

## 海藻酸钠/壳聚糖复合纸的制备及性能研究

刘振华, 谢玮, 莫玉萍  
(梧州学院, 梧州 543002)

**摘要:** **目的** 研究海藻酸钠/壳聚糖对纸张的增强作用及制得复合纸对色素及金属离子的等温吸附特性, 实现海藻酸钠/壳聚糖在纸张中的复合应用。**方法** 依次采用阴离子多糖海藻酸钠、阳离子多糖壳聚糖季铵盐对纤维素滤纸进行浸渍干燥处理。**结果** 相比滤纸基材, 复合纸的抗张强度提高了 119%, 耐破度提高了 105%。红外检测显示, 复合纸的氢键吸收峰变宽、变高, 说明材料中的氢键结合力变强。吸附等温线拟合显示, 制得的复合纸对甲基橙色素具有较好的吸收性能。对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附符合 Langmuir 及 Freundlich 模型方程, 属于单分子层吸附。**结论** 海藻酸钠/壳聚糖可用于制备具有一定吸附性能的复合纸, 并能增强其力学性能。

**关键词:** 纤维素; 海藻酸钠; 壳聚糖; 复合纸; 吸附等温线

**中图分类号:** TS761.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)03-0094-05

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.03.018

## Studies on Preparation and Properties of Alginate/Chitosan Composite Paper

LIU Zhen-hua, XIE Wei, MO Yu-ping  
(Wuzhou University, Wuzhou 543002, China)

**ABSTRACT:** The work aims to realize the composite application of alginate/chitosan by studying the effect of alginate/chitosan loading on the paper and the isothermal absorption property of the prepared composite paper for the pigment and metal ion. The cellulose filter paper was immersed and dried by anionic polysaccharide alginate and cationic polysaccharide chitosan quaternary ammonium salt in order. Compared with the filter paper base, the tensile strength and bursting strength were increased by 119% and 105%, respectively. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) detection showed that the adsorption peaks of hydrogen bonds were broader and higher in composite paper, indicating an increased hydrogen bonding force. The adsorption isotherm fitting indicated that, the prepared composite paper showed good absorption properties for methyl orange, and its adsorption to  $\text{Cu}^{2+}$  conformed to Langmuir and Freundlich model equations, belonging to a monolayer adsorption. It is concluded that alginate/chitosan can be used to prepare mechanically enhanced composite paper with certain adsorption performance.

**KEY WORDS:** cellulose; alginate; chitosan; composite paper; adsorption isotherm

海藻酸钠和壳聚糖都是来自于海洋的天然线性高分子聚合物。海藻酸钠提取自褐藻(主要是海带)<sup>[1]</sup>, 其基本重复单元是  $\beta$ -D-甘露糖醛酸(M单元)和  $\alpha$ -L-古洛糖醛酸(G单元), 这2种单糖除了具有普通单糖的羟基外, 还拥有额外的羧基。商品化的壳聚糖是

虾、螃蟹的外壳中富有的甲壳素经脱乙酰基后的产物, 它是 2-氨基- $\beta$ -D-葡萄糖的缩合物, 该单糖带有一个典型的官能团氨基。海藻酸钠和壳聚糖被广泛地用在食品、制药、纺织和造纸等领域<sup>[2]</sup>。关于它们在植物纤维素复合材料领域中的应用先前已经有了诸

收稿日期: 2017-06-26

基金项目: 广西高校中青年教师基础能力提升项目(2017KY0633, 2017KY0634); 梧州学院重点科研项目(2016B015); 梧州学院教育教学改革工程资助项目(wyjg2014A005)

