

CS/CMC 二元增强系统的配制及应用

曹晓瑶

(江门职业技术学院, 江门 529090)

摘要: 以阳离子淀粉(CS)和羧甲基纤维素(CMC)为纸张的二元增强系统,研究了其对纸张的增强程度。研究表明,单独添加占绝干纤维质量2.2%的阳离子淀粉时,纸样抗拉指数提高了6.4%;单独添加占绝干纤维质量4.4%的羧甲基纤维素时,纸样抗拉指数提高了2.6%;当阳离子淀粉和羧甲基纤维素复配使用时,且添加总量为2.2%,配比为10:0.8时,纸样抗拉指数增幅达到15%以上。

关键词: 阳离子淀粉;羧甲基纤维素;复配;增强

中图分类号: TB484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)17-0038-03

Preparation and Application of Cationic Starch/Carboxymethyl Cellulose Binary Strengthening System

CAO Xiao-yao

(Jiangmen Polytechnic, Jiangmen 529090, China)

Abstract: Cationic Starch (CS) and Carboxymethyl Cellulose (CMC) were taken as binary strengthening system of paper. The strengthening degree of the binary strengthening system was studied. The result showed that the tensile index of paper improves 6.4% when using about 2.2% on dry weight of the cellulose CS alone; when using 4.4% CMC alone, the tensile index of paper improves 2.6%; when the ratio of CS : CMC is 10 : 0.8 and the total adding amount is about 2.2% on dry weight of the cellulose, the improvement of the paper's tensile index reaches over 15%.

Key words: cationic starch; carboxymethyl cellulose; compounding; strengthening

羧甲基纤维素(CMC)为白色或微黄色粉末、粒状或纤维状固体,分子量从几千到百万不等的一种高分子化合物,分为酸型和盐型等2种类型,通常所使用的是它的钠盐。在其大分子基体中,有许多电解基,它的酸性与乙酸差不多,其解离常数 K_a 为 5×10^{-5} ^[1]。它能够吸水膨胀,在水中溶胀时可以形成透明的黏稠胶液,粘度的大小与 CMC 的聚合度有关。通常由天然纤维素与苛性碱及一氯醋酸反应后制得,而李莉^[2-4]等利用玉米秸秆、废糖粕、木屑等农副产品制备羧甲基纤维素,这样利用废弃物来提高副产品的综合利用,降低羧甲基纤维素的生产成本,具有广阔的发展前景。CMC 在造纸工业中可作为纸面平滑剂、增强剂、施胶剂和涂料保水剂^[5]。

纸张的强度指纸张承受各种机械力时的抵抗能力,一般包括抗拉强度、撕裂强度、耐折强度、耐破强度等。纸的强度受各种因素的影响。造纸过程纤维在纸

中分布、排列成形后,纸的强度主要取决于纸中纤维本身的强度和纤维间的结合力,最主要的是纤维间的结合力。纤维间的结合力一般有4种:化学键、氢键、范德华力和纤维表面交织力。其中化学键力是固定的,表面交织力和范德华力的作用较小,氢键结合力是纸张强度产生的主要方式,因此加入的增强助剂结构上通常具备能促进形成氢键的基团,一般是含有多羟基的高分子聚合物,如淀粉的自由葡萄糖羟基和羧甲基纤维素钠(CMC—Na),羧甲基纤维素结构见图1^[6]。

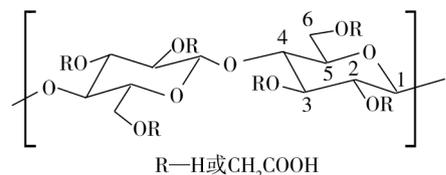


图1 CMC 的结构

Fig.1 The structure of CMC

收稿日期: 2013-03-15

作者简介: 曹晓瑶(1977-),女,福建龙岩人,硕士,江门职业技术学院讲师,主要研究方向为化学工程。

从图 1 可以看出每个葡萄糖单元上共有 3 个羟基,即 C2, C3, C6 羟基,根据取代度的不同,剩余不同数量未被取代的羟基可以形成氢键。CMC 由于羧甲基的引入,它的钠盐成为易溶于水的透明粘状液体。CMC 本身带负电,而纤维也带负电,要使 CMC 能有效地附着在纤维上,需要借助阳离子型化合物的补丁桥梁作用,类似松香胶沉淀物附着在纤维上的机理,即界面动电势学说或配位理论^[7]。

