



漆酶处理国产 OCC 纸浆增强成纸强度

张思洋, 裴继诚, 胡惠仁, 张鑫璐

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用漆酶处理国产旧瓦楞纸箱(LOCC)原料增加纸浆强度,对漆酶处理国产 OCC 纸浆最佳工艺条件进行优化. 在最优条件下,采用扫描电镜(SEM)分析了漆酶处理前后成纸纤维表面的形态差异,并利用纤维形态分析仪(Fiber-Tester)分析了漆酶处理前后浆料中纤维形态学参数的变化. 研究表明漆酶处理国产 OCC 纸浆最佳工艺条件为:酶用量 24 U/g(相对于绝干浆),pH 6.0,温度 45 °C,浆浓 3%,通空气条件下反应 2 h. 漆酶在最优条件下处理国产 OCC 纸浆时,干抗张指数提高 11.5%,湿抗张指数提高 12.2%,干环压指数提高 7.5%,湿环压指数提高幅度最大为 20.6%;漆酶/白水体系在最优条件下处理国产 OCC 纸浆时,干抗张指数提高 10.0%,湿抗张指数提高 27.0%,干环压指数提高 10.5%,湿环压指数提高幅度最大为 24.9%. 经过漆酶处理后的纤维表面呈现凹凸不平的现象,纤维形态学参数无明显变化;而经过漆酶/白水体系处理后的纤维间产生更多的连接膜,纤维的粗度由空白试样的 136.7 mg/m 提高至 140.6 mg/m.

关键词: 漆酶; 漆酶/白水体系; 国产 OCC; 成纸强度

中图分类号: TS71 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2010)06-0033-06

Improving Strength Properties of LOCC Pulp through Laccase Catalyzed Oxidation

ZHANG Si-yang, PEI Ji-cheng, HU Hui-ren, ZHANG Xin-lu

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The local OCC (LOCC) pulp treated with laccase for increasing pulp strength has been studied, and the conditions of pulp with laccase treated was optimized. SEM and Fiber-Tester was used to analysis the different of fiber's surface change and morphological parameters between pulp treated with or without laccase. The best optimized condition of laccase treatment is laccase dosage 24 U/g, consistency 3%, pH 6.0, temperature 45 °C, reactive time 2 h, air condition. Increased intension of LOCC pulp treated with laccase are dry tensile index 11.5%, wet tensile index 12.2%, dry ring crush index 7.5% and wet ring crush index 20.6%. Increased intension of LOCC pulp treated with laccase/white water system are dry tensile index 10.0%, wet tensile index 27.0%, dry ring crush index 10.5% and wet ring crush index 24.9%. After treatment with laccase, the surface of fiber turned to be rough. However, LOCC pulp treated with laccase and white water, not only occurred adhesion phenomenon between fibers, but also coarseness of fibers increased from 136.7 mg/m to 140.6 mg/m, compared with control sample.

Keywords: laccase; laccase/white water system; LOCC; paper strength

随着我国经济的飞速发展和进出口贸易的逐年增加,瓦楞箱板纸的需求日益增长. 国产废旧瓦楞箱板纸(LOCC)作为瓦楞箱板纸的基础原料,其本身质

量不如美国废旧瓦楞箱板纸(AOCC)等原料优良,而其在国内瓦楞箱板纸原料中所占比例却颇大;因此,寻找一种适用于 LOCC 的环境友好型瓦楞箱板纸增

收稿日期: 2009-12-11; 修回日期: 2010-08-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30771694); 天津市科技计划发展项目(06TJJC14302)

作者简介: 张思洋(1983—), 男, 黑龙江人, 硕士研究生; 通信作者: 裴继诚, 教授, jcpei@tust.edu.cn.

