

漆酶/ABTS体系改性竹材化学热磨机械浆的研究

苗庆显¹, 姚文轩¹, 赖俊杰¹, 贾甜甜¹, 吴 珽², 谢章红^{3,4}, 黄 方¹, 黄六莲¹

(1.福建农林大学材料工程学院, 福州 350002; 2.中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042; 3.宜宾纸业股份有限公司, 宜宾 644100; 4.四川省竹子制浆造纸工程技术研究中心, 宜宾 644100)

摘要:为提高竹材化学热磨机械浆(CTMP)及其配抄纸杯原纸的性能,采用漆酶/2,2'-联氮-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS)体系对竹材CTMP进行生物改性,并利用改性的竹材CTMP配抄本色纸杯原纸,研究了漆酶和ABTS用量、处理时间、纸浆浓度以及酶液循环利用对竹材CTMP及其配抄纸杯原纸性能的影响,并对其改性机理进行了分析。结果表明:漆酶/ABTS体系处理竹材CTMP的优化工艺为漆酶用量0.218 U/g、温度60 ℃、pH 5、ABTS用量0.7%、时间1.5 h、浆浓10%;生物处理减少了纤维表面木质素含量,提高了纤维的比表面积、孔容和孔径。利用漆酶/ABTS体系处理的竹材CTMP配抄纸杯原纸,其松厚度1.72 cm³/g、耐折度167次、挺度12.53 mN·m、Cobb值29.5 g/m²、边渗透0.96 kg/m²,均优于未处理竹材CTMP配抄的纸杯原纸。

关键词:竹材;化学热磨机械浆;漆酶;表面木质素;纸杯原纸

Study on Laccase/ABTS Modifying Bamboo Chemical Thermo-mechanical Pulp

MIAO Qingxian¹, YAO Wenxuan¹, LAI Junjie¹, JIA Tiantian¹, WU Ting², XIE Zhanghong^{3,4}, HUANG Fang¹, HUANG Liulian¹

(1. College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China; 3. Yibin Paper Industry Co., Ltd., Yibin 644100, China; 4. Sichuan Province Engineering Technology Research Center of Bamboo Pulping and Papermaking, Yibin 644100, China)

Abstract: In order to improve the properties of bamboo chemithermomechanical pulp (CTMP) and its cup base paper, the laccase/2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) diammonium salt(ABTS) was employed for biological modification of bamboo CTMP, and the biologically modified bamboo CTMP was subsequently applied in preparing unbleached cup base paper. The effects of laccase and ABTS dosage, treatment time, pulp consistency, and enzyme filtrate on the properties of bamboo CTMP and cup base paper were studied. Also, the modification mechanism was analyzed. The optimized laccase/ABTS treatment process is as follows: laccase dosage 0.218 U/g, temperature 60 ℃, pH 5, ABTS dosage 0.7%, treatment time 1.5 h, and pulp consistency 10%. The biological treatment reduced lignin content on fiber surfaces

基金项目:“十四五”国家重点研发计划项目(2023YFD2201902-3);宜宾市竹产业重大攻关项目(YBZD202401)

作者简介:苗庆显(1979—),教授,博士;通信作者:黄六莲,教授,hll65212@163.com。

and increased the specific surface area, pore volume, and pore size of fibers. The bulk, folding endurance, stiffness, Cobb value, and edge penetration of carton base paper are $1.72 \text{ cm}^3/\text{g}$, 167 times, $12.53 \text{ mN}\cdot\text{m}$, 29.5 g/m^2 , and 0.96 kg/m^2 when the laccase/ABTS-treated bamboo CTMP is used for preparing carton base paper. The resulted cup base paper exhibits superior properties compared to untreated CTMP.

Key words: bamboo; chemithermomechanical pulp; laccase; surface lignin; cup base paper

随着我国纸和纸板产量与消费量的不断增加,优质原料供应不足与纸和纸板产量增加的矛盾日益凸显,严重制约了我国造纸工业的可持续发展,迫切需要更加稳定、多元的原料结构来支撑高速发展的造纸产业^[1]。我国拥有全球最丰富的竹材资源,其作为制浆造纸原料具有成材快、产量高、纤维细长、纤维素含量高,且纤维性能介于针叶木浆和阔叶木浆之间,明显优于草类原料等优点^[2]。

与化学浆相比,化学机械浆具有投资少、得率高、化学品消耗少、成本低、环境影响小等优点。此外,由于保留了大量木质素,具有较高的松厚度、挺度和优良的印刷性能,适合于抄造文化用纸,同时也作为芯层用于生产高松厚度和挺度的多层纸板^[3]。但是,由于化学机械浆纤维表面含有大量木质素,导致纤维柔韧性不足并削弱了纤维间的结合力,从而使成纸表现出较低的物理强度和白度,限制了化学机械浆的应用^[4-5]。因此,需要在保持化学机械浆优点的同时对其进行合理改性,以提升浆料品质并拓宽其应用领域。

