

新型纳米抗菌涂料：攻克滑石粉凝聚难题，低成本提升纸张性能

摘要

造纸企业不断寻找新的方法来改善涂料纸的性能。颜料的加入可赋予纸张涂料新的功能，例如，二氧化钛(TiO_2)和滑石粉因其白度和其他有益特点而被认为是造纸涂料和制造中最有名的颜料。

然而，滑石粉的分散性较弱，滑石粉颗粒在分散过程中会发生凝聚，这一缺点需要克服才能应用，这意味着成本较高。因此，本文采用核-壳技术对滑石粉表面进行改性，提高滑石粉的分散性，促进滑石粉在改善纸张性能方面的应用。

核-壳颜料是由一层薄薄的(纳米和微粉)二氧化钛沉淀在滑石粉颗粒上组成。利用XRF, SEM, TEM 等技术对制备的滑石粉/ TiO_2 核壳颜料表征，并将其掺入涂料纸中，评估其对涂料纸不同性能的影响。结果表明，纳米滑石粉/ TiO_2 具有独特的化学和形态结构，不仅改善了涂料纸的物理、机械和光学性能，而且提高了涂料纸的抗菌活性，特别是与涂有微粉化的滑石粉/ TiO_2 的纸相比。

关键词：纸涂料，核-壳，颜料，滑石粉/ TiO_2 ，抗菌效果

概述

包装在工业中有许多不同的作用，例如，保护、安全、可用性的增强、吸引人的外观、优化设计和特定的客户要求等。虽然塑料，玻璃和金属是很好的包装材料，但它们很难回收，在环境中不易分解，而且不安全。

包装通常被认为是“一次性用途”，即只使用一次。毫无疑问，包装垃圾已经成为一个全球性的问题，原因是人类每年制造的垃圾数量急剧增加¹。



纸张为这个问题提供了一个环保的解决方案；它们的生产成本较低且可以同时回收利用。**纤维素纸**是一种可再生的，柔性的，可生物降解的材料，主要由纤维素制成，并从各种天然来源中提取，它可以广泛用于通信，教育，食品包装，卫生和工业。纤维素纸在机器上形成，然后开始干燥，但表面可以保持粗糙和多孔²。为了克服纤维素纸固有的缺陷以及扩大其应用范围，各种先进技术被广泛的研究，得到了高度发展。**表面涂层**是一种方便和简单的解决方案，可以提供比湿端成型工艺更多的商业化生产优势，并且可以容易提高纸张的机械和光学性能³。

涂料纸是一种纸和涂层混合物的复合结构，涂层混合物主要由**颜料、粘合剂、添加剂和水**组成。粘合剂将所有这些成分(颜料和添加剂)粘合在一起，并将它们固定在纸基质上。

颜料是涂料混合物中最丰富的成分，并且是形成控制涂层性能的最重要部分。颜料可以单独使用，也可以混合使用。决定涂层结构，光学性能和涂料纸性能的至关重要的颜料特性是它们的形状，尺寸和尺寸分布^{4,5}。

纳米技术的进步已经成为开发用于涂料的**纳米颜料**的一个里程碑，因为它们具有特殊的光学，电子，光催化和生物特性。小的颗粒尺寸和大的表面积，除了提供新的功能还可能会给纸一个高的表面质量(极其光滑的表面)和良好的光学质量。人们对**纳米颜料在造纸中的具体应用**进行了各种研究，应用于制造低透气性、保护性、疏水性、抗菌性能、光催化纸、电子纸和印刷电子纸的高质量纸张。

Teng 等人利用纳米 TiO₂涂层研究了自清洁纸张的化学稳定性。研究表明，纳米颜料在提高纸张的耐用性和自清洁性能方面具有潜在的应用前景⁶。纳米颜料有一个重要的问题，它通过纸张的空隙(网孔)，让涂料混合物在纸张表面不稳定。

因此，为了克服这一重要的缺点，造纸企业一直在寻求新的经济上可行的方法，同时具备较高的纸张性能。由于核-壳颜料具有不同组分和不同粒径的混合结构，因此可以使用**核-壳颜料**修改这种设定情况，从而避免核-壳颜料通过纸张空隙^{7,8}。

由于核-壳结构粒子是由不同化学成分和粒径的材料构成，因此引起了人们越来越多的研究兴趣。最后，它们在一起表现出不同材料的独特性能，特别是在操纵表面功能以满足不同的应用要求方面⁹。众所周知，这些核-壳色素的主要性质是通过外壳部分来表现的。因此，**核-壳结构粒子的应用不仅可以降低传统颜料的高成本，而且可以提供与普通颜料相比新的独特特性和形态结构。**

