

UV-LED 喷墨油墨用单体和光引发剂性能的评估

步荣霞¹, 罗世永¹, 刘晓¹, 黄江伟², 肖勇², 李才昌², 羊丹²

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

摘要: **目的** 为了建立评估方法, 优选出适用于 UV-LED 固化喷墨油墨的光引发剂和低粘度单体种类。**方法** 用紫外-可见分光光度计表征 TPO, ITX, DETX, 819, 784, TPO-L 等常见的 6 种光引发剂的紫外-可见吸收光谱。采用 TPO 为引发剂, 分别用 HDDA, ACOM, DPGDA, EOEOEA, DMAA 等 5 种常用的低粘度单体, 配制 UV-LED 喷墨油墨用连接料和油墨, 用红外光谱和可见光透过光谱表征连接料的固化速度和固化膜的颜色, 并通过指压法判定表干程度。**结果** DMAA, EOEOEA 组成的喷墨油墨连接料成膜性不好; 含有 ACOM 连接料的透明度较好。**结论** 满足食品、药品包装安全要求, 可以用于 UV-LED 固化的光引发剂为 TPO, TPO-L 及 819; 以粘度和固化程度为标准, 用于制作喷墨油墨的 5 种单体的适用性从高到低排序为 DPGDA, HDDA, ACOM, EOEOEA, DMAA。建立的评估方法合理有效。

关键词: UV-LED 固化; 单体; 光引发剂; 喷墨油墨; 适应性评估

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)21-0086-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.21.016

Evaluation on Performance of Monomers and Photoinitiators for UV-LED Inkjet Inks

BU Rong-xia¹, LUO Shi-yong¹, LIU Xiao¹, HUANG Jiang-wei², XIAO Yong², LI Cai-chang², YANG Dan²

(1.Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China; 2.Guangxi Zhenlong Color Printing Packing Co., Ltd., Hezhou 542700, China)

ABSTRACT: The work aims to establish an assessment method and select photoinitiators and monomers with low viscosity suitable for UV-LED curable inkjet inks. UV-visible absorption spectra of six common photoinitiators such as TPO, ITX, DETX, 819, 784 and TPO-L were characterized by UV-Vis spectrophotometer. TPO was taken as initiator. Binders and inks for UV-LED inkjet inks were prepared with five commonly used low-viscosity monomers such as HDDA, ACOM, DPGDA, EOEOEA and DMAA. The curing speed of the binders and the color of the cured films were characterized by infrared spectroscopy and visible light transmission spectroscopy, and the degree of dryness was determined by acupressure method. The binder containing DMAA, EOEOEA had poor film-forming property. The binder containing ACOM had better transparency. The established evaluation method is reasonable and effective to meet the safety of food and drug packaging. The photoinitiators that can be used for UV-LED curing are TPO, TPO-L and 819; based on low viscosity and degree of curing, the five monomers are suitable for inkjet ink formulation from high to low order: DPGDA, HDDA, ACOM, EOEOEA, DMAA.

KEY WORDS: UV-LED curing; monomer; photoinitiator; inkjet ink; adaptive assessment

UV-LED 光固化是在 UV 光固化基础上发展起来的一种重要绿色印刷技术。在 LED 光源的光照下(中心波长为 385 nm 或 395 nm), 液态光固化材料(油

墨、光油、涂布液)会固化。与 UV 光固化相比, UV-LED 光固化具有节能、无臭氧和汞污染等优点^[1]。由于 UV-LED 的固化波长比 UV 的固化波长更长, 能

收稿日期: 2018-07-15

基金项目: 北京市教委科技计划重点项目暨市基金 B 类项目(KZ201610015015); 北京印刷学院研究与发展计划(EC201804)