漆酶作为一种含铜多酚氧化酶,能够催化多种芳香化合物的降解反应,尤其是酚类物质(如氨基苯酚、多酚、聚胺等),在氧气存在下,漆酶能够促使木质素的酚型结构单元发生氧化反应,生成酚氧自由基;与此同时,分子氧还原成水。当体系中存在氧气以及特定的电子传递介体时,漆酶的氧化能力得到增强,能够进一步作用于非酚型木质素结构^[6-8]。因此,本文利用漆酶/2,2'-联氮-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS)体系对竹材化学热磨机械浆(CTMP)进行生物改性,基于纸张物理强度优化改性工艺,并采用不同分析手段阐明生物改性提高纤维间结合强度的机理,最后利用生物改性的竹材 CTMP 配抄本色纸杯原纸,以期提高本色纸杯原纸的性能,为拓宽生物技术及竹材在制浆造纸行业中的应用提供理论和实践指导。

1 实验

1.1 原料与试剂

竹材 CTMP 由四川宜宾纸业股份有限公司提供,其打浆度为 15°SR , 综纤维素含量 73.22%, 硝酸-乙醇纤维素含量 59.36%, 木质素含量 24.88%, 苯醇抽出物含量 0.9%; 纤维重均长度 0.788 mm, 宽度 $19.75 \mu\text{m}$, 细小纤维含量 6.3%。竹材本色硫酸盐浆由四川宜宾纸业提供,其打浆度为 13°SR , 综纤维素含量为 72.10%, 硝酸-乙醇纤维素含量为 74.99%, 木质素含量为 24.29%, 苯醇抽出物含量为 0.9%; 纤维重均长度为 1.107 mm, 宽度为 $19.5 \mu\text{m}$, 细小纤维含量 4.65%。

漆酶购自 Sigma-Aldrich 公司,在适宜温度 60°C 、pH 5 条件下的酶活为 109 U/mL ; 2,2'-联氮-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS)购于北京伊诺凯科技有限公司。硫酸铝购于广西锋华环保科技有限公司,松香胶(固含量 37%~39%)购于南昌市龙然实业有限公司,阳离子聚丙烯酰胺(相对分子质量 500 万左右)购于珠海劲诚新材料科技有限公司。

1.2 仪器与设备

S401100000 型 PFI 磨浆机、S958540014 型快速凯塞纸页成型器,德国 FRANK-PTI 公司; ZQYC-200 型纸页压榨机,咸阳通达轻工设备有限公司; CE066 型抗张强度仪、CE180 型耐破度仪、CE009 型撕裂度仪,瑞典 L&W 公司; DCP-MIT135 型电脑测控耐折度仪、D-TDY500 型数显纸板挺度仪,四川长江造纸仪器有限责任公司; YT-COBB125 型 Cobb 吸水测定仪,杭州研特科技有限公司; ASAP 2460 型全自动比表面积分析仪,美国 Micromeritics 公司; Sigma300 型扫描电子显微镜,德国 ZEISS 公司; VERTEX70 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司; K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific

公司。

1.3 实验方法

1.3.1 竹材CTMP和竹材本色硫酸盐浆的磨浆处理

根据 GB/T 29287—2012,取相当于绝干 30 g 的竹材 CTMP 或硫酸盐浆,使用蒸馏水稀释到浆浓 10%,利用 PFI 磨浆机磨浆至打浆度 40 °SR,水分平衡 24 h,冷藏备用。

1.3.2 漆酶和漆酶/ABTS 体系处理竹材 CTMP

取精浆处理后的竹材 CTMP 放入聚乙烯袋中,用乙酸钠-冰乙酸缓冲溶液调节 pH 为 5,首先加入漆酶对浆料进行处理,揉匀,再加入 ABTS 溶液,调节浆浓。在确保混合均匀的条件下,将混合物放入恒温水浴锅中进行处理,每隔 15 min 揉搓一次。达到反应时间后取出,利用 400 目滤网进行洗涤,洗至 pH 中性后冷藏备用。对对照采用同样的处理条件,漆酶/ABTS 体系被缓冲液替换。

酶液循环利用:将每次经 400 目滤网过滤的滤液回收,然后再用蒸馏水继续洗涤至中性。回收的滤液补充部分蒸馏水,保证浆浓一致,用于处理下一个纸浆。

1.3.3 纸张的制备

(1)抄纸:称取相当于绝干 2.512 g 的纸浆,在快速凯塞纸页成型器上抄造纸张,纸张定量 80 g/m²,将纸张放置在恒温恒湿条件下 24 h 后进行性能测定。

(2)制备本色纸杯原纸:本色纸杯原纸为三层复合结构,定量 250 g/m²,由上至下依次为面层(本色竹材硫酸盐浆)、芯层(漆酶/ABTS 体系处理后的竹材 CTMP)、底层(本色竹材硫酸盐浆),三层绝干浆的质量配比为 25:50:25。分别抄造三层湿纸页后进行湿复合处理,再经压榨、干燥得到成品纸。湿部化学助剂添加顺序如下:先添加占绝干浆质量 0.7% 的硫酸铝,搅拌 1 min;调节 pH 至 5.0~6.5 后,再添加占绝干浆质量 2% 的阴离子松香胶,反应 4 min;最后加入占绝干浆质量 0.02% 的阳离子聚丙烯酰胺(CPAM),搅拌反应 30 s 后抄纸。抄纸后,先在 4.0 MPa 下压榨 15 min;随后置于抄片器中,于 95 °C、0.1 MPa 条件下干燥 5 min。

