表面施胶剂对油墨附着力的影响探究

问双双，陈广学，陈奇峰，屈贞财，阎 晋
（华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室，广州 510640）

摘要：通过使用不同的造纸施胶剂对无孔承印物进行涂布，使用IGT印刷适性仪对已涂布承印物模拟上墨，根据划格法和图像处理技术，使用QEA PLAS II准确地测量涂层－油墨附着力大小。研究结果表明，表面施胶剂的表面自由能、化学极性以及内聚力密度对涂层－油墨附着力有一定的影响。同时，得到了这几种常用施胶剂与油墨附着力的相对大小，从而为选取油墨附着力优良的施胶剂和开发新型施胶剂提供方法。

关键词：油墨附着力；表面施胶剂；内聚能密度；接触角；化学极性
中图分类号：TS801.41；TS802.3　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001－3563(2011)01－0033－03

Influence of Surface Sizing Agent on Adhesion of Ink

WEN Shuang-shuang, *CHEN Guang-xue*, *CHEN Qi-feng*, *QU Zhen-cai*, *YAN Jin*
(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Firstly different sizing agents were coated on non-porous substrates, and then offset ink was coated on the coated substrates using IGT printability instrument. Based on cross cut test and image processing technology, ink-coating adhesion was accurately measured by QEA PLAS II. The results showed that the surface free energy, chemical polarity and cohesion of surface sizing agents, to some extent, have an effect on the ink-coating adhesion. The ink adhesion of the common sizing agents was obtained, so as to propose novel methods to select sizing agent and to develop new sizing agents.

Key words: ink adhesion; surface sizing agent; cohesion energy density; contact angle; chemical polarity

油墨附着力指油墨与承印物表面之间，通过物理和化学作用相互粘结的能力。油墨附着力是考察油墨性能好坏的重要指标之一，只有油墨具有一定的附着力，才能很好地附着在被印物体的表面上，才会发挥油墨所具有的附着性和稳定性，达到应用油墨的目的。

在印刷机压印瞬间，转移到纸张表面的油墨受到印刷压力的作用，其中的一部分油墨会被压入纸张表面的孔隙。从纸张离开压印区，延续到油墨完全干燥为止的这个阶段，主要是依靠纸张的毛细管力吸收油墨。在油墨干燥过程中，渗入纸张孔隙中的油墨连结料固化，形成机械投锚效应，从而极大地提高了油墨附着力。因此，纸张的多孔结构是影响油墨附着力的主要因素[1]。随着造纸工业技术的发展，铜版纸、膨润型高光相纸相继出现。造纸工艺提高了纸张表面平滑度，降低了纸张表面孔隙率，因此，表面涂层的化学作用对油墨附着力的影响越来越大了。

笔者通过使用不同的造纸施胶剂[2]，如氧化淀粉、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠、聚丙酰烯胺和苯丙乳液等[3]，对无孔承印物玻璃进行涂布，使用IGT印刷适性仪对已涂布承印物模拟上墨，根据划格法和图像处理技术，准确的测量涂层－油墨附着力大小。使用JC2000A静滴接触角/界面张力测量仪研究施胶剂表面的润湿现象，同时根据施胶剂的分子式计算出其内聚能密度和分子极性，从而分析表面施胶剂对油墨附着力的影响。

1　实验

1.1　材料及仪器

实验材料：羧甲基纤维素钠（CMC）、聚丙烯酰胺

收稿日期：2010-10-19
作者简介：问双双（1988－），男，湖北人，华南理工大学硕士生，主攻数字图像印刷、印刷材料适性等。

(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、可溶性淀粉、次氯酸钠(均来自天津市科密欧化学试剂有限公司)、苯丙乳液、玻璃、3M 胶纸、天狮牌 TGS-719 胶印亮光快干型油墨(粘度 8～12 Pa·s)。

实验仪器:QEA PLAS II 和 IGT 印刷适性仪、QFH 漆膜划格仪、鼓风干燥箱,永磁直流电动机和电热恒温水浴锅(常州澳华仪器有限公司)。

1.2 步骤

用淀粉加水配制成质量分数为 40%的淀粉乳,加入带有搅拌器和温度控制装置的圆底烧瓶中,用质量分数为 3%的氢氧化钠调 pH 值,加热,温度升高到一定值时,加入次氯酸钠,保持恒温进行反应,反应一定时间后,用质量分数为 3%盐酸中和,同时加入亚硫酸钠终止反应,然后过滤,用水洗涤,滤饼烘干,粉碎得到氧化淀粉,溶解得到氧化淀粉溶液[4]。然后分别加热溶解 CMC,PAM 和 PVA 粉末,配制成相应的溶液[5]。

