

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.004

水性油墨用聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的制备

郑显才¹,毛宏萍^{1,2},陈杰¹,张纯¹,刘文艺¹,胡章润¹,李亮¹,陈中华¹,彭娅¹

(1. 西华大学材料科学与工程学院,成都 610039; 2. 四川工商职业技术学院,成都 611800)

摘要: 为了获得水性油墨用聚丙烯酸酯,采用原位聚合法制备聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料,研究不同二氧化硅含量对复合材料的结构与性能的影响。扫描电子显微镜和差示扫描量热/热重分析结果表明,二氧化硅可均匀地分散于聚丙烯酸酯基体中,且与聚丙烯酸酯有一定相互作用。当二氧化硅质量分数为2%,聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的综合性能最佳,改性后聚丙烯酸酯硬度由1H提高到3H,附着力由等级1改善至0级,吸水性由34%下降到17.03%,乙醇溶液中的损耗率由51.55%降低至12%。改性后的聚丙烯酸酯可用于制备水性油墨,可广泛运用于对安全级别要求较高的印刷产品,如食品包装印刷产品、药品包装印刷产品和儿童玩具印刷产品等。

关键词: 聚丙烯酸酯; 纳米二氧化硅; 乳液; 吸水率; 原位聚合法

中图分类号: TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)11-0016-04

Preparation of Polyacrylate/SiO₂ Composites for Water-Based Ink

Zheng Xiancai¹, Mao Hongping^{1,2}, Chen Jie¹, Zhang Chun¹, Liu Wenyi¹, Hu Zhangrun¹, Li Liang¹, Chen Zhonghua¹, Peng Ya¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China; 2. Sichuan Technology Business College, Chengdu 611800, China)

Abstract: In order to obtain polyacrylate for preparing water-based ink, polyacrylate/SiO₂ composites structure were prepared by in-situ polymerization. The effects of different SiO₂ content on the structure and properties of the composites were studied. Testing by SEM and DSC results show that SiO₂ dispersed in polyacrylates, and there is force between SiO₂ and polyacrylate, it has force between SiO₂ and polyacrylate. When the weight content of SiO₂ is 2%, combination property is the best. Hardness rises from 1H to 3H, adhesion reduces from classification 1 to classification 0, water resistance reduces from 34% to 17.03%, loss in alcohol drops from 55.15% to 12%. It is used in water-based ink that be used in presswork of food, drug and toy for children that have high requirement on safety.

Keywords: polyacrylate; nano SiO₂; emulsion; water absorption; in-situ polymerization

水性油墨是以水作为溶剂,水性树脂作为连接料,再辅以颜料、各种助剂等制备而成的新型油墨^[1]。相比于以苯类为溶剂的传统油墨,更符合人们对环境的重视和健康生活的要求。在国家环保政策的支持下,水性油墨成为如今油墨发展的方向之一^[2-3]。然而,目前水性油墨仍然存在耐有机溶剂弱、耐水性差、硬度低、附着力不足等弊端^[4],故作为水性油墨粘合剂的聚丙烯酸酯的改性尤为重要^[5-7]。通常选用纳米二氧化硅改性聚丙烯酸酯,然而采用物理共混法制备聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料中

的二氧化硅分散性较差^[8],易产生团聚,导致性能提高不足^[9-10]。因此,笔者采用原位聚合法制备聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料,以期获得二氧化硅分散性较好、与基体有较好的相互作用的水性油墨连接料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、苯乙烯:分析纯,成都市科龙化学试剂厂;

基金项目: 四川省教育厅重点项目(12ZA15),教育部“春晖计划”科研项目(Z2010093),“西华杯”大学生创新创业项目(2018004)

通讯作者: 彭娅,教授,研究生导师,主要从事高分子合成与性能研究 E-mail: pengyar@163.com

收稿日期: 2018-09-11

引用格式: 郑显才,毛宏萍,陈杰,等. 水性油墨用聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的制备[J]. 工程塑料应用,2018,46(11): 16-19.

Zheng Xiancai, Mao Hongping, Chen Jie, et al. Preparation of polyacrylate/SiO₂ composites for water-based ink[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11): 16-19.

