

不同形貌碳酸钙颜料粒子的制备及在喷墨印刷中的应用

王焕美, 陈蕴智, 张正健, 郑金安

(天津科技大学 中国轻工业食品包装材料与技术重点实验室, 天津 300222)

摘要: **目的** 研究碳酸钙颜料粒子的形貌对喷墨打印涂层性能的影响。**方法** 通过改变分散剂的种类制备不同的碳酸钙颜料粒子, 并通过扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR)、粒径分析仪对制备的颜料粒子进行表征, 研究分散剂种类对颜料形貌和粒径的影响。将 4 种不同形貌的碳酸钙分别作为颜料, 将其应用于喷墨打印纸的表面涂层, 并测试涂布纸张的动态渗透性、物理性能、喷墨打印性能。**结果** CMC 作为分散剂有助于形成粒径分布均匀的球形碳酸钙颜料粒子; 纺锤形碳酸钙颜料粒子有助于提高涂布纸的平滑度和光泽度; 球状体碳酸钙颜料粒子有助于改善涂布纸的喷墨印刷性能和渗透性; 颜料粒子的粒径分布均匀性对涂布纸的动态渗透性影响较大, 其影响超过颜料粒子形貌对涂布纸渗透性的影响。**结论** 粒径分布均匀的球状体碳酸钙颜料粒子最适合用于喷墨印刷涂层, 可以提高纸张的物理性能、印刷性能和动态渗透性能。

关键词: 颜料形貌; 喷墨印刷; 涂层; 渗透性

中图分类号: TS853⁺.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2018)15-0106-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.15.016

Preparation of Different Morphologies of Calcium Carbonate Pigment Particles and Application in Inkjet Printing

WANG Huan-mei, CHEN Yun-zhi, ZHANG Zheng-jian, ZHENG Jin-an

(Tianjin University of Science and Technology, China Light Industry Key Laboratory of Food Packaging Materials and Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of the morphology of CaCO_3 pigment particles on the performance of inkjet printing coatings. Different calcium carbonate pigment particles were prepared by changing the type of dispersant, and the prepared pigment particles were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and particle size analyzer. The effects of dispersant type on the morphology and particle size of pigment were studied. Four types of calcium carbonate with different morphology were used as pigments and they were applied in the surface coating of inkjet printing paper. The dynamic permeability, physical properties and inkjet printing performance of the coated paper were tested. CMC used as a dispersant aided in the formation of spherical calcium carbonate pigment particles with a uniform particle size distribution; the spindle-shaped calcium carbonate pigment particles helped to improve the smoothness and gloss of the coated paper; the spherical calcium carbonate pigment particles helped to improve the inkjet printing performance and permeability of coated paper; and the uniformity of the particle size distribution of the pigment particles had a greater influence on the dynamic permeability of the coated paper, and the influence thereof exceeded the influence of the morphology of the pigment particles on the permeability of the coated paper. The spherical calcium carbonate pigment particles with uniform particle size distribution are most suitable for the inkjet printing coating and can improve the physical properties, printing performance and dynamic permeability of the paper.

KEY WORDS: pigment morphology; inkjet printing; coating; permeability

收稿日期: 2018-04-25

作者简介: 王焕美 (1987—), 女, 天津科技大学博士生, 主攻印刷材料及其适性。

通信作者: 陈蕴智 (1968—), 男, 天津科技大学教授, 主要研究方向为印刷包装材料及其适性。

近年来,喷墨打印技术得到了快速发展。喷墨打印是一种非接触式印刷技术,具有显著的性能,如通用性好、耐久性好、细节清晰、色域大等优点^[1-2]。喷墨打印已经显示出其在电子、3D 印刷和生物医学材料方面中的潜在应用^[3-5]。喷墨打印质量取决于喷墨打印涂层和墨水的性质及相互之间的作用,如渗透性和润湿性,主要可以控制液体油墨在材料表面的固着和干燥^[6]。

对于喷墨印刷涂层的研究主要集中在涂布工艺、颜料、胶黏剂及固色剂方面^[6-10]。颜料作为喷墨印刷涂层中的重要组成部分,人们对颜料进行了大量的研究,其研究主要集中在新型颜料的制备和颜料粒径等方面^[11-15]。Singhal 等^[11]通过将合成的硫酸钙作为涂层中的颜料,研究发现硫酸钙可以提高涂布纸的亮度和白度。Kumar 等^[12]研究了不同碳酸钙颜料颗粒粒度分布对涂布纸白度的影响。江波等^[14]通过偶联剂改性二氧化硅,制备多功能颜料材料,提高涂层的吸水性和油墨吸收性。

