

不同助剂用量对柔印薄膜水墨性能影响的探究

张平平^{1,2,3}, 闫淑^{1,2,3}, 黄凯^{1,2,3}, 刘亚男^{1,2,3}

(1.中国印刷科学技术研究院, 北京 100036; 2.印刷环保技术重点实验室, 北京 100036;
3.包装印刷新技术北京市重点实验室, 北京 100036)

摘要: **目的** 为有效提升柔印薄膜水墨的印刷适性, 对润湿剂 W1、消泡剂 D1 以及增稠剂 T1 在柔版薄膜水墨制备过程中不同添加量产生的影响及其最佳值进行探究。**方法** 通过对柔印薄膜水墨粘度、细度、附着牢度及稳定性等性能测试, 确定了润湿剂 W1、消泡剂 D1 以及增稠剂 T1 的最佳用量。**结果** 随着润湿剂 W1 含量的增加, 柔版水性油墨的润湿性先增加后减小, W1 质量分数最适为 0.6%~0.9%; 加入增稠剂 T1 后, 柔印水墨体系粘度明显增大; 当 T1 的质量分数超过 0.9%后, 柔印水性油墨的粘度突增, 且热稳定性差; 当消泡剂 D1 的质量分数为 0.4%时, 可以达到很好的消泡及抑泡效果, 且附着及热稳定性优异。**结论** 柔印薄膜水墨中加入适量的润湿剂、消泡剂及增稠剂可以增加其印刷适性。

关键词: 柔印薄膜水墨; 润湿剂; 增稠剂; 消泡剂

中图分类号: TS873 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)01-0070-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.01.011

Effect of Additive Content on the Performance of Water-based Flexible Printing Ink Used on Films

ZHANG Ping-ping^{1,2,3}, YAN Shu^{1,2,3}, HUANG Kai^{1,2,3}, LIU Ya-nan^{1,2,3}

(1.China Academy of Printing Technology, Beijing 100036, China; 2.Key Laboratory of Environmental Protection Technology for Printing Industry, Beijing 100036, China; 3.Beijing Key Laboratory of New Technology of Packaging & Printing, Beijing 100036, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of the contents of wetting agent W1, defoamer D1 and thickener T1 on flexible printing ink on film to improve the printability of flexible printing ink effectively. The optimum amount of wetting agent W1, defoamer D1 and thickener T1 was determined by testing the performance the viscosity, fineness, adhesion fastness and stability of the waterborne ink. Wettability of waterborne ink increased firstly and then decreased with the increase of wetting agent W1 content. The optimum amount of W1 was 0.6% to 0.9%. Viscosity of waterborne ink significantly increased with the increase of thickener T1 content. When the content of T1 exceeded 0.9%, the viscosity of the waterborne ink sharply increased and the thermal stability was destroyed. When the mass fraction of defoamer D1 was 0.4%, it showed excellent defoaming ability and good adhesion and thermostability. The printability of water-based flexible printing ink used on films can be improved by adjusting the appropriate content of wetting agent, defoamer and thickener.

KEY WORDS: flexible printing ink used on films; wetting agent; thickener; defoamer

收稿日期: 2019-08-01

作者简介: 张平平 (1990—), 女, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为水性油墨制备。

通信作者: 刘亚男 (1988—), 女, 博士, 工程师, 主要研究方向为高分子合成、聚合物膜改性、油墨制备等。

国外发达国家柔版印刷技术已经广泛应用于传统塑料薄膜包装材料的印刷。我国柔印技术虽起步较晚,但在环保趋势下,柔版水性油墨作为一种环境友好型印刷油墨,其研发也愈发受到企业与市场的重视^[1]。此外,柔版水性油墨为了达到替代溶剂型油墨的目的,近年来一直沿着低 VOCs 含量、高性能、低成本的方向前进^[2]。水性油墨的体系主要包含连结料、颜料、助剂以及溶剂等 4 部分^[3-5]。其中,助剂在有效提升印刷适性的同时,还能满足某些印刷产品的特殊要求,是油墨中含量较小但对油墨性能有较大影响的组分^[6]。水性油墨中助剂种类繁多,且作用机理各不相同,通常用到的有润湿剂、分散剂、消泡剂、增稠剂、流平剂以及快干剂等^[7-8],用以增加水性油墨的印刷适性。