1.3.4 纸张性能测试

纸张的抗张指数、撕裂指数、耐破指数、耐折度和挺度(泰伯挺度)分别根据 GB/T 12914—2018《纸和纸板 抗张强度的测定 恒速拉伸法(20 mm/min)》、

GB/T 455—2002《纸和纸板撕裂度的测定》、GB/T 454—2020《纸 耐破度的测定》、GB/T 457—2008《纸和纸板耐折度的测定》、GB/T 22364—2018《纸和纸板 弯曲挺度的测定》进行测定。纸张的吸水性根据 GB/T 1540—2002《纸和纸板吸水性的测定(可勃法)》进行测定,纸张的边渗透按照 GB/T 31905—2015《纸和纸板 边渗透的测定》进行测定。

1.3.5 纸浆纤维表面形貌观察

经解离处理后,利用布氏漏斗对纸浆悬浮液进行抽滤,将得到的纤维薄片置于实验室环境中进行风干。从风干的纤维薄片上裁剪出尺寸为 0.5 cm×0.5 cm 的试样,将其固定在导电胶上,然后将固定好试样的导电胶粘贴于样品台上。接着,采用 Quorum SC7620 溅射镀膜仪对样品进行喷金处理,设置喷涂电流为 10 mA,喷金时长为 45 s。处理完毕后,借助扫描电子显微镜在 10 kV 加速电压、8 mm 工作距离下对样品形貌进行观察。

1.3.6 纸浆纤维红外光谱分析

在干燥的实验环境下,按照 100:1 的质量比,将 KBr 与纸浆纤维样品一同放入研钵中,多次充分研磨至混合物呈均匀细腻粉末状。然后,将混合粉末转移至压片模具,进行压片操作。在测试时,首先采集背景通道数据,随后采集样品的红外光谱。设置测试分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,测试波数范围为 400~4000 cm⁻¹。

1.3.7 纸浆纤维表面化学组成分析

经漆酶/ABTS 体系处理的竹材 CTMP 用蒸馏水充分洗涤后,抄造定量 80 g/m² 纸张。依次采用丙酮和蒸馏水为抽提溶剂,在常温下对纸张样品分别进行索氏抽提,抽提时间均为 4 h。抽提结束后,使用蒸馏水在布氏漏斗上对纸张样品进行洗涤,通过抽滤形成滤片,随后置于室温通风环境中风干。

采用 X 射线光电子能谱(XPS)对样品表面进行化学成分分析,具体测试程序如下:测试前将样品裁剪为 10 mm×10 mm 的小块,进行 5 nm 喷金处理后,用碳导电胶平整固定于样品台上。将样品置于样品室内,待样品室压力降至 2.0×10⁻⁵ Pa 以下后,移送至分析室。实验采用 Al Kα X 射线源(光子能量 1 486.6 eV),设定分析光斑尺寸 400 μm,工作电压 12 kV,灯丝电流 6 mA;测试过程中启用电荷中和器,采用能量为 8 eV 的低能电子进行电荷补偿,中

和电流维持在 $2\ \mu\text{A}$ 。全谱扫描参数设置为:扫描能量区间 $0\sim 1200\ \text{eV}$,通能 $150\ \text{eV}$,步长 $1\ \text{eV}$,用于定性分析样品表面主要元素组成;窄谱扫描参数为:通能 $50\ \text{eV}$,步长 $0.1\ \text{eV}$,用于分析元素的化学结合态。

表面木质素含量依据文献[9]进行计算:

$$P_{\text{lignin}} = \frac{(O/C)_{\text{paper}} - (O/C)_{\text{carb}}}{(O/C)_{\text{lignin}} - (O/C)_{\text{carb}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $(O/C)_{\text{paper}}$ 、 $(O/C)_{\text{carb}}$ 、 $(O/C)_{\text{lignin}}$ 分别为纸页、碳水化合物、木质素的O/C原子比; $(O/C)_{\text{carb}}$ 取值为0.83, $(O/C)_{\text{lignin}}$ 取值为0.33。

1.3.8 纸浆纤维孔隙结构的测定

样品预处理在比表面积分析仪配套的脱气站上进行:称取约 $0.5\ \text{g}$ 样品,于 $120\ ^\circ\text{C}$ 、真空度 $\leq 66.7\ \text{Pa}$ 的条件下脱气 $8\ \text{h}$,以去除表面吸附的水分和挥发性杂质。预处理完成后,将样品冷却至室温,转移至 ASAP 2460 型全自动比表面积分析仪,在 $77\ \text{K}$ 液氮环境下进行氮气吸脱附测试。测试结束后,采用 BET 多分子层吸附模型计算纤维的总比表面积,采用 BJH 模型分析孔径分布及孔容,平均孔径通过孔容与比面积的比值计算获得。

