

水性 UV 油墨的制备及表征

杨耀, 杨成克, 吕彩虹, 刘全香, 刘兴海, 黎厚斌

(武汉大学, 武汉 430079)

摘要: **目的** 为了确定水性 UV 油墨的制备、表征及其配方。**方法** 采用高速分散法将连接料、颜料、去离子水和助剂分散均匀即可制得水性 UV 油墨,探讨了连接料的含量、光固化时间对水性 UV 油墨附着牢度的影响,以及光引发剂用量、墨膜厚度对墨膜光固化时间的影响。**结果** 连接料的较佳质量分数为 60%,墨膜的适宜固化时间为 6 s,光引发剂的较佳用量为 2%,墨膜的适合厚度为 10 μm 。当 $m(\text{连接料}) : m(\text{颜料}) : m(\text{乙醇和水}) : m(\text{光引发剂}) = 6 : 1 : 2.8 : 0.2$ 时,水性 UV 油墨的综合性能较佳。**结论** 该水性 UV 油墨具有干燥速度快、无污染、印刷质量高等优点,可广泛应用于包装印刷行业。

关键词: 水性 UV 油墨; 高速分散法; 配方设计; 包装印刷行业

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)01-0055-06

Preparation and Characterization of Water-borne UV-curable Ink

YANG Yao, YANG Cheng-ke, LYU Cai-hong, LIU Quan-xiang, LIU Xing-hai, LI Hou-bin

(Wuhan University, Wuhan 430079, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the preparation, characterization and determination of optimal formula of water-borne UV-curable inks. **Methods** The binder, pigments, deionized water and additives were dispersed evenly through high-speed dispersion method, then the water-borne UV-curable ink was prepared. The influence of the percentage of binder and the curing time on the adhesion of water-borne UV-curable ink, as well as the effects of the dosage of photoinitiator and the thickness of ink films on the speed of UV curing were discussed. **Results** The optimal percentage of binder was 60%; the perfect curing time of ink film was 6 s; the first-rate dosage of photoinitiator was 2%; the most suitable thickness of ink film was 10 microns; the comprehensive performance of waterborne UV-curable ink was the best when $m(\text{binder}) : m(\text{pigment}) : m(\text{ethanol and water}) : m(\text{photoinitiator}) = 6 : 1 : 2.8 : 0.2$. **Conclusion** This water-borne UV-curable ink with advantages of fast drying, no pollution and high printing quality, can be widely used in the packaging and printing industry.

KEY WORDS: water-borne UV-curable ink; high-speed dispersion method; formulation design; packaging and printing industries

随着现代包装印刷业的不断发展,溶剂型油墨在印刷过程中排放的有机挥发物(VOC)会严重污染和破坏环境,由此具有低/无有机挥发物的水性 UV 油墨的开发和应用已成为当前的研究热点^[1-2]。相对

于传统的油溶性 UV 固化油墨,水性 UV 油墨具有固化速度快、无污染、稳定性好、印刷质量高等优点^[3-5]。水性 UV 油墨在光固化前,大多要对湿膜干燥除水,这将导致能耗增加,而且需在现有的光固化

收稿日期: 2013-10-20

基金项目: 广东省教育部产学研结合项目(2011B090400397); 珞珈青年学者配套项目(217-273483)

作者简介: 杨耀(1989—),男,土家族,湖北人,武汉大学硕士生,主攻印刷包装材料。

通讯作者: 刘兴海(1978—),男,湖北人,博士,武汉大学副教授,主要从事智能包装材料研究。

生产线上增加干燥装置,这将增加设备的占用空间。同时,由于干燥步骤的加入延长了生产时间,使生产效率下降^[6-7]。

水性 UV 油墨的品质主要取决于其连接料的质量,因此对水性 UV 油墨用水性 UV 固化树脂的制备及研究具有极高的经济和社会价值。李祥等人^[8]制备了一种环氧/有机硅改性水性光固化聚氨酯乳液,该乳液的固化膜具有较高的附着牢度、硬度及耐水性。刘玉婷等人^[9]合成了一种紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯树脂,该乳液分散性、稳定性较好,固化膜对 PVC 板具有很好的附着牢度。何游等人^[10]制备了一种新型的水性可光固化含氟丙烯酸酯树脂,该树脂具有良好的稳定性及粒径分布,树脂的热性能也得到显著提高。林旭峰等人^[11]合成了一种 UV 固化水性超支化聚氨酯树脂,该树脂黏度低,稳定性好,粒径分布均匀,固化膜的固化速度快,耐水性及热稳定性优异,可以作为一种优异的涂料/油墨用水性 UV 固化聚氨酯树脂。

