

阳离子聚合物施胶增效剂的制备与应用^{*}



CHU F Q

褚夫强^{1,2}, 邱化玉¹, 李建文¹, 陈夫山²

(1. 山东轻工学院 制浆造纸工程省级重点学科, 山东 济南 250100

2 天津科技大学 材料科学与化学工程学院, 天津 300222)

摘 要: 以丙烯酸甲酯、苯乙烯和阳离子单体为主要原料, 采用无皂聚合法制备了阳离子聚丙烯酸酯乳液 (CPEE), 优化的制备工艺为: 阳离子单体用量为总单体量的 5%, 引发剂用量为总单体量的 1%。CPEE、阳离子聚酰胺多胺环氧氯丙烷 (PAE) 和阳离子淀粉 (CS) 作为施胶增效剂, 用于阳离子石油树脂胶在草浆中的施胶, 能够实现中性施胶并取得较好的施胶效果。CPEE 和 PAE 配合使用可明显提高纸页的施胶度和裂断长, 效果优于普通的助留剂。

关键词: 阳离子聚丙烯酸酯乳液; 中性施胶; 施胶增效剂

中图分类号: TQ433.436 TS727.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2005)02-0055-04

STUDY ON PREPARATION AND APPLICATION OF CATIONIC POLYMER POTENTIATING AGENT FOR PAPER SIZING

CHU Fu-qiang^{1,2}, QIU Hua-yu¹, LI Jian-wen¹, CHEN Fu-shan²

(1. Shandong Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, Shandong Institute of Light Industry,

Jinan 250100, China; 2 Material Science and Chemical Engineering College, Tianjin

University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract The cationic polyacrylic ester emulsion (CPEE) was produced from methyl acrylate, styrene, cationic monomer and other chemicals by means of soap-free polymerization. The optimum condition of preparation was as follows: cationic monomer and initiator were 5% and 1% in the total monomer respectively. CPEE, polyaminoamide epichlorohydrin (PAE) and cationic starch (CS) were used as potentiating agent in the sizing of straw stock. With the help of the above polymers, cationic petroleum resin sizing agent could be used at neutral conditions to produce good sizing effect. Experimental result indicated that CPEE and PAE could apparently improve sizing degree and break length of paper sheet when used together properly. The above two polymers had better potentiation effect on sizing than ordinary retention aids commonly used in papermaking.

Key words cationic polyacrylic ester emulsion; neutral sizing; sizing potentiating agent

为实现中性施胶并取得良好的施胶效果, 施胶时应配用合适的留着剂或增效剂使胶料固定于纤维上。目前, 应用较多的助剂有阳离子淀粉 (CS)、阳离子聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺等^[1], 对于阳离子聚丙烯酸酯乳液 (CPEE) 用作增效剂的报道较少。作者将一种采用无皂聚合法合成的 CPEE 及阳离子聚酰胺多胺环氧氯丙烷 (PAE) 和 CS 作为阳离子分散石油树脂胶的施胶增效剂, 在合适的工艺条件下, 使其在中性条件下取得良好的施胶效果。

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

1.1.1 原料 丙烯酸甲酯、苯乙烯、电解质, 分析纯, 山东莱阳某化工有限公司; 引发剂、阳离子单体, 工

* 收稿日期: 2004-03-22

作者简介: 褚夫强 (1970-), 男, 山东枣庄人, 副教授, 博士生, 主要研究方向为造纸化学品及功能纸。

业品, 山东滨州某化工厂; 硫酸铝, 工业品, 取自潍坊恒联纸浆厂; 阳离子聚酰胺多胺环氧氯丙烷 (PAE), 自制, 固含量 12.96%, 粘度 0.027 Pa·s; 阳离子淀粉 (CS), 取自济南银星纸业有限公司; 阳离子分散石油树脂胶, 自制, 乳白色液体, 固含量 35%, 粘度 0.02 Pa·s, Zeta 电位 + 21 mV, 粒度均径 0.20 μm; 漂白麦草浆, 取自山东华泰纸业集团, 打浆度 31°SR。

1.1.2 仪器 NDJ-8S 数显粘度计, 上海天平仪器厂; JS94F 型微电泳仪, 上海中晨科技有限公司; Mastersizer 2000 激光衍射粒度测定仪, 英国马尔文仪器公司; H 1581 型纸浆打散器, Messmer Company England; FI 101 型方形抄片器, Finnish Sheet Former L & W 公司; FI 119 电热烘缸, Finnish Drying Cylinder L & W 公司。