强方法势在必行。

漆酶是一种多酚氧化酶,参与木质素的降解或聚合,具有催化氧化木质素的能力,在制浆造纸中的应用已经拓展到漂白、制浆、脱墨、废水处理^[1-4],以及提高纤维板层间胶合性^[5]等诸多方面。目前,漆酶应用于改善 AOCC 浆料性能、提高成纸强度已经被高度认可,国外已经有部分纸厂将诺维信公司生产的漆酶应用到了实际工业生产当中。本课题组曾针对 AOCC 原料的漆酶处理进行了研究,结果发现漆酶处理 AOCC 最佳工艺条件为:漆酶用量 16 U/g,浆浓 3%,pH 6.5,温度 45 °C,通空气反应 2 h。与空白试样相比,处理后 AOCC 纸浆的湿抗张指数和湿环压指数分别提高了 35.2% 和 39.5%^[6-9]。

本文以国产 OCC 纸浆为原料,探讨了漆酶处理国产 OCC 纸浆的最佳工艺条件,研究了影响成纸强度的诸多因素。利用扫描电镜观察了漆酶处理纸浆前后纤维表面的情况,并采用纤维形态分析仪分析了漆酶处理前后纤维形态学参数的变化,为研究漆酶催化氧化高木素含量纸浆原料,增加纸浆强度的机理提供一定的基础。

1 材料与方法

1.1 原料

国产旧瓦楞箱板纸,天津广聚源纸业提供;漆酶,商品名 NOVOZYM51003,生产批号 OMN07006,酶活 800 U/g,Novozymes A/S 提供。

1.2 仪器

H273M 型高浓水力碎浆机,美国 Adirondack Machine Corporation 公司;267 型 PFI 磨浆机,挪威制浆造纸研究中心;标准纸页成型器,德国 Estanit GmbH 公司;DCP-KY3000 型环压强度测试仪,四川长江造纸仪器有限公司;SE062 型拉力仪、SE051 型纸张厚度测定仪,瑞典 Lorentzen & Wettre 公司;SEM X-300 扫描电子显微镜,Philips 公司。

1.3 方法

1.3.1 浆料制备与漆酶处理

LOCC 浆经高浓碎解后,用筛缝为 0.30 mm 的平板筛浆机进行筛浆,筛选后良浆用 PFI 磨浆机打浆,浆浓 10%,打浆度 45 °SR。

称取一定量制备好的浆料置于烧杯中,加水调节浆浓和浆料温度,采用稀硫酸或稀氢氧化钠溶液调节浆料的 pH。反应体系通空气 5 min 后加入漆酶,充分搅拌。处理过程中,不断向反应体系中通入空气,每

10 min 调节一次 pH,使体系中 pH 保持恒定。

1.3.2 纸页抄造

根据 ISO 5269-2:1998 标准,在标准纸页成型器上抄片。

1.3.3 物理性能测定

根据 GB/T 453—2002 《纸和纸板抗张强度的测定(恒速加荷法)》测定手抄片的干抗张强度;根据 GB/T 465.2—1989 《纸和纸板按规定时间浸水后抗张强度的测定法》测定手抄片的湿抗张强度,试样浸泡时间为 1 h,用滤纸均匀压干、测试;根据 GB/T 2679.8—1995 《纸和纸板环压强度的测定》测定手抄片的干环压强度,将手抄片在相对湿度近 100%、温度为 25 °C 的环境中放置 48 h,然后测定手抄片的环压指数,并定义为湿环压强度。

1.3.4 白水的制备

自制 OCC 白水为两段处理白水,制备条件为每段处理时间 2 h,温度 45 °C,pH 7.3(不调节),浆浓 3%,浆料用量每段 30 g。

2 结果与讨论

2.1 漆酶处理国产 OCC 纸浆条件优化

2.1.1 漆酶用量

控制反应条件为温度 45 °C,时间 2 h,pH 6.0,浆浓 3%。实验采用 8、16、24、32 U/g 4 种漆酶用量处理国产 OCC 纸浆,结果如图 1 所示。

