

一种新型包装纸和纸板用疏水剂的试验研究

杨娇龙¹, 张哲源¹, 沈新², 张新昌¹

(1. 江南大学, 无锡 214122; 2. 江苏新事达纸业有限公司, 无锡 214104)

摘要: **目的** 通过试验研究表面改性方法制备包装纸用疏水剂。**方法** 采用硅烷偶联剂 KH550 为表面处理剂, 以疏水型气相二氧化硅为功能性填料, 制备了包装纸和纸板用疏水剂。考察了各组分含量、固化处理对该疏水剂性能的影响。**结果** 研究确定了最佳工艺配方(质量分数)为硅烷偶联剂 KH550 2.0%, 气相二氧化硅 0.8%, 余量为无水乙醇。制备的试样经 120 ℃ 固化后, 实测其疏水涂层水接触角达 138.3°, 涂层对纸板外观无影响, 且附着力强。**结论** 硅烷偶联剂-气相二氧化硅疏水剂可有效改善纸张表面的疏水性。

关键词: 表面改性; 纸板疏水剂; 硅烷偶联剂; 气相二氧化硅

中图分类号: TB484.1; TB487

文献标识码: A

文章编号: 1001-3563(2014)07-0071-05

A New Hydrophobic Agent for Wrapping Paper and Cardboard

YANG Jiao-long¹, ZHANG Zhe-yuan¹, SHEN Xin², ZHANG Xin-chang¹

(1. Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiangsu Xin Shi Da Paper Co., Ltd., Wuxi 214104, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the preparation of hydrophobic agent by surface modification. **Methods** Using silane coupling agent as the surface finishing agent, hydrophobic fumed silica power as the functional filler, a hydrophobic agent was prepared for wrapping paper and cardboard. The contents of each component and the curing processing of the hydrophobic agent were investigated. **Results** The optimal formula (mass fraction) determined was, silane coupling (2.0%), fumed silica power (0.8%), and allowance for anhydrous ethanol. After curing the prepared sample at 120℃, its contact angle was measured as 138.3°, the coating showed strong adhesion and had no influence on the appearance of cardboard. **Conclusion** The hydrophobic agent consisting of silane coupling agent and fumed silica power can effectively improve the hydrophobicity of the paper surface, and the curing processing has a significant role in improving the transparency and adhesion of the coating.

KEY WORDS: surface modification; cardboard hydrophobic agent; silane coupling agent; fumed silica

纸和纸板被广泛应用于现在包装工业。纸板的主要成分为纤维素和半纤维素, 富含大量羟基, 亲水性强, 易吸湿受潮, 会导致纸包装制品强度下降^[1]。作为与外界环境接触的界面, 材料的表面性质以及表面与所接触介质的相互作用在润湿、吸附、粘合和摩擦等方面有重要的影响, 其在实际应用中有非常重要的意义^[2]。将工程材料表面处理的原理应用

到纸包装材料的功能改性, 赋予其新的性能, 得到功能型防潮包装纸, 即指在保持材料或制品原性能的前提下, 采用化学、物理的方法改变包装纸表面或内部的化学成分或组织结构, 以赋予其疏水防潮性, 适应潮湿场合下的使用要求, 确保包装的安全性^[3]。

改善材料表面疏水防潮性能, 可以通过改变材料表面的物理性微结构(凹凸或粗糙度)和表面疏水化

收稿日期: 2013-12-04

作者简介: 杨娇龙(1988—), 女, 安徽淮北人, 江南大学硕士生, 主攻包装材料与结构。

通讯作者: 张新昌(1961—), 男, 河南南阳人, 江南大学教授, 主要研究方向为包装材料与结构、包装整体解决方案。

学官能团实现^[4-5]。如果使纸表面具有一定的粗糙度,并在纸表面上引入疏水性化学官能团,就能够实现表面的疏水化^[6]。

文中使用硅烷偶联剂 KH550 为表面处理剂,对纸表面进行表面官能团改性处理,通过交联将功能性填料 TS720 牢固地附着在纸板表面,改变纸表面形态,探索应用表面改性处理的方法制备纸用疏水剂。

