

TEMPO 氧化体系对废纸浆纤维的氧化改性

乐喜, 董存军, 安俊健, 张光彦, 王鹏, 谢益民
(湖北工业大学, 武汉 430068)

摘要: **目的** 利用 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧化物自由基(TEMPO)/NaClO/NaBr 氧化体系改善废纸浆纤维成纸的性能。**方法** 以废纸浆为原料, 在碱性条件下采用 TEMPO/NaClO/NaBr 氧化体系对纤维进行选择性氧化, 得到不同羧基含量的氧化废纸浆, 通过纤维形态分析仪及化学分析法对纤维形态和羧基含量进行分析和测定; 将氧化废纸浆、氧化废纸浆与原浆进行抄片和配抄, 对手抄片的强度性能进行检测和分析; 从经济效益出发, 研究氧化体系中 TEMPO 及 NaBr 的循环使用次数对纸张强度性能的影响。**结果** 随着 NaClO 用量的增加, 废纸浆纤维的羧基含量增加; 纤维长度、宽度和粗度有所降低; 纸张抗张强度和环压强度增长较为明显; NaClO 和 NaBr 循环使用 2 次后纸张的强度性能有所降低, 但降低幅度不大。**结论** TEMPO 氧化体系可用于废纸浆的氧化, 改善废纸浆的性能。NaClO 和 NaBr 的循环使用能够降低生产成本。

关键词: TEMPO/NaClO/NaBr 氧化体系; 瓦楞纸; 选择性氧化; 纸张强度

中图分类号: TB484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)19-0054-05

Oxidation of Waste Paper Pulp by TEMPO Oxidation System

LE Xi, DONG Cun-jun, AN Jun-jian, ZHANG Guang-yan, WANG Peng, XIE Yi-min
(Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the waste paper fiber performance by 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl-radical (TEMPO) /NaClO/NaBr mediated oxidation system. Waste paper pulp was selectively oxidized with 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxylradical TEMPO/NaClO/NaBr mediated oxidation system under alkaline conditions. Pulp with various amount of carboxylate groups was obtained. Fiber morphology analyzer and chemical analysis were applied to observe the fiber shape and analyze amount of carboxylate groups, respectively. Then, handsheets were prepared from oxidized pulp and unoxidized pulp. The effects of carboxylate content of oxidized pulp, the amount of oxidized pulp added and NaClO/NaBr reusable times for paper strength properties were discussed. Carboxylate groups content of waste paper pulp increased with the increase of NaClO dosage. Fiber length, width and coarseness reduced somewhat. Tensile strength and ring crush strength of paper prepared from oxidized waste paper pulp increased obviously. Paper strength decreased a little after TEMPO and NaBr recycled twice. In conclusion, TEMPO oxidation system can be used for waste paper pulp oxidation to improve the waste paper fiber performance. The cost of production can be reduced by a way of recycling NaClO and NaBr.

KEY WORDS: TEMPO/NaClO/NaBr mediated oxidation system; corrugated paper; selective oxidation; paper strength

收稿日期: 2016-06-03

基金项目: 国家自然科学基金 (31300494); 湖北省自然科学基金青年基金 (2014CFB586); 湖北工业大学博士启动金 (BSQD12037, BSQD13008, BSQD14003)

