



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115821635 B

(45) 授权公告日 2024.03.22

(21) 申请号 202211575248.1

D21H 17/67 (2006.01)

(22) 申请日 2022.12.08

D21H 17/69 (2006.01)

D21D 1/20 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115821635 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2023.03.21

CN 103938488 A, 2014.07.23

CN 103966896 A, 2014.08.06

(73) 专利权人 陕西科技大学

CN 104863008 A, 2015.08.26

EP 2236545 A1, 2010.10.06

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园

TW 201142107 A, 2011.12.01

(72) 发明人 宋顺喜 何卓凡 任玮 强盛

聂景怡 张美云

审查员 王萌

(74) 专利代理机构 北京中巡通大知识产权代理

有限公司 11703

专利代理师 郭瑶

(51) Int. Cl.

D21H 27/00 (2006.01)

D21F 11/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种纤维状柔性填料高加填纸及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纤维状柔性填料高加填纸及其制备方法,属于造纸填料技术领域。通过简单的机械力共磨法使得沉淀碳酸钙与纤维素纳米纤丝之间形成复合结构,增加填料与填料、填料与纤维之间的结合能力,同时通过注射成型的方法赋予填料柔性并对其进行形貌设计,提高高加填纸湿法造纸抄造过程中填料的留着率和高加填纸抗张强度;同时该方法通过简单操作,在现有工厂条件下即可完成生产,使得高加填纸的填料含量和纸张强度显著提升,从而减少植物纤维资源的消耗,对造纸行业降低成本、可持续发展有着重要意义。

1. 一种纤维状柔性填料高加填纸的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:将沉淀碳酸钙和纤维素纳米纤维组成的混合物进行共同磨浆,得到复合填料;将复合填料进行凝胶化后,得到复合柔性填料;将复合柔性填料注入水力漩涡中,得到纤维状柔性填料;

S2:将植物纤维浆板进行疏解、共同磨浆后,得到混合浆料;将纤维状柔性填料加入到混合浆料中,随后加入阳离子聚丙烯酰胺,搅拌后上网成形,再经压榨、干燥后得到纤维状柔性填料高加填纸;

S1中,所述共同磨浆的磨浆间隙为0.15mm,磨浆转数为10000r;所述沉淀碳酸钙为偏三角形结构,平均粒径为4.530 μm ;所述纤维素纳米纤维通过TEMPO氧化法制备得到,具有纤维素I型晶体结构;所述纤维素纳米纤维的直径为5~20nm,长度为1~3 μm ,羧基含量为2.0mmol/g,质量浓度为1.2%;

S1中,所述凝胶化的时间为12~24h;所述水力漩涡是由搅拌器在水中搅拌形成;所述水力漩涡的转速为400rpm;采用注射针筒将复合柔性填料注入水力漩涡中;所述注射针筒的为10mL针筒,所述注射针筒带有内径为0.11~0.45mm的注射针头。

2. 根据权利要求1所述的一种纤维状柔性填料高加填纸的制备方法,其特征在于,S1中,所述沉淀碳酸钙和纤维素纳米纤维的质量比为10:1。

3. 根据权利要求1所述的一种纤维状柔性填料高加填纸的制备方法,其特征在于,S2中,所述混合浆料的打浆度为40°SR;所述植物纤维浆板为阔叶木浆板和针叶木浆板;所述阔叶木浆板和针叶木浆板的质量比为3:1。

4. 根据权利要求1所述的一种纤维状柔性填料高加填纸的制备方法,其特征在于,S2中,所述纤维状柔性填料的质量为混合浆料质量的40%~60%。

5. 根据权利要求1所述的一种纤维状柔性填料高加填纸的制备方法,其特征在于,S2中,所述阳离子聚丙烯酰胺在使用前配置成质量浓度为0.03%的水溶液;所述阳离子聚丙烯酰胺的用量为2mL。

6. 根据权利要求1所述的一种纤维状柔性填料高加填纸的制备方法,其特征在于,S2中,所述搅拌的时间为10~20s;所述上网成形时的上网质量浓度为0.025%;所述压榨条件为:压力为0.4MPa,时间为4min;干燥条件为:温度为105℃,时间为6min。

7. 一种纤维状柔性填料高加填纸,其特征在于,采用权利要求1~6任一项所述的一种纤维状柔性填料高加填纸的制备方法制备得到。

8. 根据权利要求7所述的一种纤维状柔性填料高加填纸,其特征在于,所述纤维状柔性填料高加填纸的定量为63g/m²。

一种纤维状柔性填料高加填纸及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于造纸填料技术领域,具体涉及一种纤维状柔性填料高加填纸及其制备方法。

背景技术

[0002] 造纸填料,是指加入纸浆内的一些基本不溶于水的固体微粒,多为矿物填料。造纸工业常用填料主要有轻质碳酸钙(PCC)、重质碳酸钙(GCC)、高岭土和滑石粉。与植物纤维相比,由于矿物填料具有粒径小、白度高、折射率高、吸水性低的特点,添加于纸张后,可有效改善纸张的不透明度、亮度、平滑度、印刷适应性(如提高吸收性、吸墨性)、柔软性、均匀性和尺寸稳定性,以较低成本的填料替代较高成本的植物纤维,提高纸张中的填料含量已成为国内外造纸工业的研究热点和发展趋势之一。

