



● 中文核心期刊 ● 中国科学引文数据库来源期刊 (CSCD)
● 中国科技论文统计源期刊 ● 中国科学文献评价数据来源期刊

ISSN 1000-6842
CN 11-2075/TS

中国造纸学报

中国造纸学报

TRANSACTIONS OF CHINA PULP AND PAPER



二〇一九年第三期

(总第三十四卷)



2019年第3期

总第34卷 Vol. 34

中国造纸学会主办

中国造纸学报

ZHONGGUO ZAOZHI XUEBAO
(季刊)



2019年第3期
2019年9月出版
1986年创刊
(第34卷)

主 管
中国科学技术协会
主 办
中国造纸学会

编辑出版

《中国造纸学报》编辑部
北京市朝阳区启南路4号院1号楼,
100102
电话:(010)64778162/8163
传真:(010)64778174
E-mail:tcpp@vip.163.com
网址:http://zgzzxb.ijournals.cn

总 编 曹春昱
社 长 梁 川
执行主编 刘振华
责任编辑 刘振华
封面摄影 Philippe Shen

印刷:北京鲁汇荣彩印刷有限公司
发行:自办发行

刊号:ISSN 1000-6842
CN 11-2075/TS
国内定价:30.00元/册

版权声明:凡投稿本刊或允许本刊登载的文章,均视为同意本刊进行电子出版、网络出版及其他形式出版,并同意本刊授权的合作媒体和网络平台使用。本刊支付的稿酬中已包含该著作权的使用费用。本刊登载的文章未经书面授权不得转载,违者必究。

目 次

研究论文

- 表面活性剂改善黏胶级竹溶解浆的反应性能
..... 陈秋艳 马晓娟 黄六莲 曹石林 苗庆显(1)
- 多羧基纤维素纳米晶的制备与性能研究 张燕洁 黄 进 马小舟(6)
- Mg(OH)₂ 粒径对辐射松氧脱木素的影响 宁登文 成雅楠 符昌铭
..... 陈 柳 黄 海 曹石林 黄 方 倪永浩(13)
- 木质素基超疏水涂层的制备与表征
..... 张雨晴 王玺傲 王 兴 李 尧 周景辉(18)
- 基于碱脲溶剂体系胶化作用的湿强纸的制备
..... 翟 睿 王慧丽 胡志军 张学金 赵会芳 周小凡(24)
- 磷酸活化法脱墨污泥活性炭的改性研究
..... 万月亮 孟祥美 冯 琨 孔话峥 刘廷志(31)
- 浆浓及助留助滤剂对桉木浆纤维悬浮液屈服应力的影响
..... 张晓雪 王 晨 沈 军 张 辉(38)
- 制浆材木质素含量近红外分析模型传递研究
..... 刘耀瑶 杨 浩 熊智新 梁 龙 房桂干(43)
- 纸张干燥特性曲线影响因素实验研究 陈晓彬 王宇航 何耀辉
董云渊 郑启富 李继庚 刘焕彬(50)
- 基于 PCA 的纸病特征再提取算法研究 王思琦 周 强 田杏芝(54)

综 述

- 纳米纤维素材料氧气与水蒸气阻隔性能的研究现状
..... 罗嘉倩 苏艳群 刘金刚 李 群(61)
- 聚乳酸-纳米纤维素复合薄膜的制备及应用研究进展
..... 张 萌 冀嘉钰 樊 丽 刘鹏涛(71)
- 生物质精炼技术与制浆造纸的结合 陈丽卿(77)

· Peer Reviewed Papers ·

- Improving the Reactivity of Bamboo Dissolving Pulp for Viscose Rayon Production by Surfactant Treatment CHEN Qiuyan MA Xiaojuan HUANG Liulian CAO Shilin MIAO Qingxian(1)
- Study on Preparation and Properties of Multi-carboxyl Cellulose Nanocrystal ZHANG Yanjie HUANG Jin MA Xiaozhou(6)
- Effect of the Particle Size of Mg(OH)₂ on the Oxygen Delignification of *Radiata* Pine Kraft Pulp NING Dengwen CHENG Yanan FU Changming CHEN Liu HUANG Hai CAO Shilin HUANG Fang NI Yonghao(13)
- Preparation and Characterization of Lignin-based Superhydrophobic Coatings ZHANG Yuqing WANG Xiao WANG Xing LI Yao ZHOU Jinghui(18)
- Preparation of Wet-strength Paper Based on the Jellification of Alkali-urea System ZHAI Rui WANG Huili HU Zhijun ZHANG Xuejin ZHAO Huifang Zhou Xiaofan(24)
- Research on Modification of Activated Carbon from Deinking Sludge WAN Yueliang MENG Xiangmei FENG Kun KONG Huazheng LIU Tingzhi(31)
- Influence of the Pulp Consistency and Addition of Retention and Drainage Aids on the Yield Stress of Eucalyptus Pulp Fiber Suspension ZHANG Xiaoxue WANG Chen SHEN Jun ZHANG Hui(38)
- Study on Near-infrared Calibration Model Transfer for Lignin Content in Pulpwood LIU Yaoyao YANG Hao XIONG Zhixin LIANG Long FANG Guigan(43)
- Experimental Study on Influence Factors of Paper Drying Characteristic Curve CHEN Xiaobin WANG Yuhang HE Yaohui DONG Yunyuan ZHENG Qifu LI Jigeng LIU Huanbin(50)
- Research on Re-extraction Algorithm of Paper Defect Characteristics Based on PCA WANG Siqi ZHOU Qiang TIAN Xingzhi(54)
- Reviews ·
- Oxygen and Water Vapor Barrier Properties of Nanocellulose Materials: A Review LUO Jiaqian SU Yanqun LIU Jin-gang LI Qun(61)
- Research Progress in Preparation and Application of Poly(lactic acid)-Nanocellulose Composite Films ZHANG Meng JI Jiayu FAN Li LIU Pengtao(71)
- The Combination of Biorefinery with Pulp and Paper Industry CHEN Liqing(77)

中國造紙學報

TRANSACTIONS OF CHINA
PULP & PAPER
VOL. 34

2019 No. 3

Editor

The Editorial Board of
Transactions of China
Pulp & Paper
Building 1, 4 Yard, Qiyang Road,
Chaoyang District, Beijing,
China, 100102
Fax: (8610)64778174
Telephone: (8610)64778162/8163
E-mail: tcpp@vip.163.com
Web: <http://zgzzxb.ijournals.cn>

Publisher

China Technical Association
of Paper Industry
(CTAPI)
China National Pulp and Paper
Research Institute Co., Ltd.
(CNPPRI)

Subscription

Circulation Department,
Transactions of China Pulp &
Paper
Building 1, 4 Yard, Qiyang Road,
Chaoyang District, Beijing,
China, 100102

Price Per Copy US \$ 30.00
(Air Mail Charge Included)
ISSN 1000-6842
CN 11-2075/TS

研究论文

表面活性剂改善黏胶级竹溶解浆的反应性能

陈秋艳^{1,2,3} 马晓娟³ 黄六莲^{3,*} 曹石林³ 苗庆显³

(1. 福建农林大学生命科学学院, 福建福州, 350002;

2. 齐鲁工业大学制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室, 山东济南, 250353;

3. 福建农林大学材料工程学院, 福建福州, 350002)

摘要: 采用太古油(TRO)、聚氧乙烯蓖麻油(PCO)、聚醚多元醇(PP)3种表面活性剂对竹溶解浆原料进行处理,以改善竹溶解浆的反应性能;考察了不同表面活性剂及其用量对竹溶解浆 Fock 反应性能及黏胶过滤性能的影响,得到竹溶解浆反应性能改善效果最佳的表面活性剂及其优化用量,并研究了 Fock 反应性能与黏胶过滤性能的关系;分析及比较了上述3种表面活性剂在最优条件下对竹溶解浆的孔隙结构及比表面积、碱液的表面张力、黏胶流变行为的影响,揭示了表面活性剂改善竹溶解浆反应性能的机理。结果表明,TRO对竹溶解浆反应性能的改善效果最优,最佳用量为1.5%,此时,Fock反应性能及黏胶过滤值分别为81.7%和96.9s,且当Fock反应性能超过77%时,所得的黏胶均能够达到过滤要求;TRO对竹溶解浆比表面积及孔隙结构的改善效果最好,并显著降低碱液的表面张力和提高黏胶的表观黏度,这与竹溶解浆反应性能的改善一致。

关键词: 表面活性剂; 竹溶解浆; 反应性能; 黏胶过滤性能; 表面张力

中图分类号: TS743

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.03.01

溶解浆制备黏胶的过程是一个复杂的反应体系,存在2个或3个相互接触、反应的界面:如在溶解浆浸渍过程中,NaOH与纤维素发生的物理化学变化是在液固两相界面间进行;黄酸酯的制备过程中,碱纤维素、碱液及二硫化碳发生的黄化反应是在气固液三相体系中进行;溶剂与纤维素黄酸酯发生的溶解过程是在液固两相界面处进行。将溶解浆纤维素完全转化为可溶的纤维素黄酸酯是黏胶制备过程的关键技术,为了提高经济效益,应尽可能地减少未完全反应的纤维素残余物,尽量提高溶解浆的反应性能。表面活性剂是一种能够有效改变界面性质的物质,能够吸附于液体或固体表面,使界面性质和能量发生改变^[1-2]。Duggirala^[3]研究表明,进行针叶木或阔叶木的硫酸盐法制浆前,向蒸煮液中添加0.5%~1.0%的表面活性剂,获得的浆料更加均匀,结节大量减少,浆料得率高,且NaOH消耗量减少。Ghafarzade等^[4]报道了将表面活性剂作为蒸煮助剂可以大大减小蒸煮液的表面张力,强化了木片表面的润湿作用。类似的表面活性剂所产生的蒸煮效果也出现在其他研究中^[5-7]。可见,表面活性剂的界面性质改变作用具有良好的应用效果。

目前,关于表面活性剂用于改善溶解浆反应性能的报道甚少。因此,本研究选用阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂进行实验,通过表面活性剂的润湿作用分散纤维,同时改变黏胶制备过程中界面的表面张力和自由能,以达到改善竹溶解浆反应性能的目的。

1 实验

1.1 材料与试剂

商品天竹溶解浆板由四川天竹竹资源开发有限公司提供,竹溶解浆性能: α -纤维素质量分数94.4%,聚合度643,Fock反应性能69.5%。太古油(Turkey red oil, TRO, 阴离子型)、聚氧乙烯蓖麻油(polyoxyethylenated castor oil, PCO, 非离子型)、聚醚多元醇(Polyether polyol, PP, 非离子型),购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;氢氧化钠、二硫化碳试剂均为分析纯,采购于国药集团的化学试剂有限公司;蒸馏水(去离子水),实验室自制。

1.2 表面活性剂处理

将竹溶解浆板撕碎成浆块后置于蒸馏水中浸泡4h左右,然后放入湿浆解离器中进行解离处理,直

收稿日期: 2018-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(31770632); 制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室开放基金(KF201707)。

作者简介: 陈秋艳,女,1985年生;博士,实验师;主要研究方向:植物化学与工程。

*通信联系人: 黄六莲,博士,教授,博士生导师;主要研究方向:植物化学与工程;E-mail: hll65212@163.com。

至浆块或纤维束完全分散为纤维状。取相当于绝干浆 25 g 的疏解后纤维悬浮液并转移至烧杯中, 利用恒温水浴锅控温 25℃。在 1% 浆浓条件下, 采用电动搅拌器进行搅拌, 当纤维完全分散时, 加入表面活性剂并充分搅拌 30 min, 然后用布氏漏斗过滤, 达到浆水分离的目的, 得到滤饼。将滤饼在室温下风干后, 置于密封袋中平衡水分备用。表面活性剂用量(相对于绝干浆量)见表 1。

表 1 表面活性剂用量

表面活性剂	TRO	PCO	PP
用量/%	0~3.0	0~3.0	0~3.0

1.3 测试与分析

分别参考文献[8]及国家纺织行业标准(FZ/T50010.13—2011)的反应性能测试方法测定竹溶解浆的 Fock 反应性能及黏胶过滤性能。

利用容量式气体吸附仪(Belsorp-Max, 日本拜尔有限公司), 采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)低温氮吸附-解吸等温线分析法测定竹溶解浆的比表面积、平均孔径、总孔隙量。测试前, 样品在 100℃ 下真空干燥 4 h。测定过程均在 $P/P_0 < 0.35$ 的相对压力下完成单层氮原子的覆盖。

参照国家标准[9], 采用铂金环法, 利用全自动表面张力仪(QBZY-1, 上海方瑞仪器有限公司)测定液体的表面张力。

按照国家纺织行业标准(FZ/T50010.13—2011)的反应性能测试方法中的步骤获得黏胶液后, 通过离心操作分离不溶物和清液, 并取出清液进行分析。利用旋转流变仪(Haake ARS III, 德国热能公司)测定黏胶液的表现黏度随溶液剪切速率的变化趋势, 并进行黏胶液黏度的比较。测定温度 30℃, 剪切速率 $10 \sim 100 \text{ s}^{-1}$, 平行板间距离 0.2 mm。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对竹溶解浆反应性能的影响

2.1.1 表面活性剂对 Fock 反应性能的影响

考察了不同表面活性剂及其用量对竹溶解浆 Fock 反应性能的影响, 结果见图 1。由图 1 可知, 未加表面活性剂时, 竹溶解浆的 Fock 反应性能较低, 仅为 69.5%; 当加入 1.5% 的 TRO 时, 竹溶解浆的 Fock 反应性能明显提高, 达 81.7%; 继续增加 TRO 用量, 溶解浆 Fock 反应性能不再进一步提高。另外, 当分别加入 1.5% 和 2.0% 的 PCO 及 PP 时, 竹溶解浆的 Fock 反应性能显著提高, 分别达 80.1% 和 79.4%;

同样地, 继续增加 PCO 及 PP 用量, 竹溶解浆 Fock 反应性能不再进一步提高。由此可知, 添加表面活性剂有利于竹溶解浆 Fock 反应性能的提高, 且在表面活性剂用量相同的情况下, TRO 对竹溶解浆 Fock 反应性能提高效果最佳。综上所述, 表面活性剂可优先选择 TRO, 且其最佳用量为 1.5%。

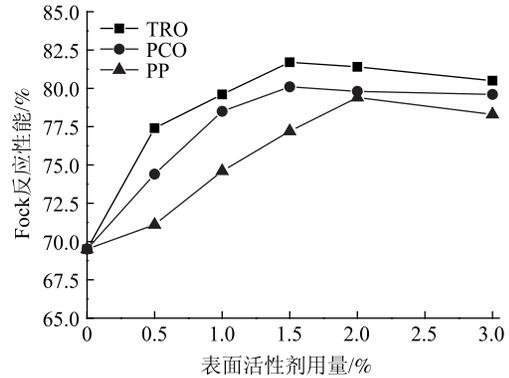


图 1 表面活性剂及其用量对竹溶解浆 Fock 反应性能的影响

2.1.2 表面活性剂对竹溶解浆黏胶过滤性能的影响

表面活性剂及其用量对竹溶解浆黏胶过滤性能的影响见图 2。由图 2 可知, 当表面活性剂用量低于 1.0% 时, 所获得的黏胶不能完全顺利通过滤网, 而当表面活性剂用量达 1.0% 及以上时, 黏胶的过滤速度随表面活性剂用量的增多而加快。当分别加入 1.5%、1.5% 和 2.0% 的 TRO、PCO 及 PP 时, 黏胶的过滤性能最佳, 黏胶过滤值分别为 96.9、102.6 和 1346.8 s; 继续增加表面活性剂用量, 黏胶过滤速度有所减缓, 甚至出现添加 PP 的竹溶解浆黏胶过滤性能稍有下降的趋势。可见, 添加表面活性剂可使竹溶解浆黏胶过滤性能得到改善, 但持续增加表面活性剂用量并不能进一步改善竹溶解浆黏胶过滤性能。Serebryakova 等^[10]总结, 在生产黏胶的碱浸渍段通过添加聚乙二醇来改变纤维素、碱液及二硫化碳等物质的表面性质, 可以提高纤维素润胀程度, 并促进碱液在纤维素中的渗透和扩散, 从而获得更加均匀的碱纤

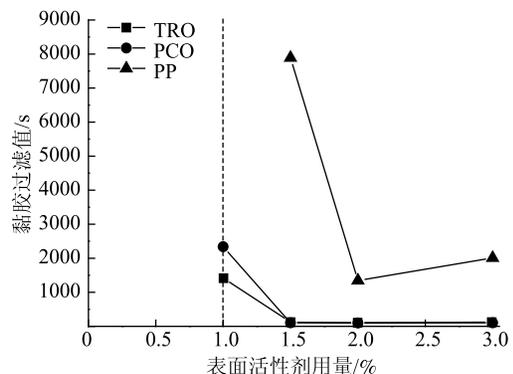


图 2 表面活性剂用量对竹溶解浆黏胶过滤性能的影响

纤维素及黏胶,黏胶过滤性能得到改善。由此,与对竹溶解浆 Fock 反应性能的影响效果一致, TRO 对竹溶解浆黏胶过滤性能的改善效果最佳,可优先选择且最佳用量为 1.5%。

2.1.3 Fock 反应性能与黏胶过滤性能的关系

Fock 反应性能和黏胶过滤性能是反映纤维素纤维反应性能的 2 个重要指标。本研究探讨了竹溶解浆 Fock 反应性能与黏胶过滤值的关系,结果见图 3。由图 3 可知,竹溶解浆 Fock 反应性能为 69%~77% 时,所得黏胶的过滤性能差,过滤速度低,通过滤网困难。当竹溶解浆 Fock 反应性能大于 77% 时,所得黏胶均能顺利过滤,且随着 Fock 反应性能的提高,过滤速度随之加快。在 Duan 等^[11]的研究中,也表明了亚硫酸盐法溶解浆和预水解硫酸盐法溶解浆的一系列 Fock 反应性能与黏胶过滤性能保持良好的对应关系。

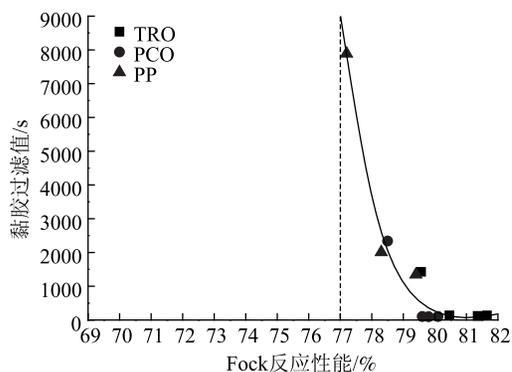


图3 Fock 反应性能与黏胶过滤值之间的关系

2.2 表面活性剂改善溶解浆反应性能的机理

2.2.1 竹溶解浆比表面积及孔隙结构分析

表 2 列出了表面活性剂用量最佳时竹溶解浆的纤维形态性能。由表 2 可知,与对照样相比,当 TRO 和 PCO 用量均为 1.5%、PP 用量为 2% 时,竹溶解浆的总孔隙量、平均孔径及比表面积均增大。而且, TRO 对竹溶解浆比表面积及孔隙结构的改善效果优于 PCO 及 PP。这也说明表面活性剂在溶解浆纤维上吸附,使浆料更加柔软、蓬松。有研究表明^[2,12],纤维间会因纤维表面吸附的表面活性剂产生静电斥力而相互远离,形成纤维分散的效果。可见,添加表面活性剂后,纤维得到分散,增加了反应位点,继而提高碱浸渍工段中碱液对纤维素的润胀作用,并促进黄化反应的进行,达到提高纤维素反应性能的效果。

2.2.2 碱液表面张力分析

表面活性剂对碱液表面张力的影响见图 4。由图 4 可知,未添加表面活性剂时,碱浸渍段碱液表面张力较大,达到了 73.2 mN/m。随着表面活性剂用量

表 2 表面活性剂处理前后竹溶解浆的比表面积及孔隙结构

表面活性剂	总孔隙量 / $10^{-2} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 / nm	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
对照	0.92	1.08	0.81
TRO	2.23	3.12	1.89
PCO	1.62	2.23	1.62
PP	1.52	2.10	1.54

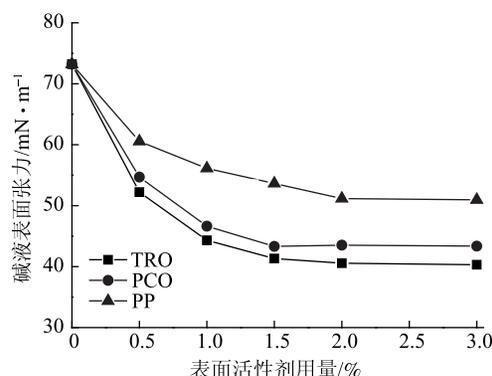


图4 表面活性剂用量对碱浸渍段碱液表面张力的影响

的增加,碱液的表面张力不断减小。当分别加入 1.5%、1.5% 及 2.0% 的 TRO、PCO 及 PP 时,碱液的表面张力分别降至 41.3、43.3、51.2 mN/m。可见,表面活性剂的添加显著降低了碱液的表面张力,且 TRO 降低碱液表面张力的效果优于 PCO 及 PP。继续增加表面活性剂的用量,碱液的表面张力并没有持续降低,这主要是由临界胶团质量分数所导致^[13]。

将 Fock 反应性能与碱浸渍段碱液表面张力进行作图,结果见图 5。从图 5 可以看出,竹溶解浆的 Fock 反应性能随着碱液表面张力的减小而提高,即表面张力越小越有利于竹溶解浆 Fock 反应性能的提高。由于溶解浆黏胶形成过程是在气固液不同相体系中进行,加入表面活性剂提高了物质界面的活性,碱液表面张力减小有利于碱液对纤维的浸入润湿作用,使纤维素充分润胀而形成均匀的碱纤维素,并促进后

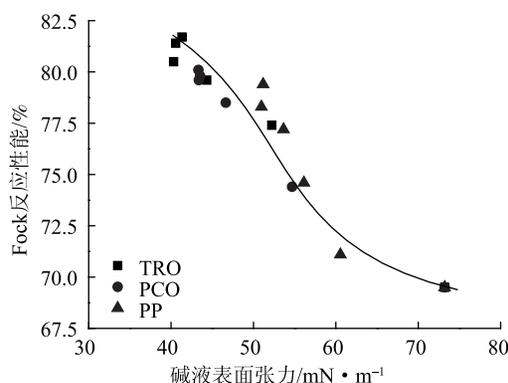


图5 Fock 反应性能与碱液表面张力的关系

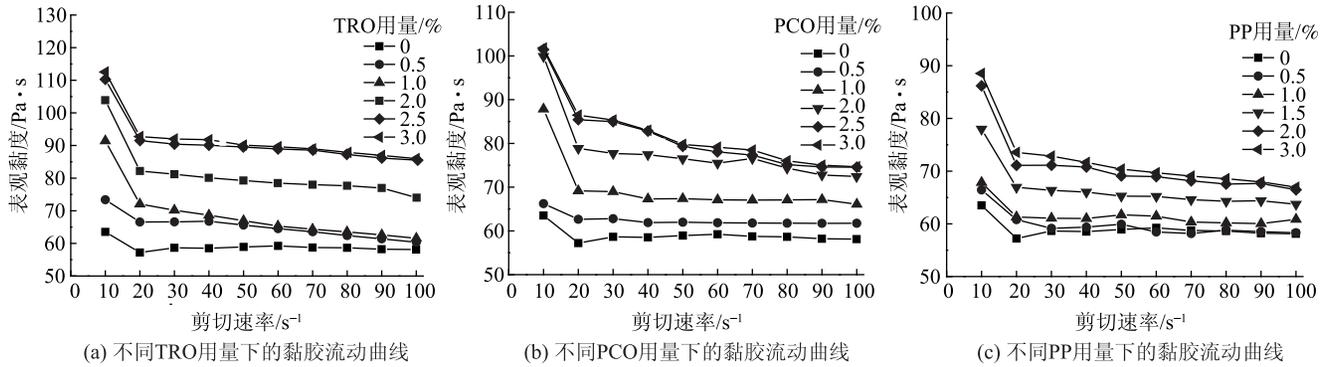


图6 黏胶表观黏度随剪切速率的变化关系

续黄化反应，分散黏胶中的凝胶粒子，形成均相溶液，从而促进了纤维素的充分生化反应，达到了提高反应性能的目的^[14]。

2.2.3 黏胶流变行为分析

为探讨不同表面活性剂及其用量对黏胶结构的影响以及分析黏胶流动和形变行为，对黏胶的流动曲线，即其表观黏度与剪切速率之间的关系进行了相关研究^[15]。图6是温度为30℃时黏胶的表观黏度与剪切速率的关系图。从图6可以看出，未添加表面活性剂时所获得的黏胶表观黏度较低，且随着剪切速率的增大而变化不明显。其中一个可能的原因是，纤维素大分子链实质上为柔性的，单个纤维素大分子以无规卷曲方式存在，如果溶液中溶解的纤维素量太少，会导致纤维素难以交联缠绕^[16]。因此，在未添加表面活性剂的溶解浆中，由于黏胶中所溶解的纤维素量较少，黏胶表观黏度对剪切力表现为不敏感。从图6还可以看出，加入表面活性剂后，黏胶表观黏度随着剪切速率的增大而逐渐降低，属于剪切变稀行为。产生这种现象的原因主要是，高聚物分子链缠结形成拟网络结构的破坏速率大于其形成速率^[17]。同时还发现，在同一剪切速率下，随着表面活性剂用量的增加，表观黏度逐渐增大。由前面的研究可知，随着表面活性剂用量增加，黏胶中溶解了更多的纤维素，使得黏胶表观黏度增大。类似的随纤维素溶解量增加而表观黏度增大的变化趋势也出现在其他聚合物溶液中^[18]。纤维素溶解量的增加会使黏胶中分子间作用力变大，分子间容易交联缠结，物理交联点增多，使整个纤维素分子的位移变得困难，流动黏度变大。

3 结论

采用太古油(TRO)、聚氧乙烯蓖麻油(PCO)、聚醚多元醇(PP)3种表面活性剂对竹溶解浆的反应性能进行改善。

3.1 相同表面活性剂用量条件下，3种表面活性剂对溶解浆反应性能的改善效果为：TRO > PCO > PP。最佳的改善处理条件为：TRO用量为1.5%，此条件下，竹溶解浆的Fock反应性能由未添加表面活性剂时的69.5%提高至81.7%，竹溶解浆黏胶过滤性能由“不过”到黏胶过滤值为96.9 s。当竹溶解浆的Fock反应性能大于77%时，所得的黏胶能够通过滤网并达到过滤要求。这可为建立Fock反应性能与黏胶过滤性能之间的关系模型提供一定参考。

3.2 表面活性剂在竹溶解浆纤维上的吸附使竹溶解浆变得更为松软，且TRO对竹溶解浆比表面积及孔隙结构的改善效果最好。TRO用量为1.5%时，竹溶解浆的总孔隙量增至 2.23×10^{-2} mL/g；平均孔径增至3.12 nm；比表面积增至 1.89 m²/g。

3.3 TRO对碱液表面张力降低的效果最为显著。TRO用量为1.5%时，碱液表面张力降至41.3 mN/m。碱液表面张力的降低有利于提高竹溶解浆的反应性能。

3.4 黏胶流动属于剪切变稀行为。随着表面活性剂用量的增加，更多的纤维素得到更加充分均匀的溶解，黏胶的表观黏度增大，且添加TRO对黏胶表观黏度的提高效果最为显著。

参考文献

- [1] Cui Z G. Fundamentals of Surfactants, Colloids and Interface Chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
崔正刚. 表面活性剂、胶体与界面活性基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [2] Tan T T, Hao S S, Zhao L, et al. Performance and applications of surfactants (XIV)—Wetting effect of surfactants and its applications [J]. China Surfactant Detergent and Cosmetics, 2015, 45(2): 72.
谭婷婷, 郝姗姗, 赵莉, 等. 表面活性剂的性能与应用(XIV)—表面活性剂的润湿作用及其应用[J]. 日用化学工业, 2015, 45(2): 72.
- [3] Duggirala P Y. Surfactant based digester additive technology for kraft soft wood and hard wood pulping [J]. Appita Journal, 2000, 53

- (1): 41.
- [4] Ghafarzade O, Saraeian A R, Resalati H. The effect of surfactants application on soda pulping of wheat straw [J]. *Bioresources*, 2011, 6(3): 2711.
- [5] Baptista C, Belgacem N, Duarte A P. The effect of surfactants on kraft pulping of Pinus pinaster [J]. *Appita Journal; Journal of the Technical Association of the Australian and New Zealand Pulp and Paper Industry*, 2004, 57(1): 35.
- [6] Guo Z, Li M, Willauer H D, et al. Evaluation of polymer-based aqueous biphasic system as improvement for the hardwood alkaline pulping process [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(10): 2535.
- [7] Guo Z, April G C, Li M, et al. EG-based aqueous biphasic system as improvement for kraft hardwood pulp process [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2003, 190(9): 1155.
- [8] Tian C, Zheng L Q, Miao Q X, et al. Improvement in the Fock test for determining the reactivity of dissolving pulp [J]. *TAPPI Journal*, 2013, 12(11): 21.
- [9] People's Republic of China standards. Surface active agents—Determination of surface tension [S]. GB/T22237—2008.
中华人民共和国标准. 表面活性剂—表面张力的测定 [S]. GB/T22237—2008.
- [10] Serebryakova Z G, Tokareva L G. Surfactants and modifiers in production of viscose fibres [J]. *Fibre Chemistry*, 1996, 28(2): 91.
- [11] Duan C, Li J, Ma X, et al. Comparison of acid sulfite (AS)- and prehydrolysis kraft (PHK)-based dissolving pulps [J]. *Cellulose*, 2015, 22(6): 4017.
- [12] Dong Y F, Liu W X, Jiang X M. Progress of Application of Surfactant in Papermaking Industry [J]. *China Pulp and Paper*, 2009, 28(5): 68.
- 董元锋, 刘温霞, 蒋秀梅. 表面活性剂在造纸工业中的应用的研究进展 [J]. *中国造纸*, 2009, 28(5): 68.
- [13] Zhang S F, Zhang A L, Wang Z J, et al. Papermaking Felt Cleaning by Surfactant Synergic Effect [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2006, 21(2): 55.
- 张素凤, 张安龙, 王志杰, 等. 表面活性剂的协同作用在造纸毛毯洗涤中的应用 [J]. *中国造纸学报*, 2006, 21(2): 55.
- [14] Lu D N. *Surfactant Chemistry and Textile Additives* [M]. Beijing: China Textile Press, 2009.
- 陆大年. 表面活性剂化学及纺织助剂 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009.
- [15] Kang H W, Tabata Y, Ikada Y. Fabrication of porous gelatin scaffolds for tissue engineering [J]. *Biomaterials*, 1999, 20(14): 1339.
- [16] Xu Y, Shao H L, Zhang Y P, et al. Studies on spinning and rheological behaviors of regenerated silk fibroin/N-methylmorpholine-N-oxide · H₂O solutions [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(20): 5355.
- [17] Yu Q, Zhang L, Cao J H, et al. Rheological property of cellulose diacetate spinning dope [J]. *Journal of Textile Research*, 2013, 34(6): 8.
- 于勤, 张丽, 曹建华, 等. 二醋酸纤维素纤维纺丝溶液流变性能 [J]. *纺织学报*, 2013, 34(6): 8.
- [18] Jin Y, Zhang H, Yin Y, et al. Comparison of curdlan and its carboxymethylated derivative by means of Rheology, DSC and AFM [J]. *Carbohydrate Research*, 2006, 341(1): 90.

Improving the Reactivity of Bamboo Dissolving Pulp for Viscose Rayon Production by Surfactant Treatment

CHEN Qiuyan^{1,2,3} MA Xiaojuan³ HUANG Liulian^{3,*} CAO Shilin³ MIAO Qingxian³

(1. College of Life Sciences, Fujian Agriculture and Forest University, Fuzhou, Fujian Province, 350002;

2. Key Laboratory of Pulp and Paper Science & Technology of Ministry of Education/Shandong Province, Qilu University of Technology, Jinan, Shandong Province, 250353;

3. College of Material and Engineering, Fujian Agriculture and Forest University, Fuzhou, Fujian Province, 350002)

(* E-mail: hll65212@163.com)

Abstract: Three kinds of surfactants including Turkey Red Oil (TRO), Polyoxyethylene Castor Oil (PCO) and Polyether Polyol (PP) were used for improving the reactivity of bamboo dissolving pulp. The effects of different surfactants and their dosages on the Fock reactivity and viscose filterability/reactivity of bamboo dissolving pulp were investigated. The best surfactant and its optimized dosage were obtained, and the relationship between Fock reactivity and viscose filterability was also studied. Under the optimum conditions, by analyzing and comparing the effects of the above three kinds of surfactants on pore structure, specific surface area of the pulp, surface tension of lye and rheological behavior of viscose, the mechanism of reactivity improvement of surfactant treatment was revealed. The results showed that TRO had the best effect on improving the reactivity of the bamboo dissolving pulp. The optimum dosage of TRO was 1.5%. Under this condition, the Fock reactivity and the viscose filterability were 81.7% and 96.9 s, respectively. When the Fock reactivity of bamboo dissolving pulp exceeded 77%, the obtained viscose could meet the filterability requirements. TRO had the best effect on improving the specific surface area and pore structure of bamboo dissolving pulp, and significantly reduced the surface tension of lye and increased the apparent viscosity of the viscose, which was accorded with the improvement of the reactivity of the bamboo dissolving pulp.

Keywords: surfactant; bamboo dissolving pulp; reactivity; viscose filterability; surface tension

(责任编辑:陈丽卿)

多羧基纤维素纳米晶的制备与性能研究

张燕洁^{1,2} 黄进¹ 马小舟^{1,*}

(1. 西南大学化学化工学院, 重庆, 400715;

2. 武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 湖北武汉, 430070)

摘要: 采用乙二胺四乙酸二酐(EDTAD)酯化法制备表面羧基含量及羟基取代度可控的多羧基纤维素纳米晶(ECNC), 并通过改变酯化条件, 优化实验结果; 通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)、电导滴定、X射线衍射(XRD)、元素分析、Zeta电位等对ECNC进行分析。结果表明, ECNC保持了CNC的形貌和结晶结构完整性, 并且在水和磷酸盐(PBS)缓冲溶液中的分散性较CNC显著提高; 同时, 通过改变酯化反应条件可控制ECNC表面羧基含量及羟基取代度。该ECNC颗粒有望用于高性能复合纳米材料的制备及功能化纳米复合颗粒的制备中。

关键词: 纤维素纳米晶; EDTAD酯化法; TEMPO氧化法; 分散性

中图分类号: TS721; TB34; TQ352

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.03.06

纤维素是自然界中储量最为丰富的可再生有机材料。纤维素经硫酸水解处理后可得到纤维素纳米晶(CNC)。CNC具有优异的生物相容性及力学性能、纳米级尺寸、高比表面积、丰富的羟基含量、可再生等优点, 因而被广泛应用于聚合物增强材料、吸附材料、药物输送等领域^[1-5]。然而, 由于CNC表面富含活性羟基而易引起范德华力和分子内及分子间氢键的产生, 故CNC在溶液中易聚集沉降并且很难用物理方法将其再分散, 极大限制了其应用范围^[6]。因此, 通过将CNC表面修饰改性以改善其表面性能, 进而提高其在溶液中的分散性和稳定性, 是拓宽CNC应用前景常见并且重要的方法。

化学修饰改性法包括氧化法、酯化法、阳离子化法等, 可将CNC表面的羟基改造成所需的目标基团^[7-9]。在这些修饰方法中, 羧基化修饰由于能提高CNC的分散性和稳定性并赋予其活性羧基而受到广泛关注^[10]。四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)氧化法就是其中一种常用的CNC羧基化方法。但是, CNC表面上羟基的反应活性顺序为 $C_6-OH > C_2-OH > C_3-OH$, TEMPO氧化法只能将CNC表面的 C_6-OH 氧化, 得到单羧基化的纤维素纳米晶(TOCN)^[11], 这意味着TOCN表面的羧基含量少且不容易控制。而CNC表面基团的含量及取代度可控可优化其应用效果, 如表面羟基取代度高达80%的羧基化CNC能够提高自

身与纳米粒子的相容性和界面黏附性, 从而能较好地分散在复合材料中, 进而提高复合材料的强度和硬度^[12]; 而表面具有低芳香环含量的CNC膜可以调控自身与水的接触角, 角度高达 96° , 这一结果使该膜能够有效地控制水和有机气体的通过^[13]。因此, CNC羧基含量及羟基取代度可控的实现显得尤为重要。

为了弥补TEMPO氧化法的不足, 本研究提出一种CNC表面羧基化的新方法, 即乙二胺四乙酸二酐(EDTAD)酯化法。该法可将CNC表面上 C_6 、 C_2 和 C_3 位的羟基分别酯化为羧基, 得到多羧基化CNC(ECNC)。该方法不仅可以改善CNC的分散性, 还可以使CNC表面的羧基含量及羟基取代度可控。此外, EDTAD是一种螯合剂, 含有丰富的羧酸官能团^[14], 能与金属离子发生螯合作用, 还可以延长顺铂在血液中的循环时间而不影响其疗效^[15], 大大拓宽了CNC的应用领域。

1 实验

1.1 原料与仪器

棉短绒由潍坊盈丰棉业有限公司(中国)提供; EDTAD、TEMPO和碳酸钾(K_2CO_3)购于阿拉丁试剂有限公司; 浓硫酸、盐酸、次氯酸钠($NaClO$)、溴化钠($NaBr$)、乙醇、 $NaOH$ 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、丙酮购于国药集团化学试剂有限公司; N,N -二甲基甲

收稿日期: 2018-05-03

基金项目: 国家自然科学基金(51373131)。

作者简介: 张燕洁, 女, 硕士; 主要从事纤维素纳米晶改性与应用研究。

*通信联系人: 马小舟, 博士; 主要研究方向: 天然聚合物化学品及环境友好型复合材料; E-mail: maxiaozhou@swu.edu.cn。

酰胺(DMF, 99.8%)购于天津科密欧化学试剂有限公司。

使用 Nicolet-iS5 FT-IR 仪器(Nicolet; Thermo Fisher Scientific, Madison, WI 53711, 美国)表征样品改性效果,波数扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 为表征 ECNC 结晶度变化,使用 D/Max-III A X 射线衍射仪(Rigaku Denki, 日本),Cu 辐射($\lambda = 0.02 \text{ nm}$),在 40 kV 和 60 mA 下对样品干粉进行 X 射线测量,衍射角在 $5^\circ \sim 60^\circ$ 之间;使用 JEM 1200EX 透射电子显微镜(JEOL, 日本)、在 120 kV 下观察样品形貌并拍照;使用元素分析仪 Vario EL Cube Analyzer (Elementar, 德国)测量样品氮元素的含量,进而计算出样品的羟基取代度(DS);使用 STARTER 3100C (OHAUS, 美国)电导滴定仪测试样品表面羧基含量;通过 Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, 英国)表征样品的分散性和稳定性。

1.2 CNC 的制备

根据文献[16]报道方法,利用棉短绒制备 CNC。将 25 g 棉短绒浸入 1000 mL 2 wt% 的 NaOH 溶液中,并在 300 r/min 下搅拌 12 h,然后用蒸馏水过滤洗涤多次直至棉短绒 pH 值为 7,随后在 45°C 烘箱中烘干;取 12.5 g 上述处理的棉短绒,加入装有 250 mL 64 wt% 硫酸的三口烧瓶中,在 45°C 、300 r/min 下搅拌反应 1 h,然后将悬浮液在冰水中冷却并用蒸馏水连续离心洗涤 5 次,透析 5 天后冷冻干燥,得到 CNC 粉末。

1.3 ECNC 的制备及工艺优化

ECNC 的制备过程如图 1 所示^[17]。为优化 ECNC 性能,本实验从改变 EDTAD 用量及反应时间 2 个方面对所得 ECNC 进行研究。

1.3.1 改变 EDTAD 用量

取 0.5 g CNC、35 mL DMF 于 50 mL 干燥锥形瓶中,使用超声波细胞粉碎机分散 3 min,密封,然后超声波清洗仪分散 15 min 后转移至 250 mL 的干燥三

口烧瓶中,密封;称取一定量 EDTAD (其用量分别为 1.5、3.0、7.5、15 和 30 mmol,分别对应 CNC 表面羟基摩尔量的 2、4、10、20、40 倍,相对于未改性 CNC)溶于 50 ~ 100 mL DMF 中,密封,超声波处理 5 ~ 30 min,然后在密封条件下室温搅拌 30 ~ 60 min 后,于 75°C 、 N_2 气流保护条件下使用分液滴定装置缓慢加入至 250 mL 三口烧瓶中,磁力搅拌反应 48 h,期间一直通 N_2 保护;反应结束后,将悬浮液离心分离,取下层白色沉淀产品,然后用 DMF、10 wt% 的 Na_2CO_3 水溶液、蒸馏水依次离心洗涤后将产品加入到 30 ~ 50 mL 蒸馏水中,用 0.1 mol/L 稀盐酸调节 pH 值至 4 ~ 6,磁力搅拌 45 min 左右,离心,然后再依次用蒸馏水、95% 乙醇、丙酮各洗涤一次,随后将产物冷冻干燥,得到面粉状白色产物 ECNC。根据 EDTAD 的用量,所得 ECNC 分别命名为 ECNC/2、ECNC/4、ECNC/10、ECNC/20、ECNC/40。

1.3.2 改变反应时间

EDTAD 用量 7.5 mmol,催化剂 K_2CO_3 用量 20.7 mg,将反应时间 48 h 分别改变为 24 和 96 h 进行实验,其余操作步骤均与 1.3.1 中方法步骤相同。所得 ECNC 分别命名为 ECNC/10/24 h、ECNC/10/96 h。

1.4 TOCN 的制备

为突出 EDTAD 酯化法所得 ECNC 的优势,本实验根据文献[16, 18-19]中的方法制备了 TOCN 以进行性能分析对比。TOCN 的制备方法比较成熟,常用 TEMPO/NaClO/NaBr 氧化法制备,反应过程如图 2 所示。①将 0.5 g CNC 分散在 50 mL 蒸馏水中,超声分散 30 min 形成均匀分散的悬浮液后加入 162 mg NaBr (1.57 mmol) 并进行磁力搅拌;②将 14.75 mg TEMPO (0.094 mmol) 溶解在 50 mL 蒸馏水中后加入到 CNC 悬浮液中;③将 2.48 g 14.5 wt% 的 NaClO (4.84 mmol) 溶液缓慢滴加到步骤②形成的悬浮液中并保持 pH 值在 10 左右;④滴加完毕后,在室温下搅拌反应 4 h,期间用 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液调节反应液的

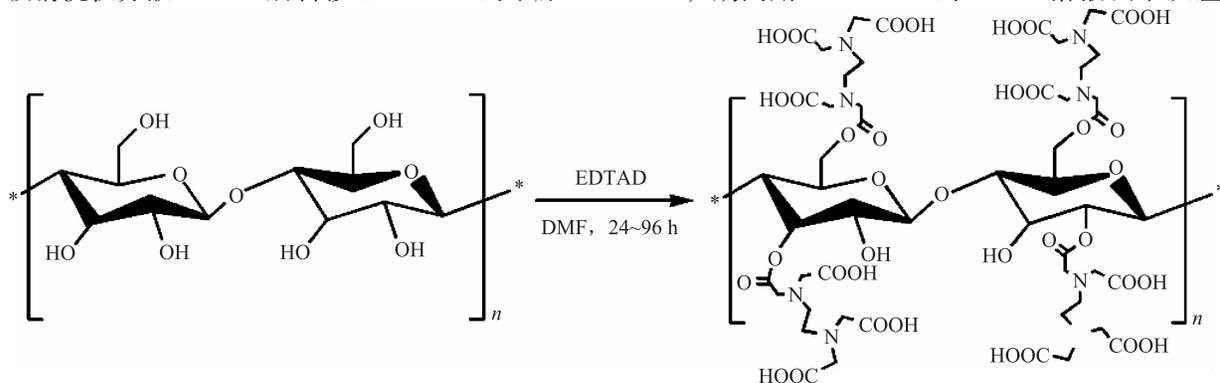


图1 EDTAD 酯化反应制备 ECNC 示意图

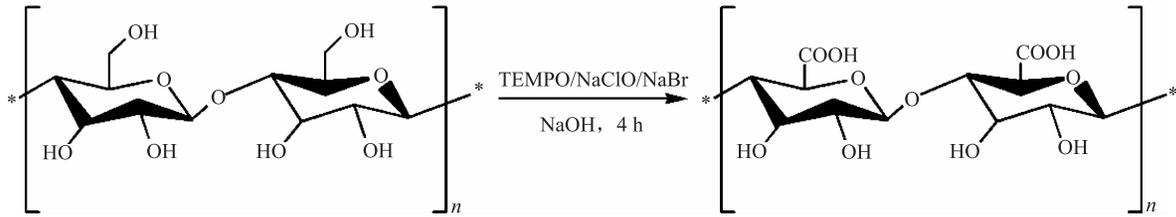


图 2 TEMPO 氧化反应制备 TOCN 示意图

pH 值,使其保持在 10 左右;⑤氧化反应结束后,加入 1 mL 乙醇终止反应,离心去除上层清液,将下层沉淀放入 50 mL 蒸馏水中搅拌使其分散均匀,在磁力搅拌下将 1 mol/L 的盐酸溶液缓慢加入到该悬浮液中,保持 pH 值 5~6,反应 45 min;⑥将所得悬浮液离心洗涤 3~5 次,冷冻干燥后得到 TOCN。

为研究提高表面羧基含量后 TOCN 的性能变化情况,改变反应过程③中 NaClO 的加入量(4.84、9.68、24.2、48.4、96.8 mmol),得到的 TOCN 分别命名为 TOCN/1、TOCN/2、TOCN/5、TOCN/10、TOCN/20。

2 结果与讨论

2.1 ECNC 和 TOCN 结构分析

通过傅里叶变换红外光谱分析对 CNC 表面的氧化、酯化反应结果进行表征,结果如图 3 所示。从图 3 可看出,ECNC/40 和 TOCN/20 均在 1743 和 1735 cm^{-1} 附近出现了归属于酯羧基($-\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动峰,表明利用 EDTAD 酯化法和 TEMPO 氧化法可成功制备羧基化 CNC。同时,3400 和 2900 cm^{-1} 处出现的伸缩振动峰分别归属于 CNC 的 $\nu_{(-\text{OH})}$ 峰和 $\nu_{(-\text{CH})}$ 峰,1640 cm^{-1} 处的伸缩振动峰归属于 CNC 样品包含的水分子吸收峰。

2.2 改性前后 CNC 形貌分析

在确定 CNC 表面羧基化改性成功后,通过透射电子显微镜(TEM)对 CNC 改性前后的形貌与尺寸进行分析表征,结果如图 4 所示。由图 4 可知,CNC、TOCN/20 和 ECNC/40 均为针棒状结构,长度均分布

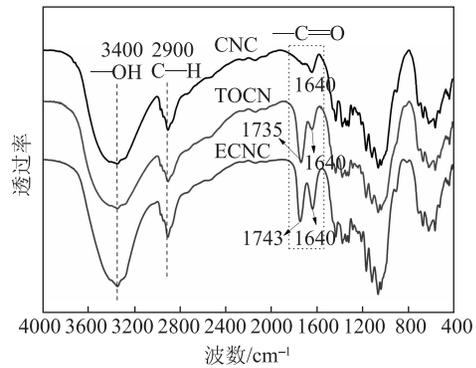


图 3 CNC、TOCN 和 ECNC 的 FT-IR 图

在 50~200 nm, 粒径 10~20 nm, 可见两种羧基化改性方法均未对 CNC 的形貌造成影响。

2.3 ECNC 和 TOCN 表面羧基含量分析

本研究使用电导滴定法计算不同反应条件下 ECNC 和 TOCN 表面的羧基含量($n_{-\text{COOH}}$)。计算公式如下:

$$n_{-\text{COOH}} = \frac{(V_2 - V_1)C}{\omega} \quad (1)$$

式中, C 为 NaOH 溶液浓度(0.03 mol/L), V_2 和 V_1 为电导滴定曲线转折点开始和结束时 NaOH 溶液的体积(L), ω 为样品的质量(g)。

ECNC 和 TOCN 表面羧基含量见图 5。由图 5(a) 可以看出,随着 NaClO 用量增加,TOCN 表面羧基含量逐渐增加,最高可达 1.2 mmol/g,但羧基增加量与 NaClO 用量之间明显不呈线性关系,主要原因是 CNC 表面 C_6-OH 含量有限且晶体表面存在空间位阻,使反应受限。随着 EDTAD 用量增加,ECNC 表面羧基含量逐渐增加(图 5(b)),但 ECNC 表面羧基

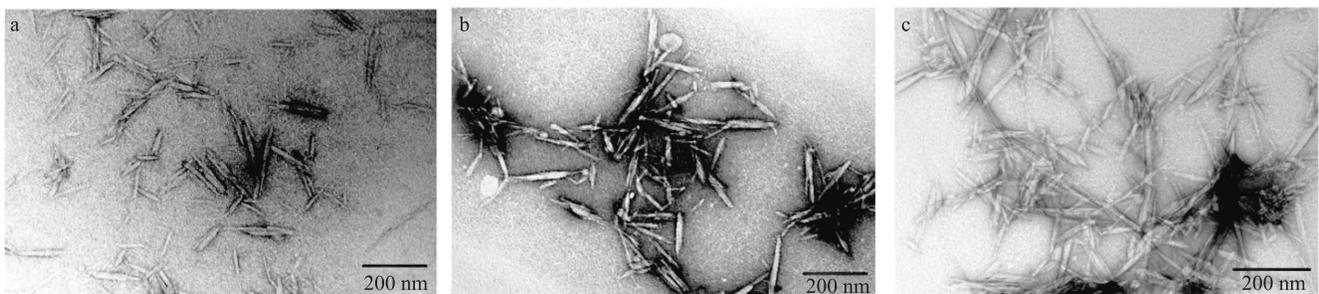
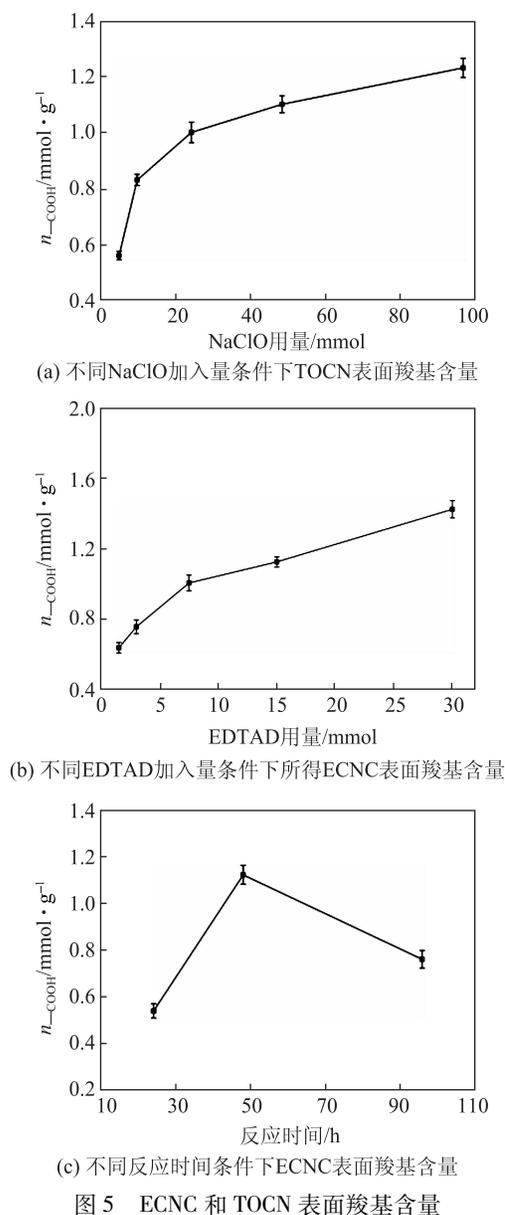


图 4 CNC(a)、TOCN/20(b) 和 ECNC/40(c) 的 TEM 图



增加量与EDTAD用量之间也不呈线性关系, 主要是因为CNC吡喃环的C₂和C₃位上羟基的反应活性较低, 因此, 当CNC表面上的C₆-OH完全反应后, 随着EDTAD用量增加, ECNC表面羧基含量的增加速率降低, 最高可达1.4 mmol/g。同时, 由图5(c)可见, 随着反应时间的延长, ECNC表面羧基含量呈先上升、后下降的趋势。在反应24 h时, ECNC表面羧基含量为0.52 mmol/g。随着反应时间的延长, 其表面羧基含量进一步增加至最高值, 但继续延长反应时间发现, ECNC表面羧基含量下降至0.75 mmol/g, 这可能是由于一方面受到空间位阻及反应平衡的影响, 在反应一段时间后, CNC表面的EDTAD含量趋于稳定, 不随时间的延长而继续增加; 另一方面, 随着反应时间的延长, 部分CNC表面的EDTAD活性羧

