

PET膜丙烯酸酯系彩色激光打印涂层的制备与性能

彭丽思¹, 罗衍强^{1,2}, 刘力荣^{1,2}, 陈繁忠^{1,3}

(1.中国科学院广州地球化学研究所, 广东省广州市 510640; 2.中国科学院大学, 北京市 100049;
3.佛山市环保技术与装备研发专业中心, 广东省佛山市 528000)

摘要: 分析了影响聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜激光打印效果的因素并对PET膜彩色激光打印涂层配方进行了优化。研究表明: 水性丙烯酸树脂涂层具有良好的图文附着力和较好耐温性; 添加钛白粉有助于提高涂层耐温性和改善图像质量; 通过添加防静电剂来降低薄膜电阻率, 可明显改善图文打印质量, 避免了图文拖尾现象。实验范围内, 最适用的白色激光打印涂层配方是: 水性丙烯酸树脂、白色色浆、高分子防静电剂的质量分数分别为72.11%, 24.04%, 3.85%。制备的涂层图文附着力为100%, 图像无斑点, 清晰度优良, 满足PET膜激光打印应用要求。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二酯 激光打印 涂层性能 图文清晰度

中图分类号: TQ 323.4⁺ **文献标识码:** B **文章编号:** 1002-1396(2016)02-0005-05

Preparation and properties of color laser printing coatings based on acrylic resin on PET

Peng Lisi¹, Luo Yanqiang^{1,2}, Liu Lirong^{1,2}, Chen Fanzhong^{1,3}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Foshan Research and Development Center of Environmental Protection Technology and Equipment, Foshan 528000, China)

Abstract: This article provides an overview of the factors that impact the laser printing effect along with optimization for formula of color laser printing coating on polyethylene terephthalate (PET) film. The results of the research show that the water-soluble acrylic resin is good at graphic adhesion and temperature resistance. The addition of titanium dioxide helps to improve the temperature resistance of coating as well as the image quality. In addition, adding antistatic agent to reduce the resistivity of thin film can obviously improve the image definition and avoid the graphic tailing phenomenon. The optimal formulation of coating for white laser printing is that the mass fractions of macromolecule antistatic agent, water-soluble acrylic resin, and white color paste are 3.85%, 72.11% and 24.04% respectively. The graphic adhesion of the coating prepared by use of the formula reaches 100%. There is no spot and good definition for the image printed, which meet the requirements of laser printing on PET film.

Keywords: polyethylene terephthalate; laser printing; property of coating; image definition

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜的耐热性好、透明度和强度高, 不容易拉伸, 对张力控制要求比其他薄膜低^[1], 在标签材料、打印胶片等领域的应用越来越广泛。近年来, 激光打印PET膜在医用打印胶片、制版胶片、广告、小批量个性化标签等方面应用也逐步得到开发。PET分子链结构规整, 结晶度较高^[2-3], 对油墨的附着性较差, 特别是对激光打印碳粉附着力很差。因此, 激光打

印PET膜时, 需要在PET膜表面涂布涂层才能达到理想的打印效果, 该涂层需要满足耐温性良好、碳粉附着力好、打印图文清晰等要求, 但目前市

收稿日期: 2015-09-28; 修回日期: 2015-12-27。

作者简介: 彭丽思, 女, 1991年生, 在读研究生, 研究方向为环境化工。联系电话: 15627868040; E-mail: 418475284@qq.com。

基金项目: 中科院佛山市科技合作项目(2013HK100481)。

售激光打印PET膜仍普遍存在图文附着力差、打印清晰度不理想等问题。本工作主要以附着力、打印清晰度为指标,开展涂层材料优选研究,探讨影响PET膜激光打印效果的主要因素及规律,旨在改进PET膜的激光打印效果。从涂料环保化角度研究了水性涂料配方的优化及其在激光打印涂层中的应用。

1 实验方法

1.1 主要原料及仪器

水性丙烯酸树脂M-7022,固体质量分数为 $(40 \pm 1)\%$, pH值为7.8, 25℃时的黏度为150 mPa·s, 广州米润高化工有限公司提供;高相对分子质量水性饱和聚酯乳液WP-850, 固体质量分数为 $(30 \pm 1)\%$, pH值为4.0~7.0, 25℃时的黏度为50~150 mPa·s, 广州产协高分子有限公司提供;聚乙烯醇,PVA-1788, 聚合度为1 700, 醇解度为88%, 广州市银环化工有限公司提供;水性聚氨酯PU-303B, 固体质量分数为 $(35 \pm 2)\%$, pH值为7.0~8.0, 25℃时的黏度为27 mPa·s, 广州冠志化工有限公司提供;消光剂SD-520, 北京航天塞德科技发展有限公司提供;水性白色色浆WG-102, 分散剂:均为东莞市台宝涂料有限公司提供;高分子防静电剂, 武汉思诺富宏科技有限公司提供;透明PET膜, 白色PET膜:厚度均为120 μm, 两面均经电晕处理, 东莞市万泰电子材料有限公司提供。