探讨水性 UV 油墨的适宜配方,对节约成本、推进水性 UV 油墨的发展具有重大的意义。笔者以自制的水性聚氨酯丙烯酸酯树脂作为水性 UV 油墨的连接料,通过高速分散法制备一系列不同配方的水性 UV 油墨,并通过附着牢度、粘度、光固化时间等手段表征油墨性能,最后通过对比分析,获得水性 UV 油墨的适宜配方。

1 实验

1.1 原料及设备

实验原料:水性聚氨酯丙烯酸酯树脂(PUA),自制(粘度为 73.5 mPa·s);黑色颜料(苯胺黑 L0080),工业级,上海艾萨化工有限公司;蓝色颜料(酞菁蓝 BGS),工业级,武汉恒辉化工颜料有限公司;无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;光引发剂 Darocur2959,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

实验设备: DZ47-63 型紫外光固化机,保定融达电子设备有限公司; NDJ-79 型旋转粘度计,上海安德仪器设备有限公司; SYP6 型平面丝印机,联合工程实业有限公司; WGG-60 型微机光泽度仪,上海精密科学仪器有限公司; PULVERISETTE 6 型单罐行星式高能球磨机, Fritsch 公司。

1.2 水性 UV 油墨的制备

水性 UV 油墨的制备工艺流程见图 1,即利用高速分散法,先将连接料、颜料、水和乙醇混合,再加入助剂和光引发剂调墨,最终获得水性 UV 油墨。

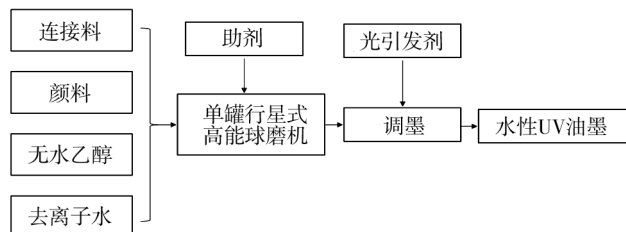


图 1 水性 UV 油墨的工艺流程

Fig. 1 Process flow diagram of waterborne UV-curable ink

根据所设计的油墨配方,将计量好的连接料、颜料、无水乙醇以及去离子水加入到烧瓶中进行初步搅拌,然后将油墨及一定量的助剂加入到单罐行星式高能球磨机中研磨 2 h(球磨速度为 1000 r/min),即可获得水性 UV 油墨。向水性 UV 油墨中加入计量好的光引发剂并充分搅拌,之后进行紫外光固化即可获得水性 UV 油墨固化膜。

1.3 分析与测试

油墨颜色按 GB/T 13217.1—2009 测定,油墨细度按 GB/T 13217.3—2009 测定,油墨着色力按 GB/T 13217.6—2008 测定,油墨粘度按 GB/T 13217.4—2008 测定,油墨光泽度按 GB/T 13217.2—2009 测定,油墨附着牢度按 GB/T 13217.2—2009 测定。油墨光固化速度采用指干法(压痕法)测定,将试样均匀涂于规定的基材上,在紫外光下曝光一定时间后,以手指轻压涂膜,若无压痕,则视为完全固化,并以凝胶含量来衡量固化速度的大小。对于固化速度相近的试样,采用相同的曝光时间,压痕较少的则固化速度快。

2 结果与讨论

2.1 连接料的质量分数对油墨附着牢度的影响

2.1.1 油墨配方设计

在水性 UV 油墨中,连接料是固化成膜的基本物质。连接料一般具有较高的粘度,而粘度会影响油墨的流变性及润湿效果,进而影响附着情况^[12]。该实

验设计4组油墨配方以研究连接料的质量分数对油墨附着牢度的影响。油墨配方见表1。

表1 水性UV油墨配方

Tab.1 Formulations of waterborne UV-curable ink

原料名称	配方1	配方2	配方3	配方4
连接料	40	50	60	70
黑色颜料	10	10	10	10
无水乙醇	10	10	10	10
去离子水	38	28	18	8
光引发剂	2	2	2	2