基与其他CNC表面羟基发生了反应, 从而降低了ECNC表面活性羧基的含量。最后, 比较EDTAD酯化法和TEMPO氧化法可以发现, EDTAD/40酯化法所得的ECNC表面羧基含量略高于TEMPO氧化法所得的TOCN/20。

2.4 改性前后CNC结晶度分析

利用X射线衍射(XRD)分析CNC改性前后晶体结构的变化情况, 结果如图6(a)所示。由图6(a)可知, CNC以及表面羧基含量不同的ECNC和TOCN均在 $2\theta = 14.6^\circ$ 、 16.5° 、 22.7° 和 34.4° 附近呈现出4个主要衍射峰, 它们分别归属于纤维素I型101、 $\bar{1}01$ 、200和004晶面, 说明了两种羧基化改性方法对CNC结晶结构影响较小, CNC晶体的完整性得到保持, 这也为TEM图中CNC改性前后形貌基本无变化提供了佐证。图6(b)和图6(c)所示的XRD图反映了TOCN和ECNC在不同化学反应条件下晶体结构

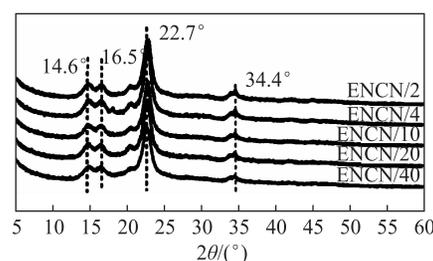
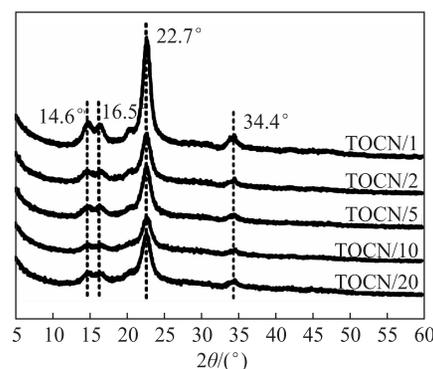
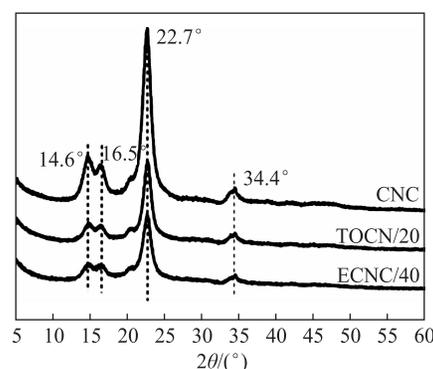


图6 CNC改性前后的XRD图谱

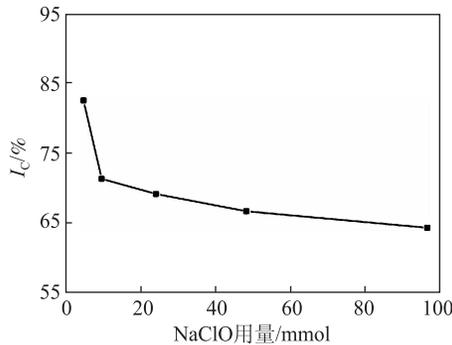
的变化情况。从图 6(b)和图 6(c)可以看出,不同反应条件下的 TOCN 和 ECNC 均具有归属于纤维素 I 型的 4 个晶面衍射峰,并与 CNC 晶型结构一致。

通过计算 CNC、TOCN 和 ECNC 的结晶度,能够进一步评价两种羧基化改性方法对 CNC 结晶结构的影响。根据 XRD 结果可以进一步计算 3 种试样的结晶度,计算公式如下:

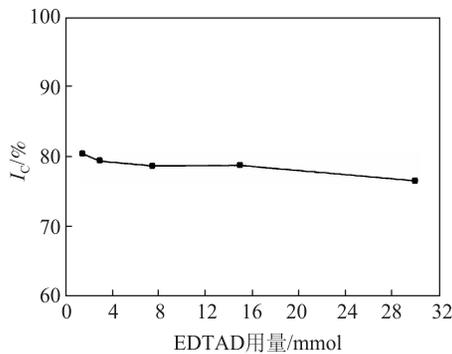
$$I_c = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, I_{200} 表示 $2\theta = 22.7^\circ$ 晶面的峰强度, I_{am} 表示 $2\theta = 18.0^\circ \sim 19.0^\circ$ 晶面的峰强度。

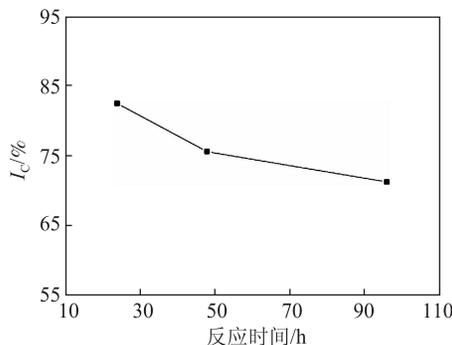
TOCN 及 ECNC 结晶度随反应条件变化趋势如图 7 所示。从图 7(a)可以看出,TEMPO 氧化法对 TOCN 的结晶度影响较大。当 NaClO 用量由 4.84 mmol 增至 9.68 mmol(TOCN/2)时,TOCN 的结晶度



(a) 不同NaClO加入量条件下TOCN的结晶度



(b) 不同EDTAD加入量反应所得ECNC的结晶度



(c) 不同反应时间条件下ECNC的结晶度

图 7 不同反应条件下 TOCN 及 ECNC 结晶度

由 82.5% 下降至 71.2%, 变化幅度较大, 随着 NaClO 用量继续增加, TOCN 的结晶度最终降至 65%, 这主要是因为 NaClO 是强氧化剂, 大量加入会破坏纤维素链分子结构, 进而破坏 CNC 的结晶结构, 使结晶度下降^[20]。与之相反, EDTAD 修饰 CNC 表面获取羧基修饰 CNC 的方法对 CNC 结晶结构影响较 TEMPO 氧化法小。如图 7(b) 所示, 随着 EDTAD 用量增加, ECNC 结晶度均可保持在 80% 左右。但是, 酯化反应时间对 CNC 结晶结构影响较大。随着反应时间的延长, 受反应过程中副反应的影响及有机溶剂对 CNC 结构的影响, 过长的反应时间(96 h)会导致 CNC 结晶度从 80% 降至约 70% (图 7(c))。

2.5 元素分析

CNC 表面羟基取代度(DS)是表征反应程度的一个重要参数, 通过对比 DS 与电导滴定结果, 有利于分析 TOCN 和 ECNC 的异同点。通过元素分析可以得出 ECNC 表面 N 元素的含量, 并以此计算出 ECNC 表面的羟基取代度, 计算公式如下^[21]:

$$DS = \frac{\frac{N\%}{14} \div 2}{n_{-OH}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, N% 表示 N 元素的含量, n_{-OH} 表示 CNC 表面的羟基含量, 约为 1.5 mmol/g^[22]。

TEMPO 氧化法只能氧化 CNC 表面 C_6-OH , 故无取代度。不同反应条件下 ECNC 的羟基取代度如图 8 所示。由图 8(a) 可知, ECNC 表面羟基取代度随 EDTAD 用量的增加呈梯度分布且最高可达 50.5%, 表明 ECNC 表面羟基取代度可控, 这与电导滴定结果趋势一致。同时, 受表面空间位阻的影响, 随反应时间的延长, ECNC 表面羟基取代度先快速上升, 然后趋于平稳(见图 8(b))。

2.6 ECNC 分散性分析

由于对 CNC 表面进行 EDTAD 修饰可提高 CNC 表面羧基含量, 而羧基含量的增加会影响颗粒在水体系中的分散性, 因此通过对不同表面修饰度的 ECNC 表面 Zeta 电位进行表征来分析 ECNC 在水中的分散性。同时, 由于 TEMPO 氧化反应中, TOCN/1 能保持 CNC 的结晶结构, 而 TOCN/2、TOCN/5、TOCN/10 和 TOCN/20 的结晶度相对于 TOCN/1 显著降低, 因此选用 TOCN/1 作为对比评价 ECNC 的分散性。通过测量 CNC、TOCN 和 ECNC 在蒸馏水和 PBS 缓冲溶液(pH 值 7.2 ~ 7.4)中的 Zeta 电位可发现, 与 CNC 相比, 受表面羧基的影响, TOCN 和 ECNC 在蒸馏水和 PBS 缓冲溶液的 Zeta 电位绝对值均不同程度的升

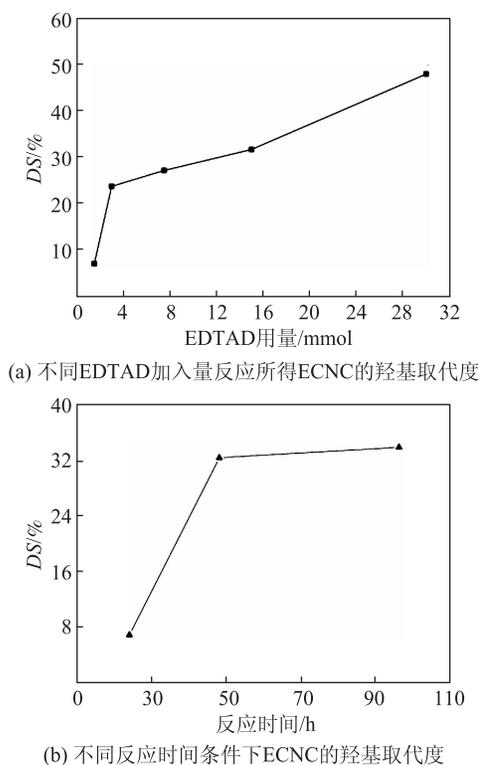


图8 不同反应条件下ECNC的羟基取代度

高,表明改性后 TOCN 和 ECNC 的表面电荷数量有所上升,进而提高了两种颗粒的分散性(见图9)。从整体上看,ECNC/2~ECNC/40在蒸馏水中的Zeta电位绝对值随着ECNC表面羧基含量的增加而上升,说明随着表面羧基含量增加,ECNC的分散性有所提升。但ECNC的Zeta电位值受其表面的羧基和EDTAD分子的共同作用影响,羧基具有提高ECNC分散性的作用,ECNC表面EDTAD分子间的交联作用会降低其分散性,故不同羧基含量的ECNC的Zeta电位值有一些波动。由于TEMPO氧化法直接将CNC表面C₆-OH氧化为羧基,分子间距较大,表面分子间作用较弱,所以TOCN的Zeta电位值普遍低于ECNC,分散性较ECNC好。

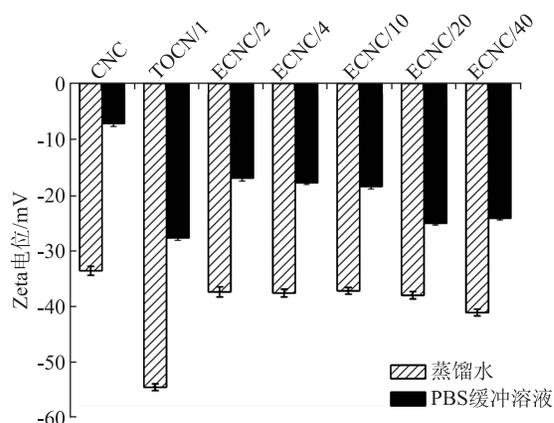


图9 CNC、TOCN/1和ECNC的Zeta电位

同时,对比CNC、ECNC和TOCN/1在蒸馏水和PBS中的Zeta电位可以发现,颗粒在PBS缓冲溶液中的Zeta电位普遍高于在蒸馏水中的电位,说明PBS缓冲溶液影响了颗粒的分散性。根据DLVO理论,在溶液中,范德华力和双电层引起的静电排斥力的共同作用使胶体具有稳定性。在PBS缓冲溶液中,Na⁺离子的存在破坏了CNC在溶液中的双电层,使得离子间的排斥力变小,导致颗粒的分散性变差^[23]。但羧基的存在改善了CNC表面活性基团的种类和含量,故TOCN和ECNC在PBS缓冲溶液中较于CNC均表现出更好的分散性。

3 结论

本研究利用乙二胺四乙酸二酐(EDTAD)酯化法制备了羧基含量及羟基取代度可控的多羧基纤维素纳米晶(ECNC),并对制备条件和ECNC性能进行了深入探究。研究证实,通过EDTAD酯化反应48h,ECNC表面羧基含量得到提高,最高可达1.4 mmol/g,略高于通过TEMPO氧化法制备的羧基纤维素纳米晶(TOCN/20)表面羧基含量。TEMPO氧化法制备的TOCN的结晶结构受到破坏,而EDTAD酯化法得到的ECNC可将颗粒结晶度保持在80%以上,且CNC的形貌与结晶结构不变,同时提高纳米颗粒在蒸馏水及PBS缓冲溶液中的分散性。通过改变EDTAD的加入量,可控制ECNC表面的羧基含量及羟基取代度,满足不同的应用要求。本研究结果为CNC在功能复合材料及生物医药领域的应用提供了新的可能。

参考文献

- [1] Azzam, Heux L, Putaux J L, et al. Preparation by grafting onto, characterization, and properties of thermally responsive polymer-decorated cellulose nanocrystals[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(12): 3652.
 - [2] Pei A, Malho J M, Ruokolainen J, et al. Strong nanocomposite reinforcement effects in polyurethane elastomer with low volume fraction of cellulose nanocrystals[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(11): 4422.
 - [3] Zhang X, Huang J, Chang P R, et al. Structure and properties of polysaccharide nanocrystal-doped supramolecular hydrogels based on cyclodextrin inclusion[J]. *Polymer*, 2010, 51(19): 4398.
 - [4] Lu J, Jin R N, Liu C, et al. Magnetic carboxylated cellulose nanocrystals as adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.09.009. Epub 2017 Sep 8.
 - [5] Mou K, LIU Z, ZHOU J, et al. Research Progress in Nanocellulose[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2016, 31(4): 55.
- 牟楷文,刘卓燕,周景蓬,等.纳米纤维素的研究进展:2001—2015年收录文献检索分析[J].*中国造纸学报*,2016,31

- (4): 55.
- [6] Habibi Y, Lucia A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3479.
- [7] Montanari S, Roumani M, Laurent Heux A, et al. Topochemistry of carboxylated cellulose nanocrystals resulting from TEMPO-mediated oxidation[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(5): 1665.
- [8] Lbet M, Thelemans W. Improving the reproducibility of chemical reactions on the surface of cellulose nanocrystals: ROP of ϵ -caprolactone as a case study[J]. *Cellulose*, 2011, 18(3): 607.
- [9] Hasani M, Cranston E D, Westman G, et al. Correction: cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals[J]. *Soft Matter*, 2008, 4(11): 2238.
- [10] Fokuzumi H, Tanaka R, Saito T, et al. Dispersion stability and aggregation behavior of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils in water as a function of salt addition[J]. *Cellulose*, 2014, 21(3): 1553.
- [11] Lin N, Dufresne A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 59: 302.
- [12] Chen J, Lin N, Hang J, et al. Highly alkynyl-functionization of cellulose nanocrystals and advanced nanocomposites thereof via click chemistry[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(24): 4385.
- [13] Espino-Pérez E, Bras J, Almeida G, et al. Cellulose nanocrystal surface functionalization for the controlled sorption of water and organic vapours[J]. *Cellulose*, 2016, 23(5): 2955.
- [14] Silvaa G M D, Rodrigues T S, Gurdell L V A, et al. A new use for modified sugarcane bagasse containing adsorbed Co^{2+} , and Cr^{3+} : Catalytic oxidation of terpenes[J]. *Industrial Crops & Products*, 2013, 50(4): 288.
- [15] Duvillard C, Ponelle T, Chapusot C, et al. EDTA enhances the antitumor efficacy of intratumoral cisplatin in s. c. grafted rat colon tumors[J]. *Anticancer Drugs*, 2004, 15(3): 295.
- [16] Lin N, Bruzzese C, Dufresne A. TEMPO-oxidized nanocellulose participating as crosslinking aid for alginate-based sponges[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4948.
- [17] Luo J, Lv W, Deng Y, et al. Cellulose-ethylenediaminetetraacetic acid conjugates protect mammalian cells from bacterial cells[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(4): 1054.
- [18] DU C, LI H, MENG Q, et al. Effect of Lignin on Nanocellulose Preparation by TEMPO-mediated Oxidation from Bamboo Pulp[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2017, 32(2): 1. 杜超, 李海龙, 蒙启骏, 等. 木素对 TEMPO 氧化竹浆制备纳米纤维素的影响[J]. *中国造纸学报*, 2017, 32(2): 1.
- [19] Ma X Z, Zhang Y J, Huang J. Surface chemical modification of cellulose nanocrystals and its application in biomaterials[J]. *Paper and Biomaterials*, 2017, 2(4): 34.
- [20] Araki J, Masahisa Wada A, Kuga S. Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly(ethylene glycol) Grafting[J]. *Langmuir*, 2001, 17(1): 21.
- [21] Lin N, Gă Ze A, Wouessidjewe D, et al. Biocompatible double-membrane hydrogels from cationic cellulose nanocrystals and anionic alginate as complexing drugs codelivery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(11): 6880.
- [22] Lin N, Dufresne A. Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(10): 5384.
- [23] Araki J. Electrostatic or Steric? -Preparations and characterizations of well-dispersed systems containing rod-like nanowhiskers of crystalline polysaccharides[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(16): 4125.

Study on Preparation and Properties of Multi-carboxyl Cellulose Nanocrystal

ZHANG Yanjie^{1,2} HUANG Jin¹ MA Xiaozhou^{1,*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing, 400715;

2. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei Province, 430070)

(* E-mail: maxiaozhou@swu.edu.cn)

Abstract: Multi-carboxyl cellulose nanocrystal (ECNC) with controllable carboxyl content and substitution degree of hydroxyl was obtained by EDTAD-esterification. The results were optimized by changing the esterification conditions. FT-IR, TEM, conductimetric titration, XRD, elemental analysis and Zeta potential test were used to characterize the property of ECNC. It was found that, the morphology and the integrity of crystal structure of cellulose nanocrystals (CNC) were maintained during EDTAD-esterification, and the dispersity of CNC in water and PBS buffer could also be improved. At the same time, the surface carboxyl content of ECNC and substitution degree of hydroxyl could be controlled by changing the esterification conditions. It was believed that ECNC could be used in the fabrication of high-efficiency nanocomposite polymers and particles.

Keywords: cellulose nanocrystal; EDTAD-esterification; TEMPO-oxidation; dispersity

(责任编辑:陈丽卿)

Mg(OH)₂ 粒径对辐射松氧脱木素的影响

宁登文¹ 成雅楠¹ 符昌铭¹ 陈柳¹ 黄海¹ 曹石林¹ 黄方^{1,2,*} 倪永浩^{1,3}

(1. 福建农林大学材料工程学院, 福建福州, 350108; 2. 齐鲁工业大学制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室, 山东济南, 250353; 3. 加拿大新不伦威克大学化工系, 加拿大弗雷德里克顿, E3B 5A3)

摘要: 为进一步探讨镁盐作为纤维素保护剂的作用机制, 研究了纸浆氧脱木素过程中添加不同粒径(20、50、100、200、500 nm)的 Mg(OH)₂ 对添加多种过渡金属离子(Cu²⁺、Mn²⁺ 和 Fe³⁺)的辐射松硫酸盐浆氧脱木素的影响, 通过测定氧脱木素后纸浆卡伯值和黏度, 分析不同粒径 Mg(OH)₂ 对纤维素的保护效果。研究表明, 在纸浆氧脱木素过程中, 不同粒径的 Mg(OH)₂ 对纸浆卡伯值、木素脱除率没有显著影响; 但小粒径的 Mg(OH)₂ 对纸浆黏度的保护能力要优于大粒径的 Mg(OH)₂。氧脱木素中添加 Mg(OH)₂ 粒径越小, 纸浆黏度降低越少, 手抄片物理强度越大。

关键词: 辐射松硫酸盐浆; Mg(OH)₂; 过渡金属离子; 氧脱木素; 黏度

中图分类号: TS745

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.03.13

为了降低制浆造纸工业对环境的影响, 就必须减少废水和污染物的排放, 纸浆氧脱木素已逐渐取代传统含氯漂白成为国际上广泛采用的环境友好型漂白技术^[1-4]。氧脱木素以氧气为漂白剂, 然而, 在碱性介质中, 纸浆中的过渡金属离子会催化还原氧气产生的各种含氧自由基并进行 β -消除反应, 导致纤维素链断裂, 使纸浆黏度及强度降低^[5-6]。因此, 常有研究在氧脱木素前采用酸洗螯合等方式来抑制或消除过渡金属离子对纤维素的影响, 但此法工艺复杂, 成本比较高。因此, 如何添加一定量的纤维素保护剂、有效提高纸浆黏度已成为当前氧脱木素工艺研究的重要课题^[7]。

有研究表明, 添加镁盐保护剂是目前氧脱木素应用最广泛有效的方法, 其作用机制可能是因为 MgSO₄ 在碱性溶液中生成不溶于水的 Mg(OH)₂, 通过吸附包封纸浆中的过渡金属离子或与之形成配位化合物, 使其失活^[8-14]; 或镁离子与部分氧化纤维素的羰基形成稳定的金属-碳水化合物络合物, 并可降低纤维素链 β -消除反应速率^[15-16]。不同的镁盐添加方式及顺序也会对纤维素的保护效率产生一定的影响^[17]。目前主要有3种镁盐的引入方式和2种添加顺序。镁盐引入方式: 一是 MgSO₄ 与氧脱木素体系中的 NaOH 生成 Mg(OH)₂^[18], 二是将 Mg(OH)₂ 直接引

入氧脱木素体系的 NaOH 中^[19], 三是用 Mg(OH)₂ 完全代替 NaOH^[20]。最后一种引入方式因成本太高不适合进行大规模的工业应用^[4]。就前两种引入方式, Bouchard 等^[18] 在研究中分别采用 MgSO₄ 和 Mg(OH)₂ 作为纤维素保护剂的氧脱木素工艺的结果表明, 使用 MgSO₄ 的效果优于使用 Mg(OH)₂ 的效果。但是, 从 Thakore 等^[19] 就 O₂ 和 H₂O₂ 强化的碱抽提的研究结果发现, 使用 Mg(OH)₂ 代替 MgSO₄ 并部分替代 NaOH 比单纯使用 MgSO₄ 可更好地保护了纤维素。因此, 镁盐以何种方式引入对纸浆氧脱木素的效果更好, 还存在较大分歧。针对镁盐添加顺序, 在氧脱木素前先加入 NaOH 还是先加入镁盐顺序的不同会生成不同粒径的 Mg(OH)₂。金慧君等^[7] 认为, 先加入镁盐对纤维素的保护效果更好, 若先加入 NaOH 再加镁盐会导致纸浆中一部分区域 Mg²⁺ 含量过高、其与过量 OH⁻ 在 Mg(OH)₂ 晶核表面生长且晶核间絮聚的速度也更快, 最终导致形成的 Mg(OH)₂ 粒径比先加 MgSO₄ 后加 NaOH 形成的 Mg(OH)₂ 粒径更大。因此可以推断, 不同粒径的 Mg(OH)₂ 对过渡金属离子的吸附能力不同, 从而导致对纤维素的保护能力不同。结合当前的研究结果, 有必要对氧脱木素过程中镁盐的引入方式和添加顺序而造成的 Mg(OH)₂ 粒径差异对氧脱木素浆黏度的影响开展深入研究, 以更高效地发挥镁

收稿日期: 2018-05-07

基金项目: “十三五”国家重点研发项目(项目编号: 2017YFB0307900); 制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室开放资金资助(项目编号: KF201601)。

作者简介: 宁登文, 女, 1994年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 生物质能源与材料。

* 通信联系人: 黄方, 博士, 副教授; 主要研究方向: 生物质能源; E-mail: huangfanghg@gmail.com。

盐对纸浆纤维素的保护作用。

本课题采用辐射松木片为原料, 经过蒸煮、酸洗、螯合、加过渡金属离子(Cu²⁺、Mn²⁺和Fe³⁺的质量比为1:2:8)后, 通过直接生成Mg(OH)₂沉淀(MgSO₄+NaOH)和添加不同粒径(20、50、100、200、500 nm)的Mg(OH)₂两种方式对辐射松硫酸盐浆进行氧脱木素, 探讨不同粒径的Mg(OH)₂与直接生成Mg(OH)₂对纸浆氧脱木素的影响, 以分析不同粒径的Mg(OH)₂对纤维素的保护效果。

1 实验

1.1 原料和仪器

辐射松木片, 经切片、筛选、自然风干后装入封口塑料袋中备用。NaOH、Na₂S、二乙基三胺五乙酸(DTPA)、H₂SO₄、MgSO₄、CuSO₄、Fe₂(SO₄)₃、MnSO₄, 分析纯, 购自国药集团有限公司; Mg(OH)₂(粒径: 20、50 nm)购自北京德科岛金科技有限公司, Mg(OH)₂(粒径: 100、200、500 nm)购自宁波金雷纳米材料科技有限公司。

Model 2200 型计算机程序控制蒸煮锅(美国Greenwood公司), Parr4577 型反应釜(美国Parr公司), FE-28 型 pH 计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司), ZNCL-BS180 型磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司), DP-02 型黏度计(北京恒诚誉科技有限公司), FRANK/PTI-GMBH-S95854-0014 型抄片机(德国FRANK/PTI公司), L &W-Code001 型撕裂度仪(瑞典Lorentzen & Wettre公司), L &W-Code066 型抗张强度仪(瑞典Lorentzen & Wettre公司), L &W-Code180 型耐破度仪(瑞典Lorentzen & Wettre公司), Asap2460 型比表面积及孔隙度分析仪(美国麦克公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 蒸煮实验

蒸煮设备为Greenwood蒸煮器, 工艺条件为: 装锅量1500 g(绝干), 有效碱用量19%(以NaOH计), 硫化度25%, 液比1:4, 升温速率90℃/h, 蒸煮最高温度170℃, 保温时间60 min。蒸煮后纸浆卡伯值27.4, 特性黏度900 mL/g。

1.2.2 酸洗实验

取20 g(绝干)辐射松硫酸盐浆, 调节浆浓至1%, 然后在磁力搅拌器上调节pH值。用2 mol/L的H₂SO₄溶液调节至pH值为2, 控制温度75℃, 转速400 r/min, 时间60 min, 再用布氏漏斗抽滤。重复上述过程3次后, 用去离子水洗涤纸浆至滤液呈中性。

1.2.3 螯合实验

调节经酸洗后的辐射松硫酸盐浆浓至1%, 然后在磁力搅拌器上进行螯合实验。加入0.5% DTPA, 用2 mol/L H₂SO₄溶液调节至pH值为4。控制温度60℃, 转速400 r/min, 时间60 min。再用布氏漏斗抽滤。重复上述过程3次后, 用去离子水洗涤纸浆至滤液呈中性。

1.2.4 添加过渡金属离子实验

文献表明, 在氧脱木素过程中, 过渡金属离子Cu²⁺、Mn²⁺和Fe³⁺对纸浆纤维素降解影响最大^[21]。本实验中, 为了考察不同粒径Mg(OH)₂对氧脱木素中过渡金属离子的影响机制, 过渡金属离子(Cu²⁺、Mn²⁺和Fe³⁺)按照文献[21]方法分别以0.05、0.10和0.40 mg/g绝干浆的比例加入经酸洗和螯合后的纸浆中, 然后用去离子水调浆浓至1%, 控制温度60℃, 转速400 r/min, 时间60 min。再用布氏漏斗抽滤至浆样100 g, 以备氧脱木素实验之用。

1.2.5 氧脱木素实验

未漂辐射松硫酸盐浆氧脱木素实验在Parr4577型反应釜中进行。氧脱木素条件为: Mg(OH)₂用量0.5%, NaOH用量4%, 浆浓10%, 温度100℃, 氧压1 MPa, 保温时间60 min, 转速300 r/min。实验时用去离子水加入已经称好的20 g绝干浆, 氧脱木素中平行考察了5种粒径(20、50、100、200、500 nm)的Mg(OH)₂对纸浆氧脱木素的影响。此外, 本研究把氧脱木素里直接生成Mg(OH)₂沉淀(MgSO₄+NaOH)作为对比实验, 具体条件为: MgSO₄用量0.5%, NaOH用量4%, 温度100℃, 氧压1 MPa, 保温时间60 min。氧脱木素结束后, 把浆料转移至400目尼龙袋中, 并挤出废液, 再用蒸馏水清洗浆料至中性后拧干, 放入自封袋中平衡水分, 以备后续分析。

1.2.6 抄纸实验

配制浆料浓度为0.4%, 加入FRANK/PTI快速抄片机网箱中, 经注水、鼓泡、静置、滤水, 抄造成纸, 最后移至真空干燥器中干燥15 min。

1.2.7 分析与检测

纸浆卡伯值、黏度以及纸张物理性能(抗张强度、耐破度和撕裂度)依照相应国家标准进行测量^[22]。Mg(OH)₂的比表面积采用Asap2460型比表面积及孔隙度分析仪测定。纸浆氧脱木素过程中的木素脱除率、黏度降低率和脱木素选择性分别以式(1)、式(2)和式(3)进行计算。

木素脱除率 =

$$\frac{\text{氧脱木素前纸浆卡伯值} - \text{氧脱木素后纸浆卡伯值}}{\text{氧脱木素前纸浆卡伯值}} \times 100\% \quad (1)$$

黏度降低率 =

$$\frac{\text{氧脱木素前纸浆黏度值} - \text{氧脱木素后纸浆黏度值}}{\text{氧脱木素前纸浆黏度值}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{脱木素选择性} = \frac{\text{木素脱除率}}{\text{黏度降低率}} \times 100\% \quad (3)$$

1.2.8 误差分析

实验中所有数据点平行测定3次，图中数值取平均值，并在图中标识误差棒，平行数据之间的标准偏差控制在3%以内。

2 结果与讨论

2.1 Mg(OH)₂ 粒径对氧脱木素浆得率的影响

图1为不同粒径的Mg(OH)₂对氧脱木素浆得率的影响。由图1可知，添加不同粒径的Mg(OH)₂的纸浆进行氧脱木素后，其得率没有显著的变化，得率均在90%以上，说明氧脱木素过程中Mg(OH)₂粒径大小对纸浆中纤维素和木素无明显的降解作用，这一结论和文献研究结果^[23]一致。

2.2 Mg(OH)₂ 粒径对氧脱木素浆黏度的影响

有研究表明，在辐射松硫酸盐浆氧脱木素过程中，纸浆中的过渡金属离子会加速纤维素的降解，从而降低纸浆黏度^[21]。根据黄海等^[21]研究不同质量比Cu²⁺、Mn²⁺和Fe³⁺对纸浆黏度的影响，得出Cu²⁺、Mn²⁺和Fe³⁺的质量比为1:2:8时，具有协同作用，会剧烈加速纤维素的降解。本课题添加能剧烈加速纤维素降解的多种过渡金属离子(Cu²⁺、Mn²⁺和Fe³⁺质量比为1:2:8)来降低纸浆黏度后，再添加不同粒径Mg(OH)₂，根据其其对氧脱木素浆黏度以及黏度降低率的影响，探究不同粒径Mg(OH)₂对纸浆纤维素的保护作用，结果如图2和图3所示。由图2可知，

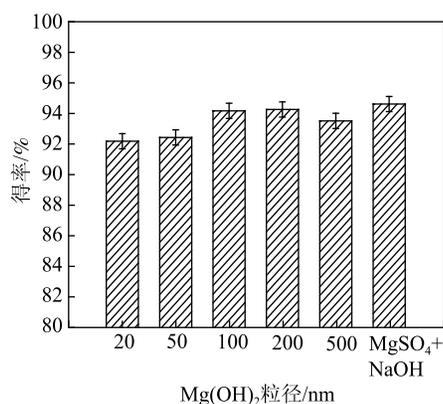


图1 不同粒径的Mg(OH)₂对氧脱木素浆得率的影响

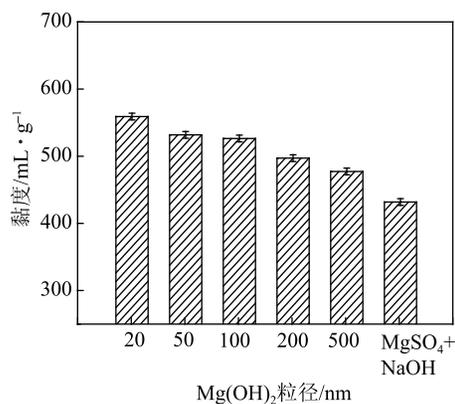


图2 不同粒径的Mg(OH)₂对氧脱木素浆黏度的影响

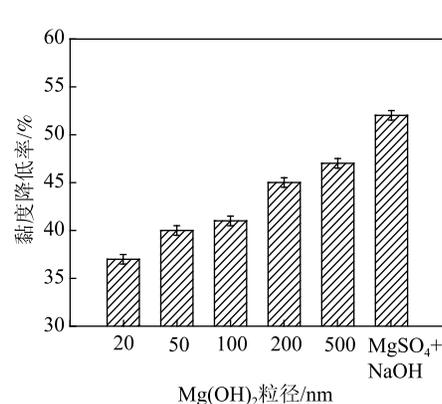


图3 不同粒径的Mg(OH)₂对氧脱木素浆黏度降低率的影响

随着Mg(OH)₂粒径的不断减小，纸浆的黏度不断增大，Mg(OH)₂粒径从500 nm减小到20 nm，纸浆黏度从477.4 mL/g提升到559.2 mL/g，提高了17.2%。与原纸浆黏度相比，相应的黏度降低率也不断降低(如图3所示)，Mg(OH)₂粒径从50 nm降至20 nm时，黏度降低率从47%减缓至37%。可以得出Mg(OH)₂粒径越小对纸浆纤维素的保护更显著，由此说明了越小粒径的Mg(OH)₂，其比表面积越大(如表1所示)，对过渡金属离子的吸附性更强，越有利于保护纤维素。此外，通过添加MgSO₄和NaOH进行原位合成的Mg(OH)₂对于纤维素的保护效果均小于添加固定粒径的Mg(OH)₂，由此可以推断原位合成的Mg(OH)₂对过渡金属离子的吸附能力小于固定粒径(20~500 nm)的Mg(OH)₂。

表1 不同粒径Mg(OH)₂的比表面积

粒径/nm	20	50	100	200	500	MgSO ₄ +NaOH
比表面积/m ² ·g ⁻¹	100.00	80.00	60.00	34.20	25.20	17.70

2.3 Mg(OH)₂ 粒径对氧脱木素效果的影响

以不同粒径的Mg(OH)₂作为纤维素的保护剂，进行辐射松硫酸盐浆氧脱木素实验，研究探讨不同粒径的Mg(OH)₂对氧脱木素后纸浆卡伯值和白度的影响，由此可以看出在氧脱木素过程中，Mg(OH)₂粒径大小对脱木素效果的影响，结果如图4和图5所示。由图4可知，添加不同粒径的Mg(OH)₂的氧脱木素后辐射松硫酸盐浆的卡伯值相差不大，且相差值小于1，同样白度值相差也较小，相差值小于2.5个百分点。由此可以得出Mg(OH)₂粒径的减小对氧脱木素后纸浆的卡伯值和白度无显著影响，说明Mg(OH)₂粒径不会影响纸浆氧脱木素过程中木素的脱

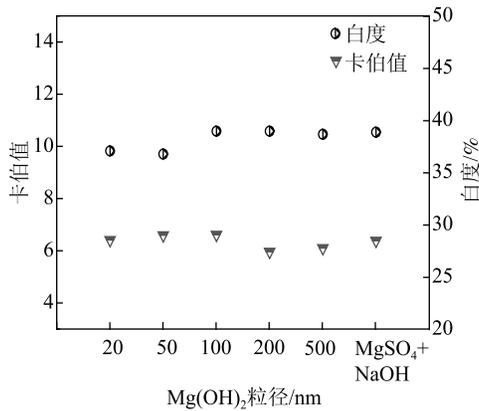


图 4 不同粒径的 Mg(OH)₂ 对氧脱木素浆卡伯值和白度的影响

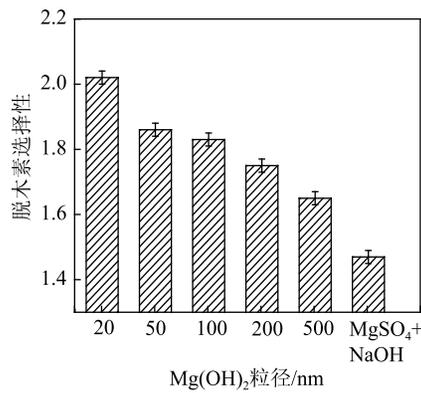


图 5 不同粒径的 Mg(OH)₂ 对脱木素选择性的影响

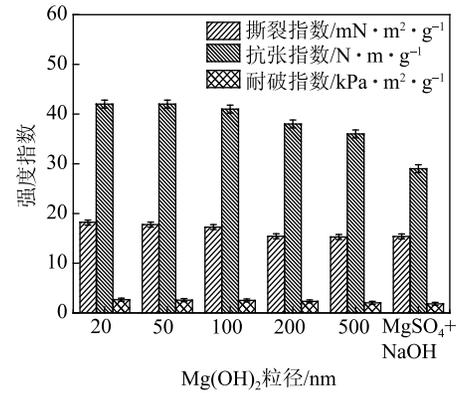


图 6 不同粒径的 Mg(OH)₂ 对纸张物理强度的影响

除, 此结论与文献[17]的研究结果一致。由式(3)可以看出, 脱木素选择性主要受纸浆卡伯值和纸浆黏度的影响。由图 4 可以看出, 不同粒径的 Mg(OH)₂ 对氧脱木素浆卡伯值影响不大, 因此脱木素选择性直接受纸浆黏度的影响, 而氧脱木素后纸浆黏度越大, 纸浆黏度降低率越小, 脱木素选择性越大。而氧脱木素浆的黏度受到 Mg(OH)₂ 粒径影响, Mg(OH)₂ 粒径越小, 纸浆纤维素受到保护程度越大, 纸浆黏度越大, 最终导致脱木素选择性越大。

2.4 Mg(OH)₂ 粒径对纸浆物理强度的影响

纸浆的物理强度(抗张强度、撕裂度和耐破度)受纸浆中纤维间结合力的影响, 而纤维之间的氢键结合直接影响纤维之间的结合力。纸浆黏度越大, 说明纸浆中纤维素分子质量越大, 纤维间氢键结合越多, 纸浆的物理强度越大。不同粒径 Mg(OH)₂ 对纸张物理强度的影响如图 6 所示。由图 6 可知, 随着 Mg(OH)₂ 粒径的增大, 纸张物理强度的 3 种指数都呈不同趋势下降。其中, 撕裂指数在 Mg(OH)₂ 粒径 200 nm 之前呈急速下降的趋势, 而在 200 nm 之后下降趋势平稳, 说明粒径越小对撕裂指数的影响越大。而抗张指数和耐破指数下降的趋势几乎是直线稳定下降, 说明 Mg(OH)₂ 粒径越大, 抗张指数和耐破指数越小, 且呈稳定下降。三者都表明: Mg(OH)₂ 粒径越大, 在氧脱木素中对纸浆纤维素保护作用越弱, 导致纸张的物理强度越小。

3 结论

采用自制辐射松硫酸盐浆, 通过使用不同粒径 Mg(OH)₂ 进行氧脱木素实验, 考察了 MgSO₄ 与氧脱木素体系中 NaOH 原位形成的 Mg(OH)₂ 与直接加入不同粒径的 Mg(OH)₂ 对辐射松硫酸盐浆氧脱木素的

影响。

3.1 不同粒径的 Mg(OH)₂ 对氧脱木素后纸浆得率、木素脱除率并无显著的影响。

3.2 与纸浆氧脱木素过程中直接生成 Mg(OH)₂ 沉淀(MgSO₄ + NaOH)相比, 加入不同粒径(20、50、100、200、500 nm)的 Mg(OH)₂ 在氧脱木素后的纸浆黏度更高, 纸张性能更好。

3.3 不同粒径的 Mg(OH)₂ 对于氧脱木素浆卡伯值影响不大, 因此脱木素选择性直接受到纸浆黏度的影响。Mg(OH)₂ 粒径越小, 纸浆纤维素受到保护程度越大, 纸浆黏度越高, 最终导致脱木素选择性越大。

参 考 文 献

- [1] Ni Y, Heiningen R P V, Kang G, et al. Improved oxygen delignification for magnesium-based sulfite pulps[J]. TAPPI Journal, 1998, 81(10): 165.
- [2] Lei Lirong, Li Youming, Ma Liming. Pollution feature and characteristic pollutants of bleaching effluent of southern hardwood chemical pulp[J]. CIESC Journal, 2012, 63(1): 244. 雷利荣, 李友明, 马黎明. 南方硬木化学浆漂白废水污染特性及特征污染物[J]. 化工学报, 2012, 63(1): 244.
- [3] Fang Zhanqiang, Cheng Wen, Song Zhaofeng. Identification of the key toxicants in reed pulp CEH bleaching effluents[J]. Transactions of China Pulp & Paper, 2008, 23(3): 84. 方战强, 成文, 宋照风. 苇浆 CEH 漂白废水中关键毒性物质的鉴别[J]. 中国造纸学报, 2008, 23(3): 84.
- [4] Zhong Guizhen, Cao Shilin, Hu Huichao, et al. Effect of introducing modes of magnesium-based protector on the oxygen delignification of eucalyptus kraft pulps[C]//Proceedings of 16th Annual Conference of China Technical Association of Paper Industry, Beijing, CTAPI, 2014. 钟桂珍, 曹石林, 胡会超, 等. 镁盐助剂引入方式对桉木硫酸盐浆氧漂的影响[C]//中国造纸学会第十六届学术年会论文集, 北京, 中国造纸学会, 2014.
- [5] Lei Lirong, Huang Dongni, Huang Fanghui. Oxygen delignification and its engineering efficiency[J]. Paper and Paper Making, 2009,

- 28(4): 7.
雷利荣, 黄冬妮, 黄放辉. 氧漂及其应用效果[J]. 纸和造纸, 2009, 28(4): 7.
- [6] McDonough T J, Thomas J. Oxygen delignification[M]//Pulp bleaching-principles and practice. Atlanta: TAPPI Press, 1996: 213.
- [7] Jin Huijun, Hu Huichao, Song Yanting, et al. Effect of modes introducing Mg(OH)₂ on hydrogen peroxide bleaching of pulps[J]. CI-ESC Journal, 2013, 64(8): 3039.
金慧君, 胡会超, 宋燕婷, 等. Mg(OH)₂ 引入方式对纸浆过氧化氢漂白工艺的影响[J]. 化工学报, 2013, 64(8): 3039.
- [8] Ericsson B, Lindgren B O, Theander O. Factors influencing carbohydrate degradation during oxygen-alkali bleaching[J]. Svensk Papperstid, 1971, 74: 757.
- [9] Robert A, Viallet A. Degradation of polysaccharides by oxygen in the presence of alkali; protective action of magnesium salts and silicates[J]. ATIP Rev, 1971, 25: 237.
- [10] Sjöström E, Valtila O. Inhibition of carbohydrate degradation during oxygen bleaching. 1. Comparison of various additives[J]. Paperi Puu, 1972, 54: 695.
- [11] Gustavsson R, Swan B. Evaluation of the degradation of cellulose and delignification during oxygen bleaching[J]. TAPPI Journal, 1975, 58: 120.
- [12] Gilbert W, Pavlova E, Rapson W H. Mechanism of magnesium retardation of cellulose degradation during oxygen bleaching[J]. TAPPI Journal, 1973, 56: 95.
- [13] Liden J, Ohman L O. Redox stabilization of iron and manganese in the +II oxidation state by magnesium precipitates and some anionic polymers: Implications for the use of oxygen based bleaching chemicals[J]. J. Pulp Paper Sci, 1997, 23: 193.
- [14] Wiklund L, Ohman L O, Liden J. Solid solution formation between Mn(II) and Mg(II) hydroxides in alkaline aqueous solution[J]. Nord. Pulp Pap. Res. J., 2001, 16: 240.
- [15] Defaye J, Gabelle A. Magnesium salts in the alkali-oxygen degradation of cellulose[J]. Pulp Paper Can., 1974, 75: 50.
- [16] Lapiere L, Bouchard J, Rancourt I, et al. The effect of magnesium ions and chelants on peroxide bleaching[J]. Holzforschung, 2003, 57: 627.
- [17] Huang Jianfeng, Huang Hai, Ma Xiaojuan, et al. Effect of the particle size of magnesium hydroxide on the oxygen delignification of eucalyptus kraft pulp[J]. Paper Science & Technology, 2016(5): 1.
黄剑锋, 黄海, 马晓娟, 等. Mg(OH)₂ 粒径对桉木硫酸盐浆氧漂的影响[J]. 造纸科学与技术, 2016(5): 1.
- [18] Bouchard J, Wang J, Berry R. MgSO₄ vs. Mg(OH)₂ as a cellulose protector in oxygen delignification[J]. Holzforschung, 2011, 65(3): 295.
- [19] Thakore A, Oei J, Ringrose B, et al. The use of magnesium hydroxide as a cost effective cellulose protector in the pressurized alkaline peroxide (Eop) bleaching stage[J]. World Pulp & Paper, 2006, 106(5): 46.
- [20] Gibson A, Wajer M. The use of magnesium hydroxide as an alkali and cellulose protector in chemical pulp bleaching[J]. Pulp and Paper Canada, 2003, 104(11): 28.
- [21] Huang Hai, Cao Shilin, Ma Xiaojuan, et al. Effect of transition metal ions on the oxygen delignification of radiata pine kraft pulp[J]. Paper and Paper Making, 2015, 34(4): 1.
黄海, 曹石林, 马晓娟, 等. 过渡金属离子对辐射松硫酸盐浆氧漂的影响[J]. 纸和造纸, 2015, 34(4): 1.
- [22] Shi S L, He F W. Analysis and Measurement of Pulp and Paper[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2003.
石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.
- [23] Li Jianru. Bleaching of KP wheat straw pulp & treatment of bleaching waste water[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2012.
李建儒. KP 法麦草浆的漂白及漂白废水处理[D]. 大连: 大连工业大学, 2012.

Effect of the Particle Size of Mg(OH)₂ on the Oxygen Delignification of *Radiata* Pine Kraft Pulp

NING Dengwen¹ CHENG Yanan¹ FU Changming¹ CHEN Liu¹ HUANG Hai¹

CAO Shilin¹ HUANG Fang^{1,2,*} NI Yonghao^{1,3}

(1. College of Materials Engineering, Fujian Agriculture and Forest University, Fuzhou, Fujian Province, 350108;

2. Key Laboratory of Pulp and Paper Science & Technology of Ministry of Education/Shandong Province, Qilu University of Technology, Ji'nan, Shandong Province, 250353; 3. Department of Chemical Engineering, University of New Brunswick, Fredericton, Canada, E3B 5A3)

(* E-mail: huangfanghg@gmail.com)

Abstract: To further explore the mechanism of magnesium salt as a cellulose protectant in oxygen delignification, different particle sizes (20, 50, 100, 200, 500 nm) of Mg(OH)₂ were added in the oxygen delignification system, various transition metal ions (Cu²⁺, Mn²⁺ and Fe³⁺) were introduced into the pulp before the addition of magnesium salts. The effects of Mg(OH)₂ on the pulp viscosity and Kappa numbers were studied. The results showed that Mg(OH)₂ with different particle sizes had no significant effects on Kappa number and lignin removal rate during oxygen delignification. However, the smaller particle size of Mg(OH)₂ had superior pulp viscosity protection ability than the bigger particle size. The smaller particle size of Mg(OH)₂ was added in oxygen delignification, the pulp had lower viscosity reduction and greater handsheet physical strength.