随着原材料和能源成本的激烈竞争不断增加，这些新材料是未来解决纸张生产挑战问题的解决方案之一。此外，这也是一种合理的解决方案，可以阻止纳米颗粒通过，将其分配到纸表面，从而提供更稳定和强烈的颜色。



滑石粉被认为是一种无机聚合物，基于两种基本的“单体”结构-硅四面体和镁八面体-因为它包含一个连续的八面体层连接在三角形边的八面体。这种独特的结构使滑石粉成为加强造纸过程和生产新的纸张涂层的良好候选者，同时为不同用途的纸张增加了新的，独特的和增强的特性¹⁰。然而，滑石粉在造纸工业中的主要缺陷是它的颗粒之间会发生凝聚。

微粉化和纳米 TiO_2 颗粒已被用作纸张涂料的高性能颜料，它具有高折射率、优越的亮度，高等级的白度，理想的遮盖力，抗菌作用以及在碱性和酸性介质中的不溶性等优点¹¹。

TiO_2 除了能促进无机和有机化合物的分解外，还具有抑菌生长的抑制特性，可用于卫生和灭菌方面。在材料表面涂二氧化钛用来获得高效的抗菌性能。目前，由于 TiO_2 资源短缺和成本高，寻找替代材料替代 TiO_2 具有深远的意义。

这项工作的目的可以表述为：

- (1)制备一种新型的多功能颜料，以滑石粉为经济块(核心)，以微米级和纳米级的 TiO_2 层为外壳，评估这些新颜料对纤维素纸的最终性能的影响；
- (2)从光学，物理，机械性能和抗菌活性等方面研究不同粒径的外壳对纸张性能的影响；
- (3)通过表面改性提高滑石粉的分散性能；
- (4)评价新型 TiO_2 替代物(滑石粉/ TiO_2)在造纸工业中的应用效果。

实验

材料

- 滑石粉矿产自埃及阿斯旺埃德福的埃尔纳斯尔矿。

- 四氯化钛购自印度 LOBA 化学公司，纯度约为 99%。
- 制备涂料纸所用的材料是 Acronal S 360D(基于正丁基丙烯酸酯，苯乙烯和丙烯腈)和德国巴斯夫提供的聚乙烯醇增稠剂的共聚物。采用精细化工公司供应的六偏磷酸钠作为分散剂。

纳米 TiO₂/滑石粉核-壳颜料的制备

准备工作分几个步骤进行:

步骤 1: 将 5mL 四氯化钛加入 100mL 盐酸中，剧烈搅拌；然后将 50g 滑石粉粉浸入此溶液中，并在缓慢搅拌期间留出足够的时间以确保完全覆盖。

步骤 2: 将步骤 1 配制好的溶液倒入 1ml 尿素溶液中。然后，将氨溶液滴入混合物中，将 pH 值设置为中性，直到钛完全沉淀。

步骤 3: 通过 Buchner 系统进行过滤，然后将产品洗得很好并在 500-750°C 下煅烧。然后将煅烧的粉末以 300rpm 的转速进行球磨，以达到所需的尺寸。

二氧化钛/滑石粉微粉核-壳颜料的制备

取 5mL 四氯化钛加入 100mL 盐酸中，缓慢搅拌后加入 30g 滑石粉粉。接下来，在之前形成的浆料中滴入氨溶液来调节 pH 值，直到 TiO₂ 完全沉淀。然后，浆糊通过 Buchner 系统过滤并洗的很好。最后一步是在 500-750°C 下煅烧膏体，然后进行球磨以达到所需的尺寸。

仪器分析方法

X 射线荧光

用 Axios 连续 WD-XRF 光谱仪 (PANalytical) 估计所制备颜料中各元素的浓度。

扫描电子显微镜 (SEM)

扫描电子显微镜 (SEM, JX 2840; JEOL, 日本)用微分析仪电子探针来估计颗粒形态。

透射电镜(TEM)

透射电镜 (TEM, JX 1230; JEOL)用微量分析仪电子探针测定。该技术被用于确认核-壳结构的形成，并将这些结构与 SEM 结果相关联。

制备的 TiO₂/滑石粉核-壳颜料在纸张涂料中的应用

涂料纸的制备

将制备好的颜料分散在蒸馏水中，以固体含量为 50%，每 100 份加入 0.3 份六偏磷酸钠作为分散剂。将预分散的粘结剂(15pph)缓慢添加到颜料浆中 (pph=每 100 份干颜料的部分)，并调节搅拌器以调节速度，以防止在添加粘结剂时形成泡沫。最后加水调整固含量至 50%，再加入氢氧化钠调整悬浮液 pH 至 8.5。

涂料纸样品的制备

K-bar 电动半自动涂料机(NOS k101; R&K 印刷涂料设施, 英国)用于处理涂层混合物。选择一根绕着线的棒建立 6 毫米厚的湿膜。将重量为 70g/m² 的白纸样品，在标准温度 23±1℃ 和标准湿度 50±2% 的条件下，用条形切割机切割成外形尺寸为 200mm×300mm 的纸样，进行涂层处理。

