

微纤化纤维素在彩喷纸表面施胶中的应用

赵恬, 陈蕴智, 张正健, 任雪花

(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 研究用微纤化纤维素与氧化木薯淀粉进行复配施胶对喷墨印刷性能的影响。**方法** 通过改变微纤化纤维素与氧化木薯淀粉的配比, 制备 6 组表面施胶剂, 并通过对施胶前后纸张的吸水性、动态渗透性、光泽度及印刷质量等进行分析, 研究用氧化木薯淀粉与微纤化纤维素进行复配施胶对喷墨印刷性能的影响。**结果** 当氧化木薯淀粉与微纤化纤维素复配绝干质量比为 100 : 1 时, 施胶后纸张的光泽度、白度和色密度值较高, 较大程度地克服了油墨渗色的缺点, 文本质量也得到明显改善。**结论** 相比于微纤化纤维素单独施胶, 微纤化纤维素与氧化木薯淀粉复配对彩喷纸的喷墨印刷效果更好。

关键词: 微纤化纤维素; 氧化木薯淀粉; 喷墨印刷; 表面施胶

中图分类号: TS853⁺.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)03-0094-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.03.013

Application of Micro-fibrillated Cellulose in Surface Sizing of Color Inkjet Printing Paper

ZHAO Tian, CHEN Yun-zhi, ZHANG Zheng-jian, REN Xue-hua

(Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of Micro-fibrillated Cellulose (MFC) and oxidized cassava starch on inkjet printing performance. Six groups of surface sizing agent were prepared by changing the ratio of MFC to oxidized cassava starch. The effect of oxidized cassava starch and MFC on inkjet printing performance was studied through the analysis of water absorption, dynamic permeability, gloss and printing quality of paper before and after sizing. When the oven dry mass ratio of oxidized cassava starch to MFC was 100 : 1, the glossiness, whiteness and color density of the sized paper were higher, which overcame the shortcomings of ink bleaching to a great extent and improved the quality of text obviously. Compared with MFC sizing alone, the inkjet printing effect of MFC and oxidized cassava starch on color inkjet printing paper is better.

KEY WORDS: MFC; oxidized cassava starch; inkjet printing; surface sizing

近年来, 在造纸生产中, 易生物降解的表面施胶剂越发受到青睐^[1]。微纤化纤维素(MFC)的研究使用给工业生产带来了便利, 且不会对环境造成污染^[2]。MFC在制备过程中对环境无毒无害, 且原料可再生、易于回收利用^[3-5]。此外, MFC还具有长径比

大、结晶度高、成膜性良好等性能, 因此在印刷造纸领域, MFC可作为表面施胶剂来改善纸张性能^[6,7]。为了进一步增强含MFC的施胶层在数字印刷纸性能及喷墨印刷质量方面的作用, 同时保证纸张的表面施胶处理更为环保绿色, 该研究拟将MFC与氧化木薯

收稿日期: 2018-12-04

基金项目: 天津市教委科研计划(2018KJ096)

作者简介: 赵恬(1995—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻印刷材料及其适性。

通信作者: 陈蕴智(1968—), 男, 天津科技大学教授, 主要研究方向为印刷包装材料及其适性。

淀粉复配，探索相关影响。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料有氧化木薯淀粉，山东太阳纸业股份有限公司；微纤化纤维素，实验室自制；蒸馏水，实验室自制；Double A4 复写纸（70 g/m²），亿王纸业有限公司；Epson 喷墨打印墨水（青色墨 T6072），日本精工爱普生公司。

主要仪器有吸水性测定仪（ACT2500），FIBRO；动态渗透分析仪（PDA.CD 02），德国 EMTEC 公司；别克平滑度测定仪（12445-001），美国 TMI 集团公司；光泽度测定仪（NOVO-GLOSS），英国 RHOPOINT 公司；爱普生喷墨印刷机（C4800），爱普生公司；X-Rite 分光色度计（X-Rite 528），美国爱色丽色彩仪器公司；爱国者数码观测王（GE-5），深圳市汉普检测仪器有限公司；IA 测试软件（SRB09707），美国 Verity IA 软件测试公司。