BGD506型小车式铅笔硬度计, BGD561型盒式圆柱弯曲试验仪:均为广州标格达实验室仪器用品有限公司提供;CP205型彩色激光打印机, 富士施乐(中国)有限公司提供;日立S4800型扫描电子显微镜, 广州普川实验室设备有限公司提供。

1.2 试样制备

透明涂料的制备:分别将M-7022, WP-850, PVA-1788, PU-303B透明树脂用作本实验的4种透明涂料。

白色涂料的制备:按表1配方将M-7022, WP-850, PVA-1788, PU-303B分别与WG-102, SD-520混合, 在800 r/min下高速分散15 min, 静置, 过滤备用。

PET膜激光打印涂层的制备:将配制好的白色涂料均匀涂布于PET膜表面, 在80~100℃条件下干燥约1 min, 至涂层完全干燥, 涂层厚度控制在4 μm左右。

表1 白色涂料配方设计

配方	w (M-7022)	w (SD-520)	w (WG-102)
1	85	0	15
2	85	5	10
3	85	10	5
4	85	15	0
5	75	0	25
6	75	10	15
7	75	15	10
8	75	25	0
9	70	0	30
10	70	10	20
11	70	20	10
12	70	30	0

1.3 性能测试

涂层附着力按GB/T 9286—1998测试, 经划格刀划格后, 用3M胶带黏贴后再进行拉扯, 肉眼观测未被拉扯的涂层面积, 用百分数表示^[4]。涂层硬度按GB/T 6739—2006测试, 漆膜固化后, 将样板放在水平位置, 通过在漆膜上推动硬度逐渐增加的铅笔来测定漆膜的铅笔硬度, 以漆膜表面不出现缺陷时的铅笔硬度为该漆膜的硬度^[5-6]。涂层耐磨性能测定:将制备好的样片平放在玻璃上, 用棉签擦拭涂层表面至涂层恰好出现划痕时, 记录擦拭的次数, 可擦拭次数越多, 说明涂层的耐磨性能越好^[7]。涂层外观状况测定:将制成的涂层在放大镜下观察, 评价分为4个等级^[8-9], 见表2。

表2 涂层外观状况评价等级

等级	现象	外观状况
1	涂层表面均匀且光滑	好
2	涂层表面条纹较少且条纹较短	较好
3	涂层表面有明显条纹	较差
4	涂层表面呈条纹状, 条纹间隔明显	差

激光打印图像清晰度利用图像分析法从墨点清晰度和色彩还原性两方面评测。涂层耐温性能通过观察涂层经过激光打印以后有无斑点来评测。图像附着性测定:涂层打印图像后, 在图像区域划格后, 用3M胶带黏贴后再进行拉扯, 肉眼观测未被拉扯的图文面积, 用百分数表示^[4]。

2 结果与讨论

2.1 透明激光涂层性能与打印效果

将M-7022, PU-303B, WP-850, PVA-1788

分别涂布于透明PET膜上,制得透明激光打印涂层,测试4种透明涂层的性能。从表3可以看出:用M-7022与WP-850制成的涂层耐磨性很好,涂层附着力也很好,而用PU-303B与PVA-1788涂布的涂层附着力较差。M-7022与WP-850涂层的硬度等级均达2 H,而PU-303B与PVA-1788涂层的硬度等级只有 1 H。涂布于白色PET膜上的涂层的一般性能与涂布在透明PET膜上的基本一致。因此,用M-7022与WP-850涂布的涂层的综合性能较好。

表3 涂布在透明PET膜上的涂层的一般性能

Tab.3 General properties of transparent PET coatings

树脂	涂层附着力, %	外观状况	硬度等级	擦拭次数/次
M-7022	100	好	2 H	20
WP-850	100	较好	2 H	17
PU-303B	0	较差	1 H	8
PVA-1788	0	较差	1 H	10

