



采用荧光增白剂提高杨木 BCTMP 的光学稳定性

张红杰, 胡惠仁, 魏德津, 徐治国

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

摘要: 近年来, 阔叶木高得率浆由于其独特的性能在许多高附加值纸种中得到广泛应用. 然而, 由于高得率浆自身含有大量木素, 很容易发生光致返黄, 使其在高级纸中的应用受到极大阻碍. 本文采用荧光增白剂 (FWA) 作为高得率浆的光学稳定剂, 通过浆内添加系统探讨 FWA 提高高得率浆光学稳定性的作用效果. 结果表明: 二磺酸和四磺酸型 FWA 在浆内添加时抑制高得率浆返黄的效果较好, 而六磺酸型的效果较差. 浆料 pH 为中性或弱碱性, 需要一定的混合时间. 另外, 填料在一定程度上可以协助 FWA 提高高得率浆的光学稳定性.

关键词: 荧光增白剂; 高得率浆; 返黄; 光学稳定性

中图分类号: TS727 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510 (2008) 02-0014-04

Application of Fluorescent Whitening Agents to Improve the Optical Stability of Aspen BCTMP

ZHANG Hong-jie, HU Hui-ren, WEI De-jin, XU Zhi-guo

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

Abstract: In recent years, hardwood high yield pulp (HYP) with its unique properties has found increased applications in many value-added paper grades. However, one of the main drawbacks to limit its wider use is related to the optical properties of HYP, which is the photo yellowing due to its high lignin contents. In this paper, the fluorescent whitening agents (FWA) were used as inhibitors for HYP, and its effectiveness was determined through adding in wet-end. The results show that good inhibiting effect can be got when 2S- or 4S-type FWA is used in papermaking wet end; while 6S-type FWA is relatively worse. The neutral or weak alkaline pH and a certain mixing time are needed for FWA application in papermaking wet end. Fillers can help FWA to improve the brightness stability of HYP to some extent in wet end.

Keywords: fluorescent whitening agent; high yield pulp; color reversion; brightness stability

高白度阔叶木高得率浆具有得率高、白度高等优点, 目前已被很多传统意义上不含机械浆的纸种广泛接受, 通常被用来部分替代漂白阔叶木硫酸盐浆进行高附加值纸种的抄造^[1-4]. 但是, 由于高得率浆很容易发生光致返黄, 其在高级纸中的应用受到极大阻碍, 这也是高得率浆自身的一个致命缺陷. Cockram 曾做过调查研究^[2], 如果高得率浆在存放 8~12 个月其白度损失低于 3%, 则该浆种在应用范围上将会增

加 2~6 倍. 因此, 如何避免或抑制机械浆、化学机械浆白度的返黄, 是多年来造纸工作者们期望解决的问题.

高得率浆的光致返黄主要是由于纸浆中的木素在有氧环境中吸收近紫外光区的光, 容易产生酚氧自由基, 进一步被氧化成带有颜色的醌型复合物, 从而导致高得率浆的白度下降. 基于目前人们对高得率浆光致返黄机理的认识^[5-8], 其可能的抑制途径包

收稿日期: 2007-11-09; 修回日期: 2008-01-14

基金项目: 天津市高等学校科技发展基金资助项目 (20060511); 天津科技大学引进人才科研启动基金资助项目 (20060436)

作者简介: 张红杰 (1976—), 男, 山东威海人, 讲师, 博士.

括:①优化制浆工艺和探索新的漂白方法;②通过化学改性改变纸浆中的木素结构;③利用助剂处理高得率浆等.其中,通过添加特定助剂的方法是一种非常具有发展潜力的途径,近些年国内外有关这方面的研究较多^[9-13].通常,荧光增白剂在制浆造纸工业中仅限于在漂白化学浆中使用,一般都认为其不适合在高得率浆中使用,因为高得率浆中的木素能够与其竞争紫外光的吸收,严重影响其自身效能的发挥.但是,正是由于荧光增白剂具有和木素竞争吸收紫外光的性能,它才有可能用来改善高得率浆的光学稳定性.如果在实际生产中能够将荧光增白剂用于高得率浆,一方面可以改善高得率浆的初始白度;另一方面可以显著提高高得率浆的白度稳定性.因此,最近几年,采用新型荧光增白剂来抑制高得率浆的返黄问题在国外逐渐成为这方面研究的焦点^[14,15].

本文通过将荧光增白剂添加到杨木化学热磨机械浆内,系统考察三种不同结构类型的荧光增白剂对高得率浆光学性能的改善,以及对高得率浆光致返黄的抑制作用.

1 材料与方法

1.1 原材料及化学药品

杨木化学热磨机械浆 BCTMP:白度为 83%ISO,取自加拿大 Millar Western 浆厂.