1 试验

1.1 材料

试验材料:无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硅烷偶联剂 KH550(γ -氨丙基三乙氧基硅烷),上海耀华化工有限公司;疏水型气相二氧化硅 TS720,卡博特化工有限公司,比表面积为 $115 \text{ m}^2/\text{g}$,粒度为 6000 目;瓦楞纸板。

1.2 疏水剂的制备

试验以无水乙醇为溶剂,硅烷偶联剂 KH550 做表面处理剂,混合均匀后,加入疏水型气相二氧化硅 TS720,在室温下以速度为 8000 r/min 高速剪切均质 2 min,即得疏水剂。将制成的悬浮液淋在瓦楞纸板表面,静置直到表干后放入烘箱,在 120°C 固化 0.5 h,即制得具有疏水性的包装纸板。

1.3 纸表面性能测试

1) 外观。试样固化处理完成后,室温回潮 24 h,观察试样表面的情况,检测固化形成膜的平整度、开裂情况、是否均匀及固化薄膜的透明度等状况。

2) 静置水接触角。参照 GB/T 26490—2011^[7],以去离子水为疏水的探针液体,滴液经微注射器排出,滴量为 $4 \mu\text{L}/\text{滴}$ 。采用光学显微镜观察水滴并拍照,将图片导入 Image J 软件进行处理,并测得接触角大小。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。

3) 水滴滚动性。参照 GB/T 26490—2011^[7],将试样倾斜放置,滚动角 $\angle\alpha = 10^\circ$,在试样表面滴 0.03 mL 去离子水,观察水滴是否滚落。

4) 涂层附着力。参照 ASTM D3359^[8] 胶带法测量附着力的标准方法,采用刀具划 X 法进行测试,使用工具有美工刀、半透明压敏胶袋。测试过程为:涂

层表面要求清洁干燥,用美工刀沿直线稳定地切割涂膜至底材,夹角为 $30^\circ \sim 45^\circ$,划线长度约 40 mm,交叉点在划线的中间,确保划线至底材;把胶带放在切割线交点处,用手抹平;将胶带以 180° 从漆膜表面撕开,观察涂层拉开后的状态。以 8 cm^2 的涂层面积为准,测量试样测试前后的质量,算出质量变化,即可得出涂层的附着情况。

5) 用 SUI-510 扫描电子显微镜(日本 HITACHI 公司)对样品进行观察。

2 结果及讨论

2.1 表面疏水改性及疏水效果

硅烷偶联剂的分子中既能与无机物中的羟基反应,又能与有机物中的长分子链相互作用,从而起到偶联的作用^[9-10]。硅烷偶联剂 KH550,化学名称为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷,属氨烷基硅烷偶联剂,反应不必加入 HOAc 催化^[11]。它含有疏水官能团和反应活性基团,反应活性基团可以与纸板表面—OH 发生缩合反应,将疏水官能团导入纸板表面,改变纸板表面的官能团分布,从而在一定程度上改变了纸板表面的疏水性^[10-11]。改性后的纸表面官能团示意图 1。根据文献报道^[10-12],其主要反应包括以下 2 个过程。

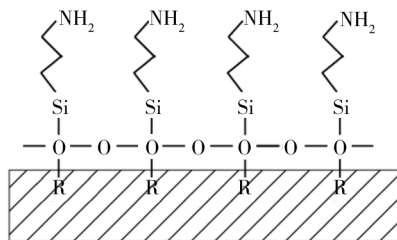
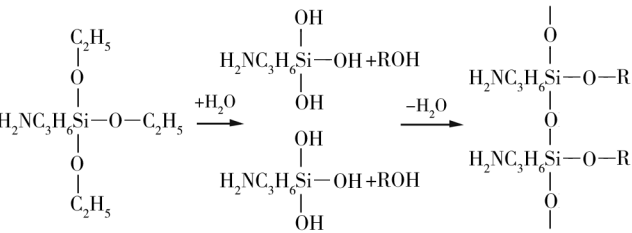