作者简介: 刘振华(1985—), 男, 在读博士生, 梧州学院讲师, 主攻纤维素功能材料。

通信作者: 谢玮(1982—), 女, 博士, 梧州学院副教授, 主要研究方向为纤维素功能材料及天然产物化学。

多的报道,如海藻酸钠经 TEMPO 氧化可以直接地与硫酸铝复配改性沉淀碳酸钙间接地应用于造纸领域,纸张强度得到了明显的提升<sup>[3-4]</sup>。纤维素/海藻酸钠共混制得的膜具有较高的力学强度<sup>[5]</sup>。壳聚糖及其衍生物应用于纸制品或共混膜,除了具有增强的作用外,还可以赋予产品一定的抗菌性<sup>[6-7]</sup>。此外,海藻酸钠、壳聚糖和纤维素这些高分子聚合物多糖以及它们的衍生物可以通过静电作用或配位作用等吸附色素及多种金属离子<sup>[8-10]</sup>。目前,关于海藻酸钠与壳聚糖在纤维素纸张材料中的复合应用及其对色素、离子吸附特性的研究还鲜有报道,因此探讨它们的复合增强作用及复合纸的吸附特性是具有积极意义的。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

材料:中速滤纸(抚顺市民政滤纸厂皎洁牌,定量为 80 g/m<sup>2</sup>),海藻酸钠(天津市永大化学试剂有限公司,天津市光复精细化工研究所),壳聚糖季铵盐(2-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖,南通绿神生物工程有限公司),甲基橙、五水合硫酸铜(国药集团化学试剂有限公司)。主要实验仪器:Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪-iD7 ATR 附件(美国热电公司),紫外可见分光光度计 UV2550(日本岛津公司),原子吸收分光光度计 AA7003(北京东西分析仪器),纸页压榨机 ZQYC-200(陕西科技大学机械厂),数显电热板(北京永光明医疗仪器),TTM-300A 型电脑抗张试验机(杭州轻通博科),BSM-1600B 型耐破度测定仪(杭州轻通博科)。

### 1.2 相对分子质量的测定

将 2 种不同的海藻酸钠和壳聚糖季铵盐配均制成一定浓度的溶液,G3 砂芯漏斗过滤,用直径为 0.57 mm 的乌氏粘度计(Ubbelohde Viscometer)以外推法测定高聚物的特性粘度 $[\eta]$ 。Mark-Houwink 经验方程为:

$$[\eta] = K \bar{M}^a \quad (1)$$

由式(1)可以计算高聚物的粘均相对分子质量 $\bar{M}$ 。当加入海藻酸钠时,式中 $K=2 \times 10^{-2}$ , $a=1$ <sup>[11]</sup>,测定温度为 20 °C,根据实验结果计算得到海藻酸钠的相对分子质量分别为约 2.2 万和 25 万。当加入壳聚糖季铵盐时,式中 $K=6.598 \times 10^{-3}$ , $a=0.88$ <sup>[12]</sup>,测定温度为 25 °C,根据实验结果计算得到壳聚糖的相对分子质量约为 83 万。

### 1.3 复合纸的制备和检测

1)将相对分子质量为 25 万的海藻酸钠配制成质量浓度为 6 g/L 的溶液,将滤纸基材在此溶液中浸渍 1 min,将浸渍后的样品取出,经纸页压榨机在 0.4

MPa 下压榨 1 min 后,在 90 °C 的电热板上干燥 50 min。

2)将干燥后的纸样放入质量浓度为 8 g/L 的壳聚糖季铵盐溶液中浸渍 1 min,取出经纸页压榨机在 0.4 MPa 下压榨 1 min 后,在 70 °C 的电热板上干燥 20 min 完成复合纸的制备。

3)将制备好的复合纸在温度 23 °C,相对湿度 50%的条件下平衡 24 h,进行红外光谱检测。材料的力学性能(抗张强度、耐破度)的检测分别按照 GB/T 12914—2008,GB/T 454—2002 进行。

### 1.4 等温吸附实验

配制一系列不同浓度的甲基橙溶液,将尺寸为 4.7 cm×4.2 cm (0.195 g) 制备好的复合纸放置在盛有甲基橙溶液(50 mL)的 250 mL 锥形瓶中,将该锥形瓶放置在 30 °C 的恒温振荡箱中以 120 r/min 转速振荡 10 min 后取出,采用紫外可见分光光度计测定吸附后溶液的吸光度,并根据事先建立的回归方程来计算溶液中残余甲基橙的浓度。

