

包装印刷

表面活性剂助剂对水性基墨性能的影响

刘金凤¹, 辛秀兰^{1,2}, 赵翔晨¹, 朱显瑞¹, 于洋¹, 王鹏¹, 祖赫¹

(1.北京工商大学, 北京 100048; 2.食品添加剂与配料北京高校工程研究中心, 北京 100048)

摘要: **目的** 通过研究表面活性剂对水性基墨干燥性能、颜色性能和流变性的影响规律, 得到选择表面活性剂助剂的理论基础。**方法** 选用阴离子、非离子和阴/非三类 6 种表面活性剂助剂, 利用流变仪和表面张力仪等测量助剂加入前后水性基墨粘度、表面张力、接触角、色密度、光泽度等的变化规律。**结果** 6 种助剂加入后对水性基墨在薄膜上的润湿性影响较小; 阴离子表面活性剂能够降低水性基墨的动态表面张力和粘度, 降低色密度, 提高稳定性; 非离子表面活性剂可以提高水性基墨的干燥速率; 阴/非复合助剂和阴离子表面活性剂有利于提高水性基墨的综合性能。**结论** 助剂对水性基墨性能影响复杂, 要考虑综合效果选择使用。

关键词: 表面活性剂; 流变性; 干燥性; 存放稳定性; 水性基墨

中图分类号: TQ628.5; TQ638 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)21-0169-05

Effect of Surfactants on Properties of Water-based Ink

LIU Jin-feng¹, XIN Xiu-lan^{1,2}, ZHAO Xiang-chen¹, ZHU Xian-rui¹, YU Yang¹, WANG Peng¹, ZU He¹

(1.Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 2.Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients, Beijing 100048, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain the theoretical foundation for the selection of surfactant by studying the law of influence of surfactants on the drying property, color property and rheological property of water-based ink. By selecting six surfactants from such three types as anionic, nonionic and anion/non-ionic surfactants, the change law of viscosity, surface tension, contact angle, color density and glossiness, etc. of the water-based ink before and after the addition of surfactants were measured with the rheometer and surface tension meter, etc. After the addition of six surfactants, the wettability of water-based ink on the film was less affected. The anionic surfactant could reduce the dynamic surface tension and viscosity, reduce the color density and improve the stability of water-based ink. Non-ionic surfactants could improve the drying rate of water-based ink. Anionic/non-composite auxiliaries and anionic surfactants helped improve the overall performance of water-based inks. In conclusion, the surfactants have complex influence on the properties of water-based ink and they should be selected by considering their comprehensive effects.

KEY WORDS: surfactant; rheological property; dryness; storage stability; water-based ink

随着国家对 VOC 排放收费的开展, 印刷企业面临投入 VOC 治理费或者使用环保油墨的选择。水性基墨主要以水为溶剂, 大大减少了挥发性有机溶剂 (VOC) [1-3], 成为印刷企业首选的环保油墨之一。水性基墨由于水的表面张力大和挥发速度低, 导致其

在非吸收材料上存在干燥速度慢、存储稳定性低、光泽度小等缺陷, 因此在水性基墨制备和使用中适量加入助剂可以改善油墨的性能已成为共识[4-8]。张松、王丽梅等[9-11]研究了表面活性剂对水性基墨干燥性的影响。张学明[12]等研究了 pH 值和金属阳离子对水

收稿日期: 2017-05-13

基金项目: 国家自然科学基金 (21376008); “十二五” 国家科技支撑计划 (2013BAC01B04); 2017 年北京高等学校高水平人才交叉培养“实培计划”大学生科研训练计划深化项目; 2017 年“大学生科学研究与创业行动计划项目”

作者简介: 刘金凤 (1995—), 女, 北京工商大学本科生, 主攻表面活性剂及其在水性油墨中的应用。

通讯作者: 辛秀兰 (1967—), 女, 博士, 北京工商大学教授, 主要研究方向为水性油墨及其助剂。

性基墨胶体稳定性的影响。钱俊等^[13]研究了胺化试剂等助剂对改善水性基墨粘度和 pH 稳定性的影响。Rentzhong M^[14]研究了 PE 膜印刷用水性基墨流变和表面张力对润湿性的影响。水性基墨是一个多相分散体系, 颜料颗粒分散于连接料中, 在该体系中, 存在着颜料颗粒和连接料的相互作用, 颜料颗粒间以及连接料间相互作用等, 助剂加入后应该不是单一影响某一性能。为了探究助剂中某种表面活性剂加入对水性基墨综合性质及流变性影响规律, 文中遵循油墨配方简单化和油墨行业有关助剂加入量一般不超过 1% 的原则, 选取了 4 种单一类型表面活性剂及 2 种复合助剂研究其对水性基墨性质及其印刷适性的影响, 为探讨更广泛范围内水性基墨助剂的添加和应用规律, 发展具有更优良性能的绿色环保型水性基墨积累基础数据。

