以改性丙烯酸酯乳液为连接料的水性油墨制备

钟泽辉[1,2]，卞 喻[1]，徐 军[2]，孔繁辉[2]
（1. 湖南工业大学，株洲 412007；2. 常德金鹏印务有限公司，常德 415000）

摘要： 采用半连续乳化法制备了双丙酮丙烯酰胺-己二酸二酰肼改性的丙烯酸酯乳液，配以蓝色碱性颜料配制成水性油墨，讨论了交联体系改性对水性油墨各性能的影响。结果表明，随着 DAAM-ADH 的质量分数由 0 增加到 3%，丙烯酸酯乳液固含量增加，粒径变小，水性油墨的黏度增大，稳定性得到了改善，附着牢度增大，耐水性耐酸碱性增强；当 DAAM-ADH 的质量分数继续增加至 5% 时，水性油墨的黏度显著增大，导致物理凝胶。

关键词： 水性丙烯酸酯乳液；水性油墨；交联改性；双丙酮丙烯酰胺
中图分类号： TS802.3　**文献标识码：** A　**文章编号：** 1001-3563(2013)21-0095-05

Preparation of Water-based Ink Based on Modified Acrylate Emulsion

ZHONG Ze-hui[1,2], *BIAN Yu*[1], *XU Jun*[2], *KONG Fan-hui*[2]
(1. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China; 2. Hunan Changde Goldroc Printing Co., Ltd., Changde 415000, China)

Abstract: Water-based ink was prepared by mixing diacetone acrylamide-adipate hydrazide modified acrylate emulsion, which was synthesized by semi-continuous emulsion polymerization with blue alkaline pigment. The effect of crosslinking system modification on performances of the water-based ink was studied. The results showed that when the content of DAAM-ADH increase to 3% from 0%, the solid content of acrylate emulsion increases, the particle size decreases, the viscosity of water-based ink increases, the stability improved, the adhesion increases, the water resistance and acid-alkali resistance became stronger. When the content of DAAM-ADH is up to 5%, the viscosity of water-based ink increase significantly, this results in physical gel.

Key words: waterborne acrylic emulsion; water-based ink; crosslinking modification; diacetone acrylamide

近年来，现代包装印刷业飞速发展，水性油墨因具有不含挥发性有机溶剂、无毒性、不可燃、无异味等环保的优良性能，受到越来越多的关注[1-2]。文中以改性丙烯酸酯乳液为连接料制备水性油墨，经双丙酮丙烯酰胺（DAAM）/己二酸二酰肼（ADH）交联体系改性后的丙烯酸酯乳液，蓝色光泽明显，保持了纯丙烯酸酯乳液颜色浅的优点，同时当乳液的固含量达到 50% 左右时，粒径减小且分布范围变窄，乳液稳定性变好，涂膜具有透明度高、光泽度高、成膜速度快等优良性能。以改性后的丙烯酸酯乳液为连接料制备的水性油墨可室温成膜，干燥时间短，耐水耐酸碱性能好。

1　试验

1.1　原料

试验原料：甲基丙烯酸甲酯（MMA），丙烯酸正丁酯（BA），丙烯酸（AA），分析纯，天津市化学试剂研究所；烷基酚聚氧乙烯醚（OP-10），化学纯，国药集团化学试剂有限公司；十二烷基硫醇（$C_{12}H_{25}SH$），碳酸氢钠（$NaHCO_3$），过硫酸铵（APS），分析纯，西陇化工股份有限公司；双丙酮丙烯酰胺（DAAM），己二酸二酰肼（ADH），化学纯，阿拉丁试剂（上海）有限公司；十二烷基硫酸钠（SDS），化学纯，汕头市西陇化工厂有限公司；酞青蓝色料，广州三维塑胶颜料有限公司；冲

收稿日期： 2012-11-25
基金项目： 湖南省自然科学基金资助项目（12JJ9012）
作者简介： 钟泽辉（1970-），男，湖南株洲人，博士，湖南工业大学教授，主要研究方向为包装印刷新材料。

