

纸的科学

第一卷·原料及造纸工艺

【美】H·F·兰斯主编

•



• 轻工业出版社 •

纸 的 科 学

第一卷·原料及造纸工艺

〔美〕H. F. 兰斯主编

陈仲豪 任维羨 劳嘉葆 杨淑惠

马 瑜 张陶芸 康世珍 黄 平

张学俊 译

轻工业出版社

内 容 提 要

本书是一本制浆造纸理论性著作。书中深入讨论了许多新近提出的造纸基础理论,汇集了不少新的研究成果,并附有一些直观的图表和显微照片。全书共分两卷。第一卷内容包括:纤维素与水的相互作用,造纸纤维原料,造纸制浆纤维的制备,纸幅成形,纸幅成形紧固化。

本书可供造纸工业技术人员、科研工作者以及高等院校制浆造纸专业师生参考。

Handbook of Paper Science
Vol.1 The Raw Materials and
Processing of Papermaking
H.F.Rance
Elsevier Scientific Publishing
Company, 1980

纸的科学

第一卷·原料及造纸工艺

〔美〕H.F.兰斯主编

陈中豪 任维熹 劳嘉葆 杨淑惠

马 瑜 张陶芸 康世珍 黄 平

张学俊 译

*

轻工业出版社出版

(北京广安门南滨河路25号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米1/32 印张, 12 字数, 261千字

1989年6月 第一版第一次印刷

印数: 1—3,000 定价, 10.60元

ISBN7-5019-0197-X/N·022

译 者 的 话

本书译自H.F.兰斯博士主编的《Handbook of Paper Science》一书。其内容是由制浆造纸各领域内的专家，根据近年来，特别是近25年来的新的理论和研究成果写成的，因而具有较高的权威性和参考价值。

全书系统地、全面地、深入细致地从理论和生产实践上论述了所涉及的内容，共分成两卷。在第一卷中分为五个章节，详细论述了纤维-水的相互作用、木材纤维以及其它纤维的结构和性质、制浆、成形及压榨和压光等。每章结尾均附有参考书目，便于读者进一步查阅。书中内容是按生产工艺流程编排的，取材丰富，资料来源广泛，使读者能充分地了解当前制浆造纸发展的情况。同时书中对各种不同观点的理论和见解也作了论述、比较与评价，有利于展开学术讨论，开阔读者思路。书中着重利用了随着科学技术发展和研究的深入，从微观现象观察上和研究中提出的新理论和作用机理。

该书是一本具有理论价值的著作。全书把制浆造纸各领域的内容集于一书中，便于读者查阅。正如H.F.兰斯博士在绪言中谈到的，它“旨在弥补制浆造纸文献中的空白”，同样，也弥补了我国在这方面的空白。

本书的第一章由陈中豪、任维谟译，第三章由劳嘉葆译，第四章由杨淑惠译，第二、五章由马瑜、张陶芸、康世珍、黄平、张学俊译。第一章由曹光锐、石鼎良校，第三、四章由曹光锐校，第二、五章由张陶芸、张学俊校，黄平绘制插图。

由于本书理论性强，译者在翻译过程中也是学习过程。
有不当之处望读者批评指正。

译者

序 言

本书旨在弥补制浆造纸文献中的空白。

书中包括了生产实践中工艺技术的论述和专业参考图表等。在造纸技术杂志和有关书刊中，报道了许多造纸基础理论的资料，特别是近25年来，在造纸技术协会、高等院校和企业实验室从事专业研究的很多学者，先后在学会刊物上发表了不少试验报告，但没有按专业生产工艺流程有系统地出版。

编者原打算按造纸领域的范围，编成连贯性的综合著作，结果未能如愿。在书的第一卷中，没有编入木材与非木材纤维制浆理论与制浆工艺两部分，因这两部分均可单独论述。非木材原料中的非纤维素物质，主要是木质素，也未编入本书中，有关木质素资料亦曾有专门报道。

