

DOI:10.12171/j.1000-1522.20240253

## 酰胺类化合物改性印刷装饰纸用干酪素水性油墨

石富林<sup>1,2</sup> 张明昌<sup>1</sup> 刘如<sup>1</sup> 龙玲<sup>1</sup> 董晓英<sup>2</sup> 李新育<sup>3</sup>

(1. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 山东农业大学林学院, 山东 泰安 271018;

3. 广东天元汇邦新材料股份有限公司, 广东 佛山 528137)

**摘要:**【目的】为了解决传统装饰纸水性油墨耐水性差及其印刷装饰纸浸胶量不高的问题, 通过化学改性制备出一种酰胺类化合物改性干酪素水性油墨。【方法】采用己内酰胺(CPL)、羟甲基丙烯酰胺(NMA)和双丙酮丙烯酰胺(DAAM)改性干酪素制备出改性干酪素乳液, 并制备出相应的水性油墨和印刷装饰纸。通过测试改性干酪素及其相应水性油墨和印刷装饰纸的性能, 分析水性油墨的耐水性和印刷装饰纸浸胶量的变化, 并探讨 CPL、NMA 和 DAAM 联合改性干酪素机制。【结果】加入改性剂后, 干酪素体系中引入大量氨基, 干燥后可形成致密的膜。改性干酪素乳液的 Zeta 电位为 $-45.0$  mV, 黏度为 $1482$  mPa·s, 水接触角为 $14.2^\circ$ , 浸泡 $40$  min 后残留率为 $80.5\%$ ; 改性干酪素膜的水蒸气透过率为 $586.0$  g/(m<sup>2</sup>·24 h), 明显低于干酪素膜。改性干酪素水性油墨印刷装饰纸的耐水性明显提升, 且浸胶量高于市购干酪素水性油墨印刷装饰纸。在 $210$  °C 下, 该印刷装饰纸的色差 $\Delta E < 1$ , 其颜色未发生变化。【结论】较未改性干酪素, CPL、NMA 和 DAAM 联合改性干酪素的耐水性和耐热性都有很大提升, 且印刷装饰纸的浸胶量能够满足生产需求。

**关键词:** 纸; 油墨; 化学改性; 氨基化合物; 干酪素; 印刷装饰纸; 浸胶量; 耐水性

中图分类号: TQ617.5 文献标志码: A 文章编号: 1000-1522(2024)11-0148-09

引文格式: 石富林, 张明昌, 刘如, 等. 酰胺类化合物改性印刷装饰纸用干酪素水性油墨 [J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(11): 148-156. Shi Fulin, Zhang Mingchang, Liu Ru, et al. Amide-modified casein water-based ink for printed decoration paper [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(11): 148-156.

### Amide-modified casein water-based ink for printed decoration paper

Shi Fulin<sup>1,2</sup> Zhang Mingchang<sup>1</sup> Liu Ru<sup>1</sup> Long Ling<sup>1</sup> Dong Xiaoying<sup>2</sup> Li Xinyu<sup>3</sup>

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;

2. College of Forestry, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, Shandong, China;

3. Guangdong T & H New Material Co. Ltd., Foshan 528137, Guangdong, China)

**Abstract:** [Objective] In order to solve the problem of low water resistance of traditional water-based inks for decoration paper and low impregnation resin amount of printed decoration paper, an amide compound modified casein water-based ink was prepared by chemical modification. [Method] Caprolactam (CPL), hydroxymethacrylamide (NMA) and diacetone acrylamide (DAAM) were used to co-modify casein to prepare modified casein emulsions, and the corresponding water-based inks and printed decoration papers were also prepared. By testing the properties of modified casein and the corresponding water-based inks and printed decoration papers, the changes in water resistance of water-based inks and impregnation resin amount of printed decoration papers, as well as the mechanism of the combined modification of casein by CPL, NMA and DAAM were analyzed. [Result] After adding the modifier to casein, a large number of

收稿日期: 2024-08-12 修回日期: 2024-11-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(32271793)。

第一作者: 石富林。主要研究方向: 人造板表面装饰。Email: shifulinyds@163.com 地址: 100091 北京市海淀区东小府2号中国林业科学研究院木材工业研究所。

责任作者: 刘如, 副研究员。主要研究方向: 木制品表面装饰。Email: liuru@criwi.org.cn 地址: 100091 北京市海淀区东小府2号中国林业科学研究院木材工业研究所。董晓英, 副教授。主要研究方向: 家具与木制品制造。Email: dxiaoying1982@163.com 地址: 271099 山东省泰安市泰山区岱宗大街61号。

本刊网址: <http://j.bjfu.edu.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

amino groups were introduced into casein system, and a dense film could be formed after drying. The Zeta potential of modified casein emulsion was  $-45.0$  mV, with the viscosity of  $1\ 482.0$  mPa·s, water contact angle of  $14.2^\circ$ , and soaking residual rate for 40 min of 80.5%. The water vapor transmission rate of modified casein film was  $586.0$  g/(m<sup>2</sup>·24 h), and its water permeability was significantly lower than that of casein film. Therefore, the water resistance of modified casein water-based ink printing decoration paper was significantly improved. There was no loss after soaking for 40 min, and the impregnation amount of printed decoration paper was higher than that of commercially purchased casein water-based ink. At  $210$  °C, the color difference  $\Delta E < 1$ , the color of printed decoration paper showed little change. [Conclusion] Compared with unmodified casein, the water and heat resistance of CPL, NMA and DAAM co-modified casein can be greatly improved, and the impregnation amount of printed decoration paper can meet the production requirements.