选用阳离子淀粉主要是利用淀粉的正电性以增强与纤维之间的结合力,进而增强材料的力学性能^[8]。阳离子淀粉带正电,淀粉所含有的羟基、阳离子单体中的胺正离子等都是能与纤维产生有效作用的基团,例如取代度为 0.02 的阳离子玉米淀粉,每 100 个脱水葡萄糖单元中有 2 个单元含有阳离子基团。当淀粉的相对分子质量为 400 万及取代度为 0.02 时,每个分子大约有 250 个阳离子电荷^[9],这说明每个分子带有大量的电荷,电荷含量越多,与纤维的作用越强。其中胺正离子的作用是前提^[10],胺正离子会与带有负电性的纤维发生静电吸附作用。另外,阳离子淀粉也可作为二元聚合物体系造纸过程中阴离子 CMC 分子的助留剂和固定剂^[11]。由于阳离子淀粉的高分子性质,其在多根纤维间伸展、缠绕和吸附,有效地保留体系中的细小纤维,使纸张的强度增加。

文中实验基于将 CMC 粘性的水溶液加入纸浆中,会渗入分丝帚化的纤维中或“包覆”在纤维周围,有助于阳离子淀粉的留存并最终发挥增强作用,而带正电的阳离子淀粉对 CMC 可以提供阳离子补丁,起抛锚作用,最终也有一定的助留作用,因此考虑二者复配能否产生协同增效作用。我国造纸木材原料缺乏,因此充分利用非木材原料如禾本科原料或废纸等二次纤维原料具有重要意义,基于这些原料本身特点,要达到纸张使用端各项质量指标特别是强度等重要指标的要求并非易事,需借助造纸化学品的协助,就此做一些研究和探讨。

1 实验

1.1 仪器

实验仪器:打浆机(ZQS2-23 型),西北轻工业学院机械厂;纸张成型器(ZCYG-1 型),长春市纸张试验机厂;肖伯氏打浆度仪(SDJ-100 型),长春市纸张

试验机厂;电子万能材料强力机(YG028 型),温州方圆仪器有限公司;ZB-B 白度测定仪,杭州纸邦自动化技术有限公司。

1.2 原料和试剂

浆料为漂白亚硫酸盐浆,其中 50% ~ 60% 为蔗渣,35% ~ 45% 为竹浆,5% 为芒。阳离子玉米淀粉,工业级,取代度为 0.02。羧甲基纤维素 CMC,外观为白色粉末,取代度为 0.6。

1.3 阳离子淀粉的预处理

称取一定量的阳离子淀粉(CS,工业级),配制质量分数为 1% 的阳离子淀粉溶液。将溶液置于 90 °C 温度下糊化 20 min,得到澄清的阳离子淀粉溶液。

1.4 羧甲基纤维素溶液的制备

称取一定量的 CMC 到烧杯中,加水,用玻璃棒搅拌溶解,对团聚的 CMC 用玻璃棒碾碎并结合缓慢升温帮助溶解,最终制成质量分数为 2% 的羧甲基纤维素溶液。

1.5 抄纸

浆板撕碎后在打浆机上打浆 10 min,浓缩后测得浆浓为 6.7%,打浆度为 12.5°SR,在纸张成型器上的 80 目铜网上过滤抄造定量为 100 g/m² 的纸样,干燥脱水后待用。

2 分析与检测

抄片平衡水分后,对未添加增强剂的纸张和添加了阳离子淀粉或羧甲基纤维素增强剂的纸张,按照《造纸工业测试方法标准汇编》所规定的方法分别测试纸张拉力、抗拉强度、抗拉指数等物理性能。

2.1 单独测试阳离子淀粉(CS)和羧甲基纤维素(CMC)各自对纸张的增强作用

从表 1 可知,随着 CS 和 CMC 的加入,白度、松厚度有所下降,不透明度有所上升;对于纸张的抗拉指数,当单独加入约占绝干纤维质量分数为 2.2% 的阳离子淀粉时,与未添加阳离子淀粉的纸样对比,提高了 6.4%;单独加入占绝干纤维质量分数为 4.4% 的羧甲基纤维素时,抗拉指数提高了 2.6%。

阳离子淀粉(CS)和羧甲基纤维素(CMC)单独作为增强剂时都有各自的优点,但也有一定的局限性。如何使 CS 和 CMC 复配成二元增强系统,使其能发挥各自的优点,同时能尽量弥补不足,就需要考察 CS 和 CMC 的配比和用量。

