



纳米颜料喷印墨水的制备及性能研究

刘 佳, 卢秀萍, 韩 永, 吴 蒙
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以纳米颜料(P.R. 颜料红 122)色浆为基础,分别添加 1,2-戊二醇、1,2-丙二醇、二甘醇和乙二醇及多种表面活性剂配制成打印墨水分散体系,研究各种助剂对分散体系粒径、黏度、保湿性和表面张力的影响. 结果表明,助剂的种类和用量对纳米颜料喷印墨水的稳定性及其他性能影响很大. 各种多元醇中,1,2-戊二醇对分散体系粒径和稳定性影响最大,过量使用可导致体系的贮存稳定性显著降低;体系的黏度及保湿性均随 1,2-戊二醇、1,2-丙二醇、二甘醇和乙二醇用量增加而提高;表面活性剂可降低分散体系的表面张力,但改性效率随品种而变. 研究所得纳米颜料喷印墨水可满足实际应用.

关键词: 纳米颜料; 分散体系; 墨水; 性能; 打印效果

中图分类号: TQ628.5 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2009)04-0049-05

Preparation and Investigation on the Properties of Nano Pigment Spraying Print Ink

LIU Jia, LU Xiu-ping, HAN Yong, WU Meng
(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: Spraying print ink dispersion was prepared by adding 1,2-pentanediol, 1,2-propanediol, diethylene glycol and ethylene glycol into nano pigment (P.R. pigment magenta 122) paste. The influence of additives on the pigment particle size, viscosity, moisture retention and surface tension of the dispersion was investigated. The results show that the stability of the nanometer pigment spraying print ink depend strongly on the types and contents of additives. 1,2-pentanediol is most influential to the particle size and stability of the dispersion system, overcommitting of it can significantly decrease the storage stability. The viscosity and moisture retention of the dispersion were increased with the dosage of 1,2-pentadiol, 1,2-propanediol, diethylene glycol and ethylene glycol. Surface tension of the dispersion could be reduced by surfactants. But the efficiency in modification changes with the type of surfactants. Nano pigment spraying print ink made can meet the application requirements.

Keywords: nano pigment; dispersion; ink; properties; printing effect

纳米颜料墨水在长期贮存或使用过程中,由于水分挥发,稳定性变差,颜料颗粒发生沉降,从而造成喷墨打印机的喷头干燥,甚至堵塞. 因此必须在纳米颜料墨水中添加多种助剂以提高墨水贮存和使用稳定性. 助剂的种类和用量不仅对纳米颜料墨水的稳定性有影响,还对墨水的黏度、保湿性以及表面张力有

重要作用^[1-5]. 因此,为了制备体系稳定且满足实际需要的纳米颜料墨水,必须了解各种添加剂的作用机理及其对纳米颜料墨水性能的影响.

本文采用颜料红 P.R122 研磨分散制得纳米颜料色浆,分别以 1,2-戊二醇、1,2-丙二醇、二甘醇和乙二醇以及多种表面活性剂配制成纳米颜料分散体系,

收稿日期: 2008-10-22; 修回日期: 2008-12-27

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(033602311)

作者简介: 刘 佳(1984—),男,湖北天门人,硕士研究生;通信作者: 卢秀萍,教授, xplu@tust.edu.cn.

研究测定了各种助剂对纳米颜料分散体系稳定性、保湿性、黏度和表面张力等性能的影响,以期制备具有实用价值的纳米颜料墨水.并配制成质量分数 5% 的纳米颜料喷印墨水,经打印测试,自制纳米颜料喷印墨水可满足实际的生产要求.

1 实验

1.1 原料

1,2-丙二醇、1,2-戊二醇、乙二醇、二甘醇均为分析纯,市售;表面活性剂 A、B、C、D 均为工业级,合作单位提供;颜料红 P.R122 纳米色浆,自制,质量分数 12%;去离子水.

1.2 纳米颜料分散体系配制

分别称取一定量去离子水、多元醇、表面活性剂、消泡剂;搅拌均匀,加入一定量纳米颜料色浆,用德国 IKA 公司 RW20N 型搅拌机以 700 r/min 搅拌 5 min,得到纳米颜料分散体系,装瓶待测.

1.3 性能测试

1.3.1 粒径

取配制的纳米颜料分散体系 2~3 滴,加蒸馏水 15~20 mL,超声振荡 2 min. 在室温下用 Brookhaven 公司 90 Plus 型激光粒度仪测量每种样品 3 次,记录并取平均值.

