复合纳米涂层配方的研究

刘 欣，邓开发，杜晓萌
（上海理工大学，上海 200093）

摘要：为了制备超疏水性纳米有机涂层，以机械共混的方法，将一种新型纳米 SiO_2 颗粒加入到了一种溶剂型光油中。为了进一步提高涂层的疏水性以及解决纳米粒子带来的问题，在体系中加入了异丙醇、三乙酸甘油酯以及硅油。结果表明：通过调整各组分的比例，水滴在涂层表面的接触角能够达到 160°，实现了超疏水。

关键词：上光油；纳米 SiO_2；接触角；白度
中图分类号：TS802.3 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-3563(2012)23-0124-05

Study on Formulations of Composite Nano Coating

LIU Xin, *DENG Kai-fa*, *DU Xiao-meng*
(University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A super-hydrophobic organic nano coating was prepared by adding a new type of nano-SiO_2 particles to a solvent-based varnish with mechanical blending methods. Isopropyl alcohol, glycerol triacetate and silicone oil were added into the system to improve hydrophobic property. The result showed that the water droplet contact angle on the coating surface reaches 165° by adjusting the ratio of each component, which leads to its super-hydrophobic property.

Key words: varnish; nano-silica; contact angle; whiteness

上光油是用于印刷品上的一种装饰和保护性功能涂料[1]。水性光油研制是国内外研究的热点，也符合绿色环保的理念，但现今市场上起主导地位的仍然是溶剂型光油。纳米材料从 20 世纪 70 年代提出并得到迅速发展。近年来，为了解决传统涂料的一些弊病，如易划伤、易磨损、失光、气泡等等[2]，一些涂料工作者利用纳米材料的奇特效应，使涂料产品达到一个质的飞跃，纳米材料改性涂料应运而生。虽然近年来复合改性涂料的研究在逐渐增多[3]，但是运用纳米材料改性光油很少见，由于其机械性能以及光学性能达不到所要求的标准，很少运用于包装行业中。

研究表明，纳米材料可以提高光油涂层的自清洁能力，形成具有“荷叶效应”的超疏水性能[4-6]。作者以光油与纳米 SiO_2 颗粒为原料，以机械共混以及超声波分散的方法将纳米粒子分散在光油体系中。并在研究的过程，对于出现涂膜发白、易划伤的问题进行了处理，最后制备出高达 165°静态接触角的超疏水性能的复合材料，运用白度仪以及油墨脱色试验机对其进行测试，结果显示，具有超疏水的纳米复合涂层有着良好的光学性能以及力学性能。

1 实验

1.1 原料

上光油 GOP190，上海 DIC 油墨有限公司；异丙醇（IPA），上海三爱思试剂有限公司；三乙酸甘油酯（甘油酯），上海三爱思试剂有限公司；硅油（DC245），道康宁（上海）有限公司；SiO_2 纳米颗粒（R812S），赢创德固赛（中国）投资有限公司上海分公司。

1.2 设备

DSA100 型接触角测试仪，德国 KRUSS 公司；AG-19 油墨脱色试验机，东莞市爱固检测仪器有限公司；ZB-B 白度仪，杭州纸邦自动化技术有限公司；SK1200H-J 超声波清洗器，上海科导超声仪器有限公司；AL104 电子天平，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司。

1.3 涂膜的制备

室温下，将一定量的上光油 GOP190 溶于异丙醇

收稿日期：2012-09-06
作者简介：刘欣（1987-），男，江苏高邮人，上海理工大学硕士生，主攻纳米改性光油。

和三乙酸甘油酯中,再加入硅油,最后利用机械共混以及超声波将 SiO_2 纳米粒子分散于该体系中,得到的光油均匀地涂覆于样品上,然后在室温下干燥,得到所需涂层。

1.4　涂层性能测试与表征

利用接触角测定仪进行水滴在不同涂层表面的接触角测试;利用油墨脱色试验机对不同光油涂层耐磨性进行测试;利用白度仪对不同涂层进行白度测试。

2　结果与分析

2.1　纳米 SiO_2 对涂膜的影响

纳米二氧化硅 R812S 是一种经六甲基二硅氮烷(HMDS)后处理的高比表面积疏水性气相法二氧化硅,其粒径达到 7 nm,经过机械搅拌和超声波的作用可以有效均匀地分散在光油中,由于纳米粒子具有粒径小比表面能大的特性[7],会导致纳米粒子会吸附光油中的树脂、溶剂甚至其他物质,首先会提高整个上光油的粘度,可能会导致粘度过大而引起无法满足上光设备对光油粘度的要求,最后导致无法上光;其次纳米粒子的加入会降低成膜后涂层的透明度,导致涂膜的外观性能下降。最后纳米粒子的直接加入对成膜后的涂层的耐磨性产生不良影响。

