

用于 PE 材料印刷的 UV 固化油墨的研制

陈海生

(中山火炬职业技术学院, 中山 528436)

**摘要:** 研制了用于 PE 材料印刷的 UV 固化油墨,探讨了预聚物、活性单体、光引发剂对 UV 油墨的固化速度、附着力及耐溶剂性的影响,得出了油墨的最佳配方(以质量分数计)为:PUA 25%,PEA 25%,TMPTA 15%,NPGDA 15%,TPO 6%,炭黑 8%,消泡剂 3%,分散剂 3%。按该配方配制的油墨,固化时间仅需 8 s,附着力等级为 3 级,耐溶剂性能良好,是一种适宜于 PE 基材印刷的 UV 固化油墨。

**关键词:** PE; UV 油墨; 固化时间; 附着力; 耐溶剂性

**中图分类号:** TS802.3; TS851+.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)11-0097-04

Development of UV Curable Ink Used on PE Materials

CHEN Hai-sheng

(Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436, China)

**Abstract:** UV curable ink used on PE materials was developed. The influence of prepolymer, monomer and photoinitiator on the UV ink properties such as curing speed, adhesion and solvent resistance were discussed. The optimum formulation of the UV curing ink was as follow: PUA is 25%, PEA is 25%, TMPTA is 15%, NPGDA is 15%, TPO is 5%, carbon soot is 12%, defoamer is 4%, and dispersant is 4%. Under this condition, the UV curing ink properties were as follow: curing time 8s, adhesion level 3 and good solvent resistance. It was concluded that the UV curing ink is suitable for printing on PE substrates.

**Key words:** PE; UV curable ink; curing speed; adhesion; solvent resistance

UV 固化油墨又称为紫外光固化油墨,是一种完全符合低碳环保政策的新型油墨。油墨体系中的光引发剂具有吸收光能的作用,当油墨经过特定波长的紫外光辐照后,体系中的光引发剂就会迅速发生光化学反应,产生活性很高的基团,这些活性基团会与体系中含有不饱和键的活性稀释剂或低聚物聚合、交联,并固化成膜,从而完成油墨的干燥过程<sup>[1-3]</sup>。由于 UV 油墨无污染、效率高、能耗低,具有巨大的经济效益和社会效益,无疑将成为印刷行业的主导油墨<sup>[4-6]</sup>。尤其近年来,随着环保呼声的深入人心,UV 油墨取代传统油墨已经成为社会公认的趋势。

UV 油墨在发达国家发展非常迅速,而我国由于技术还处在起步阶段,发展则相对缓慢。尽管 UV 油墨有着诱人的前景,但它也存在一些有待解决的问题。目前市场上的 UV 油墨普遍存在价格贵、附着力低、耐溶剂性差等问题,尤其附着力低和耐溶剂性差的

弊病更是困扰着众多油墨生产厂家和食品包装印刷商们。PE 材料是无孔材料的一种,其表面十分平滑,油墨很难在其上获得良好的润湿铺展;此外,PE 材料独特的材质结构,使其很难与油墨中的成膜物质形成范德华力等作用。这些因素使得 PE 材料印刷后,墨层很难获得良好的附着效果<sup>[7-8]</sup>。同时,随着环保政策的加强,市场对 UV 油墨的环保安全特性又提出了更高的要求。

笔者采用复配的方式,研制了一种可以在 PE 材料上获得良好附着的 UV 固化油墨。

1 实验

1.1 器材

材料:PUA(双官能度的聚氨酯丙烯酸酯)、PEA(四官能度的聚酯丙烯酸酯),均由长兴化学材料有限

收稿日期: 2012-03-16

作者简介: 陈海生(1980—),男,广东中山人,硕士,中山火炬职业技术学院讲师,主要研究方向为印刷材料与技术。

公司提供;TMPTA(二缩三羟甲基丙烷四丙烯酸酯)、NPGDA(新戊二醇二丙烯酸酯),均由江门市天恒力紫外光材料有限公司提供;TPO,荆门市昱奎化工有限责任公司;炭黑,广州市飞螺化工颜料有限公司;消泡剂、分散剂,广州欧帝化工有限公司;PE 塑料片,广州精科化玻仪器;丙酮,广州东红化工厂。