**Key words:** paper; ink; chemical modification; amides; casein; printed decoration paper; impregnation resin amount; water resistance

装饰原纸经油墨印刷并浸渍氨基树脂后干燥至一定程度, 形成具有一定树脂含量的印刷装饰胶膜纸。印刷装饰胶膜纸热压后可相互胶合或与人造板基材胶合, 广泛应用于人造板表面装饰, 对人造板具有保护和装饰作用<sup>[1]</sup>。由于印刷装饰纸先印刷后浸胶, 因此, 印刷墨层的透水透气性对后续浸胶量和饰面图案清晰度有重要的影响。目前, 调节墨层的透气性主要通过选择合适的连接料<sup>[2]</sup>。印刷装饰纸用水性油墨的连接料包括水性丙烯酸树脂、水性聚氨酯、明胶、改性大豆蛋白和干酪素等。其中, 水性丙烯酸树脂由于成膜性较好, 但耐热性能差, 在实际应用中已逐渐被淘汰。水性聚氨酯的交联密度大, 会严重影响印刷装饰纸墨层的浸胶量<sup>[3]</sup>。明胶、大豆蛋白分子量较大, 会影响印刷装饰纸对胶液的吸收。相比之下, 干酪素水性油墨成膜疏松多孔, 浸胶量较大。因此, 目前装饰纸用水性油墨的主要连接料是干酪素。然而, 以干酪素为连接料的水性油墨存在耐水性、耐热性差等问题。

针对上述问题, 可采用对干酪素改性增强其耐水性, 或者通过缩聚反应提高其耐热性。例如, 干酪素与己内酰胺(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO, CPL)的缩聚反应, 该反应从交联聚合上可增加干酪素的交联密度, 降低干酪素的透气性, 但耐水性并未显著提高<sup>[4]</sup>。羟甲基丙烯酰胺(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>, NMA)含有极性 N-羟甲基(N-CH<sub>2</sub>OH)、乙烯基等基团, 能够与聚合物中的羟基、羧基发生交联, 形成高交联密度的结构。除此之外, NMA 含有的羟甲基和酰胺键等亲水性基团, 使其亲水性有明显的提升<sup>[5]</sup>, 双丙酮丙烯酰胺(C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>, DAAM)分子结构中含有的乙烯基官能团, 可进行聚合反应, 有效增加结构稳定性。尽管它的共聚物或均聚物不溶于水, 但聚合物中侧链中的酰胺基和酮羰基会使聚合物在潮湿环境中吸收水分<sup>[6]</sup>。通过前

期探索发现, 单一 CPL 改性干酪素, 耐水性改善较弱<sup>[7]</sup>, 但能较大程度提高干酪素粒径; 单一 NMA 改性干酪素, 交联密度过大, 黏度增加剧烈, 不适合油墨的印刷; 单一 DAAM 改性干酪素会很大程度影响干酪素的亲水性, 不利于干酪素水性油墨的浸胶。

结合 CPL、NMA 和 DAAM 各自的特点, 本研究针对干酪素耐水性不佳且吸水膨胀的问题, 联合 CPL、NMA 和 DAAM 对干酪素进行改性。通过测试改性干酪素及其相应水性油墨和印刷装饰纸的性能, 分析改性干酪素对水性油墨的耐水性和印刷装饰纸浸胶量的影响, 探究 CPL、NMA 和 DAAM 联合改性干酪素机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

装饰原纸 1(定量 70.0 g/m<sup>2</sup>)、装饰原纸 2(定量 80.0 g/m<sup>2</sup>)、进口干酪素、印刷装饰纸用市购干酪素水性油墨、引发剂、分散剂、消泡剂、防腐剂、水性树脂用颜料, 均购自广东天元汇邦新材料股份有限公司。改性剂包括 N-羟甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、己内酰胺、乙醇胺(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO, MEA), 购自国药集团有限公司。去离子水为实验室自制。

### 1.2 各试样的制备

人造板装饰胶膜纸的制备主要包括树脂的选择、树脂的改性、油墨的制备、印刷装饰原纸、浸胶印刷装饰纸及压贴装饰胶膜纸等工艺。本研究为了探究改性干酪素树脂耐水性对印刷装饰纸墨层的耐水性影响, 制备了改性干酪素树脂、改性干酪素水性油墨和相应的印刷装饰纸。同时, 为了探究改性干酪素树脂的亲水性和成膜结构对印刷装饰纸的浸胶量影响, 制备了改性干酪素水性油墨和印刷装饰胶膜纸。

### 1.2.1 改性干酪素树脂

以 CPL、NMA 和 DAAM 联合改性干酪素,其质量比为 12.0:1.0:4.0:35.0。首先,将 12.0 g 的 CPL 和 100.0 g 去离子水搅拌均匀,直至 CPL 完全溶解,将其转移至四口烧瓶。之后,向四口烧瓶中加入 35.0 g 的干酪素,待搅拌分散均匀后,开始加热。待升温至 80 °C 时,滴加 MEA,调节 pH 值至 8.5,并不断搅拌。待升温至 90 °C,加入 DAAM 和 NMA,同时滴加引发剂。最后,温度保持在 90 °C,回流 2.5 h,制得改性干酪素树脂。

将清洁的聚四氟乙烯板放于水平操作台,倒入上述改性干酪素树脂。室温干燥 24 h,待干酪素膜表面无气泡,将其放入 60.0 °C 烘箱干燥 6 h。取出固化膜,放入干燥器中备用。

### 1.2.2 改性干酪素水性油墨

将 13.3 g 的改性干酪素树脂加入四口烧瓶,并以 300 r/min 搅拌 20 min,充分搅动。加入 MEA,调节 pH 值至 9.0,500 r/min 搅拌 5 min。之后依次加入 1.0 g 分散剂、0.2 g 消泡剂、0.8 g 防腐剂 and 45.0 g 水,500 r/min 搅拌 20 min。将搅拌均匀的树脂混合液和 15.0 g 颜料在行星式球磨机的研磨器中以 320 r/min 研磨 5 h,制得干酪素水性油墨。

### 1.2.3 印刷装饰纸

取 2.0~3.0 g 油墨用厚度 2.0 μm 的涂布棒涂布在装饰原纸表面,然后将涂布好的装饰原纸放入 130 °C 烘箱干燥 30 s,得到印刷装饰纸。

### 1.2.4 印刷装饰胶膜纸

取印刷装饰纸浸渍三聚氰胺-甲醛树脂,浸渍时间为 120 s,取出后用玻璃棒刮除表面多余树脂,将其放入 120 °C 烘箱中干燥 60 s,得到印刷装饰胶膜纸。

## 1.3 改性干酪素树脂性能表征

### 1.3.1 基础性能

按照 GB/T 1725—2007《色漆、清漆和塑料不挥发物含量的测定》测定干酪素树脂、改性干酪素树脂的固含。为了测量树脂的稳定性和分散性,采用激光粒度测量仪,对干酪素、改性干酪素树脂粒径和 Zeta 电位进行测试,溶剂为去离子水。为了检测干酪素树脂是否符合生产要求,采用旋转黏度计对干酪素、改性干酪素乳液和黏度进行测试。

### 1.3.2 微观形貌

为了观测干酪素成膜形态,采用场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Hitachi, 日本)观察干酪素膜表面形貌。

