

基于层间自组装技术的抗菌纸制备、结构及性能研究

摘要

随着经济的快速发展和生活水平的提高,人们对日常生活中的生活用品提出了更高的要求,而纸作为人类社会的必需品,为了防止其在使用流通过程中有害细菌的传播和感染引发的传染病,研究具有抗菌功能的生活和工业用纸具有重大的意义。而目前对抗菌纸的研究还处于初期研究阶段,同时具有抗菌功能的纸张还都需要具备一定的强度性能,所以研究具有抗菌功能又赋予纸张一定的强度性能成为重要的课题,本论文将围绕这一问题开展,主要针对了抗菌剂的合成和表征、抗菌剂的聚电解质自组装、抗菌剂的抗菌性能及其对纸张的增强作用进行了研究。

本文首先合成了一种绿色环保的抗菌性能更优良的壳聚糖双胍盐酸盐(CGH),通过改变不同的反应条件,研究了反应温度、时间、盐酸浓度、摩尔比对改性后的壳聚糖产率和电荷密度的影响情况,得出较优的反应条件:反应温度为 90°C 、反应时间为 2h、盐酸浓度为 $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、壳聚糖与双胍胺摩尔比为 1:3。最后对反应产物进行了红外光谱和 XRD 的表征,得出本文中的合成方法达到了预期的效果,制备出了壳聚糖双胍盐酸盐。

本文在不同 pH 浆料环境下,将合成后 CGH 与羧甲基纤维素钠(CMC)在纤维表面进行层间自组装,对浆料的电荷特性、纸张的物理强度性能以及自组装纤维的表面性能、自组装吸附机理进行了分析。研究结果表明:CGH/CMC 自组装过程会造成浆料的 Zeta 电位发生正负电荷的反转,并提高浆料的滤水性能。纸张的强度性能会随着自组装层数的增加呈现波浪式的上升,并且纸张的强度性能取决于最外层聚电解质,当最外层为 CMC 纸张能得到较高的干强度性能,而最外层为 CGH 时能得到较优的湿强度性能。在 $\text{pH}=7.5$ 浆料环境下当自组装层数为 8 层时,纸页的抗张指数、耐折度、撕裂指数和耐破指数分别提高了 84.29%、650%、67.20%和 62.56%;当自组装层数为 7 层时,纸张的湿抗张指数和湿强保留率都增长了 635.08%和 376.22%。通过 SEM 的表征,经过自组装处理后的纤维表面变得光滑。最后通过红外光谱和原子力显微镜的表征,得出 CGH 中部分的 $\text{C}=\text{NH}_2^+$ 与 CMC 中的 COO^- 发生了反应,生成了聚电解质

复合物，这些聚电解质表面会有许多微粒状的复合物颗粒，使其呈现凹凸不平的形貌。

最后，本文研究了天然的 CTS 和合成出的 CGH 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度，测试了经自组装处理后纸张对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效率。研究表明：CTS 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度都为 1.0mg/mL，CGH 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度分别为 0.5mg/mL 和 0.25mg/mL，CGH 的抗菌效果要优于 CTS。在三种不同 pH 环境下抄造出的纸张，自组装在 5 层之后，纸张对大肠杆菌抗菌效率才能 $\geq 90\%$ ，继续增加自组装层数，纸张的抗菌效率未大幅度提升；而当自组装层数都为 2 层数，抄造出的纸张对金黄色葡萄球菌的抗菌效率都 $\geq 90\%$ ，之后再增加自组装层数，纸张的抗菌效率趋于稳定接近 100%。这也说明 CGH/CMC 自组装之后的纸张对金黄色葡萄球菌具有良好的抑菌效果。

关键词：壳聚糖双胍盐酸盐； CGH/CMC 自组装；物理强度；抗菌效率

The Influence of layers self-assembly's on antibacterial

Paper preparation, structure and properties

Abstract

With the rapid economic development and improvement of living standards, people have higher daily requirements, paper product is necessary in our daily life and antimicrobial paper product, In order to prevent the spread of harmful bacteria and infection of infectious disease, Study on antibacterial life and industry of paper is great significance. However, it is only on initial stage for research on antimicrobial paper product, nevertheless the one with synergistic antimicrobial and strength enhancing effects which is important for most paper grades. This paper focused on investigating an antimicrobial agent suitable for papermaking industry, mainly including synthesis and characterization of antimicrobial agents, self-assembly of polyelectrolyte, synergistic antimicrobial and strength enhancing effects.

Chitosan biguanidine hydrochloride (CGH) which has more cationic was synthesized by chitosan with the dicyandiamide as modifier, studied the reaction temperature, time, concentration of hydrochloric acid, molar ratio of modified chitosan on charge quantity and yields of CGH. The optimum reaction conditions: Reaction temperature 90°C, reaction time 2h, concentration of hydrochloric acid 0.4mol/L, chitosan and dicyandiamide molar ratio of 1:3. Through the methods in this paper, antimicrobial agents of CGH was synthesized successfully with designed characterized by FT-IR and XRD.

In this paper, the effect of pH on environment, Self-assembly processes between cationic CGH polymer and sodium carboxymethyl cellulose CMC on the surface of the fiber, on the charge properties of slurry, paper physical strength properties and self-assembly of fibre surface properties, the self-assembly of adsorption mechanism were analyzed. The results showed that: the CGH/CMC self-assembly caused the Zeta potential positive and negative charge reversal, and

improve Pulp Filtration. With the increasing of self-assembled layers, the strength of paper showed a wave-like rise, and strength performance depends on the outermost layer of polyelectrolyte, when the outermost layer of CMC can get higher dry strength properties, the outermost layer of CGH can obtain good wet strength. In pH=7.5 fiber environment, the paper tensile index, folding strength, tear index and burst index were improved by 84.29%, 650%, 67.20% and 62.56% with the self-assembled layer on 8, When the self assembled layer was 7, the paper wet tensile index and wet strength retention rates increased by 635.08% and 376.22%. Through the surface properties of fiber samples were characterized by SEM techniques, the surface of treated fibers became smooth. Finally, through FT-IR and AFM characterization, The $C=NH_2^+$ of the CGH was reacted with COO^- in CMC, generated polyelectrolyte complexes, these polyelectrolyte surface has a lot of particulate composite particles, which caused the rugged topography.

CGH was determined by minimum inhibitory concentration (MIC), *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* were used in the test. It was showed that the MIC of CTS were 1.0mg/mL on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, and the MIC of CGH were 0.5mg/mL and 0.25mg/mL on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* respectively. CGH antibacterial effect was superior to the CTS. The handsheets which treated by self-assembly in 5 layers on *Escherichia coli* antibacterial efficiency could be above 90% in three different environment, continue to increased the self-assembled layers, the handsheets did not greatly enhance the antibacterial efficiency; and the handsheets which treated by self-assembly in 2 layers on *Staphylococcus aureus* antibacterial efficiency could be above 90%, With the increasing of the self-assembled layers, the paper antibacterial efficiency closed to 100%. This result showed that CGH/CMC self assembled of the paper which has good antibacterial effect on *Staphylococcus aureus*.

Key words: chitosan biguanidine hydrochloride; CGH/CMC self-assembly; strength; antibacterial efficiency

第一章 绪论

1.1 引言

随着科学技术的发展和人们生活质量的不断提高,人们对生活用品的要求也越来越高,特别是近年来多种传染病的爆发,从2003年的“非典”到2004年的禽流感,以及2009年的甲型H1N1流感的爆发,对人类的健康造成了严重的危害。据世界卫生组织统计,全世界每年因细菌感染造成的死亡人数为2000万人,约占总死亡人数的30%。因此人们对日常生活中的生活用品提出了更高的要求,研究开发具有抗菌、灭菌功能的抗菌材料,已成为当前热点之一。而纸作为人类社会的必需品,广泛用于医疗、食品包装、文献收藏、建筑装修等和生活密切相关的领域:(1)许多的医护用品都可由纸来代替。这些纸品不仅需要本身经过消毒之后保持无菌,其本身还必须要求具备灭菌的功能。但是纸张的主要成分是植物纤维,各种来自人体的分泌物、剥离物容易被吸附,而成为细菌的营养源,因此其灭菌功能就尤为重要;(2)在对食品、果蔬等食品使用具有抗菌功能的包装纸能够延长使用期而不会变质,同时可以使食品等免受环境中细菌的污染;(3)生活用纸如卫生纸、面巾纸和厨房用纸等,都要求对人体安全,但是没有灭菌功能的纸张在放置时间较长或者湿度较大的环境中极易滋长细菌,人用了这种纸会产生不良后果;(4)不少具有价值的文献,在收藏的过程中不知不觉被霉菌所毁。如果纸本身就对细菌有抵抗作用,那么一些珍贵的文献、书画、证券等资料的保存就有了更高的保险系数^[1-3]。为了防止其在使用流通过程中有害细菌的传播和感染引发的传染病,研究具有抗菌功能的生活和工业用纸具有重大的意义。

1.2 抗菌剂及在抗菌纸中的应用

抗菌剂是指一些微生物高度敏感,少量添加即可赋予其良好的抗菌性能,能够抑制微生物的生长、繁殖或者毒杀微生物的化学物质。目前的抗菌剂按其化学组成的不同可分为无机抗菌剂、有机抗菌剂两类。

无机抗菌剂大概可分为抗菌金属、金属氧化物和碳酸钠盐等非金属氧化物。一般的含有铜、银、锌等本身具有抗菌性能的金属离子和无机载体成分^[4-7]。

有机抗菌剂包括天然类和化学合成类两种。天然抗菌剂主要是从动植物提取精炼出来的物质。主要有壳聚糖、山梨酸、姜黄根醇、孟宗竹提取物、日柏醇和乳酸链球菌素等。而化学合成的有机抗菌剂主要有季铵盐类、醇类、酚类、醛类等^[8,9]。

有机抗菌剂主要是通过化学反应破坏细胞膜使蛋白质变性，代谢受阻，从而起到杀菌、防腐和防霉的作用。它具有杀菌速度快、抗菌效率高、部分抗菌剂无毒、加工方便颜色稳定性好的优点。同时也具有耐热性差、容易在环境中析出等缺点^[10]。

1.2.1 壳聚糖的结构及性质

壳聚糖是仅次于纤维素的第二大天然高分子产物，也是目前自然界中发现的唯一碱性糖类天然高分子物质^[11]。壳聚糖(chitosan)又名脱乙酰甲壳素、可溶性甲壳素和甲壳胺等。其化学名称为(1,4)-2-氨基-2-脱氧-β-D-葡萄糖(poly-(1,4)-2-amino-2-deoxy-β-D-glucose)，分子式为(C₆H₁₁NO₄)_n。壳聚糖的结构式如图 1-1 所示^[12]。

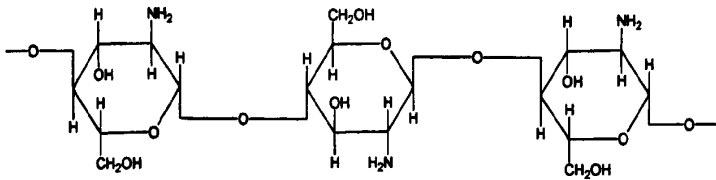


图 1-1 壳聚糖的结构式

Fig.1-1 Chitosan structure

壳聚糖具有吸湿性、透气性、降解性、生物活性、螯合性、酶固化作用等特性。由于壳聚糖具有良好的物理、化学及生物性能，分子内含有氨基和羟基，对有机溶剂稳定性极好，容易再次加工，使得壳聚糖在造纸、纺织、印染、医疗、食品、环境保护等方面具有方面的应用前景^[13-19]。壳聚糖是白色或淡黄色片状固体，不溶于水、乙醇和丙酮，能够溶于有机酸和无机酸中。壳聚糖具有抗菌性，是因为在 C₂ 上存在氨基，在酸性条件下，-NH₂ 易与 H⁺ 结合形成-NH₃⁺ 正电离子，对细菌(带负电性)的静电吸附，使细菌被絮凝、聚沉，阻碍细菌的生长，达到抗菌的作用^[20]。

1.2.2 壳聚糖衍生物的物理化学性质

由于壳聚糖只能溶于酸或者酸性溶液中，而不能溶于中性和碱性溶液中，这在很大程度上限制了其应用，但其分子上具有氨基、羟基等活性基团，因此可以对壳聚糖进行一系列的化学改性，扩大其应用范围。目前，对壳聚糖的化学改性研究较多，主要的有酰化、羧基化、醚化、烷基化、酯化、羟基化、螯合、氧化、接枝和交联等反应^[21-25]。

1.2.2.1 羧基化反应

壳聚糖在一定的条件下与氯乙酸或乙醛酸反应，可在羟基或者氨基上引入羧基，根据取代位置的不同分为 O-羧甲基壳聚糖、N-羧甲基壳聚糖和 N,O-羧甲基壳聚糖。反应式如图 1-2 所示。羧甲基壳聚糖分子链中，含有羟基、氨基、羧基等极性基团，具有较好的吸

湿、保湿功能。Liu 等^[26]制备出了 N,O-羧甲基壳聚糖以及 O-羧甲基壳聚糖,发现 N,O-羧甲基壳聚糖比普通的壳聚糖抑菌效果要差,而 O-羧甲基壳聚糖的抑菌效果则有所提高。黄强等^[27]发现 N,O-羧甲基壳聚糖在结构中引入羧甲基(-CH₂COOH),提高了其溶解性,尤其是在中性和碱性溶液中的溶解性显著增强。高取代度的羧甲基壳聚糖表现出优越的保湿性和吸湿性。苏云等^[28]用氯乙酸制备出具有良好水溶性的 N,O-羧甲基壳聚糖,羧甲基壳聚糖对金黄色葡萄球菌的抑菌作用最强,其次是枯草杆菌,对大肠杆菌的抑菌作用相对较弱。

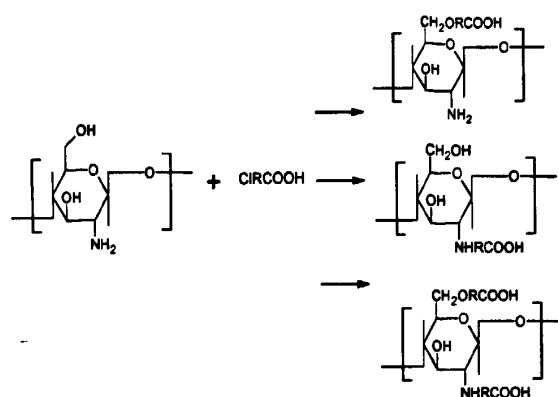


图 1-2 壳聚糖羧基化反应

Fig.1-2 The reaction of Chitosan carboxylation

1.2.2.2 季铵盐化反应

壳聚糖季铵盐是将壳聚糖的氨基通过引入基团转换成季铵盐或者把一个低分子季铵盐接到氨基上,其反应式如图 1-3 所示。Qin 等^[29]将壳聚糖与缩水甘油三甲基氯化铵对壳聚糖进行化学改性,在壳聚糖的氨基上发生取代生成壳聚糖羟丙基三甲基氯化铵,研究了其对葡萄球菌和埃希氏菌的抑菌性能,并且发现壳聚糖季铵盐在碱性环境下比弱酸性条件下的杀菌活性要高。壳聚糖季铵盐中的季铵基团比壳聚糖原有氨基具有更强的静电吸引力,在吸附蛋白质药物、基因、阴离子聚电解质等方面具有很明显的优势。程国君^[30]制备出的低分子量壳聚糖季铵盐可完全溶于水,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果也得到明显改善。

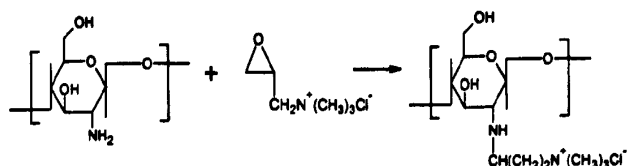


图 1-3 壳聚糖季铵盐的合成

Fig.1-3 The reaction of Chitosan quaternary ammonium salt

1.2.2.3 酯化反应

将一些含氧有机酸(或者酸酐)与壳聚糖的羟基,尤其是 C₆-OH 发生酯化反应,形成有机酯类衍生物。壳聚糖的硫酸酯化试剂主要有浓硫酸、二氧化硫、三氧化硫、氯硫酸等,反应式如图 1-4 所示。王声宇^[31]制备出了不同分子量的壳聚糖硫酸酯,发现分子量高的壳聚糖硫酸酯对金黄色葡萄球菌有一定的抑制效果,而低分子量的壳聚糖硫酸酯的抑菌效果就—相对较弱。

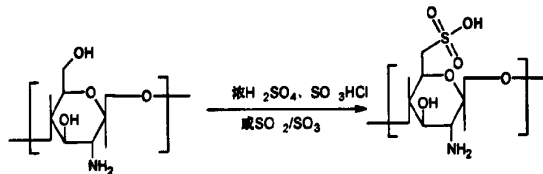


图 1-4 壳聚糖硫酸酯化反应

Fig.1-4 The reaction of Chitosan sulfate esterification

1.2.2.4 羟基化反应

壳聚糖在碱性溶液或在乙醇、异丙醇中可与环氧乙烷、2-氯乙醇、环氧丙烷反应生成羟乙基或羟丙基化的衍生物,其反应式如图 1-5 所示。Peng 等^[32]用碱化不同分子量的壳聚糖和环氧丙烷合成了水溶性的羟丙基壳聚糖。该衍生物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌没有抑制作用,而对葡萄白腐病,香蕉枯萎病菌,苹果轮纹病菌,苹果斑点落叶病菌四种水果致病真菌具有抑制作用。唐新峰^[33]制备出的羟丙基壳聚糖在中、碱性条件下有很好的水溶性,并且能够有效的加强纤维间的氢键结合力,有助于提高纸张的物理强度。

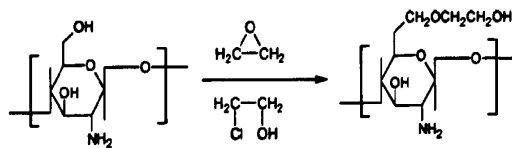


图 1-5 壳聚糖羟基化反应

Fig.1-5 The reaction of Chitosan hydroxylation reaction

1.2.2.5 烷基化反应

壳聚糖的氨基是伯胺基,有一对孤对电子,具有很强的亲核性,可以与环氧衍生物发生加成反应,得到 N-烷基化衍生物,同时引入了 2 个亲水性的羟基,反应式如图 1-6 所示。Yang 等^[34]将壳聚糖和双糖反应得到了壳聚糖 N-烷基化的乳糖、麦芽糖、纤维二糖等二糖衍生物,而壳聚糖的 N-烷基化二糖衍生物在中性和碱性条件具有更好的水溶性。壳聚糖的

乳糖、麦芽糖、纤维二糖的衍生物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都具有一定程度的抑制作用，在碱性条件下，壳聚糖 N-烷基化糖衍生物的抑菌性明显优于壳聚糖。

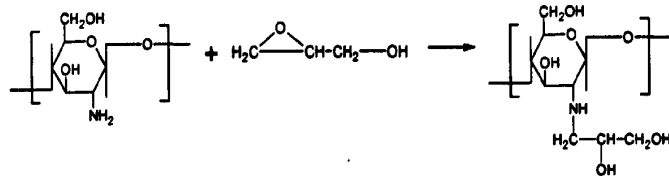


图 1-6 壳聚糖烷基化反应

Fig 1-6 The reaction of Chitosan alkylation reaction

1.2.2.6 席夫氏反应

壳聚糖的氨基可以与醛酮发生席夫氏碱反应，生成相应的醛亚胺和酮亚胺多糖。利用 Schiff 碱反应可以把还原性碳水化合物作为支链连接到壳聚糖的氨基 N 上，形成 N-支链的水溶性产物。反应式如图 1-7 所示。易国斌^[35]用丙酮酸制备出丙酮酸壳聚糖席夫碱，证明其具有良好的溶解性和抗菌性，对果蔬具有良好的保鲜性能。