1 实验

1.1 试剂及仪器

试剂: 成膜乳液, 北京东联化工有限公司, 工业级; 酞菁蓝颜料, 工业级(美利达颜料工业有限公司, PB15:3); 十二烷基硫酸钠(AR, 天津市化学试剂二厂, 阴离子, SDS); 十二烷基苯磺酸钠(AR, 阴离子, LAS); 辛基酚聚氧乙烯醚(AR, 天津市光复精细化工研究所, 非离子, OP-10); 脂肪醇聚氧乙烯醚(AR, 北京市津同乐泰化工产品有限公司, 非离子, AEO-9); HLD-8/KS(Keim-Additec Surface GmbH, 非离子/阴离子); NHS-300(非离子缩合型增稠剂, 亚什兰); 去离子水, 自制。

仪器: Haake Mars Rheometers 流变仪, 美国 Thermo Fisher Scientific; DCAT11 表面/界面张力仪, 德国; OCA20 视频光学接触角测量仪, 德国; UV-2600 紫外-可见仪, 岛津; X-rite-530 分光光度计, 爱色丽(上海)色彩科技有限公司; 高速分散机, 青岛创梦仪器技术服务有限公司; 刮板细度计, 天津永利达实验室设备有限公司; SNB-2 旋转粘度计, 上海方瑞仪器有限公司。

1.2 油墨样品的制备和打样方法

油墨样品制备: 利用自制蓝色色浆(固含量 45%), 细度小于 20 μm , 按照质量分数 17% 色粉、48% 成膜乳液、4% 稀释剂($V_{\text{水}}:V_{\text{乙醇}}=1:1$)、5% 固体树脂、26% 水配方进行混合, 800 r/min 下搅拌 45 min, 放置 24 h 后测量性质, 样品编号为基墨(B)。将质量分数为 1% (基墨) 的 6 种表面活性剂加入到基墨中, 500 r/min 下搅拌 15 min, 静置 24 h 后测试性质, 编号为表面活性剂缩写名称。

采用 KPP 型印刷适性仪(英国 RK 公司)在速度 40 m/s 下进行打样获取样张, 基材为 PET。

1.3 样品性能测定

1.3.1 粘度测定

采用旋转粘度计测定粘度, 实验温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。每次向量筒里装样 25 mL, 保证在转子在液面以下位置进行测量, 待指示数稳定记下粘度值。

1.3.2 表面张力测定

采用吊片法测定样品的表面张力。方法: 将待测油墨倒入玻璃样品池中, 保证样品池中的油墨能够浸没吊片的 1/2, 设定的实验温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 当表面张力数值平稳不变时即可读数。每个样品重复 3 次, 取平均值。

1.3.3 干燥性测试

干燥性测试采用国标法(GB/T 13217.5—2008), 度量未着墨迹的长度, 数值越大表示干燥速率越快。平行进行 3 次, 其测定误差不应大于 3 mm。

1.3.4 UV 可见吸光度及变化率测定

将复配得到的样品用去离子水稀释 5000 倍在紫外可见分光光度仪上测定样品的可见光吸光度。测定的吸收波长设置为 380~800 nm, 并在最大吸收波长处记录其吸光度值, 测 3 次取其平均值。

635 nm 波长吸光值变化率= $(I_{An}-I_{Bn})/I_{Bn}\times 100\%$ 。 I_{An} 为添加表面活性剂助剂的水性基墨在第 n 周的 635 nm 吸光值; I_{Bn} 为空白水性基墨在第 n 周的 635 nm 吸光值。

1.3.5 色密度测定

采用反射密度计测量打样样张的色密度。具体测试方法: 在样条下放一张铜版纸, 先测量无墨层部分塑料薄膜的色密度值, 作为定标, 再测量有墨层部分的色密度值, 此测量值即为油墨的色密度值。

1.3.6 光泽度测量

使用光泽度仪(60 $^{\circ}$)测量打样样张的光泽度。开机后, 按一下自动校准, 利用菜单指导操作, 选择统计模式, 在测量样品测试范围内, 移动仪器, 随机采取 10 个点, 自动计算其平均值和标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 助剂对水性基墨粘度和色密度影响