2 结果与讨论

2.1 漆酶用量对竹材 CTMP 强度性能的影响

固定处理时间 $1\ \text{h}$, ABTS 用量 0.5% , 浆浓 10% , 由图 1 可以看出:当漆酶用量从 0 增加到 $0.218\ \text{U/g}$ 时,纸张的抗张指数、撕裂指数和耐破指数均呈明显上升趋势,分别从 $7.85\ \text{N}\cdot\text{m/g}$ 、 $0.65\ \text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 和 $0.58\ \text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 增加到 $10.18\ \text{N}\cdot\text{m/g}$ 、 $0.77\ \text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 和 $0.76\ \text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 。说明漆酶/ABTS 体系处理可以提高竹材 CTMP 纤维之间的结合强度。主要是由于漆酶/ABTS 体系氧化降解了纤维表面的部分木质素,暴

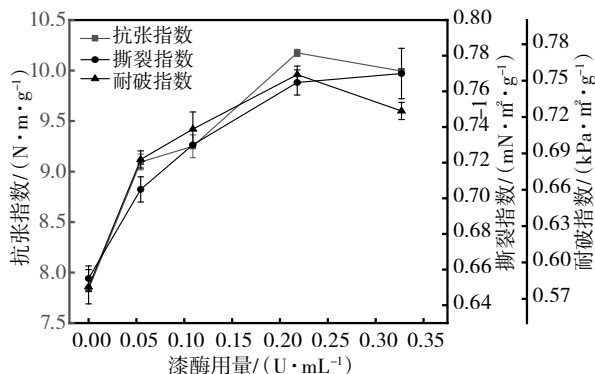


图1 不同漆酶用量下竹材 CTMP 的强度性能

露出的羟基增多,进而增强纤维间的氢键结合。而当漆酶用量达到 $0.327\ \text{U/g}$ 时,纸浆的三项强度指标略有下降,这可能是由于过量的漆酶导致部分纤维过度氧化降解。综合考虑,选择漆酶用量为 $0.218\ \text{U/g}$ 用于后续的实验研究。

2.2 漆酶/ABTS 体系处理时间对竹材 CTMP 强度性能的影响

固定漆酶用量 $0.218\ \text{U/g}$, ABTS 用量 0.5% , 浆浓 10% , 由图 2 可以看出:当处理时间从 $0.5\ \text{h}$ 延长至 $1.5\ \text{h}$ 时,竹材 CTMP 的抗张指数、撕裂指数和耐破指数均呈上升趋势,分别从 $8.18\ \text{N}\cdot\text{m/g}$ 、 $0.69\ \text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 和 $0.59\ \text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 增加到 $10.10\ \text{N}\cdot\text{m/g}$ 、 $0.77\ \text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 和 $0.68\ \text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$,这表明在合理的处理时间内,纤维表面木质素被氧化降解,纤维之间氢键结合力增强,从而改善了纸张的物理强度。但是,处理时间过长会导致纤维发生过度氧化降解,纸浆强度不再明显提升或出现下降。综合分析,选择处理时间 $1.5\ \text{h}$ 用于后续实验研究。

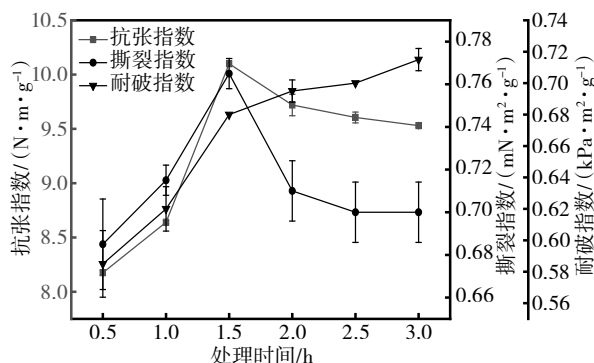


图2 不同处理时间下竹材 CTMP 的强度性能

2.3 介体 ABTS 用量对竹材 CTMP 强度性能的影响

漆酶本身主要催化氧化酚型结构的木质素,但其活性受限于较低的氧化还原电势,难以催化氧化非酚型的木质素结构单元。研究表明,在介体分子存在时,漆酶的催化可扩展至非酚型木质素结构单元的氧化反应^[10]。介体的作用机理可能涉及漆酶-底物间的电子传递链构建,通过激活漆酶活性中心促使氧化反应启动。本研究采用 ABTS 作为氧化介体,旨在通过其电子穿梭效应增强漆酶对复杂木质素结构的氧化降解能力。固定漆酶用量 $0.218\ \text{U/g}$, 处理时间 $1.5\ \text{h}$, 浆浓 10% , 由图 3 可以看出:随着 ABTS 用量由 0 增至 0.7% , 纸张的抗张指数从 $8.57\ \text{N}\cdot\text{m/g}$ 上升至 $10.30\ \text{N}\cdot\text{m/g}$, 撕裂指数和耐破指数波动很

小,表明适量的ABTS有助于提升纸浆的物理强度。当ABTS用量增至1%时,成纸的抗张指数有所下降,可能是由于过度氧化导致纸浆纤维局部损伤或结构改变,从而引起纸张强度开始下降。综合分析,选择介体ABTS的用量为0.7%用于后续实验研究。

