纸张性能和纤维分子结构、纤维形态的相关性研究

李昊津^{1,2}, 卫灵君^{1,2}, 王亚玲^{1,2}, 孙昊^{1,2,3*}, 张万璐^{1,2}

(1.江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214000; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室,

江苏 无锡 214000; 3.清华苏州环境创新研究院, 江苏 苏州 215000)

摘要:目的 通过对纸浆纤维进行不同的碎浆机械作用,研究纤维分子结构、纤维形态与纸张强度性能 三者的相关关系。方法 在不同碎浆时间条件下,测量纸张的抗张指数、零距抗张强度、Z 向抗张强度 等拉伸相关力学性能,并通过生物显微镜、扫描电镜观察纸张内部的纤维形态,采用傅里叶红外光谱和 X 射线衍射分析纸张中官能团、氢键和结晶度等分子结构的变化规律,从而探究纤维分子结构、纤维形 态对纸样性能的影响趋势。结果 随着碎浆时间的增加,纤维结晶度、分子间氢键和纸样拉伸性能均呈 现出了先上升后下降的趋势,在 14 min 时纤维结晶度、分子间氢键含量和纸张的抗张指数均达到最大 值,分别为 79.63%、43.64%和 45.25 N·m/g。结论 一定碎浆时间范围内,纸张的拉伸性能和纤维分子 结构(结晶度、分子间氢键等)随纤维尺寸的减小和帚化率的提高呈现出先上升后下降的趋势。 关键词:纸张;纤维形态;强度性能;结晶度;氢键

中图分类号: TB484.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)17-0104-09 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.17.013

Correlation of Paper Properties, Fiber Molecular Structure and Fiber Morphology

LI Hao-jin^{1,2}, WEI Ling-jun^{1,2}, WANG Ya-ling^{1,2}, SUN Hao^{1,2,3*}, ZHANG Wan-lu^{1,2}

 School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Jiangsu Wuxi 214000, China; 2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Food Advanced Manufacturing Equipment Technology, Jiangsu Wuxi 214000, China;
 Tsinghua Suzhou Environmental Innovation Research Institute, Jiangsu Suzhou 215000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the correlation of fiber molecular structure, fiber morphology and paper strength by applying different beating mechanical effects on pulp fibers. The tensile related mechanical properties, such as tensile index, zero-span tensile strength and Z-direction tensile strength of the paper for different pulping time were measured. The fiber morphologies in the paper were observed by biological microscopy and scanning electron microscope. The functional groups, hydrogen bonds and crystallinity of the paper were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. With the increase of pulping time, the fiber molecular structure and properties of the paper firstly increased and then decreased. The fiber crystallinity, intermolecular hydrogen bond content, and tensile index of the paper all reached their maximum values at the 14^{th} min, which were 79.63%, 43.64%, and 45.25 N·m/g, respectively. Within a certain range of pulping time, the tensile properties and molecular structure of fibers, such as crystallinity and intermolecular hydrogen bonds of the paper, show a trend of firstly increasing and then decreasing with the decrease of fiber size and the increase of brooming rate.

KEY WORDS: paper; fiber morphology; strength property; crystallinity; hydrogen bond

我国是世界造纸生产大国,2016—2022 年纸和 纸板总产量在 1.16~1.27 亿 t^[1],制浆造纸产量和消 费量均位居世界前列。近年来,随着经济的快速发展 和居民消费将持续升级,纸张及包装用纸的需求日益 增长。在新时代背景下,传统造纸行业面临着由高速 发展向高质量发展的转型,需要从技术工艺上突破国 内纸浆原料的低品质壁垒,制备出更高品质、性能的 纸张。

纸材等纤维基复合材料的主要原料来自于木浆 和非木浆,如竹浆^[2]、甘蔗浆^[3]、秸秆浆^[4]等,它们 都是天然的复合材料,主要由半纤维素、木质素、 纤维素微纤维等组成^[5],这些复杂的组成部分通过 范德华力、氢键、库伦力、分子间相互扩散、机械 互锁等形成复杂的纤维网络结构^[6]。纤维素是纤维 中最主要的成分, 它是由 β-D-吡喃葡萄糖基以(1, 4)-β-糖苷键连接而成的线性高分子,聚合度较高, 木纤维素的聚合度一般为7000~10000^[7]。糖基中 C2、C3上的仲羟基和C6位上的伯羟基为3个最为活 泼的游离羟基,能够形成纤维素分子间或分子内氢 键,促进纤维的吸水润胀^[8]。长链的纤维素在细胞 壁中形成整齐有序的结晶区和无序松弛的无定型 区,结晶区中的纤维素羟基形成了大量的分子间和 分子内氢键, 而大量氢键也促进纤维素的结晶结构 的形成。

