

微波合成第二代脱水膜



国家自然科学二等奖 成果转化 IChemE全球 创新产品冠军 微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先 共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收 BD0产业链、煤化工、石油化工精细化学品 制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: www.hymater.com
固定电话: 0574-87648996
电话: 13396592011
地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

丙烯酸系列化学品

水性光油用软硬硅丙复合乳液的制备及耐高温性能

郑熙熙^{1,2},费贵强^{1,2*},段仪豪^{1,2},郑咏佳^{1,2},王志东^{1,2},白阳^{1,2*} (1. 陕西科技大学 化学化工学院,陕西 西安 710021;2. 陕西省轻化工助剂重点实验室,陕西 西安 710021)

摘要: 以丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)分别为软、硬单体,通过调整 BA 和 MMA 比例制备了 具有不同玻璃化转变温度(T_g)的低 T_g 、高 T_g 丙烯酸酯乳液,以 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570) 为交联单体改性丙烯酸酯乳液制备了低 T_g 、高 T_g 硅丙乳液,进一步采用软、硬乳液复配的方式制备了复配乳液, 最后将低 T_g 、高 T_g 硅丙乳液和复配乳液作为水性光油连结料制备了水性光油。采用 SEM、TGA、DSC、拉伸 实验等考察了 KH570 含量(以混合单体质量为基准,下同)对软、硬硅丙乳液及水性光油性能的影响。结果表 明,KH570 含量为 3%制备的低 T_g 硅丙乳液(dSiPA-3)的平均粒径为 116.5 nm,最低成膜温度(MFT)为 16.6 ℃, 乳胶膜的水接触角为 68.6°, T_g 为 14.25 ℃,水性光油耐水次数高达 50次,涂层附着力为 0级,耐高温抗黏连 可达到 150 ℃; dSiPA-3 与高 T_g 硅丙乳液(gSiPA-3)以质量比 0.8 : 1 复配时,复配乳液的 MFT 为 33.8 ℃, 乳胶膜的 T_g 为 14.19 和 63.54 ℃,水接触角为 77.9°,水性光油耐摩擦 500次,耐水 50次,耐高温抗黏连温度 可达到 210 ℃,涂层附着力 0级。

关键词:丙烯酸乳液;硅烷偶联剂;改性;乳液复配;水性光油 中图分类号:TQ628.5;TS802 文献标识码:A 文章编号:1003-5214 (2025) 02-0439-10

Preparation and high temperature resistance of soft and hard silicon acrylic composite emulsion for water-based varnish

ZHENG Xixi^{1,2}, FEI Guiqiang^{1,2*}, DUAN Yihao^{1,2}, ZHENG Yongjia^{1,2}, WANG Zhidong^{1,2}, BAI Yang^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: A series of acrylate emulsions with low glass transition temperatures (T_g) and high T_g were prepared by adjusting the ratio of soft monomer butyl acrylate (BA) to hard monomer methyl methacrylate (MMA), and then modified by cross-linking monomer γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane (KH570) to synthesize low T_g and high T_g silicon-acrylic emulsions. The compound emulsion was further prepared via combination of soft and hard emulsions. Finally, the water-based varnish was obtained from low T_g , high T_g silicon-acrylic emulsions and compound emulsion. The effects of KH570 content (based on the mass of mixed monomers, the same below) on the properties of soft and hard silicone acrylic emulsion and water-based varnish were analyzed by SEM, TGA, DSC and tensile tests. The results showed that the low T_g silicon-acrylic emulsion (dSiPA-3) prepared with 3% KH570 had an average particle size of 116.5 nm, the minimum film-forming temperature (MFT) of 16.6 °C, with the water contact angle of the latex film 68.6°, T_g =14.25 °C, the water resistance of water-based varnish up to 50 times, the coating adhesion as grade 0, and the high temperature and anti-adhesion resistance reaching 150 °C When dSiPA-3 was mixed with gSiPA-3 at a mass ratio of 0.8 : 1, the mixed emulsion exhibited a MFT of 33.8 °C, and the latex film

收稿日期: 2024-01-03; 定用日期: 2024-02-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240013

基金项目:国家自然科学基金项目(22078189);陕西省教育厅产业化项目(19jC010);陕西省特支计划——科技创新人才项目;陕西省重点研发项目(2020GY-243)

作者简介:郑熙熙(1998—),女,硕士生,E-mail: 1357992861@qq.com。**联系人:**费贵强(1980—),男,教授,E-mail: feiguiqiang@sust.edu.cn; 白 阳(1988—),男,副教授,E-mail: baiyang@sust.edu.cn。

showed T_g of 14.19 and 63.54 °C, with a water contact angle of 77.9°, and the water-based varnish was resistant to friction for 500 times and water for 50 times, with high temperature resistance and anti-adhesion temperature of 210 °C, and coating adhesion level 0.

Key words: acrylic emulsions; silane coupling agents; modification; emulsion compounding; water-based varnish

光油附着在包装印刷品上能使其具有更高的光 泽度和更好的耐用性^[1-4]。传统光油大多数是溶剂型 光油,达不到目前的环保要求^[5]。水性光油是以水 和醇为溶剂,因具有无毒无味、安全环保等诸多优 势而得到广泛应用^[6]。目前,大多数水性光油的主 体树脂为水性丙烯酸树脂。较多研究者采用物理和 化学改性的方法解决水性丙烯酸树脂耐水性差、附 着力不足和热黏冷脆等问题。