2.1.1　纳米粒子对涂膜接触角的影响

为了得出在不考虑其他因素的情况下,纳米粒子对上光油干燥后涂膜各方面性能的影响,在 GOP190 光油里面,加入 3%,5%,和 8%(质量分数,后同)的 R812S 粒子,上光后测量其接触角。其中纳米粒子对涂膜接触角的影响见图 1。

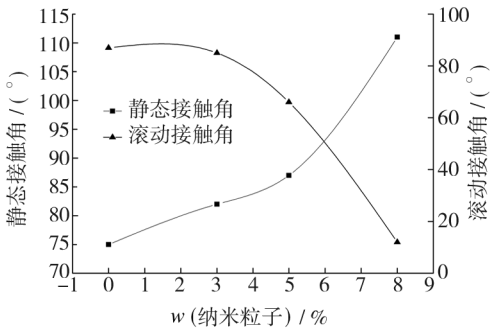

图 1　纳米 SiO_2 对涂层表面接触角的影响

Fig. 1 Effect of nano silica on coating surface contact angle

从图 1 中可以看出,随着疏水性纳米 SiO_2 的增加,涂层的静态接触角越来越大,最大没有超过 115°。这说明纳米粒子的直接加入使得涂膜的接触角有所增加,是因为纳米颗粒在涂层表面形成球层团聚而导致的粗糙度有所增加,但没有产生更大的接触角,此时的涂层表面还没有达到形成超疏水的微纳复合结构[8],没有形成结构上突变。而滚动角不断下降是因为随着涂层疏水程度的增加,水滴与涂层的黏附力变得越来越小了。

2.1.2　纳米粒子对涂膜透明度的影响

将纳米粒子直接加入到上光油后,干燥所得到涂膜的照片见图 2,白度测量结果见图 3。

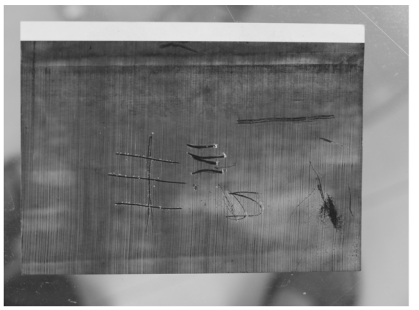

图 2　加入粒子的涂层照片

Fig. 2 Image of coating surface with SiO_2 particle

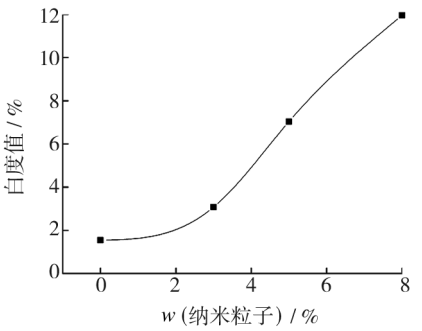

图 3　纳米 SiO_2 对涂层白度的影响

Fig. 3 Effect of nano silica on coating´s whiteness

从图 2 和 3 可以看出,直接加纳米粒子,会导致最后的涂膜发白,且随着纳米粒子的增加,发白会越来越严重。样品之所以发白主要原因是溶剂的沸点低、挥发太快导致涂膜表面温度急剧下降,引起湿气凝结而产生涂膜发白[9]。

2.1.3　纳米粒子对涂膜耐磨性的影响

含各种比例纳米粒子涂膜的耐磨性见表 1(被摩擦的次数为 10 次)。

从表 1 和图 2 中可以看出直接加入纳米粒子而形成的涂膜耐磨性差[10-11],并且加入的粒子越多,其

表 1 纳米粒子对涂膜耐磨性的影响

Tab. 1 Influence of nano particle on wear resistance of coating

光油	耐磨性/%
GOP190	98.23
GOP190+3% R812S	96.84
GOP190+5% R812S	82.90
GOP190+8% R812S	77.14

