

丝胶和壳聚糖改善再生纸强度的研究

孙金煜¹ 田泽华² 陆晨阳² 叶昊霖²

(1.华东理工大学材料科学与工程学院,上海市先进聚合物材料重点实验室,
超细材料制备与应用教育部重点实验室,上海 200237;2.上海市七宝中学,上海 201101)

摘 要 研究了壳聚糖(CS)、丝胶(SS)及壳聚糖/丝胶(CS/SS)对再生纸(废旧餐巾纸)机械性能的影响。研究表明,当 CS/SS 质量比为 4:6,在再生纸浆(RP)中含量为 6%时,CS 与 RP 及 SS 之间的相互作用力最大,RP/CS/SS 再生纸的抗张指数、撕裂指数及耐折度达到最大值。SS 的加入可以提高纸张柔韧性。SEM 测试表明,通过 CS 与纸张纤维及 SS 的相互作用,CS/SS 在再生纸纤维上均匀分布,没有发生自聚集现象,并且 RP/CS/SS 纸张的紧密度有所提高。

关键词 再生纸,壳聚糖,丝胶,纸张强度

Improved recycled paper by silk fibroin and chitosan

Sun Jinyu¹ Tian Zehua² Lu Chenyang² Ye Haolin²

(1.Key Laboratory for Specially Functional Polymers and Related Technology of
Ministry of Education,School of Materials Science and Engineering,East China University of
Science and Technology,Shanghai 200237;2.Shanghai Qibao High School,Shanghai 201101)

Abstract The effect of chitosan (CS), fibroin (SS) and chitosan-fibroin on the physical properties of recycled paper (RP) was studied. According to mechanical properties of blend system, the interaction force of RP/CS/SS reached the maximum at the load of 6% and mass ratio of 4:6, and the tensile index, tear index and folding endurance of RP/CS/SS blend also got the maximum. Moreover, the addition of SS largely improved the softness of RP. The analysis of SEM measurement showed that the faction of CS/SS was homogeneously distributed over the fiber organization of RP by the interaction among CS, RP and SS. The accumulation of incompatible component was not observed on the blend process, and the density of RP/CS/SS was relatively reinforced.

Key words recycled paper, chitosan, fibroin, paper strength

再生纸是以纸板、纸箱、包装纸袋、新闻及办公文化用纸等作为原料,将其打碎,经过筛选、除尘、过滤、净化等多道工序加工生产出来的纸张^[1]。再生纸具有保护环境、节约资源、减少污染的重要作用。在我国已经有工厂开始生产一些用再生纸制备的办公用品,如复印纸、名片、文件夹、文件盒、请柬、贺卡及服装吊牌等。有研究表明,由于再生纸采用再生纤维作为原料,纸张的机械强度性能偏低。再生纸的白度数值虽然低于原生纸,但是从保护视力的角度出发,再生纸的白度数值更符合要求^[2]。很多生产商都在生产过程中不断改良,如合理控制打浆、改

进压榨和干燥工艺以及在浆液中加入添加剂或者化学处理的方法增强纸张强度。

蚕丝是由两部分构成,外围蚕丝胶原蛋白所构成的部分,称为丝胶;内芯由胶质蛋白构成的部分称为丝素。丝胶对包裹在其内部的丝素起着保护和粘结的作用。丝胶蛋白链上有许多侧链较长的氨基酸以及许多极性亲水基团(如—OH、—COOH、—NH₂等),这些结构特征赋予丝胶蛋白优异的调湿、保湿作用^[3]。丝胶具有抗氧化功能,能够抵御紫外线、微波、化学物质、大气污染物等对肌肤的侵蚀。经丝胶粉涂层的纺织品,可使皮肤保持一定的水分,具有肌

基金项目:国家高技术研究发展项目(2009AA035002);上海市重点学科(B502)和重点实验室项目(08DZ2230500);中央高校基本科研业务费(22A201514002)

