



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20180099

水溶性纸的溶解机制研究

侯玉峰, 于品育, 张红杰

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457)

摘要: 采用吸附动力学模型对水溶性纸的水吸收过程进行表征, 实验结果表明: 其准一级吸附动力学模型的相关系数 (R^2) > 0.95 , 水吸收过程主要受物理吸附控制. 同时, 利用聚焦光束反射测量仪 (FBRM) 对水溶性纸在水中的溶解行为进行全程实时监测, 通过对整个溶解过程的纸页结构、纤维尺寸与形态的分析, 可将其分为 3 个阶段: 纸页的主体解构阶段 ($t_0 \sim t_1$)、纸页的解构和 CMC 纤维溶解阶段 ($t_1 \sim t_2$)、CMC 纤维的溶解阶段 (t_2 之后). 在水溶性纸的溶解过程中, 纸页的主体解构阶段 ($t_0 \sim t_1$) 是控制其溶解效率的关键阶段.

关键词: 羧甲基纤维素钠; 解构行为; 吸附动力学; 溶解过程

中图分类号: TS721⁺.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2019)03-0034-04

Dissolving Mechanism of Water Soluble Paper

HOU Yufeng, YU Pinyu, ZHANG Hongjie

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

Abstract: Adsorption kinetic models were used to characterize the water absorption process of water soluble paper in aqueous solution and the experimental results showed that the water absorption was mainly influenced by physical adsorption, which was confirmed by the high correlation coefficient of the pseudo first order kinetic model ($R^2 > 0.95$). Focused beam reflectance measurement (FBRM) was used to monitor the dissolution behavior of water soluble paper in aqueous solution in real time. Based on the analysis of paper structure, fiber size and morphology, the dissolution process could be divided into three phases: (1) the deconstruction of the main paper ($t_0 \sim t_1$), (2) the continuous deconstruction and the CMC dissolution ($t_1 \sim t_2$), (3) the CMC dissolution (after t_2). Phase (1) was most critical for controlling the efficiency of water soluble paper in the dissolution process.

Key words: carboxymethyl cellulose; deconstruction behavior; adsorption kinetic; dissolving process

羧甲基纤维素钠 (CMC) 是一种具有良好溶解性能的纤维素衍生物, 可被当作黏合剂、增稠剂或稳定剂等用于食品、石油、造纸等行业^[1]. 纤维状 CMC 不仅具有良好的溶解性能, 同时具备天然纤维的可抄造性, 可制成具有溶解功能的特种材料 (水溶性纸), 其在 3 min 中内可完全解构分散在水中^[2]. 水溶性纸的溶解能力取决于 CMC 纤维的形态结构 (纤维长度、宽度及结晶度等) 以及其化学结构 (功能基团) 等^[3].

羧甲基作为 CMC 骨架结构中重要的极性基团

对 CMC 的水吸收及溶解行为具有重要的影响^[4]. 在水溶性纸的生产过程中, 可以通过控制 CMC 的酸碱转化条件 (干燥温度为 75 °C, 浸渍时间为 4 ~ 6 s) 来提高羧甲基的基团活性, 也就是提高水溶性纸的溶解能力^[5]. 当水溶液中存在以高价态的阳离子如 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 时, 由于羧基基团可与其反应而生成不溶解的金属盐, 水溶性纸中的羧基基团的电离能力受到抑制, 水溶性纸的溶解能力降低^[6].

实际上, 当 CMC 溶于水时, 可电离为 Na^+ 和大

收稿日期: 2018-04-02; 修回日期: 2018-05-03

基金项目: 天津市自然科学基金重点项目 (16JCZDJC37700)

作者简介: 侯玉峰 (1992—), 男, 河南洛阳人, 硕士研究生; 通信作者: 张红杰, 副教授, hongjiezhang@tust.edu.cn

分子阴离子两部分,彼此间产生的静电作用可促进 CMC 的溶解;同时,水溶液中的水分子被 CMC 的极性基团(—OH 和—COOH)所吸引,增大了 CMC 分子链间的距离,加快其在水中的溶解^[6]. 在水溶性纸的溶解过程中,CMC 纤维的润胀行为对水溶性纸的溶解能力具有重要的影响,而水分子的迁移行为对水溶性纸溶解过程的影响通常被研究人员所忽略,因此需要对水溶性纸的水吸收及解构和分散过程进行研究,从而进一步理解水溶性纸的溶解机制.