1.2 阳离子聚丙烯酸酯乳液 (CPEE) 的制备方法

将带有搅拌器、冷凝装置的三口烧瓶放入水浴锅中, 向其中加入一定量的丙烯酸甲酯、苯乙烯和电解质等。通入 N₂, 调节水浴锅温度至 65℃, 一定时间后, 开始滴加引发剂。反应一段时间后, 再加入阳离子单体。反应约 6 h 后冷却至室温, 得到阳离子聚丙烯酸酯乳液 (CPEE)。用此方法合成了一系列 CPEE。

1.3 阳离子聚丙烯酸酯乳液的指标

产品外观为乳白色泛蓝光粘性液体, 可与水互溶, 固含量 15% 左右, 粘度 0.03~0.05 Pa·s, Zeta 电位为 + 24 mV 左右, 粒度为 0.10~0.18 μm, 常温下放置半年不分层、不凝胶。

1.4 施胶方法

称取一定量的浆料, 加入 H 1581 型纸浆打散器进行疏解分散, 浆浓 1.0%, 定量加入硫酸铝、石油树脂施胶剂乳液、施胶增效剂, 充分搅拌混合 5~10 min, 以盐酸和氢氧化钠协助调节浆料的 pH 值至所需范围, 在抄片器上抄片, 所得湿纸页在电热烘缸上烘干 (最高温度不超过 110℃)。

1.5 纸张物理性能检测

烘干的纸片经水分平衡后进行物检, 物理性能指标的测定按国家标准方法进行。

2 结果与讨论

2.1 影响 CPEE 质量的因素

CPEE 要起到增效作用, 应能提高胶料的留着率或自身能在纤维表面成膜, 从而提高纸页的抗水性。乳液中颗粒的电荷量和粒径对其在纤维表面的吸附有重要影响, 成为能否更好发挥施胶增效作用的关键因素。一般来说, 粒径越小、带电量越多, 胶乳越容易均匀吸附在纤维表面上均一成膜^[2]。

2.1.1 阳离子单体比例的影响 制备无皂阳离子乳液, 目前主要采用功能性单体引入法^[3], 为了提高无皂乳液的稳定性和反应速度, 该工艺通常向体系中加入少量的离子型或亲水性共聚单体, 这类单体发挥了类似乳化剂的作用, 从而提高了乳液的稳定性。当阳离子单体用量在总单体中所占的比例增加时, 胶乳粒子的粒径逐渐减少, 而 Zeta 电位逐渐增加。这主要是因为单体亲水性强, 在与丙烯酸甲酯和苯乙烯共聚时, 其分子结构中的阳离子基团将尽可能分布在胶粒与水的界面上, 并随其用量的增加, 结合在粒子表面上的阳离子基团逐渐增多, 相应的电荷密度增加, Zeta 电位变大, 最终导致粒径减小。实验表明, 当阳离子单体用量为 5% 时, 乳液的 Zeta 电位为 + 22.2 mV, 颗粒均径为 0.167 μm, 再增大用量, 对提高 Zeta 电位和降低粒径效果不大。

2.1.2 引发剂用量的影响 引发剂所形成的自由基引发阳离子单体聚合, 得到的胶粒表面呈正电荷。随着引发剂用量的增加, 聚合物粒子表面结合的阳离子基团增多, 导致 Zeta 电位升高, 粒径减小, 当引发剂用量为 0.6% 时, 得到的乳液粒径为 0.198 μm, Zeta 电位为 + 17.8 mV, 当用量升至 1.0% 时, 可得到粒径为 0.167 μm, Zeta 电位为 + 22.2 mV 的乳液, 再提高引发剂的用量, 对减小粒径和增大 Zeta 电位作用不明显。

2.2 增效剂的影响

2.2.1 增效剂对施胶度的影响 采用纸浆 硫酸铝 胶料 施胶助剂 抄片的施胶顺序, 固定胶料用

量为 1.5%, 硫酸铝用量为 1.5%, 施胶 pH 值为 6.5, 向浆中分别添加不同量的 PAE、CPEE、CS, 考察它们对施胶的影响, 结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 施胶时添加 PAE 和 CPEE 对纸页的施胶度有积极的作用, CPEE 可以明显提高石油树脂施胶剂的施胶效果, 用量达到 0.3% 时, 可将施胶度从未添加时的 45 s 提高到 113 s, 继续增加用量, 对施胶度影响不大。使用 PAE 时也有相似的效果, 较少的用量即可明显提高施胶度的效果, 用量为 0.3% 时, 施胶度可达 91 s。将 PAE 和 CPEE 以等比例配合使用, 当它们的用量为 0.3% 时, 施胶度为 110 s, 与单独使用 CPEE 的效果相当。CS 对施胶度的影响不大。

草浆中的细小组分比例较高, 由于细小组分有较大的比表面积, 吸附能力强^[4], 加入到纸浆中的施胶剂被优先吸附到细小组分上, 因此纸浆中细小组分留着率的高低在很大程度上决定了施胶的效果。CPEE 之所以能提高施胶度, 可能的原因是施胶时 CPEE 乳液可均匀分散在浆料中, 依靠其阳离子性能以补丁等方式提高细小组分的留着, 起到助留作用, 提高细小组分的留着率, 从而提高施胶度。

