

微纤化纤维素对喷墨打印纸涂层性能的影响

王焕美, 陈蕴智, 张正健

(天津科技大学 中国轻工业食品包装材料与技术重点实验室, 天津 300222)

摘要: **目的** 研究微纤化纤维素作为添加剂对喷墨打印纸涂层性能的影响。**方法** 以胶体二氧化硅为颜料, 采用聚乙烯醇为胶黏剂, 通过改变微纤化纤维素的添加量 (0, 0.3, 0.5, 0.8, 1 份) 制备 5 组涂料, 经过涂布、干燥、压光得到 5 种喷墨打印涂布纸, 通过对涂料的粘度、纸张的物理性能、喷墨打印质量和动态渗透性等进行分析, 研究微纤化纤维素对喷墨打印纸涂层性能的影响。**结果** 微纤化纤维素可以降低喷墨打印纸涂层的粗糙度 (47%), 提高喷墨打印纸涂层的表面强度 (36.7%), 并对喷墨打印质量和涂层渗透性有很好的改善效果, 并发现表面涂层被水浸透的时间与喷墨印刷性能有很好的相关性。**结论** 当微纤化纤维素用量为 0.5 份左右时, 纸张的喷墨打印性能最优。

关键词: 微纤化纤维素; 喷墨打印; 涂层; 表面强度; 渗透性

中图分类号: TS853⁺.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)11-0142-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.11.025

Influence of Mico-fibrillated Cellulose (MFC) on Properties of Inkjet Paper Coating

WANG Huan-mei, CHEN Yun-zhi, ZHANG Zheng-jian

(China Light Industry Key Laboratory of Food Packaging Materials and Technology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of MFC as additive on the properties of inkjet paper coating. Colloidal silica was used as the pigment and PVA as the binder. Five groups of coating were prepared by changing the MFC additive amount (0, 0.3, 0.5, 0.8 and 1). Five kinds of inkjet coated paper were obtained through coating, drying and press polishing. Based on the analysis of the viscosity of coating, physical properties of paper, inkjet printing quality and dynamic permeability, the influence of MFC on inkjet paper coating was studied. MFC could reduce the roughness of inkjet paper coating by 47%, enhance the surface strength by 36.7% and improve the quality of inkjet printing and coating permeability. Meanwhile, it was found that the soaking time of surface coating had good correlation with inkjet printing performance. When the amount of MFC is about 0.5, the paper has the optimal inkjet printing performance.

KEY WORDS: MFC; inkjet printing; coating; surface strength; permeability

近年来, 纳米技术得到了快速发展。虽然多数纳米尺寸产品的生产过程复杂、成本昂贵, 但很多研究表明了运用自然可再生能源的可能性, 例如微纤化纤维素 (MFC)。微纤化纤维素是一种具有广泛应用领域的环境友好型材料^[1]。微纤化纤维素具有可再生材料的广泛可用性、高长径比、大比表面积及优越的生

物降解性能, 其被广泛应用于包括食品、药品、包装印刷及复合材料领域^[2-5]。

人们对微纤化纤维素在纸张领域的应用进行了越来越深入的探索, 已由浆内添加 MFC 的研究转向表面涂布 MFC 的研究。浆内添加 MFC 的研究表明 MFC 表面存在大量游离的羟基, 可形成更多的氢键

收稿日期: 2017-12-18

基金项目: 天津市应用基础与前沿技术 Research 计划 (15JCQNJC42300)