作者简介: 步荣霞(1993—), 女, 北京印刷学院硕士生, 主攻包装材料与工程。

通信作者: 罗世永(1967—), 男, 博士, 北京印刷学院教授, 主要研究方向为印刷包装材料。

量更低，因此导致固化速度较慢，进而制约了印刷速度。油墨固化后，残留的某些光引发剂可能会通过化学迁移或物理接触污染包装内的食品、药品，对人体的健康造成潜在危害。2015 年 11 月 23 日瑞士出台了关于食品包装材料的相关规定（RS 817.023.21），法规中提到了 2 个目录列表（ListA 和 ListB）。欧洲及美国在食品印刷的材料要求上均参考了瑞士法规和雀巢规范，光引发剂的种类和残留需要同时符合 2 项规定^[2]。中国烟草总公司行业标准（YQ 69—2015《卷烟条与盒包装纸安全卫生要求》）明确规定了烟包印刷后光引发剂的残留限量标准和禁用的光引发剂目录。这些法规明确了食品、药品包装所用材料中光引发剂必须满足的要求^[3]，因此，从现有光引发剂中选出满足食品包装材料安全要求、UV-LED 光固化速率和光固化程度的光引发剂是 UV-LED 光固化首要解决的问题。

在保证固化速度和固化程度的前提下，为了不堵塞昂贵的喷头，喷墨油墨的粘度越低越好。如果喷头要求的粘度上限值一定，那么连接料粘度越低，可加入的颜料或染料量就越大，油墨的着色能力就越强^[4]，因此，喷墨油墨要求连接料不仅应具有高的固化速率和

固化程度，而且更重要的是应具有低的粘度。油墨连接料主要由单体、预聚物、光引发剂、助剂、颜料等组成，其中单体是保证油墨低粘度、固化速率以及固化膜性能的重要组成部分之一^[5-6]，因此，评估现有低粘度单体的固化速率、固化程度和固化膜综合性能对 UV-LED 光固化材料的开发具有重要指导意义。

文中从 UV-LED 光固化喷墨油墨对光引发剂和连接料中单体性能要求出发，建立包含有紫外-可见光吸收光谱、红外光谱、粘度测试、指压等测试的实验评估方法。随后通过评估常用光引发剂、常用低粘度单体的性能，获得适用于 UV-LED 固化喷墨油墨的光引发剂和单体种类。最终获得的相关结论可以为新型 UV-LED 光固化材料的开发提供参考。

1 实验

1.1 材料

实验中用到的光引发剂和单体见表 1 和表 2，其中表 1、表 2 中的 CAS No. 是美国化学文摘服务社为化学物质制订的登记号，该号是检索有多个名称的化学物质的重要信息。

表 1 实验光引发剂
Tab.1 Experimental photoinitiators

产品名称	化学类型	性状	CAS No.	相对分子质量
Irgacure TPO	单酰基磷化氢	浅黄色粉末	75980-60-8	418.5
Irgacure 819	二酰基磷化氢	淡黄色粉末	162881-26-7	418.5
Irgacure 784	金属茂合物	橘黄色粉末	125051-32-3	534.4
光引发剂 ITX	2-异丙基硫杂蒽酮	浅黄色结晶	5495-84-1	254.3
光引发剂 DETX	2,4-二乙基硫杂蒽酮	黄色粉末状固体	82799-44-8	268.3
光引发剂 TPO-L	2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯	黄色透明液体	84434-11-7	316.3

表 2 实验单体
Tab.2 Experimental monomers

材料名称	产品名称	化学类型	性状	CAS No.	相对分子质量
单体	ACMO	丙烯酰吗啉	无色或微黄透明液体	5117-12-4	141
	HDDA	1,6-乙二醇二丙烯酸酯	透明液体	13048-33-4	226
	DPGDA	二丙二醇二丙烯酸酯	透明液体	57472-68-1	242
	DMAA	二甲基丙烯酰胺	无色或微黄透明液体	2680-03-7	99
	EOEOEA	乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯	透明液体	7328-17-8	188

1.2 光引发剂的紫外-可见光吸收光谱测试

实验采用的仪器为紫外-可见光分光光度计，型号为 UV-2501PC。在室温下，将所选光引发剂溶于乙腈溶剂中制成质量分数为 0.01% 的光引发剂溶液。随后分别取适量光引发剂溶液和乙腈溶剂于石英比色皿中，以乙腈溶液作为对比，测出不同的光引发剂的紫外吸收光谱。

