

造纸 湿部化学

刘温霞 邱化玉 编著



化学工业出版社

造纸湿部化学

刘温霞 邱化玉 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

造纸湿部化学/刘温霞, 邱化玉编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 8
ISBN 7-5025-7634-7

I. 造… II. ①刘…②邱… III. 造纸-应用化学
IV. TS71

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 104550 号

造纸湿部化学

刘温霞 邱化玉 编著

责任编辑: 王秀鸾 陈 丽

责任校对: 周梦华

封面设计: 胡艳玮

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 15¼ 字数 423 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7634-7

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着造纸工业的发展和环保意识的加强,造纸湿部体系和纸张成形条件变得越来越复杂,化学因素在造纸生产中占有越来越重要的地位,研究者和工程技术人员不得不重新审视造纸湿部过程,从胶体与表面化学的角度分析造纸各组分之间的关系和作用规律,逐步形成了造纸湿部化学这一造纸科学分支。同时造纸湿部各组分的多样性、之间作用规律的复杂性、与纸机运转性能、成纸性质之间的微妙关系也引起了其他专业的科学工作者的极大兴趣,使之成为造纸、化学、化工和林产加工等专业的重要研究方向,极大地丰富了造纸湿部化学内容,促进了造纸工业的迅速发展。尤其是近年来各种湿部电荷测定方法与在线控制技术的发展和完善、新型湿部助剂的开发与相关作用理论的建立,为造纸工业和相关的造纸化学品工业带来了前所未有的发展契机。很多造纸工程技术人员与造纸化学品的开发人员渴望抓住这一契机,急需了解有关的造纸湿部化学的最新理论,并将其用于指导各自的生产实践。

本书是根据编者多年从事造纸湿部化学的研究与教学经验,在收集国内外大量最新研究成果的基础上编写的。全书共分十章,较为全面地论述了纸料各组分的湿部化学特性、造纸中的胶体与表面化学现象、各种湿部助剂与纸料之间的作用规律和对纸料留着、滤水、成型及成纸性质的影响,介绍了纸料湿部电荷来源、湿部电荷测定原理与技术以及湿部化学过程控制等内容,尤其对各种新型湿部助剂的作用机理、应用技术及其发展趋势进行了详细的叙述与分析,穿插了造纸湿部化学特有的实验与分析技术,力求不断完善造纸湿部化学内容,反映其最新理论研究成果与发展动态。

本书的第一章至第七章和第十章由刘温霞教授编写,第八章和第九章由邱化玉教授编写,全书由刘温霞教授统稿。在编写过程中还得到山东轻工业学院制浆造纸工程省级重点学科的支持与资助,沈静同学参加了第六章和第七章中文献的整理工作,徐春林、徐谦和田中建同学查阅了第八章和第九章的部分文献资料并绘制了其中的部分图表,在此一并表示感谢。

由于作者学识和时间有限,书中难免有错误和纰漏,敬请各位读者批评指正。

编著者
2005年8月

内 容 提 要

本书全书共分十章,较为全面的论述了纸料各组分的湿部化学特性、造纸中的胶体与表面化学现象、湿部电荷来源、湿部电荷测定技术以及湿部化学过程控制;以湿部助剂为主线介绍了造纸填料与色料化学、施胶剂与施胶化学、纸张强度与增强剂,并兼顾了各种助剂的制备方法和应用技术等;以助留机理为主线详细介绍了纸料各种助留体系的助留机理,分析了影响助留的主要因素及纸料留着率的测定方法等;以脱水区域为主线论述了各种助滤体系的助滤机理和纸料滤水性能的测定技术。

本书实用性与先进性较强。本书可供与造纸和造纸化学品相关企业、科研院所的科研、管理与工程技术人员阅读参考,也可作为高校相关专业师生的科研与教学参考用书。

目 录

第一章 概论	1	一、湿部中的疏水胶体分散体系	37
一、湿部化学的研究内容	1	二、湿部的高分子溶液	38
二、湿部助剂分类	2	三、聚合物在纸浆纤维上的吸附作用	39
三、湿部化学与纸张性能和纸机运转性能的关系	3	四、阳离子聚电解质在纸浆纤维上吸附时的动态变化	42
四、湿部化学的发展趋势	5	第三节 纸料悬浮体的聚集方式	45
参考文献	6	一、电荷中和	45
第二章 纸料各组分的湿部化学特性	7	二、电荷补丁模型	46
第一节 水	7	三、桥联絮聚	46
一、水的结构与氢键的形成	7	四、空间与空位稳定作用	47
二、界面水	9	参考文献	47
三、水的电离与溶液 pH 值	11	第四章 造纸表面物理化学	49
四、酸度和碱度	11	第一节 造纸中的表面现象	49
五、水的电导率	12	一、气体和液体的界面作用——泡沫的产生与消泡剂	49
六、水的硬度	12	二、表面活性剂对固体表面的改性——抄纸网和毛毯的保洁	50
第二节 造纸纤维	13	三、胶束的应用——毛毯清洗	51
一、植物纤维形态	13	四、降低纤维间的结合力——柔软剂	51
二、纤维的化学成分	14	五、提高纸张表面导电性——抗静电作用	51
三、植物纤维细胞壁的结构	17	第二节 施胶剂的乳化	52
四、制备方法对纤维表面特性的影响	19	一、表面活性剂性质与乳状液类型	52
五、纤维与水的作用	20	二、乳状液的稳定性	53
六、纤维表面电荷来源	20	三、利用固体颗粒制备和稳定乳状液	55
第三节 细小纤维	22	四、施胶剂的乳化	57
一、细小纤维的定义与分类	22	第三节 施胶作用	60
二、细小纤维的结构形态	23	一、液体与固体表面间的相互作用——施胶作用的实质	60
三、细小纤维的化学特性	24	二、固体表面的改性——施胶剂特征与其在纤维表面的铺展	61
四、细小纤维的比表面积与表面电荷	25	参考文献	63
五、细小纤维对纸机湿部运转性能的影响	26	第五章 湿部电荷及测定	65
六、细小纤维对纸页性质的影响	27	第一节 聚电解质	65
第四节 干扰物质	27	一、聚电解质的特征参数	65
一、干扰物的来源和类型	28	二、阴阳离子聚电解质间的复合作用	66
二、阴离子干扰物对抄纸的影响	29	第二节 纸料中电荷的来源与性质	70
三、解决阴离子干扰物问题的途径	29	一、纸料表面电荷	71
参考文献	30	二、溶解电荷	75
第三章 纸料组分的胶体化学	32	第三节 纸料 Zeta 电位的测定	75
第一节 造纸配料组分及其相互间的作用	32	一、微电泳法	75
一、造纸配料组分	32		
二、造纸配料组分的大小与数量	32		
三、造纸配料组分间的相互作用	35		
第二节 造纸湿部胶体特性	36		

