

造纸用碳酸钙填料改性方法新进展

狄宏伟, 宋宝祥

(中国纸浆造纸研究院, 北京 100020)

摘要: 概述了近年造纸碳酸钙填料的改性方法, 对多种方法进行了归类比较。指出低成本投入生产方法的开发是未来改性造纸碳酸钙应用发展的主要途径, 提出了造纸填料碳酸钙改性的发展前景。

关键词: 碳酸钙; 改性方法; 造纸填料

中图分类号: P619.25;P578.61

文献标识码: A

文章编号: 1007-9386(2007)05-0003-03

纸张中加入填料的主要目的是提高纸张的白度、不透明度和印刷适性, 同时纸厂总是尽量地增加填料的用量来减少成本。然而, 随着填料加添量的增加, 首先在纸页的形成过程中破坏了纤维间的结合力, 因此使纸张的强度下降。其次, 由于抄纸脱水过程中较强的作用力, 使得填料在纸页中的保留率下降, 大量的细小填料粒子流失。因此近年来, 纸业界更加关注通过对造纸填料的改性途径, 来提升碳酸钙的自身特性, 旨在提高填料的保留率以及减少因填料加入对纸张质量的负面影响, 并做了大量的探讨研究。

1 碳酸钙填料的表面电荷特性

纸浆中碳酸钙的表面电性对其保留率以及对加填纸张质量的影响较大。碳酸钙粒子在水中的表面电性是很难确定的, 主要取决于碳酸钙的浓度以及水的纯度情况。因为碳酸钙粒子在水中会产生部分溶解, 晶体的分解和再结晶过程就会改变粒子的表面电性。碳酸钙在水中的电性是由钙离子和碳酸根离子决定, 而在水中钙离子多于碳酸根离子, 因此一般认为碳酸钙粒子在纯水中带有正电荷^[1-2]。

通常研磨碳酸钙(GCC)在加工过程中常加入阴离子分散剂, 导致GCC粒子的表面带较强的负电荷。而沉淀碳酸钙(PCC)则一般为正电荷, 使得PCC能在纤维表面吸附。但是PCC电荷量却很小, 以致在水中的分散性较差。

同时, 碳酸钙粒子的凝聚倾向也影响其本身和加填纸张的性能, 絮聚粒子可以影响其本身光散射性能, 从而影响纸张的光学性能; 而且加填纸张的孔隙结构也受到填料粒子分散程度的影响。一般湿法加工的GCC中含有分散剂, 使得粒子表面带有负电荷, 因此粒子的稳定性较好, 凝聚倾向较小。相反PCC粒子中不含有分散剂, 粒子之间的凝聚倾向就较大^[3]。

2 填料碳酸钙的改性方法

2.1 有机改性

2.1.1 表面阳离子化

尽管受到诸如pH值、粒径和原矿特性等因素的影响, 但大部分碳酸钙粒子仍为负电荷, 由于纸浆中纤维带有负电荷, 因此, 纸浆中需要加入大量的阳离子助剂来提高纤维的留着, 同时还要留住大部分的填料粒子。

目前, 有很多改性的方法是通过利用高分子阳离子聚合物对碳酸钙粒子的表面进行包覆, 使其表面阳离子化以改变表面电荷特性, 因此使填料粒子与纤维电性相反, 附着在纤维表面, 从而提高填料粒子的保留率。

根据加拿大的某项专利介绍, Gill等人用3-cl-1,2-环氧丙烷, 聚氨基酰胺或者多胺来对碳酸钙填料粒子的表面进行改性处理来使其表面阳离子化, 提高填料留着率。

许多高分子的有机聚合物都可被用来作为改性剂, 例如PEI、聚环氧乙烷(PEO)、PAM等^[1-5]。此类大部分改性的方法均为将碳酸钙浆料与改性剂, 按照一定比例, 在高速搅拌下混合, 陈化一定时间后得到改性产品。

国内的晏永祥等^[6]通过纸机的在线实验, 改进了纸张内施胶的试剂加入顺序, 将阳离子助留剂与填料碳酸钙混合搅拌一定时间后, 在高位箱中一起加入。这一方法可显著的提高纸张的填料保留率。

2.1.2 表面耐酸处理

尽管AKD等中性施胶在造纸工业中的应用范围迅速扩大, 但以松香胶为施胶剂的酸性、弱酸性抄纸体系仍占据一定地位。例如, 在含机械浆纸(尤其是新闻纸)的抄造过程中, 需要对纸浆体系的pH值进行控制, 以防纤维发生碱性变黑。因此, 将碳酸钙进行耐酸处理后应用于酸性或弱酸性抄纸体系中具

