

研究进展

纤维细胞内加填研究进展

吕玉彬, 刘全校, 许文才, 李金丽

(北京印刷学院 印刷包装材料与技术重点实验室, 北京 102600)

摘要: 介绍了通过纤维细胞腔加填和原位复合法进行纤维细胞内加填技术的研究现状, 从 TiO_2 , 沉淀 CaCO_3 , BaSO_4 的加填, 以及磁性纸和隔热纸的制备等方面, 对纤维细胞内加填改善纸张性能的技术进行了介绍。

关键词: 细胞腔加填; 原位复合; TiO_2 ; 沉淀 CaCO_3 ; BaSO_4 ; 磁性纸; 隔热纸

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)17-0119-04

Research Development of Fiber Lumen Loading

LV Yu-bin, LIU Quan-xiao, XU Wen-cai, LI Jin-li

(Beijing Key Laboratory of Printing & Packaging Materials and Technology, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: The research progress of fiber lumen loading technology was introduced from fiber lumen loading and in-situ compound methods. The technologies of improving paper performance by fiber lumen loading were introduced from the aspects of titanium dioxide filling, precipitated chalk (PCC) filling, barium sulfate filling and the preparation of magnetized paper and sheathing paper.

Key words: lumen loading; in-situ compound; titanium dioxide; precipitated chalk; barium sulfate; magnetized paper; sheathing paper

纸张中加入填料后可以改进纸张的性能, 通过填充纸页中纤维间的空隙, 可提高纸页的均度和表面平滑度。填料的白度和折射率比纤维高, 且填料的粒径小, 比表面积大, 加填可提高纸张的不透明度和白度; 填料价廉、比重大, 加填还可以节约纤维用量、降低成本; 同时填料的密度高、亲水性差, 可提高纸料的滤水性能和干燥速率, 节约能量, 所以高加填量已成为造纸技术的发展趋势。

由于填料分散于纤维之间, 减少了纤维间的相互连接和氢键结合, 造成纸的强度下降, 所以传统的加填方式已不适于高加填量技术的发展。近年来出现了一个新的研究方向, 即纤维细胞内加填, 纤维细胞

内加填是一种在纤维细胞内部引入和保留填料的技术, 借助于机械搅拌作用, 将填料通过纹孔填充于纤维细胞腔内或通过原位聚合反应在细胞腔内生成填料, 可以在一定程度上降低填料对纤维间结合强度的负面影响。随着纤维细胞内加填技术的发展, 其不仅可以用于普通填料的加填来提高纸张的加填量, 还可用于一些特种纸的生产, 如磁性纸、隔热纸等。

1 细胞腔加填普通填料

细胞腔加填的浆料的制备由 2 个基本步骤组成: 浸渍和洗涤。浸渍阶段, 在高浓度的填料和浆料悬浮

收稿日期: 2011-06-07

基金项目: 北京市教委科技计划项目(KM201110015006); 北京市教委科技成果转化与产业化项目(04190111001); 北京市属高等学校人才强教深化计划“创新团队计划项目”(PHR(IHLB))

作者简介: 吕玉彬(1987—), 男, 山东德州人, 北京印刷学院硕士生, 主攻纸包装材料。

液中剧烈搅拌,此时纤维产生交替的塌陷效应和孔隙重开效应,填料可通过纤维纹孔进入细胞腔内;洗涤阶段是为了除去体系残留填料粒子及纤维外表面在浸渍过程附着的填料^[1]。纹孔是植物纤维细胞腔与外界相通的孔隙,其直径在数微米至十多微米之间,而填料的等效直径一般在 $10\ \mu\text{m}$ 以下^[2],因此理论上可以通过纹孔将等效直径为数微米甚至更细的填料大量地加入到细胞腔内。目前成功进行细胞腔加填的填料有: TiO_2 、 CaCO_3 及 BaSO_4 等。

1.1 TiO_2 加填

TiO_2 具有高的折射率和高亮度,且粒径很小,小粒径使其易于穿入纹孔,扩散并吸附到细胞腔表面。夏庆根等人^[3]以国内南方的马尾松纤维为原料,利用高速搅拌作用将 TiO_2 粒子(体积平均粒径为 $0.15\ \mu\text{m}$)加填进入纤维细胞腔内,探讨了加填工艺参数及助剂阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)的使用对加填的影响,用扫描电镜观察了加填前后纤维的横截面,显示加填后填料粒子很好的留着在细胞腔内。结果表明:打浆后的浆料纤维不适用于细胞腔加填,因为打浆后,纤维会出现裂纹、分丝现象,纹孔变大、被破坏,导致在洗涤过程中填料粒子容易从细胞腔内逃逸出来,不利于填料粒子在细胞腔内驻留;混合搅拌 $30\sim 45\ \text{min}$ 、浆料质量分数为 $0.05\%\sim 0.4\%$ 时效果最好;加入阳离子聚丙烯酰胺(CPAM),能够提高填料粒子和细胞腔内表面的结合强度,质量分数为 0.4% 时加填量最高。

