

造纸过程中的 界面动电现象

〔日〕山田博 著
张运展 张瑞生 译

轻工业出版社

TS753.6

0031

9

造纸过程中的 界面动电现象

〔日〕山田博 著

张运展 张瑞生 译

轻工业出版社

1981.8 160页 1.20元

TS753.6 0031 9

内 容 提 要

本书汇总了近年来有关造纸过程中界面动电现象的大量研究成果,并且作了系统整理。书中首先介绍了界面动电现象的基本概念、基本理论和基本实验方法,为了解全书的内容提供了基础知识。接着介绍了纤维素纤维本身的界面动电特性,从浆料的内因加以剖析。在此基础上,分别对浆料与聚电解质的相互作用,施胶,加填过程中的动电现象等做了详细讨论。另外,对涂布加工纸用颜料和涂料、白水回收和排水处理、树脂障碍、染色增白、成形网磨损及消泡等实际生产中与界面动电现象有关的问题,都作了简要的讨论。最后以生产实例,介绍了Zp电位的控制及对生产管理的意义。

本书可作为造纸工业生产技术人员、科学研究工作者及造纸专业院校师生的参考用书。

製紙工程の界面動電現象

〔日〕山田博 著

紙業時報社, 1979年出版

造纸过程中的界面动电现象

〔日〕山田博 著

张运展 张瑞生 译

轻工业出版社出版

北京阜成路8号

张家口地区印刷厂印刷

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, 20⁴/₃₂ 字数, 446千字

1984年5月 第一版第一次印刷

印数: 1—3,000 定价: 3.25元

统一书号: 15042·1837

译者序

最近二、三十年里，国际制浆造纸工业不断地向着高速化、连续化、大型化发展，劳动生产率不断提高。

在这种发展趋势中，制浆造纸工业正面临三个突出的问题：原料、能源和污染。

由于针叶木资源缺乏，阔叶木和草类原料使用量增加，废纸的回收利用率也越来越高。因此浆料中的微细组分含量增加，浆的质量降低，浆中有害物质含量增高。另外，由于防止污染的要求，水系统封闭又造成了水温升高，水质下降，进一步危害纸料的质量。不仅如此，原料短缺带来的另一个问题是要求纸张定量低，这就意味着，要用低质量的浆料，生产出高强度高质量的纸张。而且从节约资源，减少浆耗，减小排水处理负荷的角度出发，必须力争提高浆中微细组分的留着；从节约能源的角度出发，在微细组分含量高的情况下，又要尽量强化纸机湿部脱水。

为了解决上述各种矛盾，近年来造纸助剂的发展十分迅速。除常用的填料、纸内施胶剂、胶料沉淀剂、表面施胶剂、染料等外，助留剂、助滤剂、干湿强度剂等得到了广泛的应用。另外，为了解决纸料质量降低所造成的危害，防腐剂、消泡剂、树脂消除剂、毛布洗涤剂、铜网减磨剂等也得到了发展。

大量助剂的应用，就需要确定最佳效果和最佳助剂用量，以获得最好的质量和最好的经济效果。因此，在七十年代的十年中，以造纸“湿部化学(Wet end chemistry)”为课题，广泛地开展了理论研究。我们知道，纸料具有胶体性质，因此界面动电现象就成了湿部化学的核心问题。本书

针对这个问题，汇总了近年来的大量研究成果，并作了系统整理，对基础理论问题也作了适当介绍。因此对造纸工业的生产管理、科学实验和教学工作，有一定的参考价值。

我国制浆造纸工业同样存在着节约资源、降低能耗、防止污染的问题，尤其我国造纸工业使用草类浆的比例较大，如何能满足社会主义现代化建设对造纸工业提出的要求，对湿部化学的研究也是重要课题。因此，本书对我国广大制浆造纸工作者的实际工作，也将有很大帮助。

本书是根据山田博所著《製紙工程の界面動電現象》一书译出的。其中第六、七、九章由张瑞生翻译，张运展校对，第一～五、八、十章由张运展翻译。由于我们的水平有限，文中难免存在缺点错误，望读者给予批评指正。

译者

序 言

造纸工业用的纤维素纤维、填料等原料的水悬浮液，一般都可以看作胶体分散液。近年来，为了满足造纸工业提高产量、降低成本、环境保护等客观要求，出现了各种高分子助剂，对于胶体的研究也相应开展起来了。在胶体特性的研究中，多数是关于胶体带电特性的研究。但从研究的结果看，作为许多研究者的一致见解而日趋明确的一点是，仅仅带电并不重要，还必须考虑吸附现象及其它界面化学特性。但在另一方面，也有的研究指出，带电特性的控制，与提高产量及保证产品质量等有着密切的关系，可见研究的结果不尽一致。然而对于这种分歧，似乎可以这样来理解，这正是造纸过程复杂性的反映。胶体粒子的表观带电量，可以利用普通的界面动电现象来测定。