2.1.2 结果分析

按GB/T 13217.7—2009测定油墨附着牢度,所得结果见图2。

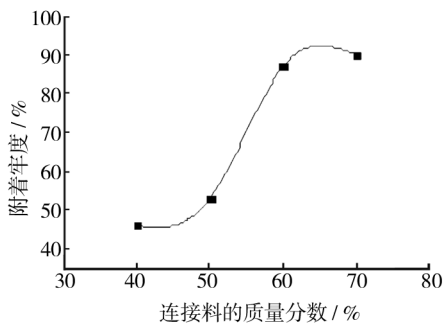


图2 连接料的质量分数对油墨附着牢度的影响

Fig.2 Effect of the percentage of binder on the adhesion of ink

由图2可知,在一定范围内,随着连接料质量分数的增加,油墨的附着牢度先逐渐增大,达到一定值后基本保持不变,由此,连接料的较佳质量分数为60%。当连接料质量分数较低时,油墨的粘度也较低,印刷过程中会造成印迹扩大,印品色彩和光泽淡薄等缺陷。同时,由于缺少主体成膜物质,所以油墨附着效果较差。如果连接料质量分数过高,则油墨粘度过大,在制备过程中,将导致颜料及填料分散不均匀,从而影响油墨的细度;在印刷过程中,会造成传墨不良、着墨不均等问题,从而导致固化膜不平整,进而影响附着牢度。此外,连接料质量分数过高会导致成本偏高,不利于大批量生产。

2.2 固化时间对水性UV油墨附着牢度的影响

水性UV油墨因其具有固化速度快、无污染等优点而受到油墨行业的广泛关注。UV油墨也存在固化不完全等弊端,若固化时间较短,将导致表干里未干、

附着牢度较低;若固化时间过长,则会造成能源浪费。由此可见,固化时间对油墨的固化及附着牢度有较大影响^[13]。根据配方6制备蓝色水性UV油墨,并且按照GB/T 13217.7—2009测定油墨在不同固化时间下的附着牢度,测试结果见图3。

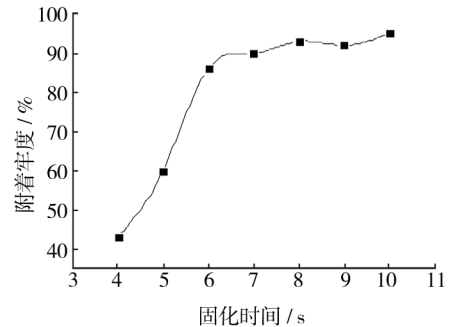


图3 固化时间对油墨附着牢度的影响

Fig.3 Effect of UV curing time on the adhesion of ink

由图3可知,固化时间对油墨附着牢度有较大影响,随着固化时间从4s增加到10s,油墨的附着牢度从40%上升到95%左右,达到附着牢度要求。随着固化时间的进一步延长,油墨的附着牢度基本不变,因此该实验的较佳固化时间为6s。

2.3 光引发剂用量对水性UV油墨固化速度的影响

2.3.1 油墨配方设计

光引发剂是引发水性UV油墨固化的重要成分,但价格较高,因此在制备水性UV油墨时,必须考虑其用量。该实验利用变量控制法设计4组油墨配方,探究光引发剂的质量分数对光固化速度的影响。油墨配方见表2。

表2 水性UV油墨配方

Tab.2 Formulations of waterborne UV-curable ink

原料名称	配方7	配方8	配方9	配方10
连接料	60	60	60	60
蓝色颜料	10	10	10	10
无水乙醇	10	10	10	10
去离子水	19	18	17	16
光引发剂	1	2	3	4

2.3.2 实验结果分析

对表2中的油墨进行光固化测试,结果见图4。

由图4可知,在一定范围内,随着光引发剂质量分数的增加,水性UV油墨的固化时间先减小后逐渐增大。当光引发剂的质量分数为2%时,光固化时间

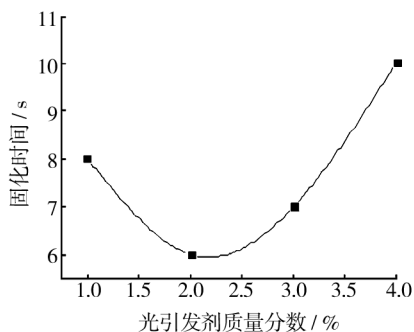


图4 光引发剂质量分数对油墨固化速度的影响
Fig. 4 Effect of dosage of photoinitiator on the speed of UV curing

