

丙烯酸系列化学品

自交联核壳丙烯酸乳液的构建及对水性油墨的影响

段仪豪^{1,2}, 郑咏佳^{1,2}, 郑熙熙^{1,2}, 徐洪杰^{1,2}, 王海花^{1,2*}, 费贵强^{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 (AA)、丙烯酸丁酯 (BA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯为单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 为交联单体, 采用两步乳液聚合法制备了自交联核壳丙烯酸乳液, 以其为连接料制备了水性油墨。考察了核壳特性影响油墨耐水性和附着力的因素。利用 TEM、FTIR、TG、DSC、光学接触角测量仪、万能试验机对自交联核壳丙烯酸乳液及其胶膜进行了表征, 考察了壳层单体中 GMA 质量分数对乳液粒径、稳定性和油墨附着力、耐水性的影响。结果表明, 核层中 AA 与壳层中 AA 的质量比 (核壳 AA 比) 对油墨附着力影响显著, 核层中 MMA 与 BA 的质量比与壳层中 MMA 与 BA 的质量比之比 (核壳软硬比) 对油墨耐水性影响显著。自交联核壳丙烯酸乳液最佳配方为: 核层混合单体与壳层混合单体的质量比 (核壳质量比) 2.00 : 3.00、核壳软硬比 3.00 : 0.75、核壳 AA 比 0.50 : 2.50、内交联单体 EGDMA 用量 0.75 g。当壳层单体中 GMA 质量分数为 1.5% 时, 自交联核壳丙烯酸乳液平均粒径为 112.2 nm, 多分散性指数为 0.108, 胶膜最大热分解速率在 409 °C, 核层与壳层的玻璃化转变温度分别为 28.5 和 51.7 °C, 乳液分散稳定性最佳, 胶膜吸水率为 34.55%, 油墨附着力为 99%, 耐水性达 50 次。

关键词: 水性油墨; 核壳结构; 丙烯酸酯乳液; 耐水性能; 交联改性

中图分类号: TQ628.5

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2024) 09-2045-10

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Construction of self-crosslinking core-shell acrylic emulsions and their effect on water-based ink

DUAN Yihao^{1,2}, ZHENG Yongjia^{1,2}, ZHENG Xixi^{1,2}, XU Hongjie^{1,2},
WANG Haihua^{1,2*}, FEI Guiqiang^{1,2*}

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

Abstract: Self-crosslinked core-shell acrylic emulsions were prepared by two-step emulsion polymerization with acrylic acid (AA), butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), hydroxypropyl acrylate and hydroxyethyl methacrylate as monomers, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and glycidyl methacrylate (GMA) as cross-linking monomer, and further bonded to synthesize water-based ink. The influencing factors on the water resistance and adhesion of the ink were investigated. The self-crosslinked core-shell acrylic emulsions and their corresponding films were characterized by TEM, FTIR, TG, DSC, optical contact angle measuring instrument and universal test machine, while the effects of GMA mass fraction in shell monomers on emulsion particle size, stability, ink adhesion and water resistance were analyzed. The results indicated that the mass ratio of AA in core-layer to AA in shell-layer (core-shell acrylic acid ratio) showed a significant effect on the adhesion of ink, while the ratio of the mass ratio of

收稿日期: 2023-09-22; 定用日期: 2023-11-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230801

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21978164、22078189、22105120); 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; 陕西省杰出青年科学基金项目 (2021JC-046); 陕西省高层次人才专项支持计划项目; 陕西省创新支持计划项目 (2021JZY-001); 陕西省重点研发项目 (2020GY-243); 陕西省教育厅专项研究基金项目 (20JK0535); 国家高端外国专家项目 (GDW20186100428); 韩国人才库计划项目 (2021H1D3A2A02082663)

作者简介: 段仪豪 (1996—), 男, 博士生, E-mail: 925731419@qq.com。联系人: 王海花 (1982—), 教授, E-mail: whh@sust.edu.cn; 费贵强 (1980—), 教授, E-mail: feiguiqiang@sust.edu.cn。

MMA to BA in core-layer to the mass ratio of MMA to BA in shell-layer (core-shell softness/hardness ratio) showed a significant effect on the water resistance of ink. The optimal formulation of self-crosslinking core-shell acrylic emulsion was as follows: mass ratio of mixed monomers in core-layer to those in shell-layer (core-to-shell mass ratio) 2.00 : 3.00, core-to-shell softness ratio 3.00 : 0.75, core-to-shell acrylic ratio 0.50 : 2.50, and the amount of internal crosslinking monomer EGDMA 0.75 g. When the mass fraction of GMA in the shell-layer monomers was 1.5%, the self-crosslinked core-shell acrylic emulsion exhibited an average particle size of 112.2 nm, polydispersity index of 0.108, maximum thermal decomposition rate at 409 °C, the glass transition temperatures of the core-layer and shell-layer of 28.5 and 51.7 °C, respectively, optimal dispersion stability, latex film water absorption rate of 34.55%, ink adhesion of 99%, and water resistance of 50 times.

Key words: water-based ink; core-shell structure; acrylate emulsions; water resistance; crosslinking modification

在柔性版印刷和凹版印刷中, 溶剂型油墨残留的少量有毒物质会对人体健康产生损伤^[1]。以水为溶剂可以有效减少挥发性有机物 (VOCs) 的排放和对人体的危害, 水性油墨的研发逐步成为印刷行业绿色化发展的方向^[2]。目前, 水性丙烯酸树脂广泛用作水性油墨连接料, 尽管其光泽度、黏接性、成膜性和印刷适性较好, 但水性体系中引入的表面活性剂或亲水性基团易使印刷品耐水性、耐蒸汽性以及耐沾污性不足, 尤其是耐水性不佳可能导致涂膜遇水易脱落^[3]。因此, 对水性丙烯酸树脂的改性主要是以提高其附着力和耐水性为目标。

核壳结构的合理设计对于同时改善水性丙烯酸树脂涂层的耐水性能和附着性能是显而易见的。通过调整核层和壳层不同的玻璃化转变温度 (T_g), 可赋予丙烯酸乳胶粒软核硬壳或硬核软壳的性质, 使胶膜兼顾柔韧性和硬度, 解决传统丙烯酸乳液“热黏冷脆”的缺点^[4]。提高树脂交联密度也是增强涂层性能有效的方式, 致密的网状分子结构使表层水或溶剂更难渗透进涂层与底材界面, 减缓初始附着力的下降^[5]。蒋晨等^[6]合成了具有硬核软壳的内交联型聚丙烯酸酯乳液, 并将其作为食品包装的油墨连接料使用。闫继芳等^[7]采用半连续种子乳液聚合法和酮肟交联体系合成了交联型水性纯丙乳液, 其软核硬壳的结构设计提高了水性油墨在双向拉伸聚丙烯 (BOPP) 薄膜上的附着性能。尽管如此, 不同设计结构下的核壳特性对水性丙烯酸树脂和油墨应用的影响系统研究尚不全面, 特别是亲水基团位置和核壳体积大小等因素对极性基材上油墨的作用还不清楚。目前, 具有自交联特性的核壳丙烯酸乳液在水性油墨中应用的报道仍然较少。

