

基于纳米碳酸钙涂布型防滑纸的制备与性能评价

于然¹, 卢立新^{1,2}, 丘晓琳^{1,2}

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

摘要: 目的 制备基于纳米 CaCO_3 的涂布型防滑纸, 并对其性能进行研究。方法 首先采用硬脂酸钠对纳米 CaCO_3 进行有机化改性, 然后将水性聚氨酯、甘油和改性后的纳米 CaCO_3 充分共混, 冷却后均匀涂布于纸张表面。采用红外光谱对纳米 CaCO_3 进行表征, 并对涂料粘度和涂布纸的静摩擦因数进行测定。结果 通过红外光谱分析可知, 硬脂酸钠与纳米 CaCO_3 得到有效结合。通过单因素试验确定了制备防滑纸的最佳工艺条件, 即纳米 CaCO_3 的质量分数为 4%、甘油的质量分数为 2%、干燥温度为 70 $^{\circ}\text{C}$, 在此工艺条件下纸张的静摩擦因数可达到 0.835, 最大倾斜角为 39.86 $^{\circ}$ 。结论 制备的纳米 CaCO_3 涂布型防滑纸不仅摩擦性能良好, 而且力学性能较佳, 可用于制备运输包装用防滑衬垫和防滑托盘。

关键词: 防滑纸; 纳米 CaCO_3 ; 水性聚氨酯; 静摩擦因数

中图分类号: TB484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)19-0025-04

Preparation and Performance Evaluation of Coated Anti-skid Paper Based on Nano- CaCO_3

YU Ran¹, LU Li-xin^{1,2}, QIU Xiao-lin^{1,2}

(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the coated anti-skid paper based on nano- CaCO_3 and study its performance. Firstly, nano- CaCO_3 was organically modified by sodium stearate. Then, the waterborne polyurethane, glycerol and modified nano- CaCO_3 were fully mixed and then evenly coated on the paper surface after cooling. The nano- CaCO_3 was characterized by infrared spectroscopy, and the coating viscosity and static friction coefficient of the coated paper were measured. According to the infrared spectroscopic analysis, the sodium stearate was effectively bound with nano- CaCO_3 . The optimal technological condition was determined by the single-factor test when the mass fractions of nano- CaCO_3 and glycerol and the drying temperature were 4%, 2% and 70 $^{\circ}\text{C}$, respectively. Under such condition, the static friction coefficient of paper could reach 0.835 and the maximum inclination angle was 39.86 $^{\circ}$. The coated anti-skid paper of nano- CaCO_3 prepared not only has a good friction performance, but also a preferable mechanical property; and it can be used for the preparation of anti-skid pad and anti-skid tray for transport packaging.

KEY WORDS: anti-skid paper; nano- CaCO_3 ; waterborne polyurethane; static friction coefficient

包装件在装卸、堆垛时易发生滑动、塌落, 近年来, 国外研制和开发出一种用于提高包装件表面间摩擦性能的涂布型防滑纸^[1], 由于其经济、环保和可循环性, 该防滑纸在运输包装领域具有非常广阔的发展空间和应用前景。防滑涂料主要包含防滑粒料、防滑树脂和填料等, 其中防滑粒料在涂膜中起到关键的防

滑作用^[2]。目前, 纳米材料作为防滑粒料的研究已成为热点。Nickchi^[3]等研究发现, 将纳米石墨加入聚乙烯中可以提高涂料的耐磨性能。杜建华^[4]等研究发现, 用纳米氮化铝和纳米石墨来增强铜基摩擦材料, 其耐磨性能分别提高了 25% 和 11%, 耐热性能分别提高了 18% 和 25%。Lu^[5]等研究表明, 纳米碳酸钙的添

