



阳离子丙烯酸酯乳液纸张增强剂的性能及对纸张的增强作用

裴继诚¹, 胡玉梅¹, 张 军²

(1.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;
2.天津市合成材料工业研究所,天津 300222)

摘要: 以苯乙烯、丙烯酸酯和自制阳离子组分为主要原料,通过乳液聚合合成了 CSA-4 和 CSA-15 两种阳离子纸张增强剂,通过粒径、粒径分布、Zeta 电位、阴离子需求度和纸张物理性能检测手段对两种乳液进行了表征. 实验证明: 由于 CSA-4 在合成中阳离子单体的比例大于 CSA-15, 结果导致其阳离子度和 Zeta 电位高于 CSA-15, 而颗粒的粒径和分散性低于 CSA-15. 较高的阳离子度和 Zeta 电位及较小的颗粒使其对纸张的耐折度和抗张强度的增强幅度高于 CSA-15, 在纸浆中的最佳用量为 0.5%. 但 CSA-4 颗粒带弱正电荷, 靠自身的阳离子性吸附在纤维表面上有一定困难, 所以在应用中需添加助留剂提高其留着率.

关键词: 阳离子丙烯酸酯; 纸张增强剂; 耐折度; 抗张强度

中图分类号: TS 727^{+.5} **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510 (2008) 03-0038-04

Polymerization of Cationic Polyacrylic Ester and Its Performance as a Paper Strength Agent

PEI Ji-cheng¹, HU Yu-mei¹, ZHANG Jun²

(1.College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, Tianjin 300457, China; 2.Tianjin Synthetic Matertial Research Institute, Tianjin 300222, China)

Abstract: Paper strength agents, CSA-4 and CSA-15, were prepared from styrene, acrylate, cationic substance and other chemicals by using of emulsion polymerization. Properties of the strength agent and the physical performance of paper were characterized by particle size, particle polydispersity, Zeta potential, charge titration and other paper testing equipment. It is found that CSA-4 has higher cation charge and Zeta potential, lower particle size and polydispersity than CSA-15, since CSA-4 has more cation monomer ratios in polymerization. CSA-4 shows the excellent effect in folding strength and tensile strength enhancement. Optimization dosage of CSA-4 is 0.5%. But, CSA-4 is difficult to be absorbed on the fiber surface because of its weak cationic charge and Zeta potential, the retention agents are needed in the papermaking process.

Keywords: cationic polyacrylic ester; paper strength agent; folding strength; tensile strength

丙烯酸系聚合物乳液是最常用的纸张添加剂. 它大量地被用作纸张添加剂、纸张浸渍剂及纸张涂层剂, 以提高纸的干湿拉伸强度、抗撕裂强度、耐折耐水等性能. 同时, 改善纸的外观及可印刷性能等. 在国内, 阳离子丙烯酸酯中性施胶剂具有很好的稳定性和可观的施胶性, 应用于某些特种纸品的生产加工已

有十年之久^[1]. 通过乳液聚合合成的阳离子纸张增强剂具有粒径小、易吸附、有效成分高、性能稳定等优点, 可以在纤维空隙间通过自身活性基团的相互反应, 形成立体网状结构或与纤维间形成了共价键结合, 在纤维交叉点处黏结多根纤维和纤维间的“搭桥”作用, 以此来提高纸张强度^[2], 如湿强、耐折度及

收稿日期: 2007-11-15; 修回日期: 2008-04-22

作者简介: 裴继诚 (1958—), 男, 河北人, 副教授, 主要从事清洁制浆技术及木质素生物改性研究.

抗水性能等. 在国内外相继有一些合成及应用论文报道^[3-8], 因此越来越引人注目. 但乳液增强剂的阴离子需求度、Zeta 电位、粒径和粒径分布与纸张强度的关系研究未见报道.

本文在阳离子丙烯酸酯中性施胶剂的基础上, 以苯乙烯、丙烯酸酯等为主要原料, 通过乳液聚合合成了两种纸张增强剂, 以粒径、Zeta 电位及阴离子需求度对增强剂进行表征, 并对纸张的增强效果进行了研究, 为阳离子乳液型增强剂的开发提供一定的实验依据和理论参考.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯、丙烯酸酯和引发剂, 工业品; 乳化剂和阳离子组分, 自制; 阳离子淀粉、滑石粉和碳酸钙, 宜宾纸业; 阳离子聚丙烯酰胺和环氧氯丙烷改性聚酰胺 (PAE), 天津市奥东化工有限公司; 漂白棉浆, 天津市金正纸业.

