

纳米 SiO₂ 抗紫外线水性油墨的研究

黄文涛, 陈广学, 唐宝玲, 余明光

(华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 食品安全包装对油墨的环保性能和抗老化性能提出了更高的要求, 研究了一种具备抗紫外线的纳米 SiO₂ 油墨, 其中纳米 SiO₂ 微粒利用化学沉淀法制得, 并用 XRD 和马尔文 Zetasizer Nano-ZS 表征, 其结果表明, 纳米 SiO₂ 为粒径分布在 100 nm 以下的无定形粉末。在自制的水性油墨中加入纳米 SiO₂ 及分散剂, 超声波分散后测试该油墨对紫外光的吸收率, 结果表明: 研制的纳米 SiO₂ 水性油墨对紫外光具有 90% 以上的屏蔽率, 在食品安全和油墨抗老化性方面具有很好的应用价值。

关键词: 纳米 SiO₂; 水性油墨; 抗紫外线率

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)17-0029-03

Study on Anti-UV Water-based Ink of Nano-SiO₂

HUANG Wen-tao, CHEN Guang-xue, TANG Bao-ling, YU Ming-guang

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In food safety packaging, the performance of environmental protection and weather resistance of ink is more and more important. A kind of anti-UV nano-SiO₂ ink was studied, Nano-SiO₂ was prepared by the chemical precipitation method and characterized by XRD and Malvern Zetasizer Nano-ZS. The experimental results showed that the average size of nano-SiO₂ is under 100nm and it is a kind of amorphous powder. The homemade powder of nano-SiO₂, water-based ink and dispersants were mixed using ultra-wave dispersion, and the anti-UV water-based ink was prepared. The anti-UV experiment showed that the shading rate of the anti-UV ink is more than 90%. The ink has good application prospect in the area of food safety packaging and weather resistance.

Key words: nano-SiO₂; water-based ink; rate of anti-UV

随着人们环保意识和对食品安全要求的不断提高, 对应用于广大包装行业的油墨也提出了更高的要求。近年来, 环境友好及抗紫外线性油墨是一个研究热点^[1]。利用无机纳米 SiO₂ 材料的抗紫外线性, 在水性油墨中加入纳米 SiO₂, 制备出抗紫外线水性油墨, 这种油墨不仅具有水性油墨环保的特点, 同时又具有抗紫外线的作用, 特别适用于食品包装和长期暴晒于日光下的油墨。

以 Na₂SiO₃ 溶液和 NH₄Cl 溶液为反应剂, 加入一定量的分散剂, 采用化学沉淀法制备了纳米 SiO₂, 并用 XRD 和马尔文 Zetasizer Nano-ZS 对其进行表征。用制备出的纳米 SiO₂ 加入自制的水性油墨中,

通过超声波分散, 配置成防紫外线油墨, 最后用紫外分光光度计测试油墨的紫外线吸收率。

1 纳米 SiO₂ 的制备

纳米 SiO₂ 为无定型白色粉末, 是一种无毒、无味、无污染的材料, 其颗粒尺寸小, 比表面积大, 是纳米材料中的重要一员。近年来, 随着纳米 SiO₂ 制备技术的发展及改性研究的深入, 纳米 SiO₂ 在橡胶、塑料、涂料、功能材料、通讯、电子、生物学以及医学等诸多领域得到了广泛的应用^[1-2], 本文是研究纳米 SiO₂ 在水性油墨中的应用。

收稿日期: 2011-07-01

作者简介: 黄文涛(1986—), 男, 湖南人, 华南理工大学硕士生, 主攻印刷材料。

1.1 实验

1.1.1 材料及仪器

材料: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR 天津市科密化学试剂有限公司); NH_4Cl (AR 广州化学试剂厂); 无水乙醇 (AR 广州市东红化工厂); 去离子水 (自制); 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB AR 上海伯奥生物科技有限公司); NaOH (AR 南京化学试剂有限公司)。

仪器: 数显式超声波振荡清洗机; 101-0 型电热鼓风干燥箱; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; SX2 系列箱式马弗炉; pH 计; XRD (The Philips X'pert PRO X-Ray); 马尔文 Zetasizer Nano-ZS; 离心机。

1.1.2 步骤

1) 量取一定量的无水乙醇, 配制成乙醇与水的体积比为 1:8 的乙醇溶液。

2) 称取一定质量的 Na_2SiO_3 , 加入到上述配好的乙醇溶液中, 并配成浓度为 0.4 mol/L 的硅酸钠溶液; 然后再称取少量的 CTAB 加入到该溶液中, 搅拌分散。

