

# 高油墨适配性核壳型丙烯酸酯底涂乳液的制备及性能

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.5010

赵鑫锋<sup>1,2</sup> 倪新颖<sup>1,2</sup>  
倪华钢<sup>1,2</sup> 戴志锋<sup>1,2</sup>  
叶鹏<sup>1</sup> 汤志柯<sup>3</sup>

1. 浙江理工大学  
化学化工学院  
浙江 杭州 310018
2. 浙江理工大学龙港研究院有限公司  
浙江 温州 325000
3. 浙江辉柯纸塑制品有限公司  
浙江 温州 325000

**摘要:** 针对 BOPET 薄膜印刷底涂用丙烯酸酯乳液存在涂层附着力不足、水性/溶剂型油墨印刷适配性差等问题,以丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为基础单体,协同引入丙烯酸异冰片酯(IBOA)、丙烯酸四氢呋喃酯(THFA)、脲基丙烯酸酯(WAM-3)等功能单体及三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)及双丙酮丙烯酰胺(DAAM)可交联单体,通过半连续种子乳液聚合,构建了核壳两相差异化交联密度及表面活性的丙烯酸酯乳液。研究了壳层玻璃化转变温度( $T_g$ )及核壳质量比、壳层中功能单体含量对 BOPET 薄膜上涂层附着力的影响,以及功能单体和交联单体在核壳层分布对水性及溶剂型油墨在涂层上附着适配性。优化体系参数后,当核层  $T_g$  为  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 、壳层  $T_g$  为  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、核壳质量比为 3:7 时,涂层与基材呈现最佳界面结合性能,附着性能为 0 级。壳层中 IBOA 质量分数为 9.8%、THFA 为 0.6%、WAM-3 为 0.8%、TMPTMA 为 2.4%、核壳层中后交联单体 DAAM 分别为 2% 和 5% 时,制备的核壳结构型丙烯酸酯乳液对 BOPET 薄膜底涂后,对水性油墨及溶剂型油墨均呈现最佳印刷附着的 0 级效果。

**关键词:** BOPET; 印刷; 底涂; 核壳结构; 附着性能; 适配性

**中图分类号:** TB324; TQ433.4<sup>+</sup>36

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2025)05-0082-09

**引文格式:** 赵鑫锋,倪新颖,倪华钢,等.高油墨适配性核壳型丙烯酸酯底涂乳液的制备及性能[J].包装学报,2025,17(5):82-90.

## 1 研究背景

双向拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯(BOPET)薄膜作为重要的软包装基材,凭借其卓越的光学性能、优异的力学强度以及突出的耐温性和化学稳定性,在食品包装、电子器件封装等领域占据重要的市场份额。然而,BOPET薄膜因高分子链结构规整、刚性且表面极性低,存在界面惰性<sup>[1]</sup>,导致印刷适性差和油墨附着力弱<sup>[2-3]</sup>。目前,主要通过电晕或等离子

体处理对 BOPET 进行改性。B. Sharma 等<sup>[4]</sup>通过优化电晕工艺使 PET 表面能达  $58\text{ mN/m}$ ,油墨附着力等级提升至 4B; R. R. Deshmukh 等<sup>[5]</sup>利用等离子体技术使 PET 表面粗糙度增加,油墨剥离强度提高到  $2.8\text{ N/cm}$ 。但这些方法存在时效衰减问题,影响后期印刷效果<sup>[6-7]</sup>。

聚合物涂层改性是改善 BOPET 薄膜印刷性能的有效方法<sup>[8]</sup>,能避免电晕或等离子体处理的时效衰减问题。例如,赵根<sup>[9]</sup>合成了一种新的丙烯酸酯乳液

**收稿日期:** 2025-05-22

**作者简介:** 赵鑫锋,男,硕士生,主要研究方向为丙烯酸酯乳液的制备及其在薄膜底涂印刷的应用,

E-mail: 13758120763@163.com

**通信作者:** 倪华钢,男,副教授,主要从事功能高分子材料的制备及性能研究, E-mail: nhuag@163.com



底涂, 通过引入甲基丙烯酸四氢呋喃酯和双丙酮丙烯酸酯增强氢键和交联作用, 使附着力等级提升至 0 级。都佩华等<sup>[10]</sup>设计了一种紫外光 (UV) 固化涂料体系, 利用多官能度聚氨酯丙烯酸酯和活性稀释剂形成三维交联网络, 在未处理 BOPET 膜上实现 5B 级附着力。核壳乳液作为一种异相结构化复合乳液, 具有三维层化相分离结构, 通过对乳胶粒形貌与乳液性能的调控, 使其在乳液高性能化、多功能化和高附加值化应用中展现出显著优势<sup>[11-12]</sup>。林晓琼<sup>[13]</sup>通过在壳层引入丙烯酸异冰片酯 (IBOA), 使未处理聚丙烯的附着力达 2 级。Yu S. 等<sup>[14]</sup>开发的水性自交联聚丙烯酸酯油墨, 优化 IBOA 和双丙酮丙烯酸酯 (DAAM) 在核壳中的分布, 显著增强了聚乙烯/聚丙烯基材的附着力和机械性能平衡。翟大昌<sup>[15]</sup>采用丙烯酸脲基单体和交联单体制备的 UV 底涂剂, 在流延聚丙烯 (CPP) 薄膜上实现干油墨的 1 级附着力。以上研究使薄膜上油墨的附着力得到显著改善, 但涂层仍存在油墨适配性局限, 如不耐溶剂等问题。

