

文章编号:1673-9981(2011)04-0291-05

低碳醇对中性墨水性能的影响*

饶建顺¹, 郑成^{1,2}, 王正平¹

1. 广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006; 2. 广州科技贸易职业学院, 广东 广州 511422

摘要:以中性墨水为研究对象,在基础配方相同的条件下,研究了乙二醇、丙二醇、二甘醇和甘油四种低碳醇的添加量对中性墨水性能的影响.实验结果表明,添加低碳醇质量分数在4%~21%范围内,对中性墨水表观粘度、触变值和稳定性的影响不明显;在书写间歇时间和润滑性方面,添加甘油的中性墨水明显优于添加其它三种醇的中性墨水.

关键词:中性墨水;表观粘度;触变值;间歇书写时间;出墨量

中图分类号:TS951.23

文献标识码:A

中粘度凝胶状水性颜料型墨水简称中性墨水^[1].中性墨水是通过书写带动球珠转动使粘度降低,而在非书写状态即静止状态时回到原高粘度的墨水^[2].中性墨水圆珠笔因书写流畅、润滑、字迹鲜艳、快干、不渗纸、脱帽时间长、化学性质稳定等特点,自问世以来便受到消费者的青睐.目前,中性墨水圆珠笔已取代水性、油性圆珠笔,成为圆珠笔的主流.全球5支笔中有4支产于中国,但高端墨水主要依赖进口,这阻碍了我国从制笔大国向制笔强国迈进的步伐.

本研究以中性墨水为研究对象,通过对低碳醇筛选,重点考察了乙二醇、丙二醇、二甘醇、甘油四种低碳醇对中性墨水的表观粘度和触变值等性能的影响,为高端中性墨水的国产化奠定了一定基础.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

试剂:乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、甘油、磷酸三丁酯、增稠剂A、三乙醇胺、分散剂、苯甲酸钠、炭黑和油酸均为分析纯.

仪器:NDJ-1型旋转式粘度计(上海上天精密仪器有限公司);NDJ-7型旋转式粘度计(上海天平仪

器厂);5415D型高速离心机(EPPENDORF);RH-01C型划圆书写机(天津市瑞航电机电器有限公司);LHS-100CH型恒温恒湿箱(上海精密仪器仪表有限公司);JA12002型电子天平(上海精密科学仪器有限公司).

1.2 中性墨水配方

我们研究人员在对中性墨水进行了大量研究的基础上,确定了中性墨水的基础配方,详见表1.以此配方为基础,分别考察乙二醇、丙二醇、二甘醇、甘油的添加量对中性墨水性能的影响.

1.3 中性墨水性能的测定

1.3.1 表观粘度的测定

自制中性墨水放置半个月后,在恒温水浴25℃下,用NDJ-7型旋转式粘度计测定墨水的表观粘度.

1.3.2 触变值的测定

在25℃下,用NDJ-1旋转式粘度计分别测定中性墨水在6,60 r/min转速下的粘度,其粘度比值即为中性墨水触变值.

1.3.3 稳定性的测定^[3]

将自制墨水加入离心管中,用5415D型高速离心机在8000 r/min转速下高速离心30 min,观察离心管内中性墨水是否有分层情况.

收稿日期:2011-06-20

* 基金项目:广东省部产学研项目(2010B090400299)

作者简介:饶建顺(1980-),男,江西东乡人,硕士研究生.

表1 中性墨水的基础配方
Table 1 The basic formula of gel ink

成分	炭黑	增稠剂	分散剂	磷酸三丁酯	油酸	苯甲酸钠	三乙醇胺	去离子水
含量/g	25	10	1.3	2.5	3	2	4.5	185

1.3.4 间歇书写时间的测定

将装有自制墨水的笔芯脱帽放在恒温恒湿箱内,箱内温度为 30 ℃,相对湿度为 60%。每天取出一支笔(每支笔只实验一次),用 RH-01C 型划圆书写机划圆,如果在初写 10 cm 以内没有出现线条中断,说明保湿性良好。在初写 10 cm 以内出现书写线条中断时,脱帽笔芯在恒温恒湿箱的放置时间为笔头的间歇书写时间。

1.3.5 书写性能的测定

将所制备的墨水灌装到笔头球珠直径为 0.7 mm 的笔芯中,按照行业标准 QB/T 2625-2011 要求,每支笔芯配 100g 砝码,划圆速度 45 dm/min,角度 65°,相邻间距 2.5 mm,用划圆书写机划圆,计算出每百米出墨质量。

$$W = A - B \quad (1)$$

式(1)中:W 为每百米的出墨质量,g;A 为划圆前笔芯的质量,g;B 为划圆 100 m 后笔芯的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 低碳醇对中性墨水表观粘度的影响

