

聚丙二醇分子量对聚氨酯在油墨中应用性能的影响

李海徽^{1a,b}, 花文东^{1a,b}, 贺蓬辉^{1a,b}, 张树鹏^{2,3}, 徐彬彬^{1a,b}, 任天瑞^{1a,b}, 张博^{1a,b}

(1.上海师范大学 a.化学与材料科学学院 b.上海绿色能源化工工程技术研究中心, 上海 200234;

2.贵州大学 精细化工研究开发中心, 贵阳 550025; 3.上海是大高分子材料有限公司, 上海 200070)

摘要: **目的** 研究具有良好应用前景的醇溶性聚氨酯油墨, 并探究聚氨酯单体的分子量所合成的连接料对油墨印刷适性和触变性的影响。**方法** 采用扩链反应和预聚合的方法, 以甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚丙二醇(PPG, 数均分子量 M_n 为 1000, 1500, 2000, 3000, 4000) 和扩链剂 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA) 为原料, 合成一系列醇溶性聚氨酯(PU1000, PU1500, PU2000, PU3000, PU4000), 用傅里叶红外光谱(FTIR)和凝胶渗透色谱(GPC)对其结构进行定性分析。研究不同分子量 PPG 合成的聚氨酯作为连接料对油墨的粘度、细度、印刷适性、油墨的稳态剪切粘度和触变性的影响。**结果** 不同分子量 PPG 合成的聚氨酯连接料对油墨的各项性能有重要影响, 随着 PPG 分子量的逐渐增大, 油墨的粘度、细度和稳态剪切粘度先增大后减小。当 $M_n=1500$ 时, 所合成聚氨酯制备的油墨综合性能最佳, 油墨粘度为 880 MPa·s, 细度为 5 μm , 析油率为 5%, 具有良好的印刷适性(附着力为 93%, 初干性为 84 mm/s, 光泽度为 37), 油墨在 15s 的结构回复率为 94.47%, 触变性良好。**结论** 将所合成的聚氨酯作为连接料, 在油墨中具有较好的应用前景。

关键词: 聚丙二醇; 聚氨酯; 连接料; 印刷适性; 流变性能

中图分类号: O631.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2021)19-0035-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.19.005

Influence of Polyol Molecular Weight on the Application Performance of Polyurethane in Ink

LI Hai-hui^{1a,b}, HUA Wen-dong^{1a,b}, HE Peng-hui^{1a,b}, ZHANG Shu-peng^{2,3}, XU Bin-bin^{1a,b},
REN Tian-rui^{1a,b}, ZHANG Bo^{1a,b}

(1a.Green Energy Chemical Engineering Technology Research Center of Shanghai b.School of Chemistry and Material Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China; 2.Fine Chemical Research and Development Center, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3.Shanghai Shida Polymer Material Co., Ltd., Shanghai 200070, China)

ABSTRACT: The work aims to develop alcohol-soluble polyurethane ink with good application prospects, and to explore the influence of the binder synthesized by the molecular weight of the polyurethane monomer on the printability and thixotropy of the ink. Toluene diisocyanate (TDI), polypropylene glycol (PPG, $M_n=1000, 1500, 2000, 3000, 4000$) and chain extender, 2,2-dimethylolpropionic acid (DMPA) were used as raw materials to synthesize a series of alcohol-soluble polyurethanes (PU1000, PU1500, PU2000, PU3000, PU4000) through chain extension reaction and pre-polymerization. Then, Fourier infrared spectroscopy (FTIR) and gel permeation chromatography (GPC) were adopted to analyze the

收稿日期: 2021-01-25

基金项目: 上海市科技兴农重点攻关项目(沪农科创字(2018)第3-3号)

作者简介: 李海徽(1996—), 男, 上海师范大学硕士, 主攻聚氨酯材料的应用。

通信作者: 任天瑞(1964—), 男, 上海师范大学教授, 主要研究方向为化学工程与高分子化学。

structure of alcohol-soluble polyurethanes qualitatively. Finally, the influence of polyurethanes, as the binder, synthesized by PPG with different molecular weights on the viscosity, fineness, printability, steady shear viscosity and thixotropy of ink was investigated. The polyurethane binder synthesized by PPG with different molecular weights had an important influence on the properties of ink. With the increase of molecular weight of PPG, the viscosity, fineness and steady shear viscosity of ink firstly increased and then decreased. When $M_n=1500$, the ink prepared by the synthesized polyurethane had the best comprehensive properties, such as viscosity of 880 MPa·s, fineness of 5 μm , oil separation rate less than 5%, superior printability (adhesion of 93%, initial dryness of 84 mm/s and gloss of 37) and excellent thixotropy (structure recovery rate of 94.47% at 15 s). The proposed polyurethane will have good application prospect in ink as the binder.