亲水性二氧化硅:A200,德国赢创工业集团;

过硫酸铵 (APS):分析纯,天津福晨化学试剂厂。

1.2 仪器及设备

激光粒度分析仪:HYL-1076 型,丹东市皓宇科技有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:Tensor27FTIR 型,布鲁克光谱仪器公司;

差示扫描量热/热重 (DSC/TG) 分析仪:Q600 SDT 型,美国 TA 测试公司;

扫描电子显微镜 (SEM):SU8010 型,日本 Hitachi 公司。

1.3 乳液制备

在含有一定的缓冲剂、复合乳化剂的蒸馏水中加入 10% 的反应单体,进行搅拌预乳化,加热至 60℃时,再分别加入经超声振荡分散质量分数为 0.5%,1%,1.5%,2%,2.5% 的亲水性二氧化硅水溶液,继续升温到 78℃,加入引发剂 APS,接着滴加剩下的 90% 单体,滴加完成后升温至 88℃并保温 2 h,即可得到不同二氧化硅含量的聚丙烯酸酯/二氧化硅乳液。

1.4 测试与表征

FTIR 分析:将复合材料制成厚度小于 0.1 mm 薄膜,并使用 FTIR 仪进行表征。

粒径分析:将一定量的乳液用含有六偏磷酸钠的去离子水稀释分散后,采用粒度分析仪对乳液测定。

黏度采用 GB/T 2794-1995 测定。

SEM 分析:在 -40℃低温脆断,然后断面喷金,采用 SEM 观察断面。

DSC 分析:在 N₂ 环境中,升温速率为 5℃/min,温度从 -20℃升温到 50℃。

附着力采用 GB/T 9286-1998 测定。

硬度采用 GB/T 6739-1996 测定。

成膜树脂的耐水性测定:成膜干燥后,放入蒸馏水中浸泡 24 h,测其吸水率。

$$W_1 = \frac{G_2 - G_1}{G_1} \times 100\%$$

式中:W₁——吸水率,%;

G₁——浸泡前试样质量,g;

G₂——浸泡后到达平衡后试样质量,g。

成膜树脂的耐醇性测定:成膜干燥后,放入乙醇中浸泡 24 h,放入 60℃烘箱烘干,测其损耗率。

$$W_2 = \frac{G_4 - G_3}{G_3} \times 100\%$$

式中:W₂——损耗率,%;

G₃——浸泡前试样的质量,g;

G₄——浸泡后试样的质量,g。

2 结果与分析

2.1 FTIR 分析

图 1 为聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的 FTIR 谱图。由图 1 可知,1700~1620 cm⁻¹ 上无 C=C 的吸收峰,说明所有反应单体双键均已被引发,参与反应。3533 cm⁻¹ 处为羧酸上的缔合—OH 吸收峰,756 cm⁻¹ 处为—COO—变角吸收峰,这证实了体系中含有羧酸;845,699,1170 cm⁻¹ 处为苯环上 C—H 面内弯曲振动吸收峰,这证实了体系中含有苯环;1730 cm⁻¹ 处为酯基上的 C=O,这表明了反应体系中含有酯基;在 1100 cm⁻¹ 到 1170 cm⁻¹ 处苯环的 C—H 键峰与 Si—O—Si 的特征峰叠合。

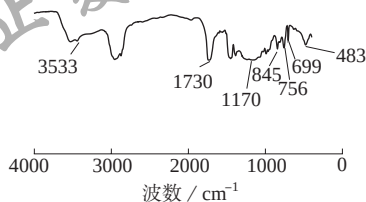


图 1 聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的 FTIR 谱图

2.2 乳液粒径与黏度分析

图 2 为不同含量二氧化硅的聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的粒径、黏度。

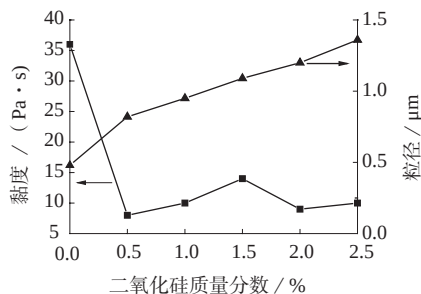


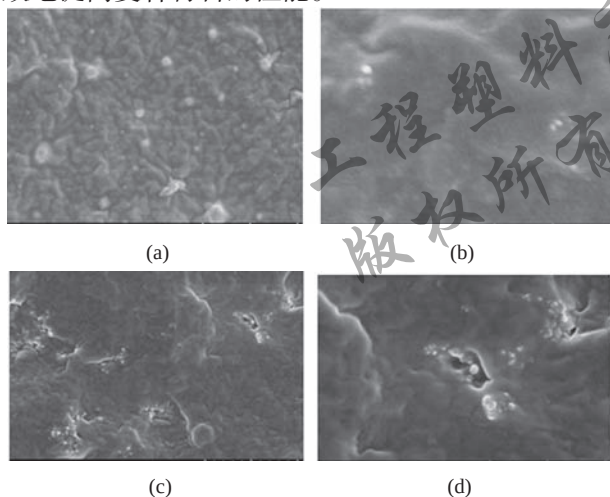
图 2 不同含量二氧化硅的聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的粒径、黏度

