

醇溶性塑料里印油墨的研制

胡明进, 张静雯, 孙亚楠
(曲阜师范大学, 日照 276826)

摘要:目的 研究醇溶性树脂对不同基材的附着牢度及以醇溶性树脂为连接料的油墨性能。方法 以苯乙烯为硬单体, 丙烯酸异辛酯为软单体, 丙烯酸及氮羟甲基丙烯酰胺为功能单体, 乙醇为溶剂, 合成醇溶性苯乙烯-丙烯酸树脂, 以合成树脂为连接料, 添加分散剂、炭黑及酞菁蓝, 研磨制得PE, BOPP, NY薄膜, 用黑色、蓝色凹印里印油墨。结果 合成树脂对PE, BOPP, NY薄膜的附着牢度良好, 且油墨黏度随树脂用量的增加而增大。结论 由质量分数分别为50%, 15%, 2%和33%的醇溶性树脂、颜料、分散剂、溶剂组成的塑料里印油墨的着色力、细度、黏度、附着牢度、初干性、溶剂残留总量和耐水煮性均符合食品包装要求。

关键词: 苯乙烯-丙烯酸树脂; 里印油墨; 塑料里印

中图分类号: TS802.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2016)09-0148-04

Development of Alcohol Soluble Ink for Plastic Reverse Printing

HU Ming-jin, ZHANG Jing-wen, SUN Ya-nan
(Qufu Normal University, Rizhao 276826, China)

ABSTRACT: This work aimed to study the adhesion of alcohol soluble resin to different materials and the properties of the inks using alcohol soluble resin as the main ingredient. A alcohol soluble resin was synthesized with styrene and 2-ethylhexyl acrylate as the hard and soft polymeric monomers, respectively, acrylic acid and N-methylol acrylamide as the functional monomers, and ethanol as the solvent. Black and blue gravure everse inks were prepared using alcohol soluble resin as the main ingredient and the dispersing agent, carbon black and phthalocyanine blue as additives. The adhesion of resin to PE, BOPP and NY film was excellent, and the viscosity of ink increased with increasing amount of resin. When the content of alcohol soluble resin was 50% of the total mass, the pigment was 15%, the dispersing agent was 2% and the solvent was 33%, the properties of the ink including the color strength, fineness, viscosity, adhesion, initial dryness, residual solvent and boil water resistance could all meet the requirements of food packaging.

KEY WORDS: styrene-acrylic acid resin; reverse printing ink; plastic everse printing

自20世纪高分子材料问世以来,塑料在包装领域得到了广泛应用,与此同时,塑料油墨也应运而生,连接料主要是聚酰胺、氯化聚丙烯和聚氨酯树脂^[1],聚酰胺主要用于表印油墨,且以醇为主溶剂,氯化聚丙烯树脂以苯类为主溶剂,对人体和环境都有很大的危害,主要用于里印油墨,聚氨酯树脂种类较多,主要有醇溶性、苯溶性和酯溶性3种,其中以醇溶性最为环保,聚氨酯油墨具有材料适应面广,附着力优、耐磨性

佳等优点^[2-3],但价格昂贵,限制了其进一步应用,目前主要用在耐蒸煮油墨中。近年来,随着人们环保意识的增强和社会的发展进步,国家出台了一系列的法律法规来限制塑料油墨中溶剂的排放,而且日趋严格,由最初的QB/T 2929—2008规定溶剂残留总量不大于10.0 mg/m²,到GB/T 10004—2008规定溶剂残留量不大于5.0 mg/m²,且不得检出苯类溶剂^[4],接下来的GB 9685—2008规定塑料油墨不得应用苯类溶剂,为适应

收稿日期: 2015-08-20

作者简介: 胡明进(1970—),男,山东日照人,硕士,曲阜师范大学讲师,主要研究方向为印刷及包装材料的合成及配方设计。

要求,有些企业已采取措施降低残留溶剂^[5]。由此看来,水性塑料油墨必将成为发展趋势^[6~8]。目前,市场已开始应用水性表印油墨,水性里印油墨的研究报道颇多,两者多以改性丙烯酸乳液或聚氨酯乳液为连接料^[9~10]。由于国内印刷机械的烘干系统尚不能解决水性油墨干燥慢这一问题,因此国内尚未应用水性里印油墨。这里以醇为溶剂合成一种过渡型的环保塑料里印油墨,并对其性能进行测试。