1.2 仪器与设备

90PLUS/BI 型激光粒度仪, 美国 BIC 公司; M ü TEK PCD-03 型颗粒电荷测定仪, 德国 BTG 公司; BBS 型快速纸页成形器, 德国 Estant Gbmh 公司; SE062 型抗张强度测试仪, 瑞典 Lorentzen & Wettre 公司; TD908-1 型耐折度测试仪, 美国 Tinius olsen 公司; ZQS2-23 型 Valley 打浆机, 陕西科技大学机械厂.

1.3 方法

1.3.1 乳液增强剂的制备

在配有电动搅拌器、回流冷凝器和温度计的三口瓶中按比例加入乳化剂和去离子水, 搅拌均匀, 同时通入氮气. 控制反应温度恒定, 再依次滴加苯乙烯、丙烯酸酯等单体及引发剂. 聚合反应结束后冷却出料.

1.3.2 乳液增强剂特性的表征

取 2~3 mL 稀释后乳液增强剂, 使用激光粒度仪测定其粒径和 Zeta 电位.

取 2 mL 稀释后乳液增强剂, 使用颗粒电荷测定仪测定其阴离子需求度, 标准液为 PVAS-K.

1.3.3 手抄片的制备与性能测定

为了手抄片有较好均度, 棉浆采用切断作用较强的 Valley 打浆机打浆, 打浆浓度 2.5%, 目标打浆度为 45°SR. 已叩浆在不断搅拌下, 依次加入占绝干浆不同百分比的乳液增强剂、1.5%阳离子淀粉、0.01%聚丙烯酰胺和 5%滑石粉和碳酸钙 ($m_{\text{滑石粉}} : m_{\text{碳酸钙}} =$

1 : 1), 在快速纸页成形器上抄片, 定量为 60 g/m².

根据 GB/T453-2002、GB/T457-2002 方法测定手抄片的抗张强度和耐折度.

2 结果与讨论

2.1 乳液增强剂的粒径、Zeta 电位和阴离子需求度

乳液增强剂的粒径、Zeta 电位和阴离子需求度是较重要指标, 对于造纸湿部增强剂, 较高的 Zeta 电位和阴离子需求度, 较小的粒径有助于助剂在纤维表面上吸附, 有利于乳液的稳定和在纤维表面的均匀分布、键合. 采用激光粒度仪和颗粒电荷测定仪分别测定了 CSA-4 和 CSA-15 两种乳液增强剂的粒径、粒径分布、Zeta 电位和阴离子需求度, 结果如表 1、图 1 和图 2 所示.

表 1 乳液增强剂的粒径、Zeta 电位和阴离子需求度

Tab. 1 Particle size, Zeta potential and anion demand of paper strength agents

增强剂	粒径/nm	多分散性	Zeta 电位 /mV	阴离子需求度 /meq · g ⁻¹
CSA-15	133.9	0.291	48.92	0.353
CSA-4	59.9	0.252	61.02	0.373

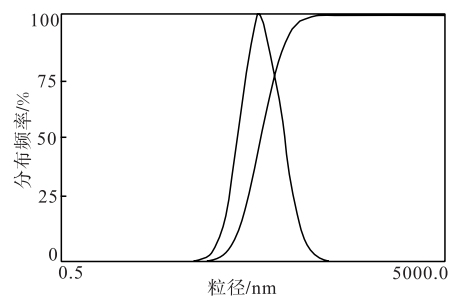


图 1 CSA-4 粒径分布曲线图

Fig. 1 Particle size distribute of CSA-4

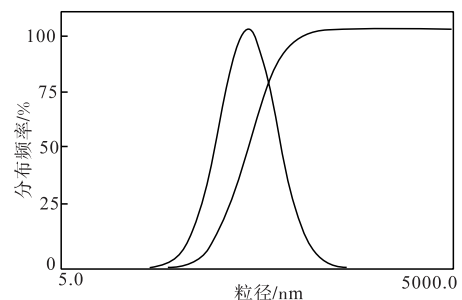


图 2 CSA-15 粒径分布曲线图

Fig. 2 Particle size distribute of CSA-15

从表 1 可以看到: CSA-15 的 Zeta 电位为 48.92 mV、阴离子需求度为 0.353 meq/g, 粒径为 133.9 nm, 粒径分布系数为 0.291, 分布较宽 (图

2). 与 CSA-15 相比, CSA-4 乳液的阴离子需求度 (0.373 meq/g) 较高, 使得 CSA-4 乳液粒径减小, 粒径的多分散性也减小, 即粒径分布相对更集中 (图 1), 乳液的 Zeta 电位更高. CSA-4 的粒径、粒径分布系数和 Zeta 电位分别为 59.9 nm、0.252 和 61.02 mV.

