

可褪色环保油墨的制备工艺

姚瑞玲

(四川工商职业技术学院, 都江堰 611830)

摘要: **目的** 制备环保油墨并研究该环保油墨在不同承印材料上的褪色效果。**方法** 以蒸馏水为溶剂, 超细指示剂染料为呈色物质, 自制乳液为连接料, 加入多种助剂制得环保油墨, 研究该环保油墨在不同承印材料上的褪色效果。**结果** 该环保油墨在不同的承印材料上采用丝网印刷工艺进行印刷, 墨迹一段时间后能完全褪色。**结论** 使用该环保油墨印刷有利于承印物的重复使用。

关键词: 环保油墨; 染料; 色差; 可褪色

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)17-0202-05

Preparation Technology of Fading Environmental Ink

YAO Rui-ling

(Sichuan Technology and Business College, Dujiangyan 611830, China)

ABSTRACT: The work aims to make environmental ink and research the fading effect of environmental ink on different printing materials. Environmental ink was prepared with distilled water as solvent, ultrafine grinding good indicator pigment as color material and home-made emulsion as connection material, and various additives were added. Fading effect of environmental ink on printing materials was studied. Environmental ink printed on printing material by screen printing technology could completely fade after a while. In conclusion, the use of environmental ink is beneficial to the reuse of printing materials.

KEY WORDS: environmental ink; pigment; chromatic aberration; fading

水溶性环保油墨因其环保特性逐渐在印刷工业中得到广泛应用, 和溶剂型油墨相比, 该种油墨主要使用水作为溶剂, 因此其 VOC 挥发性小、对环境 and 人体伤害小, 与其他环保油墨 (生物油墨、植物油油墨) 相比成本低廉^[1-5]。我国水性油墨的研究起步较晚且技术含量低, 水性环保油墨仍旧没有被广泛应用, 多数高档油墨都依靠进口。在特殊的印刷领域, 比如校园广告招贴栏、校园宣传横幅、会议桌牌等, 印刷内容展示时间短, 展示后已经完成了信息宣传的任务, 印刷内容无需长期存留于承印材料上, 因此, 研究制造简单、成本低廉、应用

广泛的易褪色环保油墨对我国的印刷产业 and 环境保护都极其重要。

油墨的主要成分包括连接料、染料、溶剂和其他助剂。连接料是油墨的成膜物质, 在油墨的粘度、附着力、光泽度、干燥性、印刷性能等方面起着重要作用; 染料则影响着油墨的遮盖力、光泽性和着色力^[6-8]。文中以蒸馏水为溶剂, 以研磨后的指示剂为呈色物质, 配合自制的连接料和相关助剂制备成油墨, 该墨具有常见水性墨的性能, 其特殊性表现在一段时间后可自动脱色, 因此, 使用后的承印材料方便回收利用。

收稿日期: 2016-03-17

基金项目: 四川工商职业技术学院青年专项课题 (14NC01)

作者简介: 姚瑞玲 (1987—), 女, 山东郓城人, 硕士, 四川工商职业技术学院讲师, 主要研究方向为环保油墨、包装印刷。

1 实验

1.1 材料与仪器

仪器: 精密电子天平、滴液漏斗、玻璃棒、棕色瓶、广口瓶、烧杯、500 目丝网、X-rite 分光光度计。

材料: 溴甲酚绿、亮蓝、酸性蓝-4AS、胭脂红、溴酚红或溴酚蓝、亚甲基蓝、直接湖蓝-5B、聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、丙烯酸-马来酸共聚物、羧甲基纤维素低粘度海藻酸钠、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、复合乳化剂、聚氨酯丙烯酸树脂、十二烷基苯磺酸钠、 NaHCO_3 、消泡剂、分散剂。

1.2 方法

1.2.1 染料筛选

将待选的染料制成溶液, 溶液质量分数为 2% (溶剂为无水乙醇), 测试样品为 10 cm×5 cm 漂白棉布。在棉布中央涂直径 1 cm 圆点, 干燥后, 放入 1 L 水中用肉眼观察, 直到颜色完全褪去, 同时记录褪色时间, 选择几种褪色快的材料作为制备油墨的染料。通过添加连接料、分散剂及助剂, 观察油墨的成膜性能, 分析分散剂对染料的分散性能, 最终确定所需染料。

1.2.2 粘度调节剂筛选

在优选出的染料中加入一定浓度的粘度调节剂, 将油墨的粘度调节到 30~60 Pa·s, 采用上文检测方法, 记录脱色时间, 优选出粘度调节剂。

1.2.3 连接料乳液的制备^[9]

