

UV 丝网印刷油墨制备及性能研究

樊淑兰, 李会录, 杨柳, 黄天柱

(西安科技大学, 西安 710054)

摘要: 通过设计不同配方, 制备了 UV 丝网印刷油墨, 研究了预聚物、光引发剂、活性稀释剂、颜料的种类和含量对 UV 绿色油墨的固化时间、附着力、柔韧性和耐溶剂性能的影响。研究表明: 聚酯丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯组成的复合预聚物体系, 使 UV 油墨具有优良的性能; 当预聚物复合体系质量分数为 51%, 其中聚酯丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯的质量比为 4:1, Darocur1173 质量分数为 7%, 绿色颜料为 4%, 活性稀释剂 HDDA 为 33% 时, UV 油墨的综合性能最佳。

关键词: UV 油墨; 预聚物; 光引发剂; 绿色颜料

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)03-0120-05

Preparation and Research of UV-curable Screen Printing Ink

FAN Shu-lan, LI Hui-lu, YANG Liu, HUANG Tian-zhu

(Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: UV screen printing ink was prepared through formula design. The influence of prepolymer, photoinitiator, active diluent, and pigment on curing time, adhesion, flexibility and chemical resistance properties of the green UV-curable ink was studied. The result showed that the composite prepolymer system of polyester acrylate and polyurethane acrylate can give excellent performance to the UV-curable ink; the comprehensive performance of the ink is the best when the mass fraction of the prepolymer system is 51%, in which polyester acrylates and urethane acrylates mass ratio is 4:1, Darocur1173 is 7%, the green pigment is 4%, and the active diluents HDDA is 33%.

Key words: UV ink; prepolymer; photoinitiator; green pigment

紫外光固化油墨(UV 油墨)在环保、高效、节能等方面与传统的溶剂型油墨相比有许多优点,UV 油墨中不含挥发性有机溶剂,油墨黏度不会随着环境条件的改变而发生变化,UV 油墨固化时间短,UV 印刷品有着很好的抗化学药品性能和物理性能,光泽度好^[1],有很多无可比拟的优点。因此,UV 油墨被越来越多的应用在丝网印刷中,并具有很大的市场前景。

笔者通过选择不同种类的预聚物、光引发剂、活性稀释剂和其他助剂,制备了 UV 丝网印刷绿色油墨,探讨预聚物、光引发剂和活性稀释剂的种类及含量对 UV 绿色油墨性能的影响。

1 实验

1.1 原料及设备

原料: 聚氨酯丙烯酸酯(工业级), 聚酯丙烯酸酯

(工业级), 环氧丙烯酸酯(工业级), 二缩三丙二醇二丙烯酸酯即 TPGDA(工业级), 1,6-己二醇二丙烯酸酯即 HDDA(工业级), 长兴化学公司; 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮-1(Darocur1173)、1-羟基酮(Irgacure184)(工业级), 汽巴公司; 酞菁绿(工业级), 上海染料化工公司; 消泡剂 TEGO Airex900; 硅烷偶联剂 KH-560, 广州维立纳公司; 分散剂 BIK。

仪器: UV-300 紫外光固化机, 保定市电子机电设备装置厂; 傅里叶变换红外光谱仪, 北京第二光学仪器厂; 磁力搅拌器, 常州市华普达教学仪器厂; 超声波分散仪 BNX-300, 苏州比能信电气公司。

1.2 样品制备

按一定的比例称取预聚物、活性稀释剂、消泡剂、偶联剂、石蜡和分散剂, 依次放入烧杯中, 搅拌 10 min; 再往烧杯中加入适量绿色颜料, 继续高速搅拌, 使颜料分散均匀。在避光的情况下, 加入光引发剂,