鉴于上述情况，从造纸技术工作者的立场出发，曾想到有必要把这些研究成果做一番整理。恰好得到了一个机会，能针对这个题目为《纸与纸浆技术时报》撰写一年的连载文章，本书就是对这些连载讲座的内容做重新整理，并增补、修改，加一些入门知识而成的。

如上所述，这个领域内的研究工作尚在继续之中，发展变化很快，与其勉强提出一些统一的观点，莫如把尽量多的实例集中起来，请读者自己给以判断。因此本书的内容只能是不加归纳地罗列而成，但是要力求做到尽量归纳整理以往的文献，收集新的成果，并能够介绍当前的研究水平。

如果本书对诸位读者能稍有参考价值，对造纸业的发展能有所裨益，作者将不胜欣喜。

在本书出版之际，向给予出版许可的山阳国策制浆股份

公司，向给予执笔机会，并始终给予鼓励的三岛造纸股份有限公司的吉野勇博士，向纸业时报社的高桥吉次郎社长、柏原素雄出版部长、松冈雄一编辑长，表示深切的谢意！

作者 1979年6月

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 界面动电现象的概念.....	(1)
1.2 造纸过程与动电现象的关系.....	(7)
第二章 界面静电现象	(14)
2.1 表面电荷的产生.....	(14)
2.2 双电层的结构.....	(15)
2.3 双电层的相互作用.....	(24)
2.4 胶体的稳定性和凝聚.....	(31)
第三章 界面动电现象	(39)
3.1 ζ 电位和 ε 电位.....	(39)
3.2 动电现象的理论.....	(40)
3.3 动电现象的测定.....	(51)
第四章 纤维素纤维的动电特性	(92)
4.1 纤维的大小和 ZP.....	(92)
4.2 影响纤维素动电特性的因素.....	(98)
4.3 铝离子化学.....	(135)
第五章 纤维素纤维和聚电解质的相互作用	(143)
5.1 各种聚电解质的动电作用.....	(143)
5.2 影响聚电解质动电作用的诸因素.....	(156)
5.3 各种因素对聚电解质吸附的影响.....	(177)
5.4 滤水性.....	(231)
5.5 微细组分的留着.....	(264)
5.6 凝聚物强度.....	(296)
5.7 凝聚机理.....	(303)
第六章 填料的动电特性和留着率	(314)

6.1 影响填料动电特性的各种因素.....	(314)
6.2 影响填料留着率的各种因素.....	(332)
第七章 施胶过程的动电现象	(420)
7.1 影响松香施胶的各种因素.....	(420)
7.2 松香施胶的机理.....	(482)
7.3 合成胶料的施胶.....	(492)
7.4 表面施胶.....	(496)
第八章 涂布用颜料及涂料的动电特性	(501)
8.1 各种颜料的动电特性.....	(501)
8.2 涂料的动电特性.....	(524)
8.3 电粘滞效应.....	(543)
第九章 白水回收、废水处理及其它动电现象	(553)
9.1 白水回收、废水处理.....	(553)
9.2 染料、染色、荧光增白.....	(570)
9.3 树脂障碍与消泡.....	(581)
9.4 成形网磨损.....	(588)
第十章 生产中动电测定的实例	(601)
10.1 涂布原纸、书写纸和印刷纸的抄造.....	(601)
10.2 含二氧化钛的高级文化纸的抄造.....	(609)
10.3 帐簿用纸.....	(610)
10.4 家庭用薄页纸的抄造.....	(612)
10.5 照相原纸(感光纸)的抄造.....	(615)
10.6 贴面纸(装饰纸)的抄造.....	(621)
10.7 其它测定例.....	(625)
10.8 避免聚合物的过量加入.....	(627)
10.9 对过程最佳化的探讨.....	(631)
附录 本书常用缩写词	(635)

第一章 绪 论

1.1 界面动电现象的概念

“在上无天下无地的混沌年代，唯有淡水和咸水存在，两水汇合即成大地。”这种极朴素的巴比伦人的创世说，指的是幼发拉底河水与波斯湾海水汇合，形成了南部的美索不达米亚平原。如果用现代的知识来解释这种创世说，就是分散在河水中的胶体物质被盐分所凝聚，形成了冲积平原。

