

高分子分散剂对 UV 喷墨色浆分散稳定性的影响

张开瑞,张涛,李涛,王潮霞*

(江南大学纺织服装学院生态纺织教育部重点实验室,江苏无锡214122)

摘要:为提高 UV 喷墨色浆的分散稳定性,对比研究了聚酯型和丙烯酸嵌段型高分子分散剂对 UV 喷墨色浆的颜料平均粒径、粒径分布、耐热稳定性及离心稳定性的影响。结果表明,当分散剂质量为颜料质量的 20% 时,UV 喷墨色浆的分散稳定性较好。添加聚酯型分散剂和丙烯酸嵌段型分散剂的 UV 喷墨色浆粒径分别为 207 nm 和 144 nm,颜料粒径分布指数(PDI)分别为 0.312 和 0.200。加热 5 d 后,含聚酯型分散剂和丙烯酸嵌段型分散剂的 UV 喷墨色浆颜料平均粒径分别增加为原来的 1.89 倍和 1.04 倍。2 种 UV 色浆的离心稳定性均在 85% 以上。

关键词:分散性;稳定性;高分子分散剂;色浆;UV 喷墨

中图分类号:TQ630.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0075-04

Effects of polymeric dispersants on dispersion stability of inkjet UV paste

ZHANG Kai-ru, ZHANG Tao, LI Tao, WANG Chao-xia*

(Key Laboratory of Eco-Textile, Ministry of Education, College of Textiles and Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The effects of polyester dispersant and acrylic block copolymer concentrations on pigment particle size, dispersion, thermal stability and centrifugal stability of the inkjet UV pastes are compared in order to improve the dispersion stability of inkjet UV pastes. The results show that the optimum concentrations of the dispersants are both 20% with respect to weight of pigment. Pigment particle and particle size distribution index of inkjet UV paste are 207 nm and 0.312, respectively, using polyester dispersant, while the pigment particle and particle size distribution index of inkjet UV paste are 144 nm and 0.200, respectively, using acrylic block copolymer dispersant. Pigment particles of inkjet UV pastes heated for 5 days are aggregated to 1.89 and 1.04 times of the original ones using polyester dispersant and acrylic block copolymer dispersant, respectively. Centrifugal stabilities of the two inkjet UV pastes are both above 85%.

Key words: dispersion; stability; polymeric dispersant; paste; UV inkjet

UV 喷墨墨水制备的关键在于颜料的分散、分散的稳定性及黏度的控制^[1]。颜料颗粒的大小、分散颗粒的均匀性及稳定性直接关系到印品的性能和质量。UV 喷墨墨水要求黏度低,否则会影响墨滴的形成及喷射。所以,有必要提高 UV 喷墨墨水的分散稳定性^[2]。

国内关于 UV 喷墨色浆分散的报道主要是采用球磨机,用颜料、单体和分散剂制备色浆,然后添加低聚物并加入单体及墨水助剂,所制备的墨水稳定性较差且黏度较高^[3]。王丽等^[4]制备了用于 UV 喷墨的低黏度低聚物,研究低聚物对 UV 墨水黏度的影响,但未探讨颜料的分散性及分散稳定性。国外有文献报道合成了一种水性聚氨酯丙烯酸酯并用于 UV 喷墨墨水,研究了聚乙二醇相对分子质量对聚氨酯丙烯酸酯黏度及对织物牢度的影响,但颜料的

分散性问题并未得到解决^[5]。通过微乳化技术制备的颜料微胶囊分散均匀,但是制备过程复杂且稳定性差^[6]。在相同的剪切力作用下,选择分散性能好的分散剂并确定其用量成为提高 UV 喷墨墨水分散性的关键。

笔者采用丙烯酸嵌段型和聚酯型高分子分散剂,制备了 UV 喷墨色浆,对比研究了分散剂用量对色浆分散性及分散稳定性的影响,为 UV 喷墨色浆的制备提供了依据。

1 实验

1.1 原料

酞菁蓝,工业品,杭州信凯化工有限公司生产;丙烯酸嵌段型分散剂,工业品,巴斯夫中国有限公司生产,其结构如图 1 所示;聚酯型分散剂,工业品,路

收稿日期:2013-08-08

基金项目:国家自然科学基金(21174055);333 高层次人才培养工程(BRA2011184);六大人才高峰高层次人才项目(2012XCL-007)

