



阳离子壳聚糖衍生物的合成及其在中性施胶中的应用

赵青¹, 周磊¹, 查瑞涛²

(1. 天津出入境检验检疫局, 天津 300042; 2. 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: 由水溶性壳聚糖与不同物质的量之比的丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的混合溶液接枝共聚合成了阳离子壳聚糖. 使用阳离子壳聚糖乳化 AKD, 用制备的 AKD 乳液分别对针叶木浆、阔叶木浆以及混合浆进行中性施胶, 测定所得纸张的施胶度. 施胶剂的用量占绝干浆的 0.2%、0.3% 和 0.4%. 通过研究施胶度的不同变化趋势, 分析单体物质的量之比、熟化时间、浆种以及施胶量对施胶度的影响. 研究表明, 由改性的阳离子壳聚糖衍生物制备的 AKD 乳液能使纸张获得良好的施胶度, 熟化时间比较短. 阳离子壳聚糖衍生物可作为一种环保材料用于对纸张施胶.

关键词: 壳聚糖; 丙烯酰胺; 接枝聚合; 烷基烯酮二聚物 (AKD); 中性施胶

中图分类号: TS 727.1⁺5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510 (2008) 03-0042-03

Synthesis of Cationic Chitosan Derivates and Its Application in Neutral Sizing

ZHAO Qing¹, ZHOU Lei¹, CHA Rui-tao²

(1. Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300042, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Maerial Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Cationic chitosan derivates was synthesized with water-soluble chitosan, acrylamide (AM) and methacrylic acid ethyl trimethylammonium chloride (DMC) by graft copolymerization, and it was used to make cationic AKD emulsion. Hardwood pulp, soft wood pulp and their mixed pulp were used to test the sizing effect of the AKD emulsion. And the paper sizing degree was measured when the ratio of size accounts and dry pulp in 0.2%, 0.3% and 0.4%. The effects of monomer ratio ($n_{AM}:n_{DMC}$) and the curing time on its sizing performance were discussed. Preliminary studies indicate that using the cationic chitosan improve the sizing performance of the AKD emulsion and shorten its curing time. The AKD emulsion which is prepared by cationic modified chitosan derivatives can be used as an environmentally friendly material for the paper sizing.

Keywords: chitosan; acrylamide; graft copolymerization; alkyl ketene dimmer (AKD); neutral sizing

20 世纪 90 年代中后期, 随着烷基烯酮二聚物 (AKD) 施胶剂的国产化, 众多大中型纸厂纷纷采用 AKD 代替松香胶进行浆内施胶^[1-5]. AKD 属于反应型施胶剂, 熟化时间比较长, 一般在十天左右, 这大大增加了纸厂的库存量, 并使生产成本升高. 近年来, 随着废纸脱墨浆、高得率浆使用比例以及纸机白

水循环封闭程度的提高, 纸机湿部干扰性阴离子垃圾的浓度也越来越高, 纸机湿部的稳定性受到了更大的挑战, 其中包括对浆内施胶的危害. 目前, 减少造纸体系中阴离子垃圾最有效的方法是在纸浆中加入阳离子捕捉剂^[6]. 壳聚糖是一种自身呈阳离子性的天然高分子化合物, 本文使用壳聚糖阳离子衍生物乳化

收稿日期: 2007-12-24; 修回日期: 2008-05-19

基金项目: 天津科技大学引进人才科研启动基金资助项目 (20060427)

作者简介: 赵青 (1959—), 女 (回), 天津人, 工程师; 通讯作者: 查瑞涛, 讲师, ruitaocha@tust.edu.cn.

AKD, 研究阳离子壳聚糖衍生物与 AKD 微粒组成的二元复式施胶体系, 以提高纸张性能。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

水溶性壳聚糖 (CTS): 分子质量 < 10 ku, 脱乙酰度 90%, 食品级; 0[#]AKD 样品, 市售 AKD 乳液; 阔叶木浆: 打浆度 38°SR。

丙烯酰胺 (AM): 分析纯; 阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM): 工业级; 硝酸铈铵: 分析纯; OP 乳化剂: 分析纯; 吐温 80: 化学纯; AKD 蜡片: 工业级; 重质碳酸钙: 工业级; 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC): 工业级 (78%)。

1.2 仪器

Müteck PCD 03 pH-S, 德国 BTG 公司; 高速搅拌器 (T18), IKA 广州分公司; 标准抄片机, Estant GmbH-Edelstahl und GuBtechnik Produktbereich Papiertechnik; 23 型 Valley 打浆机, 陕西科技大学; 标准疏解机, 瑞典 Lorentzen & Wettre Stockholm 公司。