依靠大自然的这种作用，也能够巧妙地实现胶体的凝聚。那么，究竟是什么因素支配着这种凝聚现象呢？而且，它与造纸过程中的各种现象有什么样的关系呢？这就是本书的主题。

如果下一个结论的话，可以说，在胶体的凝聚和分散过程中起主导作用的，是作用在胶体粒子和介质（即水，本书不考虑其它溶剂）之间的界面力，也可以说是由于这种界面力增强而造成的粒子带电特性。以下我们将以这种界面力和带电特性为中心，尽量简要地叙述一下胶体化学的基础知识，然后将谈到界面动电现象（Interfacial electrokinetic phenomena）。

胶体的英文用语“colloid”，系来源于希腊语中词义为“胶”的“κωλλω”一词。Graham (1861) 鉴于溶解和扩散性方面的不同，相对于 Crystalloid（晶体物质，如硫酸铜），采用了 Colloid（胶体物质，如明胶）这一词，并把它作为一类物质而定义下来。随着研究的进展，这个词的含

义也在变化，到今天，则是指处于特殊分散状态的物质（胶体物质），或者它的分散状态。因此，正确的说法应该称之为“胶体系统”或“胶体分散系统”。

对胶体系统最早给出明确概念的是 Ostwald (1906)，他指出：“所谓胶体，是由分散相（也称非连续相）和分散介质（也称连续相）所组成的二元系统，其分散度相当于 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 厘米。”这就是说，胶体分散状态是一种处于普通显微镜可以鉴别的、分散度为 10^{-4} 厘米的粗大分散状态（悬浮液），和分散度为分子大小—— 10^{-8} 厘米的分子分散状态（真溶液）之间的一种分散状态。

但是，作为它的上限，并没有明确的界限，不同的研究者，可以把胶体的范围扩大到 10^{-4} 厘米。而且在乳浊液和悬浮液中，有时分散度大于 10^{-4} 厘米，也具有胶体的性质。

因此，Sennett 等⁽¹⁾对胶体系统不规定分散度的界限，只按下述来定义：“所谓胶体分散液，就是其分散相比单个分子大，但具有充分的细度，决定系统性质的因素不仅有惯性力，而且界面力也起着重要作用。”如果象这样来定义，那么除了布朗运动、扩散速度、光散射现象外，还可以包括稳定性、流变性等胶体系统的特性，从而其含义更为深刻。

界面力的大小，与界面积的大小，即与粒子比表面积的大小成比例地增大。现假定粒子的某一特征长度为 d ，则界面力与 d^2 成比例，惯性力与 d^3 成比例，从而界面力与惯性力之比，便与 $1/d$ 成比例地变化，而随着 d 的减小，胶体性质将急剧地显现出来。如果根据 Sennett 等的定义，界面作用明显化时的 d 值，就成了胶体大小的上限。

图 1.1 表示球（直径 d ）、圆盘（直径 d ，厚度 $d/10$ ）和

圆柱（高 d ，直径 $d/10$ ）三种形状的几何体，其 d 值和表面积的关系。由该图可知，不仅粒子的大小，而且粒子的形状也是界面力的重要影响因素。1 微米的球，4 微米的圆盘，7 微米的圆柱，分别表现出同等程度的胶体特性。

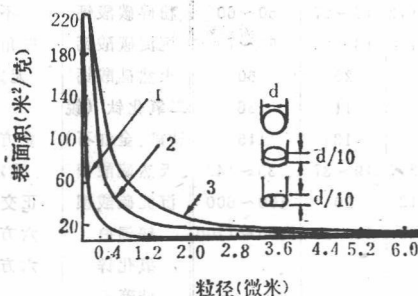


图 1.1 表面积随粒子大小及形状的变化

1—球 2—圆盘 3—圆柱

由于界面性质随着界面的大小及形状而发生了变化，从而也使分散系统的性质发生变化。比如由于电解质或表面活性剂等的加入而使界面性质发生了变化，作用在界面上的界面力即发生变化，使系统变得不稳定，或者反过来，即使较大的粒子也能获得良好的分散。

如果从 Ostwald 的定义出发，纤维素纤维和填料等造纸主要原料，都将被视作过于粗大的粒子，但如果由界面的观点来看，一般也可以当作胶体物质来看待。表 1.1 列出了各种纤维及填料的粗略大小。