硅烷偶联剂是合成丙烯酸树脂常用的一种功能 单体,分子结构中含有较高键能(121 kJ/mol)的 Si-O键,远高于 C-C 键的键能(82.6 kJ/mol), 可以为高分子链段提供优良的耐高温性能,从而改 善水性丙烯酸树脂热黏冷脆的缺点。DU 等^[7]制备了 纳米 TiO₂/SiO₂-丙烯酸复合树脂,研究发现,硅烷 偶联剂 y-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570)以键合形式接枝在纳米 TiO₂/SiO₂复合颗 粒表面,提高了水性丙烯酸树脂的热稳定性。ZHOU 等^[8]采用无乳化剂聚合法制备了含有改性 SiO₂的聚 丙烯酸酯乳液,随着改性硅溶胶含量的增加,复合膜 的热稳定性得到改善。与此同时, 硅烷偶联剂中的部 分硅氧烷键经过水解、脱水缩合可形成 Si-O-Si 键, 使分子链形成多重交联的三维网状结构, 进而 提高水性丙烯酸树脂的耐水性。YU 等^[9]通过衣康酸 和 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三异丙醇硅烷(KH571) 改性水性丙烯酸树脂,得到的树脂表现出较好的耐 水性和热稳定性。成膜时,部分硅氧烷键容易与极 性基材中的羟基结合,也有利于涂层附着力的增强。 耐高温的水性光油连结料不仅具有一定的耐热性, 还需具有良好的成膜性。已报道的研究多采用单一 乳液合成水性光油,通过引入功能单体或无机颗粒 可使丙烯酸乳液具有耐高温性,但这种改性也会间 接提高乳液的成膜温度,影响连结料自身的成膜性。 使用软硬乳液复配的方法可有效缓解连结料成膜不 充分和胶膜开裂的问题。以低玻璃化转变温度(Tg) 的软乳液为助成膜物质,不仅能够增加高Tg硬乳液 成膜温度范围,还可保证水性光油具有耐高温的同 时获得优良的成膜性。目前,在软硬乳液复配体系 下,关于有机硅改性及有机硅作用机理的报道较少, 并且鲜有以软硬乳液复配的硅丙乳液为水性光油连 结料的研究。

本文拟利用乳液聚合法,以丙烯酸丁酯(BA)、

甲基丙烯酸甲酯(MMA)分别为软、硬单体,进行 乳液粒子设计,通过调整软硬单体添加比例合成具 有不同 Tg 的软、硬两种聚合物乳液。采用软硬乳液 复配的方式来制备水性光油。同时,将硅烷偶联剂 KH570 作为交联单体来改善水性光油耐热性和涂层 附着力,通过考察 KH570 含量对低 Tg 软乳液性能 的影响及软硬乳液复配比对水性光油性能的影响, 确定最佳物料配比。本研究旨在为制备具有良好耐 水性、附着力和耐温性能,且满足环保要求的水性 光油提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

α-甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸(AA)、BA, 化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;MMA, 化学纯,天津欧博凯化工有限公司;丙烯酸羟丙酯 (HPA)、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯(AMSD)、无 水乙醇,化学纯,上海麦克林生化科技股份有限公 司;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、过硫酸钠(APS)、 NaHCO₃、氨水(NH₃•H₂O),化学纯,天津市天力 化学试剂有限公司;KH570,化学纯,山东优索化 工科技股份有限公司;辛基苯酚聚氧乙烯(10)醚 (OP-10),工业品,天津市河东区红岩试剂厂;烯 丙氧基壬基酚丙醇聚氧乙烯(10)醚硫酸铵 (DNS-86),工业品,广州双键贸易有限公司;润 湿剂(OT-75)、成膜助剂(Dynol 960)、蜡乳液 (AQUACER 513),工业品,赢创特种化学有限公 司;去离子水,自制。

Vector 22型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 德国 Bruker 公司;Q500型热重分析仪(TGA)、DSC 2000型差示扫描量热仪(DSC),美国 TA 仪器公司; Zetasizer Nano-ZS 型动态激光光散射仪(DLS),英 国马尔文仪器有限公司;SDF 400W型实验分散机, 佛山市顺德苏化机电有限公司;Turbiscan Lab 型稳 定性分析仪,法国 Formulaction 公司;JC2000C1型 接触角测定仪,上海晨光设备有限公司;SU8100场 发射扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司; TS-2000-S 型万能试验机,台湾晔中科技有限公司; LND-1型涂-4 杯黏度计,上海精析仪器制造有限公 司;QMB 型最低成膜温度测试仪,沧州中亚试验仪 器有限公司;HST-H3 型热封试验仪,济南赛成电子

MMA

BA

0.70

116.80

科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 水性丙烯酸乳液的制备

根据表 1 物料配比制备低 T_g 水性丙烯酸乳液。 在装有滴液漏斗、搅拌器的 500 mL 三口烧瓶中加入 乳化剂(OP-10、DNS-86)以及混合单体(AA、 MAA、BA、MMA、HPA、HEMA)总质量的 81.8% 的去离子水(其中,混合单体总质量为 100 g),搅 拌 15 min 使其混合均匀,随后置于 90 °C的电热恒 温水浴锅中,加入 1/3 引发剂(APS、NaHCO₃), 开始滴加混合单体和剩余 2/3 引发剂,滴加时间 4~5 h,引发剂比混合单体晚 15 min 滴加完毕,保温 1 h, 降至室温,使用氨水调节 pH 至 8.0~9.0,出料,即 可得到乳白泛蓝光的水性丙烯酸酯乳液。高 T_g 水性 丙烯酸乳液采用和低 T_g 水性丙烯酸乳液制备同样工 艺,采用表 2 所示物料配比。

制备硅丙乳液时,将 KH570 与其他单体(AA、 MAA、BA、MMA、HPA、HEMA)混合均匀,与 水性丙烯酸乳液制备方法相同,即可制得硅丙乳液。 硅丙乳液合成路线如下所示。