将丙烯酸丁酯(质量分数为 8%)、甲基丙烯酸甲酯(质量分数为 8%)、丙烯酸(质量分数为 8%)与水、复合乳化剂(质量分数为 1.5%)置于四口烧瓶中快速搅拌, 预乳化 60 min 后, 倒入容器中密封备用, 然后向四口烧瓶中加入预乳化物料一半质量的水、乳化剂(质量分数为 1.5%)、引发剂(质量分数为 0.1%)和一半预乳液, 搅拌并水浴加热, 待温度升到 85 °C 时进行乳液聚合直至乳液出现蓝色荧光, 继续滴加剩余预乳液, 同时, 以 10 滴/min 的速度滴加剩余引发剂水溶液, 滴毕, 搅拌并保温 30 min, 再升温到 90 °C 保温 30 min, 降温后用 NaHCO_3 调节 pH 值至 7~8, 得乳液产品 M。

1.2.4 水性油墨的制备

称取一定量优选出的染料, 放入三辊研磨机中, 加入质量分数为 5% 的聚氨酯丙烯酸酯树脂研磨至细度为 5 μm 以下, 再将连接料乳液加入超细颗粒染料中, 最后加入 pH 值调节剂调节 pH 值为 5.0, 再加入消泡剂(质量分数为 1%)、HLD-69 型分散剂, 搅拌, 用 500 目丝网过滤。

1.2.5 色差测定

使用 X-Rite 分光光度计, 在标准光源下测量承印材料的色差。

2 结果与讨论

2.1 染料筛选

在漂白棉布上进行染料褪色实验, 结果显示亮蓝、溴酚蓝/溴酚红、溴甲酚绿褪色较快, 能够在 25 min 以内褪色, 其中溴酚蓝/溴酚红、溴甲酚绿仅 11 min 就完成褪色。溴酚蓝颗粒分散非常均匀, 成膜慢、光泽性好; 溴酚红颗粒分散不均匀, 成膜快、光泽性差; 溴甲酚绿颗粒的分散性非常均匀、成膜快并且墨层光泽性好。溴甲酚绿具有水性油墨呈色物质的优良特性, 因此选定溴甲酚绿为水性油墨的呈色物质, 即染料。

2.2 粘度调节剂筛选

油墨必须具备一定的粘性, 才能很好地固着在承印物质上, 然而粘性太大又会导致承印物质表面撕裂或掉毛、掉粉, 粘度调节剂可以降低聚合物的粘度, 增加油墨的流动性, 维持油墨具备合适的粘性^[10-14]。对油墨褪色时间受粘度调节剂的影响进行实验, 结果表明, 用海藻酸钠(质量分数为 3%)、羧甲基纤维素(质量分数为 3%)、丙烯酸马来酸(质量分数为 10%)共聚物作为粘度调节剂制备的油墨进行印刷, 需要至少 15 min 才能完全褪色, 而聚丙烯酸钠(质量分数为 20%)、羧甲基纤维素钠(质量分数为 2%)作为粘度调节剂制备的油墨用于印刷时, 8~10 min 就可完全褪色。考虑到油墨成本, 选择羧甲基纤维素钠为水性油墨的粘度调节剂。

2.3 正交实验结果

为优选油墨配方, 对染料、连接料、粘度调节剂 3 个因素设计 3 因素 3 水平正交实验, 以油墨的

褪色时间和密度为考察指标,采用综合评分法进行评价。正交实验因素水平,评分标准以及正交实验结果见表1—3。

表1 正交实验因素水平
Tab.1 Factors and levels of orthogonal test

水平	染料/%	连接料/%	粘度调节剂/%
1	0.05	25	1.0
2	0.10	30	2.0
3	0.15	35	3.0

表2 油墨评分标准
Tab.2 Scoring criteria of printing ink

评分标准	褪色时间/d	油墨密度/(g·cm ⁻³)
1	>40	<1.1
2	35~40	1.1~1.3
3	30~35	1.3~1.5
4	25~30	1.5~1.7
5	20~25	1.7~1.9

表3 正交实验结果
Tab.3 Results of orthogonal test

编号	染料/%	连接料/%	粘度调节剂/%	综合评分
1	1	1	1	4
2	1	2	2	8
3	1	3	3	5
4	2	1	2	10
5	2	2	3	9
6	2	3	1	10
7	3	1	3	9
8	3	2	1	7
9	3	3	2	8
k_1	17	23	21	
k_2	29	24	26	
k_3	24	23	23	
R	12	1	5	

由表3可以看出,以褪色时间和油墨密度的综合评分为考察指标,在实验范围内,可以得出最优的油墨配方为 $k_2k_2k_2$,根据极差大小可知,对油墨综合评分影响的主次顺序为染料>粘度调节剂>连接料,其中染料、粘度调节剂对油墨综合评分影响极显著($P<0.01$),连接料对油墨综合评分影响不显著,考虑到成本,选择 $k_2k_1k_2$ 的配方制备油墨进行验证性试验。