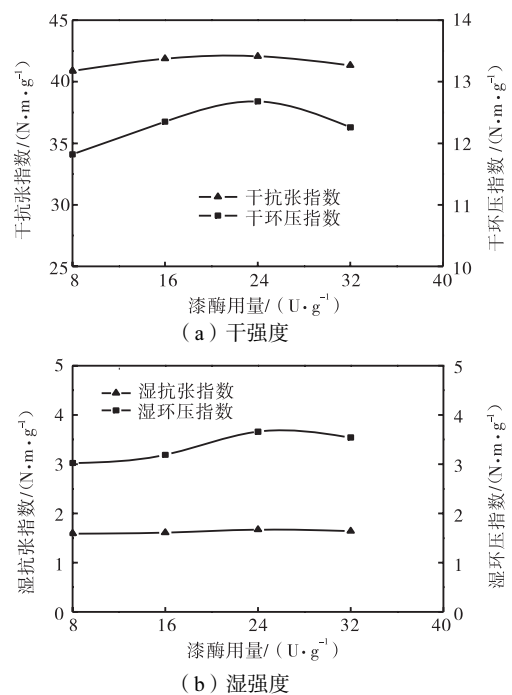


图1 漆酶用量对成纸强度的影响
Fig.1 Effect of laccase dosage on paper strength

由图 1 可知,随着漆酶用量从 8 U/g 增加到 24 U/g, LOCC 纸浆的干、湿环压指数也在增加,而干、湿抗张指数则增加很小. 然而当漆酶用量超过 24 U/g 时,成纸强度略有降低. 故国产 OCC 最优漆酶用量为 24 U/g.

2.1.2 反应温度

控制反应条件为漆酶用量 24 U/g, 时间 2 h, pH 6.0, 浆浓 3%. 针对漆酶的最适活性温度范围, 选择 15、30、45、60 °C 进行条件优化, 结果如图 2 所示.

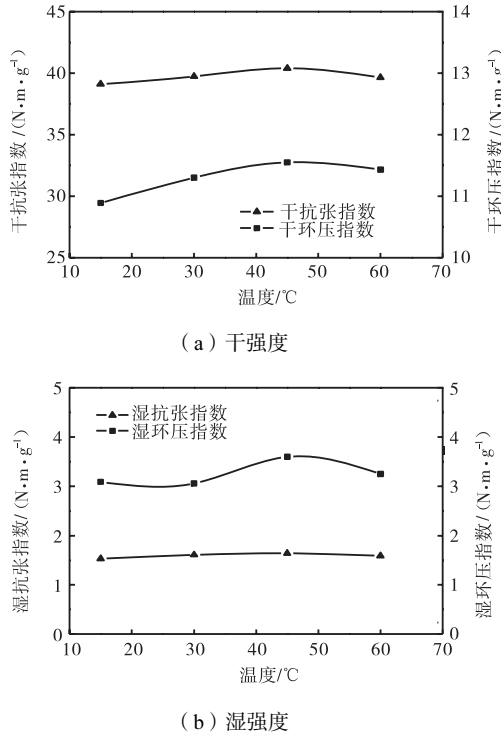


图 2 反应温度对成纸强度的影响

Fig.2 Effect of temperature on paper strength

由图 2 可知,漆酶处理国产 OCC 纸浆增强效果最优温度为 45 °C, 此温度下干抗张、干环压指数及湿环压指数均达到最大值, 而湿抗张指数随反应温度变化不明显. 当处理温度偏高或偏低时, 处理后纸浆各强度指标均会有所下降.

2.1.3 反应时间

控制反应条件为漆酶用量 24 U/g, 温度 45 °C, 反应 pH 6.0, 浆浓 3%. 选取 0、1、2、3 h 不同反应时间进行条件优化, 结果如图 3 所示. 由图 3 可知: 反应 1 h 时纸浆干环压指数较高, 随着时间的增加干环压强度几乎不变; 反应 2 h 时其他指标均达到最高值. 漆酶对木素的作用需要一段时间来完成, 随着反应时间的增加, 漆酶对木素作用程度提高, 当反应时间增加到 2 h 时漆酶对木素作用最完全, 时间继续增加对强度指标几乎没有影响. 综合考虑, 国产 OCC

最优反应时间为 2 h.