收稿日期: 2012-09-14

作者简介: 樊淑兰(1986-), 女, 陕西宝鸡人, 西安科技大学硕士生, 主攻聚氨酯树脂改性及 UV 封装材料。

搅拌 10 min,得到 UV 丝网印刷油墨样品。

1.3 性能测试和结构表征

1.3.1 固化速度的评价

采用指压法测量表面固化速度,即用手指轻压墨膜,以表面光滑,不粘手表示表面固化完全。采用指掐法测量底层固化速度,即用指甲轻掐墨膜,以无脱落、无露底现象表示底层固化完全。

1.3.2 附着力及耐溶剂性测试^[2]

依照 GB/T 9286—1998 进行 UV 油墨附着力测试。按照 QB 568—1983 对 UV 油墨进行耐溶剂性检测,评定等级见表 1。

表 1 耐溶剂性等级评定标准

Tab.1 Rating table of solvent resistance

级别	刮样变色程度	溶液染色程度
1	严重变色	严重染色
2	明显变色	明显染色
3	稍变色	稍染色
4	基本不变色	基本不染色
5	不变色	无色

1.3.3 结构特征的表征

采用红外光谱 (FTIR) 法进行结构特征表征 (测量范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} ,扫描信号累加 16 次,分辨率 4 cm^{-1})。

2 结果与讨论

UV 油墨主要由预聚物、光引发剂、活性稀释剂及助剂组成。选择合适的预聚物可以降低油墨固化过程中的体积收缩,提高油墨的附着力。活性稀释剂在油墨固化时也有体积收缩现象,选择收缩率小的活性稀释剂可以使附着力提高,同时,活性稀释剂的渗透能力越强,油墨分子和基材表面的作用越强。光引发剂对固化时间起着决定性作用。

2.1 预聚物对 UV 油墨的影响

预聚物是 UV 油墨的主体成分,对油墨的固化速率、墨膜的耐折性、附着力、耐溶剂性等起着很关键的作用。以环氧丙烯酸树脂、聚氨酯丙烯酸树脂、氯化聚氨酯丙烯酸树脂、聚酯丙烯酸树脂为研究对象,通过它们结构和性能的研究,有目的地选择以下几种组分作为 UV 油墨的预聚体。不同 UV 油墨配方中预聚物组分的具体质量分数见表 2。

表 2 UV 油墨配方中预聚物组分的质量分数

Tab.2 Mass fraction of prepolymers in UV ink formula

实验编号	UV-1	UV-2	UV-3	UV-4	UV-5	UV-6
环氧丙烯酸酯	16.70	50	12.50	12.50	-	-
氯化聚氨酯丙烯酸酯	-	-	-	12.50	-	-
聚酯丙烯酸酯	-	-	-	-	46	42
聚氨酯丙烯酸酯	33	-	38	25	11	13

对表 2 中的 6 组 UV 油墨进行耐溶剂性能和附着力测试,结果见表 3。

表 3 含不同预聚物的油墨的耐化学溶剂性能

Tab.3 Solvent resistance of inks with different prepolymers

实验编号	耐水	耐乙醇 (95%)	耐盐酸 (1%)	耐氢氧化钠 (1%)
UV-1	5	5	5	5
UV-2	5	5	5	5
UV-3	5	5	5	5
UV-4	5	5	5	5
UV-5	5	5	5	5
UV-6	5	5	5	5

注:95%,1% 均为质量分数。

UV 油墨具有良好的耐溶剂性,表 3 检测到固化后油墨的耐溶剂性都达到了 5 级,说明以上组分作为 UV 油墨的预聚体,固化后有很好的耐溶剂性。

制备的 6 组 UV 油墨经过固化后,检测油墨的附着力,结果见表 4。

表 4 含不同预聚物的 UV 油墨的附着力

Tab.4 Adhesion of UV inks with different prepolymers

实验编号	UV-1	UV-2	UV-3	UV-4	UV-5	UV-6
附着力等级	2	5	3	1	0	0

环氧丙烯酸树脂的特点是硬度高,耐化学性好,但柔性比较差,抗张强度高,聚氨酯丙烯酸树脂和聚酯丙烯酸树脂的固化速度快,韧性和耐化学性优良^[3]。6 种 UV 油墨中,当预聚物体系仅为环氧丙烯酸树脂时附着力最差,聚氨酯丙烯酸树脂与聚酯丙烯酸树脂组成复合预聚物体系后,固化后的油墨附着力有所提高,用聚酯丙烯酸树脂代替环氧丙烯酸树脂与聚氨酯丙烯酸树脂组成预聚物体系后,油墨的附着力达到最佳。