针对 BOPET 膜印刷附着力差、油墨适配性不足的问题, 本研究设计了一种软核硬壳型丙烯酸酯乳液。以甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和丙烯酸丁酯 (BA) 为基础单体, 在壳层引入 IBOA、丙烯酸四氢呋喃酯 (THFA) 和丙烯酸脲酯 (WAM-3) 等功能单体, 并通过在核壳层中分配 DAAM 和三羟甲基丙烷丙烯酸酯 (TMPTA) 交联单体, 优化涂层性能。重点研究了壳层的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )、核壳比、功能单体含量对附着力的影响, 以及功能单体和交联单体分布对水性/溶剂型油墨适配性的调控作用, 以期获得良好的水性/溶剂型油墨印刷适性。

## 2 实验部分

### 2.1 实验试剂与仪器

#### 1) 试剂

十二烷基硫酸钠 (SDS)、辛烷基苯酚聚氧乙烯醚 -10 (OP-10)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTA), 均为化学纯, 上海阿达玛斯试剂有限公司。BA, 工业级, 广州市中业化工有限公司。丙烯酸脲酯 (WAM-3), 工业级, 南京凯时通新材料有限公司。丙烯酸 (AA)、MMA, 均为色谱纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; IBOA, 工业级, 上海光易化工有限公司; THFA, 工业级, 有鸣化学有限公司; DAAM (纯度为 98%)、乙二酸二酰肼 (ADH, 纯度

为 97%), 上海皓鸿生物医药科技有限公司; 过硫酸铵 (APS), 化学纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 碳酸氢钠 ( $\text{NaHCO}_3$ ), 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 氨水 ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 化学纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 去离子水 (DW), 实验室自制。

#### 2) 仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S 型, 上海深蓝和兴实验器材有限公司; 蠕动泵, BT100-2J 型, 上海蓝德医疗器械有限公司; 可调式涂膜器, KTQ-III 型, 上海瞰翔仪器设备有限公司。

### 2.2 实验方法

采用半连续种子乳液聚合法制备核壳结构丙烯酸酯乳液, 具体步骤如下: 1) 制备预乳液。在室温下, 将 4.5% (占总单体质量的质量分数, 下同) 的乳化剂和 100% 的去离子水加入四口烧瓶中, 混合均匀; 再分别加入核层单体和壳层单体, 在 1200 r/min 高速搅拌下乳化, 形成核层单体预乳液和壳层单体预乳液。2) 配制引发剂溶液。将 APS 溶解于去离子水中, 配制成质量分数为 5% 的引发剂溶液, 备用。3) 乳液聚合。在四口烧瓶中加入碳酸氢钠缓冲剂和去离子水, 搅拌速率为 220 r/min, 升温至 80 °C。加入 5% 核层单体预乳液和引发剂溶液, 反应 20 min 后形成种子乳液。通过恒流泵将剩余核层单体预乳液和引发剂溶液匀速滴加, 滴加时间为 0.5 h, 反应温度维持 83 °C, 滴加完毕后保温反应 1 h。以相同方式滴加壳层单体预乳液和引发剂溶液, 滴加时间为 1.2 h, 反应温度为 83 °C, 滴加完毕后保温反应 3 h。冷却至 40 °C 后, 用氨水调节 pH 值至 8~9, 加入 ADH 反应 20 min, 过滤出料, 得到固含量为 25% 的核壳结构丙烯酸酯乳液。该乳液直接用于 BOPET 薄膜的表面预涂。丙烯酸酯乳液的具体配方如表 1 所示 (表 1 中数据为各单体占总单体质量的质量分数)。

表 1 丙烯酸酯乳液配方  
Table 1 Acrylic emulsion formula %

试剂	核层单体质量分数	壳层单体质量分数
BA	19~31	9~25
MMA	11~19	5~15
IBOA		5~10
AA		6
WAM-3		0~1
TMPTA		1.8~2.5
THFA		0.1~0.8
ADH/DAAM	0~3	1~7

## 2.2 附着性能测试

### 2.2.1 涂层在基材的附着性能测试

采用标准 GB/T 9286—2021《色漆和清漆 划格试验》中的方法测试涂层的附着力。1) 预处理: 用 95% 乙醇清洁 BOPET 膜。2) 涂布: 在 BOPET 膜上涂覆 10  $\mu\text{m}$  乳液层, 90  $^{\circ}\text{C}$  烘干 2.5 min。3) 测试: 划 10  $\times$  10 网格, 贴 3M 胶带后进行 90 $^{\circ}$  剥离。4) 评级: 显微镜观察脱落情况, 按 0~5 级评定 (0 级最佳, 5 级最差)。

### 2.2.2 油墨附着性能测试

采用胶带剥离法测试油墨附着力。1) 涂布 20  $\mu\text{m}$  厚油墨 (水性/溶剂型); 2) 完全干燥后贴 3M 胶带并快速剥离; 3) 按 0~5 级评定级别 (0 级最佳, 5 级最差)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 BOPET 基材上底涂层的附着性能

#### 3.1.1 核壳比及壳层 $T_g$ 对涂层附着性能的影响

基于前期研究<sup>[16]</sup>, 本研究在核层中引入软单体 ( $T_g < 0$   $^{\circ}\text{C}$ ) 以实现乳胶膜韧性与弹性的协同提升。为明确核壳结构对成膜特性的影响, 采用固定核层组成 (软/硬单体比例恒定,  $T_g = -15$   $^{\circ}\text{C}$ ), 通过调节壳层 BA 与 MMA 的摩尔比, 研究了壳层  $T_g$  (15~40  $^{\circ}\text{C}$ ) 及核壳质量比对 BOPET 基材涂层附着性能的影响。首先, 固定核壳质量比为 2:3, 功能单体 IBOA 和 THFA 的质量分数分别为 8% 和 0.5%, 壳层中 DAAM 质量分数 (壳层) 为 1%, ADH/DAAM 质量比为 4:5, 考察了壳层  $T_g$  与涂层附着性能, 结果如图 1 所示。