收稿日期: 2017-03-23

作者简介: 于然 (1990—), 女, 江南大学硕士生, 主攻包装材料。

通讯作者: 卢立新 (1966—), 男, 博士, 江南大学教授、博导, 主要研究方向为食品包装技术与安全、包装系统与装备等。

加大对涂料的表面硬度及耐磨性具有显著的积极作用,并且刮擦试验表明涂层对基材具有良好的粘附性。

目前,国内外关于纳米碳酸钙结合聚氨酯制备复合材料的研究主要集中在弹性体和胶体方面,但是应用于纸基涂布及其涂料防滑性的研究在相关领域未见报道。纳米碳酸钙是白色或淡黄色的六方晶体粉末状,从理论上讲,其表面具有活性强极的基团,当其他物体与布满活性基团的涂膜表面接触时,两者之间形成较强的范德华力,使涂膜之间的移动阻力增大,因而耐磨和防滑性得到提高^[6],同时还可增加涂料的附着力、强度等^[7]。纳米碳酸钙是亲水的惰性粉体,很难与树脂结合,在使用前需对其进行有机化改性。另外,聚氨酯在常用涂料中的摩擦性能较优,但耐水性较差^[8],通过对纳米碳酸钙的表面改性,树脂表面的亲水基团与纳米粒子表面的羟基发生反应导致紧密结合。由此,以纳米碳酸钙为防滑粒料,水性聚氨酯为基质的防滑纸的制备与性能研究在理论上是可行的。这里旨在研制一种基于纳米 CaCO_3 的涂布型防滑纸,首先对纳米粒子进行有机化改性,其次对防滑涂料实施单因素试验,确定其最佳工艺条件,同时对涂料粘度和涂布纸的摩擦性能进行研究,最后考察涂布纸的力学性能。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料:碳酸钙(100 μm)、甘油、硬脂酸钠、无水乙醇,阿拉丁试剂有限公司;水性聚氨酯,济宁恒泰化工有限公司;牛皮纸,(150 $\pm$ 5) μm ,吉祥办公用品有限公司。主要仪器:NICOLET is10 型傅里叶红外变换光谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;MXD-01 型摩擦系数仪,济南兰光机电技术有限公司;NDJ-1 型旋转粘度计,上海精密仪器有限公司;AFA-II 型自动涂膜器,上海现代环境工程技术有限公司;

1.2 防滑涂料及防滑纸的制备

称取 10 g 纳米 CaCO_3 置于盛有去离子水的烧杯中搅拌一段时间,加入硬脂酸钠,于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌使其充分反应,用无水乙醇清洗 3 次,抽滤、干燥、研磨。将改性后的纳米 CaCO_3 加入盛有水性聚氨酯的烧杯中,将烧杯置于磁力搅拌器上加热搅拌,加入甘油以调节涂料粘度,充分反应后静置脱气,制得防滑涂料。

水性聚氨酯可在常温下固化,采用自动涂布机将防滑涂料均匀涂布在纸张表面,设置涂布棒与纸面的间距,涂布厚度为 10 μm (涂布量约为 10 g/m^2),干燥,即可制得防滑纸。

1.3 测试方法

1) 纳米 CaCO_3 的结构表征。为了考察硬脂酸钠

是否成功包覆纳米 CaCO_3 ,将改性前后的纳米 CaCO_3 采用红外变换光谱仪检测纳米粒子官能团的变化,考察表面改性效果。

2) 防滑涂料粘度的表征。为了保证涂料能够均匀有效地涂布于纸张表面,这里采用旋转粘度计测量防滑涂料的粘度,测量在温度为(23 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 40%~50%的环境下进行。试验进行 3 次,取平均值为测量结果。

3) 防滑纸摩擦性能的表征。将涂覆好的牛皮纸裁剪成 63 mm $\times$ 63 mm 和 80 mm $\times$ 200 mm 的试样,用双面胶将试样分别粘附在滑块和滑板上,用摩擦系数仪测定接触面的静摩擦因数 μ ,并可计算倾斜角度 $\theta=\arctan \mu$ ^[9]。

4) 纸张力学性能的表征。为了考察涂料的涂布对力学性能的影响,将涂布纸裁剪成 15 cm $\times$ 150 cm 的试样,测定抗张强度和断裂伸长率;将涂布纸裁剪成 76 cm $\times$ 63 cm 的试样,测定耐折度;将涂布纸裁剪成 15 cm $\times$ 150 cm 的试样,测定耐撕裂度。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO_3 的结构表征