二、流动电势法	76	二、PEO/CF 双组分助留体系	135
三、AC 流动电流测定法	76	三、PEO/酚型微粒助留体系	139
第四节 纸料溶解电荷的测定	77	第七节 影响纸料絮聚的因素	140
一、胶体滴定原理	77	一、电解质浓度	140
二、与胶体滴定相关的术语	78	二、阴离子干扰物	140
三、阳电荷需要量和阴电荷需要量的测定	78	三、细小组分	140
四、电荷滴定——以流动电流测定仪判断滴定终点	80	四、剪切作用	140
参考文献	81	第八节 纸料的絮聚与助滤	141
第六章 造纸用填料与色料化学	82	一、纸料中水的存在形式和在纸机上的脱除方式	141
第一节 造纸用填料	82	二、纸料的絮聚对成形区的助滤作用	142
一、填料的性质	82	三、纸料的絮聚对真空区的助滤作用	144
二、填料的类型	85	四、纸料絮聚对压榨区的助滤作用	145
三、加填对纸张性质的影响	90	第九节 实验室中纸料滤水性能的测定	145
四、加填对纸机湿部运转性能的影响	93	一、加拿大标准游离度仪	145
第二节 造纸色料	93	二、肖氏打浆度仪	146
一、光和色的关系	93	三、动态滤水分析仪	146
二、染料种类和特性	94	四、移动带式滤水测定仪	147
三、荧光增白剂	95	参考文献	147
四、影响染色的因素	98	第八章 施胶剂与施胶化学	152
参考文献	100	第一节 松香类施胶剂	152
第七章 纸料的絮聚与助留助滤化学	101	一、松香	152
第一节 纸料组分的留着方式	101	二、皂型松香胶	153
一、机械截留作用	101	三、阴离子分散松香胶	157
二、胶体聚集作用	102	四、阳离子分散松香胶	167
三、纸料留着率	102	五、松香施胶纸表面分析	174
四、实验室中纸料留着率的测定	103	第二节 石油树脂施胶剂	175
第二节 纸料的基本絮聚机理	106	一、皂化石油树脂施胶剂	175
一、电中和机理	106	二、分散石油树脂施胶剂	176
二、补丁模型	107	第三节 合成施胶剂	176
三、桥联机理	107	一、烷基烯酮二聚体 (AKD)	177
第三节 双聚合物助留机理	110	二、烯基琥珀酸酐 (ASA)	185
一、补丁-桥联机理	110	三、自定型中性施胶剂	191
二、桥联-微絮聚机理	111	参考文献	193
三、阴阳离子复合物的桥联助留机理	111	第九章 纸张强度与增强剂	196
第四节 阴离子微粒助留机理	112	第一节 纸张结构和强度的形成	196
一、胶体二氧化硅类微粒助留体系	112	第二节 干增强剂	197
二、蒙脱石类微粒助留体系	117	一、干增强剂的分类及主要品种	197
三、氢氧化铝类微粒助留体系	124	二、干增强剂的作用机理	198
四、有机微聚物助留体系	126	三、淀粉类干增强剂	199
第五节 阳离子微粒助留体系	126	四、合成类干增强剂	206
一、阳离子有机微粒	127	五、壳聚糖类干增强剂	212
二、阳离子无机微粒	128	六、水溶性植物胶类干增强剂	213
第六节 聚氧化乙烯类助留体系	132	七、造纸增强剂使用效果的评价方法	213
一、PEO 单组分助留体系	132	第三节 湿增强剂	213

一、湿强度和湿强纸	214	三、湿部化学的分流控制模型	224
二、湿强产生机理	214	第二节 湿部化学控制参数	224
三、常用的湿增强剂	214	一、实验室检测的湿部控制参数	224
四、环境友好湿强剂	218	二、可在线检测的湿部控制参数	225
五、湿强废纸的处理	220	三、液体与固体流量	226
参考文献	220	四、纸机操作参数	226
第十章 湿部化学过程控制	223	第三节 湿部化学控制系统	226
第一节 湿部化学控制模型	223	一、湿部化学的多层控制	227
一、湿部化学控制的综合模型	223	二、湿部化学信息中心	231
二、湿部化学的多层控制模型	224	参考文献	234

第一章 概 论

造纸湿部是指从纸料制备到纸页成形的这段工序,包括纸料的制备、纸页的成形和压榨^[1]。传统的纸料制备又包括打浆、添料和纸料的机前处理。纸页的成形和压榨则组成了纸机的湿部,包括流浆箱、网部和压榨部。