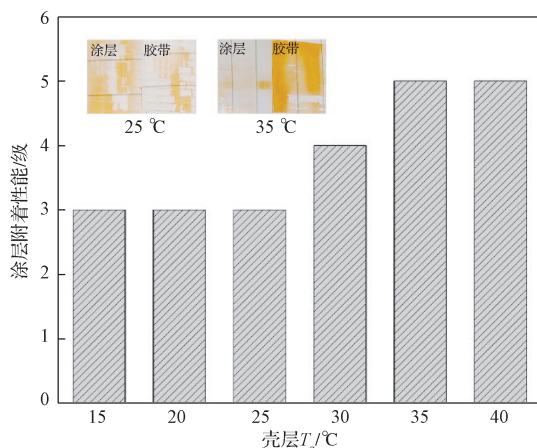


图 1 壳层  $T_g$  对涂层附着性能的影响

Fig. 1 Effect of shell  $T_g$  on adhesion properties of coating

由图 1 可知, 壳层  $T_g$  与涂层附着性能呈现显著负相关性: 当壳层  $T_g$  从 40  $^{\circ}\text{C}$  降至 15  $^{\circ}\text{C}$  时, BOPET 基材涂层的附着等级由 5 级提升至 3 级。此现象源于壳层聚合物链段运动能力的温度依赖性——较低  $T_g$  赋予壳层更高的分子链迁移率, 使其更易通过构象调整适应基材表面拓扑结构, 从而增强界面机械互锁与范德华力作用。尽管继续降低壳层  $T_g$  ( $< 25$   $^{\circ}\text{C}$ ) 可进一步提升其附着性能, 但会导致薄膜的抗反黏性能下降。因此, 本研究选定壳层  $T_g = 25$   $^{\circ}\text{C}$  作为性能平衡点。

固定壳层  $T_g$  为 25  $^{\circ}\text{C}$ , IBOA、THFA 及 DAAM 等用量不变条件下, 核壳质量比对涂层附着性能的影响结果如图 2 所示。由图可知, 当核壳质量比由 3:2 调整至 3:7 时, 涂层附着性能等级由 5 级提升至 2 级。其优化机制归因于壳层比例增加, 促进了壳层中极性基团与 BOPET 表面羰基形成强氢键作用; 保留质量分数为 30% 的软核可维持涂层弹性模量, 通过核层形变有效耗散界面剪切应力, 避免硬质壳层因模量失配导致的应力集中。

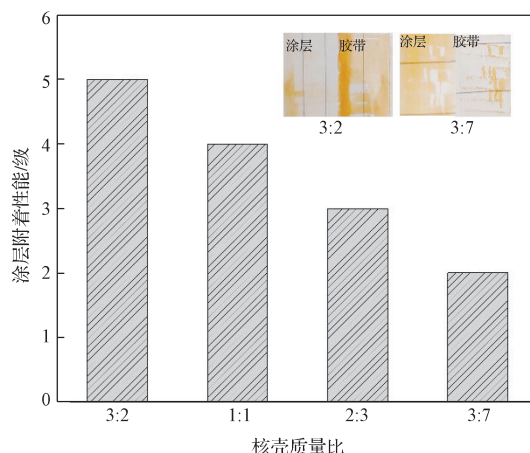


图 2 核壳质量比对涂层附着性能的影响

Fig. 2 Effect of core-shell mass ratio on adhesion properties of coating

#### 3.1.2 IBOA 用量对涂层附着性能的影响

IBOA 含有刚性脂肪环,  $T_g$  较高, 同时由于其椅式构象的六元环产生空间位阻效应, 降低了自由体积分数, 分子的对称性减少了涂层材料的收缩性, 可减少涂层与基材的应力<sup>[17]</sup>。本研究中将 IBOA 引入核壳乳液的壳层结构中, 构建了核壳比为 3:7、壳层  $T_g = 25$   $^{\circ}\text{C}$  的梯度模量体系, 其中 THFA 质量分数为 0.5%、DAAM 质量分数 (壳层) 为 1% (其中 ADH 与 DAAM 的质量比为 4:5), 考察了 IBOA 用量对涂层附着力的影响, 结果如图 3 所示。

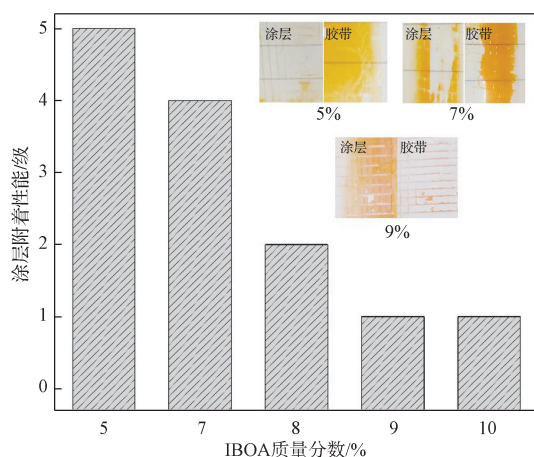


图3 IBOA用量对涂层附着性能的影响

Fig. 3 Effect of IBOA content on adhesion properties of coating

由图3可知,随着IBOA质量分数从5%增加到10%,BOPET膜上涂层的附着性能从5级提升至1级。这可能因为壳层中IBOA的脂肪环结构能诱导聚合物链沿基材表面有序排列,使涂层与基材的膨胀系数相匹配;同时,IBOA可能诱导形成纳米凸起结构与BOPET表面凹槽形成拓扑契合,增加有效接触面积。