将配制好的各种表面施胶剂均匀地涂在玻璃基材上,然后置于鼓风干燥箱中干燥一段时间,从而形成墨膜。等干燥完全后,用 IGT 印刷适性仪把同一油墨印到施胶剂上,再次置于鼓风干燥箱进行干燥。

鉴别油墨附着力方法是采用 QFH 漆膜划格仪[6],按 GB/T 9286—1998 规定,用划格法在样板上 3 个不同位置切割划格,在网格的上方施加胶粘带压平,贴上胶粘带 5 min 后,拿住胶粘带悬空的一端,尽可能以 60°的角度平衡撕离胶粘带。

2 结果与讨论

2.1 划格法

在划格法下,见图 1,会出现下列 4 种分离情况[1]:表面施胶剂与承印物发生分离,表明油墨的附着力大于表面施胶剂与承印物之间的附着力;表面施胶剂内部发生断裂,表明施胶剂的内聚力小于油墨与该施胶剂之间的附着力;油墨与表面施胶剂分离,表明油墨的附着力小于表面施胶剂与承印物之间的附着力;油墨内部发生断裂,表明油墨的内聚力小于油墨与该施胶剂之间的附着力。

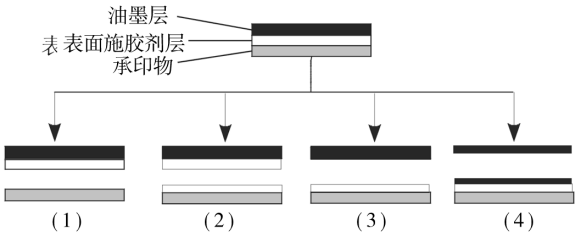

图 1 油墨、施胶剂和承印物之间的关系

Fig. 1 The relationship among ink, sizing agent, and substrate

然而,在实际应用中,由于墨层很薄,无法明显地观察到断裂的位置,这就给实验结果的分析带来了一定的困难。但是,从图 1 可以探知,除了第 1 种情况以外,其他 3 种情况,无论是施胶剂本身的断裂,还是油墨和施胶剂之间的断裂,对印刷效果都是不利的。因此,可以把这 2 种情况都作为附着力差的表现。对于第 1 种情况,施胶剂与承印物之间的脱落,无机玻璃作为承印物,表面能相当低,表面十分光洁,因此,施胶剂在玻璃表面上可以很好地铺展,从而形成较强的附着力。实验中也没有发生全部脱落的现象。对于第 4 种情况,油墨本身的断裂,并不会改变剩余油墨的面积,从而不会影响油墨对承印物表面附着力的测量。所以,可以直接根据脱落面积的大小来确定油墨附着力的强弱。

通过使用 QEA PLAS II 图像分析软件,可以得到黑色油墨块的数目、面积和直径,见图 2。剩余油墨面积的百分比可以反映油墨附着力的大小:

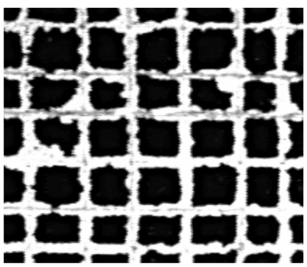

图 2 划格后的图像(PVA)

Fig. 2 Image of cross cut (PVA)

$$剩余油墨面积百分比=\frac{数目\times平均面积}{总面积}\times 100\% \quad (1)$$

可得到不同施胶剂对油墨附着力的大小,见表 1,其由大到小顺序为:苯丙乳液、PVA,PAM,CMC 和氧化淀粉。

2.2 施胶剂内聚能密度与分子极性

高分子之间的分子间的作用力包括静电力、色散力、偶极力和氢键。高分子的分子间作用力不能用其中一种或者几种来表示,所以使用内聚能或内聚能密度来表示分子间的作用力[7]。内聚能密度和溶度参