水性基墨的粘度及 pH 值是决定印刷质量的关键指标, 6 种助剂加入后对水性基墨粘度、pH 值、光泽及色密度影响见表 1。水性基墨粘度和连接料种类、颜料种类及含量及分散性有关, 在固定颜料、连接料种类情况下, 表 1 结果表明, 5 种助剂加入后都降低了基墨粘度, 其中 3 种阴离子型表面活性剂明显降低水性基墨粘度, 2 种非离子降低较少, 说明在所给加

表 1 助剂对水性基墨性质和性能的影响
Tab.1 Impact of surfactant on the properties and performance of water-based ink

助剂样品	粘度/(mPa·s)	pH 值	色密度	光泽度
B	542	7.9	1.45	52
OP-10	486	7.9	1.48	55
AEO-9	390	8.1	1.42	43
NHS-300	1208	7.8	1.41	58
HLD-8/KS	239	8.4	1.42	52
SDS	217	8.0	1.42	53
LAS	233	8.0	1.40	50

入量情况下助剂加入后可以改变油墨的分散性，NHS-300 使水性基墨粘度增大了 1 倍以上，这是因为这种助剂是一种非离子缔合型增稠剂，因此具有明显增大粘度作用。水性基墨的 pH 值主要是由制备过程中加入碱量决定的，理论上表面活性剂对其影响很小。实验结果表明，只有 HLD-8/KS 这种阴/非复合助剂加入后明显提高了 pH 值，可能和这种表面活性剂制备过程中含有一定碱有关，其他几种表面活性剂加入后对水墨的 pH 值影响很小。在色密度方面，6 种助剂加入后只有非离子助剂 OP-10 增大了色密度，其他 5 种助剂则降低了色密度，这个结果和粘度大小及流变性影响有一定关联性，说明粘度过大或过小，都会影响油墨转移性，因此导致色密度变化。在光泽度方面，NHS-300 明显提高了水性基墨光泽度，而 AEO-9 降低了光泽度，光泽度与连接料在薄膜上成膜性有一定关联性，成膜越好，光泽度越高。说明 NHS-300 确实具有缔合作用，提高了水性基墨在薄膜上的成膜性，因而增大了光泽度。

2.2 助剂对水性基墨流变性的影响

流变性对于水性基墨在储存过程中的稳定性和印刷中顺利转移具有重要影响。通过图 1a 可以看出，6 种助剂的加入都增大了初始表观粘度，随着剪切速率增大，表观粘度变小，当剪切速率达到 100 s^{-1} 时，表观粘度接近。其中 5 种助剂的加入使油墨剪切变稀明显，加入 NHS-300 的水性基墨和空白基墨的流变曲线变化趋势完全一样，说明增稠剂加入后只改变油墨粘度但不改变流变特性，有利于油墨存储。阴离子表面活性剂的加入对油墨剪切粘度影响较小，特别是加入 SDS 的油墨，在剪切速率达到 10 s^{-1} 后其粘度和基墨接近，到 50 s^{-1} 后其粘度比基墨粘度还低，因此这种表面活性剂的加入也不能过多，否则导致印刷图案的发散。

2.3 助剂对水性基墨动态表面张力和薄膜上接触角的影响

动态表面张力是水性基墨印刷过程中一个比较重要的指标，只有当水性基墨的初始动态表面张力低

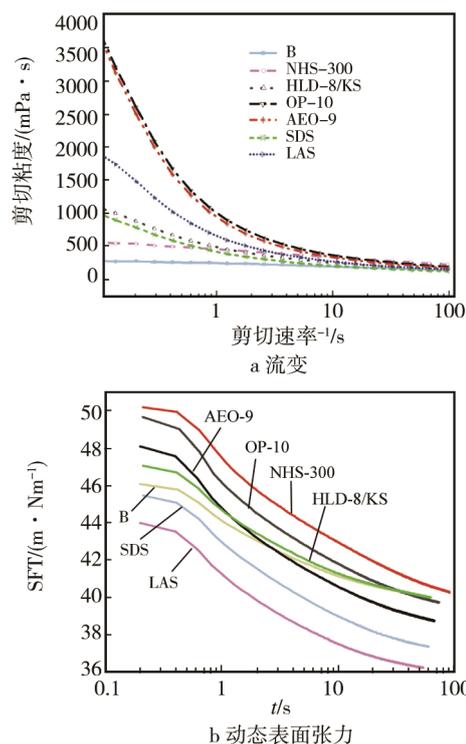


图 1 助剂对水性基墨的影响

Fig.1 Impact of surfactant on the water-based ink

于承印物的表面能时，油墨才能润湿承印物，保证较好的印刷效果。从图 1b 动态表面张力变化曲线可以看出，2 种阴离子表面活性剂加入后油墨初始动态表面张力低于基墨，其他 4 种助剂使水性基墨的初始动态表面张力增大，所以加入阴离子表面活性剂后更有利于水性基墨在低表面能承印物上印刷，这可以从后面打样图看出这个效果。