### 1.3.3 化学结构

为了研究干酪素树脂改性状况,采用傅里叶变

换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, Nicolet Magna, 美国)测试改性干酪素膜的官能团变化,其测试得数范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>,分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数 32 次。

### 1.3.4 热性能

采用热重分析(TGA, SDT-Q500, TA 公司, 美国)对干酪素和改性干酪素膜进行热稳定性检测。

### 1.3.5 水接触角、水蒸气透过率和耐水性

为了检测干酪素树脂的亲水性,利用视频光学接触角测量仪(OCA15EC, DATA PHYSICS, 德国)对干酪素膜和改性干酪素膜的表面接触角进行测试,滴加液体为水,滴加量为 2.0 μL。

为了检测干酪素树脂的透水透气性,采用水蒸气透过率测试仪(W3-031, 济南思克测试技术公司, 中国)对干酪素和改性干酪素漆膜的水蒸气透过率进行测试。

为了检测干酪素的耐水性,测试浸水 40 min 后的干酪素树脂残留率。将干酪素树脂在 105 °C 下烘干 30 min,并称其质量  $m_1$ ;将浸水 40 min 后的干酪素树脂放入烘箱,在 105 °C 烘 30 min,并称其质量  $m_2$ ,然后计算干酪素树脂残留率( $W$ )。

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

## 1.4 改性干酪素水性油墨性能表征

按照 GB/T 1725—2007《色漆、清漆和塑料不挥发物含量的测定》测定干酪素水性油墨、改性干酪素水性油墨的固含。

为了检测水性油墨的分散性和稳定性,采用激光粒度测量仪,测试水性油墨的粒径和 Zeta 电位,溶剂为去离子水。

采用旋转黏度计,测试干酪素乳液、改性干酪素乳液及其水性油墨的黏度。

## 1.5 印刷装饰纸性能表征

### 1.5.1 微观形貌

为获取印刷装饰纸墨层的特点,采用 FE-SEM 观察印刷装饰纸的表面形貌,并采用能量色散 X 射线光谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)对印刷装饰纸中的 P 元素和 Cl 元素进行面扫分析。由于红色颜料 254 是富含 Cl 元素的有机颜料,干酪素含有大量磷蛋白,故选择两者作为颜料和干酪素的特征元素。为显示出颜料在纸张表面的分布情况,以及探究干酪素对于颜料的固结效果,选择不添加干酪素的染色纸作为对照组。

### 1.5.2 耐水性、耐热性和浸胶量

参照 QB/T 5477—2020《装饰纸水性印刷油墨》,对印刷装饰纸墨层耐热性进行测试。结果取

3 次测试数据的平均值。

为了检测印刷装饰纸墨层的耐水性, 测试印刷装饰纸浸水 40 min 后的墨层残留率。取 10 cm × 10 cm 印刷装饰纸和装饰原纸, 在 105 °C 烘箱中烘干 2 min, 测试烘干后的印刷装饰纸质量, 分别记为  $m_1$  和  $m_0$ , 再将其浸入去离子水中 40 min, 取出, 放入 105 °C 烘箱烘干 1 h, 测试质量  $m_2$ 。印刷装饰纸墨层残留率( $W'$ )计算见式(2)。

$$W' = \frac{m'_2 - m'_0}{m'_1 - m'_0} \times 100\% \quad (2)$$

分别取 10 cm × 10 cm 的印刷装饰纸和印刷装饰浸胶纸在 (130 ± 2) °C 的烘箱中干燥 2 min, 并测质量, 计算浸胶前后的质量差即可得到浸胶量。每个条件分成 3 组平行实验, 每组平行实验重复 5 次, 取平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 改性干酪素树脂

印刷装饰纸性能主要取决于水性油墨, 而油墨的“心脏”是干酪素树脂, 因此干酪素树脂的耐水性、亲水性和结构会影响印刷装饰纸墨层的耐水性和浸胶量。通过测试改性干酪素的官能团变化和热分解的变化, 探究干酪素改性是否成功; 通过测试改性干酪素树脂的微观形貌、残留率、水蒸气透过率和水接触角, 获得改性干酪素树脂的亲水性和结构特征, 研究其对印刷装饰纸墨层的耐水性和浸胶量的影响。

#### 2.1.1 基础性能

连接料的颜色和光泽度是油墨的颜色和光泽度的重要影响因素<sup>[8]</sup>。目前, 市场上的干酪素树脂多为淡黄色, 而本研究的改性干酪素树脂和干酪素树脂两者的颜色均为黄色(表 1), 可能是加热使部分干酪素中的酪蛋白和残留的多糖发生美拉德反应, 使干酪素出现褐化反应<sup>[9]</sup>。干酪素中酪蛋白在低浓度时以酪蛋白分子存在, 随着干酪素浓度增加, 分子通过疏水、氢键和盐键作用可形成酪蛋白胶束<sup>[10]</sup>。酪蛋白胶束是由酪蛋白分子中磷酸化的丝氨酸基团与牛乳中的钙离子通过非共价交联作用形成的聚集体, 直径约 150 nm<sup>[11]</sup>。因此, 钙离子的含量与酪蛋白胶束的稳定性至关重要。除此之外, Zeta 电位是衡

量胶体分散体系稳定性的重要指标, 若酪蛋白胶束的表面负电荷或正电荷较多, 胶体的稳定性会较好, 因此可借助酪蛋白微观带电特性间接获得胶体的稳定性<sup>[12]</sup>。

酪蛋白胶束的粒径大小和 Zeta 电位随 pH 值发生剧烈变化。当 pH 值 < 4.7 时, 干酪素树脂产生微米级的聚集并沉淀, 虽有微量酪蛋白胶束残存, 但可忽略不计; 当 4.7 < pH 值 < 6.7 时, 酪蛋白胶束受静电斥力相互作用其平均粒径未发生变化, Zeta 电位随 pH 的升高而增大; 当 7.7 < pH 值 < 9.0 时, 210 nm 左右的酪蛋白胶束剧烈减少, 其 Zeta 电位几乎不变; 当 pH 值 > 9.0 时, 大酪蛋白胶束剧烈增加, 但与天然的大酪蛋白胶束不同, 可能缺失了钙离子, 其 Zeta 电位也是恒定的<sup>[13]</sup>。因此, 本研究干酪素和改性干酪素的固含、pH 值均为 15%、8.5, 两者的色泽均为黄色。尽管市购干酪素树脂固含大, 但稳定性差, 易沉淀; 而改性干酪素树脂较为稳定。改性干酪素乳液的 Zeta 电位高于干酪素乳液, 可能是改性后引入了酰胺键和羟基, 使干酪素水溶液负电荷增多, 胶束间的静电斥力增大, 从而增强了体系的稳定性。

