

摘 要

本研究属于新材料领域,涉及非金属矿和造纸两个行业。寻求来源广、价格低、能改善纸品性能、环境污染小的纤维矿物原料对推动造纸原料供应和选择多元化,探索功能矿物材料在特殊纸品的应用、推动我国造纸工业可持续发展具有十分重要的意义。本研究重点是开发一种新型非金属矿物纤维和植物纤维的复合纤维。本文从研究硅灰石、海泡石、纤维水镁石等非金属矿物纤维的物化特性出发,对矿物纤维的分散解离、提纯、改性、矿物纤维和植物纤维复合、纸张的抄造及性能测试进行了系统试验研究,取得了以下主要研究成果:

1、系统研究了硅灰石、海泡石、纤维水镁石以及植物纤维的试样特性,针对矿物纤维的晶体结构、化学及矿物组成、表面电性和矿物形貌特征进行了比较深入研究,为纤维的复合研究提供了理论指导。

2、系统研究了硅灰石的改性,海泡石纤维、纤维水镁石的分散解离提纯,为矿物纤维的复合应用奠定了基础。

(1)采用 CPAM 对硅灰石进行改性,降低了硅灰石表面电位,增强了与植物纤维、其他矿物纤维的结合强度。

(2)采用六偏磷酸钠作分散剂,进行机械搅拌分散,再经超声波处理,可使海泡石纤维基本单束化。

(3)采用 OT 对水镁石浸泡处理,再经高速搅拌机分散,可使纤维水镁石纤维分散均匀,基本上呈现单束化。

3、系统地进行矿物纤维和植物纤维的复合抄纸实验室试验。首次进行了复合矿物纤维(改性硅灰石/纤维水镁石、改性硅灰石/海泡石、纤维水镁石/海泡石)和植物纤维的复合试验,取得了较好效果。

(1)添加矿物纤维(硅灰石、海泡石、纤维水镁石)其纸片的性能明显优于添加一般填料碳酸钙、滑石粉的性能,表明矿物纤维在复合纤维中不是起一般填料的作用,而有其矿物纤维的效应。

(2)硅灰石,特别是改性硅灰石可以改善纸片的性能,其添加量可达 30%(硅灰石)~40%(改性硅灰石),改性硅灰石效果更明显,因而硅灰石纤维的改性对复合纤维的结合强度和纸片的性能具有重要作用。

(3)海泡石/改性硅灰石、纤维水镁石/硅灰石、纤维水镁石/改性硅灰石、纤维水镁石/海泡石(配比 1:1)矿物复合纤维与植物纤维复合,其纸片性能优于单一矿物纤维与植物纤维复合纸片的性能。其主要原因是矿物纤维特性的协同作

用,提高了纸片的性能,加入量可以达 30%-40%。

(4)从 SEM 电镜照片中可以看到,矿物纤维在纸片中分布较均匀,与植物纤维形成了网状交织结构,在纸品中可替代部分植物短纤维。

4、200mm 长网纸机中试表明,在适宜的纤维复合条件下可获得较好的成纸综合性能。

对比滑石粉填料,改性硅灰石加填量提高 8%,成纸仍能获得较好的综合物理性能,从而可以降低相应量的植物纤维用量,具有较好的经济效益;改性硅灰石与海泡石或与纤维水镁石如按适当比例混合,能在提高成纸灰分的同时,纸页保持较好的物理性能。

5、探讨了硅灰石的改性机理,海泡石、纤维水镁石的分散解离机理,复合纤维界面作用机理。

关键词: 硅灰石 海泡石 纤维水镁石 复合矿物纤维 复合造纸纤维

Abstract

This paper describes the field of advanced materials science, which is a cross technology subject combining non-metallic mining industry and papermaking industry. Seek for the special fiber raw material with the sufficient sources, cheap price, good paper property and less environment pollution to develop the paper raw material supplying and the choice by multiple strategies. The study on their application in functional papers to push sustainable development of China's P&P industry etc. is of great significance. The study is a key to success of the new nonmetallic mineral/plant-composite fibers. Starting from a study on the physicochemical characteristics of the nonmetallic mineral fibers of the wollastonite, sepiolite, fibrous brucite etc. and facing to the systemic experiment research on the dispersion, purification, dissociation, modification and the preparation of mineral/plant-composite fibers, the paper production process and their performance test, that results showed are the main research results:

1. The physicochemical characteristics of the wollastonite, sepiolite, fibrous brucite and plant fibers have been studied systematically. The chemical and the mineralogical compositions, surface electricity, morphological features and the crystal structure of the mineral fibers were studied in detail, which provides theoretical direction for the fiber composite materials.

2. The modification of the wollastonite and the dispersion, purification, dissociation of the fibrous sepiolite, fibrous brucite have been studied systematically, which lays the foundation for the fiber composite materials.

- (1) The CPAM is used to modify the wollastonite. The surface potential of the wollastonite decreased. the strength combined with plant fibers and mineral fibers has increased.

- (2) It can be seen after the mechanical agitation and method by ultrasonic using the dispersing agent of sodium hexametaphosphate (SHMP) the fibrous sepiolite will disperse completely.

- (3) It can be seen by the soaking treatment of OT and by the mechanical agitation the fibrous brucite will disperse completely.

3. The paper production process test have been made systematically by the mineral/plant-composite fibers. The compound modification test of composite minerals (modified wollastonite/fibrous brucite, modified wollastonite/sepiolite, fibrous brucite/sepiolite) and plant fibers initiates both at home and abroad. It achieves better effect in the practical application.

- (1) The addition of mineral fibers (wollastonite, sepiolite, fibrous brucite) to the paper makes the disk performance better than the general common packings calcium carbonate, talc. The experimental results show that is not the general common

packings, the mineral fibers react on the fiber's effective.

(2)The wollastonite,especially the modified wollastonite doping obviously improves the performance of the disk samples when contained 30%(wollastonite) ~ 40%(modified wollastonite).It achieves better effect in the modified wollastonite.Therefore the modified fibrous of the wollastonite play an important role in bonding strength of composite fiber and in the performance of the disk.

(3)The different composite mineral fibers of sepiolite/modified wollastonite,fibrous brucite/wollastonite,fibrous brucite/modified wollastonite and fibrous brucite/sepiolite (1:1 ratio), were obviously better than that of single mineral fiber in compound of plant fiber to the disk performance.The reason of improvement the disk performance is due to the synergism of the mineral fibers when contained 30%~40%.

(4)SEM images show that the distribution of the mineral fibers in the disk samples is even.The development of network structure of the mineral/plant-composite fibers is advatageous to replace partial plant short fiber.

4.The pilot-test result on a 200mm fourdrinier paper machine showed that a good comprehensive properties can be obtained under the suitable condition of the composite fibers.

Modified wollastonite content up to 8% compared with talcum powder,a good comprehensive properties can be obtained is advatageous to cut down corresponding rates of the plant fibers usage.The process has better economic and environmental benefits. Modified wollastonite mixed sepiolite or fibrous brucite at appropriate proportion into the paper production process,it keeps its quite good physical properties.Besides,the ash content rose.

5. On the basis of above,this essay also discusses the modification mechanism of wollastonite,the dispersion and dissociationand mechanism of sepiolite,fibrous brucite and the functionary interfacial mechanism of the composite fibers.

Key words

wollastonite,sepiolite,fibrous brucite, composite mineral fibers, composite paper fibers

独 创 性 声 明

本人声明,所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的
研究成果。尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含其他
人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得武汉理工大学或其它教育机构
的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均
已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生(签名): 唐清良 日期: 2008.10.26

关于论文使用授权的说明

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定,即:学校有权
保留、送交论文的复印件,允许论文被查阅和借阅;学校可以公布论文的全部或
部分内容,可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

研究生(签名): 唐清良 导师(签名): 余永富 日期: 2008.10.26

第1章 概述

1.1 造纸纤维原料

造纸的主要原料为纤维原料。造纸的主要纤维原料分为植物纤维原料与非植物纤维原料两大类。

1.1.1 植物纤维原料

适合造纸的植物纤维原料很多，大体分为以下几种^[1-4]

(1) 木纤维原料

- ①针叶材原料 针叶材原料以其叶子的形状多为针形、条形或鳞形而得名，材质一般较松软，国外多称为软木，常用的有松、杉、柏等。
- ②阔叶材原料 阔叶材原料因其叶子宽阔，故称阔叶材，由于此类植物材质大都较坚硬，国外多称之为硬木，常用的有杨木、桉木、桦木、榉木、相思木等。

(2) 非木纤维原料

- ①禾本科纤维原料 竹子、芦苇、芒秆、甘蔗渣和稻草、麦草等原料。
- ②韧皮纤维原料 树皮类、麻类、籽毛纤维原料、叶部纤维原料等。
- ③其他非木纤维原料 棉秆，棉秆形态介于木材与禾本科原料之间。

1.1.2 非植物纤维原料

(1) 化学纤维原料（聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚氯乙烯纤维、聚丙烯纤维及粘胶纤维等）。

(2) 无机纤维（矿物纤维、无机化合物纤维、金属纤维及碳纤维等）。

(3) 微生物纤维。

非植物纤维原料，可以从本质上突破植物纤维的局限，充分利用非植物纤维的某些特性，使纸具有相应的特性和功能。非植物纤维中非金属矿物纤维的开发利用，对于减少植物纤维用量、降低造纸成本、减少造纸污染、保护生态环境、赋予纸品功能化等具有特殊意义。

1.2 造纸工业对造纸原料的需求

我国造纸工业发展速度很快，已成为国民经济发展的新的增长点。目前我国造纸生产企业约有 3600 家，生产能力 7000 万吨/年、产量 5600 万吨/年、消费

量 5930 万吨/年。生产量和消费量均居世界第二位,已成为世界造纸工业的生产、消费和贸易大国。预计到 2010 年我国造纸总产能将达到 9000 万吨/年。^[5-6]

随着我国造纸工业产能的迅猛增加,国内造纸纤维原料供需矛盾突出,缺口逐年增大。

2005 年我国纸浆消费量 5200 万吨,其中木浆 1130 万吨、非木浆 1260 万吨、废纸浆 2810 万吨,分别占纸浆消费量的 22%, 24%, 54%。2005 年我国进口木浆 759 万吨,进口废纸 703 万吨,进口占总消费量的比例由 2000 年的 22.6%,提高到 40.8%,纸浆对外依存度较大,影响我国造纸工业健康持续发展。纸林一体化虽然已成共识,但仍属起步阶段,解决不了现阶段的供需矛盾。

预测我国造纸原料 2010 年的需求为:(1)按木浆比例 30%计算,所需木浆 2400 万吨/年。如果目前规划的林纸一体化项目能够实现,国产浆解决 15%,可提供 1200 万吨/年,尚有 50%缺口。(2)废纸浆比例达到 50%,则需废纸浆 4000 万吨/年,废纸约 5000 万吨/年。其中国产废纸回收率达到 45%,则可提供 3600 万吨/年,尚缺口 1400 万吨/年。(3)非木材纤维比例按 20%计算,则需 1600 万吨/年,较目前提供 900—1000 万吨/年需增加 600 万吨/年。按照目前趋势,势必加大商品木浆的进口量,预测到 2010 年将会突破 1000 万吨/年,进口废纸浆达到 1500 万吨/年。非金属矿物粉体材料已成为我国造纸工业重要的原料,其消费量已超过 400 万吨/年。随着造纸技术与非金属矿加工技术的不断发展,非金属矿及其矿物材料是解决我国造纸原料结构不合理、供求失衡等问题的一种有效途径。

1.3 造纸工业对环境的主要影响

我国造纸工业不合理的原料结构、规模结构等因素决定了我国造纸业水资源消耗较高并形成了较重的环境污染。我国造纸业废水排放占全国工业废水排放总量的 15%左右。COD 排放占全国工业排放总量的 1/3 以上^[7]。2005 年,造纸业废水排放量 36.7 亿吨,占全国重点统计企业废水排放量的 17%;COD 排放量 159.7 万吨,占全国重点统计企业 COD 排放量 30%。造纸业废水对水环境的污染最为严重,已成为我国江河流域污染的主要根源^[8]。它不但是我国造纸业污染防治的首要问题,也是全国工业废水进行达标处理的首要问题之一,其原因在于造纸原料的结构不合理。目前我国造纸用麦草约 2000 万吨/年,生产草浆 800 万吨/年^[4]。草类制浆和漂白工艺排放的废液,是造纸业对水环境污染的主要污染源^{[9][17-18]}。我国化学草浆生产,吨浆耗水高达 200 吨,COD 排放量达 350 公斤左右。草浆生

产企业 COD 排放量占整个造纸业的 60%。国际化学木浆生产,吨浆耗水 30 吨以下, COD 排放量 30—50 公斤^[16-17]。

国家“十一五”发展规划已明确提出,到 2010 年我国 COD 排放量维持在 2005 年的基础上削减 10%。我国造纸行业到 2010 年纸品产能将达到 9000 万吨,在目前 COD 排量占全国总排量 1/3 的比例下,要总体削减 10%,可见我国造纸业污染防治的任务十分艰巨。改变造纸工业原料的结构、加快纸林一体化建设,提高废纸回收利用比例^[19-20]。寻求新的造纸用纸浆纤维材料等均是减少造纸业环境影响的重要措施与途径^[22]。加大非金属矿物材料的供用量,提高矿物纤维替代植物纤维的比例,对发挥我国非金属矿资源优势、减少造纸业环境污染和治理费用,有着十分积极的作用。

1.4 非植物纤维在造纸工业中应用的意义

纸业是世界木材的最大用户,据统计造纸用材为世界工业用材的 27%,每年消耗 7—8 亿 m³,需砍伐几千万公顷林地。我国是一个森林资源缺乏的国家,造纸主要应用的草类植物纤维在制浆过程中废液回收处理和污染防治难度大,费用高,对环境有严重的影响。回收废纸是解决植物纤维供给不足问题的重要途径之一,但废纸的白度低于 45%,在制浆过程中需要脱墨与漂白,也有环境污染和治理问题,而且加工工艺比较繁杂,白度低,影响纸品的适印性能。

因而寻求新的非植物纤维纸浆纤维替代品,就有着十分重大的意义。其中用非金属矿物纤维取代部分草类等植物短纤维浆,将是今后造纸业发展的重点之一。近几年来,用非植物纤维原料造纸的研究和应用都发展的较快,国外也出现了添加非植物造纸的研究^[10]。例如 Rousu Paeivi^[11]等人介绍了非植物纤维在造纸方面的应用。Ljusegren Ingela 等人对植物纤维与非植物纤维混合造纸的潜能进行了探讨^[12]。德国 Lex 和 Tamms^[13]研究了高岭土在造纸填料中的应用,指出填料已成为造纸的重要组成成分。因此考虑用非植物纤维来造纸具有很重要的现实意义^[14]。

1.5 非金属矿及矿物纤维在造纸中应用的国内外研究现状

在造纸工业的原料中,非金属矿的用量仅次于植物纤维。目前我国造纸业常用的非金属矿物有 10 多种,主要有:煅烧高岭土、硅灰石、碳酸钙、滑石、膨润土等等。随着造纸业的快速发展,造纸用植物纤维供应的短缺不断加大,特种

工业、生活、信息等用纸需求快速增长,促进了非金属矿在造纸业的应用^[30]。

在造纸中用非金属矿主要有两个用途:填料和颜料。前者是用于纸张抄造过程中以分散液的形式直接添加到纸的浆料中与纤维同时成形的,后者是指在纸的表面利用涂布方式施与表面的。因此填料与颜料的技术要求也不同。除此之外,纸张的品种不同对他们也有不同的技术性能要求。

非金属矿作为造纸填料是纸料中除纤维之外占比例最大的组分,一般用量为纤维量的 20-40%^[1]。但由于填料与纤维表面性质与形态不同,诸如表面极性、表面化学组成、表面能等方面存在巨大差异,导致二者相互作用力弱,界面结合力差,从而造成填料留着率低、纸张强度下降和印刷时的掉粉、掉毛等现象。为了解决填料的应用问题,科技工作者做了大量研究,比如新发明的纤维加填,利用细胞加填技术在纤维胞壁和纤维内腔沉淀部分填料。此方法与传统的直接加填相比,提高了填料的留着率、减轻了水处理负担,但由于其工序复杂、成本高,阻碍了在实际生产中的应用。目前比较有效的方法实在浆中加入各种助留剂^[23],将填料通过电荷中和作用絮凝成大颗粒以被架桥截留在植物纤维中。由于填料仍和纤维无法合力,所以并不能很好解决加填量增大和纸面强度降低之间的矛盾。

非金属矿物按照矿物的形态可分为层片状矿物、纤维状矿物、颗粒状(无定形)矿物等几类。常见的纤维状矿物包括纤维石棉、海泡石、凹凸棒石、纤维水镁石、纤维状硅灰石及石膏纤维(石膏晶须等)。

研究表明纤维状矿物经加工处理后能够与植物纤维产生交织作用,构成植物纤维与矿物纤维的网状结构,对矿物纤维进行改性处理会更好的同植物纤维相结合,得到植物/矿物复合纤维材料,这种复合纤维材料可替代部分植物纤维纸浆造纸。目前,国内用于植物纤维替代品的矿物纤维主要为海泡石、硅灰石,以及石膏晶须等。

国外纤维状矿物主要为表面涂料、填料或添加剂^[15-16]。更着重于废纸的回收利用^[27-29]。

1.5.1 硅灰石

根据用途^[31]划分,硅灰石产品可分为两大类:一类是高长径比的硅灰石产品,主要利用其针状性能,用于填料方面作为增强剂。一类是细磨硅灰石粉,主要利用其矿物化学性质。

施玉北^[32]等利用云南超微公司制造的特殊超细粉磨设备,加工出高白度(95%),高长径比(12-15:1)的硅灰石纤维。将这种高长径比硅灰石纤维与植物纤维造纸与传统用植物纤维造纸相比,可节约植物纤维用量 10%-20%,可以降低

低造纸成本,减轻用植物纤维制浆造纸过程中环境污染的压力,单程留着率可达70%~80%,并且可改善纸品性能,提高纸品不透明度、消除纸的静电及降低纸品的收缩率等^[33]。马正先^[34]认为具有足够长径比的超细硅灰石针状粉有着极高的应用价值,提高硅灰石产品的长径比,关键在于粉碎过程中保持矿物原有的结晶结构。刘新海^[35]等人对制备超细高长径比硅灰石进行了研究,破碎阶段开始就注重对其针状晶体的保护,采用长腔颚式破碎,使破碎作用于硅灰石矿物上的力分别以挤压力和摩擦力为主,避免过粉碎,可有效地保护粗颗粒硅灰石的针状晶体结构。

孙传敏^[36]等将云南腾冲白石岩的硅灰石矿粉碎至1250目后,获得直径约为10 μm,长径比15,白度90%左右的超细纤维。为使硅灰石纤维具有更好的白度和遮盖力,对表面进行了无机物SiO₂涂覆,使用一些有机物质对硅灰石纤维进行了改性处理,使之能更好地与植物纤维结合,使纸张具有较高的强度。硅灰石纤维最显著的优点在于,可大量添加到新闻纸中(直到20%),留着率高(90%),且纸的强度(裂断长、撕裂度等)下降不大,并可极大地改善纸的白度、不透明度及适印性。这些优良性质对于那些含有大量脱墨废纸浆的再生新闻纸尤为重要,提供了一种使用脱墨废纸浆生产高品质新闻纸的低成本方法。

1.5.2 海泡石

一般海泡石纤维状在水和其它高中等极性溶液中,纤维束易解散形成不规则的纤维网络,可在低浓度下形成高粘度的稳定悬浮液。在海泡石表面存在大量的Si-OH基,对有机物结合分子有很强的亲和力,可与有机物反应剂直接作用。海泡石因其特有的晶体结构,具有良好的吸附性、流变性和催化性。其所具有的这些特性,使它在很多方面有较高的应用价值^[37-40]。国内出现了不少对海泡石在造纸工业中的加工应用研究。

艾常涛^[41]等利用干法、湿法对河南西峡优质海泡石粘土进行超细粉碎。通过粒度测定、SEM、XRD等检测手段考察了各磨矿工艺参数对纤维剥离效果的影响,获得了平均长径比高达100:1的海泡石单纤,指出利用气流磨进行干法磨矿更有利于海泡石纳米单纤维的保护。

高玉杰^[42]等利用海泡石配抄其它纤维作原料进行造纸研究,湿法抄造不同用途的页纸。对海泡石的打浆特性进行了初步探讨,尝试了用不同粘合剂来提高海泡石的成纸强度。通过海泡石与针叶木浆、玻璃棉浆等其它纤维配抄,制备吸附类用纸、阻燃纸等。海泡石纤维具有较好的抄纸性能,若条件掌握适当,完全可以采用湿法造纸^[45-49]。而且成纸匀度好,有较好的白度,强度适当。掌握不同的

条件, 配比不同的纤维, 可以抄制不同定量、不同用途的纸张以满足不同的需要, 具有广阔的开发前景。

王继忠^[43]等对非金属矿产 α 海泡石在配抄玻璃纤维及针叶木纤维时添加各种不同助剂, 不同条件下的滤水性能、纸机抄造及耐高温性能进行了多方面的试验, 认为 α 海泡石具有较好的抄纸性能, 如果条件掌握适当, 可以满足不同定量, 不同用途的纸张需要。

杨守生^[44]对以海泡石为主要无机添加剂的阻燃体系进行了研究。结果表明, 单纯以海泡石为外加剂时, 添加量达到 70% 以上后有较好的阻燃性; 添加一定量的氯化石蜡三氧化二锑可以大大提高纸的阻燃性能。

1.5.3 石膏纤维

石膏纤维(纤维硫酸钙, 也叫做石膏晶须)是矿物纤维的一种。属单斜晶系, Ca^{2+} 联结 SO_4^{2-} 四面体构成双层的结构层, 而 H_2O 分子则分布于双层之间。 Ca^{2+} 的配位数为 8, 除与属于相邻的四个 SO_4^{2-} 中的 6 个 O^{2-} 相联结外, 还与 2 个水分子相联结。结构层平行于 {010}, 石膏通常具有平行于 {010} 的板状形态和极完全解理。它是一种性能优良、价格低廉的矿物纤维^[50-53]。石膏纤维化学性能稳定, 水溶性低。它具有正交斜方晶系, 白色光泽的外观, 在特定条件下形成的纤维状结晶具有高强度和较大的长径比(100:1 左右), 长度数十至数百微米, 最长大约 250 μm , 纤维直径基本一致。如果采用某些添加剂, 石膏微纤维的直径可以稍有增加, 这有助于石膏微纤维更好地分散。石膏微纤维主要技术指标为: 晶须平均直径 1~4 μm , 平均长径比 30~80, 水溶性 22℃ 时小于 1200mg/L。石膏晶须的制备方法^[54]包括以天然石膏为原料的水压热法和常压酸化法, 以卤渣为原料制备硫酸钙晶须法, 石膏溶液法, 废气脱硫法以及湿法磷酸法等。毛常明等在湿法磷酸中制造磷石膏晶须, 将其应用在造纸中, 可替代 30%~70% 的木浆或草浆。把磷石膏晶须按 36%、52%、65% 的比例混入木浆, 造出的纸张洁白光滑, 其白度、抗拉强度等性能指标和纯木浆制成的纸张相差不大。李鸿魁^[55]等人在不同打浆度的针叶木纤维浆中添加 40% 石膏纤维, 阔叶木纤维浆中添加 20% 石膏纤维, 草木混合纤维浆中添加 20% 石膏纤维抄片造纸(添加 2.5% 的助留剂), 然后检测成纸的裂断长、撕裂指数、耐破指数和耐折度等指标, 得出了石膏微纤维应用于纸张增强时纸浆打浆度的最佳工艺条件。

1.5.4 水镁石纤维

由于纤维水镁石具有良好的打浆性能以及白度高、纤维长等优点,具有造纸和纸板制品的潜在用途^[56-60]。董发勤^[61]等人首次对水镁石纤维进行了抄纸试验,并取得了很好的效果。水镁石纤维按不同方式(搅拌、振荡、不搅拌、剪短、打浆)分散后,在光板上抄纸、脱水、干燥、起揭,并进行打浆纤维湿片加压、加矾处理。试验表明:水镁石纤维的打浆度好,纤维较长,但纯纤维抄纸强度很低,不易揭起,表明纤维间的搭揭、交叉网联能力和紧密度、摩擦力很低,因此纯纤维制造纸和纸板,底面需要支撑基层。加矾3%后,则成纸性、起揭性变好。粘板现象减轻。添加试验又表明,加入一定量的木质纤维,则水镁石纤维成纸性和纸的强度。起揭性比纯水镁石纤维的有很大改变,木质纤维增多,纸的定量下降。水镁石纤维纸的最大特点是灰分高,遇明火不燃,且具有一般纸没有的高温强度和湿强度,可以制成防水纸、防火纸和具有上述功能的纸板、壁板及防火建材制品^[62-67]。水镁石纤维具有抄纸的性质,在一定程度上表明它有湿纺的性质。国内已有厂家制成水镁石纤维绳,水镁石纤维可取代温石棉绳、网、布、纸以及许多需要上述性能的复合制品^[68-71]。

1.5.5 其他矿物纤维

胡琳娜^[72-75]等对由玄武岩纤维和植物纤维制备复合纸板及型体材料进行了研究,讨论了打浆度、玄武岩纤维等因素对复合材料性能的影响。罗果^[76]等通过对在不同处理剂浓度下不同比例的玻璃纤维与植物纤维混合配抄出来的成纸物理性能进行研究和比较,得出了较佳的处理剂浓度和玻璃纤维与植物纤维的混抄比例与成纸物理性能的对应关系。玻璃纤维分散性较差,用浓度为0.5%的处理剂处理后的分散效果较好。玻璃纤维单独抄纸其成纸强度较差,因此可以将玻璃纤维与剑麻纤维以一定比例混合配抄,这样抄出来的纸既具有一定的过滤性能,也具有一定的强度。

张赣霞^[77]对矿物纤维配抄单面涂布白纸板进行了研究,用矿物纤维代替10%-15%的木浆,同时添加1.5%阳离子助剂,生产的涂布白纸板可以提高挺度,有助于降低纸板的横幅定量差,除表面强度指标外,其它指标均达到“单面涂布白纸板”的A等要求。由于矿物纤维价格仅为进口木浆的1/3,以之代替部分木浆有利于降低成本。

1.6 矿物纤维在造纸中应用存在的主要问题

矿物纤维在造纸中应用的初步研究与实践表明,非金属矿物纤维比传统矿物填料更具有特点与优势,纤维状矿物的有效开发利用是我国造纸原料供应与选择多元化、多样性重大课题的研究内容之一;也是对改善我国纸品结构,增加特殊纸种、减少环境污染等都具有重大意义。矿物纤维在造纸中应用需进一步研究矿物纤维的抄造纸适应性问题;良好分散与解离问题;均匀成形和矿物与植物纤维良好结合问题,在不影响纸产品主要性能条件下替代更多的植物纤维。

1.7 研究目的、意义和研究内容

1.7.1 研究目的和意义

本研究着眼于研究开发出一种新型复合型纤维纸浆,其主要组成为非金属矿纤维和植物纤维的复合材料。本研究对造纸工业,对非金属矿工业以及相关行业都具有积极的、重大的意义。主要体现在以下几个方面:

- (1) 增加新的造纸纤维原料的选择,使纸浆生产原料的供应和选择多元化。
- (2) 缓解我国纸浆供应满足不了发展需求和过度依赖进口的矛盾。有利于我国造纸工业的健康可持续发展。
- (3) 有助于解决我国纸浆主要依赖草浆而产生严重的环境污染问题。
- (4) 扩大非金属矿产品新的用途,推动非金属矿深加工技术和应用技术的提高,发挥我国非金属矿资源优势,促进非金属矿产业发展。

1.7.2 研究内容

本课题是根据国内外矿物纤维在造纸工业中的研究应用现状,在已有的试验基础上,进一步深入研究矿物纤维(主要是硅灰石、海泡石、纤维水镁石等)在造纸工业中应用,具体内容如下:

- (1) 矿物纤维物化特性研究,包括矿物纤维的晶体结构,化学及矿物组成,表面电性以及矿物形貌特性,植物纤维的纤维结构及微观形貌分析;
- (2) 矿物纤维的分散提纯和改性,确定相应的工艺条件;
- (3) 矿物纤维与植物纤维的复合、纸张的抄造及性能测试,探讨影响矿物纤维与植物纤维复合性能的因素,进一步验证矿物纤维在造纸工业中应用的可行性。

(4) 初步探讨硅灰石的改性机理、海泡石、纤维水镁石的分散机理、复合纤维界面作用机理。

第2章 试验原料、设备及试验流程和试验研究方法

2.1 试验原料

2.1.1 硅灰石

试验所选用云南非金属矿产应用研究所、江西华杰泰矿纤维科技有限公司、辽宁调兵山针状硅灰石有限公司等生产的三种矿样。

①云南非金属矿产应用研究所-10 μm (1250 目) 针状硅灰石

其主要理化指标列于表 2-1。

表 2-1 云南硅灰石理化指标

主要化学成分 (%)			长径比	白度	水解	烧失量	外观形态
SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	L/D	%	pH	%	
50 (±3%)	45 (±3%)	<0.4	10	82	8.0~9.5	<5	白色纤维粉末

②江西华杰泰矿纤维有限公司-10 μm (1250 目) 硅灰石

其主要理化指标列于表 2-2。

表 2-2 江西硅灰石主要理化指标

粒度 (μm)	长径比	纤维长度 (mm)	白度 (%)	pH	主要化学 成分
-10	10~15	0.08~0.20	≥88	7.3~7.9	CaSiO ₃

③辽宁调兵山针状有限公司 GZG-60 针状硅灰石

其主要理化指标列于表 2-3 及 2-4 中。

表 2-3 辽宁调兵山硅灰石 (GZG-60) 理化指标

主要化学成分 (%)			长径比	白度	沉降值	烧失量	外观形态
SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	L/D	%		%	
51.30	45.06	0.27	10	76	≤65	1.50	白色纤维粉末

表 2-4 硅灰石粒度组成 (%)

+0.250mm	0.250— 0.150mm	0.150— 0.075mm	0.075— 0.045mm	-0.045mm
≤2.0	5.0	≥30	≥40	≤20

2.1.2 海泡石

试验所选用河南西峡县环宇海泡石厂机械加工后的海泡石绒,为白色具丝绢般光泽的纤维状集合体。其纤维细长,相互粘结不易辟开,似石棉,有扭性,能撕成绒毛状,具韧性,加水变软有滑感。共生矿物有方解石、白云石和滑石等。

2.1.3 纤维水镁石

试验所选用陕南黑木林水镁石矿 ST-5,白色纤维状集合体,纤维细长,相互粘结。

2.1.4 植物纤维

植物纤维由中国制浆造纸研究院提供的进口阔叶林(短纤维)纸浆。

2.2 试验药剂

试验所用化学药剂如表 2-5 所示。

表 2-5 化学药剂

药剂名称	化学式	规格	生产厂商
六偏磷酸钠	$(\text{NaPO}_3)_6$	AR	天津市东丽区东大化工厂
焦磷酸钠	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	AR	武汉市江北化学试剂厂
多聚磷酸钠	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	CR	天津市海晶精细化工厂
DC	$[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})]_n$	工业	美国罗门哈斯公司厂
OT 渗透剂	$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{O}_7\text{SNa}$	工业	湖北枣阳化工
无水三氯化铝	AlCl_3	AR	中国金山区兴塔美兴化工厂
阳离子淀粉		工业	市售
盐酸	HCl	AR	武汉洪山永发化工
氢氧化钠	NaOH	AR	上海恒利精细化工厂
阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM)	分子量 150 万	工业	市售
聚丙烯酰胺 (PAM)	$[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)]_n$	工业	市售

2.3 试验主要仪器设备

主要试验设备如表 2-6 所示。

表 2-6 主要设备一览表

设备	型 号	生产厂家
高速分散机	GEJ04A	上海涂料工业机械厂
超声波清洗机	CXT-50	中国北京医疗设备二厂
数字转速表	FG-531	香港泰发实业有限公司
多功能搅拌器	HJ-5	常州国华电器有限公司
超级恒温水浴锅	2004-21 (501)	常州国华电器有限公司
精密 pH 计	PHS-3C	上海雷磁仪器厂
Zeta 电位、激光粒度仪	90Plus	美国布鲁克海文仪器公司
超声波分散器	631-694-9555	MISONIX INCORPORATED
激光粒度分析仪	GSL-101B	辽宁仪表研究所
白度仪	DN-B	杭州高新自动化仪器仪表有限公司
矿物形貌测定仪	JMT	成都理工大学
电热干燥箱	KWY-500-1	武汉市武昌实验仪器厂
生物显微镜	Nikon YS100	国营江南光学仪器厂
打浆机	J-23	西北轻工业学院机械厂
纸样抄取机	ZQJ1-B	西北轻工业学院机械厂
单面上光机	S-5	浙江上虞道墟照相材料厂
纸张厚度计	ZHD-10	长春第二材料试验机厂
纸和纸板定量测定仪	D-DLY50	四川长江造纸仪器有限公司
电脑测控耐破度仪	DCP-NPY1200	四川长江造纸仪器有限公司
电脑测控耐折度仪	DCP-MIT135	四川长江造纸仪器有限公司
数显卧式抗张试验机	D-CZ300	四川长江造纸仪器有限公司
定距切纸刀	DJD-15	长春小型试验机厂
条距切纸刀	JJD	长春小型试验机厂
离心沉淀机	LXJ-IIB	上海安亭科学仪器厂
高温箱式电阻炉	SX2-6-13	上海试验电炉厂
气流粉碎机	QS100	上海化工机械三厂

2.4 试验流程

试验分为两个部分，第一部分是矿物纤维的分散、提纯与改性，第二部分为矿物纤维与植物纤维的复合与抄纸性能研究，试验流程见图 2-1 所示。

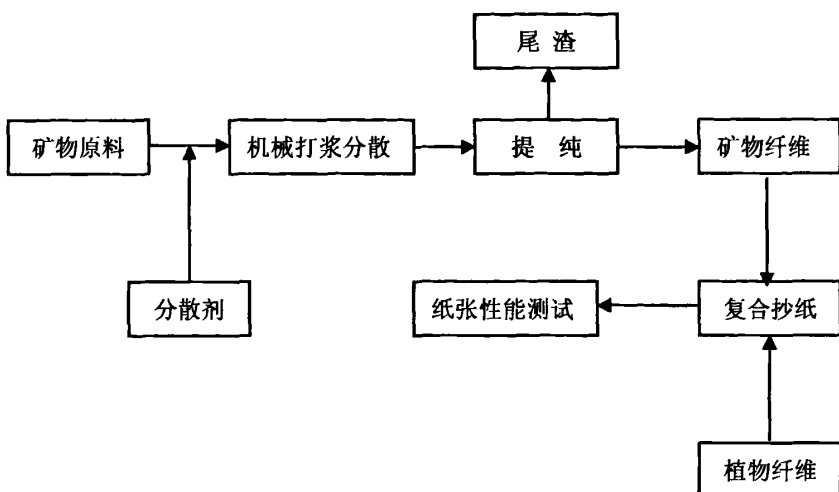


图 2-1 试验流程图

2.5 试验研究方法

2.5.1 矿物纤维的提纯、分散及评价方法

2.5.1.1 海泡石的提纯与分散

海泡石的分散采用机械搅拌分散和超声波分散相结合的方法，利用沉降分离和离心分离相结合进行海泡石提纯。由于海泡石绒中含有较多的杂质矿物，这些杂质矿物大都夹杂在海泡石纤维束中，要实现杂质矿物分离，必须要使海泡石单纤维化，即实现良好分散。海泡石提纯分散的原则流程如图 2-2。

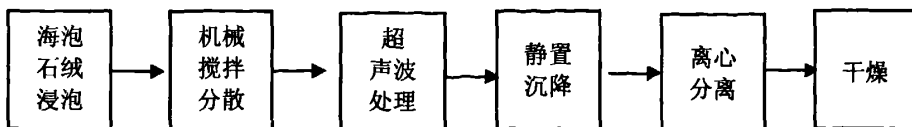


图 2-2 海泡石提纯工艺流程图

2.5.1.2 纤维水镁石的提纯与分散

由于纤维水镁石中含有部分杂质矿物，影响了水镁石的特性研究，因此纤维水镁石提纯也是研究水镁石特性的一个重要因素。杂质多夹在水镁石纤维束中，只有将水镁石进行良好的分散，才能够达到水镁石的有效提纯。

纤维水镁石的分散采用机械分散方法，通过加入分散剂浸泡一段时间，然后经过机械搅拌达到分散的目的。再经高速离心机分离进行分离提纯，得到纤维水镁石的分散提纯。其工艺流程如图 2-3 所示

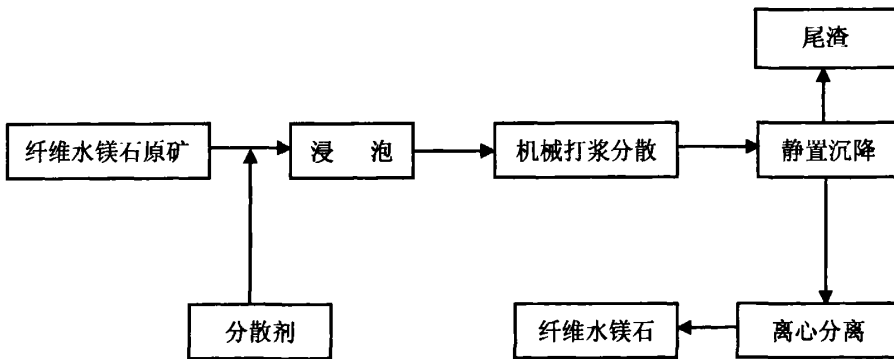


图 2-3 纤维水镁石的分散提纯工艺流程

2.5.1.3 分散效果的评价方法

矿物纤维的分散表征方法很多，有粘度测定、透光滤测定、扫描电镜观察、沉降试验、显微镜分析等等。根据纤维水镁石的特性以及实验室条件，作者采用了沉降试验方法以及生物显微镜图片对照进行水镁石分散效果的表征。