本书第一卷论述造纸。但对纸中添加的非纤维物质，如填料、胶料、湿强剂等没有论述。简略论述了纸浆在管道中的流体力学及在纸机上的滤水性能。第二卷介绍了单根纤维的机械性能，及其与成纸质量的密切关系。

本书尽管略有删节，但仍希望能被读者认为是一本论述了纸张中纤维和水的相互作用，造纸主要的工艺流程等比较全面的基础研究著作。关于纸张性质与用途的论述，均编入第二卷。

本书介绍几位作者的论文，有些内容出现重复，如 H. Corte博士编写的第一章《纤维和水的相互作用》是篇概论，

概括了各章节需深入讨论的内容。有些内容是加深理解或补充作者不同的观点。

本书的三位作者：Corte博士、Emerton先生和本书编辑分别从“纤维与水的关系”、“纤维的性能”与“纸幅成形”等方面来论述打浆工艺的重要性，及对造纸过程和成纸的重要影响。

本书不仅评论了有关文章，而且介绍了从事造纸专业具有独创研究的专家的不同学术见解，读者可能产生不同看法这也无妨，科学的发展就在于对一些悬而未决的关键问题进行争论，编者希望本书将会给持不同观点的从事造纸工作的读者提供科学资料，激励大家在学术方面的争论。

H.F. 兰斯

1978年8月

目 录

第一章 纤维素与水的相互作用	(1)
1.1 引言.....	(1)
1.2 纤维素与水的结构.....	(2)
1.3 在纤维悬浮液中纤维素与水的相互作用.....	(16)
1.3.1 打浆.....	(18)
1.3.2 絮聚作用.....	(24)
1.3.3 滤水.....	(31)
1.4 在成形紧固过程中纤维素与水的相互作用.....	(37)
1.4.1 压榨.....	(37)
1.4.2 干燥.....	(41)
1.4.3 键合.....	(56)
1.5 纤维素与水的相互作用在纸张上的应用.....	(66)
1.5.1 与水有关的应用特性.....	(66)
1.5.2 其他使用性能.....	(82)
1.5.3 如何降低水的不利影响.....	(92)
1.5.4 废纸回用.....	(99)
1.6 结束语.....	(104)
1.7 参考文献.....	(105)
第二章 造纸纤维原料	(126)

2.1	引言	(126)
2.2	木材资源概况	(127)
2.3	树木	(130)
2.4	木材的总体结构	(135)
2.5	木材的化学特征	(143)
2.5.1	纤维素	(143)
2.5.2	半纤维素	(148)
2.5.3	木质素	(152)
2.5.4	其它微量组分	(155)
2.6	木材的微细结构	(156)
2.6.1	软木管胞	(156)
2.6.2	薄壁细胞	(162)
2.6.3	硬木纤维	(164)
2.6.4	硬木导管分子	(165)
2.7	木材——畸形木	(167)
2.7.1	受压木	(167)
2.7.2	受拉木	(168)
2.8	其它造纸纤维原料	(170)
2.8.1	种毛纤维	(170)
2.8.2	韧皮纤维	(172)
2.8.3	叶纤维	(175)
2.8.4	二次纤维	(176)
2.9	非纤维原材料	(177)
2.9.1	内施胶剂	(178)
2.9.2	粘合剂	(178)
2.9.3	填料	(179)
2.9.4	其它原材料	(179)

2.10	参考文献	(180)
第三章	造纸用纸浆纤维的制备	(183)
3.1	引言	(183)
3.2	水的作用	(188)
3.3	剪切区的作用	(191)
3.4	纤维外层的破裂	(192)
3.5	润胀、挠曲和内部细纤维化	(193)
3.6	提高柔软性和可塑性	(198)
3.7	外部细纤维化	(200)
3.8	局部溶剂化作用	(203)
3.9	除水	(204)
3.10	键合	(207)
3.11	纤维的切断	(210)
3.12	填充效应	(211)
3.13	结论	(211)
3.14	参考文献	(212)
第四章	纸幅成形	(216)
4.1	引言	(216)
4.2	纸幅成形是一个过滤过程	(218)
4.3	纸幅成形是一个建立结构的过程	(227)
4.3.1	在纸幅面上的严重不均匀性	(228)
4.3.2	纸幅均匀度的小范围偏移	(236)
4.3.3	纸平面中纤维的定向	(253)
4.3.4	纸平面上纤维的定向	(257)
4.3.5	细小纤维和填料在Z向的分布	(260)
4.4	参考文献	(262)
第五章	纸幅的成形紧固	(269)

