

印刷油墨用醇溶性聚酰胺树脂的研制

袁源, 叶爱英, 司南, 姚成

(南京工业大学理学院, 江苏省南京市 210009)

摘要:介绍了一种由二聚酸和二元胺为主要原料制备而成的醇溶性聚酰胺树脂。通过共缩聚反应制备聚酰胺树脂的方法,探讨了配比及反应条件等对树脂性能的影响。结果表明:该聚酰胺树脂具有较好的醇溶性、抗凝胶性能以及凝胶恢复性能等特点,在作为塑印油墨的连接料时尤为适用。

关键词:二聚酸;聚酰胺树脂;油墨;醇溶性

中图分类号:TQ437.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2849(2006)04-0034-03

0 前言

醇溶性聚酰胺树脂是制备柔性印刷油墨的主要原料,加入适量的颜料及填充剂,可以制备各种优质的塑料印刷油墨,该油墨色泽鲜艳,牢固度好,抗冻性能强,快干及气味低,油墨存放稳定,是理想的聚乙烯、聚丙烯、橡胶、金属箔复合层压膜及编织袋等包装装潢物印花的载体^[1]。

目前,国际上一些先进国家如美国、英国、德国、日本等均以醇溶性树脂代替毒性较大的苯溶性树脂^[2-4]。而我国现有的厂家生产的聚酰胺树脂绝大多数还是以苯、二甲苯作为溶剂,醇溶性聚酰胺树脂的生产厂家还很少,并且产品具有颜色较深、凝胶倾向严重、凝胶恢复性差以及在纯醇类溶剂中溶解性能差等缺点。因此,随着我国文教、新闻、广告、包装等行业的迅速发展,醇溶性聚酰胺树脂的需求量将日益增加,对醇溶性聚酰胺树脂的研究开发具有一定的经济意义和社会意义。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

C₃₆二聚脂肪酸,工业品(油酸聚合体,单酸含量约10%,二聚体含量约85%,三聚体含量约5%),江苏永林油脂化工厂;丁酸、异丁酸、乙二胺、1,6己二胺均为工业级。

500mL四口烧瓶;电动搅拌器;真空泵;电热套;分水器;温度计;冷凝管

1.2 实验步骤

在装有搅拌器的四口烧瓶中加入二聚酸、丁酸和异丁酸,通入氮气,然后加入乙二胺和1,6己二胺(60%含水溶液),插上温度计及分水器,在氮气的保护下,徐徐升温并搅拌。约1h左右温度到达150℃,此时反应速度加快,迅速升温至230℃,在此温度下反应2h,然后抽真空,逐渐减压至余压小于1333Pa。当缩聚反应完成后,降温至160℃,迅速将产物以条状倒入水槽中得到淡黄色透明具有光泽的固状树脂。

将上述制得的聚酰胺树脂加入适量乙醇,加热,冷凝回流,待树脂全部溶解后即得到醇溶性聚酰胺树脂溶液。溶液呈淡黄色,透明且具有光泽。

1.3 凝胶时间及凝胶恢复时间的测定

将所制备的树脂配制成35%聚酰胺树脂溶液装入广口瓶中,冷却至-3℃并开始计时,至溶液变为不流动的胶体时计时完毕,这段时间即为凝胶时间;将胶体置于室温中并开始计时,直至胶体恢复流动时计时完毕,这段时间即为凝胶恢复时间。

2 结果与讨论

2.1 反应中酸组成对树脂溶解性能的影响

聚酰胺树脂在醇中溶解性能的好坏直接影响到油墨的使用,在制备聚酰胺树脂的过程中,反应配比对其在醇中的溶解性能有着直接的关系。这里主要研究了反应中酸组成对树脂溶解性能的影响,见表1。

* 收稿日期:2005-11-10;修回日期:2005-11-14。

作者简介:袁源(1980-),硕士,就读于南京工业大学,研究方向:有机合成。

联系人:姚成。

表 1 反应组成对树脂溶解性能的影响

样号	1	2	3	4	5	6	7
二聚酸	0.76	0.70	0.64	0.60	0.55	0.70	0.70
丁酸	0.16	0.20	0.24	0.27	0.30	0.15	0.10
异丁酸	0.08	0.10	0.12	0.13	0.15	0.15	0.20
溶解性	微溶	全溶	全溶	全溶	不溶	微溶	微溶