墨水粘度低,笔头易出墨,书写流畅,但缺点是颜料型墨水易分层,字迹不易干,墨水容易被甩出;墨水粘度高,墨水不易分层,但不易出墨,书写费力。因此,中性墨水的表观粘度须控制在一定范围内。行业标准规定中性墨水的粘度 $\geq 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,实验测得口碑好的 Mikuni 牌红、蓝、绿、黑四种颜色中性墨水的粘度为 26~58.5 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

表2 添加低碳醇的中性墨水表观粘度

Table 2 The apparent viscosity of gel ink with addition of low-carbon alcohols

序号	添加醇质量分数/%	表观粘度/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)			
		乙二醇	丙二醇	二甘醇	甘油
1	4	20	20.5	22	20.5
2	8	20	22.5	22	21
3	12	20	22.5	22.5	21.5
4	15	20	22.5	22.5	22
5	18	20	22.5	22.5	22
6	21	20	29	27	24

添加低碳醇的中性墨水表观粘度列于表 2。从表 2 可看出,添加乙二醇的质量分数为 4%~21% 时,墨水的表观粘度均为 20 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,对中性墨水的表观粘度没有影响。这是由于乙二醇的粘度为 16 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,与墨水基础配方的粘度相近。随丙二醇、二甘醇、甘油添加量增加,墨水的表观粘度均有增大的趋势,但增加幅度不大。丙二醇、二甘醇、甘油的粘度分别为 37,25,650 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,显然甘油的粘度比其它三种醇大很多,但墨水粘度的增加幅度却很小。这是因为配方中水的比例大,甘油被稀释。与其它三种醇相比,甘油是三元醇,受氢键影响更大,分子缔合明

显,这可能对缓和墨水粘度增大有所帮助。

2.2 低碳醇对中性墨水触变值的影响

中性墨水是假塑性流体。所谓假塑性是指书写时笔头球珠转动带动墨水流动,墨水粘度降低,书写停止时墨水粘度返回到原高粘度状态,也即剪切变稀。实验室用触变值表示,触变值大,表明假塑性好。行业标准规定墨水的触变值 ≥ 2 。中性墨水具有优良的假塑性,保持了水性墨水出墨流畅和油性墨水润滑的优点,起笔出墨快,停笔收墨快,因而具有优良的书写性能。

表3 添加低碳醇的中性墨水触变值

Table 3 The thixotropic value of gel ink with addition of low-carbon alcohols

序号	添加醇质量分数/%	触变值			
		乙二醇	丙二醇	二甘醇	甘油
1	4	7	7.3	7.3	6.6
2	8	6.8	6.5	6.8	6.3
3	12	6.6	6.9	6.7	6.2
4	15	6.5	6.4	6.8	6.4
5	18	6.5	6.4	6.6	6
6	21	6.4	7	6.8	6.2

添加低碳醇的中性墨水触变值列于表3,从表3可看出,随着乙二醇添加量增加,中性墨水的触变值有减小的趋势.总体来看,低碳醇品种和添加量对中性墨水的触变值无明显影响.这说明低碳醇的加入,对中性墨水中原有的增稠剂既无增效作用又无不良影响.

2.3 低碳醇对中性墨水稳定性的影响

高速离心实验是将中性墨水进行强制固液分离,加速墨水分层,缩短检测墨水稳定性所需时间.实验中发现,四种低碳醇的添加量在4%~21%范围内,所研制的中性墨水没有出现分层现象,稳定性

良好.说明低碳醇的加入对分散剂和增稠剂在中性墨水中的作用没有明显影响,这一结论与张瑞东的实验结果相吻合^[4].

2.4 低碳醇对中性墨水圆珠笔间歇书写时间的影响

日常学习和生活中,消费者基于习惯和实际需要,书写结束后不会立即套上笔帽,这就要求圆珠笔不书写时墨水溶剂留在笔头上,放置一段时间后仍可正常出墨.因而间歇时间也是衡量中性墨水优劣的一项指标,行业标准要求中性墨水间歇书写时间 $t \geq 24$ h.