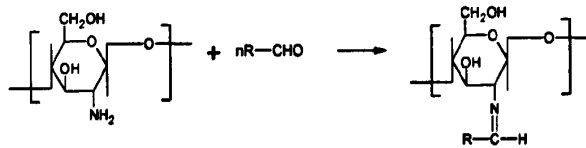


图 1-7 壳聚糖席夫氏反应

Fig.1-7. The reaction of Chitosan and shiff's base

1.2.3 壳聚糖及其衍生物在抗菌纸中的应用研究进展

赋予纸张抗菌性能可通过以下方式实现：(1) 纸浆内添加抗菌剂的方式；(2) 表面涂布、喷洒、施胶和浸渍等后加工方式；(3) 纤维改性使之具有抗菌纤维的方式。

1.2.3.1 浆内添加方式

通过化学方法的改性，可以得到各种不同的衍生物，增加壳聚糖的应用范围，一般的改性方法是利用壳聚糖分子结构中的羟基和氨基的反应活性，在其分子链上引入亲水性基团，得到不同结构的水溶性衍生物。而纸张是多孔的材料，可以利用成纸多孔的性质来贮存和释放壳聚糖抗菌剂，因此可通过浆内添加的方式赋予纸张抗菌性能。

Ma 等^[36]将壳聚糖在浓碱中与一氯乙酸反应，得到 N,O-羧甲基壳聚糖，并分别用浆内添加法和喷淋法制备抗菌纸，通过抗菌试验发现，合成的 N,O-羧甲基壳聚糖对革兰氏阳性菌有较强的抑制作用，革兰氏阴性次之，对霉菌的效果最差。N,O-羧甲基壳聚糖含有活性羟基和游离氨基取代物，这些官能团都能增强壳聚糖的抗菌性。Zhang 等^[37]制备了季铵盐

壳聚糖并将其应用在抗菌纸上,发现相对于普通的壳聚糖,季铵盐化壳聚糖对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌具有较好的抑制作用,对黑曲霉菌只有一定的抑制作用。Sun 等^[38]研究了壳聚糖双胍盐化合物增强纸张的抗菌性和湿强性,将盐酸聚六亚甲基胍(PHGH)和环氧丙烷交联的盐酸聚六亚甲基胍(PHGHE)分别和壳聚糖进行合成改性,发现 PHGHE-壳聚糖比 PHGH-壳聚糖对纸张的干/湿强度要好。在抗菌性方面,两种改性后的壳聚糖都有较好的抑菌性能,最后探讨得到壳聚糖抗菌机理:壳聚糖是破坏细菌膜的结构使细胞内的物质流出从而达到抑菌效果的。于丽娜等^[39]是将水溶性的带正电的 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵基团引入到壳聚糖,发现醚化剂与壳聚糖的用量对反应产品取代度影响最大,经过羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖处理过的纸张,其各项物理性能都较好,并且对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都有一定的抑菌能力。随后将季铵盐基团与丙烯酰胺接枝共聚到季铵盐壳聚糖上,呈现一个强阳离子、弱阴离子的两性分子。在浆内添加少量的改性壳聚糖可以使纸张的抗张指数、撕裂指数、耐破度有一定的提高,而耐折度有明显的改善,并对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有一定的抗菌活性。

综上所述,浆内添加的方式需特别的湿部化学环境,需要对壳聚糖进行改性使其具有水溶性,浆内添加改性壳聚糖能制备出抗菌纸,但部分壳聚糖会随着白水的流失造成利用率不高,增加生产的成本。

1.2.3.2 后加工方式

壳聚糖在酸性介质下可以质子化形成带有正电荷的聚电解质,通过静电吸附的作用与表面带负电荷的细菌形成吸附,从而使细菌失去活性。可以将壳聚糖通过表面涂布、喷洒、施胶和浸渍等方式添加到纸页的表面,使纸张具有抗菌性。后加工方式相比浆内添加的方式,不会造成生产过程中的壳聚糖抗菌剂的浪费,是抗菌剂的主要添加方式,国内外有许多相关报道。

林宝凤等^[40]研究壳聚糖涂布纸的保鲜包装特性,结果表明壳聚糖涂布纸对金黄色葡萄球菌、青霉菌的抗菌效果较好,大肠杆菌次之,枯草杆菌较差。随着壳聚糖浓度的增加涂布纸的润湿性、透气性、透氧性都减少。刘秉钺^[41,42]将壳聚糖采用表面喷涂的生产抗菌纸,研究表明壳聚糖对大肠杆菌和黑曲霉都有很好的抑菌效果。采用表面喷涂的方法使壳聚糖的留着率要好,故添加少量的壳聚糖即可达到较好的抑菌效果。同时他采用 CuSO_4 对壳聚糖进行改性处理,制备铜系抗菌剂,分别以内部施胶和表面施胶方式制备抗菌纸。制备出的壳聚糖—铜络合物溶解性较差,只能在加热条件下溶于有机酸中,不适合中碱性环

境下制备抗菌纸。同时通过实验发现表面施胶加入壳聚糖的抗菌效果要优于内部施胶的方法。铜系抗菌纸的抗菌效果是广谱的,但铜系壳聚糖并未改变壳聚糖溶解性问题。随着壳聚糖改性研究工作的进展,人们更多的是将改性后的壳聚糖用于抗菌纸的加工中,Nicolas Bordenave 等^[43]将两种疏水性棕榈酸壳聚糖和二棕榈酰壳聚糖涂布在包装纸上,涂有棕榈酸壳聚糖的包装纸在透湿性在透湿性方面并无明显的改变,两种疏水性壳聚糖的接触角都达到了 110° ,棕榈酸壳聚糖对油脂的阻隔性没有二棕榈酰壳聚糖高,而对鼠伤寒沙门菌和单核细胞增生李斯特氏菌都有很好的抗菌性。在今后的研究过程中,可以考虑合成的用量、时间、温度等因素对抗菌包装纸的影响情况。Meng 等^[44]用高效的醚化剂 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵改性壳聚糖,得到的壳聚糖季铵盐以表面施胶的方式加入到纸张中,制备的抗菌纸抗张指数、撕裂指数有所增加,但白度略有下降,对金黄色葡萄球菌和黑曲霉菌均有良好的抗菌性。祁国平等^[45]用羧甲基壳聚糖为抗菌剂采用浸渍加工的方法制备湿纸巾,制备出的壳聚糖对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抑制效果较好,但会随着 pH 值的不断升高抑菌性能会逐渐降低,在 $\text{pH}=6.3$ 为最佳点。

1.2.3.4 纤维改性

纤维表面的性能对纸张的性能有非常重要的影响,通过对纤维素进行改性赋予纤维特殊的性能。Hou 等^[46]研究了壳聚糖双醛纤维素(Chitosan-Dialdehyde Cellulose),先用高碘酸盐氧化漂白针叶木硫酸盐纸浆,然后接枝不同分子量的壳聚糖,制成不同的具有抗菌功能的纤维素。发现随着壳聚糖分子质量的增加,壳聚糖双醛纤维素中的 N 分子和壳聚糖含量都会减少。壳聚糖双醛纤维素比高碘酸盐氧化纤维素抄造的纸的湿强度、干强度、伸长率和抗张指数都要稍差,并随着壳聚糖分子质量的增加纸页性能也随之下降。这是因为一些醛基和壳聚糖的氨基发生反应,失去醛基的性质,导致纤维间相关键合区域比高碘酸盐氧化纤维要少。壳聚糖双醛纤维素制备出的纸张对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有很好的抗菌效率。虽然添加壳聚糖双醛纤维素的纸张物理性能有所下降,但却赋予了纸张新的功能-抗菌性。贺连萍等^[47]选用制浆造纸中的木浆,以过硫酸钾为引发剂,与壳聚糖进行接枝共聚制备出具有抗菌性能的纤维素原料,可以与普通纤维素配比抄造出具有抗菌功能的纸张。

1.3 纸张的抗菌与物理性能增强协同作用

前面对抗菌纸的几种加工方式进行了探讨,抗菌剂可通过浆内添加的方式赋予纸张抗菌性能,而几乎所有的纸张都要具有物理强度的要求,所以研究具有抗菌功能和物理性能增强的纸张,这对于造纸行业中抗菌纸的加工与生产具有重要的意义。

纸张的强度主要取决于成纸中纤维相互间结合力和纤维本身的强度,以及纸中纤维的分布和排列方向等几方面的因素,而最主要的就是纤维间的结合力,主要分为:氢键结合力、化学主价键力、极性键吸引力和表面交织力。其中氢键结合与磨打浆的关系密切相关,磨打浆主要是以水为介质,通过机械等作用处理水中的纤维,使纤维产生吸水润胀和细纤维化,从而使纤维比表面积增加并在纤维表面产生了大量的羟基,氢键理论就是水与羟基极易形成羟基,通过偶极性水与纤维形成纤维-水-纤维的松散联结的氢键结合,从而提高了纸张的物理性能^[48]。

纤维本身的性能是有限的,由纤维本身及纤维交织集合体而形成的纸张的性能也是有限的,为了增强纸张的物理性能,就要对纸张使用增强剂,从而大幅度提高纸页强度。

目前造纸增强剂分为增干强剂和增湿强剂,纸张的干强度指的是纸张在正常干燥的状态下测试的强度性能指标,使用较多的增干强剂主要是淀粉衍生物、植物胶和合成干强剂,增干强剂的增强机理主要是分为:一、能够参与纤维表面纤维素分子的氢键结合,增加纤维间在结合区域自然形成的氢键的数目;二、改善纸页成形,这样可以提供更加均匀分布的纤维之间的结合;三、能够提高细小纤维的留着率和滤水性能,能够改善纸页的固结^[49,50]。

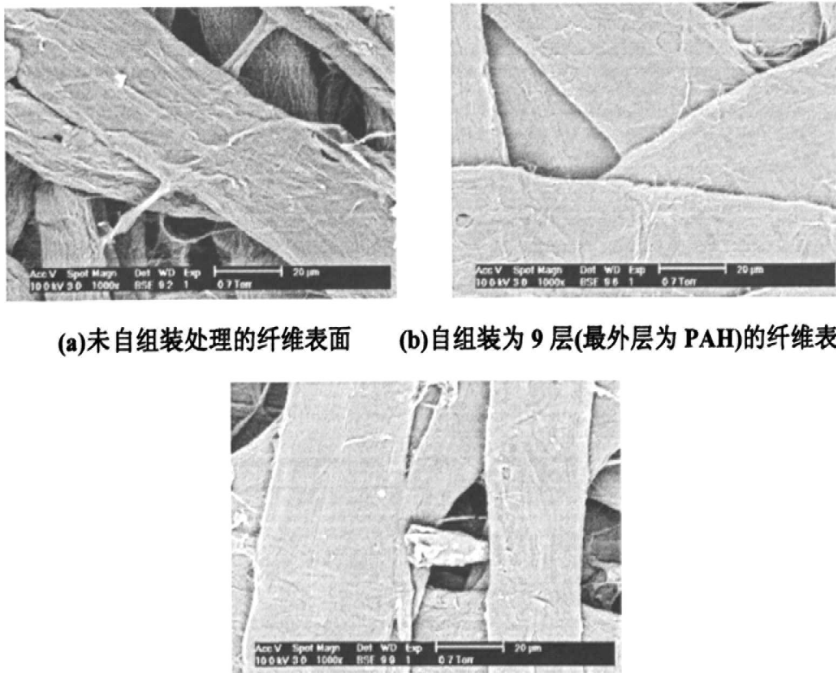
而湿强度是指干燥后的纸张完全被水浸湿或者被饱和后,纸张的物理强度性能。目前造纸行业应用使用较多的造纸湿强剂主要有脲醛树脂及其改性产品、三聚氰胺甲醛树脂及其改性产品、聚酰胺环氧氯丙烷、双醛淀粉、聚乙烯亚胺等^[51]。其增湿强度的机理分为两种^[52-54]:一、保护机理,认为是湿强剂中的一些化学基团相互反应,会在纤维周围生成一个交错的链状网络结构,阻止了纸张中半纤维素的吸水润胀,从而降低了纸张在浸湿状况下强度的下降。二、增强机理,认为湿强树脂与纤维形成了新的、抗水的结合键,同时又使内部的氢键得以加强。

1.4 层间自组装技术在造纸行业中的应用

层层自组装技术是近年来发展起来的一种分子自组装技术,层间自组装技术(The layer-by-layer (LBL) deposition technique)就是以带有相反电荷的聚电解质通过静电吸引交替沉积形成多层超薄膜^[55-56]。层间自组装技术可以广泛应用于生物大分子、纳米颗粒组装和功能高分子组装等多个领域,是一种低成本、环境友好型的技术,不需要复杂的设备,也不需要高纯的化学品,而得到的薄膜热稳定性好,可以长期保存,可以制作不同尺度范围内的基体材料^[57]。层间自组装技术在纤维工程领域也引起人们的注意,最早是在1998年, Forsberg 等^[58]人是最早提出将聚电解质沉积在纤维表面,对纤维进行改性研究的,验

证了自组装技术在纤维利用的可能性,认为层间自组装是一种有发展前途的技术。之后瑞典科学家 L. Wagberg 等^[59]人研究了利用阳离子聚烯丙基胺(PAH)和阴离子聚丙烯酸(PAA)在纸浆纤维表面上进行了层间自组装所形成的高分子复合层对纸页性能的影响,结果表明纸页的干、湿抗张强度有大幅提高。之后 Notley 等^[60]人使用了耗散型石英晶体微天平和原子力显微镜对不同 pH 环境下 PAH/PAA 自组装的结构及性能进行了研究,发现 PAH 在 pH=7.5 而 PAA 在 pH=3.5 条件下进行自组装处理,纤维表面聚电解质的吸附量较高,而当 PAA 为最外层时,自组装膜具有更高的粘弹性,并且自组装吸附量要明显小于最外层是 PAH 时的吸附量。

Wistrand 等^[61]使用了阳离子聚烯丙基胺(PAH)和阴离子聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸) (PEDOT:PSS)分别对羧甲基改性和为改性的纤维进行了自组装处理后,羧甲基改性的纤维的吸附量明显大于未改性的纤维;同时当 PAH 为最外层时会降低浆料的电导率,但是纸页的撕裂指数和耐破指数要优于最外层为 PEDOT:PSS 聚电解质;最后他们也对自组装处理的纤维进行了扫描电镜的表征。如图 1-8 所示:



(a)未自组装处理的纤维表面 (b)自组装为 9 层(最外层为 PAH)的纤维表面

(c)自组装为 10 层(最外层为 PEDOT:PSS)的纤维表面

图 1-8 自组装与未处理的纤维表面 SEM 图

Fig.1-8. SEM images of a single wood fiber partly treated with PEDOT/PSS: (a) the untreated part of the fiber (b) shows the treated with an 9-layer part and (C) owns the treated with an 11-layer

Lingström 等^[62]人将阳离子聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC)和阴离子聚磺苯乙烯(PSS)分别在 SiO₂ 硅片和化学浆纤维上进行层间自组装, 探讨自组装的增强机理, 并发现当自组装为 11 层, 纸张的抗张指数提高了 90%, 强度的提高与聚电解质在纤维表面的吸附量有关系, 同时发现纸张抗张指数与最外层的聚电解质有很大的关系, 当最外层为 PDADMAC 使能够产生更高的抗张强度,最后用场发射扫描电镜观察了经过自组装处理之后纤维表面明显变的光滑。

Eriksson^[63-65]等则是选择用改性后的阳离子淀粉和阴离子淀粉对漂白阔叶木纤维进行自组装处理, 纸页的抗张强度和撕裂指数都能得到明显的增强, 还得到纸页的增强效果不仅仅是与纤维上淀粉的吸附量有关, 还与改性淀粉的结构有很大的关系, 当高支链的淀粉能够更多且更牢固的吸附在纤维表面, 更加有利于纸张强度性能的提高。Zheng 等^[66,67]采用的是在木质纤维素上进行层间自组装, 在纤维表面上能沉积 20~50nm 的自组装膜, 聚电解质的沉积能增加纤维之间的键合面积, 纸页的强度性能也增强了 2 倍; 与此同时也验证了层层自组装的方法也能应用在二次纤维的回用之中; Yuri^[68]等就研究了应用自组装方法处理二次回用纤维, 将自组装处理后正负电荷的浆料按 1:1 的比例混合抄纸, 发现纸张的抗张强度提高了一倍, 并在原浆中添加改性之后的二次纤维, 当添加量达到 35%, 都能保持纸页初始的强度, 这是因为较强的静电结合, 因此能提高纸张的强度。Torgnysdotter^[69-71]研究了自组装过程中聚电解质之间的吸附动力, 对自组装的机理进行了探讨。认为纤维上吸附的聚电解质能够增加纤维/纤维结合的数量、接触角和纤维结合形成的共价键, 这些键合力能够增强纸页的物理强度。

Lu^[72]等使用 PDDA 和 PSS 两种聚电解质层间自组装将纳米级别的 SiO₂、TiO₂ 和埃洛石沉积在纤维的表面上, 经过扫描电镜观察, 纤维表面上沉积了不同尺寸和大小的纳米颗粒, 经过 2 层自组装处理后, 沉积有 SiO₂、TiO₂ 和埃洛石的纤维表面的厚度分别达到了 58、46 和 115nm, 利用自组装后纳米 TiO₂ 纤维抄造纸张, 对 450nm 光的反射率达 84%, 比空白纸页白度提高约 4%。

而国内对于自组装在纤维改性的研究报道的较少, 最开始是李建^[73]等使用 PAE/CMC 连续处理了纸浆纤维的二元增强系统, 结果表明在用量相同或者更少的情况下, PAE/CMC 二元增强系统对纸页的增强效果要优于单独使用 PAE 或者 CMC。随后王高升等^[74,75]研究了 PAE/CMC 二元增强系统在废旧瓦楞纸上的增强效果, 发现处理后 OCC 纸张的列断长、耐破度和环压强度等指标都有所改善, 同时还发现即使纤维表面吸附 PAE 后, 表面的电荷

性没有反转也能对 CMC 有吸附作用，纸页也能达到增强效果。之后还对 PA 和 PAA 两种聚电解质在纸浆纤维层间自组装进行了实验，纸页的抗张强度、耐破度、耐折度和纤维本身的强度都较大幅度的提高，但撕裂指数略微的下降。

通过以上人的研究表明：层间自组装技术在纤维改性上是具有实用性的，能够明显提高纸页的物理强度。本论文就尝试将具有抗菌功能的阳离子聚电解质壳聚糖与阴离子聚电解质羧甲基纤维素钠进行层间自组装，以达到物理性能增强与抗菌协同作用，即在增强纸张物理性能的同时，赋予纸张抗菌功能，

1.5 本论文研究的意义及内容

1.5.1 本论文研究意义

随着生活条件的不断提高，健康意识的不断增强，人们希望作为日常生活的必需品、消耗巨大的纸制品也具备抗菌性能；同时一般的纸张又要使其具备一定的强度性能，添加化学增强剂是改善纸页物理强度性能最直接、最有效也是最经济的方法。所以考虑在制备纸张的时候，采用具有抗菌功能的增强剂，在提高纸张物理性能的时候也赋予纸张抗菌功能。

本课题是采用一种全新的制备方法，CGH/CMC层间自组装技术对浆料进行处理，形成聚电解质复合物来提高抗菌剂CGH的留着率，得出自组装处理的最佳条件及纸张物理增强效果，最后对自组装之后纸张的抗菌性能进行了研究，这为造纸行业抗菌纸的制备提供了理论和技术支持。

1.5.2 课题研究主要内容

根据论文研究的目的和当前存在的问题，本论文研究的内容主要包括以下几个方面：

- 1、设计并制备出对人体无毒害作用的绿色壳聚糖双胍盐酸盐抗菌剂，研究了不同的因素(反应温度、时间、盐酸浓度、摩尔配比)对改性后的壳聚糖产率和电荷密度的影响情况，确定出了最佳的制备方法。最后通过红外光谱和 X 射线衍射表征了合成出的产物。
- 2、在不同 pH 浆料环境下，将合成后的壳聚糖双胍盐酸盐(CGH)与羧甲基纤维素钠(CMC)在纤维表面进行层间自组装，探讨了层间自组装过程中浆料 Zeta 电位和滤水性能的变化，最后研究 CGH/CMC 自组装层数对纸张强度性能的影响，并借助扫描电镜 (SEM) 对吸附聚电解质的纤维表面进行了表征。
- 4、对改性后的壳聚糖双胍盐酸盐抗菌剂的最低抑菌浓度进行了测试，然后对不同条件下 CGH/CMC 层间自组装技术制备出的抗菌纸的抗菌效率进行了研究。

第二章 壳聚糖双胍盐酸盐的制备

2.1 引言

壳聚糖(chitosan)是一种天然带正电的生物驻极体,是自然界迄今所发现的唯一的天然碱性多糖。与传统的抗菌剂相比较,壳聚糖的抗菌活性较低,并且由于壳聚糖只能溶于酸或者酸性溶液中,而不能溶于中性和碱性溶液中,这在很大程度上限制了其应用,但其分子上存在氨基、羟基等活性基团,因此可以对壳聚糖进行一系列的化学改性,提高壳聚糖的抗菌性能,扩大其应用范围。