KEY WORDS: polypropylene glycol; polyurethane; binder; printability; rheological properties

油墨由颜料、溶剂、连接料和其他助剂等混合而成^[1], 其中连接料对油墨的流变性、粘度、细度和印刷适性具有重要的影响。传统油墨连接料主要采用毒性大、挥发性大的甲苯、异丙酮、甲醛等有机溶剂, 这对生态环境及生产安全造成了威胁。目前, 由于 VOCs 的控制要求, 更多印刷工艺趋向于使用水基油墨和 UV 油墨等环保型油墨, 水性油墨存在着光泽度低, 难以在聚乙烯等基材上很好地润湿等缺点, 从而限制了其发展。醇溶型聚氨酯油墨采用较为环保的醇类溶剂, 是一种新型、环保的油墨, 既无传统溶剂型聚氨酯连接料毒性大的缺点, 又无水性聚氨酯连接料挥发慢和能耗大的缺点, 现已在塑料软包装以及凹版印刷行业内得到广泛应用^[2]。

与传统油墨连接料相比, 聚氨酯连接料具有优异的柔韧性和耐磨性。特别是醇溶性聚氨酯连接料因其高附着力、高稳定性和高生产效率的特点引起关注^[3-6]。王旭等^[3]使用甲苯二异氰酸酯、聚酯二元醇 (PBA)、聚己二酸一缩二乙二醇酯 (PEDA) 为原料, 制备了固含量高、储存稳定性和附着力好的醇酯型聚氨酯油墨连接料。万达等^[4]以醇溶性聚氨酯树脂作为连接料, 制备了在聚酯 (PET) 薄膜和双向拉伸聚丙烯 (BOPP) 薄膜附着牢度高的聚氨酯油墨。

研究发现, 聚氨酯连接料的化学结构对油墨性能有重要影响。张明光等^[5]使用聚氧乙烯基醚类亲水单体 Ymer N12 取代二羟甲基丁酸 (DMBA), 通过调节 DMBA 和 YmerN120 的质量比、阴/非离子型水性聚氨酯 (WYPU), 研究了 Ymer N120/DMBA 质量比对乳液及其水性油墨性能的影响。结果表明, Ymer N120/DMBA 比值的增大, 提高了 WYPU 胶膜的柔顺性, 降低了其玻璃化转变温度, 以及乳液的极性和内聚能, 因而提高了 WYPU 在双向拉伸聚丙烯薄膜表面的附着力。毛祖秋等^[6]以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、异佛尔酮二胺 (IPDA) 为硬段, 使用聚氧化丙烯醚二醇 (PPG) 和聚己二酸新戊二醇酯二醇 (PNA) 为混合软段, 合成了醇溶性聚氨酯树脂, 探究了 PNA/PPG 质量比与硬段含量对油墨性能的影响。结果表明, 当 PNA/PPG 的质量比为 12:1 时, 其制备的油墨附着力、抗粘连

性、耐蒸煮性均得到显著增强。

文中采用 TDI, DMPA, PPG 作为原料, 合成一系列醇溶性聚氨酯, 考察不同分子量 PPG 制备的聚氨酯作为连接料对油墨粘度、细度、印刷适性和流变性的影响, 以期对聚氨酯连接料的开发提供借鉴。

1 实验

1.1 原料

主要原料: PPG (数均分子量 M_n 为 1000, 1500, 2000, 3000, 4000, 工业级), 江苏海安石化有限公司。TDI, 分析级; DMPA, 分析级; 氮甲基吡咯烷酮 (NMP), 工业级; 二月桂酸二丁基锡, 分析级; 均购于探索平台。炭黑基墨 (SDW-3250), 山西盛达威有限公司。

1.2 仪器

主要仪器: 傅里叶红外光谱仪, 美国 NICOLET 公司; 凝胶渗透色谱仪 (GPC), Agilent 科技有限公司; 刮板细度计; MCR-102, 流变仪, AntonPaar 有限公司; NDJ-1, 旋转粘度计, 上海衡平仪器仪表厂。

1.3 聚氨酯的制备

聚氨酯反应式见图 1^[7], 制备方法如下所述。

PPG 在温度为 120 °C 的真空烘箱中干燥 1~2 h 后备用 (真空度为 0.1~0.2 MPa)。将 PPG 加入四口烧瓶, 置于油浴锅中, 在氮气保护下加热至 55 °C, 加入 TDI, 再升温至 90 °C 进行反应, 待 NCO⁻ 的含量达到理论值 (通过二正丁胺滴定法滴定异氰酸酯的值^[8]), 缓慢加入适量用 NMP 溶解的 DMPA, 滴加 DBTDL 催化剂进行反应, 直至反应体系中 NCO⁻ 完全反应后停止。

