

水性油墨用室温交联丙烯酸酯乳液的研究

卞喻¹, 钟泽辉^{1,2}, 徐军², 孔繁辉²

(1. 湖南工业大学, 株洲 412007; 2. 常德金鹏印务有限公司, 常德 415000)

摘要:以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸为共聚单体, 双丙酮丙烯酰胺(DAAM)为功能单体, 采用半连续法乳液聚合技术, 合成了含有酮羰基的聚丙烯酸酯乳液。以己二酸二酰肼为交联剂, 获得的丙烯酸酯乳液在室温贮存时不产生交联反应, 而在干燥时由于体系 pH 值发生变化, 在酸的催化下可固化成膜。结果表明, 加入 3% 的 DAAM 制得的丙烯酸酯乳液, 固含量达 50% 左右, 粒径主要分布在 68.1 nm 左右, 且分布范围较窄, 室温交联胶膜透明度、光泽度高, 成膜速度快, 各项性能优异。

关键词:水性丙烯酸酯乳液; 水性油墨; 室温交联; 双丙酮丙烯酰胺

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)03-0116-04

Study on Polyacrylate Emulsion Curable at Ambient Temperature for Water-based Ink

BIAN Yu¹, ZHONG Ze-hui^{1,2}, XU Jun², KONG Fan-hui²

(1. Hunan University of technology, Zhuzhou 412007, China; 2. Hunan Changde Gold Roc Printing Co. Ltd., Changde 415000, China)

Abstract: Polyacrylate emulsion containing ketone carbonyl was obtained by semi-continuous emulsion polymerization with methyl methacrylate, butyl acrylate, and acrylic acid as co-monomers and diacetone acrylamide as functional monomer. The acrylic emulsion was produced by adipic dihydrazide as the crosslinker, which does not crosslink reaction in storing at room temperature, and can solidify in the later drying stage when the ammonia volatile and the pH value of the drying film becomes low. The result showed that the solid content of acrylate emulsion reaches 50% with 3% diacetone acrylamide addition; the particle size is around 68.1 nm and the distribution is narrow; the film cured at room temperature has high opacity, high-gloss, fast film-forming rate, and good overall performance.

Key words: waterborne acrylic emulsion; water-based ink; curing at ambient temperature; diacetone acrylamide

水性丙烯酸酯乳液是一种以丙烯酸酯为主要成分的聚合物乳液, 因明显的环境保护优越性和颜色浅, 涂膜透明性、附着力和光泽度良好等优点, 而被广泛应用于水性油墨制备中^[1-2]。由于成膜温度高、抗回黏性差、耐水性不好、附着力差等问题还未得到有效解决, 常采用共聚、交联、核壳、接枝等方法对乳液进行改性, 其中交联是最有效的方法, 通过功能单体与主要单体的共聚反应, 引入活性官能团, 加入交联剂与官能团反应来完成乳液的成膜。已报道的室温固化体系主要有羧基/氮杂环丙烷、羧基/碳亚胺、羧基/多酰肼化合物、乙酰乙酰胺基/多元胺等^[3-7]。

笔者通过双丙酮丙烯酸酰胺与其他丙烯酸类单体的共聚, 将活性酮羰基引入聚合物链中; 采用挥发性氨水作为中和剂, 乳液中加入己二酸二酰肼, 乳液干燥时, 随着氨水的挥发, 体系 pH 值下降, 在酸的催化下, 酮羰基与酰肼基发生交联反应, 实现聚合物乳液的固化。

1 试验

1.1 原料

原料: 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯

收稿日期: 2012-11-08

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(12JJ9012)

作者简介: 卞喻(1986-), 女, 湖南岳阳人, 湖南工业大学硕士生, 主攻功能型包装材料。

通讯作者: 钟泽辉(1970-), 男, 湖南株洲人, 博士, 湖南工业大学教授, 主要研究方向为印刷图形与图像处理、包装印刷新材料。

(BA)、丙烯酸(AA),分析纯,天津市化学试剂研究所;十二烷基硫醇($C_{12}H_{25}SH$)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)、过硫酸铵(APS),分析纯,西陇化工股份有限公司;烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯,汕头市西陇化工厂有限公司;双丙酮丙烯酰胺(DAAM)、己二酸二酰肼(ADH),化学纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 仪器