本研究通过对壳聚糖进行化学改性,引入胍基基团,探讨了不同条件对壳聚糖双胍盐酸盐(CGHS)的产率和电荷密度的影响情况,得到最合适的反应条件,最后对合成的壳聚糖双胍盐酸盐进行了表征。改性处理之后既能解决壳聚糖的水溶性问题,增加壳聚糖的阳离子性,提高壳聚糖的抗菌性能,并且同时能改善胍盐分子量低、稳定性差的缺点。

2.2 实验试剂

壳聚糖(CP),粘度:400-800mPa·S,国药集团化学试剂有限公司提供;双胍胺(CP),国药集团化学试剂有限公司;盐酸(浓度37%),AR,浙江永进化工有限公司提供;无水乙醇(AR),国药集团化学试剂有限公司。

2.3 实验主要仪器及设备

名称	生产厂家	型号
电子分析天平	日本 Shimadzu 公司	UX620H
数显鼓风干燥箱	上海博迪实业有限公司医疗设备厂	GZX-9070MBE
集热式磁力搅拌器	金坛市晶玻实验仪器厂	DF-101S
三口瓶	蜀牛	250ml
蛇形冷凝管	蜀牛	GG-17
傅里叶变换红外光谱仪	美国热电公司	Nicolet 5700
X 射线衍射仪	瑞士 Thermo ARL 公司	ARL XTRA

2.3 壳聚糖双胍盐酸盐的制备及其表征

2.3.1 壳聚糖双胍盐酸盐制备的原理及步骤

壳聚糖与双胍胺繁盛反应,经胍化处理后,得到壳聚糖双胍盐酸盐,由于壳聚糖双胍盐酸盐含有多个氨基基团,并且经过胍基质子化后,能得到稳定稳定的胍离子,使壳聚糖能在较大的 pH 范围内保持正电性。

反应式如图 2-1 所示：

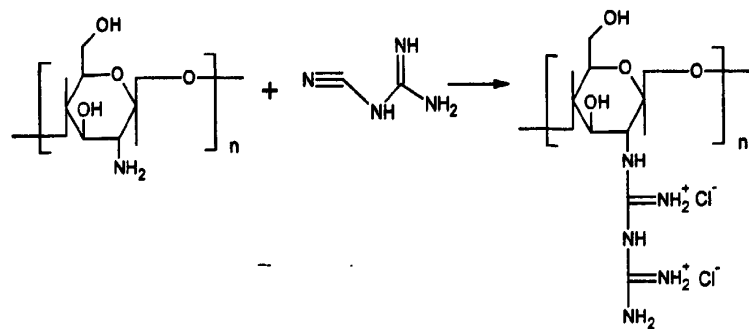


图 2-1 壳聚糖双胍盐酸盐合成方程式

Fig.2-1 Synthesis equation of chitosan biguanidine hydrochloride

取 2.0g 壳聚糖，加入 50ml 浓度为 0.2~1.0mol/L 的盐酸，搅拌至完全溶解，加入适量的双胍胺，在一定温度条件下搅拌至完全反应，冷却后进行减压抽滤，滤液用无水乙醇沉淀析出，抽滤后的滤饼再用无水乙醇洗涤 2~3 遍，进行真空干燥，得到壳聚糖双胍盐酸盐粉末。得到的产物能溶于水，不溶于乙醇、丙酮等有机溶剂。

2.3.2 壳聚糖双胍盐酸盐反应产率的计算

将经过处理的产物，用电子天平称量(质量为 a)，通过计算产物与反应物的摩尔比来表示反应物的产率。

$$\text{反应产率}(\%) = \frac{a/320}{m/162} \times 100\%$$

式中：a-CGH 的质量(g)；m-壳聚糖原料的质量(g)；320-CGH 单元的摩尔质量(mol/L)；162-壳聚糖单元的摩尔质量(mol/L)

2.3.3 壳聚糖双胍盐酸盐电荷密度的测定

由于 CGH 中具有多个氨基基团，对 CGH 的电荷密度进行测量，可以反映出壳聚糖被取代的程度。

将 CGH 溶解配成 1%浓度的溶液，用移液管准确移取 10mL 的溶液于颗粒电荷密度测定仪(Muetek PCD-03)的塑料测量池内，用标准溶液阴离子聚电解质-聚乙烯磺酸钠(Pes-Na)滴定，记录零电荷点时所消耗的标准滴定液的体积。

$$ED = \frac{V \times C}{m}$$

式中：ED-电荷密度[$\mu\text{mol/g}$]；V-样品消耗的标准溶液体积[mL]；C-标准溶液的电荷密度[mol/L] 本实验为 0.001eq/L；m-样品的固体质量(g)

壳聚糖双胍盐酸盐电荷密度的测量能反应出壳聚糖

2.3.4 壳聚糖双胍盐酸盐 FT-IR 和 XRD 测试

采用 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪，将 CTS 和 CGH 的粉末样品采用 KBr 压片的方法进行红外分析。

采用 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射分析仪(德国 Bruker-axs)，将 CTS 和 CGH 的粉末进行测试，扫描范围 $5\sim 50^\circ$ 。

2.4 实验结果与讨论

2.4.1 反应过程的影响因素

通过改变反应温度、反应时间、盐酸浓度、壳聚糖与双氰胺配比等条件，对合成产物的产率和颗粒电荷密度的影响。

2.4.1.1 反应温度对 CGH 产率和电荷密度的影响

图 2-2 反映在不同温度下 CGH 产率和电荷密度的变化情况。由图 2-2 可知：(1) 随着温度的不断升高，产率和电荷密度逐渐增大，当达到一定温度时，产率和电荷密度又会随着温度的增加逐步降低；(2) 当反应温度为 90°C 时，CGH 的产率和电荷密度分别达到 75.98% 和 $18.27\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为：反应温度的升高，壳聚糖无定形区发生润胀，结晶束慢慢的具有弹性，会使盐酸液体对壳聚糖高度的渗透，同时反应温度的升高会增加反应试剂的流动性，使双氰胺更容易渗透到壳聚糖颗粒中，增加与壳聚糖的接触面积，故 CGH 的产率和电荷密度会逐渐增大；但是在高温下，双氰胺和水溶性的壳聚糖加快溶解，会对反应起负作用。

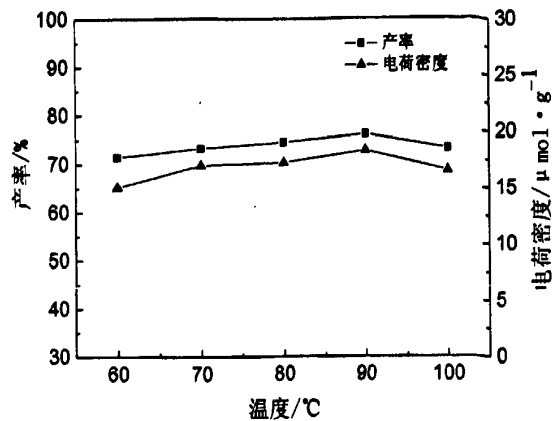


图 2-2 反应温度对 CGH 产率和电荷密度的影响

Fig.2-2 Influence of the reaction temperature on the yield and charge density of CGH

2.4.1.2 反应时间对 CGH 产率和电荷密度的影响

图 2-3 显示了反应时间对 CGH 产率和电荷密度的影响情况。由图 2-3 可以看出：延长反应的时间，壳聚糖能够充分的发生溶胀，增大与双氰胺的反应机率，当反应时间为 2h 时，CGH 的产率达到了 85.96%，电荷密度达到 $19.20\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ；但再增加反应的时间，壳聚糖本身会发生一定的胶粘，致使双氰胺不易渗透到壳聚糖颗粒中发生反应；其次壳聚糖会逐渐的发生降解，水解成为葡萄糖等，故反应的产率和电荷密度都会随之下降。

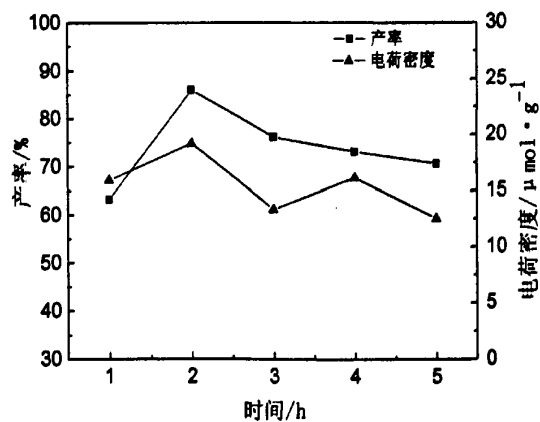


图 2-3 反应时间对 CGH 产率和电荷密度的影响

Fig.2-3 Influence of the reaction time on the yield and charge density of CGH

2.4.1.3 盐酸浓度对 CGH 产率和电荷密度的影响

图 2-4 反映了盐酸浓度与 CGH 产率和电荷密度的关系，由图 2-4 可知：随着盐酸浓度的增大，CGH 产率和电荷密度都随着增加。在盐酸浓度为 $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，CGH 的产率达到了 84.14%，电荷密度为 $17.92\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为随着盐酸浓度的增加，壳聚糖溶解在盐酸溶液的浓度也逐渐的增加；但是再增加盐酸的浓度会促使双氰胺的水解生成脒基脲，产生的副产物会降低反应的效率。

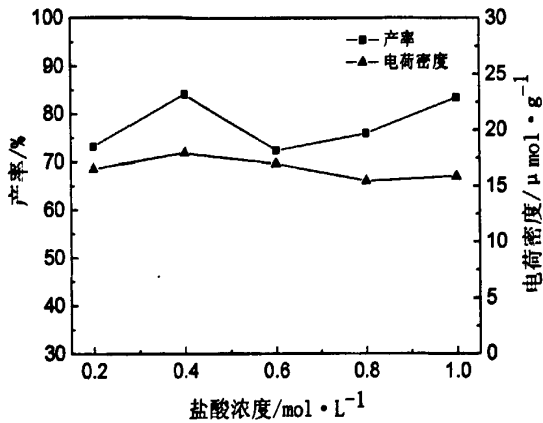


图 2-4 盐酸浓度对 CGH 产率和电荷密度的影响

Fig.2-4 Influence of the hydrochloric acid concentration on the yield and charge density of CGH

2.4.1.4 壳聚糖与双氰胺配比对 CGH 产率和电荷密度的影响

图 2-5 反映在壳聚糖与双氰胺不同配比下 CGH 产率和电荷密度的变化情况。由图中 2-5 可知：(1)CGH 的产率随着双氰胺用量的增大，逐渐上升，但双氰胺增加到一定量时，CGH 产率会逐渐降低；(2)随着双氰胺添加量的增加，CGH 的电荷密度先增大后呈现减小的趋势；(3)当壳聚糖与双氰胺摩尔比在 1:3 时，CGH 有较好的产率和电荷密度，分别为 76.14%和 $17.93\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为当双氰胺用量逐渐增大时，使之与壳聚糖的反应的几率提高，有利于反应的进行，由于胍基基团中含有多个氨基，使其电荷密度也随之增加。但随着双氰胺添加量的增加，壳聚糖上用于取代的氨基相对减少了，多余的双氰胺会因为空间位阻的增大，反而不利于反应的进行，导致产率和电荷密度会逐渐降低。

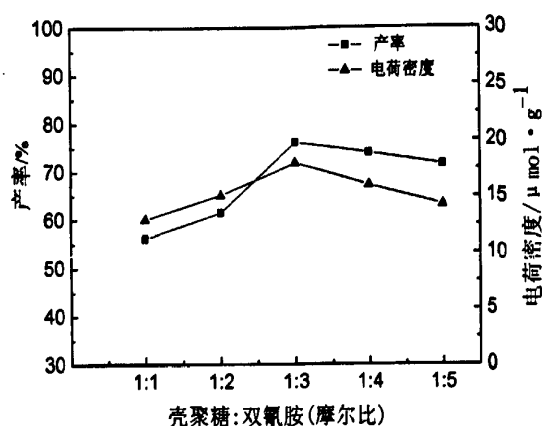


图 2-5 壳聚糖与双胍胺配比对 CGH 产率和电荷密度的影响

Fig.2-5 Influence of the molar ratio of chitosan and dieyandiamide on the yield and charge density of CGH

因此，通过单因素实验的研究，壳聚糖双胍盐酸盐的较优反应条件为：

- (1) 温度：反应的较优温度为 90°C ；
- (2) 时间：较优的反应时间为 2h；
- (3) 盐酸浓度：较优的盐酸浓度为 0.4mol/L ；
- (4) 壳聚糖与双胍胺摩尔比：较优的摩尔比为 1:3。

在上述条件下合成出的 CGH 的产率为 86.13%，电荷密度为： $18.82\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.4.2 CGH 红外光谱分析

图 2-6 出了 CTS 和 CGH 的红外光谱图，通过比较发现：两者在 1280cm^{-1} 附近的 C-N 伸缩振动峰基本相同；不同的是壳聚糖在 1650cm^{-1} 处的 C-NH₂ 基团有较强的吸收峰，而 CGH 在 1640cm^{-1} 处出现了强吸收峰，为胍基 C=N·HCL 的 C=N 伸缩振动峰；同时壳聚糖在 1380cm^{-1} 处出现了吸收峰，是壳聚糖中的 C-NH₂ 在 -OH 诱导下的振动吸收^[76]。 3430cm^{-1} 的宽峰是 -OH 的伸缩振动吸收峰与 N-H 的伸缩振动吸收峰重叠而成的多重吸收峰。这个位置的宽峰还说明，这些羟基和氨基存在着强弱不同的分子内和分子间氢键，峰宽的差异，又反映了氢键的强弱。而壳聚糖双胍盐酸盐中明显地见到这个峰变尖锐了，即壳聚糖分子内部氢键遭破坏。由此可以得出，壳聚糖中的 -NH₂ 发生了取代反应，CGH 中含有胍基 C=N·HCL 基团。

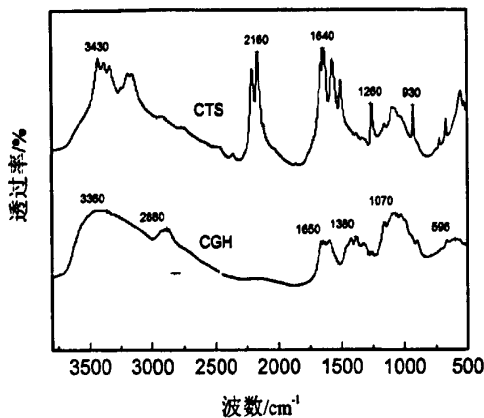


图 2-6 壳聚糖和壳聚糖双胍盐酸盐的红外光谱图

Fig.2-6 IR spectrums of chitosan and chitosan biguanidine hydroehchloride

2.4.3 CGH 的 XRD 分析

图 2-7 显示了 CTS 和 CGH 的 X 射线衍射谱图。由图 2-7 可知：壳聚糖在 2θ 为 11° 和 20° 各自出现了一个尖锐的衍射峰，分别对应为壳聚糖的水合结晶结构和 II 型结晶结构。而 CGH 在 2θ 为 12° 和 23° 时衍射峰的强度都明显减弱。

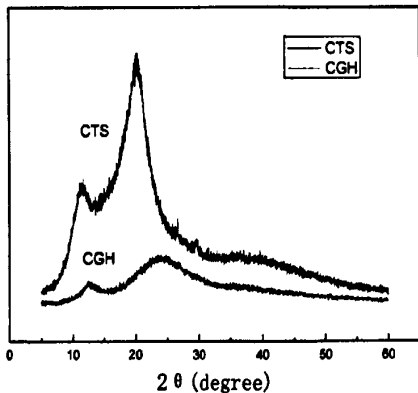


图 2-7 CTS 和 CGH 的 XRD 图谱

Fig.2-7 XRD patterns of chitosan and chitosan biguanidine hydroehchloride

这说明了壳聚糖的结晶度要明显高于 CGH，这主要是因为壳聚糖分子内部存在较强的氢键作用和分子链的规整性从而具有较高的结晶度；而 CGH 中胍基取代所形成的化学键破坏了分子内的氢键，使壳聚糖一部分结晶型转换成无定型，故结晶度降低，CGH 具有水溶性^[77-79]。

2.5 本章小结

本章采用双氰胺对壳聚糖(CTS)进行改性,合成了一种壳聚糖双胍盐酸盐(CGH),探讨了制备过程中各个影响因素对合成产物的产率和电荷密度的影响,确定了最佳的制备条件,最后对最终的产物进行了红外和 XRD 的表征。本章得出以下结论:

1、随着反应温度的升高,CGH 的产率和电荷密度都逐渐增大,当反应温度为 90℃时,CGH 的产率和电荷密度分别达到最大值 75.98%和 $18.27\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2、延长反应的时间,壳聚糖能够充分的发生溶胀,增大与双氰胺反应机率,当反应时间为 2h 时,CGH 的产率达到了 85.96%,电荷密度达到 $19.20\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

3、随着盐酸浓度的增大,CGH 产率和电荷密度都随着增加。在盐酸浓度为 $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,CGH 的产率达到了 84.14%,电荷密度为 $17.92\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

4、随着双氰胺添加量的增加,CGH 的产率和电荷密度先增大后呈现减小的趋势,壳聚糖与双氰胺摩尔比在 1:3 时,CGH 有较好的产率和电荷密度,分别为 76.14%和 $17.93\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

5、通过以上单因素实验的研究,得出 CGH 的最佳反应条件分别为温度 90℃、反应时间 2h、盐酸浓度 0.4mol/L 和反应摩尔比 1:3,在上述条件下合成出的 CGH 的产率为 86.13%,电荷密度为: $18.82\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

6、通过红外光谱的表征,证明壳聚糖中的 $-\text{NH}_2$ 发生了取代反应,CGH 中含有胍基 $\text{C}=\text{N}\cdot\text{HCL}$ 基团;而 XRD 谱图的表征,证明 CGH 中胍基取代所形成的化学键破坏了分子内的氢键,使壳聚糖一部分结晶型转换成无定型,故结晶度降低,CGH 具有水溶性。

第三章 基于层间自组装技术的纸张强度及纤维表面的性能

3.1 引言

随着科学技术的迅速发展,利用聚电解质进行层间自组装的方法越来越引起人们的关注,而层间自组装技术(The layer-by-layer (LBL) deposition technique)就是以带有相反电荷的聚电解质通过静电吸引交替沉积形成多层超薄膜。

本章内容就是基于这种技术,研究了在不同 pH 浆料环境下,将合成后的壳聚糖双胍盐酸盐(CGH)与羧甲基纤维素钠(CMC)在纤维表面进行层间自组装,探讨了层间自组装过程中浆料 Zeta 电位和滤水性能的变化,最后研究 CGH/CMC 自组装层数对纸张强度性能的影响,并借助扫描电镜(SEM)对吸附聚电解质的纤维表面进行了表征。

3.2 实验原料和试剂

漂白硫酸盐阔叶木浆,取自浙江某造纸厂;羧甲基纤维素钠(CMC)分析纯,粘度:300-800mPa·S,国药集团化学试剂有限公司提供;NaCl 为分析纯,上海试四赫维化工有限公司提供;NaOH 分析纯,浙江杭州大方化学试剂厂提供;HCl 分析纯,比重:1.18g/ml,浙江永进化工有限公司提供。

3.3 实验主要仪器及设备

名称	生产厂家	型号
打浆机	陕西科技大学机械厂制造	ZQS ₂ -23
打浆度测定仪	陕西科技大学机械厂制造	ZQS ₁₂ -100
纤维标准解离器	长春月明小型试验机有限公司	GBJ-A
Zeta 电位仪	德国 Muetek 公司	SZP-06
动态滤水保留分析仪	德国 Muetek 公司	DFR 04
纸样抄取器	陕西科技大学机械厂制造	ZQJ ₁ -B
扫描电子显微镜	德国 ZEISS 公司	ULTRA55
傅里叶变换红外光谱仪	美国热电公司	Nicolet 5700
原子力显微镜	韩国 PSIA 公司	XE-100E

3.4 实验方案

将漂白阔叶木浆板碎解、打浆至纸浆打浆度为 35°SR,配成浓度为 0.8%的纸浆悬浮液,在 100 转/min 的搅拌条件下,加入适量的壳聚糖双胍盐酸盐,使聚合物在纤维上吸附 30min,完成第一层自组装。然后,将上述处理后的纤维洗涤、过滤,再配成浓度为 0.8%

