

水基喷墨打印墨水性能研究

王雪峰 黄毓礼* 孙 芳 周家宇
(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要:文中用适宜的水溶性树脂和分散剂很好的解决了颜料在水性介质中的分散稳定性,且墨水的耐水性、耐碱性、光密度等各项指标均与进口打印墨水相近。当以碳黑为着色剂制备黑色打印墨水时,丙烯酸树脂质量分数为 4%,阴离子型分散剂亚甲基二萘磺酸钠质量分数为 5%,制得的打印墨水各项性能均接近进口墨水。

关键词:水基喷墨打印墨水; 颜料; 分散剂

中图分类号: TQ628.5

目前,市场上销售的水基喷墨打印墨水多为染料型墨水,其耐水、耐光牢度较差,分辨率较低。而颜料型墨水以其良好的耐水性和耐光、耐热耐溶剂稳定性,印字清晰,色彩鲜艳等特点成为目前喷墨打印墨水研究的热点。解决颜料粒子的分散稳定性问题是颜料型喷墨打印墨水制备的难点和关键^[1]。颜料型墨水的制备中,多选择有机颜料作为着色剂,水和醇类作为主要溶剂,辅以各种其它助剂,如分散剂、pH 调节剂、金属螯合剂、抗褪色剂等以满足各项物化性能,打印性能。由于颜料不溶于水或水和醇的混合溶剂,墨水制备中光用分散剂稳定性很差,很难形成均匀稳定的分散体系。本文选用自制的改性丙烯酸树脂和合适的阴离子分散剂很好的解决了颜料型喷墨打印墨水的分散稳定性问题,且墨水的耐水、耐碱性能均有所提高。

1 实验部分

1.1 实验药品

碳黑, N330, 天津海豚碳黑有限公司; 亚甲基二萘磺酸钠、甲基油酰基牛磺酸钠, 化学纯, 江苏飞翔化工有限公司; 十二烷基磺酸钠, 化学纯, 北京化学试剂公司; 十二烷基苯磺酸钠, 市售; 乙二醇、丙三醇、聚乙二醇 400, 分析纯, 北京化工厂; 丙烯酸改性树脂, 实验室自制。

收稿日期: 2003-09-05

第一作者: 男, 1977 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: xf.wang2001@163.com

1.2 实验仪器

多功能调速器/电磁搅拌, D-8401, 天津市华兴科学仪器厂; 离心分离机, LXJ-64-01, 北京医疗仪器修理厂; 红外线快速干燥器, WS70E, 上海市吴淞五金厂; 透射密度计, Macbeth TD-50E, 美国; 厚度计, JDG78002, 桂林光学仪器厂。

1.3 制备方法

1.3.1 丙烯酸改性树脂为连结料的颜料型水性喷墨打印墨水制备^[2-4] 黑色喷墨打印墨水基本组分为: 以碳黑为颜料, 丙烯酸改性树脂为连接料, 采用阴离子分散剂。溶剂有 3 种, 分别为乙二醇、丙三醇、去离子水以及助剂 PEG400。制备喷墨打印墨水步骤如下: 用分析天平精确称量各组分, 装入 25 mL 小烧杯中高速搅拌 1 h, 使其充分分散均匀, 得到初步样品。用 5 μm 的滤网过滤掉粒径较大、分散不稳定的颜料粒子, 然后将墨水样品放入高速离心分离机, 在 2500 r/min 转速下离心沉降 5 min, 取出称质量。将沉淀与剩余墨水分离出来, 称取最后所得墨水质量, 将其放入带有刻度的试管静置; 将沉淀放入烘箱烘干, 3 d 后取出称取质量。

1.3.2 测试样品的制备 将制得的喷墨打印墨水和进口墨水用注射器均匀的喷涂到透明的树脂版上, 自然风干。对制得树脂版进行耐水、耐碱、透射光密度的测定。

1.4 测试方法

1.4.1 喷墨打印墨水稳定性实验 体系不稳定的墨水在静置过程中会发生清液析出现象, 即发生沉降现象, 墨水层高度下降。实验中, 将被测试的墨水倒入具有刻度的量筒内, 测试其析出的液体和下沉的固体物界面的下移情况, 绘制液面下移和放置

