

水性油墨中颜料的分散性能

曹瑞春¹, 魏先福^{1,2}, 王琪¹, 张辉¹

(1.南京林业大学, 南京 210037; 2.北京印刷学院, 北京 102600)

摘要: **目的** 研究颜料在水性油墨中的分散性及对油墨印刷适性的影响。**方法** 对影响分散性的因素进行分析, 提出提升分散性的途径。**结果** 颜料的分散性对油墨的多项印刷适性, 如着色力、透明度及流变性等均有较大影响。**结论** 在油墨生产中必须选用粒径合适且分布较窄的颜料, 同时合理控制油墨体系的粘度; 使用表面活性剂, 尤其是超分散剂可以有效地提升颜料在水墨中的分散性能; 随着纳米技术的日渐成熟, 在纳米尺度上对颜料表面进行一些粗糙加工也是实现良好分散的方法。

关键词: 分散稳定性; 粒径; 表面结构; 着色力; 流变性; 颜料改性

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)01-0062-05

Pigment Dispersion in Water-based Ink

CAO Rui-chun¹, WEI Xian-fu^{1,2}, WANG Qi¹, ZHANG Hui¹

(1.Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2.Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

ABSTRACT: The work aims to research the dispersion of pigments in water-based ink and its influence on ink printability. The factors affecting the dispersion were analyzed to outline some useful ways to promote the dispersion. The dispersion of pigment had significant impact on multiple factors of the ink printability, such as tinting strength, transparency and rheological properties. During the production of ink, the pigment with appropriate particle size and narrow particle size distribution should be selected and the viscosity of ink should be reasonably controlled. The surfactant, especially hyperdispersant can be used to effectively improve the dispersion of pigment in the water-based ink. With the development of nanotechnology, the rough treatment on the surface of pigment on nanometer scale could be an another significant way to achieve good dispersion.

KEY WORDS: dispersion stability; particle size; surface structure; tinting strength; rheological property; pigment modification

随着现代经济的快速发展, 印刷业在蓬勃发展的同时也对地球生态环境造成了不小的污染, 其中溶剂型油墨危害较为严重。从 20 世纪 70 年代起, 西欧、北美等发达国家陆续制定保护环境的相关法律法规以限制污染物质的排放^[1]。正是在这种背景下, 水性油墨因其能够保护环境(几乎无挥发性有机化合物 VOC_s 排放), 并且具有节约资源的优良属性, 越来越受人们的重视。

颜料作为水性油墨色料的主要来源, 其在连结料中的分散及分散稳定性对水性油墨的光学及流变性能均具有重大的影响, 同时也在一定程度上决定着印刷品的实地密度、平滑度及光泽度等性能^[2-3]。良好而稳定的分散性是油墨生产的必要前提, 文中主要对影响颜料分散性的因素及其对印刷品质量的影响进行分析, 并提出可使颜料获得较好分散性及分散稳定性的途径。

收稿日期: 2016-07-31

基金项目: 南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室开放基金(201534)

作者简介: 曹瑞春(1983—), 女, 南京林业大学博士生, 主要研究方向为水性环保油墨。

通讯作者: 张辉(1962—), 男, 南京林业大学教授、博导, 主要研究方向为制浆造纸节能减排技术与装备、印刷材料与技术。

1 影响分散性的因素

1.1 颜料的类型

颜料在油墨中承担着色的功能,无机颜料具有色谱不齐全和着色力低等问题,有机颜料色谱广泛、颜色明亮鲜艳,且具有更高的透明度,但其耐候性、耐溶剂性、遮盖力和在水性体系中的分散性较差。在水性体系中的分散性较差,主要是因为有机颜料的一般极性较低^[4]。以有机颜料作为着色剂时,必须对颜料表面的极性进行调整,使其与水相体系具有良好的匹配性能,并改进其易分散性、流动性及分散体系的稳定性等。