Keywords: *radiata* pine kraft pulp; Mg(OH)₂; transition metal ion; oxygen delignification; viscosity

木质素基超疏水涂层的制备与表征

张雨晴¹ 王玺傲² 王兴¹ 李尧¹ 周景辉^{1,*}

(1. 大连工业大学轻工与化学工程学院, 辽宁大连, 116034; 2. 岳阳林纸股份有限公司, 湖南岳阳, 414000)

摘要: 利用油酸对玉米秸秆纤维素乙醇残渣木质素进行疏水改性后, 配制成喷涂液喷涂于基材表面获得木质素基超疏水涂层。采用红外光谱、扫描电镜、接触角测试等分析方法对木质素基超疏水涂层进行表征。结果表明, 木质素基超疏水涂层表面形貌与荷叶相似, 由葡萄串状微纳米结构组成。木质素基超疏水涂层在抗酸碱腐蚀实验中表现出良好的耐酸碱性能; 在酸性或碱性溶液中, 木质素基超疏水涂层的表面接触角始终都稳定在约 153°。同时, 该涂层对不同黏稠度的流体食品均有良好的抗粘附能力, 相对于在普通塑料杯中, 蜂蜜在该涂层表面的残留量降低了 93.5%。因此, 实验制得的木质素基超疏水涂层应用在食品包装容器内壁, 可有效防止流体食物在包装上的残留, 减少浪费。

关键词: 木质素; 疏水改性; 超疏水涂层; 食品包装

中图分类号: TS721; TQ352.7

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.03.18

世界范围内, 每年由于流体食物倾倒不完全而导致的浪费巨大, 特别是如蜂蜜、酸奶、果汁等高附加值、高黏稠度的流体食品。制备超疏水界面包装材料以解决此类问题成为节约资源的重要途径之一。

从热力学角度出发, 当界面和液体接触后, 界面表面自由能降低的过程叫界面润湿过程^[1], 反之, 即为不润湿。界面表现的润湿行为主要与其化学组成、微观几何结构和宏观几何形状共同决定^[2-3]。评价界面表面的亲疏水性一般是通过纯水在其表面的润湿情况而定, 即水的表面接触角; 表面接触角越大, 说明界面表面疏水性也越好。超疏水材料具有防水、防锈蚀^[4]、自清洁、抗粘附^[5]等一系列特殊性质, 在食品包装、防水材料、海洋溢油回收^[6]及交通运输方面都有广阔的应用前景^[7]。然而, 传统化学方法制备的纳米、微米粒径的无机晶体材料^[8]和有机/无机复合界面材料存在着成本高、加工工艺复杂、难于大批量生产、无法应用于食品行业等缺点^[9]。因此, 开发出一种无毒无味、可用于食品包装容器的超疏水界面材料成为了一个全新的研究挑战^[10-11]。

木质素是自然界中一种可再生、无毒无味且具有三维网络状结构的天然大分子。木质素作为制浆造纸产业的副产物, 大多以碱回收的方式被烧掉以回收热能, 使其没有得到充分合理的利用。

本课题利用木质素与油酸为原料制备了木质素基

超疏水涂层并用于食品包装容器内壁以减少流体食品在倾倒过程中的残留现象; 研究了木质素基超疏水涂层对不同黏稠度流体食品的抗粘附情况。

1 实验

1.1 原料

玉米秸秆纤维素乙醇残渣, 中粮集团有限公司; 无水乙醇, 工业级, 沈阳新兴试剂厂; 四氢呋喃、3-[4,5-二甲基噻唑-2-基]-2,5-二苯基四氮唑溴盐 (MTT), 色谱纯, 阿拉丁试剂有限公司; 吡啶、油酸、盐酸、三乙胺、二甲基亚砷, 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司; 醋酸酐、溴化钾、乙醚、丙酮、正己烷, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器

蒸煮锅, IMT-ZZ01, 东莞恒科仪器有限公司; 水分分析仪, HE53/02, 梅特勒-托利多公司; 电子天平, MS-TS, 梅特勒-托利多公司; 冷冻干燥机, FREEZone, 美国 Labconco 公司; pH 计, START-ER2100, 奥豪斯仪器有限公司; 磁力搅拌器, RET 基础型, IKA; 傅里叶变换红外光谱仪, Spectrum-B 型, 常州国华电器有限公司; 热重分析仪, Q50, 美国 TA 公司; 差式扫描热量仪 (DSC), Q200, 美国 TA 公司; 扫描电子显微镜, JSM-7800F, 日本电子株

收稿日期: 2018-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(31770635)。

作者简介: 张雨晴, 女, 1995 年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 生物质材料研究。

* 通信联系人: 周景辉, 教授; 主要研究方向: 生物质的高值化利用; E-mail: zhoush@dlpu.edu.cn。

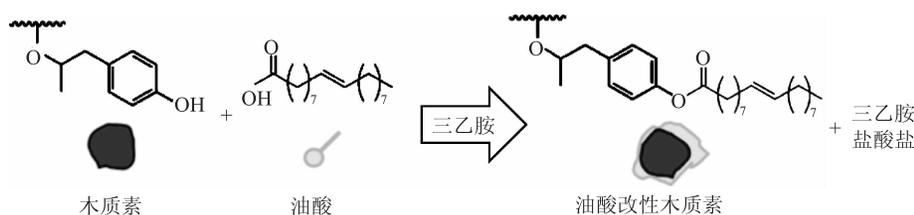


图1 油酸改性木质素的制备过程

式会社;紫外-可见分光光度计,1006M031,上海瓦里安光谱分析仪器有限公司;静滴接触角/界面张力测量仪,OCA35,瑞典百欧林。

1.3 木质素的提取

取80.0 g绝干玉米秸秆纤维素乙醇残渣放入蒸煮锅中,加入浓度为50%的乙醇溶液,料液比为1:10,蒸煮最高温度为130℃,蒸煮1 h,蒸煮结束后保温70 min。蒸煮液经过滤后,分为黑液和滤饼,用去离子水将黑液等比例稀释后,再用盐酸调节pH值为2,静置10~12 h后过滤,得到棕黄色木质素滤饼,冷冻干燥后备用。

1.4 超疏水材料的制备

1.4.1 制备油酸改性木质素

取1 g上述制备的木质素溶解在30 mL四氢呋喃中,加入0.48 g三乙胺,缓慢向体系中滴加1.2 g油酸,在磁力搅拌的条件下反应72 h,反应过程如图1所示。反应结束后,将体系中的液体缓慢滴入500 mL去离子水中并不断搅拌,直到有黄褐色沉淀析出,经布氏漏斗过滤得到滤饼,用乙醚多次冲洗滤饼以除去未反应的油酸和小分子盐(三乙胺盐酸盐),最后得到油酸改性木质素,冷冻干燥后防潮保存备用,油酸改性木质素得率为83%。

1.4.2 木质素基超疏水涂层的制备

木质素基超疏水涂层制备过程如图2所示。由图2可知,取200 mg上述制备的油酸改性木质素溶于20 mL丙酮-正己烷混合液中,然后用喷枪将混合液均匀喷涂在玻璃片表面即可得到木质素基超疏水涂层。

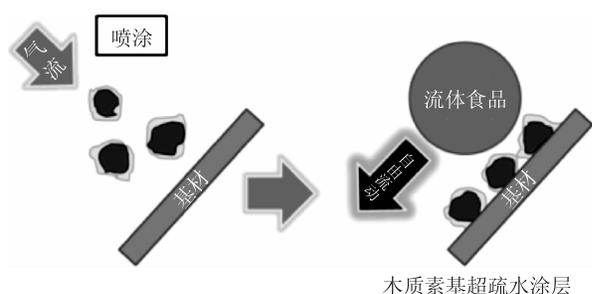


图2 木质素基超疏水涂层制备过程

1.5 木质素基超疏水涂层的表征

1.5.1 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对油酸改性木质素样品进行结构分析。首先将样品进行红外灯干燥处理,然后按质量比1:100称取油酸改性木质素样品与溴化钾晶体,充

分研磨后置入压片机压成薄片,采用Spectrum-B型红外光谱仪测定其红外光谱。同时,用压片机制作一个溴化钾空白片,将油酸涂在空白片上,进行油酸的红外光谱测定。

1.5.2 扫描电镜分析

对未改性木质素及干燥后的、喷涂有木质素基超疏水涂层的玻璃片进行表面喷金处理,利用扫描电镜对其进行表面形貌观测,观察木质素基超疏水涂层表面是否具有微纳米复合结构^[12]。

1.5.3 表面接触角分析

采用静态滴定法对喷涂有木质素基超疏水涂层的玻璃片表面进行表面接触角测试。在室温条件下,将干燥的木质素基超疏水涂层玻璃片置于静滴接触角/界面张力测量仪上进行表面接触角的测量。

1.5.4 小鼠成骨细胞活力检测

将小鼠成骨细胞置于含10%胎牛血清(FBS)的细胞培养液中,在37℃、5%CO₂、相对湿度95%的环境下进行培养。用MTT比色法检测油酸改性木质素对小鼠成骨细胞活力^[13]的影响。分别在0.02 mL不同浓度(0.2、0.4、0.8、1.6和3.2 mg/mL)的油酸改性木质素溶液中孵育小鼠成骨细胞24 h,然后将0.02 mL新鲜配制的、浓度为2.5 mg/mL的MTT溶液分别加入到不同浓度的油酸改性木质素溶液中,继续孵育小鼠成骨细胞4 h后,小心取出培养体系中的上清液,加入2 mL二甲基亚砷溶液并混合均匀。用紫外-可见分光光度计测量该上清液在570 nm处的吸光度,即为实验样品的吸光度。另取0.02 mL上述MTT溶液加入到未经油酸改性木质素溶液孵育的小鼠成骨细胞体系中,做空白样品的紫外吸光度测定。小鼠成骨细胞活力^[14]按照式(1)计算:

$$\text{细胞活力} = (\text{实验样品吸光度} / \text{空白样品吸光度}) \times 100\% \quad (1)$$

1.5.5 热稳定性分析

采用热重分析法(TGA)对未改性木质素和木质素基超疏水涂层的热稳定性进行分析。分别称取5~10 mg的未改性木质素和木质素基超疏水涂层(从玻璃片上刮取,下同)于TGA检测专用铂金盘中,对其

进行热失重检测。测试条件为：氮气流速 40 mL/min，升温速率 20°C/min，升温区间为 30 ~ 600°C。

未改性木质素和木质素基超疏水涂层样品充分干燥后，采用差示扫描热量法(DSC)分析其玻璃化转变温度。分别称取 5 ~ 10 mg 的未改性木质素和木质素基超疏水涂层，采用美国 TA 公司的 Q200 型差示扫描量热仪对其进行检测。测试条件为：氮气流速 40 mL/min，升温速率 10°C/min，温度区间 30 ~ 200°C。

1.5.6 温度对木质素基超疏水涂层表面疏水性的影响

将两片表面接触角均为 153.1° 的木质素基超疏水涂层样品分别放入 60°C 和 90°C 的烘箱中，每隔 5 min 取出，检测木质素基超疏水涂层的表面接触角。

1.5.7 pH 值对木质素基超疏水涂层表面疏水性的影响

实验中，用 HCl 和 NaOH 配制不同 pH 值的溶液 (pH 值 2 ~ 13)，并测试不同 pH 值溶液在木质素基超疏水涂层上的表面接触角。

1.5.8 接触时间对木质素基超疏水涂层疏水性的影响

将喷有木质素基超疏水涂层的玻璃片浸泡在去离子水中，每隔 1 h 拿出并测量此时的表面接触角，再将样品放回水中，重复多次操作，分析浸泡时间对木质素基超疏水涂层疏水性的影响。

1.6 木质素基超疏水涂层对不同流体食品的疏水性实验

本课题选取了蜂蜜、牛奶、果汁、茶、酒、咖啡 6 种生活中常见的流体食品进行疏水性实验。在 6 个相同塑料杯 (PP) 内壁上喷涂木质素基超疏水涂层，再将上述 6 种流体食品分别倒满塑料杯并放置 5 min。然后，将液体倒出，精确称量此时各液体在塑料杯中的残留量。另外，准备 6 个同样的塑料杯，不做木质素基超疏水涂层喷涂处理，重复上述实验，精确称量 6 种流体食品在未喷涂木质素基超疏水涂层塑料杯中的残留量，作空白样参照。倾倒实验在室温下进行且所有液体都处于室温状态 (25°C)。

2 结果与讨论

2.1 油酸改性木质素的红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱分析仪对未改性木质素、油酸及油酸改性木质素进行红外谱图测定，结果如图 3 所示。由图 3 可知，3420 cm^{-1} 处的峰为羟基伸缩振

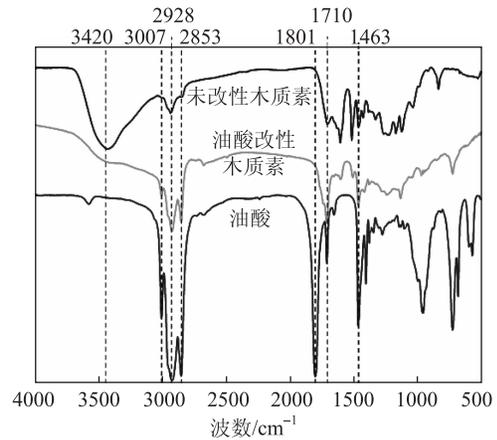


图3 未改性木质素、油酸和油酸改性木质素的红外光谱图

动峰，图中可明显看出油酸改性木质素的羟基伸缩振动峰较未改性木质素的羟基伸缩振动峰弱很多，这说明油酸与木质素反应较充分，去羟基化程度比较彻底；3007 cm^{-1} 处的峰为油酸上 C=C 双键的伸缩振动峰，2928、2853 及 1463 cm^{-1} 处的峰为 C—H 单键的伸缩振动峰；C=O 的伸缩振动峰出现在 1710 cm^{-1} 处，这些振动峰均为油酸的特征峰；油酸改性木质素在这几个位置也表现出不同强度的红外特征峰。同时，由于油酸上的—COOH 与木质素上的—OH 发生化学反应生成酯键 (—COO—)，因此，在油酸改性木质素的红外谱图中没有出现 1801 cm^{-1} 处—COOH 的伸缩振动峰。综上可知，木质素与油酸之间形成了稳固的共价键连接，油酸对木质素改性成功。

2.2 油酸改性木质素基超疏水涂层表面形貌分析

木质素基超疏水涂层的表面扫描电子显微镜 (SEM) 图如图 4 所示。图 4(a) 为未改性木质素的表面结构，由图 4(a) 可知，未改性木质素是以球状或块状的多尺度复合结构聚集存在。图 4(b) 为木质素基超疏水涂层的 SEM 图，从图 4(b) 中可以清晰地看到木质素基超疏水涂层呈均匀分布的葡萄串状微纳米复合结构，粒径分布在 70 ~ 110 μm 。图 4(c) 为木质

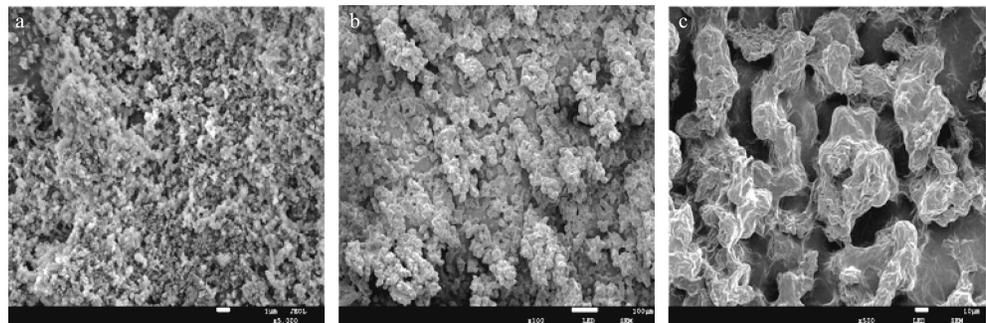


图4 未改性木质素(a)、木质素基超疏水涂层(b)和葡萄串状结构(c)的 SEM 图

素基超疏水涂层中某一个葡萄串状结构放大后的 SEM 图, 由图 4(c) 可知, 该结构为微纳米级的突起, 直径在 $10\ \mu\text{m}$ 左右。这一结果表明, 油酸改性后的木质素依然保留多尺度复合结构, 即木质素基超疏水涂层也是由多尺度复合结构组成, 包括微米级、亚微米级和纳米级尺寸的结构。该多尺度复合结构是木质素基涂层具有超疏水性的一个重要原因。

2.3 油酸改性木质素对小鼠成骨细胞活力的影响

通过 MTT 法测试油酸改性木质素对小鼠成骨细胞活力的影响。分别在浓度为 0 (空白样)、0.2、0.4、0.8、1.6、3.2 mg/mL 的油酸改性木质素中培育小鼠成骨细胞 24 h, 小鼠成骨细胞活力变化如图 5 所示。在没有往培养基中加入油酸改性木质素溶液前, 小鼠成骨细胞活力标记为 100%。由图 5 可知, 随着油酸改性木质素浓度的增加, 小鼠成骨细胞活力急剧提高, 油酸改性木质素浓度为 0.2 mg/mL 时, 相对于空白样, 小鼠成骨细胞活力提高了 25%; 当油酸改性木质素浓度达到 3.2 mg/mL 时, 相对于空白样, 小鼠成骨细胞活力提高了 10 倍。这表明, 油酸改性木质素对小鼠成骨细胞没有毒性, 并且可显著提高小鼠成骨细胞活力。

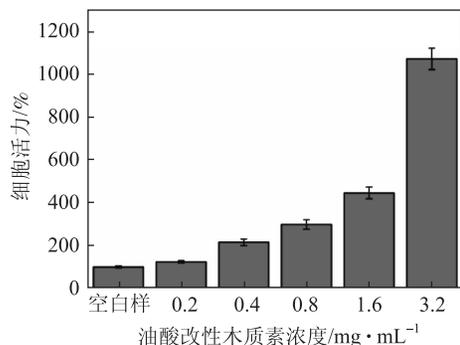


图 5 油酸改性木质素浓度对小鼠成骨细胞活力的影响

2.4 木质素基超疏水涂层热稳定性分析

图 6(a) 为未改性木质素及油酸改性木质素基超疏水涂层的 DSC 曲线。由图 6(a) 可知, 未改性木质素的玻璃化转变温度为 137°C , 而油酸改性木质素基超疏水涂层在约 125°C 出现玻璃化转变。未改性木质素和油酸改性木质素基超疏水涂层的热失重 (TG) 曲线如图 6(b) 所示。由图 6(b) 可知, 未改性木质素在 90°C 出现了 4% 的质量损失, 这部分质量损失可归结于木质素中游离水的蒸发。温度低于 200°C 时, 油酸改性木质素基超疏水涂层的质量损失不明显。随着温度的升高 ($>200^\circ\text{C}$), 油酸改性木质素基超疏水涂层的质量急剧降低, 持续到约 400°C , 这主要是由于油酸改性木质素中的酯键在高温下不稳定所导致的。

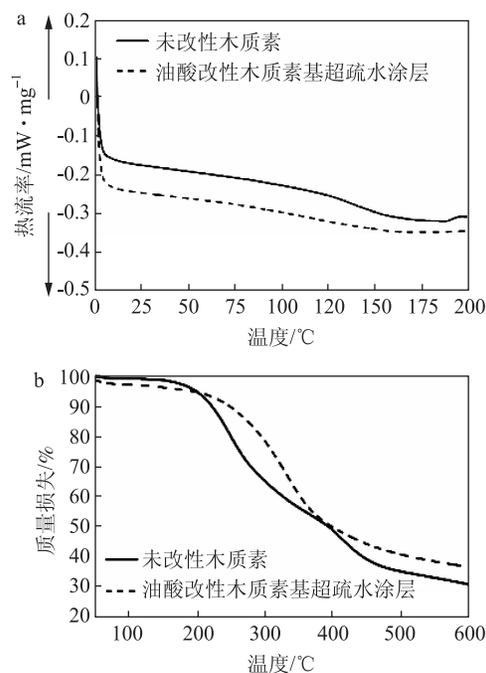


图 6 (a) 未改性木质素及油酸改性木质素基超疏水涂层的 DSC 曲线; (b) 未改性木质素及油酸改性木质素基超疏水涂层的 TG 曲线

2.5 温度对木质素基超疏水涂层疏水性的影响

已有研究表明, 蜂蜡超疏水涂层在长时间加热过程中, 其超疏水性会下降。这是因为在高温环境中, 蜂蜡的微纳复合结构塌陷导致表面接触角减小^[15], 疏水性下降。因此, 温度对超疏水性涂层疏水性的影响显著。本课题研究温度对木质素基超疏水涂层表面接触角的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 当温度为 60°C 时, 随着接触时间的延长, 木质素基超疏水涂层的表面接触角能稳定在约 153° , 可保持涂层的超疏水性。温度为 90°C 时, 当接触时间小于 10 min 时, 木质素基超疏水涂层的表面接触角有小幅降低, 当接触时间为 10 ~ 25 min 时, 木质素基超疏水涂层的表面接触角迅速降低, 当接触时间为 30 min 时, 木质素基超疏水涂层的表面接触角为 128.4° 。结果表明, 木质素基超疏水涂层在常温环境下有较好的稳定性, 可保证其优异的超疏水性; 当温度过高时, 由于木质素基材在高温环境下热稳定性较差以及酯类物质不耐高温的原因, 致使其疏水性下降。

2.6 pH 值对木质素基超疏水涂层疏水性的影响

本课题中采用酸碱溶液表面接触法测试木质素基超疏水涂层的耐酸碱性。用盐酸和氢氧化钠分别配制不同 pH 值的溶液, 测试木质素基超疏水涂层在不同 pH 值溶液中的表面浸润情况, 结果如图 8 所示。木质素经油酸改性后, 酸性或碱性溶液无法透过改性木

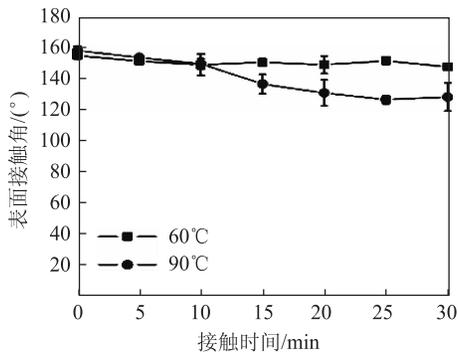


图7 温度对木质素基超疏水涂层表面接触角的影响

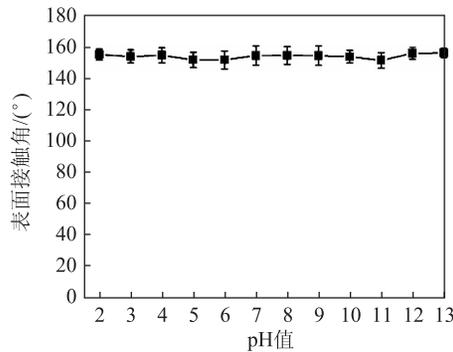


图8 pH值对木质素基超疏水涂层表面接触角的影响

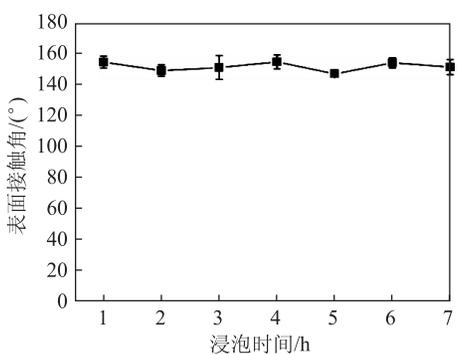


图9 浸泡时间对木质素超疏水涂层表面接触角的影响

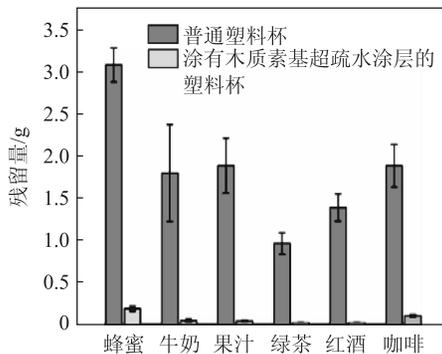


图10 6种流体食品在木质素基超疏水涂层杯子中的残留量

质素表面的油酸膜而接触到涂层下的基材,因此,油酸改性赋予了木质素基超疏水涂层良好的耐酸碱性。由图8可知,在pH值=2和pH值=13的条件下,木质素基超疏水涂层的表面接触角仍可维持在约153°。结果表明,酸性或碱性溶液对木质素基超疏水涂层表面的润湿性均没有明显的影响,涂层在强酸和强碱条件下仍可保持良好的超疏水性,即涂层具有耐酸碱性。

2.7 浸泡时间对木质素基超疏水涂层疏水性的影响

将喷涂有木质素基超疏水涂层的玻璃片浸泡在水中,分析浸泡时间对木质素基超疏水涂层表面接触角的影响,结果如图9所示。由图9可知,随着浸泡时间的延长,木质素基超疏水涂层的表面接触角没有明显变化,涂层对水的表面接触角始终都稳定在约153°,呈现良好的超疏水性。这可能是由于木质素基超疏水涂层与玻璃片表面有氢键结合,虽然这种氢键结合并不稳定,但在静止的水环境中不存在剪切力,氢键不会被破坏,所以木质素基超疏水涂层的疏水性不受到影响。实验结果表明,在静态环境中,浸泡7h不会影响木质素基超疏水涂层的疏水性。

2.8 木质素基超疏水涂层对不同流体食品的抗粘附实验

本课题选取6种流体食品进行木质素基超疏水涂

层对流体食品的抗粘附实验,结果如图10所示。由图10可知,相对于普通塑料杯,6种流体食品在喷涂有木质素基超疏水涂层的塑料杯中的残留量均有大幅下降。其中,蜂蜜和牛奶,这2种高黏稠度的流体食品,在普通塑料杯内的残留量分别为3.1g和1.7g,而在木质素基超疏水涂层的塑料杯中,残留量只有0.2g和0.1g,相对于在普通塑料杯中,残留量降低了93.5%和94.1%。而绿茶和红酒这两种低黏稠度流体食品,在普通塑料杯中残留量仍有1g以上,而在喷涂有木质素基超疏水涂层的塑料杯中,残留量几乎为0。因此,本课题制备的木质素基超疏水涂层可显著减少流体食品在包装容器内壁的残留量。

3 结论

本课题利用油酸对玉米秸秆纤维素乙醇残渣木质素进行改性以制备木质素基超疏水涂层,对木质素基超疏水涂层的表面形貌、红外谱图进行探究,并研究了该涂层的热稳定性、耐酸碱性、温度和浸泡时间对涂层稳定性的影响以及涂层对于不同流体食品的抗粘附性,主要结论如下。

3.1 油酸可有效取代木质素上的羟基,得到的木质素基超疏水涂层的疏水性显著提高。

3.2 油酸改性木质素基超疏水涂层表面由葡萄串状微纳米复合结构组成,其表面微纳米级的突起直径约10 μm。

3.3 木质素基超疏水涂层在水中浸泡7h后,表面接触角依然可维持在约153°。且木质素基超疏水涂层具有良好的耐酸碱性,在pH值=2和pH值=13的条件下,木质素基超疏水涂层的表面接触角仍可维持在约153°。同时,油酸改性木质素可显著提高小鼠成骨细胞活力,当油酸改性木质素的浓度为3.2 mg/mL时,与空白样相比,小鼠成骨细胞活力提高了10倍。

3.4 木质素基超疏水涂层对不同黏稠度的流体食品均有良好的抗粘附能力,相对于在普通塑料杯中,蜂蜜在喷涂有木质素超疏水涂层塑料杯中的残留量降低了93.5%。

参 考 文 献

- [1] Feng X J, Jiang L. Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(23): 3063.
- [2] Shi Z, Zhang W, Zhang F, et al. Ultrafast separation of emulsified oil/water mixtures by ultrathin free-standing single-walled carbon nanotube network films[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(17): 2422.
- [3] Tian Y, Jiang L. Intrinsically robust hydrophobicity[J]. *Nature Materials*, 2013(12): 291.
- [4] Feng L, Zhang Z, Mai Z, et al. A Super-hydrophobic and Super-oleophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water[J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 116(15): 2046.
- [5] Fan J, Zhan H, Liu M. Research progress of lignin-based adsorption materials[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2004, 19(2): 181.
范娟, 詹怀宇, 刘明华. 木质素基吸附材料的研究进展[J]. *中国造纸学报*, 2004, 19(2): 181.
- [6] Miao T, Chen J, Liu M. Adsorption Behavior of Cyanoethyl Spherical Lignin Adsorbent to Methylene Blue[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2015, 30(1): 40.
苗天博, 陈 蒞, 刘明华. 氰乙基球形木质素吸附剂对亚甲基蓝的吸附行为研究[J]. *中国造纸学报*, 2015, 30(1): 40.
- [7] He M, Wang J, Li H, et al. Super-hydrophobic film retards frost formation[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(11): 2396.
- [8] Joula M H, Farbod M. Synthesis of uniform and size-controllable carbon nanospheres by a simple hydrothermal method and fabrication of carbon nanosphere super-hydrophobic surface[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 535.
- [9] Seo J, Lee S, Han H, et al. Gas-driven ultrafast reversible switching of super-hydrophobic adhesion on palladium-coated silicon nanowires[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(30): 4139.
- [10] Zhang Y, Wang W, Yan B, et al. A rapid and efficient strategy for creating super-hydrophobic coatings on various material substrates[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(37): 4442.
- [11] Qu M, Hou L, He J, et al. Research and development of functionalized superhydrophobic materials[J]. *Chemical Progress*, 2016, 28(12): 1774.
屈孟男, 侯琳刚, 何金梅, 等. 功能化超疏水材料的研究与发展[J]. *化学进展*, 2016, 28(12): 1774.
- [12] Liao Q, Lan F. Principle and Application Technology of Scanning Electron Microscope[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 7.
廖乾初, 蓝芬兰. 扫描电镜原理及应用技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 7.
- [13] Li Y, Bi J, Liu S, et al. Presence and formation of fluorescence carbon dots in a grilled hamburger[J]. *Food Funct*, 2017, 8(7): 2558.
- [14] Yao L, Bi J, Wang S, et al. Bio-inspired Edible Superhydrophobic Interface for Reducing Residual Liquid Food[J]. *Agric Food Chem*, 2018, 66(9): 2143.
- [15] Zhang Y, Bi J, Wang S, et al. Functional Food Packaging for Reducing Residual Liquid Food: Thermo-resistant Edible Super-hydrophobic Coating from Coffee and Beeswax[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 533(1): 742.

Preparation and Characterization of Lignin-based Superhydrophobic Coatings

ZHANG Yuqing¹ WANG Xiao² WANG Xing¹ LI Yao¹ ZHOU Jinghui^{1,*}

(1. Dalian Polytechnic University, Dalian, Liaoning Province, 116034;

2. Yue Yang Forest & Paper Co., Ltd, Yueyang, Hu'nan Province, 414000)

(* E-mail: zhoujh@dlpu.edu.cn)

Abstract: In this paper, cellulose ethanol residue lignin was selected as the substrate for preparation of superhydrophobic coatings, and the lignin surface was hydrophobically modified by oleoyl chloride, then the obtained oleic acid modified lignin was dissolved and sprayed on the substrate surface to obtain the lignin-based superhydrophobic coatings. The lignin-based superhydrophobic coatings were characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, contact angle test. The results showed that the surface morphology of the lignin-based superhydrophobic coatings was similar to that of lotus leaf, and it was composed of grape string-like micro-nanostructure. Lignin-based superhydrophobic coatings showed good acid/alkali resistance in acid/alkali corrosion test. The contact angle of lignin-based superhydrophobic coatings was always stable at about 153 degrees in acid or alkaline solution. At the same time, the coatings had good anti-adhesion ability for liquid foods with different viscosities. The residue of honey in lignin-based superhydrophobic coated PP cup decreased by 93.5%, compared to that in noncoated PP cup. Therefore, the lignin-based superhydrophobic coatings could effectively prevent the residue of liquid food and reduce waste when applying on the inner wall of the food packaging containers.

Keywords: lignin; hydrophobic modification; super hydrophobic coating; food packaging

(责任编辑:杨 艳)

基于碱脲溶剂体系胶化作用的湿强纸的制备

翟睿^{1,2} 王慧丽² 胡志军¹ 张学金¹ 赵会芳¹ 周小凡³

(1. 浙江科技学院浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室, 浙江杭州, 310023;

2. 齐鲁工业大学制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室, 山东济南, 250353;

3. 南京林业大学江苏省制浆造纸重点实验室, 江苏南京, 210037)

摘要: 在低温及中高浓度条件下, 利用氢氧化钠-硫脲水溶液浸渍处理由漂白硫酸盐慈竹浆抄造的纸张, 经冷冻及洗涤后制备湿强纸, 通过单因素实验探究碱浓、浸渍时间、冷冻温度、冷冻时间和洗涤时间等因素对纸张强度性能的影响, 并利用傅里叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪、热重分析仪、核磁共振波谱仪和扫描电子显微镜表征处理前后纸张性能的变化情况。结果表明, 在碱浓7%、浸渍时间3 s、冷冻温度-7℃、冷冻时间15 min、洗涤时间15 min的处理条件下, 制得的湿强纸强度性能最好。与处理前原纸相比, 在该条件下处理后纸张的干抗张指数提高了66%, 干耐破指数提高了183%, 湿抗张指数提高了321%, 湿耐破指数提高了980%; 同时处理后纸张中单根纤维的含量显著降低, 且处理前后纸张纤维的官能团结构、无定形区和结晶区结构、热力学性能以及碳骨架结构均没有明显变化。

关键词: 碱脲体系; 胶化作用; 慈竹; 漂白硫酸盐浆; 湿强纸

中图分类号: TS761

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.03.24

纸张湿强度是指纸张被水完全饱和后所能保持住的强度^[1], 若某纸张的湿强度可达到其干强度的15%或更高^[2], 则认为其具有湿强性, 该纸张即被称为湿强纸, 和干强度类似, 湿强度也是纸张的重要指标之一^[3]。

在实际生产中, 主要采用添加湿强剂的方式提高纸张湿强度。湿强剂可以和纸张纤维构成具有网状结构的无定形交织, 同时可以在纤维内部或表面形成缩合高聚物, 还可以在纸张干燥过程中固化而转化为不溶于水的物质。此外, 湿强剂中的官能团可以与纤维中的羟基结合形成新的共价键, 而该共价键的强度强于纤维和纤维之间的氢键结合强度; 纤维和水分子形成氢键结合的羟基含量降低, 使得纤维在水中的润胀和伸缩变形受到限制, 同时纤维结合强度得到改善, 因此纸张湿强度得以有效提高。造纸过程中常用的湿强剂主要有脲醛树脂、聚酰胺多胺环氧氯丙烷树脂(PAE)、双醛淀粉等, 其中PAE是增湿强效果最佳的湿强剂, 其适用范围也最为广泛^[4,5]。尽管添加湿强剂能够增强纸张性能, 但与此同时添加湿强剂的缺点也较为明显, 如脲醛树脂会分解而释放出游离甲醛, PAE可释放出有机氯, 这些物质具有很强的毒性, 会污染环境。因此开发绿色纸张湿强剂迫在眉

睫^[6-8]。除添加湿强剂外, 对成纸进行增湿强处理也可有效改善纸张湿强度。

碱脲体系是武汉大学张俐娜等研发出的一类纤维素溶剂, 主要包括氢氧化钠-尿素水溶液^[9-10]和氢氧化钠-硫脲水溶液^[11-12], 东华大学金华进等在上述两种溶液的基础上改进得到氢氧化钠-硫脲-尿素水溶液^[13-14]。这3种水溶液均属于碱脲体系, 是在低温、低浓条件下溶解纤维素制备纤维素基功能材料(如再生纤维素、纤维素膜、纤维素水凝胶等)的绿色纤维素溶剂, 具有无害、无污染、成本低、溶解效率高等优势。笔者经实验发现, 在中高浓度条件下, 碱脲体系不能溶解纤维素纤维, 但可使纤维发生凝胶化或溶胶化反应, 若将纤维抄造成低定量纸张再进行碱脲体系的浸渍处理, 胶化作用会更加明显, 同时处理后成纸的强度性能、柔软性能和原纸相比有很大的差异。

本研究利用氢氧化钠-硫脲水溶液浸渍处理漂白硫酸盐慈竹浆抄造的纸张, 并经冷冻、洗涤后制备湿强纸, 探究碱浓、浸渍时间、冷冻温度、冷冻时间和洗涤时间等因素对纸张强度性能的影响, 并对处理前后纸张性能进行表征, 探究利用碱脲体系处理纤维素纤维成纸制备湿强纸的可行性。

收稿日期: 2018-01-10

基金项目: 制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室开放基金资助(KF201718); 2017年度省级重点研发计划项目(2017C03045)。

作者简介: 翟睿, 男, 1986年生; 讲师; 主要研究方向: 木质纤维素纤维性能及生物质转化。

E-mail: zhairui860916@sina.com

1 实验

1.1 原料与仪器

漂白硫酸盐慈竹浆(四川福华竹浆纸业有限公司); 氢氧化钠、硫脲、无水乙醇、甘油、铜乙二胺水溶液均为分析纯(南京化学仪器有限公司)。

瓦利打浆机: TD6-2, 咸阳通达轻工设备有限公司; 标准纤维解离器: GBJ-A, 长春月明小型实验机有限责任公司; 快速纸页成型器: RK-2A, 奥地利PTI公司; 纸张拉力测试仪: WZL-300, 杭州轻通仪器开发公司; 纸张耐破度测试仪: YQ-Z-23A, 杭州轻工检测仪器有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪: Nicolet380, 美国 Nicolet 公司; X 射线衍射仪: Bruker D8 Avance, 德国 Bruker 公司; 热重分析仪: Q600, 美国 TA 公司; 核磁共振波谱仪: Avance III, 400 MHz, 德国 Bruker 公司; 扫描电子显微镜: FEI Quanta-200, 美国 FEI 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 原料与药品准备

将漂白硫酸盐慈竹浆板撕成小块(长度 5 cm、宽度 5 cm、厚度 2 mm), 在 1% 的纤维浓度下于自来水中浸泡 4 h, 随后用瓦利打浆机充分疏解, 完成后离心甩干, 平衡水分 48 h, 测定固含量, 随后在快速纸页成型器上抄造定量 60 g/m² 的手抄片, 置于干燥器中平衡水分备用。

将氢氧化钠、硫脲和去离子水按 9.5:4.5:86^[15] 的质量比配制成碱脲体系水溶液, 混合均匀, 密封后于室温下稳定 72 h 后备用。

1.2.2 碱脲浸渍处理及纸张强度性能的测定

取 1.2.1 中制备的手抄片, 置于氢氧化钠-硫脲水溶液中, 室温浸渍一定时间, 随后将纸张取出并转移至一定温度的冷冻室中冷冻处理一段时间后取出, 用无水乙醇浸泡洗涤一定时间, 随后用甘油过夜增塑, 再用无水乙醇浸泡纸张以置换甘油, 随后将纸张置于阴暗处自然风干, 完成后于干燥器中平衡水分 48 h。

按标准方法测定处理前后纸张的干抗张指数(GB/T 453—1989)、干耐破指数(GB/T 454—1989)、湿抗张指数(GB/T 465.2—1989)和湿耐破指数(GB/T 465.1—1989)。用铜乙二胺水溶液法(GB/T 1548—1989)测定处理前后纸张纤维的聚合度。

1.2.3 纸张纤维微观性能表征

1.2.3.1 纤维官能团结构分析

利用红外光谱仪分析处理前后纸张纤维官能团结

构的变化情况, 扫描波数范围为 500 ~ 4000 cm⁻¹。

1.2.3.2 结晶区结构分析

利用 X 射线衍射仪分析处理前后纸张纤维结晶区结构的变化情况, 衍射角范围为 5° ~ 50°, 扫描步宽为 0.02°, 扫描速率为 2°/min。纤维结晶度(CrI)按式(1)计算:

$$\text{CrI} = I_2 / (I_1 + I_2) \quad (1)$$

式中, I_1 为纤维素 I 无定形区的吸收强度, I_2 为纤维素 I 结晶区的吸收强度。

1.2.3.3 热稳定性分析

利用热重分析仪分析处理前后纸张纤维热稳定性的变化情况, 升温范围为 25 ~ 600°C, 升温速率为 10°C/min, 空气流速为 20 mL/min。

1.2.3.4 碳链结构分析

利用固体核磁共振波谱仪分析处理前后纤维碳链骨架结构(碳谱)的变化情况, 化学位移为 20 ~ 140, 共振频率为 400 MHz。

1.2.3.5 纸张表面形态(形貌)分析

利用扫描电子显微镜分析纸张表面形态, 放大倍数为 400 倍。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验分析

2.1.1 碱浓的影响

在碱脲体系浸渍时间 3 s、冷冻温度 -8°C、冷冻时间 20 min、洗涤时间 20 min 条件下, 研究碱浓对纸张性能的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 碱浓对处理后纸张干、湿强度的影响

碱浓 / %	干抗张指数 / N·m·g ⁻¹	湿抗张指数 / N·m·g ⁻¹	干耐破指数 / kPa·m ² ·g ⁻¹	湿耐破指数 / kPa·m ² ·g ⁻¹
5	28.1	4.56	1.96	0.644
6	33.0	6.79	2.64	0.787
7	42.0	8.94	3.26	0.942
8	37.9	8.51	2.81	0.885
9	27.2	4.48	1.92	0.684

从表 1 可以看出, 随着碱浓的提高, 处理后的纸张干强度和湿强度提高, 但碱浓高于 7% 时, 处理后的纸张强度显著降低。

最初, 当碱浓增加时, 氢氧化钠-硫脲水溶液对纤维素的溶胶化能力提高, 原纤维素纤维逐渐转化为溶胶化纤维素纤维, 进而纸张也会转化为溶胶化纸张。在洗涤过程中, 由于洗涤剂的固化作用, 溶胶化纸张转化为凝胶化纸张。通常, 经胶化处理后的纤维

和原纤维相比具有更强的结合强度和抗水性,因此,凝胶化纸张的强度和抗水性比原纸强很多,在碱浓合适(5%~7%)时,碱脲处理后纸张的干强度和湿强度显著增强。但碱浓过高(>7%)时,碱脲溶剂对纤维素纤维的主要作用由溶胶化作用转变为溶解作用,更多的纤维素纤维会由于溶解作用而流失。实验过程中,通过研究处理前后纸张质量的损失率来表征纤维素纤维的溶解程度;研究发现,在7%的碱浓条件下,纸张质量损失率为4.5%;在9%的碱浓条件下,纸张质量损失率为12.2%;在11%的碱浓条件下时,纸张质量损失率高达24.7%,由此可知,高碱浓会使纤维素纤维溶解严重,导致凝胶纤维的含量以及纤维结合点数量减少,甚至得不到完整的纸张。经检测,当碱浓提高到12%时,纸张表面出现孔洞。综上所述,选择7%的碱浓作为后续研究基准。

2.1.2 浸渍时间的影响

在碱脲体系碱浓7%、冷冻温度-8℃、冷冻时间20 min、洗涤时间20 min条件下,研究浸渍时间对纸张性能的影响,结果如表2所示。

表2 浸渍时间对处理后纸张干、湿强度的影响

浸渍时间 /s	干抗张指数 /N·m·g ⁻¹	湿抗张指数 /N·m·g ⁻¹	干耐破指数 /kPa·m ² ·g ⁻¹	湿耐破指数 /kPa·m ² ·g ⁻¹
1	28.5	4.22	1.80	0.608
2	33.0	6.15	2.58	0.743
3	42.2	9.03	3.41	0.964
4	39.0	8.30	2.98	0.889
5	31.1	5.96	2.35	0.751

由表2可知,随着浸渍时间的延长,碱脲处理后纸张的干强度和湿强度提高,但浸渍时间大于3 s时,碱脲处理后纸张强度显著降低。

浸渍是为了使纸张充分吸收氢氧化钠-硫脲水溶液,使浸渍均匀,便于后续的冷冻处理。浸渍时间较短(1~3 s)时,纸张吸收的溶液量相对较少,浸渍体系中纤维浓度较高。在这种条件下,该溶剂对纤维素的作用主要表现为胶化作用,原纸张转化为胶化纸张,结合强度和抗水性得以改善,因此强度提高;但浸渍时间过长(>3 s)时,纸张吸收的溶液量过多,纤维浓度降低,氢氧化钠-硫脲水溶液所占比例提高,而该溶剂可在低纤维浓度条件下溶解纤维素纤维,因此,此时该溶剂对纤维的溶解作用占主导地位,纤维流失率增加,导致纸张干、湿强度显著降低;此外,纸张很薄,很容易被溶液浸透,若浸渍时间过长,纸张在浸渍过程中即可自行分散,无法进行后续处理。

综上所述,选择3 s的浸渍时间作为后续研究基准。

2.1.3 冷冻温度的影响

在碱脲体系碱浓7%、浸渍时间3 s、冷冻时间20 min、洗涤时间20 min条件下,研究冷冻温度对纸张性能的影响,结果如表3所示。

表3 冷冻温度对处理后纸张干、湿强度的影响

冷冻温度 /℃	干抗张指数 /N·m·g ⁻¹	湿抗张指数 /N·m·g ⁻¹	干耐破指数 /kPa·m ² ·g ⁻¹	湿耐破指数 /kPa·m ² ·g ⁻¹
-3	28.1	5.91	2.19	0.682
-5	34.2	7.29	2.71	0.828
-7	43.5	9.12	3.48	1.01
-9	36.6	8.85	3.30	0.953
-11	33.0	7.06	2.64	0.776

由表3可知,随着冷冻温度的降低,碱脲处理后纸张的干强度和湿强度提高,但冷冻温度低于-7℃时,碱脲处理后纸张强度显著降低。

随着冷冻温度的降低(-3~-7℃),氢氧化钠-硫脲水溶液对纤维素的溶胶化作用越明显,纸张最终会转化为凝胶化纸张,有利于提高其结合强度和抗水性,即干强度和湿强度,因此纸张强度提高;但冷冻温度过低(低于-7℃)时,该溶剂对纤维素的主要作用转变为溶解作用,这会导致纤维流失率的增加以及纤维结合点数量的减少,不利于纸张强度以及抗水性的维持,经检测,在冷冻温度为-13℃时,纸张在冷冻过程中会出现裂纹或孔洞,无法进行后续处理和分析。综上所述,选择-7℃的冷冻温度作为后续研究基准。

2.1.4 冷冻时间的影响

在碱脲体系碱浓7%、浸渍时间3 s、冷冻温度-7℃、洗涤时间20 min条件下,研究冷冻时间对纸张性能的影响,结果如表4所示。

表4 冷冻时间对处理后纸张干、湿强度的影响

冷冻时间 /min	干抗张指数 /N·m·g ⁻¹	湿抗张指数 /N·m·g ⁻¹	干耐破指数 /kPa·m ² ·g ⁻¹	湿耐破指数 /kPa·m ² ·g ⁻¹
5	27.7	4.56	1.79	0.594
10	34.4	6.65	2.44	0.728
15	44.6	9.28	3.56	1.04
20	42.8	8.87	3.39	0.991
25	33.7	6.95	2.66	0.812

由表4可知,随着冷冻时间的延长,碱脲处理后纸张的干强度和湿强度提高,但冷冻时间大于15 min时,碱脲处理后纸张强度显著降低。

浸渍体系在冷冻过程中会经历降温的过程,因此,冷冻时间较短(5~15 min)时,体系的温度相对较高,此条件下,氢氧化钠-硫脲水溶液对纤维素的主要作用是胶化作用,有利于纸张的溶胶化和凝胶化,提高其干强度和湿强度;但冷冻时间过长(>15 min),浸渍体系在低温下的处理时间偏长,此时该溶剂对纤维素的主要作用转变为溶解作用,导致纤维流失率增加以及纤维结合点数量减少,不利于纸张强度以及抗水性的维持,此外,过长的冷冻时间同样会导致纸张的完整性被破坏。综上所述,选择15 min的冷冻时间作为后续研究基准。

2.1.5 洗涤时间的影响

在碱脲体系碱浓7%、浸渍时间3 s、冷冻温度-7℃、冷冻时间15 min条件下,研究洗涤时间对纸张性能的影响,结果如表5所示。

表5 洗涤时间对处理后纸张干、湿强度的影响

洗涤时间 /min	干抗张指数 /N·m·g ⁻¹	湿抗张指数 /N·m·g ⁻¹	干耐破指数 /kPa·m ² ·g ⁻¹	湿耐破指数 /kPa·m ² ·g ⁻¹
5	30.0	5.31	2.08	0.633
10	36.7	7.05	2.69	0.811
15	45.3	9.39	3.73	1.08
20	44.5	9.21	3.55	1.03
25	42.6	8.96	3.22	0.937

由表5可知,随着洗涤时间的延长,碱脲处理后纸张的干强度和湿强度提高,但洗涤时间大于15 min时,碱脲处理后纸张强度有所降低。

冷冻完成后,纸张中含有残余的氢氧化钠和硫脲需要洗涤回收,同时,冷冻结束后的纸张呈溶胶状态,几乎没有强度,需要将其固化成凝胶化纸张,这也是洗涤的另一主要作用。随着洗涤时间的延长(5~15 min),溶胶化纸张逐渐固化为凝胶化纸张,纸张强度逐渐提高,因此成纸干强度和湿强度提高;但洗涤时间过长(>15 min)时,固化完成,此时若继续洗涤,纤维会由于洗涤剂的固化作用而老化,纸张也会变硬发脆,柔韧性降低,不利于纤维强度的维持,因此纸张强度降低,但不如碱浓、浸渍时间、冷

冻温度和冷冻时间等因素导致的降幅明显。综上所述,选择15 min的洗涤时间作为最佳工艺条件。

2.2 处理前后纸张的综合比较

2.2.1 处理前后纸张性能对比

在碱浓7%、浸渍时间3 s、冷冻温度-7℃、冷冻时间15 min、洗涤时间15 min条件下获得湿强纸,分析处理前后纸张纤维的干、湿强度,结果如表6所示。

由表6可知,与处理前原纸相比,在上述最佳工艺条件下处理后纸张的干抗张指数、干耐破指数、湿抗张指数和湿耐破指数均有所提高,湿耐破指数的增幅最大,同时湿/干抗张指数比和湿/干耐破指数比也增大。

在冷冻处理过程中,纤维由于氢氧化钠-硫脲水溶液的作用而发生胶化反应,在洗涤固化过程中转化为凝胶化纤维,纸张相应转化为凝胶化纸张,凝胶化纤维的结合强度以及抗水性均强于原纤维,因此处理后纸张的干强度和湿强度显著提高,同时湿/干抗张指数比和湿/干耐破指数比均大于15%,因此,处理后纸张具有干强纸和湿强纸的双重功能,而原纸的湿干强比均不到10%,不满足湿强纸的要求^[16]。

此外,经检测,处理后纸张纤维的聚合度由992降至978,没有明显变化,这是由于在最佳工艺条件下对纸张进行处理,纤维素发生胶化反应,被溶解的纤维素很少,同时处理过程在低温、常压条件下进行,远远不满足纤维素发生剥皮反应或水解反应的要求,因此纤维素聚合度变化不明显。

2.2.2 纤维官能团结构分析

处理前后纸张纤维的FT-IR图谱如图1所示。由图1可知,处理前后纸张纤维的吸收峰位置基本相同,如3500 cm⁻¹处的羟基吸收峰,2900 cm⁻¹处的甲基、亚甲基吸收峰,1700 cm⁻¹处的醛基吸收峰,1300 cm⁻¹处的碳氧单键吸收峰等,这表明处理前后纸张纤维官能团结构没有明显变化,同时也没有纤维素衍生物生成,这也表明氢氧化钠-硫脲水溶液作为溶解纤维素制备纤维素基功能材料的溶剂,既不会在溶解纤维素时引入新的官能团或纤维素衍生物^[17],

表6 处理前后纸张性能比较

纸张	干抗张指数 /N·m·g ⁻¹	湿抗张指数 /N·m·g ⁻¹	湿/干抗张指数比 /%	干耐破指数 /kPa·m ² ·g ⁻¹	湿耐破指数 /kPa·m ² ·g ⁻¹	湿/干耐破指数比 /%
原纸	27.3	2.23	8.17	1.32	0.10	7.56
处理后纸张	45.3	9.39	20.7	3.73	1.08	29.0
增幅/%	66	321	153	183	980	283

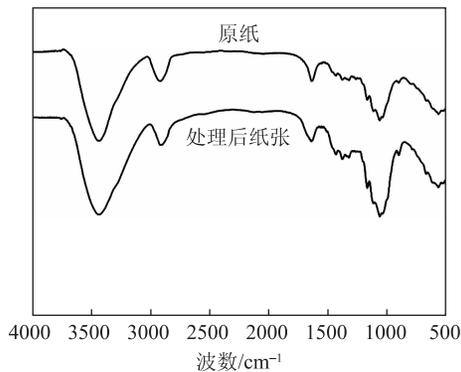


图 1 处理前后纸张纤维的红外光谱分析

在处理漂白硫酸盐慈竹浆成纸时也不会有副反应发生，这也进一步表明该溶剂属于非衍生纤维素溶剂。

2.2.3 纤维结晶区结构分析

处理前后纸张纤维的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可知，处理前后纸张纤维的吸收峰位置基本相同，衍射角为 16° 处的吸收峰为纤维无定形区吸收峰，衍射角为 22° 处的吸收峰为纤维结晶区吸收峰，这表明处理前后纸张纤维晶型没有明显变化。经计算，处理前纸张纤维结晶度为 0.68，处理后纸张纤维结晶度为 0.64，也没有明显变化，这表明氢氧化钠-硫脲水溶液在最佳工艺条件下没有破坏纤维素纤维无定形区和结晶区的整体结构，主要原因在于碱浓和用碱量低，该溶剂需要在低纤维浓度（约 5%）、碱浓 9.9% 以及用碱量 190% 的条件下才能破坏纤维素纤维的结晶区结构^[15]，而最佳工艺条件下碱浓仅 7%，用碱量仅 29%，且纤维浓度高（约 21%），实验过程中未采用高速搅拌，因此纤维素纤维只发生无定形区的润胀以及溶胶化，其结晶区不会受影响，纤维不会被该溶剂溶解，同时其晶型没有变化，仍为纤维素 I 型^[18]。

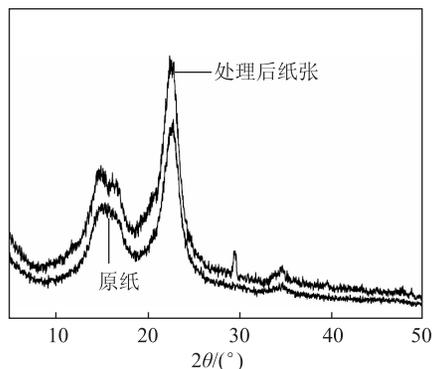


图 2 处理前后纸张 X 射线衍射分析

2.2.4 纤维热稳定性分析

处理前后纸张纤维在空气环境下的 TGA 图谱如图 3 所示。由图 3 可知，处理前后纸张纤维的热重曲

线基本重合，这表明处理前后纸张纤维热力学性能没有明显变化。纤维在空气环境的热重分析中发生的变化可分为 3 个步骤：预热和失水阶段、纤维碳化和燃烧阶段、未充分燃烧纤维的继续燃烧阶段和质量恒定阶段（燃烧结束，残渣质量的稳定阶段）。从 25°C 升温至 255°C 的过程中，纤维损失约 8%，这是纤维中水分蒸发而造成的损失；从 255°C 升温至 305°C 的过程中，纤维损失约 70%，这是空气温度过高使纤维碳化或燃烧，转化为二氧化碳和水蒸气进入空气中而造成的质量损失；从 305°C 升温至 440°C 的过程中，纤维损失约 20%，这是原先被碳化的组分及未燃烧完全的组分继续燃烧转化为二氧化碳和水蒸气进入空气中而造成的质量损失；随后的升温过程中纤维质量没有变化，这是由于纤维中的可燃组分已经燃烧完全，只留下原料中的灰分及在制浆造纸过程中或制备湿强纸过程中引入的无机物等组分，这些无机组分既无法燃烧也无法在检测过程中分解，因此纤维质量没有明显变化。

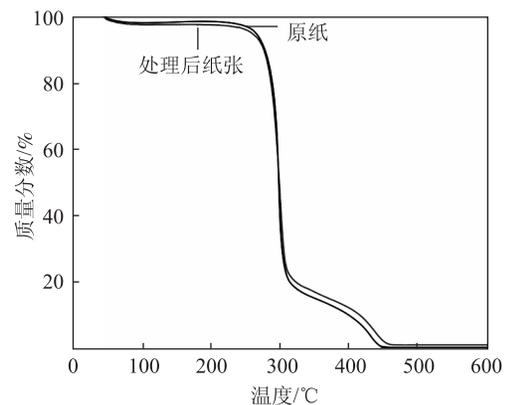


图 3 处理前后纸张热重分析

研究发现，处理前纸张纤维最终残余组分质量约占纤维总质量的 1%，处理后纸张纤维最终残余组分质量约占纤维总质量的 1.7%。这是由于在洗涤过程中，为避免纸张变硬发脆，需严格控制洗涤时间，而无水乙醇对氢氧化钠和硫脲的溶解性不如蒸馏水，洗涤效率相对较低，因此会有极少量的氢氧化钠和硫脲残留在纸张中，在热重分析条件下，硫脲可以燃烧而被除去，而氢氧化钠在该条件下无法燃烧，也无法分解，最终存留于残余组分中，使得处理后纸张纤维中的灰分含量略高，残余组分所占比例略大。

2.2.5 纤维碳链结构分析

处理前后纸张纤维的固体碳谱核磁共振图谱如图 4 所示。由图 4 可知，处理前后纸张纤维的固体核磁共振碳谱图的吸收峰位置基本相同，同时没有新的吸收峰生成，这表明处理前后纤维碳骨架结构没有明显

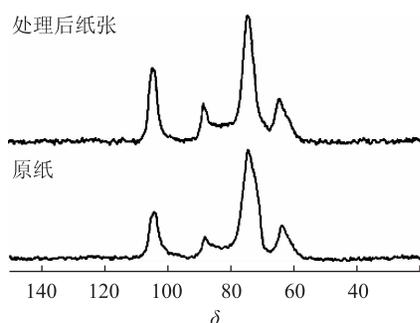
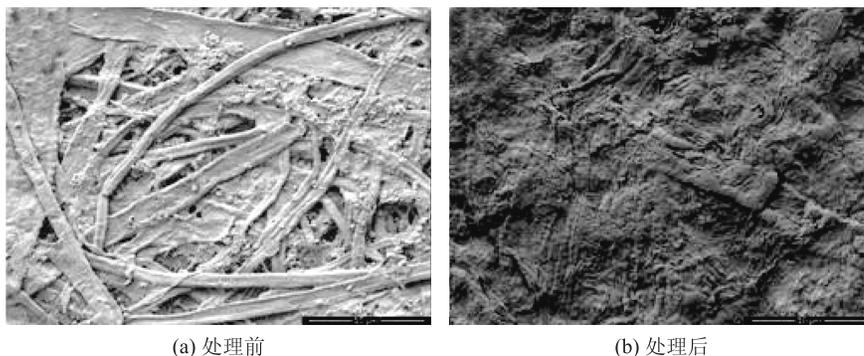


图4 处理前后纸张纤维的核磁共振分析

图5 处理前后纸张表面扫描电镜分析($\times 400$)

变化,也没有纤维素衍生物生成。化学位移 δ 位于105的峰为葡萄糖聚合单元1号碳的吸收峰,化学位移 δ 位于65的峰为6号碳的吸收峰,化学位移 δ 位于89的峰为4号碳的吸收峰,化学位移 δ 位于72~78之间的峰为2、3、5号碳的吸收峰^[13]。固体核磁共振碳谱分析也进一步表明在氢氧化钠-硫脲水溶液的处理过程中没有发生副反应,也没有生成新物质,该溶剂属于非衍生化纤维素溶剂。

2.2.6 纸张表面形态分析

处理前后纸张表面形态的扫描电镜照片如图5所示。由图5可知,处理前后纸张的表面形态差异十分明显,处理前纸张表面可以很清晰地看到单根纤维,而处理后纸张表面几乎看不到,同时其表面平整性也好于原纸,具有一定的透明度。这表明在冷冻处理过程中,原纤维在氢氧化钠-硫脲水溶液中发生胶化反应而转化为胶化纤维,进而原纸也会相应转化为胶化纸张,其表面形态和硫酸纸具有一定的相似度,而这也是其干、湿强度高于原纸的主要原因。

从上述分析可以看出,利用碱脲体系处理纤维素纤维成纸制备湿强纸的原理和普通湿强剂的作用机理不同,并不是依靠生成纤维素衍生物或和纤维素官能团形成空间网状结构进而限制纤维润胀的原理使之具有湿强性,而是依靠溶胶化和凝胶化原理使纤维和纸张转化为胶体物质,依靠固态凝胶的结合强度以及抗水性使纸张具备湿强性,该过程和利用浓硫酸处理纤维素纤维成纸制备硫酸纸的过程十分类似,但碱脲体系的处理过程较为缓和,纤维不会发生分解或生成纤维素衍生物,同时药品的危害性低,不产生环境污染,安全性较浓硫酸法更好。

3 结论

本研究利用氢氧化钠-硫脲水溶液浸渍处理漂白硫酸盐慈竹浆抄造的纸张,并经冷冻、洗涤后制备湿

强纸,探究碱浓、浸渍时间、冷冻温度、冷冻时间和洗涤时间等因素对纸张强度性能的影响,并对处理前后纸张性能进行表征。

3.1 利用氢氧化钠-硫脲水溶液处理漂白硫酸盐慈竹浆成纸制备湿强纸的最佳工艺条件为:碱浓7%、浸渍时间3 s、冷冻温度 -7°C 、冷冻时间15 min、洗涤时间15 min。

3.2 和原纸相比,在该条件下处理后纸张干抗张指数提高66%,干耐破指数提高183%,湿抗张指数提高321%,湿耐破指数提高980%,且相应的湿干强比均大于15%,具备湿强纸的功能,而原纸则不具备该功能。

3.3 和原纸相比,在该条件下处理后纸张纤维的聚合度、官能团结构、结晶区结构、碳骨架结构和热力学性能没有明显变化,但其表面形态变化显著,单根纤维数量减少。

致谢:笔者感谢制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室开放基金资助(KF201718)和2017年度浙江省重点研发计划项目(2017C03045)对本论文的大力支持。

参考文献

- [1] Qian L Y, Guan Y, He B H, et al. Synergy of wet strength and antimicrobial activity of cellulose paper induced by a novel polymer complex[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(21/22): 3610.
- [2] Bai Yuanyuan, Lei Yanhao, Yao Chunli, et al. The research on environmentally friendly wet-strength agents for papermaking[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2016, 31(4): 49. 白媛媛, 类延豪, 姚春丽, 等. 环保型造纸湿强剂的研究进展[J]. *中国造纸学报*, 2016, 31(4): 49.
- [3] Zakaria S. Development of wet-strength paper with dianhydride and diacid[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 88(2/3): 239.
- [4] Obokata T, Yanagisawa M, Isogai A. Characterization of polyamide-amine-epichlorohydrin (PAE) resin: roles of azetidinium groups and molecular mass of PAE in wet strength development of paper prepared with PAE[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97

- (6): 2249.
- [5] Obokata T, Isogai A. The mechanism of wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 302(1): 525.
- [6] Belgacem M N, Salon-Brochier M C, Krouit M, et al. Recent advances in surface chemical modification of cellulose fiber[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2011, 25(6/7): 661.
- [7] Zhang M, Zhu B, Wang C G, et al. Surface and Fracture morphologies of carbon fibers observed by SEM[J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(10): 1731.
- [8] Li Ganghui, Shen Yiding, Tang Xin, et al. Study on paper wet strength agent of PAE modified with blocked polyurethane [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2009, 24(3): 79.
李刚辉, 沈一丁, 唐新, 等. 封闭聚氨酯改性PAE纸张增湿强剂的研究[J]. *中国造纸学报*, 2009, 24(3): 79.
- [9] Zhang L N, Ruan D, Zhou J P. Structure and properties of regenerated cellulose films prepared from cotton linters in NaOH/urea aqueous solution[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(25): 5923.
- [10] Mao Y, Zhou J P, Cai J, et al. Effects of coagulants on porous structure of membranes prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solution [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 279(1/2): 246.
- [11] Zhang L N, Ruan D, Gao S J. Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution [J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2002, 40(14): 1521.
- [12] Weng L H, Zhang L N, Ruan D, et al. Thermal gelation of cellulose in a NaOH/thiourea aqueous solution [J]. *Langmuir*, 2004, 20(6): 2086.
- [13] Jin H J, Zha C X, Gu L X. Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution[J]. *Carbohydrate Research*, 2007, 342(6): 851.
- [14] Zha Chunxi, Jin Huajin, Gu Lixia. Dissolution and solution properties of cellulose in NaOH/Thiourea/Urea aqueous solution[J]. *Journal of Donghua University (Natural Science)*, 2008, 34(1): 21.
查纯喜, 金华进, 顾利霞. 纤维素在氢氧化钠/硫脲/尿素/水溶液中的溶解和溶液特性[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2008, 34(1): 21.
- [15] Ruan D, Zhang L N, Mao Y, et al. Microporous membranes prepared from cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(2): 265.
- [16] Wei Junfeng, Li Xiaoni, Li Ganghui. Modified polyethylene imine with epoxy resin emulsion as papermaking strength agent [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2009, 24(1): 81.
魏军风, 李小瑞, 李刚辉. 乳液型环氧树脂改性聚乙烯亚胺纸张增强剂的研究[J]. *中国造纸学报*, 2009, 24(1): 81.
- [17] Ruan D, Zhang L N, Zhou J P, et al. Structure and properties of novel fibers spun from cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(12): 1105.
- [18] Liu Cuicui, Zhai Rui, Song Bing, et al. Improvement of high yield pulp on mechanical strengths via NaOH/urea aqueous solution treatment [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2017, 32(1): 17.
刘翠翠, 翟睿, 宋冰, 等. 氢氧化钠-尿素水溶液提高高得率浆强度的研究[J]. *中国造纸学报*, 2017, 32(1): 17.