纸张的抄造包括两方面的因素:机械与设备方面的因素和化学方面的因素。人们最早注意到的是机械与设备方面的因素,这不仅表现在各种湿部机械与设备的迅速发展,也表现在早期对造纸湿部现象的解释上。如,将纸料中细小组分在纸页中的留着归结于成形网和纤维交织层的机械过滤作用,认为松香的施胶作用是源于熔融的松香在纸面上形成一层胶膜而将纸页毛细管堵塞。但伴随着纸机的大型高速化及环保、原料短缺、降低成本和提高纸张的耐久性等方面的原因,大量采用废纸和高得率纸浆、提高纸机白水的封闭循环程度、降低纸张定量、采用中性施胶和提高加填量等,使化学因素在造纸湿部中所起的作用越来越突出,许多湿部问题已无法从机械的角度来解决,而造纸化学品的使用对造纸湿部的控制则显示出巨大潜力。进而加强了对造纸湿部添加剂及其与纸料各组分之间作用关系的研究,同时也着重研究了造纸湿部添加剂与纸性质的关系,由此促进了造纸工业迅速发展,也逐渐形成了以研究造纸湿部各组分之间关系为主的一门新兴造纸科学分支——造纸湿部化学。

一、湿部化学的研究内容

湿部化学研究纸料各组分在滤水、留着、成形及白水循环过程中相互间反应与作用的规律,及这些作用对纸机运转性能和产品质量的影响^[2]。纸料是以水为介质、纤维为主体的悬浮液。根据不同纸张的要求,纸料还可能含有填料、施胶剂、染料、各种助剂和由生产用水带入的普通电解质等。湿部化学研究中相当重要的内容是各种造纸化学品,主要研究各种助剂与纸料各组分之间的作用及其对纸机运转性能和产品质量的影响。

1. 纸料各组分之间作用

纸料悬浮体系极为复杂,既有尺寸较大的细长纤维,也有尺寸较小的纤维性细小纤维和颗粒状填料,以及尺寸更小的胶料和具有表面活性的低分子和高分子的表面活性剂及其他助剂。虽然,经过打浆后产生的细纤维化和吸水润胀作用提高了纤维的胶体性能,并可与其他的粒度较小的纸料组分一起作为一种胶体体系来处理,但用任何已有胶体体系的作用规律都不能描述纸料体系的行为。因此,造纸湿部化学的首要任务就是研究纸料各组分之间的主要反应、吸附、絮聚与分散等,其中包括纸料组分的各种表面现象,这也是造纸湿部化学的基本理论。

要研究纸料各组分之间的作用,首先要弄清纸料各主要组分的湿部化学性质,这其中包括作为分散介质的水的性质和各纸料组分分散于水中时的物理化学性质。造纸化学(包括造纸湿部化学)常常定义为造纸纸料组分间的胶体与界面化学,纸料各组分的胶体化学性质和组分间的胶体作用与造纸中的表面现象等也都是湿部化学研究的内容,这些研究一方面以普通胶体与表面化学为基础,另一方面也为进一步研究纸料各组分之间作用提供理论基础。此外,纸料组分大部分带有电荷,而且相同电荷间的静电斥力和不同电荷间的静电吸引力是纸料组分保持稳定与分散、吸附与聚集的主要动力,并影响着其他湿部现象,因而湿部化学还要研究纸料各组分的电荷并对其进行测定。

2. 造纸湿部化学品及其作用机理

任何一种纸料组分必须先留在纸幅中,才能起到相应的作用,各种湿部助剂也不例外。因此,纸料组分在网部的留着是湿部化学研究中最重要内容。如果将抄纸网和各纸料组分均放大

2000 倍, 放到宏观尺度上观察纸料在网部的留着情况, 就会发现有些纸料组分如果不依靠助留剂是很难留着在抄纸网上的。这时单个网孔的尺寸大约是 $0.5\text{m} \times 0.5\text{m}$, 填料的粒度约为 $0.5 \sim 1\text{cm}$, 乳化的施胶剂的粒度在 $0.02 \sim 0.2\text{cm}$ 的范围内, 这些组分要留在网上并非易事, 尺寸更小的一些微小细小纤维 (小于 0.2mm) 留在网上则更加困难^[3]。纤维长约为 6m 、宽 6cm , 要留在网上不成问题。细小组分要留在网上必须吸附到纤维上或细小组分间聚集成较大的聚集体后再靠抄纸网和纤维交织层的截留作用留在纸页中。因此, 纸料间的胶体作用和助留剂对纸料的聚集作用在纸料留着中起着关键作用。但若引起纤维的聚集则会降低成纸匀度, 而且如果纸料的聚集不抗剪切或受到剪切作用破坏后不能重聚, 则不能在高速纸机上保持适当的纸料留着率。因此, 助留剂及其作用机理的研究是湿部化学的重点研究内容, 并常与助滤剂和助滤机理的研究一起进行。

造纸湿部中常常通过加入各种化学品来提高纸机的生产效率、改善纸机的运转性能和满足纸张的各种特殊要求。这些助剂要充分发挥自身的作用, 首先要留在纸幅中, 并通过与纸料组分间的反应产生相应的作用。其中, 填料是用量仅次于纸浆的一类湿部化学品, 通常称为造纸辅料, 主要用于改善纸张的光学性能和降低纸张生产成本。因此填料自身的物理化学与光学性质和加填工艺、填料在成纸中的聚集与留着方式和分布情况与成纸性质之间的关系也是湿部化学研究的一部分。

造纸中常常利用色料赋予纸张不同的颜色、保持纸张一定的色调和使纸张显白或在一定程度上提高纸张的光学白度。因此, 对色料颜色调配、色料物理化学性质和色料对纸浆的吸附情况的研究也是湿部化学的研究内容。