1.3.2 黏度

将上述配制的纳米颜料分散体系静置 30 min 后,使用上海方瑞仪器有限公司 NDJ-1 型旋转黏度计 4 号转子,旋转速度 60 r/min,25 °C 下测定分散体系的黏度.

1.3.3 保湿性

恒温恒湿条件下,取一定量纳米颜料分散体系(按配方加入添加剂)置于烧杯中,称初始质量(记为 m_a),在室温条件下静置,自然蒸发至质量不再变化(记为 m_b);然后于 60 °C 烘箱中放置 1 周(记为 m_c),按下式计算保湿率:

$$\text{保湿率} = \frac{m_b - m_c}{m_a} \times 100\%$$

1.3.4 表面张力

取所配的纳米颜料分散体系 5 mL 放入蒸发皿中,在 25 °C 条件下用 HARKE-A 表面张力仪测定每种所配分散体系的表面张力 6 次,记录所测数值并取平均值.

1.3.5 打印测试

在纳米颜料色浆中加入各种打印助剂配制成质量分数 5% 的纳米颜料喷印墨水,经超声波分散

30 min,静置稳定.将配制好的墨水灌注到空墨盒中并在 EPSON C65 打印机上进行打印测试,打印输出采用高质量 CMYK 模式,观察其打印流畅性并进行连续和间歇打印测试.用美国爱色丽公司 X-RITE528 型密度计测试色块的色密度(喷印墨水晶红的色密度标准为 ≥ 1.1);并用宁波舜宇仪器有限公司 SZM-45B2 型连续变倍体视显微镜放大 90 倍观察测试色块线的品质.

2 结果与讨论

2.1 多元醇对纳米颜料分散体系稳定性的影响

纳米颜料分散体系在应用、储存、运输等过程中往往要经历各种温度的变化.因此要求分散体系既要具备常温条件下稳定的能力,还要有耐温度变化的能力.当多元醇在体系中的质量分数为 10% 时,不同多元醇对纳米颜料分散体系耐温度变化能力(粒径变化)的影响如表 1 所示.

表 1 多元醇对纳米颜料分散体系粒径的影响

Tab.1 Influence of polyol to the partical size of nano pigment dispersion system

多元醇	d_1 /nm	d_2 /nm	d_3 /nm
1,2-丙二醇	89.8	92.4	96.1
1,2-戊二醇	86.5	164.2	193.5
乙二醇	91.7	89.8	90.6
二甘醇	88.5	91.8	92.4

注: d_1 为分散体系配制后室温静置 30 min, 颜料粒子的平均粒径; d_2 为分散体系先经 50 °C 加热 24 h, 再经 -20 °C 冷冻 24 h, 重复处理 2 次后颜料粒子的平均粒径; d_3 为分散体系经 60 °C 处理 2 周后颜料粒子的平均粒径.

从表 1 可见,添加不同多元醇的纳米颜料分散体系其粒径随温度变化的情况差异很大.含有 1,2-丙二醇、乙二醇和二甘醇的分散体系耐温度变化的能力和长期储存能力均较好;而当分散体系中 1,2-戊二醇的质量分数为 10% 时,分散体系的有效粒径从最初的 86.5 nm 增至 193.5 nm,表明过量使用 1,2-戊二醇会显著降低体系的储存稳定性.因此,控制 1,2-戊二醇的用量对该颜料分散体系的稳定性至关重要.

图 1 为颜料红 P.R122 的结构式.

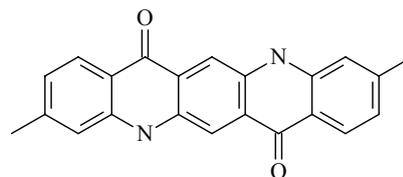


图 1 颜料红 P.R122 的结构式

Fig.1 Structural formula of pigment magenta 122

由图1可见该颜料分子呈棒状形态,与大多数球形颜料分子相比,更难被分散剂或其他物质包覆.因此当体系温度升高时,一方面颜料颗粒布朗运动加剧,原来被多元醇基团束缚的颜料粒子可能发生脱吸而团聚,使体系的粒径增大,稳定性下降;另一方面,分析上述各种多元醇的结构可知,1,2-戊二醇分子中带有较长的憎水柔性烷基链,温度变化可能导致分子链发生缠结作用,分散剂自身缠结团聚导致分散效果降低,体系的颜料粒径增大,稳定性下降.

