

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 15 $\frac{1}{4}$ 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

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、湿部助剂的分类	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、染料的种类和特性	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是有

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不同用户的特殊需要。

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，并影响纸页的强度和与印刷油墨的接触，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，如断裂长。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. 表观性能

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观性质的主要因素，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观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颜料的光散射效率。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

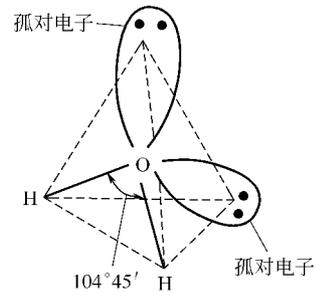


图 2-1 液体水分子的几何形状

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 0.276nm ^[4]。

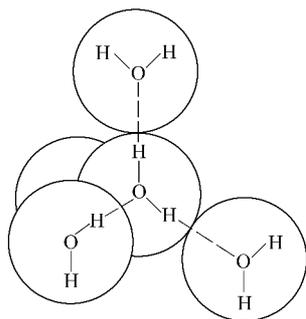


图 2-2 冰中水分子间由氢键缔合构成的空间四面体结构（虚线代表氢键）

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体进行动态置换，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。

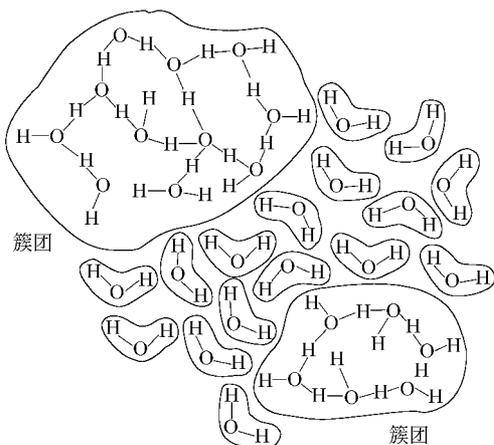


图 2-3 水的闪动簇团模型

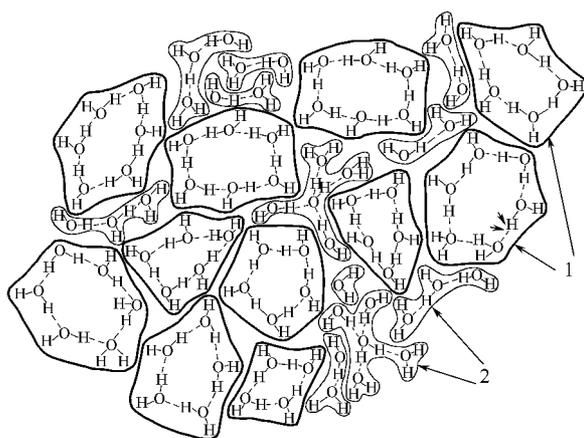


图 2-4 水（50℃）的结构示意图

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 /°C	沸点 /°C	蒸发潜热 /(cal/g)	物质	比热容 /(cal/g/K)	凝固点 /°C	沸点 /°C	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。

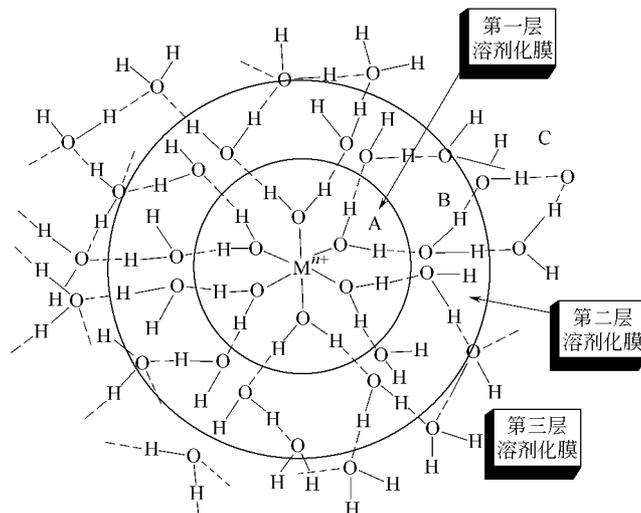


图 2-5 离子周围的水化膜结构

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

缓慢。然而二次水化区与过渡区之间的界限却很模糊。

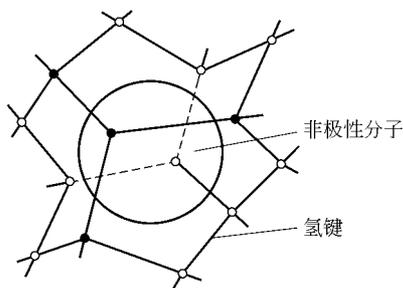


图 2-6 非极性分子的疏水水合作用形成的“笼状结构”

2. 非极性分子的水合——疏水水合作用

水分子同非极性分子之间的作用主要靠色散力，非极性分子溶于水时，水分子在非极性分子的周围尽量避免将它的氢键直接指向后者，而使 O—H 键与非极性分子的表面平行取向，形成一种笼状结构，如图 2-6 所示。笼状结构内的氢键键距比体相水的氢键键距略短，故键能略高。非极性分子的水合作用是一个热力学非自发过程，属不稳定体系。

3. 固-液相界面水分子的结构化

固体表面由亿万个表面离子（原子）或分子组成，固体颗粒浸入水中时，位于颗粒周围的水分子受到颗粒表面离子（原子）或分子的作用，改变其自身的缔合方式，在结构上发生相应的变化，形成不同结构化的界面水膜。

极性表面与非极性表面的水分子由于受到的界面作用力强度不同，其界面水结构也存在着差异。图 2-7 是 Drost-Hansen 提出的具有典型意义的三层结构模型。

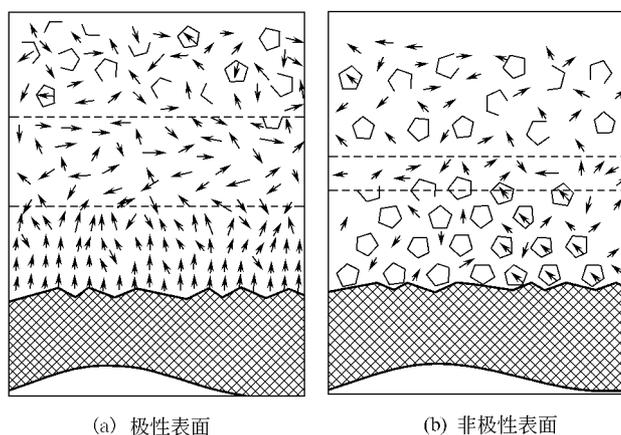


图 2-7 界面水的三层结构模型

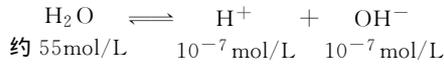
极性水表面与水分子的强烈作用使水分子间的氢键缔合断裂，并导致水分子在表面定向排列，形成若干分子层厚的水化壳层。图 2-7 (a) 所示的是极性表面上的界面水三层结构模型。最靠近表面的是水分子的定向密集的有序排列层，有序排列层与体相水之间有一个过渡层，在过渡层中排列无序的是自由水分子。核磁共振研究表明，在钠（锂）蒙脱石的表面，界面水层的厚度约为 8~10nm，界面水层具有与正常的体相水不同的物理性质，如黏度增大，电导率降低，密度、热容量及介电常数等均发生变化。

在非极性表面，界面水的三层结构模型则完全不同。非极性表面与水分子的作用很弱，有的甚至仅通过色散力相互作用。颗粒进入水中断开水分子间的氢键键合，取而代之的是颗粒表面的弱分子作用，于是，界面水分子之间有增加彼此的缔合程度以获得某种程度补偿的倾向。例如，通过增加簇团内的水分子数，簇团中或簇团表面的水分子通过氢键的扭曲而实现自身的闭合等。结果发生界面水的另一种结构有序化，如图 2-7 (b) 所示，形成冰状笼架结构。

虽然在极性和非极性表面界面水的结构化的微观图像大不相同，但两种不同的结构化均导致界面水的有序性显著增加。

三、水的电离与溶液 pH 值

许多物质溶于或分散于水中时，其分子都会产生电离现象。这是因为水的介电常数极大（25℃时，相对介电常数 $\epsilon_r = 78.5$ ），水的偶极分子在外电场或离子的作用下取向，从而导致外电场或阴、阳离子之间作用力减弱，阴离子和阳离子间在水中的吸引力仅为其在真空中的 $1/78.5$ ，使正、负离子很容易受热运动的作用而相互分离。水分子本身也发生电离现象，但仅发生部分的电离，其电离式如下。



水的电离平衡是个动平衡，水分子电离成 H^+ 和 OH^- 离子，同时 H^+ 和 OH^- 又重新结合成水分子，其电离平衡常数为：

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

25℃时纯水的电离常数为 1.8×10^{-16} 。由于水只能微弱地电离，电离度很小，可把水的浓度 $[\text{H}_2\text{O}]$ 看作常数，即 $[\text{H}_2\text{O}] = 55.6\text{mol/L}$ ，则 $K_{[\text{H}_2\text{O}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$ ，为常数。纯水中 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ 。

如果在纯水中加入电解质，如加入酸或碱，形成稀溶液，则可使水的电离平衡发生移动，从而改变 $[\text{H}^+]$ 与 $[\text{OH}^-]$ 的相对大小， $[\text{H}^+]$ 与 $[\text{OH}^-]$ 不再相等。但根据平衡移动的原理，水的电离常数 K 是不随浓度变化的，而在稀溶液中， $[\text{H}_2\text{O}]$ 仍可认为不变，故 $K_{[\text{H}_2\text{O}]}$ 仍为常数，即水的离子浓度积 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ 为常数，称为水的离子积常数。25℃时， $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$ 。

在稀溶液中，水的离子积常数 K_w 不随离子浓度的变化而变化，但随温度的变化而改变，温度升高， K_w 明显增大。表 2-2 是水的离子积常数随温度的变化情况。一般常温下，水的离子积都可看作 1×10^{-14} 。

表 2-2 不同稳定下水的离子积常数

温度/℃	K_w	温度/℃	K_w	温度/℃	K_w	温度/℃	K_w
0	1.138×10^{-15}	20	6.808×10^{-15}	40	2.917×10^{-14}	90	3.802×10^{-13}
10	2.917×10^{-15}	25	1.009×10^{-14}	50	5.470×10^{-14}	100	5.495×10^{-13}

在水溶液中，知道了 H^+ 离子的浓度，就可根据水的离子积常数，求出 OH^- 离子的浓度；或已知 OH^- 离子的浓度，求出 H^+ 离子的浓度。根据 H^+ 离子和 OH^- 离子浓度的相对大小就可判断溶液呈酸性还是碱性。

利用 H^+ 离子和 OH^- 离子的浓度表征溶液的酸碱性很不方便，实际中，通常使用 H^+ 离子浓度的负对数 pH 值来判断溶液的酸碱性，即：

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

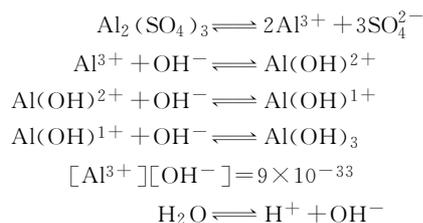
一般稀溶液的 pH 值范围为 1~14，溶液 pH 值越小，酸性越强，碱性越弱；pH 值越大，溶液的碱性越强，酸性越弱。pH 值只适于 H^+ 或 OH^- 离子浓度为 1mol/L 以下溶液。如果 H^+ 离子浓度大于 1mol/L，则 pH 值小于 0；如果 OH^- 离子浓度大于 1mol/L，则 pH 值大于 14。在这种情况下，可直接写出 H^+ 或 OH^- 离子的浓度，而不用 pH 值来表示溶液的酸碱性。

造纸中提到的酸性、中性或碱性抄纸是指纸机网前箱浆料的 pH 值，该纸料 pH 值主要由所采用的施胶剂决定。

四、酸度和碱度

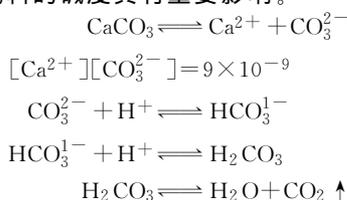
水的酸度和碱度经常与和 pH 值有关的酸性和碱性相混淆，实际上它们是不同的。pH 值是指水体系中瞬间的氢离子浓度的多少，而总酸度是指电离反应平衡移动所能产生的氢离子的总量

的量度，或者说是水体系接受羟基离子能力的量度。有机酸、矿物酸、水解生成酸和二氧化碳（包括游离的和化合的）的盐都能在反应时向水中释放氢离子而使溶液具有酸度。如在松香施胶中常使用的固着剂硫酸铝，就可通过水解消耗水中的氢氧根离子，而使水具有一定的酸度。



水的酸度用标准碱液滴定测得，是指用氢氧化钠将样品滴定到 pH 值 8 时所消耗的量^[6]。

碱度是指样品向水中提供氢氧根离子的能力，或者说是水接受质子能力的量度。碳酸盐、碳酸氢盐、氢氧化物、硼酸盐、硅酸盐和磷酸盐都具有向水中提供氢氧根离子的能力。碳酸钙是造纸湿部常用的碱性填料，对纸料的碱度具有重要影响。



碱度的测定一般采用标准酸溶液滴定至选定的 pH 值，根据所消耗的酸量来确定，常用所需氢离子物质的量来表示碱度。总碱度是指使样品的 pH 值降低到 4.0~4.5 时所需的酸的量，可用甲基橙作指示剂，至此，所有对碱度有影响的物种都被 H⁺ 中和；如果利用酚酞作指示剂只滴到 pH 值 8.0~8.5，则仅有氢氧化物和一半的碳酸盐发生了反应。

控制水体系的碱度在松香-硫酸铝施胶和在 AKD 中性施胶中要比控制体系 pH 值更为重要。

五、水的电导率

造纸系统中含有各种溶解的离子，通过离子的迁移，具有导电能力。电导率或比电导是指电极面积为 1cm²、两电极相距 1cm 时溶液的电导，常用单位是欧姆⁻¹·厘米⁻¹ (Ω⁻¹·cm⁻¹) 或欧姆/厘米 (Ω/cm)，现在用的单位是毫西门子/厘米 (mS/cm)，这里 1 毫西门子等于 10 微欧姆。由于造纸体系中的离子浓度一般较低，离子间的作用力很小，其电导率或比电导一般是随着体系中离子浓度的增加而提高的，如图 2-8 所示，NaCl 浓度与电导率具有近似的线性关系。因此，比电导可以用于测定水中溶解离子的总量，包括有机与无机离子。

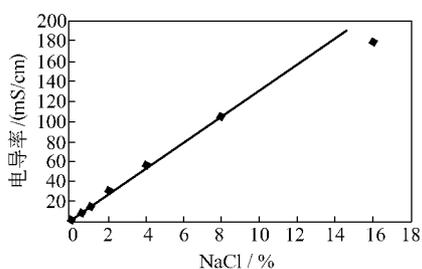


图 2-8 NaCl 浓度与电导率的关系

造纸水体系的电导在较清洁的纸厂可小于 100μΩ，而在封闭循环程度很高的纸厂可高达 10000μΩ。水体的电导率与很多因素有关，如设备的腐蚀所导致的金属离子的溶解，从制浆厂和漂白车间带入的制浆与漂白试剂的残余离子，在纸机白水循环过程中溶解物的积累等都会引起抄纸体系中溶解离子的积累。

体系电解质的浓度过高，对纸料组分和湿部助剂的电荷屏蔽作用过大，会降低湿部助剂与纸料组分之间的吸附作用^[7]，影响湿部助剂的效能。

六、水的硬度

天然水与土壤、矿物和空气等接触，溶解了许多物质，如无机盐、某些可溶性有机物及气体等。水里溶解的无机盐通常是含有钙和镁的酸式碳酸盐、碳酸盐、氯化物、硫酸盐、硝酸盐等。

硬度则是指水中钙、镁金属离子的浓度，用 10^{-6} 碳酸钙表示。

硬度是造纸生产用水的一个重要指标。生产用水的硬度过大不仅导致溶解电解质对体系纸料组分和湿部助剂的电荷屏蔽作用、降低湿部助剂的使用效果，也由于钙、镁离子与松香的反应而降低松香-硫酸铝的施胶作用。

第二节 造纸纤维

造纸中使用的纤维包括植物纤维、合成纤维、矿物纤维、动物纤维等，但植物纤维是目前最重要的造纸纤维。植物纤维是构成植物体基干、起机械支撑和输导作用的永久细胞，细胞外形细长，属于由植物细胞分裂所产生的不再具有分生能力的一类细胞。这种细胞的细胞壁随着细胞的发育而迅速增厚，并在长度方向延伸。在细胞停止生长后，细胞壁仍然继续增厚，原生质体逐渐转化为细胞壁物质。细胞由于原生质体的消失而死亡，形成只由细胞壁构成的细胞。细胞壁内的空间称为细胞腔^[8]。因此，植物纤维是一种仅有细胞壁的纤维状植物细胞。

一、植物纤维形态

制浆造纸工业用植物纤维原料品种繁多，大体上可分为木材纤维原料和非木材纤维原料两大类。来自不同的植物纤维原料的纤维细胞，形态差异很大，就是同一植物纤维原料的纤维细胞也因生长季节的不同而有所不同。

(一) 木材纤维

1. 针叶木

针叶木的生物结构简单，管胞是其主要细胞，占木质部细胞总容积的 90%~95%，是良好的造纸纤维。管胞系纵向生长的细长管状厚壁细胞，两端呈钝圆形或钝尖形，似纺锤状，细胞壁上有纹孔，部分为单纹孔，但大多数为具缘纹孔。早材管胞由于生长期间水分、养分和气候条件适宜，生长迅速，而树叶初长，光合作用能力较弱，因而细胞宽大，细胞壁较薄，胞腔较大，两端圆钝。而在晚材生长期间，由于树木形成层的分生细胞分裂能力减弱，生长速度慢，且树叶的光合作用能力较强，因此晚材管胞细长，胞壁较厚，胞腔较小，两端尖削^[8]。图 2-9 和图 2-10 分别是在光学显微镜下观察到的云南松的纤维形态和纤维端部^[9]。

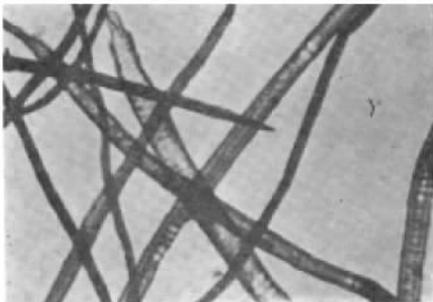


图 2-9 云南松的纤维结构形态 (80 倍)

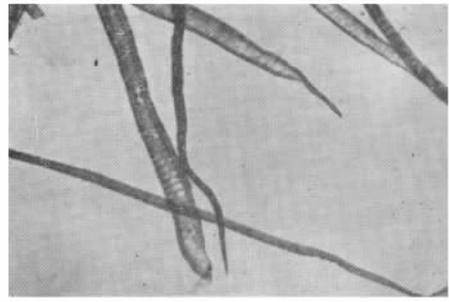


图 2-10 云南松的纤维端部 (80 倍)

针叶木纤维的长短随树种和生长条件而异，平均长度 3~7mm，悬浮于水中会聚集，其纤维宽度或直径为 20~50 μ m，壁厚 3~7 μ m。其纤维直径接近胶体粒子的尺寸范围，具有相对较大的比表面积。

2. 阔叶木

阔叶木的生物结构比针叶木复杂得多，其主要细胞是木纤维和导管，如图 2-11 所示。导管是厚壁细胞，但由于它的形体短粗，属于非纤维细胞。木纤维是阔叶木的主要纤维细胞，占木材体积的 50% 以上。木纤维细胞细长而长，两端尖削，细胞壁厚，纹孔小而少，纤维平均长度 1~

2mm，宽度为 $20\sim 40\mu\text{m}$ ，比针叶木纤维短，但在水悬浮液中仍有很强的聚集趋势。与针叶木相似，其直径也接近胶体粒子范围。



图 2-11 桉木浆的细胞结构形态 (80 倍)

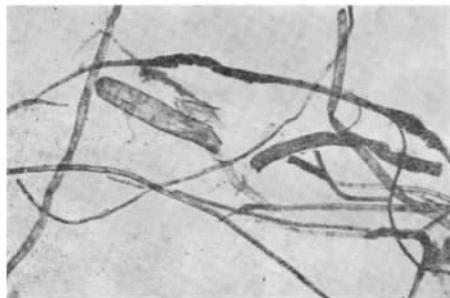


图 2-12 麦草浆的细胞结构形态 (80 倍)

(二) 非木材纤维

1. 禾本科植物纤维

造纸中常用的禾本科植物包括稻麦草、荻苇、竹、蔗渣等。这类造纸纤维原料中非纤维细胞含量甚至高于阔叶木，并且非纤维细胞中有相当部分是薄壁细胞，如图 2-12 所示。纤维细胞占细胞总量的 $50\%\sim 60\%$ (按面积法测定)，在植物学上属于韧皮纤维类，胞腔较小，常不明显。纤维壁上有单纹孔，也有无纹孔的，但有横节纹。竹类、龙须草和蔗渣纤维比较细长，其他禾本科植物的纤维都比较短小。纤维平均长度 $1\sim 1.5\text{mm}$ ，平均宽度 $10\sim 20\mu\text{m}$ 。

2. 麻类纤维

麻类所利用的主要是其茎秆的初生厚壁组织，即韧皮纤维。造纸工业一般不直接采用原麻，而是采用各种麻的废料。麻类纤维的种类很多，最常见的有亚麻、大麻、苧麻、黄麻等。

亚麻纤维很长，一般在 $8.0\sim 40\text{mm}$ 之间，宽度为 $8.8\sim 24\mu\text{m}$ ，长宽比达 1100 以上。纤维外壁平滑，细胞壁厚，胞腔很小，纤维两端渐尖，胞壁上有明显的横节纹及稀少的纹孔。

大麻与亚麻纤维形态相似，但纤维稍短，其长度一般为 $15\sim 25\text{mm}$ ，宽度 $15\sim 25\mu\text{m}$ ，长宽比约为 1000。大麻纤维两端直径与中部直径近似相等，其尖端为钝尖形，纤维表面有明显的条纹及横纹，纹孔稀少，胞壁很厚，胞腔极小。

苧麻纤维是麻类纤维中最长者，一般长度为 $120\sim 180\text{mm}$ ，宽 $20\sim 50\mu\text{m}$ ，长宽比在 2000 以上。苧麻纤维形态不规则，长短宽窄相差很大，其横切面形状有圆形或椭圆形，纤维表面有的平滑，有的有横纹，两端形状有圆形或矛头形。纤维富有韧性和弹性，不易折断。

黄麻纤维细胞相互连接成束，每束由 $20\sim 30$ 根纤维细胞连接而成，纤维束长达 $2\sim 3\text{m}$ 。单根纤维长度多在 $2\sim 3\text{mm}$ 左右，宽 $15\sim 25\mu\text{m}$ ，长宽比 100 左右。纤维表面光滑无节，其横断面为多角形，内腔清晰，呈圆形，细胞壁厚薄不均。

3. 棉纤维

棉纤维长度一般为 $12\sim 23\text{mm}$ ，宽度 $14.7\sim 24.5\mu\text{m}$ ，长宽比 921。成熟的棉纤维细胞很厚，胞腔小，纤维两端较中部略细，上端略尖，下端略圆，但都较秃，纤维壁上无纹孔和横纹。

二、纤维的化学成分

纤维素、半纤维素和木素是组成纤维细胞壁的三大主要成分，其中，纤维素和半纤维素构成了细胞壁中除果胶之外的全部碳水化合物，而木素则作为黏结剂主要存在于胞间层。另外，纤维中还含有少量有机溶剂抽出物、果胶和灰分等。这些组成物质决定了纤维的许多湿部化学性质，如纤维表面与水分子的作用、纤维表面双电层的形成、纤维的分散与聚集等。

1. 纤维素

纤维素是造纸纤维中最主要的成分，它是由 D-吡喃式葡萄糖单元通过 $1,4-\beta$ 苷键连接而成的

不溶于水的线性均一聚糖，其分子结构如图 2-13 所示。

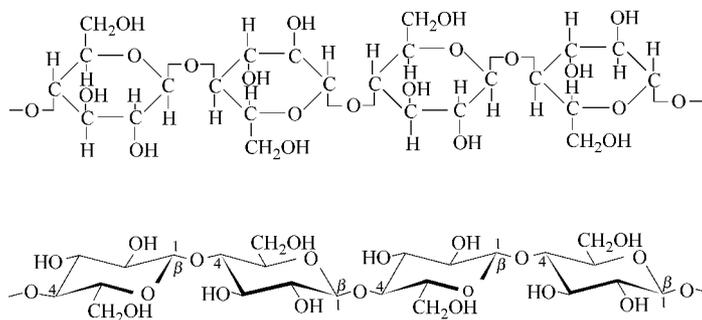


图 2-13 纤维素的化学结构式

纤维素的每个 D-吡喃式葡萄糖单元上均具有 3 个羟基，分别处于葡萄糖单元的 2、3、6 位，其中第 6 位碳原子 C_6 上的羟基为伯醇羟基，而 C_2 、 C_3 上的羟基是仲醇羟基。这些羟基对纤维素的性质有着决定性的影响，如纤维素的氧化、酯化、醚化反应，分子间形成氢键，吸水、润胀、接枝共聚等都与纤维素分子中存在大量羟基有关。纤维素大分子的两个末端基性质不同，其中一端的 C_1 上的苷羟基在葡萄糖环结构变为开链式时，因转变为醛基而具有还原性；而另一端的 C_4 位上是不具还原性的仲醇羟基，故纤维素大分子具有极性并呈现出方向性^[8]。

在纤维素大分子中， β -D-吡喃式葡萄糖单元呈椅式构象，使每个单元上 C_2 、 C_3 和 C_6 位上的羟基均处于水平位置，而其 C_1 位的 $C-O$ 键与葡萄糖环的平面平行，构成了延展的带状纤维素分子链。 C_6 位的伯醇羟基，使纤维素大分子的柔顺性受到限制，也为纤维素大分子的有序排列提供了保证。

天然纤维素分子链长度约 5000nm，相当于含有 10000 个葡萄糖单元。纤维素大分子在细胞壁中的聚集形成排列整齐、有序的结晶区和排列无序、松弛的无定形区。结晶区与无定形区互相交错，逐步过渡，且无明显界线。结晶区所有的羟基都形成了分子内和分子间氢键，分子间的结合力最强，并决定了纤维强度，而无定形区则存在部分游离的羟基，有利于纤维的吸水、润胀。

2. 半纤维素

半纤维素是除纤维素和果胶之外的植物细胞壁聚糖。与纤维素不同，半纤维素是由两种或两种以上的单糖基组成的不均一聚糖，大多带有短的侧链，分子量比纤维素低，含单糖单元经常少于 400^[6]。

构成半纤维素主链的单糖主要是木糖、葡萄糖和甘露糖。构成半纤维素短侧链的糖基有木糖、葡萄糖、半乳糖、阿拉伯糖、岩藻糖、鼠李糖和葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸等。虽然构成半纤维素侧链的糖基种类和连接形式很多，但大多数半纤维素还是线状的。常见的半纤维素主要有聚阿拉伯糖木糖、4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖、聚葡萄糖甘露糖、聚半乳糖葡萄糖甘露糖、聚木糖葡萄糖等^[8]。

不同来源的植物纤维的半纤维素含量和特性半纤维素是不同的。针叶木纤维中半纤维素含量较低，半纤维素中最多的是聚半乳糖葡萄糖甘露糖，它实际上包括两类结构不同的聚糖。一类含半乳糖较少，并含少量 O-乙酰基，称为聚 O-乙酰基葡萄糖甘露糖或直接称为聚葡萄糖甘露糖，其主链由 D-吡喃式葡萄糖基和 D-吡喃式甘露糖基通过 (1→4) β 苷键连接而成，两者比例 1 : 3.5 \pm 0.8 或更高，D-吡喃式半乳糖基则以支链形式通过 (1→6) α 苷键连接在主链的甘露糖基上，O-乙酰基通过醋酸酯的形式连接在甘露糖的 C_2 、 C_3 位上；另一类为含半乳糖较多的聚半乳糖葡萄糖甘露糖，在针叶木纤维中仅含少量，各糖基的连接形式与第一类相同，是一种分子量较低的水溶性聚糖，半乳糖含量越高，越易溶于水。此外，针叶木中还含有少量聚木糖类半纤维素：聚阿拉伯糖 4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖和聚阿拉伯糖半乳糖。聚阿拉伯糖 4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖

的主链为(1→4) β 苷键连接的 D-吡喃式木糖基, 4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸基以支链形式连接到主链木糖基的 C_3 上, 还有少量的木糖基以支链形式存在。聚阿拉伯糖半乳糖是高分支和水溶性的, 常与水溶性的聚半乳糖葡萄糖甘露糖一起存在。

阔叶木纤维中的半纤维素含量高于针叶木纤维, 其主要半纤维素是聚-O-乙酰基-4-O-甲基葡萄糖醛酸基木糖。它的主链由 D-吡喃式木糖基以(1→4) β 苷键连接而成, 乙酰基和 4-O-甲基- α -D-吡喃式葡萄糖醛酸基以支链形式存在。乙酰基与主链木糖基上的 C_3 成酯键连接, 也有一些在 C_2 上连接。4-O-甲基- α -D-吡喃式葡萄糖醛酸基含量较少, 一般联在主链木糖基的 C_2 上, 也有在 C_3 上连接的。聚葡萄糖甘露糖和聚鼠李糖半乳糖醛酸木糖也是阔叶木半纤维素, 两者均无侧链, 前者由 D-吡喃式葡萄糖基和 D-甘露糖基以(1→4) β 苷键连接而成, 后者的 α -L-鼠李糖基与 α -D-半乳糖醛酸基之间以 1→2 苷键连接, β -D-木糖基与鼠李糖基之间以 1→3 苷键连接, 半乳糖醛酸基与木糖基之间以 1→4 苷键连接。

禾本科植物的半纤维素主要是聚木糖, 不同植物中的聚木糖分子特性有些差异, 其中, 禾草类的半纤维素主要是聚阿拉伯糖-4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖, 其典型分子结构为: D-吡喃式木糖基以(1→4) β 苷键连接形成聚木糖主链, 在主链的 C_3 、 C_2 上分别联有 L-呋喃式阿拉伯糖基和 D-吡喃式葡萄糖醛酸基侧链。

半纤维素由于常常带有支链, 所以它在物理结构上多是无定形的, 能与水发生剧烈的反应, 促进纸浆纤维在打浆过程中的润胀, 也会促进纤维间的结合。木糖、葡萄糖尾酸上的羧基是纤维表面负电荷的主要来源^[6]。

3. 木素

木素是植物纤维细胞壁的第三大组分, 在木质化组织中是纤维间的黏结剂, 也是在化学制浆

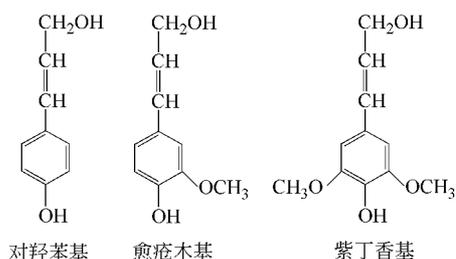


图 2-14 木素的三种基本结构单元

即纤维分离中要除掉的组分, 但造纸纤维中总是或多或少地保留了部分木素。木素的化学组成和结构与纤维素和半纤维素截然不同, 是一类由苯丙烷结构单元通过醚键和碳-碳键连接而成的具有三维网状结构的高分子聚合物。木素的结构复杂, 结构单元之间的连接方式多而无规则, 因此, 它不能像纤维素那样可用化学式来表示。木素的结构通常是指木素的基本结构单元的形式、各种形式结构单元的比例及其之间的连接方式等。不同植物之间木素的结构是不同的, 甚至在同一细胞的不同壁层之间, 木

素的结构也有差异。图 2-14 是木素的 3 种基本结构单元, 图 2-15 是云杉木素的部分结构。

针叶木木素的结构比较均一, 主要是愈疮木基型木素, 仅含少量紫丁香基和对羟基苯基丙烷单元, 而且不同品种的针叶木的木素在结构和性质上差异也不大。阔叶木木素主要是愈疮木基-紫丁香基型木素, 只存在痕迹量的对羟基苯基丙烷单元。紫丁香基丙烷和愈疮木基丙烷之间的比例随阔叶木材种变化很大, 甚至同材种中的不同部位和细胞壁的不同层间也不相同。草类木素也是愈疮木基-紫丁香基型的, 但含有较多的香豆酸和阿魏酸酯键, 其紫丁香基比例变化更大^[8]。

造纸纤维中的残余木素对纸页内部纤维的结合影响很大, 也影响纤维在水中的润胀, 但对纸的松厚度以及在纸机上的脱水有利。木素分子中的游离酚羟基发生电离会使纤维表面带负电荷^[6]。

4. 其他少量化学组分

植物纤维中除存在纤维素、半纤维素和木素 3 种主要组分外, 还含有少量其他物质, 即果胶质、抽出物(可用中性有机溶剂从植物纤维原料中抽出的物质)和矿物质。

果胶质是果胶酸(半乳糖醛酸)中的大部分(80%以上)羧基被甲基酯化、还有一部分被多

价金属离子中和成盐后所变成的不溶于水的物质。多价金属离子与未酯化的羧基作用，将果胶质分子联成网状结构而降低果胶质的溶解度。果胶质与其他聚糖伴生在一起，形成复合体——果胶物料，是细胞间的黏结物质。

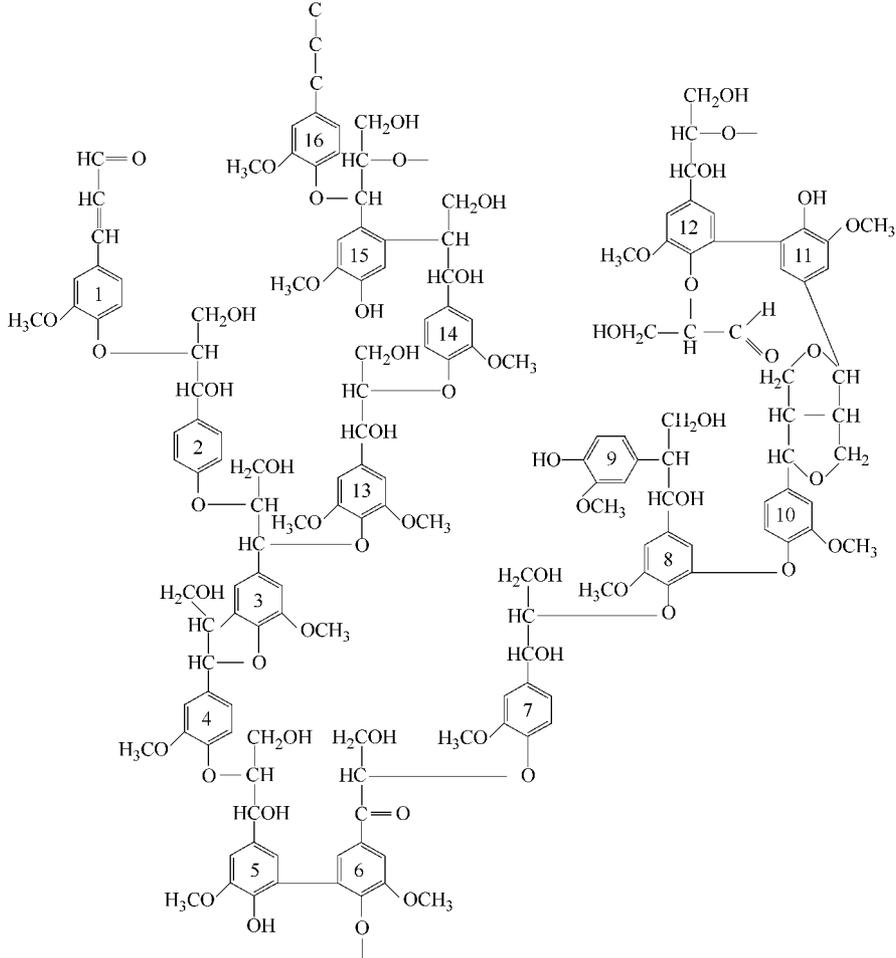


图 2-15 云杉木素的部分结构 (16 个苯丙烷结构单元)

抽出物所包括的物质很多，有脂肪酸、脂肪酸酯、树脂酸、挥发性萜烯类化合物等。这些物质在实际中常代表着原料中树脂含量，虽然含量不多，但对纸浆的性质和抄纸过程产生很大的影响。机械浆和亚硫酸盐木浆的树脂障碍和阴离子干扰物^[10]、纸浆的泡沫、纸张的施胶和纸页强度、质量下降等问题均与抽出物有关^[6]。

植物纤维中还含有一定的矿物质，因此，植物纤维原料和纸浆经燃烧和灰化后还剩余有灰分。木材原料灰分的主要成分是钙、钾、镁，其次是锰、钠和磷及其他元素。禾本科植物纤维原料的灰分比木材高，稻草的灰分中有 60% 以上是二氧化硅^[8]。

三、植物纤维细胞壁的结构

植物纤维细胞壁的主要组分是纤维素、半纤维素和木素。其中纤维素是细胞壁的骨架物质，半纤维素和木素则分别作为填充物质和壳层物质存在。普遍接受的模型认为约 36 条纤维素大分子链通过氢键有规则地排列聚集成原细纤维，原细纤维的直径为 3~3.5nm，是高等植物的真正结构单元，原细纤维之间存在着半纤维素。由 16 根原细纤维组成直径约为 12nm 的微细纤维，微细纤维的周围也是半纤维素，再由 4 根微细纤维连同周围的半纤维素和木素一起，组成了细胞

壁的细纤维，其直径约为 25nm，只有细小纤维的周围为木素所包围。细纤维用普通光学显微镜即可观察到。关于由纤维素分子链→原细纤维→微细纤维→细纤维的结构，可参见图 2-16^[3]。

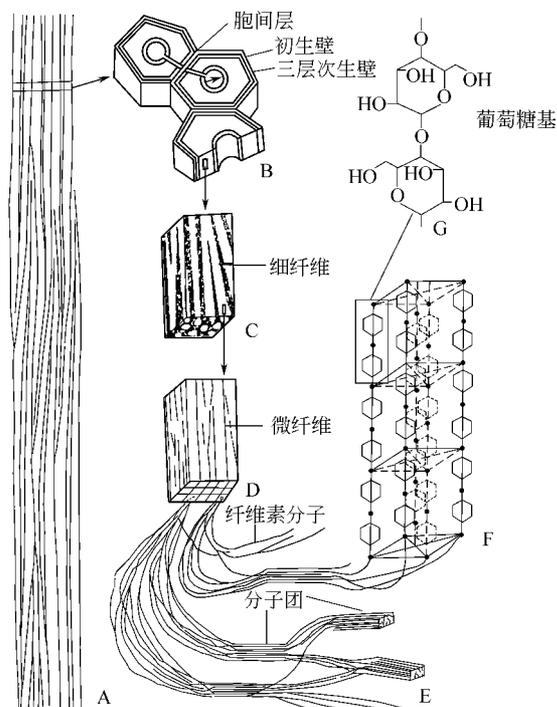


图 2-16 细胞壁的结构详图

其中，A 为纤维细胞束；B 为纤维细胞的横切面；C 为次生壁的一部分放大。白色表示纤维素的细纤维，黑色表示细纤维间的空间，这些空间充满了非纤维物质。D 为细纤维的部分放大，白色为微纤维，微纤维之间的空间（黑色）也充满了非纤维物质。E 为微细纤维的结构；F 为纤维素微晶体；G 为由葡萄糖基连接起来的纤维素分子片断。

细纤维通过不同的排列方式组成细纤维薄层，由几个到一百多个不等的薄层又组成细胞壁的各个主要结构层，进而构成整个植物纤维细胞的主体部分。

图 2-17 是植物纤维细胞壁的结构模型，植物纤维细胞壁的结构层包括胞间层、初生壁和次生壁。

图 2-17 是植物纤维细胞壁的结构模型，植物纤维细胞壁的结构层包括胞间层、初生壁和次生壁。

(1) 胞间层 (M) 胞间层位于细胞壁的外层，是相邻细胞间的连接层，厚约 0.1~0.2 μm ，胞间层物质的主要成分是木素和少量的果胶质，一般不存在纤维素。棉浆纤维没有胞间层，经过良好处理的化学浆纤维一般也已经观察不到胞间层。

(2) 初生壁 (P) 初生壁是细胞壁的外层，与胞间层紧密相连，是在细胞生长期间形成的细胞壁，可随细胞的生长而延伸，并且具有弹性和可塑性。针叶木管胞的初生壁厚约为 0.1~0.2 μm ，其化学组成除纤维素外还含有大量的半纤维素和木素，是一层多孔的薄膜，不吸水而透水，不易润胀。微纤维在初生壁上以不规则的网状排列，像套筒那样束缚在次生壁上，有碍于次生壁与外界接触，不利于纤维的润胀和细纤维化^[11]。草类纤维的初生壁微细纤维也呈凌乱的网状排列，但结构比木材纤维更松弛^[8]，在打浆中易破碎脱落。棉纤维的初生壁厚约 0.1~0.2 μm ，成熟棉纤维的初生壁占全纤维重量的 5% 以下，初生壁的微细纤维交织成疏松的网状。

(3) 次生壁 (S) 次生壁是细胞壁的内层，是细胞停止生长后，原生质体继续分泌纤维素，沉积在初生壁的内侧所形成的细胞壁。由于次生壁形成时细胞已经停止生长，所以，次生壁越厚，细胞腔就越小。通常，次生壁比初生壁厚得多。次生壁又分为次生壁外层 (S₁)、次生壁中层 (S₂) 和次生壁内层 (S₃)。

次生壁外层 (S₁) 是 P 层与 S₂ 层的过渡层，由若干细纤维的同心层组成，厚度较薄，其化学成分与 P 层相近。针叶木管胞的 S₁ 层厚度大约为 0.5~1 μm ，主要由纤维素和半纤维素组成^[8]。其 S₁ 层由 4~6 个微细纤维薄层组成，最外层形成平缓的螺旋形，方向与管胞的纤维轴几乎垂直，内层的螺旋形向中间的 S₂ 层的微细纤维走向过渡，逐渐变陡。每个薄层的纤维素的沉

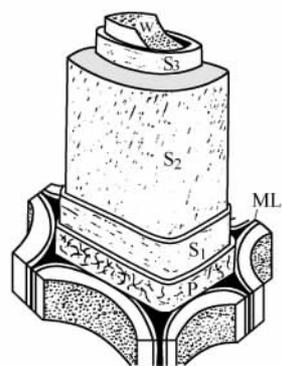


图 2-17 植物纤维细胞壁的结构模型

积沿着细胞的中间开始,逐渐向顶端发展,在细胞的两端就没有多少微纤维了^[5]。 S_1 层微纤维的平均绕角为 $50^\circ\sim 79^\circ$ ^[8]。草类纤维细胞的 S_1 层一般较针叶木管胞的 S_1 层厚,与 S_2 层黏结紧密,微细纤维呈螺旋状排列,方向与纤维轴近乎垂直,像套筒一样把 S_2 层紧紧包住,限制了 S_2 层的润胀,而打浆时又不易破除,影响纤维的纵向分丝、帚化^[11]。棉纤维的 S_1 层厚约 $0.1\mu\text{m}$,微细纤维与纤维轴的绕角很大,妨碍 S_2 层的润胀。

次生壁中层(S_2)是沉积在 S_1 层表面的一组细纤维层,由很多细纤维层组成,该层最厚,是细胞壁的主体,其纤维素和半纤维素含量最高,而木素含量最低。针叶木管胞 S_2 层约占细胞壁厚度的 $70\%\sim 80\%$,由几十个到一百多个细纤维层组成,有的可高达150层,厚度随管胞在树木中的位置和生长季节、气候条件而变化,如有些早材管胞的 S_2 层厚度不到 $1\mu\text{m}$,而晚材管胞 S_2 层的厚度可达 $5\mu\text{m}$ 。 S_2 层细纤维的排列呈单一走向,靠近 S_1 层的几层微细纤维绕角从外向内逐渐变陡,在中间部位微细纤维与纤维轴的夹角约为 $30^\circ\sim 40^\circ$,而靠近 S_3 层的几层微细纤维绕角则逐渐变平,向 S_3 层的微细纤维排列方向过渡。草类纤维细胞的 S_2 微细纤维以近乎于纤维轴向的方式排列,微细纤维与纤维轴的夹角约 $30^\circ\sim 40^\circ$,但微细纤维排列的异向性较大,左旋型(S)和右旋型(Z)两种缠绕的方向交替出现^[3],微细纤维的排列也并不是在纤维的末端终止,而是绕过纤维末端,像螺旋线一样继续延伸到后面。棉纤维的 S_2 层走向与纤维轴的夹角约 $20^\circ\sim 30^\circ$,比针叶木和草类纤维更趋于采用平行于纤维轴的排列方式。

次生壁内层(S_3)是细胞壁中纤维素的最后沉积层,由层数不多的细纤维层组成,厚度也很薄,约 $0.1\mu\text{m}$,木素含量低,纤维素含量高,微细纤维的排列方向与 S_1 层相似。

四、制备方法对纤维表面特性的影响

植物纤维原料由各种不同类型的细胞组成,其中既有适于造纸的纤维细胞,也有不利于抄纸的非纤维性细胞。细胞间靠以木素为主的黏结物质彼此黏结在一起而构成植物体。制浆就是通过化学、机械或两者兼有的方法去除或克服细胞间的黏结作用,使细胞彼此分离成纸浆(即造纸纤维)的工艺流程^[12]。分离成浆的植物纤维还要根据成纸的要求进行漂白和打浆等化学和机械的进一步处理。这些处理过程都对纤维的表面性质具有重大影响。

化学法制浆就是利用各种化学药剂,在特定的条件下将植物纤维原料中位于细胞间(胞间层)和细胞内的大部分木素溶出,使原料的纤维细胞彼此分离成浆。这时,化学浆纤维的胞间层已经溶掉,经过漂白的纸浆纤维的初生壁也已经被破坏^[3]。再经过适当的打浆处理,纤维细胞壁的初生壁(P)和次生壁外层(S_1)也被破除,所以,纤维的表面化学特性将主要由次生壁中层(S_2)决定^[6]。采用不同化学药剂对纤维的影响也不同,如采用亚硫酸盐法蒸煮时,纸浆纤维细胞壁的外层受到的损伤较大,碳水化合物的平均聚合度较低,木素含量也较低;而硫酸盐纸浆纤维中碳水化合物的聚合度在细胞壁各层相近,木素的分布也不像亚硫酸盐浆纤维那样更集中于内层的次生壁。此外,两种纸浆所含半纤维素也有差别,亚硫酸盐浆含有较多的聚己糖和较少的聚戊糖,而相应的硫酸盐浆则正好相反^[13]。

化学制浆改变了纤维的化学组成,也就导致纤维细胞功能基的变化。例如,纤维素由于水解及氧化降解,不但降低了聚合度,也增加了纤维素组分中羰基和羧基的含量;半纤维素的溶解、脱乙酰基和水解也同样会改变纤维中功能基的含量;而残余木素中羰基和羧基的含量则取决于使用的制浆和漂白方法。例如,在制浆或漂白中经过氧处理的纸浆的羧基含量比用传统的制浆方法生产的纸浆含量高^[6]。在化学制浆和漂白过程中,木素和半纤维素的溶出及在打浆过程中纤维的细纤维化还改变了纤维内部对水的可及性。

机械浆是利用机械方法磨解纤维原料制成的纸浆,因此,机械浆纤维的化学组分变化很小,但浆中除长纤维外还有大量的细小纤维和碎片,一般纤维受到的损伤较大,而且有些纤维是在胞间层分离的,有些则是在次生壁和初生壁之间及次生壁的 $S_1\sim S_2$ 层之间分离的。

在胞间层分离的纤维表面含有大量木素，导致纤维表面的亲水性较差，但纤维组分的 Zeta 电位（负值）较高；而在 $S_1 \sim S_2$ 层之间分离的纤维表面纤维素含量较高，纤维的亲水性较好，但表面 Zeta 电位较低。总体说来，机械制浆时内部纤维细胞壁没有被破坏，而木素的亲水性较差，因此纤维的润胀性能不好，打浆只是进一步的纤维间分离，而不是化学浆普通意义上的打浆。

化学机械法制浆包括化学预处理和机械后处理两个阶段，经化学处理后，由于软化纤维和溶出部分半纤维素及其伴生物组分而在细胞壁和胞间层表面形成小孔隙，再经机械处理时有更多的纤维从胞间层分离，且水可自小孔进入纤维细胞壁内，增大了纤维的吸水能力，使得化学机械浆比机械浆有更多的柔软长纤维组分且纤维表面的细纤维化程度更高^[13]。但纤维表面的木素含量也较高，使得其表面 Zeta 电位（负值）较高。尤其是采用中性亚硫酸盐处理的化学机械浆，由于纤维表面未溶出的磺化木素中磺酸基团的存在，纤维表面的负电性尤其高。

五、纤维与水的作用

当纤维悬浮于水中时，其纤维素和半纤维素组分中的大量游离羟基将借助于氢键作用与水分子发生缔合。从空间结构及能量的观点来看，一般认为这种缔合主要发生在葡萄糖基的 C_2 、 C_3 位上。如图 2-18 所示，水分子的排列方式是带负电的一端 O 离开纤维表面向外伸出，而来自纤维素和半纤维素糖醛酸基的少量羧基由于电离产生的负电荷也促进了纤维表面水分子的这种排列方式，从而使纤维表面带有负电荷。

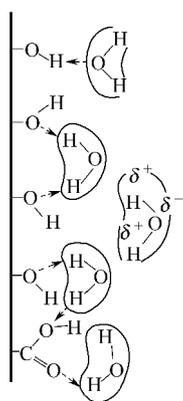


图 2-18 水的偶极结构及水与纤维素 OH 和 COOH 的缔合

纤维与水的反应程度主要取决于纤维的表面化学特性和纤维的结构形态。半纤维素由于含有支链，排列不整齐，结晶程度低，含有大量的游离羟基，且含有相对较多的葡萄糖醛酸基，因此，半纤维素含量较高的纤维与水反应剧烈。纤维由于化学和机械作用所形成的孔隙和以细纤维化为主的结构松弛也有利于提高水对纤维内外表面羟基的可及性，有利于纤维与水的反应。

纤维与水的反应只能在无定形区进行。开始时是纤维中游离的羟基与水分子通过氢键缔合，并使纤维开始润胀，无定形区的部分氢键破裂，游离出更多的羟基，继续与水分子缔合，缔合中心逐步随无定形区中氢键的破裂而转移，直到纤维无定形区的氢键被全部破坏，达到其最大润胀程度。由于水不能进入纤维素的结晶区，纤维在水中只能发生有限润胀，这也是纤维素纤维不溶于水的原因^[5]。

纤维分散于水中时，纤维可视为水结构的破坏者，即破坏了液相水的缔合结构——簇团，导致形成单个水分子或多半是成对的水分子。在纤维-水的界面处，这些成对的水分子或单个水分子^[14]进入纤维的无定形区，与纤维上的羟基产生氢键缔合而沿一定方向排列，这部分水即为纤维的结合水，其密度高于一般的液相水，并使纤维发生润胀，降低电解质的溶解能力，使冰点下降^[8]。纤维吸附结合水，降低了纤维表面自由能，并以热的形式释放能量。这意味着熵的减少，证实吸附的水分子存在不同程度的有序状态^[5]。而远离纤维表面的水分子则以缔合簇团的形式存在，不与纤维上的羟基形成氢键。图 2-19 是其结构示意图^[15]。

六、纤维表面电荷来源

纤维的表面电荷影响纤维对各种化学助剂的吸附作用，并由此影响各种助剂的使用效果，因此，纤维表面电荷特性是纤维很重要的湿部化学性质之一。

纤维素纤维表面带有微弱的负电荷，这些负电荷主要来自制浆和漂白过程中引入的酸性基团的电离。这些酸性基团主要是羧基（COOH），有时还含有木素磺酸基^[16]。木素酚羟基、醇羟基和半缩醛羟基也可以电离，但其电离常数较低。表 2-3 是各功能基的电离常数^[6]。

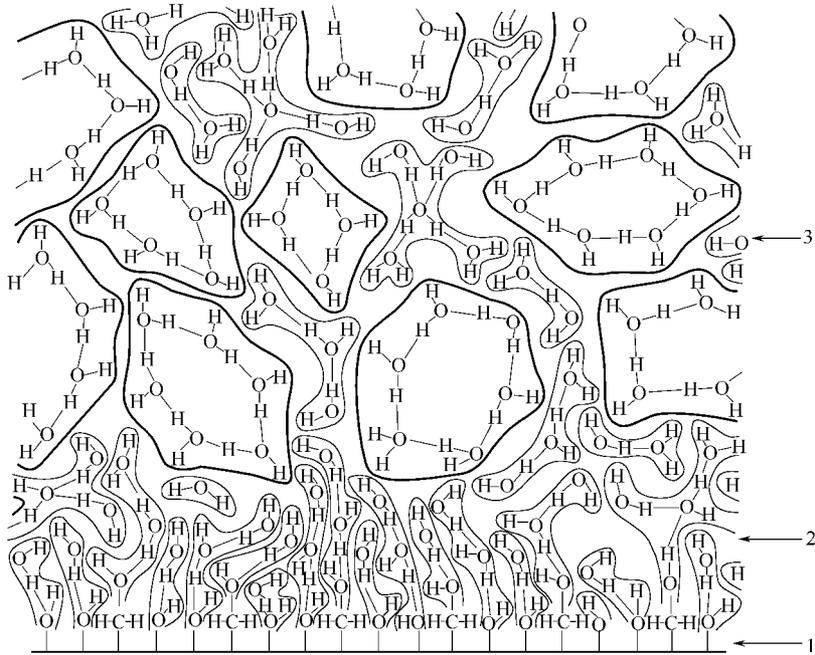


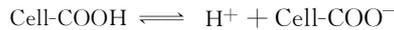
图 2-19 Goring 提出的邻近纤维表面的扰动水层构想图

1—纤维表面；2—干扰层；3—未受到干扰的液体层

表 2-3 纸浆纤维中各种可电离基团的电离常数

酸性基团	$pK_a(25^\circ\text{C})$	酸性基团	$pK_a(25^\circ\text{C})$
木素磺酸基	水中 100% 电离	糖醇羟基	13.5~15.0
半纤维素和木素羧基	4~5	半羧醛羟基	12.0~12.5
木素酚羟基	9.5~10.5		

木素磺酸基是强酸基团，在水中会完全电离释放出溶剂化的质子，使纤维表面带负电荷。由木素磺酸基电离所形成的纤维表面负电荷不受体系 pH 值的影响。而羧基为弱酸基团，在水中只有部分电离，其电离式如下。



其电离平衡常数：
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Cell-COO}^-]}{[\text{Cell-COOH}]}$$

羧基的电离平衡受系统 pH 值的影响，提高 pH 值（即减少体系中的氢离子浓度），羧基的电离平衡向右移动，从而 Cell-COO^- 含量增加，纤维表面负电性增强。

当纤维中的羧基有一半电离时， $[\text{Cell-COO}^-]_{1/2} = [\text{Cell-COOH}]_{1/2}$ ，则 $K_a = [\text{H}^+]_{1/2}$ ， $pK_a = -\lg K_a - \lg [\text{H}^+]_{1/2} = \text{pH}_{1/2} = 4 \sim 5$ 。

其中， $[\text{Cell-COO}^-]_{1/2}$ 、 $[\text{Cell-COOH}]_{1/2}$ 、 $[\text{H}^+]_{1/2}$ 和 $\text{pH}_{1/2}$ 分别为纤维中的羧基有一半电离时电离和未电离的纤维羧基浓度、体系氢离子浓度和 pH 值。

在 pH 值为 4~5 时，纤维中的羧基有一半电离，到 pH 值为 8~9 时， $[\text{Cell-COOH}]/[\text{Cell-COO}^-] = [\text{H}^+]/K_a = (10^{-8} \sim 10^{-9})/(10^{-4} \sim 10^{-5}) = 10^{-4}$ ， $[\text{Cell-COOH}]/\{[\text{Cell-COO}^-] + [\text{Cell-COOH}]\} \approx 1/10^4$ ，未电离的羧基大约只占全部羧基的万分之一，大部分纤维上的羧基都已经电离。

酸性抄纸的 pH 值一般为 4.5~6.5，中性或碱性抄纸 pH 值范围一般为 7~9。因此，不同的抄纸体系由于纤维上羧基电离程度差异很大，纤维所带负电荷量的差异也很明显。

木素酚羟基、半缩醛羟基和醇羟基是比羧基更弱的酸性基团。与上面的计算方法相同，这类基团中有一半电离时的 pH 值木素酚羟基为 9.5~10.5，半缩醛羟基为 12.0~12.5，而醇羟基则需要更高的 pH 值。因此，这些羟基类基团对纤维的表面电荷影响较小。

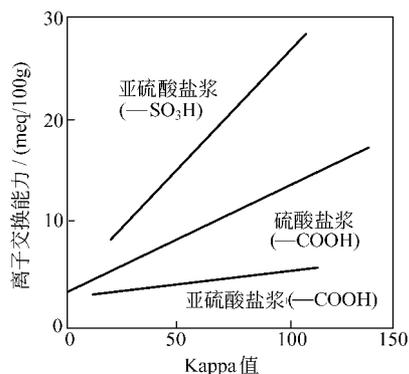


图 2-20 硫酸盐浆和亚硫酸盐浆的酸性基团的离子交换能力与纸浆卡伯值之间的关系

纤维中的羧基可有不同的来源，如来自纤维素和半纤维素的碱性降解反应中的剥皮反应，在还原性末端形成异变糖酸；也可来自终止剥皮反应的停止反应，将末端醛基转化为偏变糖酸基；在漂白中所引起的纤维素的氧化降解则可形成末端羧基和非末端羧基^[8]；天然半纤维素本身也含有一定量的羧基，如聚葡萄糖木糖中的 4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸基。磺酸基来自亚硫酸盐浆和经亚硫酸盐处理的化学机械浆的残余木素。

纸浆中酸性基团的含量常以离子交换能力来表示，图 2-20 是硫酸盐浆和亚硫酸盐浆的离子交换能力与纸浆卡伯值之间的关系。

制浆中随着木素脱除量的增加，纸浆中残余木素减少（卡伯值降低），纤维中酸性基团的含量随之降低。硫酸盐浆由于纤维素在制浆中经历高温碱性降解而含有较多的羧基，但亚硫酸盐浆含有较多的磺酸基。漂白中由于木素和半纤维素的溶解，漂白浆的酸性基团含量要比未漂浆的少^[16]。

第三节 细小纤维

大部分纸浆中除了完整的纤维组分外还含有尺寸比较小的细小纤维组分，这些细小组分的突出特点就是比表面积大，结构形态、化学性质不一，对各种助剂的吸附能力远大于纤维组分，而其自身由于尺寸较小，在纸机上留着率较低，因此，对纸机湿部的滤水性能、助剂的使用效果都有很大影响。

一、细小纤维的定义与分类

细小纤维可通过筛分与纤维分开，是在纸浆的筛分中通过某一网目的组分。国外的研究对象主要是各种化学和机械木浆，有的研究者将通过 60 目的组分称为细小纤维，但更多的研究者将通过 200 目的组分称为细小纤维，并有相应的 TAPPI 测定方法^[17]。

因此，细小纤维的定义是：纸料组分中能通过 200 目（相当于直径 76 μ m 的小孔）筛的可通过光学显微镜看到的所有粒子。其中包括纤维性细小纤维和填料，但不包括可溶性物质和胶体物质。一般习惯于将纤维性细小纤维直接称为细小纤维，因此，这里讨论的细小纤维也仅指纤维性细小纤维。

与木浆不同的是，草浆如稻草浆，含有近 40% 的非纤维细胞，如薄壁细胞和表皮细胞。而通过 200 目的组分约有 20%^[18]，因此，国内也常将草浆通过 100 目筛的筛分称为细小纤维组分。

在较早的研究中，Bauer-McNett 筛分仪几乎专用于筛分浆料试样，现在也常使用 Britt 动态滤水仪（DDJ）。

纤维性细小纤维有各种来源，如可来自原浆系统、打浆和磨浆、损纸或二次纤维中大量破损的纤维及白水循环系统的细小纤维等。根据细小纤维的来源，其可分为^[6]以下 3 种。

(1) 原生细小纤维（Primary fines）与原浆有关的细小纤维。是某种抄纸原料的纤维形态中所固有的一类细小纤维。如化学针叶木浆的木射线薄壁细胞、木射线管胞，化学阔叶木浆的导管分子、木射线薄壁细胞、木薄壁细胞、草类化学浆的薄壁细胞、表皮细胞、石细胞等^[8]。其

中针叶木浆的原生细小纤维含量很少，约1%~2%左右。阔叶木的原生细小纤维含量远大于针叶木，约15%~25%左右，而禾草类原料的原生细小纤维量又高于阔叶木，如麦草浆约含40%的非纤维细胞。而机械浆和化学机械的一次细小纤维还包括在制浆中磨解下来的纤维碎片，其细小纤维含量尤其高，一般占20%~35%或更高。

(2) 二次细小纤维 (Secondary fines) 由纸料制备或打浆和精浆产生。主要是纤维碎片等。

(3) 三次细小纤维 (Tertiary fines) 白水冲稀后的纸料在流送、上网和成形等过程中由于浆泵、浆池搅拌器的作用产生，及由于成形网的选分作用使细小纤维通过白水再次进入纸浆系统而形成。

二、细小纤维的结构形态

细小纤维可以各种形态存在，主要与其来源有关。

1. 原生细小纤维

原生细小纤维的结构形态因纤维原料和制浆方法而异。就化学浆来讲，原生细小纤维的结构形态与其杂细胞的结构形态有关。

(1) 针叶木化学浆中的原生细小纤维 木射线薄壁细胞形体较大，细胞壁较薄，长度较小，细胞腔内常含有少量树脂。木射线管胞则为形体较小、细胞壁较厚的锐端细胞。由于针叶木的原生细小纤维含量非常低，很难观察到。

(2) 阔叶木化学浆中的原生细小纤维 导管分子胞腔较大，虽属厚壁细胞，但细胞壁较薄，形体短小，一般长0.3~0.8mm，直径40~80 μm ，作为细小纤维的导管分子主要以碎片形式存在。木射线薄壁细胞和木薄壁细胞细胞壁薄，形体小。

(3) 草类原料化学浆中的原生细小纤维 薄壁细胞有各种形态，通常有杆状、长方形、正方形、椭圆形、球形、桶形、袋形、枕头形等。其细胞壁很薄，易破碎，常以薄壁细胞碎片或碎片的聚集体形式存在。表皮细胞则有长短两种，长细胞称锯齿细胞，多呈锯齿状，有的一面有齿，有的两面有齿，也有边缘平滑无齿的；短细胞包括硅细胞与木栓细胞，硅细胞中几乎充满着二氧化硅，而木栓细胞具有栓质化胞壁，经制浆后，在纸浆中存在的量很少。导管形状较多，有环纹、螺旋纹、网纹及孔纹导管等。筛管壁比较薄，一般没有木质化，仍属纤维素。石细胞壁很厚，尺寸较小，在竹类细胞中含量较多。

(4) 机械浆中的原生细小纤维 除木射线细胞和木射线薄壁细胞等非纤维细胞外，还包括从纤维原料上磨解下来的各种形状的细小组分如细纤维、纤维块和在纤维分离过程中被剥掉的膜状纤维细胞壁片等^[19]。因此，其形态、尺寸差异很大，给定试样中单个粒子的尺寸相差上百倍。如云杉TMP（预热盘磨机械浆）的一次细小纤维包括丝状的细纤维，微细小纤维、薄片和木射线细胞^[20]。

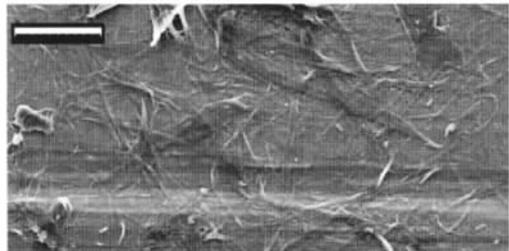


图 2-21 云杉 TMP 丝状细小纤维
(线段长度 50 μm)

细纤维类细小纤维在纸浆中表观质量比例（由图像分析^[21]得出）约为14%，主要由较细的带状物（丝状物）组成，如图2-21所示。干的细纤维类细小纤维长10~100 μm ，宽250~300nm。占细小纤维的表观质量比例是76%。

微细小纤维在结构形态上与细纤维类细小纤维非常相似，很可能是尺寸很小的胶体细纤维碎片。

薄片状的细小纤维为胞间层薄片或从纤维的细胞壁撕裂下来的外层细胞壁薄层，有时还包括薄片卷筒、来自具缘纹孔的纹孔托和木射线细胞碎片，如图2-22所示。薄片状细小纤维厚度很小，但尺寸差异很大，而干燥的薄片卷筒直径约为15 μm 。

在木射线细胞类细小纤维中，多数为薄壁细胞，木射线管胞的量较少。木射线管胞可由其具缘纹孔鉴别。如图 2-23 所示。木射线细胞长 70~160 μm ，宽 15~25 μm 。

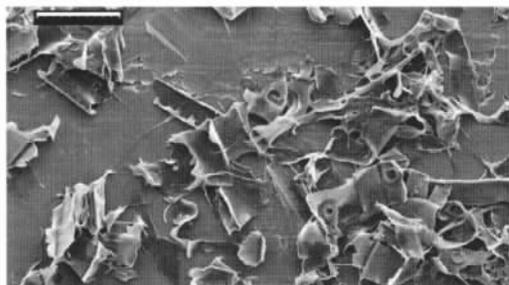


图 2-22 云杉 TMP 片状细小纤维
(线段长度 50 μm)

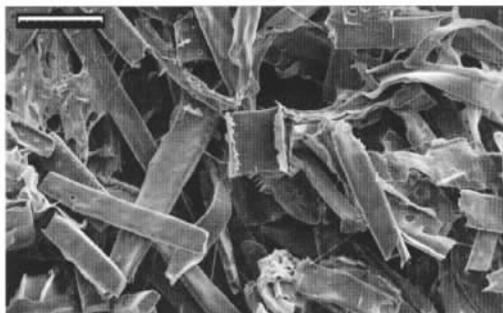


图 2-23 云杉 TMP 木射线细胞类
细小纤维 (线段长度 50 μm)

