



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.06.009

石膏晶须溶解抑制改性的初步研究

庞春霞, 高玉杰, 高立敏, 车大军

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 结合石膏晶须的结构性能和特点, 对石膏晶须溶解抑制改性进行初步研究. 分析石膏晶须经改性剂 TSNG 改性后溶解度的变化, 并研究添加改性晶须后纸页白度、相关强度性质及填料留着率的变化情况. 实验结果表明: 采用改性剂 TSNG 对石膏晶须改性后可有效降低石膏晶须的溶解度; 添加改性石膏晶须的纸页能获得较好的白度, 但纸页强度有一定程度的降低.

关键词: 石膏晶须; 改性; 填料; 留着率

中图分类号: O614.23⁺¹ **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2014)06-0041-05

Dissolving Inhibition of Gypsum Whiskers

PANG Chunxia, GAO Yujie, GAO Limin, CHE Dajun

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The dissolving inhibition of gypsum whiskers in water was studied based on the structure and characteristics of gypsum whisker. TSNG was adopted as the inhibitor to reduce the solubility of the whiskers. The changes of the solubility of whiskers, the brightness and the strength of papersheet after filling the modified whiskers, and the retention of the whiskers as fillers were investigated in detail. The experimental results showed that the inhibitor TSNG can reduce the solubility of gypsum whiskers effectively. The papersheets filled with modified gypsum whiskers can keep high brightness, while the strength was reduced to a certain extent.

Key words: gypsum whisker; modification; filler; retention

石膏晶须集增强纤维和超细无机填料二者的优势于一体, 具有白度高、韧性好、强度高、易进行表面处理 and 与一些聚合物有较强亲和力等优点, 作为一种性能优良的补强材料, 目前已经广泛应用于橡胶、塑料、水泥、陶瓷等多种领域^[1].

将石膏晶须作为填料用于造纸工业, 取代或部分代替不可再生的碳酸钙或瓷土矿物填料, 对于保护天然矿产资源、节约植物纤维资源、减少环境污染等方面具有十分重要的意义, 可同时解决保护森林资源和石膏废料利用两大难题, 前景十分广阔^[2]. 但制约其造纸应用的主要问题是石膏晶须在水中有一定的溶解度. 在湿法造纸环境下, 不断溶解的晶须进入造纸白水循环系统, 硫酸根离子、钙离子等的恶性积累会造成设备的腐蚀和结垢, 影响生产的正常运行^[3-4]. 因此, 要解决石膏晶须在造纸中的应用问题, 首先必

须有效解决其在水中的溶解问题. 本文针对石膏晶须本身溶解度较高的特点, 研究改性剂 TSNG 对石膏晶须的溶解抑制改性方法及改性晶须对抄纸过程、纸张性质等的影响.

1 材料与方法

1.1 原料

漂白针叶木浆板, 山东泉林纸业; 石膏晶须, 河南洛阳亮东非金属材料科技开发有限公司; 改性剂 TSNG, 天津市江天化工有限公司.

1.2 仪器与设备

HB43 型自动快速水分测定仪, 美国 Mettler-Toledo 公司; DZKW-3 型恒温水浴装置, 余姚工业仪表二厂; ZQS2-23 型瓦利打浆机, 西北轻工业学院机

收稿日期: 2014-02-26; 修回日期: 2014-05-22

作者简介: 庞春霞 (1990—), 女, 重庆人, 硕士研究生; 通信作者: 高玉杰, 教授, yujie@tust.edu.cn.

械厂; KRK SE0808098 型湿纸页压榨机、NO.7047.S 型标准纸页成型器, 英国 MAVIS 公司; ZDJ-100 型打浆度测定仪, 国营宜宾造纸厂; 970154 型浆料疏解器、SE062 型抗张强度测定仪、SE009 型撕裂强度测定仪、969920 型耐破强度测定仪、纸张白度测定仪, 瑞典 Lorentzen & Wettre 公司; TD908-1 型耐折度测定仪, 美国 Tinius olsen 公司.

1.3 实验方法

1.3.1 石膏晶须溶解度的测定及手抄片制备

使用改性剂 TSNG 对石膏晶须进行不同条件的改性处理.