1.4 油墨的制备

油墨采用湿法砂磨的方法制备, 见图 2。将合成的聚氨酯连接料、助剂和氮甲基吡咯烷酮溶剂预混合 10 min 后, 加入炭黑颜料和 100% 的氧化锆珠, 在砂磨机中以 1200 r/min 研磨 30 min, 用砂布进行过滤使样品与氧化锆珠分离, 得到醇溶性的聚氨酯油墨。

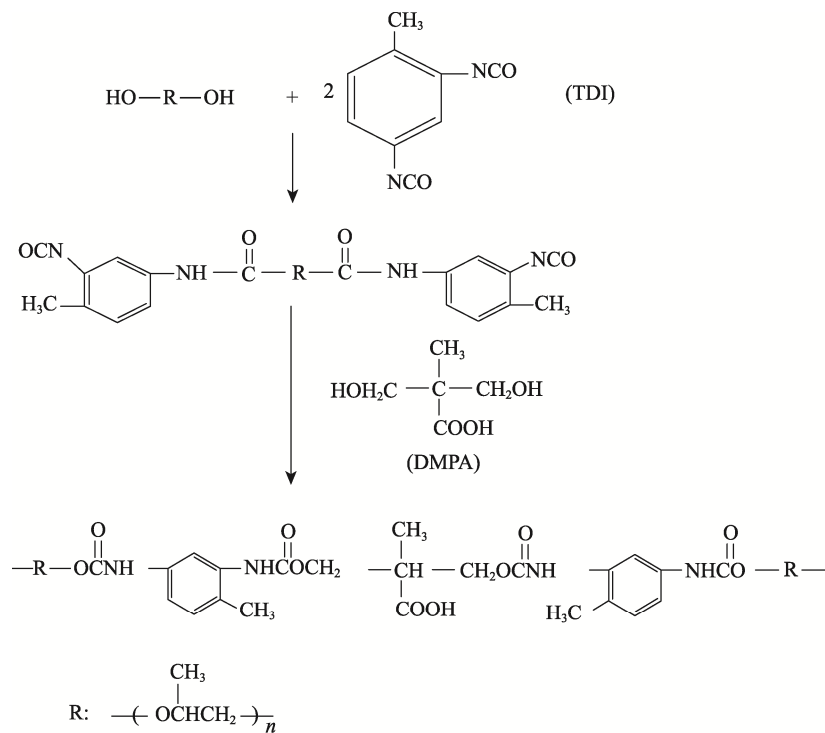


图 1 聚氨酯合成反应
Fig.1 Polyurethane synthesis reaction

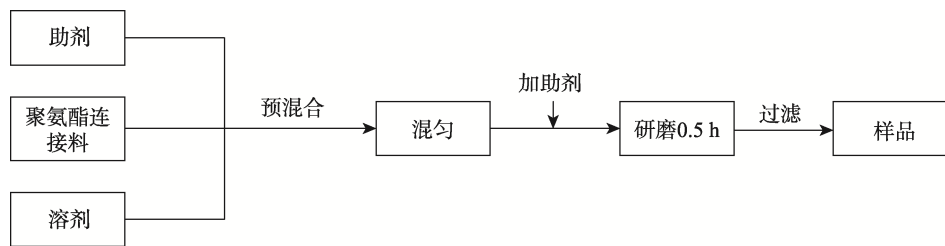


图 2 油墨的加工制作流程
Fig.2 Flow chart of ink processing

2 测试与表征

2.1 聚氨酯（PU）的表征

2.1.1 红外光谱测试

采用溴化钾压片法对聚氨酯连接料进行测试。

2.1.2 分子量的测试

分子量用安捷伦公司 PL-GPC50 型号仪器测试。采用 PLGel-MIXEDB 10 μm 和 PLGel-MIXEDC 5 μm 色谱柱；色谱级四氢呋喃（THF）为流动相，流速 1 mL/min，柱温 40 ℃。

