

水性纸品上光涂料的研究进展

梁庆丰*, 吴建兵, 马国章, 袁 团

(涂装功能高分子材料山西省重点实验室, 山西省应用化学研究所, 太原 030027)

摘要:水性纸品上光涂料是用于印刷品的精加工及包装材料的表面整饰的一种涂料, 具有成本低、无污染、无毒无害、性能优良, 运输方便等优点, 是当前印刷上光涂料的主要发展方向。目前, 国内的水性纸品上光涂料生产技术多样化, 质量参差不齐, 且成本高, 耐水、耐磨、光泽度性能都达不到高档印刷品的上光要求, 70% 的高档水性纸品上光涂料需要依靠进口。本文系统地介绍了目前国内外水性纸品上光涂料的研究进展, 总结了水性纸品上光涂料的各自特点与应用, 并提出一种水性纸品上光涂料制备的新方法。

关键词:水性; 纸品上光涂料; 制备

随着人们环保意识的增强和法律的不断健全, 尤其是近年来涂料消费税的征收, 水性涂料已成为涂料发展的主要方向。其中, 水性丙烯酸涂料是水性涂料中具有代表性的涂料品种之一, 具有色浅、保色性好、光泽好、成本低、耐候性佳等特点, 极具市场竞争性。随着人们对丙烯酸树脂不断深入的研究和探索, 以及应用领域的不推广, 水性丙烯酸树脂共聚物正逐步取代溶剂型同类树脂成为国内外研究的热门课题。因此, 以水性丙烯酸树脂聚合物为主要组成成份的水性纸品上光涂料, 由于具有成膜性好、光泽度高、耐弯折、耐刮擦、耐水、耐溶剂、耐热、安全环保、使用方便等特点, 正逐步取代市场上其它主要纸品上光涂料, 包括溶剂型上光涂料以及活性稀释剂型上光涂料等^[1], 从而占据主导地位。

1 水性纸品上光涂料的各自特征

水性纸品上光涂料从成膜树脂的类型可以分为: 丁苯胶乳上光涂料、有机硅乳液上光涂料、聚氨酯乳液上光涂料以及丙烯酸酯类乳液上光涂料四种; 除此之外, 还有水性 UV(紫外光固化) 上光涂料。

1.1 丁苯胶乳上光涂料

由丁二烯和苯乙烯两种单体共聚形成的乳液即为丁苯乳液。由于传统的丁苯胶乳成膜比较坚韧, 耐光、热性差, 易黄变, 户外耐久性差, 很难满足其在水性上光涂料中所要达到的涂饰均匀无斑点、与油墨适应性佳、抗回粘性好、光泽度高等要求, 因此, 需要对其进行改性。我国用于水性纸品上光涂料的丁苯胶乳主要是羧基丁苯胶乳, 改性后的新的羧基丁苯胶乳在纸品涂布方面的应用研究也有不少。胡孝林^[2]探讨了胶乳对纸品涂饰性能的影响因素, 提出胶乳生产行业的首要任务是继续对羧基丁苯胶乳进行技术改性和应用开发。

1.2 有机硅乳液上光涂料

有机硅氧烷具有独特的化学结构, 其表面能较低, 在成膜过程中容易向表面富集, 因此, 有机硅类化合物具有良好的耐候性、耐热性、基材润湿性以及保光性和抗粉化等性能, 将有机硅乳液用于纸品上光, 可以提高纸品的质量, 如强度、亮度、耐磨性、耐候性、耐水性以及耐化学品等方面的性能。

1.3 聚氨酯类乳液上光涂料

水性聚氨酯以水为分散介质, 粒径分布均匀, 成膜性好, 柔软, 粘接强度高。水性聚氨酯类乳液用于

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.03.004

收稿: 2016-07-28; 修回: 2016-10-28;

基金项目: 山西省自然科学基金(2016011019), 山西省青年科技研究基金(2015021081);

作者简介: 梁庆丰(1982—), 女, 山西怀仁人, 工程师, 主要从事高分子材料合成和改性研究;

* 通讯联系人, E-mail: liangqingfeng2006@163.com.

