

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20230087

硅酸三钙-微纤化纤维素/重质碳酸钙复合填料的 制备及其性能

王越平, 喻婧, 王俊婷, 李志强, 李群

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 将硅酸三钙水化反应引入到复合填料的制备过程, 采用行星式球磨机制备出能与纸张纤维进行交联的反应型填料, 并对填料以及其加填纸张的结构和性能进行表征。结果表明: 硅酸三钙与微纤化纤维素 (microfibrillated cellulose, MFC) 在研磨过程中可以形成电位为正值硅酸三钙-MFC 复合物, 并吸附电位为负值的重质碳酸钙 (ground calcium carbonate, GCC), 最终形成含有羟基的三元硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料。复合填料的留着率相较于传统 GCC 的留着率提升了 17%; 填料研磨时间为 20 h 时, 三元复合填料加填纸张的裂断长相较于 GCC/MFC 二元复合填料加填纸张的裂断长提升 20% 左右。

关键词: 复合填料; 硅酸三钙; 水化反应; 纸张性能

中图分类号: TS753.9 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2024)01-0022-08

Preparation and Properties of Tricalcium Silicate-MFC/GCC Composite Filler

WANG Yueping, YU Jing, WANG Juntong, LI Zhiqiang, LI Qun

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

Abstract: In our current study, the hydration reaction of tricalcium silicate was introduced into the preparation process of composite fillers, the reaction type inorganic fillers that can crosslink with cellulose fibers were prepared with the use of a planetary ball mill, and the structure and the properties of fillers and the paper filled with the fillers were characterized. The results showed that tricalcium silicate and microfibrillated cellulose (MFC) could form a two-component tricalcium silicate MFC composite with a positive potential value during the grinding process, then adsorb ground calcium carbonate (GCC) with a negative potential value, and finally form three-component tricalcium silicate MFC/GCC composite filler containing hydroxyl groups. The retention rate of composite fillers increased by 17% compared to traditional GCC fillers; the fracture length of the paper filled with the three-component composite filler increased by about 20% compared to that filled with GCC/MFC composite filler when the grinding time of the filler reached 20 hours.

Key words: composite filler; tricalcium silicate; hydration reaction; paper properties

引文格式:

王越平, 喻婧, 王俊婷, 等. 硅酸三钙-微纤化纤维素/重质碳酸钙复合填料的制备及其性能[J]. 天津科技大学学报, 2024, 39(1): 22-29.

WANG Y P, YU J, WANG J T, et al. Preparation and properties of tricalcium silicate-MFC/GCC composite filler[J]. Journal of Tianjin university of science & technology, 2024, 39(1): 22-29.

造纸填料是一种在造纸过程中加入纸张浆料中且基本不溶于水的无机固体微粒, 是纸张中除纤维外

收稿日期: 2023-04-07; 修回日期: 2023-05-30

作者简介: 王越平 (1997—), 男, 天津人, 硕士研究生; 通信作者: 李群, 教授, liqun@tust.edu.cn

含量最高的组分^[1-2]。造纸填料的加入可以提升纸张的光学性能^[3]、印刷适性^[4]、平滑度^[5]等性能,还可以改善纸浆在纸机网部的滤水性能,从而降低湿纸幅的含水量^[6],提升纸机车速并降低蒸汽用量,达到降低造纸过程总体能耗、降低成本的效果^[7-8]。但是,造纸填料的加入会导致纸张产生物理强度下降,内部施胶效率下降,印刷中掉毛、掉粉、糊版现象,以及纸机、印版磨损加剧等问题^[9]。

微纤化纤维素(microfibrillated cellulose, MFC)是一种以植物纤维为原料制备的具有纳米尺寸的纤维基材料,一般通过物理^[10]、化学^[11-13]、生物^[14]或静电纺丝的方法进行制备, MFC 具有高机械强度、大比表面积、高长径比、高阻隔性、可降解等优势^[15]。使用 MFC 对填料进行改性可以使填料絮凝,增大填料的体积,同时 MFC 还可以填补纸张纤维间的空隙,从而提升填料的留着率。已有实验表明将 MFC 加入重质碳酸钙(ground calcium carbonate, GCC)中使 GCC 发生絮凝,可以明显提升填料的留着率^[16]。

硅酸三钙(Ca_3SiO_5)是一种无机化合物^[17],是硅酸盐水泥的主要成分,为白色固体^[18],常用作建筑胶凝材料^[19]、骨组织和牙缺损修复材料^[20]。硅酸三钙与水可以发生水化反应,相对于硅酸盐水泥中的其他成分其反应速率较快,放热量较高^[21]。水化反应是水泥加水混合后固化的主要原因^[22],其反应历程大致为硅酸三钙与水发生水化反应生成具有网状结构的水化硅酸钙凝胶和氢氧化钙晶体,随着反应进行,水化硅酸钙凝胶聚合硬化,形成具有微孔和一定强度的块体水化硅酸钙。本研究以硅酸三钙、2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)氧化纤维、GCC 为原料,将硅酸三钙水化反应引入填料制备当中,探讨通过化学反应制备出能与纸张纤维进行交联的反应型填料,使填料拥有较高的留着率并使加填纸张拥有更好的物理性能,为现有的填料改性方式扩展出新的途径。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

