

单体对 UV-LED 固化光油性能的影响

李晓丽¹, 罗世永¹, 许文才¹, 毛科林², 黄江伟², 肖勇², 何迪², 蒙自强²

(1.北京印刷学院, 北京 102600; 2.广西真龙彩印包装有限公司, 富川 542700)

摘要:目的 研究单体对 UV-LED 固化光油性能的影响, 并为正确选择单体配制印刷适性良好的 UV-LED 固化光油提供理论依据。方法 主要通过控制预聚物、光引发剂和助剂的种类和比例不变, 加入相同数量的不同种类的单体, 分别制备光油样品, 测试光油的粘度、表面张力和固化速度以及光油固化膜的附着力和柔韧性。结果 不同单体对 UV-LED 固化光油的性能有不同的影响, 采用复配单体, TMPTA 和 HDDA 的质量比为 3 : 7 时, UV-LED 固化光油综合性能优异, 符合市场上对光油的要求。结论 单体对 UV-LED 固化光油的粘度和固化速度影响较大, 对光油固化膜的附着力和柔韧性也有很大的影响。

关键词: 单体; UV-LED 固化光油; 性能

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)01-0072-04

Effects of Monomer on UV-LED Curing Varnish Performance

LI Xiao-li¹, LUO Shi-yong¹, XU Wen-cai¹, MAO Ke-lin², HUANG Jiang-wei²,
XIAO Yong², HE Di², MENG Zi-qiang²

(1.Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China;

2.Guangxi Zhenlong Color Printing and Packing Co., Ltd., Fuchuan 542700, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of monomers on UV-LED curing varnish performance and provide a theoretical basis for correctly selecting UV-LED curing varnish with good printing adaptability. Through controlling the kinds and unchanged proportion of prepolymer, photoinitiators and promoter and then adding the same amount of monomers of different types, the varnish samples were prepared. The viscosity, surface tension, curing rate of varnish and the adhesion and flexibility of varnish curing film were tested. Different monomers had different effects on performances of UV-LED curing varnish. UV-LED curing varnish showed the better comprehensive performance when the ratio of compound monomers was TMPTA: HDDA=3 : 7, which conformed to the requirements of the market for varnish. Monomers have a great influence on the viscosity and curing rate of UV-LED curing varnish, and also have a significant influence on the adhesion and flexibility of the varnish curing film.

KEY WORDS: monomer; UV-LED curing varnish; performance

上光油是一种不含颜料的油墨, 呈透明或半透明状^[1-2]。涂布上光油可以改善印刷品的光泽度、防水性和耐磨性, 起到保护印刷品的作用, 方便印刷品的后续加工^[3]。按固化技术的不同, 目前市场上上光油可被分为 3 类, 分别为溶剂型上光油、水性上光油和 UV 上光油^[4]。UV 上光油因有着快速固化、无溶剂、绿色环保等优点发展迅速, 但传统的 UV 光油普遍采

用高压汞灯或金属卤素灯等光源, 具有能耗高、产生臭氧等问题, 对 UV 上光油的发展造成了一些不利影响^[5]。随着科技的发展, 近些年来出现的 UV-LED 固化光油可以克服传统 UV 光油的高能耗、高热量和排放臭氧的问题^[6], 是目前上光油研究的热点。

作为 UV-LED 固化光油重要组成成分之一的单体, 对光油的流变性和固化膜的性能有重要影响^[7],

收稿日期: 2016-07-20

基金项目: 北京市教委科技计划重点项目暨北京市自然科学基金(04190116009/002)

作者简介: 李晓丽(1992—), 女, 北京印刷学院硕士生, 主攻防伪包装材料。

通讯作者: 罗世永(1967—), 男, 博士, 北京印刷学院教授, 主要研究方向为防伪包装材料。

能否正确合理地选择单体,是开发 UV-LED 固化光油的关键。文中通过研究不同常用单体对 UV-LED 固化光油性能的影响,为 UV-LED 固化光油的进一步发展提供理论依据,以期推动 UV-LED 固化光油的市场应用。