目前对于喷墨印刷涂层中颜料形貌的研究较少。文中通过改变分散剂的种类的方式制备不同形貌的碳酸钙颜料,研究颜料粒子的形貌对喷墨打印涂层性能的影响。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:碳酸氢钠,天津江天化工有限公司;醋酸钙,天津江天化工有限公司;羧甲基纤维素钠(CMC),天津江天化工有限公司;聚苯乙烯磺酸钠盐(PSS),天津江天化工有限公司;碳酸钙,天津江天化工有限公司;聚乙烯醇,醇解度 98%的 PVA-1799,北京有机化工厂;聚丙烯酸钠,天津市景泓鑫商贸有限公司;消泡剂,德国汉高公司;原纸,80 g/m²,亿王纸业有限公司。

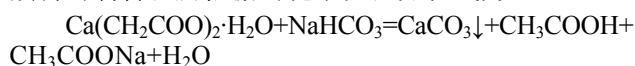
主要仪器:恒温水浴锅(HH-S2),天津华北实验仪器有限公司;数控超声波清洗器(KQ-300DE),昆山市超声仪器有限公司;循环水式真空泵(SHB-III),河南予华仪器公司;傅里叶变换红外光谱仪(VECTOR 22),布鲁克仪器公司;扫描式电子显微镜(SU-1510),日本日立公司;砂磨多用机(MJ-SM600),博山博机微特电机厂;涂布机(CU5200),德国 Sumet-Messtechnik 公司;压光机(CA5200),德国 Sumet-Messtechnik 公司;全自动色差计(SC-100),北京仪康光学仪器有限公司;动态渗透分析仪,德国 EMTEC 公司;喷墨打印机(4880C),美国爱普生公司;密度计(X-Rite 518),美国爱色丽色彩仪器公司;粗糙度测定仪,瑞典 L&W 公司;光泽度测试仪,瑞典 L&W 公司;LS 激光衍

射粒度分析仪(LS13 320),美国 BECKMAN 公司;显微拍摄仪(600ES 型),北京华旗资讯数码科技有限公司。

1.2 步骤

1.2.1 碳酸钙颜料的制备

以 NaHCO₃ 和 Ca(CH₂COO)₂·H₂O 为反应源,通过改变分散剂的种类(CMC、PSS),进行不同形貌颜料的制备。所依据的化学反应方程式为:



具体步骤如下所述。

1) 取 40 mL,质量分数为 0.1%的分散剂溶液(空白组用水代替)加入到 20 mL,浓度为 0.6 mol/L 的 Ca(CH₂COO)₂·H₂O 溶液中,搅拌 30 min。

2) 将上述溶液置于超声震荡器中,向溶液中快速加入 20 mL,浓度为 0.6 mol/L 的 NaHCO₃ 溶液,反应温度为 20 ℃,在超声功率 180 W 下超声 10 min,将得到的溶液磁力搅拌 4 h,使其反应充分。

3) 反应液经抽滤、洗涤、干燥,得到 CaCO₃ 颜料粒子。研究中,将自制的颜料与市售的用于涂布的 CaCO₃ 颜料进行对比研究。对 4 种碳酸钙进行编号:CaCO₃-1 为购买的 CaCO₃ 颜料;CaCO₃-2 为上述实验中未加分散剂的空白组;CaCO₃-3 为添加 CMC 作分散剂的实验组;CaCO₃-4 为添加 PSS 作分散剂的实验组。

1.2.2 涂料的制备

实验选用 4 种不同形貌的颜料制备涂料,涂料配方:颜料、胶粘剂、助剂的绝干质量比为 100:20:1(胶粘剂 PVA 的质量分数为 20%,助剂的质量分数为 1%)。

1.2.3 涂布及压光

在涂布机上对各组涂料进行涂布,控制涂布量为 3~4 g/m²;涂布后纸样经过红外热风干燥后,再进行压光处理,压光压力为 20 N/m,压光温度为 25 ℃。压光速度为 10 m/min。

2 颜料及涂层性能测试

2.1 颜料性能的表征

使用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、粒径分析仪对制备的颜料粒子进行表征。

2.2 涂层动态渗透性能的测试

使用 PDA.CO2 动态渗透分析仪,采用水作为测试液,每种纸样裁取 50 mm×80 mm 大小,设置测量参数,超声波频率为 2 MHz,测试时间为 10 s。

