硫酸铝添加对瓦楞纸表面施胶的影响规律及机理探讨

吕文志，王珏，吴大旺，徐丹，莫燕，韦小玉，孟美，罗应烟
（黔南民族师范学院 化学化工学院，贵州 都匀 558000）

摘要：目的 探讨表面施胶淀粉中添加硫酸铝对瓦楞纸强度性能和抗水性能的影响规律及机理，为更好地在表面施胶过程中合理应用硫酸铝，进而改善纸张性能提供理论支持。**方法** 先通过实验考察硫酸铝对淀粉胶液 pH 值、粘度，以及纸张强度和抗水性能的影响，再通过对淀粉胶膜进行 DSC 检测和 SEM 观测，探讨硫酸铝影响纸张施胶的机理。**结果** 硫酸铝的添加会显著降低淀粉胶液的 pH 值和粘度；在一定用量范围内，添加硫酸铝可明显改善纸张强度，且其最佳质量分数为 6%；纸张抗水性能随硫酸铝含量的增加呈先增加后降低的趋势，其最佳质量分数在 3%左右；添加硫酸铝的淀粉膜表面覆盖有一层纳米级的硫酸铝结晶，且玻璃化温度比原淀粉膜高。**结论** 淀粉膜表面纳米硫酸铝结晶层的存在以及其玻璃化转变温度的升高会影响纸张表面施胶效果，是改善其强度性能的重要原因。

关键词：硫酸铝；瓦楞纸；表面施胶；淀粉
中图分类号：TS206 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2020)05-0143-05
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.05.020

Influence Law and Mechanism of $Al_2(SO_4)_3$ on Surface Sizing of Corrugated Paper

LYU Wen-zhi, *WANG Jue*, *WU Da-wang*, *XU Dan*, *MO Yan*, *WEI Xiao-yu*, *MENG Mei*, *LUO Ying-tian*
(College of Chemistry and Chemical Engineering of Qiannan Normal University for Nationalities, Duyun 558000, China)

ABSTRACT: The paper aims to discuss the effects and the mechanism of the application of $Al_2(SO_4)_3$ on strength and water resistance of corrugated paper in surface sizing process to provide theoretical support for better application of $Al_2(SO_4)_3$ and improvement of paper performance. The effect of $Al_2(SO_4)_3$ on the pH value and viscosity of starch paste and on the strength and water resistance of paper were firstly investigated through experiments. Then the mechanism of $Al_2(SO_4)_3$ affecting paper sizing was discussed by DSC and SEM observation for starch film. Addition of $Al_2(SO_4)_3$ can significantly reduce the pH value and viscosity of starch paste; in a certain range of dosage, the strength of paper could be significantly improved by the addition of $Al_2(SO_4)_3$, the optimal dosage was about 6% (mass fraction); the water resistance of the paper would firstly be increased and then decreased with the adding of $Al_2(SO_4)_3$, and the optimal dosage was about 3% (mass fraction); a layer of nano-crystallizations was found on the surface of starch film containing $Al_2(SO_4)_3$ by SEM observation; DSC detection also showed that the glass transition temperature of the starch film was significantly improved by the adding of $Al_2(SO_4)_3$. The nano $Al_2(SO_4)_3$ crystallizations layer on the surface of starch film and the increase of its glass transition temperature are both the important reasons for the $Al_2(SO_4)_3$ to affect the sizing effect of paper, especially the strength performance.

KEY WORDS: aluminum sulfate; corrugated paper; surface sizing; starch

收稿日期：2019-04-28
基金项目：黔南州科技计划（黔南科合工字[2017]15 号）；黔南民族师范学院高层次人才研究专项（qnsyrc201704）；大学生创新创业训练计划（2018521311）；贵州省普通高等学校工程研究中心项目（黔教合 KY 字[2015]342）
作者简介：吕文志（1976—），男，博士，黔南民族师范学院副教授，主要研究方向为天然产物改性及应用。