2. 二次细小纤维

二次细小纤维主要是细纤维，代表着纤维在打浆和精浆过程中磨解下来的 S₁ 和 S₂ 层纤维细胞壁部分。细纤维的直径很小，但长度没有限制。

三、细小纤维的化学特性

阔叶木和禾草类的原生细小纤维具有原料本身所特有的化学组分。如阔叶木薄壁细胞含有较

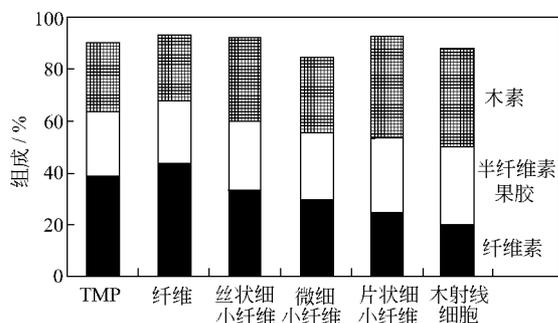


图 2-24 云杉 TMP 各组分的化学组成

多的淀粉和脂肪（抽出物），而导管分子的主要成分是纤维素。禾草类表皮细胞的外壁是角质化的，角质是脂肪性化合物，其中的硅细胞几乎充满着二氧化硅。总体来讲，与其纤维细胞相比，禾草类非纤维细胞含有较多的残余木素，较多的半纤维素和较少的纤维素^[18]。机械木浆的原生细小纤维在化学成分上类似于其相应的木材部分，可能接近于纯木素（胞间层碎片和 S₁ 层细胞壁），也可能类似于粗纤维，木射线细胞则含有较多的抽出物。因此，细小纤维的木素和抽出物含量一

般高于其相应的纤维组分，且细小纤维表面的木素含量略高于细小纤维内部的木素含量，细小纤维表面抽出物的含量则远高于细小纤维内部的抽出物含量^[22]。

图 2-24 是经抽提的挪威云杉 TMP 浆各组分的纤维素、半纤维素、果胶及木素含量。表 2-4 是挪威云杉 TMP 各组分的半纤维素和果胶中各种糖基的含量。

表 2-4 云杉 TMP 各组分的半纤维素和果胶中糖基的含量/(mg/g)^[20]

糖 基	TMP	纤维	丝状细小纤维	微细小纤维	片状细小纤维	木射线细胞
阿拉伯糖	13	12	16	13	27	28
木糖	55	54	45	33	71	84
半乳糖	26	22	45	37	49	42
葡萄糖	46	45	49	88	36	30
甘露糖	106	105	95	94	71	81
鼠李糖	2	2	4	3	7	6
葡萄糖醛酸	4.9	5.2	5.7	5.0	1.6	0.5
4-O-甲基葡萄糖醛酸	12	13	10	7	16	26
半乳糖醛酸	13	10	27	14	42	36

其中丝状细小纤维中纤维素含量约 33%，虽比纤维中的纤维素含量稍低，但比片状和木射线细胞类细小纤维的纤维素含量高。丝状细小纤维的木素含量（约 33%）比纤维次生壁的木素含量高，但比复合胞间层（约 48%~49%）的低。因此，丝状细小纤维既不完全来自次生壁，也不完全来自复合胞间层，而很可能来自初生壁和次生壁外层。丝状细小纤维的半纤维素也比纤维组分和 TMP 浆高，且半乳糖和半乳糖醛酸含量较高，表明还有大量的聚阿拉伯糖半乳糖和果胶。在所有组分中，包括 TMP、纤维和各细小纤维，半乳糖醛酸与鼠李糖的比例均约为 6:1，表明鼠李糖是果胶的一部分。聚木糖的含量可能要比纤维的稍低，因为木糖和 4-O-甲基葡萄糖醛酸的含量较低。

微细小纤维的化学特性与丝状细小纤维相似，与其他组分相比，其半纤维素中含有较多的葡萄糖。

片状细小纤维的纤维素含量约 24%，比丝状细小纤维低，而木素含量（约 39%）高，但木素含量仍比复合胞间层低。其中来自具缘纹孔的纹孔托含有更多的果胶。片状细小纤维的半纤维素和果胶含量（29%）比丝状细小纤维的（24%）高，且半纤维素各糖基的比例与丝状细小纤维差异很大。阿拉伯糖、木糖、半乳糖、4-O-甲基葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸的含量比纤维组分高，而葡萄糖和甘露糖的含量较低。表明聚阿拉伯糖半乳糖、聚木糖和果胶的含量较高，而聚葡萄糖甘露糖的含量较低。在复合胞间层和初生壁中也发现聚半乳糖和聚阿拉伯糖含量比次生壁中高，纤维素和聚葡萄糖甘露糖比次生壁中低，进一步证实片状细小纤维主要来自复合胞间层和初生壁。因为纹孔托中含有大量的果胶而次生壁中几乎不含果胶，纹孔托增加了片状细小纤维中的半乳糖醛酸含量。

木射线细胞的纤维素含量约 20%，在各细小纤维组分中最低，而木素含量较高，为 38%。木射线细胞壁非常薄，似乎不存在富含纤维素的 S_2 层。从木材中分离的木射线细胞的木素含量约 50%，从 TMP 中分离的木射线细胞含木素 42.5%，均比 TMP 的木射线细小纤维的木素含量高，说明机械分离除掉了部分复合胞间层。木射线细胞类细小纤维的半纤维素和果胶含量为 30%，也比丝状细小纤维高。和片状细小纤维相似，木射线细胞类细小纤维中也含有较多的阿拉伯糖、木糖、半乳糖、4-O-甲基葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸及较少的葡萄糖和甘露糖，即含有较多的聚阿拉伯糖半乳糖、聚木糖和果胶^[20]。

机械浆的细小纤维化学特性还随磨浆能耗的增加而变化。在磨浆初期，细小纤维主要由复合胞间层和初生壁组成，尺寸小而木素含量很高。随着磨浆能耗的提高，从纤维次生壁上剥落的细小纤维组分增加，细小纤维尺寸加大，碳水化合物含量提高，且磨浆程度越高，细小纤维表面的碳水化合物相对含量越高^[22]。

来自于漂白硫酸盐浆的二次细小纤维基本上与粗纤维部分具有相同的化学成分。机械浆的打浆实际上是其磨浆的继续，因此，其二次细小纤维的化学性质变化与磨解成浆时原生细小纤维随磨浆能耗的变化相似。

四、细小纤维的比表面积与表面电荷

细小纤维尺寸小，比纤维具有更大的比表面积，木材造纸纤维中细小纤维的比表面积是纤维的 5~8 倍^[23]，而麦草浆中通过 100 目筛组分的比表面积是未通过 100 筛组分的近 3 倍^[18]。表 2-5 和表 2-6 分别是混合木浆和麦草浆各筛分的比表面积。

表 2-5 70%阔叶木与 30%针叶木混合浆各组分的比表面积

浆料组分	纤维	细小纤维	浆料组分	纤维	细小纤维
BET-N ₂ (经溶剂抽提) 比表面积/(m ² /g)	9.9	46.8	流体力学比表面积/(m ² /g)	1.2	8.0

由于比表面积强烈地影响到对助剂的吸附，而助剂只有被吸附才能起作用，所以细小纤维的

比表面积是决定其湿部化学行为的最重要因素。细小纤维在湿部的留着则是各种助剂充分发挥其作用的重要一环。

表 2-6 碱性亚钠麦草浆各筛分的比表面积

筛分	筛分比例/%	BET-N ₂ 比表面积/(m ² /g)	流体力学比表面积/(m ² /g)
R ₁₀₀	47	11.5	1.5
P ₁₀₀	42	29.0	2.7
麦草浆	100	14.3	1.9
进口木浆		3.8	

注：R₁₀₀为分级后保留在 28 目、50 目、70 目和 100 目上的筛分混合均匀后的组分，P₁₀₀为通过 100 目的组分。

像纤维一样，所有的纤维性细小纤维悬浮于水介质中时都趋于带有表面负电荷。这些负电荷也主要来自于表面羧基的电离。其他可电离基团如磺酸基，对细小纤维负电性的影响也和对纤维的影响一样，视纸浆种类而定。如经亚硫酸盐处理的化学机械浆和亚硫酸盐化学浆中由于含有磺化木素，对细小纤维表面负电性影响较大，但对硫酸盐浆中细小纤维的表面负电性则几乎没有影响。各种羟基由于电离度较低，对细小纤维表面电荷的影响也很小。

细小纤维可电离基团的来源与纤维相同。但就某一特定的纸浆来讲，细小纤维由于比其纤维组分含有更多的半纤维素、木素及更大的比表面积，单位质量细小纤维的羧基和其他可电离酸性基团含量较高，其表面负电性一般要高于相应的纤维组分。

与纤维的情况相似，所有影响细小纤维羧基和其他可电离基团含量和电离的因素也会影响到细小纤维的表面电荷。其中，细小纤维的来源和表面化学特性是影响其表面电荷的决定因素。如一般来自化学机械浆的细小纤维，由于很多是直接从含有大量木素和半纤维素的胞间层分离的纤维碎片，其表面含有大量的羧基和木素磺酸基，表面负电性远大于经溶出胞间层木素而分离出的非纤维细胞类细小纤维；酸性亚硫酸盐浆在蒸煮中由于保留葡萄糖醛酸较多且含有少量的磺化木素，其细小纤维的表面负电性要高于硫酸盐浆细小纤维的表面负电性；未漂浆由于保留了较多的半纤维素，其细小纤维的表面负电性也高于相应漂白浆细小纤维的表面负电性。表 2-7 是各种纸浆细小纤维组分的 Zeta 电位。

表 2-7 桉木纸浆细小纤维的 Zeta 电位

纸浆种类	Zeta 电位/mV	纸浆种类	Zeta 电位/mV
漂白硫酸盐浆	-21.0	NSSC-1	-36.6
未漂硫酸盐浆	-30.1	NSSC-2	-42.5
中性亚硫酸盐法化学机械浆		NSSC-3	-37.8

在湿部抄造条件下，pH 值是影响羧基电离即细小纤维表面电荷的最重要因素，这与对纤维表面电荷的影响是相同的。

五、细小纤维对纸机湿部运转性能的影响

纤维性细小纤维即使化学分类类似于纤维，但由于其比表面积大且结晶程度低，也比纤维易吸水润胀，因此，其保水值比纤维高，加上其比表面积大，细小纤维可明显降低纸料的滤水性能。而二次细小纤维比原生细小纤维更容易吸水润胀，因此对纸机滤水能力的影响也更大些^[19]。

细小纤维滤水性能差也会引起纸页水分增加，进而降低纸机车速和产量。

就留着性能来讲，由于细小纤维尺寸小，只能靠胶体作用的聚集机理留着，而不能像粗大纤维那样还可靠机械截留作用留着在抄纸网上。另外，细小纤维比表面积较大，所带负电荷较高，在纸浆体系中比粗大纤维更容易保持分散状态，因此，其留着性能比粗大纤维差。细小纤维留着率低使大量的细小纤维进入纸机白水，并随白水在体系中循环和积累，从而影响到纸机的清洁程度和运转性能。

体系中的细小纤维至少以 3 种不同的方式不同程度地影响纸机的清洁程度。

① 体系中细小纤维含量高，可产生细小纤维和其携带物的沉积。如原生细小纤维可含有大量树脂类抽出物，引起树脂障碍问题。

② 细小纤维吸附施胶剂等也可能促使产生沉积问题，如利用分散松香胶进行中性施胶时，由于松香在中性条件下电离吸附于细小纤维上易于形成黏状沉积物；用 AKD 施胶时，随细小纤维流失于白水中的 AKD 水解更易形成黏状沉积物。其次，细小纤维还与微生物沉积现象有关。

③ 细小纤维可稳定泡沫，从而干扰纸机的运转并影响纸页质量^[24]。

六、细小纤维对纸页性质的影响

细小纤维以两种方式影响纸页性质，一是细小纤维本身对纸页性质的直接影响；二是细小纤维对助剂的选择性吸附对纸页性质产生的影响。

1. 细小纤维对纸页性质的直接影响

就原生细小纤维来讲，针叶木化学浆中含量很少，对纸页物理性质的影响很小；但在含有阔叶木浆的纸张中，导管分子会引起掉毛问题；草浆中的各种杂细胞，如薄壁细胞、导管、筛管等也易引起纸张掉毛问题，并且含有大量细小纤维还使纸张发脆；机械浆的细小纤维主要是磨解的细纤维单元、纤维块、木射线细胞和膜状纤维细胞壁片等，和化学浆二次细小纤维相似，比表面积大，含游离羟基较多，其存在有利于纤维间的结合。一般纸浆的二次细小纤维均有助于提高纸页纤维间的结合强度。

细小纤维因其比表面积大、单位质量的粒子数量多，可增加纸页的光散射系数，因而提高纸页的光学性质。其中原生细小纤维比二次细小纤维具有更高的光散射能力，因为二次细小纤维在干燥过程中易于塌陷和紧密地结合于纤维表面。在所有情况下，细小纤维的聚集均降低其光散射效能。

2. 助剂的选择性吸附对纸页性质的影响

许多湿部助剂的作用都依赖于对纤维的吸附。纸料中的细小纤维组分都具有很大的比表面积（包括内比表面积和外比表面积）和表面电荷，对助剂的吸附作用远大于粗大纤维，因此纸料中占比例较小的细小纤维吸附了大量助剂，尤其是阳离子助剂。有实验证实，占纤维总量 30% 左右的细小纤维可吸附纸料中约 80% 左右的阳离子助剂。

助剂在纸料细小纤维组分上的选择性吸附以 3 种方式影响纸页性质。

① 细小纤维携带大部分吸附的助剂，因此细小纤维的留着在很大程度上决定了助剂结合到纸页中的量，实际上也就决定了某一助剂对纸页性质的影响程度。而细小纤维留着性能一般较差，因而也就降低了各种助剂的使用效能。

② 细小纤维在纸幅 Z 向的分布决定了纸页的两面性（包括任何与细小纤维或填料有关的性质）。细小纤维的单程留着率越低，纸页的两面性越大。因此，提高细小纤维留着率不仅可提高湿部助剂的使用效率，还可改善纸页的两面性。

③ 造纸湿部的某些助剂需要留着到长纤维组分上才更有效，细小纤维组分对这些助剂的吸附直接降低了其作用效果，如各种施胶剂和干湿强剂。

第四节 干扰物质

干扰物质有时也称阴离子杂质，是纸料组分中除纤维、纤维性细小纤维、各种功能添加剂和过程助剂之外的溶解性和胶体性物质（dissolved and colloidal substances 简称 DCS）。这些物质以多种方式影响纸张的抄造。

① 影响纸机运转 形成的附聚物（树脂、白树脂、黏附物）降低纸机运转性能，增加断头次数。

② 影响助剂效能 对施胶剂、干强剂、湿强剂、助留助滤剂、染料等的作用效果均有不利

影响。

③ 影响纸页质量 降低纸页匀度，降低纸页不透明度和亮度，引起小孔和暗点，降低纸页强度等^[25]。

因此，有关干扰物的研究越来越受到重视。

一、干扰物的来源和类型

干扰物有不同的性能和来源，主要为阴离子的可溶性低聚物或多聚物及非离子型水解胶体物质。

① 来自纸浆 如木素衍生物、半纤维素、脂肪酸、胶黏剂、胶乳、淀粉等。

② 来自阴离子助剂 如淀粉、CMC、有机酸、染料、杀菌剂等。

③ 来自填料分散剂 如聚磷酸盐、聚丙烯酸盐、杀菌剂等。

④ 来自清水 如腐殖酸、表面活性剂、杀菌剂等^[26]。其中大部分有害干扰物来自纸浆悬浮液，因此这里只介绍来自纸浆的阴离子干扰物的积累。

从备料到抄纸的每一个环节都涉及到阴离子干扰物的积累。经验表明，在备料中木材的长期贮存对纤维强度和漂白过程有不良影响，但因此缩短贮存时间会使得萜烯类化合物等可挥发物质不能分离出来，且黏性物质（如酯化了的脂肪酸）不能得到氧化，结果增加了纸浆中阴离子干扰物含量^[26]。草类制浆中如果使用新草，也会由于草料中的果胶、淀粉等未经自然发酵去除而增加草浆中的阴离子干扰物含量。

在制浆过程中，木材和草类原料的成浆很大程度上取决于原料中木素、半纤维素、抽出物等的溶出，这些溶出物质构成了抄纸体系中最主要的有机阴离子干扰物。有机阴离子干扰物的量与制浆和漂白工艺条件、过程控制、漂白纸浆的洗净程度等有着密切的关系。如亚硫酸盐法制浆中，木材原料中的大部分树脂物质、萜烯类化合物在蒸煮过程中未起化学反应，仍以游离状态存在，不仅是树脂障碍的来源，也是阴离子干扰物的来源之一^[27]。就普通化学漂白浆而言，草浆比木浆含有更多的阴离子干扰物。而不论何种纸浆，纸浆的洗净度低是引起浆中阴离子干扰物浓集的最直接原因。

机械浆和化学机械浆含有最大量的阴离子干扰物，包括在机械浆生产过程中从纤维原料中溶出的各种木材成分和残余化学品，如半纤维素、亲脂抽出物、木素、中性多糖、带电多糖、蛋白质等^[28]。这些物质通常分为两大类，即溶解物质（DS）和胶体物质（CS）。其中胶体粒子由抽出物、碳水化合物和木素类物质组成，而阴离子溶解物质的主要来源是在漂白过程中产生的聚半乳糖醛酸。硅酸钠也可能与造纸过程中的阳离子聚合物作用，而成为阴离子干扰物。

来自废纸浆的阴离子干扰物主要是大量的木素衍生物和与废纸纸种有关的其他阴离子杂质^[26]。其中使用涂布损纸或废纸的纸厂又具有最大量和最复杂的阴离子干扰物。涂布损纸或废纸，尤其是使用碳酸钙和二氧化钛的涂布损纸或废纸的涂层中含有大量的阴离子分散剂，其中使用淀粉作黏合剂时比使用蛋白质作黏合剂需要更多的分散剂，使得阴离子干扰物浓度迅速增加。而脱墨废纸浆中残余的油墨组分、脱墨剂及脱墨过程中由于纤维受到破坏所溶出的各种溶解性与胶体组分，也使脱墨废纸浆中含有大量成分复杂的各种阴离子干扰物。

在纸页的抄造中，使用碳酸钙作填料和涂布颜料即在中性或碱性条件下抄纸时，由于不能使用硫酸铝作固着剂，导致阴离子干扰物得不到中和。此外在碱性 pH 值条件下阴离子干扰物会电离出更多的阴离子基团，同时低分子量的半纤维素也可能从纤维细胞壁中溶解出来（这类物质包括木糖和阿拉伯糖基的聚糖），酸性条件下封闭在纤维细胞内的一些胶体物质在碱性条件下由于细胞壁的润胀，也可能被释放出来。因此碱性条件下抄纸会使可溶性阴离子干扰物的浓度更高^[25]。

近年来，由于纸机白水体系封闭程度越来越高，而阴离子干扰物并不吸附在纸浆上^[26]，这些阴离子干扰物随着白水的循环越积越多，因此封闭循环白水所造成的阴离子干扰物积累问题远

比纸浆本身严重。

二、阴离子干扰物对抄纸的影响

阴离子干扰物是以两种机理影响抄纸的。一是其高阴电性使纸浆的阳电荷需要量非常高，加入阳离子助剂，如助留助滤剂、增强剂等，阴离子干扰物首先与这些聚合物发生电中和反应，消耗大量阳离子助剂（一般阳离子助剂并非有效的电荷中和剂），有可能使阳离子助剂完全失效。其高阴电性也影响纸浆中细小纤维的聚集性能，从而影响到纸浆的留着和滤水。因此阴离子干扰物含量常用浆料滤出液的阳电荷需要量表示。二是阴离子干扰物随着不断积累，与其他物质或自身结合形成附聚物或配合物从水溶液中沉积出来。如果沉积在填料、细小纤维和纤维上，会减少纤维间的氢键结合，降低纤维间的结合强度和纸页亮度；如果在纸页抄制中留在网部、管道及毛毯中，则会堵塞抄纸网、毛毯，在压榨部引起粘辊，增加纸页断头次数，并在纸页上出现暗点，同时也会干扰纸页的施胶、染色等^[25]。但可改善纸张的松厚度和透气性^[28]。

此外，虽然阴离子干扰物中溶解组分和胶体组分均对纸张强度有不利影响，但影响程度是不同的，如机械浆的阴离子干扰物中胶体物质比溶解物质对抗张强度的影响更大。溶解物质和胶体物质对纸张物理性能的影响也取决于纸料的成分。如主要由磨石磨木浆和半化学浆抄制的新闻纸与主要是由 TMP 抄制的新闻纸相比，前者的裂断长、耐破指数、松厚度和透气度随干扰物浓度的变化均比后者大^[28]。

三、解决阴离子干扰物问题的途径

解决阴离子干扰物问题的最好方法是减少或避免阴离子干扰物的出现：（1）优化制浆工艺，尤其是控制漂白终点 pH 值和漂损；（2）强化纸浆的洗涤；（3）缩短纸浆在碱性条件下和高温阶段的贮存时间；（4）提高纸料中各组分的留着率；（5）对白水进行处理^[26]。

对于机械浆来讲，阴离子干扰物主要是在漂白过程中产生的，所以必须在漂白后采取有效的措施，去除浆中的阴离子干扰物。如采用双辊挤浆机脱水可有效地降低阴离子干扰物含量^[28]。

过氧化物漂白后进行酸处理，即酸中和，可以提高纸浆的白度，省去洗涤和简化流程、降低生产费用，同时也有降低阴离子干扰物的作用。这主要是因为机械浆漂白过程中产生的阴离子干扰物的主要成分是聚半乳糖醛酸。而聚半乳糖醛酸易于电离，具有很高的阳电荷需要量，但随着聚半乳糖醛酸降解成低聚物，直到转化为单分子半乳糖醛酸，其阳电荷需要量急剧下降，如图 2-25 所示^[29]。

在过氧化氢漂白过程中加入果胶酶也能有效地降低阴离子干扰物的不利影响^[29]。因为果胶酶能促进聚半乳糖醛酸降解，将其转化为单分子的半乳糖醛酸。

另外，在纸张抄造过程中加入适当的助剂，如凝聚剂，也可以有效地减轻阴离子干扰物的影响。而在含有大量阴离子干扰物的高得率纸浆体系中可采用聚氧化乙烯类的助留体系。聚氧化乙烯是一种非离子型的高分子聚合物，它对纸料的吸附不依赖于电中和作用，其对纤维和细小纤维上的主要吸附位置很可能是酚羟基，因此浆料中大量阴离子干扰物的存在，通常不会对聚氧化乙烯的效能构成影响。相反，一些可溶性阴离子干扰物的存在，如白水体系中积累的木素衍生物，反而会提高聚氧化乙烯的效能。因此，酚醛树脂和黑液常用作聚氧化乙烯的增效剂。但应注意的是聚氧化乙烯仅仅吸附在未被其他聚合物或其他物质如明矾覆盖的纤维和细小纤维表面上，因此单独使用聚氧化乙烯时，体系中若存在其他阳离子聚合物或明矾，效果反而不好^[30]。

再有，在纸料中加入某些填料，依靠填料中的微孔吸附阴离子干扰物，从而减轻其影响。在

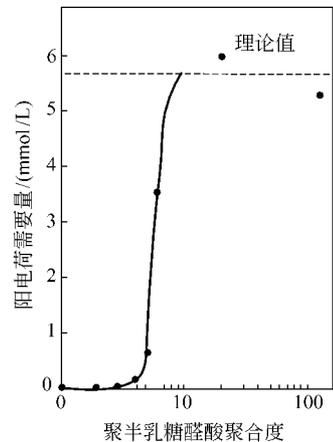


图 2-25 阳电荷需要量与半乳糖醛酸聚合度之间的关系

漂白过程中,也可以加入沸石这类物质,来减少漂后浆中的阴离子干扰物^[28]。

无机吸附剂膨润土也可用于清除体系中的阴离子干扰物。如膨润土和阴离子聚丙烯酰胺结合使用的助留体系,其中改性的膨润土就是一种吸附剂,它吸附白水体系中大量的有机和无机物质,并为阴离子聚丙烯酰胺提供活化点,使之通过某种形式的氢键结合完全地吸附在膨润土表面,从而产生助留效能。因此膨润土和阴离子聚丙烯酰胺也常用于提高得率纸浆的留着和滤水性能。

目前,解决阴离子干扰物问题最直接的办法,就是在纸浆中加入其他阳离子助剂之前先加入电荷中和剂(或称阴离子干扰物捕捉剂,简称ATC),对阴离子干扰物进行电荷中和,与之形成沉淀性离聚物后固着在纤维和填料的表面上。

一般阳离子聚合物都可与可溶性阴离子干扰物通过电荷中和作用形成离聚物(symplexes),但只有高阳电荷密度的线性聚合物与可溶性阴离子干扰物形成的体积很小的离聚物才能沉积到纤维和填料上,分支的或低阳电荷密度的阳离子聚合物与亲水的阴离子干扰物形成的体积庞大的离聚物有很强的贮水能力,不能沉积到纤维和填料上^[31]。因此电荷中和剂应为高阳电荷密度的线性低分子量聚合物(选择低分子量聚合物是因其高迁移率)。

如果纸机在酸性条件下运行,最好的电荷中和剂是硫酸铝^[26]。在中性或碱性抄纸体系中由于硫酸铝逐渐失去其正电荷,不适于作电荷中和剂。但聚合氯化铝(PAC)却很有效,它会优先中和纸料中的阴离子可溶性和胶体干扰物,然后才与细小纤维反应^[31]。因此,用PAC作电荷中和剂时不影响纤维和细小纤维的表面电荷,可为后来加入的高分子絮聚剂留出足够的吸附点,使浆料留着率比只加助留剂时大为提高。但PAC的缺点是降低体系pH值,然而体系pH值不变时(通过加入氢氧化钠控制)进行的实验表明,电荷中和作用不变,在某些情况下甚至更好。还有酸性不大的PAC,对pH值影响很小且非常有效。

除PAC外,还可用阳离子有机聚合物作电荷中和剂,但其对阴离子干扰物的反应选择性可能不如聚合氯化铝,如聚二烯丙基二甲基氯化铵就会优先中和细小纤维上的表面电荷^[31],经验也表明^[32],当以中和可溶性和胶体物质的电荷为主要目的时,应选用无机电荷中和剂;当以中和纤维和细小纤维的表面电荷为主要目的时应选有机电荷中和剂。有机阳离子聚合物分子量越高、阳电荷密度越低,其电荷中和效果越差,选择性也越低^[25]。因此,常用的有机电荷中和剂多为低分子量、高电荷密度的阳离子聚合物,如聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC)、各种聚胺、聚乙烯亚胺,经接枝改性的阳离子淀粉有时也用作阴离子干扰物的电荷中和剂^[33]。

聚二烯丙基二甲基氯化铵作为电荷中和剂时,其最大优点是不受pH值影响,对体系pH值也无影响,酸、碱体系都可应用,而且用量少。聚胺也为季铵型阳离子聚合物,电荷密度不受pH值的影响,有线性、分支和交联的各种产品。聚乙烯亚胺则为叔胺型阳离子聚合物,其电荷密度受到pH值的影响,在中性和碱性条件下有所降低,但可保持较好的电中和作用。由于各种有机电荷中和剂的分子结构存在差异,其对阴离子干扰物的作用也有所不同,研究表明,低分子量的聚乙烯亚胺类线性聚合物对固体表面电荷和可溶性与胶体物质的电荷具有同样的中和作用,而一种带有分支的聚胺类聚合物则对可溶性和胶体干扰物的选择性要好些^[33]。

参 考 文 献

- 1 王凯雄. 水化学. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 2 张永安. 无机化学. 北京: 北京师范大学出版社, 1998
- 3 隆言泉. 造纸原理与工程. 北京: 中国轻工业出版社, 1994
- 4 卢寿慈. 工业悬浮液——性能, 调制及加工. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 5 兰斯 HF. 纸的科学. 第1卷. 陈中豪等译. 北京: 中国轻工业出版社, 1989
- 6 Scott WE. principles of wet end chemistry. Atlanta: TAPPI Press, 1996
- 7 Swerin A, Ödberg L. Flocculation of cellulosic fiber suspensions by a microparticulate retention aid system consisting of

- cationic polyacrylamide and anionic montmorillonite. *Nordic Pulp Paper Res J*, 1996, 11 (1): 22
- 8 邹义明. 植物纤维化学. 第2版. 北京: 中国轻工业出版社, 1991
 - 9 《制浆造纸手册》编写组. 制浆造纸手册. 第1分册. 北京: 中国轻工业出版社, 1987
 - 10 秦梦华. 纸浆中的树脂及其障碍控制. 北京: 中国轻工业出版社, 1998
 - 11 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
 - 12 胡惠仁, 徐立新, 董荣业. 造纸化学品. 北京: 化学工业出版社, 2002
 - 13 陈嘉翔, 李元禄, 张志芬等. 制浆原理与工程. 北京: 中国轻工业出版社, 1990
 - 14 石黑久三郎. 最新造纸技术的理论与实践. 张尔聪译. 北京: 中国轻工业出版社, 1989
 - 15 Rance HF. Handbook of Paper science. Voll. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1980
 - 16 Roberts. JC. The chemistry of paper. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996
 - 17 TAPPI T261pm-80
 - 18 程志声, 叶庆华, 刘淑习等. 漂白麦草浆细杂组分对阳离子淀粉吸附的影响. *中国造纸*, 1993, 12 (6): 16
 - 19 Scott WE. Fines management and control in wet-end chemistry. *Tappi J*, 1986, 69 (11): 30
 - 20 Sundberg A, Pranovich AV, Holmbom B. Chemical characterization of various types of mechanical pulp fines. *J Pulp Paper Sci*, 2003, 29 (5): 173
 - 21 Luukko K, Kempainen-Kajola P, Paulapuro H. Characterization of mechanical pulp fines by image analysis. *Appita J*, 1997, 50 (5): 387
 - 22 常红译. 不同机械浆中细小纤维的化学特性. *天津造纸*, 1999, (4): 36
 - 23 Marton J, Marton T. The role of surface chemistry in fine-cationic starch interactions. *Tappi J*, 1980, 63 (4): 87
 - 24 Patel M, Trivedi R. Variations in strength and bonding properties of fines from filler, fiber and their aggregates. *Tappi J*, 1994, 77 (3): 185
 - 25 刘温霞, 孙艳玲. 纸机湿部的阴离子杂质. *中华纸业*, 1998, 19 (2): 50
 - 26 Bley L. Measuring the concentration of anionic trash-the PCD. *Paper Technology*, 1992, 33 (4): 32
 - 27 叶晓春. 造纸系统中阴离子物质的积累及防治. *造纸化学品*, 1999, (2): 16
 - 28 刘忠. 阴离子垃圾对新闻纸性能的影响及其减轻影响的措施. *国际造纸*, 2002, 21 (3): 13
 - 29 Jeffrey WT. Enzymatic degradation of polygalacturonic acids released from mechanical pulp during peroxide bleaching. *Tappi J*, 1994, 77 (3): J161
 - 30 Rahman L, Tay CH. Mechanisms of fines retention by polyethylene oxide in newsprint furnishes. *Tappi J*, 1986, 69 (4): 100
 - 31 Brouwer PH. The relationship between zeta potential and ionic demand and how it affects wet-end retention. *Tappi J*, 1991, 74 (1): 170
 - 32 Neim L. Papermaking chemistry. In: Gullichsen J, Paulapuro H. Papermaking Science and technology. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999
 - 33 Gill RIS. Chemical control of deposits—scopes and limitations. *Paper Technology*, 1996, 37 (7-8): 22

第三章 纸料组分的胶体化学

造纸配料组分中的纤维、细小纤维、干扰物和各种添加剂至少有一维的尺度很小，如纤维和细小纤维的宽度或直径，填料的宽度或厚度等，导致这些微粒具有较高的比表面积。而当某一分散颗粒的表面积与其质量之比较大时，颗粒中就有相当部分的分子处于颗粒与其周围介质之间的界面上，这些界面分子与大量位于颗粒中的其他同类分子及周围介质的分子发生次价键力的结合作用，一旦这两种相互作用力不平衡，那么多余的能量就会存在于颗粒表面，这种多余的能量反过来强烈地影响整个分散体系的性质，当悬浮体系的表面化学性质对体系的主要化学行为具有重要影响时，该体系的研究就包括物理化学的一个重要分支，即胶体化学。因此，纸料各组分由于具有大的比表面积，且大部分纸料组分间的作用发生在颗粒表面，纸料组分间的相互作用实际上属胶体化学范畴。

第一节 造纸配料组分及其相互间的作用

造纸配料组分极为复杂，其间存在着各种各样的作用，有些对生产有利，有些则是不利的。如填料与纤维之间的作用，有利于填料的留着，对生产有利；但纤维之间的过度絮聚则往往引起纸页匀度的恶化，影响纸张的质量。再如在松香施胶中硫酸铝、松香在纤维上的沉积，是纸张获得施胶的前提，但如果在纸料中形成大量的铝盐沉淀物，引起设备的结垢，则对生产不利。因此，了解纸料各组分的相对尺度和其间的相互作用的实质是控制纸料组分间作用的前提。

一、造纸配料组分

造纸配料的主要组分包括纤维、细小纤维、填料、染料、干扰物及各种功能助剂和过程助剂。按各组分的性质，可分为：

- (1) 悬浮粒子组分，如纤维、细小纤维和填料；
- (2) 胶体组分，如施胶剂、微粒组分和干扰性胶体组分；
- (3) 表面活性剂类，如清洁剂、分散剂、消泡剂和木材抽出物；
- (4) 聚电解质，如助留助滤剂、干湿强剂；
- (5) 电解质，如作为施胶沉淀剂加入的铝盐和随纸料其他组分带入的各种盐类；
- (6) 分散介质水。

其中悬浮粒子组分是纸料中占有重量比例最大的分散组分，其次是作为功能和过程助剂加入的胶体组分和聚电解质组分。

二、造纸配料组分的大小与数量

纸料粒子组分间的尺寸相差很大，纤维长度 2~3mm 或更长，填料粒子则仅几个 μm (10^{-3} mm)，其他组分则更小，直到可溶组分。表 3-1 是在典型的上网浓度和纸料配比下各纸料组分的相对尺寸与数量^[1]。其中纸料总浓度为 0.6%，白土加入量 15%，膨润土和胶体二氧化硅加入量为 0.14% (3lb^①/t 浆)，淀粉加入量 0.73% (16lb^①/t 浆)，聚丙烯酰胺加入量为 0.045% (1lb^①/t 浆)。

造纸纤维、细小纤维和填料的粒度在 2~3mm 到 100nm 之间，基本上属悬浮粒子范畴，在水溶液中易于受重力作用而沉降、絮聚，需要利用机械剪切作用或分散剂才能保持其稳定。但由于这些粒子表面均带有大量的表面电荷，其悬浮体也存在着相对稳定性，并且在网部成形过程

① 1lb=0.45359237kg。

中,除纤维尺寸大到可在一般网上自行留着之外,其他的细小纤维和填料粒子的聚集和自留着能力相当差,需要胶体作用力的有效介入才能获得有效的纤维-细小纤维或细小纤维-细小纤维间的聚集与留着。所以除纤维之外,细小纤维和填料粒子的行为更接近于一般的憎液胶体。且粒度越小,比表面积越大,粒子与水介质的界面性质对粒子行为的影响就越大。

表 3-1 纸料各组分的湿部性质比较

纸料组分	最大尺寸/mm	粒子数量/L	正电荷数/ N^+/L	每个粒子质量/g
纤维	1	2.5×10^6		5×10^{-10}
白土	2×10^{-3}	9×10^{11}		1×10^{-12}
聚丙烯酰胺 ($M_w 5 \times 10^6, DP 7 \times 10^4$)	17×10^{-3}	3.6×10^{14}	2×10^{18}	8.3×10^{-18}
膨润土	3×10^{-4}	4×10^{13}		2.3×10^{-16}
阳离子马铃薯淀粉				
支链淀粉 ($DP 2 \times 10^6$)	5×10^{-4} ①	7.1×10^{13}	5.7×10^{18}	5.4×10^{-16}
直链淀粉 ($DP 3 \times 10^3$)	1.5×10^{-3}	1.2×10^{16}	1.4×10^{18}	8.9×10^{-19}
纤维细胞壁细小纤维	5×10^{-3}			
胶体二氧化硅	5×10^{-6}	6×10^{16}		1.6×10^{-19}

① 流体动力学半径。

除膨润土外,其他各种湿部添加剂,包括施胶剂及各种助剂则基本属于胶体范畴。虽然膨润土粒子的最大尺寸已超出胶体范围,但其厚度仅 $20 \sim 30 \text{nm}$,理论比表面积高达 $800 \text{m}^2/\text{g}$,其行为完全受其表面性质,尤其是胶体表面与水介质之间的界面性质的影响,并以其性质影响其他造纸组分的胶体行为。

各种粒子周围是水介质,并溶有各种电解质,可通过电荷屏蔽等作用改变各种粒子表面电荷,并影响聚电解质的电荷特性和分子构型。因此对各种悬浮和胶体粒子的行为均有重要影响。

图 3-1 是以 1mm 的尺度观察流浆箱内的纸料时,所看到的纸料组分。这时我们可以看到的是整根纤维和纤维周围尺寸较小的纸浆组分,如射线细胞、纤维碎片和细小纤维。典型的白土填料颗粒在此观测尺度内,大约可跨越 0.2% 的观测区域,其大的聚集体也可以观察到,但其单个颗粒组分则是不可见的。

图 3-2 是将图 3-1 中示意的局部区域放大十倍,即在 0.1mm 的尺度内观察到的纸料组分。这时,可以分辨出填料粒子,尤其是填料粒子的聚集体,但要看清楚,还需要进一步的放大。

如果将图 3-2 中示意的局部区域再放大十倍,如图 3-3 所示,将观测尺度缩小到 0.01mm 的范围内,这时我们仅能看到“巨大”纤维参差不齐、分丝劈裂的边缘。典型的填料粒度为 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$,图中的填料粒度约为 $2 \mu\text{m}$,可以占到整个视域的 $1/5$,而填料的聚集体则会占满整个视域。

高分子聚合物由于分子链很细,是看不到的,但如果分子没有盘绕起来,则长分子链可以跨越整个视域。实际上,许多聚合物分子链在水介质中都是以缠绕的构象存在的,只是由于纸料体系的离子强度和聚合物的电荷密度等的不同,其缠绕程度不同。聚合物还常以聚集体的形式存在,聚集体的尺寸变化范围很大。

阳离子淀粉也是不可见的,但是淀粉的主要组分支链淀粉,将以其分支的空间网络结构跨越约 5% 的视域。不过,由于淀粉的改性和糊化条件的不同,支链淀粉的空间网络结构会有不同程度的塌陷。

在这一观察尺度内,传统纸料组分中即使是粒度最小的 TiO_2 填料粒子也可以观察到,约占观察视域的 2.5% 左右,但多数 TiO_2 填料是以尺寸较大的聚集体形式出现的(因此怀疑 TiO_2 填料是以聚集体的形式存在的)。其他的填料粒度则介于 TiO_2 和白土填料之间。

作为微粒助留剂的膨润土（主要矿物成分是蒙脱石）组分在这一观察尺度内也可以看到，其最大尺度（长度）比单个 TiO_2 填料粒子的直径稍大，可覆盖约 3% 的视域。膨润土由于呈片状，其比表面积要比 TiO_2 填料大，但其主要作用是提供表面电荷，而不是光散射能力。

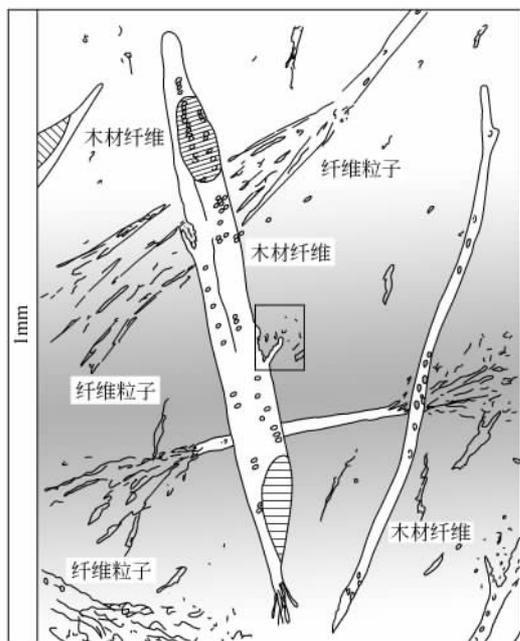


图 3-1 在 1mm 的尺度内观察到的流浆箱内的纸料

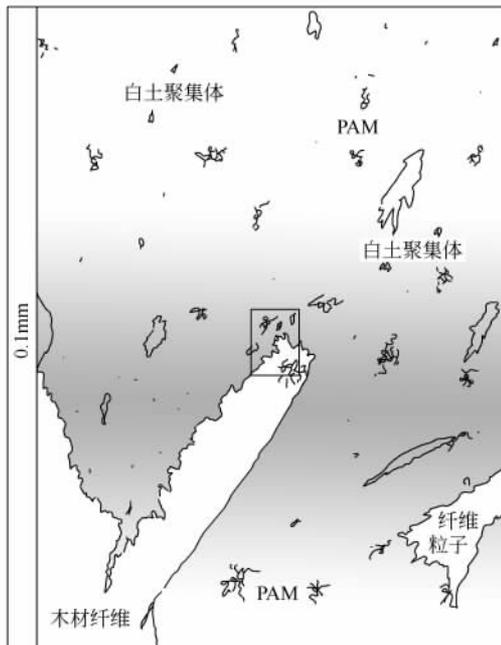


图 3-2 在 0.1mm 的尺度内观察到的流浆箱内的纸料



图 3-3 在 0.01mm 的尺度内观察到的流浆箱内的纸料

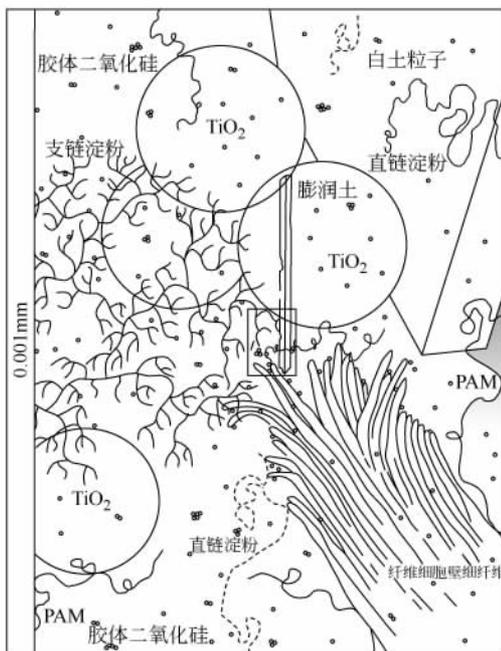


图 3-4 在 0.001mm 的尺度内观察到的流浆箱内的纸料

其他粒度更小的微粒助留组分，如 SiO_2 ，在这一观察尺度内仍然看不到，再放大 10 倍，将视域缩小到 0.001mm，如图 3-4 所示，则能勉强看到 SiO_2 微粒。要想清楚地看到胶体 SiO_2 微粒，需要将视图再放大 10 倍，观察尺度变为 0.0001mm 或 100nm，如图 3-5 所示，此时视域已经到了胶体尺度。

在这一尺度范围内，白土粒子比视域大 20 倍，可以看到木材纤维的微细纤维在受损和水化的纤维表面摆动。一条淀粉分子穿越整个视域，一条盘绕的聚丙烯酰胺分子的末端则横跨视域，而胶体 SiO_2 微粒在视域内清晰可见。胶体 SiO_2 微粒可跨越视域的 5%， SiO_2 微粒的粒径不是均一的，部分 SiO_2 微粒还以聚集体形式存在。 SiO_2 微粒的粒径已经很小，不能对可见光进行散射，其假设的作用是提供表面电荷，促进小范围内的电荷中和作用。胶体 SiO_2 微粒的粒度显然小于体系中加入的所有固体组分，可到达所有暴露于这一胶体尺度的表面，单位体积内胶体 SiO_2 微粒的数量很多，有利于对电荷的自由中和。

这一观察尺度也有利于对膨润土的描述。单个膨润土片状粒子的最大尺寸比视域大 3 倍，然而单个膨润土微片又是很薄的，仅占视域的 1%。在造纸体系中，膨润土颗粒很可能由数个微片堆积而成，如图 3-5 所示。膨润土微片在长度上足可以跨越体系中小粒子间的距离，但不能像聚合物一样可在那么远的颗粒间进行桥联。膨润土比聚合物具有更大的迁移率和可及性，但比胶体 SiO_2 的小。

通过颗粒间相对尺寸的比较不难发现，各种组分在颗粒间的相互作用中，所起的作用是不同的。线状的聚合物和淀粉分子可跨越典型填料和颜料粒子间的距离，起到很好的桥联作用；而片状结构的膨润土虽然其长度可跨越最小颜料粒子间的距离，但不可能像聚合物那样在填料颗粒间架桥；球状的胶体 SiO_2 微粒比典型的填料粒子和颜料小 2~3 个数量级；比典型的纤维小 5 个数量级，更不可能像聚合物那样在填料颗粒间架桥。

表 3-1 中间一栏是每升中的粒子数量。可以看到，尽管纸料中纤维占有绝大部分的重量比例，但相对每一根纤维有约 40 万个白土粒子；而相对每一个白土粒子又有约 400 条 PAM 分子（如果是低分子量的 PAM，则比例更高）。如果观察淀粉部分，其相对填料的总分子数量又远远超过 PAM，即相对于每个白土粒子有支链淀粉分子约 80 个，有直链淀粉分子数量约 13000 个，其中直链淀粉的分子数量远远大于支链淀粉分子数量，尽管支链淀粉占淀粉总重量的 80%。线形的盘绕的直链淀粉和 PAM 助剂分子均可跨越典型的填料粒子间距，引起填料粒子的聚集。由此可见，助留剂分子对纸料组分的絮聚作用是相当大的。

胶体 SiO_2 是作为一种新型的助留剂组分加入的，其典型粒度为 5nm，因此，虽然加入量不多，但其粒子数量却很多，相当于直链淀粉分子数量的 5 倍。

纸料体系中各种粒子的尺寸和数量差别是相当大的，其中胶体范围内的粒子数量又占了绝大部分，因此，一般将纸料体系视为一种胶体体系。

三、造纸配料组分间的相互作用

两种组分间的相互作用力包括吸引力和排斥力，排斥力主要来源于组分间的静电斥力；吸引

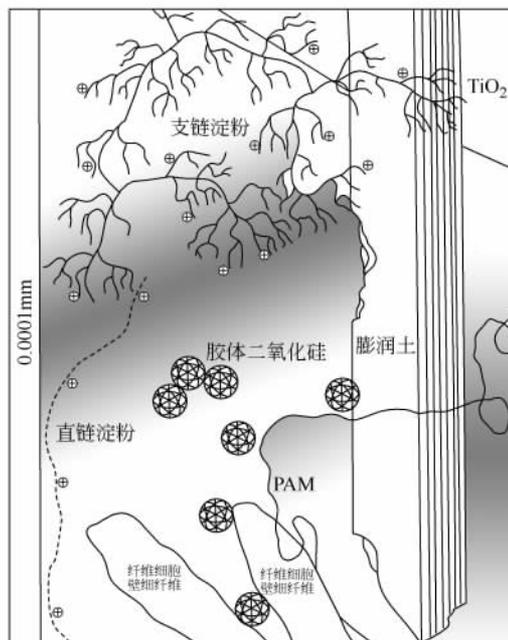


图 3-5 在 0.0001mm 的尺度内观察到的流浆箱内的纸料

力的根源则是其组成分子（或原子）之间的吸引。通常涉及到原子和分子水平的两种相互作用，即主价键结合力和次价键结合力^[2]。主价键结合力是分子或原子间的键合力，包括共价键、离子键、配位键和金属键合力，使原子或分子结合形成新化合物。对于有机化合物，形成化学键的键能为420~840kJ/mol，在原子间距离为0.1~0.2nm时形成。

次价键结合力是分子间的非键合力，包括分子间作用力、氢键。分子间力又包括取向、色散、诱导三种作用力，统称范德华力。其中取向力是由于固有偶极之间的取向而引起的分子间力，由极性分子之间的正负极定向排列产生，分子的偶极距越大，取向力就越大。诱导力是由诱导偶极而产生的附加取向力，是当极性分子与非极性分子靠近时，使非极性分子变形产生偶极而产生，这种作用力还可在极性分子之间产生。色散力是瞬时偶极间的作用力，可由非极性分子在运动中产生瞬时偶极而在非极性分子间产生，但在极性分子之间和极性分子与非极性分子间也存在色散力，是一种普遍存在的分子间作用力，没有方向性。分子间作用力在0.1~10kJ/mol，作用距离为0.2~0.3nm。氢键是一种特殊的分子间力，是当氢原子与电负性大、半径小的原子X结合时，电子对强烈地偏向X原子一方，使氢原子核几乎裸露出来，而被另一个电负性较大的带孤对电子对的原子Y吸引而形成的。这种特殊的分子间作用力为12~21kJ/mol，介于共价键和分子间作用力之间，作用距离为0.28nm。与一般分子间作用力不同的是，氢键具有方向性和饱和性。在形成纸页的水-纤维和纤维-纤维之间的结合力中，氢键是非常重要的。

造纸各组分之间的作用主要如下。

① 纤维、填料和细小纤维的聚集 主要由颗粒间的电荷作用、分子间的范德华吸引力和氢键等作用力引起，从广义上来讲，电荷间的作用也是一种离子间的作用。

② 溶解的聚合物分子在纤维、细小纤维和填料上的吸附 主要包括聚合物分子与固相颗粒间的电荷作用、氢键和范德华力，聚合物分子与固相颗粒间的电荷作用也可视为一种离子间的作用。

③ 树脂和施胶剂的聚集 树脂和施胶剂均为疏水性物质，在水介质中其颗粒间疏水作用力或范德华力占有重要地位。

④ 树脂和施胶剂在纤维、细小纤维和填料上的吸附 如果树脂、施胶剂与纤维和细小纤维所带电荷相同，则主要由粒子间的疏水作用力或范德华吸引力引起，当树脂和施胶剂由于吸附其他阳离子物质而带有正电荷时，则其与纤维和细小纤维的主要作用力为颗粒间的电荷作用、分子间的范德华吸引力。

⑤ 胶体和溶解性阴离子物质的电荷中和 是阳离子聚电解质与胶体和溶解性阴离子物质间的电中和作用，也是一种主价键的离子间作用。

⑥ 溶解性的无机盐和离子的非溶解性产物之间的平衡 为主价键的离子间作用。

⑦ 表面活性剂分子胶束的形成 主要是分子疏水基间的疏水作用力或范德华吸引力。

⑧ 纤维、细小纤维和淀粉等对水的吸附 主要是羟基或羧基与水分子之间的氢键作用。

第二节 造纸湿部胶体特性

造纸配料中很多组分都属于胶体范畴或可作为胶体处理，因此，可以从胶体化学的角度来讨论造纸湿部中的各种纸料组分体系，将之分为疏水性胶体和水溶性高分子溶液（也包括表面活性剂溶液）。

疏水性胶体为颗粒的悬浮体系；溶剂水和颗粒间的亲和力较小，存在明显的界面；体系不稳定，易于聚集；粒子与悬浮介质之间的界面强烈影响体系性质。

亲水胶体体系为大分子的真溶液或小分子的集聚体；溶剂和微粒间有强烈吸引力；溶剂和介质间不存在真正的界面。

一、湿部中的疏水胶体分散体系

颜料和细小纤维可与水相互作用而被润湿，因此，细小纤维表面覆盖着溶解的半纤维素和纤维素分子形成的凝胶。松香胶也在一定程度上与水发生相互作用，因此，尽管它们的颗粒尺寸较大，仍可以形成相对稳定的分散体系。造纸中典型的疏水胶体包括：(a) 分散在水中的颜料或填料；(b) 分散在水中的细小组分；(c) 分散在水中的皂化松香胶；(d) 分散松香胶乳液和其他施胶剂乳液；(e) 微粒组分，如二氧化硅溶胶、膨润土悬浮液。

在湿部中，这些疏水胶体常常是纸料体系中的一部分，颗粒间的作用影响到纸料体系的分散与稳定，也是湿部化学研究的核心内容。

影响胶体稳定性的基本作用包括静电作用力、氢键作用、疏水作用、共价键结合力和范德华力。其中静电作用力和氢键作用是影响湿部胶体体系的分散与稳定的主要作用力，在某些情况下，疏水作用和范德华力也会起到重要作用。

1. 纸料组分的表面电荷

纸料中悬浮着各组分粒子，包括纤维、细小纤维和填料粒子。其中除纤维之外，均可视为胶体粒子，分散于水中时会由于电离或吸附其他物质等作用在其表面带有电荷。纤维和细小纤维的表面负电荷主要由羧基、磺酸基的电离产生；但也可以通过吸附其他物质，如半纤维素、溶解的木素、助留剂、阳离子淀粉等而改变其表面电荷。矿物填料，如白土和二氧化钛，通过颗粒的电离和吸附其他带电物质，也会形成表面电荷。但像其他胶体一样，造纸配料组分的表面电荷实际上是不可测的。因为在水体系中，这些带负电荷的粒子同样由于异电相吸的缘故，吸附水中的正离子，在纸料颗粒表面形成双电层。

所以，实际上测定的纸料表面电荷是吸附层和扩散层之间的滑移面上的电位，即 Zeta 电位。Zeta 电位值大小与纸料组分本身所带电荷有关，此外各种离子、尤其是高价金属离子和聚电解质浓度对其影响也非常大。

2. 双电层与胶体的分散和聚集

疏水胶体，包括造纸配料悬浮体的稳定性，即其可保持分散状态的时间，取决于粒子间的排斥力与吸引力之间的相对大小及粒子间的碰撞。

相同化学组成的粒子间存在的是范德华吸引力。而表面带有电荷的胶体粒子之间，如果电荷相同，或一个颗粒带有电荷，另一颗粒不带电荷，则两粒子的双电层间产生静电斥力；如果电荷相反，则两粒子的双电层之间产生静电吸引力，导致颗粒间扩散层的重叠而使胶体失稳。因此，胶体悬浮液的稳定与聚集实际上是由胶体粒子的双电层和电荷特性决定的。如果粒子间的电荷性质相反，则引起粒子的聚集失稳。如果粒子间的电荷性质相同，其双电层间产生的斥力可克服粒子间的范德华吸引力，则胶体可处于分散状态。

在扩散双电层中，反离子的不均一分布实际上代表了以下两种变化的折中。反离子吸附到界面上降低能量；反离子的解吸由于增加熵值，降低表面自由能。

因此，在胶粒表面电荷一定的情况下，胶粒表面双电层的厚度和 Zeta 电位主要由反离子决定。如纸料体系中吸附的反离子主要为钠离子等一价离子、而加入二价或三价的金属离子时，由于高价金属离子与表面电荷具有更强的静电吸引作用，则高价金属离子取代一价金属离子进入双电层，使双电层厚度和颗粒 Zeta 电位降低。

此外，高分子聚合物对胶体表面具有强烈的吸附作用，并使胶体颗粒通过高聚物的链节桥联在一起，连接成较大的聚集体，使胶体失稳。因此，造纸疏水胶体（包括纸料体系）的基本聚集机理包括两种。

(1) 凝聚 (Coagulation) 胶体悬浮液与电解质或低分子量、高电荷密度的聚合电解质作用引起的失稳。

(2) 絮聚 (Flocculation) 胶体悬浮液粒子由长链聚合物结合到一起引起的失稳。

凝聚作用和絮聚作用这两个词经常互换使用，但由于其机理不同，作为不同的术语使用更合理。

二、湿部的高分子溶液

造纸湿部的亲水性的胶体主要包括：(a) 溶解在水中的淀粉、树胶、半纤维素等天然水溶性聚合物；(b) 溶解在水中的消泡剂、分散剂、润湿剂等表面活性剂；(c) 溶解在水中的助留剂、助滤剂、干强剂、湿强剂和匀度助剂等合成水溶性聚合物。

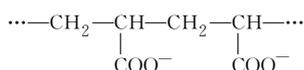
这些亲水性胶体可分为两种类型，第一种类型包括助留、助滤剂和干、湿强剂等水溶性天然和合成聚合物，是高分子聚合物的水溶液，其颗粒尺寸虽大，但呈分子状态，与疏液溶胶有着本质的差别。而由于其分子大，在很多性质上又不同于低分子溶液。如分子扩散速度慢，不能透过半透膜；其溶液黏度大，甚至比疏液溶胶的黏度大得多；其溶液性质依赖于分子量。因此，这里主要介绍高分子聚合物溶液特有的一些与造纸湿部化学有关的基本物理化学性质。第二类亲水性胶体为低分子化合物的缔合体，如润湿剂、表面活性剂、消泡剂和分散剂。这类胶体又不同于第一类亲水胶体，我们将在下一章讨论，这里仅介绍第一类胶体的一般性质。

1. 造纸高分子溶液的特点

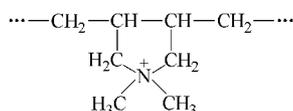
造纸中使用的合成和天然聚合物一般带有正电荷或负电荷，因此，也常常被称为聚合电解质。按聚电解质分子链上所带电荷基团的属性，可分为阳离子聚合物、阴离子聚合物、非离子型聚合物和两性聚合物。按分子结构的刚柔性，聚电解质可分为刚性分子聚电解质和柔性分子聚电解质。有相当数量的天然聚电解质是由刚性分子组成的，分子的尺寸和形状一般不会变化，而合成的聚电解质中，大部分具有柔顺的分子链。

聚合电解质在水溶液中的溶解是自发性的，在给定温度下的溶解度取决于分子链上亲水基团与疏水基团相互抵消后剩余基团的性质。此外，许多高分子助剂还通过氢键作用与水分子发生缔合而获得水溶性。高分子链的构象、分子量与电荷的分布等，对其溶解度影响也很大。线性高分子能完全地形成氢键，使水分子很快进入全部的高分子结构区域。因此，线性高分子比同类的支链高分子的水溶性要好。而分子量增加，溶解速度也将降低。这一方面是由于分子量的增大，使分子在水中的扩散速度减慢；同时也由于分子量大的溶液黏度大，进一步增加了分子运动的阻力^[3]。

聚电解质溶于水后，发生电离现象，例如，分散剂聚丙烯酸钠解离后生成阴离子聚电解质。



聚二烯丙基二甲基氯化铵解离后生成阳离子聚电解质。



解离后的聚电解质离子带有大量电荷，它的周围必然被与其电性相反的小离子所包围，如图 3-6 所示。聚丙烯酸钠的 Na^+ 在溶液中的活动范围大，形成如图 3-6 (a) 的结合方式；而聚丙烯酸中的 H^+ 活动范围小，形成如图 3-6 (b) 的结合方式。因此，一旦溶液中有大量的中性盐，体系中带电质点大量增加，聚电解质的电荷受到屏蔽，就会导致聚电解质的电荷强度降低。

天然的聚合物，如淀粉、聚半乳糖甘露糖，一般是经过化学改性的产品；合成聚合物则由单体通过共价键连接到一起。可以是由缩合聚合或自由基聚合形成的均聚物和嵌段共聚物或杂聚物。

各种聚合物常常是多分散性的，可通过测定重均和数均分子量的比值来表征。聚合物分子的大小则经常用平均回转半径 (average radius of gyration) R_G 和平均末端距 (average end-to-end

distance) 来表征。

由于聚合物分子链上电荷的存在, 分子内的斥力增加, 聚合电解质分子与分子量和结构相似的非离子性聚合物相比, 在溶液中以更为延展的构象存在^[4]。

2. 高分子溶液的黏度

非两性聚电解质分子链上的基团带有相同的电荷, 彼此相斥, 导致无规线团在水溶液中的膨胀超过正常状态。若解离程度很高, 甚至会促进链的伸展。很多情况下, 聚电解质从非电离状态变为电离状态时, 溶液的黏度都会急剧增加。当聚电解质分子链达到最大伸展状态时, 其比浓黏度也达到最大值。

和其他有机弱电解质一样, 聚电解质也存在着电离平衡, 因此, 当向聚电解质的水溶液中加入其简单离子的盐类时, 聚电解质的电离受到抑制, 比浓黏度下降。如在聚丙烯酸钠的溶液中加入 NaCl, 则会使溶液的黏度下降。但在聚丙烯酸或聚丙烯酰胺溶液中加入 NaOH, 则由于生成聚丙烯酸钠或促使聚丙烯酰胺水解, 使聚电解质的电离程度提高, 溶液的黏度增加。

测定聚电解质溶液黏度要特别注意: (a) 水要纯净, 水中含有杂质会使黏度下降; (b) 剪切速率不宜太高, 否则分子链断裂, 黏度下降; (c) 当外加盐浓度低时, 要特别仔细, 因为这时溶液的黏度对外加盐的浓度变化非常敏感。

三、聚合物在纸浆纤维上的吸附作用

高分子聚合物由于分子量较高, 对胶体颗粒表面具有良好的吸附性能, 这也是各种高分子助剂能够起到相应作用的前提条件。纤维素纤维具有多孔性, 对聚合物的吸附特性与一般吸附材料差异很大。

1. 非离子型聚合物的吸附

非离子型聚合物对纸浆纤维的吸附动力因聚合物而异, 根据其与三种不同纸浆即未漂硫酸盐浆、漂白硫酸盐浆和机械浆的作用不同分为三类^[5]。

① 与未漂硫酸盐浆作用强烈、与机械浆发生较弱的作用、与漂白硫酸盐浆不发生吸附作用的聚合物。包括含有 11%~20% 摩尔乙酸基的聚乙烯醇、聚乙烯甲基醚和聚乙烯吡咯烷酮。

研究者认为这类聚合物通过氢键与未漂浆和机械浆中的木素作用, 氢键主要通过木素中的邻苯二酚和苯酚基团形成, 因机械浆中的邻苯二酚基团很少, 所以其与机械浆的吸附作用很小。

聚氧化乙烯也应属于这一类聚合物, 其对纤维的吸附也是通过与木素中的邻苯二酚和苯酚基团形成氢键作用产生的。

② 对漂白和未漂硫酸盐浆的吸附程度相同、对机械浆的吸附程度稍差的聚合物。包括甲基纤维素、聚半乳糖甘露糖和聚甲基丙烯酰胺。

因为漂白硫酸盐浆的纤维素含量高于未漂硫酸盐浆, 未漂硫酸盐浆的纤维素含量又高于机械浆; 而吸附比表面积则相反, 因此研究者认为这些聚合物与纤维素的作用更强, 其主要主用力是氢键。

③ 与三种纸浆不发生吸附的聚合物。包括聚缩水甘油、聚丙烯酰胺和具有 1%~2% 摩尔乙酸基的聚乙烯醇。

这类聚合物既含有质子接受基团又含有质子给予基团, 它们发生分子内氢键结合, 妨碍了功能基与纤维素纤维之间的作用。

2. 聚电解质的吸附

对于聚电解质来讲, 其对纸浆的吸附主要靠其与纤维素纤维之间正负电荷间的静电吸引作

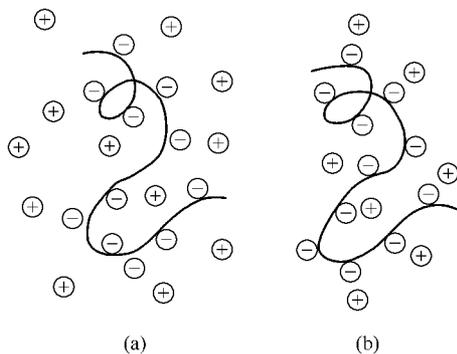


图 3-6 溶液中的聚合电解质离子和其对离子的结合方式

用。除非非离子作用强至足以克服静电斥力，否则多数带负电荷的阴离子聚电解质是不能直接吸附到纤维上的。因此，聚电解质的吸附主要是指阳离子聚电解质对纤维的吸附。

造纸中常用的阳离子聚丙烯酰胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚乙烯亚胺和阳离子淀粉等均属于阳离子聚电解质，其对纤维素纤维的吸附特性一般用吸附等温曲线来表征。吸附等温曲线为吸附达平衡时每克吸附剂（纤维素纤维）吸附被吸附物（聚电解质）的量对溶液中被吸附物浓度作图所得曲线。单分散聚合物（分子量一致）的吸附等温曲线与吸附剂纤维素纤维的浓度无关，且单分散性越强、吸附表面浓度（单位体积内的吸附表面积）越小，其吸附等温曲线越接近于高亲和性类型（即很快达到吸附饱和状态）；对于多分散聚合物，其吸附等温曲线形状则与纤维素纤维的浓度或单位体积内纤维的表面积有关，原因是其中高分子量组分优先吸附^[6]。

因此，不同聚电解质对纤维素纤维的吸附特性是不同的。为了免除考虑电解质不同基团或不同分散性引起的吸附差异，更好地了解各种吸附条件对聚电解质吸附的影响，以便对聚电解质吸附有一个系统的了解，不妨以阳离子淀粉为例来了解影响吸附的一些因素。

(1) 纸浆浓度对吸附的影响 阳离子淀粉属多分散聚电解质，不仅其分子量大小有所不同，且有支链淀粉与直链淀粉之分，因此其吸附过程颇为复杂。

就中等电荷密度（取代度 0.03）的阳离子马铃薯淀粉对漂白硫酸盐浆的吸附研究表明^[7]，增加纸浆浓度（单位体积内的纤维表面积），减少淀粉的吸附。这与多分散聚合物的吸附特性是一致的。引用 Cohen-Stuart/Fleer 假说可解释为，在相同聚电解质浓度下，单位体积内纸浆表面积的提高增加了吸附表面，即相对降低了单位表面积可吸附的聚电解质质量。因此，当高分子组分不足以覆盖所有纸浆表面时，就吸附了一些低分子量组分，使之吸附量相应降低。但当聚电解质浓度提高时，大分子组分的量也相应提高，它们可逐渐取代低分子量组分，因此，理论上最后的饱和吸附量在不同的吸附剂浓度下应是相同的。实验结果却表明，纸浆纤维在单位体积内的表面积较高时，对阳离子淀粉的饱和吸附量较低^[5]。这是目前有关聚电解质吸附的取代吸附理论无法解释的。即使是认为由于纤维素纤维的多孔性，小分子组分对纤维微孔的可及性强，优先吸附^[7]，用取代理论假设吸附过程的结果仍是最后具有相同的饱和吸附量。这一现象说明，不同分子量的淀粉对纤维素纤维不同吸附部位的可及性很可能不同。

(2) 纸浆中的纤维性细小纤维对吸附的影响 纤维素纤维的微孔仅有几个纳米大^[5]，大部分淀粉分子主要限于与纤维表面的电荷作用，而总体来讲，纤维性细小纤维具有比纤维更大的比表面积，因此，单位质量可比纤维吸附更多的阳离子淀粉。