本文拟以丙烯酸 (AA)、丙烯酸丁酯 (BA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸羟丙酯 (HPA)、甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)、乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA) 为共聚单体, 采用半连续种子乳液聚

合法来制备核壳丙烯酸乳液。通过交互正交实验分析确定影响油墨耐水性和附着力的显著因素, 获得应用于极性基材的水性油墨的最佳配方。同时, 尝试添加甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 使聚丙烯酸酯形成三维网状自交联结构, 配以一定量的颜料和助剂, 以期制备附着力、耐水性和耐摩擦性达标的水性颜料油墨。利用正交实验探讨不同核壳结构设计对以极性材料为底材的水性油墨耐水性和附着力的影响, 以期自交联核壳丙烯酸乳液作为水性油墨连接料应用于柔性版和凹版印刷提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AA、BA、MMA、HPA、HEMA、EGDMA、GMA、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇, 化学纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 乙酰柠檬酸三丁酯 (ATBC), 工业品, 山东科兴化工有限责任公司; 烷基醇聚氧乙烯(3)硫酸铵盐 (DNS-18), 工业品, 广州双键贸易有限公司; 辛基苯酚聚氧乙烯(10)醚 (OP-10), 工业品, 绍兴市正罡化工有限公司; NaHCO_3 、过硫酸铵 (APS), 化学纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 颜料黄 83、颜料红 57 : 1, 工业品, 湖北永阔科技有限公司; 润湿剂 TEGO Twin 4100、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; Turbisoft Lab 浓缩体系分散稳定性分析仪, 北京郎迪森科技有限公司; Q500 型热重分析仪、Discovery DSC25 型差示扫描量热仪, 美国 TA 仪器公司; Zetasizer NANO-ZS90 动态光散射仪, 英国 Malvern 仪器有限公司; Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; S-4800N 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Rigaku 公司; TS-2000-S 万能试验机, 中国台湾晔中科技有限公司;

LND-1 涂-4 杯黏度计, 上海精析仪器制造有限公司; QCJ-500 漆膜冲击器, 深圳市森宇仪器设备有限公司; DSA100 光学接触角测量仪, 德国 KRÜSS 公司。

1.2 核壳丙烯酸乳液及油墨的制备

1.2.1 乳液的制备

1.2.1.1 核壳丙烯酸乳液的制备

根据表 1 配制核层混合单体、壳层混合单体; 第一份引发剂溶液的配制: 将 APS 0.30 g (1.3 mmol)、NaHCO₃ 0.30 g (3.6 mmol) 溶解在去离子水 20.00 g (1.11 mol); 第二份引发剂溶液与第一份引发剂溶液相同, 备用。

表 1 核层与壳层单体的用量

Table 1 Dosage of monomers in core layer and shell layer

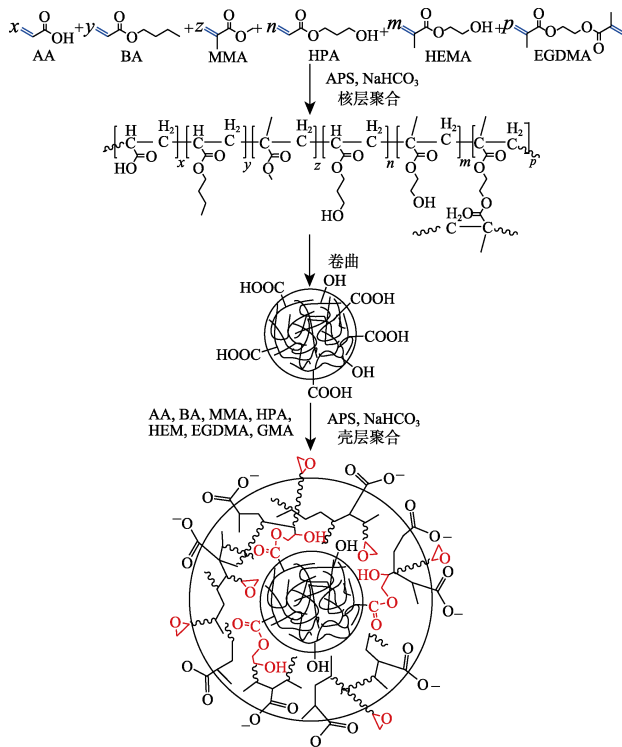
原料	核层用量/g(mol)	壳层用量/g(mol)
AA	0.50 (0.0069)	2.50 (0.0347)
BA	8.50 (0.0664)	29.20 (0.2281)
MMA	25.50 (0.2550)	21.80 (0.2180)
HPA	2.00 (0.0154)	2.00 (0.0154)
HEMA	1.00 (0.0077)	1.00 (0.0077)
EGDMA	0.50 (0.0025)	0.25 (0.0013)
ATBC	0	4.00 (0.0099)

将 DNS-18 和 OP-10 按 5 : 1 的质量比配制复合乳化剂 (1.20 g), 加入到装有电动搅拌器、滴液漏斗和 83.60 g (4.64 mol) 去离子水的三口烧瓶中, 缓慢搅拌均匀。随后, 加入配制好的核层混合单体质量的 1/10, 高速 (1300 r/min) 搅拌 20 min 后降低转速 (300 r/min), 放入 85 °C 的水浴锅中, 待体系温度稳定, 加入第一份引发剂溶液质量的 1/3, 出现蓝相后, 采用连续滴加方式将剩余核层混合单体、第一份引发剂溶液加入反应体系, 调节滴加时间为 1.5~2.0 h, 并保持两者同时滴完, 保温 1.0 h; 接着匀速滴加壳层混合单体和第二份引发剂溶液, 调节滴加时间为 2.5~3.0 h, 第二份引发剂溶液在壳层混合单体滴加结束后 15 min 滴完, 保温 1.0 h, 最后降至室温, 调节 pH = 8, 出料, 即可得到固含量为 45% 的核壳丙烯酸乳液。在此实验条件下进行交互正交实验。

1.2.1.2 自交联核壳丙烯酸乳液的制备

自交联核壳丙烯酸乳液的制备同 1.2.1.1 节核壳丙烯酸乳液过程, 区别在于, 壳层单体里添加一定质量分数(以壳层单体总质量为基准, 下同)的 GMA (0.5%、1.0%、1.5%、2.0%) 为单体, 即可得到具有核壳结构的自交联核壳丙烯酸乳液。将 GMA 在壳层单体中的质量分数为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%

制备的自交联核壳丙烯酸乳液分别记为 GMA 0.5、GMA 1.0、GMA 1.5、GMA 2.0。合成路线如下所示。



1.2.2 胶膜的制备

取制备的核壳丙烯酸乳液或自交联核壳丙烯酸乳液均匀倒入干燥的聚四氟乙烯板中, 室温下放置 24 h。待膜干燥后, 得到厚度约 1 mm 的胶膜。将 GMA 0.5、GMA 1.0、GMA 1.5、GMA 2.0 制备的胶膜分别记为 mGMA 0.5、mGMA 1.0、mGMA 1.5、mGMA 2.0。