再说，当界面力增大时，胶体粒子与介质间的相互作用将增强。这种相互作用可以是粒子表面某些官能团的电离、溶解于水中的微量离子的吸附、或者与水分子形成氢键。由

表 1.1 造纸用纤维及填料的大小

纤维	长度 (毫米)	宽度 (微米)	长宽比	填 料	形 状	粒 径 (微米)
松	2.0~3.0	22~50	60~90	白土	六角形片状	0.2~5
云杉	3.1~3.5	19~50	70~160	滑石粉	叶片状	1~10
山毛榉	0.8~1.3	13~27	50~60	粉碎碳酸钙	不定	1~10
白桦	0.9~1.8	13~34	50~70	沉淀碳酸钙	三角晶系	0.5~3
杨	1.5	25	60	天然硅酸钙	无定形	2~20
西班牙草	1.5	11	136	二氧化钛(锐钛矿、金红石)	立方晶系	0.2~0.4
稻麦草	1.5	13	115	天然硫酸钡	无定形	1~5
剑麻	1.3~2.7	19~37	35~142	沉淀硫酸钡	正交晶系	0.5~2
棉短绒	2~12	20	100~600	锌钡白	六方晶系	0.3~0.8
亚麻	10~36	11~20	1100~1200	氧化锌	六方晶系	0.3~1
				硅藻土 (二氧化硅)	针状, 圆盘状	2~10

于这种相互作用, 粒子表面的某种电荷将出现过量或不足, 结果在粒子与周围液体之间产生电位差, 称之为表面电位, 而且在粒子的周围可以形成一个离子分布区, 由这个分布区抵消粒子的电荷, 使之保持电中性。由于离子吸附、布朗运动, 以及静电力等作用的平衡, 可以使离子分布区分为两个层, 一个是紧贴在粒子表面上, 主要由反离子的吸附面形成的吸附层(fixed layer), 另一个则是位于吸附层外侧, 反离子和其它离子呈扩散分布的扩散层(diffuse layer)。把这种离子分布区的结构称为双电层(electric double layer), 而把吸附层和扩散层间的界面, 称为滑移面(slippping plane)或者剪切面(plane of shear)(参见图2.1和图3.1)。粒子的带电量及电荷符号, 取决于粒子本身的性质, 而pH值、其它共存离子, 以及温度等环境条件, 也有很大影响。

带有同号电荷的粒子，当其双电层的扩散部分相互重合时，将因此而发生排斥，使系统保持稳定性。把此时的力称为静电排斥力，随着粒子间距的增大，这种力按指数函数的规律降低，但它可以作用到比较远的距离上。相反，粒子间还存在引力作用，称为伦敦-范德华力。这种力原来是指作用在两个原子间、在短距离内与距离的6次方成反比的力；而对于胶体分散系统来说，由于各粒子都包含着极多的原子，故把它们间的相互引力加合起来，可以使粒子间的引力作用到相当远的地方。

作用在粒子间的力，是排斥力和引力的合力（参见图2.3）。与这种合力相对应的势能曲线，一般在离开粒子的某一距离处，存在极大值，并称之为势垒。如果势垒较大，就会抑制粒子的凝聚，而如果因为盐类的加入、反离子的吸附，以及pH值变化等引起了势垒下降，系统即变得不稳定。当粒子带有相反电荷时，在范德华引力的基础上，又会加上静电引力，使势能曲线上的势垒消失，从而对粒子间的接近无抑制作用。如果象这样使势垒消失，或者能够克服势垒的阻碍，粒子就会在碰撞时相互紧密接触，使势能曲线达到最低点，造成不可逆的凝聚。在含有两种粒子的系统中，在同种粒子间和异种粒子间都可以发生凝聚，前者称为同质凝聚，而后者称为异质凝聚。

另外，作为无机电解质对胶体系统凝聚过程的影响规律，有著名的Schulze-Hardy定律。其内容是，和胶体粒子电性相反的离子，能引起胶体系统（憎水溶胶，见后述）凝聚，而且离子的凝聚作用，随离子价数的增大而增强。

上述的界面静电现象及胶体稳定性的理论，将在第二章中详述。

要预测胶体的凝聚及稳定性，并进而对其进行控制，就必须知道粒子的表面电荷量或电荷密度。但是，实际上不可能测定出胶体粒子的表面电位，因此可以用滑移面上的表观电位来代替表面电位。滑移面上的电位，可以利用界面动电现象而较为简易地测得，并把这个电位称为 ζ 电位 (Zeta potential, 本书以下简称为ZP)。所谓界面动电现象，就是对接触着的两个相的界面，平行地施加电场时，在两相间产生相对运动；或者反过来，当两相间发生相对运动时，与运动方向平行地产生电位差的现象。这种现象可以大致分为电渗 (electro-osmosis)、流动电位 (streaming potential)、电泳 (electrophoresis)、沉降电位 (sedimentation potential) 四种。如果知道了由这些动电现象所测得的物理量（如电渗速度、流动电位、电泳速度）和ZP的关系，就可以知道滑移面上的电位，亦即粒子的表观电位。把表观电位即ZP为零的点，称为等电点 (isoelectric point)。