阔叶木硫酸盐浆,巴西 SUZANO 公司;GCC(粒径约 0.3 mm)、凹凸棒黏土,工业级,灵寿县鑫诚矿产品有限公司;硅酸三钙,工业级,山东多聚化学有限公司;TEMPO 试剂,分析纯,韶远化学科技(上海)有限公司;溴化钠、膨润土,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;次氯酸钠(有效氯含量 $\geq 60\%$)、浓

盐酸,天津市江天化工技术有限公司;氢氧化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;溴化钾,光谱纯,国药集团化学试剂有限公司;阳离子淀粉(取代度 0.025~0.035),东莞东美食品有限公司;阳离子聚丙烯酰胺,分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

TJX-450 型行星式球磨机,天津市东方天净科技发展有限公司;T18BS25 型 IKA 高速分散机,德国艾卡公司;ALPHA 1-2LD 型真空冷冻干燥机,德国 Christ 公司;No. 2505 型 Valley 打浆机,日本 KRK 公司;ZDJ-100 型打浆度测定仪,德国 ESTANIT 公司;RK-2A-KWT 型抄纸机,奥地利 PTI 公司;FE20 型精密 pH 计、HE83/02 型快速水分测定仪,瑞士梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克公司;JSM-IT300 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;LS13 320 型激光粒度仪,美国 Beckman Coulter 公司;DDA 型真空动态滤水仪,瑞典 AAK 公司;100-240V 型 Zeta 电位仪,德国 AFG 公司;97015 型标准疏解机、250 型纸张厚度测试仪、SE062 型抗张强度测定仪、PC CTP-ISO 型白度测定仪,瑞典 Lorentzen & Wetrtre 有限公司;Z326 型高速离心机,德国 HERMLE Labortechnik GmbH 公司。

1.2 实验方法

复合填料的制备流程如图 1 所示。

1.2.1 TEMPO 氧化纤维的制备

将 10 g(绝干)阔叶木硫酸盐漂白浆板破碎后在 700 g 水中浸泡 24 h,加入 0.1 g TEMPO 试剂和 1 g 溴化钠,搅拌 30 min;用 0.1 mol/L 的盐酸调节体系 pH 至 10.5,滴加 90 g 次氯酸钠溶液(pH 为 10.5)反应 4 h,反应过程中滴加 0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液保持体系 pH 为 10.5;反应结束后将悬浮浆用去离子水洗涤数次至中性,TEMPO 氧化纤维制备完成。

1.2.2 GCC/MFC 复合填料的制备

分别将 GCC(添加量为 20、19、18、16 g)、TEMPO 氧化纤维(添加量为 0、1、2、4 g)、聚丙烯酸钠(添加量为 0.025 g)、蒸馏水(添加量为 30 g)加入 4 个聚四氟乙烯球磨罐(研磨介质为锆珠)中,使用行星式球磨机进行研磨,研磨时间为 5、10、20 h。使用筛网分离研磨得到的填料并使用 IKA 高速分散机分散均匀,12 组 GCC/MFC 复合填料制备完成。

1.2.3 硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料的制备

将 5 g 硅酸三钙、5 g TEMPO 氧化纤维、40 g 蒸馏水加入聚四氟乙烯球磨罐(研磨介质为锆珠)中,使

用行星式球磨机研磨 20 h。使用筛网分离研磨得到的浆体并使用 IKA 高速分散机分散均匀, 硅酸三钙-MFC 复合物制备完成。用吸管吸取 3~4 mL 试样滴在培养皿上, 使用冷冻干燥机进行干燥, 之后进行红外光谱分析。

分别将 GCC(添加量为 10、10、9、5 g)、TEMPO 氧化纤维(添加量为 10、5、5、5 g)、硅酸三钙(添加量为 0、5、5、5 g)、凹凸棒黏土(添加量为 0、0、1、5 g)、

聚丙烯酸钠(添加量为 0.025 g)加入 4 个聚四氟乙烯球磨罐(研磨介质为锆珠)中使用行星式球磨机研磨 20 h。使用筛网分离研磨得到的填料并使用 IKA 高速分散机分散均匀, 加入凹凸棒黏土的硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料制备完成。用吸管吸取 3~4 mL 填料滴在培养皿上, 使用冷冻干燥机进行干燥, 之后进行红外光谱分析。