1.2.3 水性油墨及油墨样条的制备

将核壳丙烯酸乳液或自交联核壳丙烯酸乳液作为连接料, 与助剂和一定量的色浆混合, 在高速分散机中预分散, 静置, 再于研磨器中搅拌研磨 20 min, 搅拌均匀即得水性油墨。随后, 用凹版印刷打样机在光面铝箔纸样条上打样, 在 120 °C 下干燥油墨样条。水性油墨的基础配方如表 2 所示。

表 2 水性油墨的基础配方
Table 2 Basic formula of water-based ink

原料	添加量/g
乳液 ^①	40.00
成膜助剂 Dynol 960	0.75
润湿剂 TEGO Twin 4100	0.25
蜡乳液 AQUACER 513	3.00
颜料黄 83	8.50
颜料红 57 : 1	4.00
无水乙醇	29.00
去离子水	14.50

①核壳丙烯酸乳液或自交联核壳丙烯酸乳液。

1.3 结构表征

FTIR 测试: 裁剪 2 cm×2 cm 的胶膜, 采用全反射测试, 测试波数范围为 4000~500 cm⁻¹。

SEM 测试: 胶膜断面采用液氮脆断获得, 平面与断面贴于样品台上, 喷金后测试, 加速电压为 10 kV。

TEM 测试: 将稀释后的乳液滴少许至碳膜铜网上, 半干时用配制好的磷钨酸水溶液 (质量分数为 0.2%) 染色, 放置全干后测试, 加速电压 100~300 kV。

1.4 性能测试

1.4.1 乳液性能测试

稳定性测试: 测试温度 25 °C, 每隔 10 min 扫描 1 次, 每个样品测量 1 h, 采用近红外光 ($\lambda=880$ nm) 对样品进行测试, 以稳定性指数 (TSI) 的高低评价乳液稳定性。

粒径测定: 测试温度 26 °C, 激光散射角设置为 90°。

固含量测定: 取质量为 m_1 (g) 的乳液于玻璃皿中, 烘干至恒重, 得到烘干后剩余固体质量 m_2 (g)。乳液固含量 (SC, %) 按式 (1) 计算。每组平行实验 3 次, 取算数平均值。

$$SC/\% = m_2/m_1 \times 100 \quad (1)$$

耐乙醇测试: 在搅拌状态下将 40 g 无水乙醇加入到 20 g 乳液中, 搅拌均匀后, 放置在 50 °C 烘箱内, 记录 48 h 后乳液的沉淀、絮凝情况^[8]。

1.4.2 胶膜性能测试

TGA 测试: N₂ 氛围, 温度区间为 25~600 °C, 升温速率为 10 °C/min。DSC 测试: N₂ 氛围, 样品 3~5 mg, 温度区间为 -50~150 °C, 升温速率为 10 °C/min。

拉伸测试: 将胶膜裁剪成 2 mm×35 mm 的哑铃状后进行测试, 拉伸速率为 100 mm/min。

水接触角测定: 采用光学接触角测量仪, 液滴体积为 5 μ L, 膜样品表面水接触角平行测量 3 次, 取算数平均值。

吸水率测试: 将胶膜剪成 1.5 cm×1.5 cm 的小方块, 质量记为 m_3 (g), 浸入去离子水中 24 h 后, 用滤纸擦干其表面, 质量记为 m_4 (g)。吸水率 (AR, %) 按式 (2) 计算。每组平行实验 3 次, 取算数平均值。

$$AR/\% = (m_4 - m_3)/m_3 \times 100 \quad (2)$$

铅笔硬度测试: 按照 GB/T 6739—2006 测试。

抗冲击强度测试: 按照 GB/T 1732—1993 测试。

1.4.3 油墨性能测试

附着力测试: 按照 GB/T 13217.7—2009 测试。

耐摩擦性测试: 按照 GB/T 7706—2008 测试。

耐水性测试: 使用湿棉布对油墨样条往复擦拭, 记录露白次数。每组平行实验 3 次, 取算数平均值。

细度测试: 按照 GB/T 13217.3—2008 测试。

黏度测试: 按照 GB/T 13217.4—2008 测试。

抗粘连测试: 按照 GB/T 13217.8—2009 测试。

1.5 交互正交实验

通过正交实验考察核层 BA 与 MMA 的总质量与壳层 BA 与 MMA 的总质量之比 (核壳质量比, A)、核层 MMA 与 BA 的质量比与壳层 MMA 与 BA 的质量比之比 (核壳软硬比, B)、核层 AA 与壳层 AA 的质量比 (核壳 AA 比, C) 和内交联单体 (EGDMA, D) 用量对油墨附着力和耐水性能的影响, 正交实验因素水平见表 3。

表 3 正交实验因素水平表
Table 3 Orthogonal test factor level table

	A 核壳 质量比	B 核壳 软硬比	C 核壳 AA 比	D EGDMA 用量/g
1	3.00 : 2.00	3.00 : 0.50	0.50 : 2.50	0.75
2	1.00 : 1.00	3.00 : 1.00	1.50 : 1.50	1.50
3	2.00 : 3.00	3.00 : 1.50	2.50 : 0.50	2.25

2 结果与讨论

2.1 交互正交实验结果分析

表 4、5 为正交实验和方差分析结果。

表 4 正交实验结果表
Table 4 Table of orthogonal test results

实验编号	A	B	C	D	附着力/%	耐水性/次
1	1	1	1	1	92	50
2	1	2	3	2	29	18
3	1	3	2	3	31	12
4	2	1	3	3	30	30
5	2	2	2	1	66	20
6	2	3	1	2	71	14
7	3	1	2	2	69	50
8	3	2	1	3	89	33
9	3	3	3	1	23	25

从表 5 可知, 对于油墨附着力性能, 4 个因素的重要性为 $C > B > D > A$, 其中, 因素 C 的重要性非常显著 ($P < 0.01$), 说明 AA 加入位置 (核层或壳层) 对附着力影响非常显著; 对于耐水性能, 4 个因素的重要性为 $B > A > C > D$, 其中, 因素 B 的重要性显著 ($P < 0.05$), 说明核壳软硬比对耐水性影响显著。随着壳层 AA 用量的减少, 附着性能明显下降, 这是由于 AA 上的羧基具有很强的极性, 能与底

材上的羟基形成较强的氢键作用力, 使涂膜附着力上升, 反之羧基含量降低可能导致附着力不足^[9-10]。在核层硬单体含量不变的情况下, 改变壳层软硬单体比例可以调节核壳乳胶粒的成膜性。壳层硬单体含量的降低使得涂膜成膜后柔韧性更好, 减少了表面缺陷, 抑制了水分子的渗入, 并且使其具有一定的黏附性, 因此, 使涂膜附着力和耐水性均有所提高^[11-12]。