时间的关系曲线,作为体系分散稳定性的表征,并与标准样品进行对比。

1.4.2 墨水耐水性、耐碱性的测试^[5] 耐水性实验方法是将制备出来的喷墨打印墨水(包括标准样)均匀涂抹在塑料薄膜上,尽量使不同样品的厚度一致,烘干后在冰水混合物中进行擦拭,记录刚好能将样品擦拭掉的次数,与标准样品进行性能对比。耐碱性测试方法与耐水性测试方法相同,碱液选择质量分数为 3% 的氢氧化钠溶液。

2 结果与讨论

2.1 影响墨水分散稳定性的因素

2.1.1 树脂连结料对油墨分散稳定性的影响 在水基喷墨打印墨水的制备中,主要采用水和醇类(乙二醇和丙三醇、异丙醇等)作为主要溶剂,但是由于高分子有机颜料不溶于这几种溶剂,很难在上述溶剂中分散成均匀稳定体系。为了制得稳定的均匀体系,需在体系中加入相对分子质量较高的水溶性树脂。在实验中选择了几种不同的树脂作为喷墨打印墨水中颜料的连结料。通过表 1 可以看出,选用丙烯酸改性树脂制备出的喷墨打印墨水 30 d 内都没

表 1 不同树脂连结料的喷墨打印墨水静置稳定时间

Table 1 Suspension time of ink-jet inks prepared with different resins

配方	连结料	静置稳定时间/d
1 [#]	丙烯酸改性树脂	> 30
2 [#]	甲基丙烯酸羟乙酯	7
3 [#]	丙烯酸改性树脂 + 甲基丙烯酸羟乙酯	> 20
4 [#]	聚丙烯酸钠	立刻沉降
5 [#]	无	2

有沉降;选用甲基丙烯酸羟乙酯制备的喷墨打印墨水 7 d 后开始沉降;选用丙烯酸改性树脂与甲基丙烯酸羟乙酯的混合树脂制备的墨水 20 d 无沉降;选用聚丙烯酸钠制备的墨水从一开始就产生了沉降,不选用树脂作为连结料的喷墨打印墨水 2 d 后开始沉降。由此可见,水溶性丙烯酸改性树脂对于增进颜料在水性介质中的分散稳定性是十分有效的。对丙烯酸改性树脂进行凝胶色谱(GPC)测定,结果见表 2。表 2 制得的丙烯酸改性树脂相对分子质量较低,且相对分子质量分布很窄。其相对分子质量较低,结构中含有—COOH,树脂具有良好的水溶性;主碳链具有良好的亲油性,因此丙烯酸改性树脂在

墨水中不仅起连接料的作用,而且对颜料有分散作用。

表 2 凝胶色谱测定结果

Table 2 GPC results

M_n	M_w	M_z	M_{z+1}	相对分子质量分布
924	935	948	965	1.011 925

2.1.2 丙烯酸改性树脂用量对油墨分散稳定性的影响 分别取自制的改性丙烯酸树脂 3, 4, 5, 6, 7 g, 用醇水混合溶剂(乙二醇、丙三醇和水分别为 10, 5 和 30 mL)溶解均匀,配制成 5 种不同浓度的改性树脂溶液,用其制备得到 5 种丙烯酸树脂含量不同的喷墨打印墨水,并测定其分散稳定性。由图 1 可以

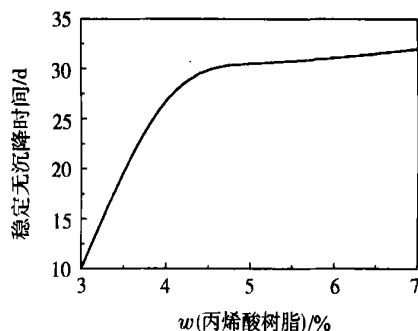


图 1 树脂用量对墨水分散稳定性的影响

Fig. 1 Effect of resin's dosage on the suspension stability of ink-jet ink

看出,当丙烯酸改性树脂的用量低于 4% 时,随着丙烯酸改性树脂用量的增加,打印墨水的分散稳定性提高很快;当丙烯酸改性树脂的用量达到 4% 时,喷墨打印墨水的分散稳定性良好;当用量超过 4% 时,随着丙烯酸改性树脂用量的增加,水基喷墨打印墨水的稳定性没有明显变化。由于丙烯酸改性树脂黏度与水与醇相比要大的多,其用量的增加势必导致墨水的黏度提高,不利于打印墨水的打印性能,所以丙烯酸改性树脂的用量以 4% 为宜。

