

# 阳离子聚合物对喷墨记录材料性能的影响

陈志静 张育川\* 曾宇

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 研究了不同阳离子聚合物聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)和二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酰胺共聚物(PDMDAAC-AM)对喷墨记录材料的吸墨速度、清晰度以及耐水性能的影响。结果表明,当 PDMDAAC 和 PDMDAAC-AM 的添加量为每 10 mL 涂布液中加入 0.4 mL 时,喷墨记录材料的记录性能达到最佳。且通过扫描电镜照片显示,向喷墨记录材料的涂层中添加 PDMDAAC-AM 比添加相同量的 PDMDAAC 能得到更好的记录性能,可使喷墨记录材料的吸墨速度加快 13 倍、清晰度提高 0.76%、耐水性能也得到明显的改善。

**关键词:** 阳离子聚合物;聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC);二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酰胺共聚物(PDMDAAC-AM);喷墨记录材料;耐水性能

**中图分类号:** TS727.3

## 引言

随着喷墨打印技术的飞速发展,喷墨打印机质量不断地改进和提高,与之相匹配的喷墨记录消耗材料也在迅速地发展。喷墨记录消耗材料包括印墨和承印材料,印墨主要有油性墨和水性墨之分,由于水性墨水具有防静电、污染小和安全等优点,故水性喷墨记录材料将逐渐占领主导地位<sup>[1-2]</sup>。对于水性墨水用喷墨记录材料而言,吸墨速度和清晰度与耐水性是一对非常突出和主要的矛盾。为了改善喷墨记录材料的耐水性能,目前使用最多的方法是加入抗水剂或表面施胶,但是由于含甲醛或释放甲醛的抗水剂对健康不利,其应用也受到了限制,表面施胶虽然可以提高喷墨记录材料的耐水性能,但是它会使得吸墨速度和图文清晰度降低。本文通过大量研究工作发现,将阳离子聚合物二甲基二烯丙基氯化铵的均聚物(PDMDAAC)及其与丙烯酰胺的共聚物(PDMDAAC-AM)分别应用于喷墨记录材料的涂层中可以有效地解决上述矛盾。阳离子聚合物的应用不仅提高了喷墨记录图像的质量,而且也增强了记录材料的耐水性能,从而满足对喷墨记录材料适应性的要求,为国产优质喷墨记录材料的生产提供了可能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30, PVP-K90),分析纯,上海胜浦新材料有限公司;二氧化硅(微米级),中国乐凯第二胶片厂;聚乙烯醇(PVA-1788),市售工业品;聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)和二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酰胺共聚物(PDMDAAC-AM),均为实验室自制;片基,中国乐凯第二胶片厂。涂布器,自制;Canon PIXMA ip1200 打印机,日本。

### 1.2 喷墨记录材料样片的制备

首先将 1 g 二氧化硅、0.3 g PVP-K30 和 10 mL 水分别加入小烧杯中搅拌约 30 min,然后依次加入 2 mL 质量分数为 10% 的 PVP-K30 溶液、10 mL 质量分数为 10% 的 PVA-1788 溶液以及一定体积的质量分数为 20% 的阳离子聚合物(PDMDAAC 或 PDMDAAC-AM),共同搅拌 6~8 h,制得均匀的涂布液。用自制的刮棒式涂布器将其均匀地涂布在片基上,晾干,制得喷墨记录材料。再用 Canon PIXMA ip1200 打印机及原装 Canon PG40 Black 型墨水在喷墨记录材料上打印测试条,制得供性能测试用的样片。

### 1.3 喷墨记录材料性能的测定

**1.3.1 吸墨速度的测定** 吸墨速度用墨干时间来表征,墨干时间越短则吸墨速度越快,具体测试方法参考国标 GB1728-79。

**1.3.2 清晰度的测定** 首先在电脑中设定一组已

收稿日期: 2006-07-24

第一作者: 女,1982 年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: zyc@mail.buct.edu.cn

知宽度的线条(宽度  $d_0$ ), 然后将其打印到样片上。测量样片上的线条宽度( $d$ ), 然后与设定值  $d_0$  进行比较。清晰度为  $d/d_0$ , 此比值越接近于 1, 清晰度越高。

1.3.3 耐水性能的测定 经水浸泡 5 min 和水流冲刷 10 次后, 观察打印样片上染料保留的情况, 耐水性能按以下 4 个等级进行评价: (a) 样片上染料无流失, 保留完好; (b) 样片上染料流失小于 10%; (c) 样片上染料流失约 10% ~ 50%; (d) 样片上染料流失严重, 大于 50%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阳离子聚合物对喷墨记录材料吸墨速度的影响