表5 方差分析结果表

Table 5 Table of variance analysis results

因素	水平	附着力/%	耐水性/次
A 核壳质量比	1	50.67±35.81	26.67±20.43
	2	55.67±22.37	21.33±8.08
	3	60.33±33.84	36.00±12.77
	F 值	0.072	0.768
	P 值	0.931	0.505
B 核壳软硬比	1	63.67±31.34	43.33±11.55
	2	61.33±30.27	23.67±8.14
	3	41.67±25.72	17.00±7.00
	F 值	0.513	6.784
	P 值	0.623	0.029*
C 核壳 AA 比	1	84.00±11.36	32.33±18.01
	2	55.33±21.13	27.33±20.03
	3	27.33±3.79	24.33±6.03
	F 值	12.253	0.193
	P 值	0.008**	0.829
D EGDMA 用量	1	60.33±34.85	31.67±16.07
	2	56.33±23.69	27.33±19.73
	3	50.00±33.78	25.00±11.36
	F 值	0.084	0.133
	P 值	0.921	0.878

注: *代表差异显著 ($P < 0.05$); **代表差异极显著 ($P < 0.01$)。

平均值数据表明, 当核壳质量比为 2.00 : 3.00、EGDMA 用量为 0.75 g 时, 油墨附着力和耐水性较好, 为确定最佳配方, 选择在 A3 和 D1 的基础上对显著性因素 B、C 进行深入探究。

2.2 核壳 AA 比的影响

按照 1.2 节实验条件和方法, 考察了不同核壳 AA 比对胶膜的吸水率和水接触角的影响, 结果见图 1。

从图 1 可以看出, 随着核壳 AA 比的增加, AA 由壳层向核层转移, 暴露在壳层表面的羧基减少, 使亲水性逐渐降低, 胶粒表面吸附的水分子减少, 因此, 造成吸水率逐渐下降, 同时水接触角逐渐增大。

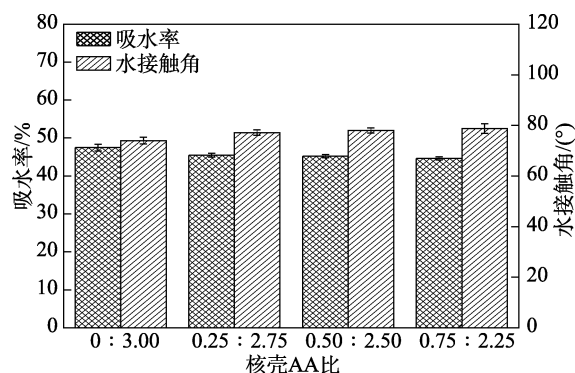


图1 不同核壳 AA 比对胶膜吸水率和水接触角的影响
Fig. 1 Effects of different core-shell AA ratio on water absorption and water contact angle of latex films

按照 1.2 节方法, 考察了不同核壳 AA 比对胶膜应力-应变的影响, 结果见图 2。

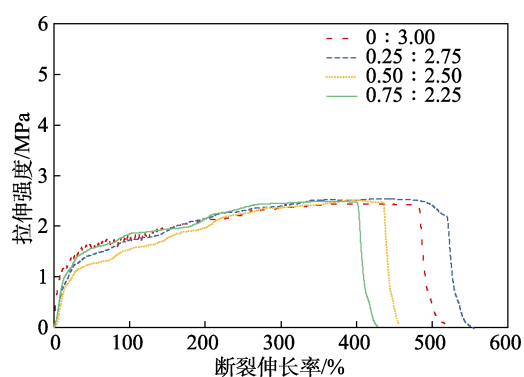


图2 不同核壳 AA 比对胶膜的应力-应变影响
Fig. 2 Effects of different core-shell AA ratio on stress-strain curves of latex films

从图 2 可以看出, 不同胶膜的拉伸强度没有明显变化, 但断裂伸长率随着核壳 AA 比的增加先升高后降低。可能的原因是, 羧基可以作为交联反应位点与羟基发生交联反应, 提高内聚和弹性模量, 因此, 一定量的羧基有利于断裂伸长率的提升。但过多的 AA 用量容易使得分子极性过大, 微交联密度过多, 分子链刚性变强, 造成断裂伸长率降低^[13]。

表 6 为不同核壳 AA 比样品乳液、胶膜及配制好的油墨的基础性能。

从表 6 可以看出, 核壳 AA 比会对油墨的各项性能有一定的影响, 主要表现在涂膜铅笔细度、油墨附着力、耐摩擦性和耐水性方面。这是由于核壳适量的 AA 会增加核壳间的结合力, 避免了微相分离出现, 使成膜缺陷减少, 同时胶粒具有一定的刚性, 涂膜强度变大, 涂膜铅笔硬度、耐摩擦性和耐水性提升。尽管羧基向壳层的转移有利于附着力的提升, 但核层上的羧基含量随之减少也可能造成核壳间键合强度不足, 导致附着力下降。综合考虑, 核壳 AA 比选择 0.50 : 2.50 较为适宜。

表 6 不同核壳 AA 比样品的乳液、胶膜及油墨性能
Table 6 Emulsion, latex film and ink properties of samples with different core-shell AA ratio

核壳 AA 比	乳液		胶膜		油墨					
	固含量/%	耐乙醇性	铅笔硬度	抗冲击/cm	附着力/%	耐摩擦性/级	耐水性/次	细度/ μm	黏度/ $(\text{Pa}\cdot\text{s})$	抗粘连性/%
0 : 3.00	42.94	无沉淀	H	120	81	4.5	29	15~20	16.5	100
0.25 : 2.75	43.88	无沉淀	H	120	90	5.0	41	15~20	16.3	100
0.50 : 2.50	43.67	无沉淀	2H	120	94	5.0	43	15~20	16.3	100
0.75 : 2.25	44.06	无沉淀	2H	120	84	5.0	43	15~20	15.5	100

2.3 核壳软硬比的影响

按照 1.2 节实验条件和方法, 考察不同核壳软硬比对胶膜吸水率和接触角的影响, 结果见图 3。

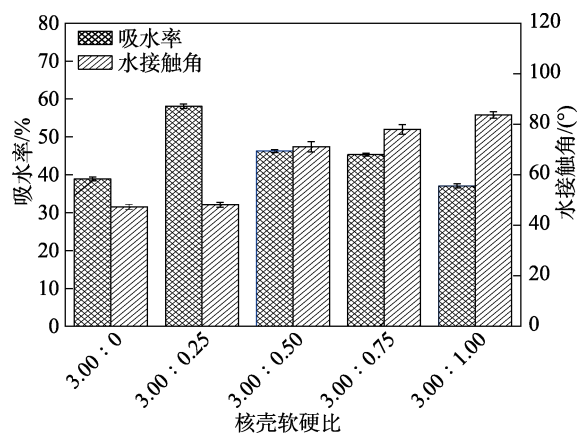


图 3 不同核壳软硬比对胶膜吸水率和水接触角的影响
Fig. 3 Effects of different core-to-shell softness ratio on water absorption and water contact angle of latex films

