

改性分散松香胶对纸模制品表观性能的影响

张洪波¹, 赵子怡¹, 孙昊^{1,2}, 王利强^{1,2}, 钱怡¹, 张新昌^{1,2}

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

摘要: 目的 以 HSCS-02 型季铵型阳离子淀粉(CS)为阳离子助剂, 山梨糖醇酐油酸酯(Span80)和聚氧乙烯(20)山梨醇酐单硬脂酸酯(Tween60)为乳化剂, 松香为基料来制作阳离子分散松香胶, 研究在 CS, Span80 和 Tween60 的不同用量下, 阳离子分散松香胶对纸浆模塑包装制品表观性能的影响。方法 通过向熔融松香中滴加 Span80, Tween60 和糊化 CS 乳液, 对松香进行乳化和改性, 制作阳离子分散松香胶; 通过浆内施胶工艺制作纸模试样, 测定其表面摩擦因数和光泽度, 用以评定纸模制品的表观性能。结果 随着 Span80, Tween60 和 CS 用量的增加, 试样的摩擦因数先降低后升高, 光泽度先升高后降低。结论 HSCS-02 型季铵型阳离子淀粉中的季铵基可以大大降低熔融松香与水之间的界面张力, 并使含有松香粒子的乳液颗粒带正电荷, 松香粒子更好地附着在呈阴离子性的纸浆纤维上, 纸模的表观性能得到提高; 但 CS 用量过多, 会使纤维絮聚结块, 降低纸模制品成型匀度, 降低其表观性能, 其最佳质量分数(相对于松香的质量分数)为 20%; Span80 和 Tween60 对松香具有较好的乳化作用, 其最佳质量分数(相对于松香的质量分数)均为 10%。

关键词: 纸浆模塑; 松香胶; 阳离子淀粉; Span80; Tween 60

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)15-0078-06

Effect of Modified Dispersed Rosin on Apparent Performance of Molded Pulp Products

ZHANG Hong-bo¹, ZHAO Zi-yi¹, SUN Hao^{1,2}, WANG Li-qiang^{1,2}, QIAN Yi¹, ZHANG Xin-chang^{1,2}
(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment & Technology, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: Cationic rosin was prepared with HSCS-02 quaternary ammonium type cationic starch (CS) as additive and sorbitide oleate (Span80) and polyoxyethylene (20) sorbitol anhydride monostearate (Tween60) as emulsifier. The effect of cationic dispersed rosin on the apparent performance of molded pulp product was investigated with different amount of CS, Span 80 and Tween60. CS, Span80 and Tween60 were added to the molten rosin to produce emulsified and modified cationic dispersed rosin. Paper mould sample was made by internal sizing. Its gloss and surface friction coefficient were measured to evaluate the apparent performance of molded paper product. With the increase of the amount of Span80, Tween60 and CS, the friction coefficient of sample declined first and rose later while the gloss rose first and decreased later. In conclusion, the quaternary ammonium group in HSCS-02 quaternary ammonium type cationic starch can significantly decrease the interfacial tension between molten rosin and water, and provide appropriate positive charge to emulsion particles with rosin particles. Rosin particles can better attach to anionic paper pulp fiber, thus the apparent performance of paper mould can be improved; however, the excessive amount of CS will flocculate the fiber and thus reduce the molding evenness of molded paper product and degrade its apparent performance. The optimal mass fraction is 20% (rel-

收稿日期: 2015-12-23

作者简介: 张洪波 (1990—), 男, 山东阳谷人, 江南大学硕士生, 主攻包装材料与制品。

通讯作者: 张新昌 (1961—), 男, 河南人, 江南大学教授, 主要研究方向为产品包装技术、包装材料与制品。

ative to that of rosin). Span80 and Tween60 have good emulsification on rosin, and the optimal mass fraction is 10% (relative to that of rosin).

