

染料与纤维共磨对纸浆模塑染色和强度性能的影响

刘旭, 张志礼, 杨仁党

(华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: **目的** 探究深色纸浆模塑制品染色过程中出现色差的机理, 研究染料与纤维共磨对染色效果和强度性能的影响, 提出改善深色纸浆模塑制品染色效果与强度性能的工艺。**方法** 在相同磨浆转数下, 探究染料的加入方式对纤维形态、染色制品强度、光学性能及染料上染率的影响; 将染料与纤维共磨, 探究不同磨浆转数对浆料的滤水性能、染色制品的染色效果和强度的影响。**结果** 实验证实, 染料和纤维共磨有利于改善染色制品的抗张强度和耐破强度, 能在显著提高染色效果的同时有效降低染色制品的正反面色差。与传统添加方式相比, 染色制品的色差由 2.53 缩小到 0.20, 上染率从 72.02% 提高到了 77.93%。显微镜图像分析显示, 共磨浆料的纤维起毛现象更明显。此外, 随着磨浆转数增加, 染色制品的光学性能和强度性能得到提高。**结论** 染料与纤维共磨可以提高打浆效果, 改善深色纸浆模塑制品的染色效果和强度性能。

关键词: 染料; 纸浆模塑; 共磨; 染色效果; 强度; 上染率

中图分类号: TS753.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2018)09-0056-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.09.010

Effect of Co-refining of Dyes and Fibers on the Dyeing Performance and Strength of Pulp Molded Products

LIU Xu, ZHANG Zhi-li, YANG Ren-dang

(State Key Laboratory of Pulp & Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: The work aims to study the mechanism of color difference in dyeing process of dark pulp molded product and the effect of co-refining of dyes and fibers on dyeing performance and strength, and propose the technology to improve the dyeing performance and strength of dark pulp molded products. Under the same number of revolutions, the effects of adding methods of dyes on fiber morphology, and strength, optical performance and dye uptake rate of dyed products were investigated. The dyes and fibers were co-refined to discuss the effects of different refining revolutions on the drainage properties of pulp and the dyeing performance and strength of dyed products. The experiment proved that co-refining of the dyes and fibers was conducive to improving the tensile strength and bursting strength of the dyed products, significantly improving the dyeing effects and effectively reducing the color difference of both sides of the dyed products. Compared with the traditional adding methods, the color difference of dyed products reduced from 2.53 to 0.20, and the dye uptake rate increased from 72.02% to 77.93%. Microscope image analysis showed that the fiber picks were more remarkable in the co-refined slurry. In addition, with the increase of refining revolutions, the optical performance and strength of dyed products were improved. Co-refining of dyes and fibers can enhance the beating effect and improve the dyeing performance and strength of dark pulp molded product.

KEY WORDS: dye; pulp molded products; co-refining; dyeing performance; strength; dye uptake rate

纸浆模塑是以一次纤维(木浆、竹浆、蔗渣浆、苇浆等)或二次纤维为原料,通过造纸技术,在专用

收稿日期: 2017-12-18

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0307900)

作者简介: 刘旭(1992—),女,华南理工大学硕士生,主攻生物质基包装材料。

通信作者: 杨仁党(1967—),男,博士,华南理工大学教授,主要研究方向为特种纸、植物资源化学。

网模上压塑成型得到的一类包装纸制品^[1-3]。与传统的发泡塑料制品相比,纸浆模塑具有原料来源广泛、环境污染小、可再生、防静电性好等特点^[4-7]。随着人们消费理念和环保观念的不断提升,包装行业对纸浆模塑制品的需求越来越大,从最初的鸡蛋、水果等农副产品的包装,逐步扩大到电子产品、家用电器、仪表等高端产品的包装^[8-10]。起初,纸浆原色和白色是纸浆模塑制品的主要颜色,但是,近年来,人们对包装材料的要求越来越高,不仅体现在包装材料的质量上,对外观颜色也有新的要求,并且已经成为一项重要的技术指标^[11]。