通常可以通过对颜料进行改性或者添加表面活性剂、超分散剂等来提升颜料的分散性能。颜料企业在生产水性油墨用颜料时也会对其进行表面处理,如加入十二烷基磺酸钠等表面活性剂,可使其接触角有效减小,采用该法生产的酞菁蓝颜料用悬滴法测定其接触角约为 72.6° ,在水性分散体系中具有较好的润湿分散性。

1.2 颜料的粒径

众多的研究表明,较小粒径的颜料更易实现良好的分散。根据斯托克斯定律,将单独的颜料粒子近似地设想为一个微球,那么颜料在油墨体系中的沉降速度就与颜料的粒径和体系的粘度密切相关。

当颜料的粒径较小时,颜料粒子易处于均匀分散的状态;当颜料被研磨得过小时,油墨的粒径又逐渐增大,这主要是因为小粒径的颜料具有大的比表面积,容易导致粒子的再次集聚。

Bazrafshan 等^[5]在研究颜料对油墨应用性能的影响时发现,通过控制分散时间和搅拌速度可以优化颜料的粒径大小及粒径分布;通过提升颜料的极性可以获得良好的分散效果,同时也可使颜料具有粒径小且粒径分布窄的特性。曹进等^[6]在油墨的研磨过程中发现研磨珠的大小对油墨的粒径分布有较大影响,研磨珠越小,就越易得到粒径分布较窄的油墨样品,但过小的研磨珠会对操作造成一定的困难;当采用大小不同的研磨珠混合研磨时,比单纯使用小研磨珠的效果更好,但所需时间稍长。

1.3 颜料表面结构

颜料在连结料中分散的第 1 步就是其固体表面被水性连结料润湿,继而粉碎和稳定化。润湿是良好分散的前提。可以通过接触角的大小来衡量固体表面的易润湿程度^[7],液滴在某固体表面的接触角见图 1。其中 S 表示固体;L 表示液体;V 表示气体; γ_{sv} 为固-气界面的表面张力; γ_{sl} 为固-液界面的表面张力; γ_{lv} 为液-气界面的表面张力。以水滴为例,当其在固体表面的接触角

为 0° 时,表示该固体可以完全被水润湿;当 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 时,表示该固体具有亲水性表面,能够较好地被水润湿;当 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ 时,表示该固体具有疏水性表面,不易被水润湿;当接触角为 180° 时,表示该固体完全不能被水润湿。

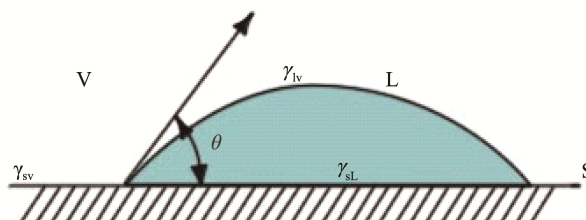


图 1 接触角

Fig.1 The diagram of contact angle

Young's 方程是润湿领域最重要的基础理论之一,它以固体拥有光滑表面为前提,然而许多固体并不具备光滑表面,因此,必须考虑固体表面的粗糙形貌对润湿性能产生的影响。

粗糙固体表面通常存在 2 种润湿状态:Wenzel 润湿状态和 Cassie 润湿状态。当液滴可以填满固体表面的粗糙间隙时,该润湿状态即为 Wenzel 润湿状态^[8]。Cassie 润湿状态与 Wenzel 润湿状态相反,它假定液滴仅与固体表面凸起的峰相接触而并未填充进粗糙间隙,此时间隙中充满了空气^[9]。Wenzel 和 Cassie 润湿状态见图 2, Cassie 状态的固-液界面中还包含了一部分的液-气界面。比较这 2 种状态可见,Wenzel 润湿状态是比较理想的、利于润湿和分散的状态。