的纤维水相分散体系，在 100 转/min 的搅拌条件下，加入适量的羧甲基纤维素钠，使聚合物在纤维上吸附 30min，重复上述操作，至需要的自组装层数。将经过聚电解质处理的浆料在纸样抄取器上抄制纸页，定量为 70g/m^2 ，标准压榨烘干。

3.5 实验方法及步骤

3.5.1 纸页的制备

3.5.1.1 打浆

(1) 实验方法参照标准：QB/T 3703-1999；

(2) 实验仪器：ZQS₂-23 型 Valley 打浆机；

(3) 实验方法与步骤：首先根据浆料的水分含量和打浆浓度，计算出相当于 $(360\pm 5)\text{g}$ 的绝干浆样和用水量，在加入打浆机前，需要在 5L 的水中浸泡 4h 以上。然后撕成 $25\text{mm}\times 25\text{mm}$ 的小浆片。加入一定量的水，调整浆浓为 2%，疏解一段时间后再加重砣打浆。控制好时间，从打浆开始，每隔一定时间取样测定打浆度，至所需打浆度时停止打浆。本实验所用打浆度为 35°SR。浆料冷藏备用。

3.5.1.2 打浆度的测定

(1) 实验方法参照标准：QB/T 3332-1982；

(2) 实验仪器：ZQS₁₂-100 型肖伯式打浆度测定仪；

(3) 实验方法与步骤：取相当于 2g 绝干浆的浆样，倒入测定量筒内，加清水约 300mL，用纤维标准解离器充分打散后，再用清水稀释至 1000mL，用玻璃棒搅拌均匀，倒浆样于滤水筒中。静置 5s 后启动手轮，待测流管停止滴水后，即可从专用量筒上读数。

3.5.1.3 浆料水分的测定

(1) 实验方法参照标准：GB/T 741-1989；

(2) 实验仪器：UX620H 型电子分析天平，GZX-9070MBE 型数显鼓风干燥箱；

(3) 实验方法与步骤：准确称取 7~10g 湿浆(精确至 0.0001g，湿浆量应该相当于绝干浆量 2~3g)于洁净的已经烘干至恒重的扁型称物瓶中，置于 $(105\pm 2)^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 4h，将称量瓶移入干燥器中，冷却 0.5h 后称量。然后将称量瓶再移入烘箱，继续 1h，取出置于干燥器中冷却 0.5h 后，再称量。如此反复，直至质量恒重。

(4) 实验数据处理：浆料水分含量 $X(\%)$ 按下式进行计算：

$$X(100\%) = \frac{m - m_1}{m} \times 100\%$$

式中 m --浆料在烘干前的质量(g);

m_1 --浆料在烘干后的质量(g)

以两次测定的算术平均值作为结果, 准确到小数点后两位, 两次测定值间误差不超过 0.2%。

3.5.1.4 浆料的解离

(1) 实验方法参照标准: GB/T 1462-1992;

(2) 实验仪器: GBJ-A 型纤维标准解离器;

(3) 实验方法与步骤: 按照抄造纸页定量称取一定量的纸浆, 放入纤维标准解离器中并加入适量水, 调计数器达到需要的转数, 然后开动电机, 最后停止搅拌器, 检查浆料是否完全解离。若解离不充分, 应继续解离一段时间, 直至浆料完全解离为止。

3.5.1.5 纸页抄造

(1) 实验方法参照标准: ISO 5269/2-1980;

(2) 实验仪器: ZQJ₁-B- II 型纸页抄取器;

(3) 实验方法与步骤: 按照纸页的定量的要求准备浆料, 浆料稀释至一定浓度后放入纤维标准解离器解离, 完成后再加水稀释至浓度为 0.35%, 然后用抄取器抄片, 所得湿纸页在 105℃ 下抽真空烘干。纸页定量为 $(70 \pm 3) \text{g/m}^2$ 。

3.5.2 浆料性能的测定

3.5.2.1 浆料 pH 的测定

(1) 实验仪器: ZD-2A 型自动电位滴定仪;

(2) 实验方法与步骤: 把功能选择开关拨向 pH 档, 用标准缓冲溶液标定电极。使用自动电位滴定仪的 pH 档测定浆料 pH。

3.5.2.2 浆料滤水性能的测定

(1) 实验仪器: DFR 04 动态滤水保留分析仪;

(2) 实验方法与步骤: 取 1000ml 浓度为 0.2% 的浆料, 选用 60 目网,

按照德国 Muetek 公司 DFR 04 动态滤水保留分析仪的操作要求进行操作测定滤水性, 本实验首先根据纸机的条件确定搅拌器的设置曲线, 然后设置虑水停止的参数为: 重量到达 800g 或者时间达到 100s, 用白水重量到达 800g 时所需时间来表示浆料滤水性。当时间

到达 100s 而重量仍未到达 800g 时, 用 100s 内滤得的白水重量来表示滤水性。最后输入加入化学品的时间。

3.5.2.3 浆料 Zeta 电位的测定

- (1) 实验仪器: SZP-06 型 Zeta 电位仪;
- (2) 实验方法与步骤: 测定前, 准备浆浓为 2% 的浆料在标准纤维解离器中疏解 5min, 可根据需要加入实验药品。将 500ml 纤维样品倒入样品筒中, 进行测试, 记录最后结果。

3.5.3 纸页物理性能的检测方法

本文主要是对纸页的抗张指数、耐折度、撕裂指数、耐破指数进行测量。

测定方法按照国标 GB/T 10739-1989 进行。在检测纸页的物理性能之前, 要合理采样, 切取试样时, 要注意所切样品边缘应整齐、光滑、不能有毛刺, 样品的尺寸最大偏斜度应小于 2°。每件样品应清楚的作上标记。

3.5.3.1 纸页定量的测定

- (1) 实验方法参照标准: GB/T 451.2-1989;
- (2) 实验仪器: D-DLY50 型纸页与纸板测定仪;
- (3) 实验方法与步骤: 测定方法按照国标 GB/T 451.2-1989 进行;
- (4) 实验数据处理: 纸页的定量按下式进行计算:

$$g = \frac{m}{A} = \frac{m}{a \times n}$$

式中, g --定量(g/m^2);

m --试样叠的质量(g);

A --试样叠的面积(m^2);

a --每一张试样的面积(m^2);

n --每一叠试样的层数。

计算结果取三位有效数字。

3.5.3.2 纸页抗张强度的测定

- (1) 实验方法参照标准: GB/T 453-1989;
- (2) 实验仪器: DC-KZ300C 型电脑测控抗张试验机;
- (3) 取样尺寸: 150mm×200mm, 试样至少 10 条;

(4) 实验方法与步骤：选择电脑测控抗张试验机夹距为 100mm，输入纸张定量，调整加荷速度；将试样夹入上下夹头中，启动仪器，开始测试，当试样断裂时，读取计数器数值；

(5) 实验数据处理：纸页的裂断长按下式进行计算：

$$Y = \frac{F}{L_w \cdot g} \times 10^3$$

式中，Y--抗张指数(N·m/g)；

$\bar{F}$ --平均抗张力(N)；

L_w --试样的宽度(mm)；

g--试样的定量(g/m²)

以十组数据的平均值表示，结果保留小数点后两位。

3.5.3.3 纸页耐折度的测定

(1) 实验方法参照标准：GB/T 2679.5-1995；

(2) 实验仪器：DCP-MIT135 型电脑测控耐折度仪；

(3) 取样尺寸：140mm×(15±0.1)mm，试样至少 10 条；

(4) 实验方法与步骤：折叠张力选择 4.19N，将试样夹入上下夹头内，然后松开控制弹簧张力的固定螺丝，启动仪器，开始测试，以纸往复 135°的双次数表示，当试样断裂时，读取计数器数值；

(5) 实验数据处理：以十组数据的平均值表示，结果保留小数点后两位。

3.5.3.4 纸页撕裂强度的测定

(1) 实验方法参照标准：GB/T 455.1-1989；

(2) 实验仪器：J-SLY1000 型纸张撕裂度仪；

(3) 取样尺寸：(75±2)mm×(63±0.5)mm，至少 6 个试样，每个试样 4 层；

(4) 实验方法与步骤：夹紧样品，用枢轴上的刀将试样切一整齐的刀口，让刀返回静止位置。使指针与停止器接触，用手快速压下摆的停止器，待摆摆至最远返回到起始位置时，轻轻地按住摆，水平读取指针所指的值。测试使用试样为四层。

(5) 实验数据处理：纸页的撕裂指数按下式进行计算：

$$X = \frac{S \cdot P}{n \cdot g}$$

式中, X --撕裂指数($\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$);

S --在试验方向上的平均刻度读数;

P --换算系数, 即刻度的设计层数;

N --同时撕裂的试样层数;

g --试样的定量(g/m^2);

结果保留小数点后两位。

3.5.3.5 纸页耐破强度的测定

(1) 实验方法参照标准: GB/T 454-1989;

(2) 实验仪器: DC-NPY5600 型电脑测控耐破度仪;

(3) 实验方法与步骤: 打开主开关, 预热仪器, 切取 10 张样品以上, 启动电机压下自动按钮后, 仪器自动运行, 样品破裂时, 记录压力表数值。

(4) 实验数据处理: 纸页的耐破指数按下式进行计算:

$$X = \frac{P}{g}$$

式中, X --耐破指数($\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$);

P --耐破度(kPa);

g --样品定量(g/m^2)。

结果保留小数点后两位。

3.6 实验结果与讨论

3.6.1 CGH 和 CMC 对浆料 Zeta 的电位的影响

为了得到 CGH 和 CMC 在浆料中合适的添加量, 在浆料浓度为 2%, pH 为 7.5 的浆料中分别加入 CGH 和 CMC, 在浆料中充分吸附 30min, 测量浆料的 Zeta 电位。

由图 3-1 可知: 当 CGH 添加量的逐步增加, 浆料的 Zeta 电位也会随之上升。因为 CGH 在静电作用下, 吸附到带有负电荷的纤维上, 中和负电荷, 从而使浆料 Zeta 电位升高, 当添加量达到 0.6% 时, 浆料的 Zeta 电位发生反转, Zeta 电位由负变正后, 纤维表面聚集了大量的正电荷, 这样会导致 CGH 的吸附量降低, Zeta 电位的增加量变小。这是因为开始时, 阳离子 CGH 平躺的吸附于纤维表面, 随着 CGH 添加量的增加, CGH 只有少数吸附

着在纤维表面，其余部分主要以链圈链尾的形式伸向水溶液中，导致浆料的 Zeta 电位开始升高较快，随着 CGH 吸附量的增加，纤维表面负电荷逐渐降低，使静电吸引驱动力逐渐减弱，Zeta 电位趋于平缓^[80]。综合考虑 CGH 在浆料中较为合适的添加量为 1%。

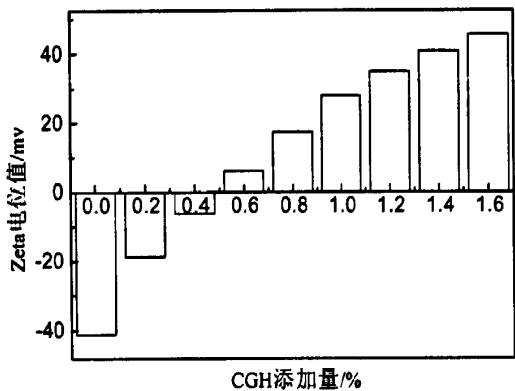


图 3-1 CGH 添加量对浆料 Zeta 电位的影响

Fig.3-1. Influence of CGH addition amount on the Zeta potential of pulp

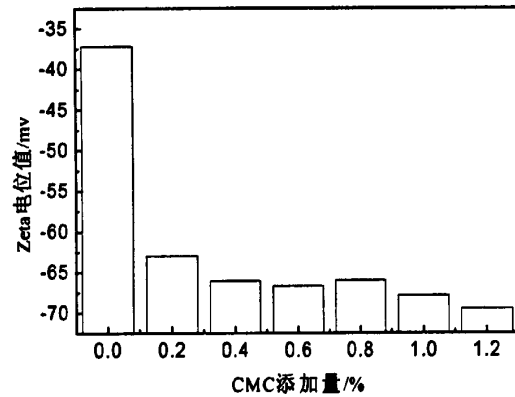


图 3-2 CMC 添加量对浆料 Zeta 电位的影响

Fig.3-2. Influence of CMC addition amount on the Zeta potential of pulp

图 3-2 是浆料 Zeta 电位随 CMC 不同添加量的变化曲线，浆料带的电荷为-37.2mV，随着 CMC 添加量的增加浆料的 Zeta 电位逐渐降低，在 CMC 添加量为 0.6%以后浆料的 Zeta 电位开始变的平缓。这主要是因为 CMC 含有羧甲基，本身带负电荷，加入 CMC 后，与纤维上的羟基发生水合作用吸附了负电荷，使 Zeta 电位降低。但是继续添加 CMC，浆料对 CMC 的吸附会达到一个饱和点，纤维间的静电排斥力会增大，会阻止 CMC 与纤维的吸附。

从图 3-2 分析, CMC 在添加量为 0.6% 时, 浆料对 CMC 的吸附接近饱和, 当添加量达到 0.8% 时, 浆料的 Zeta 电位不降反升, CMC 添加量与吸附量并不成正比。于是选择 CMC 较优的添加量为 0.6%。

3.6.2 CGH/CMC 层间自组装对浆料 Zeta 电位的影响

如图 3-3~图 3-5 所示为: 对在不同 pH 和层数下 CGH/CMC 自组装处理的浆料进行 Zeta 电位测试。

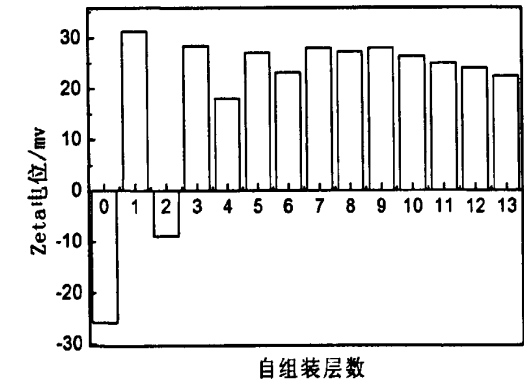


图 3-3 pH=5.5 层间自组装对浆料 Zeta 电位的影响

Fig.3-3. The influence of pH=5.5 self-assembly on Zeta potential

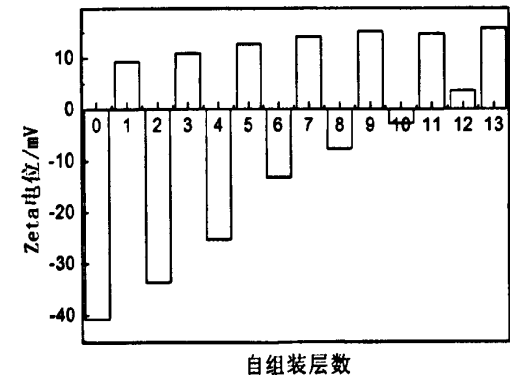


图 3-4 pH=7.5 层间自组装对浆料 Zeta 电位的影响

Fig.3-4. The influence of pH=7.5 self-assembly on Zeta potential

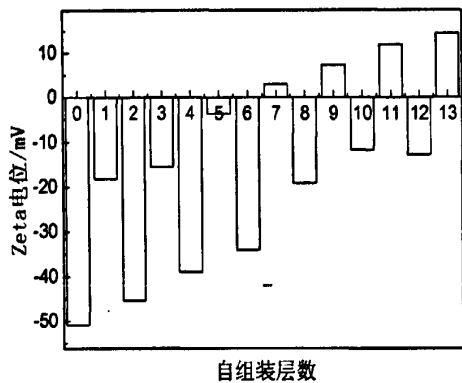


图 3-5 pH=9.5 层间自组装对浆料 Zeta 电位的影响

Fig.3-5. The influence of pH=9.5 self-assembly on Zeta potential

pH 对纸浆的电荷性来说是一个重要的影响因素,它能够影响浆料中纤维上羧基的电离情况,直接影响到抄纸体系工艺的选择。从图 3-3~图 3-5 中可知:(1)随着 pH 的提高,浆料的 Zeta 负值不断提高,从 pH=5.5 时的-25.8mV 提高到 pH=9.5 时候的-40.8mV;(2)在 pH=5.5 时和 pH=7.5 时 CGH、CMC 自组装层数为 1 层时浆料出现带正电荷现象,这是由于带有正电荷的 CGH 吸附在带有负电荷的浆料上所致。而 pH=9.5 时 CGH/CMC 自组装层数为 1 层时为负电荷,这是因为随着 pH 的提高,浆料中纤维上的羧基(-COOH)电离程度不断的增加,负电荷性也随之增大,导致 CGH 的添加无法使浆料的电荷变为正值。(3)在 pH=5.5 时,自组装层数为 2 层时为负电荷,而在 3 层以后都为正值;在 7 层以后,添加 CGH 和 CMC 几乎都不改变浆料的 Zeta 电位,这说明聚电解质在纤维上已经吸附饱和;在 pH=7.5 时,浆料的 Zeta 电位会随着自组装的层数呈现正负电荷的交替翻转,每层之间的 Zeta 改变量最大,可以推断出纤维表面吸附 CGH/CMC 的量也较多。而负电荷量会随着自组装层数逐渐减少,在 11 层后一直保持正值;在 pH=9.5 时,直到自组装层数为 7 层时,才出现正电荷,并且随着 CMC 加入量的增大,偶数层的 Zeta 电位绝对值逐渐下降。这是因为当加入阴离子聚电解质 CMC 后,长链的 CMC 可以在 CGH 之间形成架桥作用,使更多的 CGH 与 CMC 形成聚电解质复合物而吸附在纤维表面上,而随着沉积层数的增加,分子沉积膜的厚度也在不断增大,CGH 与 CMC 成积的驱动力已经逐渐降低。

3.6.3 CGH/CMC 层间自组装对浆料滤水性能的影响

浆料的滤水性能是造纸企业生产过程中考虑的一个重要影响因素，浆料的滤水性能的提高能够有效的改善造纸机的运行车速，图 3-6：反映了不同 pH 条件下 CGH/CMC 层间自组装对浆料滤水性能的影响。

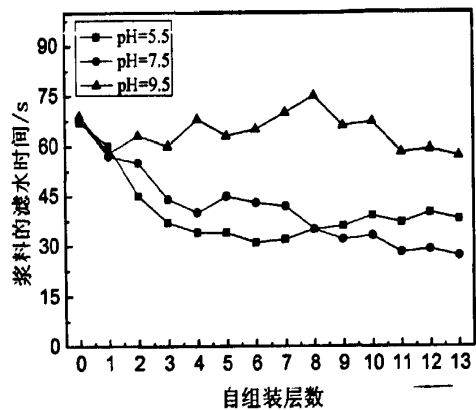


图 3-6 自组装层数对浆料滤水性能的影响

Fig.3-6. The influence of self-assembly layers on filtration time

由图 3-6 可知，CGH/CMC 在不同的 pH 浆料环境中随着自组装层数的不断增加，浆料的滤水时间总体呈下降趋势。而这其中：(1) 在 pH=5.5 浆料环境下随着自组装层数的增加，滤水时间呈现先下降后上升的趋势。在 0 层时滤水时间为 67s，而为 7 层时，达到最小的滤水时间为 31s，下降程度为 53.73%。再增加自组装层数，滤水时间反而会略微增加。(2) 在 pH=7.5 浆料环境下，随着自组装层数的增加，滤水时间保持下降的趋势。在自组装层数为 11 层，滤水时间趋于稳定达到 27s，下降幅度为 60.29%。(3) 在 pH=9.5 浆料环境中，浆料的滤水性能改善的较差，滤水时间只是从 0 层的 69s，下降到 13 层的 57s，下降幅度仅为 17.39%。这是因为阳离子聚电解质 CGH 与浆料作用时，能吸附纤维、细小组分而形成絮聚体，并且能中和负电荷，使一些细小纤维发生紧缩，减少流体阻力，提高滤水性能，并且由于 CGH/CMC 自组装过程，在纤维表面上形成一层光滑的薄膜结构，减少流体阻力。而不同的酸碱性环境对浆料的滤水性能影响较大，这是因为在酸性条件下，浆料纤维上只有少量的羧基被电离，只产生少量的阴离子胶体物质，因此损耗的 CGH 就相对降低，故刚开始滤水时间下降较快，但自组装层数的增加，CGH 与 CMC 无法沉积造成纸浆体系的过阳子化，反而会影响纤维和细小纤维之间的絮聚使滤水性能下降^[81]。在 pH=9.5 浆

