

摘 要

地膜覆盖栽培是一项优良的农业增产技术。然而, 由于目前使用的塑料地膜, 在土壤中不能自行分解和消失, 给土壤带来了严重的污染, 极大地制约了地膜的进一步推广应用和发展。因此, 开发可降解植物纤维地膜对农业可持续发展具有重要的意义。同时, 地膜需要在风雨阴晴各种气候条件下露天使用, 因此在使用的过程需要较高的干、湿强度。鉴于此, 本论文采用红麻全秆硫酸盐蒽醌 (KP-AQ) 浆, 通过将壳聚糖内添加和表面施胶两种方法对红麻地膜的湿强性能进行了详细的研究与探讨, 对聚酰胺聚胺环氧氯丙烷树脂 (PAE)、三聚氰胺甲醛树脂 (MF)、改性三聚氰胺甲醛树脂 (改性 MF) 与壳聚糖进行了湿强性能比较, 通过户外覆盖地膜对红麻地膜的保温、降解性能进行了研究, 并合成了 PAE 同市售 PAE 进行了对比应用实验。

实验结果表明, 将壳聚糖进行内添加和表面施胶两种方法都能提高红麻全秆地膜的湿强性能, 而且表面施胶方法的湿强效果更显著。通过正交实验分析, 壳聚糖作为内添加剂的最佳应用条件为: 壳聚糖用量为 1.5%, 羧甲基纤维素 0.1%, 水溶性 PVA 1%, 系统 pH 值为 7.0, 反应温度 20℃, 此时干裂断长为 7.10km, 湿裂断长为 0.67km, 湿强度比 (W/D) 达到 9.44%。利用表面施胶方法抄造的红麻地膜的干、湿裂断长都有了很大的提高, 干裂断长可达 7.24km, 湿裂断长达到 1.79km, 而且添加少量的无甲醛抗水剂, W/D 可达到 24.72%, 完全可满足地膜的湿强性能要求。

不同湿强剂湿强性能比较实验得出, PAE 的湿强效果最好, 干裂断长 7.26km, 湿裂断长 2.28km, W/D 31.4%, 但同壳聚糖施胶方法比较, 使用 PAE 树脂仍会在产品与白水系统中可吸附性有机卤化物 (AOX), 而添加了无甲醛抗水剂的壳聚糖表面施胶方法的湿强效果也不错, W/D 达到 24.72%, 而且试剂无污染, 完全降解, 是值得进行深入研究的方向。

地膜的保温与降解性能也是本论文研究的一个方面, 通过户外覆盖地膜实验结果表明, 红麻全秆地膜的保温性能与塑料地膜接近, 同露地比较, 对提高地温有明显的效果。红麻地膜埋在土壤中十周后, 重量损失超过了 50%, 强度损失接近 100%。因此, 添加壳聚糖的红麻全秆地膜完全可以替代塑料地膜用于农业, 使用约三个半月可自行降解消失, 不影响下茬作物的耕种, 减少日益严重的“白色污染”问题。

湿强剂聚酰胺聚胺环氧氯丙烷 PAE 的合成与应用是本论文研究的最后一个方面, PAE 属于一种热固性树脂, 是在酸性、中性和碱性条件下均可使用的湿强剂, 使用范围广, 湿强效果显著。通过实验确定了 PAE 合成的最佳工艺条件: 在第一步反应中二乙

烯三胺与己二酸的摩尔比为 0.95: 1, 反应温度为 195℃, 反应时间为 90 min。第二步反应最佳条件为: 环氧氯丙烷与聚酰胺的摩尔比为 1.6: 1, 反应温度为 60℃, 反应时间为 60min。在最佳条件下抄造的红麻全秆地膜的干裂断长为 7.41km, 湿裂断长为 2.35km, W/D 达到 31.7%。与外购的 PAE 的湿强效果相近。

本课题为辽宁省自然科学基金资助项目 (项目编号: 20022119)。

关键词: 红麻全秆 KP-AQ 浆 农用地膜 可降解 湿强剂 壳聚糖
聚酰胺聚胺环氧氯丙烷(PAE)

Abstract

Land-coverage with plastic film has brought about dramatic economic benefits to agriculture, while it has caused serious soil pollution, because it is not degradable. Thus, it is a limit to the application and development of agricultural film. The use of biodegradable mulch film made of cellulose fibers is an important way to resolve this problem. Mulch was used in the open air of such weather as windy, rainy, fine and cloudy. So higher dry and wet strength is required.

Practical application on wet strength performance of kenaf mulch through adding chitosan into the pulp to shape up and making chitosan surface sizing were discussed, wet strength performance among adding Polyamide polyamine epichlorohydrin (PAE), Melamine Formaldehyde (MF), modified Melamine Formaldehyde (modified MF) and chitosan in kenaf pulp were contrast, practical application effect on heat preservation and biodegradation performance of kenaf mulch were studied and PAE was synthesized in this paper.

The experiments results show that adding chitosan into the pulp to shape up and making chitosan surface sizing both could improve the wet strength performance of kenaf mulch. The wet strength performance of surface sizing was more distinct than adding chitosan into pulp directly. Through the orthogonal experiment, the optimum applied parameters were determined. It were amount of chitosan 1.5%, CMC 0.1%, solubled PVA 1%, pH value 7.0, reaction temperature 20 °C. At the optimum parameters the dry breaking length was 7.10km, wet breaking length was 0.67km, the ratio of wet breaking length to dry breaking length (W/D) was 9.44%. Through surface sizing of chitosan the dry breaking length and wet breaking length have improved largely. Moreover W/D can reach 24.72% through adding a small quantity of non-formaldehyde water resistance agent. It can satisfy completely the requirement of wet strength performance.

The result of contrast on wet strength performance of various wet strength agents showed that the wet strength effect of PAE is better than other wet strength agents. When adding PAE, Dry breaking length was 7.26km, wet breaking length was 2.28km and W/D was 31.4%, but organic halogen compounds (AOX) can be determined in product and white water system. W/D was 24.72% when surface sizing of chitosan of adding non-formaldehyde water

resistance agent. Chitosan have better application foreground because it have natural high-molecule substance and it have better biological activity, innocuity and better biodegradation.

Performance of heat preservation and biodegradation is one side of study of this paper. The results indicate that the kenaf whole stalk mulch made of general papermaking method is of very near heat preservation performance with plastics mulch. The kenaf mulch was reduced 50% weight and 100% strength in soil for ten weeks. When the kenaf mulch was used for three and half months, it can biodegrade and disappear by self. So the kenaf whole stalk mulch added Chitosan could completely replace plastics mulch in agriculture to diminish the white pollution caused by the plastics mulch.

Polyamide polyamine epichlorohydrin is one of thermosetting resins, used as wet-strengthen agent in acidic, basic or neutral conditions. Optimum synthetical conditions were determined, it were diethylenetriamine :adipic acid 0.95: 1 (mol ratio),reaction temperature 195°C,reation time 90min on first reaction and epichlorohydrin: polyamine 1.6:1,reation temperature 60°C,reaction time 60min.The dry breaking length was 7.41km,wet breaking length was 2.35km,W/D was 31.7% of kenaf mulch that making on optimum conditions and the wet strength performance was close to the purchased PAE.

Keywords: whole kenaf stalk KP-AQ pulp agricultural mulch film
degradable wet strength agent chiston PAE

目 录

└─┬─┐文摘

└─┬─┐英文文摘

└─┬─┐第一章绪论

└─┬─┐└─┬─┐1.1 地膜覆盖栽培及红麻地膜

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.1.1 地膜在农业生产上的作用及现状分析

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.1.2 麻纤维地膜及其市场潜力

└─┬─┐└─┬─┐1.2 植物纤维地膜研究概况

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.2.1 溶剂法植物纤维地膜

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.2.2 纸基地膜

└─┬─┐└─┬─┐1.3 壳聚糖作为湿强剂的研究概况

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.3.1 壳聚糖的物理性质和特点

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.3.2 壳聚糖在造纸上的应用

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.3.3 壳聚糖湿强剂的研究概况

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.3.4 壳聚糖抄纸的优点

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.3.5 利用壳聚糖抄造的生化型纸地膜

└─┬─┐└─┬─┐1.4 造纸常用湿强剂

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.4.1 脲醛树脂(UF)及其改性产品

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.4.2 三聚氰胺甲醛树脂(MF)及其改性产品

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.4.3 聚酰胺聚胺环氧氯丙烷树脂(PAE)

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.4.4 聚乙烯亚胺湿强树脂(PEI)

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.4.5 二醛淀粉(DAS)

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.4.6 阳离子聚丙烯酰胺(C-PAM)

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐1.4.7 其他湿强剂

└─┬─┐└─┬─┐1.5 本论文的研究目的与意义

└─┬─┐第二章实验

└─┬─┐└─┬─┐2.1 浆料的准备

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐2.1.1 原料准备

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐2.1.2 蒸煮

└─┬─┐└─┬─┐2.2 地膜原纸的抄制

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐2.2.1 打浆

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐2.2.2 助剂的准备

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐2.2.3 抄片

└─┬─┐└─┬─┐2.3 地膜原纸性能的检测

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐2.3.1 湿强度的测定

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐2.3.2 其它物理强度指标的测定

└─┬─┐└─┬─┐2.4 PAE 的合成

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐2.4.1 PAE 合成用化学试剂

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐2.4.2 仪器设备及实验过程

└─┬─┐└─┬─┐└─┬─┐2.4.3 PAE 树脂粘度的测定

└─┬─┐第三章结果与讨论

└─┬─┐└─┬─┐3.1 壳聚糖湿强性能研究

3.1.1	壳聚糖内添加抄造条件的确定
3.1.2	壳聚糖表面施胶条件的确定
3.2	不同湿强剂湿强性能比较
3.2.1	聚酰胺聚胺环氧氯丙烷树脂(PAE)的应用
3.2.2	三聚氰氨甲醛树脂(MF)的应用
3.2.3	改性三聚氰胺甲醛树脂(改性 MF)的应用
3.2.4	各湿强剂湿强效果比较
3.3	红麻地膜实际应用试验
3.3.1	红麻地膜保温试验
3.3.2	红麻地膜保水试验
3.3.3	红麻地膜湿强性能的宏观检测
3.4	红麻地膜生物降解性能的研究
3.4.1	纸膜降解方法
3.4.2	纸膜水解损失的测定方法
3.4.3	降解结果与讨论
3.4.4	红麻地膜的实际降解情况
3.5	湿强剂 PAE 的合成
3.5.1	PAE 树脂的聚合机理
3.5.2	PAE 树脂合成条件的选择
3.5.3	合成的 PAE 与外购的 PAE 湿强应用实验
3.6	成本概算
3.6.1	壳聚糖内添加抄造的红麻地膜成本分析
3.6.2	壳聚糖表面施胶抄造的红麻地膜成本分析
3.6.3	PAE 内添加抄造的红麻地膜成本分析
3.6.4	PAE 成本估算
	第四章结论
	参考文献
	致谢
	已发表的文章

第一章 绪论

1.1 地膜覆盖栽培及红麻地膜

1.1.1 地膜在农业生产上的作用及现状分析

我国是地膜生产和应用大国,年生产地膜达 54 万吨左右,推广面积从 1977 年的 6644hm² 增加到 2000 年的逾 700 万 hm²,累计推广面积达 5300 万 hm² 以上。目前,地膜覆盖技术已在全国所有省市、四十多种作物上大面积推广。据统计报道,从 1982 年大面积推广农用地膜起的近二十年里,全国推广地膜覆盖栽培累计增产粮食 3000 余万吨,花生 400 万吨,糖料 700 余吨,蔬菜 2090 吨,瓜果 5000 余吨等等,农业增值达 1000 亿元以上。地膜已经成为我国农业增产、增收的主要手段之一,特别是北方地区对地膜的应用产生了较强的依赖性。农业部提供的资料表明^[1],地膜覆盖栽培技术的优点是它既有显著的增温、增光的效果,又有显著的保墒效果,同时能为膜下创造良好的生态环境,促进作物的生长发育,达到增产的目的。据测定,地膜覆盖可增加积温 300 度左右,增加光照 20%,土壤耕作层含水量提高 2~3 个百分点,节约用水 30%。在北方,地膜覆盖作为旱地农业上台阶的重要措施。

采用地膜覆盖栽培,多种农作物可稳定早熟 5~20 天,增产 30~50%,产值增加 40~50%,最高的增产、增值可达一倍以上。覆膜蔬菜,亩产可增加 750~1500 公斤,提早、延后供应期 40~60 天;覆膜花生,结果多,果粒大,亩产可增加 75~125 公斤;水稻覆膜育秧,成本仅为小拱棚育秧的 1/6,且每亩增产 30~40 公斤;覆盖甘蔗,平均亩增产 0.5~1 吨;覆盖玉米、小麦、薯类、高粱等粮食作物,也可大幅度提高产量。而且能提高品质,如棉花纤维的成熟度和强力,花生的粗蛋白,西瓜、水果、甘蔗的含糖量,烤烟的质量和外观,蔬菜的鲜嫩程度等都有提高。用于果林育苗,还可提前出圃;用于杂交制种可以调节花期,解决花期不遇等问题^[2,3]。

地膜覆盖增产和提高品质的机理在于:地膜覆盖对作物耕作层的生态环境能起到综合改善的作用;在相当程度上能协调水、热、气、肥和作物等因子之间的关系,为作物的生长发育创造一个较好的相对稳定的生态环境。其效应主要是:

(1) 提高地温。由于地膜阻隔,减少热量向大气中散发,同时,有利于太阳的辐射能转化为热能并作用于土壤,保持或提高土壤温度,促进作物根系生长;春季高寒地区一般可提高地温 2~4℃,一个生长季节增加积温 300℃左右,能促苗早发,增加作物适

宜生长发育时间，将适宜种植区纬度北移 2~5 度（相当于北移 500 公里左右）。

(2) 增加反射光。由于地膜和地膜上水滴的反射作用，可增加反射光和散射光 50~70%，改善株行光照条件，充分利用光能，提高光合强度和抗寒能力，为早熟、高产、优质奠定物质基础。

(3) 保水保墒。地膜覆盖后，由于膜的阻隔而在一定程度上减少了土壤水分向大气中的散失，提高了土壤水分利用率。同时，因地膜下温度增高，土壤水分蒸发，下层水分通过毛细管作用上移，使土壤表层含水量增加 1~4%。而地膜下又进行着高温水分蒸发、遇冷返回土中的水分循环，使地表土壤保持适当的墒，供作物吸收利用。据北京市蔬菜地膜覆盖栽培试验，6 月至 9 月三个月内折合每亩减少水分蒸发量 150m^3 ，相当于三次的灌溉量。干旱、半干旱地区，覆盖后一个生长季节每亩可节约水 $100\sim150\text{m}^3$ 。

(4) 改善土壤理化性状。覆盖地膜后，由于提高了土壤的温度和湿度，促进了有机物分解，增加了土壤的养分，并使土壤孔隙度增加 3~4%，气相增加 1~1.5%，液相增加 2~2.5%，固相减少 3.3%，使土壤处于良好的疏松透气状态，促进了根系发育，对农作物的营养吸收和进行光合作用创造了有利的条件。

此外，地膜覆盖还有保肥、防病、防虫、灭草、抑盐保苗等作用。

然而，我国农业上使用的地膜多为石油化工产品如聚氯乙烯产品，分子结构非常稳定，很难被自然界的光和热分解。而且塑料地膜其碎片残存在土壤里，破坏土壤结构，造成土壤板结，通透性能差，地力下降，影响作物生长发育和产量。

“以纸代塑”是解决塑料废弃物污染环境的有效途径之一。对可降解塑料（包括农用地膜）而言，是由塑料和易被微生物降解的淀粉及其他有机物所组成，其中至少占 40~50% 的塑料聚合物仍可能是非降解化合物，经使用后，实际上并未真正“降解”而只能说是“碎解”。从化学观点上讲，所谓“降解”，是指化合物中分子间连接键的断裂或化合物分子中化学键的断裂和分解成更小的分子以至其组成元素的过程^[4]。就植物纤维纸或纸板而言，由于它最基本的纤维细胞易于腐烂、分解并被土壤吸纳，因而不会存在残留物。这是以纸代塑可消除塑料废弃物污染源的根本所在。随着在功能上的不断开发，使其在人们需要的期限内，具有如抗水、抗油、耐热、耐酸碱盐，以及便于成型加工等特点，必将使纸类制品具有更加广泛的适用性。

纸地膜虽具有保温保湿、透气性好、抑制杂草生长等特性有良好的增产作用，其残留地里地纸地膜可以完全分解，不造成任何污染，也可以回收造纸，但为一次性消费品，成本高而且不适应机械化铺垫。因此，开发出拉力较好，又不污染环境的环保型地膜是本世纪农业走可持续发展道路的必然选择。

1.1.2 麻纤维地膜及其市场潜力

麻纤维地膜是在非织造物的基础上进行技术改造后而成的。利用非织造布作为农业覆盖物在 80 年代末就开始进入农业领域。目前,上海、江苏、浙江、湖北、北京等地正积极推广非织造布在蔬菜及其它作物栽培中的应用。非织造布孔隙率高,覆盖后仍可保持较高程度的空气交换,有利于作物进行光合作用;非织造布能透水和水蒸气使覆盖区域不至于因湿度过大,而发生冷凝滴水现象,在强烈的日光照射下又能保墒,对覆盖的作物生长有利。^[1]

以麻为骨架制成的非织造物即无纺布地膜,再配合浸渍着不同的肥料或天然抗虫、抗菌物质,可使麻地膜具备培肥土壤、防治病虫害的特性。根据国外资料报道,麻纤维地膜是以纯麻或者麻加上纸浆制成的无纺布,加入植物芳香油和石蜡做成多功能农用覆盖薄膜。这些纤维地膜均可以用于旱地、水田和温室作物栽培。纤维地膜是纯天然材料制成,不会产生环境污染的问题,在促进作物生长的同时,可使地温升高和培肥土壤。因此,这种增产作用大、无污染的麻地膜极受环保人士喜爱,特别是经济发达国家对这一环保型产品的市场需求潜力巨大,约有近千亿美元的市场发展前景。中国是一个发展中国家,环境保护愈来愈成为关注的焦点。化纤地膜的生产和应用已成为逐步淘汰的农业设施条件,继而采用与环境浑然一体,能参与生物循环的纯天然纤维产品。麻地膜以其独特的纤维特性,将有着广阔的市场前景,对促进我国农作物产量提高,保护环境,农业可持续发展有着极为重要的积极意义。

我国是世界上麻产量最大的国家,麻类资源十分丰富,但近年来,特别是由于石化产品的冲击,造成麻类产量供过于求,影响了麻农种麻的积极性,严重制约我国作为产麻大国的发展,麻为一年生草本植物,它生长期短、单产高,适应性强,管理粗放,耐涝耐旱耐盐碱。我国有 1~2 亿亩盐碱地可供麻类种植,特别是广大的西部地区可广泛种植,资源潜在能力相当可观,麻类品种资源泛多,其中不乏有各种类型适合地膜生产,只要经过品种选育,配套高产栽培技术,就能为生产提供优质价廉原料。进行环保型麻地膜制造技术与产业化研究开发,拓展麻类资源的利用,对我国的西部开发及改变西部的生态环境也有一定意义。进行环保型麻地膜的制造技术与产业化开发,可充分利用我国丰富的麻类资源,解决聚乙烯膜的环境污染,为优质高效农业服务,意义重大。

1.2 植物纤维地膜研究概况

以植物纤维为主要原料,经过适当处理制成的地膜更具有良好的生物可降解性,国内外学者为此进行了不懈的努力并取得了很大的进展。植物纤维薄膜制造技术,被列为当今世界七大关键技术之一,若开发成功,将对我国农用地膜结构、农业生产和环境保护产生深远的影响。

植物纤维地膜主要有两条工艺路线,一是溶剂法(玻璃纸工艺)生产,二是纸基地膜。

1.2.1 溶剂法植物纤维地膜

溶剂法也即玻璃纸工艺,例如将稻麦草或其它植物纤维制成的溶解浆与二硫化碳制成纤维素磺酸盐,然后用流延法在硫酸溶液中成膜。但是这种工艺对纸浆的要求较高,需要较高的 α -纤维素含量,低的半纤维素含量,不含或少含铁等金属离子,通常纸浆得率较低。若用稻麦草生产溶解浆,得率通常只有20~30%。因此,这种工艺不但对纸浆的要求较高,生产过程复杂,成本也高,而且生产过程中还存在CS₂的污染问题。

中国国际科技促进会北京膜科学研究所利用此工艺经过四年多的实验、中试和年产250吨的小型工业化试生产,成功地用草纤维制成了能够自然降解的新型CXW-1草纤维农用膜^[5]。这种地膜以麦秸、稻草或其它富含纤维素的植物为主要原料,成本低廉,使用后80天左右就能被土壤微生物分解吸收,并能增加土壤有机肥。武汉某大学则采用另一种玻璃纸工艺,他们以铜氨溶液作为纤维素的溶剂。据称,此种地膜使用性能、降解性能较好,但也存在成本高的缺点及污染问题。

据报道^[6],将微纤维化的纤维素100份,脱乙酰几丁质0.8份,二聚丙三醇3份和水300份互相混合,并将其在光滑面上涂膜,经干燥后就得到了透明的薄膜或薄纸,具有良好的生物可降解性。

1.2.2 纸基地膜

纸基地膜,就是以植物纸浆为基本原料,在纸浆内添加湿强剂、防腐剂、透明剂等助剂,采用常规造纸工艺抄制出原纸,然后对其进行加工处理,使纸张具有地膜所要求的机械强度、透光、透水、保温、增温、保墒性或其它功能。与玻璃纸工艺相比,纸基地膜的工艺较简单,生产成本也低一些。但与塑料地膜相比,纸地膜的干湿强度与保温性能是该技术的核心和关键,也是困难所在。然而与其它可降解地膜相比,纸地膜能够

完全消除“白色灾害”，因此其研究具有重大的意义。

美国某纸品公司将纸或纸基材料浸渍在尿素溶液中，据介绍，当尿素的添加量为 36kg/t 纸时，可较好地改善纸的生物降解性^[7]。

据美国有关专利^[8]介绍，采用纤维素纤维抄纸并经表面涂布或必要的处理生产农用地膜。根据使用情况，控制定量在 40~130g/m²；纤维原料以针叶木 KP 浆纤维为主，可配加棉、羊毛等天然纤维，或配加聚酯、聚烯烃等合成纤维；浆料中加入 Kymene-557H 湿强剂；以合成聚合物胶乳为主配制涂布乳液浸涂纸页，如苯乙烯—丁二烯类、自交联聚丙烯酸类及丙烯腈—丁二烯—苯乙烯类聚合物胶乳，涂布量 22~40g/m²；为减少撕裂或破损可适当起皱；农膜的有效使用时间约为 140 天，可适用于某种农作物的整个生长周期，之后可降解成肥料。

在我国，也有一些研究机构和厂家对纸地膜进行了研究，据报道，湖北省枝城市第一造纸厂试制成多功能农用地膜，并已批量投产。据悉，这种地膜能在 2~3 个月内自行分解变成肥料，具有防虫病、除杂草、增养分和改善土质结构功能，能将粮、棉、蔬菜、瓜果等农作物的生长期提早 7~10 天。新疆和田地区农业科技开发中心于 1995 年引进了少量该纸膜进行植棉试验，并与塑膜覆盖进行了比较^[9]。结果表明，用纸膜植棉，具有较好的防病、除草功能，但维持的时间不长，保温保湿能力比塑膜差，出苗晚，产量较低，比现行塑膜产量低 14~17%，且成本高。因此，该纸膜的应用还需要作进一步的研究。另据华中农学报报道^[10]，天津市园艺工程研究所研制出多效农艺营养纸膜，这种纸膜不但可自行分解，而且能释放多种营养成分，促进植物的生长发育，并在一定程度上起到防治植物病害的作用，但是其保温作用不及塑料地膜，配方还需要改进；此外，其降解时间和降解速度还有待于进一步研究。

1996 年，湖北轻工业设计院傅玉全等^[11]开展了纸基地膜地面覆盖的应用试验。纸基地膜的原纸由丹江口市第一造纸厂生产，加工处理后，纸基地膜主要技术指标为：原纸定量 35±5g/m²，纸幅宽度 800~1000mm，原纸裂断长（纵横平均）3.6~3.7km，原纸湿强度 20%，涂布量 8~10 g/m²，透明度 65%~70%。这次纸基地膜地面覆盖栽培试验的作物有辣椒、棉花、玉米 3 种。表 1-1 为纸地膜的保温、增温作用效果，表 1-2 为覆盖纸地膜对玉米生长期的影响，并且与塑膜覆盖和露天栽培进行了比较。

表 1-1 纸地膜对保温、增温作用的影响

Table 1-1 Effect of paper mulch on heat preservation and heat improvement

项目	地表温度 (°C)				地下温度 (°C)			
	8 时	14 时	20 时	日均	8 时	14 时	20 时	日均
阴天测温结果								
塑膜覆盖	10.7	14.4	13.4	12.83	10.9	12.4	11.7	11.67
纸膜覆盖	10.5	13.8	12.7	12.33	10.7	11.9	11.6	11.4
无覆盖	10.2	12.3	10.7	11.07	10.2	10.8	10.6	10.53
雨天测温结果								
塑膜覆盖	9.2	11.2	11.1	10.5	9.4	10.8	10.7	10.3
纸膜覆盖	9.2	10.9	10.9	10.33	9.4	10.7	10.6	10.27
无覆盖	8.8	10.5	10.5	9.93	9	10.1	10	9.7
晴天测温结果								
塑膜覆盖	13.5	28.8	19.4	20.57	13.6	26.2	25.4	21.73
纸膜覆盖	13.5	26.8	17.6	19.3	13.5	25.8	24.5	21.27
无覆盖	13.2	22	15	16.73	13.1	21.4	20	18.17

表 1-2 纸地膜对作物（玉米）生长期的影响

Table 1-2 Effect of paper mulch on growing period of crop

处理	播种期 (月. 日)	出苗期 (月. 日)	齐苗期 (月. 日)	抽雄期 (月. 日)	成熟期 (月. 日)	全生长期 (日)
塑膜覆盖	4. 6	4. 15	4. 21	6. 30	8. 10	127
纸膜覆盖	4. 6	4. 15	4. 22	7. 1	8. 11	128
无覆盖	4. 6	4. 16	4. 24	7. 5	8. 16	133

从表 1-1 和 1-2 中可见，纸膜的增温、保温性能与塑膜接近，明显高于露地直播，晴天尤为明显。而纸膜覆盖的玉米生育过程与塑膜覆盖相比晚 1 天，比露天栽培提早 5 天。塑膜覆盖与纸膜覆盖的玉米亩产量比露地分别提高 27.95% 和 29.72%，纸膜较塑膜覆盖，产量增幅要高 1.77%。更重要的是，纸膜覆盖在 30~40 天开始降解，60 天基本降解，从而省去了 6 月份繁重的揭膜用工，彻底消除了塑膜碎片对农田的污染，还增加了农田的有机质含量。

1997年,天津轻工业学院在实验室范围内采用常规造纸方法制造了以植物纤维为主要原料的农用纸基地膜,并进行了小型种植试验^[12]和纸质材料在土壤中降解测试^[13]。试验结果也表明,该纸基地膜,各有关性能与塑料地膜基本相当,对地温、作物的根系发育及光合作用等均有较明显的改善,作物产量有一定的提高。同时,具有良好的生物降解性能。

1999年,据有关资料^[14],黑龙江省哈尔滨市宾县农业技术推广中心应用纸质地膜进行了水稻覆盖栽培试验,其纸质地膜是由牡丹江造纸研究所生产,试验结果表明用它覆盖水稻农田,可以节水、增温、灭草。结合施用生物有机肥,少施化肥,减少污染,增产增效,生产无公害稻米。

国内对以植物纤维为主的可生物降解的纸地膜的研究已引起了足够的重视。有关研究成果不断报道,如河南省社会科学院科技实业开发公司拟专门承建草纤维农用地膜分厂;广东高技术产品发展中心研制的草纤维地膜;天津园艺工程研究所研制的多效农艺营养纸膜等。总之,由于研究可生物降解性纸膜或塑料膜有利于环境保护而得到了广泛的重视。

1.3 壳聚糖作为湿强剂的研究概况

1.3.1 壳聚糖的物理性质和特点

壳聚糖是甲壳素脱乙酰基形成的衍生物。甲壳素是含量仅次于纤维素的天然高分子聚合物,甲壳素是一种无色结晶或无定形物,不溶于水、有机溶剂及稀酸、稀碱中,溶于浓无机酸中,可发生降解。由于甲壳质含有多官能团,易于发生多种化学反应,其中最重要的衍生物是壳聚糖。壳聚糖因含有游离氨基,能结合酸分子,是天然多糖中唯一的碱性多糖,因而具有许多特殊的物理化学性质和生理功能。我们通常所说的甲壳素,在大多数情况下就是指壳聚糖。

壳聚糖在密闭干燥容器内贮存三年不变质,遇水会发生分解反应,在高温下能分解,但速度缓慢。壳聚糖分子中具有氨基与羟基,溶解在稀酸中能形成高黏度的胶体溶液,其水溶液是阳离子电解质,具有很好的絮凝作用。壳聚糖的氨基具有阳离子交换功能,当pH值 < 6.5 时有高电荷密度,能吸附在负电荷表面,与许多金属离子螯合。壳聚糖为高分子量的线型聚胺,其分子上的氨基易发生化学反应,在温和条件下经化学修饰后可开拓更多的应用领域,可用于膜材料、絮凝剂及功能材料。

壳聚糖具有很好的生物相容性和生物活性,无毒,易于生物降解。^[15]

1.3.2 壳聚糖在造纸上的应用

人们对甲壳素的认识是从 19 世纪开始的, 到 20 世纪 60 年代, 对甲壳素及其衍生物的研究才变得日益活跃。从 1894 年以来, 全球已召开了多次有关甲壳素的会议, 亚洲于 1994 年举办了首届甲壳素学术会议。而我国只是在最近十几年才对甲壳素及其衍生物的开发及应用予以重视。1996 年 10 月在大连召开了中国第一届甲壳素化学学术会议。

1.3.2.1 施胶剂

1.3.2.1.1 表面施胶剂

通过对纸张进行表面施胶, 可以提高纸张质量, 适应高质高速印刷, 高粘度油墨以及其他纸张加工的要求, 又能使次级原料(如阔叶材、二次纤维等)生产出高档次的产品。

壳聚糖在水溶液中显示正的 ξ 电位, 具有一定的阳离子性和良好的成膜性, 较好的渗透性及较稳定的抗水性, 适合用作纸张的表面施胶剂。壳聚糖本身还是一种防腐剂, 对纸张还起到良好的防蛀、防腐作用。

1936 年, Rigby^[15]发表了专利, 用 3% 的中等粘度壳聚糖醋酸溶液作纸张的表面施胶剂, 用氨气使其凝固和干燥, 使其不再溶于水。1954 年, Sadov 和 Markova^[16]也报道了用 2% 壳聚糖醋酸溶液进行纸张表面处理, 提高了纸张的抗水性能。

凌云龙等^[17]从 1986 年开始进行了开发应用的研究工作, 先后在上海天章记录纸厂、江苏镇江纸浆厂和苏州华盛造纸厂进行生产实验, 都获得了成功。

张文钧和顾大慈^[18]系统地介绍了苏州华盛造纸厂在双面胶版印刷纸、铜板原纸、晒图纸、静电复印纸等多种纸张应用壳聚糖作表面施胶剂三年来的实际情况。

侯世珍等^[19]用磷酸酯淀粉与壳聚糖加入到纸浆中再抄纸, 有效地提高了纸张的物理性能和填料的留着率。

1.3.2.1.2 浆内施胶剂^[20]

壳聚糖除了可用作表面施胶剂外, 还可用作浆内施胶剂。将壳聚糖与氯乙酸反应, 制得溶于水的羧甲基壳聚糖, 其溶液用作纸浆的施胶剂, 具有高的干、湿耐破度和撕裂度, 且表面光滑、书写流利, 具有良好的印刷性能, 不受紫外线照射而褪色。

壳聚糖与明胶、多元醇—多元酸等复合, 制成复合型施胶剂, 抄制成的特种纸用于平版印刷, 其印刷版既能吸水, 又能吸收油墨, 每版印刷 1000 份仍能获得清晰的图像。

1.3.2.2 增强剂与助留助滤剂

1.3.2.2.1 增强剂

壳聚糖分子结构中有多个羟基和氨基，与纤维有足够的结合能力并能在纤维间架桥。在酸性条件下，分子链上有许多正电荷中心和羟基，便于和纤维形成静电结合和生成氢键。所以，壳聚糖是一种理想的纸张增强剂。Allane 研究^[21]表明，壳聚糖和阳离子淀粉相比，在抄造新闻纸时其裂断长增加 40%，脱乙酰度增加，纸张的强度也随之增加。

许多研究表明，壳聚糖接枝聚丙烯酰胺对纸的增强效果优于壳聚糖，用来抄造低定量的纸张尤为合适。在抄造瓦楞纸板芯层的半化学浆中，同时添加壳聚糖和聚酰胺环氧氯丙烷树脂（PAE），可同时增加纸的干强度和湿强度。

曹丽云等^[22]通过测量加入壳聚糖—丙烯酰胺接枝共聚物后纸张的湿强度等物理性能的变化规律和采用 IR、SEM 等分析手段对其增强机理进行了研究和探讨。研究表明，由于接枝共聚物分子中的氨基和纤维表面的羧基之间形成了牢固的离子键结合。

1.3.2.2.2 助留助滤剂

壳聚糖与乙酸等酸溶液配成水溶液，直接用作助留剂，具有明显的助留助滤效果。为降低成本，通常对壳聚糖进行改性，将壳聚糖与丙烯酰胺进行接枝共聚制得一种具有两性特征的接枝共聚物助留剂，其助留效果比单纯壳聚糖助留剂更好。

Slagel 等人^[23, 24]以 $K_2S_2O_8$ 或 Ce^{4+} 盐为引发剂，将壳聚糖与丙烯酰胺、丙烯酸进行接枝共聚；以甲醛为交联剂，将壳聚糖与聚酰胺、PAM、阳离子淀粉等聚合物进行交联等方法改性，可得到纸张增强剂或助留剂。张光华等^[25, 26]利用甲醛将 PAM 与壳聚糖交联制得助留助滤剂，增强剂，也有较好的应用效果。

安郁琴等^[27]将磷酸酯淀粉和壳聚糖作为双助剂共用，对提高纸张的物理强度和填料留着率进行了研究。

1.3.2.3 表面改性剂

1.3.2.3.1 绝缘纸

在抄造绝缘纸时，需加入吸附剂（一般是活性氧化铝）以提高纸的强度，然而绝缘纸中过多地加入吸附剂又会降低纸的绝缘强度。通常情况下，在纸浆中添加 0.5%~2% 的壳聚糖，既能提高纸的强度，又能提高纸的绝缘性。将脱乙酰甲壳质先溶于 2% 醋酸中，再用水配成溶液，用来处理未压光的电绝缘纸，可提高纸的电阻率。^[28]

1.3.2.3.2 电容器纸

过去常常采用强无机酸处理电容器纸，以提高电容器纸的性能。但用这种方法处理

后会增加电容器纸的介质损耗角的正切值 $\tan\delta$ 。

据资料介绍^[15]，采用脱乙酰甲壳质溶液处理电容器纸，可以提高电容器纸的绝缘强度，而 $\tan\delta$ 值基本不变。这种脱乙酰甲壳质溶液的配制方法是：先用少量 2% 乙酸溶解所需量的脱乙酰甲壳质，然后在搅拌下用去离子水稀释。适用于电容器纸处理的脱乙酰甲壳质溶液的浓度为 0.3%~2%，最佳浓度为 1%。在压光前用上述脱乙酰甲壳质溶液处理电容器纸 10 秒钟，然后在 85℃ 干燥 30 秒钟至水分为 5~6%。实验表明，用 1% 脱乙酰甲壳质水溶液（含有少量 2% 乙酸）处理电容器纸后，该电容器纸的绝缘强度达 52 千伏/毫米，比用水处理过的电容器纸高 7 千伏/毫米，处理效果十分明显。

