

doi: 10.13472/j.ppm.2020.03.004

沉淀碳酸钙改性及其在造纸中的应用研究

●高洪霞, 代晓洁, 陈朝霞, 于德翔, 许小鹏

(四川轻化工大学生物工程学院, 四川宜宾 644000)

摘要: 为提高沉淀碳酸钙在松香施胶纸中的留着率, 利用硫酸铝和氯化钡反应生成硫酸钡对沉淀碳酸钙进行了包覆改性研究。结果表明, 与未改性沉淀碳酸钙相比, 在 pH 值 6.50 的蒸馏水中溶解性降低; 加填改性沉淀碳酸钙的纸料滤水性降低, 松香施胶、改性沉淀碳酸钙加填纸的灰分含量最高增加 31.51%, 光学性能、强度性能都得到提高; 25℃改性时改性剂用量 4% 的 PCC 和 90℃改性时改性剂用量 6% 的 PCC 加填到松香施胶的纸中, 纸的灰分含量、抗张指数、耐破指数达到最优。

关键词: 沉淀碳酸钙; 硫酸钡; 碳酸钙改性; 造纸填料

中图分类号: TS727 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-6309(2020)03-0011-04

表面改性是优化无机粉体材料性能的关键技术之一, 对提高无机粉体的应用性能和价值起着至关重要的作用^[1]。造纸用碳酸钙属于无机粉体, 在造纸行业中应用越来越广泛。碳酸钙作为填料加入纸中, 可以改善纸张的光学性能, 提高纸张的平滑度和印刷适性, 降低纸机干燥能耗^[2,3]。但碳酸钙在水中存在一定的溶解性, 其悬浮液体系呈碱性, 不适用于酸性、弱酸性和中性抄纸, 也不适用于含机械浆的纸张的抄造^[4]。因此, 碳酸钙的改性和留着率的提高成为重要的研究方向。沈静^[5,6]、刘银^[7]、武慧妍^[8]、高洪霞等^[9]对碳酸钙的溶解抑制改性进行了研究; 樊慧明^[10,11]、陈均志等^[12]对碳酸钙进行了包覆改性和提高留着率的研究。

为进一步提高沉淀碳酸钙

(PCC) 对酸性环境的适应性, 提高在松香施胶纸中的留着率, 在前人研究的基础上, 采用无机粉体沉淀反应包覆方法, 利用硫酸铝和氯化钡反应生成的硫酸钡沉积在 PCC 颗粒表面对 PCC 进行表面包覆改性, 并在松香施胶纸中进行应用研究。

1 实验

1.1 原料

沉淀碳酸钙、阳离子分散松香胶, 工业品, 由某造纸化学品公司提供; 硫酸铝、氯化钡, 均为分析纯; 漂白化学浆为外购竹浆板, 经过浸泡、疏解、打浆、脱水、平衡水分后备用, 打浆度 29°SR。

1.2 实验步骤

1.2.1 碳酸钙改性

称取一定量的 PCC 固体, 加入去离子水配成一定浓度的

悬浮液, 然后向体系中加入氯化钡溶液, 固定搅拌速度和温度, 然后 30 min 滴加完一定浓度的硫酸铝水溶液, 滴加完成后, 继续搅拌保温一段时间(25℃保温搅拌 8 h; 90℃保温搅拌 3 h), 反应结束后过滤、洗涤、在 105℃下烘干至恒重, 再研磨处理得到粉末状改性 PCC。

1.2.2 纸样抄造

抄定量为 80 g·m⁻² 的纸张, 填料用量 15%。称取一定量的浆料, 疏解后稀释到 1000 mL, 逐滴加入硫酸铝溶液, 调节 pH 值在 4.5~5.0, 然后依次加入 0.3% 的阳离子分散松香胶乳液、1.5% 的阳离子淀粉、15% 的改性 PCC 和 0.05% 的 CPAM, 分别搅拌 30 s, 然后抄纸。