表4 添加低碳醇的中性墨水圆珠笔间歇书写时间

Table 4 The intermittent writing time of gel ink ballpoint pen with addition of low-carbon alcohols

序号	添加醇质量分数/%	间歇书写时间/d			
		乙二醇	丙二醇	二甘醇	甘油
1	4	2	3	3	5
2	8	2	3	4	5
3	12	2	4	4	6
4	15	3	4	5	7
5	18	3	5	6	8
6	21	4	7	7	>8

表4为添加低碳醇的中性墨水圆珠笔间歇书写时间.由表4可知,添加低碳醇的中性墨水圆珠笔的间歇书写时间均满足行业标准的要求.经测试,国外高端中性墨水间歇书写时间高达6 d.从表4可看出,随低碳醇添加量的增加,圆珠笔的间歇书写时间均有所延长.其原因是低碳醇分子与水分子都有氢键,对同一基础配方,低碳醇添加越多,束缚水分子的作用力就越大,水分子就越难逃逸,由此有效地提

高了间歇书写时间.在四种低碳醇的添加量相等时,乙二醇的间歇书写时间最短,丙二醇和二甘醇相当,甘油的间歇书写时间最长.当添加甘油的质量分数大于12%时,其间歇书写时间均可达到国外高端中性墨水间歇书写时间6 d的水平.而添加乙二醇的质量分数为21%时也无法达到6 d的水平,丙二醇和二甘醇的添加量只有达到质量分数18%以上才可达到6 d的水平.

2.5 低碳醇对中性墨水书写性能的影响

中性墨水圆珠笔每书写一百米,墨水出墨的质量即为每百米出墨量.当每百米出墨量低于 50 mg 时,书写费力,字迹变淡.当每百米出墨量高于 200 mg 时,笔芯容易漏墨,字迹易引起羽毛化现象,使得字迹不易干,手和衣服沾墨,引起书写不便^[5].因此,书写性能是判断中性墨水品质优劣的关键指标.

添加低碳醇所制备的中性墨水的每百米出墨量与书写长度的关系如图 1~4 所示.由图 1 可知,书写前两百米时笔芯出墨量大,后两百米出墨少,且出墨量下降幅度较大.这可能是在书写过程中,笔头有一定的磨损,球珠与碗口边间隙变大,墨水容易流出^[6],与此同时,环槽受挤压磨损,易造成油槽堵塞,最终导致笔芯不能正常出墨.由图 1~4 可看出,添

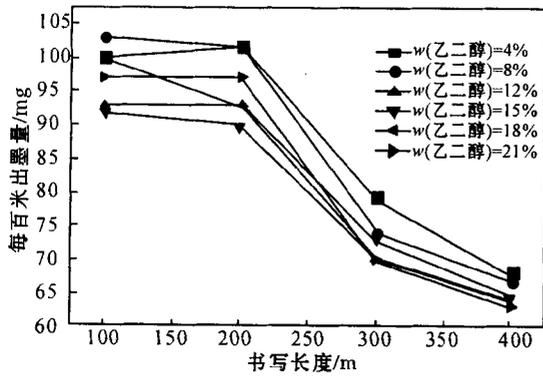


图 1 添加乙二醇的中性墨水每百米出墨量与书写长度的关系

Fig.1 The out of ink per hundred meter and writing age of gel ink with addition of ethylene glycol

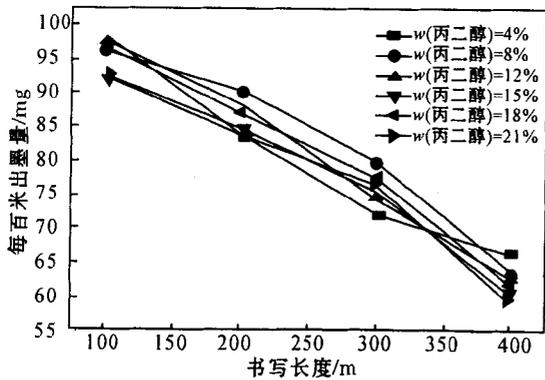


图 2 添加丙二醇的中性墨水每百米出墨量与书写长度的关系

Fig.2 The out of ink per hundred meter and writing age of gel ink with addition of propylene glycol

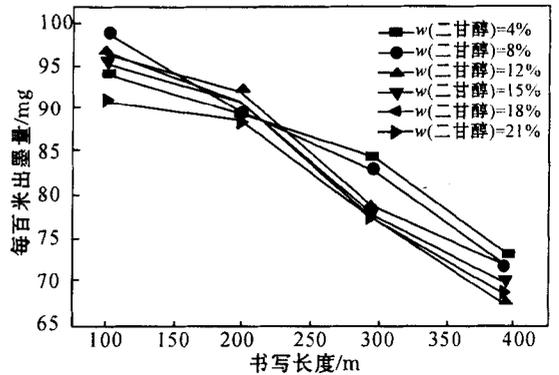


图 3 添加二甘醇的中性墨水每百米出墨量与书写长度的关系

Fig.3 The out of ink per hundred meter and writing age of gel ink with addition of diethylene glycol