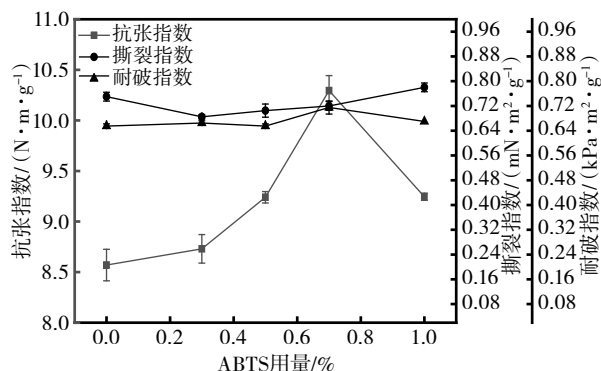


图3 不同ABTS用量下竹材CTMP的强度性能

2.4 漆酶/ABTS体系处理时浆浓对竹材CTMP强度性能的影响

固定漆酶用量0.218 U/g,处理时间1.5 h,介体ABTS用量0.7%,由图4可以看出:随着浆浓由5%提升至10%,纸浆的抗张指数从10.35 N·m/g上升至10.72 N·m/g,撕裂指数则由0.68 mN·m²/g增加至0.78 mN·m²/g,耐破指数从0.74 kPa·m²/g增加至0.77 kPa·m²/g。这表明在漆酶/ABTS体系处理竹材CTMP时,适度提高浆浓有利于提高漆酶/ABTS体系的浓度和作用效果,降解部分木质素,增强纤维间的结合力,进而提高成纸的物理强度。但是,当浆浓提高至15%时,抗张指数、撕裂指数和耐破指数均出现了不同程度的下降,这可能是由于浆料浓度太高,漆酶/ABTS体系在纸浆中不能充分均匀分散,与纤维之间的接触不充分、不均匀,部分纤维发生

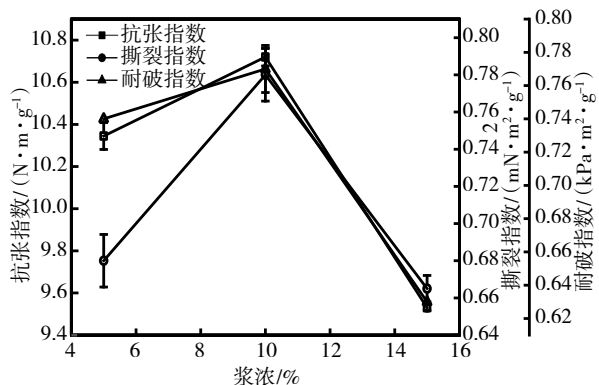


图4 不同浆浓下竹材CTMP的成纸性能

过度降解,部分纤维没有发生木质素降解,导致作用效果不均匀,成纸物理强度下降。因此,采用10%的浆浓进行后续实验研究。

2.5 酶液循环利用对竹材CTMP强度性能的影响

酶处理滤液的循环利用可以在改善纸浆纤维性能的同时降低处理成本。图5是采用优化的漆酶/ABTS体系处理工艺,处理后滤液循环利用次数对竹材CTMP强度性能的影响。由图5可知:随着循环次数的增加,纸张的抗张指数、撕裂指数、耐破指数呈现逐渐下降的趋势,改善效果逐渐下降,当循环到第3次时,分别从10.72 N·m/g、0.78 mN·m²/g和0.76 kPa·m²/g下降到10.14 N·m/g、0.69 mN·m²/g和0.70 kPa·m²/g。这主要是由于在多次循环使用中漆酶/ABTS随着纸浆的洗涤而部分流失,从而导致对竹材CTMP纤维间结合强度的改善效果有所下降。循环使用3次后,酶液对纸浆性能的提升效果仅小幅下降,说明该循环使用工艺具有较好的改性效果和经济可行性。

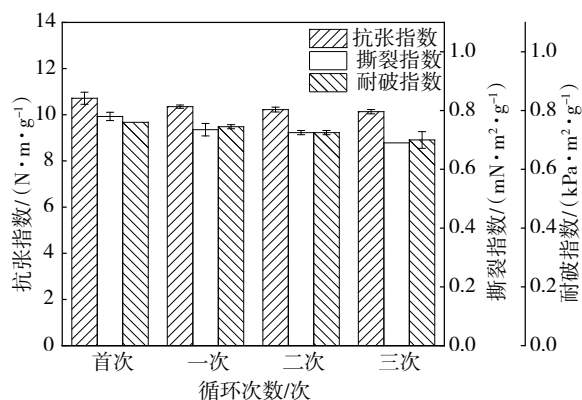
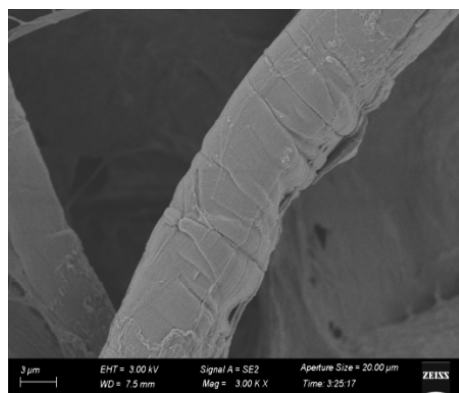