表 1 低 T_g 水性丙烯酸乳液制备配方 Table 1 Preparation formulation of aqueous acrylic emulsion

with	low T _g		
原料	含量/%	原料	含量/%
OP-10	0.50	HPA	4.00
DNS-86	0.50	HEMA	2.00
AA	0.70	AMSD	0.50
MAA	1.80	APS	0.70

注:含量均是以混合单体(AA、MAA、BA、MMA、HPA、 HEMA)的总质量为基准,下同。

41.59

49.91

NaHCO₃

H₂O

表 2 高 Tg水性丙烯酸乳液制备配方

Table 2	Preparation	formula	of	aqueous	acrylic	emulsion
	with high T_{s}	g				

	•		
原料	含量/%	原料	含量/%
OP-10	0.50	HPA	4.00
DNS-86	0.50	HEMA	2.00
AA	0.70	AMSD	0.50
MAA	1.80	APS	0.70
MMA	78.43	NaHCO ₃	0.70
BA	13.07	H ₂ O	116.80



将 KH570 含量〔以混合单体(AA、MAA、BA、 MMA、HPA、HEMA)的总质量为基准,下同〕为 0、2%、3%、4%制备的低 *T*_g硅丙乳液及高 *T*_g硅丙 乳液分别记为 dSiPA-0、dSiPA-2、dSiPA-3、dSiPA-4 及 gSiPA-0、gSiPA-2、gSiPA-3、gSiPA-4。KH570 水解过程如下所示。



1.2.2 水性光油的制备

以硅丙乳液为连结料,按表3配方先加入蜡乳液 AQUACER 513、爽滑剂 DHX-51,将其与自制乳

液搅拌混合均匀,随后加入无水乙醇、去离子水及 其他助剂,置于高速分散机(600 r/min)中搅拌分 散 10 min,使其分散均匀,即可得到耐高温抗黏连

的水性光油。用 10 μm 的线棒涂布器将制得的水性 光油均匀涂布在正表纸上,置于 120 ℃烘箱,20 s 后取出,冷却,得到水性光油涂层的纸张。其成膜 机理如下所示。

使用不同 T_g 硅丙乳液(dSiPA-0、dSiPA-2、 dSiPA-3、dSiPA-4以及gSiPA-0、gSiPA-2、gSiPA-3、 gSiPA-4)制备的水性光油分别命名dSiPa-0、 dSiPa-2、dSiPa-3、dSiPa-4、gSiPa-0、gSiPa-2、gSiPa-3、 gSiPa-4。

(1)水解:



1.2.3 乳胶膜的制备

向干燥的 10 cm×10 cm×1 cm 聚四氟乙烯板中 倒入 25 g 乳液,将其放入 60 ℃的真空干燥箱内, 直至乳胶膜的质量恒定,得到厚度约 1 mm 的胶膜。 采用低 *T*g 硅丙乳液干燥成膜,并依次命名为 SiPa-0、 SiPa-2、SiPa-3、SiPa-4。

1.2.4 复配乳液的制备

将上述合成的不同 T_g的硅丙乳液(dSiPA-3、 gSiPA-3)分别以质量比为 0.8:1、1.0:1、1.2:1 混合均匀,所得乳液为复配乳液。将软硬乳液复配 制备的乳液分别命名为 SiPA-0.8:1、SiPA-1.0:1、 SiPA-1.2:1。

1.2.5 复配水性光油的制备

以复配乳液为连结料,根据表 3 物料配比制备 复配水性光油。将软硬乳液复配制备的水性光油 分别命名为 dgSiPa-0.8:1、dgSiPa-1.0:1、dgSiPa-1.2:1。

1.2.6 复配乳胶膜的制备

称取 25 g 复配乳液,倒入 10 cm×10 cm×1 cm 聚四氟乙烯板中,保持静置放入 60 ℃的真空干燥 箱内,直至乳胶膜的质量恒定,得到厚度约 1 mm 的胶膜。将复配乳液制备的乳胶膜分别命名为 SiPa-0.8:1、SiPa-1.0:1、SiPa-1.2:1。

Table 3 Preparation formula of water-based varnis	sh
---	----

原料	质量分数/%
自制乳液	66.28
润湿剂 OT-75	0.41
爽滑剂 DHX-51	0.20
蜡乳液 AQUACER 513	5.00
成膜助剂 Dynol 960	1.29
无水乙醇	17.87
去离子水	8.95



1.3 表征方法与性能测试

FTIR 测试:将粉末样品混入少量 KBr 研磨混合 均匀压片, 滴入1滴丙烯酸乳液, 直接进行测定, 波数范围 4000~400 cm⁻¹, 分辨率 2 cm⁻¹, 扫描次数 32次。粒径测定:用去离子水将乳液稀释至质量分 数为 1%, 取样至比色皿中 2/3 以上, 用 DLS 测量 乳液的粒径及粒径分布指数(PDI)。水接触角测定: 采用接触角测定仪测定胶膜水接触角,水滴与乳胶 膜表面接触时间为 3~5 s、水滴用量为 5 µL^[10]。DSC 测试:测定乳胶膜的 Tg, N2 氛围,温度范围 -50~150 ℃,升温速率10 ℃/min。TGA测试:取5 mg 乳胶膜置于坩埚测样台, N₂氛围, 温度范围 0~ 600 ℃,升温速率 10 ℃/min。乳液稳定性测试:取 40 mL 乳液置于测试管中,测试温度 25 ℃,每 10 min 扫描 1 次, 每个样品测试时间为 1 h, 采用稳 定性分析仪进行乳液稳定性分析。SEM 测试: 取少 量乳胶膜,用导电胶将其固定在 SEM 台上,在场发 射扫描电子显微镜下进行观察拍照。拉伸性能测试: 将胶膜裁剪成 2 mm×35 mm 的哑铃状后进行测试, 拉伸速率 100 mm/min。