进一步对比M-7022与WP-850涂层的图像打印效果发现, M-7022涂层的打印效果比WP-850涂层好,前者色彩还原性、文字清晰度均比后者好。从表4可以看出: WP-850涂层出现大量斑点且图像局部模糊,说明M-7022涂层的耐温性能比WP-850涂层好;但M-7022涂层作为激光打印涂层依旧存在较多斑点,耐温性能不够理想,造成打印图像清晰度及色彩还原性不理想,并对打印机造成一定伤害,仍需进一步优化。

表4 透明PET涂层的打印效果

Tab.4 Printing effects of transparent PET coatings

树脂型号	图文附着力, %	耐温性能
M-7022	100	有较多斑点
WP-850	95	有大量斑点并局部模糊

进一步将M-7022直接涂布于白色PET膜上,所得涂层的图文附着力为100%、色彩还原性高。由于有白色背景,打印图像清晰,观察不到斑点和局部模糊的现象,可满足激光打印的基本要求。M-7022乳液是由甲基丙烯酸酯类和丙烯酸酯类单体由乳化剂分散成乳液,再由水溶性引发剂引发共聚合而成,甲基丙烯酸酯类可以提高乳液的硬度,丙烯酸酯类含有羟基、羧基等官能团,具有很强的极性。因此, M-7022涂层较其他涂层的硬度更大、耐温性能更好、更耐老化。

2.2 白色激光打印涂层性能与打印效果

对于透明PET膜,激光打印涂层通常要求是白色的(作为背景),针对透明PET膜的涂层存在的打印效果不理想的情况,研究了添加WG-102,

SD-520对涂层性能与激光打印效果的影响。SD-520作用是消光, WG-102主要成分为钛白粉,具有白度好、着色力强等特点。通过调整配方中SD-520与WG-102的添加比例,研究其对涂层性能和激光打印性能的影响。从表5可以看出:各配方涂层附着力均较好,配方1、配方5、配方9涂层的硬度和耐磨性能明显优于其他配方,说明体系中添加SD-520以后,涂层的硬度、耐磨性能均明显下降,难以达到激光打印介质的基本要求。

表5 不同配方白色涂层的一般性能

Tab.5 General properties of white coating with different formulations

配方	涂层附着力, %	外观状况	擦拭次数/次	硬度等级
1	98	较差	5	3 H
2	100	较差	3	4 B
3	100	较差	3	4 B
4	98	差	1	4 B
5	100	较好	5	3 H
6	98	较好	3	4 B
7	100	较好	3	4 B
8	100	较差	2	3 B
9	90	较好	4	2 H
10	99	较好	3	4 B
11	98	较好	3	4 B
12	95	较差	1	4 B

从表6可以看出:添加WG-102有效提高了涂层的耐温性能,减少了图文中白斑的出现。从涂层打印清晰度来看,添加WG-102后,图像色彩均比未添加的鲜艳,图像色彩还原性提高。从表6还可以看出:配方1~配方8的图文附着力都很好,均达到100%无脱落,而配方9的附着力明显降低。这说明当w(M-7022)降低到70%时,涂层的图文附着力下降。

表6 不同配方白色涂层的打印效果

Tab.6 Printing effects of white coating with different formulations

配 方	图文附着力, %	耐温性能
1~3	100	少量斑点
4	100	较多斑点
5	100	无斑点
6~7	100	少量斑点
8	100	较多斑点
9	95	无斑点
10	95	少量斑点
11	98	少量斑点
12	95	较多斑点

综上所述,配方5的应用性能最佳,但耐磨性能还不够理想,用棉签轻擦5次就出现了明显划痕。由于用M-7022直接涂布所得透明涂层的自身附着力、图文附着力以及耐磨性能均明显优于用配方5得到的涂层。因此,先涂布一层M-7022透明涂层作为底涂层,干燥后再涂布配方5(记作配方13)。从表7可以看出:以M-7022为底涂层所得到的PET膜激光打印涂层耐磨性能显著提高,完全能达到使用要求,且其在硬度、附着力及表观状况上均有所提高。从打印图像上看,涂层耐温性能与图文附着力也满足要求,但在图文打印清晰度方面,仍然存在少量图像拖尾及边缘模糊的现象。