耐磨性越差。易被划破或耐磨性差是因为此时的粒子出现团聚且浮在涂层的表面,从而引起的强度低。因此,不能直接将纳米粒子直接加入到上光油中。

2.2 异丙醇对涂膜的影响

针对上面的问题,设计新的配方加入异丙醇,调解粘度和固化时间。因为异丙醇的加入,会直接带来的效果是粘度增加过快会大大改善。

2.2.1 异丙醇对涂膜接触角的影响

首先在 GOP190 光油里面,选择加入 5% 的 R812S 粒子(8% 时体系黏度太大),加入异丙醇(是 GOP190 质量的 0.5,1,1.5,2 倍)并上光,干燥后测其接触角。

从图 4 可以得知,随着异丙醇与光油比值的增加,接触角也随着增大。并且加入溶剂异丙醇之后静态接触角比不加异丙醇有着明显的提升,而滚动角明显下降。其原因可能是表面产生了微纳结构,其表面粗糙能截留空气,液滴并不能填满表面的凹槽,所以产生了超高的接触角,随之而来的滚动角急剧下降。

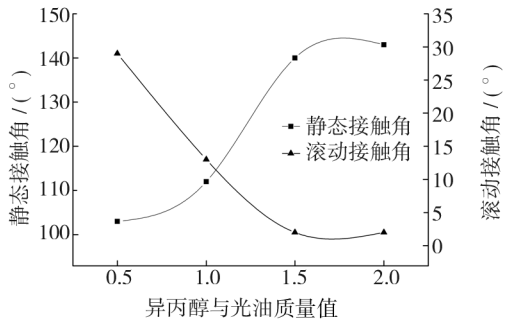

图 4 异丙醇对涂层接触角的影响

Fig. 4 Effect of isopropyl alcohol on coating surface angle

2.2.2 异丙醇对涂膜透明度的影响

从图 5 可以看出加入异丙醇对涂膜的发白没有起到太大的影响,涂膜仍然发白。因为异丙醇的挥发性也还高,导致了湿气在涂膜上的凝结。

2.2.3 异丙醇对涂膜耐磨性的影响

含加入异丙醇之后涂膜的耐磨性见表 2(被摩擦的次数为 10 次)。

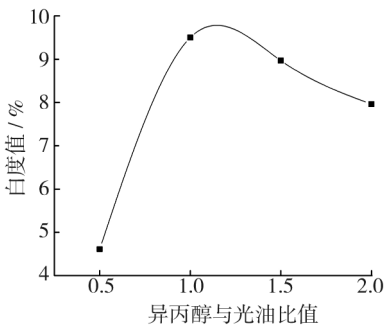

图 5 异丙醇对涂层白度的影响

Fig. 5 Effect of isopropyl alcohol on coating´s whiteness

表 2 异丙醇对涂膜耐磨性的影响

Tab. 2 Influence of isopropyl alcohol on wear resistance of coating

光油	耐磨性/%
m(IPA) : m(GOP) = 2 : 1	80.73
m(IPA) : m(GOP) = 3 : 2	82.65
m(IPA) : m(GOP) = 1 : 1	77.53
m(IPA) : m(GOP) = 1 : 2	85.87

可以从表 2 看出干燥完成的涂膜仍然不耐磨,说明纳米粒子在光油中仍然是分散不均匀,分析是结合力不强导致的。综合异丙醇对涂层各个方面的影响,m(IPA) : m(GOP) = 3 : 2 这个配方综合性能较好,可以作为研究的下一个起点。

2.3 三乙酸甘油酯对涂膜的影响

针对上面涂膜依旧发白的问题,在之前的配方加入甘油酯,用来调解粘度和固化时间。

2.3.1 甘油酯对涂膜接触角的影响

首先在 GOP190 光油里面,加入 5% 的 R812S 粒子,加入异丙醇(是 GOP190 质量的 1.5 倍),再加入占总质量 5%,10%,20%,30% 的甘油酯,并上光,干燥后测其接触角。