钢琴黑以其高雅、大气、庄重的视觉效果,在电子产品包装中备受青睐。目前纸浆的染色主要采用的是浆内染色,即打浆后加入一定比例的染料,使纤维带上一定的颜色,然后再进行成形、压榨、干燥等一系列的操作,从而生产出带有特定颜色的纸浆模塑制品^[12]。但是由于产品的定量高、厚度大,染色时添加染料与浆料接触不均匀,且浆料的打浆度不能太高,染色的匀度和色彩的饱和度通常不能达到要求,因此文中研究利用造纸的方法,探究染料与纤维共磨对染色制品染色效果和强度性能的影响,并提出改善工艺。

1 实验

1.1 原料

主要原料包括漂白阔叶木浆板、漂白竹浆板和蔗渣浆板,黑色色粉和大红色粉,固色剂,湿强剂,抗水剂,取自深圳市裕同包装科技股份有限公司。

1.2 仪器

主要仪器:PFI磨浆机,HAMJERN MASKIN 621;加拿大游离度仪,PTI ME-13;纸页手抄机,MESSMER 255;磁力搅拌器,JB-3;L&W耐破度测定仪,L&W CE180;L&W抗张强度仪,L&W CE062;残余油墨\白度测定仪,technidyne ColorTouch PC CTP-ISO;紫外可见分光光度计,UV-2600;研究级正置显微镜,OLYMPUS BX51。

1.3 方法

1.3.1 浆料准备

将适量的阔叶木浆板、竹浆板和蔗渣浆板充分浸泡,撕碎,疏解,挤干平衡水分后,测定浆料水分。取相当于30 g绝干浆的浆样(木浆、竹浆、蔗渣浆的绝干质量比为4:4:2),分别加入质量分数为0, 6.5%, 13.0%的黑色色粉和质量分数为0, 0.7%, 1.4%的大红色粉,将染料和纤维的混合物稀释到质量分数10%,放到PFI磨浆机中,磨至所需转数。

1.3.2 染色手抄片制备

取相当于300 g/m²定量纸张所需的磨后浆料,疏

解,再将浆料倒入烧杯中置于磁力搅拌器,先搅拌2 min后,再分别加入相对应的质量分数为13.0%, 6.5%, 0的黑色色粉和质量分数为1.4%, 0.7%, 0的大红色粉,搅拌5 min;再加入质量分数15%的固色剂,搅拌10 min;之后加入质量分数为5%的湿强剂,搅拌5 min后加质量分数为2%的抗水剂,5 min后抄纸。对于在该步骤中没有加入黑色色粉和大红色粉的染色方案,搅拌2 min后直接加固色剂。

1.3.3 上染率的检测^[13-15]

上染率指染色达到平衡时,纤维上的染料量占染料的初始投入量的比例^[8]。如图1所示,通过测定195 nm处的吸光度来确定染色原液和染色后滤液的染料浓度,由式(1)计算上染率,用紫外可见分光光度计测定吸光度。

$$\text{上染率} = (1 - c_1/c_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 为染色原液的染料浓度(g/mL); c_1 为染色后滤液的染料浓度(g/mL)。

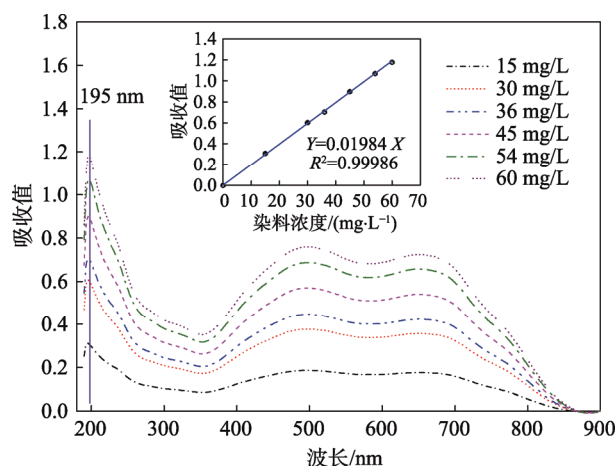


图1 吸收光谱和标准曲线

Fig.1 Absorption spectrum and standard curve

1.3.4 纤维形态观察和纸张性能检测

浆料磨浆处理后,用研究级正置显微镜观察纤维形态。将手抄片在相对湿度(50±2)%、温度(23±1)℃的条件下平衡24 h后,按照国家标准中规定的方法检测纸张的白度、 $L^*a^*b^*$ 值、抗张强度和耐破强度。同时,由式(2)计算染色纸张正反面的色差 ΔE 。

