

彩色纸模食品包装制品染色性能的研究

王晓敏¹, 季峰民¹, 王 男²

(1. 大连工业大学, 辽宁 大连 116034; 2. 大连新世纪印刷信息产业有限公司, 辽宁 大连 116037)

摘要: 通过对纤维素纤维进行改性, 改善了天然色素对纸浆的染色性能; 通过添加固色剂、防水剂等助剂, 在改善染色效果的同时, 增强了纸模的强度性能。经过纤维改性染色所得的纸模不仅满足食品包装卫生的要求, 也能得到较好的上染率和色牢度。

关键词: 纸浆模塑制品; 纤维素纤维改性; 纤维素纤维染色; 食品包装; 上染率; 色牢度

中图分类号: TB484.1

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2008)01-0005-04

Research on Dyeing Performance of Color Paper Mould Used for Food Packaging

Wang Xiaomin¹, Ji Fengming¹, Wang Nan²

(1. Dalian Polytechnic University, Dalian Liaoning 116034, China;

2. Dalian New Century Graphic Arts Industrial Co. Ltd., Dalian Liaoning 116037, China)

Abstract: The improving dyeing property of natural dye-stuff for paper pulp is studied by the fact that cellulose is improved. By adding assistants such as fixation, waterproof, it can strengthen the function of paper film and improve the dyeing effect. The paper film is produced by modified cellulose not only satisfies food packaging hygiene request, also can meet dye-uptake and color fastness requirements.

Key words: products of paper mould; modified cellulosic fiber; dyeing cellulosic fiber; food packaging; dye-uptake; color fastness

纸浆模塑包装制品是一种生态化包装制品, 它是以前以纸浆为原料, 以立体造纸技术生产的模塑制品^[1]。本文针对目前市场对彩色纸模包装制品的需求较大, 对色彩、色匀度、色牢度及卫生安全性要求均较高, 生产技术难度较大这一现状, 对利用食用色素上染纸浆纤维以生产彩色食品包装用纸模制品进行了研究。

造纸工业常用的染色剂主要是直接染料、活性染料、不溶性偶氮染料。这些合成染料都有一定的毒性, 不能与食品、药品等被包装产品直接接触。由于天然染料上染纤维素纤维时, 阴离子染料在纤维素表面上遇到静电斥力, 抑制上染率。为改善着染性能, 本论文对纤维素纤维进行改性, 以增强染色性能。在染色剂的选择上, 为满足食品包装的卫生要求, 采用食用

色素对纸浆纤维进行染色。

1 实验

1.1 原材料

国产硫酸盐漂白木浆浆板, 初始打浆度 13°SR, 将其打浆至 35~40°SR, 经平衡水分后, 称取绝干浆量为 1 g/份, 密封于小塑料袋中备用。

1.2 染料与化学药剂

天然染料胭脂红、氯化 3-氯-2-羟丙基三甲基铵、防水剂 U、NaOH 溶液、无水碳酸钠等。

1.3 实验仪器

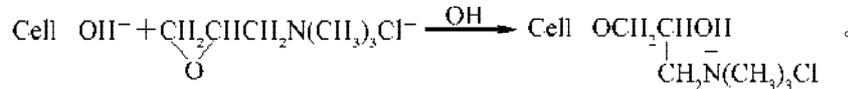
恒温水浴锅、721 型分光光度计、酸度计等。

收稿日期: 2007-07-18

作者简介: 王晓敏 (1959-), 女, 辽宁沈阳人, 大连工业大学教授, 主要从事包装与印刷材料的教学与研究。

1.4 实验反应机理

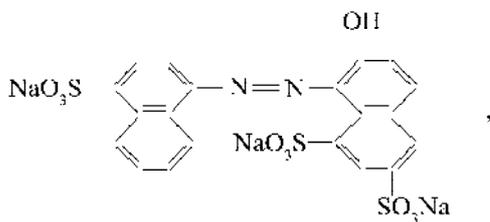
本文所采用的改性剂分子中带有正电荷,在碱性条件下可生成环氧基,而纤维素纤维分子上有大量的羟基,在水溶液中带有负电荷,所以改性剂一方面与纤维素纤维正电荷中和,另一方面环氧基团与纤维素纤



染料分子带有一定负电荷,可以与阳离子化后的纤维素纤维进行染色反应。

1.5 染料胭脂红

本文所选染料为食品色素胭脂红,分子式为: $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_{10}\text{S}_3$, 分子量为 604.48, 分子结构为:



染料为红色粉末,无嗅,溶于水呈红色,最大吸收波长为 $500 \pm 2 \text{ nm}^{[2]}$ 。

1.6 主要指标的测试

1.6.1 上染率

$$\text{上染百分率} = (1 - n_{A_1}/m_{A_0}) \times 100\%$$

式中: m/n 为染色前染液/残液稀释倍数;

A_0/A_1 为染色前染液/残液稀释 m/n 倍数后的浓度。

1.6.2 色牢度

色牢度是通过检测上染后的纸浆模塑制品褪色量来表示的,色牢度 = $100\% - \text{褪色量}(\%)$ 。

根据对食品或饮品盛装的容器不褪色的要求,采用 100°C 水浸泡的方法,检测其褪色量。具体方法为:将定量染色后的纸模投入到 100°C 水中,自然降温 10 min 后,取出纸模,检测浸泡液中的染料溶出量。

$$\text{褪色量} = \frac{m}{m_0 - m_1} \times 100\%$$

式中: m 为浸泡液的染料量; m_1 为残液染料量;

m_0 为反应前染料量。

其中浸泡液的染料量 =

$$\text{浸泡液的质量浓度} \times \text{浸泡液的容积。}$$

染液浓度、残液浓度和浸泡液的浓度通过分光光度计测定(测其最大吸光度),再对照染料的浓度与吸光度标准曲线,将最大吸光度转换成浓度。

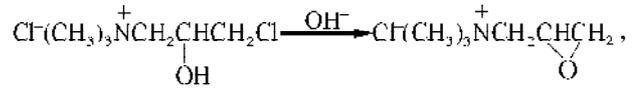
2 实验结果分析

2.1 纤维素纤维改性的最佳工艺

未改性的纤维素纤维使用天然染料直接染色时上染率很低,且色牢度很差,这主要是因为它们的电负

性上的羟基发生反应,使得纤维素纤维达到阳离子改性。

反应方程式为:



性相同呈阴性,同种电荷相互排斥。评价改性剂对纤维素纤维阳离子化程度与效果,主要依据上染率的变化情况。在进行了初步探索性实验,确定了影响改性效果的因素条件后,本论文采用 $L_9(3^4)$ 正交实验,确定纤维素纤维改性的最佳工艺条件。正交因素水平选择及正交实验结果分析见表 1、2。

表 1 正交实验因素水平表

Table 1 Levels diagram of orthogonal experiment factors

水平	因素			
	A 反应温度 / $^\circ\text{C}$	B 溶液 pH 值	C 改性剂用量 /%	D 反应时间 /min
1	40	8~8.5	1.0	30
2	50	9~9.5	2.0	40
3	60	10~10.5	3.0	50

表 2 正交实验数据处理结果

Table 2 Deta results of orthogonal experiment

编号	因素				上染率 / %
	A	B	C	D	
1	40	8~8.5	1.0	30	65.30
2	40	9~9.5	2.0	40	88.69
3	40	10~10.5	3.0	50	83.15
4	50	8~8.5	2.0	50	76.40
5	50	9~9.5	3.0	30	77.89
6	50	10~10.5	1.0	40	70.85
7	60	8~8.5	3.0	40	75.17
8	60	9~9.5	1.0	50	89.78
9	60	10~10.5	2.0	30	76.83
K_1	79.05	72.29	75.31	73.34	
K_2	75.05	85.45	81.14	78.25	
K_3	80.59	76.94	78.74	83.11	
R	5.54	13.16	5.83	9.77	
较优水平	$A_3B_2C_2D_3$				
因素主次	$B > D > C > A$				

2.2 最佳染色工艺的确定

上染率和色牢度是检测纸浆染色效果的重要指标。上染率高且色牢度好,才能表明染料与纤维充分反应,染料吸附固着在纤维上,纸浆最终颜色效果好。本论文探讨了影响染料上染率和色牢度的因素,包括反应时间、防水剂用量及添加时间、染料用量、打浆

度、浆液 pH 值和反应温度。

2.2.1 反应时间

反应时间的长短决定了染料与纤维是否能充分反应, 以及其它助剂对反应物的影响。经过初步探索性实验确定了 6 组条件实验来研究反应时间对上染率和色牢度的影响。条件为: 绝干浆量 1 g (配成质量分数为 1% 的浆料), 染料量为 10 mg, 防水剂量为 20 mg, 添加防水剂反应 20 min 后, 加染料, 60 °C 条件下搅拌染色。反应时间对上染率和色牢度的影响如图 1 所示。

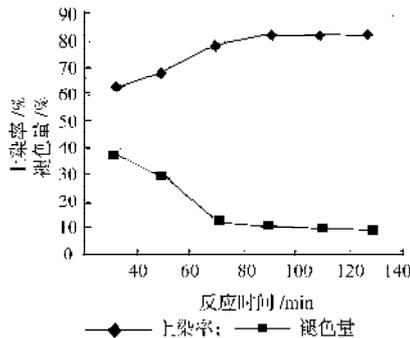


图 1 反应时间对上染率和色牢度的影响
Figure 1 Effect of reactive time on dye-uptake and color fastness