料环境下,大量的羧基被电离,纤维的双电层变厚,水膜层也加厚,从而增加了滤水阻力。故在 CGH/CMC 在 $\text{pH}=9.5$ 浆料环境中对浆料滤水性能改善较低。

3.6.4 CGH/CMC 层间自组装对纸页物理强度性能的影响

为了研究 CGH/CMC 层间自组装对纸页物理性能的影响,在室温环境下,连续使用 1.0%CGH、0.6%CMC 和 0.01mol/LNaCl 处理 pH 分别为 5.5、7.5 和 9.5 的浆料。为了使聚电解质都能牢固的吸附在纤维表面上,故每层聚电解质自组装时间为 30min。加入 NaCl 是为了增大聚电解质在纤维上的吸附量,这是因为在没有 NaCl 的水溶液中,聚合电解质会由于相邻电离基团间的静电排斥,分子链的构象比较伸展,故吸附在纤维表面上时也比较舒展,单层膜的厚度较薄,吸附量也比较小。加入 NaCl 后,由于盐的静电屏蔽作用,分子链的构象越卷曲,与低电荷密度的聚合物一样也会在分子链上形成一些链环,水动力学体积降低,使吸附后的膜厚增加,吸附量也随之增大^[57]。

3.6.4.1 CGH/CMC 层间自组装对纸页干强度性能的影响

为了得到 CGH/CMC 对纸页物理强度性能的影响,本论文对在不同 pH 浆料环境下抄造出的纸页进行了抗张指数、耐折度、撕裂指数和耐破指数等性能指标的测试。如图 3-7~图 3-10 所示:

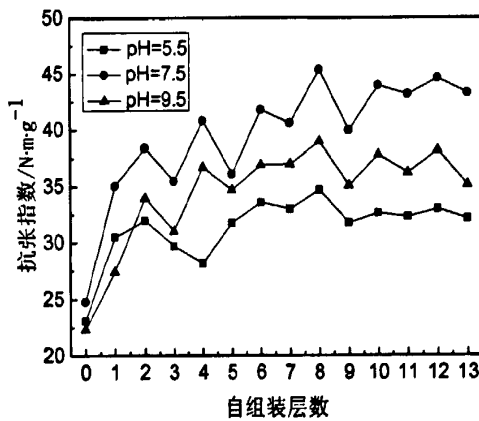


图 3-7 自组装层数对纸页抗张指数的影响

Fig.3-7. The influence of self-assembly layers on Tensile index

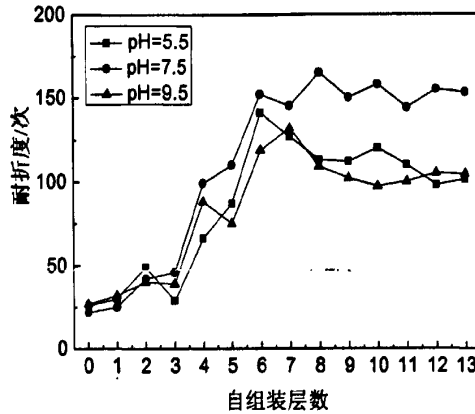


图 3-8 自组装层数对纸页耐折度的影响

Fig.3-8. The influence of self-assembly layers on folding strength

由图 3-7 和 3-8 可看出,随着自组装层数的不断增加,纸张的抗张指数和耐折度都有所较大幅度的提高。同时可以看出,CGH/CMC 在 pH=7.5 浆料环境时层间自组装对纸页的抗张指数和耐折度改善效果较好。从图 3-7 中可知:(1)在 pH=5.5 和 pH=9.5 的浆料环境中随着自组装层数的增加,纸页的抗张指数增长较缓慢。抗张指数从 0 层的 $23.07\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $22.31\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$ 到自组装层数为 8 层时的最大值 $34.71\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $39.01\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$,增幅分别为 50.45%和 74.85%。再继续增加自组装层数,纸页的抗张指数趋于稳定。(2)在 pH=7.5 的浆料环境中,抗张指数呈现明显的波动性的增长,从 0 层的 $24.77\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$ 增长到 8 层的 $45.65\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$,增长幅度达到 84.29%。(3)在三种不同环境的浆料中,CGH/CMC 自组装层数在 6 层以后,纸页的抗张指数趋于稳定,同时发现偶数层的抗张指数要高于奇数层。

从图 3-8 可知:(1)不同的 pH 环境下,随着自组装层数的增加,纸页的耐折度也随之增加。在 pH=5.5、pH=7.5 和 pH=9.5 三种浆料环境中,耐折度分别从 0 层的 26、22 和 27 次到最大的 141、165 和 132 次,增幅分别达到 442.3%、650%和 388.9%。(2)当自组装为 6 层以后,在 pH=7.5 的浆料环境中,纸页的耐折度基本保持平稳。而在 pH=5.5 和 pH=9.5 的浆料环境中,纸页的耐折度会随自组装层数的增加,逐渐的降低,最终保持稳定。

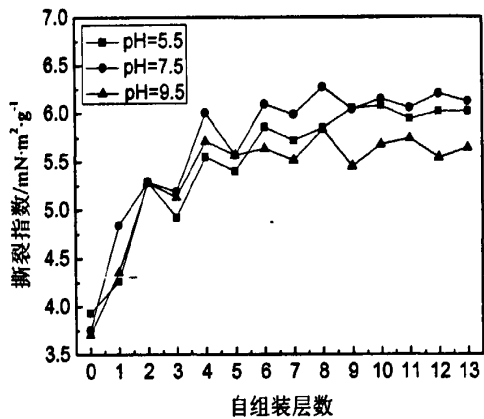


图 3-9 自组装层数对纸页撕裂指数的影响

Fig.3-9. The influence of self-assembly layers on tear index

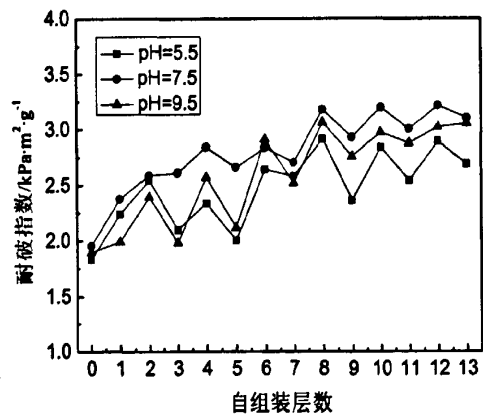


图 3-10 自组装层数对纸页耐破度的影响

Fig.3-10. The influence of self-assembly layers on burst index

图 3-9 和 3-10 显示在不同 pH 浆料环境下，CGH/CMC 自组装层数对纸页撕裂指数和耐破指数的影响情况。由图中可知：随着自组装层数的不断增加，纸页的撕裂指数和耐破指数有一定幅度的增长，同时 CGH/CMC 自组装在不同 pH 环境下对纸页撕裂和耐破指数影响区别不大。从图 3-9 中可知：(1)在 pH=5.5、pH=7.5 和 pH=9.5 三种浆料环境中，撕裂指数分别从 $3.93 \text{ mN}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $3.75 \text{ mN}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3.70 \text{ mN}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增长到最大的 $6.07 \text{ mN}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $6.27 \text{ mN}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.83 \text{ mN}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，分别提高了 54.04%、67.20%和 57.58%。(2)在三种浆料环境中，在自组装层数为 4 层之前，纸页的撕裂指数有较大幅度的提高，但继续增加自组

装层数，纸页的撕裂指数基本保持稳定；其次在图中呈现自组装为偶数层的撕裂指数大于奇数层的撕裂指数。

由图 3-10 中可知：(1)在 pH=5.5、pH=7.5 和 pH=9.5 三种浆料环境中，纸页的耐破指数分别从 $1.82 \text{ KPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1.95 \text{ KPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.89 \text{ KPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 提高到最大的 $2.91 \text{ KPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $3.17 \text{ KPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3.06 \text{ KPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，增长幅度分别达到 59.89%、62.56%和 61.9%。(2) 在三种不同 pH 的浆料环境中，纸张的耐破指数，呈现波动性的上升，CGH/CMC 自组装层数为偶数层的耐破指数要大于奇数层的。并且在自组装层数大于 8 层之后，纸张的耐破指数趋于稳定，奇偶层数变化幅度也减少。

3.6.4.2 CGH/CMC 层间自组装对纸页湿强度性能的影响

由于壳聚糖是阳离子型高分子线形聚合物，分子结构中有多个羟基和氨基，容易与纤维上的负电荷结合，对纸张的湿强度有一定的影响。因此我们对在不同 pH 浆料环境下，CGH/CMC 对纸页湿抗张指数和湿强保留率进行了研究。如图 3-11~图 3-13 所示：

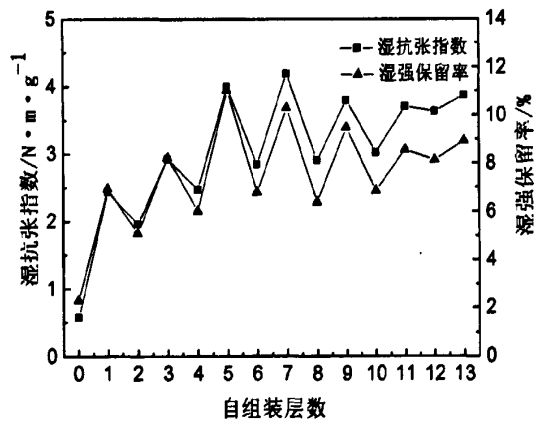


图 3-11 pH=5.5 环境下自组装层数对湿抗张指数和湿强保留率的影响

Fig.3-11. In pH=5.5,The influence of self-assembly layers on wet tensile index and the retention of wet strength

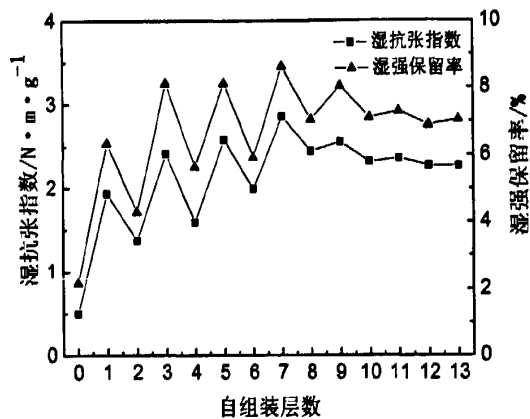


图 3-12 pH=7.5 环境下自组装层数对湿抗张指数和湿强保留率的影响

Fig.3-12. In pH=7.5,The influence of self-assembly layers on wet tensile index and the retention of wet strength

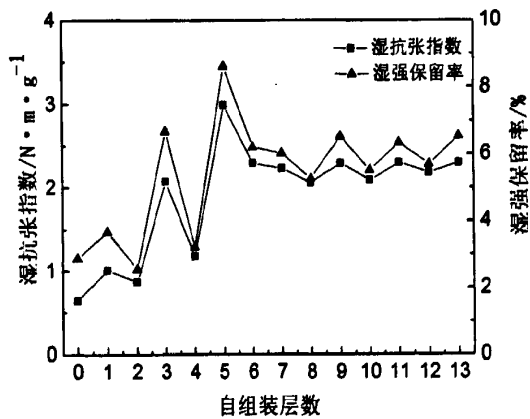


图 3-13 pH=9.5 环境下自组装层数对湿抗张指数和湿强保留率的影响

Fig.3-13. In pH=9.5,The influence of self-assembly layers on wet tensile index and the retention of wet strength

由图 3-11~图 3-13 可知：在不同 pH 浆料环境下，随着 CGH/CMC 自组装层数的增加，纸页的湿抗张指数和湿强保留率都有所增加，在 pH=5.5 、pH=7.5 和 pH=9.5 三种浆料环境下，纸页的湿抗张指数从 0 层的 $0.49N \cdot m \cdot g^{-1}$ 、 $0.57N \cdot m \cdot g^{-1}$ 和 $0.64N \cdot m \cdot g^{-1}$ 提高到最大的 $2.75N \cdot m \cdot g^{-1}$ 、 $4.19N \cdot m \cdot g^{-1}$ 和 $2.98N \cdot m \cdot g^{-1}$ ，增长了 461.22%、635.08%和 365.63%；而湿强保留率从 0 层的 2.16%、2.32%和 2.88%增长到最大的 8.64%、11.06%和 8.61%，增长 300%、376.72%和 284.03%。同时不难看出，在三种浆料环境下，纸张的增长呈现明显的波动式上

升, 并且 CGH 层要高于 CMC 层; 在三种 pH 浆料环境下, 当自组装层数分别达到 7 层、9 层、5 层之后, 纸页的湿抗张指数和湿强保留率就保持平稳的趋势, 奇偶层的变化幅度也趋于稳定。

3.6.5 不同 pH 浆料环境 CGH/CMC 层间自组装后纤维表面形态观察

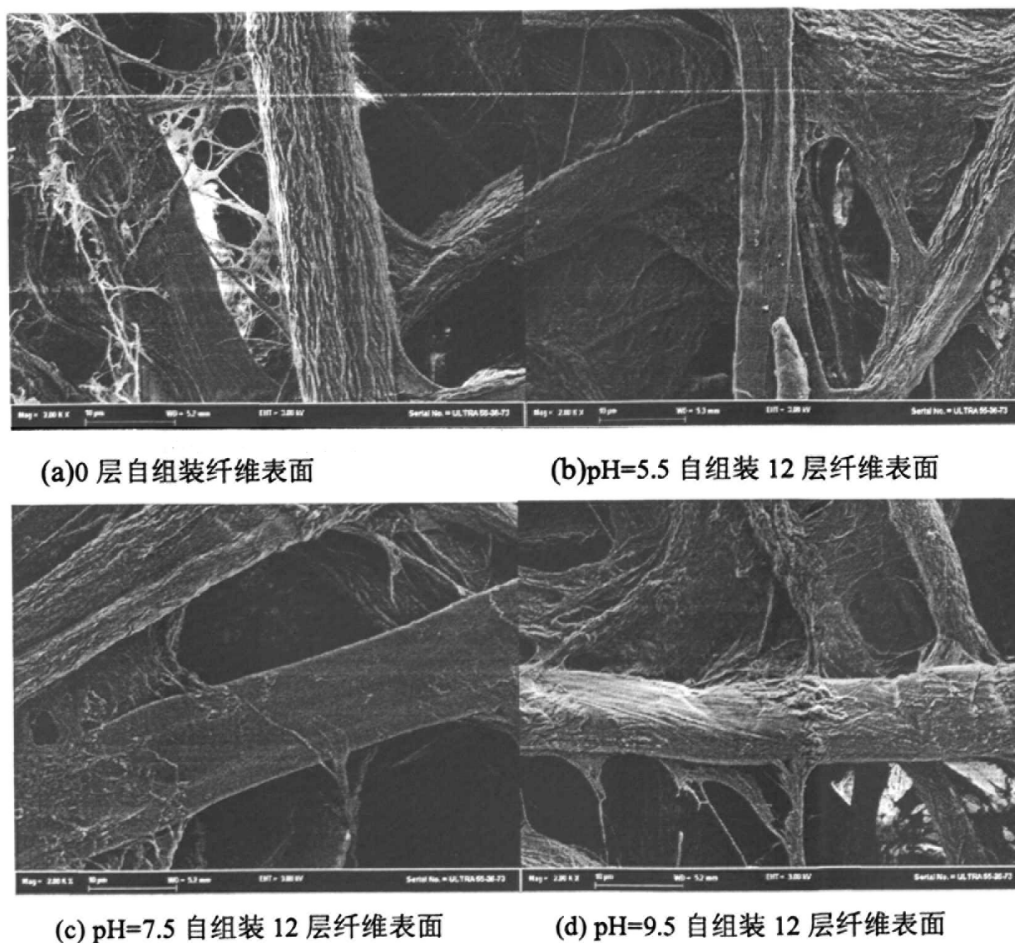


图 3-14 单根浆料纤维 SEM 图

Fig.3-14. SEM images of single fiber surface

(a) untreated fiber, (b) fiber treated under pH=5.5 with an 12-layer, (c) fiber treated under pH=7.5 with an 12-layer, (d) fiber treated under pH=9.5 with an 12-layer

对 CGH/CMC 自组装的纤维表面做扫描电镜分析, 结果如图 3-14 所示。图 3-14(a)为未自组装纤维原始形貌, 表面经过打浆处理后比较粗糙有裂纹。图 3-14(b)、(c)、(d)为 CGH/CMC 在三种不同浆料环境下自组装 12 层后的纤维表面形貌图。对比可知, 层层自组装处理后的纤维表面比较平整、光滑。这可能是由于经过自组装后纤维的表面会沉积一层层的聚电解质膜, 覆盖在纤维表面上的凹凸不平处。

3.6.6 CGH/CMC 层间自组装的吸附机理探索

当阴阳两种聚电解质相互作用时，可以通过静电吸引力形成具有纳米级厚度的 LBL 膜。而自组装的过程首先是在带有负电荷的基体材料上吸附一层带正电荷的聚电解质，这时基体表面就覆盖了大量的阳离子聚电解质而呈正电荷性，然后在基体表面吸附一层带负电荷的聚电解质，如此反复就能得到不同层数的聚电解质复合膜。

本论文对 CGH/CMC 自组装形成聚电解质 LBL 膜做了机理的探讨。通过红外光谱 (FIR)表征了 CGH 与 CMC 在吸附过程中化学基团的变化；而原子力显微镜(AFM)可以观察在聚电解质膜的粗糙度和表面形貌结构。

3.6.6.1 CGH/CMC 复合聚电解质膜的结构

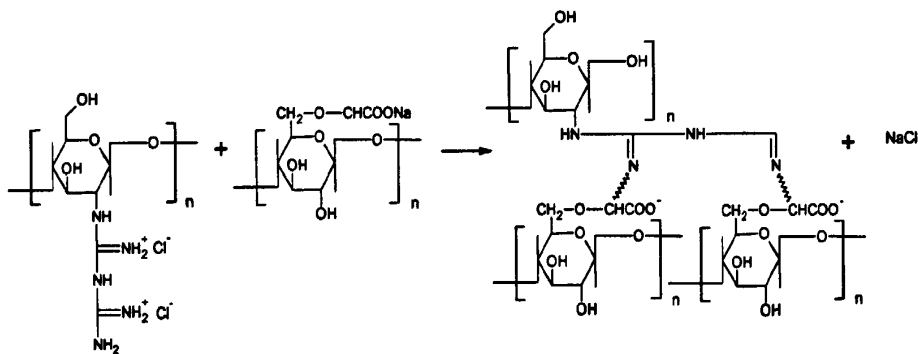


图 3-15 CGH 与 CMC 形成聚电解质 LBL 膜的结构图

Fig.3-15. Polyelectrolytes complex of LBL membrane structure reaction between CGH and CMC

图 3-15 为 CGH 与 CMC 形成聚电解质 LBL 膜的结构图。CGH 中的胍基带有正电荷与 CMC 中的-COOH 带有负电荷，通过静电作用会发生反应形成新的聚电解质 LBL 膜。

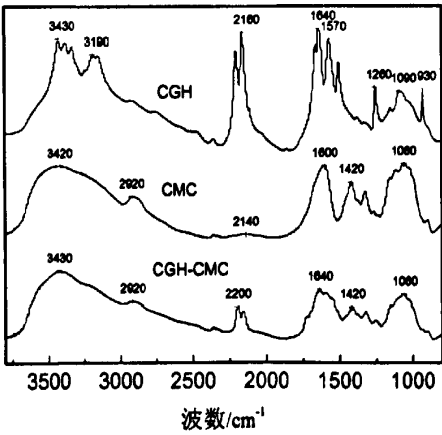


图 3-16 CGH、CMC 和 CGH/CMC 聚电解质 LBL 膜的红外光谱图

Fig.3-16 IR spectrums of CGH、CMC and CGH/CMC polyelectrolyte LBL films

CGH、CMC 和共混比为 1:1CGH/CMC 聚电解质 LBL 膜的红外光谱图如图 3-16 所示。CGH 谱图中, 3430 cm^{-1} 的宽峰是 -OH 的伸缩振动吸收峰与 N-H 的伸缩振动吸收峰重叠而成的多重吸收峰。在 1640 cm^{-1} 处出现了强吸收峰, 为胍基 $\text{C}=\text{N}\cdot\text{HCL}$ 的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰, 1570 cm^{-1} 为了 $\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}$ 基团的第二胺氮原子。CMC 谱图中, 在 1600 cm^{-1} 和 1420 cm^{-1} 出现 COO^- -非对称伸缩和对称伸缩振动峰。而在 CGH/CMC 聚电解质 LBL 膜, $3400\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 峰值变宽, 而在 1640 cm^{-1} 的胍基 $\text{C}=\text{N}\cdot\text{HCL}$ 中的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰和 1420 cm^{-1} 羟基中的 COO^- -吸收峰减弱, 这说明 CGH 中部分的 $\text{C}=\text{NH}_2^+$ 与 CMC 中的 COO^- 发生了反应, 生成了聚电解质复合物。