2.2 阳离子淀粉(CS)与羧甲基纤维素(CMC)复配

2.2.1 配比

量取阳离子淀粉溶液和 CMC 溶液,其总质量占湿浆总质量的 15% (约占绝干纤维质量的 2.2%),考察了不同对比对纸张性能的影响。

从表 2 可以看出随着 CMC 配比的增加,白度先下降且幅度较大,再缓慢上升,不透明度上升,松厚度下降。当阳离子淀粉溶液和 CMC 溶液二者的配比为

10 : 0.8 时,纸张匀度较好,纤维、填料、胶料等的留着率达到 78.1%,纸张性能测试中的抗拉强度、抗拉指数等各项指标均达到最优值,且抗拉指数的增幅达到 15%,复配增强效果较佳。

2.2.2 添加量

在 2.2.1 节最佳配比为 10 : 0.8 时,考察添加不同总量的阳离子淀粉溶液和 CMC 溶液对纸张性能的影响,结果见表 3。

表 1 单独添加 CS 和 CMC 的测试结果

Tab.1 The testing results of paper when adding CS or CMC alone

试样	白度(正) /%	白度(反) /%	不透明 度/%	松厚度 /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	抗拉强度 /($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	抗拉指数 /($\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$)
空白样	76.05	75.55	97.64	3.09	2.40	25.00
单加 CS	70.57	67.91	98.64	2.58	2.55	26.61
单加 CMC	74.56	74.98	98.02	2.89	2.46	25.65

表 2 CS 与 CMC 的不同对比对纸张性能的影响

Tab.2 The influence of CS/CMC proportion on paper's properties

CS/CMC	白度(正) /%	白度(反) /%	不透明 度/%	松厚度 /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	抗拉强度 /($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	抗拉指数 /($\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$)	匀度
0 : 0	76.05	75.55	97.64	3.09	2.40	25.00	一般
10 : 0.5	48.08	47.51	99.39	2.53	2.70	28.59	较好
10 : 0.8	68.34	67.36	99.20	2.78	2.86	29.65	好
10 : 1	71.83	72.20	99.11	2.84	2.70	28.01	稍好
10 : 2	73.88	72.08	98.40	3.08	2.75	27.32	稍次
10 : 3	73.16	73.17	97.61	2.86	2.54	26.31	次

表 3 CS 与 CMC 溶液不同的添加总量对纸张性能的影响

Tab.3 The influence of the total amount of CS and CMC on paper's properties

添加总量 /%	白度(正) /%	白度(反) /%	不透明 度/%	松厚度 /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	抗拉强度 /($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	抗拉指数 /($\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$)
10	79.07	78.29	97.63	3.36	2.54	27.15
15	68.34	67.36	99.20	2.78	2.91	29.65
20	78.95	77.82	99.24	3.37	2.45	24.66

实验结果表明:随着 CS 与 CMC 溶液总量占湿浆的质量分数的增加,抗拉强度先增大后减小,存在最佳值,原因在于刚开始随着 CS 和 CMC 加入总量的增加,CS 和 CMC 与纤维的结合点增多,纤维之间结合力提高,抗拉强度增大,直到最大,而后再加入 CS 和 CMC 意义不大,不但因添加化学品导致经济成本增大,而且纸张强度也会下降,因此最佳加入总量占湿浆总质量的 15%,此时复配增强效果明显。

3 结论

通过纸张性能的检测实验确定了 CS 和 CMC 的

配比和添加总量,构成 CS 和 CMC 二元增强系统,比较了二元增强系统与单独使用 CS 或 CMC 的增强效果。结果证明,对于纸张的抗拉指数,当单独加入约占绝干纤维质量 2.2% 的阳离子淀粉时,与未添加纸样对比,提高了 6.4%;单独加入约占绝干纤维质量 4.4% 的羧甲基纤维素时,提高了 2.6%。当 CS/CMC 的添加总量在 2.1% (对绝干浆)和配比在 10 : 0.8 时,纸张的抗拉指数的增幅达到 15% 以上,阳离子淀粉(CS)和羧甲基纤维(CMC)二元体系对提高纸张强度有协同增效作用。

(下转第 116 页)

印刷压力的获得提供了一定的参考价值。

参考文献:

- [1] 陈文革,黄学林,陈梅. 柔印基础知识[M]. 北京:印刷工业出版社,2010.
CHEN Wen-ge, HUANG Xue-lin, Chen Mei. The Basics of Flexography [M]. Beijing: Publishing Printing Process, 2010.
- [2] 安君,唐正宁,车永华. 柔性版印刷网点扩大问题的分析[J]. 包装工程,2006,27(4):152-154.
AN Jun, TANG Zheng-ning, CHE Yong-hua. Flexo Printing Dot Gain Analysis of the Problem[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(4):152-154.
- [3] 肖志坚. 瓦楞纸板柔印最佳压力调节的研究[J]. 中国印刷与包装研究,2012,4(1):30-40
XIAO Zhi-jian. Corrugated Board Adjustment of the Optimal Pressure Flexographic [J]. China Printing and Packaging Research, 2012, 4(1):30-40.