仪器:GEM-1230 透射电镜,日本电子株式会社;ZEN3600 纳米粒度仪,英国马尔文公司;Nicolet380 傅里叶变换红外光谱仪,美国热电-尼高力仪器公司;DV-II+Pro 数显旋转粘度计,美国 Brookfield 有限公司;SXQJ-1 数显搅拌器,W-O 数显恒温水浴锅,郑州长城科工贸有限公司;DZF-1 真空干燥箱,上海亚荣跃进医疗器械厂。

1.3 丙烯酸酯乳液的制备

乳液合成采用单体预乳化半连续滴加乳液聚合工艺。按照 DAAM 和 ADH 质量分数的不同将乳液合成分为 6 组,见表 1。

表 1 合成配方(质量分数)

Tab.1 Synthetic formula %

编号	DAAM	MMA	BA	AA	$NaHCO_3$	APS	OP-10	SDS
W_0	0	45.0	53.0	2.0	0.05	0.4	0.5	2.5
W_1	1.0	43.67	51.43	2.0	0.05	0.4	0.5	2.5
W_2	2.0	43.21	49.89	2.0	0.05	0.4	0.5	2.5
W_3	3.0	42.29	49.81	2.0	0.05	0.4	0.5	2.5
W_4	4.0	41.83	49.26	2.0	0.05	0.4	0.5	2.5
W_5	5.0	41.37	48.73	2.0	0.05	0.4	0.5	2.5

具体合成步骤如下:将全部的主单体、乳化剂、去离子水加入到 250 mL 带搅拌器、回流冷凝器、温度计和加料口的四口烧瓶内,以合适的搅拌速度进行搅拌,预乳化 30 min。留 1/3 预乳化的混合乳液在四口烧瓶,继续搅拌,水浴加热,设定温度为 70 °C。当温度达到 70 °C,滴加少量引发剂 APS 溶液。待反应瓶中体系呈微蓝色,保温 1 h。在接下来 3~4 h 内,滴加剩余 2/3 混合单体,并维持反应温度在 75~85 °C,并分数次补加引发剂溶液。所有单体滴加完毕,将反应温度升高到 85~95 °C,补加剩余引发剂溶液,再保温反应 1~2 h 后降温到 50 °C,用氨水调节 pH 值至 8~9,过滤出料。

1.4 性能测试

将制得的丙烯酸酯乳液涂覆在玻璃表面皿上,室温下干燥 7 d,保证干燥后揭下来的涂膜尽可能薄。

红外分析:在(23±2)°C 下,使用美国热电-尼高力仪器公司 Nicolet 380 傅里叶红外光谱仪,设定扫描光谱范围为 400~4000 cm^{-1} ,扫描 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} ,对涂膜交联过程进行表征,对比涂膜中基团特征峰的变化,研究交联反应。

DSC 分析:裁取大约 5~7 mg 的乳胶膜,采用德国耐驰公司 NETZSCH STA 499C 热重分析仪对涂膜进行热失重分析,设定^[8]测试温度范围为 25~600 °C,升温速度为 10 °C/min。

纳米粒度仪分析:在 25 °C 下,滴加乳液在水中,稀释至 50~60 倍,采用英国 Malvern 仪器有限公司的马尔文纳米粒度分析仪(ZEN3600)对乳液粒径分布进行测试,测量范围为 0.6~6000 nm。

固含量测试:称取 2~3 g 的乳液放置于表面皿上,在设定温度为 105 °C 的真空干燥箱中烘干至恒重,冷却至室温 25 °C 称取质量,然后进行计算^[9]:

$$\text{固含量} = \frac{m_1}{m_0} \times 100\%$$

式中: m_0 和 m_1 分别为乳液干燥前后的质量(g)。

吸水率(GB/T 1738—89)测试:裁剪一定大小的乳胶膜,经蒸馏水洗净、干燥后,称质量记为 m_0 ,室温下在蒸馏水中浸泡 24 h 后取出,用滤纸吸去表面的水,然后立即称取胶膜质量 m_1 。则吸水率^[10](Δm)为: $\Delta m = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\%$ 。用吸水率的大小来表征膜的耐水性,吸水率越小耐水性越好。

