

超疏水瓦楞纸板的实验研究

胡力萌¹,孙耀宇²,孙俊军¹,王长智²,张君红^{1,2},邱涛²

(1. 浙江大胜达包装有限公司,杭州,311202;2. 浙江科技学院 生物与化学工程学院,杭州,310023)

摘要: 通过实验研究制备了一种超疏水瓦楞纸板。采用醋酸乙烯-乙烯共聚乳液与丙烯酸树脂混合物为主要成膜物质,使用低毒型环保溶剂乙酸乙酯,同时充填气相二氧化硅制得超疏水助剂。使用制备的超疏水助剂对瓦楞纸板进行涂覆得到超疏水瓦楞纸板。结果表明,疏水型丙烯酸树脂能略微提高纸板疏水性能,气相二氧化硅能使瓦楞纸板获得超疏水效果。得到的优化超疏水助剂配方为:VAE乳液707、乙酸乙酯、VAE乳液固化剂(TK-605)、丙烯酸树脂6049、气相二氧化硅五种材料的质量比为1:1:0.05:0.2:0.06。实验获得的瓦楞纸板的最高接触角可达168.9°。

关键词: 超疏水;瓦楞纸板;VAE-丙烯酸树脂体系;二氧化硅;接触角

中图分类号: TB484.1

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2015)06-0496-04

Experimental study on superhydrophobic corrugated paperboard

HU Limeng¹, SUN Yaoyu², SUN Junjun¹, WANG Changzhi², ZHANG Junhong^{1,2}, QIU Tao²

(1. Zhejiang Dashengda Packaging Company, Ltd., Hangzhou 311202, China; 2. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: A superhydrophobic corrugated paperboard was prepared by experimental research. The solvent based superhydrophobic reagent was prepared by using VAE emulsion and acrylic resin as film-forming substance, and fumed silica as filler. Then the superhydrophobic corrugated paperboard was prepared by coating the superhydrophobic reagent. The results showed that acrylic resin can slightly improve the performance of the board and fumed silica can make the corrugated board obtain the super hydrophobic effect. The optimum formula determined is the weight rate among VAE emulsion, ethyl acetate, curing agent, acrylic resin and fumed silica is 1:1:0.05:0.2:0.06. The maximum water contact angle of the superhydrophobic corrugated paperboard is up to 168.9°.

Key words: superhydrophobic; corrugated paperboard; VAE-acrylic resin; fumed silica; water contact angle

收稿日期: 2015-06-01

基金项目: 高等学校国内访问学者专业发展项目(FX2014062);浙江省高校实验室工作研究项目(YB201538)

作者简介: 胡力萌(1959—),男,浙江省绍兴人,高级工程师,主要从事包装材料和包装设计研究。

在中国纸包装产品中,瓦楞纸箱是其中最重要的产品,其产量可达纸包装产品的80%,产值可达到包装工业总产值的30%,瓦楞纸板已成为现代包装中应用最为广泛的纸制包装材料^[1]。瓦楞纸板是一个多层的黏合体,它由至少一层波浪形芯纸夹层(瓦楞芯纸/原纸)及一层纸板(箱板纸)构成。它有很高的机械强度,能承受运输过程中产品的冲击和振动,是重要的缓冲包装材料。

纸张的主要化学成分是纤维素和半纤维素,属于大分子多糖,其分子结构亲水性强,比较容易从周围的环境中吸收水分,从而导致纸板的强度下降。已有许多研究表明,纸制包装产品在吸水受潮后,其强度会降到原来的10%~20%^[2]。因此,纸制包装产品在运输、储存过程中,防水性能非常重要。瓦楞纸板由于吸收水分,不仅将导致强度降低,甚至会导致纸箱破损,包装失效。改善瓦楞纸箱防水性能的常见手段包括施胶、光油涂布等,但通过施胶获得的防水性能有限,通过光油涂布也只能部分提高防水性能,因此,这些手段很难满足日益提高的防水要求。