溶解度的测定: 称取 2 g 绝干石膏晶须, 用 100 mL 蒸馏水溶解, 在 20 °C 下充分溶解 6 h 后过滤, 得石膏晶须溶液. 用质量为 m_1 的称量瓶接取部分滤液, 称量称量瓶与滤液的总质量 m_2 , 在烘箱内烘干至恒质量后, 称取称量瓶与残余物的总质量 m_3 . 通过计算确定石膏晶须溶解度 S .

将经改性处理过的晶须与针叶木浆(打浆度为 35°SR) 混合后以相同条件进行抄纸. 按国家标准方法检测成品纸的有关指标.

1.3.2 纸页物理性能的测定^[5]

纸页按照 GB/T 10739—1989《纸浆、纸和纸板试样处理和试验的标准大气》中相关规定经标准恒温恒湿处理, 根据 GB/T 453—1989《纸和纸板抗张强度的测定法(恒速加荷法)》进行抗张指数测定; 根据 GB/T 1539—2007《纸和纸板耐破度的测定》测定手抄片的耐破强度; 根据 QB/T 1050—1998《纸和纸板撕裂度的测定》测定手抄片的撕裂强度; 根据 QB/T 1049—1998《纸和纸板耐折度的测定》测定手抄片的耐折度; 根据 GB/T 7974—2002《纸、纸板和纸浆亮度(白度)的测定》测定手抄片的白度; 按照 GB/T 742—2008《纸浆灰分的测定》进行填料留着率测定.

2 结果与讨论

2.1 改性剂 TSNG 对石膏晶须溶解度的影响

在室温条件下, 未改性石膏晶须溶解度为 0.292 4 g(本实验实测数据). 石膏晶须相对较高的水溶性对抄纸时石膏晶须的留着和应用效果将具有不利影响, 因此必须对其进行改性处理.

2.1.1 反应时间对石膏晶须溶解度的影响

在石膏晶须用量 2 g、改性剂 TSNG 用量 0.11 g、

反应温度 20 °C 情况下, 考察反应时间对石膏晶须溶解度的影响, 结果如图 1 所示. 由图 1 可知: 石膏晶须的溶解度随反应时间的增加, 整体上呈逐渐下降的趋势, 在 10 min 时溶解度有个极大值, 极有可能是此时反应物还未反应完全. 反应时间为 30 min 后, 晶须的溶解度基本上变化不大. 根据实验结果, 可认为改性剂 TSNG 和石膏晶须的最佳反应时间为 30 min.

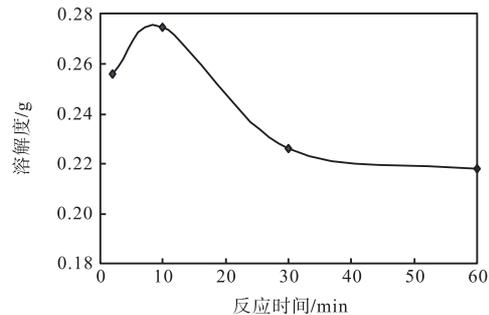


图 1 反应时间对溶解度的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on the solubility of whiskers

2.1.2 反应温度对石膏晶须溶解度的影响

在石膏晶须用量 2 g、改性剂 TSNG 用量 0.11 g、反应时间 30 min 情况下, 反应温度由 20 °C 逐渐升高到 60 °C, 考察反应温度对石膏晶须溶解度的影响, 结果如图 2 所示.

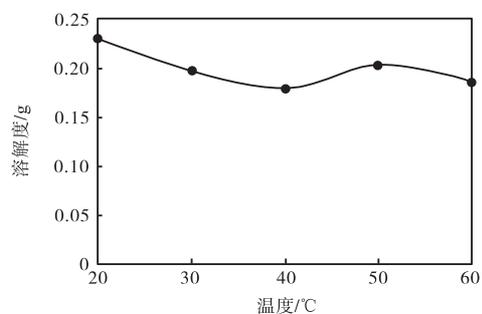


图 2 反应温度对晶须溶解度的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the solubility of whiskers

由图 2 可知: 反应温度对石膏晶须改性后的溶解度有较明显的影响. 改性石膏晶须的溶解度均较未改性时有显著的降低, 在反应温度为 40 °C 时晶须的溶解度达到最低值 0.179 6 g. 就溶解度方面考虑, 可以认为采用 40 °C 是 TSNG 溶解抑制改性的适宜反应温度.