将油墨印刷在纸板上,固化后将基材 180°对折 2 次,然后放平用手指甲在折痕处快速来回刮几次,看墨膜是否断裂或露白。不同预聚物对 UV 油墨耐折性的影响见表 5。

表 5 预聚物对 UV 油墨耐折性的影响

Tab. 5 Influence of prepolymers on flexibility of UV ink

实验编号	墨膜耐折性
UV-1	对折 2 次后有少量油墨断裂
UV-2	墨膜非常脆,一折就断裂
UV-3	对折两次后有少量油墨断裂
UV-4	对折两次后有微量油墨露白
UV-5	油墨不断裂、不露白
UV-6	油墨不断裂、不露白

从表 5 中可以看出环氧丙烯酸酯的脆性最大。聚氨酯丙烯酸酯比环氧丙烯酸酯的柔韧性较好,而且具有很好的耐溶剂性能和附着力。当聚氨酯丙烯酸酯与环氧丙烯酸酯组成混合预聚物体系后,柔韧性随着聚氨酯丙烯酸酯含量的增大而增大,但仍然没有达到最佳的柔韧性,且附着力也不高。通过多次调配两者的含量比例,都不能达到满意的柔韧性和附着力。5 组和 6 组的数据表明,用聚酯丙烯酸酯代替环氧丙烯酸酯后柔韧性和附着力明显得到了很大的改善,耐化学溶剂性也没有降低,仍然是 5 级。所以,UV 油墨选择的最佳预聚物是聚酯丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯组成的复合体系。

2.2 颜料含量对 UV 油墨的影响

在 UV 油墨中颜料和光引发剂同时竞相吸收紫外光,所以颜料对油墨的影响是不能忽视的。在油墨的基本配方中加入不同含量的绿色颜料,各组实验的固化速率见图 1。

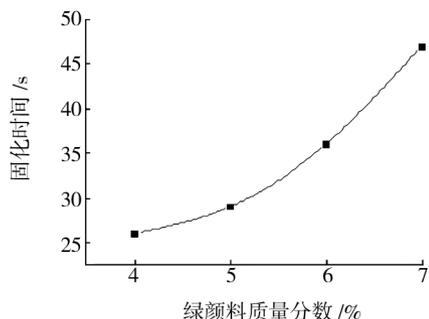


图 1 颜料含量对 UV 油墨固化速率的影响

Fig. 1 Curing rate of UV inks with different pigment content

由图 1 可以看出,在颜料的含量不断增大的过程中,固化时间也在不断的增大。因为颜料和光引发剂

同时在吸收紫外光,在光引发剂含量不变的情况下,颜料含量越大,光引发剂吸收的紫外光就越少,导致引发过程减慢。所以,颜料对固化速率有很大的影响作用。同时,颜料的含量过低时,虽然可以加快固化速率,但会使颜料对基材的覆盖能力变差。

2.3 活性稀释剂含量对 UV 油墨的影响

UV 油墨中的活性稀释剂有两种作用:首先,起到稀释油墨的作用;其次,参与反应成为固化后聚合物的组成部分。HDDA 对固化速率的影响见图 2。

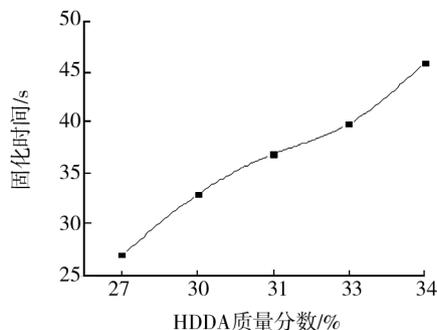


图 2 HDDA 含量对绿色 UV 油墨固化时间的影响

Fig. 2 Influence of HDDA on curing time of green UV ink

由图 2 可以看出,HDDA 的含量越大,油墨的固化速率就越慢,当 HDDA 质量分数为 27% 时,虽然固化速率高,但油墨的黏度太大,影响印刷效果;如果 HDDA 过高就会使固化速率太低,满足不了高速印刷的需求。