设备:高速分散器、QGM-65 型三辊研磨机、IGT 印刷适性仪、电热恒温鼓风干燥箱、UV 固化机、刮板细度计、达因笔、3M 胶带、直尺、酒精灯、秒表。

1.2 方法

1.2.1 油墨的制备

依据工厂的印刷方式为凸版胶印,该油墨属于UV 胶印油墨,设计参考配方见表 1。按配方比例取预聚物、单体、分散剂、颜料、光引发剂、消泡剂于烧杯中,充分搅拌后,放置于电热恒温鼓风干燥箱中约 30 min 使其软化,用高速分散器在 3 000 r/min 条件下分散 30 min,倒入三辊研磨机中研磨约 1 h,用细度计测量,细度小于 40 μm 即装罐备用。探讨预聚物、单体、光引发剂对油墨最终性能的影响,均以参考配方为基础来调整其用量。

表 1 UV 胶印油墨的参考配方

| Tab.1 Reference formulation of UV offset ink |            |      |      |     |     |
|----------------------------------------------|------------|------|------|-----|-----|
| 组分                                           | 树脂(预聚物+单体) | 光引发剂 | 颜料   | 分散剂 | 消泡剂 |
| 质量分数/%                                       | 60~90      | 1~10 | 5~10 | 1~5 | 1~5 |

1.2.2 油墨性能的检测

根据工厂的要求,所研发的油墨需获得较高的附着力和耐溶剂性能,而其他性能没有特殊要求,由于炭黑比较便宜,易于购买,所以采用黑色油墨进行研究。

印刷实验:将 PE 塑料剪成小片,用棉花蘸取少量酒精将表面擦拭干净,置于酒精灯外焰处烧灼 2~5 s,冷却后用 38 达因的达因笔测试其表面张力,至表面张力不低于 38 达因。将配制好的油墨用 IGT 印刷适性仪印刷到刚处理好的塑料材料上,每次印刷用量为 0.1 mL 油墨。

油墨的固化:将印刷过油墨的塑料片置于紫外光固化机内,扭开 2 kW 强光按钮进行曝光,同时按下秒表开始计时。以指甲抠压墨层不脱落为固化完全的标志,记此时的时间为固化时间。

附着力的检测方法见参考文献[9]。  
耐溶剂性测试:用棉花球蘸取丙酮溶液,对固化

膜进行反复擦拭,以固化膜被擦穿时的擦拭次数为耐溶剂性的评价指标。

2 结果与讨论

2.1 预聚物种类对油墨性能的影响

参照表 1 中的油墨配方,选用 PUA 和 PEA 作为低聚物,并对二者进行复配,测试其对于油墨固化速度、附着力和耐溶剂性的影响,结果见表 2。

表 2 预聚物种类对油墨性能的影响

| Tab.2 Influence of prepolymer species on performance of the ink |          |          |        |          |
|-----------------------------------------------------------------|----------|----------|--------|----------|
| 低聚物种类                                                           | 质量分数 / % | 固化时间 / s | 附着力 等级 | 耐溶剂性 / 次 |
| PUA                                                             | 50       | 12       | 3      | >100     |
| PEA                                                             | 50       | 10       | 2      | <50      |
| PUA+PEA                                                         | 25+25    | 8        | 3      | >100     |

由表 2 可以看出,选用 PUA 和 PEA 进行复配的效果要好于二者单独使用时的效果。复配不仅能满足附着力和耐溶剂性的要求,而且固化时间仅需 8 s。这是因为 PUA 相对分子质量大,固化比较慢,但由于其结构中含有脂肪族主链,链段柔软,易于对 PE 材料润湿铺展,故而附着力和耐溶剂性较好。PEA 是在饱和聚酯的基础上进行丙烯酸酯化,引入光活性基团而合成的,黏度较低,相对分子质量小,固化成膜体积收缩较大,附着力和耐溶剂性较差。

2.2 预聚物含量对油墨性能的影响

由表 2 确定最佳的预聚物组合为 PUA+PEA,依据表 1 的参考配方,将树脂总的质量分数定为 80%,预聚物与单体进行不同比例配比,测试其对于油墨固化速度、附着力和耐溶剂性的影响,结果见表 3。

表 3 预聚物含量对油墨性能的影响

| Tab.3 Influence of prepolymer content on performance of the ink |        |        |        |
|-----------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| 低聚物所占质量分数/%                                                     | 固化时间/s | 附着力 等级 | 耐溶剂性/次 |
| 26.67                                                           | 16     | 1      | <30    |
| 40.00                                                           | 13     | 2      | <50    |
| 48.00                                                           | 10     | 3      | <100   |
| 50.00                                                           | 8      | 3      | >100   |
| 60.00                                                           | 11     | 3      | >100   |