表面施胶是改善瓦楞纸抗水性能，提高其抗张、环压、耐破等强度性能的重要手段[1—3]。在瓦楞原纸生产过程中，为了提高纸张的防潮及抗水性能，弥补单独应用淀粉表面施胶的不足，还需要在淀粉胶液中添加苯丙类、AKD 类或其他类型的表胶助剂[4—6]。目前，虽然尚未发现在表胶淀粉中直接添加硫酸铝进行应用的相关报道，但在各类表胶助剂的加工过程或终端产品中都会添加一定量的硫酸铝，因此硫酸铝在表面施胶中的添加是一直存在的[7—8]。在表胶助剂中添加一定量的硫酸铝，一方面可以起到稳定产品性能，抑制其中活性成分，如烷基烯酮二聚体（Alkyl Ketene Dimer，AKD）等的水解作用；另一方面可通过 Al^{3+} 的架桥作用，能更好地将带负电的表胶助剂如苯乙烯-丙烯酸乳液（Styrene-acrylic Acid，SAA）、苯乙烯-马来酸酐乳液（Styrene-maleic Anhydride，SMA）以及 AKD 水解产物等固定到纤维上，从而增加此类助剂的效果。此外，由于 Al^{3+} 可以与纤维、淀粉及表胶助剂中的羧基发生交联，因此能在一定程度上改善淀粉膜的强度[9—11]。综上所述，在表面施胶过程中添加适量的硫酸铝，有利于改善生产过程和纸张性能。如果硫酸铝加入过量，一方面会使淀粉膜的玻璃化温度显著增加，从而使其变硬、变脆；另一方面也可能会因 Al^{3+} 的亲水性，降低纸张的抗水性能。文中拟详细探讨添加硫酸铝对淀粉表面施胶、表胶助剂应用可能产生的影响，以及其对纸张强度、抗水性能的影响规律与作用机理。

1 实验

1.1 原料及仪器

主要原料：瓦楞原纸（来自国内某箱板纸厂，105 g/m²）；玉米原淀粉（工业品）；硫酸铝、过硫酸铵（化学纯）；AKD 乳液（自制，固含量为 15%）。

主要仪器：DC-KZ300C 型电脑测控抗张试验机；DCP-NPY1200 电脑测控耐破度仪；J-CBY100 纸与纸板吸收性测定仪；CT-300A 压缩强度测定仪；NDJ-79 型旋转粘度计；PHS-25 型实验室 pH 计；HH-1 数显搅拌水浴锅；CP-214 四位数电子天平；FQ-DLD100A 定量测定标准试样取样器。

1.2 方法

1.2.1 淀粉表面施胶液的制备

称取一定量的玉米原淀粉，以蒸馏水配成质量分数为 6%的浆液，分散均匀后在 90 ℃下进行糊化，糊化过程加以恒速搅拌，保温 30 min，随后添加其他助剂，准备施胶使用。

1.2.2 纸张的表面施胶处理

取一定量糊化好的淀粉胶液，用涂布棒对纸样进行单面涂布，上胶量控制在 3 g/m²；然后将纸样于 105 ℃下烘干后待用。

1.2.3 纸张性能检测

将纸样在恒温恒湿室中平衡水分 24 h，随后按 GB/T 12914—2008 测定抗张指数，按 GB/T 2679.8—1995 测定环压指数，按 GB/T 454—2002 测定耐破指数，按 GB/T 1540—2002 标准测定纸张的 Cobb 值。

1.2.4 淀粉膜制作及电镜扫描

取适量糊化好的淀粉倒在底部铺有离型纸的聚酯框内，然后将多余的淀粉胶液刮掉，自然条件下晾干成膜。使用 Sul510 型扫描电镜对淀粉膜表面进行观察。

1.2.5 淀粉膜的差示扫描量热（DSC）分析

使用 Q200 差热分析仪检测淀粉胶膜，测试温度为 20~120 ℃，升温速率为 5 ℃/min，氮气氛围。

2 结果与讨论

2.1 硫酸铝添加对淀粉浆液 pH 值的影响

考虑到 Al^{3+} 作为路易斯酸，会在水中产生水解，从而使溶液显酸性，因此首先要考察其在淀粉中的添加及不同用量对整个淀粉胶液 pH 的影响，这对正确分析淀粉的糊化过程及指导其合理使用非常有必要。在玉米原淀粉中分别添加一定比例的硫酸铝，然后加水分散，配成质量分数为 6%的淀粉浆，考察硫酸铝添加对淀粉浆液 pH 值的影响，结果见图 1。