柔印薄膜水性油墨的润湿性、粘度及消泡性能是其在塑料薄膜上应用的重要指标。由于水性油墨的主要溶剂是水(在 20℃时,水的表面张力为 72.8 mN/m)^[9],使得柔印水性油墨的表面张力比溶剂型油墨高,相比在非吸收性塑料薄膜材料(如 BOPP, BOPET)上的润湿效果不太理想,因此需添加适宜以及适量的润湿剂降低水性油墨的表面张力^[10],提高在塑料薄膜上的润湿效果。粘度直接影响油墨的转移性能和印品质量。在印刷中当粘度较低时,油墨转移快,会造成网点扩大等缺点;当粘度较高时,油墨转移率低,易造成脏版等现象。此外,粘度对油墨本身的储存稳定性以及印刷时的流变性均有影响,因此加入适量增稠剂调节柔印水性油墨的粘度极为重要^[11]。

在制备柔印水性油墨时搅拌分散和上机印刷时传墨辊的转动过程中,体系会产生难以消除的气泡,这可能导致溢墨及针孔等印刷故障^[12],因此必要时需在体系中加入一定量的消泡剂^[13],以消除在配制和上机印刷过程中出现的气泡。

为有效提升柔版水性油墨的印刷适性,文中对不同添加量的润湿剂 W1、消泡剂 D1 及增稠剂 T1 在水墨制备过程中产生的影响及其最佳值进行探究。

1 实验

1.1 原料及仪器

1.1.1 原料

原料:水性树脂 101(合肥恒天新材料技术有限公司);润湿剂 W1(广州增茂化工科技有限公司,润湿剂 OT-75,琥珀酸二异辛酯磺酸钠);增稠剂 T1(广州宣宁化工科技有限公司,水性聚氨酯增稠剂 CA-908);消泡剂 D1(东莞市鸿瑞化工科技有限公司,以改性聚硅氧烷为主要体系的有机硅消泡剂);色浆 C(东莞友盟色浆有限公司)。

1.1.2 仪器

主要仪器及相关信息见表 1。

表 1 实验仪器
Tab.1 Laboratory instruments

仪器	型号	供货商
电子天平	HZ-C30002	杭州友恒称重设备有限公司
实验室分散机	SWFS-400	上海壹维机电设备有限公司
全自动振荡混油机	HT-30C	上海现代环境工程技术股份有限公司
刮板细度计	QXD 型	上海普申化工机械有限公司
鼓风干燥箱	101-4	北京利康达圣科技发展有限公司
圆盘剥离试验机	BLJ-01	济南三泉中石实验仪器有限公司
IGT	F1 Basic	荷兰 IGT

1.2 测试方法

1) 粘度。根据 GB/T 13217.4—2008《液体油墨粘度检测方法》测试液体油墨的粘度,测量用的粘度计杯为蔡恩 4#杯。

2) 流平。利用 IGT 打样机打样,60 倍放大镜检测其样张的流平润湿性能。

3) 细度。根据 GB/T 13217.3—2008《液体油墨细度检验方法》,采用刮板细度计测量。

4) 附着牢度。根据 GB/T 13217.7—2009《液体油墨附着牢度检测方法》测试液体油墨涂布在薄膜基材上的附着牢度,液体油墨在承印物薄膜的油墨印迹,被胶带粘下的程度,表示油墨的附着牢度。附着力等级界定定义为 0, 2.5, 5 级,0 级为附着力最好,即承印物薄膜的油墨印迹没有被胶带粘下;2.5 级为承印物薄膜的油墨印迹被胶带粘下 50%;5 级为承印物薄膜的油墨印迹被胶带粘下 100%。

5) 稳定性。置于 50℃烘箱中放置 48 h(50℃, 48 h),对比粘度细度变化是否增稠返粗,如无或轻微增稠返粗说明稳定性良好。

6) 表面张力。使用 BZY-1 全自动表/介面张力仪进行测量,记录数据。

2 结果与讨论

2.1 润湿剂 W1 对水性油墨的影响

为改善水性油墨的润湿性,需要筛选并加入适量与体系匹配的润湿剂,使油墨具有优异的润湿性能,以改善油墨在薄膜表面的铺展情况。讨论了不同含量润湿剂(配方见表 2)对水性油墨体系表面张力及热稳定性的影响,见表 3。

表 2 水性油墨不同润湿剂比例配方 (质量分数)
Tab.2 Formulas of water-based ink with different wetting agent proportions