由表 3 可以看出,随着预聚物含量的增加,油墨的性能开始逐渐变好,但也不是预聚物的量越多越

好。当预聚的物质质量分数为 50% 左右时,油墨的综合性能最好。预聚物含量太少,则油墨黏度很低,发生交联固化的基团就越少,从而固化时间越长,附着力和耐溶剂性都较差;预聚物含量过高,则油墨黏度过大,使印刷的膜层不均匀,也会影响到油墨的综合性能。

2.3 单体的种类对油墨性能的影响

按表 1 中的油墨配方,选用三官能度的 TMPTA 和双官能度的 NPGDA 作为活性稀释单体,并对二者进行复配,测试其对于油墨固化速度、附着力和耐溶剂性的影响,结果见表 4。

表 4 单体种类对油墨性能的影响  
Tab.4 Influence of monomer species  
on performance of the ink

| 单体种类        | 质量分数<br>/% | 固化时间<br>/s | 附着力<br>等级 | 耐溶剂<br>性/次 |
|-------------|------------|------------|-----------|------------|
| TMPTA       | 30         | 6          | 2         | <50        |
| NPGDA       | 30         | 10         | 3         | >100       |
| TMPTA+NPGDA | 15+15      | 8          | 3         | >100       |

由表 4 可以看出,单独使用 TMPTA 时,固化速度非常快,仅需要 6 s 就可固化,但是附着力和耐溶剂性较差。这是因为 TMPTA 是三官能度化合物,官能度越高,参与固化反应的官能团就越多,从而反应越快,但是反应快会导致体积收缩率变大,从而影响着力和耐溶剂性。综合比较,选用 TMPTA 和 NPGDA 复配时,综合性能最优。

2.4 单体含量对油墨性能的影响

由表 4 确定最佳单体组合为 TMPTA + NPGDA,依据表 1 中的参考配方,将树脂总的质量分数定为 80%,测定单体含量不同时,油墨的固化速度、附着力和耐溶剂性,结果见表 5。

表 5 单体含量对油墨性能的影响  
Tab.5 Influence of monomer content  
on performance of the ink

| 单体所占<br>质量分数/% | 固化时间<br>/s | 附着力<br>等级 | 耐溶剂性<br>/次 |
|----------------|------------|-----------|------------|
| 20.00          | 14         | 3         | >100       |
| 30.00          | 12         | 2         | <50        |
| 32.00          | 10         | 3         | <100       |
| 40.00          | 8          | 3         | >100       |
| 53.34          | 15         | 1         | <50        |

由表 5 可以看出,随着单体含量的增加,油墨的固化时间逐渐缩短,附着力逐渐上升,但是耐溶剂性变化却不一致。这是因为耐溶剂性主要是由油墨中

的成膜物质所决定的,对于 UV 固化油墨,成膜的主体树脂是低聚物,所以当低聚物含量较高时,尽管会影响到固化时间,但是耐溶剂性依然较好。只有当单体将低聚物稀释到适宜印刷的黏度时,油墨的综合性能才能达到最佳。

2.5 光引发剂含量对油墨固化速度的影响

光引发剂的主要作用是引发光化学反应,它对于油墨的主要影响在于对固化时间的影响。选用 PUA 和 PEA 为低聚物, TMPTA 和 NPGDA 为单体,填料和助剂不变,对比光引发剂含量不同时的油墨固化速度,结果见图 1。

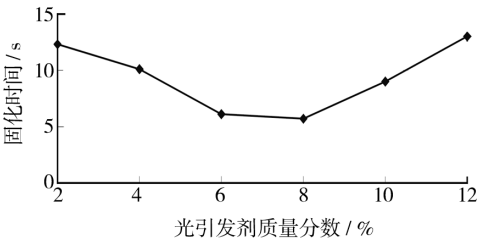


图 1 光引发剂用量对油墨固化速度的影响  
Fig.1 Influence of the amount of photoinitiator  
on performance of the ink

从图 1 可看出,油墨的固化时间开始时随着光引发剂用量的增加而缩短,但当光引发剂用量达到一定时,再增加光引发剂的用量,固化所需的时间不但不会缩短,还会延长。当引发剂含量较少时,固化时间较长,这可能是因为引发剂含量低时,所产生的自由基数量有限,所以能参与光固化反应的自由基较少,反应比较慢。当光引发剂用量增加时,自由基数量就会增加,从而引发活性单体和预聚物发生交联反应的速度就会加快。由图 1 可知,光引发剂质量分数在 6%~8% 之间时,油墨固化所需的时间最短。综合考虑经济成本,将光引发剂的质量分数确定为 6% 左右。