KEY WORDS: molded pulp; rosin; CS; Span80; Tween60

纸浆模塑包装制品（以下称纸模制品）作为一种环保包装材料，具有原料来源广泛、可塑性强、可回收、易降解等特点，已在许多领域得到应用。纸模制品有表面粗糙、质感差、易掉毛等缺点，限制了其应用范围，使其很难应用于高档产品的包装^[1]。改善纸模制品的表现性能已逐渐成为纸模制品研究的一个重点。

纸模包装制品的原料以植物纤维（如稻草纤维、竹纤维等）和二次纤维（如旧新闻纸、旧瓦楞纸板等）为主。普通废旧单瓦楞纸板纤维作为一种典型的二次纤维，具有来源广泛、成本低廉等特点。相对于植物纤维，普通废旧单瓦楞纸板纤维含有较多的细小纤维和复杂的污染物、杂质^[2]。制备纸模制品时，常用的浆内施胶剂有 AKD，ASA 和改性分散松香胶，其中 AKD 和 ASA 属于反应型施胶剂，普通废旧单瓦楞纸板纤维中的污染物和杂质会干扰施胶剂与纸纤维的键合，降低施胶效果；改性阳离子分散松香胶可以在施胶过程中附着在纸纤维上，在一定温度下软化成膜填充到纤维缝隙而起到施胶作用，并在制品的表面形成一层油膜，更好地提高纸模制品的表现性能。

纸模制品的表现性能通常用平滑度、掉毛掉屑率、匀度、光泽度等来表征，其中最重要的指标是平滑度和光泽度。这里侧重研究采用以 HSCS-02 型季铵型阳离子淀粉为阳离子助剂，山梨糖醇酐油酸酯和聚氧乙烯山梨醇酐单硬脂酸酯为乳化剂，松香为基料来制作阳离子分散松香胶，研究在 CS，Span80 和 Tween60 的不同用量下，阳离子分散松香胶对试样表面平滑度和光泽度的影响。

1 概述

1.1 平滑度、光泽度及其测试原理

平滑度和光泽度是纸模制品主要的表现性质，平滑度可以有效地评价纸模制品表面凹凸程度，光泽度可以有效反映出纸模制品的亮度和质感。

按定义，测定平滑度的方法有很多，比如根据空气泄露原理设计的别克平滑仪、PPS 粗糙仪和本

特生仪以及根据印刷试验法设计的 IGT 印刷粗糙仪等。当采用空气泄露法测定时，纸模制品承受很大的压力，产生较大变形，表面的凹凸起伏点被压扁，见图 1，测量出的结果不能准确体现自由状态下的平滑度^[3-4]。IGT 印刷粗糙度仪是根据实际印刷环境设计的平滑度检测装置。这里所述的表观平滑度是指纸模制品表面自由状态时的平滑度，因此传统的平滑度检测方法并不适用于纸模制品表观平滑度的检测。

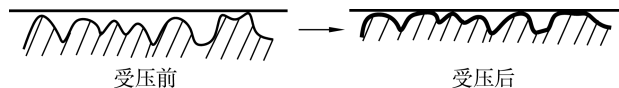


图 1 纸模制品表面受压示意

Fig.1 Surface pressure of mould

常见的纸模制品表现形态有 4 种，见图 2。通过观察分析，并考虑到表面凹凸起伏点对摩擦的影响^[5]，见图 3，可以看出摩擦因数与平滑度有密切的关系。考虑到以上原因，这里采用摩擦因数对纸模制品的平滑度进行表征^[6-7]。