从图 3 可以看出, 随着核壳软硬比的增加, 胶膜吸水率呈先升高后降低的趋势。这是由于 MMA 用量减少导致壳层疏水能力逐渐减弱, 进而吸水率上升^[12]。而当壳层只存在软单体时, 聚合物分子链上均为柔性链段, 链段更易缠绕, 使胶膜的致密性增强, 水分子难以从胶膜表面渗透到胶膜内部, 所以此时胶膜的吸水率最低^[14]。从图 3 还可以看出, 胶膜的水接触角随着核壳软硬比的增加、疏水性呈上升趋势^[15]。除了疏水性的影响外, 若硬单体加入过多, 壳层会使涂膜表面存在微裂纹等缺陷, 造成表面粗糙程度增加, 这可能也是导致水接触角变大的原因。

图 4 为不同核壳软硬比对胶膜的应力-应变影响。

从图 4 可以看出, 随着核壳软硬比的增加, 其胶膜拉伸强度和断裂伸长率均有显著提升。当核壳软硬比为 3.00 : 0.75 时, 拉伸强度达到 2.42 MPa, 断裂伸长率可达 446.95%; 随着核壳软硬比的继续增加, 胶膜拉伸强度增高, 但断裂伸长率逐渐下降, 说明此时壳层硬单体 MMA 用量过多, 导致核壳分子链

整体的刚性过强。

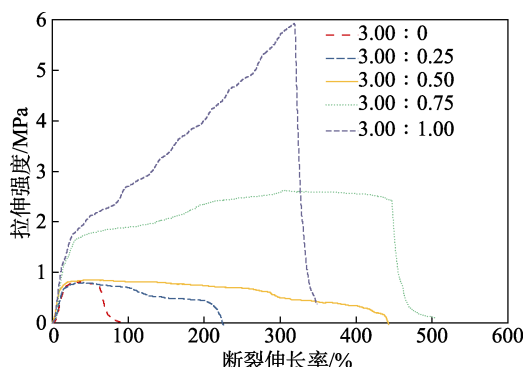


图 4 不同核壳软硬比对胶膜应力-应变的影响
Fig. 4 Effects of different core-to-shell softness ratio on stress-strain of latex films

表 7 为不同核壳软硬比样品乳液、胶膜及配制好的油墨的基础性能。

从表 7 可以看出, 当核壳软硬比为 3.00 : 0.75 时, 各项性能较优。由于硬单体的加入使乳液具有一定的疏水性, 容易造成体系不稳定, 反应中乳胶粒彼此发生团聚, 凝胶率增大^[16]。因此, 乳液固含量随着 MMA 的增多而降低。疏水性过强同样会使颜料颗粒在油墨中分散性变差, 颗粒易聚集, 从而导致油墨细度变大。随着壳层 MMA 用量的增大, 胶膜发黏发软现象改善, 胶膜兼具韧性和强度, 铅笔硬度、耐摩擦性和抗粘连性明显提升, 附着力和耐水性也逐渐变好, 但 MMA 用量过多后, 成膜性变差, 微裂纹几率增加, 所以油墨附着力和耐水性有所下降。此现象与胶膜的应力应变数据相对应。另外可以观察到, 只有软单体作为壳层时 (核壳软硬比为 3.00 : 0), 油墨仍保持了一定的附着力和耐水性, 这是因为, 柔性链间相互缠绕, 不易分开, 使涂层具有一定的粘结性和致密性。

综上所述, 可以确定最佳配方为: 核壳质量比 2.00 : 3.00、核壳软硬比 3.00 : 0.75、核壳 AA 比 0.50 : 2.50、内交联单体用量 0.75 g。将此配方合成的乳液、胶膜记为最佳添加量乳液、胶膜, 并以此配方为基础, 引入 GMA 制备自交联核壳丙烯酸乳液, 以进一步提高油墨各项性能。

表 7 不同核壳软硬比样品的乳液、胶膜及油墨性能
Table 7 Emulsion, latex film and ink properties of samples with different core-to-shell softness ratio

样品核壳 软硬比	乳液		胶膜		油墨					
	固含量/%	耐乙醇性	铅笔硬度	抗冲击/cm	附着力/%	耐摩擦性/级	耐水性/次	细度/ μm	黏度/(Pa·s)	抗粘连性/%
3.00 : 0	44.21	无沉淀	2B	120	75	3.0	35	15~20	13.8	76
3.00 : 0.25	44.46	无沉淀	HB	120	67	4.0	33	15~20	15.0	88
3.00 : 0.50	44.09	无沉淀	2H	120	81	4.5	42	15~20	14.6	98
3.00 : 0.75	43.67	无沉淀	2H	120	94	5.0	43	15~20	16.3	100
3.00 : 1.00	43.12	无沉淀	2H	100	86	5.0	31	20~25	17.0	100

2.4 自交联核壳丙烯酸乳液和胶膜的结构表征

图 5 为最佳添加量乳液和自交联核壳丙烯酸乳液的 FTIR 谱图。

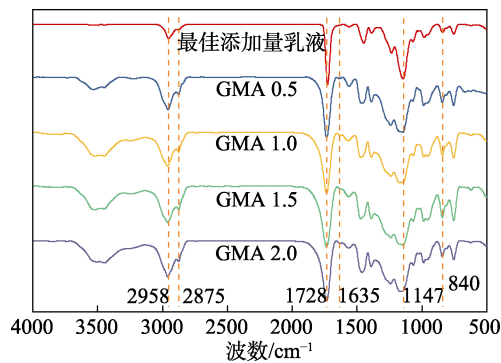


图 5 最佳添加量乳液和自交联核壳丙烯酸乳液的 FTIR 谱图

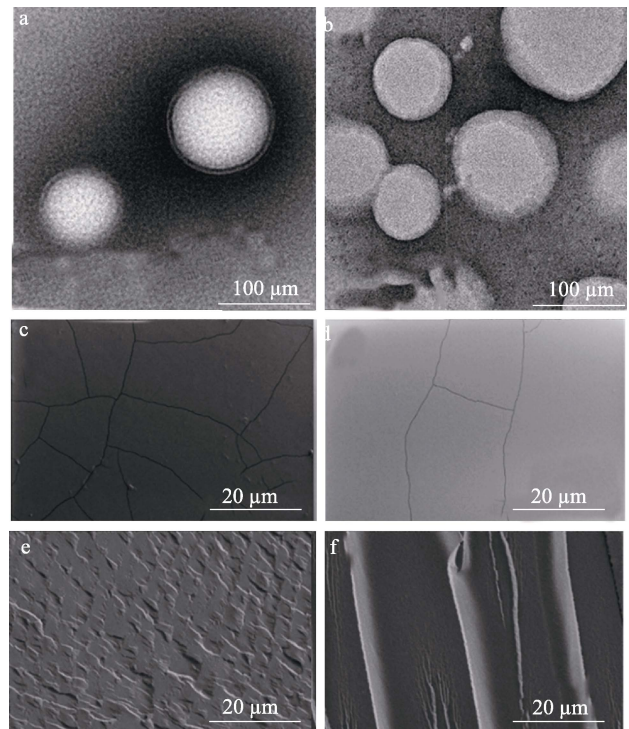
Fig. 5 FTIR spectra of optimal additive emulsion and self-crosslinking core-shell acrylic emulsions