图 2 显示,随纳米二氧化硅含量的增多,聚丙烯酸酯/二氧化硅复合乳胶粒径逐渐增大,黏度降低。因为亲水性纳米二氧化硅表面具有活性基团,与引发剂有较强的相互作用力,促使引发剂在粒子表面附集,从而引发单体进行聚合,形成以聚丙烯酸酯为壳,二氧化硅为核的复合乳胶粒子^[11-12],故乳胶粒

径增大^[13]。随着乳胶粒径的增大,形成乳胶粒所需的乳化剂量增多,使得乳胶粒个数减少,导致体系黏度降低。从而,有助于改善油墨的流平性,在印刷生产时更容易均匀涂布。

2.3 SEM 分析

图3为聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的SEM照片。从图3可以看出,纳米二氧化硅为白色,聚丙烯酸酯基体为灰色。由图3a,图3c可知,复合体系中二氧化硅质量分数为2%时无机粒子分散均匀,存在轻微的团聚现象;而在复合体系中二氧化硅质量分数为2.5%的无机粒子出现较为明显的团聚现象,这说明随着二氧化硅含量的增加,其在树脂中分散性降低,从而影响复合材料的性能。另外,由图3b,图3d可观察到,采用原位聚合方法制备的聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料中,二氧化硅均被包埋于树脂中,树脂与二氧化硅两相结合较紧密,表明二氧化硅粒子与树脂基体存在一定相互作用,可有效地提高复合材料的性能。



a—2%二氧化硅(放大20 000倍); b—2%二氧化硅(放大50 000倍);
c—2.5%二氧化硅(放大20 000倍);
d—2.5%二氧化硅(放大50 000倍)

图3 聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的SEM照片

2.4 DSC 分析

图4为聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的DSC图。

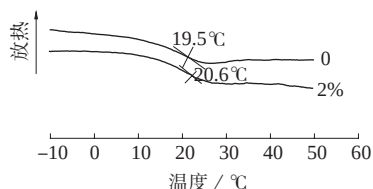


图4 聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的DSC图

由图4可知,二氧化硅质量分数为2%的复合材料和未加入二氧化硅的材料相比,玻璃化转变温度(T_g)从19.5℃漂移到20.6℃。说明原位聚合法生成的复合材料中,二氧化硅与聚丙烯酸酯之间存在一定的相互作用。原位生成复合材料中,纳米二氧化硅使聚丙烯酸酯交联点增多,从而聚丙烯酸酯自由链段运动困难,柔性降低,故 T_g 上升,有利于制备的油墨在运用中获得优良的硬度和耐划性能^[14]。

2.5 附着力与成膜硬度分析

表1为不同含量二氧化硅的聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料附着力、成膜硬度。由表1可见,随着纳米二氧化硅含量的增加,聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的附着力、硬度均有所提高。这是因为原位聚合过程中,纳米二氧化硅均匀分散于聚合物基体中。形成核壳结构的无机/有机复合体,复合材料的硬度得到有效的提高。在成膜时,未被包裹的游离纳米二氧化硅随着胶膜固化迁移到胶膜表面,而亲水性二氧化硅的羟基基团,使其附着力改善。故提高了油墨生产使用时的耐刮、耐磨性。

表1 不同含量二氧化硅的聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料附着力、

二氧化硅质量分数/%	成膜硬度	
	硬度	附着力
0	1H	1级
0.5	2H	0级
1.0	2H	0级
1.5	3H	0级
2.0	3H	0级
2.5	4H	0级

2.6 耐水性及耐醇性分析

图5为不同含量二氧化硅的聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的吸水率、乙醇溶液中损耗率。

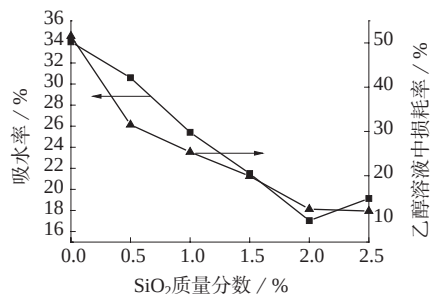


图5 不同含量二氧化硅的聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的吸水率、乙醇溶液中损耗率

由图5可知,随着二氧化硅含量的增加聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料的耐水性和耐醇性均明显改善,且在二氧化硅质量分数为2.0%时达到最佳。这主要是因为二氧化硅通过原位聚合均匀分散在聚合物基体中,且二氧化硅粒子与聚合物间的相互作

用较强;其次,部分迁移在表面的二氧化硅在膜表面形成致密的 Si—O—Si 网络结构,并引起成膜时形成类似“荷叶”的微纳结构,有效阻碍了乙醇分子和水分子向材料内部扩散^[15]。但当二氧化硅质量分数为 2.5% 时,二氧化硅发生明显团聚,导致耐水性和耐醇性不再进一步的提高。