作者简介: 王焕美 (1987—), 女, 天津科技大学博士生, 主要研究方向为印刷材料及其适性。

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。

结合，作为浆内添加剂 MFC 能提高纸张的物理强度^[6-9]。对表面涂布 MFC 的研究主要集中在物理性能及胶印和柔性版印刷的应用上。Lavoine^[10]采用棒式和施胶压榨 2 种涂布技术将 MFC 直接涂布于纸张的表面，研究涂布方式的影响。Kinn-unen^[11]以质量分数为 2.9%的 MFC 与阴离子表面活性剂混合进行表面涂布，使纸张表面能增大、表面平滑度增加、透气性能降低。Hamada^[12]使用 MFC 和高岭土作为涂料的主要配方，研究其对纸张性能的影响，发现 MFC 作为颜料或胶黏剂时可以改善柔性版印刷密度和降低油墨吸收速率。Nygårds^[13]对在染色涂布过程中分别以 MFC 和胶乳作为胶黏剂的涂料配方进行了对比研究，发现染料中含有 MFC 可以降低涂布纸张的表面强度，同时增加油墨吸收率，降低纸张的印刷时间。此外，Song^[14]发现，MFC 作为涂层添加剂的应用，可以提高纸张的阻氧性和力学性能。欧阳昌礼^[6]将漂白亚硫酸盐竹浆制备 MFC 和阳离子淀粉的涂布效果进行了比较，发现在低涂布量时，MFC 涂布的纸张表面强度高于阳离子淀粉涂布的纸张表面强度。Misić^[15]在涂层颜料中添加 MFC，减少羧甲基纤维素的用量，可以得到更大尺寸的孔径。Salminen^[16]研究了纳米纤维素作为涂料成分对纸张物理性能和吸水性的影响。目前对于 MFC 在喷墨打印纸涂层中的研究较少，为了进一步探究 MFC 对喷墨印刷涂层性能及喷墨打印质量的影响，研究将酶预处理法制备的 MFC 作为添加剂用于制备喷墨打印涂布纸，研究 MFC 对涂料及涂层性能的影响。

1 实验

1.1 材料与仪器

材料：胶体二氧化硅，型号 TYZ-505E，山西天一纳米材料科技有限公司；聚乙烯醇，醇解度 98%的 PVA-1799，北京有机化工厂；聚丙烯酸钠，天津市景泓鑫商贸有限公司；消泡剂，德国汉高公司；微纤化纤维素，实验室自制（将质量分数 4%的桉木漂白硫酸盐浆，经纤维素酶预处理 24 h 后，在质量分数为 1%的条件下通过高压均质机制出）。

仪器：恒温水浴锅（HH-S2），天津华北实验仪器有限公司；砂磨多用机（MJ-SM600），博山博机微特电机厂；高压均质机（AH-1000），ATS Engineering Limited，加拿大；粘度仪（CAP2000+），美国博克菲公司；涂布机（CU5\200），德国 Sumet-Messtechnik 公司；压光机（CA5\200），德国 Sumet-Messtechnik 公司；全自动色差计（SC-100），北京仪康光学仪器有限公司；动态渗透分析仪，德国 EMTEC 公司；喷墨打印机（4880C），美国爱普生公司；密度计（X-Rite 518），美国爱色丽色彩仪器公司；粗糙度测

定仪，瑞典 L&W 公司；透气度测试仪，瑞典 L&W 公司；IGT 印刷适性仪（AIC2-5T2000），荷兰 IGT 公司；爱国者数码观测王（GE-5），北京华旗资讯数码科技有限公司。

1.2 步骤

1) PVA 的溶解。将 PVA 配成质量分数为 20%的悬浮液，再不断搅拌下加热至 90 ℃，在该温度下持续搅拌 40 ~ 60 min，冷却至室温。

2) 胶体二氧化硅的分散。在水中加入一定量的分散剂，在不断高速研磨下，分批次加入一定量的胶体二氧化硅粉末，直到形成分散均匀的质量分数为 20%胶体二氧化硅分散液。

3) 涂料的制备。将一定量的微纤化纤维素、胶体二氧化硅的分散液和 PVA 溶液倒入砂磨多用机中，高速搅拌 40 ~ 60 min，使涂料成为均匀的分散体系。根据微纤化纤维素的用量不同，按照实验配方配制 5 组涂料，各组分的绝干质量比（表中用“份”表示）及编号见表 1。

表 1 微纤化纤维素作添加剂的涂料配方
Tab.1 Coating formulas of MFC as additive

样品 编号	胶体二氧 化硅/份	微纤化 纤维素/份	PVA/ 份	聚丙烯 酸钠/份	涂料固 含量/%
A1	100	0	19	0.6	20
A2	100	0.3	19	0.6	19
A3	100	0.5	19	0.6	18.5
A4	100	0.8	19	0.6	17.7
A5	100	1	19	0.6	17.2