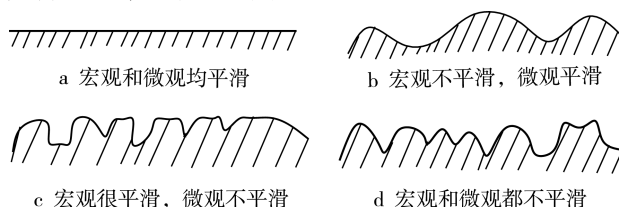


图 2 纸模制品常见表现形态

Fig.2 Common apparent forms of pulp molded products

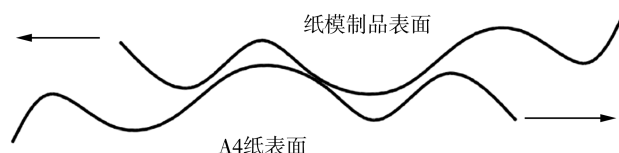


图 3 凹凸起伏点对摩擦的影响

Fig.3 Effect on friction by unevenness

光泽度一直是纸模制品重要的表现性质之一，但是很少学者对其进行研究，这里借鉴纸张光泽度的测试原理对纸模制品的光泽度进行测定研究。通过相关文献以及纸张光泽度测试标准可知，75° 光泽度测定法适用于涂布或者未涂布的纸或者纸板。经比较分析，文中所述的纸模制品与未涂布的纸或纸板更为接近，因此这里采用 75° 光泽度测定法进

行测试。

在纸模制品真空吸滤成型的过程中,由于纤维沉积不均匀、细小纤维流失等问题,网面与非网面的表观性质会有差异,因此这里分别测量了纸模制品网面和非网面的平滑度和光泽度。

1.2 松香的乳化原理

分散松香胶乳液属于 O/W 型,松香被乳化成颗粒时,比表面积增大,体系内能增加,松香/水界面张力升高,这会阻碍松香继续分散。Span80 乳化剂的 HLB 值为 4.3,具有很强的亲油性,松香也属于亲油性物质,它们的相容性很好,Span80 吸附在松香粒子表面,形成稳定界面膜;Tween60 的 HLB 值为 14.9,其分子中含有较多的亲水性基团——聚氧乙烯基,具有很强的亲水性,可以降低松香/水界面张力,使乳液保持稳定;CS 为乳液颗

粒提供正电荷,乳液颗粒之间形成稳定的静电斥力,使乳液保持稳定。将它们进行复配,既可以将松香乳化成微小粒子,形成稳定的乳液颗粒;也可以降低松香/水界面张力,并为乳液颗粒提供正电荷,保证阳离子分散松香胶乳液的稳定^[8-9]。

1.3 阳离子分散松香胶施胶原理

从微观上讲,阳离子分散松香胶的施胶是静电吸引过程,由于纸浆纤维带有负电荷,硫酸铝在浆料中水解成聚合氢氧化铝,形成的铝离子会吸附在纤维表面,带有正电荷的乳液颗粒也会吸附在上面。在加热、加压的情况下,乳液颗粒中的松香粘度降低,松香分子布朗运动加快,均匀分布在纸纤维外表面,然后和铝离子反应生成松香酸铝盐,在纸模表面生成胶膜,其原理见图 4。可见纸模制品的平滑度、光泽度与松香粒子在质纤维上的附着量有明显关系。

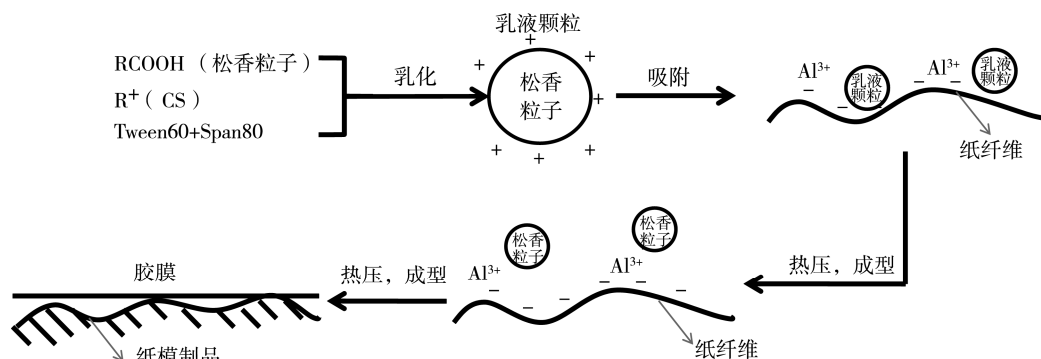


图 4 施胶原理

Fig.4 Principle of sizing

2 实验

2.1 材料

实验材料:普通废旧单瓦楞纸板;HSCS-02 型季铵型阳离子淀粉(白度 $\geq 85\%$,含水量 $\leq 14\%$,灰分 $\leq 1\%$),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;Span80 化学纯,国药集团化学试剂有限公司;Tween60,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;PVA,进口大包装国内分装;CPAM,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室提供;松香,一级松香;硫酸铝,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