2.2 多元醇对纳米颜料分散体系黏度的影响

纳米颜料分散体系的黏度不仅影响喷墨打印效果,而且影响墨滴的喷射速度即打印速度.如果黏度过高,墨滴断裂的尾巴拖长呈拉丝状,喷射速度会降低,甚至导致墨滴不能准确滴到打印基材上,影响打印效果;反之,如果黏度太低,墨滴易破碎,而且容易渗入打印基材,降低打印的清晰度^[6].通常分散体系的黏度为1.5~3 mPa·s(20℃)时才能满足正常使用的要求.

图2不同为多元醇用量对纳米颜料分散体系黏度的影响.从图可知,随着多元醇用量的增加,纳米颜料分散体系的黏度不断增加,用量小于10%,均可满足喷印墨水的黏度要求.多元醇提高分散体系黏度的次序为:1,2-戊二醇>1,2-丙二醇>二甘醇>乙二醇.

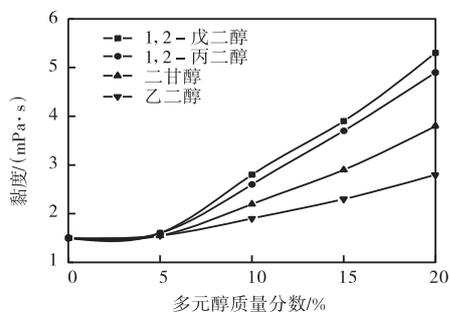


图2 多元醇对纳米颜料分散体系黏度的影响
Fig.2 Influence of polyol to the viscosity of nano pigment dispersion system

随多元醇用量增加,体系内亲水基团数目增加,水合作用增强.颜料粒子表面的离子及反离子增多,电凝滞效应增强,粒子流体动力学体积增加,黏度升高.

1,2-戊二醇分子上带有较长的柔性烷基链,容易发生缠结作用,致使颜料分散体系的黏度最大.1,2-丙二醇分子中-CH₃的存在阻碍了颜料粒子的流动,从而使体系的黏度增加.二甘醇的分子结构为HOCH₂CH₂OCH₂CH₂OH,虽然其相对分子质量较大,

但由于羟基分布在分子两端,且分子中的醚键可与水形成氢键,有利于提高溶解性,对黏度影响较小.乙二醇分子较小,故体系的黏度最小.

因此,可以通过改变多元醇的种类及用量调节墨水黏度,提高打印质量.

2.3 多元醇对纳米颜料分散体系保湿性的影响

图3为多元醇种类及用量对纳米颜料分散体系保湿性的影响.由图可知,在相同的温度和湿度条件下,随着多元醇用量的增加,纳米颜料分散体系的保湿性逐渐提高.各种多元醇的保湿能力依次是:乙二醇>1,2-丙二醇>二甘醇>1,2-戊二醇.

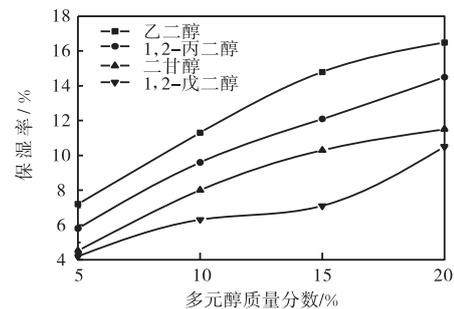


图3 多元醇对纳米颜料分散体系保湿性的影响
Fig.3 Influence of polyol to the moisture retention of nano pigment dispersion system

多元醇含有大量的羟基,能以氢键与水结合,对水有很强的亲和力,因而水挥发受到抑制.比较上述各多元醇可知,当分散体系中加入量相同时,乙二醇的相对分子质量最小,可提供的羟基及与水结合的氢键最多,保湿性最好,其次是1,2-丙二醇.1,2-戊二醇分子中较长的烷基链具有明显的憎水作用,使其保湿性变差.

2.4 表面活性剂对纳米颜料分散体系表面张力的影响

纳米颜料分散体系的表面张力是影响打印效果的关键因素.表面张力如果过大,墨水不易形成细小的微滴,并有可能出现较长的断裂长度,或断裂时产生“拖尾巴”状微滴,从而直接影响打印图像的质量.此外,过大的表面张力使喷嘴表面不易被润湿,油墨容易在喷嘴周围集结,从而影响墨水微细液滴的线性运行和液滴对承印物的润湿、渗透及墨水的干燥性能.一般要求喷墨墨水的表面张力必须低于承印物的表面自由能^[7],通常最佳表面张力为25~35 mN/m.实验选用4种表面活性剂,研究其对水性纳米颜料分散体系表面张力的影响.20℃时,表面活性剂及其用量与水性纳米颜料分散体系表面张力之间关系如图4所示.