目前,纸张基础性能的研究多基于各项宏观性能 的测试。单立伟等^[9]研究了静电复印纸成纸的松厚 度、平滑度、匀度等特性;卢诗强等^[10]研究了包装纸 板面层纤维基片挺度、耐破度、撕裂性能和拉伸性能 等; 李海秋等^[11]制备涤纶超短纤维基纸袋纸, 并测试 了纸张的抗张指数、TEA 值、耐破指数、透气性等性 能。对于纤维素微观分子结构的研究,国内外学者提 出了很多方法和手段。Yuan 等^[12]采用傅里叶变换红 外光谱、X射线衍射、核磁共振等方法研究了桉木纤 维的不同氢键和结晶纤维素结构模型; Schwanninger 等[13]通过红外光谱分析,发现木材的振动球磨等初级 机械处理会造成纤维素结晶度和/或聚合度的降低, 从而造成材料的性能改变: Zhao 等^[14]通过分析机械 过程中纤维素氢键模式的变化,发现随着打浆度的增 加,除键长外,分子间氢键结合能和含量均发生显著 变化; Hinterstoisser 等^[15]研究发现纤维素在小幅拉伸 过程中,葡萄糖环、C-O-C键、3-OH…O-5分子 内氢键和6-OH…O-3分子间氢键会影响整体的应变 性能。纤维素的结晶度也是重要的分子晶体结构参数 之一,主要的研究方法包括傅里叶红外光谱法、X射 线衍射法和核磁共振法等[16-17]。研究学者[18-19]发现通 常结晶度的增加会导致拉伸强度和刚度的增加以及 化学反应的减少,并且再生纤维素的结晶度随碎浆 度的增加先增大后减小。这是因为在初始阶段,力 作用在纤维素的无定形区域上,纤维素的结晶度增

加;在后期,力作用在纤维素的结晶区域上,结晶 度降低^[20]。

目前,很少有人详细探讨纸张宏观拉伸力学性能 与纤维微观分子结构、纤维形态之间的变化关系,缺 少三者的相互关联分析。因此,为了进一步研究不同 纤维微观形态特征、分子结构与拉伸相关力学性能的 相互影响,将碎浆作为改变纤维形态和分子结构的处 理手段,搭建三者的动态变化桥梁。

1 实验

1.1 材料及仪器

主要材料:硫酸盐针叶木浆浆板纸, 诚鑫环保科 技有限公司。

主要仪器: IMT-CP02 纸页成型器,东莞市英特 耐森精密仪器有限公司; HK-GZ01 纸页干燥器,东 莞市恒科自动化设备有限公司; PB-1058 破碎机, 奧克斯集团有限公司; PTX-JA210 电子天平,福建 华志电子科技有限公司; M120-25 螺旋测微仪,日 本三丰; Model E43.104 微机控制电子万能试验机, 天津意赛德自动化仪器有限公司; RH-T500A 挺度 仪,广州标际包装设备有限公司; BM103CE 生物显 微镜,上海比目仪器有限公司; Su1510 扫描电子显 微镜,日本日立株式会社; MORFI NEO 纤维质量分 析仪,东莞市英特耐森精密仪器有限公司; IN10 傅里 叶红外光谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

1.2 方法

研究流程如图 1 所示,将一定质量的浆板纸浸泡 12 h,调节纸浆质量分数为总质量分数的 0.5%~1%, 在 3 000 r/min 的转速下,使用破碎机碎浆 2~20 min, 得到纸浆悬浮液备用;将配制好的浆料加入抄纸机中 进行抄片,随后在干燥器中去除多余水分,完成后得 到定量为(64±2)g/m²的纸样,密封保存备用。为了 对纤维形态进行分析,取不同碎浆条件下的适量纸浆 悬浮液稀释,通过显微镜观测纤维尺寸,纤维质量分 析仪测试纤维帚化率;取成型后干燥的纸样,通过扫 描电子显微镜进行形貌分析。将制备的不同条件下的 纸张试样处理后,进行强度性能测试,包括纸张的抗 张指数、零距抗张强度、Z向抗张强度、断裂韧性等。 对纤维分子结构的分析,取不同条件下的纸张试样, 通过 X 射线衍射(XRD)和傅里叶红外光谱,测定 制品中的结晶度、化学键和官能团。

1.3 性能检测方法

1.3.1 定量和密度

定量指每一单位面积试样的质量,常用质量与面积之比表示,是纸制品基本的性能指标之一。首先,根据 GB/T 10739—2002《纸、纸板和纸浆试样处理



图 1 研究思路流程 Fig.1 Flow chart of research route

(1)

和试验的标准大气条件》^[21]对试样进行恒温恒湿处理, 再根据 GB/T 451.2—2002《纸和纸板定量的测定》^[22] 对试样定量进行测定,按照式(1)进行计算。