1.3 分析检测

1.3.1 表面形态

采用扫描电子显微镜

基金项目: 四川省大学生创新创业训练计划项目资助(编号: 201610622092); 五粮液集团公司产学研合作项目(编号: CXY2019ZR015)。
作者简介: 高洪霞女士, 副教授, 主要从事制浆造纸教学与科研方面的工作; 联系电话: 15983177156, E-mail: ghx_1999@163.com。

(VEGA 3SBU, 捷克 TESCAN) 观察 PCC 及改性 PCC 的表面形态。

1.3.2 溶解性

用蒸馏水 (pH 值 6.50) 将 PCC 及改性 PCC 配成固含量 0.1% 的悬浮液, 静置 24 h 后测定 pH 值, 以此来评价改性 PCC 在蒸馏水中的溶解性。

1.3.3 纸料滤水性能

纸料的滤水性能, 用打浆度来评价。取含 2 g 绝干浆的湿竹浆, 分散后加入 15% 的改性 PCC, 稀释至 1000 mL, 采用肖伯尔打浆度仪测定打浆度, 并评价对纸料滤水性能的影响。

1.3.4 纸样性能测定

纸的灰分含量、光学性能、强度性能的测定请参见《制浆造纸分析与检测》^[13]。

2 结果与讨论

2.1 表面形态研究

PCC 及改性 PCC 的表面形貌如图 1、图 2 所示。25℃ 改性时, 随着改性剂用量增加, PCC 表面沉积的硫酸钡颗粒也逐渐增多, 但是包覆的均匀性较差, 如图 2(a)~ 图 2(e) 所示; 90℃ 改性时, 随着改性剂用量增加, PCC 表面包覆的硫酸