1.2 步骤

1) MFC 的制备与溶解。以绝干桉木漂白硫酸盐浆为原料，采取酶解预处理法与高压均质法结合制备 MFC。在质量分数为 10% 的浆料中加入 6 U/g 的内切纤维素酶（R 酶），质量分数为 0.022%（占浆料总质量）的聚二甲基二烯丙基氯化铵（PDADMAC）进行高压均质，在 6~10 ℃ 下保温待用。采用 DNS 染色法测得纤维得率在 99% 以上，采用刚果红染色法测定比表面积为 28.48 m²/g，使用 Mastersizer3000 粒径仪测得粒径分布范围为 0~100 μm。

2) 淀粉的糊化。将氧化木薯淀粉与蒸馏水以 1:9 的质量比进行淀粉的糊化。蒸馏水在恒温水浴锅中以 95 ℃ 固定加热，随后加入氧化木薯淀粉，然后边加热边用恒速搅拌器以 300 r/min 的速度搅拌，直至淀粉完全溶解且呈现均匀透明状，最后在 65~70 ℃ 下保温待用。

3) 施胶液的配制。表面施胶液配方方案见表 1，按照表 1 所示配比混合木薯淀粉与 MFC，制备溶液

表 1 表面施胶液配方方案
Tab.1 Surface sizing solutions formula

编号	氧化木薯淀粉与 MFC 绝干质量比	固含量/%	粘度/ (mPa·s)
A	0:100	1	12.4
AB1	100:8	6	75
AB2	100:4	7.4	93.7
AB3	100:2	8.5	121.8
AB4	100:1	9.2	143.7
B	100:0	10	190.6

注：绝干质量指含水率为零时的质量

并搅拌使施胶液均一，待冷却后用保鲜膜密封保存待用。用梅特勒水分测定仪测定各配方施胶液固含量，依据 GB/T 2794—2013《单圆筒旋转粘度计法》测定各配方施胶液粘度。

4) 表面施胶及压光。保持施胶液温度为 25~30 ℃，通过使用计量棒对纸张进行表面施胶，保持施胶量为 4~5 g/m²。在自然风干后进行压光处理，压光温度为 30 ℃，压光压力为 50 N/mm，压光速度为 5 m/min。

2 数字印刷纸张性能测试

2.1 纸张吸水性能测试

纸张 Cobb 值（吸水值）的测定依据 ISO 535—2014。使用吸水性测定仪，开机电位为 5 V，测试电位为 3.5 V，以 1 s 为时间间隔测试纸张在 120 s 内的吸水值。

2.2 纸张动态渗透性能测试

裁取尺寸为 50 mm×80 mm 的测试纸。使用动态渗透分析仪对其进行测试，测试区域为直径为 35 mm 的圆，超声波频率为 2 MHz，测试时间为 10 s。