作者简介:张开瑞(1988-),男,硕士生,主要从事生态染整技术的应用研究;王潮霞(1969-),女,博士,教授,博士生导师,通讯联系人,0510-85912105, wchaoxia@sohu.com。

博润特种化工有限公司生产,其结构如图 2 所示;聚氨酯丙烯酸酯,工业品,江苏三木有限公司生产;乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (EO3-TMPTA)、二缩三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA),工业品,长兴化学工业股份有限公司生产;引发剂 TPO,分析纯,广东冠川贸易发展有限公司生产;乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

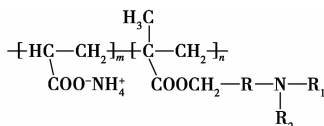


图 1 丙烯酸嵌段型分散剂结构

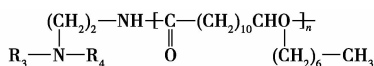


图 2 聚酯型分散剂结构

1.2 UV 喷墨色浆的制备

称量酞菁蓝和聚氨酯丙烯酸酯并按质量比 1:1 进行混合,分散剂质量分数按与颜料的质量比计算,混合后经 SM65 三辊研磨机研磨 20 次得到颜料树脂分散体系。将 EO3-TMPTA 与 TPGDA 按质量比 1:8 复配成混合单体。将颜料树脂分散体、光引发剂 TPO、混合单体按质量比 1:0.5:8.5 进行稀释,室温下采用 T80 basic 型均质机搅拌 1 h,转速为 3 000 r/min,再经 500 nm 孔径的滤纸过滤后,得到 UV 喷墨色浆。

1.3 性能测试

(1) 平均粒径及粒径分布指数 (PDI) 测试:将 UV 喷墨色浆用无水乙醇稀释一定倍数后,装入粒径测定专用皿中,25℃ 下平衡 2 min,采用 Nano-ZS 90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测试其平均粒径及粒径分布指数,所测平均粒径为基于光强度的平均粒径。

(2) 热稳定性测试:将 UV 色浆在 101A-1B 型电热鼓风干燥箱中于 50℃ 下储存 5 d,采用(1)中所述方法测试其粒径,比较粒径随着加热天数的变化情况。

(3) 离心稳定性测试:在转速 3 000 r/min 下,将 UV 喷墨色浆离心 50 min,距 UV 喷墨色浆上层液面 2 mm 处用滴管取 1 滴色浆,按体积分数用无水乙醇稀释 720 倍后,采用 UNIC UV-2100 Spectrophotometer 紫外可见分光光度计测定其在最大吸收波长 618 nm 处的吸光度 A_1 。用同样的方法制备未离心样,在同样的波长下测定吸光度 A_0 ,离心样与未离

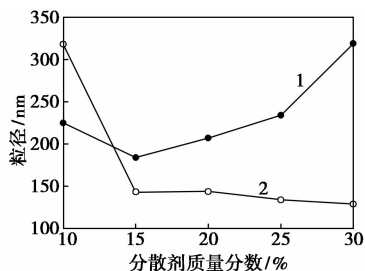
心样的吸光度之比,即为离心稳定性 R :

$$R = (A_1/A_0) \% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 分散剂对 UV 喷墨色浆平均粒径的影响

颜料粒径的大小不仅影响墨水的着色力,而且影响墨水的稳定性、打印性能及印品的质量。当颜料质量分数和研磨次数相同时,颜料平均粒径与分散剂的质量分数有关。由图 3 可知,随着聚酯型分散剂质量分数增加,颜料平均粒径先减小后逐渐增加。质量分数为 15% 时,颜料平均粒径减小到 184 nm,分散剂质量分数继续增加,颜料平均粒径反而逐渐增大。当分散剂质量分数较低时,分散剂不足以在颜料颗粒表面形成完整的吸附层,颜料表面存在裸露部分,分散剂的溶剂化链在颜料表面形成的空间位阻较弱,裸露的颜料表面相互吸引,使分散的颜料发生聚集。当分散剂质量分数增加时,颜料表面逐渐形成完整的吸附层,使颜料之间的空间位阻逐渐增大,所分散的颜料自动聚集的倾向变小,颜料聚集和解聚集达到平衡,颜料平均粒径能够维持较小的状态^[7]。当分散剂的质量分数高于 15% 时,分散剂溶解在分散介质中,使体系的黏度增加,分散介质对颜料的润湿性变差,颜料的解聚集过程受到阻碍,导致颜料的分散效果降低,颜料平均粒径变大,并且游离的分散剂分子会在颜料粒子之间架桥而导致颜料絮凝,从而导致颜料平均粒径变大。