在水性基墨的使用过程中，润湿性直接影响水性基墨的印刷质量，接触角是表征水性基墨在承印物上润湿性的一个重要参数。接触角大小应该是和动态表面张力及粘度相关联。加入表面活性剂后油墨在 2 种薄膜上的接触角见表 2，均显示增大或不变的结果，这可由动态表面张力和流变粘度数据进行分析。由图 1b 可以看出，NHS-300 和 OP-10 助剂均使水性基墨动态表面张力增大，其他 4 种助剂降低了动态表面张力，但是表 2 实验结果表明，接触角变化和动态表面张力不是一一对应关系，关于二者的关系在文献[15]也给出相同的结论。分析可知，这种变化还要结合剪切粘度的数据解释，加入助剂后，水性基墨的初始剪切粘度均变大，因此导致墨滴在薄膜表面润湿时，其扩散速度降低，接触角变大。所有接触角都没有大于

表 2 表面活性剂助剂对水性基墨在薄膜上接触角的影响
Tab.2 Impact of surfactants on contact angle of water-based ink on film (°)

薄膜	B	NHS-300	OP-10	AEO-9	HLD-8/KS	SDS	LAS
PET 膜	64	76	75	70	74	66	75
BOPP 膜	66	67	74	77	67	75	73

90°,说明实验中所用6种助剂加入对水性基墨在PET和BOPP膜的润湿性影响较小。

2.4 助剂对水性基墨稳定性的影响

水性基墨由于水的表面张力大,粘度小,导致其存储稳定性差,因此研究助剂对其稳定性影响规律具有重要意义。图2a是样品放置4周中每周测635nm吸光强度与基墨比较后的变化率。由图2a可以看出,含有阴离子表面活性剂LAS和SDS的水性基墨吸光强度变化率较大,说明水性基墨的稳定性较好。助剂中NHS-300和2种非离子周吸光强度变化率较小,特别是AEO-9在第4周吸光强度变化率为负值,说明该种表面活性剂的加入降低了水性基墨的稳定性。样品放置4周后可见吸光值见图2b,吸光值最高的是加入LAS和HLD-8/KS,这个结果表明,阴离子型表面活性剂加入后,长链阴离子吸附在颜料表面

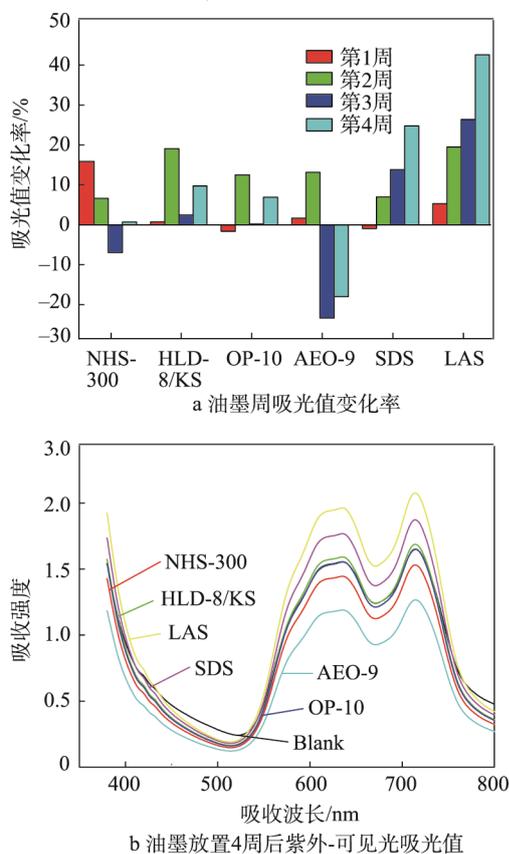


图2 助剂对水性基墨稳定性影响

Fig.2 Impact of surfactants on the stability of water-based ink

上,增大了颜料的空位阻,提高了稳定性。HLD-8/KS对水性基墨的稳定性影响很小,而2种非离子AEO-9和OP-10及增稠剂NHS-300加入后降低了水性基墨的稳定性。