 $G=m_s \times 10$

式中: *G* 为定量, g/m²; *m*_s 为 10 片 0.01 m² 试样的总质量, g。

纸张的密度 ρ (kg/m³) 即为定量 G (g/m²) 除以 纸张的厚度 d (mm)。

1.3.2 抗张指数

抗张强度是试样所受到的作用力与试样宽度之 比,代表了材料的拉伸强度。裁取 15 mm×150 mm (±0.1 mm)的试验片,根据 GB/T 22898—2008《纸和 纸板 抗张强度的测定 恒速拉伸法(100 mm/min)》^[23] 测定试样抗张强度。抗张指数按照式(2)进行计算。

$$\sigma_{\rm T}^{\rm W} = \frac{1\ 000\sigma_{\rm T}^{\rm b}}{\omega} \tag{2}$$

式中: σ_{T}^{W} 为抗张指数, N·m/g; σ_{T}^{b} 为抗张强度, N/m; ω 为试样定量, g/m²。

1.3.3 零距抗张指数

零距抗张强度被看作是纤维的本身强度,纤维长度分布及纤维的扭结指数对纸页的零距抗张强度有显著的影响。根据 GB/T 26460—2011《纸浆 零距抗张强度的测定(干法或湿法)》^[24],将试样夹在距离0~0.6 mm内,匀速施加张力,测定试样断裂时的最大值。按照式(3)计算零距抗张指数。

$$Z_{\rm I} = \frac{Z_{\rm B}}{bG} \tag{3}$$

式中: Z_1 为零距抗张指数, $N \cdot m/g$; Z_B 为测定的 零距抗张力,N;G为试样定量, g/m^2 ;b为夹头的 宽度, m_o

1.3.4 Z向抗张强度

Z向抗张强度(层间结合强度)指纸板抵抗层间 分离的能力,是纸张内部黏结能力的反映。根据 GB/T 31110—2014《纸和纸板 Z 向抗张强度的测定》^[25] 可得测试试样被破坏时的最大 Z 向施加张力 F。Z 向 抗张强度计算见式(4)。

$$\sigma_{\rm ZD} = \frac{\overline{F}}{A} \times 10^3 \tag{4}$$

式中: σ_{ZD} 为 Z 向抗张强度, kPa; \overline{F} 为测定的 Z

向张力平均值, N; A 为试样面积, m²。

1.3.5 断裂韧性

断裂韧性表示单位体积材料所吸收的能量,是材料韧性的表征。通过抗张力-伸长量下方最大抗张力 点之前的面积计算出每个试样的抗张能量吸收 *E*,通 过式(5)计算断裂韧性。

$$T = \frac{E}{\rho bh} \times 1\,000\tag{5}$$

式中: *T* 为断裂韧性, J·m/kg; \overline{E} 为测定的抗张 能量吸收平均值, J; ρ 为试样密度, kg/m³; *b* 为夹 头的宽度, m; *d* 为纸张的厚度, mm。

1.3.6 纤维形态分析

纤维形态包括纤维的基本特征尺寸、纤维分丝帚 化和扭结的状态等对纸张的分子结构和拉伸相关力 学性能都有显著的影响。根据 GB/T 22231—2008《颗 粒物粒度分布/纤维长度和直径分布》^[26]获得纤维平 均长度和直径。

1.3.7 傅里叶红外光谱测试

通过傅里叶红外光谱测定制品中的化学键和官 能团,在测试前将样品在105℃下烘至绝干后,送至 样品台上进行测试。测试完成后保存原始数据,绘制 红外光谱图,并分析其化学键或官能团组成。

1.3.8 结晶度测定

通过 X 射线衍射(XRD)检测纸张纤维素的结 晶度,取2 cm×2 cm 左右绝干样品测试,调整测试参 数以1(°)/min 速度进行扫描,扫描角度为5°~40°。 采用面积法计算纸张中的相对结晶度 *I*c^[27],如式(6) 所示。

$$I_{\rm C} = (S_{\rm b} - S_{\rm a}) / S_{\rm b} \times 100\%$$
(6)

式中: *S*_b为总曲线 *b*下的面积; *S*_a为无定形区曲 线 *a*下的面积。

1.3.9 半纤维素含量测试

根据 JIS P8101—1994《溶解浆试验方法》标准^[28], 测定纸张中半纤维素含量 w。根据综纤维素干质量 m_0 和 α -纤维素干质量 m_a 之间的差值计算半纤维素含 量,计算方法如式(7)所示。

$$w = \frac{m_0 - m_a}{m_0} \times 100\%$$
 (7)

第44卷 第17期

2 结果与分析

分别测试了不同碎浆时间下纸张的拉伸相关力 学性能、纤维形态、结晶度和分子间氢键含量的实时 变化,分析了碎浆机械过程对纸张纤维的积极或消极 影响,并探讨了纸张的拉伸相关力学性能、纤维形态 与分子结构三者的相关关系。