图1 表面改性后纸板表面官能团

Fig. 1 Schematic of surface functional groups on the board after surface modification

1) γ -氨丙基三乙氧基硅烷遇到空气中或纸板上的水分,首先发生水解,生成 3-氨丙基硅三醇。在一定条件下,3-氨丙基硅三醇中的羟基与纸纤维分子中的羟基缩合脱水。同时,相邻硅醇分子中的羟基也发生同样反应。

2) γ -氨丙基三乙氧基硅烷中的乙氧基直接与纸纤维分子中的羟基也发生类似的缩合反应。



式中:ROH 代表纤维分子。

试验中使用的功能型填料疏水型气相二氧化硅的表面具有有机官能团,可与硅烷偶联剂发生交联。KH550 上的乙氧基很容易水解,产生具有活性的羟基基团,与相邻乙氧基上的羟基相遇经缩合形成 Si—O—Si 键。硅烷偶联剂起到偶联的作用,将微纳米级的硅粉牢固地附着在材料表面,形成表面粗糙的结构,见图 2。SEM 照片显示,施用疏水剂的纸板纤维表面有一层覆盖物,厚度约为 3 μm。该覆盖物改变了纸板表面的微观结构,见图 3。

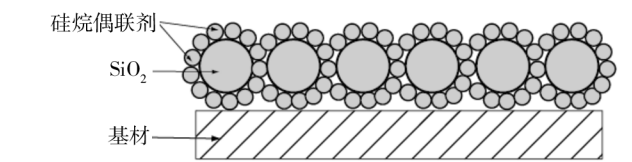


图 2 疏水性表面粗糙结构

Fig. 2 Schematic of hydrophobic rough surface structure

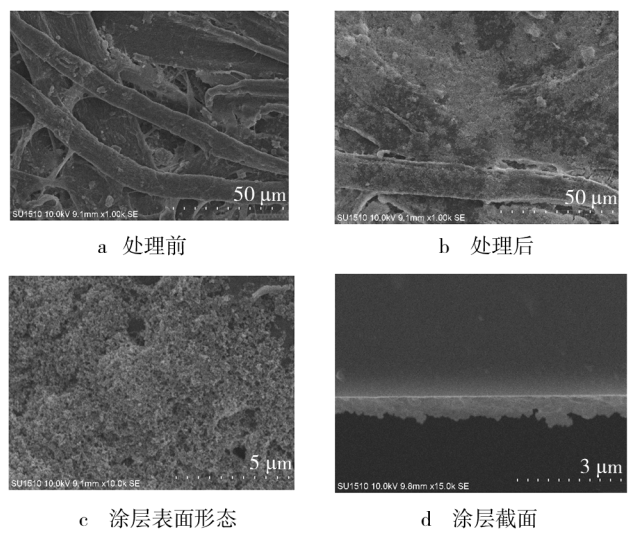


图 3 纸板试样 SEM 图

Fig. 3 SEM pictures of the cardboard samples

将使用试验制备的疏水剂涂覆制作的纸板试样与未处理的空白试样进行对比,水滴在 2 种纸板表面的状态见图 4。对处理前后的纸板进行相关性能的

考察,试验数据见表 1。由图 4 可以看出,该疏水剂能明显改善纸板的疏水性能,且对纸板的外观没有明显的影响。

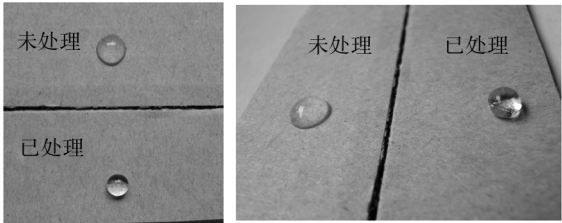


图 4 水滴在纸板表面的状态

Fig. 4 Droplets on the surface

表 1 处理前后纸板性能对比

Tab. 1 Comparison of board performance before and after processing

纸板	水接触角/(°)	水滴滚动性(∠α=10°)
处理	138.8	滚落,无水痕
未处理	69.8	不滚落,水滴甩落后有明显水痕

2.2 硅烷偶联剂含量对疏水剂性能的影响

施用不同硅烷添加量制备的疏水试样的性能数据见表 2。对比试样外观,可看出 KH550 对悬浮液的分散性有明显的改善作用。TS720 添加量(指该试剂占所制备疏水剂的质量分数,下同)为 2.0% 时, KH550 的添加量为 2.0% 和 4.0% 的涂层均匀、透明,对纸板外观影响小。

表 2 KH550 添加量对涂层性能的影响(TS720 添加量为 2.0%)