作者简介:孙金煜(1980-),女,博士,讲师,从事材料科学本科教学、实验教学和科研工作。

肤保湿功能,还可以有效防止化学纤维与皮肤直接接触,这种新型纺织品具有抗菌作用。丝胶可以提高天然纤维和合成纤维的吸湿性,赋予织物柔软的手感^[4]。此外,丝胶不仅可以减少皮肤因摩擦引起的损伤,还可以提高织物的折皱回复性、耐撕破强力和对直接染料的可染性^[5]。综上所述,丝胶已被广泛用于纺织品的整理,但其增强纸张性能的研究还未有报道。

壳聚糖是甲壳素的N-脱乙酰产物,具有生物相容性、无毒透气、透湿防水、抗静电等性能。壳聚糖化学结构与纤维素相似,二者具有很好的相容性和吸附性。在造纸工业中的应用主要是作为表面施胶剂,提高纸浆的拒水性;或者作为增强剂加入到纸浆中,提高纸浆强度^[6-8]。壳聚糖分子中含有活泼的氨基和羟基,所以既可以与纤维素结合又可以与丝胶结合^[9]。壳聚糖作为纤维素和丝胶间的“桥键”物,可将三大天然高分子的功能集于一体。

本研究采用回收废旧餐巾纸,将其打碎作为再生纸浆,并探讨丝胶及壳聚糖的加入对再生纸张强度的影响,以便为丝胶及壳聚糖在再生纸中得到更好的应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原料及药品

废餐巾纸;羧化壳聚糖(CS,相对分子质量 $(80\sim 100)\times 10^4$,脱乙酰度90%),江苏连云港生物制品厂;丝胶(SS,相对分子质量 $(5\sim 8)\times 10^4$),华东理工大学。

1.2 抄纸制备流程

准确称取定量原料→浸浆→打浆→洗浆→筛网抄纸→轧纸→干燥。

1.3 制浆及制纸

将SS溶于碳酸氢钠水溶液中,制备1%~2%的SS水溶液。将CS溶于醋酸水溶液中,制备1%~2%的CS水溶液。

选取废餐巾纸准确称取300g,将脱墨剂和一定量60℃的水加入碎浆机搅拌,随后在一定转速下碎浆30min,然后将纸浆置于烧杯中,放入60℃的烘箱熟化30min。熟化结束后,依次对纸浆进行稀释(稀释水温为45℃)、浮选、抄片,获得回收纸浆(简称为RP)。所得纸浆液中分别加入SS溶液、CS溶液及SS/CS混合溶液,搅拌均匀静置1h,再用框架筛网抄纸、轧纸并干燥,将一定面积的纸置于干燥箱中烘至恒重。获得RP/SS、RP/CS及RP/SS/CS再

生纸。

1.4 纸张性能测试方法

定量:将一定面积的丝纸置于鼓风干燥箱中,在105℃下烘至恒重。然后放入干燥皿中,冷却至室温后称重,计算出每平方米的质量(g/m^2)。

抗张指数:测试仪器为ZL-300型摆锤式纸张抗张力试验机;测试条件为夹距10cm,夹头下降速度440mm/min,纸样宽15mm。

撕裂指数:撕裂度是指撕裂预先切口的试样至一定长度时所需的力(mN)。纸的断裂度就是纸与纸板抗衡撕裂的能力。用IMT-SL01纸张撕裂测试仪测定,试样尺寸为50mm×63mm。

柔软指数:由ZRD-1000纸张柔软度测试仪测定,样品尺寸100mm×100mm。

耐折度:反映了纸张抵抗剪切、揉折作用的能力。采用ZNZ-025型纸张耐折度测定仪进行测试,试样尺寸为15mm×100mm。

电导率测定:取一定量上述搅拌的纸浆,调整纸浆的温度在20℃,然后在电导率仪上测定。

再生纸纤维形貌:将RP/CS、RP/SS及RP/CS/SS纸浆用纯净水稀释到适当浓度。将溶液滴加到镀有碳膜的铜网上,干燥后用投射电子显微镜(JEM-1400,JEOL)观察纤维形貌,加速电压为120kV。