本文拟采用吸附动力学模型(准一级和准二级吸附模型)对 CMC 手抄片的水吸收过程进行拟合分析,同时利用聚焦光束反射分析仪(FBRM)对 CMC 手抄片在水溶液中的溶解行为进行全程实时监测,探究其溶解过程.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

实验原料为纤维状羧甲基纤维素钠,均购自山东某纤维素厂,基本性质见表 1.

表 1 不同取代度 CMC 特性

Tab. 1 Characterization of CMC with different DS

编号	取代度(DS)	聚合度(DP)	纯度/%
1	0.50	372 ± 1	95
2	0.68	412 ± 3	95
3	0.80	325 ± 1	95

4-1 型方形筛浆机,瑞典 L&W 公司;RK3A-KWT 型标准纸页成型器,奥地利 PTI 公司;光学显微镜,日本 Nikon 公司;ACT 2500 型可勃值测定仪,美国 TMI 公司;PI-9.5-14/206 型聚焦光束反射测量仪(FBRM),瑞典 Mettler 公司.

1.2 润胀性能分析

本实验通过测量 CMC 纤维的润胀比来评价 CMC 纤维的润胀能力^[7-8]. 首先将单根 CMC 纤维通过双面胶带粘贴在载玻片上,然后用吸管从载玻片的一端滴加适量去离子水,在毛细管作用下水滴将与 CMC 纤维发生润胀行为;同时利用光学显微镜观察其润胀过程. 通过光学显微镜自身的标记和电脑自带的测量软件,可获得绝对干燥的 CMC 纤维直径 d_1 和润胀后的直径 d_2 , d_2 与 d_1 的比值即为润胀比 γ .

1.3 手抄片制备及检测方法

由于 CMC 纤维自身的溶解性,需将 CMC 用质量分数 25% 的硫酸溶液在 35 °C 酸化 2 h,将其制备成不溶性羧甲基纤维素酸(HCMC);然后用缝宽为

0.25 mm 的方形筛浆机筛浆,全过程使用蒸馏水,经过多次筛选除去浆渣^[9].

采用标准纸页成型器制备 HCMC 手抄片,定量为 90 g/m². 按照 GB/T 24324—2009《纸浆物理试验用实验室纸页的制备·常规纸页成型器法》进行手抄片的抄制. 利用可勃值测定仪对 HCMC 手抄片水吸收过程进行测定(25 °C). 采用喷雾法将质量分数 10% 的 Na₂CO₃ 溶液均匀喷涂于 HCMC 手抄片表面,对其进行碱化,在 75 °C 下进行再干燥,制得 CMC 手抄片^[9].

1.4 水溶性手抄片的实际溶解过程监测

本实验利用 FBRM 对 CMC 手抄片的溶解过程进行分析. 将 CMC 手抄片(DS 分别为 0.50、0.68、0.80)切割成 30 mm × 30 mm 方形纸样(每个 DS 的手抄片取 10 个样品). 将纸样置于充满 100 mL 去离子水的破碎机中,在 25 °C 和转子转速 400 r/min 的条件下,利用 FBRM 对样品在水溶液中的形态变化进行全程实时监测.

2 结果与讨论

2.1 水溶性纸溶解的理论分析

首先基于传统纸页成形理论对水溶性纸的溶解过程进行分析,如图 1 所示.