3.6.6.2 CGH/CMC 复合聚电解质膜的表面形貌

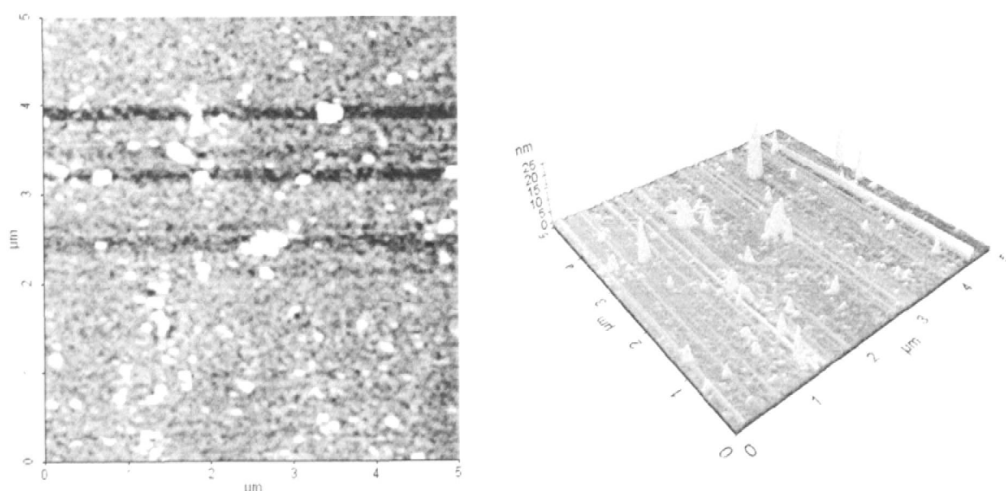


图 3-17 CGH 与 CMC 形成的 2 层聚电解质 AFM 形貌图

Fig.3-17 The AFM image of CGH/CMC polyelectrolyte LBL films

由图 3-17 可知, 自组装 2 层的聚电解质膜表面有很多微粒状的复合物颗粒, 使膜呈现凹凸不平的形貌。这说明 CGH/CMC 能形成一层凹凸不平的薄膜。

3.6.7 本章小结

本章研究了在不同 pH 浆料环境下, 将合成后的壳聚糖双胍盐酸盐(CGH)与羧甲基纤维素钠(CMC)在纤维表面进行层间自组装, 对自组装之后浆料的 Zeta 电位和滤水性能, 研究了 CGH/CMC 自组装层数对纸张强度性能的影响, 并借助扫描电镜(SEM)和红外光谱(FITR)对吸附聚电解质的纤维表面进行了表征。本章得出以下结论:

1、CGH 和 CMC 单独添加对浆料 Zeta 电位的影响看出, 当添加量达到 0.6%时, 浆料的 Zeta 电位发生反转, 之后再增加 CGH, Zeta 电位趋于平缓。综合考虑 CGH 在浆料中较

为合适的添加量为 1%。CMC 在添加量为 0.6% 时, 浆料对 CMC 的吸附接近饱和, 于是选择 CMC 较优的添加量为 0.6%。

2、在 pH=5.5、pH=7.5、pH=9.5 浆料环境中, 利用 CGH/CMC 对纤维进行层间自组装, 随着自组装层数的变化, 会引起浆料 Zeta 的不断变化, 在 pH=5.5 时, 自组装在 3 层以后都为正值; 在 pH=7.5 时, 浆料的 Zeta 电位能在较多的层数保持正负电荷的反转, 并且 Zeta 电位改变量最大; 在 pH=9.5 时, 直到自组装层数为 7 层时, 才出现正电荷。

3、CGH/CMC 层间自组装对浆料滤水性能的影响来看, 在 pH=7.5 浆料环境下, 随着自组装层数的增加, 滤水性能提高较明显。当自组装层数为 11~13 层, 滤水时间趋于稳定达到 27s, 下降幅度为 60.29%

4、利用 CGH/CMC 在 pH=5.5、pH=7.5、pH=9.5 浆料环境中进行层间自组装, 随着自组装层数的增加, 纸页的主要物理强度性能得到大幅度的增长, 呈现波浪式的增长, 偶数层的强度性能基本上都高于奇数层的强度性能; 在 pH 为 7.5 浆料环境下自组装后抄造出的纸张的物理性能提高较大, 当自组装层数为 8 层时, 纸页的抗张指数、耐折度、撕裂指数和耐破指数分别提高了 84.29%、650%、67.20% 和 62.56%。在中性浆料环境下, 自组装层数为 7 层时, 纸张的湿抗张指数和湿强保留率都增长了 635.08% 和 376.22%。

5、层间自组装过程中纤维表面的 SEM 分析证明, 未自组装纤维表面比较粗糙有裂纹, 而经过自组装处理之后纤维表面比较平整、光滑。这可能是由于经过自组装后纤维的表面会沉积一层层的聚电解质膜, 覆盖在纤维表面上的凹凸不平处。

6、对 CGH/CMC 自组装形成聚电解质 LBL 膜红外光谱和原子力显微镜的表征, 探讨其自组装的机理。在 CGH/CMC 聚电解质 LBL 膜的红外谱图中, 1640 cm^{-1} 的胍基 $\text{C}=\text{N}\cdot\text{HCL}$ 的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰和 1420 cm^{-1} 羟基中的 COO^- 吸收峰减弱, 这说明 CGH 中的胍基带有正电荷与 CMC 中的 $-\text{COOH}$ 带有负电荷, 通过静电作用会发生反应形成新的聚电解质 LBL 膜, 生成了聚电解质复合物。而在 CGH/CMC 形成的聚电解质 AFM 形貌图中, 这也说明聚电解质能形成一层凹凸不平的薄膜。

第四章 基于层间自组装技术纸张的抗菌性能研究

4.1 引言

随着人们生活水平的不断提高，健康意识的不断增强，尤其是近年来多种疾病的爆发和流行，使人们越来越重视由有害病菌引起的各种传染病、疾病对人类健康造成的严重危害。因此人们对日常生活中的生活用品提出了更高的要求，研究开发具有抗菌、灭菌功能的抗菌材料，已成为当前热点之一^[1]。而纸作为人类社会的必需品，为了防止其在使用流通过程中有害细菌的传播和感染引发的传染病，也寄希望其具有抗菌功能。

本文是选用了天然的抗菌剂壳聚糖经过化学改性之后，采用层间自组装的方法制备出具体抗菌功能的纸张。首先对经过改性之后的壳聚糖以及壳聚糖双胍盐酸盐进行了最低抑菌浓度的比较，然后研究了经不同自组装层数制备出的抗菌纸的抗菌效率。

4.2 实验原料和设备

4.2.1 实验原料

NaCl，杭州高晶精调化工有限公司提供；磷酸二氢钾(Cp)，汇普化工有限公司提供；磷酸氢二钠(Cp)，汇普化工有限公司提供；牛肉浸膏，杭州百恩生物技术有限公司提供；蛋白胨，杭州百恩生物技术有限公司提供；营养琼脂培养基，杭州百恩生物技术有限公司提供；大肠杆菌(ATCC 25922)和金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)由浙江理工大学生命科学学院提供。

4.2.2 实验设备

名称	生产厂家	型号
电热不锈钢手提式压力蒸汽灭菌器	嘉兴市中新医疗仪器有限公司	YXQ-280SD
名牌之星双人净化工作台	苏州净化设备有限公司	SW-CJ-2D
生化培养箱	上海博迅实业有限公司	SPX-150B-Z

4.3 实验方法及步骤

4.3.1 肉汤、培养基和缓冲液的配置

A、肉汤培养液

在烧杯中加入蛋白胨 10g, NaCl 为 5g, 牛肉 3g 溶于 1000ml 蒸馏水中, 搅拌使其充分溶解(若培养金黄色葡萄球菌, 则需将 pH 调为 6.8 ± 0.1)分装到烧瓶中, 在 121°C 压力蒸汽灭菌锅内灭菌 20min 备用。

B、营养琼脂培养液

将 10g 蛋白胨, 5g 的 NaCl, 3g 牛肉浸膏, 15g 琼脂粉加入到烧杯中, 再加入 1000ml 蒸馏水, 然后加热煮沸使琼脂熔化(若培养金黄色葡萄球菌, 则需将 pH 调为 7 ± 0.1), 在 121°C 压力蒸汽灭菌锅内灭菌 20min 备用。

C、磷酸缓冲液(PBS)配制

取 2.84g 磷酸氢二钠和 1.36g 磷酸二氢钾溶于 1000mL 的蒸馏水中, 调整 pH 到 7.2~7.4, 在 121°C 压力蒸汽灭菌锅内灭菌 20min 备用。

4.3.2 菌种的培养

—— 用接种环接取一低温储藏的大肠杆菌 *E.coli* 和金黄色葡萄球菌 *S.aureus* 菌种, 分别转移到灭菌的肉汤培养液中, 放在振荡器中振荡 1min, 放入摇床(37°C , 3%~10% CO_2 , 150r/min)恒温培养箱中培养 18h~24h, 培养液变浑浊, 则细菌培养成功。

4.3.3 抗菌性测试

A、最低抑菌浓度测试

抗菌剂的最低抑菌浓度(MIC)由试管稀释法测定。具体实验步骤: 将新鲜的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌用 PBS 缓冲液稀释至 10^6CFU/mL 。分别配制浓度为 2mg/mL 的 CTS 和 CGH 抗菌剂测试溶液。取 9 支试管编号, 空白样和 1 号试管中加入 2mL 的抗菌剂和 2mL 的肉汤培养液, 2~8 号试管中的抗菌剂和肉汤培养液的体积为 4mL, 其中抗菌剂的浓度依次递减。将 0.2mL 稀释好的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌悬浮液加入到装有抗菌剂试样的试管中, 放在振荡器中振荡 1min, 然后将抗菌试样和对照样都置于 37°C 的培养箱内培养 18h 检查结果。观察抗菌试管中细菌的生长状况, 与未加细菌的空白样进行对比。如果加入细菌的试管仍然为澄清, 表示细菌没有生长, 如为浑浊, 即表明细菌已经生长。以完全无细菌生长的最低浓度作为该抗菌剂的最低抑菌浓度(MIC)。

B、振荡法测量纸页的抗菌效率

首先将试样剪成 5mm*5mm 小方块, 称取 0.75g 放入盛有 PBS 缓冲液的锥形瓶中, 加入经过稀释的大肠杆菌或者金黄色葡萄球菌菌液, 使其浓度最终为 10^6CFU/mL 。将锥形瓶在 37°C 振荡培养箱中培养 1h 后取出, 然后取 1mL 接触后的试样稀释, 最后取 0.1mL 置上清液

均匀涂在营养琼脂培养皿上，将培养皿放在37℃的培养箱中培养24h后计数细菌菌落数，与空白样品比较每个样品菌落数目为3个营养琼脂培养皿结果的平均值)，计算纸页的抗菌效率。

$$\text{纸页的抗菌效率} = \frac{(A-B)}{A} \times 100\%$$

式中：A---空白样培养基上的菌落数

B---每个试样培养基上的菌落数

4.4 实验结果与讨论

4.4.1 壳聚糖双胍盐酸盐的最低抑菌浓度(MIC)

实验中选用的大肠杆菌为革兰氏阴性菌的代表，而金黄色葡萄球菌为革兰氏阳性菌的代表，我们选用这两种菌种作为测试对象，为了研究了 CTS 和 CGH 对不同类型的菌种的抑制作用。

目前国内外对壳聚糖的抗菌机理尚停留在推测阶段。总的来说，可将这些研究大概分为以下几类：(1) 高分子壳聚糖溶于酸后，形成阳离子型生物絮凝剂，与细菌细胞表面带负电荷的物质相结合，在细菌表面形成一层高分子膜，在细菌表面形成一层高分子膜，降低吸附在细胞表面的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子浓度^[82,83]。导致脂多糖结构的稳定性变差，内壁层的肽聚糖暴露出来，容易被溶菌酶水解，影响细菌对营养物质的吸收，使菌体的新陈代谢混乱，从而达到抗菌作用。(2) 低分子量的壳聚糖进入到细菌细胞的内部，破坏细胞质中内含物的胶体状态，使其絮聚、变性，与细菌分子内的 DNA 作用，阻碍了 mRNA 的合成^[84]，抑制细菌的繁殖，导致细菌的死亡。(3) 壳聚糖的 $-NH_3^+$ 与细菌细胞膜的蛋白质复合物反应，使蛋白质变质，改变细胞膜的通透性，或者与细菌细胞壁(尤其是革兰氏阳性菌，细胞壁较厚，结构紧密，含有丰富的磷壁酸)形成一个负电荷环境，损坏细胞壁的完整性或者使细胞壁溶解，直到细胞死亡^[85,86]。

4.4.1.1 壳聚糖双胍盐酸盐对大肠杆菌的最低抑菌浓度

图 4-1 和图 4-2 分别为 CTS 和 CGH 对大肠杆菌的最低抑菌浓度，在图中，空白样为含有肉汤和抗菌剂而未加入大肠杆菌的对照样，而 1~8 号样品为不同浓度抗菌剂并加入大肠杆菌的试样。在经过 18h 的培养后，通过互相比，其中在试样中没有细菌生长的最低的抗菌剂的浓度即为该样品的最低抑菌浓度。

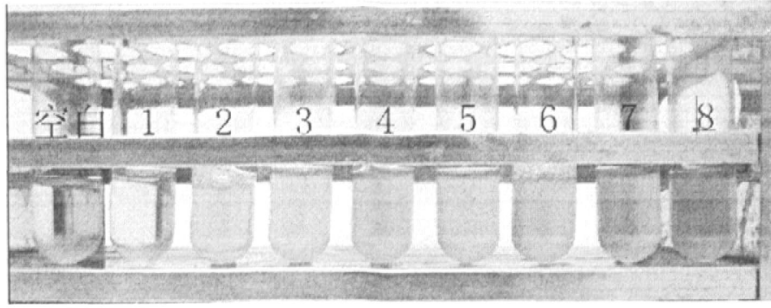


图 4-1 CTS 对大肠杆菌的最低抑菌浓度(MIC) 的实验示意图

Fig.4-1. The experimental diagram of CTS on E.coli minimum inhibition concentration

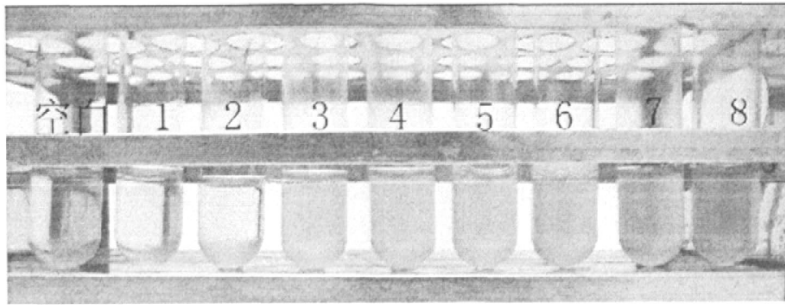


图 4-2 CGH 对大肠杆菌的最低抑菌浓度(MIC)的实验示意图

Fig.4-2. The experimental diagram of CGH against E.coli minimum inhibition Concentration

由图 4-1 和图 4-2 可以看出, CTS 对大肠杆菌的最低抑菌浓度为 1.0mg/mL, 而 CGH 对大肠杆菌的最低抑菌浓度为 0.5 mg/mL。这说明 CGH 对大肠杆菌的抗菌性能较壳聚糖的有所提高, 壳聚糖对大肠杆菌的抑制机理为前面介绍的第一和第二种, 这主要是因为壳聚糖主要是通过其氨基上的正电荷与细菌表面的负电荷通过静电吸引作用, 从而使细菌失去活性, 而 CGH 由于引入了胍基基团, 使 CGH 带有更多的正电荷, 从而更容易与细菌表面的酸性物质等相互作用, 形成复杂的高分子聚电解质, 使其膜功能发生混乱, 最终达到抗菌效果。

4.4.1.2 壳聚糖双胍盐酸盐对金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度

图 4-3 和 4-4 分别为 CTS 和 CGH 对金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度, 图中空白样为含有肉汤和抗菌剂而未加入金黄色葡萄球菌的对照样, 而 1~8 号样为在不同浓度抗菌剂并加入金黄色葡萄球菌的试样。在经过 18h 的培养后, 通过互相比, 其中在试样中没有细菌生长的最低的抗菌剂的浓度即为该样品的最低抑菌浓度。

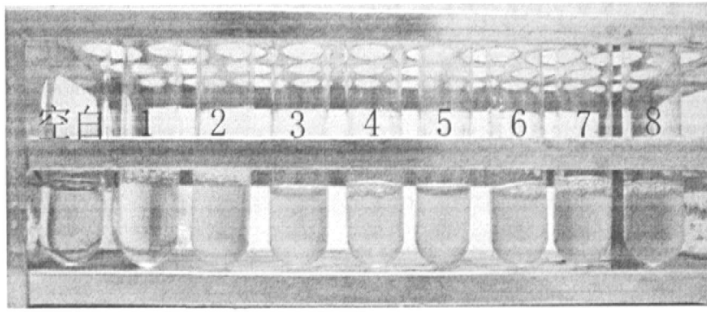


图 4-3 CTS 对金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度(MIC) 的实验示意图

Fig.4-3. The experimental diagram of CTS against *Staphylococcus aureus* minimum

inhibition concentration

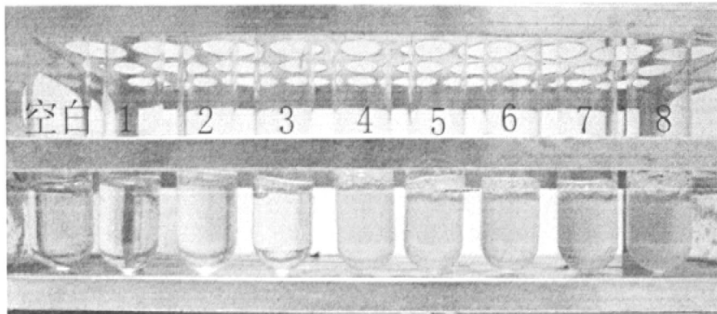


图 4-4 CGH 对金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度(MIC) 的实验示意图

Fig.4-4. The experimental diagram of CGH against *Staphylococcus aureus* minimum

inhibition concentration

由图 4-3 和图 4-4 可以看出, CTS 对金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度为 1.0mg/mL, 而 CGH 对金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度为 0.25 mg/mL。这说明 CGH 对金黄色葡萄球菌的抗菌性能有一定程度的提高, 而且 CGH 金黄色葡萄球菌的抗菌性能要优于大肠杆菌, 这可能是与壳聚糖本身对两种菌种的抑制作用机理不同相关。壳聚糖对金黄色葡萄球菌的抑制机理主要是上面介绍的第三种, 金黄色葡萄球菌的细胞壁较厚含有丰富的磷壁酸, 壳聚糖中带正电荷的氨基就可能与磷壁酸结合, 扰乱其生理功能, 使细菌的繁殖受阻, 而 CGH 中引入了胍基基团, 有更多的 $-NH_2^+$, 增加了与磷壁酸结合的机率, 因此对金黄色葡萄球菌的抗菌能力提高。

4.4.2 基于层间自组装技术的抗菌纸的抗菌效率

本文将具有抗菌性能的 CGH 与 CMC 在浆料中层间自组装之后, 对自组装之后的纸张的抗菌效率进行了测试, 研究了自组装层数对抗菌效率的影响情况。

4.4.2 .1 基于层间自组装技术的抗菌纸对大肠杆菌的抗菌效率

图 4-5~4-10 显示的是，在三种 pH 浆料环境下，不同的 CGH/CMC 自组装层数抄造出的纸张对大肠杆菌抗菌效率的影响情况。

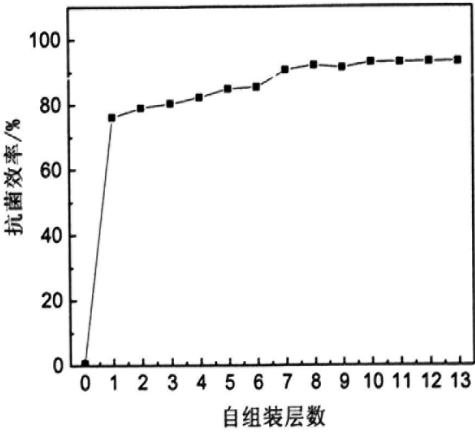


图 4-5 pH=5.5 环境下，不同自组装层数的纸张对大肠杆菌抗菌效率的影响

Fig.4-5. In pH=5.5,The influence of self-assembly layers of paper on the antibacterial efficiency of E.coli