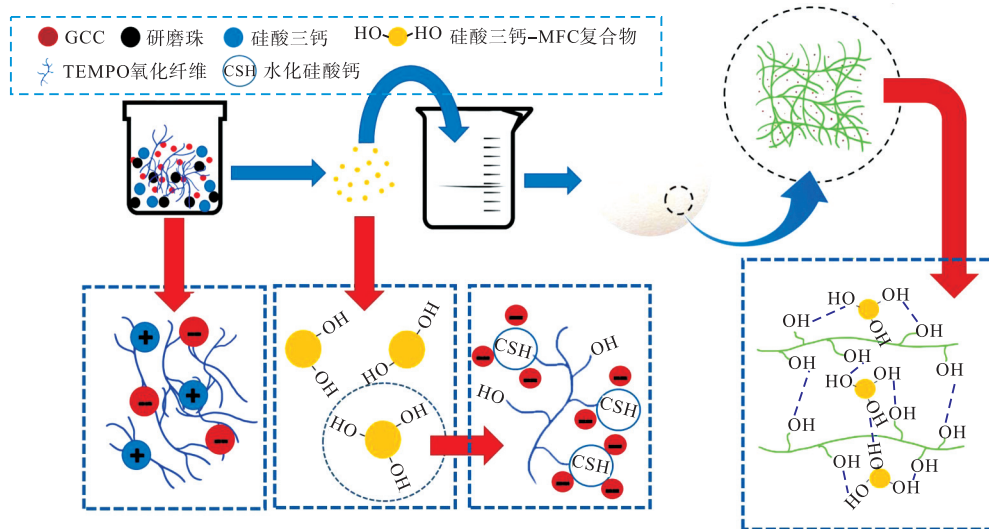


图 1 硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料制备流程图

Fig. 1 Flow chart of preparation of tricalcium silicate-MFC/GCC composite filler

分别将 GCC(添加量为 9 g)、TEMPO 氧化纤维(添加量为 0、1、2、4 g)、硅酸三钙(添加量为 10、9、8、6 g)、凹凸棒黏土(添加量为 1 g)、聚丙烯酸钠(添加量为 0.025 g)、蒸馏水(添加量为 30 g)加入 4 个聚四氟乙烯球磨罐(研磨介质为锆珠)中。使用行星式球磨机对填料进行研磨(研磨时间为 5、10、20 h)。使用筛网分离研磨得到的填料并使用 IKA 高速分散机分散均匀, 12 组硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料制备完成。

1.3 硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料的性能表征

1.3.1 红外光谱分析

将硅酸三钙-MFC 复合物、TEMPO 氧化纤维、硅酸三钙、加入凹凸棒黏土的硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料在 60 °C 下热风干燥 24 h, 溴化钾在 105 °C 下热风干燥 4 h。将样品与溴化钾按质量比 1:100 混合研磨后使用油压机压片。使用傅里叶变换红外光谱仪测定样品的红外吸收光谱, 设置分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描范围为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 扫描电子显微镜分析

采用 3 mol/L 的盐酸对一定量的硅酸三钙-

MFC/GCC 复合填料(研磨时间为 20 h, 共 4 组)进行酸洗(去除其中的 GCC 等成分), 得到较为纯净的硅酸三钙-MFC 复合物。将酸洗后的硅酸三钙-MFC 复合物用去离子水洗涤数次并用 IKA 高速分散机分散均匀。用吸管吸取 3~4 mL 试样滴在培养皿上, 使用冷冻干燥机进行干燥, 用导电胶将完全干燥的填料样品粘在样品台上, 喷金后进行观察。

1.3.3 Zeta 电位分析

将 5 g 填料样品和 15 mL 蒸馏水加入离心管中, 使用涡旋振荡器进行混合。混合好的样品用离心机进行分离, 转速为 3000 r/min, 离心时间 10 min。取上清液, 使用 Zeta 电位分析仪进行分析。

1.3.4 粒径分析

采用激光粒度分析仪表征硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料(研磨时间为 20 h)的粒径分布。

1.3.5 留着率分析

使用 Valley 打浆机将漂白硫酸盐阔叶木浆打浆至 50 °SR, 调节浆料浓度至 0.8%。将填料与助留助滤剂分别加入 4 组总浆量为 1 kg 的纸浆当中, 具体添加量见表 1。使用动态滤水仪对 4 组纸浆中填料的

留着率进行检测。

1.4 纸页抄造与纸页性能分析

1.4.1 纸页抄造

使用 Valley 打浆机将漂白硫酸盐阔叶木浆打浆至 50 °SR, 调节浆料浓度至 0.8%; 将不同 TEMPO 氧化纤维添加量、不同研磨时间的硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料和 GCC/MFC 复合填料分别加入总浆量为 1 kg 的纸浆中, 使用疏解机对浆料进行疏解(转数为 10 000 r); 疏解完成后, 使用快速纸页成型器抄造成定量为 65 g/m² 的纸页。

表 1 纸浆中各组分添加量参数

Tab. 1 Parameters for added amount of each component in pulp

编号	各组分添加量/g				
	GCC 填料	硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料	阳离子淀粉	阳离子聚丙烯酰胺	膨润土
1	2	0	0	0	0
2	2	0	0.15	0.005	0.07
3	0	2	0	0	0
4	0	2	0.15	0.005	0.07

