

# 环保型瓦楞纸箱用疏水防潮助剂的试验研究

周云令<sup>1</sup>, 阮红斌<sup>2</sup>, 张新昌<sup>1</sup>

(1. 江南大学, 无锡 214122; 2. 宁波奥迪斯丹包装有限公司, 宁波 315514)

**摘要:**以环氧树脂和有机硅树脂混合物为主要成膜物质,使用低毒环保型溶剂,同时填充纳米级气相硅微粉,制备了一种溶剂型环保防潮助剂。使用该助剂进行涂覆后,瓦楞纸板的表面接触角最高可达 172.4°。试验确定的最佳工艺配方(质量分数),环氧树脂为 16%,固化剂为 7%,有机硅树脂为 4%,气相二氧化硅为 6%,碳酸二甲酯为 60%,丙二醇丙醚醋酸酰胺酯为 7%。

**关键词:**环氧-有机硅树脂体系;疏水防潮;瓦楞纸箱;环保

**中图分类号:** TB484.1; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)03-0096-04

## Preparation of Environmental Friendly Water-repellent Reagent for Corrugated Paperboard

ZHOU Yun-ling<sup>1</sup>, RUAN Hong-bin<sup>2</sup>, ZHANG Xin-chang<sup>1</sup>

(1. Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Ningbo Hotelstar Packaging Co. Ltd., Ningbo 315514, China)

**Abstract:** The solvent based environmental friendly water-repellent reagent was prepared using epoxy and silicone resin as main filming material, low-toxic solvent as solvent, and nano-silica powders as filling. The water contact angle the paperboard coated with water-repellent reagent was up to 172.4°. The optimum formula determined is epoxy resin (16%), curing agent (7%), silicone resin (6%), silica powder (6%), Dimethyl carbonate (60%), and CBC (7%).

**Key words:** epoxy-silicone resin system; water-repellent; corrugated case; environmental friendly

包装纸板的防潮性能一直是人们关注的一个重点。试验表明,纸包装制品在受潮后,其强度将降为原先的 10%~20%。由于强度降低所导致的包装箱破裂或塌陷不仅会失去包装的保护功能<sup>[1]</sup>,直接影响被包装物的品质,还会影响到包装的外观,所以,纸包装制品在运输、贮存的过程中,要特别注重其防潮性能不佳所带来的问题。

研究高效环保型防潮包装纸板及其工艺设备对防潮纸板的生具有具有重要的意义。传统的防潮助剂及其工艺设备往往不能满足市场需求<sup>[2-5]</sup>,比如军需品纸箱的防潮要求就高于一般纸箱,不同工艺条件对防潮助剂有着不同的性能要求。文中重点研究环氧树脂与有机硅树脂的混合树脂体系<sup>[6-7]</sup>,制备的防潮助剂,在进行瓦楞纸板表面涂覆后呈现出较高的疏水性。

## 1 试验

### 1.1 材料

材料:环氧树脂(128),环氧树脂固化剂(650-1),气相二氧化硅 TS720,有机硅树脂(640),碳酸二甲酯(DMC),丙二醇丙醚醋酸酰胺酯(CBC),环己酮,乙酸丁酯均为分析纯。

### 1.2 防潮助剂的配方及其制备

该次配方由试验验证所得,因环氧树脂和有机硅树脂聚能单独成膜,且具有较好的防潮疏水效果,宜作为该次防潮助剂的主要成膜物质。纳米级气相二氧化硅具有超疏水性。选用该组分作填料有助于提高助剂的防潮疏水性能,从环保的角度出发,选用 2 种低毒环保的溶剂:DMC 和 CBC。

取一定量的环氧树脂于烧杯中,再向烧杯中分别

加入用 DMC, CBC, 用玻璃棒搅拌, 直到烧杯中的环氧树脂完全溶解, 往烧杯中加入适量的有机硅树脂, 用玻璃棒搅拌均匀。再用药匙在烧杯中加入适量的气相硅微粉, 用玻璃棒做初级分散, 随后置于均质机上做高速剪切分散。待分散均匀后, 加入固化剂, 用玻璃棒搅拌均匀。