(1) 沉降试验方法，将分散提纯后的纤维水镁石配成一定浓度的浆料，倒入量筒中，通过观察记录相同时间间隔内的上层清液的高度来表征水镁石的分散效果。上层清液的高度越小，沉降速度就越慢，分散效果越好，纤维分散越均匀。

(2) 生物显微镜照片对比分析方法，取分散好的矿物纤维制作玻片，在生物显微镜下面观察纤维的分散情况。

2.5.2 硅灰石的改性及评价方法

硅灰石长径比相对较小,并且脆性较大。对硅灰石改性主要是为了使矿物纤维与植物纤维更好的结合,加强它与植物纤维复合造纸后的留着率。由于植物纤维带负电,硅灰石纤维在也是带负电的,为此我们选择用阳离子淀粉和阳离子聚丙烯酰胺分别对硅灰石进行改性,通过改变硅灰石表面的 ζ 电位,增强硅灰石与植物纤维的结合强度,从而增大硅灰石的留着率。

分别称取一定量的改性药剂,在50~90℃水浴锅中加热配成0.1%浓度的改性剂溶液。以一定的质量比加入定量的硅灰石中,利用多功能搅拌器搅拌4h,然后离心脱水,烘干即得改性硅灰石。

称取一定量的改性硅灰石,配成浓度为1mg/L的悬浊液,用超声波分散器均匀分散,将其调成不同的pH值,分别测得不同pH值下的 ζ 电位。用不同pH值条件下的 ζ 电位变化来评价硅灰石的改性效果。

2.5.3 抄纸试验

2.5.3.1 纸浆打浆与打浆度的测试

植物纤维原料经过蒸煮、筛选、漂白净化后制成的纸浆,还不宜直接用于造纸,而需要通过打浆,对纸浆纤维作进一步的处理。打浆的目的主要是通过打浆的机械作用,处理水中的纸浆纤维,使其发生物理化学变化而获得一些特定的性质,能够满足纸或纸板生产的质量要求。未经打浆的浆料,纤维尚未分散成单根纤维,而是存在着很多纤维束。由于纤维的粗糙、挺硬,相互间交织不好,抄成的纸张强度很低,纸面粗糙、疏松、多孔、容易起毛,不适于运用。因此,除了机械木浆和废纸木浆外,绝大部分纸浆在进行抄纸前都经过打浆或磨浆。由于纸张或纸板的品种繁多,用途广泛,所以对质量的要求也各有不同。采用同一种纸浆原料,可以生产很多种不同性质的纸张或纸板。如用质量相同的漂白亚硫酸盐木浆,能生产出质地松软、具有高度吸水性的过滤纸;也可以生产组织均匀、表面平滑的印刷纸、书写纸;还可以生产出吸水性很低、透明性很高的描图纸、防油纸等。这些性质截然不同的纸张,都是经过不同的打浆方法获得的。另外,造纸所用的纤维原料很多,在纤维形态、化学组成、纤维的物理结构以及制浆方法等方面又有很多不同,为了使各种不同性质的纤维原料能够生产出质量好的纸张或纸板,首先要确定纸浆的配比,采用不同的打浆方式和方法。因此,就必须在抄纸前根据纸张的要求与纸浆的特点来进行打浆。由此可见,打浆是一项复杂而细致的生产过程,应根据打浆设备的类型、纸浆原料的种类,以及需要生产的产

品质量要求, 制定出具体的打浆工艺条件和操作规程, 以满足不同产品的产量、质量和花色品种的需要。下面就本试验的打浆工艺流程以及操作规程阐述一下。

抄造纸张之前, 必须先将干纸板浸泡并打浆, 制浆的目的就是要分离植物纤维中的聚合物, 而尽可能不改变纤维的性能。打浆度的高低会影响到后期抄纸的性能, 纸浆打浆工艺流程如下:

(1) 准备好绝干重量 400~600 克浆料(干浆板应先撕成 $25 \times 25\text{mm}$ 的小块并浸泡 4h。)

(2) 按所需打浆浓度计算应加水量, 一并加入打浆机;

(3) 松开底刀进行疏解, 控制 30min 以内, 疏解过程中应将底刀杠杆上下移动 1-2 次;

(4) 疏解后, 按需求在底刀杠杆臂上加压砝码调整打浆比压, 开始打浆;

(5) 打浆过程中, 按要求每隔一定时间取样测定打浆度和湿重, 直至打浆度适合工艺要求为止。

(6) 打浆完成后, 取下加压砝码, 停机放浆、清洗。

纸张打浆效果的好坏可用打浆度进行评价, 用打浆度计测定打浆度。打浆度越高, 打浆效果越好, 纸浆打浆度的测定方法如下:

(1) 根据浆料的湿重量取含绝干浆 2g 所需的浆料体积, 放入测量筒内, 加约 300mL 清水, 用分散器将纸浆充分打散后, 再用清水稀释至 1000mL, 用玻璃棒搅拌均匀;

(2) 沿逆时针方向转动手轮, 放下锥形盖, 将筒网紧紧扣住使之不漏水, 随即将试样倒入滤水筒中;

(3) 静置 5s 后, 启动手轮, 升起锥形盖。浆料筒中的水通过滤层经分离室的两个排水管流入量筒中。

(4) 待测流管停止滴水后既可以从专用量筒上读取打浆度值, 准确到 1 单位。

(5) 测定完毕后, 取下滤水筒, 清洗。

2.5.3.2 纸张抄造

由于非植物纤维纸很难形成良好的纤维间结合, 要获得具有足够强度的纸页, 往往要采用胶黏剂将纤维间黏接起来。因此它不仅可以采用常规的抄造工艺来抄造, 即调制成水分散液后脱水成型, 胶黏剂可以夹在纸料内一起抄造, 或者成型后对纸幅进行喷淋或浸渍。这种以水为介质的传统抄造方式称为湿法抄造。还可以用机械或气流法使非植物纤维形成均匀的纤维网, 然后用胶黏剂结合起来形成纸页。由于不用水做介质, 将其称为干法抄造。湿法抄造和干法抄造的特点如表 2-7 所示:

表 2-7 湿法抄造和干法抄造的特点

项目	湿法抄造	干法抄造	项目	湿法抄造	干法抄造
介质	水	空气	功能材料添加	易行	困难
适用纤维	任意	主要为合成纤维	质地	似纸	似布
纤维配比	自由选择性高	自由选择性低	伸长率	低	高
纤维长度/mm	一般<30	一般>32	紧度	高	低
线密度/dtex	任意	>1.0	均匀性	好	差
填料添加	任意	不可			

由于条件所限,本试验采用湿法抄造。由前述可知,非植物纤维的抄造适应性都较差,因此采用湿法抄造时,必须解决纤维的良好分散、均匀成形和良好结合三个问题^[43]。其中均匀成形还与成形设备有关。

前面已经提及,解决非植物纤维的水分散性,最好是从纤维自身来解决,即解决合成纤维的亲水性,制取易分散于水的合成浆。

但对于多数合成纤维及无机纤维,必须采取一定的措施来解决水分散问题。其分散方法主要有一下几种:

(1) 采用分散剂。分散剂溶解于水后,可使纤维的结构粘度大大提高,从而使分散在其中的纤维运动受到限制,彼此不能互相接近,从而避免絮凝。有的则使纤维表面裹上一层由分散剂形成的水化膜,可以防止纤维互相接触。有的水化膜还可以带上一定电荷,形成电荷所造成的势垒,使纤维互相排斥而防止絮聚。

(2) 与亲水性纤维混抄。把亲水性的纤维分散在水中,再将非植物纤维的分散液混入,可以因为亲水性纤维的承托和阻隔作用,防止非植物纤维的絮聚和沉降。最常用的亲水性纤维是植物纤维浆料,也可以根据成纸的性能要求,采用聚乙稀醇纤维和黏胶纤维,以及具有亲水性的聚丙烯酸类树脂等合成浆。

(3) 采用泡沫成形法。呈细微分散的大量小气泡聚集在一块时,它们各自具有一定的强度,不易破裂。在轻微的外力作用下,显示出一定的抵御能力,具有较高的“黏度”。因此把纤维均匀分散在泡沫中,可以限制纤维的自由运动,防止其絮凝,然后在网部由真空箱脱水成形。泡沫分散液的调制,是采用表面活性剂来实现的,加入适量的聚氧化乙烯等胶黏剂,效果会更好。

纸张的抄造是造纸的重要组成部分,纸张抄造的好坏直接影响的纸张的使用,纸张的抄造是在西北轻工业学院机械厂生产的浆 23 型抄纸机上完成,抄纸后的纸片经加压,烘干工序。本试验的纸张抄造工艺流程如下:

(1) 准备

- ① 检查设备,并使各部件处于抄纸工作位置;
- ② 根据抄纸定量(保证定量与试验对象的规定定量相同)和打浆后的

纸浆浓度，计算出每张纸页需取液体浆的体积；

(2) 抄纸

- ①打开贮浆室，置成形网于支撑网上，然后扣紧储浆室；
- ②关闭抽吸室排水管，往储浆桶加水，至约 4L 时，将已准备好的浆料倒入，继续加水至总体积为 7L；
- ③用匀浆板上下搅动数次；
- ④搅拌结束，静置 5s 后，打开连接抽吸室的阀门，抽滤成型（若抄造高打浆度的纸样，须在后期采用真空抽滤）；
- ⑤待纸浆悬浮液中的水抽滤完后，再继续用真空泵抽吸 10s。然后关上真空泵，解除抽吸室的真空，打开贮浆室，进行揭纸。

(3) 揭纸

- ①于湿纸页上放置一块细纹白布，然后盖上毛毯，用毡筒在不附加任何外界压力的情况下上下往复滚动一次，左右往复滚动一次；
- ②将湿纸页和毛毯连同成形网一起取下，使之稍微倾斜，将其边缘对准一个水平的垫板轻击，然后迅速反扣成形网，使湿纸页、细纹白布和毛毯移到垫板上去，此时毛毯在最下面，湿纸页在最上面，细纹白布在中间；
- ③此时在纸页上加盖一块细纹白布，然后再盖上一块毛毯，用毡筒在不附加任何外界压力的情况下上下往复滚动一次，左右往复滚动一次；
- ④将湿纸页连同毛毯一块放入油压机下加压 3min 后取出。

(4) 干燥

揭下毛毯，将湿纸页连同细纹白布一起放到单面上光机上面烘干，烘干后取下白布，即得到我们所需要得手抄片。

2.5.4 纸片性能测试

纸和纸板的性能通常分为物理性能、光学性能、印刷性能、电气性能、化学性能等五大类。物理性能是满足其使用的重要依据，包括定量、水分、厚度、紧度、透气度、平滑度、抗张强度、耐破度、撕裂度、耐折度、挺度、环压强度、戳穿强度；光学性能是指研究光线投射到纸面后被反射、折射、投射和吸收的情况，也属于物理性能的范畴，它包括白度、透明度、不透明度、光泽度、光散射系数、光吸收系数等；印刷性能是指纸和纸板适于印刷作业的各种性能的总称，通常称之为“纸的适应性”，它要求纸张具有良好的吸墨性、平滑度、一定的表面结合强度、不透明度、白度等；化学性能是指纸和纸板的化学组成（纤维素、

半纤维素、木素、树脂等), 水分、灰分的含量, 各种化学添加剂的含量, 铜价、黏度、pH 值等性能; 电气性能主要是指介电常数、介电强度、介电损耗等^[44]。

考虑到矿物纤维的添加对纸张的强度会造成不利影响, 因此, 我们仅对定量和强度等主要指标进行了测试。

(1) 定量的测定

定量 W 是指纸或纸板每平方米的质量, 以 g/m^2 表示。通过测定试样的面积和它的质量, 即可以计算出它的定量, 定量用纸和纸板定量测定仪按标准进行测定。

(2) 厚度的测定

单层厚度是在规定的静态负荷下, 用一高精密度的厚度测量计测量单张纸页的厚度。

(3) 抗张强度测定

抗张强度是单位宽度的纸和纸板断裂前所能承受的最大张力, 以 N/m 表示。裂断长 L_b 是指把任何一定宽度的纸和纸板的一端悬挂起来, 计算由其自重而断裂的最大长度, 以 km 表示。利用抗张强度试验仪在恒速加荷下把规定尺寸 L_w 的试样拉伸至断裂时测其张力 F , 可计算出抗张强度 S 和抗张指数 Y 和裂断长 L_b 。抗张指数由数显卧式抗张试验机测定抗张强度后计算得出。

$$\text{抗张强度} \quad S = F \cdot L_w^{-1} \times 10^{-3}$$

$$\text{抗张指数} \quad Y = S \cdot W^{-1} \times 10^{-3}$$

$$\text{裂断长} \quad L_b = 1 \cdot g^{-1} \times Y$$

(4) 纸张撕裂指数的测定

撕裂度 (T_s) 是指撕裂预先切口的纸板至一定长度所需要的力, 以 mN 表示。用电脑测控纸张撕裂度测定仪进行测定。

(5) 纸张耐折度的测定

耐折度分肖伯尔式和 MIT 式两种耐折度。耐折度 (肖伯尔式) 是指纸张在一定的张力下, 所能经受往复 180° 的次数, 以往复折叠的次数表示。耐折度 (MIT 式) 是指纸张在一定的张力下, 所能经受往复 135° 的双折次数, 以往复折叠的次数表示。用肖伯尔式耐折度测定仪测定。我们测定的耐折度为耐折度 (MIT 式), 仪器选用电脑测控耐折度仪按标准进行测定。

(6) 纸张白度的测定

用白度仪进行测定。

(7) 纸张灰分的测定

纸和纸板的灰分是指纸与纸板在规定的温度下进行灼烧后残渣的质量与原绝干试样质量之比, 用百分数表示。

称取小块风干试样，在 $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘干至失去水分，冷却干燥后，再称取 2g 试样，准确至 0.0001g，置入预先灼烧 1h 至恒重的坩埚中，放在 $575\pm 25^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灼烧 1h，取出坩埚，在外面自然冷却 10min 后移置干燥器内，冷却后称重。灰分按下式计算：

$$X = \frac{G_2 - G_1}{W} \times 100\%$$

式中： G_1 ——灼烧后的坩埚质量，g；

G_2 ——灼烧后盛有灰渣的坩埚质量，g；

W ——绝干试样质量，g。

第3章 试样特性研究

3.1 硅灰石

硅灰石^[78-83]分子式为 CaSiO_3 或 $(\text{Ca}_2[\text{Si}_3\text{O}_9])$ ，英文 wollastonite 是以英国化学家和矿物学家 W. H. Wollston 而命名的。

纯硅灰石含 CaO 48.3%、 SiO_2 51.7%。但在自然界，硅灰石常含类质同象的混合物质 Fe、Mn、Mg 等。天然硅灰石常呈纤维状、针状、放射状，通常为块状、板状或放射状集合体。较纯硅灰石为亮白色、乳白色，玻璃光泽。莫氏硬度为 4.5-5，密度为 2.8-3.09g/cm³，熔点 1540℃，吸湿率低于 4%，性脆，化学稳定性好，具有较高的绝缘性和耐高温等特性。

3.1.1 硅灰石的晶体结构

硅灰石是一种变质作用成因的钙质偏硅酸盐矿物，其晶形有 α 型和 β 型， α 晶型通常为粒状和粉状， β 晶型为针状、纤维状，硅灰石晶体主要为 β 型，呈纤维状、放射状、针状集合体、甚至微小颗粒也保持其针状结构，外观常呈白或灰白色。通常， α 晶型的长径比为 5:1， β 晶型则为 20:1，最高可达 30:1。在粉碎过程中，不可能保持原有的长径比，或多或少地会使长径比减小，并且随粉碎方式的不同会有很大的差异。因此，粉碎机理的研究和合理选择对保护硅灰石的长径比十分关键，特别是超细粉碎更是如此。

过去，人们曾将硅灰石划分为辉石类，经过沃伦和比斯科 (1931)、皮科克 (1935)、巴尼克 (1935)、多恩伯格·希夫 (1954)、伯格 (1956) 以及马梅多夫和别洛夫等人对硅灰石的深入研究，发现硅灰石与辉石具有明显的差别。辉石与硅灰石的结构都是以相互联结的硅氧四面体链为基础，但是在辉石内，硅氧四面体的链内严格对称，每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为一重复周期。而硅灰石内 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的位置发生畸变，每三个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为一重复周期。这种重复单元中，其中一对四面体以顶点对顶点联结起来，另外一个四面体的一棱平行链的方向。

硅灰石^[39]包括高温变体 α - CaSiO_3 和低温变体 β - CaSiO_3 。高温变体 α - CaSiO_3 ，称假硅灰石或环硅灰石，三斜晶系。其晶体结构由三个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体形成的 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 三方环与由 $[\text{CaO}_6]$ 八面体共棱联结形成的 $[\text{CaO}_6]$ 八面体层沿 c 轴交替排列而成。

低温变体 α - CaSiO_3 有两种。一种系三斜晶系，称为硅灰石 Tc。另一种为单斜晶系，称为硅灰石 2M。晶体结构特点：以三个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为一重复单位 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$

的单链，且平行于 b 轴，链与链平行排列，链间的孔隙仅有 Ca 离子充填，形成 $[\text{CaO}_6]$ 八面体。 $[\text{CaO}_6]$ 八面体共棱联结成平行 b 轴的链。 $[\text{CaO}_6]$ 八面体与 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 硅氧骨干组成的复合单链，是 $\alpha\text{-CaSiO}_3$ 的基本结构单位。由于这种结构单元的叠置方式不同，从而形成硅灰石 Tc 和硅灰石 2M 。硅灰石 Tc 晶体结构（图 3-1）特点：沿 b 轴方向，以 $b_0/2$ 为一周期。硅灰石 2M 则以 $b_0/4$ 位移进行堆积。 $\beta\text{-CaSiO}_3$ 形成温度高于 1126°C ，仅见于高温变质的岩石中。

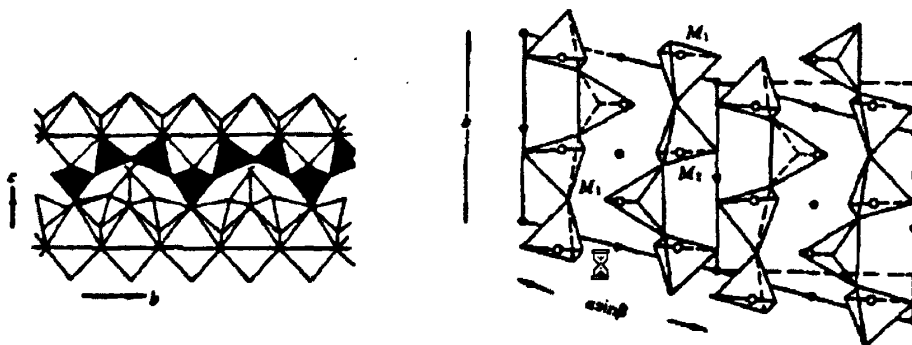


图 3-1 硅灰石的晶体结构及三斜 Tc 型结构

3.1.2. 硅灰石的化学组成

探索试验表明，江西华杰泰矿硅灰石作为复合纤维的性能较好，故本试验选用该硅灰石。

试样的化学分析结果见表 3-1（武汉理工大学测试中心）。

表 3-1 硅灰石的化学组成 (%)

成分	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	烧失量
含量 (%)	51.07	0.02	0.48	0.027	0.24	0.034	45.36	1.10	0.17	0.057	0.32

从表 3-1 可以看出，该硅灰石原矿中主要成分 SiO_2 51.07%， CaO 45.36% 的含量与纯硅灰石的理论含量 CaO 48.3%、 SiO_2 51.7% 比较相近，说明该硅灰石纯度较高。

3.1.3 硅灰石的矿物组成

图 3-2 为硅灰石原矿的 XRD 衍射图谱。

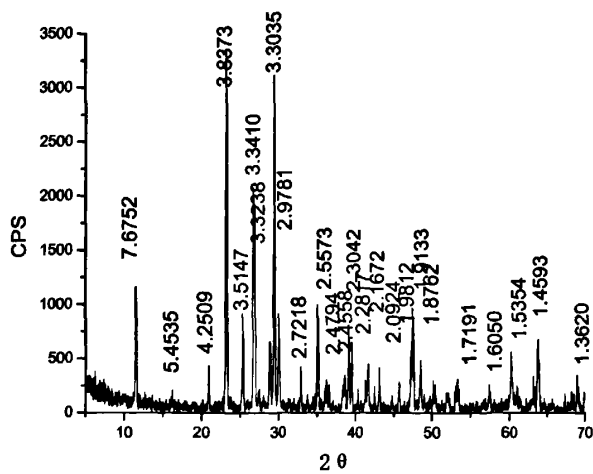


图 3-2 硅灰石原矿的 XRD 衍射图谱

图 3-2 中 $d_{7.6752}$, $d_{5.435}$, $d_{3.873}$, $d_{2.9781}$, $d_{2.721}$, $d_{2.5573}$, $d_{2.4558}$, $d_{2.3042}$, $d_{2.1672}$, $d_{1.9133}$, $d_{1.8762}$, $d_{1.7191}$ 为硅灰石的特征峰, $d_{4.2509}$, $d_{3.2454}$, $d_{2.331}$, $d_{1.9812}$ 为石英的特征峰, $d_{3.873}$, $d_{3.0335}$, $d_{2.2817}$, $d_{2.2092}$, $d_{1.8762}$ 和 $d_{1.6050}$ 代表方解石的特征峰。结合表 3-1 的数据, 硅灰石的纯度可达 90% 以上。

3.1.4 硅灰石的粒度组成

硅灰石在 GSL-101 型激光粒度测定仪下测试的结果见表 3-2。

表 3-2 硅灰石的粒度组成

粒径(μm)	含量(%)	累计(%)	粒径(μm)	含量(%)	累计(%)
<1.00		13.81	22.1—33.0	1.4	99.9
1.00—2.00	11.70	25.51	33.0—37.0	0.0	99.9
2.00—5.00	24.72	50.23	37.0—44.0	0.0	100.0
5.00—10.00	26.69	76.92	44.0—74.0	0.0	100.0
10.00—15.00	16.43	93.35	74.0—149.0	0.0	100.0
15.00—20.00	4.37	97.72	149.0—350.0	0.0	100.0
20.00—22.11	0.82	98.54	>350.0	0.0	

$D_{90}=13.15\mu m$

从表 3-2 可以看出,硅灰石的主要集中在粒径小于 15 μm ,含量占到了 93.35%, D_{90} 为 13.15 μm 。

3.1.5 硅灰石的表面电性

硅灰石在不同 pH 值条件下,在蒸馏水中的 ζ 电位测试结果见表 3-3 和图 3-3。

表 3-3 硅灰石原矿在不同 pH 值下的 ζ 电位

pH 值	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00
ζ 电位/mV	2.79	-0.48	-1.14	-3.85	-7.12	-10.03	-13.25
pH 值	8.00	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	
ζ 电位/mV	-14.78	-17.36	-20.01	-24.45	-28.56	-31.01	

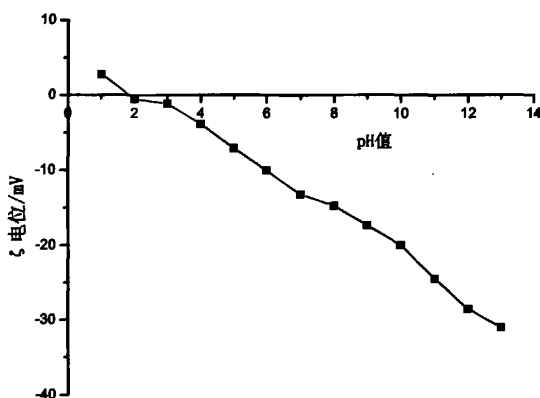


图 3-3 硅灰石的表面 ζ 电位与溶液 pH 值的关系

从图 3-3 可以看出,硅灰石的等电点出现在 pH 值为 1.9 左右,在 pH 值逐渐增加的过程中,硅灰石表面电位的绝对值也逐渐增大,硅灰石表面带负电荷。在溶液为中性时,硅灰石表面带有较高的负电荷。

3.1.6 硅灰石的形貌特征

硅灰石显微镜照片见图 3-4 所示。

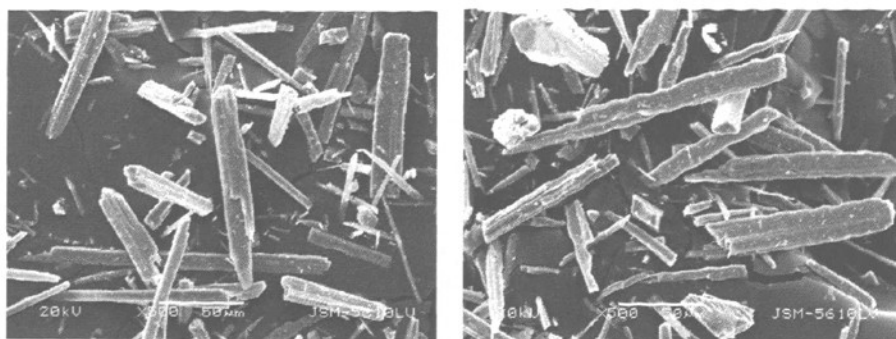


图 3-4 硅灰石扫描电镜照片 ($\times 500$)

从图 3-4 可以看出, 硅灰石呈针柱状, 纤维长短分布不均匀, 用 JMT 形貌分析仪测定平均长度 $L=16.24\mu\text{m}$, 平均直径 $D=1.36\mu\text{m}$, 其长径比 $L/D=11.94$ 。

3.2 海泡石

海泡石^[84-89]的化学式为 $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 是一种层链状的硅酸盐矿物。海泡石能以两种形式出现 (费尔斯曼): α -海泡石, 以大结晶纤维束产出; β -海泡石, 呈非晶质集合体或细小扁圆颗粒产出。海泡石宏观外貌呈致密状或松软多孔状、纤维片状、团块状, 具土状或腊状光泽。

致密块状的海泡石呈白色或奶油色, 因不同混杂程度而带有灰、绿、玫瑰乃至深红色调。纤维状海泡石, 呈白色或淡黄色。海泡石的密度为 $2-2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。其莫氏硬度为 $2-2.5$, 平均折光率为 1.50 。

3.2.1 海泡石的晶体结构

海泡石纤维是一种天然矿物纤维, 是海泡石矿物的纤维状变种, 称之为 α -海泡石。海泡石结构中两层硅氧四面体中间夹一层镁氧八面体形成 $2:1$ 型的层状结构单元。四面体层是连续的, 层中活性氧的指向沿 b 轴周期性的发生倒转。八面体层沿 b 轴不连续, 形成上下层相间排列的通道。通道的取向与纤维轴一致, 断面尺寸约为 $1.06\text{ nm} \times 0.37\text{ nm}$, 允许水分子、金属阳离子、有机小分子等进入其中。

继 Longchambon (1937) 首先试图确定海泡石的结构之后, Nagy 和 Bradley (1955) 提出了第一个海泡石结构模式, 它是由两条辉石链连结而成的一条闪石链, 每侧均按规则的间距附加一个额外的硅氧四面体。不久之后, Brauner 和 Preisinger (1956) 提出了三条辉石链连结而成两条闪石链的模式, 海泡石结构见图 3-5。这两种模式在结晶体积上无异, 但八面体阳离子数量不同, 前者是 9 个,

后者是 8 个。再者, Brauner 和 Preisinger 模数的羟基数是 4, 沸石水分子数是 8, 而 Nagy 和 Bradley 模式的羟基数是 6, 沸石水分子数是 6。因此, 海泡石的纤维结构是由滑石状板条与两个硅氧四面体单元组成的; 硅氧四面体单元片以氧原子连接在中央镁八面体片上而连续排列, 但每隔六个硅氧四面体单元, 其顶端的方向就倒置, 这就决定了沿纤维长轴方向的晶道的存在。这些晶道的截面为 $0.36 \times 1.06 \text{ nm}$, 水和其它溶液可以渗透其中。

在海泡石中, 能鉴别出三种水分子: 吸附水, 以氢键连接外表面或进入晶道, 这种又称沸石水, 以 H_2O 表示。结晶水, 在滑石状板条边缘, 与八面体阳离子完全配位, 又称结合水或配位水, 以 OH_2 表示。结构水或羟基群, 又称羟基水, 以 OH 表示。

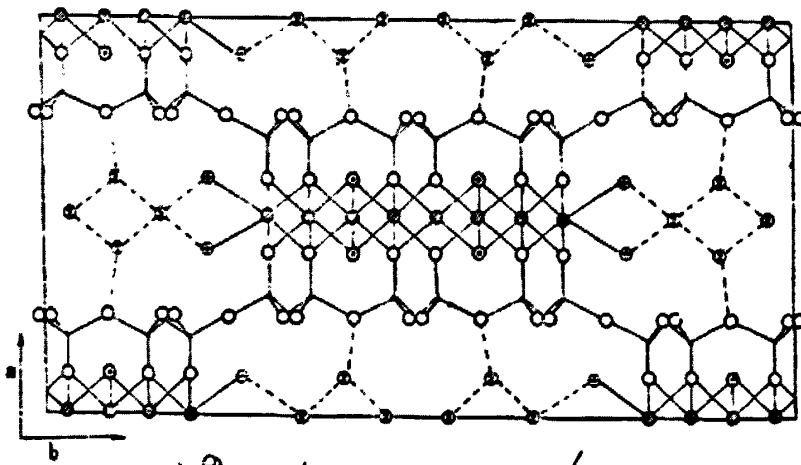


图
3-5
(上)

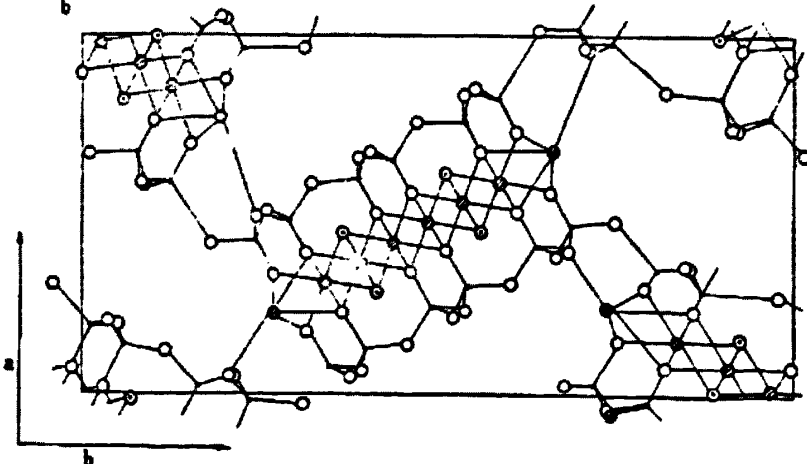


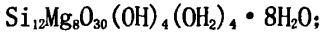
图
3-5
(下)

•Si •Mg ○O ○OH ○OH₂ ○H₂O

图 3-5 (上): 按照 Brauner 和 Preisinger 模式的海泡石结构

图 3-5 (下): 海泡石酞的结构

按照 Brauner—Preisinger 的模式，海泡石的理想结构式为：



对海泡石结构式的大多数计算表明，四面体片中只有少量 Si^{4+} 被 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 置换。并且，大多数分析资料指出，镁占据 90~100% 八面体晶位，因此有足够的阳离子填充八面体晶位的话，它将占据 Brauner—Preisinger 模式中的全部八面体晶位，而 Nagy—Bradley 模式假定的九个晶位，则剩下一个空位 (Weaver 和 Pollard, 1973)。

通常见到的是镁海泡石，但也见有其它的变种。Rogers 等 (1956) 曾描述过一种铝海泡石，其 19% 八面体晶位被 Al^{3+} 充填。在含铁的海泡石或铁石棉中， Fe^{3+} 能置换部分 Si^{4+} ，因之而造成的亏损电价，有 Fe^{3+} 取代八面体片中的部分 Mg^{2+} 所补偿。含镍的海泡石或镍海泡石，其八面体片中含 9.78% NiO_2 而纳海泡石或纤纳海泡石也曾描述过 (Caillere 等, 1982)。

3.2.2 海泡石的化学组成

试验所选用的海泡石样品来自河南西峡海泡石矿，为白色具丝绢般光泽的纤维状集合体。其纤维细长，相互粘结不易辟开，似石棉，有扭性，能撕成绒毛状，具韧性，加水变软有滑感。共生矿物有方解石、白云石和滑石等。

西峡海泡石矿的主要化学成分为 SiO_2 52.00%~59.41%； MgO 21.4%~24.03%； CaO 1.47 %~7.73%； H_2O 8.91%~9.58%。海泡石绒的化学组成见表 3-4 (武汉理工大学测试中心)。

表 3-4 海泡石的化学组成 (%)

化学组成	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	K_2O	MnO	TiO_2	Fe_2O_3	I. L
含量/%	44.87	21.01	15.61	0.25	0.03	0.03	0.01	0.23	17.98

从表 3-4 可以看出，海泡石原矿中 MgO 、 CaO 和挥发份含量较高， Al_2O_3 含量较低，说明该海泡石为富镁海泡石。

3.2.3 海泡石的矿物组成

海泡石的 XRD 衍射图谱见图 3-6。从图 3-6 可以看出，该海泡石含有较多杂质，其中 $d_{12.099}$ ， $d_{7.4811}$ ， $d_{6.7426}$ ， $d_{5.0237}$ ， $d_{4.5028}$ ， $d_{3.7387}$ ， $d_{3.0335}$ ， $d_{2.5602}$ ， $d_{2.2817}$ ， $d_{1.1903}$ 是海泡石的特征峰， $d_{9.3612}$ ， $d_{4.6748}$ ， $d_{3.1207}$ ， $d_{3.4927}$ ， $d_{2.2489}$ 为滑石的特征峰， $d_{2.8878}$ ，

d_{2.6947}, d_{1.8125} 白云石的特征峰。

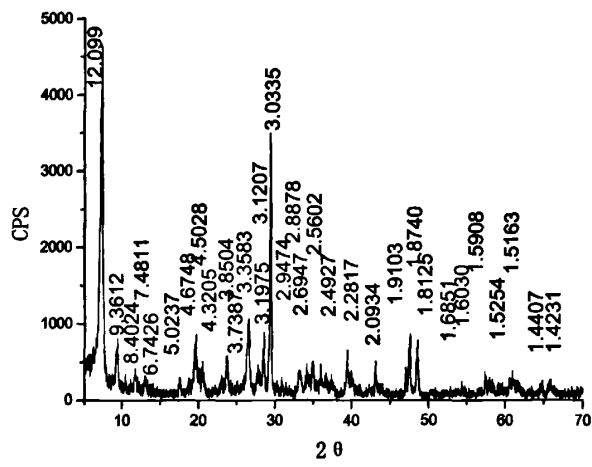


图 3-6 海泡石绒原矿的 XRD 衍射图

3.2.4 海泡石的表面电性

根据界面化学理论分析，海泡石表面呈负电性的原因可能有：（1）矿物中高价阳离子晶格点被低价阳离子取代，矿物晶格带负电，为平衡电价，矿物表面吸附了一些阳离子（平衡离子）。在水中平衡阳离子电离后离开矿物表面，扩散于溶液中，成为反离子，矿物表面形成扩散双电层，使矿物 ζ 电位为负值；（2）在水中阴离子水化能力较弱，容易在矿物表面形成较强的吸附，矿物呈负电位；（3）在水中，矿物表面的 H⁺ 发生电离，矿物电位为负。

海泡石的表面的 ζ 电位会随着悬浮液酸度的变化而变化。表 3-5，图 3-7 是海泡石在矿浆浓度为 1.0% 的情况时，不同 pH 值下表面的 ζ 电位变化情况。

表 3-5 海泡石在 pH 值下表面的 ζ 电位

pH	1.2	2.4	3.0	4.2	5.3	6.2	7.4	8.6	9.8	10.5
ζ 电位 (mV)	-5.36	-11.23	-20.24	-48.26	-53.45	-56.36	-78.17	-88.45	-85.56	-83.56

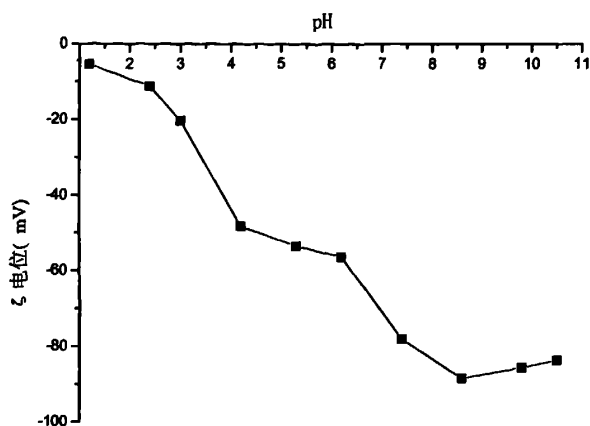


图 3-7 海泡石的 ζ 电位随 pH 变化的关系

由图 3-7 可以看出,海泡石原料 ζ 电位均为负值,海泡石 ζ 电位随悬浮液酸度而变化。随着悬浮液中 pH 值的增加,海泡石负电性随之增加,曲线逐渐下降。在 pH=4~6 之间时, ζ 电位变化不大。但当 pH 值大于 6 时,负电性又继续增加,直至 pH 值大于 8.5 后,负电性出现减少趋势(曲线上升)。酸性液体中海泡石表面的 ζ 电位绝对值小,海泡石易凝聚。碱性液体中,海泡石表面的 ζ 电位绝对值大,有利于分散和松解。