Preparation of Wet-strength Paper Based on the Jellification of Alkali-urea System

ZHAI Rui^{1,2,*} WANG Huili² HU Zhijun¹ ZHANG Xuejin¹ ZHAO Huifang¹ Zhou Xiaofan³

(1. Key Laboratory of Recycling and Eco-treatment of Waste Biomass of Zhejiang Province, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou, Zhejiang Province, 310023; 2. Key Laboratory of Pulp and Paper Science & Technology of Ministry of Education/Shandong Province, Qilu University of Technology, Ji'nan, Shandong Province, 250353; 3. Jiangsu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu Province, 210037)

(* E-mail: zhairui860916@sina.com)

Abstract: In this work, the paper made from bleached bamboo (*Sinocalamus affinis*) kraft pulp was soaked in the NaOH-urea aqueous solution, and then freezing and washing processes were applied to prepare wet-strength paper. The effects of alkali concentration, soaking time, freezing temperature, freezing time, and washing time were evaluated by single-factor experiments. The analyses of FT-IR, XRD, TGA, NMR and SEM were applied to reveal the variations of the micro-properties of the untreated and treated papers. The optimal preparation conditions were determined as the follows: alkali concentration of 7%, soaking time of 3 s, freezing temperature of -7°C , freezing time of 15 min, and washing time of 15 min. Compared with untreated paper, under the optimal conditions, the dry tensile index of the treated paper increased by 66%, the dry burst index increased by 183%, the wet tensile index increased by 320%, and the wet burst index increased by 980%. There were no significant variations of functional groups and the structures of amorphous or crystalline regions, however, the amount of individual fibers in the treated paper decreased significantly.

Keywords: alkali-urea system; Jellification action; *Sinocalamus affinis*; bleached kraft pulp; wet-strength paper

(责任编辑:刘振华)

磷酸活化法脱墨污泥活性炭的改性研究

万月亮 孟祥美 冯 琨 孔话崢 刘廷志*

(天津科技大学造纸学院天津市制浆造纸重点实验室, 天津, 300457)

摘要: 以 Cr(VI) 离子吸附效果为目标, 对磷酸活化法制备的脱墨污泥活性炭进行改性。通过改性效果对比, 确定了 HNO₃ 改性方法, 并对其改性工艺进行了优化。得到最佳改性条件为: 10 mol/L 的 HNO₃ 作为改性剂、炭酸比 1:15 (*m:V*)、改性 2.0 h。改性后活性炭用于废水吸附以去除 Cr(VI) 离子, 在改性活性炭用量为 5.00 g/L 时, Cr(VI) 离子的去除率和吸附量分别达到 83.9% 和 25.17 mg/g, 与未改性活性炭相比, 吸附量提高了 140.3%。改性活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值分别达到 543.92 mg/g 和 103.5 mg/g, 碘吸附值提高了 28.9%, 而亚甲基蓝吸附值略有降低。N₂ 吸附-脱附表明, 与未改性活性炭相比, HNO₃ 改性活性炭比表面积从 715.576 m²/g 增至 1020.161 m²/g, 增大了 42.6%; 总孔容由 0.353 cm³/g 增长到 0.608 cm³/g, 提高了 72.4%; 中孔孔容由 0.344 cm³/g 增长到 0.393 cm³/g, 增长了 14.2%。结果表明, HNO₃ 改性可大幅提升脱墨污泥活性炭对 Cr(VI) 离子吸附性能。

关键词: 脱墨污泥; 活性炭; 改性; Cr(VI) 离子吸附

中图分类号: TS78

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.03.31

脱墨污泥是废纸再生浮选脱墨过程产生的废弃物, 含有大量纤维、造纸化学品和无机填料等, 成分复杂且处理困难。2008 年, 脱墨污泥被列入《国家危险废物名录》, 确定为危险废物。以脱墨污泥为原料, 充分利用污泥中有机质制备活性炭, 可同步实现脱墨污泥的减量化、无害化、资源化, 并可大大提高产品附加值, 是一条绿色可行的废弃物处置方法。杨丽君等^[1]以城市污泥为原料, 采用微波辐照磷酸活化法制备活性炭, 在辐照时间为 260 s、磷酸浓度为 40%、微波功率为 480 W 的条件下, 制得活性炭产率为 43%, 其碘吸附值为 517.4 mg/g, 并被应用于 TNT 废水处理, 且吸附效果较好。

本课题组前期采用磷酸活化工艺^[2], 以脱墨污泥与质量分数 70% 磷酸按 1:3 (*m:V*)、450℃ 下保温 90 min 制备脱墨污泥活性炭, 其碘吸附值和亚甲基蓝吸附值分别达到 421.98 mg/g 和 109.7 mg/g, Cr(VI) 离子的去除率和吸附量分别为 87.1% 和 8.71 mg/g, 活性炭比表面积和总孔容分别为 715.576 m²/g 和 0.353 cm³/g。但该方法制备的活性炭总体比表面积较小, 孔径分布不均匀, 吸附性能不佳, 因此需要进行改性处理。

目前活性炭常用的改性方法^[3]主要有氧化还原法、电化学法、负载法、等离子法及酸碱法等。氧化还原改性^[4]是利用氧化剂或还原剂增加活性炭表面

含氧官能团或含氧碱性基团和羟基官能团数量, 以提高活性炭的酸性强度或表面非极性, 改善活性炭对极性或非极性物质的吸附性能, 其缺点是改性活性炭吸附性能受吸附质影响较大。Monser L 等^[5]以四丁基碘化铵 (TBAI) 和二乙基二硫代氨基甲酸钠 (SDDC) 为改性剂, 对活性炭进行改性, 研究了改性活性炭对电镀废水中铜、铬、锌和氰化物离子的吸附效果, 研究发现, 改性后的活性炭对废水中 4 种离子的去除率均得到提高。电化学改性是通过电场改变活性炭表面的化学性质和电性, 改善吸附性能, 但改性时所需成本较高。Wang C 等^[6]将电化学催化用于改善活性炭纤维的孔隙结构和电化学性能, 改性后的活性炭纤维总比电容在电荷密度为 5 C/cm²、电压 1.15 V 时达到最大值 (约 180 F/G), 非常适合作为超级电容器使用。负载改性是利用活性炭的吸附性能, 将负载物通过一定的方法负载到活性炭上, 改变活性炭的化学性质, 影响吸附性能, 其缺点在于负载物的针对性过强。Wang J 等^[7]在活性炭表面负载 Co 等金属以去除 SO₂; 研究发现, 负载活性炭对 SO₂ 的去除率超过 87%, 其中尤以 Co-活性炭去除效果最佳。等离子改性操作难度较大, 是近几年兴起的一种活性炭改性技术, 这种技术主要是通过一些离子体改性活性炭, 在其表面引入一些含氧氮等官能团或引入等离子体, 从而改善活性炭吸附性能。酸碱改性^[8]是利用

收稿日期: 2018-04-27

作者简介: 万月亮, 女, 1994 年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 废气治理。

* 通信联系人: 刘廷志, 博士, 博士生导师; 主要从事环境治理及生物质精炼等研究工作; E-mail: liutz@tust.edu.cn。

酸碱改性剂,通过浸渍活性炭等方法,增加活性炭表面所含官能团数量,改善活性炭吸附性能,从而得到高品质的活性炭。酸碱改性可提高活性炭对金属离子的吸附性能,是金属离子吸附常用的改性方法。

本课题组利用不同改性剂对磷酸活化法制备的脱墨污泥活性炭进行改性方法筛选,确定了硝酸改性方法,并以铬 Cr(VI) 离子吸附效果为研究指标,对硝酸改性工艺进行了优化,通过测定活性炭改性前后各项指标,研究了硝酸改性对脱墨污泥活性炭的改性作用效果。

1 实验

1.1 实验材料

原料活性炭:以脱墨污泥为原料,采用磷酸活化工艺实验室自制活性炭^[2],并作为本研究原料活性炭进行改性处理。研究中所用 H₂O₂ 质量分数为 30%,其他试剂均为分析纯试剂。

1.2 活性炭改性

取一定量的脱墨污泥活性炭于 250 mL 的具塞碘瓶中,按比例加入适当浓度的改性剂溶液,混合均匀后,于室温下 200 r/min 震荡改性一定时间,用布氏漏斗通过快速滤纸抽滤,并用蒸馏水洗至中性,105℃ 下烘干后,置于干燥器中备用。

硝酸改性条件优化以 Cr(VI) 离子吸附效果为目标进行条件优化。按照吸附时间 6.0 h、活性炭用量 5.00 g/L 的条件将改性活性炭用于吸附 Cr(VI) 离子浓度为 150 mg/L 的模拟废水。测定吸光度,依据 Cr(VI) 离子溶液标准曲线计算 Cr(VI) 离子去除率和吸附量。

1.3 Cr(VI) 离子的吸附测定

配置 5.00 mg/L Cr(VI) 溶液,依次移取 1.00、2.00、3.00、4.00、10.00、20.00、30.00、40.00 mL 至 8 个 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度线,摇匀,测定溶液在 540 nm 处的吸光度,并绘制吸光度与 Cr(VI) 离子浓度标准曲线,如图 1 所示。

配制不同浓度的 Cr(VI) 离子溶液备用,取 5 g 活性炭于 250 mL 碘量瓶中,加入一定量 Cr(VI) 离子溶液,按 GB 7467—1987《水质六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》相关规定,计算出经活性炭吸附后溶液中剩余 Cr(VI) 离子浓度。

Cr(VI) 离子吸附量根据公式(1)计算:

$$A = \frac{(c_0 - c_1) \cdot V}{m} \quad (1)$$

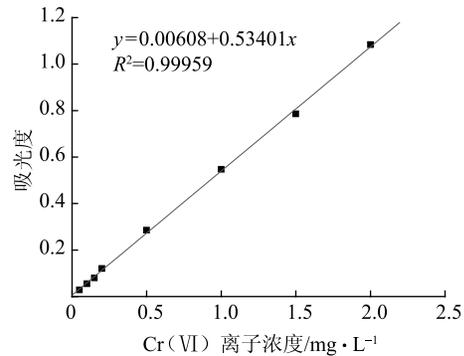


图 1 Cr(VI) 离子标准曲线

其中, A 为 Cr(VI) 离子吸附量, mg/g; c_0 为 Cr(VI) 离子溶液初始浓度, mg/L; c_1 为 Cr(VI) 离子溶液剩余浓度, mg/L; v 为 Cr(VI) 离子溶液体积, L; m 为活性炭质量, g。

Cr(VI) 离子吸附量变化率根据公式(2)计算:

$$B = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中, B 为 Cr(VI) 离子吸附量变化率, %; m_1 为改性后 Cr(VI) 离子吸附量, mg/g; m_2 为改性前 Cr(VI) 离子吸附量, mg/g。

Cr(VI) 离子去除率根据公式(3)计算:

$$C = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, C 为 Cr(VI) 离子去除率, %; c_0 代表 Cr(VI) 离子溶液初始浓度, mg/L; c_1 代表 Cr(VI) 离子溶液剩余浓度, mg/L。

1.4 活性炭改性效果分析

1.4.1 红外光谱表征

将改性前后活性炭试样用 FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪进行扫描分析,研究活性炭表面官能团变化。

1.4.2 比表面积、孔隙结构测定

采用 Autosorb-iQ 全自动比表面积及孔径分布分析仪,通过 N₂ 吸附-脱附过程对活性炭的比表面积和孔径分布等孔隙结构进行分析,并采用 Langmuir 算法和 BJH 算法得到活性炭的比表面积、中孔孔容、总孔容等指标。

1.4.3 碘吸附值及亚甲基蓝吸附值测定

取 1.000 g 活性炭试样于 250 mL 碘量瓶中,按 GB/T 12496.8—1999 方法测定改性前后脱墨污泥活性炭的碘吸附值。

取 0.100 g 活性炭于 250 mL 碘量瓶中,按 GB/T 12496.10—1999 方法测定改性前后脱墨污泥活性炭的亚甲基蓝吸附值。

2 结果与讨论

2.1 改性条件对 Cr(VI) 离子吸附效果的影响

2.1.1 不同改性剂改性活性炭对 Cr(VI) 离子吸附效果的影响

分别采用 H_2O_2 、 HNO_3 、 HCl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 对磷酸活化法制备的脱墨污泥活性炭进行改性, 对氧化改性、酸+氧化改性、酸改性、碱改性手段对活性炭改性效果的影响进行了初步筛选, 其中的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改性与 NaOH 改性虽同为碱法改性, 但 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改性会增加活性炭表面碱性基团, 而 NaOH 改性则会增加活性炭表面羧基数量^[3]。

配制 1 mol/L 的 H_2O_2 、 HNO_3 、 HCl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 5 种溶液作为改性剂。称取一定量活性炭于 250 mL 的碘量瓶中, 按活性炭: 改性剂 = 1:10 ($m:V$) 的比例加入改性剂, 对脱墨污泥活性炭进行改性处理, 改性时间 3.0 h。改性后, 按照 Cr(VI) 离子浓度为 150 mg/L、吸附时间 6 h、活性炭用量 10 g/L 条件对模拟 Cr(VI) 离子废水进行吸附研究, 测定 Cr(VI) 离子吸附效果, 结果如图 2 所示。

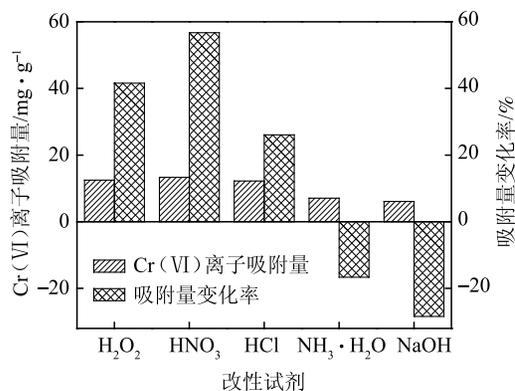


图2 不同改性剂对活性炭吸附量变化率的影响

从图2可以看出, 采用 H_2O_2 、 HNO_3 和 HCl 作为改性剂对脱墨污泥活性炭进行改性, 均可大幅提高活性炭对 Cr(VI) 离子的吸附效果, 其中 HNO_3 改性效果最好, Cr(VI) 离子的吸附量较未改性活性炭提高了 56.7%。 H_2O_2 对脱墨污泥活性炭的改性效果也十分显著, 仅次于 HNO_3 , Cr(VI) 离子的吸附量较未改性活性炭提高了 41.6%; HCl 改性的吸附量提高了 26.1%, 这 3 种改性方法对 Cr(VI) 离子的吸附有正影响, 3 种改性后活性炭对 Cr(VI) 离子的吸附量分别为 13.34、12.05、10.73 mg/g , 改性效果显著。图 2 显示, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 改性对 Cr(VI) 离子的去除有负影响, 其吸附量较未改性活性炭分别降低 16.6% 和 28.4%。不同改性剂对 Cr(VI) 离子的吸附

出现正负两种改性效应, 分析其原因可能是 H_2O_2 、 HNO_3 和 HCl 能够显著提高活性炭表面的官能团数量^[9-10], 尤其含氧官能团或酸性官能团的数量, 使 HCrO_4^- 能够更加有效地吸附在活性炭表面, 与此同时, HNO_3 和 HCl 还能够进一步降低活性炭中残留的无机成分, 从而提高单位质量活性炭表面官能团的数量。钟正坤等^[11]采用 HNO_3 对活性炭进行表面氧化改性; 结果表明, 采用 HNO_3 表面改性活性炭对氘-水同位素的催化性能比未改性活性炭催化剂高出一倍。张梦竹等^[12]用 NaOH 改性椰壳活性炭后, 用 Boehm 滴定法检测活性炭表面羟基、羧基和羰基 3 种含氧官能团; 结果发现, 活性炭的含氧官能团在改性后其总量降低了 17%, 本研究中碱改性后吸附性能下降可能也与此类似。综上所述, HNO_3 改性比较适合于脱墨污泥活性炭对 Cr(VI) 离子的吸附, 因此后续实验将以 HNO_3 为改性剂, 对改性条件进行优化。

2.1.2 HNO_3 浓度对活性炭吸附效果的影响

配制 1、3、5、10、15 mol/L 的 HNO_3 溶液备用, 按活性炭: 改性剂 = 1:10 ($m:V$), 改性时间 3.0 h 进行改性处理, 不同改性剂浓度对脱墨污泥活性炭吸附性能的影响如图 3 所示。

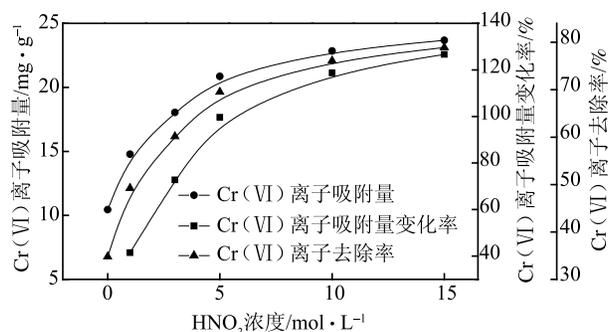


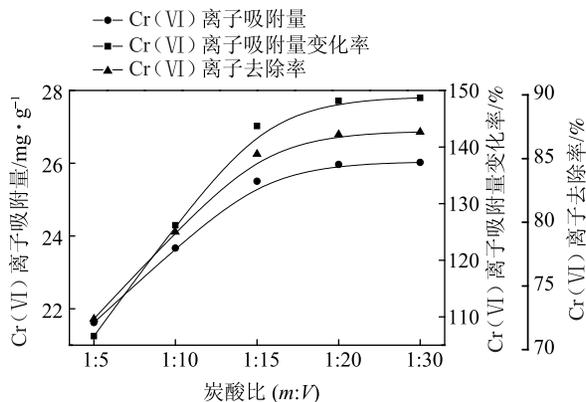
图3 改性剂 HNO_3 浓度对活性炭吸附性能的影响

由图3可知, HNO_3 改性活性炭对 Cr(VI) 离子的去除效果在 HNO_3 浓度较低时随着 HNO_3 浓度的增加而提高, 后增幅逐渐趋缓, 随 HNO_3 浓度提高变化不再显著。当 HNO_3 浓度为 15 mol/L 时 Cr(VI) 离子去除率和吸附量达到最高值, 分别为 78.9% 和 23.84 mg/g , Cr(VI) 离子吸附量与未改性活性炭相比增加 126.6%。当 HNO_3 浓度为 10 mol/L 时, Cr(VI) 离子去除率和吸附量分别达到 76.1% 和 22.84 mg/g , Cr(VI) 离子吸附量相较于未改性活性炭增加 118.6%。 HNO_3 浓度由 5 mol/L 提高至 10 mol/L 时, Cr(VI) 离子去除率由 69.5% 增加至 76.1%; HNO_3 浓度由 10 mol/L 提高至 15 mol/L, Cr(VI) 离子去除率仅增加 2.8%, 增加趋势变缓。脱墨污泥主要由纤

维、黏合剂、炭黑等有机物和 CaCO_3 、滑石粉、白土等无机物构成, CaCO_3 等无机物难分解, 经低温炭化后仍残留在脱墨污泥活性炭中。随着 HNO_3 浓度的增加, 活性炭表面羧基、酚羟基等酸性基团的数量不断增加, 由于酸性氧化和 HNO_3 溶解 CaCO_3 等无机物质等原因使得活性炭比表面积有一定的增长, 从而其吸附的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子数量也不断增加; 当 HNO_3 浓度超过 10 mol/L , 脱墨污泥基活性炭表面官能团数量增加缓慢, 且高浓度的 HNO_3 具有极强的氧化能力, 氧化生成物又存在堵塞活性炭部分孔隙结构的可能, 导致活性炭比表面积逐渐下降^[13]。另外, 市售 HNO_3 浓度在 15 mol/L 左右, 容易发烟挥发引发问题, 而 HNO_3 浓度为 10 mol/L 时基本没有发烟情况发生, 还有随着 HNO_3 浓度的增加, 改性后废酸的发生量也会大幅增加, 处理难度加大, 因此取 HNO_3 浓度为 10 mol/L 为最佳改性剂浓度。

2.1.3 炭酸比对改性活性炭吸附效果的影响

配制 10 mol/L 的 HNO_3 溶液, 按活性炭: $\text{HNO}_3 = 1:5$ 、 $1:10$ 、 $1:15$ 、 $1:20$ 、 $1:30(m:V)$ 的比例, 改性时间 3.0 h 对活性炭进行改性; 研究了炭酸比对活性炭改性效果的影响, 结果如图 4 所示。



注 未改性活性炭 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子去除率为 35% 。

图 4 炭酸比对活性炭吸附性能的影响

从图 4 可以看出, 随着炭酸比 ($m:V$) 的增大, 改性活性炭对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子的去除效果不断提高; 在炭酸比达到 $1:15$ 后, 继续增大炭酸比, $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子的去除率增加缓慢, 增幅不再显著; 这可能是因为随着炭酸比的增大, 活性炭表面官能团尤其是羧基和内酯基显著增加, 酚羟基的数量也有明显提高, 从而使得活性炭表面活性点位增加; 当炭酸比大于 $1:20(m:V)$, 活性炭表面官能团增加不明显, 因此, 继续增加 HNO_3 用量对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率不再有明显的提高^[14]。在炭酸比为 $1:15$ 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子去除率和吸附量分别为 85.0% 和 25.50 mg/g , 相对于未改性活

性炭其吸附量增加了 143.7% ; 因此选择 $1:15(m:V)$ 为最佳炭酸比。

2.1.4 改性时间对改性活性炭吸附效果的影响

配制浓度 10 mol/L 的 HNO_3 溶液, 按照活性炭: $\text{HNO}_3 = 1:15(m:V)$ 的比例, 将脱墨污泥活性炭在 25°C 下分别震荡 0.5 、 1.0 、 2.0 、 3.0 、 4.0 h ; 改性结束后, 将活性炭用于 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子吸附实验, 得到改性时间对活性炭吸附性能的影响, 结果如图 5 所示。

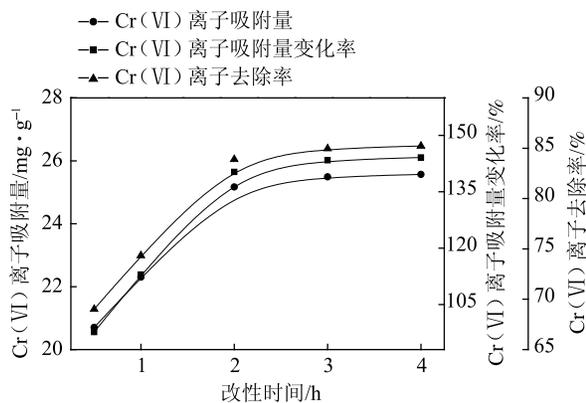


图 5 HNO_3 改性时间对活性炭吸附性能的影响

由图 5 可知, 改性时间在 $0.5 \sim 2.0 \text{ h}$ 内, 脱墨污泥活性炭对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子的去除率不断增加; 当改性时间为 2 h 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子去除率和吸附量分别达到 83.9% 和 25.17 mg/g , 吸附量与未改性活性炭相比增加 14.69 mg/g , 吸附量变化率为 140.3% ; 继续延长改性时间, $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子去除率变化不大, 在去除率为 85% 左右达到平衡。这可能是因为随着 HNO_3 氧化时间的延长, 活性炭表面的酸性基团的数量增加, 增强了活性炭的亲水性, 使 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子溶液更容易进入活性炭内部, 与活性炭内表面活性点接触; 当改性时间超过 2.0 h , 活性炭表面大部分容易氧化的位置已经被氧化形成酸性官能团, HNO_3 对活性炭表面的氧化能力减弱, 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子的去除率影响不大^[15]。因此, 最佳改性时间为 2.0 h 。

综上所述, 采用 HNO_3 作为改性剂, 改性剂浓度为 10 mol/L 、炭酸比 $1:15(m:V)$ 、改性时间 2.0 h 对磷酸活化法脱墨污泥活性炭进行改性, 在改性活性炭用量为 5.00 g/L 、吸附时间 6 h 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子的去除率和吸附量分别达到 83.9% 和 25.17 mg/g , 吸附量与未改性活性炭相比提高 140.3% , 为最佳改性条件。后续对改性前后活性炭进行分析和表征, 探讨其改性效果。

另外研究中还发现, HNO_3 改性后过滤得到的废酸 HNO_3 浓度略有下降, 杂质含量很少, 理论上经沉

淀后可适当补充浓 HNO_3 调整其浓度并再次回用, 具体需要进一步研究确定。

2.2 脱墨污泥活性炭性能表征

2.2.1 傅里叶红外光谱表征

为了解活性炭表面所带官能团情况, 对改性前后 2 种脱墨污泥活性炭试样进行红外光谱分析, 两种活性炭的 FT-IR 谱图以及改性前后表面官能团归属分别如图 6、表 1 所示。

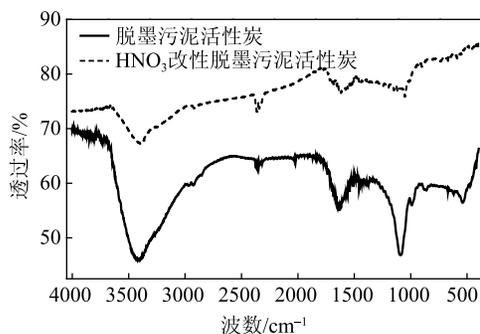


图 6 改性前后污泥活性炭红外光谱图

表 1 改性前后污泥活性炭表面官能团变化

波数/ cm^{-1}	可能的官能团	改性前	改性后
3419	O—H	强	强
2356	C—N	特征峰减弱	强
1633	C=O	强	强
1084	C—O	强	特征峰减弱
指纹区 500 ~ 1000	—	出峰复杂	特征峰消失

由图 6 和表 1 可知, 改性前后活性炭在 3419、1633、1084 cm^{-1} 处都有特征吸收峰。其中, 3419 cm^{-1} 处的峰为 O—H 伸缩振动峰, 1633 cm^{-1} 处的峰可能是由酮、酯、羧酸中的羰基 C=O 伸缩振动引起, 1084 cm^{-1} 处的峰为酚或醇中 C—O 的伸缩振动峰^[16]。这些官能团多为极性官能团, 可能是在磷酸和脱墨污泥在高温下反应生成磷酸酯等产物后二次或多次反应得到的^[17]。而改性前后活性炭主要区别在于: 经改性后, 在 2356 cm^{-1} 处出现 C—N 的伸缩振动峰^[18], 表明脱墨污泥活性炭与 HNO_3 改性剂发生反应; 在指纹区改性活性炭特征峰消失, 表明脱墨污泥活性炭经 HNO_3 处理后本身所含有有机物得到有效分解。厉悦^[19]的研究表明, 使用 HNO_3 能够显著提高活性炭的总酸度, 而且由于 HNO_3 的氧化作用而在活性炭表面再次产生一些如羧基、酚羟基等新的含氧官能团或酸性官能团。

2.2.2 N_2 吸附-脱附实验

使用 Autosorb-iQ 型全自动比表面积及孔径分布

分析仪测定活性炭的孔隙结构。在低温 77 K 下进行 N_2 吸附-脱附实验, 测定其吸附-脱附压力及气体流量, 绘制 N_2 吸附-脱附等温线, 结果如图 7 所示。

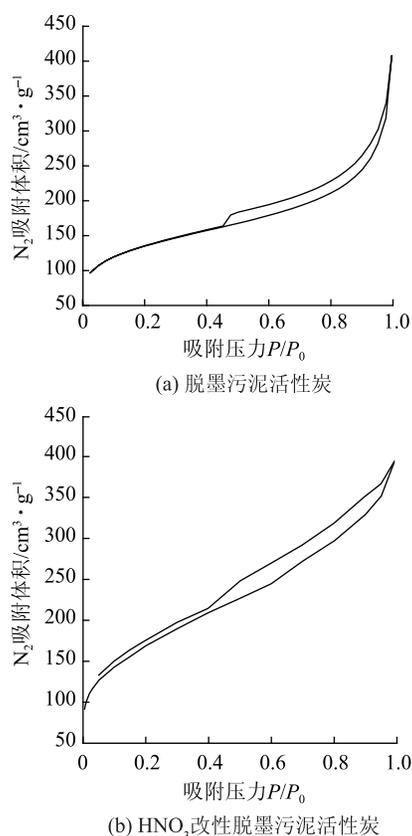


图 7 改性前后脱墨污泥活性炭的 N_2 吸附-脱附曲线

如图 7 所示, 改性前后脱墨污泥活性炭的 N_2 吸附等温线都属于 IV 型^[20], 在较高 P/P_0 区, 吸附质发生毛细管凝聚, 等温线迅速上升; 当所有孔均发生凝聚后, 吸附过程只在远小于内表面积的外表面上发生, 曲线平坦; 在相对压力接近 1 时, 在大孔上吸附, 曲线上升; 从而说明改性前后脱墨污泥活性炭的孔结构主要为介孔。活性炭 N_2 吸附-脱附所产生的滞后环类型为 H4 型^[21], 说明该活性炭的孔洞结构主要为层状结构产生的楔形孔和狭缝孔。路遥等^[22]通过 650℃ 热再生得到的粉末活性炭, 其 N_2 吸附等温线也为 IV 型, 滞后环类型同样为 H4 型, 与本研究得到的活性炭孔结构类似。

通过 Langmuir 和 BJH 等公式计算得出改性前后脱墨污泥活性炭的比表面积和孔容, 结果如表 2 所示。

表 2 HNO_3 改性前后脱墨污泥活性炭比表面积、孔结构变化

活性炭	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	中孔孔容 $/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	总孔容 $/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	中孔率 /%
改性前	715.576	0.344	0.353	97.4
改性后	1020.161	0.393	0.608	64.6

由表2可以看出,经 HNO_3 改性的脱墨污泥活性炭比表面积由原来的 $715.576 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $1020.162 \text{ m}^2/\text{g}$,增长率为42.6%;总孔容由原来的 $0.353 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增长到 $0.608 \text{ cm}^3/\text{g}$,增长率为72.4%;中孔孔容由原来的 $0.344 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增长到 $0.393 \text{ cm}^3/\text{g}$,增长率为14.2%。结果表明: HNO_3 改性能增大脱墨污泥活性炭的比表面积和孔容大小,有利于改善活性炭的吸附性能。

2.2.3 活性炭吸附性能

为了解改性脱墨污泥活性炭吸附性能变化,对其进行碘吸附、亚甲基蓝吸附性能测试,实验结果如表3所示。

表3 HNO_3 改性前后脱墨污泥活性炭吸附性能变化

活性炭	碘吸附值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	亚甲基蓝吸附值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
改性前	421.98	109.7
改性后	543.92	103.5
变化率/%	28.9	-5.6

从表3可以看出, HNO_3 改性脱墨污泥活性炭的碘吸附值从 421.98 mg/g 增至 543.92 mg/g ,与未改性的相比增加了28.9%;亚甲基蓝吸附能力略有下降。郝明明^[23]以自制杏核壳活性炭为原料,利用 HNO_3 溶液对活性炭进行改性处理,其亚甲基蓝吸附值由 200 mg/g 降至 160 mg/g ,其实验结果与本实验相似。但从对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子吸附角度来看,改性处理对吸附效果有很大提升。

3 结论

采用不同改性剂对脱墨污泥活性炭进行改性处理,通过改性效果对比,确定了 HNO_3 改性方法,并对其改性工艺条件进行了优化,确定最佳改性条件为: HNO_3 浓度 10 mol/L 、炭酸比 $1:15(m:V)$ 、改性时间 2.0 h 。经改性后,脱墨污泥活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值分别达到 543.92 mg/g 和 103.5 mg/g ,比表面积和总孔容分别达到 $1020.161 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.608 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。当改性活性炭用量为 5.00 g/L 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子去除率和吸附量也分别达到83.9%和 25.17 mg/g 。

通过 HNO_3 改性,活性炭比表面积和孔容都有很大提升,对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子的吸附较改前提提高了140.3%。改性后,活性炭碘吸附值大幅增加,而亚甲基蓝吸附值略有下降,活性炭改性后表面官能团数量和种类有所增加。

参考文献

- [1] Yang Lijun, Jiang Wenju. Study on preparation of activated carbon from sewage sludge by phosphoric acid-microwave method[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2004, 23(12): 15.
杨丽君, 蒋文举. 磷酸微波法制污水污泥活性炭的研究[J]. 中国资源综合利用, 2004, 23(12): 15.
- [2] Cheng Fujiang, Liu Tingzhi, Li Xiangxiang. Preparation and characterization of mesoporous activated carbon prepared from deinking residue using phosphoric acid as activator[J]. China Pulp & Paper, 2017, 36(1): 36.
程富江, 刘廷志, 李祥祥. 磷酸活化脱墨渣制备中孔活性炭研究[J]. 中国造纸, 2017, 36(1): 36.
- [3] Chen Xiaoyun, Lin Xiulan, Wei Qihua, et al. Development of the surface chemical modification of the activated carbon and its applications [J]. Science Technology and Engineering, 2008, 8(19): 5463.
陈孝云, 林秀兰, 魏起华, 等. 活性炭表面化学改性及应用研究进展[J]. 科学技术与工程, 2008, 8(19): 5463.
- [4] Liu Chao, Yu Hui, Yu Qingyue. Research progress on modification method of activated carbon[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2018, 2: 253.
刘超, 于荟, 于清跃. 活性炭改性方法的研究进展[J]. 化学工程与装备, 2018, 2: 253.
- [5] Monser L, Adhoum N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from waste water[J]. Separation & Purification Technology, 2002, 26(26): 137.
- [6] Wang Chen-Ching. Electrochemical catalytic modification of activated carbon fabrics by ruthenium chloride for supercapacitors[J]. Carbon, 2005, 43(9): 1926.
- [7] WANG Jianying, ZHAO Fengyun, HU Yongqi, et al. Modification of activated carbon fiber by loading metals and their performance on SO_2 removal[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(4): 478.
- [8] Yu Hong. Study on modification of activated carbon and its adsorption characteristics of thiosulfuric acid and complex ions[D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2012.
余洪. 活性炭改性及其对金硫代硫酸根络离子吸附特性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.
- [9] Ma Yanna. Study on microwave modified active carbon and its removal of aniline and $\text{Cr}(\text{VI})$ [D]. Changsha: Hu'nan University, 2009.
马燕娜. 微波改性活性炭及其去除苯胺和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2009.
- [10] Sun Yuanyuan. Adsorption of hexavalent chromium on Arundo donax Linn activated carbon amine- crosslinked copolymer[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 217(2): 240.
- [11] Zhong Zhengkun, Sun Ying, Chen Yinliang. Catalytic Activity of Pt/C Catalysts to Isotopic Exchange Reaction Between Hydrogen and Water Vapor[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2004, 38(S1): 154.
钟正坤, 孙颖, 陈银亮. Pt/C对氢同位素交换反应的催化性能研究[J]. 原子能科学技术, 2004, 38(S1): 154.

- [12] Zhang Mengzhu, Li Lin, Liu Junxin, et al. Surface Characteristics of Alkali Modified Activated Carbon and the Adsorption Capacity of Methane[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(1): 39.
张梦竹, 李琳, 刘俊新, 等. 碱改性活性炭表面特征及其吸附甲烷的研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(1): 39.
- [13] Huang C, Li H, Chen C. Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2/3): 523.
- [14] Babel Sandhya, Kurniawan Tonni Agustiono. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and or chitosan[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(7): 951.
- [15] ElHendawy A A. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob based activated carbon[J]. *Carbon*, 2003, 41(4): 713.
- [16] Liu Chengbao, Chen Zhigang, Lu Qiuyue, et al. Modification of activated carbon and its adsorption capacities of phenol[J]. *Journal of Suzhou University of Science and Technology (Engineering and Technology)*, 2012, 25(1): 5.
刘成宝, 陈志刚, 陆秋月, 等. 活性炭表面改性及其苯酚吸附性能研究[J]. *苏州科技学院学报(工程技术版)*, 2012, 25(1): 5.
- [17] Alexander M Puziy, Olga I Poddubnaya, Alberto Castro-Muiz, et al. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material[J]. *Carbon(American)*, 2007, 45(10): 1941.
- [18] Su Xin. The preparation of sludge-based active carbon and adsorptive properties of toluene[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture & Technology, 2012.
苏欣. 污泥活性炭的制备及对甲苯吸附性能的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2012.
- [19] Li Yue. Research on preparation of active carbon from rice husks and surface modification of active carbon[D]. Changsha: Central South Forestry University, 2005.
厉悦. 稻壳基活性炭制备及活性炭表面改性研究[D]. 长沙: 中南林学院, 2005.
- [20] Chang Hun Yun. Effects of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw[J]. *Carbon*, 2001, 39(4): 559.
- [21] Johan C Groen. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2003, 60(1): 1.
- [22] Lu Yao. Experimental and characteristic analysis on pyrolysis regeneration of waste powdered activated carbon[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(1): 389.
路遥. 废弃粉末活性炭热解再生实验及表征分析[J]. *化工进展*, 2018, 37(1): 389.
- [23] Hao Mingming. Study on preparation of high-quality activated carbon from apricot stone[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2011.
郝明明. 高品质杏核壳活性炭制备技术[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2011.

Research on Modification of Activated Carbon from Deinking Sludge

WAN Yueliang MENG Xiangmei FENG Kun KONG Huazheng LIU Tingzhi*

(Tianjin Key Laboratory of Pulp & Paper, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin, 300457)

(* E-mail: liutz@tust.edu.cn)

Abstract: The activated carbon prepared from deinking sludge was modified and applied to the adsorption of Cr(VI) ion, the optimal modification conditions were determined as follows: modifier was 10 mol/L HNO₃, 1:15 (*m:V*), modification time 2.0 h. The modified activated carbon was used to remove Cr(VI) ion from waste water. When the amount of modified activated carbon was 5 g/L, the removal rate and adsorption capacity of Cr(VI) ion were 83.9% and 25.17 mg/g, respectively, and the adsorption capacity increased by 140.3% compared with that of unmodified activated carbon, the iodine adsorption value and methylene blue adsorption value of the activated carbon were 543.92 mg/g and 103.5 mg/g respectively, the iodine adsorption capacity increased by 28.9%. The specific surface area of activated carbon was 1020.161 m²/g, increased by 42.6%, the total pore volume was about 0.608 cm³/g, increased by 72.4% and the mesopore volume was about 0.393 cm³/g, increased by 14.2%, based on the calculation by the N₂ adsorption-desorption experiment.

