

造纸化学品

# 壳聚糖季铵盐交联酰胺共聚物的制备及应用

张琦<sup>1</sup>, 景宜<sup>1,2\*</sup>, 包康<sup>1</sup>, 王雯璐<sup>1</sup>

(1. 南京林业大学 轻工与食品学院, 江苏 南京 210037; 2. 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏 南京 210037)

**摘要:** 以羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖 (CC) 为阳离子单体, 二乙烯三胺 (DETA) 和己二酸 (AA) 为原料, 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 为交联剂, 通过水溶液共聚法制备了壳聚糖季铵盐交联酰胺共聚物 (CC-GPPC)。通过 FTIR、SEM、TG、GPC 对其结构与性能进行表征; 探讨了 CC、GMA 及 DETA 用量对 CC-GPPC 性能及其浆内添加后纸张物性的影响。结果表明, 在 CC 添加量为 1.0 g、 $n(\text{AA}) : n(\text{DETA}) : n(\text{GMA}) = 1 : 1.1 : 0.9$ , AA 用量为 0.1 mol 时, 可制得性能较为优越的 CC-GPPC, 此时聚合物重均相对分子质量为 74520, 平均粒径为 795 nm, 分散指数为 0.581, 常温 (25 °C) 下可稳定贮存 56 d; 当 CC-GPPC 的浆内添加量为绝干纤维质量的 0.6% 时, 纸张干抗张指数为 52.99 N·m/g, 湿抗张指数为 16.82 N·m/g, 与原纸相比, 纸张干、湿抗张指数分别提高了 29.75%、80.67%, 纸张增湿强效果明显提高。与商用纸张增湿强剂聚酰胺多胺环氧氯丙烷 (PAE) 树脂相比, CC-GPPC 达到了无氯且性能优越, 纸张湿抗张指数提高了 10.58%, 是一种绿色环保型纸张增湿强剂。

**关键词:** 壳聚糖季铵盐; 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 增湿强剂; 环保; 造纸化学品

**中图分类号:** TS727.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 11-2355-09

## Synthesis and application of chitosan quaternary ammonium salt crosslinked amide copolymer

ZHANG Qi<sup>1</sup>, JING Yi<sup>1,2\*</sup>, BAO Kang<sup>1</sup>, WANG Wenlu<sup>1</sup>

(1. Department of Light Industry and Food, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

**Abstract:** Chitosan quaternary ammonium salt crosslinked amide copolymer (CC-GPPC) was prepared by aqueous copolymerization of adipic acid (AA), diethylenetriamine (DETA), crosslinking monomer glycidyl methacrylate (GMA) and cationic monomer hydroxypropyl trimethylammonium chloride chitosan (CC). The CC-GPPC were then characterized by FTIR, SEM, TG and GPC, followed by investigation on the effects of dosages of CC and GMA and DETA on the CC-GPPC properties and the physical properties of paper produced from pulp added with CC-GPPC. The results showed that the CC-GPPC, prepared at conditions of CC 1.0 g, AA dosage 0.1 mol, and  $n(\text{AA}) : n(\text{DETA}) : n(\text{GMA}) = 1 : 1.1 : 0.9$ , displayed superior performance with a weight average relative molecular mass of 74520, average particle size of 795 nm, and the dispersion index of 0.581. Moreover, CC-GPPC synthesized at above conditions could be stored stably for 56 d at normal temperature (25 °C). When 0.6% (based on the total dry paper pulp) CC-GPPC was added into the paper pulp, the dry and wet tensile indexes of paper generated were 52.99 N·m/g and 16.82 N·m/g, corresponding to an increase of 29.75% and 80.67% respectively in comparison to those of paper obtained with no CC-GPPC addition, indicating significant improvement in paper wet-strength performance. Compared with commercial polyamide polyamine epichlorohydrine (PAE), CC-GPPC, chlorine-free and exhibited superior performance with paper wet tensile index increased by 10.58%, was a green and environmental friendly paper humidifier.

**Key words:** chitosan quaternary ammonium salt; glycidyl methacrylate; wet-strength agent; environmental

收稿日期: 2022-05-10; 定用日期: 2022-06-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220451

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31370583); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目 (KYCX22\_1072)

作者简介: 张琦 (1997—), 男, 硕士生。联系人: 景宜 (1966—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: jingyi@njfu.com.cn。

protection; papermaking chemicals

纸张增湿强剂聚酰胺多胺环氧氯丙烷 (PAE) 树脂, 因其增湿强效果好且具有较宽的 pH 适用范围而被广泛应用, 但其含有有机氯, 在使用过程中产生的可吸附性有机卤化物 (AOX) 会危害人们的身体健康<sup>[1-3]</sup>。目前, 对 PAE 树脂的研究主要包括两方面: 一方面是通过引入其他官能团来提高 PAE 树脂的综合性能。例如: 宋英琪等<sup>[4]</sup>在聚酰胺和环氧氯丙烷的反应中, 加入三乙胺和阳离子改性剂, 反应得到改性 PAE 树脂, 其浆内添加改性 PAE 树脂后的纸张较原纸干、湿抗张指数分别增加了 41%、13%, 且达到了低氯; 范丹等<sup>[5]</sup>采用聚乙烯醇对 PAE 树脂进行化学改性, 制备了一种 PAEP 增湿强剂, 并在抄纸过程中引入有机硼, 进一步增加纤维间的交联, 在提高纸张湿强度的同时, 达到降低产品中氯丙醇残留量的目的; 另一方面是在 PAE 树脂的基础上, 采用绿色无毒的原料来制备一种新型无氯的环保型纸张增湿强剂, 摒弃原有的合成路线, 不产生有机氯, 从而达到无氯。例如: 张华等<sup>[6]</sup>以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC) 作阳离子单体, 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 为交联剂, 与丙烯酰胺通过水溶液共聚法制备了带环氧基团的自交联阳离子聚丙烯酰胺 (G-CPAM), 并用作纸张增湿强剂, 纸张物性得到明显提高。羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖 (CC) 是一种水溶性壳聚糖季铵盐, 因其溶解性好且分子上有较强的正电荷中心和大量氨基结构, 故具有成为造纸增湿强剂的天然优势, 但其单一作用于纸张的增湿强效果远远不如 PAE 树脂, 且成本较高<sup>[7-9]</sup>。将壳聚糖季铵盐分子引入到酰胺多胺 (PPC) 聚合物中, 其能够与带负电的纸浆纤维静电吸附, 提高氢键结合数量, 同时增大了其相对分子质量 (简称分子量) 和支化度, 故能够增强纸张物性, 因此, 可作为替换 PAE 树脂的绿色造纸化学品之一。陈子成<sup>[10]</sup>研究了壳聚糖季铵盐对纸的增强作用, 证实了壳聚糖季铵盐与乙二醛交联体系对纸张有良好的增干强效果。杨志勇<sup>[11]</sup>利用壳聚糖改性聚丙烯酰胺并将所得产物浆内添加, 发现壳聚糖改性的聚丙烯酰胺使纸张具有暂时性湿强的效果, 这可能是因为产物分子上的众多基团与纤维表面的基团彼此间形成氢键和离子键结合。但目前对壳聚糖季铵盐交联酰胺共聚物在纸张增湿强方面的探索鲜见系统研究。