乳液固含量测试:称取乳液置于质量为 $m_0(g)$ 的小盒子内,称取盒子与乳液的总质量为 $m_1(g)$ 。 将称取好的盒子及乳液置于约 60 ℃的烘箱中,直 至恒重,取出称其总质量为 $m_2(g)$,每个样品称取 3~5次,取算数平均值,最终所得固含量为乳液的 固含量(G,%),并根据式(1)计算:

 $G/\% = (m_2 - m_0)/(m_1 - m_0) \times 100 \tag{(1)}$

吸水率测试:称量乳胶膜的质量,为 m₃ (g), 在室温下,用去离子水浸泡样品 24 h,用滤纸吸干 胶膜表面残留的水分,称其质量为 m₄ (g),然后根 据式 (2)计算乳胶膜的吸水率^[11]:

吸水率/% = (m₄-m₃)/m₃×100 (2) 耐乙醇性能测定^[12]:在烧杯中加入乳液,并加 入一定量的乙醇,搅拌均匀,置于 50 ℃烘箱内, 每隔 2 h 观察乳液,48 h 内记录乳液是否出现沉淀、 絮凝。

最低成膜温度(MFT)测试:参照 GB/T 9267—2008,采用最低成膜温度测试仪测试。

光油耐高温抗黏连性能的测定:参照 GB/T 26395—2011,使用热封试验仪测定水性光油耐高温 抗黏连性能。

光油附着力的测定:参照 GB/T 9286—2021, 测定涂层附着力。

光油黏度的测定:参照 GB/T 13217.4—2020, 使用涂-4 杯黏度计测定光油的黏度。

光油耐摩擦性能测定:将待测光油用线棒刮于 基材上,裁成300 mm×60 mm大小的样品,将样品 固定在橡胶固定板上;将胶版印刷纸裁成290 mm× 50 mm大小的测试纸,固定在打磨头上,选择2 kg 砝码,置于摆臂上;设置摩擦次数,从200次开始, 以20次为梯度;墨膜未被破坏的次数为该罩光油的 耐摩擦次数。测试平行进行2次,取数据一致的结 果为最终测试结果。

光油耐水性测试:使用湿棉布对涂层往复擦拭, 记录露白次数。每组平行实验3次,结果取算数平 均值。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为乳胶膜 SiPa-3 的 FTIR 谱图。

由图 1 可知,在 2958 和 2875 cm⁻¹ 处出现—CH₃ 和—CH₂—的伸缩振动吸收峰,1726 cm⁻¹ 处出现了 极强的 C=O 键的特征吸收峰。在 1600~1700 cm⁻¹ 之间未出现 C=C 键的伸缩振动吸收峰,说明单体 反应完全^[13]。1444 cm⁻¹ 处较为明显的吸收峰为 MMA 上甲基的对称弯曲振动吸收峰。在 1145 cm⁻¹ 处,丙烯酸酯中的 C—O—C 键与 KH570 中的 Si— O—Si 键吸收峰重叠,在 1064 cm⁻¹ 处为丙烯酸丁酯 上 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰,在 842 cm⁻¹ 处为 KH570 中 Si—C 键的吸收峰。由此可知 BA、MMA、 KH570 均参与了聚合反应。



2.2 有机硅含量对水性丙烯酸树脂的影响

2.2.1 有机硅含量对乳液粒径的影响

图 2 为 4 种低 T。硅丙乳液的粒径分布图。



图 2 低 Tg 硅丙乳液粒径分布图

Fig. 2 Particle size distribution diagrams of silicon-acrylic emulsions with low T_g

由图 2 可知,未改性(dSiPA-0)及有机硅改性 丙烯酸乳液的峰形均较窄并且呈现单峰,宏观上显 示出比较好的一致性。随着 KH570 含量的增加,乳 液平均粒径逐渐增大,这是由于,加入的 KH570 在 聚合过程或者在聚合结束时发生少量水解,形成轻 度交联,导致分散性变差,从而致使乳液粒径变大。 同时,KH570 的加入改变了乳胶粒子的表面性能, 使乳胶粒子间发生接触的可能性增加,较小的乳胶 粒子碰撞后形成较大的乳胶粒子。因此,平均粒径 有所增大^[14]。其中,KH570 含量为 3%时,制备的 软乳液 dSiPA-3 平均粒径 116.5 nm。

2.2.2 有机硅含量对乳液稳定性的影响

Turbiscan 稳定性指数(TSI)曲线用来分析老 化时间对乳液稳定性的影响,在既定的老化时间内, TSI 越低,乳液稳定性越高^[15]。图 3 为 4 种低 *T*g 硅 丙乳液稳定性的测试结果。





由图 3 可知,未改性的丙烯酸乳液(dSiPA-0)的 TSI 曲线增长趋势比较平缓,然而,KH570 含量为 2%~4%时,在相同的老化时间内,TSI 呈现先减小后增大的趋势,且当 KH570 含量为 4%时,TSI 在 3600 s 达到最大,0.51746。TSI 越大,乳液的稳定性越差。这主要归因于 KH570 中含有易水解的 Si -O-C键,会降低乳液稳定性。KH570 含量为 2%时,KH570 中的硅氧烷键因未充分反应而易水解,导致乳液稳定性能较差;但当 KH570 含量为 4%时,合成的乳液黏度增大,交联过度,容易产生凝胶,导致 TSI 增大。综上所述,当 KH570 含量为 3%时,乳液 dSiPA-3 的综合性能最佳。