纸品上光,耐水、耐候性差,而且成本较高,不利于其广泛应用,但是易于和其它树脂或颜料等物质混合,人们常常利用此特点来对其进行改性,降低成本。陈训保等^[3]将水性聚氨酯树脂乳液、水性丙烯酸酯树脂乳液以及蜡乳液进行混配,得到的上光涂料具有较好的柔韧性。

1.4 丙烯酸酯类乳液上光涂料

以聚丙烯酸酯乳液为成膜树脂的水性纸品上光涂料,是目前市场上应用最广泛的一类纸品上光涂料,因此,该类上光涂料也是涂饰印刷领域研究的热点,主要包括纯丙乳液型纸品上光涂料和苯丙乳液型纸品上光涂料。

纯丙乳液因具有良好的防腐性、耐碱性、耐水性、成膜性、保色性以及对环境零污染,安全无毒等特点而被用于水性上光涂料,但也存在易失光、透水性大和热黏冷脆等缺点。目前,对于水性纸品上光涂料的纯丙乳液的性能研究主要集中在改变共聚单体的配比,设计不同的合成工艺,选择合适的交联剂、乳化体系和引发体系等方面,通过不同的改性手段达到改善乳液涂膜性能的目的,从而满足其在水性纸品上光涂料中的使用要求。

玻璃化温度高的硬单体赋予涂膜较好的耐高温性能和一定的光泽,同时使硬度提高;玻璃化温度低的软单体赋予涂膜成膜性和柔韧性;功能单体和交联单体综合赋予聚合物网状立体结构,使硬度、耐磨及耐水性能得到提高^[4]。Ooshita等^[5]以甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸以及苯乙烯为共聚单体,制得的乳液用于纸品上光,光泽度 68%,且涂膜的耐磨性、抗粘连性、干燥性以及附着力都很好。李琳琳^[6]通过将高交联度的功能单体季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯引入到聚合物分子链中,合成具有网状交联的核-壳结构丙烯酸酯乳液,添加助剂,用于纸品上光,具有良好的耐水性、耐热性和力学性能。王永涛等^[7]得出,软硬单体质量比在 17:13 到 2:3(接近 1:1)时,制得乳液用于纸品上光,成膜性、明度、光滑度和耐磨性达到最佳。乔晓龙等^[8]将含有机硅的活性单体引入到丙烯酸乳液聚合物分子中,得到的含硅乳液用于纸品上光,当有机硅含量为 2%~3%时,水性上光涂料的综合性能最佳。周婷婷等^[9]采用 *N*-羟甲基丙烯酸酰胺作为交联剂,采用半连续核/壳乳液聚合法,得到的丙烯酸酯乳液用于纸张上光涂料,其性能达到高光泽水性上光涂料的标准要求。

苯丙乳液以其附着力好、抗沾污性强、耐碱耐候性优良以及性价比高特点在水性纸品上光涂料中得到广泛应用。目前,用于纸品上光涂料的苯丙乳液的性能研究主要集中在研制新型乳化剂、研究不同的引发体系、设计乳液粒子、引入功能单体及交联单体以及选择不同的聚合工艺和加料方式等方面。

乳化剂的种类和浓度直接影响引发速率及链增长速率,及乳胶粒粒径和分布,其用量大小影响乳液的机械稳定性及涂膜耐水性;乳液聚合反应要发生在乳胶粒中,所以一般采用水溶性的热分解引发剂或氧化还原体系引发剂;通过粒子设计选择合适的软硬单体生成核壳结构的苯丙乳液可以灵活设计体系的玻璃化转变温度,可以改善传统苯丙乳液成膜温度高的不足;功能单体可以赋予苯丙乳液涂层优良性能,交联单体可提高乳液的内聚强度,成膜时形成三维网络结构,可提高涂膜力学性能,增强乳液稳定性;微乳液聚合技术和无皂乳液聚合技术二者结合使用,可有效提高涂膜的综合性能;不同的加料方式也会对苯丙乳液的性能产生影响。