1.3.2.3.3 防水纸

用 0.3%~0.5% 氰乙基壳聚糖对纸张表面进行改性，抗水性提高 6 倍，击穿强度提高 3 倍，电阻率和耐破度显著提高的特殊纸张，纸张如用 3% 的壳聚糖中等粘度的醋酸溶液处理及浸渍，然后再用乙酰处理，使纸张上的壳聚糖再转为甲壳素，所得的纸张具有高度的抗水性，再用戊二醛交联，即成特种防水纸。^[29]

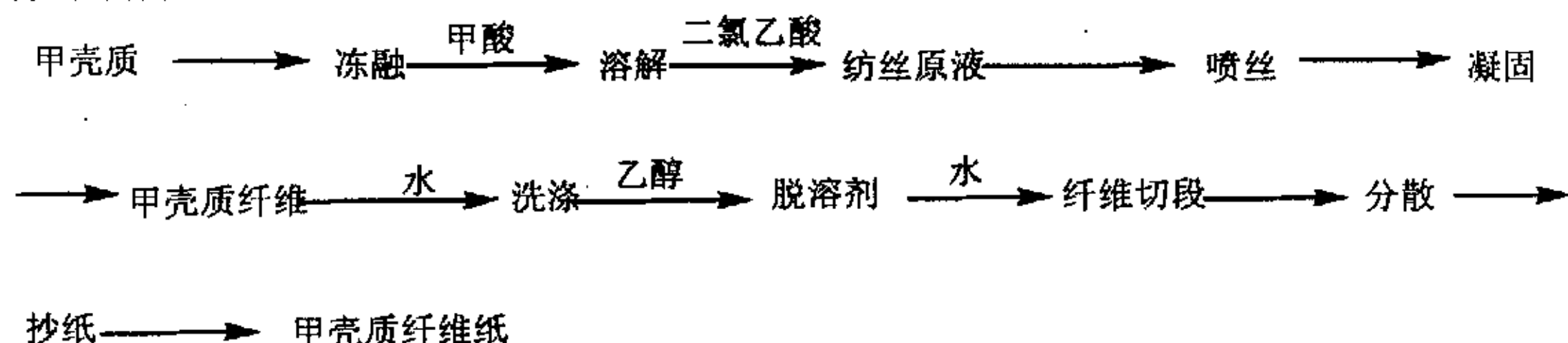
1.3.2.3.4 吸附纸

由吸附剂、纤维和脱乙酰甲壳质制成的吸附纸具有良好的吸附能力，能够除去气相或液相中的有害物质，或者回收有用物质。以纸或纸板形式的吸附剂克服了粉末吸附剂容易堵塞或泄漏的缺点。^[28]

1.3.2.3.5 医用纸

目前，随着医学技术的发展，纸越来越广泛地用作敷贴于人体组织的材料，但普通植物纤维纸的化学性质和生理性质与人体组织大不相同，容易引起皮肤发炎。预期动物纤维纸可以克服这种缺点，而用甲壳质纤维纸是最有这种应用前景的。

有专利介绍，甲壳质纤维纸的制造工艺如图：



制成的甲壳质纤维纸由于孔多，有良好的透气性和吸水性，特别适合作医用材料。

[30]

1.3.2.4 其他应用

将甲壳质溶胀在碱液中,然后用一氯醋酸钠于 30~50℃醚化,再用盐酸中和,干燥,制得浅黄色羧甲基纤维素—甲壳质粉,可用作包装纸和织物的上胶剂。

壳聚糖的乙酸溶液可用来修复古代手稿、一次性纸质快餐饭盒、防油食品包装纸,也可用于制备可生物降解的纸张,还可用于造纸等工业废水处理等方面。将壳聚糖和纤维等复合制成薄膜,无毒、可生物降解,广泛用于食品包装纸、农用地膜等,不造成环境污染,为 21 世纪的“绿色产品”。

甲壳素资源丰富,生产工艺简单,经济效益好,用于造纸业等市场潜力大,我们应加速壳聚糖的开发,促进系列化、规模化,使它成为国民经济的支柱产业,会具有极大的发展潜力。

1.3.3 壳聚糖湿强剂的研究概况

理论上壳聚糖分子量、分子结构与纤维素相似且为直链型,又有成膜能力,分子结构中有多个羟基和氨基,具备形成氢键的能力,对纤维有足够的粘合强度并能在纤维间架桥,在酸性条件下,分子链上有许多正电荷中心和羟基,便于和纤维形成静电结合和生成氢键。所以,壳聚糖是一种理想的纸张增强剂。如将适量的壳聚糖加到纸浆中,抄造的新闻纸、信纸、地图纸、卷烟纸等纸的湿强度都有显著的提高。Allane 研究表明,壳聚糖和阳离子淀粉相比,壳聚糖作为天然阳离子大分子,在抄造新闻纸时其裂断长增加 40%,增强效果与壳聚糖的脱乙酰度有关,脱乙酰度增加,纸张的强度增加。

同时,许多研究表明,壳聚糖接枝聚丙烯酰胺增强剂效果优于壳聚糖,用来抄造低定量的纸张尤为合适。在抄造瓦楞纸板芯层的半化学浆中,同时添加壳聚糖和聚酰胺环氧氯丙烷树脂(PPE),可同时增加纸的干强度和湿强度。

根据文献^[31]介绍,利用壳聚糖通常有以下三种方法:①可以直接将壳聚糖溶液与纸浆混匀,然后再使纸成形。②也可以在纸张成形后,在湿的纸面上喷洒或涂布壳聚糖胶液。据 Allan 和 Crosby 等人报道,以在纸面上喷洒壳聚糖胶液效果最好。③在干燥后的纸页上涂布壳聚糖胶液。

曹丽云等^[32]通过测量加入壳聚糖—丙烯酰胺接枝共聚物后纸张的湿强度等物理性能的变化规律和采用 IR、SEM 等分析手段对其增强机理进行了研究和探讨。实验证明壳聚糖—丙烯酰胺接枝共聚物对纤维间结合强度的增加,不是因为助剂和纤维间形成了共价键结合,而可能是由于助剂分子中的氨基和纤维表面的羧基之间形成了牢固的离子键结合,同时助剂还增强了纤维间原有的氢键结合。

安郁琴^[27]等将磷酸酯淀粉和壳聚糖作为双助剂共用,对提高纸张的物理强度和填料留着率进行了研究。壳聚糖和磷酸酯淀粉用于纸张的增强作用时,其最佳抄造路线是:调 pH 值→加壳聚糖→加磷酸酯淀粉→加填料→抄纸,最佳用量壳聚糖为 0.1%,磷酸酯淀粉为 4%,浆料最适宜的 pH 值为 6.0。

壳聚糖与纤维素有相似的分子结构,只不过是 2-位上的羟基变成了氨基,这样在酸性介质中壳聚糖可显示弱的阳离子性,并和纤维素有极好的相容性。

为改善壳聚糖的各种性能,可利用化学和物理改性的方法来改变其结构,而变性淀粉与之共聚或共混,则可以结合两者的优势,在造纸工业中的应用已日益受到重视,此外淀粉改性物价格相对较低,两者复合可以降低成本。

1.3.4 壳聚糖抄纸的优点

壳聚糖溶于酸,不溶于水和碱,用壳聚糖上胶后的纸可耐受碱、水的冲洗。因此,我们认为壳聚糖资源丰富、制取简单,作为纸张的施胶剂和增强助剂以及作为一些特种纸生产的助剂,或者将壳聚糖与其他现有造纸助剂配合使用(双助剂法),是值得进一步研究和开发应用的。

1.3.5 利用壳聚糖抄造的生化型纸地膜

根据资料介绍^[33],该地膜中含有壳聚糖及纤维素等成分,能促进对农作物生长有利的土壤细菌的繁殖。反之,对病毒病害的传播具有控制和自然防治作用。该地膜的表面敷有极薄的铝氧化物,具有优良的保墒性能和防虫效果。同时,该地膜光线反射性强,对夏季地表温度上升过快起到调控作用,尤其适用于夏季大田蔬菜栽培。在短期内,3~4 周后即可分解,不会造成土壤的二次污染。与塑膜不同的是,即便燃烧也不会产生氯气及黑烟等有害气体。

1.4 造纸常用湿强剂

1.4.1 脲醛树脂(UF)及其改性产品

第一个湿强树脂是从甲醛浸渍纸的实践中发展来的,其制造方法是用 1:2mol 的尿素与甲醛产生二羟基甲脲(DMU),即可产生湿强效果。UF 树脂在造纸工业上的应用始于本世纪 30 年代,是一种热固性、酸性固化氨基树脂,也是最早用作造纸湿强剂的合成树脂。^[34]

DMU 可认为是树脂形成的 a 阶段或单体阶段。当 DMU 暴露在酸性条件下并加热时, 产生聚合化并形成不溶于水的聚合物, 即 UF 树脂, 这称之为“b”阶段, 这个低分子量的聚合物在进一步加热时将继续聚合化, 并与纤维素交联, 形成对水稳定的键结合而产生湿强度 (“c”阶段)。

上述树脂为非离子性, 故不能被带负电荷的纸浆纤维较好吸附, 因此用作纸张湿强剂时不能直接在浆内添加, 而只能用浸渍法 (如表面涂布), 并在使用时常以明矾或强酸性铵盐 (如氯化铵) 作催化剂, 以加速树脂固化。如用 a 阶段之单体树脂制得的湿强纸在潮湿的条件下, 其湿强度随时间有剧烈下降的趋势, 这一性质对损纸和废纸的再制浆是有重要意义的。

造纸工业常使用改性 UF 树脂作为湿强剂。改性 UF 树脂包括阴离子改性 UF 树脂、阳离子改性 UF 树脂和非离子改性 UF 树脂。其中非离子改性 UF 树脂一般多用于纸张表面之整饰处理。而阴离子型、阳离子型 UF 树脂则主要用于浆内添加使用。这里对阴、阳二种改性 UF 树脂作些介绍。

1.4.1.1 阴离子改性 UF 树脂

主要有二类: 一类阴离子改性 UF 树脂的制备是在反应进行到 b 阶段的 UF 树脂中, 加入强极性改性剂, 如亚硫酸氢钠, 它与该树脂生成磺酸甲基化树脂。由于改性以后树脂分子在水溶液中发生电离, 而使树脂带有负电荷, 因此这种树脂既可以用于涂布, 又可用于浆内施加, 但在浆内添加时, 必须与明矾配合使用, 并控制 pH 值在较低 (小于 4.5) 的情况下能有效地留着在纤维上。另一类阴离子改性 UF 树脂的制备是由改性剂、尿素、甲醛一起混合反应而制得, 选用的改性剂有 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 、硼砂、亚硫酸氢钠等, 经这样改性得到的阴离子 UF 树脂除在涂布和浆内用做湿强剂外, 还可固化后制成改性 UF 纤维, 用这种 UF 纤维 (用量大于纸浆绝干量 1%) 与纸浆纤维一起经湿法抄造, 可制得具有较高抗水性和耐破强度的纸类产品。

1.4.1.2 阳离子改性 UF 树脂

阳离子 UF 树脂是由于价格低廉, 使用方便, 使用量一直较大。它的主要特点是在树脂分子量较大的情况下, 仍能溶于水。且所得树脂含醛量低, 可在较高 pH 条件下固化 (pH 值小于 6.5)。

阳离子树脂的制备主要是采用多胺、多胺与环氧氯丙烷结合、或者醇胺等改性剂参与聚合反应而制得。经阳离子改性的 UF 树脂, 无需明矾的帮助就可以很容易被纸浆纤维吸附, 故可以直接在浆内添加, 添加部位可选在打浆机以后如贮浆池或冲浆泵, 也可

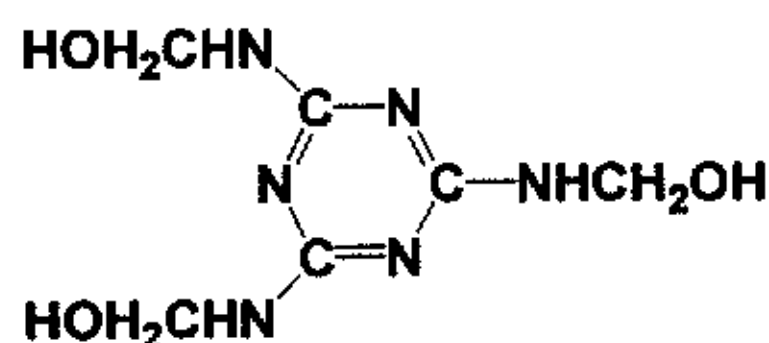
在水力碎浆循环部添加。

总之，UF 及其改性产品的特性可归纳为：①只适用于酸性条件下；②耐碱性差；③降低纸的吸水性和降低纸的透气度；④能解离游离甲基。

1.4.2 三聚氰胺甲醛树脂（MF）及其改性产品

MF 树脂^[35]始于 30 年代末应用于造纸工业，与 UF 树脂一样是一种热固性、酸性固化氨基树脂，用该树脂生产的湿强纸具有透气度低、耐折度高、湿强度高、挺度好的特点，主要应用于钞票纸、海图纸等的生产。

MF 树脂是三聚氰胺与甲醛的缩聚产品，三聚氰胺与甲醛的反应可生成含有一至六个羟甲基的一系列衍生物，适用于造纸工业使用的是三羟甲基三聚氰胺。如下列分子式表示：



应用三羟基三聚氰胺时，并不能直接使用，需经过稀盐酸溶液熟化处理（自限制聚合）至出现蓝色霞雾现象时（约 72h），用作造纸湿增强效果最佳。单纯用甲醛和三聚氰胺反应生成的 MF 树脂，其酸性胶只有在很稀时（6%以下）才是稳定的，另外树脂液中的游离甲基含量较高，固化要求的 pH 值较低（4~5.5），故应用时比较麻烦，并对纸张白度和耐久性都有不良影响。

事实上，造纸工业应用更为广泛的是改性 MF 树脂，有阴离子型和阳离子型二种。

1.4.2.1 阴离子改性 MF 树脂

一类为用亚硫酸氢钠改性的 MF 树脂，用作湿强剂在浆内施加时，相比未改性 MF 树脂，它可在较高 pH 值下固化，但必须与明矾配合使用。第二类为用氨基磺酸盐改性的 MF 树脂。该产品特点是可以在酸性、中性和碱性条件下固化。既可在浆内添加，又可在涂布机上应用。特别是用于涂布时，能与要求在碱性条件下适用的涂料组分很好配合。

1.4.2.2 阳离子改性 MF 树脂

此类树脂主要有醇胺改性和季胺化二种。阳离子改性 MF 树脂较普通 MF 树脂可以在较高 pH 值下固化, 另由于树脂本身带有正电荷, 能较快地被纸浆纤维吸附。

作为造纸湿强剂, MF 只能用作浆内施用。其用量随着纸张品种的不同而不同, 并且往往是与其他胶料(如硬脂酸铵胶料、松香胶料、氧化淀粉等)一起使用, 以获得较好的施胶效果和改善纸张的其他性质。几种纸张使用三聚氰胺的参考用量如表 1—3 所示。

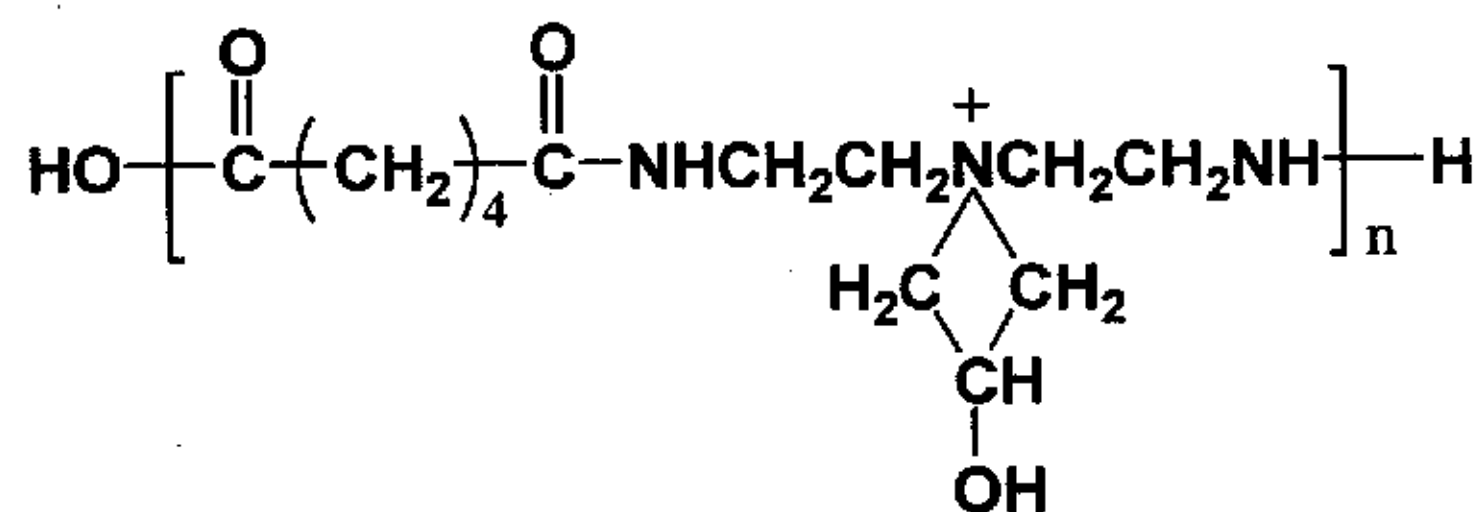
表 1—3 几种纸张使用三聚氰胺的参考用量

Table 1—3 Reference amounts of several papers of adding MF

纸张品种	海图 纸	高级水彩 画纸	照相原 纸	水砂纸 原纸	膏药纸 原纸	布轮纸(电镀 抛光用)	证券纸
三聚氰胺树脂用量/%	3.0	3.0	1.8~2.0	2.5~3.0	2.5	1.0	2.0~2.5

1.4.3 聚酰胺聚胺环氧氯丙烷树脂 (PAE)

聚酰胺聚胺环氧氯丙烷树脂^[34]是一类在酸性、中性及碱性条件下均可使用的有效湿强剂, 其结构通式为:



该树脂简称为 PAE 树脂。

由于这一类产品具有许多令人举目之特点, 自开发之时起即在造纸工业中获得应用, 目前已成为继脲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂之后又一主要湿强剂品种。

PAE 树脂作为湿强剂具有以下特点:

- ①其分子内部具有许多氯醇基、环氧基、羟基杂氮环丁烷基等高活性基团, 故其湿增强效果(尤其在使用量小于 1% 时)明显, 并且对纸的白度、柔软性影响甚小。
- ②由于树脂分子中的强氧离子性, 分散在水相中的树脂很快被纸浆纤维吸附, 该树

脂的添加部位可在接近网前箱部位添加,但不宜添加在打浆机前。这可能是因为造纸打浆过程中会移去一些已被纤维吸附的树脂和产生一些新的树脂覆盖表面。

③该类树脂在 pH 为 6.5~8.0 时最有效,且在偏碱性条件下添加更好。

刚被纤维吸附的 PAE 树脂并无增强效果,只有在树脂固化于纤维时才起增强效果。在刚下纸机的纸中,由于树脂固化尚未完全,需放两个星期后才基本完成。如果很快知道纸能获得的湿强度,可将下机时的纸样直接放置烘箱内,经温度 110℃、10min 后测定。

④用 PAE 树脂生产的湿强纸,其废纸回收容易,可在 pH=10 介质中打浆,如添加 0.1%次氯酸钠则效果更好。而处理 MF 或 UF 湿强纸的废纸要在 pH 为 3.5~4.5,温度为 90℃的条件下进行。

⑤PAE 与两性高分子化合物,阴离子聚丙烯酰胺、阳离子淀粉或羧甲基纤维素共同使用时对纸张的干、湿强度都有很好的效果,但添加顺序对其效果影响很大。应用结果表明先加 PAE 树脂,后加其他复配物效果好^[36]。

1.4.4 聚乙烯亚胺湿强树脂 (PEI)

聚乙烯亚胺是^[34, 37]由乙烯亚胺在酸性介质中聚合而成的一种特殊型式的多枝链树脂聚合物。其分子中存在伯、仲、叔三种胺基团,其中枝链大部分被仲胺基隔开,每一枝支链上含 3~3.5 个氮原子,在 pH 为 8 以下是胺基大量质子化,而使树脂成为高阳离子电荷密度的聚合电解质。

聚乙烯亚胺通常仅应用于未施胶的吸收性纸(如餐巾纸、卫生纸等),使具有一定的湿强度,树脂的加入,并不影响其吸收水分的性能。当聚乙烯亚胺使用于草类纤维时,可加强其滤水性,并使其具有一定的湿强度。

造纸中应用的聚乙烯亚胺,其聚合度约为 100,是一种无色的水溶性化合物。聚乙烯亚胺在水溶液中具有阳离子反应性能,容易为具有负电荷的纤维素所吸附,故在使用时,不一定加入硫酸铝增加其助留率。

聚乙烯亚胺是一种水溶性树脂溶液,可以任意比例与水混合为有效提高纸浆内聚乙烯亚胺浓度,通常均直接加入成浆槽或配料槽中,与纸浆充分混合一定时间后,无须加入其他化学药剂,即可较充分地存留在纸浆上。

聚乙烯亚胺被纸浆纤维吸附的机理与阳离子 MF、UF 树脂相同,但由于聚乙烯亚胺没有能形成共价交联的基团,故它的湿强度产生不需经固化或聚合步骤获得,它的湿增强效果也较热固性树脂差。因此,若作湿强剂使用时,PEI 树脂竞争不过热固性树脂。

1.4.5 二醛淀粉 (DAS)

高碘酸盐氧化淀粉即二醛淀粉只能给纸以暂时的湿强度,也就是说,即使施加充分量的 DAS,当纸浸入在水中时,有一部分湿强度会逐渐损失。据报导,经 DAS 的阳离子衍生物处理的硫酸盐未漂浆的纸,浸水 0.5h 后,湿强度损失 10%;浸水 24h,损失约为 55%。然而,若再作用,湿强度则几乎无明显变化。这说明,用二醛淀粉处理产生的湿强度,一种为暂时性的湿强度,另一种则产生永久性的湿强度。

1.4.6 阳离子聚丙烯酰胺 (C-PAM)

某些阳离子聚丙烯酰胺的湿强度效果类似聚乙烯亚胺,是由于 C-PAM 的阳离子基团与纤维表面的阴离子官能团形成离子键而产生的。当 C-PAM 的阳离子电荷密度低时,则聚合物对纸的湿强度不起作用,当阳离子电荷密度增加时,湿强度逐渐增加。

1.4.6.1 PAM 增湿强作用机理^[38]

这里仅介绍对 PAM 的增湿强作用机理的两种解释。

①树脂进入到缺乏耐水性的成纸纤维素分子间的氢键结合领域,先起包覆和保护作用,进而在氢键结合领域中树脂自身起硬化反应,从而形成三维网状结构并定着在纤维之间,达到防止水分子渗透到纤维空隙中使纤维润胀并破坏纤维间结合的目的,从而使湿纸页的强度增加,同时也增加了干纸的强度。

②某些阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 的增湿强效果是由于 CPAM 的阳离子基团与纤维表面的阴离子官能团形成离子键而产生的。当 CPAM 的阳离子电荷密度低时,则聚合物对纸的湿强度不起作用,当阳离子电荷密度增加时,发现纸的湿强度也逐渐增加。用于产生阳离子氨基的霍夫曼降解条件还会引起其他变化,含有氨基最多的 CPAM (氨基含量为聚合单位的 82%) 中没有残余的酰氨基团,而含有 10% 的羧基以及 8% 的取代的尿素基团,可能是 CPAM 本身的氨基和羧基间形成离子型均交联,使其能增加纸的湿强度。

1.4.6.2 PAM 湿强剂的应用实例

①作为瓦楞纸和卡片纸的湿强剂。向纸浆悬浮液中添加聚丙烯酰胺或它与丙烯酸共聚物的水溶液 (用量为 0.1%~0.3%,对绝干纤维,下同),然后用这种悬浮液抄纸,或者用一种类似的水溶液涂于纸的表面 (用量为 0.05g/m²)。然后用 0.1%~10% 的乙二醛水溶液和弱酸碱式盐 (乙二醛重量的 2%~10%,例如柠檬酸钠、醋酸钠) 处理纸的表面,可制得具有很好湿强度的瓦楞纸和卡片纸。这种方法可避免在保存期间聚丙烯酰

胺和乙二醛反应而影响纸的耐久性。

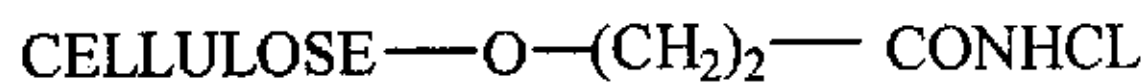
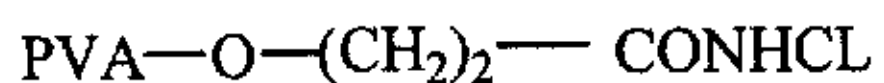
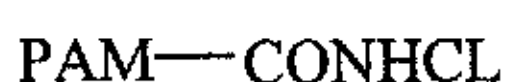
②把聚丙烯酰胺、阳离子调节剂和乙二醛的混合物添加到纤维素纸浆中,可以提高纸的湿强度和干强度,如在浓度为 1% 的纸浆悬浮液中添加此混合物(混合物的比例是:聚丙烯酰胺 90 份,聚氯化乙二烯二甲胺 20 份,乙二醛 30 份, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 20 份),然后抄成纸,所得样品的干强度和湿强度分别提高 56.6% 和 25.1%。

③在纸浆中添加聚丙烯酰胺或丙烯酰胺共聚物后抄纸,然后用含有乙二醛和弱酸碱式盐的水溶液进行涂布,可明显提高纸的湿强度。例如,用 1.2% (对绝干纸浆) 的浓度为 10% 的聚丙烯酰胺水溶液和 2% 的浓度为 10% 的硫酸铝水溶液与浓度为 2% 的纸浆混合,制成纸张,再用乙二醛和醋酸钠比例为 1:0.5 的水溶液涂布,并在 105°C 下干燥 5min。制成的纸在水中浸渍 1min 和 4h 后,其裂断长分别是 1.69km 和 1.35km。如果不经醋酸钠处理,在水中浸渍 1min 和 4h 后,裂断长分别为 1.32km 和 0.9km。

1.4.7 其他湿强剂

1.4.7.1 N-氯酰胺聚合物^[34,38]

制备该聚合物是用 Michael (麦克尔) 加成反应,对聚乙烯醇、淀粉和纤维素的羟基给以丙烯氰化,氰基经水解成酰胺基,然后再氯化反应而得。见下述表达式:



这类化合物,通常呈液体状,是一种酸性的阳离子型化合物,能与纤维素起交联作用,提高纸张的湿强度。通过对漂白和未漂浆的湿强度大小与 pH 值关系进行的研究,N-氯酰胺聚合物在 pH 值为弱碱性时表示出最高湿强度。有人推理 N-氯酰胺聚合物加入到纸浆中后,未漂浆抄成的纸大部分湿强度是由于形成聚合物—纤维的共价键的结果;而漂白浆的湿强度几乎完全是由于形成聚合物—聚合物共价键的结果。

1.4.7.2 氯丁橡胶

氯丁橡胶是由 2-氯-1,3-丁烯乳液聚合而成的聚合物,或是 2-氯 1,3-丁烯和其他聚合物的混合物,其主要成分是 2-氯 1,3-丁烯。目前,氯丁胶乳主要用于膏药纸,除增加湿强度外,还提高纸张的柔软性和防油性。

1.4.7.3 氯偏树脂

学名偏二氯乙烯，其成分约为偏氯乙烯 65%，氯乙烯 3%，丙烯酸丁酯 5%，在制备耐水砂纸时，除使用三聚氰胺甲醛树脂外，有时也加用氯偏树脂。

1.4.7.4 酚醛树脂

将酚与甲醛相互聚合而成酚醛树脂，它具有良好的抗热性，抗化学药剂性，可作为纸张的湿强剂，其缺点是色泽较深，加之需高温（约 150℃）才能成熟，为此不常使用。

1.4.7.5 高分子脂肪族氯氢化物

这是一种阳离子型化合物，呈液体状，能与纤维素起交联作用，提高纸张的湿强度。

1.5 本论文的研究目的与意义

本论文探讨用自然界生长最快的植物纤维原料——红麻来研制农用麻地膜，使其干湿强度、保湿、保墒能力与塑膜相当而不影响其生物降解性能；以求代替塑膜。这对于农田塑料残膜污染的治理、红麻资源的综合利用以及造纸工业新产品的开发都具有重大的意义。

前面已经说过，地膜覆盖栽培正日益由原来的“白色革命”朝着“白色灾害”的方向转化，极大地制约了地膜的进一步推广应用和发展。因此，本选题采用红麻天然纤维生产农用麻地膜以替代现有的塑料地膜，既可使作物增产，又没有残留及污染问题，还可增加土壤有机质，符合“生态农业”的要求。

目前我国有大量低洼易涝地、盐碱地、瘠薄干旱土地，不能用于粮棉油等其它经济作物的种植，而红麻却可以很好的生长。例如辽宁西部地区现有 600 万亩瘠薄干旱土地，农业种植粮食产出能力低下，为开发这些瘠薄土地，几年来在大连轻工业学院技术指导下，至 2002 年已种植黄红麻、大麻 3 万亩。如何综合开发利用黄红麻资源是摆在我省面前的一个重要课题。而本论文采用红麻全秆研制造纸工业高附加值产品——麻地膜，就为红麻资源的利用开辟了一条新的途径。

第二章 实验

2.1 浆料的准备

2.1.1 原料准备

将取自朝阳的全秆红麻在实验室备料切成规格为 30~50mm 长的麻杆,置于大塑料袋中平衡水分备用。

2.1.2 蒸煮

2.1.2.1 蒸煮方法

按硫酸盐-蒽醌 (KP-AQ) 方法在 ZQS-1 型 15 升电热回转蒸煮锅中进行蒸煮。固定装锅量为风干原料 500g (原料水分为 9.35%),于 105℃小放汽,保温结束后将锅内压力放至零后,排出锅内浆料与残液。

2.1.2.2 蒸煮条件及结果^[39]

表 2-1 蒸煮试验条件及结果

Table 2-1 Cooking experimental conditions and results

用碱量(A)	温度(B)	时间(C)	得率	卡伯值	粘度
Na ₂ O 计%	℃	min	%		ml/g
18	165	150	45.19	17.33	982.1

其它蒸煮条件: 硫化度: 25%, 液比 1: 5, 升温时间 2 h, AQ 用量 0.05%

2.1.2.3 浆料处理

将蒸煮排出的浆料与残液一并装入布袋,挤干黑液,人工将浆料用水搓洗干净,然后于 ZQS-1 型振动式平板筛浆机(筛缝 0.35mm)进行筛选,分离出粗渣与细浆。

2.2 地膜原纸的抄制

2.2.1 打浆

将在最优条件下制得的红麻全秆浆调节至 10%的浆浓,在 PFI 磨中打浆(打浆度 53° SR),储存储备用。

2.2.2 助剂的准备

2.2.2.1 壳聚糖溶液的配制

配制成 1% 的壳聚糖乙酸溶液。

2.2.2.2 壳聚糖脱乙酰度的测定

用酸碱滴定法测定壳聚糖分子中的氨基含量求得脱乙酰度。

2.2.3 抄片

称取一定量的浆料（控制纸页定量在 50g/m^2 左右），加入所需要的助剂，在打散器中分散均匀，然后在实验室抄片器上抄片，将纸页平衡水分 24h 后测定纸页的定量、裂断长、耐破度、撕裂度和耐折度等性能指标。

2.3 地膜原纸性能的检测

2.3.1 湿强度的测定

纸页湿强度的测定按 GB/T465.2-1989 进行。将试样浸泡于温度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 的水中 2 小时，待到达规定时间后，将试样从盘中取出，用滤纸轻轻吸去试样表面的水。

将浸过水并吸去表面水的试样，迅速置于抗张力试验机上测定抗张强度，一般要求测定十条试样。同时为了测定抗张强度保留率，则干抗张强度也要求测定十条试样。对于湿强度很低的纸，则应采用多层试样进行试验。

浸水后抗张强度保留率按式（1）计算：

$$W/D(\%) = \frac{P_w}{P_d} \times 100 \quad (1)$$

式中：W/D—浸水后抗张强度保留率；也叫湿干强比或湿强度百分数，%；

P_w —湿抗张强度，kN/m；

P_d —干抗张强度，kN/m。

2.3.2 其它物理强度指标的测定

纸页各种物理强度性能均按国家相关标准，参照文献 40 进行实验。

2.4 PAE 的合成

2.4.1 PAE 合成用化学试剂

己二酸 (A.R.)

二乙烯三胺 (C.P.)

环氧氯丙烷 (A.R.)

