

浸渍法制备高阻隔型壳聚糖-木质素复合纸

李 鑫, 刘秀静, 穆瀚东, 毛壮壮, 刘姗姗, 王 强

(齐鲁工业大学(山东省科学院)绿色造纸与资源循环全国重点实验室, 济南 250353)

摘要:采用浸渍工艺制备高阻隔型壳聚糖-木质素复合纸,并对复合纸的结构和性能进行了分析。结果表明:浸渍壳聚糖显著提高了复合纸表面的平整性和致密性;随着壳聚糖浸渍量的增加(0.2%~0.6%,相对于绝干浆),材料表面平滑度逐渐升高,复合纸表现出优异的防油防水性能,拉伸强度和水蒸气阻隔性逐渐提高。当壳聚糖浸渍量为0.4%时,防油等级达到9级;当壳聚糖浸渍量为0.6%时,拉伸强度比对照样提高近1倍,浸水1 h后拉伸强度保留率仍可达39.9%,水蒸气透过量由原纸的 $460\text{ g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h})$ 降至 $286\text{ g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h})$ 。

关键词:壳聚糖;木质素;复合纸;防油;疏水;浸渍

Fabricating Chitosan-Lignin Composite Paper with High Barrier Properties by Impregnation

LI Xin, LIU Xiujing, MU Handong, MAO Zhuangzhuang, LIU Shanshan, WANG Qiang

(State Key Laboratory of Green Papermaking and Resource Recycling, Qilu University of Technology
(Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China)

Abstract: Chitosan-lignin composite paper with high-barrier performance was fabricated by the impregnation method, and its microstructure and properties were characterized and analyzed. The results indicated that the smoothness and performance of the paper were significantly improved with the impregnation amount of chitosan increased from 0.2% to 0.6% (based on oven-dry pulp). The composite paper possessed excellent oil-resistance and hydrophobic properties. The tensile strength and water vapor barrier property of the resultant paper rose gradually with increasing chitosan impregnation dosage. When the chitosan impregnation dosage was 0.4%, the oil resistance grade of the paper reached level 9. At 0.6% chitosan impregnation dosage, the tensile strength was nearly double that of the control sample, with 39.9% tensile strength retained after 1 h water immersion, and the water vapor transmission was decreased from $460\text{ g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h})$ to $286\text{ g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h})$.

Key words: chitosan; lignin; composite paper; oil-resistance; hydrophobicity; impregnation

包装用纸在多个领域中发挥着重要作用,如普通包装、食品包装以及特殊用途包装。纸张作为一种资源丰富且可生物降解的包装材料,受到研究人员的广泛关注。然而,由于纸张本身存在力学性能

基金项目:国家自然科学基金项目(32672275)

作者简介:李鑫(1999—),博士研究生;通信作者:刘姗姗,教授,liushanshan8303@163.com。

不高、防油性不好、水蒸气阻隔性以及疏水性差等缺陷,限制了其在包装材料领域的广泛应用。当前,通过将疏水防油涂料与纤维素纤维结合使用可以赋予纸张良好的阻隔性能^[1-3],例如氟化物、聚乙烯、聚丙烯等^[4-5]。然而,这些材料在提高阻隔性能的同时,往往降低了纸张的生物相容性和可循环利用性^[6]。

壳聚糖作为一种具有生物降解性、生物相容性、抗油特性的材料^[7],被视为一种潜在的石油基聚合物替代品,有助于减少对非可再生资源的依赖,并降低因处理聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等难以降解塑料及其中的有害添加剂而带来的健康风险,具有较高的应用价值^[8]。木质素是由不同的、不规则的序列键连接在一起的苯基丙烷单元组成的无定形非均质聚合物,具有疏水性、紫外线阻隔性能、抗氧化性等优点。已有研究表明,添加木质素可使得复合材料具有较高的疏水性和机械强度等性能^[9],但对材料防油性能的提升较为有限。