配制一系列不同 Cu<sup>2+</sup>浓度的 CuSO<sub>4</sub> 溶液,将尺寸为 4.7 cm×4.2 cm (0.195 g) 制备好的复合纸放置在盛有 Cu<sup>2+</sup>溶液(50 mL)的 250 mL 锥形瓶中,将该锥形瓶放置在 30 °C 的恒温振荡箱中以 120 r/min 转速振荡 10 min 后取出,采用原子吸收分光光度计测定吸附后溶液的吸光度,并根据事先建立的回归方程来计算溶液中残余 Cu<sup>2+</sup>的浓度。

Langmuir 吸附等温线模型方程为:

$$q = \frac{kq_m c_e}{1 + kc_e} \quad (2)$$

由式(2)可推导出线性回归方程:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{kq_m} \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

式中: $q$  为吸附容量(mg/g); $c_e$  为平衡质量浓度(mg/L); $k$  为吸附系数(L/mg); $q_m$  为最大吸附容量(mg/g)。

Freundlich 吸附等温线模型方程为:

$$q = kc_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

由式(4)可推导出线性回归方程:

$$\lg q = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg k \quad (5)$$

式中: $q$  为吸附容量(mg/g); $c_e$  为平衡质量浓度(mg/L); $k, n$  为经验常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合海藻酸钠对纸张力学性能的影响

按照 1.3 节中步骤 1) 制备仅复合海藻酸钠的复合纸,分别探讨海藻酸钠浓度、干燥温度和干燥时间

的变化对抗张强度及耐破度的影响。该次通过调整海藻酸钠水溶液的浓度控制海藻酸钠的吸收量,分别采用测得相对分子质量为2.2, 25万的2种海藻酸钠配制成不同质量浓度(0, 2, 4, 6, 8, 10, 13, 15 g/L)的溶液,根据结果绘制海藻酸钠质量浓度与复合纸的抗张强度及耐破度的关系曲线见图1a。从图1a可以看出,材料抗张强度及耐破度都随着海藻酸钠吸收率的增长而增长,而且相对分子质量为25万的海藻酸钠的增强效果要比2.2万的好。海藻酸钠作为一种高分子聚合物,其相对分子质量越高,则与滤纸纤维素分子之间的物理缠绕及分子间作用力(如氢键,范德华力等)越强烈,形成材料的力学性能会更好,因此后续只探讨相对分子质量为25万的海藻酸钠。当海藻酸钠质量浓度为0, 2, 4, 6 g/L时,复合纸的抗张强度增长较快,而当其质量浓度大于6 g/L时,复合纸的抗张强度增长较平缓。这说明随着海藻酸钠在纤维素中分散量的提高,填充于纤维高分子之间的海藻酸钠已经接近饱和,因此采用6 g/L的海藻酸钠浸渍滤纸即可起到较好的增强效果。

不同的干燥温度对复合纸的抗张强度及耐破度的影响见图1b。当干燥温度为90℃时,材料的耐破度达到最大值,抗张强度的值与80℃相比相差不大,因此采用90℃作为干燥温度。不同的干燥时间对复合纸抗张强度及耐破度的影响见图1c,在干燥时间为50 min时,抗张强度达到最大值。这是因为延长

加热时间有助于提高海藻酸钠与纤维素之间的相互作用,使复合纸的强度性能得到提高,但是过长的加热时间会对基质成分造成损伤,对复合纸强度产生不利的影响<sup>[13]</sup>。通过对浸渍用海藻酸钠质量浓度、干燥温度和干燥时间的探讨可以得出,采用质量浓度为6 g/L,相对分子质量25万的海藻酸钠溶液浸渍滤纸基材,在温度90℃下,干燥50 min后,材料的抗张强度为4.6 kN/m,比基材提高了58.5%,耐破度为304 kPa,比基材提高了54.6%。