2.2 油墨的表征

2.2.1 油墨粘度和细度测试

粘度和细度分别依据 GB/T 13217.4—2008 和 GB/T 13217.3—2008 测试。每个样品测定 3 次，取其

平均值。

2.2.2 油墨热储稳定性测试

取 10 mL 油墨样品置于玻璃瓶中，密封后置于 60 ℃的恒温干燥箱中热贮 14 d，测试油墨的粘度、细度和析油率^[9]。

2.2.3 油墨的印刷适性测试

根据 GB/T 14217.2—2009 测试油墨的光泽度；根据 GB/T 13217.5—2008 测试油墨的初干性。

根据 GB/T 13217.7—2009 测试油墨的附着牢度，测试结果见式（1）。

$$A = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \times 100\% \tag{1}$$

式中：A 为油墨的附着牢度；A₁ 为油墨层的格数；A₂ 为被揭去的油墨层的格数。

2.2.4 油墨的流变性测试

采用 Anton paar MCR-102 型流变仪在温度为

25 °C时测试流变性能。油墨的稳态剪切粘度在剪切速率为 0~300 s⁻¹下测定。

3 结果与讨论

3.1 PU 的表征

3.1.1 PU 的红外光谱

合成单体和聚氨酯的红外光谱见图 3。由图 3 可知, 2200 cm⁻¹ 为 TDI 上异氰酸根的特征峰^[10]; 3440 cm⁻¹ 为 PPG 上羟基的特征峰; 3300 cm⁻¹ 归属于 N—H 伸缩振动吸收峰; 1733 cm⁻¹ 处为酯羰基的伸缩振动吸收峰, 来源于反应生成的氨基甲酸酯基键; 2931 cm⁻¹ 处为—CH₂ 的非对称伸缩振动峰。综上所述, TDI 上的异氰酸根基团与 PPG 上的羟基基团反应完全。

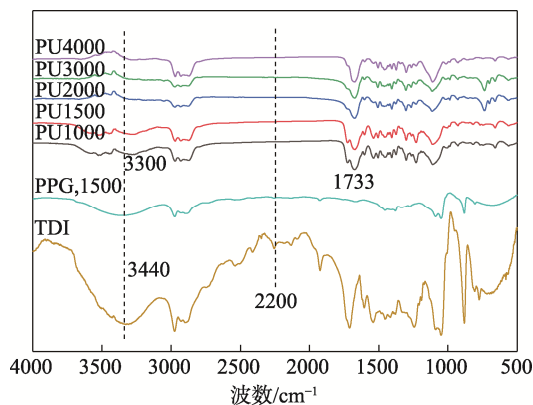


图 3 不同聚氨酯的红外光谱
Fig.3 Infrared spectra of different polyurethanes

3.1.2 PU 分子量的测试

合成聚氨酯 M_n 、 M_w 和 PDI 的不同分子量见表 1。

由表 1 可知, 随着 PPG 的 M_n 逐渐增加, PU 的 M_n 先减小后增大, 这是由于 PU1000 中聚醚二元醇与异氰酸酯发生反应的数量要多于 PU1500, 导致 PU1000 的分子量大于 PU1500; PU2000, PU300, PU4000 的聚合度相似, PU 的 M_n 逐渐随着聚丙二醇分子量的增大而逐渐增大^[11]。PU1500 的 PDI 较小,

表 1 不同聚氨酯分子量

Tab.1 Molecular weights of different polyurethanes

样品	M_n	M_w	PDI
PU1000	28776	76544	2.66
PU1500	21357	44423	2.08
PU2000	30986	70338	2.27
PU3000	33562	84912	2.53
PU4000	49847	146550	2.94

更有利于聚氨酯的加工性能^[12]。

3.2 PU 油墨的表征

3.2.1 粘度、细度和稳定性分析

粘度是油墨的一个重要指标, 当粘度过大, 油墨分子间产生的内聚力变大, 墨层之间难以分裂, 造成印刷困难; 当粘度过小, 内聚力小, 润版液易进入油墨内部促使油墨乳化, 造成油墨转移不良^[13], 一般油墨粘度为 500~4000 MPa·s^[14]。随着 PPG 分子量的增大, 油墨粘度先减小后增大, 除 PU4000 之外, 其余的粘度均在 4000 MPa·s 以下, PU1500 的粘度最小, 热储前后粘度变化率最小, 稳定性最佳。

油墨的细度表示油墨体系中颜料颗粒的大小及分布。通常, 颜填料研磨的细度越小, 其分散性越高。细度过大, 会使得印品粗糙, 降低油墨的光泽, 在印刷时容易造成堵网^[15]。油墨细度的要求一般要小于 25 μm 才达到标准^[14]。其中, PU1500 制备的油墨细度最小为 5 μm, 这与 PPG 的分子量有关。当 PPG 分子量过小, 其制备的 PU 所提供的空间位阻不足以对抗炭黑颗粒之间的相互吸引力, 炭黑颗粒分散性差, 导致细度较大; 当 PPG 分子量逐渐增大, 空间位阻增大, 进一步阻碍炭黑颗粒间的相互吸引, 细度减小; 当分子量过大时, 分子链之间相互缠绕, 阻碍分散作用, 导致细度增大^[16]。另外, 热储 14 d 后油墨的细度无变化, 说明热储对油墨的细度影响不大。