资料研究表明,分散剂种类对海泡石 ζ 电位影响很大。阴离子型表面活性剂及磷酸盐溶液使海泡石负电性增加,且对土状海泡石 ζ 电位影响大。阳离子型表面活性剂使海泡石呈现正电性,对纤维状海泡石影响大。随着阳离子活性剂用量增加,纤维海泡石正电性增大。

3.2.5 海泡石的形貌特征

取 1.0g 海泡石,加水 1000mL 浸泡 24h 后,加入 3.0%的六偏磷酸钠分散剂搅拌 30min 后,取少量上层海泡石样在显微镜下观察其微观形貌,海泡石的显微镜图片见图 3-8。

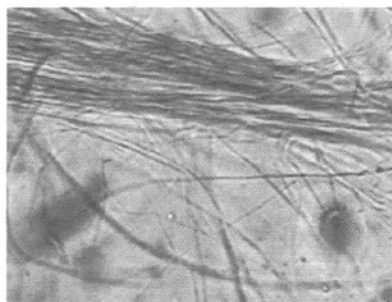


图 3-8 海泡石绒原矿的显微镜图片 ($\times 100$)

从图 3-8 中可以看出,海泡石主要以纤维束存在,从图中还可以看出,这种纤维并不像硅灰石那样为针柱状,这种纤维具有一定的韧性,如果能够将这种海泡石纤维束单纤维化后,与植物纤维复合不会对植物纤维的强度有太大的影响。

3.3 纤维水镁石

水镁石 (brucite)^[90-94],学名为氢氧镁石,是氧化镁的水合物。主要成分为氢氧化镁,是迄今为止发现的含镁量最高的一种矿物。理论成分为 MgO 69.12%, H_2O 30.88%。 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 能以类质同象混入物替代 Mg^{2+} ,从而形成变种,如铁水镁石、锰水镁石、锌水镁石以及锰锌水镁石等。水镁石根据其结晶状况可以分为块状水镁石和纤维状水镁石两种。

纤维水镁石 (简称 FB) 属于一种罕见的天然水镁石矿,属非石棉矿物。纤维水镁石是被验证安全的、没有致病性的天然矿物材料,并且具有优良的力学性能、抗碱性能、水分散性能及环境安全性^[71]。是生产橡胶制品、摩擦制动制品、密封制品、保温隔热制品的最理想的环保材料,可以根据石棉的某些特性来充分发挥纤维水镁石的应用研究性能。其为国内外生产石棉水泥、橡胶、保温隔热涂料、纺织吸附剂、助燃剂等制品企业带来了良好的机遇。

水镁石作为一种新型的、具有很高经济价值的高镁矿物资源,已经受到国内外各方面的广泛关注。纤维水镁石是水镁石的纤维状变种,是一种新型的水镁石资源类型和工业类型,这种矿产资源在我国是一种优势资源。

3.3.1 纤维水镁石的晶体结构

G.Aminoff(1917, 1919)最先研究和确定了水镁石的结构为层状结构类型,阴离子 OH^- 作近似六方最紧密堆积,最紧密堆积面 // (0001), Mg^{2+} 亦 // (0001)

面成层排列, Mg 面相间出现在 2 个 OH^- 面之间, 构成 $2(\text{OH}^-) + 1\text{Mg}^{2+}$, 即两个 OH^- 面夹一个 Mg 原子的“结构单元层”, 称氢氧化镁石层。整个结构由无数这样的单元层沿 C 轴平行迭置而成(如图 3-9)。 Mg^{2+} 被 6 OH^- 包围。八面体片中, 每一个 OH^- 在单元层内与 3 个 Mg^{2+} 等距离相连, 并处于相邻单元层的 3 (OH^-) 之中, 位置对称 $C_{3v}(3m)$, Mg^{2+} 位置对称是 $D_{3d}(3m)$, 单元层内, $\text{Mg}-\text{OH}$ 间为离子键, 相邻单元层间以弱的 $\text{OH}-\text{OH}$ 氢氧键连接在一起, 原子间距: $\text{Mg}-\text{OH}=2.10$, $\text{OH}-\text{OH}=3.218$, 空间群为 $D_{3d}^3-P\bar{3}m1$, 晶胞参数: $a_h=3.147(5.451)$, $c_h=4.769$, $Z=1$ (据 OSWORID&Asper, 1977)。

De.Haan(1967)认为氢氧化物 $\text{M}-\text{OH}$ 八面体片不是正八面体片, 而是沿 C 轴明显压扁: F.Ziga 等(1969)中用中子衍射研究也证实 $\text{M}-\text{OH}$ 八面体是畸变的, R.C.Peterson(1979)证明水镁石等层状矿物八面体阳离子片是沿三次轴压扁而发生三方畸变, 表现在 c_h 变小, a_h 变大, c_h/a_h 小于紧密堆积系统计算值 $22\sqrt{2}/\sqrt{3}=1.663$, 每个八面体 6 条边共用边变短, 共用边长度在 2.79\AA 时, 总能量最低, 每一八面体上下三角形变长为 3.147\AA (Osworid 等 1977), 八面体片总厚度 2.11\AA (理想情况下应为 2.42\AA), 为八面体压扁所致。

八面体压扁率用 α 、 Ψ 来描述 (G.W.Brindly 等, 1984), $\alpha=\text{O}-\text{M}-\text{O}$ 键角, $\Psi=\text{L}^3\Delta\text{M}-\text{O}$ 键轴。对于理想规则八面体, $\alpha=90^\circ$, $\Psi=54.8^\circ$ 。水镁石中 OH^- 并不是一理想的球体, 而是一个有一定取向的变形椭球, $\text{O}-\text{H}$ 键长 $=0.995$, 键轴 $\perp \text{Mg}^{2+}$ 、 OH^- 离子平面, OH^- 堆积偏离等大球最紧密堆积。

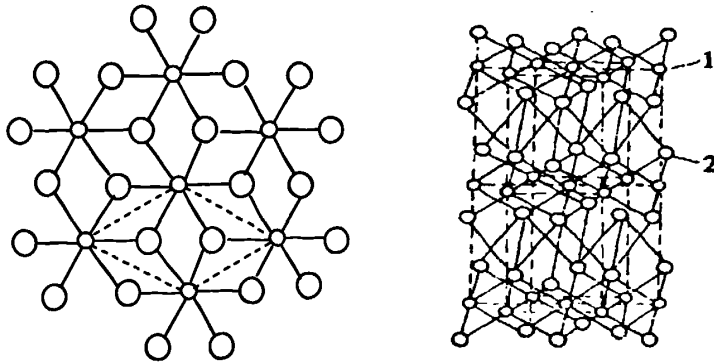


图 3-9 理想水镁石结构

1— Mg ; 2— OH

3.3.2 纤维水镁石的理化性质

纤维水镁石具有以下物理化学性质:

(1) 力学性质

纤维水镁石属中等强度纤维材料,其抗拉强度为 902Mpa。风化或侵蚀作用可大大降低其强度。其弹性磨量为 13800MPa,有一定的脆性,硬度低。纤维水镁石的理论密度为 2.39g/cm^3 ,实测值 $2.405\sim 2.430\text{ g/cm}^3$ (计算值为 $2.374\sim 2.402\text{ g/cm}^3$)。

(2) 电磁学性质

①电阻率:纤维水镁石的质量电阻率为 $8.82\times 10^6\Omega\cdot\text{g/cm}^3$,体积电阻率为 $5.9\times 10^6\Omega\cdot\text{g/cm}^3$,表面电阻率为 $3.6\sim 4.5\Omega\cdot\text{g/cm}^3$,电阻率显各向异性。加热可使电阻率上升 12 倍。

②比磁化系数:纤维水镁石属于非磁性矿物,其比磁化系数 K 值 $<25\times 10^{-6}\text{ cm}^3/\text{g}$ 。若水镁石纤维中混有磁铁矿,将使水镁石的 K 值大大增加。但经过水洗可明显降低水镁石纤维磁铁矿含量,由此可大大降低纤维的 K 值。加热过程中水镁石 K 值总趋势是上升的,但在 300°C 、 500°C 和 600°C 附近有低谷,在 500°C 时个别出现负值。温度高于 700°C 时,加热相变样品均出现强磁性。在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 具消磁现象。而在温度小于 300°C 时加热, K 值增大。

(3) 热学性质

水镁石纤维具有良好的耐热性,可靠使用温度定位 400°C ,最高耐热温度为 450°C ,极限稳定温度为 500°C 。并且用热稳定态导热原理的平板法测定纤维水镁石原矿的导热系数为 $0.46\text{W/m}\cdot\text{K}$ (计算值为 $0.45\sim 0.75$);松散纤维为 $0.131\sim 0.213\text{W/m}\cdot\text{K}$ (体积密度为 0.47 g/cm^3)。而且无论是纵向还是横向,水镁石纤维的热膨胀系数是很低的。纤维细度提高、长度变短都会降低纤维的热膨胀应变。

水镁石纤维还具有耐燃性,在 $200\sim 1200^\circ\text{C}$ 电炉上烘烤 4h,原纤维不碳化,不冒烟,不燃烧,但有一定变形。在实验式用酒精灯加热(约 600°C)纤维 2h,不变形,不冒烟,不变黑,不燃烧。在家用煤气炉火焰(约 800°C)上加热 4h,效果跟酒精灯加热一样。证明水镁石纤维受到火焰和不太高的温度作用下不发生燃烧、冒烟和显著变形。因此它是很好的不燃材料,但在使用时应考虑它的耐热性,即使温度远远超过它的耐热能力,它还是具有不燃性。

(4) 光学性质

薄片纤维多呈无色,麻褐色纤维呈浅褐色,含铁多者有时在边部有铁染而呈浅黄色或淡黄褐色。低正突出~中正突出,干涉色为一级灰~一级灰色。多数纤维具特征的异常干涉色,常呈蓝墨水色、黄褐色、橙褐色,异常干涉色沿纤维呈不同色带分布(厚度不等引起的)。镜下常依此与温石棉相区分。水镁石纤维为平行消光,多为负延性,受应力作用,延性有时可正可负。若混入温石棉延性

则多为正,即若水镁石纤维与纤蛇纹石石棉共生,则其多依附温石棉的延性生长,如斜纤维和麻褐色纤维多为正延性。纤维多为一轴晶正光性,有的表现为二轴晶正光性,但 $2V$ 角均 $<25^\circ$; 干涉图不清晰。

水镁石在加入过程中,折射率也发生变化,说明内部结构、成分的变化和调整,总趋势是随加热温度升高,Ne-No 的差值变小,即从一轴晶向均质体转变过渡。

(5) 化学性质

在强碱中的稳定性极佳,几乎不溶,在自然无机纤维中,抗碱性极好。但在强酸中的稳定性极差,几乎全部溶解,酸蚀量达 99.87%。在自然无机纤维中酸蚀量最大,其碱性也最强。水镁石纤维不仅在强酸中能全部溶解,在柠檬酸、草酸、食醋、醋酸、 $\text{pH}=0.1\sim 2$ 的缓冲溶液和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的两性溶液中均可以不同的速率溶解。

纤维水镁石中含有变价元素 Fe^{2+} ,故水镁石在与具有氧化性的无机胺盐作用时,会发生氧化反应。其次,水镁石纤维在潮湿或多雨气候条件下,易受大气中的 CO_2 、 H_2O 的侵蚀。故在水镁石制品表面需有防水、防潮保护层。

(6) 表面电动电位测定 (ζ)

表面电性可以决定其絮凝、凝聚、吸附、化学分散及在人体细胞和湿润的肌体表运动等方面的物理化学行为。因此研究这种纤维及其共生矿物的电动电势及其变化,对探讨纤维的许多物理化学过程,特别是对人体生物化学方面的沉着、吸附、运移等方面具有重要意义。

董发勤^[61]等人对各种纤维水镁石的表面电动电位进行了测定,测定结果表明:(1)水镁石纤维的表面电动电位为正。(2)水镁石纤维的 ζ 值较高,在中性水中为正。在 pH 值变小时, ζ 也随之变化,但一般是 ζ 随 pH 值变小而增大,随 pH 值变大而减小。(3)纯水镁石纤维的表面电动电位为 $+36.3\text{mV} > \zeta_{\text{温石棉}}$ ($\zeta = +13.21\text{mV}, N=16$),远高于角闪石类的石棉的 ζ 值 ($\zeta = -13.02\text{mV} < 0, N=9$)。

其次,风化、酸碱表面处理及机械研磨等对水镁石的 ζ 值影响也极大。

3.3.3 纤维水镁石的化学组成

试验用水镁石选用陕南黑木林水镁石矿 ST-5,试样的化学分析结果见表 3-6 (武汉理工大学测试中心)。

表 3-6 纤维水镁石的化学组成 (%)

成分	Al_2O_3	CaO	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	SiO_2	SO_3	Fe_2O_3	Ni	I.L
含量	0.16	0.13	0.01	57.22	0.24	0.45	11.43	0.03	4.35	0.21	25.24

从表 3-6 可以看出, 纤维水镁石主要成分为 MgO , 其次为 SiO_2 , 并且含有少量的 Fe_2O_3 。

3.3.4 纤维水镁石的矿物组成

水镁石的 XRD 衍射图谱见图 3-10 所示。

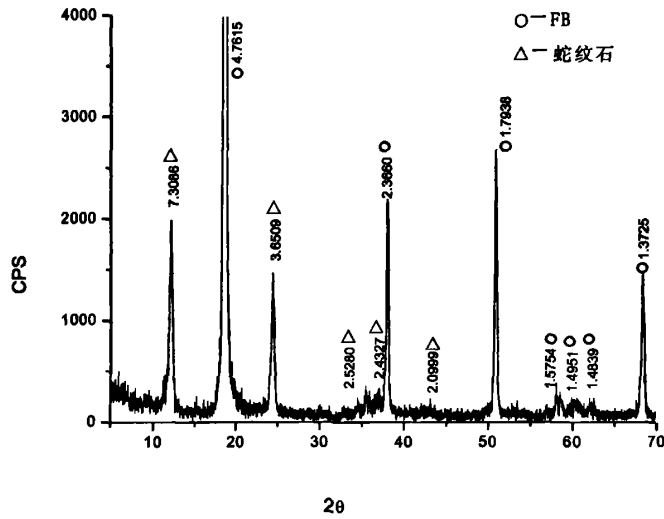


图 3-10 纤维水镁石的 XRD 衍射图

从图 3-10 中可以看出, 纤维水镁石的纯度比较高, 但是仍有少量的纤维蛇纹石存在。

3.3.5 纤维水镁石的表面电性

将纤维水镁石细碎到微米级, 测得其在蒸馏水中不同 pH 下的 ζ 电位结果见表 3-7 和图 3-11。

表 3-7 水镁石原矿在不同 pH 值下的 ζ 电位

pH	2.56	3.67	4.48	5.59	6.39	8.15	10.21	11.54
ζ 电位/mV	66.47	60.10	51.23	46.94	34.72	29.60	12.55	3.56

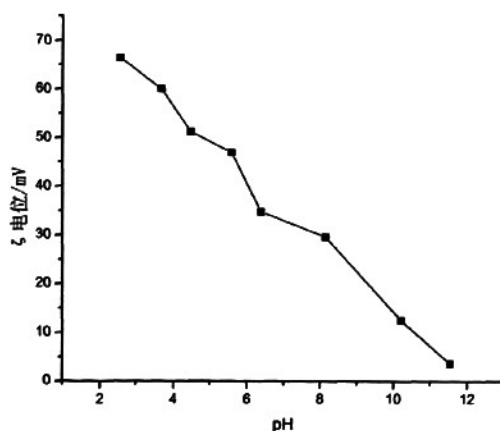


图 3-11 水镁石的表面 ζ 电位与溶液 pH 值的关系

由表 3-7 和图 3-11 可知, 纤维水镁石在水溶液中带正电荷, 随着 pH 的增大, 表面电位逐渐减小, 在 pH 约为 7 附近时, 水镁石的表面 ζ 电位为 32mv 左右, 零电点将会出现在 pH 为 12 左右。

3.3.6 纤维水镁石的形貌特征

取适量的纤维水镁石, 加入一定比例的水, 用搅拌器搅拌一段时间后, 取上层水镁石浆料, 制成薄片, 在显微镜下观察, 显微镜照片如图 3-12 所示。

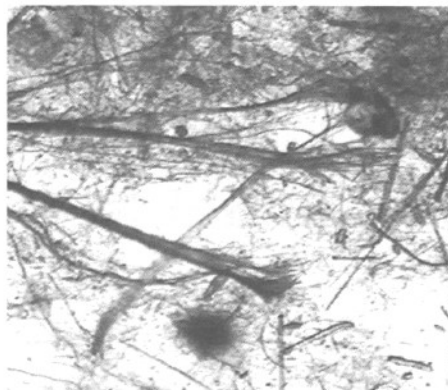


图 3-12 纤维水镁石的显微镜照片 ($\times 40$)

从图 3-12 中可以看出, 纤维水镁石成集束状, 经机械搅拌后部分纤维分散成单束纤维, 并且有较大的长径比。如果继续向其加入分散剂, 再经过机械方法分散, 能达到纤维的单束化, 与植物纤维有较好的复合效果。

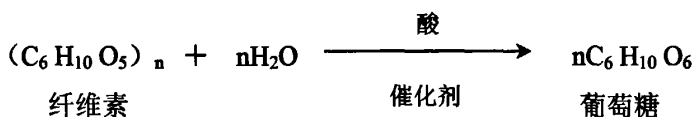
3.4 植物纤维

3.4.1 植物纤维的主要成分与分子结构

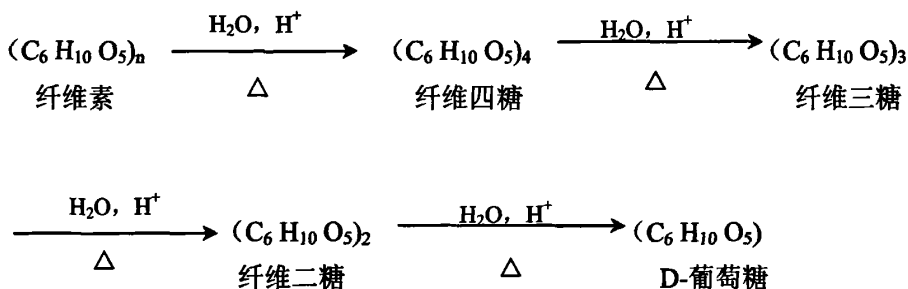
植物纤维原料的种类十分繁多,不同的植物纤维原料用于制浆造纸,在其造纸中也会产生品质的不同,这与植物纤维化学成分有着不可分割的关系。

植物纤维原料的化学成分^[95]主要包括纤维素、半纤维素和木素。另外还有一些次要成分,如水抽出物、有机溶剂抽出物和灰分等。这些成分中所需要的主要是纤维素和部分半纤维素,其他成分将在制浆造纸过程中予以除掉。

纤维素^[96]存在于一切植物的细胞壁内,为植物纤维的主要成分,有许多个 β -葡萄糖构成,常与木素、半纤维素、树脂等伴生。纤维素是由葡萄糖结构单位构成的直链状高分子碳水化合物。对纤维素进行元素分析,发现它是由C、H、O三元素组成的。三元素的组成分别为:C, 44.4%; H, 6.2%; O, 49.4%。相应的实验式为 $C_6H_{10}O_5$ 。实验式的相对分子质量为162。对纯的纤维素进行完全水解,可全部水解成葡萄糖。显然,纤维素是由葡萄糖组成的高分子化合物。其分子式可表示成 $(C_6H_{10}O_5)_n$,式中n为聚合度,即表示纤维素是由多个(大量)葡萄糖单位组成。



纤维素部分水解,可以得到纤维四糖、纤维三糖和纤维二糖等(水解的最后产物是葡萄糖)。



纤维素水解得到的纤维二糖是 β -1, 4-糖苷,说明纤维素是由很多葡萄糖单位通过 β -1, 4-苷键连接起来的直链分子,其结构式可以表示如图3-13。

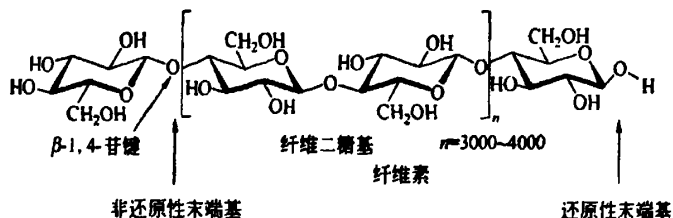


图 3-13 植物纤维的分子结构

纤维素分子链的两个末端糖基性质不同，一端糖基有还原性，称为还原性末端基，另一端为非还原性末端基。

纤维素分子是一条条卷曲的长链，每条长链中相邻的葡萄糖单元相互扭转 180 度，这些长链通过分子间的氢键结合成纤维素，若干纤维素捻在一起，扭转曲折成绳索状结构。这些绳索状结构的链再排列起来形成肉眼看不见的纤维，并具有一定的机械强度和化学稳定性。

纤维素分子的每个基环（葡萄糖基）具有三个游离的醇羟基，其中 C_6 上的是伯羟基， C_2 、 C_3 上的为仲羟基。基环间是以苷键相连。这些结构上的特征，都由纤维素的一系列化学性质所证实。

3.4.2 植物纤维的理化性能

纤维素的相对密度^[97]为 1.50~1.56 左右，而天然的棉花相当密度为 0.77~1.05。这是因为纤维素中有较多的空隙，故在空气中的相当密度较小。

天然纤维素（如棉花）或工业纸浆都含有少量的酸根，酸根在水中离解而使纤维素带有的负电性，因而在水中吸附一层正离子。由于吸附层与纤维壁结合紧密，因而这层正离子随纤维移动，吸附层之外为扩散层，浮游在水中不随纤维移动。两层间的电位称为 ζ 电位（电动电位），纤维水化程度越高， ζ 电位越高。溶液中电解质的电荷高时，甚至可使 ζ 电位改号。纤维的这种性质对施胶、加填、染色的影响很大。

传统理论^[98-99]认为，纤维素纤维由于在其表面存在电离基团及残余木素，在水中带负电荷。

3.4.3 植物纤维的形貌特征

图 3-14 为阔叶林植物纤维的显微镜图片。

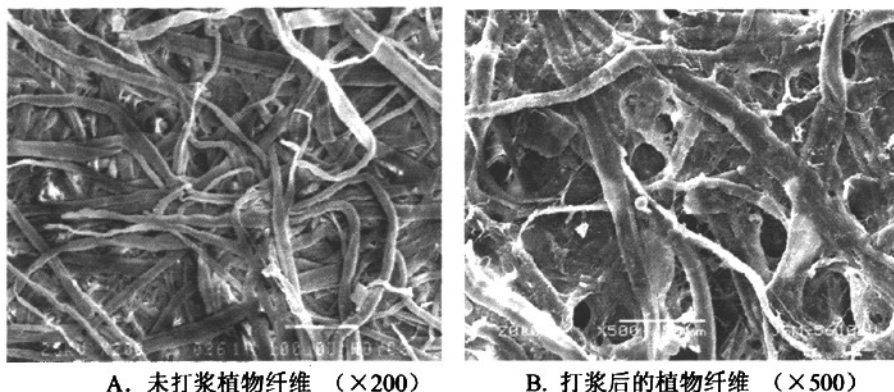


图 3-14 阔叶林植物纤维的显微镜图片

从图 3-14 可以看出，阔叶林植物纤维单根纤维的直径比海泡石纤维要粗，纤维与纤维之间形成良好的网络结构，纤维的柔韧性非常好，纤维分散均匀，形成了良好的网络结构，不像海泡石绒主要以纤维束存在，这些性能保证了植物纤维抄造纸张的强度和均匀度。

3.5 小结

对硅灰石、海泡石、纤维水镁石以及植物纤维的试样特性进行了比较系统的研究，特别是对矿物纤维与植物纤维的结构、表面电性和微观显微镜图片进行了分析和比较得出以下结论：

(1) 硅灰石长径比较小，并且带较多的负电荷，因此与植物纤维复合时，留着率将会降低，纸张的性能也会下降，因此在纤维复合抄纸时有必要对硅灰石进行改性研究；

(2) 海泡石纤维具有负电性，在酸性条件下，海泡石的表面电位绝对值较小，海泡石易凝聚，在碱性条件下，海泡石的表面电位绝对值增大，有利于纤维的松散和松解。

海泡石纤维主要以纤维束存在，海泡石纤维较长，具有一定的柔性，如果能够使海泡石纤维单束化，那么和植物纤维复合不会对纸页的强度产生太大的影响。

(3) 水镁石纤维较脆，并且呈现纤维束集聚态，因此如果能将水镁石进行良好的分散，使其纤维单束化，将有利于今后实验的复合纤维抄纸性能研究；

纤维水镁石带有正电荷，因此与带有负电荷的植物纤维复合时，将会提高纸张的留着率，并以改善纸张的性能。

(4) 阔叶林植物纤维较粗，柔韧性较好，经打浆后显微镜观察，纤维之间形成良好的网络搭接结构，保证了抄纸时纸张的匀度和强度。

(5) 四种纤维的特性列于表 3-8 中。

表 3-8 四种纤维的特性

纤维种类	长度	直径	D ₉₀	长径比
硅灰石	16.24μm	1.36μm	13.15μm	11.94
纤维水镁石	0.06~3.76mm	0.45~33.7μm	/	/
海泡石	0.03~4.15mm	0.02~2.56μm	/	/
阔叶林短纤维	0.9515~4.0778mm	0.0326mm (宽度)	/	/

第 4 章 矿物纤维的提纯、分散与改性

纤维之间的结合强度、纸品的强度与组成纤维的长度级配、柔韧性、形态等有关。纤维越长，越柔软，纤维之间的结合强度，纸品的强度愈高。矿物纤维用于造纸是充分利用非金属矿物材料的物理化学特性，通过细碎、提纯、除杂、分散解离、表面处理，再与植物纤维材料复合，制备新型造纸纸浆。

本研究选择硅灰石、海泡石、纤维水镁石三种非金属矿物材料。

4.1 硅灰石的改性

造纸过程短纤维流失和填料流失，是造纸废水（白水）和悬浮物（SS）的来源，同时也影响着纸张留着率和纸品质量，短纤维和填料经过白水复用流程（设备）进入废水处理系统，增加终端废水处理系统污染物负荷和运行成本。解决问题的办法是应用合适的助留剂，提高纸料中细小纤维和填料的留着率，并使白水中细料固体物的含量下降^[100-101]，这就要求对硅灰石进行改性处理。

（1）阳离子淀粉对硅灰石的改性效果的影响

取 0.5g 阳离子淀粉加入盛有 500mL 蒸馏水的烧杯中，在 50℃ 配成 1g/L 浓度的淀粉溶液。然后向溶液中加入 50g 硅灰石，用多功能搅拌器搅拌 4h，然后离心脱水，烘干即得改性硅灰石。

测得改性硅灰石的表面电位如表 4-1 所示。表面 ζ 电位与 pH 值的关系见图 4-1。

表 4-1 阳离子淀粉改性硅灰石在不同 pH 值下的 ζ 电位

pH 值	2.36	3.20	4.50	5.46	7.21	8.58	9.68	11.31	12.68
ζ 电位/mV	7.12	3.31	0.20	-4.05	-8.65	-10.10	-14.57	-19.88	-22.46

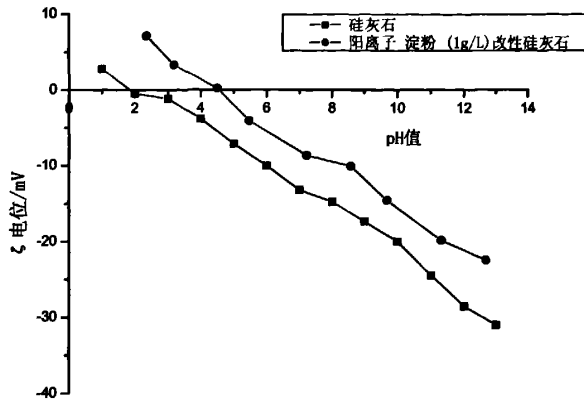


图 4-1 阳离子淀粉改性硅灰石表面 ζ 电位与 pH 值的关系

由图 4-1 可以看出, 阳离子改性硅灰石的等电点由原来的 pH 值为 1.9 左右漂移到 4.5 左右, 随着 pH 值的升高, 改性硅灰石的表面电位绝对值较未改性硅灰石均有所下降, 说明阳离子淀粉对硅灰石的改性起到了一定的作用, 部分阳离子淀粉与硅灰石的负电荷发生了中和, 改变了硅灰石的 ζ 电位。

(2) 阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 对硅灰石的改性效果的影响

在造纸工业中, 很多采用 CPAM 作为增强剂, 将矿物纤维与植物纤维通过 CPAM 的高分子链由氢键力结合起来, 从而使矿物与植物纤维均匀的分布在一起 [57]。

取 0.5gCPAM 加入盛有 500mL 蒸馏水的烧杯中, 配成 1g/L 浓度的阳离子聚丙烯酰胺溶液。然后向溶液中加入 50g 硅灰石, 在 50℃ 水浴锅内用多功能搅拌器搅拌 4h, 然后离心脱水, 烘干即得改性硅灰石。

测得改性硅灰石的表面电位如表 4-2 所示。表面 ζ 电位与 pH 值的关系见图 4-2。

表 4-2 CPAM 改性硅灰石在不同 pH 值下的 ζ 电位

pH 值	2.36	3.20	4.50	5.46	7.21	8.58	9.68	11.31	12.68
ζ 电位/mV	10.14	6.74	3.56	1.14	-3.25	-6.31	-9.08	-11.66	-16.85

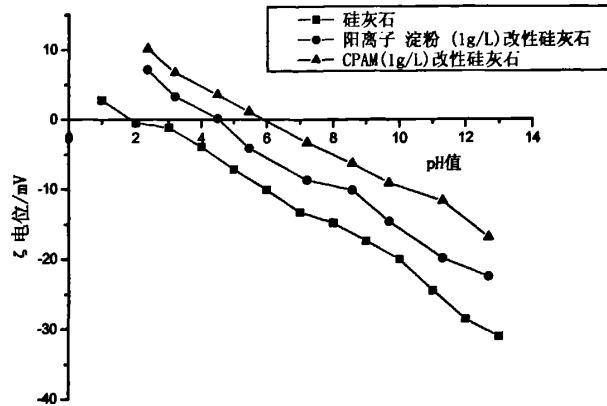


图 4-2 CPAM 改性硅灰石的表面 ζ 电位与 pH 值的关系

由图 4-2 可以看出，CPAM 改性硅灰石的等电点漂移为 6.0 左右，之后随着 pH 值的升高，表面电位绝对值较未改性硅灰石与阳离子淀粉改性硅灰石均有所下降，说明阳离子聚丙烯酰胺对硅灰石的改性起到了一定的作用，但是比较阳离子淀粉改性硅灰石的表面电位，CPAM 改性硅灰石的等电点向 pH 值高的方向漂移更大，接近于中性。因此 CPAM 改性较明显，效果较好。

改性试验表明，用阳离子淀粉、CPAM 对硅灰石进行改性，使硅灰石的等电点发生了漂移（向 pH 值高的方向漂移），硅灰石的表面电性的绝对值都有所下降。试验得出 CPAM 改性硅灰石的等电点接近中性，改性效果较明显，并且在抄纸过程中具有一定的增强纸张强度的效果，因此采用 CPAM 来改性硅灰石。

4.2 海泡石的分散与提纯

海泡石的分散采用机械搅拌分散和超声波分散相结合的方法，利用沉降分离和离心分离相结合进行海泡石提纯。由于海泡石绒中含有较多的杂质矿物，这些杂质矿物大都夹杂在海泡石纤维束中，要实现杂质矿物分离，必须要使海泡石单纤维化，即实现良好分散。海泡石提纯分散的原则流程如图 4-3。

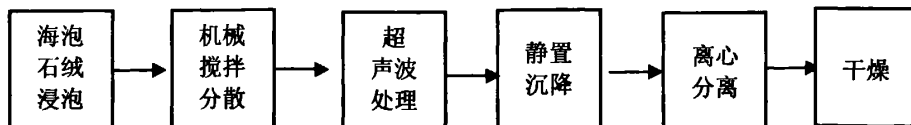


图 4-3 海泡石提纯工艺流程图

为了得到分散良好纯海泡石纤维，进行了分散剂种类、分散剂用量、搅拌转速、搅拌时间、和超声波分散等试验，并用显微镜照片进行了对比分析。

4.2.1 分散剂种类的选择

分散剂种类对海泡石的分散效果有重要的影响，选择合适的分散剂对后期试验的顺利进行至关重要。此次试验选用的分散剂有 OT 渗透剂、DC 分散剂、六偏磷酸钠。

取海泡石 10g，共三份，分别加入 1000mL 水中配成矿浆浓度为 1.0%的浸泡 24h，分散剂用量均为原矿质量的 1.0%，在 900r/min 的转速下搅拌时间 30min，转入 1000mL 量筒中静置沉降，记录各自不同沉降时间所对应的沉降高度，结果见表 4-3 和图 4-4。

通过上层清液的高度来判断矿浆的分散程度，沉降分离一段时间，测定上层清液的高度，上层清液层越小，则矿浆分散程度就越高。

表 4-3 在不同分散剂中上层清液高度随着时间变化的关系

上层清液高度(cm) 分散剂种类	时间 (h)									
		1	2	3	4	5	6	12	24	48
六偏磷酸钠		0	0	0.9	2.2	3.5	5.0	11.6	17.9	25.4
DC		0	1.8	3.7	5.4	6.8	8.1	13.7	20.5	27.8
OT		2.3	4.5	6.8	9.2	11.3	13.4	18.6	25.6	28.3

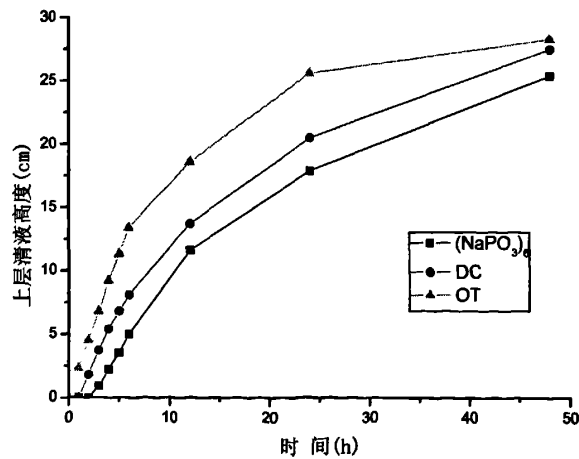


图 4-4 上层清液的高度在不同分散剂中随时间变化的关系

由图 4-4 可以看出，上清液的高度与分散剂种类有关，分散剂用量一定的情况下，在相同的时间内，使用六偏磷酸钠作分散剂的上层清液的高度最小，说明加入六偏磷酸钠后海泡石的分散效果较好，相同条件下 OT 渗透剂的效果较差。而且六偏磷酸钠市场的价格要比 DC 和 OT 渗透剂便宜，因此选用六偏磷酸钠作

为海泡石分散的分散剂。

4.2.2 分散剂用量的确定

在确定选用六偏磷酸钠作分散剂后,考察不同的六偏磷酸钠用量对分散效果的影响。准确称取海泡石绒原矿 10g 六份,矿浆浓度 1.0%,试验中搅拌转速为 900r/min,搅拌时间为 30min。测定分散后的粘度、透光率、和沉降时间,数据见表 4-4,图 4-5,图 4-6 和图 4-7。

表 4-4 分散剂用量对粘度、透光率沉降时间的影响

分散剂用量(%)	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
粘度(Pa·s)	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
透光率(%)	46.9	38.7	36.4	34.5	33.2	31.8
沉降时间(h)	16.5	25.4	40.8	50.5	54.5	56.5