荧光增白剂:三种不同结构类型(Clariant生产的二磺酸基(2S型)、四磺酸基(4S型)和六磺酸基(6S型)).

1.2 设备与仪器

光老化实验在自制紫外光老化箱内进行.该老化箱外壳为不锈钢壳体,壳体内顶部装有8根波长为350nm的紫外灯管,每根紫外灯管的光强大约为2.7mW/cm².光老化箱后面安装有一个风扇,加强其内外空气换热,以保持老化箱内温度在27~29℃.

1.3 实验过程

首先,将杨木 BCTMP 在标准纤维疏解器中分散均匀,按要求调节浆料体系;然后,在较低转速的搅拌下将一定量的荧光增白剂加入到 BCTMP 内,再相继加入填料、助留剂等,经过一定的混合时间后按照 TAPPI 标准(T272 om-92)在纸页成型器上进行手抄片,经风干后,将纸样剪成5cm×5cm的试样,在紫外光老化箱内进行光老化实验.采用分光光度计(型号 SE070,瑞典 L & W 公司生产)对老化后的试样进行光学性能检测.

1.4 分析方法

利用分光光度计检测老化前后纸样的各种光学性能指标,例如 CIE 白度、ISO 白度、色度指标(L*、a*、b*)、荧光增量和纸浆 ISO 白度(UV cutoff)等.其中,色度指标中 L*为明度指数,a*为红-绿指数、b*为黄-蓝指数.L*值越大,说明纸样越亮;a*越大,说明纸样越红;b*越大,说明纸样越黄.荧光增量指由于向纸浆内部或表面使用荧光增白剂所导致的纸浆 ISO 白度的增加量;纸浆 ISO 白度(UV cutoff)的测定是通过设定检测仪器,将仪器的 UV 光源屏蔽掉,致使荧光增白剂不发生作用,仅仅检测纸浆自身的白度.上述各项光学性能指标均可以参照 ISO 标准在分光光度计中直接读取.

通常,纸浆的返黄程度可用返黄值(Postcolour number,简称 PC 值)来表示,具体方法参见相关文献[16].荧光增白剂抑制返黄的作用效果也可通过光稳定程度(Stabilization Effect,简称 SE 值)来表征:

$$SE值 = \frac{R_{\infty, 老化后} - R_{\infty, 空白老化后}}{R_{\infty, 空白老化前} - R_{\infty, 空白老化后}} \times 100\%$$

式中: R_{∞} 表示纸浆的白度.

纸张的光稳定程度越高,说明荧光增白剂的作用效果越好.

2 结果与讨论

2.1 不同种类荧光增白剂对其抑制高得率浆返黄的作用

不同结构类型的荧光增白剂,其增白的作用效果是不同的;反过来讲,其抑制高得率浆返黄的能力也是不同的.图1给出了相同用量(0.6%)下三种不同结构类型的荧光增白剂的作用效果.

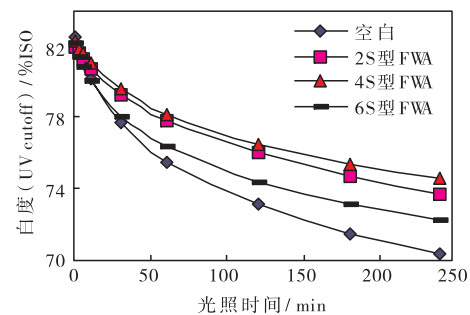


图1 不同类型荧光增白剂抑制返黄的作用

Fig. 1 Effectiveness of different kinds of FWA to inhibit yellowing

由图 1 可见,随着光老化时间的增加,添加不同结构类型 FWA 的杨木 BCTMP 手抄片的自身白度 (UV cutoff, 指不包含荧光增量的 ISO 白度)均持续降低. 但白度降低的幅度不同,其中,加入 2S 型和 4S 型 FWA 的手抄片,白度下降的程度要明显低于加入 6S 型 FWA 的手抄片. 这是由于不同结构类型的荧光增白剂与纤维的结合能力不同,自身的作用效能也不相同. 一般 2S 型荧光增白剂与纤维结合能力较强;4S 型荧光增白剂与纤维结合能力中等;而 6S 型荧光增白剂与纤维结合能力最弱. 由图 2 也可看出,在荧光增白剂用量相同的情况下,2S 型和 4S 型 FWA 的荧光增量较大 (FWA 的作用效能较高). 所以,在浆内使用 FWA 时,2S 型或 4S 型的效果较好.