[0003] 碳酸钙的价格比市场上的化学纸浆低3-4倍,文化用纸通常包含20-35%的GCC或PCC(按重量计),通过增加纸张中GCC或PCC的数量而又不损失基本性能,那么同时也就意味着其将消耗更低的干燥能量,较低的木纤维消耗量和较低的生产成本。提高纸张填料含量所带来的好处不言而喻,从1970年到2000年,文化用纸填料含量几乎翻了一番,这足以说明提高填料用量已成为企业追求的目标之一。伴随着纸张填料含量提高,同样带来了一系列不可忽视的问题,如:1) 填料粒子含量的增大会影响纤维之间氢键的结合,导致纸张的强度下降;2) 纸张表面会出现严重的掉毛、掉粉;3) 由于填料的颗粒远小于纤维,且与纤维一样都带有负电荷,会导致随白水流失进而导致填料留着率下降;4) 由于白水中的填料含量增加,水处理变得困难。

[0004] 为了解决这一问题,目前报道的有填料预絮聚技术,使用离子聚合物将矿物填料絮凝在一起,经过滤水、压榨等工序将团聚的填料絮聚体压扁成形,其可变形可压缩特性带来了高留着率,在造纸工业中极为广泛的投入使用。然而,这种柔性填料尽管可以通过改变离子聚合物的浓度来控制其尺寸大小,但是形状无规则,填料的形貌无法进行人为设计,对纸张强度性能的改善有限。原位合成填料技术,以细小纤维或纳米纤维为载体原位矿化制备而成的填料,由于纤维这种线性核心的存在,可以将这个整体视为一种纤维状的填料,通过这种技术可以达到提高填料留着率和纸张强度的目的,然而其改善纸张强度性能效果有限,操作复杂难以实现大规模生产。填料改性技术,如原位溶胶-凝胶法制备二氧化硅改性沉淀碳酸钙、淀粉包覆改性填料、羧甲基纤维素/明矾复合包覆改性沉淀碳酸钙等。与未改性填料相比,在纸张填料含量相同时,这些方法虽然都可有效改善纸张的强度性能,但填料改性技术要么较为复杂,要么成本较高。因此,如何用简单、有效的方法制备一种在保证纸张强度性能和留着率的同时,降低纸张中植物纤维用量的填料成为了关键问题。

发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种纤维状柔性填料高加填纸及其制备方法,用以解决现有技术制造的造纸填料成纸强度差、留着率低以及技术复

杂的技术问题。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用以下技术方案予以实现:

[0007] 本发明公开了一种纤维状柔性填料高加填纸的制备方法,包括以下步骤:

[0008] S1:将沉淀碳酸钙和纤维素纳米纤维组成的混合物进行共同磨浆,得到复合填料;将复合填料进行凝胶化后,得到复合柔性填料;将复合柔性填料注入水力漩涡中,得到纤维状柔性填料;

[0009] S2:将植物纤维浆板进行疏解、共同磨浆后,得到混合浆料;将纤维状柔性填料加入到混合浆料中,随后加入阳离子聚丙烯酰胺,搅拌后上网成形,再经压榨、干燥后得到纤维状柔性填料高加填纸。

[0010] 进一步地,S1中,所述沉淀碳酸钙和纤维素纳米纤维的质量比为10:1。

[0011] 进一步地,S1中,所述共同磨浆的磨浆间隙为0.15mm,磨浆转数为10000r;所述沉淀碳酸钙为偏三角形结构,平均粒径为4.530 μm ;所述纤维素纳米纤维通过TEMPO氧化法制备得到,具有纤维素I型晶体结构;所述纤维素纳米纤维的直径为5~20nm,长度为1~3 μm ,羧基含量为2.0mmol/g,质量浓度为1.2%。

[0012] 进一步地,S1中,所述凝胶化的时间为12~24h;所述水力漩涡是由搅拌器在水中搅拌形成;所述水力漩涡的转速为400rpm;采用注射针筒将复合柔性填料注入水力漩涡中;所述注射针筒的为10mL针筒,所述注射针筒带有内径为0.11~0.45mm的注射针头。

[0013] 进一步地,S2中,所述混合浆料的打浆度为40°SR;所述植物纤维浆板为阔叶木浆板和针叶木浆板;所述阔叶木浆板和针叶木浆板的质量比为3:1。

[0014] 进一步地,S2中,所述纤维状柔性填料的质量为混合浆料质量的40%~60%。

[0015] 进一步地,S2中,所述阳离子聚丙烯酰胺在使用前配置成质量浓度为0.03%的水溶液;所述阳离子聚丙烯酰胺的用量为2mL。

[0016] 进一步地,S2中,所述搅拌的时间为10~20s;所述上网成形时的上网质量浓度为0.025%;所述压榨条件为:压力为0.4MPa,时间为4min;干燥条件为:温度为105℃,时间为6min。

[0017] 本发明还公开了采用上述制备方法制备得到的一种纤维状柔性填料高加填纸。

[0018] 进一步地,所述纤维状柔性填料高加填纸的定量为63g/m²。

[0019] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0020] 本发明公开了一种纤维状柔性填料高加填纸的制备方法,采用机械力共同磨浆,使得沉淀碳酸钙与纤维素纳米纤维之间形成了物理交联,通过设计纤维素纳米纤维和沉淀碳酸钙在机械力作用下形成复合体,实现纤维素纳米纤维对沉淀碳酸钙的包覆效果;在湿法成形时,纤维素纳米纤维/沉淀碳酸钙复合体之间能够很好地结合形成尺度效应,提高填料的留着率,同时由于纤维素纳米纤维的纳米尺度、较大的比表面积、较多的活性基团与活性位点且与沉淀碳酸钙形成很好的复合结构,能够增强纤维与复合体、复合体与复合体之间的界面结合并填充空隙和孔径,形成更加均匀、致密的高填料纸,降低了高填料纸的厚度,增强高填料机械性能;此外,充分利用填料的柔性对填料进行形貌设计,使得填料与植物纤维之间在微观上有更多的结合,在整体上产生交织力,解决了现有高填料纸加填过程中,填料留着率低、填料之间及填料与纤维无结合强度的问题。其提高抗张强度的原因有:1)通过共同磨浆使得纤维素纳米纤维包覆在沉淀碳酸钙表面形成复合结构,使得柔性填料