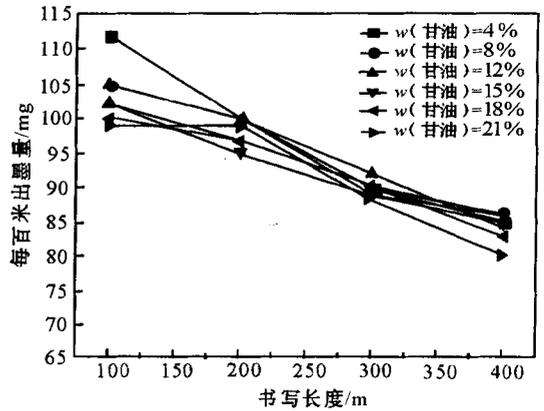


图 4 添加甘油的中性墨水每百米出墨量与书写长度的关系

Fig.4 The out of ink per hundred meter and writing age of gel ink with addition of glycerol

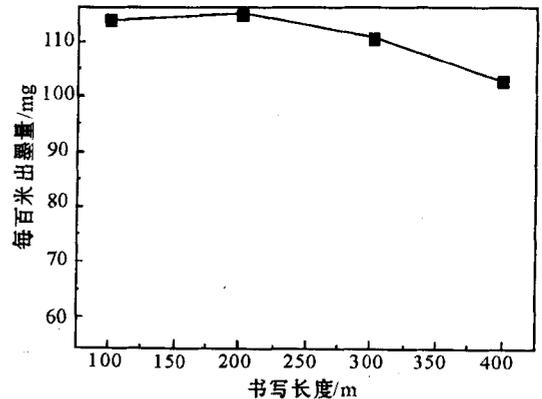


图 5 Mikuni 中性墨水每百米出墨量与书写长度的关系

Fig.5 The out of ink per hundred meter and writing age of Mikuni gel ink

加乙二醇和甘油的墨水在书写前两百米时出墨量大,这是因为添加乙二醇的中性墨水粘度相对较小,添加甘油的中性墨水的润滑性相对较好.书写第4个100 m时,添加甘油的中性墨水出墨量比添加其它三种醇的中性墨水出墨量大,说明添加甘油的墨水的润滑性比添加另外三种醇的润滑性好.在添加4种低碳醇的中性墨水中,添加甘油的中性墨水的书写性能最优.将所研制的书写性能最优的墨水(图4)与国内口碑好的Mikuni墨水(图5)相比较,会发现所研制的最优墨水仍有一定的差距.

上述实验说明,只考虑低碳醇的单因素作用有一定的局限性,还应考察增稠剂、分散剂和润滑剂等因素之间的协同效应,才能获得性能优良的中性墨水.

3 结论

添加乙二醇、丙二醇、二甘醇和甘油的质量分数在4%~21%范围内,对中性墨水表观粘度、触变值、稳定性的影响不明显,而对中性笔间歇书写时间

的影响较大.添加甘油的中性墨水间歇书写时间和润滑性优于添加其它三种低碳醇的中性墨水.当添加甘油的质量分数大于12%时,间歇书写时间可达到国外高端中性墨水间歇书写6 d的水平.研发书写性能优良的中性墨水,不仅要考察低碳醇对墨水的影响,还应考察增稠剂、分散剂和润滑剂等因素之间的协同效应.

参考文献:

- [1] 吴小琴,张爱琴,汪蓉蓉,等.中粘度凝胶状水性颜料型墨水的研究[J].南昌航空工业学院学报,2005,19(3):53
- [2] 书写工具工业会,JIS S 6061:2005 啫喱墨水圆珠笔和笔芯[S].东京:日本工业标准,1996.
- [3] 刁宏亮,刘守军.中性墨水稳定性的快速表征[J].中国制笔,2007(1):25-31.
- [4] 张瑞东.黑色颜料型中性墨水配方设计[D].太原:太原理工大学,2009.
- [5] TAKAHIRO O, SAWA-G. Aqueous gel ink-filled ball point pen:US,5993098[P].1999-11-30.
- [6] 胡卓林.中性墨水触变体系建立及触变性对中性笔书写性能影响的研究[D].太原:太原理工大学,2010.

Influence of low-carbon alcohols on the properties of gel ink

RAO Jianshun¹, ZHENG Cheng^{1,2}, WANG Zhengping¹

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;

2. School of Technology & Trade, Guangzhou 511422, China

Abstract: Based on the condition of same basic formula, the influence of additive amount of four low-carbon alcohols, including ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, and glycerol, on the properties of gel ink was discussed in this paper. The result shows that there is no obvious influence on the apparent viscosity, thixotropic value and stability if the mass fraction of lower alcohols ranges between 4% and 21%. However, the gel ink with the addition of glycerol has better writing and lubricating properties than those with the addition of the other three alcohols.

Key words: gel ink; apparent viscosity; thixotropic value; intermittent writing time; out of ink