2.2.3 有机硅含量对乳胶膜水接触角与吸水率的影响

图 4 为 SiPa-0、SiPa-2、SiPa-3、SiPa-4 的水接 触角和吸水率。





由图 4 可知, SiPa-0、SiPa-2、SiPa-3、SiPa-4 的水接触角分别为 35.4°、64.3°、68.6°、65.4°。乳 胶膜的水接触角随着 KH570 含量的增加先增加后 减小,吸水率的变化趋势与之相反。乳胶膜水接触 角增大和吸水率降低是因为:一方面,有机硅改性 后的树脂在线型高分子的链段上引入了硅氧烷基 团,从而降低了丙烯酸树脂的表面张力,导致树脂 间的相分离,低表面能的组分向外迁移,高表面能 的组分向内迁移,使含硅氧烷基聚合物迁移到涂层 表面;另一方面,Si—O—CH3键的水解、缩合、脱 水使丙烯酸树脂进一步固化交联,形成复杂的大分 子网络结构。有机硅含量增加和交联度的提升共同 赋予了乳胶膜极好的疏水性能,提高了乳胶膜的耐 水性。但当 KH570 含量为 4%时(SiPa-4),乳液凝 胶率增大,导致乳胶膜接水触角减小,吸水率增大, 说明 KH570 改性能更好地改善水性丙烯酸树脂的 耐水性^[16]。

2.2.4 有机硅含量对乳胶膜力学性能的影响

图 5 为低 Tg 硅丙乳胶膜的拉伸性能测试结果。



Fig. 5 Tensile properties of low $T_{\rm g}$ silicon-acrylic latex films

由图 5 可知,随着 KH570 含量的增加,乳胶膜 拉伸强度呈先增后减再增的趋势,而断裂伸长率降 低。这是因为, KH570的添加改变了乳胶膜中聚合 物链的交联程度,从而增强了分子链间的相互作用 力,提高了拉伸强度。然而,当 KH570 含量为 3% 时,分子间过度交联,从而降低了乳胶膜的拉伸强 度。当 KH570 用量为 4%时,由于增加的 KH570 导 致分子内交联,进一步增强了乳胶膜分子链内部的 相互作用力,从而提高了乳胶膜的拉伸强度。当 KH570含量为0时, SiPa-0分子链之间的交联作用 相对较弱,分子链具有一定的自由度,能够进行较 大范围的运动,因此导致了乳胶膜的断裂伸长率较 高。然而,当 KH570 含量逐渐增加时,交联作用的 强度逐渐增加,导致分子链间的结合更加紧密,从 而限制了分子链运动,使其在外力作用下不易伸长, 从而降低了其断裂伸长率。

2.2.5 乳胶膜的热性能分析

图 6 为 SiPa-3 的 TGA 及 DTG 曲线。



由图 6 可知,在 369 ℃前,乳胶膜 SiPa-3 的失 重率(约 9%)较小,主要是水分挥发导致的;随着 温度的升高,乳胶膜热分解速率加快,主要是丙烯 酸树脂中的 C—O—C、C—C 键的断裂;在 410 ℃ 左右时,Si—O—Si 键断裂分解,直至 550 ℃时, 聚合物基本完全分解,仅剩余 2%的灰分。

图 7 为乳胶膜 SiPa-0 和 SiPa-3 的 DSC 曲线。



图 7 乳胶膜 SiPa-0 和 SiPa-3 的 DSC 曲线 Fig. 7 DSC curves of later films SiPa-0 and SiPa-3 由图 7 可知, 乳胶膜 SiPa-0 和 SiPa-3 的 T_g 分 别为 10.14 和 14.25 ℃, 说明所有单体均参与共聚。 然而, 乳胶膜 SiPa-3 的 T_g 比乳胶膜 SiPa-0 的 T_g 高 4.11 ℃。这是因为, 引入 KH570 中的 Si—O 键在 体系中起到了交联作用, 从而提高了硅丙乳胶膜的 耐热性。

2.2.6 SEM 分析

图 8 为乳胶膜 SiPa-0 和 SiPa-3 的断面 SEM 图。



图 8 乳胶膜 SiPa-0(a)和 SiPa-3(b)的断面 SEM 图 Fig. 8 Cross-sectional SEM images of later films SiPa-0(a) and SiPa-3(b)

由图 8 可知, 未添加 KH570 改性的水性丙烯酸 乳胶膜(SiPa-0)断面有较多的裂纹, 粗糙度相对 较大, 呈现出一定的韧性断裂。而引入 KH570 后, 乳胶膜 SiPa-3 的断裂面相对光滑, 呈现一定的脆性 断裂, 这些现象归因于引入 KH570 交联单体后, 分 子链交联程度增大, 导致形成的乳胶膜更加致密均 匀且刚性更强。

2.2.7 有机硅含量对水性光油性能的影响

表4为不同 T_g硅丙乳液及制备的水性光油的性能参数。

	表 4]	KH570含量对乳液和水性光油性能的影响
Table 4	Effect of KH5	70 content on properties of emulsion and water-based varnish

VU570 今县/0/		乳液性能		业油※目附美力/奶	水性光油性能			
K11370	百里//0	固含量/%	耐乙醇	几面小云阳有刀切	运动黏度/s	耐水性/次	耐摩擦性/次	耐高温抗黏连/℃
低 Tg	0	44.51	无沉淀	5	18.9	8	300	80
	2	43.68	无沉淀	3	15.3	19	369	120
	3	44.32	无沉淀	0	15.3	50	500	150
	4	43.15	无沉淀	1	20.4	50	500	210
高 Tg	0	44.25	无沉淀	3	15.8	28	500	170
	2	43.74	无沉淀	2	16.2	30	500	190
	3	42.80	无沉淀	0	15.9	50	500	210
	4	41.83	无沉淀	0	16.8	50	500	250