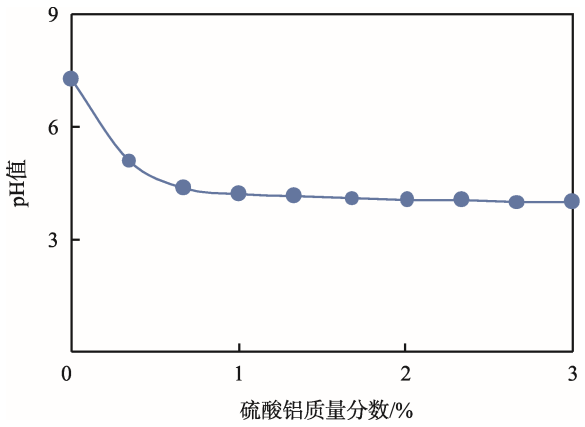


图 1 硫酸铝质量分数对淀粉浆液 pH 值的影响

Fig.1 Effect of the dosage of aluminum sulfate on pH value of starch slurry

随着硫酸铝的添加，淀粉浆液的 pH 值呈现下降趋势，特别是在最初用量范围内（硫酸铝质量分数小于 1%）下降较快，之后 pH 值基本稳定，不再显著变化。这是因为 Al^{3+} 在水中水解产生 H^+，导致溶液显酸性，进而使 pH 值降低，在 pH 值降至 4.0 左右后

水解达到平衡，整个体系的 pH 值趋于稳定。

考虑到硫酸铝添加后会产生较低的 pH 值，添加硫酸铝的表胶淀粉不适合用于文化纸或者高档纸板等中碱性纸张的生产，因为这可能导致碳酸钙填料的分解，影响正常生产及纸张品质。

2.2　硫酸铝添加对淀粉胶液粘度的影响

淀粉糊化后的胶液粘度是其作为表胶应用时需要重点考虑的一个指标，这对生产稳定、上胶量控制及最终产品的质量有重要影响。将添加了一定比例硫酸铝的玉米原淀粉加水分散，配成质量分数为 6%的淀粉浆液，在 90 ℃恒温水溶中保温 30 min，之后将温度降低至 75 ℃测定粘度。

硫酸铝添加对淀粉浆液粘度的影响见图 2，可见，硫酸铝的加入降低了淀粉胶液的粘度，特别是在最初的 3%（质量分数）用量范围内，降低尤为明显，超过 3%（质量分数）后胶液的粘度降低趋于平缓。这可能是因为硫酸铝的加入及水解使整个体系呈酸性，从而促使淀粉高分子链水解断裂，进而使胶液粘度降低[12]。最初，体系 pH 值下降较快，因此粘度降低也更为明显。

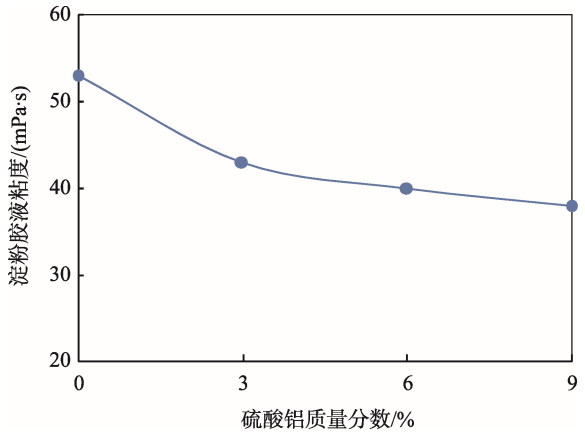


图 2　硫酸铝质量分数对淀粉胶液粘度的影响

Fig.2 Effect of the dosage of aluminum sulfate on viscosity of starch paste

2.3　硫酸铝用量对淀粉施胶后纸张强度性能的影响

将添加了一定比例硫酸铝的玉米淀粉在 90 ℃下糊化 30 min，得到质量分数为 6%的淀粉胶液，然后在纸张表面涂布，烘干后在恒温恒湿实验室中平衡水分，并测定纸张性能，结果见图 3—4。