2.1.3 分散剂对喷墨打印墨水分散稳定性的影响

实验中采用四种阴离子分散剂:十二烷基苯磺酸钠、亚甲基二萘磺酸钠(FCNNO)、十二烷基磺酸钠、甲基油酰基牛磺酸钠,通过静置实验进行分散稳定性对比。

从图 2 可以得出:使用亚甲基二萘磺酸钠(FCNNO)作分散剂制成的油墨的分散稳定性最好。从图 2 中可以看出在 14 d 内一直没有沉降现象出现,实际上根据这个配方在实验中制得的墨水在两个月内都没有产生过沉降;以十二烷基苯磺酸钠作分散

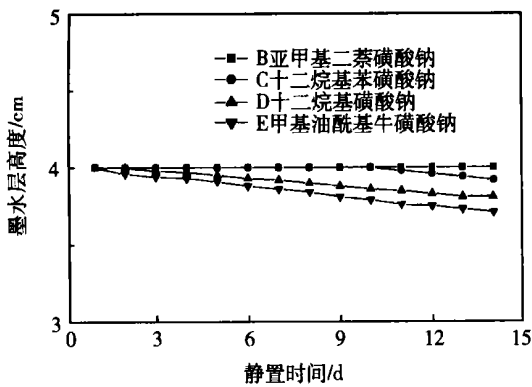
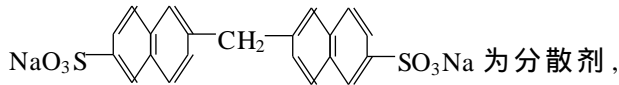


图 2 黑色喷墨打印墨水稳定性实验数据图

Fig. 2 Suspension stability of the black inkjet ink

剂的油墨样品分散稳定性相对要差一点,从第 11 d 开始有轻微的沉降,但比分散剂十二烷基磺酸钠的分散稳定效果要好,甲基油酰基牛磺酸钠的分散稳定效果最差,从第 2 d 就开始产生沉降。此外,同时使用亚甲基二萘磺酸钠和十二烷基苯磺酸钠作分散剂,墨水的分散稳定性没有明显改进,其协同作用效果不明显,原因有待进一步研究。黑色喷墨打印墨水制备中,采用亚甲基二萘磺酸钠(FCNNO)



为分散剂,分散效果比较好,这是由于亚甲基二萘磺酸钠(FCNNO)的分子中含有两个亲油性的萘环,且空间位阻效应较大,可以更好的吸附在亲油性的颜料粒子上;两个亲水性的磺酸钠基团可以更好的与水溶剂结合,从而增强颜料颗粒的分散稳定性。

2.2 喷墨打印墨水的耐水性和耐碱性

将制备的丙烯酸改性树脂含量不同的黑色喷墨打印墨水与市售的进口喷墨打印墨水比较,具体数据见表 3。从表 3 中可以看出,当树脂用量分别为 4%、5% 和 6% 时,黑色喷墨打印墨水的耐水性分别为 4、6、7 次,耐碱性不变,均为 2 次;黑色打印墨水的耐水性能、耐碱性能均与市售的喷墨打印墨水相当。耐水性能随着丙烯酸改性树脂用量的增加而增

表 3 打印墨水的耐水和耐碱性能

Table 3 Water tolerance and alkali tolerance of the inkjet ink

编号	w(丙烯酸树脂)/%	耐水擦拭次数	耐碱擦拭次数
1 *	4	4	2
2 *	5	6	2
3 *	6	7	2
市售	/	3	2

加,当树脂用量从 4% 增加到 6% 时,耐水性能增强明显。

2.3 喷墨打印墨水的接触角

对制备的的喷墨打印墨水进行接触角测定,和市售进口墨水进行对比,数据见表 4。由表 4 中可以看到,当丙烯酸树脂用量分别为 4%、5%、6% 时,制备的打印墨水与水的接触角分别为 21°、22° 和 24°,与市售进口墨水的接触角(20°)接近。当接触角小于 90° 时,墨水表现为亲水性,且接触角越小,亲水性越好。所以本实验中制备的打印墨水和市售进口墨水具有同样良好的亲水性。