Keywords: deinking sludge; activated carbon; activated carbon modifying; Cr(VI) ion adsorption

(责任编辑:刘振华)

浆浓及助留助滤剂对桉木浆纤维 悬浮液屈服应力的影响

张晓雪^{1,2,3} 王晨^{1,2} 沈军³ 张辉^{1,2,*}

(1. 南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室, 江苏南京, 210037; 2. 南京林业大学江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏南京, 210037; 3. 江苏理文造纸有限公司, 江苏常熟, 215536)

摘要: 纸浆纤维悬浮液的屈服应力(τ_y)是纸浆流体力学的关键流变参数。研究了桉木漂白硫酸盐浆(BKP)的浆浓(C_m)以及分别添加阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)和阳离子淀粉对其纤维悬浮液屈服应力的影响。结果表明, 在稳态剪切条件下, 桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力随浆浓的升高而迅速增大, 两者符合指数关系, 即 $\tau_y = aC_m^b$ ($a=3.20$, $b=2.62$); 添加 CPAM 或阳离子淀粉后, 两者仍满足该指数关系, 但添加 CPAM 后, a 值减小、 b 值增大, 而添加阳离子淀粉后, a 和 b 值均在原来的基础上上下浮动。浆浓一定的桉木 BKP, 其屈服应力随 CPAM 添加量的增加, 先增大后减小, 但仍大于不添加 CPAM 桉木 BKP 纤维悬浮液的屈服应力; 当浆浓为 4.0%、添加约 0.6% (相对于绝干浆质量, 下同) 的 CPAM 时, 其屈服应力增幅最多, 达 30%; 随着阳离子淀粉添加量的增加, 屈服应力先增大后减小, 当添加约为 2.5% 的阳离子淀粉、浆浓 4.0% 时, 桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力下降最多, 降低了约 25.4%。

关键词: 桉木浆; 纤维悬浮液; 屈服应力; 阳离子聚丙烯酰胺; 阳离子淀粉

中图分类号: TS734

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.03.38

纸浆纤维悬浮液的流动贯穿于制浆造纸生产过程大部分工艺环节。在其流动过程中, 液体与纤维之间以及纤维与纤维之间互相作用, 构成了一个复杂的流体动力系统^[1], 研究该流体动力系统对于制浆造纸生产过程(如打浆、筛选、输送、混合、流送上网及纸张成形等)工艺优化以及装备的节能降耗改进与开发设计等具有很好的指导价值, 已成为制浆造纸流体科学的研究重点, 国外在这方面的研究与应用相对较多。当纸浆纤维悬浮液达到一定浓度时, 纤维由于机械交织会形成复杂的网络结构, 限制了其自由流动, 同时纤维网络结构具备一定抵抗外部剪切力的强度, 即为纸浆纤维悬浮液的屈服应力(τ_y)。屈服应力作为纸浆纤维悬浮液最重要的流变参数之一, 是制浆造纸流体科学领域基础性研究的重要内容, 因而取得各种屈服应力数据可丰富纸浆流体科学相关数据库。

在现代造纸工业中, 助留助滤剂是一种应用十分普遍的过程添加剂, 其可节约原料, 降低生产成本及抄纸系统的白水污染, 使纸机快速正常运转^[2]。常用的助留助滤剂有阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)和阳离子淀粉等。CPAM 是一种化学性质非常活泼、应用广泛的多功能高分子化合物; 阳离子淀粉是一类重要的

淀粉衍生物, 在造纸工业中获得了广泛的应用。

桉树是一种速生阔叶材种, 是我国木浆的主要生产原料之一。我国西南部大量种植的速生桉木和从东南亚大量进口的桉木片在我国制浆造纸生产原料中具有重要的占比。目前, 国内外尚未有关于桉木浆纤维悬浮液屈服应力的研究, 更没有关于添加 CPAM 和阳离子淀粉对桉木浆纤维悬浮液屈服应力影响方面的研究。本研究从纸浆流体科学角度, 研究与分析了桉木浆浓度以及添加助留助滤剂对其纤维悬浮液流变特性的影响, 以期了解桉木浆的流动特性, 并且在保证助留助滤作用效果下兼顾纤维悬浮液屈服应力的情况下, 为 CPAM 和阳离子淀粉的选择添加、制浆造纸生产过程工艺优化以及装备的节能降耗改进与开发设计等提供理论依据。

1 实验

1.1 主要原料与试剂

桉木漂白硫酸盐(BKP)浆板, 取自山东亚太森博(山东)浆纸有限公司。

CPAM 粉末(支链结构, 相对分子质量为 500 万~800 万, 电荷密度约 10%, 白色颗粒状), 取自新乡

收稿日期: 2018-01-29

基金项目: “十三五”水体污染控制与治理国家科技重大专项(2017ZX07402004); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)。

作者简介: 张晓雪, 女, 1994 年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 制浆造纸节能减排技术与装备。

* 通信联系人: 张辉, 教授, 博士生导师; 主要研究方向: 制浆造纸节能减排技术与装备; E-mail: zhnjfu@163.com。

市灵龙水处理材料有限公司；阳离子淀粉(取代度为0.03~0.07的季胺烷基醚类)，取自广东弘欣生物科技有限公司。

1.2 主要仪器

Brookfield RST 触屏流变仪：RST-SST 型，美国 Brookfield 公司；瓦利打浆机：ZQS-23，陕西科技大学机械厂；肖伯尔叩解度仪：P95587，德国 Frank-PTI 仪器；纤维标准解离机：GBJ-A 型，长春市月明小型试验机有限责任公司；纤维形态分析仪：Morfi Comapct 型，法国 TECHPAP 公司；卤素水分测定仪：XM 60 型，Precisa Gravimetrics AG，瑞士。

1.3 实验方法

1.3.1 纸浆纤维悬浮液屈服应力的测量原理

本实验采用剪切应力梯度法测定纸浆纤维悬浮液屈服应力。利用 Brookfield RST 触屏流变仪，在控制剪切应力(CSS)的模式下，使剪切应力由较小的初始值逐步增大到某一值，并在此过程中测量纸浆的剪切应变随剪切应力的变化曲线，当在对数坐标体系下，剪切速率曲线出现明显的应力平台(剪切速率由某一极小值阶跃为一个较大的值)，即转子发生初始转动时对应的剪切应力，即为纸浆纤维悬浮液的屈服应力。

1.3.2 实验步骤

(1)测量桉木 BKP 浆板的水分，然后将其撕成小块，称量，泡浆。然后配制成浆浓约 2% 的纸浆纤维悬浮液并利用瓦利打浆机打浆，使打浆度达到 45°SR，然后分装至布袋，使用离心机脱水后放入密封袋，平衡水分 24 h。

(2)使用卤素水分测定仪测定平衡水分后浆样的含水量，并通过计算将其配成浆浓分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5% 和 4.0% 的 1 L 浆样，使用纤维标准解离机进行疏解，然后利用 RST 触屏流变仪测定纸浆纤维悬浮液屈服应力。

(3)对阳离子淀粉进行糊化并在使用前进行水分测定，设置 1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 4 种添加量。使用磁力搅拌器将 CPAM 配制成 1% 的溶液备用，设置 0.01%、0.3%、0.6% 和 1.0% 4 种添加量。向不同浆浓的桉木 BKP 纤维悬浮液中分别加入不同量的 CPAM 或阳离子淀粉，并使用 RST 触屏流变仪测定纸浆纤维悬浮液屈服应力。

2 结果与讨论

2.1 桉木 BKP 浆浓与屈服应力的关系

利用剪切应力梯度法测得不同浆浓的桉木 BKP

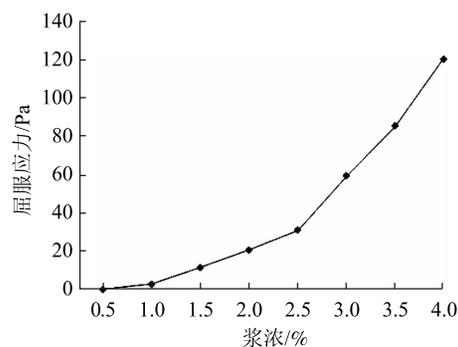


图1 不同浆浓下桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力曲线

纤维悬浮液的屈服应力，为减小误差，每个试样重复测量 2 次，取平均值。

不同浆浓下桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力曲线如图 1 所示。由图 1 可知，桉木 BKP 纤维悬浮液的屈服应力随浆浓的升高而增大。当浆浓从 0.5% 提高到 2.5% 时，屈服应力从 0 增至 30.71 Pa；当浆浓由 2.5% 提高到 4.0% 时，屈服应力从 30.71 Pa 增至 119.85 Pa，增幅较浆浓为 0.5%~2.5% 区间时的大，即当浆浓超过 2.5% 时，桉木 BKP 纤维悬浮液的屈服应力增长速率迅速增大。

假设纸浆纤维悬浮液屈服应力(τ_y)与浆浓(C_m)之间满足指数函数关系，即：

$$\tau_y = aC_m^b$$

式中， a 和 b 为与纤维特性相关的常数。

根据实验测得的数据，通过非线性回归法得到 $a=3.20$ 和 $b=2.62$ ，相关系数 $R^2=0.9966$ ，近似于 1，说明纸浆纤维悬浮液的屈服应力与浆浓在指数方程中的拟合程度很好，且参数 a 与 b 的值分别符合 Bennington^[3] 关系式中的取值范围，即 1.18~24.50 与 1.25~3.02。表明桉木 BKP 纤维悬浮液的屈服应力与浆浓符合指数方程 $\tau_y = 3.20C_m^{2.62}$ ，通过该指数方程可以预估该种纤维悬浮液在特定浆浓下的屈服应力。

纸浆纤维悬浮液屈服应力随浆浓的升高而增大，这主要是因为浆浓的升高即意味着单位容积内纤维数量增加，纤维间的距离缩小，相互间的接触和缠绕增多，形成更多的交织网络结构^[4]，如果分散这种体系使其流动，就必须增大剪切应力。

2.2 助留助滤剂对桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力的影响

2.2.1 CPAM 对桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力的影响

抄纸过程中，CPAM 的添加量需根据实际情况而定，CPAM 添加量越多，纸料在网上絮聚越严重。另外，添加 CPAM 后，纸料在网上的脱水加快，其添

加量过多时,会导致水线出现在水印辊之前,并且纸张中细小纤维及填料的增加会导致纸张强度下降。通常,CPAM的适宜添加量为0.01%~1.0%^[5]。所以本实验在CPAM适宜添加量范围内选取4种添加量,绘制出不同CPAM添加量条件下桉木BKP纤维悬浮液的屈服应力随浆浓的变化曲线,结果见图2。

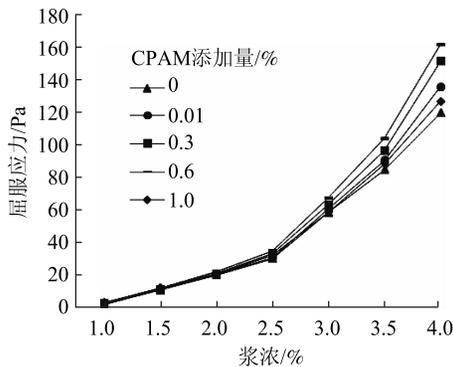


图2 添加CPAM时不同浆浓的桉木BKP纤维悬浮液的屈服应力变化曲线

由图2可知,CPAM添加量相同时,浆浓越高则纤维悬浮液屈服应力越大;浆浓相同时,CPAM添加量为0.01%~0.6%,纤维悬浮液屈服应力随CPAM添加量增加而增大,CPAM添加量为0.6%~1.0%,纤维悬浮液屈服应力随CPAM添加量增加而减小,但仍大于不添加CPAM的纤维悬浮液屈服应力;浆浓越高,添加与未添加CPAM的纤维悬浮液屈服应力差异越显著。当浆浓为4.0%、CPAM添加量为0.6%时,桉木BKP纤维悬浮液的屈服应力最大,较未添加CPAM的纤维悬浮液屈服应力增大了约30%。

将桉木BKP纤维悬浮液屈服应力随浆浓变化的曲线根据指数方程进行非线性回归,得到纸浆纤维特性常数 a 和 b 的值,结果见表1。表1中,不同CPAM添加量下所对应的相关系数 R^2 均接近于1,说明曲线拟合程度很好,并且 a 和 b 的值符合Bennington^[3]关系式中 a 和 b 的取值范围。

表1 添加CPAM后桉木BKP纤维悬浮液屈服应力指数方程 $\tau_y = aC_m^b$ 回归系数

CPAM添加量/%	a	b	R^2
0.01	2.62	2.84	0.9963
0.3	2.32	3.00	0.9967
0.6	2.43	3.02	0.9971
1.0	3.16	2.66	0.9972

在0.01%~1.0%添加量范围内,CPAM水溶液的浓度很低,其屈服应力可等同于水的屈服应力而被

忽略;另外,CPAM为线型链状高分子化合物,与纸浆纤维相比,其极为细小和柔软,故从结构与分子质量角度考虑,其对纸浆纤维悬浮液屈服应力的影响可以忽略不计。但是,CPAM的电性及电荷密度是影响纸浆纤维悬浮液屈服应力的主要因素。CPAM带有正电荷,添加后会中和纤维的电性,让细小纤维絮聚,从而促进纤维间的交织,使纤维快速形成无数个细小的纤维絮聚团,使用流变仪转子打散它们就需要更多的力点、集成更大的力,即表现为纤维悬浮液屈服应力增大^[6]。但当CPAM添加量增至一定值时,CPAM在一定程度上转化为包裹剂,纤维小絮聚团变得光滑,反而起到一定的分散作用,从而使纤维悬浮液屈服应力有所下降,但仍高于未添加CPAM时对应浆浓的纤维悬浮液屈服应力。

2.2.2 添加阳离子淀粉对桉木BKP纤维悬浮液屈服应力的影响

造纸生产过程中,用作助留剂的阳离子淀粉的取代度一般为0.03~0.07^[7],且通常在纸机浆池(抄前池)后、流浆箱筛前加入。根据造纸生产中阳离子淀粉的常规用量范围,本实验设置了1.0%、1.5%、2.0%和2.5%这4种添加量,绘制出不同阳离子淀粉添加量条件下桉木BKP纤维悬浮液的屈服应力随浆浓的变化曲线,结果见图3。

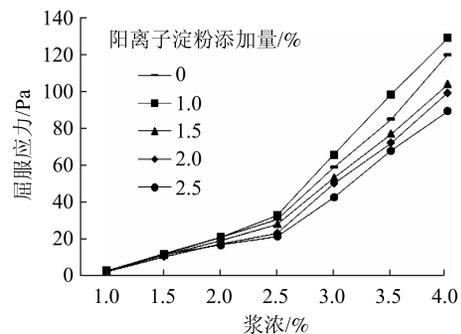


图3 添加阳离子淀粉后桉木BKP纤维悬浮液的屈服应力随浆浓的变化曲线

由图3可知,在阳离子淀粉添加量一定的情况下,桉木BKP纤维悬浮液的屈服应力随浆浓的增大而非线性增大。假设二者满足指数关系式 $\tau_y = aC_m^b$,根据非线性回归法得到 a 和 b 的值,结果列于表2中。由表2可知,不同阳离子淀粉添加量下所对应的相关系数 R^2 均接近于1,说明实验数据与指数回归方程拟合程度较高,且参数 a 和 b 符合Bennington^[3]关系式中的取值范围。

由图3可知,阳离子淀粉添加量为1.0%且浆浓为4%时,桉木BKP纤维悬浮液的屈服应力相较未添加阳离子淀粉的纤维悬浮液屈服应力增大了约7.6%;

表 2 添加阳离子淀粉后桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力指数方程 $\tau_y = aC_m^b$ 回归系数

阳离子淀粉添加量/%	a	b	R^2
1.0	3.65	2.59	0.9925
1.5	3.30	2.50	0.9952
2.0	2.65	2.62	0.9912
2.5	2.55	2.58	0.9868

而阳离子淀粉添加量大于 1.0% 时, 桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力随阳离子淀粉添加量的增加而减小, 且变化趋势随浆浓的升高而越明显。浆浓为 4% 时, 添加阳离子淀粉的桉木 BKP 纤维悬浮液的屈服应力值差异最大, 其中, 阳离子淀粉添加量为 2.5% 时桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力值下降最多, 相较未添加阳离子淀粉的纤维悬浮液屈服应力下降了约 25.4%。

同样, 添加量为 0 ~ 2.5% 时, 阳离子淀粉水溶液的浓度非常低, 其屈服应力可等同于水的屈服应力而被忽略; 另外, 阳离子淀粉为线型链状高分子化合物, 与纸浆纤维相比, 其极为细小且柔软, 故从结构与分子量角度考虑, 阳离子淀粉水溶液对纸浆纤维悬浮液屈服应力的影响可以忽略不计。但是, 阳离子淀粉的电性及其电荷密度是影响纸浆纤维悬浮液屈服应力的主要因素。

由于带有正电荷, 阳离子淀粉能与带负电荷的细小纤维紧密结合^[8]。阳离子淀粉添加量较少(小于 1.0%)时, 其主要通过电荷中和作用与纸浆纤维结合并发挥中介作用, 使长纤维和细小纤维结合并形成较大絮团, 从而导致纤维悬浮液屈服应力增大。但纤维表面吸附的阳离子淀粉量有限^[9], 当阳离子淀粉添加量超过一定量(大于 1.0%)后, 其被纤维吸附留着的比例下降, 即长纤维和细小纤维结合形成的较大絮团反而被阳离子淀粉分隔成小絮团, 同时会有部分阳离子淀粉分布在纤维悬浮液体系内, 起到分散剂的作用, 使细小纤维絮聚团更加均匀地分布, 减少了大纤维絮聚团的形成, 纤维悬浮液体系流动所需的剪切应力减小, 即表现为屈服应力减小^[10]。

2.2.3 添加 CPAM 和阳离子淀粉对桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力影响的比较

在实验用 CPAM 和阳离子淀粉添加量范围内, 两种助留助滤剂的添加, 均表现为随着添加量的增加, 桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力呈先增大后减小的趋势。这说明一个共性现象, 即原本细小纤维、纤维等组成的纤维悬浮液絮聚度低而相对分散, 助留助

滤剂的添加使纤维悬浮液体系的网络絮团迅速增加, 絮聚度增大, 表现为屈服应力增大; 但随着助剂添加量的进一步增加, 由于纸浆纤维的吸附点减少, 使得形成细小纤维等网络絮团的副中心增加, 这种副中心网络絮团间具有滚动、滑动作用, 从而表现为纸浆纤维悬浮液体系屈服应力逐渐减小。

CPAM 的添加使桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力高于未添加的, 阳离子淀粉的添加总体上使桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力低于未添加的。CPAM 和阳离子淀粉的助留助滤作用机理均为“电荷中和、桥联和补丁”, 但两者化学结构和分子量不同, 尤其是阳离子单体含量不同, 因而其各自可提供的与纤维结合的吸附点数量不同, 可在纤维表面形成的链尾和链环数量不同, 与纤维通过架桥作用形成的絮团在数量与大小上有所差异, 因而助留助滤效果不同。阳离子淀粉作为一种湿部助剂, 其作用原理不但与其自身含有的阳离子电荷有关, 而且它还有良好的黏结力和易于分散均匀的特点, 相对于 CPAM, 一定量的阳离子淀粉与纤维结合后更倾向于形成数量多、尺寸小的纤维絮团, 纤维絮团尺寸小, 从而导致该体系的屈服应力减小。

3 结论

实验研究了桉木漂白硫酸盐浆(BKP)的浆浓(C_m)及分别添加阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)和阳离子淀粉对其纤维悬浮液屈服应力(τ_y)的影响。

3.1 桉木 BKP 纤维悬浮液的屈服应力随浆浓的升高而非线性显著增大, 浆浓为 4% 时, 屈服应力高达 119.85 Pa, 两者的关系符合指数方程 $\tau_y = 3.20C_m^{2.62}$ 。

3.2 浆浓相同时, 随着 CPAM 添加量增加, 桉木 BKP 纤维悬浮液的屈服应力增大, 且浆浓越高, 屈服应力增大越显著。当 CPAM 添加量为 0.6% 时, 各浆浓下对应的 BKP 纤维悬浮液屈服应力最大, 浆浓为 4.0% 时, BKP 纤维悬浮液屈服应力增大效果最显著, 相较未添加 CPAM 的屈服应力提高了约 30%。继续增加 CPAM 的添加量时, 桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力开始减小。

3.3 添加一定量的阳离子淀粉时, 桉木 BKP 纤维悬浮液的屈服应力随浆浓的升高而非线性增大。阳离子淀粉添加量为 1.0%、浆浓为 4.0% 时, 桉木 BKP 纤维悬浮液的屈服应力比未添加阳离子淀粉的提高了约 7.6%; 而后, 屈服应力随阳离子淀粉添加量的增加而降低, 且浆浓越高降低趋势越明显。添加 CPAM 或阳离子淀粉后, 桉木 BKP 纤维悬浮液屈服应力与浆浓仍符合 $\tau_y = aC_m^b$ 指数关系式, 但 a 、 b 有所变化。

3.4 在生产过程中添加 CPAM 对降低纤维悬浮液的屈服应力并无贡献, 而当阳离子淀粉的添加量在 1.5% ~ 2.5% 时, 可有效减小纸浆纤维悬浮液的屈服应力, 即对纸浆流动性有促进作用, 特别是在浆浓较高时效果更为显著。本研究结果可为制浆造纸过程中浆料的输送、混合、筛选和纸张成形等各个工段的节能降耗、浆料的流动机理以及高效节能装备的研发提供一定的理论参考。

参 考 文 献

- [1] SHA Jiulong, WANG Chen, James Olson, et al. Research Progress about the Yield Stress of Pulp Fiber Suspension and Its Application in Pulp and Paper Industry[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2016, 31(3): 50.
沙九龙, 王 晨, James Olson, 等. 纸浆纤维悬浮液屈服应力及其在造纸工业中的应用研究进展[J]. 中国造纸学报, 2016, 31(3): 50.
- [2] Qian Xianhua. Papermaking Retention Agent and Its Application[J]. Paper Chemicals, 1997(2): 13.
钱献华. 造纸助留剂及其应用[J]. 造纸化学品, 1997(2): 13.
- [3] Bennington C P J, Kerekes R J, Grace J R. The yield stress of fibre suspensions[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1990, 68(10): 748.
- [4] Zhang Dezhi. Study on the Rheological Properties of Vegetable Fiber Buffering Materials [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2009.
张德智. 植物纤维缓冲材料浆料流变特性的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2009.
- [5] HUI Lei, ZHANG Anlong, LUO Qing. Application of Cationic polyacrylamide as Retention and Drainage Aids in papermaking[J]. Heilongjiang Pulp & Paper, 2010, 38(2): 30.
惠 磊, 张安龙, 罗 清. 阳离子聚丙烯酰胺作为助留助滤剂在造纸中的应用[J]. 黑龙江造纸, 2010, 38(2): 30.
- [6] Xu Xiongli, Cui Xianlong, Qiu Xianqin. Advances in the Application of Cationic Polyacrylamide as Retention and Drainage Aids for Papermaking[J]. Hubei Paper, 2001(1): 22.
徐雄立, 崔先龙, 邱先琴. 阳离子聚丙烯酰胺作造纸助留助滤剂的应用进展[J]. 湖北造纸, 2001(1): 22.
- [7] WEI Zhibin, ZHANG Ruijie. The Main Uses and Important Functions of Cationic Starch in Papermaking Industry [J]. Paper Chemicals, 2012, 24(4): 28.
危志斌, 张瑞杰. 阳离子淀粉在造纸工业中的主要用途及其重要作用[J]. 造纸化学品, 2012, 24(4): 28.
- [8] Qin Xuejiang. Application of cationic starch in papermaking[J]. Cassava Fine Chemicals, 2002(2): 8.
覃学江. 阳离子淀粉在造纸上的应用[J]. 木薯精细化工, 2002(2): 8.
- [9] Joseph Matron, Terezia Marton. Wet end starch: adsorption of starch on cellulosic fibers[J]. TAPPI, 1976, 59(12): 121.
- [10] HE Jing, CHEN Shurun, SHA Jiulong, et al. Influence of the Addition of CMC on the Yield Stress of NBKP Suspension and Its Application in Pulp Transporting and Mixing[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2017, 32(1): 27.
何 晶, 陈树润, 沙九龙, 等. CMC 对漂白针叶木浆悬浮液屈服应力的影响及其应用[J]. 中国造纸学报, 2017, 32(1): 27.

Influence of the Pulp Consistency and Addition of Retention and Drainage Aids on the Yield Stress of Eucalyptus Pulp Fiber Suspension

ZHANG Xiaoxue^{1,2,3} WANG Chen^{1,2} SHEN Jun³ ZHANG Hui^{1,2,*}

(1. Jiangsu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu Province, 210037; 2. Jiangsu CoInnovation Center for Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu Province, 210037; 3. Jiangsu Lee & Man Paper Manufacture Limited, Changshu, Jiangsu Province, 215536)

(* E-mail: zhnjfu@163.com)

Abstract: The yield stress (τ_y) of pulp fiber suspension is a key rheological parameter. The influence of consistency (C_m) of eucalyptus bleached kraft pulp, the amounts of addition of CPAM or cationic starch on τ_y of the eucalyptus pulp fiber suspension was studied. The results showed that, in the steady-state shear condition, the τ_y of eucalyptus pulp fiber suspension increased rapidly with the increase of C_m , their relationship was accorded with the exponential relation $\tau_y = aC_m^b$ ($a = 3.20$, $b = 2.62$). After adding CPAM or cationic starch to eucalyptus pulp fiber suspension, the exponential relation was still satisfied, but the values of a and b changed. After adding CPAM, a would decrease, and b would go up. After adding cationic starch, both a and b floated up and down on the original basis. For eucalyptus pulp fiber suspension with certain C_m , the τ_y would first increase then decrease with the increase of CPAM addition, but the τ_y was still stronger than the τ_y of blank pulp fiber suspension. The τ_y of eucalyptus pulp fiber suspensions increased by up to 30% when C_m was 4.0% and the CPAM addition amount was about 0.6%. With the addition of cationic starch, the τ_y of eucalyptus pulp fiber suspension increased first then decreased. When the amount of cationic starch was about 2.5% and C_m was 4.0%, the τ_y of eucalyptus pulp fiber suspension decreased by 25.4%.

Keywords: eucalyptus pulp; fiber suspension; yield stress; CPAM; cationic starch

(责任编辑:陈丽卿)

制浆材木质素含量近红外分析模型传递研究

刘耀瑶¹ 杨浩¹ 熊智新^{1,*} 梁龙² 房桂干²

(1. 南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室, 江苏南京, 210037;

2. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏南京, 210042)

摘要: 为研究制浆材中木质素含量近红外分析模型在两台便捷式近红外光谱仪间的传递, 对制浆材木质素样品近红外光谱数据集进行代表性样本的选取、光谱预处理和界外样本的剔除, 建立了源机的优化偏最小二乘(PLS)校正模型。分别采用斜率截距算法(S/B)、直接校正算法(DS)和典型相关分析算法(CCA)进行源机与目标机间的模型传递并比较了预测效果。结果表明, S/B算法模型传递效果较差, 而经DS算法和CCA算法模型传递后的预测效果均有大幅提升。DS算法模型传递后决定系数(R^2)、预测标准差(RMSEP)和相对标准差(RPD)分别为0.9643、1.0370%和5.3513; CCA算法模型传递后 R^2 为0.9540、RMSEP为1.1766%、RPD为4.7711。因此, DS算法和CCA算法均可实现制浆材木质素含量近红外分析模型在两台便携式近红外光谱仪之间的传递。

关键词: 近红外光谱; 模型传递; 木质素; 制浆材

中图分类号: TS7; O657.3

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.03.43

制浆材材性的差异会直接影响制浆过程的工艺参数及纸浆质量; 其中, 木质素的含量直接决定着漂白剂的用量^[1]。因此, 在实际生产过程中, 实现制浆材中木质素含量的在线、快速检测对于及时调整制浆工艺和优化工艺参数具有重要意义^[2]; 但传统的分析方法耗时且步骤繁琐。目前, 多数企业采用提高制浆过程中化学品用量的方法以尽可能地脱除木质素, 从而保证纸浆质量, 这在很大程度上导致了化学品的浪费和环境污染问题, 进而导致生产成本的增加^[3]。近红外光谱(Near-infrared Spectroscopy, NIRS)分析技术作为一种快速分析手段, 具有分析简便、分析速度快、无损、操作技术要求低等优势, 已在农业、石油、化工、食品、制药等行业被广泛使用^[4-5]。但在实际生产应用中, 近红外光谱受测量仪器或测量条件的影响较大^[6], 经常出现已建好的模型无法在另一台仪器或另一种条件下适用的情况, 而建立一个能满足实际应用要求的近红外校正模型需要花费大量的人力和物力; 因此, 利用合适的模型传递技术实现仪器间模型的共享和有效利用非常必要^[7]。

模型传递的本质是克服样品在不同仪器上的测量信号(或光谱)间的不一致性^[4]。按照是否需要在所有仪器上采集一一对应的标准光谱, 模型传递可以划分为有标样和无标样两种。大部分模型传递算法为有

标样算法^[6], 这类算法必须取一定数量的样品组成标样集, 并分别在源机(Master)和目标机(Slaves)上测得所取标样集的光谱, 从而找出两台仪器间的数学传递关系, 如斜率截距算法(Slope/Bias, S/B)^[8]、直接校正算法(Direct Standardization, DS)^[9]、典型相关分析算法(Canonical Correlation Analysis, CCA)^[10]、分段直接校正算法(Piecewise Direct Standardization, PDS)^[11]和Shenk's算法(Shenk's Algorithm)^[12]等; 另一类是无标样方法, 如小波变换(Wavelet Transform, WT)^[13]、有限脉冲响应(Finite Impulse Response, FIR)^[4]方法等, 使用这类算法不需要任何标准样品。近年来, 国内外学者在模型传递方面做了很多相关研究。信晓伟等^[14]在传统S/B算法的基础上, 提出引入变量高次幂、使用Lagrange插值法与Newton插值法求待定数和插值多项式的新方法, 实现了烟草中总糖、总氮、还原糖、总烟碱含量模型在两台仪器间的传递。Eskildsen等^[15]通过改变模型传递评估标准, 实现了面粉中蛋白质含量模型在多台仪器间更准确地传递。目前, 多数模型传递研究主要集中在大型实验室近红外仪器方面, 此类仪器的性能指标(如光谱范围、分辨率、信噪比、自身稳定性和仪器间的一致性)相对较高^[16]。然而, 近年来随着仪器的小型化发展, 近红外技术也从实验室逐步走向了各行各业的实际生产应用中, 各种性能适中但

收稿日期: 2018-02-05

基金项目: 国家林业局948项目“农林剩余物制机械浆节能和减量技术引进”(2014-4-31)。

作者简介: 刘耀瑶, 女, 1994年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 制浆造纸过程控制与信息智能处理。

*通信联系人: 熊智新, 副教授; 主要研究方向: 制浆造纸过程控制与信息智能处理; E-mail: leo_xzx@njfu.edu.cn。

价格相对较为便宜的便携式近红外光谱仪被广泛应用；因此，实现这些便携式近红外光谱仪之间的模型传递也成为了一个亟待解决的问题。

由于 PDS 算法和 Shenk's 算法在进行模型传递的过程中，需预先确定合适的窗口宽度、建立多个多元回归模型、计算量大且不利于便捷式近红外光谱仪间模型的传递。故本研究以 5 种常用制浆材（马尾松、杉木、相思木、桉木、杨木）为对象，分别采用 S/B、DS 以及 CCA 的模型传递算法，研究了制浆材中木质素含量近红外光谱分析模型在两台便捷式近红外光谱仪间的传递，比较了 3 种算法的模型传递效果。

1 模型传递原理及算法

模型传递是通过数学方法建立源机 (Master) 和目标机 (Slaves) 所测光谱之间的函数关系，由确定的函数关系对光谱进行转换来实现模型的通用性^[16]。

1.1 S/B 算法

S/B 算法是对模型预测结果的标准化校正方法^[4]。用源机上建立的校正模型分别预测标样集在源机、目标机上测得的光谱矩阵 X_m 、 X_s ，得到光谱的预测值 y_m 、 y_s 。假设 y_m 和 y_s 存在以下关系：

$$y_s = \text{Slope} \cdot y_m + \text{Bias} \quad (1)$$

其中，Slope 为线性方程斜率；Bias 为线性方程截距；可通过最小二乘法 (Least Square, LS) 计算求得。对于在目标机上测得的未知样品光谱矩阵 $X_{s,un}$ ；首先，用源机上建立的校正模型预测得到 $y_{s,un}$ ，然后，用下式便可求得传递后的预测值 $y_{s,tr}$ ：

$$y_{s,tr} = \text{Slope} \cdot y_{s,un} + \text{Bias} \quad (2)$$

其中， $y_{s,un}$ 为未知样品的预测值； $y_{s,tr}$ 为未知样品传递后的预测值。

1.2 DS 算法

DS 算法是通过转换矩阵 F_{DS} 将目标机测得的未知样品光谱矩阵 $X_{s,un}$ 转换为未知样品传递后的光谱矩阵 $X_{s,tr}$ 。理论上， $X_{s,tr}$ 与源机上测得的未知样品光谱矩阵 $X_{m,un}$ 是相等的。首先，分别测得源机和目标机的标样集光谱矩阵 X_m 和 X_s ，则转换矩阵 F_{DS} 可通过 LS 计算得到：

$$X_m = X_s \cdot F_{DS} \quad (3)$$

$$F_{DS} = X_s^+ \cdot X_m \quad (4)$$

式中， X_m 为源机标样集光谱矩阵； X_s 为目标机标样集光谱矩阵； X_s^+ 为 X_s 的广义逆矩阵， F_{DS} 为 $m \cdot m$ 维的转换矩阵 (m 为波长点数)。

对于在目标机上测得的未知样品光谱矩阵 $X_{s,un}$ ，

根据下式：

$$X_{s,tr} = X_{s,un} \cdot F_{DS} \quad (5)$$

计算传递后的 $X_{s,tr}$ ，再将 $X_{s,tr}$ 代入源机建立的校正模型中计算出光谱最终的预测值。

1.3 CCA 算法

CCA 算法是一种利用综合变量间的相关关系来反映两组指标间整体相关性的多元统计分析方法。在运用 CCA 算法进行模型传递时，首先对测得的源机和目标机的标样集光谱矩阵 X_m 和 X_s 进行典型相关分析：

$$L_m = X_m \cdot W_m \quad (6)$$

$$L_s = X_s \cdot W_s \quad (7)$$

式中， W_m 和 W_s 分别是 X_m 和 X_s 的典型向量， L_m 和 L_s 分别是 X_m 和 X_s 的典型变量。

则转换矩阵 F_{CCA} 可通过 LS 计算得到：

$$F_{CCA,1} = L_s^+ \cdot L_m \quad (8)$$

$$F_{CCA,2} = L_m^+ \cdot X_m \quad (9)$$

$$F_{CCA} = W_s \cdot F_{CCA,1} \cdot F_{CCA,2} \quad (10)$$

式中， L_s^+ 和 L_m^+ 分别为 L_s 和 L_m 的广义逆矩阵。

最后，采用式 (10) 得到的转换矩阵 F_{CCA} 对目标机上测得的未知光谱矩阵 $X_{s,un}$ 进行转换：

$$X_{s,tr} = X_{s,un} \cdot F_{CCA} \quad (11)$$

式中， $X_{s,tr}$ 是传递后的未知样品光谱矩阵；将计算得到的 $X_{s,tr}$ 带入源机模型便可直接得到光谱最终的预测值，从而实现基于典型相关分析的近红外光谱传递。

1.4 评价指标

模型传递效果和模型预测能力是由样品预测值和标准值间的决定系数 (R^2)、预测标准差 (RMSEP) 和相对标准偏差 (RPD) 3 个指标进行综合评价^[16]。其中， R^2 越接近 1、RMSEP 越小，则表明模型的传递效果越好；RPD 用来验证模型的稳定性和预测能力，当 RPD > 3 时，表明模型具有较高的稳定性和良好的预测能力^[17]。

2 实验

2.1 实验仪器

实验采用无锡迅杰光远科技有限公司开发的 2 台同批次生产的光栅扫描型便携式近红外光谱仪 IAS-1000，分别标记为 1 号机 (源机) 和 2 号机 (目标机)。仪器扫描范围为 900 ~ 1700 nm，分辨率为 10 nm，扫描次数为 20 次。

2.2 制浆材样品制备与光谱采集

实验样品为中国林业科学研究院林产化学工业研

究所提供的5种常用制浆材,其中有2种针叶木制浆材(马尾松、杉木)和3种阔叶木制浆材(相思木、桉木、杨木),共计87个样品,各种制浆材样品数见表1。将原木去皮、切削、粉碎后,选取40~60目的木粉分别在源机和目标机上采集光谱。采集样品光谱时,将样品放入测量杯中,以50g砝码压平使其均匀分布,每个样品重复装样3次取平均光谱。每扫描完一个样品,用毛刷将样品杯中的残留木粉去除,以免影响后续样品光谱采集的准确性。采集得到源机和目标机的近红外光谱如图1所示。由图1可知,目标机测得的各木粉样品近红外光谱的吸光度明显大于源机测得的数值,即相同样品在同批次的2台近红外光谱仪上测得的近红外光谱有明显区别。

表1 5种制浆材样品木质素含量分布

制浆材品种	样品数/个	最大值/%	最小值/%	平均值/%
马尾松	10	28.95	28.47	28.63
杉木	23	34.20	32.55	33.43
相思木	12	27.15	24.62	25.69
桉木	26	27.56	21.49	23.64
杨木	16	20.50	14.81	18.14
总计	87	34.20	14.82	26.08

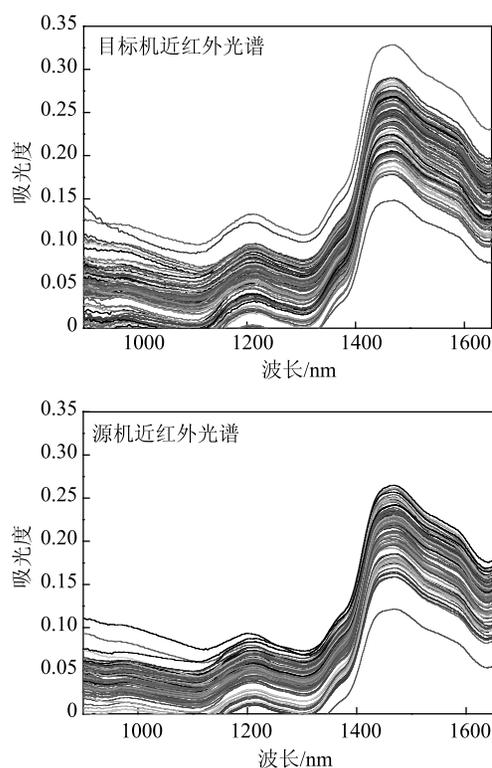


图1 木粉样品在源机和目标机采集的近红外光谱

2.3 木质素标准值测定

按照 GB/T 2677.8—1994, 采用硫酸法对制浆材

样品木质素进行测定。木粉样品经苯-醇混合液抽提后,用质量分数为(72±0.1)%的硫酸进行水解,然后依次测得所有制浆材样品水解残余物(即制浆材的木质素)的质量,测量结果如表1所示。由表1可知,87个制浆材样品木质素的含量范围为14.82%~34.20%,分布范围较广,表明选取的87个样品具有良好的代表性。

2.4 数据分析

本研究采用 NIRSA 4.5 系统以及 Matlab7.0 软件平台进行数据分析。NIRSA 4.5 系统是本实验室自主研发的专门用于近红外光谱数据处理的化学计量学软件(计算机软件著作权登记号为2007SR06801),主要用于近红外光谱预处理、制浆材木质素近红外光谱分析模型的建立以及转换集标样数的选取。Matlab7.0 平台则主要用于模型传递算法的程序编写和数据处理。

3 结果与分析

3.1 定量校正模型的建立

3.1.1 建模集样本的选取与光谱预处理

用于建立模型的样品是否具有较强代表性对于所建模型的可靠性具有重要的影响。目前,常用的建模集样本选取方法有 Kennard-Stone (K-S)、Duplex 等。为确保建立的分析模型可以实现多种制浆材木质素含量的分析检测并具有较广的适应性;本研究在保证建模集中必须含有5种制浆材样品的基础上,采用 K-S 算法^[17]选择了65个样品作为建模集,剩余22个样品作为预测集,样品集划分情况如表2所示。

表2 5种制浆材样品使用情况

制浆材品种	样品/个	
	建模集	预测集
杉木	17	6
马尾松	8	2
相思木	9	3
桉木	19	7
杨木	12	4
总计	65	22

近红外光谱仪所采集的光谱除样品的自身信息外,还包含了其他无关信息和噪声。因此,在用化学计量学方法建模时,消除光谱数据无关信息和噪声的预处理方法变得十分关键和必要^[17]。本研究分别采用多元散射校正(Multiplication Scatter Correction, MSC)、一阶微分、二阶微分、Savitzky-Golay (S-G) 卷

积平滑和标准正态变量变换(Standard Normal Variate Correction, SNV)等不同的方法对标样集光谱进行预处理,经过多次处理对比发现,采用 MSC 进行预处理时,最终建模效果最好。由图 1 已知,同台仪器不同样品的光谱吸光度在纵轴上存在较大的平移,而 MSC 可以消除测量杯中因木粉样品颗粒形状各异、大小不同及分布不均匀等因素导致的散射系数差异对其漫反射光谱的影响^[18];因此,经 MSC 预处理后,标样集光谱的最终建模效果最佳。

3.1.2 建立制浆材木质素含量近红外光谱分析偏最小二乘(PLS)模型

利用 PLS 进行近红外光谱定量模型的建立,是目前近红外光谱分析中应用最广泛的一种方法^[17,19]。因此,本研究利用 PLS 方法在源机上建立制浆材木质素近红外光谱定量校正模型。

在 PLS 建模中,随着主成分数增多,载荷向量对建模的重要程度逐渐减小,到一定程度后,载荷向量将变成模型的噪声^[17];因此,选择合适的主成分数尤为重要。本实验选定最大主成分数为 15,并采用留一法交叉验证以选取预测残差平方和(PRESS)最小的主成分数作为最终的主成分数。根据文献[16],在交互验证的过程中,如果预测值和参考方法测定值之间的偏差大于交互验证标准偏差(SECV)的 2 倍,则该样品被视为参考值异常样品,应予以剔除。本实验中,经计算检验,有 2 个桉木样品作为异常样品被剔除。因此,最终选定 63 个样本作为建模集(标样集),进行 PLS 建模。建模集 PRESS 随主成分数的变化如图 2 所示。由图 2 可知,当主成分数为 10 时, PRESS 达到最小值。故本实验中,选取 10 个主成分数以建立制浆材木质素近红外光谱定量校正模型。

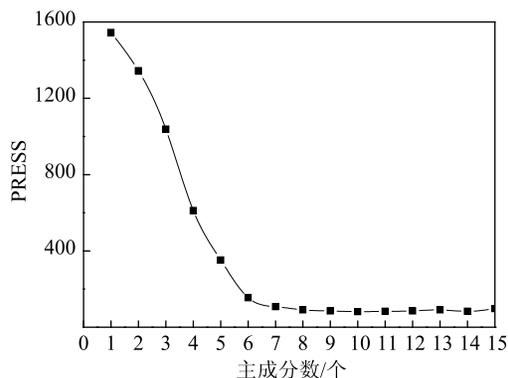


图 2 建模集 PRESS 随主成分数的变化

3.2 模型传递前预测结果及分析

利用源机所建制浆材木质素近红外光谱定量校正

模型分别对源机和目标机预测集的 22 个样品进行预测分析,结果见表 3。由表 3 可知,源机建立的制浆材木质素近红外光谱定量校正模型用于源机样品预测时,具有良好的预测精度, R^2 、RMSEP 和 RPD 分别为 0.9660、1.0116% 和 5.5493,基本可以满足实际生产的要求。而利用该模型对目标机预测集样品进行预测时, R^2 、RMSEP 和 RPD 等评价指标均变差,分别为 0.8614、2.0415% 和 2.7498,表明该模型不能直接用于目标机样品的预测。

表 3 源机校正模型对源机和目标机预测集的预测结果

仪器	RMSEP/%	R^2	RPD
源机	1.0116	0.9660	5.5493
目标机	2.0415	0.8614	2.7498

通常,导致源机校正模型在目标机上“失效”的原因主要有样品物理或化学性质变化、仪器差异及测量环境的影响^[18]。在本实验中,所有木粉样品在实验室中两台相邻放置的仪器上进行平行测量;因此,样品化学性质和所处环境对光谱测量几乎无影响。光谱的不一致主要体现在同一样品在两台仪器上进行平行测量过程中,两次装填时样品表面的平整度、木粉颗粒分布的均匀性等很难保证一致,因此,可能会导致两者的漫反射系数不同;同时,两台仪器光源(卤钨灯)的波段能量差异、光栅狭缝宽度(约 3 μm)不完全一致、光学器件安装工艺的细微偏差等,经精密的光路和电子器件的放大均会产生明显的仪器台间差。虽然,以更苛刻的工艺条件可以减少台间差,但这意味着制造成本的大幅增加,将极不利于小型化便捷式近红外光谱仪的市场化推广。因此,为实现目标机能共享源机模型,选择合适的模型传递算法非常必要,即通过软件,以算法修正弥补硬件制造上的不足,降低仪器成本的同时提高仪器性能。

3.3 木质素含量近红外光谱分析模型传递

3.3.1 转换集样品数的选择

S/B、DS、CCA 算法均为有标样算法,需要从源机和目标机的标样集分别选取转换集样品。转换集样品数的选取对传递效果有重要的影响,样品数目太少,则转换信息不充分;样品数目太多,则实际处理过程太复杂^[20]。本研究采用 Kennard-Stone(K-S)算法从源机和目标机的标样集中分别取 10、20、30、40、50、63 个样品作为模型传递的转换集。转换集样品数与 RMSEP 的关系如图 3 所示。由图 3 可知,S/B 算法中, RMSEP 随转换集样品数的增加逐渐减小,且变化趋势较为平缓;由此可知,转换集样品数

的选择对 S/B 算法的模型传递效果影响不大。DS 算法中,当转换集样品数为 50 时, RMSEP 最小,此时得到的是最佳转换集样品数;转换集样品数在 20~40 间, RMSEP 基本无变化。CCA 算法中,当转换集样品数为 50 时, RMSEP 最小;转换集样品数在 20~40 间, RMSEP 急剧降低。DS 算法和 CCA 算法中,当转换集样品数 > 50 时, RMSEP 均出现增大趋势。由于 S/B 算法模型传递效果较差,且转换集样品数的选取对其影响较小,因此,在选择转换集样品数时只需考虑 DS 算法与 CCA 算法即可。若考虑到模型传递的低复杂度^[6],可选择转换集样品数为 40,此时 CCA 算法的 RMSEP 为 1.4645%,模型传递的效果较好;若考虑达到最佳传递效果,则选择转换集样品数选为 50,此时 CCA 算法和 DS 算法的 RMSEP 都最小,即模型传递效果最佳。因此,本研究选用 50 个标样作为转换集。

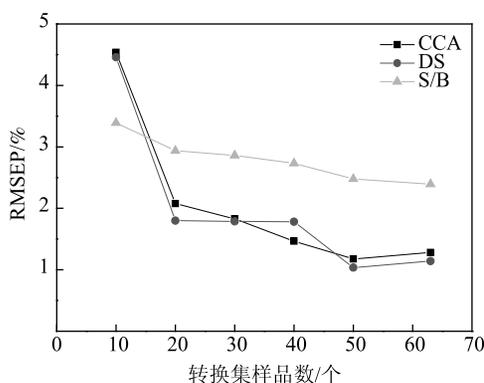


图3 RMSEP 随转换集样品数的变化

3.3.2 模型传递结果与分析

本研究分别采用了 S/B、DS 和 CCA 算法选取的最佳转换集样品数对目标机进行了模型传递,传递后的各项预测指标结果如表 4 所示。由表 4 可知,经 S/B 算法传递后的各项指标均较未传递前差,而经另外两种算法传递后,模型的预测效果较未传递前的预测效果均有大幅提升。这可能是由于 S/B 算法只能对预测结果进行线性校正,当两台仪器间差异性比较复杂时,此算法的模型传递效果不佳。而 DS 算法和 CCA 算法主要是利用信号处理方法消除或降低光谱间存在的差异性,因此,这两种算法的模型传递效果更好。经 DS 算法传递后, R^2 、RMSEP 和 RPD 分别达到 0.9643, 1.0370% 和 5.3513,且经此算法传递后,PLS 校正模型对目标机的预测效果与对源机的预测效果基本相同。CCA 算法在模型传递过程中需要提取标样光谱间的最大相关典型变量,由于本研究所使用的仪器为低分辨率、低信噪比的便携式近红外光

谱仪,在进行 CCA 算法时,若仅考虑提取的典型变量的最大相关,则可能引入与目标无关的冗余信息^[6];所以,经 CCA 算法传递后,模型的预测结果要略低于 DS 算法的预测结果。DS 算法计算转换矩阵时,能把仪器之间的差异以及标样在两仪器中测量状态的变化都校正到模型中去^[18],这也使得 DS 算法较 CCA 算法的传递效果略好,但 CCA 算法的 3 项指标 R^2 、RMSEP 和 RPD 分别为 0.9540、1.1766% 和 4.7711,基本也可满足实际应用的需求。

表 4 3 种算法传递后的预测结果

算法	R^2	RMSEP/%	RPD
未传递前	0.8614	2.0415	2.7498
S/B	0.7959	2.4779	2.7155
DS	0.9643	1.0370	5.3513
CCA	0.9540	1.1766	4.7711

4 结论

本研究分别采用了斜率截距算法(S/B)、直接校正算法(DS)和典型相关分析算法(CCA)研究了制浆材中木质素含量近红外光谱模型的建立与传递问题。结果表明:

(1) S/B、DS 和 CCA 算法都是采用转换集进行模型传递的算法,研究中发现,转换集样品数对 S/B 算法的模型传递效果影响较小,但对 DS 和 CCA 算法则有不同程度的影响;当选取较少样品数时,CCA 算法的预测效果要优于 DS 算法的预测效果;而选择较多样品数时,DS 算法的预测效果优于 CCA 算法,但两者差异较小。

(2) 3 种算法中,基于线性校正的 S/B 算法不能得到满足精度要求的模型传递效果,而 DS 算法和 CCA 算法则利用信号处理方法消除或降低光谱间存在的差异性,较好地实现了多台同型号、低分辨率的便携式近红外光谱仪间的模型传递。

(3) 任何一种模型传递方法不可能适用于所有的实际情况;因此,本研究中得出 DS 算法和 CCA 算法进行模型传递的有效性是针对本研究所采用的仪器及其分析对象。实际中,每种模型传递方法各有优劣,在实际应用中应根据具体情况选择最适合的解决办法。研究中转换集样品数选取较多,而在实际生产应用中,较大的转换集样品数会使样品采集及数据处理工作量变大,不利于模型的传递。因此,采用少标样或无标样进行模型传递将是今后研究的重点。

参 考 文 献

- [1] He Wen-ming, Xue Chong-yun, Nie Yi, et al. Rapid Prediction of Wood Cellulose, Pentosan and Klason Lignin Contents Using Near Infrared Spectroscopy [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2010, 25(3): 9.
贺文明, 薛崇昀, 聂怡, 等. 近红外光谱法快速测定木材纤维素、戊聚糖和木质素含量的研究[J]. 中国造纸学报, 2010, 25(3): 9.
- [2] Wu Ting, Fang Gui-gan, Liang Long, et al. Four Kinds of Algorithms Used for the Determination of Pulpwood Properties by Near Infrared Spectroscopy[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2016, 36(6): 63.
吴珽, 房桂干, 梁龙, 等. 四种算法用于近红外测定制浆材材性的对比研究[J]. 林产化学与工业, 2016, 36(6): 63.
- [3] Liang Long, Shi Ying-qiao, Cui Hong-hui, et al. Application of Near-infrared Spectroscopy in Pulp and Paper Industry[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2015, 30(4): 61.
梁龙, 施英乔, 崔宏辉, 等. 近红外光谱分析技术在制浆过程中的应用[J]. 中国造纸学报, 2015, 30(4): 61.
- [4] Lu Wan-zhen. Modern Near Infrared Spectroscopy Analytical Technology[M] 2nd Ed. Beijing: China Petrochemical Press, 2000: 87.
陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 2版. 北京: 中国石化出版社, 2000: 87.
- [5] Tsuchikawa S, Schwanninger M. A Review of Recent Near-Infrared Research for Wood and Paper (Part 2) [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2013, 48(7): 560.
- [6] Zhang Jin, Cai Wen-sheng, Shao Xue-guang. New Algorithms for Calibration Transfer in Near Infrared Spectroscopy[J]. Progress in Chemistry, 2017(8): 101.
张进, 蔡文生, 邵学广. 近红外光谱模型转移新算法[J]. 化学进展, 2017(8): 101.
- [7] Liu Xian, Dong Su-xiao, Han Lu-jia, et al. Calibration Transfer of NIRS on Silage by Slope/Bias and Local Centering Technique[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(5): 153.
刘贤, 董苏晓, 韩鲁佳, 等. 青贮饲料近红外光谱分析模型转移研究[J]. 农业机械学报, 2009, 40(5): 153.
- [8] Zhao Long-lian, Lao Cai-lian, Yan Yan-lu. Near-infrared Calibration Transfer between Different Diffuse-reflectancing Sample Cells [J]. Journal of China Agricultural University, 1998(S3): 91.
赵龙莲, 劳彩莲, 严衍禄. 不同漫反射样品池间近红外数学模型的转移[J]. 中国农业大学学报, 1998(S3): 91.
- [9] Li Qing-bo, Zhang Guang-jun, Xu Ke-xin, et al. Application of DS Algorithm to the Calibration Transfer in Near-Infrared Spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(5): 873.
李庆波, 张广军, 徐可欣, 等. DS算法在近红外光谱多元校正模型传递中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(5): 873.
- [10] Wei F, Liang Y, Yuan D, et al. Calibration model transfer for near-infrared spectra based on canonical correlation analysis[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 623(1): 22.
- [11] Wang Yan-bin, Yuan Hong-fu, Lu Wan-zhen. A New Calibration Transfer Method Based on Target Factor Analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(3): 398.
王艳斌, 袁洪福, 陆婉珍. 一种基于目标因子分析的模型传递方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(3): 398.
- [12] Chen Bin, Wang Hao. Calibration Transfer Between Near-infrared Spectrometric Instrument for the Determination of Wine Alcoholicity Using Shen's Algorithm [J]. Infrared Technology, 2006, 28(4): 245.
陈斌, 王豪. 专利算法在白酒酒精度近红外光谱分析模型转移中的应用[J]. 红外技术, 2006, 28(4): 245.
- [13] Tian Gao-you, Chu Xiao-li, Yuan Hong-fu, et al. Application of Wavelet Transform-Piecewise Direct Standardization on the Near Infrared Analysis Model Transfer[J]. Analytical Chemistry, 2006, 34(7): 927.
田高友, 褚小立, 袁洪福, 等. 小波变换-分段直接校正法用于近红外光谱模型传递研究[J]. 分析化学, 2006, 34(7): 927.
- [14] Xin Xiao-wei, Gong Hui-li, Ding Xiang-qian, et al. Study on Calibration Model Transfer for the Near Infrared Spectrum Based on Improved S/B Algorithm [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(12): 3709.
信晓伟, 宫会丽, 丁香乾, 等. 改进S/B算法的近红外光谱模型转移[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(12): 3709.
- [15] Eskildsen C, Hansen P, Skov T, et al. Evaluation of multivariate calibration models transferred between spectroscopic instruments: applied to near infrared measurements of flour samples[J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2016, 24(2): 151.
- [16] Chu Xiao-li. Molecular Spectroscopy Analytical Technology Combined with Chemometrics and its Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 89.
褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 89.
- [17] Zhang Xiao-chao, Wu Jing-zhu, Xu Yun. Near infrared spectroscopy and its application in modern agriculture[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2012: 49.
张小超, 吴静珠, 徐云. 近红外光谱分析技术及其在现代农业中的应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 2012: 49.
- [18] Hu Chang-qin, Feng Yan-chun. Rapid analysis of drugs by near infrared spectroscopy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 68.
胡昌勤, 冯艳春. 近红外光谱法快速分析药品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 68.
- [19] Zhang Hong-guang. Fundamental research on novel modeling methods and applications of near infrared spectroscopy[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
张红光. 近红外光谱新型建模方法与应用基础研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [20] Yang Hui-hua, Zhang Xiao-feng, Fan Yong-xian, et al. Near Infrared Spectroscopic Model Transfer Based on Simple Linear Regression [J]. Analytical Chemistry, 2014(9): 1229.
杨辉华, 张晓凤, 樊永显, 等. 基于一元线性回归的近红外光谱模型传递研究[J]. 分析化学, 2014(9): 1229.

Study on Near-infrared Calibration Model Transfer for Lignin Content in Pulpwood

LIU Yaoyao¹ YANG Hao¹ XIONG Zhixin^{1,*} LIANG Long² FANG Guigan²

(1. *Jiangsu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu Province, 210037*; 2. *Institution of Chemical Industry of Forestry Products, CAF, Nanjing, Jiangsu Province, 210042*)

(* E-mail: leo_xzx@njfu.edu.cn)

Abstract: The near-infrared calibration model transfer for lignin content in pulpwood was investigated between two portable near-infrared spectrometers. An optimal calibration model of master was established by partial least square (PLS) after the selection of representative infrared spectroscopy data net samples, preprocessing and eliminating outlier samples. The near-infrared spectroscopy calibration model was transferred between master and slave by the algorithms of slope/bias (S/B), direct standardization (DS) and canonical correlation analysis (CCA), respectively, and the prediction results were compared. The results indicated that the models transferred by DS and CCA improved the prediction accuracy significantly comparing to the algorithm of S/B with a poor performance. The coefficient of determination (R^2), root mean square error of prediction (RMSEP) and ratio of performance to standard deviate (RPD) by DS were 0.9643, 1.0370%, 5.3513, and by CCA were 0.9540, 1.1766%, 4.7711, respectively. Therefore, both DS and CCA algorithms could achieve the calibration model transfer between the two portable near-infrared spectrometers.