Fujiwara等^[10]采用 α -MS 与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯以及甲基丙烯酸单体共聚制得的苯丙乳液,粒径可达 75nm,固含量低至 39%,将其用于纸品上光,涂膜光泽可达到 70.2%。Kano等^[11]将以 α -Ms、甲基丙烯酸甲酯以及苯乙烯为共聚单体而得到的乳液,用于上光涂料,经 92°压光,光泽度可达 88.6%。高美莲^[12]采用自制的高分子乳化剂,并将功能单体乙烯基三乙氧基硅烷引入到苯丙乳液聚合物分子链上,合成的改性苯丙乳液与其它助剂共混,所得的纸品上光涂料抗粘连性能优异,且光泽度、耐磨性及耐水性能良好。吕锋等^[13]通过对苯丙乳液树脂改性制备一种 T_g 值为 -10°C ,高耐热为 180°C 的改性苯丙乳液,结合一种 T_g 值为 95°C 的不成膜苯丙乳液,加以助剂,得到可用于啤酒纸箱的水性上光涂料,且其耐磨、抗粘连、抗湿粘、防水性能佳。胡振华等^[14]采用半连续种子乳液聚合法得到了具有核壳结构的苯丙乳液,用于表面上光剂,可明显提高纸张光泽度。任凤梅等^[15]以聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯为缔合型乳化

剂,制备的水性纸品上光涂料流平性能好,干燥速度快,成膜光泽度高,耐水性强。董凡等^[16]通过采用自乳化工艺,结合无皂乳液聚合、核壳乳液聚合技术制备出苯丙乳液,配制成水性纸品上光涂料,具有良好的成膜性、光泽度和耐磨性。刘杰凤等^[17]通过选择合适的功能单体进行乳液粒子设计,合成了硬核软壳的苯丙乳液,用于纸品上光,其光泽度较高,耐水、耐磨性能较好。

低酸值、高玻璃化转变温度的水溶性丙烯酸树脂赋予涂膜较高的光泽、较好的抗回粘性和印刷适应性;高玻璃化转变温度的丙烯酸酯类聚合物乳液赋予涂膜较好的透明度、硬度及较快的干燥速度;低玻璃化转变温度的丙烯酸酯类聚合物乳液赋予涂料涂膜较好的成膜性、柔韧性、附着力以及耐水、耐油等性能,通过水溶性丙烯酸树脂与丙烯酸酯类聚合物乳液之间比例的恰当调配,并加以助剂,即可制得综合性能优良的水性纸品上光涂料。而采用该方法得到的纸品上光涂料,因其安全无毒,绿色环保,符合广大消费者的要求,因此发展比较迅速,而且由于其具有工艺简单、性能稳定以及使用方便等特点,将逐渐取代其它纸品上光涂料而在市场中占有较大的份额。海南必凯水性涂料有限公司的朱清梅^[18]将苯丙乳液、丙烯酸酯乳液、水溶性丙烯酸树脂进行混配,制得的纸品上光涂料具有较高的光泽度、附着力及流平性、且耐磨性佳,在 4 磅压力条件下,来回 300 次表层不磨花。孙付霞^[19]利用丙烯酸酯类单体、苯乙烯以及有机硅单体通过乳液聚合制得具有核壳结构的苯-丙-有机硅共聚乳液,与水溶性丙烯酸树脂溶液及助剂进行混配,得到的水性纸品上光涂料具有高光、高抗粘连及耐磨性能。上海东升新材料有限公司施晓旦^[20]通过利用苯乙烯、丙烯酸酯单体以及水溶性丙烯酸树脂共同聚合,得到的综合树脂再与丙烯酸酯树脂以及助剂进行混配,制备的水性纸品上光涂料成膜后具有较高的光泽度和透明度。连坤鹏等^[21]将有机硅改性苯乙烯-丙烯酸酯乳液与碱溶性丙烯酸树脂液以及其它助剂进行混配,制得的水性上光涂料具备高防水、高光泽和抗磨性能,适用于各种瓦楞纸箱的上光,并且可以达到纸箱美观、防潮和抗磨的要求。