1.2 CaCO_3 加填

CaCO_3 用于细胞腔填充时,其填充量比较低,原因是 CaCO_3 的粒径比较大,因此,在剧烈搅拌过程中, CaCO_3 容易从细胞腔表面剥离下来。Othman R 等人^[4]用聚乙烯亚胺(PEI)和明矾处理的纸浆加填沉淀 CaCO_3 (PCC),结果表明:PEI 和明矾的加入可以增加 PCC 的加填量,并且纸张的机械强度也会相应提高。Middleton Steven R 等人^[5]采用 CPAM 对纸浆悬浮液进行处理,使 CPAM 吸附于纤维细胞腔后,再加入 CaCO_3 进行细胞腔加填,可以获得较高的加填效率。温洋兵等人^[6]用 CPAM 预处理纤维后,再经高温渗透阶段,使 PCC 在细胞腔中的填充量很快就能超过 $0.3\ \text{g}$,并讨论了打浆、温度对填充量的影响:发现打浆会使填充量降低,而且打浆过后的浆料在纤维外表面上留有一定的填料,因为打浆后纤维外部的细纤维化使填料不易除去;温度的升高使得

CPAM 发生电荷反转,在聚合物预处理后的纤维与填料之间除其他作用力外,产生了强离子键,使填充量升高。

另一种 CaCO_3 的加填是基于现场合成的细胞壁加填,机理^[7]是在纸浆纤维的制浆过程中,作为填充物质的木素和半纤维素被除去,从而在以纤维素为骨架的细胞壁上留下大量切口状孔隙,就形成了纤维的微孔性,由于固体填料粒子不能进入这些微孔,而溶液中的离子能进入,所以 2 种离子扩散到纤维细胞壁的微孔内反应生成沉淀产物。

Ciobanu M 等人^[8]研究了在纤维细胞腔和细胞壁中原位聚合生成 PCC 的 3 种方法:在纤维的悬浮液中通过 CaCl_2 和 NaOH 反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,再通入 CO_2 生成 IS-PCC(A);在纤维的悬浮液中通过 CaCl_2 和 Na_2CO_3 的反应生成 IS-PCC(B);在纤维细胞腔通入饱和的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液,随后通入 CO_2 生成 IS-PCC(C)。

通过分析表明,在纤维细胞腔和细胞壁中沉积的 CaCO_3 与其原位生成方法有很大的关系。IS-PCC(B)有最高的原位聚合产量,经过洗涤后,可以占到浆料中生成 PCC 总质量的 78% ,IS-PCC(A)和 IS-PCC(C)通过 CO_2 的碳酸化反应生成的 PCC 原位聚合产量分别占总质量的 35% 和 36% 。对 3 种方法生成的 PCC 进行 X 射线和扫描电镜分析,发现无论是哪种方法,在细胞腔和细胞壁内生成的 CaCO_3 都拥有稳定的方解石晶态,其中方法 IS-PCC(B)是最有效的原位聚合方法,有 75% 的 PCC 可以很好的保留在纸页中,但是这种方法要通过洗涤才能除去体系中的反应副产物 NaCl ,并且 PCC 也会附着在纸浆纤维表面,从而影响成纸强度。

1.3 BaSO_4 加填

王建等人^[9]对 BaSO_4 在纤维细胞腔中的加填工艺做了研究,选用 Na_2SO_4 作为第 1 次加入的无机盐,利用 BaCl_2 作为第 2 次加入的无机盐,通过 2 种无机盐之间的沉淀,在纤维的细胞腔内生成 BaSO_4 沉淀,达到加填的目的。细胞腔加填后浆料纤维挺度增大,其纸页也存在强度损失,但在相同加填量的条件下,其强度损失小于传统加填纸页的强度损失。谢航等人^[10]对麦草浆纤维细胞腔加填 BaSO_4 作了初步研究,经过细胞腔加填,成纸的抗张指数、撕裂指数等物理性能均有不同程度的提高。