图 1 表明: 随着反应时间的延长, 上染率逐渐增大, 当反应时间到 80 min 以后反应达到平衡, 上染率变化不大; 褪色量随着反应时间的延长而减小, 表明当反应达到平衡时, 反应比较充分, 染料吸附固着性好, 色牢度较好。所以, 较佳反应时间为 80 min。但是在长时间的染色后, 纸模的褪色量仍然达到 10% 左右, 在浸泡液中可明显看见染色剂的颜色, 不能达到食品包装制品的固色要求。这部分易脱的染色剂应该是属于附着在纤维表面的那部分染料分子, 与纤维素的结合不强, 靠漂洗的方法可以将其大部分洗掉, 在实际生产工艺中要增加一个漂洗环节。

由于用于食品包装的纸模制品必须有较好防水性能, 因此, 须在染色后的纸浆中加入适宜的防水剂。通过探索性实验, 确定采用防水剂 U。实验表明, 此防水剂不仅能起到增加纸模湿强度的作用, 还能固着这部分易脱落的染料分子, 起到固色的作用, 故漂洗环节可以省去。另外, 当其它条件适合, 而上染率难以提高, 有可能是染料用量过高。因此, 可以通过适当降低染料用量, 进一步提高上染率, 减少浮色。

2.2.2 防水剂 U 的用量

防水剂的用量对上染率和色牢度是至关重要的, 它起到了固色作用。防水剂即可以与纤维素反应, 又可以与阴离子染料反应, 可作为媒介将染料与纤维结合起来^[3]。图 2 为上染率和色牢度随防水剂用量变化的情况。

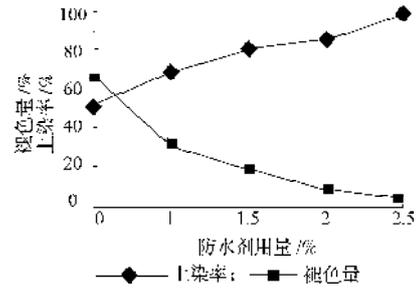


图 2 添加防水剂对上染率和色牢度的影响
Figure 2 Effect of waterproofing agent on dye-uptake and color fastness

从图 2 可以看出, 随着防水剂用量的增加, 上染率逐渐增大, 褪色量逐渐减小。当防水剂添加量为 25 mg 时, 上染率达到了 98% 以上, 褪色量低于 5%, 但染色效果却较差, 主要是因为防水剂过量, 多余的防水剂与阴离子染料直接反应成团, 吸附固着在纤维素纤维表面, 造成染色不均匀。综合考虑, 防水剂最佳用量为 20 mg。经过实验, 得到较合理的防水剂添加时间为: 反应开始时加防水剂反应 30 min 左右, 再加染料, 避免防水剂与染料的直接反应。加入防水剂后, 纸模经热水浸泡, 其抗压强度仍可保持干态下抗压强度的 70% 以上。

2.2.3 反应温度

反应温度是染色的关键因素。反应温度决定染料、纤维和防水剂三者间的反应速率和程度^[4], 高温对反应是有利的, 也使得染料更牢固均匀地附着在纤维上。有些染料反应温度高, 反应速率快, 反应充分, 能达到染色平衡; 有些染料则在较低温度时就能达到染色平衡, 温度升高, 上染率反而下降。

下面选取不同温度进行实验, 研究温度对胭脂红上染纸浆纤维的影响。

图 3 为反应温度对上染率的影响。

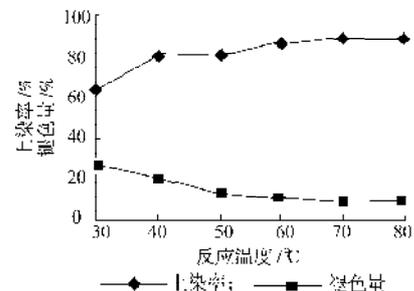


图 3 反应温度对上染率和色牢度的影响
Figure 3 Effect of reactive temperature on dye-uptake and color fastness

从图 3 可以看出, 温度升高对反应是有利的, 随着反应温度的提高, 上染率和色牢度均有较明显提高。反应温度达 50 °C 后, 两者变化不再明显, 因此, 不必采用过高温。故确定染色的反应温度为 50 °C。