因此,本文以自制木质素复合纸为基材,通过壳聚糖浸渍制备了高阻隔型壳聚糖-木质素复合纸,重点研究引入不同用量壳聚糖对材料性能的影响规律。分别进行了拉伸性能、水接触角、抗油性能以及水蒸气透过量等测试,分析了材料的机械强度、防水性、抗油性以及对水蒸气的阻隔能力。此外,利用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)观察了材料表面微观结构、平整度、粗糙度的变化情况。

1 实验

1.1 原料与试剂

阔叶木浆,取自山东纸厂;碱木质素,购自Sigma-Aldrich;壳聚糖(200~400 mPa·s)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;冰乙酸、甲苯,分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司;正庚烷,分析纯,购自济南荣冠化工有限公司;蓖麻油,分析纯,购自天津驰盛商贸有限公司。

1.2 仪器与设备

Regulus 8220型扫描电子显微镜、Multimode 8型原子力显微镜,日本Hitachi公司;TA.XTplusC型质构仪,北京微讯超级仪器技术有限公司;TLL-80型恒温恒湿箱,苏州智环环境试验设备有限公司;

DataPhysics OCA 50型全自动光学接触角测量仪,上海轩准仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 木质素复合纸的制备

将一定量碱木质素分散于去离子水中,使用超声波清洗机(功率400 W)超声1 h,制得木质素悬浮液。将打浆度为60°SR的阔叶木纸浆疏解后与上述木质素悬浮液混合,并持续搅拌以确保混合均匀。使用G2滤器(直径90 mm)对木质素、纸浆混合液进行抽滤,抽滤结束得到木质素复合湿纤维坯体,使用重物对坯体施压,抑制试样翘曲变形。最后,将湿坯体置于110℃烘箱中烘干,获得薄页纤维材料(称之为木质素复合纸)。木质素的添加量为10%(相对于绝干浆),木质素复合纸的定量设定为40 g/m²。

1.3.2 壳聚糖-木质素复合纸的制备

将一定量的冰乙酸加入定量的去离子水中,并以恒定的转速进行搅拌混合,随后将5 g壳聚糖缓慢加入乙酸和水的混合液中,在70℃的温度下继续搅拌,直至壳聚糖完全溶解,得到质量浓度为0.01 g/mL的壳聚糖溶液。分别称量相对于绝干浆质量20%、40%、60%的壳聚糖溶液(溶液中的壳聚糖质量相对于绝干浆分别为0.2%、0.4%、0.6%,简称为壳聚糖浸渍量),将这些溶液均匀地倒入放有木质素复合纸的聚四氟乙烯模具中,使木质素复合纸完全浸泡其中。最后,将模具放入50℃的真空干燥箱中,干燥后得到高阻隔型壳聚糖-木质素复合材料(称之为壳聚糖-木质素复合纸)。

1.4 性能测试方法

1.4.1 防油性能测试

根据TAPPI T 559 cm-12标准配制测试液,用于测定壳聚糖-木质素复合纸的防油性能^[10],以防油等级表示材料的防油性能,最低为1级,最高为12级。该测试方法采用不同用量的蓖麻油、甲苯和正庚烷三种物质配置不同防油等级的测试液,具体见表1和图1。测试过程:将测试液从13 mm的高度处缓慢滴落到纸样上,保持15 s,然后用吸油纸巾将测试液擦拭干净。若测试液在纸样表面留有暗痕,说明材料防油等级没有达到此测试液所代表的防油等级,若纸样表面没有留下任何暗痕,说明材料防油等级达到测试液所代表的防油等级。

表1 防油等级测试液成分

防油等级	m(蓖麻油)/g	V(甲苯)/mL	V(正庚烷)/mL
1	969.0	0	0
2	872.1	50	50
3	775.2	100	100
4	678.3	150	152
5	581.4	200	200
6	484.5	250	250
7	387.6	300	300
8	290.7	350	350
9	193.8	400	400
10	96.9	450	450
11	0	500	500
12	0	450	550