### 2.2 复合海藻酸钠/壳聚糖对纸张力学性能的影响

在复合海藻酸钠的基础上,继续复合壳聚糖季铵盐,复合纸的制备按照1.3节中步骤1) —2)进行,分别探讨步骤2)中壳聚糖质量浓度、干燥温度和干燥时间的变化对抗张强度及耐破度的影响。

类似于海藻酸钠,壳聚糖中的氨基、羟基都可以与纤维素中的羟基形成较强的分子间氢键。此外,壳聚糖的季铵基还可以与海藻酸钠的羧基形成较强的离子键,因此采用壳聚糖季铵盐二次复合后,复合纸的强度得到了进一步的提高。通过对壳聚糖浸渍质量浓度的探讨(图2a)可以发现,当采用8 g/L壳聚糖季铵盐浸渍处理后,复合纸的抗张强度达6.2 kN/m,耐破度达396 kPa,较单纯复合海藻酸钠分别提高了34.8%, 30.2%。温度对壳聚糖浸渍处理的材料强度的影响与海藻酸钠有所不同(图2b),较强的温度并没

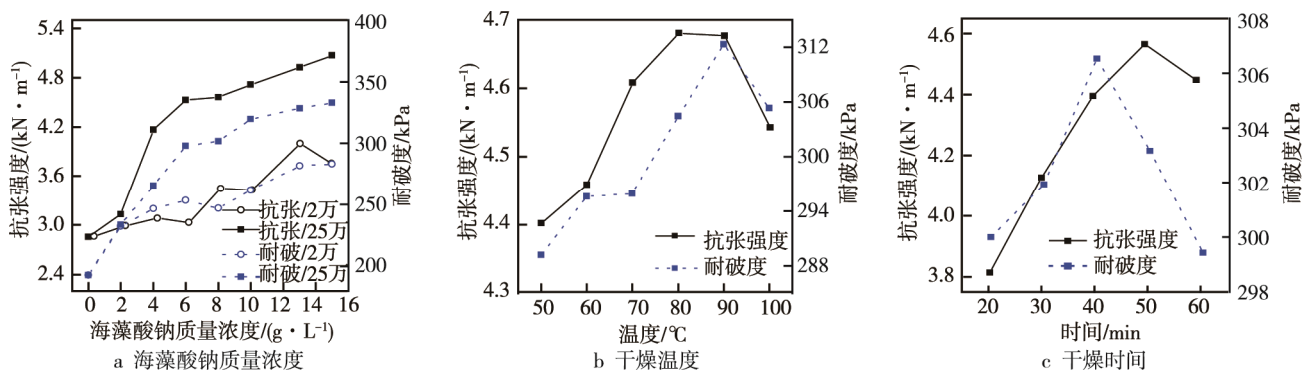


图1 复合海藻酸钠对纸张力学性能的影响

Fig.1 Effect of alginate loading on mechanical properties of paper

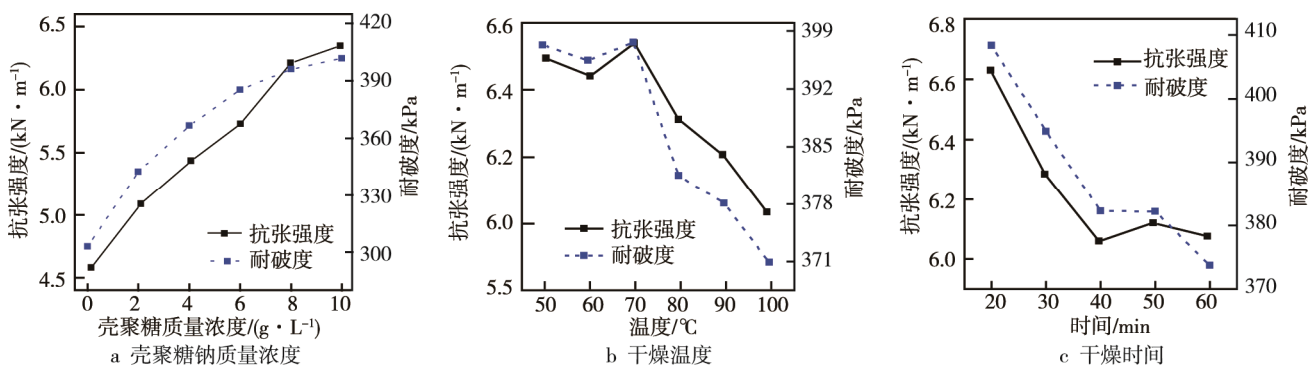


图2 复合海藻酸钠/壳聚糖对纸张力学性能的影响

Fig.2 Effect of alginate/chitosan loading on mechanical properties of paper

有提升复合滤纸的强度，当干燥温度为 70 °C 时抗张强度及耐破度达到了最大值。干燥时间的延长对壳聚糖的增强效果产生了不利的影响（图 2c），干燥时间较短（20 min）时，复合纸的强度最大。

### 2.3 材料的红外吸收光谱

滤纸基材、复合海藻酸钠、复活海藻酸钠/壳聚糖后材料的红外光谱见图 3。图 3 中波数 3400, 1430, 1370  $\text{cm}^{-1}$  处存在纤维素的吸收峰，3500~3200  $\text{cm}^{-1}$  处宽的吸收峰为分子间氢键 O—H 伸缩振动峰<sup>[14]</sup>。此外，随着浸渍次数的增加，O—H 伸缩振动峰变得更

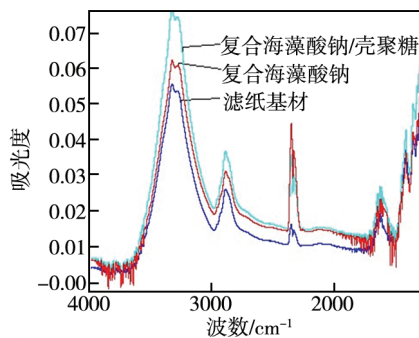