3) 称取一定量分析纯的 NH_4Cl , 配制成浓度为 1.5 mol/L 的 NH_4Cl 水溶液。

4) 将配好的 NH_4Cl 溶液置于磁力搅拌器中, 在 40 °C 恒温条件下进行搅拌, 然后将配好的 Na_2SiO_3 溶液逐滴加入到 NH_4Cl 溶液中, 不断用 pH 计测量其 pH 值, 直到 pH=8.5 为止。继续搅拌 1 h, 静置沉淀, 除去上层清液, 将沉淀用提前配制的 CTAB 乙醇溶液洗涤, 然后多次用此溶液离心洗涤, 再将沉淀在烘箱中 (100 °C) 干燥, 将干燥后得到的粉末在马弗炉中 (500 °C) 煅烧得到纳米 SiO_2 [3-5]。

1.2 结果与讨论

用 XRD 测试所制备的纳米 SiO_2 粉末, 测试结果见图 1。

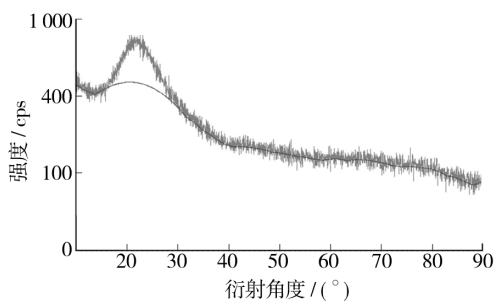


图 1 纳米 SiO_2 的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of nano- SiO_2

由图 1 可知, 图中没有一个很突显的峰, 都是由一些细峰组成, 说明此粉末不具有晶形结构, 为无定形状; 在 $2\theta=24^\circ$ 处, 有一大部分峰相对于其它峰十分突出, 这正是 SiO_2 的特征峰。综上可知, 该实验制得的 SiO_2 粉末以无定形状存在。

用马尔文 Zetasizer Nano-ZS 测量质量分数为 0.6% 的纳米 SiO_2 水溶液的粒径大小分布, 见图 2。

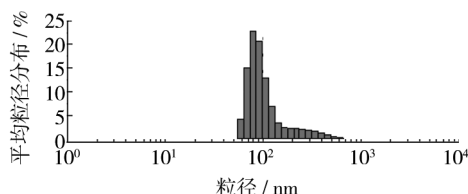


图 2 纳米 SiO_2 的粒径分布

Fig. 2 Size distribution of nano- SiO_2

由图 2 可知, 纳米 SiO_2 的粒径分布呈正态分布, 平均粒径在 100 nm 左右, 达到了纳米量级。

2 油墨抗紫外线的测试

紫外线分光光度计不适合于测量颜色过浓且浓度过高的溶液, 因此实验制备的水性油墨未加入颜料。用制备出的纳米 SiO_2 加入到自制未加颜料的水性油墨中, 通过超声波分散, 配置成防紫外线油墨, 最后用紫外线分光光度计测试油墨的紫外线吸收率。

2.1 实验

2.1.1 材料及仪器

材料: 自制的纳米 SiO_2 粉末; PVP; 去离子水; 水性丙烯酸树脂; 氨水; 乙醇; 常用油墨助剂。

仪器: 数显式超声波振荡清洗机; 紫外光分光光度计 Scinco S-3100。

2.1.2 步骤

油墨配方见表 1, 按表 1 的配方将各成分加入到

表 1 纳米 SiO_2 抗紫外线水性油墨的配方

Tab.1 Recipe of the anti-UV nano- SiO_2 water-based ink

成分	功能	质量分数/%
水性丙烯酸树脂	成膜成分	35
水	主溶剂	25
乙醇	副溶剂, 助于挥发干燥	15
氨水	中和剂	10
纳米 SiO_2	抗紫外线	1~5
PVP	分散剂	1~3
常用助剂	调节油墨印刷性能	1~10

烧杯中,搅拌超声波分散,用氨水调节到 pH=9.0,配制成未加颜料的纳米 SiO₂ 抗紫外线水性油墨。

根据加入纳米 SiO₂ 的量的不同,分别制备出质量分数为 2%,1%,0.6%,0.2% 的纳米 SiO₂ 水性油墨,分别命名为样品 1[#],2[#],3[#],4[#]。取少量分散的油墨,用紫外线分光光度计进行测量。