再生纸张表面形貌:将改性再生纸用导电胶贴在SEM样品台上,喷金后用真空扫描式电子显微镜(JSM-6360LV)观察,加速电压为15kV,放大950倍。

2 结果与讨论

2.1 CS及SS水溶液浓度对再生纸的影响

将废餐巾纸经过浸浆、打浆、洗浆后,混入SS水溶液、CS水溶液或者SS/CS混合溶液,制成RP/SS、RP/CS及RP/CS/SS再生浆,然后按纯纸工艺流程抄纸。实验中发现,当CS浓度低于1.5%时,纤维的分散情况较好,不易聚凝,成纸均匀性良好。当CS浓度大于1.5%时,溶液黏度较高,纤维随溶液流动,不易压榨加工,干燥时间很长,成纸出现大波纹状皱纹。因此选用1%CS水溶液改性再生纸浆。SS水溶液的黏度随浓度变化不大,而且改性再生纸浆成纸均匀性良好,为便于计算SS与CS比例,选择SS浓度为1%。

2.2 CS、SS及CS/SS的含量对再生纸机械性能的影响

从图1(a)可以看出,随着CS、SS及CS/SS含

量的增加,再生纸的抗张指数呈现先增大后减小的趋势。抗张指数与纤维之间的结合力有直接的关系,当添加物含量小于 6% 时,再生纸纤维与添加物的结合力增大,抗张指数也增加。而后抗张指数趋于下降,这是由于当添加物含量过高时^[10],添加物自身产生絮凝,从而降低了与纤维之间的作用。同时可以发现,RP/CS/SS 再生纸的抗张强度最高,RP/CS 次之,RP/SS 最小。这是由于 CS 与 SS 及纤维之间有较强的相互作用,充当“桥键”的作用,将二者连接起来,使纸纤维分子增大,从而较大程度提高了其抗张强度。同样,由于通过 CS 与 RP、SS 的相互作用,纤维结合力增加,从而使 RP/CS/SS 再生纸的撕裂指数及耐折度提高较大[图 1(b)及图 1(c)],并且 CS/SS 含量为 6% 时达到最大值。由图 1(d)可以看出,SS 的加入可以提高 RP/SS 再生纸的柔软指数,这是由于 SS 的卷曲结构可以提高 RP/SS 纸张的柔软性。另外,CS 与纤维之间相互作用较强,使纤维紧度提高,所以 RP/CS 的柔软度下降。RP/CS/SS 再生纸的柔软指数介于 RP/SS 与 RP/CS 之间,并且随着添加物含量的增加而增大。

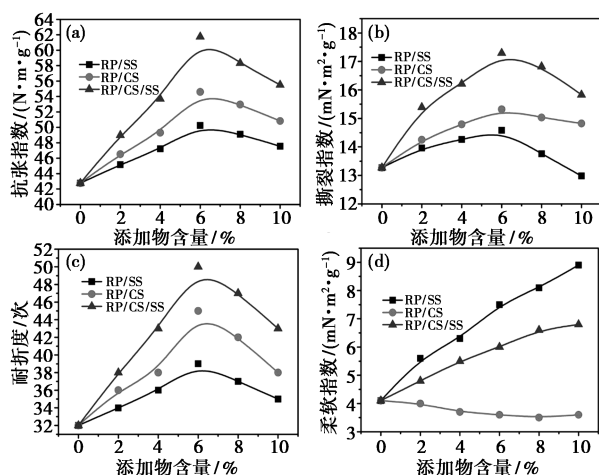


图 1 RP/CS、RP/SS 及 RP/CS/SS 再生纸的抗张指数(a)、撕裂指数(b)、柔软指数(c)及耐折指数(d)
(在 RP/CS/SS 中 CS 与 SS 质量比为 1:1)

2.3 CS 及 SS 比例对 RP/CS/SS 再生纸机械性能的影响

由图 1 所知,RP/CS/SS 再生纸的抗张指数、撕裂指数及耐折度都高于 RP/CS 及 RP/SS 再生纸,因此表 1 探索了 CS 与 SS 比例对 RP/CS/SS 再生纸机械性能的影响。随着 SS 含量的增加,RP/CS/SS 再生纸的抗张指数、撕裂指数及耐折度呈现先增

