



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102644214 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 11

(21) 申请号 201210106523. 5 页 .
 (22) 申请日 2012. 04. 12 CN 1187226 A, 1998. 07. 08, 说明书第 4-19
 (73) 专利权人 华南理工大学 页 .
 地址 510640 广东省广州市天河区五山路 WO 2006/100996 A1, 2006. 09. 28, 摘要 .
 381 号 WO 2006/070853 A1, 2006. 07. 06, 摘要 .
 (72) 发明人 张宏伟 郑国平 陈港 审查员 邹鑫
 (74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
 公司 44102
 代理人 何淑珍
 (51) Int. Cl.
D21H 17/68 (2006. 01)
D21H 17/37 (2006. 01)
C08F 20/56 (2006. 01)
C08F 2/44 (2006. 01)
 (56) 对比文件
 CN 1238820 A, 1999. 12. 15, 说明书第 4-24 权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称
 聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法与应用

(57) 摘要
 本发明涉及聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法与应用。制备方法将埃洛石纳米管加入丙烯酰胺单体的水溶液或丙烯酰胺的水、乙醇混合液中,先利用真空负压将丙烯酰胺单体分子负载至埃洛石纳米管的空腔内,制得埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体;然后通过自由基水溶液聚合反应,使埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体聚合,聚丙烯酰胺分子链从埃洛石纳米空腔穿过,制得聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料。将聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料添加到造纸浆料中,可提高纸张中填料的用量,并减少因添加填料对于纸张物理强度的影响。

1. 聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法, 其特征在于将埃洛石纳米管加入丙烯酰胺溶液中, 丙烯酰胺溶液的溶剂为水或水和乙醇的混合液, 然后采用真空负压法制备埃洛石 / 丙烯酰胺复合单体; 通过引发剂或者光或热引发埃洛石 / 丙烯酰胺复合单体, 发生自由基聚合反应制备聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料。

2. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法, 其特征在于, 所述埃洛石纳米管、丙烯酰胺单体、丙烯酰胺溶液的溶剂的质量份数为:

埃洛石纳米管 5~50

丙烯酰胺单体 0.5~10

丙烯酰胺溶液的溶剂 100。

3. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法, 其特征在于, 所述丙烯酰胺溶液的溶剂中乙醇的质量百分比为 0~50%。

4. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法, 其特征在于, 所述真空负压法制备埃洛石 / 丙烯酰胺复合单体包括如下步骤:

1) 将埃洛石纳米管、丙烯酰胺单体、溶剂搅拌混合均匀, 启动真空泵;

2) 真空泵先启动抽真空 5~15 分钟, 然后关闭, 保持体系真空密封 5~30min; 真空泵间歇工作总时间为 1~6 小时。

5. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法, 其特征在于, 将制得的埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体加入水中混合均匀, 通入氮气 15~30min 后, 加入引发剂进行自由基聚合反应, 反应温度为 40~60℃, 反应 2~5 小时后, 制得聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料, 其中埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体和所加入的水以及引发剂的质量份数为:

埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体 20~40

水 100

引发剂 0.05~1.0。

6. 根据权利要求 5 所述的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法, 其特征在于所述引发剂为水溶性自由基引发剂。

7. 根据权利要求 5 所述的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法, 其特征在于, 还加入水溶性阳离子单体参与自由基聚合反应来制备阳离子型聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料; 阳离子单体的质量份数为 0.1-1.0。

8. 根据权利要求 7 所述的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法, 其特征在于所述水溶性阳离子单体为二甲基二烯丙基氯化铵或甲基丙烯酰氧乙基氯化铵。

9. 权利要求 1 所述的制备方法制得的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料在造纸中的应用, 其特征是将其添加于造纸浆料中。

聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法与 应用

技术领域

[0001] 本发明涉及造纸技术领域,具体涉及聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法与应用。

背景技术

[0002] 在造纸工业中,填料的添加是必要的。添加填料,一方面可以减少纸浆纤维的使用,从而减少木材的消耗,节约林木资源,降低生产成本;另一方面,由于纸浆纤维交织成形构成纸页的同时也留下了大量的孔隙、坑洞,使得纸张的印刷适性大大降低,浪费油墨,影响印刷效果。而填料的加入可以填补这些坑洞,使纸张变得平滑,同时也改善了纸张的吸墨性,白度等,提升了纸张的使用价值。