2.2 结果讨论

用紫外分光光度计测得 4 个样品的吸收紫外线的值,测试结果见图 3。

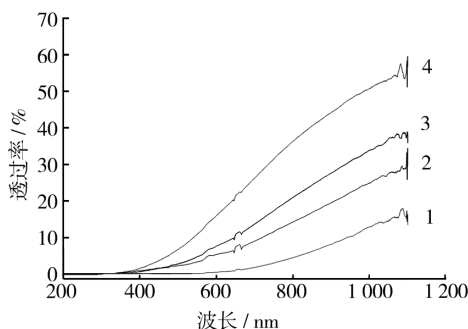


图 3 纳米 SiO₂ 水性油墨的透射效果

Fig. 3 Transmission results of nano-SiO₂ water-based ink

由图 3 可知,4 个样品对波长为 200~400 nm 的紫外光几乎完全屏蔽,使得这段波长的透过率接近 0,这主要源于 SiO₂ 的结构特征,纳米 SiO₂ 粒径较小,比表面积大,表面又有较多的介孔,因而具有更多的界面反射性能。当入射光照射到纳米 SiO₂ 时,入射光行进几纳米就要接触一个新界面,这些重复接触导致彻底的漫反射,大大增强其反射特性,从而屏蔽了大量的紫外线。随着样品浓度的不断减小,对可见光部分的透过率不断增加,但是不会影响对紫外光部分的屏蔽,这主要是因为随着纳米 SiO₂ 浓度的增加,它在水中的含量增加,意味着纳米 SiO₂ 的表面积大大增加,对光的反向界面也大大提高;除此之外,由于浓度增加,比表面积增大,表面能高,纳米 SiO₂ 絮聚的机率也就增大了,所以相对于低浓度溶液,高浓度溶液有较多的大粒子,会增加对可见光的反射,所以低浓度的纳米 SiO₂ 对可见光有更好的透过率^[6]。

由于水性油墨中水基成分比较大,水性油墨中所加树脂都是水溶性的。根据文献研究^[7],水性树脂有助于纳米 SiO₂ 在水中的分散,颜料粒子本身与 SiO₂ 没有相溶性或相容性,都是无机材料,所以纳米 SiO₂ 加入到水性油墨中会比加入到水性丙烯酸树脂中具

有更好的分散效果,这意味着加入了分散好的纳米 SiO₂ 的水性油墨也具有抗紫外光的效果;纳米 SiO₂ 光学反射谱重复性好,故添加在水性油墨中可以达到屏蔽紫外线的目的,大幅度提高水性油墨的耐候性,即油墨的抗老化性,特别对于常暴晒于阳光环境下的印刷品,有很好的效果。

3 结论

以 Na₂SiO₃ 溶液和 NH₄Cl 溶液为反应剂,加入一定量的分散剂,制备出了平均粒径低于 100 nm 的纳米 SiO₂ 粉末。把自制的纳米 SiO₂ 粉末加入到自制的水性油墨中,加入适量的 PVP,通过超声波分散,配制成具有抗紫外线水性油墨。抗紫外线测试表明:油墨的紫外线屏蔽率达到 90% 以上,该研究成果可以在食品安全和提高油墨抗老化性方面具有值得期待的应用前景。

参考文献:

- [1] 童忠良. 纳米化工产品生产技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 徐国财. 纳米科技导论[M]. 北京:高等教育出版社,2005.
- [3] 韩静香. 化学沉淀法制备纳米二氧化硅[J]. 硅酸盐通报,2010,29(3):681-684.
- [4] 贾东舒,童忠良. 纳米 SiO₂ 粉体的制备与研究[J]. 化工进展,2003,22(7):735-738.
- [5] ABARKAN I, DOUSSINEAU T, SMAIHI M. Tailored Macro/microstructural Properties of Colloidal Silica Nanoparticles Via Micro-emulsion Preparation[J]. Polyhedron,2006,25(8):1763-1770.
- [6] 徐国财. 纳米 SiO₂ 对紫外光固化体系性质的影响[J]. 安徽理工大学学报,2003,23(2):54-55.
- [7] 刘国杰. 纳米材料改性涂料[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- [8] 王灿才,王所杰. 水松纸抗菌水性油墨研究[J]. 包装工程,2007,28(3):7-11.