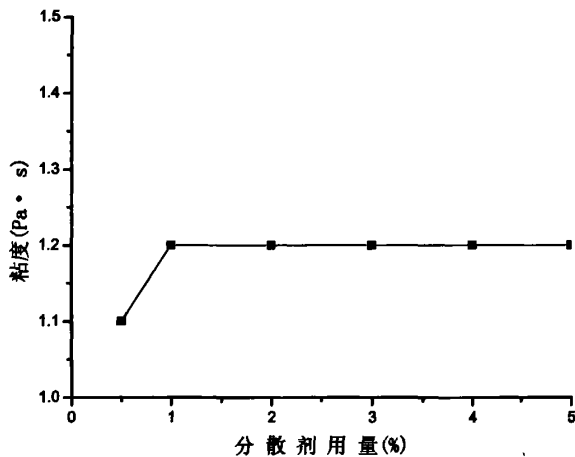


图 4-5 粘度与分散剂用量的关系

从图 4-5 可以看出,当分散剂的用量 1.0%后,粘度几乎没有变化,分散剂的用量对粘度影响不大。

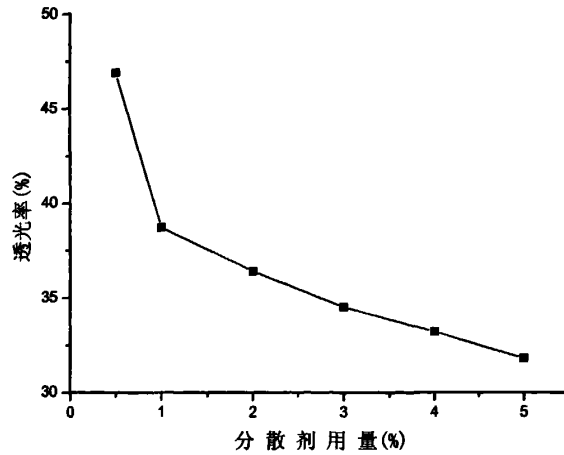


图 4-6 透光率与分散剂用量的关系

从图 4-6 可以看出，分散剂用量的增加，会导致透光率的降低，说明海泡在上层悬浮液中，纤维含量增多，即分散的稳定性得到增强。

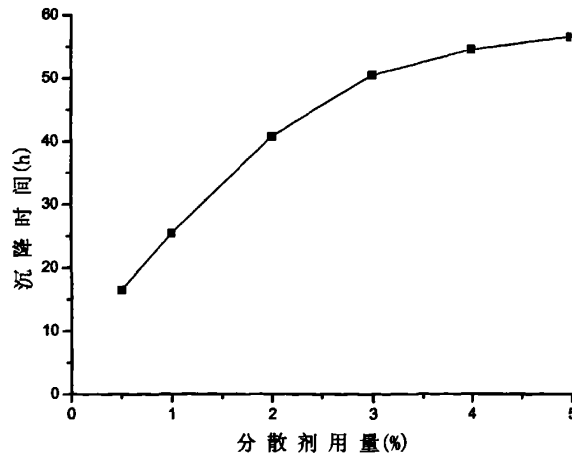


图 4-7 沉降时间随分散剂用量的关系

从图 4-7 可以看出，分散剂用量的增加，沉降时间逐渐增大，说明上层悬浮液中海泡石纤维当量直径变小，在转速和时间没有改变的情况下，我们认为纤维长度，没有改变，因该是纤维分散效果得到加强，单纤维增多的结果。从上面的结果分析，最后确定六偏磷酸的最佳用量为 3.0%。

4.2.3 搅拌转速的确定

根据上面实验的基础上,考察转速对海泡石分散效果的影响。准确称取海泡石绒原矿 10g 六份,用六偏磷酸钠为分散剂,矿浆浓度为 1.0%,分散剂用量 3.0%,搅拌分散时间选用 30min,分散效果用粘度,透光率,沉降时间进行评价,见表 4-5,图 4-8,图 4-9 和图 4-10。

表 4-5 粘度、透光率和沉降时间随搅拌转速的变化关系

搅拌转速 (r/min)	300	600	900	1200	1500
粘度(Pa·s)	1.0	1.0	1.1	1.1	1.2
透光率(%)	48.7	40.7	37.3	36.5	33.6
沉降时间(h)	12.5	25.8	48.3	55.1	56.8

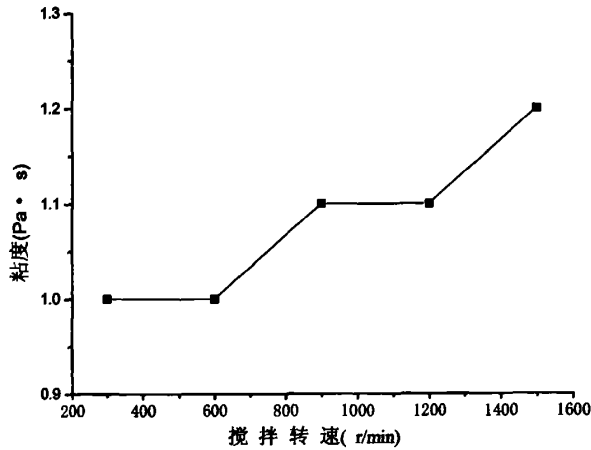


图 4-8 粘度与搅拌转速的关系

从图 4-8 我们可以看出随着搅拌转速的增加,海泡石的粘度有

所上升。海泡石受到剪切力的作用克服纤维间的范德华力和晶胞间的静电力,海泡石纤维束部分发生解离,而形成疏松的网状结构,并吸附介质水分,使其粘度增大。

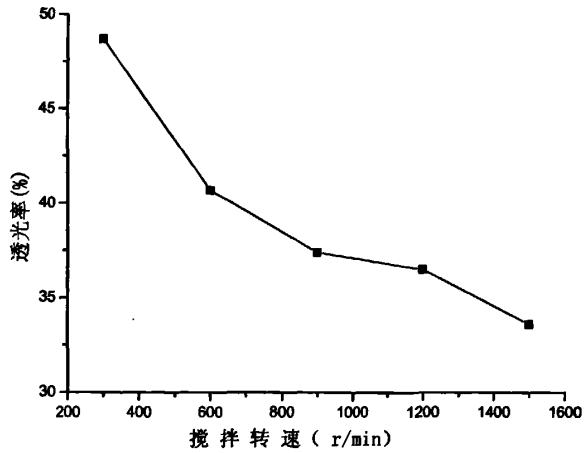


图 4-9 透光率随搅拌转速的变化关系

从图 4-9 可以看出，随着搅拌转速的增加，海泡石纤维受到的剪切力增大，被分散的海泡石纤维束也随之增多，纤维当量直径变小，在相同时间内沉降的高度变小，上层悬浮液中纤维含量增多，而导致透光率降低。

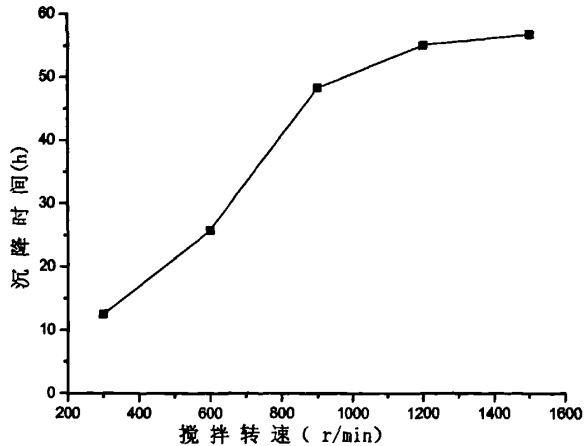


图 4-10 沉降时间与搅拌转速的关系

从图 4-10 可以看出，分散剂用量的增加，沉降时间逐渐增大，说明上层悬浮液中海泡石纤维当量直径变小单纤维增多，而且由较好的悬浮性能，转速选为 900r/min 较为适宜。

4.2.4 搅拌时间的确定

在上面实验的基础上,考察搅拌时间对海泡石分散效果的影响。准确称取海泡石绒原矿 10g 六份,用六偏磷酸钠为分散剂,矿浆浓度为 1.0%,分散剂用量 3.0%,搅拌分散时间选用 30min,搅拌转速选用 900r/min,分散效果用粘度,透光率,沉降时间进行评价,见表 4-6,图 4-11,图 4-12 和图 4-13。

表 4-6 粘度、透光率和沉降时间随搅拌时间的变化关系

搅拌时间 (min)	15	30	45	60	120
粘度(Pa·s)	1.0	1.1	1.1	1.2	1.3
透光率(%)	48.3	39.4	42.5	39.9	35.7
沉降时间(h)	25.8	48.3	50.5	51.1	52.8

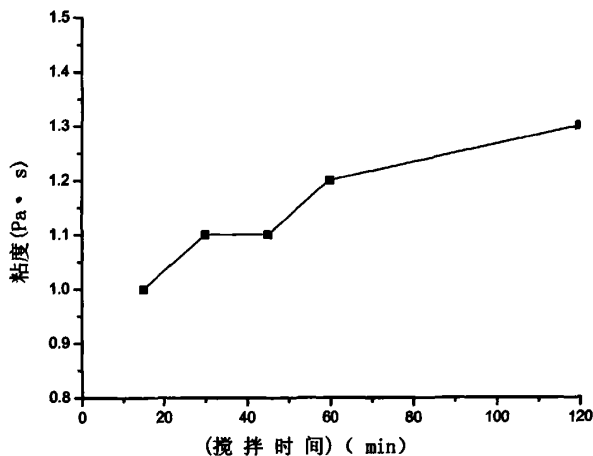


图 4-11 粘度与搅拌时间的关系

从图 4-11 可以看出随着搅拌时间的增加,海泡石的粘度有所上升。这和增加搅拌转速的趋势相同。海泡石在剪切力间的作用下克服纤维间的范德华力和晶胞间的静电力,海泡石纤维束部分发生解离,而形成疏松的网状结构,并吸附介质水分,而具有很好的悬浮性能,使海泡石矿浆粘度增大。

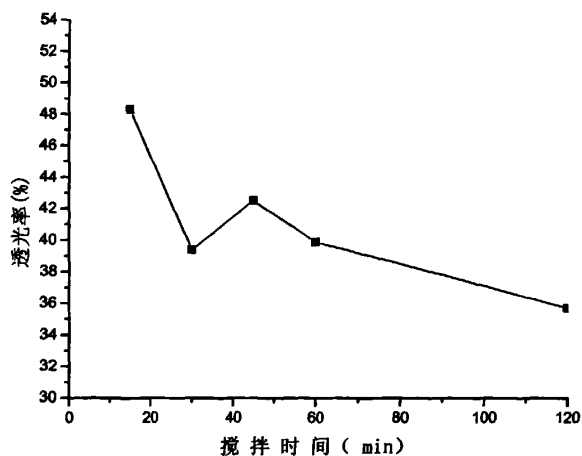


图 4-12 透光率随搅拌时间的变化关系

图 4-12 表明随着搅拌时间的增加,被分散的海泡石纤维束也随之增多,沉降一段时间后透光率降低,增加转速有利于纤维的分散解离。

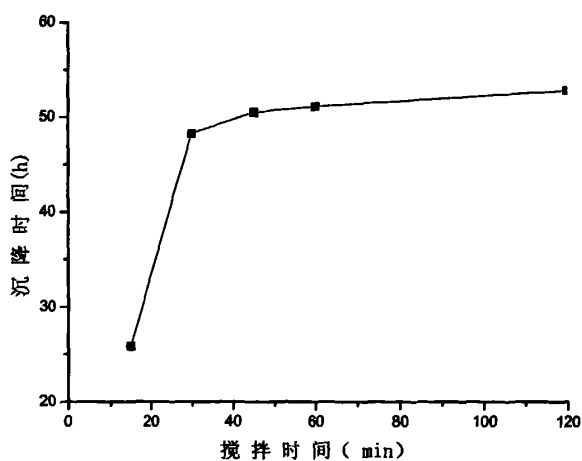


图 4-13 沉降时间与搅拌时间的关系

从图 4-13 可以看出,分散剂用量的增加,沉降时间逐渐增大,说明上层悬浮液中海泡石纤维当量直径变小,纤维分散效果得到加强,单纤维增多的结果。图 4-14 是海泡石在搅拌 30min 后的显微镜图片,图 4-15 为海泡石在搅拌 40min 后的显微镜图片。

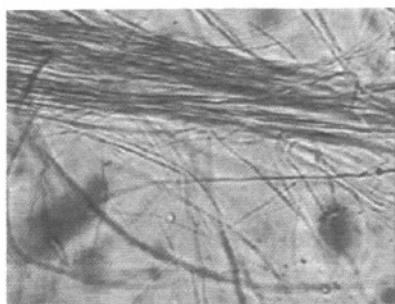


图 4-14 搅拌 30min (100×)

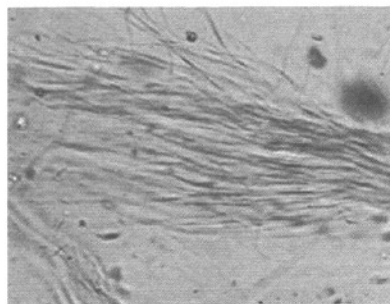


图 4-15 搅拌 40min(100×)

从图 4-14 和图 4-15 的对比可以看出,随着搅拌时间的增加,可以一定程度上增加海泡石纤维的分散效果,纤维束分叉增多,单纤维间之距离有增加的趋势。但是还可以看到纤维并没有被完全分散,而且纤维有出现断裂的迹象,会导致纤维强度指标下降,在搅拌时间达到 30min 后,再增加搅拌时间来增强海泡石的分散效果并不理想。根据以上分析,机械搅拌的最佳时间应当 30min。

4.2.5 超声波对海泡石分散提纯效果的影响

普通的机械搅拌分散到一定程度后,即使再增加搅拌转速和搅拌时间,分散效果的增加并不明显,并且随着搅拌转速和搅拌时间的增,海泡石纤维被严重破坏,大量纤维被打断,长径比大大减小,纤维的强度指标会下降,因此我们认为在转速和时间达到一定程度后,必须其他方式进行分散,而超声波分散则可以解决这一难题。

取 10.0g 海泡石绒原矿配成 1.0%的矿浆浓度,浸泡 24h,加入 3.0%的六偏磷酸钠作分散剂,在 900r/min 的转速搅拌 30min,然后进行超声波分散。超声波处理 30min 后,海泡石悬浮液具有很好的稳定性,在一个星期内不会出现分层。图 4-16 为超声波处理 15min 后的显微镜照片,图 4-17 为超声波分散 30min 后的显微镜图片。

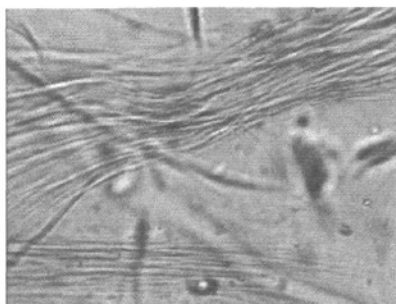


图 4-16 超声波分散 15min (×100)

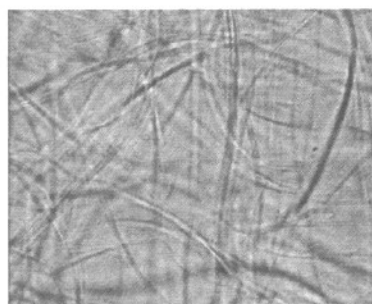


图 4-17 超声波分散 30min(×100)

从图 4-15、图 4-16 和图 4-17 的显微镜图片可以看出, 超声波分散前, 海泡石纤维还是多以纤维束存在, 这些纤维仍然紧密的结合在一起, 在纤维束中还夹杂着一一些杂质, 在搅拌的过程中会随这纤维一起运动, 很难去除, 纤维分散也不彻底。在经过超声波分散 15min 后, 海泡石纤维的纤维与纤维间的距离明显增大, 而且这些纤维有继续分散的趋势, 在纤维束分叉的地方还可以看到有杂质分离出来。

在超声波分散达到 30min 后, 纤维束已经基本看不到, 原先的纤维束在超声波的作用下已经完全分离, 并形成良好的立体网状结构, 伴随超声波过程的进行, 杂质也会从海泡石纤维束中分离出来, 沉降到烧杯底部。在经过超声波分散后, 海泡石纤维束分散均匀, 基本不存在纤维束, 杂质也得到了很好的去除。超声波处理时间达为 30min 后, 海泡石纤维可得到良好分散, 再增加超声波时间已经没有必要, 因此超声波分散时间选择 30min 较好。

4.3 纤维水镁石的分散与提纯

由于纤维水镁石中含有部分杂质矿物, 影响了水镁石的特性研究, 因此纤维水镁石提纯也是研究水镁石特性的一个重要因素。杂质多夹在水镁石纤维束中, 只有将水镁石进行良好的分散, 才能够达到水镁石的有效提纯。

纤维水镁石的分散采用机械分散方法, 通过加入分散剂浸泡一段时间, 然后经过机械搅拌达到分散的目的。再经高速离心机分离进行分离提纯, 得到纤维水镁石的分散提纯。其工艺流程如图 4-18 所示。

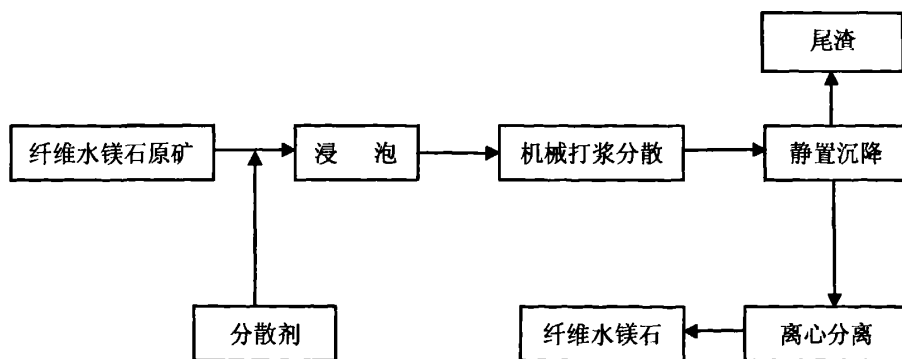


图 4-18 纤维水镁石的分散提纯工艺流程

水镁石分散效果的好坏直接影响到今后抄纸性能的研究, 因此水镁石的分散也是本论文研究的重点之一。

将 100g 水镁石原矿在水中浸泡一段时间, 用高速搅拌机搅拌 1h, 将水镁石

浆料用低速大容量离心机离心 20s，去除底部沉降的水镁石尾矿，再将水镁石浆料放入离心机中离心 10min，取出烘干得到水镁石精矿。经计算水镁石提纯后的产率为 80%。

4.3.1 分散剂种类的确定

分散剂种类的选择对水镁石分散的效果有着重要的影响。本试验选取的分散剂种类及编号如表 4-7 所示。

表 4-7 分散剂种类及编号

分散剂类型	六偏磷酸钠	OT	DC	焦磷酸钠	多聚磷酸钠
编号	A	B	C	D	E

称取 5g 纤维水镁石，按固液比为 1:100 配制料浆，按水镁石与 A、B、C、D、E 五种分散剂质量比为 1:0.01 的比例分别加入分散药剂，浸泡 20h，在高速分散机下以 1000r/min 转速打浆 30min，取处理好矿样的上层溶液进行形貌观察，不同分散剂处理的样品其显微镜照片见图 4-19。

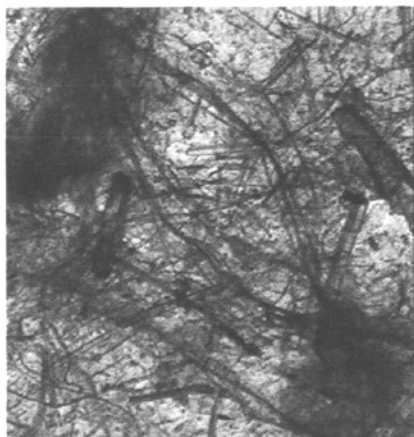


图 a. 未加分散剂水镁石纤维

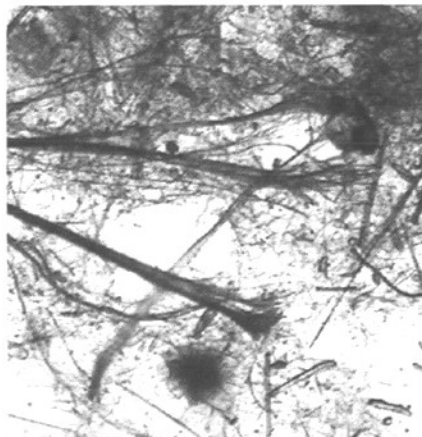


图 b. 分散剂 A 分散的水镁石纤维

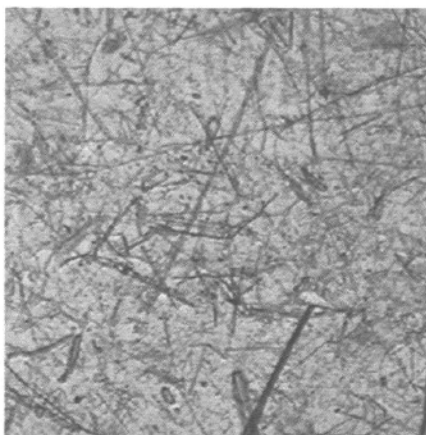


图 c. 分散剂 B 分散的水镁石纤维

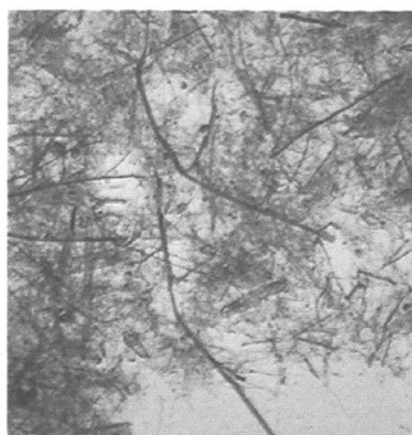


图 d. 分散剂 C 分散的水镁石纤维



图 e. 分散剂 D 分散的水镁石纤维

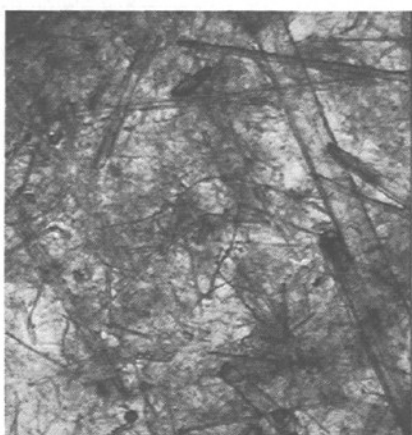


图 f. 分散剂 E 分散的水镁石纤维

图 4-19 不同分散剂处理的水镁石纤维照片 ($\times 40$)

从图 4-19 可以看出, 经过分散剂 B 处理后的水镁石纤维具有很好的分散效果, 大部分呈单束状, 且分散均匀。而其它几种分散剂分散效果不明显, 仍有大量的集束状纤维存在。因此本试验选 OT 为分散剂。

4.3.2 分散剂用量的影响

按水镁石固液比为 1:100 配制料浆, 按水镁石与 OT 质量比为 1:0.05、1:0.10、1:0.15、1:0.20 加入 OT 分散剂, 在搅拌转速为 1000r/min 的条件下进行机械分散, 搅拌 30min。分散好的浆料通过沉降实验来观察水镁石纤维的分散情况。上层清液的高度越小, 沉降速度就越慢, 分散效果越好, 纤维分散越均匀,

OT 用量对分散效果的影响见表 4-8、图 4-20 所示。

表 4-8 OT 用量对分散效果的影响

OT 用量/FB: OT 沉降时间/h	清液高度/mm				
	0	1:0.05	1:0.10	1:0.15	1:0.20
2	40	30	5	25	25
4	115	80	15	70	75
6	155	125	35	110	120
8	205	160	55	150	155
10	280	210	90	180	195

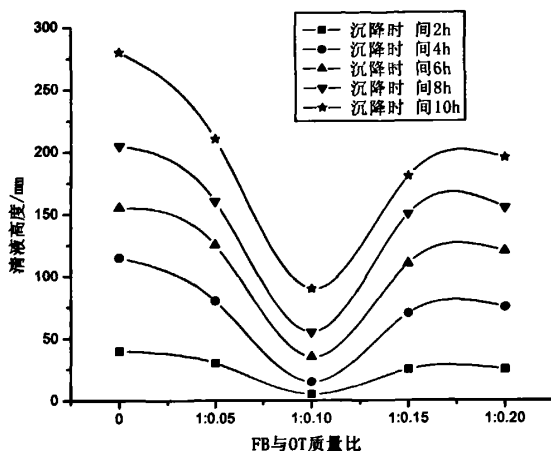


图 4-20 OT 用量对分散效果的影响

由图 4-20 可以看出,随着 OT 用量的增加,清液高度逐渐降低,当水镁石纤维与 OT 的质量比为 1:0.10 左右时,清液的高度最低,分散效果最好。用量增大时清液的高度又开始增大,分散效果又开始变差。不同的沉降时间表现了同样的变化规律。综合考虑选择纤维水镁石与分散剂质量比为 1:0.10 时最为合适。

4.3.3 搅拌速度的影响

取一定量的水镁石纤维按固液比 1:100 配置浆料,按纤维水镁石与分散剂质量比为 1:0.10 的比例加入 OT,浸泡 20h 后,分别在转速为 600 r/min, 800r/min, 1000 r/min, 1200 r/min, 1400 r/min, 搅拌时间为 30min 条件下进行分散实验,并对分散好的料浆进行沉降实验,搅拌速度对水镁石纤维分散效果的影响见表 4-9、图 4-21 所示。

表 4-9 搅拌速度对水镁石纤维分散效果的关系

沉降时间/h	搅拌速度/r/min	600	800	1000	1200	1400
	清液高度/mm					
2		45	25	15	10	10
4		90	60	40	35	30
6		135	95	60	45	40
8		190	150	105	95	85
10		295	230	180	170	155

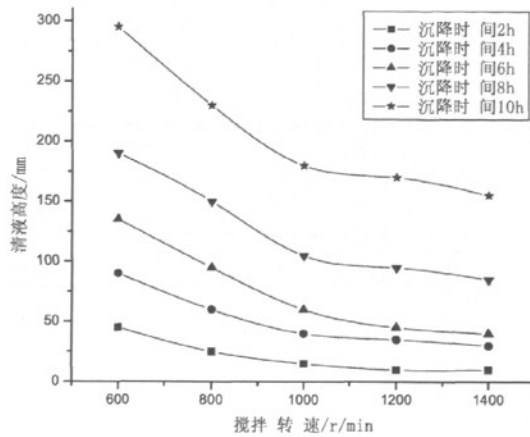
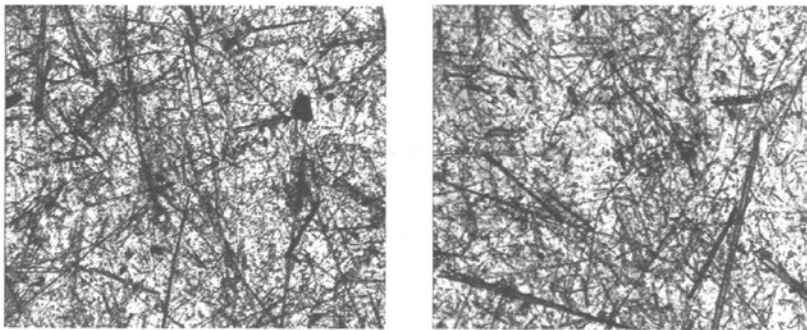


图 4-21 搅拌转速对水镁石纤维分散效果的影响



A 图

B 图

 图 4-22 不同转速下的水镁石纤维分散照片 ($\times 40$)

A 图—转速为 600r/min 时的分散照片；B 图—转速为 1000r/min 时的分散照片。

从图 4-21 中可以看到，随着搅拌速度的增大，清液高度逐渐降低，转速为 1000r/min 时，曲线开始变得平缓，在增加搅拌速度时，清液高度变化不大，分散达到了较好的效果。图 4-22 是转速为 600r/min 以及 1000r/min 的分散效果图，从图中可以看出，纤维的长度基本没有变化，但转速为 1000r/min 时，分散效果

较好。选取 1000r/min 的转速，既保证了纤维的单束化，又保证了纤维的长度，具有较好的分散效果。故综合考虑选取转速为 1000r/min 较为合理。

4.3.4 搅拌时间的影响

取一定量的水镁石纤维配制成固液比为 1: 100 的料浆，按水镁石纤维与 OT 质量比为 1: 0.10 的比例加入分散剂，浸泡后，在搅拌转速为 1000 r/min，搅拌时间分别为 20min, 30min, 40min, 50min, 60min 的条件下进行机械分散，对分散好的料浆进行纤维沉降分析实验。搅拌时间对水镁石纤维分散效果的影响见表 4-10、图 4-23 所示。

表 4-10 沉降高度随搅拌时间的变化关系

沉降时间/h	搅拌时间/min				
	20	30	40	50	60
2	35	30	10	10	10
4	75	65	30	30	30
6	95	85	45	45	40
8	130	100	85	85	80
10	170	135	95	90	90

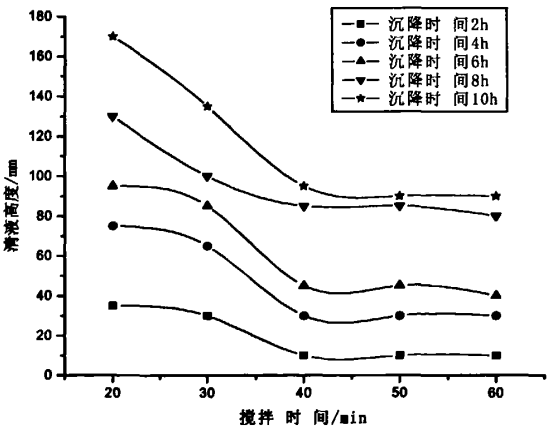


图 4-23 搅拌时间对水镁石纤维分散效果的影响

从图 4-23 可以看出随着搅拌时间的延长，曲线中清液的高度渐渐趋于平缓，水镁石的沉降速度逐渐减慢，纤维在溶液中达到了很好的剥离，纤维束基本被打散。可以明显看出搅拌时间在 40min 曲线渐趋于平缓，并且分散也达到了较好的效果。由此得出搅拌时间为 40min 时为最佳条件。

4.3.5 浸泡时间的影响

分别称取相同重量的水镁石纤维，各按水镁石纤维与 OT 质量比为 1：0.10 加入分散剂，依次放入烧杯中浸泡 0h、10h、20h、30h、40h，再在转速为 1000r/min 的高速搅拌器下搅拌 40min 进行分散。取分散好的料浆进行沉降试验。浸泡时间对水镁石纤维分散效果的影响见表 4-11、图 4-24 所示。

表 4-11 浸泡时间对水镁石纤维分散效果的影响

浸泡时间/h						
沉降时间/h	清液高度/mm	0	10	20	30	40
2		80	50	10	10	10
4		120	95	40	35	35
6		150	115	55	50	45
8		160	130	85	85	80
10		185	155	95	90	90

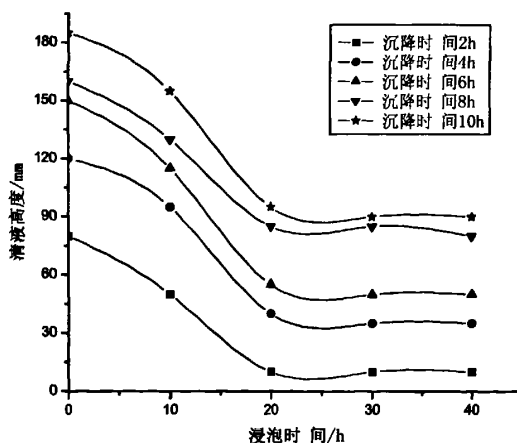


图 4-24 沉降高度随浸泡时间的变化曲线

从图 4-24 中可以看出，随着浸泡时间的增加，清液高度逐渐降低。在浸泡时间为 20h 左右时，分散好的水镁石随沉降时间的延长渐渐趋于平缓，浸泡时间增长时变化也不是很大，因此本试验取浸泡时间为 20h 左右为宜。

4.3.6 超声波对纤维分散效果的影响

分别取固液比 1：100 的纤维水镁石料浆两份，按水镁石与 OT 质量比为 1：

0.10 的比例加入分散剂, 浸泡 20h, 取其中一份放入超声波中进行振荡 40min, 另一份按上述最佳条件进行, 即在转速为 1000r/min 的条件下进行机械搅拌 40min, 得到显微镜照片如图 4-25 所示。

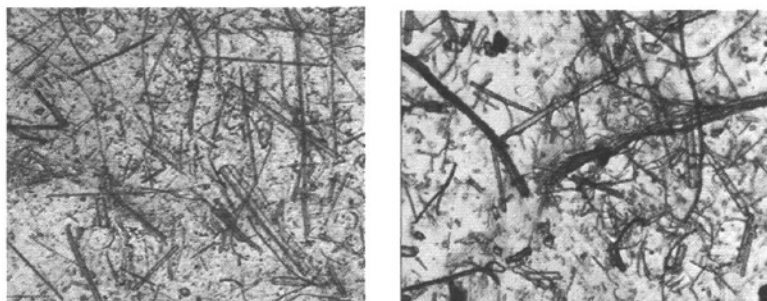


图 a

图 b

图 4-25 不同分散方式分散的水镁石纤维照片($\times 100$)

a-机械搅拌分散照片; b-超声波振荡分散照片

从图 4-25 中观察到, 经机械搅拌后的水镁石纤维分散较均匀, 基本呈现单束化, 而经超声波振荡后的水镁石纤维, 有部分纤维还呈集束状, 振荡只是使纤维束变得松散, 而没有实质性的变化。因而对水镁石纤维的分散, 机械分散比超声波振荡分散效果要好。

4.4 小结

对硅灰石的改性, 海泡石纤维、纤维水镁石的分散提纯试验研究表明:

- (1) 用阳离子淀粉、CPAM 对硅灰石进行改性, 都可以使硅灰石表面电位的绝对值下降。CPAM 改性的效果较明显, 且对抄纸过程有利, 因此可采用 CPAM 对硅灰石改性。
- (2) 海泡石纤维的分散提纯试验表明, 矿浆浓度为 1.0%, 选用六偏磷酸钠作分散剂, 分散剂用量为 3.0%, 搅拌机转速为 900r/min, 搅拌时间 30min, 再经超声波处理 30min, 可使海泡石纤维基本单束化。
- (3) 纤维水镁石分散提纯试验表明, 矿浆浓度为 1.0%, 采用 OT 作分散剂, 按水镁石与 OT 的质量比为 1: 0.10 用量, 浸泡 20h, 再在转速为 1000r/min 高速搅拌机中分散 40min 后, 纤维水镁石分散均匀, 基本上呈现单束化

第 5 章 矿物纤维与植物纤维的复合抄纸实验室试验

5.1. 纤维原料

(1) 植物纤维：进口阔叶林纸浆短纤维（由中国制浆造纸研究院提供）。

(2) 矿物纤维

①硅灰石纤维：江西华泰矿纤维有限公司提供的硅灰石纤维。

②改性硅灰石纤维：硅灰石添加 1% 的阳离子聚丙烯酰胺（150 万分量子的 CPAM）改性处理。

③海泡石纤维：河南省西峡县环宇海泡石厂机械加工后的海泡石绒，经过机械搅拌和超声波处理后得到的提纯分散好的海泡石纤维。

④纤维水镁石：陕南县黑木林机械开松纤维水镁石（TS-5），经分散提纯后的纤维水镁石。

5.2 实验流程

矿物纤维与植物纤维复合的试验流程见图 5-1。

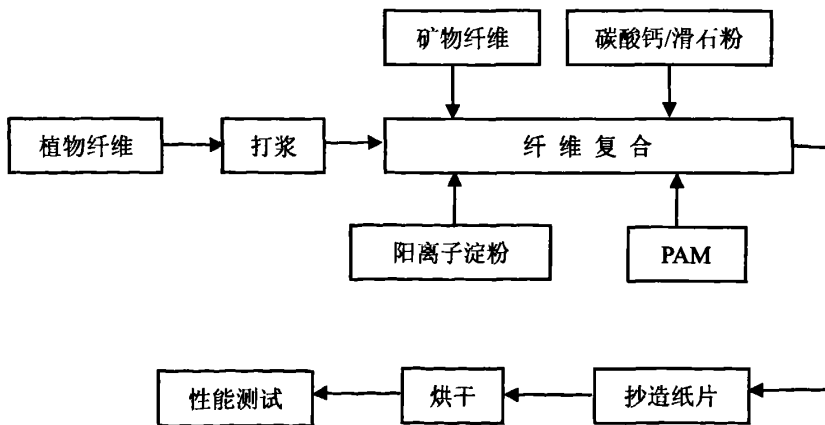


图 5-1 矿物纤维与植物纤维复合的试验流程

将阔叶林植物纤维加水浸泡一天，用 23 型打浆机打浆，打浆浓度为 2%，

连续打浆 5h，打浆度为 23° SR。然后进行抄片，取适量的植物纤维，再按总纤维干重的 1.5% 加入阳离子淀粉，再加入矿物纤维混合均匀，最后加入纤维干重的 0.03% 的 PAM，在 ZQJ₁-B 纸片抄纸机上进行抄纸试验，并进行成纸试验测试。

为了便于比较矿物复合纤维对成纸性能影响，分别进行了单一植物纤维，以及添加 20% 的碳酸钙（或滑石粉）填料的抄纸试验。

5.3 抄纸试验

5.3.1 单一植物纤维及添加填料试验

(1) 单一植物纤维

用单一阔叶林植物纤维，不加任何矿物纤维或填料，在抄纸机上抄片，抄造好后测量单一植物纤维抄造的纸片性能指标（见表 5-1）。

表 5-1 单一植物纤维抄造纸片的性能检测

定量 (g/m ²)	白度 (%)	耐折度 (次)	抗张强度 (kN/m)	伸长率 (%)	撕裂度 (mN)	撕裂指数 (mN·m ² /g)
79.6	74.8	16	1740	4.2	1747.0	21.9

(2) 添加矿物填料

为了比较矿物纤维与常用填料充填对纸页性能的影响，进行了添加常用填料碳酸钙与滑石粉的试验。分别添加 20% 的碳酸钙与或滑石粉，与 80% 的植物纤维复合，测定其对纸张性能的影响（列于表 5-2）。

表 5-2 添加 20% 的碳酸钙与滑石粉填料抄造纸片性能指标

填料	定量 (g/m ²)	白度 (%)	耐折度 (次)	抗张强度 (kN/m)	伸长率 (%)	撕裂度 (mN)	撕裂指数 (mN·m ² /g)	灰分 ^① (%)	留着率 (%)
CaCO ₃	82.8	75.2	8	1566	4.6	1285.6	15.5	14.4	72.1
滑石	76.5	75.4	9	1560	4.4	1217.3	15.9	14.0	70.2

①——测灰分时的温度为 575±25℃。

比较表 5-1 与表 5-2，添加 20% 的填料后，耐折度明显降低了（约降低了 44%~50%）；撕裂度、撕裂指数有较大降低（约 26%~30%）；抗张强度也有降低（约降低 10% 左右）；而伸长率却略有提高（约提高 5%~10% 左右）；表明填料的添加，对纸张的性能有较大影响。