干酪素乳液的黏度和粒径是影响干酪素油墨的重要指标。若干酪素树脂黏度过大, 在研磨阶段会产生大量气泡, 不利于油墨的储存; 另一方面, 由于机械力的作用使酪蛋白间大量次级键断裂, 造成肽链解离, 使酪蛋白的粒径减小, 加之蛋白质在微生物作用下易于发生水解, 使得干酪素油墨的储存稳定性不佳。为解决这一问题, 本研究选择粒径 < 3.0 μm, 但粒径相对较大的干酪素乳液, 通过增加酪蛋白间的化学键相互作用, 进一步增强酪蛋白的结构稳定性。改性干酪素乳液的粒径约是干酪素乳液的 3 倍(表 1), 黏度也较高。此结果表明, 改性干酪素内部可能形成了大量的共价键, 构成了较紧密的结构。这进一步表明了干酪素改性的成功。

#### 2.1.2 微观形貌

干酪素膜的断面结构出现阶梯的层次(图 1a), 而改性干酪素未出现不同层次的结构(图 1e); 在放大 10 000 倍后, 改性干酪素呈现致密的平面结构(图 1f), 相比未改性干酪素(图 2c)更加光滑, 这样

表 1 干酪素和改性干酪素乳液的基础性能

Tab. 1 Basic properties of casein and modified casein emulsion

乳液 Emulsion	颜色 Color	固含 Solid content/%	pH	Zeta 电位 Zeta potential/mV	平均粒径 Average particle size/nm	黏度 Viscosity/(mPa·s)
干酪素 Casein	黄色 Yellow	15	8.5	-40.5	110	1 280
改性干酪素 Modified casein	黄色 Yellow	15	8.5	-45.0	348	1 482

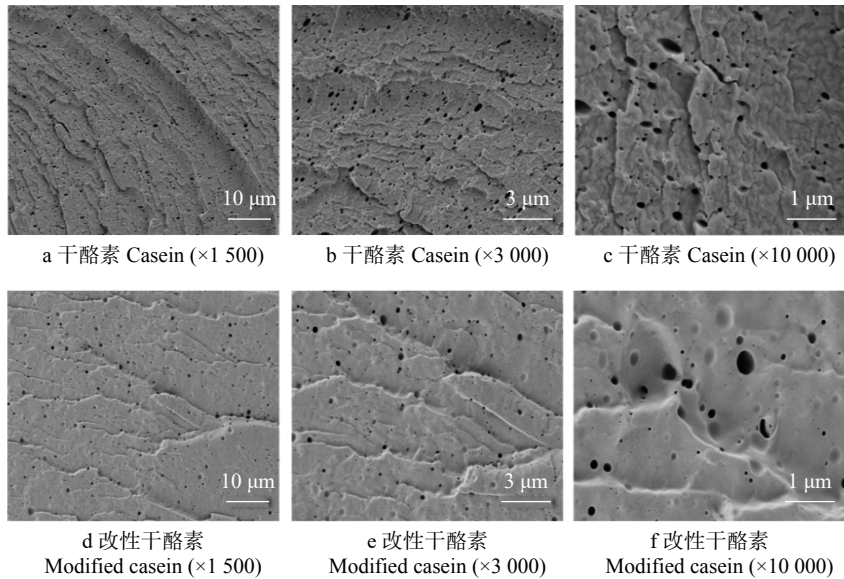


图1 干酪素膜和改性干酪素膜在不同倍数下 SEM 图

Fig. 1 SEM images of casein and modified casein

的结构可以提高干酪素树脂的耐水性。

### 2.1.3 化学结构

干酪素含有大量的酰胺键,  $3\ 276\ \text{cm}^{-1}$  处分别对应 O—H 和 N—H(酰胺 A 带)的伸缩振动<sup>[14]</sup>,  $1\ 636$ 、 $1\ 239$ 、 $1\ 536\ \text{cm}^{-1}$  处分别对应 C=O 键伸缩振动(酰胺 I 带)、C—N 键伸缩(酰胺 II 带)、N—H 键伸缩振动(酰胺 III 带)<sup>[15]</sup>。干酪素的吸收光谱除了酰胺键的特殊吸收峰外,在  $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$  出现了  $\text{CH}_2$  的吸收峰(图 2)。对比改性前后干酪素的红外吸收光谱,改性后的干酪素酰胺 A 带、酰胺 I 带和酰胺 II 带的峰都有明显的增强,说明干酪素蛋白质可能出现酰基化反应。除此之外,改性干酪素的 C—O 键从  $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$  移动至  $1\ 420\ \text{cm}^{-1}$ ,这表明干酪素原有结构的氢键受到破坏,其结构随之发生改变。

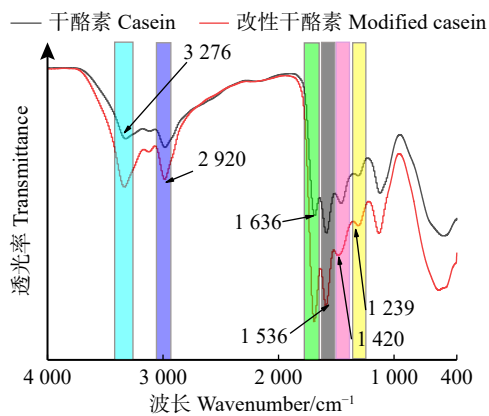


图2 干酪素和改性干酪素的傅里叶红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of casein and modified casein

### 2.1.4 热性能

干酪素热重曲线(图 3a)可以分为 4 个阶段:第一阶段  $45 \sim 176\ ^\circ\text{C}$ ,干酪素中水和一些易挥发性物质

挥发;第二阶段  $176 \sim 248\ ^\circ\text{C}$ ,蛋白侧链脱氨、脱羧反应发生;第三阶段  $248 \sim 380\ ^\circ\text{C}$ ,酪蛋白的主链出现分解,肽键开始断裂;第四阶段  $380 \sim 800\ ^\circ\text{C}$ ,前一阶段形成的碳残基在该温度下发生氧化分解<sup>[16]</sup>。温度  $< 176\ ^\circ\text{C}$  时,改性干酪素和干酪素的质量损失都较小,但改性干酪素树脂的质量损失更小;在  $176 \sim 600\ ^\circ\text{C}$ ,改性干酪素引入了大量的酰胺键和羟基,故其质量损失率大于干酪素树脂(图 3b);当温度  $> 600\ ^\circ\text{C}$  时,改性干酪素中借助于酰胺类化合物,将 C=C 引入至干酪素,并在催化剂的作用下发生了自由基的聚合,生成了聚合能更高的 C—C,故改性干酪素的耐热性强于干酪素,该结果证明了改性干酪素中引入了 C—C,氨基化合物成功接枝在干酪素分子上。