2.3 涂层物理性能的测试

分别依据 GB/T 451.2—2002, GB/T 22363—2008, GB/T 7974—2013 和 GB/T 8941—2007 对涂布纸的涂布量、平滑度、白度和光泽度进行测量。

2.4 涂层喷墨打印性能的测试

2.4.1 主观评价

使用爱普生 4880C 型喷墨打印机对样张进行打印,并通过显微拍摄仪对样张指定部分进行主观评价。

2.4.2 客观评价

1) 实地密度。采用分光光度计多次测量 C, M, Y, K 这 4 个色块 100% 的网点密度, 计算平均值。

2) 墨点圆度。运用 Verity IA Print Target v3 软件对“Verity IA[®]-Ink Jet Test Pattern”喷墨打印样张中的墨点进行测试, 测试页面见图 1, 墨点圆度的作用是评价网点的毛细特性以及粗糙性。

3 结果与讨论

3.1 颜料性能的表征

3.1.1 碳酸钙颜料的形貌分析

不同种类 CaCO_3 颜料的扫描电镜图和粒径分布见图 2—3。颜料被用于喷墨打印纸的涂层中, 目的就是为涂层提供更多的孔径和更高的比表面积。颗粒

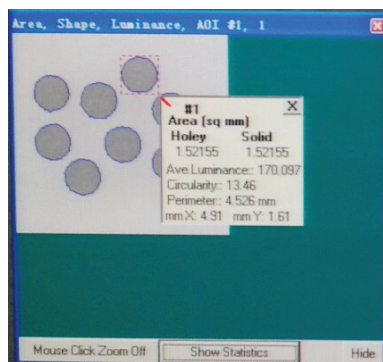


图 1 Verity 测试页面

Fig.1 Verity test page

的尺寸越小, 比表面积越大。控制颜料粒子的粒径尺寸和形貌对提高比表面积尤为重要, 它对涂层表面的喷墨打印性能有重要意义。

由图 2 可知, CaCO_3 -1 市售中多用于涂布的 CaCO_3 颜料经 SEM 测试显示呈纺锤状; CaCO_3 -2 颜料粒子呈现不同的形貌, 多为方体状; CaCO_3 -3 呈较小的球形状, 粒径大小较为均匀; CaCO_3 -4 呈较大的类球形状, 且粒径分布较广, 有大量小粒径的粒子和粒径大于 $2\ \mu\text{m}$ 的粒子。

由图 3 可知, 4 种碳酸钙粒子的粒径主要集中在 $1\ \mu\text{m}$ 左右; 加入 PSS 分散剂的 CaCO_3 -4 有较多的小粒径跟大于 $1\ \mu\text{m}$ 的大粒径粒子存在, 这说明 CaCO_3 -4 粒子的粒径分布不均匀, 这与扫描电镜结构一致。加