2.2 乳液增强剂对纸张强度的影响

CSA-4 和 CSA-15 两种纸张增强剂的用量分别为 0.10%、0.20%、0.35%、0.50% 和 0.65% (对绝干浆), 并添加助留剂阳离子淀粉和聚丙烯酰胺, 填料滑石粉和碳酸钙. 在快速纸页成形器上抄片, 定量为 60 g/m². 分别测定手抄片耐折度和抗张强度.

2.2.1 对耐折度的影响

不同用量乳液增强剂对纸张耐折度的增强作用如图 3 所示. 从图 3 可以看到: 随着增强剂用量的增加, 耐折度增加幅度不断提高, 当用量为 0.50% 时达到最大值, 如 CSA-4 用量为 0.50% 时, 其耐折度增加幅度为 207%. 超过 0.50% 后, 其耐折度增加幅度会下降.

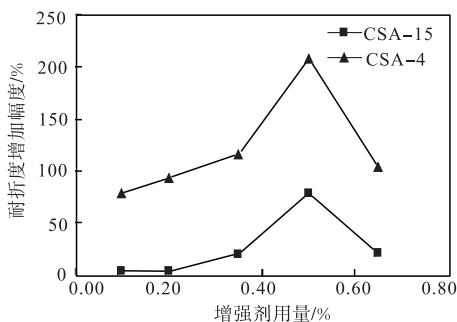


图 3 不同用量增强剂对纸张耐折度的影响

Fig. 3 Effect of paper strength agents charge on folding strength of handsheet

在用量均为 0.50% 时, 将 CSA-4 增强效果与常用增强剂 PAE 比较, 结果看到, PAE 耐折度增加 180.4%, 而 CSA-4 耐折度增加 207%, CSA-4 对纸张耐折度的增强效果明显高于 PAE.

2.2.2 对抗张强度的影响

不同用量乳液增强剂对纸张抗张强度的增强作用变化规律与耐折度变化规律基本相似 (图 4). 从图 4 可以看到: 随着增强剂用量的增加, 抗张强度增加幅度不断提高, 当用量为 0.50% 时达到最大值, 如 CSA-4 用量为 0.50% 时, 其抗张强度增加幅度为 43.6%. 超过 0.50% 后, 其抗张强度增加幅度会下降. 两种乳液增强剂对纸张抗张强度的增强效果不同, CSA-4 高于 CSA-15.

在用量均为 0.50% 时, 将 CSA-4 对纸张抗张强度

的增强效果与常用增强剂 PAE 比较, 结果看到, PAE 用量为 0.50% 时, 抗张强度增加 13.5%, 而 CSA-4 增加 43.6%, CSA-4 略高于 PAE.

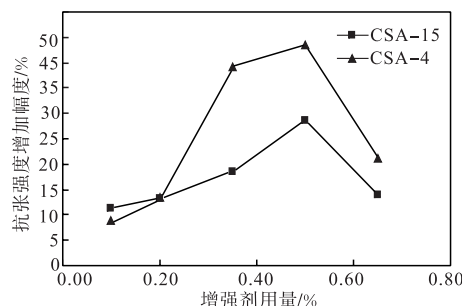


图 4 不同用量增强剂对纸张抗张强度的影响

Fig. 4 Effect of paper strength agents charge on tensile strength of handsheet

两种乳液增强剂对纸张耐折度、抗张强度的增强效果不同, CSA-4 高于 CSA-15. 其原因可能是 CSA-4 比 CSA-15 具有更小的粒径, 在纤维表面分布比较均匀. Zeta 电位和阴离子需求度又较高, 对纤维表面有较好的吸附、键合作用.

2.2.3 对湿抗张强度的影响

在用量均为 0.50% 条件下, 将 CSA-4、CSA-15 与 PAE 对纸张的湿强的影响进行比较, 结果图 5 所示. 从图 5 可以看到: CSA-4、CSA-15 和 PAE 用量均为 0.50% 时, 其湿抗张强度分别为 2.11 (N·m)/g、1.99 (N·m)/g 和 1.90 (N·m)/g. 三种助剂对纸张湿抗张强度增强效果相近. 考虑到 PAE 具有更高数量级的阴离子需求度 (约 3.1 meq·g⁻¹), 而阳离子乳液增强剂则阴离子需求度较低, 与纤维的吸附、键合作用均低于 PAE, 其增湿强作用可能来源于其抗水性能, 从而达到 PAE 的水平.