2.5 助剂对水性基墨初干性的影响

水性基墨由于主要以水为溶剂,其干燥性是影响该墨应用的关键。水性基墨的干燥机理是:溶剂水从湿膜的表面挥发,墨膜整体缩小,分散的聚合物颗粒逐渐浓缩,彼此之间的距离缩小,聚合物颗粒开始相互接触,颗粒之间发生凝聚或交联,从而形成干燥墨膜^[8-9]。从图3可以看出,3类表面活性剂对水性基墨的干燥速率影响不同,表面活性剂AEO-9,SDS,HLD-8/KS加入使其干燥性能变好,而NHS-300和LAS表面活性剂的加入则降低了水性基墨的干燥,NHS-300降低干燥速度可能是其过高的粘度增加导致的,这个结果和文献报道一致^[10]。LAS表面活性剂具有较低动态表面张力,粘度增加也不高,但是其干燥速度却最小,这个结果和文献报道有明显出入^[8-9],其原因有待于进一步研究。

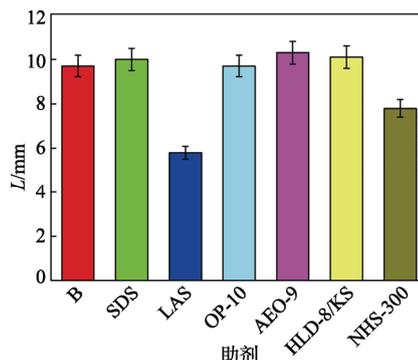


图3 助剂对水性基墨干燥性影响

Fig.3 Impact of surfactants on the dryness of water-based ink

2.6 助剂对水性基墨打样效果的影响

利用KPP打样机在速度10(相当于印刷速度40m/min)下对7个样品进行打样测试见图4,其色密度和光泽值见表1。结果表明,加入2种阴离子表面活性剂的水性基墨其打样效果好,没有出现露白等缺陷,油墨转移性较好。加入NHS300的水性基墨转移性最差,分析是由于粘度增大导致的,为了验证粘度对转移的影响,对加入NHS-300的油墨又用离子水

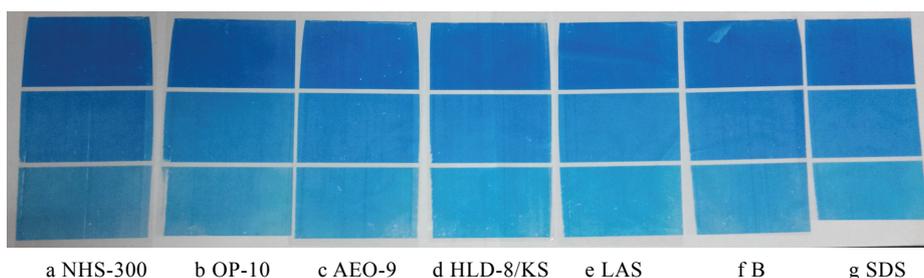


图4 助剂对PET薄膜水性基墨打样效果的影响

Fig.4 Impact of surfactant on proofing effect of PET film water-based ink



图 5 稀释后 NHS-300-水墨打样

Fig.5 Proofing of NHS-300 water-based ink after diluted

进行了稀释, 稀释后打样结果见图 5。结果表明, 加入 NHS-300 助剂的油墨稀释后油墨转移性得到了明显提高, 因此水性基墨粘度是影响其转移性的关键因素。

3 结语

助剂在水性基墨中的用量很少, 但其所发挥的作用很大, 不同的助剂加入到水性基墨后, 对水性基墨的性能影响也不相同。阴离子表面活性助剂能提高水性基墨的稳定性和降低水性基墨的动态表面张力。结合打样效果、色密度、光泽等变化, HLD-8/KS 和 SDS 这 2 种助剂加入后能有效提高水性基墨综合性能。非离子 AEO-9 和阴离子 SDS 可以提高水性基墨的干燥性能。水性基墨加入增稠剂 NHS-300 后, 粘度增大, 但降低了油墨转移性。稀释到一定粘度后可以满足印刷要求。水性基墨加入增稠剂后, 粘度增大, 可以提高油墨存储稳定性, 但降低了油墨转移性。印刷前稀释到一定粘度后可以满足印刷要求, 因此, 在水性基墨制备过程中若要使各方面性能都较优, 则需要对助剂进行综合考虑使用。