5.3.2 硅灰石与植物纤维复合抄纸试验

(1) 未改性硅灰石与植物纤维的复合

分别添加 20%，30%，40%未改性硅灰石与 80%，70%，60%的植物纤维复合，测定其对纸张性能的影响，测试结果见表 5-3。硅灰石添加量对纸张的耐折度、抗张强度、伸长率、撕裂指数的影响分别见图 5-2，图 5-3，图 5-4，图 5-5。

表 5-3 添加未改性硅灰石后纸片性能的测试结果

硅灰石 添加量 (%)	定量 (g/m ²)	白度 (%)	耐折度 (次)	抗张 强度 (kN/m)	伸长 率 (%)	撕裂度 (mN)	撕裂 指数 (mN·m ² /g)	灰分 (%)	留着率 (%)
20	79.6	76.1	10	1993	4.8	1575.0	19.8	15.7	78.6
30	79.6	76.8	8	1593	3.6	1512.7	19.0	23.2	77.3
40	79.6	77.2	3	720	1.7	1479.5	18.6	30.2	75.4

由表 5-2 与表 5-3 可以看出，加入硅灰石 20%的复合纤维与加入 20%的填料（碳酸钙、滑石粉）相比，其纸片的性能有明显的提高，当加入量达 30%时，除伸长率外，复合纤维纸片的性能也比添加 20%填料的要高，而留着率明显要高于填料，并且留着率随着添加量的增大而变小；因此可以表明硅灰石纤维的加入不是仅仅作为一般的填料，而是起到了矿物纤维的作用。

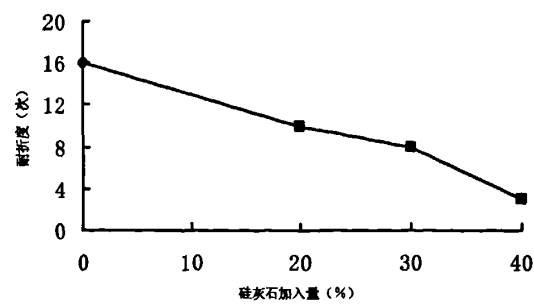


图 5-2 硅灰石添加量对纸片耐折度的影响

由图 5-2 可以看出，随硅灰石加入量的增加，纸片的耐折度逐渐降低，当添加量超过 30%以后，其耐折度明显下降。

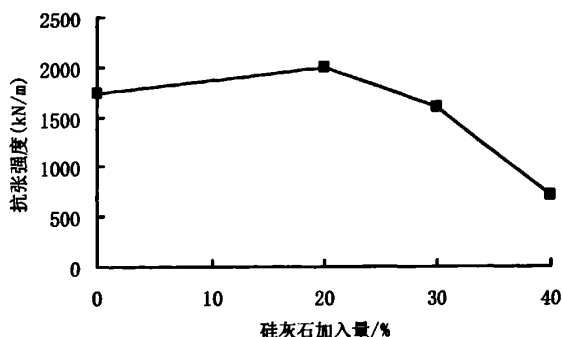


图 5-3 硅灰石加入量对纸片抗张强度的影响

由图 5-3 可知, 添加 20% 硅灰石后, 纸片的抗张强度有所上升, 随着添加量的增加, 抗张强度下降, 当添加量超过 30% 以后, 其抗张强度明显下降。

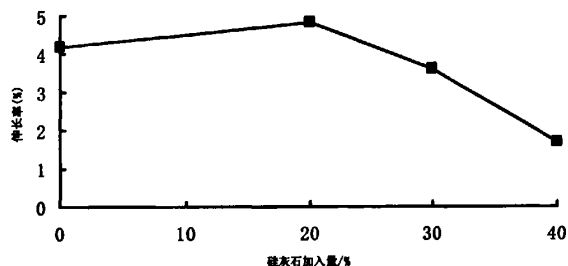


图 5-4 硅灰石加入量对纸片伸长率的影响

由图 5-4 可以看出, 添加硅灰石 20% 后, 纸片的伸长率增大, 随硅灰石加入量增大, 纸片的伸长率明显下降。

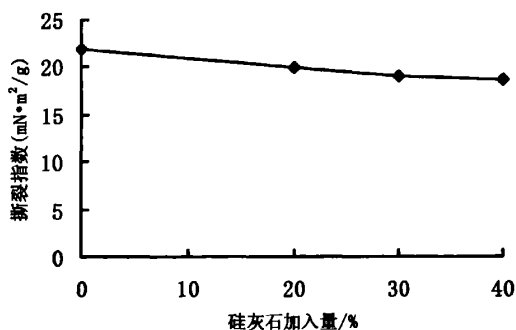


图 5-5 硅灰石加入量对纸片的撕裂指数的影响

由图 5-5 可知, 纸片的撕裂指数随硅灰石的加入量的增加, 而有所降低, 但影响不太明显。

未改性硅灰石与植物纤维复合的试验结果表明, 添加硅灰石后, 纸片的性能明显比添加碳酸钙、滑石粉填料的性能好, 硅灰石的添加, 可起到矿物纤维的作

用,其添加量可达 30%左右

(2) 改性硅灰石与植物纤维的复合

添加 20%, 30%, 40% 改性硅灰石与植物纤维 (80%, 70%, 60%) 复合, 测定其对纸张性能的影响, 测试结果见表 5-4。硅灰石添加量对纸张的耐折度、抗张强度、撕裂指数、留着率的影响分别见图 5-6, 图 5-7, 图 5-8, 图 5-9。

表 5-4 添加改性硅灰石后纸片性能的测试结果

硅灰石 添加量 (%)	定量 (g/m ²)	白度 (%)	耐折度 (次)	抗张 强度 (kN/m)	伸长率 (%)	撕裂度 (mN)	撕裂 指数 (mN·m ² /g)	灰分 (%)	留着率 (%)
20	79.6	75.9	15	1666	3.4	1581.8	20.0	16.9	84.7
30	79.6	76.4	11	1573	3.2	1540.3	19.3	25.1	83.6
40	79.5	77.0	7	1220	2.9	1333.8	17.4	33.2	83.1

由表 5-3、表 5-4 可以看出, 改性硅灰石的复合纤维的性能要明显高于未改性硅灰石复合纤维。表 5-4 和表 5-2 表明添加 40% 改性硅灰石的复合纤维纸片的性能与添加 20% 填料相比, 除抗张强度, 伸长率稍有下降外, 耐折度指标基本接近, 而撕裂度、撕裂指数还有所提高。改性硅灰石的加入, 大大提高了矿物纤维的留着率, 因而添加 40% 改性硅灰石作为复合纤维也是可能的。

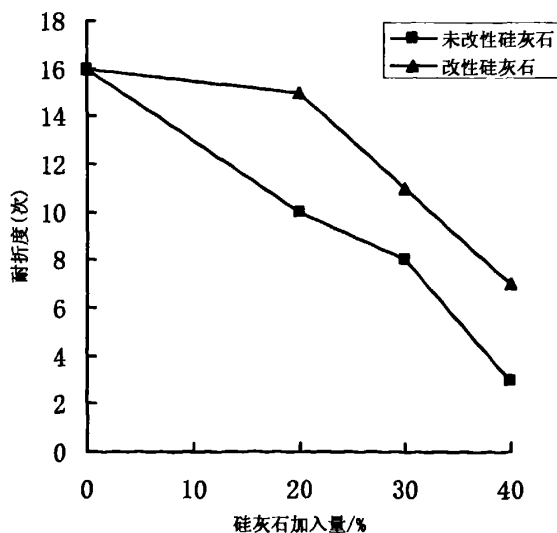


图 5-6 硅灰石加入量对纸片耐折度的影响

由图 5-6 可知, 纸片耐折度随硅灰石加入量的增加而下降, 未改性硅灰石加入量对耐折度的影响要明显大, 改性硅灰石加入量在 20% 以内对耐折度影响不

大。

纸张的抗张强度的变化见图 5-7 所示。

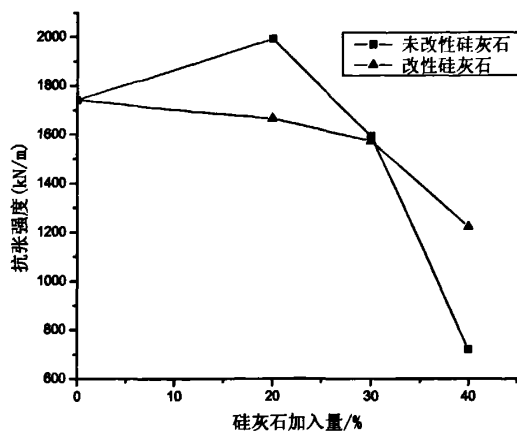


图 5-7 硅灰石加入量对纸片抗张强度的影响

由图 5-7 可以看出,未改性硅灰石加入量对纸片抗张强度的影响在 20% 以内抗张强度增加,添加量超过 20% 后,抗张强度迅速下降;改性硅灰石对纸片抗张强度的影响较小。

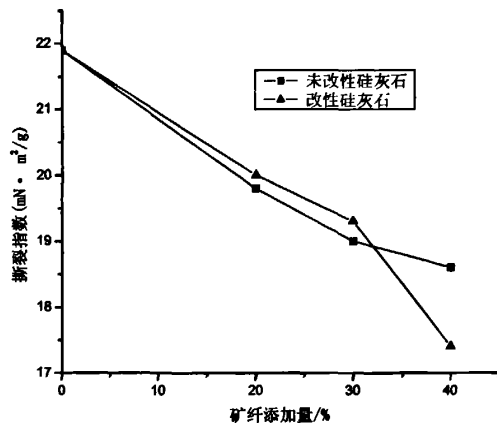


图 5-8 硅灰石加入量对纸片撕裂指数的影响

由图 5-8 可以看出,在添加 30% 的改性硅灰石时,纸张的撕裂指数大于添加未改性硅灰石的撕裂指数,而添加到 40% 时,又有所下降,但均大于添加 20% 的碳酸钙、滑石粉填料的撕裂指数。

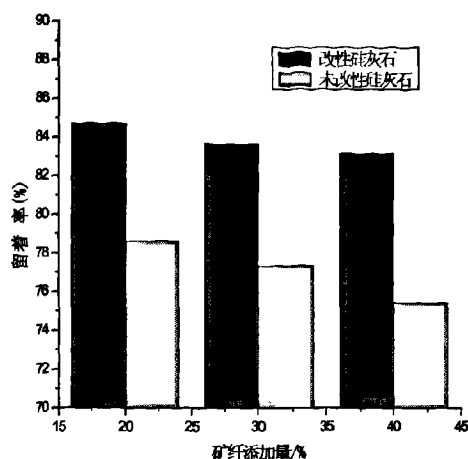


图 5-9 硅灰石加入量对纸片留着率的影响

由图 5-9 可以看到, 添加改性硅灰石明显要比未改性硅灰石留着率大, 并且在 20% 到 40% 添加量范围内变化幅度不大, 因此添加改性硅灰石可以大大提高纸张的留着率, 改性硅灰石添加量可以达到 40% 左右。

5.3.3 海泡石与植物纤维复合抄纸试验

海泡石纤维加入量为 20%, 30%, 40% 与植物纤维 (80%, 70%, 60%) 复合, 测定其对纸张性能的影响, 测试结果见表 5-5。

表 5-5 添加海泡石后纸片性能测试结果

海泡石添加量 %	定量 g/m ²	白度 %	耐折度 次	抗张强度 kN/m	伸长率 %	撕裂度 mN	撕裂指数 mN·m ² /g
20	82.8	76.3	5	1473	2.9	1632.4	19.7
30	82.8	76.8	4	1340	2.5	1523.9	18.4
40	82.8	77.2	1	973	2.1	1347.8	16.3

由表 5-5 及表 5-1、表 5-2 可以看出, 添加海泡石复合纤维的耐折度、伸长率有明显的下降, 对抗张强度的影响不明显, 而其撕裂度、撕裂指数却有增加。

表 5-5 表明, 随加入量的增加, 对耐折度影响最大, 但对其他性能影响不太大。

与添加改性硅灰石比较, 海泡石加入量对纸片耐折度、伸长率影响要明显大于硅灰石。

综上所述, 海泡石的加入量以不超过 30% 为宜。

5.3.4 纤维水镁石与植物纤维抄纸试验

纤维水镁石加入量为 20%，30%，40%与植物纤维（80%，70%，60%）复合，测定其对纸张性能的影响，测试结果见表 5-6。其纸张的耐折度、抗张强度、撕裂指数变化分别见图 5-10、5-11、5-12 所示。

表 5-6 添加纤维水镁石对纸片性能的影响

水镁石 添加量 (%)	定量 (g/m ²)	白度 (%)	耐折度 (次)	抗张 强度 (kN/m)	伸长率 (%)	撕裂度 (mN)	撕裂 指数 (mN·m ² /g)	灰分 (%)	留着率 (%)
20	79.6	75.9	12	1640	3.6	1434.7	18.0	17.2	86.1
30	79.6	76.3	9	1547	3.1	1386.9	17.4	25.6	85.3
40	82.6	77.1	4	1027	2.0	1288.1	15.6	33.9	84.7

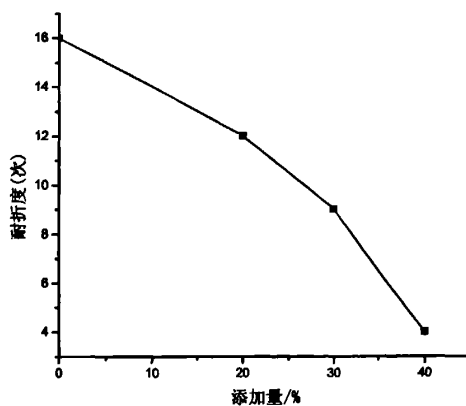


图 5-10 纸张耐折度随水镁石纤维加入量的变化关系

由图 5-10 可以看出，在水镁石纤维加入量为 30% 时，纸张的耐折度与添加 20% 的碳酸钙、滑石粉填料的耐折度相差不大，但在 30% 以后，耐折度明显下降。

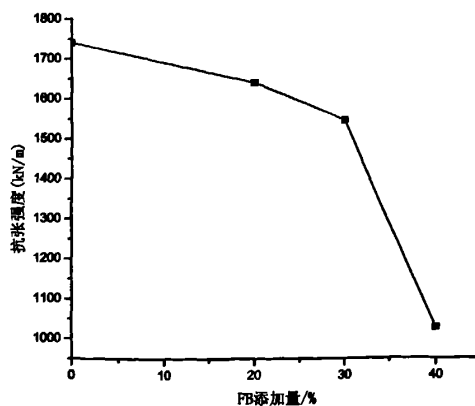


图 5-11 纸张抗张强度随水镁石纤维加入量的变化关系

从图 5-11 中可以看出，在水镁石纤维的添加量小于 30% 时，纸张抗张强度与填料相比变化较小；在添加量大于 30% 时，抗张强度明显下降。

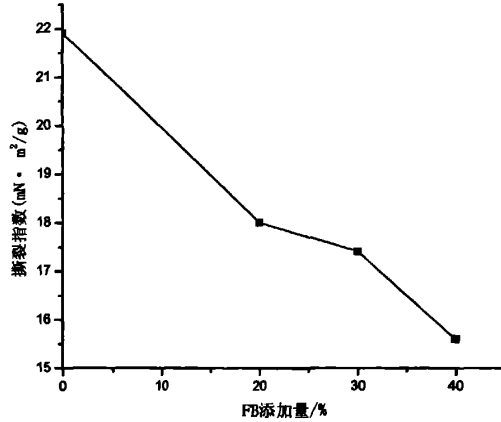


图 5-12 纸张撕裂指数随水镁石纤维加入量的变化关系

从图 5-12 中可以看出，随水镁石纤维的加入，纸张的撕裂指数逐渐变小，但与碳酸钙等填料的加入比较，水镁石纤维添加量为 40% 时的撕裂指数与 20% 的碳酸钙等填料相差不大。

由表 5-6 和表 5-2 可以看出，纤维水镁石的加入，其纸张的留着率明显要大大高于填料加入时纸张的留着率。

因此综合考虑水镁石的添加量可以达到 30% 左右。

5.3.5 复合矿物纤维与植物纤维抄纸试验

(1) 纤维水镁石/硅灰石与植物纤维的复合

综合考虑纤维水镁石、硅灰石（或改性硅灰石）对复合纤维性能的影响特性，为考察纤维水镁石与硅灰石（或改性硅灰石）复合矿物纤维对纸片性能的影响，进行了纤维水镁石硅灰石（或改性硅灰石）（1: 1）加入量（20%，30%，40%）与植物纤维（80%，70%，60%）复合，测定其对纸张性能的影响，测试结果见表 5-7。其纸张的耐折度、抗张强度、撕裂度分别见图 5-13、5-14 和 5-15 所示。

表 5-7 添加纤维水镁石/硅灰石（或改性硅灰石）（1：1）对纸片性能的影响

添加量 (%)	定量 (g/m ²)	白度 (%)	耐折度 (次)	抗张强度 (kN/m)	伸长率 (%)	撕裂度 (mN)	撕裂 指数 (mN·m ² /g)	灰分 (%)	留着率 (%)
20（水镁石纤维/硅）	79.6	76.1	8	1620	4.6	1528.5	19.0	16.5	82.3
30（水镁石纤维/硅）	79.6	76.3	6	1460	3.3	1496.7	18.7	24.6	82.0
40（水镁石纤维/硅）	79.6	76.6	2	820	1.8	1420.8	17.8	32.1	80.3
20（水镁石纤维/改硅）	79.6	75.6	10	1627	3.3	1571.2	19.7	17.0	85.1
30（水镁石纤维/改硅）	79.6	76.3	8	1533	2.9	1522.3	19.1	25.3	84.2
40（水镁石纤维/改硅）	79.6	76.8	3	1053	2.6	1467.7	18.4	33.6	84.0

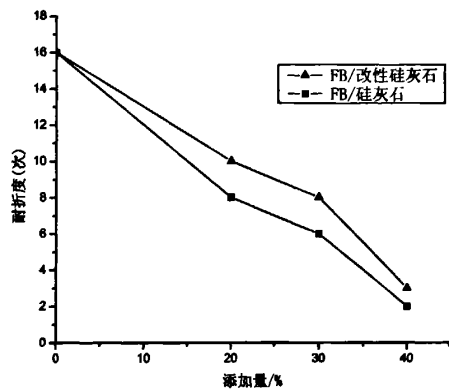


图 5-13 耐折度与矿纤添加量的关系

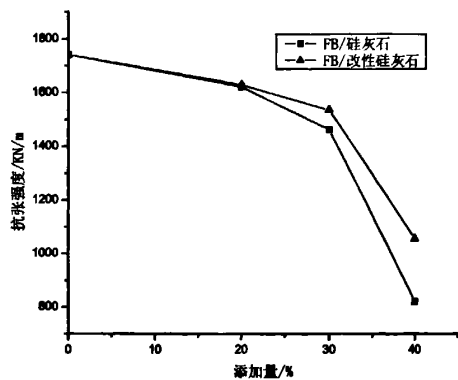


图 5-14 抗张强度随矿纤添加量的关系

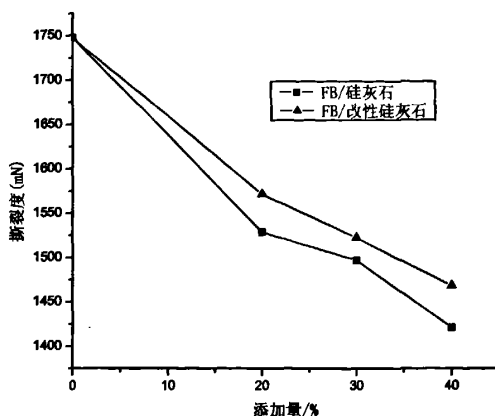


图 5-15 撕裂度随矿纤添加量的关系

由表 5-6、表 5-7 和图 5-13、图 5-14 以及图 5-15 中可以看出, 添加纤维水镁石/硅灰石 (或改性硅灰石) (1: 1) 复合矿物纤维, 可以明显改善复合纤维纸片的性能。添加纤维水镁石/改性硅灰石 (1: 1) 的效果更佳, 当添加量达 30% 时, 除伸长率降低外, 其撕裂度、撕裂指数明显高于添加 20% 填料 (碳酸钙、滑石粉) 的性能。

(2) 海泡石/改性硅灰石与植物纤维的复合

综合考虑海泡石、改性硅灰石对复合纤维性能的影响特性, 为考察海泡石与改性硅灰石复合矿物纤维对纸片性能影响, 进行了海泡石/改性硅灰石 (1: 1) 加入量 (20%, 30%, 40%) 与植物纤维 (80%, 70%, 60%) 复合, 测定其对纸张性能的影响, 测试结果见表 5-8。

表 5-8 添加海泡石/改性硅灰石 (1: 1) 对纸张性能的影响

海泡石/改性硅灰石 加入量/%	定量 g/m ²	白 度 %	耐折度 次	抗张强度 kN/m	伸长率 %	撕裂度 mN	撕裂指数 mN·m ² /g
20	82.8	76.5	11	1620	3.3	1587.2	19.2
30	82.8	76.8	8	1473	2.6	1523.6	19.1
40	82.8	77.0	4	1107	1.6	1476.0	17.8

由表 5-8 与表 5-5 可以看出, 添加海泡石/改性硅灰石 (1: 1) 复合矿物纤维, 可以明显改善复合纤维纸片的性能。当添加量达 30% 时, 除伸长率降低外, 其撕裂度、撕裂指数明显高于添加 20% 填料 (碳酸钙、滑石粉) 的性能。

(3) 纤维水镁石/海泡石与植物纤维的复合

综合考虑纤维水镁石^[102]、海泡石^[103]对植物纤维性能的影响特性, 为了考察纤维水镁石与海泡石复合矿物纤维对纸片性能的影响, 进行了纤维水镁石/海泡

石（1：1）加入量与植物纤维（80%，70%，60%）复合，测定其对纸张性能的影响，测试结果见表 5-9。其纸张的耐折度、抗张强度、撕裂度、伸长率以及留着率分别见图 5-16、5-17、5-18、5-19、5-20 所示。

表 5-9 添加纤维水镁石/海泡石（1：1）对纸片性能的影响

矿纤添加量 (%)	定量 (g/m ²)	白度 (%)	耐折度 (次)	抗张强度 (kN/m)	伸长率 (%)	撕裂度 (mN)	撕裂指数 (mN·m ² /g)	灰分 (%)	留着率 (%)
20	79.6	76.1	5	1607	4.2	1606.2	20.1	17.5	87.7
30	79.6	76.9	4	1533	3.6	1555.3	19.5	25.9	86.2
40	82.6	77.8	3	1327	2.9	1491.0	18.7	34.8	86.9

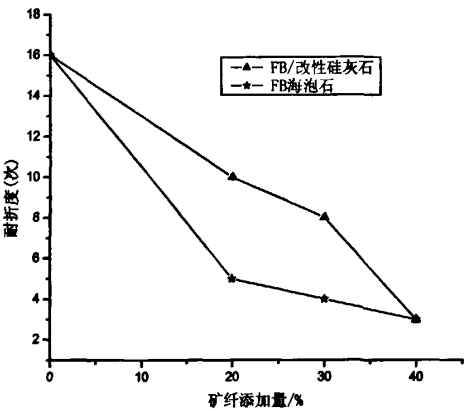


图 5-16 耐折度随矿纤添加量的关系

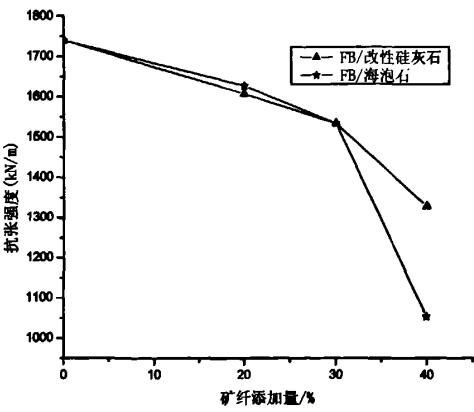


图 5-17 抗张强度随矿纤添加量的关系

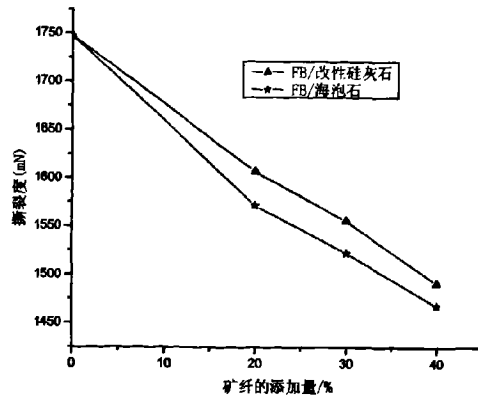


图 5-18 撕裂度随矿纤添加量的关系

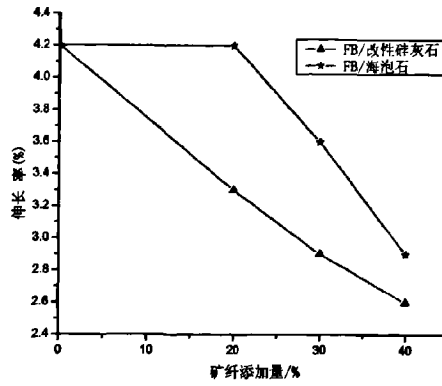


图 5-19 伸长率随矿纤加入量的关系

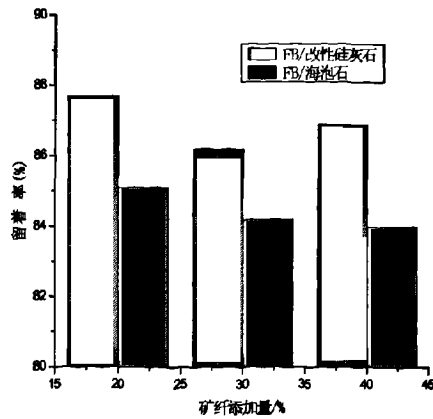


图 5-20 留着率随矿纤加入量的关系

由表 5-9 和图 5-16、5-17、5-18、5-19、5-20 中可以看出,添加纤维水镁石/海泡石(1:1)对纸片的性能有较明显的改善,特别是当添加量达 40%,其指标也都优于添加纤维水镁石/硅灰石(1:1)复合纤维的性能,与添加水镁石纤维/改性硅灰石相比,耐折度降低了,但是留着率却有了显著提高,其他指标都与水镁石纤维/改性硅灰石的添加量指标相差不大,并且也都高于添加 20%碳酸钙、滑石粉填料的性能指标。

5.3.6 纤维水镁石耐高温纸的初步试验

由于水镁石的化学成分主要是氢氧化镁,含氧化镁较高,热分解后产生水,而不是 CO 或 CO₂,有益于环境保护。水镁石纤维的绝热性优良,热容大,膨胀系数小,含有结构水,热失重集中于 400℃~500℃之间,具有耐高温、耐燃阻燃性,可抵抗明火和高温火焰,加之水镁石是纤维状的,根据纤维补强理论,它在高分子材料中能起到增强作用。加之水镁石具有耐高温、阻燃性能,可以作为优良的耐高温材料以及阻燃材料。由于本试验条件有限,阻燃性能无法测出,仅将水镁石的耐高温纸进行了探索试验。

本试验用纸片的烧失量来衡量纸片的耐高温效果。纸片的烧失量是在高温 575±25℃灼烧之后的失量,主要包括纸片中结构水的重量和掺加物因灼烧而失去的重量。烧失量越低,纸片的耐高温性能越好^[104]。

按照前面抄纸的试验方案准备好分散好的水镁石纤维,以备抄纸之用。按成纸重量的 80%加入水镁石纤维,加入 20%的植物纤维,再按总纤维干重的 1.5%加入阳离子淀粉,最后加入纤维干重的 0.03%的 PAM,使纤维混合均匀,在 ZQJ₁-B 纸片抄纸机上进行抄纸试验,烘干即得水镁石纤维纸。同样抄造一部分添加 20%的硅灰石、滑石粉、碳酸钙的纸片进行对比试验。

分别取绝干纸样 2g,放入已知重量的瓷坩埚中称重,并将瓷坩埚放入 575±25℃的高温炉中进行灼烧 1h,从高温炉中取出,待红色稍退,再移置干燥器内冷却至室温,用天平称重,计算烧失量。其结果数据见表 5-10 所示。

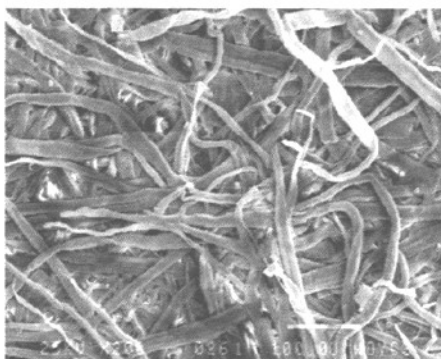
表 5-10 添加不同矿物的纸张烧失量

添加 矿物	纯 纤维	20% CaCO ₃	20% 滑石	40% 改性硅灰石	40% 水镁石 纤维	40% 海泡石	80% 水镁石纤维	80% 水镁石纤维/海泡石
烧 失 量/%	99.2	85.6	86.0	66.8	66.1	66.4	15.1	14.8

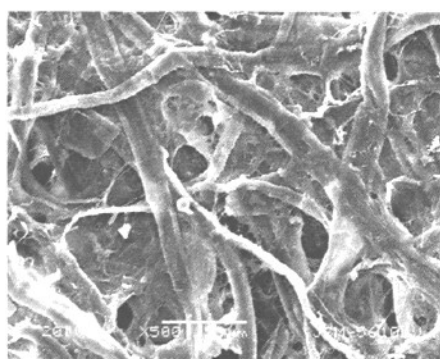
从表 5-10 中可以看出,随着矿物填料的增加,纸张的烧失量逐渐减小,在水镁石纤维和水镁石纤维/海泡石的添加量达到 80%时,纸张的烧失量显著减小,说明水镁石纤维与海泡石的耐高温性能较好。初步的探索性试验表明,发挥纤维状非金属矿的耐热性、尺寸稳定性、阻燃性、电绝缘性等特性,用于特殊要求纸品的生产有着很好的开发利用前景。

5.3.7 抄纸纸片 SEM 扫描电镜分析

由于扫描电镜照片可以很好的看出纤维的表面形态以及纤维交联效果,因此取部分抄造好的纸片,进行扫描电镜分析,单一植物纤维的扫描电镜照片如图 5-21,图 5-22 为植物纤维与硅灰石的复合纤维照片,植物纤维与纤维水镁石的扫描电镜照片见图 5-23,海泡石与植物纤维的 SEM 照片见图 5-24 所示,图 5-25 为植物纤维与水镁石纤维/海泡石复合照片。

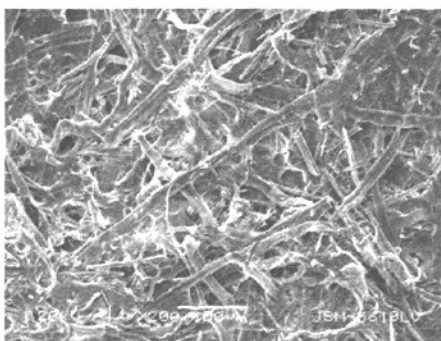


A. 未打浆植物纤维 ($\times 200$)

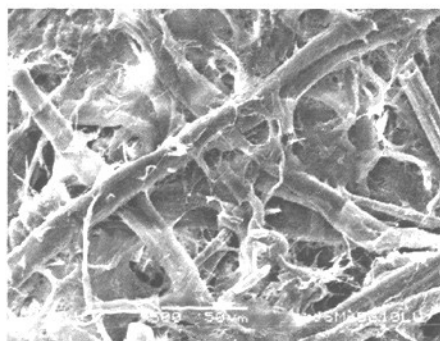


B. 打浆后的植物纤维 ($\times 500$)

图 5-21 单一植物纤维



($\times 200$)



($\times 500$)

图 5-22 30%硅灰石与植物纤维复合

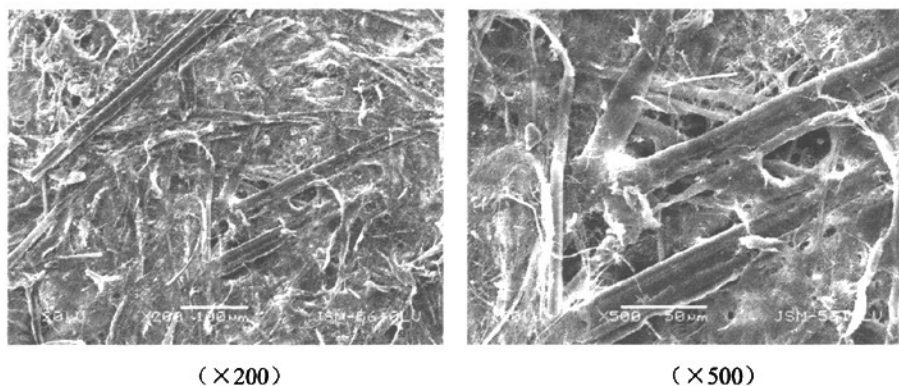


图 5-23 30%水镁石纤维纤维与植物纤维复合

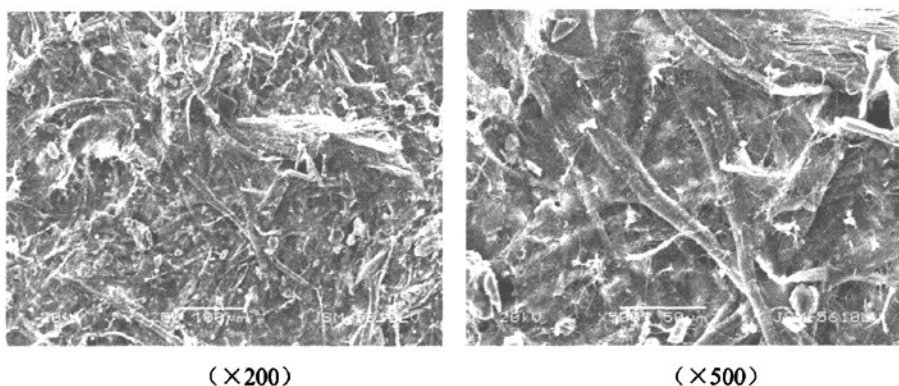


图 5-24 30%海泡石与植物纤维复合

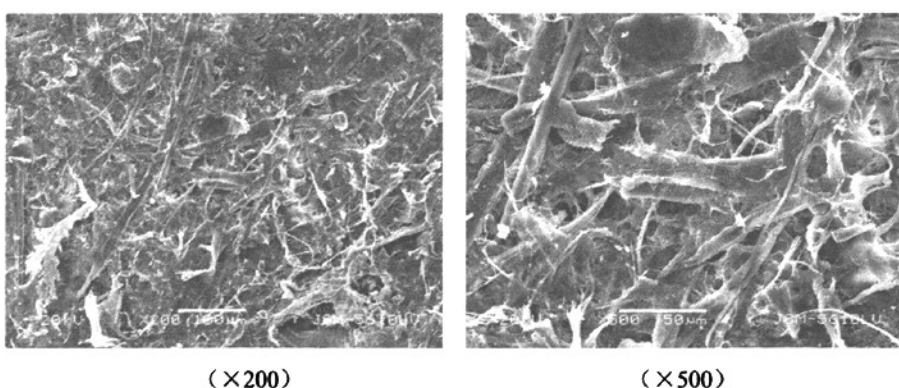


图 5-25 30%水镁石纤维/海泡石与植物纤维复合

由图 5-21 可以很好的观察到单一植物纤维的形态，纤维较粗，交织很好，表面光滑。从图 5-22 可以看到硅灰石纤维较粗短，留在植物纤维上的硅灰石量

较少,留着率相对较低,因此对硅灰石进行改性是很必要的。而从图 5-23 中可以明显看到不同于植物纤维的水镁石纤维纤维,水镁石纤维细而长,基本达到了完全松解,并且跟植物纤维构成网状结构,均匀的交织在植物纤维的层间,从而提高了纸片的强度指标。从图 5-24 海泡石的复合纤维照片看,海泡石纤维较水镁石纤维更细,并且较柔软,基本上达到了纤维的单束化,与植物纤维结合良好。从图 5-25 中可以看到,水镁石纤维/海泡石与植物纤维的结合呈网状结构,矿物纤维较好的跟植物纤维交织在一起,留着率较高。

5.4 小结

从矿物纤维与植物纤维的复合试验研究,可以得到以下几点认识和结论:

(1) 添加矿物纤维(硅灰石、海泡石、纤维水镁石)其纸片的性能明显优于添加一般填料碳酸钙、滑石粉的性能,表明矿物纤维在复合纤维中不是起一般填料的作用,而有其矿物纤维的效应。

(2) 硅灰石,特别是改性硅灰石可以改善纸片的性能,其添加量可达 30% (硅灰石)~40% (改性硅灰石),改性硅灰石效果更明显,因而硅灰石纤维的改性对复合纤维的结合强度和纸片的性能具有重要作用。

(3) 海泡石纤维对纸片的耐折度、伸长率有明显下降,而其撕裂度、撕裂指数都有所提高,海泡石的加入量不超过 30% 为宜。

(4) 纤维水镁石随加入量的增加,纸片性能指标下降,特别是加入量超过 30% 后,其指标明显下降,与加入海泡石相比,其撕裂度、撕裂指数指标稍低,其原因是海泡石的纤维本身的长度和纤维强度较大。