由表 2 可知, 热储 14 d 后 PU1500 的析油率最小, 说明 PU1500 的热储稳定性最佳。

表 2 热储前后的粘度、细度和析油率

Tab.2 Viscosity, fineness and oil separation rate before and after thermal storage

样品	粘度/(MPa·s)		细度/μm		析油率/%
	1 d	14 d	1 d	14 d	14 d
PU1000	2440	2200	17	17	12
PU1500	880	840	5	5	5
PU2000	1200	1080	11	11	7
PU3000	1540	1340	15	15	10
PU4000	4600	3800	23	23	15

3.2.2 油墨的印刷适性

油墨附着牢度表征油墨与承印物表面之间,通过不同的作用相互粘结的能力^[17]。油墨附着牢度是评判印刷能力最直观的指标,见表 3。由表 3 可知,所制备的 5 种油墨与 PET 薄膜的附着力均在 90%以上,这是由于合成的聚氨酯树脂连接料内部含有大量的酯基(—COO—)基团,PET 薄膜含有酯基,能够形成较强的相互作用力^[18]。

表 3 5 种不同油墨的附着牢度、初干性和光泽度
Tab.3 Adhesion fastness, initial dryness and gloss of five different inks

样品	附着牢度/ %	初干性/ (mm·min ⁻¹)	光泽度
PU1000	90	92	33
PU1500	94	94	38
PU2000	92	90	32
PU3000	92	94	29
PU4000	90	88	24

油墨的初干性用于表征油墨在承印物上的干燥速度,室温下初干性要求为 50~120 mm/min^[14]。由表 3 可知,油墨的初干性均在要求之内。油墨光泽度是指印刷品在一定的光照条件下,印刷品的表面呈现光亮程度的指标,见表 4。由表 4 可知,随着 PPG 分子量的增大,油墨的光泽度先增大后降低,PU1500 的光泽度最佳。这是因为细度是影响光泽度的主要因素,由表 2 可知,由于 PU1000 和 PU4000 细度大,所以光泽度低;PU1500 细度小,所以光泽度高。细度小,油墨的分散性能就好,承印物的表面能很好地被润湿,形成的膜层平滑度就高,光泽度高,这与方长青等^[21]在《聚氨酯基水性油墨的研究》所得出的结论一致^[19]。

表 4 三段式触变测试的流变数据
Tab.4 Rheological data of three-stage thixotropic test

样品	结构回复率/%		
	5 s	10 s	15 s
PU1000	85.61	88.12	90.03
PU1500	92.17	93.70	94.47
PU2000	93.87	95.50	97.14
PU3000	89.40	92.16	93.86
PU4000	73.21	75.19	76.63

3.2.3 流变分析

油墨在不同的印刷工艺过程中要求具有不同的剪切速度,在高速印刷时要求油墨受到的剪切速率高,而在流平、沉降时则要求受到的剪切速率低。为满足在存放、印刷、流平等各种阶段的剪切粘度要求,需测试油墨在不同条件、不同剪切速率下的粘度特性^[20]。

3.2.3.1 稳态剪切粘度

合成 PU 制备的油墨的稳态剪切粘度曲线(剪切速率为 0~300 s⁻¹)见图 4。随着剪切速率的增大,粘度先急剧下降后缓慢下降,呈现出剪切变稀的特性,都属于假塑性流体。在低剪切区域内,虽然具有轻微的剪切取向效应,但是油墨中分子之间的布朗运动使所有的分子仍处于随机状态,此时油墨分子之间能形成键合力网络(极性力及范德华力等),这些力限制了体积元的位置变化,使油墨显示出粘度无穷大的固体特性;当剪切速率增大至一定程度时,剪切速率增大所引起的分子取向作用远远超过布朗运动的随机效应,此时分子之间的键合力网络解体,溶液中的链状分子沿驱动力的方向解缠绕、拉伸和取向,液体的粘度急剧下降,剪切速率继续增加,粘度逐渐趋向于一个恒定值,此时已经达到了最佳取向位置^[21]。由图 4 可知,PU4000 的粘度最大,PU1000 的粘度最小。