从表 1 中可以看出当二聚酸与单元酸的比例在 70/30~60/40 时,树脂的溶解性较好。添加异丁酸可以在聚酰胺树脂链上引入侧链,从而提高树脂的醇溶性以及在醇溶剂中的稳定性。当异丁酸的摩尔百分比高于 0.15 或低于 0.08 时树脂的溶解性较差。最佳反应配比为 70%的二聚酸、20%的丁酸和 10%的异丁酸。

2.2 温度对反应的影响

反应温度是决定反应速率和反应程度的重要因素。反应初期是酰胺化反应,生成低分子量的酰胺化合物,温度不宜过高,以免乙二胺等低沸点物蒸出。在反应后期升高温度有利于为加速缩聚反应的完成和除去缩聚副产物水及未反应的单体。由表 2 可以看出反应温度高,产品的粘度变大,也即分子量变大,酸值、胺值降低,有利于缩聚反应的完成。然而温度偏高,易引起局部过热,造成产品降解或颜色偏深。本实验的适宜反应温度为 235℃。

表 2 温度对反应的影响

反应温度 /℃	酸值 /(mgKOH·g ⁻¹)	胺值 /(mgKOH·g ⁻¹)	粘度 /mPa·s
220	4.6	4.0	104
235	3.5	3.1	120
245	3.1	2.8	131

2.3 时间对反应的影响

缩聚反应是链增长反应,聚合物的分子量随反应时间的延长而增大,然而在反应后期,链增长速度逐渐缓慢,且聚合物的粘度增加也甚小。因此反应足够的时间就应停止反应,避免因加热时间过长引起的热降解等副反应。本实验的适宜反应时间为 5h 左右。

2.4 二聚酸组成对反应的影响

二聚酸是由单体酸、二聚体和三聚体组成,其中以二聚体为主。当二聚酸中的单体酸含量增大时树脂的粘度减小;三聚体的增加易形成网状结构,造成树脂脆性变大,从而降低了溶解性能。如表 3 所示。

因此选择二聚体含量较高的二聚酸有利于合

表 3 二聚酸组成对反应的影响

二聚酸			溶液粘度	溶解性
单体酸/%	二聚体/%	三聚体/%	/mPa·s	
9	86	5	120	全溶
16	75	9	91	全溶但静置后有少量沉淀

成粘度和溶解性适中的聚酰胺树脂。

2.5 不同种类醇作为溶剂对聚酰胺溶液凝胶时间的影响

聚酰胺树脂醇溶液凝胶时间的长短,对产品实际应用及储存运输起着重要的作用,凝胶时间是作为其重要的性能指标。因此,对聚酰胺树脂凝胶时间的考察是十分有必要的。从表 4 中可以看出,所制备的聚酰胺树脂醇溶液,都是随着树脂在醇中浓度的增大,凝胶时间缩短,即凝胶时间与溶液浓度成反比的关系。

表 4 不同醇溶剂所制备的溶液在不同浓度下对其凝胶时间的影响 单位:h

浓度/%	10	15	20	25	30	35
95%乙醇	125	91	65	44	38	31
无水乙醇	104	73	48	39	31	25
丙醇	118	97	82	66	55	42
丁醇	249	194	143	91	64	43

从表 4 中可以看出,当溶液浓度相同时,不同的醇做溶剂,所得溶液的凝胶时间也随之不同。丁醇的凝胶时间较长,丙醇次之,乙醇最短,这是由于随着醇中碳主链的增长,对树脂的吸附力增大,使树脂本身亲合力减弱,不易形成凝胶现象,从而相应延长了凝胶时间。

另外,再比较无水乙醇和 95%乙醇作溶剂所制备的溶液,在相同浓度下,95%乙醇溶液的凝胶时间较长,这是由于在溶液中有少量水的存在,水是良好的抗凝胶剂,起着延长凝胶时间的作用。