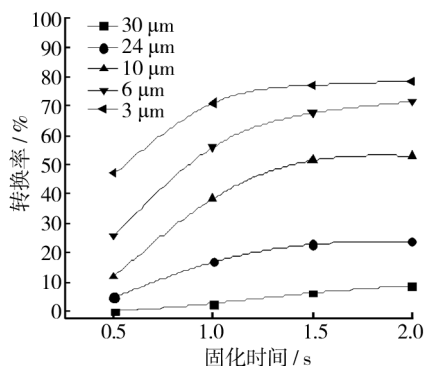


图5 墨膜厚度对光固化时间的影响
Fig. 5 Effect of thickness of ink films on the UV curing time

最短,因此实验水性UV油墨的较佳光引发剂质量分数为2%。

当光引发剂质量分数较低时,光引发剂产生的自由基数量非常有限,导致预聚物和单体中不饱和键反应速度低,同时还会受到氧阻聚的影响,因此固化时间较长。随着光引发剂质量分数的增加,其产生的自由基数目增大,单体和预聚物发生交联反应的速度加快,导致固化时间缩短。当光引发剂质量分数过高时,会产生过量的自由基,自由基之间的独电子容易结合成共价键,产生偶合终止。若偶合终止变成主要反应,则会降低固化速度。另外,由于膜表层光引发剂对紫外光的吸收过大,导致进入底层的紫外光较少,不利于底层固化,导致固化速度下降^[14]。

2.4 墨膜厚度对光固化时间的影响

墨膜厚度对油墨的光固化速度有较大影响。若墨膜过厚,则会造成墨膜固化不完全、表干里未干等现象^[15]。紫外光辐射固化的主要条件是光引发剂吸收足够数量的光量子,分解成自由基或离子,使不饱和和单体或聚合物发生聚合、接枝、交联等化学反应^[16],从而达到固化目的。若墨膜过厚,将会阻碍紫外光到达底部,进而影响墨膜的固化速度。为探究墨膜厚度对光固化时间的影响,该实验将配方6的蓝色水性UV油墨按不同厚度均匀涂布在载玻片上,经紫外光固化,获得墨膜厚度与光固化时间的关系。测试结果见图5。

由图5可知,在相同固化时间下,随着墨膜厚度的增加,墨膜的聚合转换率逐渐减小,光固化速度逐渐减慢。若墨膜过厚,进入里层的紫外线较少,光引发剂产生的自由基不足,里层的聚合物或单体不能完

全固化,从而形成表干里未干的现象。若墨膜过薄,则可能导致墨膜附着牢度不足,印刷品色彩和光泽淡薄。由此,该实验的较佳墨膜厚度为10 μm。

2.5 水性UV油墨配方的确定

按GB/T 13217.1—2009测定油墨颜色,按GB/T 13217.3—2009测定油墨细度,按GB/T 13217.6—2008测定油墨着色力百分比,按GB/T 13217.4—2008测定油墨粘度,采用指干法测定油墨光固化速度。测定结果见表3。

表3 各配方油墨的性能

Tab. 3 Performances of inks with various formula

配方	颜色 / 级	细度 / μm	着色力 百分比 / %	粘度 / (mPa · s)	干磨次数 / 次	固化时间 / s
1	<4	<10	<90	32.4	<12	12
2	>4	<10	<90	48.4	<12	10
3	>4	<10	92	89.2	>12	6
4	>4	<10	95	90.1	>12	6
6	>4	<10	98	89.5	>12	6

由表3可知,相对于其他配方的油墨,根据配方6制备的水性UV油墨光固时间短,着色力最大,粘度合适,其他各项指标也符合要求,因此该实验中配方6为较佳配方,即水性UV油墨的最佳配比为: m (连接料): m (蓝色颜料): m (乙醇和水): m (光引发剂)=6:1:2.8:0.2。

2.6 油墨光泽度测试

将配方6制备的水性UV油墨用于丝网印刷,所得样张见图6。



图6 配方6制备的水性UV油墨样张

Fig. 6 Sample of water-borne UV-curable ink according to formula 6

将配方6制备的水性UV油墨及其印刷样张用于光泽度测试,油墨光泽度按GB/T 13217.2—2009测定。测试结果见表4。

表4 油墨光泽度测试结果

Tab. 4 Test results of ink gloss

光泽度/lm	1	2	3	平均
连接料印张	128.3	126.8	127.1	127.4
油墨印张	78.7	76.5	77.9	77.7
对比油墨印张	-	-	-	50.0

