

文章编号 :1009 - 038X( 2001 )03 - 0319 - 04

# 塑料表面印刷适性的等离子体处理

武 军<sup>1</sup> , 刘永增<sup>1</sup> , 李和平<sup>2</sup>

( 1. 北京印刷学院 ,北京 102600 ; 2. 北京橡胶工业研究设计院 ,北京 100039 )

**摘 要 :**依据高分子物理学理论、等离子体物理理论并结合印刷原理 ,通过大量系统实验 ,探索出一种新的难印塑料的印前处理方法 . 使得塑料临界表面张力、粗糙度、油墨附着力得到提高 ,从而改善其印刷适性 . 该法既突破了传统化学方法的生产效率低、排放废液多、污染环境的缺点 ,又为印刷不规则形状的塑料制品及扩大其应用范围提供了可能 . 通过等离子体处理实验等比较实验 ,以及临界表面张力测定实验、油墨附着性实验、偏光显微镜观察塑料表面粗糙度实验 ,证实了等离子体处理的可靠性、可行性 .

**关键词 :**难印塑料 ; 等离子体 ; 表面处理 ; 印刷适性 ; 附着力

中图分类号 : TS801.1

文献标识码 : A

## Plasma Treatment for Improving Adaptability of Plastics Surface Print

WU Jun<sup>1</sup> , LIU Yong-zeng<sup>1</sup> , LI He-ping<sup>2</sup>

( 1. Beijing Institute of Printing , Beijing 102600 , China ; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry , Beijing 100039 , China )

**Abstract :** The paper introduces a new treatment method before printing that is helpful for those plastics , which are hard to be printed . This subject was finished by means of many systems experiments according to polymer physics and plasma physics combining print principle . The critical surface tension , coarse degree and the oil ink adhesive force of plastics were improved , so the print adaptability was improved . This method have not those shortcoming of traditional chemical methods such as low efficiency , drainage of waste liquid , and pollution of environment . It gave the possibility to increase plastics applied extents especially to those plastics products which were not regular . The feasibility and reliability of plasma treatment were confirmed after finishing the comparative tests of plasma treatment , the determination of critical surface tension , the tests of oil ink adhesive force and observation results of surface coarse degree of plastics using polarizing microscope .

**Key words :** hard-printing plastics ; plasma ; surface treatment ; print adaptability ; adhesive force

印刷是信息传递的重要方式 ,也是美化商品的有效手段 . 塑料制品的普及应用促进了塑料印刷的发展 ,塑料印刷的发展又使得塑料制品的应用更丰

富、更充分 . 然而 ,并不是所有塑料都具备较好的天然印刷适性 ,有些塑料或因分子结构非极性 ,或因表面张力太低 ,或因表面太光滑、化学性能稳定而

收稿日期 2000 - 06 - 28 ; 修订日期 2000 - 12 - 21 .

作者简介 : 武军 ( 1952 - ) , 女 , 河北保定人 , 工学学士 , 副教授 .

万方数据

影响油墨的附着,这些塑料被统称为难印塑料.将塑料表面引进极性基团,或提高表面张力,或提高表面粗糙度而采用等离子体处理,这种工艺为难印塑料的印刷提供了一种新途径.

1 理论基础

1.1 接触角与附着关系

在考虑油墨的润湿和附着时,接触角是一个重要的参数.接触角即为由液体与固体、气体接触的三相分界点作液滴曲面的切线,该切线与固体表面之间的夹角称接触角(在液体一方的角).

当液体置于固体表面上时,作用在分界点有 3 个力,若力系平衡,这些力可由作用在表面方向的表面能表示<sup>[1]</sup>,表达式为:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \theta$$

式中  $\sigma_{sg}$  为固-气界面自由能,  $\sigma_{sl}$  为固-液界面自由能,  $\sigma_{lg}$  为液体的表面自由能.

理论上讨论润湿可以从固-液界面形成过程的自由能来考虑.设有截面积为  $1\text{ cm}^2$  固体柱的液体柱,接触前体系的总表面能为  $\sigma_{sl} + \sigma_{sg}$ ,接触后生成固液界面,其界面自由能为  $\sigma_{sl}$ ,则接触前后体系的自由能降为:

$$W_{sl} = \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - \sigma_{sl} \tag{1}$$

$W_{sl}$  值的大小反映出固-液间的结合力强弱,将  $W_{sl}$  称为粘附功.