[0003] 纸张的强度主要由纸张纤维自身强度以及纤维间的氢键结合决定。填料的添加使得纤维间的接触面积减小,接触距离增加,从而影响了纤维间的氢键结合。因此过度添加填料势必会减弱纸张纤维间的氢键结合,从而降低了纸张物理强度。

[0004] 在造纸工业中,填料添加量愈高,则相应的造纸木浆的使用量愈低,生产成本愈少;但是过度添加填料则会使纸张的物理强度大大降低。为了解决这个矛盾,造纸工业展开了大量研究。一种称为细胞腔加填的技术是将二氧化碳通入混有纤维的饱和氢氧化钙溶液中,二氧化碳和氢氧化钙通过壁孔进入细胞腔进而沉积实现了填料的留着。该过程中细胞腔外吸附碳酸钙填料可通过洗涤除去,因而几乎不影响纸张强度;但却存在技术操作复杂的弊端。中国专利申请公开文献 CN 101725074 A 将过 200 目的细小纤维单独提取,然后加入填料、微量聚丙烯酰胺混合均匀后形成过 20 目的絮聚团。絮聚团中的细小纤维富含大量羟基,具有高比表面积的优点,易于留着在纸幅上,从而提高了填料的添加。但这使工业生产步骤复杂化,增加了成本。

[0005] 埃洛石纳米管是一种天然变性高岭土,其化学组成与高岭土相似,而且化学稳定性很好。埃洛石纳米管长约 1000~1500 纳米,内径约为 10~15 纳米,外径约 30~50 纳米,呈中空管状结构,非常适宜负载一些小分子化学物质。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有技术存在的上述不足,提供聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法与应用,具体技术方案如下。

[0007] 聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法,其将埃洛石纳米管加入丙烯酰胺溶液中,丙烯酰胺溶液的溶剂为水或水和乙醇的混合液,然后采用真空负压法制备埃洛石 / 丙烯酰胺复合单体;通过引发剂或者光或热引发埃洛石 / 丙烯酰胺复合单体,发生自由基聚合反应制备聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料。

[0008] 上述的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法中,所述埃洛石纳米管、丙烯酰胺单体、丙烯酰胺溶液的溶剂的质量份数为:

[0009] 埃洛石纳米管 5~50

[0010] 丙烯酰胺单体 0.5~10

[0011] 丙烯酰胺溶液的溶剂 100。

[0012] 上述的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法中, 所述丙烯酰胺溶液的溶剂中乙醇的质量百分比为 0~50%。

[0013] 上述的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法中, 所述真空负压法制备埃洛石 / 丙烯酰胺复合单体包括如下步骤:

[0014] 1) 将埃洛石纳米管、丙烯酰胺单体、溶剂搅拌混合均匀, 启动真空泵;

[0015] 2) 真空泵先启动抽真空 5~15 分钟, 然后关闭, 保持体系真空密封 5~30min; 真空泵间歇工作总时间为 1~6 小时。

[0016] 上述的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法中, 将制得的埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体加入水中混合均匀, 通入氮气 15~30min 后, 加入引发剂进行自由基聚合反应, 反应温度为 40~60℃, 反应 2~5 小时后, 制得聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料, 其中埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体和所加入的水以及引发剂的质量份数为:

[0017] 埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体 20~40

[0018] 水 100

[0019] 引发剂 0.05~1.0。

[0020] 上述的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法中, 所述引发剂为水溶性自由基引发剂。

[0021] 上述的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法中, 还可以加入水溶性阳离子单体参与自由基聚合反应来制备阳离子型聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料; 阳离子单体的质量份数为 0.1-1.0。

[0022] 上述的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的制备方法中, 所述水溶性阳离子单体为二甲基二烯丙基氯化铵或甲基丙烯酰氧乙基氯化铵。

[0023] 上述制得的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料可在造纸中应用, 即将其添加于造纸浆料中。该填料可以直接添加于造纸浆料中, 如阔叶木浆、针叶木浆中的一种或两种, 亦可以与轻质碳酸钙、重质碳酸钙、二氧化钛等传统造纸填料复配使用。