(5) 海泡石/改性硅灰石、纤维水镁石/硅灰石、纤维水镁石/改性硅灰石、纤维水镁石/海泡石(都为 1:1)矿物复合纤维,其纸片性能优于单一矿物纤维。特别是海泡石/改性硅灰石、纤维水镁石/改性硅灰石、纤维水镁石/海泡石(都为 1:1)矿物复合纤维其纸片的性能更佳,其主要原因是矿物纤维特性的协同作用,提高了纸片的性能,加入量可以达 30%~40%。

(6) 本试验中由于植物纤维都是用的阔叶林木浆(短纤维),没有配针叶林木浆(长纤维),而且植物纤维的打浆度也较低,在矿物纤维与植物纤维复合中,所用矿物纤维量比较少,没有经打浆分散,因而会影响到纸片的耐折度、抗张强度、伸长率、撕裂度等指标。

(7) 从 SEM 电镜照片中可以看到,矿物纤维在纸张中分布较均匀,其不仅存在于纸张表面,更多的与植物纤维形成了交织结构,这样的存在形式对纸张性能非常有益。

第 6 章 复合纤维造纸性能测定及 200mm 长网机

中试试验

在矿物纤维与植物纤维的复合抄纸实验室试验研究基础上,进行了复合纤维造纸性能测定及 200mm 长网机中试试验。

6.1 实验

6.1.1 原料

木浆 加拿大好声 (HOWE SOUND) 漂白硫酸盐针叶木浆和俄罗斯布拉茨克 (Bratsk) 漂白硫酸盐阔叶木浆;

矿物纤维 改性硅灰石、分散提纯的海泡石和纤维水镁石;

滑石粉 海城市石粉八厂, 44 μ m;

碳酸钙 浙江衢州重钙厂, 20 μ m;

药剂:

阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM), 江苏精科嘉益工业技术有限公司;

阳离子淀粉, 聊城高科化工有限公司;

6.1.2 实验方法及仪器

(1) 填料白度

将各非矿纤维及对比填料进行压片处理, 采用 YQ-Z-48A 型白度颜色测定仪对试样的白度进行测定。

(2) 磨耗

将各非矿纤维及对比填料分散制备成固含量为 2% 的悬浮液, 采用日本产十研式磨耗仪测定试样的磨耗。

(3) 打浆

瑞典产 Valley 打浆机, 打浆浓度 1.8%。

(4) 对浆料滤水性能的影响

将非矿纤维或对比填料与木浆(30% 漂白化学针叶木浆+70%漂白化学阔叶木浆)按 3:7 的质量比混合,取 2g 混合后的绝干浆料,用标准解离器离解,稀释至 1000ml,采用肖伯尔打浆度仪测定打浆度,以此评价对浆料滤水性能的影响。

(5) 抄片

浆料的制备:将 37.5°SR 的漂白硫酸盐针叶木浆和 41.5°SR 的漂白硫酸盐阔叶木浆按 3:7 的质量比混合,在适当的速度搅拌下,依次加入 1.5%的阳离子淀粉、0.1% AKD、非矿纤维样品或对比填料、0.03% CPAM (上述用量均为对绝干浆)。

在德国产 Rapid-Kothen 纸页自动成型器上进行手抄片定量为 $70\text{g}/\text{m}^2$ 。

(6) 中试

按 1.2.4 所述方法制备浆料,在德国产 200mm 长网纸机上抄纸,抄纸定量为 $70\text{g}/\text{m}^2$ 。

(7) 压光

在奥地利产 500mm 多辊超级压光机上进行,钢辊蒸汽加热,辊面温度约 60°C ,线压力 $75\text{kg}/\text{cm}$,正反各压一遍。

(8) 成纸性能测定

纸页的定量、紧度、灰分、白度、不透明度、抗张强度、撕裂度、耐破度、平滑度、表面强度、Cobb 值分别按 GB/t 451.2-2002、GB/T 451.3-2002、GB/T 463-1989、GB/T 7974-2002、GB/T 1543-1988、GB/T 453-2002、GB/T 455-2002、GB/T454-2002、GB/T456-2002、GB/T 2679.15-1997、GB/T1540-2002 测定。

6.1.3 试验流程

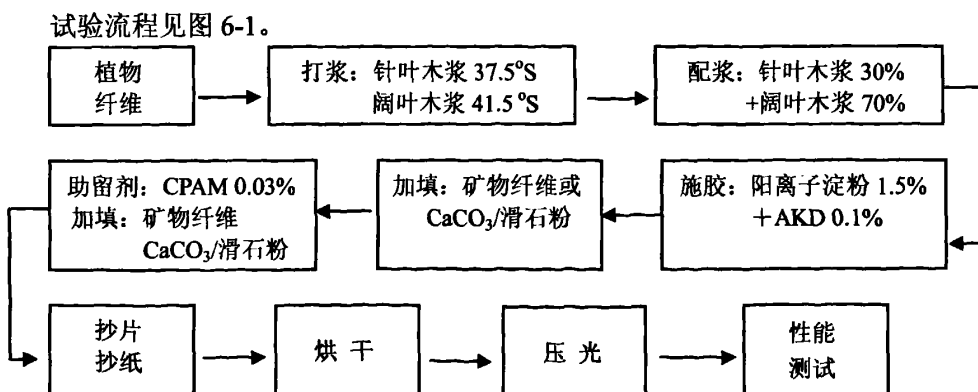


图 6-1 试验流程

6.2 试验结果与分析

6.2.1 矿物纤维性质

(1) 白度

矿物纤维及对比填料的白度如表 6-1、图 6-2 所示。由表 6-1、图 6-2 可知，非矿纤维白度都比对比样碳酸钙填料低，改性硅灰石白度略高于对比样滑石粉，其他两种测试样白度均低于滑石粉的白度，其中纤维水镁石的白度最低，比滑石粉白度低了近 10%ISO。

表 6-1 非矿纤维及对比填料的白度

序号	非矿纤维/填料	白度/%
1	改性硅灰石	87.52
2	海泡石	80.24
3	纤维水镁石	76.76
4	滑石粉（对比填料）	86.25
5	碳酸钙（对比填料）	92.22

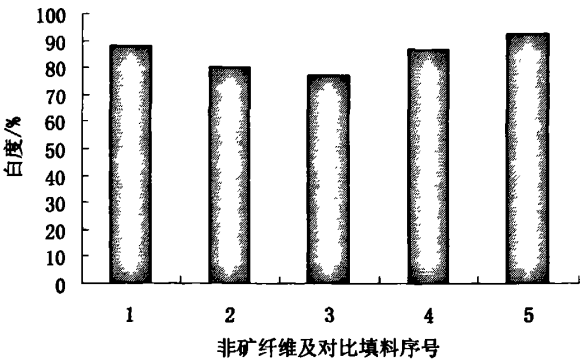


图 6-2.矿物纤维及对比填料白度

(2) 磨耗

磨耗是填料非常重要的一项指标，是指稀的颜料泥浆对铜网的磨损程度，以铜网被磨去的重量来表示。矿物的杂质、特性和粒子大小对磨耗有影响。非矿纤维及对比填料的磨耗度如表 6-2，图 6-3。测试样品中，改性硅灰石的磨耗度最高，与对比样滑石粉相当；海泡石次之，纤维水镁石最低，接近对比样碳酸钙。改性硅灰石较高的磨耗度使其在 800m/min 以上高速纸机中使用可能产生负面影响。

表 6-2 矿物纤维及对比填料的磨耗度

序号	非矿纤维/填料	磨耗度/mg/2000 次
1	改性硅灰石	111
2	海泡石	42.3
3	纤维水镁石	18.4
4	滑石粉	113
5	碳酸钙	17.3

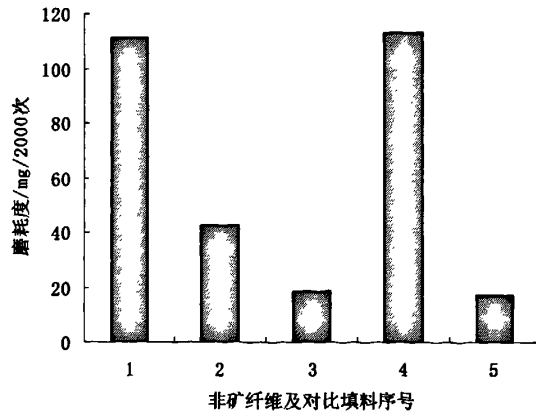


图 6-3. 矿物纤维及对比填料的磨耗度

6.2.2 矿物纤维的应用性能

(1) 对浆料滤水性能的影响

加填矿物纤维及对比填料的浆料的打浆度如表 6-3, 图 6-4 所示。由表 6-3, 图 6-4 可以看出, 与加填滑石粉或碳酸钙填料的浆料相比, 加填改性硅灰石、海泡石和纤维水镁石的浆料的打浆度均有不同程度的上升, 其中加填改性硅灰石的浆料的打浆度增幅不大, 加填海泡石的浆料糊网, 对浆料滤水性能有较大影响, 加填纤维水镁石的浆料的打浆度也比加填对比填料的浆料的打浆度升高了 6.5~8.5°SR, 同时起泡严重, 浆水分层, 可能影响其在纸页中的分布。

表 6-3 加填矿物纤维对浆料打浆度的影响

序号	非矿纤维/填料	浆料的打浆度/°SR
1	改性硅灰石	43.0
2	海泡石	82.5
3	纤维水镁石	48.0
4	滑石粉 (对比填料)	41.5
5	碳酸钙 (对比填料)	39.5

注 未加填时浆料的打浆度为 43°SR;
加填海泡石的浆料糊网, 滤水困难;
加填纤维水镁石的浆料起泡严重, 浆水分层。

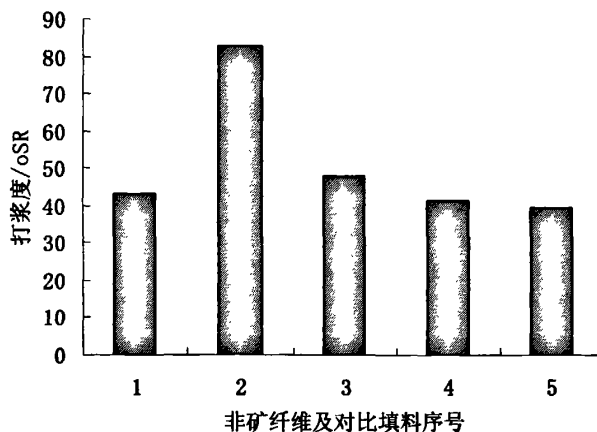


图 6-4. 矿物纤维对浆料打浆度的影响

(2) 留着率

表 6-4 矿物纤维及对比填料手抄片单程留着率

序号	非矿纤维/填料	留着率/%
1	改性硅灰石	62.89
2	海泡石	62.26
3	纤维水镁石	56.53
4	改性硅灰石+海泡石 (1:1)	63.51
5	改性硅灰石+纤维水镁石 (1:1)	57.53
6	滑石粉 (对比填料)	31.36
7	碳酸钙 (对比填料)	41.07

注 矿物纤维或对比填料:木浆=35:65

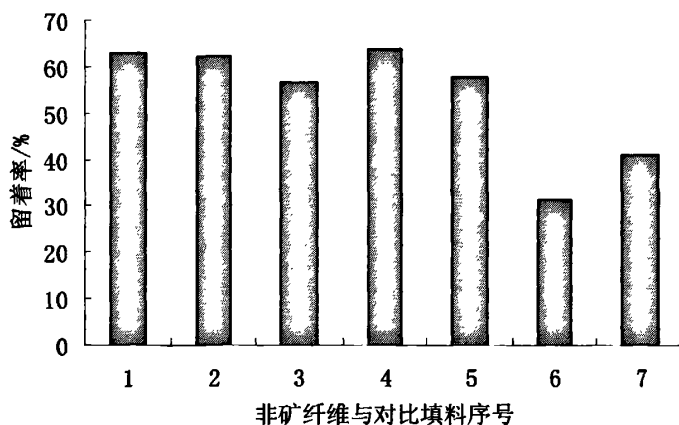


图 6-5. 矿物纤维与对比填料的留着率

一般来说,纤维或针状形态无机填料有利于纸张填料保留率的提高。矿物纤维及对比填料在手抄片中的单程留着率见表 6-4,图 6-5。由表 6-4,图 6-5 可知,与滑石粉或碳酸钙相比,矿物纤维在手抄片中的单程留着率均显著提高,其中改性硅灰石和海泡石是碳酸钙的 1.5 倍、滑石粉的 2 倍。矿物纤维手抄片单程留着率的提高一方面是由于其纤维状的形态特点所致,同时可能与其表面处理有关。

6.2.3 加填手抄片物理性能

加填手抄片的性能指标列于表 6-5。

表 6-5 加填手抄片的物理性能

手抄片样	空白样	加填手抄片									
矿物纤维 /填料	—	改性硅 灰石	海泡石	纤维水镁石		改性硅灰石+ 海泡石 (1:1)		改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)		滑石粉	碳酸钙
定量 /g/m ²	67.68	67.52	67.39	67.13	67.48	67.68	67.39	67.87	67.45	67.10	67.36
紧度 cm ³ /g	0.972	0.994	0.932	0.981	0.993	0.951	0.931	0.963	0.984	1.056	1.024
灰分 /%	0.39	18.84	18.69	16.62	21.34	16.58	19.39	16.20	20.63	18.60	18.42
白度 /%	80.77	83.13	82.30	78.31	78.24	83.33	82.21	80.07	80.08	83.40	85.77
不透明度 /%	71.72	77.15	88.27	85.77	88.25	80.85	83.30	81.26	84.48	78.92	81.89
平滑度* 正反均/s	75	90	213	122	149	96	124	107	124	113	133
吸水性 30s /g/m ²	27.8	32.0	99.8	100.6	105.8	101.2	92.4	101.2	100.2	37.3	93.6
抗张强度 /kN/m	6.17	4.35	1.85	3.39	2.83	3.79	3.06	4.21	3.53	3.54	3.94
裂断长 /km	9.31	6.57	2.81	5.15	4.28	5.71	4.63	6.33	5.35	5.39	5.97
抗张指数 /N·m ² /g	91.2	64.4	27.5	50.5	41.9	56.0	45.4	62.0	52.4	52.8	58.5
撕裂度 /mN	416	406	484	412	416	428	477	365	392	388	418
撕裂指数 /mN·m ² /g	6.15	6.01	7.18	6.14	6.16	6.32	7.08	5.38	5.81	5.78	6.20
耐破度 /kPa	340	226	69.5	150	127	170	123	209	166	181	204
耐破指数 /kPa·m ² /g	5.02	3.35	1.03	2.23	1.88	2.51	1.82	3.08	2.46	2.70	3.03
耐折度 /次	519	250	4	88	38	116	21	207	103	112	165

注：紧度、平滑度是在超压后的纸样上测定的。

从表 6-5 中的实验结果可以看出:

(1) 纸页紧度

矿物纤维与对比填料对纸页紧度的影响见表 6-6, 图 6-6。

表 6-6 矿物纤维与对比填料成纸紧度

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
矿物纤维 /填料	空白 样	改性硅 灰石	海泡石	纤维水镁石	改性硅灰石+ 海泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉	碳酸钙
紧度 cm ³ /g	0.972	0.994	0.932	0.993	0.951	0.984	1.056	1.024

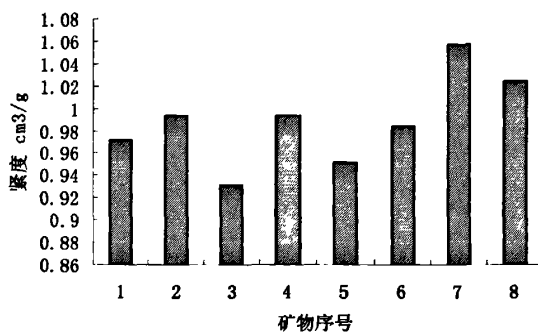


图 6-6 矿物纤维与对比填料成纸紧度

加填矿物纤维的成纸紧度与空白样的紧度接近, 而加填滑石粉和碳酸钙的纸页紧度分别提高了 8.6% 和 5.3%, 这说明矿物纤维对成纸松厚度无明显影响。

(2) 成纸白度

成纸白度随填料白度的变化而变化。矿物纤维与对比填料成纸白度列于表 6-7, 图 6-7 中。纤维水镁石由于自身白度低, 其加填的成纸白度比空白样降低了 2%ISO, 其他两种矿物纤维加填的成纸白度比空白样提高 1.5~2.5%ISO, 与加填滑石粉的纸页白度相当或略低, 但均低于加填碳酸钙的纸页的白度。

表 6-7 矿物纤维与对比填料成纸白度

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
矿物纤维 /填料	空白 样	改性硅 灰石	海泡石	纤维水镁石	改性硅灰石+ 海泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉	碳酸钙
白度 /%	80.77	83.13	82.30	78.24	83.33	80.08	83.40	85.77

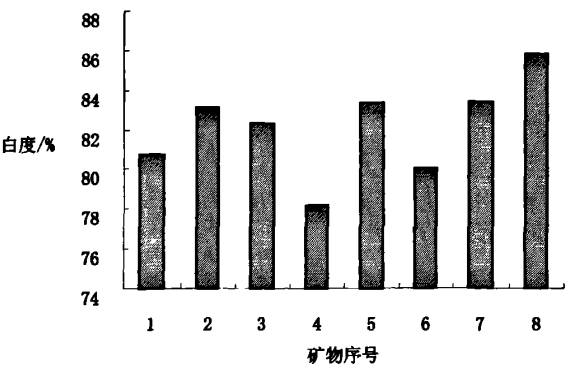


图 6-7 矿物纤维与对比填料成纸白度

(3) 纸页的不透明度

填料的细粒子能增加光散射,而且相对于纸浆纤维而言,填料的折射率更高,因此,填料能有效地提高纸页的不透明度。矿物纤维与对比填料对纸页的不透明度影响列于表 6-8,图 6-8 中。与空白样相比,各种矿物纤维的手抄片的不透明度都显著升高,提高了 5.5~16.5%。加填改性硅灰石的纸页的不透明度略低于滑石粉,而加填海泡石和纤维水镁石的纸页不透明度明显高于加填滑石粉或碳酸钙的纸页。

表 6-8 矿物纤维与对比填料对纸页的不透明度

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
矿物纤维 /填料	空白 样	改性硅 灰石	海泡石	纤维水镁石	改性硅灰石+ 海泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉	碳酸钙
不透明度 /%	71.72	77.15	88.27	88.25	80.85	84.48	78.92	81.89

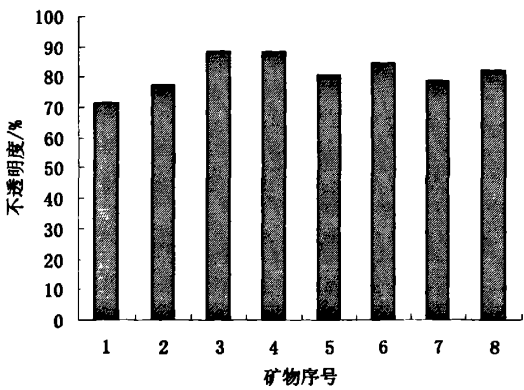


图 6-8 矿物纤维与对比填料对纸页的不透明度

(4) 成纸平滑度

矿物纤维与对比填料成纸平滑度的影响列于表 6-9, 图 6-9 中。加填矿物纤维和对比填料均能有效改善成纸的平滑度, 这是因为填料能填充纤维孔隙。几种实验样品中, 加填海泡石的成纸平滑度增幅最大, 与空白样相比提高了 2 倍, 其次是纤维水镁石, 这两种矿物纤维对成纸平滑度的贡献均比对比样滑石粉或碳酸钙大; 加填硅灰石的成纸平滑度增幅较小。

表 6-9 矿物纤维与对比填料对纸页的平滑度

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
矿物纤维 /填料	空白 样	改性硅 灰石	海泡石	纤维水镁石	改性硅灰石+ 海泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉	碳酸钙
平滑度* 正反均/s	75	90	213	149	96	124	113	133

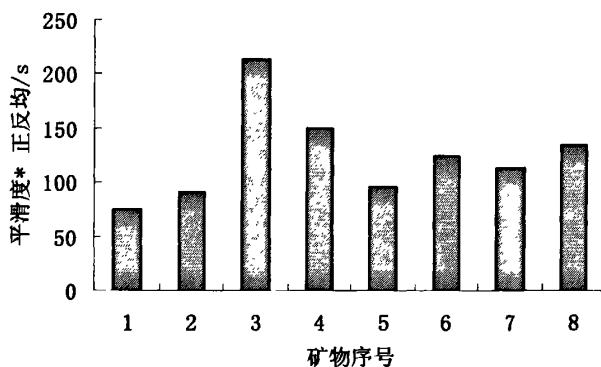


图 6-9 矿物纤维与对比填料对纸页的平滑度

(5) 纸页的吸水性

对纸页的吸水性影响见表 6-10, 图 6-10。与空白样相比, 加填后的纸页吸水值都有不同增幅, 也就是说, 各种填料不同程度地降低了施胶剂的使用效果。其中加填改性硅灰石的纸页的吸水性与滑石粉相当, 增幅不大, 而加填海泡石和纤维水镁石的纸页的吸水性显著增强, 远远高于空白样, 同时也略高于加填碳酸钙的纸页。矿物纤维及对比填料对成纸吸水性的影响与其粒子粗细 (比表面积) 有关, 对矿物纤维而言, 可能还与其表面改性有关。

表 6-10 矿物纤维与对比填料对纸页的吸水性

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
矿物纤维 /填料	空白 样	改性硅 灰石	海泡石	纤维水镁石	改性硅灰石+ 海泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉	碳酸钙
吸水性 30s /g/m ²	27.8	32.0	99.8	105.8	101.2	100.2	37.3	93.6

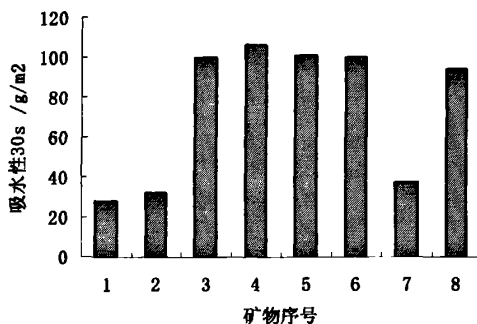


图 6-10 矿物纤维与对比填料对纸页的吸水性

(6) 纸页的抗张强度、耐破度、耐折度

对纸张抗张强度、耐破度、耐折度的影响分别见表 6-11, 6-12, 6-13 和图 6-11, 6-12, 6-13 中。在灰分相近时, 加填改性硅灰石的纸页的抗张强度、耐破度、耐折度均明显高于加填对比填料的纸页, 与对比样滑石粉和碳酸钙相比, 抗张指数分别提高了 22%、10%, 耐破指数分别提高了 24.1%、10.6%, 耐折度分别提高了 123%、51.5%。这说明与常规填料相比, 改性硅灰石由于其纤维状的形态(较大的长宽比)及经过适当的表面复合改性后, 其性能在某种程度上与纤维相类似, 具有较为明显的优势, 在纸页中加填时能够与纸浆纤维产生结合作用而交织在一起, 对纸张强度性能的影响较小。

表 6-11 矿物纤维与对比填料对纸页的抗张强度

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
矿物纤维/填料	空白样	改性硅灰石	海泡石	纤维水镁石	改性硅灰石+海泡石(1:1)	改性硅灰石+纤维水镁石(1:1)	滑石粉	碳酸钙
抗张强度/kN/m	6.17	4.35	1.85	2.83	3.79	3.53	3.54	3.94

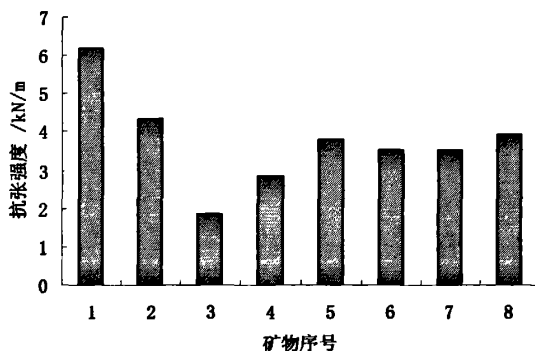


图 6-11 矿物纤维与对比填料对纸页的抗张强度

表 6-12 矿物纤维与对比填料对纸页的耐破度

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
矿物纤维 /填料	空白 样	改性硅 灰石	海泡石	纤维水镁石	改性硅灰石+ 海泡石（1:1）	改性硅灰石+纤 维水镁石（1:1）	滑石粉	碳酸钙
耐破度 /kPa	340	226	69.5	127	170	166	181	204

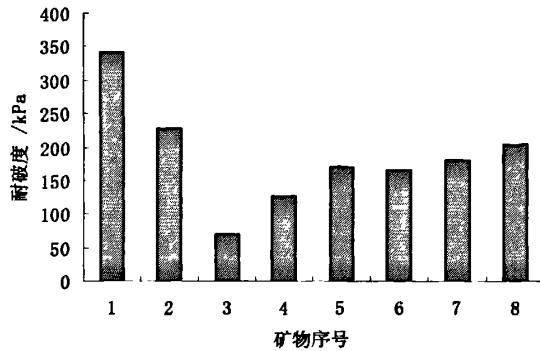


图 6-12 矿物纤维与对比填料对纸页的耐破度

表 6-13 矿物纤维与对比填料对纸页的耐折度

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
矿物纤维 /填料	空白 样	改性硅 灰石	海泡石	纤维水镁石	改性硅灰石+ 海泡石（1:1）	改性硅灰石+纤 维水镁石（1:1）	滑石粉	碳酸钙
耐折度 /次	519	250	4	38	116	103	112	165

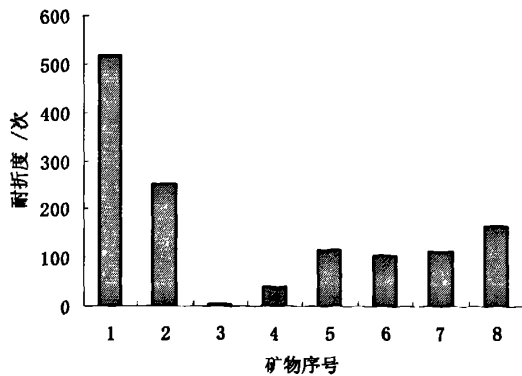


图 6-13 矿物纤维与对比填料对纸页的耐折度

与对比样滑石粉和碳酸钙相比，海泡石和纤维水镁石都降低了成纸的抗张强度、耐破度和耐折度，尤其是海泡石降幅较大。

(7) 纸页的撕裂度
对纸页撕裂度的影响见表 6-14，图 6-14。

表 6-14 矿物纤维与对比填料对纸页的撕裂度

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
矿物纤维 /填料	空白 样	改性硅 灰石	海泡石	纤维水镁石	改性硅灰石+ 海泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉	碳酸钙
撕裂度 /mN	416	406	484	416	428	392	388	418

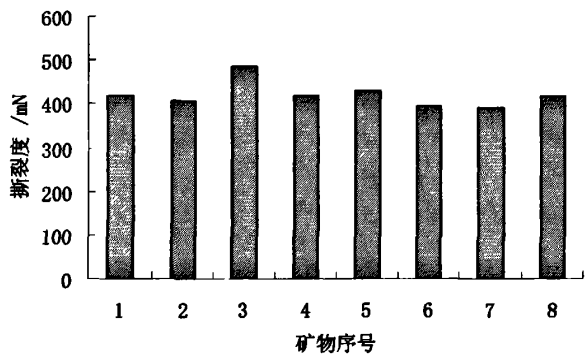


图 6-14 矿物纤维与对比填料对纸页的撕裂度

三种矿物纤维的加填纸页都具有良好的撕裂度，尤其是海泡石，其成纸撕裂指数比空白样、对比填料滑石粉和碳酸钙分别提高了 16.7%、24.2%和 15.8%。

(8) 随灰分的升高，成纸不透明度、平滑度明显升高，但抗张强度、耐破度尤其是耐折度显著降低，如加填改性硅灰石和海泡石的纸页在灰分含量由 16.58%变为 19.39%，即灰分升高 2.8%时，成纸的抗张指数降低了 18.9%，耐破指数降低了 27.5%，耐折度下降了 81.9%；成纸的撕裂度随灰分的升高变化不大。

(9) 改性硅灰石与海泡石或与纤维水镁石按 1:1 混合的手抄片实验表明，在成纸灰分比加填对比样滑石粉的纸页灰分低 2%左右时，可获得较好的成纸综合性能，但浆料的施胶剂用量需提高；同时，根据上述实验结果可以推测，当改性硅灰石的使用比例加大时，即使加填量升高，也将获得较好的成纸性能。

6.2.4 200mm 纸机成纸物理性能

小长网中试试验结果如表 6-15。

表 6-15 200mm 纸机成纸的物理性能

矿物纤维 /填料	改性硅灰石	改性硅灰石+海 泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉
定量 /g/m ²	68.70	68.30	69.40	68.40
紧度 cm ³ /g	0.977	0.913	0.933	1.037
灰分 /%	29.58	20.08	20.84	18.70
白度 /%	84.20	82.22	80.87	82.30
不透明度 /%	81.94	83.84	86.84	80.44
平滑度* 正反面平均/s	70	75	103	85
吸水性 30s /g/m ²	27.1	81.4	101.5	25.3
抗张强度/kN/m				
纵向	4.57	3.00	3.21	4.71
横向	1.99	1.90	2.01	2.15
纵横平均	3.28	2.45	2.61	3.43
裂断长/km				
纵横平均	4.88	3.66	3.84	5.11
抗张指数/N·m/g				
纵横平均	47.8	35.9	37.6	50.1
撕裂度/mN				
纵横平均	348	415	395	316
撕裂指数 /mN·m ² /g				
纵横平均	5.07	6.08	5.69	4.62
耐破度 /kPa				
纵横平均	158	93.9	122	178
耐破指数 /kPa·m ² /g				
纵横平均	2.30	1.37	1.76	2.60
耐折度/次				
纵横平均	56	20	34	140
表面强度* m/s				
正面	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12
反面	0.205	<0.12	<0.12	0.354

注 紧度、平滑度、表面强度是在超压后的纸样上测定的；
表面强度采用低粘油墨测定。

小长网中试试验矿物纤维和对比填料滑石对纸页物理性能的影响：

(1) 紧度

对紧度的影响见表 6-16，图 6-15 中。

表 6-16 矿物纤维与对比填料对纸页紧度的影响

序号	1	2	3	4
矿物纤维 /填料	改性硅灰石	改性硅灰石+海 泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉
紧度 cm ³ /g	0.977	0.913	0.933	1.037

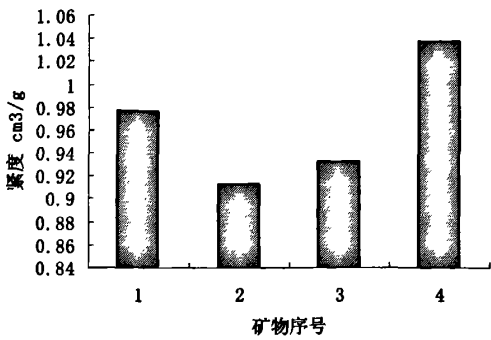


图 6-15 矿物纤维与对比填料对纸页紧度的影响

由表 6-16，图 6-15 可知矿物纤维与对比填料对纸页紧度的影响不大，这说明矿物纤维对成纸松厚度无明显影响。

(2) 成纸灰分

成纸灰分见表 6-17，图 6-16。

表 6-17 矿物纤维与对比填料对纸页灰分的影响

序号	1	2	3	4
矿物纤维 /填料	改性硅灰石	改性硅灰石+海 泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉
灰分 /%	29.58	20.08	20.84	18.70

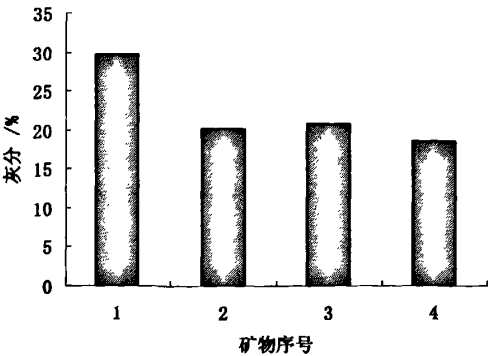


图 6-16 矿物纤维与对比填料对纸页灰分的影响

由表 6-17, 图 6-16 可以看出, 加填矿物纤维后纸页的灰分都比加填对比填料滑石粉纸页灰分高, 其中改性硅灰石灰分最高, 说明矿物纤维可以提高加填物料的留着率。

(3) 纸页白度

对成纸白度的影响见表 6-18, 图 6-17。

表 6-18 矿物纤维与对比填料对纸页白度的影响

序号	1	2	3	4
矿物纤维 /填料	改性硅灰石	改性硅灰石+海 泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉
白度 /%	84.20	82.22	80.87	82.30

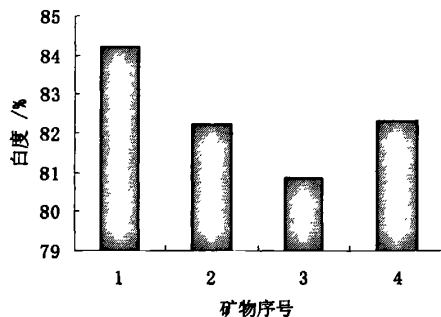


图 6-17 矿物纤维与对比填料对纸页白度的影响

由表 6-18, 图 6-17 可以看出, 加填改性硅灰石的纸页有较高的白度, 由于纤维水镁石本身的白度较低, 所以加填改性硅石+纤维水镁石 (1:1) 成纸的白度最低。

(4) 成纸不透明度

对成纸不透明度的影响见表 6-19, 图 6-18。

表 6-19 矿物纤维与对比填料对纸页不透明度的影响

序号	1	2	3	4
矿物纤维 /填料	改性硅灰石	改性硅灰石+海 泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉
不透明度 /%	81.94	83.84	86.84	80.44

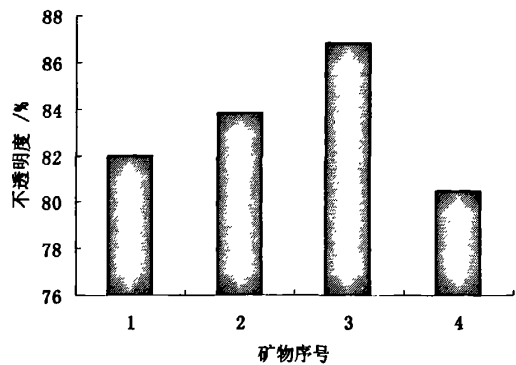


图 6-18 矿物纤维与对比填料对纸页不透明度的影响

由表 6-19, 图 6-18 可以看出, 加填矿物纤维后纸页的不透明度都有所提高, 特别是加填改性硅灰石+纤维水镁石 (1:1)、改性硅灰石+海泡石 (1:1) 纸页的不透明度都较高。

(5) 成纸平滑度

对纸页平滑度的影响见表 6-20, 图 6-19。

表 6-20 矿物纤维与对比填料对纸页平滑度的影响

序号	1	2	3	4
矿物纤维 /填料	改性硅灰石	改性硅灰石+海 泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉
平滑度* 正反面平均/s	70	75	103	85

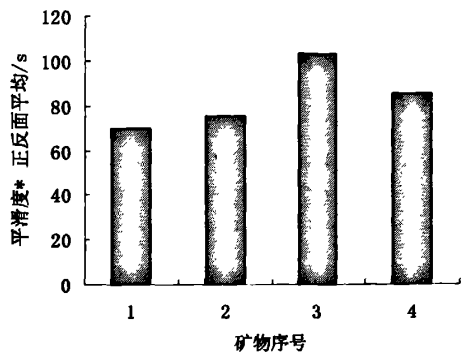


图 6-19 矿物纤维与对比填料对纸页平滑度的影响

表 6-20, 图 6-19 可知, 加填改性硅灰石+纤维水镁石 (1:1) 的纸页有较高的平滑度, 而加填改性硅灰石、改性硅灰石+海泡石 (1:1) 纸页的平滑度都有

所降低。

(6) 吸水性

对纸页吸水性的影响见表 6-21，图 6-20。

表 6-21 矿物纤维与对比填料对纸页吸水性的影响

序号	1	2	3	4
矿物纤维 /填料	改性硅灰石	改性硅灰石+海 泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉
吸水性 30s/g/m ²	27.1	81.4	101.5	25.3

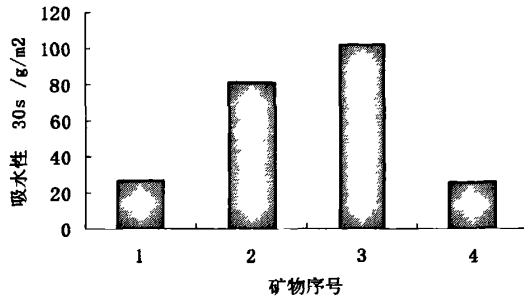


图 6-20 矿物纤维与对比填料对纸页吸水性的影响

从表 6-21，图 6-20 可以看出，加填改性硅灰石纸页的吸水性与对比填料相近，而加填改性硅灰石+海泡石 (1:1)、改性硅灰石+纤维水镁石 (1:1) 后吸水性大大增加。

(7) 抗张强度

对纸页吸水性的影响见表 6-22，图 6-21。

表 6-22 矿物纤维与对比填料对纸页抗张强度的影响

序号	1	2	3	4
矿物纤维 /填料	改性硅灰石	改性硅灰石+海 泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉
抗张强度/ kN/m(纵横平均)	3.28	2.45	2.61	3.43