2.1 制品的拉伸相关力学性能分析

分别测试了碎浆 2~20 min 制备的纸张的拉伸 相关力学性能,每组包括 3~6个试样,各组测试结 果如图 2 所示。图 2 分析了不同时间下碎浆制备试 样的拉伸相关力学性能,包括抗张指数、零距抗张 指数、Z 向抗张强度和断裂韧性。从整体来看,随着 碎浆时间的提高,纸张的零距抗张指数、断裂韧性 和抗张指数均呈相似的先增后减趋势,而 Z 向抗张 强度和打浆度一直在增加。在碎浆 14 min 时,零距 抗张指数、断裂韧性和抗张指数均达到极值,分别为 45.25 N·m/g、71.58 N·m/g、84.16 J·m/kg,之后随着 碎浆时间的增加先下降后小幅增加。根据力学结果分 析,在碎浆 2~14 min 的过程中,纤维在碎浆设备的 剪切力和纤维之间的摩擦作用下分丝帚化、切断拉 直,纤维卷曲扭结降低,使得纸张的零距抗张指数增加,纤维微细化、结合面积提高使纤维间黏结强度(Z向抗张强度)增加,纸浆打浆度(GB/T 3332—2004 《纸浆 打浆度的测定(肖伯尔-瑞格勒法)》^[29])由20°SR增加至42°SR,纸张的抗张指数和断裂韧性也分别提高了3.82倍和12.17倍。而在碎浆16~20min过程中,打浆度继续上升,此时大量的纤维在剪切力的作用下被切断,使得纤维强度急剧下降,体现在16min时零距抗张指数和断裂韧性的大幅降低。虽然此时纤维间的结合力依旧在不断增加(图 2c),但依旧无法补偿纤维自身强度的减弱,而纸张强度往往取决于两者中的薄弱部分^[30-31],因此抗张强度降低。但在碎浆 16min 后,纸张各性能随纤维结合强度的不断增加而出现小幅增长。

2.2 制品的表面形貌分析

选择了拉伸性能差异较大的4个实验条件,碎浆 2、10、14、20 min 的样品分别进行扫描电镜分析, 如图3所示。可以看出,随着碎浆时间的增加,网络 整体的网孔减小、密度增加、纤维扭结卷曲减少,代 表纤维被拉直或切断,因此纸张的零距抗张指数在前 期会呈上升趋势。



图 2 不同碎浆时间下制备纸张试样的拉伸相关力学性能 Fig.2 Tensile-related mechanical properties of paper samples prepared for different pulping time 从碎浆 2~14 min,如图 3a—c 所示,纤维分丝 帚化效果逐渐增强,纤维宽度减小,纤维表面的细 小纤维和绒毛明显增多,这也进一步促进了纤维间 的范德华力、氢键等作用力增强,纤维黏结面积和 黏结力也大大提高,对应着纸张的 Z 向抗张强度增 加了 89.59 kPa。到 20 min 时(图 3d),材料致密, 几乎无孔隙,纤维表面的外部原纤化进一步增加, 形成了类似凝胶状的薄膜,黏结强度也得到了进一 步的提高。14~20 min,纸张的 Z 向抗张强度提高 了 66.26 kPa,但是此时的纤维结构出现了塌陷,整 体呈现扁平状,损失了原有的立体结构,从而使纸张 的抗张强度、断裂韧性下降。此外,从纤维断裂处可 以看出,2、10 min 时纤维较长,主要为纤维滑移脱 黏失效,而20 min 时纤维的断裂长度最短,断口整 齐更趋向于纤维拉断。这说明随着纤维黏结强度的提 高和纤维强度的下降,纸张从纤维黏结失效转变为纤 维断裂,验证了2.1节中拉伸性能的变化。

2.3 制品的纤维形态分析

分别对拉伸性能差异明显的 4 组(碎浆时间为 2、 10、14、20 min)纤维浆料样品进行了显微观察纤维形 态和纤维质量分析仪检测纤维帚化率,通过对 100 根左 右的纤维进行统计,得出了纤维的长度和直径的统计图, 如图 4 所示。纤维的平均长度和宽度如表 1 所示。



a 2 min (×35)

b 10 min (×35)



c 14 min (×35)

d 20 min (×35)

图 3 不同碎浆时间的扫描电子显微镜图像 Fig.3 Scanning electron microscope images for different pulping time



Fig.4 Distribution of fiber length and width for different pulping time

Tab.1 Average value of fiber length and width for different pulping time							
碎浆时间/min	纤维长度均值/µm	纤维宽度均值/μm	纤维帚化率/%	扭结纤维占比/%			
2	1 796.06	44.90	2.07	28.6			
10	1 724.06	41.55	2.10	23.2			
14	1 647.24	39.63	2.26	22.9			
20	1 345.84	38.94	2.60	18.5			

不同碎浆时间下纤维长度和宽度均值 表 1

可以发现,随着碎浆时间的增加,纤维长度和宽 度不断降低; 2~14 min, 分纤维长度和宽度别下降 了 8.30%和 11.74%, 纤维分丝帚化率提高了 9.18%, 说 明此时纤维主要发生了分丝帚化,纤维间结合增加,这 与扫描电镜得出的结论一致。纤维的扭结率下降了 19.93%, 验证了零距抗张指数的上升。14~20 min, 纤维长度下降增多,为 18.30%,纤维断裂使得帚化 率迅速增加了 15.04%; 宽度下降不明显, 下降率仅 为1.74%,此时纤维裂纹大幅增加,纤维强度大幅下 降,从而造成了纸张拉伸性能下降。

