

Influence of Nanosized CaCO_3 on the Dynamic Viscoelasticity of High Solid Content Paper Coating and the Surface Strength of Coated Paper

Yan-jun Tang^{1,2,3}, You-ming Li³, Guo-xin Xue^{1,2}

¹Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, China

²Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, China.

³State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, China
E-mail address: tangyj@zstu.edu.cn

Abstract: In order to improve the application effect of nanosized CaCO_3 particles in high solid content paper coating, surface modification of nanosized CaCO_3 with zircoaluminate coupling agent and palmitic acid was carried out. The crystal form of prepared samples and particle size distribution of modified nanosized CaCO_3 suspension was characterized. A comparative study on the influence of nanosized CaCO_3 , modified nanosized CaCO_3 and micro-sized CaCO_3 on the dynamic viscoelasticity of paper coating with 65% solid content and the surface strength of coated paper was made. The results showed that unmodified nanosized CaCO_3 replacing micro-sized CaCO_3 in paper coatings contributed great to the dynamic viscoelasticity of high solid content paper coating and the surface strength of coated paper. It was also inferred that surface modification process had significant effect on the application of nanosized CaCO_3 in coated paper. The surface strength of coated paper can be greatly improved when nanosized CaCO_3 modified with coupling agent and palmitic acid was added into paper coating.

Keywords: nanosized CaCO_3 particles; modification; high solid content; dynamic viscoelasticity ; surface strength

CaCO_3 纳米颗粒对高固含量纸张涂料动态黏弹性及涂层表面强度的影响

唐艳军^{1,2,3}, 李友明³, 薛国新^{1,2}

¹浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州, 310018

²浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州, 310018

³华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州, 510640

Email: tangyj@zstu.edu.cn

摘 要: 分别利用铝锆偶联剂和棕榈酸对纸张涂料用纳米 CaCO_3 进行表面修饰, 对修饰前后的纳米粒子的形貌、晶型和颗粒粒度分布进行表征, 并且制备了固含量为 65% 的纳米 CaCO_3 改性纸张涂料。以微米 CaCO_3 为参照, 对纳米 CaCO_3 及其改性样品对高固含量纸张涂料动态黏弹性和纸张涂层表面强度的影响进行研究。结果表明, 相对于微米 CaCO_3 制备的常规纸张涂料, 纳米 CaCO_3 粒子改性纸张涂料具有较高的动态黏弹性, 而且发现纳米粒子能够增强纸张涂层表面强度, 尤其是经过表面改性的纳米 CaCO_3 粒子, 可使纸张涂层的表面强度提高 30% 以上。

关键词: 纳米 CaCO_3 ; 改性; 高固含量; 黏弹性; 表面强度

1 引言

纸张涂料是由颜料分散液、胶乳及高分子质量流

变助剂等组成的一种复合体系。研究表明^[1~3], 纳米 CaCO_3 替代常用的微米 CaCO_3 加入纸张涂料体系中, 可以提高纸张涂层平滑性, 改善涂层油墨吸收性, 增强纸张的抗老化性能。本文利用铝锆偶联剂和棕榈酸对纳米 CaCO_3 进行表面改性, 对改性前后纳米 CaCO_3 样品的形

浙江省科技计划项目 (2009C31054), 制浆造纸工程国家重点实验室开放基金 (200818) 和浙江理工大学教改研究项目 (QN0905)

貌、晶型和粒度分布进行表征,并将其应用于高固含量纸张涂料中,对纳米 CaCO_3 及其改性样品对纸张涂料的动态黏弹性和纸张涂层表面强度的影响进行探讨。

2 试验

2.1 实验部分

2.1.1 实验原料

纳米 CaCO_3 , 上海卓越纳米新材料股份有限公司, 用于面涂试验。铝锆偶联剂 (CA), 工业级, 重庆玖硕工贸有限公司。碳酸锆铵, 工业级, 江西晶安高科技股份有限公司。棕榈酸 (PA)、丙酮、无水乙醇, 均为分析纯。主要颜料: 高岭土 (Hydra gloss 90), 重质 CaCO_3 (底涂 Pd-60), 微米 CaCO_3 (面涂 90); 白卡原纸等。

2.1.2 表面改性过程

将纳米 CaCO_3 粉体加入液相中, 超声分散, 再转至表面改性反应釜中。调节搅拌速率和反应温度, 加入一定质量分数的表面改性剂及助剂。反应一段时间后, 将纳米 CaCO_3 悬浮液过滤、洗涤, 滤饼经干燥、研磨、过筛, 即得改性纳米 CaCO_3 粉末。