参考文献:

- [1] 辛秀兰, 魏亚娜. 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, WEI Ya-na. Advances in Water-based Ink[J]. China Printing and Packaging Study, 2011, 3(3): 1—8
- [2] 周继琼. 凹印水性油墨常见问题及解决办法[J]. 印刷技术, 2015(12): 52—53.
ZHOU Ji-qiong. Frequently Asked Questions and Solutions of Gravure Water-based Ink[J]. Printing Technology, 2015(12): 52—53.
- [3] 辛秀兰. 水性油墨(第 2 版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
XIN Xiu-lan. Water-based Ink (the Second Edition)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [4] 周震, 凌云星, 赵诗华. 油墨研发新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
ZHOU Zhen, LENG Yun-xing, ZHAO Shi-hua. New Technology for Printing Ink R & D[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [5] 黄文涛, 陈广学. 水性丙烯酸树脂及其水性油墨性能研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2013, 5(6): 20—27.
HUANG Wen-tao, CHEN Guang-xue. China Study on Properties of Waterborne Acrylic Resin and Water-based Ink[J]. Printing and Packaging Study, 2013, 5(6): 20—27.
- [6] 顾春雨, 王勇, 邢洁芳, 等. 水性油墨黏度的影响因素及黏度对柔印网点增大的影响[J]. 北京印刷学院学报, 2008, 16(4): 15—17.
GU Chun-yu, WANG Yong, XING Jie-fang, et al. The Influence of Viscosity of Water-based Inks and How the Viscosity Influences the Dot Gain in Flexographic Printing[J]. Beijing Institute of Graphic Communication, 2008, 16(4): 15—17.
- [7] HOWE K S, CLARK E R, BOWEN J, et al. A Novel Water-based Cathode Ink Formulation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 1731—1736.
- [8] MORSY, FATMA A. Adsorption of Various Surfactants in Aqueous Solutions and their Application in Water-based[J]. Ink Maker, 2007, 85(5): 18—23.
- [9] 王丽梅, 邓开发. 助剂对水性塑料凹印油墨干燥速度的影响[J]. 包装工程, 2014, 35(23): 126—129.
WANG Li-mei, DENG Kai-fa. Effect of Auxiliary on Drying Rate of the Water-based Plastic Gravure Inks[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(23): 126—129.
- [10] 张松, 杨西江, 杨洵. 表面活性剂对水性油墨干燥速率的影响[J]. 辽宁化工, 2010, 39(3): 245—247.
ZHANG Song, YANG Xi-jiang, YANG Xun. Effect of Surfactant on Drying Rate of the Water-based Printing Inks[J]. Liaoning Chemical Industry, 2010, 39(3): 245—247.
- [11] 曾渊, 朱先梅, 彭志勤. 表面活性剂对水性油墨干燥性能的影响[J]. 中华纸业, 2015, 36(6): 33—36.
ZENG Yuan, ZHU Xian-mei, PENG Zhi-qin. The Influence of Surfactants on the Drying Properties of Water-based Ink[J]. China Pulp and Paper, 2015, 36(6): 33—36.
- [12] 张学铭, 何北海, 李军荣, 等. pH 值和金属阳离子对水性油墨胶体稳定性的影响[J]. 中国造纸学报, 2007, 22(1): 59—62.
ZHANG Xue-ming, HE Bei-hai, LI Jun-rong, et al. Effect of pH and Metal Cations on the Colloidal Stability of Water-Based Inks[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2007, 22(1): 59—62.
- [13] 钱俊, 刘恒. 胺化试剂对改善水性油墨粘度和 pH 稳定性的影响[J]. 包装工程, 2011, 32(3): 67—70.
QIAN Jun, LIU Heng. Improvement of Viscosity and pH Stability of Water-based Ink by Amine Reagent[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(3): 67—70.
- [14] RENTZHONG M, FOGDEN A. Theology and Surface Tension of Water-based Flexographic Inks and Implications for Wetting of PE-coated Board[J]. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2005, 20(4): 399—409.
- [15] 陈嘉翔. 表面活性剂分子结构和性能对混合办公废纸脱墨效率的影响[J]. 国际造纸, 2005, 24(5): 24—27.
CHEN Jia-xiang. Effect of Molecular Structure and Properties of Surfactant on MOW Deinking Efficiency[J]. Paper World Pulp and Paper, 2005, 24(5): 24—27.