2.4.2 仪器设备及实验过程

向装有回流冷凝管、温度计、搅拌器的 250ml 三口烧瓶中加入 29.4g 二乙烯三胺及 10ml 水，在搅拌下加入 43.8g 己二酸及 0.736g 对甲苯磺酸（催化剂）。待放热反应结束后，开始加热升温，当温度至 130℃ 时，此时颜色发红并出现泡沫，开始回流；使馏出液控制在 1 滴/（2~3）s。温度升至 195℃ 左右，保温 90min，降至 140℃ 以下加入 63ml 热水，搅拌成均相；冷却至室温，放料得亮黄色粘稠液体，即为聚己二酰二乙烯三胺水溶液。

取上述聚合物的水溶液 57.8g 及 76g 水置于 250ml 三口烧瓶中搅拌，室温下从滴液漏斗把环氧氯丙烷 17.9g 逐渐滴加到反应瓶中，10min 内滴完。反应 30min 后温度升至 60℃ 并在搅拌下反应 1h，随着反应时间的增加，反应液的颜色有所加深，粘度也逐渐增加。继续反应到反应液得粘度值达到所需要为止。降至室温。用硫酸调节 pH 值为 4~5，得 PAE 树脂。

2.4.3 PAE 树脂粘度的测定

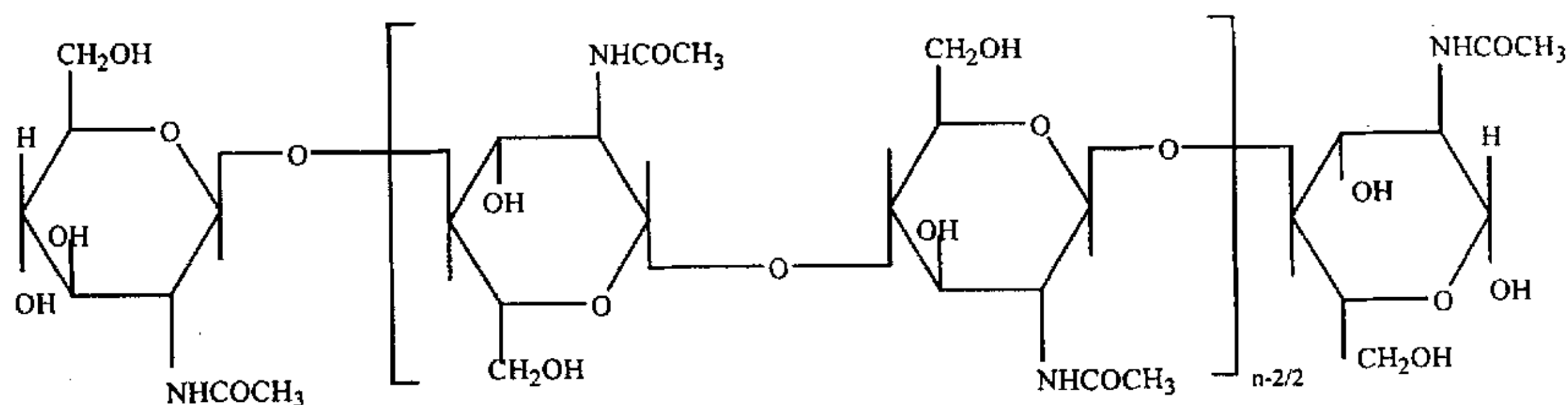
PAE 树脂粘度测试使用 NDJ-79 型旋转式粘度计（上海天平仪器厂）。测试时控制被测液温度为 25℃。^[41]

第三章 结果与讨论

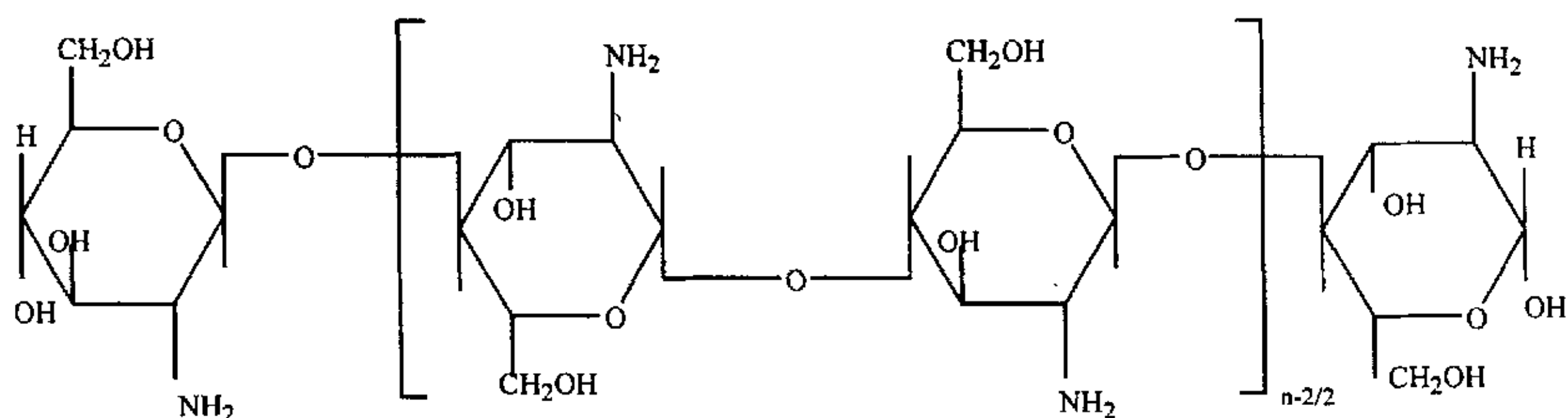
3.1 壳聚糖湿强性能研究

作为自然资源,甲壳素是自然界中数量仅次于蛋白质的含氮有机物。脱掉乙酰基的多糖叫壳聚糖或壳多糖(chitosan)。在众多的天然多糖中,甲壳素及其衍生物壳聚糖是唯一的碱性多糖。壳聚糖能溶于低酸度水溶液中,因而具有许多特殊的物理化学性质和生理功能。近几年来,壳聚糖在食品、医药、印染、环保、金属提取等的应用研究异常活跃,常见之于多种学术刊物的报道,被称之为“万能多糖”。壳聚糖在造纸工业中的应用研究也十分令人注目,是一种极有发展前途的造纸用精细化学品,目前主要用于纸张的施胶、纸张的表面改性及纸张的增强助留等。

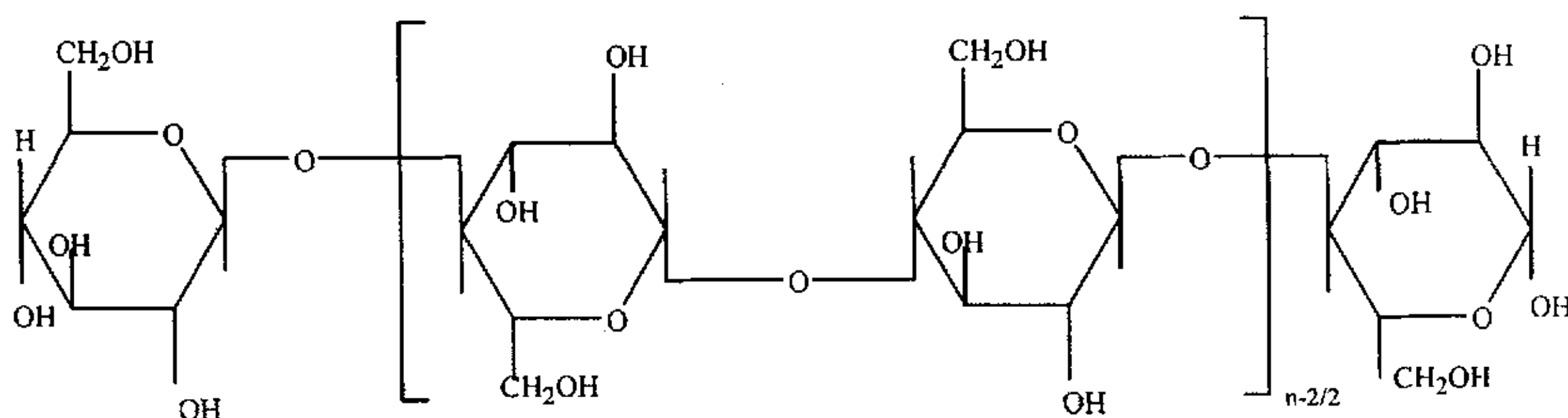
甲壳素、壳聚糖的化学结构与纤维素十分相似,其差别在于每个葡萄糖单元的C-2羟基被置换了,在甲壳素中是乙酰氨基($-\text{NHCOCH}_3$),在壳聚糖中是氨基($-\text{NH}_2$)。其结构式如下:



甲壳素



壳聚糖



纤维素

理论上壳聚糖分子量、分子结构与纤维素相似且为直链型，又有成膜能力，分子结构中有多个羟基和氨基，具备形成氢键的能力，对纤维有足够的粘合强度并能在纤维间架桥，在酸性条件下，分子链上有许多正电荷中心和羟基，便于和纤维形成静电结合和生成氢键。所以，壳聚糖是一种理想的纸张增强剂。

根据文献^[31]介绍，利用壳聚糖通常有以下三种方法：①可以直接将壳聚糖溶液与纸浆混匀，然后再使纸成形。②也可以在纸张成形后，在湿的纸面上喷洒或涂布壳聚糖胶液。据 Allan 和 Crosby 等人报道，以在纸面上喷洒壳聚糖胶液效果最好。③在干燥后的纸页上涂布壳聚糖胶液。本论文主要采用第①和③两种方法对壳聚糖的湿强性能进行研究，也就是说通过内添加和表面施胶两种方法对壳聚糖的湿强性能进行研究。

3.1.1 壳聚糖内添加抄造条件的确定

本实验所用的壳聚糖由大连鑫蝶甲壳素有限公司提供，为白色粉末状。为确定壳聚

糖的最佳添加方式，分别添加粉末状壳聚糖和壳聚糖乙酸溶液，抄纸测试各强度指标。

3.1.1.1 壳聚糖内添加形式的确定

根据资料^[19]介绍，固定系统 pH5.5，壳聚糖用量 1.5%，CMC 0.1%，水溶性 PVA 1%，纸页抄造后平衡水分 24h。其试验数据见表 3-1。

表 3-1 壳聚糖添加方式对纸页性质的影响
Table 3-1 Effect of adding manner of chitosan on properties of sheet

壳聚糖添加方式	定量 /g/m ²	干裂断长 /km	湿裂断长 /km	W/D /%	耐破指数 /kPa·m ² /g	撕裂指数 /mN·m ² /g	耐折度 /次
粉末状	51.40	5.04	0.30	5.95	2.99	8.13	35
乙酸溶液	49.48	5.37	0.49	9.14	4.06	8.29	94

由表 3-1 中数据显示，将壳聚糖配成乙酸溶液后添加到浆料中比直接将粉末状壳聚糖加到浆料中对纸页的各种强度指标都有提高，可能主要是因为粉末状壳聚糖在抄造过程中没能充分溶解，发挥作用，而且流失的比较多。所以选择将壳聚糖以乙酸溶液的形式添加到浆料中。

3.1.1.2 壳聚糖正交实验设计与结果分析

3.1.1.2.1 正交实验设计

影响壳聚糖作用效果的因素有很多，通过探索试验确定系统 pH 值、壳聚糖用量、反应温度这三个因素对壳聚糖作用效果均有影响，所以设计一个三因素三水平实验，进一步考查各因素对壳聚糖增强效果的影响。选择系统 pH 值为 5.5、7.0、8.5，壳聚糖用量为 0.5%、1.0%、1.5%，反应温度为 20℃、40℃、60℃。^[42]如表 3-2 所示。

表 3-2 正交试验的因素与水平
Table 3-2 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素		
	A	B	C
	pH	壳聚糖用量/%	反应温度/℃
1	5.5	0.5	20
2	7.0	1.0	40
3	8.5	1.5	60

3.1.1.2.2 正交实验结果分析

壳聚糖正交实验的结果见表 3-3，为了提高论证的可靠性，对上述正交实验的结果进行了极差分析，如表 3-3 所示。

表 3-3 正交实验结果及极差分析
Table 3-3 Difference analysis and results of orthogonal experiment

试验号	系统 pH	壳聚糖用 量/%	反应温度 /℃	干裂断长 /km	湿裂断 长/km	W/D /%	耐破指数 /kPa·m ² /g	撕裂指数 /mN·m ² /g
1	5.5	0.5	20	5.21	0.36	6.91	3.66	9.39
2	5.5	1.0	40	4.78	0.37	7.74	3.54	9.25
3	5.5	1.5	60	3.90	0.38	9.74	2.97	8.59
4	7.0	0.5	40	6.08	0.40	6.58	4.75	9.33
5	7.0	1.0	60	6.59	0.44	6.68	4.70	8.84
6	7.0	1.5	20	7.06	0.66	9.35	4.42	8.56
7	8.5	0.5	60	6.69	0.48	7.17	5.06	9.32
8	8.5	1.0	20	6.59	0.50	7.59	4.53	8.73
9	8.5	1.5	40	6.49	0.53	8.17	5.09	8.67
干裂断长				湿裂断长				
	A	B	C		A	B	C	
I/3	4.630	5.993	6.287	I/3	0.370	0.413	0.507	
II/3	6.577	5.987	5.783	II/3	0.500	0.437	0.433	
III/3	6.590	5.817	5.727	III/3	0.503	0.523	0.433	
R	1.960	0.176	0.560	R	0.133	0.110	0.074	
优水平	A ₃	B ₁	C ₁	优水平	A ₃	B ₃	C ₁	
主次因素	A>C>B			主次因素	A>B>C			
耐破指数				撕裂指数				
	A	B	C		A	B	C	
I/3	3.390	4.490	4.203	I/3	9.077	9.347	8.893	
II/3	4.623	4.257	4.460	II/3	8.910	8.940	9.083	
III/3	4.893	4.160	4.243	III/3	8.907	8.607	8.917	
R	1.503	0.330	0.257	R	0.170	0.740	0.190	
优水平	A ₃	B ₁	C ₂	优水平	A ₁	B ₁	C ₂	
主次因素	A>B>C			主次因素	B>C>A			

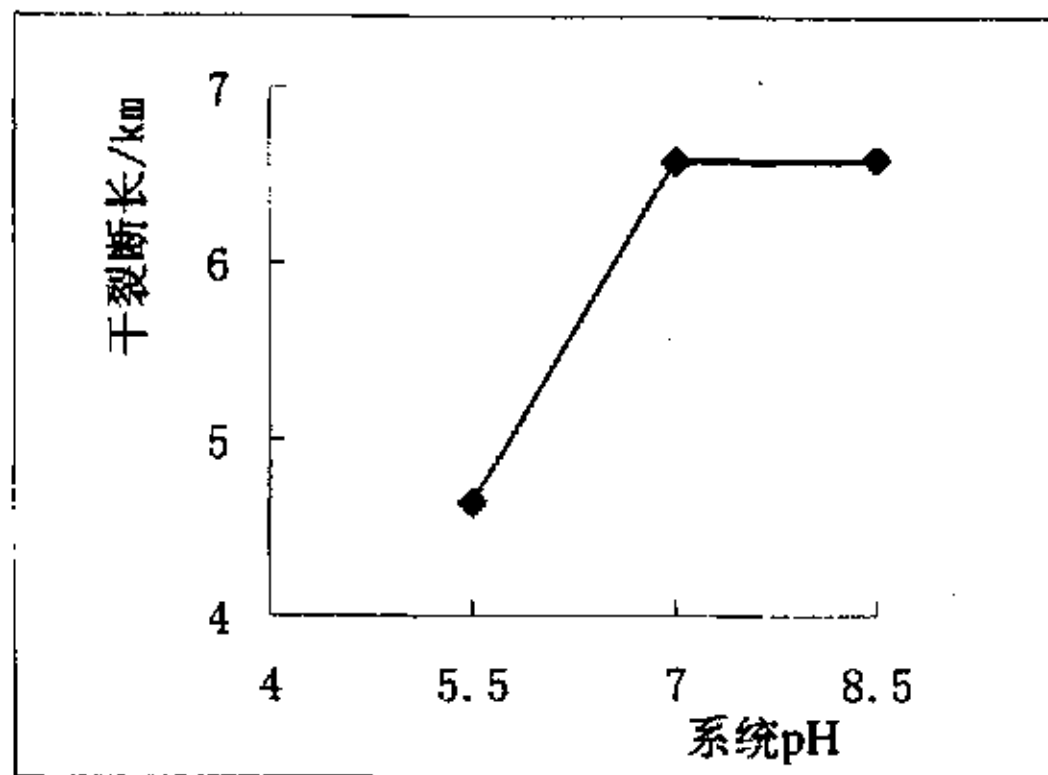


图 3-1 pH 对干裂断长的影响

Figure 3-1 Effect of pH on dry breaking length

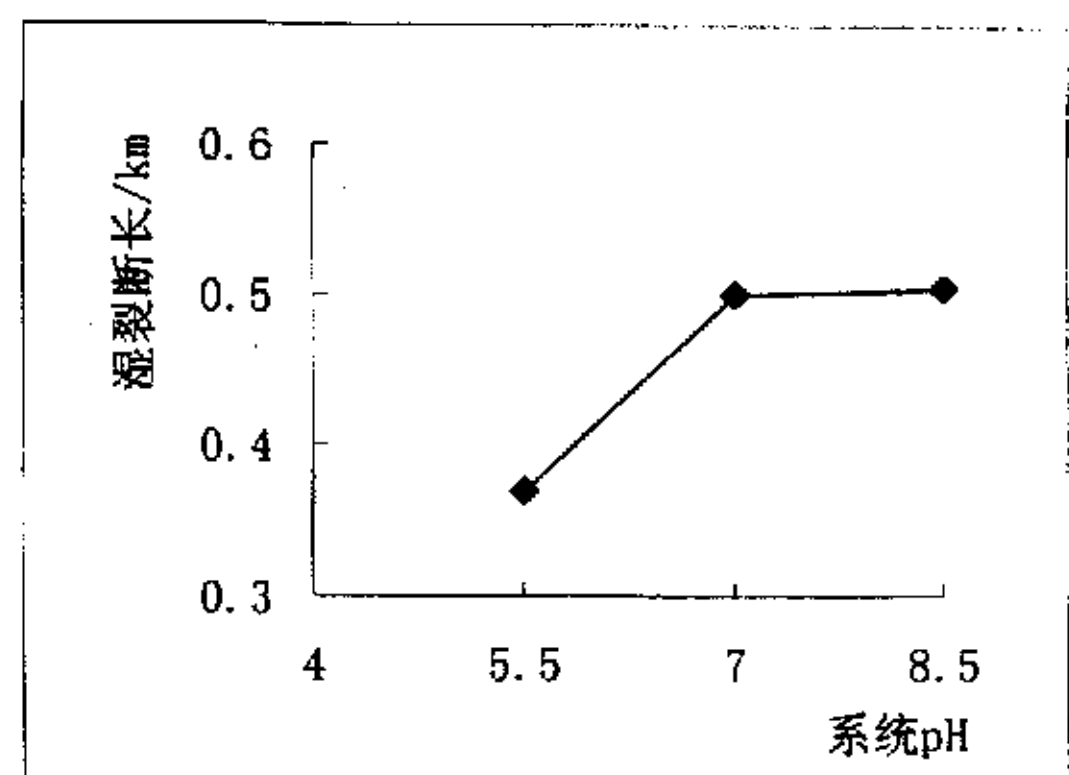


图 3-2 pH 对湿裂断长的影响

Figure 3-2 Effect of pH on wet breaking length

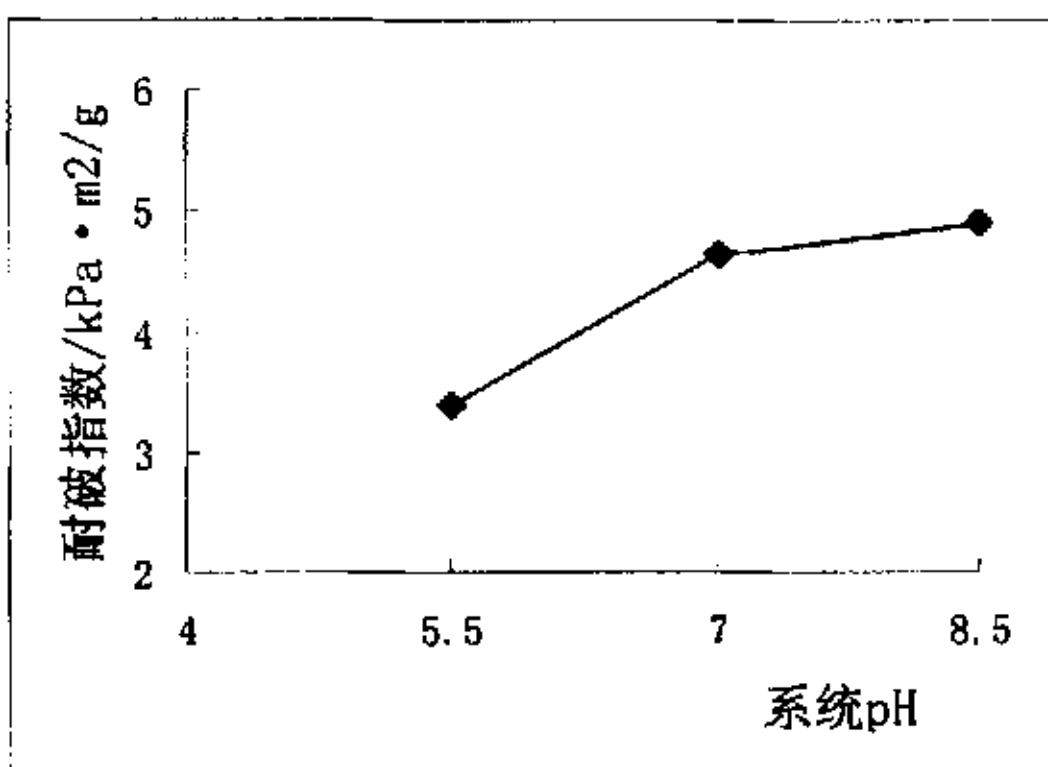


图 3-3 pH 对耐破指数的影响

Figure 3-3 Effect of pH on burst index

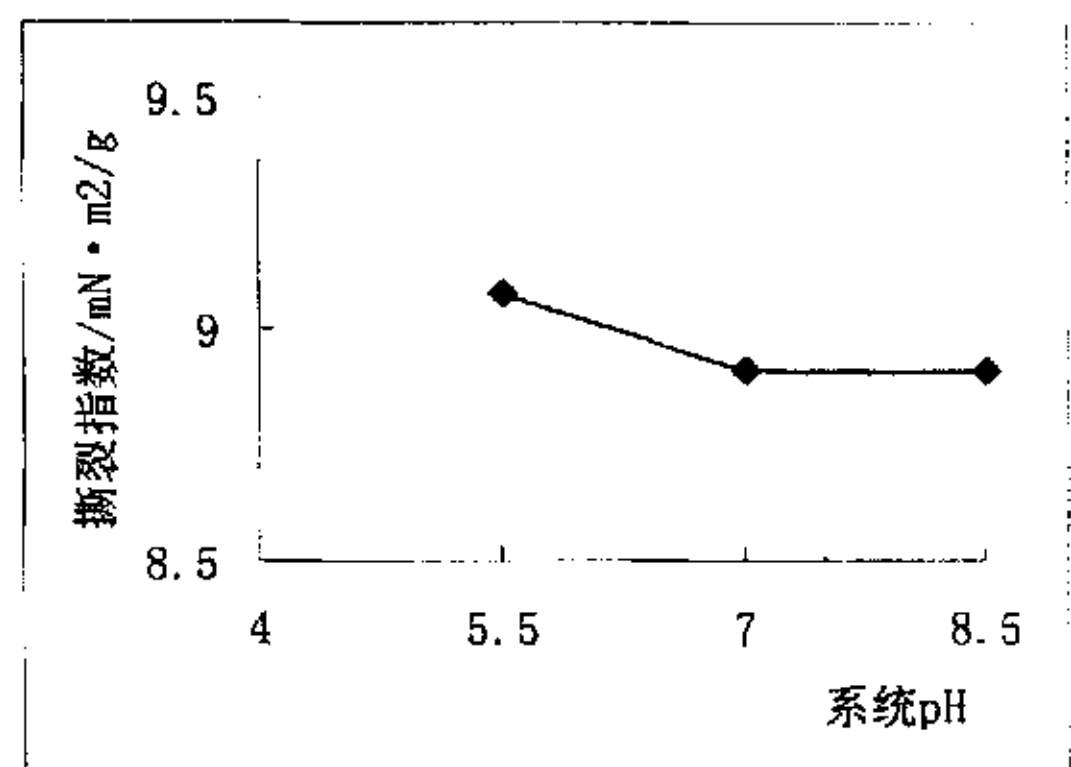


图 3-4 pH 对撕裂指数的影响

Figure 3-4 Effect of pH on tear index

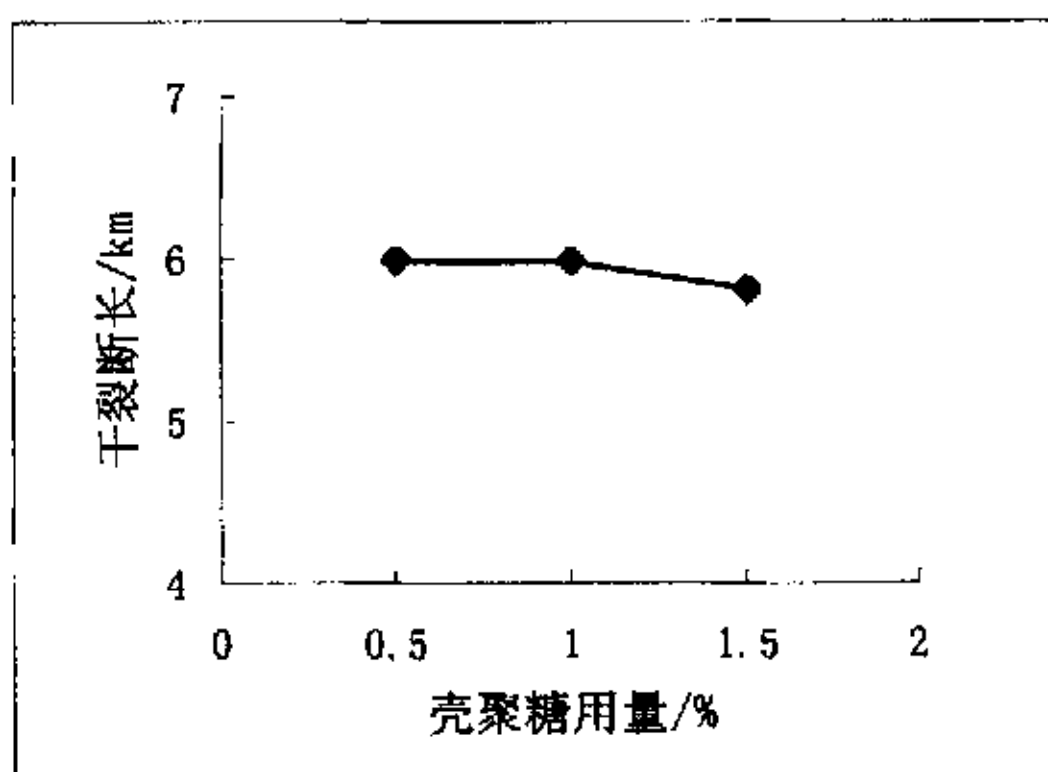


图 3-5 壳聚糖用量对干裂断长的影响

Figure 3-5 Effect of chitosan amount on dry breaking length

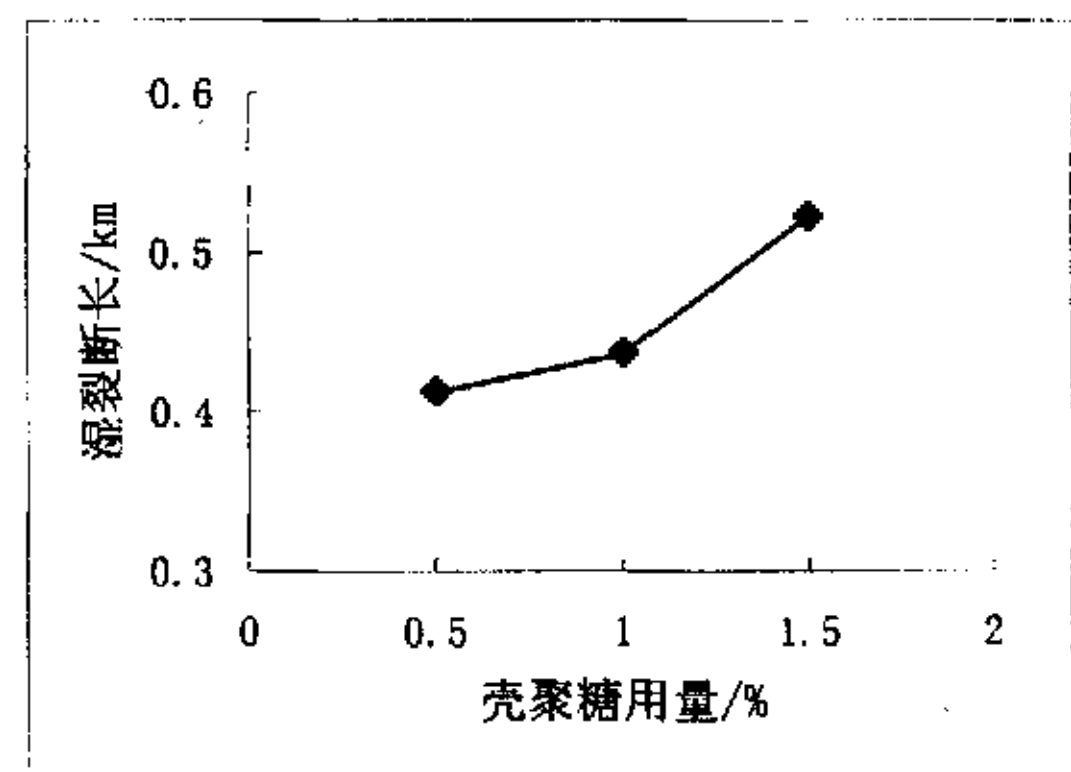


图 3-6 壳聚糖用量对湿裂断长的影响

Figure 3-6 Effect of chitosan amount on wet breaking length

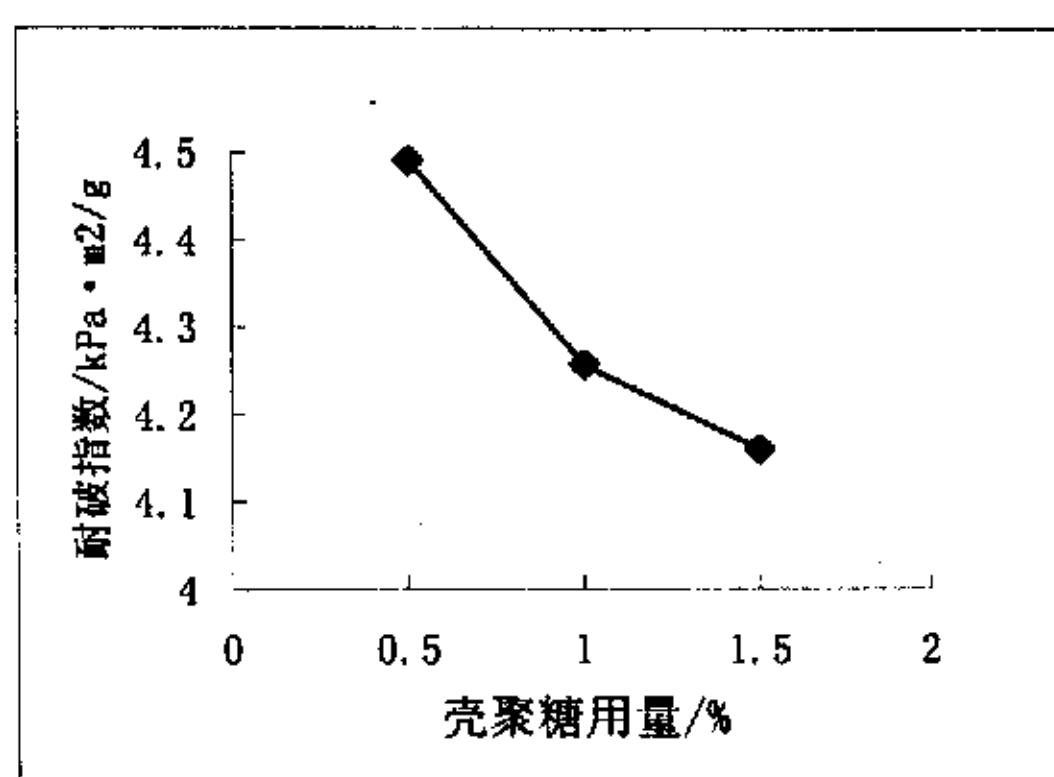


图 3-7 壳聚糖用量对耐破指数的影响
Figure 3-7 Effect of chitosan amount on burst index

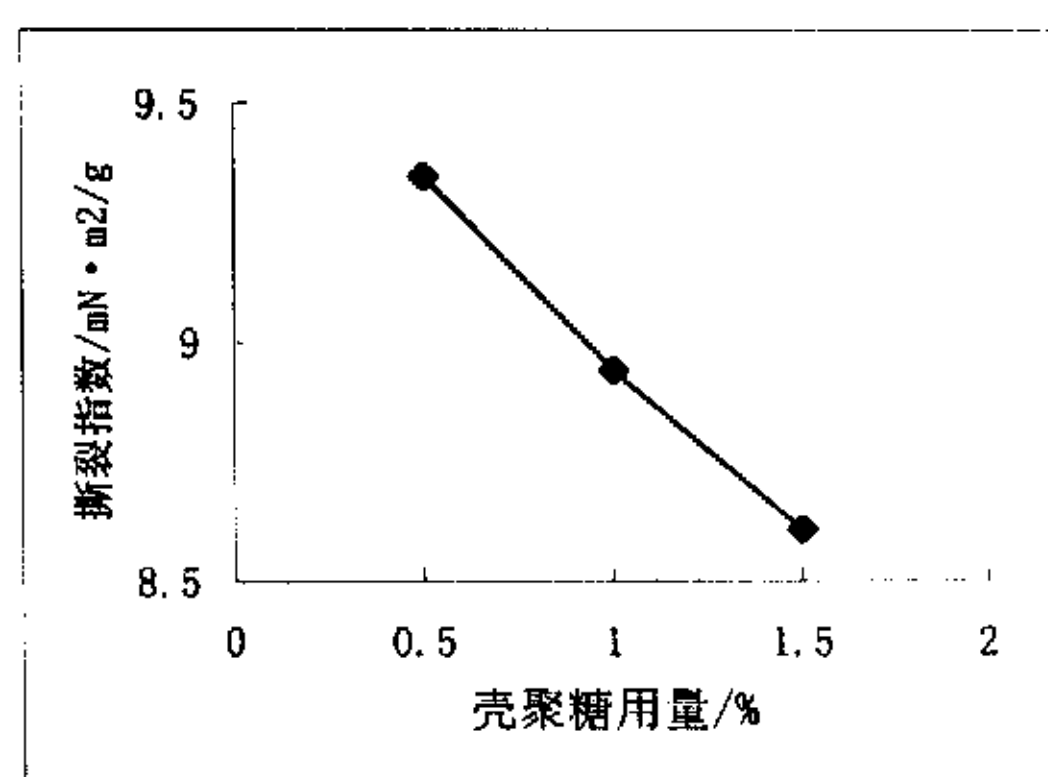


图 3-8 壳聚糖用量对撕裂指数的影响
Figure 3-8 Effect of chitosan amount on tear index

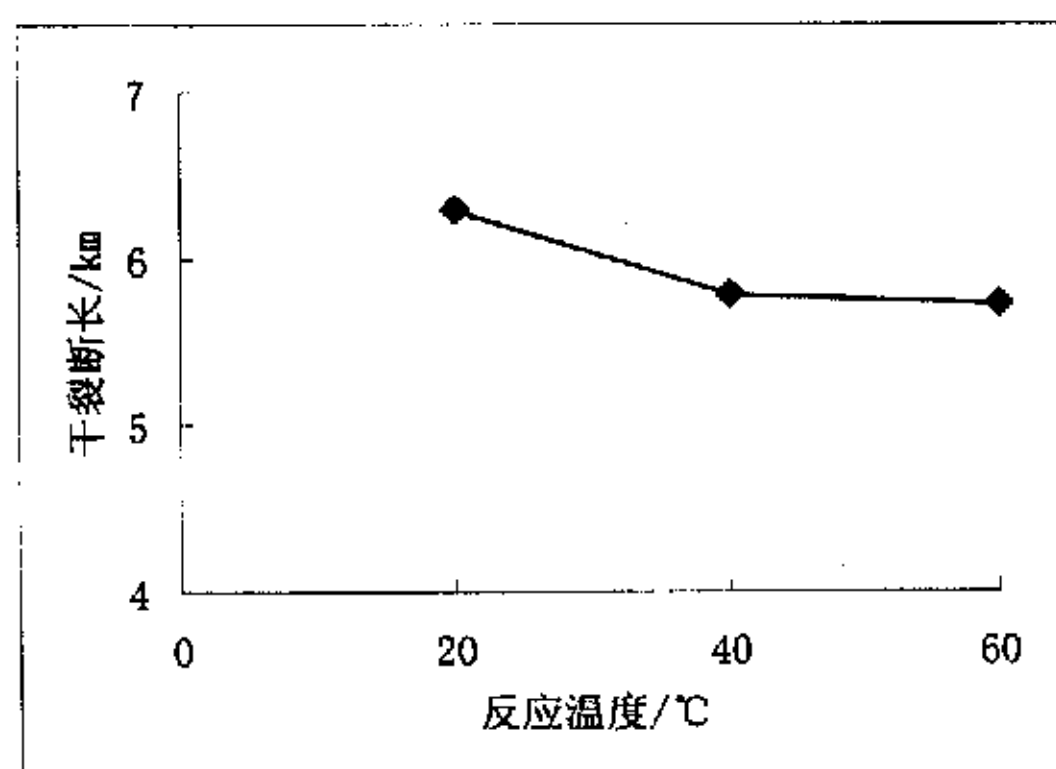


图 3-9 反应温度对干裂断长的影响
Figure 3-9 Effect of reaction temperature on dry breaking length

