

光引发剂对UV喷墨油墨固化过程流变行为的影响

倪平秀, 魏先福, 黄蓓青, 张婉

(北京印刷学院 印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京 102600)

摘要: UV喷墨油墨由颜料、预聚物、活性单体、光引发剂及各种助剂组成, 光引发剂是影响UV喷墨油墨固化的关键因素之一。为了研究光引发剂对油墨固化需要的能量及固化速度的影响, 使用TPO、907、ITX 3种引发剂, 运用配方设计原理制备了7种青色油墨, 用紫外光照射使油墨固化, 测试油墨样品在受到紫外光照射时发生固化反应过程中的流变学行为, 通过测试油墨样品的动态弹性率 G' 、损耗弹性率 G'' 等流变学参数随固化程度而变化的规律, 探讨用流变学参数评价UV喷墨油墨固化速度的方法。研究结果表明: 含有907和ITX的引发剂体系出现凝胶的时间短, 固化快, 对实验所制备油墨的引发效果最佳。

关键词: UV喷墨油墨; 光引发剂; 流变行为; 固化速度

中图分类号: TS802.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)01-0028-04

Effect of Photoinitiator on Curing Rheological Behavior of UV-Curable Inkjet Ink

Ni Pingxiu, Wei Xianfu, Huang Beiqing, Zhang Wan

(Lab. of Printing & Packaging Material and Technology- Beijing Area Major Laboratory,
Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: UV-curable inkjet ink is composed of pigment particles, prepolymer, monomers, photoinitiators and various additives. The photoinitiators have important influence on the curing performance of UV-curable inkjet ink. With the aim to study the impact of the photoinitiators on the curing rate and energy of UV-curable inkjet ink, based on the formulation design principle, three photoinitiators such as TPO, TX, 907 were chosen and seven kinds of inks were prepared. The rheological behavior was tested during the curing process when they were irradiated by Ultraviolet. According to the rules that the elastic modulus G' and viscous moduli G'' changing with the curing degree of the ink sample, the method evaluating the curing rate of UV inkjet ink using rheological parameters was studied. The results suggest: the time for the appearing of the gel was shorter using the photoinitiators including 907 and ITX and the ink was cured fast. The photoinitiators including 907 and ITX lead to good curing properties for our prepared ink.

Key words: UV-curable inkjet ink; photoinitiators; rheological behaviors; the rate of curing

0 引言

数字印刷是现代印刷技术的主要发展方向, 喷墨数字印刷以其按需印刷、高速度、高质量、低价格、色彩宽容等优点得以广泛应用。UV喷墨印刷是喷墨印刷

技术与UV固化技术的结合, 既具有喷墨印刷的优点, 又具有优质、高效、环保等特点。作为UV喷墨印刷主要耗材的UV喷墨油墨的研究成为当前热门的研究课题, 其中固化性能的研究是其关键技术研究之一。

UV喷墨油墨的固化性能受颜料、预聚物、单体和

收稿日期: 2010-12-05

基金项目: 北京市教委“人才强教”深化计划基金资助项目(PHR201006126)

作者简介: 倪平秀(1984-), 女, 山东泰安人, 北京印刷学院硕士生, 主要研究方向为印刷材料, E-mail: npx2058@163.com

光引发剂的影响,其中光引发剂的影响较为显著。研究油墨固化性能的方法有指触法、凝胶法、红外分析法、流变参数测试法等,其中流变参数测试法是一种较为新颖的评价UV油墨固化性能的方法。为了研究光引发剂对油墨固化需要的能量及固化速度的影响,使用2-异丙基硫杂蒽酮(2-isopropylthioxan-then-9-one, ITX), 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(2,4,6-trimethyl benzoyl-diphenyl phosphine oxide, TPO), 2-甲基-1-[4-甲硫基苯基]-2-吗啉基-1-丙酮(2-methyl-4-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone, 907)3种引发剂,运用配方设计原理制备了7种青色油墨,探讨使用不同引发剂制备的UV喷墨油墨在固化过程中油墨流变参数的变化规律。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

颜料: 酞青蓝, BLUE4G-K, Ciba公司生产。

预聚物: Viajet100和Viajet400,均为比利时UCB公司生产。

单体: 丙烯酸二乙氧基乙酯[2-(2-ethoxyethoxy)ethyl acrylate, EOEOEA],天津天骄公司生产;新戊二醇二丙烯酸酯(2,2-dimethylpropanediol diacrylate, NPGDA),天津天骄公司生产;二丙二醇二丙烯酸酯(dipropylene glycol diacrylate, DPGDA),天津天骄公司生产;三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(trimethylolpropane triacrylate, TMPTA),天津天骄公司生产。