分别对改性前后的纳米 CaCO_3 进行红外光谱扫描,其红外光谱见图 1。由于纳米 CaCO_3 表面活性极强,很容易团聚,并且与树脂的结合性很差,因此需对其进行有机化改性,提高其在树脂中的分散性^[10]。可以看出,改性前后的红外光谱在 714, 873, 1403 cm^{-1} 处均有特殊吸收峰。714 cm^{-1} 处的吸收峰是 CO_3^{2-} 面内弯曲振动吸收峰,873 cm^{-1} 处的吸收峰是 CO_3^{2-} 面外弯曲振动吸收峰,1403 cm^{-1} 处的吸收峰是 CO_3^{2-} 不对称伸缩振动吸收峰。改性后的纳米 CaCO_3 在 2848, 2913 cm^{-1} 处出现 2 个明显的伸缩振动吸收峰,分别为硬脂酸钠中亚甲基的不对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰。由上述分析可知,硬脂酸钠以有机包覆的方式成功吸附于 CaCO_3 粉体表面。

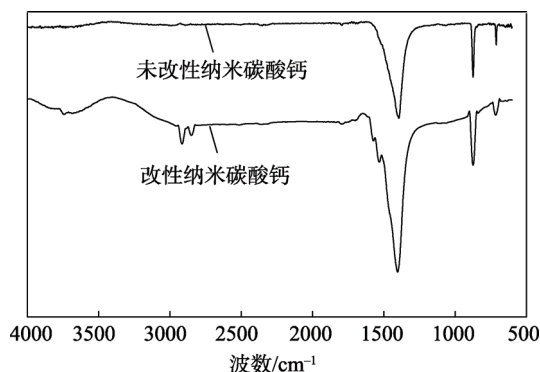


图1 傅里叶红外光谱

Fig.1 Fourier infrared spectroscopy

2.2 纸张摩擦性能的研究

2.2.1 纳米 CaCO_3 含量对涂料粘度及纸张摩擦性能的影响

纳米 CaCO_3 含量对涂料粘度及纸张摩擦性能的影响见图 2。结果表明，纸张静摩擦因数随着纳米 CaCO_3 含量的增加呈先增加后降低的趋势，涂料粘度则呈单调上升的趋势。当纳米 CaCO_3 质量分数增至 4% 时，静摩擦因数达到最大值 0.714，涂料粘度为 120 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。随着纳米 CaCO_3 含量的增加，静摩擦系数大于 0.65，涂料粘度增至 242 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。当纳米 CaCO_3 质量分数为 4%，防滑纸的静摩擦因数可满足 DB62/T 2553—2014《运输用防滑衬垫》的要求。

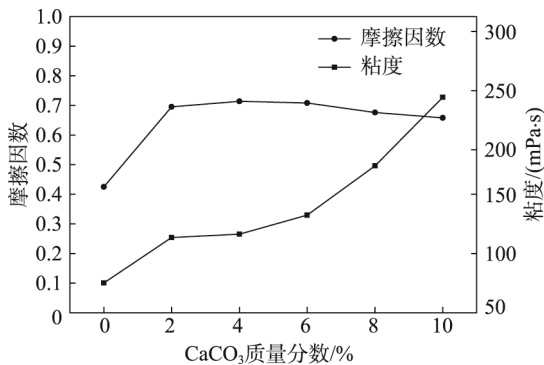


图 2 纳米 CaCO_3 含量对涂料粘度及纸张摩擦性能的影响
Fig.2 Effect of Nano- CaCO_3 content on coating viscosity and friction performance of paper

2.2.2 甘油浓度对涂料粘度及纸张摩擦性能的影响

由 2.2.1 节可知，当纳米 CaCO_3 质量分数为 4% 时，静摩擦因数已达到标准要求，但涂料粘度为 120 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，高于在工业生产中使用较为广泛的适宜粘度，即 20~100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ^[11]。查阅相关文献可知，甘油对涂料粘度有降低的作用^[12]，因此在涂料中添加甘油，研究甘油含量对涂料粘度及纸张摩擦性能的影响，结果见图 3。随着甘油含量的增加，纸张静摩擦因数和涂料粘度均呈单调下降的趋势。当甘油质量分数增至 2% 时，涂料粘度降至 78.5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，满足实际生产中涂布棒粘度的要求，此时静摩擦因数为 0.707，倾斜角为 35.26°。当甘油质量分数为 2%~5% 时，静摩擦因数继续降低，但均大于 0.650，涂料粘度降至 58.50 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。综上所述，当纳米 CaCO_3 质量分数为 4%，甘油质量分数为 2%，制备的防滑纸静摩擦因数为 0.707，涂料粘度为 78.50 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