2.4 验证性试验及印刷效果分析

以正交实验优化配方制备环保油墨,然后在T

恤上、60 g 轻涂纸、70 g 胶版纸及200 g 白卡纸上进行丝网印刷,其图文效果见图1。将所有样张分别放置于室内,每隔7 d对墨迹测量一次,直至样张上的油墨字迹模糊,记录此过程中色差的变化。各承印材料室内放置35 d后褪色效果见图2。

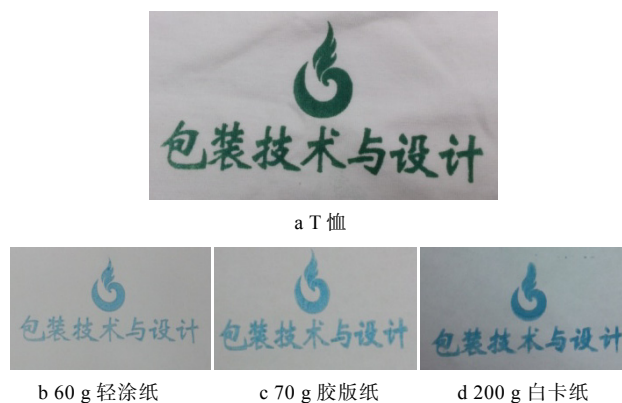


图1 各承印材料印刷图文效果
Fig.1 Printing effect of first day on material

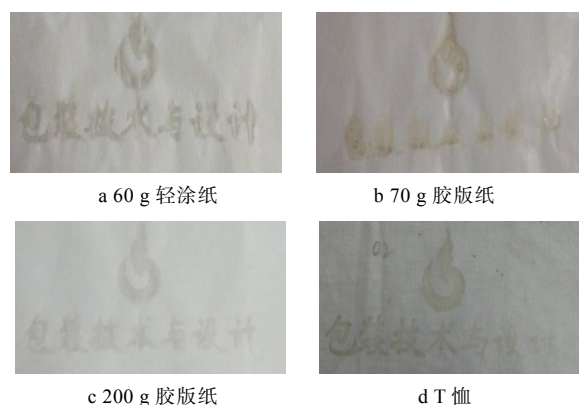


图2 各承印材料室内放置35 d后褪色效果
Fig.2 Fading effect of printing materials after placed indoors for 35 days

承印材料色差变化见表4,其中 ΔE 为色差。由表4可知,随着存放时间的延长,各种承印材料的色差逐渐减小,说明墨迹在不断褪色,当在室内存放35 d时,承印材料上的文字和图案已经开始模糊,其中200 g 胶版纸墨迹最为模糊,表明其褪色最为迅速,这是由于胶版纸表面较为光滑,油墨附着力较弱引起的。当在室内存放42 d时,各种承印材料色差均降低到2以下,和未印刷的承印物相比较,色差感觉比较轻微;当在室内存放49 d时,各种承印材料色差均降低到1以下,和未印刷的承印物相比较,色差感觉极微小,各承印材料可以再次利用。

表 4 承印材料色差变化
Tab.4 Change in chromatic aberration of printing material

承印材料	存放时间/d							
	承印时	7	14	21	28	35	42	49
60 g 纸	12.04	8.23	6.35	5.98	5.66	2.94	1.54	0.76
70 g 纸	14.67	10.58	8.08	5.75	5.22	2.49	1.33	0.53
200 g 纸	16.46	8.54	5.58	4.05	3.5	1.46	0.82	0.48
T 恤	19.12	16.55	13.39	10.56	6.84	4.46	1.97	0.95

2.5 密度分析

制备的油墨在各承印材料上印刷,每隔 7 d 测定其密度数据,将其与纸张本身的密度进行比较。密度变化曲线见图 3,各承印材料上墨迹都是随着时间逐渐褪去,即逐渐接近纸张(70 g 白纸)本身的颜色,整个实验过程中,各承印材料的密度都较为均匀地降低,其中密度下降最快的为 200 g 白卡纸, T 恤在 28 d 后退色较为迅速,前期褪色较慢。这是因为在 200 g 白卡纸的正面印刷图文信息后,其较高的涂布平滑度影响了对油墨呈色物质的吸收,染料存在于纸张表面,故褪色也较快^[15], 纺织材料(T 恤)的吸墨性能较好,其褪色较慢^[16]。