5.1 引言：纸幅成形紧固的定义、性质及目的.....	(269)
5.1.1 纸幅成形紧固的定义.....	(269)
5.1.2 纸幅成形紧固的性质.....	(270)
5.1.3 纸幅成形紧固的目的与要求.....	(272)
5.1.4 第五章内容的概述.....	(274)
5.2 纤维的处理与成形紧固的基本关系.....	(275)
5.3 湿部成形对成形紧固的影响.....	(279)
5.4 湿压榨和成形紧固与脱水.....	(280)
5.4.1 历史背景	(280)
5.4.2 早期的理论与实践	(283)
5.4.3 关于湿压榨动力学的广义概念的公式.....	(289)
5.4.4 关于湿压榨动力学的置疑	(297)
5.4.5 湿压榨动力学基础研究的评论与回顾.....	(303)
5.4.6 湿压榨的成形紧固作用	(310)
5.5 成形紧固中表面张力的作用.....	(316)
5.6 在纸机干燥部中的成形紧固.....	(325)
5.7 由表面张力作用成形紧固转变到纤维表面的键合成形紧固.....	(327)
5.8 氢键结合：湿成形紧固的最后作用.....	(352)
5.9 纸机上附加的成形紧固方法：平面压紧与压光.....	(354)
5.9.1 平面压紧	(355)
5.9.2 压光.....	(359)
5.10 参考文献.....	(365)

第一章 纤维素与水的相互作用

H. Corte

1.1 引言

当考虑增加纸的生产能力时，在任何一位有经验的造纸工作者的心目中都有一个十分清楚的典型数据——每生产 1 kg 纸需要 300 kg 水。这是一个给人以深刻印象的数字，尽管它现在早已失去时效，但它非常清楚地说明在造纸生产中纤维素与水之间的明显的实际关系，也就是说，在地理位置上按传统纸厂（和浆厂）习惯上只建在靠近用水供应充足的地方。水的第一个作用是作为纤维的分散剂，并将纤维运送到造纸机上。由于足够的水量以及纤维素纤维的亲水性使之能在水中润胀。在生产过程终了时，水的作用更为肯定，水运送纤维，还把它们少部分在网上的纤维固定在一起，这是因为水有能共用纤维素羟基的特性。纤维与水之间的相互作用呈现为多种形式，如纤维悬浮物变成纸幅以及纸幅沿着纸机移动。因此，正如 Goring 近来说明的，水可以认为是“纸的羊水”^[1]。在纸张的整个生产过程中，水持续地对其加工和使用的许多性能产生影响以至支配作用。

下面首先研讨水的结构及其对纤维素的作用，然后接着研讨造纸生产各阶段以及使用纸张和回用时产生的纤维-水之间的相互作用。

1.2 纤维素与水的结构

地球上最普遍的液体-水，具有许多特殊的性质。水具有较高的熔点与沸点（0℃和100℃），与周期表中与氧相邻的两个元素的氢化物的熔点和沸点相比：氨为-77.7℃和-33.4℃，硫化氢为-85.6℃和-60.4℃；具有较高的摩尔热容量（比氨或硫化氢在室温下的摩尔热容量高二倍）；水在4℃时的密度最大，而且在结冰时具有在生物学上很重要的膨胀作用。