### 2.1.5 水接触角、水蒸气透过率和耐水性

改性后干酪素树脂的水接触角明显降低,其接触角小于干酪素树脂(图 4a, b)。这可能是由于改性后引入了大量的酰胺键和羟基,使干酪素树脂结构的亲水性增强。改性干酪素树脂的水蒸气透过率是干酪素树脂的一半(图 4c),这表明改性后干酪素的透水透气性明显减弱。树脂的水蒸气透过率由树脂的交联度和亲水性决定,且改性干酪素树脂的亲水性强于干酪素树脂,所以改性干酪素树脂的交联度较高,这也证明了改性使干酪素形成了较紧密的结构。干酪素和改性干酪素树脂的残留率分别为 50.0%、80.5%(图 4d)。相较于干酪素树脂,改性干酪素树脂的残留率显著提高,其原因可能是改性引入了大量的共价键,减少了次级键,使干酪素的内部结构更加紧密。改性干酪素树脂的残留率显著提高,干酪素树脂的耐水性随之显著提升。

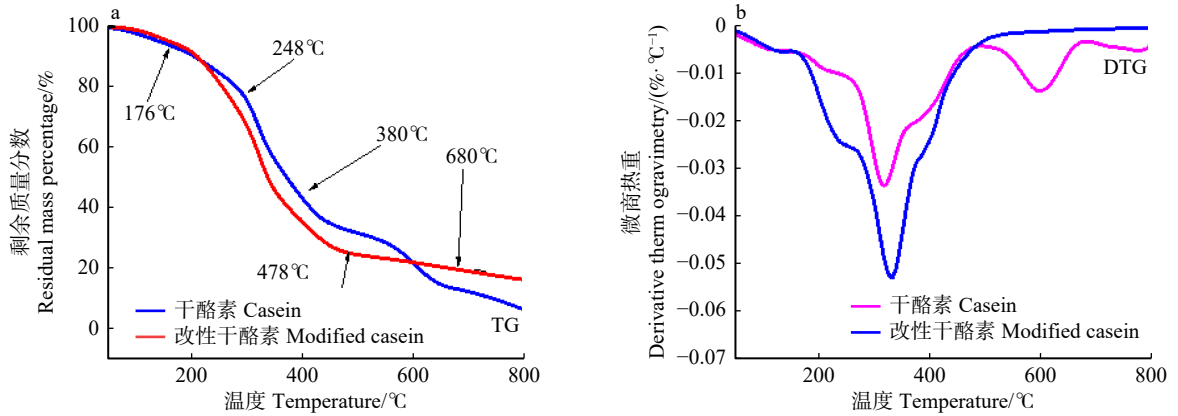


图 3 干酪素和改性干酪素的 TG-DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of casein and modified casein

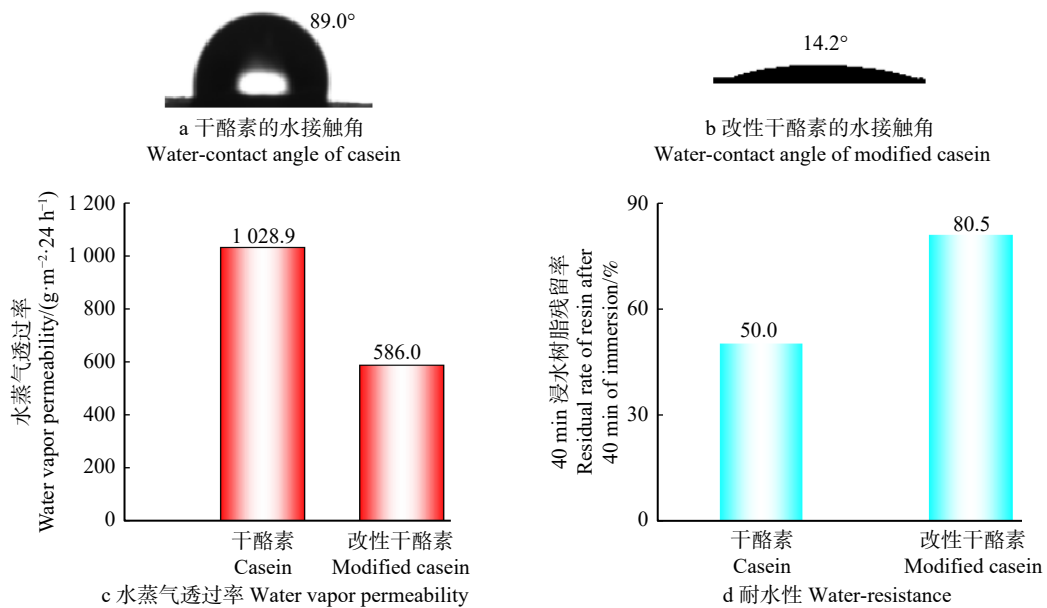


图 4 干酪素和改性干酪素的水接触角、水蒸气透过率和耐水性

Fig. 4 Water-contact angle, water vapor transmission rate and water-resistance of casein and modified casein

## 2.2 干酪素水性油墨

通常未添加连接料的水性油墨 pH 值在 8.0 ~ 9.5, 在此区间油墨具有较好的流动性, 当水性油墨 pH 值过高或过低都会出现印刷事故, 例如: 碱性太强, 油墨的黏度会降低, 干燥速度变慢, 耐水性能变差等。目前市场上的干酪素油墨的 pH 值范围有 7.0 ~ 9.0、7.0 ~ 8.0、8.0 ~ 9.0 和 8.5 ~ 9.5。为控制研究条件, 本研究中油墨的 pH 均为 8.5, 固含均为 15%。

干酪素水性油墨、改性干酪素水性油墨和市购干酪素水性油墨的 Zeta 电位分别为 -26.0、-31.0 和 -30.0 mV(表 2)。根据 Zeta 电位结果, 干酪素能增强颜料的稳定性, 改性干酪素水性油墨的稳定性更好, 略高于市购干酪素水性油墨。同时, 干酪素水性油墨、改性干酪素水性油墨和市购干酪素水性油墨的平均粒径分别为 97.2、119.6 和 95.2 nm(表 2)。干酪素水性油墨的粒径是颜料粒径的近一倍, 但低于改性干酪素水性油墨, 接近于市购干酪素水性油墨。