1.5 水性 UV 上光涂料

水性 UV 上光涂料以水为稀释剂,采用 UV 辐射固化,具有光泽度高、性能好等特点,但由于实施 UV 固化前,要对湿膜进行干燥除水,通常是在现有 UV 固化生产设备基础上增设干燥装置,既增大了能耗又降低了生产效率,使生产成本提高,因而目前还未被广泛应用。黄怡等^[22]以甲苯二异氰酸酯、1,4-丁二醇、聚醚二元醇、二羟甲基丙酸和甲基丙烯酸羟乙酯为主要原料,合成 UV 固化聚氨酯-丙烯酸酯乳液,用于纸张上光,涂膜具有较高的光泽度和硬度,以及良好的耐水性和柔韧性。

综上所述,水性纸品上光涂料由于成膜树脂的不同可分为多种类型,而经过适当的合成方法、工艺、路线制成的水性上光涂料在光泽度、硬度、附着力、柔韧性、耐水性、耐化学品性等方面都具有相当不错的性能,并有效地降低了 VOC 含量。环境保护和节约能源这两大推动力将使纸品上光涂料成膜树脂水性化技术不断发展,毫无疑问地成为相关领域的主流产品。

2 国内外水性纸品上光涂料的发展概况

最初的水性纸品上光涂料是水溶型的,它采用多种丙烯酸酯类及丙烯腈、苯乙烯等单体共聚而成,然后用水进行稀释使用。随着合成树脂水性化技术的不断发展,人们研发出了水乳液型纸品上光涂料,包括丙烯酸酯类乳液体系、丁苯胶乳体系、水性 UV 聚氨酯体系、水性聚氨酯/丙烯酸酯复合体系等。随后,人们又将水溶性丙烯酸树脂与多种丙烯酸酯类聚合物乳液进行复配,添加助剂,即得水性纸品上光涂料,德国海德堡公司以及日本东洋公司采用该类技术生产的水性纸品上光涂料,其涂膜性能可达到或超过溶剂型纸品上光涂料的涂膜性能指标。

传统的溶剂型纸品上光涂料需使用大量的有机溶剂,在施工和固化成膜后,有机溶剂会挥发于大气中,这些挥发性有机物质称为 VOC。为适应环保法规对 VOC 的限制,我国从上世纪 90 年代初开始水性纸品上光涂料的开发。2002 年 12 月,《中国印刷》杂志上报道了由武汉现代工业技术研究院金振华研制出的水性纸品上光涂料,该体系特点是将水溶性丙烯酸树脂与其它两种以上的丙烯酸酯类聚合物乳液加

水和乙醇进行混配,加以助剂,制得水性纸品上光涂料,提高了印刷适应性及抗粘连性。该上光涂料在海德堡 CD 无色连上光胶印机上应用,取得了满意的应用效果,其产品性能达到了德国海德堡公司同类产品水平。2015 年,北京今印联公司推出最新环保型水性纸品上光涂料,打造全新的食品级包装材料,其技术达到了同类进口产品水平,该产品属最新换代产品,能替代进口产品。

作者在水性上光涂料的制备方法方面做了一些初步研究,将自制的低分子量、低酸值、高玻璃化转变温度的水溶性丙烯酸树脂作为大分子表面活性剂,取代部分或全部阴/非离子复配小分子乳化剂,参与丙烯酸酯类乳液聚合,既克服了传统的小分子表面活性剂在乳液成膜过程容易迁移和富集到基材表面的缺点,提高胶膜润湿性、耐水性,且其空间立体效应使得乳胶粒具有优异的机械稳定性和冻融稳定性;同时又简化了工艺,经半连续乳液聚合工艺,一步法制得水性上光涂料,添加助剂,可直接进行上光。该乳液上光涂料粒径分布均匀,粘度稳定,贮存稳定时间可达 12 个月以上。