2 细胞腔加填特种填料

2.1 纤维细胞内加填制备磁性纸

磁性纸可通过内腔填充的纤维或原位复合法合成的铁酸盐制备。内腔填充法中的磁性粒子通过纤维细胞纹孔进入细胞腔分为3个阶段^[11]:第1阶段是渗透前的预扩散,这个阶段纤维细胞腔内几乎没有磁性粒子沉淀;第2阶段是半稳定状态阶段,这个阶段细胞腔内磁性粒子质量分数达到稳定,进入细胞腔内的磁性粒子量与细胞壁上沉积的磁性粒子量相等;第3阶段是进入细胞腔的磁性粒子沉积在细胞腔剩余的空穴上,这一阶段起到决定性作用。原位复合法即利用纤维中可进行阳离子交换的基团,与亚铁离子发生交换,然后再经过水解和氧化,转化为具有磁性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 Fe_3O_4 而沉积在纤维的无定形区中^[12]。

龙柱、杨欣等人^[13-14],分别采用内腔填充法和原位合成铁酸盐法制备了磁性纸。采用内腔填充法制备磁性纤维,在质量浓度为0.075 g/L的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,助留剂用量为5 mg/g绝干纤维,打浆度为29°SR,纤维长度为0.69~2.02 mm,浆质量浓度为10 g/L, Fe_3O_4 质量浓度为20 g/L。搅拌速度为2 500 r/min,搅拌时间30 min时可以得到较好的填充效果;而采用原位复合法,在反应温度为60℃、搅拌速度为1 000 r/min可制备出优良的磁性纤维。

内腔填充法制备的纤维填充度比原位复合法的要低,采用内腔填充法制备磁性纤维过程中搅拌速度不宜过大,搅拌速度过大,会导致磁性粒子之间的碰撞次数增加,引起磁性粒子团聚,形成大的颗粒,易堵塞在纤维端口或纹孔处,阻碍其它粒子进入纤维细胞腔内,导致填充度下降;原位复合法温度不宜过高,温度过高,合成的磁性粒子粒径增大,部分磁性粒子的粒径大于细胞腔纹孔的尺寸,使其无法进入细胞腔,并在冲洗阶段被洗掉,导致填充量下降。原位复合法磁性纸内腔中磁性粒子的尺寸较小,同时,其磁性粒子分布也优于内腔填充法磁性纸,并显示有良好的超顺磁特性,但其磁性低于内腔填充法制备的磁性纸^[15-16]。

在细胞腔填充过程中, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和阳离子聚合电解质(PEI)均起到助留剂的作用, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 可以作改变粒子表面电荷的助剂,以促进填料悬浮液和纸

浆纤维间的静电吸引作用^[17]。Zakaria S等人的研究表明^[18],当PEI的用量达到浆料质量的2%时,可以达到最好的细胞腔加填效果。

打浆度是影响磁性纸填充度的一个重要因素,杨欣等人^[19]研究了不同打浆度的针叶木化学浆的填充效果和填充前后纸张性能的变化,结果表明,打浆度为29°SR的纸浆纤维形态是最有利于磁性粒子细胞腔填充。纸浆纤维在打浆过程中不断地被切断和细纤维化,打浆度从15°SR提高到45°SR,抄成原纸的物理强度不断增加,白度基本不变;打浆度为29°SR的纸浆填充磁性粒子后,成纸的抗张强度最大,填充度越高,白度越低;在冲洗时流失的细小纤维和黏附在细小纤维、纤维分丝帚化处的磁性粒子一起造成了磁性纸的物理强度降低。

磁性纸也应当具有必要的纸张印刷性能,杨欣等人^[20]从平滑度、抗张强度、表面强度等方面比较了内腔填充法和原位复合法制备的磁性纸的印刷适性。结果表明,细胞腔填充法制备的磁性纸适合用于彩色印刷,原位复合法制备的磁性纸适合做夹层。

内腔填充法制备磁性纸,受到原有磁性粒子的粒径及其分布的影响,存在着粒子的分散、团聚等问题,需要进一步的研究;原位复合法制备磁性纸的研究,主要集中在制备条件和磁性纤维性能表征方面,在制备技术上未能对引入的磁性粒子结构进行有效控制,对不同纤维细胞腔纹孔尺寸、形状及其控制对纳米粒子形状和尺寸的影响也需要开展深入研究。

2.2 原位复合法制备隔热纸

隔热纸主要用无机隔热纤维抄造而成, AlSiO_3 纤维因具有导热系数低、耐高温、抗腐蚀、抗氧化、强度高及质量轻等优点而被较多使用^[21],但是 AlSiO_3 纤维在水中不易分散,并且 AlSiO_3 纤维之间没有结合力,抄造出的隔热纸强度较低。