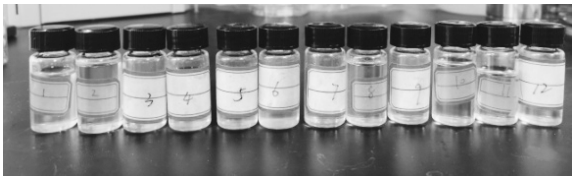


图1 防油等级测试液实物图

1.4.2 表面形貌分析

将纸样裁切成适当尺寸,经喷金处理后,使用SEM在10 kV加速电压下观察纸样的表面形貌。

1.4.3 表面平整性和粗糙度分析

采用AFM在轻敲模式下对纸样进行了检测,采用NanoScope Analysis软件分析纸样的粗糙度。

1.4.4 拉伸强度分析

(1)干强度测试:将纸样剪成15 mm宽的矩形试样,在25℃的环境下,以5 mm/min的拉伸速度进行测量,每个样品测试3次,取平均值。

(2)湿强度测试:将纸样浸于去离子水中,1 h后取出并用滤纸吸干表面的水分,按照干强度测试的步骤进行测试。

1.4.5 水蒸气阻隔性能分析

使用杯式增重与减重法(GB/T 1037—2021)^[11]测试样品的水蒸气透过量。首先,将装有氯化钙的透湿杯置于25℃、相对湿度为50%的恒温恒湿箱中24 h。将纸样放置在已经质量恒定的透湿杯上,用4颗螺母进行固定,随后再次放入25℃、相对湿度为50%的恒温恒湿箱内24 h,称量透湿杯前后质量的变化,依据式(1)^[12]计算得出其水蒸气透过量。

$$w_v=24\cdot\Delta m/(A\cdot t)$$
 (1)

式中: w_v 为水蒸气透过量, $\text{g}/(\text{m}^2\cdot24\text{ h})$; Δm 为 t 时间内的质量增量, g ; A 为样片透水蒸气的面积, m^2 ; t 为质量增量稳定后的两次间隔时间, h 。

1.4.6 疏水性能分析

在室温条件下,通过微量注射器向纸样表面滴加5 μL 去离子水,利用全自动光学接触角测量仪测量其水接触角。每个样品重复测量3次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 防油性能分析

图2展示了壳聚糖-木质素复合纸及对照样品的防油等级和相应的实物图。图2(a)显示,随着壳聚糖含量的增加,材料的防油等级呈现先提升后趋于平稳的趋势。观察图2(b)可知,未经壳聚糖浸渍处理的木质素复合纸防油性能较弱,4级测试液在其表面留下明显痕迹。而当壳聚糖浸渍量达到0.4%和0.6%时,壳聚糖-木质素复合纸的防油等级可达到9级(见图2(d)和图2(e))。这种性能提升归因于通过浸渍壳聚糖溶液在材料表面形成了疏油膜,这层膜利用壳聚糖的氨基固定滴落在其表面的油性分子,能够有效约束带负电荷的油脂分子^[13-15],从而提升了复合纸的防油性能。通常,包装材料的防油等级为5~8级^[16],因此,壳聚糖-木质素复合纸满足了包装行业对防油性能的需求。

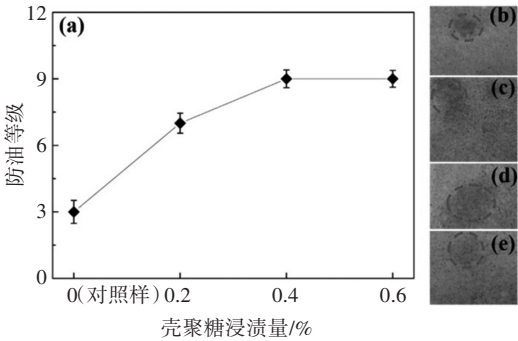


图2 壳聚糖-木质素复合纸的防油性能及对应的防油等级测试纸样实物图

注:(a)为对照样和壳聚糖-木质素复合纸的防油性能数据;(b)~(e)依次为与(a)中数据对应的防油等级测试纸样实物图。

2.2 微观形貌分析

对照样和壳聚糖-木质素复合纸的SEM图像见图3。由图3可以看出:与对照样相比,经壳聚糖处理后材料表面形貌特征发生了明显改变。当壳聚糖浸渍量为0.2%时(图3(b)),材料表面较为平滑,