## 2.3 印刷装饰纸

上述结果显示制备的改性干酪素水性油墨符合市场印刷工艺和油墨基础性能需求。为进一步探求印刷装饰纸墨层结构特点, 本研究通过观测印刷装饰纸的微观形貌特点和测定印刷装饰纸的耐热性、耐水性、浸胶量, 分析印刷装饰纸的微观形貌与浸胶量之间的关系。

### 2.3.1 微观形貌

SEM 图像(图 5)显示: 3 种印刷装饰纸的平面呈现出明显的孔隙, 且孔隙均大于 500 nm。根据印刷装饰纸的宏观的 EDS 能谱图结果, 干酪素水性油墨装饰纸和改性干酪素水性油墨装饰纸表面均出现了微量的 P 元素, 说明两种干酪素在水性油墨和装饰表面的分布都较为均匀。

### 2.3.2 耐水性、耐热性和浸胶量

图 6 中所有印刷装饰纸的上墨量为(6.0 ± 1.0) g/m<sup>2</sup>。改性后的干酪素水性油墨浸水后墨层的残留率

表2 不同类型干酪素水性油墨的基础性能

Tab. 2 Basic properties of different types of casein water-based ink

类型 Type	固含 Solid content/%	pH	Zeta电位 Zeta potential/mV	平均粒径 Average particle size/nm	黏度Viscosity/ (mPa·s)
干酪素水性油墨 Casein water-based ink	15	8.5	-26.0	97.2	520
改性干酪素水性油墨 Modified casein water-based ink	15	8.5	-31.0	119.6	100
市购干酪素水性油墨 Commercial casein water-based ink	15	8.5	-30.0	95.2	253

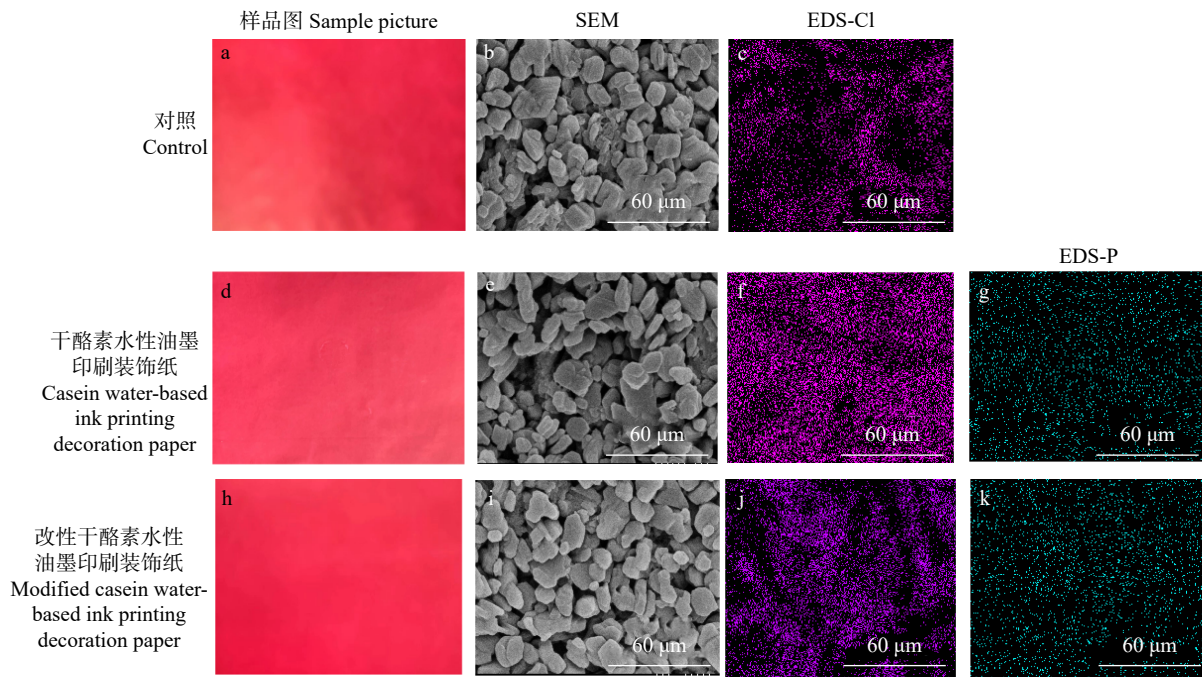


图5 印刷装饰纸的样品图、SEM和EDS图

Fig. 5 Sample pictures, SEM and EDS images of printing decoration paper

为100%(图6a),而市购干酪素水性油墨装饰纸和干酪素水性油墨装饰纸均发生颜料的溶解脱落,表明改性干酪素增加了颜料间以及颜料与纸张间的附着力。因为干酪素在加热过程中存在美拉德反应,所以随着温度的升高,市购干酪素水性油墨装饰纸的色差值逐渐增大:当温度达到170℃时, $\Delta E > 5$ (图6b),装饰纸表面已发生明显的颜色变化。而改性后的干酪素水性油墨装饰纸随温度的变化,其色差值基本上没有发生变化,当温度达到210℃时, $\Delta E < 1$ 。这可能是改性后的干酪素中多糖已与干酪素发生相互作用,因此装饰胶膜纸压贴时,装饰纸水性油墨墨层的颜色不会发生太大变化。当温度达到210℃时,干酪素水性油墨的 $\Delta E < 3$ (图6b)。相较于市购干酪素水性油墨装饰纸,改性干酪素水性油墨装饰纸的耐热性有较大的提高。

原纸1、2分别为70、80 g/m<sup>2</sup>的白色装饰原纸,前者有较高的孔隙性,密度较低,而后者较为致密。在原纸1上,三者浸胶量相差较小,但改性后的干酪素水性油墨装饰纸的浸胶量仍大于干酪素水性油墨

装饰纸或市购干酪素水性油墨装饰纸;在原纸2上,改性后的干酪素水性油墨装饰纸的浸胶量明显大于干酪素水性油墨装饰纸或市购干酪素水性油墨装饰纸(图6c)。因为改性干酪素水性油墨装饰纸墨层表面增加了亲水性基团,所以其亲水性提高,进而浸胶量提高。但改性剂的加入使干酪素树脂耐水性的增加,同时其孔隙率明显下降,所以改性干酪素水性油墨装饰纸的浸胶量与市购干酪素、干酪素水性油墨装饰纸的浸胶量相差不大。原纸1中三者浸胶率差别较小,可能是由于原纸1具有较大的孔隙。