表 4 打印墨水的接触角

Table 4 Contact angle of the inkjet ink

编号	w(丙烯酸树脂)/%	与水的接触角/(°)
1 *	4	21
2 *	5	22
3 *	6	24
市售	/	20

2.4 喷墨打印墨水的光密度

对实验中制备的黑色打印墨水、市售的黑色进口打印墨水的光密度进行测定。具体数据如表 5。

表 5 喷墨打印墨水的透光光密度

Table 5 Transmission photo density of the inkjet ink

编号	w(自制丙烯酸树脂)/%	墨水涂膜厚度/ μm	墨水透射光密度
1 *	4	13	1.20
2 *	5	13	1.22
3 *	6	13	1.23
市售	/	13	1.22

从表 5 中可以看出,实验中制备的黑色喷墨打印墨水的光密度与市售进口打印墨水光密度接近,当配方中的丙烯酸改性树脂浓度在 4% 以上的时候,以丙烯酸改性树脂为基料的喷墨打印墨水具有良好的光密度。

3 结 论

(1) 制备的丙烯酸改性树脂 M_n 为 924, 相对分子质量适宜;相对分子质量分布为 1.011 925, 分布范围窄,具有良好的水溶性。用于喷墨打印墨水中,用量 4% 时,很好的解决了颜料分散稳定性问题。

(2) 喷墨打印墨水制备中,选用阴离子型的亚

甲基二萘磺酸钠作为分散剂,有效的改进了墨水的分散稳定性。

(3) 制备的打印墨水在耐水性、耐碱性、光密度方面都达到了同类进口产品的标准。

参 考 文 献

[1] 王 政. 非接触式喷印油墨[J]. 精细与专用化学品, 1996(7) : 21 - 23

[2] Marritt William Alan, Owatari Akio. Aqueous ink jet

compositions comprising a hydrophpic polymer functionalized polyuronic acid dispersant [P]. USA , 6242529. 2001-06-05

[3] Kanon , Kazuo. Aqueous pigment dispersion , water-soluble resin[P]. EP , 0803554A2. 1996-09-06

[4] Lin A-C R, Tom H S. Water fast ink print using aqueous ink jet ink[P]. USA , 6323258. 2001-11-27

[5] 郝洪源,沈家瑞. 聚丙烯酸酯类喷墨油墨的制备和性能[J]. 塑料工业,2001,28(6) :9 - 13

Improvement of the performance of aqueous ink-jet ink

Wang Xue-feng Huang Yu-li Sun Fang Zhou Jia-yu

(College of Materials Science and Engineering , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 ,China)

Abstract : Pigments are usually used as colorant in an aqueous ink-jet ink. It is quite difficult to solve the pigment suspension problem in an aqueous vehicle while pigment is applied. In this paper , a kind of modified polyacrylate resin was used and several dispersants were selected in order to improve the suspension ability of carbon black colorant in the ink. The experiment results show that when the contents of carbon black , modified polyacrylate resin and FCNNO are 8 % , 4 % and 5 % , respectively , the performance of the ink-jet ink is very satisfying and reaches all the standards of the imported one.

Key words : aqueous ink-jet ink ; pigment ; dispersant

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 52 页)

[8] Rychly I, Janigova I. Avrami equation and nonisothermal crystallization of polyethylene investigated by DSC [J].

Thermochim Acta ,1993 ,215 ,211 - 218

[9] 吴唯,钱琦,蒲伟光,等. 纳米 SiO₂ 改性 PP 的结晶结构与特性研究[J]. 中国塑料,2002,16(1) :23 - 27

Kinetics of isothermal crystallization for LLDPE filled with nano-SiO₂

Jiang Sheng-ling Hua You-qing

(College of Materials Science and Engineering , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract : Effect of nano-SiO₂ content and surface-treatment on the isothermal crystallization behavior of LLDPE filled was investigated by DSC method. Results show that the crystallization rate of the system firstly increases and then decreases with increase in nano-SiO₂ content. The reason is that the adsorption of LLDPE chains on the filler surface plays a decisive role on the crystallization behavior when the nano-SiO₂ content is lower , and the nucleation prevails when the nano-SiO₂ content is higher. Simultaneously , compared to the surface-treatment of coupling agents with same nano-SiO₂ content , the co-surface-treatment of coupling agents and dispersing agent results in an increase in the thickness of surface filler adsorption layer and the compatibility between the matrix and filler , which lead to an obvious heterogeneous nucleation of filler and an increase in the crystallization rate of matrix.

Key words : nano-SiO₂ ; linear low density polyethylene ; crystallization behavior ; kinetics ; DSC

(责任编辑 朱晓群)