1—聚酯型分散剂;2—丙烯酸嵌段型分散剂

图 3 分散剂质量分数对 UV 喷墨色浆平均粒径的影响

丙烯酸嵌段型分散剂质量分数为 10% 时,颜料平均粒径 > 300 nm;当丙烯酸嵌段型分散剂质量分数 > 15% 时,添加丙烯酸嵌段型分散剂的颜料平均粒径小于相同质量分数下添加聚酯型分散剂的颜料平均粒径。由图 1、图 2 分散剂结构可知,相同分子链长的丙烯酸嵌段型分散剂所含的叔胺锚固基团比聚酯型分散剂多,使丙烯酸嵌段型分散剂可以较好地吸附在颜料表面,易形成完整的吸附层,所产生的

空间位阻较大,使分散的颜料能够稳定的存在,因而制备的UV喷墨色浆颜料平均粒径较小。

2.2 分散剂对UV喷墨色浆粒径均匀性的影响

颜料的粒径分布指数(PDI)反应了颜料粒径的分布,PDI值越小,颜料的粒径分布越窄,如表1所示。由表1可知,聚酯型分散剂质量分数从10%增加到30%时,PDI均 >0.2 ,说明颜料的粒径分布较宽。随着聚酯型分散剂质量分数逐渐增加,颜料的PDI逐渐增大,聚酯型分散剂质量分数在10%~20%之间时,颜料的PDI较小,粒径分布较窄。这是因为颜料表面的分散剂吸附层厚度增加,分散剂产生的空间位阻减小了颜料颗粒的聚集,使研磨细化的颜料能够稳定的存在,故粒径分布较窄。当聚酯型分散剂质量分数继续增加时,分散剂溶剂化链使颜料之间发生桥连作用,故颜料粒径分布变宽。

表1 分散剂用量对UV喷墨色浆粒径均匀性的影响

| 分散剂质量分数/% | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
|------------|------|------|------|------|------|
| PDI 丙烯酸嵌段型 | 0.17 | 0.18 | 0.20 | 0.24 | 0.21 |
| 聚酯型 | 0.21 | 0.24 | 0.31 | 0.36 | 0.55 |

随着丙烯酸嵌段型分散剂质量分数增加,颜料的PDI先增加后降低,丙烯酸嵌段型分散剂质量分数从10%增加到20%时,颜料的PDI均 <0.2 ,颜料的粒径分布较窄。因为丙烯酸嵌段型分散剂在颜料表面逐渐形成足够厚的吸附层,有利于颜料的细化,使颜料能够稳定存在。当分散剂质量分数 $>25%$ 时,颜料的PDI >0.2 ,颜料粒径分布变宽。这是由于分散剂的溶剂化链与光固化低聚物存在分子间作用力,导致过量的分散剂溶剂化链与光固化低聚物缠绕在一起,阻碍了低聚物在单体中的溶解及颜料的分散,从而使颜料粒径分布变宽^[8]。

当分散剂质量分数相同时,添加丙烯酸嵌段型分散剂的UV喷墨色浆PDI比添加聚酯型分散剂的UV喷墨色浆小,颜料粒径分布较窄。这是因为通过可控自由基聚合反应制备的丙烯酸嵌段型分散剂,其锚固基团均匀地分布在溶剂化链上,从而使丙烯酸嵌段型分散剂的分散效果更加均匀。

2.3 分散剂对UV喷墨色浆热稳定性的影响

UV墨水在储存过程中会不可避免地受到环境温度的影响,尤其是温度较高时,颜料颗粒之间的碰撞增加,因而很有可能使颜料发生聚集,从而影响UV墨水的性能。为了研究UV喷墨色浆的耐热稳定性,将UV喷墨色浆在50℃下储存5d,其平均粒径变化如表2所示。

