

水性油墨用丙烯酸酯乳液的制备及应用

张松¹, 段玉丰¹, 张淑兰², 霍彦东¹, 李芳芳¹, 李亚伟¹

(1. 河北科技大学, 石家庄 050018; 2. 石家庄市博思特油墨有限公司, 石家庄 050018)

摘要: **目的** 研究塑料包装薄膜印刷水性油墨用丙烯酸酯乳液的制备工艺。**方法** 选用可聚合乳化剂, 通过种子乳液聚合制备丙烯酸酯乳液, 采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR)、差示扫描量热仪 (DSC) 对乳液聚合产物进行了表征。**结果** 采用适宜的可聚合乳化剂复配, 以及引入单体甲基丙烯酸缩水甘油酯均可提高涂膜的耐水性。改变甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯 (硬单体) 与丙烯酸丁酯 (软单体) 的比例, 可以调整乳液涂膜的耐水性和附着力。**结论** 当乳化剂质量分数为单体量的 2.5%, 软硬单体质量比为 1:1, 甲基丙烯酸缩水甘油酯质量分数为单体量的 8% 时, 所得乳液涂膜以及该乳液配制的油墨在聚酯薄膜上均具有良好的附着力、耐水性。

关键词: 丙烯酸酯乳液; 水性油墨; 可聚合乳化剂; 单体配比; 耐水性; 附着力

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)05-0137-06

Synthesis and Application of Acrylic Emulsion Used as the Binder of Waterborne Ink

ZHANG Song¹, DUAN Yu-feng¹, ZHANG Shu-lan², HUO Yan-dong¹, LI Fang-fang¹, LI Ya-wei¹

(1. Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. Shijiazhuang Bosite Ink Co., Ltd., Shijiazhuang 050018, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the preparation processes of acrylic emulsion used as binder resin of waterborne ink applied on plastic film. **Methods** The acrylic emulsion was prepared by seed emulsion polymerization technology using polymerisable emulsifiers. The composite emulsion polymer was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) and differential scanning calorimeter (DSC). **Results** The water resistance of film was improved when suitable polymerisable emulsifiers were combined in an appropriate way. The water resistance of coating increased with the addition of glycidylmethacrylate. The water resistance and adhesion of the emulsion coating could be adjusted by changing the ratio of hard monomer (methyl methacrylate and styrene) to soft monomer (butyl acrylate). **Conclusion** When the content of combined reactive surfactant was 2.5% of total monomer mass, the mass ratio of soft monomer to hard monomer was 1:1, and the content of GMA was 8%, and the emulsion as well as the resulted ink had good adhesion, water resistance of emulsion and ink coating on PET.

KEY WORDS: acrylic emulsion; waterborne ink; polymerisable emulsifiers; ratio of monomers; water resistance; adhesion

目前塑料印刷行业主要采用溶剂型油墨, 溶剂型油墨在制备和印刷过程都会释放大量有毒的有机物质, 这些物质不但污染环境, 损害人体健康, 且在生产、运输和储存过程中存在火灾隐患。环保、低毒的

水性油墨无疑是油墨行业的发展方向^[1-5]。

丙烯酸树脂类具有稳定性高、光泽好、耐候性好和流变性能好等优点, 但目前丙烯酸树脂乳液配制的油墨多存在抗回黏性差、耐水性不好、附着力差等缺

收稿日期: 2013-09-29

作者简介: 张松 (1989—), 男, 河北衡水人, 河北科技大学硕士生, 主攻水性油墨的制备与应用。

通讯作者: 段玉丰 (1964—), 女, 山西临汾人, 河北科技大学教授, 主要研究方向为功能高分子材料。

点^[6-7]。目前,国内外研究丙烯酸酯乳液的改性主要通过单体改性、树脂复配改性、无机粒子改性等方法^[5-10]。文中采用可聚合型乳化剂,通过双键打开聚合到聚合物上,乳化剂分子不易发生迁移,从而提高了乳液涂膜的耐水性;以甲基丙烯酸缩水甘油酯为功能单体,在侧链中引入环氧基团改善涂膜的附着力和耐水性。通过种子乳液聚合制备丙烯酸酯乳液,有效提高了乳液的稳定性、乳液涂膜性能以及油墨的耐水性、附着力。