注: GCC 填料的研磨时间为 20 h; 硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料的研磨时间为 20 h, 填料中 TEMPO 氧化纤维添加量为 10%。

1.4.2 纸页物理性能测定

分别依据 GB/T 451.2—2002《纸和纸板定量的测定》、GB/T 451.3—2002《纸和纸板厚度的测定》、GB/T 12914—2018《纸和纸板 抗张强度的测定 恒速拉伸法(20 mm/min)》、GB/T 24999—2018《纸和纸板 D65 亮度最高限量》对填料加填纸页的相关物理性能进行测定。

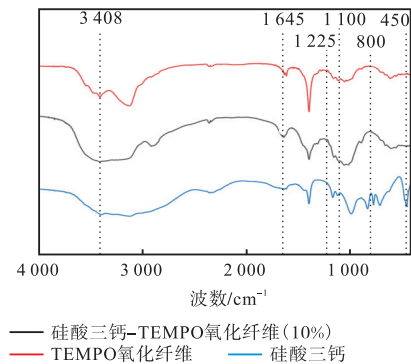
2 结果与讨论

2.1 硅酸三钙-MFC 反应性能分析

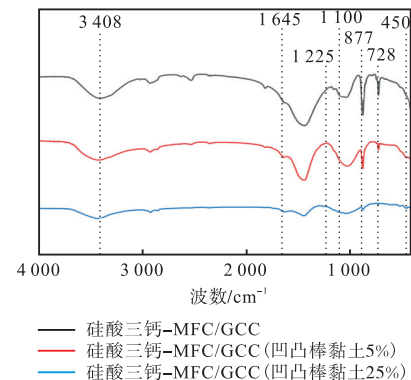
硅酸三钙、TEMPO 氧化纤维以及硅酸三钙-TEMPO 氧化纤维研磨 20 h 产物的红外光谱如图 2(a) 所示。硅酸三钙-TEMPO 氧化纤维 20 h 研磨产物与硅酸三钙的红外光谱图相比, 在 450、800、1 100 cm⁻¹ 处吸收峰强度均有明显减弱。450 cm⁻¹ 处的特征峰归属于硅氧键的弯曲振动, 800 cm⁻¹ 和 1 100 cm⁻¹ 处的特征峰归属于内部硅氧四面体单元中硅氧键的反对称和对称伸缩振动, 1 225 cm⁻¹ 处的特征峰归属于分子筛外部连接的硅氧键的反对称伸缩振动, 这些吸收峰的减弱说明硅酸三钙在研磨过程中逐渐转化为水化硅酸钙。硅酸三钙-TEMPO 氧化纤维研磨 20 h 产物与 TEMPO 氧化纤维的红外光谱图

相比, 在 1 645 cm⁻¹ 处吸收峰强度有一定的增强、3 408 cm⁻¹ 处吸收峰强度有一定的减弱。1 645 cm⁻¹ 处为结晶水的振动峰, 3 408 cm⁻¹ 处为羟基的伸缩振动峰, 说明在 TEMPO 氧化纤维与硅酸三钙共同研磨后, 硅酸三钙-MFC 复合物的羟基减少, 结合水增多, 硅酸三钙产生了水化反应逐渐生成了水化硅酸钙。纤维上丰富的亲水基团与水泥材料间具有强界面结合^[23], 因此在硅酸三钙与 TEMPO 氧化纤维一起研磨的过程中, 硅酸三钙逐渐转化为水化硅酸钙并与 TEMPO 氧化纤维紧密结合, 最终形成水化硅酸钙-MFC 复合物。

GCC-TEMPO 氧化纤维-硅酸三钙、GCC-TEMPO 氧化纤维-硅酸三钙(添加 5% 凹凸棒黏土)、GCC-TEMPO 氧化纤维-硅酸三钙(添加 25% 凹凸棒黏土)研磨 20 h 产物的红外光谱如图 2(b) 所示。



(a) 硅酸三钙、TEMPO 氧化纤维以及硅酸三钙-TEMPO 氧化纤维研磨 20 h 产物



(b) GCC/MFC-硅酸三钙复合填料研磨 20 h 产物

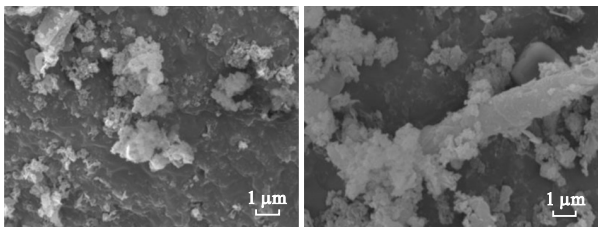
图 2 复合填料红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of composite fillers