由图 1 可以看出, 通过添加阳离子聚合物可以大大提高喷墨记录材料的吸墨速度, 且添加相同量的 PDMDAAC-AM 的涂层的吸墨速度比添加 PDMDAAC 的涂层的吸墨速度更快, 另外当阳离子聚合物的添加量达到每 10 mL 涂布液中加入 0.4 mL 时, 喷墨记录材料的吸墨速度达到最快。当喷墨记录材料的涂层中不添加阳离子聚合物时, 其吸墨速度大于 150 s; 而每 10 mL 涂布液中添加了 0.4 mL PDMDAAC 时, 其吸墨速度加快到 20 s; 当改为添加相同量的 PDMDAAC-AM 时, 其吸墨速度又有所提高, 达到 12 s, 吸墨速度加快了约 13 倍。但是当阳离子聚合物的添加量大于 0.4 mL 时, 喷墨记录材料的吸墨速度又会逐渐变慢, 这可能是因为阳离子聚合物加入量太多时会引起涂布液的黏度逐渐增大, 从而影响了涂布液中其它各组分的均匀分散, 使二氧化硅的比表面积逐渐减小, 因此造成喷墨记录材料吸墨速度逐渐减慢。

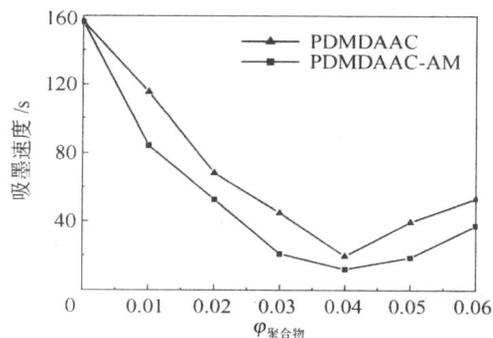


图 1 阳离子聚合物的添加量对吸墨速度的影响

Fig. 1 Effect of amount of cationic polymer on the rate of ink absorption

### 2.2 阳离子聚合物对喷墨记录材料清晰度的影响

由表 1 可以看出, 打印在喷墨记录材料上的墨条清晰度随着阳离子聚合物添加量的增加逐渐变好, 但当阳离子聚合物的添加量过多时, 其清晰度又会逐渐变差。添加了阳离子 PDMDAAC-AM 的涂层其图文清晰度要稍好于添加了 PDMDAAC 的涂层的清晰度。这与上述喷墨记录材料的吸墨速度测试结果的规律是一致的, 且在每 10 mL 涂布液中添加 0.4 mL 阳离子聚合物时, 喷墨记录材料上的图文清晰度达到最好, 涂层中添加了 PDMDAAC-AM 的效果优于添加了 PDMDAAC 的效果。这是因为当喷墨记录材料吸墨速度比较快时, 墨水在涂层表面停留时间就比较短, 因此发生横向扩散的时间减少, 清晰度就会提高。添加了阳离子聚合物 PDMDAAC-AM 后, 喷墨记录材料最佳的清晰度为 1.0015, 与不加阳离子聚合物时的清晰度 1.0092 相比, 提高了约 0.76%。

表 1 阳离子聚合物对清晰度的影响

Table 1 Effect of cationic polymer on definition

聚合物	$d/d_0$	
	PDMDAAC	PDMDAAC-AM
0	1.0092	1.0092
0.01	1.0077	1.0061
0.02	1.0061	1.0046
0.03	1.0046	1.0046
0.04	1.0031	1.0015
0.05	1.0046	1.0031
0.06	1.0046	1.0046

### 2.3 阳离子聚合物对喷墨记录材料耐水性的影响

喷墨记录材料打印样条的耐水性测试结果如表 2 所示。当喷墨记录材料的涂层中不添加阳离子聚合物时, 其耐水性能很差, 经水浸泡或水冲后涂层表面染料大量流失; 加入少量阳离子聚合物后, 涂层耐水性能逐渐变好, 当阳离子聚合物的添加量达到每 10 mL 涂布液中添加 0.4 mL 时, 喷墨记录材料上图文的耐水性能达到最佳, 即无论是经水浸泡还是水流冲洗涂层表面染料均不脱落。但是当阳离子聚合物加入量太多时, 涂层上的图文耐水性能反而会变差, 这可能是因为虽然阳离子聚合物对阴离子染料具有良好的结合和固定作用, 但加入量太多会造成涂布液的黏度激增<sup>[3-4]</sup>, 致使二氧化硅颗粒混合不均匀或凝聚抱团, 减小了其比表面积, 这样既会影响涂层表面的光滑平整性又会造成喷墨涂层表面墨水干燥变慢且清晰度变差, 另外, 涂层表面部分区域固墨性减弱, 图文经水浸泡或冲洗后比较容易脱落, 以