表 1　油墨附着力的相对大小

Tab.1 The relative value of the ink adhesive force

表面施胶剂	数目	平均面积 /mm²	总面积 /mm²	剩余油墨面积 百分比/%
CMC	38	0.525	31.067	64.216
PVA	29	0.829	31.067	77.384
PAM	39	0.568	31.067	71.304
氧化淀粉	47	0.381	31.067	57.640
苯丙乳液	27	0.967	31.067	84.041

数 δ 有如下关系：

$$D_{CE}^{1/2}=\delta \tag{2}$$

溶解度参数可以由公式(3)计算出来：

$$\delta=\frac{\rho\sum_{i=1}^{n}E_i}{M_0} \tag{3}$$

式中，E_i 为高分子重复结构单元中第 i 种原子或基团的摩尔引力常数；V 为高聚物的摩尔体积；ρ 为高聚物的相对密度；M_0 为重复结构单元的相对分子质量。

为了便于计算，现把各种原子或基团的 E 值汇于表 2 中，其中，E 单位为[$(J\cdot cm^3)^{1/2}/mol$]。

表 2　各种原子或基团的摩尔引力常数 *E*

Tab.2 The mole gravity constant(*E*) of different atoms and groups

基团	E	基团	E
H_3C-	303.4	$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-$	668.2
$-\overset{H_2}{C}-$	269.0	$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	538.1
$-CH<$	176.0	—O— 醚缩醛	235.4
$>C<$	65.5	—O— 环氧化物	360.5
$H_2C=$	258.8	$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	1 160.7
$-\underset{H}{C}=$	248.6	—OH	462.9
$-C\equiv$	172.9	$-NH_2$	463.6
$-\overset{H}{N}-$	368.3	—NCO	733.9

根据式(3)和表 2，分别计算出施胶剂的内聚能密度[8]，见表 3。

表 3　施胶剂的内聚能密度和接触角

Tab.3 The cohesion energy density and contact angle of sizing agents

表面施胶剂	D_{CE}(25 ℃)/(kJ·mL^{-1})	接触角/(°)
CMC	538.13	29.41
PVA	789.70	13.58
PAM	633.03	41.52
氧化淀粉	490.25	24.47
苯丙乳液	992.00	34.39

可以看出，施胶剂的内聚能密度由大到小顺序是：苯丙乳液，PVA，PAM，CMC 和氧化淀粉。这与施胶剂不同时油墨附着力大小顺序是一致的，表明施胶剂的内聚力密度在油墨附着力中有着重要的影响。内聚能密度从侧面也反映了分子的极性，施胶剂的分子极性越强，油墨－施胶剂之间的分子作用力越大。

2.3　施胶剂表面润湿

使用 JC2000A 静滴接触角/界面张力测量仪测量不同施胶剂表面的接触角，滴下去离子水 5 s 后测量接触角，其结果从一定程度上反映不同施胶剂的润湿能力，见表 3。润湿能力由大到小为：PAM、苯丙乳液、CMC、氧化淀粉、PVA，施胶剂润湿能力与油墨附着力大小顺序不一致。对于不同的施胶剂，接触角相差并不明显，因此，这些施胶剂表面的润湿能力大致相同，对油墨附着力的影响不明显。

3　结论

由划格法和数字图像处理软件 QEA，可以清楚地观察油墨附着力的相对大小。对于不同施胶剂，油墨附着力由大到小为：苯丙乳液、PVA，PAM，CMC 和氧化淀粉。

通过计算式(2)，施胶剂的内聚能密度由大到小是：苯丙乳液、PVA，PAM，CMC 和氧化淀粉。当液体滴下 5 s 后测量接触角，得到接触角由大到小顺序：PAM、苯丙乳液、CMC、氧化淀粉、PVA，但是，它们的接触角相差并不明显。

通过计算施胶剂的内聚能密度和测量其表面的润湿能力，得到这些施胶剂的分子极性在油墨－施胶剂附着力中占主导地位，而施胶剂润湿能力对油墨的附着力无明显影响。

（下转第 75 页）

冲击试验。根据 $\sigma_m = G\sigma_{st}$，$E = \frac{\sigma_{st}h}{t}$ 计算每组动应力及动能量：σ_m，E。

2）选择常用的以自然对数的底做参数的指数函数表示，根据试验所得数据拟合曲线，存在 $\sigma_m = a e^{bE}$ 的指数关系，确定常数 a，b。

3）利用 $\sigma_m = G_m\sigma_{st}$ 得：$G_m = \frac{\sigma_m}{\sigma_{st}} = \frac{a e^{bE}}{\sigma_{st}}$。