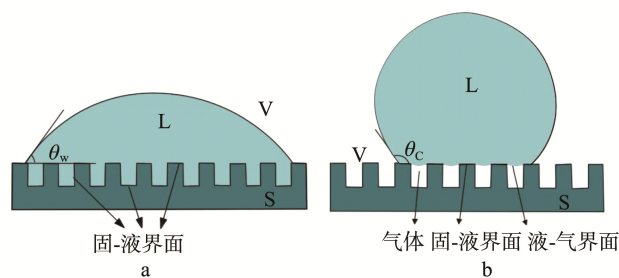


图 2 Wenzel 和 Cassie 润湿状态

Fig.2 The diagrams of Wenzel and Cassie wetting state

液滴在一定的条件下可以由 Cassie 润湿状态转成 Wenzel 润湿状态,主要途径为“脱附”和“下沉”。液滴只要克服固体表面的这种能量势垒,润湿状态就会发生自然改变,可以参照液滴处于 Wenzel 状态时固体表面的粗糙形貌特征对固体进行表面加工,以期减小这一能量势垒。这样就可以为颜料在水性连结料中的润湿、分散提供表面设计准则和理论依据^[10]。

2 颜料分散性能对印刷适性的影响

2.1 着色力

着色力是由颜料对可见电磁波的吸收而引起的,在一定的粒径范围内,随着颜料粒径的减小而增强。Chromey Broekes 提出可从折射率计算颗粒直径和着色强度间的关系。通常,当有机颜料平均粒径由 $0.5\ \mu\text{m}$ 降到 $0.2\ \mu\text{m}$ 时,着色力将得到明显提升,提升幅度则取决于颜料本身的表面性质;随着颜料粒径的持续减小,颜料的着色力并非持续增加,着色力的最大值一般出现在粒径为 $10\sim 100\ \text{nm}$ 时。良好的分散性可以使颜料显色水平大大提高,这也意味着在达到同样的显色水平时,分散性好的油墨比分散性差的油墨更节省颜料的用量。

2.2 透明度与遮盖力

彩色印刷通常采用黄、品、青和黑 4 种颜色的油墨来叠印呈色。四色叠印要求油墨具有较高的透明度以确保上墨层不会对下墨层色光的透出造成阻挡。通常颜料粒径不大于 $0.1\ \mu\text{m}$,在连结料中分散均匀,易得到高透明度的油墨,这对四色印刷是必需的。对要求具有高遮盖力的单色印刷来说,颜料粒径需相对较大,在 $0.2\sim 0.6\ \mu\text{m}$ 范围内。无论对于高透明度要求的四色套印还是高遮盖力的单色印刷,它们都要求颜料在油墨介质中具有良好的分散效果,否则将会造成墨膜表面密度和色彩的不均,这对印刷品质的影响是灾难性的。

2.3 平滑度与光泽度

良好的分散性有利于油墨在印刷后获得较高的平滑度和光泽度,这主要是因为较小的颜料粒子在承印物上趋于紧密的排列,可以使墨膜表面更为平整光滑。文中在研究酞菁蓝颜料(YHB1531)在水性油墨中的润湿分散性时发现,当颜料粒径由 $2.132\ \mu\text{m}$ 降到 $1.215\ \mu\text{m}$ 时,在承印物($128\ \text{g}/\text{m}^2$ 双面铜版纸)上打样后,样张的平滑度由 $128.7\ \text{s}$ 升至 $194.5\ \text{s}$,光泽度从 73.9 升至 90.6 ,分别提升了 51% 和 23% ,见图 3,实地密度也由 1.28 上升到 1.41 。可见颜料良好的分散性能对水性油墨印刷适性及印品质量的提升极为有益。

2.4 流变性

颜料分散性的好坏,除了直接影响油墨的着色力、透明度、光泽度等性能外,还影响着油墨的流变性能。油墨体系具有复杂多元的流变特性,它包括在恒定剪切条件下的流动特性、粘弹性与时间的关系等,这些参数取决于颜料、助剂和连结料之间的分散组合情况。通常分散优良的油墨其流动度更为稳定、

流平性好、触变性和粘度会相应降低。总的来说,好的分散性能可以使油墨长时间储存而不发生严重的团聚,也可以使油墨具有均匀一致的流动性,同时也是保持墨膜表面平整的前提。