1.3 方法

1.3.1 阳离子壳聚糖衍生物的合成

在 60 °C 下, 向溶有适宜吐温 80 与 OP 乳化剂的水溶液中加入 4.0 g 水溶性 CTS 以及一定量的 AM 与 DMC (AM 与 DMC 的比例及用量如表 1 所示), 搅拌 5 min, 使之混合均匀; 加入 2 mL 0.05 g/mL 的硝酸铈铵水溶液, 反应 4 h 后得到阳离子壳聚糖衍生物。

表 1 制取阳离子壳聚糖衍生物的工艺条件

Tab.1 Process conditions on the synthesis of cationic modified chitosan derivatives

衍生物编号	$n_{AM}:n_{DMC}$	$(m_{AM}+m_{DMC})/g$	V_{H_2O}/mL
1 [#]	7 : 1	3.07+1.30	92
2 [#]	6 : 1	3.09+1.51	94
3 [#]	5 : 1	2.76+1.61	73
4 [#]	4 : 1	2.65+1.94	75
5 [#]	3 : 1	2.48+2.42	98
6 [#]	2 : 1	2.00+2.90	86

注: 壳聚糖的加入量 4.0 g, 硝酸铈铵的加入量 0.10 g, 反应温度 60 °C。

1.3.2 AKD 乳液的制备

将 10.0 g AKD 在 60 °C 下熔化; 在搅拌下将阳离子壳聚糖衍生物溶液缓慢加入熔化的 AKD 中。待阳离子壳聚糖溶液加完后, 提高搅拌器的转速至一定

值, 加入适量的蒸馏水, 搅拌的时间为 3 ~ 4 min; 乳化完成后, 将 AKD 乳液自然冷却至室温。

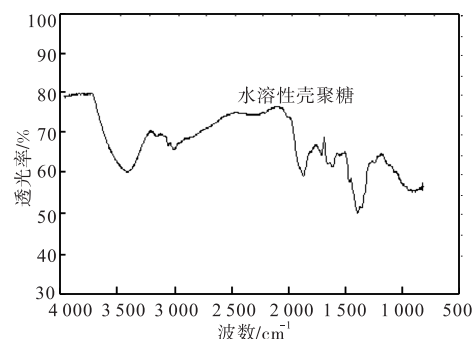
1.3.3 施胶及施胶度的测定

对定量为 60 g/m² 的纸张进行浆内施胶, 施胶量分别为绝干浆的 0.1%、0.2%、0.3% 和 0.4%, 其中填料碳酸钙的加入量 15%, CPAM 的加入量 0.02%。湿纸幅的压榨时间 30 s, 干燥时间 4 min, 干燥温度 93 °C。按国标 GB5405-85 规定的液体渗透法测定纸张的施胶度。

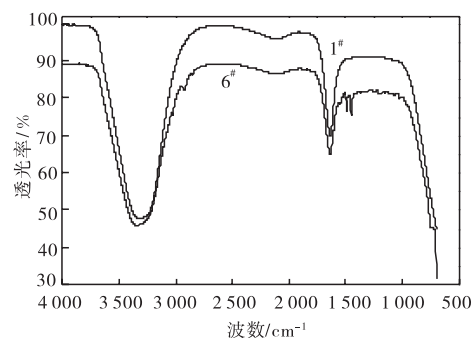
2 结果与讨论

2.1 阳离子壳聚糖衍生物的结构与电荷密度表征

图 1 是壳聚糖及阳离子衍生物的红外光谱图。1[#] 阳离子壳聚糖衍生物与水溶性 CTS 在 4000 ~ 1750 cm⁻¹ 的范围内区别不明显, 即接枝共聚的程度不大或根本没有接枝共聚。而 6[#] 阳离子壳聚糖衍生物的红外光谱与 1[#] 的红外光谱相比就有所变化: 在 3100 ~ 2750 cm⁻¹ 的两个吸收峰是共聚物中仲酰胺的特征吸收峰, 在 1500 ~ 1250 cm⁻¹ 表现出了季铵盐阳离子壳聚糖结构单元中甲基的特征吸收峰, 特别是在 1400 ~ 1350 cm⁻¹ 的范围内表现出了 OH 的伸缩振动吸收峰。



(a) 壳聚糖



(b) 衍生物

图 1 壳聚糖及阳离子衍生物的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of chitosan and cationic derivatives

图 2 是施胶剂对阳离子电荷密度的影响,由图 2 表明阳离子壳聚糖衍生物的电荷密度随着单体物质的量之比 ($n_{AM}:n_{DMC}$) 的增加而增大. 但当在 $n_{AM}:n_{DMC}$ 超过 3:1 后,阳离子电荷密度不再发生明显的变化.