[0024] 本发明将纳米级颗粒埃洛石纳米管(halloysite nanotubes, 简称 HNTs) 作为填料应用于造纸行业, 利用埃洛石纳米管的中空结构, 先通过真空负压将丙烯酰胺单体分子(acrylamide, 简称 AM) 负载至埃洛石纳米管的空腔内, 制得埃洛石纳米管 - 丙烯酰胺复合单体; 再在一定工艺条件下通过自由基聚合反应, 使聚丙烯酰胺分子链(polyacrylamide, 简称 PAM) 穿过埃洛石纳米管空腔, 制得聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料。通过聚丙烯酰胺分子链上的酰胺基与浆料纤维表面的羟基作用形成氢键结合, 在一定程度上提高纸张中填料的用量的同时, 并减少因添加填料对于纸张强度的影响。

[0025] 本发明与现有技术相比, 具有如下优点和技术效果:

[0026] 与其它造纸填料发明技术相比, 本发明的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料具有如下优势,

[0027] 第一、聚丙烯酰胺分子链穿过埃洛石纳米管空腔, 使埃洛石纳米管能有序规整分

布,构成网状结构,大大增加了该复合物造纸填料的机械留着。

[0028] 第二、聚丙烯酰胺分子链部分暴露在埃洛石纳米管外,而聚丙烯酰胺富含酰胺基,能够与纤维中羟基形成氢键结合,可在一定程度上降低造纸填料对纸张物理强度的不良影响。

[0029] 第三、阳离子聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料具有较高的正电荷,容易与负电性的纸张纤维产生吸附作用,提高了复合物填料留着。

[0030] 第四、本发明产物具有较高的填料留着率,能有效改善造纸白水质量,提高白水的循环使用效率。

[0031] 最后,本发明中,原料为埃洛石纳米管以及丙烯酰胺,来源丰富且价格低廉。制备过程操作简单,生产成本低。相比同类型的造纸填料,没有粉尘污染,填料留着率高,对纸张物理强度损失较小。

具体实施方式

[0032] 以下结合实施例对本发明的具体实施作进一步说明,但本发明的实施和保护不限于此。

[0033] 实施例 1

[0034] 称取 40g 埃洛石纳米管,4g 丙烯酰胺单体,100g 水加入抽滤瓶中,使用磁力搅拌机将其搅拌混合均匀,抽滤瓶联接真空泵,同时整个体系保持密封。启动真空泵,抽真空 10 分钟,然后关闭真空泵,关闭真空阀密封 20 分钟。然后再打开真空阀使体系内气压恢复至正常大气压。重复以上步骤,持续时间为 6 小时。制得埃洛石纳米管 - 丙烯酰胺复合单体。称取 30g 埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体,100g 水加入三口烧瓶中搅拌混合均匀,然后通入氮气 30 分钟。加入 0.8g 引发剂(过硫酸铵 : 亚硫酸氢钠 =1:1,质量比)以及 0.5g 阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵,聚合反应开始计时,反应温度为 60℃,反应 3 小时后停止聚合反应制得聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料。

[0035] 实施例 2

[0036] 称取 40g 埃洛石纳米管,4g 丙烯酰胺单体,90g 水,10g 乙醇加入抽滤瓶中,使用磁力搅拌机将其搅拌混合均匀。启动真空泵,抽真空 10 分钟,然后关闭真空泵,关闭真空阀密封 20 分钟。然后再打开真空阀使体系内气压恢复至正常大气压。重复以上步骤,持续时间为 6 小时,制得埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体。称取 30g 埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体,100g 水加入三口烧瓶中搅拌混合均匀,然后通入氮气 30 分钟。加入 0.3g 引发剂(过硫酸铵 : 亚硫酸氢钠 =1:1,质量比)以及 0.5g 阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵,聚合反应开始计时,反应温度为 50℃,反应 4 小时后停止聚合反应制得聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料。