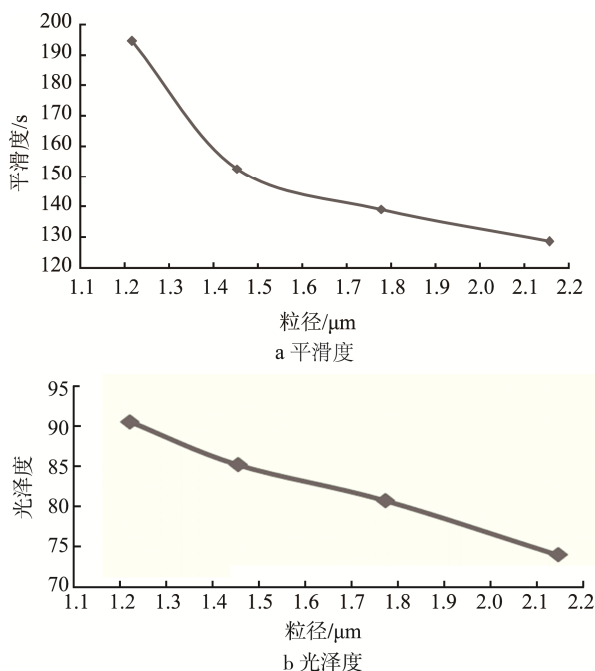


图3 分散性对平滑度和光泽度的影响

Fig.3 Effect of dispersion on smoothness and glossiness

3 提升分散及其稳定性的方法

3.1 合理控制油墨粘度及颜料粒径

颜料颗粒在水性介质中的絮凝和沉降可以借助斯托克斯沉降(Stockes)公式来进行表述:

$$v = [2(\rho - \rho_0)r^2/9\eta]g$$

式中: v 为粒子的沉降速度; ρ 和 ρ_0 分别为球形粒子与介质的密度; r 为粒子的半径; η 为介质的粘度; g 为重力加速度。

根据斯托克斯公式,为了避免颜料的絮凝和沉降,除了尽量提高粒子的细度外,最有效的方法就是适当地增加油墨体系的粘度。许多研究都表明,油墨粘度与分散稳定性的关系最为密切,因此,适度增加分散介质的粘度,可控制颜料粒子布朗运动及其自然重力沉降;缩小颜料粒子与油墨连结料之间的比重差等措施都是提升油墨分散稳定性的较好途径。如若油墨的粘度不够理想,可以适当添加增稠剂来实现增粘效果,但出于对油墨流动性等的综合考虑,水性油墨的出厂粘度一般在 $25\ ^\circ\text{C}$ 下为 $30\sim 60\ \text{s}$ (涂 4# 杯粘度) 为宜。对颜料粒径的控制也应根据具体印刷情况而定,如喷墨印刷时,颜料颗粒的最大粒径不应超过 $500\ \text{nm}$,以避免堵塞喷头头的情况。对于普通四色印刷,其粒径可适当放宽。

3.2 对颜料进行表面改性处理

为使颜料粒子在水性介质中具备良好的润湿、分散性能,有时还必须对颜料粒子表面进行改性处理,其本质就是在颜料表面包裹上合适的表面处理剂,继而改变颜料的极性,使其与分散体系较好地进行匹配。

通常对颜料进行表面改性处理的途径有5种:表面活性剂处理;研磨、酸溶、酸胀及有机溶剂处理;颜料衍生物处理;无机化合物处理;高分子化合物处理。无论采用何种改性方法,其最终目的就是改变颜料的极性、促进其在油墨分散体系中的分散稳定性及其他印刷适性^[11-14]。张天永^[15]利用高分子化合物聚丙烯酸钠(PAS)、聚乙二醇(PEG)、甲基纤维素(MC)等对铜酞菁颜料进行表面改性,经改性后,颜料表面的极性发生改变,在水性介质中的润湿分散性和稳定性均有明显提升。周春隆等^[16]合成了铜酞菁磺酰胺类衍生物,并用其对铜酞菁颜料进行处理,发现铜酞菁颜料的表面张力有所下降,在水中的分散性有明显改进。