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 染料的添加方式对纸张性能的影响

2.1.1 染料的添加方式对纸张强度性能和染色效果的影响

对比了相同磨浆转数下,染料在磨浆后添加、一半与纤维共磨一半在磨浆后加入、全部与纤维共磨等

3种添加方式对深色纸强度性能和染色效果的影响,结果见图2—3。

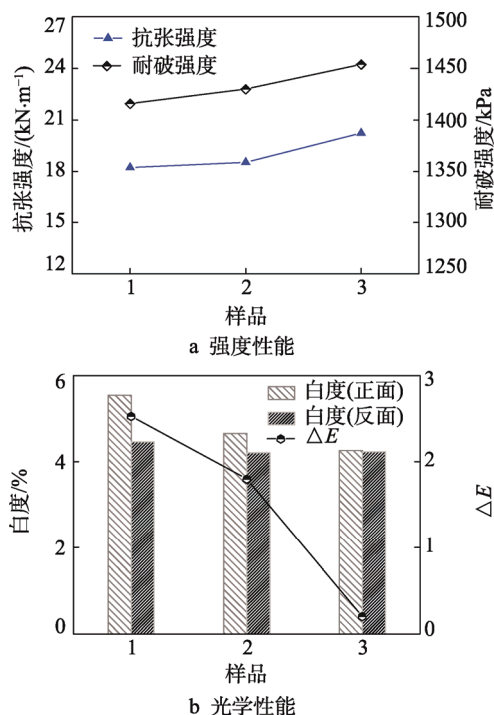
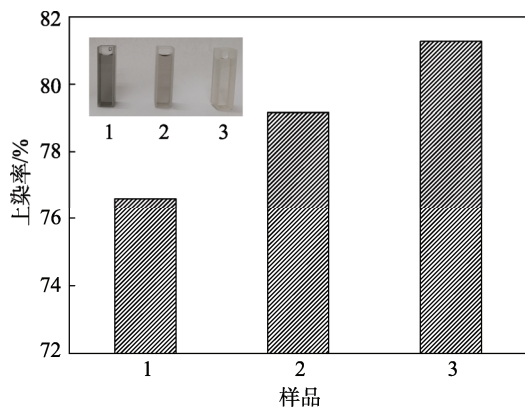


图2 不同添加方式纸张性能的对比

Fig.2 Comparison of paper properties with different adding ways



1.染料在磨浆后加入(常规染色) 2.染料一半与纤维共磨,一半在磨浆后加入 3.染料与纤维共磨(磨浆前加入)

图3 上染率对比

Fig.3 Comparison of dye uptake rate

由图2a可知,与常规染色相比,分一半或全部染料与纤维共磨得到的纸张的抗张强度和耐破度均略有提高,但是提高程度不是很明显。相比于常规染色,共磨时染料的存在可以增加纤维的磨浆作用,纤维的分丝帚化程度增加,暴露出更多的羟基,纤维与纤维之间的氢键结合点增多。由于纸张的厚度较大,纤维之间的交织作用大,氢键作用的增加相对不明显,因此抗张强度和耐破度增加不明显。

由图2b可知,采用染料与纤维共磨的方式后,纸张正、反面的白度均有下降,并且染色纸的两面色

差缩小明显,从2.53减小到了0.20。这要归因于共磨使得染料在纤维上结合点增多,细小纤维对染料的吸附作用增加,并且在磨浆过程中染料与纤维混合均匀,接触时间长,色牢度增加。

染料的添加方式对染料上染率及染后滤液颜色的对比见图3,可以看出,染料与纤维共磨的方式使上染率从72.02%提高到了77.93%,效果显著,染后滤液的颜色明显变浅。

2.1.2 纤维形态观察

空白浆料磨浆2000 r以及染料与纤维共磨2000 r后的纤维形态见图4—5。从图4—5中可以看出,与纯浆料磨浆2000 r相比,共磨浆料纤维表面分丝帚化及起毛现象更加明显,这是因为染料的存在增加了纤维间的摩擦,促进了浆料的磨浆作用。