2.2.3 干燥温度对纸张摩擦性能的影响

干燥温度对纸张摩擦性能的影响见图 4。结果表明，纸张静摩擦因数随着干燥温度的增加呈先增加后降低的趋势。当干燥温度增至 70 $^{\circ}\text{C}$ 时，静摩擦因数达到最大值 0.835，倾斜角为 39.86°。这是因为随着涂料中水分的蒸发，防滑纸的表层湿度明显降低，造

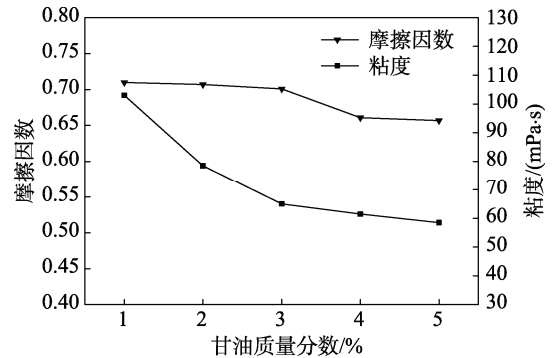


图 3 甘油含量对涂料粘度及纸张摩擦性能的影响
Fig.3 Effect of glycerol content on coating viscosity and friction performance of paper

成纸面硬度增加，使得纸张的表面粗糙存在差异^[13]，故摩擦因数的测定存在不稳定性。另外，已有研究表明，适当提高干燥温度有利于涂膜的形成，但温度过高不易形成致密的分子构型薄膜^[14]。在这 4 种温度下，纸张的静摩擦因数均大于 0.650，因此得到防滑纸最佳的干燥温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 。

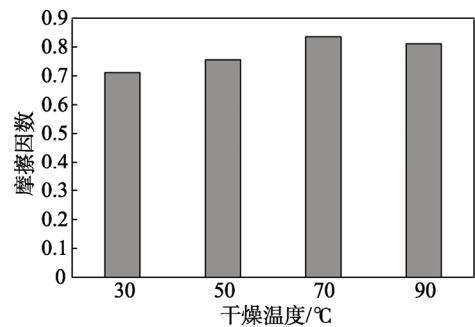


图 4 干燥温度对纸张摩擦性能的影响
Fig.4 Effect of drying temperature on friction performance of paper

2.3 防滑涂料的涂布对纸张力学性能的影响

由于涂料对纸张性能有一定的影响，故需研究防滑涂料的涂布对纸张的抗张强度、断裂伸长率、耐折度以及耐撕裂度的影响，结果见表 1。涂布后纸张的断裂伸长率和耐撕裂度有所增强，但抗张强度和耐折度略微降低。这可能是因为涂料中的树脂具有较高的柔韧性，因此耐撕裂度和断裂伸长率会增加，另外，防滑涂料中的水分破坏了纸张的强度，致使抗张强度和

表 1 涂料的涂布对纸张力学性能的影响
Tab.1 Effect of coating on the mechanical properties of paper

类型		抗张强度/mPa	断裂伸长率/%	耐折度/次	耐撕裂度/%
横向	原纸	34.42	5.11	59	3.03
	涂布纸	32.69	5.35	55	3.53
纵向	原纸	61.21	3.15	21	2.92
	涂布纸	56.99	3.46	16	2.97

耐折度有所下降^[15]。依据 GB/T 10335.5—2008 中对涂布纸的要求,涂布后纸张的力学性能均满足其要求。

3 结语

以纳米碳酸钙、甘油、水性聚氨酯为原料制备了一种新型涂布型防滑纸,并通过红外光谱对纳米粒料改性效果进行表征,结果表明,硬脂酸钠成功接枝在纳米碳酸钙上。通过对防滑粒料含量、甘油含量以及干燥温度实施单因素试验确定了制备防滑纸的最佳工艺,且涂布后纸张的力学性能表现良好。综上所述,所制备的涂布型防滑纸可作为一种运输包装用衬垫或托盘来推广使用。

参考文献:

- [1] 付云岗,郭彦峰,周炳海. 托盘物流及其发展趋势[J]. 包装工程, 2006, 27(6): 229—230.
FU Yun-gang, GUO Yan-feng, ZHOU Bing-hai. Pallet Logistics and Its Development Trend[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(6): 229—230.
- [2] HANSSON P M, CLAESSESON P M, SWERIN A, et al. Frictional Forces between Hydrophilic and Hydrophobic Particle Coated Nanostructured Surfaces[J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pcp, 2013, 41(15): 893—902.
- [3] NICKCHI T, GHORBANI M, ALFANTAZII A, et al. Fabrication of Low Friction Bronze-graphite Nano-composite Coatings[J]. Materials & Design, 2011, 32(6): 3548—3553.
- [4] 杜建华,刘彦伟,李园园. 纳米颗粒增强铜基摩擦材料的摩擦学性能[J]. 光学精密工程, 2013(10): 2581—2586.
DU Jian-hua, LIU Yan-wei, LI Yuan-yuan. Tribological Properties of Nano-Particle Reinforced Copper-based Friction Materials[J]. Optics & Precision Engineering, 2013(10): 2581—2586.
- [5] LU Yao, JIE Yang, JING Sun, et al. Hard and Transparent Hybrid Polyurethane Coatings Using in Situ Incorporation of Calcium Carbonate Nanoparticles[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(1): 523—528.
- [6] LEE W N, KIM H J. The Control of Anti-slip Characteristics of Packaging Paper Using Nano-colloidal Silica[J]. Palpu Chongi Gisul/Journal of Korea Technical Association of the Pulp & Paper Industry, 2005, 37(3): 55—59.
- [7] 何维娟,邱祖民,郑楠. 无机填料改性及其在高分子材料中的应用[J]. 化工新型材料, 2015(8): 28—30.
HE Wei-juan, QIU Zu-min, ZHENG Nan. Application of Inorganic Filler and Its Application in Polymer Materials[J]. New Materials for Chemical Engineering, 2015(8): 28—30.
- [8] 高艳飞,陈广学. 有机硅改性聚氨酯胶粘剂的研究[J]. 包装工程, 2014, 35(17): 61—64.
GAO Yan-fei, CHEN Guang-xue. Study on Silicone Modified Polyurethane Adhesive[J]. Packing Engineering, 2014, 35(17): 61—64.
- [9] FARRIS S, INTROZZI L, PIERGIOVANNI L. Evaluation of a Bio-coating as a Solution to Improve Barrier, Friction and Optical Properties of Plastic Films[J]. Packaging Technology & Science, 2009, 22(2): 69—83.
- [10] 苑永伟,徐舟英,蔡振云. 复合改性剂对纳米碳酸钙的表面改性[J]. 材料科学与工程学报, 2013(3): 409—413.
YUAN Yong-wei, XU Zhou-ying, CAI Zhen-yun. Surface Modification of Nano-CaCO₃ by Complex Modifier[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2013(3): 409—413.
- [11] 黄光明. 常用涂布方法[J]. 磁记录材料, 1987(2): 39—42.
HUANG Guang-ming. Commonly Used Coating Method[J]. Magnetic Recording Materials, 1987(2): 39—42.
- [12] FLEISCHER M, BLATTMANN H, MULHAUPT R. Glycerol-, Pentaerythritol- and Trimethylolpropane-based Polyurethanes and Their Cellulose Carbonate Composites Prepared via the Non-isocyanate Route with Catalytic Carbon Dioxide Fixation[J]. Green Chemistry, 2013, 15(4): 934—942.
- [13] WIELEBA W. The Statistical Correlation of the Coefficient of Friction and Wear Rate of PTFE Composites with Steel Counterface Roughness and Hardness[J]. Wear, 2002, 252(9): 719—729.
- [14] MONTICELLI F, TOLEDANO M, OSORIO R, et al. Effect of Temperature on the Silane Coupling Agents When Bonding Core Resin to Quartz Fiber Posts[J]. Dental Materials, 2006, 22(11): 1024—1028.
- [15] 高飞,杨亭亭,符蓉,等. 层片式复合材料摩擦性能与表面形态的研究[J]. 摩擦学学报, 2013(4): 321—328.
GAO Fei, YANG Ting-ting, FU Rong, et al. Study on Tribological Properties and Surface Morphology of Lamellar Composites[J]. Tribology, 2013(4): 321—328.