在其他的实验中发现^[5], 未加其他助剂时, 漂白麦草浆单独使用 CPEE 也有施胶效果, 说明 CPEE 也可依靠其自身的阳离子性与带负电荷的纤维结合, 纸页干燥后起到施胶作用。综合考虑 CPEE 对施胶剂的助留作用和本身具有的施胶作用, 可以认为它在施胶中能够起到增效作用。

PAE 树脂带有正电荷, 具有较高的相对分子质量, 分子主链中不但连有阳离子基团, 还有环氧基团, 分子链越长, 越有利于 PAE 与纸浆纤维的结合。PAE 能提高细小纤维的留着^[6], 从而提高施胶度。但在用量相同时, CPEE 比 PAE 更能明显提高纸页的施胶度。

2.2.2 增效剂对裂断长的影响 在 2.1 节的条件下施胶, 施胶增效剂用量对裂断长的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 单独添加 PAE 和 CPEE 均可提高纸页的裂断长, 当 PAE 用量为 0.3% 时, 纸页裂断长为 3460 m, 在相同的用量下, 添加 CPEE 的纸页裂断长为 3350 m, 增长不明显, CPEE 添加量继续增大时, 裂断长有所提高, 但增强效果不如 PAE。CS 对纸页的裂断长有一定的积极影响, 但不如 PAE 和 CPEE 效果好。当 PAE 和 CPEE 以等比例配合使用且用量为 0.3% 时, 裂断长为 3450 m, 与使用 0.3% PAE 时纸页的裂断长相当, 高于单独使用 0.3% CPEE 的裂断长。

PAE 具有相当好的絮凝作用, 在纤维之间起到架桥作用, 使纤维之间的结合点增多, 因而使裂断长随着其用量的增加而增加, 但用量超过 0.4% 以后, 随着细小纤维留着率的进一步提高, 反而造成裂断长下降。

综合图 1 和图 2 可见 PAE 和 CPEE 配合使用可以兼有 PAE 和 CPEE 各自的优点, 既可以明显提高纸页的施胶度, 又可提高纸页的裂断长, 具有施胶增效作用, 其作用机理可能是二者具有协同作用。本实验中选择 0.15% CPEE 和 0.15% PAE 配合作为阳离子分散石油树脂胶的施胶增效剂。

3 结论

3.1 以丙烯酸甲酯、苯乙烯、阳离子单体等为主要原料, 采用功能性单体引入法无皂聚合工艺合成了一系列稳定的阳离子聚丙烯酸酯乳液 (CPEE), 分析了反应条件对产物性能的影响。优选的合成工艺中阳离子单体占总单体的 5%, 引发剂用量为总单体的 1%。

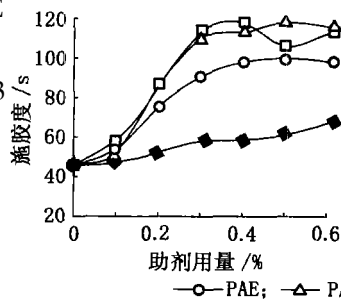


图 1 施胶助剂对施胶度的影响

Fig 1 Effects of the dosage of sizing additives on sizing degree

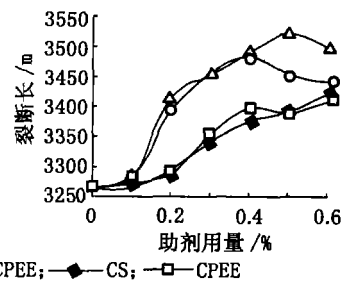


图 2 施胶助剂对裂断长的影响

Fig 2 Effects of the dosage of sizing additives on breaking length

3 2 阳离子分散石油树脂胶在中性条件下施胶时, CPEE 和 PAE 均有施胶增效作用, 能明显提高施胶度和裂断长, 性能优于阳离子淀粉。

3 3 CPEE 和 PAE 配合使用优于单独各自使用的效果, 二者以等比例混合使用且在用量为浆料量的 0.3% 时, 效果最佳。

3 4 在 pH 值为 6.5 的条件下, 阳离子分散石油树脂胶配合上述施胶增效剂, 可在漂白麦草浆中取得较好的施胶效果。

参考文献:

- [1] 沈一丁. 造纸化学品的制备和作用机理 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 206.
 [2] ALNCE B. Cationic latex as a multifunctional papermaking wet end additive [J]. Tappi J, 1999, 82 (3): 175-187.
 [3] 肖忠柏, 张金枝, 李小琴, 等. 阳离子聚合物乳液制备方法 [J]. 胶体与聚合物, 2000, 18(1): 30-33.
 [4] 张光华. 造纸湿部化学原理及其利用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 16.
 [5] 李建文. 阳离子聚合物乳液的合成及应用研究 [D]. 济南: 山东轻工业学院, 2004.
 [6] 胡惠仁, 徐立新, 董荣业. 造纸化学品 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 155.