### 3.1.3 THFA用量对涂层附着性能的影响

THFA分子中的四氢呋喃环通过强偶极相互作用赋予材料优异的基材附着力<sup>[18]</sup>,而环状醚基的高极性不仅增强了界面结合力,甚至可对PET基材产生溶胀效应,因而,THFA在聚合物涂层领域展现显著优势。THFA的刚性-柔性平衡结构有效提升固化膜的韧性,这些协同作用使其在涂料、油墨、胶黏剂领域获得应用。固定核壳质量比为3:7,壳层 $T_g$ 为25℃,并添加9%的丙烯酸异冰片酯为功能单体,研究了THFA用量对BOPET膜上涂层附着性能的影响,结果如图4所示。

由图4可知,当THFA质量分数从0.1%增加到0.8%时,涂层的附着力显著上升,从0.1%时的4级增加到0.6%时的0级附着力,表明此时涂层/界面达到最优结合状态。

图5显示了附着性能良好的涂层与BOPET基材接触面的水接触角( $69.38^\circ$ )和二碘甲烷接触角( $43.83^\circ$ )。根据OWRK方法<sup>[19]</sup>,计算得到该涂层的表面能为41.6 mN/m,与BOPET膜的表面能相匹配,表明涂层在BOPET基材上具有良好的润湿性和附着力。

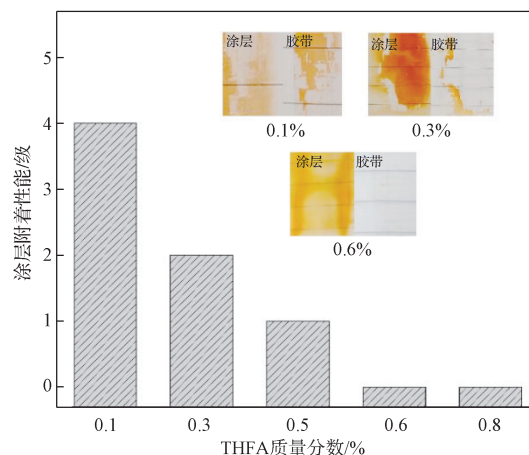
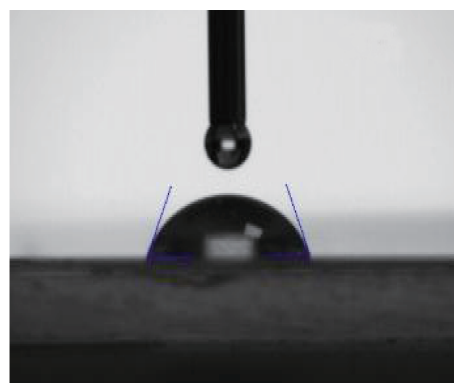
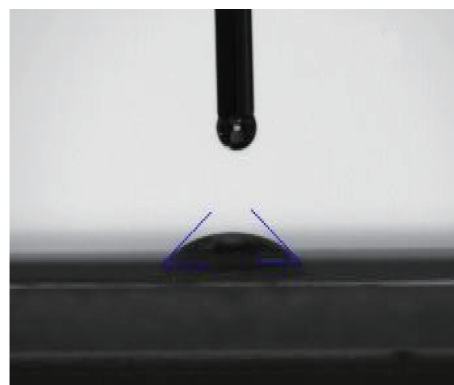


图4 THFA对涂层在基材上附着性能的影响

Fig. 4 Effect of THFA on adhesion of coatings to substrate



a) 水接触角



b) 二碘甲烷接触角

图5 涂层的水接触角和二碘甲烷接触角

Fig. 5 Water contact angle and diiodomethane contact angle of coating

依据以上结果,优化后的核壳乳液配方参数如下:核壳层 $T_g$ 分别为-15,25℃;核壳质量比为3:7;功能单体IBOA质量分数为9%,THFA质量分数为0.6%;DAAM质量分数(壳层)为1%(其中ADH与DAAM质量比为4:5)。



### 3.2 涂层对油墨的适配性

油墨在涂层上的附着主要依赖涂层对油墨组分的渗透与吸收。油墨与涂层接触时,部分组分渗透扩散,部分在表面形成物理锚定,共同促进油墨-涂层界面的多重结合,提升附着力。功能单体可增强涂层与油墨的相互作用,而合适的孔隙结构有助于油墨溶胀渗透,但需控制涂层交联密度:过高会阻碍溶胀渗透,过低则会导致过度渗透和涂层溶胀,破坏涂层与基材的附着性能。

#### 3.2.1 水性油墨在涂层上的附着性能

IBOA 具有低表面张力,能增强对 BOPET 的润湿性,其环状结构还增大了分子间空隙,有利于油墨的渗透溶胀<sup>[20]</sup>。因此,本研究在固定核壳比为 3:7、壳层  $T_g$  为 25 °C、ADH/DAAM 质量分数(壳层)为 1% (其中 ADH 与 DAAM 的质量比为 4:1)、TMPTMA 质量分数为 2.2% 的条件下,微调壳层中 IBOA 的用量,探究了功能单体 IBOA 用量对涂层与水性油墨附着力的影响,结果如图 6 所示。