- [4] 黄贤武,郑筱霞. 传感器原理与应用[M]. 成都:电子科技大学出版社,2004.
HUANG Xian-wu, ZHEN Xiao-xia. Sensor Principles and Applications [M]. Chendu: University of Electronic Science and Technology Publishing House, 2004.
- [5] 李艳,李新娥,裴东兴. 压变式压力传感器及其应用电路设计[J]. 计量与测试技术,2007,34(12):32-33.
LI Yan, LI Xin-e, PEI Dong-xing. Voltage Variable Pressure Sensor and Its Application Circuit Design [J]. Measurement and Testing, 2007, 34(12):32-33.
- [6] JOHNSON J, RÄTT P, LESTELIUS M, et al. Measuring the Dynamic Pressure in a Flexographic Central Impression Printing Press [J]. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2004, 19(1):84-88.
- [7] 张改梅,徐文才,赵斌. 柔性版印刷网点增大的的研究[J]. 包装工程,2007,28(2):41-42.
ZHANG Gai-mei, XU Wen-cai, ZHAO Bin. Flexo Dot Gain Research [J]. Packaging Engineering, 2007, 28(2):41-42.

(上接第40页)

参考文献:

- [1] 龙柱,杨红新. 羧甲基纤维素改善纸张强度的研究[J]. 中华纸业,2003,24(10):42-44.
LONG Zhu, YANG Hong-xin. Study of Carboxymethyl Cellulose on Improvement of Paper Strength [J]. China Pulp & Paper Industry, 2003, 24(10):42-44.
- [2] 李莉,刘瑛. 用玉米秸秆制备羧甲基纤维素[J]. 精细化工,2001(6):339-340.
LI Li, LIU Ying. Preparation of Carboxymethyl Cellulose from Straw of Mealie [J]. Fine Chemicals, 2001(6):339-340.
- [3] 柯子勤,李艳华. 用废糖粕提取果胶和制备羧甲基纤维素的研究[J]. 新疆师范大学学报,2001(1):39-42.
KE Zi-qin, LI Yan-hua. Study on Extraction of Pectin and Preparation of Carboxymethyl Cellulose with Waste Beet Pulp [J]. Journal of Xinjiang Normal University, 2001(1):39-42.
- [4] 夏士朋. 用木屑制备羧甲基纤维素[J]. 淮阴师范学院学报,2004(3):236-239.
XIA Shi-peng. Preparation of Carboxymethyl Cellulose from Bits of Wood [J]. Journal of Huaiyin Teachers College, 2004(3):236-239.
- [5] 黄钊,何北海,赵广磊,等. CMC 辅助打浆对竹浆纤维特性及成纸性能的影响[J]. 中国造纸,2007,26(2):1-4.
HUANG Zhao, HE Bei-hai, ZHAO Guang-lei, et al. Effects of CMC Addition during Beating Pulp of Bamboo on Its Fiber and Paper Properties [J]. China Pulp & Paper, 2007, 26

- (2):1-4.
- [6] 刁静静. 羧甲基纤维素钠[J]. 肉类研究,2010(3):66-68.
DIAO Jin-jin. Sodium Carboxymethyl Cellulose [J]. Meat Research, 2010(3):66-68.
- [7] 吴葆敦. 造纸工艺及设备[M]. 北京:中国轻工业出版社,2010.
WU Bao-dun. Papermaking Technology and Equipment [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2010.
- [8] 刘金花,张蕾. 淀粉基植物纤维复合材料影响因素的研究[J]. 包装工程,2008,29(11):98.
LIU Jin-hua, ZHANG Lei. Research on the Influencing Factors of Starch-wheat Straw Composite Material [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(11):98.
- [9] 顾民,吕静兰,刘江丽. 造纸化学品[M]. 北京:中国石化出版社,2006.
GU Min, LYU Jin-lan, LIU Jiang-li. Paper-making Chemicals [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006.
- [10] 张宏伟,朱志坚,唐爱民,等. 阳离子淀粉的合成及对纸张的增强作用[J]. 中国造纸,2004,23(10):21-23.
ZHANG Hong-wei, ZHU Zhi-jian, TANG Ai-min, et al. Synthesis of Cationic Starch and Its Reinforcing Effects on Paper [J]. China Pulp & Paper, 2004, 23(10):21-23.
- [11] TAKEHIKO Uematsu. Cellulose Wet Wiper Sheets Prepared with Cationic Polymer and Carboxymethyl Cellulose Using a Papermaking Technique [J]. Cellulose, 2011(18):1129-1138.