有重要的意义。

目前国外已经对碳酸钙的耐酸处理进行了广泛的研究,按抗酸处理机理主要可分为两类:

(1) 改性剂与碳酸钙发生螯合反应,形成弱酸—弱酸盐的缓冲体系,以达到耐酸性。

主要包括弱酸盐—弱酸改性技术,这类技术中某些弱酸盐(钙螯合剂或共轭)吸附于碳酸钙表面并与之进行螯合反应形成保护膜,随后与加入的弱酸形

成缓冲体系,提高了碳酸钙的酸稳定性。

(2) 改性剂吸附在碳酸钙表面形成保护膜。

主要为改性剂在被改性的碳酸钙粒子表面形成硅酸盐、钡盐等耐酸的保护膜,从而使碳酸钙达到耐酸的目的。

从目前国内外的专利报道来看,按照改性剂种类又可分为磷酸盐处理、铝盐或铝酸盐处理,以及硅酸盐处理三大类。归纳如下表所示。

几种耐酸性造纸碳酸钙改性方法^[7-14]

耐酸改性处理类型	改性剂种类	方 法
磷酸盐处理 (弱酸盐—弱酸)	六偏磷酸钠—磷酸	在1L固含量为15%的GCC或PCC浆料中加入碳酸钙干重1%的六偏磷酸钠,搅拌混合均匀后,再加入6%的磷酸处理 固含量为20%的碳酸钙浆料加入碳酸钙干重1%的六偏磷酸钠,搅拌混合均匀后,再加入7%的聚丙烯酸或聚顺丁烯二酸处理
	聚丙烯酸钠(或六偏磷酸钠)—聚丙烯酸	
	聚顺丁烯二酸钠(或六偏磷酸钠)—聚顺丁烯二酸	
铝盐或铝酸盐处理	铝盐包括硫酸铝、硫酸铵铝、硫酸钾铝、羟基氯化铝、聚合氯化铝及其水化物或混合物	在固含量为20%的碳酸钙浆料中,加入碳酸钙干重为2%(PCC)或4%(GCC)的铝盐,搅拌混合
	铝酸盐主要为铝酸钠等	18%~20%的PCC浆料经铝酸钠处理后脱水至固含量为44%,然后用未脱水的处理后浆料进行稀释,至固含量为35%后用酸调pH值至6.5~7.0
硅酸盐处理	水玻璃或硅酸盐—锌盐	将固含量为20%的PCC浆料加热至90℃,在激烈的搅拌下同时加入20%的水玻璃和6.3%的氯化锌,并用硫酸调pH值在9.2~9.4。浆料冷却后需进行洗涤干燥
	硅酸钠—弱酸(磷酸、甲酸、氟硼酸、聚丙烯酸、明矾、或磷酸与聚丙烯酸混合物)	
其他种类处理	钡盐(氯化钡)和硫酸盐	可在固含量为5%~60%的GCC浆料中加入浓度≤20%的氯化钡溶液,在搅拌的同时加入硫酸钠溶液,即可在碳酸钙粒子表面形成硫酸钡耐酸层

2.1.3 淀粉包覆改性

Yulin Zhao等^[15]利用普通的玉米和马铃薯淀粉对商品PCC进行包覆改性。将PCC和淀粉在高固含量下混合,然后脱水以控制水含量,并在90℃下一同糊化3h,最后进行研磨解离规整。通过与传统添加商品轻钙对比实验发现,加入这种改性PCC后,纸张物理强度,包括抗张强度、撕裂强度、耐折强度,均有大幅度得提高,同时在相同用量下不透明度变化不大。这就意味着,这种改性PCC的填加比例可以大幅度提高,从而降低成本。

2.2 无机改性

2.2.1 纤维细胞腔加填(Lumen Loading)

1936年,Haslam和Steele在将二氧化钛填料和纤维混合打浆后,发现纤维的细胞腔内出现了少部分填料。以此为理论基础,最早由H V Green等在上世纪80年代初提出了纤维细胞腔加填理论,其主要目的是提高抄纸过程中填料的留着率,同时减少加填对纸张质量的影响,并因此降低成本。

这一方法主要包括两个阶段,即所谓的注入阶

段和洗涤阶段。在第一阶段,纸浆浆料(浓度大概为1%)加入已分散好的填料浆料(浓度大概为20g/L),搅拌大约20min,这一过程需要注意填料的浓度,必须保持高的浓度才能确保填料的注入量。由于第一阶段填料在纤维表面上也有吸附,所以随后进行第二段洗涤处理,洗去多余的填料粒子^[16]。如果并不要求所有的填料都被要求填入细胞腔,那么洗涤阶段可以省略,以减少成本^[17]。