Lars Wagberg 等^[8]还进一步发现，纤维性细小纤维远比纸浆中其他组分所带电荷高，包括所带总电荷和表面电荷，且细小纤维来源不同，其电荷特性也不同。如来自干燥过的未打浆纸浆的细小纤维比同样未干燥过纸浆的细小纤维所带表面电荷高 16%，尽管其所带总电荷相同，而打浆也会增加细小纤维的表面电荷。利用显微镜观察发现，未干燥过的未打过浆的硫酸盐浆的细小纤维很大一部分由薄壁细胞组成，而干燥过的同样纸浆的细小纤维还含有纤维细胞壁的碎片。这些细胞壁碎片无疑使干燥过的未打浆细小纤维比未干燥过的总体表面积高，从而提高了对电荷测定的可及度，打浆过程中产生的细小纤维则更加细小纤维化。所以，这些细小纤维又比未打过浆的纸浆中的细小纤维表面积大，表面电荷也高。

因此，细小纤维对阳离子淀粉的吸附量的影响，除与其高比表面积有关外，还与其所带电荷、尤其是表面电荷较高有关，且细小纤维的表面积越大，其可测表面电荷越高。这双重的作用使纤维性细小纤维对阳离子淀粉的吸附量远高于纤维。实验结果计算表明^[8]，细小纤维比纤维多吸附 20~30 倍的阳离子淀粉。这说明即使细小纤维组分不到纸浆的 10%，加入的淀粉中，在饱和吸附状态下也有约 30%~50% 吸附在了细小纤维上。由此可见，细小纤维组分对阳离子淀粉在纸浆上的吸附影响相当大。因此任何增加纸浆细小纤维的工艺过程都会增加阳离子淀粉在纸浆上的吸附量，且由于细小纤维的来源不同，其性质不同，对吸附表现也不同。如前面的细胞壁

碎片类细小纤维，其对阳离子淀粉的吸附量高于由薄壁细胞组成的细小纤维，打过浆的纸浆的细小纤维又比未打过浆的对阳离子淀粉的吸附量高。因此，细小纤维的量、类型和来源对于淀粉的吸附是非常重要的。

(3) 淀粉加入量对吸附的影响 在电导率接近于生产纸浆的情况下，淀粉加入量较低时，如低于1%，淀粉在纸浆上的吸附率接近于100%；随着淀粉加入量的提高，吸附率降低，淀粉的使用效率也随之迅速降低。在造纸生产中，阳离子淀粉的典型加入量为0.5%~2%，高于2%，则不经济。

就阳离子淀粉的吸附特性来讲，即使阳离子淀粉加入量相当高时，淀粉的吸附也没有出现突变的饱和现象，而是随着淀粉加入量的提高，吸附量也不断提高，其吸附曲线一直呈圆滑的弧线。这主要是由纤维的多孔性和淀粉的多分散性决定的。淀粉中低分子量组分对纤维内表面有较大的可及性，可一定程度地透过细胞壁进入纤维内部；同时较高分子量的淀粉又可取代纤维外表面的低分子量组分，达到更为有利的热力学状态。因此，没有吸附的突变段。之后随着阳离子淀粉浓度的进一步提高，表面上吸附的淀粉分子之间作用力加强^[8]，吸附的淀粉分子又以更为延展的构象从纤维表面伸出，从而导致吸附层厚度增加，吸附量进一步慢慢提高。

(4) 淀粉的电荷密度对吸附的影响 因为阳离子淀粉对纸浆的吸附主要由淀粉所带正电荷和纸浆所带负电荷控制，阳离子淀粉的取代度，即电荷密度越高，逆转纸浆表面电荷所需淀粉量越少，其吸附量就越低。但原淀粉由于与纸浆表面负电荷之间作用力很小，吸附量也很低，这样就存在着一个最高淀粉吸附量的取代度。

此外，不同的阳离子淀粉，如马铃薯淀粉、小麦淀粉和玉米淀粉，在相同净正电荷密度下，三者之间的吸附没有什么显著差异^[6]。

(5) 纸浆 pH 值对吸附的影响 提高纸料 pH 值，纸浆纤维上的羧基电离程度提高，纤维表面的负电荷量增加，逆反纸浆表面电荷所需正电荷量也随之增加，因此，单位质量的纸浆对阳离子淀粉的吸附量也随之提高。且因淀粉取代度越低，逆反同一纸浆所需淀粉越多，其吸附淀粉量随 pH 值提高越明显^[6]。

(6) 简单电解质对吸附的影响 纸浆中简单电解质的存在会产生三种作用^[6]。(a) 由于电解质的电荷屏蔽作用，降低了阳离子淀粉和带负电荷的纤维之间的静电吸引力，这一作用不利于淀粉在纤维上的吸附。(b) 电解质的电荷屏蔽作用降低了淀粉分子内各带电基团间的斥力，引起淀粉分子的收缩，降低了淀粉分子的旋转半径，从而增加了淀粉对纤维表面，尤其是不规则表面、甚至小孔的可及性，这一作用对淀粉的吸附有利。(c) 盐的存在降低了纤维及细小纤维的润胀程度，尤其是对细小纤维的影响更大，从而降低了纤维、尤其是细小纤维的比表面积，这一作用不利于淀粉的吸附。

淀粉对纸浆的吸附随盐（简单电解质）浓度的提高发生的变化取决于这3种作用之间强弱程度的相对变化。

当淀粉的取代度较高，即电荷密度较高而简单盐类为单价金属盐时，随着盐浓度的增加，淀粉分子间斥力所受影响变大，淀粉分子发生卷曲，尺寸变小，所占据的纤维表面积也相应减小，使更多量的淀粉对纤维表面可及，从而出现了吸附量随盐浓度增加的趋势，并在某一盐浓度下达到一个最高值。之后再增加盐浓度，则对淀粉与纤维之间静电吸引力的屏蔽作用优势逐渐明显，使淀粉吸附量随盐浓度的继续提高而开始降低。因此，纸浆中适量盐类的存在，对高取代度阳离子淀粉的吸附是有利的。

如果淀粉的取代度较低，即阳电荷密度较低，分子间带电基团的斥力本身就比较小，即使在低盐浓度下，淀粉分子也并不很伸展，增加盐浓度对淀粉分子本身的作用影响不大。因此，随盐浓度的提高，不一定出现吸附量的相应提高。

另外，如果电解质并非单价金属盐类，而是二价、三价盐，而阴离子也并非单价阴离子，而

是二价阴离子，如硫酸根，则淀粉的吸附情况又会不同。

一般来讲，金属盐价数越高，对纤维上负电荷的屏蔽作用越大，对淀粉与纤维之间的静电作用力影响就越大。因此，当电解质为 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等高价金属盐时，对淀粉的吸附量就不会出现增加现象，而是随盐浓度一直降低^[7]。

相反，如果电解质为 Na_2SO_4 ，即阴离子价数较高，则即使是低取代度的阳离子淀粉，对纸浆的吸附量也会随盐浓度出现微弱的提高现象，因为 SO_4^{2-} 的存在可能会增加纤维的负电性^[6]，但随后仍是随盐浓度而降低。

和 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 有些相似的是， SO_4^{2-} 浓度足够高时可使阳离子淀粉吸附量降为零，即其对淀粉与纤维之间的静电屏蔽能力也高于一价阴离子。

就纸浆本身来讲，纤维和细小纤维对电解质的反应也不相同。由于细小纤维的润胀程度受盐浓度的影响更大，随着电解质浓度的提高，细小纤维的表面积减少更明显，因此其对阳离子淀粉的吸附量随之下降更快。

(7) 胶体 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对吸附的影响 胶体 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是阳离子淀粉/氢氧化铝微粒助留助滤体系中由 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 NaOH 现场制备的微粒组分，并在 NaOH 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的摩尔比 R 为 3 时获得最佳使用效果^[9]。实验表明^[7]：在 $R=3$ 时，所有铝浓度的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 均会促进阳离子淀粉对纸浆的吸附，溶液中过量的阳离子淀粉可通过带负电荷的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀到纤维上。但为了促进阳离子淀粉在纤维上的沉积，应在阳离子淀粉之后加入铝盐。而在低 pH 值和 R 值下，部分水解的铝盐带有正电荷，可吸附到纤维的羧基上，阻止阳离子淀粉的吸附。

四、阳离子聚电解质在纸浆纤维上吸附时的动态变化

将阳离子聚电解质加入到湍动的纸浆中，在很短的时间内聚合电解质就会吸附到纤维上，并且开始吸附时，其在纤维表面的分子构象 (conformation) 与其在溶液中的存在形式相同，但吸附之后会立即朝其平衡分子构象方向发生重构 (reconformation)；由于纸浆纤维为多孔物质，如果聚电解质分子量较低，还会向纤维内部扩散^[10,11]。此外，已吸附到纤维上的聚电解质引起纤维絮聚之后，由于絮聚体的破坏，还会引起聚电解质的劈断与转移^[10,12]。阳离子聚合电解质在发生这一系列的动态变化的同时，也使纸浆表面电荷发生了相应的变化。

1. 阳离子聚电解质的吸附、重构与扩散过程

聚电解质在纸浆上的吸附主要是由阳离子聚电解质与带负电荷的纤维之间的静电吸引力引起的，引入化学吸附比的概念，可更方便地推测聚电解质的吸附过程和构象。

化学吸附比 (adsorption stoichiometry) 指聚电解质吸附过程中所放出的反离子数目与所吸附的聚电解质的电荷之比。如果化学吸附比接近 100%，则吸附是一个离子交换过程，此时聚电解质在纤维表面上以平伏构象吸附^[5]。

(1) 吸附 假如纸浆悬浮液分散良好，并将聚电解质仔细混入纸浆悬浮液中，聚电解质在纸浆上的吸附实际上是瞬间完成的。如实验表明^[11]，聚电解质加入 0.5s 之后，就已经在纤维表面形成了一个单分子吸附层。随着时间的推移，吸附量还会慢慢提高，其化学吸附比也在提高，但变化是相当慢的。

初始吸附的聚电解质在纤维表面自由分布，其构象和分子旋转半径与其在溶液中的情况相同。但纤维表面为了吸附更多的聚电解质，已经吸附在纤维上的聚电解质必定要重构，形成更为平伏的构象，如果纤维表面电荷还未转变为正电荷，就会给新聚电解质作用的机会，以使之吸附到纤维上^[10]。

分子量、电荷密度影响聚电解质的吸附构象。对于低分子量、高电荷密度的聚电解质，其分子内斥力较大，在低电解质浓度下，于纸浆上的吸附类似于离子交换过程，吸附的聚电解质采取平伏构象。而对于高分子量、低电荷密度的聚电解质，其分子较为卷曲，初始吸附时，其化学吸附比相当低，吸附的聚电解质采取卷曲、从纤维表面伸出的构象。

聚电解质加入量也影响到吸附构象。加入量较高时，增加了聚电解质分子之间对纤维表面电荷的竞争，导致聚电解质以更为伸出的构象在纤维表面吸附，使其化学吸附比很小^[13]。

(2) 重构 聚合物吸附到纤维上之后，即开始其相应的重构过程。重构使聚电解质采取更为平伏的构象，如图 3-7 所示，从而使其化学吸附比不断增加。

重构过程，即使是高分子量聚电解质也是相当快的，一般仅需几秒钟^[10]。但也有人认为在 1min 左右^[5]。

聚合物分子量和分子结构对重构过程影响极大。高分子量线性聚合物，因其以更为卷曲的分子构象在纤维表面吸附（尤其高分子量、低电荷密度的阳离子聚电解质），所经历的重构幅度很大；而低分子量（小于 10000）的聚电解质，开始即以平伏构象吸附，并立即向纤维微孔内扩散，因而不经历重构过程^[14]；带分支结构的聚电解质分子，因其分子本身结构刚硬、不易变形，不易发生重构^[13]。

(3) 扩散 纤维表面结构形态复杂，具有许多微孔，微孔直径约 5nm^[5]或在 10nm^[14]的数量级内。聚电解质在纤维上吸附之后开始重构的同时，也开始了向纤维孔隙内部的扩散，如图 3-7 所示。因此，重构与扩散两个过程很难截然分开。

但与重构相比，高分子聚电解质向纤维孔隙内的扩散是相当慢的，可持续几天或数周；低分子量的聚电解质向纤维孔隙内的扩散则相当快。

高分子聚电解质的重构和扩散，使得其架桥能力降低，甚至完全丧失。

2. 聚电解质的劈断和转移

实验中发现，预先吸附在纤维上的阳离子聚电解质在加入模型填料聚苯乙烯胶乳（PSL）粒子后，会从纤维向填料粒子转移^[12,15]，转移通过聚苯乙烯胶乳粒子被吸附到纤维上、再受到水利剪切作用解离而实现，如图 3-8 所示。

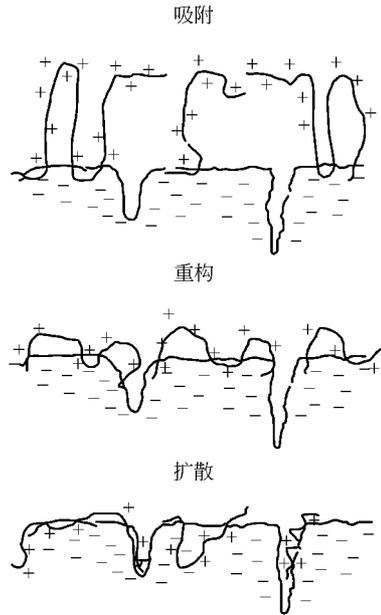


图 3-7 聚电解质的吸附、重构和扩散过程示意图

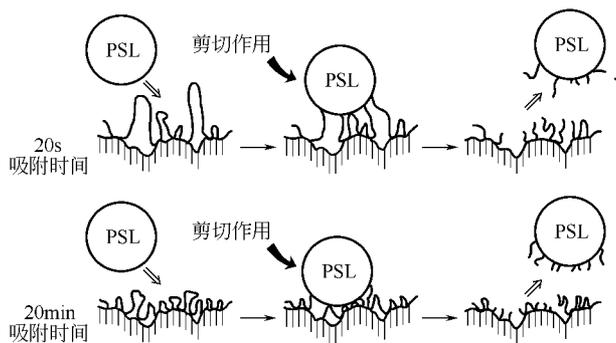


图 3-8 聚电解质从纤维向聚苯乙烯胶乳粒子的转移和在剪切作用下的劈断

在聚电解质的转移过程中，由于絮聚体被破坏，引起部分聚电解质被劈断，使聚电解质分子量相对降低。同时，解除流体剪切力之后，纸料开始重聚时，纤维上聚电解质可供架桥的链圈减少，且链圈、链尾比原来更为平伏，使之絮聚效率下降。这也是桥联聚电解质被流体剪切力破坏之后，重聚效率降低的一个重要原因。

聚电解质转移的动力是填料上所带负电荷与聚电解质之间的静电吸引力。如对低分子量聚电

质的转移研究表明^[15]，在吸附平衡和长时间搅拌的情况下，聚电解质从纸浆向填料转移的量接近于填料与纸浆电荷的比率；对于一般的高分子聚电解质，因为其仅对纤维外表面电荷可及，而这部分电荷仅为纤维总电荷的3%~4%，所以，高分子聚电解质的转移量远远超过这一比率。

聚电解质转移时，其转移速率随水力剪切作用的提高而提高。因为在湍动条件下填料粒子与纤维之间的碰撞频率非常高，填料粒子被吸附和絮聚体被破坏的作用力均很大，因此，湍动条件下即使在很短的时间内，聚电解质的转移量也已相当大^[15]。

水力剪切作用的提高，对絮聚体的破坏作用加重，也使聚电解质的劈断（cleavage）现象更为严重^[15]。

聚电解质的加入量影响到聚电解质的吸附构象，由此也影响到聚电解质的转移。一般来讲，随聚电解质加入量的减少，其分子向纤维内部的扩散作用减小，聚电解质的转移率相应提高，但其绝对迁移量会随之减少。如在典型生产加入量（0.05%）下，5min已有50%的阳离子聚丙烯酰胺转移到了模型填料上。聚电解质加入量较低时，在纤维表面的吸附采取了更为平伏的构象，因此，其劈断程度更大^[15]。

在模型填料加入之前，聚电解质在纤维上的吸附时间越短，其在纤维上发生重构和扩散的可能性越小，对模型填料粒子的桥联作用越大，转移越容易，转移时对聚电解质的劈断作用就越小；相反，吸附时间较长时，尤其是聚电解质在纤维表面发生扩散之后，转移量大大减少，但在转移过程中产生的聚电解质劈断作用则大大提高。

填料粒子越大，与纤维之间的絮聚作用越强，被束紧在大絮聚体内的大粒子从纤维表面解离就越困难，尤其是在初始阶段。另外，纤维表面与大粒子接触的部分较少，当大粒子解离时不能有效地移去聚电解质，因此，随着填料粒度的增加，聚电解质的转移作用减小。相反，小粒度填料比表面积大，对纤维的覆盖率高，甚至可到达纤维的不规则表面，且其从纤维表面解离移去聚电解质的效率高，因此，对聚电解质的转移作用大，引起聚电解质的劈断作用也大^[12]。

纸浆中的简单电解质的存在，对聚电解质的转移也有影响。实验结果表明，电解质的存在导致聚电解质的转移速率下降。

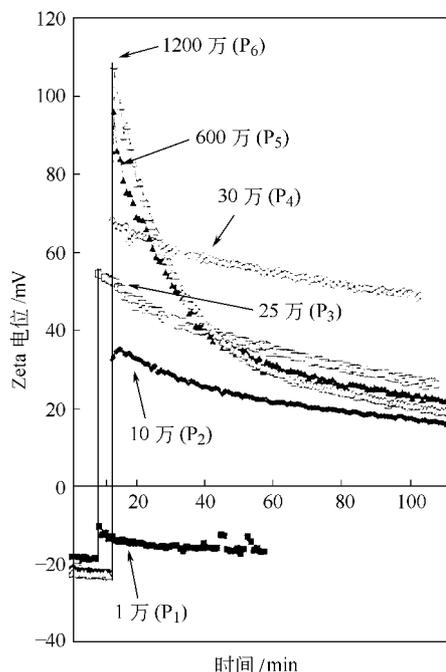


图 3-9 纸浆 Zeta 电位随时间的衰减情况

3. 纸浆表面聚电解质构象的变化引起的纸浆电荷衰减

当高分子量的阳离子聚电解质以卷曲的分子构象吸附于纤维表面时，聚电解质分子中仅有较少的链段附着在纤维表面，其余部分以链圈、链尾的形式从纤维表面远远伸入其周围的水溶液中，形成一个新的滑移面。由于聚电解质的每条分子链都带有大量正电荷，所以新滑移面处的正电荷量相当大，使得高分子聚电解质吸附初期纸浆表面的 Zeta 电位相当高。

随着时间的推移，聚电解质分子在纤维表面发生重构，从纤维表面伸出的链圈、链尾变成更加平伏的构象，从而引起阳电荷滑移面的坍塌，这时分子链上正电荷基团与纤维表面负电荷间发生电中和作用，使纸浆表面 Zeta 电位降低，因为重构过程相当快，纸浆表面 Zeta 电位的降低或正电荷的衰减过程也是相当快的。

最后，随着聚电解质向纤维微孔内的扩散，其正电荷进一步衰减。但由于扩散过程相当慢，此时

电荷的衰减速度也是相当慢的。图 3-9 是吸附阳离子聚合物后的纤维 Zeta 电位随时间的衰减情况。

从高分子阳离子聚电解质在纤维上吸附之后的电荷衰减过程可以看出，阳离子聚电解质在纸浆纤维上吸附引起的电荷变化，随其吸附变化过程分为三个阶段：(a) 聚电解质的吸附。在这一阶段，纸浆由原来带有负电荷一跃而至带有其最高正电荷；(b) 聚电解质在纤维表面重构引起纸浆电荷的迅速衰减；(c) 聚电解质向纤维微孔内扩散引起纸浆电荷的缓慢衰减^[13]。

中等分子量的阳离子聚电解质初始吸附时采用较为平伏的构象，所以纸浆表面的正电荷量比较少。之后，其在纸浆表面也仅发生了较小程度的重构，因此电荷在第二阶段的衰减也比高分子量聚电解质小。但重构之后的扩散过程也进一步引起电荷的衰减。

低分子量（小于 10000）、高电荷密度的阳离子聚电解质与纸浆接触时，迅速以平伏构象和离子交换机理吸附在纤维表面，并几乎立刻扩散进入纤维微孔内，因此，没有分子重构过程，其本身也不能逆反纸浆表面电荷，也就无所谓电荷衰减（指加入量较低的情况下，如 5lb/t 浆）^[15]。

以上是直链聚电解质在纸浆上吸附时所引起的纸浆表面电荷变化情况。高分支结构的高分子量阳离子聚电解质在纸浆上吸附时，因为不利于分子的重构和扩散，很少引起纸浆的衰减^[16]。

除聚电解质本身的因素外，其他一些外部条件也影响到聚电解质吸附时纸浆表面电荷的变化。

(1) 纸浆 pH 值 纤维上的负电荷主要来源于其电离的羧基，纸浆 pH 值越高，羧基电离的程度越高，纸浆所带负电荷量就越高。在相同聚电解质加入量下，聚电解质在纸浆表面吸附的构象越平伏，纸浆初始电荷提高就越少，但电荷的衰减模式相同^[13]。

(2) 混合剪切作用 对于高分子聚电解质，提高混合剪切作用力，将有助于加速聚电解质分子在纤维表面的重构，因此，纸浆初始电荷衰减速度略有提高。一旦聚电解质以平伏构象吸附在纤维表面，混合剪切作用对聚电解质的扩散没有影响，因此对纸浆的电荷衰减也不产生影响；对于中等分子量的聚电解质，因为其重构作用较小，混合剪切作用对电荷衰减的影响也较小^[13]。

(3) 纸浆浓度 纸浆浓度提高，电荷衰减速度明显提高。因为，纸浆浓度提高，纤维及聚电解质的浓度随之提高，碰撞次数增加，导致聚电解质的转移和劈断，使聚电解质的吸附构象变化更快和更加平伏^[16]。

(4) 温度 温度提高，加入聚电解质后，纸浆初始吸附电荷降低，电荷衰减至零的速度也大为提高。这很可能与纸浆粒子碰撞频率加快有关。

第三节 纸料悬浮体的聚集方式

在造纸湿部化学中，为了提高纸料各组分的留着率，需要使胶体粒子聚集，以利于细小纤维和填料粒子的留着。但粗大纤维的聚集会恶化纸页匀度，填料粒子间的聚集则会影响纸页中填料光学性能的发挥。因此，在造纸湿部，造纸工作者非常希望能够控制纸料悬浮体的聚集过程，既能使纸料各组分最大程度地保留在纸页中，又能使其均匀地分布在纸页中。

胶体粒子的聚集按其聚集机理可分为凝聚和絮聚两种方式。凝聚既可由简单电解质引起，也可由低分子量的聚合电解质引起；絮聚则是由高分子量聚合物的架桥作用引起的。此外，非离子型高分子聚合物包裹到粒子表面上时，伸出的分子链可防止粒子间进一步接近，起到稳定胶体粒子的作用。因此胶体的聚集与稳定有下列几种方式。

一、电荷中和

纸料粒子被吸附在表面的反离子双电层所包围，双电层包括相对不动的吸附层和可相对滑移的扩散层。双电层的厚度主要与液相中的离子强度有关，离子强度越低，双电层越厚。双电层厚度越大，相应纸料粒子的 Zeta 电位越高，粒子间的斥力越大，纸料粒子的胶体悬浮液就越稳定。

相反，当液相中的离子强度较高时，包括离子浓度和反离子价数较高时，增加了反离子的作用强度，扩散层中的反离子部分挤入紧密层，而扩散层也同时被压缩，导致双电层厚度和粒子表面 Zeta 电位降低，粒子间斥力减小，体系稳定性随之降低。当粒子表面 Zeta 电位降至零时，粒子间的斥力消失，粒子间的聚集倾向最大。粒子表面 Zeta 电位由异电荷中和降低而导致的粒子间的聚集行为称为电荷中和作用。

电荷中和引起的粒子间聚集是一种凝聚现象 (coagulation)，这种聚集所形成的聚集体在水力或机械剪切作用下很容易破坏，但剪切作用一旦撤消，很快引起重聚，并可重聚到原来的程度，即这种聚集方式具有完全的可逆性。因此，这类纸料聚集所形成的聚集体也常称为软絮聚体。从外观来看，这种聚集体相当致密，有利于纸料的脱水和形成均匀纸页。

纸料的电荷中和聚集主要由简单电解质和低分子量聚合电解质引起。引起胶体聚集的最低电解质浓度，称为临界凝聚浓度 (C. C. C)。影响 C. C. C 的最主要因素是异电离子的价数。对于带负电荷的纸料粒子，金属离子价数越高，作用强度越大，临界凝聚浓度越低。如价数分别为 +1、+2、+3 的金属离子，其临界凝聚浓度比值分别为 4000 : 100 : 15 (800 : 20 : 3)。因此就电荷中和作用来讲，铝盐在简单电解质中是最有效的。

二、电荷补丁模型

当低至中等分子量 (10~100 万)、高电荷密度 (>4meq/g, 或阳离子化度 >40%) 的阳离子

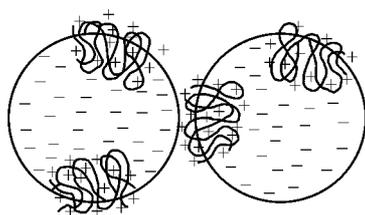


图 3-10 电荷补丁模型 (patch)

聚电解质与带有负电荷的纸料颗粒混合时，由于纸料颗粒表面对聚电解质的强烈吸附作用，聚合物分子完全进入紧密层，吸附在颗粒表面，使该处的表面电荷完全被中和，并进一步转化成阳离子型，形成阳电荷补丁。而颗粒的其余部分仍带有负电荷，如图 3-10 所示^[17]。在颗粒的碰撞过程中，一个颗粒的阳电荷补丁部分可与另一颗粒的非补丁部分靠静电引力相互吸引，从而引起颗粒的聚集。

阳电荷补丁的形成及带补丁颗粒之间的聚集均以电荷的静电中和为主要作用机理，所形成的聚集体较为致密。颗粒间的聚集体受到剪切作用时容易被破坏，且聚集体被破坏后，当剪切作用撤消时，还能重聚至相当的程度，即具有相当的可逆性。因此，电荷补丁机理引起的聚集也属于凝聚，所形成的聚集体也属于软絮聚体，可改善纸料的脱水性能和有利于形成均匀纸页。

三、桥联絮聚

高分子量 (>100 万)、低电荷密度 (阳离子化度 <10%) 的阳离子聚合电解质由于阳离子聚合物分子链较长，带电量较低，分子内链段间的排斥力较小，聚合物分子在水溶液中以较为卷曲的、多链圈链尾的形式存在。当与带负电荷的纸料混合时，这些聚合物就直接以链圈、链尾的形式吸附到带负电荷的纸料颗粒表面。吸附的聚合物链圈、链尾可直接穿过颗粒表面的双电层向外伸入液相中，当纸料颗粒间发生碰撞时，这些链圈、链尾就可直接吸附在另一带负电荷的纸料颗粒表面，而引起絮聚，如图 3-11 所示。这种絮聚方式被形象地称为桥联絮聚。

桥联絮聚是一种絮聚作用，是造纸组分间非常有效而重要的聚集方式。要取得桥联絮聚，聚合物的分子量必须足够大到能在颗粒间架桥；而其电荷密度既不能太高到引起分子链间的过分排斥，不利于链圈链尾的形成，又不能太低，影响聚合物在颗粒表面的吸附。

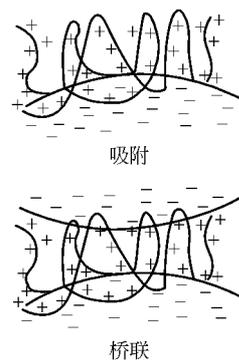


图 3-11 桥联机理模型

桥联絮聚所形成的纸料絮聚体大而疏松，具有一定的抗剪切作用，因此称之为硬絮聚体。但桥联絮聚体一旦被剪切作用破坏，聚合物将以平伏构象吸附在纸料表面，转而以电荷补丁机理引发纸料的絮聚，纸料便不能重聚到原来的程度。因此桥联絮聚实际上是不可逆的。

桥联絮聚形成的大而疏松的絮聚体有利于改善纸料组分的留着率和重力脱水能力，但絮聚体真空脱水能力很差，因此也使纸机的整体脱水能力降低。

四、空间与空位稳定作用

带有负电荷的纸料悬浮体除通过粒子间静电斥力保持相对稳定之外，也可利用非离子聚合物对纸料颗粒产生的空间或空位稳定作用保持其相对稳定性。如果非离子型长链聚合物吸附到纸料颗粒表面，并在表面形成一层溶剂化的链圈与链尾，链圈与链尾又可伸出双电层。当两粒子碰撞时，表面溶剂化的链圈、链尾可相互抵触，防止粒子间的进一步接触，使颗粒达不到絮聚所需要的分子间引力，从而起到防止粒子聚集的作用。这种稳定作用称为聚合物的空间稳定作用，如图 3-12 所示。

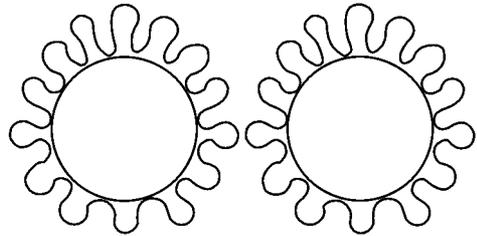


图 3-12 空间稳定作用

如果聚合物对纸料组分的吸附能力很差，就形成负吸附，即纸料颗粒表面的高分子聚合物浓度低于体相浓度。要将两颗粒间的溶液挤走以达到颗粒接近的目的，一是要使高分子聚合物从稀溶液（颗粒表面）向浓溶液（体相）里转移，这一过程不是自发的，需要消耗能量。二是将水（溶剂）从稀溶液（颗粒表面）扩散到浓溶液（体相）中，为自发过程。如果聚合物的加入量较高，则要将较多的高分子聚合物转移到体系中需要消耗较多的能量，两颗粒靠近就比较困难，所以，聚合物也对纸料起到稳定作用。这种稳定作用称为聚合物的空位稳定作用。

参 考 文 献

- 1 Moberg K. Microparticles in wet end chemistry. In: TAPPI 1989 Retention and Drainage Short Course. Atlanta; TAPPI Press, 1989. 65
- 2 张永安. 无机化学. 北京: 北京师范大学出版社, 1998
- 3 严瑞璋. 水溶性高分子. 北京: 化学工业出版社, 1998
- 4 Neim L. Papermaking chemistry. In: Gullichsen J, Paulapuro H. Papermaking science and technology. Helsinki; Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999
- 5 Wågberg L, Ödberg L. Polymer adsorption on cellulosic fibers. Nordic Pulp Paper Res J, 1989, 4 (2): 135
- 6 刘温霞, 隆言泉, 王启常等. 聚合物在纸浆纤维上的吸附特性. 广东造纸, 1999 (5-6): 61
- 7 Hedborg F, Lindström T. Adsorption of cationic starch on bleached softwood cellulosic fibres. Nordic Pulp Paper Res J, 1993, 8 (2): 258
- 8 Wågberg L, Björklund M. Adsorption of cationic starch on cellulosic fibers. Nordic Pulp Paper Res J, 1993, 8 (4): 399
- 9 Gill RIS. Developments in retention aid technology. Paper Technology, 1991, 32 (8): 34
- 10 Ödberg L, et al. Kinetic aspects of the adsorption of polymers on cellulosic fibers. Nordic Pulp Paper Res J, 1993, 8 (1): 6
- 11 Ödberg L, et al. Some kinetic aspects of wet-end chemistry. In: TAPPI 1995 Papermakers Conference Proceedings. Atlanta; TAPPI Press, 1995. 65
- 12 Hiroo T, et al. Redistribution of adsorbed polyelectrolytes from cellulosic fibers to model filler particles in a papermaking suspension. Nordic Pulp Paper Res J, 1995, 10 (4): 261
- 13 Gupta B, et al. Interactions between cationic starches and papermaking fibers: the effect of starch characteristics on fiber surface charge and starch retention. In: TAPPI 1995 Papermakers Conference Proceedings. Atlanta; TAPPI Press, 1995. 85
- 14 Scott WE, et al. Polyelectrolyte interactions with papermaking fibers: the mechanism of charge decay. Tappi J, 1993, 76 (2): 123

- 15 Hiroo T, et al. Transfer of cationic retention aid from fibers to fine particles and cleavage of polymer chain under wet-end papermaking conditions. *Tappi J*, 1993, 76 (5): 157
- 16 Farley CE. Factors influencing the rate of charge decay in cationic systems. In: TAPPI 1996 Papermakers Conference Proceedings. Atlanta: TAPPI Press, 1996. 83
- 17 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

第四章 造纸表面物理化学

纸料是一种包括固、液、气的多相体系，界面现象与成纸的质量和纸张的生产过程密切相关。如纸张施胶度、柔软性的控制，施胶剂的乳化，纤维、填料的润湿与分散，各种助剂对纸料组分的吸附，生产过程中树脂障碍的产生与控制，抄纸系统中泡沫的形成与消除等无不与表面或界面现象有关。而表面物理化学正是以多相物系为研究对象，研究界面上特殊的物理化学性质和由此产生的一系列现象及其应用的科学。因此，造纸湿部化学又属于表面物理化学的范畴。

第一节 造纸中的表面现象

纸机湿部化学涉及到各种表面现象，如吸附、润湿、乳化、泡沫的形成与消除、表面活性剂对固体界面的改性和洗涤作用等。吸附现象已在上一章中介绍，这里举例介绍其他几种典型的界面现象。

一、气体和液体的界面作用——泡沫的产生与消泡剂

不溶性气体分散在液体或熔融固体中所形成的分散体系称为泡沫。造纸体系中形成的泡沫是空气分散到含水液体中形成的。泡沫里被分散的气泡肉眼可见，因此它是粗分散体系。由于分散相（气体）与分散介质（液体）的密度相差很大，泡沫中的气泡总是很快上升到液面，形成被一薄层液膜隔开的气泡聚集体。通常所说的泡沫，即指这种比较稳定的、被液膜隔开的气泡聚集体。泡沫中的内相（空气）浓度很大，由于密堆积和气体极易变形，组成泡沫的气泡常为多面体^[1]。

泡沫的形成与乳状液相似，首先液体与气体接触，其次机械搅动提供了形成泡沫所需要的能量，同时体系中还必须存在对泡沫起稳定作用的物质，吸附于液膜上，降低界面张力，提高液膜的强度和弹性，才能使泡沫稳定存在。可对泡沫起稳定作用的物质包括表面活性剂类、蛋白质类及一些水溶性高分子化合物、憎水性的固体粉末等。其中表面活性剂类物质可降低含水体系的液面张力，同时在液膜两侧的气-液界面作定向排列，伸向气相的碳氢链段之间相互吸引，使之形成相当坚固的膜，而伸入液相的极性基团由于水化作用，具有阻止液膜液体流失的能力，因此对气泡有很好的稳定作用。蛋白质类物质虽然降低表面张力的能力有限，但可以通过分子间羧基与胺基的氢键结合形成具有较高机械强度的薄膜，也有较高的稳泡作用。水溶性高分子的稳泡作用与蛋白质类相似，也主要源于形成稳定的保护膜。固体粉末吸附于气泡表面，形成防止气泡相互合并的屏障，同时附在液膜上的固体粉末还增加了液膜中液体流动的阻力，也有稳定泡沫的作用。

造纸过程中许多环节都存在着机械搅动作用，如冲浆泵、调浆箱、旋涡除渣器、浆池等，如果不慎引入空气，则会形成大量泡沫。而在蒸煮、漂白等过程中形成、在洗浆过程中未完全除去的助泡性有机物，如脂肪酸和树脂酸的钠盐、溶解的木素（表面活性剂类），以及作为助剂加入的各种高分子聚合物、随施胶剂一起加入的乳化剂、胶体保护剂和作为填料或树脂障碍控制剂加入的粒度极小的具有一定亲油性的滑石粉等又提高了泡沫的稳定性。因此，泡沫问题是影响纸机湿部操作性能和产生纸病的原因之一。

泡沫是热力学不稳定体系，其存在依赖于隔开气泡的液膜。当液膜较厚时，由于气液两相的密度相差较大，液膜在重力作用下必定产生排液作用，因而变得越来越薄，薄到一定程度就容易在外界扰动下破裂，导致气泡聚并，但在液膜较薄时，重力排液作用不明显。除了重力作用之外，表面张力也促使排液发生。根据 Laplace 方程，液膜内外压力差 ΔP 与溶液表面或界面张力

γ 之间的关系为：

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4-1)$$

式中 R_1 、 R_2 分别为弯曲界面的两个主曲率半径。气泡液膜的弯曲程度越高，曲率半径越小，气泡与液膜内的压力差就越高。如图 4-1 所示，在气泡交界区，液膜的曲率增加，曲率半径减小，气泡与液膜内的压力差增加。气泡内的压力大于液膜内的压力，则在气泡的交界处 B 点的液膜压力低于在曲率较小的 A 点处的压力，使得液膜内 A 处的液体流向 B 处，结果使液膜厚度变薄，最终导致液膜破裂。

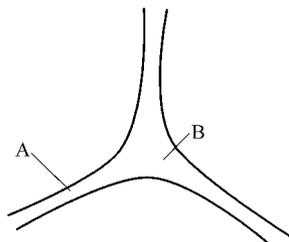


图 4-1 气泡的交界处

决定泡沫稳定性的关键因素是液膜的表面黏度与弹性。表面黏度大，液膜不易受外界扰动而破裂，同时也将减缓液膜的排液速度，从而增加泡沫的稳定性。液膜的弹性好，可以自动修复泡沫由外界扰动引起的变形，使泡沫不易破裂。泡沫的稳定性越好，对造纸生产的影响就越大。因此，消泡是纸机湿部的重要操作之一。

消泡可以采用两种方法。

(1) 机械法 如利用高压喷水在敞开式流浆箱内进行消泡。大型生产中，在旋涡除渣器后配备脱气装置也可达到这一目的。

(2) 化学法 化学法通常使用消泡剂防止泡沫的形成并消除已形成的泡沫，其作用原理^[1]如下。

① 消泡剂能够进入泡沫液膜中，将液膜的局部表面张力降至很低，因此它在表面上迅速展开，同时带走了表面下的一层液体，使液膜局部区域的厚度薄至破裂点以下，造成泡沫破坏。如含氟的表面活性剂、硅油、聚醚、高碳醇、胶体二氧化硅、二硬脂酰乙二胺等均通过这一方式消泡。

② 降低液膜的表面黏度，从而削弱液膜的抗扰动能力，加快了排液速度，使泡沫稳定性下降。例如磷酸三丁酯，它的分子截面积很大，渗入到液膜之中会使表面活性剂分子之间的相互作用大大削弱，液膜的表面黏度也大幅度降低。

③ 一些润湿剂和由环氧乙烷与环氧丙烷共聚而成的聚醚型非离子表面活性剂，它们不能形成牢固的界面膜，但很快扩散和吸附到界面上，从而使液膜失去弹性和修复能力。这类物质常预先加到体系中，以抑制泡沫的形成。

二、表面活性剂对固体表面的改性——抄纸网和毛毯的保洁

一般的抄纸网（聚酯）和压榨辊表面（橡胶）具有疏水性，属低能表面，不易被水润湿。因此，在纸机湿部与水和其他亲水性纸料组分之间具有一定的排斥作用，有利于纸料的脱水和湿纸幅的揭离。但纸料组分中表面张力较低的亲脂性树脂、胶黏物、施胶剂和吸附了这些亲脂性物质的填料，与抄纸网和压榨辊之间的界面张力较小，容易吸附在抄纸网和压榨辊上，而这些亲脂性物质由于与水之间又存在着巨大的界面张力，不易分散于水中，仅靠抄纸过程中的水冲洗作用很难清理掉，易造成树脂的沉积，引起抄纸网的堵塞和压榨辊粘辊。

如果将由阳离子聚合物和/或阳离子表面活性剂组成的隔离剂涂覆在抄纸网的纸页成形侧和压榨辊表面，形成一层亲水性的隔离层，使抄纸网和压榨辊被水润湿，则疏水性的树脂和胶黏物在生产中受到抄纸网和压榨辊的排斥，被纸页带走，避免了树脂的沉积。树脂即便是吸附到了抄纸网与压榨辊上，也易于被水冲走。但需要注意的是，亲水性涂覆层一定要均匀，不能过厚，以免影响到纸料的滤水性能。

一般的引纸毛毯和压榨毛毯也同样具有疏水性，往往会粘附树脂、胶黏物和细小纤维，尤其是含树脂较多的木射线薄壁细胞和薄壁细胞，易造成毛毯的阻塞。当在聚酯纱线上化学接枝和交

联上一些亲水性接枝聚合物（简称 HGP）时，毛毯的表面也会形成一个亲水面，并吸附一层水分子，从而对疏水的污染物起到排斥作用，也可减少毛毯的堵塞。

使用机械浆或废纸浆抄造纸或纸板时，干燥部的干网、烘缸或其他不与生产用水接触的设备表面，也会由于对纸料中树脂和胶黏物的亲和性而形成树脂和胶黏物的沉积，利用水溶性或水分散性的阳离子聚合物和阴离子聚合物依次喷涂在干网和/或烘缸上，在其表面形成聚合物复合物，可降低这些表面对树脂的亲和性，有效防止树脂或胶黏物的沉积。

三、胶束的应用——毛毯清洗

利用毛毯清洗剂清洗造纸机毛毯是通过表面化学的方法除去固体表面的污垢。毛毯表面含有油性沉积物和粒状沉积物等^[2]，这些污物往往与毛毯具有较强的黏附作用。由于水的表面张力很大，对油性沉积物润湿能力很差，只靠水不能分离污物。但清洗剂中表面活性剂分子的亲油基对油性沉积物和毛毯表面均具有较强的吸附作用，可以朝向毛毯或油污表面的方式吸附，使含有油污的毛毯表面润湿，并在毛毯和污物与水的固-液界面上形成荷电表面。由于毛毯与污物表面所带电荷相同，从而减少污物对毛毯的黏着力，然后通过机械作用和助溶剂的渗透将污物除去。除去的沉积物微粒悬浮于水中，很容易被水冲走，达到清洗目的。

由于毛毯纤维、污物在水中一般带有负电荷，洗涤剂中加入阴离子表面活性剂可以提高污物与毛毯界面的电动势，从而减弱污物与毛毯之间的黏附力，有利于污物的去除，同时也使分离了的污物不易再沉积到毛毯上。非离子表面活性剂不能明显改变毛毯与污物的界面电动势，其清洁作用比阴离子表面活性剂差。但被吸附的非离子表面活性剂可以在界面上形成较好的空间障碍，有利于防止污物的再沉积。由于阳离子表面活性剂对污物和毛毯表面电荷的中和作用，反而降低两者的界面电动势，对清洁作用不利，一般不能用作毛毯清洗剂。

大多数好的清洗剂都能形成胶束，胶束的作用有可能是溶解油性物质^[3]。清洗作用取决于未缔合的表面活性剂的浓度，而这一浓度不受胶束存在的影响。因此，胶束的实际作用是用来补充溶液中吸附的未缔合的表面活性剂分子。这样，形成胶束是洗涤剂类表面活性剂分子的特征而与清洗过程没有直接关系。

四、降低纤维间的结合力——柔软剂

纤维素纤维的表面有很多羟基，在纸张干燥过程中纤维之间可形成大量的氢键。因此，成纸纤维之间有着很强的结合力，使得纸张具有相当大的紧度和挺硬性，不能满足某些纸张（如生活用纸）对柔软性的要求，需要加入柔软剂。纸张柔软剂大多数是含有 C₁₆ 以上疏水基团的表面活性剂，其碳氢链较长，在适当的工艺条件下，以亲油基向外的方式附着在纤维的表面上，可形成非极性隔离膜。这样，一方面减少纤维之间的氢键结合作用，另一方面分子链易在应力下发生相互滑移和运动，从而改善纸页的柔软性。

阴离子表面活性剂可通过纸浆中的聚电解质或铝盐与纤维结合，排列时使亲油基朝外。阳离子或两性表面活性剂的阳离子亲水基则可以直接与带负电荷的纤维结合，疏水基在纤维外侧形成低能表面，因此，使用效果比阴离子表面活性剂好。

有机硅高分子的柔软机理是以极性的硅氧链与纤维形成氢键，而疏水基朝外排列形成低能薄膜，大大减少纤维间的范德华力，故有机硅高分子是效果最好的一类纸张柔软剂。

聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、石蜡及硬脂酸酯、硬脂酸双酰胺、羊毛脂等，主要是渗透到纤维间，起到隔离和润滑作用，使纤维分子易于运动。

因此，柔软剂中一般总是包括表面活性剂与油脂类物质。表面活性剂可有效地降低纤维间的结合力，降低纤维间的静摩擦系数；油脂类物质则在纤维间起到润滑作用，降低动摩擦系数，使纸张产生柔软润滑的效果。

五、提高纸张表面导电性——抗静电作用

干燥的纸张具有很好的绝缘性，纸页与其他物体之间由于摩擦、接触等机械作用，使电荷通

过接触面移动,产生电荷分离,导致静电现象的产生。电荷泄漏中和时,主要通过摩擦物自身的体积传导、表面传导以及向空气中辐射三个途径进行,其中表面传导是最主要的途径。这是因为体积传导主要取决于体积电阻系数,表面传导主要取决于表面电阻系数,而一般固体的体积电阻系数约为表面电阻系数的100~1000倍。因此,带电防止作用主要受纸张表面电阻率的支配,如设法降低纸张表面电阻、提高纸张表面电导率,就能防止静电现象的产生^[4]。

纸张表面经表面活性剂水溶液适当处理后,可产生亲水性外表面,即作为抗静电剂的表面活性剂在材料表面形成正向吸附,以疏水基朝向材料表面,亲水基伸向空间。这样,纸张表面由于大量亲水基的存在,很容易吸附环境中的微量水分,形成一个单分子的导电层。当抗静电剂为离子型表面活性剂时,纤维的离子导电性和吸湿导电性增加,使表面电阻下降,产生放电现象,从而防止了静电积累。非离子型抗静电剂虽与导电性没有直接关系,但吸湿的结果除了利用了水的导电性外,还使得纸张中所含微量电解质有了离子化的场所,从而间接降低了纸张表面电阻,加速了电荷的泄漏。

作为抗静电剂的表面活性剂,一般要求有比较大的疏水基和比较强的亲水基团,具有良好的吸湿性。由于纸张表面带负电荷,使用量最多、性能最好的是阳离子表面活性剂,其次是两性表面活性剂。阴离子表面活性剂中的一些品种也是优良的抗静电剂,如碳链较长的烷基磺酸盐、烷基硫酸盐以及钠皂,特别是高碳磷硫酸酯盐的抗静电性可以与阳离子表面活性剂相媲美。

第二节 施胶剂的乳化

纸料是以水为分散介质的分散体系,造纸施胶剂则为疏水性有机物质,需要以适当的形式分散在水相中才能成为纸料的一部分。目前,施胶剂的主要分散方式是乳化,其乳化机理与一般有机物相似,因此,有关乳化剂的选择原则和乳状液的稳定机制均可借鉴普通乳状液的相关知识。大部分施胶剂在常温下呈固态,且本身多为带有极性基团和大疏水基团的油溶性表面活性剂,在使用中还需考虑其施胶效率和留着性能,因此,施胶剂的乳化与一般有机物又存在差异。

一、表面活性剂性质与乳状液类型

乳化是一种液体以微小液珠形式分散到另一种液体中的现象。所形成的分散体称为乳状液。一般有机物分散于水中形成所谓的O/W型乳状液;水分散于有机物中形成所谓的W/O型乳状液。施胶剂一般为亲脂性的有机物质,要使其形成的乳状液能均匀地分散于纸料体系中,需将其分散于水中,形成O/W型的乳状液。因为施胶剂与水是互不相溶或相溶性很差的两种物质,要使其中一种物质分散到另一种物质中,必须克服界面间巨大的界面自由能。因此,制备稳定的施胶剂乳状液,即O/W型乳状液,一般需要加入表面活性剂——乳化剂。表面活性剂的亲水端朝向水相,疏水端朝向油相(施胶剂),从而降低了水相与油相之间的排斥作用。

在表面活性剂分子吸附和排列所产生的界面区域的两侧,可以具有不同的界面张力,即表面活性剂分子的亲水端与水相分子之间的界面张力,可以不同于表面活性剂的疏水端与油相分子之间的界面张力。在形成乳状液时,为了缩小具有较大界面张力一侧的面积,界面区域将趋向弯曲,这样可使界面自由能降至最低。如果油-疏水端张力大于水-亲水基端的张力,则前者的面积将被缩小,界面膜向油一侧弯曲导致水包油并形成O/W型乳状液。反之,若水-亲水基端的张力大于油-疏水端的张力,则水-亲水基端一侧的面积将被缩小,引起界面膜向水相一侧弯曲,结果形成W/O型乳状液。从接触角的观点看,乳状液的内相应是与乳化剂具有较高接触角的一相。如图4-2所示。

当油相与乳化剂的接触角小于水相与乳化剂的接触角时,则油的表面向水相一方弯曲,形成W/O型乳状液。如果油相与乳化剂的接触角小于 90° ,则 $\sigma_{wE} > \sigma_{oE}$ (其中, σ_{wE} 、 σ_{oE} 分别是水与乳化剂和油与乳化剂的界面张力)。当水相与乳化剂的接触角小于油相与乳化剂的接触角时,水的表面向油相一方弯曲,形成O/W型乳状液。若水与乳化剂的接触角小于 90° ,则 $\sigma_{oE} > \sigma_{wE}$ 。

如果乳化剂溶于水相或油相中的一相时，与之相溶的那一相与乳化剂的接触角为零，因此，这一相与乳化剂的接触角肯定小于不相溶的另一相与乳化剂的接触角，形成的乳状液必定是以相溶相为连续相的。因此，较易被水润湿的或 HLB 值较高的水溶性乳化剂将在油相界面产生一个较低的界面张力，首先形成 W/O 型乳状液；而较易被水润湿的或 HLB 值较高的水溶性乳化剂，则在水的界面产生一个较低的界面张力，形成 O/W 型乳状液。

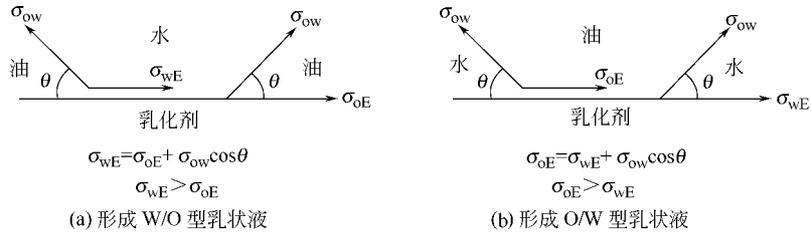


图 4-2 接触角对乳状液类型的影响

从动力学的角度看，有乳化剂存在时，将油和水搅拌在一起所形成的乳状液类型是由两个竞争过程的相对速度决定的，这两个过程分别为油滴的聚结和水滴的聚结。利用搅拌同时将油相和水相分散成液滴，乳化剂吸附在这些液滴周围的界面上，形成界面膜。在界面膜中亲水基团构成一个对油滴聚结的势垒，而在界面膜中的疏水基团则构成一个对水滴聚结的势垒。所以，一个亲水基团占优势的界面膜，有形成 O/W 型乳状液的趋势；而疏水基团占优势的界面膜，有形成 W/O 型乳状液的趋势。施胶剂分散于水中应形成 O/W 型乳状液，因此，需要使用水溶性的或 HLB 值较高的表面活性剂做乳化剂。

二、乳状液的稳定性

乳状液的形成增加了体系的界面，需要对体系做功，是一种非自发过程；相反，液滴的聚结，体系界面减少，即体系自由能降低，则是自发过程。因此，乳状液是一种热力学不稳定体系。加入乳化剂，降低了油/水界面张力，更容易获得乳状液，但并不意味着所获得的乳状液具有稳定性。乳状液的稳定性与下列主要因素有关。

1. 油/水界面膜的性质

在乳状液中，分散相液滴以匀速运动，其间经常发生碰撞。如果在碰撞时，两液滴周围的界面膜破裂，两液滴将聚结而形成一个较大的液滴，以降低体系的自由能。如果这个过程连续进行，分散相将从乳状液中分离出来，造成乳状液的破坏。因此，界面膜的机械强度是决定乳状液稳定性的一个主要因素。

为达到最大的机械强度，压缩由吸附的表面活性剂形成的界面膜，使其具有强的横向分子间力，可使界面膜呈现出高弹性。

由于高纯度的表面活性剂分子间作用力较小，所形成的界面膜分子间排列不够紧密，界面膜的机械强度不是很高。所以，一个好的乳化剂通常都是由两种或两种以上的表面活性剂组成。常见的组合是由一个水溶性表面活性剂和一个油性表面活性剂组成。油性表面活性剂一般含有一个长的直链的疏水基团，以及惟一的短极性亲水基团，这种表面活性剂可提高界面膜中表面活性剂分子之间的横向相互作用，并压缩该液膜。此时液膜的机械强度要好于没加油溶性表面活性剂时的强度。

混合界面膜中表面活性剂分子间作用，可形成复合物，使分子间定向排列较为紧密。图 4-3 是失水山梨醇单棕榈酸酯聚氧乙烯醚 (Tween 40) 与失水山梨醇单油酸酯 (Span 80) 的混合乳化剂在乳状液中 O/W 界面上的可能的分子定向排列状态示意图。Span 80 与 Tween 40 表面活性剂分子在 O/W 界面上间隔排列，亲油性的碳氢链伸入油相，提供亲油界面；失水山梨醇基和聚

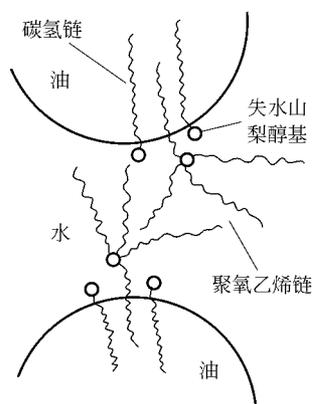


图 4-3 O/W 界面水 Span 80
与 Tween 40 形成复合物

氧乙烯链位于界面膜中靠近水相的一侧，提供亲水界面，从而在 O/W 界面上形成稳定的界面膜。但一般亲油基团结构相似的混合表面活性剂分子在界面膜中的定向排列更为紧密，因此，失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯醚（Tween 系列）一般与对应的失水山梨醇脂肪酸酯（Span 系列）配对使用。

此外，加入油溶性极性有机物也可与界面膜中的水溶性离子型表面活性剂形成复合物而增加界面膜强度。加入与乳化剂具有相同无机离子的简单盐类，可以降低离子端之间的静电斥力，并使得表面活性剂的疏水链彼此更加接近，也有利于提高界面膜的强度。

另外，由于阳离子与阴离子表面活性剂之间正负离子间的静电中和作用，分子间作用力很大，所形成的混合表面活性剂溶液具有很高的活性，在 O/W 界面上形成的界面膜也具有很高的强度，尤其是疏水基结构相同或相近的线性阳离子与线性阴离子表面活性剂等比例混合时，由于极性头之间的强烈电中和作用，表面活性离子在界面膜中排列非常紧密，其最小平均分子面积远小于单一离子型的表面活性剂。因此，其界面膜具有很高的强度。

正负离子表面活性剂混合体系虽然具有很高的表面活性，但一般的烷基三甲基季铵盐或烷基吡啶季铵盐与烷基硫酸盐或磺酸盐的混合体系在碳氢链长度超过 C_9 时，混合液在其临界胶束浓度（CMC）附近就发生浑浊、分相现象，链长较长时甚至产生沉淀，表面活性降低。即使表面活性不降低，也为使用带来不便。因此，使用阳离子与阴离子表面活性剂混合体系作施胶剂的乳化剂时应慎重，需要寻求表面活性较高、浓度稍大时又不产生分相和沉淀的正负离子表面活性剂混合体系。

2. 界面电荷

分散液滴的界面电荷对液滴构成一个电子势垒，防止液滴间的聚结。这对于 O/W 型乳状液的稳定性极为重要。O/W 型乳状液的界面电荷来源于乳化剂吸附层中的亲水末端基。可由电离、吸附或液滴与分散介质间的摩擦产生。在由离子型乳化剂稳定的乳状液中，亲水性末端基插入水相，其无机离子部分电离，形成界面电荷。在由非离子型表面活性剂稳定的乳状液中，界面电荷可来源于对水相中离子的吸附，也可来源于油滴与水相之间的摩擦接触。由于水的介电常数高于油相，而摩擦中介电常数较高的物质常带有正电荷，因此，摩擦生电时油滴常带有负电荷。

3. 外相的黏度

对于球形液滴有下列 Einstein 公式的形式。

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (4-2)$$

式中， R 为液滴的半径， η 为外相的黏度。所以提高外相的黏度会降低液滴的扩散系数 D 。当扩散系数降低时，粒子的碰撞频率以及它们的聚结速度都随之降低。另一方面，增加液滴数目，外相的黏度也随之提高，因而，浓乳状液常较稀乳状液稳定。为了增加乳状液的外相黏度，经常在乳状液中加入一些天然或合成的高分子聚合物。这些高分子聚合物除作增稠剂外，还可吸附在液滴周围，形成比较坚固的界面膜，增加乳状液的稳定性，因此，也常称为稳定剂。

4. 液滴的大小分布

液滴的大小分布影响液滴的聚结速度。当液滴的尺寸不均匀时，由于较小的液滴在单位体积内具有较大表面积（即较大的界面自由能），所以小液滴的热力学稳定性相对较差，先发生聚结形成较大的液滴。如果这种过程连续进行，最终的结局是乳状液的破坏。因此，液滴的大小分布范围越窄，乳状液就越稳定，单分散的乳状液比多分散的乳状液要稳定得多。

5. 相体积比

当提高乳状液中分散相的体积时，界面膜将发生扩张，分散液滴间的距离降低，聚结机会增加，体系的稳定性降低。当分散相的体积提高，并超过连续相时，由于分散相界面的面积大于包围这些分散相所需连续相的面积，乳状液变得越来越不稳定。因此，除非乳化剂只具备形成一种类型乳状液的能力，否则加入的分散相越多，越容易发生乳状液类型的转换。

6. 温度

温度的变化会引起两相之间的界面张力、界面膜性质、在两相中乳化剂的相对稳定性、液相的气压以及分散液滴的热运动的变化。所以，温度的变化常常使乳状液的稳定性发生很大的变化，它可以使乳状液转换类型或破坏乳状液。当温度使乳化剂接近其溶解能力的最低点时，乳化剂的效果最好，因为在该点上它们的表面活性最大。由于乳化剂的稳定性一般是随温度而变化，因此乳状液的稳定性也将随之变化。

三、利用固体颗粒制备和稳定乳状液

Pickering 1907 年发现，超细固体颗粒具有乳化作用，并注意到易被水润湿的胶体颗粒可以作为 O/W 乳状液的乳化剂，因此由固体颗粒稳定的乳状液有时也被称为 Pickering 乳状液。与一般乳化剂不同的是，吸附于油/水界面的粒子并没有明显改变界面的界面张力^[5]。因而，有关超细固体颗粒的乳化与稳定机理多从接触角与界面膜两方面来考虑，由此也可判断影响乳状液稳定性的主要因素。

1. 固体颗粒的润湿接触角与乳状液类型

用于稳定乳状液的固体颗粒粒度很小，要比乳状液的液滴小得多，可以在某一最佳接触角下，通过毛细作用力将超细颗粒富集到油/水界面上。固体颗粒存在于油相、水相，还是两相界面上，取决于油、水对固体颗粒润湿性的相对大小。固体颗粒完全被水润湿，则在水中悬浮；完全被油润湿，则在油中悬浮。只有当颗粒既能被水、也能被油润湿时，才会停留在油/水界面上，如图 4-4 所示。此时，各界面张力与接触角 θ 之间的关系为：

$$\gamma_{so} - \gamma_{sw} = \gamma_{ow} \cos\theta \quad (4-3)$$

式中 γ_{so} 、 γ_{sw} 、 γ_{ow} 分别为固/油、固/水、油/水界面张力， θ 为固体颗粒与水相的接触角。

当 $\theta = 90^\circ$ 时， $\cos\theta = 0$ ，颗粒对油相与对水相的润湿性能相等， $\gamma_{so} = \gamma_{sw}$ ，从界面置换到水相所需的能量与颗粒从界面置换到油相所需能量相等，颗粒位于油相与水相之间的界面上，乳状液在固体颗粒作用下可达到较好的稳定状态。当 θ 略小于 90° 时，颗粒对水相的润湿性能略高于对油相的润湿性能，颗粒从界面置换到水相所需能量略小于颗粒从界面置换到油相所需能量，固体颗粒停留在界面处，并趋向于稳定 O/W 型乳状液；反之，当 θ 略大于 90° 时，颗粒从界面置换到油相所需能量略小于颗粒从界面置换到水相所需能量，此时颗粒的亲油性相对较强，能够停留在界面处并趋向于稳定 W/O 型乳状液。所以说，既能被水润湿也能被油润湿的固体颗粒才能起到乳化作用。

由颗粒的润湿性与其稳定的乳状液类型之间的关系可以推断，固体颗粒大部分位于液滴界面的连续相一侧，液滴之间的聚结需要将固体颗粒从接触区移出，假设从侧面连续相中移出，则分散相对固体颗粒的润湿程度越高，移出粒子需要克服的表面自由能越高。因此，接触角 θ 接近于 90° 的固体颗粒对乳状液的稳定作用更好。

若用表面活性剂处理固体颗粒，可以改变固体颗粒对油相和水相的相对润湿性能，从而改变其乳化作用性质。用硫酸钡作为固体颗粒乳化剂时，如果用十二烷基硫酸钠处理，固体与水的接

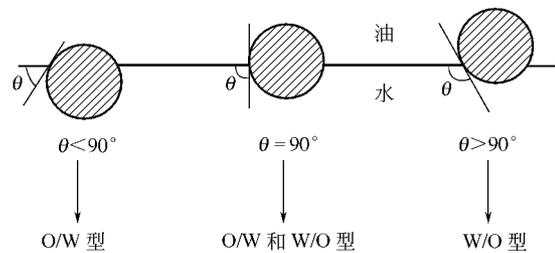


图 4-4 固体颗粒的润湿性与乳状液的类型

触角 θ 约为 120° ，可形成较为稳定的 W/O 型乳状液；若用月桂酸钠溶液（pH 值 12）处理，则与水的接触角约为 80° ，得到 O/W 型乳状液。

2. 固体颗粒对乳状液的稳定机理

固体颗粒对乳状液的稳定机理，一般认为是基于聚集于油/水界面的颗粒形成了坚固、稳定的界面膜，从而可防止油滴（O/W 型乳状液）或水滴（W/O 型乳状液）间的聚结。但前提是固体颗粒必须能富集于油/水界面上，并在分散的液滴周围形成一个连续的弹性颗粒膜。界面膜上的颗粒间可通过毛细作用力结合到一起，颗粒间弯曲液面的曲率半径越小，吸引力越大，这就要求固体质点相对于乳状液的液滴很小，以增加质点间的毛细引力，形成强度较高的界面膜。该类界面膜与表面活性剂形成的界面膜有相似之处，即膜分子排列紧密使得膜性质接近于固体（但有弹性）时，得到的乳状液就很稳定。

3. 影响 Pickering 乳状液稳定性的主要因素

(1) 颗粒浓度 Pickering 乳状液形成的前提是固体颗粒在液滴周围形成连续的单分散层，因此，只有在固体颗粒达到一定浓度后才会形成稳定的 Pickering 乳状液。乳状液的稳定性随颗粒浓度的增加而提高，并可在较高浓度下获得液滴平均尺寸较小的乳状液。但固体颗粒浓度与乳状液稳定性之间的关系并不是线性的，甚至存在一个颗粒浓度的上限，当颗粒浓度在此上限处再继续增加时，乳状液稳定性不再增加^[6]。

(2) 颗粒润湿性 颗粒的润湿性除影响乳状液的类型外，也影响乳状液的稳定性。如对于水湿性蒙脱石粒子稳定的 O/W 型乳状液，加入少量硬脂酸可以增加蒙脱石粒子的油湿性，其在油/水界面上与水的接触角增加，有利于蒙脱石在油/水界面的附着，乳状液稳定性也得到改善。但随着硬脂酸加入量的提高，乳液稳定性达到一个最大值后，又开始下降，继续增加硬脂酸的加入量，蒙脱石的油湿性大于其水湿性，乳液开始转型。

(3) 颗粒粒度 颗粒粒度影响其在油/水界面上的附着能力，从而影响胶体颗粒对乳状液的稳定作用。当颗粒粒度在其布朗运动的临界尺寸之上时，乳状液的稳定性随着颗粒粒度的减小而增加；在临界尺度以下时，由于布朗运动严重地影响了颗粒在油/水界面的分布，故乳状液稳定性随颗粒尺寸的减小而降低。颗粒产生布朗运动的临界尺寸一般较小，如当固体颗粒直径小于几个微米时，乳液稳定性会迅速增加。

(4) 颗粒间的相互作用 颗粒间的相互作用是形成连续固体颗粒界面膜的必要条件。研究表明，对于有效的乳化作用而言，固体颗粒必须处于一个初始的絮凝状态。如颗粒表面带有负电荷的蒙脱石粒子由于边缘带有正电荷，可通过边-面间的静电作用而形成微弱的聚集，从而具有较好的乳化作用。而在由带有负电荷的蒙脱石与带有正电荷的水滑石粒子形成的混合乳化体系中，水滑石粒子受蒙脱石的静电吸引并作为铰接点与蒙脱石形成弹性的网络结构，包裹在油滴周围防止油滴间的聚结，从而使乳状液表现出更高的稳定性^[7]。

(5) 其他因素 与表面活性剂不同的是，水湿性固体颗粒与油湿性固体颗粒的混合物虽然也能够对乳状液起到稳定作用，但是没有各自对于乳液的稳定效果好。

对于水湿性固体颗粒稳定的 O/W 型乳状液，电解质浓度增加时，体系的稳定性会下降。而电解质浓度对油湿性固体颗粒稳定的 W/O 型乳状液则影响不大。这与电解质对水相中固体颗粒的聚结和油滴周围双电层的压缩作用有关。

4. 造纸 Pickering 乳状液

在含有大量机械浆的抄纸系统中，由于分散的树脂颗粒间的聚结，常常产生树脂障碍，其中控制树脂障碍的方法之一就是在纸料中加入具有一定疏水性的超细滑石粉，片状的滑石粉微粒吸附于树脂颗粒表面，使树脂粒子处于分散状态，形成 Pickering 乳状液。另外，利用固体微粒还可乳化造纸施胶剂。如将常温下为液态的反应性中性施胶剂烯基琥珀酸酐（ASA）在快速搅拌下分散于蒙脱石微粒悬浮液中，如果蒙脱石的浓度足够高，就可形成乳化良好的 ASA 的 Pickering