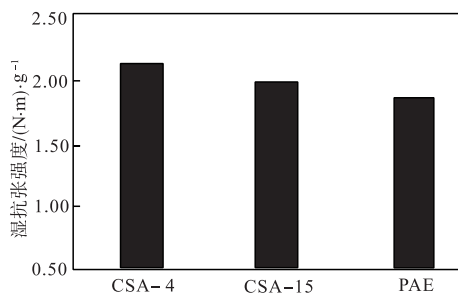


图 5 不同增强剂对纸张湿抗张强度的影响

Fig. 5 Effect of paper strength agents on wet strength of handsheet

2.3 乳液增强剂自助留性能

为了考察乳液增强剂的自助留性能, 实验中没有添加助留剂阳离子淀粉和聚丙烯酰胺. 实验条件为

CSA-4 用量为 0.50% (对绝干浆), 添加 5% 滑石粉和碳酸钙 ($m_{\text{滑石粉}} : m_{\text{碳酸钙}} = 1 : 1$)。在快速纸页成形器上抄片, 定量为 60 g/m^2 。分别测定手抄片抗张强度和耐折度, 并与添加助留剂试样比较, 结果如图 6。从图 6 可以看到, CSA-4 作为浆内添加剂, 不使用助留剂与添加助留剂比较, 无论是耐折度增加幅度还是抗张强度增加幅度都明显低于添加助留剂的试样。从乳液增强剂的阴离子需求度和 Zeta 电位测定结果分析, CSA-4 的阴离子需求度和 Zeta 电位分别为 0.373 meq/g 和 61.02 mV , 表明增强剂颗粒带弱正电荷, 可在带有负电荷的纤维表面自行留着。应用中为提高 CSA-4 的留着率可添加助留剂, 进一步提高增强效果。

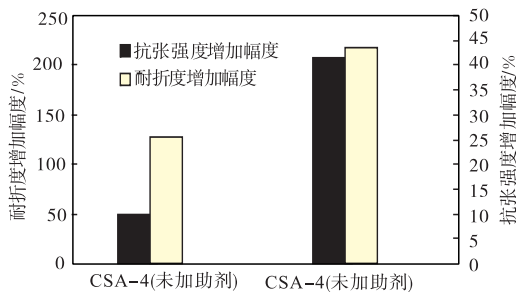


图 6 助留剂对耐折度和抗张强度增加幅度的影响

Fig. 6 Effect of retention agents on folding strength and tensile strength of handsheet

3 结论

(1) 由于在 CSA-4 的合成中加大了阳离子量, 结果导致 CSA-4 乳液的阴离子需求度、Zeta 电位高于 CSA-15, 致使粒径减小, 粒径的多分散性也减小、

粒径分布更集中。

(2) 随着增强剂用量的增加, 纸张的耐折度和抗张强度增加幅度不断提高, 当用量为 0.5% 时达到最大值, 超过 0.50%, 其耐折度增加幅度会下降, 而且 CSA-4 的增强效果高于 CSA-15。但 CSA-4 颗粒带弱正电荷, 在应用中仍需添加助留剂以进一步提高 CSA-4 的留着率。

(3) 在用量均为 0.50% 时, CSA-4 对纸张耐折度和抗张强度的增强效果高于 PAE。而 CSA-4、CSA-15 和 PAE 对纸张湿抗张强度的增强效果相近。

参 考 文 献:

- [1] 柳静芳, 张之东. 新型阳离子中性施胶剂 [J]. 造纸化学品, 1997, 3 (9): 24—25.
- [2] 李建文, 邱化玉. 造纸增强剂的研究现状及进展 [J]. 中国造纸, 2003, 22 (11): 55—59.
- [3] 裴继诚, 王永红, 范 华, 等. 硫酸铝-丙烯酸酯-松香体系中施胶技术: 中国, 1990654A [P]. 2005-12-29.
- [4] 张志斌, 周先礼, 章贤明. PVST 乳液的合成及在造纸增强中的作用 [J]. 中国造纸, 2000, 19 (4): 56—58.
- [5] 张光华, 傅志盛, 刘淑钗. XQ 乳液型纸张增强剂湿部应用性能的研究 [J]. 造纸化学品, 2000, 12 (4): 33—35.
- [6] 张国运, 沈一丁. 阳离子乳液型纸张增强剂的制备及应用 [J]. 造纸化学品, 2002, 14 (3): 34—36.
- [7] 林向阳. 箱板纸增强剂的开发 [J]. 造纸化学品, 1998, 10 (3): 12—17.
- [8] 张金枝, 程时远, 黄世强, 等. 无皂阳离子乳液共聚合研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15 (6): 76—78.