Keywords: near-infrared spectroscopy; model transfer; lignin; pulpwood

(责任编辑:杨 艳)

纸张干燥特性曲线影响因素实验研究

陈晓彬^{1,2} 王宇航¹ 何耀辉¹ 董云渊¹ 郑启富¹ 李继庚² 刘焕彬²

(1. 衢州学院化学与材料工程学院, 浙江衢州, 324000;

2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东广州, 510640)

摘要: 采用控制变量法, 研究了纤维原料种类、成纸定量、纸浆打浆度、压榨压力和干燥温度 5 个因素对纸张干燥特性曲线的影响。结果表明, 纤维原料种类和纸浆打浆度对纸张干燥特性曲线影响较小, 但纸浆打浆度会影响纸张干燥前初始含水率, 打浆度越大, 纸张干燥前初始含水率越高; 纸张定量与厚度正相关, 对纸张干燥特性曲线影响显著, 定量越大, 纸张越难干燥; 压榨降低了纸张干燥前初始含水率, 加速了干燥过程, 可能的原因是挤压后, 纸张中部分难干燥的毛细管水转变成了容易干燥的游离水; 由于纸张干燥是传热与传质同时发生的过程, 干燥温度越高, 传热动力大, 促使蒸发传质发生, 干燥越容易。

关键词: 纸张干燥; 特性曲线; 影响因素

中图分类号: TS755

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.03.50

造纸过程本质是一个脱水过程, 主要由纸机的 3 部分完成: 成形部、压榨部和干燥部。纸张成形借助重力和真空作用脱水, 将纸张干度提升至 15% ~ 25%; 压榨依靠机械作用脱水, 进一步将纸张干度提升至 33% ~ 55%; 干燥通过蒸发作用脱水, 使成品纸的干度达到要求, 约 90% ~ 95%^[1]。干燥过程脱水量约为上网浆料含水总量的 1%, 是脱水量最少的工段, 但脱水成本最大^[2]。以长网纸机为例, 干燥部的质量约占纸机总质量的 60% ~ 70%, 长度约占纸机的 60%, 投资成本约占纸机的 40%^[3]。据美国造纸科学与技术研究所 (Institute of Paper Science and Technology, IPST) 的研究^[4], 干燥部的能耗约占纸机总能耗的 61.9%。因此, 纸张干燥一直是业内研究的热点, 对纸机的设计、造纸生产以及节能减排具有重要意义。

依据所受束缚力大小的不同, 纸张内部水分有 3 种存在形式, 即游离水、毛细管水、结合水。各种形式水分蒸发机制不同, 纸张干燥机理十分复杂^[5-6]。纸张干燥过程是一个传热与传质同时发生的复杂过程, 具有强非线性、时变性、多变量耦合等特点^[7-8]。从干燥机理角度去研究纸张干燥过程是相当困难的。干燥特性曲线是纸张含水率随干燥时间变化的曲线, 涵盖了纸张在干燥过程中动态变化的所有信息。干燥特性曲线容易通过实验获得, 因此越来越多

的学者^[9-10], 特别是在食品干燥领域, 试图通过实验研究, 以干燥特性曲线为主要线索, 总结物料干燥过程的经验规律, 用以预测和指导实际生产过程。

本实验研究了纤维原料种类、成纸定量、纸浆打浆度、压榨压力和干燥温度对纸张干燥特性曲线的影响, 可为纸张干燥过程工艺调节以及工艺设计提供基础数据。

1 干燥特性曲线

在一定干燥条件下, 物料含水量与干燥时间之间的关系曲线叫作干燥特性曲线。纸张干燥的湿份即为水分。图 1 为一典型的纸张干燥特性曲线图^[7]。由图 1 可见, 纸张初始含水率为 Z_1 , 干燥开始后先经过预热阶段, 此时加热介质的部分热量用于加热纸张, 纸张温度快速升高, 然而纸张含水率随干燥时间变化不大。接着, 纸张干燥进入恒速阶段, 纸张含水率与干燥时间基本呈线性关系, 斜率恒定, 即干燥速率恒定, 此时加热介质传递给纸张的热量和纸张内部水分蒸发需要的热量保持平衡, 纸张表面温度保持不变, 恰等于纸张表面周围热空气的湿球温度。一段时间后, 当纸张含水率低于临界含水率 (Z_{crit}) 时, 纸张干燥进入减速阶段, 此阶段纸张干燥特性曲线趋于平坦, 逐渐接近平衡含水率 Z_2 , 干燥速率减小, 加热介质提供的热量一部分用于蒸发水分, 一部分用于加

收稿日期: 2018-08-05

基金项目: 浙江省自然科学基金/青年基金项目 (LQ18B060003); 广东省绿色化学产品技术重点实验室开放基金资助项目 (GC201809)。

作者简介: 陈晓彬, 男, 1988 年生; 讲师; 主要从事制浆造纸过程节能与过程优化研究。

E-mail: xbchen24264@163.com

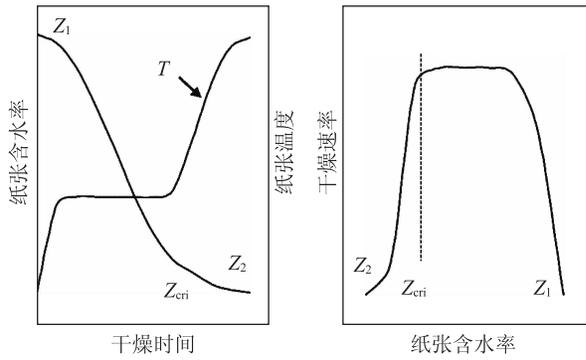


图 1 纸张干燥特性曲线图

热纸张，纸张表面温度继续升高。

2 实验

原料：针叶木浆板，阔叶木浆板，OCC 浆板。

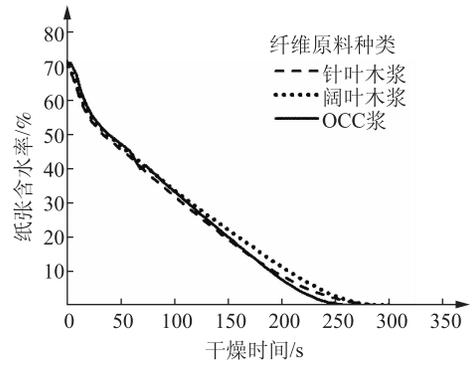
仪器：快速凯塞纸页成形器 (ASM-32N2F)、多功能挤压机 (MASP22H803)、瓦利打浆机 (VB-42F)，中国制浆造纸研究院有限公司；水分测定仪 (MB120)，奥豪斯 (常州) 有限公司；纤维标准解离器 (ZY-XW)，山东中仪仪器有限公司。

纸张干燥特性影响因素实验研究采用控制变量法，即通过控制其他相关变量来研究某一个变量对纸张干燥特性的影响。实验过程如下所述：利用瓦利打浆机疏解浆板后，打浆至指定打浆度，并测定浆浓。根据纸张定量，称取一定量的纸浆，用纤维标准解离器解离，并在快速凯塞纸页成形器上成形；随后在多功能挤压机上压榨；最后送往水分测定仪测定干燥曲线，水分测定仪采用辐射干燥方式。

3 结果与分析

3.1 纤维原料种类的影响

纤维原料种类对纸张干燥特性曲线的影响如图 2 所示。不同纤维原料抄造纸张的干燥特性曲线在干燥前期很接近，基本重合，在干燥后期稍有差异，但不明显。由此可见，纤维原料对纸张干燥特性曲线的影响较小。可能的原因是：纸张干燥特性曲线的特征变化主要跟纸张内部水分所受束缚力的大小有关。纸张内部水分按所受束缚力的大小可以分为游离水、毛细管水和结合水。干燥过程主要脱除的是游离水和毛细管水，主要跟纸张干燥前的初始含水率以



注 纸浆打浆度30°SR，纸张定量60 g/m²，压榨压力100 kPa，干燥温度100℃。

图 2 纤维原料种类对纸张干燥特性的影响

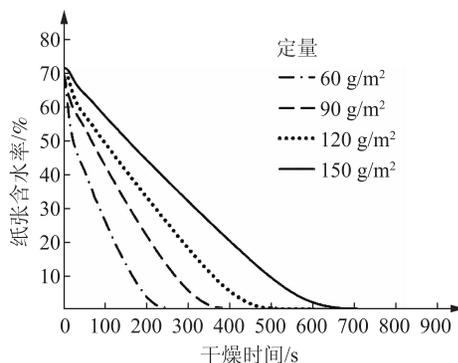
及压榨后纸张的结构有关，受纤维原料种类影响较小。受纤维原料种类影响较大的是结合水，而结合水在纸张中含量很少，且仅在干燥末期才会发生变化。综上，纤维原料对纸张干燥特性曲线的影响较小。

3.2 纸张定量的影响

纸张定量对纸张干燥特性的影响如图 3 所示，随着纸张定量的增大，纸张含水率下降缓慢，需要更长的干燥时间。其主要原因：在相同的成形和压榨工艺条件下，纸张定量与厚度有典型的正相关关系 (见图 4)，且近似于线性关系。随着定量的增大，纸张厚度也相应增大，厚度的增大使得纸张内部水分蒸发阻力相应增大，需要更大的蒸发动力以及消耗更多的蒸发热。因此，在干燥条件不变的情况下，定量大的纸张干燥速率较低，需要的干燥时间越长。

3.3 纸浆打浆度的影响

纸浆打浆度对纸张干燥前初始含水率的影响较明显 (见图 5)，在相同的成形、压榨工艺条件下，纸张干燥前的初始含水率与纸浆打浆度呈正相关关系，打浆度越高，纸张干燥前初始含水率越大。其主要原因是：打浆度是反应纸浆滤水性能 (或保水能力) 的指



注 针叶木浆，打浆度30°SR，压榨压力100 kPa，干燥温度100℃，图4同。

图 3 纸张定量对纸张干燥特性的影响

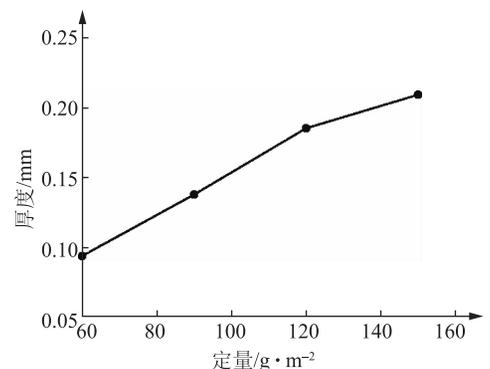
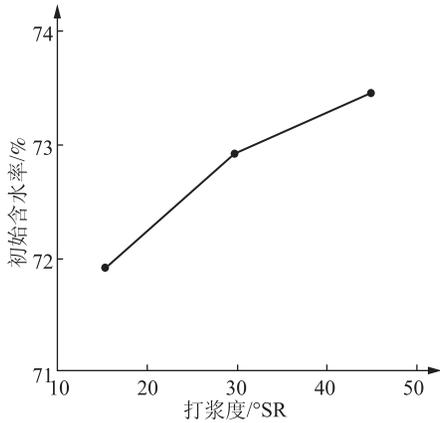


图 4 纸张定量与厚度的关系



注 针叶木浆, 纸张定量 60 g/m^2 , 压榨压力 100 kPa , 干燥温度 100°C , 图6同。

图5 打浆度对纸张干燥前初始含水率的影响

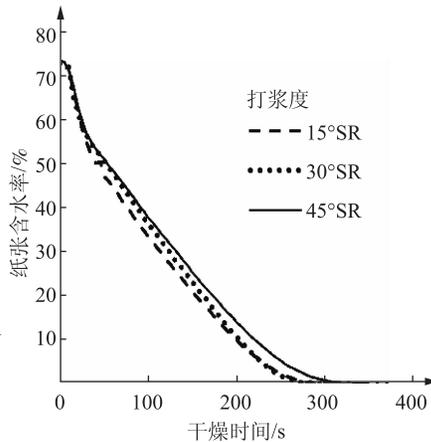
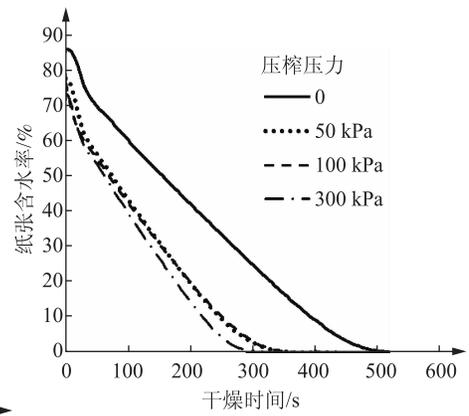


图6 打浆度对纸张干燥特性的影响



注 针叶木浆, 打浆度 30°SR , 纸张定量 60 g/m^2 , 干燥温度 100°C , 图8同。

图7 压榨压力对纸张干燥特性的影响

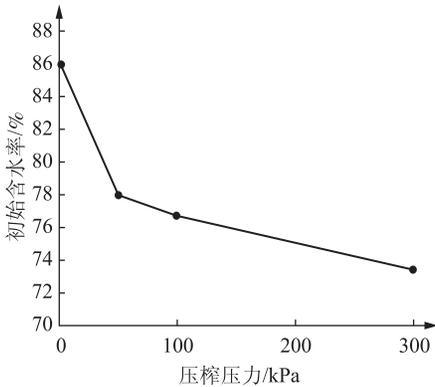
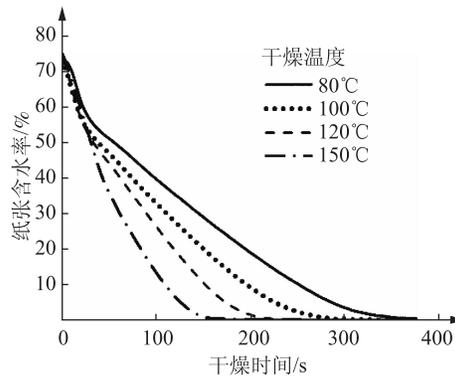


图8 压榨压力对纸张干燥前初始含水率的影响



注 针叶木浆, 打浆度 30°SR , 纸张定量 60 g/m^2 , 压榨压力 100 kPa 。

图9 干燥温度对纸张干燥特性的影响

标, 打浆度越高, 纤维游离的羟基数量越多, 束缚水的能力越强, 因此纸张干燥前初始含水率越大。在不同打浆度条件下, 纸张干燥特性曲线变化不明显(见图6), 可见打浆度对纸张干燥特性的影响较小。虽然纸张干燥前初始含水率与打浆度呈明显的正相关关系, 但变化幅度较小($72\% \sim 74\%$), 这种程度的变化对纸张干燥特性不会产生较大的影响。

3.4 压榨压力的影响

纸张成形后, 在多功能挤压机上, 分别经过 0 、 50 、 100 、 300 kPa 压力压榨后, 其干燥特性曲线如图7所示。压榨压力对纸张干燥前初始含水率的影响较显著(见图8), 随着压榨压力的增大, 纸张干燥前的初始含水率逐渐降低, 压榨压力大于 100 kPa , 纸张干燥前初始含水率趋于稳定。纸张干燥前初始含水率降低, 纸张干燥蒸发负荷变小, 干燥更容易, 所需的时间更短。不仅如此, 压榨后纸张干燥速率还有所提升(见图7), 压榨后纸张干燥特性曲线斜率比未压榨

纸张大。可能的原因是: 纸张干燥过程中脱除的水分主要是游离水和毛细管水。游离水是纸张表面或者大尺寸毛细管内的水分, 受束缚力小, 容易脱除。毛细管水是纸张小尺寸毛细管中的水分, 受束缚力大, 难脱除。压榨后, 纸张内部纤维贴合更紧密, 毛细管数量减少, 部分毛细管水受挤压离开毛细管到纸张表面或是从小尺寸毛细管转移到大尺寸毛细管, 变为游离水, 受束缚力变小, 纸张干燥速率加快。

3.5 干燥温度的影响

干燥温度对纸张干燥特性曲线的影响如图9所示。不同干燥温度下, 纸张干燥特性曲线差异明显。干燥温度越高, 水分蒸发越快, 需要的干燥时间越短。主要原因是: 纸张干燥是一个传热和传质同时发生的耦合过程, 干燥温度高, 传热动力大, 促进蒸发传质的发生。

4 结论

干燥特性曲线可宏观表征纸张干燥过程, 是纸张在干燥过程中受所有影响因素的综合结果。本研究采用控制变量法, 研究了纤维原料种类、成纸定量、纸浆打浆度、压榨压力和干燥温度5个因素对纸张干燥特性曲线的影响。

4.1 纸张干燥过程主要脱除的是游离水和毛细管水, 而纤维原料种类影响的是结合水, 因此纤维原料种类对纸张干燥特性曲线的影响较小。

4.2 在相同的抄造工艺条件下, 纸张定量与厚度呈

正相关关系。由于厚度增大,纸张内部水分蒸发阻力增大,需要更大的蒸发动力以及更多的蒸发热。因此,定量大的纸张干燥速率慢,需要的干燥时间长。

4.3 纸浆打浆度高,纤维游离羟基多,纸张保水能力强,因此干燥前的初始水率高。然而,纸张干燥前初始含水率随打浆度变化的幅度较小(72%~74%),这种程度的变化对纸张干燥特性的影响较小,总体看来,纸浆打浆度对纸张干燥特性的影响较小。

4.4 经过不同压力压榨后,纸张干燥前初始含水率的变化显著(72%~86%)。压榨压力大,纸张干燥前初始含水率低,纸张干燥蒸发负荷小,因此干燥时间短。压榨后,纸张干燥蒸发速率也会有所提升,可能的原因是纸张受挤压后,纸张结构发生变化,纤维贴合更紧密,毛细管数量减少,部分难干燥的毛细管水转变成了易干燥的游离水。

4.5 不同干燥温度下,纸张干燥特性曲线差异显著。纸张干燥是传热和传质同时发生的过程。干燥温度越高,传热动力越大,传热促使传质的发生,水分蒸发越快,因而需要的干燥时间越短。

参 考 文 献

- [1] Ghosh A K. Fundamentals of paper drying—Theory and application from industrial perspective[M]. Croatia: InTech, 2011: 535
- [2] Kong L, Liu H. A static energy model of conventional paper drying for multicylinder paper machines[J]. *Drying Technology*, 2012, 30(3): 276.
- [3] He B. Principles and engineering of papermaking[M]. 3rd Ed. Beijing: China Light Industry Press, 2010: 281.
何北海. 造纸原理与工程[M]. 3版. 北京: 中国轻工业出版社, 2010: 281.
- [4] ISTP (Institute of Paper Science and Technology). Report for pulp and paper industry energy band width study[R]. American: American Institute of Chemical Engineers, 2006: 234
- [5] Zhou Y, Liu H, Li J. The Dryer Section Modeling Based on Integrated Analysis of Material, Energy and Exergy Flows [J]. *Transaction of China Pulp and Paper*, 2014, 29(1): 33.
周艳明, 刘焕彬, 李继庚. 集成物流、能流和焓流分析的纸机干燥部建模[J]. *中国造纸学报*, 2014, 29(1): 33.
- [6] Kong L, Liu H, Li J, et al. Modeling and Simulation of Paper Machine Dryer Section Based on Its Process Flow [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2015, 30(4): 44.
孔令波, 刘焕彬, 李继庚, 等. 基于工艺流程的纸机干燥部建模与模拟[J]. *中国造纸学报*, 2015, 30(4): 44.
- [7] Chen X, Dong Y, Zheng Q, et al. Kinetic Model and Numerical Simulation of Paper Drying Process Base on Boundary Layer Theory [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2017, 32(3): 37.
陈晓彬, 董云渊, 郑启富, 等. 基于“边界层”理论的纸张干燥动力学模型及其数值仿真[J]. *中国造纸学报*, 2017, 32(3): 37.
- [8] Zhou Q, Han J. Optimization of drying curve of the dryer based on genetic algorithm[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2007, 22(1): 80.
周 强, 韩九强. 基于遗传算法的烘缸干燥曲线的参数优化[J]. *中国造纸学报*, 2007, 22(1): 80.
- [9] Chen X, Li J, Zhang Z, et al. Online Measurement and Analysis of Drying Curve of a High-strength Corrugating Medium Machine [J]. *China Pulp and Paper*, 2014, 33(8): 7.
陈晓彬, 李继庚, 张占波, 等. 高强瓦楞原纸干燥曲线在线测量与分析[J]. *中国造纸*, 2014, 33(8): 7.
- [10] Airmixay V, Li M. Heat pump dryer operation for banana and beef meat [J]. *Journal of Yunnan Normal University (Natural Science Edition)*, 2018, 38(4): 5.
Airmixay V, 李 明. 热泵工况下香蕉和牛肉制品的干燥实验研究[J]. *云南师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 38(4): 5.

Experimental Study on Influence Factors of Paper Drying Characteristic Curve

CHEN Xiaobin^{1,*} WANG Yuhang¹ HE Yaohui¹ DONG Yunyuan¹ ZHENG Qifu¹ LI Jigeng² LIU Huanbin²

(1. College of Chemical and Material Engineering, Quzhou University, Quzhou, Zhejiang Province, 324000;

2. State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong Province, 510640)

(* E-mail: xbchen24264@163.com)

Abstract: The effects of fiber material, paper basis weight, pulp beating degree, pressing pressure and drying temperature on paper drying characteristic curve were researched in the study. The experimental results showed that: different fiber material and pulp beating degree had little influence on the paper drying characteristic curve, but pulp beating degree affected the initial moisture content of paper drying, the higher pulp beating degree, the higher the initial moisture content was. Paper basis weight had obvious influence on paper drying characteristic curve because of its positive correlation with paper thickness, the greater the paper basis weight, the harder it was to dry. Pressing pressure not only affected the paper initial moisture content, but also accelerated the drying process. The possible reason was that after the paper was pressed, part of the capillary water which is difficult to dry changed to free water which is easy to dry. Because of the coupling process of heat and mass transfer in paper drying, the higher drying temperature, the greater heat and mass transfer power, and the easier drying occurs.

Keywords: paper drying; drying characteristic curve; influence factors

(责任编辑:陈丽卿)

基于 PCA 的纸病特征再提取算法研究

王思琦 周 强 田杏芝

(陕西科技大学电气与信息工程学院, 陕西西安, 710021)

摘 要: 针对传统纸病检测中相似纸病辨识准确率低及纸病提取特征维数高致使纸病辨识过程时间较长的问题, 提出一种基于主成分分析(PCA)的纸病特征再提取算法。该算法以多种纸病的图像为研究对象, 对可能存在相关关系的高维原始纸病特征量进行 PCA 降维处理并去除相关成分, 形成相互独立且更具代表性的纸病新特征, 在减少数据处理量的同时使纸病辨识准确率明显提高。实验表明, PCA 算法可显著提高纸病辨识准确率并可大幅缩短算法平均运行时间。

关键词: 纸病特征; 特征维数; 主成分分析; 检测算法; 运算量

中图分类号: TS736+.2

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.03.54

随着现代造纸技术的改进和纸张大批量的生产, 在复杂工序中, 机械设备调试不当或纸浆纤维质量不高等原因会使纸张出现瑕疵(也称纸病), 从而影响纸张质量。因此, 纸病检测成为纸张生产过程中必不可少的一项工作。此外, 对各类纸病的准确识别也对纸张生产过程起着重要的指导作用。

传统的纸病依靠人工检测, 但人工检测具有实时性差、效率低等缺点, 已经越来越不适应于现在的造纸生产过程。随着机器视觉技术的发展, 人们开始将自动检测纸病的方法引入纸病检测领域以代替传统人工检测方法^[1-2]。其中, 基于机器视觉的纸病检测方法利用工业相机拍摄纸病图像, 对纸病图像进行预处理、初步提取出纸病区域后, 在图像灰度空间、几何空间以及形态空间构建合适的纸病特征量^[3-4], 最后, 根据纸病图像在特征空间的投影, 使用特征分类器辨识出有无纸病并断定纸病类型^[5]。

纸病检测方法的核心是纸病辨识特征的提取环节, 支撑该环节的是由人工完成的纸病特征量确定技术。利用该技术, 算法设计者所确定的特征量直接关系到整个纸病检测系统的检测精度和效率^[6]。但是目前, 这一工作具有盲目性, 无法保证纸病特征量的完备性和独立性; 因此, 现有的检测方法难以对特征相似的纸病进行准确区分^[7-8]。例如, 褶皱纸病和划痕纸病, 都呈条状, 周长、面积等形态特征较为相似, 且纸病区域灰度与其他部分的灰度差别不大; 若仅依靠灰度特征与周长、面积等形态特征则难以取得

理想的纸病辨识效果。因此, 相似的纸病特征给纸病辨识特征量的确定增大了困难^[9-10]。通常, 只能依靠增加纸病特征量的维数才能勉强达到区分纸病的目的。但是, 过多的纸病特征量维数必然会造成计算量膨胀, 导致纸病辨识系统运行时间长^[11], 且人工选取的纸病特征量之间往往不具有独立性, 易发生耦合干扰, 影响辨识效果, 从而造成某些纸病的辨识准确率始终难以提高^[12]。

针对以上问题, 本课题提出了基于主成分分析(PCA)的纸病特征再提取算法, 通过去除纸病原特征的相关成分, 保留独立成分的线性变换过程^[13], 将之转化为少数综合的纸病新特征(主成分), 在保留绝大部分有效信息的同时达到了降低纸病特征维数的目的。实验结果表明, 采用该算法所获取的纸病新特征包含的信息能更加突出各种纸病的特点, 使数据处理量减少的同时达到了较高的纸病辨识准确率。

1 纸病类型及当前主流辨识方法效果分析

1.1 纸病类型及其特征描述

目前, 纸张生产过程中常见纸病包括黑斑、亮斑、孔洞、褶皱、划痕、边裂等^[14]。黑斑是指纸面上灰度较小、图像中有明显较暗斑点状的纸病, 如图 1(a)所示; 亮斑则是由于纸张某处纤维层较薄但尚未穿透、透光度比其他部分大导致图像中呈现较亮点状区域的纸病, 如图 1(b)所示; 孔洞纸病指在纸张上有完全穿透纸张且穿透部分没有留下纤维的孔眼,

收稿日期: 2019-01-11

基金项目: 陕西省教育厅专项科技项目(16JK1105); 陕西省科技攻关项目(2016GY-005); 咸阳市科技计划项目(2017K02-06)。

作者简介: 王思琦, 女, 1994 年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 图像处理、机器视觉、纸病检测。

E-mail: 245456155@qq.com

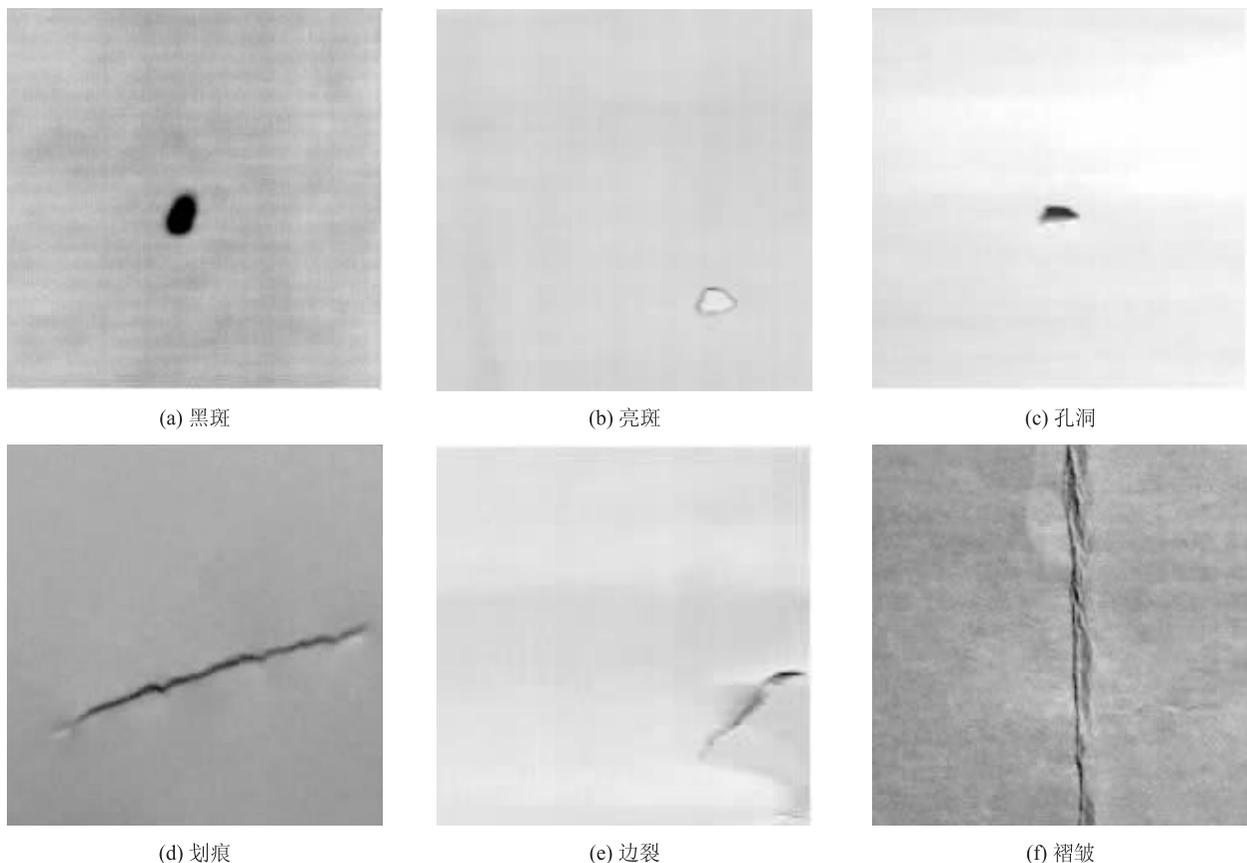


图 1 常见纸病类型

表 1 各种纸病的特征表现

纸病	灰度均值	灰度标准差	面积	周长	致密性	圆形度	矩形度	长宽比
黑斑	明显	明显	明显	较明显	不明显	明显	明显	不明显
孔洞	明显	明显	明显	较明显	不明显	明显	明显	不明显
亮斑	明显	明显	明显	较明显	不明显	明显	明显	不明显
边裂	较明显	较明显	较明显	明显	明显	不明显	不明显	明显
褶皱	不明显	不明显	较明显	明显	明显	不明显	不明显	明显
划痕	不明显	不明显	较明显	明显	明显	不明显	不明显	明显

如图 1(c) 所示；划痕纸病为造纸生产过程中，机械部件在纸张表面摩擦划过而留下的印痕，如图 1(d) 所示；而边裂纸病是指纸张中部或边缘出现的裂缝或破损口，如图 1(e) 所示；褶皱纸病则为纸张在传送过程中，由于传送器械等原因造成的纸张不平整^[15]，如图 1(f) 所示。

由于产生的原因不尽相同，理论上，每类纸病图像都应具有能够区别于其他类纸病的自身特征，即在纸病特征空间的各个特征上应有不同程度的体现，各种纸病的具体特征表现如表 1 所示。

如表 1 所示，黑斑、孔洞、亮斑纸病的灰度特征（灰度均值、灰度标准差）、面积、周长和圆形度等形态特征表现明显或较明显。由于灰度和背景较为相

似，因此，边裂、褶皱、划痕 3 种纸病在灰度特征方面表现并不明显；但此 3 种纸病呈条形，因此，它们的面积、周长、致密性和长宽比等形态特征表现为明显或较明显，与其他纸病有明显区别。

每种纸病都具有区别于其他纸病的特征，正是由于这些特征的存在，使得纸病辨识具有科学依据，也使机器视觉在纸病检测领域有了较为广泛的应用。

1.2 当前主流辨识方法核心技术及其不足

目前，主流的纸病检测过程都是在对原始纸张表面图像进行预处理、划分出纸病区域之后，根据人工确定的、能够反映各种纸病的共性特征，从纸病图像中提取出多个纸病特征并借助分类器实现纸病类型的辨识分类，具体过程如图 2 所示。

纸病检测过程中，最关键的环节是纸病特征的提取。纸病特征的作用是将纸病与背景图像及不同类型的纸病区分开。从当前的研究成果来看，纸病特征主要集中在灰度和形态两大特征空间中。灰度特征主要是通过空域分析、频域分析、统计分析等方法，提取出图像的灰度均值、灰度标准差、灰度熵等特征，而形态特征主要包括纸病图像区域面积、长宽比等特征信息^[3]。

目前，利用一个或若干个特征将纸病与背景图像分离，或将相似纸病进行进一步辨识的难度还很大。以孔洞和黑斑两种纸病为例，它们的灰度均值、灰度标准差等灰度特征虽然较为突出，但这两种纸病的灰度特征十分接近，利用这些特征虽然能够将孔洞和黑斑与其他纸病区别出来，却很难将二者加以区分。由于需要辨识的纸病较多，且其中有些纸病特征十分相似；因此，纸病特征空间的构建过程中，特征量的完备性、独立性和高效性很难完全满足。通常，在纸病辨识前，必须从多个特征空间中确定一组能够准确反映纸病的存在和有效区分纸病类型的特征量来涵盖各种纸病具有的所有特征，即具有完备性的纸病特征空间。但是，这样做在满足纸病特征完备性的同时会使纸病特征维数增加、纸病特征量稀疏性变差，从而产生运算量增大的问题；且由于这些纸病特征量之间往往具有相关性，反映出来的信息便会出现一定的耦合作用，在不同程度上会造成相互干扰^[11]，使得纸病辨识准确率不甚理想。

针对以上问题，本课题提出了一种基于 PCA 的纸病特征再提取算法，此算法可以去除原纸病特征量之间的相关性，对数据进行降维，达到提高运算速度及纸病辨识准确率的目的。

针对以上问题，本课题提出了一种基于 PCA 的纸病特征再提取算法，此算法可以去除原纸病特征量之间的相关性，对数据进行降维，达到提高运算速度及纸病辨识准确率的目的。

2 基于 PCA 的纸病特征再提取算法

2.1 总体思路

PCA 是一种多元统计方法，其总体思路就是将一组可能存在相关性的变量转换为相互独立的变量^[16]。本课题所提出的基于 PCA 纸病特征再提取算

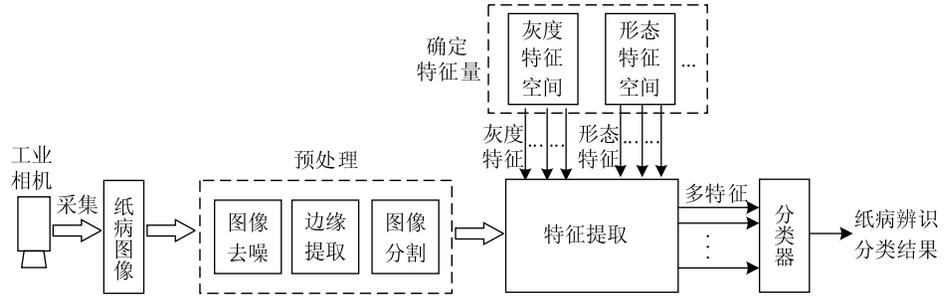


图 2 纸病特征量的选取和纸病检测过程

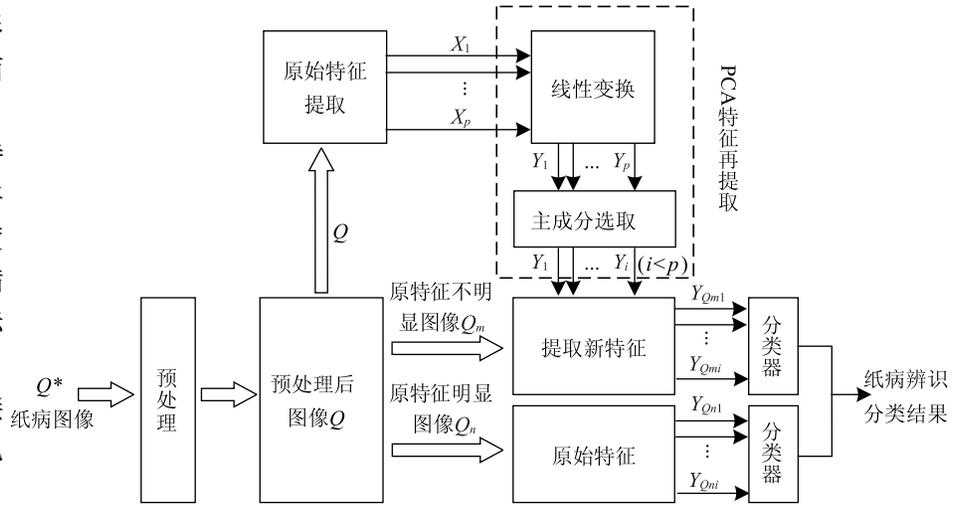


图 3 基于 PCA 的纸病特征再提取算法纸病辨识工作过程

法就是利用线性拟合的思路对原纸病特征进行线性组合，将分布在多个维度的高维数据从原空间投影到所选的低维特征空间中，形成少数综合性强的纸病新特征，以尽可能多地反映原来各纸病特征的信息，其数学表达式为：

$$\begin{cases} Y_1 = u_{11}X_1 + u_{12}X_2 + \dots + u_{1p}X_p \\ Y_2 = u_{21}X_1 + u_{22}X_2 + \dots + u_{2p}X_p \\ \dots \dots \dots \dots \dots \\ Y_p = u_{p1}X_1 + u_{p2}X_2 + \dots + u_{pp}X_p \end{cases} \quad (1)$$

式中， X_1, X_2, \dots, X_p 为纸病原特征向量， Y_1, Y_2, \dots, Y_p 为线性变换后的纸病新特征变量， u_1, u_2, \dots, u_p 为线性表达式的系数向量，其中， $u_i = (u_{i1}, u_{i2}, \dots, u_{ip})$ 。为了使纸病特征信息的损失尽可能小，在降维过程中，保留特征空间坐标中方差贡献较大的纸病特征方向，即“主成分”。

基于 PCA 纸病特征再提取算法将可能存在相关性的多维纸病原特征进行线性变换，形成相互独立的纸病新特征，以其中灰度标准差最大的纸病新特征构建新的低维纸病特征空间；在保留主要纸病特征信息的同时完成降维提取，最后将纸病新特征输入分类器中进行辨识分类，具体过程如图 3 所示。

由图 3 可知, 对所有纸病图像进行预处理之后, 原特征较为明显的纸病图像可以直接提取进入分类器, 对于原特征不明显、需要增加特征维数来进行判断的纸病图像, 则需要利用基于 PCA 纸病特征再提取算法, 对原特征进行降维操作, 提取出低维的新特征, 之后再输入分类器中进行辨识分类。

2.2 基于 PCA 的纸病特征再提取算法

本课题中, 基于 PCA 的纸病特征再提取算法步骤如图 4 所示。

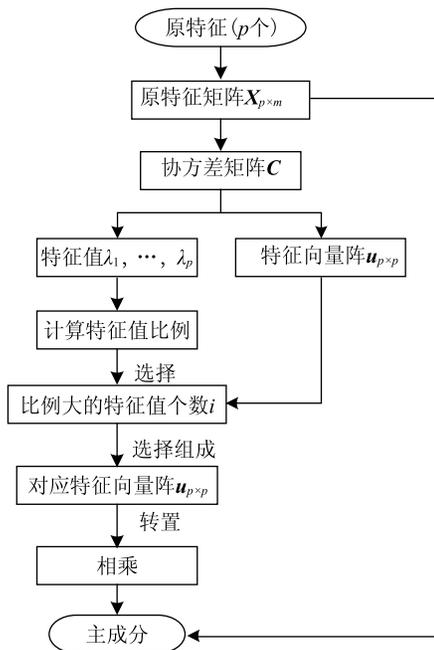


图 4 基于 PCA 纸病特征再提取算法

(1) 根据原特征矩阵 X , 求出协方差矩阵 C 。

公式(1)中的 p 维特征向量 X_1, X_2, \dots, X_p 组成了纸病原特征矩阵 $X = (X_1, X_2, \dots, X_p)^T$, 其协方差矩阵 C 定义为:

$$C = \begin{bmatrix} cov(X_1, X_1) & cov(X_1, X_2) & \dots & cov(X_1, X_p) \\ cov(X_2, X_1) & cov(X_2, X_2) & \dots & cov(X_2, X_p) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ cov(X_p, X_1) & cov(X_p, X_2) & \dots & cov(X_p, X_p) \end{bmatrix} \quad (2)$$

其中 $c_{i,j} = cov(X_i, X_j)$, C 是一个对称矩阵。

(2) 由协方差矩阵 C 得出它的特征值 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$ 与标准正交特征向量 u_1, u_2, \dots, u_p 。

设 I 为 p 维特征向量的单位矩阵, 依据协方差矩阵的特征方程

$$|C - \lambda I| = 0 \quad (3)$$

求出 C 的特征值 $\lambda_i (i = 1, 2, \dots, p)$, 再由特征多项式(式(4)):

$$(C - \lambda I)u = 0 \quad (4)$$

求出 p 维特征向量阵 $u_{p \times p} = (u_1, u_2, \dots, u_p)$ 。

(3) 主成分的选取。本课题通过协方差矩阵 C 的特征值占比来选择主成分维数。标准正交化后的特征向量矩阵为 u , 将它们由大到小进行排列并选择特征值占比较大的个数 i 作为纸病新特征的维数 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i (i < p)$, 并依次列出相应主成分维数的特征向量矩阵 $u_{p \times i} = (u_1, u_2, \dots, u_i)$ 。

(4) 计算主成分(新特征)。完成上述工作后, 由降维后的标准正交特征向量阵的转置矩阵 u^T 与原特征矩阵 X 的乘积 $u^T X$ 所得出的新的综合特征变量, 便为最终求得的主成分 Y 的转置矩阵 Y^T :

$$Y^T = \begin{bmatrix} Y_1^T \\ Y_2^T \\ \vdots \\ Y_i^T \end{bmatrix} = u^T X = \begin{bmatrix} u_1^T \\ u_2^T \\ \vdots \\ u_i^T \end{bmatrix} \cdot X = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & \dots & u_{1p} \\ u_{21} & u_{22} & \dots & u_{2p} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ u_{i1} & u_{i2} & \dots & u_{ip} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_p \end{bmatrix} \quad (5)$$

经过上述变换过程, 标准正交特征向量矩阵 u 中的元素为式(1)中每个特征向量的系数, 而系数绝对值的大小也决定着纸病原特征量在纸病新特征量中的比例。本课题依据纸病原特征协方差矩阵 C 的特征值大小来进行主成分的选择, 将特征值比例较大的前几个特征值的个数 $i (i < p)$ 作为纸病新特征的维数, 包含着原数据的绝大部分信息。

由此便选出了主成分, 最后, 根据选择出的纸病新特征, 结合分类器来进行纸病类型的辨识。

3 实验结果及分析

本文对黑斑、孔洞、亮斑、褶皱、边裂和划痕等主要纸病进行了仿真实验, 具体实验过程如图 5 所示。

(1) 预处理。对纸病图像进行去噪和图像分割处理。使用中值滤波去除纸病图像的多余噪声, 并根据检测需要使用的阈值分割划分出纸病区域。在分割过程中, 形状较为细长的纸病可能会存在多连通域的情况。因此, 本课题利用形态学处理方式(膨胀、腐蚀等)去除多余噪点, 使这种纸病区域更为完整。

(2) 纸病原特征提取。对纸病图像进行初步的特征提取操作, 主要包括灰度均值、灰度标准差、周长、面积、致密性、矩形度、圆形度及长宽比 8 个纸病特征, 并按顺序组成纸病原特征矩阵 X 。由于纸病类型及特征数较多, 文中仅列出褶皱及划痕纸病的部分图片特征数据, 如表 2 和表 3 所示。灰度均值等纸

表 2 褶皱纸病原特征

纸病特征	图像 1	图像 2	图像 3	图像 4	图像 5	图像 6
灰度均值	198.2775	196.9654	232.1809	219.0859	182.5891	228.3656
灰度标准差	16.8152	19.1652	19.6537	20.3390	20.2451	38.8673
周长	292.2060	181.3540	824.7500	442.6390	604.0000	912.5780
面积	226.0000	160.0000	1580.0000	536.0000	956.000	2391.0000
致密性	377.8068	205.5580	430.5143	365.5397	465.2675	348.3056
矩形度	0.3818	0.3478	0.2385	0.2147	0.1274	0.1304
圆形度	0.0333	0.0611	0.0292	0.0344	0.0222	0.0361
长宽比	27.0000	18.4000	20.4444	17.3333	13.0556	8.2979

表 3 划痕纸病原特征

纸病特征	图像 1	图像 2	图像 3	图像 4	图像 5	图像 6
灰度均值	219.0836	210.5094	235.0054	215.1022	216.0281	195.2749
灰度标准差	12.3823	10.1191	8.8271	9.3413	11.4050	14.2863
周长	173.5160	100.1960	304.5730	94.5720	105.1580	282.0680
面积	194.0000	196.0000	479.0000	178.0000	230.0000	268.0000
致密性	155.1949	51.2206	193.6633	50.2464	48.0792	296.8745
矩形度	0.0816	0.1556	0.0602	0.1589	0.1685	0.0803
圆形度	0.0810	0.2453	0.0649	0.2501	0.2614	0.0423
长宽比	2.8276	1.0286	2.5357	1.0938	1.1143	5.7917

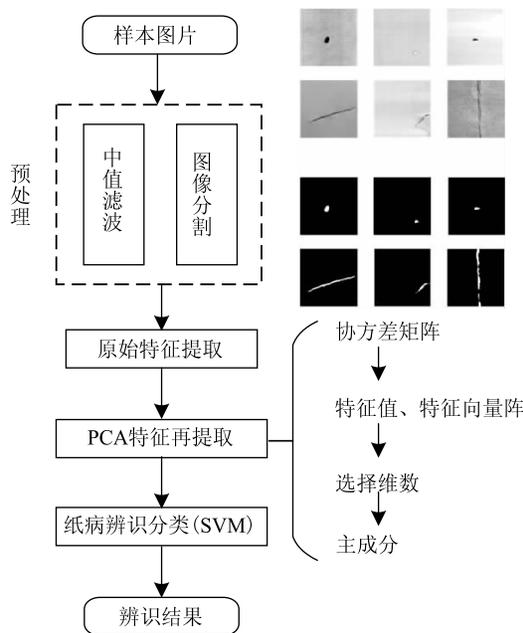


图 5 仿真实验流程图

病原特征分别表示为式(1)中的 X_1, X_2, \dots, X_8 。

(3) PCA 纸病特征再提取。基于步骤(2)所提取出的纸病原特征矩阵 X ，求出它的协方差矩阵 C ，继而计算出协方差矩阵 C 的特征值 λ 与标准正交特征向量阵 u ，由特征值比例选择主成分维数。由于褶皱与划痕纸病前 4 个特征值所占比例分别为 97.0832% 与 97.4305%，所以选择降维后的纸病特征数为 4。

选择后的褶皱纸病和划痕纸病的特征值及其对应的特征向量阵如表 4 和表 5 及表 6 和表 7 所示。其中，表 6 和表 7 中的每一列分别为式(1)中的 $u_{i1}, u_{i2}, \dots, u_{i8} (1 \leq i \leq 4)$ ， $u^T X$ 的结果为降维后的纸病新特征量。这一步完成了纸病特征数的降维，即将纸病特征数从 8 维降为 4 维。

表 4 褶皱纸病特征值

纸病特征数	1	2	3	4
特征值	4.0290	2.2494	1.1934	0.8527

表 5 划痕纸病特征值

纸病特征数	1	2	3	4
特征值	4.5603	1.8920	1.4783	0.9639

表 6 褶皱纸病特征向量阵

对应纸病原特征	u_1	u_2	u_3	u_4
灰度均值	0.2312	-0.1285	0.8093	-0.4845
灰度标准差	0.3952	-0.1972	0.1248	0.1108
周长	0.4613	0.1412	0.1068	0.4100
面积	0.4635	-0.0889	0.0623	0.4850
致密性	0.1595	0.6299	-0.0229	-0.0460
矩形度	-0.4398	-0.0076	0.3895	0.4006
圆形度	-0.1815	-0.6060	0.0334	0.2607
长宽比	-0.3329	0.3908	0.4010	0.3451

表 7 划痕纸病特征向量阵

对应纸病原特征	u_1	u_2	u_3	u_4
灰度均值	0.0669	0.6324	-0.4161	0.5728
灰度标准差	0.3164	0.2309	0.5253	0.3990
周长	0.4434	0.1816	-0.0529	-0.3170
面积	0.3634	0.3662	-0.1742	-0.5563
致密性	0.4547	0.0049	-0.0251	-0.0135
矩形度	-0.2939	0.3845	0.5305	-0.2092
圆形度	-0.3649	0.4632	0.1552	-0.2073
长宽比	0.3748	-0.1313	0.4599	0.1258

由表 6 可知,褶皱纸病新特征 3 中,灰度均值、矩形度和长宽比的系数绝对值较大;由表 7 可知,划痕纸病新特征 3 中,灰度均值、灰度标准差、矩形度、面积、圆形度和长宽比的系数绝对值较大。因此,这些特征值在纸病新特征中占比较大,在重构纸病新特征时需重点体现。

(4)纸病类型辨识分类。本课题采用支持向量机(Support Vector Machine, SVM)作为辨识分类器对步骤(3) $u^T X$ 的结果进行多分类。首先,实验针对黑斑、孔洞、亮斑、褶皱、边裂和划痕 6 类纸病进行辨识分类,结果如表 8 所示。

表 8 6 类纸病辨识结果

	总样本数	辨识准确率/%	运行时间/s
传统方法	470	93.75	0.236
本文方法	470	98.15	0.107

其次,针对褶皱、划痕、边裂此 3 类特征较相似的纸病进行实验,辨识结果如表 9 所示。

表 9 相似纸病辨识结果

	总样本数	辨识准确率/%	运行时间/s
传统方法	244	92.21	0.193
本文方法	244	97.95	0.098

基于 PCA 的纸病特征再提取算法可在去除纸病原特征间相关性的同时对纸病进行降维操作,保留了原数据的绝大部分信息,且脱耦及提升纸病辨识准确率的效果明显。由表 8 和表 9 可知,与传统方法相比,基于 PCA 的纸病特征再提取算法的纸病辨识准确率提高了 4.40 个百分点,运算时间降低了 54.6%;对褶皱、划痕、边裂此 3 种特征相似纸病的辨识准确率提高了 5.74 个百分点,运行时间降低了 49.2%。

本课题中,保留的纸病新特征维数为 4,在实际

操作过程中,新特征维数的选择对最后的辨识结果也有着一定的影响。因此,新特征的选择情况会随着具体情况的不同而发生改变。

4 结 语

本课题以含有多种纸病的纸张表面图像为研究对象,提出了基于主成分分析(PCA)的纸病特征再提取算法,通过构建纸病新特征空间,降低了纸病原特征量的维数,该算法能够明显提高纸病辨识的速度,改善相似纸病的检测精度,在实际的纸病检测应用中具有明显优势。

参 考 文 献

- [1] HU Nan. A study and reflection on Paper Industry Development Policy[J]. China Pulp & Paper Industry, 2009, 30(4): 6.
胡楠. 关于《造纸产业发展政策》的学习与思考[J]. 中华纸业, 2009, 30(4): 6.
- [2] ZHOU Xin, ZHANG Feng. Identifying the Source of Sheet Flaws[J]. World Pulp and Paper, 2011, 30(2): 42.
周信,张锋. 纸病来源的鉴别[J]. 国际造纸, 2011, 30(2): 42.
- [3] ZHOU Qiang, CHEN Ying, SHEN Tian-yu, et al. Review on Development of Paper Defect Detection System Based on Machine Vision Technology[J]. China Pulp & Paper, 2016, 35(5): 72.
周强,陈颖,沈天宇,等. 基于机器视觉的纸病检测系统发展综述[J]. 中国造纸, 2016, 35(5): 72.
- [4] Iivarinen J, Heikkinen K, Rauhamaa J, et al. A defect detection scheme for web surface inspection[J]. International Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence, 2000, 14(6): 735.
- [5] DANG Hong-she, WANG Li, ZHOU Qiang. Design of Paper Defect Extraction System Based on FPGA[J]. Transactions of China Pulp & Paper, 2014, 29(3): 43.
党宏社,王黎,周强. 基于 FPGA 的纸病提取系统的设计[J]. 中国造纸学报, 2014, 29(3): 43.
- [6] YANG Bo, ZHOU Qiang, ZHANG Gang-qiang. Study on Algorithm of Paper Defect Detection Based on Geometric and Gray Feature[J]. China Pulp & Paper, 2011, 30(9): 50.
杨波,周强,张刚强. 基于几何及灰度特征的纸病检测算法研究[J]. 中国造纸, 2011, 30(9): 50.
- [7] ZHI Chuan, LIANG Qiao-ping, LU Zhao-qian, et al. Application of principal component analytical method in the evaluation of coated paper performance[J]. China Pulp & Paper Industry, 2010, 31(22): 53.
智川,梁巧萍,陆赵倩,等. 主成分分析法在涂布纸质量综合评价中的应用[J]. 中华纸业, 2010, 31(22): 53.
- [8] PAN Si-lu. The Study of Detection Algorithm of Paper Defects Based on Machine Vision[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2016.
潘思璐. 基于机器视觉的纸病检测算法研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.

- [9] YUAN Jin-biao, ZHOU Qiang, ZHENG Hai-ying, et al. Paper Defects Offline Static Identification Based on Naive Bayes Classifier[J]. Transactions of China Pulp & Paper, 2014, 29(1) : 58.
院金彪, 周强, 郑海英, 等. 基于朴素贝叶斯分类器的纸病离线静态辨识方法研究[J]. 中国造纸学报, 2014, 29(1) : 58.
- [10] WANG Yong-jun, CHEN WEN-kai, XIONG Zhi-xin, et al. Web Inspection Based on Hough Transform[J]. China Pulp & Paper, 2010, 29(3) : 59.
王勇军, 陈文凯, 熊智新, 等. 基于 Hough 变换的纸病检测分析[J]. 中国造纸, 2010, 29(3) : 59.
- [11] Kang Jie, Pan Si-lu, Wang Xiao-dong. Segmentation Algorithm of Paper Defect Images Based on RPCA[J]. Transactions of China Pulp & Paper, 2017, 32(2) : 39.
亢洁, 潘思璐, 王晓东. 基于 RPCA 的纸病图像分割算法[J]. 中国造纸学报, 2017, 32(2) : 39.
- [12] He Xiao-qun. Modern Statistical Analysis Methods and Applications [M]. 3rd Ed. Beijing: China Renmin University Press, 2012: 152.
何晓群. 现代统计分析方法与应用[M]. 3 版. 北京: 中国人民大学出版社, 2012: 152.
- [13] LI Xin-rui. Compare and Application of Principal Component Analysis, Factor Analysis and Clustering Analysis [J]. Journal of Shandong Education Institute, 2007(6) : 23.
李新蕊. 主成分分析、因子分析、聚类分析的比较与应用[J]. 山东教育学院学报, 2007(6) : 23.
- [14] NIE Feng-mei, ZHANG Jun-mei. Paper Disease Detection Based on Machine Vision[J]. Mechanical Engineering & Automation, 2016(2) : 37.
聂凤梅, 张俊梅. 基于机器视觉的纸病检测[J]. 机械工程与自动化, 2016(2) : 37.
- [15] REN Peng. Detection System of Paper Defects Based on Machine Vision and Implementation with C/C++ [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2013.
任鹏. 基于机器视觉 C/C++ 实现的纸病检测系统的研制[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
- [16] WANG Wen-bo, CHEN Xiu-zhi. Comparison of Principal Component Analysis with Factor Analysis in Comprehensive Multi-indicators Scoring[J]. Statistics & Information Forum, 2006(5) : 19.
王文博, 陈秀芝. 多指标综合评价中主成分分析和因子分析方法的比较[J]. 统计与信息论坛, 2006(5) : 19.