%

试样编号	水性树脂 101	色浆 C	润湿剂 W1	增稠剂 T1	消泡剂 D1	其他助剂
CW0	50	45	0	0.4	0.3	3.6
CW1	49.7	45	0.3	0.4	0.3	3.6
CW2	49.4	45	0.6	0.4	0.3	3.6
CW3	49.1	45	0.9	0.4	0.3	3.6
CW4	48.8	45	1.2	0.4	0.3	3.6
CW5	48.5	45	1.5	0.4	0.3	3.6

表 3 不同润湿剂含量的水性油墨性能测试
Tab.3 Performance test of water-based ink with different wetting agent contents

试样编号	表面张力/(mN·m ⁻¹) (20 °C)	粘度/s (常温放置 24 h)	细度/μm (常温放置 24 h)	粘度/s (50 °C, 48 h)	细度/μm (50 °C, 48 h)
CW0	33.4	12.50	5~10	12.56	5~10
CW1	30.2	12.86	5~10	13.23	5~10
CW2	29.1	12.81	5~10	12.89	5~10
CW3	28.8	12.97	5~10	16.56	5~10
CW4	28.5	12.5	15~20	23.37	20~25
CW5	28.3	13.42	15~20	51.70	20~25

从表 3 中可以看出润湿剂 W1 对水性油墨的细度并没有太大影响。为了更直观看出润湿剂含量对水性油墨粘度的影响绘制了图 1。图 1 中显示,水性油墨润湿剂的质量分数从 0%增加至 1.5%时,水性油墨的即时粘度没有明显变化,粘度为 12~13 s。将水性油墨放置在温度为 50 °C 的烘箱,经 48 h 后检测其热稳定性。当润湿剂质量分数为 0~0.6%时,粘度没有明显增加,热稳定性好;当润湿剂质量分数大于 0.6%时,水性油墨体系的粘度上升,热稳定性逐渐变差。这是由于过量的润湿剂影响了水性油墨内的平衡,使其各分子之间快速结合,最终出现团聚,使得体系粘度上升。

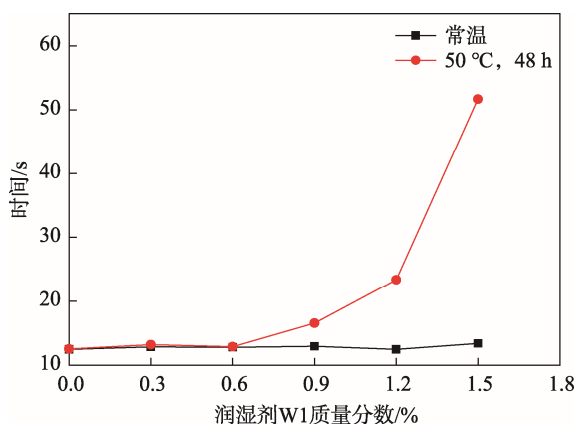


图 1 润湿剂 W1 对水性油墨粘度的影响

Fig.1 Effect of wetting agent W1 on viscosity of waterborne ink

润湿剂的加入使柔印水性油墨的表面张力减小,

使其在基材 BOPP 更易铺展^[14]。通过 IGT 打样检测油墨在 BOPP 薄膜上的润湿效果,见图 2。柔印水墨在未添加润湿剂时(图 2a),在 BOPP 上的润湿效果较差,随着润湿剂 W1 质量分数的增加,柔印水性油墨的流平效果逐渐提高;润湿剂的质量分数为 0.6%~0.9%时,见图 2c—d,润湿性最好;当润湿剂的质量分数超过 0.9%时,水性油墨的润湿效果有所下降,见图 2e—f。

2.2 增稠剂 T1 对水性油墨的影响

增稠剂 T1 是一种聚合型表面活性物质,具有亲水主链和疏水链段,当其浓度超过临界胶束浓度后形成胶束,从而使体系粘度增大^[15]。在保证润湿剂及其他助剂适宜且不变的情况下,将 T1 加入粘度较低的水性油墨体系中,观测不同含量增稠剂对柔印水墨粘度及稳定性的影响。试样 CT0—CT5 中增稠剂占整个体系的质量分数分别为 0, 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8% 及 1%。不同增稠剂含量的柔印水墨粘度及热稳定性性能测试见表 4。

实验结果表明,随着增稠剂 T1 含量的增加,柔印水性油墨的细度并没有太大变化。为了更直观地看出增稠剂含量对水性油墨粘度的影响,绘制了图 3。

图 3 显示未加入增稠剂的水性油墨的粘度为 8.96 s,随着增稠剂 T1 质量分数的增加,柔印水性油墨的即时粘度逐渐增加。这是因为水性油墨中增稠剂的链段由于氢键作用而相互连接,阻碍了分子间的相互运动,使水性油墨的粘度增大。当增稠剂的质量分数为