之间,柔性填料与植物纤维之间形成了较好的氢键结合;2)通过形貌设计,为柔性填料赋予新的结构,新的结构与植物纤维之间存在表面交织力;3)复合填料具备一定的柔性,在纸张滤水压榨过程中会受到压缩变形,使得柔性填料与植物纤维之间有着更好的结合,这就使得高加填料留着率、抗张强度明显提升;本发明公开的制备方法操作简单,易产业化生产,具有广阔的应用前景。

[0021] 本发明还公开了采用上述制备方法制备得到的纤维状柔性填料高加填料,所述纤维状柔性填料高加填料更加均匀、致密,填料留着率低,具有高的机械性能。

附图说明

[0022] 图1为本发明的纤维状柔性填料制备流程示意图;

[0023] 图2为本发明实施例2制备得到的纤维状柔性填料高加填料的扫描电镜 (SEM) 图像;

[0024] 其中:a~d为不同直径的柔性填料微观形貌;e和f为复合柔性填料的局部放大图。

具体实施方式

[0025] 为使本领域技术人员可了解本发明的特点及效果,以下谨就说明书及权利要求书中提及的术语及用语进行一般性的说明及定义。除非另有指明,否则文中使用的所有技术及科学上的字词,均为本领域技术人员对于本发明所了解的通常意义,当有冲突情形时,应以本说明书的定义为准。

[0026] 本文描述和公开的理论或机制,无论是对或错,均不应以任何方式限制本发明的范围,即本发明内容可以在不为任何特定的理论或机制所限制的情况下实施。

[0027] 本文中,所有以数值范围或百分比范围形式界定的特征如数值、数量、含量与浓度仅是为了简洁及方便。据此,数值范围或百分比范围的描述应视为已涵盖且具体公开所有可能的次级范围及范围内的个别数值(包括整数与分数)。

[0028] 本文中,若无特别说明,“包含”、“包括”、“含有”、“具有”或类似用语涵盖了“由……组成”和“主要由……组成”的意思,例如“A包含a”涵盖了“A包含a和其他”和“A仅包含a”的意思。

[0029] 本文中,为使描述简洁,未对各个实施方案或实施例中的各个技术特征的所有可能的组合都进行描述。因此,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,各个实施方案或实施例中的各个技术特征可以进行任意的组合,所有可能的组合都应当认为是本说明书记载的范围。

[0030] 本发明提供了一种纤维状柔性填料高加填料的制备方法,通过设计纤维素纳米纤维和沉淀碳酸钙在机械力作用下形成复合体,实现纤维素纳米纤维对沉淀碳酸钙的包覆效果,在湿法成形时,纤维素纳米纤维/沉淀碳酸钙复合体之间能够很好地结合形成尺度效应,提高填料的留着率,同时由于纤维素纳米纤维的纳米尺度、较大的比表面积、较多的活性基团与活性位点且与沉淀碳酸钙形成很好的复合结构,能够增强纤维与复合体、复合体与复合体之间的界面结合并填充空隙和孔径,形成更加均匀、致密的高填料纸,降低了高填料纸的厚度,增强高填料机械性能。此外,充分利用填料的柔性对填料进行形貌设计,使得填料与植物纤维之间在微观上有更多的结合,在整体上产生交织力,解决了现有高填料纸

加填过程中,填料留着率低、填料之间及填料与纤维无结合强度的问题。

[0031] 具体包含以下步骤:

[0032] 1)、选用造纸用填料沉淀碳酸钙、纤维素纳米纤维以10:1的质量比混合,搅拌均匀;

[0033] 其中所述的沉淀碳酸钙为偏三角形结构,平均粒径4.530 μm ;纤维素纳米纤维为通过TEMPO氧化法制备的凝胶状纤维素纳米纤丝,直径5~20nm,长度1~3 μm ,纤维素I型晶体结构,羧基含量1.2~3.0mmol/g,质量浓度为1.2%。

[0034] 2)、将步骤1)混合均匀的混合物加入至PFI磨浆机中,将其均匀抹于磨盘壁周边;在磨浆间隙为0.15mm,磨浆转数为10000r条件下进行共同磨浆;

[0035] 其中所述的PFI磨浆机转速为1200rpm,为间歇型设备,单次磨浆容量约为300mL。

[0036] 3)、将步骤2)中共同磨浆完成的复合填料移至烧杯中,经过约24h后,凝胶化形成复合柔性填料;

[0037] 4)、将步骤3)中复合柔性填料由针筒吸入,再添加针头,由此向转速为400rpm的水力漩涡中注射,形成纤维状柔性填料;

[0038] 其中所述的注射针筒为10mL针筒,注射针头的内径为0.11~0.45mm;水力漩涡形成方法为:在1000mL烧杯中加入800mL去离子水,将带螺桨数显搅拌器置于距烧杯底部10mm处搅拌产生;