Research on Re-extraction Algorithm of Paper Defect Characteristics Based on PCA

WANG Siqi ZHOU Qiang TIAN Xingzhi

(School of Electrical and Control Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi Province, 710021)

(* E-mail: 245456155@qq.com)

Abstract: Because of the low accuracy in identification of similar paper defects in traditional paper defect detection and the slow running speed of the system caused by high feature dimension extraction, a PCA-based paper defect feature re-extraction algorithm was proposed. This method took various paper defect images as the research object, PCA was adopted to deal with the dimension reduction of high-dimensional original features that may have correlations and remove their related components so as to form new defect features which were independent and more representative, so that the data processing amount was reduced. At the same time, the identification accuracy of paper defects could be significantly improved. Experiments showed that the algorithm could significantly improve the accuracy of paper defect identification and the average running time of the system was greatly shortened.

Keywords: paper defect features; feature dimension; principal component analysis; detection algorithm; computation amount

(责任编辑:杨艳)



纳米纤维素材料氧气与水蒸气阻隔性能的研究现状

罗嘉倩^{1,2,3} 苏艳群^{1,2} 刘金刚^{1,2} 李群³

(1. 中国制浆造纸研究院有限公司, 北京, 100102; 2. 制浆造纸国家工程实验室, 北京, 100102;
3. 天津科技大学天津市制浆造纸重点实验室, 天津, 300457)

摘要: 纳米纤维素主要来源于植物纤维, 具有比表面积高、强度高、密度低、透明性高、热膨胀低等特点, 其特有的形态结构和表面性能使得纳米纤维素材料可以形成致密的网络结构进而提供优良的阻隔性能。本综述就纯纳米纤维素膜、纳米纤维素复合材料以及纳米纤维素涂布纸基材料重点讨论了纳米纤维素材料氧气与水蒸气阻隔性能的研究现状, 以探讨纳米纤维素应用于包装材料的可能性。

关键词: 纳米纤维素; 阻隔性能; 复合材料; 涂布; 绿色包装

中图分类号: TS72

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.03.61

随着现代商业、物流产业的快速发展, 全球包装材料需求正在稳步增长中。据 Smithers Pira 调查统计, 2017 年全球包装产业市值已达到 8510 亿美元, 并预测到 2022 年该市值将达到 9800 亿美元^[1]。包装的重要作用之一是维持包装内部环境的稳定并保持内容产品的品质, 这就要求包装材料具备一定的阻隔性能, 特别是食品、药品包装材料更是要求较高的氧气和水蒸气阻隔性能^[2]。现有条件下, 广泛使用的阻隔包装材料主要是石油基聚合物^[3-4], 如聚偏二氯乙烯、聚乙烯等。这类聚合物材料虽然具有制备工艺简单、成本低等特点, 但难降解, 导致其使用丢弃后形成白色污染, 或者通过填埋焚烧处理, 造成水、土壤、空气等资源的污染^[5-6]。因此, 积极开发出可降解的高阻隔包装材料作为其替代品, 对促进包装产业健康成长和绿色发展具有重要意义。

纳米纤维素(nanocellulose)主要是通过化学或机械的方法将植物纤维处理成至少有一个维度为纳米级(介于 1~100 nm)的纤维素纤丝或者纤维素晶体。根据结构及尺度不同, 纳米纤维素主要分为纤维素纳米晶体(CNC, cellulose nanocrystals)、纤维素纳米纤丝(CNF, cellulose nanofibril)、细菌纤维素(BNC, bacterial nanocellulose)^[7]。其中, CNC 又称为 NCC(nanocrystalline cellulose)、CNW(cellulose nanowhis-

ker), CNF 又称为 NFC(nanofibrillated cellulose)、MFC(microfibrillated cellulose)^[8]。

纳米纤维素作为环境友好型的天然高分子材料, 具有比表面积大、强度高、密度低、透明性好和热膨胀低等特点^[9], 这种材料可以形成致密均匀的网络结构, 从而提供超高氧气阻隔性能, 被认为是极具发展潜力的一种新型阻隔包装材料^[10-11]。纳米纤维素可被加工成纯纳米纤维素膜材料和纳米纤维素复合膜材料, 本文主要从纳米纤维素不同应用方式的角度阐述纳米纤维素材料对氧气及水蒸气的阻隔性能, 以探究其作为绿色包装材料的可能性。

1 气体分子在纳米纤维素材料中的渗透过程

由于聚合物运动单元的多重性和聚合物的蠕变性, 聚合物本质上是可以渗透的^[12], 难以形成对气体分子的完全阻隔。为了理解纳米纤维素在阻隔包装材料中的应用, 在此简要阐述气体分子在纳米纤维素材料中的渗透过程。图 1 为气体分子在膜材料中的渗透过程, 这个过程分 4 步完成^[10-12]: ①气体分子在纳米纤维素材料表面吸附; ②溶解; ③以一定浓度梯度扩散; ④在材料另一表面解吸。气体分子在材料表面的吸附和解吸步骤相对整个过程非常快, 因此气体分子的渗透过程快慢主要取决于气体分子在纳米纤维

收稿日期: 2018-09-11

作者简介: 罗嘉倩, 女, 1994 年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 纳米纤维素的制备及应用。

* 通信联系人: 苏艳群, 高级工程师; 主要研究方向: 纳米纤维素制备及应用, 造纸颜料的利用和改性; E-mail: yanqunsu@126.com。

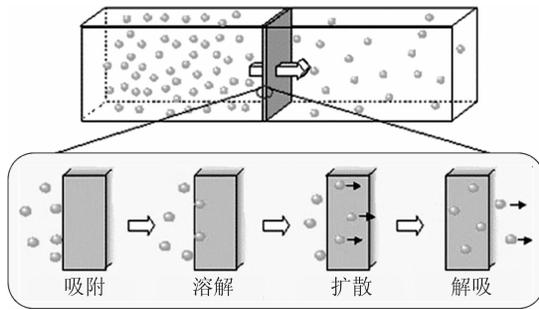


图 1 气体分子在膜材料中的渗透过程^[13]

素材料中的溶解及扩散速率^[10-11]。

从纳米纤维素材料本身而言,影响气体分子在其中渗透快慢的因素包括纳米纤维素材料的结构与性能、气体种类以及气体与纳米纤维素的相互作用等^[12]。与塑料相比,纳米纤维素含有大量亲水性的羟基,可以形成具有氢键结合的致密结构,但羟基对水敏感,使得水蒸气易于在纳米纤维素材料中溶解和扩散,致密结构遭到破坏,因此纳米纤维素材料表现出较强氧气阻隔性能和相对较差的水蒸气阻隔性能。

纳米纤维素材料对氧气和水蒸气的阻隔性能,可以用透过性(即透过系数)、透过量或透过率表征。透过性表征的是材料的一种属性,不随厚度和面积发生变化,如氧气透过性和水蒸气透过性;而透过量和透过率则随着材料的厚度和面积而变,如氧气透过率和水蒸气透过率^[14]。根据测试标准不同,氧气及水蒸气阻隔性能的测定数值、单位及表示方法存在差别,氧气及水蒸气阻隔性能常用的表示方法与单位如表 1 所示。

表 1 氧气、水蒸气阻隔性能表示方法及常用单位

	表示方法	常用单位
氧气阻隔性能	氧气透过性(Oxygen Permeability, OP)	$\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$
	氧气透过量(Oxygen Permeance)	$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})$
	氧气透过率(Oxygen Transmission Rate, OTR)	$\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$
水蒸气阻隔性能	水蒸气透过性(Water Vapor Permeability, WVP)	$\text{g} \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$
	水蒸气透过率(Water Vapor Transmission Rate, WVTR)	$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$

注 常用单位中 d 为 day 的缩写,又常被写作 24 h,本文统一用 d 表示。

2 纳米纤维素材料的氧气阻隔性能

食品、药品及部分电子器件包装用材料需要良好的氧气阻隔性能,以防止被包装物发生氧化造成

产品的变质及损坏。气调包装(Modified Atmosphere Packaging, MAP)的 OTR 值要求小于 $10 \sim 20 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ^[15],普通食品、药品包装的 OTR 值要求低于 $100 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。而仅通过机械法制备的 CNF 制成的纳米纤维素膜,厚度为 $(30 \pm 1) \mu\text{m}$ 时,OTR 值可达 $17.0 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ^[16],其对氧气的阻隔性甚至优于部分石油基材料,如 $25 \mu\text{m}$ 厚的低密度聚乙烯(LDPE)、聚酯(PET)的 OTR 值分别为 $2500 \sim 5000 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $50 \sim 100 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ^[15],可见纳米纤维素膜具有优异的氧气阻隔性能。

2.1 纯纳米纤维素膜氧气阻隔性能

纯纳米纤维素膜是指由 100% 纳米纤维素构成的薄膜,不同的纳米纤维素制备方法以及成膜后的不同处理工艺对氧气阻隔性能产生重要影响。

2.1.1 纳米纤维素制备工艺

纳米纤维素的制备工艺主要包括化学法与机械法,纳米纤维素常呈纳米晶状或纤丝状,不同制备方式得到的纳米纤维素的形态和结构以及表面性能各不相同,对纯纳米纤维素膜的阻隔性能产生影响不同。

丝状纳米纤维素成膜比棒状纳米纤维素成膜具有更小的氧气渗透性,这是因为在形成薄膜时纤丝易于构建复杂交织密集的结构,使气体分子在膜内的扩散路径更为曲折,延长扩散路径有助于提高氧气阻隔性能^[10]。Belbekhouche S 等^[17]分别制备 CNC(直径 $(5 \pm 1.5) \text{ nm}$)和 CNF(直径 $(52 \pm 15) \text{ nm}$)膜。研究发现,CNF 膜的气体扩散系数远小于 CNC,且通过对比研究氧气、氮气和二氧化碳的渗透系数,发现 CNC 和 CNF 膜材料对于三者没有选择透过性。Kumar V 等^[18]利用 TEMPO 氧化预处理结合机械均质制备了棒状的 CNF,并比较了这种 CNF 和仅通过机械研磨制备的丝状 CNF 二者氧气阻隔性的差异。研究表明,棒状 CNF 膜密度比丝状 CNF 大,但丝状 CNF 的氧体阻隔性能更好,这是因为虽然棒状的 CNF 之间形成紧密的结构,但是这种膜内含有更多的连续孔相,使气体易于透过。

机械法制备纳米纤维素时,不同预处理对纳米纤维素表面化学性能产生影响不同,如:①TEMPO 或高碘酸盐氧化预处理将纤丝上的羟基部分氧化为羧基,②原纤化之前的羧甲基化等,但均可更容易获得细且分散良好的原纤维,从而使得纳米纤维素成膜更致密、氧气阻隔性能更好。Fukuzumi H 等^[19]在均质前对纤维进行 TEMPO 氧化预处理,Syverud K 等^[16]则对 CNF 表面接枝双(3-氨基丙基)胺并用于涂布均取得氧气阻隔性增强效果。Aulin C 等^[20]对纤维进行羧甲基

化预处理并高压均质制备 CNF，并通过分散-浇铸的方式制备 CNF 薄膜。当膜厚分别为 2.54 和 3.19 μm 时，OP 值分别为 0.009 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 和 0.0006 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 。

机械处理程度影响纳米纤维素的形态结构，进而影响纳米纤维素膜的氧气阻隔性能。例如，通过增加均质次数使纤维纳米纤丝化程度增加，氧气阻隔性能会有一定程度的提高^[18]，但是 Österberg M 等^[21]通过比较均质 6 次和 20 次获得的热压 CNF 膜的阻隔性能，发现较多的均质次数使纤丝化更均匀，纤丝直径更多集中在 5 ~ 20 nm，大尺寸 (50 ~ 100 nm) 纤丝的数量减少，但是二者在不同湿度条件下氧气阻隔性能却相差甚微。且 Aulin C 等^[20]通过均质不同次数制备不同原纤化程度的 CNF 并制备成膜，研究发现，尽管均质次数增加，OTR 值却非常接近。

2.1.2 纳米纤维素的后处理

纳米纤维素制备后，对纳米纤维素本身进行化学疏水改性后成膜，以及对纳米纤维素膜进行物理或化学处理，这两种处理方式均对纳米纤维素膜的结构和性能产生影响。Rodionova G 等^[22]通过磨浆和高压均质制备了 CNF，然后通过乙酰化 CNF，提高 CNF 膜的疏水性。其研究表明，纯 CNF 膜、溶剂交换 CNF 膜和乙酰化 0.5 h CNF 膜，三者的 OTR 值分别为 4.2、4.1、5.86 $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。出现这一结果的原因在于 CNF 表面乙酰基阻碍了纤丝间氢键的形成，在一定程度上是不利于膜的致密结构的形成，使膜的扩散系数增大。Österberg M 等^[21]用均质法制备 CNF，然后在约 100 $^{\circ}\text{C}$ 和 1800 Pa 条件下热压制备 CNF 薄膜。2 h 热压制备 CNF 薄膜的 OP 值在相对湿度 53% 下低于 0.2 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ ，这一结果表明 CNF 热处理有助于诱导膜的类型角质化，使纤维表面上的羟基键合导致纤维之间的孔闭合，使结晶度增大，原纤维间距或孔隙率降低。Sharma S 等^[23]和 Xia J 等^[24]的研究也得到了类似的结果。在 Sharma S

等^[23]的研究中，通过超微粒磨碎机制备 CNF，再浇铸-蒸发制备厚度约为 $(75 \pm 5) \mu\text{m}$ 的 CNF 薄膜，随后在不同温度下热处理 CNF 薄膜。175 $^{\circ}\text{C}$ 下处理 3 h 后，氧气的渗透性降低了 25 倍，此时膜的 OP 值约为 0.01 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 。在此基础上，Xia J 等^[24]在 145 $^{\circ}\text{C}$ 条件下热处理 TOCN (TEMPO 氧化预处理后机械解离制备的 CNF) 膜 3 h，相对湿度 50% 时，膜的 OP 值低至 0.007 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ ，即使相对湿度增大至 80%，OP 值也仅为 0.584 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ ，该 OP 值不及大多数塑料薄膜的百分之一，说明膜具有较高的氧气阻隔性能。

2.2 纳米纤维素复合材料氧气阻隔性能

在纳米纤维素复合材料中，纳米纤维素与其他物质共混交联，可限制其他聚合物链的运动^[25]，甚至提供晶体生长的成核位点，促使结晶^[26]，从而赋予复合材料阻隔性能。按照复合物种类，纳米纤维素复合材料分为纳米纤维素复合无机填料、可生物降解材料以及其他材料。

2.2.1 纳米纤维素复合无机填料

纳米纤维素与无机填料复合形成杂化膜可获得较好的综合性能，其主要是片状硅酸盐矿物，如蛭石纳米片 (VER)^[27]、蒙脱土 (MMT)^[28-29] 以及滑石粉^[30]。片状结构的无机填料与渗透分子的扩散路径垂直排列，制造了更多弯曲的扩散路径 (如图 2 所示)，使扩散系数减小，提高了复合材料膜对氧气的阻隔。此外，硅酸盐本身的化学特性也有助于在高相对湿度条件下提高复合材料膜对氧气的阻隔性能。

Aulin C 等^[27]将 VER 与 CNF 通过高压均质混合均匀后，用浇铸-蒸发法制备了高强 (强度高达 257 MPa)、坚硬 (拉伸模量 17.3 GPa) 且透明的杂化膜，并且在相对湿度 50% 时，OP 值为 0.07 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 。Liu A 等^[28]用类似于抄造手抄片的方式制备 MMT/CNF 纳米阻燃纸，即使在相对湿度为 95% 时，50 CNF/50 MMT 纳米阻燃纸的 OP 值为 34.5

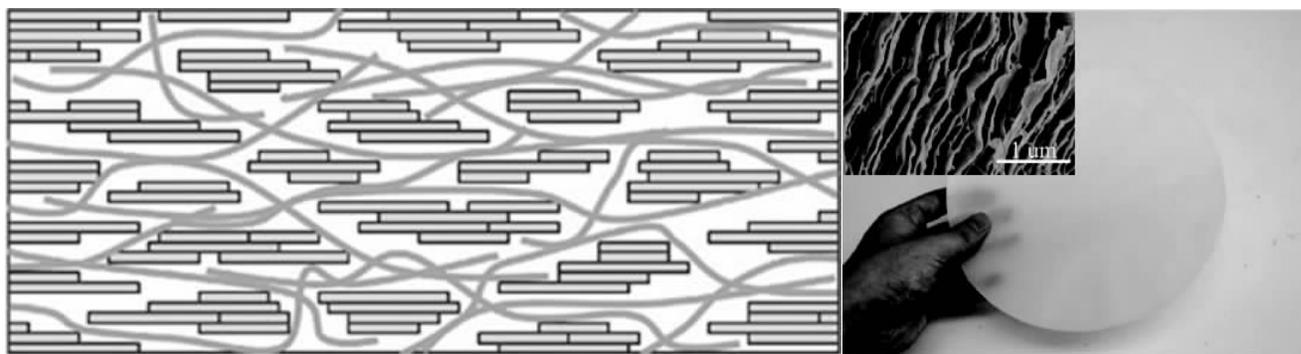


图 2 CNF 与无机片状材料杂化膜内部示意图^[28]

$\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$), 而纯 CNF 纳米阻燃纸的 OP 值为 $175.7 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 。同样 Wu 等^[29]用 TOCN 和 MMT 制备复合薄膜, 该薄膜具有纳米层状结构且表现出超高氧气阻隔性能, 50 TOCN/50 MMT 膜在相对湿度 50% 条件下, OP 值约为 $0.04 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 。Liimatainen H 等^[30]将 CNF 与滑石粉混合制备杂化膜, 由于滑石片均匀嵌入 CNF, 形成了组织良好的层状杂化结构, 使杂化膜获得小孔径和良好的氧气阻隔性能, 在相对湿度 50% 时, 杂化膜的 OP 值低于设备的检测极限, 即小于 $0.001 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})$ 。

2.2.2 纳米纤维素复合生物可降解材料

可生物降解聚合物是目前的研究热点, 生物基添加剂和功能性纳米结构的组合是传统塑料最有前途的替代品之一^[31]。纳米纤维素可与其他生物可降解聚合物复合以增强其机械强度、阻隔性能、热稳定性等, 这些生物可降解聚合物包括聚乳酸 (PLA)^[19,32-36]、聚木糖^[37-38]、聚半乳糖葡萄糖甘露糖^[39]、淀粉^[40]以及氧化纤维素^[41]等。其中, PLA 具有商业化大规模生产可再生包装材料的最大潜力^[34]。Fortunati E 等^[32,34]构建 PLA-CNC 以及 PLA-CNC-Ag 体系, 发现 CNC 能促使复合材料结晶, 且表面活性剂改性 CNC 构成的三元体系可使氧气阻隔性能提高 54%。Arrieta M P 等^[36]将 PLA、聚羟基丁酸酯 (PHB)、CNC 复合; 结果表明, 改性 CNC 在增加 PLA 和 PHB 的黏合性的同时增强了氧气阻隔性能。

2.2.3 纳米纤维素复合其他物质

除了无机填料和生物可降解聚合物之外, 纳米纤维素可通过共混交联、表面涂布或者逐层沉积技术 (LbL) 复合其他化合物, 从而提高纳米纤维素在相对潮湿环境下的氧气阻隔性能。Missio A L 等^[42]用一步法制备了单宁-CNF 膜, 含有单宁的 CNF 薄膜具有高密度和较好的表面疏水性, 复合后空气阻隔性能提高了 6 倍。Bideau B 等^[43]将 TOCN 与 PVA 共混成膜并用聚吡咯 (PPy) 处理薄膜表面, TOCN/PVA-PPy 膜在相对湿度 85% 条件下, OTR 值低至 $16.5 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。Österberg M 等^[21]将石蜡涂覆在 CNF 薄膜表面, 通过这种改性方法显著提高了膜材料在高湿度条件下的氧气阻隔性能, 即使在相对湿度 97.4% 时, OP 值低于 $17 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 。Aulin C 等^[33]利用 LbL 技术将羧甲基化 CNF 与支化聚乙烯亚胺 (PEI) 交替沉积于 PLA 基材上, 沉积层厚度为 $1.8 \mu\text{m}$ 时, 23°C 和相对湿度 50% 条件下的复合膜 OP 值为 $0.34 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 。

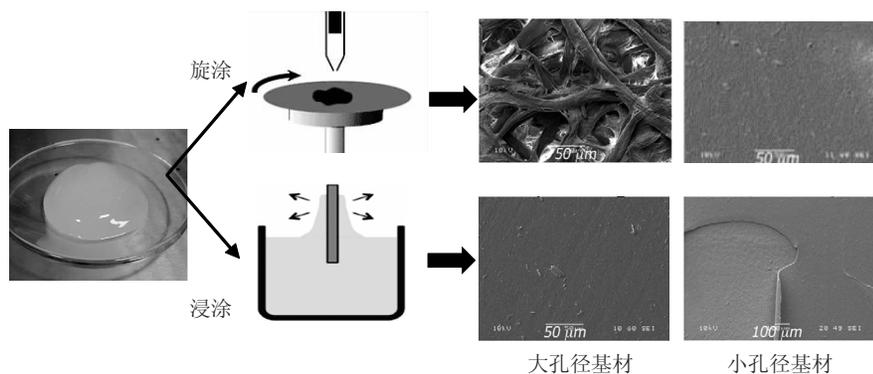
2.3 纳米纤维素涂布纸基材料氧气阻隔性能

纳米纤维素在造纸工业的应用可以分为浆内添加 (Bulk addition) 和表面涂布 (Surface treatment)^[44]。将纳米纤维素单独或者复合涂布于纸张表面将降低纸张的透气性, 涂布工艺及配方也会对纳米纤维素涂布纸的阻隔性能产生影响。

Syverud K 等^[16]将均质法制备的 CNF 喷涂于纸张表面, 涂布量为 $8 \text{ g}/\text{m}^2$ 时, 透气度降至原纸的 1/180。Aulin C 等^[20]、Bardet R 等^[45]也得出相似的结果。Bardet R 等^[45]研究表明, 当 CNF 涂布量为 $0.2 \text{ g}/\text{m}^2$ 时, 涂布纸透气度降至原纸的 1/3。Aulin C 等^[20]将 CNF 涂布于防油纸和牛皮包装纸表面, 当涂布量分别约为 0.2 、 $0.6 \text{ g}/\text{m}^2$ 时, 透气度均降至原纸的约 1/100。

纳米纤维素复合涂料涂布也可以显著降低纸基材料的透气度。Yang S 等^[46]制备含有不同 CNC 量的淀粉基复合涂料用于涂布。研究表明, 随着 CNC 含量增大, 涂布纸的透气度先降低后增大, 当 CNC 用量为 3% 时, 涂布纸透气度最小。且涂布量为 $2 \text{ g}/\text{m}^2$, 涂布纸的透气度相比原纸降低了 68%。刘东东等^[47]将不同浓度梯度的 CNC、CCNC (阳离子化 CNC) 添加到淀粉/苯丙胶乳中, 对原纸进行涂布以改善成纸阻隔性能。研究表明, 与 CNC 相比, CCNC 具有较好的分散性和热稳定性, 对涂布纸阻隔性能改善效果较为明显, 且当 CCNC 添加量为 0.2% 时效果最佳, 与淀粉/苯丙胶乳的涂布纸相比, 透气度下降了 22.4%。Mazhari Mousavi S M 等^[48]利用盘磨机制备了 CNF (rCNF), 然后将 rCNF 再研磨制备尺寸更细的 CNF (gCNF), 二者分别添加 CMC (羧甲基纤维素) 作为分散剂后用于涂布。研究表明, 相比 rCNF 涂布纸, gCNF 涂布纸空气阻力更大, 且 CMC 可减少 CNF 的絮聚, 使涂层更均匀, 阻隔性增强, 当 gCNF/CMC 涂布量为 $5.1 \text{ g}/\text{m}^2$ 时, 涂布纸的透气度降至原纸的 1/96。Tyagi P 等^[49]构建 CNC、蒙脱土、两亲黏合剂大豆蛋白复合涂料涂布于不同原纸表面, 然后再用 AKD (烷基烯酮二聚体) 对涂布纸进行表面施胶, 涂布纸透气度相比原纸最高降低了 88%, 相比纯 CNC 涂布纸最高提高了 44%。

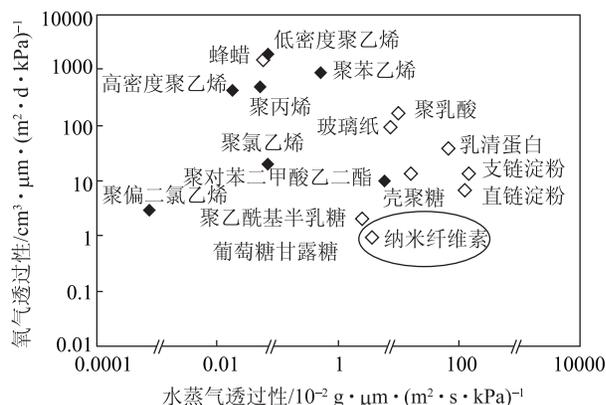
Afra E 等^[50]则探究了不同浓度 CNF 涂布于纸张表面对纸张阻隔性能的影响。结果表明, 在 CNF 总涂布量相等的条件下, 1.5% CNF 的 2 次涂布相对于 3% CNF 的 1 次涂布更均匀和连续, 纸张阻隔性能更好。Herrera M A 等^[51]比较旋涂和浸涂的区别 (如图 3 所示); 研究表明, 旋涂技术适用于孔径较小的基材,

图3 旋涂和浸涂的示意图^[50]

而浸涂适用于孔径较大的基材。在相对湿度 23% 时二者涂布后基材的 OTR 值在 $0.12 \sim 24 \text{ mL} \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 之间,但在相对湿度 50% 时,氧渗透性太高而无法测量。Matikainen L^[4] 则更详细地探究了涂料及棒涂参数对 CNF 涂布纸阻隔性及机械性能的影响,如使用小直径 ($d = 0.15 \text{ mm}$) 刮棒时,随着计量速度的增大,CNF 涂布纸透气性迅速降低,且当涂布量较小时,由于水对原纸的渗透润胀作用,导致 CNF 涂布纸透气性增大。

3 纳米纤维素材料的水蒸气阻隔性能

图 4 表示生物基聚合物、石油基聚合物以及纳米纤维素的氧气-水蒸气阻隔性能对比。由图 4 可知,纳米纤维素具有优良的氧气阻隔性能,但由于纳米纤维素天然的亲水特性导致纳米纤维素本身并不具备优良的水蒸气阻隔性能。相对于常用合成聚合物,如 PE 膜的 WVTR 值 $16.8 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (厚度为 $18.3 \mu\text{m}$)^[52], Rodionova G 等^[22] 制备的纯 CNF 膜的 WVTR 值为 $234 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (厚度为 $42 \mu\text{m}$)。但是水蒸气阻隔性能不仅与膜本身的亲水性有关,还和膜的成分以及结构等有关。

图4 生物基聚合物、石油基聚合物以及纳米纤维素的氧气-水蒸气阻隔性能对比^[53]

3.1 纯纳米纤维素膜水蒸气阻隔性能

纳米纤维素本身的亲水特性使其并不具备优良的水蒸气阻隔性能,但适当的化学和物理处理可在一定程度上提高其水蒸气阻隔性能。提高纳米纤维素水蒸气阻隔性能的有效方式之一就是对其进行表面疏水改性,此外,含木素的纳米纤维素在一定程度上也能影响纳米纤维素的水蒸气阻隔性能。

Minelli M 等^[54] 研究表明,使用羧甲基化预处理制备的 CNF 膜比酶预处理制备的 CNF 膜均匀性更好、孔隙率更低,在相对湿度 80% 时水蒸气阻隔性能更好。合理的预处理可以一定程度上改善膜的水蒸气阻隔性能,但像 TEMPO 氧化引入羧基等预处理,虽然可使 CNF 分散更为均匀,但是引入的亲水性基团过多,反而可能会降低纳米纤维素膜的水蒸气阻隔性能^[18]。而 Sharma S 等^[23] 采用物理方法处理 CNF 膜, 175°C 热处理 CNF 膜 3 h, WVTR 值降低了 50%, 达到 $(53.6 \pm 2.7) \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。实验者认为水蒸气渗透率下降是因为膜的热处理诱导纤维丝发生了类似角质化的作用。

纳米纤维素疏水改性分为化学共价键结合改性、物理吸附改性和共混交联改性^[55]。化学共价键结合改性原理是在羟基或者羟基氧化后的羧基上引入疏水性基团,通常引入疏水基团的方式包括羟基硅烷化和酯化以及羧基的酰胺化。化学改性后的纳米纤维素膜水蒸气阻隔性能明显增强,但因引入的疏水基团削弱氢键作用,破坏纳米纤维素的致密结构,使得该改性膜的氧气阻隔性能和机械性能略有降低。Rodionova G 等^[22] 将纯 CNF 薄膜进行 30 min 的乙酰化疏水处理后,发现该膜的水接触角从 $(41.2 \pm 4.3)^\circ$ 增大至 $(61.2 \pm 2.2)^\circ$, WVTR 值降低 28.6%, 达到 $167 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 而 OTR 值增大 39.5%。物理吸附改性原理是利用表面沉积得到阳电性疏水层或在膜材料内部形成互穿的疏水网络结构。Fukumumi H 等^[19] 将 TEMPO 氧化加机械处理制备的 CNF 膜浸渍 AKD 形成物理交联和疏水表面,使 CNF 膜的水接触角增大。Shimizu M 等利用烷基季铵盐^[56] 和金属离子^[57] 交换 TOCN 的钠离子,在膜内部形成疏水互穿网络,使其水接触角增大。

此外,制备含木素的纳米纤维素也是纳米纤维素材料获得疏水性的一个途径,但是研究发现,木素的

存在反而会使 WVTR 值增大。Spence K L 等^[58]通过预处理和均质制备直径、木素含量不同的 CNF，首次探究了不同木素含量的 CNF 与水的相互作用特性。结果显示，木素含量较大(13.8%)的 CNF 膜，WVTR 值最大，为 $460 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，但表面最为疏水，接触角为 73.5° 。同样，Nair S S 等^[59]从树皮中分离出木素含量高达 20% 的纳米纤维素(LCNF)，并制备成膜分析其阻隔性能，发现该膜的 WVTR 值偏大。但木素对纳米纤维素材料性能机理影响的仍不是十分清楚。膜阻隔性能的下降可以归因于木素是疏水性物质，加入木素后虽然膜的接触角增大，但木素的加入不利于纳米纤维素间的相互结合，使膜结构变得疏松，创造了更多的亲水孔道，使其扩散系数增大，因此使得水分子易于通过。

3.2 纳米纤维素复合材料水蒸气阻隔性能

纳米纤维素仅在高极性溶剂或极性基质中良好分散，因此多用在高极性聚合物基质中，例如瓜尔胶^[60-62]、淀粉^[25,63-64]、CMC^[65]、聚乙烯醇^[66-67]等聚合物的水性悬浮液。Dai L 等^[61]研究发现羟丙基瓜尔胶(HPG)可以增强 TOCN 复合薄膜的水蒸气阻隔性能。100% TOCN 薄膜 WVP 值为 $1.17 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$ ，而 50% HPG/50% TOCN 复合薄膜的 WVP 值为 $0.70 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$ 。之后通过比较 HPG 和羧甲基瓜尔胶(CMG)对 TOCN 的水蒸气阻隔性能增强效果，发现 CMG 增强效果更好，并把这种差异归因于 TOCN 与 CMG 之间更强的氢键连接、更紧密的结构以及分子间的缔合作用^[60]。这种效果与淀粉-CNC 复合材料的类似，随着 CNC 量的增加，淀粉-CNC 复合材料吸水率降低，水蒸气扩散系数减小^[25,63-64]。Svagan A J 等^[25]研究认为 CNF 产生的效果归因于：①CNF 形成密集网络，②由于高模量/氢键纤维网络引起的膨胀限制和③纤维素纳米纤维和支链淀粉基质之间的强分子相互作用，降低支链淀粉的流动性。此外，Khan R A 等^[52]通过浇铸法制备甲基纤维素(MC)膜，掺入 0.25% CNC 后，MC 膜的 WVP 值降低 26%。然后将薄膜暴露于 γ 辐射(0.5 ~ 50 kGy)，照射后薄膜的阻隔性能进一步改善，在 50 kGy 时 WVP 值降低 28.8%。

在非极性聚合物基质中，纳米纤维素难以均匀分散，界面结合性弱，需通过疏水改性提高界面相容性。Lu J 等^[68]将 CNF 疏水改性，作为环氧树脂的增强剂，获得了更好的分散性和黏合性。Fortunati E 等^[32]研究发现，在相同含量 CNC 下，与未改性的 CNC 相比，添加表面活性剂修饰的 CNC 显著增强了

PLA 基纳米复合材料的阻隔性能，即含有 1% 改性 CNC 薄膜的 WVP 值降低了 34%。此外，虽然含木素的纳米纤维素膜的水蒸气阻隔性能和预期相反，但是 Nair S S 等研究发现木素的存在却可以提高 CNF 与非极性材料如环氧树脂^[69]和聚乳酸^[70]的相容性，并增强复合材料的阻隔性能。Rojo E 等^[71]的研究表明 SO_2 处理的残余木素对纳米纤维素膜的阻隔性能和机械性有增强作用。

纳米纤维素与片状的硅酸盐材料复合可有效改善复合材料的水蒸气阻隔性能。Aulin C 等^[27]将蛭石纳米片(VER)与 CNF 通过高压均质混合、溶剂蒸发制备杂化膜。杂化膜的水蒸气阻隔性能显著提高，纯 CNF 膜的 WVP 值为 $3.3 \text{ ng} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ ，添加 5% VER 后膜的 WVP 值降低 70%。Karim Z 等^[72]将层状双金属氢氧化物(LDH, Layered Double Hydroxide)加入 TOCN 中，加入量为 10 wt% 时，WVP 值降低 17.4%。

除共混交联制备纳米纤维素复合材料之外，可利用疏水性物质涂覆于纳米纤维素材料表面，或者通过 LbL 技术逐层叠加的方式，增强复合材料的水蒸气阻隔性能。Peng L 等^[73]制备的 CNF 膜的 WVTR 值高达 $5088 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (38°C ，相对湿度 90%)，在 CNF 膜中添加蜂蜡胶乳可使 WVTR 值降低至 $3918 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。将丙烯酸酯化的环氧化大豆油(AESO)和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)组成的涂布剂涂布到复合膜上，当涂布量为 $5 \text{ g}/\text{m}^2$ 时，WVTR 值可进一步降低至 $188 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。Cherpinski A 等^[74]将聚 3-羟基丁酸酯(PHB)和 3-羟基丁酸酯与 3-羟基戊酸酯共聚物(PH-BV)涂布于 CNF 与 LCNF 膜两面，PHBV/LCNF/PH-BV 膜的 WVTR 值是 LCNF 膜的 1/240。Aulin C 等^[33]对比在 PLA 薄膜基底上采用 LbL 技术制备的 PEI/CNF 和 PEI/CMC 多层结构薄膜，发现多层复合 PLA 膜比纯 PLA 具有更低的湿度敏感性，显示出更好的水蒸气阻隔性能。Dai L 等^[62]利用 LbL 技术将阳电性的瓜尔胶和阴电性的 TOCN 逐层叠加制备复合膜，该膜比纯 TOCN 膜具有更好的水蒸气阻隔性能。

3.3 纳米纤维素涂布纸基材料的水蒸气阻隔性能

纳米纤维素及其复合涂料一般能降低纸张的透气性，但对于水蒸气阻隔性能而言，纯纳米纤维素及其与亲水性聚合物复合物对于水蒸气的阻隔没有明显改善，因为 CNF 这亲水性聚合物的 WVP 值取决于水分子在膜基质中的扩散性和溶解度^[75-76]，且亲水性聚合物含有的亲水性基团对 WVP 值也会产生影响，如壳聚糖表面的氨基和羟基。Hassan E A 等^[76]用 CNF

或 CNF/壳聚糖纳米粒子(CHNP)复合涂布纸张可提高纸张的拉伸强度性能,降低孔隙率和吸水率,但几乎不影响其 WVP 值。与纯 CNF 涂布纸相比, CNC/CHNP 涂布纸的孔隙率、WVP 值、吸水性没有明显变化。El-Wakil N A 等^[26]则用羟丙基纤维素(HPC)/OXCNC(TEMPO 氧化的 CNC)涂布纸张表面, OXCNC/HPC 涂布相对于纯 HPC 涂布降低了纸张的孔隙率,但对涂布纸的 WVP 值影响不显著。

虽然纳米纤维素与极性天然高分子材料复合并不能有效改善纳米纤维素涂布纸的水蒸气阻隔性能,但与无机填料或改性木素复合并用于涂布,可有效降低涂布纸的水蒸气透过率。Spence K L 等^[77]探究高岭土、碳酸钙、淀粉作为 CNF 的填料,以及蜂蜡、石蜡、熟化淀粉涂布 CNF 膜表面等多种复合材料的水蒸气阻隔性能,发现添加用量均为 7.5% 的高岭土、碳酸钙的 CNF 复合膜 WVTR 值分别下降 51.6%、21.4%,而几种表面处理的 CNF 膜 WVTR 值均小于 LDPE。此外,提高涂布层与纸基的黏合性,可降低涂布纸的 WVTR 值。Mirmehdi S 等^[78]将 CNF 和纳米黏土颗粒的混合物喷涂在牛皮书写印刷纸表面并用电晕处理,研究表明,电晕处理有助于提高涂布层与纸基的黏合性,喷涂时间延长和纳米黏土颗粒含量的增加均使涂布纸皮纸 OTR 值和 WVTR 值降低。Hult E L 等^[79]将木素酯化涂布纸张表面,涂布量为 11.4 g/m²,纸张的 WVTR 值降低 75%,OTR 值至少降低 99.7%。通过将木素改性,可增加其与纳米纤维素之间的兼容性和黏结性,可作为提高复合材料水蒸气阻隔性能的可行途径之一。

4 结语与展望

纳米纤维素特有的形态结构和表面性能使得纳米纤维素可以形成致密的网络结构,进而提供优良的阻隔性能。纳米纤维素无论作为纳米纤维素膜、含纳米纤维素复合材料,还是作为涂布纸涂层原料,均能有效提高氧气阻隔性能。在此基础上,通过选择适当的物理处理、疏水改性以及多层复合涂布等方法,可以有效提高纳米纤维素材料的水蒸气阻隔性能。为了顺利推进纳米纤维素在阻隔包装材料上的使用,还需要在纳米纤维素生产的产业化、纳米纤维素疏水改性方法优选以及作为阻隔包装材料应用时的产业化可行性等方面做更多的工作。

参 考 文 献

[1] PIRA. The future of global packaging to 2022 [DB/OL]. [https://](https://www.smitherspira.com/industry-market-reports/packaging/the-future-of-global-packaging-to-2022)

www.smitherspira.com/industry-market-reports/packaging/the-future-of-global-packaging-to-2022, 2017-12-17.

- [2] Weber C J. Biobased packaging materials for the food industry: status and perspectives[J]. *Perspectives in Biology & Medicine*, 2000, 4(3): 383.
- [3] Liu D. Progress on high barrier packaging materials[J]. *Packaging Journal*, 2014, 6(4): 24.
刘丹. 高阻隔包装材料的研究进展[J]. *包装学报*, 2014, 6(4): 24.
- [4] Matikainen L. Nanocellulose as barrier coating deposited using a laboratory rod coater[D]. Aalto: Aalto University, 2017.
- [5] Greene K L, Tonjes D J. Degradable Plastics and Their Potential for Affecting Solid Waste Systems[C]//Witpress. Wessex Institute's Conference on Waste Management and the Environment. Witpress, 2014: 180.
- [6] Su Y, Yang B, Liu J, et al. Prospects for Replacement of Some Plastics in Packaging with Lignocellulose Materials: A Brief Review[J]. *BioResources*, 2018, 13(2): 4550.
- [7] Du H S, Liu C, Zhang M M, et al. Preparation and Industrialization Status of Nanocellulose [J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(4): 448.
杜海顺, 刘超, 张苗苗, 等. 纳米纤维素的制备及产业化[J]. *化学进展*, 2018, 30(4): 448.
- [8] Phanthong P, Reubroycharoen P, Hao X, et al. Nanocellulose: Extraction and application[J]. *Carbon Resources Conversion*, 2018, 1(1): 32.
- [9] Hao X, Mou K, Jiang X, et al. High-value Applications of Nanocellulose[J]. *Paper and Biomaterials*, 2017, 2(4): 58.
- [10] Ferrer A, Pal L, Hubbe M. Nanocellulose in packaging: advances in barrier layer technologies [J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 95: 574.
- [11] Nair S S, Zhu J Y, Deng Y, et al. High performance green barriers based on nanocellulose[J]. *Sustainable Chemical Processes*, 2014, 2(1): 23.
- [12] Ding Y S, Zhang Z C, Shi T J. Progress of barrier polymer materials [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2001, 14(3): 360
丁运生, 张志成, 史铁钧. 阻隔性高分子材料研究进展[J]. *功能高分子学报*, 2001, 14(3): 360.
- [13] Soarnol. Gas Barriers: An Introduction Basic Reference 4 [DB/OL]. <http://www.soarnol.com/eng/solution/solution050303.html>, 2005-03-03.
- [14] Wang X D, Zhao J. Detailed material barrier index [J]. *Plastics Science and Technology*, 2007, 35(6): 61.
王兴东, 赵江. 材料阻隔性指标详解 [J]. *塑料科技*, 2007, 35(6): 61.
- [15] Blakistone B A. Principles and Applications of Modified Atmosphere Packaging of Foods[M]. Boston: Springer US., 1999: 125.
- [16] Syverud K, Stenius P. Strength and barrier properties of MFC films [J]. *Cellulose*, 2009, 16(1): 75.
- [17] Belbekhouche S, Bras J, Siqueira G, et al. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(4): 1740.

- [18] Kumar V, Bollström R, Yang A, et al. Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films[J]. *Cellulose*, 2014, 21(5): 3443.
- [19] Fukuzumi H, Saito T, Iwata T, et al. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(1): 162.
- [20] Aulin C, Gällstedt M, Lindström T. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 559.
- [21] Österberg M, Vartiainen J, Lucenius J, et al. A fast method to produce strong NFC films as a platform for barrier and functional materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(11): 4640.
- [22] Rodionova G, Lenes M, Eriksen Ø, et al. Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications[J]. *Cellulose*, 2011, 18(1): 127.
- [23] Sharma S, Zhang X, Nair S S, et al. Thermally enhanced high performance cellulose nano fibril barrier membranes [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(85): 45136.
- [24] Xia J, Zhang Z, Liu W, et al. Highly transparent 100% cellulose nanofibril films with extremely high oxygen barriers in high relative humidity[J]. *Cellulose*, 2018, 25(7): 4057.
- [25] Svagan A J, Hedenqvist M S, Berglund L. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix[J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(3/4): 500.
- [26] El-Wakil N A, Kassem N F, Hassan M L. Hydroxypropyl cellulose/rice straw oxidized cellulose nanocrystals nanocomposites and their use in paper coating[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 93: 186.
- [27] Aulin C, Salazar-Alvarez G, Lindstrom T. High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose-nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(20): 6622.
- [28] Liu A, Walther A, Ikkala O, et al. Clay nanopaper with tough cellulose nanofiber matrix for fire retardancy and gas barrier functions [J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(3): 633.
- [29] Wu C N, Saito T, Fujisawa S, et al. Ultrastrong and high gas-barrier nanocellulose/clay-layered composites [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(6): 1927.
- [30] Liimatainen H, Ezekiel N, Sliz R, et al. High-strength nanocellulose-talc hybrid barrier films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 13412.
- [31] Fortunati E, Armentano I, Zhou Q, et al. Microstructure and nonisothermal cold crystallization of PLA composites based on silver nanoparticles and nanocrystalline cellulose[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(10): 2027.
- [32] Fortunati E, Peltzer M, Armentano I, et al. Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(2): 948.
- [33] Aulin C, Karabulut E, Tran A, et al. Transparent nanocellulosic multilayer thin films on polylactic acid with tunable gas barrier properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7352.
- [34] Fortunati E, Peltzer M, Armentano I, et al. Combined effects of cellulose nanocrystals and silver nanoparticles on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 118(1): 117.
- [35] Martinez-Sanz M, Lopez-Rubio A, Lagaron J M. High-barrier coated bacterial cellulose nanowhiskers films with reduced moisture sensitivity[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98(1): 1072.
- [36] Arrieta M P, Fortunati E, Dominici F, et al. PLA-PHB/cellulose based films: mechanical, barrier and disintegration properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 107: 139.
- [37] Saxena A, Elder T J, Kenvin J, et al. High Oxygen Nanocomposite Barrier Films Based on Xylan and Nanocrystalline Cellulose [J]. *Nano-Micro Letters*, 2010, 2(4): 235.
- [38] Hansen N M L, Blomfeldt T O J, Hedenqvist M S, et al. Properties of plasticized composite films prepared from nanofibrillated cellulose and birch wood xylan[J]. *Cellulose*, 2012, 19(6): 2015.
- [39] Oinonen P, Krawczyk H, Ek M, et al. Bioinspired composites from cross-linked galactoglucomannan and microfibrillated cellulose; thermal, mechanical and oxygen barrier properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 146.
- [40] Plackett D, Anturi H, Hedenqvist M, et al. Physical properties and morphology of films prepared from microfibrillated cellulose and microfibrillated cellulose in combination with amylopectin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(6): 3601.
- [41] Plappert S F, Quraishi S, Pircher N, et al. Transparent, Flexible, and Strong 2, 3-Dialdehyde Cellulose Films with High Oxygen Barrier Properties[J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19(7): 2969.
- [42] Missio A L, Mattos B D, Ferreira D D F, et al. Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 184: 143.
- [43] Bideau B, Bras J, Adoui N, et al. Polypyrrole/nanocellulose composite for food preservation: barrier and antioxidant characterization [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2017, 12: 1.
- [44] Bardet R, Bras J. *Handbook of Green Materials: Bionanomaterials: Separation Processes, Characterization and Properties* [M]. Singapore: World Scientific, 2014: 207.
- [45] Bardet Raphael, et al. "Barrier properties of specialty papers coated with microfibrillated cellulose: influence of base paper and coat weight." [C]//TAPPI. TAPPI international conference on nanotechnology for renewable materials, Montreal. 2012.
- [46] Yang S, Tang Y, Wang J, et al. Surface Treatment of Cellulosic Paper with Starch-Based Composites Reinforced with Nanocrystalline Cellulose[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(36): 13980.
- [47] Liu D D, Tang Y J, Zhang X Q, et al. Preparation, modification of nanocrystalline cellulose and its application in paper barrier coating [J]. *Functional Materials*, 2016, 47(10): 10239.
- 刘东东, 唐艳军, 张馨琪, 等. 纳米微晶纤维素的制备、改性及其在纸张阻隔涂布中的应用 [J]. *功能材料*, 2016, 47(10): 10239.
- [48] Mazhari Mousavi S M, Afra E, Tajvidi M, et al. Cellulose nanofi-

- ber/carboxymethyl cellulose blends as an efficient coating to improve the structure and barrier properties of paperboard[J]. *Cellulose*, 2017, 24(7): 3001.
- [49] Tyagi P, Hubbe M A, Lucia L, et al. High performance nanocellulose-based composite coatings for oil and grease resistance[J]. *Cellulose*, 2018, 25(6): 3377.
- [50] Afra E, Mohammadnejad S, Saraeyan A. Cellulose nanofibers as coating material and its effects on paper properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 455.
- [51] Herrera M A, Sirviö J A, Mathew A P, et al. Environmental friendly and sustainable gas barrier on porous materials: nanocellulose coatings prepared using spin- and dip-coating[J]. *Materials & Design*, 2016, 93: 19.
- [52] Khan A, Khan R A, Salmieri S, et al. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(4): 1601.
- [53] Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, et al. Microfibrillated cellulose—its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2012, 90(2): 735.
- [54] Minelli M, Baschetti M G, Doghieri F, et al. Investigation of mass transport properties of microfibrillated cellulose (MFC) films[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 358(1/2): 67.
- [55] Yang W S, Jiao L, Yu Z H, et al. Nanocellulose film hydrophobic modification application property[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2017, 25(3): 60.
杨伟胜, 焦亮, 俞智怀, 等. 纳米纤维素膜疏水改性研究进展[J]. *纤维素科学与技术*, 2017, 25(3): 60.
- [56] Shimizu M, Saito T, Fukuzumi H, et al. Hydrophobic, ductile, and transparent nanocellulose films with quaternary alkylammonium carboxylates on nanofibril surfaces[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(11): 4320.
- [57] Shimizu M, Saito T, Isogai A. Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 500: 1.
- [58] Spence K L, Venditti R A, Rojas O J, et al. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications[J]. *Cellulose*, 2010, 17(4): 835.
- [59] Nair S S, Yan N. Bark derived submicron-sized and nano-sized cellulose fibers: From industrial waste to high performance materials[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 134: 258.
- [60] Dai L, Long Z, Zhao Y, et al. Comparison of hydroxypropyl and carboxymethyl guar for the preparation of nanocellulose composite films[J]. *Cellulose*, 2016, 23(5): 2989.
- [61] Dai L, Wang B, Long Z, et al. Properties of hydroxypropyl guar/TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils composite films[J]. *Cellulose*, 2015, 22(5): 3117.
- [62] Dai L, Long Z, Chen J, et al. Robust Guar Gum/Cellulose Nanofibrils Multilayer Films with Good Barrier Properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(6): 5477.
- [63] Kaushik A, Kumra J. Morphology, thermal and barrier properties of green nanocomposites based on TPS and cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2012, 46(3): 284.
- [64] Cao X, Chen Y, Chang P R, et al. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals[J]. *Express Polymer Letters*, 2008, 2(7): 502.
- [65] Mandal A, Chakrabarty D. Studies on mechanical, thermal, and barrier properties of carboxymethyl cellulose film highly filled with nanocellulose[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, DOI: 10.1177/0892705718772868.
- [66] Nair S S, Sharma S, Pu Y, et al. High shear homogenization of lignin to nanolignin and thermal stability of nanolignin-polyvinyl alcohol blends[J]. *ChemSusChem*, 2015, 7(12): 3513.
- [67] Han J, Salmieri S, Le T C, et al. Improvement of water barrier property of paperboard by coating application with biodegradable polymers[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2010, 58(5): 3125.
- [68] Lu J, Askeland P, Drzal L T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications[J]. *Polymer*, 2008, 49(5): 1285.
- [69] Nair S S, Kuo P-Y, Chen H, et al. Investigating the effect of lignin on the mechanical, thermal, and barrier properties of cellulose nanofibril reinforced epoxy composite[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 100: 208.
- [70] Nair S S, Chen H, Peng Y, et al. Poly(lactic Acid) Biocomposites Reinforced with Nanocellulose Fibrils with High Lignin Content for Improved Mechanical, Thermal, and Barrier Properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(8): 10058.
- [71] Rojo E, Peresin M S, Sampson W W, et al. Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(3): 1853.
- [72] Karim Z, Afrin S, Husain Q, et al. Necessity of enzymatic hydrolysis for production and functionalization of nanocelluloses[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2017, 37(3): 355.
- [73] Peng L, Xiao H, Zhang W, et al. Reactive coating of soybean oil-based polymer on microfibrillated cellulose film for water vapor barrier packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 111(20): 524.
- [74] Cherpinski A, Torres-Giner S, Vartiainen J, et al. Improving the water resistance of nanocellulose-based films with polyhydroxyalkanoates processed by the electrospinning coating technique[J]. *Cellulose*, 2018, 25(2): 1291.
- [75] Gontard N, Guilbert S, Cuq J L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology[J]. *Journal of Food Science*, 2010, 57(1): 190.
- [76] Hassan E A, Hassan M L, Abou-zeid R E, et al. Novel nanofibrillated cellulose/chitosan nanoparticles nanocomposites films and their use for paper coating[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 93: 219.
- [77] Spence K L, Venditti R A, Rojas O J, et al. Water vapor barrier properties of coated and filled microfibrillated cellulose composite films[J]. *BioResources*, 2011, 6(4): 4370.

- [78] Mirmehdi S, Hein P R G, de Luca Sarantópoulos C I G, et al. Cellulose nanofibrils/nanoclay hybrid composite as a paper coating: Effects of spray time, nanoclay content and corona discharge on barrier and mechanical properties of the coated papers[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2018, 15: 87.
- [79] Hult E L, Ropponen J, Poppiuslevlin K, et al. Enhancing the barrier properties of paper board by a novel lignin coating[J]. *Industrial Crops & Products*, 2013, 50(4): 694.