[0037] 实施例 3

[0038] 称取 10g 埃洛石纳米管,1g 丙烯酰胺单体,100g 水加入抽滤瓶中,使用磁力搅拌机将其搅拌混合均匀。启动真空泵,抽真空 5 分钟,然后关闭真空泵,关闭真空阀密封 5 分钟。然后再打开真空阀使体系内气压恢复至正常大气压。重复以上步骤,持续时间为 1 小时,制得埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体。称取 20g 埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体,100g 水加入三口烧瓶中搅拌混合均匀,然后通入氮气 15 分钟。加入 0.1g 引发剂(过硫酸铵 : 亚

硫酸氢钠 =1:1, 质量比)以及 0.5g 阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵, 聚合反应开始计时, 反应温度为 40℃, 反应 3 小时后停止聚合反应制得聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料。

[0039] 实施例 4

[0040] 称取 10g 埃洛石纳米管, 1g 丙烯酰胺单体, 100g 水加入抽滤瓶中, 使用大功率磁力搅拌机将其搅拌混合均匀。启动真空泵, 抽真空 5 分钟, 然后关闭真空泵, 关闭真空阀密封 10 分钟。然后再打开真空阀使体系内气压恢复至正常大气压。重复以上步骤, 持续时间为 5 小时, 制得埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体。称取 20g 埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体, 100g 水加入三口烧瓶中搅拌混合均匀, 然后通入氮气 15 分钟。加入 0.1g 引发剂(过硫酸铵 : 亚硫酸氢钠 =1:1, 质量比), 聚合反应开始计时, 反应温度为 50℃, 反应 4 小时后停止聚合反应制得聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料。

[0041] 实施例 5

[0042] 称取 40g 埃洛石纳米管, 8g 丙烯酰胺单体, 90g 水, 10g 乙醇加入抽滤瓶中, 使用大功率磁力搅拌机将其搅拌混合均匀。启动真空泵, 抽真空 10 分钟, 然后关闭真空泵, 关闭真空阀密封 30 分钟。然后再打开真空阀使体系内气压恢复至正常大气压。重复以上步骤, 载持续时间为 5 小时, 制得埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体。称取 30g 埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体, 100g 水加入三口烧瓶中使用电动搅拌机将其搅拌混合均匀, 然后通入氮气 30 分钟。加入 0.8g 引发剂(过硫酸铵 : 亚硫酸氢钠 =1:1, 质量比)以及 1g 阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵, 聚合反应开始计时, 反应温度为 50℃, 反应 4 小时后停止聚合反应制得聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料。

[0043] 实施例 6

[0044] 称取 40g 埃洛石纳米管, 8g 丙烯酰胺单体, 100g 水加入抽滤瓶中, 使用大功率磁力搅拌机将其搅拌混合均匀。启动真空泵, 抽真空 10 分钟, 然后关闭真空泵, 关闭真空阀密封 30 分钟。然后再打开真空阀使体系内气压恢复至正常大气压。重复以上步骤, 持续时间为 1 小时, 制得埃洛石纳米管 - 丙烯酰胺复合单体。称取 30g 埃洛石纳米管 / 丙烯酰胺复合单体, 100g 水加入三口烧瓶中使用电动搅拌机将其搅拌混合均匀, 然后通入氮气 30 分钟。加入 0.8g 引发剂(过硫酸铵 : 亚硫酸氢钠 =1:1, 质量比)以及 0.5g 阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵, 聚合反应开始计时, 反应温度为 40℃, 反应 4 小时后停止聚合反应制得聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料。

[0045] 为评价以上实施例 1~6 制得的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的使用效果, 将其浆内添加应用于实验室手抄片中。具体步骤包括, 按照 QB/T 3703-1999 抄造纸页, 纸张定量为 80g/m²。2.512g 绝干浆料疏解后, 依次加入相当于绝干浆 2%wt 的增强剂 BT-1 及施胶剂 AKD, 加入间隔时间为 30 秒。间隔 1 分钟后再加入相当于绝干浆 20%wt 的聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料。重复该步骤, 手抄片 8 张, 然后按照如下国标测定手抄片的各项物理强度指标及其灰分。具体数据详见表 1。

[0046] 抗张强度 :GB 453-2002 ;

[0047] 耐破强度 :G 454-1989, GB/T 1539-1989 ;