作者简介: 乐喜 (1990—), 男, 湖北武汉人, 湖北工业大学硕士生, 主攻植物纤维资源化学。

通讯作者: 王鹏 (1979—), 男, 安徽六安人, 博士, 湖北工业大学副教授, 主要研究方向为植物纤维化学及植物纤维基复合材料。

2014 年我国纸浆消费总量为 9484 万 t, 其中废纸浆占 65%, 木浆占 27%, 非木浆占 8%^[1]。可以看出, 废纸浆已成为我国造纸工业的主要原料, 这主要得益于废纸再生产品的迅速增长^[2], 废纸浆的使用在节约植物纤维原料和能源、减少污染、保护环境等方面有着积极的作用^[3-4]。有研究表明, 纤维原料经加热碎浆等处理后, 会发生纤维角质化, 使纤维结合能力降低^[5], 成纸性能下降。为改善废纸回收利用过程中的纤维角质化现象和提高废纸回收利用次数, 改善废纸浆的物理性能是十分必要的。目前对废纸纤维改性的方法有物理法、化学法和生物法。物理法主要采用中浓或高浓打浆, 使纤维帚化, 增加纤维的润胀能力^[6]; 化学法主要通过添加化学助剂促进纤维的润胀或者添加增强剂的方法来提高纸张强度^[7-8]; 生物法利用纤维素酶和半纤维素酶等生物酶来改善废纸浆的性能^[9]。物理法和化学法会对废纸纤维本省强度造成一定的损伤, 添加的增强剂会造成白水的粘度增加, 使纸机操作困难, 生物法对改性条件要求较高。2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-氮-氧化物(TEMPO)是一种能溶于水的稳定的商业用硝酰基自由基试剂, TEMPO/NaClO/NaBr 氧化体系能够对纤维素等多糖类高分子进行选择氧化, 将多糖结构单元葡萄糖的 C₆ 位伯羟基转变为醛基和羧基^[10-13]。纸浆纤维经过 TEMPO/NaClO/NaBr 氧化体系氧化改性后, 在纤维表面导入大量的羧基和醛基, 提高纤维的润湿性, 增强纤维间的结合力, 降低纤维角质化倾向, 有利于改善纸页性质及其纸张的回收性能等^[14-17]。TEMPO 氧化体系可用于纤维性质的改善, 但目前人们对 TEMPO 对纤维的改性研究主要集中在一次纤维, 有关 TEMPO 对废纸浆纤维的作用的研究不是很多。

文中以瓦楞废纸浆为原料, 通过测定氧化后纸浆的羧基含量和纤维形态、成纸的物理性能, 研究 TEMPO 氧化体系对废纸浆及成纸性能的影响, 确定最佳的 NaClO 用量。对 TEMPO 氧化体系在纸浆氧化中的循环使用次数进行相应的研究。

1 实验

1.1 原料与仪器

原料: 瓦楞纸板, 实验室回收; 氢氧化钠、溴化钠、次氯酸钠、盐酸, 国药集团化学试剂有限公

司; TEMPO, Aladdin。仪器: ZQS2-23 槽式打浆机、RK-3A 凯塞快速纸页成形器、991178 抗张强度测定仪、DCP-KY 电脑测控压缩试验仪、912 纤维分析仪。

1.2 材料制备

1) 废纸浆的制备。取瓦楞纸板 422 g, 撕碎后, 放入水中浸泡 5 h。将浸泡好的碎纸放入打浆机中碎解 1 h, 取出拧干, 分散平衡水分, 测定水分后装入密封袋, 封存于冰箱内备用。

2) 废纸浆的催化氧化处理。取 20 g 绝干浆, 加水并调节溶液 pH 值, 使其质量分数为 1%, pH 值为 9~10; 加入 0.005 g TEMPO、2.0578 g NaBr 和 NaClO (加入量分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 mmol/g 绝干浆) 后, 室温下反应 2 h, 调节溶液 pH 值为中性, 过滤洗涤后, 备用。

3) 手抄片制备。氧化废纸浆抄片的制备方法: 取处理后的氧化废纸浆进行抄片, 纸张定量为 100 g/m²。氧化废纸浆与未处理浆配抄的制备方法: 按质量比为 6:4 的比例, 取未处理浆和不同羧基含量的 TEMPO 处理浆 (NaClO 加入量分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 mmol/g 绝干浆), 混合后进行抄片, 纸张定量为 100 g/m²。

1.3 TEMPO 和 NaBr 的循环使用

选取 NaClO 的加入量为 4 mmol/g 的氧化废纸浆, 在反应后将纸浆进行过滤, 尽量挤出滤液, 将滤液收集后加入未处理浆中, 同时补充适量清水, 使其质量分数为 1%, 调节 pH 值为 9~10, 加入 4 mmol/g 的 NaClO, 如此循环 3 次; 对处理后的纸浆进行抄片, 纸张定量为 100 g/m²。