[0039] 5)、取植物纤维含量阔叶木:针叶木=3:1的浆板,混合后进行疏解、PFI磨浆处理,得到混合浆料,其打浆度为38~40°SR,将步骤4)中制备的纤维状柔性填料40~60%加填量加入混合浆料中,机械搅拌混合均匀后,加入2mL的0.03%CPAM,搅拌10s后上网成形,经压榨、干燥后得到纤维状柔性填料高加填纸;

[0040] 其中,所述上网质量浓度为0.025%;压榨条件为:压力0.4MPa,时间4min;干燥条件为:温度105°C,时间6min;纸张定量为60~65g/m²。

[0041] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0042] 下列实施例中使用本领域常规的仪器设备。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件,或按照制造厂商所建议的条件。下列实施例中使用各种原料,除非另作说明,都使用常规市售产品,其规格为本领域常规规格。在本发明的说明书以及下述实施例中,如没有特别说明,“%”都表示重量百分比,“份”都表示重量份,比例都表示重量比。

[0043] 实施例1

[0044] 一种纤维状柔性填料高加填纸的制备方法,包括以下步骤:

[0045] S1:将造纸用填料沉淀碳酸钙、纤维素纳米纤维以10:1的质量比混合,搅拌均匀,得到混合物,将混合物加入至PFI磨浆机中,将其均匀抹于磨盘壁周边,在磨浆间隙为0.15mm,磨浆转数为10000r条件下进行共同磨浆,得到复合填料;将复合填料移至烧杯中,经过约24h后,凝胶化得到复合柔性填料;将复合柔性填料由针筒吸入再添加针头,由转速为400rpm的水力漩涡中注射,得到纤维状柔性填料;

[0046] 其中所述的沉淀碳酸钙为偏三角形结构,平均粒径 $4.530\mu\text{m}$;纤维素纳米纤维为通过TEMPO氧化法制备的凝胶状纤维素纳米纤丝,直径 $5\sim 20\text{nm}$,长度 $1\sim 3\mu\text{m}$,纤维素I型晶体结构,羧基含量 2.0mmol/g ,质量浓度为 1.2% ;

[0047] 其中所述的PFI磨浆机的转速为 1200rpm ,为间歇型设备,单次磨浆容量约为 300mL ;

[0048] 其中所述的注射针筒为 10mL 针筒,注射针头内径 0.45mm ;水力漩涡形成方法为:在 1000mL 烧杯中加入 800mL 去离子水,将带螺桨数显搅拌器置于距烧杯底部 10mm 处搅拌产生;

[0049] S2:取植物纤维含量阔叶木:针叶木的质量比为 $3:1$ 的浆板,混合后进行疏解、PFI磨浆处理,打浆度为 40°SR ,得到混合浆料;将纤维状柔性填料以混合浆料质量的 40% 的加填量加入混合浆料中,机械搅拌混合均匀后,加入 2mL 的 0.03% CPAM,搅拌 10s 后上网成形,经压榨、干燥后得到纤维状柔性填料高加填纸;

[0050] 其中,上网质量浓度为 0.025% ;压榨条件为:压力 0.4MPa ,时间 4min ;干燥条件为:温度 105°C ,时间 6min ;纸张定量为 63g/m^2 。

[0051] 实施例2

[0052] 一种纤维状柔性填料高加填纸的制备方法,包括以下步骤:

[0053] S1:将造纸用填料沉淀碳酸钙、纤维素纳米纤维以 $10:1$ 的质量比混合,搅拌均匀,得到混合物,将混合物加入至PFI磨浆机中,将其均匀抹于磨盘壁周边,在磨浆间隙为 0.15mm ,磨浆转数为 10000r 条件下进行共同磨浆,得到复合填料;将复合填料移至烧杯中,经过约 24h 后,凝胶化得到复合柔性填料;将复合柔性填料由针筒吸入再添加针头,由转速为 400rpm 的水力漩涡中注射,得到纤维状柔性填料;

[0054] 其中所述的沉淀碳酸钙为偏三角形结构,平均粒径 $4.530\mu\text{m}$;纤维素纳米纤维为通过TEMPO氧化法制备的凝胶状纤维素纳米纤丝,直径 $5\sim 20\text{nm}$,长度 $1\sim 3\mu\text{m}$,纤维素I型晶体结构,羧基含量 2.0mmol/g ,质量浓度为 1.2% ;

[0055] 其中所述的PFI磨浆机的转速为 1200rpm ,为间歇型设备,单次磨浆容量约为 300mL ;

[0056] 其中所述的注射针筒为 10mL 针筒,注射针头内径 0.45mm ;水力漩涡形成方法为:在 1000mL 烧杯中加入 800mL 去离子水,将带螺桨数显搅拌器置于距烧杯底部 10mm 处搅拌产生;

[0057] S2:取植物纤维含量阔叶木:针叶木的质量比为 $3:1$ 的浆板,混合后进行疏解、PFI磨浆处理,打浆度为 40°SR ,得到混合浆料;将纤维状柔性填料以混合浆料质量的 50% 的加填量加入混合浆料中,机械搅拌混合均匀后,加入 2mL 的 0.03% CPAM,搅拌 10s 后上网成形,经压榨、干燥后得到纤维状柔性填料高加填纸;

[0058] 其中,上网质量浓度为 0.025% ;压榨条件为:压力 0.4MPa ,时间 4min ;干燥条件为:温度 105°C ,时间 6min ;纸张定量为 63g/m^2 。