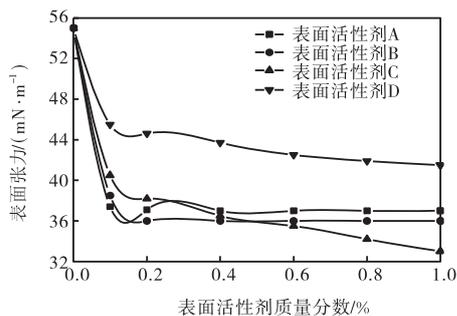


图4 表面活性剂及用量对纳米颜料分散体系表面张力的影响

Fig.4 Influence of surfactants with the dosage to the surface tension of nano pigment dispersion system

图4表明,加入表面活性剂均会显著降低纳米颜料分散体系的表面张力.表面活性剂A、B、C的分散体系可满足喷墨墨水的基本要求,而表面活性剂D则不能.研究所选的4种表面活性剂均为含有聚氧乙烯结构的非离子型表面活性剂,疏水碳链长度相同.HLB值分别为4.0、8.0、13.0、17.0,即其羟乙基化程度依次增大,在水中的溶解度也依次增加.一定范围内分子中含亲水基聚氧乙烯结构的EO数越多,则亲水性越强,表面活性剂分子与油性物质之间的相互作用越弱,使气-液界面张力降低的能力减小,从而使得降低表面张力的效率降低.如表面活性剂D含有较多的亲水基团,但其对于降低分散体系表面张力的效果则最差.因此在选择表面活性剂时必须综合考虑各种因素的影响.

由于表面活性剂A和B在水中的溶解度分别为0.10%和0.15%,研究表明,当用量达到0.20%时,体系达饱和,表面张力趋于恒定.随用量继续增加,体系的表面张力不再变化.

表面活性剂C可较好地溶解在水中,随其用量增加,体系的表面张力不断减小,因此可根据实际需要确定其用量以获得最佳打印效果.

2.5 墨水的打印测试实验

将所配制的纳米颜料墨水进行实际打印测试其打印的流畅性能、清晰性;墨水在纸张上的打印效果、干燥性能;墨水间歇和连续的打印性能;实际打印出的色彩密度和色彩偏差等,以确定最佳配方^[8].

将所配制墨水的表面张力控制在29~35 mN/m内,打印未出现断线现象,表明所配制的墨水具有优良的打印流畅性能.若表面张力超过此范围,则出现断线情况,且随表面张力增大,打印断线数越来越多.并且按有关测试要求,连续打印同样图像5张,其图像在色彩和色泽上没有发生明显变化,表明所制

备的颜料墨水具有良好的色彩稳定性.

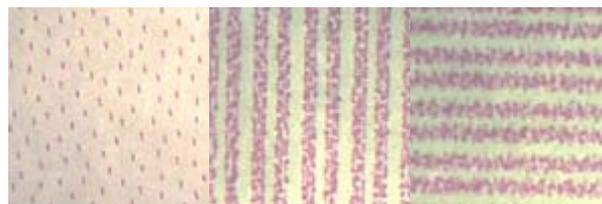
在首次打印后正常复位的情况下,将墨盒置于喷墨打印机上,不工作停放7d再进行二次打印,发现其打印图像与首次打印图像的色彩相同,且无喷嘴堵塞现象,说明墨水的打印畅通性好.

打印过后,立即用脱脂棉擦拭印迹,未发现墨迹带出,说明墨水可快速干燥.喷印墨水的色密度标准为 ≥ 1.1 ,本研究所配制墨水的色密度值为1.25,满足实际需要.

图5为自制纳米颜料喷印墨水和原装进口墨水点、线的打印质量倍的显微镜照片,从图可见,两种喷印墨水的打印质量与原装墨水基本相同,表明自制纳米喷印墨水具有良好的质量和性能.



(a) 自制纳米颜料喷印墨水



(b) 原装进口喷印墨水

图5 点、线的打印质量的显微镜照片

Fig.5 Microphotographs of print quality of dot and line

3 结论

在纳米颜料分散体系中添加多元醇,对其稳定性、黏度和保湿性等性能有十分重要的影响;表面活性剂的加入对降低体系的表面张力至关重要.