造纸纤维主要由纤维素、半纤维素组成, 表面含有大量的羟基, 而由纤维交织形成的纸页含有大量微孔, 又具有很强的毛细作用, 对各种液体介质和溶液均具有很强的亲和作用, 因而需要施胶剂来提高纸张的抗液体渗透性能。由于不同用途的纸张可能接触的液体介质不同, 需要不同的施胶剂来满足相应的要求。施胶剂的用量常常是纸料中仅次于填料的组分, 且施胶 pH 值实际上就决定了抄纸 pH 值, 依次又影响到成纸的很多性质和纸机操作系统。因而, 有关新型施胶剂的研制和施胶机理的研究在湿部化学中占有相当大的比例, 也有着举足轻重的作用。

纸张的干强度是纤维网络的结构性质, 主要由纤维间的氢键结合作用和纤维本身的强度决定, 通过打浆作用可以提高纤维间的氢键结合的数量和结合面积, 从而提高成纸的干强度。但打浆也会引起纸张其他性质的变化, 如降低纸张的透气度、挺度、撕裂度和光学性质, 增加纸张紧度。加入干强剂则对纸张的其他性质影响很小, 不失为一种好的选择。纤维间的氢键遇水会遭到破坏, 纸张强度由此丧失。然而, 有些特种纸, 如钞票纸、照相纸、海图纸, 需要具有一定的湿强度, 而这只能靠加入湿强剂来达到这一要求。因此, 干强剂和湿强剂及其作用机理的研究也是湿部化学研究中的重要内容, 尤其是随着短纤维浆和二次纤维的大量使用, 增强剂已成为一种必不可少的湿部助剂。

在生活用纸中常加入柔软剂来改善纸张的柔软性和手感; 在纸料中加入树脂障碍控制剂、消泡剂、杀菌剂来减少树脂沉积、消除泡沫和防止产生腐浆以提高成纸质量、改善纸机运转性能。这些湿部助剂及其作用机理的研究也是造纸湿部化学研究的内容。

3. 湿部化学参数的测量与控制

研究湿部各组分和各种化学助剂的目的—是研究与开发更有效、负面影响更小的湿部助剂; 二是调控湿部各组分之间的作用, 以获得最理想的湿部状态。因此, 对湿部化学参数的测量与控制也属于湿部化学研究的范畴。

二、湿部助剂的分类

造纸湿部助剂常根据其用途来分类, 如施胶剂、助留剂、助滤剂、干强剂、湿强剂、柔软剂、电荷中和剂、树脂障碍控制剂、消泡剂、杀菌剂等。造纸湿部中使用这些化学助剂的目的有

两个：一是提高纸机的生产效率、改善纸机的运转性能；二是获得纸张的各种特殊性能。湿部化学助剂根据上述目的可分为两大类^[4]。

(1) 过程助剂 如助留剂、助滤剂、树脂障碍控制剂、消泡剂、杀菌剂等。添加过程助剂最重要的是提高纸机的生产率——提高经济效益。

(2) 功能助剂 如施胶剂、干强剂、湿强剂、柔软剂、增白剂、染料等。添加这类助剂的目的是为了满足用户的特殊需要。

三、湿部化学与纸张性能和纸机运转性能的关系

湿部化学在造纸过程中起着关键作用，它不仅可通过使用各种助剂来控制纸料的留着与滤水、纸幅的成形和成纸的各种性质，也决定着纸料各组分在成纸中的分布和聚集状态，决定着体系的化学平衡和纸机的运转性能。

(一) 湿部化学与纸张性能

各种纸张都有一系列约定的或由用户和生产厂家协商达成的性能指标，但纤维本身具有许多固有的性能局限，需要添加湿部助剂来弥补这些缺陷，以最大限度的满足用户的需要。湿部化学对纸张性能的影响包括五个方面^[2]。

1. 结构性能

(1) 定量 成纸的定量主要由纸机的纸料计量系统控制，但沿纸机纵向定量的均一性则受纸料单程留着率的影响很大。纸料单程留着率变化越大，纸张的纵向定量波动也就越大，目前，通过现代闭路留着率控制系统(modern closed loop retention control system)可控制纸张的定量波动。

(2) 匀度 匀度取决于纸页中各组分的三维分布状况，匀度好的纸页透光均匀。纸料中纤维的过度絮聚，导致成纸中存在大量纤维絮团，降低成纸的匀度，并影响纸页的强度与印刷油墨的接触，因而应避免过量使用强絮凝剂。用很长的纤维抄纸时，有时还要使用分散剂，防止纤维的缠结聚集。

(3) 两面差 影响两面差的因素之一是各纸料组分在纸页Z向(厚度方向)分布不均匀。两面差较大的纸页中，在毯面分布的细小组分比在网面的多，形成沿纸页Z向的细小组分分布梯度。这是由于纸页单面脱水成形时，开始只有长纤维和附着在长纤维上的细小组分留着在抄纸网上，尔后形成的纤维交织层成为过滤介质，细小颗粒通过过滤介质的截留而留着，这样纸页的网面比后来成形的毯面细小组分含量少。通过絮聚可以增加细小组分对纤维的吸附，从而在纸页成形的初期留着更多的细小组分，使纸页中的细小组分沿Z向分布均匀，减少纸页两面差。染色也出现两面差，在很多情况下毯面染料多、纸的颜色深。这种现象也是由于网面和毯面的细小组分的分布不均产生的，因为细小纤维表面积大，更易吸附染料。

(4) 平滑度和透气度 一般来讲，仅由纤维抄成的纸页粗糙多孔，加入填料，填料颗粒填充在纸页纤维的孔隙中使纸面变得平滑细腻，并降低了纸页的孔隙率，因此，增加填料用量和提高填料留着率通常可提高纸页的平滑度，降低纸页的透气性。

2. 机械性能

纸页的机械性能，即纸页的强度性质，主要受纤维间的结合强度、纤维的自身强度和纸页匀度的影响。其中湿部化学主要影响纤维间的结合强度，对纸页匀度也有相当的影响，对纤维自身强度则影响很小。