1.3 UV-LED 喷墨油墨连接料的制备和粘度测试

配制喷墨油墨连接料时，除单体种类不同外，其他组分均相同，具体配方见表 3。表 3 中配方各物料的质量分数合计为 95%，剩余 5% 为颜料。

粘度对 UV-LED 喷墨油墨的质量有重要影响，同时也影响印刷质量，因此 UV-LED 喷墨油墨的粘度需控制在一定范围内。实验中测试温度为 20 ℃，使用

岩田 2 号粘度杯测试粘度,粘度的单位为 s。

表 3 UV-LED 喷墨用连接料配方 (质量分数)

Tab.3 Formula of binder for UV-LED inkjet (mass fraction) %

单体	其他组分				
	光引发剂	分散剂	预聚物 (树脂)	活性胺	流平剂
70	6.6	8	7	3	0.4

1.4 连接料的 UV-LED 固化以及固化膜性能测试

UV-LED 固化光源距离样品 8 mm,照度为 4 W/cm²。固化后分别测试固化膜的可见光透过率、红外光谱和表干程度。

1.4.1 固化膜可见光透过率测试

室温下将 UV-LED 喷墨油墨用连接料样品用手涂型丝棒涂布在载玻片上,经 UV-LED 固化光源照射固化。固化后用美工刀刮下固化膜,随后通过紫外-可见光分光光度计测定油墨连接料固化膜的可见光透过光谱,从而表征 UV-LED 喷墨油墨用连接料固化膜的颜色。

1.4.2 固化膜红外光谱测试

使用型号为 FTIR-8400S 的红外光谱仪测试固化膜红外吸收光谱,同时测试 UV-LED 喷墨油墨用连接料的红外吸收光谱^[7],进行对比。结果分别见图 3—6。

1.4.3 指压法测试固化膜表干程度

室温下,通过指压法判断 UV-LED 光源照射固化得到的连接料固化膜的表干情况。具体方法:用大拇指用力按压印品表面,根据按压后形成的指纹深浅和手感,判定表干程度。

2 结果和讨论

2.1 光引发剂的评估

表 4 对比了光引发剂在不同的溶液中的吸收波长,该实验考察了光引发剂在乙腈溶液中的吸收波长。由图 1 和表 4 可知,在乙腈溶液中,784 的吸收波长为 398.67 nm,819 的吸收波长为 295.46,369.21 nm,TPO 的吸收波长为 294.67,380.56 nm,TPO-L 的吸收波长为 272.63,382.13 nm,ITX 的吸收波长为 384.22 nm,DETX 的吸收波长为 384.49 nm。以上光引发剂的吸收波长均在 UV-LED 光源的波长范围内。由于 784 本身的颜色为橘黄色,非常不稳定,且配制的连接料在室内照明白光下的稳定时间约为 0.5 h,因此,784 不适合用于 UV-LED 固化印刷油墨。ITX 会发生迁移,污染包装内的食品,在 YQ 69—2015 中被限制使用,因此光引发剂 ITX 不能用来配制食

品、药品包装材料的印刷油墨^[8]。DETX 会使固化膜黄变严重。而 TPO,TPO-L,819 属于磷氧化物类光引发剂^[9—10],在 360~400 nm 范围有较强的吸收作用,同时在室内照明光下稳定性好,且不易发生黄变,因此适用于 UV-LED 固化的油墨的配制。

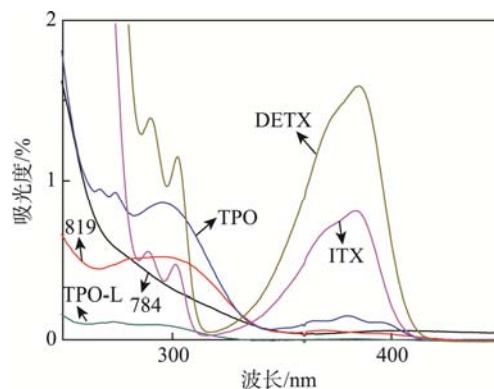


图 1 6 种光引发剂的紫外吸收光谱

Fig.1 Ultraviolet absorption spectra of six photoinitiators

表 4 光引发剂在不同溶液中的吸收波长
Tab.4 Absorption wavelength of photoinitiator in different solutions

光引发剂	吸收波长 (在甲醇溶液中) /nm	吸收波长 (在乙腈溶液中) /nm
Irgacure TPO	295, 368, 380, 393	294.67, 380.56
Irgacure 819	295, 370	295.46, 369.21
Irgacure 784	520	398.67
光引发剂 ITX	250~390	384.22
光引发剂 DETX	261, 385	384.49
光引发剂 TPO-L	299, 366	272.63, 382.13