显示出壳聚糖对纤维孔隙的填充效果,但纤维结构依旧可见,意味着未形成连续的膜层。进一步增加壳聚糖浸渍量至0.6%时(图3(d)),材料表面变得非常平滑,纤维网络被一层致密的膜完全覆盖,表面无明显孔隙。这表明高用量的壳聚糖在材料表面形成了连续且致密的膜层。

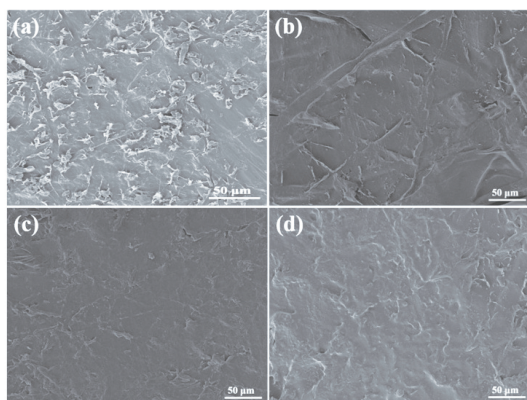


图3 壳聚糖-木质素复合纸的SEM图像

注:(a)为对照样;(b)一(d)的壳聚糖浸渍量依次为0.2%、0.4%、0.6%。

2.3 表面平整性和粗糙度分析

图4和表2展示了对照样与壳聚糖-木质素复合纸的原子力显微镜(AFM)形貌图、三维视图及表面粗糙度。观察图4可以明显看出:随着壳聚糖溶液的加入,复合纸表面的平整性得到显著提升。未加入壳聚糖的对照样表面粗糙且有凹缝(图4(a)和图4(a')));而当壳聚糖浸渍量为0.2%时,材料表面平整性明显改善,但因为此时壳聚糖浸渍量较低,且材料表面在浸渍过程中的吸收、渗透有所差别,仍有纤维骨架尚未被完全覆盖(图4(b)和图4(b'))。随着壳聚糖浸渍量增至0.4%或更高时,纤维结构被完全遮盖,复合纸表面达到高度平整(图4(c)、图4(c')和图4(d)、图4(d'))。

进一步通过NanoScope Analysis软件分析得到复合纸的粗糙度(R_q 为均方根值, R_a 为平均值),结果见表2。由表2可知:随着壳聚糖浸渍量的增加,复合纸的表面粗糙度显著降低。相比于对照样,当壳聚糖浸渍量为0.2%时,复合纸表面粗糙度 R_q 由143.0 nm降至108.0 nm,降低了约24%。而当壳聚糖浸渍量为0.6%时, R_q 进一步降至40.3 nm,降低了约72%。可见,增加壳聚糖浸渍量不仅能改善复合纸表面的微观形貌,还能显著提高其平滑度。