由表 1 可见,三种不同类型荧光增白剂对高得率浆各项光学性能的影响不同. 老化前,添加不同 FWA 高得率浆的 L*值和 a*值变化不大, b*变化较大. 加入 2S 型和 4S 型 FWA 手抄片的 b*降低幅度大,接近于 0,说明纸样快速趋于蓝色调,而且 CIE 白度上升 30 个单位,荧光增量为 5~7%ISO;而添加

6S 型 FWA 的各项光学性能指标变化不很明显. 老化后,加有 2S 和 4S 型 FWA 的高得率浆手抄片的 b*仅是加有 6S 型 FWA 的一半,白度也高出 9%ISO. 加入 6S 型 FWA 的手抄片经光老化后 FWA 几乎失去了作用效果,荧光增量只有 0.65%ISO.

从表 1 还可以看出,在杨木 BCTMP 中使用 2S 或 4S 型 FWA 后,高得率浆的 PC 值为 2~3,与空白样相比,其光学稳定性提高 40%左右;SE 值在 30%左右,明显高于 6S 型 FWA 的作用效果.

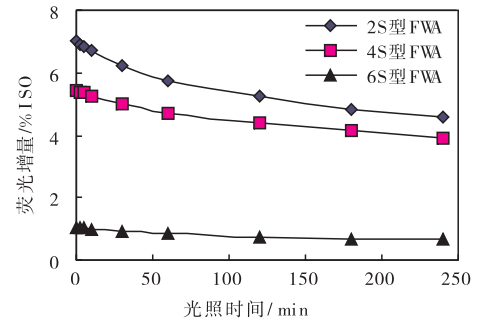


图 2 不同类型荧光增白剂的荧光增量
Fig. 2 Fluorescent composition of different kinds of FWA

表 1 不同结构类型 FWA 老化前后对纸样光学性能的影响

Tab. 1 Effect of different kinds of FWA on the optical properties of handsheets before or after aging

老化时间/min	FWA 类型	L*	a*	b*	CIE 白度/%	白度/%ISO	荧光增量/%ISO	PC 值	SE 值/%
0	空白	96.1	-0.1	6.4	61.35	82.65	—	—	—
	2S	96.1	0.4	0.5	97.24	93.86	7.04	—	—
	4S	96.7	0.1	1.9	91.92	91.99	5.46	—	—
	6S	96.8	-0.9	5.8	66.07	83.24	1.06	—	—
240	空白	93.0	-1.1	11.2	31.14	70.32	—	4.45	—
	2S	94.3	0.04	4.2	66.95	81.33	4.56	2.74	27.46
	4S	94.5	0.03	4.3	66.67	81.37	3.91	2.47	34.28
	6S	93.7	-1.0	9.7	37.95	72.35	0.65	3.47	14.95

2.2 不同用量荧光增白剂对抑制高得率浆返黄的作用

图 3—图 5 分别显示了三种荧光增白剂不同用量对提高杨木 BCTMP 手抄片光稳定性的效果.

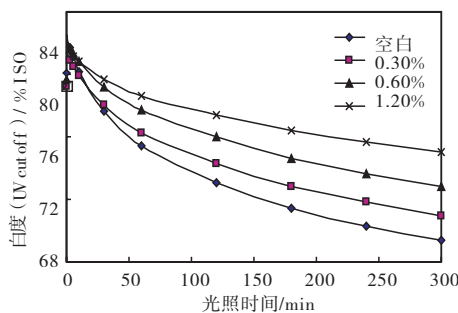


图 3 不同用量 2S 型 FWA 对抑制返黄的作用
Fig. 3 Effect of 2S-type FWA dosage on its inhibiting yellowing

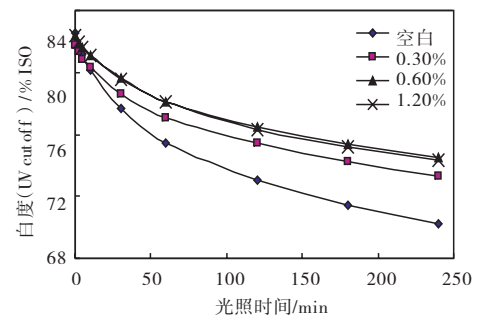


图 4 不同用量 4S 型 FWA 对抑制返黄的作用
Fig. 4 Effect of 4S-type FWA dosage on its inhibiting yellowing

由图可见,在相同老化程度下,荧光增白剂抑制高得率浆返黄的作用效果随其用量的增加呈现增强的趋势. 其中,2S 和 4S 型 FWA 的作用效果明显好

于 6S 型 FWA. 结合经济因素和实际应用效果,浆内添加 2S 或 4S 型 FWA 选用 0.6%的用量,在经过 4 h 紫外光照后,浆料自身白度仍可以保持在 74%ISO 以上,说明高得率浆已具有较好的光学稳定性能.