[0059] 实施例3

[0060] 与实施例1不同的是,本实施例中将纤维状柔性填料以混合浆料质量的 60% 的加填量加入混合浆料中,其余制备过程和实验参数均于实施例1相同,得到一种纤维状柔性填料高加填纸。

[0061] 实施例4

[0062] 与实施例1不同的是,本实施例中注射针头内径为 0.21mm ,其余制备过程和实验参

数均于实施例1相同,得到一种纤维状柔性填料高加填纸。

[0063] 实施例5

[0064] 与实施例1不同的是,本实施例中注射针头内径为0.11mm,其余制备过程和实验参数均于实施例1相同,得到一种纤维状柔性填料高加填纸。

[0065] 对比例1

[0066] 一种柔性填料高加填纸的制备方法,包括以下步骤:

[0067] S1:选用造纸用填料沉淀碳酸钙,添加去离子水配成质量浓度为10%,充分搅拌均匀配成填料液;

[0068] 其中所述的沉淀碳酸钙为偏三角形结构,平均粒径4.530 μm ;

[0069] S2:取植物纤维含量阔叶木:针叶木=3:1的浆板,混合后进行疏解、PFI磨浆处理,打浆度为40°SR,得到混合浆料,将填料液以40%加填量加入混合浆料中,机械搅拌混合均匀后,加入2mL 0.03%CPAM,搅拌10s后上网成形,经压榨、干燥后得到柔性填料高加填纸;

[0070] 其中所述的上网质量浓度为0.025%;压榨条件为:压力0.4MPa,时间4min;干燥条件为:温度105°C,时间6min;纸张定量为63g/m²。

[0071] 对比例2

[0072] 一种柔性填料高加填纸的制备方法,包括以下步骤:

[0073] S1:选用造纸用填料沉淀碳酸钙,添加去离子水配成质量浓度为10%,充分搅拌均匀配成填料液;

[0074] 其中所述的沉淀碳酸钙为偏三角形结构,平均粒径4.530 μm ;

[0075] S2:取植物纤维含量阔叶木:针叶木=3:1的浆板,混合后进行疏解、PFI磨浆处理,打浆度为40°SR,得到混合浆料,将填料液以50%加填量加入混合浆料中,机械搅拌混合均匀后,加入2mL 0.03%CPAM,搅拌10s后上网成形,经压榨、干燥后得到柔性填料高加填纸;

[0076] 其中所述的上网质量浓度为0.025%;压榨条件为:压力0.4MPa,时间4min;干燥条件为:温度105°C,时间6min;纸张定量为63g/m²。

[0077] 对比例3

[0078] 一种柔性填料高加填纸的制备方法,包括以下步骤:

[0079] S1:选用造纸用填料沉淀碳酸钙,添加去离子水配成质量浓度为10%,充分搅拌均匀配成填料液;

[0080] 其中所述的沉淀碳酸钙为偏三角形结构,平均粒径4.530 μm ;

[0081] S2:取植物纤维含量阔叶木:针叶木=3:1的浆板,混合后进行疏解、PFI磨浆处理,打浆度为40°SR,得到混合浆料,将填料液以60%加填量加入混合浆料中,机械搅拌混合均匀后,加入2mL 0.03%CPAM,搅拌10s后上网成形,经压榨、干燥后得到柔性填料高加填纸;

[0082] 其中所述的上网质量浓度为0.025%;压榨条件为:压力0.4MPa,时间4min;干燥条件为:温度105°C,时间6min;纸张定量为63g/m²。

[0083] 对比例4

[0084] 一种柔性填料高加填纸的制备方法,包括以下步骤:

[0085] S1:选用造纸用填料沉淀碳酸钙、纤维素纳米纤维以10:1的质量比混合,添加去离子水配成质量浓度为10%,充分搅拌均匀配成填料液;

[0086] 其中所述的沉淀碳酸钙为偏三角形结构,平均粒径4.530 μm ;纤维素纳米纤维为通

过TEMPO氧化法制备的凝胶状纤维素纳米纤丝,直径5~20nm,长度1~3 μ m,纤维素I型晶体结构,羧基含量1.2~3.0mmol/g,质量浓度为1.2%。

[0087] S2:取植物纤维含量阔叶木:针叶木=3:1的浆板,混合后进行疏解、PFI磨浆处理,打浆度为40°SR,得到混合浆料,将填料液以40%加填量加入混合浆料中,机械搅拌混合均匀后,加入2mL 0.03%CPAM,搅拌10s后上网成形,经压榨、干燥后得到柔性填料高加填纸。

[0088] 其中所述的上网质量浓度为0.025%;压榨条件为:压力0.4MPa,时间4min;干燥条件为:温度105°C,时间6min;纸张定量为63g/m²。

[0089] 对比例5

[0090] 一种柔性填料高加填纸的制备方法,包括以下步骤:

[0091] S1:选用造纸用填料沉淀碳酸钙、纤维素纳米纤维以10:1的质量比混合,添加去离子水配成质量浓度为10%,充分搅拌均匀配成填料液;

[0092] 其中所述的沉淀碳酸钙为偏三角形结构,平均粒径4.530 μ m;纤维素纳米纤维为通过TEMPO氧化法制备的凝胶状纤维素纳米纤丝,直径5~20nm,长度1~3 μ m,纤维素I型晶体结构,羧基含量2.0mmol/g,质量浓度为1.2%。

