

三元聚合电解质改性碳酸钙 及其在造纸中的应用

陈南男¹,王立军^{1,2,3},黄珏³,田清泉³,姚献平³

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023; 2. 浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室, 杭州 310023; 3. 国家造纸化学品工程技术研究中心, 杭州 311305)

摘要: 利用阴离子聚丙烯酰胺(APAM)、阳离子淀粉(CSt)和阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)形成聚合电解质复合物并自发沉积包覆在造纸用研磨碳酸钙(GCC)表面,同时引起填料预絮聚从而完成填料的改性;将改性后的填料用于纸张加填并探究其对纸张物理性能的影响。结果表明:相比于未改性的碳酸钙,经 APAM/CSt/CPAM 三元体系改性的碳酸钙,平均弦长增大为初始填料的 9 倍,其加填纸的成纸灰分提高了 2.2 倍(灰分含量达到 16.32%),且纸张的抗张强度维持不变。

关键词: 碳酸钙;聚合电解质复合物;灰分;强度性能

中图分类号: TS727.2

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2017)05-0353-05

Study on triple polyelectrolytes-modified GCC and its application in papermaking

CHEN Nannan¹, WANG Lijun^{1,2,3}, HUANG Jue³, TIAN Qingquan³, YAO Xianping³

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China; 2. Key Laboratory of Recycling and Eco-treatment of Waste Biomass of Zhejiang Province, Hangzhou 310023, Zhejiang, China; 3. National Engineering and Technology Research Center for Paper Chemicals, Hangzhou 311305, Zhejiang, China)

Abstract: The polyelectrolyte complex (PEC), formed by combining anionic polyacrylamide (APAM), cationic starch (CSt) and cationic polyacrylamide (CPAM), coated and modified the ground calcium carbonate (GCC) with a dual mechanism of spontaneous deposition and filler flocculation. Subsequently, the modified filler was employed for paper filling to probe into its effect on the physical properties of paper. The results indicated that compared to the untreated calcium carbonate, the mean chord length of the calcium carbonate modified by APAM/CSt/CPAM was 9 times that of the original filler, and the ash content of filled hand sheet up to 16.32% increased 2.2 times, while the tensile strength of the paper remained unchanged.

Keywords: calcium carbonate; polyelectrolyte complex; ash; strength properties

收稿日期: 2017-05-26

通信作者: 王立军(1971—),男,浙江省诸暨人,教授,博士,主要从事纸机湿部化学与应用研究。E-mail: wanglijun@zust.edu.cn。

纤维和填料是造纸的主要原料。造纸过程中采用更多的填料替代纤维可以有效降低成本,同时有望改善纸张的表面性能、印刷效果等品质。但是采用传统的加填工艺增加填料含量,由于常用无机填料不能与纸浆纤维产生有效氢键结合,从而导致成纸强度性能的下降,纸品也因此容易产生掉毛掉粉等问题^[1-3]。为了既提高纸张的灰分含量又避免高加填对纸张物理性能造成不良影响,造纸工作者提出了多种填料改性技术,如淀粉^[4-8]、阳离子聚丙烯酰胺^[9-10]等物质被用于填料改性。淀粉或其改性产物如被有效吸附在填料表面并形成包覆体,可依赖分子中含有的大量羟基与纸浆纤维产生氢键结合,从而降低加填带来的负面影响;阳离子聚丙烯酰胺则可通过与填料表面发生电荷中和、架桥等相互作用,使填料粒子发生聚集,从而大幅降低填料的总体比表面积,即降低填料与纤维间的总体接触面积,由此有效改善加填纸的强度性能^[11-12]。通常改性淀粉和聚丙烯酰胺等助剂都以一元的形式应用于填料改性。部分研究者也提出了二元聚合物体系改性填料的方法^[13-14],其原理是利用相反电荷的聚合电解质接触时,通过静电、氢键、配位等作用形成聚合电解质复合物可自发沉积甚至包裹在填料粒子表面,与填料之间形成稳定的壳-核结构,从而改善填料粒子或其聚集体与纤维的接触^[15-17]。本试验尝试采用 APAM/CS_t/CPAM 三元聚合物体系对研磨碳酸钙(GCC)进行改性,目的是更好地利用聚合电解质形成复合物的原理。同时,鉴于以往的改性技术实施时,对改性产物颗粒大小的实时监控存在不足,本试验利用聚焦光束反射测定仪监测了填料改性过程中填料及其聚集体尺度的变化,再将改性后的填料用于加填抄纸并考察改性填料对纸张性能的影响。

