

有机硅含量对水性上光油性能的影响

乔晓龙, 张居中, 姜雪, 张春红, 李秀燕, 陈默

(曲阜师范大学, 日照 276800)

摘要:目的 改善水性上光油的防水性能。方法 以丙烯酸酯水性上光油为研究对象,通过改变配方中有机硅的含量,探究有机硅对水性上光油光泽度等性能的影响。结果 有机硅含量对水性上光油的光泽度、耐温性、成膜性、平滑度、耐划伤性、干燥速度等性能均有影响。结论 当有机硅质量分数为2%~3%时,水性上光油的综合性能处于最佳状态。

关键词: 有机硅; 水性上光油; 丙烯酸酯; 性能

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)23-0121-04

Effect of Organic Silicon Content on the Properties of Waterborne Glazing Oil

QIAO Xiao-long, ZHANG Ju-zhong, JIANG Xue, ZHANG Chun-hong, LI Xiu-yan, CHEN Mo

(Qufu Normal University, Rizhao 276800, China)

ABSTRACT: The waterproof performance of waterborne glazing oil was to be improved. The acrylate waterborne glazing oil was taken as the research object, by changing the content of organic silicon in the formula, the influencing law of organic silicon content on the properties of waterborne glazing oil such as gloss was explored. The experimental results showed that the organic silicon content had influence on the gloss, temperature tolerance, film-forming performance, smoothness, scratch resistance, and drying rate of the waterborne glazing oil. The study found when the organic silicon content was 2%~3%, the comprehensive performance of the waterborne glazing oil was in the best state.

KEY WORDS: organic silicon; waterborne glazing oil; acrylate varnish; properties

水性上光油是印刷品常用的一种装饰性和保护性功能涂层。与传统上光油相比具有环保、耐磨抗划、合成简单、成本低等优点^[1-2],但其耐水性、透明度、平滑度等方面仍存在不足^[3],因此如何改善水性上光油上述性能深受研究者关注。王晓芳等^[4]分析了流平剂和润湿剂等助剂对水性UV光油性能的影响。梁文波等^[5]发现用进口氟硅改性蜡乳液作为助剂制备水性上光油,可使得上光油的光泽度、耐磨性显著提高。文中将有机硅添加到丙烯酸酯上光油中,探究上光油具有最佳综合性能时的有机硅质量分数。

1 实验

1.1 试剂

试剂:丙烯酸丁酯BA(AR)、甲基丙烯酸甲酯MMA(AR)、丙烯酸(AR),天津博迪化工股份有限公司;过硫酸铵(AR),天津市大茂化学试剂厂;十二烷基硫酸钠(AR),天津市科密欧化学试剂有限公司;碳酸氢钠(AR),天津市鼎盛鑫化工有限公司;A4纸,附近超市购买。

收稿日期: 2014-11-30

基金项目: 国家自然科学基金(21407090);山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(BS2012CL019);曲阜师范大学大学生创新创业训练计划(2014A112)

作者简介: 乔晓龙(1989—),男,山东泰安人,曲阜师范大学硕士生,主攻包装材料。

通讯作者: 陈默(1977—),女,山东日照人,博士,曲阜师范大学副教授,主要研究方向为食品包装与食品安全。

1.2 仪器

仪器:JJ-1精密增力电动搅拌机,武汉格莱莫检测设备有限公司;QND-4型福特杯黏度计,中国天津材料实验机厂;X-Rite938型分光光度计,深圳市大伟兴科技有限公司;DC-BKP10000B型电脑测控别克式平滑度仪,四川省长江造纸仪器厂;摩擦因数仪,济南兰光机电技术有限公司(Labthink);QFS-A型涂布耐洗刷性测试仪,天津市京润建筑仪器厂;DSC-200PC差示扫描量热仪,德国耐驰公司;DSC-200PC差示扫描量热仪,德国耐驰公司;JA1003N电子天平,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 水性上光油制备

采用半连续种子乳液聚合的方法进行树脂合成^[6]。将玻璃化温度(t_g)为8℃的水性上光油作为实验对象^[7],软硬单体即丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的体积比为5:4,试样1—4中有机硅添加质量分别为0,1,2,3 g,相对应的质量分数分别为0,2%,4%和6%,丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸、烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)、小苏打、十二烷基磺酸钠的质量分别为27.8,22.2,1.00,0.15,0.25,0.25,0.35 g,分别占总质量的50%,40%,2%,0.3%,0.5%,0.5%,0.7%。