图 3 滤纸基材、复合海藻酸钠、复合海藻酸钠壳聚糖的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of base filter, composite with alginate and composite with alginate/chitosan

宽更高，说明氢键变得越来越强，这也解释了浸渍后材料强度变大的原因<sup>[15]</sup>。

### 2.4 复合纸对甲基橙及 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附

根据在设定的不同的甲基橙及  $\text{Cu}^{2+}$  浓度下，吸附后测得的甲基橙及  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度，进行 Langmuir 模型及 Freundlich 模型线性回归方程的拟合，结果见图 4，计算得到的各项参数见表 1。结果显示 2 种模型对甲基橙的吸附等温线拟合性都较差，但是 Freundlich 模型方程中的  $1/n$  略大于 0.5，说明复合纸对甲基橙具有良好的吸附性能<sup>[16]</sup>。与对甲基橙的吸附不同，2 种模型对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附均具有相当好的拟合度，其相关系数  $R^2$  (0.9985, 0.9936) 均大于 0.99，说明复合纸对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附属于单分子层吸附，但是 Freundlich 模型方程中的  $1/n$  值为 0.9941，说明复合纸对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附性一般。

表 1 Langmuir 及 Freundlich 模型方程参数  
Tab.1 Parameters of Langmuir and Freundlich model equations

吸附底物	Langmuir模型方程			Freundlich模型方程		
	$k$	$q_m$	$R^2$	$1/n$	$k$	$R^2$
甲基橙	0.2312	12.5644	0.5390	0.5218	2.8100	0.6360
$\text{Cu}^{2+}$	0.0012	12771.3921	0.9985	0.9941	15.3373	0.9936