1 实验

1.1 仪器与试剂

仪器:四口烧瓶、电动搅拌器、温度计、天平、高速分散机、实验室卧式砂磨机 WSM-0.5L、刮板细度仪、涂4黏度计,上海乐傲试验仪器有限公司。

试剂与材料:苯乙烯(ST)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)、过氧化苯甲酰(BPO)、丙烯酸(AA)、氮羟甲基丙烯酰胺(N-MAM)、乙醇钠、乙醇、乙酸乙酯,以上药品均为分析纯;卡博特炭黑(R99R),振新酞菁蓝 BGS(15:4),表面张力为 38×10^{-5} N/cm 的 PE(聚乙烯)和 BOPP(双向拉伸聚丙烯)薄膜,表面张力为 50×10^{-5} N/cm 的 NY(聚酰胺)薄膜,炭黑分散剂 HT-8163,复合用聚氨酯粘合剂。

1.2 树脂的制备

将一定量乙醇加入四口烧瓶中,将恒压滴液漏斗、回流冷凝管固定在烧瓶上,开动搅拌同时升温,轻微回流时加入一部分 2-EHA,ST 和 BPO,反应 20 min 后开始滴加 ST,2-EHA,AA,N-MAM 的混合单体,同时滴加 BPO 的乙酸乙酯溶液,2~2.5 h 滴完,滴完后继续回流 0.5 h,用乙醇钠调至中性,得到苯乙烯-丙烯酸树脂醇溶液。

1.3 树脂固含量测定

取树脂液 2~5 g,置于质量为 m 的表面皿中,总重量 m_1 ,然后放在烘箱中于 100 ℃ 烘至恒重,质量为 m_2 ,则固含量为 $[(m_2-m)/(m_1-m)] \times 100\%$ 。

1.4 油墨的制备

称取适量颜料,加入分散剂、乙醇及一部分树脂,用高速分散机预分散到一定细度,转入砂磨机中,加入剩余自制树脂醇溶液,进一步研磨分散到细度符合要求,用乙醇(或乙酸乙酯)调节至合适黏度。

1.5 油墨性能测试

油墨着色力的测定依据 GB/T 13217.6—2008,黏度测定依据 GB/T 13217.4—2008,细度测定依据 GB/T 13217.3—2008,附着牢度测定依据 GB/T 13217.7—2009,初干性测定依据 GB/T 13217.5—2008,溶剂残留量测定依据 GB/T 10004—2008 中相关部分。耐水煮性测试采用如下方法:用自制油墨对 NY 薄膜进行印刷,接下来将 NY 薄膜与 PE 薄膜用耐蒸煮聚氨酯粘合剂复合,于 45~55 ℃ 熟化 24~48 h,分切热封制袋后于水中煮沸 0.5 h,冷却后用肉眼观察,袋体平整、不起皱、不脱层且油墨无变色为合格。

2 结果与讨论

2.1 单体的选择

合成树脂的聚合单体包括硬单体、软单体和功能单体,常见的甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯酸甲酯为硬单体;丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯为软单体;丙烯酸、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、氮羟甲基丙烯酰胺为功能单体,软、硬单体的合理搭配可以合成一定硬度(玻璃化温度)的树脂,功能单体可发生交联从而赋予树脂附着力、耐水性等性能,考虑到塑料油墨主要用于软包装印刷,对单体残留和气味要求比较苛刻,这里选用气味较小的苯乙烯和丙烯酸异辛酯为主单体,丙烯酸及氮羟甲基丙烯酰胺为功能单体。其中丙烯酸中的羧基对颜料有一定的分散性,氮羟甲基可在反应中产生交联,从而提高油墨的耐水性和耐蒸煮性。

2.2 软、硬单体比例选择

玻璃化转变温度是衡量树脂性能的一个重要指标,它直接影响油墨的使用性能。共聚物的玻璃化温度可依据 FOX 公式计算,玻璃化温度低会使油墨的干燥速度慢,同时使油墨层内聚力降低,复合后容易脱层,玻璃化温度高能提高油墨的耐水煮性,但太高会使油墨层内聚力太大从而降低附着牢度。实验表明,当玻璃化温度分别为 30,40,50,60 ℃ 时,耐水煮性测试过程中有不同程度的脱层,玻璃化温度为 70 ℃ 时,油墨的耐水煮性符合要求,此时苯乙烯和丙烯酸异辛酯的质量分数分别为 89.6% 和 10.4%。

2.3 BPO 用量对树脂黏度的影响

溶液聚合时,通常选用油性引发剂,常用的油

溶性引发剂主要有偶氮二异丁腈和BPO,由于偶氮二异丁腈在反应时产生大量泡沫,这里选用BPO为引发剂,实验过程中BPO的质量分数为0.4%,0.8%,1.2%,1.6%,2.0%和2.4%时,树脂的黏度分别为20,37,56,59,61和58 s,实验表明,BPO用量较少时,树脂的黏度较小,且树脂液的气味很大,这是由于引发剂少,单体反应不完全导致的,随BPO用量的增加,单体反应越来越充分,树脂黏度逐渐加大,当BPO的质量分数超过2.0%时,树脂黏度有所降低,这是因为随引发剂用量的增加,活性中心增多,树脂的聚合度下降所致,该实验BPO的质量分数为1.6%。