涂料纸样品的性质

使用光学，机械和物理性能的标准测试来评估涂料纸样品的性能，包括制备的颜料。亮度与纸张的整体反射率有关，即纸张的视觉效率。在亮度和颜色测量仪(68-59-00-002; Buchel, 荷兰)，符合 ISO 2470-1(2009)标准。根据 ISO 2471(2008)，也使用相同的仪器估计不透明度。

纸张的不平整度是指纸张表面偏离平面的程度；它评估纸张样品和与之接触的另一个标准表面之间的流速。粗糙度据 ISO 8791-2(1990)以 mL/min 为单位进行评估。空气孔隙度是在规定条件下单位时间内单位气压差作用下通过单位面积的平均空气流量；它是根据 ISO 5636-3(1992)在 μm/ Pa·S 中评估的。粗糙度和空气孔隙度均由 Bendtsen 粗糙度测试仪(K531; Messmer Bunchel)评估。

破裂强度是以 KPa 为单位的静水压力，当纸张在受控的加载速率下扭曲成直径约为 1.2 英寸的球体时，纸张需要破裂。测量在爆炸测试仪(BT-10 TIS; Techlab Systems)上，符合 ISO 2758-3(2014)。抗拉强度单位为 KN/m，是指纸张抗直接张力的能力。当纸条的长度和速率载荷都有严格规定时，它是指掰断窄纸条所需的力。拉力实验机(T-系列 H5KT; Tinius Olsen)，根据 ISO 1924-2(2008)，使用了 1KN。

所制色素的抗菌活性实验

通过菌落形成单位(CFU)计数法评估滑石粉，微粉 TiO₂/滑石粉和纳米 TiO₂/滑石粉在涂料纸上的抗菌活性。根据 FDA 的声明，致病菌如金黄色葡萄球菌(金黄色葡萄球菌)与皮肤和食物传播疾病有关。之所以选择它进行抗菌测试，是因为它被认为是最常见的细菌之一，可以通过皮肤和呼吸系统传播到简单的底物上，因此使用纸张会增加感染。

为了测试涂料纸的抑菌率，制备金黄色葡萄球菌悬浮液(McFarland 标准 0.5)，在 Mueller-Hinton 肉汤培养基中培养。然后，将 200μL 的悬浮液加入到含有涂料纸样品和对照样品(DMSO)的 96 孔板中。在 37℃ 条件下培养 24 小时后测定 CFU 的数量。用(N/N₀) ×100 计算抑菌效果，其中 N₀ 和 N 分别为对照基质和涂纸的平均 CFU 数。用数码相机观察平板上的菌落，计数菌落数。

结果与讨论

制备颜料的表征

滑石粉/ TiO_2 核-壳颜料的形貌(SEM 和 TEM)

通过 TEM 和 SEM 技术所制备的核-壳颜料的主要形态特征和粒径如图 1, 2 所示。很明显, 对于微粒化滑石粉/ TiO_2 的样品, 不同片状形状的钛和滑石粉的颗粒相互重叠, 并且具有相同的颗粒尺寸, 范围在 0.1 和 $0.2\mu\text{m}$ 之间。而纳米滑石粉/ TiO_2 样品显示, 滑石粉颗粒为平面, 上面覆盖着平均尺寸为 10nm 的微小(纳米 TiO_2)拥挤片。