注： $R^2$  为相关系数，其他参数释义参见 1.5 节

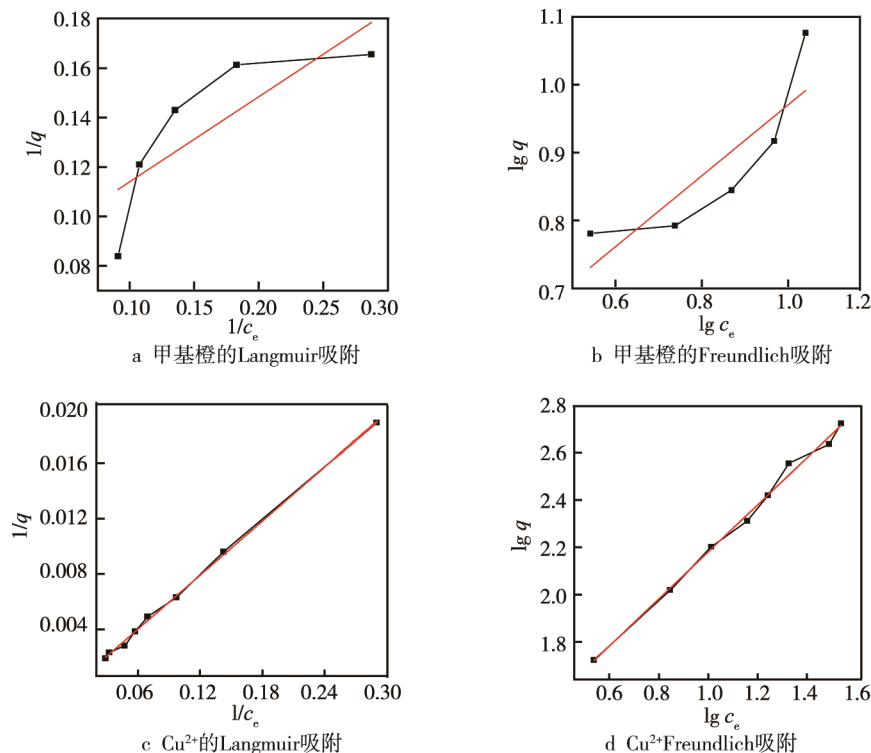


图 4 复合纸对甲基橙及  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附等温线的拟合

Fig.4 Isothermal adsorption fitting of composite paper to methyl orange and  $\text{Cu}^{2+}$