图5 不同滤液循环次数下竹材CTMP的强度性能

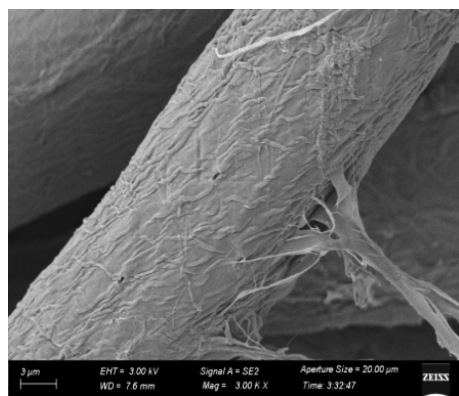
2.6 漆酶/ABTS体系处理前后纸浆纤维形貌分析

漆酶/ABTS体系处理前后的纸浆纤维形貌如图6所示。由图6可以看出:未经漆酶/ABTS体系处理的CTMP,纤维表面含有较多的木质素,平整且挺硬,结构比较完整;而经过漆酶/ABTS体系处理后的CTMP,纤维表面皱褶起绒毛,变得更加粗糙,有类似“起皮”现象,纤维之间好像“黏结”在一起成为一体^[11]。而且游离于纤维表面的微细纤维比未经过漆酶/ABTS体系处理的CTMP增多,细纤维化比较明显,主要原因是纤维表面上的木质素被漆酶/ABTS体系催化氧化,暴露出更多的纤维素和半纤维素,纤维的柔韧性增强,微细纤维相互缠绕使相

邻纤维更好地相互缠绕和结合,形成了更紧密的纸页结构,从而可以提升纸张的强度性能。



(a)处理前



(b)处理后

图6 漆酶/ABTS体系处理前后的纸浆纤维形貌

2.7 漆酶/ABTS体系处理前后纸浆纤维红外光谱分析

图7为漆酶/ABTS体系处理前后竹材CTMP纤维的傅里叶变换红外光谱图,表1为竹材CTMP经过漆酶/ABTS体系处理前后的红外光谱吸收峰的结构归属和相对强度^[12]。

相对于未处理的浆样,漆酶/ABTS体系处理后,纸浆纤维在 3400 cm^{-1} 左右的吸收强度减弱,可能是由于漆酶/ABTS作用下木质素的部分酚羟基发生氧化降解,导致纤维表面的羟基减少; 1650 cm^{-1} 左右的吸收峰强度也减弱,表明漆酶/ABTS氧化了更多的羰基官能团,形成醛基或羧基类化合物; 1500 cm^{-1} 左右的吸收峰强度有所减弱,说明经过漆酶处理后纤维表面的木质素发生了一定程度的降解,表面木质素含量减少。 $1240\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了纤维素、半纤维素和木质素 $\text{C}=\text{O}$ 伸展振动产生的吸收

峰,漆酶/ABTS体系处理后醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)和羧酸酯($\text{C}-\text{O}$)伸缩振动峰发生变化,芳环甲氧基的吸收峰强度减弱,可能与木质素的部分降解或结构重排有关,表明木质素减少,碳水化合物暴露增多,提高了纤维的亲水性,改善了纤维间的结合力,有助于提升纸张强度。

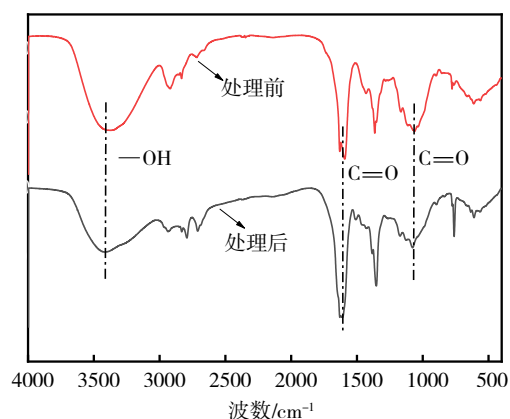


图7 漆酶/ABTS体系处理前后的纸浆纤维红外光谱图

表1 竹材CTMP红外光谱吸收峰的结构归属和相对强度

波数/ cm^{-1}	谱带归属	相对强度	
		处理前	处理后
3400	氢键缔合的 $-\text{OH}$ 伸缩振动	0.501	0.268
1650	木质素 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	1.148	0.710
1425	木质素 CH_3 弯曲振动	1.000	1.000
1500	木质素苯环骨架振动	0.112	0.109
1240~1050	纤维素、半纤维素和木质素的 $\text{C}=\text{O}$ 伸展振动	0.507	0.242

注:表中相对强度的数值为相应波数吸收峰的吸光度与 1425 cm^{-1} 处的吸光度之比。

2.8 漆酶/ABTS体系处理前后竹材CTMP的表面化学组成分析

漆酶/ABTS体系处理前后竹材CTMP的XPS扫描结果见图8和图9。从图8的XPS扫描结果可以看出:漆酶/ABTS体系处理前后的浆样XPS宽扫描谱图没有明显差异,除了碳和氧两种元素呈现出明显的峰位,其他元素峰并未检出,说明漆酶/ABTS体系处理竹材CTMP对其纤维化学元素组成没有明显影响。