本文拟采用 PPC 为骨架结构, GMA 作交联剂, CC 为阳离子单体, 硝酸铈铵作引发剂, 丙二醇甲醚助溶分散, 在酸性条件下发生自由基脱水缩合反应, 形成带高反应活性基团的壳聚糖季铵盐交联酰胺共

聚物 (CC-GPPC)。利用 CC-GPPC 携带环氧基和羟基等官能团, 赋予聚合物溶液交联性能, 并通过湿法抄纸, 与纤维上的羟基发生氢键结合, 且进入纸张网络内部与纤维发生静电吸附, 形成三维的抗水性网状结构, 进而提高成纸物性, 对有效解决 PAE 树脂使用过程中有机氯的污染问题和提高生活用纸的安全性具有一定意义。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

CC, 取代度  $\geq 90\%$ , 南通绿神生物工程有限公司; 己二酸 (AA)、二乙烯三胺 (DETA)、GMA、硝酸铈铵、四氢呋喃, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 乙酸 (冰醋酸), AR, 南京化学试剂有限公司; 丙二醇甲醚, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 漂白硫酸盐针叶木浆、漂白硫酸盐阔叶木浆, 山东森博纸业有限公司; 商用 PAE 树脂, 浙江龙游福田精细化工有限公司。

VERTEX 80V 傅里叶变换红外光谱仪, 德国布鲁克公司; Regulus 8100 冷场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 南京沃中仪器设备有限公司; DHG-9030A 电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; WZL-300 纸张拉力仪, 杭州轻通仪器开发公司; LC-20A 型号凝胶渗透色谱仪, 日本岛津公司; P95930 Z000 表面吸收重量测定仪, 奥地利 PTI 公司; Nanoplus-2 Zeta 电位分析仪, 麦克默瑞提克 (上海) 仪器有限公司; TGA209 F1 热重分析仪, 德国耐驰公司; Morfi Compact 纤维形态分析仪, 法国 Techpap 公司; Brookfield 黏度计, 美国博勒飞公司。

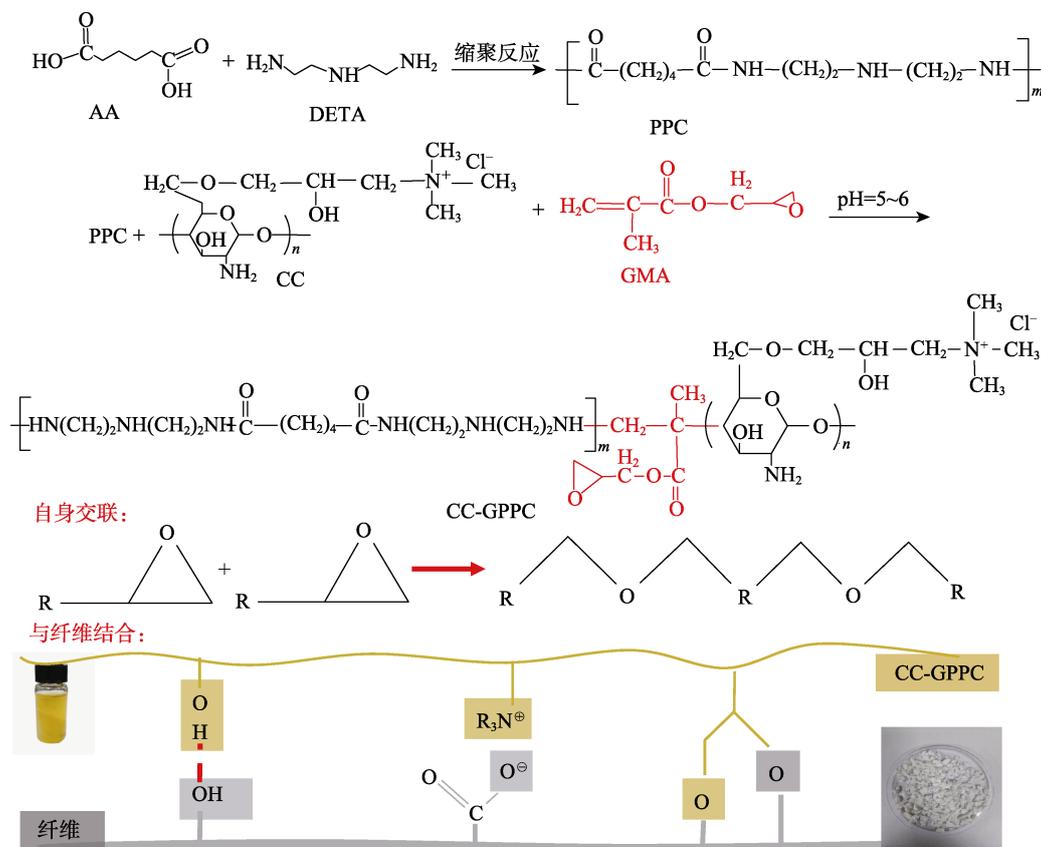
### 1.2 CC-GPPC 的合成及增强纸张的制备

将 1.0 g CC 放入 250 mL 干燥且装有电动搅拌装置的三口烧瓶中, 再加入 1 mL 乙酸对环氧基团加以保护, 并使其溶解混合均匀, 按  $n(\text{AA}) : n(\text{DETA}) : n(\text{GMA}) = 1 : 1.1 : 0.9$ , 将 AA 14.6 g (0.1 mol)、DETA 11.3 g (0.11 mol) 及 GMA 12.8 g (0.09 mol) 加入烧瓶中, 再向体系中加入 25 mL 去离子水和 1 mL 丙二醇甲醚, 助溶分散后, 升温至 80 °C, 加入 0.5 g 硝酸铈铵 (引发剂) 及 25 mL 去离子水, 升温至 110 °C, 反应 4 h, 冷却至室温, 可制得淡黄色透明黏状液体, 即为 CC-GPPC 溶液, 其合成路线及与纤维结合机理示意图如图 1 所示。

按漂白硫酸盐针叶木浆与漂白硫酸盐阔叶木浆质量比 8 : 2 配抄定量为 70 g/m<sup>2</sup> 的纸张, 打浆度 35°SR, 将制备的 CC-GPPC 溶液加入纸浆中 (增湿

强剂添加量以绝干纤维的质量计,下同),再用纤维标准解离器疏解 8000 r/min,使其与浆料充分混合

后进行纸页抄造,抄好的纸页在 105 °C烘箱中熟化 10 min,得到 CC-GPPC 增强纸张。



R 代表 CC-GPPC 除环氧基团外的结构;  $R_3$  为 CC-GPPC 结构除季铵基团外的结构

图 1 CC-GPPC 合成路线及反应机理示意图

Fig. 1 Reaction mechanism diagram of CC-GPPC papermaking process

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 ATR-FTIR 分析

采用傅里叶变换红外光谱仪通过样品表面的反射信号获得样品表层有机成分信息,研究分子的结构和化学键,波数扫描范围 500~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.3.2 GPC 测试