致喷墨记录材料整体耐水性能降低。

表2 阳离子聚合物对耐水性能的影响

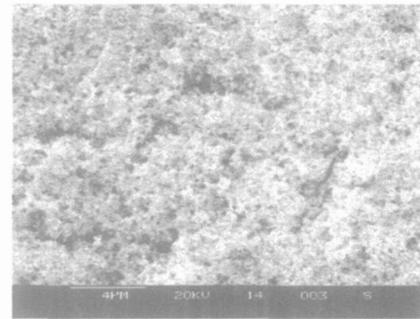
Table 2 Effect of cationic polymer on water fastness

聚合物	耐水性等级	
	PDMDAAC	PDMDAAC-AM
0	d	d
0.01	d	c
0.02	c	c
0.03	b	b
0.04	a	a
0.05	b	a
0.06	c	b

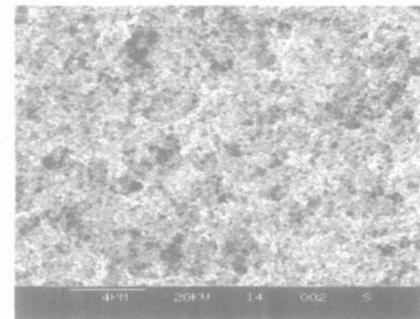
#### 2.4 阳离子聚合物作用的探讨

由于目前使用的喷墨墨水中的染料多为阴离子染料,当向涂层中添加阳离子聚合物并使其与阴离子染料接触时,就会生成不溶于水的络合物<sup>[5-6]</sup>,将墨水中的染料固定在涂层颜料颗粒的表面,从而达到快速吸墨和提高耐水性的效果。通过显微镜观察喷墨记录材料上黑色墨条的表观状况,可以看出,在添加了适量阳离子聚合物的喷墨涂层上,墨条中的裂纹比较细小且分布也较均匀,而在不加阳离子聚合物的喷墨涂层上,墨条中的裂纹宽大且不规则。而且在阳离子聚合物加入量过多时,喷墨涂层上墨条中的裂纹也逐渐增大,因此喷墨记录材料的记录性能与喷墨涂层中各组分的分散状态是有很大的关系的。

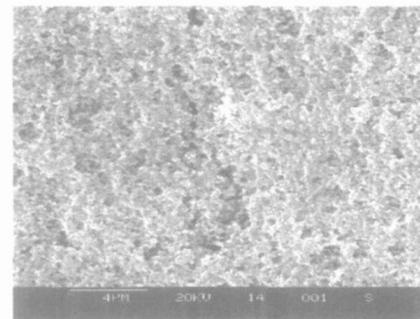
图2分别是喷墨记录材料的涂层中不添加阳离子聚合物、每10 mL涂布液中添加0.4 mL质量分数为20%的PDMDAAC以及每10 mL涂布液中添加0.4 mL浓度为20%的PDMDAAC-AM的扫描电镜的照片。从图2可以看出,不加阳离子聚合物、添加PDMDAAC和添加PDMDAAC-AM的喷墨记录涂层的分散情况依次变好。不添加阳离子聚合物的涂层中黑色缺陷比较多而且连在一起,说明涂层表面不平整,且二氧化硅颗粒之间的孔隙分布也不均匀,所以该喷墨记录材料表面吸墨速度可能不均匀造成局部吸墨速度比较慢;同时,墨滴在涂层表面停留时间变长就会发生横向扩散,因此图文清晰度降低;另外,涂层局部缺陷造成固墨性能降低,进而会影响喷墨记录材料的耐水性能,由此可以看出涂层的分散情况对喷墨记录材料的记录性能有很大的影响。添加阳离子聚合物的涂层分散情况变好,如图2(b)和2(c)所示,涂层中的黑色缺陷减少且分布变均匀,其中添加了PDMDAAC-AM的涂层分散明显变好,二氧化硅颗粒之间的孔隙分布较均匀,所以相对其他涂层有较快的吸墨速度、较高的清晰度以及较好的耐水性能。