1 实验

1.1 原料

实验原料:甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、苯乙烯(St),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),化学纯,上海紫一试剂厂;过硫酸铵(APS),NaHCO₃,OP-10,十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯,天津市永大试剂有限公司;可聚合乳化剂SE-10,化学纯,广东佛山科迪有限公司;可聚合乳化剂ER-30,化学纯,日本株式会社;钛白粉R-2195(金红石型),工业级,山东道恩钛白有限公司;联苯胺黄G、永固桃红FB、酞菁蓝(PB 15:3),工业级,BASF公司;炭黑660R,工业级,卡博特公司;分散剂TS-W97012,上海添粟贸易有限公司;消泡剂FOAMASTER 223S,工业级,BASF公司。

1.2 过程

预乳化:将一定量的去离子水、乳化剂、pH缓冲剂(NaHCO₃)加入250 mL的四口瓶中,高速搅拌使其溶解,然后将混合单体在20 min内滴入,高速搅拌30 min形成预乳液。乳液的基本配方见表1。

表1 乳液的基本配方

Tab.1 The basic formula of emulsion

| | | | | | |
|--------|-----|-----|--------------------|-----|-----|
| 组分名称 | 乳化剂 | 引发剂 | NaHCO ₃ | BA | |
| 质量分数/% | 3 | 0.5 | 0.5 | 45 | |
| 组分名称 | MMA | St | AA | GMA | 水 |
| 质量分数/% | 30 | 15 | 1 | 5 | 100 |

聚合反应:在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的250 mL四口玻璃反应瓶中,加入1/10上述预乳

液,开始升温到80℃,加入1/3的引发剂,当反应出现蓝光时,开始滴加剩余预乳液和引发剂,约3 h滴加完毕,然后保温1 h,降温调节pH值7~8,过滤出料。

油墨的制备:白色浆(质量分数:钛白粉65%,分散剂14%,消泡剂0.1%,水21%),彩色(质量分数:颜料40%,分散剂15%,消泡剂0.1%,水45%)。将颜料、分散剂、消泡剂、水混合后,在快速摇摆机上研磨2 h,当细度≤10 μm时,停止研磨。将研磨好的色浆与乳液按质量比3:7混合,搅拌均匀。

1.3 性能测试

1) 凝胶率。反应结束后,将烧瓶壁、搅拌棒以及过滤网上的物质烘干,然后称其总质量,总质量除以单体的总量,即得凝胶率,根据凝胶率的大小判断乳液的聚合稳定性。

$$\sigma = (m_1/m_2) \times 100\%$$

式中: m_1 、 m_2 分别为凝聚物和单体的质量; σ 为乳液聚合的稳定性,即凝胶率。

2) 转化率。取1~2 g聚合物乳液(m_0)放入直径为60 mm的已知质量(m_1)的培养皿中,然后将其置于鼓风干燥箱中,在105℃下干燥至恒质量(m_2),得出乳液的转化率:

$$\text{转化率} = [(m_2 - m_1)/m_0] \times (m_3 - m_4)/m_5 \times 100\%$$

式中: m_3 为投料总量; m_4 为投料中不挥发物质量; m_5 为投入单体的总量。

3) 黏度。乳液黏度的测定,采用上海精密科技有限公司生产的NDJ-1型旋转式黏度计在25℃测定,30档,2#转子;油墨黏度的测定,采用上海衡平NDJ-5型涂-4黏度计,25℃时测定。

4) 钙离子稳定性。在20 mL的刻度试管中,将聚合物乳液和质量分数为5%的CaCl₂溶液按质量比2:1加入,摇匀,静置48 h。若不出现凝胶且无分层现象,则钙离子稳定性合格。若有分层现象或出现沉淀,则钙离子稳定性不合格。

5) 机械稳定性。将乳液放入离心管中,在离心机中离心30 min,2000 r/min。如果无分层、无沉淀现象即为合格,否则不合格。

6) 吸水率的测定。在玻璃片上用丝棒涂一定厚度和面积的乳液胶膜,60℃烘干24 h,然后将胶膜浸于25℃的水中24 h,用滤纸吸干膜表面的水珠,然后测定其吸水后的质量,计算吸水率公式为:

$$\text{吸水率} = (m_1 - m_2) / m_0$$

式中: m_1 为膜吸水后的质量; m_2 为膜吸水前的质量; m_0 为膜的质量。

7) DSC 的测定。采用美国 TA 公司的差示扫描量热仪,温度变化区间为 $-50 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