使用各种干强剂，如淀粉、聚丙烯酰胺，可大幅度提高纤维间的氢键结合力，从而显著提高纸页的结合强度和主要取决于纤维间结合强度的一些强度性质，如裂断长。一般用作助留助滤剂的有机聚合电解质也会不同程度地提高纤维间的结合强度，但这些助剂如果引起纸料中纤维的过度絮聚，导致纸页匀度的恶化，则不利于提高纸页的强度性质。这主要是由于匀度较差的纸页存在着纤维结合薄弱点。

其他的化学添加剂,如填料和施胶剂,则会影响纤维间的结合力,降低纸页强度。

一般来讲,与酸性抄纸相比,中性和碱性抄纸能提高纤维间结合力,这主要得益于纤维在中性和碱性条件下可暴露出更多的游离羟基。

许多纸种要求浸泡在水溶液中时仍保持较高的强度,即具有湿强度。由于纤维间的结合强度主要由羟基之间的氢键构成,使得纸页本身无湿强度,纸页的湿强度必须通过使用湿强剂来获得。

3. 表现性能

染料和矿物颜料(其中包括填料、荧光增白剂及带颜色的颜料)是影响纸页颜色、不透明度和亮度等表现性质的主要因素,但对纸页的光泽度影响较小。这些物质与纤维相比,或者能更有效地散射光,或者能选择性地吸收一定波长的可见光。染料与特定可见光的作用受到各种化学和物理因素的影响。因而为了避免纸张颜色的变化或不均一性,必须严格控制配料的化学与物理条件,并促进染料在纸料组分上的吸附与留着。

湿部其他助剂对纸张表现性质的影响主要表现在对染料和颜料(填料)的留着与聚集上。为了获得高的不透明度和亮度,必须提高矿物填料、颜料的留着率。但矿物颜料的聚集会降低染料的光散射效率。化学絮凝剂既提高填料的留着率,又引起填料的絮聚。为了兼顾二者,弄清纤维间、纤维与助留剂之间的相互作用是非常必要的。

4. 抗液体渗透性能

植物纤维本身没有抗水性,必须通过施胶、表面处理或浸渍处理来获得抗水性能,施胶属于湿部化学的范畴。

浆内施胶时,不管是采用松香胶类施胶剂,还是采用合成施胶剂,要获得施胶性能,施胶剂必须在纸页成形时留着在纸页中,因此,除采用适当的施胶剂外,还必须使用适当的施胶增效剂和助留剂。当然,仅将施胶剂留在纸页中还不能产生施胶作用,决定施胶剂施胶作用的湿部因素很多,各种影响因素必须协调好才有可能使纸张获得理想的抗水性。

5. 耐久性

纸张的耐久性主要取决于纤维的种类和辅料成分^[1],纸张的酸度也是影响耐久性的重要因素。因此,在中性或碱性条件下抄造的纸张具有良好的耐久性,尤其是采用碳酸钙作填料时,碳酸钙可以中和纸张从大气中吸收的酸性气体而起到pH值缓冲作用,减缓植物纤维的老化。此外,纤维的化学物理状况、未洗净的杂质、重金属离子等也影响纸张的耐久性。这些都属于湿部化学的范畴。

(二) 湿部化学与纸机生产效率和运转性能的关系

湿部化学对纸机的运转性能起着正反两方面的作用。一方面,可利用湿部化学改善纸料滤水性能,减少混入纸料的空气和消除泡沫,保持纸机的清洁,并减少纸机白水的固含量。另一方面,当湿部化学失控时,也会造成树脂沉积、泡沫和腐浆,降低纸料滤水性,影响纸机的清洁以及压榨效率^[2]。

1. 滤水性能

纸页成形时的滤水速度受纤维与细小纤维及细小纤维之间絮聚状态的影响很大。如果形成的是大而疏松的、具有保水性的絮聚体,则提高纸料的过滤阻力,降低滤水性能;如果形成的是小而致密的、易于泄水的絮聚体,则提高纸料滤水性能。因为所采用的助留助滤体系决定着絮聚体的结构,也就决定了纸料在纸机上的滤水性能。

2. 沉积物和结垢

沉积物和结垢问题通常是由于湿部化学失控引起的。添加剂过量、电荷不平衡、化学品不匹配以及化学平衡的移动等都有可能引起体系中出现大量的胶体絮聚物、树脂状沉积物和沉淀物,引起网部、压榨部的沉积问题和设备、管道的结垢问题。有许多湿部化学方法可防止的沉积物形

成或可消除沉积物的不利影响,但最好的办法是找到失控原因,防止出现湿部化学失控问题。

3. 泡沫和夹杂的空气

木材纤维中含有某些活性物质可以使空气稳定地存在于纸料中。一些常用的化学添加剂,如合成的或天然的有机聚合电解质,实际上是一类高分子的表面活性剂,也有稳定空气和泡沫的作用。一旦纸料中不慎带入空气,而纸浆又未洗净或助剂使用过量或不当,则会在纸机湿部出现一系列的与纸料夹带空气和泡沫有关的问题,如纸料滤水性下降、腐浆增加、产生泡沫等。像沉积物问题一样,解决的这些问题的最好办法是找出其根源,并消除它。当不能消除时,再考虑采用机械或化学方法消除。有时,知道其中包含的湿部化学因素是非常有益的。

四、湿部化学的发展趋势

有关造纸湿部化学的研究不仅得到造纸工作者的广泛关注,也引起很多化学家的兴趣。他们极大地丰富了湿部化学的研究内容,推动了造纸工业的进步。从过去 20 年的研究来看,造纸湿部化学的发展趋势主要表现在以下几个方面。