1.4 方法

1) 纸浆羧基含量及长度、宽度和粗度的测定。按照碳酸氢钠-氯化钠法^[18]法进行纸浆羧基含量的测定; 在 L&W 912 型纤维分析仪上进行纤维长度、宽度和粗度的测定。

2) 纸张物理性能的检测。按照 QB/T 3704—1999《纸浆 实验室纸页物理性能的测定方法》和 GB/T 2679.8—1995《纸和纸板环压强度的测定》进行纸张干抗张指数、湿抗张指数和环压指

数的测定。

2 结果与讨论

2.1 TEMPO 氧化体系对废纸浆纤维及纸页性能的影响

2.1.1 废纸浆纤维羧基含量及形态

TEMPO 催化氧化不仅会改变废纸浆纤维的化学结构,而且对废纸浆纤维的形态也有影响,NaClO 加入量对废纸浆纤维的影响见图 1,可以看出,随着 NaClO 加入量的增加,废纸浆中羧基含量呈上升趋势,刚开始趋势较为平缓,当 NaClO 加入量达到 4.0 mmol/g 后羧基含量增长较为迅速,纤维长度、宽度有所降低,但幅度不大,当 NaClO 加入量为 10.0 mmol/g 时,羧基含量为 0.592 mmol/g 时,纤维长度为初始纤维长度的 97.3%,宽度为初始宽度的 96.8%,纤维粗度降低幅度较大,纤维粗度降为初始粗度的 75.7%。粗度降低较多,说明纤维细化较多。氧化处理后,纤维长度会降低,这是由于 TEMPO/NaClO/NaBr 体系是在碱性条件下对纤维素进行氧化,而纤维素在碱性条件下会发生 β -消除反应,使得纤维素发生了一定程度的降解,纤维素分子量降低,纤维长度有所下降^[15,19]。

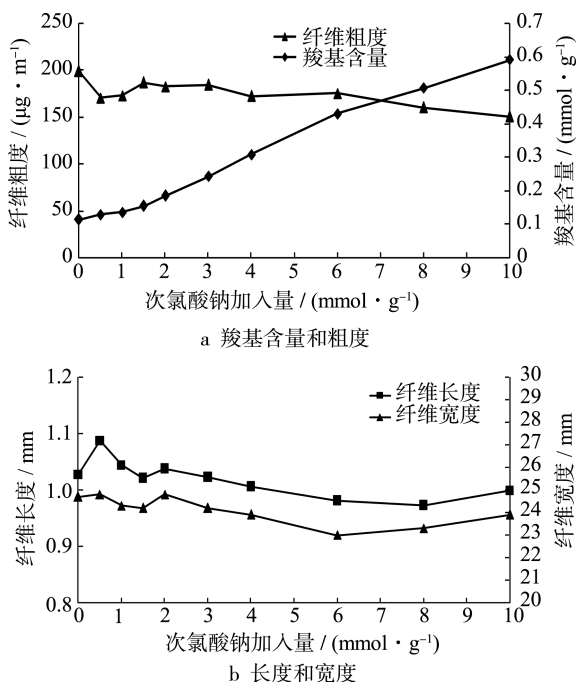


图 1 次氯酸钠加入量对纤维的影响
Fig.1 Effect of NaClO addition on fiber

2.1.2 成纸物理性能

NaClO 加入量对成纸干、湿抗张强度和环压强度的影响见图 2,可以看出,随着 NaClO 加入量的增大,纸页的干、湿抗张强度和环压强度都有不同程度的增长,湿抗张强度增长较为明显,NaClO 加入量为 10 mmol/g 时的湿抗张强度为初始湿抗张强度的 4.78 倍;环压强度在 NaClO 加入量为 0.5 mmol/g 时,增长就较为明显,此后增长趋势较为平缓,至 NaClO 加入量为 10 mmol/g 后,增长又较为明显,最终环压强度为初始环压强度的 2.8 倍;干抗张强度增长趋势较为平缓,在 NaClO 加入量为 10 mmol/g 时,增长较大,此时干抗张强度与初始干抗张强度相比,增长 127.6%;强度变化趋势与羧基含量增加趋势基本对应,说明 TEMPO 催化氧化体系是通过导入羧基和醛基,在抄纸过程中纤维间醛基和羧基形成羧醛结合,达到增强纸页强度的目的。