2 结果与讨论

2.1 双丙酮丙烯酰胺的加入量对乳液涂膜的影响

对 Pure-PAE, DAAM-PAE 及 DAAM-ADH-PAE 的乳胶膜进行红外光谱扫描,得到涂膜交联过程的表征图见图 1。对比图 1 中的光谱曲线,曲线 a 在 1658 cm^{-1} 出现了一个吸收峰,这是双丙酮丙烯酰胺(DAAM)与己二酸二酰肼(ADH)在氨水挥发的酸性环境下,进行缩水聚合生成的 $-N=CH-$ 基团的特征峰,曲线 b 显示丙烯酸酯乳液只加入 DAAM,没有加入 ADH,则不存在这个吸收峰。在 1460 cm^{-1} 附近出现一个吸收峰,是仲酰胺($-CO-NH-$)中的 N—H 变形振动特征峰;1740 cm^{-1} 左右出现的吸收峰为丙烯酸

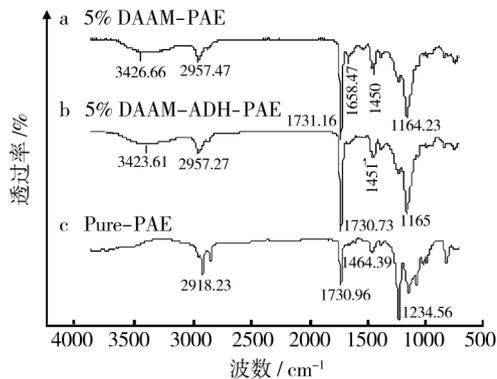


图1 Pure-PAE, DAAM-PAE 及 DAAM-ADH-PAE 的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of Pure-PAE, DAAM-PAE, and DAAM-ADH-PAE

酯的酯羰基(—CO—)特征峰。

2.2 交联改性对乳胶膜玻璃化温度的影响

作为水性油墨的连结料,丙烯酸酯乳液的玻璃化温度 T_g 是很重要的性能指标。 T_g 过高,最低成膜温度会升高,使成膜过程中乳胶粒不能充分变形形成连续涂膜,造成墨膜裂开; T_g 过低,乳液成膜黏度增大,耐沾污性能变差。水性油墨用丙烯酸酯乳液的 T_g 一般在 $-20 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ [11],见图2。

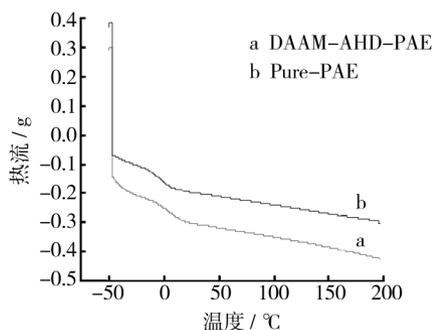


图2 DAAM-ADH-PAE 与 Pure-PAE 的 DSC 图

Fig. 2 DSC curves of DAAM-ADH-PAE and Pure-PAE

从图2可知,功能单体双丙酮丙烯酰胺的加入,对丙烯酸酯乳液成膜的 T_g 没有太大影响, T_g 分别为 $17.1, 19.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。加入己二酸二酰肼后的交联膜 DSC 曲线显示,随着 DAAM 加入量的增加, T_g 随之小幅度增加,则成膜交联度上升,不黏不脆的使用温度范围大幅提高, T_g 分别为 $17.9, 18.7, 19.2, 19.8, 20.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.3 双丙酮丙烯酰胺对乳液粒径分布的影响

采用纳米粒度分析仪分别对纯丙烯酸酯乳液,质量分数为 $1.0\%, 2.0\%, 3.0\%, 4.0\%$ 和 5.0% 的 DAAM-PAE,以及 DAAM-ADH-PAE 改性丙烯酸酯乳