2.4 树脂对不同薄膜的附着牢度测试

依据文献[11],将苯乙烯-丙烯酸树脂涂抹于PE,BOPP及NY薄膜上,80℃烘干后贴上胶带揉搓剥离,在3种薄膜上的涂膜残留分别为100%,100%和95%,表明附着牢度均良好,这主要是因为树脂中含有大量非极性苯环,对非极性PE,BOPP的附着性较好,同时树脂中引入了羧基等极性基团,不但增加了和NY分子间的作用力,而且和酰胺基形成了氢键,从而表现出良好的附着牢度。

2.5 颜料及树脂用量的选择

据文献[12—13],水性油墨颜料的质量分数为10%左右,溶剂型油墨颜料的质量分数为水性的1.5倍,文中的实验颜料质量分数为15%,分散剂按厂家推荐,其质量分数为2%,树脂的质量分数分别为30%,40%,50%,60%,70%,加入树脂后用溶剂补足到100%。该条件下黑墨黏度分别为21,29,38,47和53 s,在BOPP薄膜上附着牢度分别为85%,95%,100%,100%,100%。蓝墨黏度分别为22,29,40,46和55 s,在BOPP薄膜上附着牢度分别为84%,96%,100%,100%,100%。实验结果表明,随着树脂用量的增加,油墨黏度逐渐增大,附着牢度也随之增大,质量分数低于50%时,附着牢度欠佳,这是因为油墨中树脂太少,不足以包裹颜料,干燥后过多的颜料颗粒与薄膜表面接触,降低了附着力。油墨黏度低会导致印品发虚、飞墨等现象,过高则转移困难,导致堵版,从而丢失小网点^[14—15],综合考虑文中实验选用质量分数为50%的树脂。

2.6 塑料油墨的性能指标

测试自制塑料里印油墨的性能指标,结果见表1。

表1 塑料油墨的主要技术指标
Tab.1 Major technical parameters of the plastic printing inks

项目	着色力/%	黏度(涂4,25℃)/s	细度/ μm	附着牢度/%	初干性/mm	溶剂残留总量/($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	耐水煮性	固含量/%
技术指标 ^[12]	95~110	25~70	≤ 25	≥ 85	20~50	≤ 5.0	合格	
黑墨实测指标	105	38	10	95	37	1.0	合格	43
蓝墨实测指标	100	100	15	95	39	1.0	合格	43

注:附着牢度在NY薄膜上为95%,在PE,BOPP薄膜上为100%。

3 结语

以苯乙烯为硬单体,丙烯酸异辛酯为软单体,氮羟甲基丙烯酸酰胺为功能单体,合成了醇溶性树脂,该树脂与颜料相容性好,适合制备塑料里印油墨。塑料里印油墨的配方中醇溶性树脂、颜料、分散剂的质量分数分别为50%,15%,2%,余量为溶剂。该油墨生产工艺简单,价格远低于聚氨酯油墨,具用良好的经济效益,已在企业投产应用。

参考文献:

[1] 汪珊珊,孟庆玲. GB/T 1004—2008 加速油墨行业绿色革命[J]. 印刷技术,2009,24(5):27—29.

WANG Shan-shan, MENG Qing-ling. GB/T 1004—2008 Accelerates Green Revolution in Ink Industry[J]. Printing Technology, 2009, 24(5): 27—29.

[2] 钟树良,蔡炳照. 复合软包装用水性聚氨酯油墨的制备与性能[J]. 聚氨酯工业, 2011, 26(5): 34—36.

ZHONG Shu-liang, CAI Bing-zhao. Synthesis and Properties of Aqueous Polyurethane Printing Ink for Flexible Packaging[J]. Polyurethane Industry, 2011, 26(5): 34—36.

[3] ZHOU Xing, LI Yan, FANG Chang-qing. Recent Advances in Synthesis of Waterborne Polyurethane and Their Application in Water-based Ink[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2015, 31(7): 708—722.

[4] GB 9685—2008, 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].