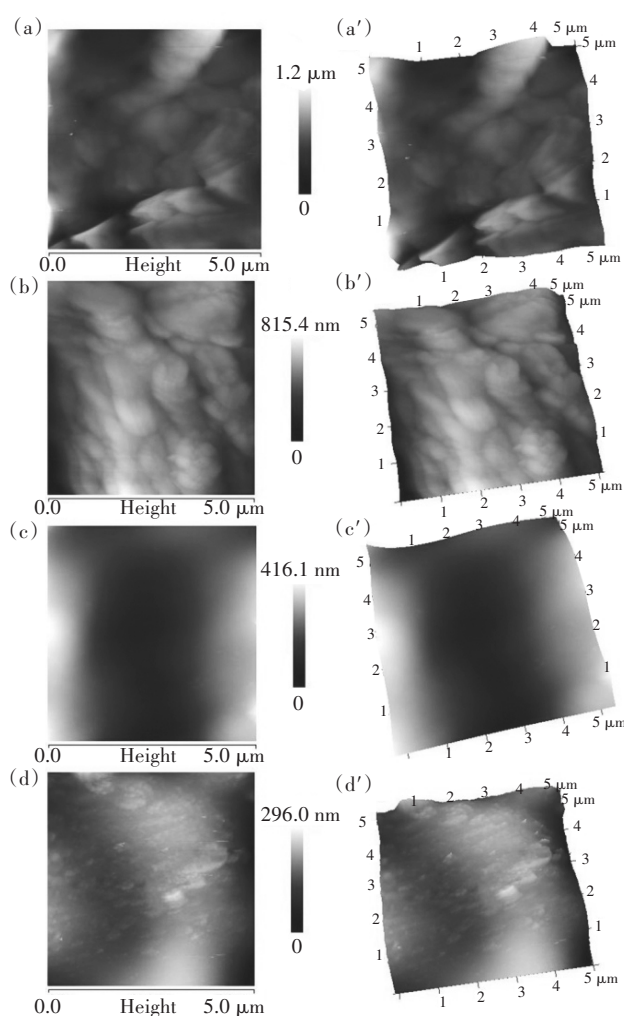


图4 壳聚糖-木质素复合纸的AFM形貌图和三维图

注:(a)和(a')分别为对照样的AFM形貌图和三维图;(b)一(d)和(b')一(d')依次分别对应壳聚糖浸渍量为0.2%、0.4%、0.6%的壳聚糖-木质素复合纸的AFM形貌图和对应该三维图。

表2 壳聚糖-木质素复合纸的表面粗糙度

壳聚糖浸渍量/%	R_q /nm	R_a /nm
0(对照样)	143.0	102.0
0.2%	108.0	82.8
0.4%	83.6	69.9
0.6%	40.3	32.6

2.4 机械性能分析

图5为不同壳聚糖浸渍量时复合纸的应力-应变曲线。由图5可知:复合纸的拉伸强度随壳聚糖浸渍量的增加而提升,其中对照样的拉伸强度为24.7 MPa,断裂伸长率为3.0%;当壳聚糖浸渍量为0.4%时,复合纸的拉伸强度和断裂伸长率分别为

36.2 MPa和4.3%,增加了46.6%和43.3%;当壳聚糖浸渍量为0.6%时,复合纸拉伸强度和断裂伸长率分别达到48.6 MPa和5.4%,提升了96.8%和80.0%。这归因于壳聚糖与纤维之间有很好的相容性,经浸渍处理后,壳聚糖渗透入纤维网络并与之紧密结合,提升了内部结合力^[17-18];同时,壳聚糖具有良好的成膜性,进而提升了复合纸的机械性能。然而,当壳聚糖浸渍量为0.2%时,复合纸的拉伸断裂应变减小,可能是由于壳聚糖浸渍量较低,壳聚糖与纤维之间结合不充分,拉伸过程中易出现应力分布不均,而导致断裂应变降低。

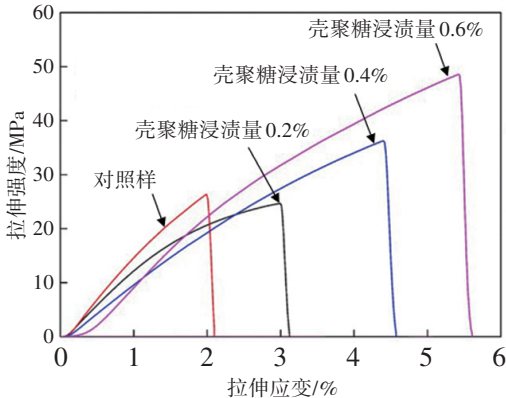


图5 壳聚糖-木质素复合纸的应力-应变曲线

此外,耐水性对包装材料至关重要。壳聚糖浸渍量为0.6%的壳聚糖-木质素复合纸,浸水前后纸样的应力-应变曲线如图6所示。由图6可知:当壳聚糖浸渍量为0.6%时,纸样在浸水1 h后的拉伸强度从48.6 MPa降至19.4 MPa,保留率为39.9%,显示出良好的耐水性能,这表明采用适量壳聚糖浸渍的木质素复合纸在湿润环境下也能保持良好的强度。