8) 红外光谱测定。采用美国 670NEXVS 傅里叶红外光谱仪。

9) 油墨的性能测试。按 GB/T 13217.3—2008 检测油墨细度,按 GB/T 13217.4—2008 检测油墨黏度,按 GB/T 13217.5—2008 检测油墨初干性,按 GB/T 13217.7—2009 检测油墨附着牢固度。

10) 油墨耐水性。用丝棒将油墨涂在聚酯(PET)薄膜上,并将其浸泡水中 24 h,观察 PET 膜上的油墨墨层是否脱色,是否起泡。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂种类的影响

可聚合乳化剂具有可以反应的双键,可通过化学键连接到聚合物上,因此乳化剂分子不易发生迁移,从而提高了乳液的稳定性和涂膜的耐水性^[11-12]。非离子乳化剂主要借助空间位阻稳定乳液,阴离子乳化剂则依靠静电斥力稳定乳液。2 种乳化剂配合使用可能产生协同效果,增加了乳液的综合性能。为此,实验选择非离子型可聚合乳化剂 ER-30 和阴离子型可聚合乳化剂 SE-10 进行试验,测试不同乳化剂体系下乳液的性能,其中乳化剂质量分数为单体总量的 3%,软硬单体质量比为 1:1。测试结果见表 2。

表 2 乳化剂种类对乳液的影响

Tab. 2 The influence of different emulsifiers on latex properties

| 乳化剂种类 | 转化率/% | 凝胶率/% | 黏度/(mPa·s) | 涂膜吸水率/% | Ca ²⁺ 稳定性 | 机械稳定性 |
|------------------|-------|-------|------------|---------|----------------------|-------|
| SE-10 | 92 | 0.20 | 200 | 28.21 | 微量沉淀 | 合格 |
| SE-10/ER-30(1:2) | 97 | 0.26 | 205 | 14.85 | 无分层 | 合格 |
| SE-10/OP-10(1:2) | 89.68 | 0.36 | 245 | 25.45 | 无分层 | 合格 |
| SDS/OP-10(1:2) | 88.38 | 0.81 | 91 | 59.8 | 无分层 | 合格 |

从表 2 可知,可聚合乳化剂的聚合反应转化率高于普通乳化剂的聚合反应,凝胶率也较小,这说明可聚合乳化剂可以提高乳液聚合的转化率和聚合稳定性。乳液的黏度关系到油墨的黏度,如果油墨的黏度太低,则在使用无机颜料(如钛白粉)做油墨时易产生分层沉淀。这主要是由于无机颜料的密度较大。

从表 2 可以看出,采用 SE-10/ER-30 复合乳化剂时乳液涂膜的吸水率最低。这是因为可聚合乳化剂参加了聚合反应,减少了乳化剂的迁移,从而提高了涂膜的耐水性。当单独采用 SE-10 时,乳液的凝

胶率最小,但是 Ca²⁺稳定性稍差,吸水率稍高。如果使用复合乳化剂,则 Ca²⁺稳定性和机械稳定性都合格,这说明复合乳化剂提高了乳液的储存稳定性。实验结果显示,选择 SE-10/ER-30 复合乳化剂较为适合。