从图 5 可以看出, 2958 和 2875 cm^{-1} 处分别为甲基和亚甲基的 C—H 键的伸缩振动吸收峰; 1728 cm^{-1} 处为酯基的 C=O 键的伸缩振动吸收峰; 1635 cm^{-1} 处为 C=C 键的伸缩振动吸收峰, 此峰非常弱, 说明 AA 单体基本反应完全^[17]; 1147 cm^{-1} 处为酯基或 GMA 中 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰; 840 cm^{-1} 处为 GMA 中环氧基的不对称特征吸收峰^[18]。结果表明, 自交联核壳丙烯酸乳液为具有环氧基的核壳纯丙乳液。

图 6 为最佳添加量乳液、GMA 1.5 的 TEM 图以及最佳添加量胶膜、mGMA 1.5 平面与断面的 SEM 图。

从图 6 可以看出, 乳胶粒经过磷钨酸染色后, 由于电子云密度差异显示出不同的明暗程度, 最佳添加量乳液和 GMA 1.5 (图 6a、b) 的粒子均呈现出清晰的圆形核壳结构^[17]。通过对比最佳添加量胶膜和 mGMA 1.5 平面与断面 SEM (图 6c~f) 发现, 未添加 GMA 的最佳添加量胶膜表面裂纹较多, 断面有不平整的块状凸起且沟壑较深, 粗糙度较大, 表现出一定的韧性断裂。添加 GMA 的 mGMA 1.5,

成膜平整光滑, 裂纹也明显减少, 胶膜断裂面块状凸起消失, 纹路变得较为平滑, 具有细腻的传播裂缝线, 表现出一定的脆性断裂。这些现象归因于添加自交联单体 GMA 后, 分子链交联程度增大, 导致形成的胶膜更加致密均匀且刚性更强。



a—最佳添加量乳液; b—GMA 1.5; c—最佳添加量胶膜; d—mGMA 1.5; e—最佳添加量胶膜; f—mGMA 1.5

图 6 乳液的 TEM 图 (a、b) 和胶膜平面 (c、d)、断面 (e、f) SEM 图

Fig. 6 TEM images of emulsions(a, b) and SEM images of surface (c, d) and cross-section (e, f) of latex films

2.5 自交联核壳丙烯酸乳液的粒径分析

图 7 为最佳添加量乳液和自交联核壳丙烯酸乳液的粒径分布图。

从图 7 可以看出, 随着 GMA 的加入, 乳液平均粒径 (Z-Average) 大小没有产生明显变化 (105.4~112.2 nm), 多分散性指数 (PDI) 则逐渐增大 (0.081~0.115)。其中, GMA 1.5 的平均粒径为

112.2 nm, 多分散性指数为 0.108。粒径的变化和聚合物亲水性密切相关, 分子链亲水性越强, 越容易在水中分散, 乳胶粒粒径越小^[17]。体系中 AA 所带的羧基具有较强的亲水性, 有利于帮助粒子在水中分散, 从而减小粒径。随着 GMA 的引入, AA 上的羧基会与 GMA 中的环氧基团反应而消耗, 导致亲水性降低, 粒径有增大趋势, 但环氧基发生开环反应的同时, 也会伴随着羟基产生, 在一定程度上补充了亲水性, 因此, 在少量添加 GMA 时, 体系亲水性变化不大, 乳液粒径变化不明显。PDI 逐渐增大则归因于 GMA 用量增多, 产生的交联位点增多, 凝胶几率增大, 乳液分散逐渐不稳定, 从而分散性变差。

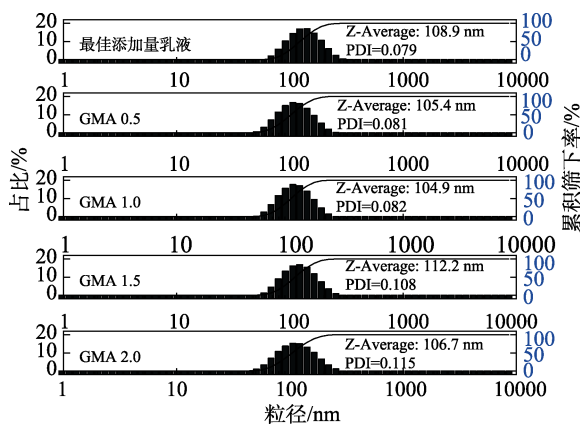


图 7 最佳添加量乳液和自交联核壳丙烯酸乳液的粒径分布

Fig. 7 Particle size distribution of optimal additive emulsion and self-crosslinking core-shell acrylic emulsions

2.6 自交联核壳丙烯酸乳液的稳定性分析

图 8 为最佳添加量乳液和自交联核壳丙烯酸乳液的 TSI 曲线。

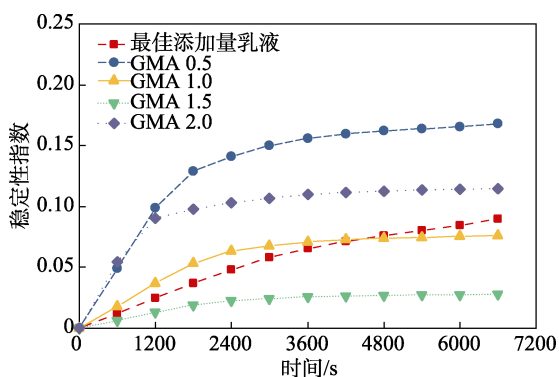


图 8 最佳添加量乳液和自交联核壳丙烯酸乳液的 TSI 曲线
Fig. 8 TSI curves of optimal additive emulsion and self-crosslinking core-shell acrylic emulsions

核壳乳液的放置稳定性可以通过 TSI 曲线的结果进行分析, 在一定时间内, 较低的 TSI 表明较好的乳液稳定性^[19]。从图 8 可以看出, GMA 1.5 的 TSI

最低。当增加 GMA 在壳层单体中的质量分数时, GMA 由于较大的竞聚率而容易发生自聚, 乳液会因为交联过度而凝胶, 导致稳定性降低^[20]。

2.7 自交联核壳丙烯酸胶膜的热性能分析

图 9 为最佳添加量胶膜和 mGMA 1.5 的 TG 和 DTG 曲线。

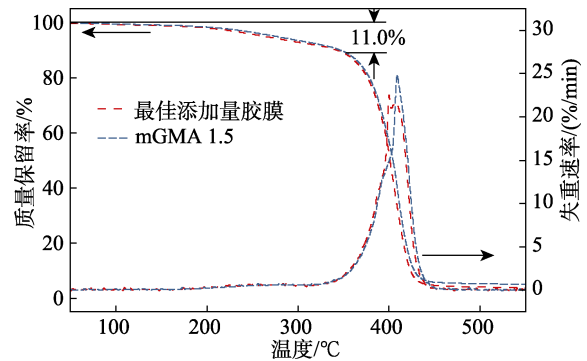


图 9 最佳添加量胶膜和 mGMA 1.5 的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 9 TG and DTG curves of optimal additive latex film and mGMA 1.5

