

高分散性固体聚氨酯磁带胶的制备

王红¹, 王晓萍²

(1. 昆明理工大学 理学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学 科技处, 云南 昆明 650093)

摘要: 研究了含 $-SO_3Na$ 基团的固体聚氨酯磁带胶的合成工艺条件, 即原料配比、反应温度、反应时间、分子量, 以及 $-SO_3Na$ 基团含量等因素对提高磁粉分散性的影响. 并与不含 $-SO_3Na$ 基团的聚氨酯磁带胶进行对比, 得到 $-SO_3Na$ 基团含量为0.70%~1.00% (质量分数) 时, 对磁粉的分散性有显著提高.

关键词: 聚氨酯; 胶粘剂; 磁记录材料

中图分类号: O633.4 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2004)03-0140-04

Preparation of PU Binder for Magnetic Recording Media with High Dispersion Effect

WANG Hong¹, WANG Xiao-ping

(1. Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Division of Research Administration, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The synthetic factors in the preparation of solid PU binder for magnetic recording media, such as the proportion of raw materials, reaction temperature, reaction time, molecular weight and the $-SO_3Na$ content, etc. have been studied. The effect of dispersion of magnetic powders in PU binder with and without $-SO_3Na$ groups was investigated. 0.70%~1.00% (mass) of $-SO_3Na$ groups in PU binder was regarded as the optimum content.

Key words: polyurethane; binder; magnetic recording medium

0 引言

随着高科技的发展和人民生活水平的提高, 磁带工业也必须不断提高磁带档次才能满足人们越来越高的视听要求. 在制造这些高档录音带、录像带等时, 首先必须考虑提高磁粉的分散性. 因为磁粉的分散性越高, 磁带的表面光泽度就越高, 这样可提高磁带的耐磨性和输出功率, 从而提高磁带的质量. 要提高磁粉的分散性, 通常采用两种方法: 一是在磁浆体系中加入分散剂, 如杂环化合物、有机磷酸酯化合物、有机硅烷化合物等外加型分散剂^[1]. 缺点是此类分散剂在磁带存放过程中会逐渐向磁层表面迁移, 降低磁带的电磁性能; 另一种方法就是对磁带用粘合剂自身结构进行改性, 在其分子主链上引入含极性基团的侧链, 如磺酸盐基团($-SO_3M$), 氨基($-NH_2$), 羧基($-COOH$)等^[2~4]. 这样, 一方面因为它们是以化学键的形式相连, 不会产生外加型分散剂的外渗现象; 另一方面, 由于侧链上存在极性基团, 可大大提高粘合剂与强极性的磁粉之间的相互作用力, 使磁粉能很好地分散于粘合剂中. 由于该法既能使磁粉很好地分散于粘合剂中, 又能消除外加型分散剂降低粘接性和耐久性的不利影响, 因此已成为研究开发新型磁带胶的首选方法. 本文的工作就是对聚氨酯的结构进行改性, 在其主链上引入磺酸钠基团($-SO_3Na$), 以提高对磁粉的分散性. 引入极性基团的方式有两种, 即软段引入法和硬段引入法, 本文仅讨论前者. 合成聚氨酯时所用的关键原料如含磺酸钠基团的聚酯二醇, 以及聚酯二醇合成中重要的中间体(5-磺酸钠-间苯二甲酸二乙

收稿日期: 2003-09-26.

第一作者简介: 王红(1963~), 女, 硕士, 副教授. 主要研究方向: 高分子材料. E-mail: hong4w2002@hotmail.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

二醇酯)的合成,以及聚氨酯胶粘剂对磁粉分散性的电镜分析将另文讨论.

论文主要讨论合成高分散性固体聚氨酯磁带胶所需的合适的工艺条件,如合成配料比、反应温度、反应时间等,以及磺酸钠基团含量、分子量等因素对提高磁粉分散性的影响,并主要通过沉降高度来衡量磁带胶对磁粉的分散效果.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

含- SO_3Na 基团的聚酯二醇系列产品(由己二酸、1,4-丁二醇及5-磺酸钠-间苯二甲酸二乙二醇酯的乙二醇溶液制备):自制;

MDI(工业级重蒸):烟台合成革厂;

新戊二醇(工业级真空脱水):进口;

丁酮(A.R):北京52952部队化工厂;

磁粉:保定乐凯胶片公司乐凯磁带厂;

实验室常用玻璃仪器及设备:球磨机一台;Instron 万能拉力机(测定温度:24℃;加荷速度:300 mm/min);LX-A型橡胶硬度计(室温测定);SYP-4202-I型沥青软化点测定仪(升温速度:5℃/min;液体石蜡);NXS-11型旋转粘度计(测定温度:25±1℃;丁酮溶剂;胶液固含量:30%);KNAUER 凝胶渗透色谱仪.