2.4 制品的结晶度分析

纤维素是纸张的主要成分,而纤维素分子链上有 大量羟基,能够形成分子内氢键和分子间氢键,促进 了纤维素中结晶区的形成。通过 XRD 测试产生特征结 晶衍射峰的部分称为结晶纤维素,不能出现特征结晶衍 射峰, 而只产生馒头峰的部分称为无定形纤维素^[32]。 纤维素 XRD 图谱中 2θ 角为 22.81°、15.06°、16.72° 和 34.6°时分别对应了纤维素 I 的(002)、(101)、(101) 和(040)晶面,以及在18.74°的无定形区域非晶衍射峰 (Amorphous Phase)^[33]

图 5 中的 4 条曲线分别对应了碎浆时间为 2、10、 14、20 min 时的 X 射线衍射图。2~14 min,随着碎 浆时间的增加,谱线中各峰值强度均有上移,在(101)、 (101)和(002)处均有变窄趋势,反映出纤维结晶度增 加,结晶度分别为 77.98%、79.16%、79.63%,计算 参数如表2所示。这可能是因为碎浆前期外力作用在



图 5 不同碎浆时间的 X 射线衍射图谱 Fig.5 X-ray diffraction patterns for different pulping time

W	ood pulp for different pu	ulping time
Tab.2 Calcu	ulation results of crystal	linity parameters of
表 2	不同碎浆时间木浆的结	i晶度参数计算

时间/min	S $_{ m edge}$	S $_{\pm add}$	$I_{\rm C}$ /%
2	62 711.75	15 452.32	77.98
10	13 4421.6	28 008.74	79.16
14	73 842.75	15 034.59	79.63
20	66 767.8	15 166.82	77.28

纤维素的非晶区域上,纤维发生原纤化并产生了很多 细小纤维,从而使纤维表面更多的羟基被分离,促进 氢键等分子间作用增加,比短时间碎浆进一步增加了 纤维间的表面结合,从而形成了更多的结晶区^[12]。结 晶度越高,则纸张的密度、抗拉强度越高。

当碎浆时间为 20 min 时,结晶度下降至 77.28%。 这可能是由于长时间的机械作用使得纤维中的结晶 区被破坏^[20],从而使纤维和纸张强度降低。这与 2.1 节中的拉伸性能的变化规律相符,验证了结晶度与纸 张强度呈正相关关系。此外,在不同的碎浆条件下, 衍射峰位出现很小的角度偏移,这可能是结晶受到破 坏或是材料中存在压应力或拉应力所导致的。

2.5制品的红外光谱分析

从图 6 中可以看出, 碎浆时间为 2、10、14、20 min 时,其红外吸收光谱波峰趋势几乎一致,吸收峰的强度 有差异,各曲线在3000~3500 cm⁻¹、1200~800 cm⁻¹ 等多处吸收峰高度均随碎浆时间增加而增加。可以看 出,碎浆时间为14 min 时峰值最强,这一趋势与Yuan 等[12]的结果相近,据推测这是由于碎浆过程中由于机 械作用使更多的纤维进行分丝帚化,使得更多的纤维 间的氡键结合。

在 3 329.64、3 289.52 cm⁻¹ 形成了 2 个宽、强的 双峰,这很可能是由于 O-H 键的伸缩振动和氢键所 形成的吸收峰。3 340~3 375 cm⁻¹ 是 3-OH…O-5 分子内氢键的波数范围区域, 3 289.52 cm⁻¹接近于 3 270 cm⁻¹ 处的纤维素 I₈带, 3 240 cm⁻¹ 处为纤维素 的 I_a带^[15], 3 230~3 310 cm⁻¹属于 6-OH…O-3 分 子间氢键的波数区。在1 700~1 500 cm⁻¹的小吸收 峰,如1637.34 cm⁻¹处的峰可能是由于吸附水的弯 曲振动和羧基中 C=O 的吸收峰受到氢键的影响而 向低波偏移形成的。在1 200~800 cm⁻¹间形成了 强而窄的吸收峰群,这被称为纤维素和半纤维素多

糖的指纹区。1 159.54、1 105.06、1 028.88 cm⁻¹ 处较 大的吸收峰是由于纤维素和半纤维素中 C-O-H 和 C-O-C 的弯曲振动引起的。895.77 cm⁻¹ 为 C₁-O-C₄的伸缩振动引起的,是 β-D 吡喃葡萄糖苷 键的吸收峰,这也是纤维素和半纤维素基本单元之间 的连接方式^[34]。



图 6 不同碎浆条件的红外吸收光谱图 Fig.6 Infrared absorption spectra under different pulping conditions