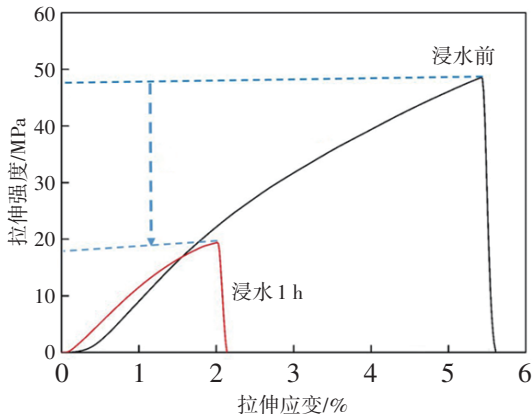


图6 壳聚糖浸渍量为0.6%时纸样浸水前后的应力-应变曲线

2.5 水蒸气阻隔性能分析

图7展示了壳聚糖浸渍量对壳聚糖-木质素复合纸水蒸气透过量的影响。由图7可以看出:随着壳聚糖浸渍量增加,复合纸的水蒸气透过量呈现下降趋势。对照样的水蒸气透过量为460 g/(m²·24 h);而当壳聚糖浸渍量为0.6%时,复合纸的水蒸气透过量降至286 g/(m²·24 h),水蒸气透过量显著降低。这是因为引入壳聚糖后,复合纸表面的空隙结构被填充,且壳聚糖本身形成了壳聚糖膜层,这在一定程度上阻碍了水蒸气分子的通过,从而增强了纸张的阻隔性能。

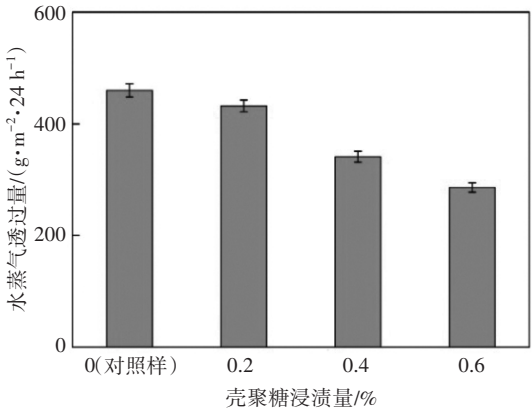


图7 壳聚糖-木质素复合纸的水蒸气透过量

2.6 疏水性能分析

图8为对照样及壳聚糖-木质素复合纸的水接触角测量结果。由图8可以看出:当壳聚糖浸渍量从0.2%增至0.6%时,木质素复合纸的水接触角由111°提升至123°,说明壳聚糖的加入增强了纸张的疏水性。这归因于壳聚糖在纸张表面形成了更加均匀和致密的膜,从而降低了纸张表面润湿性。

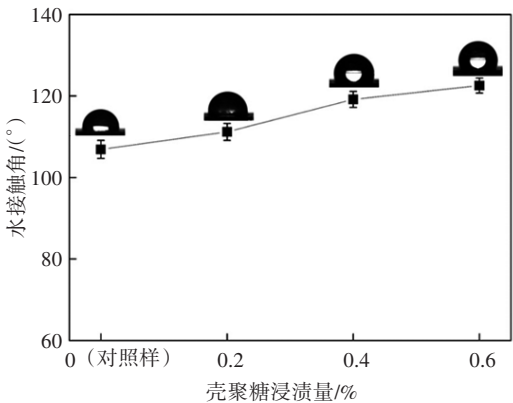


图8 壳聚糖-木质素复合纸的水接触角

3 结论

本文采用浸渍工艺成功制备了高阻隔型壳聚糖-木质素复合纸,并对其机械强度、防水性、抗油性及水蒸气阻隔性能进行了分析。结果表明:壳聚糖与基体纤维间具有良好的相容性,浸渍过程中壳聚糖能够均匀渗入内部纤维网络,充分填充纤维间孔隙,并在材料表面形成了连续致密的膜层,复合纸的力学性能、油脂阻隔与水蒸气阻隔性能均得到明显提升,同时赋予材料优异的表面疏水特性。在壳聚糖浸渍量为0.6%时,复合纸防油等级达9级,拉伸强度和断裂伸长率较对照样分别提升96.8%和80.0%,水蒸气透过量为 $286 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,水接触角达 123° 。