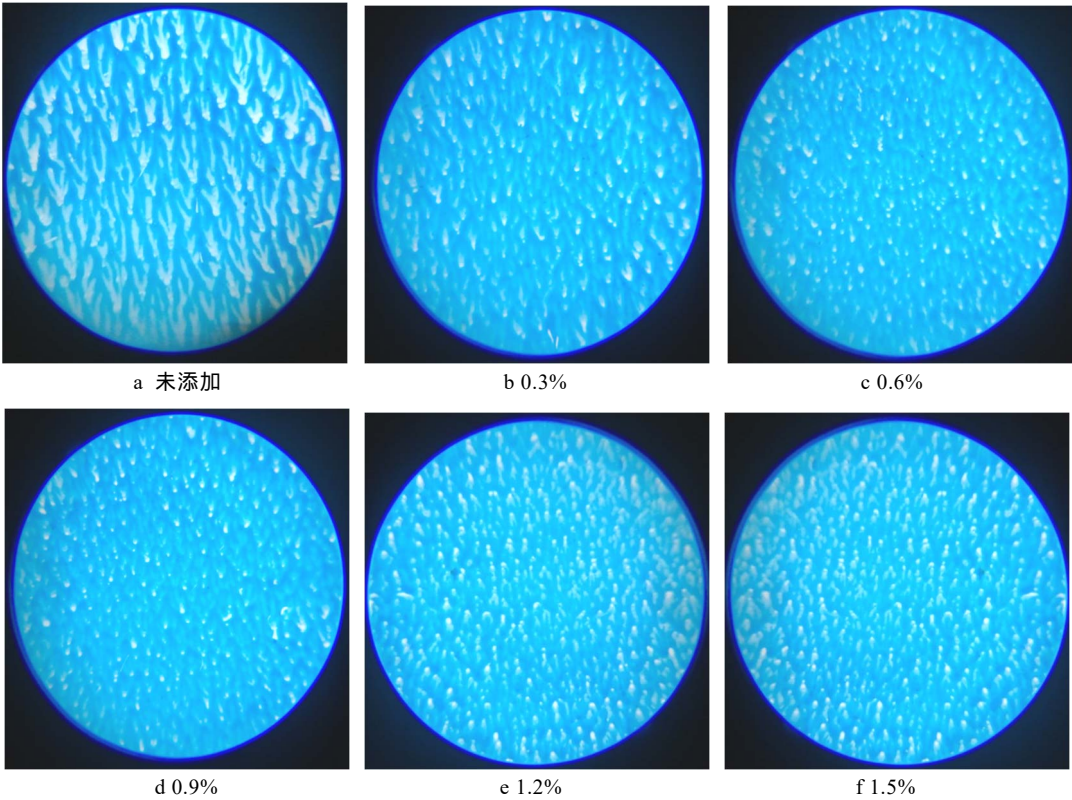


图 2 不同质量分数润湿剂对柔印水墨流平效果的影响
Fig.2 Influence of different contents of wetting agent on the leveling effect of flexographic ink

表 4 不同增稠剂含量的柔印水墨粘度及热稳定性性能测试
Tab.4 Test of viscosity and thermal stability of flexographic ink with different contents of thickener

试样编号	粘度 η/s (常温放置 24 h)	细度/ μm (常温放置 24 h)	粘度 η/s (50 $^{\circ}C$, 48 h)	细度/ μm (50 $^{\circ}C$, 48 h)
CT0	8.96	5~10	9.23	10~15
CT1	10.32	10~15	11.15	10~15
CT2	12.81	10~15	13.42	10~15
CT3	17.89	10~15	20.23	10~15
CT4	26.31	15~20	31.37	20~25
CT5	35.1	15~20	65.42	35~40