2.1.3 涂料制备、涂布与干燥压光

涂料各组份经 GFJ-0.4 型高速分散机分散、混合均匀。涂料 pH 值调节至 8.5, 目标固含量为 65%。在涂布机上进行涂布操作, 两次涂布, 涂布量控制在 $30\text{g}/\text{m}^2$ 左右。采用热风干燥, 烘干温度控制在 105°C 。压光前涂布纸经过调湿处理, 以获得较佳的压光效果。

2.2 分析与检测

TEM 测试采用日本日立公司 H-550 型透射电子显微镜。XRD 测试采用日本理学 D/max-III A 型 X-射线衍射仪。颗粒粒度分布由英国产 Malvern 2000 激光粒度仪测定。纸张涂料黏弹性检测, 采用美国 TA 公司的 AR550 型流变仪。纸张涂层表面强度检测按国家标准进行测定。

3 结果与讨论

3.1 纳米 CaCO_3 粉体的表征

图 1 为纳米 CaCO_3 的 TEM 照片。图 1 显示, 未经表面改性的 CaCO_3 颗粒分散不均匀, 较多纳米 CaCO_3 颗粒聚集成团, 不能清晰地看到单个颗粒状况。这是由于在干燥过程中, 溶剂的不断挥发使得纳米 CaCO_3 粒子之间自发团聚而导致的, 但是从团聚的边缘部分的颗粒轮廓

和未团聚部分的颗粒, 依旧可以看出未改性的纳米 CaCO_3 基本为立方体颗粒, 颗粒尺寸主要分布在 $60\sim 80\text{nm}$ 之间。

图 2 给出了改性前后纳米 CaCO_3 样品的 XRD 谱。由图 2 可知, 各样品 XRD 谱基线十分平整, 在 2θ 为 $20^\circ\sim 70^\circ$ 间显示多重衍射峰, 对照 PDF 标准卡卡片可知, CaCO_3 微晶属方解石型。

以 (104) 衍射峰为基准, 根据 Scherrer 公式可计算纳米 CaCO_3 的晶粒度 D , 计算得到样品的平均晶粒度 D 为 37nm 。

需要指出的是, 通过 XRD 分析, 根据 Scherrer 公式可以得到颗粒的晶粒度。当颗粒为单晶时, 该法测得的晶粒度即颗粒度; 当颗粒为多晶时, 该法测得的是组成单个颗粒中的单个晶粒的平均晶粒度。而 TEM 观察法得到的是颗粒度而不是晶粒度, 多数情况下为多个单晶的聚集体, 所以 XRD 分析计算得到的纳米 CaCO_3 的晶粒尺寸较 TEM 的分析结果小很多。

以水为分散介质, 辅以少量分散剂, 利用 Malvern 2000 激光粒度仪测定了铝锆偶联剂改性后纳米 CaCO_3 的颗粒粒度分布情况, 如图 3 所示。从图 3 可以看出, 湿法表面改性后的纳米 CaCO_3 颗粒分散性较好, 团聚情况较轻, 绝大部分颗粒粒度在 150nm 左右。