作者 | M. G. Mohamed, N. M. Ahmed, M. Samir

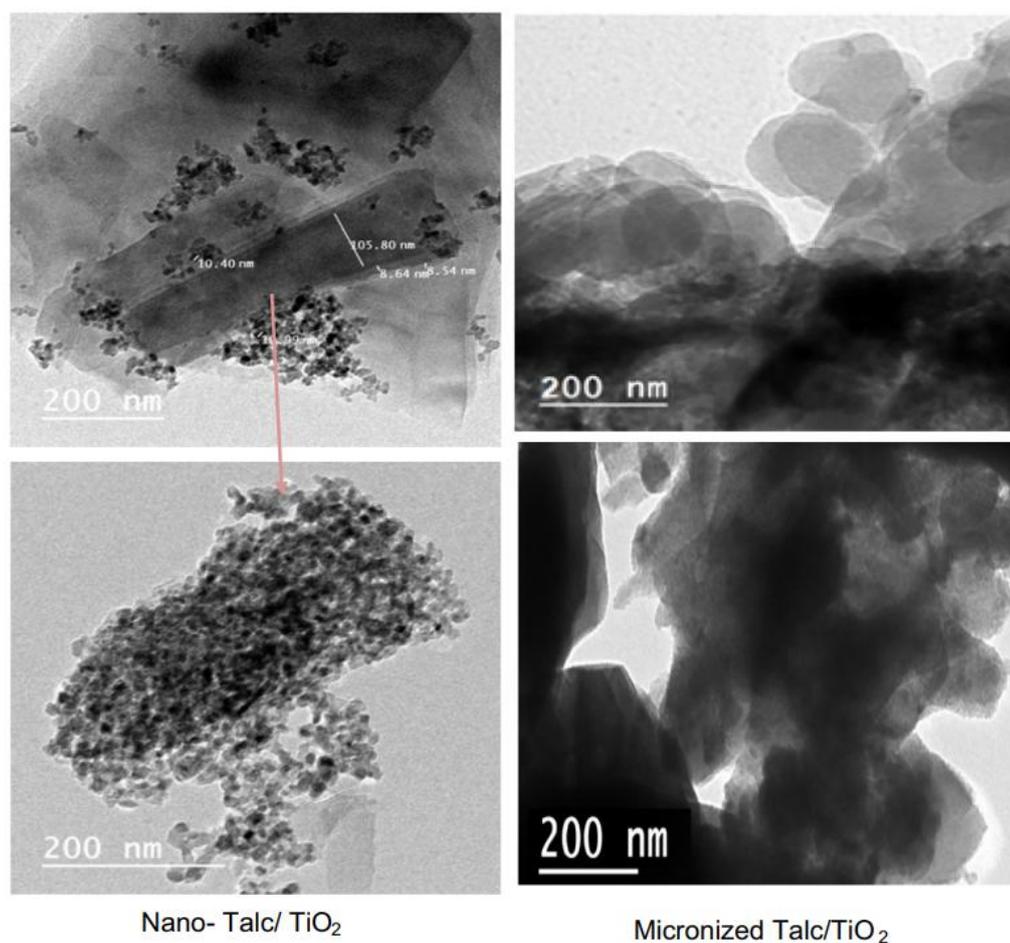


图 1 纳米和微粉滑石粉/ TiO_2 核-壳颜料的 TEM 图像

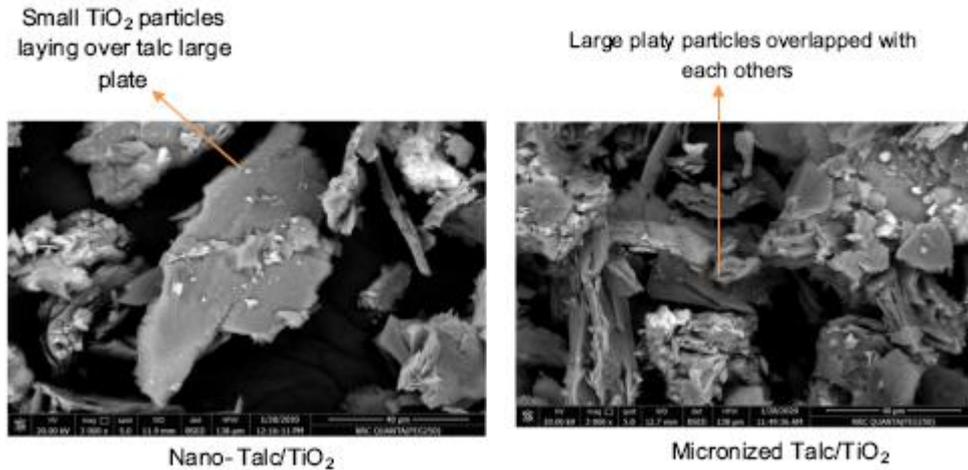


图 2: 纳米和微粉滑石粉/TiO₂ 核-壳颜料的 SEM 图像

X 射线荧光(XRF)

X 射线荧光(XRF)是检测无机结构中不同元素氧化物百分比的重要技术。表 1 所制备的核-壳颜料的 XRF 结果表明,硅和镁的氧化物是滑石粉的主要成分。核-壳色素中二氧化硅和氧化镁的含量下降是因为壳形成了屏障。这使得核心元素的检测更加困难,主要检测到的元素是壳材料。此外,在纳米滑石粉/TiO₂中, TiO₂的百分比高于微粉滑石粉/TiO₂,这是由于纳米滑石粉/TiO₂的粒径更小,比微粒化二氧化钛的表面积更大,占据了更大的空间。

Main constituents(wt%)	Talc	Nano-talc/TiO ₂	Micro-talc/TiO ₂
SiO ₂	45.4	41.7	40.32
ZnO	0.01	0.01	0.01
Fe ₂ O ₃	9.71	7.21	6.35
Al ₂ O ₃	2.21	2.11	2.02
TiO ₂	0.13	17.35	16.98
MnO	0.18	0.17	0.17
CuO	0.01	0.01	0.01
MgO	24.56	20.55	21.01
CaO	5.42	5.56	5.11
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.01
SO ₃	0.10	0.08	0.06
Cl	0.004	0.003	0.004
LOI	-	5.22	7.81