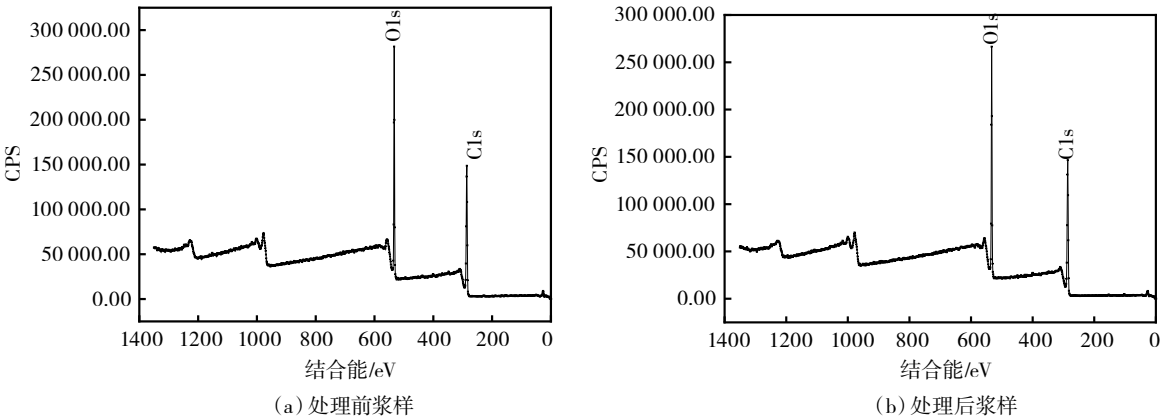


图8 漆酶/ABTS体系处理前后竹材CTMP的XPS宽扫描谱图

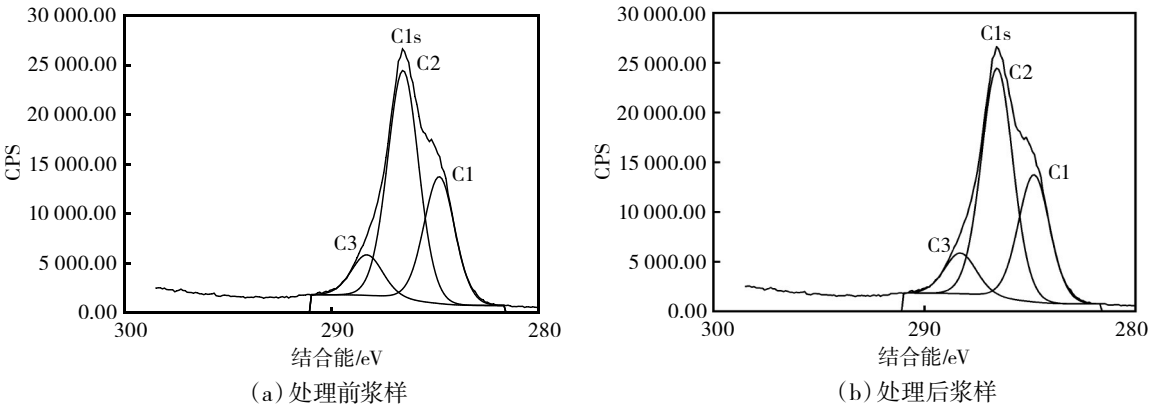


图9 漆酶/ABTS体系处理前后浆样C1s峰分峰谱图

由图9的C1s分峰谱图可以发现:图9(b)的C2峰相对于C1峰的高度比图9(a)的略微大一些,说明漆酶/ABTS体系处理后,引入了更多含氧基团。通过图9可以得到峰面积占比如表2所示,据此可以得到纸浆中的氧碳比和木质素含量如表3所示。由表2数据可知:与漆酶/ABTS体系处理前相比,漆酶/ABTS体系处理后C1峰的面积占比从32.02%下降到31.47%,说明经过漆酶/ABTS体系处理后纤维表面木质素含量减少;C2峰的面积占比从57.59%增加到57.72%,说明处理可造成木质素发生部分重排,暴露出更多的碳水化合物;C3峰的面积占比从10.39%上升到10.81%,说明经过处理后纸浆受到一定程度的氧化。

表2 漆酶/ABTS体系处理前后纸浆C1s分峰面积占比、O/C原子比和表面木质素含量

试样	峰面积占比/%			O/C原子比	表面木质素含量/%
	C1	C2	C3		
处理前	32.02	57.59	10.39	0.528 8	60.24
处理后	31.47	57.72	10.81	0.548 2	56.36

从表2还可以看出:竹材CTMP经过漆酶/ABTS体系处理后,其氧碳比(O/C原子比)由0.528 8提高至0.548 2,而表面木质素含量由60.24%降至56.34%。说明漆酶/ABTS处理使竹材CTMP表面木质素发生氧化降解,纤维表面木质素减少,碳水化合物的比例相对增加。