3 结论

- 1) 制备用于 PE 材料印刷的油墨时,应该选用极性相似的预聚物和单体,并采用 2 种或 2 种以上的物质进行复配,效果较单一物质的性能要好。
- 2) 通过对各组分为全面的研究,得出了一种适合 PE 材料凸版胶印的 UV 固化油墨配方(以质量

分数计): PUA 为 25%, PEA 为 25%, TMPTA 为 15%, NPGDA 为 15%, TPO 为 6%, 炭黑为 8%, 消泡剂为 3%, 分散剂为 3%。按此配方制备的油墨, 综合性能良好, 达到了 PE 基材的要求。

#### 参考文献:

- [1] 陈用烈. 辐射固化材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.  
CHEN Yong-lie. Radiation Curing Materials and Their Applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [2] 金林生. 紫外光固化涂料的原料发展趋向[J]. 现代涂料与涂装, 1999(1): 37—40.  
JIN Lin-sheng. Latest Development Trend of Materials on UV-curable Paint [J]. Modern Paint and Finishing, 1999(1): 37—40.
- [3] 邢宏龙. 紫外光固化油墨的进展[J]. 精细与专用化学品, 2000(7): 8—10.  
XING Hong-long. The Progress of the UV Curable Ink [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2000(7): 8—10.
- [4] BOEY F. Cationic UV Cure Kinetics for Multifunctional Epoxies[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86: 518—525.
- [5] SANGERMANO M. Siloxane Additive as Modifier in Cationic UV Curable Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 57: 44—49.
- [6] 张正健, 陈蕴智, 齐金标. 基于钢管标识用 UV 油墨的研制[J]. 包装工程, 2011, 32(3): 25—27.  
ZHANG Zheng-jian, CHEN Yun-zhi, QI Jin-biao. Development of UV Ink for Steel Pipe Marking [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(3): 25—27.
- [7] 孙和博, 赵蕾. UV 胶印油墨的制备及其触变性的研究[J]. 包装工程, 2006, 27(5): 43—44.  
SONG He-bo, ZHAO Lei. Preparation of UV Curable Ink and Research of Its Thixotropism [J]. Packaging Engineering, 2006, 27(5): 43—44.
- [8] 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 Formulation and Printability of UV Curable Offset Ink [D]. Beijing: Beijing Institute of Graphic Communication, 2007.
- [9] 肖忠良, 巫桂英. UV 油墨的制备与性能优化[J]. 精细化工中间体, 2009, 39(3): 61—64.  
XIAO Zhong-liang, WU Gui-ying. Preparation and Properties Optimization of UV Printing Ink [J]. Fine Chemical Intermediates, 2009, 39(3): 61—64.

(上接第 83 页)

- [3] 周钦红, 张东兴. 苹果分选机输送定位机构的设计[J]. 中国农业大学学报, 2005, 10(5): 36—39.  
ZHOU Qin-hong, ZHANG Dong-xing. Study on Conveying and Orientating Section of an Apple Sorter [J]. Journal of China Agricultural University, 2005, 10(5): 36—39.
- [4] 章海亮, 左雪平. 苹果自动分级中计算机视觉信息处理技术的研究[J]. 农机化研究, 2006(1): 28—30.  
ZHANG Hai-liang, ZUO Xue-ping. Research of Dispose Technology Based on Computer Vision Information in Grading Apple Automatically [J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2006(1): 28—30.
- [5] 杨子岐. 柑、橙类水果去皮机的研制[J]. 包装与食品机械, 2006, 24(1): 20—21.  
YANG Zi-qi. Research on the Peeling Machines of Orange Fruits [J]. Packaging and Food Machinery, 2006, 24(1): 20—21.
- [6] 温永林. 蔬菜水果削皮机: 中国, CN2540779 [P]. 2003-03.  
WEN Yong-lin. Fruits and Vegetables Peeler: Chinese, CN2540779 [P]. 2003-03.
- [7] 曾珊珊, 张翠珠, 张建宁. 全自动苹果去皮机的创新设计[J]. 包装与食品机械, 2009, 27(3): 29—31.  
ZENG Shan-qi, ZHANG Cui-zhu, ZHANG Jian-ning. Design of Full Automatic Apple-Skinning Machine [J]. Packaging and Food Machinery, 2009, 27(3): 29—31.
- [8] 陈海峰, 张建宁, 张翠珠. 全自动苹果去皮机供料系统设计与 PLC 控制[J]. 食品与机械, 2009(1): 111—113.  
CHEN Hai-feng, ZHANG Jian-ning, ZHANG Cui-zhu. Design of Feeding Material System and PLC—Control of Full-automatic Apple Peel off Machine [J]. Food and Machinery, 2009(1): 111—113.