1.2 含- SO_3Na 基团的聚氨酯磁带胶的合成

在装有搅拌器、温度计、冷凝管的250 mL三口烧瓶中,加入100 g含- SO_3Na 基团的聚酯二醇,加热到90℃左右,熔融后真空脱水2 h.然后加入扩链剂(新戊二醇),待其全熔后降温至60~65℃,加入MDI,混匀后抽真空搅拌15~20 min.然后倒入聚四氟乙烯模板中,在烘箱内于110~120℃下后固化6~8 h.

1.3 沉降高度的测定

取10%(重量)的聚氨酯的丁酮溶液200 g,磁粉20 g及 $\varnothing 8$ mm的钢球200粒于 $\varnothing 80 \times 85$ mm的球罐中,在球磨机上球磨6 h,然后倒入50 mL比色管中,加至刻度(124 mm).在13℃左右放置24 h,记录分层液面至比色管底部的高度,此即沉降高度.

1.4 - SO_3Na 基团重量含量的测定

- SO_3Na 基团重量含量可通过理论计算确定.方法如下:

1) 5-磺酸钠-间苯二甲酸二甲酯($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_7\text{SNa}$)中- SO_3Na 基团含量为:

$$\frac{\text{-SO}_3\text{Na基团分子量}}{\text{5-磺酸钠-间苯二甲酸二甲酯分子量}} = \frac{103}{296} = 0.3479$$

2) 5-磺酸钠-间苯二甲酸二乙二醇酯的乙二醇溶液(即酯交换产品)中- SO_3Na 基团的百分含量(A)为:

$$A = 0.3479 \times \frac{\text{酯交换反应中5-磺酸钠-间苯二甲酸二甲酯投料量}}{\text{酯交换反应总投料量} - \text{甲醇馏出量}} \times 100\%$$

3) 聚酯二醇中- SO_3Na 基团的百分含量(B)为:

$$B = A \times \frac{\text{聚酯二醇合成中酯交换产品投料量}}{\text{聚酯二醇合成总投料量} - \text{总馏出物量}}$$

4) 聚氨酯中- SO_3Na 基团的百分含量(C)为:

$$C = B \times \frac{\text{聚氨酯合成中聚酯二醇投料量}}{\text{总投料量}}$$

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯合成的工艺条件选择

1) 合成聚氨酯预反应温度及时间的确定

用各种不同分子量及不同 $-SO_3Na$ 基团含量的聚酯二醇合成聚氨酯,首先将聚酯二醇在 $90^\circ C$ 左右真空脱水2h,再加入扩链剂,扩链剂全熔后加入MDI.加MDI时的温度为预反应温度,MDI在烧瓶中熔融并反应的时间为预反应时间.预反应温度若低于 $55^\circ C$,则固体MDI不能很快熔融参与反应,使得预混合不均匀,预混合时间延长,固化后易造成聚氨酯块不均匀,出现局部结晶等现象;预反应温度若高于 $70^\circ C$,容易导致暴聚,粘度上升过快,最终使预反应物不能倒出而损失.因此,预反应温度一般选在 $55\sim 70^\circ C$ 范围内,最好在 $60\sim 65^\circ C$ 之间.

预反应时间一般为 $15\sim 20\text{ min}$.过短易造成预混合不均匀,过长则易使反应体系粘度过大,难以出料.

2) 后固化温度及时间的选择

反应物料预反应后倒入聚四氟乙烯模板中在高温下进行后固化.固化温度若低于 $110^\circ C$,易造成固化时间延长,固化反应不完全,聚氨酯的稳定性差等现象;若高于 $120^\circ C$,则易使固化后的聚氨酯变黄,影响胶液的外观,且易产生凝胶粒.因此固化温度最好选在 $110\sim 120^\circ C$ 之间.