3 结论

采用原位聚合的方法成功合成了作为水性油墨用的聚丙烯酸酯/二氧化硅复合材料。SEM, DSC 表征分析表明,二氧化硅均匀地分散在聚丙烯酸酯中,聚丙烯酸酯和二氧化硅有一定相互作用,故复合材料耐水性、耐醇性、硬度以及黏度等性能得到提高,且在二氧化硅质量分数为 2% 时复合材料的综合性能最佳。因而,可用于制备水性油墨,这类油墨无 VOC 挥发、安全环保,可广泛应用于食品、医疗和儿童玩具等与人体直接接触的对安全等级要求高的印刷场所,如,各类烟、酒、食品、饮料、药品等的包装印刷。

参考文献

- [1] 何丽. 水性油墨的现状以及发展分析[J]. 纸和造纸, 2017, 36(5):47-49.
He Li. Status and development's analysis of water-based ink[J]. Paper and Paper Making, 2017, 36(5):47-49.
- [2] Katie S, Howe E R, Clark J B, et al. A novel water-based cathode ink formulation[J]. Sci Verse Science Direct, 2013, 38(3):1 731-1 736.
- [3] Hamidon N N, Hong Yumiao, Salentijn G I J, et al. Water-based alkyl ketene dimer ink for user-friendly patterning in paper microfluidics[J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1 000:180-190.
- [4] 牛倩倩, 刘昕. 水性油墨常用连结料性能[J]. 今日印刷, 2017(3):61-62.
Niu Qianqian, Liu Xin. Water-base ink commonly used properties of binders[J]. Print Today, 2017(3):61-62.
- [5] Mercader A G, Duchowicz P R. Encoding alternatives for the prediction of polyacrylates glass transition temperature by quantitative structure-property relationships[J]. Materials Chemistry and Physics, 2016, 172:158-164.
- [6] 袁建军, 朱咏梅, 陈朴青, 等. 高性能有机氟硅改性丙烯酸酯乳液的研究[J]. 涂料工业, 2014, 44(6):24-29.
- [7] 万凯, 张婉容, 朱超, 等. 丙烯酸酯乳液改性方法的研究进展[J]. 粘接, 2017, 38(2):57-60.
Wan Kai, Zhang Wanrong, Zhu Chao, et al. Progress in modification of acrylic emulsion[J]. Adhesion, 2017, 38(2):57-60.
- [8] 曹瑞春, 魏先福, 王琪, 等. 水性油墨分散技术研究进展[J]. 精细化工, 2017, 34(3):241-249.
Cao Ruichun, Wei Xianfu, Wang Qi, et al. Research progress on dispersion technique of water-based ink[J]. Fine Chemicals, 2017, 34(3):241-249.
- [9] Zhou Jianhua, Chen Xin, Duan Hao, et al. Synthesis and characterization of organic fluorine and nano-SiO₂ modified polyacrylate emulsifier-free latex[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 89:192-198.
- [10] 翁睿, 朱海军, 徐可, 等. 有机硅/氟改性丙烯酸乳液的性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2016, 38(2):17-21.
Weng Rui, Zhu Haijun, Xu Ke, et al. Study on properties of organic silicon / fluorine modified acrylic emulsion[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2016, 38(2):17-21.
- [11] Chen Yifan, Jiang Bo, Liu Li, et al. High ink absorption performance of inkjet printing based on SiO₂@Al₁₃ core-shell composites[J]. Applied Surface Science, 2018, 436:995-1 002.
- [12] 高静雅, 候发秋, 卿宁. 有机硅/纳米二氧化硅改性核壳型丙烯酸酯乳液的研究[J]. 材料导报, 2015, 29(S2):68-72.
Gao Jingya, Hou Faqiu, Qing Ning. Study on core-shell acrylate emulsion modified by organic silicon / nano-SiO₂[J]. Materials Review, 2015, 29(S2):68-72.
- [13] 李小瑞, 陈洪伟, 李培枝, 等. 纳米二氧化硅改性含氟聚氨酯-聚丙烯酸酯分散液的制备及性能[J]. 陕西科技大学学报:自然科学版, 2015, 33(6):72-76.
Li Xiaorui, Chen Hongwei, Li Peizhi, et al. Preparation and properties of waterborne fluorinated polyurethane-acrylate by nano-SiO₂[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology: Natural Science Edition, 2015, 33(6):72-76.
- [14] 冯依文, 钱军, 王传鑫, 等. 高性能纳米-SiO₂/含氟丙烯酸酯复合乳液的合成及性能研究[J]. 现代化工, 2015, 35(9):113-116.
Feng Yiwen, Qian Jun, Wang Chuanxin, et al. Synthesis and properties of nano-SiO₂ / fluorinated polyacrylate composite emulsion[J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35(9):113-116.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(《工程塑料应用》杂志社)