参考文献:

- [1] SAMYN P. Wetting and hydrophobic modification of cellulose surfaces for paper applications[J]. Journal of materials science, 2013, 48(19): 6455-6498.
- [2] ZHOU Y B, CHEN C J, ZHU S Z, et al. A printed, recyclable, ultra-strong, and ultra-tough graphite structural material[J]. Materials today, 2019, 30: 17-25.
- [3] 朱红祥, 王双飞, 杨崎峰, 等. 纸张防油剂研究进展[J]. 纸和造纸, 2003(1): 31-33.
- [4] 张庆华, 詹晓力, 陈丰秋. 有机氟防水防油剂的合成与性能研究[J]. 造纸化学品, 2004(3): 2-6.
- [5] ELSABEE M Z, ABDOL E S. Chitosan based edible films and coatings: a review[J]. Materials science & engineering C: materials for biological applications, 2013, 33(4): 1819-1841.
- [6] GOMES L P, SOUZA H K S, CAMPIñA J M, et al. Edible chitosan films and their nanosized counterparts exhibit antimicrobial activity and enhanced mechanical and barrier properties[J]. Molecules, 2019, 24(1): 127.
- [7] LONG Z, WU M Y, PENG H, et al. Preparation and oil-resistant mechanism of chitosan/cationic starch oil-proof paper[J]. Bioresources, 2015, 10(4): 7907-7920.
- [8] TAN J H, ZHU Q H, LI D D, et al. Recyclable, UV-shield-ing, and biodegradable chitosan-based cardanol glycidyl ether as excellent water and oil resistance as well as gas barrier coating for paper[J]. International journal of biological macromolecules, 2023, 227: 1305-1316.
- [9] 盖晓倩, 李雨, 雷同, 等. 木质素基功能材料在阻隔包装纸中的应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2024, 41(8): 3935-3949.
- [10] OU J, HU S N, YAO L, et al. Simultaneous strengthening and toughening lignin/cellulose nanofibril composite films: effects from flexible hydrogen bonds[J]. Chemical engineering journal, 2023, 453: 139770.
- [11] 全国塑料制品标准化技术委员会. 塑料薄膜与薄片水蒸气透过性能测定 杯式增重与减重法: GB/T 1037—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [12] ZHANG C W, NAIR S S, CHEN H Y, et al. Thermally stable, enhanced water barrier, high strength starch bio-composite reinforced with lignin containing cellulose nanofibrils[J]. Carbohydrate polymers, 2020, 230: 115626.
- [13] MUZZARELLI R A A, FREGA N, MILIANI M, et al. Interactions of chitin, chitosan, N-lauryl chitosan and N-dimethylaminopropyl chitosan with olive oil[J]. Carbohydrate polymers. 2000, 43(3): 263-268.
- [14] KJELLGREN H, GÄLLSTEDT M, ENGSTRÖM G, et al. Barrier and surface properties of chitosan-coated grease-proof paper[J]. Carbohydrate polymers, 2006, 65(4): 453-460.
- [15] HAM-PICHAVANT F, SÈBE G, PARDON P, et al. Fat resistance properties of chitosan-based paper packaging for food applications[J]. Carbohydrate polymers, 2005, 61(3): 259-265.
- [16] 刘玉莎. 纸张阻隔性涂布及其阻隔性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [17] LERTSUTTHIWONG P, CHANDRKRACHANG S, NAZHAD M M, et al. Chitosan as a dry strength agent for paper[J]. Appita journal, 2002, 55(3): 208-212.
- [18] KUUSIPALO J, KAUNISTO M, LAINE A, et al. Chitosan as a coating additive in paper and paperboard[J]. Tappi journal, 2005, 4(8): 17-21.

(责任编辑:常涛)