由图 3 和图 4 可知，在表胶淀粉中加入硫酸铝后，纸张的强度性能，包括抗张、耐破、环压都有非常明显的改善，而且呈现出基本一致的变化趋势，即随着硫酸铝用量的添加，与空白纸样相比，纸张的强度性能逐渐增加，在质量分数为 6%时达到最大值，之后开始下降。这可能是因为添加硫酸铝后，Al^{3+}与淀粉分子链上的羧基产生了交联，从而增加了淀粉胶膜的强度，进而提高了纸张的强度性能[13—15]。随着硫酸铝用量的进一步增加，无机盐的过量加入一方面使淀粉胶膜的玻璃化温度显著增加，导致淀粉胶膜变脆；另一方面也会破坏淀粉胶膜的连续性，从而影响淀粉胶膜的成膜性能，最终导致纸张强度降低。

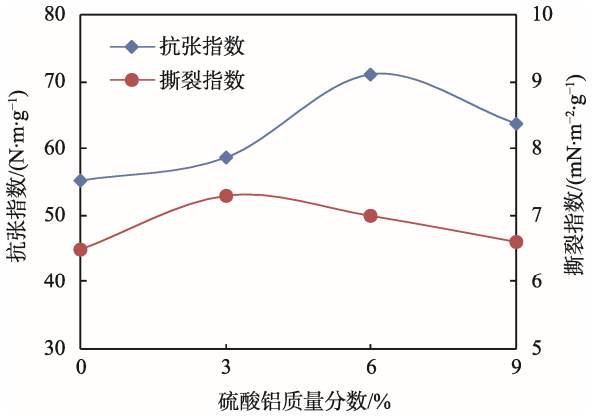


图 3　硫酸铝用量对纸张抗张和撕裂指数的影响

Fig.3 Effect of the dosage of aluminum sulfate on tensile and tear index of paper

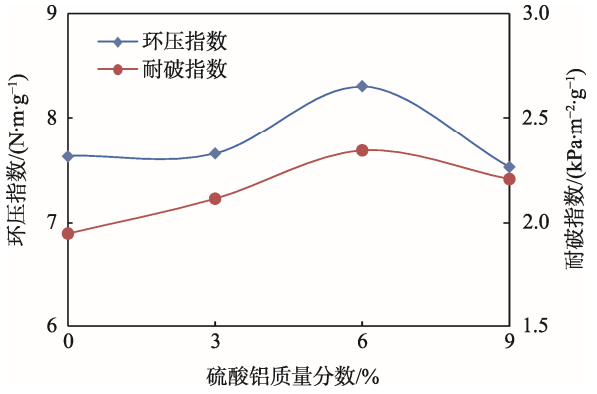


图 4　硫酸铝用量对环压和耐破指数的影响

Fig.4 Effect of the dosage of aluminum sulfate on ring pressure and burst resistance index of paper

2.4　硫酸铝对表胶淀粉施胶效果的影响

Al^{3+}具有高阳电荷密度，会与含羧基的高分子物质交联形成配位络合物。在表胶淀粉应用过程中，一方面会因过硫酸铵等氧化剂的作用使淀粉分子上生成羧基；另一方面也会因 SAE 类抗水剂的添加引入羧基，从而可能会与 Al^{3+}发生交联作用，进而改变淀粉胶膜的抗水及强度性能。为了考察添加硫酸铝对淀粉胶膜抗水性能的影响，分别糊化原淀粉及添加了一定量过硫酸铵（质量分数为 0.2%）、AKD 乳液（质量分数为 10%）、SAE 乳液的淀粉胶液（质量分数为 10%），并在上述胶液中添加一定量硫酸铝，然后对纸张进行表面施胶，并检测 Cobb 值，结果见图 5。