GB 9685—2008, Hygienic Standards for Uses of Additives in

- Food Containers and Packaging Materials[S].
- [5] 王翠青,张雅莉,孙奇,等.影响塑料食品包装溶剂残留量的因素[J].包装工程,2013,34(23):38—40.
WANG Cui-qing, ZHANG Ya-li, SUN Qi, et al. Factors Influencing Solvent Residual Amount of Plastic Food Packages[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(23):38—40.
- [6] 张松,段玉丰,张淑兰,等.水性油墨用丙烯酸酯乳液的制备及应用[J].包装工程,2014,35(5):137—142.
ZHANG Song, DUAN Yu-feng, ZHANG Shu-lan, et al. Synthesis and Application of Acrylic Emulsion Used as the Binder of Waterborne Ink[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(5):137—142.
- [7] 卞喻,钟泽辉,徐军,等.水性油墨用室温交联丙烯酸酯乳液的研究[J].包装工程,2013,34(3):116—119.
BIAN Yu, ZHONG Ze-hui, XU Jun, et al. Study on Polyacrylate Emulsion Curable at Ambient Temperature for Water-based Ink[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(3):116—119.
- [8] FANG C Q, YU R E, ZHOU S S, et al. Study on the Water Resistance of Polyurethane Water-Based Ink[J]. Research Journal of Chemistry and Environment, 2011, 15(2):377.
- [9] 钟泽辉,卞喻,徐军,等.以改性丙烯酸酯乳液为连接料的水性油墨制备[J].包装工程,2013,34(21):95—99.
ZHONG Ze-hui, BIAN Yu, XU Jun, et al. Preparation of Water-based Ink Based on Modified Acrylate Emulsion[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(21):95—99.
- [10] LIANG L, LI Z, LIN X Q, et al. Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Dispersions with Different Chain Extenders for Potential Application in Waterborne Ink[J]. Chemical Engineering Journal, 2014(1):518—525.
- [11] 瞿金清,陈焕钦.聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的合成与性能[J].现代化工,2004,24(1):28.
QU Jin-qing, CHEN Huan-qin. Synthesis and Properties of Polyurethane-acrylate Hybrid Emulsions[J]. Modern Chemical Industry, 2004, 24(1):28.
- [12] 向华,唐晖然,欧建志,等.用于食品软包装的塑料凹版印刷油墨的研制[J].包装工程,2013,34(9):95—98.
XIANG Hua, TANG Hui-ran, OU Jian-zhi, et al. Development of Gravure Ink for Plastic Films Applied to Food Flexible Packages[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(9):95—98.
- [13] 向华,唐晖然,欧建志,等.醇溶性聚氨酯凹印油墨的制备与性能研究[J].广东微量元素科学,2013,20(1):43—47.
XIANG Hua, TANG Hui-ran, OU Jian-zhi, et al. Preparation and Properties of Alcohol Soluble Polyurethane Gravure Ink[J]. Guangdong Trace Elements Science, 2013, 20(1):43—47.
- [14] 吕新广,王雷,张元标,等.油墨黏度对凹版印刷特性的影响[J].湖南工业大学学报,2007,21(2):12—13.
LYU Xin-guang, WANG Lei, ZHANG Yuan-biao, et al. Influence of Ink Viscosity on the Characteristic of Gravure Printing[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2007, 21(2):12—13.
- [15] 席琰,曹从军.油墨黏度对胶印印刷质量的影响[J].包装工程,2013,34(7):94—96.
XI Ying, CAO Cong-jun. Influence of Ink Viscosity on Printing Quality[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(7):94—96.

(上接第123页)

- [9] ALAHI A, ORTIZ R, VANDERGHEYNST P. FREAK: Fast Retina Key Point[J]. Computer Vision and Pattern Recognition, 2012(10):510—517.
- [10] 王灿进,孙涛,陈娟.基于FREAK特征的快速景象匹配[J].电子测量与仪器学报,2015,29(2):204—212.
WANG Can-jin, SUN Tao, CHEN Juan. Rapid Scene Matching Based on FREAK Descriptor[J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2015, 29(2):204—212.
- [11] BRUCE H, THOMAS A. Survey of Visual, Mixed and Augmented Reality Gaming[J]. ACM Computers in Entertainment, 2012, 10(3):1—33.
- [12] AKASH P, KASAT R, JAIN D, et al. Performance Analysis of Various Feature Detector and Descriptor for Real-Time Video Based Face Tracking[J]. International Journal of Computer Applications, 2014(1):37—41.
- [13] 李劲菊,朱青,王耀南.一种复杂背景下运动目标检测与跟踪算法[J].仪器仪表学报,2010,31(10):2242—2247.
LI Jin-ju, ZHU Qing, WANG Yao-nan. Moving Target Detection and Tracking Algorithm Based on Complex Background[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2010, 31(10):2242—2247.
- [14] 陈志刚,李世国.虚拟环境中的三维用户界面研究[J].包装工程,2010,31(2):37—44.
CHEN Zhi-gang, LI Shi-guo. Research on the 3D User Interface in the Virtual Environment[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(2):37—44.
- [15] CHUM O, MATAS J. Matching with PROSAC—progressive Sample Consensus[C]// California: IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, 2005.