乳状液。由于水中电解质影响蒙脱石颗粒间的聚集，因此，制备 ASA 的 Pickering 乳状液应使用去离子水或在水中加入螯合剂，最好是在较高的蒙脱石浓度下先将 ASA 分散于蒙脱石中，再用水将乳状液稀释至一定浓度^[8]。

四、施胶剂的乳化

造纸中使用的施胶剂种类较多，常温下多呈固态，如松香类施胶剂，软化点和熔点较高，且其极性基团易电离，施胶效率与施胶 pH 值受乳状液性能影响较大。下面以常压逆转法制备中性分散松香胶为例，介绍中性松香胶的乳化特点。

普通松香的主要成分是树脂酸，疏水基为部分氢化的菲环，亲水基为羧基，软化点 75℃ 左右，熔点 90~135℃。为了提高松香与纤维间的结合力，还常利用马来酸（酐）或富马酸对松香加成，形成每个氢化菲环具有三个羧基的马来松香或富马松香。马来松香或富马松香的软化点和熔点均比普通松香高，如酸值为 229 的马来松香，其软化点为 114.3℃，熔点 215~217℃。含有部分马来松香或富马松香的强化松香，可使松香类施胶剂的熔点相应提高，同时也提高了施胶剂中羧基的含量。而羧基在中性或碱性条件下易电离使松香或强化松香溶解，降低乳状液的稳定性，也降低了强化松香在纸页中的留着率^[9]，使之在中性条件下失去施胶作用。因此，中性松香施胶剂在强化松香中还配有一定比例的甘油松香酸酯。甘油松香酸酯本身的施胶作用较小，其主要作用是保护松香中的羧基，防止其在碱性条件下电离，以提高乳状液在碱性条件下的稳定性。但松香甘油酸酯的软化点和熔点比马来松香还要高，这无疑进一步提高了松香的软化点和熔融温度。因此，酯型中性松香施胶剂的软化与熔融温度要比一般松香或强化松香更高。

固态的松香是无法直接乳化的，需要通过加热融化或利用有机溶剂将其溶解，使之变为液体后再进行乳化。目前，将松香液态化最常用的方式是加热融化，为了降低松香的黏度，提高乳化效果，各种组分应全部熔融至液态。所以，中性松香施胶剂一般是在高温下乳化的。为操作方便，在松香乳化过程中，一般是将水加入熔融的松香中。因此，制备以水作连续相的 O/W 型松香乳状液常采用常压逆转法，其过程包括松香的熔融、乳化剂的加入、W/O 型乳状液的形成及转相形成 O/W 型乳状液，乳状液冷却后形成分散松香胶。如由 50% 的普通松香、30% 的 15% 马来松香和 20% 的甘油三松香酸酯组成的中性松香施胶剂，乳化时需要先将其在 180℃ 高温下融化；然后加入事先预热的乳化剂，加入速度不能太快，以保持施胶剂处于熔融状态和防止乳化剂的蒸发；之后加入的乳化与转相水也应预热，一般应预热至 90℃ 以上，以防止松香的冷却固化和聚结；加入少量水后先形成的是 W/O 型乳状液，转相时经加大水量转相后才形成 O/W 型的松香乳状液。为防止松香粒子间的凝结，应在加完转相与稀释水后迅速将松香乳状液冷却至 40℃ 以下^[10]。冷却后，乳状液中松香液滴变为固体颗粒，松香乳状液也变为分散松香胶。

因为松香施胶剂的乳化过程包括将连续的水相分散于松香油相中形成 W/O 型乳状液和由此转变到 O/W 型乳状液的转相过程，这些过程是界面自由能增加的过程，需要消耗能量，因此，搅拌在松香施胶剂的乳化过程中起着非常重要的作用。在松香等熔融过程中，搅拌的目的是使松香等各组分受热均匀，因此搅拌速度应尽量低，以防止松香溅至乳化器壁上；待松香熔融之后，为使熔融物与乳化剂混合良好，可适当提高搅拌速度，但此时的搅拌速度仍然较低，如 300~400rpm；然而，在加入乳化水和转相水时，为了得到液滴小而均匀的乳状液，则应采用较高的转速，一般应在 1000rpm 以上，为小液滴的形成提供足够的能量。在转相水加入完毕后的冷却过程中，则搅拌速度太快，反而容易引起松香颗粒的聚结，搅拌速度应降至低速范围内。

由于松香施胶剂本身为固体，其使用的乳化剂必须满足两个工艺过程的要求，即熔融松香液在水中的乳化及松香颗粒在水中的分散。松香液和水与松香颗粒和水的界面能有所不同，松香颗粒具有更高的界面自由能，分散的松香颗粒比乳化的松香液滴更加不稳定。因此制备分散松香胶所用乳化剂必须既能大幅度降低松香液与水的界面张力，又能大幅度降低松香颗粒与水的界面张力，并在松香颗粒与水之间形成稳定的界面膜，使松香颗粒带有适当的电荷，同时满足松香以液

固两种形态分散的需要并防止松香颗粒间的聚结。

所以，乳化剂的选择与复配对分散松香胶的制备与稳定是极为重要的，也是湿部化学很重要的一个研究领域。但到目前为止，尚未有完整的理论用以指导乳化剂的选择。如果选用中低分子表面活性剂作乳化剂，可遵循一般的乳化剂选择原则，同时，根据松香的乳化特性，还必须考虑以下因素。

(1) 乳化剂与松香的亲和性 要求乳化剂的非极性部分和松香的结构越相似越好，这样亲和力强，分散效果好，用量少，而且最好能溶于熔融的松香。

(2) 与水的亲和性 一种理想的乳化剂不仅与松香的亲和力强，而且与水的亲和力也要强，但实际上不可能两者兼顾。因此，往往是把 HLB 值小的和 HLB 值大的乳化剂混合使用配成复合型乳化剂，以达到最好的乳化效果。

(3) 乳化剂在两相中的相对溶解性 乳化剂在水相中的溶解度要大于在熔融松香中的溶解度。

(4) 乳化剂的界面活性 乳化剂必须能够吸附或富集在两相界面上，大幅度降低松香与水的界面自由能。一般，大分子的表面活性剂的界面活性较高。

(5) 乳化剂对分散松香胶带电性的影响 由于松香和强化松香带有羧基，本身呈负电性，与阴离子表面活性剂的相容性很好，利用阴离子表面活性剂可以比较容易地将其熔融物乳化，乳状液冷却后形成的阴离子分散松香胶也比较稳定。选用的阴离子乳化剂应具有较大的电荷密度，即具有较高的 Zeta 电位，通常带有 $-\text{OSO}_3\text{Na}$ 和 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基的阴离子表面活性剂带有较高的表面电荷，对松香具有较好的乳化作用。但松香与阳离子表面活性剂的相容性较差，电荷中和作用很容易破坏乳液的稳定性。

(6) 分散松香胶的特殊用途和操作性能 施胶要考虑施胶工艺条件，且泡沫不能太多等，如十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠有很强的起泡性，且其亲水性非常强，用量过大会严重降低施胶效率，所以制备分散松香胶时极少使用。

(7) 冷却前后的界面能 冷却前是 O/W 型的松香乳液，冷却后乳化松香变成分散松香。松香乳化时所需要的 HLB 值和乳化剂的 HLB 值相等时，才能制备出性能良好的乳化松香。但当乳化松香制备完成后，经冷却变成分散松香，要保持分散松香胶的稳定，所需表面活性剂的 HLB 值和乳化松香又是不同的，需要另一种 HLB 值的表面活性剂。因此，只有将这两种表面活性剂复配使用才能制备出性能优良的分散松香胶。

(8) 表面活性剂的耐热性 由于表面活性剂加入时松香液温度较高，表面活性剂还必须耐一定的高温，要求加入高温松香中既不解，又不改变表面活性剂性能，非离子表面活性剂还要考虑其相转变温度 PIT。

再者，分散松香胶主要用于浆内施胶，目的是提高纸张抗水性，而表面活性剂本身带有亲水基团，会增大纸张亲水性，降低施胶效果。因此，表面活性剂的用量必须适中。

除乳化剂之外，制备分散松香还可加入高分子聚合物作为保护剂。高分子聚合物除可增加体系黏度，降低颗粒间的聚结速度外，还能增强松香与水之间的界面膜，提高分散松香胶的稳定性。

松香易于被阴离子表面活性剂乳化，且阴离子表面活性剂的发展时间较长，可供选择的阴离子表面活性剂品种较多，因此，阴离子分散松香胶的制备技术相对比较成熟。其乳化剂既可利用油溶性和水溶性非离子型表面活性剂配对后再与阴离子型表面活性剂复配；也可直接将非离子型表面活性剂与阴离子表面活性剂复配；还可直接利用由非离子表面活性剂衍生的阴离子表面活性剂与其他阴离子表面活性剂复配，甚至单独作乳化剂。其中常用的表面活性剂包括壬基酚聚氧乙烯醚马来酸单酯、聚氧乙烯醚磷酸单酯和双酯、 α -磺基-高碳脂肪酸酯、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、石油磺酸钠^[11]、脂肪醇聚氧乙烯醚、聚氧乙烯琥珀磷酸酯^[12]、壬基酚聚氧乙烯醚硫酸钠^[13]等。

低分子表面活性剂的使用常因增加施胶剂的亲水性而降低施胶效率，产生与施胶剂过量有关的树脂沉积等问题，也易使抄纸体系产生大量泡沫，影响纸机的运转性能和成纸质量，因此，针对松香本身的结构特点，发展松香乳化专用的高分子乳化剂是近几年来广为关注的研究课题。高分子乳化剂易于吸附于松香/水界面上，形成连续的界面膜，对冷却后的分散松香颗粒具有很好的稳定作用，用量一般较低。同时高分子乳化剂起泡性差，很多乳化剂本身就兼有施胶作用，可提高松香的施胶效能，因此，很多的阴离子中性松香施胶剂均采用高分子表面活性剂作其乳化与分散剂。其中苯乙烯-丙烯酸共聚物的钠盐是随阴离子酯型中性分散松香胶一起出现的阴离子高分子乳化剂^[9]。此后国内又出现了由苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸酯和顺丁烯二酸酐经乳液共聚而成的高分子乳化剂^[14]，由苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、顺丁烯二酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等亲油性和亲水性不饱和单体共聚而得的共聚物乳液等。由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和丙烯酸共聚形成的丙烯酸酯乳液也可作为高分子乳化剂与脂肪醇聚氧乙烯醚配用制备低泡阴离子分散松香胶^[15]。

乳化后的熔融松香乳状液经冷却后形成分散松香胶。在分散松香胶中，松香以小颗粒的形式分散于水中，与一般乳状液的液滴结构有所不同。而松香颗粒的结构不但取决于乳化剂与稳定剂，也取决于松香施胶剂的化学组分，并决定分散松香胶的稳定性。有研究表明^[13]，当加入松香中的甘油松香酸酯以甘油三松香酸酯为主要组分时，乳化后的松香施胶剂颗粒中甘油松香酸酯与强化松香之间仅为相互混合，虽然可提高分散松香胶在中/碱性条件下的稳定性，但要达到良好的稳定性需要相当高的加入比例。而当加入的甘油松香酸酯以甘油二松香酸酯为主要组分时，则由于甘油松香二酯具有小极性头和双疏水性碳氢链的两亲性结构，如图 4-5 所示，在松香的乳化过程中容易富集于松香颗粒表面，形成双分子层，因此，可对松香的羧基起到隔离作用，从而可在加入量较低的情况下显著提高分散松香胶的稳定性。图 4-6 是含有甘油二松香酸酯的阴离子中性分散松香胶的颗粒结构模型。颗粒中心是强化松香，强化松香通过由甘油二松香酸酯形成的双分子层和由乳化剂形成的水化层与水相隔开。水化层降低了颗粒与界面之间的界面自由能，双分子层则作为第二屏障减少了松香羧基的电离，由此，提高了分散松香胶在中/碱性条件下的稳定性。

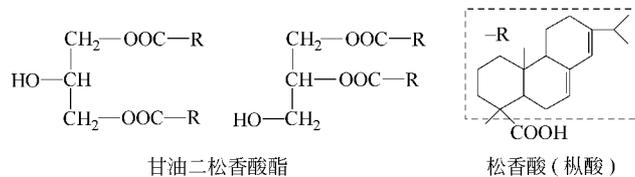


图 4-5 甘油二松香酸酯的结构式

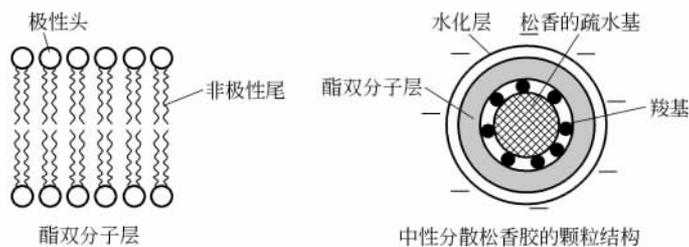


图 4-6 阴离子酯型中性分散松香胶的颗粒结构模型

虽然阳离子乳化剂易于与呈负电性的松香发生静电中和作用而破坏松香乳状液的稳定性，使得阳离子分散松香胶的制备难度较大，但由于带有正电荷的分散松香胶能直接与带负电荷的纤维能反应而固着在纤维上，其留着率和施胶效率高，施胶剂用量少，并可减少硫酸铝用量和提高施

胶 pH 值, 因此是中性松香施胶剂的重要发展方向。在利用阳离子乳化剂制备阳离子中性松香胶时, 其乳化过程与利用阴离子乳化剂时类似, 关键是阳离子乳化剂的选择, 同时在乳化过程中加入甘油松香酸酯也很重要。适量的甘油松香酸酯可以在含有大量羧基的松香表面形成隔离层, 减少或防止极性羧基与阳离子乳化剂的反应, 提高阳离子乳化剂对松香的乳化性能和阳离子分散松香胶的稳定性。

阳离子乳化剂的选择原则与阴离子乳化剂类似, 但由于阳离子表面活性剂品种很少, 其疏水基多为直链烷烃, 乳化分子空间体积较大的环状结构的松香相当困难, 即使与成对的水溶性和油溶性的非离子型乳化剂复配, 其乳化效率也相当低。因此, 利用松香系阳离子与非离子表面活性剂和其他阳离子高分子乳化剂乳化与分散松香是制备阳离子分散松香胶的两个重要途径。

松香系表面活性剂中, 用作松香乳化剂的包括非离子型的松香聚氧乙烯酯、松香酰胺环氧加成物、丙烯酸松香酰胺环氧加成物、松香酰胺多酰胺、马来松香二乙醇胺多酰胺, 阳离子型的丙烯酸松香酰胺双季铵盐、松香酰氧羟丙基二甲基羟乙基季铵盐、松香酰氧羟丙基三乙基季铵盐、松香二聚胺乙烯基二甲基羟乙基季铵盐、带环氧基的松香酰胺季铵盐^[16]。该类乳化剂的疏水基与松香疏水基相同, 与松香的相容性很好, 并易于吸附在松香界面上, 降低松香/水之间的界面自由能。另外, 非离子型松香类表面活性剂还易于被弱极性的松香溶剂化, 增加了对松香的亲和性, 具有更高的表面活性, 尤其是含有聚氧乙烯基的表面活性剂, 兼有弱的亲水性和亲油性, 与阳离子型的松香乳化剂在松香界面形成混合界面膜, 降低阳离子乳化剂分子间的斥力, 产生协同乳化作用。而马来松香二乙醇胺多酰胺、松香酰胺多酰胺等则对阳离子松香乳液具有分散和稳定作用。

阳离子高分子乳化剂可由丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、失水苹果酸异丙酯、甲基丙烯酰氧基三甲基氯化铵为原料, 经乳液聚合而得。该乳化剂不仅与阳离子季铵盐类表面活性剂如十二烷基二甲基卞基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵和十八烷基三甲基氯化铵等具有很好的相容性和协同乳化作用, 也与非离子表面活性剂有极好的配伍性, 乳化松香时还可加入少量阴离子表面活性剂^[10], 提高乳化剂表面活性。

第三节 施胶作用

在分类上纤维素表面属于低能表面^[17], 但由于纤维素纤维中存在着无定形区和结晶程度很差的半纤维素, 使得纤维素纤维具有很大的比表面积, 大量的亲水性羟基暴露在外; 而由纤维素纤维交织形成的纸页表面凹凸不平, 存在大量微孔, 起到毛细管作用, 使得各种液体对纸张具有很强的亲和力, 水对未施胶纸张的渗透速度相当快。但很多纸种要求具有延迟液体渗透的性能, 以满足各种使用要求, 如书写纸要求抗墨水, 食品和肉类包装纸分别要求抗油和抗血等。施胶就是使纸张获得抵抗各种液体渗透性能的工艺过程。

一、液体与固体表面间的相互作用——施胶作用的实质

含水液体对纸张的渗透作用是一个非常复杂而未完全弄清楚的过程。这个过程很可能包含液体与纸张中纤维表面的相互作用, 向纤维纵深和在纤维表面的扩散, 纤维的润胀, 液体的蒸发和再冷凝以及液体与纸张各组分之间的化学作用。因此, 不同的含水液体对同一纸张的渗透速度也往往差异很大^[18]。如果把纸张中纤维之间、纤维表面和纤维内部的各种孔隙均视为毛细管, 将液体对纸张的渗透作用简单地视为液体通过毛细管的渗透, 则可以通过 Washburn 方程来描述液体对纸张的渗透速度。

$$\frac{dL}{dt} = \frac{r\gamma\cos\theta}{4\eta L} \quad \text{或} \quad L^2 = \frac{rt\gamma\cos\theta}{2\eta} \quad (4-4)$$

其中, L 是液体在时间 t 内渗透的深度, r 是毛细管 (细孔) 的半径, γ 是渗透液的表面张力, θ 是液体和固体表面的接触角, η 是液体的黏度。该式的实用意义有限, 但可说明施胶作用的实

质。通过向纸料内加入施胶剂，对纸张的孔隙度，即纸张中毛细管半径 r 的影响很小，所以，施胶的主要作用在于降低 $\cos\theta$ ，即增加液体与纸张表面的接触角 θ ，减少液体对纸张表面的润湿性，从而达到降低液体对纸张渗透速度的要求。

根据 Young's 方程，接触角与固、液、气三相界面张力（表面自由能）的关系为：

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos\theta \quad (4-5)$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (4-6)$$

气固之间的表面自由能 γ_{sg} 越低，则 $\cos\theta$ 越低，接触角 θ 越大，施胶作用就越好。因此，施胶可归结为降低纸张表面自由能的工艺过程。

二、固体表面的改性——施胶剂特征与其在纤维表面的铺展

从表面化学的角度来讲，表面活性剂可以通过吸附作用改变固体表面的组成和结构，使高能表面变为低能表面而不易被液体润湿。这种吸附作用可以是物理吸附，也可以是化学吸附。纤维素纤维表面虽属低能表面，但其润湿临界表面张力 γ_c 可达 $40 \sim 45 \text{mN/m}$ ，含有大量的亲水性羟基，表面张力（表面自由能）更低的表面活性剂可以通过物理或化学的吸附作用，以亲水基固着在纤维表面上，由疏水基（亲油基）构成其外层，从而达到降低纸张表面能的目的。因此，一般的造纸浆内施胶剂，如常用的天然施胶剂松香酸（包括松香酸、海松酸等多种酸性物质的异构体）和合成施胶剂烷基烯酮二聚体（AKD）、烯基琥珀酸酐（ASA），均为结构类似于表面活性剂的具有两亲性质的低表面能有机化合物。

与利用表面活性剂对高能表面改性不同的是，纸张要获得良好的施胶效率和施胶效果，造纸施胶剂必须具有足够高的疏水性（足够低的表面自由能），从而使得造纸施胶剂的水溶性很差，一般难以类似水溶液或缔合胶体的形式分散于水中。但为了能充分分散于含水纸料中，目前大多数造纸施胶剂均制备成乳液或分散体的形式。当与纸料混合时，首先要以小颗粒或称微粒的形式吸附到纸料组分上，而不能像表面活性剂那样，通过分子吸附的形式直接对纸张的纤维表面改性。因为如果经皂化或其他增强亲水基亲水性的方式提高施胶剂的亲水性，则会降低施胶剂的施胶作用。如早期的松香施胶中，为了将松香酸分散于水中，利用碳酸钠或氢氧化钠对部分松香进行皂化制得的皂化胶，要比目前普遍使用的分散胶施胶效果差，且皂化程度越高，施胶效果越差，这无疑是由于皂化增加了松香施胶剂亲水性的缘故。要使以颗粒状吸附于纤维上的胶料颗粒产生良好的施胶作用，则胶体颗粒必须以适当的形式在纤维表面铺展，使施胶剂分子形成疏水基向外的定向排列方式，从而达到降低纸张表面能的目的。因此，施胶过程又可以视为特殊的润湿和铺展现象。胶体颗粒在纤维表面的润湿或铺展一般在纸张的干燥过程中以熔融流体的形式进行。此外，由于一般施胶剂的亲水基和纤维素纤维表面亲水基羟基的极性都比较弱，其之间的物理吸附强度较低，当有极性较强的渗透液作用于纸张表面时，容易引起定向排列的施胶剂分子发生逆转，而丧失施胶作用。所以，施胶剂分子与纤维表面的纤维素分子之间还应有超越物理吸附的更强的结合形式，即施胶剂对纤维的固着。而施胶剂对纤维的固着往往对施胶效果起着决定作用，主要由施胶剂与纤维之间的反应决定。下面介绍与界面现象关系更大的铺展作用。

对于平滑的表面，在气、固、液三相界面上，施胶剂与固体的接触角 θ 与各界面自由能（界面张力）之间的关系符合 Young's 方程。

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos\theta$$

当 $\theta = 0^\circ$ 时，施胶剂可在固体表面上铺展。铺展系数为：

$$S = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \quad (4-7)$$

如果 $S \geq 0$ ，则施胶剂可在纸面上铺展。如果 $S < 0$ 则施胶剂不会在纸面上铺展，而与纸面形成平衡接触角 θ_E 。 θ_E 取决于各相化学组分的热力学性质和温度。

润湿与铺展的动力学由重力、黏附力和界面（固-液和液-气）作用力决定。这些力的相对重

要性可用三个无因次数，即 Bond 数 (Bond number) Bo 、毛细管数 (Capillary number) Ca 和 Weber (Weber number) 数 We 来表示^[19]。

$$Bo = \frac{\text{重力}}{\text{界面力}} \quad (4-8)$$

$$Ca = \frac{\text{黏附力}}{\text{界面力}} \quad (4-9)$$

$$We = \frac{\text{惯性力}}{\text{界面力}} \quad (4-10)$$

一般施胶剂如 AKD 与纤维表面形成的液滴，其 $Bo < 1$ ，可以忽略重力对液滴形状的影响，认为液滴具有球形界面，而 $We < 1$ ，惯性力的作用也可忽略。施胶剂在纤维表面的铺展除了铺展系数 $S \geq 0$ 之外，其熔融物的黏度不能太高，以保证施胶剂熔融物在纤维表面的流动。此时，黏附力对铺展作用的影响也可以忽略。

在纸张水分含量较高时，施胶剂是在水相中与纤维素纤维作用的，此时，施胶剂在纤维表面的铺展条件为：

$$S = \gamma_{f-w} - \gamma_{s-f} - \gamma_{s-w} \geq 0 \quad (4-11)$$

其中 γ_{f-w} 、 γ_{s-f} 和 γ_{s-w} 分别为纤维-水、施胶剂-纤维和施胶剂-水之间的界面张力。因为两相之间的亲和力越大，其界面张力越小，而纤维素是高度亲水的，纤维与水之间的界面张力 γ_{f-w} 一定很低，要低于纤维-空气之间的界面张力 γ_{f-a} ；而疏水性的施胶剂与水之间的界面张力 γ_{s-w} 较高，高于施胶剂与空气之间的界面张力 γ_{s-a} ， γ_{s-w} 肯定大于 γ_{f-w} ，因此，纸张含水量较高时， $S = \gamma_{f-w} - \gamma_{s-f} - \gamma_{s-w} < 0$ ，施胶剂不会在纤维表面铺展。只有在纸张含水量很低时，施胶剂在纤维表面的作用变为在空气中的作用，铺展系数变为：

$$S = \gamma_{f-a} - \gamma_{s-f} - \gamma_{s-a} \quad (4-12)$$

才有可能大于或等于零，施胶剂才有可能在纤维表面铺展。

实际上，有些施胶剂，如 AKD 并不能自发地在平滑的纤维素表面完全铺展，但可以对纤维素产生相当程度的润湿，在纤维表面形成分散的烤薄饼状施胶剂补丁。因此，微观上施胶剂在纤维表面的分布是不均匀的。

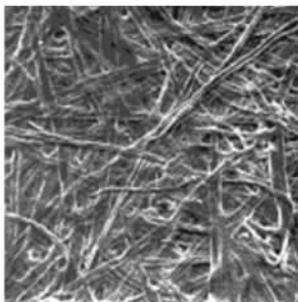


图 4-7 纸面的显微镜图象
(面积约 1mm^2)

液态的施胶剂除了以界面张力为驱动力的流动形式在纤维表面铺展外，还存在着以施胶剂蒸发和沉积为机理的铺展方式^[20]。但这种方式很慢，一般不会成为主要铺展方式。

纸张由纤维素纤维交织而成，纤维之间存在着大量的孔隙，可起到毛细管作用，如图 4-7 所示。当施胶剂与纤维素的接触角 θ 小于 90° 时，熔融的液态施胶剂还可以通过界面张力和毛细管力的共同作用通过纸面的微孔在纸张表面铺展^[17]。如果假设毛细管为圆筒状，半径为 r ，则毛细管产生的压力 ΔP 可用式 (4-13) 计算。

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{s-a} \cos\theta}{r} \quad (4-13)$$

熔融施胶剂与纤维素的接触角及纤维间的微孔越小（毛细管越细），毛细管作用力就越大。施胶剂在给定的时间 t 内通过毛细管作用所铺展的距离 z 可用 Washburn 方程给出。

$$z^2 = K(\theta) \frac{\gamma r}{\eta} t = \frac{\gamma r \cos\theta}{2\eta} t \quad (4-14)$$

式中 λ 和 η 分别是液态施胶剂的表面张力和黏度， r 是毛细管半径， $K(\theta)$ 是液体施胶剂与毛细管壁接触角的函数，对于圆筒形的毛细管， $K(\theta) = \cos\theta/2$ 。

施胶剂通过毛细管的铺展作用与纸页中纤维的排列方向关系很大，这主要是由于纤维的排列方向影响纸页中毛细管的形状。可以设想，沿平行的纤维形成细长的毛细管，而穿过纤维的毛细

管为短粗形，施胶剂要铺展一定的距离需要不断克服纤维的阻力。因此，施胶剂沿平行的纤维所形成的毛细管扩散时阻力比较小。由于纸页中沿纸机方向排列的纤维比较多，施胶剂则更容易沿纸机方向铺展^[17]。

如果施胶剂颗粒比纤维间的孔隙小，则施胶剂通过纤维间孔隙的毛细铺展作用就会减小，但纤维表面存在着皱褶，如图 4-8 和 4-9 所示，微细纤维之间也有一定的间隙，纤维上还有纹孔等，这些微观的孔隙或缝隙都可以起到毛细管的作用。因此，施胶剂还可以沿着纤维表面的毛细管在单个纤维上铺展。图 4-9 中 AKD 施胶剂即以毛细管力为驱动力沿纤维表面的 V 形槽进行铺展。

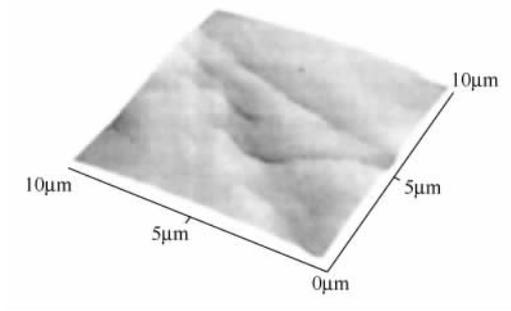


图 4-8 棉短绒纤维表面的原子力显微镜 (AFM) 图像

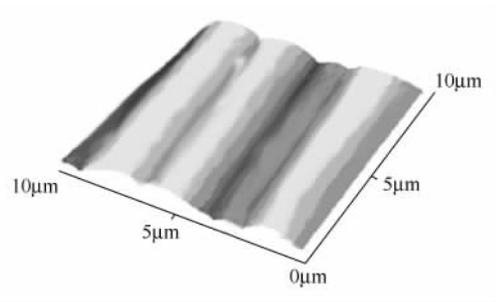


图 4-9 棉纤维表面的原子力显微镜 (AFM) 图像

纤维表面毛细管的非圆筒状的开放形结构，可简化为 V 形槽状毛细管，并可同样用 Washburn 方程来预测施胶剂沿毛细管的传递距离 z 。

$$z^2 = K(\theta, \alpha) \frac{\gamma h_0}{\eta} t \quad (4-15)$$

与式 (4-14) 比较，式 (4-15) 中的 $K(\theta, \alpha)$ 不仅与施胶剂和纤维素的接触角有关，还与槽状毛细管的形状有关。 h_0 是沟槽的深度， α 是沟槽的角度，指槽壁与表面之间的夹角。液态施胶剂在开放型毛细管中铺展的距离仍与作用时间的平方根成正比^[17]。

在提高温度的条件下，液态施胶剂通过毛细管的传递 (Capillary wicking) 是 AKD 在纤维表面铺展的主要机理^[21]。

参 考 文 献

- 1 周祖康, 顾惕人, 马季铭. 胶体化学基础. 北京: 北京大学出版社, 1987
- 2 胡惠仁, 徐立新, 董荣业. 造纸化学品. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 3 Scott WE. Principles of wet end chemistry. Atlanta: TAPPI Press, 1996
- 4 邢凤兰, 徐群, 贾丽华. 印染助剂. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 5 Vignati E, Piazza R. Pickering emulsions: interfacial tension, colloidal layer morphology and trapped-particle motion. Langmuir, 2003, 19: 6650
- 6 梁文平. 乳状液科学与技术基础. 北京: 科学出版社, 2001
- 7 Abend S, Bonnke N, et al. Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides. Colloid Polym Sci, 1998, 276: 730
- 8 Peutherer P, et al (Ciba Specialty Chemicals Water Treatments Limited). Sizing of paper. US 6284099. 2001. 9. 4
- 9 Ito K, Isogai A, Onabe F. Rosin-ester sizing for alkaline papermaking. J Pulp Paper Sci, 1999, 25 (6): 222
- 10 牛华. 常压逆转工艺制备阳离子分散松香胶. 造纸化学品, 2004, 16 (2): 25
- 11 张光华. 表面活性剂在造纸中的应用技术. 北京: 中国轻工业出版社, 2001
- 12 汪增祁, 吕圣黎等 (杭州市化工研究所). 一种松香系中性施胶剂及其制备方法. CN 1030777A. 2001. 3. 14
- 13 Wang F, Kitaoka T, Tanaka H. Supramolecular structure and sizing performance of rosin based emulsion size microparticles. Colloids Surf, 2003, 221: 19

- 14 王留成. 聚酯中性施胶剂的合成与施胶研究. 纸和造纸, 2003, (3): 43
- 15 汪增祁, 吕圣黎等 (杭州化工研究所职工技术协会). 一种低泡、高效的分散松香胶. CN 1116361C. 2003. 7. 30
- 16 刘国来. 松香型表面活性剂在阳离子分散松香胶中的应用研究及其中性施胶. 造纸化学品, 2004, 16 (5): 39
- 17 Shen W, Parker IH. A preliminary study of the spreading of AKD in the presence of capillary structures. J Colloid Interface Sci, 2001, 240: 172
- 18 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: 轻工业出版社, 1988
- 19 Garnier G, Wright L, et al. Wetting mechanism of alkyl ketene dimmers on cellulose films. Colloids surf, 1998, 145: 153
- 20 Shen W, Brack N, et al. Mechanism of AKD migration studied on glass surface. Colloids surf, 2001, 176: 129
- 21 Shen W, Xu F, Parker IH. An experimental investigation of the redistribution behavior of alkyl ketene dimmers and their corresponding ketones. Colloids surf, 2003, 212: 197

第五章 湿部电荷及测定

纸料体系可视为胶体体系，纸料各组分的分散与絮聚、纸页的脱水与成形、胶料的乳化、颜料悬浮液的制备等无不与相应组分所带电荷有关。而通过向体系中加入各类聚合物（聚电解质）又会改变体系电荷，使体系的聚集与分散、聚集形式等均产生巨大变化，决定体系最终的留着、滤水及成纸性质。各种助剂的聚电解质所带电荷决定着各种助剂对纸料组分的吸附程度，是助剂能否发挥作用的关键。因此，电荷测定是湿部化学研究与生产控制的重要手段。

湿部电荷可分为表面电荷和溶解电荷。表面电荷来源于颗粒的带电界面，而溶解电荷主要来源于溶解的聚电解质和阴离子干扰物的带电基团。

第一节 聚电解质

聚电解质是指在分子链上带有许多可电离基团的高分子聚合物。按其来源可分为天然聚电解质、天然聚合物衍生物类聚电解质和合成聚电解质。造纸中常用的淀粉、瓜尔胶、壳聚糖、聚甘露糖等都是从天然植物和动物中提取，属于天然聚电解质。而淀粉和纤维素的各种衍生物系经由天然聚合物淀粉和纤维素改性或与其他聚合物接枝所得的聚电解质，属天然聚合物衍生物类电解质。合成聚电解质系由小分子经聚合或缩合形成的高分子量的聚电解质。聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚酰胺聚胺-环氧氯丙烷、聚丙烯酸等均为合成聚电解质。

一、聚电解质的特征参数

在造纸湿部化学中，表征聚电解质的很重要的3个特征参数是电荷属性、分子量和电荷密度。因此，聚电解质可按其可电离基团的电性分为阳离子聚电解质、阴离子聚电解质和两性聚电解质。其中两性聚合电解质是既带有阳离子基团又带有阴离子基团的一类特殊电解质，还包括正负电荷等量的两性离子（zwitterionic）电解质和正负电荷不等量的普通两性（amphoteric）电解质。

天然聚电解质和天然聚合物衍生物类聚电解质的分子量主要取决于其来源和品种，如马铃薯和木薯淀粉中支链淀粉含量高于玉米淀粉，而且其直链淀粉的聚合度（分子量）也比玉米淀粉的高很多。马铃薯直链淀粉的分子量在 $(3 \sim 3.5) \times 10^6$ 之间，而玉米直链淀粉的分子量在 $(0.8 \sim 1.8) \times 10^6$ 之间^[1]。合成聚电解质的分子量则可根据其功用进行控制，并根据聚合物分子量的大小将聚电解质分为：

- (1) 低分子量聚电解质 分子量小于10万。
- (2) 中分子量聚电解质 分子量在10~100之间。
- (3) 高分子量聚电解质 分子量在100~500万之间。
- (4) 超高分子量聚电解质 分子量在500万以上。

天然和天然衍生物类聚电解质的电荷密度取决于天然聚合物被改性的程度，因此，常用取代度表征电荷密度。如阳离子淀粉的取代度是指每个葡萄糖单元中活性羟基被取代的数量，或每摩尔葡萄糖基上活性羟基被取代的摩尔数^[2]。理论上，淀粉的每个葡萄糖单元上都有3个游离羟基，最大取代度是3，但实际上在造纸湿部中使用的阳离子淀粉的取代度一般在0.01~0.07之间，即每100个葡萄糖单元中有1~5个单元含有阳离子基团，并将阳离子淀粉按取代度分为^[3]：

- (1) 低取代度淀粉 取代度0.012 或氮含量0.1%。
- (2) 中取代度淀粉 取代度0.023 或氮含量0.2%。
- (3) 高取代度淀粉 取代度0.035 或氮含量0.3%。

合成聚电解质的电荷密度常用阳离子度来表示，即聚合物中阳离子单体的摩尔数占总单体摩尔数的百分比。根据聚电解质的密度，可将聚电解质分为：

- (1) 低电荷密度型 聚电解质的离子度在 1%~10% 之间。
- (2) 中电荷密度型 聚电解质的离子度在 10%~40% 之间。
- (3) 高电荷密度型 离子度在 40%~80% 之间。
- (4) 特高电荷密度型 离子度在 80%~100% 之间。

此外，聚电解质的电性强弱也会影响其湿部性质，而聚电解质的电性强弱则取决于其功能基的电离程度。如季铵基在一般的抄纸 pH 值范围内完全电离，其电离程度不受 pH 值的影响，因此，季铵型的阳离子聚电解质为强碱性聚电解质。而伯胺和仲胺基要靠吸附体系中的 H^+ 才带有正电荷，因此，伯胺和仲胺型的阳离子聚电解质的电性在中/碱性条件下较弱，为弱碱性聚电解质。同样，含磺酸盐和硫酸盐基团的阴离子聚电解质在一般的造纸 pH 值范围内其功能基也全部电离，形成聚阴离子，属强酸性阴离子聚电解质。而含羧基的聚阴离子电解质只有在中碱性条件下，其功能基才会大部分电离，属弱酸性聚阴离子电解质。另外，阳离子聚电解质的性质还取决于铵离子周围的烃基类型和链长、将铵离子连接到聚合物主链上的连接基团长度以及功能基的电荷密度。

二、阴阳离子聚电解质间的复合作用

聚电解质之间的复合作用在提高纸料的留着与滤水、去除阴离子干扰物、测定纸料电荷需要量和各种助剂的电荷密度时是一个非常基本的反应过程，然而，有关聚电解质之间复合作用的研究还处于初始阶段，很多问题尚待研究。因此，这里就有关聚电解质复合物的形成和与造纸湿部化学关系密切的电荷计量比问题进行讨论。

1. 聚电解质复合物的形成

电性相反的聚电解质之间存在着很强的静电吸引力，两者混合时其正负离子基团之间互相吸引配对，形成聚电解质复合物或称离聚物 (Polyelectrolyte complex, 简称 PEC)，并常用梯形结构 (ladder-like structure) 和混乱结构 (scrambled egg) 模型来解释两聚电解质带电基团之间的复合作用，如图 5-1 所示。

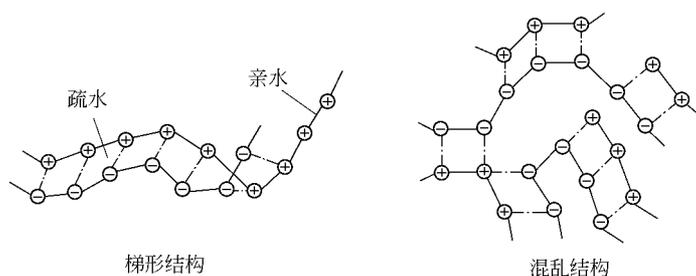


图 5-1 聚电解质复合物结构模型

如果两聚电解质分子具有足够的柔韧性和适当的电荷密度，它们就像拉链一样结合在一起，形成梯形结构的复合物。当某些低分子量的聚电解质之间或与相对分子量较高的电性相反的聚电解质反应时，所形成的复合物利用梯形结构模型来表征是比较成功的。但当两聚电解质的分子量均相对较高时，聚电解质分子不可能完全伸展开来形成梯形结构的复合物，这种情况下用混乱结构解释复合物的行为比较合适。

聚电解质之间的复合作用与利用可溶性电解质之间的反应形成溶胶的过程类似，聚电解质的聚离子间发生电中和反应，形成电中性的复合物，降低了聚电解质的溶解性能，引起体系浓度的变化，并吸附体系中过量聚离子，使聚电解质复合物带有与过量聚电解质相同的电荷，复

合物的表面电荷增加了粒子间的斥力，有利于复合物体系的稳定。因此，复合物是否带有电荷和其电荷密度、复合物水体系的浊度、稳定性均与形成复合物的阴阳离子聚电解质的电荷比例有关。

将阳离子聚电解质逐渐滴加到阴离子聚电解质溶液中，开始时阴离子聚电解质过量，阳离子聚电解质与阴离子聚电解质形成电中性的复合物，并吸附周围的阴离子聚电解质，形成带有负电荷的聚电解质复合物。随着阳离子聚电解质加入量的增加，体系中大部分的阴离子电解质与阳离子聚电解质配对形成中性的复合物，中性复合物粒子数量增加，而可供吸附的阴离子聚电解质减少，原生的复合物粒子间的静电斥力减小，粒子间发生聚集，当体系中的阴离子聚电解质完全与加入的阳离子聚电解质复合时，达到等电点，复合物本身所带净电荷为零。随着阳离子聚电解质的继续加入，阳离子聚电解质过量，则复合物又吸附过量的阳离子聚电解质而带有正电荷。如果将阴离子聚电解质逐渐加到阳离子聚电解质中，复合物体系也会发生类似的变化，只是复合物所带电荷相反。图 5-2 (a) 和 (b) 分别是以阴离子聚电解质和阳离子聚电解质为起始电解质，逐渐加入阳离子和阴离子聚电解质时聚电解质复合物的粒度和粒度分散性随两聚电解质电荷比例的变化曲线，其中 PDADMAC 为聚二烯丙基二甲基氯化铵，P(MS-P) 为马来酸-丙烯共聚物，APAM 为丙烯酰胺与丙烯酸共聚物^[4]。

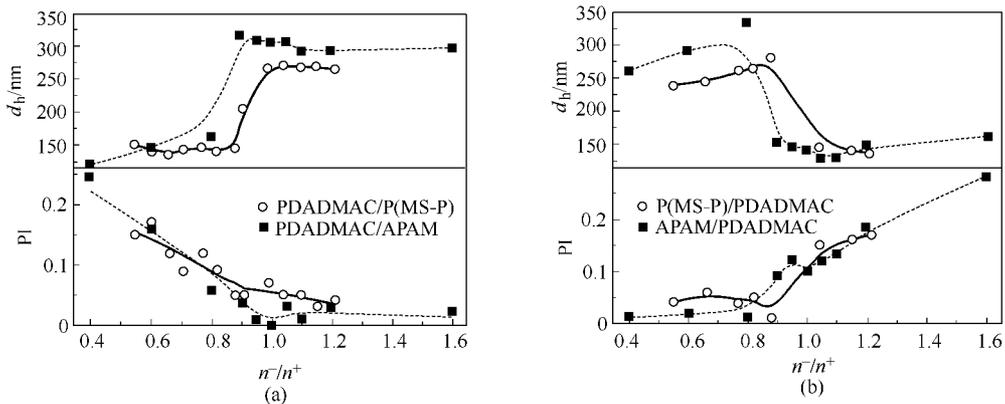


图 5-2 聚电解质复合物粒度 (d_h) 和多分散性 (PI) 随两电解质电荷比例的变化曲线
(a) PDADMAC 为起始聚电解质 (b) P(MS-P) 和 APAM 为起始聚电解质

显然，不管是以阳离子聚电解质还是以阴离子聚电解质作为起始电解质，相反电荷的聚电解质加入量较低时，形成的聚合物粒度较小，且随两聚电解质的电荷比例变化较小，但多分散性却逐渐降低，说明这时的聚电解质复合物主要以原生复合物粒子为主，随着电荷比例的增加形成的聚合物粒子数量逐渐增多，部分粒子间发生聚集，聚集作用较小。当两电解质的电荷比例逐渐接近等电点时，则粒子间发生聚集导致复合物粒度迅速增加，超过等电点后，复合物的粒度不再增加，且粒度均一。

随着聚电解质复合物粒度和电荷的变化，其体系浊度和稳定性随之发生变化，如图 5-3 所示。其中 (a) 和 (b) 分别是以阴离子聚电解质和阳离子聚电解质为起始电解质，逐渐加入阳离子和阴离子聚电解质时体系浊度和稳定性随两复合聚电解质电荷比例的变化情况。即随着聚电解质复合物接近等电点，初始复合物间聚集，体系浊度迅速增大，体系稳定性下降，并在等电点达到最大值，体系稳定性最差；越过等电点后复合物重新带有电荷，复合物间的斥力又开始增加，体系浊度开始下降，体系稳定性则开始增加。

Buchhammer 等根据上述研究结果，提出不同混合条件下聚电解质复合物纳米粒子的形成过程，如图 5-4 所示^[4]。

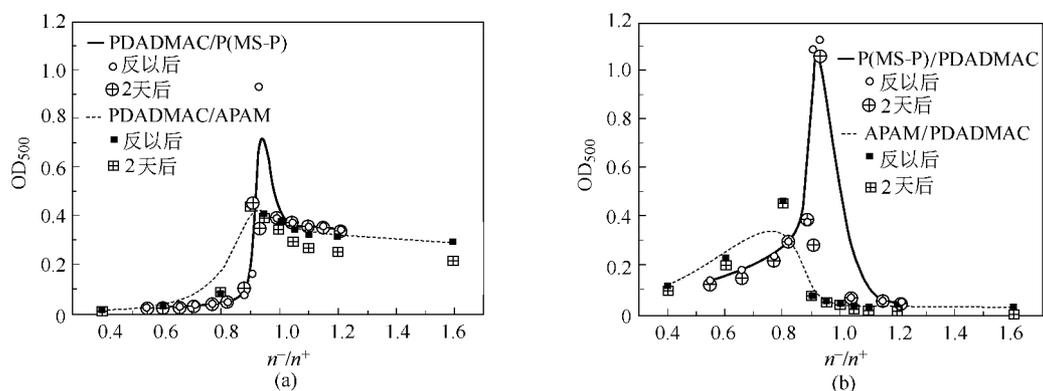


图 5-3 聚电解质复合物分散体系的光学密度 OD_{500} 随两电解质电荷比例的变化情况
 (a) PDADMAC 为起始聚电解质 (b) P(MS-P) 和 APAM 为起始聚电解质

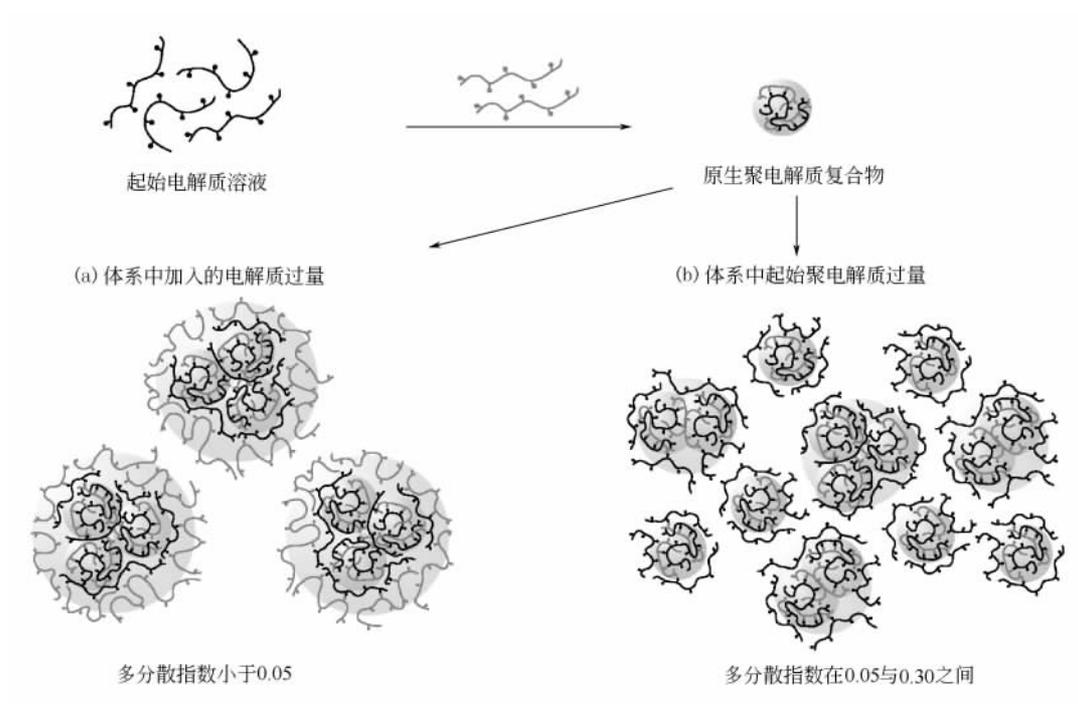


图 5-4 不同混合条件下聚电解质复合物的形成过程示意图

当起始聚电解质过量时，如图 5-4 (b) 所示，加入的少量异性聚电解质易于与周围过量的起始聚电解质形成粒度较小的原生复合物，复合物的形成主要由其过程的动力学控制。原生复合物粒子可通过疏水作用力或过量聚电解质的桥联作用形成聚集体，最大直径约可达 150nm，与阴阳离子聚电解质之间的电荷比例有关，因此，复合物粒度呈多分散性^[4]。当加入的聚电解质过量时，如图 5-4 (a) 所示，形成的聚电解质复合物核心由原生复合物粒子聚集而成，起始聚电解质被完全结合在复合物内部，对复合物粒子的结构参数影响有限，粒子表面吸附过量的加入聚电解质，形成粒子间的静电斥力，防止粒子间的进一步聚集，因此，具有均一的粒度和很小的分散指数。

聚电解质复合物粒度和浊度的大小除与两电解质的比例有关外，还主要与两聚电解质的配合性即电荷间距和分子的柔韧性有关。聚二烯丙基二甲基氯化铵与电荷密度较高的马来酸-丙烯共

聚物形成的复合物具有较高的结构密度，在起始电解质过量时的原生复合物粒子在聚集程度较低时就具有可测的粒度，且其浊度在等电点附近变化幅度很大，等电点的复合物很不稳定，容易产生沉淀；而聚二烯丙基二甲基氯化铵与电荷间距较大的阴离子聚丙烯酰胺则形成结构松散的复合物，在起始电解质过量很多的情况下，其松散可溶性的原生聚电解质复合物的粒度甚至无法测出，其浊度在等电点附近较宽的范围内变化，但变化幅度较小，而且在等电点的复合物相对较为稳定。然而，在加入的聚电解质过量的情况下，经原生聚电解质复合物聚集所形成的结构松散的复合物粒度却相对较大。利用聚二烯丙基二甲基氯化铵与分子量相近、但电荷间距不同的两种阴离子聚丙烯酰胺形成复合物，其结果更为明显^[5]。

聚二烯丙基二甲基氯化铵与电荷间距不同的两种阴离子聚丙烯酰胺在电荷比例 n^-/n^+ 小于和大于等电点比例 $(n^-/n^+)_{ip}$ 时形成的复合物结构可用图 5-5 所示的结构模型来描述^[5]。其中 PDADMAC 为起始电解质，APAM 为加入电解质，APAM 分子与 PDADMAC 分子的伸直长度之比 L^{PA}/L^{PD} 约为 2， b^{PA}/b^{PD} 为 APAM 与 PDADMAC 电荷间距的比值，比值越接近于 1，两聚电解质的配合性越好。

当阴离子聚丙烯酰胺的电荷密度较低时，其大分子卷曲程度较高，如图 5-5 (a) 所示，电荷密度较高、分子量较低的聚二烯丙基二甲基氯化铵则吸附在卷曲的阴离子聚丙烯酰胺上或在卷曲的分子之间桥联；而电荷密度较高的阴离子聚丙烯酰胺，则由于电荷间的斥力，分子的卷曲程度较低，如图 5-5 (c) 所示，其电荷间距仅为阳离子聚电解质电荷间距的两倍，两聚电解质间的电荷配合性较好，很可能以梯形结构相互结合，因此，所形成的复合物粒子具有较高的结构密度。图 5-5 (b) 是当低电荷密度的阴离子聚丙烯酰胺的加入量超过等电点时，卷曲的阴离子聚丙烯酰胺分子在小的复合物之间桥联，形成松散的大复合物聚集体；图 5-5 (d) 是当电荷密度较高的阴离子聚丙烯酰胺加入量超过等电点时，阴离子聚丙烯酰胺吸附在复合物聚集体上，对复合物聚集体起到稳定作用，防止复合物进一步聚集成更大的聚集体。

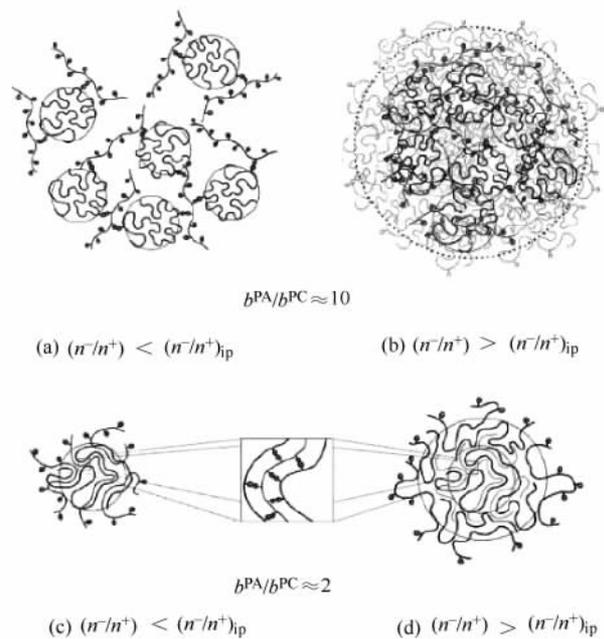


图 5-5 聚电解质复合物 PDADMAC/APAM 的结构模型

2. 聚电解质复合物在等电点时的电荷比问题

从理论上讲，阳离子聚电解质的正离子与阴离子聚电解质的负离子之间具有一对一的电中和作用，即当两者的电荷数之比相等时 $(n^-/n^+ = 1:1)$ ，就可形成等电点复合物。研究发现，实际上很多异性聚电解质之间形成的 PEC，达到等电点时 $n^-/n^+ \neq 1:1$ 。这与聚电解质电荷密度和带电基团的位置及聚电解质的分子结构有关。因此，按达到等电点时组成它的阴阳离子聚电解质的电荷之比，形成的聚电解质复合物大体有两类。一类是电荷计量等比复合物，即等电点时 n^-/n^+ 为 1:1；一类是电荷计量不等比复合物，即达到等电点时阴阳离子聚电解质的电荷比例 n^-/n^+ 相当于 1:1 有较大的偏移。

强酸性阴离子聚电解质与强碱性阳离子聚电解质复合物会形成计量等比复合物。如强阳离子聚电解质聚二烯丙基二甲基氯化铵（简称 PDADMAC）和强阴离子聚电解质聚乙烯硫酸钾（简称

PVSK) 形成的 PEC, 在 $n^-/n^+=1$ 时, 达到等电点; 各种电荷密度的强阳离子聚电解质聚溴化异丁烯酸乙基吡啶-甲基丙烯酸甲酯与高电荷密度的强阴离子聚电解质聚磺化异丁烯酸-甲基丙烯酸甲酯的钾盐形成的各种中性 PEC 均具有近似 1:1 的电荷比例。只有当主链上的功能基团之间的距离过长, 由于增加疏水碳氢链的长度而导致聚电解质疏水性提高时, 才会发生显著的电荷比例的偏离现象, 形成计量不等比复合物。如果铵基在侧链上, 增加连接铵离子的侧链长度, 电解质的溶解性下降, 由于非静电力的作用, 也导致形成计量不等比的复合物^[6]。

强阳离子聚电解质与弱阴离子聚电解质常常形成计量不等比复合物。如 PDADMAC 与聚马来酸- α -甲基苯乙烯 (简称 P-MS- α -MeSty) 在 $n^-/n^+ < 1$ 时获得电中性的 PEC^[7]; 而聚丙烯酸即使在中性 pH 值下与各种阳离子聚电解质也容易形成计量不等比复合物^[6]。同样, 弱阳离子的聚电解质与强阴离子或弱阴离子的聚电解质均容易形成计量不等比复合物, 并且弱阳离子的聚电解质与弱阴离子的聚电解质形成的计量不等比复合物在等电点时的电荷偏离程度往往更高。如弱阴离子的聚马来酸-苯乙烯 (简称 P-MS-St) 和马来酸-丙烯共聚物与弱阳离子的聚乙烯亚胺形成的 PEC 要比与强阳离子的 PDADMAC 形成的 PEC 在更偏离 1:1 的电荷比例下达到等电点^[8]。

此外, 聚电解质分子链的刚度和分子量对形成复合物的类型也有很大的影响。如阳离子的 PDADMAC 和阴离子聚丙烯酰胺 APAM 的电荷基团均在侧链上, 且阴离子聚丙烯酰胺的分子链柔性较好, 如图 5-6 所示, 两者形成的 PEC 可以很好地排布电荷基团。因此, 电荷间距不同及分子量不同 (包括超高分子量) 的阴离子聚丙烯酰胺与低分子量的 PDADMAC 形成的 PEC 在等电点时 n^-/n^+ 均接近于 1:1^[5]。

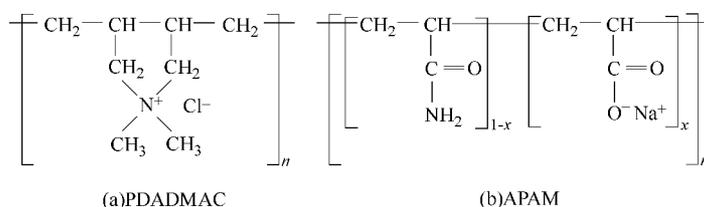


图 5-6 聚电解质的结构

阴阳离子聚电解质复合是否形成计量等比复合物及电荷比的偏离程度还与两聚电解质的加入顺序有关。当聚二烯丙基二甲基氯化铵与马来酸-丙烯共聚物形成复合物时, 如果将阴离子聚电解质马来酸-丙烯共聚物滴加到阳离子聚电解质聚二烯丙基二甲基氯化铵中, 则形成电荷计量等比的复合物, 等电点时 $n^-/n^+=1$; 如果将阳离子的聚二烯丙基二甲基氯化铵滴加到阴离子的马来酸-丙烯共聚物中时, 则形成电荷计量不等比的复合物, 等电点时 $n^-/n^+=0.67$ ^[9]。

另外, 在低分子量无机盐存在的条件下, 由于电荷屏蔽作用, 带相同电荷的离子基团间的静电斥力随着无机盐浓度的增加而减小, 因而具有伸展构象的聚电解质分子首先变得比较柔韧, 转而形成一个比较密实的大分子线团, 可滴定电荷减少。当滴入带相反电荷的聚电解质时, 形成等电点复合物所需的相反电荷的聚电解质减少, 因此, 随着盐浓度的增加, 等电点复合物对 $n^-/n^+=1$ 的偏离程度加大。如由一种季铵基在主链上的阳离子聚电解质和聚丙烯酸钠形成的 PEC, 在无简单电解质存在的情况下, $n^-/n^+=1.12$, 随着 NaCl 浓度的提高, 电荷比例 n^-/n^+ 明显降低, 到 NaCl 的浓度为 0.5mol/L 时, n^-/n^+ 仅为 0.4^[10]。

电荷密度较低的、带有较弱电性基团且具有分支结构的电解质较易形成计量不等比的聚电解质复合物。

第二节 纸料中电荷的来源与性质

许多造纸组分溶于或悬浮于水中时都带有电荷, 其中包括纤维、细小纤维、填料及各种助剂。各组分的性质与存在形式不同, 其电荷来源与性质也有所不同。就电荷性质来讲, 组分是分

散的颗粒，其电荷为表面电荷；组分是溶解的分子，其电荷为溶解电荷。这两种电荷在湿部化学过程控制中起着不同的作用，都很重要。

一、纸料表面电荷

纸料中的不溶性组分主要包括纤维、细小纤维、填料、胶料和作为助剂加入的微粒助留剂。这些组分均带有表面电荷，其中，胶料的表面电荷取决于制备方法和所用乳化与分散剂，而微粒助留剂的表面电荷随其化学或矿物组成而异。这里介绍纤维、细小纤维和填料的表面电荷。

1. 造纸纤维和细小纤维表面电荷

纤维和细小纤维的表面负电荷，主要来源于其极性基团的电离。木材的主要组分是纤维素、半纤维素和木素，这些化学组分含有羧基、酚羟基、醇羟基和半缩醛基等极性基团。然而只有羧基能在中性或弱酸性条件下电离，酚羟基需要在很高的 pH 值下才能电离，醇羟基尤其是多糖的醇羟基要在强碱性条件下才能电离。因此，对于原木和未经化学处理的机械浆，羧基显然是其纤维表面能够产生电荷的惟一功能基，针叶木或阔叶木的大部分羧基都来自糖醛酸，主要以结合在聚木糖上的 4-O-甲基- α -D-吡喃式葡萄糖醛酸形式存在。

余下的部分羧基连接在果胶等多糖上，这些多糖结构复杂，但主要含有由 α -(1 \rightarrow 4) 连接的 D-半乳糖醛酸残余物组成的线性聚合物主链。这样，在原木中，几乎所有的羧基都来源于非纤维素多糖，而纤维素中不存在羧基。虽然木素与带有羧基的聚木糖之间可能存在着共价键合，但木素本身仅含少量的羧基，不会超过酚羟基含量的 5%。机械浆在生产中即使产生羧基，量也很少，相反，由于一些聚木糖的溶出，羧基含量反而会降低^[11]。

当然，羧基的另一来源是抽出物中的游离脂肪酸和树脂酸。其含量随木材种类及所选木材的位置（如是边材还是心材）而不同，当然也与木材的树龄和贮存条件有关。据粗略估计，新采伐的云杉，每 100g 就有高达 1.5mmol 的羧基来自抽出物，而在制浆中羧基含量会显著下降，尤其是在碱性条件下。

心材比边材含有更多的聚木糖，因此，心材中糖醛酸羧基的含量要比边材高。针叶木中晚材的聚木糖含量也比早材高，而木射线细胞比纤维和管胞中含有更高比例的聚木糖。多糖在细胞壁中也不是均匀分布的，果胶主要集中在复合胞间层。

在纤维和细小纤维中，并不是所有的羧基都可电离形成表面电荷。相当部分的羧基位于不可及的纤维细胞壁内，还有相当部分的羧基以稳定的内酯或酯的形式存在。因此，纤维和细小纤维中只有大约 20%~50% 的羧基对表面电荷有影响。表 5-1 是一些木材中总羧基和可及羧基的含量。试样经水解后，内酯和酯还原为羧基，聚木糖中部分乙酰基脱除，离子交换能力明显提高，超过了相应的甲基葡萄糖醛酸的含量，但可进行离子交换的羧基含量仍比总羧基含量低。

表 5-1 一些树种的羧基含量

单位：mmol/100g

树 种	甲基葡萄糖醛酸	总羧基	可进行离子交换的羧基	
			未处理	水解后
Picea abies	7	15~25	7	13
Pinus sylvestris	8	15	5	9
Betula verrucosa/pubescens	15	25~35	6	17

在化学机械浆和亚硫酸盐化学浆的生产中，要用亚硫酸盐处理木片，因此，木素中引入了磺酸基。处理条件越强烈、pH 值越低，残余木素的磺化程度越高，且针叶木浆比阔叶木浆的残余木素磺化程度要高。如云杉的亚硫酸盐浆，随着蒸煮的进行，每 1g 木素中约含有 2mmol 的磺酸基，相当于每 100 个苯丙烷结构单元中有大约 40 个磺酸基；而阔叶木浆的木素磺化程度不及针叶木的一半，所以，亚硫酸盐阔叶木浆中羧基的含量相对更大。图 5~7 和图 5~8 分别是针叶木和阔叶木在亚硫酸盐法制浆中木素磺化程度和酸性基团含量随蒸煮的变化曲线^[11]。

硫酸盐浆的羧基含量要比相应原木的羧基含量低，尽管终止多糖的剥皮反应时形成偏变糖酸或其他对碱稳定的羧基，但产生的羧基量相对很少，而在蒸煮过程中由于酸性多糖尤其是聚木糖的溶解导致羧基含量大量减少。这样，硫酸盐浆的大多数羧基为位于聚木糖主链上的甲基葡萄糖尾羧基，而糖醛酸羧基的含量要比亚硫酸盐浆的少，其部分原因是糖醛苷键的断裂在硫酸盐制浆中比在亚硫酸盐制浆中更为普遍。

在碱法制浆条件下，木素中也会引入羧基，根据纸浆的离子交换能力和光谱数据估计，硫酸盐浆的残余木素比相应原木木素含有更多的羧基，每 100 个苯丙烷结构单元含有的羧基可能高达 20 个^[11]。

2. 矿物颜料和填料的表面电荷

矿物颜料和填料表面一般带有负电荷，表面电荷的来源随填料的矿物组成而异。瓷土或白土层状硅酸盐类矿物填料，其表面电荷有三种来源。一是低价金属离子对晶格中高价阳离子的类质同相置换，导致由于晶层内负电荷过剩，形成层间负电荷，如铝氧八面体中的 Al(III) 被 Mg(II) 或 Fe(II) 取代，硅氧四面体中的 Si(IV) 被 Al(III) 置换都会产生层间负电荷。这类负电荷为永久性表面负电荷，不随体系 pH 值变化。二是晶格缺陷或破键产生的端面电荷，如 Si—O 和 Al—(O,OH) 化学键在水介质中会发生断裂，造成端面破键，当 pH 值小于 7 时，因破键吸附 H⁺，而使端面带正电荷；若 pH 值大于 7，则形成端面负电荷^[12]。三是八面体中 Al₂O₃ 和四面体中 SiO₂ 端面羟基的电离作用，如在酸性条件下 Al—OH 电离为 Al—OH₂⁺，形成端面正电荷；在碱性条件下则电离为 Al—O⁻，形成端面负电荷。因此，可将端面视作 Al(OH)₃ 和 H₂SiO₃ 组成的复杂硅铝酸盐。其边缘电荷可粗略地由 Al(OH)₃ 和 H₂SiO₃ 的电离情况按比例估算^[13]。

滑石粉也属于层状硅酸盐矿物，由两层硅氧四面体中间加一层镁氧（羟基）八面体组成，但未发现有晶格中阳离子的类质同相置换现象，其层间静电电荷为零。因此，表面电荷主要来源于端面破键和端面 Mg—OH 和 Si—OH 的电离。

碳酸钙是微溶性的矿物或合成填料，其表面电荷来源于对电势决定离子的吸附作用，其电势决定离子是 Ca²⁺ 和 CO₃²⁻。但其他离子也可吸附在碳酸钙上，并改变碳酸钙的表面电荷^[14]，对阳离子的吸附顺序是 Ca²⁺ > Ba²⁺ > Pb²⁺ > Mg²⁺；而对阴离子的吸附顺序是 PO₄³⁻ > CO₃²⁻ > HCO₃⁻ > OH⁻ > Cl⁻。H⁺ 和 OH⁻ 仅通过改变碳酸钙的电离平衡而间接地影响到碳酸钙的表面电荷。

因为碳酸钙的表面存在着过剩的 Ca²⁺，纯净的碳酸钙（包括沉淀碳酸钙和研磨碳酸钙）分散在蒸馏水中，一般带有正电荷^[15]，等电点为 pH=9.5；但分散于自来水或白水中则由于对阴离子的吸附而带有负电荷。此外，大部分碳酸钙中存在着杂质，如 PO₄³⁻、SiO₃²⁻，因此，一般的碳酸钙填料常常是带负电荷的。