表 1 制备的核-壳色素的 XR

制备的颜料在纸张涂料中的应用

光学性质

根据其不同的用途，特别是当纸张用于印刷时，纸张的光学性能很重要。反射率，不透明度，白度和光散射是重要的光学性能，我们有必要了解纸张涂层混合物的制备和变化是如何影响它们的。我们用微米和纳米滑石粉/ TiO_2 核-壳颜料覆盖纸张来说明纸张涂层混合物的制备和变化对纸张光学性能和外观的影响。

由于二氧化钛的高折射率和固有的高光散射系数，滑石粉/二氧化钛颜料的存在提高了涂料纸的光学性能。

此外，纳米滑石粉/ TiO_2 颜料的存在使材料的亮度和白度分别提高了 99.05 和 116.95%，达到最大值。

纳米滑石粉/ TiO_2 颜料的这些优势可能是由于它们比微粉化的滑石粉/ TiO_2 颜料粒径更小，表面积更大，从而可以发挥更高的反射率。不透明度和光散射增加了纳米滑石粉/ TiO_2 在涂层中的掺入，因为外壳的微小纳米颗粒填充了滑石粉颗粒之间形成的狭窄孔隙，从而限制了可以通过纸张的光总量。（表 3）^{12,13}

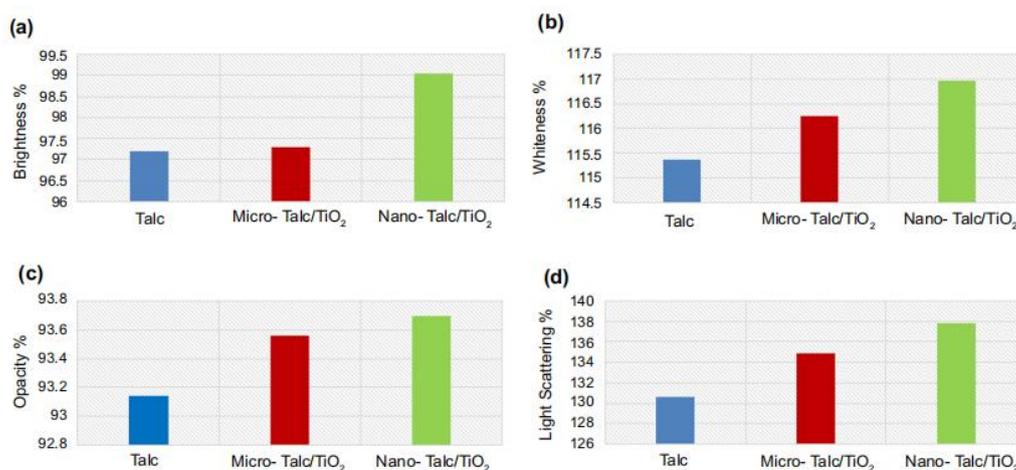


图 3 制备的涂料纸的光学特性:(a)亮度，(b)白度，(c)不透明度，(d)光散射

物理性质：纸张物理性能的均匀性仍然是造纸工业中最严重的质量问题之一。粗糙度和透气性被认为是所生产纸张的主要物理性能。

粗糙度：纸张的平整度是指表面的均匀度和平整度，这在纸张生产中起着至关重要的作用。与光滑的表面相比，粗糙的表面有更高的波峰和波谷。涂了滑石粉粉/ TiO_2 颜料的纸张，其表面的不规则性较低，这使得碳粉颗粒能够更稳定地附着在表面，从而产生更好的图像，如图 4a 所示。从图中还可以看出，纳米滑石粉/ TiO_2

的涂料纸颜料粗糙度降低了 46%。这种平滑值的增加可归因于滑石粉颗粒在固结和干燥过程中，滑石粉颗粒通常比其他颜料提供更致密的层，导致结构收缩¹⁴。

空气孔隙率：含有滑石粉和 TiO₂/滑石粉核-壳颜料的涂料纸的空气孔隙率如图 4b 所示。可见，纳米滑石粉/TiO₂ 颜料的气孔率值最低，其作用机制是用纳米 TiO₂ 填充滑石粉颗粒之间形成的狭窄孔隙；因此，可用的渗透方式较少，因此可以实现低空气孔隙率，这与不透明度结果很好地一致¹⁵。