后固化时间以 $6\sim 8\text{ h}$ 为宜.过短易使固化反应不完全,聚氨酯中残留有未反应的 $-NCO$,使聚氨酯的储存稳定性下降;过长虽能保证固化反应完全,但易产生交联,使最终得到的聚氨酯胶样不溶或仅溶胀于溶剂,无法作为磁带用胶粘剂.

3) 聚氨酯合成中配料比的选择

做了大量合成配料比实验,发现根据聚酯二醇分子量的不同,聚氨酯合成的配料比也要做相应的调整.实验得出聚氨酯合成的配料比 R 值(即 $[NCO]/[OH]$)为 $0.92\sim 0.99$;而软硬段配比(即聚酯二醇/MDI/扩链剂)为 $1:1.83\sim 1.98$.若 R 小于 0.92 ,则聚氨酯胶样硬度低,软化点低,胶样自身互相粘连,机械强度差,不能使用;若 R 高于 0.99 ,则易使聚氨酯发生交联,不结晶,弹性大,强度高,不能溶于磁带工业常用的溶剂中,同样不能使用.

4) 不同 $-SO_3Na$ 基团含量对聚氨酯的分散性能及其它性能的影响

当聚酯二醇分子量在 $1900\sim 2600$ 之间时,不同的 $-SO_3Na$ 基团含量对聚氨酯的分散性能及其它性能的影响结果见表1.

表1 不同 $-SO_3Na$ 基团含量的聚氨酯对磁粉分散性能及其它性能的影响

| 聚酯二醇数均分子量 | 2 218 | 2 598 | 2 602 | 2 354 | 1 956 | 2 022 | 2 500 | |
|-----------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| 聚氨酯峰顶分子量 | / | 18 810 | 32 620 | 32 120 | 25 540 | 47 800 | 63 910 | |
| 聚氨酯中 $-SO_3Na$ 基团含量/% | 1.71 | 1.49 | 0.81 | 0.78 | 0.55 | 0.17 | 0.00 | |
| 沉降高度/mm | / | 86.0 | 120.3 | 122.5 | 88.3 | 97.3 | 79.7 | |
| 聚氨酯性能 | 硬度/邵氏A | / | 93.0 | 90.0 | 93.0 | 89.9 | 92.0 | 91.5 |
| | 软化点/ $^\circ C$ | 149 | 127 | 134 | 131 | 107 | 107 | 120 |
| | 粘度/ $Pa\cdot S$ | 28.27 | 5.84 | 3.36 | 3.76 | 0.79 | 1.12 | 2.83 |
| | 抗拉强度/MPa | / | / | 28.7 | 31.7 | 15.9 | 31.3 | 31.8 |
| | 断裂延伸率/% | / | / | 762 | 748 | 857 | 769 | 745 |

注:1. $-SO_3Na$ 基团含量较高的聚氨酯制成胶片时发粘,无法测力学性能;2. 因凝胶色谱仪柱中填料对含 $-SO_3Na$ 基团的聚氨酯产生吸附,使色谱峰出峰晚,并产生拖尾,甚至无法测出峰顶.为减少误差,取峰顶分子量作为比较数据.

由表1可见,含 $-SO_3Na$ 基团的聚氨酯的沉降高度明显高于不含 $-SO_3Na$ 基团的聚氨酯.沉降高度越高,表明磁粉与粘合剂结合的越好,不易沉降堆积,因此分散性就越好.就聚氨酯中 $-SO_3Na$ 基团含量而言,含量过高或过低对磁粉分散性的提高都不显著.若 $-SO_3Na$ 基团含量 $\geq 1.49\%$,易导致胶样机械性能下降,不利于实际使用;且含量过高会使整个聚氨酯分子极性过强,在有机溶剂中溶解性下降,胶液变浑,磁浆难以混合均匀;另外, $-SO_3Na$ 基团含量过高还会使聚氨酯易受空气中水份的影响,导致其储存稳定性下降.但 $-SO_3Na$ 基团含量若 $\leq 0.55\%$,则对增强聚氨酯与磁粉间的相互作用力无显著效果,因而对磁粉分散性提高不多.综合表1中数据发现, $-SO_3Na$ 基团含量在 $0.55\%\sim 1.50\%$ 之间都能提高对磁粉的分散性,而在 $0.70\%\sim 1.00\%$ 之间则能显著提高聚氨酯对磁粉的分散性.