淡剂,天津市红岩化学试剂厂;TEGO 消泡剂,广州西科贸易有限公司;FC-801 水性油墨流平剂,广州前沿化工有限公司。

1.2 仪器

试验仪器:ZEN3600 纳米粒度仪,英国马尔文公司;DV-Ⅱ+Pro 数显旋转黏度计,美国 Brookfield 有限公司;SXQJ-1 数显搅拌器,W-O 数显恒温水浴锅,郑州长城科工贸有限公司;DZF-1 真空干燥箱,上海亚荣跃进医疗器械厂;SDF400 分散研磨机,常州市腾蛟机械厂;SG-65 三辊研磨机,秦皇岛金佳机械有限公司。

1.3 改性丙烯酸酯乳液的制备

乳液合成采用单体预乳化半连续滴加乳液聚合工艺。在 250 mL 带搅拌器、回流冷凝器、温度计和加料口的四口烧瓶内加入全部的主单体、乳化剂、分子量调节剂、pH 缓冲剂及去离子水,开动搅拌器进行搅拌,预乳化 30 min。留 1/3 的预乳化混合液,水浴加热至 70 ℃时,加入少量引发剂 APS 溶液,保持搅拌。观察,待反应瓶中体系呈微蓝色,保温 1 h。再用恒压滴液漏斗在 3 ~4 h 内缓慢滴加完剩余 2/3 的混合单体,保持水浴温度为 85 ℃,期间数次补加引发剂溶液。再将水浴温度设置到 90 ℃,保温反应 1 ~2 h,补加剩余引发剂溶液。反应完后降温至 50 ℃,氨水调节 pH 值至 8 ~9,过滤出料。将 DAAM-ADH 质量分数为 0 ~5% 的丙烯酸酯乳液分别记为 W_0,W_1,W_2,W_3,W_4,W_5。

1.4 水性油墨配制

将制备好的丙烯酸酯乳液 W_0,W_1,W_2,W_3,W_4,W_5 加入到 240 mL 去离子水/醇(4 份水和 1 份醇)混合液中,搅拌均匀,添加一定量的碱性颜料、消泡剂 10 mL、冲淡剂、稀释剂、pH 值稳定剂、快干剂、润湿分散剂、增稠剂等水性油墨助剂,再加入到高速分散机中高速剪切、乳化、分散进行预分散,再放入砂磨机中砂磨分散,并加入 260 mL 的去离子水/醇混合液,继续搅拌 30 min 后完成。将制得的成品倒入过滤器皿中,抽滤,收取油墨成品,用 W_0,W_1,W_2,W_3,W_4,W_5 丙烯酸酯乳液制备的水性油墨分别记为 A,B,C,D,E,F,使用时继续加水或醇调节至所需的黏度。

1.5 性能测试

1) 水性油墨稳定性检验方法。将 100 g 油墨试样装入测试杯中,通过离心机的加速沉降实验来模拟其贮存稳定性。设置离心机以 3000 r/min 的转速离心沉降 15 min 后,若无沉淀,可认为有 6 个月的贮存稳定期[3]。

2) 黏度测试。采用涂 4#杯黏度计,在室温为(25±2) ℃,相对湿度为(65±5)% 的条件下,应用一定量的油墨试样,从规定直径的孔所流出的时间为该油墨试样的黏度的原理,对油墨试样进行测试。速度越快,黏度越小。

3) 水性油墨初干性。在规定温度、湿度及一定时间内,油墨印迹中的容积以一定速度挥发,墨膜由液态变为固态,即为初干性,以 mm/(30 s)表示[4]。在室温为(25±2) ℃,湿度为(65±5)% 的条件下,取一定量水墨试样滴于刮板 100 μm 处,使其充满沟槽。刮样等待 30 s,从 0 μm 算起,度量未着墨迹的长度,以 mm 表示,记为初干性。

4) 水性油墨附着牢度。用丝棒将水性油墨试样涂覆于 PET 薄膜上,放置 24 h。将胶带粘贴在油墨印刷面,均匀搓揉后迅速剥离,观察剥离后印刷表面的状态[6],印刷膜残留 90% 以上为良好,印刷膜残留 60% ~90% 为合格,印刷膜残留 60% 以下为较差。

5) 水性油墨的耐酸碱性。用刮墨刀将水性油墨试样均匀刮样,常温干燥 24 h。取 10 张定性滤纸完全渗透水和酸性溶液,覆于油墨刮样上,玻璃压住滤纸,加砝码静置 24 h,稍干观测样条变色情况及染渗滤纸张数,滤纸染色张数为 0 评为 5 级;滤纸染色 1 ~3 张为 4 级,滤纸染色 4 ~5 张为 3 级,滤纸染色 6 ~7 张为 2 级,滤纸染色 8 ~9 张为 1 级。