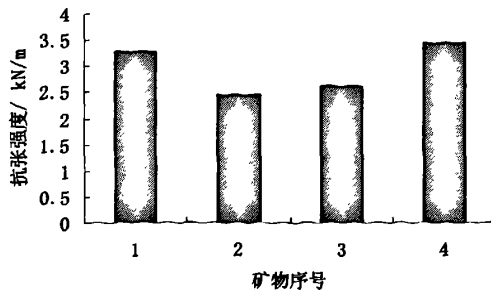


图 6-21 矿物纤维与对比填料对纸页吸水性的影响

由表 6-22，图 6-21 看出，加填改性硅灰石纸页的抗张强度与加填对比填料相近，而加填改性硅灰石+海泡石（1:1）、改性硅灰石+纤维水镁石（1:1）后纸页的抗张强度有所下降。

(8) 撕裂度

对纸页撕裂度的影响见表 6-23，图 6-22。

表 6-23 矿物纤维与对比填料对纸页撕裂度的影响

序号	1	2	3	4
矿物纤维 /填料	改性硅灰石	改性硅灰石+海 泡石（1:1）	改性硅灰石+纤 维水镁石（1:1）	滑石粉
撕裂度/mN 纵横平均	348	415	395	316

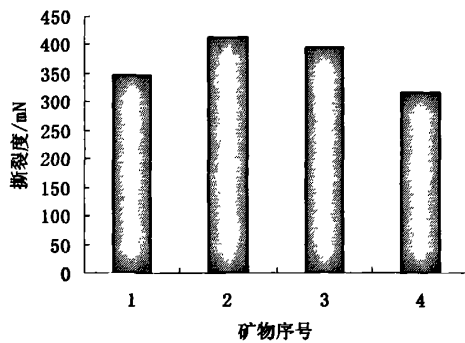


图 6-22 矿物纤维与对比填料对纸页吸水性的影响

由 6-23，图 6-22 可知，加填矿物纤维后纸页的撕裂度都有所提高。

(9) 耐破度

对纸页耐破度的影响见表 6-24，图 6-23。

表 6-24 矿物纤维与对比填料对纸页耐破度的影响

序号	1	2	3	4
矿物纤维 /填料	改性硅灰石	改性硅灰石+海 泡石（1:1）	改性硅灰石+纤 维水镁石（1:1）	滑石粉
耐破度 /kPa	158	93.9	122	178

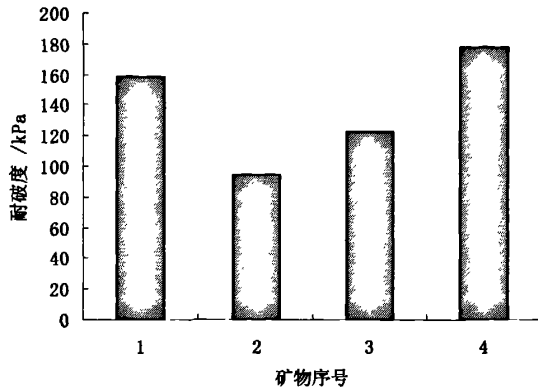


图 6-23 矿物纤维与对比填料对纸页耐破度的影响

由表 6-24，图 6-23 可知，添加矿物纤维后纸页的耐破度都有所降低。

(10) 耐折度

对纸页耐折度的影响见表 6-25，图 6-24。

表 6-25 矿物纤维与对比填料对纸页耐折度的影响

序号	1	2	3	4
矿物纤维 /填料	改性硅灰石	改性硅灰石+海 泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉
耐折度/次 纵横平均	56	20	34	140

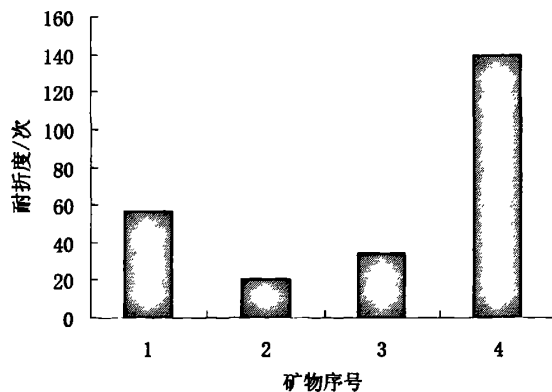


图 6-24 矿物纤维与对比填料对纸页耐折度的影响

由表 6-25，图 6-24 可知，添加矿物纤维后纸页的耐折度都有所降低。

(11) 表面强度

对纸页表面强度的影响见表 6-26，图 6-25。

表 6-26 矿物纤维与对比填料对纸页表面强度的影响

序号	1	2	3	4
矿物纤维 /填料	改性硅灰石	改性硅灰石+海 泡石 (1:1)	改性硅灰石+纤 维水镁石 (1:1)	滑石粉
表面强度* m/s				
正面	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12
反面	0.205	<0.12	<0.12	0.354

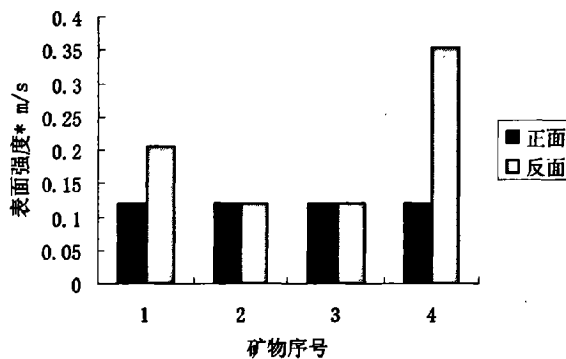


图 6-25 矿物纤维与对比填料对纸页表面强度的影响

由表 6-26，图 6-25 可以看出，加填矿物纤维对纸页正面的表面强度没有什么影响，但反面的表面强度都有所降低。

6.2.5 200mm 纸机成纸扫描电镜分析

200mm 纸机成纸进行扫描电镜分析，改性硅灰石与植物纤维复合成纸照片如图 6-26，改性硅灰石+纤维水镁石 (1:1) 与植物纤维复合成纸照片见图 6-27，改性硅灰石+海泡石 (1:1) 与植物纤维复合成纸照片见图 6-28。

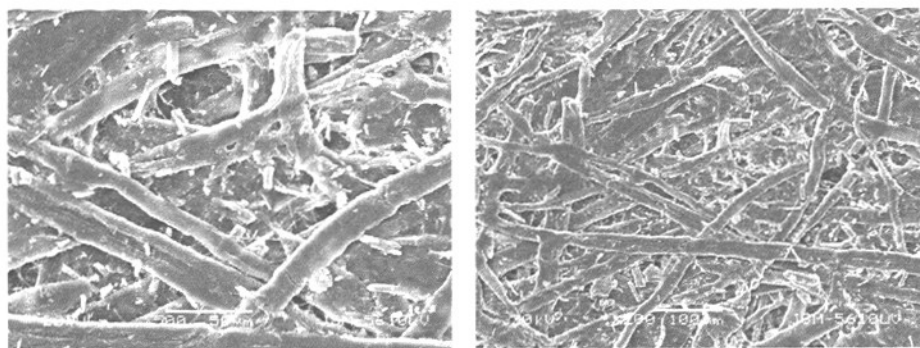


图 6-26 改性硅灰石与植物纤维复合成纸照片($\times 500$, $\times 200$)

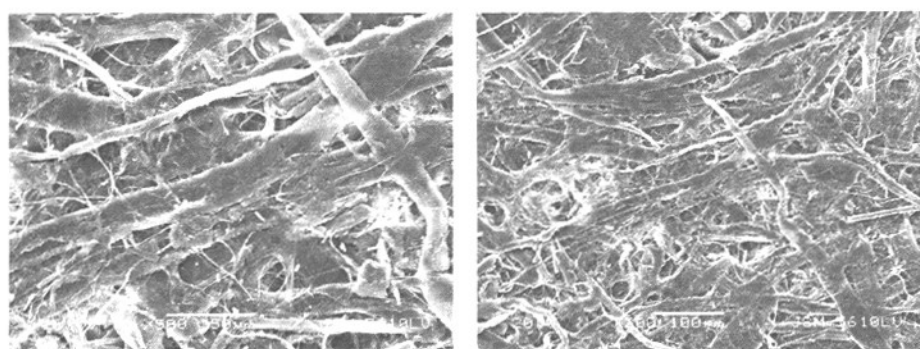


图 6-27 改性硅灰石+纤维水镁石(1:1)与植物纤维复合成纸照片($\times 500$, $\times 200$)

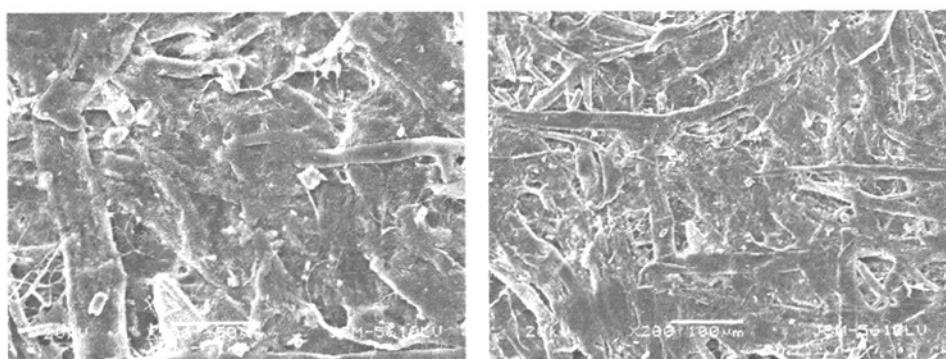


图 6-28 改性硅灰石+海泡石(1:1)与植物纤维复合成纸照片($\times 500$, $\times 200$)

由图 6-26, 图 6-27, 图 6-28 成纸扫描电镜可以看出, 矿物纤维与植物纤维结合良好, 矿物纤维与植物纤维交织在一起呈网状结构。

6.3 小结

(1) 200mm 纸机抄造的各种加填实验样品和对比样品的纸页的各项物理性能指标的变化趋势与手抄片相一致。

(2) 改性硅灰石与滑石粉相比具有较高的白度, 磨耗度和加填后浆料的滤水度相近; 在手抄片中的单程留着率是碳酸钙的 1.5 倍, 滑石粉的 2 倍; 在相同灰分下, 与滑石粉和碳酸钙填料相比, 改性硅灰石加填的手抄片具有较高的强度性能, 加填改性硅灰石的纸页的抗张强度、耐破度、耐折度均明显高于加填对比填料的纸页, 与对比样滑石粉和碳酸钙相比, 抗张指数分别提高了 22%、10%, 耐破指数分别提高了 24.1%、10.6%, 耐折度分别提高了 123%、51.5%; 改性硅灰石对成纸松厚度无明显影响, 白度、不透明度略低于滑石粉或碳酸钙。

(3) 海泡石白度比滑石粉和碳酸钙分别低 6%ISO、12%ISO; 磨耗度明显优于滑石粉; 加填海泡石的浆料糊网, 对浆料滤水性能有较大影响; 海泡石在手抄片中的单程留着率显著提高, 是滑石粉的 2 倍、碳酸钙的 1.5 倍; 手抄片松厚度、平滑度升高; 吸水性增强; 具有良好的不透明度和撕裂度性能, 但抗张强度、耐破度和耐折度降幅较大。与滑石粉和碳酸钙相比, 不透明度分别提高了 9.4%、6.4%, 撕裂度分别提高了 24.2%和 15.8%, 裂断长分别降低了 47.8%、52.9%, 耐折度分别降低了 96.4%、97.6%, 耐破度分别降低了 61.6%、66%。

(4) 纤维水镁石的白度最低, 比滑石粉和碳酸钙分别低 9.5%ISO、15.5%ISO; 磨耗度性能优良; 与滑石粉和碳酸钙相比, 其浆料的打浆度增大了 6.5~8.5°SR, 同时起泡严重, 浆水分层, 可能影响其在纸页中的分布; 在手抄片中的单程留着率较高, 分别是滑石粉的 1.8 倍、碳酸钙的 1.4 倍; 与滑石粉或碳酸钙相比, 加填纤维水镁石的手抄片松厚度、不透明度、平滑度升高; 吸水性增强; 具有良好的撕裂度, 但抗张强度、耐破度和耐折度降低。

(5) 改性硅灰石与海泡石按 1:1 混合加填, 成纸在灰分较高时, 抗张强度、耐破度、耐折度等强度性能明显比加填滑石粉的纸页差, 但撕裂度、不透明度较高; 在灰分较低时, 可获得较好的成纸综合性能。

(6) 改性硅灰石与纤维水镁石按 1:1 混合使用, 能赋予成纸较好的综合性能。当纸页灰分对比样加填纸页的灰分大约低 2%时, 除成纸白度较低外, 裂断长、

耐破度、耐折度等主要性能指标均优于滑石粉或碳酸钙；在成纸灰分高出对比样加填纸页 2%时，成纸的综合性能与滑石粉相当。

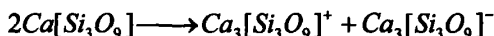
(7) 各种非矿纤维加填纸页随灰分的升高，成纸不透明度、平滑度而明显升高，但抗张强度、耐破度尤其是耐折度显著降低。

(8)与对比填料滑石粉相比，改性硅灰石加填量高 8%左右时，成纸仍能获得较好的综合物理性能，从而可以降低相应量的植物纤维用量，具有较好的经济效益；改性硅灰石与海泡石或与纤维水镁石如按适当比例混合，能在提高成纸灰分的同时，纸页保持较好的物理性能。

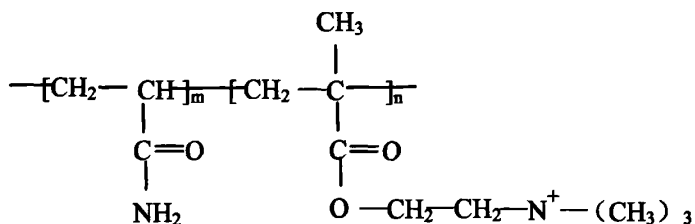
第7章 矿物纤维分散、改性、与植物纤维复合机理研究

7.1 硅灰石改性机理^[106-110]

硅灰石系硅酸盐类矿物，为链状结构。链内 Si—O 键主要为共价键，键能为 443.08KJ/mol，键能较大。链外阳离子钙与氧的化学键 Ca—O 键主要为离子键，键能为 133.76KJ/mol，键能相对较弱。硅灰石的晶格结构特点，使硅灰石在机械冲击或磨剥过程中，晶体沿键强较弱的 Ca—O 键断开，其新鲜表面带有离子键或其它活性点，即：



阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM)，是将 PAM 中一些酰胺基改性为阳离子基，即：



分子链中既含阳离子链节，又含有柔性好的丙烯酰胺链节。当阳离子型聚丙烯酰胺絮凝剂处理带正电荷的固体颗粒时，吸附在颗粒表面上的是柔性好的丙烯酰胺链节，丙烯酰胺链节不是全部都与矿物颗粒接触，而是很多链节伸展到悬浮液的液相中。被吸附在矿物表面上的高分子链节段为链序，伸展到液相中的高分子链节称为链环，高分子的尾端称为链端，伸展到溶液中的链环和链端形成矿物颗粒间的桥，（见图 7-1）当高分子链中吸附的矿物颗粒多时，使矿物颗粒形成网络结构的絮凝体。

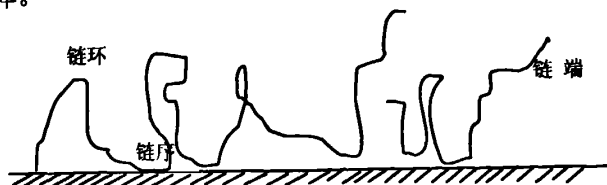


图 7-1 高分子改性剂在矿物颗粒表面吸附图

当阳离子型聚丙烯酰胺对带有负电荷的矿物颗粒改性时,阳离子聚丙烯酰胺中的阳离子与溶液中带阴离子的矿物颗粒由于静电中和作用以降低颗粒的表面 ζ 电位。本论文中对硅灰石改性前后的表面 ζ 电位变化见图 7-2 所示。

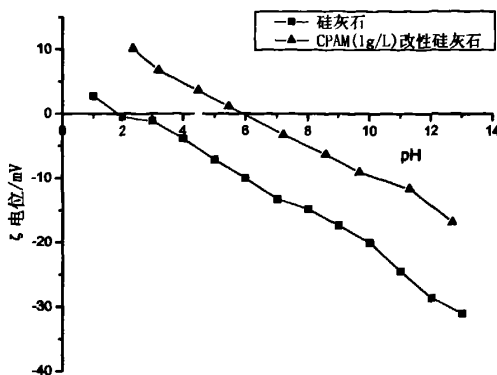
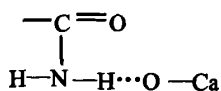


图 7-2 CPAM 改性硅灰石的表面 ζ 电位与 pH 值的关系

从图 7-2 看出, CPAM 改性硅灰石的等电点由 pH 值为 1.9 左右漂移为 pH 值为 6.0 左右, 之后随着 pH 值的升高, 表面电位绝对值较未改性硅灰石有所下降。用 CPAM 对硅灰石进行改性, 主要是由于 CPAM 与颗粒间的位阻效应和静电中和作用使硅灰石有较好的分散效果, 硅灰石改性中, 酰胺官能团通过氢键吸附在矿石带氧部分的氧上, 即



, 使硅灰石表面电位下降。

本试验硅灰石改性是为了使硅灰石在造纸过程中与植物纤维实现良好复合, 提高纸张的留着率。CPAM 吸附硅灰石颗粒的同时, 也跟植物纤维作用, 由于酰氨基(极性)能与纤维表面纤维素分子的羟基形成氢键, 从而提高了硅灰石与植物纤维之间的结合力以及纸张的留着率。

7.2 超声波对海泡石纤维的分散机理^[111-115]

海泡石为含水的镁硅酸盐, 具有链状和层状纤维状的过渡型结构特征, 属 2:1 层链状矿物。由于天然海泡石纤维以纤维集合体(纤维束)的形式产出, 纤维间相互胶结在一起, 其集合体中纤维之间胶结主要为硅质矿物和粘土矿物, 所以用单一的机械搅拌的方法是很难有效剥离成单束纤维。海泡石纤维经机械搅拌分散到一定程度后, 即使再增加搅拌转速和搅拌时间, 分散效果的增加并不明显,

并且随着搅拌转速和搅拌时间的增加,海泡石纤维被破坏,大量纤维被折断,长径比减小,纤维的强度指标会下降。

海泡石结构最主要特征是它具有平行纤维隧道孔隙,其空隙体积占纤维体积的 1/2 以上,它所吸附的水能够达到其本身重量的 200%~250%。海泡石具有细长针状纤维外形,并且聚集成束状体。当这些纤维在水或其他极性溶剂中分散时,纤维就会剥离开,大量杂乱地交织在一起形成纤维网络,这种网络能够使溶剂滞留,形成了高粘度并且具有流变性的悬浮液,给进一步分散提纯带来困难。因而必须用其它方式进一步进行分散,而超声波分散则可以解决这一难题。

功率超声是利用超声振动形式的能量使物质的一些物理、化学和生物特性或状态发生改变,或者使这种改变的过程加快。强超声波在煤质中传播时会产生一系列效应,如力学效应、热学效应、化学效应和生物效应等,这些效应能改变物质的性能或状态,起因于以下的一些基本作用:①线性的交变振动作用;②大振幅声波在煤质中传播时会形成锯齿形波面的周期性激波,在波面处造成很大压强梯度,因而能产生局部高温高压等一系列效应;③振动的非线性会引起一些直流定向力,其中最主要的是辐射力,此外还会在粒子间引起相互靠近的 Bernoulli 力;④空化作用。

在液体介质中进行的声过程和声化过程中,空化作用起着重要作用。一方面空化作用能限制在液体中传播的声振强度,另一方面它对一系列物理—化学过程的速度也有显著影响。

空化作用的基本特征是以液体中发生蒸汽—气囊,接着又闭合而产生的巨大水击现象。能够承受巨大压应力的液体介质,在受拉时很容易就被“撕裂”而形成气囊。由于强烈振动,压力差可以达到最大值,使声振动的传播以介质交替地受压和受拉为特征。同时液体的空化还与其中存在的气泡(种核)和固体杂质有关。

在纤维束和形成的纤维网络结构中,刚好可以促进空化作用的发生。在超声场中,液体中的气泡超声波由一系列疏密相间的纵波构成。当在液体中传播时液体会发生声空化现象,每个空化气泡都是一个“热点”。液体中的声空化过程就是集中声场能量并迅速释放的过程。足够强度的超声波通过液体时,当在声波负压半周期时,如果声压幅值超过液体内部静压强,存在于液体中的微小气泡就会迅速增大,在相继而来的声波正压周期中气泡又绝热压缩而崩溃,在崩溃瞬间产生极短暂的强压力脉冲,气泡中间会产生接近 5000K 的高温,压力超过 50MPa,气泡与水界面处温度也可达 2000K。持续几秒后,热点随之冷却(温度变化率达 109K/S),并伴有强烈的冲击波(对于均相液体煤质)和速度高达 110m/s 的微射流(对于非均相介质)。冲击波和微射流作用会在界面之间相成强烈的机械搅拌

效应。这种情况下,必须伴随着液体温度的迅速上升,由此可以大大促进纤维束分散处理进行的速率。同时由于气泡崩溃所产生的强大压力和能量可以起到对纤维束进一步剥离的效果。

超声波是一种纵波,即传媒质点的振动方向与波的传播方向一致。在纵波传播过程中,传媒质点运动造成质点分布不匀,出现疏密不同的区域,在质点分布稀疏区域声波形成负声压,在分布致密区域超声波形成正声压,并形成负声压、正声压的交替连续变化,这种变化不仅使传媒质点获得一定动能而且获得一定加速度。超声波分散的优越性,是基于超声波的特殊物理性质。超声波主要通过压电换能器产生的快速机械振动波的渗透作用促进海泡石纤维的分散和单束化。其作用机理有以下几点:

(1) 加速介质质点运动。高于 20KHz 声波频率的超声波的连续介质(例如水)中传播时,由于介质质点将超声波能量作用传媒质点而使之获得巨大的加速度和动能。具有能量的传媒质点与纤维束相互作用时,把能量传递纤维束,纤维束可以在这种能量的作用下解离分散使矿物纤维束分散和解离。

(2) 空化作用。超声波在液体介质中传播产生特殊的“空化效应”,“空化效应”不断产生无数内部压力达到上千个大气压的微气穴并不断“爆破”产生微观上的强大冲击波作用在海泡石纤维束上,使海泡石纤维束逐渐解离,分散,其中不属于海泡石纤维的杂质成分也会不断被分离出来。

(3) 超声波的振动匀化作用。使海泡石矿物纤维内各点受到的作用一致,使整个海泡石矿物纤维的悬浮液分散体系更稳定。

综上所述,矿物纤维在超声波场作用下不但作为介质质点获得自身的巨大加速度和动能,而且通过“空化效应”获得强大的外力冲击,可以让海泡石纤维束充分解离和分散,超声波的振动匀化作用可以使海泡石纤维分散体系更加稳定。

由于超声波上述效应的共同作用,促进了海泡石纤维束的单纤维化过程。从图 7-3 可以明显地看出超声波对海泡石纤维束的作用效果。

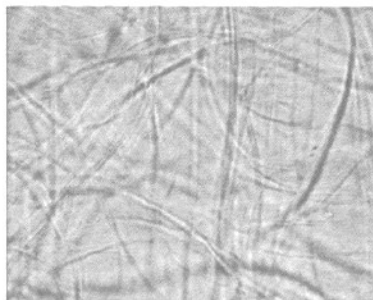


图 7-3 超声波分散 30min($\times 100$)

7.3 OT 渗透剂对纤维水镁石的分散机理

从水镁石的理论强度计算来考虑,晶体的强度由很多因素决定,而这诸多因素中最薄弱的化学键合起决定作用^[116],在水镁石晶体中,水镁石是一种层状结构,层与层之间由氢键结合,最为脆弱。在纤维水镁石结构中,片层法向为 C 轴的方向,即纤维的纵向。水镁石纤维的断裂,是因为层与层之间的氢键发生断裂引起的,董发勤等^[46]测得的纤维水镁石在室温下强度为 901.54MPa, 120℃时为 927.05MPa, 220℃时降为 582.71MPa, 到 300℃时(水镁石分解温度>350℃,此时水镁石并未分解)只有 71.61MPa,水镁石的强度随温度的升高显著降低这一事实,也说明水镁石的强度由晶体中较脆弱的氢键所决定。根据水镁石的晶胞参数($a=3.147 \text{ \AA}$, $c=4.769 \text{ \AA}$)、氢键作用距离(3 \AA)⁴、 Mg^{2+} 半径($R_{\text{Mg}}=0.65 \text{ \AA}$)、 O^{2-} 半径($R_{\text{O}}=1.40 \text{ \AA}$)³及氢键键能($E_b \approx 20 \text{ kJ/mol}$)⁴,可计算出在水镁石晶胞中,层间 H 与 O 的距离约为 $2.23 \text{ \AA} < 3 \text{ \AA}$,因此层间 H 与 O 之间确实存在氢键。若把键能看成是拉断化学键的外力所作的功,则拉断每个氢键所需的力约为:

$$F = \frac{Eb}{N_A \times S} = \frac{20 \text{ KJ/mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 3.0 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1.11 \times 10^{-10} \text{ N}$$

式中: E_b —氢键键能;

N_A —阿佛加得罗常数;

S —氢键作用距离。

并且,由于氢键作用力远大于范德华力,在忽略范德华力德情况下,可以计算出水镁石纤维的理论强度为:

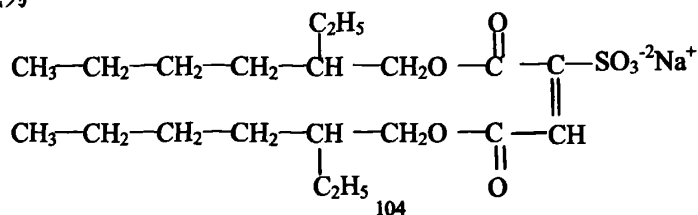
$$\sigma_t = F/S = 2 \times 1.11 \times 10^{-10} \text{ N} / 3.147 \times 3.147 \times \sin 60^\circ \times 10^{-20} \text{ m}^2 = 4.48 \times \text{GPa}$$

式中: F —拉断每个氢键所需的力;

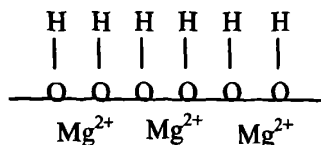
S —单位晶胞 C 轴横截面积。

目前,还没有合适的方法直接测试水镁石纤维的实际强度值,但从水镁石提纯分散工艺来看,试验表明,水镁石的松解主要靠化学助剂与纤维表面的相互作用,机械辅助作用较弱。

渗透剂 OT (Aerosol OT), 渗透剂是磺化琥珀酸双酯型表面活性剂的商品名称, 渗透剂 OT 是最常用的, 它是一种阴离子表面活性剂, 化学名称为: 丁二酸二辛酯磺酸钠, 它是具有两个支链亲油基的另一种形式的磺酸盐型表面活性剂, 分子式为

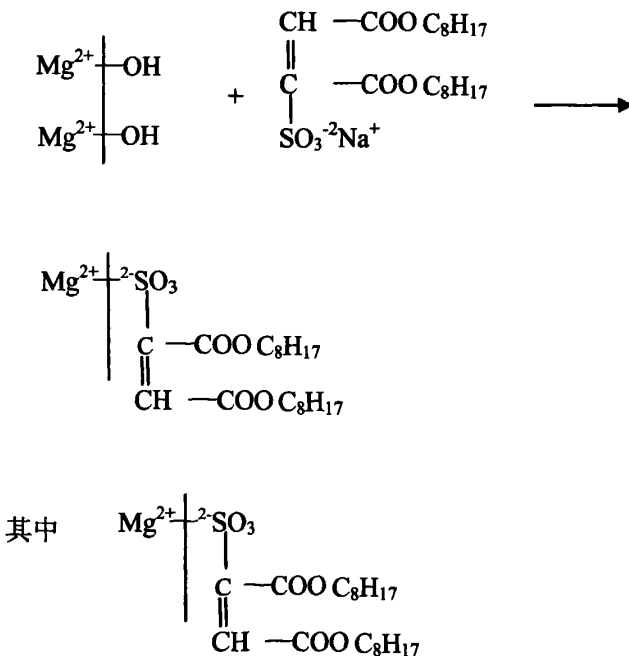


水镁石的表面结构为：



未处理的纤维水镁石表面被 OH^- 基团包围，H 原子半裸露于水镁石的表面，由于氧原子的电负性很大，电子云偏向于氧，因而 H 原子显出质子行为，使水镁石表面带正电荷，并且纤维之间的氢键作用形式较为强烈，所以水镁石具有很强的亲水性，趋向于二次凝聚，具有很明显的团聚倾向。

向水镁石浆料中加入 OT 渗透剂后，其反应式为：



为疏水基团，防止纤维发生团聚。

本试验对加入 OT 松解水镁石前后纤维进行了 ζ 表面电位的测定，又将处理后的水镁石纤维进行水洗测定 OT 作用前后的表面电位，来确定纤维与 OT 之间的反应的吸附形式。表 7-1 为水镁石原矿在蒸馏水中的 ζ 电位，表 7-2 为 OT 作用于水镁石后的 ζ 电位，表 7-3 为用蒸馏水清洗分散水镁石纤维后的 ζ 电位。

表 7-1 水镁石原矿在不同 pH 值下的 ζ 电位

pH	2.56	3.67	4.48	5.59	6.39	8.15	10.21	11.54
ζ 电位/mv	66.47	60.10	51.23	46.94	34.72	29.60	12.55	3.56

表 7-2 OT 分散水镁石纤维后的 ζ 电位

pH	2.50	3.84	5.68	6.43	8.27	9.63	10.55	11.33
ζ 电位/mv	45.28	40.45	25.25	16.65	6.41	1.22	-5.02	-10.58

表 7-3 蒸馏水清洗分散水镁石纤维后在 pH 为 7.0 左右的 ζ 电位

清洗次数/次	0	1	2	3	4	5
ζ 电位/mv	14.54	14.32	13.98	14.21	14.39	14.11

作水镁石在 OT 作用前后的 ζ 电位图，如图 7-4。

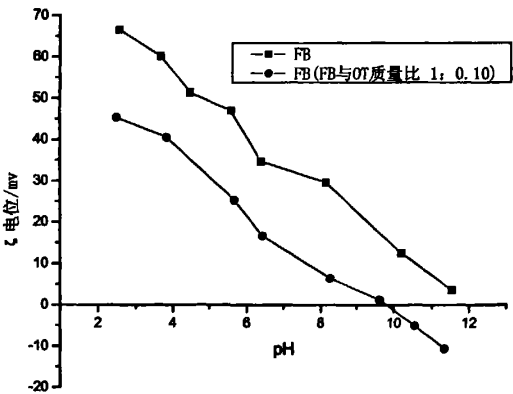


图 7-4 水镁石在 OT 作用前后的 ζ 电位

由图 7-4 可以看出，OT 作为渗透剂作用于水镁石纤维后，水镁石仍然带正电荷，但是水镁石的表面电位明显下降，其零电点由原来的 pH 值为 12.0 左右漂移到 pH 值为 9.8 左右，这是 OT 作用的结果。

图 7-5 为用蒸馏水清洗分散水镁石纤维后的 ζ 电位变化。

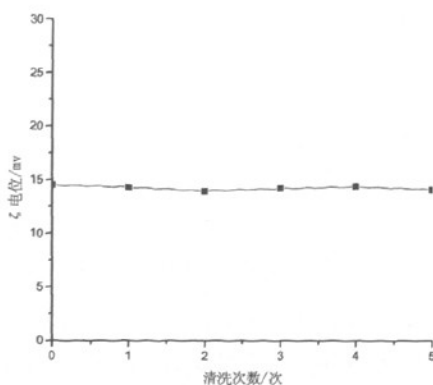


图 7-5 为蒸馏水清洗分散水镁石纤维后的 ζ 电位

从图 7-5 中水镁石纤维的清洗曲线可以看出, 清洗中水镁石纤维的 ζ 电位无较大变化, 比较稳定。表明这期间水镁石纤维吸附的 OT 较牢固, 基本上不能被清洗, 为不可逆吸附, 可以推断发生特性吸附或化学吸附。

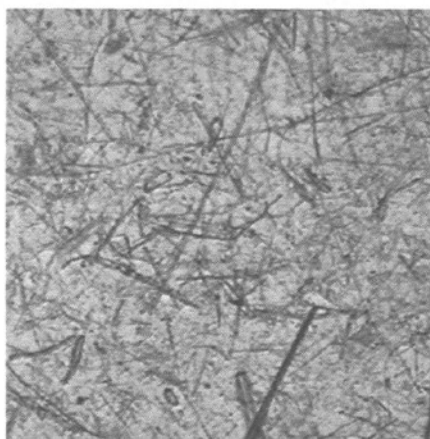


图 7-6 分散剂 OT 分散的水镁石纤维

7.4 复合纤维界面作用机理^[117-127]

(1) 植物纤维之间的作用机理

纸张是由许多纤维彼此相互交织成网络结构而构成。纤维与纤维之间有相互结合在一起的力量, 称纤维结合力, 纤维结合力来源于机械的相互缠结、物理的相互吸引外, 最主要的来源还是氢键结合力。纸的强度来自纤维之间的相互作用, 这种作用在纸的成形、固化和干燥过程中形成。纤维在网络中随机定向和嵌入, 而且在纤维的许多点相互接触。纸的强度取决于纤维接触点所形成的各个氢键的

强度、形成氢键的总数以及在这些接触点在纸中的分布。

纸的强度并不是单根纤维的强度，而是纤维结合力、纤维长度、纤维表面状况和纤维的排列方式等综合条件决定的。最重要的因素是纤维之间的结合力，其次是纤维本身的强度，与纤维在材料中的分布和排列也有关系。纤维之间的结合力有四种：氢键结合力、化学主价键力（即纤维素分子链葡萄糖基之间的键力，矿物纤维分子之间固有的结合力）、极性键吸引力（即分子之间的范德华吸引力）、表面交织力等。形成纤维结合力的主要是氢键结合力。

纤维在打浆中当初生壁和次生壁外层破除之后，水进入次生壁中层纤维结构的无定形区，引起纤维吸水膨胀，和细纤维化，使次生壁中的很多微纤维表面上的羟基裸露出来，羟基吸引水分子，增强了纤维的水化作用。

浆料在抄纸机上形成的湿纸页，再经过压榨和干燥。随着脱水过程的进行，纤维之间距离缩小，存在于纤维与纤维之间的水分子先组成一定的排列，即将纤维用“水桥”的形式联结。在继续干燥过程中，由于水的蒸发，纤维受水的表面张力的作用，纸页收缩，纤维间进一步相互靠拢。当相邻两根纤维上的羟基距离达到 $2.55\sim 2.75\text{\AA}$ 以下时，纤维素分子中羟基的氢原子与相邻纤维羟基中的氧原子产生了 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 形式的氢键结合，见图 7-7。

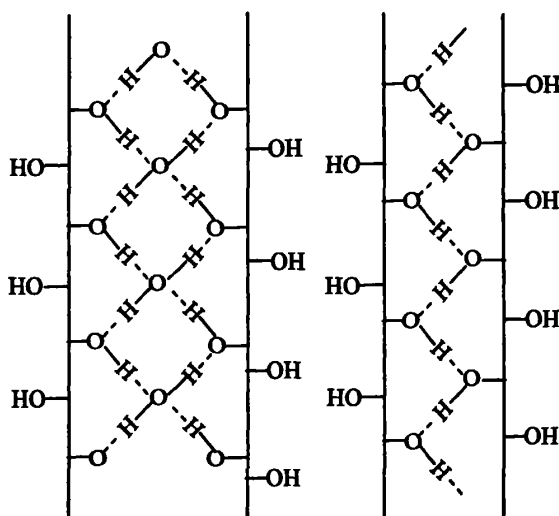
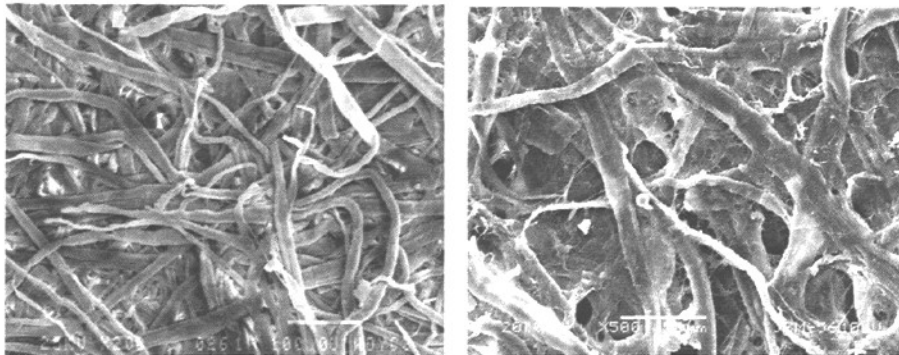


图 7-7 氢键结合与“水桥”

纤维素分子上的羟基相当多，假如一根微纤维是由 $300\sim 500$ 个葡萄糖基组成，每个葡萄糖基上有三个羟基，则共有 $900\sim 1500$ 个羟基。由无数的微纤维相互间形成的氢键，所产生的力就是很大了。当然，实际上不可能所有的羟基都能形成氢键结合，据研究纤维内部的羟基只有 $0.5\sim 2.0\%$ 左右能够成为氢键结合，而 98% 以上的羟基是以结晶区或无定形区的形式组成的氢键结合，它只体现了