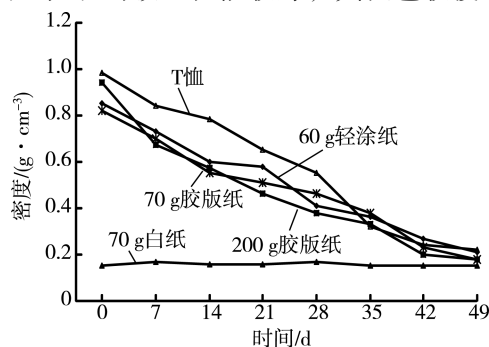


图 3 密度变化曲线

Fig.3 Density change curve

3 结语

以溴甲酚绿为油墨染料,羧甲基纤维素钠为粘度调节剂,自制连接料制备褪色油墨。染料、连接料、粘度调节剂的质量分数分别为 0.1%,25%,2.0% 时,配制的油墨在多种承印材料上均有较好的褪色效果,油墨的着墨性能与常见的水性油墨相比,也能表现出较好的印刷性能。至于该种油墨在室外褪色效果如何,还有待进一步研究。

参考文献:

[1] 彭学军,汤奠华,林琳. 水溶性丙烯酸树脂及柔性版

水性油墨的研究[J]. 包装工程, 2005, 26(3): 20—21.

PENG Xue-jun, TANG Dian-hua, LIN Lin. The Synthesis of Water Soluble Acrylic Resin and Development of Flexible Printing Inks[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(3): 20—21.

[2] 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. Study on the Water-based Ink Prepared from Polyurethane[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(4): 45—47.

[3] 马海龙,霍李江,郭鹏瑛,等. 基于生命周期环境影响分析的环保油墨研发[J]. 包装工程, 2010, 31(21): 95—98.

MA Hai-long, HUO Li-jiang, GUO Peng-ying, et al. Research and Development of Environmental Friendly Ink Based on Analysis of Life-cycle Environmental Impact[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(21): 95—98.

[4] 潘丹红,陈广学. 水性和 UV 喷墨印刷油墨对文字线条印刷质量的影响[J]. 包装工程, 2015, 36(23): 30—34.

PAN Dan-hong, CHEN Guang-xue. Influence of Water-based and UV Ink-jet Printing Ink on the Print Quality of the Text Line[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(23): 30—34.

[5] 高丽梅. 我国绿色环保油墨标准现状及思考[J]. 标准科学, 2012(3): 39—42.

GAO Li-mei. Research on the Situation of Environmental Ink Standards[J]. Standard Science, 2012(3): 39—42.

[6] ABDEL F, MAJDI T, ABDALLA A, et al. Nickel Nanoparticles Entangled in Carbon Nanotubes: Novel Ink for Nanotube Printing[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(3): 1589—1593.

[7] SOCOL Y, GUZMAN L S. Fast Ring-Shape Self-Assembling in Water-Based Ink-Jetted Droplets[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(37): 347—350.

[8] 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 Engineer-

- ing, 2014, 35(5): 137—142.
- [9] 赵景菊, 曲丽雯, 张晓东. 环保型水性上光油的制备及性能[J]. 武汉工程职业技术学院学报, 2009, 21(2): 9—12.
ZHAO Jing-ju, QU Li-wen, ZHANG Xiao-dong. The Preparation and Performance Testing of an Environment Friendly Water-soluble Varnish[J]. Journal of Wuhan Engineering Institute, 2009, 21(2): 9—12.
- [10] FANG C, ZHOU X, YU Q, 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.
- [11] COBAS R, MUÑOZ-PÉREZ S, CADOGAN S, et al. Surface Charge Reversal Method for High-Resolution Inkjet Printing of Functional Water-Based Inks[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(5): 768—775.
- [12] PRANSILP P, PRUERRIPHAP M, BHANTHUMNAVIN W, et al. Surface Modification of Cotton Fabrics by Gas Plasmas for Color Strength and Adhesion by Inkjet Ink Printing[J]. Applied Surface Science, 2015(4): 208—220.
- [13] ZUZANNA Z T, IZDEBSKA J, GOLABEK M. Ionic Liquids as Performance Additives for Water-Based Printing Inks[J]. Coloration Technology, 2014, 130(4): 314—318.
- [14] RIDGWAY C J. Controlling the Absorption Dynamic of Water-Based Ink into Porous Pigmented Coating Structures to Enhance Print Performance[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2002, 17(2): 119—129.
- [15] FANG Z Q, CHEN G, LIU Y S, et al. Application of Chitosan as a Barrier Coating on Coated Ivory Board [J]. Applied Mechanics & Materials, 2012(2): 180—185.
- [16] 王红凤, 邓璇, 胡君曼. 热转印水性油墨在涤棉织物上的应用性能[J]. 印染, 2005(5): 4—6.
WANG Hong-feng, DENG Xuan, HU Jun-man. Application Performance of Water-based Heat Transfer Ink on Polyester-cotton Blended Fabric[J]. Dyeing and Finishing, 2005(5): 4—6.