水性油墨的技术指标要求:贮存稳定性(5 ~30 ℃)良好;黏度(涂 4#杯、s/25 ℃)一般控制在 40 ~50 之间较好;初干性(mm)10 ~30;附着牢度良好;耐酸碱、耐水性良好。

2 结果与讨论

2.1 水性油墨稳定性

水墨的稳定性主要与连接料的稳定性,颜料在水性研磨体系中的分散和连接料与水性丙烯酸酯研磨料的相容性等相关[7]。文中主要讨论丙烯酸酯乳液的稳定性,主要由乳胶粒的自身结构形态、粒径大小及表面的离子基团等决定。

实验采用双丙酮丙烯酰胺改性的丙烯酸酯乳液与未改性的丙烯酸酯乳液进行了稳定性比较,并比较它们对制得的水性油墨的影响,结果见表 1。

从表 1 中可以看出,DAAM-ADH-PAE 乳液的机

械稳定性优于 Pure-PAE 的稳定性，这是因为未改性的丙烯酸酯乳液与色浆的相容性较差，而 DAAM-ADH 的交联体系对丙烯酸酯乳液进行改性，在分子结构上产生了内交联，结构更加致密，使乳胶粒之间不容易相互作用，稳定性更好。

表 1　不同含量 DAAM-ADH 对乳液、水性油墨稳定性的影响

Tab.1 Impact of DAAM-ADH content on the stability of emulsion and waterborne ink

乳液/水性油墨编号	乳液稳定性	油墨稳定性
W_0/A	少量沉淀	少量沉淀
W_1/B	较少量沉淀	少量沉淀
W_2/C	无沉淀	无沉淀
W_3/D	无沉淀	无沉淀
W_4/E	无沉淀	无沉淀
W_5/F	无沉淀	无沉淀

2.2　水性油墨黏度

黏度是水性油墨应用中一个很重要的性能指标，影响水性油墨黏度的因素主要有连接料、颜料的颗粒大小含量及在连接料中的分散情况、温度、pH 值及增稠剂用量[8]等。文中从连接料的性质和 pH 值来讨论。

2.2.1　乳液固含量对水性油墨黏度的影响

从表 2 可以看到，该实验制备的丙烯酸酯乳液的固含量达到了 50% 以上，而水性油墨的黏度可以达到 20～35 s，与同类产品相比，实验制得的产品有较好的黏度，特别是用交联剂改性后的丙烯酸酯乳液固含量更高，制得的水性油墨的黏度也更好，性能技术指标已达到或优于实际应用要求。

表 2　不同含量 DAAM-ADH 对乳液固含量、粒径与乳液、水性油墨黏度的影响

Tab.2 Impact of DAAM-ADH content on the solid content, grain diameter of emulsion, and viscosity of emulsion and waterborne ink

乳液/水性油墨编号	固含量/%	粒径/nm	乳液黏度/s	油墨黏度/s
W_0/A	49.5	78.8	13.67	18.36
W_1/B	57.7	106	14.99	22.81
W_2/C	54.9	91.3	15.75	23.72
W_3/D	53.1	68.1	15.90	25.86
W_4/E	58.4	72.6	16.22	31.52
W_5/F	48.2	73.9	19.55	35.88

从图 1 和表 2 可看出，水性油墨的黏度与丙烯酸酯乳液的黏度随交联剂用量的变化具有相似的趋势，当交联剂 DAAM 与 ADH 质量分数在由 0 增加到 3% 的过程中，丙烯酸酯乳液的固含量增大，粒径减小，乳液黏度增大，而水性油墨的黏度也略微增加，随后几乎维持不变。这是因为乳液的固含量较高时，大分子相对无序地分散在水中，粒子彼此之间相隔较近、相互接触面积较大，受到外力剪切作用时阻力较大，乳液的黏度也因此较高。乳液的粒径越小，乳胶粒在水中的分散排列就越相对杂乱，在受外力的剪切作用时阻力就越大，黏度也越高。