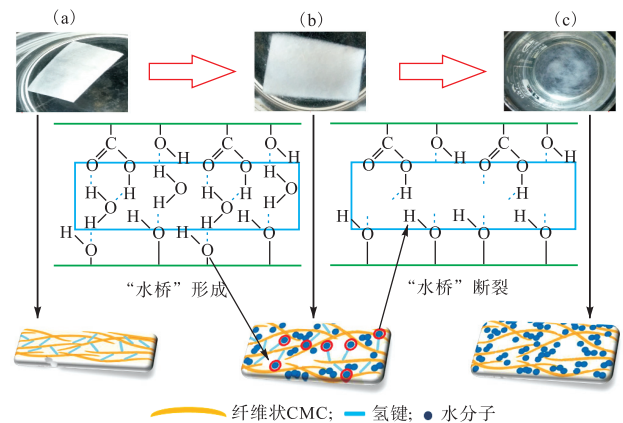


图 1 水溶性纸溶解的理论分析

Fig. 1 Theoretical analysis of the dissolving of water soluble paper

在水溶性纸的溶解过程中,由图 1(a)向图 1(b)转变时,随着水分子向纸页内部的不断迁移,水分子与 CMC 中的功能基团(—OH、—COOH)之间以氢键结合的方式形成“水桥”结构,使整个纸页结构变得疏松膨胀;由图 1(b)向图 1(c)转变时,越来越多的水分子进入纸页结构内部,CMC 纤维之间的相对距

离变大,彼此之间形成的较弱“水桥”结构断裂,造成纸页结构的破坏。

基于以上相关理论分析,本实验对水溶性纸的水吸收过程进行吸附动力学模型拟合。

2.2 吸附动力学分析

利用可勃值测定仪对水溶性纸手抄片水吸收过程进行测定,其水吸附量随时间的变化趋势如图2所示;当吸附时间达到30s时,整个吸水过程基本达到平衡。

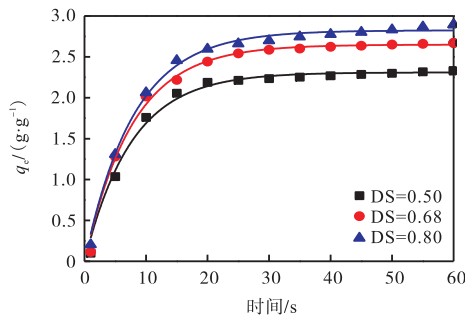


图2 吸附时间对水吸附量的影响

Fig. 2 Effect of adsorption time on adsorption of water

采用准一级吸附动力学模型(式(1))和准二级动力学模型(式(2))对手抄片的水吸收过程进行拟合

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

式中: q_e 为 CMC 手抄片平衡水吸附量, g/g; q_t 为时间为 t 时 CMC 手抄片的水吸附量, g/g; t 为时间, s; K_1 是准一级吸附动力学的吸附速率常数, g/(g·s); K_2 是准二级动力学模型的吸附速率常数, g/s。

拟合后得到的动力学模型参数见表2。

表2 动力学模型参数

Tab. 2 Parameters of dynamic models

DS	准一级动力学模型		准二级动力学模型	
	$K_1/(g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1})$	R^2	$K_2/(g \cdot s^{-1})$	R^2
0.50	0.131	0.998	0.137 0	0.853
0.68	0.129	0.991	0.014 7	0.849
0.80	0.126	0.994	0.013 8	0.842

由表2可知:准一级动力学模型的相关系数 R^2 接近1,表明准一级动力学模型适用于CMC手抄片的水吸收过程^[10];准二级动力学模型的相关系数 R^2 相对较低,表明其对于CMC手抄片水吸收过程并不适用。因此,准一级吸附动力学模型可以解释CMC手抄片的吸水机理,表明在水溶性纸的溶解过程中其水吸收过程是由物理吸附控制的^[11]。

2.3 CMC 润胀性能分析

CMC 纤维是构成水溶性纸主体结构的主要材料,因此 CMC 纤维自身的吸水润胀能力对其溶解过程具有重要的影响。本文通过对 CMC 纤维润胀比的测定评价其润胀能力,结果见表3。