2.3 纸张物理性能测试

纸张的平滑度、光泽度和白度分别依据 GB/T 456—2002，GB/T 8941—2013 和 GB/T 7974—2013 进行测试。

2.4 喷墨印刷质量测试

1) 颜色密度。依据 GB/T 18721—2002，测量印张上不同网点面积率处的色密度。

2) 渗色程度。用 IA 软件识别测试出渗色区域的轮廓宽度 D 和空白区域的轮廓宽度 d 。渗色程度 E 的计算见式（1）。

$$E=D/d \tag{1}$$

式中： E 为渗色程度，无量纲； D 为印刷渗色区域的轮廓宽度（mm）； d 为空白渗色区域的轮廓宽度（mm）。

3) 印刷文本质量分析。对喷墨印刷纸张的阴文本和阳文本质量做主观评价。

3 结果与讨论

3.1 MFC/氧化木薯淀粉施胶对纸张吸水性能的影响

纸张的吸水性能影响纸张的吸墨性能，继而影响纸张印刷阶调的再现。实验对纸张进行 120 s 的 Cobb 值测试，其大小见图 1。

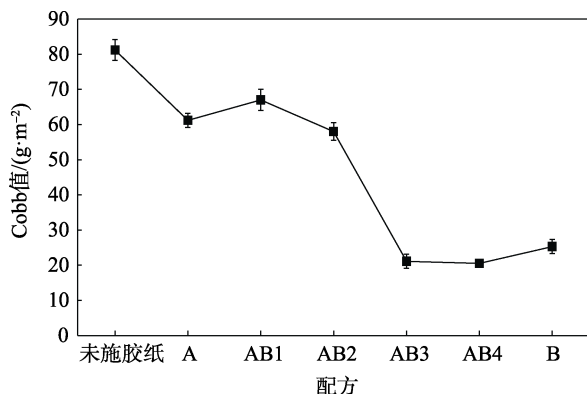


图1 不同配方施胶液对纸张吸水性能的影响

Fig.1 Effect of different sizing solutions on the water absorption of paper

由图1可知,MFC单独施胶后纸张Cobb值降低,抗水性稍增强。这是由于MFC的成膜性强,当MFC的添加量达到一定量时^[8-9],使得施胶后的纸张表面抗水性增强,Cobb值降低。当混入木薯氧化淀粉后,即在AB1配方中氧化淀粉引入的醛基结合水的能力较强^[10],使得Cobb值略微升高。木薯氧化淀粉的粘着力和成膜性较强^[11],随着施胶液中木薯氧化淀粉占比的增加,施胶层变得越发致密,纸张表面成膜后的抗水性随之增强,因此Cobb值呈降低趋势。综上所述,氧化木薯淀粉可与MFC共混,根据实际需要来调节纸张的吸水性能。在喷墨印刷实验中,较小的Cobb值可改善墨滴在纸张表面的扩散现象,有利于纸张印刷阶调的再现。

3.2 MFC/氧化木薯淀粉施胶对纸张动态渗透性能的影响

经不同配方施胶后,纸张对水的动态渗透曲线结果见图2。由图2可知,未施胶纸张的曲线在渗透发生的前0.1s内斜率极大,在5s后渗透曲线下落也较快,能量变化剧烈,说明纸张表面和内部孔隙过大,极易产生气泡^[12]。MFC单独施胶后的纸张在前0.1s内的渗透较未施胶纸张更为均匀。这是由于MFC纤维填充了纸张的表面孔隙^[8-9,13],导致测试液在渗透时不易产生气泡,能量衰减减小,能量值高^[14]。在渗透后期,纸张渗透较为剧烈,能量值衰减迅速,是因为纤维润胀剧烈,易产生气泡,能量值较低。氧化木薯淀粉单独施胶时,纸张表面因粗糙多孔而导致在渗透的前1s内发生能量值大幅衰减的现象。AB复配施胶时,观察渗透发生的前0.1s和2s,发现经配方AB4施胶后纸张的动态渗透在测试过程中始终较为均匀。这是由于合适配比的MFC和氧化木薯淀粉使得纸张表面和施胶层内部孔隙小且均匀,不易产生气泡,能量值衰减较少,纸张渗透得到有效控制。

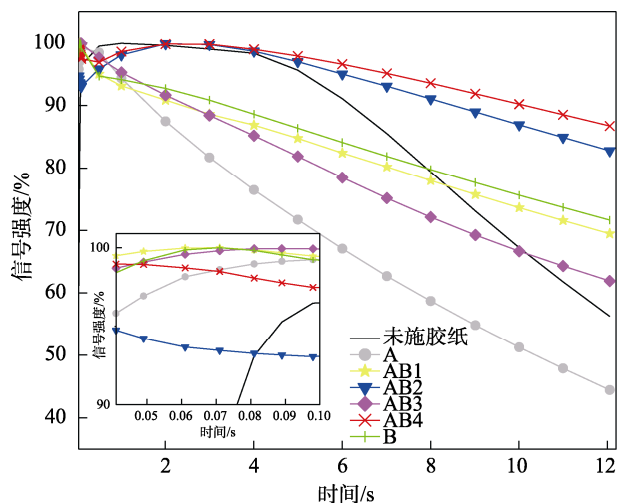


图2 经不同配方施胶液施胶后的纸张对水的动态渗透曲线

Fig.2 Dynamic permeation curves of paper to water after sizing with different formulations