就与造纸的关系来说，上述四种动电现象中的流动电位和电泳是常用的，前者主要用于纤维素纤维的ZP测定，后者主要用于微细纤维、填料、排水中固体物等的ZP测定。

在第三章我们将讨论这些界面动电现象的理论及测定方法。

关于象上述那样测得的纤维及填料等的ZP，在造纸过程中具有什么意义？怎样利用它？这些将在下一节中叙述。这里我们再就胶体系统的分类问题做一些说明。

在历史上，胶体系统被大体分为憎液胶体 (lyophobic colloid) 和亲液胶体 (lyophilic colloid) 两类。所谓憎液胶体，系指分散介质和胶体粒子间的亲和力弱的胶

体分散系统。当分散介质为水时，可称作憎水胶体 (hydrophobic colloid)，而分散系统为溶胶时，则称为憎水溶胶。制备憎水溶胶时，需要采用机械或化学的方法，而一旦经过干燥，即使再加分散介质，也不容易再分散。由于具有这种性质，故又可称为不可逆胶体。不含有分散剂或保护性胶体的憎水胶体，一般是不稳定的，由于少量电解质的作用即易发生凝聚。纤维素纤维、填料、颜料、油脂、蜡等的水分散系统和乳浊液，都属于憎水胶体。

亲液胶体系指分散介质和胶体粒子间的亲和力强的胶体分散系统。当分散介质为水时，可称作亲水胶体 (hydrophilic colloid)，当分散系统为溶胶时，则称为亲水溶胶。有机化合物的亲液胶体，大部分都是分子胶体，或者微胞胶体 (micell colloid)，只要简单地溶解于分散介质，即可制成溶胶。亲液胶体即使经过干燥，若再加分散介质，也可以再分散，由于具有这种性质，又可称为可逆胶体。亲水胶体的粒子具有很强的水合作用，因此很稳定，粘度较高，加电解质也不易凝聚。可以形成亲水胶体的物质有：明胶、淀粉、树胶、合成高分子物质、表面活性剂、染料等。

1.2 造纸过程与动电现象的关系

造纸过程（除干法造纸）中使用大量的水，网上纸页形成过程是以悬浮固体物（纤维、填料等）与水的，或者固体物与固体物之间的相互作用为前提的，因此我们稍讨论一下这个问题。

关于水的微观结构的基本观点是：水可以借助偶极结构发生缔合，即各分子通过氢键，与和它相邻的分子相缔合。

与周期表中与氧邻近的元素的氢化物 (NH_3 , H_2S) 比较, 水可以表现出一些特异的性质, 比如其密度、粘度、表面张力都高, 而且比热、蒸发潜热和熔化潜热也大等, 这些都是上述的缔合造成的。多分子的缔合体又称为分子群体 (cluster)。如果根据最近的新观点, 分子群体是少于六个水分子的小缔合体, 系由环状结构的四~六合体 (固体状成分) 和链状结构的二~三合体 (部分为五合体, 液体状成分) 所组成。分子群体的寿命极短 ($10^{-11} \sim 10^{-10}$ 秒), 其形成和解体是不断反复进行的, 因此又称为瞬态分子群体 (flickering cluster)。图1.2是根据新理论而表示的水结构模型图⁽²⁾。缔合体的大小和寿命, 可因温度的高低而有很大变化。

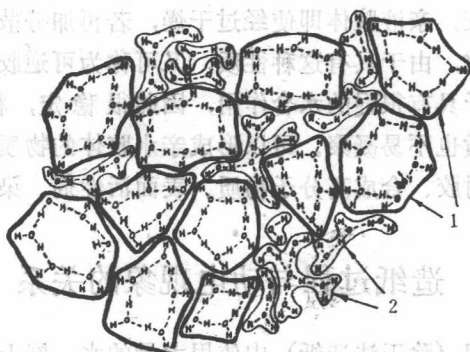


图 1.2 水 (50°C) 的结构示意图

1—固体状成分 2—液体状成分

另一方面, 在纤维素纤维的表面上, 纤维细胞壁的化学及形态学的结构起着重要作用⁽³⁾。这里的所谓化学结构, 就