[0093] S2:取植物纤维含量阔叶木:针叶木=3:1的浆板,混合后进行疏解、PFI磨浆处理,打浆度为38~40°SR,得到混合浆料,将填料液以50%加填量加入混合浆料中,机械搅拌混合均匀后,加入2mL 0.03%CPAM,搅拌10s后上网成形,经压榨、干燥后得到柔性填料高加填纸。

[0094] 其中所述的上网质量浓度为0.025%;压榨条件为:压力0.4MPa,时间4min;干燥条件为:温度105°C,时间6min;纸张定量为63g/m²。

[0095] 对比例6

[0096] S1:选用造纸用填料沉淀碳酸钙、纤维素纳米纤维以10:1的质量比混合,添加去离子水配成质量浓度为10%,充分搅拌均匀配成填料液;

[0097] 其中所述的沉淀碳酸钙为偏三角形结构,平均粒径4.530 μ m;纤维素纳米纤维为通过TEMPO氧化法制备的凝胶状纤维素纳米纤丝,直径5~20nm,长度1~3 μ m,纤维素I型晶体结构,羧基含量2.0mmol/g,质量浓度为1.2%。

[0098] S2:取植物纤维含量阔叶木:针叶木=3:1的浆板,混合后进行疏解、PFI磨浆处理,打浆度为40°SR,得到混合浆料,将填料液以60%加填量加入混合浆料中,机械搅拌混合均匀后,加入2mL 0.03%CPAM,搅拌10s后上网成形,经压榨、干燥后得到柔性填料高加填纸。

[0099] 其中所述的上网质量浓度为0.025%;压榨条件为:压力0.4MPa,时间4min;干燥条件为:温度105°C,时间6min;纸张定量为63g/m²。

[0100] 对比例7

[0101] S1:选用造纸用填料沉淀碳酸钙、纤维素纳米纤维以10:1的质量比混合,搅拌均匀;

[0102] 其中所述的沉淀碳酸钙为偏三角形结构,平均粒径4.530 μ m;纤维素纳米纤维为通过TEMPO氧化法制备的凝胶状纤维素纳米纤丝,直径5~20nm,长度1~3 μ m,纤维素I型晶体结构,羧基含量2.0mmol/g,质量浓度为1.2%。

[0103] S2:将S1中的混合均匀的共混物加入至PFI磨浆机中,将其均匀抹于磨盘壁周边,在磨浆间隙为0.15mm,磨浆转数为15000r条件下进行共同磨浆;

- [0104] 其中所述的PFI磨浆机转速为1200rpm,为间歇型设备,单次磨浆容量约为300mL。
- [0105] S3:将S2中共同磨浆完成的复合填料移至烧杯中,经过约24h后,凝胶化形成复合柔性填料;
- [0106] S4:将S3中复合柔性填料加水配成质量浓度10%的悬浮液,在400rpm水力漩涡中,充分搅拌制备成填料液;
- [0107] 其中所述的水力漩涡形成方法为:在1000mL烧杯中加入800mL去离子水,将带螺桨数显搅拌器置于距烧杯底部10mm处搅拌产生。
- [0108] S5:取植物纤维含量阔叶木:针叶木=3:1的浆板,混合后进行疏解、PFI磨浆处理,打浆度为40°SR,得到混合浆料,将填料液以40%加填量加入混合浆料中,机械搅拌混合均匀后,加入2mL 0.03%CPAM,搅拌10s后上网成形,经压榨、干燥后得到柔性填料高加填纸。
- [0109] 其中所述的上网质量浓度为0.025%;压榨条件为:压力0.4MPa,时间4min;干燥条件为:温度105℃,时间6min;纸张定量为63g/m²。
- [0110] 对比例8
- [0111] S1:选用造纸用填料沉淀碳酸钙、纤维素纳米纤维以10:1的质量比混合,搅拌均匀;
- [0112] 其中所述的沉淀碳酸钙为偏三角形结构,平均粒径4.530μm;纤维素纳米纤维为通过TEMPO氧化法制备的凝胶状纤维素纳米纤丝,直径5~20nm,长度1~3μm,纤维素I型晶体结构,羧基含量2.0mmol/g,质量浓度为1.2%。
- [0113] S2:将步骤S1混合均匀的共混物加入至PFI磨浆机中,将其均匀抹于磨盘壁周边。在磨浆间隙为0.15mm,磨浆转数为15000r条件下进行共同磨浆;
- [0114] 其中所述的PFI磨浆机转速为1200rpm,为间歇型设备,单次磨浆容量约为300mL;
- [0115] S3:将步骤S2中共同磨浆完成的复合填料移至烧杯中,经过约24h后,凝胶化形成复合柔性填料;
- [0116] S4:将步骤S3中复合柔性填料加水配成质量浓度10%的悬浮液,在400rpm水力漩涡中,充分搅拌制备成填料液;
- [0117] 其中所述的水力漩涡形成方法为:在1000mL烧杯中加入800mL去离子水,将带螺桨数显搅拌器置于距烧杯底部10mm处搅拌产生。
- [0118] (5)取植物纤维含量阔叶木:针叶木=3:1的浆板,混合后进行疏解、PFI磨浆处理,打浆度为40°SR,得到混合浆料,将填料液以50%加填量加入混合浆料中,机械搅拌混合均匀后,加入2mL 0.03%CPAM,搅拌10s后上网成形,经压榨、干燥后得到柔性填料高加填纸;
- [0119] 其中所述的上网质量浓度为0.025%;压榨条件为:压力0.4MPa,时间4min;干燥条件为:温度105℃,时间6min;纸张定量为63g/m²。
- [0120] 对比例9
- [0121] S1:用造纸用填料沉淀碳酸钙、纤维素纳米纤维以10:1的质量比混合,搅拌均匀;
- [0122] 其中所述的沉淀碳酸钙为偏三角形结构,平均粒径4.530μm;纤维素纳米纤维为通过TEMPO氧化法制备的凝胶状纤维素纳米纤丝,直径5~20nm,长度1~3μm,纤维素I型晶体结构,羧基含量2.0mmol/g,质量浓度为1.2%;
- [0123] S2:将S1混合均匀的共混物加入至PFI磨浆机中,将其均匀抹于磨盘壁周边。在磨浆间隙为0.15mm,磨浆转数为15000r条件下进行共同磨浆;