二氧化钛属于金属氧化物，其表面电荷来源于羟基的选择性电离。当其分散在水中时，由于表面上钛原子配位数的不饱和性，吸引水分子以满足它在晶格内部的配位数，这些界面水分子与金属离子进行水解反应，产生表面羟基。Ti(OH)₄ 是一种偏酸性的两性金属氢氧化物^[16]，二氧化钛羟基化的表面在碱性条件下可以看作是含氧酸，即 Ti—OH 电离出 H⁺，形成表面负电荷；在酸性条件下，可以看作是含氧碱，电离出 OH⁻，形成表面正电荷。其等电点是 pH 值 5.8。

颜料或填料还可以通过表面化学处理带上电荷。这种改性通常是为了提高颜料的分散性。近来已有一些碳酸钙和瓷土填料通过表面处理，使之表面带有正电荷，以提高其在纸页成形时的留着率。

3. 纸料表面电荷的测定

纤维和细小纤维的表面电荷主要来源于可电离的酸性基团，纸浆的酸性基团可以通过酸碱滴

定和测定阳离子交换量（酸性基团是纤维表面惟一的阳离子结合点）来确定^[17]。

(1) 离子交换量法——镁洗提法 (Magnesium-elution method)

将约 2g (绝干) 纸浆分散在水中, pH 值调至中性, 过滤后重新分散在 400ml 0.1mol/L 的 $MgCl_2$ 中, 将酸性基团转变成镁盐形式。经浸渍 24h 后, 将纸浆在直径 4cm 的布氏 (瓷) 漏斗中进行真空过滤, 浆饼用去离子水冲洗, 直到滤液用羊毛铬黑-甲基红混合指示剂检验无镁离子为止 (呈净绿色)。

为了让镁离子从羧基上释放出来, 先用 100ml 0.01mol/L 的醋酸洗提液慢慢淋洗浆饼, 再用 50ml 去离子水淋洗, 混合洗出液以羊毛铬黑-甲基红做指示剂, 用 0.001mol/L 的 EDTA 滴定。

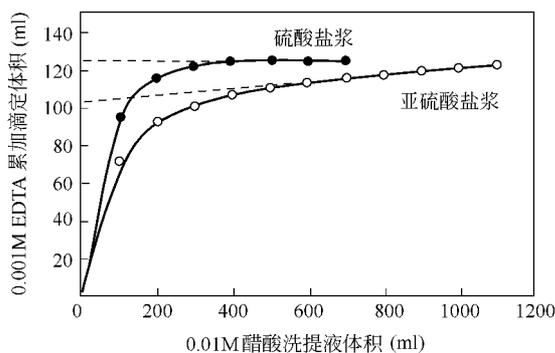


图 5-11 离子交换法测定纸浆的酸性基团

重复该过程, 一直到硫酸盐浆无镁离子洗出为止; 对于亚硫酸盐浆, 直到连续 3 次的洗出液具有相同的滴定量。

如果最后的滴定率不是零, 则继续用 0.1mol/L 的盐酸淋洗, 直到无镁离子洗出为止。然后用 0.1mol/L 的氯化镁重新处理纸浆, 将酸性基团重新变成镁盐形式, 再用水洗去未吸附的镁离子后烘干, 获得纸浆的绝干质量。

用滴定洗出液消耗的 EDTA 的量对醋酸洗提液的累加体积作图, 如图 5-11^[17] 所示, 通过外推曲线获得以 EDTA 摩尔计的羧基的含量。

因为 1mol 的镁离子结合 2mol 的酸性基团, 如果以 mmol/kg 计, 酸性基团的含量 A_{cg} 就为:

$$A_{cg} = \frac{2T}{W} \quad (5-1)$$

T 为由外推获得的累积消耗的 EDTA 的毫摩尔数, W 是纸浆的质量, 以 kg 计。

(2) 酸碱滴定法——电导滴定法 (conductometric titration)

取约 3g 绝干浆, 在 0.1mol/L 盐酸中浸泡 2 次, 每次 45min, 将纸浆上的酸性基团全部转变成氢的形式。之后, 用去离子水洗涤纸浆至恒定的电导率。过滤纸浆, 并将纸浆分散在 450ml 0.001mol/L 的氯化钠 (用去离子水制备) 中。在搅拌下, 用 0.1mol/L 的氢氧化钠滴定纸浆悬浮液。滴定过程既可以由电导率指示, 也可以采用电势 (pH) 滴定法。滴定用微量滴定管进行, 碱的加入速度控制在 0.5ml/5min, 以保证有足够的时间使电导率或 pH 值的读数达到稳定值。

将电导率或 pH 值对碱的消耗量作图, 就得到如图 5-12 所示的滴定曲线^[17]。曲线的第一个转折点代表从强酸基-磺酸基电离出的氢离子的中和, 因此, 第一个转折点之前的氢氧化钠即为磺酸基所消耗。之后, 羧基开始电离, 又被加入的氢氧化钠中和, 暂时保持一定的电导率, 当大部分的羧基都已电离并被中和, 电导率迅速提高, 因此, 两个转折点之间消耗的氢氧化钠, 即为羧基所消耗的量。酸性基团所消耗的氢氧化钠的摩

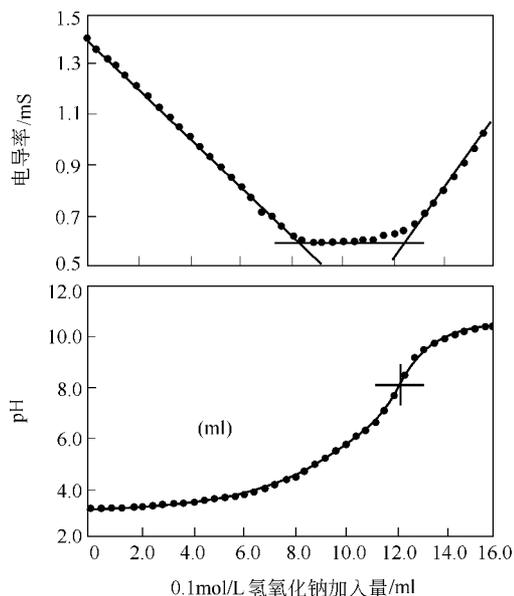


图 5-12 电导和电势滴定法测定纸浆的酸性基团

尔数相当于酸性基团的摩尔数。

纸浆表面的酸性基团在水中电离后，形成纸浆的表面负电荷，吸附异性离子后，形成表面双电层，遮蔽了颗粒表面的部分电荷。因此，其表面电荷实际上是不可测的。我们通常测定的是双电层滑移面上的电位，即颗粒的 Zeta 电位。Zeta 电位的大小实际上反应了颗粒表面电荷的大小。

纸浆表面的电荷可以被聚电解质中和，使颗粒表面的 Zeta 电位逐渐降低，最终达到等电点（Zeta 电位为零的点），纸浆表面的电荷被完全中和。如果聚电解质与纸浆表面电荷在反应中是一对一的，则消耗的聚电解质的电荷量即为纸浆表面电荷的量。因此，纸浆表面的电荷还可以用电荷滴定的方式测定。

有关 Zeta 电位测定和电荷滴定的方法将在稍后部分详细介绍。

填料颗粒的表面电荷来源随填料而异，在造纸湿部中一般不采用分析其功能基的方式测定电荷量，因此，其表面电荷常通过测定 Zeta 电位和电荷滴定的方式确定，测定方法与纸料相似。

二、溶解电荷

纸料体系中，除带电颗粒组分之外，还含有一些可溶性带电荷物质，其中大部分来自制浆和漂白过程中产生的木素衍生物、半纤维素、脂肪酸及填料的分散剂、染料等。溶解的木素含有酸性的酚羟基，亚硫酸盐浆的木素含有酸性更强的磺酸基，溶解的半纤维素和其他多糖等含有葡萄糖醛酸羧基。这些基团电离均产生负电荷；而来自填料的阴离子分散剂，如聚丙烯酸钠，由于羧基的电离也产生负电荷；直接染料和酸性染料带有强酸性阴离子基团，如磺酸基，电离产生负电荷。

此外，纸料体系中还包括作为助留助滤剂、干湿强剂和电荷中和剂加入的各种可溶性聚电解质，如阳离子或两性聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺、阳离子或两性淀粉、聚酰胺聚胺-环氧氯丙烷、羧甲基纤维素或羧甲基淀粉、聚二烯丙基二甲基氯化铵等。阳离子聚丙烯酰胺、阳离子淀粉和聚酰胺聚胺-环氧氯丙烷、聚二烯丙基二甲基氯化铵等阳离子聚电解质的可电离基团主要是季铵基；两性聚丙烯酰胺和淀粉的可电离基团还包括羧基或磷酸盐等；羧甲基纤维素或羧甲基淀粉则由于羧基的电离产生负电荷。这些溶解的物质虽然经可电离基团的电离而带有静电荷，但其分子与周围介质之间没有界面，也就没有双电层。这样，只要是溶解的物质，就没有 Zeta 之说，但可以测定溶解电荷。溶解电荷是指给定聚电解质溶液或其他可溶性物质溶液中带电基团的量，可通过与异性聚电解质之间的电中和反应来测定。

第三节 纸料 Zeta 电位的测定

同其他悬浮颗粒的 Zeta 电位测定一样，纸料悬浮颗粒的 Zeta 电位也可用三种电势测定方法测定^[18]：微电泳法、流动电势法和流动电流法。

微电泳法是改进后用于测定纸料 Zeta 电位的第一种方法，已普遍应用，尤其适于测定粒度较小的填料粒子的 Zeta 电位。流动电势法利用纤维和细小纤维易交织成塞的特点，主要用于测定纤维和细小纤维的 Zeta 电位。流动电流法则广泛用于判断溶解电荷的滴定终点。

一、微电泳法

测定时，将颗粒悬浮液加到特制的电泳池内，池的两端施加电场，从而测得分散的带电颗粒的迁移速度。单位电场强度下的粒子迁移速度即为粒子的电泳淌度 U ，单位为 $\mu\text{m}/\text{s}/\text{V}/\text{cm}$ 。图 5-13 为微电泳池的示意图。

电泳淌度可直接用于表示纸料的表面电荷，也可利用电泳淌度与颗粒 Zeta 电位之间的关系式计算颗粒 Zeta 电位。

$$\zeta = F \frac{U\eta}{\epsilon} \quad (5-2)$$

其中， ζ 为颗粒 Zeta 电位； U 为电泳淌度； ϵ 为介电常数； η 为介质的黏度； $F = 1.5/f (\kappa R)$ ，其

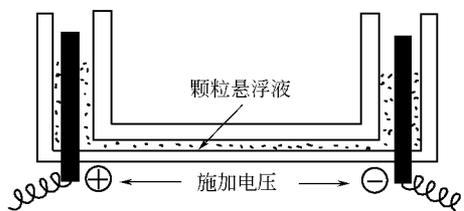


图 5-13 微电泳法原理示意图

值在 0.33~1.0 之间，取决于颗粒直径与双电层厚度的比率 κR 、Zeta 电位的大小、颗粒的大小与形状等，造纸中 F 值一般取 1.0^[18]。造纸系统中颗粒的典型电泳淌度值在 -3~3 之间，而 Zeta 电位在 -40~40mV 之间。

在电泳淌度的测定中，带电颗粒在电泳池内的泳动不是惟一的电动现象。池壁也带有电荷并沿池壁形成双电层，在外加电场作用下，产生电渗，引起池壁附近液体的流动。在靠近池壁处，液体的流动较快，离池壁越远，流动越慢，而在电泳池的中心部分，流体朝着相反的方向流动。因为在正常状态下，测量池内部液体流量的总和为零，因此，在距离池壁某一距离的位置上，存在着这种电渗流速为零的层面，并将此层面称为静止层。只有在静止层内，颗粒的泳动速度才不会受到由池壁的电渗引起的液体流动的影响。对于长方形的电泳测量池，电渗流动在深度方向产生回流，电渗静止层是深度方向的某一个层面，如果颗粒由于重力沉降而产生垂直方向的运动，则会在测定中使颗粒脱离静止层。因而在微电泳法测定中，不但要求颗粒完全处于静止层中，还要求颗粒在测定中不能产生沉降作用。

造纸纤维粒度较大，易发生沉降。因此，微粒电泳法不适于直接测定长纤维的 Zeta 电位。但可测定粒度较小的细小纤维、填料和微粒助留组分的 Zeta 电位。

测定中，样品还应充分稀释，避免颗粒在电泳池中迁移时彼此干扰。同时，由于电解质会显著影响颗粒的 Zeta 电位，在研究中测定纸料 Zeta 电位时，必须用样品原来的滤液稀释样品，用蒸馏水或去离子水稀释样品会改变电解质浓度，从而改变 Zeta 电位。对于实验室研究，可利用加入等量电解质的方法，保证测定样品间具有相同的电解质条件。

测定中还应绝对避免测量池内由于温度梯度引起的热对流，因此，必须严格控制每个样品的测量时间，并注意更换电场极性，高电导率的样品尤其要注意测定时间的影响^[18]。

二、流动电势法

在流动电势法测定中，液体在一定压力下强制通过由纤维、细小纤维和其他配料组分形成的多孔塞，并产生压力降 ΔP ，电极接在多孔塞的两端，则可测出液体通过塞体时形成的流动电势，如图 5-14 所示。根据流动电势与颗粒 Zeta 电位之间的关系式，纸料 Zeta 电位 ζ 可通过下式进行计算

$$\zeta = \frac{S_p \lambda \eta}{\epsilon \Delta P} \quad (5-3)$$

式中， S_p 为流动电势（或称流动电位）， λ 为流体的电导率， η 为流体的黏度， ϵ 为流体的介电常数， ΔP 为通过多孔塞时液体的压力降。

测定流动电势时纸料组分要形成多孔塞，所以尤其适于造纸纤维的 Zeta 电位测定。测定时，所有的纸料组分，包括纤维、细小纤维、填料、胶粒等都在多孔塞中，测定前不需要稀释纸料，测出的数据更能代表纸料整体的荷电情况。适于纸机湿部的电荷在线测量。

流体通过纸料多孔塞时的压力降直接影响纸料 Zeta 电位值，因此，应避免引起压力降波动的任何因素。此外，如果纸料样品中有泡沫和混入的空气，在多孔塞中形成空气泡，测量时就会阻碍流体的流动，导致测定出错。因为温度影响流体的电导率和黏度，测量时还应注意校正温度的影响^[18]。

三、AC 流动电流测定法

流体除在强制通过一个纤维多孔塞时产生流动电势外，还可在强制通过一个狭缝时产生流动

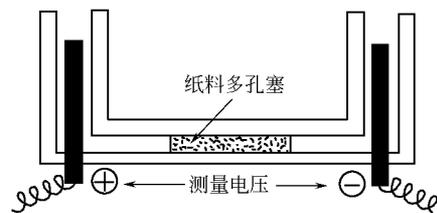


图 5-14 流动电势测定示意图

电势。图 5-15 是利用狭缝产生流动电势的示意图。测量池的底部有一段圆筒，正好与活塞配合形成环形的间隙，当液体试样加入测量池后，试样中的固体颗粒和聚合物大分子吸附在筒壁和活塞的表面，随着活塞一起运动，使固体颗粒与被活塞强制加压的液相间产生相对运动，导致固体颗粒的表面电荷与其双电层中反离子的分离，从而形成流动电流。流动电流可由装在筒壁两端的电极测出，并将其转换为相应的流动电势信号在仪器上显示出来。

利用流动电流能否给出正确的悬浮颗粒的 Zeta 电位还存在着争议，因为流动电势的绝对值与许多未知的因素有关，如吸附量、电导率、黏度、Zeta 电势等。但电势信号可显示吸附物质的电荷性质，当用反离子聚电解质与体系电荷反应时，体系等电点和带电性质与活塞和圆筒上吸附电荷的等电点和带电性质相同。因此流动电流测定仪广泛用于指示电荷滴定的终点^[18]。

测定流动电流时要绝对保持筒壁和活塞的清洁，否则，污染物吸附在筒壁和活塞表面影响测定结果的可靠性。为了减少污染物对活塞和筒壁的黏附，一般使用聚四氟乙烯做活塞和测量筒。

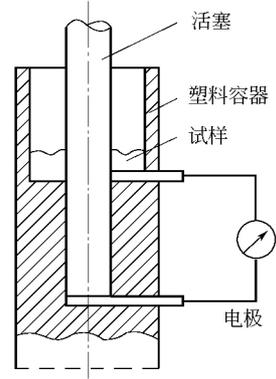


图 5-15 流动电流测定示意图

第四节 纸料溶解电荷的测定

溶解电荷的测定基础是阴阳离子聚电解质之间发生电中和反应，形成一对一的电荷（聚电解质）复合物或称离聚物。消耗的反离子聚电解质的电荷量，等于测定的溶解电荷的量。因此，溶解电荷的测定过程实际上是一种电荷滴定过程。在离子强度较低的情况下，溶解电荷与强聚电解质形成的等电点聚电解质复合物具有 1:1 的电荷比例。滴定常在低离子强度下进行，以增加聚电解质之间的复合程度。为了保证滴定数据的可重复性，滴定采用标准的强阴阳离子聚电解质。滴定终点的判断则既可采用染料指示剂法也可利用流动电流测定仪，即颗粒电荷测定仪（PCD）来指示滴定终点。采用染料指示剂的滴定方法称为胶体滴定，而采用颗粒电荷测定仪来指示终点的滴定方法称为电荷滴定。

一、胶体滴定原理

实验中胶体滴定通常是用标准阳离子或阴离子聚电解质滴定样品，这些聚电解质与样品中带相反电荷的物质反应形成一对一的电荷复合体，终点时滴加的滴定剂电荷的量正好等于样品中电荷相反的溶解电荷的量。作为指示剂加入的染料，必须能与其中的一种聚电解质形成复合物，在滴定过程中逐渐被标准聚电解质置换出来，引起颜色的还原；或者在溶解电荷全部被标准电解质复合之后，才能与标准聚电解质复合，引起颜色的变化。两种聚电解质的复合及与染料指示剂的反应可用下式表示。



A 是阴离子聚电解质，C 为阳离子聚电解质，I 为染料指示剂。因此，采用染料作指示剂时，要使滴定的颜色变化足够灵敏，染料与聚电解质的复合作用要比阴阳离子聚电解质之间的复合作用弱得多，即 $k_2 \gg k_1$ ，以便染料很容易地被另一种聚电解质置换出来，或在滴定中有溶解电荷存在的情况下，染料不与标准聚电解质反应，而当标准聚电解质稍稍过量时，才与之反应，引起指示剂的变色，指示滴定终点。

电荷滴定中通常使用的标准阴离子聚电解质为聚乙烯硫酸钾（PVSK）；常使用的标准阳离子聚电解质为聚二烯丙基二甲基氯化铵；常使用的指示剂为甲苯胺蓝（OTB）。图 5-16 是三者的

化学结构式。标准阳离子和阴离子聚电解质均为具有 100% 离子化度的强聚电解质，带电基团在

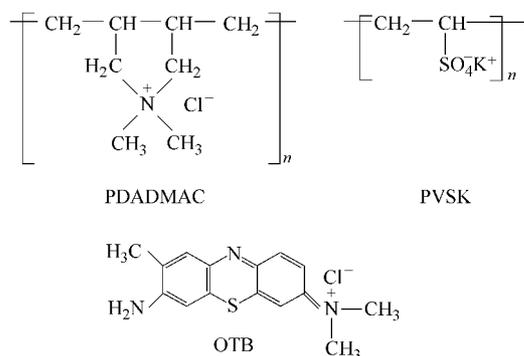


图 5-16 标准聚电解质和指示剂

所有 pH 值下均处于电离状态，其电荷密度与体系 pH 值无关；每一重复单元带有一个电荷，且分子链柔性较好，易于与其他溶解电荷产生强复合作用，形成一对一的电荷复合物。指示剂甲苯胺蓝为阳离子有机电解质，可与阴离子聚合物反应形成粉红色复合物。如果将甲苯胺蓝加入阳离子聚合物中，用 PVSK 滴定，开始时仅是阳离子聚电解质与 PVSK 的反应，直到阳离子聚电解质全部与之反应之后，甲苯胺蓝才开始与 PVSK 反应，形成粉色复合物，使体系由蓝色变为紫红色，表示滴定到了终点；如果将甲苯胺蓝加入阴

离子聚合物，由于两者的复合物反应，溶液呈粉红色，用标准阳离子聚电解质滴定时，则由于阳离子聚电解质与阴离子聚合物的结合强度更大，甲苯胺蓝被逐渐从复合状态游离出来，溶液由粉红色变为原来的蓝色。

二、与胶体滴定相关的术语

造纸体系中除各种助剂提供的可溶解电荷外，其余的溶解电荷均来自纸料体系的阴离子干扰物，因此，溶解电荷的测定及相关术语与纸料体系的可溶性干扰物有关。

(1) 溶解电荷或可溶性电荷 指造纸体系中含有的溶解的聚合电解质的带电基团量。溶解的分子与水介质没有明显的界面，也就没有双电层和 Zeta 电位的概念。但溶解的聚合电解质的带电基团能与其他反离子聚电解质发生反应而被中和，因此，这部分电荷既可以通过加入反离子的电荷中和剂被清除掉，也可以由反离子的标准聚电解质滴定测定出电荷量。

(2) 总电荷 纤维、细小纤维和填料的表面电荷也能与反离子聚电解质发生电中和反应测出所带的电荷量，因此，纸料中颗粒电荷量与溶解电荷量的总和，称为总电荷。

(3) 阳电荷需要量 由于纸料体系中的纤维、细小纤维、填料和可溶性干扰物均呈负电性，需要加入一定量的阳离子物质如阳离子聚电解质，才能将其中和掉。完全中和纸料中的负电荷所需要的标准阳离子聚电解质的量，称为阳电荷需要量。阳电荷需要量采用胶体或电荷滴定法测定，并以消耗的阳离子聚电解质的量来表示，单位 $\mu\text{eq/l}^{[19]}$ ，测定值与滴定前试样的处理有关。如果测定前纸料试样未经过滤，纸料中包括纤维、细小纤维和填料上的颗粒电荷及来自干扰物和助剂的溶解电荷均被标准阳离子聚电解质中和，这时测定的阳电荷需要量就为纸料的总阳电荷需要量，相当于纸料的总阴电荷。如果测定前纸料经过过滤，标准阳离子聚电解质中和的只是纸料中可溶物的阴电荷，这时所需要的标准阳离子聚电解质的量为溶解阳电荷需要量，相当于纸料的溶解阴电荷。

(4) 阴电荷需要量 纸料中由于助剂或其他阳离子物质的加入而含有部分阳电荷，需要加入阴离子物质去中和，完全中和纸料体系中的阳电荷所需要的标准阴离子聚电解质的量，称为阴电荷需要量，单位 $\mu\text{eq/l}$ 。同阳电荷需要量一样，中和纸料中所有阳电荷所消耗的标准阴离子聚电解质的量为纸料的总阴电荷需要量，相当于纸料的总阳电荷；仅中和纸料中可溶性阳电荷所需要的标准阴离子聚电解质的量为溶解阴电荷需要量，相当于溶解阳电荷。

(5) 胶体滴定比 (CTR) 胶体滴定比是指体系的阴电荷需要量与阳电荷需要量的比值。CTR > 1，体系呈正电性；CTR < 1，体系呈负电性。

三、阳电荷需要量和阴电荷需要量的测定

纸料中的电荷来源复杂，相当部分的电荷由弱酸性基团的电离提供，与反离子聚电解质的复合作用较弱，采用染料作指示剂的胶体滴定时，终点变化不明显，因此，一般采用反滴定法进行

测定。如测定阳电荷需要量时，将标准阳离子聚电解质 PDADMAC 先加到纸料试样中，与纸料中的阴离子物质反应，反应剩余的阳离子聚电解质 PDADMAC 再用标准阴离子聚电解质 PVSK 反滴定。测定阴电荷需要量时，将标准阴离子聚电解质 PVSK 先加到纸料试样中，与纸料中的阳离子物质反应，反应剩余的阴离子聚电解质 PVSK 再用标准阳离子聚电解质 PDADMAC 反滴定。

1. 溶解阳电荷需要量的测定

溶解阳电荷需要量的测定步骤如下^[18]。

- ① 过滤样品除去所有悬浮纸料；
- ② 用蒸馏水和去离子水稀释滤液；
- ③ 把过量的标准阳离子聚电解质 PDADMAC 加到稀释的滤液中；
- ④ 用标准阴离子聚电解质 PVSK 滴定过量的阳离子聚电解质 PDADMAC，用甲苯胺蓝指示剂判定终点，颜色由蓝色变为粉红色；
- ⑤ 确定指示剂颜色变化时所消耗的标准阴离子聚电解质的量；
- ⑥ 测定空白样中要使染料指示剂从蓝色变为粉红色所需要的阴离子聚电解质的量；
- ⑦ 计算试样中的溶解阳电荷需要量。

纸料的溶解阳电荷需要量可根据加入的阳离子聚电解质和消耗阴离子聚电解质的量计算，计算方法同一般的滴定。

$$C_{SD} = \frac{V_C N_C - (V_A - V_1) N_A}{V} \times 1000 \quad (5-4)$$

式中， C_{SD} 为纸料的溶解阳电荷需要量， $\mu\text{eq/l}$ 或 10^{-3}mmol/L ； V_C 是加入的阳离子聚电解质的体积，ml； N_C 是阳离子聚电解质的电荷当量浓度， meq/l ； V_A 是消耗的阴离子聚电解质的体积，ml； V_1 是使染料指示剂变色所需要的阴离子聚电解质的量，ml； N_A 是阴离子聚电解质的电荷当量浓度， meq/l ； V 是纸料试样的体积，ml。

2. 溶解阴电荷需要量的测定

溶解的阴电荷需要量的测定与溶解阳电荷需要量的测定相似，只是把过量的标准阴离子聚电解质加入到稀释的滤液中，用标准阳离子聚电解质滴定过量的阴离子聚电解质，用甲苯胺蓝作指示剂，到滴定终点时，滴定液由粉红色变为蓝色，阴电荷需要量 A_{SD} 的计算方法也与阳电荷需要量相似。

3. 胶体滴定比率 (CTR) 的计算

CTR 等于阴电荷需要量与阳电荷需要量之间的比值，即：

$$CTR = \frac{A_{SD}}{C_{SD}} \quad (5-5)$$

4. 总电荷需要量的测定

总电荷需要量的测定步骤和溶解电荷相似，如总阳电荷需要量的实验步骤如下^[18]。

- ① 在未过滤的纸料试样中加入过量的标准阳离子聚电解质 PDADMAC；
- ② 过滤试样以除去所有固体；
- ③ 用标准阴离子聚电解质 PVSK 滴定滤液中过量的阳离子聚电解质 PDADMAC，用甲苯胺蓝指示剂判定终点，颜色由蓝色变为粉红色；
- ④ 确定指示剂颜色变化时所消耗的标准阴离子聚电解质 PVSK 的量；
- ⑤ 测定空白样中要使染料指示剂从蓝色变为粉红色所需要的阴离子聚电解质的量；
- ⑥ 计算试样中总阳电荷需要量，计算方法同溶解阳电荷需要量。

总阴电荷需要量的测定步骤与总阳电荷需要量的相似。只是把过量的标准阴离子聚电解质先加到未过滤的纸料试样中，过滤后，再用标准阳离子聚电解质滴定过剩的阴离子聚电解质。

5. 颗粒电荷的测定

测定颗粒电荷时，首先把样品分成两部分，一部分用于测定总电荷量，另一部分用于测定溶解电荷，总电荷减去溶解电荷就是颗粒电荷。对总电荷进行胶体滴定时应注意以下问题。

① 标准聚电解质和颗粒表面电荷之间可能没有发生电荷一对一的反应。

② 造纸纤维和细小纤维是多孔的，有些带电基团分布在其中，分子量低的聚电解质易于进入这些孔隙，而分子量高的聚电解质进入这些孔隙较慢，因此，电荷滴定受聚电解质分子量和反应时间的影响。

③ 染料指示剂有时出现终点褪色现象，这可能是由于阴离子聚电解质把阳离子聚电解质从颗粒表面夺走引起的。

用染料指示剂指示滴定终点时，还存在着如下不足。

a. 终点从粉红色/紫红色到蓝色，变色不明显。

b. 造纸用染料可能会干扰终点的判断。

c. 手工测定滴定慢、费时且易引起主观方面造成的误差。

四、电荷滴定——以流动电流测定仪判断滴定终点

流动电流测定仪是基于带电胶体物质、大分子和悬浮颗粒在水溶液中吸附于固体表面可形成表面电荷和双电层，吸附在活塞和筒壁上并随活塞一起运动时，导致表面电荷与其双电层中正负离子的分离，使正负离子相对流动而形成流动电流，进而转化成流动电势信号在流动电流测定仪上显示出来。随着反离子聚电解质的加入，固体表面电荷不断被中和，溶解电荷与滴定聚电解质不断形成电荷复合物，使得吸附于活塞表面的胶体颗粒和大分子所形成的界面电荷不断减少，流动电流和流动电势随之降低，到颗粒和胶体电荷被完全中和时，流动电势也降为零。因此，使用流动电流测定仪进行电荷滴定不仅可以测定各种有色和无色的分散体系，也可以测定悬浮颗粒电荷，因而更适于纸料的电荷滴定。但粗分散体系，如纤维和颗粒较大的粗磨填料的悬浮液，由于其高度磨损性，不适于用流动电流测定仪进行电荷滴定，纸料在测定前必须用细筛过滤或通过离心除掉大的颗粒组分。

流动电流测定仪被称作颗粒电荷测定仪（PCD），当与自动测定仪组合使用时，可实现完全自动化的电荷滴定。滴定使用的标准阳离子聚电解质也是聚二烯丙基二甲基氯化铵（PDAD-MAC），标准阴离子聚电解质是聚乙烯硫酸钠（PES-Na），也可使用聚乙烯硫酸钾。滴定到零电荷点或等电点时，滴定会自动停止，指示滴定所消耗的反离子聚电解质质量。因此，使用PCD进行电荷滴定时，样品的准备是测定中要做的重要工作，而且电荷测定的目的不同，采用的样品准备方法也应有所不同。推荐使用的样品准备方法主要有3种：过筛、离心和反滴定^[20]。

(1) 过筛 最实用、快捷的过筛方法是将纸料通过160 μ m的尼龙筛，除掉长纤维。这种方法制得的试样仍包括纸料的各种组分，其测得的是包括各种添加剂、填料、长纤维和胶体可溶性物质的总电荷。由于在过筛过程中，某些组分会吸附在尼龙网上，而且试样中仍保留了很多纸料组分，电荷滴定的重复性不如过滤样品。但过筛的方法更适于现场生产控制，它完全能够满足对各取样点的电荷差异和变化趋势的观测。

(2) 离心 纸料经离心可除掉悬浮组分，测定的是胶体和可溶性组分的电荷，电荷滴定的重复性较好。离心分离试样的电荷测定可作为一个日常测定项目，连续监测白水的电荷以便及时调整助剂的加入量。

(3) 反滴定 反滴定法是非常耗时的一种试样制备方法。先把试样与过量的反离子聚电解质混合，经过一定的反应时间后，再通过离心将试样与固形物组分分开，获得含有胶体和可溶性组分的试样。采用这种制样方法获得的测定结果既包括了固形物组分、也包括了胶体和可溶性组分的电荷，可定量分析纤维电荷和研究吸附机理，更适于实验室研究。

此外，使活塞和筒壁仅仅吸附测定物质则是电荷滴定法能够准确测出试样电荷量或电荷需要

量的关键。聚四氟乙烯是一种电中性的材料，表面能低，不易吸附其他物质，便于清洗。任何物质对这种材料的吸附是由于该物质与溶剂的作用，而不是与聚四氟乙烯表面的吸附作用。如对极性物质的吸附可归结为介电常数的变化；而对大分子的吸附则可能是由于吸附大分子时释出溶剂小分子而增加了溶液的熵^[21]。保持活塞和池壁的清洁是保证仅有测定物质被吸附的前提条件。

参 考 文 献

- 1 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
- 2 严瑞璋. 水溶性高分子. 北京: 化学工业出版社, 1998
- 3 沈一丁. 造纸化学品的制备和作用机理. 北京: 中国轻工业出版社, 1999
- 4 Buchhammer H-M, Mende M, Oelmann M. Formation of mono-sized polyelectrolyte complex dispersions: effect of polymer structure, concentration and mixing conditions. *Colloids Surf*, 2003, 218: 151
- 5 Mende M, Petzold G, Bochhammer H-M. Polyelectrolyte complex formation between poly (diallyldimethyl-ammonium chloride) and copolymers of acrylamide and sodium-acrylate. *Colloid polym Sci*, 2002, 280: 342
- 6 Koetz J, Koepke H, et al. Polyanion-polycation complex formation as a function of the position of the functional groups. *Polymer*, 1996, 37 (13): 2775
- 7 Petzold G, Nebel A, et al. Preparation and characterization of different polyelectrolyte complexes and their application as flocculants. *Colloid Polym Sci*, 1998, 276: 125
- 8 Kramer G, Buchhammer H-M, Lunkwitz K. Surface modification by polyelectrolyte complexes: influence of different polyelectrolyte components and substrates. *Colloids Surf*, 1997, 122: 1
- 9 Buchhammer H-M, Kramer G, Lunkwitz K. Interaction of colloidal dispersions of non-stoichiometric polyelectrolyte complexes and silica particles. *Colloids Surf*, 1994, 95: 299
- 10 Dragon S, Cristea M. Influence of low-molecular-weight salts on the formation of polyelectrolyte complexes based on polycations with quaternary ammonium salt groups in the main chain and poly (sodium acrylate). *Eur polym J*, 2001, 37: 1571
- 11 Sjöström E. The origin of charge on cellulosic fibers. *Nordic Pulp Paper Res J*, 1989, 4 (2): 90
- 12 栾文楼, 李明路. 膨润土的开发应用. 北京: 地质出版社, 1998
- 13 Durán JDG, Ramos-Tejada MM, et al. Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 229: 107
- 14 Hedborg F, Lindström T. Adsorption of cationic starch on a CaCO₃ filler. *Nordic Pulp Paper ResJ*, 1993, 8 (3): 319
- 15 Vanerek A, Alince B, Van de ven TGM. Interaction of calcium carbonate fillers with pulp fibres: effect of surface charge and cationic polyelectrolytes. *J Pulp Paper Sci*, 2000, 26 (9): 317
- 16 周有英. 无机盐工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1995
- 17 Katz S, Beatson RP, Scallan AM. The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps. *Sven Papperstidn*, 1984, 87 (6): R48
- 18 Scott W E. Principles of wet end chemistry. Atlanta: TAPPI Press, 1996
- 19 刘温霞, 孙艳玲. 纸机湿部电荷测定技术. *北方造纸*, 1997, (2): 55
- 20 Bley L. Measuring the concentration of anionic trash—the PCD. *Paper Technology*, 1992, 33 (4): 32
- 21 Phipps JS. Some mechanistic insight for using the streaming current detector to measure wet-end charge. *Tappi J*, 1999, 82 (8): 157

第六章 造纸用填料与色料化学

造纸填料是一种颗粒细小的白色颜料，是纸料中除纤维之外占比例最大的组分，其加入量可占到纸料组分的 20%~40%。一般加填的目的是降低纸张生产成本，且纸张的许多性质都需要通过加填才能达到，而有些填料的价格也远远超过纤维，因此，加填已成为纸张生产中必不可少的工艺过程，我们在这里将填料归类为造纸功能助剂。

纸浆由于脱木素程度的不同可呈白色、微黄色和黄褐色。生产彩纸时，需要利用色料对纸浆染色；生产一般纸张时，也要根据用户的要求利用色料调整纸张的色调，或使用色料保持纸张的色调一致。因为人类的眼睛对颜色非常敏感，可辨别出纸张间轻微的颜色或色调差异，有时，还可使用色料达到光学增白的效果。因此，色料作为一种功能助剂在造纸生产中应用得越来越广泛。

第一节 造纸用填料

填料的粒度远小于纤维，纸张中加入填料后，通过填充纸页中纤维间的空隙，可提高纸页的匀度和表面平滑度。加填是控制纸张光学性质的主要手段。填料的白度和折射率一般较纤维高，且填料粒度小、比表面积大，加填可提高纸张的不透明度和白度。纤维易于吸水润胀，加填后可提高纸张的尺寸稳定性，减少纸张的吸水变形。通过加填还可调整纸张对油墨的吸收性，增加纸张的适印性等。如果不是生产高不透明度的纸张，加填还可以降低纸张生产成本。当然，加填对纸张和造纸过程也有不利影响，会减少纤维间的结合，造成纸的强度下降，印刷时易掉毛掉粉，会增加对纸机的磨蚀。如何充分利用填料的性质改善纸张性能、降低成本而又减少加填对纸张的不利影响，需要了解填料性质、各种填料特性和加填与纸张性质的关系。

一、填料的性质

在填料的性质中与造纸有关的重要性质包括光学性质、颗粒形态与粒度、比表面积、表面化学、pH 值、溶解性和磨蚀性等。

1. 填料的光学性质

当光照在填料上时，一部分光束直接从表面反射回去，其余的光进入到填料内部，部分被填料吸收，部分透过填料。填料对光的反射、吸收和透射决定了填料的亮度、颜色、光散射系数、不透明度和光泽度等光学性质^[1]。这些与填料的化学成分、折射率、粒度分布和填料粒子的形状有关。其中亮度由填料的光反射能力决定，与填料的化学或矿物成分及提纯方法有关。氢氧化铝、塑料颜料、煅烧高岭土、合成颜料和沉淀碳酸钙等要比普通填料的亮度高。填料的颜色由填料对可见光的选择性吸收决定，大部分填料为白色颜料，即对可见光没有吸收。填料的相对光散射系数则为透射光强度由光反射引起的相对降低^[1]。表 6-1 是一些典型的造纸填料和纤维的光散射系数。

表 6-1 填料和纤维的光散射系数

填 料	光散射系数/(cm ² /g)	填 料	光散射系数/(cm ² /g)
高岭土填料	1100~1200	二氧化钛	4500~6000
煅烧高岭土	2600~3000	漂白化学浆	220~350
研磨碳酸钙	1400~1700	机械浆	500~750
沉淀碳酸钙	2200~2700		

从表 6-1 中可以看出,在矿物填料中,光的散射能力差异很大,二氧化钛是最好的光散射物质,而矿物颜料相对于纸浆纤维对光有更好的散射能力。填料的光散射系数取决于填料的折射系数和填料粒度的分布,并最终表现为填料的遮盖力^[2]。

折射率是由填料的化学成分和分子结构决定的一项基本性质。纤维的折射率为 1.55,一般填料的折射率在 1.56~1.66 之间,而锐钛矿和金红石型的 TiO_2 的折射率分别为 2.55 和 2.76。填料的折射率越高,与纤维的折射率差别越大,则纤维-填料界面上光的散射能力越强;而填料的粒度越小、越均一,在同样的加填量和纸张定量下所能提供的散射界面就越多,散射能力越强,光经过多次反射,纸张的不透明度也就越高。因此,填料的遮盖力主要取决于填料的折射系数和粒度及其分布。其中 TiO_2 填料是遮盖力最强的造纸填料。

2. 填料粒度与颗粒形态

填料粒度的大小、粒度分布及填料粒子的聚集程度强烈地影响着填料的光学性质。当填料粒度分布范围较窄,特别是填料在纸张中均匀分布时,有助于提高光散射程度。理论上,具有高折射率的球形颗粒的粒度等于光束波长的一半时,可获得最大的光散射,因此,高折射率球形填料粒子的粒度在 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ 时具有最大的遮盖力。折射率较低的球形填料粒子则需要较大的粒径 ($0.4\sim 0.5\mu\text{m}$) 下取得最高的遮盖力。实际上,只有二氧化钛填料的粒度在最佳范围之内,一般填料的粒度要比最佳粒度大。如果填料具有多孔或聚结结构,而孔的尺寸在最佳粒度范围内,也可获得高光散射能力,煅烧高岭土、合成硅石 (silica) 和某些类型的沉淀碳酸钙就属此类填料^[3]。另外,扁平状的颗粒如高岭土,在其球形当量直径为 $0.70\sim 1.50\mu\text{m}$ 时获得最大遮盖力;棱柱形的和偏三角形的沉淀碳酸钙分别在其当量直径为 $0.40\sim 0.50\mu\text{m}$ 和 $0.90\sim 1.5\mu\text{m}$ 时达到最大的光散射能力。需要说明的是,以最佳粒度为中心时,粒度分布范围越窄,越有利于增加纸张的不透明度^[4]。

如果填料由絮凝剂形成柔韧聚集体,则在纸张中形成部分填料-填料光反射与折射界面,填料的遮盖力降低。

填料的粒度和形状还影响成纸的光泽度,片状的、颗粒细小的填料可使纸张获得高光泽度^[3]。填料的粒度和形状也影响成纸的强度和印刷性能,加填粒子越细,对纸页强度的不利影响越大,而不同的粒子形状影响不同。在粒度大于 $5\mu\text{m}$ 时,片状的粒子对纸页的强度影响较小;而粒度小于 $2\mu\text{m}$ 时,则块状的粒子对强度性质影响较小^[5]。此外,片状的填料粒子可降低纸张的透气性和松厚度,但经过超级压光后,纸页的平滑度和光泽度较高^[6]。

片状的填料,如高岭土的聚集形式对纸页强度的影响相当大。通过煅烧所产生的结构疏松且刚硬的聚集体明显降低了填料的粒子数量,但大大提高了粒子的表观尺寸。当粒度小于 $5\mu\text{m}$ 时,其对纸页强度的影响与单个填料粒子相同;填料粒度大于 $5\mu\text{m}$ 时,则比单个粒子的不利影响还大。而由聚合物架桥所形成的柔软、可压缩的填料聚集体,对纸页强度的影响要比单个填料粒子小^[5]。

纸页的松厚度随填料粒度的增加而提高,但片状填料的提高速度远低于块状填料,且经压光后,片状填料粒度的影响基本消失,而块状填料仍保持其相当大的影响。提高片状填料的加填量,纸页的松厚度降低。但经煅烧形成带有微孔的刚性填料聚集体后,随加填量提高,纸页松厚度则略有提高,而球形粒子的聚集体则显著提高纸页的松厚度。

纸页透气性同样受填料粒度和粒子形状的影响。粒度越大,加填纸页的透气度越大;随粒度的增大,块状填料加填纸页透气度的提高速度远远大于片状填料。但在粒度小于 $1\mu\text{m}$ 时,片状粒子和块状粒子加填纸页的透气度相似。

如果填料能够形成刚性聚集体,如煅烧高岭土或偏三角面体的沉淀碳酸钙,则可进一步改善纸页光学性质与纸页强度之间的关系,但在同样光学性质下纸页的加填量较低。如果填料由絮凝剂形成柔韧聚集体,则纸页强度与光学性质之间的关系与未处理填料相同,但在给定光学性质或

强度性质下，加填量可以提高。

填料颗粒形状一般与填料类型直接相关，二氧化钛、硅石和塑料填料一般形成球形颗粒，沉淀碳酸钙的颗粒形状由其生产过程控制。研磨碳酸钙形状不规则。高岭土和滑石粉呈扁平状^[4]。

3. 比表面积

颗粒比表面积由颗粒粒度、粒度分布及颗粒形状决定。填料颗粒的比表面积影响光散射，也影响纸张强度和印刷性能。通常比表面积大的填料可提供更多的散射界面，有利于提高加填纸张的光学性质，同时由于增加纸张的吸墨性而提高纸页的适印性，但会削弱纸页的强度，这主要是由于加填后影响了纸张中纤维间的结合。同时，比表面积大的填料更容易吸附施胶剂，且比纸料中其他组分易于流失而增加了施胶的难度^[4]。

4. 溶解性

天然黏土型填料的溶解性极为有限，大约为 0.1%，且不受 pH 值的影响，滑石粉由于含有部分可溶的菱镁矿（3%~4%），使其在酸性条件下的溶解度略高一些。碳酸钙在酸性条件下部分溶解，随温度的增高，其溶解度降低。在纯水中，CaCO₃ 溶解度很小，仅为 25mg/l，而在含有 CO₂ 的水中，CaCO₃ 的溶解度可达 1500mg/l，若 pH 值下降到 6.5~7.0，会极大地提高其溶解度^[4]。

5. pH 值

填料悬浮液的 pH 值与其表面基团和可溶成分有关，白土的悬浮液呈微酸性，pH 值在 4.5~5.0 之间；滑石粉和碳酸钙悬浮液呈碱性。

6. 磨损性

磨损性是填料的一项重要指标，高损性的填料会对纸机网部和印刷版造成过多的磨损。填料的磨损性主要取决于填料的硬度和填料的粒度与粒度分布。填料的硬度越高、粒度越大、粒度分布越不均匀，磨损性就越大。少量粒度较大的杂质、具有尖角锐边及硬度较大的杂质，如硅石和石英也会成为磨损的主要原因^[4]。此外，填料对不同材质的造纸网也表现出不同的磨损性，如白垩类碳酸钙填料与白土相比，对塑料网的磨损性要比对金属网的磨损性大，而对塑料网的磨损也与聚合物类型和接线方式有关^[3]。

7. 表面（自由）能

根据定义，在恒温恒压下破碎固体而产生单位新鲜表面所做的可逆功为固体的表面自由能。而表面能则相当于表面焓。多数情况下表面能与表面自由能的数据极为接近。同时，如果不考虑破碎固体破裂时可能产生的拉伸张力，又可将固体的表面自由能与它的表面张力等同起来。所以，在一定场合下，固体的表面能、表面自由能和表面张力可以不加加以区分^[7]。

填料的表面自由能（固体表面张力）通过测定其与水和一些有机液体的界面接触角确定。通常使用的有机液体包括二碘甲烷、四溴甲烷、1-溴代萘和二甲基甲酰胺。如果水和极性较差的有机液体一起使用时，就可计算表面能的色散组分和极性组分，极性组分还可以进一步分解为酸、碱作用组分。大部分无机矿物填料属于高表面能物质，如纯净的高岭土表面具有很高的表面能，在 500~600mJ/m² 之间。但在实际中，由于填料表面受到不同程度的污染，导致表面能大幅度降低，使得大部分造纸填料的表面能低于 100mJ/m²。表 6-2 是一些工业造纸填料的表面能数据^[3]。

表 6-2 一些造纸填料的表面能（固体表面张力）

填 料	表面能/(mJ/m ²)		
	总表面能	色散组分	极性组分
白土(clay)	31.3	23.5	7.9
滑石粉	42.9	42.2	0.7
碳酸钙	33.1	22.9	10.2
二氧化钛(锐钛矿)	39.9	38.8	1.1

填料的表面成分和表面能决定填料的亲水性或疏水性，填料是否亲水常用其是否易被水润湿来表示。润湿性能由测定液固之间的前进角来确定。如果水与填料之间的接触角小于 90° ，则填料表面可被水润湿；如果接触角较大，则水不会在填料表面铺展。填料的润湿性能也可由其他方法确定，如测定液体对填料压片 (tablet) 的渗透。

二、填料的类型

造纸填料种类很多，根据填料的来源和使用目的，将填料粗分为，矿物填料、特殊填料和辅助填料。

1. 矿物填料

这类填料属于经济类填料，加填既可改善纸张的性能，也可降低纸张的成本，是普通纸张生产中用量最大的一类填料。未经改性的高岭土、滑石粉和碳酸钙均属此类填料，表 6-3 是其与加填有关的物理性质^[4]。

表 6-3 常见矿物填料的物理性质

性 质	高岭土	滑石粉	研磨碳酸钙	沉淀碳酸钙
化学式	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	$CaCO_3$	$CaCO_3$
晶体结构	三斜晶系六角片状	单斜晶系层状	三角晶系菱形	偏三角面体菱形霏石
密度/(kg/dm ³)	2.7	2.8	2.7	2.7
莫氏硬度	2~2.5	1~1.5	3	
折射率	1.56	1.57	1.6	
白度/%	>81	>82	白垩:80~90 大理石:85~95	>93
粒度分布/%				
<10 μ m	94	85	98	100
<5 μ m	75	45	90	100
<2 μ m	48	16	40	70
比表面积(BET)/(m ² /g)	10	6	3	10
Zeta 电位/mV	-24(pH7)	-19(pH9)	-26(pH9)	+5(pH9)
磨损量(AT1000)/(g/m ²)				
铜网	45	31	24	20
塑料网	3	13	27	6
烧失量/%				
600 $^\circ$ C	11	5.5	0~2	0
925 $^\circ$ C	12	6.3	42	42
pH 值	5	9	9	9

(1) 白土（高岭土） 白土或高岭土是一种天然矿物，主要矿物成分是高岭石，是一种六边形的片状含水硅酸铝。高岭石的单位晶胞由一层 Si-O 四面体和一层 Al-(OH 或 O) 八面体组成。Si-O 四面体的顶端指向 Al-(OH 或 O) 八面体，二者依靠共用氧进行连接，晶体结构如图 6-1 所示^[3]。实际中，高岭石并不具有这种理想结构，其晶格中的铝离子常被铁或其他金属离子类质同相置换，形成表面负电荷，具有一定的离子交换能力。由于 Al-OH 的存在，高岭土具有边缘正电荷，分散在水中形成边-面搭接结构，影响分散体的流动性。加入阴离子聚合电解质赋予高岭土边缘负电荷则可提高填料的流动性。

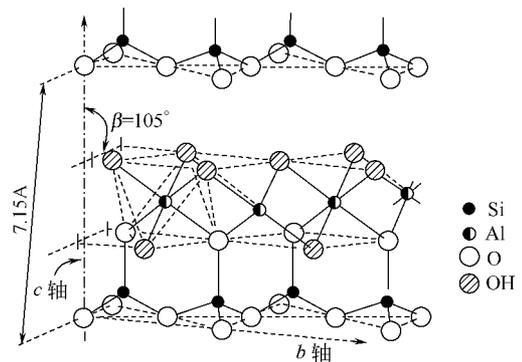


图 6-1 高岭石的晶体结构示意图

高岭土按其沉积方式分为初级高岭土和次级高岭土。欧洲的高岭土为初级高岭土，而美国的

高岭土为次级高岭土。二者在组成、颗粒直径、形状上都不相同。次级高岭土扁平状颗粒的比例低于初级高岭土，且次级高岭土的粒度更小。两种高岭土颗粒球形直径小于 $2\mu\text{m}$ 的比例分别为 30%~50% 和 70%。在英国高岭土中，云母（一种片状的含钾黏土）含量约为 19%，而在美国高岭土中的含量低于 1%。两者典型的形状因子（直径与厚度之比）分别为 14:1 和 7:1。高岭石在研磨过程中形状因子几乎不变，但如果进行剥离分层的特殊处理，则会使形状因子由 7:1 增至约 (20~25):1。表 6-4 是两种高岭土的化学成分和灼烧减量^[3]。

表 6-4 Cornish (英国) 和 Georgian (美国) 高岭土的化学成分和灼烧减量

化学成分	Cornish 高岭土/%	Georgian 高岭土/%	化学成分	Cornish 高岭土/%	Georgian 高岭土/%
SiO ₂	47.4	46.0	TiO ₂	0.06	1.5
Al ₂ O ₃	37.3	38.0	K ₂ O	1.84	0.4
Fe ₂ O ₃	0.98	0.86	灼烧减量	12	13.5

初级高岭土是发生变化的结晶岩石如花岗石，岩石仅有部分发生变化，所以存在残余物质；次级高岭土是经沉积形成的，由形成地转移到目的地，并与其他岩石（如砂）沉积在一起。一般开采出来的高岭土都含有杂质，但两种高岭土的杂质含量差别很大，这些杂质可在后续的物理、化学处理过程中除去。全球有许多闻名的高岭土矿藏，但能生产造纸填料高岭土的矿藏很少。

高岭土适于各种不同纸种的加填，也具有各种粒度和白度的产品。所有用于造纸的高岭土都可用干法和湿法选矿，湿法选矿有助于各种处理，因而通常湿法选矿生产的高岭土产品更均一，杂质含量较少，具有较高的白度和亮度^[4]。

(2) 滑石粉 滑石粉的主要矿物成分滑石是一种具有层状结构的硅酸镁水合物，其单位晶胞由两层 Si-O 四面体 (SiO₄) 中间夹一层 Mg-OH 八面体 Mg(OH)₆ 组成，Si-O 四面体的顶端氧指向 Mg(OH)₆ 八面体，二者依靠共用氧进行连接，如图 6-2 所示^[3]。与黏土类层状硅酸盐矿物不同的是，滑石粉的硅氧四面体和镁氧八面体中的硅和镁不存在类质同相置换现象，其层间电荷为零，因而也就不存在可交换的水化阳离子。这可能是滑石粉的层面不具亲水性的重要原因之一。但滑石粉的边缘由于 Mg—OH 和 Si—OH 的存在带有负电荷，具有亲水性。滑石的层与层之间靠弱的范德华力结合在一起，因而容易分层，手感滑腻^[3]。滑石粉颗粒越细，暴露的层面越多，亲水性就越差。因此，超细滑石粉常用作树脂障碍的控制剂。

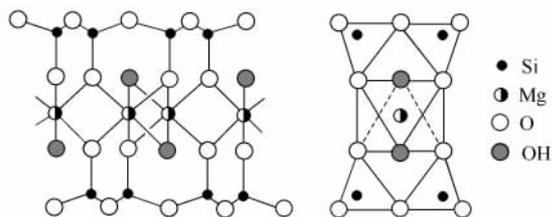


图 6-2 滑石的结构示意图

滑石粉通常是一种次生矿物，多数情况下，它在母体矿物后以假晶体的形式存在。以透闪石和闪石变化而来的滑石晶体呈纤维状，其他由白云石、亚氯酸盐或云母形成的滑石呈扁平状或粒状，因而不同来源的滑石可被研磨成不同形状的粒子（如扁平状、粒状、纤维状及针状），呈现的形状由其基本结构决定而与研磨无关。通常，低纯度的滑石呈纤维状、针状和粒状，而高纯度的滑石粉颗粒呈扁平状，形状因子很大，表面亲油性随其纯度增加而增加。

滑石粉通常是一种次生矿物，多数情况下，它在母体矿物后以假晶体的形式存在。以透闪石和闪石变化而来的滑石晶体呈纤维状，其他由白云石、亚氯酸盐或云母形成的滑石呈扁平状或粒状，因而不同来源的滑石可被研磨成不同形状的粒子（如扁平状、粒状、纤维状及针状），呈现的形状由其基本结构决定而与研磨无关。通常，低纯度的滑石呈纤维状、针状和粒状，而高纯度的滑石粉颗粒呈扁平状，形状因子很大，表面亲油性随其纯度增加而增加。

我国的滑石资源非常丰富，纯度很高，因此，滑石粉是我国应用最多、最广泛的造纸填料。高纯度滑石粉很软很滑，即使粗大颗粒（平均粒度高达 $10\mu\text{m}$ ）仍可用作造纸填料，但如果要求提高纸张性质，应使用平均粒径约为 $1.5\mu\text{m}$ 的超细滑石粉^[4]。

滑石粉用作造纸填料有以下特点。

- ① 有利于改善纸张的平滑度、不透明度和印刷适性；
- ② 磨耗值小（低于研磨碳酸钙），可延长抄纸网的使用寿命；

- ③ 化学性质稳定，不但适用于酸性抄纸（pH 值为 4~5），也可与碳酸钙配合用于中性抄纸；
- ④ 与施胶剂有良好的相容性，有利于胶料的留着，防止印刷油墨渗透；
- ⑤ 具有亲油性，能够吸附有机物质，能够在作为造纸填料的同时也起到控制树脂障碍的作用，在废纸脱墨中有利于油墨的脱除，这是高岭土和碳酸钙填料所不能比拟的；
- ⑥ 具有一定的疏水性和润滑性，能减轻纸页的吸水性，增进纸页的光滑性和柔软性，并减少压光、整饰等操作障碍；
- ⑦ 易于留着在纸和纸板中，降低生产成本；
- ⑧ 化学性质稳定，不会与其他造纸化学品发生化学反应而产生一些有害于造纸过程的有害、有毒物质；

⑨ 滑石粉是一种天然的产物，经开采、选矿、粉碎后，在化学结构上无需任何变化既可使用，而且无毒，因此在具有较好的经济效益的同时还具有很好的环境效益。

(3) 碳酸钙 碳酸钙是一种碱性填料，随着造纸工业由酸性向中性/碱性抄纸的发展而应用越来越广泛。根据生产方式的不同，碳酸钙可分为研磨碳酸钙（GCC）和沉淀碳酸钙（PCC）。研磨碳酸钙由天然石灰石等研磨而成，沉淀碳酸钙则是人工合成的填料。

碳酸钙按结晶分，有方解石、霏石和球霏石 3 种同质异晶物。方解石晶体为复三方偏三棱形，霏石为斜方双锥形，球霏石为复三方双锥形。在常温常压条件下，方解石是稳定型，霏石和球霏石是准稳定型^[8]。

研磨碳酸钙通常由天然白垩、石灰石和大理石磨解而成。白垩是由微生物遗骸经变质过程而形成的白色软质石灰岩，几乎全部由方解石和霏石形式的碳酸钙组成。从特征形态看，两者均以原始的超微化石（微浮游植物的化石）结构形式存在^[3]。白垩较软而多孔，其颜色从白到浅灰。在其原始状态，白垩的粒度在 0.5~4 和 10~100 μm 之间变化。细的粒子来自藻类和浮游生物，而粗的粒子来自壳类生物体。两种粒子的相对数量随矿藏而不同。白垩的精制过程包括磨碎和除杂（主要是黏土和磷酸钙），有时也要进行漂白。

石灰石是一种固化的沉积石灰岩，地层的重叠导致超微化石受到挤压，引起矿物的再成型、部分溶解和重结晶。所以，石灰石比白垩硬度高、孔隙率低^[3]。

大理石是一种变质岩，由于高温高压，原始的方解石、霏石或石灰岩重结晶，形成致密、粗纹理的高度硬化的方解石或石灰石晶体。氧化铁等杂质常常使大理石带有从浅黄到棕红色的条纹。然而，用作造纸填料的石灰石和大理石是从高纯度与高白度的特殊矿藏中选出的^[3]。

研磨碳酸钙根据其粉碎程度可分为超细磨碳酸钙、细磨碳酸钙和粗磨碳酸钙。超细磨碳酸钙的平均粒度为 0.5~0.9 μm ，主要用于纸张涂布，有时也用作填料。细磨碳酸钙的平均粒度一般为 1~3 μm ，主要用作填料。粗磨碳酸钙的粒度则大于 3 μm ，用作填料时一般认为对抄纸网的磨损太大。

沉淀碳酸钙，是一种合成碳酸钙。一般的生产工艺为：石灰石（ CaCO_3 ）先经高温（1000 $^\circ\text{C}$ ）煅烧形成 CaO ， CaO 与水反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 泥浆，然后再在一定的条件下，通入 CO_2 气体，所得沉淀物即为沉淀碳酸钙。与研磨碳酸钙不同的是，沉淀碳酸钙可以通过控制其晶型、粒度和颗粒形状等有针对性地改善成纸性质。而且，沉淀碳酸钙带有表面正电荷。

沉淀碳酸钙的结晶形式包括方解石和霏石（文石），方解石为偏三角体或菱形聚集体或棱柱形颗粒，典型的霏石为针形和针形结晶的聚集体^[3]。通过控制沉淀条件，可得到不同晶型的沉淀碳酸钙。沉淀碳酸钙比研磨碳酸钙粒度小，且粒度分布范围窄。

碳酸钙填料对纸的物理强度影响较小，可提高纸张的不透明度，增加纸张的吸墨性。成纸柔软、光泽好、白度高，可用于印刷纸和字典纸。但由于研磨碳酸钙和沉淀碳酸钙在颗粒形状、粒度和粒度分布上的差异，对纸张的加填性质差别也很大。

研磨碳酸钙粒度较大且不均一，遮盖力较差，略高于滑石粉，是一种成本较低的经济型填

料。而沉淀碳酸钙粒度小而均匀，且结构疏松，粒子的几何形状和聚集形式有利于增加光散射界面，具有良好的遮盖力，可替代部分价格昂贵的二氧化钛填料。加填沉淀碳酸钙使纸张具有较高的不透明度和松厚度，网部磨损低，但研磨碳酸钙对纸页强度和内部施胶影响较小。

决定沉淀碳酸钙光散射能力的主要因素是其结晶形状。针形的沉淀碳酸钙具有最高的光散射系数，菱面体最低，偏三角面体居中。在较低有加填量下，菱面体具有最高的光散射系数，因此，在加填量小于5%时，菱面体加填的纸页不透明度最高。加填量超过5%，则菱面体加填纸张的不透明度相对较低，变得比偏三角面体加填纸张低。

针形沉淀碳酸钙的光散射能力最好，可能是由于针状的粒子可形成具有许多反射界面的干草堆状结构。当加填到纸页中时仍然具有大量的填料-空气界面，比填料-纤维界面具有更高的折射程度，因此，其遮盖力较大。偏三角面体沉淀碳酸钙粒子形成玫瑰花状结构，也具有许多散射的填料-空气界面，但其形状因子较小，比表面积比针状的碳酸钙小，因此，供散射的界面没有针状的碳酸钙填料多。菱面体的沉淀碳酸钙则以团粒形式聚集，高加填时，减少了填料-空气散射界面，光散射能力相对较低。

各种晶形的沉淀碳酸钙的光散射能力随粒度的变化颇为复杂，因为即使同一晶形的沉淀碳酸钙，其形成因子、比表面积、粒度分布等也不尽相同。偏三角面体沉淀碳酸钙的光学性质与其聚集微孔的关系，比与其粒度的关系更大。菱面体则随平均粒度的增加，光散射系数降低^[9]。

2. 特殊填料

特殊填料包括结构高岭土、合成硅酸盐、二氧化钛、氢氧化铝和一些有机颜料。这类填料属于技术填料，采用特殊填料加填的主要目的不是降低成本，而是利用填料改善纸张的某些性能。表6-5是一些特殊填料的物理性质^[3]。

表 6-5 一些特殊填料的物理性质

性 质	结构高岭土	合成硅酸盐	二氧化钛	脲醛树脂颜料
化学式	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_2 \cdot 13.6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	TiO_2	$(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_x(\text{CH}_2\text{O})_y$
晶体结构	烧结物	聚集体	锐钛矿四方晶体	附聚物
密度/(kg/dm ³)	2.7	2.0	3.9	1.4
折射率	1.57	1.45~1.52	2.55	1.58
白度/%	91	97	95	99
颗粒或聚集体粒度/ μm	0.3~2	0.1~0.5	0.2~0.5	5~6
比表面积(BET)/(m ² /g)	17	100	8~11	22
Zeta 电位/mV	-32	-25	-15	-10
磨损量(AT1000)铜网/(g/m ²)	65	3~10	28	3
烧失量(925℃)/%	0.2	9	2	98
pH 值	5	7~9	5~6	8

(1) 结构高岭土 (structured clay) 普通高岭土经煅烧或化学处理可获得煅烧高岭土或化学结构高岭土。生产煅烧高岭土的第一步是将精心挑选的高岭土加工至很小的粒度，然后再在

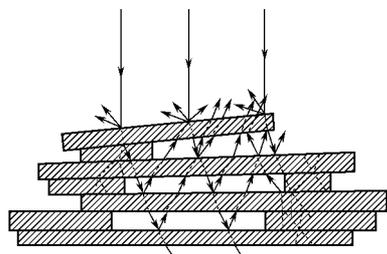


图 6-3 煅烧高岭土烧结体的示意图

1000℃高温下煅烧，使细小的片状高岭土熔结成牢固的聚集体，形成具有75%孔隙容积的烧结体，如图6-3所示^[3]。烧结体的微孔尺寸单一，经仔细控制达到光散射的最佳尺寸或范围，而且烧结体的粒度较小，有80%（等效球体直径）在2~4 μm 范围内，使得煅烧高岭土可达到最佳的光散射作用。同时均一的微孔也有利于控制油墨和油墨溶剂对纸张的渗透，在减少透印的同时提高纸张的适印性。煅烧高岭土主要通过片状颗粒间的面-面连接，所以仍保留了原高岭土的

层状结构，这对于提高纸张的光泽度、平滑度和对纤维的覆盖率是非常重要的。此外，结构高岭土的白度也比较高^[3]。

化学结构高岭土颜料是通过化学的方法将层状的高岭土聚集起来，形成松散、多孔的高岭土簇状物。这些簇状物中高岭土片间的黏结强度较高，可以抵抗颜料制备和涂布的剪切作用。目前化学结构高岭土还主要用于涂布。化学结构高岭土的光散射能力介于层离高岭土（经剥离分层处理）和煅烧高岭土之间，但其磨损性比煅烧高岭土低。

(2) 合成硅酸盐 合成硅酸盐是由含硅物质（如水玻璃）与酸、碱土金属盐或铝盐反应形成的硅酸沉淀物和各种硅酸盐（如硅酸铝钠、硅酸钙和硅酸铝）。硅铝酸钠是造纸中最常用的合成硅酸盐填料。图 6-4 是硅铝酸钠的表面结构示意图^[3]。

沉淀硅酸用于预涂重氮感光纸，防止重氮化合物溶液渗入纸页太深。这种颜料的颗粒极细且为球形，直径只有 $0.02\sim 0.05\mu\text{m}$ ，球形颗粒一般聚集成稍大的聚集体，直径 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ ，并用结构度来描述，结构度可通过 BET 比表面积来估算。初始聚集体可进一步形成松散的二次聚集体。二次聚集体在造纸过程中很容易破碎。颜料的这种结构形式赋予它高光散射能力和

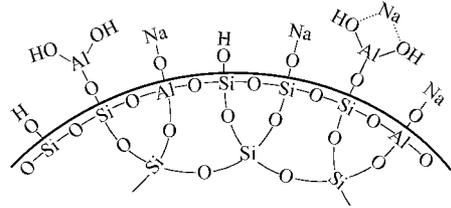


图 6-4 合成硅铝酸钠的表面结构示意图

和高吸收性，提高纸张的适印性。这种颜料的密度比大多数矿物填料低，白度在可见和远紫外光波范围内均非常高，可用于隔离与分散二氧化钛填料颗粒，提高二氧化钛填料的光学效率，或取代部分二氧化钛而不会降低纸张的光学性质^[3]。

(3) 氢氧化铝 氢氧化铝（三水合物）是由铝土矿和烧碱反应获得的一种合成填料。

氢氧化铝既可用作填料，也可用来涂布以改善高级纸种的白度、光泽度、平滑度和适印性。其白度很高，粒度很小（填料级的平均粒度约为 $1.3\sim 1.5\mu\text{m}$ ），呈片状，但不会形成聚集体，非常适合充当二氧化钛的代用品，取代部分二氧化钛，以降低加填成本^[4]。此外，氢氧化铝由于含有高达 35% 的结合水，这些结合水在加热到 150°C 开始脱除，使得氢氧化铝在加热中释放出大量水蒸气并吸收能量，从而具有很好的阻燃性能。