Zhao 等^[14]、Yuan 等^[12]通过使用二阶导数对 FTIR 光谱的 OH 伸缩振动区域进行去卷积处理,探讨了分 子间氢键和分子内氢键含量的相对关系。因此,根 据红外光谱曲线图进行二次高斯求导,可作为分析 纤维素不同氢键相对含量和模式的一种手段^[35]。对 不同样品 3 000~3 500 cm⁻¹的红外吸收光谱图进行 了二次高斯求导,获得了分子间氢键 6-OH…O-3 和 分子内氢键 3-OH···O-5、2-OH···O-6 的基线图 谱,如图 7 所示,并统计了各氢键相对百分比,如表 3 所示。当碎浆时间为 2~14 min 时,分子内氢键 2-OH···O-6 和 3-OH···O-5 的总含量减少了 18.91%,分子间氢键 6-OH···O-3 的含量增加了 38.58%。这可能是由于在碎浆过程中纤维溶胀和原纤 化,促进了非晶区的分子内氢键断裂,暴露出更多的 表面积和羟基,从而形成更多数量的纤维间氢键,促 进结晶度增加,增强了材料拉伸性能。

当碎浆时间从 14 min 增加到 20 min 时, 分子间氢 键 6-OH…O-3 降低了 15.26%, 这可能是由于半纤维 素的损失所导致的。经测试, 碎浆 14~20 min 时, 半 纤维素质量分数由 10.28%降至 8.63%。在纤维中, 半 纤维素具有相对短的链长,能够促进纤维间的黏结和 纤维的快速吸湿润胀, 对纸材起着比较重要的增强作 用^[36-37]。但碎浆时间过长会使半纤维素流失, 从而减小 纤维间的作用力, 进而使纤维间氢键减少^[12]。此外, 可 以看出在碎浆过程中分子内氢键 3-OH…O-5、 2-OH…O-6的含量呈现了先下降后上升的波动状态。 这说明纤维素的无定形区可能不仅有氢键的断裂, 而且 可能有新的氢键的形成。一旦新氢键的形成量远高于原 氢键的断裂数, 则总体效果将表现出增长的趋势^[14]。

综上,分子间氢键的含量变化趋势与结晶度、拉伸性能相一致,证明了纤维分子间氢键是纸张中的重要影响因素^[38]。



图 7 红外吸收光谱高斯求导曲线 Fig.7 Gaussian derivative curve of infrared absorption spectrum

rable frydrogen bond content obtained by FFFR Gaussian fitting						
碎浆时间/min -	6-OH…O-3分子间氢键		3-OH…O-5分子内氢键		2OH…O6分子内氢键	
	波数/cm ⁻¹	占比/%	波数/cm ⁻¹	占比/%	波数/cm ⁻¹	占比/%
2	3 225.03	31.49	3 319.62	39.00	3 443.42	29.50
10	3 244.82	40.05	3 323.57	31.02	3 438.73	28.93
14	3 250.20	43.64	3 319.12	28.92	3 443.34	27.44
20	3 234.34	36.98	3 321.69	36.15	3 444.62	26.87

表 3 通过 FTIR 高斯拟合得到的各氢键含量 Tab.3 Hydrogen bond content obtained by FTIR Gaussian fitting

3 结语

本文基于碎浆机械处理手段,研究了纤维分子结构、纤维形态与纸张强度性能三者的相关性,发现合适的碎浆时间能够促进纤维表面的分丝帚化、结晶度和分子间氢键含量的增加,从而制备出高强度性能的纸张。

随着碎浆时间的增加, 抗张强度、零距抗张强度和 断裂韧性均呈现出先升后降的趋势, 在 14 min 时, 3 个力 学指标均达到最大值, 分别为 45.25 N·m/g、71.58 N·m/g、 84.16 J·m/kg; 而 Z 向抗张强度呈增加趋势, 从 21.24 kPa 增加到了 177.09 kPa。从红外光谱和 XRD 分析中可 以发现, 分子间氢键与结晶度和拉伸性能呈现出了相 似的变化趋势, 在合适的碎浆时间范围内, 分子间氢 键含量最高可达 43.64%, 结晶度为 79.63%。碎浆机 械作用能够通过破坏纤维无定形区, 使纤维分丝帚化、 纤维宽度下降、卷曲扭结减少、密度上升, 同时内部更 多的微细纤维被暴露, 使其有机会形成更多的分子间氢 键, 并促进新的结晶结构的形成, 进而使纸张的拉伸性 能上升。但长时间碎浆会使纤维中的分子间氢键和结晶 度下降、纤维强度减弱, 从而使纸张性能下降。

通过碎浆研究纸张中氢键含量和结晶度结构对 纸张拉伸性能的影响,有助于理解纸张的力学性能起 到的化学和结构性作用,为纤维素基材料在包装中的 应用提供了理论指导。

参考文献:

- 中国造纸协会. 造纸行业"十四五"及中长期高质量发展纲要[J]. 造纸信息, 2022(1): 9-13.
 China Paper Association. Outline of the 14th Five-Year Plan and Medium-to-Long-Term High-Quality Development of the Paper Industry[J]. China Paper Newsletters, 2022(1): 9-13.
- [2] 杨杰,温晓芸,吴承文,等. 纸浆用竹研究进展[J]. 亚热带水土保持, 2020, 32(4): 44-48.
 YANG Jie, WEN Xiao-yun, WU Cheng-wen, et al. Research Progress of Bamboo for Pulp[J]. Subtropical Soil and Water Conservation, 2020, 32(4): 44-48.
- [3] 栾鹏程,曾健,饶国华,等.外加甘蔗渣纤维打浆度 对造纸法烟草薄片纸基性能的影响[J]. 造纸科学与技 术,2015,34(6):50-53.