用凝胶渗透色谱仪分析产品相对分子质量(简称分子量)及其分布情况,以四氢呋喃为流动相,测试参数为:温度 25 °C,进样量 20  $\mu\text{L}$ ,流动速度 0.5  $\text{mL}/\text{min}$ 。

#### 1.3.3 SEM 测试

裁剪适当尺寸的待测纸样,抽真空喷金后置于测试腔内进行高分辨率观察和分析纸张表面的纤维分布情况。

#### 1.3.4 TG 测试

用热重分析仪对增湿强剂处理前后纸张的热稳定性进行检测,氮气气氛,升温速率为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,温度范围 30~800  $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 1.3.5 纤维含量测定

取 40 mg 绝干漂白硫酸盐针叶木浆,分别加入占绝干纤维质量 0.6%的 CC-GPPC 和 PAE,倒入仪器专用量杯,在纤维形态分析仪(FQA)上进行细

小纤维含量分析。

#### 1.3.6 粒径测试

用 Zeta 电位分析仪测定聚合物粒径分布情况。

#### 1.3.7 纸张性能测试

纸张物性检测 and 数据处理均按国标进行,其中抗张指数参照 GB/T 12914—2008《纸和纸板抗张强度的测定》;耐破指数参照 GB/T 6545—1998《瓦楞纸板耐破强度的测定方法》;湿抗张指数参照 GB/T 24328.4—2020《卫生纸及其制品湿抗张强度的测定》;撕裂指数参照 GB/T 445—2002《纸和纸板撕裂度的测定》。其中,纸张增强效果均测试 4 组数据,分析时用平均值。采用表面吸收重量测定仪测定纸张吸水前后质量,测定时间为 60 s,并按下式计算 Cobb 值( $\text{g}/\text{m}^2$ ):

$$\text{Cobb 值} = (M_2 - M_1) / S$$

式中:  $M_1$  为纸样吸水前质量, g;  $M_2$  为纸样吸水后质量, g;  $S$  为测定纸样的面积,  $\text{m}^2$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CC-GPPC 的结构表征

图 2 是增湿强剂 CC-GPPC 的红外光谱图。

图 2 中, 3302  $\text{cm}^{-1}$  处为 O—H 的伸缩振动吸收峰; 2960  $\text{cm}^{-1}$  处为 —CH<sub>3</sub> 的伸缩振动峰, 且在 1458  $\text{cm}^{-1}$  处出现 C—H 的弯曲振动峰; 在 1634、1548 和 1403  $\text{cm}^{-1}$  处出现对应于仲酰胺的 C=O 伸缩振动峰、N—H 弯曲振动峰以及 C—N 伸缩振动峰, 说明生成了酰胺基团; 1144  $\text{cm}^{-1}$  为 C—O—C 的伸缩振动吸收峰; 1077  $\text{cm}^{-1}$  为壳聚糖季铵盐 3 号碳原子上的羟基 (C<sub>3</sub>—OH) 伸缩振动吸收峰, 说明壳聚糖季铵盐已连接在酰胺主链上形成聚合物; 且谱图中没有发现 C=C 的特征吸收峰, 说明反应过程中单体完全被消耗掉; 922  $\text{cm}^{-1}$  处出现了环氧基的伸缩振动吸收峰, 表明 GMA 利用双键将聚酰胺和壳聚糖季铵盐交联起来, 且在酸性条件下环氧基保持稳定状态。以上特征峰符合 CC-GPPC 的主要结构特征。

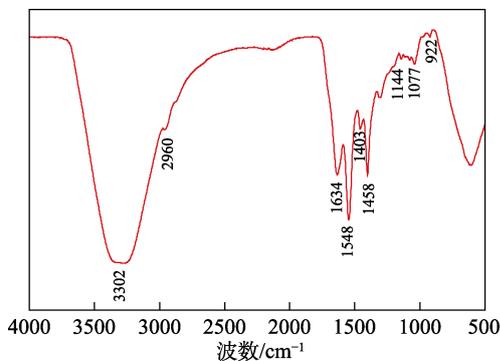


图 2 CC-GPPC 的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectrum of CC-GPPC

## 2.2 CC 添加量对 CC-GPPC 粒径的影响

固定  $n(\text{AA}) : n(\text{DETA}) : n(\text{GMA}) = 1 : 1.1 : 0.9$ , 考察 CC 添加量对 CC-GPPC 粒径的影响, 曲线见图 3。

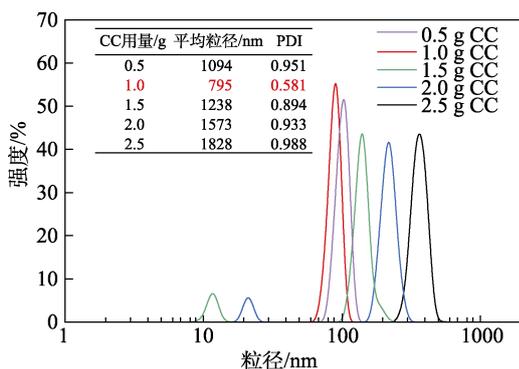


图 3 不同 CC 添加量下 CC-GPPC 的粒径分布曲线  
Fig. 3 Particle size distribution of CC-GPPC under different CC dosage

从图 3 中可以看出, 除了 CC 添加量为 1.0 g 外, 随着 CC 添加量的增大, CC-GPPC 的平均粒径也随之增大, 这说明有更多的反应物进入到体系中发生聚合作用, 使得 CC-GPPC 的分子量变大, 增加了分子与纤维间的反应位点, 使其形成更多的化学键。但同时由于壳聚糖具有黏稠性且 CC-GPPC 的分子

链变长, 故 CC-GPPC 的黏度也随之增大, 在短时间内容易形成凝胶, 分散性变弱, 过大的黏度对后续高速上浆的操作会产生不良影响<sup>[12]</sup>。当 CC 添加量为 1.0 g 时, 共聚物 CC-GPPC 的平均粒径为 795 nm, 分散指数 (PDI) 为 0.581, 在溶液中的分散性最优。综上, CC 最佳添加量为 1.0 g, 使 CC-GPPC 可形成相对稳定的结构。

## 2.3 CC-GPPC 对纸张强度的影响因素

### 2.3.1 CC 添加量对纸张增强效果的影响

固定  $n(\text{DETA}) : n(\text{AA}) : n(\text{GMA}) = 1.1 : 1 : 0.9$ , 其他条件同 1.2 节, CC-GPPC 添加量为绝干纤维质量的 0.6%, 考察 CC 添加量对纸张强度的影响, 结果见图 4。