(4) 二氧化钛 是一种高加填效率的颜料，具有非常高的折射率和遮盖力。它的三种结晶形态为板钛型、锐钛型和金红石型。板钛型为不稳定的晶型， 650°C 以上直接转化为金红石型，只少量存在于自然界的矿石中，不能人工合成，在工业上也无实用价值。锐钛型在常温下稳定，但在 915°C 高温时向金红石型转化，锐钛矿存在于自然界的矿石中，也可人工合成。金红石型是二氧化钛稳定的结晶形态，大多为人工方法合成^[8]。

造纸中使用的二氧化钛包括锐钛型和金红石型两种晶型，金红石型二氧化钛更稳定和致密。但两者均具有密度高、折射率大、白度和光泽度高的特点，加上其最佳的粒度，使得二氧化钛具有非常优越的光学性能，在不透明度要求极高和要求在润湿状态下不透明的纸种中广泛使用^[3]。但其密度高、价格昂贵，粒度小、易于流失。金红石型二氧化钛比锐钛型二氧化钛具有稍高的光散射能力，尤其在涂蜡纸和玻璃纸中可以观察到两者的差别，但金红石型比锐钛型二氧化钛价格更昂贵。二氧化钛的吸收性很差，因而在可见光部分具有很高的反射能力，但在光谱的蓝光一端，反射能力下降，在紫外区内具有很强的吸收能力。其中，金红石型二氧化钛在近紫外和紫外区内的吸收能力更强，因此，略呈淡黄色。二氧化钛对紫外光的强烈吸收可抵消荧光增白剂的作用。

自然界中虽然钛含量较多，在世界各地都有钛矿，但大部分矿藏的储量不大且纯度不高，主要矿藏为金红石矿（含 90% 的 TiO_2 及少量的铁和其他金属氧化物）和钛铁矿（含 40%~60% TiO_2 的化合物，被称为钛酸铁）。

(5) 有机颜料 合成脲醛树脂颜料用于纸张加填时间已较长，并取得成功。脲醛树脂是一种

蓬松的附聚物，因为具有低密度和适当的多孔结构而具有很好的光散射性质。可用作低定量纸张的不透明剂，如果以单位重量计，其比二氧化钛性能优越，且留着率高。但这种颜料价格昂贵，难以广泛应用。

一些天然有机颜料也用于纸张的加填，但多数是以研究为目的，或生产全“生物”纸。这些天然有机填料包括谷粒、未煮解的淀粉和经化学改性后的不溶性淀粉颗粒，它们的光散射性质不如矿物填料好。

在涂布中，则使用各种塑料颜料，其主要标准是粒子没有成膜性，在整个涂布过程中保持离散状态。典型的塑料颜料包括聚苯乙烯和苯乙烯-丙烯酸酯的共聚物，具有球形颗粒，合成时可按要求控制粒径。还有些空心颜料，可从内表面的反射获得额外的散射作用。

由亚乙烯-丙烯腈共聚物形成的膨胀微珠代表一类非常特殊的塑料颜料。在纸张干燥中，这些微珠受热膨胀，体积胀大。预计可用作高级纸种和折叠纸板的补充填料^[3]。

3. 辅助填料

还有一些填料在世界各地都使用，但用量很少。如石膏、缎光白、硫酸钡和硫酸锌。石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)是来自天然石膏岩的一种白色粉末，经提纯和工业加工的石膏有很高的白度(93%~97%)，光泽度可通过研磨过程来控制。石膏有时与碳酸钙或高岭土一起用于高级纸张的加填；它也与高岭土一起用作涂布颜料。石膏在水中的溶解度较高，约2g/l，使用石膏加填时，纸机白水的钙离子浓度很高。缎光白是一种有着100年历史的合成颜料，由石灰和硫酸铝制得，化学式为 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ，其粒度取决于颜料的放置时间和反应物的比例。硫酸钡和硫酸锌现在已很少使用。硫酸钡又称钡白，由斜方晶体组成，密度高(4.5kg/dm³)、折射率较大(1.64)，偶尔用在照相纸中。云母是一种硅酸钾铝，具有极薄的片状结构，由于其良好的耐久性和绝缘性，已经用于介电纸生产中，与其他填料不同的是，云母对纸张纤维具有很强的亲和性^[3]。

三、加填对纸张性质的影响

填料与纸浆纤维无论是在结构形态还是在物理与化学性质上都存在着巨大差异，当填料与纤维和其他纸料组分一起形成纸张时，会对纸张的性质产生影响。这种影响既可能来自填料本身的性质，如粒度小、密度和硬度大、较高的折射率，也可能来自加填对纤维间结合的不利影响和对各纸料组分在纸张中分布与作用的影响。

1. 填料在纤维网络中的分布和对纸张强度性质的影响

纸张是由纤维交织而成的网络，填料和其他纸料组分分布其中。填料在纤维网络中可有3种不同的存在形式。如图6-5(a)所示，填料可能仅仅填充在纤维网络的空隙中，与周围物质无相

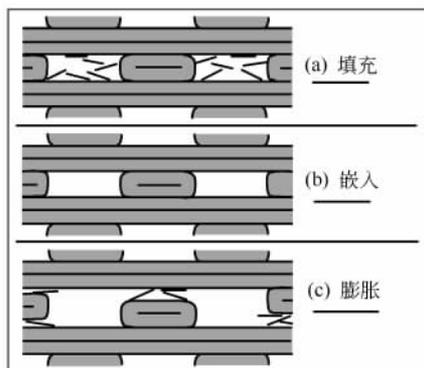


图 6-5 填料在纤维网络中的存在方式示意图

互作用，但这种包埋在纤维网络中的填料仍可改善纸张的光散射性能。如果填料较薄且扁平地镶嵌在纤维间，如图6-5(b)所示，纸张的机械性质和光学性质都不会受到影响，但这是一种极特殊的情况，因为这需要纤维和填料紧密接触并产生很强的结合力。一般的填料在纤维网络中会破坏纤维间的结合，作为膨胀剂嵌埋在纤维网络中，使纤维网络膨胀，如图6-5(c)所示，从而导致纸张厚度和光散射能力的增加，纤维间结合强度降低^[3]。

少量加填时，由于填料对纤维间结合的不利影响，可提高纸张的松厚度^[2]。但由于填料的密度通常高于纤维，在加填量较高时，如果纸张定量不变，随填料量的增加，纸张的松厚度降低，结果纸张在某一低加填量下

获得最大厚度。填料的粒径、颗粒形状也会影响纸张的厚度，块状填料（如白垩）比片状填料（如滑石粉、高岭土）加填的纸张厚度大。在柔韧的纤维网络中混入刚性的填料粒子，压光时会发生不可逆的变形。

纸张的强度性质取决于纤维间的结合，加填后，由于填料不能与纤维形成有效的结合或填料妨碍了纤维间的结合，使得纸张强度下降。加填后纸张强度的降低还可能源于纸张的裂纹和孔隙产生的应力集中现象。若定量不变时增加加填量，由于单位体积内的纤维含量减少，也会导致强度下降，填料粒子的粒径越小，强度下降越明显。块状填料比扁平状填料对强度的影响更大^[4]。

加填对纸张撕裂度的影响取决于纤维间的结合程度。但与抗张强度相比，加填对撕裂度的影响较小。用打浆度较高的化学浆抄成的纸，由于纤维间的结合很好，填料用量较高时，撕裂度也未必下降，低填料用量甚至可提高撕裂强度。对纤维结合力较差的纸张，如轻度打浆或未打浆的阔叶木浆以及机械浆抄制的纸张，撕裂度随加填量的增加而直线下降。

加填对不同强度性质的影响程度是不同的。抗张强度、挺度和撕裂指数受加填的影响较小，粗粒填料比细粒填料对挺度影响小，块状填料比片状填料对挺度的影响小，这显然与填料对纸张厚度和松厚度的影响有关。

由于碳酸钙具有碱性缓冲作用，可以中和纸张中的酸性物质，补偿纤维类物质的酸性降解反应，因此，加填碳酸钙可使不含机械木浆的纸和机械浆抄成的纸的耐久性得以改善。长时间储存时，其白度稳定性也会因使用碳酸钙填料而提高。尺寸稳定性则由于加填后纤维间的结合减少而提高^[3]。

2. 加填对浆内施胶的影响

表 6-6 是填料和纤维对施胶剂的相对吸附量。显然，由于填料具有很大的比表面积，对施胶剂的吸附作用远大于纤维，使得相当部分施胶剂吸附在填料上。但填料又是易流失组分，使得吸附于填料上的施胶剂也随之流失。其次，大部分施胶剂要通过与纤维的反应固着到纤维上才能产生施胶作用，填料对施胶剂的吸附，相应减少了施胶剂在纤维上的吸附份额，降低了施胶剂对纤维的固着。另外，有些填料本身会与施胶剂反应，消耗掉部分施胶剂，如碳酸钙与硫酸铝之间的反应。结果不论采用何种施胶剂和施胶方法，加填总是降低施胶剂的施胶效果。

表 6-6 填料和纤维对松香施胶剂的相对吸附量

施胶剂	纤维	高岭土	施胶剂	纤维	高岭土
皂化松香胶	1	4	铝盐	1	2
分散松香胶	1	16			

3. 填料在纸张 Z 向的分布

由于抄纸网的网孔尺寸远大于填料粒度，在纸料悬浮液刚接触到抄纸网时，如果填料没有聚集到长纤维上，或填料颗粒间没有形成足够大的聚集体，则有很多填料随白水流失，而尺寸较大的纤维被抄纸网截留下来，形成粗糙的网面。随着纤维交织层的形成，越来越多的填料也开始留在抄纸网上。因此，如果是单面脱水的长网纸机，纸张靠抄纸网的一面（反面）填料含量较少，而另一面填料较多，导致填料在纸张 Z 向上的分布不均，即所谓的两面差。由于填料性质与纤维差异很大，填料分布的两面差也就导致纸张的亮度、颜色、平滑度和光泽度等光学性质的两面差。两面结构的不同，还导致纸张对油墨吸收性和印刷适印性的两面差。

夹网纸机在网部进行两面脱水，填料分布比较对称，但接近脱水元件外面一层含有相对较多的填料，使得纸的两个网面的填料含量高，中间部分低。纸的中间层填料含量低，使纸的刚性大，表面填料含量高，有利于提高印刷性能，但在压光和印刷时，容易掉毛掉粉^[3]。

4. 加填对纸张光学性质的影响

对于加填纸张，光散射能力来自三个方面。

① 来自未结合的纤维面积。

② 来自纤维性细小纤维的和细纤维的散射。一般认为填料可防止纸浆纤维的细纤维化部分和纤维性细小纤维塌陷在纤维上，而增加纸张的光散射能力。填料的这种作用取决于纤维的种类、细小纤维含量、打浆程度和填料的粒度，粒度较小的填料有利于防止细纤维和细小纤维的塌陷。

③ 来自填料。从原理上讲，填料的聚集会增加粒度，引起光散射能力的降低，但实际上对光散射能力的降低幅度不大。一般来讲，由于填料的白度和光散射系数均高于纤维，因而加填可提高纸的光学性能^[3]。

加填纸的亮度（白度）和不透明度可由 Kubelka-Munk 理论来描述。该理论的基础是用两个参数——散射系数和吸收系数来说明纸张的亮度和不透明度^[10]

$$R_{\infty} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2 \frac{K}{S}} \quad (6-1)$$

$$R_0 = \frac{c^{Sb} (\frac{1}{R_{\infty}} - R_{\infty})}{\frac{1}{R_{\infty}} c^{Sb} (\frac{1}{R_{\infty}} - R_{\infty}) - R_{\infty}} \quad (6-2)$$

式中 R_{∞} 为纸的亮度（白度），指完全不透明的若干张纸样的反射能力； K 为吸收系数； S 为光散射系数； R_0 为单张纸在黑衬底上的反射能力； c 是纸的紧度； b 是纸张的定量。纸张的不透明度等于 R_0/R_{∞} 。当纸张较暗时，吸收系数较为重要；而当纸张较亮时，散射系数则变得较为重要。由于填料的亮度较高，其散射系数对纸张的亮度和不透明度具有支配性影响。

现在某些化学浆的白度可达到填料的白度水平，而某些机械浆则与传统的矿物填料具有几乎相同的散射效果。在这种情况下，需要用特殊填料来进一步提高纸张的白度和光散射系数。如，用于生产优级纸的全漂化学浆的白度可达 86% ISO，且越来越多的纸在中碱性条件下抄造，这时可采用白度比高岭土更高的碳酸钙加填。一些薄页纸用二氧化钛加填，以提高纸的光学性能。

直到现在，含一定量机械浆的超级压光（SC）纸种，大部分仍用高岭土加填并在酸性条件下抄造，当然偶尔也将高岭土和滑石粉混合使用。其原因是超级压光纸最重要的指标是压光后的光泽度，使用片状的填料时纸的光泽度最好。超级压光纸的另一个重要指标是白度，加填可提高纸张的白度。虽然光的散射对超级压光纸很重要，但由于机械浆本身具有较高的光散射能力，普通填料对纸张光散射能力的提高不大。

光照射和高温会引起机械浆返黄。对于减少机械浆的返黄，加填碳酸钙要优于加填高岭土和滑石粉。但由于高岭土可生成一层避光层保护原纸，因而用作涂布颜料时高岭土优于碳酸钙^[3,4]。

5. 加填对纸张表面性质的影响

通常，加填可提高纸张（特别是压光纸）的平滑度，有填料存在时，纸张对水和油墨的吸收更均匀。填料对纸张孔隙率的影响取决于填料颗粒的尺寸和形状，粗大的颗粒，如碳酸钙，会增大纸张孔隙率；而细小的颗粒，尤其是细高岭土则会减少孔隙率。

印刷纸要求对印刷油墨的吸收性适当，否则会引起透印问题，透印可通过加填来解决。某些特殊的填料（如煅烧的高岭土、硅铝酸钠）对解决透印问题特别有效，这些填料可吸收油墨，阻止它穿过纸页。

填料还会在很大程度上影响纸的印刷性能，片状的填料，如用于凹版印刷的超级压光纸中的滑石粉，可减少印刷过程中的漏印。虽然高岭土和滑石粉的性质相似，但与高岭土相比，在凹版印刷的超级压光纸中，滑石粉加填通常可获得较高的光泽度和压缩性，较高的印刷均一性。而用高岭土加填纸的强度较好，孔隙率低。

对于用于胶版印刷的超级压光纸，由于印刷过程中油墨黏度较大，容易出现掉毛掉粉现象。掉

毛掉粉主要与滑石粉颗粒表面的亲油性和其层状结构有关。较粗的颗粒与纸页表面结合力小，容易黏附在较黏的印刷油墨上，降低印刷质量。通过对滑石粉进行预处理，除去较大的颗粒，或使用滑石粉胶黏剂，可在一定程度上减少掉毛掉粉。使用高岭土代替滑石粉则会使这种现象大为减少。用淀粉进行表面施胶以提高纸张表面强度，也可以减少掉毛掉粉现象^[4]。

四、加填对纸机湿部运转性能的影响

填料的粒度远远小于纸浆纤维，随纸料在网上滤水而进入纸机白水的大部分细小组分是填料，因此，加填后往往导致纸机白水浓度提高。填料尤其是滑石粉，对泡沫具有稳定作用，其在白水中的浓集加重泡沫问题。利用助留剂提高填料的留着率既可以减少填料的流失，也可以防止填料在白水中的浓集。由于大部分填料在水中具有一定的溶解度，所以加填会引起纸机白水中可溶盐浓度、甚至 pH 值的变化，加速系统的结垢和沉积。但填料对树脂的吸附作用较强，尤其是滑石粉，加填又可减少树脂障碍问题。

使用填料还可提高纸料滤水性能，尤其是颗粒粗大的填料。但使用填料增加纸机磨损。特别是填料留着率低时，填料会截留在网子和案板之间，增加抄纸网与案板的磨损。降低填料磨损的主要方法是提高填料的纯度，除去石英等硬度大的杂质，选择粒度小和粒度分布均匀的填料，填料颗粒粒度不要超过 20~50 μm 。

第二节 造纸色料

色料分为颜料、染料和光学增亮剂（荧光增白剂）三大类。颜料是不溶于水的有色物质，实际上是一种研磨的极细且分散性良好的有色填料，与纤维没有亲和力，纸张着色的程度取决于颜料的粒度和在纸面上的分散情况^[11]。颜料的主要优点是耐光性强，但着色效果没有染料好，大量使用会使纸张强度下降，因此，主要应用于有色涂布纸类。染料是能使其他物质获得鲜明而牢固色泽的有机化合物，它可进入纤维内部，使纤维被染色。一般有色纸的生产或纸张调色多使用染料。荧光增白剂可吸收紫外光，并将其转变为可见光反射出来，因此，可提高纸张的亮度。因为木素可吸收荧光增白剂发射的可见光，所以，荧光增白剂主要用于不含机械浆的纸种。

一、光和色的关系

在整个电磁能谱中，只有可见光照射到眼睛中才能引起视觉，可见光的波长范围约为 380~780nm。不同波长的可见光作用于人眼的视网膜后，视觉反应的颜色感觉不同。可见光中各种不同波长的光线反映的颜色称为光谱色^[12]。人的眼睛对可见光中的各光谱色的敏感程度是不一样的，人与人之间也有差别，但总的来讲，在波长 380~400nm 及 700nm 时敏感性低，而在 550nm 左右时达到高峰，如图 6-6 所示。这相当于光谱中的黄绿色部分^[2]。

人观察物体时所看到的颜色实际上是物体反射的光谱色。当可见光照射物体时，如果光线全部通过物体，该物体是无色透明的；光线全部反射回来，物体呈白色；如果光线全部被物体吸收，则物体呈黑色。只有物体选择吸收可见光中某一波段的光线，反射其余各波段的光线，物体才是有色的。因此，我们看到的颜色是吸收光的互补色。

光谱色与互补色之间的关系可用颜色环来描述，如图 6-7 所示，每个扇形相当于所标注的色调的单色光波长。图中颜色环周围的线段长度与所标注的波长范围之间没有定量关系，但从图中可以看出，沿着直径方向，每块扇形的对顶处，都有另一块扇形，它们为互补色。

如蓝色（435~480nm 的扇形块）的互补色是黄色（580~595nm 的扇形块），蓝光和黄光混

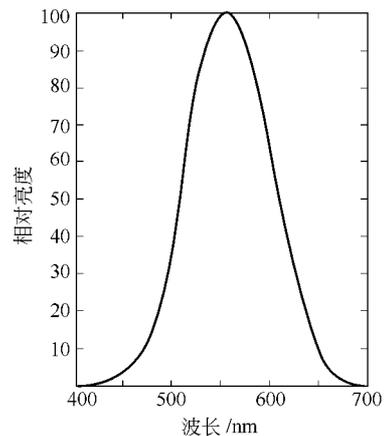


图 6-6 视觉效能曲线

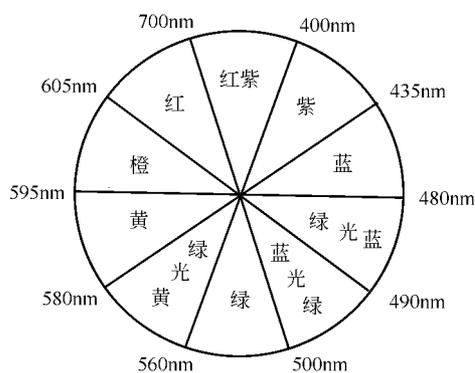


图 6-7 颜色环

合得到的是白色。

就染料来讲，其颜色与其特性吸收即最大吸收波长有关，并将使色调变浅的黄、橙、红称为浅色；使色调加深的绿、青、蓝称深色。所以，染料的最大吸收波长增大，颜色加深；反之，染料的最大吸收波长减小，色调就变浅^[12]。光吸收接近于一种波长，颜色纯度较高。染料吸收可见光后，没有被吸收而被反射出来的反射量表现为染料亮度，反射光越多，亮度越大。

当染料加到纸张中后，总会吸收部分可见光，从而减少反射光量（相当于过滤掉部分可见光），所以，不管是以染色还是以调色为目的，加入染料总

会降低纸张的亮度，尽管用染料调色后纸张看起来更白些。

二、染料的种类和特性

染料分为天然染料和合成染料两大类。天然染料着色力差，在阳光下易变色，现多使用合成染料。合成染料种类繁多，分类方法也不相同。按染料化学结构分类，可分为偶氮染料、蒽醌染料、靛属染料、酞菁染料和碳鎗染料等。按染料用途分类，可分为纤维素纤维用染料、蛋白质纤维用染料、合成纤维用染料和非纤维用染料。按染料性质分类，又可分为直接染料、碱性染料和酸性染料。造纸工业应用的染料，通常以染料性质分类，上述三种染料都有应用^[4]。

1. 碱性染料

碱性染料是含有胺基的盐类，如图 6-8 所示，其阴离子为氯离子和其他酸根，电离后带有正电荷，可与某些阴离子物质，如木素、木素磺酸和阴离子染料形成不溶性沉淀物，因此，碱性染料可直接吸附到含有木素的纤维上。这样，碱性染料对机械浆、未漂硫酸盐浆和半化学浆具有很好的亲和力，不需要固着剂就与这些纸浆产生定量吸附，染色非常快。但由于一般的漂白浆的可电离酸性基团含量较少，碱性染料对漂白浆的亲和力较弱，需要借助于固着剂或媒染剂才能染色。若用碱性染料染混合浆时，必须特别小心，防止染色不均产生色条、色斑。

碱性染料色泽鲜艳、色谱齐全、不褪色，但耐光、耐热性差，染色纸易退色。碱性染料在水中的溶解度一般很高，加入纸浆前，可直接用水稀释。但某些染料可能在稀释阶段形成沉淀，尤其是经过长期存放之后。因此，建议采用稀醋酸稀释染料，pH 值在 4.5~6.5 之间。

聚合碱性染料是分子中含有若干阳离子基团的大分子聚合物。与常规染料相比，这些染料可提高固着性能，有些可用于漂白化学浆^[3]。

2. 酸性染料

酸性染料一般都含有磺酸基、羧基和羟基等可溶性基团，可溶于水，多在酸性介质中染色，故称酸性染料。酸性基团电离后，带有负电荷，与纤维没有自然的亲和力，而且溶解性较好，不利于与纤维的结合，其分子缺乏共平面性，也不易与纤维上的—OH 形成共价键，需要借助于媒染剂明矾（铝盐）或阳离子助留剂才能吸附到纤维上，使其使用受到限制^[3]。

3. 直接染料

直接染料也是含有磺酸基团的偶氮化合物，只是酸性基团的含量比酸性染料少，在水中的溶解度较低。直接染料对纤维的亲和力很强，由于其溶解性较差，分散于水中形成胶体溶液，甚至

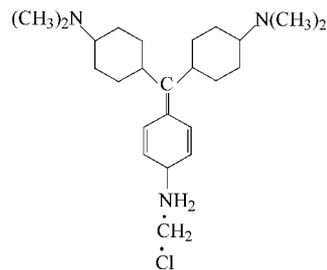
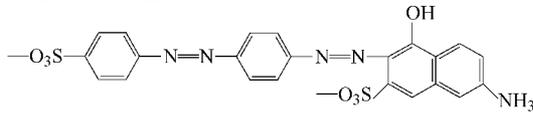


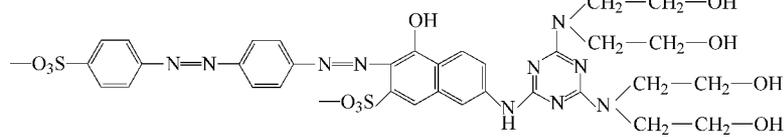
图 6-8 甲基紫的化学结构（碱性染料）

形成凝胶，具有很大的比表面积和吸附能力。直接染料一般为线性的平面型大分子，如图 6-9 所示^[3]，所含 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 都能与纤维上大量的 $-\text{OH}$ 形成氢键。此外，染料分子与纤维组分之间的范德华力也可增强染料与纤维之间的亲和力。其实酸性染料和直接染料只是根据其于纤维的亲性来区分的。加入固着剂，一般会提高染料对纤维的吸附作用，尤其是使用阴离子直接染料时^[1]。

阴离子直接染料 低直接性



阴离子直接染料 高直接性



阳离子直接染料 高直接性

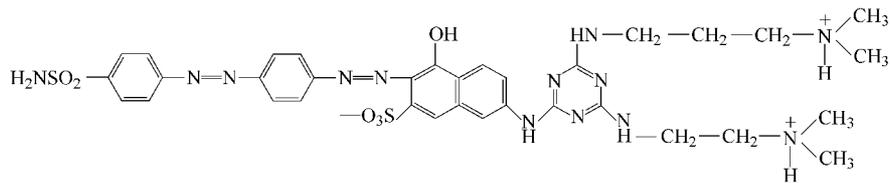


图 6-9 一些直接染料的化学结构

直接染料具有较好的耐光、耐热性，但着色力和鲜艳度不如碱性染料，主要用于纸手巾、卫生纸和不含机械浆的书写纸。

阴离子直接染料对未漂化学浆和机械浆亲和力差，一般不用于含机械浆纸种的染色，以免引起染色不均。

在色纸生产中，染料使用量远大于白纸调色所用染料量，因此，对纤维的亲和力非常关键，在酸性抄纸中，阴离子染料可借助于硫酸铝固着在纤维上。但在中性抄纸中，需使用阳离子直接染料。阳离子直接染料不需要使用固着剂可直接吸附于纤维上，对白水的污染小，不易涸色。

阳离子直接染料分子量较高，因此，在用量相同的情况下，染色效果不如阴离子直接染料的染色色度深。阳离子直接染料可与水中常常存在的一些阴离子，如碳酸根、硅酸根和硫酸根离子反应形成不溶性沉淀。此外，阳离子直接染料比阴离子直接染料价格高。但在中性 pH 值范围内，阳离子直接染料比阴离子直接染料对纤维的亲性和性更好，染色效率更高，白水色度更低，更换纸种更方便^[3]。

阴离子的和阳离子的直接染料也可一起使用，形成协同混合物。据称，要比单独使用各染料效果好^[1]。

三、荧光增白剂

纸浆纤维总是呈黄至灰白色，即使经过一般的漂白处理，仍不能消除这种微黄色调，采用普通的蓝、紫染料调色后，虽然视觉白度提高，但纸张的亮度（光学白度）却有所降低。荧光增白剂又称光学增白剂，是一种荧光染料，与纸浆纤维不发生反应，但吸收紫外线后可激发出蓝或紫色荧光。纸张中加入荧光增白剂后，不但可利用光色互补，产生视觉白度，还可提高纸张的亮度。因而在造纸行业中广泛应用。

1. 荧光的产生

荧光是某些物质吸收紫外光后才发射出的可见光，是辐射跃迁的一种。每种物质的分子都具有不同的化学结构，因此具有不同的能级。大多数分子在室温时，均处在基态的最低能级，当物质被光线照射时，该物质吸收了和其具有的特征频率相一致的光线，由原来的能级跃迁至第一电子激发态或第二电子激发态的各个不同振动能级及各个不同转动能级，如图 6-10 中的 (1)、(2) 所示。处于激发态的分子是不稳定的，大多数的分子在吸收了光而被激发至第一或以上的电子激发态的各个振动能级之后，在很短的时间内急剧降落至第一电子激发态的最低振动能级。在这一过程中，它们和同类分子或其他分子撞击而以热的形式消耗了相当于这些能级之间的能量，因而不能发光，如图 6-10 中的 (3) 所示。由第一电子激发态的最低振动能级继续下落到基态的各个不同振动能级时，所吸收的能量以光的形式发出，即为荧光，如图 6-10 中的 (4) 所示^[12]。

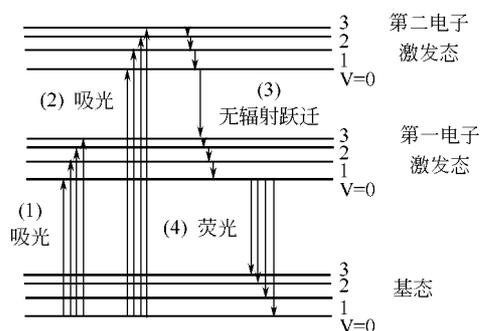


图 6-10 吸光光谱和荧光光谱能级跃迁示意图

发生荧光的第一个必要条件是物质的分子必须具有与所照射光线相同的频率，能够吸收光线。第二个必要条件是吸收了与其本身特征频率相同的光线能量之后的分子，必须具有高的荧光效率。许多会吸光的物质并不一定会发生荧光，就是由于它们的吸光分子的荧光效率不高，而将所吸收的能量消耗于碰撞，以热的形式放出，因此无法发出荧光。显然，有机化合物的结构与发生荧光关系密切。荧光通常是发生于具有刚性结构和平面结构的 π -电子共轭体系的分子中，随着 π -电子共轭度和分子平面度的增大，荧光效率也将增大，它们的荧光光谱也将移向长的波长方向。分子共平面性越大，其有效的 π -电子非定域性也越大，也就是 π -电子共轭度越大。任何有利于提高 π -电子共轭度的结构改变，都将提高荧光效率，或使荧光波长向长的波长方向移动。

2. 荧光增白剂的结构特点

荧光增白剂的分子结构主要包括两部分，一个含芳环的连续共轭体系和一个或多个取代基。含芳环的共轭体系内 π -电子具有流动性，易于激发， π -电子从基态激发到激发态，然后在极短时间内又回到基态，同时放出可见光。增加共轭体系中共平面的稠和环数目，特别是当稠和环以线性排列时，将有利于提高体系内 π -电子的流动性，从而有利于荧光的产生。提高分子的刚性，将减弱分子的振动，从而使分子的激发能不易因振动而以热的形式释放。分子的刚性增加，常有利于增加分子的共平面性，由此也有利于荧光的产生。因此，荧光效率高的增白剂，其分子多是平面结构且具有一定的刚性。

取代基可改善共轭体系的荧光特性，赋予或改善或损害荧光增白剂的应用性能。如，给电子取代基— NH_2 、— NHR 、— OH 、— OR 等可使分子给出 π -电子的能力增强，并降低跃迁能级间的能量差，从而有利于 π -电子的能级跃迁和荧光的产生^[13]。而亲水基团，如— SO_3Na ，则可增加水溶性。

造纸用的荧光增白剂绝大多数是双(三)嗪氨基-二苯乙烯衍生物，基本化学结构如图 6-11 所示^[3]。其中 x、y、z、w 分别代表不同的功能基。这类荧光增白剂中 π -电子贯穿整个共轭体系，若取代基 x、y、z、w 再扩大共轭体系，则荧光效应更好。它们吸收紫外线的最大波长为 330~360nm，放出荧光的波长为 420~440nm。

3. 荧光增白原理

纸张中的荧光增白剂在日光照射下，不仅可反射可见光，还可吸收日光中的紫外线，使分子激发，再回到基态时，紫外线能量便消失一部分，转化成能量较低的可见光反射出来，其反射光

为波长 420~440nm 的蓝紫光，使纸张反射的总光量增加，提高纸张亮度。反射出的蓝紫光线还能抵消纤维中的微黄色，起到补色效应，从而抵消了纤维因黄色光反射量多而造成的黄色感，产生洁白、悦目的效果。

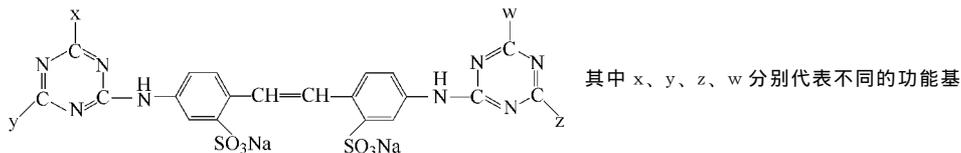


图 6-11 荧光增白剂的基本化学结构

当入射光源变化时，荧光增白剂的效果就发生变化，如果入射光中紫外线含量高，其效果就特别显著；而在紫外线含量低或没有紫外线的光源下，增白效果很小或毫无作用^[13]。

4. 荧光增白剂的应用

就许多性质而言，荧光增白剂可视为一种阴离子直接染料，它可不借助于阳离子助剂而直接与纤维结合，并能形成氢键。经验表明，应避免使强阳离子助剂（包括硫酸铝）与荧光增白剂直接作用，以防止对荧光增白剂性质的不利影响，降低增白效果。

荧光增白剂的磺化程度（磺基数数量）对其性质影响很大，在所有其他条件相等的情况下，磺化程度低的荧光增白剂在碱中的溶解度低，对纤维的亲合力好，但受金属离子和阳离子聚合物的不利影响较大；而磺化程度高的荧光增白剂在碱中的溶解度高，对纤维的亲合力差，受金属离子的影响较小，并可与阳离子聚合物相容。

荧光增白剂常以液体形式供应，有效物含量 13%~28%。配方中还包括杀菌剂或防止荧光增白剂沉淀的稳定剂。荧光增白剂的活性形式是其反式构型，其顺式构型并不在可见光范围内产生荧光。受到紫外线的影响时，反式构型可转化为顺式构型。但只有在荧光增白剂被稀释和直接暴露于紫外光源下的时候，这一构型转换才会很快，一旦吸附到纤维上，荧光增白剂不再转化成顺式构型。

影响荧光增白剂增白效果的最重要因素是纸浆。荧光增白剂对全漂化学原浆增白效果最好，而加到二次纤维浆和半漂浆中会降低增白效果。所以，使用荧光增白剂时，在纸浆的紫外吸收非常低（不含木素）、纸浆不带黄色、纸浆纤维的亮度（白度）很高时的增白效果最好。

在酸性条件下，部分磺酸基以酸的形式存在，降低了荧光增白剂的溶解性。铝盐与荧光增白剂作用形成荧光增白剂的不溶性铝盐，除降低荧光增白剂的增白效果外，还使纸张呈浅绿色调。因此，酸性 pH 值和三价铝离子的存在均有损于荧光增白剂的增白效果。如果纸张在酸性条件下抄造，则应注意将荧光增白剂的加入点前移，加入点尽量远离硫酸铝的加入地点，确定不要加入过量的硫酸铝。在非常情况下，可将荧光增白剂加入点的白水 pH 值用氢氧化钠调高。

松香胶可吸收紫外线，因此，对荧光增白剂的增白不利。但在中性抄纸体系中，合成施胶剂 AKD 和 ASA 则对荧光增白剂的影响很小。强阳离子淀粉在某些情况下会降低荧光增白剂的增白效果。

在许多情况下，荧光增白剂用在表面施胶和涂布中。对于非涂布纸种，在表面施胶中使用荧光增白剂时，大部分荧光增白剂分布在纸张表面或接近纸张表面的部位，要比仅在湿部中使用成本低。由于荧光增白剂受阳离子聚合物的影响很大，在表面施胶中通常不使用磺化程度低的荧光增白剂。

在颜料涂布中，配方中的颜料含量很高，而胶黏剂很少，但荧光增白剂只有吸附在纤维上才会有效果，所以，在涂布中荧光增白剂的使用效果取决于使用的胶黏剂和辅助胶黏剂。丁苯胶乳、聚丙烯酸酯胶乳类的胶黏剂与荧光增白剂亲和力很小或没有亲和力，具有高亲和力的胶黏剂

是淀粉、酪蛋白、羧甲基纤维素和聚乙烯醇。通常，涂布处理对原纸的覆盖程度越高，越应将荧光增白剂加到涂料中。然而，原纸的亮度对处理后纸张的亮度也有相当大的影响，尤其是当要求涂布后的纸张亮度很高时。

荧光增白剂有致癌作用，在食品包装纸和纸板等产品中严格禁止使用。

四、影响染色的因素

染色和其他湿部化学操作一样，因各纸机间的湿部化学环境不同，最佳染色条件也不相同，因此，需要掌握影响染色的各个因素，根据用户的染色要求、所使用的浆种、填料类型和加填量、纸料留着率等制定合适的染色工艺。

1. 浆种

碱性染料对木素具有很强的亲和力，含大量机械浆的纸种宜用碱性染料染色。机械浆中，木材碎片由于比纤维的比表面积小，不如纤维着色好。直接染料对纤维素具有较强的亲和力，染漂白化学浆最好使用直接染料，阳离子直接染料又比阴离子直接染料对纤维的亲和力好。

纸浆种类的对阴离子染料的留着率影响很大。草浆和阔叶木比针叶木含有更多的短纤维，短纤维的比表面积大，易于吸附染料，达到同样的色度，需要比针叶木使用更多的染料。

使用二次纤维抄纸通常需要使用一定量的染料来达到某种色调深度。二次纤维含有填料、印刷油墨或残余染料。而这些助剂都对染色产生一定的影响，所以，造纸工作者必须熟悉所使用的二次纤维，以达到染色要求和适应纸料的变化。

2. 打浆程度

纸浆打浆程度提高，纤维比表面积增加，成纸的紧度和透光性提高，减少了对可见光的反射能力，使成纸的颜色看起来较深，就像紧度较高的白色纸张看起来比松厚的纸张要暗些一样。

3. 填料

填料的粒度远小于纤维，其比表面积很大，可消耗更多的染料，加上填料对染色纤维的掩盖作用，在染料量相同的情况下，使成纸颜色比较浅。如果增加加填量，达到同样的色度所需要的染料量也随之增加。因此，高加填纸张所需要的染料量明显高于低加填的纸张。填料对纤维的掩盖作用源于染料对填料的亲和性和填料在纸张中的留着情况。如果染料对填料的亲和力较差，而填料又被截留在纸幅的毯面，填料将盖住染料，使成纸的颜色较浅。染色中每增加 1% 的加填量，需要增加 4% 的染料量。如果使用二氧化钛，这一加入比例会更高。

对于白色纸种，填料的颜色也影响成纸的色调，如某些高岭土呈微黄色，加入这种填料，会增加蓝色和紫色调色染料的用量^[3]。

4. pH 值

pH 值对染料的色调和染料留着率具有很大的影响。因此，为了减小颜色变化，染色时应严格控制体系的 pH 值。在多数情况下，染色都有一个最佳 pH 值，这时染料的留着率最高。

直接染料在 pH 值 4.5~8.0 的范围内，均可获得很好的留着率，因此，它既适于酸性也适于中性/碱性抄纸。阴离子直接染料具有长而平的共平面大分子，对纤维具有较强的亲和力，适于碱性抄纸时使用。然而也有例外，如作为指示剂的常用染料直接黄 4 因其颜色逐渐变为绿色而不能在碱性条件下使用。

其他许多染料通过使用固着剂提高其留着率可成功地应用于较高 pH 值下。

5. 水的硬度

使用直接染料和酸性染料时提高水的硬度对染色有利，为了提高直接染料和酸性染料的留着率，可人为地提高水的硬度。水的硬度不影响颜料和碱性染料的留着，但水的硬度高对荧光增白剂不利。

6. 助剂

(1) 硫酸铝 硫酸铝主要用于酸性抄纸。如果在染料之后加入，可提高低亲和性染料的留着

率；在染料之前加入则可降低染色深度和亮度，并可能导致染色的两面差。

(2) 助留剂 助留剂可促进染料的留着。与固定剂一样，阳离子助留剂可改变纸张的亮度，同时也会降低荧光增白剂的作用。高分子量的聚合物对颜色黯淡作用较小。

(3) 染料固定剂 低分子量、高电荷密度的阳离子聚合物固定剂常用于提高染料在纤维和填料上的留着率。如果使用恰当，效果很明显。通常，它们应在直接染料或染色颜料之前加入，使用之前最好先在实验室内确定加入顺序。

一般来讲，阳离子固定剂和阳离子的辅助剂都有使染料发暗的作用，并可轻微地改变色调。阳离子化学品还可能降低许多染料和颜料的耐光性，在某些情况下改变染色两面性。但使用固定剂将增加许多染料的耐湿牢度。也可将阴离子固定剂与碱性染料联合使用。

(4) 杀菌剂和消泡剂 一些辅助化学品，如杀菌剂、消泡剂等可与染料或颜料反应，形成沉淀、附聚物，甚至破坏染料结构。因此，一些与染料不相容的化学品应选择适当的加入地点，以免与染料直接接触，影响使用效果。

7. 化学品加入量的变化

因为染料可与化学品反应，化学品加入量的变化可引起染色效果的变化。如助留剂加入量的变化，导致纸料留着率的变化。值得注意的是，细小纤维的比表面积大，比纤维更易着色，当细小纤维的留着率由于助留剂加入量的变化而发生变化时，纸张的颜色也随着变化。

8. 接触时间

增加染料和纸料的接触时间，通常会提高染色效果。因为随着接触时间的延长，染料和纤维之间会形成更多的氢键。

9. 加入地点与顺序

将染料加到浓浆中达到相同的染色深度，所需染料较少。当染深颜色纸张时，最好将染料加到浓浆中。连续染色通常将染料加到稀释后的浆料中，如加到压力筛或冲浆泵处。为了提高染料留着率，可使用阳离子染料或加入固定剂，但将染料加到稀释的浆料中比加到浓浆中留着率低，尤其是染料加入量较高时。

染料和其他化学品的加入顺序对染料和化学品的使用效率及纸张的均一性都产生很大的影响。当使用具有不同电荷性质的化学品时，它们在与纸料充分混合之前相互不能接触。

在酸性抄纸条件下，应在加入松香和硫酸铝之前加入染料；如果在加入硫酸铝后再加入染料，则染色深度降低。

10. 脱水与留着

纸机脱水能力的变化可影响填料和细小纤维在纸页Z向的分布，而染料对填料和细小纤维具有不同的亲和力，脱水条件的变化将引起染色两面性的变化。

同样，由于染料对纸料中的不同组分具有不同的亲和力，留着率的变化将引起纸页中各纸料组分相对含量的变化，结果导致纸张颜色的变化和颜色差异。

11. 干燥温度

过干燥时，某些染料会随水相迁移到纸张表面，导致染色不均。使用水溶性染料（如酸性染料）时这一现象尤为严重。

此外，某些染料对温度比较敏感，纸张冷却前后测定的颜色深度有一定差别，如染色纸应在纸张冷却后测定染色深度，调色纸张一般不会出现这类问题。

12. 压光

压光可增加纸张密度（紧度），从而也增加了染色纸的颜色深度。

13. 损纸的影响

生产中，回用有色损纸时，会引起染色深度的变化，就是使用白色损纸也会由于其中含有各种化学助剂而与原浆对染料的接受程度不同，因此，染料加入比例应作适当调整。一般来讲，损

纸与生产纸种越接近,对纸张色调的影响就越小。为了保持颜色的一致性,应维持稳定的损纸比例。

14. 纸张水分

纸张的水分含量越高,颜色就越深,所以纸张的颜色应在恒定的纸张水分下测定,且纸张的水分也要尽量均匀,以免影响颜色的均匀性。

15. 残氯

许多染料可与氯反应而退色,为避免对染料的干扰,对来自自来水的氯和来自漂白纸浆的残氯都要进行严格控制,否则会因染料氧化程度的变化而引起色调和颜色深度的变化。仅0.5mg/L的残氯就可影响到某些染料的染色效果。

参 考 文 献

- 1 Scott WE. Principles of wet end chemistry. Atlanta: TAPPI Press, 1996
- 2 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: 轻工业出版社, 1988
- 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 胡惠仁, 徐立新, 董荣业. 造纸化学品. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 5 Bown R. Particle size, shape and structure of paper fillers and their effect on paper properties. Paper Technology, 1998, 39 (3): 44
- 6 Burri P, et al. Using classical theory to design a pigment with improved optical properties. Tappi J, 1997, 80 (11): 193
- 7 卢寿慈. 工业悬浮液——性能, 调制及加工. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 8 周有英. 无机盐工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1995
- 9 刘温霞, 孙艳玲. 碱性抄纸中的碳酸钙. 造纸化学品, 1994, 6 (4): 12
- 10 Niskanen K. Paper physics. Book 16. In: Gullichsen J, Paulapuro H. Papermaking Science and Technology. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999
- 11 隆言泉. 造纸原理与工程. 北京: 中国轻工业出版社, 1994
- 12 程铸生. 精细化学品化学. 第2版. 上海: 华东理工大学出版社, 1996
- 13 邢凤兰, 徐群, 贾丽华. 印染助剂. 北京: 化学工业出版社, 2002

第七章 纸料的絮聚与助留助滤化学

早期，纸料絮聚是指由加入聚合物所引发的纸料间的聚集，后来泛指由各种絮聚剂或助留助滤体系所引起的纸料间的聚集。纸料的絮聚程度和方式直接决定纸料的留着率和滤水性能及成纸匀度等，因此，纸料的助留助滤机理与纸料的絮聚机理密不可分，研究中常将纸料的絮聚机理等同于其助留机理。造纸湿部助留/助滤是在纸幅成形之前，通过向纸料中加入絮聚剂引起纸料的适当絮凝，以达到提高纸料留着率和改善纸料滤水性能的目的。良好的助留助滤体系不但可提高纸料的留着与滤水性能，适应纸机高速化的发展趋势，还应尽量减少对纸张匀度和其他物理性能的不利影响。要使纸料通过选择性聚集和以适当的聚集方式达到这一目的，则需要深入了解纸料的留着方式和纸料絮聚与纸料留着、纸料絮聚与纸料滤水性能之间的关系。

第一节 纸料组分的留着方式

纸页的成形是纸料各组分在抄纸网上脱水形成以纤维交织层为骨架结构的湿纸幅的过程。上网纸料中一部分留在网上构成湿纸幅，另一部分则通过抄纸网随白水流失。构成纸幅的纸料组分通过机械和化学的两种机理留着在网上，即机械截留和胶体聚集作用。在一定条件下，这两种机理的相对作用取决于多种因素，如纸张的定量、纸机车速、上网浓度、成形部的构造、加填量和机械浆的含量等^[1]。随着纸机车速的提高和助留剂的使用，胶体聚集作用在纸料留着机理中所占比重越来越大，因而逐渐成为纸料尤其是细小纤维组分的主要留着机理。以机械截留和胶体聚集作用留在纸幅中的纸料组分相对于总纸料量的比率，常以留着率来表示。

一、机械截留作用

机械截留作用是指抄纸网对纤维的截留作用和纸机网部形成的纤维交织层对细小组分的截留作用。纸料组分中，纤维的典型尺寸是 $(1000 \sim 3000) \mu\text{m} \times (10 \sim 20) \mu\text{m}$ ，纤维性细小纤维的典型尺寸小于 $76 \mu\text{m}$ ，填料的典型尺寸在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间，其他组分的尺寸则更小；而抄纸网孔的典型尺寸是 $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ ，纸料中除纤维外，其他纸料组分的粒度均远远小于抄纸网的网孔尺寸，图 7-1 是细小纤维与抄纸网孔尺寸的相对大小示意图。因此，开始时抄纸网不能对细小纤维和填料产生机械截留作用，仅能使粗大的纤维留着在网上，待长纤维形成一定厚度的交织层后，细小组分才会靠纤维交织层的截留作用留在纸幅中。纸幅的两面差，即网面结构比较粗糙而毯面结构光滑、致密，与纸料留着的机械截留机理有关。

纸张定量和纸幅的成形对机械截留作用影响很大。如果最初截留在网上的纤维交织成均匀和具有一定厚度的滤层，则细小组分容易被截留在纸幅中，但纸料的这一留着机理很难控制。

随着纸机车速的提高，网上纸料通过成形脱水元件时的脉动作用迅速提高，纸料组分在脱水过程中受到的剪切作用和真空抽吸作用很大，单纯的机械截留作用只能使很少部分的细小纤维和填料留在纸幅中，大部分随纸机白水流失。压力脉冲越大，浆料的浓度越低，由机械截留作用留着的细小组分就越少^[1]。

机械截留作用仅对纸料中长纤维的留着有效，为了增加细小组分的留着率及其在纸页中的分布均匀性，应使细小组分吸附在纤维表面，随长纤维组分一起通过机械截留作用留在纸页中，或使细小组分之间聚集成大的聚集体，直接截留在纸幅中。细小组分对纤维的吸附和细小组分间的

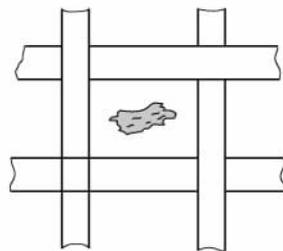


图 7-1 细小纤维与抄纸网孔尺寸的相对大小示意图

聚集均与胶体聚集作用有关。

二、胶体聚集作用

在造纸过程中，胶体聚集是细小组分留着的主要机理，包括细小组分间的聚集和细小组分与纤维间的聚集。前者形成的聚集体仅含有细小组分，必须靠机械截留作用留在纸幅中，待其留在纸幅中时，抄纸网上已经形成了部分纤维交织层，这部分先形成的纸幅必定含有很少的细小组分，从而造成纸幅的两面差。细小组分间的聚集还会因填料粒度的增大和在纸幅中分布不均匀而降低填料的光学性能，这对于技术加填尤其不利。此外，细小组分的比表面积较大，与纤维相比，吸附了更多的化学助剂，细小组分的不均匀分布也会导致各种助剂的不均匀分布。因此，细小组分间的聚集有时应尽量避免。但如果是高加填纸张，则填料间的聚集有利于提高填料留着率，达到相同的光学性能可加填更多的填料，有利于降低成本，这时填料间的聚集则是有益的。细小组分吸附于纤维，与纤维一起被截留在网上，是其最理想的留着方式，为了使细小组分在纸幅Z向分布均匀，应尽力促进细小组分与纤维之间的聚集。此外，纤维之间的聚集将会影响纸张的匀度，更应尽量避免^[1]。

胶体聚集由各种助留剂引发，由于所用助留剂不同，引发的纸料聚集机理也不同。最早的助留剂是硫酸铝，带负电荷的纸料各组分靠 Al^{3+} 对其表面双电层的压缩作用或铝盐水解形成的阳离子聚铝对纸料表面电荷的电中和作用，引起纸料组分的失稳凝聚。后来，又以单一阳离子聚合物如聚乙烯亚胺（PEI）通过电荷补丁机理引起纸料组分的凝聚。在单一聚合物和双聚合物助留体系中，高分子聚合物则通过桥联机理引起纸料的聚集。一般认为，桥联机理是纸料留着的主要聚集机理。但近年来出现的微粒助留体系则以多种聚集方式引起纸料的聚集，并称之为微粒聚集机理。由普通微粒助留体系衍生出的新型微粒助留体系，如有机微粒助留体系和阳离子微粒助留体系的助留机理又与普通微粒助留体系有所区别。由非离子型聚合物聚氧化乙烯（PEO）和聚氧化乙烯与其辅助剂酚醛树脂组成的助留体系，由于聚氧化乙烯本身不带电荷，很难用一般的凝聚和聚集机理来解释。与位阻剂和电荷中和剂一起联用的助留体系则更难用某一种聚集机理来解释。然而，电中和作用、电荷补丁模型和桥联机理是胶体的基本聚集机理，其他的聚集机理均可在基本胶体聚集机理上衍生出来或由几种不同的基本聚集机理组成。因此，除基本聚集机理之外的其他聚集机理统称复合聚集机理^[2]。

三、纸料留着率

纸料留着率是指留在纸幅中的物料量与生产中加入的物料量的百分比。纸料包括纤维、细小纤维、填料、染料、施胶剂和各种助剂，各种纸料组分都可分别计算留着率。但在纸料留着率控制中，更具普遍性的是控制纸料总留着率和纸料单程留着率、细小纤维单程留着率及灰分或填料单程留着率。

纸料总留着率为进入卷纸机处的纸页所含物料量与送到纸机湿部的物料量的比率，简称总留着率。对于白水封闭循环程度较高和损纸得到充分利用的纸机，总留着率应达 95% 以上，一般纸机也应在 90%~95%。

纸料单程留着率为离开伏辊的湿纸页中所含物料量与离开流浆箱的物料量的比率，也称首程留着率。纸料单程留着率随助留剂的使用情况差异很大，一般为 20%~90%。单程留着率常针对某一组分进行计算，如细小纤维单程留着率，纤维单程留着率，灰分或填料单程留着率^[1]。

纸料的单程留着率可用下面的近似公式进行计算。

$$R_{FP} = \frac{C_h - C_w}{C_h} \times 100\% \quad (7-1)$$

式中 C_h 和 C_w 分别是流浆箱中纸料和白水盘中白水的浓度。严格说来，式中应以进入流浆箱和白水盘中的纸料量而不是浓度来计算纸料单程留着率。因为进入流浆箱的水量还有部分随湿纸幅被带走，并非完全进入白水盘。因此，式（7-1）只是一个近似计算式。此外，实际中所取白水样

的浓度要能代表整个网部的白水浓度，计算出的单程留着率才比较接近实际值。但实验室研究强调的是相对值，用式 (7-1) 计算的纸料单程留着率足以评价助留剂的助留效果^[2]。

四、实验室中纸料留着率的测定

目前，实验室中测定纸料留着率的常用方法包括模拟网上成形或滤水过程的直接测定方法和直接测定纸料絮聚情况或浊度的间接方法。

1. 直接测定方法

实验室中最常用的测定纸料留着率的方法就是利用抄片器抄片，通过测定手抄片的绝干质量来计算纸料留着率 R ，通过测定纸浆、手抄片的灰分和填料的灼烧减量还可计算出灰分留着率 R_A ：

$$R = \frac{W_H}{W_{FH}} \times 100\% \tag{7-2}$$

$$R_A = \frac{W_{HA}}{W_S A_S + W_{FR} (1-L)} \times 100\% \tag{7-3}$$

或

$$R_A = \frac{W_{HA}}{W_{FHA}} \times 100\% \tag{7-4}$$

式中 W_H 为恒重后的手抄片质量 (g)； W_{HA} 为手抄片的灰分质量 (g)； W_{FH} 为手抄片所用纸料的绝干质量 (g)； W_{FHA} 为手抄片所用纸料的灰分质量 (g)； W_S 为手抄片所用纸浆绝干质量 (g)； A_S 为纸浆的灰分含量 (%)； W_{FR} 为手抄片中所用填料绝干质量 (g)； L 为填料的灼烧减量 (%)^[3]。

在普通抄片器中抄片时，纸料的上网浓度、在网上的湍动程度及真空度均很低，与纸机上纸料的滤水与成型过程相差很大，所测得的纸料留着率很高，常常不能反映纸料在纸机上的真正留着情况，尤其是与纸料在高速纸机上的留着情况差异更大。利用动态纸页成型器可较好地解决这些问题，且目前已有各种形式的模拟纸张动态成形过程的纸页成型器^[4]，但实验室更多的是用动态留着率测定仪（简称 DDJ）来测定纸料留着率。

动态留着率测定仪可在不形成浆层并保持纸料湍动的情况下直接测定纸料的留着率，纸料浓度与纸机流浆箱浓度接近，所测得的纸料留着率主要与胶体聚集作用有关，并可通过调节搅拌器的转速来模拟纸机车速的变化以及加入各种助剂后所经历的机械剪切作用，更客观地评价各种助留剂对纸料的助留作用。因此，利用动态留着率测定仪来筛选助留剂和检验各种新型助留体系的助留效果非常方便，同时还可筛分细小纤维，测定细小纤维的留着率。

动态留着率测定仪 1973 年由 Britt 发明，经过不断完善，已有几种不同的形式，图 7-2 是其最早的结构示意图，并仍为大多数实验室所使用。其滤水筒的容积为 1000ml，筛网孔径 $75\mu\text{m}$ (200 目)，也可根据所使用浆料采用其他网目的筛网。

实验时，可取 500ml 浓度 0.3%~0.5% 的纸料倒入滤水筒中，依次加入各种助剂，每种助剂加入后，可按要求在相应的预定搅拌速度下混合预定的时间，然后，将搅拌器调至预定的转速进行脱水，取最初的 100ml 滤液，测定滤液浓度，就可按下式计算纸料留着率 R ：

$$R = \frac{S_0 - 5S}{S_0} = (1 - \frac{C}{C_0}) \times 100\% \tag{7-5}$$

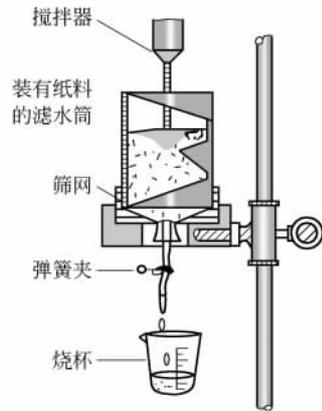


图 7-2 动态留着率测定仪结构示意图

其中 S 、 S_0 分别是 100ml 滤液和 500ml 纸料中的固形物含量 (g)； C 、 C_0 分别是滤液和纸料的浓度 (%)。

如果事先测定纸料中细小组分 (包括细小纤维和填料) 所占比率 F (%)，利用动态留着实验也可同时获得细小组分的留着率 R_F ，因为滤液中的固形物组分由细小组分组成。

$$R_F = \frac{S_0 F - 5S}{S_0 F} = \left(1 - \frac{C}{C_0 F}\right) \times 100\% \quad (7-6)$$

用某些新型动态留着率测定仪测定纸料留着率时，要求收集 200ml 滤液，则纸料留着率可按下式计算：

$$R = \frac{S_0 - 2.5S}{S_0} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad (7-7)$$

其中 S 是 200ml 滤液所含固形物。如果用滤液的浓度计算纸料留着率，则与取 100ml 滤液时相同。

2. 间接测定方法

白水或滤液浊度是间接表征纸料或细小组分留着率的一种常用方式，一般白水或滤液的浊度越小，说明进入白水或滤液中的固形物越少，网上的纸料留着率越高。如通过测定纸机网下白水的浊度或变更某一湿部参数后，测定网下白水的浊度变化可判断纸料的留着情况或纸料留着率的变化情况。浊度可使用浊度计或分光光度计测定。在实验室中，也可利用动态留着率测定仪或其他滤水装置进行常规的动态留着或滤水实验，然后测定所收集滤液的浊度，利用浊度间接表征纸料的留着率，在筛选或比较不同的助留剂或助留体系时很常用。

助留剂或助留体系实际上通过引发纸料间的絮聚而达到助留目的，纸料的絮聚程度决定了纸料的留着率，而纸料的絮聚程度和方式也决定了纸张匀度和纤维、细小纤维及填料的分布情况，由此也影响到纸张的物理与光学性质。因而，直接测定纸料间的絮聚程度和絮聚方式可很直观地了解所加入的助剂在何种条件下引发纸料间的絮聚，引发怎样的絮聚以及絮聚程度随时间和各种机械或流体剪切作用的变化。可为研究不同助剂或助留体系的助留助滤机理、确定各种助剂的最优使用条件和研究开发新型助剂或助留体系提供最直接的证据。

有关絮聚过程的絮聚分析装置很多，多利用通过悬浮液时透射光或散射光的波动来表征絮聚程度^[5,6]，其中工业化的絮聚分析仪是 PDA2000 分散体光学分析仪 (简称 PDA2000)。另外，扫描激光显微镜 (简称 SLM) 也可用来监测纸料组分的絮聚^[7]。

图 7-3 和 7-4 分别是 PDA2000 的测定原理和输出信号的处理示意图。当很窄的一束强光通过流动的填料或细小纤维悬浮液时，受到照射的只是体积很小的局部样品，这部分样品中的悬浮粒子

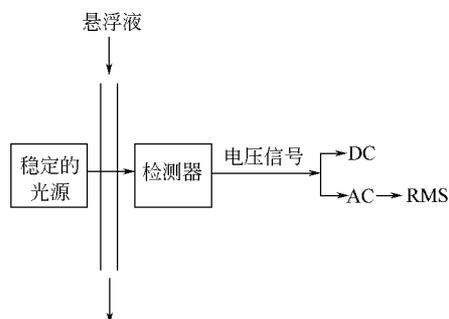


图 7-3 PAD2000 的测定原理示意图

数量随着流体的流动，不断发生变化，从而引起透射光强度的波动，光强度通过一个灵敏的光电二极管监测，输出被转化为与光强度成正比的电压信号。输出的电压信号包括对应于平均透射光强度 (与悬浮液的浊度有关) 的信号 DC 和由于光照部分粒子数量的变化而引起的电压波动信号 AC。将 AC 信号从 DC 信号中分离出来，放大 100 倍，就可分析波动信号 AC 的均方根 RMS。RMS 对悬浮液的聚集状态非常敏感，可用来指示悬浮液的聚集程度。

由于悬浮液的浊度与悬浮液单位体积内的粒子数量和粒子的光散射性有关，随着悬浮液颗粒间的聚集，悬浮液中粒子数量减少，浊度相应下降，监测悬浮液加入助剂前后浊度的变化情况，就可间接表征纸料间的絮聚情况。因此，利用 PDA 监测细小纤维和填料絮聚程度的方法之一就是利用相对浊

度来表征细小纤维和填料絮聚程度。相对浊度是指悬浮液絮聚前后的浊度比值，以相对浊度表征悬浮液的絮聚程度可消除仪器本身的影响。体系的平均浊度取决于对应于平均透射光强度的输出信号 DC，相对浊度定义如下^[8]：

$$\frac{\tau_f}{\tau_i} = \frac{\ln(V_0/V_f)}{\ln(V_0/V_i)} \quad (7-8)$$

其中 τ_i 是未絮聚悬浮液的浊度； τ_f 是絮聚悬浮体的浊度； V_0 是初始基准 DC 电压； V_i 是未絮聚悬浮液的 DC 电压； V_f 是絮聚悬浮液的 DC 电压。

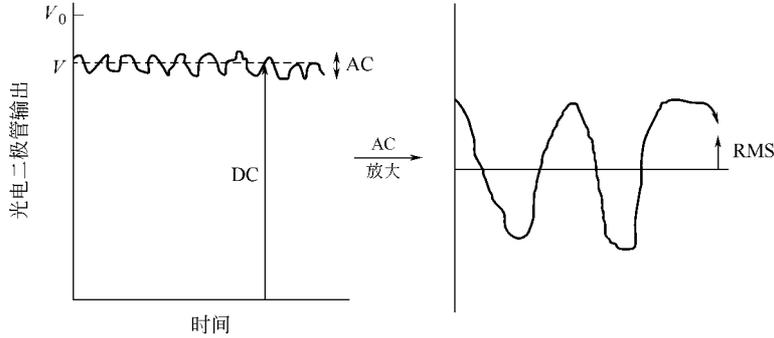


图 7-4 PDA2000 输出信号处理示意图

波动信号 AC 的均方根 RMS 对悬浮液的絮聚状态非常敏感，絮聚程度提高，悬浮液中粒子数量减少，RMS 值增加。因此，还可利用 RMS 对平均电压信号 DC 的变化系数 V_{RMS}/V 来表征悬浮液的絮聚程度。 V_{RMS}/V 随悬浮液絮聚程度的变化趋势与 V_{RMS} 相同，但不受管壁的沾污和电子元件输出信号的漂移影响^[9]。

另外，还可根据变化系数在助剂加入前后的变化定义一个絮聚指数 FI 来表示细小纤维、填料的絮聚程度^[5]：

$$FI = \frac{\sqrt{V_2^2 - V_1^2}}{V_1} \quad (7-9)$$

其中， V_1 、 V_2 分别是悬浮液絮聚（或加入助剂）前后的变化系数，变化系数等于 V_{RMS}/V 。

图 7-5 是扫描激光显微镜（SLM）絮聚分析仪的示意图。波长为 780nm 的二极管激光通过一个纤维镜片束进入待测的悬浮液中，并通过一个旋转的镜片聚焦于悬浮液中一个约 $2\mu\text{m}$ 的椭圆形束流光腰上，聚焦的光束通过镜片的旋转以圆形的轨迹扫过悬浮液，扫描速度为 2m/s。当光束穿过粒子或絮块时，部分光向回反射，并通过纤维镜片传输到一个雪崩光电二极管探测器上，雪崩光电二极管探测器与计算机相联。往回散射的光被探测器探测到所历经的时间与粒子的大小成正比，并称为弦长（chordlength）。将测到的每个弦长分级和汇总产生一个弦长频率分布图。如每隔 5.5s 产生一个弦长频率分布图，图中包括约 10000 个弦长，从这些分布图中计算平均弦长，以平均弦长作为纸料絮聚程度的一个量度^[7]。

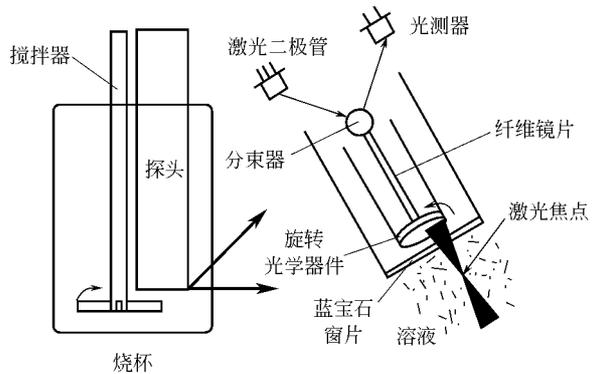


图 7-5 扫描激光絮聚分析仪示意图

将测到的每个弦长分级和汇总产生一个弦长频率分布图。如每隔 5.5s 产生一个弦长频率分布图，图中包括约 10000 个弦长，从这些分布图中计算平均弦长，以平均弦长作为纸料絮聚程度的一个量度^[7]。

第二节 纸料的基本絮聚机理

单组分的阳离子聚合物助留体系大部分以基本絮聚机理为助留机理，但具体引起纸料絮聚的机理主要与聚合物的分子量、构象、电荷密度、分子结构、功能基和吸附强度等有关。

一、电中和机理

纸料粒子表面带有负电荷，其间相互排斥，但当粒子表面电荷被助留剂完全中和时，则粒子间的静电斥力消失，转而以范德华吸引力为主，从而引起纸料的絮聚。以电中和作用为助留机理时仅在纸料被中和到等电点附近时，才会引起纸料的聚集，因此，这类助留剂仅在很窄的加入量范围内获得较好的助留作用。如果助留剂加入过量，体系超过等电点，纸料则重新分散，纸料留着率迅速下降。由电中和机理形成纸料絮聚体时，絮聚体内粒子间仅靠分子间较弱的范德华力结合到一起，很容易受到剪切作用的破坏，但剪切作用一旦消失，纸料又会重聚到原来的程度。

以电中和作用为助留机理的助留剂主要是一些低分子量、高阳电荷密度的聚合物，这类聚合物吸附于纸料组分的表面时，不能将分子链伸出双电层，但可将纸料的表面净电荷降低到零。这类助留剂包括硫酸铝、聚铝和聚乙烯亚胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚胺及聚酰胺多胺-环氧氯丙烷等^[2]。

硫酸铝作为助留剂，其有效形式并非 Al^{3+} ，而是通过 Al^{3+} 与羟基配位形成的阳离子多核铝离子。由于硫酸铝中 SO_4^{2-} 与 Al^{3+} 也存在着配位作用，所形成的多核铝离子与 $AlCl_3$ 不同。其中 SO_4^{2-} 很可能直接参与配位形成 $SO_4 Al_{12}(OH)_{24}^{10+}$ ^[10]，因此，虽然利用核磁共振不能检验出 Al_{13} ，但利用其他手段仍可检测到可溶性多核铝离子的存在。