从而可以得出缓冲材料的 G_m-σ_{st} 曲线。

2　应力-能量法的相关探索及存在的问题

张波涛根据应力-能量法做了诸多验证并得出以下结论：利用应力-能量法测定的最大加速度-静应力曲线，是靠测定数据并按照科学理论进行推算的，因此，其曲线横坐标范围可以从 0 到无穷大，包含了所有的应力点；且每测定一次即可得到该材料在任意高度、任意缓冲厚度下的最大加速度-静应力曲线，非常快捷、方便[4]。

但是值得继续探讨的问题在于，利用应力-能量法确定缓冲材料最大加速度-静应力曲线所必须假定的前提是：缓冲材料在受到冲击过程中没有能量损失，即：重锤跌落的重力势能全部被缓冲材料吸收，$mgh = E_c$。但是实际情况是：重锤的重力势能并未全部被缓冲材料吸收，冲击后重锤会发生反弹并带走一部分能量，也就是说 $mgh = E_c + \frac{1}{2}mv^2$，其中 v 为重锤反弹时的初始速度[5]。那么利用应力－能量法所给出的动能量公式 $E = \frac{\sigma_{st}h}{t}$ 计算的能量就不是特别精准。而在要求精确的前提下，利用定义 $E_c = \int_0^x F\mathrm{d}x = At\int_0^\varepsilon \sigma \mathrm{d}\varepsilon$ 计算所得结果更可靠[6]。

3　结语

应力-能量法确定缓冲材料最大加速度-静应力曲线的方法的确简便易行，而且基于试验数据进行推算，能得到更为完整的特性曲线。但是介于此法所必须假定的缓冲材料在受到冲击过程中没有能量损失的前提，在对此法进行推广和应用的同时，还应进一步探索和验证。此法确实拓宽了了解包装材料缓冲特性的道路。在一些没有精确度要求的场合下，仍可作为首选考虑。

参考文献：

[1]　彭国勋. 物流运输包装设计[M]. 北京：印刷工业出版社，2006.

[2]　陈满儒，张波涛. 基于 ANSYS 的产品缓冲包装的分析与设计[J]. 包装工程，2006，27(6)：206－208.

[3]　刘乘，陈绍德，宋海燕. 缓冲包装材料动态压缩试验的数据采集及其处理系统[J]. 包装工程，2001，22(5)：4－6.

[4]　张波涛. 应力-能量法在测定泡沫塑料缓冲曲线中的应用[J]. 包装工程，2008，29(1)：59－65.

[5]　许文才. 包装测试技术[M]. 北京：印刷工业出版社，1994.

[6]　山静民. 包装测试技术[M]. 北京：印刷工业出版社，2006.

（上接第 35 页）

参考文献：

[1]　RIDGWAY C J. Ink-Coating Adhesion：The Importance of Pore Size and Pigment Surface Chemistry[J]. Journal of Dispersion Science and Technology，2004，25(4)：469－480.

[2]　黄崇杏. YH-1 表面施胶剂在包装纸中的应用[J]. 包装工程，2007，28(8)：43－45.

[3]　沈一丁. 造纸化学品的制备和作用机理[M]. 北京：中国轻工业出版社，1999.

[4]　蓝平. 次氯酸钠氧化淀粉的制备工艺研究[J]. 广西民族学院学报(自然科学版)，2006，12(3)：104－106.

[5]　张晖. 颜料化表面施胶对纸张喷墨印刷打印性能的影响[J]. 包装工程，2008，29(12)：75－77.

[6]　杨丽珍. 助剂对水性 UV 固化丝网印刷塑料油墨附着力的影响[J]. 包装工程，2008，29(9)：32－40.

[7]　SAUER B B. Surface Tension and Melt Cohesive Energy Density of Polymer Melts Including High Melting and High Glass Transition Polymers[J]. Macromolecules，2002，35(18)：7024－7030.

[8]　阿方萨斯 V 波丘斯. 粘结与胶黏剂技术导论[M]. 潘顺龙，译. 北京：化学工业出版社，2002.

[9]　GARRETT P D. Characterization of Polymers for Paper Surface Sizing Using Contact Angle Methods[J]. Tappi Journal(USA)，1998，81(4)：198－203.