1 试验原料与仪器

1.1 原 料

漂白针叶木和漂白阔叶木硫酸盐浆取自浙江龙游金昌纸业有限公司。研磨碳酸钙(CaCO_3)、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)、阴离子聚丙烯酰胺(APAM)和阳离子淀粉(CSt)等原料由国家造纸化学品工程技术研究中心提供,它们基于绝干重量的电荷密度分别 $-0.007\ 517\ 4$ 、 $+3.197\ 2$ 、 $-2.198\ 5$ 、 $+0.240\ 3\ \text{mmol/g}$;碳酸钙的平均粒径为 $1.51\ \mu\text{m}$ 。

1.2 主要仪器

打浆机(陕西科技大学机械厂);S400 聚焦光束反射测定仪(美国梅特勒·托利多公司);TD10-2004 纸页成型器(咸阳通达轻工设备有限公司);程控箱式电炉(上海精宏实验设备有限公司);WZL-300B 卧式电脑拉力仪(杭州轻通博科自动化技术有限公司);PN-BSM160 电脑纸张耐破度测定仪(杭州品享科技有限公司);NZ-135MIT 式纸张耐折度仪(杭州轻通博科自动化技术有限公司);SLY-1000 撕裂度测定仪(杭州轻通博科自动化技术有限公司);Hitachi SU1510 型扫描电子显微镜(株式会社日立制作所)。

2 试验方法

2.1 填料改性的实施

将 CaCO_3 配制成质量分数为 30% 的悬浮液,将 APAM、CS_t、CPAM 分别配制成质量浓度为 18.8、5.5、14.2 g/L 的溶液,其中 CS_t 需在 95 °C 的恒温水浴锅中糊化 2 h 后再冷却定容。

取 CaCO_3 悬浮液 50 g,用磁力搅拌器低速搅拌 5 min 后,依次加入所需量的 APAM、CS_t、CPAM 溶液(三者用量折算成绝干助剂质量对绝干 CaCO_3 的质量分数分别为 0.11%、1.0% 和 0.056%),每加入一种助剂均搅拌 5 min 再加入后一种助剂,最后将碳酸钙稀释到质量分数为 9%,再搅拌 5 min 备用。

2.2 填料改性过程的监测

采用 S400 聚焦光束反射测定仪测定填料改性过程填料及其聚集体平均尺寸(用弦长表示),以及颗粒总数的变化。其实施过程如下:

预先将 CaCO_3 悬浮液稀释为质量分数 0.5%,取稀释液 100 g,加入容积为 150 mL 的测量烧杯中,

将测定仪探头置于溶液中。仪器的操作参数:扫描速度 2 m/s,扫描间隔 2 s,初始搅拌速度 250 r/min。待仪器显示的基线平稳后开始扫描计时,扫描 2 min 后加入一定量的 APAM 溶液,搅拌 2 min,使 APAM 和填料充分混合,然后加入 CSt,同样搅拌 2 min,再加入 CPAM 溶液,继续搅拌。三种助剂的用量折算成绝干助剂质量对绝干 CaCO_3 的质量分数分别为 0.10%、1.00% 和 0.06%。助剂在加入过程中搅拌速度一直保持在 250 r/min,同时测定仪保持扫描的工作状态。

2.3 纸张的抄造与性能检测

将阔叶木与针叶木按照质量比 7:3 进行混合,用瓦利打浆机打浆到 42°SR。取一定量的混合浆将其稀释成质量分数 1.57%,与未改性或改性后的碳酸钙填料均匀混合,碳酸钙的加填量保持为质量分数 25%,将纸料加水稀释为质量分数 0.9%,取适量加填浆进行抄纸,手抄纸的定量设定为 60 g/m²。将所有手抄纸在标准温湿度条件下[(23±1)℃,(50±2)%]平衡 4 h,按照 GB/T 742—2008《造纸原料、纸浆、纸和纸板灰分的测定》检测纸张灰分含量,按照 GB/T 12914—2008《纸和纸板抗张强度的测定》对手抄纸的抗张指数进行测定,再采用扫描电子显微镜观察加填纸中填料分布的形态。