常见的聚铝是聚合氯化铝，是氯化铝水解的中间产物，目前的研究认为，聚合氯化铝的主要结构形态是铝单体、二聚体和 $Al_{12}AlO_4(OH)_{24}^{7+}$ （简称 Al_{13} ）及更高的聚集体形态，因此，其有效的多核铝离子形态是 Al_{13} 。聚合氯化铝中 Al_{13} 的量主要取决于聚合氯化铝的碱化度和制备方法。碱化度是指在聚合氯化铝中 OH^- 对 Cl^- 的取代程度，即碱化度 $B(\%) = [OH^-] / 3 [Al^{3+}]$ ，其中 $[OH^-]$ 和 $[Al^{3+}]$ 分别为氢氧根和铝离子的浓度。碱化度间接反应了聚合氯化铝的聚合程度，因此，在稳定的聚合氯化铝溶液中，碱化度越大， Al_{13} 的含量越高。对 Al_{13} 的生成机理，研究认为，其生成过程需要有 $Al(OH)_4^-$ 做先驱物，因此，任何有利于先形成 $Al(OH)_4^-$ 先驱物的制备方式均有利于 Al_{13} 的形成^[11]，也均有利于聚铝的电中和作用。

聚乙烯亚胺（PEI）由乙烯亚胺在酸催化下开环聚合而成，如图 7-6 所示。其分支结构中含有包括伯胺、仲胺和叔胺基的各种胺基基团，需要借助于 H^+ 获得阳离子化。因此，在酸性条件下电荷密度很高，电中和作用很强。至中性 pH 值时电荷密度则显著下降，但由于分子链中胺基非常多，即使仅有部分胺基阳离子化，仍有较高的阳电性。

聚二烯丙基二甲基氯化铵是由二烯丙基二甲基氯化铵单体聚合而成的一种高电荷密度的季铵型阳离子聚合电解质，图 7-7 是其合成反应式。其电荷密度不受 pH 值的影响，且阳离子的季铵基团在侧链上，对负电荷的可及性和电中和作用很强，常用作电荷中和剂。

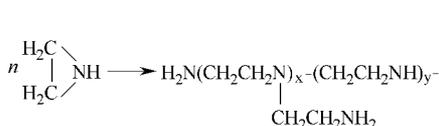


图 7-6 聚乙烯亚胺的合成

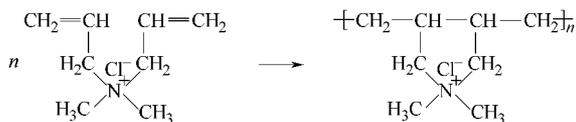


图 7-7 聚二烯丙基二甲基氯化铵的合成

聚胺可通过二甲基胺和环氧氯丙烷反应制得，如图 7-8 所示。聚胺也为高电荷密度的季铵型阳离子聚电解质，但阳离子基团在主链上。

聚酰胺多胺-环氧氯丙烷（PAE）是己二酸和二亚乙基三胺的缩聚物与环氧氯丙烷反应获得

的阳离子型聚合物。如图 7-9 所示，其合成分为两步，首先己二酸与二亚乙基三胺发生缩聚反应，形成聚酰胺多胺，聚酰胺多胺的仲胺基再与环氧氯丙烷反应形成叔胺基氯乙醇基团，并进一步发生自烷基化作用，形成季铵型的 3-羟基氮杂环丁烷基团。

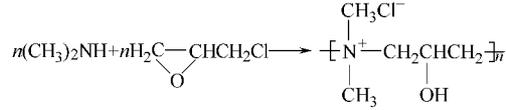
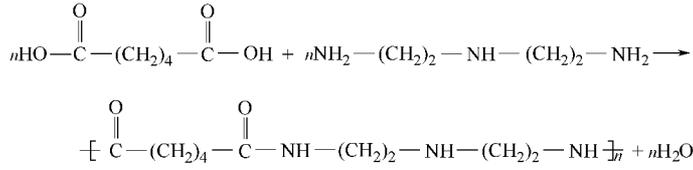
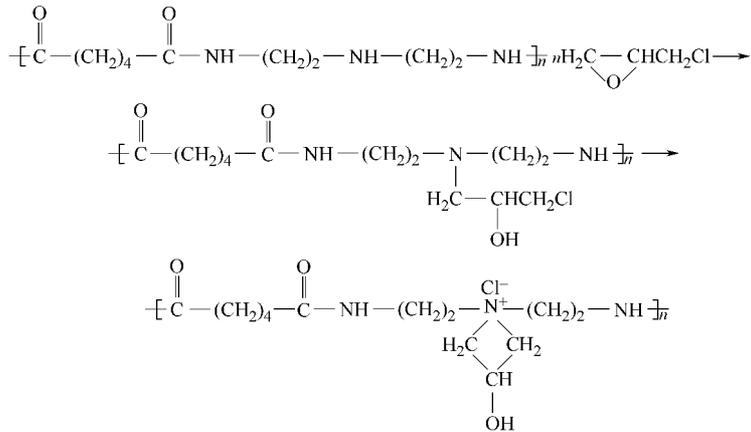


图 7-8 二甲基胺和环氧氯丙烷反应制得聚胺



(a) 己二酸与二亚乙基三胺反应形成聚酰胺多胺



(b) 聚酰胺多胺与环氧氯丙烷反应形成聚酰胺多胺-环氧氯丙烷

图 7-9 聚酰胺多胺-环氧氯丙烷的合成

二、补丁模型

以分子量 10~100 万 (g/mol) 的阳离子聚合物作为助留剂时，该助留剂将以平伏构象不均匀地分布在纸料表面，形成带有正电荷的补丁，不同粒子间通过电荷相反部位间的静电作用而引起纸料絮聚。由于粒子间的絮聚不依赖于粒子表面电荷的完全中和，当助剂加入量较低时，纸料就开始絮聚，在助留剂对纸料表面的覆盖率约为 50% 时，粒子间的作用几率最大，获得最大絮聚作用。即使助剂对纸料表面的覆盖率略超过 50%，粒子间的聚集作用仍然存在，因此，以补丁机理引发纸料絮聚的助留剂与电中和型的助剂相比，可在较宽的加入量范围内引发纸料絮聚。在补丁型助留剂与纸料混合的最初阶段，阳离子聚合物还未在纸料表面发生重构时，对纸料的絮聚也不排除有部分桥联机理在内，而高分子量的桥联型助留剂在经历高剪切作用的破坏并以平伏构象重新吸附在纸料表面上时也可能由补丁模型重新引发纸料的絮聚。由补丁机理引发的纸料絮聚，虽然粒子间的结合力为静电作用力，静电作用力要大于范德华力，但与桥联絮聚相比，仍较容易受到剪切力的破坏，然而破坏后纸料粒子的表面电性并未发生变化，因此也很容易发生重聚。以补丁模型为助留机理的助留剂包括中等分子量的聚乙烯亚胺、聚丙烯酰胺和聚胺^[2]等。

三、桥联机理

高分子量、低电荷密度的助留剂，如阳离子聚丙烯酰胺（分子量大于 100 万），以链圈链尾

形式吸附在纸料颗粒表面，链圈链尾可伸出颗粒双电层之外，吸附到另一颗粒的表面，在颗粒间架桥而形成大的絮聚体^[2]。由于高分子聚合物的架桥作用与其对粒子表面电荷的中和程度无直接关系，可在加入量很低时开始引发纸料间的絮聚。理论上桥联助留剂也是其在纸料表面的覆盖率约为 50% 时达到最大絮聚作用，实际上桥联助留剂在很宽的加入量范围内均可引发较高程度的纸料絮聚，且桥联絮聚体的粒子间由柔韧的聚合物链段联结，结构松散，可随着剪切作用产生一定程度的变形而不易受到破坏，对剪切作用具有一定抵抗能力。因而，高分子量的桥联聚合物如聚丙烯酰胺已成为当今主要的造纸助留剂。

聚丙烯酰胺为丙烯酰胺单体聚合形成的非离子型聚合物，由非离子型聚丙烯酰胺改性可获得阳离子聚丙烯酰胺，很多阳离子乙烯基单体与丙烯酰胺共聚也可获得阳离子聚丙烯酰胺，图 7-10 是其中的一种典型的阳离子单体丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵与丙烯酰胺的共聚反应。阳电荷密度由阳离子单体的摩尔比例决定。

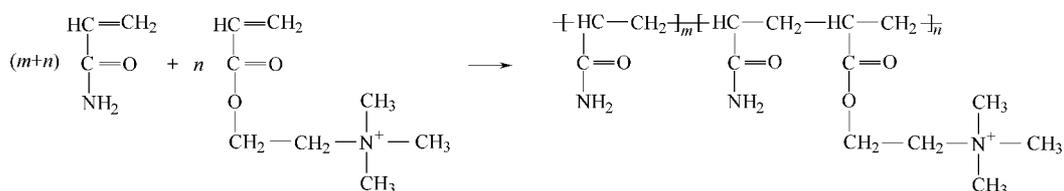


图 7-10 丙烯酰胺与丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵共聚成阳离子聚丙烯酰胺

阳离子淀粉也是早期常用的桥联助剂，由淀粉与阳离子醚化剂发生醚化反应而获得阳电荷。常用的季铵型醚化剂为 2,3-环氧丙烷三甲基氯化铵，其与淀粉的醚化反应如图 7-11 所示。

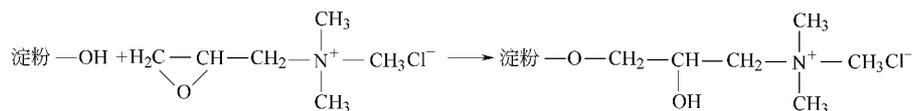


图 7-11 淀粉与 2,3-环氧丙烷三甲基氯化铵的醚化反应

桥联聚合物对纸料的助留作用不仅取决于聚合物的分子量和其本身的电荷密度，还与纸料体系的电导率和纸料表面的电荷密度有很大关系，如图 7-12 所示。当纸料体系的电导率较高时，电解质对聚合物的电荷屏蔽作用降低了聚合物的电荷密度，使得聚合物分子在纸料中以更为卷曲的形式存在，相当于降低了聚合物的分子量；而体系的电导率过低时，则聚合物带电基团之间的斥力增大，聚合物分子构象过于延展，相当于增加了聚合物的电荷密度；而增加纸料组分的表面

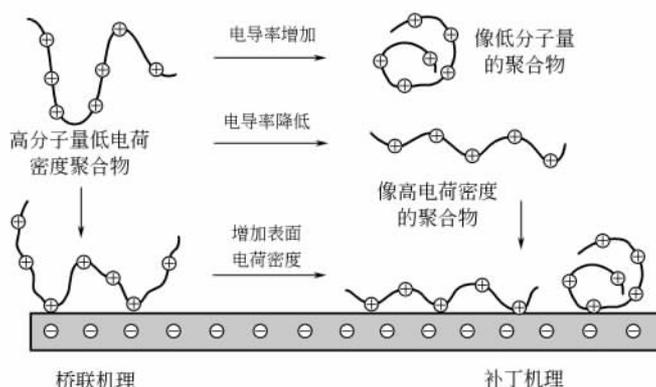


图 7-12 电导率和纸料组分表面电荷密度对桥联聚合物助留作用的影响

电荷密度，也使聚合物以更为延展的构象吸附。这些变化均降低了聚合物的桥联作用，使聚合物的作用机理由桥联型变为电荷补丁型，从而使聚合物的絮聚效率显著降低。

线性高分子聚合物吸附在颗粒表面会发生重构，且电荷密度越高，重构速度越快。在湍动条件下，几秒钟内即由延伸的链圈链尾构象重构为平伏的构象，丧失桥联能力，转而以较弱的补丁模型重聚。此外，桥联絮聚虽然具有一定的抗剪切能力，但絮聚一旦被破坏，聚合物也转而以补丁机理重聚，絮聚程度严重降低，即其絮聚不具可逆性。因此，以线性高分子聚合物的桥联絮聚机理作为主要助留机理时，高分子聚合物的加入点应尽量靠近流浆箱，以减少聚合物的重构并防止絮聚的破坏。

此外，也可使用高度分支的阳离子聚合物来提高纸料在湍动条件下的絮聚效率，高分支聚合物的支链和链尾在聚合物吸附于粒子后，可深入水介质中，对胶体粒子进行桥联。图 7-13 是利用季戊四醇三丙烯酸酯作为支化剂与丙烯酸三甲胺基乙酯的氯化物 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$) 共聚形成的高度支化的阳离子聚丙烯酰胺的结构式，该聚合物与线性的阳离子聚丙烯酰胺相比，对细小纤维具有更好的助留作用^[12]，且其对填料引发的絮聚体结构紧密、尺寸较小，具有较高的抗剪切能力^[13]。

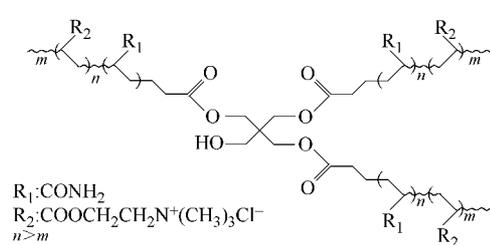


图 7-13 高度支化的阳离子聚丙烯酰胺结构式

对于桥联机理的絮聚来讲，聚合物在纸料表面的吸附构象决定着絮聚程度。增加聚合物的分子量，聚合物在纸料表面的吸附层厚度增加，架桥能力提高，纸料絮聚程度随之提高。电荷密度的影响存在着最佳值，电荷密度太低，分子链段间的斥力太小，其分子过于卷曲，只有链圈、链尾，没有链轨，对纸料组分的吸附作用太小，不能提供适当的桥联作用。而电荷密度太高，分子链段间的斥力过大，吸附后的链圈过小，且吸附在纸料表面上的链轨增加，链圈和链尾相应减少，也不利于桥联作用。因此，桥联聚合物的电荷密度只能折中在某一范围内，使得聚合物吸附于纸料表面的链轨部分电荷密度不足，而聚合物中位于吸附点之间的聚合物链桥部分的电荷不起任何作用，如图 7-14 (a) 所示。

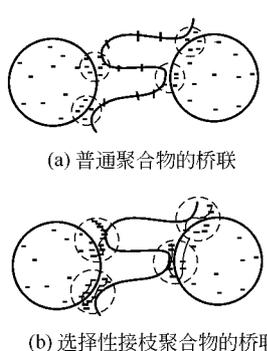


图 7-14 聚合物的桥联作用示意图

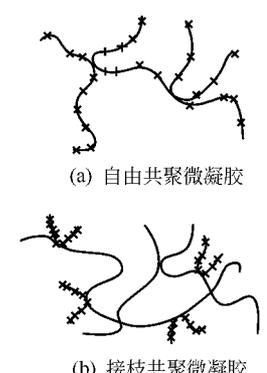


图 7-15 自由与接枝共聚微凝胶示意图

因此，有人提出^[14,15]，理想的桥联聚合物应具有梳状接枝结构，即聚合物长链上带有短侧链的阳离子低聚物。这些高度集中的电荷簇为聚合物与粒子间提供更大的吸附作用，而链桥部分不带电荷，避免电荷的浪费，如图 7-14 (b) 所示。并且，利用 γ -辐射技术通过自由基反应机理可将高电荷密度、低分子量的聚二烯丙基二甲基氯化铵接枝到非离子的高分子量的聚丙烯酰胺上，形成了接枝聚合物微凝胶（聚丙烯酰胺间的交联是形成微凝胶的主要原因）。在优化条件下

获得的选择性接枝微凝胶的絮聚效果好于二烯丙基二甲基氯化铵与丙烯酰胺自由共聚物微凝胶，而二烯丙基二甲基氯化铵与丙烯酰胺自由共聚物微凝胶的絮聚效果又好于两者的线性共聚物。图 7-15 (a) 和 (b) 分别是普通自由共聚物微凝胶和选择性接枝共聚物微凝胶的结构示意图。

第三节 双聚合物助留机理

应用最早的双聚合物助留体系由中低分子量、高电荷密度的阳离子聚合物和高分子量、低电荷密度的阴离子聚合物组成，两聚合物分别加到纸料中，以补丁-桥联机理引起纸料的絮聚；由高分子量、低电荷密度的阳离子聚合物和带有分支结构的阴离子聚合物组成的双聚合物助留体系则与阴离子微粒助留体系相似，以桥联-电中和机理引起纸料的微絮聚。近几年出现的另一种双聚合物助留体系是将阴阳两种聚合物预先混合形成阴阳离子复合物后再加到纸料中，以桥联机理絮聚纸料。

一、补丁-桥联机理

先加到纸料中的中低分子量、高电荷密度的阳离子聚合物首先吸附在纸料组分表面，中和其表面局部负电荷，形成阳电荷补丁，随后加入的高分子量的阴离子聚合物在不同颗粒的阳电荷补丁之间桥联，引起纸料组分的絮聚，图 7-16 是补丁-桥联机理的示意图。阳离子聚合物一般为聚胺、聚乙烯亚胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵或阳离子淀粉，阴离子聚合物一般为阴离子聚丙烯酰胺。阴离子聚丙烯酰胺可由丙烯酸与丙烯酰胺共聚或非离子聚丙烯酰胺水解获得。阳离子聚合物一般先加到纸料中，引起纤维和细小纤维的絮聚，经过一个剪切作用，絮聚体重新分散后，即使原来以桥联作用絮聚的纸料由于经历剪切作用时聚合物分子的重构，也会以阳电荷补丁机理重聚，再利用加入的阴离子聚合物以桥联机理在阳离子的絮聚体碎块中重新絮聚^[2]，获得高效絮聚作用。

补丁-桥联机理形成的絮聚体大而松散，具有一定的抗剪切能力，对纸料的絮聚作用非常强，是一种高效的助留体系。但这种助留体系常常引起细小纤维间和纤维间的絮聚，细小纤维的留着主要靠纤维交织层对细小纤维絮聚体的截留作用，图 7-17 是补丁-桥联机理对细小纤维的助留作用示意图^[16]。纤维间的絮聚则引起纸张匀度的恶化，因此，需要仔细控制使用量。

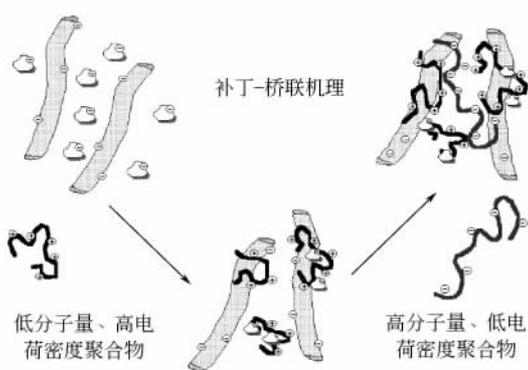


图 7-16 补丁-桥联机理示意图



图 7-17 补丁-桥联机理对细小纤维的助留作用示意图

早期使用的硫酸铝/阴离子聚合物体系与阳离子聚合物/阴离子聚合物双助留体系具有相似的助留机理。先加入的硫酸铝以多核聚铝的形式吸附在纸料表面形成正电荷吸附点，后加入的阴离子聚合物则在不同的纸料颗粒的正电荷点之间桥联，引起纸料的絮聚。

二、桥联-微絮聚机理

以补丁-桥联机理引起纸料最后絮聚的双聚合物助留体系对提高纸料留着率非常有效，但最后加入的助留组分为高分子量的絮聚剂，其分子量越高，絮聚作用越强，形成的絮聚体越大，助留作用就越好，但这同时引起了纸张匀度的恶化。微粒助留之所以可兼顾纸张的匀度，关键是由桥联聚合物形成的大絮聚体经过高剪切作用破碎成微小絮块，最后的絮聚由以电中和机理为主的微粒完成（见后面的阴离子微粒助留机理）。

由高分子量的阳离子聚合物和带有分支的阴离子聚合物组成的双聚合物助留体系与微粒助留体系相似。线性或略带分支的高分子量、低电荷密度的阳离子絮聚剂首先加入纸料中，引起纸料的大规模絮聚，絮聚的纸料经历机械剪切作用后，破碎成小絮块，最后在纸料上网之前加入可溶性的带有分支的阴离子聚合物，重新将小絮块联接起来，形成小而致密的絮聚体，从而在改善纸料留着率的同时，也改善了纸料的滤水性能和成纸匀度。

常用的阳离子聚合物为阳离子聚丙烯酰胺类共聚物，典型加入量为 0.03%~0.1%，分支阴离子聚合物的加入量一般在 0.01%~0.1%。带有分支的阴离子聚合物是该助留体系的关键，为丙烯酸（一般占 40%~75%）和丙烯酰胺的共聚物，可通过反相乳液聚合而成，与一般聚合物的合成过程惟一不同的就是加入适量的支化剂，支化剂为聚乙烯基类不饱和单体，如亚甲基双丙烯酰胺，与其他单体一起参加共聚，加入量的摩尔分数低于 5×10^{-6} ^[17]。

用水溶性分支聚合物代替交联的有机微粒，在保证获得满意匀度的前提下，可进一步提高纸料留着率和滤水性能；代替常规的线性高分子阴离子聚合物则在提高纸页匀度的前提下，可进一步提高纸料留着率和滤水性能，这主要归结于分支聚合物的特殊结构。与不溶性的具有网络结构或粒状的有机微粒相比，分支的聚合物链段有足够大的线性，并可在较大的范围内像线性聚合物分子一样自由移动，其作用效率更高。

高分子量的阳离子聚合物与改性木素也可组成以桥联-微絮聚为作用机理的助留体系，主要应用于含有大量机械浆、半漂硫酸盐浆、未漂硫酸盐浆和未漂亚硫酸盐浆的抄纸体系^[18]。其中常用的阳离子聚合物为分子量大于 200 万的阳离子聚丙烯酰胺类共聚物，根据所应用的纸料性质和对纸料滤水性能的要求，其阳离子单体所占比例为 10%~23%或更高，常用的阴离子组分为分子量大于 5 万的水溶性改性磺化硫酸盐木素，其主要化学成分是木素磺酸钠，每 1000 个木素单元质量要求有 0.1~10mol 的磺酸基。将高分子量的阳离子聚丙烯酰胺先加入纸料中，形成大絮聚体，经高剪切作用破碎成小絮聚体后，加入具有三维结构的木素磺酸钠，与这些小絮聚体反应，形成柔软、均一的微絮聚体，从而在提高纸料留着率和滤水性能的同时，明显改善纸张的匀度。此外，该体系还可与电荷中和剂聚二烯丙基二甲基氯化铵一起使用，组成凝聚剂、絮聚剂和微絮聚剂三组分联用体系。聚二烯丙基二甲基氯化铵的主要作用是中和纸料中的阴离子干扰物，因此，三组分的阳离子聚丙烯酰胺/木素磺酸盐微絮聚体系更适于含机械浆的各纸种。

三、阴阳离子复合物的桥联助留机理

阴阳离子聚合物可通过两性离子的配对中和反应，形成复合物。所形成的复合物与相应的阳离子聚合物相比，可在更宽的加入量范围内引起纸料组分的絮聚，且复合物的电荷比例越接近其等电点比例，引起有效絮聚的加入量范围越宽，颇似絮聚随聚合物分子量提高时的情况^[19]。因此，预先将特定的阴离子聚合物和阳离子聚合物混合，形成庞大的阴阳离子复合物，再加入到纸料中，阴阳离子复合物在纸料颗粒间产生强烈的架桥作用，引起纸料的絮聚而提高纸料留着率。由于阴阳离子复合物的强烈架桥作用，易引起细小组分和纤维产生强烈的絮凝而破坏纸页匀度，因此加入地点设在纸浆和白水混合后的冲浆泵和压力筛的入口处较为适宜。

该助留体系需要与硫酸铝一起使用，仅在较窄的 pH 值范围内（pH 值 4.5~5.5）才能有效地发挥作用，而且在 pH 值 5~5.5 的范围内，纸料的脱水状况较稳定，所以在抄造过程中应严格控制 pH 值。用两性聚丙烯酰胺增强剂和分支型聚丙烯酰胺共聚物增强剂形成的阴阳离子复合

物具有分支结构，小而坚固，并能在较宽的 pH 值范围内保持阳离子性，可在较高 pH 值下使用^[20]。

第四节 阴离子微粒助留机理

典型的阴离子微粒助留体系由阳离子聚合物和带负电荷的无机微粒组成，阳离子淀粉/胶体二氧化硅是最早出现的微粒助留体系，随后出现的是阳离子聚丙烯酰胺/蒙脱石微粒助留体系，两者均在生产中得到广泛应用，并与后来出现的阳离子淀粉/氢氧化铝（现场合成）微粒助留体系一起组成了三大基本微粒助留体系。由于微粒助留体系可同时提高纸料的留着与滤水性能并改善纸张匀度，因而得到广泛使用，且在原微粒体系基础上发展了很多新型微粒助留体系。随着二次纤维、高得率浆和脱墨浆的大量使用，引入了大量的阴离子干扰物和树脂与胶黏物，加之白水封闭循环程度的提高，各种阴离子可溶性与胶体物质在纸料体系中不断积累，对微粒助留体系的助留作用产生很大的干扰。因此微粒助留体系与低分子量、高电荷密度的电荷中和剂联合使用已经成为各微粒体系的标准使用方法，即在加入助留剂之前先加入聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚胺、聚乙烯亚胺等凝聚剂，与纸料中的阴离子可溶性与胶体物质反应，降低纸料的阳电荷需要量，并将纸料中的胶体物质凝聚成较小的絮块，再加入助留剂的各个组分，这种同时使用凝聚剂的助留体系称为三元助留体系。这里我们以不同阴离子微粒助留体系为主线，讨论各阴离子微粒助留体系的助留机理，并同时介绍阴离子微粒的性质及影响体系助留的一些因素。为突出重点，不考虑阴离子干扰物问题，将凝聚剂部分略去。

一、胶体二氧化硅类微粒助留体系

阳离子淀粉/胶体二氧化硅微粒助留体系出现最早，也是研究最为广泛的微粒助留体系之一，通过对胶体二氧化硅微粒的研究，衍生出铝表面改性的胶体二氧化硅、微凝胶二氧化硅和各种硅铝微凝胶微粒、硼改性胶体二氧化硅等。提高二氧化硅粒子的聚集程度、降低粒子的粒度以形成具有更好微絮聚性能的高结构二氧化硅是二氧化硅类微粒的发展趋势，其中离散型胶体二氧化硅微粒适于与含有大量支链淀粉的阳离子淀粉配合使用，而后来发展的结构二氧化硅可与合成阳离子聚合物组成更为有效的微粒助留体系，它们分别代表了两类不同的微粒助留体系，这里主要介绍常规胶体二氧化硅和结构二氧化硅微粒助留体系，其他二氧化硅类微粒仅作简单介绍。

1. 常规胶体二氧化硅微粒助留体系

此助留体系由带负电荷的直径约为 5nm 的离散型胶体二氧化硅和阳离子马铃薯淀粉组成。胶体二氧化硅通常由水玻璃加酸酸化或经酸性离子交换树脂去除金属离子制备。水玻璃与酸反应或经过酸性离子交换树脂形成硅酸，并聚集成粒度 1nm 左右的原生二氧化硅颗粒，这些颗粒再在 pH=7~10 和无盐条件下逐渐长大，形成颗粒粒度 5nm 左右的胶体二氧化硅。图 7-18 是 Carman 提出的胶体二氧化硅的结构示意图，溶胶内部的硅原子由硅氧烷结构连接，在表面则以硅羟基终止。表面硅羟基既赋予胶体二氧化硅极好的亲水性，也通过电离赋予其较高的表面负电性。

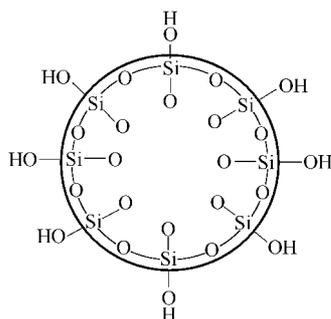


图 7-18 胶体二氧化硅的 Carman 结构模型

使用该助留体系时，纸料中首先加入淀粉，其中约 80% 是支链淀粉，具有庞大的三维结构，在纸料表面吸附时几乎不产生重构和扩散作用^[21]，而是从粒子表面伸出，提供架桥作用。因此，加入淀粉所形成的初始絮聚体具有很强的韧性，经历高剪切作用，仍保持其原有絮聚状态。但同其他桥联絮聚一样，形成的絮聚体较为松散，含有较多的水分。淀粉中约占 20% 的直链淀粉则因分子量小，其数量反而远远超过支链淀粉。在典型加入量下（5~10kg/t 浆），这些小分子可比普通聚合物多提供 3~4 倍的阳电荷位置，因此对细小纤维和填料上的表面负电荷中和更完全也

更均匀^[16]。胶体二氧化硅在高剪切之后加入，加入量为 1~3kg/t 浆。在典型加入量下，其粒子数量超过其他所有组分的数量之和^[22]。这些大量的带负电荷的微粒可穿过絮聚体，通过电中和作用将较大的絮聚体压实并使之脱水，降低阳离子淀粉的润胀性，形成小而致密的强度更高的絮聚体，图 7-19 是该微粒助留体系对细小纤维的絮聚过程示意图^[23]。

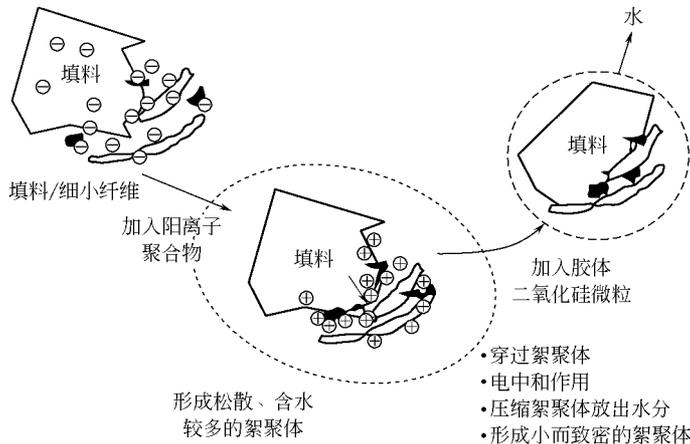


图 7-19 胶体二氧化硅微粒助留体系对细小纤维的絮聚过程示意图

由阳离子淀粉/胶体二氧化硅引发的絮聚，形成结构致密而尺寸较小的细小纤维絮聚体。细小纤维絮聚体吸附在纤维表面，随纤维一起留在纸幅中，如图 7-20 所示，有利于细小纤维组分在纸幅中的均匀分布，增加了纸页的透气性和均匀性，并将液相中不利于纸料脱水的淀粉吸附到纸料组分上。因此，在提高纸料留着率的同时也大大改善了纸料的滤水性能，并同时提高了纸张的强度。

因为胶体二氧化硅在最后的絮聚中主要起电中和作用，其电荷密度就成为影响絮聚效率的最重要因素。研究表明^[24]，胶体二氧化硅的电荷密度决定了达到其最大絮聚所需要的量，即电荷密度越高，达到其最高絮聚所需要的量越少。

常规离散型胶体二氧化硅微粒的电荷密度是由其粒度决定的，粒度越大，其电荷密度越小，因此粒度较小的胶体二氧化硅微粒絮聚效率较高。但二氧化硅的絮聚还要求微粒大于某一临界粒度，粒度太小，其本身的絮聚能力太低，所能引起的最大絮聚值较低。实验证明^[24]，对于阳离子马铃薯淀粉，这一临界粒度约为 3~5nm，与支链淀粉分子分支间的间隙（5~7nm）相当，说明当胶体二氧化硅微粒小于这一临界值时，可进入支链淀粉的分支之间而失去部分作用。但当胶体二氧化硅的粒径不小于 5nm 时，其粒径或电荷密度并不影响最大留着率的值的大小，只是影响到达到最大留着率所需要的胶体二氧化硅的量。因此，常规离散型胶体二氧化硅微粒的平均粒度一般约为 5nm，以尽量提高其电荷密度，进而提高絮聚效率。

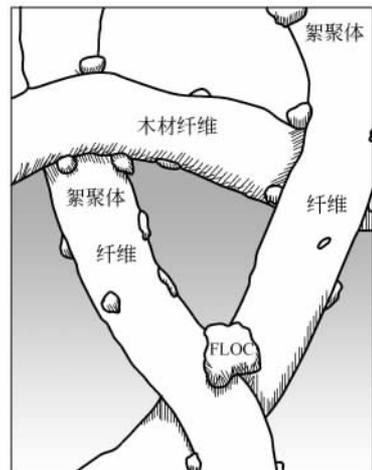


图 7-20 胶体二氧化硅微粒助留体系对细小纤维的助留作用示意图

淀粉分子的结构和尺寸对胶体二氧化硅微粒助留助滤体系同样重要。在淀粉的电荷密度相同的条件下，高分子量淀粉与胶体二氧化硅微粒组成微粒助留体系时，其助留效果显然高于低分子量淀粉与相同二氧化硅微粒组成的助留体系。但达到各自的最好助留效果所需胶体二氧化硅量是相同的^[25]。

同一离散型胶体二氧化硅微粒与线性桥联助留剂如阳离子聚丙烯酰胺配合使用时,几乎没有助留作用^[25],但与高度支化的阳离子聚丙烯酰胺却可组成极为有效的微粒助留体系^[12],说明阳离子组分的分子结构比分子量更为重要。分支结构的聚合物吸附于纸料粒子的表面几乎不经历重构,可保持较好的桥联作用,这一点可能是决定离散型胶体二氧化硅类微粒助留体系微絮聚作用的关键。将淀粉的支链淀粉组分与直链淀粉组分分离、分别与离散型胶体二氧化硅组成微粒助留体系所进行的研究也表明,使用支链淀粉时的助留助滤效果远好于直链淀粉^[22]。因此,离散型胶体二氧化硅微粒助留体系一般选用含支链淀粉较多的阳离子马铃薯淀粉为其阳离子组分,并且在淀粉糊化中尽量采用较为缓和的条件,以减少对淀粉分子的破坏。

专为胶体二氧化硅微粒助留体系开发的微粒助留专用淀粉是由100%支链淀粉组成的阳离子淀粉。一般由蜡性玉米淀粉通过各种物理和化学改性而得。其显著特征是糊化后黏度非常高,表明其分子量很大。该产品与二氧化硅具有很强的亲和性,当与胶体二氧化硅组成微粒助留体系时,助留助滤作用进一步提高,并同时提高纸页纤维间的结合强度^[26]。

除阳离子淀粉/胶体二氧化硅本身的因素外,使用条件对其助留助滤作用也很重要。胶体二氧化硅微粒的电荷密度不但与其比表面积,即粒径有关,还与其应用pH值关系很大。虽然胶体二氧化硅的等电点仅为pH值2左右,但其在pH值小于7时所带负电荷量很少,只有在pH值7~10的范围内,其表面硅醇(羟)基的电离才会产生足够高的负电性^[25]。因此胶体二氧化硅微粒助留体系仅适于中性/碱性抄纸体系。虽然目前的商品胶体二氧化硅表面已经铝酸盐改性,但其最有效pH值仍在中性范围内。

生产用水的硬度对阳离子淀粉/胶体二氧化硅的使用效果影响也很大。当纸机白水的钙离子含量超过200~300mg/L时,体系的助留助滤作用就会明显降低。因为在高盐含量条件下,尤其是像 Ca^{2+} 这样的二价盐,对填料、细小纤维和纤维表面负电荷产生强烈的屏蔽作用,从而大大降低阳离子淀粉对这些纸料组分的吸附性能和反应活性。因此胶体二氧化硅微粒助留体系不适于高硬度的生产用水体系^[27]。

2. 结构二氧化硅微粒助留体系

胶体二氧化硅的电荷密度决定了体系的絮聚效率,但其粒径小于临界粒径3~5nm时,其潜在的助留效果降低,因此其粒径一般为5nm。然而,如果将微小的胶体二氧化硅微粒如1nm的原生粒子联成枝状,则既保留了粒子的高电荷密度,又增大了微粒的实际粒度,从而可提高胶体二氧化硅的微粒助留效果。研究也证实,粒径小于3nm的胶体微粒本身不具有助留作用,但联成枝状则其助留效果明显提高,且达到最好助留效果所需胶体二氧化硅量显著降低^[24]。其中,由1~2nm原生胶体微粒联到一起的微凝胶二氧化硅的表面积为常规胶体二氧化硅的2~2.5倍,要达到同样的助留助滤效果,其用量仅为常规胶体二氧化硅的40%~50%。二氧化硅微粒助留作用与其粒度的关系说明,微粒助留体系的重要作用包括静电中和和桥联两个方面。当使用小粒度胶体二氧化硅时,静电中和是主要作用机理。随着二氧化硅微粒聚集程度的提高,如被联成枝状结构形成大尺寸的微凝胶,微粒助留机理已由离散型粒子的静电中和作用,逐渐变为长径比较大的微凝胶二氧化硅的微粒桥联机理。如使用阳离子马铃薯淀粉作阳离子组分时,粒径3~4nm的胶体二氧化硅可以进入支链淀粉的分子内,静电中和作用可压缩大絮聚体或引起大絮聚体的塌陷;而粒径5nm以上的微粒超过了支链淀粉分子分支团簇间的距离,则可在所形成的初始絮块间架桥,桥联淀粉中突出的支链淀粉分子。

常规离散型胶体二氧化硅微粒与阳离子聚丙烯酰胺配用时,助留作用很小,但联成枝状的微凝胶类二氧化硅微粒与阳离子聚丙烯酰胺配合时则具有很强的助留作用,只是获得有效絮聚所需二氧化硅的临界粒度要大些,一般为35nm。因此,要与阳离子聚丙烯酰胺形成有效的协同助留作用,微凝胶二氧化硅必须具有高电荷密度和加长的枝状结构。

由1nm原生胶体二氧化硅粒子形成的微凝胶的稳定浓度与1nm原生粒子相同,约为1%

SiO₂，不适于商品化。因此，后来发展了原生颗粒直径 2~3nm 的高微聚集程度的结构二氧化硅微粒，如图 7-21 所示。结构二氧化硅的比表面积约为 900m²/g，原生颗粒间以硅氧烷共价键结合，因此足以抵抗高速纸机的剪切作用^[23]，它与合成聚合物阳离子聚丙烯酰胺一起组成新型胶体二氧化硅微粒助留体系。

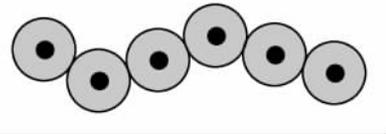


图 7-21 高度微聚集的胶体二氧化硅

先加入的阳离子聚丙烯酰胺以链圈链尾的形式吸附在纸料表面，在纸料颗粒间产生聚合物桥联絮聚作用，所形成的大而松散的桥联絮聚体尤其是纤维间形成的大絮聚体，在经历剪切作用时受到破坏，并伴随着大量聚合物分子链的劈断、聚集纤维的重新分散，使纤维表面重新暴露出更多的聚合物链段；随后加入的结构胶体二氧化硅由于高负电荷密度和高比表面积，与这些聚合物分子链的链尾作用强烈，借助于微粒桥联作用，将小絮聚体聚集到纤维上。图 7-22 是结构胶体二氧化硅微粒桥联示意图。

阳离子聚丙烯酰胺要求以足够伸展的链圈链尾形式吸附，而决定其吸附构象的主要参数是聚合物的分子量和电荷密度。使用的阳离子聚丙烯酰胺分子量在 400~1500 万 (Dalton, g/mol) 之间，电荷密度在 2%~30% (mol) 范围内。选择何种分子量和电荷密度的阳离子聚丙烯酰胺主要取决于体系的电导率、阴离子干扰物质与剪切点的相对加入位置等。加入阳离子聚丙烯酰胺后所受到的剪切作用越大，其分子量应越高，以补偿剪切作用对聚合物初始桥联絮聚的不利影响。对于电导率较高的纸料体系，阳离子聚丙烯酰胺由于受到电解质的电荷屏蔽作用，其带电基团之间的斥力减小，分子在纸料体系中以更为卷曲的形式存在，吸附时的构象就比较平伏，这时可采用电荷密度较高的阳离子聚丙烯酰胺。

如果纤维的表面电荷密度过大，阳离子聚丙烯酰胺也以平伏构象吸附，这时可通过加入阳离子位阻剂来降低阳离子聚丙烯酰胺与纤维之间的吸附作用，改善阳离子聚丙烯酰胺在纤维上的吸附构象，如图 7-23 所示。位阻剂一般为低分子量、高电荷密度的阳离子聚合物，在纤维表面主要起到电荷中和作用，以降低纤维的表面电荷。

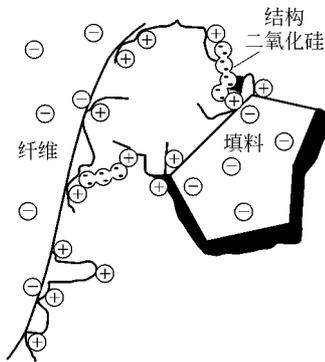


图 7-22 结构二氧化硅的微粒桥联示意图

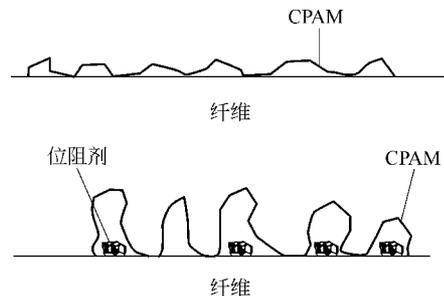


图 7-23 有与没有位阻剂时 CPAM 在纤维表面的吸附构象

虽然结构二氧化硅与原离散型胶体二氧化硅相比，可与线性的合成聚合物组分配用，明显提高了体系的适应性，但随着抄纸中白水的封闭循环和大量高得率浆和二次纤维的使用，体系的电导率和阴离子可溶性与胶体干扰物的含量不断提高，要求微粒助留体系必须适应这一发展趋势，并提高与阳离子淀粉的配合性，改善纸张强度，因此，结构二氧化硅也在不断地朝着提高其电荷密度和结构性能的方向发展。图 7-24 是到目前为止结构二氧化硅微粒所经历的发展变化。其最近所发展的高度支化的结构二氧化硅与其专用的合成阳离子固着剂和阳离子絮凝剂一起用于白水完全封闭循环的二次纤维抄纸体系中时，可取得很好的助留助滤效果，并同时改善纸张的匀度。

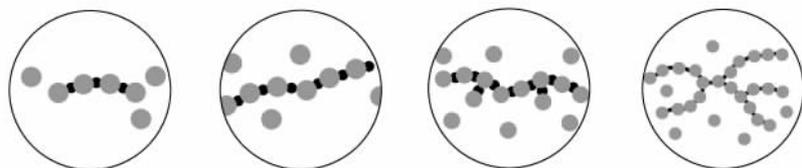


图 7-24 结构二氧化硅微粒所经历的发展变化

3. 其他二氧化硅类微粒助留体系

胶体二氧化硅表面可经铝改性后提高其表面负电性，增加溶胶的稳定性。溶胶颗粒的表面改性是与溶胶的制备过程一起进行的。一般先将硅酸钠（水玻璃）溶液用强酸型阳离子交换树脂酸化至 pH 值 2.2~3，形成硅酸；然后用硅酸钠（水玻璃）将硅酸碱性化至 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 为 30 : 1~60 : 1 后，在常温或微热（如加热至 38℃）的条件下陈化，如图 7-25 所示（无盐，pH 值 8~11）；再用氢饱和的阳离子交换树脂将二氧化硅溶胶酸化至 pH 值 7.5，既降低了溶胶中钠盐含量，提高了溶胶的稳定性，又为随后利用铝酸钠改性提供适当的碱性条件。最后将溶胶用铝酸钠溶液在 35℃ 下改性，获得铝表面改性的胶体二氧化硅。如果想提高胶体二氧化硅的表面铝改性程度，可用铝酸钠重复对溶胶改性，直到所需要的程度^[28]。利用该法制备的铝改性胶体二氧化硅具有较高的比表面积，含有少量微凝胶，与阳离子淀粉组成微粒助留体系时，提高了胶体二氧化硅的微粒助留与助滤效果，同时与中等电荷密度的阳离子聚丙烯酰胺也有较好的协同助留作用。

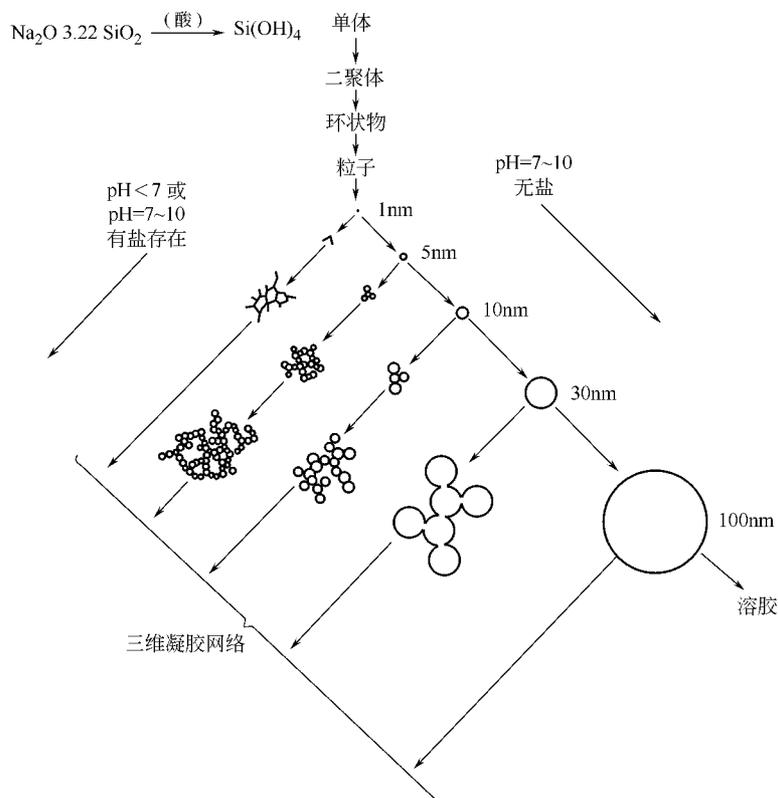


图 7-25 二氧化硅（硅酸）在不同条件下的聚合方式

利用强酸型阳离子交换树脂将稀释后的聚硅酸钠（水玻璃）酸化至 pH 值 3 左右后，形成由原生粒度 1~2nm 左右的二氧化硅粒子交联聚集而成的链状并具有三维结构的聚硅酸微凝胶，如

图 7-25 所示 (pH 值 < 7)，聚硅酸微凝胶与铝酸钠溶液反应，则形成聚合硅铝酸盐微凝胶。该微凝胶所具有的交联结构、高比表面积和高表面活性，有利于提高微粒的桥联和电中和作用，从而提高助留助滤效果^[29]。用硫酸代替阳离子交换树脂将聚硅酸盐酸化后，再用铝酸钠溶液改性也可形成聚硅铝酸盐微凝胶，但在酸化中会形成硫酸钠盐，影响微凝胶的稳定性^[29]。即使是用阳离子交换树脂酸化聚硅酸盐，所得聚硅铝酸盐微凝胶的稳定浓度也仅是 1% SiO_2 浓度。利用硫酸铝酸化聚硅酸钠水溶液所得到的聚硅铝酸盐微凝胶则仅适于现场制备^[30]。

将硅酸钠（或聚硅酸钠，水玻璃）溶液用强酸型阳离子交换树脂酸化后，在 pH 值 $8 \sim 9.5$ 下立即与四硼酸钠（硼砂）溶液（四硼酸钠溶液中事先加入氢氧化钠）在常温下反应约 1h，可获得胶体硼硅酸盐。硼与硅的摩尔比在 $1:100$ 到 $2:5$ 之间，而钠与硅的摩尔比在 $0.01 \sim 0.7$ 之间；粒度要求在 $20 \sim 80\text{nm}$ ，比表面积通常在 $700 \sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ ，其溶液浓度在 $8\% \sim 9\%$ 的 SiO_2 。胶体硼酸盐可与阳离子淀粉或凝聚剂、阳离子合成高分子絮凝剂一起用于纸料的助留与助滤，胶体硼硅酸盐的微粒助留助滤效果，要优于商品胶体二氧化硅和铝表面改性的商品胶体二氧化硅^[31]。

另外，硅酸钠水溶液分别与 MgCl_2 、 ZnCl_2 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CuCl_2 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混合物、氯化锌与硫酸铝的混合物反应形成各种硅酸盐类胶体；依次与 $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 反应形成磷硅酸锌胶体；依次与四硼酸钠、硫酸锌反应形成硼硅酸锌胶体，这些胶体均可作为微粒助留组分与阳离子聚丙烯酰胺产生协同助留作用^[32]。

二、蒙脱石类微粒助留体系

蒙脱石微粒助留体系由阳离子聚丙烯酰胺和蒙脱石微粒组成，由于阳离子聚丙烯酰胺为合成聚合物，其分子量、电荷密度和分子结构易于控制；而蒙脱石为天然矿物，结构与性能相对稳定。因此，该体系在微粒助留机理研究中常作为模型助留体系，有关其助留机理的研究较多。

1. 蒙脱石微粒助留体系及其助留机理

蒙脱石是膨润土的主要矿物成分，因此，蒙脱石微粒助留体系也常称为膨润土微粒助留体系。蒙脱石属蒙脱石（或蒙皂石）族中的二八面体矿物，呈片状，其单片长度约 300nm ，宽度 100nm ，厚度约 1nm ，由 $5 \sim 7$ 层堆积而成，图 7-26 是其层状堆积的示意图，典型的比表面积为 $700 \sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 。由于其长/厚比和比表面积较大，可在吸附的阳离子聚合物链圈链尾间架桥，它常与高分子量、低电荷密度的线性或略带分支的阳离子聚丙烯酰胺组成微粒助留体系。

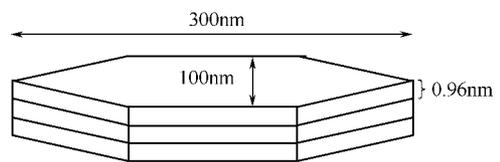


图 7-26 蒙脱石的层状堆积示意图

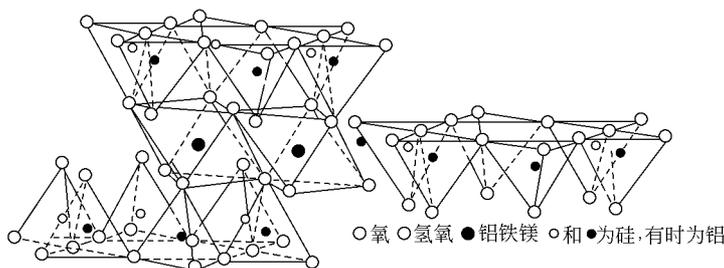


图 7-27 蒙脱石的结构示意图

蒙脱石的单位晶胞由二层硅氧四面体夹一层铝氧（羟基）八面体构成，如图 7-27 所示。四面体的顶端氧向内与八面体共用。这种结构沿 a 、 b 轴无限延长，沿 c 轴以一定的间距重叠，从

而构成了层状硅酸盐结构。层间因硅氧四面体中的硅被铝置换，铝氧（羟基）八面体中的铝被钙、镁、铁等置换而带有永久性层面负电荷；而端面上由于铝氧（羟基）八面体中铝的两性性质，在酸性介质中以 OH^- 的电离为主，产生端面正电荷，在碱性介质中则以 Al^{3+} 的电离为主，带有端面负电荷，等电点约为 pH 值 9.1。此外，蒙脱石的 Si—O 和 Al—(O, OH) 化学键在水

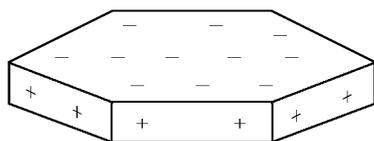


图 7-28 片状蒙脱石电荷分布示意图

介质中会发生断裂，造成端面破键，当 pH 值小于 7 时，因破键吸附 H^+ 使端面带正电荷；若 pH 值大于 7，端面则带负电荷。因此，在一般的造纸条件下蒙脱石端面常带有正电荷^[33]，如图 7-28 所示。

蒙脱石的层面负电荷又因被钙、钠等金属离子平衡而形成相应的钙基和钠基蒙脱石。钠离子作为一价阳离子使钠基蒙脱石比相应的钙基蒙脱石具有更高的 Zeta 电位（绝对值），对蒙脱石片层的结合力也小于二价的钙离子，蒙脱石分散于水中时，层间更容易剥离，具有更好的胶体稳定性^[34]。因而，作为微粒助留剂的蒙脱石一般为改性或天然的钠基蒙脱石^[35]。

使用中，高分子量、低电荷密度的阳离子聚丙烯酰胺（CPAM）首先加入纸料中，以链圈链尾的形式吸附到纸料上，并以桥联机理首先引起纸料各组分的初始絮聚。初始絮聚体，尤其是纤维间形成的大絮聚体经高剪切作用破坏后，暴露出更多的阳离子聚丙烯酰胺链段，从而为带负电荷的蒙脱石提供更多的吸附点^[36]。蒙脱石就在这些吸附于不同纸料粒子上的阳离子聚丙烯酰胺的链圈链尾之间，靠静电中和作用及与 CPAM 非带电荷链段的配合或氢键作用，将破碎后的小絮聚体重新桥联起来或将细小纤维的絮聚体直接桥联到纤维上，形成较 CPAM 初始絮聚体尺寸更小、结构更致密、强度更大、水分更低的微小絮聚体，从而在提高纸料留着率的同时也相对改善了成纸的匀度和滤水性能。图 7-29 是蒙脱石微粒助留体系对纸料的絮聚过程示意图。

蒙脱石还可与纸料悬浮液中未吸附的 CPAM 作用，在溶液中形成聚丙烯酰胺-蒙脱石复合物网络而引发纸料絮聚^[36]。虽然这部分 CPAM 的絮聚方式没有吸附到纸料上的 CPAM 与蒙脱石引发的纸料絮聚效率高，但可将 CPAM 沉积到纸料组分上，减少纸料悬浮液中的游离 CPAM，从而进一步改善纸料滤水性能。

2. 影响蒙脱石微粒助留的主要因素

因为蒙脱石靠在 CPAM 链圈链尾之间桥联引发纸料的最后絮聚，吸附于纸料上的 CPAM 的构象对絮聚效率影响非常大。CPAM 的链圈链尾从纸料表面延伸的距离越长，蒙脱石的微粒桥联效果就越好。因此任何有助于 CPAM 以延伸构象吸附的因素均有助于提高蒙脱石微粒的絮聚效率和所形成絮聚体的强度。CPAM 的电荷密度较低时，分子间的斥力较小，其在溶液中以较多的链圈形式存在，链圈更为卷曲，CPAM 在纸料组分上吸附时也会以较多的链圈链尾形式吸附。因此，适当降低 CPAM 的阳离子度会提高蒙脱石的重聚效率^[36]。

就同一 CPAM 来讲，其加入量越大，纸料表面吸附的 CPAM 越多，其分子在纸料表面可得吸附面积越小，最后 CPAM 只能以更为延伸的构象吸附于纸料上^[37]，因此也就越有利于蒙脱石在其间的微粒桥联。同时 CPAM 在纸料表面覆盖程度提高，增加了蒙脱石的可得吸附点，由此可见微粒助留体系在阳离子聚合物加入量较高时才能充分发挥其絮聚潜能。这与一般的桥联和电荷补丁型聚合物的絮聚是有差异的。

加入量较低时，CPAM 会以平伏构象吸附到纤维上。但如果预先加入适量的位阻剂即低分

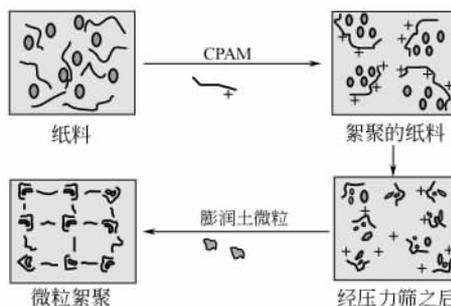


图 7-29 蒙脱石微粒助留体系对纸料的絮聚过程示意图

子量、高电荷密度的阳离子聚合物,如聚二烯丙基二甲基氯化铵 (poly-DADMAC),使纸料组分的部分表面预先被这些低分子量的阳离子聚合物覆盖,就可阻止 CPAM 在加入量较低时向平伏构象重构,从而显著提高蒙脱石的絮聚效率,虽然这时 CPAM 单组分体系的絮聚效率会有所降低^[36]。

作为微粒助留的关键组分,蒙脱石本身的性质同样也极为重要。在蒙脱石悬浮液的制备中,降低悬浮液的浓度和增加分散时的剪切作用,可提高蒙脱石在水中的分散程度,显著提高其微粒絮聚效率^[38]。然而,利用超声波处理蒙脱石悬浮液,虽然可提高蒙脱石的分散性,粒度显著降低,但由于超声波的空化作用产生的冲击波和微射流减少了颗粒表面吸附的水分子,降低了蒙脱石颗粒的水化程度,其助留作用反而降低。

蒙脱石由于来源不同,钠化方法不同也使其性质差异很大。研究表明,怀俄明型(低电荷型)蒙脱石的结晶程度较低,粒度较小,因此改性后其悬浮性较好,助留效果也较好;而切托型(高电荷)蒙脱石的结晶程度较高,粒度较大,改性后悬浮性较差,助留效果也稍差^[39],但切托型蒙脱石的助留作用受干燥方式和超声波处理的影响较小。碳酸钠改性的蒙脱石 pH 值较高,相应钠基蒙脱石的润胀性能较好;而柠檬酸钠改性蒙脱石的分散性较好,表观粒度较小,但干燥后蒙脱石的聚集程度较高,重新分散在水中时其表观粒度反而较碳酸钠改性蒙脱石大。尽管如此,柠檬酸钠改性蒙脱石的助留效果仍然要稍好于碳酸钠改性蒙脱石,尤其是在酸性抄纸条件下,使用怀俄明型蒙脱石时,柠檬酸钠改性蒙脱石的助留效果明显好于碳酸钠改性蒙脱石^[40]。

纸料中加入 CPAM 后,可吸附到纸料上的蒙脱石量随 CPAM 吸附量的提高而迅速提高,至 CPAM 对纸料达到最大覆盖度时,蒙脱石的吸附量也同时达到最高值。因此,微粒助留体系达到最大絮聚时所需蒙脱石的量与加入 CPAM 的量成正比例。

影响 CPAM 对纸料吸附的因素和蒙脱石对 CPAM 吸附的因素也同样会影响蒙脱石的微粒助留作用。如电解质,在其浓度较高时对 CPAM、纸料组分及蒙脱石电荷产生屏蔽作用,使纸料组分对 CPAM 的吸附量降低,同时也使 CPAM 对蒙脱石的吸附量降低。所以,CPAM/蒙脱石微粒助留体系的絮聚效率随之降低。虽然由于蒙脱石的加入,使体系的絮聚指数比仅使用 CPAM 时受电解质的影响要小些,但至 NaCl 浓度为 200mmol/L 时,CPAM/蒙脱石微粒助留体系的絮聚指数也已经很小。

在 CPAM/蒙脱石微粒助留体系的絮聚机理中,还包括由 CPAM 所引发的初始絮聚体的破坏,即初始絮聚体所经历的剪切作用对 CPAM/蒙脱石助留体系助留作用的影响。

在低剪切速率下,所经历的剪切时间较短时,CPAM 引发的絮聚体并未真正破坏,蒙脱石微粒是在 CPAM 引发的完整絮聚体之间桥联,因此,所形成的纸料絮聚体尺寸和絮聚指数均较高^[41]。但随着所经历剪切时间的延长,由于 CPAM 在纸料组分表面的重构,所形成的平伏构象不利于蒙脱石微粒的吸附桥联,因此絮聚指数降低,部分纤维絮聚体以单根纤维形式解离,絮聚体尺寸基本保持不变。当经历更长剪切时间、使 CPAM 所引发的初始絮聚体破坏时,则絮聚体破坏所暴露出的 CPAM 链段提高了蒙脱石的吸附作用,絮聚指数又开始回升。

在高剪切速率下,所经历的剪切时间较短、CPAM 形成的初始絮聚体未被破坏时,同低剪切一样絮聚指数也较高。随着剪切时间的延长,初始絮聚体被破坏、吸附的 CPAM 链段向更为平伏的构象重构时,降低了蒙脱石的桥联能力;但由于絮聚体的破裂同时也增加了蒙脱石的可吸附表面,并增加了絮聚体内部 CPAM 和蒙脱石作用的可能性,结果在经历长时间的高剪切作用之后,CPAM/蒙脱石助留体系引发的纸料絮聚体尺寸和絮聚指数均保持不变^[5]。不过在絮聚体破坏之前也存在絮聚指数降低现象。

因此,在 CPAM/蒙脱石助留体系中,于 CPAM 在纸料组分上经历重构之前或在 CPAM 所引发的絮聚破坏之后,加入蒙脱石均能获得较高的絮聚能力。但这两种絮聚对纸页匀度、滤水性能的影响是否相同还有待研究。

蒙脱石加入后至脱水前与纸料的接触时间对纸料的助留作用也有影响。由于纤维、CPAM 和蒙脱石微粒之间的碰撞频率非常高，蒙脱石对纸料上 CPAM 的吸附也非常快。在湍流中，大约 1s，纸料的絮聚就达到一个最大值^[42]。之后，随着时间的延长，絮聚指数和平均絮聚体尺寸略有下降。

3. 蒙脱石微粒助留体系的絮聚模型

阳离子聚丙烯酰胺/蒙脱石微粒絮聚模型是根据桥联絮聚理论建立的^[43]。桥联絮聚理论假设，絮聚率 F 与颗粒间碰撞频率和引起桥联的有效碰撞因子 E 成正比，而在湍流条件下颗粒间的碰撞频率与粒子数量 N_0 的平方成正比。因此，絮聚率表达式为：

$$F = kEN_0^2 \quad (7-10)$$

有效碰撞因子 E 描述了引起颗粒发生桥联的碰撞概率，实际上也间接地描述了体系的絮聚效率（式中 k 为比例常数）。

如图 7-30 所示，按照桥联理论，吸附有聚合物的粒子表面仅与第二个粒子未吸附聚合物的表面碰撞才会引起桥联，反之亦然。因此，

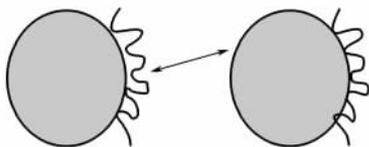


图 7-30 聚合物在两颗粒间的桥联絮聚示意图

$$E = 2\theta(1-\theta) \quad (7-11)$$

式中， θ 为吸附的聚合物分子对粒子表面的覆盖度 ($\theta < 1$)。

对于阳离子聚丙烯酰胺/蒙脱石微粒助留体系，进一步考虑了低分子量、高电荷密度的位阻剂及高分子量聚合物吸附层的延伸构象对碰撞频率的影响，并进一步假设如下。

① 吸附的分子（或微粒）在吸附表面随机分布，且设低分子量位阻剂对颗粒表面的覆盖度为 φ ，高分子量聚合物 CPAM 的覆盖度为 θ ，微粒对吸附有 CPAM 的颗粒表面的覆盖度为 τ 。

② 吸附表面上已吸附低分子量聚合物的部位对桥联聚合物（CPAM）不再可及，低分子量聚合物没有桥联能力，低分子量聚合物的表面覆盖度决定了高分子量桥联聚合物对吸附表面的可及性。

③ 低分子量非桥联聚合物和高分子量桥联聚合物在吸附表面上的有效位置相同，即 $(\theta + \varphi) \leq 1$ 。

④ 阴离子微粒，如蒙脱石，通过被高分子桥联聚合物覆盖的表面部位 θ 和被阴离子微粒蒙脱石覆盖的部位 τ 之间的作用引起絮聚。

⑤ 阴离子微粒蒙脱石不吸附到覆盖有低分子量非桥联聚合物的表面上。

⑥ 高分子量桥联聚合物的吸附层可以采取延伸构象，这一构象可提高碰撞频率。

⑦ 体系总有效碰撞因子是桥联聚合物引发的絮聚、带负电荷微粒引发的絮聚和桥联聚合物吸附层延伸所提高的絮聚的各有效碰撞因子的总和。

图 7-31 是加有位阻剂的蒙脱石微粒助留体系的絮聚模型示意图。显然，由于低分子量位阻剂的引入，桥联聚合物的吸附位置减少，但其吸附构象更加向外延伸。

桥联聚合物引发的絮聚，仅发生在吸附有高分子桥联聚合物但未覆盖有阴离子微粒的表面与另一颗粒中未被任何聚合物或微粒覆盖的表面之间。因此体系中仅由桥联聚合物引发的絮聚的有效碰撞因子为：

$$E_{\text{bridge}} = 2\theta(1-\tau)(1-\theta-\varphi) \quad (7-12)$$

阴离子微粒引发的絮聚，为吸附有桥联聚合物又同时吸附有阴离子微粒的表面与另一颗粒中仅吸附有桥联聚合物的表面之间的作用。因此，微粒絮聚的有效碰撞因子为：

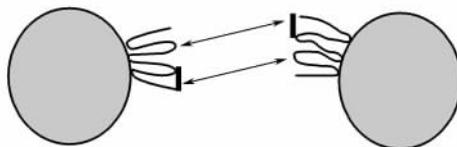


图 7-31 加有位阻剂的蒙脱石微粒助留体系的絮聚模型示意图

$$E_{\mu\text{part}} = 2\theta \cdot \tau \cdot \theta(1-\tau) = 2\theta^2 \tau(1-\tau) \quad (7-13)$$

桥联聚合物吸附时其延伸构象所提高的絮聚，首先与桥联聚合物的延伸程度有关，而这一延伸程度与吸附的低分子量聚合物的覆盖度即 φ 值成正比。同时，提高 CPAM 加入量，即提高桥联聚合物的覆盖率，聚合物也以更伸展的构象吸附。但这部分对 E 的作用不能通过向桥联模型中加入一个简单的参数来表达。

利用 CPAM 在胶体二氧化硅微粒上吸附层的水力厚度实验数据与曲线进行拟合，得出这部分对 E 的作用为：

$$E_{\text{layer}} = a[1 - e^{-b\theta/(1-\varphi)}] \quad (7-14)$$

其中， a 、 b 为常数， $(1-\varphi)$ 是为考虑位阻剂的作用而并入式中的。

这样，微粒助留体系的总有效碰撞因子为：

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{bridge}} + E_{\mu\text{part}} + E_{\text{layer}} \\ &= 2\theta(1-\tau)(1-\theta-\varphi) + 2\theta^2 \tau(1-\tau) + a[1 - e^{-b\theta/(1-\varphi)}] \end{aligned} \quad (7-15)$$

当体系中不加位阻剂及微粒组分时， $\varphi=0$ ， $\tau=0$ ， E 为：

$$E = E_{\text{bridge}} + E_{\text{layer}} = 2\theta(1-\theta) + a(1 - e^{b\theta}) \quad (7-16)$$

