 结论

(1)通过松香甘油酯多元醇对聚氨酯树脂进行改性,在聚氨酯中引入松香结构。热分析结果显示:当松香甘油酯用量为 9%时,改性聚氨酯树脂失重 5%热分解温度为 329.8℃,与未改性聚氨酯树脂失重 5%时的热分解温度 305.2℃相比,耐热性能有一定程度提高;

(2)当松香甘油酯用量为 6%~9%,改性聚氨酯树脂对酞菁蓝润湿分散性得到明显改善,所配制的蓝墨粘度低,流动性及放置稳定性好,同时该油墨在 PET、NYLON、BOPP 上的附着力优异,特别在 BOPP 薄膜上的附着力明显优于未改性的聚氨酯树脂。

## 参考文献:

- [1] 沈永嘉. 酞菁的合成与应用. 北京:化学工业出版社,2000,1~7.
- [2] 夏天喜,全易. 印染与染色,2004,41(3):181~182,160.
- [3] Dong J N, Corti D S, Franses E I, Yan Zh, Hou T N, Eric H. Colloids Surface A: Physicochem Eng Asp, 2011, 2011, 390(1~3):74~85.
- [4] Müller M, Dinnebier R E, Jansen M, Wiedemann S, Plüg C. Dyes Pigments, 2010, 85(3):152~161.
- [5] Dang Z M, Gao Y, Xu H P, Bai J B. J Colloid Interface Sci, 2008, 322(2):491~496.
- [6] 王海卫,王红华,周光远,吴广峰,邹羽. 高分子通报,2011,1:51~58.
- [7] 吕德水,石明孝,金刚. 日用化学工业,1996,3:39~40,44.
- [8] 殷宁,亢茂青,冯月兰,杜辉,封悦霞,王心葵. 合成橡胶工业,2009,32(4):281~283.
- [9] Petrovic Z S, Zavargo Z, Flynn J H. J Appl Polym Sci, 1994, 51(6):1087~1095.
- [10] Liu J, Ma D. J Appl Polym Sci, 2002, 84(12):2206~2215.
- [11] 甄建军,翟文. 弹性体,2009,19(1):23~25.
- [12] 陈大俊,李瑶君. 高等学校化学学报,2001,22(5):884~846.
- [13] 李立民,黄象安. 东华大学学报(自然科学版),2004,30(2):9~13.
- [14] 李凡,贺余兵,叶林. 高分子材料科学与工程,2007,23(2):198~202.
- [15] 崔国友,莫炳荣,陈文纳,黄科润. 日用化学工业,2007,37(3):206~208.
- [16] 周春隆. 染料工业,2002,39(3):1~7.

## Preparation and Properties of the Polyurethane Resin Modified by Rosin Glycerin Ester

SHI Hong-cui, GUO Xiao-yong, MAO Zu-qiu, ZHANG Bo,  
JIA Jin-lan, WU Jian-bing, MA Guo-zhang  
(*Shan Xi Institute of Applied Chemistry, Taiyuan 030027, China*)

**Abstract:** Rosin glycerin ester (RO-GL) was used to modify polyurethane to improve the performance of polyurethane resin (PU). Modified polyurethane resin (RO-GL PU) was prepared by isocyanate and RO-GL which prepared by rosin and glycerol. The properties and structure were investigated by FI-IR, TG and contact angle measurement. And the fineness, viscosity and adhesion on the plastic film of the ink prepared from modified polyurethane resin were studied. The experimental results showed that RO-GL could greatly enhance the thermal stability of PU and the wettability and dispersion copper phthalocyanine (CuPc) in PU. The thermal degradation temperature of PU at mass loss 5% was increased from 305.2°C to 329.8°C. The minimum RO-GL PU contact angle was only 37.8°, the ink fineness was 10 μm. And the ink had good fluidity, storage stability and adhesion.

**Key words:** Rosin glycerin ester; Polyurethane; Synthesis; Properties