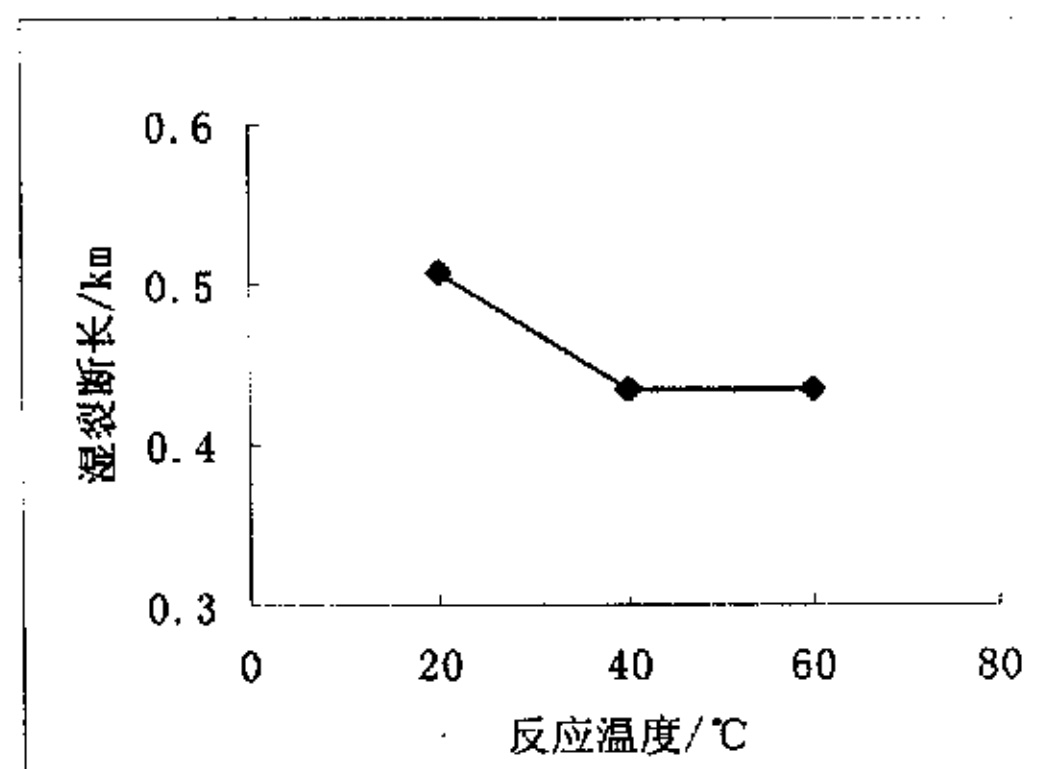


图 3-10 反应温度对湿裂断长的影响
Figure 3-10 Effect of reaction temperature on wet breaking length

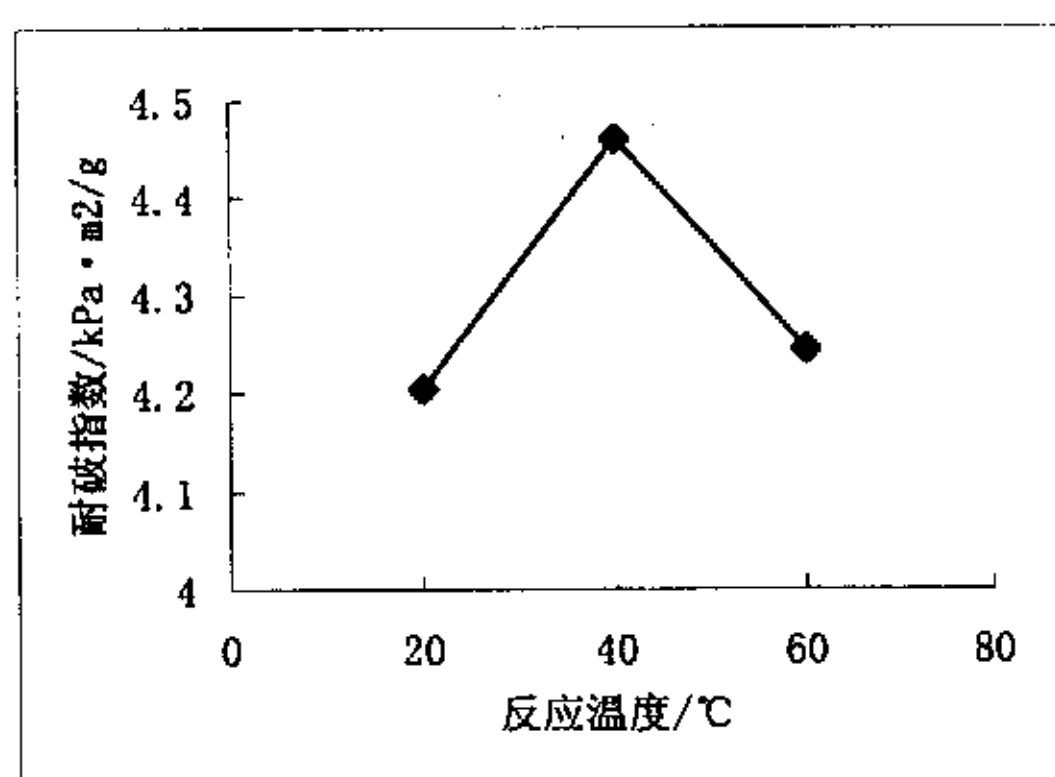


图 3-11 反应温度对耐破指数的影响
Figure 3-11 Effect of reaction temperature on burst index

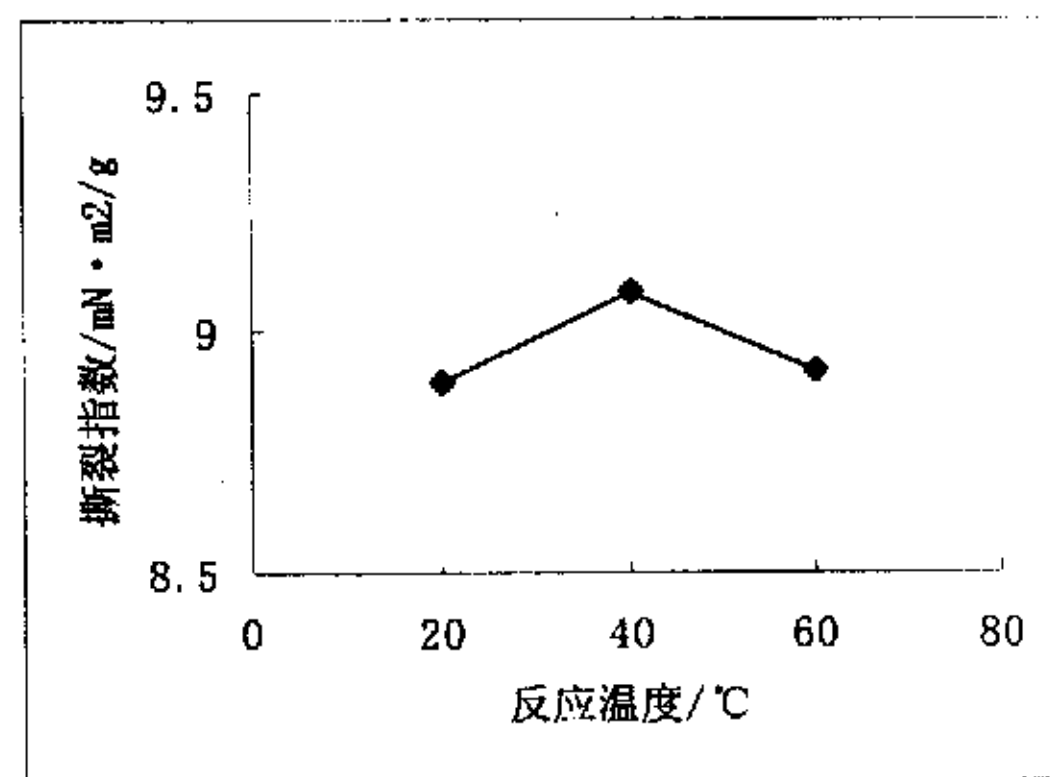


图 3-12 反应温度对撕裂指数的影响
Figure 3-12 Effect of reaction temperature on tear index

由表 3-3 中极差分析可知, 对于裂断长影响的主次因素是: 系统 pH (A) > 反应温度 (C) > 壳聚糖用量 (B), 较优组合为 $A_3B_1C_1$ 。对湿裂断长影响的主次因素是: 系统 pH (A) > 壳聚糖用量 (B) > 反应温度 (C), 较优组合为 $A_3B_3C_1$ 。对耐破指数影响的主次因素是: 系统 pH (A) > 壳聚糖用量 (B) > 反应温度 (C), 较优组合为 $A_3B_1C_2$ 。对撕裂指数影响的主次因素是: 壳聚糖用量 (B) > 反应温度 (C) > 系统 pH (A), 较优组合为 $A_1B_1C_2$ 。

图 3-1~3-12 分别表达了系统 pH、壳聚糖用量和反应温度对纸页干裂断长、湿裂断长、耐破指数和撕裂指数的影响。

从图 3-1~3-4 可知, 随着系统 pH 的增加, 干裂断长、湿裂断长和耐破指数都呈上升趋势, 但是撕裂指数有所下降, 且下降幅度不大, 这主要是因为碱性条件下, 加强了植物纤维的供电性, 纤维的羟基与壳聚糖分子中的氨基的氢键作用力增大, 分子间作用力增大, 所以干、湿裂断长都增加。而在酸性条件下, 氨基变为吸电基团, 不与氧结合, 只与羟基中的氢结合, 分子间作用力小, 所以撕裂指数减小。同时, 在 pH=7.0 与 pH=8.5 时的各物理指标相差不大, 又考虑降低碱耗和减少对设备腐蚀, 将系统的 pH 值确定在 7.0 左右, 即生产中可以使用中性抄纸。因此, 选定系统 pH 为 A_2 (pH=7.0)。

同样, 从图 3-5~3-8 可以看出, 随着壳聚糖用量的增加, 干裂断长、耐破指数和撕裂指数都呈下降趋势, 但湿裂断长随着壳聚糖用量的增加逐渐增大, 由于湿裂断长是我们主要考察的物理指标, 所以选定壳聚糖用量为 B_3 (1.5%), 此时, 其他物理指标也都符合要求, 同时, 在这里干裂断长、耐破指数和撕裂指数随着壳聚糖用量的增加而下降, 可能主要是由于在正交实验中的第 2 号和第 3 号实验, 在抄造过程中, 纤维絮凝严重, 纸页匀度很差, 导致干裂断长很小, 所以在平均值的计算中, 干裂断长的值很低, 所以呈现图 3-5 所示曲线。

再看图 3-9~3-12, 随着反应温度的增加, 干裂断长和湿裂断长减小, 但耐破指数与撕裂指数呈现先上升后下降趋势, 但综合考虑主要考查地膜的干、湿裂断长, 所以选择反应温度为 C_1 (20℃)。

所以, 最后确定最佳抄纸条件为 $A_2B_3C_1$ 。

3.1.1.3 再现性试验

为验证正交实验的结果, 在前述分析的最优条件下进行了再现性实验, 实验结果如表 3-4 所示。从表中数据可知, 其再现性很好, 与正交试验中 6# 数据很接近。

表 3-4 再现性试验条件及结果

Table 3-4 Conditions and results of reproduced experiment

系统 pH	壳聚糖用量 /%	反应温度 /°C	定量 /g/m ²	干裂断 长/km	湿裂断 长/km	W/D /%	耐破指数 /kPa·m ² /g	撕裂指数 /mN·m ² /g
7.0	1.5	20	50.86	7.10	0.67	9.44	4.45	8.55

其它抄造条件：CMC 用量：0.1%，水溶性 PVA：1%

3.1.2 壳聚糖表面施胶条件的确定

由于内添加壳聚糖的方法抄造的纸页的湿强度不是很大，所以我们又尝试对纸页进行表面施胶。分别考察了施胶量、胶料 pH 值和添加无甲醛抗水剂对纸页强度的影响。

3.1.2.1 壳聚糖施胶量对纸页强度的影响

我们按照定量 50g/m² 抄造红麻空白纸页，裁成相同大小，假定施胶液 pH 为 5.5，然后对表面施胶量进行考察。实验数据见表 3-5 所示。

表 3-5 壳聚糖施胶量对纸页强度的影响

Table 3-5 Effect of amount of surface sizing on sheet intensity

施胶量 /g/m ²	胶料占浆料的百分比%	干裂断长 /km	湿裂断长 /km	湿强度 /%
0.3	0.6	5.56	0.81	14.57
0.7	1.4	6.86	1.11	16.18
1.1	2.2	7.38	1.25	16.94
1.4	2.8	7.65	1.32	17.25
1.9	3.8	7.86	1.43	18.19
2.4	4.7	7.88	1.45	18.40

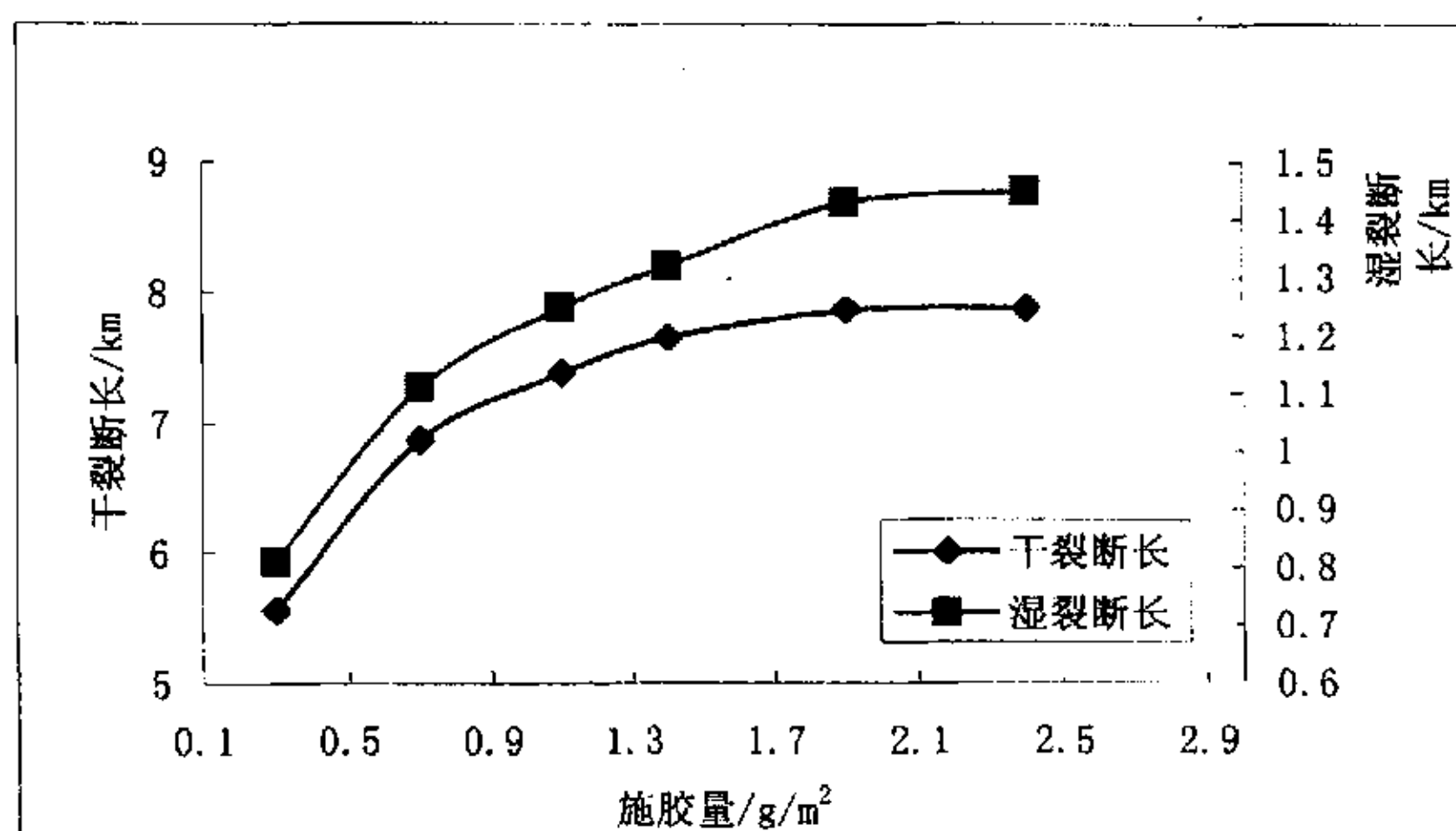


图 3-13 壳聚糖表面施胶量对干、湿裂断长的影响

Figure 3-13 Effect of surface sizing of chitosan on dry and wet breaking length

由图 3-13 所示, 我们可以看出, 随着壳聚糖用量的增加, 纸页的干裂断长和湿裂断长都随壳聚糖用量的增加而增加, 这是因为壳聚糖是一种阳离子型直链多糖高分子, 分子链上存在着丰富的氨基, 而纸纤维素分子表面存在丰富的羟基等阴离子结合位点, 而这易于形成离子键; 又由于壳聚糖与纤维素的分子结构十分相似, 二者之间可能还存在着范德华力、疏水键及氢键等结合力。但壳聚糖用量过多, 会造成成本太高, 所以选择壳聚糖施胶量为 0.7g/m^2 , 此时干、湿裂断长指标都可接受。

3.1.2.2 胶料 pH 值对纸页强度的影响

给定壳聚糖施胶量为 0.7g/m^2 , 考察胶料 pH 对纸页强度的影响, 由于壳聚糖不溶于水 and 碱, 只溶于少数酸溶液, 所以考察了壳聚糖 pH 在 4.0、5.0、6.0 时对纸页强度的影响, 结果见表 3-6 和图 3-14。

表 3-6 胶料 pH 值对干、湿裂断长的影响

Table 3-6 Effect of pH of sizing on dry and wet breaking length

胶料 pH 值	定量/g/m ²	干裂断长/km	湿裂断长/km	W/D/%
4	50.22	6.86	1.11	16.18
5	50.22	7.76	1.28	16.49
6	50.22	7.24	0.98	13.54

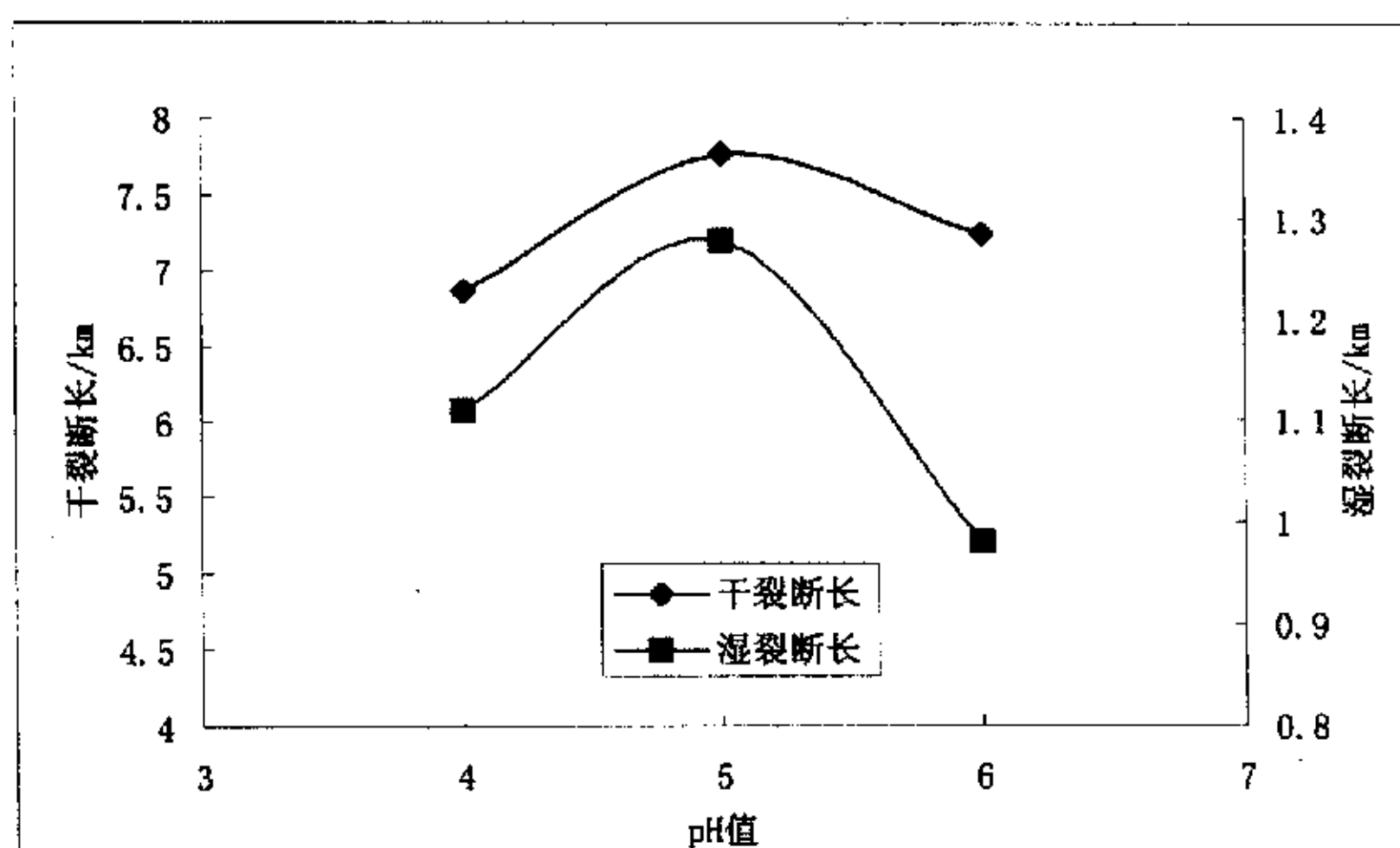


图 3-14 壳聚糖 pH 值对干、湿裂断长的影响

Figure 3-14 Effect of pH of chitosan in dry and wet breaking length

由图 3-14 我们可以看出，在 pH 为 5 时，地膜干、湿裂断长都达到最大值，所以确定施胶液 pH 为 5.0。

3.1.2.3 添加无甲醛抗水剂对纸页强度的影响

为进一步提高纸页的干、湿裂断长，考虑向胶液中加入少量的无甲醛抗水剂，该无甲醛抗水剂为聚酰胺聚脲水溶性高分子化合物，由江苏省武进市运波化工厂生产，假定施胶量固定为 0.7g/m^2 ，试验结果见表 3-7 和图 3-15。

表 3-7 添加无甲醛抗水剂对干、湿裂断长的影响

Table 3-7 Effect of adding Non-formaldehyde Water resistance agent on dry and wet breaking length

无甲醛抗水剂占壳聚糖的百分比/%	干裂断长/km	湿裂断长/km	W/D/%
0	6.86	1.11	16.18
1.5	7.11	1.46	20.53
2.5	7.24	1.79	24.72
3.5	7.02	1.59	22.65
4.5	6.79	1.34	19.73
5.5	6.46	1.12	17.33

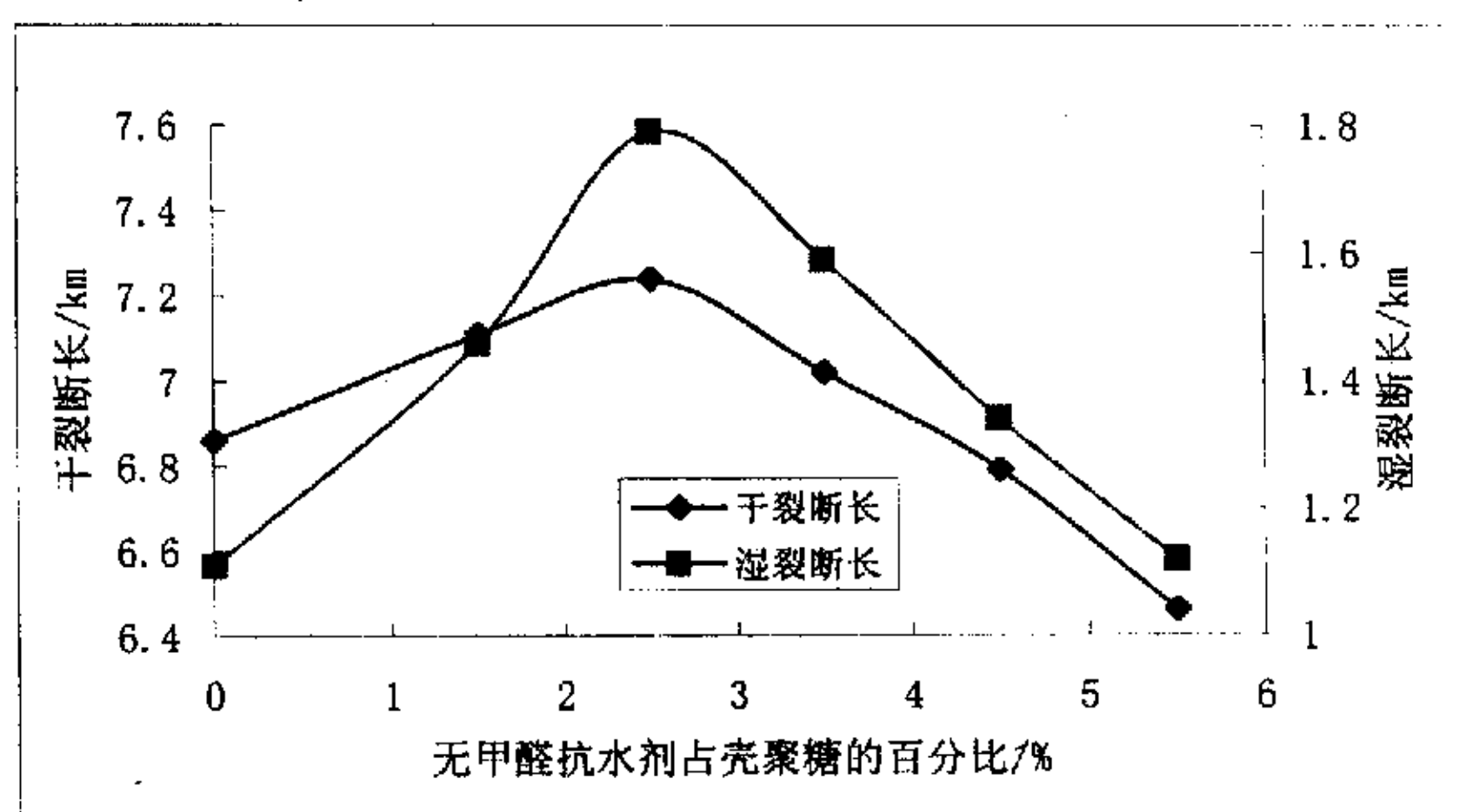


图 3-15 无甲醛抗水剂占壳聚糖用量百分比对纸页干、湿裂断长的影响

Figure 3-15 Effect of percent of non-formaldehyde water resistance agent on chitosan on dry and wet breaking length

由图 3-15 可以看出, 当无甲醛抗水剂占壳聚糖用量百分比为 2.5% 时, 干、湿裂断长都达到最大值, 湿强效果达到最佳。

3.2 不同湿强剂湿强性能比较

3.2.1 聚酰胺聚胺环氧氯丙烷树脂 (PAE) 的应用

PAE 是目前应用最普遍的湿强剂, 通过对影响 PAE 湿强效率的因素 (系统 pH 值、PAE 用量和熟化条件) 的考察, 确定了最佳的实验条件, 实验数据见表 3-8 所示^[38]。

表 3-8 PAE 抄造红麻地膜原纸的最佳条件与湿强效果

Table 3-8 Optimum conditions and wet strength effect of PAE

系统 pH	PAE 用量 (绝干量) /%	干裂断长 /km	湿裂断长 /km	W/D /%	耐破指数 /kPa·m ² /g	撕裂指数 /mN·m ² /g	耐折度 /次	透气度 /ml/min
7.0	1.5	7.26	2.28	31.4	4.8	12.3	1022	97

注: 熟化条件: 120℃、30min

3.2.2 三聚氰氨甲醛树脂 (MF) 的应用

三聚氰氨甲醛树脂 (Melamine Formaldehyde Resin), 简称为 MF 树脂, 全名为三羟甲基三聚氰胺树脂。该湿强剂是一种热固型树脂, 它在高温和酸性介质中, 能由水的可

溶性物质转变为水不溶性物质,在纤维之间形成水不溶性胶粘剂,使纤维具有更高的结合力,并且减少纤维的吸水润胀,从而提高纸的湿强度。根据厂家的介绍,其适宜的 pH 值在 4~6 之间,用量在 1~3%,可以使纸张获得很高的湿强度,因此,对其在麻地膜原纸中的应用条件进行了研究,确定了最佳的实验条件,实验数据见表 3-9 所示^[8]。

表 3-9 MF 抄造红麻地膜原纸的最佳条件与湿强效果

Table 3-9 Optimum conditions and wet strength effect of MF

系统 pH	MF 用量(绝干量) /%	干裂断长/km	湿裂断长/km	W/D/%
7.5	4.0	7.34	1.24	16.9

3.2.3 改性三聚氰胺甲醛树脂(改性 MF)的应用

三聚氰胺甲醛树脂是人们所熟悉的湿强剂,固含量为 50% 的三聚氰胺甲醛树脂需要在一定温度条件下,用稀盐酸溶解。且需放置一段时间(一般为 24h 左右)才能充分发挥湿强效果,工厂已经溶解好的三聚氰胺甲醛树脂溶液,其固含量一般为 10% 左右,故造成运输成本增加,以上两种产品的有效期均很短。本试验所用的改性三聚氰胺甲醛树脂是在三聚氰胺甲醛树脂的基础上,经甲醇改性而成,具有树脂含量高,稳定性好,水溶性好,使用方便等特点。产品指标优于国内同类产品,达到进口产品的水平。

首先将改性 MF 树脂用量固定为 1%,采用铝矾调节浆料系统的 pH 值,分别在 pH 值为 5.5、6.5、7.5 的情况下进行抄纸,纸页检测结果如表 3-10 和图 3-16 所示。

表 3-10 不同 pH 值下添加改性 MF 树脂的作用效果

Table 3-10 Effect of adding modified MF at various pH value

pH 值	定量/g/m ²	干裂断长/km	湿裂断长/km	W/D/%	耐破指数/kPa·m ² /g
5.5	52.31	5.93	1.24	20.91	4.0
6.5	51.18	6.28	1.10	17.52	4.5
7.5	51.21	7.08	0.85	12.00	4.6

注:浆料打浆度 53°SR,熟化条件 120℃、30 min

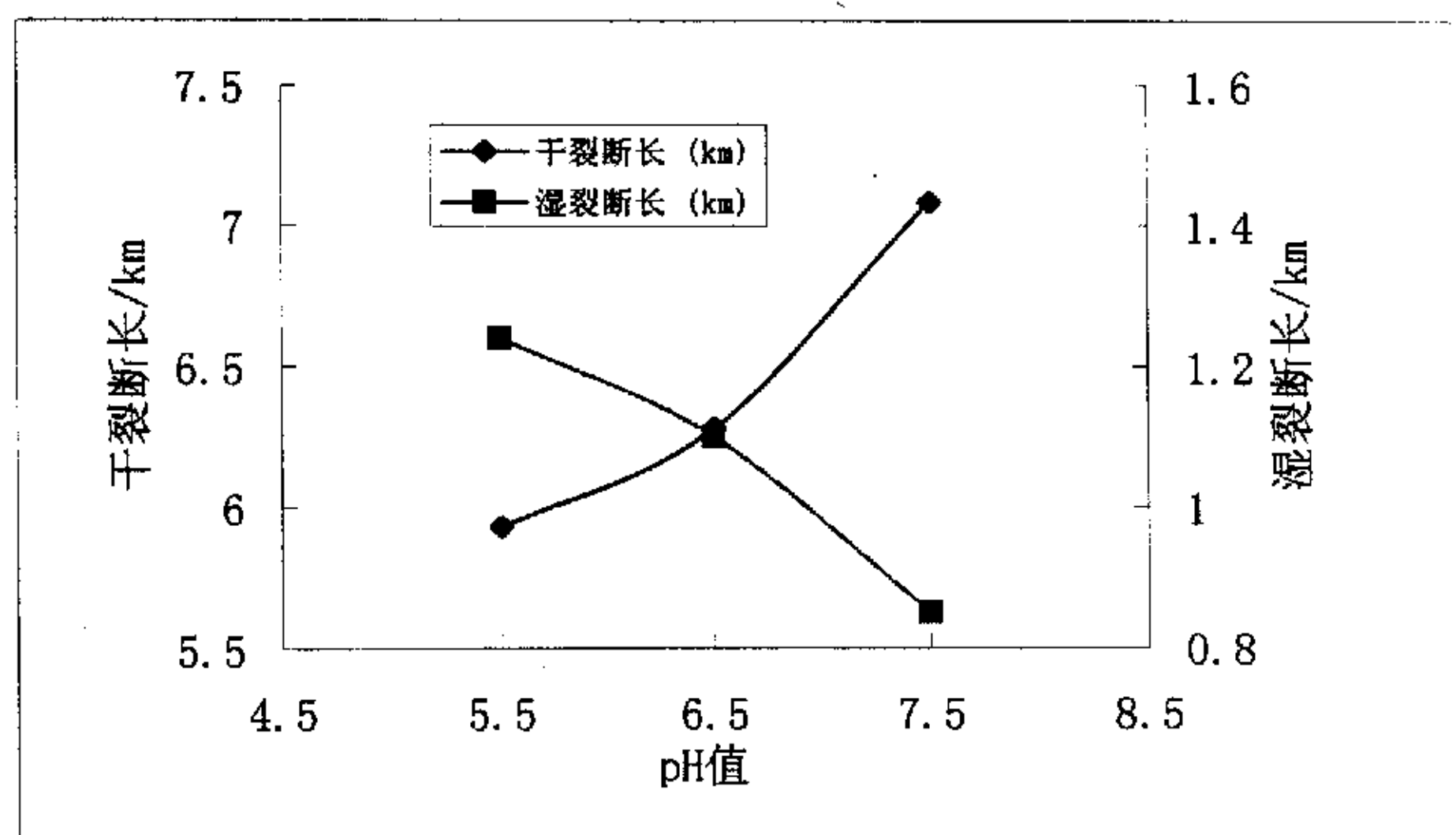


图 3-16 系统 pH 值对干湿裂断长的影响

Figure 3-16 Effect of pH value of system on dry and wet breaking length

由图 3-16 确定最佳 pH 值为 5.5。固定 pH 为 5.5，考察改性 MF 用量对纸页强度的影响，结果见表 3-11。

表 3-11 改性 MF 树脂用量对干湿强度的影响

Table 3-11 Effect of modified MF amount on dry and wet breaking length

改性 MF 树脂用量/%	定量/ g/m^2	干裂断长/km	湿裂断长/km	W/D/%
0.5	50.23	5.88	0.86	14.63
1.0	52.31	5.93	1.24	20.91
1.5	52.12	6.24	1.41	22.60
2.0	52.05	6.86	1.56	22.74