表3 不同取代度 CMC 纤维的润胀比比较

Tab. 3 Comparison of the swelling ratio of CMC fibers with different DS

编号	DS	润胀比
1	0.50	2.07 ± 0.02
2	0.68	2.43 ± 0.03
3	0.80	2.87 ± 0.05

当 CMC 的 DS 由 0.50 增大到 0.80 时,其润胀比由 2.07 增加到 2.87,这是由于 CMC 分子结构中的功能基团(—COOH, —OH)对水分子产生了极性吸引力,使得水分子进入其无定形区,造成 CMC 分子链之间距离增大,使 CMC 纤维发生吸水润胀^[12-13];且 DS 越大,其羧基含量越高,对水分子所产生的极性吸引力越强。因此,CMC 纤维的润胀能力随着取代度的增大而增强。

2.4 水溶性手抄片的实际溶解过程分析

水溶性手抄片在水中的溶解过程如图3所示。将水溶性手抄片放入水中后,单根 CMC 纤维的润胀可使纸页结构的纤维状 CMC 发生溶胀,进而导致 CMC 纤维网络的最终解构与溶解。本文采用 FBRM 对 CMC 手抄片纸样在水中的溶解过程进行了全程实时监测^[14-15]。

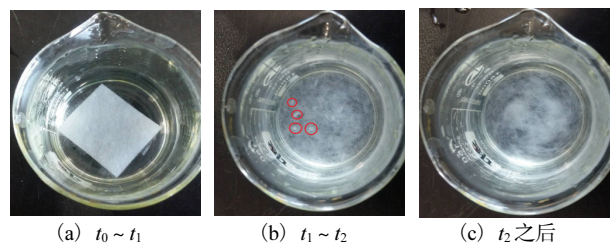


图3 水溶性手抄片在水中的溶解过程(25 °C, 400 r/min)

Fig. 3 Dissolving process of water soluble handsheets in water solution (25 °C, 400 r/min)

水溶液中小尺寸 CMC 纤维($<10 \mu\text{m}$)数量的变化趋势如图4所示。图4反映了纸页结构在水溶液中的溶解过程可由3个阶段构成:水溶性纸页的主体解构阶段($t_0 \sim t_1$)、纸页的解构和 CMC 纤维溶解阶段($t_1 \sim t_2$)、CMC 纤维的溶解阶段(t_2 之后)。

阶段(1):在初始阶段,由于水分子与 CMC 纤维中功能基团之间的相互吸引作用,通过较弱的氢键结

合使得水分子在纸页结构中迅速形成“水桥”,减少了纸页中 CMC 纤维间的结合点. 如图 5 所示,润湿后纸页中—OH 的振动峰(3420 cm^{-1} 处)大为增强,表明水分子进入纸页结构内部,这极大地破坏了纸页中的氢键结合^[16]. 在这一阶段内 CMC 手抄片的主体结构基本被破坏,小尺寸 CMC 纤维含量迅速增加;因此这一阶段所用的时间可作为水溶性纸的溶解时间,以此评价不同水溶性纸的溶解能力.

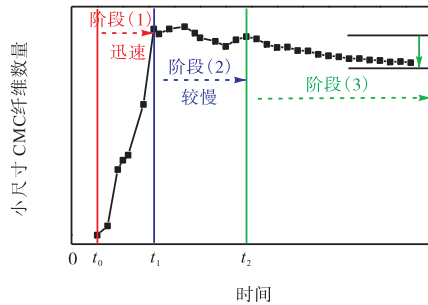


图 4 水溶性手抄片的实际溶解过程 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 400 r/min)

Fig. 4 Real dissolving process of water soluble handsheets ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 400 r/min)