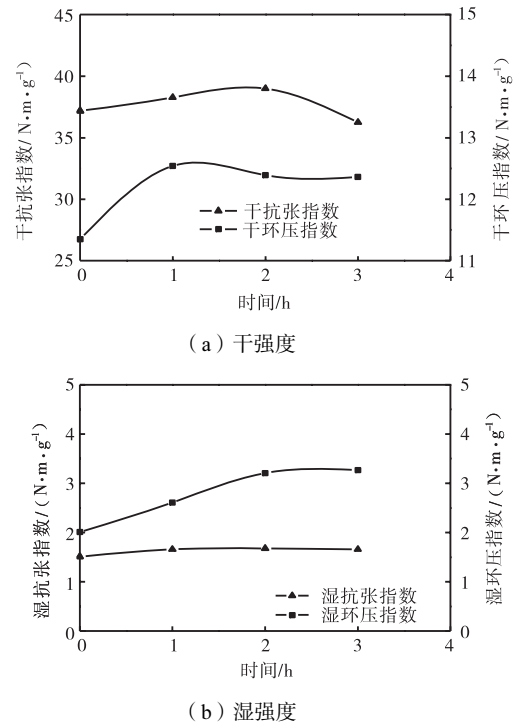


图 3 反应时间对成纸强度的影响

Fig.3 Effect of treatment time on paper strength

2.1.4 浆料 pH

控制反应条件为漆酶用量 24 U/g, 温度 45 °C, 时间 2 h, 浆浓 3%. 选择 4、6、8、10 这 4 种不同 pH 进行条件优化, 结果如图 4 所示.

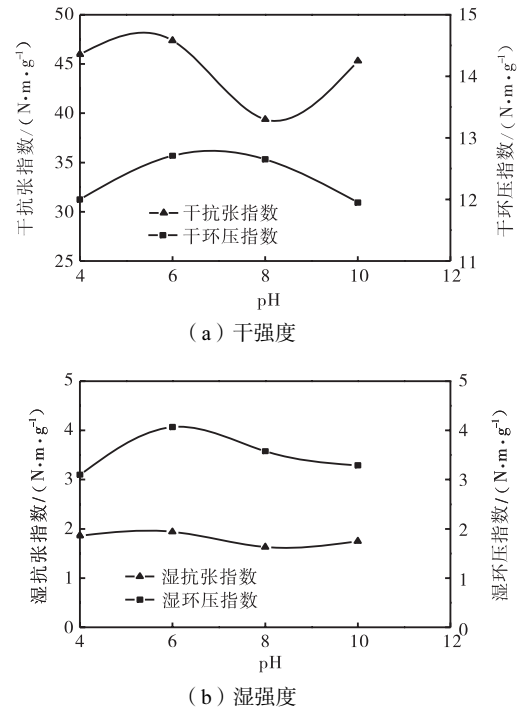


图 4 反应 pH 对成纸强度的影响

Fig.4 Effect of pH on paper strength

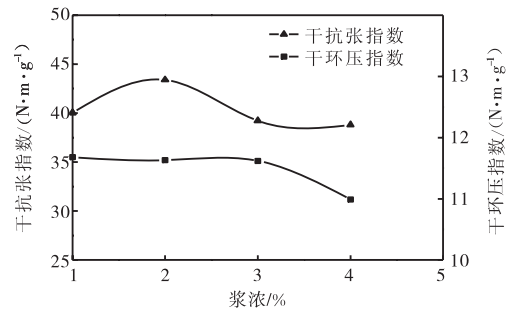
由图 4 可知:漆酶处理国产 OCC 纸浆增强效果的最佳 pH 为 6.0,随着 pH 的增加,环压指数呈现先增加后下降的趋势. 而抗张指数则与预期有所不同,在 pH 为 10.0 时,纸张抗张指数有所回升,这可能是由于在碱的作用下,纸浆中纤维被润胀或部分碱溶成分被溶出,使得纸浆抗张强度提高. 故国产 OCC 漆酶反应的最优 pH 为 6.0.

2.1.5 浆浓

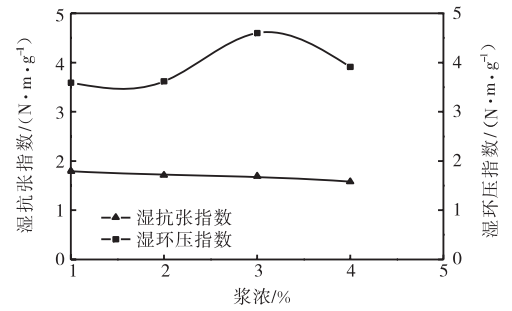
控制实验过程中的反应条件:漆酶用量 24 U/g, 温度 45 °C, 反应时间 2 h, pH 6. 采用 4 种不同浆浓 (1%、2%、3%和 4%) 进行反应,对实验条件进行优化,结果如图 5 所示.

