

SiO_x 高阻隔材料的电晕处理及其印刷特性

陈华¹, 刘壮²

(1.广州科技职业技术学院, 广州 510550; 2.哈尔滨商业大学, 哈尔滨 150028)

摘要: 目的 确定 SiO_x 阻隔材料的电晕特性与印刷特性, 研究其电晕处理规律以及印刷色彩再现的能力。方法 采用磁控共溅射方法在 PET 表面制备不同含量 SiO_x 的复合阻隔材料, 并采用电晕放电进行处理, 利用接触角表征电晕放电后表面状态的变化; 采用彩色喷墨打印方式, 对处理后的复合薄膜表面进行印刷测试。结果 SiO_x 质量分数较小时不具备抗电晕特性, 当 SiO_x 质量分数达到 50% 左右时, 即产生了抗电晕能力。结论 印刷测试结果表明, 经过电晕处理的复合薄膜色彩再现良好, 可直接进行印刷。

关键词: 电晕放电; 印刷特性; SiO_x 阻隔材料

中图分类号: TS851⁺.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)15-0174-04

Corona Treatment of SiO_x High Barrier Material and Its Printing Characteristics

CHEN Hua¹, LIU Zhuang²

(1.Guangzhou Vocational College of Science and Technology, Guangzhou 510550, China;

2.Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

ABSTRACT: This work aims to determine the corona characteristics and printing characteristics of SiO_x barrier material and study the law of corona treatment and the ability of color reproduction in printing. Composite barrier materials with different content of SiO_x were prepared on the surface of PET by magnetron co sputtering method and then were treated by corona discharge. The change in surface conditions was characterized by contact angle. Then printing test was conducted on the surface of treated composite film by color ink-jet printing. The test results showed that anti corona characteristics did not exist when SiO_x content was small, but it did when SiO_x content reached about 50%. In conclusion, the composite film has good color reproduction after corona treatment, thus can be directly used for printing.

KEY WORDS: corona discharge; printing characteristics; SiO_x barrier material

高阻隔性包装材料的应用日趋广泛, 常应用于农产品、食品以及精密机械零配件等产品的包装。当前, 提高材料的阻隔性一般采用多元复合、多层复合、共混、真空蒸发、等离子蒸镀等技术^[1-7]。事实上, 常用提高塑料阻隔性的技术无外乎是将有着更高阻隔性的材料与塑料结合, 结合方法可归结为 2 种: 将阻隔性材料混入基材母料中再生成塑料; 在已有的塑料片材表面制备高阻隔性材料。前者在

共混之后形成多元材料, 往往还需要多层共挤形成高阻隔塑料包装材料, 制备技术不符合包装减量化的大趋势, 且在制备工艺过程中常常使用挥发性的有机溶剂^[8-9]。后者是以市场广泛存在的塑料为基材, 具备广阔的应用前景, 因此, 该种阻隔材料是国内外研究的热点。然而, 大多数的研究集中于其阻隔的均匀性与稳定性, 少有研究者关心制备阻隔薄膜后的表面状态的研究与探讨。文中采

收稿日期: 2016-06-13

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金 (51302054); 黑龙江省青年科学基金 (QC2012C008); 黑龙江省自然科学基金 (E201356); 哈尔滨商业大学创新项目 (201510240113)

作者简介: 陈华 (1981—), 男, 江苏淮安人, 硕士, 广州科技职业技术学院讲师, 主要研究方向为印刷工艺、设备与材料。

用磁控共溅射真空等离子沉积技术^[10], 在塑料表面制备氧化硅(SiO_x)陶瓷复合薄膜, 利用电晕放电对其进行表面处理, 并采用喷墨打印 IT8 色标研究其印刷性能^[11]。

1 实验

1.1 薄膜样品的制备

采用磁控共溅射真空等离子沉积技术^[10]制备不同功率比的复合薄膜, 根据 XPS 精细谱图的分峰计算, 可得功率比 $P_{\text{DCPDMA}}/P_{\text{SiO}_x}$ 为 5.0, 2.5, 1.0, 0.4, 0.2 时, SiO_x 的质量分数分别为 12.4%, 25.2%, 37.6%, 43.5%, 50.7%。