2.1.3 改性剂用量对石膏晶须溶解度的影响

在石膏晶须用量 2 g、反应时间 30 min、反应温度 40 °C 的情况下, 考察改性剂用量对石膏晶须溶解

度的影响, 结果如图 3 所示。

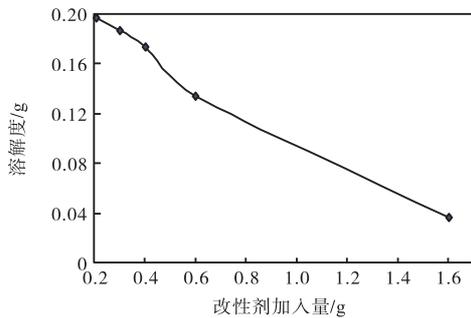


图 3 改性剂 TSNG 用量对晶须溶解度的影响

Fig. 3 Effect of dosage of TSNG on the solubility of whiskers

由图 3 可知: 随着改性剂 TSNG 用量从 0.20 g

增加至 1.60 g, 石膏晶须的溶解度呈现明显的下降趋势。从溶解度方面考虑, 在一定范围内适当增加改性剂 TSNG 的用量有利于降低石膏晶须的溶解度, 从而有利于改善石膏晶须造纸时的留着。但改性剂用量的增加必然会增加晶须的改性成本。

2.2 TSNG 改性对石膏晶须抄纸性能的影响

2.2.1 改性反应温度对石膏晶须纸页性能的影响

控制改性反应时间为 30 min、改性剂用量 0.6 g, 在不同反应温度下制备改性晶须。添加 20% 改性晶须, 进行纸张的抄造(0#样品为对比样, 添加了 20% 未改性石膏晶须; 1#—5#样品分别添加反应温度为 20、30、40、50、60 °C 的改性晶须), 考察改性反应温度对纸页物理性能的影响, 结果见表 1。

表 1 改性反应温度对纸页性能的影响

Tab. 1 Effect of reaction temperature on the properties of paper

样品编号	定量/(g·m ⁻²)	抗张指数/(N·m·g ⁻¹)	耐折度/次	撕裂指数/(mN·m ² ·g ⁻¹)	耐破指数/(kPa·m ² ·g ⁻¹)
0#	80.1	50.6	372	13.1	3.47
1#	85.0	39.1	165	11.7	2.64
2#	84.4	41.1	203	12.0	2.90
3#	83.0	38.2	129	11.9	2.69
4#	79.0	40.3	163	11.8	2.75
5#	83.3	39.1	174	11.2	2.66

由表 1 可知: 石膏晶须经 TSNG 改性后, 总体上纸页的抗张指数、撕裂指数、耐破指数、耐折度等强度指标均有一定程度的降低。纸页的耐折度随反应温度的升高有所波动, 30 °C 时纸页耐折度较高, 其他反应温度时耐折度都基本相当。虽然纸页的撕裂指数、耐破指数、抗张指数都较添加未改性晶须时有所下降, 但在反应温度为 30 °C 时, 3 个指标均维持在较高的水平。就纸页强度指标而言, TSNG 改性的适宜反应温度为 30 °C。结合晶须溶解度方面综合考虑, TSNG 改性的反应温度可取 30~40 °C 并偏向 40 °C, 此时可以在取得较低晶须溶解度的基础上保持较高的纸页强度。

反应温度对纸页白度的影响见表 2。

表 2 改性反应温度对纸页白度的影响

Tab. 2 Effect of reaction temperature on the whiteness of Paper

样品编号	ISO 白度/%	样品编号	ISO 白度/%
0#	80.30	3#	80.90
1#	80.80	4#	81.40
2#	80.80	5#	81.80

由表 2 可知: 在其他条件相同的情况下, 将石膏晶须进行 TSNG 改性后可在一定程度上改善纸页白

度。同时, 随着改性反应温度的升高, 纸页的白度也有所提高但变化不是特别明显, 可以肯定的是, 晶须经 TSNG 改性后不会影响抄纸白度。

反应温度对填料留着率的影响如图 4 所示。

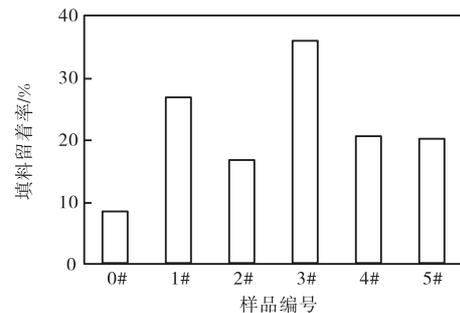


图 4 改性反应温度对填料留着率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on filler retention