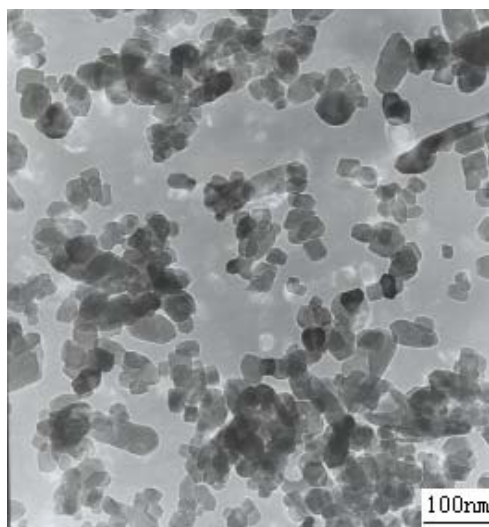
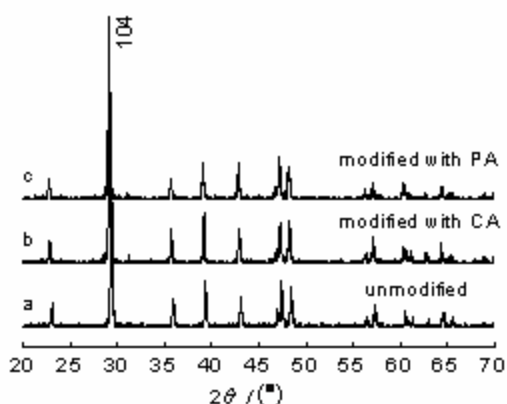
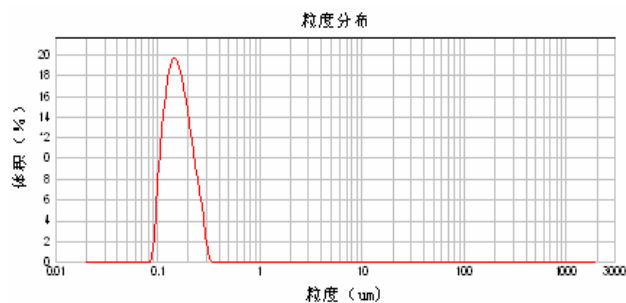
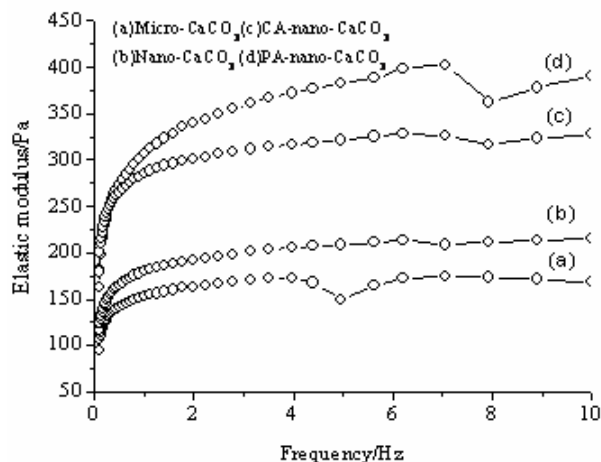
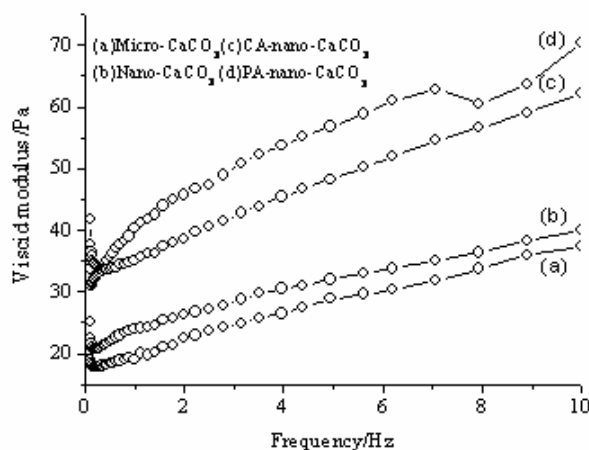
除了一些众所周知的英文缩写, 如 IP、CPU、FDA, 所有的英文缩写 在文中第一次出现时都应该给出其全称。文章标题中尽量避免使用生僻的英文缩写。

3.2 单位

- 尽可能使用国际标准单位 (公制), 如厘米、千克、秒, 在特殊情况下可以使用英制单位,

3.2 改性纳米 CaCO_3 对纸张涂料动态黏弹性的影响

首先通过应变扫描试验确定线性黏弹区, 研究发现在 $0.5\%\sim 1.0\%$ 应变区域, 涂料的弹性模量与应变无关。涂料线性黏弹区确定后, 进行动态频率扫描试验。图 4、图 5 给出了含不同 CaCO_3 的纸张涂料的动态黏弹性变化曲线。由图 4、图 5 可知, 同一扫描频率下, 各配方的弹性模量都大于其黏性模量, 说明纸张涂料均表现出较强的弹性固体特性, 而黏性液体特性相对较弱^[4]。另外, 图 4、图 5 显示, 加入纳米 CaCO_3 的纸张涂料的弹性模量、黏性模量都大于微米 CaCO_3 制备的涂料。另外, 对比可知, 经过改性的纳米 CaCO_3 制备的纸张涂料的弹性模量和黏性模量要远远大于未改性纳米 CaCO_3 的涂料。这是因为适当的表面改性可以促进纳米 CaCO_3 更好

Fig.1. TEM image of nanosized CaCO_3 图1. 纳米 CaCO_3 的TEM照片Fig.2. XRD patterns of nanosized CaCO_3 samples图2. 纳米 CaCO_3 样品的XRD谱Fig.3. Particle size distribution of nanosized CaCO_3 modified with CA图3. 改性纳米 CaCO_3 的粒度分布Fig.4. Effect of CaCO_3 samples on coating elastic modulus图4. 纳米 CaCO_3 对涂料弹性模量的影响Fig.5. Effect of CaCO_3 samples on coating viscous modulus图5. 纳米 CaCO_3 对涂料黏性模量的影响