2.2 常用单体的评估

2.2.1 粘度

文中用 ACMO, HDDA 等 5 种单体分别配制 UV-LED 喷墨油墨,配方见上述表 3。配方中颜料碳黑的质量分数为 5%,除单体种类不同外,其他组分均相同。实验室用岩田 2 号粘度杯测试几种 UV-LED 喷墨油墨的粘度,结果见表 5。

表 5 单体和喷墨油墨的粘度
Tab.5 Viscosity of monomers and inkjet inks

单体	粘度/s	喷墨油墨的粘度/s
ACMO	12	25
HDDA	5~10	16
DPGDA	6~12	19
DMAA	1~2	10
EOEOEA	3~8	12

表 5 中的粘度结果是用岩田 2 号粘度杯测出。结合表 5 分析,含有 ACOMO, DPGDA, HDDA, EOEOEA, DMAA 的 UV-LED 喷墨油墨的粘度依次降低,与单体本身的粘度大小顺序一致,因此,单体本身的粘度会影响其组成的 UV-LED 喷墨油墨的粘度。

2.2.2 可见光透过率

由于 DMAA, EOEOEA 组成的喷墨油墨连接料固化在载玻片上后成膜性不好,无法测试其透明度,因此用紫外-可见分光光度计仅测试了由 ACOMO, HDDA, DPGDA 组成的 UV-LED 喷墨油墨连接料的透明度。实验结果见图 2。

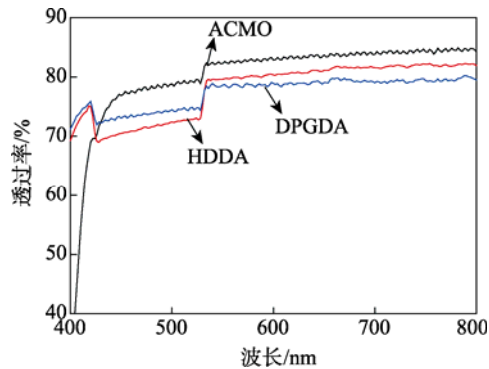


图 2 不同单体对 UV-LED 喷墨油墨连接料透明度的影响
Fig.2 Effects of different monomers on transparency of UV-LED ink jet binder

透过率越大,说明固化后黄变越小,对油墨墨色影响越小^[11]。由图 2 可知,ACMO, HDDA, DPGDA 的可见光透过光谱曲线的趋势大致相似,其中含有 ACOMO 的 UV-LED 喷墨油墨连接料的透明度最好。

2.2.3 红外光谱

利用双键转化率来表征光固化材料的固化程度是常用方法之一,表 6 中谱带面积是指图 3、图 4 和图 5 中波数为 810 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收带面积。面积减少越多,说明双键转化率越大,固化程度越高^[12-14]。

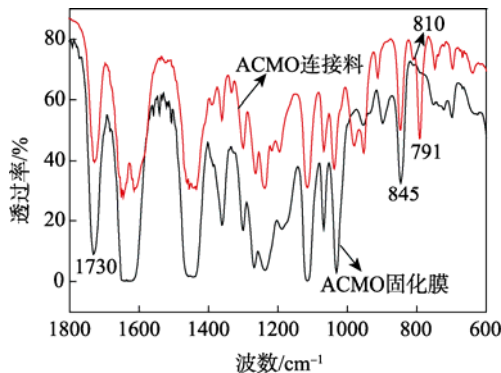


图 3 含有 ACOMO 的连接料和固化膜的红外对比
Fig.3 Infrared contrast diagram of binder and cured film containing ACMO

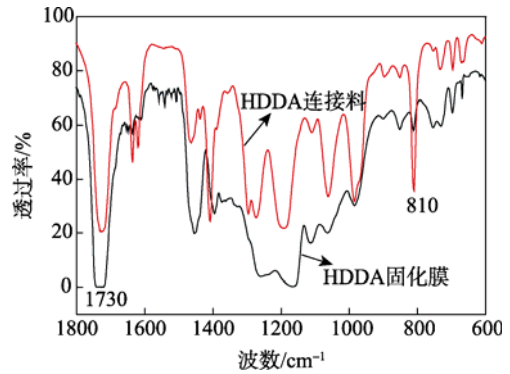


图 4 含有 HDDA 的连接料和固化膜的红外对比
Fig.4 Infrared contrast map of HDDA-containing binder and cured film