从图 9 可以看出, mGMA 1.5 相比最佳添加量胶膜的 TG 曲线发生轻微右移, 说明交联单体 GMA 的加入使耐热性能有一定提升。在 350 °C 前, 最佳添加量胶膜的失重速率缓慢, 失重率约为 11.0%, 这是胶膜中的水分子以及小分子挥发导致的; 350~420 °C 的快速质量损失归因于丙烯酸酯共聚物软段的热分解; 420~460 °C 之间则是聚合物分子链的分解, 包括 C—C、C—O 和 C—H 键断裂, 此时分解速度较为缓慢^[10]; 460 °C 以后基本分解完全, 仅剩少量灰分。由 DTG 曲线可以看出, 最佳添加量胶膜在 400 °C 时, 热分解速率达到最大, 而 mGMA 1.5 的最大热分解速率出现在 409 °C, 这得益于 GMA 的添加导致聚合物分子链上产生交联作用, 当胶膜受到热影响时, 交联网络会阻碍共聚物分子链的运动, 从而提升了胶膜整体的热稳定性^[21]。

图 10 为最佳添加量胶膜和 mGMA 1.5 的 DSC 曲线。

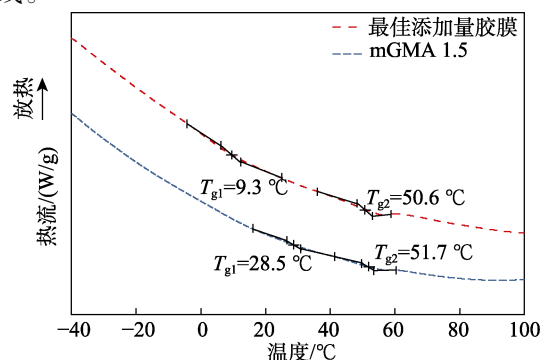


图 10 最佳添加量胶膜和 mGMA 1.5 的 DSC 曲线
Fig. 10 DSC curves of optimal additive latex film and mGMA 1.5

从图 10 可以看出, 两者均出现 2 个 T_g 且相差较大, 说明核壳软硬链段间区分明显, 进一步证明乳液具有核壳结构, 这与乳液的 TEM 测试结果相对应。最佳添加量胶膜的 $T_{g1}=9.3\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_{g2}=50.6\text{ }^\circ\text{C}$; mGMA 1.5 的 T_{g2} ($51.7\text{ }^\circ\text{C}$) 与最佳添加量胶膜变化不大, 而 T_{g1} 增至 $28.5\text{ }^\circ\text{C}$, 这是由于部分 GMA 与壳层单体发生反应, 壳层交联度升高, 自由链段运动更加困难, 因此, T_g 上升^[22]。胶膜的 T_g 与水性高分子的最低成膜温度密切相关, 过高或过低的 T_g 均会影响最终成膜质量。GMA 1.5 可在室温下成膜, 同时一定程度交联产生的刚性使其成膜缺陷减少, 有利于其在油墨中的实际应用。

2.8 自交联核壳丙烯酸胶膜的力学性能分析

图 11 为最佳添加量胶膜和自交联核壳丙烯酸胶膜的应力-应变曲线。

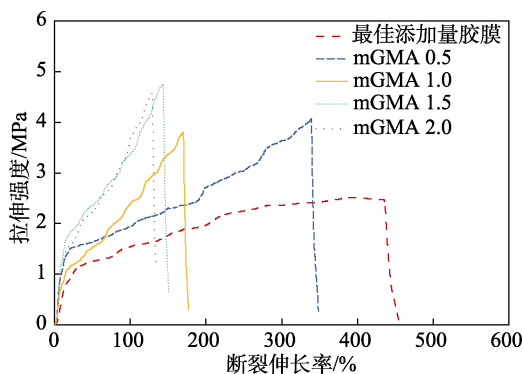


图 11 最佳添加量胶膜、自交联核壳丙烯酸胶膜的应力-应变曲线

Fig. 11 Stress-strain curves of optimal additive latex film, self-crosslinking core-shell acrylic latex films

从图 11 可以看出, 随着 GMA 在壳层单体里的质量分数的增加, 制备的自交联核壳丙烯酸胶膜拉伸强度增大, 断裂伸长率降低。这是由于交联反应的发生使水分挥发, 分子间结合更加紧密, 从而内聚力增大, 但更强的分子结合力也会阻碍分子链运动, 因此, 拉伸强度提升, 断裂伸长率减小。

2.9 自交联核壳丙烯酸胶膜的水接触角和吸水率分析

图 12 为最佳添加量胶膜和自交联核壳丙烯酸胶膜的吸水率和接触角测试结果。

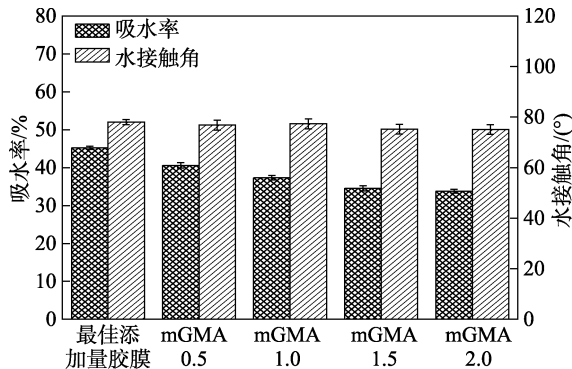


图 12 最佳添加量胶膜、自交联核壳丙烯酸胶膜的吸水率和水接触角

Fig. 12 Water absorption and water contact angle of optimal additive latex film, self-crosslinking core-shell acrylic latex films

从图 12 可以看出, 自交联核壳丙烯酸胶膜吸水率随着 GMA 质量分数的增加呈逐渐下降趋势, 而水接触角仅显示出少许降低。这是因为, 壳层引入的 GMA 增强了核壳间的结合力和壳层的交联程度, 形成的致密网状分子减少了树脂成膜缺陷, 阻碍了水分子的渗入。其中, mGMA 1.5 的吸水率为 34.55%。虽然通常情况下, 加入 GMA 而引入的环氧基团不仅可以起到良好的交联作用, 而且开环反应后产生的羟基还会增大聚合物的极性, 提高表面亲水性, 使水接触角降低^[20], 但 GMA 相对于其他单体用量较少, 所以水接触角降低不明显, 这与粒径测试结论对应。

2.10 油墨性能分析

表 8 为自交联核壳丙烯酸乳液、胶膜和所制油墨的基础性能。

表 8 自交联核壳丙烯酸乳液、胶膜及油墨的性能
Table 8 Properties of samples with self-crosslinking core-shell acrylic emulsions, latex films and inks

样品	乳液		胶膜			油墨				
	固含量/%	耐乙醇性	铅笔硬度	抗冲击/cm	附着力/%	耐摩擦性/级	耐水性/次	细度/ μm	黏度/(Pa·s)	抗粘连性/%
最佳添加量	43.67	无沉淀	2H	120	94	5.0	43	15~20	16.3	100
GMA 0.5%	43.89	无沉淀	2H	120	95	5.0	45	15~20	16.2	100
GMA 1.0%	43.59	无沉淀	2H	120	98	5.0	50	15~20	15.9	100
GMA 1.5%	43.16	无沉淀	2H	100	99	5.0	50	15~20	15.5	100
GMA 2.0%	42.93	无沉淀	2H	40	93	4.5	32	15~20	14.3	100