由图 4 可知: 石膏晶须经 TSNG 改性后, 可使填料留着率有一定的提高。留着率随反应温度的变化比较复杂, 但可以看出反应温度为 40 °C 时, 留着率较高, 反应温度为 30 °C 时, 填料留着率相对较低, 此结果与反应温度对溶解度的影响结果表现一致, 据此可以认为, 石膏晶须的溶解度将对其抄纸留着率有重要的影响。

2.2.2 改性反应时间对石膏晶须纸页性能的影响

控制改性反应温度为 40 °C、改性剂用量 0.6 g, 在不同反应时间下制备改性晶须. 添加 20%改性晶须, 进行纸张的抄造(1A#样品为对比样, 添加了 20%

未改性石膏晶须; 2A#—5A#样品分别添加反应时间为 2、10、30、60 min 的改性晶须), 考察改性反应时间对纸页物理性能的影响, 结果见表 3.

表 3 改性反应时间对纸页性能的影响

Tab. 3 Effect of reaction time on the properties of paper

样品编号	定量/(g·m ⁻²)	抗张指数/(N·m·g ⁻¹)	耐折度/次	撕裂指数/(mN·m ² ·g ⁻¹)	耐破指数/(kPa·m ² ·g ⁻¹)
1A#	79.8	47.2	474	12.0	2.98
2A#	87.2	38.8	157	13.1	2.64
3A#	85.6	36.4	122	11.3	2.57
4A#	87.0	36.1	102	11.9	2.42
5A#	83.8	36.5	127	11.5	2.60

由表 3 可以看出: 纸页在添加 TSNG 改性石膏晶须后, 抗张指数、撕裂指数、耐破指数、耐折度都有所下降, 尤其是耐折度和抗张指数下降较明显. 虽然添加不同改性反应时间的改性晶须时, 纸页的相关强度指标有所波动, 但总体上变化不大. 可以认为, 石膏晶须和改性剂 TSNG 的反应时间对纸页的强度性能基本上没有影响, 因而在决定石膏晶须的改性反应时间时可主要考虑解决晶须的溶解度问题.

反应时间对纸页白度的影响见表 4. 由表 4 可知: 石膏晶须经 TSNG 改性后添加可在一定范围内提高纸页的白度, 或者说改性反应不会影响晶须添加的抄纸白度. 同时可以看出, 添加不同改性反应时间的改性晶须后, 纸页的白度基本上没有太大的差别, 即在一定范围内石膏晶须的改性反应时间对纸页白度的影响不大.

表 4 改性反应时间对纸页白度的影响

Tab. 4 Effect of reaction time on the whiteness of paper

样品编号	ISO 白度/%	样品编号	ISO 白度/%
1A#	81.00	4A#	81.80
2A#	81.70	5A#	81.80
3A#	81.90		

反应时间对填料留着率的影响如图 5 所示. 由图 5 可知: 石膏晶须经 TSNG 改性后由于可以减少石膏晶须的溶解, 使晶须的填料留着率有较大的提高; 改性反应时间对填料留着率的影响不是很大. 改

性剂 TSNG 与石膏晶须的反应时间从 2 min 延长至 60 min 时, 填料的留着率基本上变化不大.

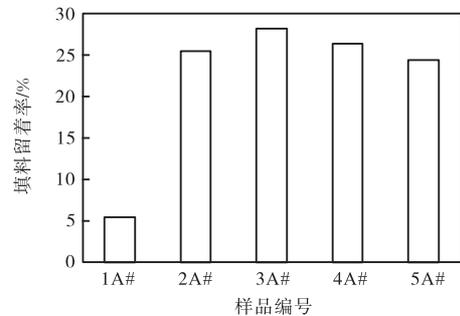


图 5 改性反应时间对填料留着率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on filler retention

2.2.3 改性剂用量对纸页性能的影响

控制改性反应时间为 30 min、改性反应温度为 40 °C, 在不同改性剂用量下制备改性晶须. 添加 20%改性晶须, 进行纸张的抄造(1Y#样品为对比样, 添加了 20%未改性石膏晶须; 2Y#—5Y#样品分别添加改性剂用量为 0.5、1.0、2.0、3.0 g 的改性晶须), 考察改性剂用量对纸页物理性能的影响, 结果见表 5. 由表 5 可知: 随着改性剂用量的增加, 纸页的抗张指数、耐破指数及耐折度均有一定程度的降低, 其中耐折度下降的更加明显; 撕裂指数随着改性剂用量的增加表现为有所增加或基本持平.