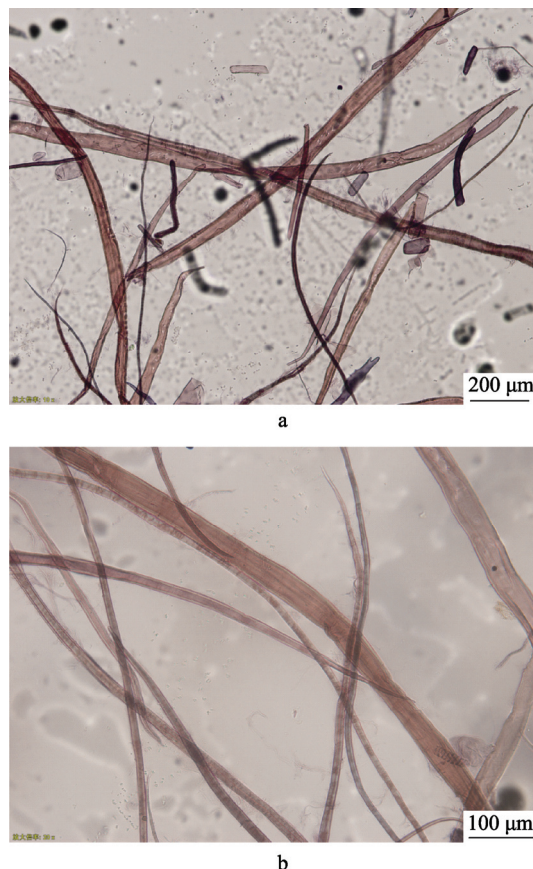
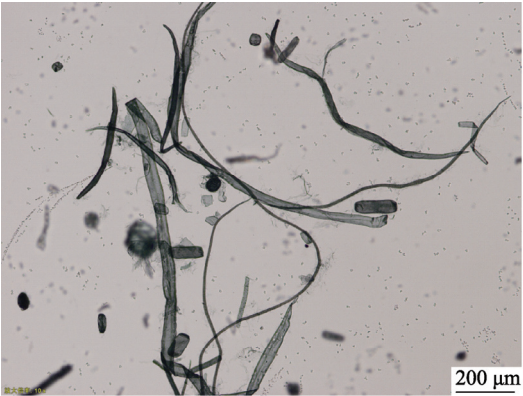


图4 空白浆料磨浆2000 r后纤维形态

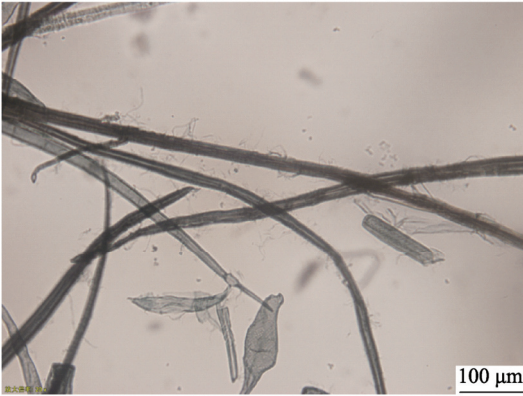
Fig.4 Morphology of the fiber after the blank sample was refined for 2000 r

2.1.3 染料在纸张中的分布情况

将细小纤维从浆料中分离出来,用常规方法染色后与未染粗大纤维一起抄纸,得到的纸张见图6。从图6中可以看出,纸张反面(网面)的颜色明显比正面深,说明细小纤维在手抄片反面的留着要高于正面。由于细小纤维的表面积大,结合点多,染料很容易吸附或结合在细小纤维上,细小纤维在纸张两面的留着差异也是产生染色纸两面差的重要原因。



a



b

图 5 染料与纤维共磨 2000 r 后纤维形态
Fig.5 Morphology of the fiber after the co-refining of dye and fiber for 2000 r