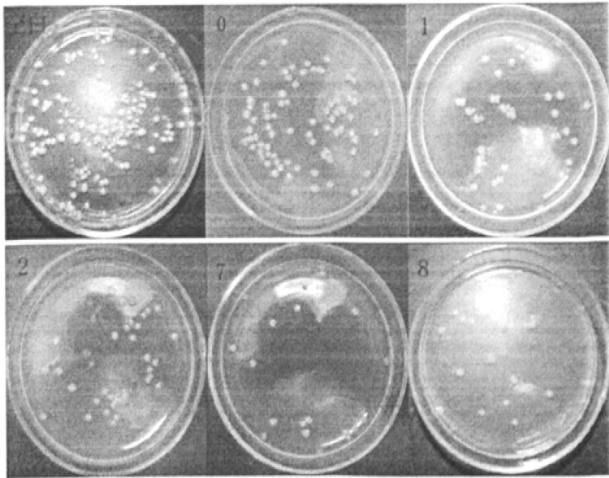


图 4-6 振荡法得到的培养后的营养琼脂盘照片

Fig.4-6. Agar plate after incubation by shaking method

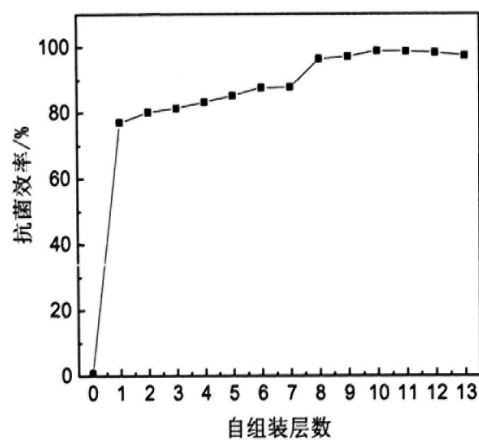


图 4-7 pH=7.5 环境下，不同自组装层数的纸张对大肠杆菌抗菌效率的影响

Fig.4-7. In pH=7.5,The influence of self-assembly layers of paper on the antibacterial efficiency of E.coli

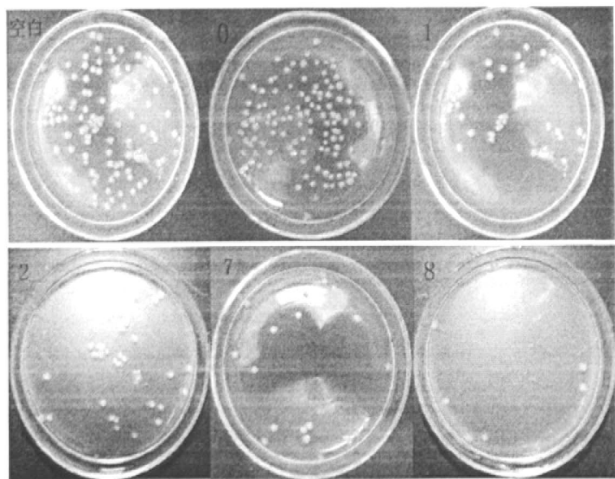


图 4-8 振荡法得到的培养后的营养琼脂盘照片

Fig.4-8.Agar plate after incubation by shaking method

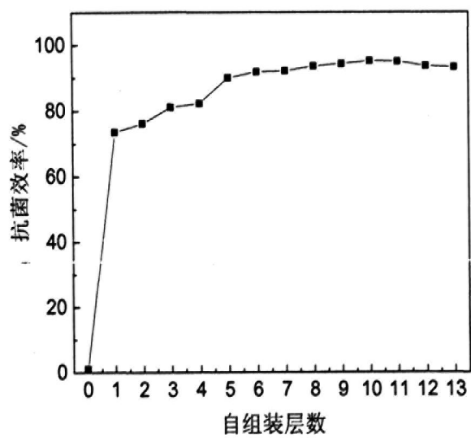


图 4-9 pH=9.5 环境下，不同自组装层数的纸张对大肠杆菌抗菌效率的影响

Fig.4-9. In pH=9.5,The influence of self-assembly layers of paper on the antibacterial efficiency of E.coli

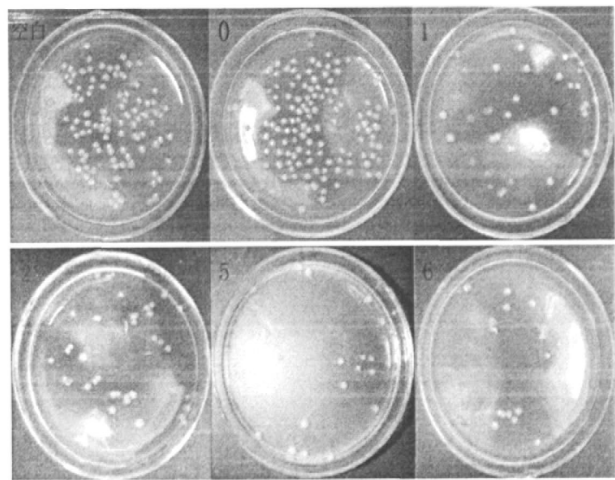


图 4-10 振荡法得到的培养后的营养琼脂盘照片

Fig.4-10.Agar plate after incubation by shaking method

由图 4-5~图 4-10 可以看出：未进行自组装的空白纸张对大肠杆菌几乎不具有抗菌效果，其抗菌效率都分别低于 1%，不具备抗菌功能，而经过 CGH/CMC 自组装层数抄造出的纸张明显对大肠杆菌有抑制作用。在 pH 分别为 5.5、7.5 和 9.5 环境下抄造出的纸张，当 CGH/CMC 自组装层数为 1 层时，纸张对大肠杆菌的抗菌效率分别为 76.19%、73.52%和 77.16%，并且随着自组装层数的不断增加，纸页对大肠杆菌的抗菌效率也在不断的提高，当自组装层数分别为 7 层、8 层和 5 层时，纸张的抗菌效率达到了 90.47%、96.3%和 90%，之后再增加自组装层数，抗菌效率趋于稳定。根据 GB/T 20944 中抗菌效果的评价，当抑菌率 $\geq 90\%$ ，样品具有抗菌效果。同时本文的研究中所添加的 CMC 不具有抗菌的功能，

但当有抗菌功能的阳离子聚电解质 CGH 与阴离子聚电解质 CMC 在纤维表面形成聚电解质复合物时, 从图 4-5~4-10 表明, CMC 的添加不会降低纸张的抗菌性能, 奇偶层所对应的纸张的抗菌效率基本保持一致。这也说明了 CGH 的阳离子电荷与阴离子 CMC 通过静电吸附的作用形成聚电解质复合物时, 并没降低抗菌剂对细菌的抑制作用。

4.4.2.2 基于层间自组装技术的抗菌纸对金黄色葡萄球菌的抗菌效率

图 4-5~4-10 显示的是, 在三种 pH 浆料环境下, 不同的 CGH/CMC 自组装层数抄造出的纸张对金黄色葡萄球菌抗菌效率的影响情况。

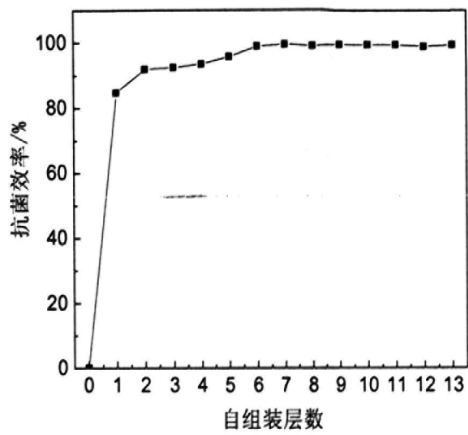


图 4-11 pH=5.5 环境下, 不同自组装层数的纸张对金黄色葡萄球菌抗菌效率的影响

Fig.4-11. In pH=5.5, The influence of self-assembly layers of paper on the antibacterial efficiency of *Staphylococcus aureus*

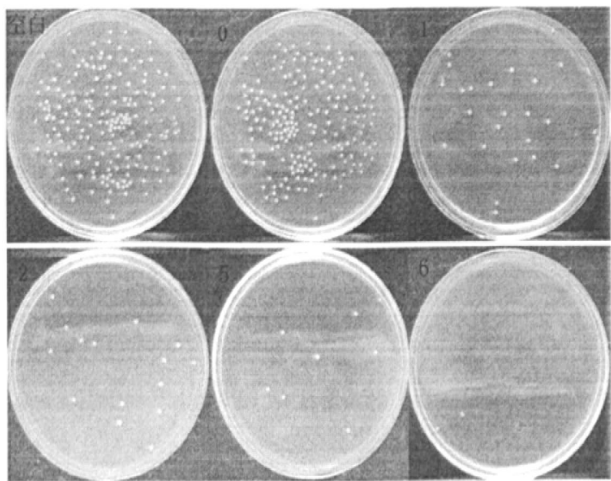


图 4-12 振荡法得到的培养后的营养琼脂盘照片

Fig.4-12. Agar plate after incubation by shaking method

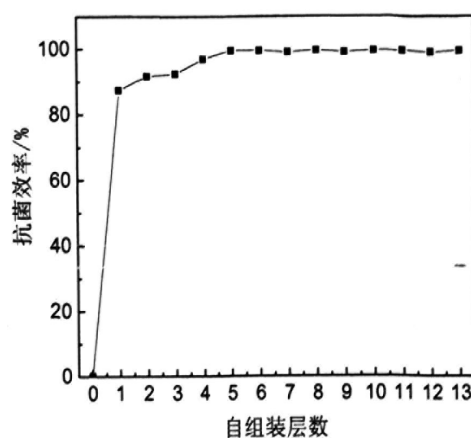


图 4-13 pH=7.5 环境下，不同自组装层数的纸张对金黄色葡萄球菌抗菌效率的影响

Fig.4-13. In pH=7.5, The influence of self-assembly layers of paper on the antibacterial efficiency of *Staphylococcus aureus*

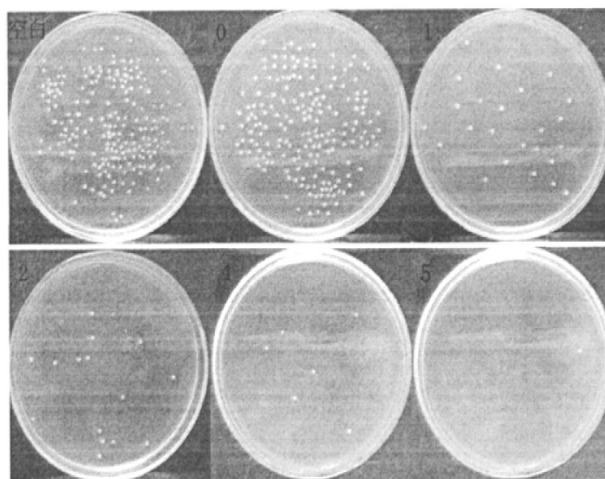


图 4-14 振荡法得到的培养后的营养琼脂盘照片

Fig.4-14. Agar plate after incubation by shaking method

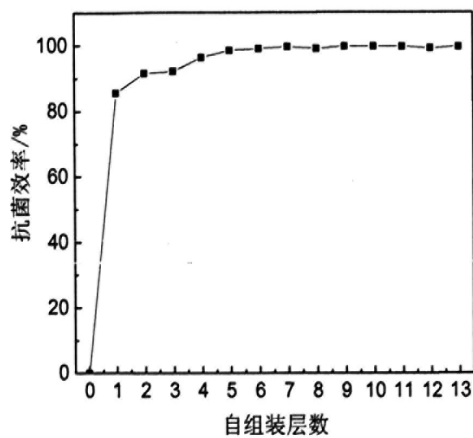


图 4-15 pH=9.5 环境下，不同自组装层数的纸张对金黄色葡萄球菌抗菌效率的影响

Fig.4-15. In pH=9.5,The influence of self-assembly layers of paper on the antibacterial efficiency of *Staphylococcus aureus*

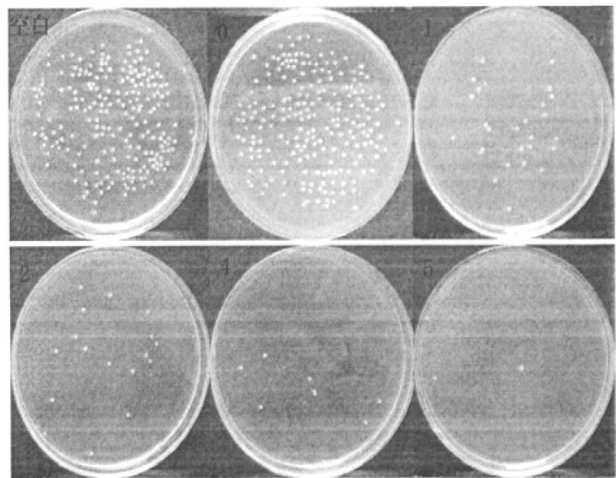


图 4-16 振荡法得到的培养后的营养琼脂盘照片

Fig.4-16. Agar plate after incubation by shaking method

从图 4-13~图 4-16 可以得出，当自组装层数为 0 层时，空白纸张对金黄色葡萄球菌不具有抗菌功能；而当自组装层数为 1 层数，在 pH 分别为 5.5、7.5 和 9.5 环境下抄造出的纸张，其抗菌效率分别达到了 84.69%、87.36%和 85.56%，能够明显的抑制金黄色葡萄球菌的生长。之后随着自组装层数的不断增加，纸张的抗菌效率也在不断的提高，当自组装层数为 2 层时，不同 pH 环境下抄造出纸张的抗菌效率分别达到了 90.47%、90%和 96.3%，超过了 GB/T 20944 中抗菌效果的评价，当抑菌率 $\geq 90\%$ ，样品具有抗菌效果得界限。之后再增加自组装层数纸张的抗菌效率接近于 100%，能够取得良好的杀菌效果。同样不具有

抗菌功能的 CMC，在与具备抗菌功能的 CGH 进行自组装处理的时候，没有对降低纸张的抗菌效率。

最后，在不同 pH 环境下经过自组装处理之后的纸张，对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果没有明显的影响，在 pH=7.5 环境下，抄造出的纸张的抗菌效果要略微优于在其他两种环境下抄造出的纸张。

4.5 本章小结 -

本章首先对天然壳聚糖和经过改性之后的壳聚糖双胍盐酸盐(CGH)对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度进行了测试和比较，然后研究了经过不同自组装之后的纸张对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效率。本章得出以下结论：

1、未改性的天然壳聚糖(CTS)对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度都为 1.0mg/mL，而经过改性之后的壳聚糖双胍盐酸盐(CGH)对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度分别为 0.5mg/mL 和 0.25mg/mL。这说明，CGH 的抗菌效果要优于 CTS，其中 CGH 对两种菌种具有不同的抗菌效果，是由于 CGH 本身的结构及对两种菌种的抑制机理不同。

2、未进行自组装处理的空白纸张不具备抗菌性能，在 pH 分别为 5.5、7.5 和 9.5 环境下抄造出的纸张，当自组装层数分别为 7 层、5 层和 9 层时，纸张对大肠杆菌抗菌效率达到了 90.47%、90%和 96.3%，继续增加自组装层数抗菌效率也保持稳定。当自组装层数都为 2 层数，抄造出纸张对金黄色葡萄球菌的抗菌效率分别达到了 90.47%、90%和 96.3%，纸张具备抗菌功能，当自组装层数达到 5 层之后，抗菌效率都接近 100%，具有良好的抗菌效果。与此同时，CGH 的阳离子电荷与阴离子 CMC 通过静电吸附的作用形成聚电解质复合物时，并没降低其抗菌效果。

5 结论与展望

本文首先制备出对人体无毒害作用的绿色壳聚糖双胍盐酸盐(CGH)抗菌剂,对 CGH 的制备工艺及其结构进行了表征,然后探讨了 CGH/CMC 自组装对浆料性能及纸页性能的影响,同时研究了自组装之后纸页的抗菌性能。得出以下结论。

5.1 结论

5.1.1 壳聚糖双胍盐酸盐的制备

1、首先对壳聚糖双胍盐酸盐的制备工艺条件进行了实验,研究了反应温度、时间、盐酸浓度、摩尔比对壳聚糖双胍盐酸盐的产率和电荷密度的影响,通过实验表明:反应温度的升高会增加反应试剂的流动性,使双胍胺更容易渗透到壳聚糖颗粒中,增加与壳聚糖的接触面积,故 CGH 的产率和电荷密度会逐渐增大。当反应温度为 90°C 时,CGH 的产率和电荷密度分别达到 75.98% 和 $3.15\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$ 。延长反应的时间,壳聚糖能够充分的发生溶胀,增大与双胍胺的反应机率,当反应时间为 2h 时,CGH 的产率达到了 85.96%,电荷密度达到 $3.31\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$ 。盐酸浓度的增加会促使壳聚糖溶解在盐酸溶液的浓度也逐渐的增加,在盐酸浓度为 $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,CGH 的产率达到了 84.14%,电荷密度为 $3.09\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而双胍胺用量的增大使之与壳聚糖的反应的几率提高,也有利于反应的进行,由于胍基基团中含有多个氨基,使其电荷密度也随之增加。在壳聚糖与双胍胺摩尔比在 1:3 时,CGH 有较好的产率和电荷密度,分别为 76.14% 和 $3.11\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此得出壳聚糖双胍盐酸盐的较优的反应条件为:温度为 90°C ,反应时间为 2h,盐酸浓度为 0.4mol/L ;壳聚糖与双胍胺摩尔比为 1:3。在上述条件下合成出的 CGH 的产率为 86.13%,电荷密度为: $18.82\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2、本文对壳聚糖双胍盐酸盐(CGH)进行了红外光谱和 X 射线衍射的表征,发现 CGH 在 1640cm^{-1} 处出现了强吸收峰,为胍基 $\text{C}=\text{N}\cdot\text{HCL}$ 的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰;同时 CGH 在 2θ 为 12° 和 23° 时衍射峰的强度都明显减少,这也说明壳聚糖内部的结晶度降低,壳聚糖中的 $-\text{NH}_2$ 发生了取代反应,证实合成出的产物为壳聚糖双胍盐酸盐(CGH)。

5.1.2 基于层间自组装技术的纸张强度及纤维表面的性能

1、通过在不同 pH 条件下 CGH/CMC 对浆料进行层间自组装实验,得出随着自组装层数的增加,在 $\text{pH}=7.5$ 环境下浆料的 Zeta 电位能在较多的层数呈现明显的正负电荷交替变化,并且 Zeta 电位改变量最大。也就能证明在 $\text{pH}=7.5$ 浆料环境下 CGH/CMC 吸附的量也较多。

2、CGH/CMC 在不同的 pH 浆料环境中随着自组装层数的不断增加,浆料的滤水时间总体呈下降趋势。在 pH=7.5 浆料环境下,当自组装层数为 11 层,滤水时间趋于稳定达到 27s,下降幅度为 60.29%。这主要是因为 CGH/CMC 能够促使一些细小纤维发生紧缩,减少流体阻力,提高其滤水性能。

3、在三种不同 pH 环境下进行层间自组装,随着自组装层数的增加纸页的干强度性能得到大幅度的增长,呈现波浪式的上升,并且偶数层的强度性能基本上都高于奇数层的强度性能。在 pH=7.5 浆料环境下自组装后抄造出的纸张的物理性能提高较大,当自组装层数为 8 层时,纸页的抗张指数、耐折度、撕裂指数和耐破指数分别提高了 84.29%、650%、67.20%和 62.56%。而纸页的湿强度性能也随着自组装层数的增加逐渐增加,并呈现奇数层的强度性能优于偶数层。在中性浆料环境下,自组装层数为 7 层时,纸张的湿抗张指数和湿强保留率都增长了 635.08%和 376.22%。这说明纸张的强度性能取决于最外层的聚电解质的类别。