(a) 不加阳离子聚合物



(b) 添加 PDMDAAC



(c) 添加 PDMDAAC-AM

图2 不同涂层的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM micrographs of different coatings

### 3 结论

(1) 向喷墨记录材料的涂层中添加适量阳离子聚合物 PDMDAAC 和 PDMDAAC-AM 可以大大提高其吸墨速度、图文清晰度和耐水性能,且当添加量为每10 mL涂布液中添加0.4 mL阳离子聚合物时,喷墨记录材料的记录性能达到最佳。

(2) 喷墨记录材料的涂层中添加阳离子聚合物 PDMDAAC-AM 比添加 PDMDAAC 有更好的记录性能,当其添加量为每10 mL涂布液中添加0.4 mL时,喷墨记录材料的吸墨速度达到12 s,图文清晰度为1.0015,耐水性能为a级。

#### 参考文献:

[1] 李津,冀国华. 彩色喷墨打印墨水的市场和技术[J].

- 影像技术, 2001(2): 54 - 55.
- [2] 燕文, 周学琴, 张邦彦. 喷墨打印墨水的技术现状与进展[J]. 影像技术, 2005(5 - 6): 41 - 45.
- [3] SREEKUMAR J, SAIN M, FARNOOD R, et al. Styrene maleic anhydride imide resin (SMAI): A novel cationic additive in paper coating for ink-jet printing[J]. Pulp and Paper Canada, 2005, 106(3): 38 - 41.
- [4] RICHY R, GILBERT R D, KHAN SAAD A. Influence of cationic additives on the rheological, optical and printing properties of ink-jet coatings [J]. TAPPI Journal, 1999, 82(11): 128 - 134.
- [5] 刘艳新, 赵传山. 提高喷墨打印纸涂层抗水性的方法[J]. 上海造纸, 2004, 35(1): 32 - 35.
- [6] JONCKNERREE E, MABIRE F. Improving the water fastness of high quality matt and glossy ink-jet printing papers[J]. Paper Technology, 2003(6): 38 - 44.

## Effect of cationic polymers on performance of ink-jet memorial material

CHEN ZhiJing ZHANG YuChuan ZENG Yu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The effects of adding the cationic polymers poly-diallyl dimethyl ammonium chloride (PDMDAAC) and poly-diallyl dimethyl ammonium chloride-propylene acyl amine (PDMDAAC-AM) on the rate of ink absorption, the definition and water fastness of ink-jet recording materials have been studied. The results showed that the ink-jet recording performance was optimized when the amount of PDMDAAC and PDMDAAC-AM was 0.4 mL per 10 mL coating material. The ink-jet recording performance with added PDMDAAC-AM was found to be superior to that with added PDMDAAC, the rate of the ink absorption being 13 times faster, the definition being enhanced by 0.76% and the water fastness significantly improved. This can be explained by comparing SEM micrographs of the different coatings.

**Key words:** cationic polymer; poly-diallyl dimethyl ammonium chloride; poly-diallyl dimethyl ammonium chloride-propylene acyl amine; ink-jet memorial material; water fastness

(上接第 282 页)

## Preparation of a novel type of carbon bead from polydivinylbenzene (PDVB) microspheres

LI LiChao SONG HuaiHe CHEN XiaoHong

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** PDVB microspheres with an average size in the range 0.5 ~ 1.5  $\mu\text{m}$  have been synthesized by dispersion polymerization. A novel type of carbon bead was subsequently prepared from the PDVB microspheres by oxidation in hot air and subsequent carbonization. Whereas untreated PDVB microspheres melt below 700 with a carbon yield of 31.2%, it was found that their thermal stability was enhanced by oxidation treatment in the temperature range 250 to 320 and their spherical shape was preserved up to 700. The carbon yield of the pre-treated beads was over 40% and the crystal structure of the resulting carbon beads was improved by a graphitization process. The influence of oxidation parameters such as temperature and oxidation time on the morphologies and structures of the carbon beads was investigated by SEM, TEM, IR and XRD measurements. Finally, a possible cross-linking mechanism for PDVB under hot air is proposed, involving generation of carboxyl and hydroxyl groups by reaction between  $\text{O}_2$  and pendant ethylene groups on PDVB. It is proposed that preservation of the spherical shape is due to the ester cross-linking structure formed by reaction between carboxyl and hydroxyl groups.

**Key words:** polydivinylbenzene microspheres; oxidation treatment; cross-linking reaction; carbon beads