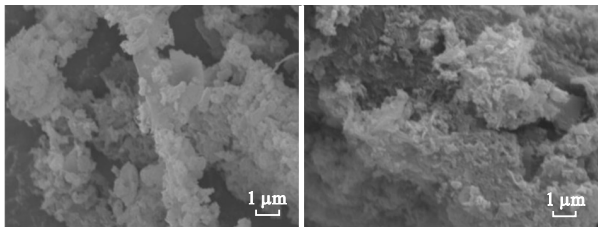
将 3 种研磨产物的红外光谱图进行对比, 发现在 450、728、877、1 100、1 645、3 408 cm⁻¹ 处均有明显变化, 且凹凸棒黏土添加量越大变化越明显。这说明在研磨过程中凹凸棒黏土能起到加速水化反应的作用。凹凸棒黏土是一种具有链层状结构的含水富镁

铝硅酸盐黏土矿物。目前已有研究表明,在一定范围内加入镁盐^[24]和铝盐^[25]可以提升水泥的水化反应效率。凹凸棒黏土具有良好的悬浮性,能有效防止填料体系发生沉淀、分层,在研磨中可以增加 TEMPO 氧化纤维与硅酸三钙的均匀性,从而提升反应效率。但当凹凸棒黏土添加量过高时,研磨产物红外光谱中羟基的振动峰基本消失。由于在纸张抄造过程中需要填料中含有一定的羟基以便与纸张纤维形成氢键,因此在复合填料中加入少量凹凸棒黏土即可达到加速反应的效果,同时可以保证水化硅酸钙-MFC 复合物表面仍存在一定量的羟基。

硅酸三钙和不同 TEMPO 氧化纤维添加量的硅酸三钙-MFC 研磨 20 h 产物的扫描电子显微镜图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着研磨的进行,在 MFC 表面生成了水化硅酸钙,表明研磨中硅酸三钙逐渐转化为水化硅酸钙并与 MFC 紧密结合。



(a) 硅酸三钙研磨 20 h (b) 硅酸三钙-MFC (5%) 研磨 20 h



(c) 硅酸三钙-MFC (10%) 研磨 20 h (d) 硅酸三钙-MFC (20%) 研磨 20 h

图 3 水合硅酸钙-MFC 复合物的扫描电子显微镜图

Fig. 3 Scanning electron microscope images of hydrated calcium silicate MFC composites

硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料(研磨时间为 20 h)的粒径分布图,如图 4 所示。

复合填料的研磨时间达到 20 h 后,添加 TEMPO 氧化纤维的复合填料,其粒径分布主要集中在 0.1 ~ 1 μm,说明随着研磨时间的增加,TEMPO 氧化纤维逐渐被研磨成 MFC。TEMPO 氧化纤维在研磨成 MFC 后,纤维表面可以暴露出更多的羟基,在纸张加填的过程中可以与纸张纤维表面的羟基形成更多氢键,从而提升复合填料的留着率和复合填料加填纸张的物理强度。

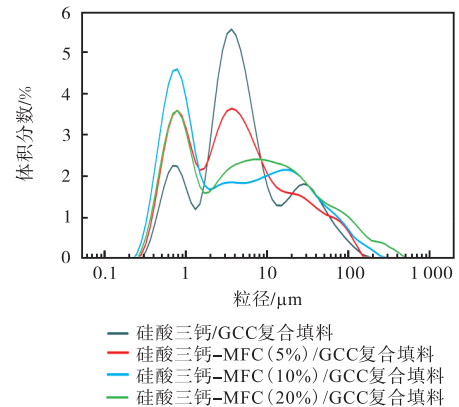


图 4 不同 TEMPO 氧化纤维添加量下硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料研磨 20 h 后的粒径分布图

Fig. 4 Particle size distribution of tricalcium silicate-MFC/GCC composite filler with different TEMPO oxidized fiber additions after 20 h grinding

2.2 硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料性能表征

在水溶液中 TEMPO 氧化纤维和 GCC 的电位为负值,在加入硅酸三钙进行研磨后,其 Zeta 电位的变化见表 2。

表 2 不同研磨时间、不同 TEMPO 氧化纤维添加量的反应型填料的 Zeta 电位

Tab. 2 Zeta potential of reactive fillers with different grinding times and different TEMPO oxidized fiber contents

处理方式	Zeta 电位/mV		
	5 h	10 h	20 h
硅酸三钙/GCC 填料	-14.78	-7.01	16.89
硅酸三钙-MFC (5%)/GCC 复合填料	-13.73	-9.17	12.38
硅酸三钙-MFC (10%)/GCC 复合填料	-10.77	-10.77	0.00
硅酸三钙-MFC (20%)/GCC 复合填料	-20.98	-18.68	-14.36