2.9 漆酶/ABTS体系处理对竹材CTMP纤维孔隙结构的影响

表3 漆酶/ABTS体系处理前后竹材CTMP纤维的孔隙结构

试样	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
处理前	0.456 6	0.001 309	11.469 5
处理后	0.545 1	0.002 361	13.327 3

由表3可知:相对于未经处理的竹材CTMP纸浆纤维,漆酶/ABTS体系处理后纤维的比表面积、平均孔容和平均孔径均有所增加。这可能是因为漆酶/ABTS处理导致部分表面木质素被降解和溶出,纤维表面出现微孔,被包裹的细小组分逐渐分散呈现出来,从而导致竹材CTMP的比表面积、孔容和孔

径增加。

2.10 漆酶/ABTS体系改性竹材 CTMP 配抄纸杯原纸的性能

由表4可以看出:漆酶/ABTS体系处理后配抄的纸杯原纸强度性能优于处理前,Cobb值明显增加,同时边渗透明显下降,说明漆酶/ABTS体系改性后纤维表面暴露出较多的亲水性基团,使得竹材CTMP具有一定的亲水性;同时,也促进了纤维之间的结合,使得边渗透值下降。史君齐等^[13]用针叶木与阔叶木混合浆、毛竹化学机械浆配抄三层纸杯原纸,当芯层全部采用毛竹化机浆且配比为60%~70%时,成纸性能可以达到纸杯原纸的相关标准要求。而本文三层结构中,芯层采用竹材CTMP,面层和底层配用竹材硫酸盐浆,所得纸杯原纸性能满足行业标准,在全部纤维原料均为竹浆的体系下制得合格纸杯原纸。

表4 漆酶/ABTS体系处理前后竹材CTMP配抄纸杯原纸性能

试样	耐折度/ 次	挺度/ (mN·m)	Cobb值/ (g·m ⁻²)	边渗透/ (kg·m ⁻²)
处理前	69	12.23	24.33	2.29
处理后	167	12.74	29.50	0.96

3 结论

本文利用漆酶/ABTS体系对竹材CTMP进行生物改性,并基于竹材CTMP强度性能优化改性工艺,同时采用分析手段揭示改性机理,最后利用生物改性的竹材CTMP配抄本色纸杯原纸。

(1)基于纸浆强度性能的漆酶/ABTS体系处理竹材CTMP优化工艺为:漆酶用量0.218 U/g,处理时间1.5 h,ABTS用量0.7%,浆浓10%;此工艺条件下纸浆的抗张指数、撕裂指数和耐破指数分别为10.72 N·m/g、0.78 mN·m²/g和0.77 kPa·m²/g。相对于首次处理,漆酶/ABTS体系处理后的滤液循环利用3次后,纸浆的抗张指数、撕裂指数和耐破指数分别仅下降0.58 N·m/g、0.09 mN·m²/g和0.06 kPa·m²/g。

(2)漆酶/ABTS体系处理竹材CTMP仅作用于纸浆纤维表面,主要降解纤维表面的木质素,并提高了纤维的比表面积、孔容和孔径。

(3)与未处理的竹材CTMP相比,漆酶/ABTS体系处理提高了纸浆纤维之间的结合强度和耐折度以及挺度,Cobb值增加,但边渗透值明显下降。

参考文献:

- [1] 张蓉,任思田.“互联网+”视角下的林浆纸一体化产业技术驱动多维路径研究[J].造纸科学与技术,2025,44(11):137-139.
- [2] 朱宗伟.不同竹龄竹材纤维形态及制浆造纸性能的研究[D].广州:华南理工大学,2022.
- [3] 刘海滨,杜召梅,陈楠.竹子高得率浆的研究进展[J].广西轻工业,2007(4):3-4.
- [4] 仲伟海.漆酶介体体系处理改善CTMP漂白性能的研究及其成浆性能的变化[D].济南:齐鲁工业大学,2015.
- [5] 彭涛,林鹿,毕延莉,等.漆酶漆酶改性马尾松化学机械浆纤维表面性能分析[J].纸和造纸,2008,27(6):73-77.
- [6] 谢军,张思婧,陈洪章.漆酶介体催化的研究进展[J].生物产业技术,2015(5):29-33.
- [7] 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.
- [8] 石淑兰,刘娜,裴继诚,等.漆酶和漆酶/介体处理提高未漂化学木浆湿强度的研究[J].中国造纸,2006,27(2):13-17.
- [9] FARDIM P, DURAR N. Surface chemistry of eucalyptus wood pulp fibres: effects of chemical pulping[J]. Holzforshung, 2002, 56(6): 615-622.
- [10] 郭璞,张鸿渐,郝卉洁,等.玉米秸秆木质素的漆酶/介体活化处理[J].化学与粘合,2019,41(5):319-323.
- [11] 刘娜,石淑兰,裴继诚,等.漆酶处理对未漂硫酸盐浆抗张强度和纤维表面的影响[J].林产化学与工业,2007,27(1):47-51.
- [12] 李坚.木材波谱学[M].北京:科学出版社,2002.
- [13] 史君齐,张诚,刘强利,等.毛竹化学机械法制浆及配抄纸杯原纸的研究[J].中国造纸,2021,40(8):14-19.

(责任编辑:常涛)