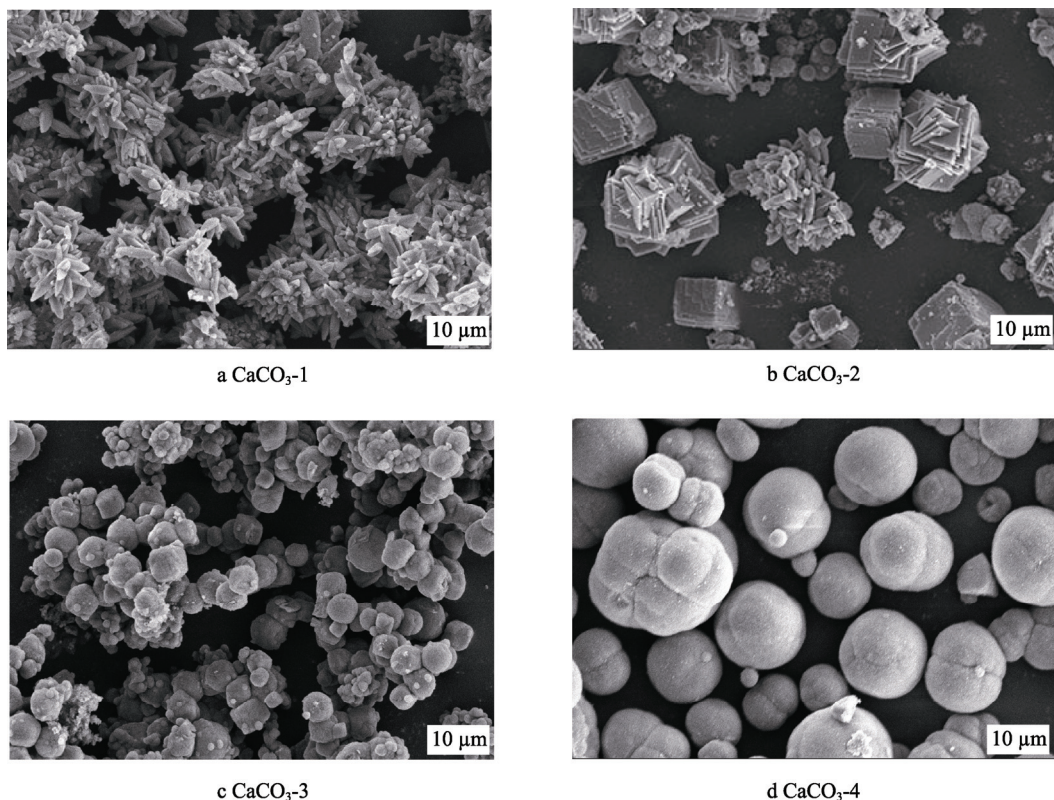


图 2 CaCO_3 颜料的扫描电镜

Fig.2 The SEM of CaCO_3 pigments

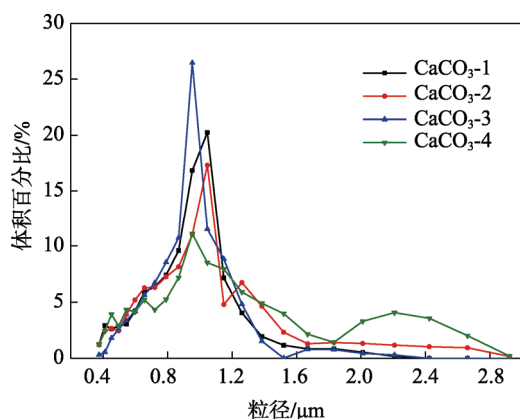


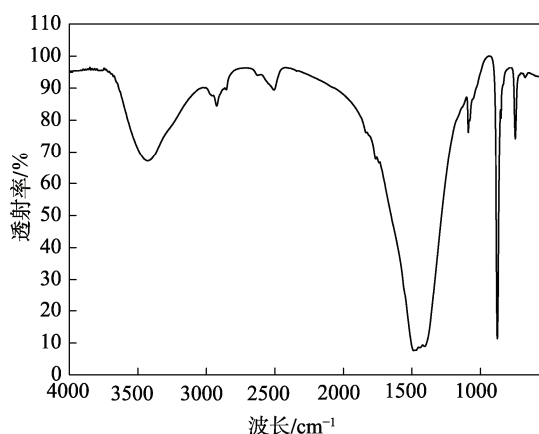
图 3 不同种类颜料粒子的粒径分布

Fig.3 Different kinds of pigment particle size distribution

入 CMC 分散剂的 CaCO_3 -3 有部分大于 $1\ \mu\text{m}$ 的粒子存在,而扫描电镜图显示, CaCO_3 -3 的粒径小于 $1\ \mu\text{m}$,明显小于 CaCO_3 -4。粒径测试结果与扫描电镜结果不一致,产生这种现象的原因是因为 CaCO_3 -3 粒子团聚现象导致以数量百分比为计量方式的粒径测试结果较大。

3.1.2 自制碳酸钙颜料的红外表征

CaCO_3 -3 颜料的红外光谱图见图 4 (CaCO_3 -4 颜料的红外光谱图类似), $3400\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由粒子中残留水的 O—H 键伸缩振动产生的,其吸收峰宽且强,说明粒子中残留水分较多。 $1086\ \text{cm}^{-1}$ 和 $743\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 CaCO_3 粒子面外弯曲振动峰,属于球霰石型 CaCO_3 粒子的特征吸收峰。 $873\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 CaCO_3 粒子面内弯曲振动峰。 $1486\ \text{cm}^{-1}$ 附近是 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 的不对称伸缩振动峰; $2926\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2508\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别是 CH_2 和 CH_3 的对称和不对称吸收峰,说明分散剂 CMC 已经组装在 CaCO_3 粒子上了。