注：浆料打浆度 53°SR，熟化条件 120℃、30 min

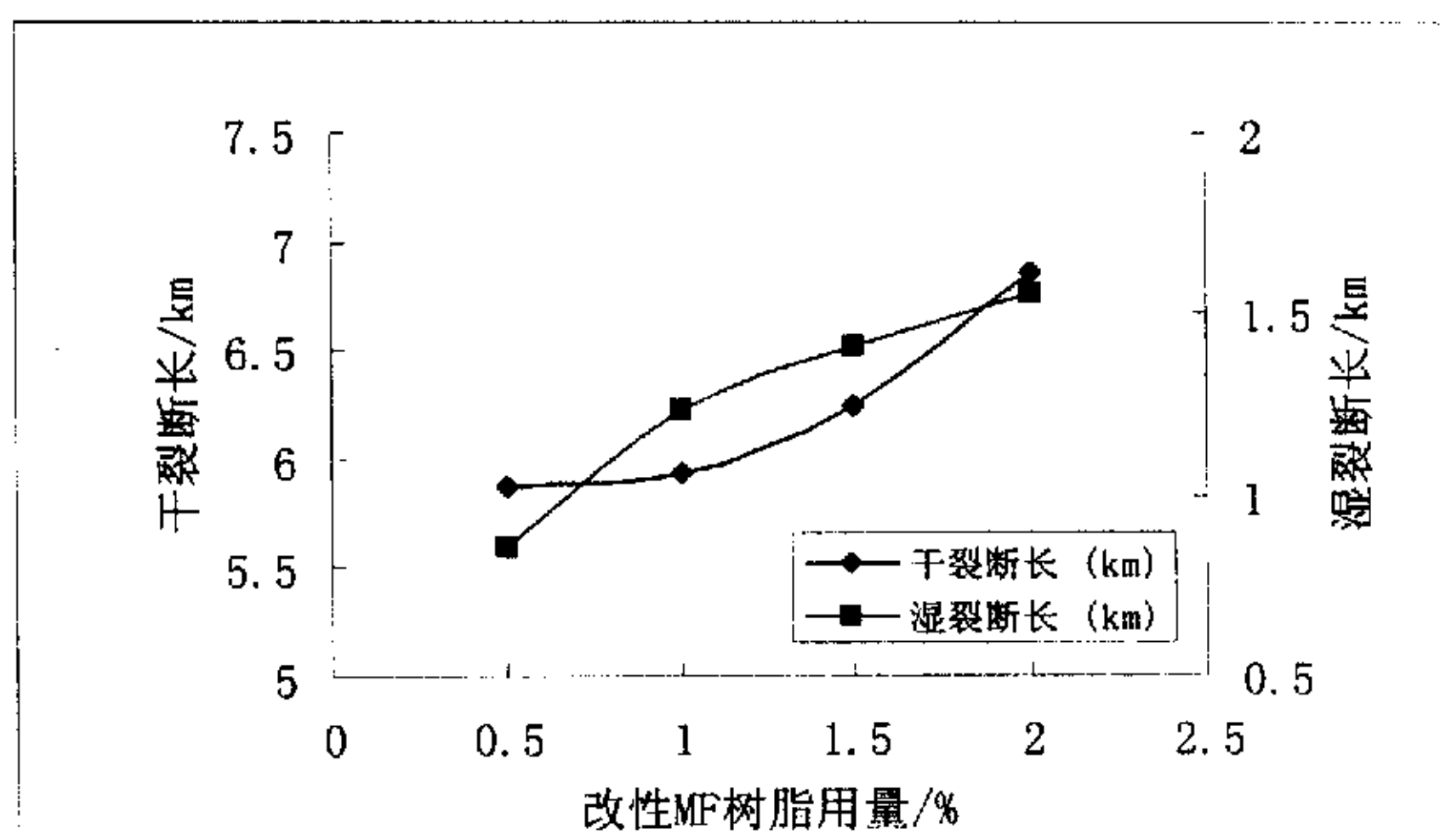


图 3—17 改性 MF 树脂用量对干、湿裂断长的影响

Figure 3-17 Effect of modified MF amount on dry and wet breaking length

由以上表 3—11 和图 3—17 可以看出, 改性 MF 是 MF 用量的一半, 便可达到同 MF 相同的湿强效果。

3.2.4 各湿强剂湿强效果比较

分别列出各种湿强剂抄造红麻地膜的最佳应用条件, 将其性能指标进行汇总, 比较结果见表 3-12 和图 3-18~3-20。

表 3-12 不同湿强剂对红麻地膜强度的影响

Table 3-12 Effect of various wet strength agent on strength of kenaf mulch

湿强剂	干裂断长/km	湿裂断长/km	W/D /%
壳聚糖 ¹ (内添加)	7.06	0.66	9.35
壳聚糖 ² (表面施胶)	7.24	1.79	24.72
PAE	7.26	2.28	31.4
MF	7.34	1.24	16.9
改性 MF	6.86	1.56	22.74

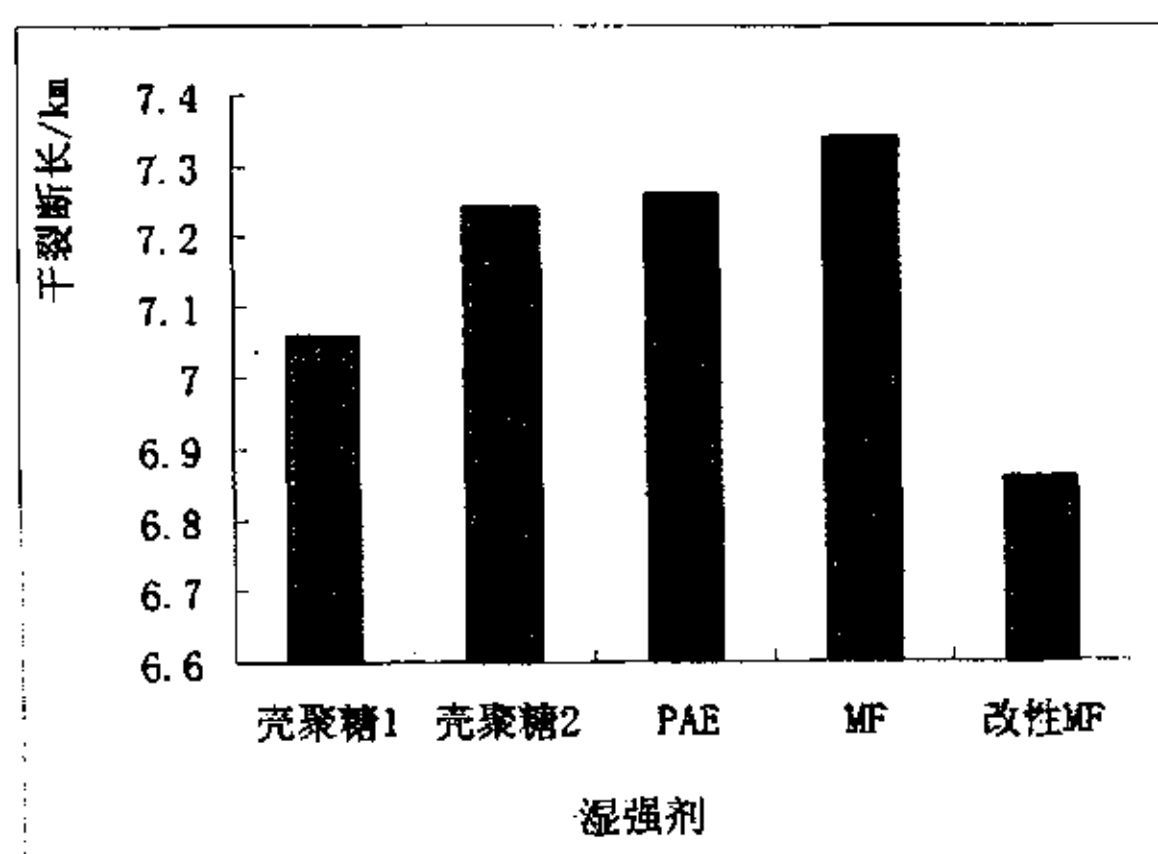


图 3-18 不同湿强剂的干裂断长比较

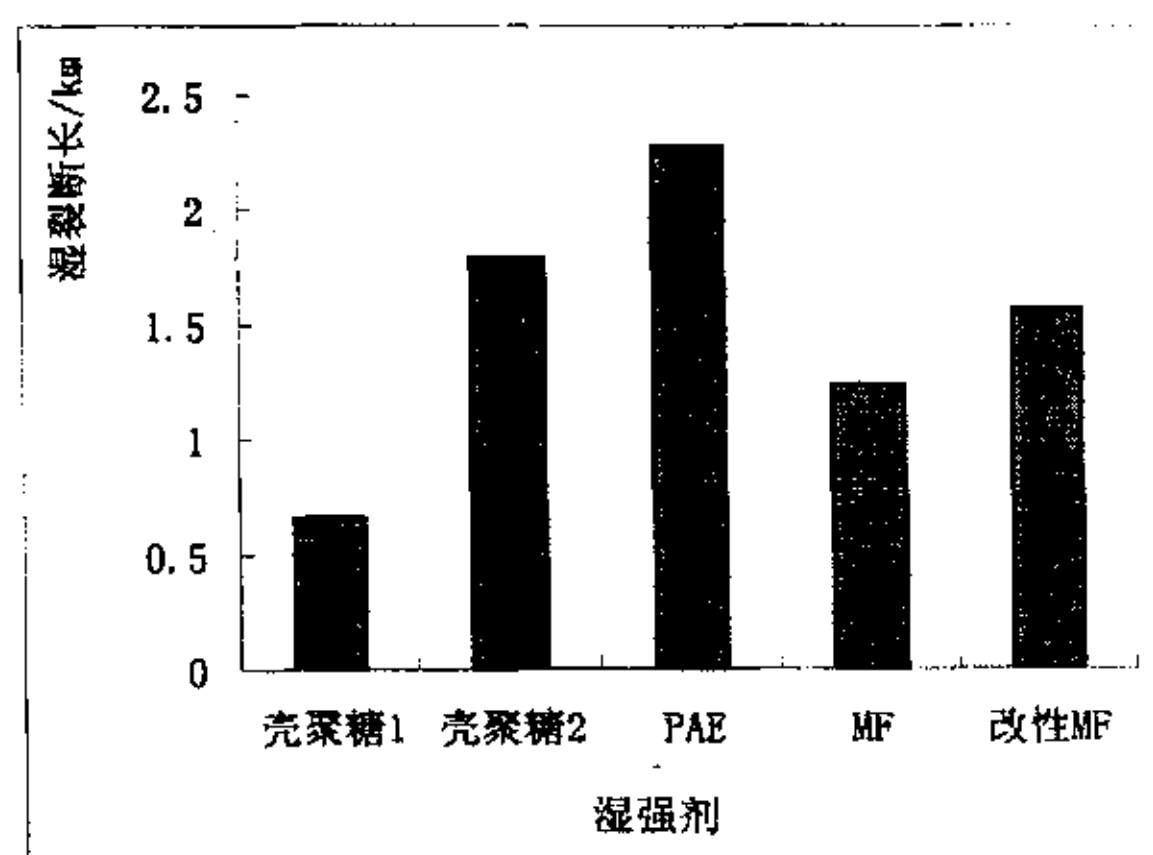


图 3-19 不同湿强剂的湿裂断长比较

Figure 3-18 Contrast on dry breaking length of various wet strength agent Figure 3-19 Contrast on wet breaking length of various wet strength agent

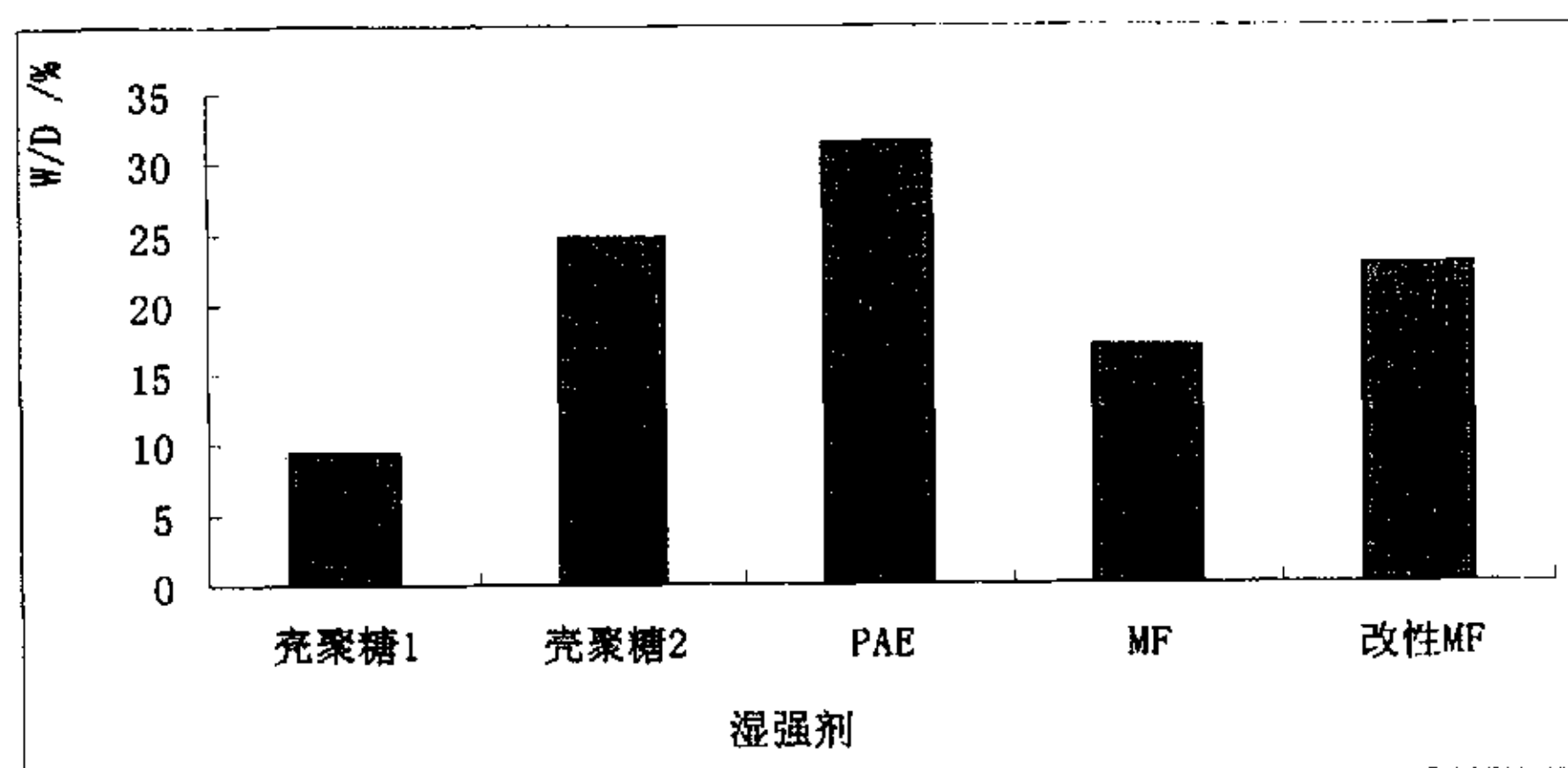


图 3-20 不同湿强剂的湿强度比较

Figure 3-20 Contrast on wet strength of various wet strength agent

如图 3-18~3-20 所示, 五种湿强剂干裂断长的大小顺序为: MF>PAE>壳聚糖²>壳聚糖¹>改性 MF; 湿裂断长大小比较顺序为: PAE>壳聚糖²>改性 MF>MF>壳聚糖¹; 湿强度的大小顺序为: PAE>壳聚糖²>改性 MF>MF>壳聚糖¹。但 MF、改性 MF 的最佳用量比 PAE 用量多, 所以综合比较下来, PAE 的湿强效果最好, 壳聚糖通过表面施胶抄造的红麻地膜的湿强效果仅次于 PAE, 但壳聚糖为天然高分子物质, 具有很好的生物相容性和生物活性, 无毒, 易于生物降解, 有更好的应用前景。

3.3 红麻地膜实际应用试验

由于气候与天气的影响, 本实验采用的地膜是按照内添加壳聚糖方式抄造的。

3.3.1 红麻地膜保温试验

本试验于 2003 年 4 月末至 5 月末在实验室前的试验田进行。分别覆盖普通塑料膜和红麻地膜, 每天 8 时, 13 时和 18 时定时测定地表温度、地下 5cm 温度和地下 10cm 温度, 并与露地温度进行比较。在这 30 天中, 由于覆盖地膜这段时间晴天比较多, 所以主要针对晴天的地膜覆盖, 进行了对不同土层的增温效果试验, 试验结果见表 3-13。

表 3-13 晴天地膜覆盖对不同土层的增温效果

Table 3-13 Heat improvement effect of covering mulch in fine day on different soil layer

观察项目	观察时间	处理		
		塑膜覆盖	红麻地膜覆盖	露地
地表温度平均值/°C	8 时	23.20	22.78	21.56
	13 时	40.16	39.14	35.66
	18 时	23.81	22.82	19.31
地下 5cm 温度平均值/°C	8 时	17.58	17.65	15.53
	13 时	32.42	32.35	26.29
	18 时	27.90	25.23	23.75
地下 10cm 温度平均值/°C	8 时	16.91	17.43	16.70
	13 时	25.56	23.51	22.03
	18 时	22.45	24.86	21.73
地表温度最高值/°C	8 时	29.50	27.60	22.70
	13 时	48.50	44.50	40.50
	18 时	32.50	30.00	28.10
地表温度最低值/°C	8 时	17.60	15.50	12.60
	13 时	31.50	29.80	26.20
	18 时	18.90	18.60	16.80

又由于地膜覆盖过程中有几天是阴天与雨天, 所以又针对不同天气, 进行了在不同天气影响下, 塑膜与红麻地膜覆盖增温效果比较, 并与露地温度进行对比, 试验结果见表 3-14。

表 3-14 在不同天气下地膜覆盖对不同土层的增温效果

Table 3-14 Heat improvement effect of covering mulch on different soil layer in different weather

项目	地表温度				地下 5cm 温度				地下 10cm 温度			
	8 时	13 时	18 时	日均	8 时	13 时	18 时	日均	8 时	13 时	18 时	日均
阴天测温结果												
塑膜覆盖	17.6	25.1	19.9	20.9	16.9	23.8	18.5	19.7	16.8	23.2	18.0	19.3
红麻膜覆盖	17.0	24.9	18.8	20.2	16.3	23.0	18.1	19.1	16.5	22.6	17.5	18.9
无覆盖	16.8	22.2	17.8	18.9	15.9	21.8	17.2	18.3	15.8	20.0	16.3	17.4
雨天测温结果												
塑膜覆盖	16.2	18.9	18.8	18.0	16.4	18.3	18.2	17.6	16.2	18.2	17.9	17.4
红麻膜覆盖	15.9	18.0	18.0	17.3	16.2	17.8	17.7	17.2	16.1	17.9	17.5	17.2
无覆盖	15.3	17.1	16.9	16.4	15.6	16.5	16.3	16.1	15.2	16.2	15.8	15.7
晴天测温结果												
塑膜覆盖	23.2	40.2	23.8	29.1	17.6	32.4	27.9	26.0	16.9	25.6	22.5	21.7
红麻膜覆盖	22.8	39.1	22.8	28.2	17.7	32.4	25.2	25.1	17.4	23.5	24.9	21.9
无覆盖	21.6	35.7	19.3	25.5	15.5	26.3	23.8	21.9	16.7	22.0	21.7	20.1

可见,红麻地膜的增温、保温效果与塑膜接近,明显高于露地,晴天尤为明显。同时,浅土层增温效果高于深土层,增温效果有利于提高土温,有利于根系对土壤养分和水分的吸收,使根系生长加快且健壮,进而促进地上部茎叶的生长。

红麻地膜和塑料地膜相比,平均地温稍低,分析原因,其一,麻地膜在抄造过程中,由于助剂的挥发、实验室条件等因素的影响,纸页内部的纤维孔隙不可能被完全充填,因此,麻地膜还具有一定的透气性,在一定程度上影响了地膜的夜间保温效果,表现为早晨八时的地温偏低。其二,由于条件的限制,所研制的麻地膜定量和厚度较大,和厚度较低的塑膜相比,在一定程度上会影响阳光热能的透过。不过,令人欣喜的是,尽管在此条件下比较,麻地膜和塑料地膜的平均地温差值并不大,若进一步降低定量,增加麻地膜的紧度,有望取得更好的土壤增温效果。

在 5 月 10 日,每两个小时记录地下 5cm 温度,以查明地膜覆盖条件下一天内地温连续变化情况,试验结果见表 3-15 和图 3-21。

表 3-15 5 月 10 日每隔两小时测定地下 5cm 地温图

Table 3-15 Ground temperature figure underground 5cm every two hours in 10th May

时间	露地	红麻地膜	塑料地膜
6: 00	13.5	15.2	15.6
8: 00	15.0	16.0	18.0
10: 00	18.6	23.8	24.5
12: 00	22.3	27.6	28.8
14: 00	28.0	30.2	31.8
16: 00	26.4	27.8	28.8
18: 00	22.5	23.5	25.5
20: 00	20.1	21.5	22.3

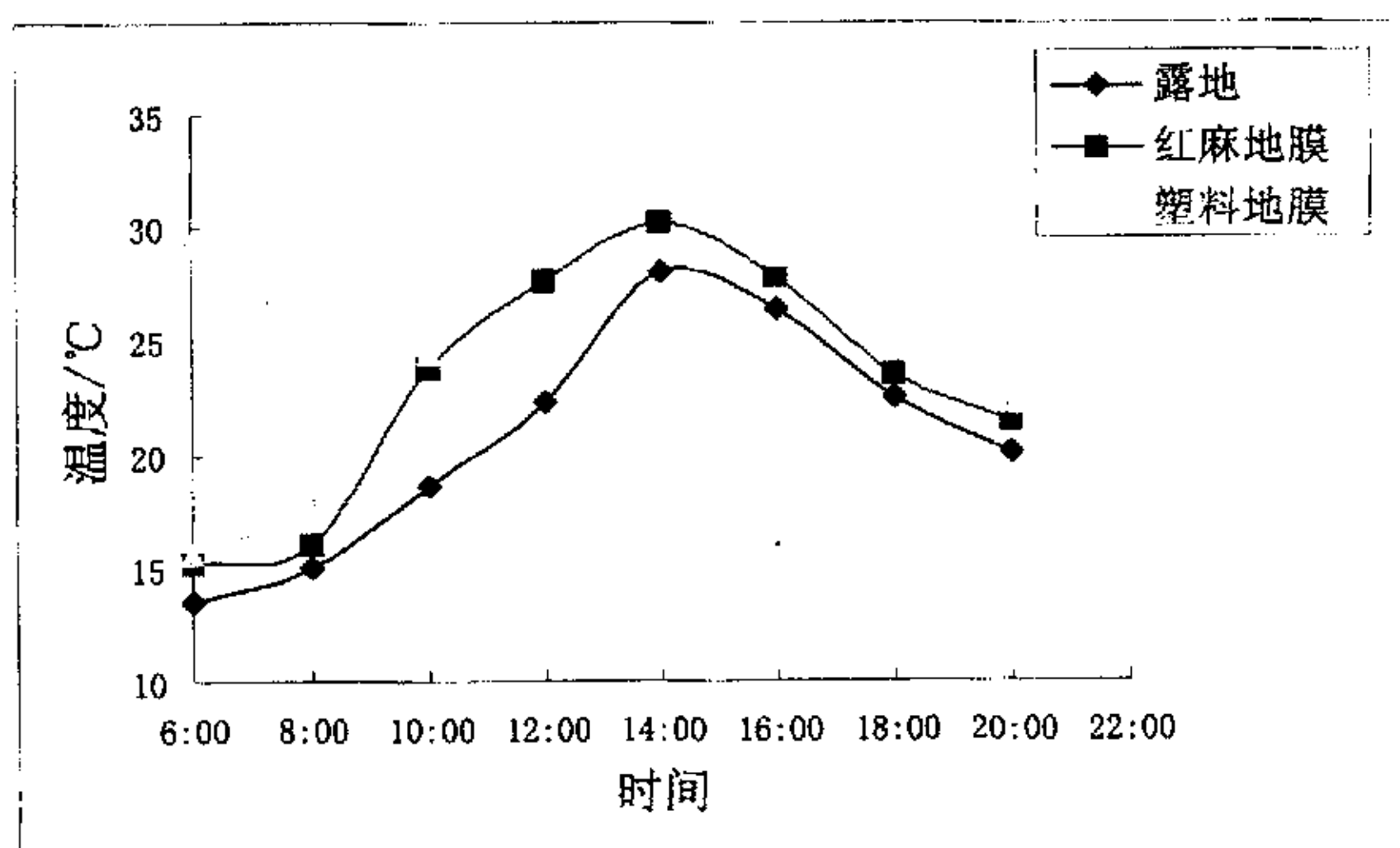


图 3-21 5 月 10 日每隔两小时测定地下 5cm 地温图

Figure 3-21-Ground temperature figure underground 5cm every two hours in 10th May

由图 3-21 可以看出,各地膜对 5cm 地温的影响由高到低的排序为:普通塑料地膜>红麻地膜>露地。与表 3-15 分析的结果相同,红麻地膜比塑料地膜保温效果稍差的原因,主要是红麻地膜透光性还不够,有待以后的进一步研究。

3.3.2 红麻地膜保水试验

覆膜 30 天后,取 0~20cm 土壤测含水量,塑膜为 11.89%,红麻膜为 10.85%,露地为 9.43%。塑膜与红麻膜含水量分别比露地不覆盖增加 2.46%与 1.42%,虽然增幅不大,但这对土壤的保水保墒和作物的生长都起到了一定的作用。

3.3.3 红麻地膜湿强性能的宏观检测

该地膜在外面覆盖, 测温期间, 5.21, 6.8, 6.14, 6.19, 6.21, 6.23, 6.24, 都有降雨, 一共下了三场大雨, 六场小雨, 地膜并无破损, 完全能够经受得住雨水的冲刷, 虽然浆内添加壳聚糖抄造的地膜的湿强性能并不很高, 但在 4.25~6.24 这两个月的时间内, 完全足够种子的出苗, 所以在实际应用中, 完全能够达到标准。

3.4 红麻地膜生物降解性能的研究

本文的纸基地膜主要是由植物纤维制成的。植物纤维纸的生物降解是指在一定的环境条件下, 纸页经受缓慢的分解作用, 使机械性质降低, 完整性被破坏, 最终破碎化甚至完全降解消失的过程。主要包括两个方面: 其一是由于化学变化而引起的降解, 包括光降解、由活性组织尤其是微生物引起的生物降解、与水反应发生的水解以及与氧反应所产生的热氧化等; 其二是由于物理变化而引起的损蚀分解, 如由于水的溶解作用而使纸页损失完整性、结构弱化等。一般来讲, 植物纤维纸的自然降解主要是由于各种微生物所引起的生物降解。近年来, 由于环境保护的要求, 人们对各种纸及塑料的生物降解行为和机理进行了可贵的探索^[7, 44~45], 农用薄膜的可生物降解性质也变得越来越重要。

近年来, 国内外对包括可降解塑料膜在内的可降解性的测试评价方法, 投入了大量的人力物力进行研究, 但是开展此项研究的时间并不长, 由于试验条件的多样性, 以及试验数据不足等原因, 尚没能确定一般性的统一试验方法。国内较多地是应用野外试验, 即在农田里直接覆膜, 观察其使用及降解情况; 实验室亦没有标准评价方法。目前, 实验室用于评价地膜降解程度的方法主要有: 测定降解后重量和强度损失; 测定由生物降解所生成的葡萄糖含量; 测定纸浆的铜价; 测定纤维素稀溶液的粘度; 测定降解后纸张耐折度的变化; 还有羧基指数法、碳氧指数法^[46]、测定分子量、伸长率等等, 均存在这样或那样的困难或局限性。因此, 植物纤维纸的自然生物降解特性的研究手段和方法还有待于进一步改进和完善。

3.4.1 纸膜降解方法

本文采用土埋法进行纸基地膜生物降解实验, 具体方法如下: 将按最佳抄造条件抄造的红麻地膜裁成规定大小, 一块测定强度损失; 一块测定重量损失。埋在实验室门前空地中, 每隔三天浇水一次, 使土壤保持一定的湿度, 模拟种植实际条件。并且每周取样测定一次, 将两块地膜从土中取出, 把上面的泥土擦掉, 用镊子夹住小块的地膜, 在

流水下冲洗，把上面的泥土和微生物清洗掉，在空气中风干后测定重量，将大块试样裁成 15mm 宽的条，准备测定强度。

3.4.2 纸膜水解损失的测定方法

为了解纸基地膜的水解损失情况，本文进行了纸膜的模拟水解实验。方法是：首先测定纸样的绝干重量，然后，切取一定面积的纸样置于磷酸盐水解液中并保持在 37~38℃；水解液浓度为 0.1 mol/l，pH 值为 7.4。定期取出纸样，用蒸馏水冲洗数遍后，测定绝干重量并计算出各纸样所保留的重量百分数；由此得出纸地膜的水解损失情况。

3.4.3 降解结果与讨论

3.4.3.1 纸膜的降解情况

土埋法能较好地模拟聚合物降解的自然条件，被广泛地用于纸张或合成聚合物的生物降解性能的测定。纸张在土壤中发生一系列物理的或化学的变化。植物纤维原料在生物环境中经受生物降解后，由于综纤维素的损失，导致纸张质量和强度的显著降低。经降解后纸张抗张强度的损失是由于纤维之间键合的被破坏及纤维本身的破坏，表示了纤维网络的机械完整性被损坏的程度；纸张重量损失的发生是当基体产生化学降解并由此部分变成水溶性物质而扩散出来，重量损失速率与纸页在复杂的酶解反应下的“溶解”有关。本实验中，采用测定抗张强度和重量变化的方法来衡量纸基地膜的降解性能。

在本试验中，采用测定裂断长和重量变化的方法衡量地膜的降解性能，结果见表 3-16，3-17，图 3-22 和 3-23。

表 3-16 红麻地膜重量损失情况
Table 3-16 Losing weight of kenaf mulch

土埋降解时间/周	重量损失/%
0	0
1	15.68
2	25.34
3	28.88
4	31.55
5	36.52
6	41.46
7	45.32
8	48.45
9	50.11
10	53.24

表 3-17 红麻地膜强度损失情况
Table 3-17 Losing intensity of kenaf mulch

土埋降解时间/周	0	2	4	6	8	10
强度损失/%	0	26.12	65.54	81.22	89.52	100

结果表明,本实验条件下制备的纸基地膜在土壤中产生了明显的降解。表现为埋在土壤中一定时间后,纸膜在重量和强度上均有显著的降低,埋在土壤中八周后,重量损失已接近 50%;强度损失也已接近 90%。而第十周测定时,重量损失超过了 50%并且测定时已非常困难,强度已无法测量,认为此时强度损失已接近 100%。

由图 3-22 和 3-23 可以看出,经降解后纸基地膜的重量损失和强度损失曲线之总的趋势基本一致,但相同时间下比较,强度损失更大些。例如,土埋四周后,重量损失约为 32%;而强度损失已达约 66%。可以认为,在整个生物降解过程中,纸基地膜的重量损失和强度损失是同时发生的,初期变化幅度较大,后期趋缓;相对来讲,强度损失比重量损失对生物降解当更为敏感。

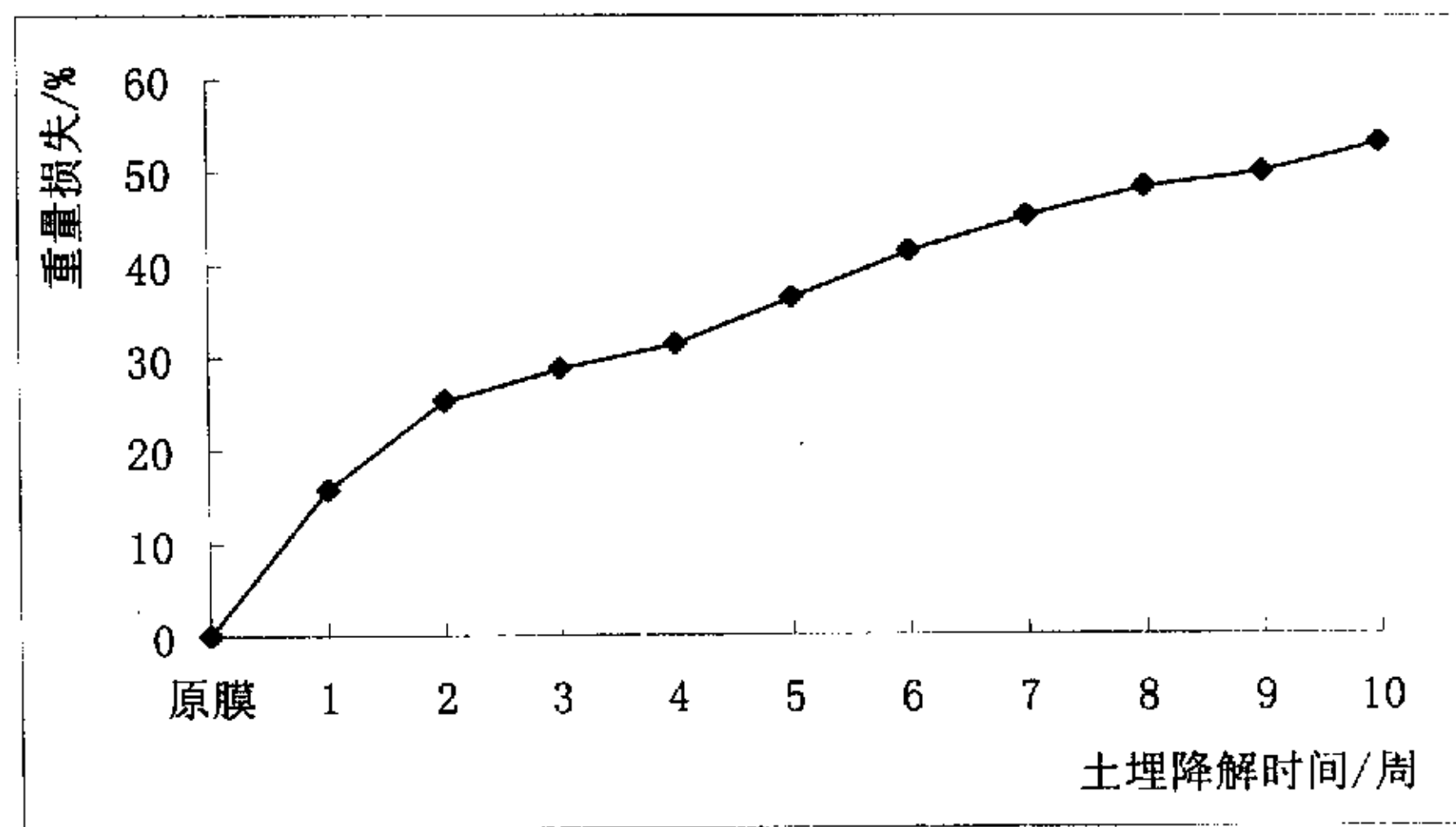


图 3-22 纸基地膜重量损失随土埋降解时间的变化情况

Figure 3-22 Change of losing weight of kenaf mulch with cover biodegradation time