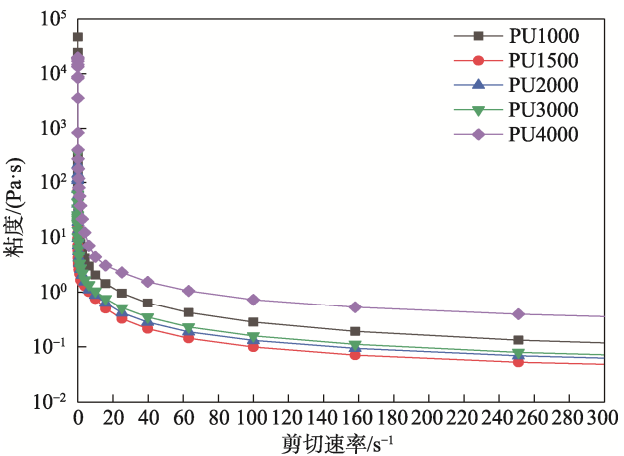


图 4 不同类型油墨稳态剪切粘度
Fig.4 Steady shear viscosity of different inks

恒定剪切速率下不同多元醇分子量合成的聚氨酯对油墨粘度的影响更加明显,剪切速率为 10 s⁻¹的条件下 5 个油墨样品的粘度见图 5。由图 5 可知,油墨的粘度 PU4000 > PU1000 > PU3000 > PU2000 > PU1500,这与图 4 得出的结论一致,油墨粘度随着 PPG 分子量的增大呈现先减小后增大的趋势。这是由于当 PPG 分子量过小时,聚氨酯的软链较短,提供的吸位点较少,不能充分吸附于炭黑表面,其所提供的空间位阻较小,不足以对抗分子间作用力,导致粘度增大;当分子量过大时,聚氨酯的软链结构较长,分子链之间容易相互缠绕,导致油墨粘度增大^[22]。

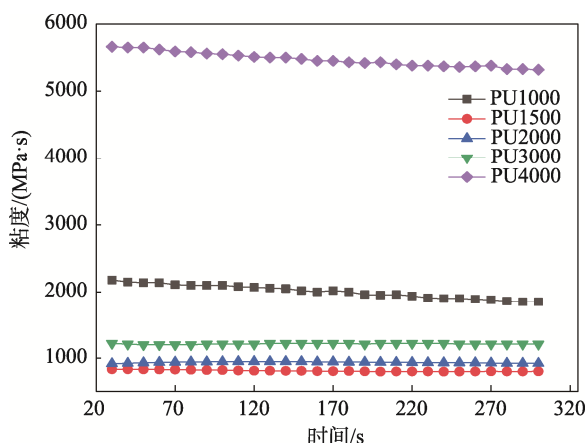


图 5 不同类型油墨固定剪切
Fig.5 Fixed shear of different inks

3.2.3.2 油墨的触变性

触变性是指体系在受到剪切作用时，体系粘度随时间变化的一种现象，是假塑性流体的一种具有时间依赖性的流变行为^[23]。

文中实验首先进行 25 s 的初始恒定低速剪切 (0.25 s^{-1})，再进行 10 s 高速剪切 (1000 s^{-1})，最后在恒定低速剪切速率 (0.25 s^{-1}) 下回复，结果见图 6。表 4 列出了不同类型油墨体系的 3 段式剪切在回复后 5, 10, 15 s 的结构回复速率的流变数据。

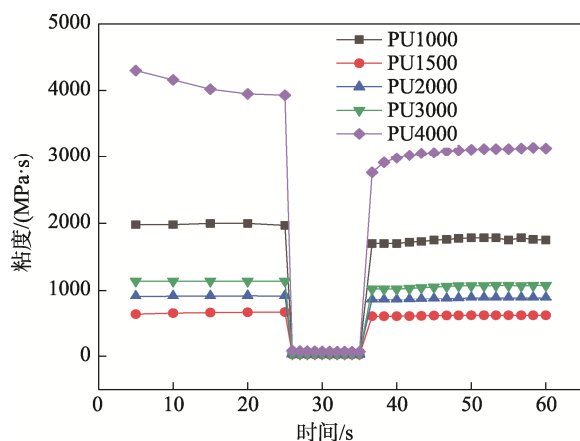


图 6 不同类型油墨的触变性
Fig.6 Thixotropy of different inks

由表 4 和图 6 可知，5 种油墨样品经过高剪切以后体系内部发生重排，油墨样品的结构逐渐回复，回复率都小于 100%，显示出正触变性^[24]。油墨结构回复率随着 PPG 分子量的增大呈现出先增强后降低的趋势，说明油墨的触变性与 PPG 的分子量相关。油墨的触变性不宜过大也不宜过小，过大的触变性使得印刷图案的均匀性不佳，而过小则会降低油墨的储存稳定性^[20]。结合粘度、细度和印刷适性等讨论，PU1500 的触变性最佳。