光引发剂: TPO, 907, ITX。

活性胺: 对二甲氨基苯甲酸异辛酯[2-ethylhexyl 4-(dimethylamino)benzoate, EHA]。

分散剂: 超润湿分散剂(CH-13),上海三正公司生产。

1.2 实验仪器

研磨设备: GJ-2S型高速研磨机,青岛海通达公司生产。流变学性能测试仪: 带有UV固化装置的AR2000ex流变仪,美国TA公司生产。

1.3 样品的制备

按照前期研究的配方配制色浆^[1-2]。将颜料、预聚物、部分单体和分散剂混合搅拌进行预分散15 min,倒入GJ-2S型高速研磨机,加入特定型号的铅珠以2000 r/min的速度研磨,使颜料在连结料中充分润湿并分散,在最佳研磨时间取出较优色浆。运用实验配方设计原理,如表1所示,使用裂解型的TPO, 907和夺氢型的ITX 3种光引发剂,用配制好的色浆制备7种UV喷墨油墨样品。

表1 光引发剂添加的质量比

Table 1 The quality proportion of the blended photoinitiators

样品序号	光引发剂		
	TPO	907	ITX
1	1.00	0	0
2	0	1.00	0
3	0	0	1.00
4	0.50	0.50	0
5	0.50	0	0.50
6	0	0.50	0.50
7	0.33	0.33	0.33

1.4 实验方法

1) 在无紫外光照射条件下,对制备的7种油墨样品实施0.1%~100%的应变扫描,确定油墨样品的线性粘弹区。

2) 用紫外光照射,设定GTP酶活化蛋白(GTPase activating protein, GAP)的值为200 m,预剪切30 s,平衡2 min后,实施动态时间扫描。具体实验条件为:温度25 °C,角频率(ω)6.283 rad/s,紫外光辐射剂量100 mW/cm²,照射时间10 min。测试各油墨样品的储存弹性模量 G' 和损耗弹性模量 G'' 随固化时间的变化曲线。

2 实验结果与讨论

2.1 不同光引发剂固化过程中储存弹性模量的变化

将样品1, 2, 3置于流变仪紫外灯下,在上述测试条件下照射10 min,同时实施动态时间扫描,测得各样品储存弹性模量 G' 与时间 t 的关系,如图1所示。

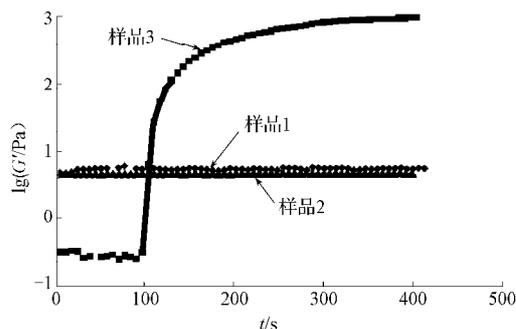
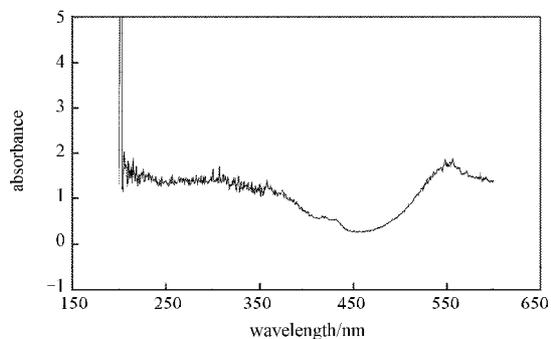


图1 单一引发剂固化过程中储存弹性模量与时间的关系

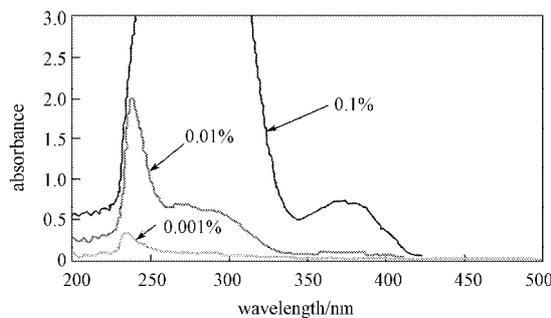
Fig. 1 The evolution of the elastic modulus as a function of UV exposure time for three different photoinitiators

由图1可以看出,当紫外光照射90 s左右,样品3的 G' 上升,说明油墨在受到紫外光100 mW/cm²照射时,在ITX的引发作用下,油墨吸收能量并储存于体系内部,发生内部结构上的交联, G' 的大小体现了交联的密度大小。而样品1, 2的 G' 在照射过程中基本没有变化,说明青色油墨样品中仅以907或TPO作为光