2.2 乳化剂用量的影响

实验以 SE-10 和 ER-30(SE-10/ER-30 质量比为 1:2)配制复合乳化剂,改变乳化剂用量制备丙烯酸乳液,乳液及涂膜性能测试结果如表 3。

表 3 乳化剂用量对乳液的影响

Tab. 3 The influence of emulsifier dosage on latex properties

| 乳化剂质量分数 (单体量的质量分数)/% | 转化率/% | 凝胶率/% | 黏度/(mPa·s) | 涂膜吸水率/% | Ca ²⁺ 稳定性 | 机械稳定性 |
|-------------------------|-------|-------|------------|---------|----------------------|-------|
| 1 | 87.75 | 2.35 | 2 | 32 | 少量沉淀 | 分层 |
| 1.5 | 89.77 | 0.97 | 35 | 30 | 微量沉淀 | 分层 |
| 2 | 90.66 | 0.56 | 160 | 26.51 | 无分层 | 合格 |
| 2.5 | 96.34 | 0.25 | 205 | 18.45 | 无分层 | 合格 |
| 3 | 96.84 | 0.24 | 370 | 20.45 | 无分层 | 合格 |
| 3.5 | 96.73 | 0.16 | 663 | 32.64 | 无分层 | 合格 |

从表3可以看出,随着乳化剂用量的增加,乳液的转化率逐渐增大,凝胶率逐渐减小。这是因为乳化剂在聚合过程中包覆在乳胶粒子表面,如果乳化剂用量过少,乳化剂不能完全包裹乳胶粒子,在反应过程中就会形成凝胶,聚合稳定差,从而导致凝胶率增高,转化率降低。同时如果乳化剂用量太少,则乳液的储存稳定性也变差。

乳液的黏度随着乳化剂的增加而变大。这是因为乳化剂增多则乳胶粒径变小,表面能增大,粒子间的凝聚趋势增大,从而导致乳液的黏度增大。随着乳化剂的增加,涂膜的吸水率先减小后增大。这是因为乳化剂增多时,乳胶粒子粒径变小,乳液在成膜时会形成更加致密的涂膜,从而降低了吸水率。如果乳化剂过多,则乳液中就会存在多余的乳化剂,导致耐水性变差。实验结果显示,乳化剂的质量分数控制在单体量的2.5%为宜。

2.3 软硬单体配比的影响

丙烯酸乳液的涂膜性能与体系中软硬单体比例密切相关。硬单体可以赋予涂层一定的强度和硬度,软单体可以使乳液更易成膜,有一定的柔韧性。如果软单体过多,则涂膜的机械强度会下降,且涂膜发粘,抗污染性下降^[9,13-14]。文中使用的几种单体中,主要硬单体为甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯(St),软单体为丙烯酸丁酯(BA)。实验在其他组分含量不变的情况下,改变软硬单体比例(其中MMA与St质量比保持为2:1)。乳液及涂膜性能测试结果见表4。

表4 软硬单体比对乳液及油墨的影响

Tab.4 The influence of the ratio of soft monomer to hard monomers on the performance of emulsion and ink

| 软硬单体质量比 (软:硬) | 转化 率/% | 凝胶 率/% | 黏度 /(mPa·s) | 涂膜吸 水率/% | 油墨涂膜 附着力/% |
|------------------|-----------|-----------|----------------|-------------|---------------|
| 7:3 | 96.15 | 0.2 | 370 | 46.34 | 100 |
| 6:4 | 96.03 | 0.24 | 255 | 26.24 | 100 |
| 5:5 | 97.58 | 0.38 | 96 | 16.17 | 95 |
| 4:6 | 95.05 | 0.43 | 25 | 11.34 | 56 |
| 3:7 | 93.47 | 0.43 | 11 | 室温下 不成膜 | 9 |

注:油墨涂膜附着力在PET薄膜上测试,油墨配方参照2.7节。

由表4可以看到,随着硬软单体比例的增加,乳液的转化率与凝胶率变化都不大,说明软硬单体不是

影响转化率与凝胶率的主要因素。随着硬单体比例的增加,乳液的黏度不断减少。这是因为随着软单体丙烯酸丁酯含量的增加,乳胶粒包含的带有柔性短链的极性酯基增多,一方面可能增加了乳胶粒之间的吸引作用,另一方面带有柔性短链的极性酯基在分散介质中可能具有更高的溶胀性,两方面的作用结果使乳液的黏度增加。实验结果显示,涂膜的吸水率随着软单体含量的增加逐渐升高。这是因为软单体丙烯酸丁酯具有极性酯基,含量增大伴随着具有亲水性的极性基团增加,因此吸水率增加。实验结果显示,涂膜的附着力随着硬单体含量的增加逐渐下降。这可能是由于硬单体含量过高,乳液在室温下成膜性能差,乳胶粒与承印物不能通过有效的物理接触产生强烈的分子间作用力,导致油墨涂膜的附着力下降。尤其当硬单体含量过高时(如实验中软硬单体质量比为3:7时),乳液在室温下甚至不能成膜。综合考虑乳液及涂膜性能,选择软硬单体质量比为5:5(即1:1)为宜。