注: 最佳添加量代表最佳添加量乳液 (或胶膜或油墨); GMA 0.5%代表当 GMA 在壳层单体里的质量分数为 0.5%时, 制备的乳液 (或胶膜或油墨), 下同。

从表 8 可以看出, 交联单体 GMA 的引入对油墨性能有提升作用, 这得益于 GMA 中环氧基与羧基发生的交联反应, 有效增强了核层与壳层间的结合力, 并使聚合物由链状缠绕转变为致密的网状结构, 从而提高了油墨的附着力及耐水性能。但过度的交联反应仍会造成一定的凝胶和分子间刚性过强, 使油墨性能下降, 不利于实际应用。综合考虑, 当 GMA 在壳层单体中的质量分数为 1.5% 时, 制备的油墨附着力为 99%, 耐水性达 50 次, 抗粘连性为 100%, 油墨黏度 15.5 Pa·s, 油墨综合性能最佳, 说明自交联核壳丙烯酸乳液适合作为环保型水性颜料油墨的连接料使用。

3 结论

采用两步乳液聚合法成功制备了具有核壳结构的核壳丙烯酸乳液, 通过在壳层添加交联单体 GMA 进一步制备了自交联核壳丙烯酸乳液, 将核壳丙烯酸乳液和自交联核壳丙烯酸乳液作为水性油墨连接料分别制备了水性油墨。通过对乳液、胶膜和油墨的结构表征和性能测试, 结论如下:

(1) 交互正交实验表明, 核壳 AA 比对油墨附着力影响非常显著; 核壳软硬比对油墨耐水性影响显著。核壳丙烯酸乳液最佳配方为核壳质量比 2.00 : 3.00、核壳软硬比 3.00 : 0.75、核壳 AA 比 0.50 : 2.50、内交联单体 EGDMA 用量 0.75 g。

(2) 当 GMA 在壳层单体中的质量分数为 1.5% 时, 制备的自交联核壳丙烯酸乳液 (GMA 1.5) 平均粒径为 112.2 nm, PDI 为 0.108, 乳液分散稳定性最佳; 制备胶膜最大热分解速率在 409 °C, 核层与壳层的 T_g 分别为 28.5 和 51.7 °C, 吸水率为 34.55%。

(3) 由 GMA 1.5 所制备的油墨附着力为 99%, 耐水性达 50 次, 抗粘连性为 100%, 油墨黏度 15.5 Pa·s, 综合性能最佳。

本文将会给核壳丙烯酸乳液设计提供一定的参考, 有利于水性丙烯酸酯油墨连接料的进一步研发, 有望在柔性版和凹版印刷的实际生产中广泛应用。

参考文献:

- [1] GAO G F (高国凤), CHAO J L (晁季蕾), CHU F Q (褚夫强), *et al.* Research progress of environment-friendly ink[J]. Green Packaging (绿色包装), 2020(6): 64-66.
- [2] SHARMA B, SAURAJ S, KUMAR B, *et al.* Synthesis of waterborne acrylic copolymer resin as a binding agent for the development of water-based inks in the printing application[J]. Polymer Engineering and Science, 2021, 61(5): 1569-1580.
- [3] SHI J S (时劲松), ZHOU G Q (周国强). Research status and development trend of water base ink[J]. Textile Dyeing and Finishing Journal (染整技术), 2019, 41(9): 6-10.
- [4] YAN J F (闫继芳), WANG Q (王琪), HUANG B Q (黄蓓青), *et al.* Synthesis and application of self-crosslinkable polyacrylate emulsion for water-based ink[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(4): 764-770.
- [5] GAO G (高干). Synthesis, characterization and application of multiple-crosslinkable polyacrylate emulsion[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2020.
- [6] JIANG C (蒋晨), LIANG L (梁亮), LI D (李丹), *et al.* Study on water-based ink binder in food packaging printing[J]. Food & Machinery (食品与机械), 2010, 26(3): 105-107.
- [7] YAN J F (闫继芳), PENG C C (彭辰晨), WANG Q (王琪), *et al.* Synthesis of polyacrylate emulsion for water-based ink and its adhesion behavior on BOPP film[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2018, 46(8): 127-132.
- [8] WANG J F (王建芬). Effects of different ratios of MMA/St on acrylic properties of water-based ink[J]. Shanxi Chemical Industry (山西化工), 2022, 42(4): 4-5, 18.
- [9] XIAO J L (肖静丽). The study of room temperature self-crosslinkable polyacrylate emulsion with multiple crosslinking system[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2018.
- [10] CHENG H H (成航航). Preparation and properties of core-shell acrylic resin emulsion[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2021.
- [11] ZHANG H (张红). Study on preparation and modification of core-shell polyacrylate emulsion for wood paint[D]. Harbin: Northeast Forestry University (东北林业大学), 2019.
- [12] WEI S Y (韦双颖), ZHANG H (张红), GUI C S (桂成胜), *et al.* Preparation and properties of polyacrylate core-shell emulsion by pre-emulsification semi-continuous method[J]. Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 2018, 34(5): 35-40.
- [13] ZHANG W Q (张炜祺). Preparation and research of waterborne acrylate pressure-sensitive adhesive on label[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2017.
- [14] SHEN Y D (沈一丁), JIA G Y (贾贵玉), FEI G Q (费贵强), *et al.* Effect of methyl methacrylate (MMA)/2-ethylhexyl acrylate (EHA) on properties of waterborne acrylic/alkyd resin[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学学报), 2016, 34(3): 65-70.
- [15] LOU L L (娄丽丽). Preparation and modification of styrene acrylic resin on water-based ink[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2015.
- [16] XU Y M (徐彦明). Preparation of soap-free acrylate emulsion and its application in ink[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology (天津科技大学), 2021.
- [17] 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 toner paper[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(1): 192-199, 211.
- [18] YUAN L Q (苑立奇). Preparation and properties of acrylate emulsion for water-based ink binders[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University (郑州大学), 2022.
- [19] CHENG H H (成航航), SHEN Y D (沈一丁), MA G Y (马国艳). Synthesis and anti-rust properties of phosphate esterified styrene-acrylic copolymer emulsion[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(1): 180-188.
- [20] LIU B H (刘宝华), SHEN Y D (沈一丁). Structure and properties of polyacrylate resin-poly(glycidyl methacrylate) self-crosslinking copolymer[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2010, 27(6): 604-609.
- [21] YANG T L (杨统林), QIU Z M (邱祖民), XIAO J J (肖建军), *et al.* Preparation and properties of core-shell acrylate emulsion modified by silane[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2018, 38(11): 87-91.
- [22] ZHENG X C (郑显才), MAO H P (毛宏萍), CHEN J (陈杰), *et al.* Preparation of polyacrylate/SiO₂ composites for water-based ink[J]. Engineering Plastics Application (工程塑料应用), 2018, 46(11): 16-19.