[0048] 撕裂强度 :GB/T 455.1-1989

[0049] 灰分 :GB/T 463-1989。

[0050] 表 1

[0051]

检测项目 样品	抗张指数 N. m/g	撕裂指数 mN.m ² /g	耐破指数 kPa.m ² /g	灰分 %
实例 1	38.80	2.64	17.73	16.73
实例 2	43.17	3.28	19.21	18.07
实例 3	34.79	2.30	15.25	13.48
实例 4	33.37	2.27	14.37	13.75
实例 5	38.10	2.69	15.77	16.71
实例 6	36.83	2.57	14.46	16.68

[0052] 制备(阳离子型)聚丙烯酰胺/埃洛石纳米管复合物造纸填料的步骤包括埃洛石/丙烯酰胺复合单体的制备以及复合单体的聚合反应。分析表 1 数据,得到较佳的复合单体制备工艺:埃洛石纳米管:丙烯酰胺单体:水:乙醇=30:3:91:9(质量比),丙烯酰胺单体质量浓度为 3%;抽真空 10 分钟,密封并保持真空 20 分钟,持续真空负载 5 小时。较佳的聚合反应条件为:埃洛石/丙烯酰胺复合单体:水:引发剂:阳离子单体=30:100:0.18:0.18,其中引发剂中过硫酸铵:硫代硫酸钠=1:1;温度 50℃,时间 3 小时。

[0053] 最佳实施例

[0054] 称取 60g 埃洛石纳米管,6g 丙烯酰胺单体,182g 水,18g 乙醇加入抽滤瓶中,使用大功率磁力搅拌机将其搅拌混合均匀。启动真空泵,抽真空 10 分钟,然后关闭真空泵,关闭真空阀密封 20 分钟。然后再打开真空阀使体系内气压恢复至正常大气压。重复以上步骤,持续时间为 5 小时,制得埃洛石纳米管/丙烯酰胺复合单体。称取 30g 埃洛石纳米管/丙烯酰胺复合单体,100g 水加入三口烧瓶中搅拌混合均与,然后通入氮气 30 分钟。加入 0.18g 引发剂(过硫酸铵:亚硫酸氢钠=1:1,质量比)以及 0.20g 阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵,聚合反应开始计时,反应温度为 50℃,反应 4 小时后停止聚合反应制得聚丙烯酰胺/埃洛石纳米管复合物造纸填料。

[0055] 为评价较佳实施例制得的聚丙烯酰胺/埃洛石纳米管复合物造纸填料的使用效果,进行三组对比实验:1、空白对照组,只添加造纸助剂 BT-1, AKD;2、轻质碳酸钙组,添加造纸助剂 BT-1, AKD,传统造纸填料轻质碳酸钙;3、复合物造纸填料组,添加造纸助剂 BT-1, AKD,聚丙烯酰胺/埃洛石纳米管复合物造纸填料。

[0056] 试验方法以及纸张物理强度性能评价均按照实施例 1~6 的抄纸步骤及评价国标进行。以上三组各抄造 8 张纸,恒温恒湿处理 24 小时。检测结果详见表 2。

[0057] 表 2

[0058]

检测项目	抗张指数	耐破指数	撕裂指数	灰分	备注
样品	N. m/g	kPa.m ² /g	mN.m ² /g	%	
1. CK	56.16	4.56	13.91	7.97	空白对照
2. PCC	41.22	3.60	13.45	14.22	添加 PCC 填料
3. PAM/HNTs	51.06	4.29	14.59	15.46	添加复合物填料

[0059] 从上表可以看出,本发明中聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料在填料留着、纸张物理强度上均优于传统造纸工业填料轻质碳酸钙(PCC),在纸页灰分增加了 8.72% 的同时,纸张的抗张指数增加了 23.87%,耐破指数增加了 19.39%,撕裂指数增加了 8.50%。同时相对于无添加的纸张空白样,加填聚丙烯酰胺 / 埃洛石纳米管复合物造纸填料的纸张灰分大幅增加,灰分增加了 48.48%,可节约将近一半的纤维用量;在纸张物理强度上,抗张指数,耐破指数有微弱降低,降幅分别为 9.99% 和 6.17%,而撕裂指数则增加了 6.65%。