2.4 引入甲基丙烯酸缩水甘油酯的影响

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)带有双键与环氧基团,双键可以参与聚合反应,环氧基团可以当做交联基团,也可增加树脂的附着力。

由表5中可以看出,GMA的加入对乳液的转化率影响不大。随着GMA的加入,凝胶率稍微变大。这可能是因为在聚合过程中有少量的GMA发生交联,使凝胶增大。同时从表4中还可以看出,涂膜的吸水率随着GMA的增加而减小。这说明GMA的加入提高了涂膜的耐水性。GMA的加入对乳液黏度的影响不大,对乳液的储存影响也不大。综合考虑乳液及涂膜性能,选择GMA的质量分数为单体总量的8%。

表5 GMA用量对乳液性能的影响

Tab.5 The influence of GMA amount on latex properties

| GMA质量分数 (单体量的)/% | 转化 率/% | 凝胶 率/% | 吸水 率/% | 黏度 /(mPa·s) | 乳液的 稳定性 |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|------------|
| 0 | 98.03 | 0.24 | 36.84 | 344 | 合格 |
| 2 | 94.53 | 0.30 | 36.34 | 354 | 合格 |
| 4 | 95.31 | 0.35 | 28.70 | 340 | 合格 |
| 6 | 95.02 | 0.18 | 24.29 | 340 | 合格 |
| 8 | 95.98 | 0.58 | 19.3 | 380 | 合格 |
| 10 | 95.67 | 0.82 | 16.2 | 385 | 合格 |

2.5 红外谱图的分析

实验制备的丙烯酸酯乳液产物的红外谱图分析见图1,分别是未加入GMA和加入GMA时得到产物的谱图。谱图中 3442 cm^{-1} 对应—OH分子间伸缩振动, 769 cm^{-1} 为O—H的面外弯曲, $2959, 2874\text{ cm}^{-1}$ 为—CH的吸收峰, 1730 cm^{-1} 为酯基C=O, 1165 cm^{-1} 为酯基C—O, $1602, 1580, 1494, 1453\text{ cm}^{-1}$ 为苯环特征吸收峰, 1394 cm^{-1} 为—CH₃, 989 cm^{-1} 为BA的吸收峰, $843, 701\text{ cm}^{-1}$ 为苯环上C—H吸收峰。这些吸收峰分布情况验证了产物是MMA, BA, St与AA发生了共聚反应。对比2条曲线可以发现,加入GMA的曲线中在 916 cm^{-1} 有一对应环氧基团的吸收峰^[10],而未加GMA的曲线中没有该峰,这验证了GMA与其他丙烯酸酯类单体发生了共聚反应。

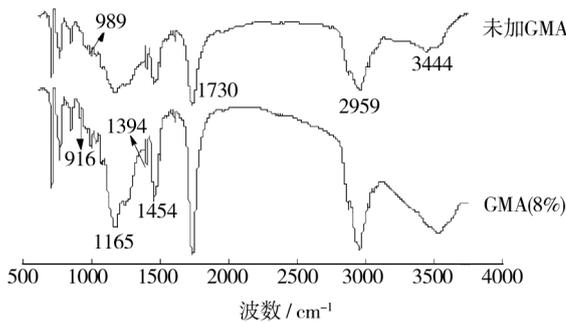


图1 丙烯酸乳液的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectroscopy of emulsion coating

2.6 DSC 的测试分析

采用不同软硬比进行乳液聚合,得到的产物具有不同的玻璃化温度 t_g ,随着软单体含量增加,乳液的

t_g 不断减小见图2。当实验中软硬单体质量比为3:7时, t_g 测试值为 $47.54\text{ }^\circ\text{C}$ 。此种情况下,如果不加入大量的成膜助剂,在室温下乳液很难形成连续的膜。如果软单体过多,玻璃化温度 t_g 过低,就可能造成涂膜的发粘,降低了涂膜的耐污染性。当软硬单体比为1:1时, t_g 测试值为 $16.63\text{ }^\circ\text{C}$,乳液可在室温下成膜,且综合性能良好。