3 水性纸品上光涂料的特点及应用

水性纸品上光涂料根据固化机理的不同,可以是挥发干燥型、热固化型以及紫外光固化型,因制备方法不同而异;它与溶剂型上光涂料相比,具有独到特点。

3.1 优点

- (1)水性上光涂料体系中不含有机溶剂,安全,无毒,绿色环保;
- (2)操作安全,使用方便,工人健康隐患小,生产及施工设备可以用水清洗;
- (3)乳液粘度高低与分子量大小无关,可用水随意调节粘度;
- (4)涂膜透明度好、结膜速度快、耐高温、热封性能好。

3.2 缺点

- (1)耐磨性能平常,因其主要成膜树脂乳液绝大多数为热塑型的,胶膜固化形成线性网络结构,体系内聚程度低,涂膜致密性不强,导致耐磨性能一般;
- (2)防水防潮性能普通,作为主要成份的苯乙烯-丙烯酸酯共聚物体系,丙烯酸酯类单体本身防水性能不佳,如不采取交联改性工艺,基本不具备防水防潮性能;
- (3)防爆边性不佳,由于体系中水溶性丙烯酸树脂所占比例较高,造成成膜不好且偏脆偏硬,而且苯丙树脂乳液本身的抗张强度和抗撕裂强度一般,在后道模切扎盒时容易“爆边”。

3.3 水性纸品上光涂料的应用

尽管水性纸品上光涂料有一些不足之处,但可以通过一些手段进行改进,使其具有越来越广泛的用途:(1)高档商品的外层包装印刷及涂饰方面,将有机硅、氟类功能单体引入主要成膜树脂苯乙烯-丙烯酸酯共聚树脂的分子链上,对其进行改性,涂膜的耐水性明显增强,特别适合对防水防潮性能要求较高的商品,如名烟、名酒、名茶、高档化妆品、烟草包装以及书籍封面、画册、彩页、装贴等的表面上光,既方便运输,又可延长其使用寿命;(2)利用酰胺类功能单体对成膜树脂进行交联改性,使其成膜固化时形成三维立体网络结构,体系内聚程度增大,涂膜致密性增强,涂膜耐磨性、耐溶剂性、耐候性明显提高,适合于食品、医药、精密仪器设备、家具等包装印刷表面上光处理,既安全、无毒,又可有效降低在实际生产和运输过程中因大量半成品及成品包装箱堆积在一起而造成的表面划伤和磨损;(3)将脂肪族聚氨酯链段嵌入成膜树脂分子链上,形成聚氨酯改性丙烯酸酯类复合体系,涂膜的抗张强度和抗撕裂强度明显增强,降低了经上光的印刷品在后道模切扎盒工序时出现的爆边现象,既提高了生产效率,又降低了生产成本。此外,还可以将聚氨酯改性丙烯酸酯复合体系的水性纸品上光涂料用于皮革表面的上光涂饰,不仅可以解决水性聚氨酯皮革涂饰剂普遍存在的抗回粘性差、附着力不佳等问题,而且降低了生产成本。特别是,如果能将水性纸品上光涂料用于对木器、玻璃、塑料等基材进行表面处理,则可以优化其性能,以满足多方面的使用要求,形成多样化的产品类型,相信会带来显著的经济效益和社会效益。