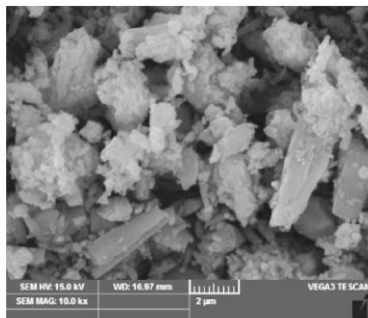


图1 未改性沉淀碳酸钙

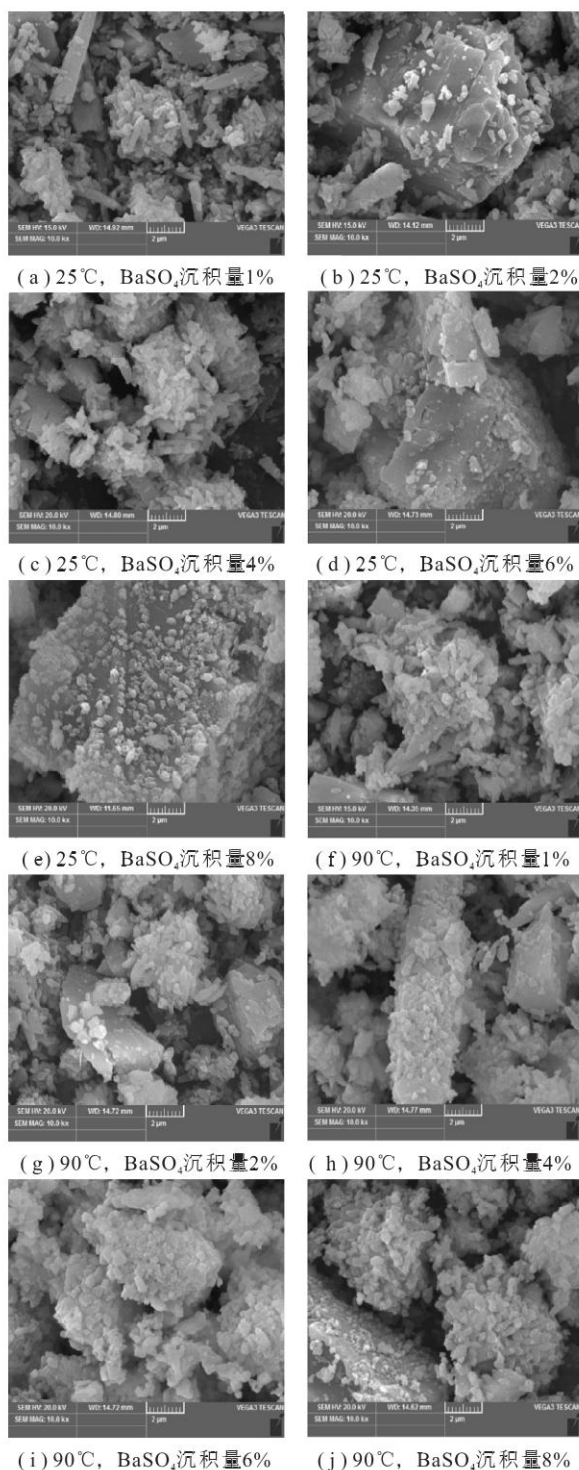


图2 不同条件改性PCC的SEM图

钡颗粒明显增多, 特别是在改性剂用量较大时, 硫酸钡颗粒在 PCC 表面包覆得又厚又多, 包覆层表面粗糙、表面积很大,

空隙更多, 如图 2(f)~ 图 2(j)。综上所述, 改性剂用量相同时, 90℃ 改性明显比 25℃ 改性的 PCC 表面包覆的硫酸钡多、表面积大、孔隙率高, 包覆效果更好。

2.2 改性PCC的溶解性

改性 PCC 在 pH 值 6.50 的蒸馏水中的 pH 值如表 1 所示, 从表中看出, 改性 PCC 的 pH 值均小于未改性 PCC 的 pH 值 8.88, 说明包覆改性可以降低 PCC 在水中的溶解性。从表 1 看出, 25℃ 改性时, 随着硫酸钡用量的增加, 在蒸馏水中的 pH 值先降低后升高, 在硫酸钡用量 4% 时改性 PCC 的 pH 值较低; 而 90℃ 改性时, 随着硫酸钡用量增加, pH 值先增加后降低, 硫酸钡用量 1% 时 pH 值最小。

2.3 对纸料滤水性能的影响

纸料的打浆度如表 2 所示。可以看出, 随着改性剂硫酸钡用量的增加, 25℃ 和 90℃ 改

表1 改性PCC在pH值6.50的蒸馏水中的pH值

硫酸钡用量/%	25℃改性PCC	90℃改性PCC
未改性PCC	8.88	8.88
1	8.85	8.60
2	8.81	8.79
4	8.70	8.84
6	8.76	8.86
8	8.83	8.77

表2 加填PCC的纸料的打浆度

硫酸钡用量/%	25℃改性PCC加填打浆度值/°SR	90℃改性PCC加填打浆度值/°SR
0	26	26
1	26.5	26
2	27.5	27
4	28	27.5
6	28	29
8	29	28

性的PCC加填的纸料打浆度呈上升趋势,说明硫酸钡用量越大,改性PCC加填的纸料滤水越困难。结合图1改性PCC的表面结构情况,可能是因为硫酸钡用量越多,PCC表面包覆得越多,表面孔隙更多、更粗糙,导致打浆度升高,纸料滤水困难。

2.4 纸张灰分分析

加填纸样灰分含量如表3所示。加填25℃和90℃改性PCC填料的纸,随着硫酸钡用量的增加,灰分含量均先增加后降低。加填25℃改性的PCC,硫酸钡用量4%时,松香施胶纸的灰分含量最高13.94%,比加填未改性PCC的纸的灰分高31.51%;90℃改性的PCC、改性剂用量为6%时,加填纸的灰分最高为13.71%,相对未改性PCC,灰分含量提高29.34%。可以看出,加填改性PCC纸的灰分明显高于加填未改性PCC纸的灰分,表明通过硫酸钡包覆改性,PCC的溶解性、留着率得到明显改善。这可能是因为表面包覆的硫酸钡的PCC溶解性降低、表面粗糙、