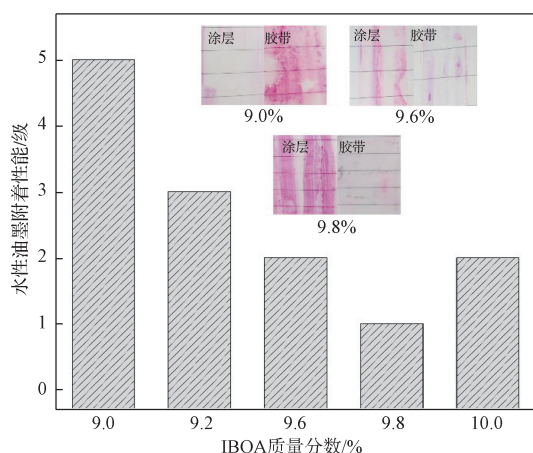


图 6 IBOA 用量对水性油墨附着性能的影响

Fig. 6 Effect of IBOA content on adhesive properties of water-based ink

随着 IBOA 质量分数从 9.0% 增加到 10.0%,涂层对基材附着力保持 1 级(见图 3),而水性油墨随 IBOA 用量的增加,变化有所不同。由图 6 可知,当 IBOA 质量分数为 9.0% 时,水性油墨附着力为 5 级;9.6% 时为 2 级;9.8% 时为 1 级;继续增加到 10.0%,水性油墨附着力反而下降。其原因可能是一定量的 IBOA 促进了涂层表面能增加,环状结构形成的空间空隙,促进了水性油墨的毛细渗透;但过量的 IBOA 引发了空间位阻效应,同时  $T_g$  升高,涂层柔韧性下降,分子链运动受限,水性油墨不易渗透溶胀,

附着力反而下降。因此,确定壳层中 IBOA 质量分数 9.8% 为最佳用量,此时表面能与链段柔韧性能较好平衡。

三官能团单体,如 TMPTMA,含有 3 个活性双键可形成三维网状结构,增强涂层与基材的化学键合作用,通过提升涂层交联密度显著改善界面结合性能,优化加工性能和固化产物的表面特性(如润湿性)及机械性能<sup>[21]</sup>。在 IBOA 质量分数为 9.8% 的条件下,研究了 TMPTMA 用量对水性油墨附着性能的影响,结果如图 7 所示。

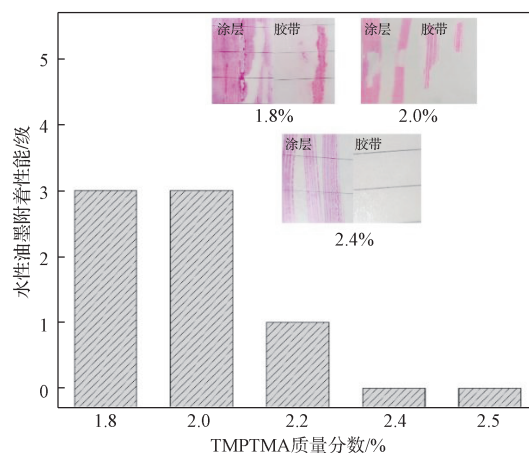


图 7 TMPTMA 用量对水性油墨附着性能的影响

Fig. 7 Effect of TMPTMA content on water-based ink adhesion performance

由图 7 可知,随着 TMPTMA 质量分数从 1.8% 增至 2.4%,油墨附着力等级呈现显著改善趋势,由 3 级提升至 0 级。这一现象可归因于 TMPTMA 含量的增加有效提升了涂层聚合物网络的交联密度,适度交联在保障涂层溶胀度下降不明显的前提下,既保持了必要的孔隙率,优化了油墨在涂层表面固化过程中的表面润湿渗透行为,又增强了涂层与油墨的机械互锁强度,提升了两者界面相互作用力,实现了油墨附着性能的阶梯式改善。

#### 3.2.2 溶剂型油墨适配性优化

溶剂型和水性油墨的界面黏附机制都涉及油墨组分向涂层表面的渗透及分子间相互作用(如范德华力、氢键),但溶剂型油墨对涂层的耐溶剂性要求更高,若涂层与有机溶剂相容性差,溶剂可能使涂层溶胀甚至溶解,导致黏附失效。

图 8 为水性油墨和溶剂型油墨的附着性能对比。由图可知,适合水性油墨的涂层在溶剂型油墨涂覆时会破裂(见图 8b),因此无需撕扯胶带。这是因为,



相较于水性油墨, 溶剂型油墨对涂层的交联密度阈值要求显著提高, 高交联密度不仅能降低涂层孔隙率, 更重要的是通过形成连续的三维网状结构, 实现对溶剂分子的物理阻隔效应; 在抑制溶剂渗透动力过程中, 也能使涂层在溶剂的作用下保持结构完整。因此, BOPET 膜优异的油墨适配性, 除了保证水性油墨在涂层表面具有优异附着力, 还要使涂层在接触溶剂型油墨过程中保持结构稳定性。

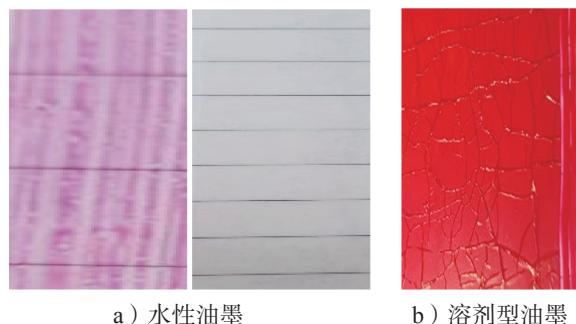


图 8 不同油墨的附着性能

Fig. 8 Ink adhesion performance

因此, 通过引入高交联功能单体、提升分子链段刚性、构建致密交联网络等方法, 可缩小自由体积、增强分子间作用力, 从而提高涂层的溶剂阻隔能力。WAM-3 作为一种功能型湿态附着力促进单体, 其脲酯基团可通过动态氢键增强界面结合能, 且共聚到体系中可实现分子链拓扑结构调控, 同时羰基与丙烯酸羧基在成膜过程中发生原位交联反应, 形成梯度交联网络, 增强内聚能, 实现涂层耐溶剂性能提升<sup>[22]</sup>。