4) 涂布及压光。在涂布机上对各组涂料进行涂布，控制涂布量为 6 ~ 7 g/m²；涂布后纸样经过红外和热风干燥后，进行压光处理，压光压力为 20 N/m，压光温度为 25 ℃，压光速度为 10 m/min。

2 涂料及涂层性能测试

2.1 涂料粘度的测试

使用粘度仪在实验室设定温度为 25 ℃，转速为 30 r/min 条件下测试。

2.2 涂层物理性能的测试

涂布量、粗糙度、白度和表面强度分别依据 GB/T 451.2—2002，GB/T 2679.9—1993，GB/T 7974—2013 和 GB/T 22365—2013 进行测试。

2.3 涂层动态渗透性能的测试

使用 PDA.CO2 动态渗透分析仪，采用水作为测试液，裁取 50 mm×80 mm 大小的纸样，设置测量参数：超声波频率为 2 MHz，测试时间为 10 s。

2.4 涂层喷墨打印性能的测试

1) 实地密度。采用分光光度计多次测量青色100%的网点密度, 计算平均值。

2) 阶调再现性。采用分光光度计多次测量青色各色块的网点密度, 计算各处网点密度的平均值。

3) 清晰度。通过爱国者数码观测王(180倍镜头)观测喷墨打印彩色线条的宽度, 进行清晰度的评价。

3 结果与讨论

3.1 微纤化纤维素对涂料粘度的影响

各配方的涂料粘度数据, 见图1。从图1可知, 微纤化纤维素的添加对涂料的粘度有一定的提高作用, 显示出MFC有一定的增稠效果。这说明微纤化纤维素可以增加涂料的稳定性, 有利于涂料的保存, 防止产生沉淀。这是因为微纤化纤维素良好的表面积使纤维之间具有很强的内聚力和结合力, 有强烈的纤维聚集, 从而形成一个稳定的网络。

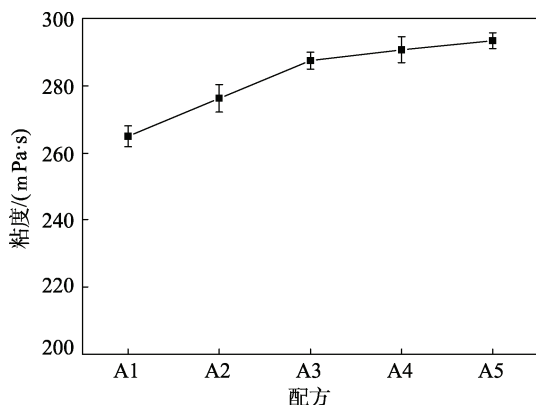


图1 微纤化纤维素添加量对涂料粘度的影响
Fig.1 Influence of MFC content on viscosity of coating

3.2 微纤化纤维素对涂布纸物理性能的影响

3.2.1 微纤化纤维素对涂层白度和粗糙度影响

各配方的白度和粗糙度数据, 见图2。从图2可知, 微纤化纤维素的添加对纸张的白度无明显影响。因为涂布纸的白度主要由涂料中颜料和助剂的白度决定, 而MFC是无色的, 因此无法改善涂层的白度。微纤化纤维素的添加, 可以明显降低纸张的粗糙度。随着微纤化纤维素添加量的增加, 纸张的粗糙度呈现先快速降低后稍有增加的趋势, 当微纤化纤维素的添加量为0.8份时, 纸张的粗糙度降低47%, 平滑性能最好。微纤化纤维素对纸张粗糙度的改善作用是因为微纤化纤维素具有良好的成膜性。微纤化纤维素极大的表面积使纤维之间具有很强的内聚力和结合力, 使微纤化纤维素之间可在氢键的作用下交联结合, 从而具有良好的成膜性能。