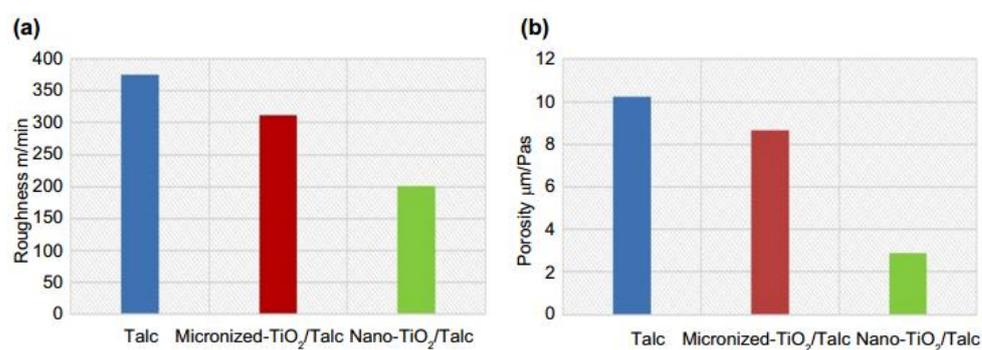


图 4 制备的涂料纸的物理性质:(a)粗糙度, (b)孔隙率

机械性能

涂料纸的机械性能在弯曲和压缩变形的研究中是至关重要的，因为涂料纸在印刷机中可能面临如下困难，如涂料纸的不稳定性和纸张处理。涂料纸的机械性能对颜料种类和形态的变化以及粘合剂性能的变化都很敏感，对颜料的覆盖程度也很敏感。如图 5 所示，滑石粉/TiO₂ 颜料增强了涂料纸的机械性能，与滑石粉(1Moh)相比，TiO₂ 是一种坚硬而坚韧的颜料(6-6.5Moh)，这使得新型核-壳滑石粉/TiO₂ 颜料能够承受施加的力，提高了硬度。

由图 5a 可知，纳米滑石粉/TiO₂ 颜料的抗拉强度最大可达 6.73N/mm，提高程度接近 7%。同时，伸长率提高到 1.78%，改善程度约为 7.3%，如图 5b 所示。在纳米 TiO₂/滑石粉颜料的存在下，涂料纸的拉伸能量吸收也有所提高，改善程度达到 11.2%左右，如图 5c 所示。总的来说，可以推断，所有得到的结果都与纳米 TiO₂ 在滑石粉基体中占据取代位置，阻止位错运动和晶界迁移，从而提高强度的事实相一致。

分散良好的 TiO₂ 是纸张与颜料之间应力传递增强的主要原因。此外，纳米滑石粉/TiO₂ 涂料纸的抗拉强度明显高于微粉滑石粉/TiO₂ 涂料纸。

此外，表面积是增强颜料的重要特性之一。我们发现，具有较大表面积的颗粒可以通过在较大的可用接触面积下可能发生的更强的结合来增加纸张的性能。这种相互作用的发展提高了纸张对颜料的附着力，从而允许更好的应力传递¹⁶⁻¹⁸。