(1) 酸性抄纸向碱性抄纸转换及由此引起湿部助剂的变化 目前世界范围内大部分高档纸的抄造已由酸性转向碱性,这其中包括使用碳酸钙填料和各种中性施胶剂。如施胶剂由原来的松香-硫酸铝转变到各种合成中性施胶剂和中性松香施胶剂,过去常用的高岭土或滑石粉填料也逐渐被各种研磨碳酸钙和沉淀碳酸钙填料所取代。不仅如此,这种变化也随之引起湿部添加剂的巨大变化。如抄纸 pH 值的变化促进了各种季铵型阳离子助剂的发展;由于各种中性施胶剂的施胶效果对施胶剂留着率的依赖性,发展了各种高效助留体系,促进了微粒助留技术的发展;用碳酸钙代替其他填料,借助于微粒助留技术提高了加填量;而硫酸铝用量的减少和在碱性条件下纤维的润胀、酸性基团电离程度的提高等促使阴离子干扰物的出现,为解决阴离子干扰物问题,则发展了电荷中和剂。

(2) 用湿部化学解决二次纤维用量增加所产生的问题 由于纤维原料的资源、环保及抄纸成本等问题,二次纤维用量逐年增加。但二次纤维在处理过程中会被脱墨化学品和其他物质或机械作用损伤,所以,一般回用纤维强度较差,需要增加干强剂的用量。

二次纤维上脱出的杂质会增加沉积,形成湿部树脂障碍;大量的杂质会干扰添加剂的作用,使一般助剂失效或用量大大增加。因此,有针对性地解决使用二次纤维带来的湿部问题也是湿部化学发展的一个重要方向。

(3) 针对不同的纸浆开发专用湿部助剂并使助剂的使用量和使用范围不断扩大 由于高得率浆中含有大量的阴离子干扰物和细小纤维,使得普通阳离子助留剂的使用效果不佳,因此,针对机械浆所开发的非离子型助留体系、带有电荷中和剂的多元助留体系极大地促进了助剂的使用范围。目前,化学添加剂不仅用于高档纸,在低档纸和纸板中也开始应用,而且使用量和种类也在不断增加。例如填料、助留剂在含大量机械浆的纸种中使用,纸板中助剂的用量也在增加,如各种增强剂、染料、助留助滤剂等。尤其是为适应新闻纸和涂布白板纸、挂面纸板中大量使用脱墨浆和其他二次纤维及纸机白水封闭循环的发展趋势,正在开发适于二次纤维浆的助留助滤体系和比单一离子型助剂适应性更强的两性助剂。

(4) 发展环保型的新型助剂,提高助剂的作用效率 利用自然界中可再生资源,经改性或接枝共聚后形成环保、高效的湿部助剂,研究湿部助剂的作用机理、发展新型高效的湿部助剂一直是湿部化学的发展趋势。如松香类施胶剂就由普通松香,经马来酸酐或富马酸改性后获得强化松香胶,并由原来的皂化胶逐步发展为各种分散松香胶,提高了施胶效率。不仅如此,利用部分松香与甘油的酯化,还提高了松香胶在中碱性条件下的稳定性,扩大了松香的施胶 pH 值范围。

(5) 发展同时具有助滤作用的高效助留体系,改善纸张匀度 随着纸机向高速化、大型化方向发展,对纸料滤水性能的改善和纸料留着率的提高愈发重要,同时对纸张的匀度也提出了更高要求。一些抗剪切能力差或易于过度絮聚的纸料助留助滤体系,如阳离子单聚合物、普通阴阳离

子双聚合物助留体系,不再适于生产的需要,逐步被淘汰,取而代之的是抗剪切能力或重聚能力更强的微粒助留助滤体系,而且其中聚合物组分的分子量不断提高,微粒组分也在不断完善。

(6) 建立完善的湿部化学测量与控制系统 研究湿部化学的目的就是控制湿部参数,将湿部化学调整到最佳状态。与湿部化学相关行业的未来发展趋势是对湿部化学过程的全面控制,如湿部电荷和纸料留着率在线检测与控制装置已经在很多纸机上使用,并提出很多湿部化学控制模型和控制方案。

参 考 文 献

- 1 凯西 JP. 制浆造纸化学工艺学. 第3卷. 叶惠莲等译. 第3版. 北京: 中国轻工业出版社, 1988
- 2 Scott WE. Principles of wet end chemistry. Atlanta: TAPPI Press, 1996
- 3 Neim L. Papermaking chemistry. Book 4. In: Gullichsen J, Paulapuro H. Papermaking science and technology. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999
- 4 张光华. 造纸湿部化学原理及其应用. 北京: 中国轻工业出版社, 1998

第二章 纸料各组分的湿部化学特性

造纸配料一般包括纸浆、填料、胶料（施胶剂）、染料和各种湿部助剂。其中纸浆又包括长纤维和纤维性细小纤维，纤维性细小纤维和填料统称为细小纤维。同时，填料连同施胶剂和染料既可以看作是造纸辅料，又可以看作是造纸功能助剂，因此，本章主要介绍的纸料组分仅包括纤维和纤维性细小纤维。

纸料中还含有各种干扰物质，即干扰湿部助剂作用的物质。这些物质既可能随纸浆从制浆和漂白车间带入，也可能由损纸和二次纤维或生产用水带入。这类物质虽然并非有意添加的纸料组分，但对湿部助剂的使用和湿部化学的控制及成纸质量影响很大。