图 4 CaCO_3 颜料的红外光谱Fig.4 The FT-IR spectrum of CaCO_3 pigments

3.2 颜料形貌对纸张动态渗透性的影响

通过 PDA.CO2 动态渗透分析仪,测试各配方涂层的动态渗透参数值 C_i 和 C_t ,见图 5。其中 C_i 是指超声能量从 100%能量值到测试液渗透涂层所需时间

对应的超声能量值之间的差值,差值越大, C_i 值越大,涂层表面孔隙越大。 C_t 是指表面涂层被水浸透的时间,即从测试开始直到测试液穿透表面涂层所需要的时间, C_t 值越高,表示涂层的厚度越厚。 C_t 值越大表示涂布纸表面孔隙越大、涂料层越不平坦、密度越低。

从图 5 中 C_i 变化可知,纺锤形、立方体、小球状形貌的颜料的涂布纸孔隙大小相近,而分布不均匀的大球状体颜料的涂布纸孔隙最大。说明涂布纸孔隙大小与颜料形貌相关性不大,主要由颜料粒子分布决定。由 C_t 变化可知,纺锤形与立方体形貌的颜料的涂布纸的渗透性基本一致,而小球状形貌的颜料的涂布纸的渗透性较好。这说明颜料的形貌影响涂布纸的渗透性,因为颜料形貌不同影响了颜料粒子的比表面积,从而影响了水的渗透性。球形颜料粒子涂布纸的渗透性更强。

分布不均匀的大球状体颜料粒子,应用于喷墨打印纸涂层中,由于不规则的排列不能形成规则的微孔网络结构,而且粒子间的团聚,严重影响了涂料的分散和均匀性,会导致涂布不均匀等问题,进而导致涂布纸表面孔隙较大和渗透性过强。

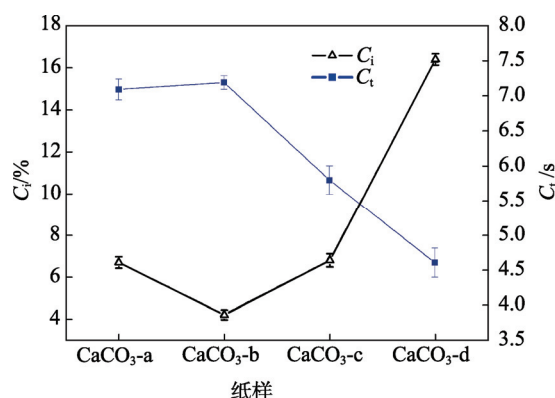


图 5 不同形貌颜料粒子对涂布纸动态渗透性的影响

Fig.5 Influence of different morphological pigment particles on the dynamic permeability of coated paper

3.3 颜料形貌对纸张物理性能的影响

由图 6 可知,不同形貌的碳酸钙颜料粒子对纸张的白度无明显影响。因为涂布纸的白度主要由涂料中颜料和助剂的白度决定,而碳酸钙颜料粒子的形貌对颜料粒子的白度无影响,所以无法改善纸张的白度。

纸张的平滑主要取决于纸张表面的形貌,描述了纸张表面的平整程度。由图 7 可知,纸张的平滑度与其光泽度有很强的关联性。纺锤形碳酸钙的涂布纸平滑度和光泽度最好,立方体状碳酸钙的涂布纸平滑度和光泽度较好;这是因为纺锤形的碳酸钙颜料可以很好的填充纸张表面的孔隙,因此提高纸张表面平整度。小球状体的碳酸钙涂布纸平滑度和光泽度较低,从扫描电镜图可以看出小球状体的颗粒虽比较小,但易发生自身团聚,比表面能比较大,因此会影响涂层的光滑性。

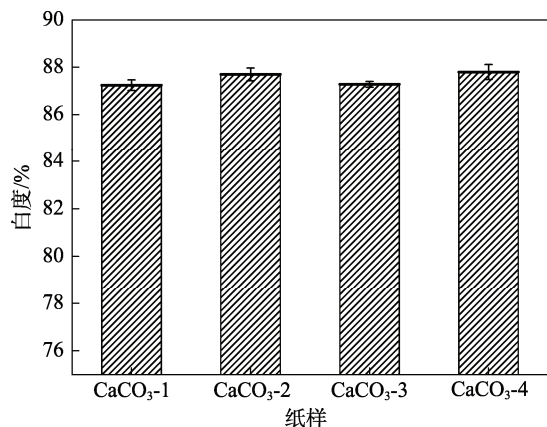


图6 不同形貌颜料粒子对纸张白度的影响

Fig.6 Effect of different morphological pigment particles on paper whiteness

使用 PSS 为分散剂的碳酸钙涂布纸的平滑度和光泽度最低,产生这种现象可能是因为 PSS 使颜料粒子的可压缩性变小,这就使压光作用的效果减弱,使得涂布纸表面平滑度降低。由于颜料粒子粒径分布比较广,且有较多的团聚,因此不能有效地填充纸张内部。