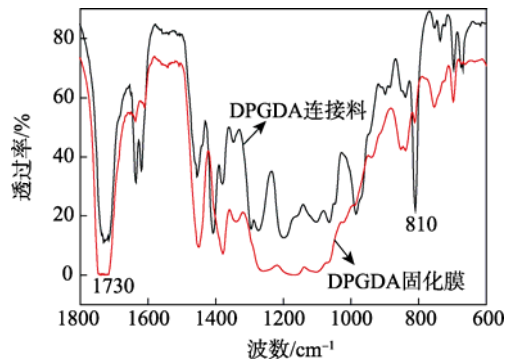


图 5 含有 DPGDA 的连接料和固化膜的红外对比
Fig.5 Infrared contrast diagram of binder and cured film containing DPGDA

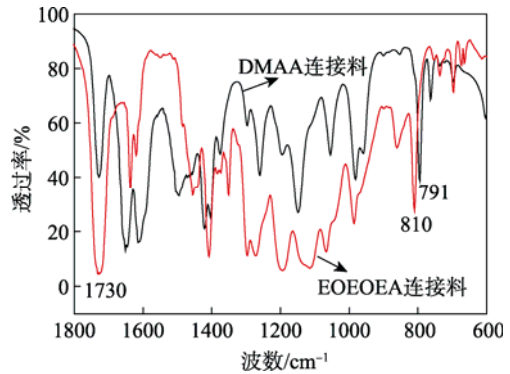


图 6 含有 DMAA 和 EOEOEA 的连接料的红外对比
Fig.6 Infrared contrast diagram of the binder containing DMAA and EOEOEA

表 6 固化后面积的缩小比例			
Tab.6 Reduced proportion of area after curing			
单体	固化前面积	固化后面积	面积缩小比例
HDDA	720	80	1/9
ACMO	280	20	1/14
DPGDA	700	70	1/10

由图 3—6、表 6 可知,含有 HDDA 单体的 UV-LED 喷墨油墨连接料的谱带面积减少至大约 1/9;含有 ACMO 单体的 UV-LED 喷墨油墨连接料的谱带

面积减少至大约 1/14; 含有 DPGDA 单体的 UV-LED 喷墨油墨连接料的谱带面积减少至大约 1/10; 含有 DMAA 和 EOEOEA 的 UV-LED 喷墨油墨连接料的红外光谱图较相似, 因此其固化程度接近。

2.2.4 指压法测试表面干燥程度

在空气中光固化时, 氧阻聚作用常常导致涂层底层固化、表面未固化而发粘, 可能影响固化后膜的硬度、光泽度和抗划伤性等性能^[15]。氧阻聚较容易发生发生在涂层的浅表层或整个较薄涂层内, 因为环境中的氧分子在这些区域内更容易扩散。根据指压法判断出含有 ACOMO 的 UV-LED 喷墨油墨连接料的表干较好, 其次是含有 HDDA 和 DPGDA 单体的连接料。

2.2.5 单体综合性能分析

DPGDA 和 HDDA 都是低粘度的双官能团活性稀释剂, 具有稀释能力强、附着力好、溶解能力好及反应速度快等特点。喷墨油墨中单体(质量分数一般大于 60%)决定了固化膜的主要性能, 其中柔韧性是保证墨层附着力和着色能力的基础。与 HDDA 的固化膜相比, DPGDA 的固化膜具有更好的柔韧性, 因此, DPGDA 比 HDDA 更适于喷墨油墨。ACMO 是单官能团活性稀释剂, 同样有较快的固化速率, 但其粘度略大。UV-LED 固化材料由于氧阻聚特别容易出现表干不良的问题, 导致表面干燥, 因此指压结果权重最大; 红外光谱表征固化程度, 权重次之; 配制的粘度容易控制, 但要求粘度越低越好, 权重再次之; 紫外-可见光吸收光谱测试结果代表单体对油墨着色的影响程度, 权重最低, 因此综合性能由好到差排序为 DPGDA, HDDA, ACOMO。DMAA 和 EOEOEA 由于表面干燥程度低和成膜性能差, 因此不适合配制喷墨油墨。