表 5 改性剂用量对纸页强度性能的影响

Tab. 5 Effect of dosage of TSNG on the strength of the paper

样品编号	定量/(g·m ⁻²)	抗张指数/(N·m·g ⁻¹)	耐折度/次	撕裂指数/(mN·m ² ·g ⁻¹)	耐破指数/(kPa·m ² ·g ⁻¹)
1Y#	84.8	55.6	794	9.78	3.93
2Y#	83.4	53.9	584	9.84	3.77
3Y#	84.8	48.9	384	10.13	3.42
4Y#	89.8	43.0	224	9.95	2.88
5Y#	91.7	36.7	171	9.98	2.40

改性剂用量对纸页白度的影响见表6。由表6可知:在其他条件相同的情况下,采用未改性石膏晶须添加后纸页的白度相对最小,改性后纸页白度有一定提高。而且,随着改性剂用量的增加,纸页的白度逐渐提高。所以就纸页白度而言,采用改性剂TSNG对石膏晶须进行改性后添加有利于提高纸页白度。

表6 改性剂用量对纸页白度的影响

Tab. 6 Effect of dosage of TSNG on the whiteness of paper

样品编号	ISO 白度/%	样品编号	ISO 白度/%
1Y#	80.00	4Y#	83.10
2Y#	81.00	5Y#	84.10
3Y#	81.70		

改性剂用量对填料留着率的影响如图6所示,适当增加改性剂用量,有利于提高抄纸时的填料留着率。在一定范围内,填料留着率随着改性剂TSNG用量的增加而增加。石膏晶须经TSNG改性后,在一定程度上改变了晶须的表面性质,降低了石膏晶须的溶解度,从而有利于提高填料留着率。

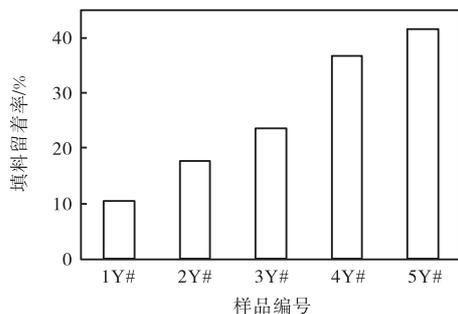


图6 改性剂用量对填料留着率的影响

Fig. 6 Effect of dosage of TSNG on filler retention

3 结论

(1) 改性剂TSNG可对石膏晶须的溶解度产生有

效的抑制作用。从溶解度方面考虑,石膏晶须TSNG改性的最佳反应时间为30 min,反应温度为40℃,在一定范围内适当增加改性剂用量,可更多地降低晶须溶解度。

(2) 石膏晶须经TSNG改性后,可提高纸页的白度。改性反应时间及反应温度对纸页白度影响不大,在一定范围内适当提高改性剂用量能获得更高的白度;晶须经TSNG改性后,会使纸页强度有所降低;改性反应温度为30~40℃时可取得较好的纸页强度,增加改性剂用量不利于纸页强度性能的改善。

(3) 石膏晶须经TSNG改性后,填料留着率有一定程度的提高。适当提高改性剂用量有利于提高晶须的填料留着率;改性反应温度为40℃时填料留着率相对较高;改性反应时间对填料留着率的影响不大。

参考文献:

- [1] 石岩,谢来苏. 一种新型造纸原料:石膏微纤[J]. 西南造纸,2000,29(6):18.
- [2] 刘菲菲,王玉珑,覃盛涛,等. 硫酸钙晶须溶解抑制改性及其在纸张中的应用[J]. 湖南造纸,2012(1):21-23.
- [3] 王力,庄春艳,主曦曦,等. 复合改性剂对硫酸钙晶须的表面改性及溶解抑制研究[J]. 功能材料,2012,43(14):1833-1836.
- [4] 廖夏林,钱学仁,何北海. 石膏晶须的溶解抑制改性及在造纸中的应用[J]. 造纸科学与技术,2010,29(6):82-86.
- [5] 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,2003.

责任编辑:周建军