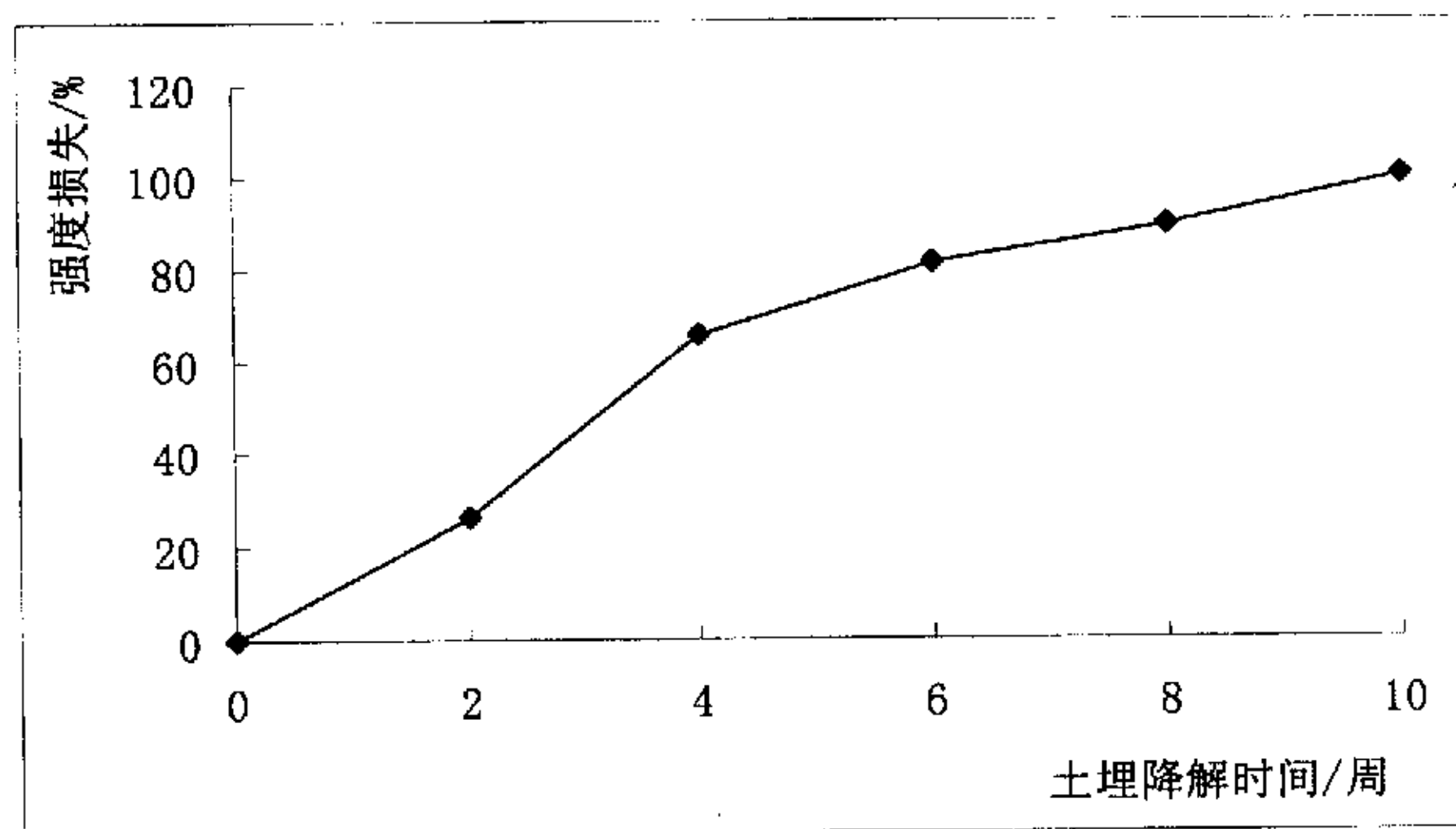


图 3-23 纸基地膜强度损失随土埋降解时间的变化情况

Figure 3-23 Change of losing intensity of kenaf mulch with cover biodegradation time

纸基地膜具有良好的和适宜的可降解性是我们所希望的，亦是环境保护的需要。实验表明，土壤微生物对纸膜产生了明显的降解作用，当然不能排除水解等其它作用的协同效应。纸膜中的少量合成纤维不影响其总的降解效果，观察表明，经一定时间后，花盆土壤中纸膜完全降解消失。

农作物覆膜时地膜的实际降解过程是相当复杂的。如微生物降解、光降解、热氧化、风化、水解等，如此复杂的多种作用交织在一起，会使得纸基地膜的实际降解速度加快。

在本文纸基地膜的实际应用部分对其实际降解性能已做了考证。

3.4.3.2 纸基地膜的水解损失

如前所述，微生物降解、光降解、热氧化、水解等多种效应综合作用于纸基地膜，使得地膜损失完整性，机械性质降低并完成整个降解过程。为考察土埋实验中纸膜的水解损失情况，本文采用磷酸盐缓冲液对纸基地膜进行了模拟水解试验，实验结果见表 3—18 和图 3—24。

表 3—18 纸膜水解时间与重量保留分数的关系

Table 3-18 Relation of hydrolyzation time oof kenaf mulch and weight residual fraction

纸膜水解时间/天	0	10	20	30	40	50
保留质量分数/%	100	88.25	85.41	84.86	82.49	80.66

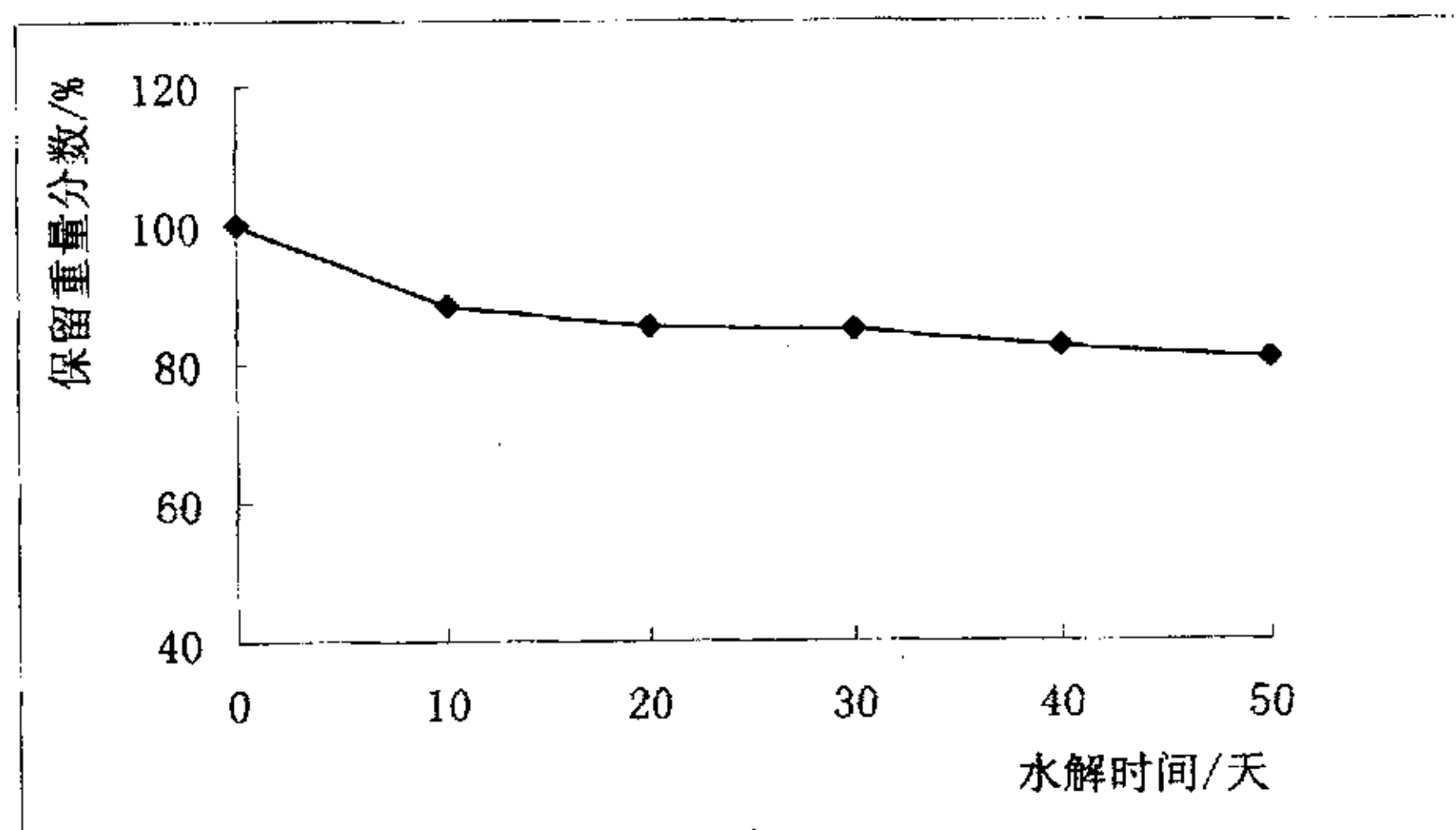


图 3—24 纸膜水解时间与重量保留分数的关系

Figure 3-24 Relation of hydrolyzation time oof kenaf mulch and weight residual fraction

图 3—24 为水解后纸基地膜所保留的重量分数与水解时间的关系曲线。结果表明，水解作用对纸基地膜的降解产生了一定程度的影响，纸膜的水解降解损失在实验初期以较快的速率增加，此变化趋势与土埋降解重量损失的变化趋势基本相同。水解 10 天后，所保留的重量分数已下降至 88% 左右；继续延长水解时间，重量保留分数继续下降但较平缓；经水解 50 天后，重量保留分数为 80.66%。即经 50 天的水解后，纸膜的总重量损失 19% 左右。

可以认为,水解作用在纸膜的整个降解过程中占有较大的比重,土壤中的湿分、雨水的侵蚀等无疑将对纸膜的水解作用产生较大的影响。因此,湿强剂及抗水性涂料液的应用在一定程度上可减缓纸基地膜在实际应用时的水解作用并使之保持适宜的生物降解速度。

3.4.4 红麻地膜的实际降解情况

红麻地膜覆盖测定温度的时间为2003年4月25日,5.21,6.8,6.14,6.19,6.21,6.23,6.24,6.31,7.1,7.17,7.18,7.21,7.24,7.25,7.27,7.31,8.1均有不同程度的降雨,由于这三个半月以来,雨水很多,雨量很大,尤其是7月份,有几天都是接连两天大雨,且连续小雨天也很多,同时在风吹日晒和土壤微生物等的作用下,至8月10日,纸基地膜已全部降解消失,只有在纸膜接口处的胶纸带尚较完整地保留着;而作为对照组的塑料地膜无降解迹象。

在本次红麻地膜实际应用中,纸基地膜经历降解的时间约为三个半月,当不会影响下茬作物的耕种。

3.5 湿强剂 PAE 的合成

湿强剂由最初的硫酸处理羊皮化,到脲醛树脂到 MF 到目前市场上应用最广泛的 PAE,已有很长的发展历史。PAE 以其无毒、可降解、生产过程中泡沫小、成纸白度返黄小和易损浆等特点成为目前最为流行的湿强剂。通过前面的实验也可以看出,应用 PAE 来提高红麻地膜的湿强性能,湿强度比能达到 31.4%,完全满足地膜的湿强要求。所以考虑自己合成 PAE 并应用到我们的红麻地膜中来降低地膜的成本。

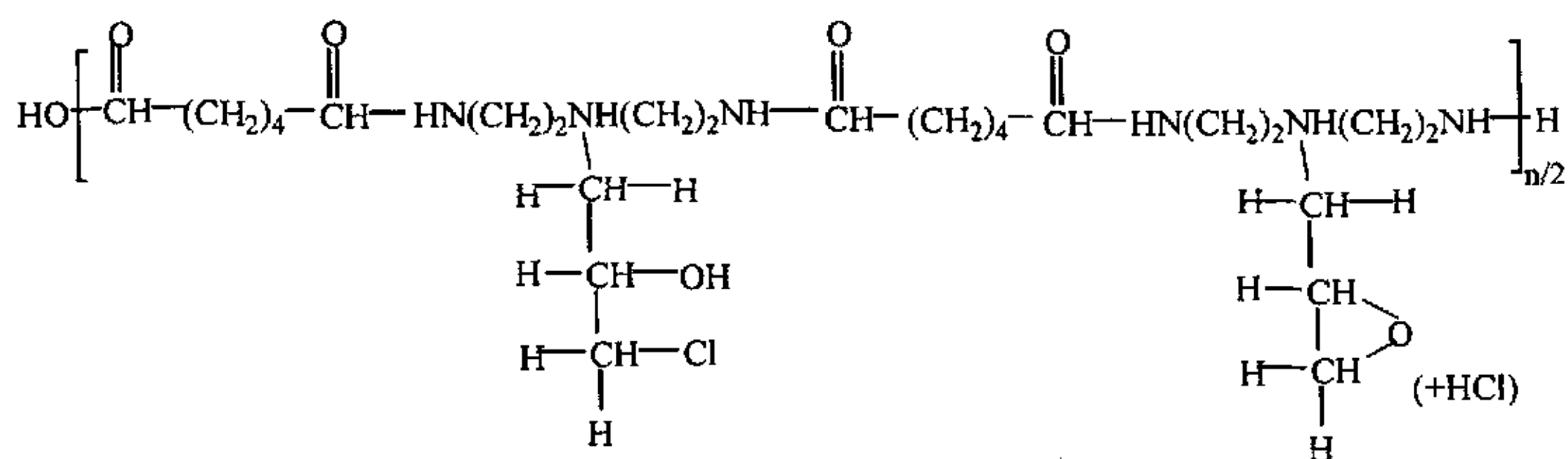
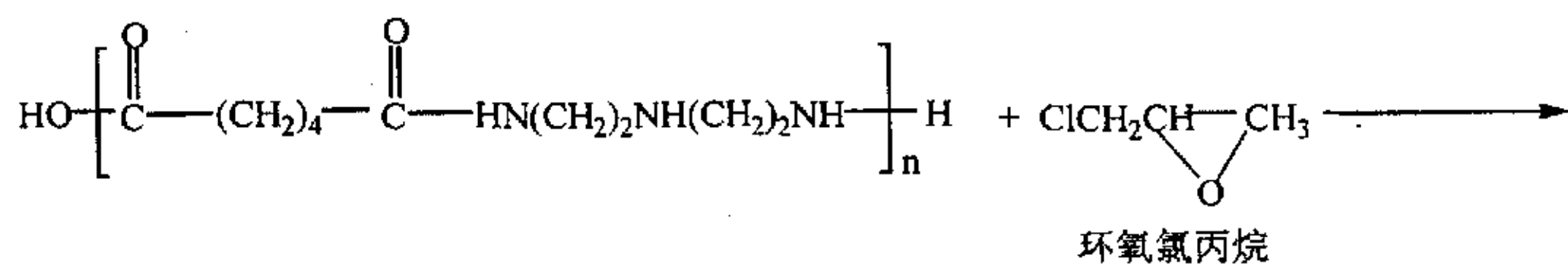
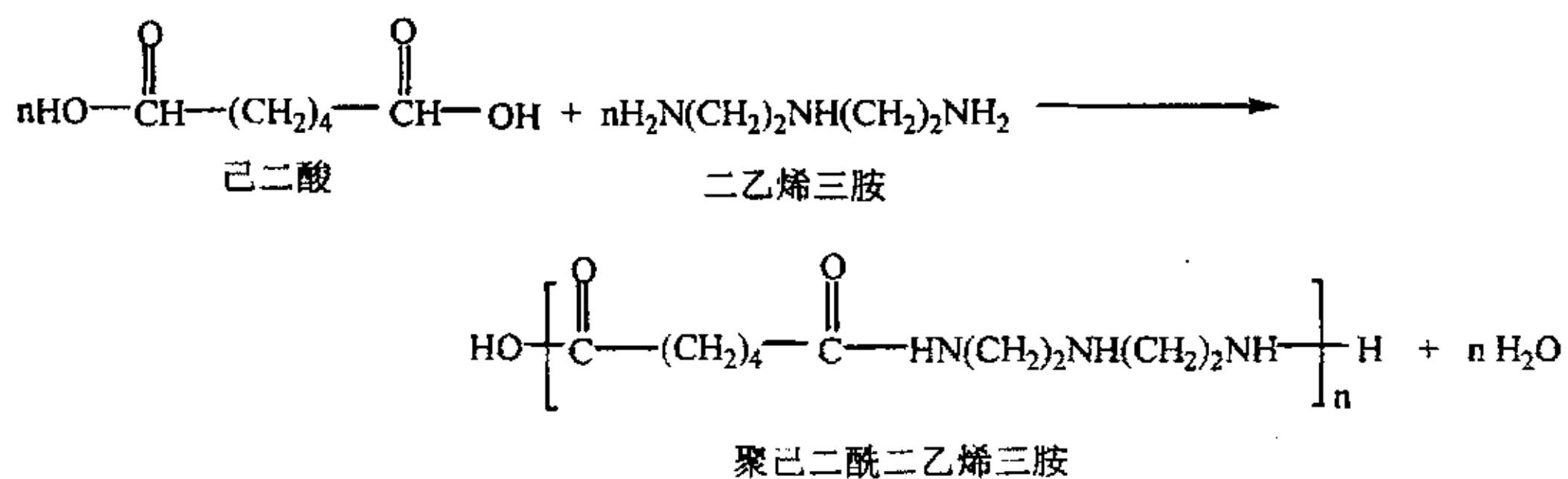
3.5.1 PAE 树脂的聚合机理

聚酰胺类型的树脂通常是由脂肪族二元羧酸和多烷基多胺脱水缩合成低分子量聚酰胺,再加入架桥剂环氧氯丙烷,然后用酸离子化而生成的热固性阳离子树脂。

PAE 的合成一般分两步,第一步是由己二酸和二乙烯三胺合成含有仲胺或叔胺基的预聚物,第二步是预聚物在水溶液中与表氯醇反应形成聚合物。

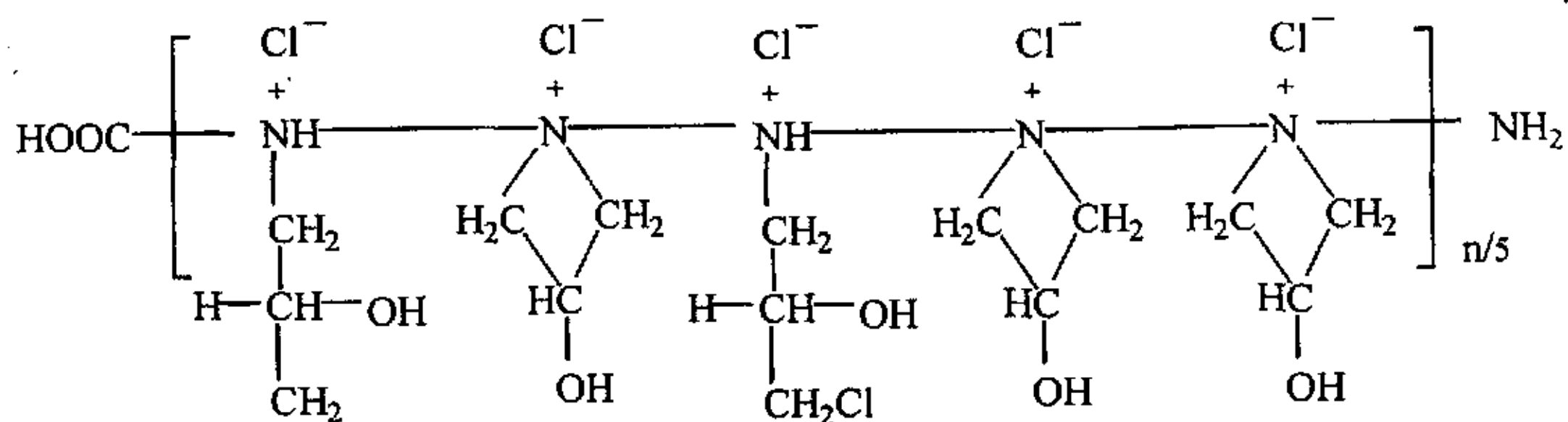
己二酸与二乙烯三胺以摩尔比 1:(1.0~1.2) 的比例共混后在 150℃~165℃ 共热,分子间失水而成低聚合物聚己二酸二乙烯三胺。使此产物溶于水后,在碱性条件下与环氧氯丙烷反应而成聚酰胺多胺环氧氯丙烷树脂水溶液。

其反应式如下:



聚己二酰二乙烯三胺环氧氯丙烷

当把上述的 PAE 树脂用盐酸酸化到 pH4~5 时,也就是比较稳定状态时,其结构式可能变成以下形式^[47]:



3.5.2 PAE 树脂合成条件的选择

PAE 树脂的合成是分两步进行的。首先由己二酸和二乙烯三胺反应生成低分子量的聚酰胺，这是一个线型缩聚反应。控制不同的反应条件，可以得到不同分子量的聚酰胺分子，即 PAE 树脂最终分子量的大小取决于第一步反应。在第二步反应中，环氧氯丙烷与聚酰胺反应，使其分子中的仲胺转变为叔胺，以便在硫酸作用下，使 PAE 阳离子化。在这一步反应中，仲胺被取代的程度，决定了最终 PAE 树脂的带电荷密度。PAE 树脂的分子量、带电量正是影响其添加效果的主要因素。因此，选择合理的反应条件，使 PAE 树脂具有适宜的分子量、带电量，以提高 PAE 树脂的增湿强效率是非常重要的。

3.5.2.1 低分子量聚酰胺的合成

投料摩尔比、反应温度、反应时间是影响线型缩聚反应产物分子量的主要因素。一般二元酸和二元胺缩聚生成聚酰胺的反应温度为 $110\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。据文献介绍^[50]，PAE 树脂的合成温度在常压下以 $160\sim 200^{\circ}\text{C}$ 为宜，如果降低压力，温度可适当降低。时间取决于温度和压力，一般在 $0.5\sim 2\text{h}$ 。至于投料摩尔比，应首先考虑能有足够量的己二酸与二乙烯三胺的伯胺起反应，但又不能与仲胺起反应，这就需要胺与酸的摩尔比在 $0.8:1\sim 1.2:1$ 之间。

我们在实验过程中发现，当二乙烯三胺与己二酸的摩尔比为 $0.8:1$ 或 $0.9:1$ 时，在反应末期，均发生凝胶现象，即反应终止时体系粘度很大，产物失去水溶性，使整个反应报废。这一现象在实际生产中称为“蹲锅”。

对于实验中出现的凝胶现象，我们可以用高分子化学的某些概念给予解释。在分子化学中，按反应物的分子结构把缩聚反应分为线型缩聚和体型缩聚。当参加反应的单体都含有两个官能团时，反应形成的大分子向两个方向增长，得到线型聚合物，这类反应被称为线型缩聚。在此反应过程中，体系逐渐变稠，粘度增加，产物具有可溶和可熔性。而在被称为体型缩聚的反应中，反应物至少有一个含有两个以上的官能团，这样的反应形成的大分子向三个方向增长，得到体型结构的聚合物。在此反应过程中，体系粘度到一定反应程度之后突然增加，产生凝胶，产物失去溶熔性。凝胶结构中有许多立体网络，大的分子相互结合在一起。出现凝胶时的反应程度叫凝胶点。

在己二酸和二乙烯三胺的缩聚反应中，己二酸是有两个羧基的二官能团物质，而二乙烯三胺有三个可参与反应的胺基（两个伯胺基和一个仲胺基），当我们控制反应只与伯胺反应时，它可以看作是二官能团物质，与己二酸发生线型缩聚。倘若反应过程中，胺与酸的比例过小，那么，过量的二羧酸就会与二乙烯三胺中的仲胺也发生反应，使整

个反应成为多官能团参与反应的体型缩聚。这样，当反应达到一定程度以后，就会出现凝胶现象，造成蹲锅。因此实验过程中，应该把胺与酸的摩尔比确定在 0.9: 1 以上。

在己二酸与二乙烯三胺的缩聚反应中加入适当量的磺酸类化合物，作为反应的加速催化剂，在同等反应条件下使产品达到相同粘度，可以节省反应时间 40% 左右^[50]，还可以使最终产品的稳定性能增加。所用磺酸类化合物包括硫酸、苯磺酸和对甲苯磺酸。本实验采用对甲苯磺酸。根据资料介绍^[50]，每摩尔二乙烯三胺所需磺酸类化合物的量，可在 0.005~0.1 摩尔的范围内变动，当使用量过低时，催化效果很差；使用量超过 0.1 摩尔，则最终产品的稳定性能将随着存放时间延长而很快恶化，在 50℃ 存放只需几天就会产生凝胶现象。

所以，根据资料^[47~50]介绍，固定己二酸与二乙烯三胺的摩尔比为 1: 1，反应温度为 190~200℃，反应时间为 90min。考察对甲苯磺酸与二乙烯三胺的摩尔比的变化对聚酰胺粘度、干裂断长和湿裂断长的影响，实验结果见表 3-19 和图 3-25 和图 3-26。

表 3-19 对甲苯磺酸的量对产品性能的影响

Table 3-19 Effect of the amount of p-methylphenyl sulfonic acid on product performance

对甲苯磺酸与二乙烯三胺的摩尔比	粘度/cp	干裂断长/km	湿裂断长/km
0.005	88	6.85	0.96
0.015	212	6.98	1.44
0.025	178	6.65	1.23
0.035	92	6.52	0.89

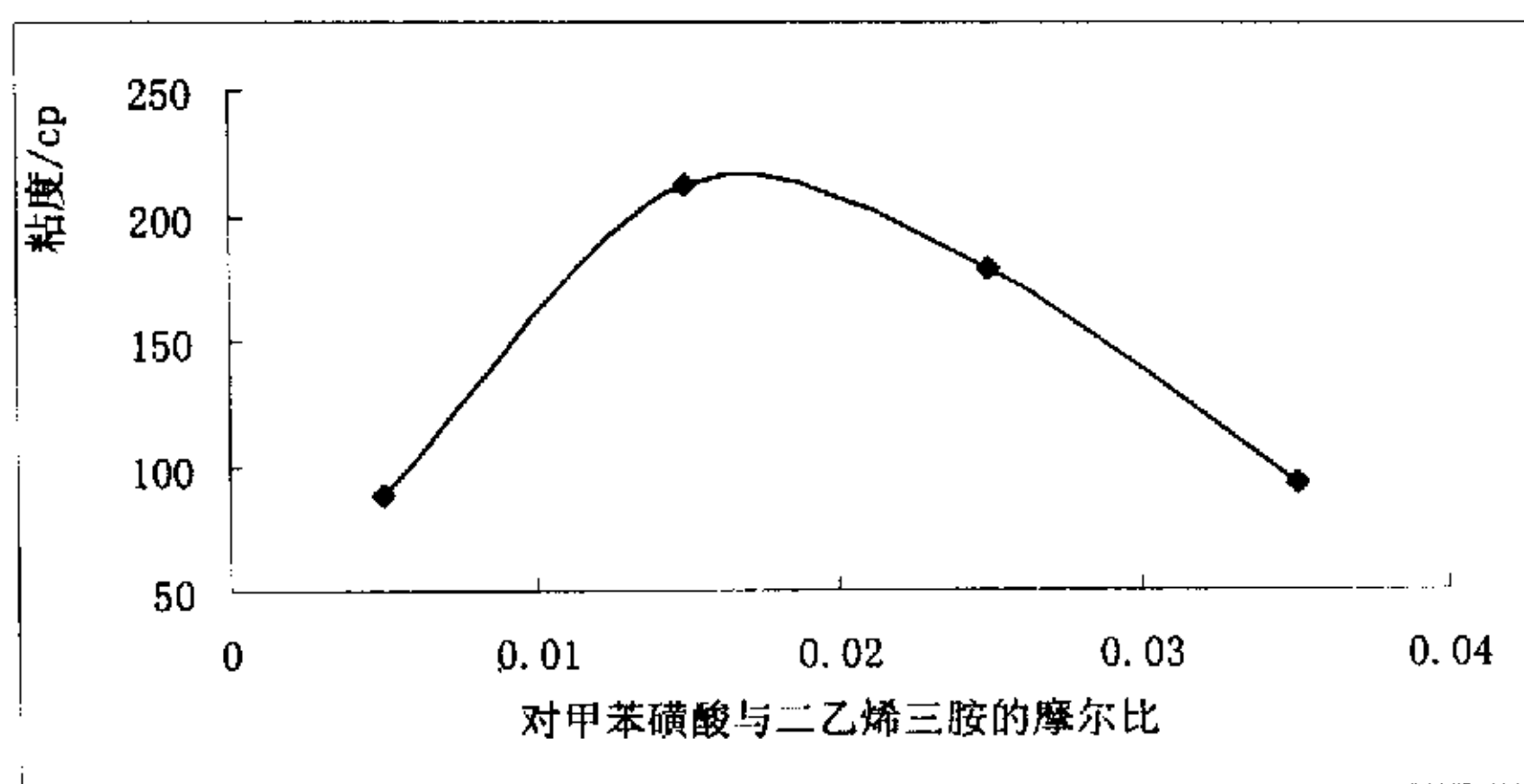


图 3-25 对甲苯磺酸与二乙烯三胺摩尔比对聚酰胺粘度的影响

Figure 3-25 Effect of molar ratio of p-methylphenyl sulfonic acid to diethylenetriamine on viscosity of polyacrylamide

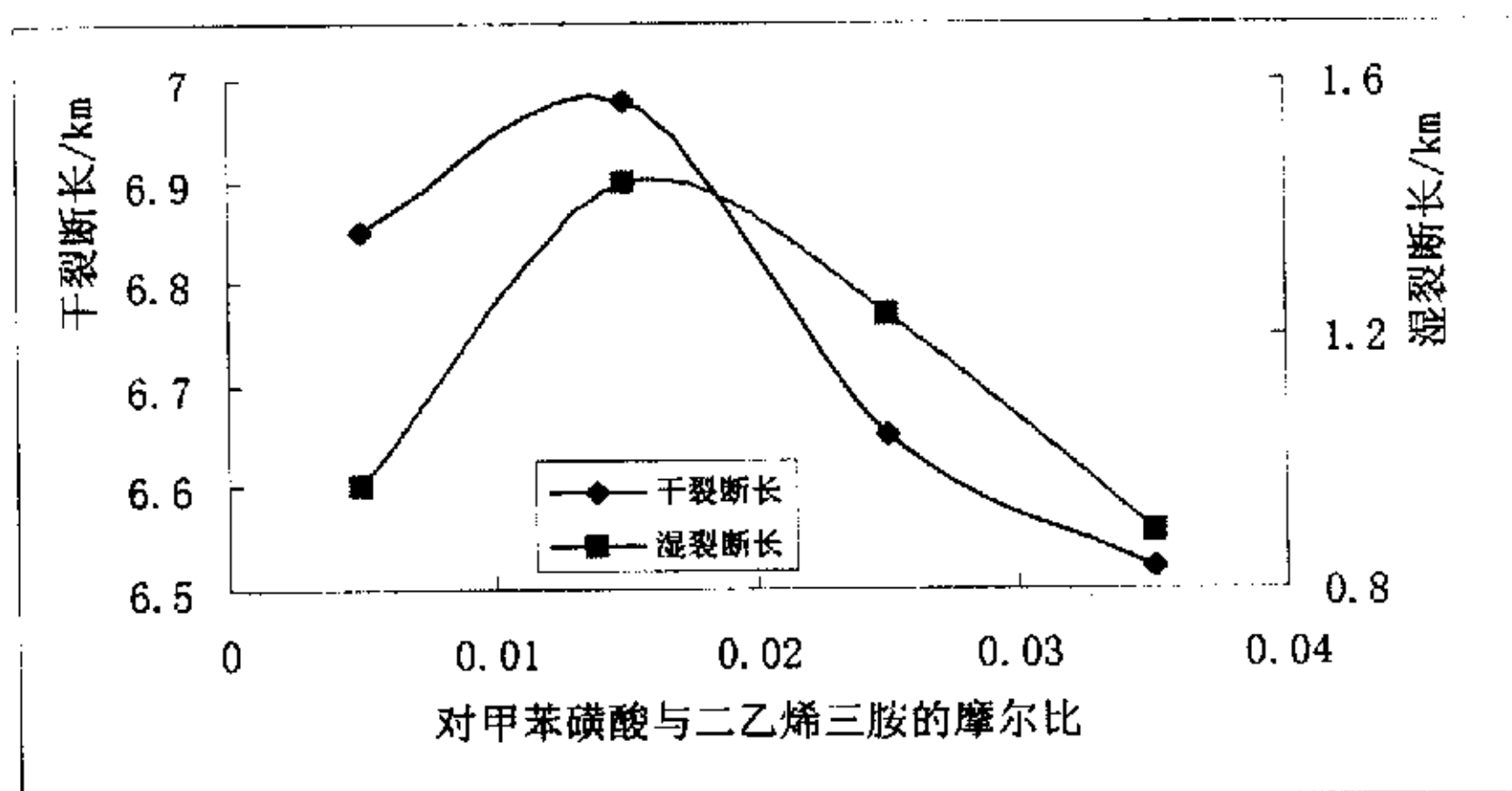


图 3-26 对甲苯磺酸与二乙烯三胺摩尔比对成纸干、湿裂断长的影响

Figure 3-26 Effect of mol ratio of p-methylphenyl sulfonic acid to diethylenetriamine on dry and wet breaking length

在对低分子量聚酰胺反应条件的摸索中，我们选定投料摩尔比、反应温度和反应时间为三个影响因素，把各因素进行四个水平变化来安排正交实验，见表 3-20。并将各条件下合成出的低分子量聚酰胺的粘度及各种不同粘度的聚酰胺与环氧氯丙烷反应后生成树脂的增湿强效果比较如表 3-21 所示。

表 3-20 低分子量聚酰胺反应条件的因素水平表
Table 3-20 Factors and levels of synthesis of polyacylamine

水平	因素		
	A n (己二酸): n (二乙烯三胺)	B 反应温度/°C	C 反应时间/min
1	1:1.2	165	30
2	1:1.1	175	60
3	1:1.0	185	90
4	1:0.95	195	120

首先我们可以看出,在己二酸和二乙烯三胺聚合生成低分子量的线型聚酰胺时,在给定的变化范围内,投料摩尔比、反应温度和反应时间的变化直接影响到产物聚酰胺的粘度。粘度是表征树脂分子量和聚合度的一个指标。(虽然在高分子化学中,目前还查不到由己二酸和二乙烯三胺合成出聚酰胺的粘度与分子量的对应曲线,但有一点可以肯定,聚合物粘度越大,表明其聚合度和分子量越大。)从表 3-22 的极差分析和图 3-27~3-35 的曲线可以看出,投料摩尔比的变化对产品的粘度影响特别显著,产品粘度随胺与酸摩尔比的增大而急剧下降。其次,反应温度对粘度也有比较显著的影响,至于反应时间对粘度有一定的影响,但不强烈。

表 3-21 正交实验结果
Table 3-21 Results of orthogonal experiment

实验 编号	n (己二酸): n (二乙烯三胺)	反应温度/ ℃	反应时间 /min	聚酰胺分 子粘度/cp	干裂断长 /km	湿裂断长 /km
1	1: 1.2	165	30	72	6.87	1.11
2	1: 1.2	175	60	164	6.44	1.34
3	1: 1.2	185	90	156	6.71	1.29
4	1: 1.2	195	120	170	6.98	1.51
5	1: 1.1	165	60	142	6.98	1.21
6	1: 1.1	175	30	113	7.09	1.67
7	1: 1.1	185	120	258	6.56	1.68
8	1: 1.1	195	90	332	7.12	2.12
9	1: 1.0	165	90	280	6.94	1.69
10	1: 1.0	175	120	354	7.05	1.62
11	1: 1.0	185	30	228	7.11	1.65
12	1: 1.0	195	60	232	7.26	2.12
13	1: 0.95	165	120	414	7.11	1.77
14	1: 0.95	175	90	408	7.04	1.62
15	1: 0.95	185	60	436	7.39	1.95
16	1: 0.95	195	30	350	7.39	1.88

表 3-22 各因素对聚酰胺分子的粘度以及成纸干、湿裂断长影响的结果计算与极差分析

Table 3-22 Difference analysis and Effect of various factors on viscosity of polyacrylamide and dry and wet breaking length of sheet									
计算项目	粘度/cp			干裂断长/km			湿裂断长/km		
影响因素	胺与酸的摩尔比	反应温度	反应时间	胺与酸的摩尔比	反应温度	反应时间	胺与酸的摩尔比	反应温度	反应时间
I/4	140.50	227.00	190.75	6.750	6.975	7.115	1.313	1.445	1.577
II/4	211.25	259.75	243.50	6.938	6.905	7.018	1.670	1.563	1.655
III/4	273.50	269.50	294.00	7.090	6.942	6.952	1.770	1.642	1.680
IV/4	402.00	271.00	299.00	7.232	7.188	6.925	1.805	1.907	1.645
R	261.50	44.00	108.25	0.482	0.283	0.190	0.492	0.462	0.103
优水平	A ₄	B ₄	C ₄	A ₄	B ₄	C ₁	A ₄	B ₄	C ₃
主次因素	A>C>B			A>B>C			A>B>C		