由表 4 可知, 软硬乳液 KH570 含量 3%时制备 的水性光油性能最优。这是因为, KH570 具有一定 的疏水性, 加入一定量的 KH570 容易造成体系不稳 定,且其含量越多,凝胶率越大。所以乳液固含量 随着 KH570 含量的增加而有所降低。涂层的耐摩擦

性以及水性光油的附着力均随着 KH570 含量的增加而有所提高,主要是因为,KH570 中的 Si—O 键的水解、脱水缩合及其 C=C 键与丙烯酸类单体中的 C=C 键交联固化,形成的网状结构增加了涂层的耐摩擦性、光油对基材的附着力。涂层交联程度

越高、越致密,则涂层表现出越高的耐摩擦性。随着 KH570 含量的增加,水性光油的耐高温抗黏连性能愈佳。KH570 中含有的 Si—O—C 键具有较高的键能,可以赋予水性光油较好的耐高温抗黏连性能。综合考虑,当 KH570 含量为 3%时,光油 dSiPa-3 附着力为 0 级,耐水性达 50 次,黏度为 15.3 s,耐高温抗黏连温度为 150 ℃,耐摩擦次数为 500 次; gSiPa-3 附着力为 0 级,耐水性达 50 次,黏度为 15.9 s,耐高温抗黏连温度为 210 ℃,耐摩擦次数 为 500 次,此两种光油综合性能最佳。

2.3 软硬乳液复配对丙烯酸树脂乳胶膜的影响

2.3.1 乳液复配对乳胶膜接触角与吸水率的影响

图 9 为不同软硬乳液复配比制备的乳胶膜的吸 水率和水接触角。





由图 9 可知,乳胶膜的水接触角在 60°~80°之间,其中,SiPa-0.8:1的水接触角为 77.9°。乳胶膜的水接触角随着软硬乳液复配比的增加(0.8:1~1.2:1)而减小,吸水率的趋势与之相反。这是因为,硬乳液单体 MMA 赋予聚合物硬度、耐擦拭性及耐水性;软乳液单体 BA 则赋予聚合物良好的柔韧性^[17]。吸水率随着软乳液的增加而增大,这是由于,软乳液单体 BA 含量的增加致使聚合物链段比较柔软,从而增加了乳胶膜的吸水膨胀能力^[18]。水接触角随着乳胶膜表面能的增大而减小。软乳液含量的增加可以增大涂层的表面能,致使乳胶膜水接触角变小^[19]。因此,水接触角随着软乳液含量的增加而减小。

2.3.2 DSC 分析

图 10 为 SiPA-0.8:1 的 DSC 曲线。

由图 10 可知, SiPA-0.8:1 显示出 2 个 T_g , 分 别为 T_{g1} =14.19 ℃和 T_{g2} =63.54 ℃,且 T_{g1} 与纯的软 乳液的 T_g (14.25 ℃)基本相同。因此,通过软硬 乳液复配不仅可改善高 T_g 的硬乳液成膜困难问题, 还可提高低 T_g的软乳液制备水性光油的耐高温抗黏 连性能。从图 10 还可以看出,图中 T_{g1}不太明显, 可能是由于软乳液含量过少,其相变产生的热效应 较难被仪器检出^[20]。



2.3.3 乳液复配对 MFT 的影响

MFT 是指高分子乳液粒子相互聚集成连续薄膜的最低温度。T_g是影响 MFT 的主要因素,通过提高 T_g,可改善涂层硬度和耐高温抗黏连性能,但是 MFT 也会随之提高。乳液 MFT 高于 T_g才能发生乳胶 粒子的变形和乳胶粒子之间的融合而成膜^[21]。图 11 为不同软硬乳液复配乳液的 MFT。



图 11 不同软硬乳液复配乳液的 MFT Fig. 11 MFT of different soft and hard emulsions compounded emulsions

由图 11 可知, dSiPA-3 的 MFT 为 16.6 ℃, gSiPA-3 的 MFT 为 65.3 ℃, 然而, 通过软硬乳液复 配, 复配比分别为 0.8:1、1.0:1、1.2:1 的乳液 最低成膜温度分别为 33.8、21.3、19.5 ℃。由此可 知, 低 T_g 乳液含量对复配乳液 MFT 影响较为显著。 MFT 随着软乳液含量的增加而降低, 主要是归因 于, 高 T_g 硬乳液乳胶粒子粒径较大, 成膜时乳胶粒 子间空隙大, 导致乳胶膜龟裂; 而软乳液粒子粒径 小, 与硬乳液复配时填充了硬乳液乳胶粒子之间的 间隙,并加强了链缠结,使复配乳液在室温下可形成连续致密的乳胶膜^[22]。因此,通过添加低 *T*g 软乳液可以增加高 *T*g 硬乳液的成膜性。

2.3.4 乳液复配对水性光油性能的影响

表 5 为不同 dSiPa-3 软乳液与 gSiPa-3 硬乳液复 配比制备的水性光油及涂层的性能。

表 5 不同乳液复配比对水性光油及涂层性能的影响 Table 5 Effect of different emulsion compounding ratios on properties of water-based varnish and coating

有配い	水性光油性能							
复配比	附着力/级	运动黏度/ s	耐水性/次	耐摩擦性 /次	耐高温抗 黏连/℃			
0.8 : 1	0	16.3	50	500	210			
1.0:1	0	16.1	50	500	190			
1.2 : 1	0	18.1	50	500	180			

由表 5 可知,通过软硬乳液复配,与单一乳液 制备水性光油性能对比,水性光油附着力有所提高, 黏度升高,光油耐高温抗黏连温度降低,表明软单 体(BA)含量的增加可以提高光油与底材的附着力, 进而提高树脂的柔韧性,从而降低涂层的硬度,提 高光油的黏度,从而导致其高温易返黏。通过软硬 乳液复配可以提高光油的耐高温抗黏连性能。结果 表明,当软硬乳液复配比为 0.8 : 1 时,水性光油附 着力为 0 级,耐水性达 50 次,黏度为 16.3 s,耐高 温抗黏连温度为 210 ℃,耐摩擦次数为 500 次,综 合性能为最优。