1.2 电晕放电处理

自制电晕放电处理装置采用高频高压交流电源, 频率为 20~60 kHz (可调节), 电压为 0~20 kV (连续可调), 最大功率为 200 W, 工作气体为氩气, 通过可调流量计调节控制, 经由气路管线通入等离子发生器。工作气体流量控制在 5~10 L/min, 根据实验需要具体调节。电晕放电的光学特性由爱万提斯的 8 通道光纤光谱仪测试获得。处理时间依据不同需求可不同, 文中采用 25 s。处理后的薄膜采用德国 Dataphysics 接触角 OCA15EC 视频光学接触角测量仪进行接触角测试, 以表征薄膜表面能的变化情况。

1.3 印刷性能测试

制作 IT8 色标, 见图 1, 利用 EPSON AcuLaser C7000 打印机将其印制在镀膜表面, 采用 Konica Minolta 公司生产的 CM-3700A 型分光光度计进行数据测试, 建立薄膜颜色再现的三维模型。

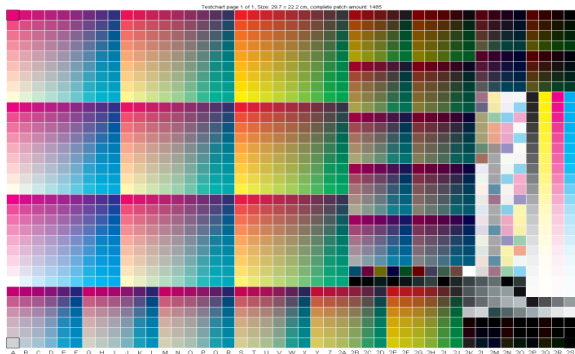


图 1 IT8 标准色块

Fig.1 Schematic diagram of the IT8 standard color

2 结果与讨论

2.1 复合薄膜的 TEM 结构测试

复合薄膜的 TEM 形貌见图 2。无机物质与有机物质对电子吸收不同而形成 TEM 视场中不同颜色的像, 即存在黑白灰度不同的相场。图 2 中白色场代表 SiO_x 相, 黑色场代表高分子靶材形成的高分子链段碎片相。图 2 表明薄膜的结构是无规则的各项异性。 SiO_x 相随机分布在复合薄膜中, 在输入 SiO_2 靶的射频功率增大时, 薄膜中 SiO_x 相成分较多, 并且 SiO_x 相粒子间倾向联接并存在聚集、团簇现象。当输入射频功率比在 0.4~1.0 之间时, SiO_x 相均匀分布在薄膜中, 且 SiO_x 相之间存在环状联接, 少有大的团簇颗粒。当功率比达到 2.5 时, SiO_x 相含量减少, 相间几乎不存在联接, 各个 SiO_x 相成为孤立的粒子散落于薄膜中。