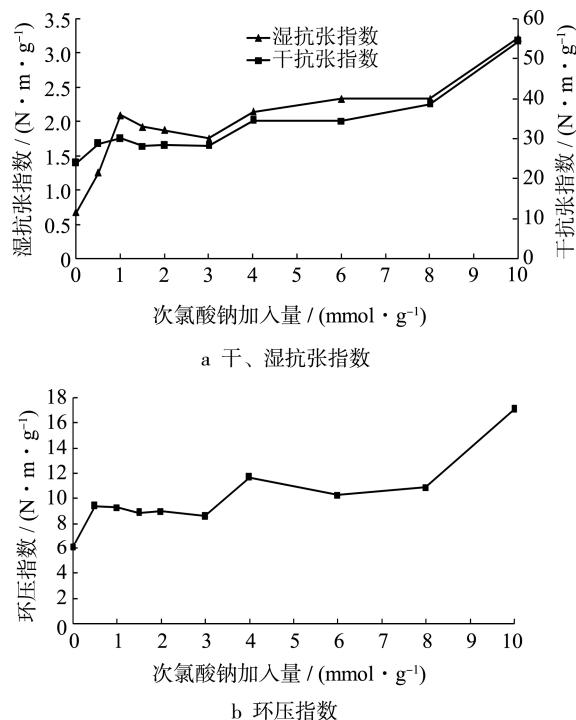


图 2 次氯酸钠加入量对成纸物理性能的影响

Fig.2 Effect of NaClO addition on physical property of paper

2.2 TEMPO 氧化废纸浆的添加对纸张物理性能的影响

原浆与不同 NaClO 用量的 TEMPO 氧化废纸浆配抄后,纸张的干、湿抗张指数和环压指数的变化情况见图 3,可以看出,刚开始纸张的干抗张强度

增长缓慢,还有稍微的下降趋势,当 NaClO 用量为 4.0 mmol/g 时,干抗张指数才增长较为明显,此后,干抗张指数增长缓慢;湿抗张指数随 NaClO 用量的增加呈现出增长的趋势,当 NaClO 用量为 4.0 mmol/g 时,湿抗张指数达到最大值,随后呈现缓慢的下降趋势;环压指数的增长趋势与湿抗张指数类似,在 NaClO 用量为 4.0 mmol/g 时达到最大值。由于影响抗张强度的最重要因素是纤维间的结合力和纤维自身的强度,由此验证了 TEMPO 的选择性氧化可以增加纤维间的结合力,在氧化过程中,会生成醛基这一中间产物,在抄纸过程中这些醛基会形成半缩醛结构,增加了纤维间的结合力,是添加氧化浆后强度增加的一个重要原因。