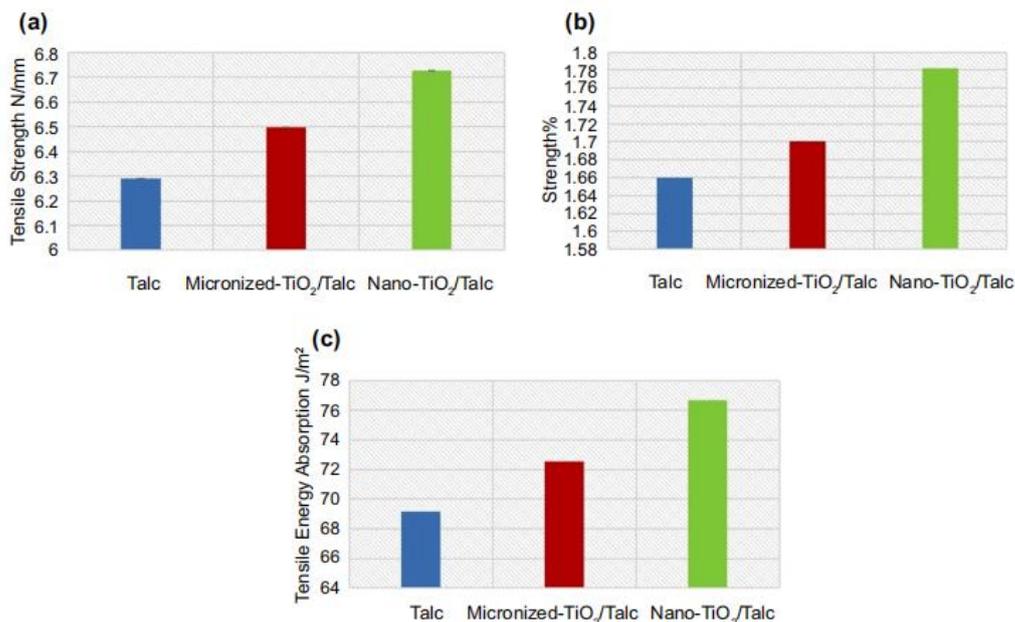


图 5 制备的涂料纸的力学性能: (a)抗拉强度, (b)伸长率, (c)拉伸能量吸收

抗菌活性测试

纸张在潮湿的环境中容易被细菌和病菌污染, 严重降低其使用寿命。如上所述, 据报道, 滑石粉/TiO₂核-壳颜料赋予纸张表面良好的抗菌性能。表 2 和图 6 展示了所制备的涂料纸 CFU 抗菌实验的代表性结果。CFU 实验是一种定量方法, 可以显示细菌细胞在表面培养后的能力。用了滑石粉的涂料纸的抑菌效果较低, 仅为 6.3%, 但涂了滑石粉/TiO₂核-壳颜料的涂料纸的抑菌效果明显增强, CFU 明显下降, 微粒化的和纳米滑石粉/TiO₂分别达到 15.8%和 55.8%。

此外, 涂纳米滑石粉/TiO₂的纸张的细菌菌落总数较低, 如图 6c, d 所示。这种抗菌活性可归因于活性氧的产生, 如 O₂⁻, OH 和 HO₂。它们可以在紫外线照射下吸收高能光子, 甚至在自然太阳照射和室内光线下吸收高能光子。此外, 我们还发现光氧化性能依赖于表面积, 因此纳米颗粒(滑石粉/TiO₂)的存在也可以提高光氧化性能^{19,20}, 这是涂有纳米滑石粉/TiO₂颜料的涂料纸具有更好的抗菌活性的主要原因²¹。

Staphylococcus aureus	Control	Talc(blank paper)	Micro-talc/TiO ₂	Nano-talc/TiO ₂
Dilution factor	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
Volume of broth plated(μL)	20μL	20μL	20μL	20μL
Colony-forming unit(CFU) at the dilution factor	95	89	80	42
Total CFU	4,750,000	4,450,000	4,000,000	2,100,000
Log total CFU	6.68	6.65	6.6	6.32
Percent of inhibition	0.0	6.3	15.8	55.8