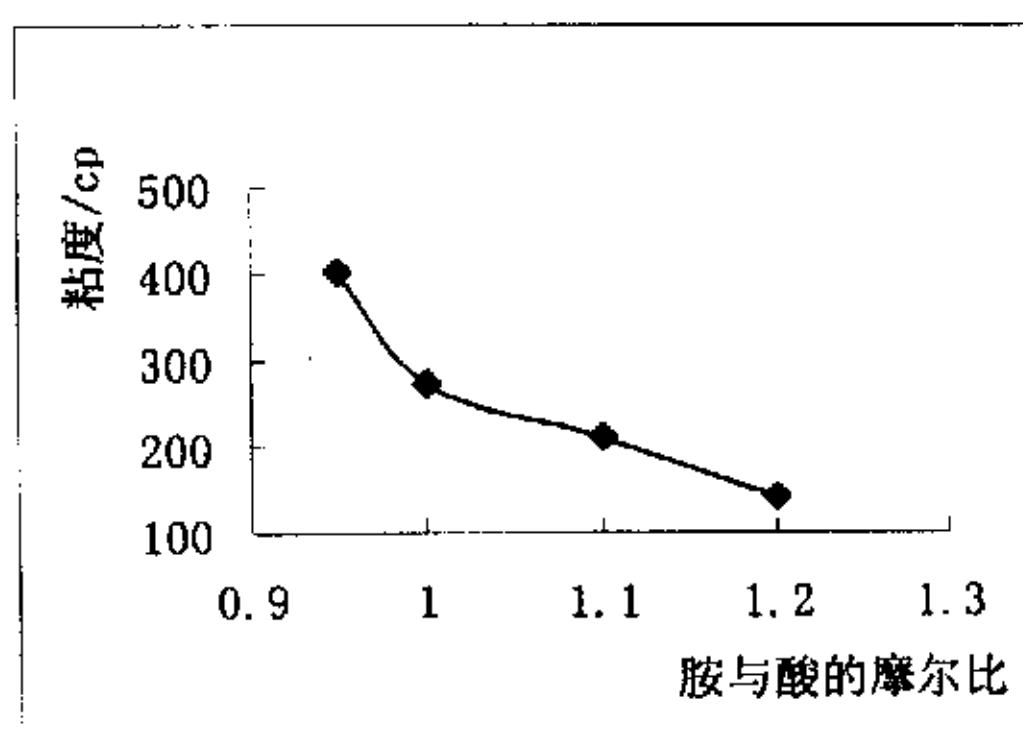


图 3-27 胺与酸的摩尔比对粘度的影响

Figure 3-27 Effect of molar ratio of amine to acid on viscosity

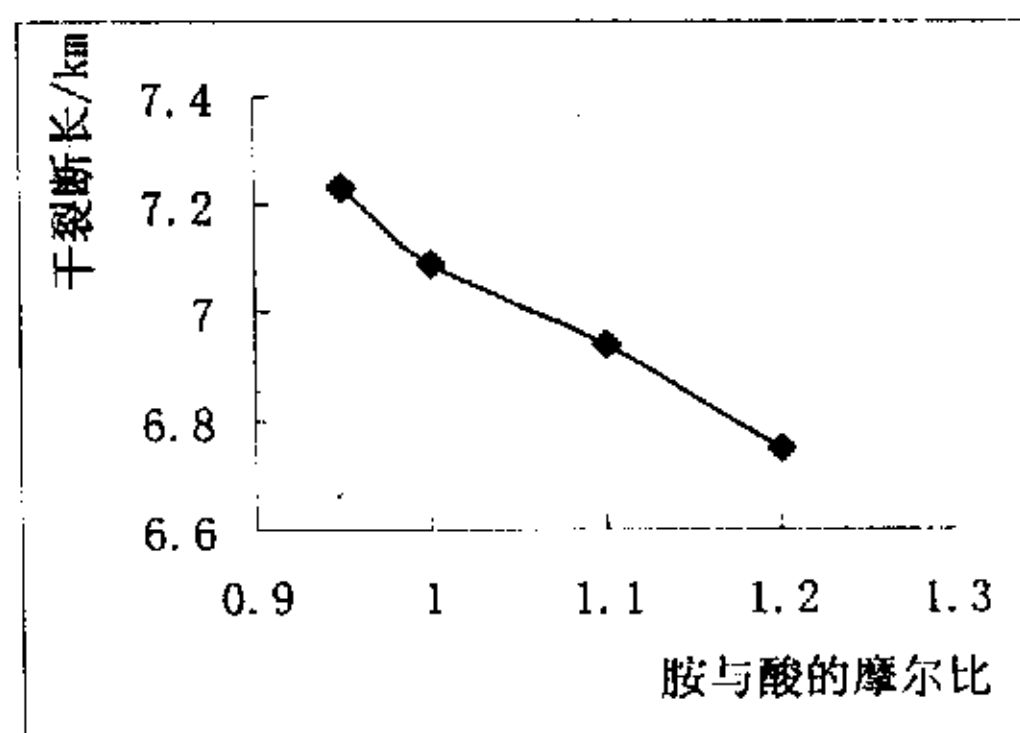


图 3-28 胺与酸的摩尔比对干裂断长的影响

Figure 3-28 Effect of molar ratio of amine to acid on dry breaking length

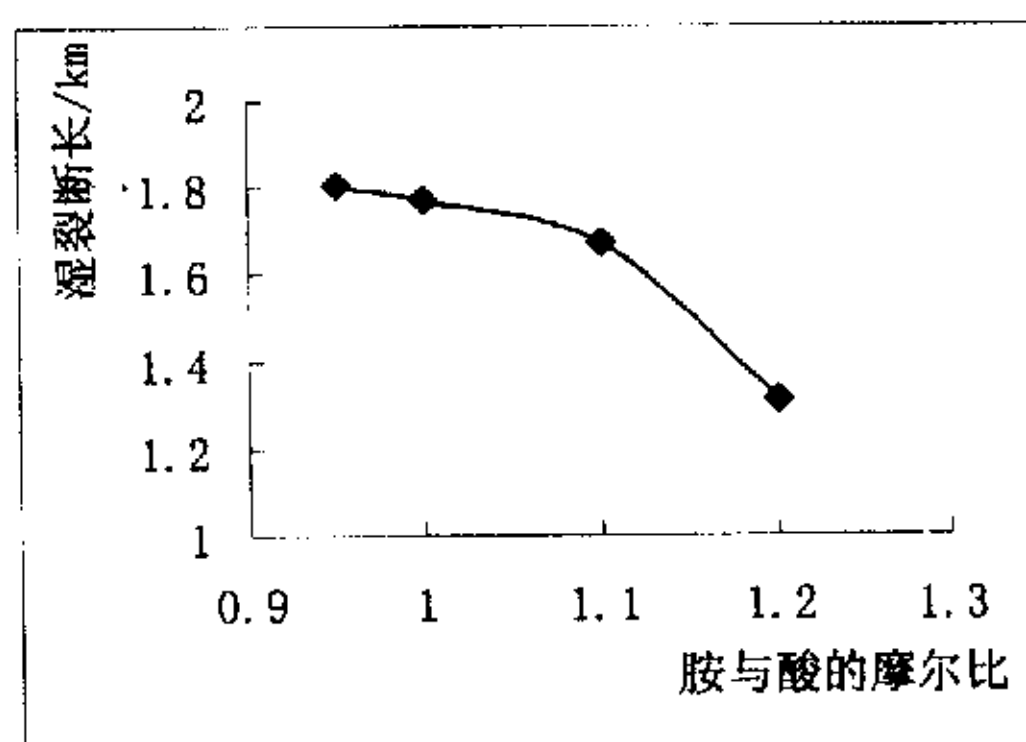


图 3-29 胺与酸的摩尔比对湿裂断长的影响

Figure 3-29 Effect of molar ratio of amine to acid on wet breaking length

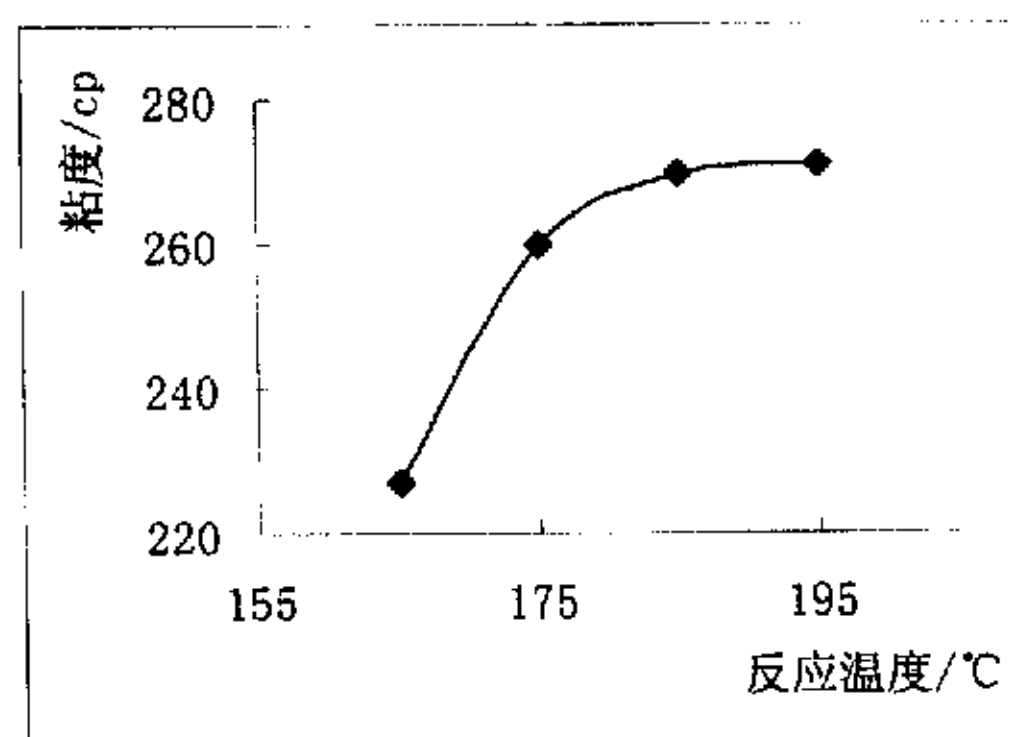


图 3-30 反应温度对粘度的影响

Figure 3-30 Effect of reaction temperature on viscosity

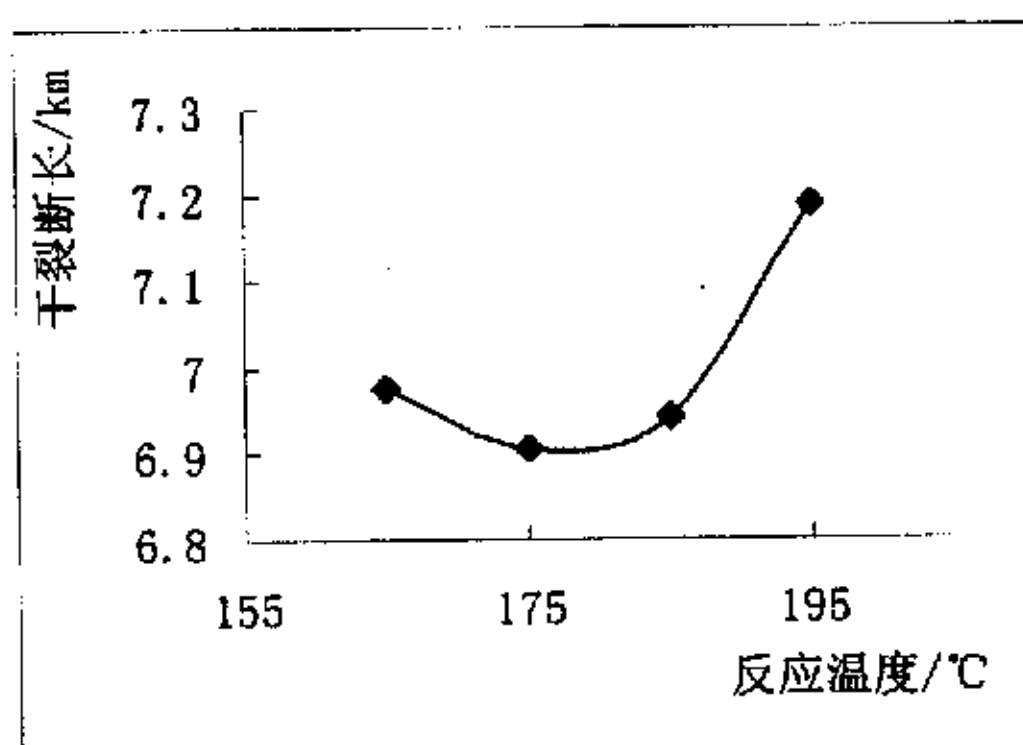


图 3-31 反应温度对干裂断长的影响

Figure 3-31 Effect of reaction temperature on dry breaking length

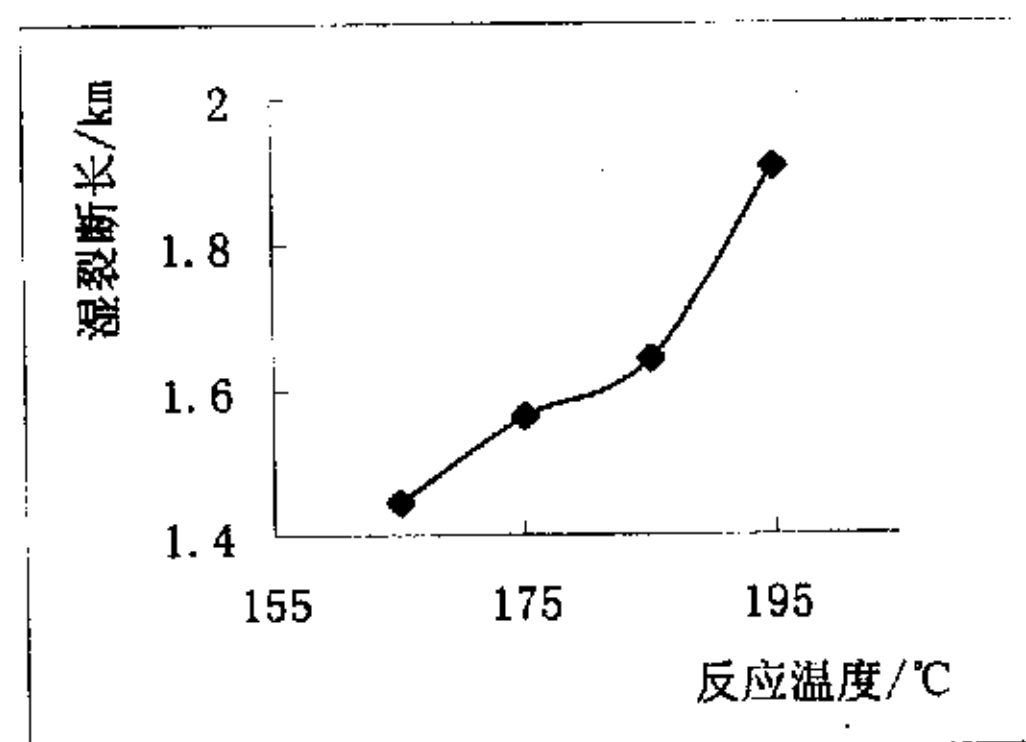


图 3-32 反应温度对湿裂断长的影响

Figure 3-32 Effect of reaction temperature on wet breaking length

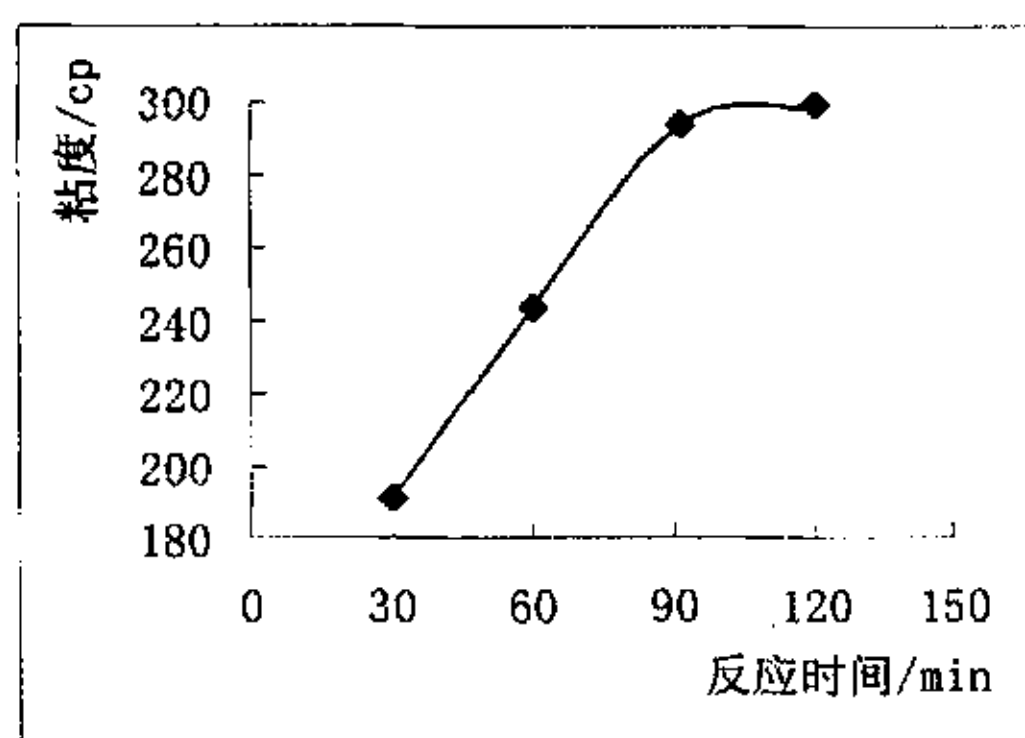


图 3-33 反应时间对粘度的影响

Figure 3-33 Effect of reaction time on viscosity

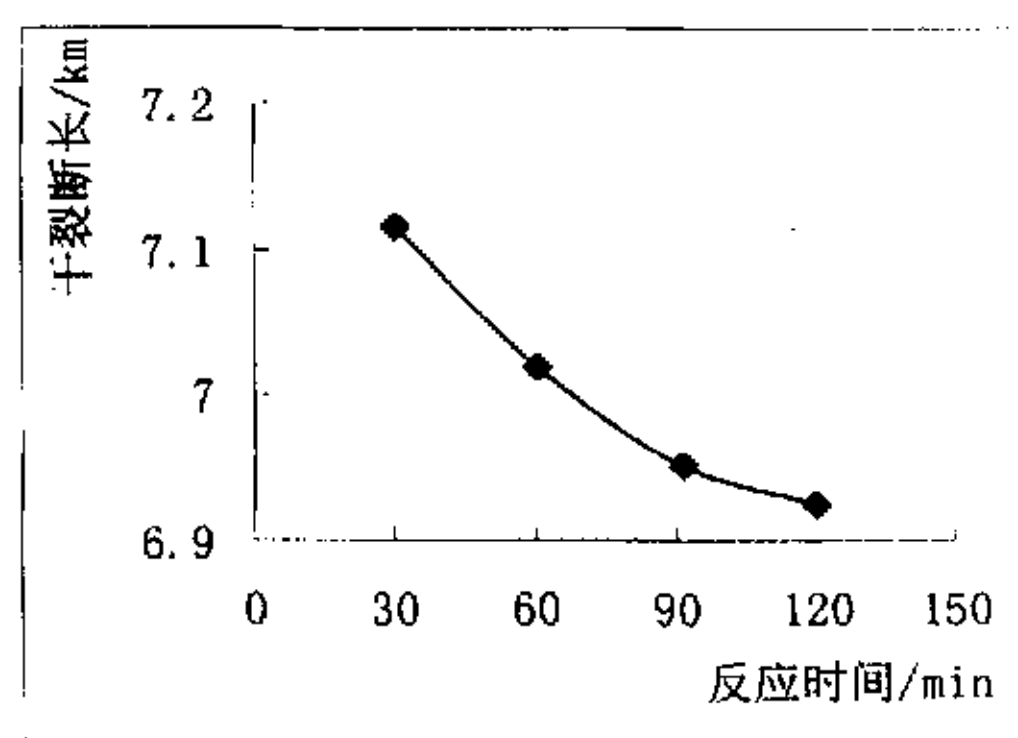


图 3-34 反应时间对于裂断长的影响

Figure 3-34 Effect of reaction time on dry breaking length

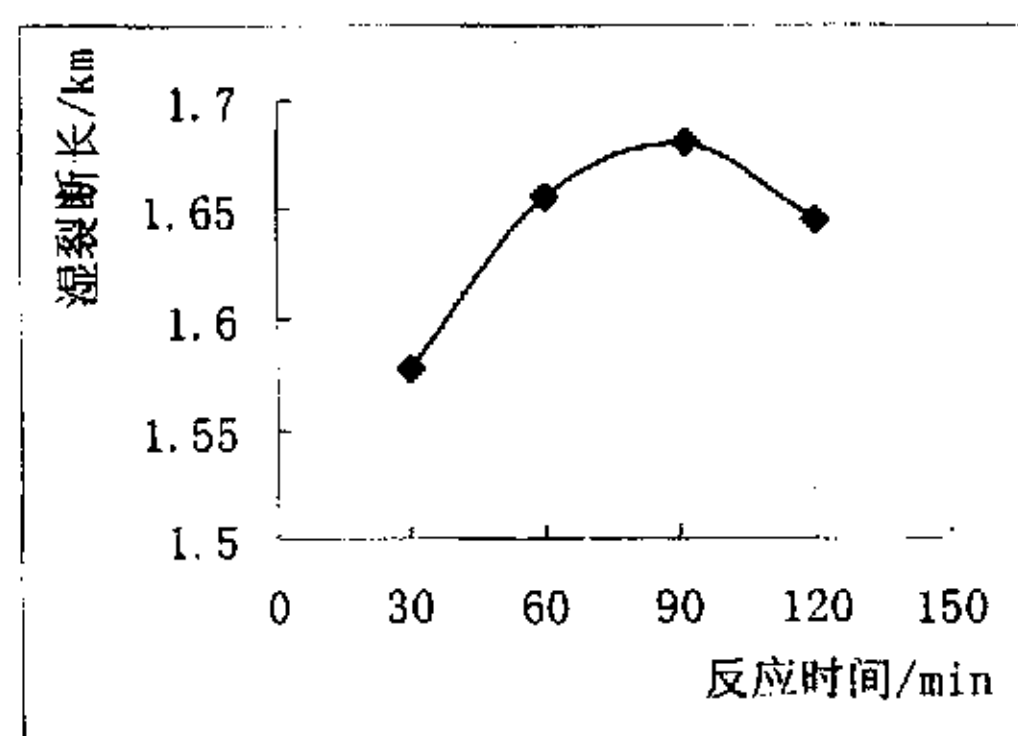


图 3-35 反应时间对湿裂断长的影响

Figure 3-35 Effect of reaction time on wet breaking length

由表 3-22 中极差分析可知, 对粘度影响的主次因素是: 胺与酸的摩尔比 (A) > 反应时间 (C) > 反应温度 (B) >, 较优组合为 $A_4B_4C_4$ 。对于裂断长影响的主次因素是: 胺与酸的摩尔比 (A) > 反应温度 (B) > 反应时间 (C), 较优组合为 $A_4B_4C_1$ 。对湿裂断长影响的主次因素是: 胺与酸的摩尔比 (A) > 反应温度 (B) > 反应时间 (C) 较优组合为 $A_4B_4C_3$ 。

图 3-27~3-35 分别表达了胺与酸的摩尔比、反应温度和反应时间对粘度、干裂断长、湿裂断长的影响。

胺与酸的摩尔比的变化特别显著地影响产物的分子量, 也即产物的粘度。只有严格控制胺与酸的摩尔比, 才能使线型缩聚反应生成的大分子得以向两边增长。倘若反应中的某一原料过量, 就相当于对生成产物的大分子进行端基封锁, 使反应程度被稳定在某

一数值上,从而限制了大分子量产物的生成。所以,随胺与酸的摩尔比的增大,所得产物的分子量急剧下降。

从图 3-27~3-29 可知,随着胺与酸的摩尔比的增加,干裂断长和湿裂断长都呈下降趋势,由此,我们可以得出这样的结论,在低分子量聚酰胺的合成过程中,严格控制胺与酸的摩尔比是反应的关键。当胺与酸的摩尔比在 0.95 以下时,会引起过量的酸中的羧基与仲胺基发生反应,使反应成为体型缩聚,产生凝胶点,在生产中造成“蹲锅”。而当胺与酸的摩尔比在 1.2:1 以上时,过量的胺基官能团会对大分子产生端基封锁,使产物聚酰胺分子量降低(表现为产品粘度降低),而使树脂最终的增湿强效果受到影响。因此,选定胺与酸的摩尔比为 A₄ (0.95:1)。

同样,从图 3-30~3-32 可以看出,随着反应温度的增加,粘度、干裂断长和湿裂断长都呈上升趋势,所以选定反应温度为 B₄ (195℃)。

再看图 3-33~3-35,随着反应时间的增加,粘度呈上升趋势,但 90min 与 120min 的粘度增长不明显,干裂断长呈下降趋势,下降趋势也不是很大,湿裂断长先上升后下降,在 90min 处,湿裂断长达到最大值,综合考虑选择反应时间为 C₃ (90min)。

所以,最后确定聚酰胺合成过程中,控制胺与酸的摩尔比为 0.95:1,反应温度为 195℃,反应时间为 90min 为宜,即最佳条件为 A₄B₄C₃。

3.5.2.2 低分子量聚酰胺的再现性实验

为验证正交实验的结果,在前述分析的最优条件下进行了再现性实验,实验结果如表 3-23 所示。

表 3-23 再现性试验条件及结果

Table 3-23 Parameters and results of reproduced experiment

胺与酸的摩尔比(A)	反应温度(B)	反应时间(C)	固含量	粘度	干裂断长	湿裂断长	W/D
	℃	/min	/%	/cp	/km	/km	/%
0.95:1	195	90	50.12	438	7.41	2.35	31.7

抄纸条件: PAE 用量: 1.5%, CMC 用量: 0.1%, 打浆度 53°SR, 熟化条件: 120℃, 30min

从此表 3-23 中可以看出,此时聚酰胺的粘度为 438cp,干、湿裂断长也达到最大,湿强度可达到 31.7%。在再现性实验中,各个指标都较好的验证了正交实验方差分析所得的结果。

3.5.2.3 聚酰胺与环氧氯丙烷反应

第一步合成出的聚酰胺必须与环氧氯丙烷反应才能成为热固性阳离子树脂,使纸张产生湿强度。这步反应需要在水溶液中进行,温度控制在 $45\sim 70^{\circ}\text{C}$ 。当反应达到一定粘度后,加入适量的酸,将体系 pH 值控制在 $4\sim 4.5$ 之间,即可终止反应。常用的酸包括盐酸、硫酸、磷酸、硝酸、甲酸、醋酸等。本论文采用 10%硫酸。因此,在 PAE 合成的第二步反应中,环氧氯丙烷的用量和反应终止时的粘度是反应的关键。

在第一步反应条件固定(二乙烯三胺与己二酸的摩尔比为 0.95:1, 195°C , 90min)的情况下,探讨第二步反应的原料配比、反应温度和反应时间对产物性质的影响。

3.5.2.3.1 聚酰胺与环氧氯丙烷的摩尔比对成纸干湿强度的影响

在第一步反应条件固定的情况下,保持第二步反应温度为 60°C ,反应时间为 60min,探讨环氧氯丙烷与聚酰胺的摩尔比对纸干、湿强度的影响,实验数据见表 3-24。

表 3-24 环氧氯丙烷与聚酰胺的摩尔比对成纸干、湿裂断长的影响

Table 3-24 Effect of molar ratio of epichlorohydrin to polyacylamine on dry and wet breaking length of sheet

环氧氯丙烷: 聚酰胺(摩尔比)	定量 g/m^2	干裂断长/km	湿裂断长/km
0.8	51.4	6.88	1.81
1.2	49.6	7.12	1.98
1.6	50.4	7.39	2.22
2	51.2	7.32	2.14

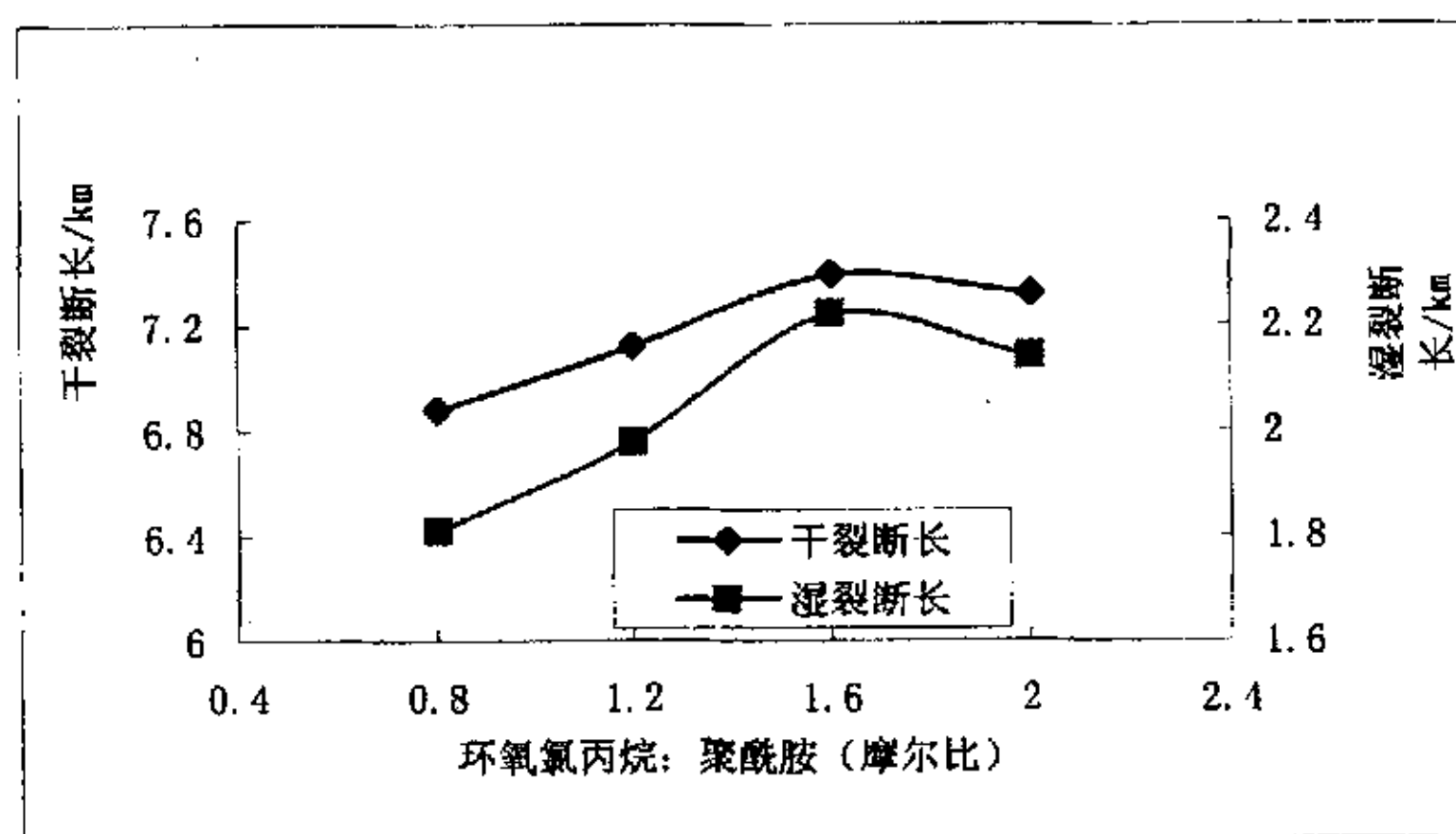


图 3-36 环氧氯丙烷与聚酰胺的摩尔比对成纸干、湿裂断长的影响

Figure 3-36 Effect of molar ratio of pichlorohydrin to polyacylamine on dry and wet breaking length of sheet

由表 3-24 和图 3-36 可以看出, 不同数量的环氧氯丙烷与聚酰胺反应生成的树脂对成纸的干、湿裂断长有不同的影响。随着环氧氯丙烷用量的增加, 树脂增强效果提高, 在环氧氯丙烷与聚酰胺的摩尔比为 1.6: 1 时, 干、湿裂断长达到最佳。这可能是因为聚电解质的电荷密度即阳离子型基团的取代度越高, 用来中和纤维表面电荷所需的量越小。在阳离子密度增加的同时, 聚电解质在溶液中分子伸长, 可以通过伸长的分子更有效地覆盖住纤维表面上更多的负电位置。具体到我们的反应中, 环氧氯丙烷数量增加, 可以使聚酰胺分子中更多的仲胺基被阳离子基团所取代, 从而使 PAE 分子带上更多的阳电荷。当环氧氯丙烷与聚酰胺的摩尔比小于 1.6: 1 时, PAE 很容易失效, 几天内就会变成明胶状, 当环氧氯丙烷与聚酰胺的摩尔比大于 1.6: 1 时, 达不到理想的湿强效果, 同时由于未反应的环氧氯丙烷的增加而导致产生难闻的气味。所以当环氧氯丙烷与聚酰胺的摩尔比在 1.6: 1 时, 恰到好处。

3.5.2.3.2 反应温度对 PAE 性质的影响

在第一步反应条件固定的情况下, 保持第二步反应的环氧氯丙烷与聚酰胺的摩尔比为 1.6: 1, 反应时间为 60min, 探讨反应温度对 PAE 的粘度和对成纸干、湿强度的影响, 实验数据见表 3-25。

表 3-25 反应温度对 PAE 粘度和成纸干、湿裂断长的影响

Table 3-25 Effect of reaction temperature on properties of PAE and dry and wet breaking length of sheet

反应温度/℃	PAE 的粘度/cp	干裂断长/km	湿裂断长/km
40	7.11	7.17	1.65
50	16.5	7.28	1.90
60	21.2	7.36	2.18
70	25.5	7.13	1.86
80	33.0	7.10	1.75

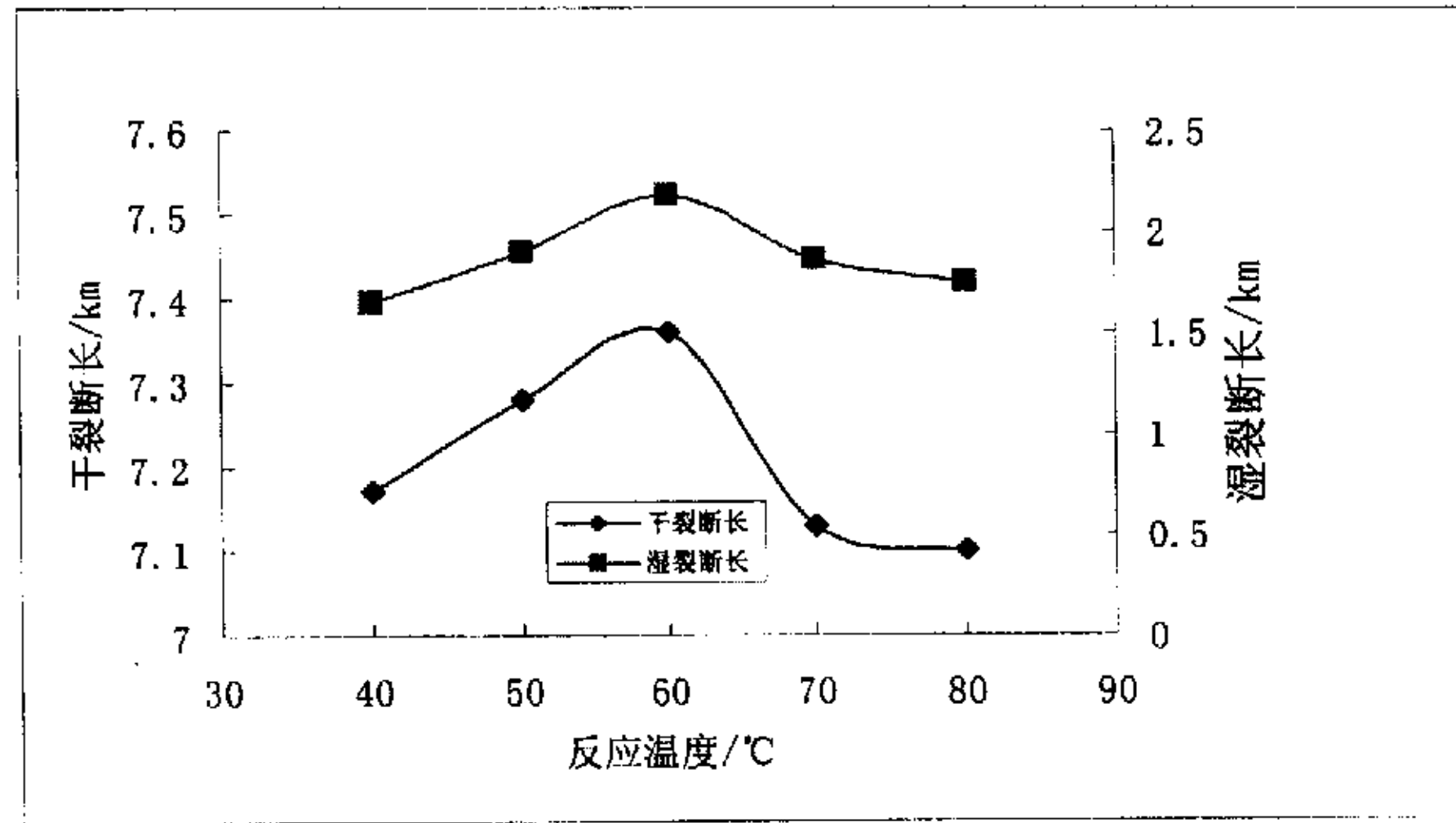


图 3-37 反应温度对成纸干、湿裂断长的影响

Figure 3-37 Effect of reaction temperature on dry and wet breaking length of sheet