对颜料进行表面改性处理是提升分散性的有效途径,通过改性不仅能够提升油墨的分散性和分散稳定性,对于改进油墨的其他印刷适性,如耐候性、光学性能等同样意义重大^[17-18]。此外,对现有的颜料进行改性加工也是开发颜料新剂型的重要途径。

3.3 使用表面活性剂或超分散剂

为了提升颜料在水性油墨中的分散性能,可以在油墨生产过程中加入一定比例的表面活性剂或超分散剂。超分散剂与颜料的结合力明显大于传统的分散剂,可以克服传统分散剂易与颜料表面解吸而导致颜料颗粒再次团聚的现象。超分散剂主要由锚固基团和溶剂化链组成。

使用合适的分散剂提升颜料的分散效果是分散技术中非常重要的方法。随着超分散剂的不断加入,油墨的分散性逐渐提高,导致油墨的粘度下降,粘度下降到一定值后不再下降反而上升。这主要是因为多余的溶剂化链之间发生了架桥絮凝,导致体系的粘度升高。从分散角度来看,在粘度处于最小值时,该超分散剂的添加量为最佳使用值,此时超分散剂在颜料表面可以形成单层的致密吸附层。对于无机颜料,超分散剂一般质量分数为1%~2%(对颜料质量);对于有机颜料,质量分数为5%~15%。

Karlsson等^[19]制备了以铝为颜料的水墨,为了避免铝与水发生作用或降低析氢量,文中采用十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基磷酸钠(SDP)作为表面活性剂对铝颜料进行分散和保护,经比较发现SDS的效果远差于SDP,这主要是因为SDP可以和氧化铝形成内层络合物,而SDS则形成外层络合物。Jeong等^[20]用化学还原法制备

了银离子水性分散液并用聚丙烯酸钠(PAA)作为封端剂和分散剂,经沉降实验、Zeta电位测定和流变性能分析证实了PAA的加入可显著提高银离子分散液的分散稳定性。

4 结语

颜料在水性介质中的分散是一个动态的固-固、固-液相互作用的过程,颜料的分散性对油墨的着色力、透明度、平滑度、光泽度及流变性能具有直接影响。为使颜料在水性油墨中具有较好的分散性及分散稳定性,首先必须选择粒径较小且粒径分布较窄的颜料,同时要合理控制油墨体系的粘度,此外,对颜料进行表面改性,或者使用水性超分散剂也是提升颜料分散性的有效途径。随着对颜料颗粒表面结构的深入研究,可以预期,采用表面粗糙结构技术,如纳米浇铸法、等离子体法对颜料的表面结构进行加工也是实现良好分散的又一思路。

参考文献:

- [1] 刘林,王凯丽,谭海湖,等.中国绿色包装材料研究与应用现状[J].包装工程,2016,37(5):24—30.
LIU Lin, WANG Kai-li, TAN Hai-hu, et al. Research and Application Status of Green Packaging Materials in China[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(5): 24—30.
- [2] 贾晓雪,黄蓓青,颜燕妮,等.颜料分散性对UV柔印油墨印刷适性的影响[J].中国印刷与包装研究,2011,3(2):50—54.
JIA Xiao-xue, HUANG Bei-qing, YAN Yan-ni, et al. Influence of Pigment Dispersion on the Printability of UV Flexo Ink[J]. China Printing and Packaging Study, 2011, 3(2): 50—54.
- [3] 孙加振,魏先福,黄蓓青,等.颜料分散性对水性塑料凹印油墨性能的影响[J].中国印刷与包装研究,2012,4(3):47—51.
SUN Jia-zhen, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, et al. Influence of Pigment Dispersion on the Performance of Water-based Plastic Gravure Ink[J]. China Printing and Packaging Study, 2012, 4(3): 47—51.
- [4] 周春隆.有机颜料粒子表面极性调整技术进展[J].精细与专用化学品,2007,15(17):5—8.
ZHOU Chun-long. Advance in Adjustment Technologies of Surface Polarity for Organic Pigment[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2007, 15(17): 5—8.
- [5] BAZRAFESHAN Z, ATAEEFARD M, NOURMOHAMMADIAN F. Modeling the Effect of Pigments and Processing Parameters in Polymeric Composite for Printing Ink Application Using the Response Surface Methodology[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 82(5): 68—73.