形状不规则,在抄纸过程中更易于留着。

2.5 改性PCC对纸张光学性能的影响

填料加入纸中,可以代替部分纸浆纤维,节约原料用量,改善纸品的白度、不透明度等光学性能^[14]。碳酸钙和改性碳酸钙加填纸的光学性能如表3所示。加填纸的白度明显比未加填纸的白度高得多,说明加填可以显著改善纸的白度。加填改性PCC的纸比加填未改性PCC纸的白度也有不同程度的提高,因为沉淀碳酸钙的折射率是1.56^[15],硫酸钡的折射率是1.64,改性PCC表面包覆了折射率更高的硫酸钡,所以加填改性PCC的纸的白度更高。从实验结果看出,25℃改性时,硫酸钡用量4%的改性PCC加填的纸白度最高;而90℃改性的PCC,硫酸钡用量4%的改性PCC加填的纸白度最高,达77.2%。

加填可以改善纸的不透明度,从表3看出,加填纸的不透明度明显高于未加填纸,说明加填能提高纸的不透明度。与PCC相比,加填改性PCC的纸不透明度变化不明显。25℃和90℃改性,都在改性剂硫酸钡用

量4%时,纸的不透明度最高。

填料的光散射系数取决于填料的折射系数和粒度,表现为填料的遮盖力^[16]。从表3中可以看出,加填纸的光散射系数远远高于未加填纸;加填改性PCC的纸的光散射系数要优于未改性的,表明通过硫酸钡改性,在PCC表面包覆部硫酸钡颗粒,使得PCC的光学性质也发生了变化,加填后的纸的光学性能得到很大的提高。

从纸的白度、不透明度、光散射系数结果分析,可以看出25℃和90℃改性时,都在硫酸钡用量4%时纸的光学性能最好;二者相比,90℃改性效果略优于25℃改性。

2.6 改性PCC对纸张强度性能的影响

加填的纸张,由于填料分散于纤维之间,使纸的结构疏松多孔,减少了纤维间相互的接触和氢键结合,使纸页的物理强度下降。所以填料的应用在一定程度上对纸的强度性能会产生不利影响。从表3看出,加填纸的抗张指数和耐破指数受填料的影响有所下降。而改性碳酸钙,随改性剂用量的不同,抗张强度、耐破强度也不同。如表3所

表3 加填纸的灰分、光学性能和强度性能

纸样	填料种类	改性剂用量/%	白度/%	不透明度/%	光散射系数/(m ² ·kg ⁻¹)	灰分含量/%	抗张指数/(N·m·g ⁻¹)	耐破指数/(kPa·m ² ·g ⁻¹)	
空白样	-	-	72.6	87.5	38.84	1.35	30.63	2.31	
加填纸	PCC	-	75.2	89.4	51.55	10.60	22.14	1.61	
		1	76.4	89.3	53.19	11.62	22.07	1.50	
	25℃改性PCC	2	75.9	89.0	53.82	11.06	22.92	1.57	
		4	77.0	90.0	53.93	13.94	24.81	1.77	
		6	76.4	89.1	52.52	12.56	23.91	1.67	
		8	75.4	88.4	51.09	12.04	21.41	1.67	
		90℃改性PCC	1	76.2	88.9	54.58	11.31	21.62	1.44
			2	76.3	88.9	53.13	11.59	19.89	1.59
	4		77.2	90.1	54.75	11.22	22.79	1.62	
	6		76.6	89.2	52.28	13.71	24.78	1.75	
			8	75.9	89.4	51.68	13.31	22.60	1.67

示, 25℃改性时,随着改性剂用量增加,加填纸的抗张指数和耐破指数增加,当改性剂用量超过4%时,二者均呈下降趋势;90℃改性时,加填纸的抗张指数和耐破指数均在改性剂用量6%时强度最大。

3 结论

(1) 利用硫酸铝和氯化钡反应生成难溶的硫酸钡改性PCC,改性后的PCC表面包覆了硫酸钡微粒;与未改性PCC相比,改性PCC在pH值6.50的蒸馏水中的pH值变小,在一定程度上改性起到了溶解抑制作用;与未改性PCC相比,添加改性PCC的纸料,打浆度升高,浆料的滤水性能降低。