1 实验

1.1 材料和设备

主要材料:预聚物为二官能脂肪族聚氨酯丙烯酸酯;环三羟甲基丙烷甲缩醛丙烯酸酯(CTFA),相对分子质量为 200,粘度为 10~25 mPa·s,己二醇二丙烯酸酯(HDDA),相对分子质量为 226,粘度为 5~10 mPa·s,二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA),相对分子质量为 300,粘度为 10~18 mPa·s,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),相对分子质量为 296,粘度为 70~120 mPa·s,单体的结构见图 1,上海光易化工有限公司;2,4,6-三甲基苯甲酰基膦酸乙酯(TPO),苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(819),上海光易化工有限公司;流平剂 BYK-UV3510,毕克化学有限公司;白卡纸(定量为 220 g/cm²),转移纸(定量为 230 g/cm²),广西真龙彩印有限公司。

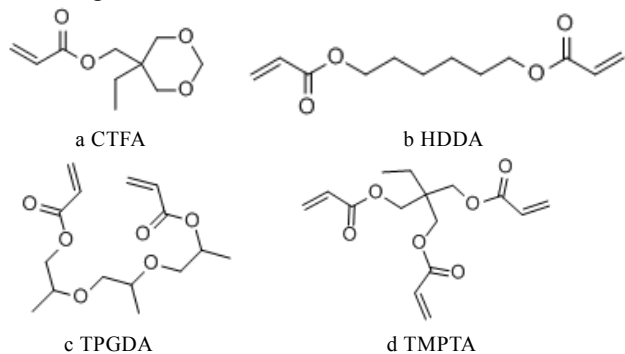


图 1 单体结构

Fig.1 Monomer structure

主要设备:DT-200B 型电子计数天平,常熟金羊砝码仪器有限公司;手持温变粘度计;K100 型表面张力仪,德国 KRUSS;磁力加热搅拌器,上海司乐仪器有限公司;QTY-32 漆膜弯曲试验仪,天津永利达;UV-LED 固化光源(365 nm),上海依瓦塔;百格刀;3M 胶带,3M 中国有限公司;手涂型丝棒(24 μm),颖旭化工机械(上海)有限公司。

1.2 方法

1.2.1 光油制备

按照 UV-LED 固化光油的基本配方,控制光油其他组分比例不变,只改变单体种类,即分别加入相同质量的 CTFA,TPGDA,HDDA 和 TMPTA,在烧杯中混合,用磁力搅拌器在 25 °C 下搅拌至均匀混合,

制得光油。

1.2.2 性能测试

1) 粘度。室温下使用手持温变粘度计和岩田 2 号粘度杯进行测试。

2) 表面张力。将表面张力仪的温度参数设为 25 °C,选用吊环法进行测试。

3) 固化速度。室温下用丝棒将光油涂布到转移纸上(光油层厚度约为 24 nm),经过 UV-LED 灯照射一次后(辐射功率为 4 W/cm²),按压光油表面,观察光油上是否有指纹,感觉是否粘手。感觉到粘手且有明显指纹说明光油固化不完全,此时,降低传送速度,重新涂布照射,直到固化完全。以传送带速度来表征 UV-LED 固化光油的固化速度,固化速度越大,说明光油的固化性能越好。

4) 附着力。室温下将光油样品用手涂型丝棒涂布在转移纸上(光油层厚度约为 24 μm),经过 UV-LED 固化光源照射固化(辐射功率为 4 W/cm²),使用划格法测试光油样品的附着力。用百格刀划 10×10 个 1 mm×1 mm 的方格,然后用手抓住 3M 胶带一端,保持垂直,迅速扯掉胶带,参照 GB/T 9286—98,将附着力分为 6 个等级(0~5)。0~5 级的脱落面积分别为 0,0~5%,5%~15%,15%~35%,35%~65%,65%~100%。