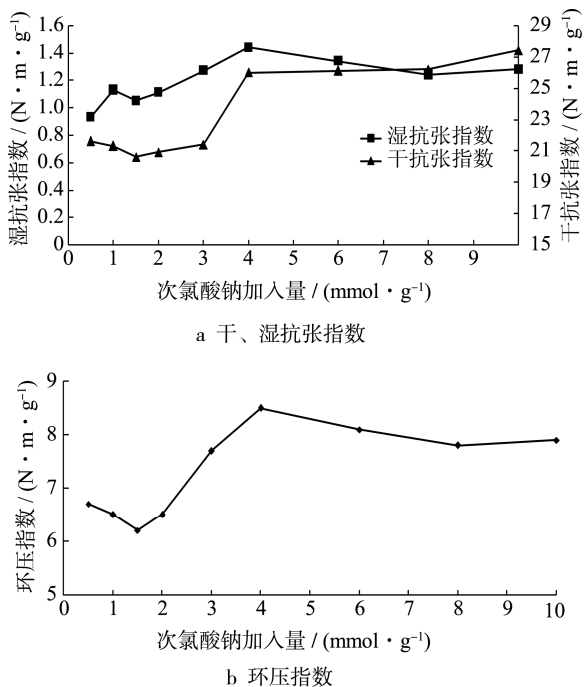


图 3 羧基含量对纸张物理性能的影响
Fig.3 Effect of carboxylate content on physical property of paper

2.3 TEMPO 及 NaBr 的循环使用次数对纸张物理性能的影响

从经济效益考虑,选取 NaClO 加入量为 4 mmol/g 的氧化浆做循环实验,共循环 2 次,每次补加等量的 NaClO。纸张物理性能随循环次数的增加而变化的情况见表 1,可以看出,纸张强度随循环次数的增加而呈现出略微下降的趋势,但幅度不大,因此,在实际使用过程中可以考虑循环使用,以达到节约成本的目的。

表 1 循环使用次数对纸张强度性能的影响
Tab.1 Effect of cycle times on paper strength properties (N·m·g⁻¹)

循环次数	干抗张指数	湿抗张指数	环压指数
1	36.3	5.65	11.2
2	35.2	4.1	11.5
3	34.3	4.0	10.2

3 结语

TEMPO 氧化体系可用于二次纤维的改性,有利于废纸的回收利用。随着 NaClO 加入量的增加,废纸浆中羧基含量呈上升趋势,当 NaClO 加入量达到 4.0 mmol/g 后羧基含量增长较为迅速;纤维长度、宽度有所降低,但幅度不大,纤维粗度降低幅度较大,最高可降为初始粗度的 75.7%。随着 NaClO 加入量的增大,纸页的干、湿抗张强度和环压强度都有不同程度的增长,湿抗张强度增长较为明显,最高为初始湿抗张强度的 4.78 倍,环压强度次之,最高增长 180%;干抗张强度增长趋势较为平缓,增长 127.6%;强度变化趋势与羧基含量增加趋势基本相对应。NaClO 用量为 4.0 mmol/g 时的氧化废纸浆与原浆进行混合配抄,纸页的湿抗张强度和环压强度最高。循环使用 2 次后纸张的强度性能有所降低但幅度不大,这在一定程度上可以降低 TEMPO 氧化体系在使用中的成本。

参考文献:

[1] 中国造纸协会. 中国造纸工业 2014 年度报告[J]. 中华纸业, 2015, 36(11): 28—38.
China Paper Association. Annual Report 2014 of China Paper Industry[J]. China Pulp & Paper Industry, 2015, 36(11): 28—38.

[2] 常江. 新闻纸酶法脱墨试验研究[J]. 包装工程, 2014, 35(11): 109—112.
CHANG Jiang. Enzymatic Deinking Technology of Waste Newsprint Paper[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(11): 109—112.

[3] 张琳, 吴养育, 王莹莹. 办公废纸脱墨中表面活性剂吸附作用研究[J]. 包装工程, 2015, 36(1): 139—144.
ZHANG Lin, WU Yang-yu, WANG Ying-ying. Adsorption of the Surfactants in Waste Office Paper Recycling[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 139—144.

[4] 曹晓瑶. 表面活性剂合成性能及其在废纸脱墨中的应用[J]. 包装工程, 2015, 36(9): 150—154.
CAO Xiao-yao. Synthesis and Properties of Surfactant and Its Application in Deinking of Wastepaper[J].