- [6] 曹进, 宗小顺, 黄蓓青, 等. 研磨条件对UV喷墨油墨分散性的影响[J]. 北京印刷学院学报, 2010, 18(2): 13—16.
CAO Jin, ZONG Xiao-shun, HUANG Bei-qing, et al. Study on the Impact of Grinding Conditions on UV-curable Ink-jet Ink Dispersion[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2010, 18(2): 13—16.
- [7] YOUNG T. An Essay on the Cohesion of Fluids[J]. Royal Society of London Philosophical Transactions, 1805(1): 65—87.
- [8] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Ind. Eng. Chem, 1936, 28(8): 988—994.
- [9] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surface[J]. Trans Faraday Soc, 1944(4): 546—551.
- [10] 刘思思. 硅基超疏水微界面材料润湿特性和摩擦学性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2013.
LIU Si-si. Silicon Micro Interface Super Hydrophobic Material Wetting Properties and Tribological Performance Research[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2013.
- [11] BOGATU C, PERNIU D, DUTA A. Challenges in Developing Photocatalytic Inks[J]. Powder Technology, 2016(1): 82—95.
- [12] MORSY F A, EL-SHERBINY S, HASSAN M S, et al. Modification and Evaluation of Egyptian Kaolinite as Pigment for Paper Coating[J]. Powder Technology, 2014(9): 430—438.
- [13] SONDEJ F, BUECK A, TSOTSAS E, et al. Comparative Analysis of the Coating Thickness on Single Particles using X-ray Micro-computed Tomography and Confocal Laser-scanning Microscopy[J]. Powder Technology, 2016(1): 330—340.
- [14] WU H X, GAO G, ZHANG Y, et al. Coating Organic Pigment Particles with Hydrous Alumina through Direct Precipitation[J]. Dyes and Pigments, 2012, 92(1): 548—553.
- [15] 张天永. 还原颜料的颜料化及铜酞菁颜料表面改性、微胶囊化的研究[D]. 天津: 天津大学, 1997.
ZHANG Tian-yong. An Investigation on Pigmentation of Vat Pigment and Surface Modification, Microencapsulation of Copper Phthalocyanine[D]. Tianjin: Tianjin University, 1997.
- [16] 周春隆, 南晓平. 铜酞菁衍生物对铜酞菁颜料分散和润湿性的影响[J]. 涂料工业, 1989(4): 15—21.
ZHOU Chun-long, NAN Xiao-ping. Effects of Copper Phthalocyanine Derivative on the Dispersion and Wettability of Copper Phthalocyanine Pigment[J]. Paint and Coating Industry, 1989(4): 15—21.
- [17] 袁俊杰. 有机颜料的表面纳米包覆改性及其在涂料中的应用研究[D]. 上海: 复旦大学, 2006.
YUAN Jun-jie. The Modification of Organic Pigments by Coating Nanoparticles on the Surface and Its Application in Coating[D]. Shanghai: Fudan University, 2006.
- [18] YUAN J J, XING W T, GU G X, et al. The Properties of Organic Pigment Encapsulated with Nano-silica via Layer-by-layer Assembly Technique[J]. Dyes and Pigments, 2008, 76(2): 463—469.
- [19] KARLSSON P M, BAEZA A, PALMQVIST A E C, et al. Surfactant Inhibition of Aluminium Pigments for Waterborne Printing Inks[J]. Corrosion Science, 2008, 50(8): 2282—2287.
- [20] JEONG S, SONG H C, LEE W W, et al. Preparation of Aqueous Ag Ink with Long-term Dispersion Stability and Its Inkjet Printing for Fabricating Conductive Tracks on a Polyimide Film[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(10): 805.