5) 柔韧性。室温下将光油样品用手涂型丝棒涂布在白卡纸上(光油层厚度约为 24 μm),经过 UV-LED 固化光源照射固化(辐射功率为 4 W/cm²),使用 QTY-32 漆膜弯曲实验仪测试柔韧性,膜层首次弯曲断裂时所用的轴承的直径即样品柔韧性的表征。

2 结果与讨论

2.1 粘度

粘度是指流体流动的阻力,也被称为内摩擦力^[8],是评价 UV-LED 固化光油的重要参数,其大小直接影响光油能否顺利涂布到基材上。分别测试不同单体制成的光油的粘度,结果见表 1。可以看出,单体的种类不同,所制成光油的粘度也不尽相同。一般来说,光油的粘度受单体官能团数目影响,单体官能团越大,相对分子质量越大,促使光油粘度增大^[9]。实验发现 CTFA 制成的光油粘度仅次于 TMPTA 制成的光油粘度,HDDA 制成的光油粘度最小。这主要与 CTFA 本身的结构有关,CTFA 含有一环状三羟甲基,使其分子结构更加紧凑,并且其自身粘度仅次于 TMPTA,因此单官的 CTFA 所制光油的粘度反而大于双官能团单体 HDDA 和 TPGDA 所制的光油。TPGDA 和 HDDA 都为直链结构,但 TPGDA 相对分子质量较大,主链较长,支链间缠绕的机会就多,分

子间作用力较大,因此 TPGDA 的粘度大于 HDDA 的粘度。

表 1 单体对 UV-LED 固化光油的影响

Tab.1 The effect of monomer on UV-LED curing varnish

单体种类	粘度/ (mPa·s)	表面张力/ (mN·m)	固化速度/ (m·min)	附着力	柔韧性/ mm
CTFA	370.4	22.53	55	2	2
HDDA	142.9	23.12	60	2	5
TPGDA	305.4	23.19	65	3	6
TMPTA	1726.7	23.68	75	3	12

2.2 表面张力

表面张力表征的是液体表面相邻 2 个部分之间的相互牵引力^[10],合适的表面张力对光油的性能有重要的影响。分别测试不同单体制成的光油的表面张力,结果如表 1,可以看出,单体的种类不同,所制成的光油的表面张力也各不相同,但差别不大。表面张力具有使液体表面积收缩到最小的趋势,单体分子间作用力越大,这种趋势越明显,表面张力也就越大。TMPTA 拥有立体状的分子结构,且支链较长,光油内部分子间吸引力大,因而表面张力最大;HDDA 和 TPGDA 都为直链结构,表面张力非常相近,但由于 TPGDA 比 HDDA 多了 2 个乙氧基,相对分子质量较大,使光油内部分子间作用力相对较大,相应地,其表面张力略大一些;CTFA 分子链较短,且相对分子质量较小,所制光油的表面张力最小。

2.3 固化速度

固化速度表征的是光油在印刷介质上固化成膜的速率,它是光油固化成膜过程中非常重要的表征。较高的固化速度对 UV-LED 光油的干燥成膜以及印刷品的质量是非常重要的。

由表 1 可以看出,CTFA 所制光油的固化速度最小, TMPTA 所制光油的固化速度最大。单官能团单体 CTFA 仅有 1 个反应基团,导致光固化速率较低;三官能团单体 TMPTA 含有 3 个反应性基团,光固化反应活性较高,固化速度较大。

2.4 附着力

附着力是指光油膜层与印刷油墨层的结合力,对 UV-LED 固化光油的性能有着重要影响^[11]。分别测试不同单体种类制成的光油的附着力,结果如表 1。可以看出,CTFA 和 HDDA 制成的光油的附着力最好, TMPTA 制成的光油的附着力最差。

附着力最好的单体与附着力最差的单体的对比见图 2,可以看到,附着力最好的光油在切口交叉处光油层仅有少许脱落,而附着力最差的光油涂层沿切割边缘大碎片剥落,甚至一些方格部分全部脱落。单官能团单体只含有 1 个光活性基团,在光固化反应中