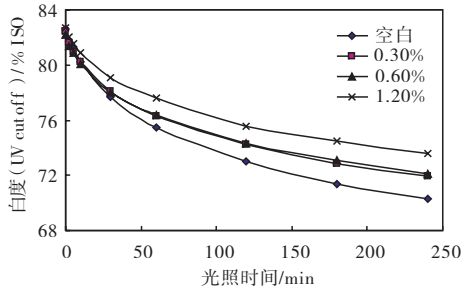


图 5 不同用量 6S 型 FWA 对抑制返黄的作用
Fig. 5 Effect of 6S-type FWA dosage on its inhibiting yellowing

2.3 不同混合时间对荧光增白剂增白及抑制返黄的作用

如表 2 所示,随 2S 型 FWA 在高得率浆中混合时间的增加,高得率浆手抄片的 b*也由正值逐渐变为负值,纸页的视觉白度 (CIE 白度) 明显增加,特别是当混合时间超过 15 min. 当混合时间在 15~60 min 时,手抄片的白度增加不是很明显. 这说明荧光增白剂在低速搅拌下需要一定的混合时间,以利于其和浆料纤维的结合,从而增强荧光增白剂在浆料中的增白和改善光学稳定性的作用.

表 2 混合时间对 FWA 作用效果的影响

Tab. 2 Effect of mixing time on FWA effectiveness

混合时间 /min	L*	a*	b*	CIE 白度 /%	白度 /%ISO
0	95.8	0.34	0.64	85.59	89.13
5	96.6	0.52	-0.38	93.15	92.50
15	96.8	0.64	-0.84	96.15	93.56
30	96.7	0.65	-1.04	96.44	93.78
60	96.3	0.74	-1.25	96.43	93.04

注:2S 型 FWA 的用量为 0.6%.

2.4 pH 对荧光增白剂增白效果的影响

如图 6 所示,随着高得率浆料体系 pH 的增加,高得率浆手抄片的白度先上升后下降. 当 pH 达到 7 左右,手抄片的白度达到最大值 89.6%ISO. 从图 6 还可以看出,在中性及偏碱性的环境中,荧光增白剂的作用效率最高,其荧光增量超过 6%ISO. 这说明中性或弱碱性的抄纸环境有利于荧光增白剂使用效能的发挥.

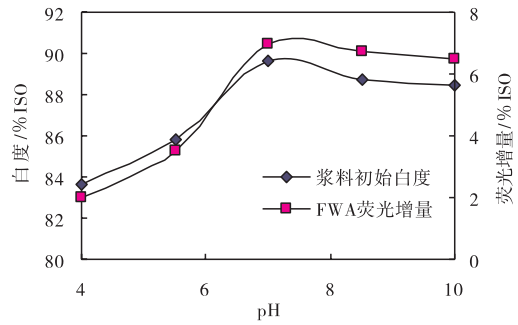


图 6 pH 对浆料初始白度和 FWA 荧光增量的影响
Fig. 6 Effect of pH on the initial brightness of furnish and the fluorescent composition of FWA

2.5 添加填料对荧光增白剂抑制返黄作用的影响

图 7 比较了仅加入荧光增白剂与同时加入荧光增白剂和不同填料对抑制高得率浆返黄的作用效果. 从图中曲线可以看出,经过 4~5 h 的紫外光照射,不添加任何添加剂的高得率浆手抄片的 PC 值高达 5;加入 0.6%的 2S 型 FWA 后,手抄片的 PC 值降低了一半,这说明荧光增白剂对高得率浆的返黄具有很好的抑制作用. 在浆料体系中同时加滑石粉或碳酸钙填料和荧光增白剂后,手抄片的 PC 值随光照时间的变化很小,说明高得率浆已具有很好的光学稳定性. 荧光增白剂的加入,与木素竞争吸收引起返黄的紫外光;填料的加入,严重削弱了紫外光的穿透力,这在很大程度上阻挡了紫外光与木素的光化学反应,从而大大改善高得率浆料的光学稳定性能.

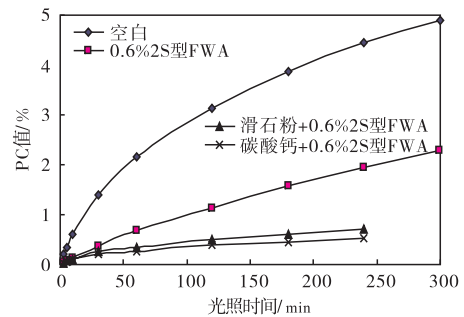


图 7 添加填料对 FWA 抑制返黄的影响
Fig. 7 Effect of adding fillers on the inhibiting effectiveness of FWA

3 结论

使用荧光增白剂来改善杨木 BCTMP 的白度稳定性可取得显著的效果. 通过对二磺酸、四磺酸和六磺酸型荧光增白剂使用效果的比较,得出二磺酸和四磺酸型荧光增白剂与浆料纤维的结合较强,在抑制高得率浆返黄方面的效果较好. FWA 的用量在 0.6%左 (下转第 21 页)