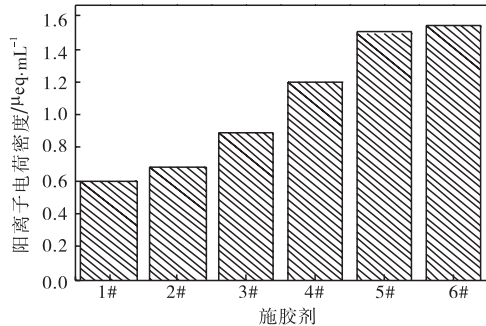


图 2 施胶剂对阳离子电荷密度的影响

Fig. 2 Influence of the ratio of monomer ($n_{AM}:n_{DMC}$) to the cationic density

2.2 AKD 乳液的稳定性

实验中分别配制了 AKD 有效固含量为 10%、11%、12%、13% 的 AKD 乳液. 研究发现随着固含量及阳离子壳聚糖衍生物用量的增加,乳液的稳定性均会急剧变差,并且二者都使乳液分层或絮凝成膏状物,最终凝固. 当 AKD 固含量低于 11% 时,乳液具有很好的稳定性. 因此,施胶时采用的施胶剂的固含量均为 10%,阳离子壳聚糖的加入量为 1.0 g.

2.3 施胶效果的考察

2.3.1 施胶量对施胶度的影响

图 3 是在 105 °C 熟化 20 min 下,施胶量对阔叶木浆纸张施胶度的影响.

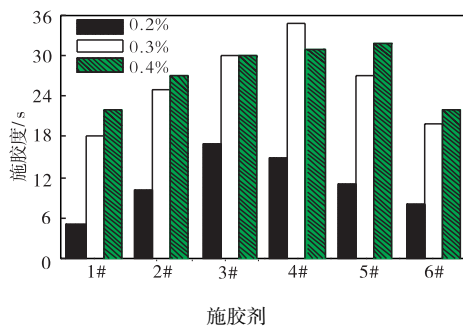


图 3 施胶量对阔叶木浆纸张施胶度的影响

Fig. 3 Influence of the sizing accounts on sizing degree of the broadleaf's paper pulp

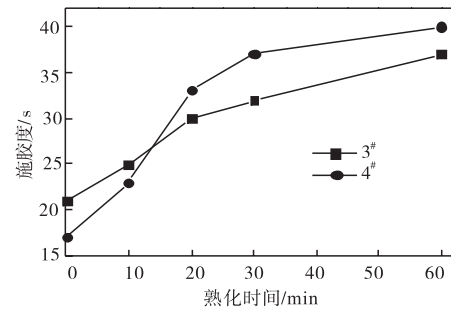
研究表明:用阔叶木浆抄纸,随着单体物质的物质的量之比 ($n_{AM}:n_{DMC}$) 的变化,纸张施胶度的总体趋势是先上升,然后下降. 当施胶量为 0.2% 时,施胶度最低;当施胶量为 0.3% 与 0.4% 时,施胶度并没有

显著的差别. 因此,用阔叶木浆抄纸,从纸张的施胶度和经济成本考虑,宜采用 0.3% 的施胶量,选用 3[#]AKD 乳液对纸张进行施胶.

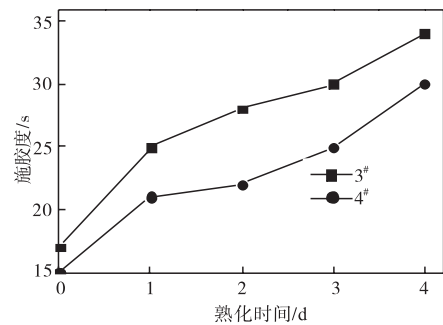
2.3.2 熟化时间对施胶度的影响

图 4 (a) 是当施胶量为 0.3% 时在 105 °C 的烘箱中的熟化曲线. 图中 3[#]、4[#] 样品的施胶度均呈现出良好的增长趋势.

图 4 (b) 是 3[#]、4[#] 样品在室温下施胶度随熟化时间的变化图. 研究表明,在室温条件下当施胶量为 0.3% 时,3[#]、4[#]AKD 乳液施胶度的增长趋势比较明显,这点与在烘箱中的熟化过程大致相同. AKD 乳液的熟化时间都在 4 d 以上.



(a) 105 °C



(b) 室温

图 4 熟化时间对施胶度的影响

Fig. 4 Influence of the maturation time on sizing degree

2.3.3 浆种对施胶度的影响

表 2 是施胶量为 0.3% 时不同浆种和不同施胶剂的纸张施胶度.

表 2 不同浆种和不同施胶剂的纸张施胶度

Tab. 2 Influence of the kind of paperpulp and the sizing agent to the sizing degree

浆种	施胶度/s						
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
针叶木浆	15	18	11	16	14	16	14
阔叶木浆	27	19	25	30	33	27	20
混合浆	26	20	25	25	22	24	20

(下转第 86 页)