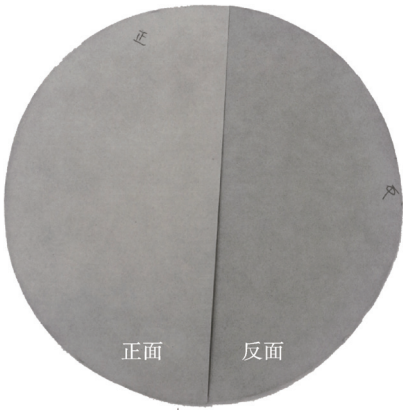


图 6 染色细小纤维在纸张的分布效果
Fig.6 Distribution effect of dyed fine fibers in the paper

细小纤维在纸张中的分布见图 7。纸页成形的过程中，细小纤维在真空压差力的作用下，逐渐向纸张网面沉积，同时，靠近成形网一面的细小纤维会有部分流失，但是由于纸页的厚度较大，纸幅的截留作用使得流失的细小纤维相对较少，造成了细小纤维在反面的留着要高于正面，颜色也比正面深。

2.2 磨浆转数对浆料和纸张性能的影响

2.2.1 不同磨浆转数对浆料滤水性能的影响

在不同磨浆转数下，磨浆前（共磨）和磨浆后加

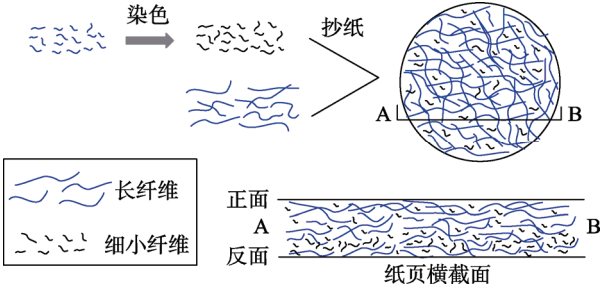


图 7 细小纤维在纸张 z 向分布
Fig.7 Distribution of fine fibers in paper's z direction

入染料对磨后浆料滤水性能的影响见图 8 和图 9。从图 8 可以看出，2 种浆料的游离度随着磨浆转数的增加而下降，即浆料的滤水性能变差。在相同的磨浆转数下，在磨浆前加入染料比在磨浆后加入染料得到的浆料的滤水性能差。其中，磨浆前加入染料的浆料在磨浆转数从 1500 r 升高到 2500 r 时滤水性能下降最快，2500 r 时的游离度仅为 362 mL。从图 9 可以看出，2 种浆料的游离度差值在磨浆 2500 r 时达到最大；当磨浆转数低于 1500 r 时，游离度差值在 50 mL 左右；从 1500 r 升高到 2500 r 时，游离度差值增加最快。染料的添加有利于增加纤维的磨浆作用，纤维的分丝帚化和细小组分的增多加剧了对滤水性能的影响。同时，染料的存在也可能会阻碍浆料的脱水通道。从滤水性能和纸浆模塑成型角度来看，染料与纤维共同磨浆转数不应高于 2500 r。

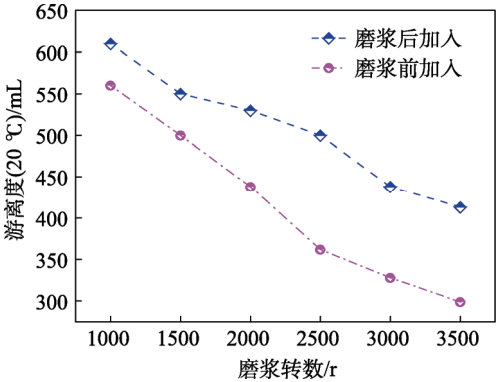


图 8 滤水性能对比
Fig.8 Comparison of drainage properties

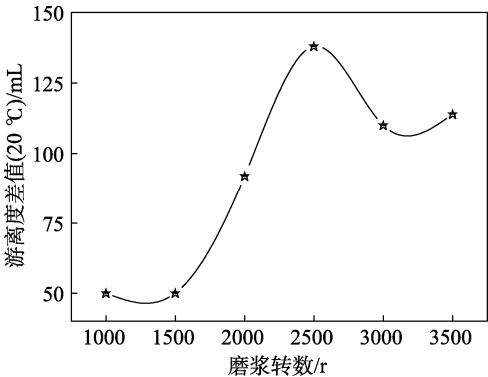


图 9 游离度差值随磨浆转数的变化
Fig.9 Freeness difference changing with the refining revolutions