从图 6 中看出随着甘油酯用量的增加,静态接触角下降而滚动角小幅上升,说明甘油酯不宜加得过多,这仍然是受表面微观粗糙结构的影响。

2.3.2 甘油酯对涂膜透明度的影响

从图 7 中看出只加 5% 的三乙酸甘油酯时,涂层的白度就达到了 2.35,此时涂层已经变得透明,主要就是因为三乙酸甘油酯的高沸点性。

2.3.3 甘油酯对涂膜耐磨性的影响

加入甘油酯之后涂膜的耐磨性见表 3(被摩擦的

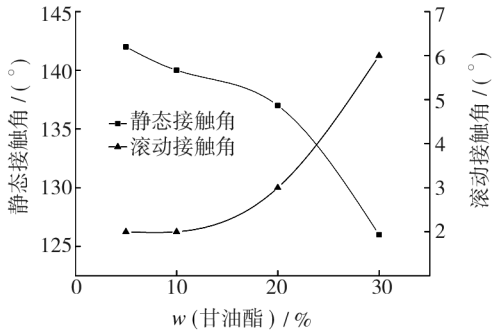

图 6　甘油酯对涂层接触角的影响

Fig. 6 Effect of glyceride on coating contact angle

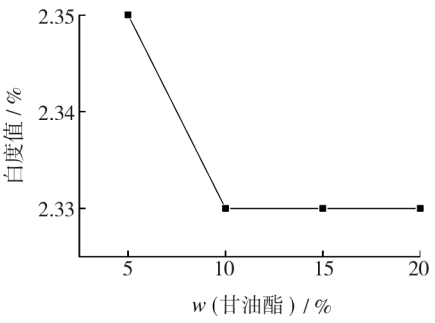

图 7　甘油酯对涂层白度的影响

Fig. 7 Effect of glyceride on coating's whiteness

次数为 10 次）。

表 3　甘油酯对涂膜耐磨性的影响

Tab. 3 Influence of glyceride on wear resistance of coating

光油	耐磨性/%
5% 甘油酯	93.60
10% 甘油酯	92.43
20% 甘油酯	91.21
30% 甘油酯	89.51

由表 3 可知，甘油酯的加入会导致耐磨性变差，可能是因为甘油酯的高沸点导致其残留在涂层中的可能性大大增加，所以在保证其他性能较好的情况下，尽量少用三乙酸甘油酯。

综合甘油酯对涂层各个方面的影响，5% 的甘油酯这个配方综合性能是最好的，可以作为研究的下一个起点。

2.4　硅油对涂膜耐磨性的影响

针对上面涂膜不耐磨的问题，在之前的配方中加入硅油，主要是用来增加涂膜的耐磨性（经测试这是硅油对接触角和白度影响不大）。加入硅油之后涂膜的耐磨性见表 4（被摩擦的次数为超过 200 次）。

表 4　不同涂层的耐磨性

Tab. 4 Wear resistance of different coating

光油	耐磨性/%
m(PDMS)：m(SiO_2)= 1：5	93.73
m(PDMS)：m(SiO_2)= 1：2	95.65
m(PDMS)：m(SiO_2)= 1：1	98.53
m(PDMS)：m(SiO_2)= 2：1	97.87

从表 4 可知，m(PDMS)：m(SiO_2)= 1：1 时耐磨性达到了最佳。因为硅油的加入，使得纳米粒子和光油很好地结合在一起，形成的 PDMS-Varnish-Silica 三元复合薄膜的耐磨性很好。但是继续增加低表面能的硅油，可能会导致过剩的硅油被光油体系中的溶剂分子吸附在其表面，溶剂残留在涂层中而引起耐磨性的下降。

2.5　综合测试

为了使该实验成果能够应用于市场，综合以上情况，本着节省原料的前提，最后选择了一种配方比例进行上光，干燥后对其进行各方面的测试，其中 m(PDMS)：m(SiO_2)：m(GOP)：m(IPA)：m(三乙酸甘油酯)= 1：1：4：5：6，发现该涂层具有最佳的超疏水性，以及极佳的耐磨性和透明度。

疏水性：从图 8 可知该涂层已经达到了超疏水，

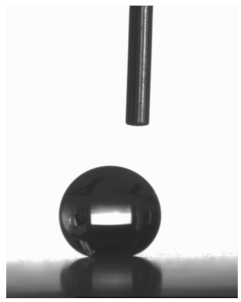

图 8　涂层的接触角

Fig. 8 Contact angle of the coating

并且测得该涂层的静态接触角为 165.71°，滚动角为 1°，具有荷叶效应。并且其 COBB 值即吸水值为 4.26 g/m^2，表明疏水性已经很强。透明性：其白度值达到 2.27，透明度已经到达极佳。耐磨性：耐磨性达到了 98%，表明具有较好的耐磨。