3 结果与讨论

3.1 APAM/CSt/CPAM 改性对填料特性和尺寸的影响

聚焦光束反射测定仪特别适用于监测悬浮液体系中颗粒的尺寸和数量等的实时变化^[18-20]。本试验采用 APAM/CSt/CPAM 三元聚合物对碳酸钙填料进行改性,是一个动态的过程,利用测定仪可以便捷地了解填料在改性过程中的弦长变化。常规颗粒尺寸测定技术中以等球直径表示“粒径”,而 FBRM 以激光束扫过粒子结构边缘两点间的距离即“弦长”来表示粒子的尺寸。颗粒平均粒径和平均弦长之间关系比较复杂,受多种因素的影响,但弦长分布的变化同样可以反映粒径分布的变化^[21]。相应的监测结果如图 1 所示。

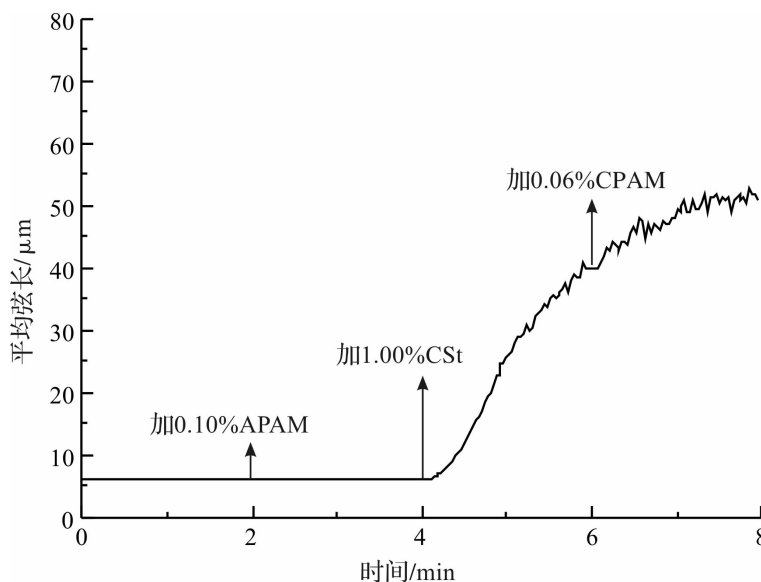


图1 APAM/CSt/CPAM 改性碳酸钙过程中填料平均弦长的变化

Fig. 1 Change of mean chord length of the filler of calcium carbonate modified by APAM/CSt/CPAM

从图 1 可知,未改性碳酸钙粒子的平均弦长约为 6 μm,2 min 时添加 0.10% APAM 及其后续的 2 min 内,APAM 对体系的平均弦长无明显影响,说明加入 APAM 对填料絮聚不起作用,这是因为碳酸钙分散液和 APAM 均为负电性的缘故;4 min 时添加 1.00% CSt 后,体系平均弦长明显变大,平均弦长是原来的 7 倍,这是因为 CSt 与 APAM 形成聚合电解质复合物的同时有效包覆填料颗粒的缘故,根据尺寸的变化,可以推断多个填料被包裹在一起形成填料大颗粒;6 min 时继续加入 0.06% CPAM,体系平均