市购干酪素水性油墨的耐水性较差,在水中其结构出现明显膨胀,且颜色发生明显改变(图6d)。改性后的干酪素水性油墨在泡水后结构未发生明显改变,且颜色改变不大。因此,改性后的干酪素油墨的耐水性有明显提升,颜色稳定性更好,更适用于装饰纸印刷。

#### 2.4 CPL、NMA和DAAM联合改性干酪素机制

通过CPL、NMA和DAAM联合对干酪素进行改性。首先,CPL与干酪素中的羟基、羧基发生反

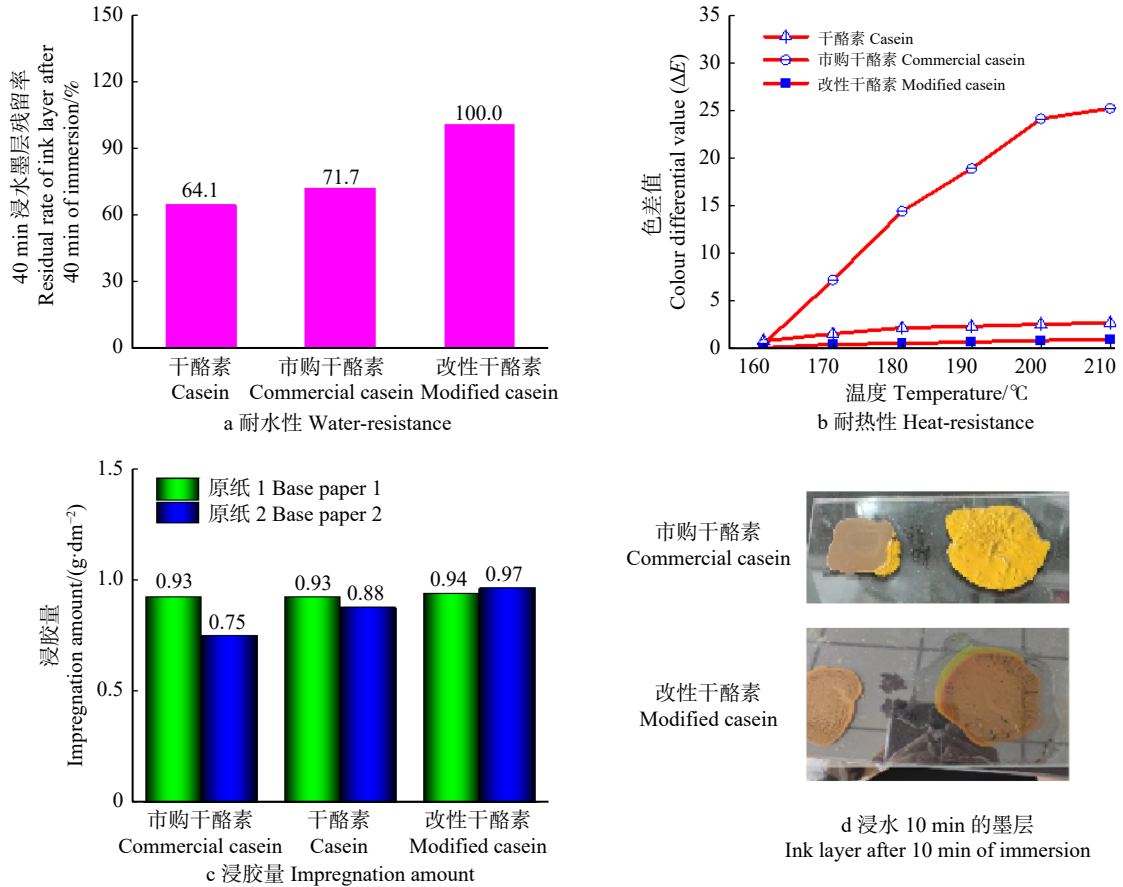


图 6 不同干酪素油墨制备的印刷装饰纸耐水性、耐热性和浸胶量

Fig. 6 Water-resistance, heat-resistance, and impregnation amount of printing decoration papers prepared by different casein ink

应,增加了聚合物的内聚力,并增强了干酪素的耐水性,提供了更多的接枝位点。然后,丙烯基与干酪素上的羟基、羧基等活性基团发生自由基反应,增强结构内稳定性,为干酪素水性油墨墨层的耐水性提供了结构基础,同时引入极强亲水性的酰胺基,增强了

干酪素树脂的亲水性,为干酪素水性油墨墨层的浸胶量提高提供了有利条件(图 7)。干酪素中存在多糖,所以在压贴过程中会出现较大色差。改性过程通过热处理产生美拉德反应,避免了在后续工艺中产生色差,增强了干酪素水性油墨的耐热性。