(2) 与未改性PCC相比,改性PCC用于松香施胶的纸中,纸的灰分含量得到很大的提高,最高增加31.51%;纸的白度、光散射系数、抗张指数、耐破指数都得到改善。

参考文献:

- [1] 郑水林. 无机粉体表面改性技术发展现状与趋势[J]. 无机盐工业, 2011, 43(5): 1-6.
- [2] 曹凯月, 彭建军, 陆宏, 等. 合成硅酸钙预聚聚加填研究[J]. 纸和造纸, 2017, 36(2): 18-22.
- [3] 王亚腾, 彭建军. 混合填料预聚聚加填对纸张性能的影响[J]. 纸和造纸, 2015, 34(8): 33-36.
- [4] He Z, Ni Y, Zhang E. Alkaline Darkening and Its Relationship to Peroxide Bleaching of Mechanical pulp. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2004, 24(1): 1-12.
- [5] 沈静, 宋湛谦, 钱学仁, 等. 磷酸及磷酸/辅助剂对PCC的溶解抑制作用[J]. 中国造纸, 2008, 27(8): 23-27.
- [6] SHEN Jing, SONG Zhan-qian, QIAN Xue-ren, *et al.* Dissolution-inhibiting effects of phosphoric acid and Phosphoric acid/cofactor on papermaking grade PCC filler[C]. *Proceeding of International Symposium on wood Science and Technology*, Harbin, 2008, 321-322.
- [7] 刘银, 吴燕, 杨玉芬, 等. 纳米包覆重质碳酸钙在造纸中的应用[J]. 造纸科学与技术, 2013, 32(1): 60-62.
- [8] 武慧妍, 张宏伟. 包覆型GCC的制备及其对加填纸张性能的影响[J]. 中国造纸, 2010, 29(2): 24-27.
- [9] 高洪霞, 徐洋, 付茂刚, 等. 基于硫酸钡原位沉积的沉淀碳酸钙表面包覆改性与应用研究[J]. 中国造纸, 2016, 35(9): 21-25.
- [10] 樊慧明, 张成. 淀粉-硬脂酸钠改性GCC的制备[J]. 纸和造纸, 2014, 33(3): 52-56.
- [11] 樊慧明, 李哲, 王命, 等. 粉煤灰的PCC包覆改性增白的研究[J]. 纸和造纸, 2015, 34(10): 56-59.
- [12] 陈均志, 冯练享, 赵艳娜. 轻质碳酸钙的改性及其在造纸中的应用[J]. 纸和造纸, 2006, 25(2): 23-56.
- [13] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010.
- [14] 王亚腾, 彭建军. 胶版印刷纸低定量化加填技术的研究[J]. 纸和造纸, 2015, 34(7): 1-5.
- [15] 何北海. 造纸原理与工程[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010.
- [16] 刘温霞, 邱化玉. 造纸湿部化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

Modification and Application of Precipitated Calcium Carbonate in Papermaking

GAO Hong-xia, DAI Xiao-jie, CHEN Zhao-xia, YU De-xiang, XU Xiao-peng

(College of Bio-engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Yibin, Sichuan Province, 644000 China)

Abstract: The modified precipitated calcium carbonate (PCC) was studied in order to improve its retention in rosin sizing sheets. Precipitated calcium carbonate was modified by surface encapsulation with barium sulfate produced by aluminum sulfate and barium chlorite reaction. The results showed that the solubility of modified PCC in distilled water of pH 6.5 has decreased compared with original calcium carbonate. The drainage capacity of the stock filled modification PCC was reduced. The ash content of the rosin sizing sheet filled modified PCC was increased by up to 31.51% and the optical properties and strength properties were improved. The ash content, tensile index and burst index of the rosin sizing sheet loaded modified PCC is superior to PCC When the charge of the barium sulfate produced is 4% at 25℃ and 6% at 90℃.

Keywords: precipitated calcium carbonate; barium sulfate; calcium carbonate modification; papermaking filler

收稿日期: 2020-04-22