LUAN Peng-cheng, ZENG Jian, RAO Guo-hua, et al. Effects of Bagasse Pulp Beating Degree on the Performance of Bagasse Based Papermaking-Reconstituted Tobacco Sheet[J]. Paper Science and Technology, 2015, 34(6): 50-53.

[4] 赵红,郑永杰,谭斌,等.汉麻秆芯/玉米秸秆充填缓 冲发泡材料的制备及性能研究[J].包装工程,2021, 42(13):149-156. ZHAO Hong, ZHENG Yong-jie, TAN Bin, et al. Properties of Hemp Straw Core/Corn Straw Buffer Foaming Material[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(13): 149-156.

- [5] WOHLERT M, BENSELFELT T, WGBERG L, et al. Cellulose and the Role of Hydrogen Bonds: not in Charge of Everything[J]. Cellulose, 2022, 29: 1-23.
- [6] HIRN U, SCHENNACH R. Fiber-Fiber Bond Formation and Failure: Mechanisms and Analytical Techniques[M]. Oxford: In Advances in Pulp and Paper Research, 2017: 839-863.
- [7] KHALIL H, BHAT A H, YUSRA A. Green Composites from Sustainable Cellulose Nanofibrils: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 963-979.
- [8] PEREIRA P H F, ROSA M D F, CIOFFI M O H, et al. Vegetal Fibers in Polymeric Composites: A Review[J]. Polímeros, 2015, 25(1): 9.
- [9] 单立伟,黎鹏飞,邹志勇,等. 打浆对静电复印纸成 纸性能的影响[J]. 纸和造纸, 2021, 40(3): 5-9.
 SHAN Li-wei, LI Peng-fei, ZOU Zhi-yong, et al. Effect of Beating on the Paper Properties of Xerographic Paper[J]. Paper and Paper Making, 2021, 40(3): 5-9.
- [10] 卢诗强,陈建云,陈婷,等.打浆度和纤维配比对液体包装纸板面层纤维基片性能的影响[J].中国造纸,2022,41(5):32-36.
 LU Shi-qiang, CHEN Jian-yun, CHEN Ting, et al. Effect of Beating Degree and Fiber Ratio on Properties of Surface Layer Fiber Sheets of Liquid Packaging Paper Board[J]. China Pulp and Paper, 2022, 41(5): 32-36.
- [11] 李海秋,杨仁党,王建辉,等.多段打浆法制备涤纶 超短纤维基纸袋纸及其性能研究[J].中国造纸,2023, 42(1):17-23.

LI Hai-qiu, YANG Ren-dang, WANG Jian-hui, et al. Preparation and Properties of Polyester Ultra-Short Fiber-Based Bag Paper by Multi-Stage Beating[J]. China Pulp and Paper, 2023, 42(1): 17-23.

- [12] YUAN L G, WAN J Q, MA Y W, et al. The Content of Different Hydrogen Bond Models and Crystal Structure of Eucalyptus Fibers during Beating[J]. BioResources, 2013, 8(1): 717-734.
- [13] SCHWANNINGER M, RODRIGUES J C, PEREIRA H, et al. Effects of Short-Time Vibratory Ball Milling on the Shape of FT-IR Spectra of Wood and Cellulose[J]. Vibrational Spectroscopy, 2004, 36(1): 23-40.
- [14] ZHAO De-qing, DENG Yong, HAN Dong-lin, et al. Exploring Structural Variations of Hydrogen-Bonding Patterns in Cellulose during Mechanical Pulp Refining of Tobacco Stems[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 204: 247-254.
- [15] HINTERSTOISSER B, KERHOLM M, SALMÉN L. Effect of Fiber Orientation in Dynamic FTIR Study on Native Cellulose[J]. Carbohydrate Research, 2001, 334(1): 27-37.
- [16] DASSANAYAKE R S, DISSANAYAKE N, FIERRO J

S, et al. Characterization of Cellulose Nanocrystals by Current Spectroscopic Techniques[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2023, 58(3): 180-205.

[17] 吴春芳,金超,朱子锐,等.关于纸张纤维素结晶结构检测方法的探讨[J].复旦学报(自然科学版),2022,61(5):589-597.
WU Chun fang, UN Chao, ZHU Zi mi, et al, Basearch

WU Chun-fang, JIN Chao, ZHU Zi-rui, et al. Research on Measuring Methods of Crystal Structure of Paper Cellulose[J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2022, 61(5): 589-597.