表7 配方5及配方13涂层的一般性能

配方	附着力, %	表观状况	擦拭次数/次	硬度等级
5	98	较差	5	3 H
13	10	好	24	4 H

2.3 添加防静电剂改进激光打印图像清晰度

2.3.1 防静电剂添加量对打印清晰度的影响

在配方5中分别添加质量分数为1.96%,

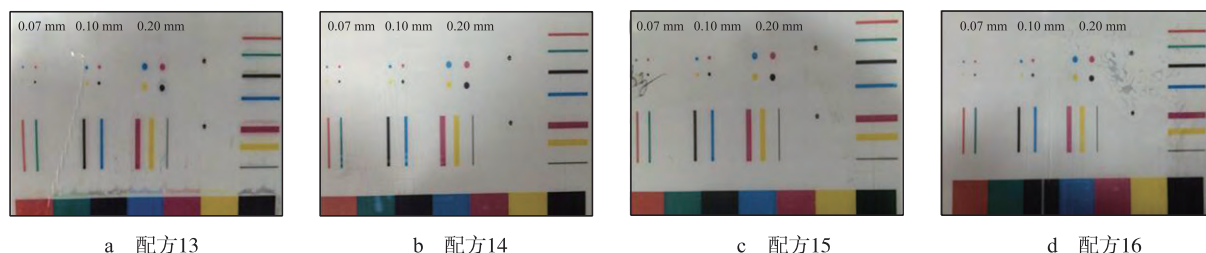


图1 防静电剂添加量对打印图像质量的影响

Fig.1 Effect of antistatic agent dosage on quality of image printed

利用扫描电子显微镜分别拍摄配方14~配方16涂层的直径为0.07 mm的墨点照片,放大40倍。在极其理想状态下打印在介质上的墨点才可以是完美的圆形,且圆点的边缘清晰、锐度高,无羽化、渗透等现象存在。将图像导入Photoshop软件中进行阈值化处理,转变为二值黑白图像。从图2可以看出:配方15和配方16涂层的墨点图像中,黑色像素所占比例明显比配方14大,说明防静电剂质量分数为3.85%与5.66%涂层的图像清晰度比质量分数为1.96%涂层的优越。在一定范围内,随着防静电剂添加量的增加,激光打印过程中涂层对墨粉的吸附能力增强、图像清晰度也有所增加。从图2还可以看出:配方15和配方16涂层的黑色像素所占比例无明显差别,说明在本实验范围内,防静电剂添加量增加到一定程度后,对打印清晰度

3.85%, 5.66%的防静电剂组成3组新涂料配方,涂布前,首先各自涂布一层M-7022底涂层,干燥后再分别涂布这三种新涂料(分别记作配方14、配方15、配方16),制得涂层后分别测试表面电阻。配方13涂层的电阻率为 $1 \times 10^{14} \Omega$,配方14~配方16涂层的电阻率均为 $1 \times 10^{12} \Omega$ 。

从图1可看出:配方13的涂层有明显拖尾现象,其余3组均未出现拖尾。采用配方14~配方16作涂层的PET膜,打印图案色彩更鲜艳,色彩还原性更高。这是由于配方14~配方16中添加的高分子防静电剂是一种有机防静电剂,含有醚段,极易通过氢键与空气中水分结合并形成导电通道,从而降低了打印涂层的电阻,因此取得良好的抗静电效果。配方14~配方16涂层的电阻率均为 $1 \times 10^{12} \Omega$,使其在打印过程中具有良好的传输性且所打印图像清晰、色彩鲜明。配方13中由于未加防静电剂,涂层电阻率高达 $1 \times 10^{14} \Omega$,表现出绝缘性,在激光打印过程中,打印介质无法充分充电,导致转印鼓上的墨粉不能精确转移到打印介质上,最终导致打印图像拖尾且模糊不清。

的影响趋于平行值。因此,防静电剂的最优添加量为3.85%,此时,体系中 $w(M-7022)$ 为72.11%, $w(WG-102)$ 为24.04%。

2.3.2 防静电剂添加方式对涂层性能的影响

为进一步研究防静电剂添加方式对涂层性能的影响,考察了无防静电剂、涂层表面涂布防静电剂、防静电剂作为底涂层以及涂料中直接添加防静电剂4种不同方案对打印图像质量的影响。表面涂布防静电剂是指在配方13涂层表面再涂布一层防静电剂(记作配方17);防静电剂作为底涂层是指先在PET膜上涂布一层防静电剂,烘干后再依次涂布M-7022与配方5(记作配方18)。从表8可以看出:配方18的表观状况差,无法得到可用涂层,防静电剂烘干后加涂M-7022时,会出现明显的缩孔现象。配方13涂层的图像出现了明显的拖