2.3.5 与市售产品的性能对比

图 12 为水性光油 dgSiPa-0.8:1 的涂层与某款 市售产品附着力对比结果。表 6 为 dgSiPa-0.8:1 与 某款市售产品的其他性能对比。



图 12 dgSiPa-0.8:1 水性光油涂层(a)和某款市售光油 涂层(b)的附着力测试照片

Fig. 12 Adhesion test photos of dgSiPa-0.8 : 1 water-based varnish coating (a) and a commercially available varnish coating (b)

由图 12 可知, dgSiPa-0.8:1 涂层的附着力略 高于市售光油涂层。KH570 的引入可以使 dgSiPa-0.8:1 与基材牢牢贴合,从而提高涂层的附 着力。

由表 6 可知, dgSiPa-0.8:1 综合性能略优于市 售光油,表明通过软硬乳液复配既保留了单一乳 液制备光油的性能,又提高了光油的耐高温抗黏 连性能。

表 6 dgSiPa-0.8:1 水性光油和某款市售光油性能对比 Table 6 Performance comparison of dgSiPa-0.8:1 water-based varnish and a commercially available varnish coating

			, j	8
光油	黏度/s	附着力/级	耐水性/次	耐高温抗黏连/℃
市售	19.8	2	50	150
dgSiPa-0.8 : 1	16.3	0	50	210

3 结论

通过软硬粒子设计,采用乳液聚合法制备了 KH570改性的软、硬硅丙乳液,并将软、硬硅丙乳 液复配得到复配乳液。进一步以软、硬硅丙乳液、 复配乳液制备乳胶膜和水性光油,测试了乳液、乳 胶膜和水性光油的各种应用性能,结论如下:

(1) KH570 含量为 3%时,制备的软乳液 dSiPA-3 平均粒径 116.5 nm, MFT=16.6 ℃,乳液稳定性最佳; 制备的乳胶膜 SiPa-3 的 T_g =14.25 ℃,水接触角为 68.6°;制备的水性光油 dSiPa-3 的耐水次数高达 50 次,黏度为 15.3 s,耐摩擦次数为 500 次,耐高温 抗黏连温度可达到 150 ℃,水性光油涂层的附着力 为 0 级。

(2)低 T_g 硅丙乳液 dSiPA-3 与高 T_g 硅丙乳液 gSiPA-3 质量比为 0.8:1 制备的复配乳胶膜 SiPa-0.8:1有两个 T_g ,分别为14.19和63.54 ℃, 水接触角为77.9°;制备的复配乳液 SiPA-0.8:1 的 MFT 为33.8 ℃;制备的水性光油 gdSiPA-0.8:1 黏 度合适,耐水次数50次,涂层附着力为0级,耐摩 擦次数500次,耐高温抗黏连温度为210 ℃。

(3)软硬乳液复配可以提升高 *T*g硬乳液的成膜性,既可以保留单一乳液所制备光油的性能,又提高了光油的耐高温抗黏连性能。

参考文献:

- ZHANG Z J (张正健), HUANG R Q (黄汝权), CHEN Y Z (陈蕴 智), et al. Development of UV varnish for printing samples of copper printing paper[J]. Packaging Engineering (包装工程), 2015, 36(9): 144-149.
- [2] HE Y M (何佑明). Talking about the blending and use of waterbased varnish for cigarette packs[J]. China Print (中国印刷), 2014, 32(5): 104-106.
- [3] TIAN H Y (田海英). Application of water-based varnish and its development prospects[J]. China Print (中国印刷), 2013, 33(11): 77-80.
- [4] KANERT M. Printing inks and varnishes for food packaging[J]. European Coatings Journal, 2013(4): 14.
- [5] CHAO J L, SHI R Z, CHU F Q, *et al.* Preparation and properties of waterborne varnish for on-demand inkjet printing[J]. Journal of

Imaging Science and Technology, 2022, 66(2): 020408.

- [6] DONG Q N (董前年), LUO X T (罗祥涛), GU S J (谷圣军), et al. Study and properties of water-based varnishes for printing papers[J]. Anhui Chemical Industry (安徽化工), 2020, 46(6): 50-53.
- [7] DU B, CHEN F, LUO R B, et al. Synthesis and characterization of nano-TiO₂/SiO₂-acrylic composite resin[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2019, 2019(3): 1-7.
- [8] ZHOU W Y, CHEN G Y, ZHANG C T, et al. Preparation of polyacrylate emulsion with high adhesion properties by adding modified silica sol[J]. Polymer Science, Series B, 2023, 65(2): 209-219.
- [9] YU Z H, YAN Z Y, ZHANG F H, et al. Waterborne acrylic resin co-modified by itaconic acid and *y*-methacryloxypropyl triisopropoxidesilane for improved mechanical properties, thermal stability, and corrosion resistance[J]. Progress in Organic Coatings: An International Review Journal, 2022, 168: 106875-106884.
- [10] SHI S Y (史书源), AN Q F (安秋凤), QIU J Y (邱甲云). Preparation and characterization of TiO₂/organic silica sol modified fluorinated poly(styrene acrylate) emulsion[J]. Material Reports (材料导报), 2023, 37(8): 234-241.
- [11] LILT (李林涛), LIX R (李小瑞), JIANG L (姜娈), et al. Preparation and properties of waterborne fluorinated acrylate epoxy ester composite coatings[J]. Polymer Materials Science & Engineering (高 分子材料科学与工程), 2021, 37(11): 29-37.
- [12] WANG J F (王建芬). Factors influencing elongation at break of waterborne acrylic films[J]. Shanxi Chemical Industry (山西化工), 2022, 42(4): 4-5, 18.
- [13] LIU H (刘虎), XIAO G M (肖国民). Synthesis and properties of hydroxylic fluoroacrylate resins with high solid cotent[J]. Coating

Industry (涂料工业), 2018, 48(10): 30-37.