3.3 MFC/氧化木薯淀粉施胶对纸张物理性能的影响

3.3.1 施胶液配方对纸张平滑度的影响

不同配方施胶液对纸张平滑度的影响结果见图3。由图3可知,单独MFC施胶后的纸张被纤维填充,其平滑度较未施胶纸张提升了252.11%。然而,复配施胶液施胶的纸张平滑度提升效果更佳,是由于MFC虽有填充作用,但纤维孔隙较大,在此基础上,与MFC有很好相容性的氧化木薯淀粉细小颗粒可填充纤维间孔隙,使得平滑度得到提高。同时,氧化木薯淀粉给纸张提供优异的挺度,使得纸张表面较为平坦。复配施胶液随着氧化木薯淀粉占比的增加,其粘度逐渐增大使其流平性变差,干燥后会出现略微褶皱,导致平滑度稍微降低。

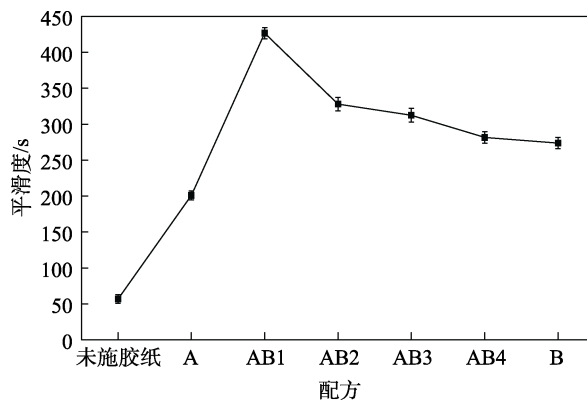


图3 不同配方施胶液对纸张平滑度的影响

Fig.3 Effect of different sizing solutions on the paper smoothness

3.3.2 施胶液配方对纸张光泽度和白度的影响

纸张光泽度和白度的大小因配方不同而引起的

变化情况见图 4。由图 4 可知, 单独 MFC 施胶后纸张的光泽度较未施胶的纸张提高了 80.04%。比较 AB4 和 B 配方对应的纸张光泽度数据可知, 虽然氧化木薯淀粉的加入可提高纸张的光泽度, 但加入量过多反而使光泽度降低。这是由于所使用的氧化木薯淀粉的浓度偏大, 糊化后的淀粉施胶液颜色偏暗^[15-16]。综上所述, MFC 与氧化木薯淀粉需以合适的质量比复配, 如 AB3, AB4 配方。

MFC 本身无色, 单独施胶后纸张的白度提升并不明显。MFC 与氧化木薯淀粉复配后, 白度得到明显提升。与未施胶纸相比, AB4 配方施胶后纸张的白度提升 7.15%。这主要是由于加入氧化木薯淀粉后的施胶液在纸张表面成膜后提高了纸张的光散射量, 因此光的总反射量增加, 进而纸张白度和光泽度均得以提高。