硅酸三钙/GCC 复合填料与硅酸三钙-MFC (5%)/GCC 复合填料在研磨时,填料 Zeta 电位由负值逐渐变为正值,且最终电位分别为 16.89 mV、12.38 mV,说明在填料体系中,这两种填料倾向于凝聚但仍有一定的稳定性,且在研磨结束后填料的电位为正值。硅酸三钙-MFC (10%)/GCC 复合填料在研磨时填料 Zeta 电位由-10.77 mV 逐渐达到 0 mV,即随着研磨时间的增加,填料 Zeta 电位逐渐达到等电点,此时该填料极易形成絮凝体。硅酸三钙 MFC (20%)/GCC 复合填料在研磨时,由于填料中 TEMPO 氧化纤维添加量过大,导致填料 Zeta 电位由-20.98 mV 逐渐变为-14.36 mV,填料 Zeta 电位绝对值变小,说明填料随着研磨时间的延长变得愈发倾向于絮凝。随着填料中 TEMPO 氧化纤维添加量的提升,填料整体的正电位逐渐被添加纤维中的负电位抵消。因此,在研磨

20 h 后填料整体的 Zeta 电位逐渐由正值转变为负值。同时,由于在填料体系中水化硅酸钙-MFC 复合物的电位为正值,可以吸附电位为负值的 GCC,因此在填料中 TEMPO 氧化纤维添加量在 10% 以下时,研磨 20 h 后的硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料会形成电位为正且表面带有羟基的絮凝体。由于在复合填料制备过程中需要填料整体具有良好的絮凝性,因此纤维添加量 10% 为最佳。

GCC、硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料未加入助留助滤剂与加入助留助滤剂后的留着率对比结果见

表 3 GCC、硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料是否加入助留助滤剂时的留着率

Tab. 3 Retention rate of GCC, tricalcium silicate-MFC/GCC composite filler with or without the addition of retention and filtration aids

填料名称	研磨时间/h	填料粒径/ μm	未加入助留助滤剂留着率/%	加入助留助滤剂留着率/%
GCC	20	3.4	31.2	76.7
GCC + 10% TEMPO 氧化纤维 + 硅酸三钙复合填料	20	15.9	38.7	89.5

2.3 硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料加填纸页性能表征

复合填料加填对纸页裂断长的影响如图 5 所示。

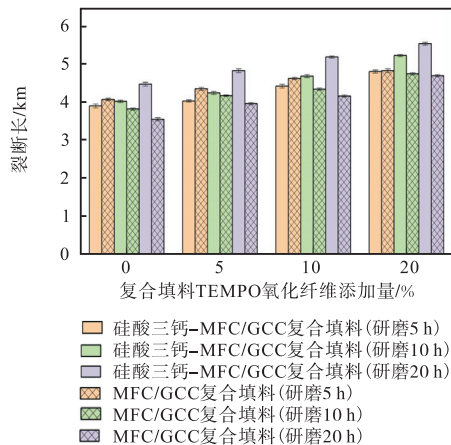


图 5 复合填料加填对纸页裂断长的影响

Fig. 5 Effect of added composite filler on paper breaking length

在硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料中的 TEMPO 氧化纤维添加量一致时,填料加填纸页的裂断长随着填料研磨时间的增加而逐渐变大;在硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料的研磨时间一致时,填料加填纸页随着填料中 TEMPO 氧化纤维添加量的增大而逐渐变大。未添加 TEMPO 氧化纤维的硅酸三钙/GCC 复合填料,随着研磨时间的增加,填料逐渐发生絮凝,且填料的电位逐渐由负值变为正值。在纸页抄造过程中,电位为正值硅酸三钙/GCC 复合填料可以吸附电位为负值的纸页纤维,且填料在絮凝后粒径增

表 3。硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料的留着率在加入助留助滤剂前后相较于 GCC 填料均有明显提升,在加入助留助滤剂后,硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料的留着率相较于传统 GCC 填料的留着率提升了 17%。硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料中的硅酸三钙-MFC 复合物可以对 GCC 进行吸附,使复合填料的粒径增大,从而提高复合填料的留着率;同时,填料中 MFC 上存在的羟基也可以和纸张纤维上的羟基形成氢键,同样可以提升复合填料的留着率。

大,可以更好地留着在纸页纤维交织而成的网络之中。硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料在研磨过程中,由于硅酸三钙水化反应的特性,在研磨时间逐渐增加后,反应开始进行,并随着研磨时间的增加逐渐反应完全。反应完全后生成的硅酸三钙-MFC 复合物可以吸附 GCC,使填料逐渐絮凝成一个整体。在纸张抄造的过程中,絮凝后粒径较大填料可以更好地保留在纸页纤维交织形成的网络中,同时填料絮凝体上的羟基可以与纸页纤维的羟基进行氢键结合,使填料借助氢键结合保留在纸页当中,而这部分氢键在纸页干燥后可以提升纸页的强度性能。因此,硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料加填纸张的裂断长逐渐增大^[26-27]。