Tab. 2 The effect of mass fraction of KH550 on the coating performance(TS720 mass fraction = 2.0%)

KH550 添加量/%	水接触角/(°)	水滴滚动性	剥落量/g	外观
0	134.3	滚落,无水痕	0.0019	浮粉,透明
2.0	140.0	滚落,无水痕	0.0009	均匀,透明
4.0	142.0	滚落,无水痕	0.0006	均匀,透明
6.0	144.5	不滚落	0.0005	均匀,微白
8.0	142.9	不滚落	0.0002	均匀,泛白

随着硅烷偶联剂 KH550 添加量的增加,纸板的疏水效果有较为明显的提高。当 KH550 添加量大于 6.0% (即 KH550 与 TS720 质量比≥3)后,随着添加量的增加接触角出现下降的趋势。根据约束层理论^[13],KH550 可与 TS720 表面的有机官能团发生交联,KH550 可将 TS720 牢固地附着在纸板表面,改变了纸张表面形态,并引入了低表面能物质,从而提高

了纸板的疏水性能。KH550 与纸板表面的羟基发生反应,使得纸板表面的羟基减少,纸板的疏水性得到改善。当 KH550 的相对添加量过高时,KH550 水解生成的硅氧烷负离子会进攻与 TS720 键合的硅烷偶联剂分子中的 Si 原子,在颗粒上架桥,从而引起粉体的絮凝^[14]。这不仅使得涂层的透明度下降,同时纸板表面存在富余的 KH550,继续发生水解,引起水滴在纸板表面发生黏附。不使用 KH550 时,TS720 在纸板表面附着极小,在剥落量的数值上有所反映。

2.3 TS720 含量对疏水剂性能的影响

使用不同 TS720 添加量制备的疏水试样的涂层性能数据见表 3—4。外观上,随着 TS720 添加量的提高,涂层的均匀度得到改善。TS720 添加量为 0 时,涂层均匀、透明,纸板上的水滴滚动性很差,TS720 添加量为 0.4% 时,KH550 的添加量相对 TS720 添加量较大(质量比>3),样品涂层不均匀,且水滴滚落有水痕附着,这种现象与上节中关于 KH550 过量的情况吻合。当 TS720 添加量达到 0.8% 时,涂层表现均匀,透明度也较高。当 TS720 添加量继续增加时,涂层均匀度无明显改变,但透明度逐渐下降。

表 3 TS720 添加量对涂层性能的影响(KH550 添加量为 2.0%)

Tab.3 The effect of mass fraction of TS720 on the coating performance(KH550 mass fraction =2.0%)				
TS720 添加量/%	水接触角/(°)	水滴滚动性(∠α=10°)	剥落量/g	外观
0	105.6	不滚落	0.0006	均匀,透明
0.4	133.5	滚落,有水痕附着	0.0005	不均匀,透明
0.8	138.8	滚落,无水痕	0.0003	均匀,透明
1.2	142.3	滚落,无水痕	0.0002	均匀,微白
1.6	152.2	滚落,无水痕	0.0003	均匀,微白
2.0	140.0	滚落,无水痕	0.0009	均匀,微白