可见随着硫酸铝的添加，起初在较低用量下，淀粉胶膜的抗水性能都能在一定程度上得到改善，表现为 Cobb 值降低；当其超过一定用量后，Cobb 值由最小值开始增加，淀粉胶膜的抗水性能下降。这可能是因为在淀粉胶膜中添加适量硫酸铝时，Al^{3+}会和淀粉或者 SAE 表胶中的羧基发生交联作用，从而在一定程度上改善了淀粉胶膜的抗水性能；当硫酸铝用量过多时，其与羧基的交联已趋于饱和，这时不但不能进一步改善纸张的抗水性能，而且还因为金属离子固有的亲水性，导致胶膜的亲水性增加，进而使纸张的 Cobb 值增加，抗水性能降低。此外，由图 5 还可以看出，相比 SAE 乳液，添加硫酸铝对 AKD 类型产品的影响更为明显。这可能是因为二者产生抗水的作用机理不同所致，SAE 产品更多是依赖产品自身的成膜性能产生抗水，AKD 类型产品属于反应型产品，需要借助纤维素或淀粉分子上羟基间的反应形成疏水层，进而产生抗水。

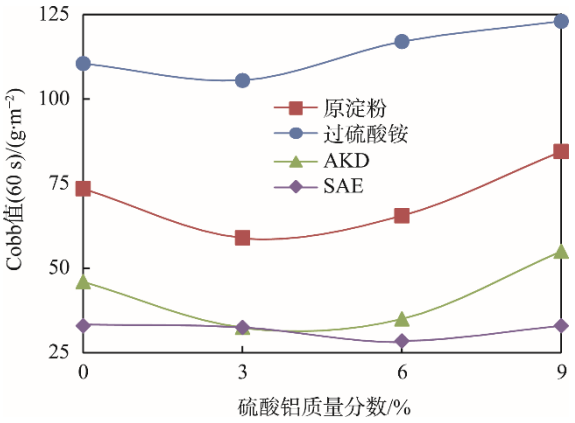


图 5　硫酸铝用量对淀粉施胶效果的影响

Fig.5 Effect of the dosage of aluminum sulfate on sizing of starch

2.5　硫酸铝对淀粉胶膜的增强机理探讨

原淀粉及添加了硫酸铝（质量分数为 6%）淀粉膜的 DSC 曲线见图 6，原淀粉及分别添加了质量分数为 3%，6%的硫酸铝淀粉胶膜的表面扫描电镜结果见图 7。

由图 6 可以看出，与原淀粉膜的 t_g（130.78 ℃）相比，添加硫酸铝淀粉膜的 t_g（156.3 ℃）明显升高，这在一定程度上增加了淀粉胶膜的硬度，从而改善了纸张的强度性能。由图 7 可知，添加了硫酸铝的淀粉膜表面覆盖着许多接近纳米尺度的白色颗粒，这应该是淀粉胶液干燥成膜后，其中所含硫酸铝在表层结晶析出所致，且在硫酸铝质量分数达到 6%时，白色颗粒几乎形成结晶层，覆盖在淀粉膜的表面。这一硫酸铝结晶层的存在，一定程度上通过填充弥补了淀粉胶膜的局部缺陷，对淀粉膜也起到了支撑作用，从而明显改善了纸张的强度性能；负作用是会危害纸张的抗水性能。