Oxygen and Water Vapor Barrier Properties of Nanocellulose Materials: A Review

LUO Jiaqian^{1,2,3} SU Yanqun^{1,2,*} LIU Jingang^{1,2} LI Qun³

(1. *China National Pulp and Paper Research Institute Co., Ltd., Beijing, 100102;*

2. *National Engineering Lab for Pulp and Paper, Beijing, 100102;*

3. *Tianjin Key Lab of Pulp and Paper, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin, 300457)*

(* E-mail: yanqunsu@126.com)

Abstract: Nanocellulose is a plant-based environmentally friendly nanomaterials with high crystallinity, high strength and other properties, which can form a dense network structure that blocks the transmission of molecules and has the potential to be a green barrier packaging material. In this paper, the oxygen and water vapor barrier properties of nano-cellulosic materials are elaborated from three different application forms including nanocellulose films, nanocellulose composite materials and paper-based material coated with nanocellulose.

Keywords: nanocellulose; barrier property; composite; coating; green packaging

(责任编辑:刘振华)

聚乳酸-纳米纤维素复合薄膜的制备及应用研究进展

张萌 冀嘉钰 樊丽 刘鹏涛*

(天津科技大学, 天津市制浆造纸重点实验室, 天津, 300457)

摘要: 聚乳酸(PLA)是一种绿色高分子材料, 原料来源充足、无污染且可被生物降解。同时, PLA 还具有良好的机械性能和物理性能, 易被加工制作成膜。纳米纤维素(NC)也是一种天然的可再生资源, 来源广泛、机械强度高且刚度高。将 NC 加入到 PLA 中制备复合薄膜可大幅提高复合薄膜的机械性能; 但两者的界面相容性差, 从而影响 PLA-NC 复合薄膜的机械性能。根据近几年国内外的研究文献, 本文综述了 PLA-NC 复合薄膜的制备工艺、界面相容性的改善方法及其应用。

关键词: 聚乳酸; 纳米纤维素; 复合薄膜

中图分类号: O636; TS721

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.03.71

1 聚乳酸(PLA)

随着人们环保意识的不断提高和国家对各行各业环保方面法律法规力度的加强, 人们越来越关注环境友好型材料的开发与应用。聚乳酸(PLA)是一种无毒且具有优良生物可降解性的聚合物, 可由乳酸缩聚而成, 也可由丙交酯开环聚合而成, 故又称作聚丙交酯^[1]。PLA 在光或者微生物的作用下可分解成水和二氧化碳, 两种产物均不会对环境造成二次污染, 被广泛应用于各个领域, 尤其是包装、生物医学、建筑、纺织、农业和林业等领域, 因此, 其也被称为“第四类新材料”。但 PLA 也存在一定的缺点, 例如, PLA 的降解速度过快, 水、酸、碱、醇、胺等物质均会引起其降解; PLA 对于温度等环境条件也有严格的要求, 使它的应用局限在制备使用周期较短的塑料制品上, 不能用作长时间储存的容器材料^[2-3]; PLA 分子链堆积松散, 导致 PLA 薄膜柔性差、质脆且硬; 且 PLA 制备成本高、加工难度大、对生产设备要求高; 这些缺点限制了 PLA 的广泛应用。近年来, 大量研究通过共聚、共混、增塑和复合等方法制备出结构稳定的 PLA 改性材料或复合材料; 其中, 复合增强材料包括化学改性的纤维素衍生物、微米纤维素、纳米纤维素(NC)和木质素等, 这些增强材料拓宽了 PLA 的应用领域^[4-5]。

2 NC

纤维素是植物纤维的主要成分, 是一种可再生的天然高分子材料。其中, NC 是由纤维素制备得到的、直径为纳米级别的纤维素。NC 不仅来源广泛、成本低、可再生、可自然降解、无毒无害、尺寸小, 还具有独特的强度性能和光学性能, 其力学性能良好, 常作为增强材料。研究者发现, 将 NC 添加到塑料、薄膜等产品中, 可大大提高这些产品的强度性能^[6-7]。目前, 将 NC 作为增强材料添加到 PLA 基材中以改善 PLA 薄膜力学性能的研究受到研究者的青睐。研究发现, 添加 NC 的 PLA 薄膜力学性能(拉伸强度、冲击强度、弯曲强度等)和热稳定性均得到了大幅提高^[8-9]。

3 PLA-NC 复合薄膜的制备方法

PLA 和 NC 的溶解性能不同。PLA 属于疏水性高分子材料, 在二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮等非极性有机溶剂中可以很好地被溶解; 而 NC 的结构单元是葡萄糖, 表面有大量的亲水性羟基, 这样的极性结构使得其易溶于水而不溶于非极性溶剂^[10], 极性的差别使得 NC 和 PLA 的界面相容性差。为使两者充分混合并提高两者的相容性以制备 PLA-NC 复合薄膜, 近年

收稿日期: 2019-04-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0307902); 天津市教科研项目(2018KJ098); 天津科技大学青年教师创新基金(2017LG06); 天津市高等学校大学生创新训练计划项目(201810057127)。

作者简介: 张萌, 女, 1998年生; 在读本科生; 主要研究方向: 纳米纤维素高值化利用。

*通信联系人: 刘鹏涛, 副教授; 主要研究方向: 木质生物质材料; E-mail: pengtaoliu@tust.edu.cn。

来研究者尝试了多种方法,主要有:(1)直接混合。直接混合又分为湿法和干法混合。湿法混合即选取 PLA 的良溶剂,且保证 NC 可在其中被很好分散,使 NC 和 PLA 达到共混的效果;干法混合即通过挤出吹塑的方法将 NC 和 PLA 直接进行混合。(2)间接制备。通过添加增容剂或分子结构改性剂,从而改善二者的界面相容性。

3.1 直接混合

NC 和 PLA 直接混合需要寻找一种中间介质,既可使 NC 充分分散,又可将 PLA 溶解,从而达到 NC 和 PLA 共混制膜的目的。通常,中间介质有二氯甲烷、氯仿等有机溶剂。尹兴等^[9]研究了不同浓度的纳米纤维素纤丝(CNF)对 PLA 薄膜的改性,将 CNF 加入到二氯甲烷中,搅拌使分散均匀,再加入 PLA 制备 PLA-CNF 复合薄膜;当 CNF 浓度达到 2% 时,其增强效果最好。Dhar 等^[11]将磁性纳米纤维素(MGCNC)和 PLA 分别分散和溶解在氯仿中,而后将两者进行混合。在磁场的作用下,MGCNC 可以通过定向排列使 PLA-MGCNC 复合材料具有各向异性的机械、热学和电学性能,使其结晶度、平行和垂直方向上的抗拉强度和伸长率也分别得到提高,该复合材料可以层压成可调方向的 PLA 薄膜。

通常,有机溶剂具有毒性且易挥发,实验中容易对人体造成伤害,因此,研究者利用熔融挤出的方法进行 NC-PLA 复合薄膜的制备。Matuana 等^[12]研究了通过吹塑挤出制备的纤维素纳米晶(CNCs)与 PLA 复合薄膜对水蒸气和氧气透过率的影响。实验发现,加入 CNCs 后,PLA-CNCs 复合薄膜对水蒸气和氧气的阻隔性能都得到提高;且加入 CNCs 后,外界环境的温度和相对湿度对水蒸气的阻隔影响非常小,使 PLA 薄膜在包装领域的应用更具选择性和广泛性。Sung 等^[13]从咖啡烘焙过程中产生的副产品咖啡银皮(CS)中提取出 CNCs,通过熔融挤出的方法制备 PLA-CNCs 复合薄膜;在一定浓度范围内,加入 CNCs 可以改善 PLA-CNCs 复合薄膜的物理性能,并使其具有良好的阻氧性能。Sullivan 等^[14]以一定比例将 CNC 水悬浊液与 PLA 颗粒进行混合,混合物通过熔融挤出得到 CNC-PLA 纤维;实验发现,该熔融挤出制备过程减少了 CNC 的团聚并增加了 CNC 沿纤维长轴方向的排列,然后将 CNC-PLA 纤维进一步压缩得到 CNC-PLA 复合薄膜。杜善钊^[15]在室温下将纳米微晶纤维素(NCC)和 PLA 一起溶于三氯甲烷和 N,N-二甲基乙酰胺混合液中,使得 NCC 和 PLA 可以很好地结合,再利用静电纺丝方法制备出 NCC-PLA 复合薄膜。实验

发现,添加 NCC 使 NCC-PLA 复合薄膜的热稳定性和拉伸强度均得到了有效改善。

3.2 间接制备方法

制备 PLA-NC 复合薄膜的关键是如何提高两者的界面相容性。改善两者界面相容性的方法主要有:添加增容剂和表面修饰。

3.2.1 添加增容剂

为使两种不相容的化合物结合在一起,通常使用一种增容剂作为中间物质,借助分子间的键合力促进这两种物质结合。在促进 PLA 和 NC 相容性的研究中,聚乙二醇是备受学者青睐的一种增容剂。聚乙二醇作为一种理想的增容剂,具有良好的亲水性和可降解性;可以增强 NC 和 PLA 之间的氢键作用,使两者之间的结合力变强,从而改善界面相容性。

邹萍萍^[16]通过溶液浇铸法先制备得到聚乙二醇-NCC 复合填充料,再将其与 PLA 进行熔融共混制备 PLA-NCC 复合材料。通过分析该复合材料的热性能发现,聚乙二醇可以促进 PLA 与 NCC 间的界面结合性,改善复合材料的柔韧性。何依谣^[17]以 PLA 为基材、NCC 为改性剂、聚乙二醇为增容剂,采用溶液浇铸法制备一系列不同 NCC 添加量的 NCC-PLA 复合薄膜;研究发现,当 NCC 添加量小于 4 wt% 时,聚乙二醇可将其完全包裹并在 PLA 中均匀分散,从而改善 NCC 与 PLA 的界面相容性。

3.2.2 表面修饰

NC 表面羟基的存在使得 NC 无法与非极性介质相容,且羟基容易发生化学反应,所以对 NC 表面的羟基进行化学修饰,可以提高 NC 与 PLA 的界面相容性。表面修饰的方法主要有酯化、接枝等。

(1)利用表面活性剂对 NC 进行改性。Yalcinkaya 等^[18]用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为 CNC 的表面改性剂,然后将银离子负载在 CNC 上得到银纳米粒子,将银纳米粒子溶于 PLA 中制备得到 PLA-CNC 复合薄膜。实验发现,添加 CTAB 对银离子负载到 CNC 上起到了稳定化作用,银离子在 CNC 上的负载对 CNC-PLA 复合薄膜的热降解过程和冷结晶过程都起到“积极作用”,且加入银离子后的 CNC-PLA 复合薄膜具有独特的抗菌性能;当 CNC 和 Ag 在 CNC-PLA 复合薄膜中的添加量比为 1% CNC:0.5% Ag 时,复合薄膜的抗菌性能最好。

(2)酯化改性。酯化反应可以将纤维素的羟基转变成酯基,羟基减少,则纤维素分子间相互作用力减

弱。林丹等^[19]通过酶催化反应,分别利用丙酸乙烯酯(VP)和月桂酸乙烯酯(VL)对NC进行表面酯化改性,然后加入PLA进行搅拌、混合,常温干燥后揭膜。结果表明,2种改性NC的疏水性均得到了增强,可以很好地与PLA结合在一起。NC表面的羟基被具有更强疏水性的基团取代,从而使制备的材料对水具有良好的阻隔性能。同时,NC在PLA表面形成一种均一、致密的疏水性网状结构,对氧的阻隔性也得到提高。对2种改性NC-PLA复合薄膜的强度进行对比发现,长链VL对NC的改性效果优于短链VP对NC的改性效果;VL改性后的NC与PLA的结合力更强,所得复合薄膜的机械性能和阻隔性能也更好。

De Castro等^[20]利用无毒树脂酸对CNC表面进行酯化改性发现,所得产物对革兰氏阴性菌有较强的抗菌活性,对革兰氏阳性菌有一定的抗菌活性。在De Castro实验的基础上,Niu等^[21]用松香对纤维素纳米纤维(CNF)进行改性,并用作PLA基体中的增强相,然后用壳聚糖(CHO)对得到的复合膜进行涂覆,制备得到用于抗菌食品包装的双层复合膜。松香改性CNF(R-CNF)的FT-IR光谱在 1730 cm^{-1} 处出现明显的峰,证明松香与CNF酯化反应的成功。R-CNF在PLA基体中的分散性优于CNF,且薄膜中R-CNF的含量对薄膜的力学性能有显著影响。

孟令馨等^[22]用硫酸法制备NCC,并对其进行改性以制备乙酰化纳米纤维素(ANCC)以改善其溶解性。将适量ANCC加入到PLA中可提高PLA-ANCC复合薄膜的机械性能,但复合薄膜的热稳定性下降。

Dong等^[23]为减少乙酰化CNCs(ACNCs)发生自团聚、提高ACNCs的疏水性能,利用无水磷酸为溶剂,乙酸酐为酯化剂,采用溶剂浇铸法将ACNC II引入PLA基体中,得到PLA-ACNC II复合薄膜。乙酰化改性的ACNC II保持了CNC原来的晶体结构并在溶液中具有较好的分散性能;因此,PLA-ACNC II复合薄膜的流变性能和热性能得到改善。

(3)接枝改性。Lizundia等^[24]以微晶纤维素为原料,采用酸水解法制备CNC,制备得到的CNC与L-丙交酯(LLA)通过开环聚合接枝得到LLA-CNC,调节CNC和LLA的比例,制备出不同比例的LLA-CNC,再进行PLA复合薄膜的制备。热分析结果表明,高比例的LLA接枝CNC作为PLA复合薄膜的成核剂,可显著提高复合薄膜中PLA的结晶速率,且当LLA-CNC-g-PLA中LLA-CNC的添加量为3%时,

复合薄膜中PLA的结晶速率最佳。

Dhar等^[8]将PLA接枝到CNC上制备凝胶,再采用连续挤出法制备绿色、生态友好型的PLA-CNC薄膜,该薄膜的氧阻隔性能、水蒸气阻隔性能和热机械性能均得到了改善,可用于商业规模的食品包装。

Dhar等^[25]以过氧化二异丙苯为交联剂,采用单步挤出法制备具有热稳定的聚乳酸接枝纤维素纳米晶(PLA-g-CNC)复合薄膜。接枝后的PLA链能屏蔽CNC中硫酸根和羟基的“亲水效应”,从而增强CNC与PLA基体间的相容性,防止挤出过程中PLA的热降解。将PLA-g-CNC复合薄膜进行多次循环使用发现,PLA的分子结构无明显破坏,且复合材料的分子质量、热性能、结晶性能和力学性能没有发生显著改变。

4 PLA-NC复合薄膜的应用

4.1 PLA-NC复合薄膜在包装领域的应用

目前,市场上的包装材料主要有塑料、纸和纸板、玻璃等,但这些材料或多或少都存在一些缺点。塑料使用范围最广,但是塑料存在着“白色污染”这一严重的环境问题,所以,市场急需可降解、适用性广、无毒无污染的包装材料。目前,PLA膜已经被广泛应用于果蔬保鲜包装和食用油包装等^[26-29]。美国Collegefarm糖果公司从2004年就开始使用PLA包装材料,这种包装可降解、对环境友好且阻隔性良好,可以使糖果的香气更好地保留^[30]。PLA-NC复合薄膜不仅可以发挥PLA无毒无害和良好的防潮、耐油脂的优势,还可以充分发挥NC高机械性能的优点,使得PLA-NC复合薄膜的力学性能得到大幅提高,且NC的加入不会影响PLA成膜的透明度和光泽度。孟令馨^[31]进行了NCC-纳米银-PLA复合膜对桑葚保鲜的研究;结果表明,纳米银降低了复合薄膜的透气性,抑制了细菌增长,延长了桑葚的保质期。

4.2 PLA-NC复合薄膜在医学方面的应用

PLA和NC生物相容性均较好,且均为可降解材料;因此,PLA-NC复合薄膜在医学上作为可吸收医用膜用于肌腱包裹和硬老膜的修复,也可作为缓释药物的载体和骨折内用固定材料。PLA等生物可降解聚合物应用于骨科方面,可解决外科手术因移除固定材料而进行二次手术的问题。PLA等材料可用于生产可生物降解的螺钉和固定针、钢板和缝合锚,并且这类可被人体吸收的可生物降解螺钉、

固定针等已得到广泛的临床应用,特别是在不需要高机械刚度或强度的外科手术案例中^[32]。张雯等^[33]以 PLA 和细菌纳米纤维素(BC)发酵制备 BC-PLA 复合薄膜;实验发现,BC-PLA 复合薄膜能成功负载双氯芬酸钾药物分子,当双氯芬酸钾的药液浓度为 15 mg/L 时,BC-PLA 复合薄膜的最大载药率可达 2.51 mg/g,这对医药用纱布的制备研究提供了一定的理论基础。

4.3 PLA-NC 复合薄膜在农业方面的应用

PLA 薄膜韧性好,而经过 NC 改性后的 PLA 薄膜则具有更强的机械性能,适合加工成高附加值的薄膜,使用一段时间后在微生物和光照的作用下,可自动分解成二氧化碳和水,对环境不造成危害;因此,有望用于取代目前常用的易碎农用地膜、棚膜等^[34]。Orellana 等^[35]将表面改性的 CNC 添加到 PLA 基体中以提高 PLA 材料的机械性能和光学性能;结果表明,添加低百分比的乙酰化 CNC,可以在不破坏复合薄膜良好拉伸性能的基础上提高复合薄膜的韧性和光学性能,该复合薄膜可应用于农业地膜。虽然 PLA 薄膜及 PLA-NC 复合薄膜的各项性能符合农业地膜、棚膜的使用标准,且其具有独特的生物可降解性,不会对环境造成污染;但该薄膜的生产成本高,关于农业地膜、棚膜的应用还处于实验室研究阶段,不能达到工业化生产和大规模应用。目前,关于 PLA-NC 复合地膜的报道不多;但如果用 NC 替代全木纤维制备复合地膜,则其拉伸强度、杨氏模量和可生物降解性等性能将会进一步提高^[36]。

5 前景与展望

聚乳酸(PLA)-纳米纤维素(NC)复合薄膜兼具纤维素和 PLA 的双重优势,不易断裂、拉伸性能好、力学性能优异、可降解、对环境无污染,且和其他可降解材料相比,具有更好的不透明度和光泽度,是一种应用前景十分广泛的环保材料。但目前,NC 改性仍处于实验室阶段,PLA-NC 复合薄膜还没有大规模生产的工业化产品。随着研究的深入、薄膜制备工艺及综合性能的进一步优化,PLA-NC 复合薄膜将会成为“生物塑料”产品中的主力军而得到广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] Riaz T, Aujla M I, Kashmiri M A, et al. Synthesis and Characterization of Poly(lactic acid)[J]. Asian Journal of Chemistry, 2011, 23(7): 3140.
- [2] Salvatore M, Marra A, Shayanfar S, et al. Effect of electron beam irradiation on the properties of polylactic acid/montmorillonite nanocomposites for food packaging applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(2): 42219.
- [3] Ahmed J, Varshney S K. Poly lactides-Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review[J]. International Journal of Food Properties, 2011, 14(1): 37.
- [4] Xu D L, Ren H, Qian S, et al. Research on Preparing Composite Film by Using Methyl Acryloyl Chloride Modified Lignocresol and Polylactic Acid[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2017, 32(4): 32.
- [5] Lu Y S, Wang Z G. Research Progress in Lignocellulose-Polylactic Acid Composite Materials for 3D Printing[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2019, 34(1): 73.
- [6] Yaacob W M H W, Acob N A, Aziz F A. Nanocellulose: a promising material for engineering—an overview[J]. International Journal of Materials Engineering Innovation, 2017, 8(2): 71.
- [7] Huang C X, Yan M M, Yan M M, et al. Synthesis of Composites with Microfibrillated Cellulose and Poly(lactic acid)[J]. Asian Journal of Chemistry, 2012, 24(12): 5613.
- [8] Dhar P, Gaur S S, Soundararajan N, et al. Reactive Extrusion of Poly(lactic acid)/Cellulose Nanocrystal Films for Food Packaging Applications: Influence of Filler Type on Thermomechanical, Rheological, and Barrier Properties[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2017, 56(16): 4718.
- [9] Yin X, Sun C, Li Y. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers/Poly Lactic Acid Composite Packaging Films[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(17): 70.
- [10] Yang S, Cai X Y, Nei S X, et al. Research Progress on Improving Dispersibility and Hydrophobicity of Nanocellulose[J]. China Pulp & Paper, 2017, 36(10): 61.
- [11] Dhar P, Kumar A, Katiyar V. Magnetic Cellulose Nanocrystal Based Anisotropic Polylactic Acid Nanocomposite Films: Influence on Electrical, Magnetic, Thermal, and Mechanical Properties[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2016, 8: 18393.
- [12] Matuana L M, Karkhanis S S, Stark N M, et al. Cellulose nanocrystals as barrier performance enhancer of extrusion-blown PLA films for food applications[J]. Advanced Materials-Tech Connect Briefs, 2016, 3: 1.
- [13] Sung Soo Hyun, Chang Yoonjee, Han Jaejoon. Development of polylactic acid nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals derived from coffee silverskin[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 169: 495.

- [14] Sullivan E M, Moon R J, Kalaitzidou K. Processing and Characterization of Cellulose Nanocrystals/Poly(lactic acid) Nanocomposite Films[J]. *Materials*, 2015, 8(12): 8106.
- [15] Du S Z. Preparation and Characterization of Poly(lactic acid)/Nanocellulose Electrospinning Membranes. In: Polymer Division[C]//Polymer Division, Chinese Chemical Society. Summary Collection of Papers of the National Conference on Polymer Academic Papers in 2015—Topic L Polymer Composite System. Suzhou: Chinese Chemical Society, Polymer Division, 2015: 1.
杜善钊. 聚乳酸/纳米纤维素静电纺丝膜的制备与表征[C]//中国化学会高分子学科委员会. 2015年全国高分子学术论文报告会论文摘要集——主题L 高分子复合体系. 苏州: 中国化学会高分子学科委员会, 2015: 1.
- [16] Zou P P. Preparation and foaming of PLA-based biodegradable food package material reinforced by nanocrystalline cellulose[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
邹萍萍. 聚乳酸/纳米纤维素可降解食品包装材料的制备与发泡研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [17] He Y Y. Study on Poly(lactic acid)/nanocrystalline cellulose biodegradable food packaging films and the application of broccoli preservation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
何依瑶. 聚乳酸/纳米纤维素可降解食品包装薄膜的研究及其在西兰花保鲜中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [18] Yalcinkaya E E, Puglia D, Fortunati E, et al. Cellulose nanocrystals as templates for cetyltrimethylammonium bromide mediated synthesis of Ag nanoparticles and their novel use in PLA films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1557.
- [19] Lin D, Zhao G L, He B L, et al. Application of Surface Acylated Nanocrystalline Cellulose in poly(lactic acid) Based Composite Membranes [J]. *Modern Food Science & Technology*, 2016, 32(8): 178.
林丹, 赵光磊, 何北海. 表面酯化修饰纳米纤维素在聚乳酸复合膜中的应用[J]. *现代食品科技*, 2016, 32(8): 178.
- [20] De Castro D O, Bras J, Gandini A, et al. Surface grafting of cellulose nanocrystals with natural antimicrobial rosin mixture using a green process[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2016, 137: 1.
- [21] Niu Xun, Liu Yating, Song Yang, et al. Rosin modified cellulose nanofiber as a reinforcing and co-antimicrobial agents in poly(lactic acid)/chitosan composite film for food packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 183: 102.
- [22] Meng L X, Xu S Y, Xie Y Z. Preparation and characterization of PLA/acetylated nanocellulose films[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(11): 249.
孟令馨, 徐淑艳, 谢元仲. 聚乳酸/乙酰化纳米纤维素薄膜制备及性能研究[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(11): 249.
- [23] Dong F, Yan M L, Jin C D, et al. Characterization of type-II acetylated cellulose nanocrystals with various degree of substitution and its compatibility in PLA films[J]. *Polymers*, 2017, 9(8): 346.
- [24] Lizundia E, Fortunati E, Dominici F, et al. PLLA-grafted cellulose nanocrystals: role of the CNC content and grafting on the PLA biocomposite film properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 142: 105.
- [25] Dhar P, Tarafder D, Kumar A, et al. Thermally recyclable poly(lactic acid)/cellulose nanocrystal films through reactive extrusion process[J]. *Polymer*, 2016, 87: 268.
- [26] Turalija M, Bischof S, Budimir A, et al. Antimicrobial PLA films from environment friendly additives[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 102: 94.
- [27] Salmieri S, Islam F A, Khan R, et al. Antimicrobial nanocomposite films made of poly(lactic acid)-cellulose nanocrystals (PLA-CNC) in food applications—part B: effect of oregano essential oil release on the inactivation of *Listeria monocytogenes* in mixed vegetables[J]. *Cellulose*, 2014, 21(6): 4271.
- [28] Gazzotti S, Rampazzo R, Hakkarainen M, et al. Cellulose nanofibrils as reinforcing agents for PLA-based nanocomposites; an in situ approach [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 171: 94.
- [29] Wang X, Jia Y, Liu Z, et al. Influence of the Lignin Content on the Properties of Poly(Lactic Acid)/Lignin-Containing Cellulose Nanofibrils Composite Films[J]. *Polymers*, 2018, 10(9): 1013.
- [30] Xiao Y. Application and Development Prospect of Biodegradable Plastic Packaging Materials [J]. *Hu'nan Bao Zhuang*, 2014, 4: 12.
肖艳. 生物降解塑料包装材料的应用及其发展前景[J]. *湖南包装*, 2014, 4: 12.
- [31] Meng L X. NCC/nano-silver/PLA composite film preparation and application of mulberry preservation[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2016.
孟令馨. 纳米纤维素/银/聚乳酸复合膜制备及对桑葚保鲜的应用[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016.
- [32] Hamad K, Kaseem M, Yang H W, et al. Properties and medical applications of poly(lactic acid): a review[J]. *Express Polymer Letters*, 2015, 9(5): 435.
- [33] Zhang W, Wang X C, Yu T T, et al. Preparation and Properties of Bacterial Cellulose/Poly Lactic Acid Composite Films [J]. *Fine Chemicals*, 2018, 35(10): 1695.
张雯, 王学川, 余婷婷, 等. 细菌纤维素/聚乳酸复合膜制备及性能[J]. *精细化工*, 2018, 35(10): 1695.
- [34] Jin X M, Lu X C. Sustained Agricultural Industrialization Strategy Based on Technology Development of Poly(lactic acid)[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2007, 35(32): 10538.
金潇明, 陆小成. 基于聚乳酸技术开发的可持续农业产业化战略[J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(32): 10538.
- [35] Orellana J L, Wichhart D, Kitchens C L. Mechanical and Optical Properties of Poly(lactic acid) Films Containing Surfactant-modified Cellulose Nanocrystals[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 4: 1.
- [36] Fortunati E, Rinaldi S, Peltzer M, et al. Nano-biocomposite films with modified cellulose nanocrystals and synthesized silver nanoparticles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 1122.

Research Progress in Preparation and Application of Poly(lactic acid)-Nanocellulose Composite Films

ZHANG Meng JI Jiayu FAN Li LIU Pengtao*

(*Tianjin Key Laboratory of Pulp & Paper, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin, 300457*)

(* E-mail: pengtaoliu@tust.edu.cn)

Abstract: Poly(lactic acid) (PLA) is a green polymer which has abundant sources of raw materials, and can be biodegraded completely by organisms. Meanwhile, poly(lactic acid) has good mechanical properties and physical properties, and it is easy to be processed into films. Nanocellulose (NC) is a kind of natural renewable resource with rich sources. Its mechanical strength and stiffness are very high. Nanocellulose can be used to increase the mechanical properties of poly(lactic acid) films, and the composite films have a wide range of applications and development prospects in various fields. But poly(lactic acid) is a hydrophobic material, nanocellulose is a hydrophilic material, and the mechanical properties of the films will be influenced by their poor interfacial compatibility. In this paper, the preparation methods and applications of poly(lactic acid)-nanocellulose composite films and the methods to improve their interfacial compatibility were summarized.

Keywords: poly(lactic acid); nanocellulose; composite films

(责任编辑:杨 艳)

生物质精炼技术与制浆造纸的结合

陈丽卿

(中国制浆造纸研究院有限公司, 北京, 100102)

摘要: 生物质精炼技术发展与应用是对传统制浆造纸产业转变发展方式的变革与创新, 对造纸行业可持续发展具有战略意义。文章主要介绍了部分制浆造纸生物质精炼技术, 包括半纤维素的分离纯化及利用、纤维素的高值化利用、黑液中木质素的分离提纯与利用、黑液气化等。

关键词: 生物质精炼; 纤维素; 半纤维素; 木质素; 黑液气化

中图分类号: TS7

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.03.77

随着全球经济的发展和资源的不断紧缺, 生物质精炼这一概念被科研人员提出, 其本质是将生物质资源的开发利用当作一个系统的工程问题, 从而使生物质资源的各组分能够得到充分利用。目前, 生物质精炼主要体现在以下 3 个方面: 生物质能源、生物质材料、生物质化学品。

近年来, 由于受经济危机的影响, 劳动力成本大幅增加, 能源成本也大幅增加, 导致了企业的利润被不断压缩, 制浆造纸产业就是其中之一。因此, 把制浆造纸与生物质精炼结合, 实现制浆造纸过程低能耗、低排放, 实现产品多元化, 可增强制浆造纸产业的核心竞争力, 从而缓解制浆造纸产业目前的困境^[1]。以生物化学和热化学过程为基础的生物质精炼模式可实现对制浆造纸的产业革命, 打破原本产品单一的格局, 让生物质资源得到高效合理利用, 减少对环境的污染, 并有助于实现人类社会、经济的可持续发展^[2]。与制浆造纸产业相关的生物质精炼主要有: ①半纤维素的分离纯化及利用; ②纤维素的高值化利用; ③黑液中木质素的分离提纯及综合利用; ④黑液气化以产能源(如合成气、电力、蒸汽)或制成化学品; ⑤从塔罗油中提取资源。

1 半纤维素的分离纯化及利用

1.1 半纤维素的分离纯化

过去 50 多年来, 硫酸盐法制浆已成为最主要的化学制浆方法, 这种方法把占木材质量 20% ~ 30% 的半纤维素和木质素溶于制浆黑液中并随黑液被送去

燃烧, 然而半纤维素热值(13.6 MJ/kg)较低, 仅为木质素热值(27 MJ/kg)的 1/2, 这种利用方式会造成半纤维素资源的严重浪费^[3]。如果将这些半纤维素转化为生物质产品, 如乙醇、糠醛、半纤维素基涂料等, 则能够让半纤维素的附加值大幅度增加。所以, 在制浆前, 先分离出木质纤维中的半纤维素, 并将其转化为其他具有较高附加值的产品, 该过程就涉及到生物质精炼技术。然而半纤维素结构和性质的不均一性限制了其应用, 因此, 对于半纤维素的高值化利用而言, 半纤维素的分离纯化很重要^[4]。

常见的分离半纤维素的方法有^[3,5]: ①物理法, 包括机械辅助分离、高能辐射、超声辅助分离等; ②化学法, 包括酸水解、碱水解、臭氧法、有机溶剂法(有机溶剂与无机酸混合催化)等; ③物理-化学法, 包括蒸汽爆破法、液氨爆破法、CO₂ 爆破法等。通过以上分离半纤维素方法可以得到小分子物质和大分子物质。对于小分子物质, 如聚木糖、木糖、糠醛、木糖醇等, 目前很多工厂都在利用, 并已工业化, 如安徽峰园集团利用玉米芯制备木糖醇、河北春雷集团生产糠醛等^[6]。对于得到的大分子物质, 由于结构和性质不均一, 对其进一步利用则需要纯化。目前, 半纤维素纯化的方法主要有: 脱色和除蛋白、乙醇沉淀法、超临界二氧化碳沉淀法、柱层析法、膜纯化法等^[7]。

1.2 半纤维素的综合利用

制浆前, 可将从木片中提取出来的半纤维素转化为聚合物、生物质燃料和化学品。其中, 乙醇和糠醛是很有吸引力的产品, 生产流程分别如图 1 和图 2 所

收稿日期: 2019-04-07

作者简介: 陈丽卿, 女, 1984 年生; 工程师; 主要从事造纸类期刊的编辑工作。

E-mail: liqing7785@gmail.com

示^[8]。随着我国宣布 2020 年全面推广燃料乙醇，燃料乙醇在全球替代化石原料战略中将发挥更大作用。联合国粮食组织预计，2020 年全球燃料乙醇年产量将达到 1.2 亿 t^[9]。20 世纪 20 年代，美国最先实现了糠醛的商业化生产。截止到目前，糠醛的商业化生产持续了百年。当今，很多发达国家已不再从事糠醛的商业化生产，而一些发展中国家，如伊朗、中国等，依然在从事糠醛的商业化生产。由文献[10]可知，我国是世界上最大的糠醛生产国，每年生产的糠醛为 20 万 t/a。

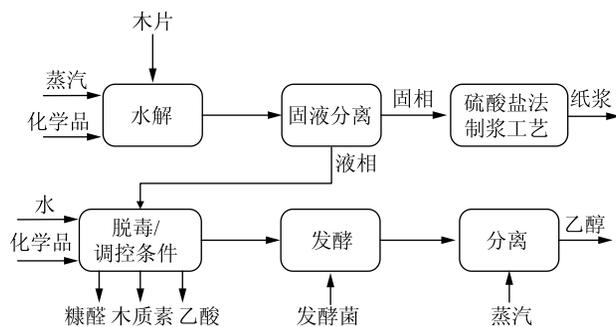


图 1 用木片生产乙醇的工艺流程

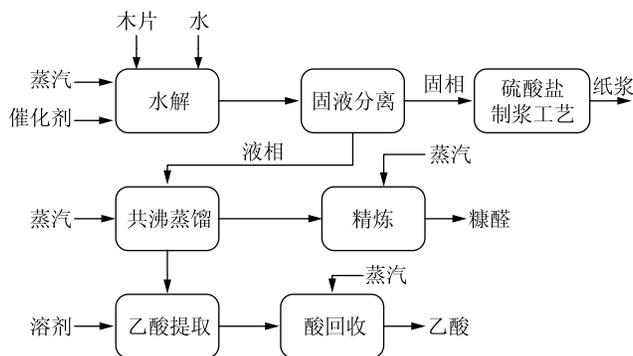


图 2 用木片生产糠醛的工艺流程

在得到结构和性质均一的高聚物半纤维素后，可对其进行酯化、醚化及接枝共聚等改性处理，从而得到可降解材料，如可降解的膜材料、水凝胶材料以及其他吸附材料。其中，水凝胶材料可作为重金属的吸附材料应用于环境治理。

将半纤维素转化为高附加值产品需要考虑能量优化问题。从高鹏和 Marinova 等^[4, 11]指出，将近中性的预抽提工艺结合到加拿大典型硫酸盐制浆厂会增加 15.5% 的蒸汽需求量；对此，其提出了生物质精炼族的概念，该概念为解决能源成本的增加问题提供了可能性。为了建立基于半纤维素提取与转化的有效益的生物质精炼族，需要优化的参数有 5 个：材料、能耗、运输费用、工厂间距离及预水解液浓度。

2 纤维素的高值化利用

2.1 溶解浆

溶解浆含有较多的 α -纤维素，并且聚戊糖和灰分含量低，同时尘埃度也较低，具有较好的反应性能，因此其可作为原材料应用于多个领域，如作为肠溶性药片糖衣的原料及作为黏胶纤维的原料等。

据《中国溶解浆市场供需与发展前景研究报告(2018 版)》显示^[12]，截至 2017 年底，全球溶解浆产能约 800 万 t。其中，包括 Sappi、Aditya Birla、Lenzing、太阳纸业、Bracell 和 Rayonier 在内的前六名生产商产能合计约 444 万 t，占全球产能的 55% 左右。2017 年，我国溶解浆表观消费量达 442 万 t，同比增长 4.2%。但我国溶解浆产能利用率不高，实际产量为 180 万 t，进口依赖率达 59.3%。2013 年，我国开始针对进口溶解浆产品发起反倾销调查。此外，2018 年 8 月，我国政府还决定对原产于美国的溶解浆加收 5% 的关税。以上措施将利好我国溶解浆生产企业的发展，预计未来几年我国溶解浆产量将稳步上升，进口依赖度逐步下降。

溶解浆主要以棉短绒和木材为原料，竹子、芦苇和甘蔗渣等也可作为溶解浆的生产原料，但应用不多。吕卫军等^[13]指出，生产溶解浆时，针对不同的生产原料，则需要选择相应的生产工艺。例如采用木材为溶解浆生产原料时，可选择的生产工艺是预水解硫酸盐法，也可以使用亚硫酸盐法。此外，竹材溶解浆也主要采用预水解硫酸盐法制备，而棉短绒主要采用碱法蒸煮。

在高温条件下，使用具有游离 SO_2 的亚硫酸氢盐进行蒸煮，该方法即为亚硫酸盐法蒸煮。在进行亚硫酸盐法蒸煮时，需要严格控制原料，通常情况下，选择的木材原料的树脂含量不宜太高。预水解硫酸盐法包含有 2 个环节：预水解和硫酸盐蒸煮。如果想获得具有较高纯度的溶解浆或具有特殊用途的造纸用浆时，可以采用预水解硫酸盐法蒸煮。预水解处理有 3 种比较常用的方式：汽预水解、水预水解及酸预水解。预水解的作用有：第一，可有效控制纸浆的聚合度；第二，可提高纸浆的反应性能，即在酸性的条件下，可破坏纤维的初生壁，暴露出的次生壁因为具有较高的纤维素含量，从而提高纸浆的反应性能；第三，可以有效降低原料中的半纤维素量，即通过改变原料结构，从而使 α -纤维素的含量得到提升。使用碱法蒸煮时，常用 NaOH 溶液进行原料处理，从而使非纤维素物质及低聚物与原料分离。通常情况下，碱

法蒸煮的用碱量为 14% ~ 18%，蒸煮温度控制在 150℃ ~ 175℃。在采用碱法蒸煮时，应尽量避免空气对纤维素聚合度和得率的影响，为了保证蒸煮的均匀性，可适当加入表面活性剂。

几十年来，各国都是用间歇蒸煮系统生产溶解浆。作为世界上第一家使用连续蒸煮系统生产溶解浆的企业，太阳纸业一直致力于对工艺的优化和完善。与间歇蒸煮系统不同，使用连续蒸煮系统可使生产出的溶解浆具有良好的均一性，因此可以用于水解液的综合利用。

2.2 纳米纤维素

随着生产力的不断发展和科技水平的不断提升，研究人员对纳米纤维素表现出了极大兴趣，并对其展开深入的研究。纳米纤维素是指在某种维度上具有纳米尺寸的生物质基高分子材料，可通过机械法、化学法、生物法或几者相结合的方法处理纤维而制得。通常，人们所说的纳米纤维素包括：纳米微晶纤维素(NCC)、细菌纤维素(BC)、微纤化纤维素(MFC)及纳纤化纤维素(NFC)^[14]。

纳米微晶纤维素表面羟基十分丰富，并且比表面积较大。目前，纳米微晶纤维素主要应用于复合膜、纸和纸板添加剂、吸附剂等领域。如果在纸浆中添加纳米微晶纤维素，其可与纸浆纤维结合，从而使纤维之间的结合力大幅度提高。所以，制浆造纸过程中，可以把纳米微晶纤维素作为一种增强剂使用。通过 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)诱导氧化和机械处理可得到纳纤化纤维素，其也可称为纤维素纳米纤丝(CNF)。微纤化纤维素与传统纸浆纤维显著不同，但与纳纤化纤维素具有相似的性质，所以，其也可归为纳米纤维素的范畴。国外研究学者在 30 年前就已经对微纤化纤维素展开研究，并已经出现了相关商业化产品，我国则很少对其展开研究^[15]。细菌纤维素有很多优点，如其具有较高的抗张强度，具有较高的持水性，具有较高的结晶度等，是一种新型有机绿色的环保材料，因此其可作为纸张添加剂应用在造纸工业中，并且具有广阔的应用前景^[16]。

随着经济的发展和资源的不断枯竭，各国均对环境问题给予高度重视，因此希望能够通过绿色化学的方式改善这一局面。作为一种具有多种用途的生物质基材料，纳米纤维素有很多优点，可应用在各个领域，比如医学领域、食品领域、化妆品领域等，蕴藏着无限商机。

3 黑液中木质素的分离提纯和综合利用

木质素由于是高热值的生物质燃料，又能衍生并

生产出大量的化学品，故被称为木材中的黄金，将木质素从制浆黑液中提取分离的技术很早就引起了人们的重视。从黑液中分离提纯木质素主要方式有 4 种^[17]。第一种方式是膜分离法。膜分离法主要采用超滤法和电渗析法，其优点是提取的木质素纯度高，其他种类的污染物也各自作为副产物被分离出来；但是，该方法也存在一些不足之处，如各种膜对造纸黑液的适应性较差等^[18]。第二种方式是化学凝聚法，该方法具有很多优点，如具有较强的工艺适应性及操作灵活性等，但也存在一些不足之处，如沉聚物中含有大量的有机杂质，从而影响木质素分子功能基。第三种方式是酸析法，该方法由于研究得比较全面，相应的工艺发展也比较成熟。其原理是在调节黑液 pH 值时通过加酸完成，从而使钠木质素能够得到有效转化并最终析出。酸析法的优点是操作相对简单，不足之处是可能会对设备造成腐蚀，使废水不能达标排放等。第四种方式是蒸发浓缩法，其原理是通过使用蒸发器进行蒸发。如果想要就近使用液态黑液，就可以使用该方法，但该方法处理后，浓缩的黑液中会存在大量的杂质，这些杂质的存在，会对木质素的改性剂应用产生不利影响。综上所述，木质素分离方式不同会导致产生的产物结构也不同。

木质素具有广泛的用途，在制浆过程中分离出木质素，并通过一系列方法对其进行提纯改性，可以在多个领域发挥作用，如燃料、冶金、建筑等领域中，其还可以用于生产分散剂、乳化剂、螯合剂、酚醛树脂、碳纤维等，且木质素的新产品还在不断开发，应用前景十分广阔^[19]。

4 黑液气化

黑液气化是制浆造纸生物质精炼的重要组成部分，产生的热量可用于半纤维素转化工序，合成气也可用于取代石灰窑的燃油。20 世纪 80 年代，研究人员就对其展开研究。黑液气化过程可以分为 3 个阶段^[20]：第一个阶段是干燥阶段，第二个阶段是焦化阶段，第三个阶段是气化阶段。在有空气的条件下，部分有机物可与氧气发生反应；反应产生的热量能够让炉温保持在较高状态，从而促进黑液干燥和分解，进而生成焦炭、水、一氧化碳和甲烷；焦炭进一步与二氧化碳或水发生反应，生成氢气和一氧化碳。

与传统碱回收方式相比，黑液气化具有很多优点，如让存在于黑液中的有机物质充分发挥作用，从而避免了资源的浪费。该过程中产生的合成气能够用于生产液态燃料和发电，也可以代替石化能源，用于

动力锅炉和石灰窑,从而减少不可再生资源使用量。

目前,在进行黑液气化时,需要解决的问题有:应能够体现出效益的优越性和技术的可靠性;应能够在商业化规模下回收制浆化学品。国外一些国家已经开始对黑液气化进行应用,随着技术的不断完善,相信其在未来一定可以发挥出更大作用。有研究人员认为^[21],黑液气化具有十分可观的商业价值,可用于生产液体燃料并应用在多个领域。所以,黑液气化作为制浆造纸生物质精炼的一个重要组成部分,很值得关注并应加大研究以优化工艺。

5 从塔罗油中提取资源

生产针叶木浆时,如果使用的是硫酸盐法,则可获得塔罗油。于建仁等^[21]指出,可以采用以下方法对粗塔罗油进行精制:碱金属氢氧化物分级皂化法、溶剂萃取法、吸附法、部分酯化分离法及蒸馏法。在这5种方式中,应用最广泛的是蒸馏法,该方法投入资金较少,产品质量较高。由于塔罗油中各主要成分对高温比较敏感,因此常使用减压蒸馏精制粗塔罗油。减压蒸馏有2种常见方式,即连续蒸馏和间歇蒸馏^[22];与后者相比,前者具有很多优点,如其能够提高松香和脂肪酸的得率,减少沥青的形成及相关设备的投资,蒸馏时间相对较短,生产能力大等。但从连续蒸煮设备中得到的树脂酸和脂肪酸的浓度不是很高,需要通过如解吸-精馏以进一步得到纯净的高浓度树脂酸和脂肪酸产品^[22]。

松香酸和脂肪酸是塔罗油的主要成分,使用蒸馏法精制粗塔罗油的方式,可以获得脂肪酸、松香等高附加值产品,其应用范围比较广泛,如可以应用于肥皂、油墨^[23]等领域中。此外,塔罗油还可被用于生产生物质柴油等绿色燃料。目前,土耳其某企业已经实现将塔罗油用于生产生物质柴油,并取得了一些成果^[20]。

6 结语及展望

将制浆造纸工业和生物质精炼技术相结合,可以有效提升植物纤维资源的利用率,并有效改善我国环境污染问题,促进我国走经济可持续性发展道路。随着科学技术的不断发展和人们环保意识的不断增强,研究人员开始把研究核心投入到生物质精炼技术中。但是,由于对生物质精炼技术的研究时间相对较短,因此该技术的应用范围还很有限。制浆造纸工业具备实现生物质精炼与研发应用生物技术的基本优势条件,但是,其市场不确定性评估、技术转化途径等方

面还需要研究学者进行深入的研究和讨论。

现有的综合林业生物质精炼厂模型都是基于木材硫酸盐制浆厂。而目前,我国非木浆厂较多,用传统碱回收法回收非木浆黑液的效率较低。因此,在对我国造纸原料使用情况进行研究和分析的基础上,让工厂生产工艺与生物精炼技术融合,从而使半纤维素及木质素等物质得到有效分离,以提高其转化率和利用率,可为我国制浆造纸产业实现可持续性发展提供适用的先进技术支持。

参 考 文 献

- [1] YANG X F, HU H C, HUANG L L, et al. Effect of Hot Water Pre-extraction on Kraft Pulping Performance of Bamboo[J]. East China Pulp & Paper Industry, 2014, 45(5): 5.
杨雪芳,胡会超,黄六莲,等. 竹材热水预抽提对硫酸盐法制浆的影响[J]. 华东纸业, 2014, 45(5): 5.
- [2] MA L F. Biorefinery and Pulping and Papermaking[J]. Hu'nan Papermaking, 2013(2): 4.
马乐凡. 生物质精炼与制浆造纸[J]. 湖南造纸, 2013(2): 4.
- [3] DUAN C, FENG W Y, ZHANG Y L. Research progress in pretreatment technologies for woody biomass biorefinery[J]. China Pulp and Paper, 2013, 32(1): 59.
段超,冯文英,张艳玲. 木质生物质精炼预处理技术研究进展[J]. 中国造纸, 2013, 32(1): 59.
- [4] CONG G P, SHI Y Q, LI S H, et al. The Forest Biorefinery and Its Implementation in the Pulp and Paper Industry: Energy Overview[J]. World Pulp and Paper, 2012, 31(4): 60.
丛高鹏,施英乔,李四辉,等. 林基生物质精炼及其在制浆造纸工业中的实现[J]. 国际造纸, 2012, 31(4): 60.
- [5] Eggeman T, Elander R T. Process and economic analysis of pretreatment technologies[J]. Bioresource Technology, 2005, 96: 2019.
- [6] MAO C B, NI Y H. Biorefinery: A New Revolution in Green Energy [J]. China Pulp and Paper, 2008, 27(7): 63.
毛长斌,倪永浩. 生物质提炼的研究进展及在造纸工业上的应用[J]. 中国造纸, 2008, 27(7): 63.
- [7] Mosier N, Wyman C, Dale B, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lognocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2005, 96: 673.
- [8] Maryam Moshkelani, Mariya Marinova, Jean Paris. The Forest Biorefinery and Its Implementation in the Pulp & Paper Industry[C]//2nd European Conference on Polygeneration. Spain, 2011.
- [9] China's Industrial Economy Information Network. The variety promotions of Ethanol gasoline around the world[R/OL]. [2017-12-17]. <http://www.cinic.org.cn/xw/hwcj/413704.html>.
中国产业经济信息网. 全球乙醇汽油推广百花齐放[R/OL]. [2017-12-17]. <http://www.cinic.org.cn/xw/hwcj/413704.html>.
- [10] Market Profile of Furfural[R/OL]. [2017-03-24]. https://www.sohu.com/a/130055457_252291.
糠醛市场概况[R/OL]. [2017-03-24]. https://www.sohu.com/a/130055457_252291.
- [11] Marinova M, Mateos-Espejel E, Jemaa N, et al. Addressing the in-

- creased energy demand of a kraft mill biorefinery: The hemicellulose extraction case [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2009, 87: 1269.
- [12] The report of dissolving pulp market supply and demand of China and the development prospect (2018 ed.) [R/OL]. [2018-09-26]. http://www.sohu.com/a/256259567_252291. 中国溶解浆市场供需与发展前景研究报告(2018版)[R/OL]. [2018-09-26]. http://www.sohu.com/a/256259567_252291.
- [13] LYU W J, ZHANG Y, CHEN B. Dissolving Pulp Manufacture Technologies: Current Status and Development Trend [J]. *China Pulp and Paper*, 2012, 31(1): 61.
吕卫军, 张勇, 陈彬. 溶解浆的生产技术现状与发展[J]. *中国造纸*, 2012, 31(1): 61.
- [14] Huize Luo, Juanjuan Li, Fengshan Zhou. Advances in Hard Tissue Engineering Materials—Nanocellulose-based Composites [J]. *Paper and Biomaterials*, 2018, 3(4): 62.
- [15] JIANG Z H, WANG H K, YU Y, et al. A Review of Preparation and Properties of Microfibrillated Cellulose Originated from Plants [J]. *World Forestry Research*, 2012, 25(2): 46.
江泽慧, 王汉坤, 余雁, 等. 植物源微纤化纤维素的制备及性能研究进展[J]. *世界林业研究*, 2012, 25(2): 46.
- [16] LYU J. The dispersion of bacterial cellulose and its application in papermaking industry [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2012.
吕瑾. 细菌纤维素的分散及其在造纸工业中的应用研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
- [17] ZHAO Y Y. The development prospect of Japanese paper industry under the background of mature market [J]. *China Pulp and Paper*, 2014, 33(8): 79.
赵旻宇, 编译. 成熟市场背景下的日本造纸工业发展前景[J]. *中国造纸*, 2014, 33(8): 79.
- [18] PENG Y H, LONG C M, CENG Y Q, et al. Research Progress of Biological Treatment of Black Liquor [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2006, 21(3): 99.
彭园花, 龙成梅, 曾祥钦, 等. 黑液生物处理研究进展[J]. *中国造纸学报*, 2006, 21(3): 99.
- [19] KUANG S J. Pulp and paper industry and biorefinery [C]//Academic Department at the Chinese Academy of Sciences. *Biomass Refining Technology and Traditional Pulp and Paper Industry*. Beijing: China Science and Technology Press, 2013.
邝仕均. 制浆造纸工业与生物质精炼 [C]//中国科学学会学术部. *生物质精炼技术与传统制浆造纸工业*. 北京: 中国科学技术出版社, 2013.
- [20] NONG G Z, LI X S, WANG S F. A Review on Gasification of Black Liquor [J]. *China Pulp and Paper*, 2006, 25(10): 54.
农光再, 李许生, 王双飞. 黑液气化研究现状及进展[J]. *中国造纸*, 2006, 25(10): 54.
- [21] YU J R, ZHANG Z, CHI C C. Prospects for the Combination of Biorefinery with Pulp and Paper Industry [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2006, 21(1): 80.
于建仁, 张曾, 迟聪聪. 生物质精炼与制浆造纸工业相结合的研究[J]. *中国造纸学报*, 2006, 21(1): 80.
- [22] HU J, LIU N. The Integrated Development of Biomass Refining and Paper Industry [J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2011, 32(19): 56.
胡杰, 刘娜. 生物质精炼与造纸业的集成发展[J]. *中华纸业*, 2011, 32(19): 56.
- [23] Costas P, Bokis, Chau-Chyun Chen, Hasan Orbey. A segment contribution method for the vapor pressure of tall-oil chemicals [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, 155(2): 193.

The Combination of Biorefinery with Pulp and Paper Industry

CHEN Liqing

(China National Pulp and Paper Research Institute Co., Ltd., Beijing, 100102)

(E-mail: liqing7785@gmail.com)

Abstract: The development and application of biorefinery technology is the change and innovation of traditional pulp and paper industry, and is essential for the sustainable development of the pulp and paper industry. This paper mainly introduces the pulp and paper biomass refining technologies, including the extraction and comprehensive utilization of hemicelluloses, high-value utilization of cellulose, the separation, purification and utilization of lignin in black liquor, black liquor gasification, etc.

Keywords: biorefinery; cellulose; hemicelluloses; lignin; black liquor gasification

(责任编辑:刘振华)

中国造纸学报
总第 34 卷(2019 年第 3 期)

承 办:中国制浆造纸研究院有限公司
编辑出版:《中国造纸学报》编辑部

国内统一刊号:CN 11-2075/TS

定价:30.00 元