4、通过对层间自组装浆料纤维表面进行 SEM 分析,自组装处理后的浆料纤维表面较为光滑,这是由于自组装过程中带有电性的 CGH、CMC 连续沉积在纤维表面所致。

5、对 CGH/CMC 自组装形成聚电解质 LBL 膜做了机理的探讨,在 CGH/CMC 聚电解质 LBL 膜的红外谱图中,在 1640 cm^{-1} 的胍基 $\text{C}=\text{N}\cdot\text{HCL}$ 的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰和 1420 cm^{-1} 羟基中的 COO^- 吸收峰减弱,这说明 CGH 中部分的 $\text{C}=\text{NH}_2^+$ 与 CMC 中的 COO^- 发生了静电吸附,生成了聚电解质复合物。而在 CGH/CMC 形成的聚电解质 AFM 形貌图中,这也说明聚电解质能形成一层凹凸不平的薄膜。

5.1.3 基于层间自组装技术纸张的抗菌性能研究

1、首先对天然壳聚糖(CTS)和改性之后的壳聚糖双胍盐酸盐(CGHS)两种抗菌剂进行了最低抑菌浓度的测定,结果表明:CTS 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度都为 1.0 mg/mL ,而 CGHS 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度分别为 0.5 mg/mL 和 0.25 mg/mL 。这说明改性后的 CGHS 的抗菌性能要优于 CTS,而 CGHS 对金黄色葡萄球菌的抑制效果又要优于大肠杆菌,这跟 CGHS 的结构及对两种菌种的抑制机理有很大关系。

2、然后对经过自组装处理后纸张的抗菌效率进行了测试,在 pH=5.5、7.5 和 9.5 三种环境下抄造出的纸张,当自组装层数分别达到 7 层、5 层和 9 层时,纸张对大肠杆菌抗菌效率达到了 90.47%、90%和 96.3%,继续增加自组装层数,纸张的抗菌效率未大幅度提升;当自组装层数都为 2 层数,抄造出的纸张对金黄色葡萄球菌的抗菌效率分别达到了

90.47%、90%和 96.3%，之后再增加自组装层数，纸张的抗菌效率趋于稳定接近 100%。这也说明 CGH/CMC 自组装之后的纸张对金黄色葡萄球菌具有良好的抑菌效果。另外，具备抗菌功能的 CGH 与不具备抗菌功能的 CMC 通过静电吸附作用形成聚电解质复合物时，并没降低 CGH 的抗菌效果。

5.2 展望

本论文的研究结合实验室现有仪器设备进行，取得了一定的成果，但还是有很多方面的问题需要进一步的研究和探讨：

- 1、可以对壳聚糖上不同的-NH₂ 进行多种取代，制备出抗菌性能更优良的壳聚糖衍生物。
- 2、可以对层间自组装过程中浆料 NaCl 的添加量对浆料性能及纸页性能的影响。
- 3、可以选用几种不同聚电解质进行自组装，分析比较其对浆料及纸张性能的影响情况。
- 4、可以选用阴阳两种聚电解质都具备抗菌功能的进行层间自组装制备抗菌纸，并探讨其抗菌机理。
- 5、可以对抗菌纸的成本进行相关的计算与分析，使实验结论更加的具有实际应用价值。

参考文献

- [1] 杨飞, 陈克复, 杨仁党, 等. 抗菌剂及其在抗菌纸中的应用 [J]. 中国造纸, 2006, 25(8): 51-55.
- [2] 林润惠. 抗菌纸的研究开发及其前景展望 [J]. 生活用纸, 2003, (20): 37.
- [3] 周亮. 抗菌纸的研究进展 [J]. 包装工程, 2005, 26(5): 103-108.
- [4] 杨飞, 陈克复, 杨仁党, 等. 载银沸石抗菌剂的性能及其对纸张性能的影响[J]. 中华纸业, 2007, 28(7): 58-60.
- [5] 刘秉钺, 王井, 蒋万等. 铜系广谱抗菌纸的研制 [J]. 中国造纸, 2003, 22(11): 31-33.
- [6] 林润惠, 骆雪萍, 冯秋燕等. 银系广谱抗菌纸的研究 [J]. 造纸科学与技术, 2004, 23(6): 44-45.
- [7] Podhajny, Richard M. Efficacy of antimicrobially treated substrates [J]. TAPPI PLACE Conference, 2004 TAPPI PLACE-Polymers, Laminations, Adhesives, Coating, and Extrusions Division Conference [C], 2004: 667-679.
- [8] 杨开吉, 苏文强, 陈京环. 多功能抗菌纸的开发与应用 [J]. 中国造纸, 2007, 26(9): 44-46.
- [9] 李亚娜, 李树材. 抗菌性高分子材料的研究进展 [J]. 中国塑料, 2007, 21(1): 8-12.
- [10] 杨开吉, 苏文强. 纸张抗菌剂的研究进展 [J]. 造纸化学品, 2006, 18(5): 26-29.
- [11] 张凤英, 周钰明. 壳聚糖基 CdS 纳米粒子复合膜的制备及其性能研究 [J]. 化工时刊, 2009, 23(12): 5-8.
- [12] 赵世英, 殷宁. 壳聚糖在纤维制品中的应用 [J]. 精细与专用化学品, 2006, 14(20): 14-17.
- [13] Wang X. H., Du Y. M., Fan L.H., et.al. Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent: Synthesis, characterization and Structure-activity study [J]. Polymer Bulletin, 2005, 55(1-2): 105-113.
- [14] Suzuki K.J., Oda D., Shinobu T., et.al. New selectively N-substituted quaternary ammonium chitosan derivatives [J]. Polymer Journal, 2000, 32(4): 334-338.
- [15] Hebeish A., Igazy A., El-Shafei A. New sizing agents and flocculants derived from chitosan [J]. Starch/Staerke, 2006, 58(8): 401-410.

- [16] Julia M. R., Cot. M., Erra P., et.al. Use of chitosan on hydrogen peroxide pretreated wool [J]. Journal of Engineering and Applied Science, 1998, 30(8): 78-83.
- [17] Senel S., McClure S. J. Potential applications of chitosan in veterinary medicine [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2004, 56(10): 1467-1480.
- [18] Qin Y. M. Functional modifications of chitosan fibers [J]. Chemical Fibers International, 2006, 56(3): 159-161.
- [19] Struszczyk M. H. Chitin and chitosan part II. Applications of chitosan [J]. Polimery/Polymers, 2002, 47(6): 396-403.
- [20] 逢锦江, 赵传山. 壳聚糖改性在造纸中的应用[J]. 黑龙江造纸, 2008, 4: 44-46
- [21] Struszczyk H., Nousiainen. P., Kivekas. Olli Chitosan-natural polymer in textiles and chemical fibers [J]. World Conference of the Textile Institute, Proceedings, 1997, (2): 383-384.
- [22] Pang H. T., Chen Xi Guang, Park Hyun Jin, et.al. Preparation and rheological properties of deoxycholate-chitosan and carboxymethyl-chitosan in aqueous systems[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(3): 419-425.
- [23] Gaffar, Mohammed A, El-Rafie S. M., El-Tahlawy K. F. Preparation and utilization of ionic exchange resin via graft copolymerization of β -CD itaconate with chitosan [J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(4): 387-396.
- [24] Lim S. H., Hudson S. M. Review of chitosan and its derivatives as antimicrobial agents and their uses as textile chemicals [J]. Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews, 2003, 43(2): 223-269.
- [25] Gao Y., Cranston R. Recent advances in antimicrobial treatments of textiles [J]. Textile Research Journal, 2008, 78(1): 60-72.
- [26] Liu X. F., Guan Y. L., Yang D. Z., et.al. Antibacterial Action of Chitosan and Carboxymethylated Chitosan [J]. Applied Polymer Science, 2001, 79: 1324-1335.
- [27] 黄强, 郑建仙. N,O-羧甲基壳聚糖的制备及其理化特性研究 [J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(7): 63-67.
- [28] 苏云, 孙艳辉, 刘克忠等. 羧甲基壳聚糖的制备及抑菌性能的研究 [J]. 滁州学院学报, 2009, 11(6): 116-117.

- [29] Qin C. Q., Xiao Q., Li H. R., et.al. Calorimetric studies of the action of chitosan-N-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride on the growth of microorganisms [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2004 (1-2): 121-126.
- [30] 程国君, 陈水平, 吴国忠, 林宝凤, 钟磊. 低分子量壳聚糖季铵盐的制备及抗菌性能研究 [J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2007, 25(3): 137-140.
- [31] 王声宇, 张文清. 壳聚糖硫酸酯的合成及其抑菌作用 [J]. *功能高分子学报*, 2007, 19(4): 440-442.
- [32] Peng Y. F., Han B. Q., Liu W. S., et.al. Preparation and antimicrobial activity of hydroxypropyl chitosan [J]. *Carbohydrate Research*, 2005, 340: 1846-1851.
- [33] 唐新峰, 杜予民, 黎厚斌等. 中性造纸助剂羟丙基壳聚糖的增强作用与助滤性能 [J]. *造纸科学与技术*, 2005, 24(1): 1-4.
- [34] Yang T. C., Chou C. C., Li G. F. Antibacterial activity of N-alkylated disaccharide chitosan derivatives [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2005, 97: 237-245.
- [35] 易国斌, 康正, 黄小香等. 丙酮酸壳聚糖席夫碱保鲜膜在果蔬保鲜中的应用研究 [J]. *食品工业科技*, 2006, 27(7): 144-145.
- [36] Ma Y., Liu P. T., Liu Z. Preparation of carboxymethyl chitosan and its application in antimicrobial paper [J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(4): 648-651.
- [37] Zhang M. Y., Guo H. P. Preparation of Quaternary Ammonium Salt of Chitosan and Its Application in Antibacterial Paper [J]. *China Pulp & Paper*, 2008, 27(2): 14-17.
- [38] Sun S. L., An Q. Z., Li X., et al. Synergistic effects of chitosan-guanidine complexes on enhancing antimicrobial activity and wet-strength of paper [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 5693-5700.
- [39] 于丽娜. 阳离子壳聚糖类接枝共聚物的合成及其在造纸上的应用 [D]. 江南大学, 2009.
- [40] 林宝凤, 杜予民, 陈亮等. 壳聚糖涂布纸的保鲜包装特性研究 [J]. *包装科学与工程*, 2008, 29(1): 1-3.
- [41] 刘秉钺, 姚姝妮, 刘阳. 采用表面喷涂法生产抗菌纸的研究[J]. *上海造纸*, 2006, 37(6): 53-57.

- [42] 刘秉钺, 王井, 姚姝妮. 壳聚糖-铜络合物在抗菌纸上的应用[J]. 中华纸业, 2004, 25(4): 43-45.
- [43] Nicolas B., Stephane G., Veronique C. Hydrophobization and Antimicrobial Activity of Chitosan and Paper-Based Packaging Material [J]. Biomacromolecules, 2010, 11: 88-96.
- [44] Meng X. H., Yang J. Z. Synthesis of Antimicrobial-Quaternary Ammonium Salt of Chitosan [J]. Paper and Paper Making, 2009, 28(8): 41-44.
- [45] 祁国平. 湿纸巾应用羧甲基壳聚糖的抗菌效果 [J]. 造纸化学品, 2006, 25(2): 60-62.
- [46] Hou Q. X., Liu W., Liu Z. H., et.al. Characteristics of antimicrobial fibers prepared with wood periodate oxycellulose [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74: 235-240.
- [47] 贺连萍, 胡开堂. 纤维素壳聚糖抗菌材料的制备 [J]. 纤维素科学与技术, 2006, 14(1): 41-46.
- [48] 卢谦和. 造纸原理与工程 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006
- [49] 胡慧仁, 徐立新, 董荣业. 造纸化学品 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [50] Formento J. C., Maximino M. G., Mina L. R., et.al. Cationic starch in the wet end: Its contribution to interfiber bonding [J]. Appita, 1994, 47(4): 305-308.
- [51] 沈一丁, 彭晓凌. 聚酰胺多胺环氧氯丙烷的改性及应用进展 [J]. 中国造纸, 2005, 24(4): 55-58.
- [52] Scott W. E. Principles of Wet End Chemistry . Tappi Press, Atlanta, 1996: 11-44.
- [53] 沈一丁. 造纸化学品的制备和作用机理 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [54] Neimo L. Papermaking Science and Technology: Book 4. In: Gullichsen J, Paulapuro H, Editor, Paper chemistry, Finnish Paper Engineers' Association and Tappi, Helsinki, 1999.
- [55] Decher G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites [J]. Science, 1997, 277(5330): 1232.
- [56] Asking C., Lars W. The effect of additives on the mechanical properties of dry-formed fibre networks [J]. Materials Science, 1998(33): 1997-2003.
- [57] 李健, 王高升, 陈夫山. pH 值、无机电解质对 PAE 和 CMC 在纤维上吸附量的影响 [J]. 纸和造纸, 2007, 26(2): 39-42.

- [58] Forsberg S., Wagberg L. Production of particles or fibres having a coating of polyelectrolytes interacting with each other and paper or nonwoven products with improved opacity therefrom. Sweden: SCA Hygiene Products AB; 2000.
- [59] Wagberg L., Forsberg S., Johansson A., et.al. Engineering of Fiber Surface Properties of the Polyelectrolyte Multilayer Concept. Part 1: Modification of Paper Strength [J]. Pulp and Paper Science, 2002, 28(7): 222-224.
- [60] Notley S.M., Eriksson M., Wagberg L. Visco-elastic and adhesive properties of adsorbed polyelectrolyte multilayers determined in situ with QCM-D and AFM measurements [J]. Colloid Interface Sci 2005; 292(1): 29-37.
- [61] Ingemar W., Rikard L., Lars W. Preparation of electrically conducting cellulose fibres utilizing polyelectrolyte multilayers of poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulphonate) and poly(allyl amine) [J]. European Polymer Journal, 2007, 43(10): 4075-4091.
- [62] Lingstrom R., et.al. Formation of polyelectrolyte multilayers on fibres: Influence on wettability and fibre/fibre interaction [J]. Colloid and Interface Science, 2006(296): 396-408.
- [63] Eriksson M., Pettersson G., Wagberg L. Application of polymeric multilayers of starch onto wood fibres to enhance strength properties of paper [J]. Nord Pulp Pap Res, 2005, 20(3): 270-272.
- [64] Eriksson M., Notley S. M., Wagberg L. The influence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibres [J]. Colloid Interface Science, 2005, 292(1): 38-45.
- [65] Eriksson M., Wagberg L., Conformaion of preadsorbed polyelectrolyte layers on silica by secondary adsorption of colloidal silica [J]. Colloid and Interface Science, 2008(325): 84-92.
- [66] Zheng Z. G., McDonald J., Khillan R., Su Y., Shutava T., Grozdits G, et.al. Layer-by-layer nanocoating of lignocellulose fibers for enhanced paper properties [J]. Nanosci Nanotechnol 2006, 6(3): 624-632.

- [67] Agarwal M., Lvov Y., Varahramyan K. Conductive wood microfibres for smart paper through layer-by-layer nanocoating [J]. *Nanotechnology* 2006, 17(21):5319-5325.
- [68] Yuri M. Lvov., George A.G., et.al. Layer-by-layer nanocoating of mill broken fibers for improved paper [J]. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2006, 21(5): 552~557.
- [69] Torgnysdotter A., Wagberg L. Study of the joint strength between regenerated cellulose -fibres and its influence on the sheet strength [J]. *Nord Pulp Pap Res*, 2003, 18(4): 455-459. -
- [70] Torgnysdotter A., Wagberg L. Influence of electrostatic interactions on fibre/fibre joint and paper strength [J]. *Nord Pulp Pap Res*, 2004, 19(4): 440-447.
- [71] Picart C., Mutterer J., et.al. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America [M]. vol. 99, 2002.
- [72] Lu Z. H., Sandeep E. Layer-by-layer nanoparticle coatings on Lingocellulose wood microfibers [J]. *Colloids and Surfaces*, 2007(292): 56-62.
- [73] 李建, 王高升, 高莉等. PAE/CMC 二元增强系统研究 [J]. *中华纸业*, 2007, 28(5): 47-49.
- [74] 蔺亚娟, 王高升, 杨甲一, 陈夫山. PAE/CMC 二元增强系统在旧瓦楞纸浆中的应用研究 [J]. *中华纸业*, 2008(4): 34-35.
- [75] 王高升, 徐婵娟, 李建. 基于交替沉积技术的纸浆纤维工程 [J]. *中华纸业*, 2008(7): 38-42.
- [76] Zhao X., Qiao Z. Z., He J. X. Preparation of Chitosan Biguanidine Hydrochloride and Application in Antimicrobial Finish of Wool Fabric [J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2010, 3(5): 16-24.
- [77] 刘俊龙, 孙振玲. 壳聚糖接枝甲基丙烯酸甲酯的合成及其结构表征 [J]. *塑料制造*, 2008(3): 86-90.
- [78] 刘新, 陈海相, 陈维国. O-季铵盐壳聚糖的合成、表征及抗菌性研究 [J]. *浙江理工大学学报*, 2009, 26(5): 677-681.
- [79] Sun S.L., An Q.Z., Li X., et.al. Synergistic effects of chitosan-guanidine complexes on enhancing antimicrobial activity and wet-strength of paper [J]. *Bioresource Technology*, 2010(101): 5693-5700.

- [80] Mocchiutti P., Zanuttini M. A. A useful e-quation for estimating the surface charge of pulp fibers [J]. Tappi Journal, 2005, 4(5): 18-22.
- [81] 胡惠仁, 温洋兵, 石淑兰, 孙德平. 壳聚糖和瓜尔胶在造纸法烟草薄片中的应用效果的比较 [J]. 中国造纸, 2010, 29(7): 32-36.
- [82] 杨俊玲. 壳聚糖抗菌性的研究 [J]. 纺织学报, 2003, 24(2): 151-153.
- [83] Liu H., Du Y. M., Wang X. H., et.al. Chitosan kills bacteria through cell membrane damage [J]. Food Microbiology, 2004, 95: 147-155.
- [84] Napanporn V., Oraphan W., Nuttha T., Pan J.S. Enhancing antibacterial activity of chitosan surface by heterogeneous quaternization [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 83(2): 868-875.
- [85] Helander I. M., Nurmiaho-Lassila E. L., Ahvenainen R, et.al. Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram-negative bacteria [J]. International Journal of Food Microbiology, 2001, 71: 235-244.
- [86] 叶磊, 何立千, 高天洲. 壳聚糖的抑菌作用及其稳定性研究[J]. 北京联合大学学报: 自然科学版, 2004, 18(1): 79-82.

致谢

本论文自始至终是在薛国新教授、唐艳军副教授的精心指导下完成的。在读硕士研究生期间，得到了薛老师、唐老师的精心指导。从论文的选题、研究方案的确立、分析方法的建立、实验数据的整理和分析以及论文的撰写，都得到了薛老师和唐老师的悉心指导和帮助。薛老师和唐老师学识渊博，思想深邃，视野雄阔，为我营造了一种良好的学习和精神氛围。授人以鱼不如授人以渔，使我不仅接受了全新的思想观念，领会了基本的思维方式，掌握了通用的研究方法，而且还明白了许多待人接物与为人处事的道理。薛老师和唐老师严谨的治学态度和宽阔的胸怀使我深受感染。谨此向薛老师和唐老师致以最衷心的感谢！同时，也将祝福送给每一位帮助过我的师长。

在论文实验和写作过程中，得到了浙江理工大学制浆造纸实验室张秀梅、张勇、赵宇、崔科丛老师的热心帮助、指导和教诲，你们开朗的个性和宽容的态度，帮助我能很快的融入这个新的实验室。

我的周围是一群风华正茂的有志青年，为了共同的理想从遥远的家乡来到这个陌生的城市里，是你们和我共同维系着这份家的融洽。在此之际，我要感谢师兄巫山、蒋君、周鹏和师姐李春玉以及实验室陈金龙、何裔鑫、金杭、姚晓红，如果没有他们的支持和帮助，是没有办法完成我的硕士学位论文的，我会永远记住我们一起的时光和友谊！

需要特别感谢的是我的父母。父母的养育之恩无以为报，他们是我十九年求学路上的坚强后盾，他们对我无私的爱与照顾是我不断前进的动力。

从开始进入课题到论文的顺利完成，有多少可敬的师长、同学、朋友、亲人给了我无言的帮助，在这里请接受我最诚挚的谢意。

攻读硕士学位期间论文发表情况

- [1] 夏军, 唐艳军, 薛国新.壳聚糖及其衍生物在抗菌纸中的应用研究进展[J].造纸科学与技术,2011,30(1):70-74.
- [2] 夏军, 唐艳军, 薛国新, 姚晓红. 壳聚糖双胍盐酸盐的制备及其对纸页增强作用的研究[J], 纸科学与技术,2011,30(5):53-55.