材料表面的自由能决定了这种材料是亲水还是疏水,自由能越低,疏水性越强;表面微观的粗糙度则决定了亲疏水的强度,表面越粗糙,疏水性越强^[3-4]。按照热力学的规律,表面能高的物质无法在表面能低的物质表面铺展开。水是表面能比较高的物质,因此,表面能比水低的物质,如一些含硅、氟的物质就会表现出疏水性,水在这样的表面会尽量让自己缩成一个球形^[5-7]。自然界中存在大量的超疏水效应,如荷叶等出淤泥而不沾水就是这种超疏水效应。

超疏水表面能保持良好的防水效果,具有非常广泛的应用前景^[8]。VAE乳液是醋酸乙烯-乙烯共聚乳液的简称,是以醋酸乙烯和乙烯单体为基本原料,与其他辅料通过乳液聚合方法共聚而成的高分子乳液。它具有极好的成膜性,最低成膜温度一般低于5℃,成膜后具有一定的疏水效果^[9]。此外,丙烯酸树脂也具有良好的成膜性,成膜时没有交联反应发生,属于非反应型涂料,其疏水改性后的膜具有较好的疏水效果。已有研究表明,气相二氧化硅具有超疏水特性。

本研究采用VAE乳液与丙烯酸树脂混合物为主要成膜物质,使用低毒型环保溶剂乙酸乙酯,同时充填气相二氧化硅制得的超疏水助剂。使用制备的超疏水助剂对瓦楞纸板进行涂覆后得到超疏水瓦楞纸板。

1 实验方法

1.1 实验原料

VAE乳液(707),北京东方石化有机化工厂;丙烯酸树脂(6049),上海汇天化工有限公司;VAE乳液固化剂(TK-605),东莞泰康聚合物科技有限公司;气相二氧化硅TS720,美国卡博特;乙酸乙酯,天津科密欧,AR。

1.2 超疏水助剂的制备

量取一定量的乙酸乙酯加入烧杯中,按照不同的质量配比加入适量的醋酸乙烯-乙烯共聚乳液(VAE乳液)和丙烯酸树脂,搅拌5~10 min。待搅拌均匀后,将气相二氧化硅加入烧瓶中,继续搅拌5~10 min。最后,将固化剂加入上述助剂中并进行高速剪切分散,待用。

1.3 超疏水瓦楞纸板的制备及疏水性能分析

超疏水瓦楞纸板的疏水性能测试按照GB/T 26490—2011进行^[10]。

1)制备超疏水瓦楞纸板。将上一步制备的超疏水助剂,采用线棒涂覆制备得到超疏水瓦楞纸板。涂覆后将纸板放入80℃鼓风烘箱内干燥。待超疏水瓦楞纸板烘干后,观察纸板表面情况。

2)水接触角测试。接触角测试采用德国KRUSS光学接触角测量仪DSA100动态接触角测试仪。在对瓦楞纸板的水接触角测试中,每个试样均取6个点进行测试,将测量结果所得的最大值与最小值去掉,然后将剩余的4个数值再取平均值。

2 结果及分析

2.1 溶剂比例的影响

由于纯VAE乳液比较黏稠,黏度为500~1 000 mPa·s(25℃)。所以,本研究中采用乙酸乙酯作为

溶剂来稀释,调节不同比例的 VAE 乳液与乙酸乙酯溶液,得出一个适合用线棒涂布的比例。再用动态接触角测定仪测试不同配比对纸板疏水的影响(表 1)。

由表 1 可知,VAE 乳液对纸板只有防水的效果,远远没有达到疏水的标准(固体表面接触角 $>90^\circ$)。纯 VAE 乳液用线棒涂布时,由于过于黏稠,线棒上沾满了 VAE 乳液,而且涂布在纸板上极不均匀。当乙酸乙酯与 VAE 乳液质量比为 1 时,涂布均匀,线棒上沾有少量 VAE 乳液。当乙酸乙酯的添加量过多时,涂布均匀,线棒上沾上的 VAE 乳液也较少,但是防水效果变差。因此,乙酸乙酯与 VAE 乳液的质量比为 1 时比较合适。