表 4 TS720 添加量对涂层性能的影响(KH550 添加量为 4.0%)

Tab.4 The effect of mass fraction of TS720 on the coating performance(KH550 mass fraction =4.0%)				
TS720 添加量/%	水接触角/(°)	水滴滚动性(∠α=10°)	剥落量/g	外观
0	109.4	不滚落	0.0006	均匀,透明
0.4	128.3	滚落,有水痕附着	0.0004	均匀,透明
0.8	133.1	滚落,无水痕	0.0003	均匀,透明
1.2	148.2	滚落,无水痕	0.0004	均匀,微白
1.6	150.3	滚落,无水痕	0.0006	均匀,微白
2.0	142.0	滚落,无水痕	0.0010	均匀,泛白

由图 5 可以看出,随着 TS720 添加量的增加,水接触角逐渐增大,而 KH550 添加量的变化对水接触角没有明显的改善作用。TS720 添加量为 0 时,水接触角虽然相对较小,但远高于未处理试样的接触角值。这是因为 KH550 改善了纸板表面的疏水性,降低了纸板的表面能。在 TS720 添加量为 1.6% 时,水接触角达到最大值。当 TS720 添加量过高时,由于单位面积内硅粉的颗粒数量增多,并产生堆叠,涂层厚度增加,KH550 的表面处理作用受到限制,对材料表面能改善作用较小^[15],疏水性能出现下降。

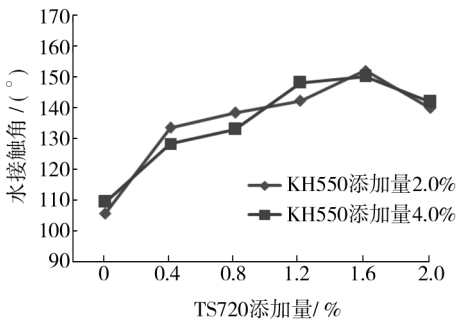


图 5 TS720 添加量对水接触角的影响
Fig. 5 The effect of mass fraction of TS720 on the contact angle

单位面积内涂层的剥落量越少,代表其附着力越强。由图 6 知,随着 TS720 添加量的增加,涂层的剥落量呈先下降后上升的趋势。这种变化反映了 KH550 相对浓度的改变对其表面处理作用的影响。涂层的剥落量均十分低,且不易在划痕处大块剥落,说明涂层致密且均匀。

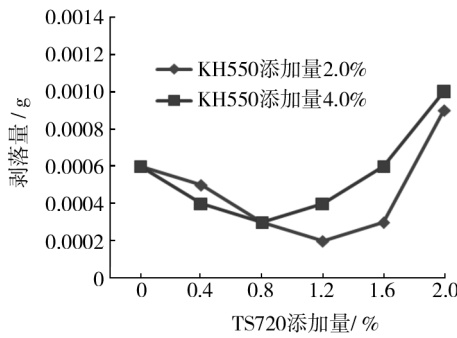


图 6 TS720 添加量对涂层附着力的影响
Fig. 6 The effect of mass fraction of TS720 on the coating adhesion

由上述分析可知,制备该疏水剂时,KH550 添加量高于 2.0% 时对性能提升作用有限,因此从成本角度考虑选择 KH550 添加量为疏水剂质量的 2.0%。

同样由成本出发,TS720添加量超过0.8%后,涂层的疏水性并无明显改善,在0.8%时,涂层附着力表现良好,涂层透明,对纸板的外观没有影响。由此可见,在不对纸板外观产生影响的情况下,该疏水剂的最佳配比(质量分数):KH550为2.0%,TS720为0.8%,其余成分为溶剂无水乙醇。