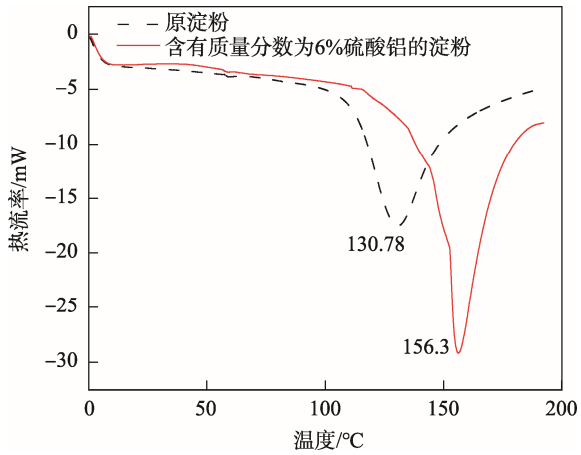
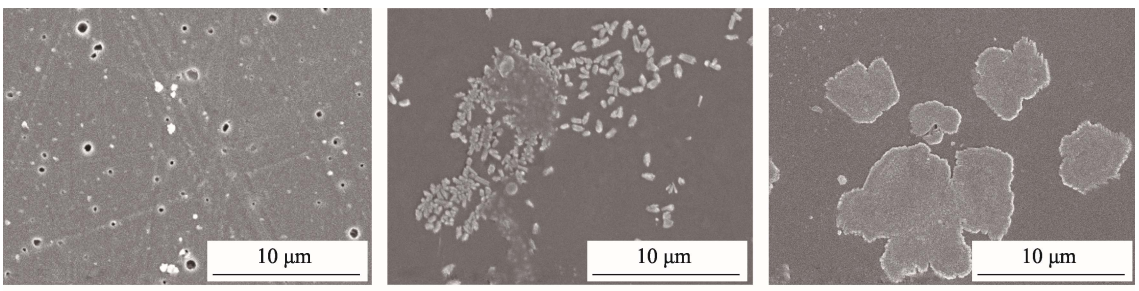


图 6　硫酸铝添加前后淀粉胶膜的 DSC 分析

Fig.6 DSC curve of starch film before and after addition of aluminum sulfate



a 原淀粉膜　　b 3%　　c 6%

图 7　淀粉胶膜 SEM 结果

Fig.7 SEM result of starch film

3　结语

以文中所用玉米原淀粉对瓦楞纸进行表面施胶时，在施胶淀粉中添加硫酸铝不但会降低淀粉胶液的粘度，而且会明显降低淀粉胶液的 pH 值，因此不太适合中碱性施胶纸张的生产。

采用玉米原淀粉对瓦楞纸进行表面施胶时，适量添加硫酸铝可以降低纸张的 Cobb 值，提高其抗水性能；在硫酸铝用量超过 6%后，纸张的 Cobb 值会逐渐升高，因此较佳的硫酸铝质量分数应该为 3%~6%。

以玉米原淀粉对瓦楞纸进行表面施胶时，适量添

加硫酸铝可以提高淀粉胶膜的强度性能，从而明显改善纸张的环压、耐破及抗张等强度指标，最佳添加质量分数为 6%。

对添加硫酸铝淀粉胶膜的 SEM 观察显示，在淀粉膜表面覆盖有一层纳米尺寸的颗粒状结晶，这应该是由淀粉胶液中的硫酸铝结晶形成的。此外，DSC 分析也表明添加硫酸铝淀粉胶膜的玻璃化温度明显得到增加，这些都是淀粉胶膜强度提高的重要原因。

参考文献：

[1] 胡纯, 周小凡, 彭鹏杰. PA-钠水玻璃复合表面施胶剂的应用[J]. 中国造纸学报, 2013, 28(3): 21—24.
HU Chun, ZHOU Xiao-fan, PENG Peng-jie. Application of PA & Sodium Silicate in Surface Sizing[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2013, 28(3): 21—24.

[2] 张瑞娟, 苏艳群, 刘金刚. 淀粉复配表面施胶对瓦楞原纸环压强度的影响[J]. 纸和造纸, 2018, 37(2): 1—4.
ZHANG Rui-juan, SU Yan-qun, LIU Jin-gang. Effect of Starch Composite Surface Sizing on Ring Crush Strength of Corrugating Medium[J]. Paper and Paper Making, 2018, 37(2): 1—4.

[3] 安鸿雁, 刘馨远, 吴延东, 等. 造纸专用淀粉在瓦楞原纸中的应用[J]. 中国包装, 2018, 38(4): 69—74.
AN Hong-yan, LIU Xin-yuan, WU Yan-dong, et al. Application of Starch for Paper Making in Corrugating Medium[J]. China Packaging, 2018, 38(4): 69—74.