不会产生交联点,使反应体系交联密度下降,经光固化反应后形成线性而不是交联的高聚物^[12],因此 CTFA 的附着力较好。TMPTA 固化产物为网状结构,交联密度大,不利于分子链的扩散,使固化膜层的附着力变差^[13]。

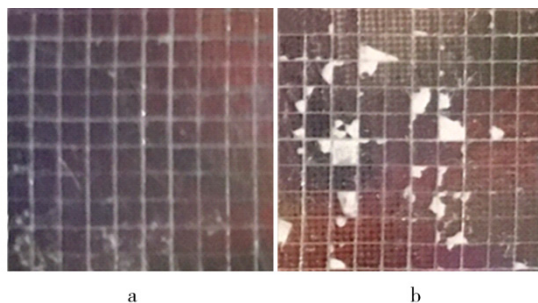


图 2 附着力最好的单体与附着力最差的单体的对比
Fig.2 Comparison figure of the best adhesion and the worst adhesion

2.5 柔韧性

柔韧性是衡量光油性能的重要指标之一,直接影响着印后加工的精细程度和印刷品的质量^[14]。分别测试不同单体种类制成的光油的柔韧性,结果如表 1。可以看出,随着单体官能团的增加,光油的柔韧性逐渐下降。光固化过程中,碳碳双键转化成单键,分子间距变小,密度增加,会造成体积收缩,光油固化膜的柔韧性下降。单官能团的单体中碳碳双键含量低,固化后交联点较少,强度不高,柔性较好^[15]。HDDA 和 TPGDA 都为双官能团单体,直链结构,因此柔韧性相差不大;TMPTA 含有的不饱和双键较多,结构立体,固化后交联密度大,柔性较差。

3 UV-LED 固化光油的性能测试

根据以上实验结果,发现 TMPTA 反应活性较高,可赋予光油固化膜一定的硬度和耐磨性,HDDA 有较强的稀释能力,可有效调节 UV-LED 固化光油的粘度,因此选用这 2 种单体进行复配,控制光油的粘度,改变单体比例,进行多次复配实验,发现当 TMPTA 与 HDDA 的质量比为 3:7 时,所配制的 UV-LED 光油综合性能较好,测得其粘度为 368 mPa·s,表面张力为 21.58 mN/m,固化速度为 75 m/min,附着力为 2,柔韧性为 10 mm,可满足市场上对光油的性能要求。

4 结语

单体对 UV-LED 固化光油的性能有很大影响:一般随着单体官能团的增加,光油的粘度、表面张力和固化速度随之增大,光油固化膜的附着力和柔韧性随之减少,但由于 CTFA 有一环状支链,本身粘度较大,导致所配光油的粘度较大;单体对光油表面张力的影

响不太显著,4种单体所配光油的表面张力差别不大;复配单体 TMPTA 和 HDDA 的质量比为 3:7 时,所配制的 UV-LED 的光油综合性能较好,测得其粘度为 368 mPa·s,表面张力为 21.58 mN/m,固化速度为 75 m/min,附着力为 2,柔韧性为 10 mm,可满足市场上对光油的性能要求。

参考文献:

- [1] 陈希荣. 试论 UV 上光油的技术及应用[J]. 中国包装, 2007(2): 55—59.
CHEN Xi-rong. A Discussion on the Technology and Application of UV Varnish[J]. China Packaging, 2007(2): 55—59.
- [2] 赵德平, 姜桂平. 光油的应用现状及发展趋势[J]. 印刷质量与标准化, 2010(8): 55—57.
ZHAO De-ping, JIANG Gui-ping. Application Status and Development Trend of Varnish[J]. Printing Quality and Standardization, 2010(8): 55—57.
- [3] 胡广镇, 宋晓明. 水性光油的发展概述[J]. 广东印刷, 2012(4): 57—58.
HU Guang-zhen, SONG Xiao-ming. The Development Overview of Water-Borne Varnish[J]. Guangdong Printing, 2012(4): 57—58.
- [4] 陈德苍. 浅析水性上光油[J]. 今日印刷, 2006(5): 64—66.
CHEN De-cang. Analysis of Water-Borne Varnish[J]. Print Today, 2006(5): 64—66.
- [5] 杨志钢. LED 固化型油墨的原理与特点[J]. 印刷世界, 2009(6): 4—7.
YANG Zhi-gang. Principle and Characteristics of LED Curing Ink[J]. Printing World, 2009(6): 4—7.
- [6] 张世范, 马永胜, 黄维维. UV-LED 技术在号码油墨中的应用[J]. 标签技术, 2015(5): 30—31.
ZHANG Shi-fan, MA Yong-sheng, HUANG Wei-wei. Application of UV-LED Technology in Number Ink[J]. Label Technology, 2015(5): 30—31.
- [7] 黄蓓青. 光引发剂、颜料对紫外光(UV)固化油墨固化速度的影响[D]. 北京: 北京化工大学, 2000.
HUANG Bei-qing. Effect of Photoinitiator and Pigment on Curing Rate of UV Curing Ink[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2000.
- [8] 易青. UV-LED 喷墨油墨的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2014.
YI Qing. Research on UV-LED Inkjet Ink[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2014.
- [9] 张正健, 黄汝权, 陈蕴智, 等. 铜版纸印品 UV 上光油的研制[J]. 包装工程, 2015, 36(9): 144—149.
ZHANG Zheng-jian, HUANG Ru-quan, CHEN Yun-zhi, et al. Development of UV Varnish for Printing Samples of Copper Printing Paper[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(9): 144—149.
- [10] 易青, 黄蓓青, 魏先福, 等. 单体对 UV-LED 喷墨油墨印刷质量的影响[J]. 中国印刷与包装研究, 2014, 6(1): 45—50.
YI Qing, HUANG Bei-qing, WEI Xian-fu, et al. Effect of Monomers on Printing Quality of UV-LED Ink-Jet Ink[J]. China Printing and Packaging Study, 2014, 6(1): 45—50.
- [11] 易青, 王琪, 魏先福, 等. 单体对 UV-LED 喷墨油墨性能影响的研究[J]. 包装工程, 2014, 35(7): 127—132.
YI Qing, WANG Qi, WEI Xian-fu, et al. Effect of Monomer on UV-LED Inkjet Ink Performance[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(7): 127—132.
- [12] 赵蕾. UV 胶印油墨的研制及其印刷适性的研究[D]. 北京: 北京印刷学院, 2007.
ZHAO Lei. Study on the Formulation and Printability of UV Curable Offset Ink[D]. Beijing: Beijing Institute of Graphic Communication, 2007.
- [13] 王晓芳, 魏先福, 黄蓓青. 水性 UV 光油附着性能的研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2010(2): 362—364.
WANG Xiao-fang, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing. Study on Performance of Adherence of Water-base UV Varnish[J]. China Printing and Packaging Study, 2010(2): 362—364.
- [14] 桑凤仙, 黄蓓青, 魏先福, 等. 单体和预聚物对 UV 光油固化膜层柔韧性的影响[J]. 信息记录材料, 2008, 9(2): 3—6.
SANG Feng-xian, HUANG Bei-qing, WEI Xian-fu, et al. Effect of Monomers and Oligomers on Flexibility of UV Varnish Curing Film[J]. Information Recording Material, 2008, 9(2): 3—6.
- [15] 桑凤仙, 黄蓓青, 魏先福, 等. 一种柔韧性 UV 光油的研制及其性能表征[J]. 北京印刷学院学报, 2007, 15(6): 7—9.
SANG Feng-xian, HUANG Bei-qing, WEI Xian-fu, et al. The Preparation and Characterization of a Type of Flexible UV Curable Varnish[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2007, 15(6): 7—9.