连接料是具有一些极性基团的物质，当颜料粒子

分散在连结料介质中形成分散体系后，体系中所产生的静电力和连接料所产生的范德华力达到一个引力与斥力的平衡状态，形成油墨内部的网状结构^[25]。当连接料分子量过小时，链长较短，聚氨酯连接料所提供的极性物质减小，影响油墨的触变性；当分子量过大时，链长较长，链与链之间会发生相互缠绕，破坏体系内部的平衡，导致油墨的回复率降低^[26]。

4 结语

运用扩链反应和预聚合的方法，以 TDI、PPG 和 DMPA 进行反应，合成了 5 种具有不同分子量的醇溶性聚氨酯。用傅里叶红外测试，证明聚氨酯合成成功，用凝胶渗透色谱测试了聚氨酯的 M_n 、 M_w 和 PDI。将合成的聚氨酯作为连接料用于油墨中，研究了不同分子量 PPG 合成的聚氨酯对油墨的粘度、细度、热储稳定性以及油墨印刷适性等的影响。结果显示，PPG 分子量不宜过大也不宜过小，当聚丙二醇 $M_n=1500$ 时，油墨具有较小的细度和较高的热储稳定性。测试了由合成聚氨酯连接料所制备油墨的稳态剪切粘度，结果显示，所制备油墨均呈剪切变稀特性，且由 PU1500 所制备油墨的触变性最佳。

参考文献:

- [1] 牛杰峰, 唐亚夫, 詹中贤. 醇酯型聚氨酯油墨连接料的研制[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008(4): 20—22.
NIU Jie-feng, TANG Ya-fu, ZHAN Zhong-xian. Development of Alcohol Ester Polyurethane Ink Binder[J]. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2008(4): 20—22.
- [2] MOHAMMED A, MEKEWIAHMED M, RAMADANFARIDA 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.
- [3] 王旭, 宋助钢. 醇酯型聚氨酯油墨连接料的制备与性能研究[J]. 中国化工贸易, 2018, 10(24): 220.
WANG Xu, SONG Zhu-gang. Study on the Preparation and Performance of Alcohol Ester Polyurethane Ink Binder[J]. China Chemical Trade, 2018, 10(24): 220.
- [4] 万达, 贞财. 塑料薄膜用醇溶性聚氨酯凹印油墨的研制[J]. 中国胶粘剂, 2015, 24(8): 30—33.
WAN Da, ZHEN Cai. Development of Alcohol-Soluble Polyurethane Gravure Ink for Plastic Film[J]. China Adhesives, 2015, 24(8): 30—33.
- [5] 张明光, 张明亮, 李效玉, 等. 亲水单体质量比对阴/非离子型水性聚氨酯及其油墨性能的影响[J]. 数字印刷, 2020(4): 59—67.
ZHANG Ming-guang, ZHANG Ming-liang, LI Xiao-yu, et al. The Effect of the Mass Ratio of Hydrophilic Monomers on the Performance of Anionic/Nonionic Waterborne Polyurethane and Its Inks[J]. Digital Printing,