[0124] 其中所述的PFI磨浆机转速为1200rpm,为间歇型设备,单次磨浆容量约为300mL;

[0125] S3:将步骤S2中共同磨浆完成的复合填料移至烧杯中,经过约24h后,凝胶化形成复合柔性填料;

[0126] S4:将S3中复合柔性填料加水配成质量浓度10%的悬浮液,在400rpm水力漩涡中,充分搅拌制备成填料液;

[0127] 其中所述的水力漩涡形成方法为:在1000mL烧杯中加入800mL去离子水,将带螺桨数显搅拌器置于距烧杯底部10mm处搅拌产生;

[0128] S5:取植物纤维含量阔叶木:针叶木=3:1的浆板,混合后进行疏解、PFI磨浆处理,打浆度为40°SR,得到混合浆料,将填料液以60%加填量加入混合浆料中,机械搅拌混合均匀后,加入2mL 0.03%CPAM,搅拌10s后上网成形,经压榨、干燥后得到柔性填料高加填纸;

[0129] 其中所述的上网质量浓度为0.025%;压榨条件为:压力0.4MPa,时间4min;干燥条件为:温度105℃,时间6min;纸张定量为63g/m²。

[0130] 利用抗张强度测试仪检测纸张强度和马弗炉测定填料灰分以计算留着率,对实施例1~实施例5中所制得的纤维状柔性填料高加填纸进行检测,检测结果见表1。

[0131] 表1实施例1~3制备柔性填料高加填纸的性能对比

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
[0132] 针头直径 (mm)	0.45	0.45	0.45	0.21	0.11
填料添加量 (%)	40	50	60	40	40
纸张定量 (g/m ²)	63	63	63	63	63
[0133] 抗张指数 (N·m/g)	21.95	17.49	13.28	23.07	25.46
填料留着率 (%)	97.70	96.15	96.01	96.97	96.03

[0134] 利用抗张强度测试仪和马弗炉测定填料灰分以计算填料留着率,对对比例1~对比例9制得的柔性填料高加填纸进行检测。检测结果见表2。

[0135] 表2对比例1~9制备高加填纸的性能对比

	对比例 1	对比例 2	对比例 3
填料添加量 (%)	40	50	60
纸张定量 (g/m ²)	64.15	62.02	64.14
抗张指数 (N·m/g)	10.77	6.99	4.57
填料留着率 (%)	76.62	72.88	70.55

[0136]

	对比例 4	对比例 5	对比例 6
填料添加量 (%)	40	50	60
纸张定量 (g/m ²)	63.31	62.47	63.41
抗张指数 (N·m/g)	17.14	13.80	9.31
填料留着率 (%)	81.33	76.39	74.88

	对比例 7	对比例 8	对比例 9
填料添加量 (%)	40	50	60
纸张定量 (g/m ²)	63.43	64.59	63.17
抗张指数 (N·m/g)	18.35	14.48	10.78
填料留着率 (%)	92.98	90.71	88.71

[0137] 由表1、2可知,随着填料含量增多,高加填纸的机械强度会明显下降,对比实施例1与实施例1~3是植物纤维含量相同时传统碳酸钙加填料和纤维状柔性填料加填纸的成纸性能比较,可明显看出本发明方法制备出的柔性填料加填纸较传统制备方法在成纸机械强度方面有明显提升。同时,对比实施例2和实施例1~3比较可以看出相同加填量下,本发明制备出的纤维状复合柔性填料与沉淀碳酸钙/纤维素纳米纤维简单的共混加填相比,纸张强度性能和填料留着率的有着明显的改善,这是由于在强烈的机械共磨作用下纤维素纳米纤维与沉淀碳酸钙之间形成了明显的复合结构,显著增强了填料与纤维、填料与填料界面结合,减小了纤维、填料之间的空隙和孔径,成纸更加致密,厚度降低,强度显著提升。对比实施例3与实施例1~3比较,可以发现纤维状柔性填料具有更高的纸张强度性能和填料留着率。这是因为在纸页中纤维状填料与纤维以及通过打浆而产生的细小纤维相互交织结合,除了表面的化学结合外,还有着物理交织,进一步提升了纸张的强度性能。此外,比较实

实施例1、实施例4和实施例5,可以发现,随着纤维状填料直径的降低,可以形成更多的纤维交织结构,对于纸张强度性能的改善效果越明显。

[0138] 图1是纤维状柔性填料的制备流程图,复合填料的制备流程是将沉淀碳酸钙和TEMPO氧化的纤维素纳米纤丝混合后,将其放入PFI磨浆机中进行共磨,在盘磨中材料受到剪切力、摩擦力、冲击力等机械作用力,进而产生机械力化学效应在碳酸钙和纳米纤维素之间产生交联,凝胶化后得到柔性填料。基于这种柔性,采用注射成型的方式制备出具有一定长径比的纤维状柔性填料。