2.2.2 不同磨浆转数对纸张性能的影响

将相同量的染料与纤维共磨不同转数、染色后,抄造手抄片。如图 10a 所示,磨浆转数从 1000 r 增加到 1500 r 时,正面的白度显著下降,反面变化不明显,正、反面的色差显著缩小;超过 1500 r 之后,正、反面的颜色变化不明显,但色差仍有一定程度的缩小,磨浆转数在 3500 r 时,色差可以缩小到 0.1 以下。图 10b 为不同磨浆转数下纸张强度性能的对比,可以看出,纸张的抗张强度和耐破强度随着磨浆转数的增加而增加;磨浆转数从 1000 r 升高到 2000 r 时,抗张强度和耐破强度迅速增加,大于 2000 r 后增加变缓。磨浆转数增加,延长了磨浆时间,纤维与纤维、染料与纤维之间的摩擦碰撞增加,纤维分丝帚化加剧,暴露出更多的羟基,提高了纤维与纤维之间的氢键结合以及染料与纤维之间的结合,纸张紧度增大,染色的色牢度提高,从而降低了正反面的色差,提高了纸张的强度性能。

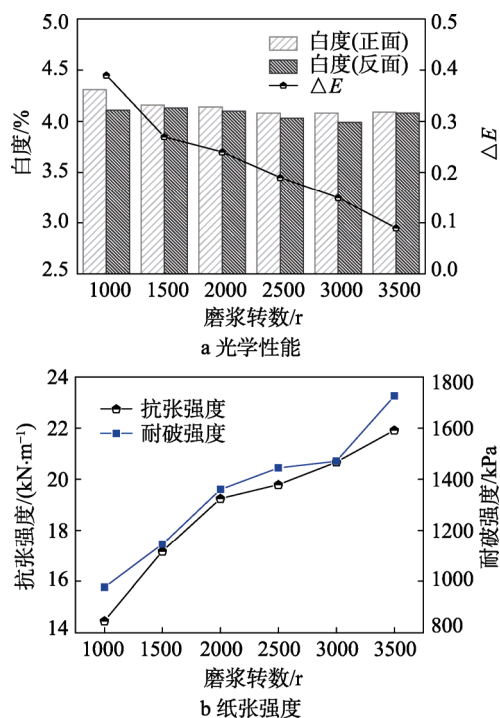


图 10 不同磨浆转数对纸张性能的影响

Fig.10 Effect of different refining revolutions on paper properties

3 结语

实验通过与在磨浆后加入染料进行对比,研究了染料与纤维共磨对纸张染色效果和强度性能的影响。与在磨浆后加入染料相比,共磨浆料的纤维分丝帚化更显著,染料的上染率更高,抄造的深色纸颜色更深,正反两面的色差更小,并且纸张的抗张强度和耐破强度都有一定程度的提高。细小纤维在手抄片反面的留

着要高于正面。相同磨浆转数下,共磨浆的滤水性能要低于磨浆后加入染料的浆料,两者的游离度差值在 2500 r 时达到最大。从浆料的滤水性能和抄造深色纸的光学性能及强度性能综合考虑,纸浆模塑用浆的磨浆转数在 2000 r 时最好。

参考文献:

- [1] HUO L, SAITO K. Multidimensional Life Cycle Assessment on Various Molded Pulp Production Systems[J]. Packaging Technology and Science, 2009, 22(5): 261—273.
- [2] 姚培培, 肖生苓, 岳金权. 利用木质剩余物与废纸制备纸浆模塑材料的比较[J]. 森林工程, 2014, 30(4): 82—85.
YAO Pei-pei, XIAO Sheng-ling, YUE Jin-quan. Comparison of Pulp Molding Material Prepared by Using Wood Residues and Waste Paper[J]. Forest Engineering, 2014, 30(4): 82—85.
- [3] GOUW V P, JUNG J, SIMONSEN J, et al. Fruit Pomace as a Source of Alternative Fibers and Cellulose Nanofiber as Reinforcement Agent to Create Molded Pulp Packaging Boards[J]. Composites: Part A, 2017, 99: 48—57.
- [4] 刘卫涛, 邓先和, 黄阔. 纸浆模塑薄层干燥实验及动力学模型分析[J]. 造纸科学与技术, 2014, 33(6): 107—111.
LIU Wei-tao, DENG Xian-he, HUANG Kuo. Mathematical Modeling for Thin-layer Drying of Molded Pulp[J]. Paper Science and Technology, 2014, 33(6): 107—111.
- [5] 张岩, 王志伟. 湿度对手机用纸浆模塑缓冲包装能量吸收特性的影响[J]. 振动与冲击, 2015, 34(1): 39—43.
ZHANG Yan, WANG Zhi-wei. Influence of Relative Humidity on Energy Absorption Properties of Molded Pulp Cushioning Packaging for Mobile Phone[J]. Journal of Vibration and Shock, 2015, 34(1): 39—43.
- [6] 孙彬. 纸浆模塑制品概述[J]. 上海包装, 2015(6): 42—43.
SUN Bin. Pulp Molded Products Overview[J]. Shanghai Packaging, 2015(6): 42—43.
- [7] WEVER R, TWEDE D. The History of Molded Fiber Packaging: a 20th Century Pulp Story[J]. International Association of Packaging Research Institutes, 2007.
- [8] 王晓敏, 史晓娟, 徐恒. 彩色食品包装模塑制品纸浆的染色[J]. 中国造纸, 2009, 28(8): 13—15.
WANG Xiao-min, SHI Xiao-juan, XU Heng. Dyeing Properties of the Pulp Used for Producing the Color Paper Mould for Food Packaging[J]. China Pulp and Paper, 2009, 28(8): 13—15.
- [9] 吴福胜. 精品工业包装纸浆模塑制品成型工艺技术研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016: 3—5.
WU Fu-sheng. The Research of Technical Methods of the Fine Industrial Packaging Pulp Molded Products[D].

- Guangzhou: South China University of Technology, 2016: 3—5.
- [10] DIDONE M, SAXENA P, BRIHUIS-MEIJER P, et al. Moulded Pulp Manufacturing: Overview and Prospects for the Process Technology[J]. Packaging Technology and Science, 2017, 30(6): 231—249.
- [11] 史晓娟, 王晓敏, 徐恒. 食用色素对壳聚糖改性纤维染色性能的研究[J]. 大连工业大学学报, 2009, 28(2): 115—117.
- SHI Xiao-juan, WANG Xiao-min, XU Heng. Properties of Chitosan-treated Fiber Dyeing with Edible Stain[J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2009, 28(2): 115—117.
- [12] 任倩倩, 和克智. 纸浆模塑制品的染色性能研究[J]. 包装工程, 2010, 31(5): 49—51.
- REN Qian-qian, HE Ke-zhi. Research on Dyeing Performance of Molded Pulp Product[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(5): 49—51.
- [13] 张素凤, 曹书苗, 万婧, 等. 直接大红 4GE 对无尘原纸染色动力学研究[J]. 中国造纸, 2016, 35(1): 6—11.
- ZHANG Su-feng, CAO Shu-miao, WAN Jing, et al. Dyeing Kinetic Studies on Dust Free Paper Dyeing with Direct Dye 4GE[J]. China Pulp and Paper, 2016, 35(1): 6—11.
- [14] 曹书苗, 张素凤, 万婧. 活性红 X-3B 对无尘原纸染色性能的研究[J]. 中华纸业, 2015, 36(22): 45—50.
- CAO Shu-miao, ZHANG Su-feng, WAN Jing. Study on Dyeing Properties of Dust-free Paper Dyeing with Reactive Red X-3B[J]. China Pulp and Paper Industry, 2015, 36(22): 45—50.
- [15] ZHANG Z L, YANG R D, GAO W H, et al. Lignosulfonate-based Ternary Nanocomposite Hydrogels for Efficient Textile Dye Absorption[J]. Desalination and Water Treatment, 2017, 83: 168—175.