长期以来，一直认为水的这些反常现象是由于水中有高度缔合结构的多种分子或多种结构单体共存的缘故。正如早在1892年，Röntgen^[2]推测的，水是“类冰状和类水状分子”的混合物。他又将假说向前推进一步，认为这些混合物的组成随温度而变化，并可以说明水的反常温度效应。例如，他提出随温度由0℃增至50℃压缩性减少，而随压力的增加热膨胀系数增加，以及随着压力的增加粘度下降*。如果用简单的定性说明的话，在4℃时出现密度最大值。

Bernal和Fowler^[4]企图用数量表示不同结构混合物的概念，并假定在不同的温度下有三个不同的分子间排列。

(1) 在0°~4℃之间为冰-鳞石英状（四配位的）。

(2) 4~200℃之间大概是石英状（四配位的）。

(3) 就大多数液体而言，在较高温度下，是密堆积排

* 自那以后，曾提出粘度-压力曲线表示在约1000大气压时有最小值，而高温时不会出现最小值。⁽³⁾

列。而水的特异性被解释为温度对混合物组成影响的结果。这个理论主要基于并得到液态水的X-射线衍射特性曲线的证实。Morgan和Warren^[6]提供了一个X-射线衍射特性曲线的细致分析,提高了精密度的分析结果,否认在液体水中存在石英状结构。其结果后经Brady与Romanon^[6]和Danford与Levy^[7]的验证。

Eucken^[8,9]进一步发展水作为不同聚集体混合物的模型,假设水除了单分子之外,还有2、4与8个分子的聚集体,这样的每一个聚集体占有的容积大于相应数量的单分子。通过校正各聚集体的摩尔分数及其解离能,获得了与Bridgman^[10]和Amagat^[11]测出的在压力升至12000大气压时,温度由-20℃至70℃时对摩尔容积影响的试验数值非常一致的结果,还得到了0°到200℃之间温度对摩尔热容的影响。这个模型具有几个轮廓分明的固定尺寸的(鳞石英)结构特征,在单分子的不规则矩阵中是可变动的,它被设计成“用最少数量的特殊假设来说明所有的观测”^[8],而这个模型很显然达到了这个目的。

对水的结构的另一个不同的研究结果是由研究离子效应的性质得出的。这常常象水的性质本身一样反常。例如,氯化铯的稀溶液在同样温度下的粘度比水低。按Bernal和Fowler^[4]的看法,是由于离子以某种原因破坏了水的结构。另一个例子是由1-1电解质引起的摩尔热容量减少,随着由氯化锂到碘化钾的效应增加,离子的半径也增加^[12]。现在,当以热形式的能量加入水中时,这些能量的大部分并不是用于增加分子的平移速度,而是增加温度,为了将较大的聚集体“熔化”成为较小的聚集体,这被认为是水具有高摩尔热容的原因。因此,由电解质作用使温升减少也被解释为由于

离子作用使水的结构破裂。于是得出普遍地赞同的水结构的二级模型。首先，第一级结构的破裂不是如 Eucken^[8] 提出的由八聚集体变为四聚集体、二聚集体和单体，而是得到各种不同形式和不同大小的聚集体混合物。然后第二级是在第一级产生的这些聚集体由离子作用使结构破裂，这也适用于水那样的聚集体型式。

不规则聚集作用的概念要追溯到 Bose^[13]，他指出，必须预料到在由各向异性分子组成的液体中形成“群集”。Stewart^[14]提出了液态水的模型，它是由相当大的（“多分子的”）不规则排列形成的称为群聚基（Cybotactic groups）的聚集体组成。群聚基之间是单个水分子。它们之间没有明显的界限而有过渡区。另外，在从较高有序区可以变成较低有序区的意义上说，存在着动态平衡，反之亦然。

为了说明随着温度增加，不同大小的聚集体组成的液态水如何变化进行了各种尝试，有些是有序系列，有些是无序型，总的来说，必须了解液态的研讨范围。如果仅对一个物质可以存在的可能状态进行推测，多半会认为是两个极限状态：一个是在低温下其性质完全取决于没有独立运动的原子间或分子间的相互作用，这是理想的结晶固体；另一个是在高温情况下只有碰撞的相互作用，其性质由独立运动的原子或分子决定，这是理想气体的状态。对分离的液态一次转变成成为固态或气态大概不会轻易地得出结论。