纤维的强度。而只有纤维表面游离出来的羟基形成的氢键结合才能体现纸张或纸板的强度。纤维的细纤维化程度愈高,分丝帚化的微纤维愈多,裸露出来的羟基数量也多,形成的氢键结合力就大,纸的强度也就愈大。

打浆前后植物纤维的结构变化可见图 7-8。



A. 未打浆植物纤维 ($\times 200$)

B. 打浆后的植物纤维 ($\times 500$)

图 7-8 单一植物纤维

纸中纤维结合力的大小,除了与打浆时纤维分丝帚化的程度有关外,同时与纸浆的化学组成、物理性质以及纤维在纸中的组织排列情况有密切关系。

在纸浆中加入亲水性物质,如淀粉、蛋白质、植物胶等,会增加纤维的结合力,因这些物质结构中也存在极性羟基,能同纤维上的羟基相结合,比纤维之间的结合更牢固。相反,加入填料、明矾、松香胶等物质,妨碍了纤维间的接触使纤维结合力下降。

纸张加填后,物理强度会降低。加入填料量越多,强度降低也越多。例如同一种纸张,灰分增加 1%,则裂断长下降 3%,耐折度下降 10%,这是因为纤维间有填料粒子存在,妨碍纤维间氢键结合力的产生。

综上所述,打浆对纤维与纤维的结合力强度和纸的强度影响很大。纸张加填后会影响纤维间的结合力,如何选择适宜的矿物纤维或进行表面改性,可以改善纸张的物理性能。

(2) 硅灰石与植物纤维的作用机理

未改性硅灰石与植物纤维之间复合,由于矿物纤维与植物纤维均带有负电荷,彼此之间具有很大的排斥阻力,妨碍了植物纤维之间、植物纤维与矿物纤维的结合,因此纸张留着率很低,纸张强度相对也较差。

而改性硅灰石中 CPAM 的加入,增加了纤维间的相互作用。主要是通过其与纤维之间形成氢键(CPAM 酰胺基与纤维素羟基)作用与离子键(CPAM 阳离子基团与纤维阴离子基团)作用实现的。植物纤维带负电通过静电吸引力与带阳离子 CPAM 相互靠近,当它们之间的距离足够近时便产生氢键结合,而生成的氢键将 CPAM 分子与纤维结合在一起。这种由酰胺基— CONH_2 与植物纤维的羟

基—OH 形成的氢键比普通的纤维素与纤维素之间的氢键的键能更强。由于 CPAM 大分子链很长, 因此极易与植物纤维和硅灰石发生多点吸附, 并同时吸附于几个纤维或矿物纤维的表面上, 由于电斥力小相互间还可以通过共吸附或相互缠绕而彼此桥连在一起, 形成网络结构。即 CPAM 作为一种中间媒介把矿物纤维和植物纤维连接起来, 在矿物纤维与植物纤维复合体系中存在植物纤维——CPAM——植物纤维、矿物纤维——CPAM——植物纤维和矿物纤维——CPAM——矿物纤维相结合而形成的复杂的三维立体网络结构, 从而提高了纸页的强度和矿物纤维的留着率。

(3) 纤维水镁石与植物纤维复合机理

由于水镁石纤维较长, 水镁石纤维长度为 0.06mm~3.76mm, 易与植物纤维之间形成表面交织力, 靠表面交织力将矿物纤维与植物纤维交联在一起; 又由于植物纤维本身带负电, 与加入的带正电荷的纤维水镁石产生静电吸引, 并且相互靠近产生氢键, 靠氢键使矿物纤维与植物纤维结合起来。因此水镁石纤维与植物纤维能形成很好的网状结构 (见图 7-9), 从而提高纸张的留着率与性能指标。

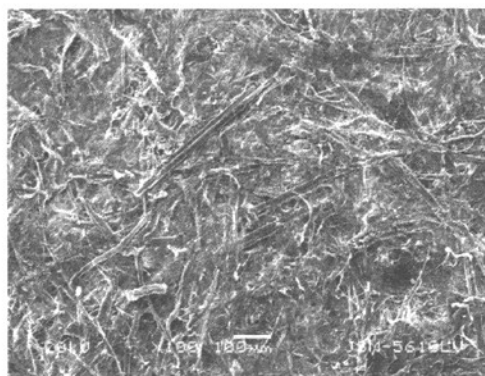


图 7-9 水镁石纤维与植物纤维复合照片 (×100)

(4) 改性硅灰石/水镁石纤维与植物纤维复合

由于硅灰石中加入了 CPAM, 在抄纸前, 与水镁石纤维混合时, CPAM 也会水镁石纤维起作用, CPAM 是高分子量的聚合电介质, 主要以架桥机理形成絮凝。分子链越长, 在颗粒间形成絮凝体的能力越强, 这样既增加了细小组分的留着, 同时使细小组分间的空隙增大, 加快了体系的滤水。即 CPAM 通过架桥的方式将硅灰石与水镁石纤维连接起来, 又共同与植物纤维形成交织力, 三者形成网络交联结构。另外两种情况与改性硅灰石和植物纤维以及水镁石纤维和植物纤维复合时的作用机理相同, 即 CPAM 通过酰胺基与纤维素羟基形成氢键, 阳离子基团与硅灰石纤维阴离子基团形成离子键, 从而将硅灰石与植物纤维很好的复合起来; 而纤维水镁石主要通过纤维之间的表面交织力与植物纤维交联在一起,

形成网络结构。从而提高了矿物纤维的留着率以及纸张的结合强度指标。三者复合纸片结构见图 7-10。

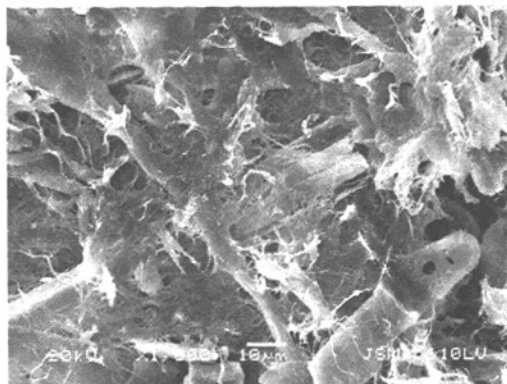


图 7-10 水镁石纤维/改性硅灰石与植物纤维复合照片 ($\times 1000$)

(5) 水镁石纤维/海泡石与植物纤维复合

由于纤维水镁石表面荷正电荷，而植物纤维、海泡石纤维表面荷负电，通过静电吸引力可以使它们相互靠近，当它们之间的距离足够近时便产生氢键结合，此外分子之间的结合力还有范德华力等，因而容易使植物纤维和矿物纤维发生结合、复合。同时由于纤维水镁石与海泡石的纤维都较长，水镁石纤维长度为 $0.06\text{mm} \sim 3.76\text{mm}$ ，纤维直径为 $0.45\mu\text{m} \sim 33.7\mu\text{m}$ ；海泡石纤维长度为 $0.03 \sim 4.15\text{mm}$ ，纤维直径为 $0.02 \sim 2.56\mu\text{m}$ ，因此水镁石纤维、海泡石易与植物纤维之间产生表面交织力，将三者交联在一起。加上海泡石纤维较柔软，极易将水镁石纤维与植物纤维三者网结在一起，形成很好的网络结构，从而提高纸张的性能指标。

7.5 小结

(1) CPAM 对硅灰石进行改性，主要是由于 CPAM 与颗粒间的位阻效应和静电中和作用使硅灰石有较好的分散效果，硅灰石改性中，酰胺官能团通过氢键吸附在矿石带氧部分的氧上，使硅灰石表面电位下降。CPAM 吸附硅灰石颗粒的同时，也跟植物纤维作用，由于酰氨基（极性）能与纤维表面纤维素分子的羟基形成氢键，从而提高了硅灰石与植物纤维之间的结合力以及纸张的留着率。

(2) 超声波主要通过压电换能器产生的快速机械振动波的渗透作用促进海泡石纤维的分散和单束化。其作用机理有以下几点：加速介质质点运动、空化作用、超声波的振动匀化作用。矿物纤维在超声波场作用下不但作为介质质点获得自身的巨大加速度和动能，而且通过“空化效应”获得强大的外力冲击，可以让

海泡石纤维束充分解离和分散, 超声波的振动匀化作用可以使海泡石纤维分散体系更加稳定。

(3) 由于 OT 渗透到纤维水镁石纤维间, 在表面发生吸附, OT 吸附分子疏水基团间的斥力和 OT 与水之间的亲和力使纤维产生松解作用。因此 OT 可以对水镁石起到松解的功能, 使水镁石呈现单纤维化。

(4) 复合纤维界面的作用力主要为: 静电作用力, 范德华力, 改性剂 CPAM 酰胺基与纤维素羟基形成氢键, 纤维之间的表面交织力等使矿物纤维和植物纤维网结在一起形成很好的网络结构, 从而提高了纸张的性能。

第八章 结论与展望

8.1 结论

造纸原料是造纸工业发展的基础,在我国造纸工业持续发展过程中,造纸原料是我国造纸工业发展的最大难题。寻求价格低廉而又可部分取代植物纤维、改善纸品性能而又不污染环境的新的造纸原料,对造纸工业的可持续发展具有重要意义。本研究着眼于研究开发一种新型复合纤维,其主要组成为非金属矿物纤维和植物纤维的复合材料,以取代部分植物纤维。本文从研究硅灰石、海泡石、纤维水镁石等非金属矿物纤维的物化特性出发,对矿物纤维的分散提纯、改性,矿物纤维和植物纤维的复合,纸张的抄造及性能测试进行了系统试验研究,取得了以下主要研究成果。

1、对硅灰石、海泡石、纤维水镁石以及植物纤维的试样特性进行了比较系统的研究,特别是对矿物纤维与植物纤维的结构、表面电性和微观显微镜图片进行了分析和比较,为复合纤维的应用研究提供了必要的理论指导。

2、系统研究了硅灰石的改性,海泡石纤维、纤维水镁石的分散提纯,使矿物纤维基本单束化,为矿物纤维的复合应用奠定了基础。

(1) 用阳离子淀粉、CPAM 对硅灰石进行改性,都可以使硅灰石表面电位的绝对值下降。CPAM 改性的效果较明显,且对抄纸过程有利,因此试验采用 CPAM 对硅灰石改性。

(2) 海泡石纤维的分散提纯试验,矿浆浓度为 1.0%,六偏磷酸钠作分散剂,分散剂用量为 3.0%,搅拌机转速为 900r/min,搅拌时间 30min,再经超声波处理 30min,可使海泡石纤维基本单束化。

(3) 纤维水镁石分散提纯试验,矿浆浓度为 1.0%,采用 OT 按水镁石与 OT 的质量比为 1: 0.10 用量,浸泡 20h,再在转速为 1000r/min 高速搅拌机中分散 40min 后,纤维水镁石分散均匀,基本上呈现单束化。

3、系统地进行矿物纤维和植物纤维的复合抄纸实验室试验,首次进行了复合矿物纤维(改性硅灰石/纤维水镁石、改性硅灰石/海泡石、纤维水镁石/海泡石)和植物纤维的复合试验,取得了较好效果。

(1) 添加矿物纤维(硅灰石、海泡石、纤维水镁石)其纸片的性能明显优于添

加一般填料碳酸钙、滑石粉的性能,表明矿物纤维在复合纤维中不是起一般填料的作用,而有其矿物纤维的效应。

(2) 硅灰石,特别是改性硅灰石可以改善纸片的性能,其添加量可达 30% (硅灰石)~40% (改性硅灰石),改性硅灰石效果更明显,因而硅灰石纤维的改性对复合纤维的结合强度和纸片的性能具有重要作用。

(3) 海泡石纤维对纸片的耐折度、伸长率有明显下降,而其撕裂度、撕裂指数都有所提高,海泡石的加入量不超过 30% 为宜。

(4) 纤维水镁石随加入量的增加,纸片性能指标下降,特别是加入量超过 30% 后,其指标明显下降,与加入海泡石相比,其撕裂度、撕裂指数指标稍低,其原因是海泡石的纤维本身的长度和纤维强度较大。

(5) 海泡石/改性硅灰石、纤维水镁石/硅灰石、纤维水镁石/改性硅灰石、纤维水镁石/海泡石 (都为 1:1) 矿物复合纤维,其纸片性能优于单一矿物纤维。特别是海泡石/改性硅灰石、纤维水镁石/改性硅灰石、纤维水镁石/海泡石 (都为 1:1) 矿物复合纤维其纸片的性能更佳,其主要原因是矿物纤维特性的协同作用,提高了纸片的性能,加入量可以达 30%~40%。

(6) 从 SEM 电镜照片中可以看到,矿物纤维在纸片中分布较均匀,与植物纤维形成了网状交织结构,在纸品中可替代部分植物短纤维。

4、200mm 长网纸机中试表明,在适宜的纤维复合条件下可获得较好的成纸综合性能。

(1) 改性硅灰石与滑石粉相比具有较高的白度,磨耗度和加填后浆料的滤水度相近;在手抄片中的单程留着率是碳酸钙的 1.5 倍,滑石粉的 2 倍;在相同灰分下,改性硅灰石加填的手抄片具有较高的强度性能,与对比样滑石粉和碳酸钙相比,抗张指数分别提高了 22%、10%,耐破指数分别提高了 24.1%、9.6%,耐折度分别提高了 123%、51.5%;改性硅灰石对成纸松厚度无明显影响,白度、不透明度略低于滑石粉或碳酸钙。

(2) 改性硅灰石与海泡石按 1:1 混合加填,成纸在灰分较高时,抗张强度、耐破度、耐折度等强度性能明显比加填滑石粉的纸页差,但撕裂度、不透明度较高;在灰分较低时,可获得较好的成纸综合性能。

(3) 改性硅灰石与纤维水镁石按 1:1 混合使用,能赋予成纸较好的综合性能。当纸页灰分比对比样加填纸页的灰分大约低 2% 时,除成纸白度较低外,断裂长、耐破度、耐折度等主要性能指标均优于滑石粉或碳酸钙;在成纸灰分高出对比样加填纸页 2% 时,成纸的综合性能与滑石粉相当。

(4) 与对比填料滑石粉相比,改性硅灰石加填量高 8% 左右时,成纸仍能获得

较好的综合物理性能，从而可以降低相应量的植物纤维用量，具有较好的经济效益；改性硅灰石与海泡石或与纤维水镁石如按适当比例混合，能在提高成纸灰分的同时，纸页保持较好的物理性能。

5、初步探讨了硅灰石的改性机理、海泡石、纤维水镁石的分散机理、复合纤维界面作用机理。

8.2 展望

矿物纤维是采用现代加工技术，将自然产出的白色纤维状矿石经超细粉碎、分散解离、表面改性后的造纸用新材料。矿物纤维不同于植物纤维，也不同于传统的填料（高岭土、碳酸钙、滑石）。矿物纤维在造纸中的开发应用有助于降低生产成本，提高纸品的经济性；具有替代部分植物纤维，减少森林开采，缓解我国“纸林一体化”的同期压力，有利于环境保护，也将有助于开发纸品新功能、新用途和新领域，也为我国的非金属矿资源利用提供了一个新途径。根据本研究的结果表明：纤维状非金属矿与植物复合纤维用于造纸具有广阔的市场空间和较大的社会与经济价值。本研究部分结果填补的国内外研究的空白，对今后的深入研究具有一定的指导作用。

参考文献

- [1] 詹怀宇. 纤维化学与物理. 北京: 科学出版社, 2005
- [2] 韩金梅. 制浆工艺与技术. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [3] 文琼菊. 常用纸张品种简明手册. : 化学工业出版社, 2005
- [4] 修慧娟, 李金宝, 王志杰. 造纸用非植物纤维的种类和性质[J]. 西南造纸, 2002, 3: 28~30
- [5] 余贻骥. 值得关注的中国造纸工业. 江苏造纸, 2005, (3): 2~8
- [6] 中国造纸协会. 中国造纸工业 2004 年年度报告. 江苏造纸, 2005, (5): 2~9
- [7] 张志明. 聚合氯化铝对造纸废水的混凝处理研究[J]. 环境科学导刊, 2007, 26 (4): 39~41
- [8] 林乔元. 我国造纸工业碱法制浆水污染的防治[J]. 中国造纸. 2003, 122 (9): 62~68
- [9] Phipps J S, Skuse D R. Material recovery and re-use technologies for the paper industry. Paper Technology, 1999, 40(1):37~42
- [10] Helena Wisur, Lars~Arne Sjoberg and Per Ahlgren. Selecting a potential swedish fibre crop: fibres and fines in different crops as an indication of their usefulness in pulp and paper production[J]. Industrial Crops and Products, 1993, 2(1):39~45
- [11] Rousu Paeivi, Niinimaki. Nonwood pulp constituents Part I - The effect on pulp and paper properties[J]. APPITA JOURNAL, 2007, 60 (3): 217-221
- [12] Ljusegren Ingela, Wiberg Bengt, Lindblom Anna Tubek, etal. Papermaking potential of Scandinavian softwood pulp together with non-wood pulp[J]. NEW TECHNOLOGIES IN NON-WOOD FIBER PULPING AND PAPERMAKING, 2006 : 281-286
- [13] Lex M, Tamms O. Kaolin fillers under changing papermaking conditions[J]. WOCHENBLATT FUR PAPIERFA BRIKATION, 2003, 131 (5): 233-237
- [14] Ashori. Nonwood fibers - a potential source of raw material in papermaking[J], Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2006,45:1133-6,
- [15] 邝仕军. 造纸工业若干重要前沿研究课题[J]. 中国造纸, 2003, 22 (1): 55
- [16] Fardim, Pedro. Paper and surface chemistry- part 1- Fibre surface and wet end chemistry[J]. Tappi Journal.2002, 1(9):30~43
- [17] 胡宗渊. 用科学发展观思考我国造纸工业的发展. 中华纸业, 2005, 26(3): 6~10
- [18] 孙传敏, 钟素华, 刘沧龙等. 改性石硅灰石在新闻纸造纸业中的双重环境效应成都理工大学学报(自然科学版), 2003, 30(6): 629~634
- [19] Evstigneyev E, Shashilov A, Cellulose recrystallization in the alkaline pulping of wood. Use of Minerals in Papermaking, 1998, 517~522

- [20] Bown, Richard. Particle size, shape and structure of paper fillers and their effect on paper properties. *Use of Minerals in Papermaking*, 1998, 64~70
- [21] Sahiki Gia Hiko, Takahiko. The general situation and development of Japan's paper industry. *China pulp and paper industry*, 2005, 26(12):74~78
- [22] Fardim, Pedro. Paper and surface chemistry- part 1- Fibre surface and wet end chemistry. *Tappi Journal*.2002, 1(9):30~43
- [23] 聂永俊. 矿物复合纤维在造纸中的应用研究: [D]. 南京: 南京林业大学制浆造纸工程, 2005 : 7
- [24] 施玉北. 矿物复合纤维在造纸工业中的应用[J]. *西南造纸*, 2003, 32 (5): 32~34
- [25] 叶兆飞. 矿物复合纤维在纸袋及纸板中的应用初探[J]. *西南造纸*. 2005, 34 (1): 36~38
- [26] 王建, 周作良, 雷建民. 纤维状矿物在造纸中的应用[J]. *中国造纸*, 2004, 23(7):37~39
- [27] Helena Wisur, Lars~Arne Sjoberg and Per Ahlgren. Selecting a potential swedish fibre crop: fibres and fines in different crops as an indication of their usefulness in pulp and paper production[J]. *Industrial Crops and Products*, 1993, 2(1):39~45
- [28] Matin R S E, Cowling R D. Re-use of mineral and fines from paper mill waste streams[J]. *Use of Minerals in Paper Making*, 1998, 227~238
- [29] P. Cappelletto, F. Mongardini, B. Barberi, M. Sannibale. Papermaking pulps from the fibrous fraction of *Miscanthus* and *Giganteus*[J]. *Industrial Crops and Products*, 2000, 11(2):205~210
- [30] 刘仁庆. 前景诱人的特种纸. *上海造纸*, 2004, 35(8):31~35
- [31] 赵宇龙, 沈上越. 我国硅灰石产业现状及其表面改性表征. *化工矿物与加工*. 2003, (5):1~4.
- [32] 施玉北. 矿物复合纤维在造纸工业中的应用. *西南造纸*, 2003, 32(5):32~34
- [33] 马正先, 盖国盛, 胡小芳. 硅灰石针状粉超细粉碎技术的研究现状. *中国非金属矿工业导刊*, 1999, (11):32~34.
- [34] 刘新海, 杨友生, 沈上越. 超细高长径比硅灰石制备技术研究. *非金属矿*, 2005, 28(2):32~33, 58
- [35] 胡琳娜, 刘盘格, 聂荣琴. 废纸再利用技术. *纸和造纸*, 2004, (3): 92~94
- [36] 杨鸿章, 于晋良. 矿物纤维代替植物纤维的应用与展望. *中华纸业*, 2004, 25(12):56~58
- [37] Ozcan, Adnan, Sahin. Adsorption of nitrate ions onto sepiolite and surfactant-modified sepiolite. *Adsorption science and technology*. 2005, 23(4):323~333
- [38] A.Askin, D. Topaloglu Yazici. Surface characterization of sepiolite by inverse gas chromatography. *Chromatographia*, 2005, 61(11):625~631
- [39] Galan E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay*

Minerals,1996,31(4):443~453

- [40] Sastre Pascual, Jose Luis. Production of sepiolite in Spain. Mining Magazine, 1986, 154(1):24~25
- [41] 艾常涛, 李珍, 于一鹏. 超细粉碎与海泡石单纤维剥离研究. 化工矿物与加工, 2005, (6):13~15
- [42] 高玉杰, 魏华丽, 陈启杰, 王继忠等. 海泡石新原料造纸研究. 天津造纸, 2001, (3):7~14
- [43] 王继忠. 海泡石新原料造纸研究. 天津造纸, 2001, (3):7~14
- [44] 杨守生. 海泡石阻燃纸的研制. 中国造纸学报, 2005, 20(1):153~155
- [45] 雷建民, 刘文静, 王建. 纤维状矿物在造纸生产中的应用试验[J]. 纸和造纸. 2006, 25: 38~39
- [46] 马正先, 盖国盛, 胡小芳. 硅灰石针状粉超细粉碎技术的研究现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 1999, (11):32~34.
- [47] 俞锦红, 张美云, 李颖. 特种纸用的非植物纤维[J]. 纸和造纸. 2005, 25 (1): 53~55
- [48] 王春智, 高玉杰. 提高海泡石石配抄植物纤维生产滤纸质量的措施[J]. 中华纸业. 2006, 27 (12): 39~41
- [49] 公维光. 海泡石的开发利用. 纸和造纸, 2002, (3):53~54
- [50] 李爱玲. 天然石膏及其开发利用研究进展[J].矿产与地质. 2004,18(5): 498~501
- [51]. 施岩, 谢来苏. 一种新型造纸原料——石膏微纤 [J]. 西南造纸. 2000, 6: 18.
- [52]. 李鸿魁, 李新平等. 石膏微纤维用于纸张增强的初步研究. 中国造纸. 2005, 24 (2) .
- [53]. 石岩, 谢来苏. 一种新型造纸原料-石膏微纤. 西南造纸. 2000, 6 (18) .
- [54] 毛常明, 陈学玺. 石膏晶须制备的研究进展[J]. 化工矿物与加工. 2005,(12): 34~36
- [55] 李鸿魁, 李新平, 王惠琴, 岳小鹏. 石膏微纤维用于纸张增强[J].纸和造纸. 2005,(6): 58~59
- [56] Mc reless. Bob 14th Industrial Minereals Intern at—Tonal Congress [C].2000, 3: 26~29, Denver, USA
- [57] Mc Creless. Bob 7th North American Industrial Minreals Annual Meeting [C].2002, 9: 29~100
- [58] Hitotsuyanagi,A.etal.,JP[P]. 10226,789. 1998-08-25
- [59] Suwabe,E.etal., JP [P]. 1029,227,1998-02-03
- [60] Anon. Ind[J]. Industrial Minerals 1997,(361): 45~53
- [61] 董发勤, 万朴, 盼兆橹等. 纤维水镁石(水镁石纤维)应用矿物学研究[M]. 四川: 科学技术出版社, 1997, 115~143
- [62] 何云南. ATH 在无卤阻燃聚乙烯电缆料中的应用研究[J]. 高分子材料与工程, 1992, 8 (6): 126~130
- [63] 臧克峰. 天然水镁石的表面处理及其对 ABS 的低卤阻燃研究: [D]. 大连: 大连理工大

- 学, 2001
- [64] 姜玉芝, 韩跃新, 印万终等. 纤维状氢氧化镁阻燃剂研究现状与展望[J]. 有色矿业, 2005, 7 (21): 71~72
- [65] 赵敏杰. 水镁石短纤维无卤阻燃剂制备与应用研究: [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2005
- [66] 罗振敏, 任大伟. 天然纤维水镁石在阻燃材料中的应用[J]. 非金属矿. 2001, 24 (3): 21~23
- [67] 王丽秋, 李青山等. 纤维级氢氧化镁阻燃体系研究[J]. 功能高分子学报, 1998, 11 (3): 351~353
- [68] Hornsby P R, Watson C L. Mechanism of smoke suppression and fire retardancy in polymers containing magnesium hydroxide filler[J]. Plant Rubb Process Appl, 1989, 11(1): 45~51
- [69] 同鑫, 翁阳, 王军. 水镁石纤维对混凝土力学性能的影响初探[J]. 山西建筑, 2007, 33 (8) 186~187
- [70] liu kaiping, cheng hewei, zhou jing'en. Investigation of brucite-fiber-reinforced concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 2(17)
- [71] 刘开平, 宫华, 邹敬恩. 海泡石表面电性研究. 矿产综合利用, 2004, (5): 15~21
- [72] 胡琳娜, 尚德库, 刘新福等. 玄武岩纤维/植物纤维复合纸板及形体材料研究. 纸和造纸, 2003, (3): 19~31
- [73]. 胡琳娜, 尚德库等. 植物纤维 玄武岩纤维复合材料的界面作用机理. 高分子材料科学与工程. 2004, 11: 20 (6) .
- [74]. 杨飞华. 天然非石棉纤维矿物分散叩解试验研究. 非金属矿. 2002, 9: 25 (5)
- [75]. 杨亚莉, 张陶芸. 坡缕石的开发利用. 纸和造纸. 1994, 4.
- [76] 罗果, 郑炽嵩, 胡健等. 玻璃纤维与植物纤维的配抄性能研究. 造纸科学与技术, 2002, 21 (4): 17~19
- [77] 张赣霞, 陈新泉, 赵向阳等. 矿物纤维配抄单面涂布白纸板的研究. 上海造纸, 2004, 35 (3): 16~20
- [78] Demidenko N I, Telnova G B. Microstructure and properties of a material based on natural wollastonite. Glass and Ceramics. 2004, 61 (5): 183~186.
- [79] Webb, Leslie. Minerals in papermaking maintain growth momentum. Pulp and paper international, 1997, 39 (5): 43~47
- [80] 池波, 沈上越, 李珍等. 硅灰石表面改性实验研究. 岩矿测试, 2001, 20 (1): 57~41
- [81] 吴伟端. 硅灰石/橡胶复合材料界面行为[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2001: 1~3
- [82] Demidenko N I, Telnova G B. Microstructure and properties of a material based on natural wollastonite[J]. Glass and Ceramics. 2004, 61 (5): 183~186.
- [83] Webb, Leslie. Minerals in papermaking maintain growth momentum[J]. Pulp and paper

- international, 1997, 39(5):43~47
- [84] 李国胜, 梁金生, 丁燕. 海泡石矿物材料的显微结构对其吸湿性能的影响. 硅酸盐学报, 2005, 33(5):604-608
- [85] 宋功宝, 万朴, 彭同江. 海泡石的化学成分研究. 西南工业学院学报, 1997, (3):38-42
- [86] 李静, 高玉杰, 任继春. 海泡石的活化. 纸和造纸, 2003, (3):46-47
- [87] 宋功保, 张宝述, 刘福生等. 坡缕石海泡石超细效应研究. 非金属矿, 1999, 22:58-60
- [88] 刘开平, 陆盘方, 宫华等. 海泡石纤维化学松解工艺研究. 矿业研究与开发, 2004, 24(4):25-30
- [89] Ball M C et al. The dehydration of brucite. Mineral. Maga., 1961, 32:754-765
- [90] Brindly G W et al. The texture of single crystal of brucite. Acta Cryst., 1952, (5):412-413
- [91] Dong Faqin et al. Pollution and hypostatic health of fibrous brucite. In: Abstracts of 29th IGC, vl. [s. l.]: Kyoto, Keirin Association, 1992, 218
- [92] Dong Faqin et al. The solubility and health effect of fibrous brucite. In: Abstracts of 30th IGC, vl. [s. l.]: Beijing, China, 1996, 46
- [93] Ellenman D D et al. Proton positions in brucite crystals. J. of Chem. Physics, 1956, 25(4):742-744
- [94]. Robert A. Baan and Yann Grosse. Man-made mineral (vitreous) fibres: evaluations of cancer hazards by the IARC Monographs Programme[J]. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis. 2004, 553(1): 43~58.
- [95] 刘书钗. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1~183
- [96] 孔葆青, 魏丽芬. 植物纤维的化学组成与纸浆性能[J]. 湖北造纸, 2004, (2):6~7
- [97] 郭义明. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1991
- [98] Scott W E. Principles of wet end chemistry[J]. Atlanta: Tappi Press, 1996
- [99] 张光华. 造纸湿布化学原理及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998
- [100] 吴之瑜. 造纸助留剂的应用和环境保护[J]. 造纸化学品, 2003 (2): 26
- [101] Mei Y, Abetz C, Birkert O. Calcium carbonate and cellulose fibers: mechanistic studies and their application in papermaking[J]. Journal of Applied Polymer Science, 102, (1) : 2006: 233~41
- [102] 刘淑鹏. 纤维水镁石与硅灰石在造纸工业中的应用试验研究. [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007
- [103] 胡琉球. 造纸用非金属矿物与植物复合纤维制备与性能研究. [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007
- [104] 张晓丽, 杨冬梅. 海泡石配纤维原料抄造耐高温纸[J]. 纸和造纸, 1998 (6): 37~38
- [105] Li Zhen, Yao Shuzhen, Shen Shangyue, et al. Study on the interfacial properties between the fibrous wollastonite and a polypropylene composite material.

- Kuangwu Yanshi. 2005, 25(3):67-70
- [106] Demidenko N I, Podzorova L I, Rozanova V S, et al. Wollastonite as a new type of raw materials. *Glass and ceramics*, 2001, (9):15-17
- [107] 沈上越, 池波, 李珍. 硅灰石表面改性及效果评价. *矿产保护与利用*, 2000, (6):25-29
- [108] 马云海, 佟金. 硅灰石表面改性研究. *电子显微学报*, 2005, 21(5):749-750
- [109] 沈上越, 李珍, 张德等. 硅灰石表面改性及其在丁苯橡胶中的应用. *合成橡胶工业*, 2003, 26(1):28-31
- [111] 张光明. 超声波水处理技术. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006
- 块
- [112] Morris C A, Anderson M L, Stroud P M, et al. Silica sol as a nan glue:flexible synthesis of composite aero gels[J]. *Science*, 1999(121): 254~259
- [113] 何桂春, 毛益平, 倪文. 超声波技术在选矿中的应用. *金属矿山*. 2003(12): 40~44
- [114] F. D. Smith., *Phil. Mag.*, 1935(19): 1137
- [115] 胡军, 康文泽. 超声波在矿物加工中的应用与研究进展. *中国煤炭*, 2004, 30(3): 41~43
- [116] 邓国初, 卢永定, 杨友生. 天然水镁石纳米纤维制备及其理论强度计算[J]. *非金属矿*., 2003, 26 (3): 3~5
- [117] 胡筱敏. 化学助滤剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999
- [118] 张宏伟, 唐爱民, 陈港等. PAM 特性对矿物纤维留着及纸张性的影响[J]. *中国造纸学报*, 2007, 22 (2): 59~63
- [119] 徐燕莉. 表面活性剂的功能. 北京: 化学工业出版社, 2000, 194-197
- [120] 胡琳娜, 尚德库, 李世杰等. 植物纤维/玄武岩纤维复合材料的界面作用机理. *高分子材料科学与工程*, 2002, 20(6):29-32
- [121]. Weir M R, Rutinduka E, Detellier C, et al. Fabrication, characterization and preliminary testing of all-inorganic ultrafiltration membranes composed entirely of a naturally occurring sepiolite clay minerals[J]. *Journal of Membrane science*, 2001, 182:41
- [122]. Wang Q K, Matauura T, Feng C Y, et al. The sepiolite membrane for ultrafiltration[J]. *Journal of Membrane Scienca*, 2001, 184:153
- [123]. Pedro Fardim, Teresa Moreno and Bjarne Holmbom. Anionic groups on cellulosic fiber surfaces investigated by XPS, FTIR-ATR, and different sorption methods[J]. *Journal of colloid and interface science*. 2005, 290(2): 383-391.
- [124]. Wesley L. Whipple and C. Maltesh. Adsorption of Cationic Flocculants to Paper Slurries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002, 256(1): 33-40.
- [125]. Kasan Duarte, Walter Toledo Schneider and Manoel Robério Ferreira Fernandes. Effect of the incorporation of a novel natural inorganic short fiber on the properties of polyurethane composites[J]. *Polymer testing*, 2005, 12.
- [126]. T. Kavas, E. Sabah and M. S. Çelik. Structural properties of sepiolite-reinforced cement composite[J]. *Cement and Concrete Research*.

- 2004, 34(11): 2135-2139.
- [127]. E. Angulo, J. Brufau and E. Esteve-Garcia. Effect of sepiolite on pellet durability in feeds differing in fat and fibre content[J]. *Animal Feed Science and Technology*. 1995, 53(3): 233-241.

致 谢

本论文是在导师余永富院士和袁继祖教授指导下完成的。余院士深邃的科研思想、精湛的学术造诣、严谨的治学态度、踏实的工作作风和科学的管理方法让我永远铭记；袁教授在学科上的崇高威望、扎实的学术理论、一丝不苟的科研态度、追求创新的科研精神、为论文选题至论文撰写全过程倾注的精力和心血让我受益匪浅。在此，我向尊敬的导师致以衷心的感谢和崇高的敬意！

本文的研究工作得到国家科研院所专项研究资金项目的资助，本文的完成还得到武汉理工大学胡流球、刘淑鹏、晏全香，中国造纸制浆研究院曹振雷教授、彭建军教授，国家非金属矿深加工工程技术研究中心王学群教授级高工、张明教授级高工的热情指导和大力支持。在此，致以诚挚的谢意！

十分感谢在百忙之中对论文进行评阅和参加答辩会的各位老师和专家！

攻读博士学位期间发表的论文

1. Tangjingyan , Zhangtao 、 Calcined Kaolin utilisation & development of Kaolin sourced from coal seams.6th Chinese Industrial Minerals Conference Mineral fillers,2005,9
2. 唐靖炎,张明等 纤维水镁石的松解技术研究. 非金属矿,2008,2
3. 唐靖炎,何保罗 我国非金属矿开发利用可持续发展策略.中国建材,2005,12
4. 唐靖炎,何保罗 我国非金属开发利用现状.中国建材,2006,1
5. 唐靖炎,王学群等 二十一世纪非金属矿物环保材料的发展前景及建议.非金属矿,2003,3
6. 程卫泉,唐靖炎等 煤系高岭岩无污染无尾矿化高效开发利用.非金属矿,2005,3
7. 方继敏,马涛,唐靖炎等 白毛坪辉沸石初步特征及对 CaO_2 分解释氧的研究.非金属矿,2005,4
8. 方继敏,郇静,唐靖炎等 宜昌煤系高岭土低温煅烧降低 COD 的实验研究.矿业研究与开发,2007,3
9. 刘淑鹏,袁继祖,唐靖炎等纤维水镁石的研究进程与应用前景.矿业快报,2007,4

附录一 攻读博士学位期间承担和完成的课题

1. 国家科技部院所专项研究资金项目
造纸用非金属与植物复合纤维加工技术研究 (NCSTE-2005-JK-ZX-268)
2. 国家科技部院所专项研究资金项目
高固含量造纸涂料用高岭土加工技术研究 (NCSTE-2006-JK-ZX-258)
3. 国家科技部院所专项研究资金项目
中铝煤矸石开发玻璃纤维用矿物材料 (NCSTE-2007-JK-ZX-264)
4. 中俄政府间科技合作项目
超细高纯石英新材料的研究 (2003DFBA0008)
5. 国家科技部院所专项研究资金项目
药物制剂新辅料—天然硅酸镁铝材料的研究 (2004EG232167)
6. 国家科技部院所专项研究资金项目
煤系高岭土增白煅烧新工艺 (2003EG232203)
7. 国家“十一五”科技支撑计划项目
非金属矿资源综合利用技术研究 (2006BAB12B00)
8. 国家“863”计划项目
固沙植被新材料与低成本制备技术 (2001AA322120)

附录二 攻读博士学位期间获得的专利

1. 郁建国、唐靖炎、王学群、蔡建、于阳辉：
一种高效低成本膨润土复合液态固沙材料及其制备方法，发明专利
ZL200410014510.0
2. 张明、唐靖炎、王学群：
采用脉石英制备超细高纯石英材料的方法，发明专利 ZL2004100014058.8
3. 唐靖炎、程卫泉、禹琦、方建国、官波：
高效磨剥机，实用新型 ZL0321652.1

附录三 攻读博士学位期间获奖

1. 煤系高岭土深加工规模化生产工艺技术、专用设备的开发应用，获 2004 年度中国建筑材料科学技术进步二等奖（2004-J-2-02-R03）。