表2 分散剂对UV喷墨色浆热稳定性的影响

| 分散剂 | 加热时间/d | 平均粒径/nm | | | | |
|--------|--------|---------------------|----------|----------|----------|----------|
| | | $X^{\text{①}}=10\%$ | $X=15\%$ | $X=20\%$ | $X=25\%$ | $X=30\%$ |
| 丙烯酸嵌段型 | 0 | 318 | 143 | 144 | 134 | 129 |
| | 1 | 242 | 729 | 483 | 382 | 181 |
| | 2 | 373 | 166 | 138 | 133 | 139 |
| | 3 | 192 | 166 | 139 | 135 | 139 |
| | 4 | 232 | 178 | 146 | 146 | 156 |
| 聚酯型 | 0 | 252 | 184 | 207 | 234 | 319 |
| | 1 | 260 | 250 | 350 | 449 | 346 |
| | 2 | 282 | 307 | 324 | 340 | 599 |
| | 3 | 267 | 263 | 309 | 461 | 354 |
| | 4 | 336 | 375 | 358 | 494 | 256 |
| 5 | 316 | 237 | 392 | 378 | 280 | |

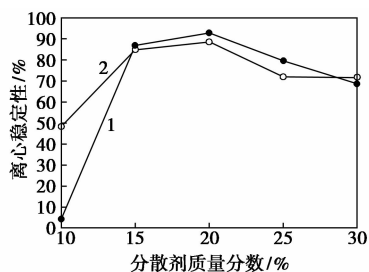
注:①X为分散剂与颜料的质量比。

丙烯酸嵌段型分散剂质量分数从15%增加到30%时,颜料聚集程度先变小后变大。丙烯酸嵌段型分散剂质量分数为15%时,颜料平均粒径增加为原来的1.25倍,当分散剂质量分数较低时,加热使颜料热运动加剧,颜料在裸露的表面作用下发生聚集^[9]。分散剂质量分数增加至20%时,颜料平均粒径发生轻微聚集,平均粒径增加为原来的1.04倍。这是因为分散剂在颜料表面逐渐形成完整的吸附层,阻止了颜料的聚集。在加热过程中,颜料平均粒径均发生增加与减小的反复变化,原因是在制备过程中颜料首先分散在光固化低聚物中,加热可促进包裹在颜料周围的低聚物在单体中溶解,颜料与低聚物分离后平均粒径变小,同时加热加剧了颜料颗粒的热运动,使颜料发生聚集。在溶解和聚集的作用下,颜料平均粒径出现变大和变小现象。

添加聚酯型分散剂的色浆在质量分数 $<30%$ 时,加热5d后颜料平均粒径变大,发生了聚集现象。随加热时间增加,颜料聚集程度先变大后变小,聚酯型分散剂质量分数从10%增加到25%时,颜料平均粒径的聚集倍数从1.25倍增加为1.62倍,颜料发生严重聚集,说明聚酯型分散剂所制备的UV喷墨色浆抗絮凝效果较差^[9]。丙烯酸嵌段型分散剂是采用可控自由基聚合制备的嵌段共聚物,其锚固基团分布均匀且密集,故加热时丙烯酸嵌段型分散剂与颜料发生脱吸附较聚酯型分散剂与颜料发生脱吸附轻,因而添加丙烯酸嵌段型分散剂的UV喷墨色浆热稳定性较好。

2.4 分散剂对 UV 喷墨色浆离心稳定性的影响

离心稳定性是评价 UV 墨水分散稳定性的重要依据,如果 UV 墨水在储存和运输时发生聚沉就会严重影响墨水的使用性能,甚至堵塞喷头,分散剂对 UV 喷墨色浆离心稳定性的影响如图 4 所示。