地分散在涂料体系中, 能够更好地与涂料体系中的胶乳、增稠剂等聚合物胶体结合, 形成较强的网络结构, 所以呈现出很高的黏弹性。

3.3 改性纳米 CaCO_3 对纸张涂层表面强度的影响

如图6所示, 以微米 CaCO_3 为颜料, 制得的涂布纸的表面强度为1.87m/s, 而在其它条件固定不变的情况下, 以纳米 CaCO_3 替代微米 CaCO_3 , 制得的涂布纸的表面强度为2.18m/s, 提高了16.6%。在含纳米 CaCO_3 的纸张涂料体系中, 纸张涂层的表面强度在相当程度上取决于纳米 CaCO_3 粒子在胶乳、增稠剂等聚合物胶体中的分散和分布状态。如果粒子在基体中分散不均匀, 会发生团聚现象, 这种情况下表面强度会相应下降^[5]。本实验采用两种不同的表面改性剂对纳米 CaCO_3 进行表面处

理,促进其在涂料体系中的分散。实验发现,纳米 CaCO_3 粒子的表面改性对其在涂层中的作用有很大影响。相对未改性纳米 CaCO_3 ,经铝锆偶联剂和棕榈酸改性的纳米 CaCO_3 分别加入纸张涂料中,涂布纸的表面强度改善更明显,表面强度分别提高了32.6%和36.9%。这与纳米 CaCO_3 在聚合物体系中的良好分散有很大关系。经改性的纳米 CaCO_3 ,表面疏水性增强,表面极性减弱,表面能降低,在非极性体系中的吸附功增大、界面张力减小,与胶乳、增稠剂等聚合物胶体能够更好地相结合,具有非常大的比表面积充分与基体接触后,大大提高了界面应力,使界面不易被破坏,因而涂层结构的表面强度得到了提高。

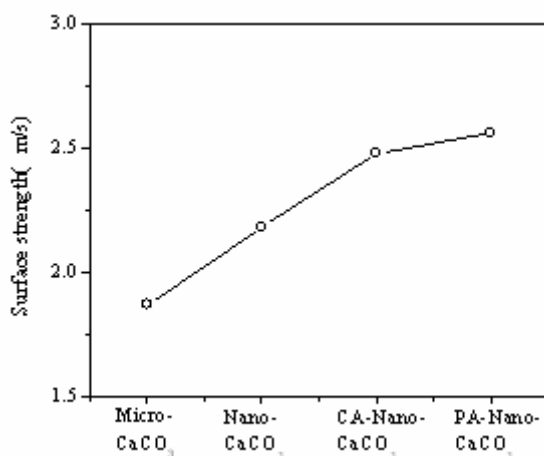


Fig. 6. Effect of amount of modified nanosized CaCO_3 on paper surface strength

图 6. 纳米 CaCO_3 用量对涂布纸表面强度的影响

4 结论

纳米 CaCO_3 系方解石型微晶,平均晶粒度为 37nm。表面改性后的纳米 CaCO_3 颗粒在水中分散性较好,团聚情况较轻,绝大部分颗粒粒度在 150nm 左右。

纳米 CaCO_3 及其改性样品加入高固含量纸张涂料中,对纸张涂料的动态黏弹性有很大影响。以微米 CaCO_3 为参照,含纳米 CaCO_3 的纸张涂料具有较高的动态弹性模量和黏性模量。尤其是表面改性后的纳米 CaCO_3 样品对涂料的动态黏弹性影响显著。

以纳米 CaCO_3 替代微米 CaCO_3 加入高固含量纸张涂料中,能够较为明显地改善涂布纸的表面强度,表面改性工艺使得纳米 CaCO_3 的增强功能性更为明显。

References (参考文献)

- [1] Martin Koepnick. Nanoparticle Prospects & Perspectives[J]. TAPPI J., 2000, 83(5): 45-47
- [2] Bin Li, Youming Li, Yanjun Tang. Research and Achievement of the Application of Nanotechnology in the Field of Pulping and Papermaking, China Pulp & Paper, 2008, 27(1): 56-61.
李滨, 李友明, 唐艳军. 纳米技术在制浆造纸领域的应用研究进展[J]. 中国造纸, 2008, 27(1): 56-61.
- [3] Lusheng Qian, Xingyuan Ni. The Application of Nanotechnology in Coated Paper[J]. Shanghai Paper Making, 2002, 33(2):18-22.
钱鹭生,倪星元. 纳米技术在涂布加工纸领域内的应用[J]. 上海造纸, 2002, 33(2):18-22.
- [4] J. Wang, D. J. Zhang, Y. W. Guo, et al. Study on Dispersing Properties of Silica Dioxide Used in Color Ink Jet Paper Coating. Res. Progr. Pap. papermaking, Guangzhou, China, 2006: 950-954
- [5] Donigian D W, Ishley J N, Wise K J. Coating Pore Structure and Offset Printed Gloss [J]. TAPPI J., 1997, 80(5): 163-169