刘焱等人^[22]采用原位沉积法制备隔热纸,较大量地在纤维细胞腔内沉积隔热物质,最大化地利用植物纤维间的氢键结合力,使制备出的隔热纸具备优良的隔热性能和强度性能。优化的实验条件:硫酸铝浓度为0.25 mol/L,混合时间为50 min,反应时间为40 min,反应温度为70℃,搅拌速度为300 r/min, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 的沉积率可达30%。在此条件下,用原位沉积法制备的隔热纸强度性能优良,与原纸接近;隔热性能优良,较原纸有明显提高。

3 结语

随着造纸工业的发展,高加填量已成为造纸技术的发展趋势。与传统的加填方式相比,纤维细胞内加填有着不可替代的优势,采用纤维细胞内加填,不仅能够有效地控制加填引起纸张强度的降低,而且可以大幅降低造纸纤维用量,降低成本和节约能量。利用细胞腔加填和原位复合法,制备磁性纸和隔热纸技术的开发,使特种纸的应用领域逐步拓宽,因此,纤维细胞内加填无论是制造方法还是实际应用方面都有广阔的开发空间。

参考文献:

- [1] 沈静,宋湛谦,钱学仁. 改善 CaCO_3 加填纸强度性能的研究进展[J]. 中国造纸,2007,26(5):47—50.
- [2] 郝妮,王海毅. 细胞腔加填与细胞壁加填[J]. 纸和造纸,2006,25(1):64—66.
- [3] 夏庆根,陈港,唐爱民,等. 马尾松纤维细胞腔加填的研究[J]. 中华纸业,2005,26(8):55—57.
- [4] OTHMAN R,ZAKARIA S,CHIA C H,et al. Mechanical and Optical Properties of CaCO_3 Lumen-Loaded Paper: Effect of Polyethylenimine and Alum[J]. SAINS MALAYSIANA,2010,39(3):435—439.
- [5] MIDDLETON S R,DESMEULES J,SCALLAN A M. Lumen Loading with Calcium Carbonate Fillers[J]. Journal of Pulp and Paper Science,2003,29(7):241.
- [6] 温洋兵,李超. 细胞腔加填碳酸钙技术[J]. 国际造纸,2009,28(2):1—6.
- [7] 袁佳炜. 高灰分纸张的纤维充填新工艺研究[D]. 南京:南京林业大学,2008.
- [8] CIOBANU M,BOBU E,CIOLACU F. In-situ Cellulose Fibers Loading with Calcium Carbonate Precipitated by Different Methods[J]. 2010,44(9):379—387.
- [9] 王建,王志杰. 硫酸钡在纤维细胞腔中的加填[J]. 西南造纸,2001(1):25.
- [10] 谢航,王志杰. 麦草浆纤维细胞腔加填的研究[J]. 西南造纸,2001(3):10—11.
- [11] 李海峰,龙柱,杨欣. 磁性纸的制备及其应用[J]. 纸和造纸,2008,27(1):51—53.
- [12] 李海峰. 原位复合法磁性纸张的制备及磁性研究[D]. 无锡:江南大学,2008.
- [13] 龙柱,李海峰,杨欣,等. 磁性纸的制备及表征[J]. 中国造纸,2010,29(6):1—5.
- [14] 杨欣. 细胞腔填充法制备磁性纸研究[D]. 无锡:江南大学,2008.
- [15] XHIA C H,ZAKARIA S,AHAMD S,et al. Preparation of Magnetic Paper from Kenaf: Lumen Loading and in situ Synthesis Method[J]. American Journal of Applied Sciences,2006,3(3):1750—1754.
- [16] 李海峰,龙柱,杨欣. 原位复合/内腔填充法制备 Fe_3O_4 磁性纤维的性能表征比较[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(10):135—138.
- [17] 周军锋. 用于信息储存的磁性纤维和纸[J]. 国际造纸,2006,25(6):30—35.
- [18] ZAKARIA S,ONG B H,AHMAD S H. Preparation of Lumen-loaded Kenaf Pulp with Magnetite (Fe_3O_4) [J]. Materials Chemistry and Physics,2005,89(2—3):216—220.
- [19] 杨欣,龙柱,李海峰. 打浆对磁性纸的填充度和纸张性能的影响[J]. 纸和造纸,2008,27(5):36—38.
- [20] 杨欣,龙柱,李海峰. 磁性纸印刷适性[J]. 包装工程,2007,28(12):91—92.
- [21] 姜亦飞,赵传山,于冬梅,等. 硅酸铝纤维纸制造工艺的研究[J]. 中华纸业,2008,29(23):46.
- [22] 刘焱,于钢. 原位沉积硅酸铝制备隔热纸[J]. 中国造纸,2010,29(5):25—29.