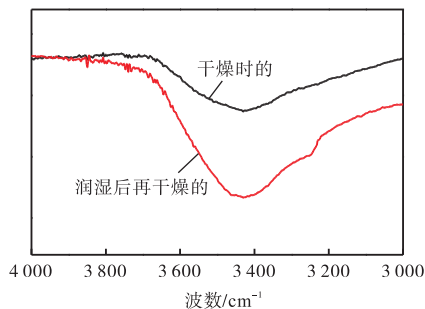


图 5 手抄片红外图谱分析

Fig. 5 Infrared spectrum analysis of the handsheets

阶段(2): 随着水溶性手抄片主体结构的进一步解构,结构尺寸变小;CMC 纤维悬浮于水溶液中,小尺寸 CMC 纤维($<10\text{ }\mu\text{m}$)的含量增加,如图 3(b)所示,但仍有部分纸页结构未完全被破坏. 此外,由于 CMC 纤维的润胀作用,一部分 CMC 单根纤维吸水润胀,开始溶于水. 因此,该阶段伴随着水溶性纸页部分结构的进一步解构和部分 CMC 单根纤维溶于水的现象,小尺寸 CMC 纤维($<10\text{ }\mu\text{m}$)含量具有一定的波动.

阶段(3): 如图 3(c)所示,水溶性纸页的主体结构完全被破坏,CMC 单根纤维悬浮在水中;同时由于 CMC 纤维链的不断润胀和溶解,水中细小 CMC ($<10\text{ }\mu\text{m}$)的总含量不断减少.

通过上述针对水溶性手抄片的实际溶解过程分析,本文还对实验中的纸样溶解时间进行了测定,其结果见表 4.

表 4 水溶性手抄纸样的溶解时间比较

Tab. 4 Dissolving time comparison of the water soluble handsheets

编号	DS	溶解时间/s
1	0.50	37
2	0.68	34
3	0.80	17

当 DS 为 0.50 时,纸样达到完全解构的时间为 37 s;而当 DS 增大至 0.80 时,其完成解构的时间仅为 17 s. 这是由于随着 DS 的增大,CMC 分子结构中羧甲基含量增多,水分子与极性基团之间的相互吸引力增强,水分子进入纸页内层的速度相对变慢,对水溶性纸的溶解产生了促进作用.

3 结论

(1) 水溶性纸的水吸收过程符合准一级吸附动力学模型,其水吸收过程由物理吸附控制.

(2) 随着 CMC 纤维 DS 的增大,其 CMC 纤维手抄片的润湿能力增强,这有利于水溶性纸的溶解.

(3) 水溶性纸的溶解过程分为 3 个阶段,包括水溶性纸页的主体解构阶段($t_0 \sim t_1$)、纸页的解构和部分 CMC 单根纤维溶解阶段($t_1 \sim t_2$)以及 CMC 单根纤维的溶解阶段(t_2 之后). 其中,纸页的主体解构阶段所用时间可作为评价水溶性纸溶解性能的依据.

参考文献:

- [1] 牛生洋,郝峰鸽. 羧甲基纤维素钠的应用进展[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(15): 3574-3575.
- [2] 崔明虎,徐立新. 水溶性纸的研制[J]. 纸和造纸, 2008, 27(2): 64-66.
- [3] Hans B. Water-soluble paper and method of making it: US3034922 A [P]. 1962-05-15.
- [4] Kumsah C A, Pass G, Phillips G O. The interaction between sodium carboxymethylcellulose and water[J]. Journal of Solution Chemistry, 1976, 5(11): 799-806.
- [5] 彭云云,崔明虎,徐立新. 羧甲基纤维素酸碱化学转化的影响因素及其变化规律[J]. 中华纸业, 2012, 33(6): 42-46.
- [6] Yang X H, Zhu W L. Viscosity properties of sodium car-

(下转第 80 页)

到候选聚类中心,对候选聚类中心进行合并,获得最终的聚类中心;最后,将剩余样本点分配到各个聚类中心,求出最终的聚类结果.拉普拉斯矩阵的应用降低了冗余数据和噪声数据对数据结构的影响,在10个不同样本数、不同维度、不同类别数的数据集上进行聚类分析实验,实验结果表明算法的有效性.拉普拉斯矩阵在聚类中的使用,凸显了拉普拉斯矩阵特征的实用性,为在其他领域使用提供了启示.