(1) 1,2-丙二醇、二甘醇和乙二醇与颜料红PR122具有良好的分散作用,颜料粒径随温度变化较小;1,2-戊二醇的加入则会降低体系的温度稳定性.

(2) 随多元醇用量增大,水性纳米颜料分散体系的黏度和保湿性均有所增大.1,2-戊二醇对体系的黏度影响最大,乙二醇的保湿效果最好.

(3) 在该分散体系中加入少量的表面活性剂A和B就能显著降低分散体系的表面张力,但当用量达0.2%时,体系表面张力趋于恒定.表面活性剂D的效果最差,不能满足喷墨墨水的要求.随表面活性剂

C 的用量增加,体系的表面张力不断下降,可调节用量,使体系的表面张力控制在 25 ~ 35 mN/m 的范围内,以获得最佳打印效果。

(4) 打印测试表明,自制墨水与原装墨水质量相近,可满足实际生产需要。

参考文献:

- [1] 朱慧心. 分散染料在喷墨墨水中的应用[J]. 染料与染色,2003,4(2):114-117.
- [2] Morimoto Hitoshi. Ink-jet printing ink and an ink-jet recording method:US,057631[P]. 2005-03-17.
- [3] Maekawa Shunji. Inkjet recording ink for sublimation

transcription and dyeing method:JP,107647[P]. 2004-04-08.

- [4] Ishibashi Daisuke. Ink for ink-jet printing and ink-jet recording method:JP,315733[P]. 2004-11-11.
- [5] Morimoto Hitoshi. Ink-jet textile printing method: EP, 1652895[P]. 2006-05-03.
- [6] 张登陆,付少海,房宽峻,等. 多元醇对分散染料喷印墨水性能的影响[J]. 印染,2007,5(11):4-6.
- [7] 张俊,李忠平,董川. 表面活性剂在墨水制造中的应用[J]. 日用化学工业,2004,34(6):381-383.
- [8] 李萌. 水性染料型喷印墨水及其配方参数的研究[D]. 西安:西安理工大学,2007.

(上接第 48 页)

参考文献:

- [1] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社,2001:259-266.
- [2] 林安,程学群,张三平,等. 纳米二氧化钛表面化学改性及在涂料中的应用[J]. 材料保护,2002,35(11):6-7.
- [3] Jing H,Zehua L,An Y. Photocatalytic degradation of toluene by nano TiO₂/β-CD coated paper[C]// Proceeding the Second International Papermaking & Environment Conference. Beijing:China Light Industry Press, 2008:969-972.
- [4] Fujishima A,Hashimoto K,Watanabe T. TiO₂ Photocatalysis-Fundamentals and Applications[M]. Tokyo:Bkc Inc,1999.
- [5] Formenti M, Juillet F,Meriaudeau P,et al. Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins[J]. Journal of Chemical Technology,1971,4:680-686.
- [6] Zeman P,Takabayashi S. Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO₂ films sputtered on unheated substrate[J]. Surface and Coatings Technology,2002,153(1):93-99.

- [7] 彭银,陈家伟,吕同杰,等. 纳米 ZnO 的制备及其对甲基红的光催化降解[J]. 科技资讯,2008(22):10-11.
- [8] 余新武,陶惠娟,方涛. 纳米 TiO₂-MoO₃ 的制备及对甲基红的催化降解[J]. 功能材料,2005,36(7):1053-1055.
- [9] 李志军,王红英. 纳米二氧化钛的制备方法[J]. 山西化工,2006,26(2):47-49.
- [10] 解宪英. 纳米级二氧化钛的制备及其应用进展[J]. 上海化工,2001,26(3):37-38.
- [11] 郭文华,张军剑,李钢. 溶胶-凝胶法及其制备纳米 TiO₂ 粉体的原理和研究进展[J]. 中国陶瓷工业,2006,13(5):26-29.
- [12] 赵琳,邱家稳,何延春,等. 锐钛矿型二氧化钛薄膜制备及其光催化性能研究[J]. 真空与低温,2005,11(2):78-82.
- [13] Hoffmann M R,Martin S T,Choi W,et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews,1995,95(1):69-96.
- [14] 叶钊,邱挺,潘海波. TiO₂ 光催化剂的超临界 CO₂ 萃取法制备及其降解甲基橙的活性[J]. 环境化学,2003,22(6):578-581.