### 1.3 性能测试

试样的疏水性能试验参照 GB/26490—2011 进行<sup>[8]</sup>。

1) 制备防潮疏水试样。将配制的防潮助剂, 采用滴淋的方法, 淋膜试样, 确保涂膜厚度均匀。待试样表干后, 放入 80 °C 烘箱内烘烤。

2) 试验仪器。接触角测试采用 OCA40 光学接触角测定仪。

3) 接触角取值。水接触角为平均数, 每个试样均测试 6 个点, 测量的数值去掉最大值与最小值, 剩余的 4 个数值取平均值。

4) 外观。待淋膜的试样烘干后, 观察试样表面的情况, 检测固化膜的平整、开裂等状况, 观察固化薄膜的透明度。

## 2 结果及讨论

### 2.1 环氧树脂与固化剂配比对疏水的影响

考察环氧树脂与固化剂的合适配比, 不添加有机硅树脂与气相二氧化硅, 即通过配制不同比例含量的环氧树脂与固化剂来确定最合适的配比关系。

试验以 2.7 g 的碳酸二甲酯和 0.3 g 的丙二醇丙醚醋酸酰胺酯作为溶剂, 不同配比的环氧树脂和固化剂体系作为成膜物质。

通过表 1 可以推测, 当环氧树脂与固化剂配比量

表 1 环氧树脂与固化剂配比对疏水性能的影响

Tab.1 Effect of ratio of epoxy and curing agent on hydrophobicity

环氧树脂与 固化剂配比	0.5 : 0.5	0.6 : 0.4	0.7 : 0.3	0.8 : 0.2	1.0 : 0
水接触角/(°)	81.3	88.3	90.1	78.5	83.6

为 0.7 : 0.3 时, 试样的水接触角数值最大, 说明在此比例下, 固化剂的活性反应基团能够跟环氧树脂形成三位网状, 加强了防潮疏水效果。随着固化剂比例的增高, 水接触角呈现先增后减变化趋势。由此推测, 固化剂与环氧树脂须控制在适当的比例, 固化剂加入

过少, 不能完全地与环氧树脂的末端反应, 起不到很好的固化效果; 加入过多, 固化剂自身的活性基团也会对疏水性能有影响。

同时, 单独的环氧树脂和固化剂体系固化形成的涂层, 其整体疏水效果并不明显, 接触角最大值仅为 90.1°。说明仅仅靠环氧树脂体系的疏水效果很难达到疏水要求。

### 2.2 有机硅树脂含量对疏水性能的影响

考虑到单独的环氧体系无法满足防潮疏水, 故确定在防潮助剂体系中, 添加疏水的有机硅树脂, 形成混合的环氧树脂-有机硅树脂体系。在章节 2.1 的结论基础上, 添加不同含量的疏水有机硅树脂, 形成新的树脂体系。

由表 2 可知, 作为配制的混合树脂体系, 其整体防

表 2 有机硅树脂含量对疏水性能的影响

Tab.2 Effect of silicone resin on hydrophobicity

含量/g	0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7
水接触角/(°)	90.1	96.1	100.6	99.5	100.1	96.9

潮性能有所提升, 但提升空间有限, 最大的水接触角值为 100.6°。同时可以看出, 随着有机硅树脂添加量逐渐增加, 尤其是添加量在 0.2 g 之后, 水接触角增大比例有限, 其数值在 100° 上下波动。同时, 考虑到有机硅树脂的价格偏高, 添加量过大对整体的疏水效果有限, 故不宜过多添加。选取添加量为 0.2 g 为最佳。

### 2.3 气相二氧化硅含量对疏水性能影响

#### 2.3.1 对环氧体系疏水性能的影响

考虑到有机硅树脂对防潮助剂的整体效果有所提升, 但是疏水效果并不明显, 故确定添加填料气相二氧化硅(TS720)。

试验确定在环氧体系中, 加入气相二氧化硅, 观察样板疏水效果和涂层外观。

由表 3 可知, 气相二氧化硅的添加量对防潮疏水

表 3 气相二氧化硅含量对环氧体系疏水性能的影响

Tab.3 Effect of silica powder on hydrophobicity of epoxy system

含量/g	0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.4
水接触角/(°)	90.1	96.7	105.6	129.4	137.2	167
外观 1	表面平整	表面平整	表面平整	表面平整	轻微开裂	皴裂
外观 2	透明	半透明	半透明	半透明	半透明泛黄	半透明泛黄

剂的整体疏水效果有较大的影响。添加量越多,疏水效果就越明显,当添加量达到0.4 g后,形成的涂层呈现出超疏水性(即水接触角大于 $150^\circ$ )。疏水型的二氧化硅分散在涂层中,使得涂覆防潮助剂后的表面具有超疏水性。其接触角最高可以达到 $172.4^\circ$ ,见图1。

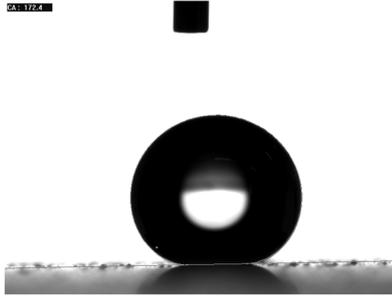


图1 水接触角(CA= $172.4^\circ$ )