在 HDDA 中加入不同量的 TPGDA 组成复合稀释剂体系,对 UV 油墨的固化时间影响见图 3。

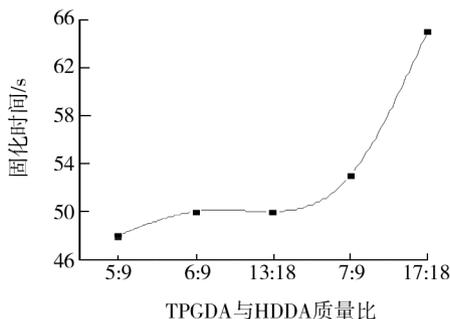


图 3 活性稀释剂质量比对固化速率的影响

Fig. 3 Influence of active diluents mass fraction on curing rate

不同比例的活性单体对附着力也会产生一定影响,UV 油墨固化后的附着力见表 6。

当 TPGDA 与 HDDA 质量比超过 13 : 18 后固化速率明显降低,而且附着力也变差。由 TPGDA 和

表 6 复合活性单体质量比对油墨附着力的影响

Tab.6 Influence of compound active monomers proportion on adhesion of the ink

$m_{\text{MTPGDA}} : m_{\text{MHDDA}}$	5 : 9	6 : 9	13 : 18	7 : 9	17 : 18
附着力等级	2	2	0	1	3

HDDA 组成的混合单体体系中, $m_{\text{TPGDA}} : m_{\text{HDDA}} = 13 : 18$, 活性稀释剂质量分数(总含量)为 31% 时, 为最佳含量, 但是相对于只有 HDDA 作为活性单体的油墨来说, 混合单体体系的固化速率要慢很多。因此, 复合体系与单一组分单体相比, 选择单一的 HDDA 作为油墨的活性单体最优。

2.4 光引发剂对固化速率的影响

对于有色油墨体系来说, 选择合适的光引发剂非常重要。不同的颜料对紫外线的吸收区域和强度是不同的, 大部分颜料在部分 UV 和可见光范围内都存在一定的可透射区, 可称为该颜料的“透过窗口”, 在该窗口, 颜料对 UV 吸收很少, 引发剂可充分吸收 UV 辐射, 所以, 依照颜料的“透过窗口”的位置来选择合适的引发体系是非常重要的。如果光引发剂选择不当, 轻则光固化速度慢, 严重的则根本无法固化。此外, 由于丝网墨层厚度较大, 如果光引发剂选择不合适, 则会出现表层固化而底层不固化的现象, 严重影响油墨的性能。

选择的光引发剂有 3 种, 分别是 Irgacure184, Darocure1173 及 Irgacure184 和 Darocure1173 组成的复合引发体系。添加各种引发剂的 UV 油墨固化时间分别为 26, 23, 25 s。可知, Darocure1173 光引发剂对加入绿色颜料的 UV 油墨的固化时间最短。