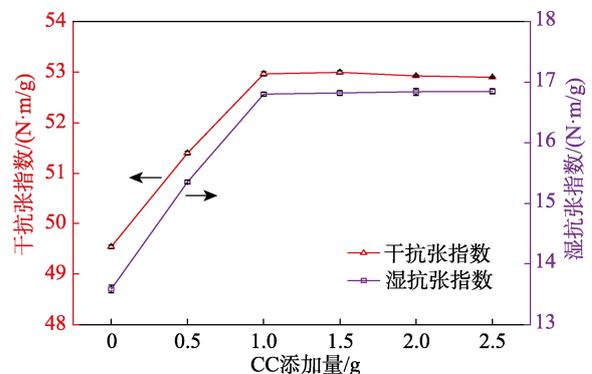


图 4 CC 添加量对纸张干、湿抗张指数的影响  
Fig. 4 Effect of CC dosage on dry and wet tensile index of paper

从图 4 中可以看出, CC-GPPC 中 CC 添加量越大, 产品对纸张的增强效果越明显; 当 CC 添加量为 1.0 g 时, 纸张的干抗张指数由未添加 CC 的 49.54  $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$  增加到 52.99  $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$ , 提高了 6.96%, 湿抗张指数从未添加 CC 的 13.58  $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$  增加到 16.82  $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$ , 提高了 23.86%, 这是由于 CC 呈强阳离子性, 能够与呈阴离子性的纤维发生静电吸附作用, 且 CC 分子链的羟基和氨基能与纤维上的羟基形成氢键结合, 提高成纸强度。当 CC 添加量超过 1.0 g 后, 纸张的强度增加不明显, 在纸浆造纸过程中过多的助剂会聚结沉降, 以多种方式沉积在设备或纤维中, 引起纸张斑点和生产不稳定, 损害产品质量, 因此, CC 适宜的浆内添加量为 1.0 g。

### 2.3.2 DETA 用量对纸张增强效果的影响

固定  $n(\text{GMA}) : n(\text{AA}) = 0.9 : 1$ , CC 添加量为 1.0 g, 其他条件同 1.2 节, CC-GPPC 添加量为绝干纤维质量的 0.6% 条件下, 考察不同 DETA 添加量对纸张增强效果的影响, 结果如图 5 所示。

由图 5 可见, 随着 DETA 用量的增加, 纸张的增强性能呈现出先增大后减小或变化不大的趋势, 这是因为 AA 和 DETA 的反应为脱水缩合反应, 随

着 DETA 用量的增多, 胺酸分子会有更大的几率发生碰撞, 聚酰胺的分子链变长, 使得 CC-GPPC 共聚物在纸浆纤维间的桥联作用更为显著。当  $n(\text{DETA})/n(\text{AA})=1.1$  时, 所抄纸张强度性能优越, 纸张干、湿抗张指数分别达到最大值 52.99 和 16.82 N·m/g, 但因聚酰胺为直链水溶性大分子且黏度高, 当 DETA 用量过大时, 反应过程中容易形成 DETA 封端的聚酰胺, 从而阻止反应的继续进行, 导致分子链延伸受阻<sup>[13]</sup>, 最终表现为所制备的产物 CC-GPPC 整条分子链变短, 分子量减小, 故 DETA 的最佳添加量  $n(\text{DETA})/n(\text{AA})=1.1$ 。

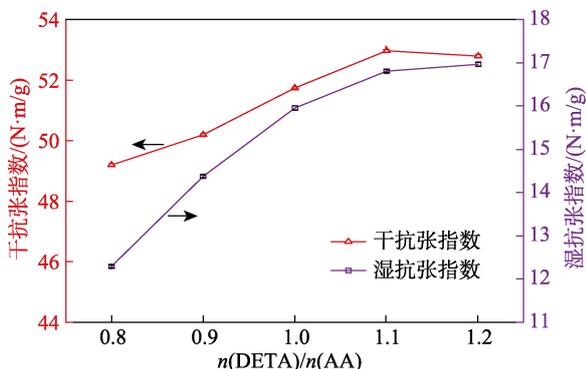


图 5 DETA 用量对纸张干、湿抗张指数的影响

Fig. 5 Effect of DETA dosage on dry and wet tensile index of paper

2.3.3 GMA 用量对纸张增强效果的影响

固定  $n(\text{DETA}) : n(\text{AA})=1.1 : 1$ , CC 添加量为 1.0 g, 其他条件同 1.2 节, CC-GPPC 添加量为绝干纤维质量的 0.6%条件下, 考察 GMA 用量对纸张增强效果的影响, 结果见图 6。

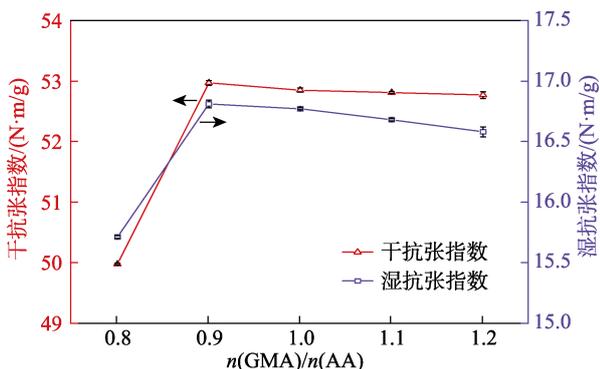


图 6 GMA 用量对纸张干、湿抗张指数的影响

Fig. 6 Effect of GMA dosage on dry and wet tensile index of paper

由图 6 可见, 随着 GMA 添加量的增加, 纸张的干、湿抗张指数都呈现先增大后减小的趋势。这是因为, 在造纸过程中的高温碱性条件下, GMA 的环氧基与含有活泼氢的物质发生开环反应, 且 CC-GPPC 分子间发生自交联反应, 在纤维表面形成高

分子疏水层, 避免纤维因吸水润胀而破坏纤维间的氢键结合, 从而增强了纸张强度。当  $n(\text{GMA})/n(\text{AA})=0.9$  时, 其与酰胺分子链上的反应位点基本达到饱和, 但过量的 GMA 会发生自聚导致絮凝结块, 使 CC-GPPC 聚合物溶液黏度增大, 妨碍与纤维间的结合, 从而导致纸张强度有所下降, 故 GMA 最佳的添加量为  $n(\text{GMA})/n(\text{AA})=0.9$ 。由上述实验, 得到 CC-GPPC 的最佳制备条件为 CC 添加量为 1.0 g,  $n(\text{AA}) : n(\text{DETA}) : n(\text{GMA})=1 : 1.1 : 0.9$ , 其中 AA 用量为 0.1 mol, 在该条件下制备的 CC-GPPC 用于后续性能测试。

2.4 CC-GPPC 与 PAE 树脂应用性能比较

2.4.1 分子量分析

CC-GPPC 与 PAE 分子量对比结果见表 1。可以看出, 与 PAE 树脂相比, CC-GPPC 分子量更大, 其重均分子量为 74520, 这是因为 GMA 提升了聚合物支链长度, 壳聚糖季铵盐增加了支链数量, 形成了众多支链结构, 而这些支链相互交错, 从而提高了 CC-GPPC 聚合物的分子量。