弦长随之继续增大,8 min 时的平均弦长是起始 CaCO_3 的 9 倍,说明 CPAM 能和负电荷尚有残余的 APAM 进一步作用,引起填料粒子的絮聚。

3.2 包覆预絮聚改性对纸张性能的影响

对手抄纸的灰分含量和抗张强度进行了测定,结果如图 2~3 所示。

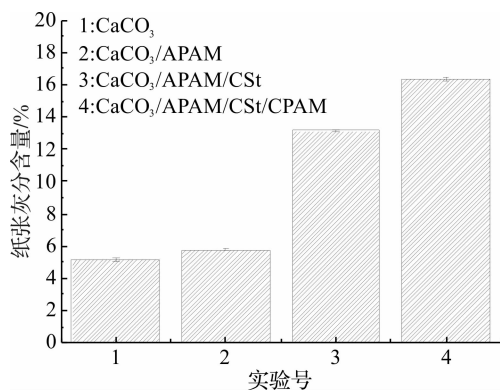


图 2 加填纸张的灰分含量

Fig. 2 Ash content of filled paper

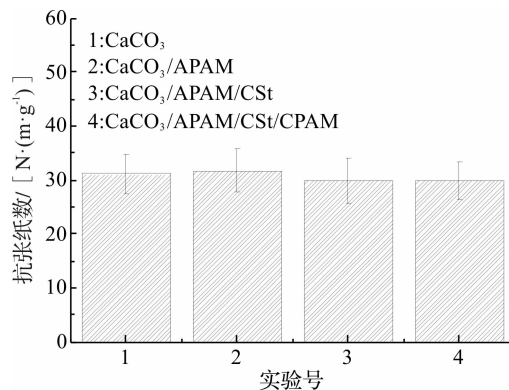


图 3 加填纸的抗张指数

Fig. 3 Tensile strength of filled paper

由图 2 可知, $\text{CaCO}_3/\text{APAM}/\text{CSSt}$ 和 $\text{CaCO}_3/\text{APAM}/\text{CSSt}/\text{CPAM}$ 体系对纸张灰分的提高很大,分别比未改性 CaCO_3 加填纸提高了 1.6 倍和 2.2 倍(其灰分含量分别是 13.14% 和 16.32%)。尽管如此,相对于未改性的 CaCO_3 加填体系, $\text{CaCO}_3/\text{APAM}/\text{CSSt}/\text{CPAM}$ 体系手抄纸的抗张指数得到了维持(图 3),平均值的下降幅度约为 3.83%(但统计学上该差异无意义)。

为进一步加深理解,利用扫描电子显微镜观测了加填纸张中填料的分布情况,以更直观地了解填料与纸张纤维间的结合情况,结果如图 4 所示。

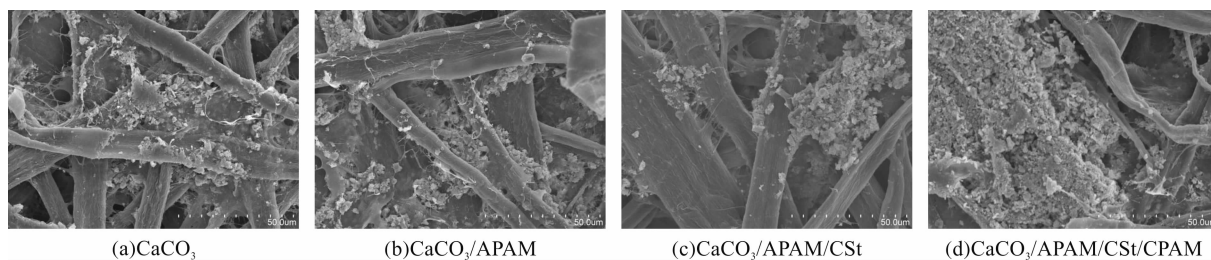


图 4 碳酸钙填料加填纸张的扫描电镜图($\times 1\,000$ 倍)

Fig. 4 SEM images of CaCO_3 -filled paper($\times 1\,000$)

从图 4 中可以看出,使用 APAM/CSSt 改性(c)和 APAM/CSSt/CPAM 改性(d)的填料,相比于使用未改性 CaCO_3 (a)和仅使用 APAM(b)进行分散的填料,前者对应的加填纸中 CaCO_3 的含量更高,这与纸张灰分的测定结果相一致。 CaCO_3 体系和 $\text{CaCO}_3/\text{APAM}$ 体系的加填纸,其填料絮聚不明显,颗粒大小相对较小,呈相对较好的分散状态,主要附着在纤维表面,对纤维之间的结合影响较大,从而引起纸张强度性能较明显的下降; $\text{CaCO}_3/\text{APAM}/\text{CSSt}$ 和 $\text{CaCO}_3/\text{APAM}/\text{CSSt}/\text{CPAM}$ 体系的加填纸中填料的絮聚明显(其中 $\text{CaCO}_3/\text{APAM}/\text{CSSt}/\text{CPAM}$ 体系加填纸中填料絮聚体尺寸约为 $50\sim 100\,\mu\text{m}$),絮聚体较大且主要分布在纤维交织形成的空隙中,或覆盖在纤维交织形成的网络上面,很少直接影响纤维和纤维重叠产生的结合点,因此,纤维和纤维之间的有效接触面积得到最大程度的维持。另外,也可以推断,APAM/CSSt 或 APAM/CSSt/CPAM 等聚合物复合物与纤维之间也存在有效的氢键结合,也可以对纸张强度产生正面的影响。