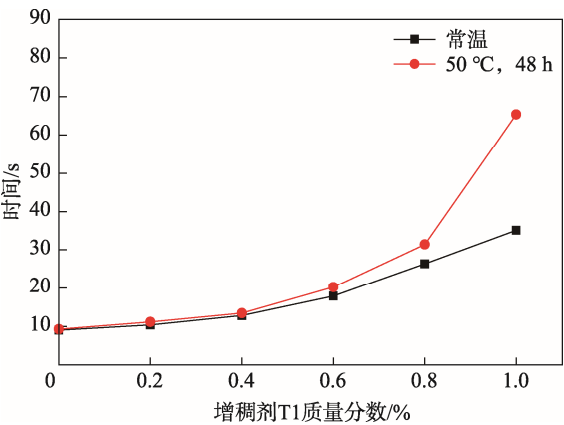


图 3 增稠剂 T1 对水性油墨粘度的影响
Fig.3 Effect of thickener T1 on viscosity of waterborne ink

0.2%时，水性油墨的粘度为 10.32 s；当增稠剂的质

量分数为 0.4%时，水性油墨的粘度为 12.81 s，热稳定性好；当增稠剂的质量分数从 0.6%增加至 1.0%时，水性油墨粘度从 17.89 s 大幅增加至 35.1 s；当增稠剂 Z1 的质量分数超过 0.8%后，柔印水性油墨的粘度突增，且热稳定性明显变差。

2.3 消泡剂 B1 对水性油墨的影响

加入消泡剂时除了考虑消泡剂类型是否与水性树脂体系匹配，消泡剂的添加量也要考虑在内，消泡剂添加过量会导致墨膜出现针孔，从而影响印刷样品的性能。在保证润湿剂及其他助剂适宜且不变的情况下，做了几组不同消泡剂含量的对比实验，试样 D0-D4 消泡剂占整个体系的质量分数分别为 0，0.2%，0.4%，0.6%，0.8%，1%。其性能测试见表 5。

由表 5 可知,当消泡剂加入体系的质量分数为 0.4%时,可以达到很好的消泡效果,并且能够有效抑制水性油墨气泡的产生。随着消泡剂含量的逐渐增加,体系的稳定性相对变差,且出现了针孔;当加入消泡剂的质量分数为 0.6%时,墨膜极少缩孔,见图 4b,当消泡剂的质量分数达到 1%时,墨膜出现了较

多较大缩孔,见图 4c。实验结果表明,当消泡剂含量达到 0.6%时便有缩孔出现,同时降低了水性油墨在塑料基材 BOPP 上的附着效果,随着消泡剂的含量增加,其附着牢度逐渐变差。当消泡剂质量分数达 1%时,密集的孔穴使得水性油墨没有附着在薄膜基材上。

表 5 不同消泡剂比例对水性油墨性能的影响
Tab.5 Effect of different defoamer ratios on water-based ink performance

试样编号	消泡/抑泡效果	针孔	附着牢度	粘度 η/s (常温放置 24 h)	细度/ μm (常温放置 24 h)	粘度 η/s (50 °C, 48 h)	细度/ μm (50 °C, 48 h)
D0	差	无	0	12.57	10~15	9.23	10~15
D1	稍差	无	0	12.95	10~15	10.15	10~15
D2	好	无	0	12.88	10~15	10.43	10~15
D3	好	极少缩孔	0.5	13.02	10~15	12.23	10~15
D4	好	较多缩孔	2	15.3	10~15	16.57	10~15
D5	好	较多较大缩孔	5	16.8	10~15	20.31	10~15