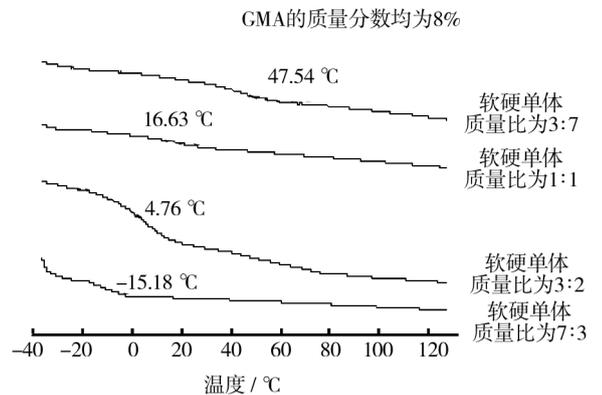


图2 乳液的DSC曲线

Fig. 2 DSC of emulsion coating

2.7 油墨的配制及其在塑料薄膜上的性能

采用实验制备的乳液作为粘结树脂配制油墨,配制油墨的配方和工艺是:将色浆(质量分数为30%,下同)、乳液(69%)、消泡剂FOAMASTER 223S(0.1%)、润湿分散剂TS-W97012(0.6%)、杀菌灭藻剂SJ-304(0.3%),以及适量成膜剂和防冻剂混合均匀,测试油墨的细度、黏度、初干性、耐水性以及储存稳定性,实验结果见表6。结果显示,油墨具有良好的油墨附着力、耐水性、初干性。

表6 丙烯酸酯乳液配制水性油墨的性能

Tab. 6 The preference of waterborne ink prepared from acrylic emulsion

| 颜色 | 黏度/s | 细度/ μm | 初干性/mm | 附着力/% | 储存稳定性 | 耐水性(水中浸泡24 h, $25\text{ }^\circ\text{C}$) |
|----|-------|-------------------|--------|-------|-------|--|
| 白 | 40~45 | <10 | 15 | 95 | >6月 | 无脱色、起泡 |
| 黄 | 35~40 | <10 | 14 | 96 | >12月 | 无脱色、起泡 |
| 红 | 35~40 | <15 | 15 | 96 | >12月 | 无脱色、起泡 |
| 蓝 | 35~40 | <15 | 14 | 97 | >12月 | 无脱色、起泡 |
| 黑 | 35~40 | <15 | 16 | 95 | >12月 | 无脱色、起泡 |

3 结语

采用种子乳液聚合制备了一种可作为水性油墨

粘结树脂的丙烯酸酯乳液。研究表明采用复合型可聚合乳化剂SE-10/ER-30,可以提高乳液聚合稳定性和储存稳定性,同时还能提高涂膜的耐水性。改变软硬单体质量比可以调整乳液涂膜的附着力和

耐水性。单体 GMA 的加入提高了乳液涂膜的耐水性。实验结果显示,当乳化剂质量分数为单体总量的 2.5%,软硬单体质量比为 1:1,GMA 的质量分数为单体总量的 8%时,得到的乳液综合性能良好。采用该乳液配制的油墨具有良好的附着力、耐水性和初干性。

参考文献:

- [1] 辛秀兰. 水性油墨[M]. 北京:化学工业出版社,2012.
XIN Xiu-lan. Water-based Ink[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2012.
- [2] 卞喻,钟泽辉,徐军,等. 水性油墨用室温交联丙烯酸酯乳液的研究[J]. 包装工程,2013,34(3):116—119.
BIAN Yu,ZHONG Ze-hui,XU Jun,et al. Study on Polyacrylate Emulsion Curable at Ambient Temperature for Water-based Ink[J]. Packaging Engineering,2013,34(3):116—119.
- [3] RAWSON F J,PURCELL W M,XU J,et al. A Microband Lactate Biosensor Fabricated Using a Water-based Screen-printed Carbon Ink[J]. Contents Lists Available at ScienceDirect,2009,77:1149—1154
- [4] 钱俊,刘恒. 胺化试剂对改善水性油墨粘度和 pH 稳定性的影响[J]. 包装工程,2011,32(3):67—70.
QIAN Jun,LIU Heng. Improvement of Viscosity and pH Stability of Water based Ink by Amine Reagent[J]. Packaging Engineering,2011,32(3):67—70.
- [5] 王海桥,张琳,何立凡,等. 硅烷类偶联剂改性水性油墨用丙烯酸乳液[J]. 化工新材料,2010,38(6):108—111.
WANG Hai-qiao,ZHANG Lin,HE Li-fan,et al. Silane Coupling Agent Modified Acrylic Emulsion for Waterborne Ink Application[J]. New Chemical Materials,2010,38(6):108—111.
- [6] 方长青,张茂荣,任鹏刚,等. 聚氨酯基水性油墨的研究[J]. 包装工程,2009,30(4):44—47.
FANG Chang-qing,ZHANG Mao-rong,REN Peng-gang,et al. Study on the Water Based Ink Prepared from Polyurethane[J]. Packaging Engineering,2009,30(4):44—47.
- [7] 方长青,王宏涛,骆光林. 环保型水性油墨稳定性抗水性研究[J]. 包装工程,2007,28(8):112—113.
FANG Chang-qing,WANG Hong-tao,LUO Guang-lin. Research on the Water-resistance and Stability of the Water-based Ink[J]. Packaging Engineering,2007,28(8):112—113.
- [8] 蒋晨,梁亮,李丹,等. 食品包装水性油墨连接料的研究[J]. 食品与机械,2010,26(3):105—107.
JIANG Chen,LIANG Liang,LI Dan,et al. Study on Water-based Ink Binder in Food Packaging Printing[J]. Food & Machinery,2010,26(3):105—107.
- [9] MOROZOVA E M. Synthesis of Polymerization Film Formation Materials by Method of Emulsion or Direct Radical Polymerization of Acrylic Monomer[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces,2010,46(2):239—254.
- [10] AYCA B,GAMZE G C,TU L B I,et al. Effects of Nanoparticles on Film Properties of Waterborne Acrylic Emulsions[J]. Polymer-plastics Technology and Engineering,2011(50):990—995.
- [11] CHEN L J,SHI H X,WU H K,et al. Influence of the Reactive Emulsifier-HPMA on the Properties of the Acrylate Emulsion[J]. Journal of Dispersion Science and Technology,2011,32:235—240.
- [12] LU D P,XIE J,SHEN L,et al. Role of Three Different Carboxylic Monomers in Acrylate Emulsion Copolymerization in the Presence of Reactive Emulsifier[J]. Journal of Applied Polymer Science,2012,125:2807—2813.
- [13] LINDA A C,RICHARD A P. Effect of the Glass-transition Temperature on Film Formation in 2-ethylhexyl Acrylate/Methyl Methacrylate Emulsion Copolymers[J]. Macromolecules,1999,32(22):7617—7629.
- [14] 刘敏,朱华,林怡雯,等. 丙烯酸改性环氧水性树脂合成工艺的优化研究[J]. 涂料工业,2011,41(2):42—45.
LIU Min,ZHU Hua,LIN Yi-wen,et al. Study on Optimized Synthetic Process of Acrylate Modified Waterborne Epoxy Resin[J]. Paint & Coatings Industry,2011,41(2):42—45.
- [15] 刘旭,谢顶杉,吴佳,等. 水性油墨用环氧改性水性丙烯酸树脂的合成[J]. 包装工程,2008,29(7):31—33.
LIU Xu,XIE Ding-shan,WU Jia,et al. Synthesis of Water-soluble Epoxy Resin Modified Acrylic Resin for Water-based Ink[J]. Packaging Engineering,2008,29(7):31—33.
- [16] 徐英杰,黄蓓青,魏先福,等. 助剂对水性凹印油墨色密度和光泽度的影响[J]. 包装工程,2008,29(10):42—44.
XU Ying-jie,HUANG Bei-qing,WEI Xian-fu,et al. Influence of Promoter on the Color Density and Glossiness of Water-based Gravure Ink[J]. Packaging Engineering,2008,29(10):42—44.