大部分的细胞腔加填颜料都为二氧化钛,这是由于其粒子小,非常容易加填进细胞腔。而粒子普遍较大的碳酸钙的加填量一般较少,同时更容易受到湍流力的作用而从纤维表面脱离。Okayama等^[18]证实了这一观点,同时指出:对于普通商品碳酸钙的粒径范围来说,最大的加填量能达到0.08g(对每克纤维)。而Chang等人^[19]通过用聚乙烯亚胺对纤维进行预处理后,能使平均粒径为0.48μm的碳酸钙加填量提高到0.12g/g。S R Middleon等人^[20]先在75℃下,用CPAM(阳离子聚丙烯酰胺)对纤维进行预处理,这样可使预处理后的纤维与带正电荷的PCC粒

2.2.2 复合填料衍生物(Composite Fillers)

3 填料改性方法实际应用的问题

尽管目前对碳酸钙造纸填料的改性研究在技术理论上已较成熟,而且改性碳酸钙对加填纸张的质量提高也有明显作用,但真正应用到工业生产实际的技术却并不多。主要的瓶颈依然为成本,改性碳酸钙填料对纸张质量的提高程度是否会降低其在价格上的劣势,以及对低成本投入(比如减少改性设备的投入和对现有生产工艺的改进)生产方法的开发,将会是未来改性碳酸钙应用发展的主要途径。

【参考文献】

- [1] A Vanerek et al. Colloidal behaviour of ground and precipitated calcium carbonate fillers: effects of cationic polyelectrolytes and water quality[J]. J.P.P.S., 2000,26(4):135-139.
- [2] M Kamiti et al. Kinetics of deposition of calcium carbonate particles onto pulp fibres[J]. J.P.P.S.,1994,20(7):199-205.
- [3] S Study et al. Stability of ground and precipitated CaCO_3 suspensions in the presence of polyethylenimine and salt[J]. J.P.P.S., 1996,22(9):321-326.
- [4] A Vanerek et al. Interaction of calcium carbonate fillers with pulp fibres: effect of surface charge and cationic polyelectrolytes[J].

- [5] A Gibbs and R Pelton. Effect of PEO molecular weight on the flocculation and resultant floc properties of polymer-induced PCC flocs[J]. J.P.P.S., 1999, 25(7): 267-271.
- [6] 晏永祥, 陈夫山, 周林杰. 重质碳酸钙在线表面改性对留着率的影响[J]. 无机盐工业, 2006, 38(7): 39-41.
- [7] Passaretti, June D. Acid-stabilized calcium carbonate, process for its production and method for its use in the manufacture of acidic paper[P]. U.S. 5043017.
- [8] Wu Kuanting. Acid resistant calcium carbonate composition and uses therefore[P]. US, 5593488.
- [9] Wu Kuanting. Acid resistant calcium carbonate composition containing an aluminum salt, uses therefore and process for its production[P]. U.S. 5599388.
- [10] Wu Kuanting. Surface modified calcium carbonate composition and uses therefore[P]. CA, 2230054.
- [11] Fortier Steven M et al. Method for producing high solids aqueous acid resistant calcium carbonate suspensions and product therefore[P]. WO, 9902608.
- [12] Tokarz Marek et al. Process for the preparation of an acid-resistant coating on filler particles[P]. U.S. 5000791.
- [13] Fujiwara Toshio. Surface-treated calcium carbonate and production therefore[P]. JP.5043815.
- [14] Saito Tadashi et al. Surface treated calcium carbonate for water-based coating[P]. JP.8113727.
- [15] Yulin Zhao et al. Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler[J]. Tappi J, 2005, 4(2): 3-7.
- [16] H V Green et al. Lumen-loaded paper pulp[J]. Pulp & Paper Canada, 1982, 83(7): 39-43.
- [17] Middleton S R et al. Partial lumen loading[J]. Nordic Pulp Paper Res. J, 1993, 8(1): 204.
- [18] Okayama T et al. Behaviours of filler particles in lumen-loading [J]. Tappi, 1989, 43(5): 495.
- [19] Chang S Y et al. Lumen loading with calcium carbonate pigments [J]. Proc. TAGA Conf., Rochester, NY, USA: 1997, 639.
- [20] S R Middleton et al. Lumen loading with calcium carbonate fillers[J]. J.P.P.S., 2003, 29(7): 241-246.
- [21] Ramjee Subramanian et al. Calcium carbonate composite fillers [J]. Tappi J, 2005, 4(7): 23-27.

【收稿日期】2007-07-21

XX