由表4可知,对比油墨印张光泽度^[17]<油墨印张光泽度<连接料印张光泽度。由于颜料、助剂对光有一定的吸收性,因此连接料印张的光泽度可达到127.4 lm,而油墨印张光泽度下降至77.7 lm,但也高于对比油墨印张光泽度。由此可见,该油墨具有较好的光泽度。

3 结语

1) 在相同固化时间下,水性UV油墨(黑色)的附着牢度随连接料的增加而逐渐上升,达到一定值后基本保持不变,且连接料的适宜质量分数为60%。

2) 在同一配方油墨条件下,随着固化时间的增加,油墨的附着牢度先急剧增大然后基本保持不变,且油墨的较佳固化时间为6 s。

3) 在同一配方油墨条件下,随着光引发剂质量分数的增加,墨膜固化时间由长变短再变长。当光引发剂质量分数为2%时,光固化时间最短。

4) 在同一配方油墨条件下,随着墨膜厚度的增加,光固化时间逐渐延长,墨膜的适宜厚度为10 μm。

5) 当 $m(\text{连接料}) : m(\text{颜料}) : m(\text{乙醇和水}) : m(\text{光引发剂}) = 6 : 1 : 2.8 : 0.2$ 时,水性UV油墨

的印刷效果最好,着色力最大,光固化时间最短。

参考文献:

- [1] 刘旭,谢顶杉,吴佳,等. 水性油墨用环氧改性水性丙烯酸树脂的合成[J]. 包装工程,2008,29(7):31—33.
LIU Xu, XIE Ding-shan, WU Jia. Synthesis of Water-soluble Epoxy Resin Modified Acrylic Resin for Water-based Ink[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(7): 31—33.
- [2] 陈用烈,杨建文,曾兆华. 辐射固化材料及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
CHEN Yong-lie, YANG Jian-wen, ZENG Zhao-hua. Radiation Curing Materials and Their Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [3] ZHANG Kai-rui, LI Tao, ZHANG Tao, et al. Adhesion Improvement of UV-curable Ink Using Silane Coupling Agent onto Glass Substrate[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2013, 27(12): 1499—1510.
- [4] CHANG Chi-jung, LIN Yan-hung, TSAI Hsin-yu. Synthesis and Properties of UV-curable Hyperbranched Polymers for Ink-jet Printing of Color Micropatterns on Glass[J]. Thin Solid Films, 2011, 519: 5243—5248.
- [5] 樊淑兰,李会录,杨柳,等. UV丝网印刷油墨制备及性能研究[J]. 包装工程,2013,34(3):120—124.
FAN Shu-lan, LI Hui-lu, YANG Liu, et al. Preparation and Research of UV-curable Screen Printing Ink[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(3): 120—124.
- [6] 贺艳,杨丽珍,周震. 水性UV固化油墨导电率和吸光度研究[J]. 中国印刷与包装研究,2010,2(1):52—56.
HE Yan, YANG Li-zhen, ZHOU Zhen. Study on Conductivity and Absorbance of Aqueous UV Curing Ink[J]. China Printing and Packaging Research, 2010, 2(1): 52—56.
- [7] MASAKAZU H, ZHOU Jian-hui, FUMIYUKI K. UV Curable Polyurethane-based Microspheres[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 1999, 153: 481—485.
- [8] 李祥,姚伯龙,褚路轩. 高性能水性UV固化聚氨酯的合成与性能研究[J]. 涂料工业,2012,42(2):6—9.
LI Xiang, YAO Bo-long, CHU Lu-xuan. Syntheses and Properties of High Performance Waterborne UV-Curing Polyurethane[J]. Paint & Coating Industry, 2012, 42(2): 6—9.
- [9] 刘玉婷,田智杰,邵超群,等. 水性紫外光固化合成革用聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成及性能研究[J]. 涂料工业,2012,42(7):35—38.
LIU Yu-ting, TIAN Zhi-jie, SHAO Chao-qun, et al. Preparation and Characterization of UV-curable Waterborne Poly-