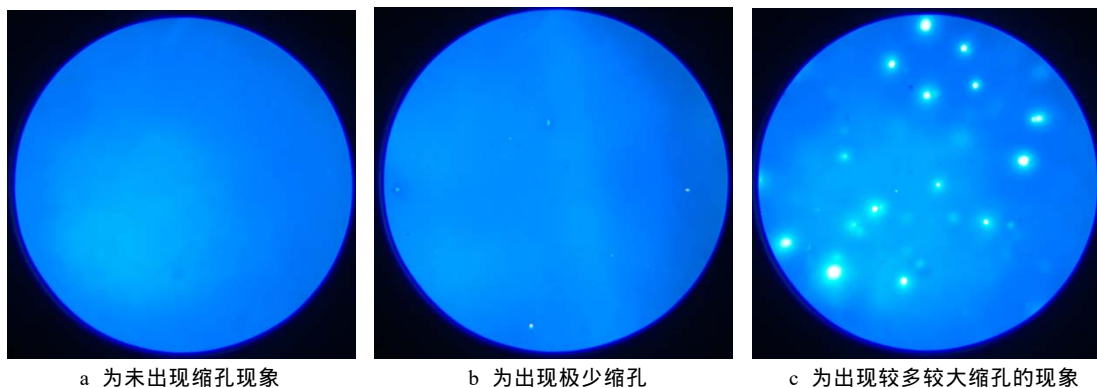


图 4 水性油墨的缩孔现象
Fig.4 Shrinkage of water-based ink

综上所述,在保证水性油墨在上机过程中消泡及抑泡效果好的前提下,为有效规避因水墨针孔产生而影响印刷样品的应用性能,应尽量降低消泡剂使用概率及用量。

3 结语

文中对润湿剂 W1、消泡剂 D1 以及增稠剂 T1 在水墨制备过程中不同添加量产生的影响及其最佳值进行了探究,结果表明随着润湿剂 W1 含量的增加,柔版水性油墨的润湿性先增加后减小,确定润湿剂 W1 的最佳质量分数为 0.6%~0.9%;随着增稠剂 T1 含量的增加,柔印水性油墨的即时粘度逐渐增加,过量的润湿剂和增稠剂会导致水性油墨的热稳定性变差,增稠剂的最佳质量分数为 0.4%。消泡剂 D1 对体系有良好的消泡及抑泡效果,其最佳质量分数为 0.4%。

参考文献:

- [1] 辛秀兰. 水性油墨研究进展[J]. 中国印刷与包装研究, 2011, 3(3): 1—8.
XIN Xiu-lan. Research Progress in Water-based Inks[J]. China Printing and Packaging Study, 2011, 3(3): 1—8.
- [2] 赵鹏飞, 冯卫光, 刘亚男. 薄膜柔印水墨未来可期[J]. 印刷技术, 2018(9): 35—39.
ZHAO Peng-fei, FENG Wei-guang, LIU Ya-nan, et al. Film Flexographic Ink the Future Is Promising[J]. Printing Technology, 2018(9): 35—39.
- [3] PENG X J, ZHANG Q, CHENG J S, et al. Preparation and Characterization of a Stable Nano-sized $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ Ink for Glass Decoration by Ink-jet Printing[J]. Glass Physics & Chemistry, 2017, 43(3): 246—256.
- [4] XING Z, YAN L, FANG C, et al. Recent Advances in

- Synthesis of Waterborne Polyurethane and Their Application in Water-based Ink: a Review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31(7): 708—722.
- [5] FANG C, XING Z, QIAN Y, 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.
- [6] RAMIREZ J C C, TUMOLVA T P. Analysis and Optimization of Water-based Printing Ink Formulations for Polyethylene Films[J]. *Applied Adhesion Science*, 2018, 6(1): 1—21.
- [7] OUYANG Y, FENG W G, SUN Z Y, et al. Research of Wax Additives in the Water-based Ink for Flexographic Printing[J]. *Springer*, 2018, 477: 737—744.
- [8] XU Y J, WEI X F, HUANG B Q. Study on Temperature Control Microcapsule Drying Agent Applies to Water-based Gravure Ink[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 469: 46—50.
- [9] HUANG Q J, ZHU Y. Gravure Printing of Water-based Silver Nanowire Ink on Plastic Substrate for Flexible Electronics[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 1—10.
- [10] LI J Y, WANG X F, OUYANG Y, et al. Impact of Leveling Agents on the Film-forming Performance of Water-based Inks[J]. *Advanced Graphic Communications, Packaging Technology and Materials*. Springer, Singapore, 2016, 369: 985—990.
- [11] ZHOU C E, ZHANG Q, KAN C W. Some Properties of a Thickener for Preparing Inkjet Printing Ink for Nylon Carpet[J]. *Coloration Technology*, 2017, 133(2): 116—121.
- [12] LIU X L, OUYANG Y, WANG X F, et al. Effect of Defoamer on the Performance of Plastic Water-based Flexographic Ink[C]. *China Academic Conference on Printing & Packaging & Media Technology*, Springer, Singapore, 2017, 417: 967—974.
- [13] QI X K, FAN H. Effect of Defoamer Agent on the Performance of Water Based Ink[J]. *Journal of Beijing Institute of Printing*, 2000(4): 18—24.
- [14] 刘晓丽. 助剂对薄膜柔印水墨性能的影响[J]. *印刷技术*, 2016(13): 45—47.
LIU Xiao-li. Effect of Auxiliaries on the Properties of Film Flexographic Ink[J]. *Printing Technology*, 2016(13): 45—47.
- [15] 杨勇. 水基油墨稳定性、抗水性和光泽度的机理研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2002: 1—63.
YANG Yong. Study on the Mechanism of Stability, Water Resistance and Gloss of Water-based Ink[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2002: 1—63.