### 3 结语

对纤维素滤纸基材依次进行海藻酸钠、壳聚糖季铵盐的浸渍干燥处理制备复合纸。对材料的力学性能进行研究,优化的复合纸的制备条件为:采用相对分子质量为25万,质量浓度为6 g/L海藻酸钠一次浸渍;在温度90℃下,干燥50 min后,用相对分子质量为83万,质量浓度为8 g/L壳聚糖进行二次浸渍,在温度70℃下,干燥20 min。制得的复合纸的抗张强度及耐破度分别为6.2 kN/m, 396 kPa,较滤纸基材分别提高了119%和105%。此外,还研究了制得的复合纸对色素甲基橙及金属离子Cu<sup>2+</sup>的等温吸附特性。研究制得的海藻酸钠壳聚糖复合纸所采用的原料均为绿色、可再生的资源,作为一种较高强度的包装材料具有较好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] LIU Zhen-hua, LI Xin-ping, XIE Wei, et al. Extraction, Isolation and Characterization of Nanocrystalline Cellulose from Industrial Kelp (*Laminaria Japonica*) Waste[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 173: 353—359.
- [2] PAWAR S N, EDGAR K J. Alginate Derivatization: A Review of Chemistry, Properties and Applications[J]. *Biomaterials*, 2012, 33(11): 3279—3305.
- [3] 张玉娟, 戴红旗, 袁广翔, 等. 海藻酸钠 TEMPO 改性及其在造纸中的应用初探[J]. *纤维素科学与技术*, 2012, 77(1): 45—51.  
ZHANG Yu-juan, DAI Hong-qi, YUAN Guang-xiang, et al. Preliminary Study on TEMPO Oxidation of Sodium Alginate and Its Application on Wet-end of Paper [J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2012, 77(1): 45—51.
- [4] 丁明翌, 刘温霞. 用海藻酸钠改性 PCC 提高纸张施胶度和抗张强度[J]. *中国造纸*, 2012, 20(9): 15—18.  
DING Ming-zhao, LIU Wen-xia. Improvement of Paper Properties with PCC Modified by Sodium Alginate [J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2012, 20(9): 15—18.
- [5] 李娜, 刘文洁, 罗虎. 纤维素/海藻酸钠共混膜的制备及力学性能[J]. *合成纤维工业*, 2013, 210(4): 34—37.  
LI Na, LIU Wen-jie, LUO Hu. Preparation and Mechanical Properties of Cellulose/Sodium Alginate Blend Membranes[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2013, 210(4): 34—37.
- [6] 鲍文毅, 徐晨, 宋飞, 等. 纤维素/壳聚糖共混透明膜的制备及阻隔抗菌性能研究[J]. *高分子学报*, 2015 (1): 49—56.  
BAO Wen-yi, XU Chen, SONG Fei, et al. Preparation and Properties of Cellulose/Chitosan Transparent Films [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(1): 49—56.
- [7] 洪英, 钟泽辉, 龚慧芳, 等. 季铵盐壳聚糖抗菌纸的性能研究[J]. *包装工程*, 2013, 34(19): 34—36.  
HONG Ying, ZHONG Ze-hui, GONG Hui-fang, et al. Performance of Antibacterial Paper with Quaternary Ammonium Salt of Chitosan[J]. *Packaging Engineering*, 2013, 34(19): 34—36.
- [8] PILLAI C K S, PAUL W, SHARMA C P. Chitin and Chitosan Polymers: Chemistry, Solubility and Fiber Formation[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34 (7): 641—678.
- [9] SHAJAHAN A, SHANKAR S, SATHIYASEELAN A, et al. Comparative Studies of Chitosan and Its Nanoparticles for the Adsorption Efficiency of Various Dyes [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 82: 440—452.
- [10] VIJAYALAKSHMI K, GOMATHI T, LATHA S, et al. Removal of Copper(II) from Aqueous Solution Using Nanochitosan/Sodium Alginate/Microcrystalline Cellulose Beads[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 82: 440—452.
- [11] KIM C K, LEE E J. The Controlled Release of Blue Dextran from Alginate Beads[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1992, 79(1): 11—19.
- [12] 林春梅. 壳聚糖黏均相对分子质量的测定[J]. *山东农业科学*, 2011, 239(7): 105—106.  
LIN Chun-mei. Detection of Chitosan Molecular Weight[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2011, 239 (7): 105—106.
- [13] 宫志强, 李彦春, 祝德义, 等. 加热干燥时间对壳聚糖-明胶复合膜性能的影响[J]. *山东轻工业学院学报(自然科学版)*, 2008, 84(2): 27—29.  
GONG Zhi-qiang, LI Yan-chun, ZHU De-yi, et al. Effects of Heating Drying Time on Properties of Chitosan/Glut in Composite Films[J]. *Journal of Shandong Institute of Light Industry (Natural Science Edition)*, 2008, 84(2): 27—29.
- [14] XIE Wei, SONG Zhan-qian, LIU Zhen-hua, et al. Surface Modification of PCC with Guar Gum Using Organic Titanium Ionic Crosslinking Agent and Its Application as Papermaking Filler[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 150: 114—120.
- [15] LIU Zhen-hua, LI Xin-ping, XIE Wei. Carrageenan as a Dry Strength Additive for Papermaking[J]. *Plos One*, 2017, 12(2): e0171326.
- [16] 张桂兰, 鲍咏泽, 苗雅文. 沙柳活性炭对亚甲基蓝的吸附动力学和吸附等温线研究[J]. *林产化学与工业*, 2014, 34(6): 129—134.  
ZHANG Gui-lan, BAO Yong-ze, MIAO Ya-wen. Adsorption Kinetics and Isotherm of Methylene Blue on Activated Carbon from Sandlive Willow[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2014, 34(6): 129—134.