2.2 仪器与设备

实验仪器与设备:电子天平,BS-600L,上海

友声衡器有限公司;电子分析天平,AB240-N,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;纸浆模塑成型机,WF4030,北京碧生源环保科技发展有限公司;数显恒温水浴锅,XMTD-204,常州恒隆仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9240A,上海精密试验设备有限公司;平板硫化机,XLB 400 $\times$ 400 $\times$ 1,青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司;试验仪专用取样刀,GT-6018-A,高铁科技股份有限公司;磨浆机,T07-PFI,咸阳通达轻工设备有限公司;磁力搅拌器,IKA[®]C-MAG HS4,广东试验仪器厂;数显恒速强力电动搅拌机,JB200-SH 型,上海标本模型厂;数显恒温水浴锅,HH-S6 型,金坛市医疗仪器厂;摩擦因数仪,MXD-01,济南兰光机电技术有限公司;光泽度仪,PN-GM,杭州品享科技有限公司。

2.3 实验步骤

1) 阳离子分散松香胶的制备步骤^[10-11]。取一定量 Span80 和 Tween60 混合而成的中性乳化剂和经糊化的 CS 溶于 15 mL 去离子水中, 并加热 70 °C 备用; 取 15 g 松香放入烧杯中, 打开磁力搅拌器, 将其温度设为 140 °C, 加热烧杯, 当松香完全融化时, 开启搅拌器, 并设定转速为 500 r/min; 滴加已准备好的乳化剂, 视混合状态胶体在 400~600 r/min 范围内调节转速, 乳化剂滴加时保持体系温度在 135~145 °C, 乳化剂滴加完成后, 得到 W/O 型乳液; 加入沸腾的去离子水转相, 转相温度不低于 100 °C, 同时调节搅拌棒转速至 800 r/min 以上, 直至体系由 W/O 型转为 O/W, 转相后降低转速至 600 r/min, 加水稀释, 并加入一定的 CPAM 和 PVA^[12], 搅拌均匀后, 迅速放入冷水中降至室温, 制备出固含量为 30% 左右的阳离子分散松香胶。

2) 施胶剂的制备。采用控制变量法分别控制 CS, Span80, Tween60 的添加量制作如下 3 组 (每组 5 种) 施胶剂。控制 Tween60 的质量分数为 10%, CS 质量分数为 20%, Span80 的质量分数 (相对于松香的质量分数) 为 5%, 7.5%, 10%, 12.5%, 15%; 控制 Span80 的质量分数为 10%, CS 质量分数为 20%, Tween60 的添加质量分数 (相对于松香的质量分数) 为 5%, 7.5%, 10%, 12.5%, 15%; 控制 Span80 的质量分数为 10%, Tween60 的质量分数为 10%, CS 质量分数 (相对于松香的质量分数) 为 10%, 15%, 20%, 25%, 30%。

3) 浆料的制备。将废旧单面瓦楞纸板浸泡 5 h 左右, 再在磨浆机中碎浆, 然后过滤清洗, 最后加水配成质量分数为 1% 的纸浆悬浮液。先向配好的纸浆悬浮液中加入质量分数 (相对于绝干浆的质量分数) 0.1% 的硫酸铝, 搅拌均匀后再加入质量分数 (相对于绝干浆的质量分数) 1% 的阳离子分散松香胶乳液, 在 200 r/min 的转速下搅拌均匀直至纸浆在水中呈现绒状。

4) 纸模试样制备。在纸浆模塑成型机上滤水成型后进行脱模, 并转移到真空鼓风干燥箱中进行干燥 (温度控制 90 °C, 干燥 2 小时), 至试样的含水率约为 30%~35% 时取出, 然后再转移到平板硫化机上进行整形^[13] (压力控制为 4 MPa, 模压温度 110 °C, 模压时间 5 min)。得到纸模试样后按照 GB/T 10739—2002^[14] 进行恒温恒湿处理, 然后按照要求取样进行测试。