纸料各组分分散在水介质中，水作为纸料的一个重要组成部分既参与湿部化学过程，也为纸料其他组分之间的作用提供了条件。因此，本章内容还包括有关水的湿部化学性质。

第一节 水

水在纸机湿部是占比例最大的组分，并与纸料中其他固体组分，如纤维作用形成结合水、吸附水和毛细管水。其中结合水和吸附水虽名为液体水，但已缺乏自由活动性，对溶剂也不起作用，不但密度高，受温度的影响也较小，在 0°C 时不会冻结，同时在一般的蒸汽压力下也不会消失，与自由水的性质已有较大的差异。此外，结合到溶入水中的离子、非极性分子上的水也与自由水不同。因此，这里有关水的介绍也包括其他形式的各种结合水和吸附水。

一、水的结构与氢键的形成

水的分子式是 H_2O ，由两个氢原子和一个氧原子通过共价键联到一起。水分子是极性分子，其偶极距为 1.84D ($1\text{D}=3.336\times 10^{-30}\text{q}\cdot\text{m}$)。分子中的3个原子呈等腰三角形排列，其几何形状如图2-1所示。其中， $\text{O}-\text{H}$ 键长为 0.096nm ， $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键角为 $104^{\circ}45'$ [1]。

水分子的这种结构是由氧原子和氢原子的电子结构决定的。氧原子的6个外层电子 $2s^2 2p^4$ 与氢原子成键时杂化为4个 sp^3 杂化轨道，其中两个轨道各有一个未成对电子，另两个轨道则各有一对已成对电子。这两个未成对电子分别与氢原子的 $1s$ 电子成键。根据理论计算，4个 sp^3 杂化轨道的夹角是 $109^{\circ}28'$ ，但氧原子的两对孤对电子与成键电子产生很强的斥力，将 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键的夹角压缩为 $104^{\circ}45'$ [2]。

由于水分子中氧原子的电负性（3.5）远大于氢原子的电负性（2.1），与氢共用的电子对强烈地偏向氧一边，而使氧原子带有负电荷，两个氢原子带正电荷，显正电性的氢原子与另一个水分子的氧原子之间产生吸引作用而形成 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键，使得水分子以氢键缔合在一起。氢键的键能比化学键的键能小得多，与分子间的取向、诱导或色散作用的吸引能量相当。但与共价键相似的是，氢键具有饱和性和方向性 [3]。因为，氢键中氢原子非常小，第二个氧原子在靠近之前，就会被已结合的氧原子排斥开，一个氢原子只能和一个水分子的氧原子形成氢键。此外，当一个水分子的氢原子与另一个水分子的氧原子形成 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键而缔合在一起时，尽量使 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键保持直线形，才能吸引得最牢。

每个水分子最多可以同邻近的4个水分子缔合，带正电荷的两个氢与另两个水分子的氧形成氢键，带负电荷的氧原子的两对孤对电子与另外2个水分子的氢形成氢键，由此形成空间四面

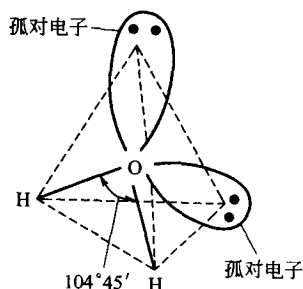


图2-1 液体水分子的几何形状

体。如图 2-2 所示,冰的晶体结构就是由水分子构成的空间四面体,空间四面体结构疏松,结构内部有较多的空隙。其中氧原子的间距为 $0.276\text{nm}^{[4]}$ 。

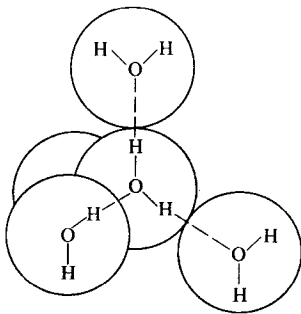


图 2-2 冰中水分子间由氢键缔合构成的空间四面体结构(虚线代表氢键)

当冰受热融化时,水分子的热运动增强,使一部分氢键解体,有序性降低。在液相中水分子之间的距离为 0.29nm , 比在冰中的略长。因此,在液体水中水分子之间的氢键缔合要比在冰中的略弱。有关液相水的分子结构,至今仍不是非常清楚,目前广为接受的是两种混合结构模型。一种为闪动簇团模型,如图 2-3 所示。该混合模型认为,液相水是截然不同的两种分子形式的混合物:水分子单体和各种水分子的簇团。簇团结构紧密,其内部的水分子与 4 个水分子发生氢键缔合,与冰的结构类似,比较靠近簇团表面的水分子与两个或三个水分子缔合,而最外面的水分子仅有一个缔合氢键;簇团则由大量的水分子单体包围,好像漂浮在大海中的冰山。簇团表面的水分子不断与周围的水分子单进行动态置换,因此,液相水中共存在 5 种形式的水分子,分别与相邻水分子形成 0、1、2、3、4 个氢键,并对应水分子的 5 种能级^[5]。

另一种混合模型认为,液相水存在着两种水分子簇团(cluster):环状结构的 4~6 合体(水的固体状成分)和链状结构的 2~3 合体(部分为 5 合体,也是液体状成分)。水分子簇团的寿命非常短,只有 $10^{-11} \sim 10^{-10}\text{s}$,簇团的形成和解体是不断反复进行的,因此,又称为瞬态分子簇团(flickering cluster)。图 2-4 是其水结构模型。缔合体的大小和寿命可因水温的高低而有很大变化。