液粒径分布进行测试,得到了 DAAM 改性丙烯酸酯乳液的粒径分布,见图3。由图3可知,纯丙烯酸酯乳

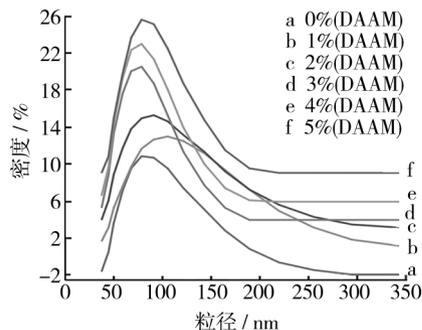


图3 DAAM 的质量分数对改性丙烯酸酯乳液粒径分布的影响

Fig. 3 Influence of mass fraction of DAAM on size distribution of modified PAE

液的粒径主要分布在 78.8 nm 左右。加入 1% 的 DAAM 后,乳液的粒径分布增加到 106 nm ,因 DAAM 带有亲水基团,增加了乳液聚合过程中水相成核的概率,降低了胶束成核概率,致使乳胶粒数目减少,乳胶粒径增大。随着 DAAM 的增加,粒径大小呈现减小的趋势,增加到 2% 时,乳液粒径主要分布在 91.3 nm ,而在增加到 3% 时,乳液粒径达到最小值,主要分布在 68.1 nm 。 4% 和 5% 的 DAAM 加入量,又使乳液的粒径增大。

乳胶粒的粒径大小及分布,在一定程度上反映了乳液聚合进行的过程和程度,还能影响乳液成膜的各项性能。对用于水性油墨连结料的丙烯酸酯乳液,乳液的粒径大小及分布,影响油墨连接料的黏度、乳液外观及墨膜的光泽度 [12]。一定范围内,粒径越小,乳液的蓝色光泽越强,形成的墨膜的光泽度也越高。粒径分布范围越窄,乳液的稳定性越好。

由图3可以得到,当 DAAM 占总单体质量的 3% 时,粒径较小,分布范围较窄,比较符合水性油墨要求。

2.4 交联改性对乳液固含量的影响

一般定义固含量 60% 以上的乳液为高固含量乳液,与低固含量的乳液相比,具有合成效率高、黏度低、干燥速度快等优点 [13],且高固含量丙烯酸涂料颜色浅,具有良好的耐候性。DAAM-PAE 和 DAAM-ADH-PAE 的固含量见图4,从图4曲线 a 发现,纯丙烯酸酯乳液的固含量比较低,随着 DAAM 加入量的增多,固含量呈现先增后减的趋势;曲线 b 显示,加入了 ADH 的改性丙烯酸酯乳液比只加入了 DAAM 的乳

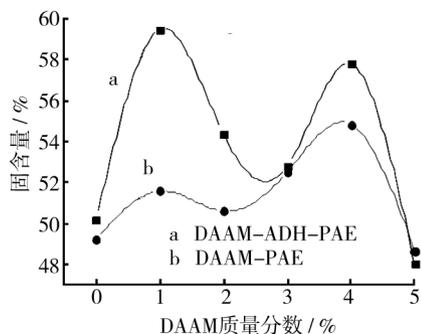


图4 不同质量分数的 DAAM-PAE 和 DAAM-ADH-PAE 的固含量

Fig. 4 Solid content of different mass fraction DAAM-PAE and DAAM-ADH-PAE

液固含量要高,在 DAAM 质量分数为 1% 和 4% 时, DAAM-ADH-PAE 固含量最大。

2.5 交联改性对丙烯酸酯乳液成膜吸水率的影响

DAAM-PAE 与 DAAM-ADH-PAE 的吸水率见图 5,由图 5 曲线 b 表明,随着丙烯酸酯乳液中 DAAM 含

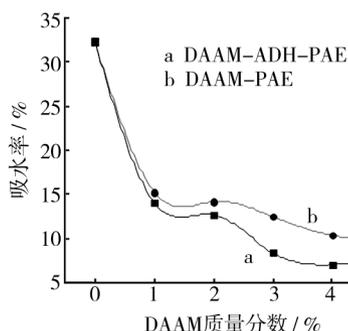


图5 不同质量分数的 DAAM-PAE 与 DAAM-ADH-PAE 的吸水率

Fig. 5 Water absorption of different mass fraction of DAAM-PAE and DAAM-ADH-PAE

量的增加,乳液成膜的吸水率呈现降低的趋势,纯丙烯酸酯乳液的吸水率为 32.50%,1%~5% 的 DAAM 改性的丙烯酸酯乳液的吸水率分别为 14.10%,12.70%,8.40%,7.08%,5.98%,所成膜的耐水性能得到了一定的提高。曲线 a 显示,ADH 的加入使改性丙烯酸酯乳液吸水率普遍降低,膜的耐水性变好。