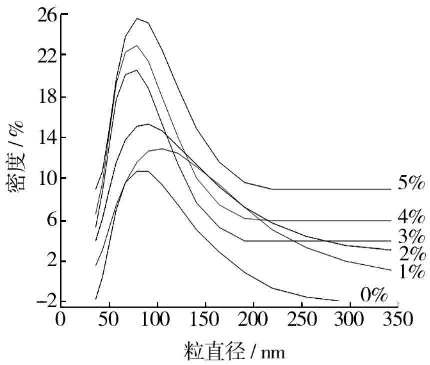

图 1　不同百分比含量的 DAAM 改性丙烯酸酯乳液的粒径分布

Fig.1 Size distribution of different percentages DAAM modified PAE

当交联剂质量分数增大到 5% 时，丙烯酸酯乳液的黏度显著变大，而水性油墨黏度地极度增大导致物理凝胶的形成，这可能是由于大量的交联剂使体系中的粒子相互作用增加所导致的。

2.2.2　水性油墨 pH 值对黏度的影响

取实验所配制的交联剂质量分数为 3% 的 DAAM-ADH-PAE 型水性油墨试样，测水性油墨在不同 pH 值时的黏度，实验温度为(25±2) ℃，结果见表 3。

表 3　不同 pH 值的水性油墨的黏度

Tab.3 Viscosity of the waterborne inks with different pH

pH 值	黏度/s	现象及原因
6.5	32.53	油墨转移不良
7.0	25.16	油墨和乳液产生分层现象
8.0	22.08	油墨变得不稳定
8.5	18.46	流动性良好
9.0	18.06	流动性良好
9.5	16.03	黏度降低，导致干燥速度变慢，耐水性变差

由表 3 可看出，当水性油墨的 pH 值小于 7 时，连接料的水溶解性下降，干燥速度加快，高黏度导致油墨中产生大量凝块，油墨转移不良；当水性油墨的 pH 值在 7.5～9.0 之间时，丙烯酸酯乳液具有良好的分

散性，使水性油墨以良好的流变性和表面张力转移、铺展在承印物上，这是因为随着碱加入量的增加，聚合物的电离度也增大，分子链上的羧基逐渐离解，产生的电荷互相排斥，并作用于分子链，使卷曲的分子链趋向线型，分子间的运动阻力增大，导致乳液的黏度增大；当水性油墨的 pH 值大于 9.0，则黏度降低，干燥速度减慢，水墨耐水性能变差，这是由于乳液的黏度已经达到最大值，加入更多的碱，会形成较多的 NH_4^+，这种抗衡离子影响聚合物分子链的有效离子化，使部分分子链卷曲，分子间的运动阻力减小，溶液的黏度开始下降。

从以上实验结果可知，在印刷过程中调整控制水性油墨的 pH 值是非常重要的。在印前和整个印刷过程中都应控制 pH 值在 7.5 ~ 9.0 的范围内，以确保油墨黏度的稳定性，保证印刷顺利进行及印品的质量达到要求。

2.3 水性油墨初干性

一般实验在保证乳液聚合其他组分不变的前提下，通过调整软硬单体的不同比例观察丙烯酸酯单体对水性油墨初干性的影响[9]。文中考察不同含量 DAAM-ADH 对水性油墨初干性的影响，结果见表 4。

表 4 不同含量 DAAM-ADH 对水性油墨初干性的影响

Tab.4 Impact of DAAM-ADH content on the initial dryness of the waterborne ink

水性油墨编号	A	B	C	D	E	F
初干性/(mm·(30s)$^{-1}$)	10	15	18	21	24	23

从表 4 可以看出，随着交联体系 DAAM-ADH 含量的增加，水性油墨的初干性逐渐增强，这是由于水性油墨干燥成膜时，水分逸出，酮羰基与酰肼基发生失逸性交联，生成腙和水，墨层形成，而 DAAM 引入的酮羰基和 ADH 的酰肼基数目增加，加快了水性油墨的干燥速度。

2.4 水性油墨的附着牢度

以丙烯酸酯乳液作为连接料制得的水性油墨在 PET 薄膜上的附着牢度较差，因乳液分子含有较少的极性基团，难以在塑料薄膜表面形成氢键，仅仅依靠分子间的范德华力粘附于薄膜表面，附着牢度很差[10]。该实验采用 DAAM-ADH 的交联体系先对水性油墨的连接料进行改性，再以 PET 薄膜作为水性油墨的承印物，考察交联改性对丙烯酸酯乳液制备的水性油墨在 PET 上附着牢度的影响，结果见表 5。