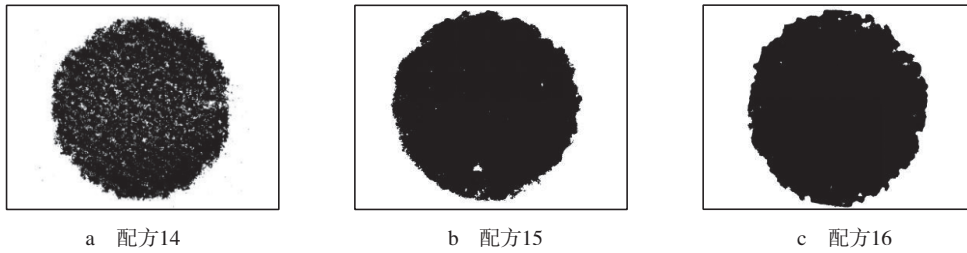


图2 不同防静电剂添加量对应的墨点二值黑白图像

Fig.2 Black and white binaryzation images of different antistatic agent dosage

尾和不清晰状况。配方17的涂层出现了图像模糊的状况,可能是由于在打印介质表面直接涂布一层防静电剂,极大降低了其电阻率,电传导性太好造成碳粉来不及转移,从而导致打印图像模糊。对比各方案可知,配方15是最优的。

表8 防静电剂添加方式对涂层表面性能的影响

Tab.8 Effect of different dosage of antistatic agent on surface properties of coatings

项 目	配方13	配方15	配方17	配方18
外观状况	较好	好	较好	差
电阻率/ Ω	1×10^{14}	1×10^{12}	1×10^5	1×10^7

3 结论

a) M-7022涂层具有较好耐温性能和良好的图文附着力,直接涂布在白色PET膜上表现出良好打印效果,但在透明PET膜上,仍有斑点和拖尾现象。

b) 以M-7022为主体,添加WG-102制成白色涂料,该涂层在透明PET上,表现出良好的打印效果,但图像仍有拖尾现象。

c) 通过在涂料中添加防静电剂,降低涂层电阻率,可明显改善图文清晰度,避免图文拖尾现象。实验范围内,最适用的白色打印涂层配方是:

w(M-7022)为72.11%, w(WG-102)为24.04%, 高分子防静电剂质量分数为3.85%。所制涂层的图文附着力为100%,图像无斑点,清晰度优良,可满足PET膜激光打印应用要求。

4 参考文献

- [1] 王国明.表面处理剂对聚酯薄膜与紫外光固化光油之间附着力的影响[J].化学研究, 2012, 23(1): 18-20.
- [2] 王甜甜, 王晓春, 赵国樑, 等.PET表面改性研究进展[J].合成纤维工业, 2011, 34(4): 48-52.
- [3] 赵均.高性能PET的研究[D].北京: 北京化工大学, 2003.
- [4] 申文燕, 高建宾.PET窗膜用高耐磨紫外光固化涂料的制备[J].军民两用技术与产品, 2011(7): 53-55.
- [5] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. GB/T 6739—2006/ISO 15184: 1998.色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度[S].北京: 中国标准出版社, 2006.
- [6] 孙晓.一种新型紫外光固化涂料的制备与性能的研究[D].长沙: 湖南大学, 2008.
- [7] 马迎辉, 陈繁忠, 龚丽芳, 等.PET膜用UV固化涂料的配制及涂层性能研究[J].涂料工业, 2013, 43(3): 66-69.
- [8] 陈志静.耐水性优良的喷墨记录材料的研究[D].北京: 北京化工大学, 2007.
- [9] 朱婷.多功能数字彩色打印纸的初步研究[D].天津: 天津科技大学, 2011.



2015年我国初级形状聚丙烯进口量同比减少6.5%

据海关统计, 2015年, 我国初级形状聚丙烯的总进口量为3 397 kt, 同比2014年减少了6.5%。进口主要来源于韩国、沙特阿拉伯、新加坡等国家。其中, 韩国的进口量占总进口量的25.0%, 同比减少3.0%; 沙特阿拉伯的进口量占18.9%, 同比减少10.2%; 新加坡的进口量占12.3%, 同比增长0.7%。进口主要集中在广东、浙江、上海以及江苏等省市。其中, 广东省的进口量占44.0%, 同比

减少2.5%; 浙江省的进口量占14.4%, 同比减少7.3%; 江苏省的进口量占10.5%, 同比减少1.4%; 上海市的进口量占9.1%, 同比减少9.2%。进口主要以一般贸易和进料加工贸易方式为主。其中, 一般贸易方式的进口量占47.0%, 同比减少2.5%; 进料加工贸易方式的进口量占39.9%, 同比减少8.9%。

(燕丰供稿)