3 结语

依据光引发剂在中心波长为 385 nm 或 395 nm 附近吸收的强度比较以及食品、药品包装安全法规要求, TPO, TPO-L, 819 可用于 UV-LED 固化的光固化材料制作。分别采用红外吸收光谱、指压法评估了现有低粘度单体的固化程度和固化膜综合性能, 5 种单体配制的喷墨油墨综合性能从高到低排序为: DPGDA, HDDA, ACOMO, EOEOEA, DMAA。文中采用的评估方法合理有效。

参考文献:

[1] SIEGEL S B. UV Commercialization of LED Curing[C]// Proceedings of Rad Tech Asia, 2005:

339—356.

- [2] 刘珊珊, 柯玮, 范子彦, 等. 食品接触材料中光引发剂残留及其迁移规律研究进展[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(5): 507—514.
- LIU Shan-shan, KE Wei, FAN Zi-yan, et al. Research Progress in Residue Analysis of Photoinitiators in Food Contact Materials and Migration in Food Matrices[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2014, 26(5): 507—514.
- [3] 何佑明. 单一溶剂体系油墨的应用[J]. 中国印刷, 2016(8): 67—68.
- HE You-ming. Single Solvent System Ink Application[J]. China Print, 2016(8): 67—68.
- [4] 何晓辉. 胶印油墨着色力测试方法研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2014, 6(3): 62—66.
- HE Xiao-hui. Study on Test Methods for Color Strength of Offset Ink[J]. China Printing and Packaging Study, 2014, 6(3): 62—66.
- [5] 赵桐. UV 油墨固化性能及组成[J]. 今日印刷, 2015(8): 57—60.
- ZHAO Tong. UV Ink Curing Performance and Composition[J]. Print Today, 2015(8): 57—60.
- [6] 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. Study on the Influence of Monomer on the Performance of UV-LED Inkjet Ink[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(7): 127—132.
- [7] YANG Z J. Light-cured Material Properties and Application Manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 309—330.
- [8] 简凯, 杨金梁, 聂俊. 自由基型光引发剂的研究进展[J]. 涂料技术与文摘, 2016, 37(4): 41—53.
- JIAN Kai, YANG Jin-liang, NIE Jun. Research Progress of Free Radical Photoinitiators[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2016, 37(4): 41—53.
- [9] 沈东旭, 练鸿振, 丁涛, 等. 光引发剂残留分析研究进展[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 104—109.
- SHEN Dong-xu, LIAN Hong-zhen, DING Tao, et al. A Review on the Analysis of Photoinitiator Residues[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(1): 104—109.
- [10] DIETLIN C, SCHWEIZER S, XIAO P, et al. Photopolymerization Upon LEDs: New Photoinitiating Systems and Strategies[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(21): 3895—3912.

- [11] LIAO W J, GU A J, LIANG G Z, et al. New High Performance Transparent UV-curable Poly (Methyl Methacrylate) Grafted ZnO/Silicone-acrylate Resin Composites with Simultaneously Improved Integrated Performance[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 396(7): 74—82.
- [12] DONG F, MAGANTY S, MESCHTER S J, et al. Effects of Curing Conditions on Structural Evolution and Mechanical Properties of UV-curable Polyurethane Acrylate Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 114: 58—67.
- [13] 马国章, 吴建兵, 许并社. 紫外光固化暗反应过程中 C=C 双键转化率的红外光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(7): 1780—1784.
- MA Guo-zhang, WU Jian-bing, XU Bing-she. Infrared Spectroscopy Study on Conversion Rate of C=C Double Bond in UV Curing Dark Reaction[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(7): 1780—1784.
- [14] YANG C, YANG Z G. Synthesis of Low Viscosity, Fast UV Curing Solder Resist Based on Epoxy Resin for Ink-jet Printing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(1): 187—192.
- [15] AROMAA M K, VALLITTU P K. Delayed Post-curing Stage and Oxygen Inhibition of Free-radical Polymerization of Dimethacrylate Resin[J]. *Dental Materials*, 2018, 34(9): 1247—1252.