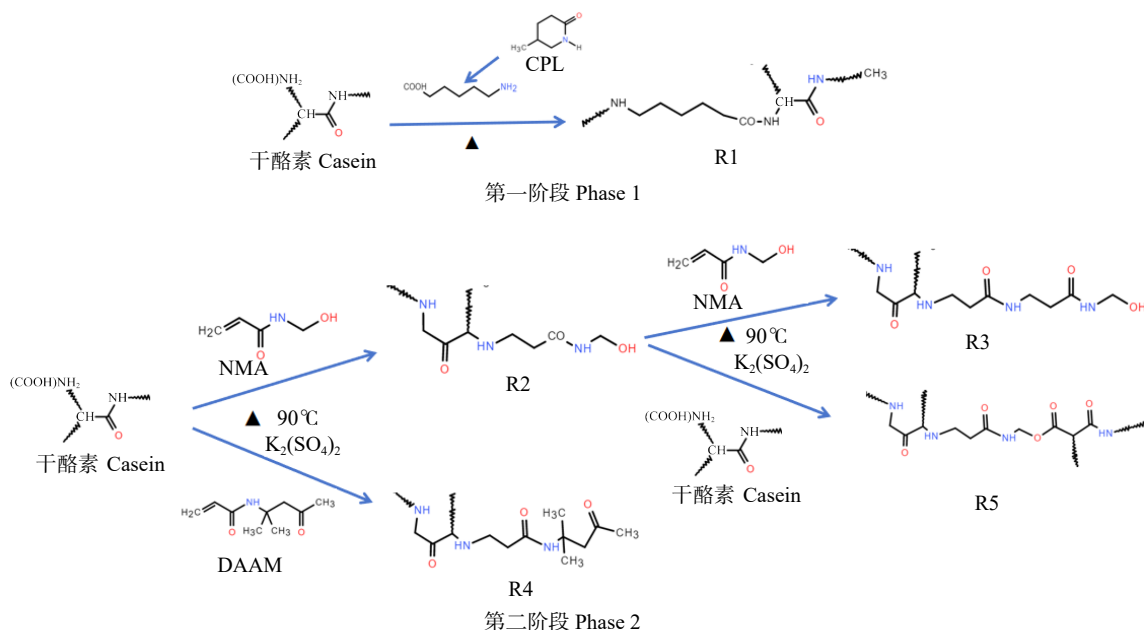


图 7 CPL、NMA 和 DAAM 联合改性干酪素反应示意图

Fig. 7 Diagrams of modified casein reaction by CPL, NMA and DAAM combination

### 3 结 论

为解决干酪素耐水性不佳且吸水膨胀的问题,制备了一种化学改性干酪素,并探究相应的墨层透气性能及装饰纸浸胶量的变化。

(1)采用己内酰胺(CPL)、N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)和双丙酮丙烯酰胺(DAAM)对干酪素进行改性,制备了耐水性能较好,且适用于装饰纸印刷的干酪素水性油墨。

(2)相比于未改性的,改性干酪素水性油墨 Zeta 电位为 $-31.0$  mV,稳定性有明显提升;改性后的装饰纸在浸水 40 min 后墨层残留率增加了 156%,耐水性明显提升,且没有墨层的损失;在 210 °C 下,改性后的干酪素水性油墨  $\Delta E < 1$ ,颜色未发生变化,而市购干酪素的  $\Delta E > 25$ ,因此其耐热性明显提高。

(3)相较于市购的,改性后的装饰纸墨层在浸水 40 min 后墨层残留率提升了 139%,且反映耐热性的色差值仅为市购的 35%,因此其耐水性和耐热性明显提升;改性后的印刷装饰纸浸胶量增加了 129%,适用于印刷装饰纸的生产。

本研究通过化学改性提升了干酪素水性油墨印刷装饰纸的耐水性和耐热性,基本解决了干酪素水性油墨耐水性较差的问题。下一步将着重分析改性剂与干酪素水性油墨之间的结合机理,为提高印刷装饰纸的性能提供理论依据。

#### 参 考 文 献

- [1] 杨杰,刘永科,陈庆. 浸渍胶树脂纸吸胶量对饰面中纤板表面性能的影响[J]. 木材工业, 2016, 30(6): 47-49.  
Yang J, Liu Y K, Chen Q. Effect of resin consumption of melamine-impregnated paper on surface performance of medium-density fiberboard[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2016, 30(6): 47-49.
- [2] 沈坤明. 水性油墨的透气性能和吸胶效率探讨[J]. 化工管理, 2017(2): 2.  
Shen K M. Discussion on the air permeability and adhesive absorption efficiency of water-based inks[J]. Chemical Engineering Management, 2017(2): 2.
- [3] 蒯舒洪. 水性装饰纸油墨的特点与使用[J]. 中国印刷, 2015(7): 90-92.  
Kuai S H. Characteristics and use of water-based decorative paper inks[J]. China Print, 2015(7): 90-92.
- [4] Ma J, Xu Q, Gao D, et al. Blend composites of caprolactam-modified casein and waterborne polyurethane for film-forming binder: miscibility, morphology and properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(8): 1545-1552.
- [5] Koukiotis C, Sideridou I D. Synthesis and characterization of latexes based on copolymers BA\MMA\DAAM and BA\MMA\

- VEOVA-10\DAAM and the corresponding 1K crosslinkable binder using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 69(4): 504-509.
- [6] 王俊峰,何玉凤,王荣民,等. 双丙酮丙烯酰胺的制备及应用研究进展[J]. 涂料工业, 2011, 41(2): 57-63.  
Wang J F, He Y F, Wang R M, et al. Progress in preparation and applications of diacetone acrylamide[J]. Paint & Coatings Industry, 2011, 41(2): 57-63.
- [7] 甘长凤. 核壳型酪素基水性油墨连接料的制备与性能研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2014.  
Gan C F. Preparation and performance study of core-shell casein-based water-based ink binders [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2014.
- [8] 雷亮. 塑料薄膜印刷用水性聚氨酯油墨连接料的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.  
Lei L. Preparation and performance study of waterborne polyurethane ink binder for plastic film printing [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [9] 曾冰惠,郝梦真,刘桂蓉,等. 酪蛋白糖基化改性的研究进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44(6): 8.  
Ceng B H, Hao M Z, Liu G R, et al. Research progress on casein glycosylation modification[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(6): 8.
- [10] 刘燕. 酪蛋白胶束结构与功能特性的研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2007.  
Liu Y. Study on the structure and functional characteristics of casein micelle [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2007.
- [11] Carl H, John A, Carver. Quantitative multivalent binding model of the structure, size distribution and composition of the casein micelles of cow milk[J]. Science Direct, 2021, 126: 105292.
- [12] 赵正涛,李全阳,赵红玲,等. 酪蛋白在不同 pH 值下特性的研究[J]. 乳业科学与技术, 2009, 32(1): 4.  
Zhao Z T, Li Q Y, Zhao H L, et al. Study on the characteristics of casein at different pH values[J]. Dairy Science and Technology, 2009, 32(1): 4.
- [13] Bouzid H, Rabiller-Baudry M, Paugam L, et al. Impact of zeta potential and size of caseins as precursors of fouling deposit on limiting and critical fluxes in spiral ultrafiltration of modified skim milks[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 314(1-2): 67-75.
- [14] Cui X S, Lei D, Yan X G, et al. Formation and characterization of the binary complex between zein and propylene glycol alginate at neutral pH[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 64: 36-47.
- [15] Altan A, Aytac Z, Uyar T. Carvacrol loaded electrospun fibrous films from zein and poly (lactic acid) for active food packaging[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 81: 58-49.
- [16] Mocanu A M, Moldoveanu C, Odochian L, et al. Study on the thermal behavior of casein under nitrogen and air atmosphere by means of the TG-FTIR technique[J]. Thermochimica Acta, 2012, 546: 120-126.

(责任编辑 吴娟  
责任编辑 许凤)