2.2 固化剂用量的影响

加入固化剂可大大缩短成膜时间。同时,固化剂的活性反应基团能与 VAE 乳液反应固化后形成三维网状结构,改善表面疏水性能。

在乙酸乙酯与 VAE 乳液的质量比为 1 的情况下,通过加入不同质量比的固化剂来考察固化剂用量对纸板表面疏水性能的影响,结果见表 2。

由表 2 可见,当固化剂用量为 0.05 时,纸板水接触角数值最大,可达 82.3° 。此外,随着固化剂 VAE 用量质量比的提高,纸板水接触角呈现先增后减的变化趋势。这可能是由于固化剂加入量过少时,VAE 不能完全与固化剂反应,固化效果差,影响疏水效果;而固化剂加入量过多时,固化剂自身的活性基团也会对疏水性能有影响。但这种配方之下所获得的纸箱水接触角最大值仅为 82.3° 。说明仅靠 VAE 乳液体系很难达到纸板疏水的要求。

2.3 丙烯酸树脂用量的影响

由于仅靠 VAE 乳液体系所获得的纸箱接触角仅为 82.3° ,因此,在疏水助剂体系中添加疏水型丙烯酸树脂,制备 VAE 乳液-丙烯酸树脂的混合体系。疏水型丙烯酸树脂在乙酸乙酯溶剂中溶解良好,由其复配后的超疏水助剂在涂布纸板后,将形成 VAE-丙烯酸树脂的复合膜^[11]。

通过加入疏水型丙烯酸树脂,可进一步提高助剂的疏水性能。通过加入不同配比的丙烯酸树脂来考察其对纸板表面疏水性能的影响,结果见表 3。

由表 3 可见,当丙烯酸树脂与 VAE 乳液质量比为 0.30 时,纸板水接触角数值最大,可达 103.1° 。此外,随着丙烯酸树脂用量的提高,纸板水接触角也逐渐增大,当丙烯酸树脂与 VAE 乳液质量比达到 0.20 后,接触角变化不大,趋于平稳。

由于疏水型丙烯酸树脂的价格偏高,加入量增加可提高产品疏水效果,但是达到一定用量后,对整体的疏水效果提高有限,故本研究选取丙烯酸树脂与 VAE 乳液的质量比为 0.20。从后续的研究中还发现,疏水型丙烯酸树脂的添加有利于气相二氧化硅在 VAE 乳液中的分散,从而获得更加良好的使用性能。

表 1 乙酸乙酯与 VAE 乳液比例对纸板疏水的影响

乙酸乙酯与 VAE 乳液质量比	水接触角/ $(^\circ)$
0	50.3
1	55.7
2	53.2
3	49.6
4	46.1
5	39.8

表 2 固化剂用量对疏水性能的影响

Table 2 Effect of ratio of curing agent on hydrophobicity

固化剂与 VAE 乳液质量比	水接触角/ $(^\circ)$
0.01	63.2
0.02	70.3
0.03	79.6
0.04	81.2
0.05	82.3
0.06	75.4
0.07	70.3
0.08	71.8

注:乙酸乙酯与 VAE 乳液质量比为 1。

表 3 丙烯酸树脂用量对超疏水性能的影响

Table 3 Effect of acrylic resin on superhydrophobic

丙烯酸树脂与 VAE 乳液质量比	水接触角/ $(^\circ)$
0.05	83.4
0.10	90.6
0.15	98.7
0.20	102.3
0.25	101.8
0.30	103.1

2.4 气相二氧化硅用量的影响

实验结果表明,疏水型丙烯酸树脂对疏水效果提高有限,而氟硅材料具有较低的表面能,可以改善固体物体表面的超疏水性能。因此,在制得的 VAE 乳液-丙烯酸树脂混合体系中,加入不同用量的气相二氧化硅,以期进一步提高纸板的疏水性能,实验结果见图 1。

由图 1 可知,当气相二氧化硅与 VAE 乳液质量比为 3% 以上时,纸板水接触角数值急剧增大,并在 4% 时达到了超疏水效果(即水接触角大于 150°)。当气相二氧化硅与 VAE 乳液质量比为 6% 时,接触角达到最大值 168.9° ,如图 2 所示。