表 2 制备的涂料纸样品的抗菌活性

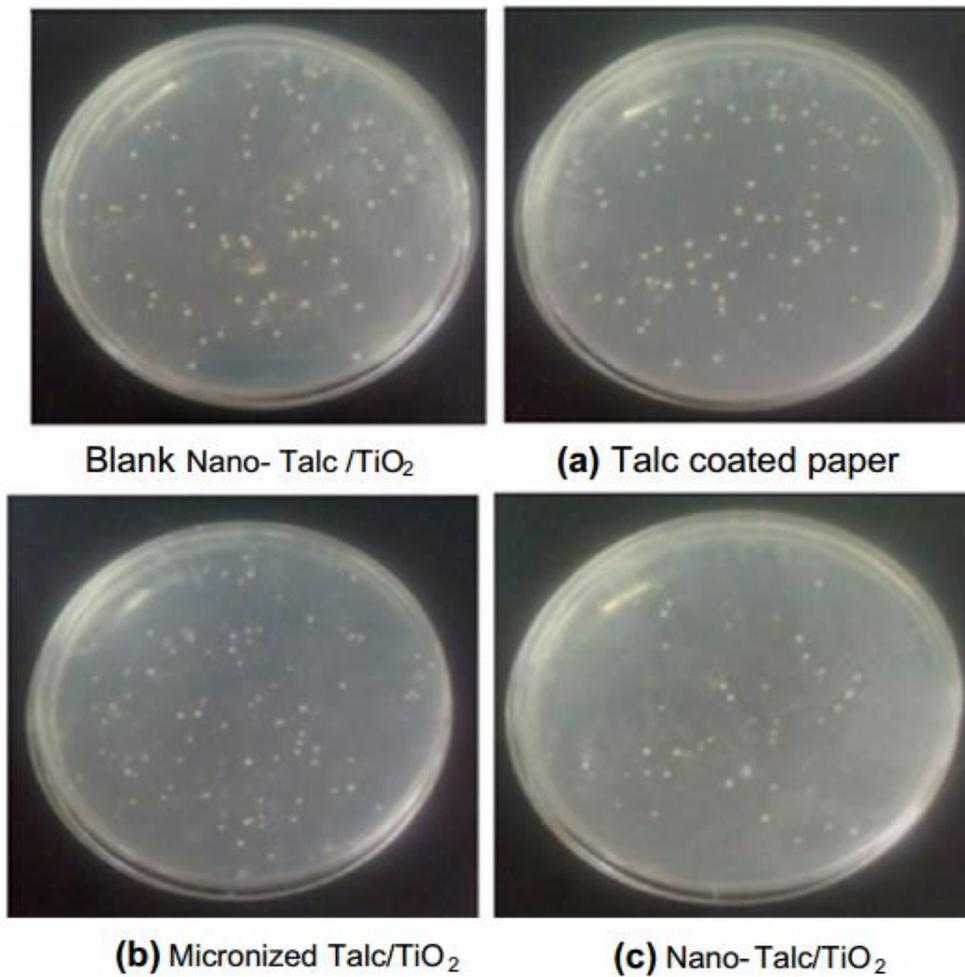


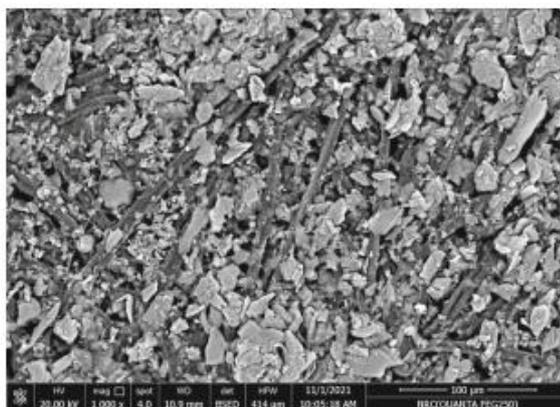
图 6 制备的涂料纸样品的抗菌活性

涂料纸的表面结构

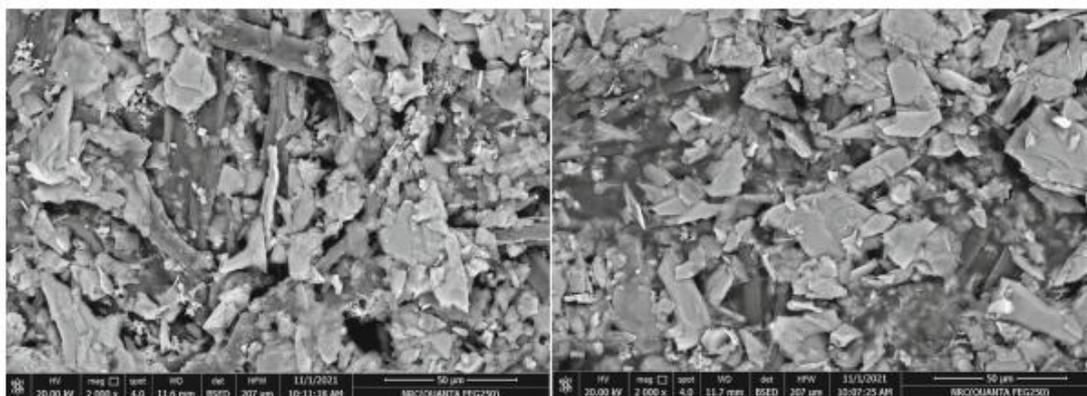
从图 7 所示的滑石粉涂料纸的 SEM 图像中可以清楚地看到，涂料表面的颜料颗粒无序，使涂层松散，部分原纸纤维相互交织，仍然呈现出开放粗糙的表面。涂层孔洞分布不均匀，且孔洞尺寸较大。

然而，在图 7b 中，涂有滑石粉粉/TiO₂ 的纸表面看起来平整有序，而涂有纳米滑石粉/TiO₂ 核-壳颜料的纸表面孔洞分布更加均匀，大多数孔洞尺寸更小(图 7c)。这种类型的空洞结构在实现最大的光散射方面提供了好处，从而提高了亮度和不透明度²²。

此外，与单独使用滑石粉相比，含有滑石粉/TiO₂ 的涂层具有更高的光滑度和更好的最终纸张性能。



(a) Coated paper with talc



(b) Coated paper with talc micronized
Talc/TiO₂

(c) Coated paper with nano-
Talc/TiO₂

图 7 纳米和微粉滑石粉/TiO₂ 核-壳颜料涂料纸的 SEM 图像

结 论

提出了一种在纸张上应用多功能涂料的新方法。该改性涉及在纸表面涂料中加入微粉化和纳米滑石粉/ TiO_2 核-壳颜料。这些新型结构颜料是通过简单可行的技术，核-壳技术制备的。研究了滑石粉/ TiO_2 核-壳颜料粒径对涂料纸性能和抗菌活性的影响。

结果表明，**纳米滑石粉/ TiO_2 核-壳颜料涂层对金黄色葡萄球菌的抑菌活性优于微粉滑石粉/ TiO_2 涂层**。此外，纳米滑石粉/ TiO_2 核壳颜料赋予涂料纸更高的机械，光学和物理性能。

总之，可以通过制备核-壳颜料来解决使用滑石粉凝聚的缺点，滑石粉表面因为存在 TiO_2 颗粒，可以防止滑石粉相互凝聚。