1—聚酯型分散剂;2—丙烯酸嵌段型分散剂

图 4 分散剂对 UV 喷墨色浆离心稳定性的影响

分散剂质量分数为 10% 时,UV 喷墨色浆的离心稳定性差。根据斯托克斯定律:

$$V_s = 2d^2(\rho - \rho_0)g/9\eta \quad (2)$$

式中, d 为颗粒直径, $\rho - \rho_0$ 为颗粒与流体密度差, g 为重力加速度, η 为流体密度。

由于颜料的平均粒径较大,在离心力的作用下,颜料颗粒的沉降速度较大,所以 UV 喷墨色浆的离心稳定性较差^[9]。分散剂质量分数增加至 20% 时,色浆的离心稳定性均在 85% 以上。说明分散剂在颜料表面形成的吸附层较稳定,分散剂的溶剂化链在颜料表面形成的空间阻力较大,对颜料进行离心时,吸附着分散剂的颜料相互靠近,颜料表面的距离小于 2 倍吸附层厚度情况下,2 个吸附层之间就产生了挤压排斥,使颜料粒子能够稳定地存在^[10]。分散剂质量分数继续增加,UV 喷墨色浆的离心稳定性均下降,由于添加聚酯型分散剂的 UV 喷墨色浆粒径增加较多,根据斯托克斯定律可知其沉降速度变大,而添加丙烯酸嵌段型分散剂的 UV 喷墨色浆粒径变化虽较小,但是黏度降低较多,根据斯托克斯定律可知,其沉降速度也较大,所以 UV 喷墨色浆的离心稳定性均降低^[9]。

3 结论

通过研究聚酯型分散剂及丙烯酸嵌段型分散剂

质量分数对颜料分散稳定性的影响,制备了颜料平均粒径小、分散均匀、稳定性好的 UV 喷墨色浆。分散剂的质量分数为 20% 时,UV 喷墨色浆的分散性较好,且添加丙烯酸嵌段型分散剂所制备的 UV 喷墨色浆比添加聚酯型分散剂的 UV 喷墨色浆的颜料平均粒径小且颜料粒径分布均匀。50℃ 下加热 5 d 后,添加丙烯酸嵌段型分散剂所制备的 UV 喷墨色浆轻微聚集,添加聚酯型分散剂的 UV 喷墨色浆严重聚集。2 种 UV 喷墨色浆的离心稳定性均在 85% 以上。对比 2 种 UV 喷墨色浆的分散稳定性可知,添加丙烯酸嵌段型分散剂的 UV 喷墨色浆分散稳定性较好。

参考文献

- [1] Chang C J, Lin Y H, Tsai H Y. Synthesis and properties of UV-curable hyperbranched polymers for ink-jet printing of color micropatterns on glass[J]. *Thin Solid Film*, 2011, 519: 5243 - 5248.
- [2] Jeremy W, Nigel G. Printing ink: US, 8133936B2[P]. 2012-03-13.
- [3] 韩阳芳. 数码喷墨印花用 UV 固化油墨[D]. 上海: 东华大学硕士学位论文, 2003.
- [4] 王丽, 张育川, 曾宪玉, 等. 喷墨 CTP 版用 UV 墨水用超低黏度聚氨酯丙烯酸酯的合成及性能[J]. *北京化工大学学报*, 2006, 33(2): 59 - 63.
- [5] El-molla M M. Synthesis of polyurethane acrylate oligomers as aqueous UV-curable binder for inks of ink jet in textile printing and pigment dyeing[J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 74(2): 371 - 379.
- [6] Hakeim O A, Fan Q G, Kim Y K. Encapsulation of pigment red 122 into UV-curable resins via a mini-emulsion technique[J]. *Pigment and Resin Technology*, 2010, 399(1): 3 - 8.
- [7] Otahalova L, Kaplanova M, Gunde M K, et al. Optical behavior of copper phthalocyanine preparations for inkjet inks[J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2011, 58(2): 212 - 126.
- [8] Fang K J, Zhou J D, Kai W H, et al. Preparation of cationic pigment dispersion by surface grafting of polystyrene-maleic anhydride with glycidyltriethylammonium chloride[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(3): 1448 - 1453.
- [9] 卜广玖, 王潮霞. 二元醇对分散荧光染料墨水性能的影响[J]. *精细化工*, 2011, 28(5): 505 - 509.
- [10] 李付萱, 李小瑞, 柳宜强, 等. MA/IA/SAS/St 四元共聚物超分子分散剂的制备及性能[J]. *精细化工*, 2008, 25(4): 313 - 317. ■