- 2020(4): 59—67.
- [6] 毛祖秋, 张博, 郭晓勇, 等. 聚酯-聚醚混合软段型聚氨酯树脂的合成与性能研究[J]. 化学与黏合, 2017, 39(1): 1—3.
MAO Zu-qiu, ZHANG Bo, GUO Xiao-yong, et al. Synthesis and Properties of Polyester-Polyether Mixed Soft Segment Polyurethane Resin[J]. Chemistry and Adhesion, 2017, 39(1): 1—3.
- [7] CHANG Qing, FANG Xing, ZHOU Qian, 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.
- [8] 张军科, 曹赞. 聚氨酯中 NCO 含量的测定方法与研究进展[J]. 化学与黏合, 2016, 38(4): 294—296.
ZHANG Jun-ke, CAO Yun. Determination Method and Research Progress of NCO Content in Polyurethane[J]. Chemistry and Adhesion, 2016, 38(4): 294—296.
- [9] 佚名. 轻工行业标准[J]. 轻工标准与质量, 2018(6): 75.
Anonymity. Light Industry Standards[J]. Light Industry Standards and Quality, 2018(6): 75.
- [10] ZHONG Liang, ZHU Jian-tao, LI Fu-qiang, et al. Synthesis and Properties of Self-Crosslinking Waterborne Polyurethane with Side Chain for Water-Based Varnish[J]. Progress in Organic Coatings, 2021(150): 105—132.
- [11] MOHAMMED A, MEKEWI AHMED M, RAMADAN FARIDA 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.
- [12] 郭军. 凝胶渗透色谱法测定石油树脂的相对分子量及相对分子量分布[J]. 石油化工应用, 2009, 28(2): 85—86.
GUO Jun. Determination of Relative Molecular Mass and Relative Molecular Mass Distribution of Petroleum Resin by Gel Permeation Chromatography[J]. Application in Petrochemical Industry, 2009, 28(2): 85—86.
- [13] 张杰. 磺酸盐型水性荧光聚氨酯油墨的制备及性能[D]. 合肥: 安徽大学, 2020: 75—83.
ZHANG Jie. Preparation and Performance of Sulfonate Type Water-Based Fluorescent Polyurethane Ink[D]. Hefei: Anhui University, 2020: 75—83.
- [14] [丘林燕. QB/T 2024—2012《凹版塑料薄膜复合油墨》内容解读[J]. 塑料包装, 2019, 29(6): 22—25.
QIU Lin-yan. Interpretation of QB/T 2024—2012 "Gravure Plastic Film Composite Ink"[J]. Plastic Packaging, 2019, 29(6): 22—25.
- [15] 雷亮. 塑料薄膜印刷用水性聚氨酯油墨连接剂的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015: 170—184.
LEI Liang. Preparation and Performance Study of Water-Based Polyurethane Ink Binder for Plastic Film Printing[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015: 170—184.
- [16] 朱祺, 雷昆, 郑震, 等. 可降解聚氨酯骨胶黏剂的研究[J]. 功能高分子学报, 2020, 33(2): 194—199.
ZHU Qi, LEI Kun, ZHENG Zhen, et al. Research on Biodegradable Polyurethane Bone Adhesive[J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(2): 194—199.
- [17] 问双双, 陈广学, 陈奇峰, 等. 表面施胶剂对油墨附着力的影响探究[J]. 包装工程, 2011, 32(1): 33—35.
WEN Shuang-shuang, CHEN Guang-xue, CHEN Qi-feng, et al. Research on the Influence of Surface Sizing Agent on Ink Adhesion[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(1): 33—35.
- [18] 刘长. 不同溶剂和树脂分子量对低温固化导电银浆的性能影响[D]. 深圳: 深圳大学, 2016: 40—59.
LIU Chang. The Effect of Different Solvents and Resin Molecular Weights on the Properties of Low-Temperature Curing Conductive Silver Paste[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2016: 40—59.
- [19] 方长青, 张茂荣, 任鹏刚, 等. 聚氨酯基水性油墨的研究[J]. 包装工程, 2009, 30(4): 45—47.
FANG Chang-qing, ZHANG Mao-rong, REN Peng-gang, et al. Research on Polyurethane-Based Water-Based Inks[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(4): 45—47.
- [20] 杨初. 导电油墨的组分设计及流变性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2012: 80—96.
YANG Chu. Research on the Component Design and Rheological Properties of Conductive Ink[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2012: 80—96.
- [21] 朱怀江. 实用流变测量学修订版[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009.
ZHU Huai-jiang. Practical Rheometry Revised Edition[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009.
- [22] 王逸峰, 张彦华, 谭海彦, 等. R 值及多元醇分子量对聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 西南林业大学学报, 2017, 37(2): 192—196.
WANG Yi-feng, ZHANG Yan-hua, TAN Hai-yan, et al. The Effect of R Value and Polyol Molecular Weight on the Properties of Polyurethane Elastomers[J]. Journal of Southwest Forestry University, 2017, 37(2): 192—196.
- [23] 刘科. 触变性研究新进展[J]. 胶体与聚合物, 2003, 21(3): 31—33.
LIU Ke. New Progress in Thixotropy Research[J]. Colloid and Polymer, 2003, 21(3): 31—33.
- [24] 秦娇龙, 庞文文, 杨小东, 等. 十二醇聚氧乙烯醚的表面性能及在水悬浮剂中的应用[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(10): 2182—2190.
QIN Jiao-long, PANG Wen-wen, YANG Xiao-dong, et al. Surface Properties of Polyoxyethylene Lauryl Alcohol and Its Application in Water Suspension Concentrates[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(10): 2182—2190.
- [25] 肖志坚, 石艳琴. 油墨触变性的影响与控制[J]. 中国印刷物资商情, 2006(7): 39—40.
XIAO Zhi-jian, SHI Yan-qin. The Influence and Control of Ink Thixotropy[J]. China Printing Materials, 2006(7): 39—40.
- [26] 赵廷午. 不同软段热塑性聚氨酯弹性体的合成及性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2017, 32(4): 16—19.
ZHAO Ting-wu. Synthesis and Properties of Different Soft Segment Thermoplastic Polyurethane Elastomers[J]. Polyurethane Industry, 2017, 32(4): 16—19.