表 1 CC-GPPC 与 PAE 分子量对比结果

Table 1 Comparison of molecular mass of PAE and CC-GPPC

样品名称	数均分子量	重均分子量	多分散系数
PAE	48766	53204	1.091
CC-GPPC	58401	74520	1.276

2.4.2 Zeta 电位分析

Zeta 电位能够有效表征纤维表面电荷<sup>[14]</sup>。图 7 为浆料系统电位随不同增湿强剂添加量(以绝干纤维质量计)的变化曲线。

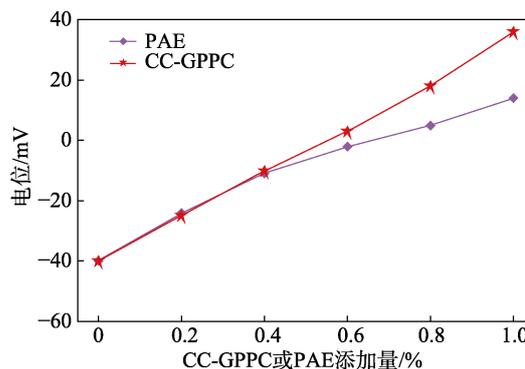


图 7 CC-GPPC 和 PAE 添加量对浆料 Zeta 电位的影响

Fig. 7 Effect of CC-GPPC and PAE additive amount on fiber Zeta potential

由图 7 可见, 当增湿强剂添加量为 0.4%时, 纤维表面的 Zeta 电位仍为负值, 但纤维表面的 Zeta 电位随 CC-GPPC 和 PAE 用量的增加而升高, 这是因为, 阳离子造纸添加剂在纸张纤维上吸附的主要推动力本质上是静电力。在添加量相同的条件下,

CC-GPPC 浆料系统的电位要比 PAE 浆料系统电位高些,这是由于 CC-GPPC 分子呈强阳离子性,能够与阴离子性纤维发生静电吸附作用,使纤维间静电斥力变小,促进纤维间的氢键结合,导致纤维表面电性发生改变,Zeta 电位由负到正。理论上浆料系统电位为 0 时的添加量应有最好的应用性能,但由于造纸湿部化学体系的复杂性,造纸企业中最适宜的 Zeta 电位值一般控制在 0~5 mV,当 CC-GPPC 添加量为 0.6%时,纸浆系统的电位为+3 mV,此时纤维达到饱和状态,不再吸附增湿强剂分子,同时吸附构型也发生变化,即 CC-GPPC 分子仅有极少的链段作用在纤维上,其余部分以链圈链尾的形式伸向造纸白水中<sup>[15]</sup>。故当 CC-GPPC 添加量为绝干纤维质量的 0.6%时,纸浆电位较优,可节约生产成本。

2.4.3 细小纤维含量分析

在 40 mg 纸浆中分别加入占绝干纤维质量 0.6% 的 CC-GPPC 和 PAE,用 FQA 测定细小纤维含量,结果见图 8、9 和表 2。

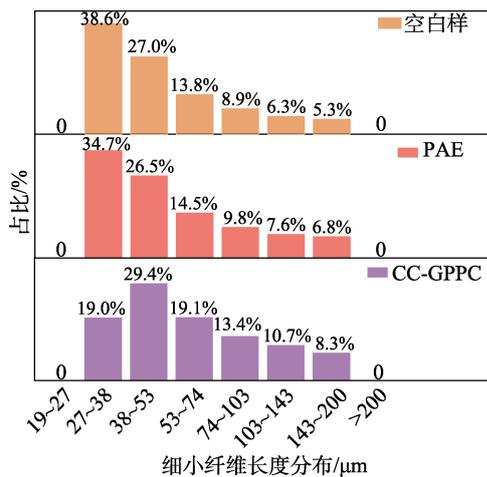


图 8 纸浆的细小纤维长度分布柱状图

Fig. 8 Histogram of fine fiber length distribution of pulp

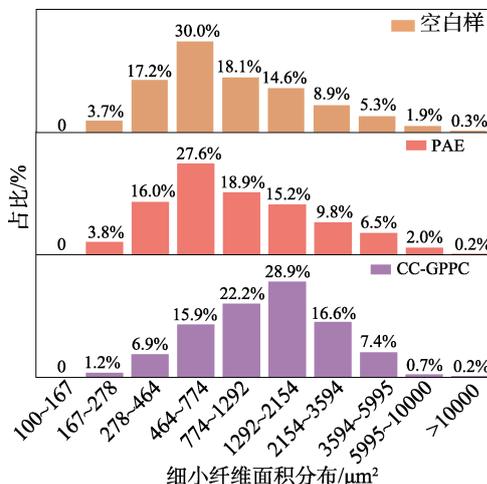


图 9 纸浆的细小纤维面积分布柱状图

Fig. 9 Histogram of fine fiber area distribution of pulp

表 2 细小纤维含量统计表  
Table 2 Statistics of fine fiber content

名称	占比/%		平均长度/ μm	平均面积/ μm <sup>2</sup>
	以长度计	以面积计		
空白样	33.1	4.3	58	1339
PAE	37.8	4.3	62	1408
CC-GPPC	45.3	18.7	62	1479

由表 2 可知,在未添加助剂的纸浆中细小纤维留着的平均长度为 58 μm,而添加 PAE 和 CC-GPPC 的纸浆中细小纤维留着的平均长度均为 62 μm,这可能是由于细小纤维发生了部分絮聚<sup>[16]</sup>。由图 9 也可看出,添加 CC-GPPC 的纸浆中细小纤维分布较集中,空白样中细小纤维面积占比为 4.3%,而经 CC-GPPC 处理后纸浆中细小纤维面积占比为 18.7%,与空白样相比提高了 334.9%。这是因为,CC-GPPC 是带有大量正电荷的高分子聚合物,细小纤维在静电吸附作用下,使更多的 CC-GPPC 分子与纤维发生氢键结合,提高纤维结合强度。表 2 表明,加入 CC-GPPC 有助于纸浆中细小纤维的留着,可阻止其流失,细小纤维的留着既能改善成纸强度性能,又可使纸张拥有较好的松厚度,这对企业的生产实践具有重大指导意义,同时浆内添加 CC-GPPC 对细小纤维的助留效果也优于 PAE 树脂。