[0139] 由图2a~图2d为所制备的不同直径的柔性填料微观形貌,图2e可以发现,在柔性填料高加填纸表面可以清晰地辨认出柔性复合填料在手抄片中仍保持着一定的形状,较小尺寸の木纤维交织附着在线性柔性复合填料的表面或者深入柔性填料内部,这种交织附着的本质是来源于氢键的相互作用和基于自身形状而产生的交织力。手抄片成形的脱水与压榨这一系列过程通过外力使得这种联系更为强烈,并且另一个增强这种作用的原因是经过打浆的分丝帚化带来的细小纤维扎根在复合填料之中;图2f是复合柔性填料的局部放大图,从中可以发现在纺锤体的沉淀碳酸钙表面紧密包覆了纤维素纳米纤丝网络,进而形成了紧密的复合结构,包覆在沉淀碳酸钙表面的纳米纤丝所带的基团使得表面惰性的填料与纤维、填料与填料之间都有着很好的结合,进而使得高加填纸的强度性能明显提高。

[0140] 以上内容仅为说明本发明的技术思想,不能以此限定本发明的保护范围,凡是按照本发明提出的技术思想,在技术方案基础上所做的任何改动,均落入本发明权利要求书的保护范围之内。

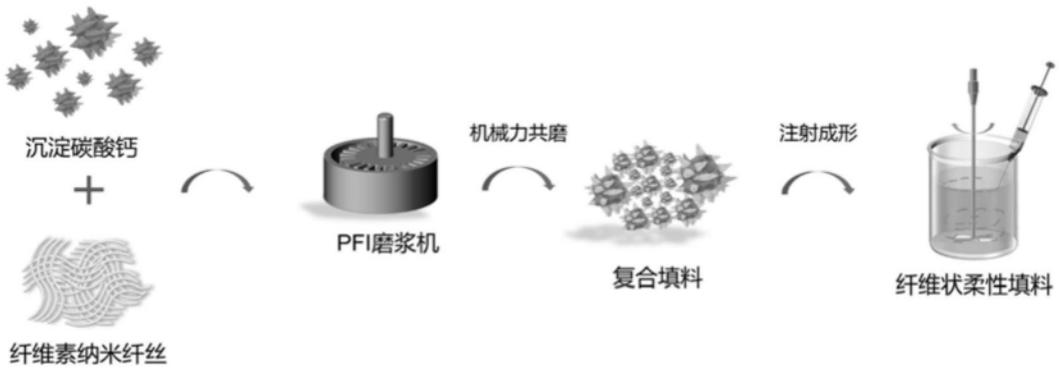


图1

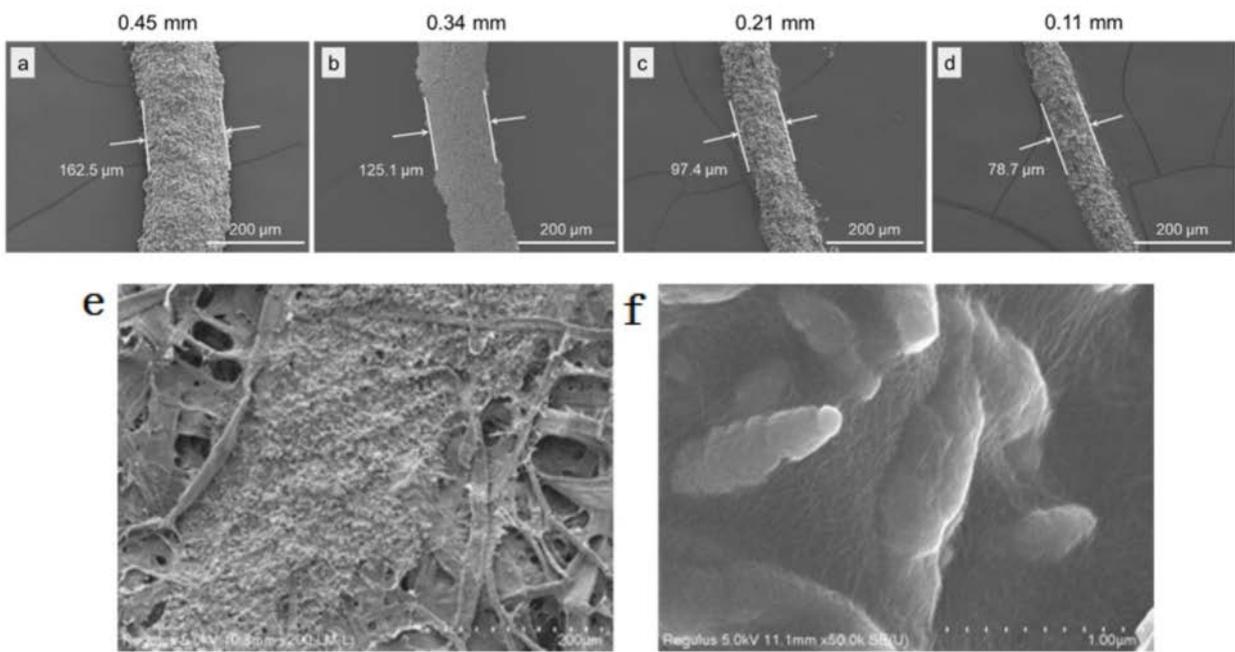


图2