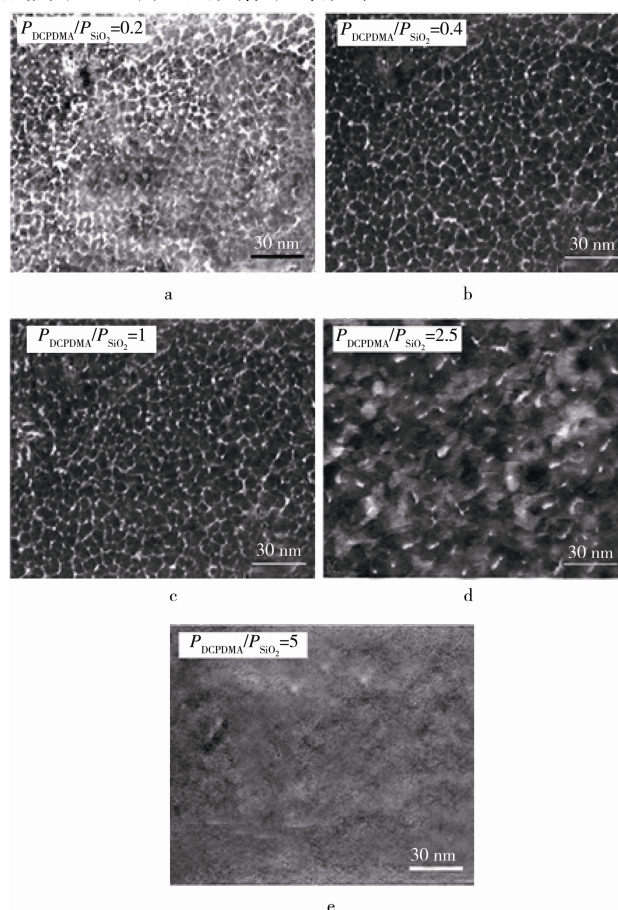


图 2 不同功率比对薄膜 TEM 形貌的影响

Fig.2 TEM image of films with different power ratio

2.2 电晕放电测试结果

电晕放电火焰见图 3, 其光学特性见图 4。电

晕放电处理在材料表面发生,一般包括电子撞击、紫外辐照降解等作用,从图4也可明显看出紫外发光波段的粒子。将制作好的样品进行处理。不同 SiO_x 含量的薄膜处理后的接触角测试结果见图5。处理后的样品,其接触角的变化规律有较大差异。当 SiO_x 含量较少时,接触角变化较大,而当 SiO_x 含量超过某个值时,接触角变化甚微,说明有一定的抗电晕能力。由文献[12]可知,无机粒子 SiO_x 较少,且粒子之间基本不发生团聚现象,复合薄膜中高分子成分与 SiO_x 粒子之间存在不同相间的界面,界面上存在大量的结构缺陷而形成带电空穴;在电晕放电的作用下,带电空穴运动而传递电场作用,导致聚合物分子链化学键断裂发生,材料劣化,因而不具备抗电晕作用,但当 SiO_x 粒子增多形成较致密的阻挡层,在薄膜中形成各种连接结构(见图4),而将外电场的强作用耗散,因而产生抗电晕处理的特性。此外, SiO_x 粒子形成较致密的阻挡层的散射作用以及紫外吸收能力,会进一步减弱外电场的作用。

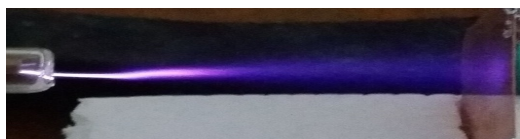


图3 电晕放电

Fig.3 Schematic diagram of corona discharge

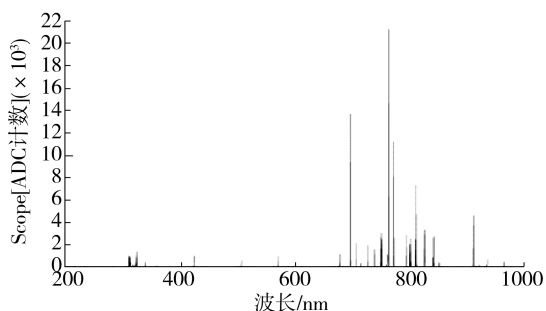


图4 电晕放电光学组成

Fig.4 Optical composition of corona discharge

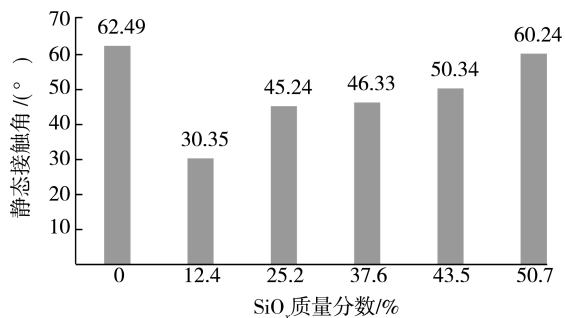


图5 接触角测量结果

Fig.5 Measurement result of contact angle

2.3 印刷性能测试

将 SiO_x 质量分数为37.6%的薄膜,进行IT8色标1485个色块的打印测试,测量其 $L^*a^*b^*$ 值并利用Matlab软件绘制成色域图,见图6。图6表明,该复合薄膜经过电晕处理后,对颜色有较好的再现性,亮度与色度值均在合理的范围之内。这表明该复合薄膜经过电晕处理,可直接进行正常的印刷。