从表 5 可以看出，用 DAAM-ADH 交联体系改性

表 5 DAAM-ADH 水性油墨对 PET 薄膜附着牢度的测试结果

Tab.5 Test results of the adhesion of DAAM-ADH waterborne ink on PET film

水性油墨编号	A	B	C	D	E	F
PET 膜	较差	合格	合格	良好	良好	良好

后的丙烯酸酯乳液制备的水性油墨，对 PET 薄膜有较好的附着牢度，这是因为 DAAM 与 ADH 在氨水挥发的酸性环境下，进行缩水聚合，生成的 —N═CH— 基团与 PET 薄膜表面的极性基团形成了氢键，这种有良好粘黏强度的接头在水墨干燥过程中，由油墨壳向基材的表面转移。

2.5 水性油墨耐水耐酸性能

油墨的耐水性是用油墨在纸上刮样，并在干燥后测定的，主要取决于所用颜料和连接料对水的耐抗性及颜料在连接料中的分散性[11]，主要体现在油墨固化后形成的墨膜对水的耐抗性能。由于颜料大都不溶于水，因此具有较好的耐水性。该实验中主要考察 DAAM-ADH 用量对丙烯酸酯乳液吸水率的影响，同时测试水性油墨的耐水性，结果见表 6。

表 6 不同含量 DAAM-ADH 对乳胶膜吸水性、水性油墨耐水性的影响

Tab.6 Impact of DAAM-ADH content on water absorbency of emulsion and water resistance of the waterborne ink

乳液/水性油墨编号	吸水性/%	耐水性/级
W_0/A	32.50	3
W_1/B	14.10	4
W_2/C	12.72	5
W_3/D	8.40	5
W_4/E	7.08	5
W_5/F	5.98	5

从表 6 中可以看出，随着 DAAM-ADH 的增加，乳胶膜的吸水性逐渐下降，因为交联体系含量的增加使丙烯酸酯乳液中的粒子结构更加紧密，防止了水分的渗入，水墨干燥时粒子紧密挤压，形成更加致密的防水墨层。由此可见，以 DDAM-ADH 改性的丙烯酸酯乳液作为连接料的水性油墨具有良好的耐水性能。

耐酸碱性能是指水性油墨干燥成墨层后对酸碱性物质的耐抵抗能力，主要取决于连接料和颜料的耐酸碱性[12]。由于水性油墨所用的颜料为碱性颜料，且水性油墨中含有的铵因电离反应，使水墨呈碱性，所以只考察水性油墨的耐酸性。该实验主要考察 DAAM-ADH 改性对丙烯酸酯乳液水性油墨的耐酸性

的影响,结果见表 7。

表 7　不同含量 DAAM-ADH 含量对水性油墨耐酸碱性的影响

Tab. 7 Impact of DAAM-ADH content on acid-base resistance of the waterborne ink

水性油墨编号	A	B	C	D	E	F
耐酸性/级	1	3	4	5	5	5

从表 7 可以看出,未改性的丙烯酸酯乳液作为连接料制备的水性油墨耐酸碱性能较差,而 DAAM-ADH 改性丙烯酸酯乳液制备的水性油墨耐酸碱性明显增强,且随着 DAAM-ADH 含量的增加,耐酸碱性得到更好地改善。

3　结语

通过改性丙烯酸酯乳液水性油墨的配制和性能测试表明,DAAM-ADH-PAE 乳液制备的水性油墨比 Pure-PAE 的水性油墨具有更好的稳定性和耐水耐酸碱性能,对 PET 薄膜有较好的附着牢度。通过对水墨黏度研究发现,当交联剂 DAAM 与 ADH 的质量分数由 0 增加到 3% 时,水性油墨的黏度有所增加,但含量继续增加,水墨易凝结。为确保油墨黏度的稳定性,应控制水性油墨的 pH 值在 7.5 ~ 9.0 的范围内。交联体系 DAAM-ADH 质量分数的增大,加快了水性油墨的干燥速度,且在 DAAM-ADH 质量分数为 4% 时,初干性最好。

参考文献:

[1] 陈伊凡,吕宏伟. 丙烯酸系水性油墨的制备[J]. 中国印刷与包装研究,2009,1(6):51-54.
CHEN Yi-fan, LYU Hong-wei. Preparation of Acrylic Water-based Ink[J]. China's Packaging and Printing Research, 2009,1(6):51-54.