本研究基于优化工艺参数, 研究了壳层中 WAM-3 用量对溶剂型油墨界面行为的影响, 结果如图 9 所示。

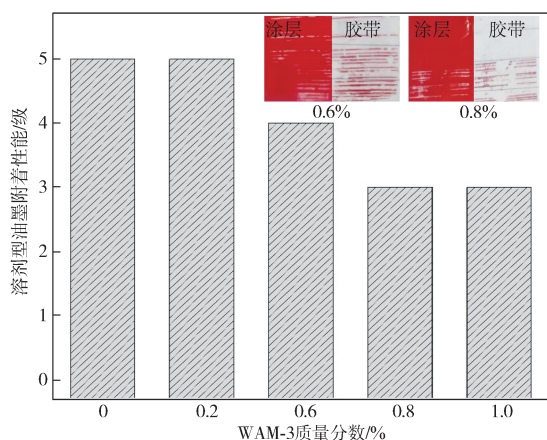


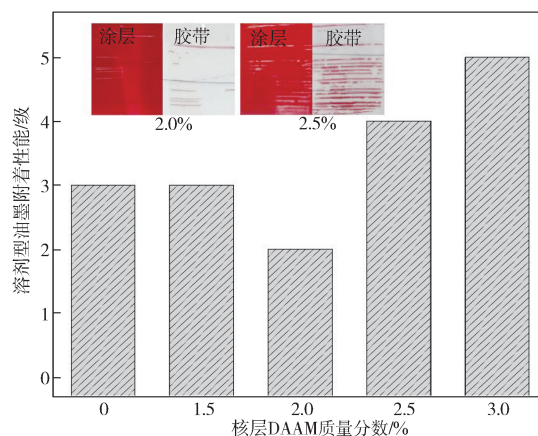
图 9 WAM-3 用量对溶剂型油墨附着性能的影响

Fig. 9 Effect of WAM-3 content on adhesion properties of solvent-based inks

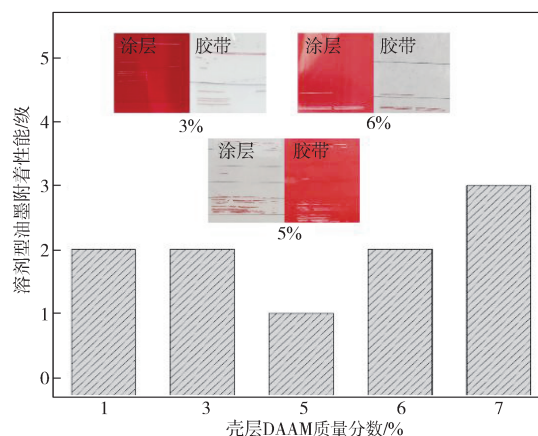
由图 9 可知, WAM-3 用量与耐溶剂型油墨涂层的附着力呈现显著正相关性。当 WAM-3 质量分数从 0.6% 增至 0.8% 时, 溶剂型油墨的附着力等级从 4 级提升至 3 级, 该阈值效应与交联网络的逾渗转变点密切相关, 其形成的互穿网络结构对溶剂扩散的阻滞作用直接相关, 这为平衡涂层耐溶剂性与界面附着力提供了关键工艺窗口。

DAAM 可通过酮-酰胺动态共价键反应与 ADH 构建交联体系, 且涂层性能可通过核壳层中 DAAM 含量及与 ADH 比例来调控<sup>[23]</sup>。当 DAAM 参与共聚后, 在成膜过程中与 ADH 发生定量酰胺化反应, 形成具有梯度交联密度的三维网络结构, 这不仅显著降低了涂层自由体积分数, 更通过增强分子链缠结密度使耐溶剂性能显著提升<sup>[24]</sup>。

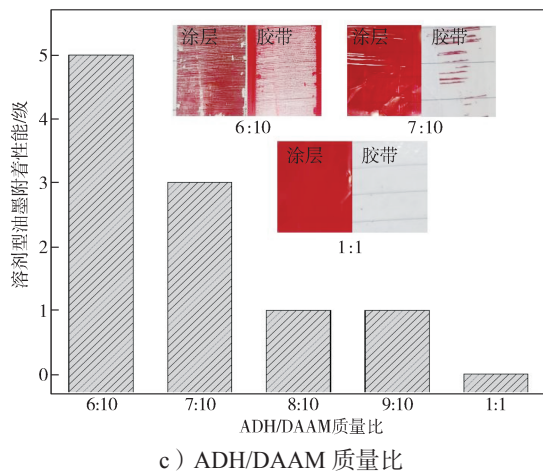
本研究在 WAM-3 优化浓度 (质量分数为 0.8%) 体系下, 研究了 DAAM 空间分布、ADH/DAAM 质量比对溶剂型油墨黏附界面性能的影响, 结果如图 10 所示。