大后减小的趋势,CS 与 SS 质量比为 4:6 时,其各项指标达到最大值,这是由于 CS/SS 在这一比例下与纸张纤维的相互作用最大。

表 1 CS 及 SS 比例对 RP/CS/SS 机械性能的影响

样品名称	RP/CS/ SS-1	RP/CS/ SS-2	RP/CS/ SS-3	RP/CS/ SS-4	RP/CS/ SS-5
CS:SS 质量比	8:2	6:4	5:5	4:6	2:8
定量/(g·m ⁻²)	70.12	69.95	70.32	70.05	70.11
厚度/mm	0.104	0.101	0.103	0.097	0.109
抗张指数/ (N·m·g ⁻¹)	53.69	55.72	61.98	64.53	56.21
撕裂指数/ (mN·m ² ·g ⁻¹)	16.12	16.75	17.29	17.83	16.41
耐折度/次	39	43	50	56	49

2.4 CS 与 SS 比例对 RP/CS/SS 再生纸浆纤维导电率的影响

从表 2 可知,CS 和 SS 用量不同对纸浆纤维导电率的影响也比较大。当 CS 和 SS 的用量比为 4:6,与再生纸浆纤维导电率的差值为 0.548mS,可以认为此时三者之间的相互作用较大。而当 CS 和 SS 之间比例为 2:8、6:4 和 8:2 时,导电率相差不大,说明在总用量相同的情况下,三者之间的相互作用相差不大。

表 2 CS 与 SS 质量比对纸浆导电率的影响

CS:SS	2:8	6:4	4:6	8:2	再生纸浆
导电率/mS	0.485	0.460	0.212	0.476	0.760

2.5 RP/CS、RP/SS 及 RP/CS/SS 再生纸的纤维形貌

图 2 为改性后再生纸张纤维形貌图。从图 2(a)可以看出,RP/CS 的纤维比较毛糙,出现了支化纤维结构,可能是由于 CS 通过与纤维之间的相互作用吸附在纤维表面。在造纸、轧纸及干燥过程中,通过支化纤维的相互缠结,使纸张的机械强度有所提高。RP/SS 再生纸纤维[图 2(b)]表面较光滑,也没有明显的物质附着在纤维表面,说明 RP 纤维与 SS 之间没有相互作用力。图 2(c)中 RP/CS/SS 纤维呈现明显的树状支化结构,这是由于 CS 作为中间桥梁,将 RP 纤维及 SS 连接到一起,更容易产生网络状或者支化结构。在造纸过程中,这种支化结构更容易相互缠结,形成较致密的结构。

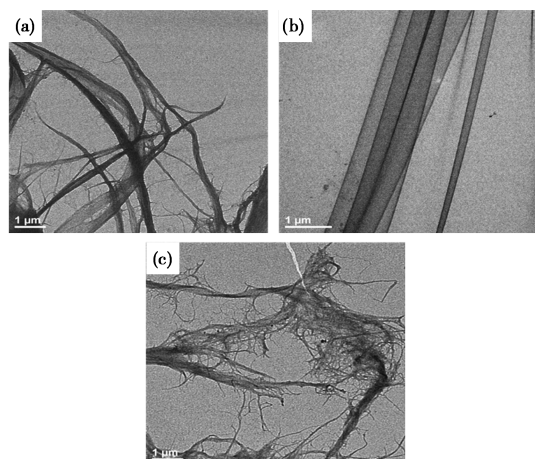


图2 再生纸的纤维形貌

[(a)RP/CS;(b)RP/SS;(c)RP/CS/SS]

(添加物在再生纸纤维中的含量为6%,CS与SS质量比为4:6)

2.6 RP/CS、RP/SS 及 RP/CS/SS 再生纸的表面形貌

由图3可以看出,由于CS与RP纤维有较强的相互作用,均匀分布在纤维上,只有少量的CS聚集[图3(a)]。而SS与RP纤维之间的相互作用较弱,因此在再生纸纤维周围有明显的自聚集[图3(b)]。由于CS与RP纤维及SS都有相互作用,充当中间桥梁,因此CS/SS可以均匀分散在RP纸纤维中,没有自聚集现象[图3(c)],并且纸张表面紧密性比RP/CS及RP/SS都好,从而RP/CS/SS再生纸的抗张指数、撕裂指数及耐折度等参数都优于RP/CS及RP/SS。