参考文献:

- [1] Yang Y, Ma Z, Yang Y, et al. Multitask spectral clustering by exploring inter task correlation[J]. IEEE Transactions on Cybernetics, 2015, 45(5): 1083-1094.
- [2] 杜辉,王宇平,董晓盼.采用万有引力定律自动确定类数的K均值算法[J].西安交通大学学报,2014,48(10):115-119.
- [3] 王伟文.拉普拉斯特征映射新增样本点问题及正则化降维研究[D].广州:暨南大学,2017.
- [4] 谢德喜.拉普拉斯变换在工程方程中的应用[J].天津轻工业学院学报,1990(1):103-110.
- [5] 汪玉美,陈代梅,赵根保.基于目标提取与拉普拉斯变换的红外和可见光图像融合算法[J].激光与光电子学进展,2017,54(1):98-106.
- [6] Hagen L, Kahng A B. New spectral methods for ratio cut partitioning and clustering[J]. IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems, 1992, 11(9): 1074-1085.
- [7] 胡乾坤,丁世飞.局部相似性优化的p-谱聚类算法[J].计算机科学与探索,2018,12(3):462-471.
- [8] 郭磊,杨静,宋乃庆.谱聚类算法在不同属性层级结构诊断评估中的应用[J].心理科学,2018,41(3):735-742.
- [9] 朱晓欣.拉普拉斯矩阵特征值的图论意义[J].江苏教育学院:自然科学版,2006,23(1):19-20.
- [10] 郭继明.图的拉普拉斯特征值[D].上海:同济大学,2006.
- [11] 侯臣平,吴翊,易东云.新的流形学习方法统一框架及改进的拉普拉斯特征映射方法[J].计算机研究与发展,2009,46(4):676-682.
- [12] Rodriguez A, Laio A. Machine learning. Clustering by fast search and find of density peaks[J]. Science, 2014, 344(6191):1492-1496.

责任编辑:常涛,郎婧

(上接第37页)

- boxymethylcellulose solutions[J]. Cellulose, 2007, 14(5):409-417.
- [7] Cuissinat C, Navard P. Swelling and dissolution of cellulose part I: Free floating cotton and wood fibres in N-methylmorpholine-N-oxide-water mixtures[J]. Macromolecular Symposia, 2010, 244(1):1-18.
- [8] Cuissinat C, Navard P. Swelling and dissolution of cellulose part II: Free floating cotton and wood fibres in naoh-water-additives systems[J]. Macromolecular Symposia, 2010, 244(1):19-30.
- [9] 张志慧,徐立新.关于水溶性纸的生产方法和溶解性能的研究[J].黑龙江造纸,2002,30(3):6-8.
- [10] Zhang H, Zeng X, Xie J, et al. Study on the sorption process of triclosan on cationic microfibrillated cellulose and its antibacterial activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136(10):493-498.
- [11] Fatehi P, Hamdan F C, Ni Y. Adsorption of lignocelluloses of pre-hydrolysis liquor on calcium carbonate to induce functional filler[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1):531-538.
- [12] Dereskei B, Dereskei-Kovacs A. Molecular dynamic studies of the compatibility of some cellulose derivatives with selected ionic liquids[J]. Molecular Simulation, 2006, 32(2):109-115.
- [13] Kozbial A, Li Z, Sun J, et al. Understanding the intrinsic water wettability of graphite, graphene, and 2D materials[C]. APS March Meeting 2014. Denver: American Physical Society, 2014.
- [14] Barrett P, Glennon B. Characterizing the metastable zone width and solubility curve using Lasentec FBRM and PVM[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2002, 80(7):799-805.
- [15] Heath A R, Fawell P D, Bahri P A, et al. Estimating average particle size by focused beam reflectance measurement(FBRM)[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2002, 19(2):84-95.
- [16] Etter M C. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds[J]. Accounts of Chemical Research, 1990, 23(4):120-126.

责任编辑:周建军