最后从扫描电镜（SEM）照片（见图 9）可以看出，纳米粒子在体系中分散的比较均匀，且表面形成了粗糙的微观结构。

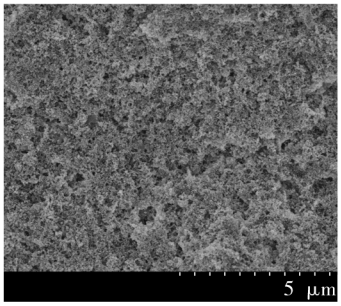

图 9 涂层的 SEM 照片

Fig. 9 SEM photos of the coating

3 结论

纳米粒子不能直接加入到光油中，既无法得到纳米粒子所带来的特殊功能，也会丧失光油本身的作用。异丙醇和甘油酯能很好地调节光油的粘度以及涂层的疏水性能，甘油酯还能解决涂膜发白的问题，而硅油能够提高光油的耐磨性。

参考文献：

[1] 赵德平. 影响水性光油耐划伤性的因素[J]. 包装工程，2010，31(17)：132-134.
ZHAO De-ping. Influencing Factors on the Scratch Resistance of Water soluble Varnish[J]. Packaging Engineering，2010，31(17)：132-134.

[2] 刘国杰. 纳米材料改性涂料[M]. 北京：化学工业出版社，2008.
LIU Guo-jie. Nano-Materials in Coating Modified[M]. Beijing：Chemical Industry Press，2008.

[3] 胥利先. 纳米改性涂料的研究进展[J]. 化工进展，2005，24(4)：341-349.
XU Li-xian. Research Progress of Nano-modification Coating [J]. Chemistry Industry and Engineering Progress，2005，24(4)：341-349.

[4] 王景明. 荷叶表面纳米结构与润湿性的关系[J]. 高等学校化学学报，2010，31(8)：1596-1599.
WANG Jing-ming. The Relationships Between Lotus Leaf´s Nano-structures and Wettability [J]. Chemial Journal of Chinese Universities，2010，31(8)：1596-1599.

[5] 宋震宇. 改性 SiO_2 在防污自洁表面处理中的应用[J]. 涂料工业，2009，39(3)：35-37.
SONG Zhen-yu. Modified and Its Application in Anti-dirty and Self-cleaning Surface Treatment[J]. Paint & Coatings Industry，2009，39(3)：35-37.

[6] 曲爱兰. 超疏水涂膜的研究进展[J]. 化学进展，2006，18(11)：1434-1439.
QU Ai-lan. Studies on Super-hydrophobic Films[J]. Progress In Chemistry，2006，18(11)：1434-1439.

[7] 王倩. 纳米 SiO_2 疏水改性研究及应用进展[J]. 材料导报，2007，21(7)：93-96.
WANG Qian. Research and Applications of Hydrophobic Nano Silica[J]. Materials Review，2007，21(7)：93-96.

[8] 黄硕. 疏水性自清洁涂料的制备与性能研究[J]. 表面技术，2012，41(1)：106-108.
HUANG Shuo. Fabrication and Properties of a Self-cleaning Hydrophobic Coating [J]. Surface Technology，2012，41(1)：106-108.

[9] 秦总根. 聚氨酯涂料的常见病态及其预防方法[J]. 涂料工业，2003，33(6)：46-48.
QIN Zong-gen. Common Disease and Its Prevention Method of Polyurethane Coating [J]. Paint&Coatings Industry，2003，33(6)：46-48.

[10] 丛巍巍. 纳米填料对环氧涂料防腐耐磨性能影响的研究[J]. 表面技术，2008，37(1)：71-74.
CONG Wei-wei. Review of Reseach on the Effect of Nano-fillers on the Corrosion Resistance and Wear Resistance of Epoxy Coating[J]. Surface Technology，2008，37(1)：71-74.

[11] 耿皓. 纳米颗粒对包装材料硬质聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响[J]. 包装工程，2006，27(4)：50-52.
GENG Hao. Influences of Manometer Granule on Mechanical Properties of Packaging Materials Rigid Polyurethane Foam[J]. Packaging Engineering，2006，27(4)：50-52.