2.4 试样性能测试

1) 平滑度测定。根据 GB—10006—88^[15] 制备试样, 每组试样测 6 次取平均值即为纸浆模塑试样的摩擦因数, 用摩擦因数表征平滑度, 摩擦因数越低表示平滑度越好。

2) 光泽度测定。按照 GB/T 8941—2007^[16] 制备试样, 每组纸板测定 8 组数据求得光泽度的平均值。

3 结果与讨论

3.1 不同 Tween60 用量

由图 5a 可以看出, 随着 Tween60 的增加, 质量分数小于 10% 时, 纸模制品表现性能逐渐变好, 超过 10% 时, 逐渐变差。这是由于分散松香胶乳液属于 O/W 型, 松香被乳化成颗粒时, 比表面积增大, 体系内能增加, 松香/水界面张力升高, 这会阻碍松香继续分散。当 Tween60 用量过低时, 混合乳化剂表面活性较低, 不能有效地降低松香/水界面张力, 松香的扩散受到阻碍, 乳化效果较差; 当 Tween60 的含量升到一定值, 乳化剂的整体表面活性得到提高, 降低了松香/水界面张力, 松香被乳化成更小的颗粒, 比表面积增大, 与纸纤维的接触面积增加, 更多的松香粒子吸附到纤维表面, 纸模制品的表现性能得到改善; 当 Tween60 的用量超过 10% 时, 虽然松香完全被乳化, 但 Tween60 具有很强的亲水性, 加入过多则会引入过量亲水基团——聚氧乙烯基, 在纸模制品成型过程中, 聚氧乙烯基使乳液颗粒随着水的流走而流失, 其内部包裹的松香粒子也会流走, 留着在纤维表面的松香粒子大幅度降低, 导致纸模制品的表现性能变差。

总体来看, Tween60 可以降低松香/水界面张力, 使乳液保持稳定; Tween60 质量分数为 10% 时, 阳离子分散松香胶对纸模表现性能有最佳的改善效果。

3.2 不同 Span80 用量

由图 5b 可以看出, 随着 Span80 的增加, 质量分数小于 10% 时, 纸模制品表现性能逐渐变好, 超过 10% 时, 逐渐变差。这是由于 Span80 是亲油性乳化剂, 其用量过低时, 没有足够的亲油性乳化剂与松香粒子结合, 不能在松香粒子的表面形成稳定的界面膜, 乳化效果不好; 当 Span80 增加到一定

值时,有充足的亲油性乳化剂和松香粒子结合,高表面活性的混合乳化剂降低松香/水界面张力,松香粒子被乳化成更小的颗粒,比表面积增大,与纸纤维的接触面积不断增大,更多的松香粒子吸附在纤维表面,使得纸模制品的表观性能逐渐提高。由于 Tween60 的 HLB 为 14.9, CS 的 HLB 值为 14 左右, Span80 的 HLB 值为 4.3,当 Span80 质量分数为 10%时,以上 3 种物质的综合 HLB 值为 11.8 左右,而松香的 HLB 值为 13 左右,根据 HLB 理论,这时混合乳液的 HLB 值与松香的 HLB 值接近,对松香有很好的乳化效果;当 Span80 质量分数大于 10%时,随着 Span80 用量增多,混合乳化剂的 HLB 值过低,复配乳化剂、CS 和松香粒子的相容性变差,在纸模制品成型的过程中,有一部分松香粒子没有被包裹在由乳化剂和 CS 形成的乳液颗粒中,不能随着乳液颗粒吸附在纤维表面,从而降低了松香粒子在纤维上的附着率,因此纸模制品的表观性能变差。

总体来看, Span80 可以和 Tween60 复配形成稳定的乳液颗粒将松香粒子包裹在里面,有效地阻止了松香粒子的聚沉;当 Span80 的质量分数达到 10%时,纸模制品的表观性能达到最好。