以 Darocure1173 作为绿墨的引发剂, 固化后油墨的红外谱图见图 4。

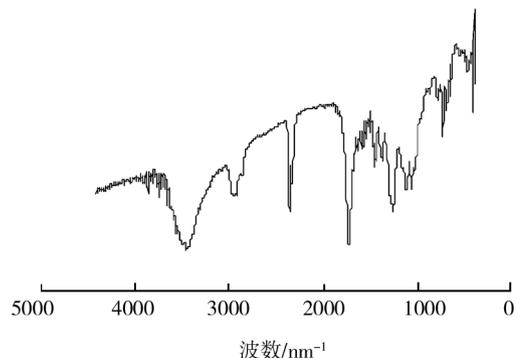


图 4 绿色 UV 油墨固化后的红外谱

Fig. 4 Infrared spectrum of the green UV ink after curing

由红外谱图可以看出, 1700 cm^{-1} 处为 —C—O— 基团的吸收峰, 它与 1200 cm^{-1} 左右的 —C—O— 基团的吸收峰表明, 固化后的聚合物中含有酯基。3000 cm^{-1} 处为脂肪族的伸缩振动。碳碳双键的特征吸收峰在 1600 cm^{-1} 左右, 但在该谱图中不存在 1600 cm^{-1} 处的吸收峰, 因此不存在不饱和双键。该红外谱图与绿色油墨的红外谱图基本一致, 表明了 Darocure1173 可以使绿色油墨完全固化。

不同含量的 Darocure1173 对绿墨会产生不同的影响, 引发剂的用量要适当, 用量过低会使油墨固化速率明显降低或不能完全固化。但过多的引发剂不但使成本增加, 还会对固化速率及固化后材料的物理及化学性能产生负面的影响。通过 5 组实验对 Darocure1173 的引发效果做了对比。不同含量的 Darocure1173 的固化速率见表 7。

表 7 Darocure1173 对 UV 油墨固化速率的影响

Tab.7 Influence of Darocure1173 on curing rate of the UV inks

实验编号	UV-7	UV-8	UV-9	UV-10	UV-11
Darocure1173 质量分数/%	3	5	7	9	10
固化时间/s	25	21	18	13	10
附着力等级	1	1	0	0	1

从表 7 可以得出, Darocure1173 从 3% 增加到 9% 的过程中, 引发速率逐渐增大, 但是当 Darocure1173 超过 9% 时, 引发速率反而降低, 而且附着力也因为引发剂的增多而降低。

3 结论

1) 聚酯丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯组成的复合预聚物体系得到的 UV 油墨的耐折性和附着力最好; Darocure1173 是 UV 油墨最佳的引发体系。

2) 绿色 UV 油墨的配方中各组分的质量分数为: 复合预聚体为 51%, 其中聚酯丙烯酸酯与聚氨酯丙烯酸酯的质量比为 4 : 1, Darocure1173 为 7%, 绿色颜料为 4%, 活性稀释剂 HDDA 为 33%, 助剂为 5%。

参考文献:

- [1] 周广亮. UV 油墨在丝网印刷中的应用[J]. 网印工业, 2012(1):30-32.
ZHOU Guang-liang. Application of UV Curable Ink [J]. Screen Printing Industry, 2012(1):30-32.
- [2] 张文杰, 闫富安, 王建成. 紫外光固化玻璃涂膜附着力的研究[J]. 涂料工业, 2006(12):49-50.
ZHANG Wen-jie, YAN Fu-an, WANG Jian-cheng. Study of Adhesion of UV-curing Coatings on Glass [J]. Coatings Industry, 2006(12):49-50.
- [3] 王德海, 江禄. 紫外光固化材料——理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001:226-227.
WANG De-hai, JIANG Ling. UV Curable Materials—Theory and Application [M]. Beijing: Science Press, 2001:226-227.
- [4] 李会录, 惠卫东, 李东辉. 免打底紫外光固化上光油的研制[J]. 包装工程, 2010, 31(11):70-73.
LI Hui-lu, HUI Wei-dong, LI Dong-hui. Development of the Ultraviolet Cured Lustering Oil without Precoat [J]. Packaging Engineering, 2010, 31(11):70-73.
- [5] 周震, 武兵. 印刷油墨的配方设计与生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003:20-34.
ZHOU Zhen, WU Bing. Design and Production Process of Printing Ink Formula [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:20-34.
- [6] 周震. 印刷油墨[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006:30-32.
ZHOU Zhen. Printing Ink [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:30-32.
- [7] 韩亚东, 宗大超. UV 油墨的现状与发展趋势[J]. 印刷杂志, 2012(1):55-57.
HAN Ya-dong, ZONG Da-chao. Present Satuation and the Development Trend of UV Ink [J]. Printing Field, 2012(1):55-57.
- [8] 黄蓓青, 李智勇. 丝印 UV 油墨光引发剂与颜料的匹配及用量研究[J]. 北京印刷学院学报, 2001, 9(1):11-18.
HUANG Bei-qing, LI Zhi-yong. A Research into the Matching and Dosage of Photoinitiator and Pigment for Screen Printing UV Inks [J]. Journal of Beijing Institute of Printing, 2001, 9(1):11-18.
- [9] 黄蓓青, 王连芝, 金养智. 复合光引发剂对 UV 油墨固化速度影响的研究[J]. 热固性树脂, 2001, 16(6):35-36.
HUANG Bei-qing, WANG Lian-zhi, JIN Yang-zhi. Study on the Effect of Complex Photoinitiator on Curing Rate of UV-curing Ink [J]. Hermoseting Resin, 2001, 16(6):35-36.
- [10] 凌云, 薛生连. 油墨技术手册[K]. 北京: 印刷工业出版社, 2009:190-192.
LING Xing-yun, XUE Sheng-lian. Technical Manual of Ink [K]. Beijing: Printing Industry Press, 2009:190-192.
- [11] 贾彦金. 紫外光固化油墨浅析[J]. 广东印刷, 2008(4):42.
JIA Yan-jin. Analyses of UV Curable Ink [J]. Guangdong Printing, 2008(4):42.
- (上接第 62 页)
- [5] 张家耕, 洪林. 基于 3R 杆组构型的机构运动学分析方法研究[J]. 天津理工大学学报, 2009(5):26-27.
ZHANG Jia-geng, HONG Lin. Research on the Kinematic Analysis Based on 3R Bar-group [J]. Journal of Tianjin University of Technology, 2009(5):26-27.
- [6] 刘一宏, 余跃庆. 3R 欠驱动机械臂轨迹跟踪实验研究[J]. 航空精密制造技术, 2011(6):47-49.
LIU Yi-hong, YU Yao-qing. Experimental Study on the Trajectory Tracking of a 3R Underactuated Manipulator [J]. Aviation Precision Manufacturing Technology, 2011(6):47-49.
- [7] 徐文福, 李立涛, 梁斌, 等. 空间 3R 机器人工作空间分析[J]. 宇航学报, 2007(5):1389-1394.
XU Wen-fu, LI Li-tao, LIANG Bin, et al. Workspace Analysis of Space 3R Robot [J]. Journal of Astronautics, 2007(5):1389-1394.
- [8] 施文瑜, 郭为忠. 3R 平面开链机械手灵活度分析[J]. 上海交通大学学报, 2009(1):143-147.
SHI Wen-yu, GUO Wei-zhong. Analysis of Manipulation Dexterity for 3R-Type Planar Manipulators [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2009(1):143-147.
- [9] GASPARETTO A, ZANOTTO V. A Technique for Time-jerk Optimal Planning of Robot Trajectories [J]. Robotics and Computer-Integrated Manufacturing, 2008, 24:415-426.
- [10] VANDERPLAATS Garret N. Numerical Optimization. VMA Engineering 1767S. 8th Street, Suite M-200 Colorado Springs, CO. (余不详)
- [11] GASPARETTO A, ZANOTTO V. A New Method for Smooth Trajectory Planning of Robot Manipulators. Dipartimento di Ingegneria Elettrica, Gestionale e Meccanica, Universita Degli Studi di Udine, Via Delle Scienze, 208-33100 Udine, Italy. (余不详)
- [12] 张立勋. 机电系统建模与仿真[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2010:57-59.
ZHANG Li-xun. Modeling and Simulation of Mechatronics System [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2010:57-58.