a) 核层 DAAM



b) 壳层 DAAM



c) ADH/DAAM 质量比

图 10 各因素对溶剂型油墨附着性能的影响

Fig. 10 Effects of various factors on adhesion properties of solvent-based inks

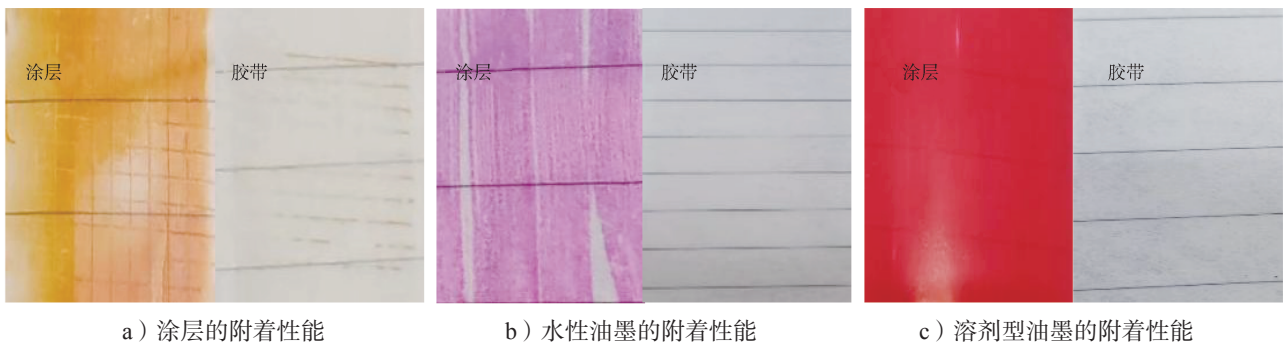
由图 10a 可知, 固定壳层中 DAAM 质量分数为 1%, ADH/DAAM 质量比为 4:1 时, 核层中 DAAM 质量分数从 0 增至 2%, 溶剂型油墨附着力从 3 级提升至 2 级, 这归因于核层交联网络对涂层本征强度的增强作用。但超过 2% 后附着力下降, 这是因为交联密度过大, 交联点间距变小, 导致涂层刚性增强, 界面出现应力集中现象。

图 10b 为壳层 DAAM 分布对溶剂型油墨附着性能的影响。随着壳层中 DAAM 含量的增加, 油墨的附着性能也呈现先升高后降低的趋势。当壳层 DAAM 质量分数为 5% 时, 油墨的附着性能达到最

优水平, 表现为 1 级附着力。这是因为壳层中适量 DAAM 能够有效促进涂层的化学交联, 从而增强附着性能。当 DAAM 含量超过这一比例后, 附着性能开始下降, 可能是由于过高的 DAAM 含量导致涂层交联密度过大, 降低了涂层的柔韧性, 也不利于油墨组分的渗透溶胀, 提升其附着性能。

图 10c 考察了酮-酰肼化学计量比对溶剂型油墨附着性能的影响。当核层 DAAM 质量分数为 2%, 壳层 DAAM 质量分数为 5% 时, 随着 ADH/DAAM 质量比增大, 油墨的附着性能增强, 当 ADH/DAAM 质量比达到 1:1 时, 油墨的附着性能达到最佳状态, 表现为 0 级附着力。说明此时酰肼化反应转化率最高, 形成完善的动态交联网络, 对提升涂层与油墨的结合力起到了关键作用。

通过对丙烯酸酯乳液进行分子结构设计, 构建了核壳两相差异化交联密度及表面活性的丙烯酸酯乳液。优化壳层玻璃化转变温度、核壳质量比、壳层功能单体及交联单体在核壳层的分布, 提升了水性及溶剂型油墨在 BOPET 涂层上的附着适配性。通过核壳分区控制 DAAM 分布 (核层 2%、壳层 5%), 结合 ADH/DAAM 质量比 (1:1), 形成梯度交联网络, 核层保持适度溶胀能力, 壳层建立致密屏障。此结构使溶剂型油墨附着力达 0 级, 同时保持水性油墨 0 级附着力, 涂层在 BOPET 上附着力也达到 0 级 (见图 11), 实现了性能协同。



a) 涂层的附着性能

b) 水性油墨的附着性能

c) 溶剂型油墨的附着性能

图 11 最终乳液的涂层及其对水性油墨和溶剂型油墨的附着性能

Fig. 11 Final emulsion coating, water-based, solvent-based ink adhesion properties

## 4 结论

本文以 SDS 和 OP-10 为表面活性剂, 以 BA、MMA 为基础单体, 以 IBOA、THFA 和 WAM-3 为功能性单体, 以 TMPTMA、DAAM 和 ADH 为交联剂, 采用半连续种子乳液聚合法制备了具有核壳结

构的水性丙烯酸酯乳液。通过系统研究核壳比、壳层  $T_g$ 、核壳层中单体比例对涂层在 BOPET 膜上的附着性能及其对水性油墨和溶剂型油墨附着性能的影响, 确定了最佳乳液配方。实验结果表明, 当核层  $T_g$  为  $-15^\circ\text{C}$ 、壳层  $T_g$  为  $25^\circ\text{C}$ 、核壳质量比为 3:7、AA 质量分数为 6%、IBOA 为 9.8%、TMPTMA 为 2.4%、

THFA 为 0.6%、WAM-3 为 0.8%、核层 DAAM 为 2%、壳层 DAAM 为 5% (ADH/DAAM 质量比为 1:1) 时, 涂层在 BOPET 膜上的附着性能达到 0 级, 水性油墨和溶剂型油墨的附着性能也均达到 0 级。该水性丙烯酸酯核壳乳液可被广泛应用于 BOPET 薄膜印刷底涂, 适用于水性油墨和溶剂型油墨的印刷。