通过对图 5 中不同研磨时间 MFC/GCC 复合填料与硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料加填纸页裂断长性能的对比可以看出,在填料研磨时间为 5 h 时, MFC/GCC 复合填料加填纸页的裂断长要稍优于硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料加填纸页的裂断长。在填料研磨时间为 10 h 时, MFC/GCC 复合填料加填纸页的裂断长稍逊色于硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料加填纸页裂断长。在填料研磨时间为 20 h 时,硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料加填纸页裂断长比 MFC/GCC 复合填料加填纸页的裂断长提升了 20% 左右。由于硅酸三钙的水化反应需要较长时间的研磨才能够达到预期的效果,因此在短时间研磨时,硅酸三钙的水化反应还未开始,且硅酸三钙在纸张中也无法为纸张提供强度性能,因此 MFC/GCC 复合填料加填纸页的裂断长稍优于硅酸三钙-MFC/GCC 复合

填料加填纸页的裂断长。但随着研磨时间的逐渐增加,硅酸三钙的水化反应开始并逐渐进行,硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料加填纸页的裂断长逐渐增加,直至反超 MFC/GCC 复合填料加填纸页的裂断长性能。由此可以说明,在达到一定的反应时间后,硅酸三钙的加入对填料加填纸页的裂断长性能有明显的提升作用。

图 6 和图 7 分别反映了硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料在不同纤维添加量和研磨时间下对复合填料加填纸页白度和不透明度的影响。

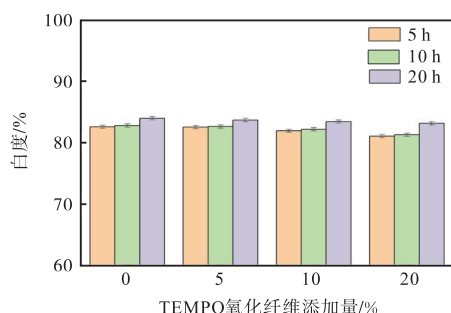


图 6 硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料加填对纸页白度的影响

Fig. 6 Effect of added tricalcium silicate-MFC/GCC composite filler on paper whiteness

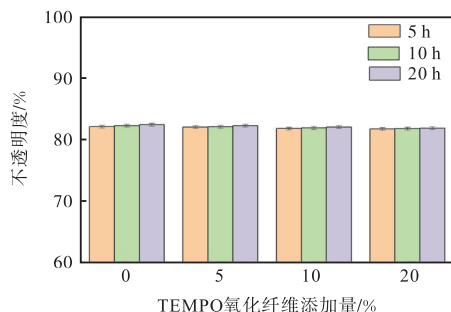


图 7 硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料加填对纸页不透明度的影响

Fig. 7 Effect of added tricalcium silicate-MFC/GCC composite filler on paper opacity

一般来说,随着纸页中填料的含量下降,纤维的含量上升,纸页的白度和不透明度应不断下降,但是在硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料中添加的 TEMPO 氧化纤维上会附着大量的水化硅酸钙,在纸页中并不能起到降低白度和不透明度的作用。因此,硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料加填纸页的白度和不透明度受到复合填料中 TEMPO 氧化纤维添加量变化的影响几乎可以忽略不计^[26-27]。

以上实验结果初步证明反应型复合填料应用于纸页中对纸页的物理性能有一定程度的提升,说明反

应型复合填料在提升加填纸页物理性能方面有一定的应用前景。该反应型复合填料的制备方法,为目前的复合填料制备领域提供了新的制备思路。

3 结论

本研究将 TEMPO 氧化纤维、硅酸三钙、GCC 共同研磨,将水化反应引入到复合填料的制备当中,探究纤维与硅酸三钙在研磨中进行结合的可行性,并完成了硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料的制备。之后对复合填料的性质及其加填纸页的物理性能进行分析,得到如下结论:

(1) 通过红外光谱表征以及扫描电子显微镜证实,在研磨中硅酸三钙可以通过水化反应逐渐转化为水化硅酸钙并与 MFC 紧密结合。

(2) 加入助留助滤剂后,硅酸三钙-MFC/GCC 复合填料的留着率相较于传统 GCC 填料的留着率提升了 17%。

(3) 混合研磨时间为 20 h 时,在复合填料中引入硅酸三钙可以使复合填料加填纸页的裂断长提升 20% 左右。

参考文献:

- [1] FAN H M, ZHU G P, QI Y N, et al. Calcination-carbonization two-step process to improve the brightness of fly ash and its application in paper filling[J]. Nordic pulp & paper research journal, 2019, 34(1): 59-66.
- [2] GIGANTE V, CINELLI P, SANDRONI M, et al. On the use of paper sludge as filler in biocomposites for injection moulding[J]. Materials, 2021, 14(10): 2688.
- [3] GABER M A W. Characterizations of El Minia limestone for manufacturing paper filler and coating[J]. Egyptian journal of petroleum, 2018, 27(4): 437-443.
- [4] QIU Y J, CAO S T, CHEN F F, et al. Synthesis of calcium silicate as paper filler with desirable particle size from desilication solution of silicon-containing waste residues[J]. Powder technology, 2020, 368: 137-148.
- [5] CHEN Z C, LI C T, SONG Z Q, et al. Modification of precipitated calcium carbonate filler for papermaking with adsorption of cationically derivatized chitosan and carboxymethyl chitosan[J]. BioResources, 2014, 9(4): 5917-5927.
- [6] 刘建安,董晓斌,樊慧明,等. 微硅矿物粉性能及用做造纸填料的可行性研究[J]. 造纸科学与技术, 2018,