2.2.4 染料的用量

染料用量取决于纤维中羟基的数量和防水剂中阳离子的数量^[5]。如果染料过少,得到的颜色效果不佳;如果染料过多,则会有多余的染料残余在滤液中,造成染料的浪费,这两种情况均不能达到平衡,影响染色效果。所以,在符合色泽要求的前提下,需探索合适的染料用量范围。

实验条件:绝干浆 1 g,浆料质量分数为 1%,防水剂用量 2%,调节 pH 值为 7,反应温度 50 °C,反应时间为 80 min。选取 5 份不同的染料量 0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8% (均为对绝干浆量) 进行实验。

图 4 为染色时上染率和色牢度随染料用量的变化情况。

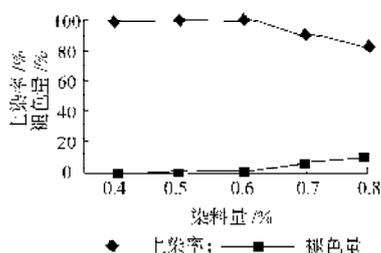


图 4 染料用量对上染率和色牢度的影响

Figure 4 Effect of dye amount on dye-uptake and color fastness

从图 4 可以看出,添加染料量低于 0.6% 时上染率均很大,染后纸模的色泽因染料用量不同有一定差别,0.6% 的用量下染色较均匀,且上染率高,为较佳用量。染料用量在 0.8% 以上时,由于染料过量,残余液中含有未反应的染料,降低了上染率。染料用量对色牢度的影响如图 4 所示,染料过量,浮色增多,则褪色量大,色牢度降低。

2.2.5 溶液 pH 值

纸浆染色大多在中性和弱碱性条件下进行。本文在研究过程中,通过采用在浆料中添加不同量的 Na_2CO_3 溶液,把浆液调节成不同的 pH 值。结果表明,在相同的染料用量下,加入 Na_2CO_3 ,上染率降低,加入的量越多,上染率越低。所以,加入 Na_2CO_3 增大浆液的 pH 值对反应体系不利。反应体系的 pH 值应控制在 7~7.5 较为合适。

2.2.6 打浆度

纸浆打浆度越高,纤维中暴露的羟基越多,纤维素纤维改性越充分,与天然染料吸附得越牢固。所以,其它条件相同时,打浆度越高,上染率越高;打浆度越高,纸纤维间越紧密,褪色量越低。本论文研究中

证实了这一点,但考虑到实际生产中,打浆度过高,纤维滤水性能差,滤水慢,同时纤维结合过于紧密^[6],所以,实际生产中应根据产品的性能要求和生产条件综合考虑,选取合适的打浆度。

2.2.7 再现性实验

通过上述探索,采用以下条件对改性后的纸浆纤维进行染色,即:染料量 0.6%、防水剂用量 2% (对绝干浆)、纸浆打浆度 38 °SR、溶液 pH 值 7~7.5、反应时间 80 min、反应温度 50 °C,染料仍采用天然染料胭脂红,可以得到上染率为 99.94%,色牢度为 99.88% 的彩色纸模制品。

3 结论

1) 食品色素胭脂红染料直接用于纤维素纤维染色效果较差,利用改性剂将纤维素纤维阳离子化后,添加适量的防水助剂,可以明显改善染色效果,提高上染率;

2) 纤维素纤维改性的较佳工艺条件为:反应温度 60 °C、溶液 pH 值 9~9.5、改性剂用量为绝干浆量的 2%、反应 50 min;

3) 采用食品色素胭脂红染料,对纸浆染色较佳工艺条件为:反应时间 80 min、防水剂用量 2%、反应温度 50 °C、溶液 pH 值 7~7.5、染料量 0.6%、打浆度 38 °SR;

4) 纸浆的打浆度提高,可暴露出更多的反应基团,染色性能随之提高。

参考文献:

- [1] 马海量. 纸浆模塑制品技术[J]. 黑龙江造纸, 2001(2): 14-17.
- [2] 郝利平. 食品添加剂[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1996.
- [3] 刘一山. 改善纸浆染色效果的途径[J]. 西南造纸, 2002(6): 24-25.
- [4] Chattonpadhyay S N, Pan N C, Day A. Pseudo single-bath process for ambient temperature bleaching and reactive dyeing of jute[J]. Indian Journal of Fibre & Textile Research, 2003, 28: 450-455.
- [5] 戴红旗, 毕松林. 纸浆模塑餐盒防油防水性能研究[J]. 林产工业, 1998, 25(4): 19-21.
- [6] 王男, 王晓敏, 王文生. 天然染料生产彩色纸浆模塑包装制品染色性能的研究[J]. 包装工程, 2006(6): 126-128.

(责任编辑: 张亦静)