但是,当气相二氧化硅用量超过 6% 后,接触角在 168° 上下波动。实际上,瓦楞纸板只要达到超疏水的效果,接触角大小已经对疏水的效果影响不大了。而且考虑到气相二氧化硅成本的因素,气相二氧化硅在混合体系中的用量以 6% 为宜。

3 结 语

本研究采用 VAE 乳液与疏水型丙烯酸树脂混合物为主要成膜物质,使用低毒型环保溶剂乙酸乙酯,同时充填气相二氧化硅制成超疏水助剂。再使用该助剂对瓦楞纸板进行涂覆得到超疏水瓦楞纸板。结果表明,疏水型丙烯酸树脂能略微提高纸板疏水性能,而气相二氧化硅的加入能显著提高瓦楞纸板疏水效果。研究得到的优化超疏水助剂配方为:VAE 乳液 707、乙酸乙酯、VAE 乳液固化剂(TK-605)、丙烯酸树脂 6049、气相二氧化硅质量比为 $1:1:0.05:0.2:0.06$ 。

参考文献:

- [1] 高德,刘壮,董静,等. 瓦楞纸板包装材料的性能及其发展前景[J]. 包装工程,2005,26(1):1-4.
- [2] 周云令,阮红斌,张新昌. 环保型瓦楞纸箱用疏水防潮助剂的试验研究[J]. 包装工程,2013,34(3):96-99.
- [3] 张红杰,陈夫山,胡惠仁. 纸张增湿强树脂的机理性探讨[J]. 西南造纸,2003(1):30-32.
- [4] 夏新干,董最红,张新昌. 一种新型疏水防潮包装纸板及其性能的研究[J]. 包装工程,2010,31(23):13-16.
- [5] 田辉,杨泰生,陈玉清. 疏水理论研究进展[J]. 山东陶瓷,2008,31(3):8-13.
- [6] Extrand C W. A thermodynamic model for contact angle hysteresis[J]. Journal of Colloid & Interface Science,1998,207(1):11-19.
- [7] Extrand C W, Kumagai Y. An experimental study of contact angle hysteresis[J]. Journal of Colloid & Interface Science,1997,191(2):378-383.
- [8] 张龙. 超疏水表面的制备、结构与性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2013.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 26490—2011 纳米材料超双疏性能检测方法[S]. 北京:中国标准出版社,2011.
- [10] 陈显非. 疏水性丙烯酸树脂的制备与性能[D]. 大连:大连工业大学,2011.

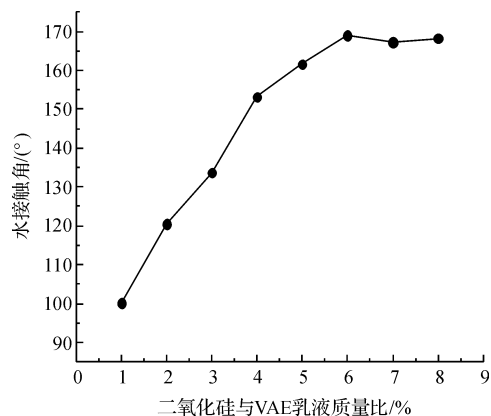


图 1 气相二氧化硅用量对纸板水接触角影响

Fig. 1 Effect of fumed silica on water contact angle of superhydrophobic corrugated paperboard

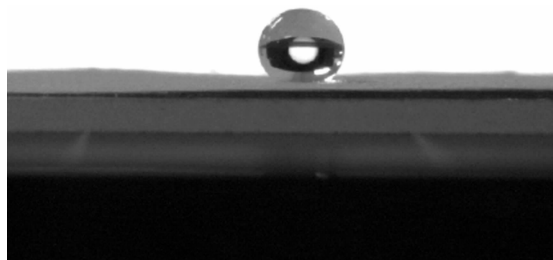


图 2 超疏水瓦楞纸板的最大水接触角(168.9°)

Fig. 2 Maximum of water contact angle of superhydrophobic corrugated paperboard (168.9°)