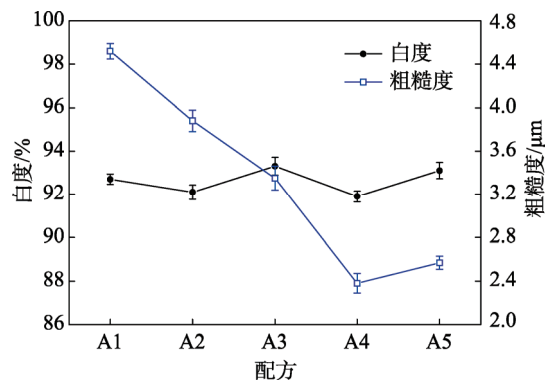


图2 微纤化纤维素添加量对涂布纸白度和粗糙度的影响
Fig.2 The influence of MFC content on whiteness and roughness of coated paper

3.2.2 微纤化纤维素对涂层表面强度的影响

通过对涂布纸进行IGT干拉毛实验测试, 用干拉毛速度来表征纸张的表面强度, 各配方的干拉毛速度数据, 见图3。从图3可知, 加入一定量的微纤化纤维素可以明显提高纸张的强度, 并且在微纤化纤维素添加量为0~1份范围内, 随着微纤化纤维素添加量的增加, 纸张的强度呈现增加的趋势; 当微纤化纤维素的添加量为1份时, 纸张的干拉毛速度提高36.7%, 纸张表面强度性能最好。

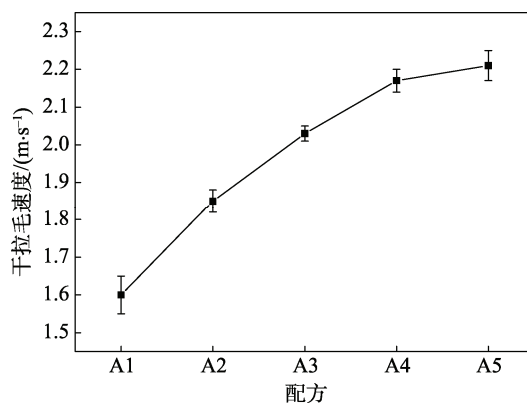


图3 微纤化纤维素添加量对涂布纸张干拉毛速度的影响
Fig.3 The influence of MFC content on dry pick velocity of coated paper

涂布纸的干拉毛速度反映了涂层颜料颗粒之间、涂层与原纸之间的粘结强度。微纤化纤维素对涂布纸表面强度的提高, 这是因为其表面裸露大量的羟基可以与纤维形成氢键。这说明微纤化纤维素能增加涂层与原纸之间的粘结强度, 可以作为涂料中增加纸张干强度的助剂。

3.3 微纤化纤维素对动态渗透性的影响

通过PDA.CO2动态渗透分析仪, 测试各配方涂层的动态渗透参数值 C_i 和 C_t , 见图4。其中 C_i 是指超声能量从100%能量值到测试液渗透涂层所需时间对应的超声能量值之间的差值, 差值越大, C_i 值越大,

涂层表面孔隙越大。 C_i 是指表面涂层被水浸透的时间,即从测试开始直到测试液穿透表面涂层所需要的时间, C_i 值越高,表示涂层的厚度越厚。

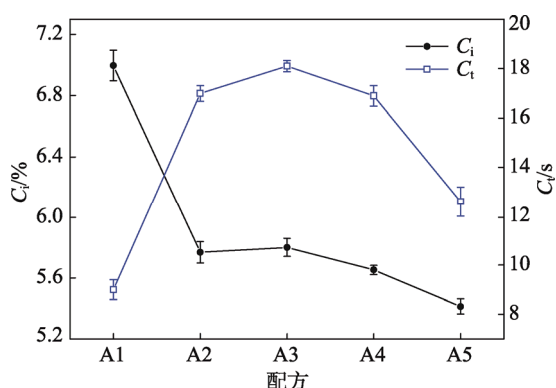


图 4 微纤化纤维素添加量对涂布纸动态渗透性的影响
Fig.4 Influence of MFC content on dynamic permeability of coated paper

从图 4 中 C_i 变化可知,微纤化纤维素的添加使涂层表面孔隙减小。当微纤化纤维素添加量从 1 份变为 0 份时,其纸张涂层的孔隙减小了 22.8%。由 C_t 变化可知,微纤化纤维素可以提高涂层的厚度,但当微纤化纤维素的用量超过一定值(0.5 份)时,涂层厚度又会有下降趋势。