- Packaging Engineering, 2015, 36(9): 150—154.
- [5] 王海珍, 郝一男, 王虎军. 沙柳纤维对废纸纤维基轻质材料性能的影响[J]. 包装工程, 2015, 36(5): 43—47.
WANG Hai-zhen, HAO Yi-nan, WANG Hu-jun. Influence of Salix Fiber on the Performance of Low-density Waste Paper Fiber-based Material[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(5): 43—47.
- [6] 巫山, 唐艳军, 李春玉, 等. 打浆对 OCC 浆纤维形态及纸张强度的影响[J]. 纸和造纸, 2015, 29(5): 29—33.
WU Shan, TANG Yan-jun, LI Chun-yu, et al. Effect of Beating on OCC Pulp Fiber Morphology and Paper Physical Strength[J]. Paper and Paper Making, 2015, 29(5): 29—33.
- [7] 梁晓菲, 龙柱, 吕文志, 等. 阳离子聚丙烯酰胺基复合增强剂对瓦楞原纸增强作用研究[J]. 包装工程, 2015, 36(21): 22—27.
LIANG Xiao-fei, LONG Zhu, LYU Wen-zhi, et al. Cationic Polyacrylamide Crosslinking Complex as a Strengthening Agent of Corrugating Medium[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(21): 22—27.
- [8] 张惠莹, 张晶, 孙昊, 等. 基于 NaOH 预处理的废纸纤维发泡材料工艺及配方研究[J]. 包装工程, 2012, 33(9): 61—66.
ZHANG Hui-ying, ZHANG Jing, SUN Hao, et al. Study on Formation and Process of Waste Paper Fiber Foaming Materials Based on Pretreatment with NaOH[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(9): 61—66.
- [9] OKSANEN T, PERE J, PAAVILAINEN L, et al. Treatment of Recycled Kraft Pulps with Trichoderma Reesei Hemicellulases and Cellulases[J]. Journal of Biotechnology, 2000, 78(1): 39—48.
- [10] SONG X L, HUBBLE M A. TEMPO-mediated Oxidation of Oat- β -glucan and Its Influences on Paper Properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 99(9): 617—623.
- [11] 顾春菊, 孙宾, 马敬红, 等. TEMPO 体系对粘胶纤维的氧化过程研究[J]. 纤维素科学与技术, 2004, 12(1): 7—13.
GU Chun-ju, SUN Bin, MA Jing-hong, et al. Study on the TEMPO-mediated Oxidation of Rayon[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2004, 12(1): 7—13.
- [12] DING B, YE Y Q. TEMPO Mediated Selective Oxidation of Substituted Polysaccharides-an Efficient Approach for the Determination of the Degree of Substitution at C-6[J]. Carbohydrate Research, 2008(18): 112—116.
- [13] YIN Wei-li, CHU Chang-hu. Iron Chloride/4-acetamido-TEMPO/Sodium Trite-catalyzed Aerobic Oxidation of Primary Alcohols to the Aldehydes[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2010(1): 113—118.
- [14] SAITO T, OKITA Y, NGE T T, et al. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose: Microscopic Analysis of Fibrous Fractions in the Oxidized Products[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(4): 435—438.
- [15] SAITO T, ISOGAI A. A Novel Method to Improve Wet Strength of Paper[J]. Tappi Journal, 2005(3): 3—8.
- [16] SAITO S, ISOGAI A. Wet Strength Improvement of TEMPO-oxidized Cellulose Sheets Prepared with Cationic Polymers[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(3): 773—778.
- [17] MA P, FU S L, ZHAI H M, et al. Influence of TEMPO-mediated Oxidation on the Lignin of Thermomechanical Pulp[J]. Bioresource Technology, 2012, 118(8): 607—610.
- [18] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006.
SHI Shu-lan, HE Fu-wang. Analysis and Detection of Pulp and Paper[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2006.
- [19] 刘刚, 韩卿, 夏安军. TEMPO 选择性催化氧化对纸浆成纸性能的影响[J]. 中华纸业, 2008(7): 50—53.
LIU Gang, HAN Qing, XIA An-jun. Influences of TEMPO-selectively Catalysed Oxidation to Pulp Properties[J]. China Pulp & Paper Industry, 2008(7): 50—53.