由表 3-25 和图 3-37 所示, 在反应温度为 60°C 时, 干、湿裂断长都达到最大值, 所以反应温度确定为 60°C。

3.5.2.3.3 反应时间对 PAE 性能的影响

在第一步反应条件固定的情况下, 保持第二步反应的环氧氯丙烷与聚酰胺的摩尔比为 1.6: 1, 反应温度为 60°C, 探讨反应时间对 PAE 的粘度和对成纸干、湿强度的影响, 实验数据见表 3-26。

表 3-26 反应时间对 PAE 粘度和成纸干、湿裂断长的影响

Table 3-26 Effect of reaction time on properties of PAE and dry and wet breaking length of sheet

反应时间/min	PAE 的粘度/cp	干裂断长/km	湿裂断长/km
30	7	6.94	1.55
40	8.1	7.12	1.83
50	16.2	7.25	2.09
60	22.4	7.41	2.33
70	26.8	7.35	2.29
90	38.5	7.16	2.18

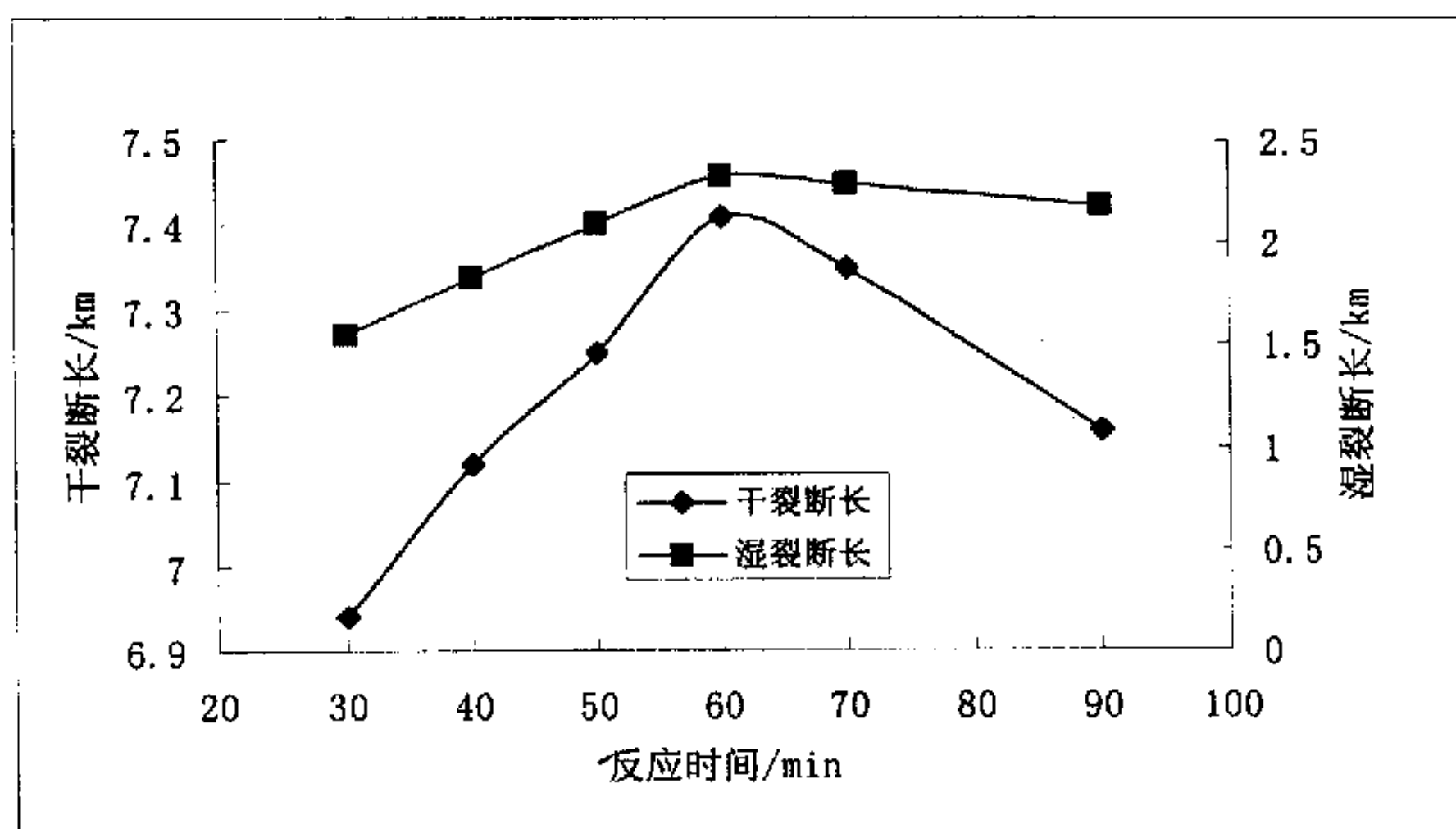


图 3-38 反应时间对成纸干、湿裂断长的影响

Figure 3-38 Effect of reaction time on dry and wet breaking length of sheet

由表 3-26 和图 3-38 所示, 在反应时间为 60min 时, 干、湿裂断长都达到最大值, 所以反应时间确定为 60min。

同时, 如表 3-25 和表 3-26 所示, 起初干、湿裂断长都随着树脂液粘度的增加而增加, 但当粘度达到一定值以后 (大约 22cp) 裂断长开始下降。裂断长下降的原因可以从手抄纸的均匀性得到解释。在抄片过程中, 随着树脂液粘度的增加, 开始出现絮聚现象, 造成成纸不均匀, 从而影响了裂断长。另外, 在实验过程中, 树脂液自身会发生凝胶现象, 使产品不能水溶, 从而失去效用。但如果 PAE 的粘度过小, 不能达到足够的湿强效果, 所以综合考虑选择反应温度为 60℃, 反应时间 60min。

通过上述实验, 我们已经在实验室条件下确定了 PAE 合成过程中的合理工艺条件。总结如下:

第一步反应条件:

胺与酸的摩尔比: 0.95: 1

反应温度: 195℃

反应时间: 90 min

第二步反应条件:

环氧氯丙烷与聚酰胺的摩尔比: 1.6: 1

反应温度: 60℃

反应时间: 60min

按照上述最佳条件，我们又做了一个再现性实验，实验数据如表 3-27 所示。

表 3-27 PAE 再现性实验数据

Table 3-27 Reproduced experiment data of PAE

固含量/%	比重/ g/cm ³	pH	粘度/ cp (25℃)	干裂断长/km	湿裂断长/km	W/D/%
25.08	1.076	4.4	24	7.41	2.35	31.7

从表 3-27 中可以看出，此时抄造的红麻地膜的 W/D 超过 30%，已经能够完全满足地膜的湿强要求，超过了文献^[51]中提出的麻地膜技术指标。在再现性实验中，各个指标都较好的验证了正交实验方差分析所得的结果。

3.5.2.4 合成的 PAE 的红外光谱分析

根据资料^[52]介绍，要对产品放入真空干燥箱内连续烘干 10 天以上，才能进行红外光谱分析，但由于实验室条件有限，所以，本产品的红外光谱图是将产品在红外光下烘 10s，利用傅立叶变换红外光谱仪进行的红外分析。由红外光谱图分析可得此种分析方法是有效而且能说明问题。

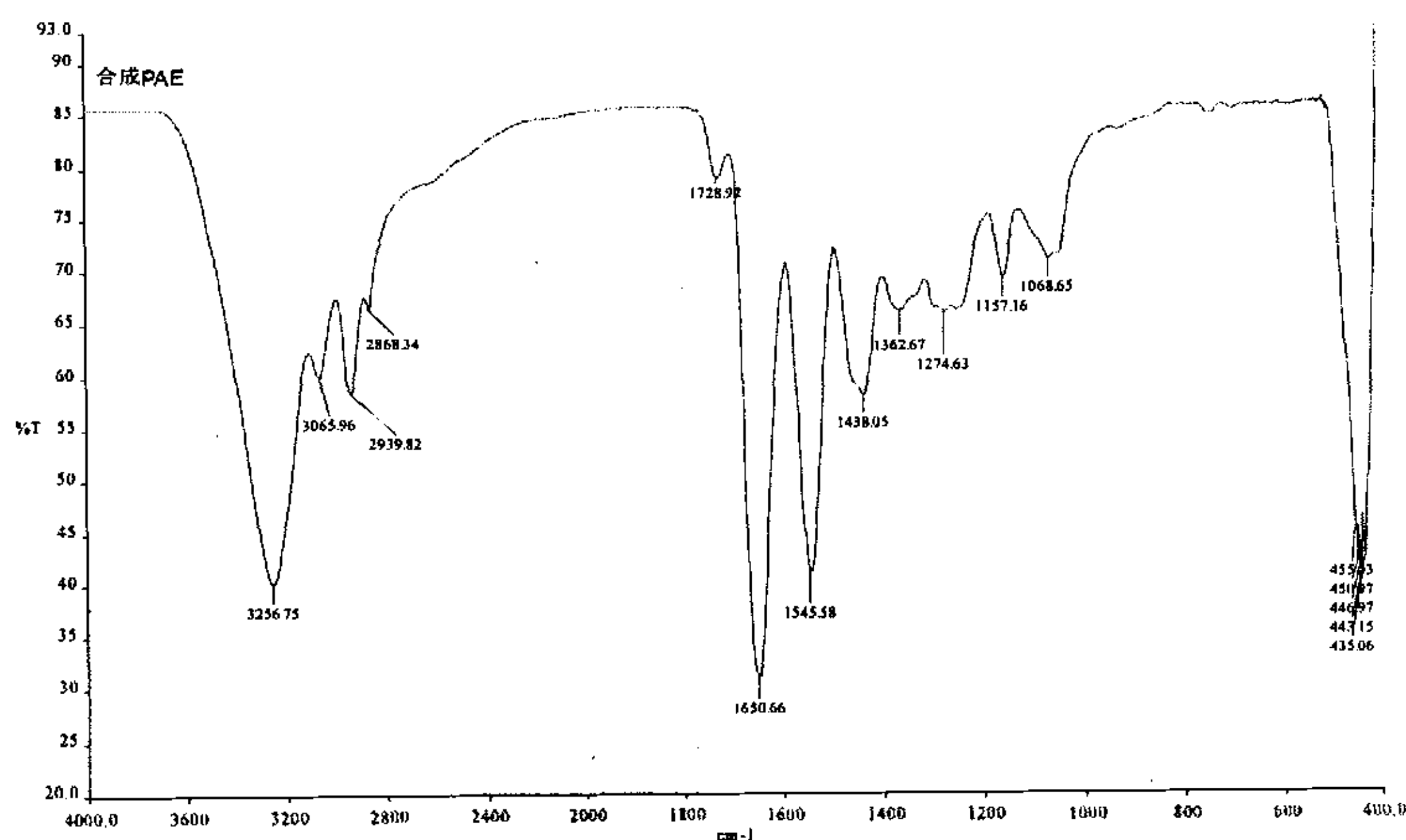


图 3-39 合成 PAE 的红外光谱图

Figure 3-39 Infrared spectrogram of synthetical PAE

从合成的 PAE 的红外光谱图 3-39 中, 可以看到在 $1230\sim 1130\text{cm}^{-1}$ 和 $1130\sim 1020\text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰存在。从有关资料可以看到, 这二处是叔胺基团的吸收峰。我们对红外光谱图的剖析意见, 与产物大分子结构中存在叔胺集团这一事实相吻合。

3.5.2.5 与外购的 PAE 红外光谱的比较

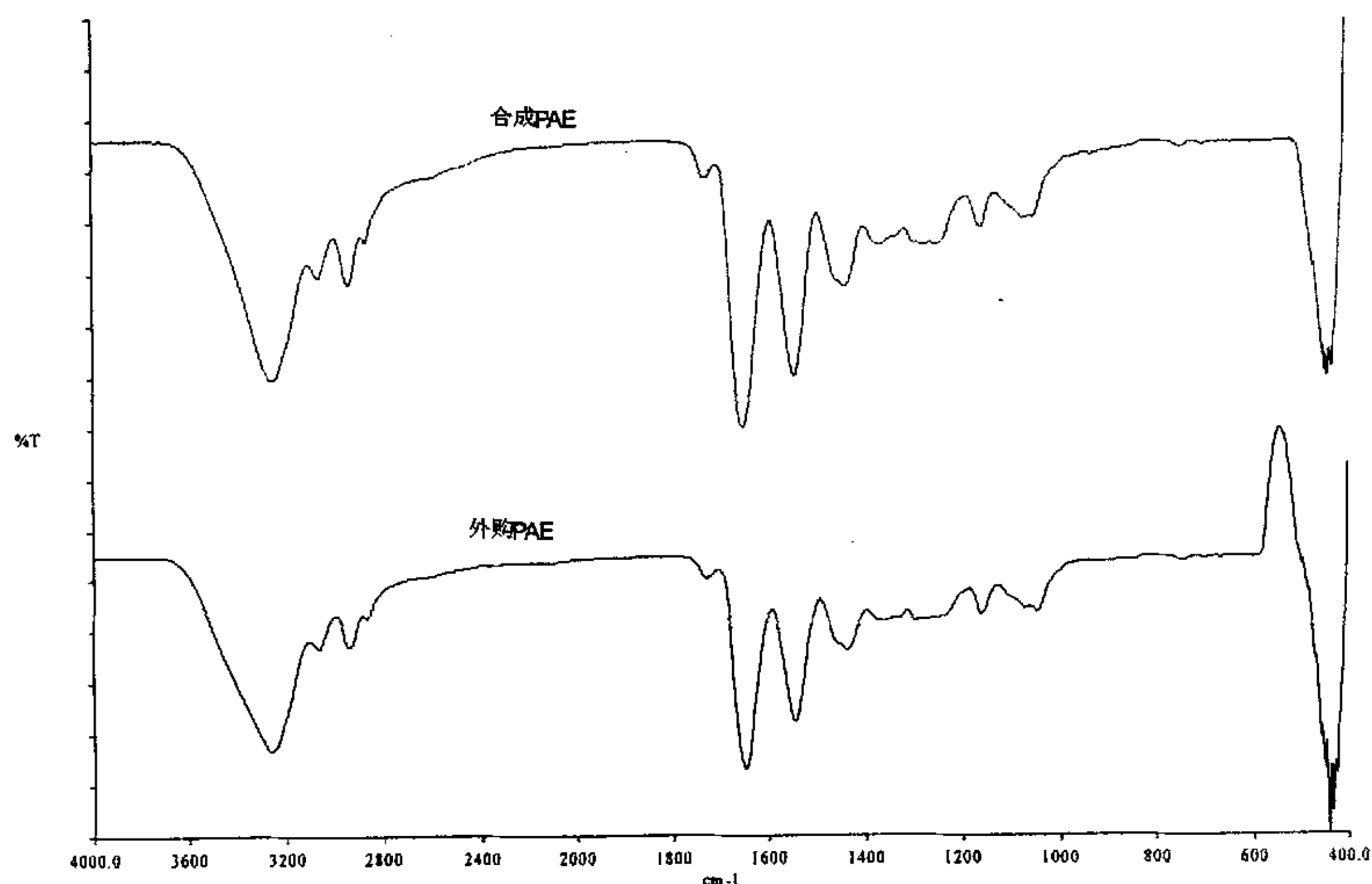


图 3-40 合成的 PAE 与外购的 PAE 的红外谱图比较

Figure 3-40 Contrast on infrared spectrogram of synthetical PAE and purchased PAE

将我们所合成的产品的红外光谱和外购的 PAE 的红外光谱图相比, 分子中有关基团吸收峰的位置是相同的。

3.5.2.5 PAE 树脂的理化指标

总固含量: $25\pm 2\%$

外观: 琥珀色液体

比重: 1.076g/cm^3

pH 值: $4.0\sim 4.5$

粘度 (25°C): 24cp

贮存期：三个月

- (1) 随贮存期延长, pH 值也随而升高
- (2) 如贮存温度过高 (超过 45℃), 则树脂液渐呈凝胶化。
- (3) 贮存期超过三个月, 其湿强效率会随而下降。

3.5.3 合成的 PAE 与外购的 PAE 湿强应用实验

将在实验室合成的 PAE 与上海恒谊化工厂生产的 PAE 在同样的应用条件下, 进行抄片, 测试纸膜的干、湿裂断长, 实验数据见表 3-28 所示。

表 3-28 合成 PAE 与外购 PAE 的湿强效果比较

Table 3-28 Contrast of wet strength effect on synthetical PAE and purchased PAE

	定量/g/m ²	干裂断长/km	湿裂断长/km	湿强度/%
合成的 PAE	50.02	7.41	2.35	31.7
外购的 PAE	50.10	7.26	2.28	31.4

PAE 用量: 1.5%, CMC 用量: 0.1%, 打浆度 53°SR, 熟化条件: 120℃, 30min

从表 3-28 中可以看出, 我们自己合成的 PAE 和外购的 PAE 抄造的红麻地膜的干、湿裂断长和 W/D 接近, 能够完全满足地膜的湿强要求, 并都超过了文献^[53]中提出的麻地膜技术指标。

3.6 成本概算

3.6.1 壳聚糖内添加抄造的红麻地膜成本分析

表 3-29 每 m² 纸基地膜 (壳聚糖内添加) 成本概算

Table 3-29 Cost budgetary estimate of kenaf mulch (adding chitosan directly) per centiare

原料	用量/g	单价/元/吨	金额/元
红麻全秆本色浆	50	3000	0.15
水溶性 PVA 纤维	0.5	10000	0.032
壳聚糖	0.75	70000	0.0525
CMC	0.05	10000	0.0005
合计每 m ² 成本			0.235

贮存期：三个月

- (1) 随贮存期延长, pH 值也随而升高
- (2) 如贮存温度过高 (超过 45℃), 则树脂液渐呈凝胶化。
- (3) 贮存期超过三个月, 其湿强效率会随而下降。

3.5.3 合成的 PAE 与外购的 PAE 湿强应用实验

将在实验室合成的 PAE 与上海恒谊化工厂生产的 PAE 在同样的应用条件下, 进行抄片, 测试纸膜的干、湿裂断长, 实验数据见表 3-28 所示。

表 3-28 合成 PAE 与外购 PAE 的湿强效果比较

Table 3-28 Contrast of wet strength effect on synthetical PAE and purchased PAE

	定量/g/m ²	干裂断长/km	湿裂断长/km	湿强度/%
合成的 PAE	50.02	7.41	2.35	31.7
外购的 PAE	50.10	7.26	2.28	31.4

PAE 用量: 1.5%, CMC 用量: 0.1%, 打浆度 53°SR, 熟化条件: 120℃, 30min

从表 3-28 中可以看出, 我们自己合成的 PAE 和外购的 PAE 抄造的红麻地膜的干、湿裂断长和 W/D 接近, 能够完全满足地膜的湿强要求, 并都超过了文献^[53]中提出的麻地膜技术指标。

3.6 成本概算

3.6.1 壳聚糖内添加抄造的红麻地膜成本分析

表 3-29 每 m² 纸基地膜 (壳聚糖内添加) 成本概算

Table 3-29 Cost budgetary estimate of kenaf mulch (adding chitosan directly) per centiare

原料	用量/g	单价/元/吨	金额/元
红麻全秆本色浆	50	3000	0.15
水溶性 PVA 纤维	0.5	10000	0.032
壳聚糖	0.75	70000	0.0525
CMC	0.05	10000	0.0005
合计每 m ² 成本			0.235

3.6.2 壳聚糖表面施胶抄造的红麻地膜成本分析

表 3-30 每 m^2 纸基地膜（壳聚糖表面施胶）成本概算

Table 3-30 Cost budgetary estimate of kenaf mulch (surface sizing chitosan) per centiare

原料	用量/g	单价/元/吨	金额/元
红麻全秆本色浆	50	3000	0.15
壳聚糖	0.7	70000	0.049
无甲醛抗水剂	0.0175	9000	0.0001575
合计每 m^2 成本			0.1991575

3.6.3 PAE 内添加抄造的红麻地膜成本分析

表 3-31 每 m^2 纸基地膜(PAE 内添加)成本概算

Table 3-31 Cost budgetary estimate of kenaf mulch (adding PAE directly) per centiare

原料	用量/g	单价/元/吨	金额/元
红麻全秆本色浆	50	3000	0.15
水溶性 PVA 纤维	0.5	10000	0.032
PAE	0.75	30400	0.0228
CMC	0.05	10000	0.0005
合计每 m^2 成本			0.2053

由表 3-29~表 3-31 所示,抄造每 m^2 红麻地膜所花的成本,壳聚糖内添加>PAE 内添加>壳聚糖表面施胶。

当然,按面积来算,麻地膜的成本肯定要超过塑料地膜。但麻地膜是纯天然纤维产品,可完全降解,参入生物循环,对农业可持续发展有着极为重要的意义。而且应当看到,使用后塑料残膜的清捡需要花费大量的人力物力。因此,计算成本时应当把地膜的回收成本也计算进去。这样一来,两者的相差可能不大。总之,麻地膜在环保方面有着广阔的前景。

3.6.4 PAE 成本估算

表 3—32 PAE 成本概算
Table3—32 Cost budgetary estimate of PAE

原料	价格/ 元/吨	合成一吨 PAE (固含量 12.5%) 所需的量/吨
己二酸	11000	0.097
二乙烯三胺	28000	0.144
对甲苯磺酸	3800	0.00243
环氧氯丙烷	9500	0.059
合成的 PAE	5670	

如表 3—32 所示, 实验所合成的固含量为 12.5% 的 PAE 的成本与市售 PAE 成本接近, 完全可以进行工业生产。但如果想在 PAE 市场上占据更大的优势和进一步降低红麻地膜的成本, 还应再降低 PAE 的价格, 但目前国内合成 PAE 的原料价格都还相当高, 所以要降低 PAE 的成本, 还有些困难, 希望随着化学工业的不断发展, 己二酸与二乙烯三胺的价格会有所下降。

第四章 结论

4.1 通过对壳聚糖的湿强性能研究得出, 将壳聚糖进行内添加和表面施胶两种方法都能提高红麻全秆地膜的湿强性能, 而且表面施胶方法的湿强效果更显著。通过正交实验分析, 壳聚糖作为内添加剂的最佳应用条件为: 壳聚糖用量(相对绝干浆)为 1.5%, 羧甲基纤维素用量(相对绝干浆)为 0.1%, 水溶性 PVA 用量(相对绝干浆)为 1%, 系统 pH 值为 7.0, 反应温度 20℃, 此时干裂断长为 7.10km, 湿裂断长为 0.67km, 湿强度比达到 9.44%。利用表面施胶方法制成的红麻地膜的干、湿裂断长都有了很大的提高, 干裂断长可达 7.24km, 湿裂断长为 1.79km, 而且添加少量的无甲醛抗水剂, 湿强度可达到 24.72%, 完全可满足地膜的湿强性能要求。

4.2 不同湿强剂湿强性能比较实验得出, PAE 的湿强效果最好, 干裂断长 7.26km, 湿裂断长 2.28km, 湿强比(W/D) 31.4%, 但同壳聚糖施胶方法比较, 使用 PAE 树脂仍会在产品与白水系统中含有可吸附性有机卤化物(AOX), 而添加了无甲醛抗水剂的壳聚糖施胶方法的湿强效果也不错, W/D 达到 24.72%, 而且试剂无污染, 完全降解, 是值得进行深入研究的方向。

4.3 通过户外覆盖地膜实验结果表明, 红麻全秆地膜的保温性能与塑料接近, 同露地比较, 对提高地温有明显的效果。埋在土壤中十周后, 重量损失超过了 50%, 强度损失接近 100%。因此, 添加壳聚糖的红麻全秆地膜完全可以替代塑料地膜用于农业, 使用约三个半月可自行降解消失, 不影响下茬作物的耕种, 减少日益严重的“白色污染”问题。

4.4 通过实验确定了 PAE 合成的最佳工艺条件: 在第一步反应中胺与酸的摩尔比: 0.95: 1, 反应温度: 195℃, 反应时间: 90 min。第二步反应最佳条件为: 环氧氯丙烷与聚酰胺的摩尔比: 1.6: 1, 反应温度: 60℃, 反应时间: 60min。在最佳条件下抄造的红麻全秆地膜的干裂断长为 7.41km, 湿裂断长为 2.35km, 湿强度达到 31.7%。与外购的 PAE 的湿强效果相近。

4.5 从合成的 PAE 的红外光谱图中, 可以看到在 $1230\sim1130\text{cm}^{-1}$ 和 $1130\sim1020\text{cm}^{-1}$ 出有吸收峰存在。从有关资料可以看到, 这二处是叔胺基团的吸收峰。与产物大分子结构中存在叔胺集团这一事实相吻合。将我们所合成的产品的红外光谱和外购的 PAE 的

红外光谱图相比，分子中有关基团吸收峰的位置是相同的。

4.6 按面积来算，麻地膜的成本相对塑料地膜较高，现阶段大范围农田推广应用或被广大农民认可使用，还存在一定困难。但随着塑膜对土壤危害的日趋严重；随着对环保要求及人们认识的不断提高，或国家对农业政策的规定、以及麻地膜成本的进一步降低；随着红麻种植面积的扩大，麻地膜的应用前景一定广阔。

参考文献

- [1] 唐守伟. 麻纤维地膜的开发应用前景分析[J]. 中国麻业, 2001, 23 (3): 28~29
- [2] 沙家峻. 农用化学品. 化学工业出版社, 1999 年, 35~36
- [3] 王耀林. 地膜覆盖栽培技术大全. 农业出版社
- [4] 徐弘道. 以纸代塑的发展趋势[J]. 环境保护, 1997 (4): 44~45, 47
- [5] 金桃根, 佟水心, 李苗珍等. 植物纤维素薄膜制品及其工艺. CN 1088225A, June 22, 1994
- [6] JP. Pat. 148337, June 15, 1993
- [7] Rogers; Orley D; Staten; Kenneth E. et al. Foldable, multi-level staging and seating support. US. Pat. 5050353, September 24, 1991
- [8] Weber; Robert E. Knaak; William E. Agricultural mulch and row cover. US. Pat. 5163247, November 17, 1992
- [9] 艾克拜尔·阿不都卡德尔. 多功能农用纸质地膜应用试验简报[J]. 新疆农业科学, 1997, (5): 220~221
- [10] 郭富常. 多效农艺营养纸膜对番茄和黄瓜生育的影响[J]. 华中农学报, 1995, 10 (4): 119~122
- [11] 傅玉全. 纸基地膜覆盖栽培试验[J]. 纸和造纸 2000, (1): 45~46
- [12] 高玉杰, 谢来苏. 纸基农用地膜实际应用研究[J]. 天津造纸, 1998, (1): 11~13
- [13] 贾原媛, 谢来苏. 纸质材料在土壤中的降解[J]. 中国造纸, 1997, (3): 67~68
- [14] 兰雨锋. 水稻应用纸质地膜覆盖栽培试验[J]. 垦殖与稻作, 2000, (2): 21, 28
- [15] 蒋挺大编著. 甲壳素. 中国环境科学出版社, 1996, 433
- [16] Sadv, F.I. and Markova, G.B., Nauk. Issled. Trudy Moskow, Tekst. Inst. 13, 70~74
- [17] 凌云龙, 张文钧. 脱乙酰基几丁在纸张表面处理中得应用[J]. 中国造纸, 1987 (2): 13
- [18] 张文钧, 顾大慈. 壳聚糖在造纸工业上的应用——一种新型的造纸助剂[J]. 中国造纸, 1991 (1): 15~19
- [19] 侯世珍, 张岩, 安郁琴. 壳聚糖-磷酸酯淀粉对纸的增强助留作用及机理[J]. 中国造纸, 1992 (6): 27~32
- [20] 汪多仁. 甲壳素、壳聚糖的生产及其在造纸工业中的应用[J]. 黑龙江造纸, 2000 (2): 3~6
- [21] Allan, G.G., Proceedings of the Symposium on Man—Made Polymers in Paper—making. Helsinki, 85—96 (1972)
- [22] 曹丽云, 黄剑锋, 张光华. 壳聚糖-丙烯酰胺接枝共聚物的增强机理[J]. 中国造纸, 2001 (2): 17~19
- [23] Slagel, O. The synthesis of the grafted copolymer of Chitosan[P]. USP 3770673, 1972
- [24] Slagel, O. The synthesis of the grafted copolymer of Chitosan[P]. USP 3709780, 1972
- [25] 张光华, 刘书钗, 郭建勋等. 壳聚糖交联聚丙烯酰胺的制备及应用[J]. 造纸化学品, 1999 (3): 5~9
- [26] 张光华, 郭建勋, 刘书钗. 壳聚糖—聚丙烯酰胺交联物增强剂增强特性研究[J]. 西北轻工业学院学报, 1999 (2): 57

- [27] 安郁琴, 陈小楚. 壳聚糖-磷酸酯淀粉对草浆抄纸增强助留的研究[J]. 纸和造纸, 2000(2): 44~45
- [28] 杨雄麟. 甲壳质及其衍生物的工业用途[J]. 精细化工信息, 1990, 11(5): 5~9
- [29] 许勇翔, 莫志芳. 壳聚糖及其衍生物在造纸工业中的应用[J]. 湖北造纸, 2001(2): 13~15
- [30] 邵键华. 甲壳素及其衍生物的开发前景[J]. 江苏化工, 2002, 30(5): 6~10
- [31] 陈盛, 李田土, 许晨. 壳聚糖作为纸面施胶剂的研究[J]. 中国造纸, 1989, (5): 37~39
- [32] 曹丽云, 黄剑锋, 张光华. 壳聚糖-丙烯酰胺接枝共聚物的增强机理[J]. 中国造纸, 2001(2): 17~19
- [33] 日本产的纸地膜产品性能介绍[J]. 中国农技推广, 1999(1): 23
- [34] 聂勋载, 范思齐 主编. 常用非木材纤维造纸实用手册. 中国轻工业出版社, 1999年, 102~104
- [35] 张光华 编译, 劳嘉葆 审. 造纸湿部化学原理及其应用. 中国轻工业出版社, 1998年, 62~64
- [36] Herbert H.Espy, Terence W.Rave, The mechanism of wet-strength development by alkaline-curing amino polymer-epichlorohydrin resins. TAPPI J. 1988, 71(5): 133~137
- [37] 沈一丁 编著. 造纸化学品的制备和作用机理. 中国轻工业出版社, 1999年, 326
- [38] 安郁琴, 刘忠 主编. 制浆造纸助剂. 中国轻工业出版社, 2003, 5: 153~155
- [39] 朱宏伟. 红麻全秆地膜的研究. 大连轻工业学院硕士论文
- [40] 屈维均. 制浆造纸实验. 中国轻工业出版社, 1992.8
- [41] 程菊花, 张玉苍, 焦立勇等. 精细化工实验. 大连轻工业学院, 75~76
- [42] M.Laleg, I.I.Plkulik, Wet-web strength increased by chitosan. 1990 TAPPI Proceedings, Papermakers Conference: 101~106
- [43] 黄鸿. 浅谈纸张湿强剂三聚氰胺甲醛树脂[J]. 纸和造纸, 2000, (4): 54~55
- [44] Cessna; Frank L. Biodegradable food trays. US Pat. 5154982, October 13, 1992
- [45] Andrady. A perspective on neutral/alkaline papermaking. TAPPI JOURNAL, April 1992, Vol 75(4)
- [46] 武龙, 林淑萍. 表征淀粉聚乙烯薄膜降解程度的新方法及薄膜寿命预测方法的研究[J]. 高分子材料, 1995, 2(4): 10~14
- [47] Miller; John F. Method for stabilizing aqueous solutions of cationic thermosetting polyamide-epichlorohydrin resins. US Pat. 4853431, August 1, 1989
- [48] Hasegawa; Toshiyuki; Takagishi; Hisao; Horiuchi; Hiroshi; Process for producing aqueous solution of cationic thermosetting resin. US Pat. 5017642, May 21, 1991
- [49] Takagishi; Hisao; Kondo; Norio, Production of aqueous solutions of cationic thermosetting resins. US Pat. 4287110, September 1, 1981
- [50] Takagishi; Hisao; Kondo; Norio, Production of wet-strength paper with aqueous solutions of cationic thermosetting resins. US Pat. 4336835, June 29, 1982
- [51] 周文春. 环保型麻纤维纸地膜的研究开发分析[J]. 中国麻业, 2002, 24(2): 22~25
- [52] 于世林 主编. 波谱分析法. 重庆大学出版社, 1993, 10

致 谢

本论文是在导师周景辉教授的耐心指导下完成的，字里行间凝结着周老师的心血和汗水。导师广博的知识，严谨的治学态度和勤劳的工作习惯使我受益非浅，感谢导师三年来悉心的教诲和培养。同时，在论文完成期间，王井老师、张绍印老师、李沅老师和教研室的各位老师以及实验室邢效功老师、赵涛老师和同学陈亮都给予了我大力的支持和热情的帮助，在此一并表示感谢。

另外，在论文的初始阶段，得到了师哥朱宏伟的指导，使我对如何开展整个论文的思路逐渐明晰起来。在此，也向他表示衷心的感谢！

已发表的文章

1. 吴星娥, 刘秉钺, 周景辉. 碱回收锅炉清灰处理. 国际造纸, 2002, 21 (5)
2. 吴星娥, 周景辉. 纸张干强剂的研究. 西南造纸, 2003, 32 (2)
3. Zhou Jinghui, Yang Yonggang, Wu Xinge. TCF bleaching of AS-AQ straw pulp. 2nd ISETPP, China, 2002.10, 已被 ISTP 收录
4. 周景辉, 吴星娥. 造纸湿强剂的应用进展. 中国造纸, 2003, 22 (9) (核心期刊)
5. 周景辉, 吴星娥. 红麻全秆地膜保温与降解性能研究. 中国造纸, 2004 (9) (已采用) (核心期刊)
6. Zhou Jinghui, Wu xinge. Study on wet strength performance of mulch made with kenaf. International Papermaking and Environment Conference, Tianjin, P.R.China, 2004.5.12~14
7. 吴星娥, 周景辉. 酶法废纸脱墨进展. 黑龙江造纸, 2004 (2) (已采用)