将  $\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \theta$  代入式(1)得

$$W_{sl} = \sigma_{lg} (1 + \cos \theta) \tag{2}$$

把粘附功与接触角联系起来,当接触角增大时,  $W_{sl}$  值变小,固-液间的结合力减弱;反之,当接触角减小时,  $W_{sl}$  值变大,固-液间的结合力增强.为了增强油墨的附着力,  $W_{sl}$  值越大越好.当  $\theta = 0^\circ$  时,  $W_{sl} = 2\sigma_{lg}$ , 达到最大值.故  $\theta = 0^\circ$  为最佳条件,即油墨完全润湿塑料制品表面.

1.2 表面张力与附着力的关系

在考虑油墨的润湿和附着时,塑料表面张力也是一个重要参数,塑料的表面张力不能直接测定.评价塑料表面张力有两种方法,一种是齐斯曼的临界表面张力,另一种是北崎的将表面张力分解为非极成分、极成分及氢键,然后求出  $\sigma_s$  来评价塑料表面张力<sup>[2]</sup>.如果塑料和油墨有色散力、偶极和氢键存在的话,则各成分值均要相等,才能使  $\sigma_{sl} = 0$ ;反之即使  $\sigma_s$  和  $\sigma_l$  值相等,但由于其构成成分不同,未必能使  $\sigma_{sl} = 0$ .这就从理论上解释了为什么具有相似分子结构的同类物质附着性好<sup>[3]</sup>.

1.3 溶解度参数与附着的关系

两种物质溶解参数相等或相近时,两者的相溶性和溶解性就好,附着力就强<sup>[4]</sup>.

溶解参数是分子力的一种度量,它等于内聚能密度的平方根,其数学表达式为

$$\delta = \sqrt{(\Delta E / V)}$$

式中  $\Delta E$  为内聚能,  $V$  为摩尔体积.

当任何两种物质混合时,混合后自由能  $\Delta G$  与混合热  $\Delta H$ , 温度  $T$  及  $\Delta S$  的关系为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

对分子间相互作用力不很大的物质来说,可用下面简式求出  $\Delta H$ .

$$\Delta H = V_m V_1 V_2$$

式中  $V_m$  为混合体系总体积;  $V_1$  为物质甲的体积百分比;  $V_2$  为物质乙的体积百分比;  $\delta_1$  为物质甲的溶解度参数;  $\delta_2$  为物质乙的溶解度参数.

要使两种分子之间相溶或扩散能自行进行,必须使混合的自由能  $\Delta G \leq 0$ ,  $\Delta G$  值越负,越有利于相溶或扩散.

1.4 表面粗糙度与附着的关系

油墨的附着力还与塑料制品表面粗糙度有关,只有在合适的表面粗糙度下,才能获得最大的附着力.粗糙度大的油墨与塑料的有效粘接面积增大,而且油墨能直接进入微孔,当溶剂挥发后,油墨树脂就被机械地镶嵌在孔隙中,形成许多微小的机械联结点,将油墨牢牢地“铆”在塑料制品上.但是,表面太粗糙对油墨的附着也不利,因为表面过于粗糙会使油墨的润湿性变差,不能填满微孔,造成粘附缺陷,附着力反而下降.

2 实验及结果分析

2.1 等离子体处理实验

2.1.1 实验原理

等离子体是和固体、液体、气体处于同一层次的物质存在形式,又称物质的第四态.它是由大量带电粒子(电子和离子)组成的有宏观空间尺度和时间尺度的体系.等离子体可分为高温等离子体和冷等离子体.冷等离子体又称非平衡等离子体,它可由直流辉光在低气压下放电形成,电子温度比较高(  $1 \sim 10\text{ eV}$  ),离子温度比较低(  $\leq 0.1\text{ eV}$  ).等离子体是由带电粒子、中性粒子和光子组成,带正电荷的粒子和带负电荷的粒子的总量相等,因而总体上是电中性的.

冷等离子体的特点为:

1) 这种等离子体中存在着电子碰撞激发和解激发、光激发和自发辐射衰变、电子碰撞电离化和多体复合等原子过程,也存在分子离解、分解电荷交换、带电粒子中性化及基团置换等分子过程.由于这些过程的存在可以产生自由基激发态原子和分子、亚稳态原子和分子,因此这种非平衡等离子体是由各种各样的新的“适性集团”构成的,它们很容易发生一系列化学反应.