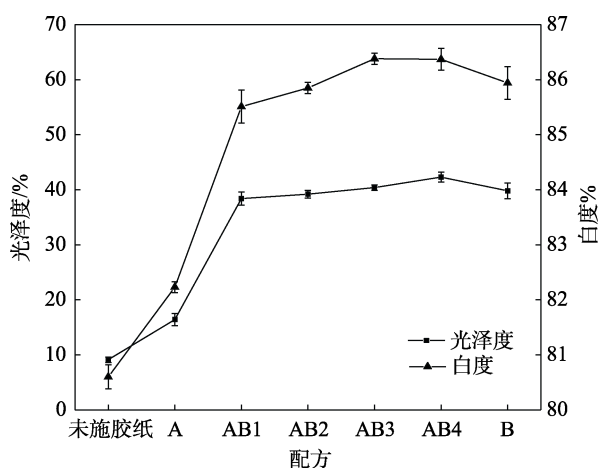


图 4 不同配方施胶液对纸张光泽度和白度的影响

Fig.4 Effect of different sizing solutions on the paper glossiness and whiteness

3.4 MFC/氧化木薯淀粉施胶对纸张喷墨打印印刷质量的影响

3.4.1 施胶液配方对纸张喷墨印刷色密度的影响

喷墨印刷各阶调的色密度值会影响印刷品层次的复制和再现效果。在网点面积为 20%, 40%, 60%, 80% 以及 100% 等 5 个阶调处, 青色密度值随施胶液配方的变化见图 5。由图 5 可知, AB 复配施胶后喷墨印刷纸张的色密度值有不同程度的提高, AB4 配方施胶后的纸张喷墨印刷的色密度值整体较大。这是由于 AB4 配方施胶后的纸张具有较多且较小的表面孔隙, 使得纸张的渗透更为均匀, 因此表面的油墨留着性较好, 可固着更多的油墨。其余配方因为纵向渗透较为剧烈, 使得表面可固着的油墨较少, 色密度较低。此外, AB4 配方施胶后的纸张由于 Cobb 值相对较小, 抗水性较强, 则水性油墨深入纸张的深度较小, 因此固着油墨较多, 色密度较高。

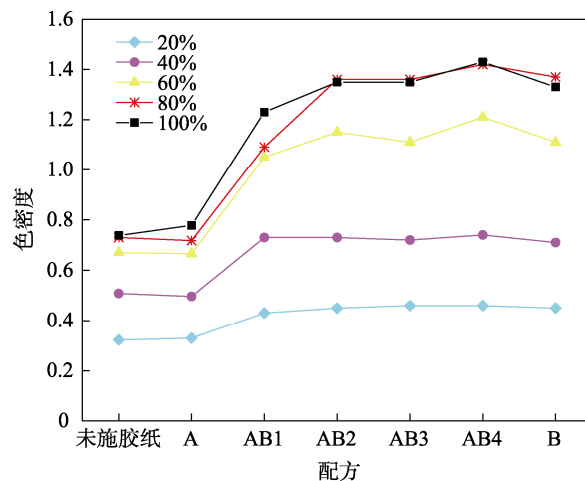


图 5 不同配方施胶液对纸张喷墨印刷色密度的影响

Fig.5 Effect of different sizing solutions on the color density of inkjet printing paper

3.4.2 施胶液配方对纸张渗色程度的影响

评价渗色程度的数值越小, 越趋于 0, 则渗色现象越轻。渗色改善的结果见图 6。由图 6 可知, 未施胶、MFC 单独施胶的纸张在喷墨印刷时均发生了较为严重的渗色现象。这是由于纸张吸水性较高而导致油墨在纸张表面发生了明显的扩散, 同时较为剧烈的动态渗透也在很大程度上影响着油墨渗色。

AB 复配施胶后的纸张渗色现象不明显, 是因为氧化木薯淀粉的加入使纸张施胶层能够较好地控制油墨的扩散和渗透, 使得纸张表面渗色较少, 线条更为清晰, 其中 AB3 和 AB4 配方的渗色改善尤为突出。