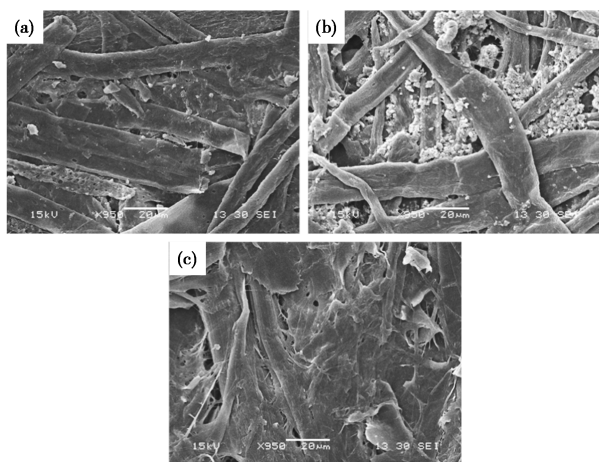


图3 再生纸的表面形貌

[(a)RP/CS;(b)RP/SS;(c)RP/CS/S]

(添加物在再生纸纤维中的含量为6%,CS与SS质量比为4:6)

3 结论

CS/SS比例为4:6,混合物添加量为6%时,改性再生纸张的机械强度有大幅度提高,其抗张指数可以提高50%,这是由于CS、SS和纸浆纤维之间相互作用最大。SS可以提高纸张的柔软指数,赋予纸张柔软的手感,同时提高纸张的耐折度、耐撕破强度。通过TEM及SEM测试可以看出,CS将RP纤维及SS连接在一起,形成表面致密的纸张,从而RP/CS/SS再生纸的机械强度最好。高强度的再生纸可拓展其应用范围,如同样纸张强度的条件下,制备出更薄的纸张,用于书本印刷,减小书本厚度,有效减轻中小學生书包重量。再生纸应用领域扩大,可以减少原生纸的用量,从而减少树木植被砍伐,保护生态环境。

参考文献

- [1] Hamzeha Y, Sabbaghia S, Ashorib A, et al. Improving wet and dry strength properties of recycled old corrugated carton (OCC) pulp using various polymers[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 577-583.
- [2] 徐敏. 再生纸和原生纸质量特性实验对比分析[J]. 印刷工程, 2013(3): 35-39.
- [3] 吴海燕, 邢铁玲. 丝胶改性的纤维素纤维[J]. 国外丝绸, 2007, 22(1): 3-5.
- [4] 刘义绘. 丝胶对纤维素纤维的改性[J]. 国外丝绸, 2006, 21(1): 11-12, 35.
- [5] Cortez J A, Anghierib A, Bonnera P L R, et al. Transglutaminase mediated grafting of silk proteins onto wool fabrics leading to improved physical and mechanical properties[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, 40: 1698-1704.
- [6] 马永生, 邱化玉. 壳聚糖用作纸浆增干强的研究[J]. 上海造纸, 2007, 38(4): 50-54.
- [7] Salam A, Lucia L A, Jameel H. A new class of biobased paper dry strength agents: synthesis and characterization of soy-based polymers[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(3): 524-532.
- [8] Nada A M A, El-Sakhawy M, Kamel S, et al. Mechanical and electrical properties of paper sheets treated with chitosan and its derivatives[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 63: 113-121.
- [9] 付丽红, 邱化玉, 齐永钦. 胶原蛋白和壳聚糖对纸浆纤维絮聚性能的影响[J]. 皮革化工, 2003, 21(1): 1-4.
- [10] 矫振伟, 苏俊林, 潘亮, 等. 富氧燃烧实验台及燃烧特性研究[J]. 实验技术与管理, 2010, 27(6): 57-60.

收稿日期: 2017-04-28