- [18] CHEN Y M, WAN J Q, MA Y W. Effect of Noncellulosic Constituents on Physical Properties and Pore Structure of Recycled Fibre[J]. Appita Journal, 2009, 62(4): 290-302.
- [19] 张效林, 迪静静, 李少歌, 等. 不同种类废纸纤维形态及结构特性研究[J]. 包装工程, 2021, 42(3): 47-53. ZHANG Xiao-lin, DI Jing-jing, LI Shao-ge, et al. Morphological and Structural Characteristics of Different Types of Wastepaper Fibers[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(3): 47-53.
- [20] CHEN Y M, WAN J Q, ZHANG X L, et al. Effect of Beating on Recycled Properties of Unbleached Eucalyptus Cellulose Fiber[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 730-736.
- [21] GB/T 10739—2002, 纸、纸板和纸浆试样处理和试验的标准大气条件[S].
 GB/T 10739—2002, Paper, Board and Pulps Standard Atmosphere for Conditioning and Testing[S].
- [22] GB/T 451.2—2002, 纸和纸板定量的测定[S]. GB/T 451.2—2002, Peper and Board-Determination of Grammage[S].
- [23] GB/T 22898—2008, 纸和纸板 抗张强度的测定 恒速 拉伸法(100 mm/min)[S].
 GB/T 22898—2008, Paper and Board-Determination of Tensile Properties-Constant Rate of Elongation Method (100 mm/min)[S].
- [24] GB/T 26460—2011, 纸浆 零距抗张强度的测定(干法 或湿法) [S].
 GB/T 26460—2011, Pulps Determination of Zero-Span Tensile Strength, Wet or Dry[S].
- [25] GB/T 31110—2014, 纸和纸板 Z 向抗张强度的测定[S]. GB/T 31110—2014, Paper and Board—Determination of Z-Directional Tensile Strength[S].
- [26] GB/T 22231—2008, 颗粒物粒度分布/纤维长度和直径分布[S].
 GB/T 22231—2008, Standardization Administration of the People's Republic of China[S].
- [27] 刘治刚,高艳,金华,等. XRD 分峰法测定天然纤维 素结晶度的研究[J]. 中国测试, 2015, 41(2): 38-41.
 LIU Zhi-gang, GAO Yan, JIN Hua, et al. Study on Nat-

ural Cellulose Crystallinity Determinated by the Technology of XRD Peak Separation[J]. China Measurement & Test, 2015, 41(2): 38-41.

- [28] JIS P8101, 溶解浆试验方法[S]. JIS P8101, Test Method for Dissolving Pulp[S].
- [29] GB/T 3332—2004, 纸浆 打浆度的测定(肖伯尔-瑞格 勒法)[S]. GB/T 3332—2004, Pulps—Determination of beating degree(Schopper—Riegler method)[S].
- [30] KOUKO J, TURPEINEN T, KULACHENKO A, et al. Understanding Extensibility of Paper: Role of Fiber Elongation and Fiber Bonding[J]. TAPPI Journal, 2020, 19(3): 125-135.
- [31] 杨伟超,马勇,张峰,等. 混杂纤维网络失效机制[J]. 复合材料学报, 2022, 39(9): 4471-4482.
 YANG Wei-chao, MA Yong, ZHANG Feng, et al. Failure Mechanism of Hybrid Fiber Networks[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(9): 4471-4482.
- [32] PETER Z. Order in Cellulosics: Historical Review of Crystal Structure Research on Cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 254: 117417.
- [33] 张李鹏,张石定,许鹏,等.傅里叶变换红外显微光 谱(Micro-FTIR)和 X 射线衍射(XRD)用于测定棉花结 晶度效果比较[J].棉花学报,2020,32(4):370-380.
 ZHANG Li-peng, ZHANG Shi-ding, XU Peng, et al. Study Crystallinity of the Developing Cotton Fibers by Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD)[J]. Cotton Science, 2020, 32(4): 370-380.
- [34] SUN R C, TOMKINSON J. Characterization of Hemicelluloses Obtained by Classical and Ultrasonically Assisted Extractions from Wheat Straw[J]. Carbohydrate Polymer, 2002, 50(3): 263-271.
- [35] OH S Y, DONG I Y, YOUNSOOK S, et al. Crystallines Structure Analysis of Cellulose Treated with Sodium Hydroxide and Carbondioxide by Means of X-Ray Diffraction and FTIR Spectroscopy[J]. Carbohydrate Research, 2005, 340(15): 2376-2391.
- [36] WANG X, HU F, LU X, et al. Impact of Degree of Substitution of Cationic Xylan on Strength of Cellulose Fiber Networks Along with Medium Conductivity[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 159(2): 113058.
- [37] TAYLOR L, PHIPPS J, BLACKBURN S, et al. Using Fibre Property Measurements to Predict the Tensile Index of Microfibrillated Cellulose Nanopaper[J]. Cellulose, 2020, 27(6): 6149-6162.
- [38] STRUSZCZY K, HENRY K. Modification of Lignins III Reaction of Lignosulfonates with Chlorophosphazenes[J]. Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry, 1986, 23(8): 973-992.