2) 电子可以拥有使分子化学键断裂的足够能量,而气体温度又可以保持与环境温度相近.

等离子体与材料表面相互作用过程中,等离子体的基本功能为:

1) 与中性气体分子碰撞的高能电子能切断化学链、激发和激活工作气体,引起化学反应.

2) 加速到基体并轰击基体表面的等离子体的粒子,一方面使材料表面的原子或基团通过分解、溅射、刻蚀等脱离材料表面;另一方面通过注入、基团转换、聚合、接枝等可以在材料表面引入新的原子或分子,这样就使材料表面的成分、结构和性能发生改变.

### 2.1.2 实验内容与条件

1) 实验内容:用射频辉光等离子体轰击 LDPE、HDPE、PP 板材表面.

2) 实验条件:等离子体发生装置用上海产超短波电疗机,机号 CDB-1. 等离子体形式采用射频辉光等离子体.

条件(1):本底真空 7.5 Pa;工作真空 10~7.5 Pa;工作电流 10 mA;处理时间 1.5 min;射频频率  $f = 40 \times 10^6$  Hz.

条件(2):本底真空 10 Pa;工作真空 13.3~10 Pa;工作电流 130~140 mA;处理时间 2 min;射频频率  $f = 40 \times 10^6$  Hz.

## 2.2 塑料的临界表面张力测试

2.2.1 实验原理 临界表面张力即指塑料表面恰好被液体完全润湿(即接触角恰好等于零)时,该液体的表面张力就定义为该塑料的临界表面张力.已知各种测定液的表面张力,若某一测定液刚好能使塑料完全润湿,则其表面张力即为塑料的临界表面张力.

### 2.2.2 实验内容与结果

1) 测试未经等离子体处理塑料板材的临界表面张力,结果见表 1. 由表 1 可见,未处理塑料板材达不到与油墨充分润湿的条件.

2) 测试受等离子体处理后 PP、LDPE、HDPE 板材的临界表面张力,结果见表 2.

表 1 未经等离子体处理的塑料板材的临界表面张力  
Tab.1 Critical surface tension of plastics plate which don't be treated by plasma

未处理塑料板材	临界表面张力/( $10^{-3}$ N/m)
LDPE	31
HDPE	30
PP	29

表 2 经等离子体处理后塑料板材的临界表面张力  
Tab.2 Critical surface tension of plastics plate which have been treated by plasma

塑料板材	临界表面张力/( $10^{-3}$ N/m)	
	条件 1	条件 2
LDPE	41	42
HDPE	40	41
PP	39	40

## 2.3 油墨的附着性测试

### 2.3.1 测试方法

1) 数格法:用 6 mm×20 mm 3 MSCOTEH TAPE NO 880 胶粘带平整地粘在被测品印墨上,反复碾压几次,保证平整、无气泡,放置 3 min. 然后慢速粘拉 2 次,再将测试后的胶带贴于贡标纸上,要求胶带边对准坐标纸格线. 数出胶带上油墨所占格数  $n$ . 则印墨剥落率  $A$  为:

$$A = n / (6 \times 20)$$

印墨剥落率越大,油墨附着性越差<sup>[7,8]</sup>.

2) 揉擦法:用砂纸条在一定压力条件下磨擦被测体的印刷面. 相同压力、相同磨擦次数时,磨去印墨越少,印刷牢度越好.

### 2.3.2 实验步骤

1) 试验所需的磨擦压力,要求在较少磨擦次数时,墨层便有明显磨破.

2) 用分析天平称量被测塑料板材,记下数值  $m_1$ .

3) 磨擦被测板材墨面,同一组比较实验保持相同的磨擦压力和磨擦次数,并且要求磨擦面积相近似.

4) 再用分析天平称被测板材的质量  $m_2$ ,则被砂纸磨擦破坏而掉离的印墨质量为  $m$ ,  $m = m_1 - m_2$ .

### 2.3.3 实验内容

对预先用同一胶辊在同一压力下所印的塑料板材 LDPE、HDPE、PP 进行油墨剥离测试. 油墨为金星牌凹印油墨,胶辊为自制胶辊.