但是，经过许多试验观测有力地表明，液态比对气态或汽态更接近于固态。举几个例子，熔化时体积的变化比汽化时体积变化小得多；熔化时的能量和熵二者比汽化时小得多；而热容量的增加更多的不是熔化而是汽化，说明在接近于熔点的液态的自由度只是比固态的稍大一点。液体和微晶固体的X-

射线散射图特别相似，这使许多研究者注意到液体像无序的固体，但是，在此固体中这些分子之间的相当大的短程有序度仍然存在，尤其是接近熔点时。因此，液体与固体之间的差别在定量方面（有序度）大于在定性方面，这样便难得有一个准确的、意义鲜明的熔点概念存在。根据Frenkel^[16]的论点，认为如果分子有序的减少，像一个聚集过程时，困难可以减少。无序区的数量越大，进一步提高无序度所需能量越减少，换言之，无序过程是自动催化的。熔化是一个异变的过程，当无序部位的密集度（浓度）超过一定值时就会发生。

Frank和Wen^[16, 17]提出水中聚集体同时形成与破裂的共振图如下（图1.1），分子（b）在结构Ⅰ与Ⅱ之间共振，表现出水分子的局部极性。由于某种酸碱反应形成氢键，

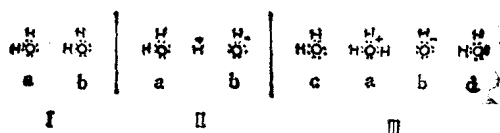


图 1.1 水共振图（根据Frank和Wen）^[16]

可以导出结构Ⅲ。结果，分子（b）变得更为酸性并可与另一个分子（d）键合，而分子（a）变得更为碱性并与另一个分子（c）键合。这些新的键将增强（a）—（b）键合及顺次使分子（c）变得更为碱性和分子（d）变得更为酸性，促进水分子在二者末端进一步的键合等等。

此聚集作用过程不限于线性增长。水分子服从Zachariasen^[18]阐述的规律：假如在一个 AB_2 化合物中， Σe 是

外层电子总数, n 是元素周期表中惰性气体后面的B的外层电子数, 如果 $\Sigma e = 2n$, 则分子是线状的; 如果 $\Sigma e > 2n^*$, 则是多角形的。对水来说, $\Sigma e = 8$, $2n = 4$; 因此, 它的分子是多角形的。两个O—H键之间的角度为 104.5° (10)**。

这是接近于反余弦 $(-\frac{1}{3}) = 109.5^\circ$ 的四面体角, 作为结构使之容易得到如图 1.2 所示冰的结晶结构, 每个氧原子四面与四个氢原子键合, 它具有相似于 SiO_2 磷石英型的结构。

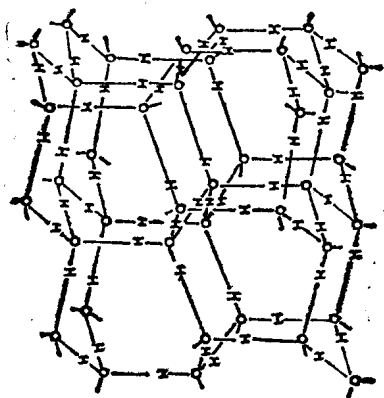


图 1.2 在低压下冰的结晶结构
(根据Némethy与Scheraga取自Barnes⁽²⁰⁾的资料)

按照Frank及Wen的线状和四面体结构协同形成如图 1.1的图像, 他们假定当一个键形成时其他许多键也会形成,

* 如果 $\Sigma e = 3n$, AB_3 型分子是平面, 而 $\Sigma e > 3n$ 则是锥形体的。

** 这是水蒸气的值, 液态水的角度为 105.05° (19)。