1.3.2 上光油涂覆纸的制备

定量称取1.3.1合成的有机硅含量不同的上光油,用玻璃棒均匀地涂覆到A4纸上,待纸张干燥后进行性能测试。每种有机硅含量的上光油涂覆3张试样。

1.3.3 性能测试

1) 上光油玻璃化转变温度(t_g)。上光油的玻璃化转变温度的测定参考GB/T 19466.3—2004^[8-9]。升温程序为:−100℃保温5 min,然后以10℃/min的速率升温至200℃,保温10 min;再以10℃/min的速率降温至−100℃,保温10 min;再以10℃/min的速率升温至200℃。

2) 上光油涂覆纸的透明度。采用X-Rite 938型分光光度计测试涂覆上光油纸张的Lab值,进而确定其透明度和明度值。每张试样测试10次,所得数据的平均值作为最终试验结果记入表格。

3) 上光油涂覆纸的平滑度。采用DC-BKP10000B型电脑测控别克式平滑度仪、摩擦因数仪测试涂有上光油纸张的平滑程度。前者用样品覆盖具有一定真空度和体积的容器的泄压时间表示,时间越长表明纸

张平滑度越好。摩擦因数仪可通过纸张的动摩擦因数(μ_d)和静摩擦因数(μ_s)来表征纸张的平滑程度,其中摩擦因数越小,代表纸张越平滑。

4) 上光油涂覆纸的耐摩擦性能。采用QFS-A型涂布耐洗刷性测试仪测试实验样本的耐摩擦性能。为探究上光油的耐水性是否对其耐摩擦性能产生影响,对样本分别进行无水摩擦和有水摩擦。

2 讨论与分析

对实验数据进行分析,发现有机硅含量对水性上光油明度、平滑度、光滑度、耐划伤性均有一定程度的影响。

2.1 上光油玻璃化转变温度

玻璃化转变温度(t_g)是水性上光油的固有性质,它直接影响上光油的使用性能。实验用差示扫描量热法(DSC)测试了每克上光油样品每秒需要吸收的热量随温度的变化曲线见图1,其中1号曲线是测试样品玻璃化转变温度的二段升温(分析数据用),2号曲线为一段升温,目的是消除热事件,3号曲线表示实验结束液氮快速冷却曲线。由1号曲线转折线的延长线和基线延长线的交点可确定上光油的 t_g 。有机硅质量分数为0,2%,4%,6%的上光油的玻璃化转变温度分别为8,8,9,10℃,所以实验范围内有机硅含量对水性上光油 t_g 的影响不显著。

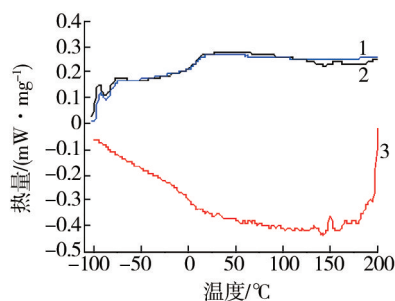


图1 样品2的DSC曲线

Fig.1 DSC curves of sample 2

2.2 水性上光油明度

由于有机硅的主链十分柔顺^[10],其分子间作用力比较弱,低表面张力和低表面能决定了其具有较好的上光性能^[11]。实验测得上光油明度随有机硅含量变化趋势见图2,由图2可以看出,在其他组分含量相同时,涂覆纸张的明度随配方中有机硅含量的增加而增大,

且有机硅含量与明度的关系呈现指数增长,可以用函数表示。

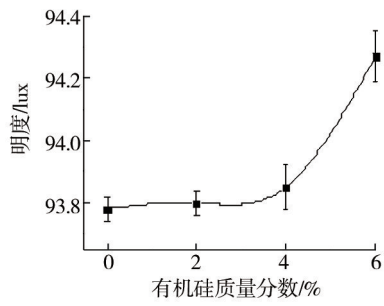


图2 不同有机硅质量分数的上光油的明度
Fig.2 Varnish brightness values of glazing oil with different organic silicon content

2.3 水性上光油平滑度

平滑度是水性上光油的一个重要质量指标。成膜平滑度优异的上光油可使基材表面平整美观,包装具有更好的装饰性^[12]。同时平滑度的改善还可提升涂覆材料的表面适性,便于机械化高速生产,并在一定程度上增加材料的耐划伤性^[13]。

对涂覆上光油的纸张进行平滑度测试,其变化规律见图3。从图3中的数据分布可以看出有机硅的含量对水性上光油平滑度的影响显著。由图3不难发现,在一定范围内,随有机硅含量的增大纸张的平滑度逐渐上升,当有机硅质量分数为2%时,纸张的平滑度处于最佳水平,但当有机硅含量超过该值后,其平滑度出现降低趋势。这是由于有机硅含量在这一水平时,上光油的低黏度和低表面张力使其具有较好的流平特性^[14-15]。