5) 聚酯二醇及聚氨酯的分子量对聚氨酯性能的影响

表 2 聚酯二醇分子量对聚氨酯性能的影响

| 聚酯二醇数均分子量 | 1 346 | 1 589 | 2 197 | 2 602 | 3 278 | 2 500 | |
|----------------------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| 聚氨酯峰顶分子量 | 17 830 | 25 540 | 27 570 | 32 620 | 25 150 | 63 910 | |
| 聚氨酯中- SO ₃ Na 基团含量/ % | 0.75 | 0.76 | 0.74 | 0.81 | 0.89 | 0.00 | |
| 沉降高度/ mm | 82.7 | 87.0 | 122.3 | 120.3 | 121.0 | 79.7 | |
| 聚氨酯性能 | 硬度/ 邵氏 A | 85.0 | 97.0 | 92.4 | 93.0 | 96.7 | 91.5 |
| | 软化点/ °C | 129 | 118 | 170 | 134 | 152 | 120 |
| | 粘度/ Pa·S | 1.56 | 0.75 | 1.80 | 3.36 | 4.02 | 2.83 |
| | 抗拉强度/ MPa | 0.71 | 5.60 | 32.0 | 28.7 | 24.4 | 31.8 |
| | 断裂延伸率/ % | 1 270 | 783 | 749 | 762 | 774 | 745 |

表 2 为聚酯二醇分子量对聚氨酯性能的影响. 表中的聚氨酯具有相近的- SO₃Na 基团含量, 而聚酯二醇分子量的不同对聚氨酯的力学性能产生一定的影响. 从表 2 中可见, 聚酯二醇分子量在 2 000~ 3 300 之间时, 聚氨酯对磁粉的分散性明显高于聚酯二醇分子量小于 2 000 时的聚氨酯. 当聚酯二醇分子量小于 2 000 时, 所得的聚氨酯对磁粉的分散性虽也有提高, 但力学性能下降, 影响了聚氨酯的整体性能, 不利于实际使用.

另外, 从聚氨酯的力学性能及溶解分散性角度考虑, 聚氨酯的分子量大小应适中. 分子量过大, 易使其在溶剂中的溶解性能降低, 导致对磁粉的分散性降低; 而分子量过小又会使其力学性能下降. 综合考虑应是在满足力学性能的前提下, 尽量降低聚氨酯的分子量, 以满足溶解性及分散性的要求. 因此聚氨酯分子量最好在 30 000~ 40 000 之间.

3 结 论

通过讨论, 得出以下结论:

1) 含- SO₃Na 基团的聚氨酯合成的最佳工艺条件为:

合成配料比 $R([\text{NCO}]/[\text{OH}]): 0.92 \sim 0.99$;

聚酯二醇/MDI/扩链剂: $1(1.83 \sim 1.98): 1$;

预反应温度: $60 \sim 65\text{ }^\circ\text{C}$;

预反应时间: $15 \sim 20\text{ min}$;

后固化温度: $110 \sim 120\text{ }^\circ\text{C}$;

后固化时间: $6 \sim 8\text{ h}$.

2) 聚酯二醇数均分子量在 2 000~ 3 300 之间、聚氨酯峰顶分子量在 30 000~ 40 000 之间, 且聚氨酯中- SO₃Na 基团含量在 0.70%~ 1.00% 之间时, 得到的聚氨酯能较大地提高对磁粉的分散性, 并能保证其力学性能不受影响.

参考文献:

- [1] 王红. 磁记录材料用磁粉分散剂[J]. 黎明化工, 1991, (3): 11~ 17.
- [2] Ohkubo Takatoshi, Calson James G. Method of Making Sulfonated Hydroxy - functional Polyurethane Binder for Magnetic Recording Media[P]. US Patent 5, 185, 423, 1993- 02- 09.
- [3] Sasaki Kunitsma, Sawada Kiyoshi. Magnetic Recording Medium Comprising a Polyurethane Binder Resin Having a Specified Glass Transition, Molecular Weight, and polar group content[P]. US patent 5, 094, 916, 1992- 03- 10.
- [4] Kakuishi Tutaka, Miyoshi Takahito. Magnetic Recording Medium of Continuous form[P]. US Patent 4, 786, 557, 1988- 11- 22.