微纤化纤维素的良好成膜性减小了涂层表面孔隙,并减少了涂料中颗粒进入纸张的内部,从而提高了涂层厚度。而当微纤化纤维素用量超过 0.5 份时,涂层厚度降低。这可能是由于涂料浓度较低,含水量过高,导致部分微纤化纤维素与颜料进入到纸张内部,涂层厚度降低;也可能是因为微纤化纤维素的亲水性,当微纤化纤维素用量增多时,导致其亲水性增强从而增加了纸张的动态渗透性。

3.4 微纤化纤维素对喷墨打印质量的影响

3.4.1 微纤化纤维素对喷墨印刷阶调再现性及实地密度的影响

通过对涂布纸进行喷墨打印及密度测试,各配方的青墨印刷阶调密度,见图 5。从图 5 可知,微纤化纤维素可以提高涂层的喷墨印刷阶调再现性;并且在微纤化纤维素添加量为 0~1 份范围内,当微纤化纤维素的添加量为 0.5 份时,涂层的喷墨印刷阶调再现范围最广。通过观察斜率发现,微纤化纤维素对喷墨印刷亮调区(网点面积为 10%~30%)的阶调再现性有一定的提高作用,对喷墨印刷中间调区(网点面积为 30%~70%)的阶调再现性有很好的提高,并对喷墨印刷暗调区(网点面积 70%~100%)的阶调再现性有明显的提高。

通过分析图 5 中 100%处密度值的变化可以发现:微纤化纤维素可以明显提高涂层的喷墨印刷的实

地密度,并且微纤化纤维素添加量在 0~1 份范围内,当微纤化纤维素的添加量为 0.5 份时,涂层的喷墨印刷实地密度增加效果最为明显。这说明微纤化纤维素良好的成膜性有助于将颜料留在纸张表面。

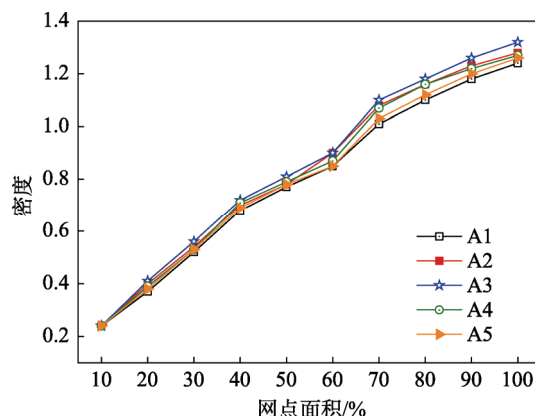


图 5 微纤化纤维素添加量对喷墨阶调再现性的影响
Fig.5 Influence of MFC content on inkjet tone reproductive quality

3.4.2 微纤化纤维素对喷墨印刷清晰度的影响

通过对喷墨打印彩色线条的放大观测,各配方的喷墨打印线条宽度数据及放大图,见图 6—7。

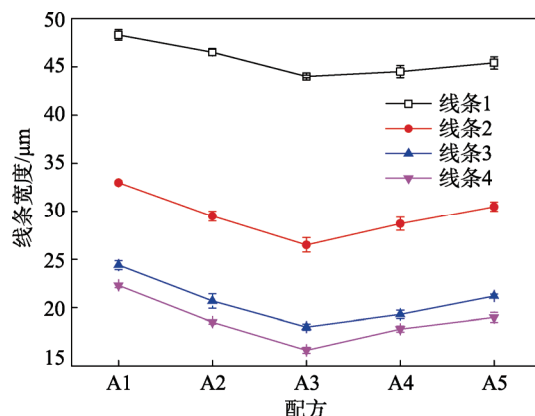


图 6 微纤化纤维素添加量对喷墨印刷清晰度的影响
Fig.6 Influence of MFC content on inkjet printing resolution

喷墨印刷的线条宽度越小,说明喷墨印刷的扩散越小,即线条清晰度越高。从图 6 和图 7 可知,微纤维素的添加可以有效地提高喷墨印刷清晰度,这是因为微纤化纤维素良好的成膜性降低了涂层渗透性的同时也降低了扩散性,从而减少了油墨的渗透和扩散。当微纤化纤维素用量为 0.5 份时,其线条清晰度最好。