(上接插页 6)

美国《E》收录本刊 2004 年发表的文章题录

文 章 题 目	作者姓名	年, (期): 页	EI 登录号
载硫活性炭微波辐照解吸研究	宁平, 等	2004, (3): 65-68	EI P04468459885
中华猕猴桃种子不饱和脂肪酸的成分分析及其萃取工艺研究	王金秋, 等	2004, (3): 69-72	EI P04468459886
蒙旦树脂醇类生物活性物质的研究	李宝才, 等	2004, (3): 73-77	EI P04468459887
蓖麻油水性聚氨酯树脂的合成与性能的研究	瞿金清, 等	2004, (3): 78-82	EI P04468459888
交联羧甲基葡聚糖微球的制备与表征	罗立新, 等	2004, (3): 83-86	EI P04468459889
二次纤维酶水解生成葡萄糖的研究	杭志喜	2004, (3): 87-90	EI P04468459890
大枣渣多糖制备工艺的研究	杨云, 等	2004, (3): 91-94	EI P04468459891
碳源和氮源对白腐菌 <i>Sarodon asparatus</i> 合成脂肪酶的影响 (英文)	勇强, 等	2004, (4): 1-6	EI P05058816051
纤维素酶系组成对二次纤维形态与表面结构的影响	景宜, 等	2004, (4): 7-10	EI P05058816052
中国南海红树林真菌 252 β 和 185 β 中的鞘氨醇类代谢产物	朱峰, 等	2004, (4): 11-14	EI P05058816053
松脂贮存过程的褐变作用及漂洗方法	陈小鹏, 等	2004, (4): 15-19	EI P05058816054
改性松香脂环氧树脂的机械性能及其影响因素分析	孔振武, 等	2004, (4): 20-22	EI P05058816055
苦楝提取物的提取及其抑菌活性的研究	姜萍, 等	2004, (4): 23-27	EI P05058816056
木质素磷酸钙的络合性能研究	庞煜霞, 等	2004, (4): 28-32	EI P05058816057
超临界 CO ₂ 萃取赖巴当及其化学成分研究	朱凯, 等	2004, (4): 33-36	EI P05058816058
循环冷却水中木质素磷酸盐对细菌繁殖的影响	楼宏铭, 等	2004, (4): 37-40	EI P05058816059
耐碱芽孢杆菌 YNUCTCRQ1 木聚糖酶及其产生菌的系统发育分析	李文鹏, 等	2004, (4): 41-44	EI P05058816060
光敏催化氧化 β -蒎烯制备桃金娘烯醛	欧阳玉祝, 等	2004, (4): 45-48	EI P05058816061
磷酸活化法制备木质活性炭研究	张会平, 等	2004, (4): 49-52	EI P05058816062
用 β -蒎烯为原料合成高纯度对异丙基苯酚	姜红宇, 等	2004, (4): 53-55	EI P05058816063
炭化过程中竹材内部形态结构的变化	左宋林, 等	2004, (4): 56-60	EI P05058816064
板栗壳提取物抑菌作用研究	李云雁, 等	2004, (4): 61-64	EI P05058816065
树脂吸附法分离高纯茶多酚新工艺研究	陈龙胜, 等	2004, (4): 65-67	EI P05058816066
武当山地区盾叶薯蓣薯蓣皂苷元含量及生物特性的相关性研究	杭悦宇, 等	2004, (4): 68-72	EI P05058816067
超声波法从罗汉果渣中提取碱木质素的研究	潘英明, 等	2004, (4): 73-76	EI P05058816068
酶法提取虎杖中白藜芦醇新工艺研究	向海艳, 等	2004, (4): 77-80	EI P05058816069
挤压对麦糟纤维结构和固态发酵过程中 pH 值影响的研究 (英文)	张礼星, 等	2004, (4): 81-86	EI P05058816070
微波协同提取柚子果胶的条件优化研究	龚盛昭, 等	2004, (4): 87-90	EI P05058816071
超临界 CO ₂ 萃取沙棘油的研究	程康华, 等	2004, (4): 91-93	EI P05058816072
茶多酚银、茶多酚锌配合物抗氧化活性的研究	李华, 等	2004, (4): 94-98	EI P05058816073
野生及栽培贯叶连翘提取物中金丝桃素含量比较研究	程存归, 等	2004, (4): 99-102	EI P05058816074

(下转 66 页)