3 结语

表面改性法制备的硅烷偶联剂-气相二氧化硅纸用疏水剂,对提升纸板表面疏水性能有显著作用。通过试验,来分析影响疏水剂的各因素的作用。硅烷偶联剂KH550可改善纸板表面的疏水性,但提升程度有限。气相二氧化硅TS720的加入能显著提升试剂的疏水改性效果,但单独使用对纸板附着性极差。2种试剂按一定配比制备成混合溶液,该种混合溶液对提高纸板疏水性有明显作用,涂层均匀、透明,对纸板附着力好,疏水性能好。关于此种疏水剂的施用工艺及成本等问题尚需进一步研究,以使其适应实际生产需要。

参考文献:

- [1] 夏新干,董最红,张新昌.一种新型疏水剂防潮包装纸板及其性能的研究[J].包装工程,2010,31(23):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(23):12—16.
- [2] 罗雨婷,刘源,黄子发,等.铝合金超疏水表面的制备和包装应用探讨[J].包装工程,2012,33(7):36—39.
LUO Yu-ting,LIU Yuan,HUANG Zi-fa. Preparation of Super Hydrophobic Aluminum Alloy Surface and Its Application in Package[J]. Packaging Engineering,2012,33(7):36—39.
- [3] CHAN C M. Polymer Surface Modification and Characterization[M]. New York:Hanser Gardner Publications,1994.
- [4] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Industrial Engineering Chemistry,1936,28(8):988—994.
- [5] LU X Y,ZHANG C C,HAN Y C. Low-density Polyethylene Superhydrophobic Surface by Control of Its Crystallization Behavior[J]. Macromolecular Rapid Communications,2004,25(18):1606—1610.
- [6] 吴云影,赖鹤望,倪泽萍,等.表面分子修饰方法制作超疏水纸[J].造纸科学与技术,2011,30(5):19—22.
WU Yun-ying,LAI He-yun,NI Ze-ping,et al. Preparation of Superhydrophobic Paper by Modification of Surface Molecules Reaction Method[J]. Paper Science and Technology,2011,30(5):19—22.
- [7] GB/T 26490—2011,纳米材料超双疏性能检测方法[S]. GB/T 26490—2011,Methods for Measuring Super Hydrophobicity of Nanomaterials[S].
- [8] ASTM D3359—08, Standard Test Method for Measuring Adhesion by Tape Test[S].
- [9] 郭继荣,陈利民,许文东.新型硅烷偶联剂研究进展[J].化工生产与技术,2009,16(4):48—51.
WU Ji-rong,CHEN Li-min,XU Wen-dong. Research Progress on a New Type Silane Coupling Agents[J]. Chemical Production and Technology,2009,16(4):48—51.
- [10] SU C H. A Simple and Cost-effective Method for Fabricating Lotus-effect Composite Coatings[J]. Journal of Coating Technology and Research,2012,9(2):135—141.
- [11] 陈奎,李伯耿,曾光明.有机硅氧烷水解、缩聚的影响因素研究[J].化工新型材料,2010,38(1):110—111.
CHEN Kui,LI Bo-geng,ZENG Guang-ming. Influence Factors of Hydrolysis and Condensation of Organic Silicon Oxygen Alkyl[J]. New Chemical Materials,2010,38(1):110—111.
- [12] 来国桥.有机硅化学与工艺[M].北京:化学工业出版社,2011.
LAI Guo-qiao. Organic Silicon Chemistry and Technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2011.
- [13] 张先亮.硅烷偶联剂:原理、合成与应用[M].北京:化学工业出版社,2012:268.
ZHANG Xian-liang. Silane Coupling Agent:Principles,Synthesis and Application[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2012.
- [14] NOLLW. Chemistry and Technology of Silicones[M]. London:Academic Press,1968.
- [15] 孙晓,吴燕喆,张瑞涵,等.微米TiO₂的表面改性及其分散性研究[J].包装工程,2012,33(7):31—35.
SUN Xiao,WU Yan-zhe,ZHANG Rui-han,et al. Study on Surface Modification and Dispersion of Micron Titanium Dioxide[J]. Packaging Engineering,2012,33(7):31—35.