喷墨印刷质量的变化与 C_i 值的变化呈现一致。这是因为当涂层厚度较厚时,涂层渗透性和扩散性较差,油墨颜料可以很好地固着在涂层上,从而有很好的印刷性能;当涂层厚度较低时,涂层渗透性和扩散性过强,油墨颜料会透过涂层渗透到纸张内部,从而导致印刷性能较差。

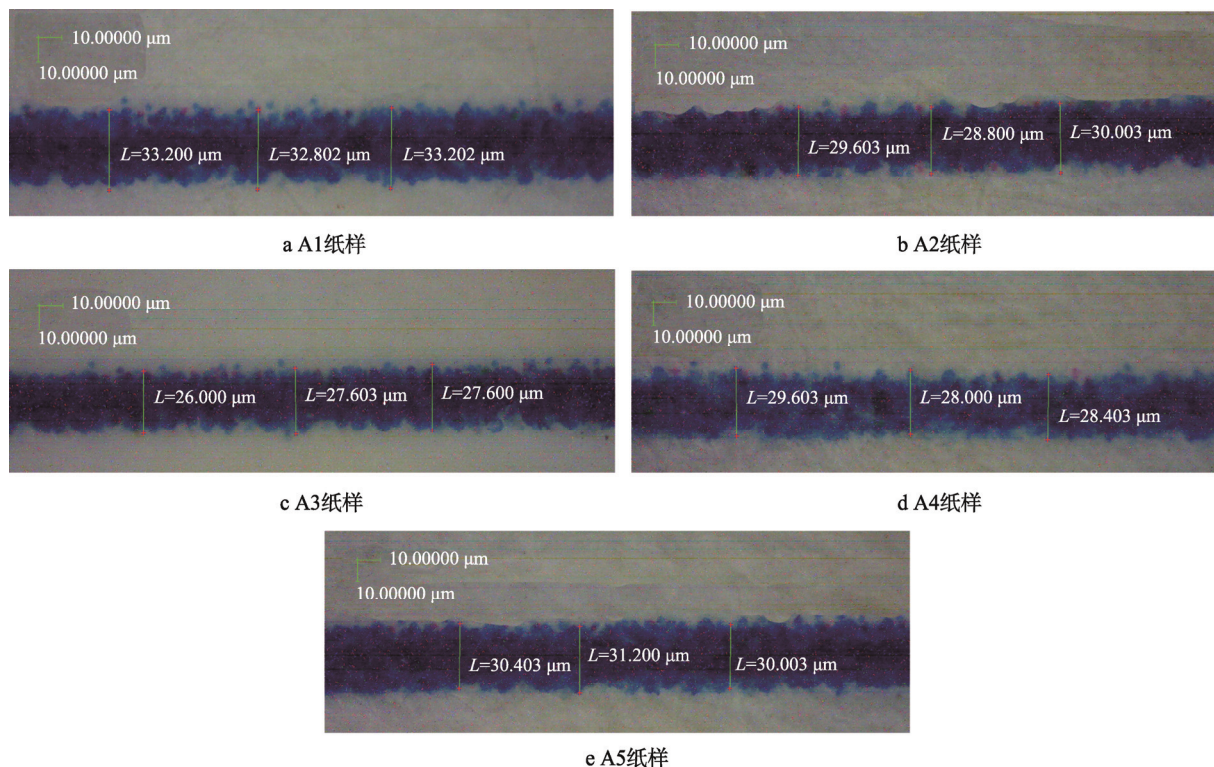


图7 线条2的放大

Fig.7 Microscopic pictures of line 2

4 结语

微纤化纤维素对纸张的白度无明显影响,但可以使纸张的粗糙度明显降低 47%,使纸张的干拉毛速度提高 36.7%,这说明微纤化纤维素具有良好的成膜性,并有可能作为增强纸张干强度助剂。微纤化纤维素可以使涂层表面的孔隙明显减小 22.8%,提高涂层厚度,降低涂层的动态渗透性。微纤化纤维素能提高纸张的喷墨打印性能。当微纤化纤维素用量为 0.5 份左右时,纸张的喷墨印刷阶调再现性和清晰度最优。