3 结论

采用半连续乳液聚合工艺合成了一系列室温交联改性丙烯酸酯乳液,固含量在 50% 左右,涂膜具有透明度高、成膜速度快等优良性能。

1) 随着 DAAM 的增加,乳液粒径呈现减小的趋势,在加入 3% 的 DAAM 时,乳液粒径达到最小值,主要分布在 68.1 nm,一定范围内,粒径越小,乳液的蓝色光泽越强,形成的墨膜的光泽度也越高。粒径分布范围越窄,说明乳液的稳定性越好。

2) 水性油墨用丙烯酸酯乳液的 T_g 一般在 $-20 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$,实验合成的一系列交联改性丙烯酸酯乳液的 T_g 范围在 $12.5 \sim 20.5 \text{ }^\circ\text{C}$,符合水性油墨连结料的要求。随着 DAAM 加入量的增加, T_g 随之小幅度增加,则成膜交联度上升,不黏不脆的使用温度范围大幅提高。

参考文献:

- [1] 罗春辉,瞿金清,陈焕钦. 自交联封闭性乳液的合成性能[J]. 化工学报,2009,60(7):1823-1830.
LUO Chun-hui, QU Jin-qing, CHEN Huan-qin. Synthetic Performance of Self-crosslink Closed Emulsion[J]. CIESC Journal,2009,60(7):1823-1830.
- [2] 唐黎明,张晓龙,金凤友. 室温固化丙烯酸酯乳液涂料的研究[J]. 化学世界,2003(11):580-581.
TANG Li-ming, ZHANG Xiao-long, JIN Feng-you. Study on Acrylate Emulsion Paint Curing at Room Temperature[J]. Chemical World,2003(11):580-581.
- [3] 崔月芝,段洪东,张庆思. 双丙酮丙烯酸酯参与共聚的聚丙烯酸酯乳液的制备及其应用[J]. 应用化学,2001,18(2):131-133.
CUI Yue-zhi, DUAN Hong-dong, ZHANG Qing-si. Preparation and Application of Polyacrylate Emulsion Incorporated with DAAM[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001,18(2):131-133.
- [4] 马祥梅,王武生. 室温交联丙烯酸酯乳液的合成[J]. 中国皮革,2003,32(15):27-30.
MA Xiang-mei, WANG Wu-sheng. Synthesis of Acrylate Emulsion Paint Curing at Room Temperature [J]. China Leather,2003,32(15):27-30.
- [5] 沈玲. 水性油墨用丙烯酸酯乳液连接料的研究[D]. 武汉:湖北大学,2009.
SHEN Ling. Study on Acrylate Emulsion Connection for Water-borne Ink[D]. Wuhan:Hubei University,2009.
- [6] 谢顶杉,刘旭,吴佳,等. 水性油墨用环氧丙烯酸酯乳液的制备研究[J]. 包装工程,2008,29(9):28-31.
XIE Deng-shan, LIU Xu, WU Jia, et al. Study on the Synthesis of Epoxy-Acrylate Emulsion for Water-borne Ink [J]. Packaging Engineering,2008,29(9):28-31.

- matic Aberration(1)[J]. Screen Printing, 2001; 25-30.
- [6] 朱也莉. 上转换发光纳米 ZrO_2 的制备及在红外防伪油墨中的应用[D]. 北京:北京化工大学, 2006.
- ZHU Ye-li. Studies on Preparation of Nano-zro with Upconversion Luminescence and Its Application in Infrared Stealth Falsification Resistant Ink [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006.
- [7] 陈正伟. 印刷包装材料与适性[M]. 北京:化学工业出版社, 2009:147.
- CHEN Zheng-wei. Printing and Packaging Materials and Eligibility [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010:29.
- [8] 钱军浩. 印刷油墨的应用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2010:29.
- QIAN Jun-hao. Technology of Ink Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [9] 严美芳,徐敏. 纸张的色相与印刷品色彩再现研究[J]. 包装工程, 2012, 33(21):103-106.
- YAN Mei-fang, XU Min. Research on Paper Hue and Print Color Reproduction [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(21):103-106.