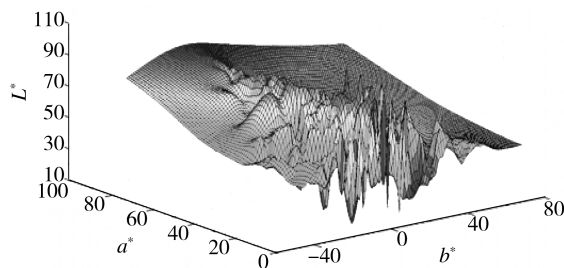


图6 色域图

Fig.6 Color gamut mapping

3 结语

经过对不同 SiO_x 含量复合薄膜电晕放电的研究发现,在无机粒子质量分数达到一定量(50%)时,会产生抗电晕能力,且与无机粒子在复合薄膜的结构状态有较大的关系。经电晕后的复合阻隔薄膜具有较好的色彩再现能力。

参考文献:

- [1] GALDI M R, INCARNATO L. Influence of Composition on Structure and Barrier Properties of Active PET Films for Food Packaging Applications[J]. Packaging Technology and Science, 2011, 24: 89—102.
- [2] GAO Nan, LIU Wei-qu, YAN Zhen-long, et al. Synthesis and Properties of Transparent Cycloaliphatic Epoxy-silicone Resins for Opto-electronic Devices Packaging[J]. Optical Materials, 2013, 35: 567—575.
- [3] REMACHEA L, FOURMOND E, MAHDJOUR A, et al. Design of Porous Silicon/PECVD SiO_x Antireflection Coatings for Silicon Solar Cells[J]. Materials Science and Engineering: B, 2011, 176: 45—48.
- [4] FAHLTEICH J, FAHLAND M, SCHÖNBERGER W, et al. Permeation Barrier Properties of Thin Oxide Films on Flexible Polymers Substrates[J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 3075—3080.
- [5] HOWELLS D G, HENRY B M, MADOCKS J, et al. High Quality Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposited Silicon Oxide Gas Barrier Coatings on Polyester Films[J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 3081—3088.

- [6] 聂志云, 刘继华, 张有为, 等. 金属表面溶胶-凝胶防腐涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(6): 75—81.
NIE Zhi-yun, LIU Ji-hua, ZHANG You-wei, et al. Progress of Sol-Gel Anti-corrosion Coatings on Metals[J]. Surface Technology, 2015, 44(6): 75—81.
- [7] 张蒙科, 韩彬. 复合处理技术在硫化物自润滑薄膜制备中的应用[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 120-128.
ZHANG Meng-ke, HAN Bin. Applications of the Composite Processing Technology in the Preparation of Sulfide Self-lubricating Film[J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 120—128.
- [8] LANGE J, WYSER Y. Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging—a Review[J]. Packaging Technology and Science, 2003, 16: 149—158.
- [9] 曹华, 刘全校, 曹国荣, 等. 环保型高阻隔包装材料的制备及国内的研究进展[J]. 北京印刷学院学报, 2008, 16(4): 21—26.
CAO Hua, LIU Quan-xiao, CAO Guo-rong, et al. Preparation and Domestic Progress of High Barrier Packaging Materials[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2008, 16(4): 21—26.
- [10] LIU Zhuang, SUN Zhi-hui, MA Xin-xin, et al. Characterization of Composite SiO_x /Polymer Barrier Films [J]. Packaging Technology and Science, 2013, 26: 70—79.
- [11] 张盼盼, 丁龙先, 张帅拓. 工艺参数对磁控溅射制备 TiO_2 薄膜结晶性的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(5): 48—52.
ZHANG Pan-pan, DING Long-xian, ZHANG Shuai-tuo. Effects of Process Parameters on Crystalline TiO_2 Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Surface Technology, 2015, 44(5): 48—52.
- [12] 孔宇楠, 殷景华, 铁雯鹭, 等. 聚酰亚胺/二氧化钛纳米复合薄膜制备与耐电晕性[J]. 无机材料学报, 2014, 9(1): 98—102.
KONG Yu-nan, YIN Jing-hua, TIE Wen-lu, et al. Preparation and Corona Resistant of Polyimide/ TiO_2 Nanocomposite Films[J]. Journal of Inorganic Materials Jan, 2014, 9(1): 98—102.