2.6 产物性能

通过优化实验条件,最终所得的醇溶性聚酰胺树脂具有较好的醇溶性、抗凝胶性能以及凝胶恢复性能。由该树脂制造的印刷油墨气味小且无毒,适合用于塑印油墨的生产。具体性能指标如下:

酸值:3.5mgKOH/g

胺值:3.1mgKOH/g

软化点(环球法):106℃

粘度:120mPa·s (35%树脂溶液)

(下转第 40 页)

没有显示 Uron 结构的存在;热分析结果也表明长的反应时间并没有相应高亚甲基含量;可以通过多种手段实现对反应速率的控制,从反应时间和所需温度看,该工艺有成本优势;通过完善工艺能够合成出适合于冷压的木材胶粘剂。

参考文献

- [1] 顾继友,朱丽滨. 脲醛树脂化学构造与胶接性能、甲醛释放量及固化特性关系的研究 [J]. 中国胶粘剂, 2004, 13(3):1-7
- [2] 杜官本. 尿素与甲醛加成及缩聚产物 ¹³CNMR 研究 [J]. 木材工业, 1999, 13(4):9-13

The synthetic technology of urea-formaldehyde resin with weak acidity initial condition

NI Rong-chao, GU Ji-you

(Materials Science and Engineering College, Northeast Forestry Univ., Harbin 150040, China)

Abstract: The paper discussed the technological properties of urea-formaldehyde(UF)resins synthesized under weak acidity condition, based on the observation of resin structures by IR and thermal behavior by DSC. It was indicated that UF resin with weak acidity condition at initial synthetic stage had better technological properties, and more cost advantage than traditional synthesis. The formaldehyde release of UF bonded products could be controlled by technological improvement. In addition, the technology studied could synthesize wood adhesive that cured under room temperature.

Keywords: urea formaldehyde resin; weak acidity; technology

(上接第 35 页)

溶解性(35%树脂溶液):全溶且浸置后无沉淀析出

冻点 (35%树脂溶液):>-3℃

凝胶恢复时间(22~25℃):0.5~1h

3 结论

(1)以二聚酸、丁酸、异丁酸、乙二胺和 1,6 己二胺为原料可以制得色浅、溶解性能佳、抗凝胶性能以及凝胶恢复性能较好的聚酰胺树脂。

(2)合成聚酰胺树脂反应物中脂肪酸总羧基摩尔数和脂肪胺总胺基摩尔数相等。前者含有 70%的二聚酸、20%的丁酸、10%的异丁酸,后者含约 50%的乙二胺和 50%的 1,6 己二胺。适宜的反应条件为 235℃,5h。

(3)上述制得的聚酰胺树脂特点在于与醇溶剂

尤其是纯醇溶剂相溶性较好,而且树脂的醇溶液低温稳定性能高,即冻点低。由该树脂制得的醇溶性印刷油墨气味小、无毒,适合于包装的塑料彩印。

(4)聚酰胺树脂溶液随着浓度的增大其溶液的凝胶时间随之缩短;在相同浓度下,碳主链越长的醇,其溶液的凝胶时间越长。

参考文献

- [1] 刘海宇,欧阳海焯. 油墨及油墨树脂 [J]. 贵州化工, 1997, (3):16-21
- [2] DRAWERT, KRASE. Alcohol-soluble polyamides and printing inks [P]. US 4 571 267, 1986
- [3] MILLER. Polyamide resin compositions for use as laminating ink resin binders [P]. US 5 154 760, 1992
- [4] R.W.约翰逊, E.弗里兹. 工业脂肪酸及其应用 [M]. 北京:中国轻工业出版社, 1992

Preparation of alcohol-soluble polyamide resin for printing ink

YUANG Yuan, YE Ying-ai, SI Nan, YAO Cheng

(School of Sciences, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: This paper introduces a alcohol-soluble polyamide resins was prepared by co-polycondensation with dimer acid and diamine as primary raw. Composition influence on the properties of polyamide resin was studied. The polyamide resin has good ethanol solubility, gelling resistance and gelling recuperability, which is used as binder for ink.

Keywords: dimer acid; polyamide resins; ink; alcohol-soluble