由图 5 可知:浆浓为 3%时,处理后 LOCC 纸浆的湿环压指数达到最大值,而处理后 LOCC 纸浆的干抗张指数在浆浓为 2%时达到最大值,其他物理指标随处理浆浓变化不明显. 由于瓦楞纸板最重要的指标是环压强度,结合实际工厂中贮浆池浆浓情况,国产 OCC 最优浆浓定为 3%.

综合上述实验结果,确定漆酶处理 LOCC 浆提高纸浆强度性能的最佳处理条件为:酶用量 24 U/g, 温度 45 °C, pH 6.0, 浆浓 3%, 通空气反应时间 2 h.



(a) 干强度



(b) 湿强度

图 5 浆浓对成纸强度的影响

Fig.5 Effect of pulp consistency on paper strength

2.2 漆酶最优条件处理国产 OCC 纸浆

比较 LOCC 空白样与最优条件下漆酶处理的 LOCC 浆样的强度性能,结果见表 1.

表 1 漆酶处理国产 OCC 纸浆成纸强度性能的变化

Tab.1 Changes in strength properties of paper made of LOCC pulp treated with laccase

浆样	定量/(g·m ⁻²)	干抗张指数/(N·m·g ⁻¹)	湿抗张指数/(N·m·g ⁻¹)	干环压指数/(N·m·g ⁻¹)	湿环压指数/(N·m·g ⁻¹)
空白	121.1	34.6	1.80	9.05	3.20
最佳条件	120.9	38.6	2.02	9.73	3.86
增幅/%	-	11.5	12.2	7.5	20.6

由表 1 可知:在最佳漆酶处理条件下,经漆酶处理的 LOCC 浆纸样比空白样的强度性能均有所提高. 干抗张指数提高 11.5%,湿抗张指数提高 12.2%,干环压指数提高 7.5%,湿环压指数提高幅度最大为 20.6%.

2.3 漆酶/白水体系处理国产 OCC 纸浆

由于工厂实际生产过程中多采用封闭水循环系统,因此废纸浆中大量酚类及其他物质被融入白水体

系,白水携带这部分物质重新回到纸张抄造过程中,这势必会对漆酶的增强效果起到一定程度的作用;所以,采用漆酶/白水体系来研究漆酶对国产 OCC 纸浆的增强效果更加贴近实际生产,对漆酶的工业化推广具有指导意义.

实验采用自制二段国产 OCC 白水充当反应母液,在已优化最佳漆酶反应条件下进行反应,结果见表 2.

表 2 漆酶/白水体系处理国产 OCC 纸浆成纸强度性能的变化

Tab.2 Changes in strength properties of paper made of LOCC pulp treated with laccase/white water system

浆样	定量/(g·m ⁻²)	干抗张指数/(N·m·g ⁻¹)	湿抗张指数/(N·m·g ⁻¹)	干环压指数/(N·m·g ⁻¹)	湿环压指数/(N·m·g ⁻¹)
空白	123.0	36.4	1.63	9.36	2.37
最佳条件	125.5	40.1	2.07	10.3	2.96
增幅/%	-	10.0	27.0	10.5	24.9

实验发现:采用漆酶/白水体系处理国产 OCC 纸浆其增强效果优于单纯漆酶处理,其中湿抗张指数提

高幅度由单纯漆酶处理的 12.2%增加到 27.0%,干环压指数提高幅度由单纯漆酶处理的 7.5%增加到 10.5%,

湿环压指数提高幅度由单纯漆酶处理的 20.6% 增加到 24.9%。这种现象可能是由于白水中含有部分溶解的酚类物质, 漆酶氧化酚类物质产生酚氧自由基缩合^[10]。由于木质纤维素基团的复杂性和自由基反应种类的不同, 漆酶和酚类化合物处理木化纤维素纤维最终会导致大量氧化及缩合作用产生^[11]。

2.4 扫描电镜观察

如图 6(a) 所示, 未经漆酶处理的浆料, 木素覆盖

在纤维表面, 无法看到纤维表面清晰的纹孔结构, 表面形态清晰光滑, 纤维坚挺不易形成交织的网状结构。如图 6(b) 所示, 经过漆酶处理的浆料, 纤维表面粗糙, 分丝程度较高, 且由于漆酶处理使得纤维表面木素脱除, 部分纤维素被剥离开, 因而纹孔等纤维结构被清晰地暴露出来; 通过观察漆酶处理国产 OCC 纸浆 SEM 局部放大图 6(c) 发现, 漆酶处理后纤维表面凹凸不平。