[2] 唐黎明,张晓龙,金凤友. 室温固化丙烯酸酯乳液涂料的研究[J]. 化学世界,2003,11:580-581.
TANG Li-ming, ZHANG Xiao-long, JIN Feng-you. Study on Acrylate Emulsion Paint Curing at Room Temperature[J]. Chemical World, 2003,11:580-581.

[3] 崔月芝,段洪东,张庆思. 双丙酮丙烯酰胺参与共聚的聚丙烯酸酯乳液的制备及其应用[J]. 应用化学,2001,18(2):131-133.
CUI Yue-zhi, DUAN Hong-dong, ZHANG Qing-si. Preparation and Application of Polyacrylate Emulsion Incorporated with DAAM[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001,18(2):131-133.

[4] 马祥梅,王武生. 室温交联丙烯酸乳液的合成[J]. 中国皮革,2003,32(15):27-30.
MA Xiang-mei, WANG Wu-sheng. Synthesis of Acrylate Emulsion Paint Curing at Room Temperature[J]. China Leather, 2003,32(15):27-30.

[5] 沈玲. 水性油墨用丙烯酸酯乳液连接料的研究[D]. 武汉:湖北大学,2009.
SHEN Ling. Study on Acrylate Emulsion Connection for Water-borne Ink[D]. Wuhan: Hubei University, 2009.

[6] 蔡栋宇,项尚林,刘荣榕,等. 丙烯酸酯对水性聚氨酯及其塑料凹版油墨的性能的影响[J]. 包装工程,2006,27(3):10-13.
CAI Dong-yu, XIANG Shang-lin, LIU Rong-rong, et al. The Impact of Acrylic on the Performance of the Waterborne Polyurethane and Counterpart Plastic Gravure Inks[J]. Packaging Engineering, 2006,27(3):10-13.

[7] 蒋晨. 自交联水性防腐涂料的制备与性能研究[D]. 广州:广东工业大学,2010.
JIANG Chen. Study on Preparation and Properties of Self-crosslink Waterborne Anticorrosive Coatings[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2010.

[8] 罗春辉,瞿金清,陈焕钦. 自交联封闭性乳液的合成性能[J]. 化工学报,2009,60(7):1823-1830.
LUO Chun-hui, QU Jin-qing, CHEN Huan-qin. Synthetic Performance of Self-crosslink Closed Emulsion[J]. CIESC Journal, 2009,60(7):1823-1830.

[9] 王晓明,王经文,李晴,等. 水性丙烯酸酯乳液的合成及性能研究[J]. 化学工程师,2012(3):1-8.
WANG Xiao-ming, WANG Jing-wen, LI Qing, et al. Study on the Synthetic and Performance of Waterborne Acrylic Emulsion[J]. Chemical Engineer, 2012(3):1-8.

[10] 颜梅. 新型水性油墨的研究[D]. 西安:西安理工大学,2010.
YAN Mei. Study on New Water-borne Ink [D]. Xian: Xian University of Technology, 2010.

[11] 蔡栋宇,项尚林,陈贤益,等. 以聚氨酯聚丙烯酸酯乳液为连结料的塑料凹版水性油墨的研制[J]. 包装工程,2005,26(3):22-25.
CAI Dong-yu, XIANG Shang-lin, CHEN Xianvyi, et al. Study on Synthesis of Water-based Gravure Printing for Plastic with Polyurethane-Acrylate Emulsion as Vehicle[J]. Packaging Engineering, 2005,26(3):22-25.

[12] 连坤鹏,朱力勇,刘润林,等. 交联改性苯丙乳液在水性油墨中的应用[J]. 中国胶粘剂,2011,5(20):35-38.
LIAN Kun-peng, ZHU Li-yong, LIU Run-lin, et al. Application of Crosslink Modified Styrene Acrylic Emulsion in Waterborne Ink[J]. China Adhesives, 2011,5(20):35-38.