- urethane Acrylic Resin Used for Synthetic Leather[J]. Paint & Coating Industry, 2012, 42(7): 35—38.
- [10] 何游, 张力, 刘金铃, 等. 水性UV固化含氟丙烯酸酯涂料的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(8): 18—22.
HE You, ZHANG Li, LIU Jin-ling, et al. Preparation and Performance of UV-curable Waterborne Fluorinated Acrylate Coatings[J]. Paint & Coating Industry, 2013, 43(8): 18—22.
- [11] 林旭峰, 张守一, 钱军. UV固化水性超支化聚氨酯的合成及性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(4): 37—43.
LIN Xu-feng, ZHANG Shou-yi, QIAN Jun. Synthesis and Properties of UV-curing Waterborne Hyperbranched Polyurethane[J]. Paint & Coating Industry, 2013, 43(4): 37—43.
- [12] 屈贞财. 用于PE瓶盖的UV固化油墨的研制[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
QU Zhen-cai. Development of UV Curable Ink Used on Plastic Bottle Cap[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [13] BAI Chen-yan, ZHANG Xing-yuan, DAI Jia-bing, et al. A new UV Curable Waterborne Polyurethane; Effect of C=C Content on the Film Properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55: 291—295.
- [14] 涂天平. UV固化聚氨酯丙烯酸酯水性乳液的合成及应用[D]. 西安: 西安科技大学, 2011.
TU Tian-ping. Synthesis and Applications of UV-curing Polyurethane Acrylates Emulsion[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2011.
- [15] 马晓旭, 魏先福, 黄蓓青, 等. UV油墨固化速率的影响因素研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2012, 4(3): 41—42.
MA Xiao-xu, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, et al. Study on the Influencing Factors of Curing Rate of UV Ink[J]. China Printing and Packaging Study, 2012, 4(3): 41—42.
- [16] 高倩, 胡卫雅, 方锡武, 等. 水性紫外光固化涂料的研究进展[J]. 化工生产与技术, 2011, 18(3): 39—42.
GAO Qian, HU Wei-ya, FANG Xi-wu, et al. Research Progress in Waterborne UV-curing Coatings[J]. Chemical Production and Technology, 2011, 18(3): 38—42.
- [17] 方长青, 王宏涛, 骆光林. 环保性水性油墨稳定性、抗水性研究[J]. 包装工程, 2007, 28(8): 112—113.
FANG Chang-qing, WANG Hong-tao, LUO Guang-lin. Research on the Water Resistance and Stability of the Water-based Ink[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(8): 112—113.
- (上接第12页)
- WANG Hua, JING Yong-jin. Statistical Data Accuracy Assessment; Methods Classification and Applicability[J]. Statistical Research, 2009(1): 32—39.
- [15] 刘璐. 纸/塑/铝复合结构纸板强度性能的试验研究[J]. 包装工程, 2012, 33(9): 49—53.
LIU Lu. Experimental Research on Strength Properties of Paper/Plastic/Aluminum Composite Board[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(9): 49—53.
- [16] MOURAD A L, GARCIA L E C, VILELA G B, et al. Environmental Effects from a Recycling Rate Increase of Cardboard of Aseptic Packaging System for Milk Using Life Cycle Approach[J]. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2008, 13(2): 140—146.
- [17] 刘向红. 几种用于保鲜乳品屋顶型纸盒的材料强度性能测试[J]. 包装工程, 2012, 33(21): 31—36, 66.
LIU Xiang-hong. Mechanical Properties of Gable Top Cartons for Fresh Milk Foundation of Packaging Quality Evaluation System of Aseptic Brick[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(21): 32—36.
- [18] GB/T 22364—2008, 纸和纸板弯曲挺度的测定[S].
GB/T 22364—2008, Paper and Board Determination of Resistance to Bending[S].
- [19] GB/T 18192—2008, 液体食品无菌包装用纸基复合材料[S].
GB/T 18192—2008, Paper Based Laminated Material Using for Aseptic Packaging of Liquid Food[S].
- [20] 孔祥芬, 何桢, 车建国, 等. 不同标准差估计方法下的过程能力指数的置信区间的比较研究[J]. 应用概率统计, 2009, 25(2): 164—170.
KONG Xiang-fen, HE Zhen, CHE Jian-guo, et al. A Comparative Study on Confidence Interval of Cp in Terms of Standard Deviation Estimated by Different Methods[J]. Chinese Journal of Applied Probability and Statistics, 2009, 25(2): 164—170.
- [21] WANG Hai-xian, ZENG Jian-jun, CHEN Gui-jing. Two-Stage Confidence Intervals for the Variance of a Normal Distribution[J]. Chinese Journal of Applied Probability and Statistics, 2003, 19(2): 118—124.
- [22] 李鹏祥. 样本容量对总体均值区间估计精度的影响[J]. 黄冈师范学院学报, 2009(S1): 124—125.
LI Peng-xiang. The Effect of Sample Size on the Accuracy of Interval Estimation for Population Mean[J]. Journal of Huanggang Normal University, 2009(S1): 124—125.