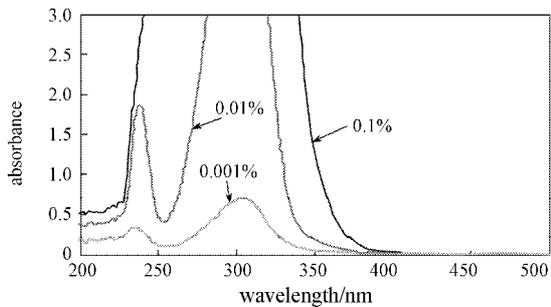
引发剂,在试验用紫外灯下,不能起到引发的作用。单一加入3种引发剂,固化效果有差别,除了与引发剂本身的性质有关外,还与引发剂和颜料的紫外吸收及紫外光源的辐射峰值有关,实验用颜料及3种引发剂的紫外吸收曲线如图2所示。



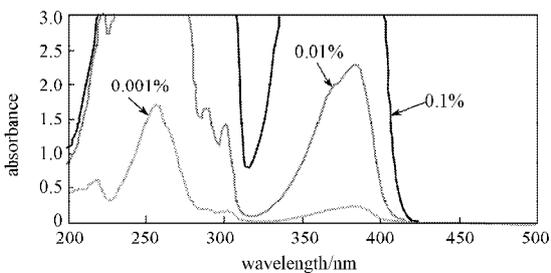
a) 青颜料的紫外吸收曲线图



b) TPO的紫外吸收曲线图



c) 907的紫外吸收曲线图



d) ITX的紫外吸收曲线图

图2 青颜料及3种引发剂的紫外吸收曲线图

Fig. 2 Absorption curve of cyan pigment and three kinds of photoinitiators

从图2a)可以看出,青颜料在紫外光光谱区域(200~400 nm)的透光窗口在230~260 nm和340~360 nm附近。从图2b)可以看出,光引发剂TPO在269,298,379,393 nm等处有吸收峰,但不在青颜料的透光窗口内,又由于自身的引发效率不高,所以固化率比较低。从图2c)可以看出,光引发剂907在235 nm和310 nm处有吸收峰,吸收峰在青颜料的透光窗口内,但本实验所用光源的辐射峰在365 nm左右,与907的吸收峰不匹配,引发效果不好。图2d)中光引发剂ITX在青颜料的透光窗口255 nm处有吸收峰,并且另一个吸收峰与光源的辐射峰接近,因此,其引发油墨固化的效果较好。

2.2 复合光引发剂固化过程中储存弹性模量的变化

同样将样品4,5,6,7置于流变仪紫外灯下,在上述测试条件下照射10 min,同时实施动态时间扫描,测得各样品储存弹性率 G' 与时间 t 的关系,如图3所示。

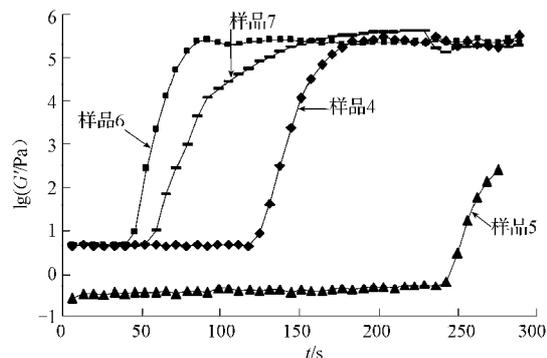


图3 复合引发剂固化过程中储存弹性模量与时间的关系

Fig. 3 The evolution of the elastic modulus as a function of UV exposure time for complex photoinitiators

由图3可知,复合引发剂体系弹性模量 G' 上升需要的紫外光照时间比单引发剂体系需要的紫外光照时间短,且上升的幅度较大,说明复合光引发剂在紫外区的吸收能相互补充,充分吸收光源发出的紫外光,因而引发效果好。其中,样品6即907和ITX复合的体系弹性模量上升需要的光照时间最短,且较早达到相对稳定的平台。根据文献[3]可知,907属于 α -胺烷基苯酮类,属于裂解型引发剂,与ITX配合使用时,会有双重引发活性。ITX为硫杂蒽酮类光引发剂,属于夺氢型光引发剂,取代基为异丙基,是推电子基团,致使衍生物最大吸收波长达420 nm,且消光系数较高。ITX吸收光能后,在激发三线态与活性胺进行电子转移,与907发生作用,形成无引发活性的硫杂蒽酮酚氧自由基和引发活性很高的 α -胺烷基自由基,引发光固化体系聚合交联。此外,ITX吸光后激发至激发三线态,与907发生能量转移,使907由基态跃迁至激