Fig. 1 Water contact angle (CA= $172.4^\circ$ )

同时注意到:当添加的二氧化硅量到达0.4 g时,虽疏水能力进一步加大,但涂层出现皴裂的现象。由此推测,无机填料的量使用过大(树脂总量与填料比例约为5:2),不利于形成稳定平滑的漆膜,且填料的添加量过多,严重影响固化膜的透明度。综合上述条件,气相硅微粉的最佳添加量为0.3 g。

### 2.3.2 对混合树脂体系疏水性能的影响

试验确定在环氧树脂-有机硅树脂混合体系,添加不同含量气相二氧化硅,观察试样的疏水性能和涂层外观。

由表4和图2可知,就环氧树脂与有机硅树脂的

表4 气相二氧化硅含量对混合体系疏水性能的影响

Tab. 4 Effect of silica powder on hydrophobicity of epoxy-silicone system

含量/g	0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.4
水接触角/ $(^\circ)$	100.6	97.9	112.9	142.1	154.7	164.2
外观 1	表面	表面	表面	表面	表面	轻微
	平整	平整	平整	平整	平整	开裂
外观 2	透明	半透明	半透明	半透明	半透明	半透明
					泛黄	泛黄

混合体系而言,其防潮疏水效果高于单一的环氧体系。说明有机硅树脂在配方中起到了疏水防潮效果。当气相二氧化硅的添加量为0.3 g时,试样表面呈现超疏水现象,且混合体系所需添加的TS720更少。

填料的使用量越多,造成涂层开裂的现象越严重。当TS720的使用量为0.3 g时,混合体系涂层未出现开裂现象,而环氧体系的涂层已经出现轻微开

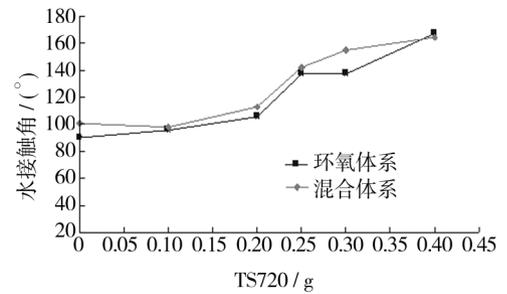


图2 环氧体系与混合树脂体系的疏水性能对比

Fig. 2 Comparison of hydrophobicity between epoxy system and epoxy-silicone system

裂。综合整体性能来说,采用混合体系更为合理。此时,TS720的添加量为0.3 g。

由此可以得到,优化后的防潮助剂配方:环氧树脂128为0.7 g,固化剂650-1为0.3 g,有机硅树脂640为0.2 g,气相二氧化硅为0.3 g,碳酸二甲酯(DMC)为2.7 g,丙二醇丙醚醋酸酰胺酯(CBC)为0.3 g。

### 2.4 溶剂对防潮疏水性能的影响

验证不同溶剂对防潮性能的影响,试验在优化后的配方基础上,用乙酸丁酯和环己酮等量分别代替DMC与CBC,观察防潮助剂的疏水效果。

由表5可看出,采用2种不同类型的溶剂,对防潮

表5 不同溶剂对防潮疏水性能(水接触角)的影响

Tab. 5 Effect of solvent on hydrophobicity ( $^\circ$ )

TS720/g	0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.4
DMC : CBC	100.6	97.9	112.9	142.1	154.7	164.2
乙酸丁酯 : 环己酮	98.4	100.4	114.8	140.5	150.4	159

助剂的疏水效果影响并不十分明显。二者的数值比较接近,无较大的波动。溶剂在防潮助剂中属于挥发类物质,本身不参与固化膜的形成。故对防潮助剂来说,只要满足混溶要求以及挥发速率等条件,就可使用环保型的溶剂DMC和CBC来替代毒性大、不环保的有机溶剂乙酸丁酯以及环己酮。

### 2.5 涂覆基材对疏水性能的影响

试验以优化后的配方为基础,考察防潮助剂对涂覆基材的适应性,即分别涂覆载玻片以及相同规格的瓦楞纸板做对比试验。

由表6和图3可知,涂覆基材对防潮助剂的疏水性能有较大影响。总体来说,涂覆纸板后形成的固化膜,其疏水能力比载玻片效果好。由此推测,在相同的条件下,由于纸板表面粗糙,涂覆过程中吸附了更多的防潮助剂,导致防潮效果更佳。

表6 涂覆基材对防潮疏水性能(水接触角)的影响

**Tab.6 Effect of coating material on hydrophobicity** (°)

TS720/g	0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.4
载玻片	100.6	97.9	112.9	142.1	154.7	164.2
瓦楞纸板	114.2	106.2	126.9	151.2	154.7	168.4