3.4 颜料形貌对纸张喷墨印刷性能的影响

3.4.1 主观评价

纸张的打印产品首先是一种视觉产物,其次才是

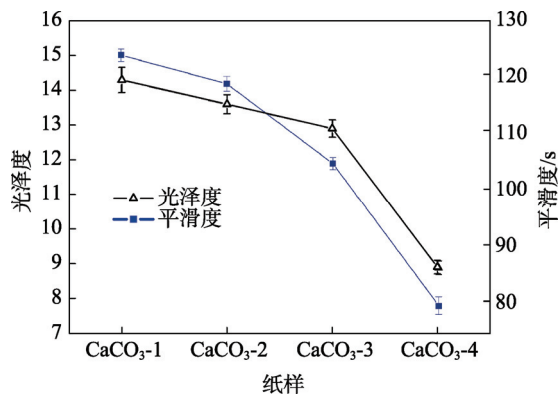


图7 不同形貌颜料粒子对纸张平滑度和光泽度的影响

Fig.7 Effect of different morphological pigment particles on smoothness and gloss of paper

印刷技术产物,因此有必要对纸张的打印效果进行主观评价。实验借助显微照相拍摄仪,对打印样张的指定部分进行放大取图,并通过评定优、良、中、差4个等级的方式对线条、文本(阴图、阳图)和墨点进行主观评价。涂布样张相关部分的显微放大照片,见图8—11。经20个人的评价得出最后的综合结果,见表1。

纺锤状碳酸钙粒子的涂布纸打印性能最差,小球状体碳酸钙粒子的涂布纸打印性能最好。这是因喷墨

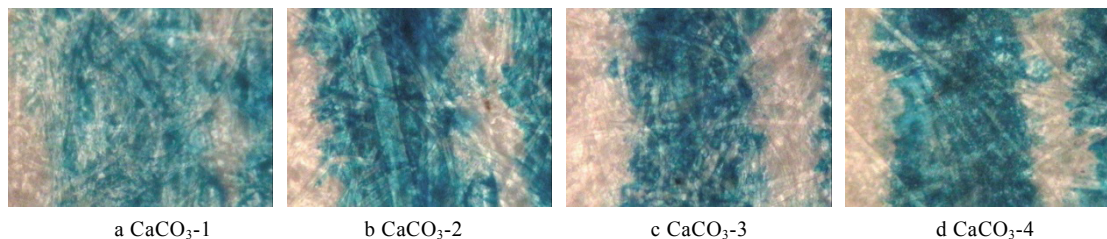


图8 线条显微图

Fig.8 The microscopic pictures of line

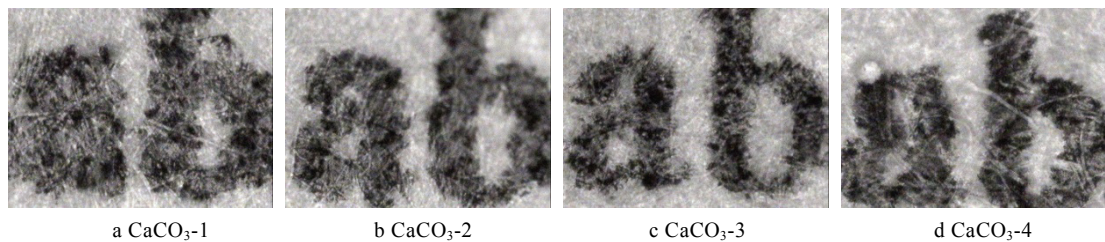


图9 文本(阳字)显微图

Fig.9 The microscopic pictures of text (yang words)