4 结语

可用于食品级包装材料和可用于任何环境的最新环保型水性纸品上光涂料,定会广泛用于各个领域。而对纸品上光涂料体系中成膜树脂苯乙烯-丙烯酸酯类树脂进行改性,使其具有功能化特性,以满足多方面的应用要求,仍将是主要研究和发展方向。无论是作为胶黏剂、复合材料,还是开发出适应各种场合的水性涂料,加大对丙烯酸酯类树脂乳液改性的开发,都具有非常大的社会效益和经济效益。

参考文献:

- [1] 陆飏. 今日印刷, 2002(4): 28.
- [2] 胡孝林. 上海造纸, 2003, 34(003): 36~39.
- [3] 陈训保, 潘民强, 李斯, 叶秀蒿. CN 103408994A. 2013.
- [4] Hansen Natanya M L, Jankova K, Hvilsted S. Eur Polym J, 2007, 43(2): 255~293.
- [5] Ooshita A, Yanagida Y. JP 6039800. 1994.
- [6] 李琳琳. 水乳型丙烯酸酯类上光涂料的研究. 大连: 大连工业大学硕士学位论文, 2013.
- [7] 王永涛, 乔晓龙, 崔冬冬, 陈默. 包装工程, 2015, 36(3): 48~53.
- [8] 乔晓龙, 张居中, 姜雪, 张春红, 李秀燕, 陈默. 包装工程, 2015, 36(23): 121~124.
- [9] 周婷婷, 花讯, 吴蓁. 中国胶粘剂, 2013, 22(11): 22~24.
- [10] Fujiwara H, Matusunaga K. DE19524528. 1996.
- [11] Kano I, Fujiwara H. E P513452. 1992.
- [12] 高美莲. 抗粘连水性上光油的研制与市场应用. 郑州: 郑州大学, 硕士学位论文, 2012.
- [13] 吕峰, 王荣威, 朱力勇, 刘润林. CN 101906735A. 2011.
- [14] 胡振华, 宋雪, 王晓平, 王传路, 张恒. 造纸科学与技术, 2015, 34(2): 68~71.
- [15] 任凤梅, 蔡训儒, 徐卫兵, 周正发. CN 102153934A. 2011.
- [16] 董凡, 张旭东, 黄怡, 罗珍珠, 王雪. 涂料工业, 2012, 42(2): 10~14.
- [17] 刘杰凤, 黄敏, 金烈. 涂料工业, 2006, 36(6): 41~44.
- [18] 朱清梅, 胡连芹. CN 102943412A. 2013.
- [19] 孙付霞, 王宝湖, 张华. CN 101798776A. 2011.
- [20] 施晓旦, 周海波, 王养臣. CN 102533034A. 2012.
- [21] 连坤鹏, 刘润林, 朱力勇, 崔鸿雁. CN 102517982. 2012.
- [22] 黄怡, 张旭东, 董凡, 钱帆, 田金鹏. 化工新材料, 2012, 40(5): 65~68.

Development of Studies of Waterborne Glazing Coating on Paper

LIANG Qing-feng*, WU Jian-bing, MA Guo-zhang, YUAN Tuan

(*Shanxi Key Laboratory for Functional polymers of Coatings, Shanxi Research Institute of Applied Chemistry, Shanxi Province, Taiyuan 030027, China*)

Abstract: Waterborne glazing coating on paper was the coating used for plishing and finishing of packaging materials, with the advantages of low cost, non-polluting, non-toxic harmless, excellent performance, convenient transportation, etc, which was the main direction of development in the current printing coating. At present, the domestic waterborne glazing coatings on paper with the diversified production technology, uneven quality, high cost, and the watertightness, abrasion resistance, and gloss performance were not up to high-grade printing requirements, 70% of high-grade waterborne glazing coating on paper need to rely on imports. Recent development of waterborne glazing coating on paper at home and abroad was reviewed in a systematic way. Recent development of waterborne glazing coating on paper at home and abroad was reviewed in a systematic way. Some features and applications on waterborne glazing coating on paper were introduced, and a new method for preparing waterborne glazing coating on paper was indicated.

Key words: Waterborne; Glazing coating on paper; Preparing