2.4.4 润湿性分析

可勃值 (Cobb 值) 可反映纸张抗吸水能力的强弱,其值越小,抗吸水能力越强。PAE 和 CC-GPPC 不同添加量对纸张抗水性能的影响见图 10。

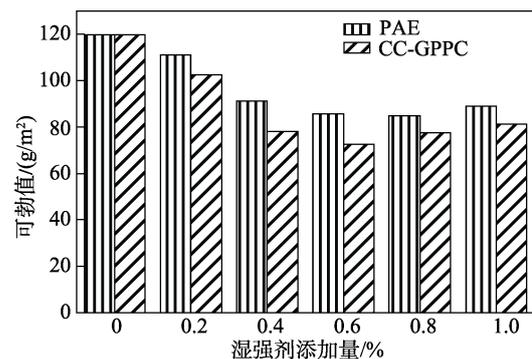


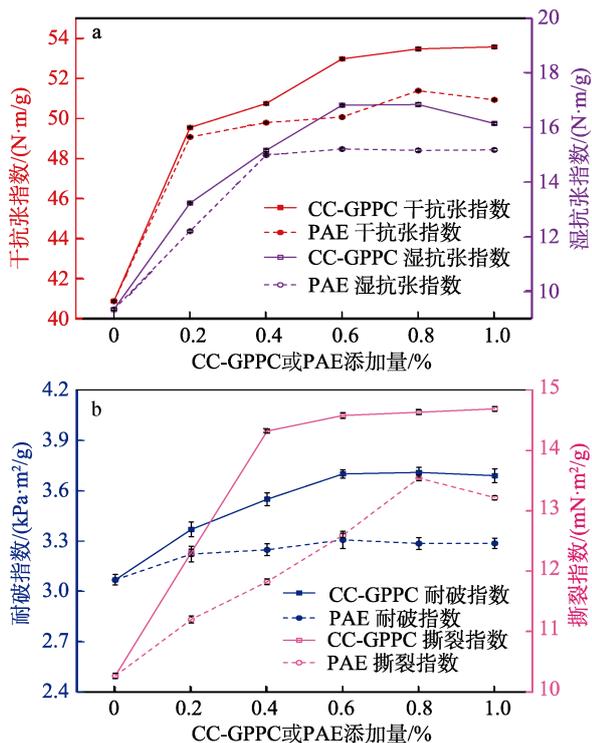
图 10 PAE 和 CC-GPPC 不同添加量对纸张抗水性能的影响  
Fig. 10 Effect of different additive amount of PAE and CC-GPPC on water resistance of paper

由图 10 中可以看出,浆内添加 CC-GPPC 作用纸张的抗吸水能力优于 PAE 树脂作用的纸张,在 CC-GPPC 浆内添加量为 0.6%条件下,纸张 60 s Cobb 值为 72.7 g/m<sup>2</sup>,此时纸张的抗吸水能力最好,与原纸 60 s Cobb 值 119.8 g/m<sup>2</sup>相比,降低了 39.3%,说明 CC-GPPC 可明显提高纸张的抗吸水能力,这主要是因为,CC-GPPC 自身发生交联形成强的交联网状

结构,且壳聚糖分子结构中含有大量羟基和氨基,能与纤维表面的羟基形成氢键结合附着在纸张表面上,当水分子进行润湿过程时,使得水分子短时间内难以进入纤维内部发生润胀或水解,从而导致纤维断裂,使纸页获得暂时性湿强,提高了纸张的抗水性能。

#### 2.4.5 CC-GPPC 与 PAE 不同用量对纸张物性的影响

图 11 为 CC-GPPC 与 PAE 不同用量对纸张物性的影响。



a—纸张的干抗张指数和湿抗张指数; b—纸张的耐破指数和撕裂指数

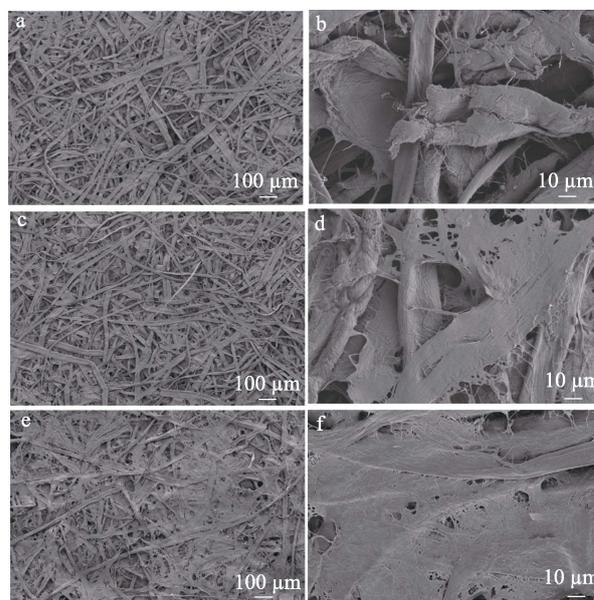
图 11 CC-GPPC 和 PAE 不同用量对纸张物理性能的影响  
Fig. 11 Effects of CC-GPPC and PAE different dosage on physical properties of paper

由图 11 可见,随着增湿剂用量的增大,浆内添加商用 PAE 树脂和 CC-GPPC 对纸张的物性有显著提升作用,但增幅越来越小。当 CC-GPPC 加入量为 0.6% 时,干抗张指数从原纸的 40.84 N·m/g 增加到 52.99 N·m/g,提高了 29.75%;湿抗张指数从原纸的 9.31 N·m/g 增加到 16.82 N·m/g,提高了 80.67%;撕裂指数从原纸的 10.27 mN·m<sup>2</sup>/g 增加到 14.57 mN·m<sup>2</sup>/g,提高了 41.87%;耐破指数从原纸的 3.07 mN·m<sup>2</sup>/g 增加到 3.70 mN·m<sup>2</sup>/g,提高了 20.52%。说明 CC-GPPC 可显著提高纸张物性,这主要是由于壳聚糖季铵盐交联酰胺共聚物后,延长了链状结构,长链分子可任意贯穿于若干细小纤维间产生物理缠结,同时增大了其分子量,使得架桥絮凝能力增强,有助于细小纤维的留着。此外,加入量为 0.6% 时,与商用 PAE 树脂(干抗张指数 50.07 N·m/g,湿抗

张指数 15.21 N·m/g) 相比,CC-GPPC 纸张干、湿抗张指数分别增加了 5.83%、10.58%,表明 CC-GPPC 分子结构有利于更多氢键的形成,加之疏水性基团环氧基的引入,纤维与 CC-GPPC 分子间的黏结力明显增强。当 CC-GPPC 加入量为 0.6% 时,纸张的湿强度达到最大值,但加入量超过 0.6% 后,多余的增湿剂分子得不到结合,故纸张所表现出的增强效果不明显,且过量的化学助剂会导致造纸系统中泡沫增多,浆料产生絮聚,降低产品质量。所以,CC-GPPC 加入量 0.6% 为最佳。在生产实际应用时,应根据纸张物性的具体要求及其成本多方面衡量 CC-GPPC 浆内添加量。

#### 2.4.6 纸张的微观形貌分析

对原纸和浆内添加增湿剂的纸张纤维微观形貌进行观察,结果如图 12 所示。



a、b—未添加助剂; c、d—添加 PAE; e、f—添加 CC-GPPC  
图 12 添加不同增湿剂的纸张表面宏观图 (a、c、e) 和 SEM 图 (b、d、f)