发三线态,间接实现光引发剂 907 光敏化。在双重作用下,其吸光能力进一步加强,使着色体系在光固化时具有很高的光引发活性。在受到紫外光照射时,能较快地引发双键转换。随着时间的延长,油墨体系的凝聚结构越加致密,体系较早达到凝胶化的网状交联结构。从 907 和 ITX 的样品固化过程可以看出 G' 在出现极大值后,有一定的下降,表明体系在快速形成网状交联结构后,体系结构出现了一定的应力松弛。

2.3 固化过程中储存模量、损耗模量的变化

在时间扫描过程中,随着样品固化的进行,出现了样品储存弹性率和损耗弹性率相等的点(即 $G' = G''$),如图 4 所示。

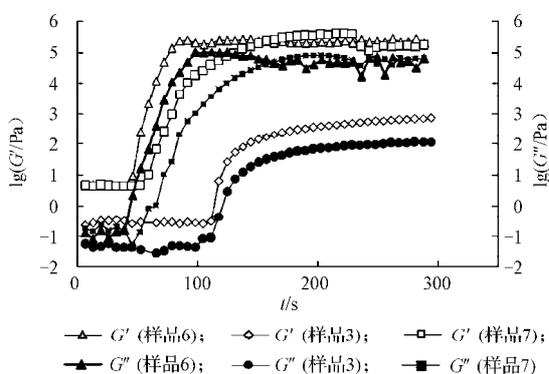


图 4 油墨固化过程中储存模量和损耗模量与时间的关系

Fig. 4 The evolution of elastic and viscous moduli as a function of UV exposure time

根据 Winter 和 Chambon 提出的判断溶胶-凝胶转变的标准及文献[4-6]可知:油墨体系固化过程中,交点可能就是油墨的凝胶点,即 $\tan \delta = 1$ (即 $G' = G''$,假定此点的 $\tan \delta$ 与 ω 无关),这样就意味着体系在此处发生了从黏性到弹性的转变^[7]。而后 $G' > G''$,说明油墨在受到紫外光照射时储存能量的能力超过体系本身消耗内能的能力,随着辐照时间的增加, G' 趋于平台,说明在此条件下应变已不能完全松弛,样品已发生凝胶化,形成了网状交联结构,即油墨样品发生固化。

3 结论

1) 光引发剂的种类对 UV 喷墨油墨的固化速度有较大影响,复合引发剂比单一引发剂的引发效率高。含有 907 和 ITX 的引发剂体系对实验所配制油墨的引发效果最佳。

2) 在油墨固化过程中,油墨样品的储存弹性率和

动态粘性率的上升趋势明显。从曲线变化趋势可以看出油墨的近似凝胶点以及油墨随着辐照时间的增加固化的程度,进而得到用流变学参数来评价油墨固化速度的方法。

参考文献:

- [1] 张婉,黄蓓青,魏先福.单体对UV喷墨油墨体系固化速度的影响[J].包装工程,2007,28(10):45-47.
Zhang Wan, Huang Beiqing, Wei Xianfu. Effect of Monomer on Curing Rate of UV-Curable Inkjet Ink[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(10): 45-47.
- [2] 张婉,魏先福,黄蓓青,等.单体对UV喷墨油墨性能的影响[J].北京印刷学院学报,2007,15(6):4-6.
Zhang Wan, Wei Xianfu, Huang Beiqing, et al. The Effect of Monomer on the Performance of UV-Curable Inkjet Ink[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2007, 15(6): 4-6.
- [3] 陶志,焦杨,魏杰.UV固化喷墨中光引发剂体系的研究[J].影像技术,2007(1):32-34.
Tao Zhi, Jiao Yang, Wei Jie. Study on the Photoinitiator of the UV Inkjet Ink[J]. Imaging Science and Technology, 2007 (1): 32-34.
- [4] Bor-Sen Chiou, Srinivasa R R, Saad A K. Effect of Colloidal Fillers on the Cross-Linking of a UV-Curable Polymer: Gel Point Rheology and the Winter-Chambon Criterion[J]. Macromolecules, 2001, 34 (13): 4526-4533.
- [5] Bor-Sen Chiou, Saad A K. Real-Time FTIR and in Situ Rheological Studies on the UV Curing Kinetics of Thiol-Ene Polymers[J]. Macromolecules, 1997, 30(23): 7322-7328.
- [6] 张伟,樊学忠,陈永铎,等.NEPE推进剂固化交联的流变学研究[J].高等学校化学学报,2009,30(6):1230-1234.
Zhang Wei, Pan Xuezhong, Chen Yongduo, et al. Study on the Rheology of Curing and Cross-Linking of NEPE Propellant [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(6): 1230-1234.
- [7] 史铁军,吴德峰.高分子流变学基础[M].北京:化学工业出版社,2009.
Shi Tiejun, Wu Defeng. The Basis of Polymer Rheology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.

(责任编辑:徐海燕)