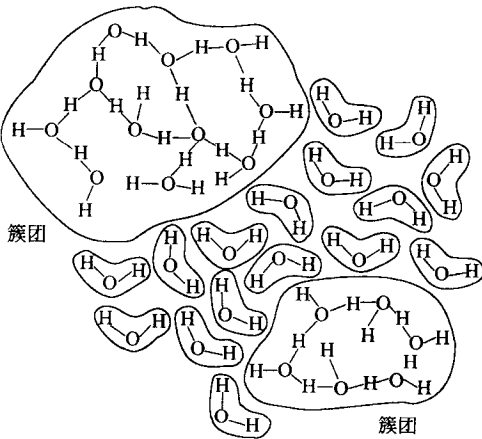


图 2-3 水的闪动簇团模型

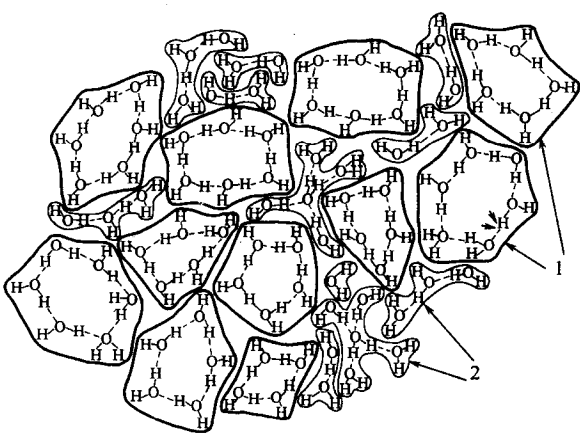


图 2-4 水(50℃)的结构示意图
1—水的固体成分; 2—水的液体成分

水分子具有很强的极性且分子间能形成氢键,因此分子间作用力较强、内聚力很大,导致水的熔点、沸点高,比热容大,汽化热和熔化热高,见表 2-1。

表 2-1 水与其他物质比较所表现的特性^[6]

物质	比热容 /(cal/g/K)	凝固点 /℃	沸点 /℃	蒸发潜热 /(cal/g)	物质	比热容 /(cal/g/K)	凝固点 /℃	沸点 /℃	蒸发潜热 /(cal/g)
水	1.00	0	100	540	乙醇	0.54	-118	79	204
甲醇	0.57	-98	65	263	苯	0.39	6	80	94

水分子间的氢键作用,也使水具有很大的表面张力,这有助于促使纸张在干燥中纤维间的靠

拢和由此形成以纤维间氢键结合为主的纸张强度，并有助于纸张表面的润湿。

水也能与许多其他物质形成氢键，尤其是含羟基的物质。用于造纸的纤维含有大量羟基，所以水与造纸具有特殊的关系。纸张干强度的形成和被水润湿后强度的丧失无不与水与纤维羟基之间的氢键作用有关，而造纸纤维和其他助剂在水中的分散或溶解也离不开与水之间的作用。

二、界面水

这里的界面水是指区别于一般自由水的结合水和吸附水，主要介绍离子周围、非极性分子周围和极性与非极性固体表面结合与吸附水的结构^[4]。

1. 离子周围的结构化水膜

溶入水中的阳离子由于与偶极水分子之间的静电作用，与水发生水合作用。半径小的多价阳离子如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 由于电荷密度很高，还可以引起水分子的 O—H 键的电子云密度显著偏向，使 H^+ 裸露，导致水解反应，形成各种水合配离子，即与水分子通过配位发生水合反应。由各种水合作用所形成的水合离子周围被水化膜所包围，图 2-5 是稀溶液中阳离子周围水化膜的结构示意图。

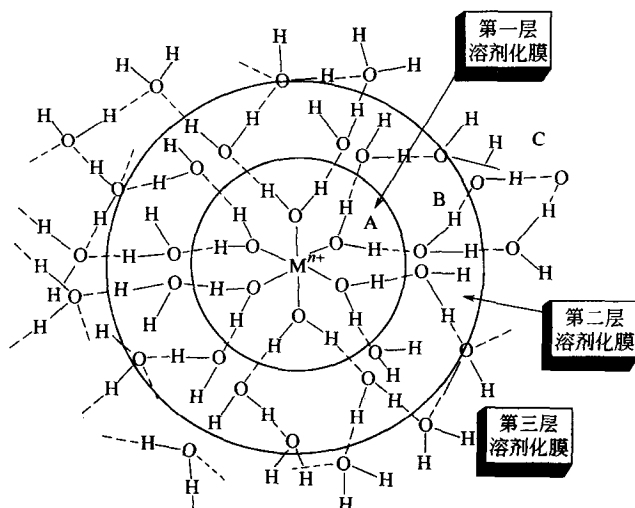


图 2-5 离子周围的水化膜结构

图 2-5 中第一层水化膜，即 A 区直接水化层由不能移动的定向水分子组成，它们靠离子-偶极分子作用紧紧地与表面结合，形成结构化区域。在第二层水化膜，即 B 区二次水化层中，离子-偶极水分子间的静电作用仍很强，可以瓦解水分子间的正常缔合并使它们部分定向。在此区内，偶极-偶极作用起主要作用。二次水化层的厚度取决于阳离子的性质。对于多价阳离子，二次水化层很厚。例如 Cr^{3+} 周围的水化膜中，直接水化层中有 6 个水分子，二次水化层中有 13 个水分子。而像 K^+ 等半径较大的单价阳离子，其二次水化层很薄且不稳定，无序层反而有较大的扩展，导致界面水的流动性增大，黏性甚至低于纯水。C 区是从水化膜到体相水的过渡区。这个区域中的水分子之间的氢键虽然断裂，但是已经没有足以使它们定向的力，因此，水分子处于无序状态。C 区的厚度取决于阳离子的性质。

通常认为阴离子不与水分子发生配位键合，但是可以与水分子以静电力或氢键力结合。如卤族离子，可通过静电引力将 6 个水分子结合于以卤离子为中心的八面体顶点上。对于含有 O、N 等元素的阴离子，如 SO_4^{2-} 等，则主要通过氢键与水分子键合。在这种情况下，水合程度几乎可以忽略不计，无序 C 层的形成也受到抑制，甚至不存在。

一般而言，直接水化区 A 与二次水化区 B 之间的界限清楚，且两区之间的水分子交换极为