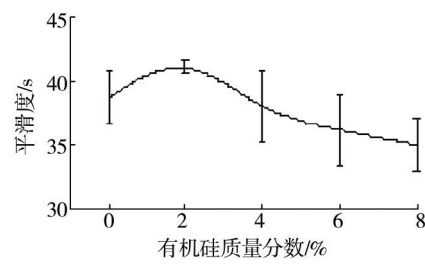


图3 不同有机硅质量分数的上光油的平滑度
Fig.3 Varnish smoothness values of glazing oil with different organic silicon content

为了更好地评价水性上光油的平滑度,对涂覆上光油纸张的滑动摩擦因数(μ_d)和静摩擦因数(μ_s)进行测定,整理数据得图4。由图4可知,涂覆纸张的 μ_d 随有机硅含量的增加呈现先降低后上升的趋势,即当

有机硅质量分数为3%左右时, μ_d 最小,纸张的平滑度最好。纸张的 μ_s 随有机硅含量的变化与 μ_d 具有相同趋势,只是当有机硅的质量分数约为2.3%时,纸张的 μ_s 最小。可见针对涂覆纸平滑度,有机硅的含量并不是越多越好,原因可归结为适宜的黏度有助于乳液的流平^[16]。当有机硅达到一定量会使水性上光油的黏度上升,使得流平过早结束,引起印刷品表面涂层不均匀,有些部分欠上光油而影响到成膜的平滑度,因此会提高上光油涂覆纸的摩擦因数,不利于生产自动化程度的提高。

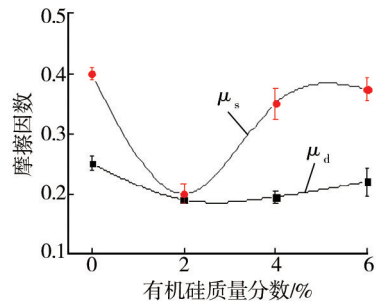


图4 不同有机硅质量分数的上光油的 μ_d 和 μ_s
Fig.4 μ_d and μ_s of glazing oil with different organic silicon content

2.4 水性上光油耐摩擦性

水性上光油的耐摩擦性将直接影响着其使用范围的大小和保护性能的强弱。在对实验样本进行耐摩擦实验时,进行有水摩擦和无水摩擦2组实验。有机硅质量分数为0,2%,4%,6%时,无水摩擦的次数分别为251,699,658,586次,有水摩擦分别为25,38,30,25次,可知有水存在时涂覆纸的耐划破次数远小于无水摩擦时的耐划破次数。这表明,在有水存在的条件下,上光油的耐摩擦性能明显降低。同时上光油的耐摩擦性能又受有机硅含量的影响(见图5),其影响曲线呈开口向下的抛物线形式,即当有机硅质量分数约为2.5%时,上光油的耐摩擦性能最好。

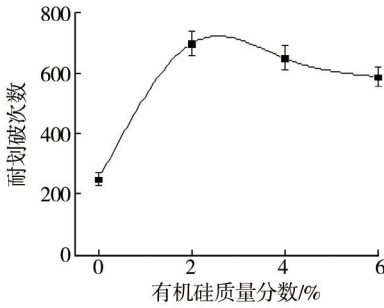


图5 不同有机硅质量分数的上光油的耐划破次数
Fig.5 Cut-resistant varnish number of glazing oil with different silicone content

3 结语

有机硅含量对水性上光油的明度、平滑度、耐摩擦性能等均有影响。综合考虑各个因素,当有机硅的质量分数为2%~3%时,上光油的综合性能处于最佳水平。

参考文献:

- [1] 李文育. 印后加工技术与设备[M]. 北京:中国轻工业出版社,2009.
LI Wen-yu. Technology and Equipments on Postpress[M]. Beijing:China Light Industry Press,2009.
- [2] 张士军,郑军,李晓飞. 苯丙型水性光油乳液的研制[J]. 现代涂料与涂装,2008,11(10):24—26.
ZHANG Shi-jun, ZHENG Jun, LI Xiao-fei. Development of Styrene-acrylate Water-based Varnish Emulsion[J]. Modern Paint & Finishing,2008,11(10):24—26.
- [3] 刘杰凤,黄敏,金烈. 水性印刷纸张上光油用乳液的合成及性能[J]. 涂料工业,2006,36(6):41—44.
LIU Jie-feng, HUANG Min, JIN Lie. Synthesis and Properties of Clear Finish for Printing Papers[J]. Paint & Coatings Industry,2006,36(6):41—44.
- [4] 王晓芳,魏先福,黄蓓青,等. 助剂对水性UV光油性能的影响[J]. 包装工程,2009,30(11):86—92.
WANG Xiao-fang, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, et al. Influence of Promoter on the Performance of Water-base UV Varnish[J]. Packaging Engineering,2009,30(11):86—92.
- [5] 梁文波,郑军,张士军,等. 改性水性光油应用性能的研究[J]. 粘接,2011(1):76—77.
LIANG Wen-bo, ZHENG Jun, ZHANG Shi-jun, et al. Research on Application Performance of Modified Waterborne Varnish[J]. Adhesion,2011(1):76—77.
- [6] 杨丽香,盛颖晗,尹德胜. 高光水性上光油的研制及检测[J]. 福建分析测试,2011(4):44—45.
YANG Li-xiang, SHENG Ying-han, YIN De-sheng. Study on Synthesis and Analysis of High Glossy Aqueous Coating[J]. Fujian Analysis & Testing,2011(4):44—45.
- [7] 王永涛,乔晓龙,崔冬冬,等. 聚合单体比例对水性上光油性能的影响[J]. 包装工程,2015,36(2):58—63.
WANG Yong-tao, QIAO Xiao-long, CUI Dong-dong, et al. Effects of Monomer Ratio on the Properties of Waterborne Acrylate Varnish[J]. Packaging Engineering,2015,36(2):58—63.
- [8] ISO 11357—2:1999(E), 塑料—差示扫描量热法(DSC)第2部分:测定玻璃化转变温度[S].
ISO 11357—2:1999(E), Plastic—differential Scanning Calorimetry (DSC) Part 2: Determination of Glass Transition Temperature[S].
- [9] 刘杰凤,黄敏,金烈. 水性印刷纸张上光油用乳液的合成及性能[J]. 涂料工业,2007,36(6):56—58.
LIU Jie-feng, HUANG Min, JIN Lie. Synthesis and Properties of Clear Finish for Printing Papers[J]. Paint & Coatings Industry,2007,36(6):56—58.
- [10] 赵陈超,章基凯. 有机硅乳液及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
ZHAO Chen-chao, ZHANG Ji-kai. Organic Silicone Emulsion and Its Application[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2010.
- [11] 张招贵,刘峰,余政. 有机硅化合物化学[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
ZHANG Zhao-gui, LIU Feng, YU Zheng. Organic Silicon Compound Chemical[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2010.
- [12] 韩楚鹏. “形色”上光“亮了”彩盒包装[J]. 印刷工业,2012(9):81—82.
HAN Chu-peng. "Color" Glazing "Lit" Color Box Packaging [J]. Print China,2012(9):81—82.
- [13] 赵德平. 耐划伤水性光油研制[D]. 曲阜:曲阜师范大学,2011:30—35.
ZHAO De-ping. Scratch Resistant Water-based Light Oil Development[D]. Qufu: Qufu Normal University,2011:30—35.
- [14] 高虎,颜梅,杨新芳. 影响水性上光油光泽度的因素[J]. 广东印刷,2006(5):36—38.
GAO Hu, YAN Mei, YANG Xin-fang. The Influencing Factors of Waterborne Glazing Oil Luster[J]. Guangdong Yinshua,2006(5):36—38.
- [15] 王少会,杨绍明,章家立. 水性上光油用苯丙共聚乳液的合成及性能表征[J]. 中国胶黏剂,2012(21):1—4.
WANG Shao-hui, YANG Shao-ming, ZHANG Jia-li. Synthesis and Properties Characterization of Styrene-acrylate Copolymer Emulsion for Waterborne Varnish[J]. China Adhesives,2012(21):1—4.
- [16] 蔡训儒,吕红香,徐卫兵,等. 聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯对水性上光油流平性能的影响[J]. 涂料工业,2011(6):18—21.
CAI Xun-ru, LYU Hong-xiang, XU Wei-bing, et al. The Influence of MPEGMA on the Leveling of Waterborne Varnish [J]. Paint & Coatings Industry,2011(6):18—21.
- [17] 赵德平,魏先福,黄蓓青,等. 影响水性上光油耐划伤因素[J]. 包装工程,2010,31(9):132—134.
ZHAO De-ping, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, et al. Influencing Factors on the Scratch Resistance of Water-soluble Varnish[J]. Packaging Engineering,2010,31(9):132—134.