3.3 不同 CS 用量

由图 5c 可以看出,随着 CS 的增加,质量分数小于 20%时,纸模制品表观性能逐渐变好,超过 20%时,逐渐变差。CS 中的季铵基基团能在熔融松香-水界面上定向排序并降低松香-水之间的界面张力,而且为乳化后的松香粒子提供正电荷^[17],当 CS 的质量分数低于 20%时,随着 CS 的增加,松香/水界面张力变弱,溶液越稳定,当冷却以后,乳化剂和 CS 使松香粒子能稳定地包裹在乳液颗粒中,CS 的增加也提供了更多的正电荷,乳液颗粒之间产生静电斥力,乳液保持稳定,同时也使乳液颗粒更容易吸附在呈阴离子性的纤维表面,因此纸模制品的表观性能越来越好;当 CS 质量分数大于 20%时,所引入的亲水性基团——季铵基过量,使得包裹有松香粒子的乳液颗粒随水流失,松香粒子在纤维上的附着率降低,而且 CS 用量过多,也会导致纤维絮凝结块,使纸模制品的表观性能降低。

总体来看, CS, Tween60 和 Span80 可以使松香和水界面上形成静电保护层,其产生的静电斥力阻止松香粒子的絮凝,同时使松香粒子更容易附着

在纤维上;当 CS 的质量分数达到 20%时,纸模制品的表观性能达到最好。

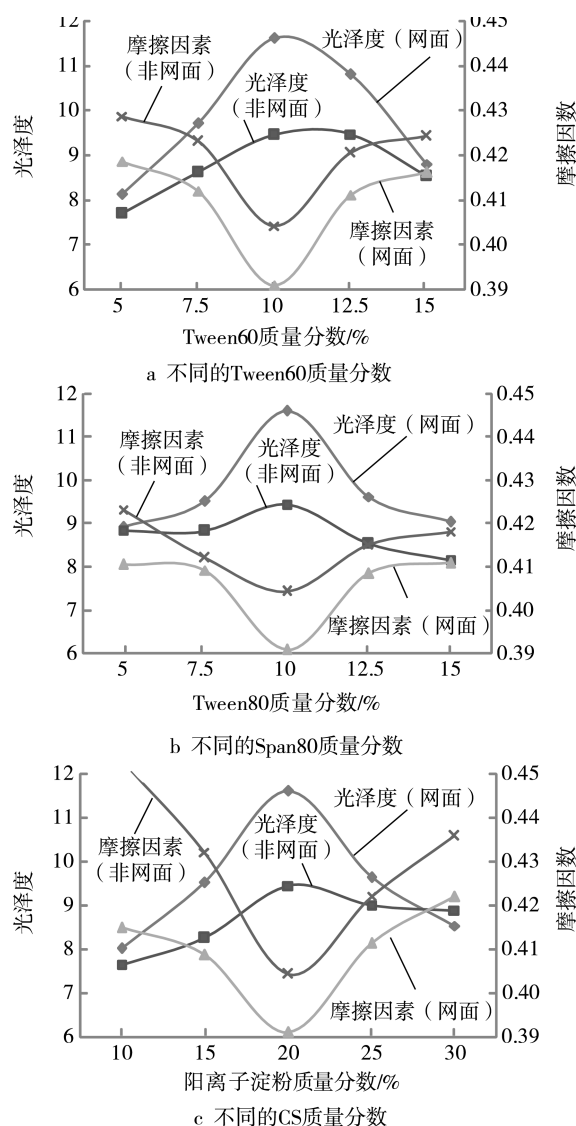


图5 阳离子分散松香胶对纸模制品表观性能的影响

Fig.5 Effect of cationic dispersed rosin on the apparent performance of molded paper products

4 结语

通过试验可得, Tween60 和 Span80 的复配乳液对松香有很好的乳化效果,在一定范围内,随着乳化剂用量的增加,阳离子分散松香胶对纸模表观性能的改善越来越好,其最佳质量分数均为 10%。CS 中的季铵基能够降低熔融松香与水之间的界面张力,并为乳液颗粒提供正电荷,有效地阻止了松香粒子的絮凝,保证了乳液稳定性,其质量分数为 20%时,阳离子松香胶对纸模制品表观性能有最佳的改善效果。

参考文献:

- [1] 孙艳华, 郭永. 纸浆模塑在国内存在的问题及市场前景预测[J]. 印刷质量与标准化, 2008(5): 14—16.
SUN Yan-hua, GUO Yong. The Domestic Problems and Market Forecast of Pulp Mold[J]. Printing Quality & Standardization, 2008(5): 14—16.
- [2] 唐黎, 马邕文, 万金泉, 等. OCC 废纸造纸废渣中细小纤维的特性研究[J]. 造纸科学与技术, 2011, 30(6): 7—10.
TANG Li, MA Yong-wen, WAN Jin-quan. Research on Characterization of Fines from Waste Residue of Waste Paper Papermaking with Old Corrugated Container[J]. Paper Science & Technology, 2011, 30(6): 7—10.
- [3] 王进一. 水松原纸平滑度影响因素的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2005.
WANG Jin-yi. Study on Influence Factors of the Smoothness of Tipping Base Paper[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2005.
- [4] REN Tian-ri, LI Xiao-rui, FEI Gui-qiang, et al. Studies on Synthesis of a Reactive Cationic Polymer Emulsifier and Its Emulsification Properties to AKD and Rosin[J]. Technology, 2010(2): 27—31.
- [5] 陈容. 表面粗糙度对摩擦影响机理的研究[J]. 岳阳职业技术学院报, 2006(2): 74—76.
CHEN Rong. Study on the Friction Surface Roughness[J]. Yueyang Vocational Technical College, 2006 (2): 74—76.
- [6] 刘洋. 纸浆模塑包装制品的表现处理技术研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
LIU Yang. Research on Apparent Processing of Molded Pulp Packaging Products[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014.
- [7] 汪欣. 浆内助剂改善纸模制品表现平滑度的研究[J]. 包装工程, 2015, 36(3): 10—14.
WANG Xin. Improvement of Apparent Smoothness of Molded pulp Products by Internal Agents[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(3): 10—14.
- [8] CHEN S P, WENG J Z, LIU H G, et al. Effects of Structures of the Polymeric Surfactants on the Properties of Cationic Rosin Emulsions[C]// Guangzhou: 3rd International Symposium on Emerging Technologies of Pulping and Papermaking, 2006.
- [9] 严乐美. 以 Span80 和 Tween60 为混合表面活性剂的微乳液的研究[J]. 化学工业与工程, 2000(10): 249—253.
YAN Le-mei. Study on the Mixed Surfactant Micro-emulsion of Span80 and Tween60[J]. Chemical Industry and Engineering, 2000(10): 249—253.
- [10] EHRHARDT S M, EVANS D B. Rosin/hydrocarbon Resin Size for Paper[P]. US: 556273997, 2001-8-14.
- [11] 纪培红. 阳离子分散松香胶的制备与应用研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2005.
JI Pei-hong. Study on Preparation and Application of Cationic Rosin Sizes[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2005.
- [12] 谭细生. 阳离子分散松香胶的制备及其应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
TAN Xi-sheng. Preparation and application of Cationic Dispersed Rosin Size[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [13] HUO L, SAITO K. Multidimensional Life Cycle Assessment on Various Moulded Pulp Production Systems[J]. Packaging Technology and Science, 2009, 22 (5): 261—273.
- [14] GB/T 10739—2002, 纸、纸板和纸浆试样处理和试验的标准大气条件[S].
GB/T 10739—2002, Paper, Board and Pulps-standard Atmosphere for Conditioning and Testing[S].
- [15] GB 10006—88, 塑料薄膜和薄片摩擦因数测定方法[S].
GB 10006—88, Plastics-film and Sheeting-determination of the Coefficients of Friction[S].
- [16] GB/T 8941—2007, 纸和纸板镜面光泽度的测定(25°, 45°, 75°)[S].
GB/T 8941—2007, Paper and Board Measurement of Specular Gloss(20°, 45°, 75°)[S].
- [17] 陈梅燕. 提高阳离子分散松香胶的施胶性能[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2008.
CHEN Mei-yan. Improvement of Sizing Performance by Cationic Dispersed Rosin[D]. Jinan: Shandong Institute of Light Industry, 2008.