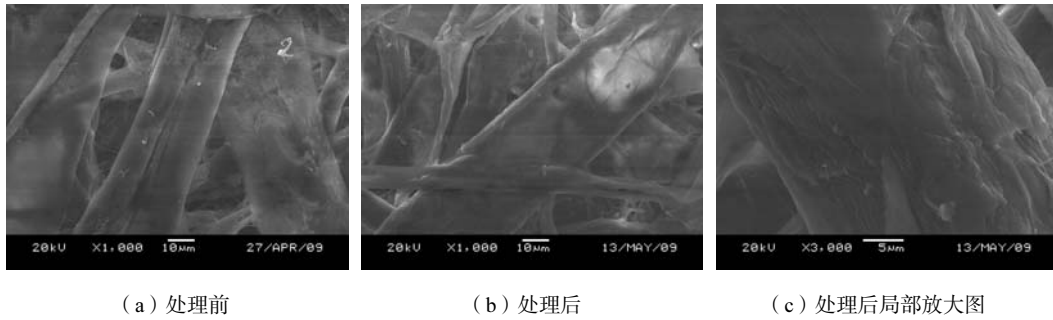


图 6 漆酶处理前后手抄片纤维形态 SEM 图

Fig.6 SEM images of handsheet treated with or without laccase

图 7 为漆酶/白水体系处理后的纸浆扫描电镜图, 经过漆酶/白水体系处理后的纤维表面更加光滑, 纤维与纤维间连接膜形态明显增加, 局部放大图 7(b) 中清晰可见大量的连接膜状物质将纤维与纤维之间包裹连接在一起, 起到了一定的结构支撑作用。

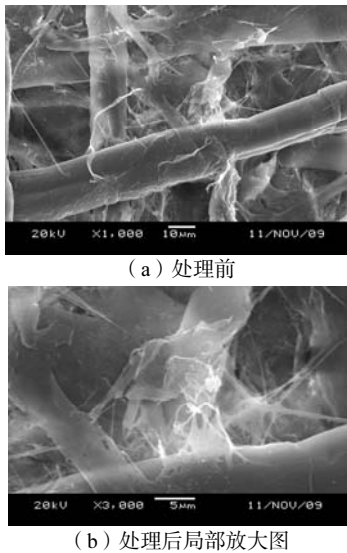


图 7 漆酶/白水体系处理前后手抄片纤维形态 SEM 图

Fig.7 SEM images of handsheet treated with laccase/white water system

综上所述, 经过漆酶处理的浆料纤维表面形态得到一定程度的改善, 提高了纤维的交织能力并有效提高了纸浆强度。经过漆酶/白水体系处理的浆料表面产生更多的纤维连接膜。

2.5 纤维形态检测观察

漆酶处理前后浆料中纤维形态学参数见表 3。经过分析发现, 空白样与漆酶处理试样中纤维长度、宽度、粗度、纤维形态因子及扭结指数均无太大差异。这说明漆酶对国产 OCC 纸浆的处理属于较弱的生物处理, 因此仅仅作用于纤维的表面, 使得纤维表面结构部分变得凹凸不平。但是, 这种处理方式仅限于改善微观的纤维形貌, 对于宏观的纤维形态则没有很大的影响。

漆酶/白水体系处理后浆料中纤维的粗度由空白试样的 136.7 mg/m 提高到 140.6 mg/m。这一结果与本课题组之前得到的漆酶/酚类物质体系处理未漂硫酸盐浆的实验结果相似。这种现象的产生主要是由于漆酶将白水中的酚类物质接枝到纤维表面, 从而达到了对纤维改性的目的。在这种作用下, 通过接枝作用聚合到纤维表面的酚类物质一定程度地提高了纤维的粗度。

表 3 纸浆纤维形态的参数

Tab.3 Morphological parameters of pulp fibers

处理方式	纤维平均长度/mm	纤维平均宽度/ μm	纤维粗度/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-1})$	形态因子/%	每根纤维扭结数/个
空白	1.069	27.0	136.7	89.5	1.126
漆酶处理	1.076	27.1	135.9	89.6	1.130
漆酶/白水体系处理	1.082	27.3	140.6	89.4	1.125

3 结 论

(1) 漆酶处理国产 OCC 浆改善纸浆性能的最佳处理条件是:酶用量 24 U/g, pH 6.0, 温度 45 °C, 浆浓 3%, 通空气条件下反应 2 h.