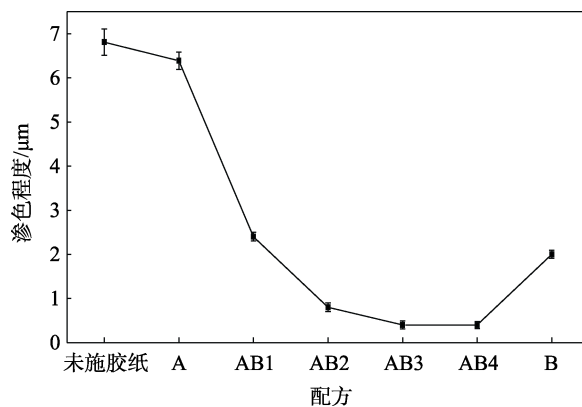


图 6 不同配方施胶液对纸张渗色程度的影响

Fig.6 Effect of sizing solutions with different formulations on bleeding degree of paper

3.4.3 施胶液配方对纸张喷墨印刷文本质量的影响

文本是印刷复制中的基本元素, 文本质量的好坏直接影响印刷品的优劣。不同配方施胶液对纸张喷墨印刷文本质量的影响见图 7。由图 7 可知, MFC 和氧化木薯淀粉的配合使用满足了喷墨印刷方式对于承

印物的要求。各配方施胶纸张的喷墨印刷文本质量与渗色程度的结果相匹配,其中使用 AB3 和 AB4 配方的文本质量最优。施胶后纸张的吸水性、动态渗透性、平滑度等决定了纸张表面留着油墨的能力^[17]。合适的表面施胶配比能够使纸张喷墨印刷的色密度增大,表

现出更丰富的喷墨印刷层次。同时也说明 Cobb 值保持在 20 g/m^2 左右时数字喷墨印刷效果较好。此外,平滑度的略微下降并未对印刷文本的质量造成不利影响,平滑度保持在 250~400 s 时即可满足数字喷墨印刷的要求。

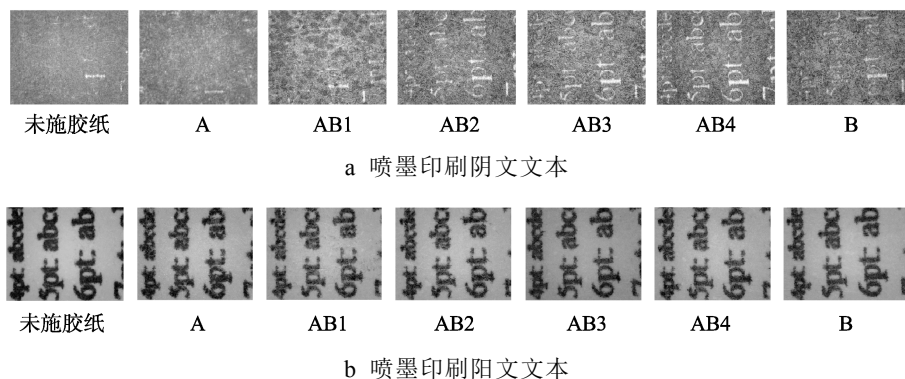


图7 不同配方施胶液对纸张喷墨印刷文本质量的影响

Fig.7 Effect of sizing solutions with different formulations on paper inkjet text quality

4 结语

由于 MFC 溶液粘度和固含量较低,不利于单独进行表面施胶,可通过与氧化木薯淀粉复配来改善彩喷纸的印刷适性。在 MFC 复配施胶液中,氧化木薯淀粉与 MFC 复配绝干质量比为 100:1 时,文本质量得到明显改善,各项喷墨印刷综合性能指标较优。

参考文献:

- [1] 崔友佳,景宜. 造纸表面施胶剂的应用进展[J]. 江苏造纸, 2012(4): 34—41.
CUI You-jia, JING Yi. Application Progress of Surface Sizing Agent for Papermaking[J]. Jiangsu Paper, 2012(4): 34—41.
- [2] 任雪花,孙玲. 微纤化纤维素用于纸张处理的研究进展及发展趋势[J]. 上海包装, 2017(8): 43—50.
REN Xue-hua, SUN Ling. Research Progress and Development Trend of Microfibrillated Cellulose Used in Paper Treatment[J]. Shanghai Packaging, 2017(8): 43—50.
- [3] LAVOINE N, DESLOGES I, BRAS J. Microfibrillated Cellulose Coatings as New Release Systems for Active Packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 103(3): 528—537.
- [4] SONIA A, DASAN K P, ALEX R. Celluloses Microfibrils (CMF) Reinforced Poly (Ethylene-co-vinyl Acetate) (EVA) Composites: Dynamic Mechanical, Gamma and Thermal Ageing Studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 1214—1222.
- [5] DASAN K P. Feasibility Studies of Cellulose Microfiber (CMF) Reinforced Poly (Ethylene-co-vinyl Acetate) (EVA) Composites for Food Packaging Applications: Science and Engineering of Composite Materials[J]. New England Journal of Medicine, 2015, 246(246): 252—360.
- [6] RANTANEN J, MALONEY T C. Consolidation and Dewatering of a Microfibrillated Cellulose Fiber Composite Paper in Wet Pressing[J]. European Polymer Journal, 2015, 68(7): 585—591.
- [7] LIU K, CHEN L, HUANG L, et al. Enhancing Antibacterium and Strength of Cellulosic Paper by Coating Triclosan-loaded Nanofibrillated Cellulose (NFC)[J]. Carbohydr Polym, 2015, 117: 996—1001.
- [8] SU J, MOSSE W K J, SHARMAN S, et al. Effect of Tethered and Free Microfibrillated Cellulose (MFC) on the Properties of Paper Composites[J]. Cellulose, 2013, 20(4): 1925—1935.
- [9] AHOLA S. Properties and Interfacial Behaviour of Cellulose Nanofibrils[D]. Helsinki, Finland: Helsinki University of Technology, 2008.
- [10] 董增,张旭,余明,等. 木薯氧化淀粉/海藻酸钠复合膜的制备及性能[J]. 塑料工业, 2018, 46(2): 76—80.
DONG Zeng, ZHANG Xu, YU Ming, et al. Study on Preparation and Performance of Oxidized Cassava Starch/Sodium Alginate Composite Film[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(2): 76—80.
- [11] 曹立松. 氧化羟丙基木薯淀粉制备及对玉米馒头食品品质的影响[D]. 郑州: 河南工业大学, 2014.
CAO Li-song. Preparation of Oxidized Hydroxypropyl Tapioca Starch and Effects on Edible Quality of Corn Steamed Bread[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2014.
- [12] 张宝军. 淀粉复合物的制备及其在纸张阻隔涂布中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.

- ZHANG Bao-jun. Preparation of Starch Composite and Its Application in Paper Barrier Coating[D]. Guangzhou : South China University of Technology, 2016.
- [13] DIMIC-MISIC K, RIDGWAY C, MALONEY T, et al. Influence on Pore Structure of Micro/Nanofibrillar Cellulose in Pigmented Coating Formulations[J]. *Transport in Porous Media*, 2014, 103(2): 155—179.
- [14] CHEN Y Z, REN X H, ZHANG Z J, et al. Study on Inkjet Printability of Surface Coated Rich Mineral Paper[J]. *Applied Sciences in Graphic Communication and Packaging, Lecture Notes in Electrical Engineering*, 2018, 477(1): 623—628.
- [15] 贾君花. 淀粉类表面施胶剂[J]. *西南造纸*, 2005(6): 39—40.
- JIA Jun-hua. Starch Surface Sizing Agent[J]. *South-west Pulp and Paper*, 2005(6): 39—40.
- [16] LUU W T, BOUSFIELD D W, KETTLE J. Application of Nano-fibrillated Cellulose as a Paper Surface Treatment for Inkjet Printing[C]// *TAPPI's PaperCon 2011*, Kentucky, USA: 2222—2233.
- [17] 李玉梅. 喷墨印刷的质量控制要点分析[J]. *印刷质量与标准化*, 2015(12): 27—29.
- LI Yu-mei. Analysis on Quality Control of Inkjet Printing[J]. *Printing Quality & Standardization*, 2015(12): 27—29.