- [14] LIU B (刘标). Synthesis and research of organosilicon modified waterborne acrylic resin[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology (江苏科技大学), 2018.
- [15] ZHANG Q (张倩), SHEN Y D (沈一丁), YANG K (杨凯), et al. Synthesis and properties of self-crosslinking acrylic resin emulsion for tmpppe[J]FineChenicals(榕印七),2021,38(1):192-199,211.
- [16] YANG Y W (杨玉玮). Study on acrylic resin modified by polysilicone[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University (西 北工业大学), 2007.
- [17] ZHAO Q (赵强), QIU J H (邱建辉), PENG C (彭程). Synthesis and research of silicone-modified acrylic resin for coatings[J]. Shanghai Coatings (上海涂料), 2007(2): 4-6.
- [18] XUYM(徐彦明). Preparation of soap-free acrylate emulsion and its application in ink[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology(天津科技大学), 2020.
- [19] ZHANG R (张绒), LI X R (李小瑞), MA G Y (马国艳). Preparation and characterization of hydrocarbon-soluble acrylate copolymers[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2018, 38(1): 141-144.
- [20] QIN F (秦风). Preparation and stability property study of acrylate emulsion used as the binder of water-based ink[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2015.
- [21] YU S (喻珊). Synthesis and properties of self-emulsifying acrylate dispersions[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2021.
- [22] KWON Y R, MOON S K, KIM H C, *et al.* Effects of grafting degree on the formation of waterborne polyurethane-acrylate film with hard core-soft shell structure[J]. Polymers, 2023, 15(18): 3765-3778.

- (上接第 419 页)
- [19] LILR (李亮荣), LIANG J (梁娇), PENG J (彭建), et al. Research progress of photocatalytic water splitting for hydrogen production using MOF based catalysts[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(3): 553-564, 696.
- [20] MAN Z, MENG Y, LIN X C, et al. Assembling UiO-66@TiO₂ nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of dimethyl sulfide[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133952.
- [21] NOUAR F, BREEZE M I, CAMPO B C, et al. Tuning the properties of the UiO-66 metal organic framework by Ce substitution[J]. Chemical Communications, 2015, 51(77): 14458-14461.
- [22] WU X P, GAGIARDI L, TRUHLAR D G. Cerium metal-organic framework for photocatalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(25): 7904-7912.
- [23] HENDRICKX K, JOOS J J, DE VOS A, et al. Exploring lanthanide doping in UiO-66: A combined experimental and computational study of the electronic structure[J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(9): 5463-5474.
- [24] XIONG Y H, CHEN S H, YE F G, et al. Synthesis of a mixed valence state Ce-MOF as an oxidase mimetic for the colorimetric detection of biothiols[J]. Chemical Communications, 2015, 51(22): 4635-4638.
- [25] LAMMERT M, WHARMBY M T, SMOLDERS S, et al. Ceriumbased metal organic frameworks with UiO-66 architecture: Synthesis, properties and redox catalytic activity[J]. Chemical Communications, 2015, 51(63): 12578-12581.
- [26] CHEN R (陈荣), LI D N (李冬妮), LI Y X (李云霞), et al. Photocatalytic degradation of benzene by phosphotungstic acid/attapulgite composite catalyst[J]. Environmental Science and Technology (环境 科学与技术), 2017, 40(S1): 77-81.
- [27] HENG H M, GAN Q, MENG P C, et al. The visible-light-driven type III heterojunction H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂-In₂S₃: A photocatalysis

composite with enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 51-59.

- [28] BHORODWAJ S K, DUTTA D K. Activated clay supported het eropoly acid catalysts for esterication of acetic acid with butanol[J]. Applied Clay Science, 2011, 53: 347-352.
- [29] YANG S (杨诗), CAI Y (蔡阳), LI C P (李长平), et al. Preparation of phosphotungstic acid supported zirconium substrate organic framework PTA@MOF-808 and its adsorption desulfurization performance[J]. CIESC Journal (化工学报), 2021, 72(3): 1722-1731.
- [30] ZHANG H (章涵), WANG J E (王俊二), DONG H (董浩), et al. Heteropoly acid grafted MOFs functionalized magnetic composite material for catalytic oxidative desulfurization[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报), 2020, 36(8): 1475-1484.
- [31] SATYABRATA S, SRIRAM M, GAYATRI S, et al. HPW-Anchored UiO-66 metal-organic framework: A promising photocatalyst effective toward tetracycline hydrochloride degradation and H₂ evolution via Z-scheme charge dynamics[J]. Inorg Chem, 2019, 58(8): 4921-4934.
- [32] JIN L J, LIU H, XU A H, *et al.* Defective UiO-66-NH₂(Zr/Ce) catalyzes the synthesis of propylene carbonate under mild conditions[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 317: 110997.
- [33] REGO R M, SRIRAM G, AJEYA K V, et al. Cerium based UiO-66 MOF as a multipollutant adsorbent for universal water purification[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 125941.
- [34] VALENAANO L, CIVALLERI B, CHAVAN S, et al. Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: A synergic combination of experiment and theory[J]. ACS Publications, 2011, 23(7): 1700-1718.
- [35] LIU J F (刘俊飞). Preparation and performance regulation of zeolite based MoS2 composites for tetracycline wastewater photodegradation[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing (北京科技大学), 2022.