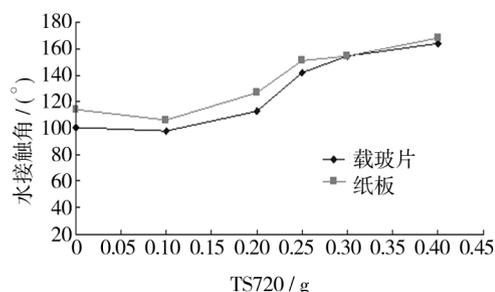


图3 不同涂覆基材的防潮疏水性能

Fig.3 Effect of coating material on hydrophobicity

由表7可知,当TS720添加量到0.25g时,纸板

表7 不同基材固化膜的性能(外观1)检测

**Tab.7 Observation of surface properties of cured coating on different substrate**

TS720/g	0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.4
载玻片	表面	表面	表面	表面	表面	轻微
	平整	平整	平整	平整	平整	开裂
纸板	表面	表面	表面	轻微	破裂	破裂
	平整	平整	平整	开裂		粉化

的表面开始出现开裂现象。当TS720添加量为0.4g时,固化膜已经粉化,无法形成连续稳定的固化膜。推测是因为防潮助剂过多地吸附在纸板表面,造成局部堆积现象,易于出现开裂现象。同时,防潮助剂渗入纸板内部,使得溶剂挥发不均匀,最终出现固化膜粉化破裂。故TS720的添加量宜为0.25g。

综合以上分析可知,适应于防潮瓦楞纸板的最佳防潮剂配方为:环氧树脂0.7g,固化剂0.3g,有机硅树脂0.2g,气相二氧化硅0.25g,碳酸二甲酯2.7g,丙二醇丙醚醋酸酰胺酯0.3g。

### 3 结语

通过对影响防潮疏水助剂的各影响因素的试验分析,确定对防潮疏水性能影响较大的2个因素分别是有机硅树脂和气相二氧化硅。有机硅树脂对提升

疏水性能有限,而气相二氧化硅防能够极大地提升防潮助剂的疏水效果。单一环氧树脂体系起不到提高表面疏水的效果,环氧体系中树脂与固化剂的配比应在合适的范围,这样对提高涂层整体疏水性能有一定作用。

### 参考文献:

- [1] 徐恒,王晓敏. 纸箱防潮技术及其应用[J]. 中国造纸, 2010,29(3):66-70.  
XU Heng, WANG Xiao-min. Corrugated Paper Box Moisture-proof Technology and Its Application [J]. China Pulp&Paper, 2010,29(3):66-70.
- [2] 贺伦英. 用废弃聚苯乙烯制瓦楞纸板防潮剂的研究[J]. 环境工程, 1998,16(1):59-61.  
HE Lun-ying. The Research of Manufacture Moisture Resistant Agent to Be Used for Corrugated Paper Board of Wast Polystyrene[J]. Environmental Engineering, 1998,16(1):59-61.
- [3] 翟广玉. 瓦楞纸箱防潮上光剂的研究[J]. 包装工程, 2004,25(3):21-23.  
ZHAI Guang-yu. Study of Damp-proofing Glazing Agent for Corrugated Paper Box[J]. Packaging Engineering, 2004,25(3):21-23.
- [4] 夏新干,董最红,张新昌. 一种新型疏水防潮包装纸板及其性能的研究[J]. 包装工程, 2010,31(12):13-16.  
XIA Xin-gan, DONG Zui-hong, ZHANG Xin-chang. Study on a New Type of Hydrophobic and Moisture Proof Packaging Board and Its Performance [J]. Packaging Engineering, 2010,31(12):13-16.
- [5] 任杰才. 纸制品防潮涂料——拨水剂的应用[J]. 中国包装工业, 2004(6):20-21.  
REN Jie-cai. Application of the Hydrophobic Agent-the Moisture Proof Coating Material on the Paper Products [J]. China Packaging Industry, 2004(6):20-21.
- [6] 张玲. 改性有机硅树脂涂料研究新进展[J]. 现代化工, 2006,26(z2):77-81.  
ZHANG Ling. New Research Progress in Modified Organic-Silicon Resin Coatings [J]. Modern Chemical Industry, 2006,26(z2):77-81.
- [7] 冯晶. 有机硅憎水剂在建筑上的应用[J]. 四川建材, 2006,32(3):7-8.  
FENG Jing. Application of the Organic-silicon Water-repellence on Architecture [J]. Sichuan Building Materials, 2006,32(3):7-8.
- [8] GB/26490—2011, 纳米材料超双疏性能检测方法[S].  
GB/26490—2011, Methods for Measuring Super Hydrophobicity of Nanomaterials[S].