[4] 肖建芳, 龙柱, 邱亮, 等. 瓜尔胶和阳离子醚化剂对 AKD 表面施胶增效作用研究[J]. 中华纸业, 2010, 31(18): 36—39.
XIAO Jian-fang, LONG Zhu, QIU Liang, et al. A Study on Surface Sizing Enhancement of Guar Gum and Cationic Etherifying Agent to AKD[J]. China Pulp & Paper Industry, 2010, 31(18): 36—39.

[5] 朱勇强, 易玉林, 丁国际, 等. 丙烯酸乳液表面施胶剂应用技术的初步探讨[J]. 中国造纸学报, 2010, 25(3): 26—29.
ZHU Yong-qiang, YI Yu-lin, DING Guo-ji, et al. Study on the Sizing Effects of Acrylic Emulsion Surface Sizing Agent[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2010, 25(3): 26—29.

[6] KOLAKOWSKI Z, SZEWCZYK W, GLOWACKI K. Calculation of Corrugated Board Flat Crush Resistance[J]. Wood Research, 2015, 60(5): 747—754.

[7] 查汪敏, 梁福根, 许夕峰, 等. 表面施胶剂市场现状和应用研究[J]. 造纸化学品, 2012, 24(2): 6—10.
ZHA Wang-min, LIANG Fu-gen, XU Xi-feng, et al. The Study on Marketing and Application Technology of Surface Sizing Agent[J]. Paper Chemicals, 2012, 24(2): 6—10.

[8] 段希磊, 高珊珊, 宋晓明, 等. 固体施胶剂在瓦楞纸表面施胶中的应用[J]. 中华纸业, 2018, 39(2): 31—33.
DUAN Xi-lei, GAO Shan-shan, SONG Xiao-ming, et al. Application of Solid Sizing Agent in Surface Sizing for Corrugating Medium Base Paper[J]. China Pulp & Paper Industry, 2018, 39(2): 31—33.

[9] 杨杉杉, 沈一丁, 费贵强. 固体反应型 AKD 施胶剂的制备及在瓦楞纸中的应用[J]. 纸和造纸, 2014, 33(3): 57—60.
YANG Shan-shan, SHEN Yi-ding, FEI Gui-qiang. Preparation and Application of Solid Reaction AKD Sizing Agent on Corrugated Paper[J]. Paper and Paper Making, 2014, 33(3): 57—60.

[10] 王松林, 孙成进, 姜澎涛, 等. 液体 AKD 表面施胶剂的制备及应用[J]. 造纸科学与技术, 2017(1): 54—58.
WANG Song-lin, SUN Cheng-jin, JIANG Peng-tao, et al. Preparation and Application of Liquid AKD Surface Sizing Agent[J]. Paper Science and Technology, 2017(1): 54—58.

[11] 兰晓琳. 施胶过程及原理分析[J]. 黑龙江造纸, 2017, 45(2): 18—19.
LAN Xiao-lin. Sizing Process and Principle Analysis[J]. Heilongjiang Pulp & Paper, 2017, 45(2): 18—19.

[12] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 80—82.
ZHANG Yan-ping. Manufacture and Application of Modified Starch[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 80—82.

[13] HAN K M, CHO B U. Effect of Surface Sizing of Black Liquor on Properties of Corrugated Medium[J]. Bioresources, 2016, 11(4): 10391—10403.

[14] YAHYA H, SANAZ S. Improving Wet and Dry Strength Properties of Recycled Old Corrugated Carton (OCC) Pulp Using Various Polymers[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94: 577—583.

[15] 何秋菊, 王丽琴, 张亚旭. 基于光谱分析技术的宣纸用铝盐施胶沉淀剂作用机理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(2): 418—423.
HE Qiu-ju, WANG Li-qin, ZHANG Ya-xu. Study of Mechanism of Aluminum Sizing Precipitant on Xuan Paper Based on Spectral Analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(2): 418—423.