#### 参考文献:

- [1] 韦亚兵, 钱翼清. 聚酯薄膜表面的光化学接枝改性 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(4): 127-129.
- [2] HU W B, BAI Y P, ZHANG C, et al. Coating Based on the Modified Chlorinated Polypropylene Emulsion for Promoting Printability of Biaxially Oriented Polypropylene Film[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2018, 32(1): 50-67.
- [3] 彭丽思. 环境友好型薄膜打印涂层的制备与性能研究 [D]. 广州: 中国科学院研究生院 (广州地球化学研究所), 2016.
- [4] 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 & Science, 2021, 61(5): 1569-1580.
- [5] DESHMUKH R R, BHAT N V. The Mechanism of Adhesion and Printability of Plasma Processed PET Films[J]. Materials Research Innovations, 2003, 7(5): 283-290.
- [6] ZHANG C, BAI Y P, CHENG B Q, et al. Adhesion Properties of Atactic Polypropylene/Acrylate Blend Copolymer and Its Adhesion Mechanism for Untreated Polypropylene Materials[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2018, 80: 7-15.
- [7] DING L P, BAI Y P. Temperature-Dependent Decaying Mechanism of BOPET Corona Films[J]. RSC Advances, 2014, 4(19): 9803-9809.
- [8] 彭丽思, 罗衍强, 刘力荣, 等. PET 膜丙烯酸酯系彩色激光打印涂层的制备与性能 [J]. 合成树脂及塑料, 2016, 33(2): 5-9.
- [9] 赵根. PET 薄膜丙烯酸树脂类底涂剂的合成及性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
- [10] 都佩华, 王泽群, 张文华. PET 表面高附着力抗污 UV 硬化涂料的研制 [J]. 中国胶粘剂, 2022, 31(5): 54-58.
- [11] 高静雅, 杨清萍, 卿宁, 等. 核壳结构丙烯酸酯聚合乳液的研究进展 [J]. 材料导报, 2015, 29(11): 144-148.
- [12] 王竹青, 葛圣松, 邵谦. 乳液聚合中乳胶粒粒径大小及分布的影响因素 [J]. 胶体与聚合物, 2008, 26(4): 28-31.
- [13] 林晓琼. 聚丙烯涂饰用丙烯酸酯乳液的制备及性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [14] YU S, DU Y, CHEN Y M, et al. Study on Ethanol Resistance Stability and Adhesion Properties of Polyacrylate Latex for PE or BOPP Film Inks[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(13): 51857.
- [15] 翟大昌. UV 油墨印刷预涂膜用叔-丙乳液底涂剂的研制 [J]. 粘接, 2017, 44(3): 44-46, 22.
- [16] ZHANG M G, LIAN X Y, CUI J L, et al. Synthesis of Waterborne Polyurethane Ink Binder with High T-Peel Strength and Its Application in Biaxially Oriented Polypropylene Film Printing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(17): 50273.
- [17] 聂俊, 刘建伟, 马贵平. PET 薄膜高附着力 UV 涂料: CN103756551A[P]. 2014-04-30.
- [18] 崔乐超. 固体酸催化合成丙烯酸四氢呋喃酯 [J]. 山东化工, 2017, 46(16): 33, 35.
- [19] BONFANTE G, CHEVALLIOT S, TOURY B, et al. Two-Liquid Wetting Properties as a Surface Polarity Probe for Hydrophobic Coatings[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(4): 3214-3218.
- [20] 张彩媚, 黄祥斌, 成煊霏. 丙烯酸异冰片酯改性丙烯酸弹性乳液的性能探究 [J]. 中国涂料, 2019, 34(4): 51-55.
- [21] 骆燕, 王德海, 蔡延庆. 不同官能度单体对丙烯酸酯紫外光固化材料表面能的影响 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2006, 24(5): 283-288.
- [22] 乔永洛, 申亮, 付长清. 脲基功能单体对丙烯酸酯 PSA 乳液性能的影响 [J]. 中国胶粘剂, 2013, 22(1): 21-23, 31.
- [23] 刘继承, 胡剑青, 王锋, 等. 耐水性室温自交联核壳结构丙烯酸酯乳液的合成及表征 [J]. 新型建筑材料, 2010, 37(1): 70-74.
- [24] 陈曦, 薛超霞, 皮丕辉, 等. PE、PP 薄膜油墨用室温自交联水性丙烯酸酯树脂的制备 [J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(14): 765-769, 829.

(责任编辑: 李玉华)



## Preparation and Properties of Core-Shell Acrylate Base Emulsion with High Ink Compatibility to BOPET Film

ZHAO Xinfeng<sup>1,2</sup>, NI Xinying<sup>1,2</sup>, NI Huagang<sup>1,2</sup>, DAI Zhifeng<sup>1,2</sup>, YE Peng<sup>1</sup>, TANG Zhike<sup>3</sup>

( 1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Longgang Research Co., Ltd. of Zhejiang Sci-Tech University, Wenzhou Zhejiang 325000, China;

3. Zhejiang Huike Paper and Plastic Products Co., Ltd., Wenzhou Zhejiang 325000, China )

**Abstract:** The acrylic emulsion used for primer coating in BOPET film printing faces issues such as insufficient coating adhesion and poor compatibility with water/solvent-based inks, and semi-continuous seeded emulsion polymerization was employed. Using butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA) as base monomers, functional modifying monomers such as isobornyl acrylate (IBOA), tetrahydrofurfuryl acrylate (THFA), and ureido acrylate (WAM-3), as well as crosslinkable monomers like trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) and diacetone acrylamide (DAAM), a core-shell acrylate emulsion with differentiated crosslinking density and surface activity was constructed. The effects of the shell layer's glass transition temperature ( $T_g$ ), core-shell mass ratio, and functional monomer content in the shell layer on the interfacial adhesion of BOPET films were investigated. The distribution of functional and crosslinkable monomers in the core and shell layers and their impacts on the adhesion compatibility of water-based and solvent-based inks on the coating were also studied. After optimizing the system parameters, the best interfacial bonding performance was achieved when the core  $T_g$  was  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , the shell  $T_g$  was  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , and the core-shell mass ratio was 3:7, and the adhesion performance was grade 0. When the shell layer contained 9.8% IBOA, 0.6% THFA, 0.8% WAM-3, and 2.4% TMPTMA, with post-crosslinking monomer DAAM at 2% in the core and 5% in the shell, the prepared core-shell structure acrylate emulsion demonstrated the best printing adhesion, rated as grade 0, for both water-based and solvent-based inks on BOPET film primers.

**Keywords:** BOPET; printing; primer coating; core-shell structure; adhesion performance; compatibility