1) 分别用数格法、揉擦法测试未经处理的 LDPE、PP、HDPE 板材的印墨附着性,实验结果见

表 3.

表 3 未经等离子体处理的 LDPE、PP、HDPE 板材的油墨附着性

Tab.3 The oil ink adhesive property of LDPE ,PP ,HDPE plates which don 't be treated by plasma

塑料 板材	数格法		揉擦法		
	n/格	$A = n/(6 \times 20)$	$m_1/g$	$m_2/g$	$m/g$
PP	32	26.7%	7.4736	7.4683	0.0053
LDPE	46	38.3%	6.8784	6.8710	0.0074
HDPE	62	51.7%	6.3370	6.3283	0.0087

2)用数格法测试不同条件下 ,等离子体处理后 PP、LDPE、HDPE 板材的油墨附着性 结果见表 4.

表 4 不同条件等离子体处理后 PP、LDPE、HDPE 板材的油墨附着性

Tab.4 The oil ink adhesive property of PP ,LDPE ,HDPE plates which have be treated by plasma in different condition

塑料 板材	条件 1		条件 2	
	n	$A = n/(6 \times 20)$	n	$A = n/(6 \times 20)$
PP	3	2.5%	1	0.9%
LDPE	4	3.4%	2	1.7%
HDPE	8	6.7%	6	5%

表 4 表明未处理板材油墨附着性较差.

### 2.4 用偏光显微镜观察塑料表面的粗糙度

2.4.1 仪器 江南光学仪器厂生产的 SPT – 6 偏光显微镜 ,10×5 物镜 (25/0.4).

2.4.2 材料 未处理的 PP 板材、等离子体处理后

的 PP 板材.

2.4.3 结果 处理后 PP 板材的表面粗糙度有明显提高.

## 3 结 论

塑料制品经过等离子体处理后 ,其表层分子结构、表面粗糙度、表面润湿性和附着性均发生明显的变化<sup>[ 9 ,10 ]</sup>.

1)表层分子结构的变化 :等离子体处理时产生大量的等离子粒子臭氧 ,它们直接或间接与塑料表层分子作用 ,使表层分子链上产生羰基和含氮基团等极性基团 ,同时还能使表面分子链产生交联和永久极化电荷.

2)表面粗糙度的变化 :塑料经过等离子体处理后 ,表面粗糙度发生变化 ,且随温度的升高和处理时间的增长而变大 .这可以解释为高聚物表面的氧化降解及表面介电体共同作用的结果 ,分子的氧化降解产物在表面电荷中心的物理堆积 ,形成表面突起 .延长处理时间和提高处理温度 ,使表面介电体电荷中心减小 ,但强度增加 ,从而在表面形成体积大而数量小的突起物 ,表面粗糙度变化大.

3)表面张力发生变化 :表面张力增加主要是极性成分贡献的结果 ,这是由于塑料表面氧化反应使得表面极性分子增多.

## 参考文献：

[ 1 ] 段世铎 ,谭逸玲 .界面化学 [ M ].北京 :高等教育出版社 ,1990.  
[ 2 ] 章燕豪 .吸附作用 [ M ],上海 :上海科技文献出版社 ,1989.  
[ 3 ] 华中一 ,罗维昂 .表面分析 [ M ],上海 :复旦大学出版社 ,1989.  
[ 4 ] 李斌才 .高聚物的结构与物理性质 [ M ]北京 :科学出版社 ,1989.  
[ 5 ] 胡英 .物理化学 [ 中 ] [ M ]北京 :人民教育出版社 ,1999.  
[ 6 ] 冯瑞乾 .印刷油墨转移原理 [ M ]北京 :印刷工业出版社 ,1992.  
[ 7 ] 肖王连 ,赵振平 .塑料印刷 [ M ]北京 :中国轻工业出版社 ,1988.  
[ 8 ] 张开 .高分子物理学 [ M ]北京 :化学工业出版社 ,1981.  
[ 9 ] 雷燕 .实用化工材料手册 [ M ],广州 :广东科技出版社 ,1994.  
[ 10 ] 韩克恭 ,袁翔 .再谈塑料印刷前表面预处理 [ J ].今日印刷 ,1993 5 :10 ~ 13.  
[ 11 ] 郑莉 .塑料印刷表面处理 [ J ].印刷杂志 ,1989 6 :22 ~ 24.

( 责任编辑 :李春丽 )