- 37(5):48-51.
- [7] SONG S X, WANG P Y, ZHANG M Y, et al. A novel fly ash based calcium silicate paper filler: its retention, drainage and particle size effects[J]. IPPTA, 2018, 30(2):6-11.
- [8] SONG S X, ZHEN X L, ZHANG M Y, et al. Engineered porous calcium silicate as paper filler: effect of filler morphology on paper properties[J]. Nordic pulp & paper research journal, 2018, 33(3):534-541.
- [9] KANG D S, HAN J S, CHOI J S, et al. Development of deformable calcium carbonate for high filler paper[J]. ACS Omega, 2020, 5(25):15202-15209.
- [10] HERRICK F W, CASEBIER R L, HAMILTON J K, et al. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility[J]. Journal of applied polymer science, 1983, 37(9):797-813.
- [11] NADERI A, LINDSTRÖM T, SUNDSTRÖM J. Carboxymethylated nanofibrillated cellulose: rheological studies[J]. Cellulose, 2014, 21:1561-1571.
- [12] SAINI S, FALCO Ç Y, BELGACEM M N, et al. Surface cationized cellulose nanofibrils for the production of contact active antimicrobial surfaces[J]. Carbohydrate polymers, 2016, 135:239-247.
- [13] GHANADPOUR M, CAROSIO F, LARSSON P T, et al. Phosphorylated cellulose nanofibrils: a renewable nanomaterial for the preparation of intrinsically flame-retardant materials[J]. Biomacromolecules, 2015, 16(10):3399-3410.
- [14] WANG H, XIE H X, DU H S, et al. Highly efficient preparation of functional and thermostable cellulose nanocrystals via H₂SO₄ intensified acetic acid hydrolysis[J]. Carbohydrate polymers, 2020, 239:116233.
- [15] PARK S, OH J, KIM J M, et al. Facile preparation of cellulose nanofiber derived carbon and reduced graphene oxide co-supported LiFePO₄ nanocomposite as enhanced cathode material for lithium-ion battery[J]. Electrochimica acta, 2020, 354:136707.
- [16] ÄMMÄLÄ A, LIIMATAINEN H, BURMEISTER C, et al. Effect of tempo and periodate-chlorite oxidized nanofibrils on ground calcium carbonate flocculation and retention in sheet forming and on the physical properties of sheets[J]. Cellulose, 2013, 20:2451-2460.
- [17] SÁNCHEZ-HERRERO M J, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO Á. Alkaline hydration of C₂S and C₃S[J]. Journal of the American ceramic society, 2016, 99(2):604-611.
- [18] THOMAS J J, JENNINGS H M, CHEN J J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement[J]. The journal of physical chemistry C, 2009, 113(11):4327-4334.
- [19] OEY T, TIMMONS J, STUTZMAN P, et al. An improved basis for characterizing the suitability of fly ash as a cement replacement agent[J]. Journal of the American ceramic society, 2017, 100(10):4785-4800.
- [20] BARANDEHFARD F, RAD M K, HOSSEINIA A, et al. The addition of synthesized hydroxyapatite and fluorapatite nanoparticles to a glass-ionomer cement for dental restoration and its effects on mechanical properties[J]. Ceramics international, 2016, 42(15):17866-17875.
- [21] OEY T, KUMAR A, FALZONE G, et al. The influence of water activity on the hydration rate of tricalcium silicate[J]. Journal of the American ceramic society, 2016, 99(7):2481-2492.
- [22] KOLLMUSS M, PREIS C E, KIST S, et al. Differences in physical characteristics and sealing ability of three tricalcium silicate-based cements used as root-end-filling materials[J]. American journal of dentistry, 2017, 30(4):185-189.
- [23] OH J A, AAKYIIR M, LIU Y, et al. Durable cement/cellulose nanofiber composites prepared by a facile approach[J]. Cement and concrete composites, 2022, 125:104321.
- [24] 王付兰,王琦,黄丹. 丙烯酸钙/镁对水泥水化进程的影响[J]. 四川水泥, 2014(3):113-117.
- [25] 沈晓冬,马素花,王洪芬,等. 含硫铝酸钙硅酸盐水泥中粉煤灰活化机理[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(2):175-182.
- [26] ZHANG M Y, LI Q M, SONG S X, et al. Increase of paper strength and bulk by co-flocculation of fines and fly ash-based calcium silicate[J]. BioResources, 2016, 11(3):7406-7415.
- [27] 李秋梅,张美云,郝宁,等. 湿法研磨对粉煤灰基新型硅酸钙填料特性及其成纸性能的影响[J]. 纸和造纸, 2015, 34(11):43-46.