Fig. 12 Macrograph (a, c, e) and SEM images (b, d, f) of paper surface with different wet-strength agents

由图 12a、b 可以看出,原纸中纤维排布散乱无序,各纤维间结合松散,间距较大,中间有较多空洞;从图 12c、d 中看出,经 PAE 树脂处理的纸张纤维间虽有交联,但仍有空隙;从图 12e、f 中可以看出,浆内添加 CC-GPPC 的纸张表面更加致密,纤维间的孔洞明显变小,在纤维表层覆盖了部分不完整的薄膜,有效隔绝了纤维与外界空气及水的接触。此外,基本保持了纸张原有的网孔结构,宏观上保留了原有的质感<sup>[17]</sup>,对纤维起到了加固作用,这是由于壳聚糖具有良好的成膜性,可有效防止水分子进入破坏纤维连接,且 CC-GPPC 的环氧基、氨基等官能团与纤维之间产生了化学交联和氢键结合,从

而提高了纸张的各项物理性能。从图 12 中可以得出, CC-GPPC 的成膜性能优于 PAE 树脂, 具有良好的交联性能。

### 2.5 稳定性分析

#### 2.5.1 贮存稳定性

本文所制得的 CC-GPPC 样品 [  $n(\text{AA}) : n(\text{DETA}) : n(\text{GMA}) = 1 : 1.1 : 0.9$ , CC 添加量为 1.0 g ] 固含量为 43.1%, 比 PAE 树脂提高 30.6%, 同时产品具有良好的贮存稳定性, 在常温 (25 °C) 下可放置 56 d, 用 Brookfield 黏度计 (转速为 60 r/min, LV-3 型转子) 观察溶液黏度变化, 并进行纸张物性测试, 结果如表 3 所示。

表 3 CC-GPPC 贮存时间对其稳定性的影响

Table 3 Effect of storage time on stability of CC-GPPC

样品贮存时间/d	状态变化	黏度/(mPa·s)	抗张指数保留率/%
0	溶液	30	31.74
14	溶液	42	30.39
28	溶液	68	30.11
42	溶液	76	29.84
56	溶液	92	26.55
70	微凝胶	158	17.34

注: 抗张指数保留率/%=湿抗张指数/干抗张指数 $\times 100$ , 浆内 CC-GPPC 添加量为绝干纤维质量的 0.6%, 分别测 4 组数据取平均值。

图 13 为 CC-GPPC 溶液在常温静置 70 d 的外观变化。

由图 13 可见, CC-GPPC 溶液静置 42 d 后, 瓶底出现少许沉淀, 这可能是反应未完全的单体 (除了 GMA) 或 PPC 沉淀下来所致。此时, 纸张的抗张指数保留率为 29.84% (表 3)。静置 70 d 时, CC-GPPC 产品呈微凝胶状态, 这主要是由于 CC-GPPC 在常温静置过程中, 部分环氧基团活性恢复, 自聚导致絮凝, 产品效力下降。此外, 商用 PAE 树脂通常以固含量 12.5% $\pm 0.5\%$  的水溶液形式供应, 贮存期一般为 20 °C 下 3 个月, 故 CC-GPPC 产品的贮存也应加水稀释且在低温下放置为宜。



图 13 CC-GPPC 溶液的样品外观

Fig.13 Sample appearance of CC-GPPC solution

#### 2.5.2 热稳定性

CC-GPPC 处理纸张和原纸纤维热重分析见图 14。相关数据列于表 4。

表 4 热分解曲线的 TG、DTG 数据分析

Table 4 Data analysis of TG and DTG of thermal decomposition curve

名称	失重阶段	温度范围/°C	最大失重温度/°C	最大失重温度速率/(%/°C)	失重率/%	残渣量/%
原纸	第 1 阶段	30~100	356	2.339	3.14	7.62
	第 2 阶段	240~410			89.24	
CC-GPPC	第 1 阶段	30~100	360	2.186	3.62	12.21
	第 2 阶段	250~415			84.17	

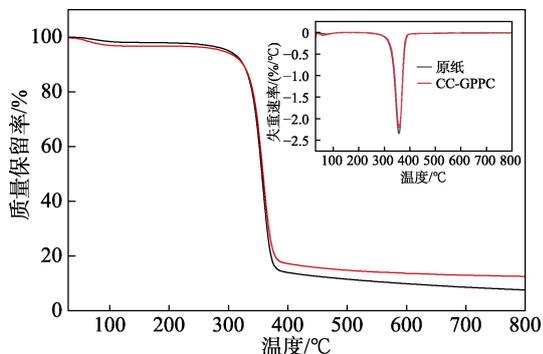


图 14 CC-GPPC 和原纸纤维热重分析曲线(插图 DTG 曲线)

Fig. 14 Thermogravimetric analysis curves of CC-GPPC and raw paper fiber (insert is DTG curve)

由图 14 和表 4 可知, 原纸和 CC-GPPC 处理纸的热损失包括两个阶段: 第 1 个阶段分解温度介于 30~100 °C, 由于纸纤维中游离水分的蒸发造成纸张

质量缓慢减少, 失重率分别为 3.14%、3.62%; 原纸在第 2 个阶段失重温度介于 240~410 °C, 其质量急剧减少, 损失率为 89.24%, 这是因为纤维会分解为小分子单糖, 此时最大的失重温度是 356 °C; 而添加 CC-GPPC 纸张的第 2 个阶段失重温度在 250~415 °C, 其质量也急剧减少, 发生热降解反应, 但这部分是由于纤维内部的化学键断裂造成的。与原纸相比, 残渣量增多了 60.24%, 其热稳定性有一定提高, 这可能是因为, GMA 的引入与酰胺多胺形成了“~PPC—GMA—CC~”连接的高分子链共聚物, 而热稳定性又与高分子链的化学结构密切相关, 且高分子链的热稳定性较好<sup>[18]</sup>, 同时壳聚糖季铵盐与酰胺形成的共聚物 CC-GPPC 分子支化度提高, 可提供大量的反应官能团, 与纤维发生键的结合反应, 故浆内添加 CC-GPPC 改善了纸张的热稳定性。

### 3 结论

(1) 将壳聚糖季铵盐引入到酰胺聚合物中, 使得共聚物 CC-GPPC 既拥有聚酰胺本身的特性, 更兼容了壳聚糖的强阳离子性和成膜性等, 与商用纸张增强剂 PAE 树脂相比, CC-GPPC 完全无氯且性能优越, 固含量提高 30.6%, 纸张干、湿抗张指数分别增加了 5.83%、10.58%, 是一种环保型纸张增强剂。

(2) 通过结构与性能表征, 制备的 CC-GPPC 共聚物重均分子量为 74520, 产品具有良好的贮存稳定性, 可在成纸过程中通过静电吸附及自身交联, 与纤维上的羟基形成氢键, 增强纸张物性。当 CC-GPPC 添加量为绝干纤维质量的 0.6% 时, 纸张干抗张指数为 52.99 N·m/g, 湿抗张指数为 16.82 N·m/g, 与原纸相比, 分别提高了 29.75%、80.67%, 纸张增强性能明显提高。