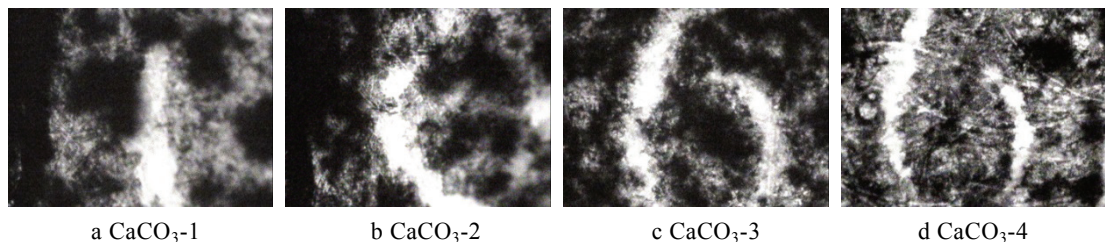


图10 文本(阴字)显微图

Fig.10 The microscopic pictures of text (yin words)

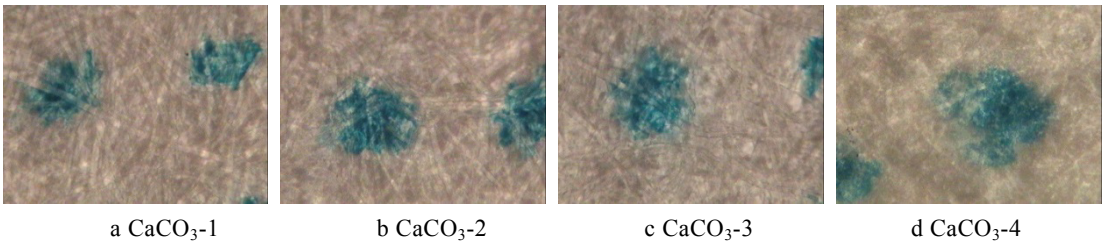


图 11 墨点显微图
Fig.11 The microscopic pictures of ink dot

表 1 打印性能的主观评价
Tab.1 Subjective evaluation of printing performance

纸样	线条	文本（阴字）	文本（阴字）	墨点
CaCO ₃ -1	差	差	差	中
CaCO ₃ -2	中	良	中	良
CaCO ₃ -3	优	优	优	优
CaCO ₃ -4	良	中	中	差

印刷质量由涂层的吸墨性能决定。球状体的比表面积最大，纺锤形的比表面积最小，比表面积大其吸墨性能好，能快速的将墨水吸收，防止扩散，提高印刷清晰度。粒径分布较广的球状体碳酸钙的涂布纸打印性能较差，是因为其粒径普遍较大，大粒径的颜料颗粒其比表面积较小，吸墨性能较差。

3.4.2 实地密度分析

由图 12 可知，纺锤体形貌的碳酸钙颜料粒子的涂布纸喷墨打印实地密度最差，球状体形貌的碳酸钙颜料粒子有助于提高涂布纸的喷墨打印质量。

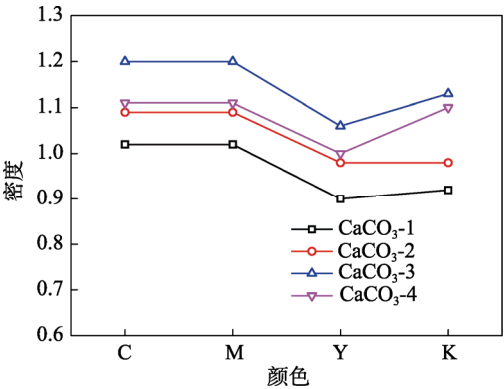


图 12 不同形貌颜料粒子对喷墨打印实地密度的影响
Fig.12 Effect of different morphological pigment particles on inkjet printing solid density

3.4.3 墨点圆度分析

通过测试 8 个圆点的周长，其平均周长及方差数据，见图 13。平均周长越小，表示墨点的清晰度越高；方差越小表示各个圆点的周长越接近，说明印刷均匀性好。球形碳酸钙的墨点圆度最好，纺锤形的墨点圆度最差，且碳酸钙形貌为球形，且颜料小、粒子分布均匀的墨点圆度最优。这是因为小球状体的比表

面积大，吸墨性能好，能提高印刷的清晰度跟均匀性。

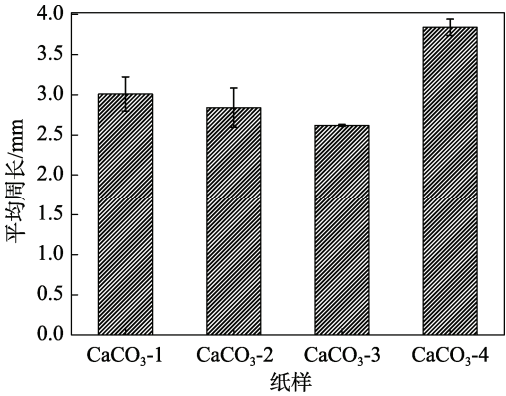


图 13 不同形貌颜料粒子对圆点圆度的影响
Fig.13 Influence of different morphological pigment particles on dot roundness