(2) 漆酶最优条件下处理国产 OCC 纸浆时, 干抗张指数提高 11.5%, 湿抗张指数提高 12.2%, 干环压指数提高 7.5%, 湿环压指数提高幅度最大为 20.6%. 漆酶/白水体系最优条件下处理国产 OCC 纸浆时, 干抗张指数提高 10.0%, 湿抗张指数提高 27.0%, 干环压指数提高 10.5%, 湿环压指数提高幅度最大为 24.9%.

(3) 未经漆酶处理的浆料, 木素覆盖于纤维表面, 无法看到清晰的纹孔结构, 表面较光滑; 经过漆酶处理的浆料, 纤维表面粗糙呈凹凸状, 部分木素被脱除, 有少量的纤维素剥离现象, 纹孔等结构被暴露出来; 漆酶/白水体系处理后纤维表面有较多的连接膜产生; 单独漆酶处理前后国产 OCC 纸浆纤维的形态学参数基本没有变化, 而漆酶/白水体系处理后纤维粗度略有增加.

参考文献:

- [1] 刘娜, 石淑兰. 漆酶改善纤维特性的研究进展[J]. 中国造纸学报, 2008, 23(1): 95-100.
- [2] Balakshin M, Capanema E, Chen C L, et al. Biobleaching of pulp with dioxygen in the laccase-mediator system-reaction mechanisms for degradation of residual lignin [J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2001, 13(1/2/3): 1-16.
- [3] 徐清华, 秦梦华, 石淑兰, 等. 旧报纸漆酶脱墨工艺的研究[J]. 中国造纸学报, 2004, 19(2): 48-51.
- [4] Font X, Caminal G, Gabarrell X, et al. Black liquor detoxification by laccase of *Trametes versicolor* pellets [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2003, 78(5): 548-554.
- [5] Widsten P. Oxidative activation of wood fibers for the manufacture of medium-density fiberboard (MDF) [D]. Helsinki; Helsinki University of Technology, 2002.
- [6] 孙兵. 漆酶处理改善 AOCC 浆强度性能及其白水特性的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2008: 33-42.
- [7] 王飞, 石淑兰, 裴继诚, 等. 漆酶不同处理条件对 AOCC 纸浆强度性能的影响[J]. 中国造纸学报, 2005, 20(2): 117-121.
- [8] 王飞, 石淑兰, 裴继诚, 等. 漆酶和漆酶/介体体系对 AOCC 浆的改性和纤维表面变化[J]. 天津科技大学学报, 2006, 21(2): 19-22.
- [9] 裴继诚, 石淑兰, 王飞, 等. 漆酶改善分离木素和 OCC 纸浆特性的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2006, 14(2): 1-7.
- [10] Calcaterra A, Galli C, Gentili P. Phenolic compounds as likely natural mediators of laccase: A mechanistic assessment [J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2008, 51(3/4): 118-120.
- [11] Moldes D, Díaz M, Tzanov T, et al. Comparative study of the efficiency of synthetic and natural mediators in laccase-assisted bleaching of eucalyptus kraft pulp [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17): 7959-7965.
- [5] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [6] 谭惠民, 罗运军. 超支化聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [7] 周成, 顾媛娟, 梁国正, 等. 超支化聚合物改性环氧树脂的研究进展[J]. 化工新型材料, 2009, 37(6): 11-13.
- [8] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 191-192.
- [9] 王春颖, 孙皓, 陈晓婷, 等. 含磷阻燃环氧树脂的固化动力学研究[J]. 热固性树脂, 2006, 21(4): 26-28.
- [10] 陈玉坤, 张道洪, 贾德民. 超支化环氧树脂增韧增强双酚 A 型环氧树脂[J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2008, 35(11): 57-60.
- [11] Wang Q F, Shi W F. Kinetics study of thermal decomposition of epoxy resins containing flame retardant components [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(8): 1747-1754.
- [12] 王永强. 阻燃材料及应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 18-19.

(上接第 32 页)