(上接第 82 页)

- [5] 许林成. 包装机械原理与设计[M]. 上海:上海科技出版社, 1988.
- XU Lin-cheng. Principle and Design of Packaging Machinery [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1988.
- [6] 贺小明,曾钊钊. Pro/E 行为建模技术在机械设计中的应用[J]. 机械设计与制造, 2005(5):48-40.
- HE Xiao-ming, ZENG Nu-po. Design of Machine Based on Pro/E Behavioral Modeling [J]. Machinery Design & Manufacture, 2005(5):48-40.
- [7] 白晶,陶春生,马松柏. 基于 Pro/E 的食品包装机械四杆机构优化设计[J]. 北京工商大学学报, 2011, 29(4):58-60.
- BAI Qiao, TAO Chun-sheng, MA Song-bai. Optimal Design of Linkage Mechanism in Food Packaging Machinery Based on Pro/E [J]. Journal of Beijing Technology and Business University, 2011, 2(4):58-60.

(上接第 119 页)

- [7] 蔡栋宇,项尚林,陈贤益,等. 以聚氨酯-聚丙烯酸酯乳液为连结料的塑料凹版水性油墨的研制[J]. 包装工程, 2005, 26(3):22-25.
- CAI Dong-yu, XIANG Shang-lin, CHEN Xian-yi, et al. Study on Synthesis of Water-based Gravure Printing for Plastic with Polyurethane-Acrylate Emulsion as Vehicle [J]. Packaging Engineering, 2005, 26(3):22-25.
- [8] 任先艳,田恐虎,刘才林,等. 醇酸交联型丙烯酸酯乳液的制备研究[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(2):1-4.
- REN Xian-yan, TIAN Kong-hu, LIU Cai-lin, et al. Study on the Synthesis of Alkyd-Acrylate Emulsion [J]. China Adhesive, 2011, 20(2):1-4.
- [9] 徐淑姣,常军,牟世辉. 乳化剂对丙烯酸酯乳液增稠剂影响研究[J]. 当代化工, 2011, 40(2):118-120.
- XU Shu-jiao, CHANG Jun, MOU Shi-hui. Study on Influence of Emulsifier on Acrylate Emulsion Thickener [J]. Contemporary Industry, 2011, 40(2):118-120.
- [10] 蒋晨. 自交联水性防腐涂料的制备与性能研究[D]. 广州:广东工业大学, 2010.
- JIANG Chen. Study on Preparation and Properties of Self-crosslink Waterborne Anticorrosive Coatings [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2010.
- [11] 胡高平,沈玲,袁婷婷,等. 反应型乳化剂对丙烯酸酯乳液稳定性和粘度的影响[J]. 化学试剂, 2012, 34(4):353-357.
- HU Gao-ping, SHEN Ling, YUAN Ting-ting, et al. Influence of Reactive Emulsifier on Stability and Viscosity of Acrylate Emulsion [J]. Chemical Reagent, 2012, 34(4):353-357.
- [12] 王晓明,王经文,李晴,等. 水性丙烯酸酯乳液的合成及性能研究[J]. 化学工程师, 2012(3):1-8.
- WANG Xiao-ming, WANG Jing-wen, LI Qing, et al. Study on Synthesis and Properties of Water-borne Acrylate Emulsion [J]. Chemical Engineer, 2012(3):1-8.
- [13] 卢杰宏,王锋,胡剑青,等. 酮肼交联对涂料印花用聚丙烯酸酯乳液的影响[J]. 涂料工业, 2012, 42(1):20-23.
- LU Jie-hong, WANG Feng, HU Jian-qing, et al. The Influence of Ketone and Hydrazine Crosslink on Acrylate Emulsion for Printing [J]. Paint Industry, 2012, 42(1):20-23.