#### 参考文献:

- [1] LIU Y B (刘勇兵), LI X R (李小瑞), SHEN Y D (沈一丁), *et al.* Preparation and properties of self-crosslinking cationic acrylamide paper strengthening agent[J]. Transactions of China Pulp and Paper (中国造纸学报), 2021, 40(9): 29-35.
- [2] LIANG S B, NING X, FU Q J, *et al.* The use of a PAE/bentonite binary system to improve the wet strength of paper[J]. Bioresources, 2020, 15(4): 8449-8458.
- [3] ZHUANG S J (庄思杰), ZHANG J X (张静贤), LONG Z (龙柱), *et al.* Preparation of gallic acid/ethylenediamine co-deposited polyester fiber and its paper-forming properties[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 33(4): 846-852.
- [4] SONG Y Q (宋英琪), SHEN Y D (沈一丁), LIU Y B (刘勇兵), *et al.* Preparation and performance evaluation of PAE-based paper wet strength agent with low organochlorine content[J/OL]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展):1-11 [2022-06-25]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2021-2640>.
- [5] FAN D (范丹), WANG H H (王海花), LI X R (李小瑞), *et al.* Synthesis and properties of novel PAEP wet strength agent[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33(6): 693-698.
- [6] ZHANG H (张华), SHEN Y D (沈一丁), YANG K (杨凯), *et al.* Synthesis and application of self-crosslinking cationic acrylamide copolymer[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2020, 39(11): 4581-4588.
- [7] CHEN Z, ZHANG H, SONG Z, *et al.* Combination of glyoxal and chitosan as the crosslinking system to improve paper wet strength[J]. Bioresources, 2013, 8(4): 6087-6096.
- [8] SUN R J (孙芮君), LI X R (李小瑞), CHEN X Y (陈旭永), *et al.* Preparation and mechanism study of cross-linked polyethyleneimine paper wetting agent[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2020, 40(12): 189-193.
- [9] LIU Q (刘强), HAN Q (韩卿), CHEN Z (陈卓), *et al.* Research progress on modification of papermaking fillers and new reinforcers[J]. Paper Science and Technology (造纸科学与技术), 2021, 40(1): 1-8.
- [10] CHEN Z C (陈子成). Study on strength property improvement of paper sheet with chitosan and its derivatives[D]. Harbin: Northeast Forestry University (东北林业大学), 2014.
- [11] YANG Z Y (杨志勇). Synthesis of chitosan-modified polyacrylamide paper strengthening agent[J]. Heilongjiang Pulp & Paper (黑龙江造纸), 2017, 45(3): 1-5.
- [12] LIANG S B (梁帅博), YAO C L (姚春丽), FU Q J (符庆金), *et al.* Research progress of natural polysaccharides and their derivatives as paper dry strength agents[J]. Transactions of China Pulp and Paper (中国造纸学报), 2020, 35(1): 72-80.
- [13] YAN W B (严维博), WANG J (王建), WANG Z J (王志杰), *et al.* Study on the preparation of carboxyl modified PAE resin and its properties [J]. China Pulp & Paper (中国造纸), 2014, 33(2): 16-20.
- [14] WU Z H (吴宗华), CHEN S P (陈少平), TIANZHONG H X (田中浩雄). Study on the determination of charge density of polyelectrolyte by flow potential/colloid titration[J]. Journal of Analytical Science (分析科学学报), 2001, 17(3): 207-210.
- [15] FATEHI P. Influence of cationic-PVA characteristics on fiber and paper properties[D]. Fredericton: University of New Brunswick, 2010.
- [16] CHEN L (陈林), HOU Y F (侯玉峰), ZHANG H J (张红杰), *et al.* Improving bonding properties of high-yield pulp fibers by using functionalized fines[J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology (天津科技大学学报), 2018, 33(6): 35-40.
- [17] WANG Y X (王艺旋), YANG Z W (杨志伟), SHAN T J (单天娇). Study progresses on application of chitosan and its derivatives on paper industry[J]. Papermaking Equipment and Materials (造纸装备及材料), 2016, (3): 25-29.
- [18] WU J D, CAI G Q, LIU J Q, *et al.* Eco-friendly surface modification on polyester fabrics by esterase treatment[J]. Applied Surface Science, 2014, 295(3): 150-157.

(上接第 2354 页)

- [8] ZHOU B, ZHAO Q, LIU Z, *et al.* High-temperature ferromagnetic semiconductor with a field-tunable green fluorescent effect[J]. NPG Asia Materials, 2020, 12(1): 1-6.
- [9] YUAN X J, ZHENG W, FENG S, *et al.* Degradation of bisphenol A through Ti-BiOI/ZIF-8/peroxymonosulfate (PMS): Catalyst preparation, experimental design and catalytic mechanism[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021: 122596.
- [10] WANG X J (王晓君). The preparation and properties of modified BiOI and BiOI/cellulose composite[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology (长春理工大学), 2017.
- [11] BABAEI A A, GOLSHAN M, KAKAVANDI B. A heterogeneous photocatalytic sulfate radical-based oxidation process for efficient degradation of 4-chlorophenol using TiO<sub>2</sub> anchored on Fe oxides@carbon[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 149: 35-47.
- [12] LIU Y L, GUO W L, GUO H S, *et al.* Cu(II)-doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mediated persulfate activation for heterogeneous catalytic degradation of benzotriazole in aqueous solution[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115848.
- [13] LYU Y, LIU Y, WEI J, *et al.* Bisphenol S degradation by visible light assisted peroxymonosulfate process based on BiOI/B<sub>2</sub>C photocatalysts with Z-scheme heterojunction[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417(2): 129188.
- [14] LIU Y, GUO H G, ZHANG Y L, *et al.* Heterogeneous activation of persulfate for rhodamine B degradation with 3D flower sphere-like BiOI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres under visible light irradiation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 192: 88-98.
- [15] ZHU B Y, CHENG H, MA J F, *et al.* Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microspheres for the degradation of orange II by heterogeneous activation of persulfate under visible light[J]. Materials Letters, 2020, 261: 127099.
- [16] WANG Y B, CAO D, ZHAO X. Heterogeneous degradation of refractory pollutants by peroxymonosulfate activated by CoO<sub>x</sub>-doped ordered mesoporous carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 328: 1112-1121.
- [17] LI Z S, TANG X K, HUANG G H, *et al.* Bismuth MOFs based hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite: An efficient heterogeneous peroxymonosulfate activator for azo dyes degradation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 242: 116825.
- [18] LI D Y (李达彦). Study on effect and degradation pathway of oxidizing azo dye AO<sub>7</sub> by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted ultrasound photocatalysis[D]. Chongqing: Chongqing University (重庆大学), 2019.