参考文献:

- [1] 占正奉,陶正毅,刘忠,等. 纳米微纤丝纤维素及其在造纸中的应用研究现状[J]. 中国造纸, 2017, 63(7): 70—78.
ZHAN Zheng-feng, TAO Zheng-yi, LIU Zhong, et al. The Research of Micro-fibrillated Cellulose and Its Application in Paper Industry: a Review[J]. China Pulp & Paper, 2017, 36(7): 70—78.
- [2] OUSSAMA E B, DAVIDE B T, FANNIE A, et al. Microfibrillated Cellulose Based Ink for Eco-sustainable Screen Printed Flexible Electrodes in Lithium Ion Batteries[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016(32): 566—572.
- [3] 唐丽丽,陈蕴智,张正健,等. 微纤化纤维素/聚乳酸薄膜的制备及性能分析[J]. 包装工程, 2017, 38(15): 47—52.
- [4] TANG Li-li, CHEN Yun-zhi, ZHANG Zheng-jian, et al. Preparation of Microfibrillated Cellulose/Poly(lactic Acid) Film and Its Property Analysis[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(15): 47—52.
- [5] LAVOINE N, DESLOGES I, DUFRESNE A, et al. Microfibrillated Cellulose—its Barrier Properties and Applications in Cellulosic[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(2): 735—764.
- [6] BOUFIA S, GONZALEZ I, DELGADO M, et al. Nanofibrillated Cellulose as an Additive in Papermaking[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 154: 151—166.
- [7] 欧阳昌礼,吴芹,王广河,等. 纳米微纤化纤维素在纸张增强与涂布中的应用[J]. 中国造纸学报, 2011, 26(4): 1—4.
OUYANG Chang-li, WU Qin, WANG Guang-he, et al. Application of Bamboo Pulp Microfibrillated Cellulose in Paper Strengthening and Coating[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2011, 26(4): 1—4.
- [8] ERIKSEN O, SYVERUD K, GREGERSEN O. The Use of Microfibrillated Cellulose Produced from Kraft Pulp as Strength Enhance in TMP Paper[J]. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2008, 23(3): 299—304.
- [9] TAIPALE T, STERBERG M O, NYKANEN A, et al. Effect of Microfibrillated Cellulose and Fines on the Drainage of Kraft Pulp Suspension and Paper Strength[J]. Cellulose, 2010, 17(5): 1005—1020.

- [9] 杨焕磊, 李群. 阳离子型微纤化纤维素的制备及其纸张增强应用[J]. 纸和造纸, 2013, 32(12): 25—29.
YANG Huan-lei, LI Qun. Synthesis of Cationic Microfibrillated Cellulose and Its Paper Strengthening Application[J]. Paper and Papermaking, 2013, 32(12): 25—29.
- [10] LAVOINE N, DESLOGES I. Mechanical and Barrier Properties of Cardboard and 3D Packaging Coated with Microfibrillated Cellulose[J]. Journal of Apply Polymers Science, 2014, 131(8): 40106.
- [11] KINNUNEN K, HJELT T, KENTT E, et al. Thin Coatings for Paper by Foam Coating[C]// Paper Conference 2013, Atlanta, USA: 56—64.
- [12] HAMADA H, BECKVERMIT J, BOUS F D. Nanofibrillated Cellulose with Fine Clay as a Coating Agent to Improve Print Quality[C]// Paper Conference and Trade Show 2010, Atlanta, UnitedStates: 24.
- [13] NYGARD S. Nano-cellulose in Pigment Coatings Aspects of Barrier Properties and Printability in Offset [D]. Link ping, Sweden: Link ping University of Technology, 2011.
- [14] SONG H, ANKERFORS M, HOC M, et al. Reduction of the Linting and Dusting Propensity of Newspaper Using Starch and Microfibrillated Cellulose[J]. Journal of Nordic & Pulp Paper Research, 2010, 25(4): 495—504.
- [15] MISIC D 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.
- [16] XU Ya-xi, KUANG Yu-di, SALMINEN P J, et al. The Influence of Nano-fibrillated Cellulose as a Coating Component in Paper Coating[J]. Bio Resources, 2016, 11(2): 4342—4352.