4 结 论

本试验采用 APAM/CSSt/CPAM 三元聚合物体系对碳酸钙填料进行改性,利用聚焦光束反射测定仪

监测填料改性过程,得出改性后的填料平均尺度增大为未改性填料的9倍。将改性填料用于纸张加填抄造,相比于碳酸钙直接加填,经APAM/CSt/CPAM改性的碳酸钙加填的灰分提高了2.2倍(灰分含量达16.32%),且纸张的抗张强度维持不变。对纸张进行电镜扫描,观察到改性填料加填纸中明显的填料絮聚体,尺寸约为50~100 μm ,主要分布在纤维交织形成的空隙中或覆盖于纤维网络的表面,因此,极少影响纤维和纤维之间的氢键结合。

参考文献:

- [1] SHEN J, SONG Z, QIAN X, et al. Modification of papermaking grade fillers: a brief review[J]. *Biology Resources*, 2009,4(3):1190.
- [2] 沈静,宋湛谦,钱学仁. 改善碳酸钙加填纸强度性能的研究进展[J]. *中国造纸*, 2007,26(5):47.
- [3] 彭金勇,刘洪斌. 提高纸张中填料含量的技术研究进展[J]. *中国造纸*, 2015,34(5):59.
- [4] YOON S Y, DENG Y L. Starch-fatty complex modified filler for papermaking[J]. *Tappi Journal*, 2008,5(9):3.
- [5] 王阳,韩艳萍,李劲松,等. 淀粉包合物在造纸无机填料领域的应用[J]. *黑龙江造纸*, 2015(3):17.
- [6] 王慧萍,张光华,来智超,等. 阳离子淀粉改性碳酸钙填料的制备及在高填纸中的应用[J]. *中国造纸*, 2010,29(1):5.
- [7] 吴宣宣,张秀梅,杨承芋,等. 阳离子淀粉改性 PCC 填料及其应用研究[J]. *中华纸业*, 2014,35(24):20.
- [8] 徐镔烽. 淀粉对重质碳酸钙的包覆改性研究[D]. 广州:华南理工大学,2015.
- [9] LEE H L, KIM J M, LEE K H. Paper manufacturing method based on the filler preflocculation technology with cationic PAM: KR20090040682[P]. 2007-10-22.
- [10] 宋顺喜,郝宁,张美云,等. 粉煤灰基硅酸钙-细小纤维-CPAM 共絮聚改善加填纸张物理性能的研究[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2015,33(6):6.
- [11] YOON S Y. Bonding material coated clay for improving paper properties [D]. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2007.
- [12] 钱学仁,沈静,许士玉,等. 造纸纤维与填料改性技术[M]. 北京:化学工业出版社,2011:182.
- [13] CHOI D C, CHOI E Y, WON J M, et al. Paper strength improvement by Anionic PAM and Cationic Starch Adsorbed PCC[J]. *Journal of Korea TAPPT*, 2013,45(1):59.
- [14] CHENG W G, GRAY R T. Controllable filler preflocculation using a dual polymer system; US0199304[P]. 2007-09-12.
- [15] 于秋萍. 聚电解质复合驱动聚合诱导自组装[D]. 苏州:苏州大学,2016.
- [16] WISNIEWSKA M, CHIBOWSHI S, URBAN T. Impact of anionic and cationic polyacrylamide on the stability of aqueous alumina suspension-comparison of adsorption mechanism[J]. *Colloid Polym Science*, 2015,293(4):1171.
- [17] SEPPANEN R, STORM G, ELFTONSON J. Heteroflocculation of kaolin pre-treated with oppositely charged polyelectrolytes[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000,164(2/3):131.
- [18] 夏星,刘泽华,王立军,等. 固着剂助留剂协同控制纸浆溶解与胶体物质的机理[J]. *科技导报*, 2016,34(19):91.
- [19] SCHUMANNA H, KHATIBIA M, TUTKUN M, et al. Droplet size measurements in oil-water dispersions: a comparison study using FBRM and PVM[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2015,36(10):1432.
- [20] LI S, GAO L, CAO Y, et al. Effect of pH on the flocculation behaviors of kaolin using a pH-sensitive copolymer [J]. *Water Science and Technology*, 2016,74(3):729.
- [21] MANGOLD M. Use of a Kalman filter to reconstruct particle size distributions from FBRM measurements[J]. *Chemical Engineering Science*, 2012,70(10):99.