4 结语

分散剂的加入，有助于形成球形或类球形的碳酸钙颜料粒子，且分散剂 CMC 的效果优于分散剂 PSS。

球状体碳酸钙颜料粒子有助于改善涂布纸的渗透性，且颜料粒子的粒径分布均匀性对涂布纸的动态渗透性较大，其影响超过颜料粒子的形貌。球状体碳酸钙颜料粒子有助于涂布纸的喷墨印刷性能的提高，且颜料粒子的粒径分布均匀性对改善涂布纸的喷墨印刷性能有一定的影响。纺锤形碳酸钙颜料粒子有助于涂布纸形成较好的平滑度和光泽度。

粒径分布均匀的球状体碳酸钙颜料粒子最适合用于喷墨印刷涂层，可以提高纸张的物理性能、印刷性能和动态渗透性能。

参考文献：

[1] LI J T, YE F, VAZIRI S, et al. Efficient Inkjet Printing of Graphene[J]. Advanced Materials, 2013, 61(3): 1—8.

[2] MADHUSUDAN S, HANNA M H, PARUL D, et al. Inkjet Printing-process and Its Applications[J]. Advanced Materials, 2010, 3(22): 673—685.

[3] CHI K, ZHANG Z Y, JING B, et al. Freestanding Graphene Paper Supported Three-dimensional Porous Graphene-polyaniline Nanocomposite Synthesized by

- Inkjet Printing and in Flexible All-solid-state Supercapacitor[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 50(9): 342—349.
- [4] BADALOV S, OREN Y, ARNUSCH C J. Ink-jet Printing Assisted Fabrication of Patterned Thin Film Composite Membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 493(6): 208—514.
- [5] XU T, ZHAO W X, ZHU J M, et al. Complex Heterogeneous Tissue Constructs Containing Multiple Cell Types Prepared by Inkjet Printing Technology[J]. Biomaterials, 2013, 16(34): 130—139.
- [6] JOHN K, TAINA L, PATRICK G. A Review for High Speed Inkjet Coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 3(1): 74—76.
- [7] LIN C C, CHANG F L, PERNG Y S, et al. Effects of Single and Blended Coating Pigments on the Inkjet Image Quality of Dye Sublimation Transfer Printed Paper: SiO₂, CaCO₃, Talc, and Sericite[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2016, 24(5): 1—10.
- [8] RIDGWAY C J, KUKKAMO V, PATRICK G. Effects of Binders and Additives on Inkjet Coating Pigment Pore Structures[J]. Advances in Printing Media Technology, 2011, 67(60): 191—200.
- [9] FINDLAY A, PRESTON J, TSUKUDA R S. High Performance Coatings Containing up to 100% of Calcium Carbonate[J]. Artlgo Técnico, 2017, 78(2): 82—89.
- [10] HLADNIK A. Use of Specialty Pigments in High-End Ink-Jet Paper[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2004, 25(4): 481—489.
- [11] SINGHAL A K, KUMAR S, GUPTA S, et al. Calcium Sulphate as Pigment for Improved Functional Properties of Coated Paper[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 79: 31—36.
- [12] KUMAR N, BHARDWAJ N K, CHAKRABARTI S K. Influence of Particle Size Distribution of Calcium Carbonate Pigments on Coated Paper Whiteness[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2011, 5(8): 613—618.
- [13] LAMMINMAKI T, KENTTA E, RAUTKOSKI H, et al. New Silica Coating Pigment for Inkjet Papers from Mining Industry Sidestreams[J]. Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 2013, 32(3): 224—234.
- [14] JIANG B, TAO P H, HUANG Y D. Study of the Adsorption Performance and Preparation of Functional[J]. Dyes and Pigments, 2014, 104: 169—174.
- [15] CHEN Y F, IANG B, LIU L, et al. High Ink Absorption Performance of Inkjet Printing Based on SiO₂@Al₁₃ Core-Shell Composites[J]. Applied Surface Science, 2018, 436: 995—1002.