图 7-32 是加入位阻剂时在不同的位阻剂覆盖度 φ 下计算的桥联聚合物的有效碰撞因子 E_{bridge} 与其表面覆盖度 θ 之间的关系。可以看到，随着 φ 的提高， E_{bridge} 降低，且其最大值向低 θ 方向移动。表明位阻剂占据部分颗粒表面之后，影响了颗粒间的有效桥联絮聚碰撞。

图 7-33 表示在不加位阻剂和微粒组分 ($\varphi=0$ ， $\tau=0$) 时所计算的有效碰撞因子 E_{bridge} 、 E_{layer} 及总有效碰撞因子 E 与粒子表面覆盖度 θ 之间的关系曲线， $E = E_{\text{bridge}} + E_{\text{layer}}$ 。可以看到，桥联聚合物在粒子表面覆盖度接近 50% 时，获最大有效碰撞因子，即此时的絮聚效率最高。之后，随 θ 提高而逐步降低。但在表面覆盖度 θ 接近于 1 时，即使没有微粒的加入，也有一定程度的絮聚，这与实验结果是一致的，而这部分絮聚由 E_{layer} 表示出来。

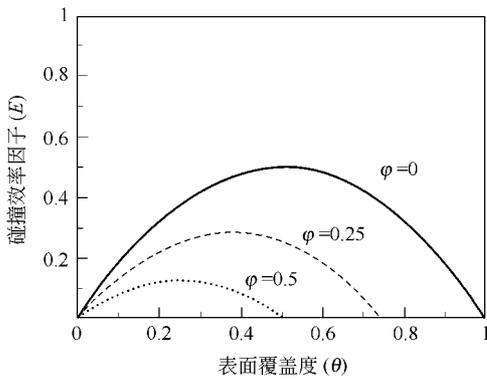


图 7-32 在不同 φ 下计算的 E_{bridge} 与 θ 之间的关系

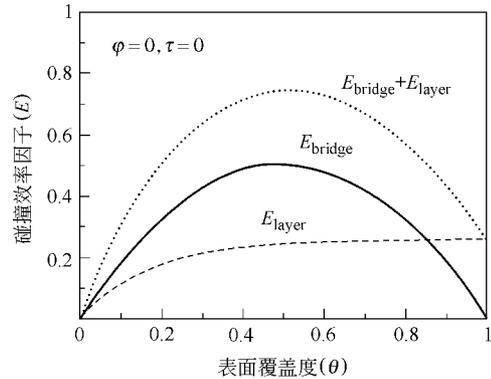


图 7-33 不加位阻剂和微粒组分时的有效碰撞因子与表面覆盖度 θ 之间的关系

图 7-34 表示微粒的表面覆盖度 $\tau=0.5$ 、不加低分子位阻剂 ($\varphi=0$) 时有效碰撞因子与桥联聚合物表面覆盖度 θ 之间的关系，此时的总有效碰撞因子为 $E = E_{\text{bridge}} + E_{\mu\text{part}} + E_{\text{layer}}$ 。

如图所示，由微粒加入引起的有效碰撞 $E_{\mu\text{part}}$ 随桥联聚合物覆盖度 θ 的增加急剧提高，使得纸料总絮聚效率也随之一直提高，并在表面覆盖度 θ 为 1 时絮聚效率最高。这与实验研究结果也是一致的。

图 7-35 是根据模型计算的不加位阻剂时，各有效碰撞因子随微粒覆盖度 τ 的变化情况。可以看到，微粒组分引发的有效碰撞因子 $E_{\mu\text{part}}$ 随 τ 的变化情况与 E_{bridge} 随 θ 的变化情况一致，也在 $\tau=0.5$ 时获得其最高絮聚效率，但其絮聚效率一直随 θ 值提高。

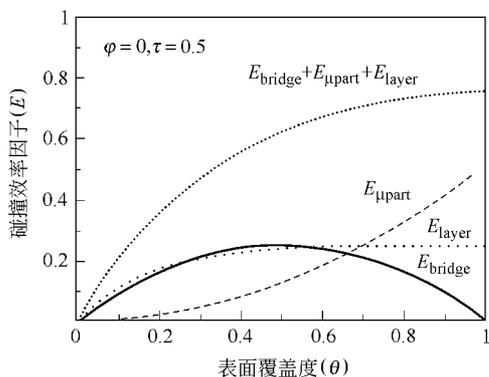


图 7-34 不加位阻剂时的有效碰撞因子与表面覆盖度 θ 之间的关系

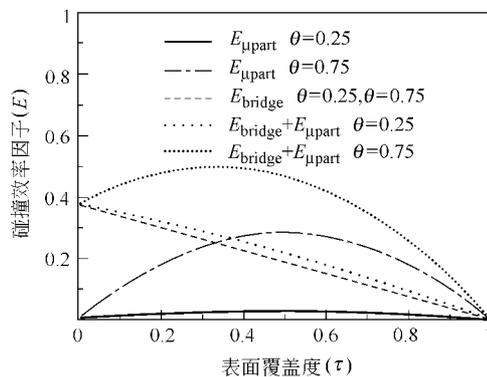


图 7-35 有效碰撞因子与微粒覆盖度 τ 之间的关系
(E_{bridge} 在 $\theta=0.25$ 和 0.75 时重合)

由于微粒组分的加入，由桥联聚合物引发的絮聚随 τ 值呈直线下降（这可能过分估计了桥联效率的降低），但体系的总絮聚效率仍在 $\tau=0.5$ 时最高。这也与实验情况基本一致。

因此，该絮聚模型可以较好地预测桥联聚合物（如 CPAM）及以桥联絮聚为主要絮聚机理的微粒助留体系（如 CPAM/蒙脱石体系）的絮聚行为。

但该模型没有考虑阳离子聚合物吸附后的动态变化（如重构、扩散）、微粒的大小、聚合物的电荷密度、分支和留在溶液中的聚合物，而这些因素也影响微粒助留体系的絮聚效率。

4. 蒙脱石/非离子或阴离子聚丙烯酰胺微粒助留体系

在以机械浆或二次纤维浆、脱墨废纸浆（超过 80%，或 100%）为主的纸料体系（如新闻纸、挂面纸板）中，由于存在着大量的阴离子干扰物和电解质（电导率超过 $1500\mu\text{s}/\text{cm}$ ，一般为 $2000\sim 3000\mu\text{s}/\text{cm}$ ，甚至更高），一般以阳离子聚合物作为高分子絮凝剂的助留体系往往达不到满意的助留助滤效果，即使加入低分子量的阳离子凝聚剂，也由于纸料中大量的阴离子干扰物而效果不明显，且成本也过高。这是因为体系中的大量电解质对纸料各组分电荷产生屏蔽作用，使得静电引力作用变得很弱；相反，絮凝剂与纸料组分间、蒙脱石与纤维和填料等之间以氢键为主的次价键力变为主要作用力，因此，阳离子絮聚剂反而无法发挥其电荷优势。而非离子和阴离子

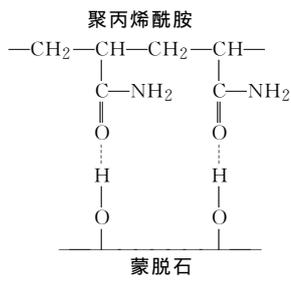


图 7-36 蒙脱石与聚丙烯酰胺之间的氢键作用

聚合物与纸料组分和蒙脱石形成氢键的能力则不受电解质的影响，采用高分子的非离子或阴离子聚合物与蒙脱石组成的特殊微粒助留体系尤其有效。蒙脱石与非离子聚丙烯酰胺的氢键作用如图 7-36 所示。

聚合物可含有 2%（以离子单体所占摩尔比计）以上的阴离子基团、1% 以下的阳离子基团，其阴离子基团可多达 10% 或 20%，甚至更高，但阳离子基团一般不超过 1%。也可将阳离子聚合物与阴离子聚合物一起使用，但仍需使复合物保持在非离子或略带阴离子的配比下使用^[44]。

使用该体系时，首先将非离子或阴离子聚合物加入纸料中，引起纸料的初始絮聚，其加入量不能太低，以保证所形成的絮聚体经剪切作用后只破碎成适当的小絮块，并非完全解体，而这些微小絮聚体受到持续的剪切作用仍可保持稳定。这种最佳助留效果加入量一般在 0.03%~0.1% 的范围内。纸料絮聚体经历剪切作用破碎成小絮聚体后，再在纸料上网之前加入同样带有负电荷的蒙脱石微粒，蒙脱石的加入量一般在 0.1%~0.3% 之间。蒙脱石靠氢键作用在吸附于纸料组分的非离子或阴离子聚丙

烯酰胺链段间产生桥联，引起纸料的微絮聚。

5. 锂蒙脱石微粒助留体系

锂蒙脱石 (hectorite) 是比蒙脱石粒度更小、更均一的蒙脱石类微粒助留剂，其助留效率更高。锂蒙脱石又称锂皂石和锂皂土，与蒙脱石同属蒙脱石（蒙皂石）族，是由两层硅氧四面体和夹于其间的一层镁氧（羟基）八面体构成的 2：1 型层状镁硅酸盐矿物。锂蒙脱石与蒙脱石的不同之处在于其八面体层的配位中心原子为镁和少量的锂，属三八面体；而蒙脱石八面体层的配位中心原子为铝和少量的镁和铁，属二八面体，如图 7-37 所示，且锂蒙脱石中镁氧（羟基）八面体层中氟代替了部分羟基。

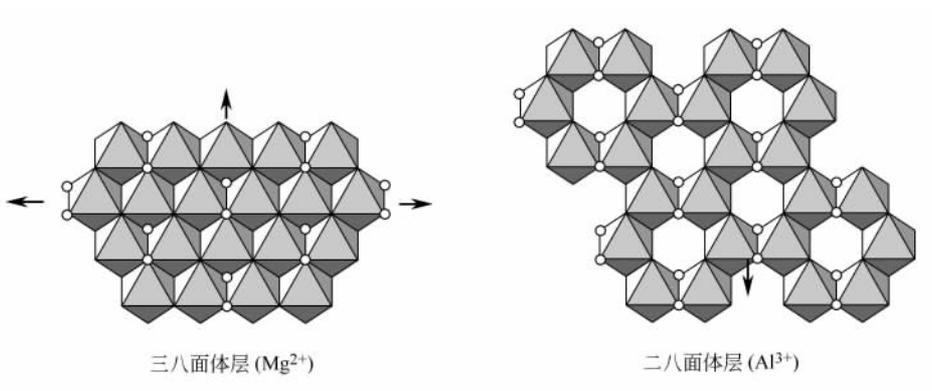


图 7-37 铝氧（羟基）八面体和镁氧（羟基）八面体平面投影图

锂蒙脱石的八面体层中的二价镁离子被一价的锂离子同相置换，形成永久性的层面负电荷，并由钠、钙、锂等阳离子平衡。干燥时，阳离子吸附到层间，将单层的锂蒙脱石结合到一起，形成多层结构，图 7-38 所示的是锂蒙脱石的层状结构。同蒙脱石一样，锂蒙脱石的边缘也带有正电荷，由晶体边缘的羟基吸附其他离子形成。其层间的可交换阳离子也有钙、镁、钠、甚至还有锂离子，但作为助留剂使用时，为了提高其表面 Zeta 电位和分散性，一般采用层间阳离子为钠离子的产品。

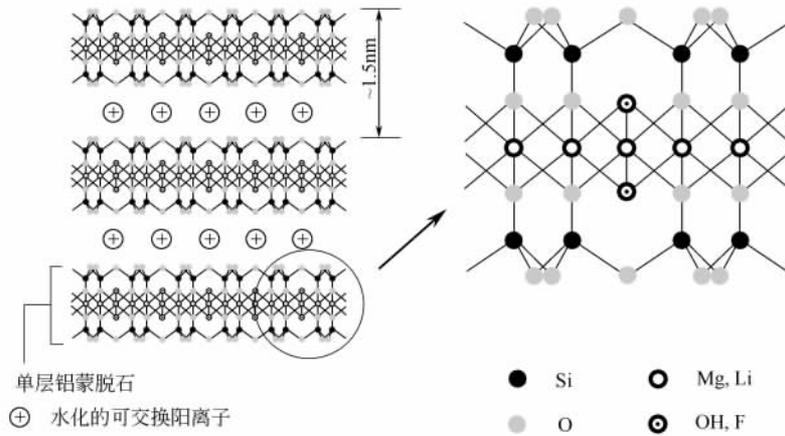


图 7-38 锂蒙脱石的层状结构

自然界中锂蒙脱石资源稀少，除美国加利福尼亚州的 Hector 矿山外，世界上很少有大规模开采的工业矿床，其他国家均使用合成锂蒙脱石。不管是天然锂蒙脱石还是合成锂蒙脱石，其粒径均远远小于蒙脱石，且其阳离子交换能力也比蒙脱石高（锂蒙脱石为 80~150meq/100g，蒙脱石一般为 60~90meq/100g），因此，其比表面积和膨胀性远远大于一般的蒙脱石，并具有较高的

负电荷密度^[45]。

合成锂蒙脱石为圆盘状晶体，如图 7-39 所示，其表面负电荷的密度为 50~55meq/100g，边缘正电荷密度为 4~5meq/100g。每个圆盘状晶体由 30000~40000 个晶胞在同一层面上重复构成，其直径约为 25nm，每个晶胞由上下各 4 个硅氧四面体和中间 6 个镁（锂）氧八面体组成，晶胞的高度就是圆盘状晶体的厚度，不到 1nm。因此，合成锂蒙脱石分散于水中即成为胶体，加之其较大的直径与厚度之比，当与高分子量的絮聚剂阳离子聚丙烯酰胺组成微粒助留体系时，在吸附于纸料的聚合物链段间具有很好的吸附与微粒桥联作用，其微粒助留效率明显高于粒度较大的普通蒙脱石。对苇浆加填滑石粉纸料体系的助留实验表明，在同样 CPAM 加入量下（0.04%）锂蒙脱石的加入量为 0.2% 时即达到其最好助留效果，而蒙脱石一般要到 0.3%~0.4%^[46]。而且，由于合成锂蒙脱石良好的胶体性能和较高的负电荷密度，所产生的微絮聚体比一般微粒助留体系更致密、含更少的间隙水、尺寸更小更均一，可同时获得良好的纸张匀度，显著提高纸料的滤水性能和纸料留着率。

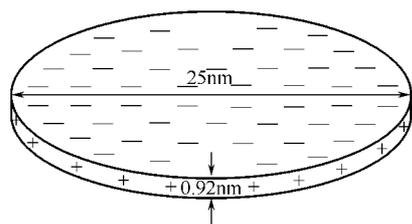


图 7-39 合成锂蒙脱石晶体示意图

合成锂蒙脱石微粒体系的助留机理也包括由高分子絮聚剂引起的大规模絮聚、大絮聚体在高剪切作用下的破坏和由合成锂蒙脱石胶体微粒对小絮聚体的桥联重聚与对絮聚体的压缩作用。但锂蒙脱石在某种程度上兼具纳米粒子胶体二氧化硅和尺度较大的蒙脱石的性质，它不但与合成高分子阳离子聚丙烯酰胺组成非常有效的微粒助留体系，还可与电荷密度很低的阳离子聚丙烯酰胺（如 1eq/kg）、具有中高分子量的天然聚合物如阳离子淀粉组成有效的微粒助留体系，而蒙脱石则不能^[45]。

合成锂蒙脱石由于颜色较浅，不含铁，不影响纸张的白度，可用于各种纸张的抄造中。新闻纸中含有较多的细小纤维和胶体组分，这些细小纤维与胶体组分具有很大的比表面积，严重降低了纸料的滤水性能，一些常规助留体系往往不能使其留在纸页中。锂蒙脱石微粒助留体系对提高新闻纸纸料的滤水性能和留着率、改善填料在新闻纸中的 Z 向分布具有很大的优势，因此，目前多用于新闻纸的生产中。而且，锂蒙脱石既可与阳离子高分子絮凝剂配合使用，也可与阴离子高分子絮凝剂配合使用，还可以将锂蒙脱石微粒组分先加到纸料中，以获得最大的桥联作用。

锂蒙脱石的主要优势之一就是粒子的各个方向均具有纳米尺度，在水中形成稳定的胶体。因此，在制备锂蒙脱石胶体时必须保证大部分的锂蒙脱石以单片晶体的形式存在。

三、氢氧化铝类微粒助留体系

阳离子淀粉/现场合成的氢氧化铝是三大经典微粒助留体系之一，并由该体系衍生出聚铝类微粒助留体系，其中包括聚合氯化铝（聚合硫酸铝）和聚合硅酸硫酸铝微粒助留体系。

1. 现场合成氢氧化铝的微粒助留体系

常规氢氧化铝微粒助留体系由阳离子马铃薯淀粉和胶体氢氧化铝组成，胶体氢氧化铝由硫酸铝与氢氧化钠现场制备。阳离子淀粉首先加入预先碱化的纸料中，此时由于纸料体系的碱度很高，纤维和细小纤维表面羧基几乎全部电离，纤维表面负电荷密度较高，同时一般的填料也因对 OH⁻ 的吸附或电离作用而具有较高的负电性。淀粉分子在纸料粒子表面以较为平伏的构象吸附，对纸料组分的桥联作用相对减弱，尤其经历高剪切作用后，在纸料表面形成阳电荷补丁，高剪切之后加入的硫酸铝与预先加入的碱进行碱化水解反应生成阴离子的胶体氢氧化铝，并在纸料组分上的阳离子淀粉补丁之间进行交联^[47]，引起纸料的重聚。

由铝盐化学可知，硫酸铝碱性水解仅在很窄的 pH 值范围内形成带足够高负电荷的氢氧化铝胶体。因此，控制抄纸体系的 pH 值极为重要。实验结果表明，硫酸铝加入后 pH 值约为 8，即相当于 [OH⁻]/[Al³⁺] 摩尔比等于 3 时，所形成的氢氧化铝胶体具有最大的协同助留作用。

该体系的助留效果还与两组分的加入顺序有关。虽然在淀粉之前加入硫酸铝也会产生一定的协同助留作用，但由于阴离子的胶体氢氧化铝难于吸附到纤维组分上，加入阳离子淀粉后与之在液相中交联所产生的絮聚效果远不如与吸附到纤维上的阳离子淀粉之间的交联更有效，因此其协同作用效果也以先加淀粉的方式更明显。

与其他微粒助留体系类似，氢氧化铝微粒助留体系的助留效果也是随阳离子淀粉加入量的增加而提高的，而且当淀粉的加入量高达 3% 时，助留效果仍随淀粉量的增加而提高。这说明阳离子淀粉对纸料表面覆盖程度的提高，有利于氢氧化铝微粒的电中和和交联作用。而且，淀粉加入量越高，达到该微粒助留体系相应的最大助留作用所需硫酸铝的量也越高。

除氢氧化钠之外，还可以用碳酸钠或碳酸氢钠来碱化硫酸铝。实验表明，当 $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Al}^{3+}] = 1.5$ 时，使用碳酸钠比氢氧化钠效果更好些^[47]。

2. 聚铝类无机聚合物直接水解的微粒助留体系

除利用硫酸铝的碱性水解形成氢氧化铝类胶体之外，还可利用预碱化的聚合氯化铝和聚合硫酸铝直接水解形成氢氧化铝类胶体，与阳离子淀粉组成微粒助留体系，从而省去了纸浆的预碱化。实验表明，利用聚合氯化铝和聚合硫酸铝直接与阳离子马铃薯淀粉组成微粒助留体系时，其助留效果甚至比常规氢氧化铝微粒助留体系更好^[47]。

利用聚合硅酸硫酸铝与阳离子或两性淀粉组成的微粒助留助滤体系实际上也属于聚铝直接水解的氢氧化铝类微粒助留体系。聚合硅酸硫酸铝是为克服聚合硫酸铝贮存稳定性差而引入少量硅的聚铝类无机聚合物。由硫酸铝、聚硅酸钠（水玻璃）和铝酸钠先在低温高剪切下反应形成无定形沉淀物，再将沉淀物经高温胶溶（煮解）而成。其结构形态和水解特性类似于聚合硫酸铝^[48,49]，与阳离子淀粉组成微粒助留体系时，利用的也是其易水解形成氢氧化铝类胶体的特性。但其水解速度远快于同碱化度的聚合氯化铝，又很容易获得比聚合硫酸铝碱化度高得多的稳定产品，因此更适于单独作微粒助留组分。研究表明，由于两性淀粉本身的助留效果要好于阳离子淀粉，聚合硅酸硫酸铝可与两性淀粉组成更为有效的微粒助留体系^[3]，聚合硅酸硫酸铝的碱化度越高，越容易水解形成胶体微粒，其微粒助留效果越好^[50]。这种微粒助留体系对细小纤维和填料，尤其是对施胶胶料等小粒子组分具有更专一的助留作用^[51]。

聚铝类无机聚合物因属铝盐水解的中间产物，其水解所形成的氢氧化铝类胶体物质和硫酸铝一样，也仅在中性到微碱性时才带有足够高的负电荷。因此，这类微粒助留体系也是在中性到微碱性的抄纸 pH 值范围内更有效。尤其是聚合硅酸硫酸铝微粒助留体系在 pH 值 5~9 的范围内，其助留效果随 pH 值的提高而提高^[27]。

此外，由阳离子淀粉和聚铝类无机聚合物如聚合氯化铝、聚合硫酸铝组成的微粒助留体系，对 Ca^{2+} 不像胶体二氧化硅微粒助留体系那样敏感，尤其是滤水，在 Ca^{2+} 浓度相当高时，仍保持其最好的助滤性能^[27]。

因为阳离子马铃薯淀粉及两性淀粉同时含有阴离子基团，而聚铝一般具有暂时维持其原有结构形态的趋势，因此在其加入纸浆最初的几分钟内带有一定的正电荷，这一瞬间带正电荷的聚铝微粒可吸附于填料、细小纤维和纤维上并使之凝聚。之后，当加入含阴离子基团的淀粉时，再由淀粉引起纸料更大规模的絮聚。因此，聚铝类微粒还可先于两性淀粉加入纸料中。先加聚铝时，体系的助留效果要稍差，但其助滤性能（以加拿大游离度表征）却较好，说明两种加入顺序的絮聚机理是有区别的。

如对聚合硅酸硫酸铝（碱化度 50%）/两性淀粉微粒助留体系的研究表明，先加淀粉、再加聚合硅酸硫酸铝，体系的助留作用随淀粉加入量的提高而提高，具有典型阴离子微粒助留体系的特征；先加聚合硅酸硫酸铝后加淀粉，体系则在淀粉加入量 1.5% 时达到其最大助留作用，再增加淀粉加入量，其助留作用也不再提高，具有桥联絮聚的部分特征；而将淀粉与聚合硅酸硫酸铝几乎同时加入时，则在淀粉加入量 2.5% 时达其最大助留作用，介于前两种加入顺序之间^[27]。

四、有机微聚物助留体系

有机高分子聚合物具有柔韧的分子链、可控的电荷和功能性基及独特的链圈链尾结构，可在颗粒间引发桥联絮聚，其絮聚效率远高于一般的无机物；而无机微粒具有三维的固体结构、离子化的表面和纳米尺度，可在聚合物所引发的桥联大絮聚体破碎成小絮聚体后，与小絮聚体吸附的聚合物链段作用形成小而致密的絮聚体，进一步提高纸料留着率和滤水性能并改善纸页匀度，是微粒絮聚的关键组分。有机微聚物则结合了有机高分子聚合物和无机微粒两者的特征，既具有柔软聚合物的链段、链束、链圈、链尾、可控的电荷和功能性基，又具有理想无机微粒的三维纳米结构，有机微聚物的结构示意图如图 7-40 所示^[52]。因此，它可作为微粒组分，与高分子量的阳离子絮聚剂或阴离子絮聚剂组成微粒助留体系，也可作为桥联微聚物单独使用。当与阳离子聚合物组成微粒助留体系时，与一般微粒助留体系不同的是，加入少量的硫酸铝（或聚合氯化铝）对提高该体系的助留性能起到重要作用，因此，有机微聚物助留体系常与少量（0.05%~0.25%）硫酸铝联合使用^[53]。

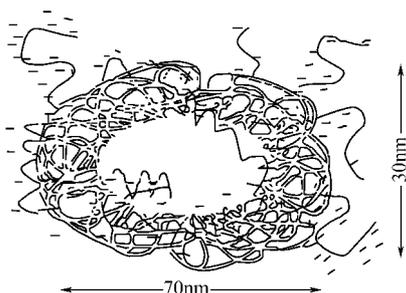


图 7-40 有机微聚物的结构示意图

阴离子有机微聚物一般由丙烯酰胺、丙烯酸和足量交联剂如亚甲基二丙烯酰胺经反相微乳液聚合而成^[54]，为不溶于水的有机微粒。未交联的微聚物粒度要求小于 60nm（指非连续相液滴的尺寸，微聚物的微网络结构经干燥后在透射显微镜下的微胶乳粒度为 30~90nm），其阴离子单体与非离子单体的比例一般在 30:70~40:60。与高分子阳离子絮聚剂组成微聚物助留体系时，应首先将阳离子高分子聚合物如阳离子聚丙烯酰胺加入纸料中，一般加在冲浆泵或压力筛之前的稀释浆料中；硫酸铝则与高分子聚合物一起或在其之前加入稀释后的浆料中，引起纸料的初始絮聚，初始絮聚体经冲浆泵和（或）压力筛的剪切作用破碎成小絮聚体后，再由在压力筛后加入的阴离子有机微聚物进行微粒吸附凝聚，形成微粒絮聚体。微聚物结构柔韧，更有利于与经过初始絮聚的纸料组分间作用。因此，对于一般加填量（20%或 25%~30%）的纸料，有机微聚物可在较低的加入量下获得与其他无机微粒相近的助留作用，因而获得较好的成纸匀度。当纸张的加填量较高时（如 50%），阴离子有机微聚物在较低的加入量下可获得更好的助留性能^[53]，所能达到的助留作用远高于一般的微粒助留体系。因而，有机微聚物助留体系更适于高加填的纸张，硫酸铝的典型加入量为 0.14%（3lb/t），阳离子聚丙烯酰胺的典型加入量为 0.014%~0.023%，阴离子有机微聚物的典型加入量也为 0.014%~0.023%^[55]。该体系还可与阳离子淀粉一起使用，阳离子淀粉可作为第一组分加入纸料中，有助于进一步提高纸料留着率和纸料滤水性能，但同样要加少量硫酸铝。

有机微聚物与阳离子淀粉、硫酸铝和阴离子聚丙烯酰胺一起使用时，各组分的加入顺序与使用阳离子聚丙烯酰胺时类似。与一般胶体二氧化硅微粒助留体系不同的是，有机微聚物可与各种取代度、分子量和类型的淀粉产生较好的协同助留作用，受淀粉本身性质的影响远小于胶体二氧化硅^[53]。

第五节 阳离子微粒助留体系

阳离子微粒助留体系一般由阳离子有机或无机微粒与阴离子或阳离子聚合物组成。阳离子微粒最早出现在专利中，如经絮聚改性的阳离子胶体二氧化硅与阳离子淀粉、阳离子或阴离子聚丙烯酰胺组成助留体系。后来陆续出现了经乳液和微乳液聚合^[56]及无皂乳液聚合技术合成的有机阳离子微粒^[8]，并确定了阳离子微粒与阴离子聚合物的协同助留作用。此外，还出现了一些阳离子无机微粒，如氧化铝^[57]、氢氧化镁铝^[58]及阳离子有机蒙脱石^[59]等。

一、阳离子有机微粒

由苯乙烯与烯基阳离子单体在有交联剂或无交联剂存在的条件下通过反相乳液/微乳液聚合或无皂乳液聚合，就可得到阳离子有机微粒。如苯乙烯与甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)和交联剂二乙烯基苯通过阳离子引发剂2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基-二异丁脒)二盐酸盐引发的乳液/微乳液聚合，可得到粒度小于100nm的阳离子有机微粒^[56]；通过苯乙烯与甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、烯基苄基三甲基氯化铵和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的无皂乳液聚合则得到不含表面活性剂的不溶性阳离子有机微粒^[8]。图7-41是苯乙烯与甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵以9:1的摩尔比例经无皂乳液聚合所得粒度215nm的阳离子有机微粒的扫描电镜照片^[8]。显然，无皂乳液聚合的阳离子有机微粒以单分散的球形颗粒存在。

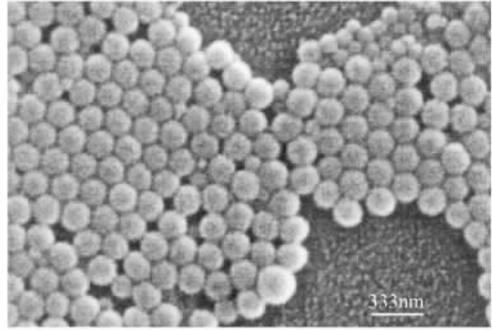


图7-41 经无皂乳液聚合所得阳离子有机微粒的扫描电镜照片

阳离子有机微粒与阳离子或阴离子聚合物组成助留体系时，一般以先加入阳离子微粒后加高分子聚合物的方式获得更好的协同助留作用，且该种加入方式可显著减少达到体系最大助留作用所需要的阴离子或阳离子高分子聚合物的用量^[8,60]。有关阳离子微粒助留机理的研究较少，并缺乏系统性，当阳离子有机微粒与阴离子高分子聚合物一起使用时，一般可认为^[56]，先加入的阳离子微粒首先吸附在纸料组分的表面形成阳电荷的补丁，随后加入的阴离子聚合物就吸附在这些阳离子微粒所形成的阳电荷补丁上，引起纸料组分间的桥联絮聚。图7-42是阳离子微粒助留的补丁-桥联絮聚示意图。

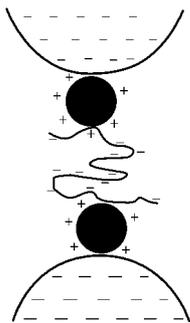


图7-42 阳离子微粒助留的补丁-桥联絮聚示意图

由于每一个“桥”都包含两种组分，比任何单一组分构成的“桥”都长，因此，阳离子微粒助留体系絮聚效率很高。其中阳离子微粒的粒度越小，体系的絮聚效率越高。

与普通双聚合物的补丁-桥联絮聚不同的是：①微粒补丁的厚度大于聚合物补丁，因为聚合物补丁常以平伏的构象吸附在纸料表面；②微粒与纸料组分的电中和作用仅发生在与纸料组分接触的微粒部分，微粒的其余部分仍带有很高的正电荷，而聚合物吸附在纸料组分上之后，由于带有正电荷的大部分分子链直接与纸料组分接触，大部分正电荷都被纸料组分中和掉；③聚合物补丁随着时间的延长会向纸料孔隙内扩散而降低其效用，微粒补丁则不会^[56]。

当阳离子有机微粒与阳离子聚合物组成助留体系时，阳离子微粒预先吸附于纸料组分表面可与后来加入的阳离子聚合物产生斥力，防止聚合物分子在纸料组分的表面重构或以平伏构象吸附，从而改善阳离子聚合物在纸料表面的吸附构象，使之以更为延伸的构象在纸料间产生桥联作用，从而提高了阳离子聚合物的絮聚效率和效果^[60]。

阳离子有机微粒的粒度对其协同助留作用也有着较大的影响，一般粒度越小，其与高分子聚合物的协同助留作用越好。如直径54nm的阳离子有机微粒可大幅度提高沉淀碳酸钙填料的留着率，而当粒子直径高达364nm时，就已经失去了助留作用^[56]。与阳离子有机微粒一起使用的高分子聚合物，主要起桥联絮聚作用，因此，其分子量越高，助留效果越好。

此外，由丙烯酰胺、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵和交联剂亚甲基二丙烯酰胺经反相微乳液聚合也可合成与阴离子有机微聚物结构相似的阳离子有机微聚物，该阳离子有机微聚物作为阳离子有机微粒可与高分子量的阴离子聚丙烯酰胺组成阳离子有机微粒（或微聚物）助留体系^[53]。阳

离子有机微聚物助留体系，也常与硫酸铝一起使用。使用时首先将硫酸铝加入纸料中，随后加入阴离子聚丙烯酰胺，由阴离子聚丙烯酰胺首先引起纸料的初始絮聚，最后加入阳离子有机微聚物，引起纸料的微絮聚。

树枝状聚合物与阳离子有机微聚物有相似之处，也是高度分支的、具有三维空间结构的聚合物，但与阳离子有机微聚物不同的是，其结构对称，分子链间的缠绕很少，可呈规则的球形，表面阳电性很强，粒度很小，甚至比胶体二氧化硅的粒度还小。图 7-43 是第四代树枝状聚丙烯亚胺的分子结构示意图。

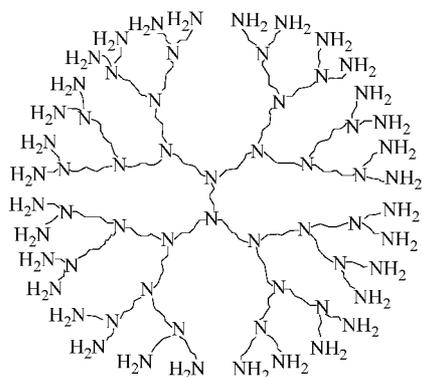


图 7-43 第四代树枝状聚丙烯亚胺的分子结构示意图

树枝状聚丙烯亚胺是目前较为成熟的一种树枝状聚合物，可以 1,4-丁二胺或 1,2-乙二胺为核，将丙烯腈通过 Michael 加成反应连接到胺上，腈基被还原为胺基后，得到一代的树枝状聚胺，多次重复上述反应，可得到不同代数 (G_n) 的树枝状聚胺，每代聚胺的末端胺基数量为 2^n ，如四代聚胺的末端胺基数为 2^4 。因此，其表面电荷密度非常高，加上其纳米尺度，作为阳离子有机微粒具有很大的潜力。研究表明，它与阳离子絮聚剂配合使用，对含有机机械浆和脱墨浆的新闻纸浆具有很好的助留助滤作用^[61]。

二、阳离子无机微粒

阳离子胶体二氧化硅是最早出现在专利中的阳离子无机微粒，由聚合氯化铝对去除钠离子的胶体二氧化硅进行表面改性获得，粒度一般为 3.5~14nm，表面铝与硅的比例一般在 1:2~4:1 之间，可与高分子量的阳离子聚合物如阳离子聚丙烯酰胺配合使用。当阳离子胶体二氧化硅的粒度较小时（小于 5.5nm），先加阳离子聚合物后加阳离子二氧化硅微粒的方式可取得较好的助留效果；而当阳离子胶体二氧化硅的粒度较大时（7nm），则先加阳离子胶体二氧化硅后加阳离子聚合物的方式助留效果更好。阳离子胶体二氧化硅在助留中中和了部分纸料中的可溶性阴离子干扰物，因此，与高分子量的阳离子聚合物组成的微粒助留体系可在阳离子聚合物加入量较低的情况下显著提高纸料的留着与滤水性能，并适于在含有大量机械浆和二次纤维的纸料体系中使用^[62]。

阳离子胶体二氧化硅也可与阴离子聚合物组成微粒助留体系。该体系所采用的阳离子胶体二氧化硅要求其表面铝与硅之比最好为 1:1，粒度在 10~30nm 之间，并加有磷酸盐等稳定剂。这种微粒助留体系尤其适于含有未漂机械浆和由于白水循环而含有大量木素磺酸盐、树脂酸的纸料体系，所形成的絮聚体具有较好的抗剪切性能。一般先将阳离子胶体二氧化硅加入稀释的纸料中，后加入阴离子聚合物，但实际上两种组分的加入顺序对纸料的助留作用和所形成絮聚体的抗剪切性能影响不大。两种组分的典型加入量均为 0.2%~0.5%（对绝干纸料），其中，要求阴离子聚合物为高分子量、低电荷密度的阴离子聚丙烯酰胺^[63]。

阳离子氧化铝微粒是近几年发展起来的一种纤维状合成勃姆石 (boehmite) 微粒（图 7-44 是合成勃姆石的透射电镜照片），它与阳离子高分子聚合物或阴离子高分子聚合物均可组成微粒助留体系。勃姆石的化学式为 $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ，是一种棒状的晶体，由铝氧（羟基）八面体以瓦楞状形式排列成层，层间通过氢键结合，如图 7-45 (a) 所示，图 7-45 (b) 是从侧面观察时的结构视图。勃姆石晶体本身较脆，分散于水中时不会像蒙脱石那样发生润胀。造纸用微粒勃姆石实际上是其

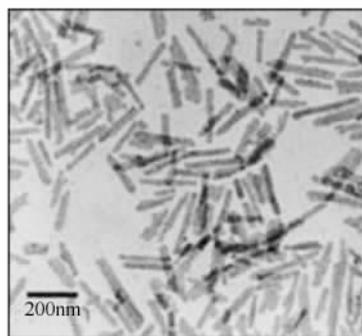


图 7-44 合成勃姆石的透射电镜照片

表面含有相当量乙酸盐的乙酸勃姆石胶体^[64]。可由碱式乙酸铝 ($\text{Al}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 加热水解形成一水氧化铝，一水氧化铝聚合形成勃姆石纤维，其粒度主要由水解温度和时间等决定，造纸中所用微粒应小于 $1\mu\text{m}$ ，要求其中乙酸与氧化铝的比例大于 1:4，微粒的 Zeta 电位大于 25mv，以获得分散性能良好的稳定胶体。

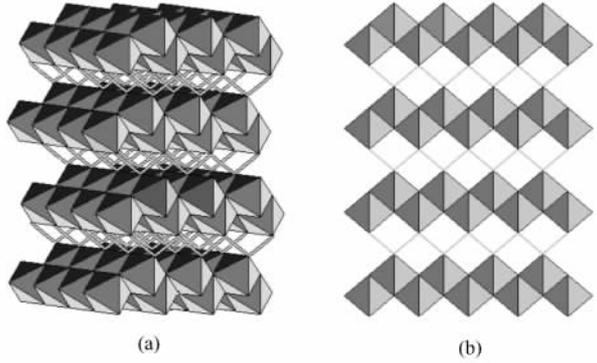


图 7-45 勃姆石的结构示意图

氧化铝微粒与阳离子聚合物组成微粒助留体系时，尤其适于含有大量阴离子干扰物的高电导率抄纸体系的助留，而且助留组分的加入顺序并不重要，如高分子的絮聚剂可在冲浆泵或压力筛之前先加入纸料中，所形成的絮聚体经冲浆泵和/或压力筛的剪切作用破坏后，再加入阳离子氧化铝微粒，形成最后的微粒絮聚。阳离子氧化铝微粒也可先加入纸料

中，之后再加入高分子量的阳离子聚合物如阳离子聚丙烯酰胺，以桥联机理引起纸料的最后絮聚。最后加入阳离子聚合物，与其他微粒助留体系相比，在相同的助留作用下，可大幅度降低其使用量。

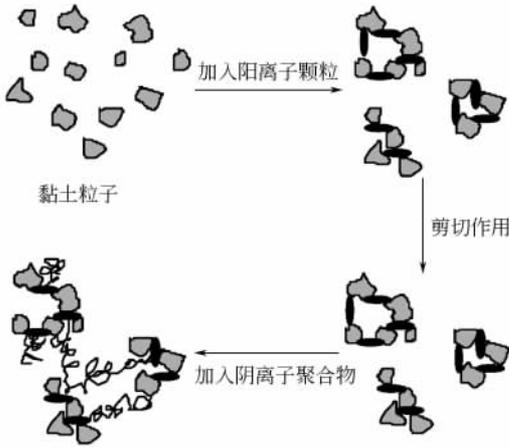


图 7-46 氧化铝微粒/阴离子聚合物对黏土的絮聚作用示意图

氧化铝微粒还可与阴离子聚合物组成助留体系，而且在对黏土絮聚作用的研究中发现，该体系与加入阳离子聚合物时相比，可在较低的聚合物加入量下对黏土获得良好的絮聚作用。其中阳离子氧化铝微粒先加入纸料中，通过桥联和电中和作用引起纸料的部分絮聚，由于纤维状的氧化铝微粒粒度较小，在黏土粒子间所形成的“桥”较短，因此，形成的絮聚体较小，而且由于氧化铝微粒电荷密度较高，与黏土粒子间的作用较强，所形成的絮聚体不易受到剪切作用的破坏。

由于无机的氧化铝微粒刚性较大，其吸附于黏土粒子表面时仍保持其正电性，这样，当高分子量、低电荷密度的阴离子聚合物加入时，就可在初始絮聚体中的阳离子氧化铝微粒之间或在黏土带有正电荷的边缘之间桥联，引起纸料的进一步絮聚。由于最后的絮聚由桥联机理引起，因此，阴离子聚合物的分子量越高絮聚效率就越高，可在较低的加入量下获得良好的助留作用。图 7-46 是氧化铝微粒/阴离子聚合物对黏土的絮聚作用示意图^[65]。由于纤维状阳离子氧化铝的初始微粒絮聚，阳离子氧化铝/阴离子聚丙烯酰胺微粒助留体系所引发的纸料絮聚要比相应的阴离子聚丙烯酰胺所引发的纸料絮聚具有更好的抗剪切作用。

氧化铝微粒的表面电荷取决于体系的 pH 值，pH 值越低，其电荷密度越大，因此，氧化铝微粒在 pH 值很低时 (pH=3) 具有较强的絮聚能力，而在造纸常用的 pH 值范围 (pH=6~9) 内絮聚能力较差。

阳离子氧化铝/阴离子聚丙烯酰胺微粒助留体系在使用中也可先加入阴离子聚丙烯酰胺，引起纸料的絮聚后，再加入阳离子氧化铝微粒引起纸料的最后絮聚。但所形成的絮聚体尺寸较大，可能对纸页的匀度不利^[57]。

类水滑石、水滑石溶胶也是一类潜在的阳离子无机微粒，它们是一类带有正电荷的层状混合

金属氢氧化物，包括天然水滑石、合成水滑石和各种类水滑石。天然水滑石为镁氧（羟基）和铝氧（羟基）八面体构成的混合层状镁铝氢氧化物，八面体之间靠共用边连接到一起，镁铝摩尔比为 3:1，晶层中由于三价铝离子对二价镁离子的同相置换而带有永久性正电荷，其正电荷由层间碳酸根离子所平衡，图 7-47 是天然水滑石的理想结构示意图^[66]。

合成水滑石和类水滑石与天然水滑石结构类似，但可具有不同的层间阴离子、镁铝比例、甚至不同的混合金属离子，如 Mg^{2+} 全部或部分被 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等二价金属离子取代， Al^{3+} 全部或部分被 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 等三价金属离子取代， Mg^{2+} 、 Al^{3+} 同时被其他相应的二价和三价金属离子部分取代或全部取代所形成的各种层间阴离子的混合金属化合物。此外，类水滑石还包括在水滑石结构中引入一价金属离子形成的三元混合金属氢氧化物，如氢氧化镁铝锂。这些混合金属氢氧化物均带有表面正电荷，并可通过控制合成条件形成纳米尺度的晶体。如利用 NaOH 或氨水分别共沉淀 $MgCl_2$ 和 $AlCl_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 和 $Al(NO_3)_3$ 的混合盐溶液，再经老化、洗涤和胶溶可获得带有正电荷的粒度 100~200nm 的层间阴离子分别为 Cl^- 和 NO_3^- 的各种镁铝比例的氢氧化镁铝溶胶；同样利用 NaOH 和 Na_2CO_3 共沉淀 $Mg(NO_3)_2$ 和 $Al(NO_3)_3$ 的混合盐溶液，可获得层间阴离子为 CO_3^{2-} 的各种镁铝比例的氢氧化镁铝溶胶。氢氧化镁铝溶胶的胶粒为很薄的六角形片状晶体，边缘较为清晰，图 7-48 是层间阴离子为 NO_3^- 的氢氧化镁铝的透射电镜照片。

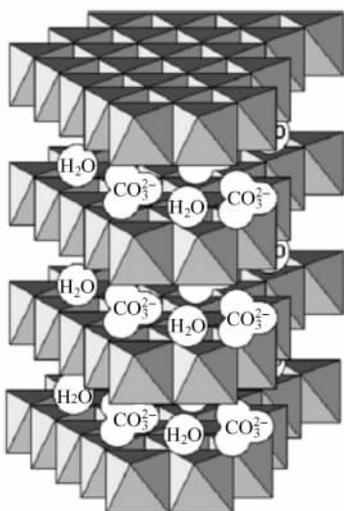


图 7-47 天然水滑石的理想结构示意图

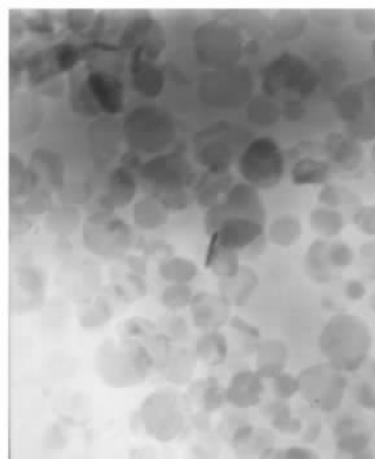


图 7-48 层间阴离子为 NO_3^- 的氢氧化镁铝的透射电镜照片（放大 8 万倍）

因为氢氧化镁铝胶体的正电荷由铝对镁的同相置换产生，为永久性正电荷，因此，各种层间阴离子的氢氧化镁铝胶体在 pH 值 3~10 的很大范围内均带有较高的正电荷，且其 Zeta 电位受 pH 值影响较小^[67]。

对滑石粉加填的麦草浆和苇浆的助留实验证实，层间阴离子为 Cl^- 、 NO_3^- 和 CO_3^{2-} 的氢氧化镁铝胶体均可与高分子量的阴离子聚丙烯酰胺组成有效的阳离子微粒助留体系，并以先加氢氧化镁铝微粒再加阴离子聚丙烯酰胺的顺序获得最好的协同助留作用^[67]。对于镁铝摩尔比相近的氢氧化镁铝溶胶，层间阴离子为 CO_3^{2-} 时，由于二价 CO_3^{2-} 对其片状晶体的静电吸引作用较强，使氢氧化镁铝胶体粒子之间易于聚集，而且二价 CO_3^{2-} 也使得氢氧化镁铝胶体粒子的双电层较薄、Zeta 电位较低，影响胶体的分散性，与阴离子聚丙烯酰胺的协同助留效果和效率均相对较差。而层间阴离子为 Cl^- 的氢氧化镁铝胶体，则由于胶体的 Zeta 电位较高、粒度较小，其与阴离子聚丙烯酰胺的协同助留效率较高，可在较低的加入量下获得其最大助留作用。

镁铝摩尔比与氢氧化镁铝胶体的电荷密度和粒度有一定的关系，因此，镁铝摩尔比对氢氧化镁铝的协同助留作用有一定的影响，但其影响是非常复杂的。因为在镁铝混合金属氢氧化物结构层中， Al^{3+} 、 Mg^{2+} 居于层中八面体结构中心，并在同一层内随机分布。由Loweustein定律可知^[66]，共享边的 $\text{Mg}^{2+}(\text{OH})_6$ 八面体是不显电性的，而 $\text{Al}^{3+}(\text{OH})_6$ 八面体带有正电荷，当氢氧化镁铝的结构层中有两个 $\text{Al}^{3+}(\text{OH})_6$ 八面体相邻形成共享边时，由于电荷斥力而造成结构不稳定，为避免氢氧化铝镁中 $\text{Al}^{3+}(\text{OH})_6$ 八面体之间共享边，镁铝之间的最小摩尔比是2:1。当镁铝之间的摩尔比小于2:1时，多余的铝就以三水铝石 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 的形式与氢氧化铝镁共存^[68]，从而相对减少反应产物的永久性正电荷；但三水铝石由于吸附 Al^{3+} 而带正电荷，吸附 OH^- 而带负电荷，由此也增加了pH值对氢氧化镁铝胶体的正电性的影响。因此，在不同的pH值下，各种镁铝摩尔比的氢氧化镁铝胶体与阴离子聚丙烯酰胺的协同助留作用的差异是随之变化的，且由于不同镁铝摩尔比所形成的氢氧化镁铝晶体的增长速度不同，在相同合成条件下其晶体的粒度也有所不同。如层间阴离子为 Cl^- 的氢氧化镁铝胶体，镁铝初始摩尔比为3:1的样品在其原始pH值下Zeta电位较高，但镁铝摩尔比为3:1的氢氧化镁铝晶粒增长速度较快，在同样制备条件下粒度最大。因此，尽管镁铝摩尔比为3:1的氢氧化镁铝胶体的Zeta电位较高，但其协同助留作用却相对较低^[58]。然而可以肯定的是，氢氧化镁铝胶体的粒度是影响其协同助留作用的主要因素，粒度越小，其协同助留效率越高。这可能与其单位质量下的粒子数量和微粒对纸料组分的吸附动力学有关。

与其他阳离子微粒助留体系相似，氢氧化镁铝微粒以静电作用吸附于带有负电荷的纸料表面。如图7-49所示^[69]，对于尺度较大的纤维，其片状的粒子仅以面-面形式吸附于纤维表面，在纤维表面形成很多阳电荷覆盖点，而对纤维本身的絮聚作用很小，且作为刚性纳米粒子，其吸附构象不会随时间发生变化，也很难受到剪切作用的影响。电中和和微粒桥联作用会引起细小纤维的凝聚，形成细小纤维的微絮聚体，如图7-50所示，由于氢氧化镁铝粒度小、电荷密度高、比表面积大，与细小纤维之间的作用很强，因而形成的细小纤维絮聚体尺度较小、强度较大，具有一定的抗剪切能力。聚集后的细小纤维与纤维之间由电中和作用也能形成部分聚集，如图7-51所示，但结合强度较低。总之，氢氧化镁铝本身对纸料的絮聚作用是相当有限的。然而，在保证氢氧化镁铝与纸料混合均匀的前提下，

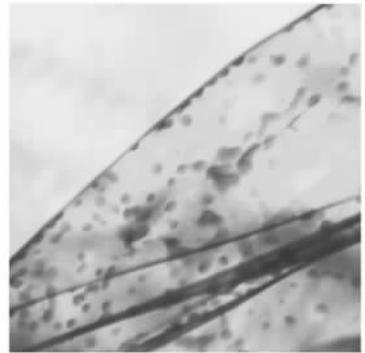


图 7-49 氢氧化镁铝在纤维上的吸附 (TEM, 放大 4 万倍)

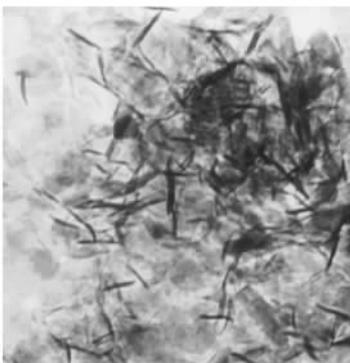


图 7-50 氢氧化镁铝对细小纤维的聚集 (TEM, 放大 7 万倍)

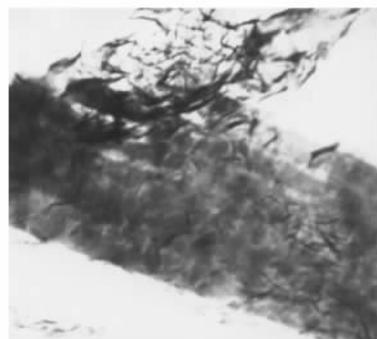


图 7-51 氢氧化镁铝对细小纤维与纤维的聚集 (TEM, 放大 5 万倍)

氢氧化镁铝作为第一组分加入后纸料所经历的剪切作用时间和剪切作用的大小对其助留作用和对加入阴离子聚丙烯酰胺的最后絮聚影响很小^[70]。

由于阴离子聚丙烯酰胺与阳离子氢氧化镁铝微粒之间的静电作用，当阴离子聚丙烯酰胺最后加入纸料中时，长链的聚丙烯酰胺分子就以桥联机理在吸附于纤维、细小纤维上的氢氧化镁铝微粒之间桥联，进一步将细小纤维絮聚体絮聚到纤维组分上，提高纸料留着率。由于最后的絮聚由桥联机理引起，因此，加入阴离子聚丙烯酰胺后如果经历过长的作用时间和较高的剪切作用，就会降低纸料的絮聚程度，从而降低氢氧化镁铝/阴离子聚丙烯酰胺体系的助留作用。

第六节 聚氧化乙烯类助留体系

聚氧化乙烯（简称 PEO）是一种聚醚型的线性高分子聚合物，属非离子型聚电解质，通常由环氧乙烷在多相催化剂作用下开环聚合而成，如图 7-52 所示。聚氧化乙烯具有很强的配位能力，能和许多有机物和无机电解质，如酚类、酚醛树脂、明矾、磺化木素等形成复合物。因此，对木素中的酚型基团具有较强的亲和力，可以吸附在机械浆上，并引发细小纤维的聚集。机械浆中大量的阴离子可溶性和胶体性物质（DCS）与常规的阳离子聚合电解质类助留剂发生反应而降低其助留效果^[71]，而非离子型聚氧化乙烯可以避开这一不利影响，保持较好的助留效果，使之逐步成为含有大量机械浆的新闻纸和相关纸种的专用助留剂。

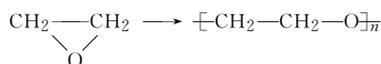


图 7-52 聚氧化乙烯的合成

单一的聚氧化乙烯助留体系对细小组分的吸附具有选择性，要获得较好的助留作用，往往需要第二组分作为辅助剂，部分 DCS 组分对某些纸料体系可起到辅助剂的作用。一般情况下要达到较好的助留效果，聚氧化乙烯需要与合成辅助剂（如酚醛树脂）一起配合使用，因而，聚氧化乙烯类助留体系一般为 PEO/CF 二元助留体系。此外，PEO 还与酚类微粒组成一种新型微粒助留体系^[72]。因为 PEO 本身为非离子型聚合物，很难用一般聚电解质的絮凝机理来解释，所以 PEO 类助留体系的助留机理一直是研究与争论的焦点^[73,74]。

一、PEO 单组分助留体系

要取得良好的絮聚效果，作为助留剂使用的聚氧化乙烯分子量一般要在 200 万以上^[71]，最好达到 700 万或更高，而高分子量的 PEO 即使是在低浓度下也很难在水中溶解，但是聚氧化乙烯在水溶液中的溶解状态对其助留作用的影响很大，因此这里先介绍 PEO 的溶解性能。

1. PEO 在水溶液中的溶解性能

当 PEO 分散在水溶液中时其分子可以相互缠结的状态保持相当长的时间，这些缠结的大分子就像分子量更大的 PEO 分子，能更有效地引起纸料的絮聚。PEO 充分溶解后，在体系中建立起热力学平衡。研究发现^[75]，在 PEO 的溶液体系中，溶解性的 PEO 分子与含有大量 PEO 分子的簇状物处于平衡状态。当 PEO 浓度为 250×10^{-6} 时，簇状物中的 PEO 分子大约占总 PEO 分子的 15%。凝胶渗透色谱法（GPC）及动、静态光散射法已经证实了这些平衡簇状物的存在。这些簇状物的尺寸约为 400nm，通过过滤可将其从溶液中除去。然而将滤液存放大约一天后，这种簇状物又会自发地生成。这些簇状物与 PEO 的非平衡性缠结物不同，PEO 的平衡簇状物不能吸附在胶乳颗粒上，而 PEO 的缠结物却可以^[76]。目前，这些簇状物是否在造纸过程中起作用还不清楚。在造纸过程中，当使用分子量很大的 PEO 时，溶液中自由分布的缠结物与簇状物尺寸相似，很难将二者区分开来^[77]。

PEO 水溶液的黏度会随着时间的延长而降低，并常常将这一现象归结为 PEO 的降解。但研究发现^[71]，将完全溶解的 PEO 水溶液在高剪切下搅拌 24h，用凝胶渗透色谱法（GPC）没有检测出 PEO 分子量的变化。黏度的降低很可能与 PEO 分子缠结物的解离有关。

2. PEO 的桥联絮聚作用

非离子型水溶性聚合物既可作为胶体分散体系的稳定剂，也可以作为絮凝剂，这主要取决于聚合物对颗粒的吸附和在胶体粒子表面的覆盖率。单分散的胶乳粒子^[78]和多分散的白土粒子^[79]可在没有辅助剂的情况下对 PEO 产生吸附作用，因此，PEO 可以通过桥联作用引发它们的絮聚，也可以通过空间位阻作用使体系保持稳定。图 7-53 是颗粒表面双电层厚度 κ^{-1} 和吸附聚合物层厚度 δ 与体系稳定性的关系示意图，体系的胶体行为主要取决于两个参数^[78,79]：第一个参数为 $\kappa\delta$ ，即聚合物在粒子表面吸附层的厚度 (δ) 与双电层厚度 (κ^{-1}) 之比；第二个参数为 θ ，即聚合物在粒子表面的覆盖率。在 $\theta=0$ 及 $\theta=1$ 两种情况下，颗粒之间由于静电斥力 ($\theta=0$) 或空间位阻作用 ($\theta=1$) 而处于稳定状态；而当 $\theta < 1$ 且 $\kappa\delta < 1$ 时，聚合物吸附层在双电层以内，不能伸展出来，因此体系也是相当稳定的；当 $\theta < 1$ 且 $\kappa\delta > 1$ 时，聚合物吸附层可以伸出双电层，从而通过架桥作用使体系中模型填料胶乳或白土粒子发生絮聚而失稳。理论上，当粒子表面的聚合物覆盖率为 50% 时，体系中粒子可发生良好的絮聚，从而实现粒子的最大留着。

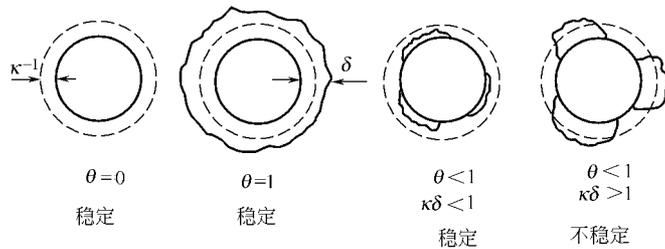


图 7-53 颗粒表面双电层厚度 κ^{-1} 和吸附聚合物层厚度 δ 与体系稳定性的关系示意图

体系的絮聚速度主要取决于三个参数^[77]：粒子表面 PEO 吸附层厚度 δ_{pol} 、静电斥力的作用距离 δ_{el} 和 PEO 在颗粒表面的覆盖率 θ ，如图 7-54 所示。静电斥力的作用距离 δ_{el} 是指静电斥力与桥联作用达到平衡时的距离，主要取决于粒子的双电层厚度（离子强度）和表面电势（或表面电荷密度）。当 $\delta_{pol} < \delta_{el}$ 时，体系颗粒间由于静电斥力保持稳定，增加体系中电解质的浓度，导致 δ_{el} 减小，至达到临界凝聚浓度时，体系开始絮聚 ($\delta_{pol} = \delta_{el}$)。增加 PEO 加入量至体系 $\delta_{pol} > \delta_{el}$ 而 $\theta < 1$ 时，体系也产生絮聚，但过量加入 PEO，使 θ 趋近于 1，体系则由于空间位阻作用而保持稳定。

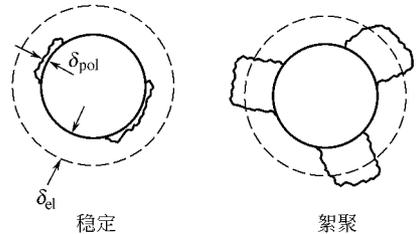


图 7-54 体系的稳定性与 PEO 吸附层厚度 δ_{pol} 和静电斥力的作用距离 δ_{el} 之间的关系

3. PEO 缠结物与 PEO 的絮凝作用

研究表明，PEO 对纸料中细小组分的助留作用随着 PEO 与水溶液接触时间的延长而减弱^[80]。因为当分子量较高时，PEO 在水溶液中不易溶解，且 PEO 分子在一定时间内以相互缠结的形式存在于溶液中，这种缠结的高分子如同更高分子量的 PEO，可以产生更好的助留效果。随着 PEO 与水溶液接触时间的延长，缠结的 PEO 分子不断解离，溶液的黏性逐渐丧失，其助留效果也完全丧失。因此，PEO 缠结物对于体系细小组分的留着是十分重要的。缠结物的存在能够促进聚合物架桥作用，原因如下。(a) 较大的缠结物能够在颗粒表面形成较厚的聚合物吸附层，由此增加颗粒的水力半径；(b) 与单个的聚合物分子链相比，结构较为复杂的缠结物在引起颗粒絮聚之前，在颗粒表面不会因发生重构而变得平伏，有利于桥联絮聚。但用新制备的 PEO 水溶液不易起到稳定（分散）白土的作用，因为 PEO 分子以缠结的形式吸附在白土颗粒表面，需要加入更多的 PEO 才能超过其颗粒絮聚的覆盖率^[81]。

4. 非对称桥联机理

完全溶解的 PEO 分子只能吸附在白土粒子上，而不能吸附在漂白硫酸盐阔叶木纤维上。当 PEO 先加到纤维中再与白土混合或 PEO 直接加到纤维与白土的混合物中时，白土粒子不能沉积到纤维上。然而，将 PEO 与白土粒子预先混合后再加到纤维中，PEO 明显地引起白土粒子在纤维表面的沉积，且沉积量随 PEO 与白土粒子混合时间的延长而减少^[74]，说明 PEO 预先吸附到白土上之后，可以在白土粒子和其没有吸附作用的纤维之间产生桥联絮聚作用。产生这种桥联絮聚的原因是 PEO 吸附到白土粒子上后，其构象发生了变化，构象熵减小，从而对纤维产生了吸附作用。因为在 PEO 吸附到纤维上之前必须先吸附到白土粒子上，所以 PEO 在白土粒子和纤维之间的这种桥联絮聚被称为非对称桥联絮聚 (asymmetric polymer bridging)^[74,77]，白土粒子在这里实际上起到了辅助剂的作用。

因为 PEO 吸附到白土粒子上之后，会随时间发生重构，重构之后的 PEO 分子以平伏构象吸附在白土粒子上，使 PEO 在白土粒子表面的吸附层厚度减小，当 $\delta_{\text{pol}} < \delta_{\text{el}}$ 时，白土粒子开始离开纤维表面，导致白土粒子与纤维之间的絮聚程度下降，所以，这种非对称桥联机理所引发的絮聚作用是瞬时絮聚^[74,77]。当 PEO 可以在白土粒子表面自由地重构时，絮聚的衰减速度是相当快的，但增加体系中电解质中的浓度（压缩双电层）和 PEO 的浓度（瞬时吸附大量 PEO 分子，减缓分子的重构）可以减缓絮聚的衰减。

图 7-55 是 PEO 的非对称桥联絮聚和随后的重构示意图。开始，PEO 吸附在白土粒子上，见 (a) 图，白土粒子通过非对称桥联絮聚沉积到纤维上，见 (b) 图。随后，PEO 分子在纤维表面发生重构，其吸附构象变得扁平，PEO 吸附层变薄，见 (c) 图。如果 PEO 吸附层变得太薄，白土粒子与纤维之间的静电斥力大于聚合物桥对两者的吸引力，填料粒子就会离开纤维，见 (d) 图。在简单电解质的存在下，纤维和白土粒子的双电层被压缩到很薄时，重构的 PEO 吸附层仍可伸出双电层之外，则白土粒子不会离开纤维，见 (e) 图^[74]。

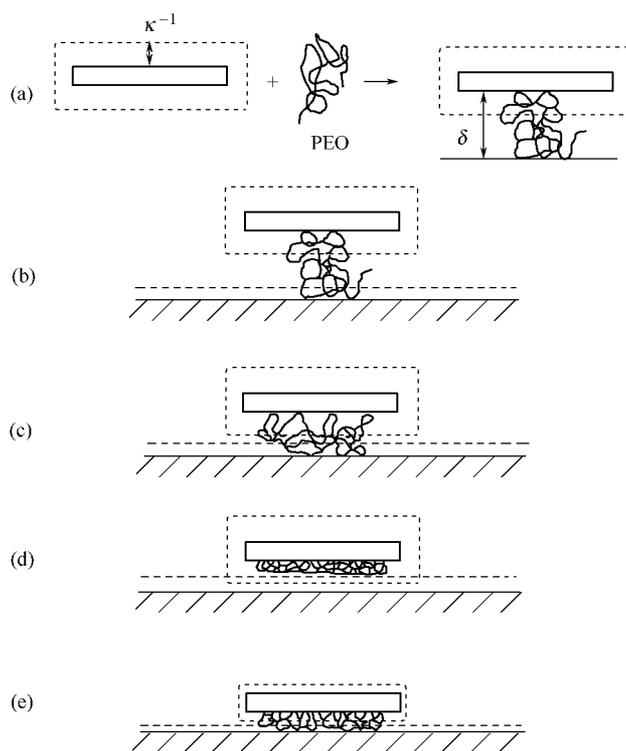


图 7-55 PEO 的非对称桥联和随后的重构示意图

非对称桥联絮聚与普通絮聚不同的是聚合物过量并不影响颗粒间的絮聚。当白土粒子表面全部被 PEO 分子覆盖、但纤维表面仍保持裸露时，白土粒子与纤维之间的絮聚与 PEO 浓度无关^[74]。

二、PEO/CF 双组分助留体系

辅助剂 (CF) 通常为酚型化合物，与 PEO 分子可通过氢键而发生缔合，但仅仅是氢键不足以解释酚型化合物与 PEO 的协同助留作用。许多化合物都能够与 PEO 产生氢键结合，但不是有效的辅助剂 (如脲、聚丙烯酸酯等)。工业辅助剂一般为含有足够带电基团 (一般为磺酸基团) 和酚型基团的缩合聚合物，其分子量分散、成分复杂，不利于研究辅助剂与 PEO 之间的作用。实验室研究 PEO/CF 之间的反应一般采用结构单一的模型辅助剂。实验室中已经使用过的辅助剂有磺化硫酸盐木素 (SKL)、鞣酸 (TA)、酚醛树脂 (PFR)、萘磺酸钠 (SNS)、改性酚醛树脂 (MFR)^[82] 和聚对乙烯基苯酚^[83]。最近又对结构易于控制、水溶性较好的聚(乙烯基苯酚-丙烯酸钠)共聚物^[84,85]、聚(乙烯基苯酚-苯乙烯磺酸钾)^[86] 辅助剂进行了研究，图 7-56 是几种常用辅助剂的结构，其中 (a) 为改性酚醛树脂 (MPR)，(b) 为聚萘磺酸钠 (以二聚体示意) (SNS)，(c) 为乙烯基苯酚-丙烯酸钠共聚物 (MVA)。

在溶液中，辅助剂与 PEO 形成复合物并以各种方式影响着 PEO 的溶液性质，如 PEO 的溶解速度、PEO 缠结物的解离速度及 PEO 与其簇状物之间的平衡等。

1. PEO 与辅助剂复合体的形成

辅助剂可与 PEO 形成两种类型的缔合复合体，如图 7-57 所示。第一种为平衡缔合复合体，由单个的 PEO 分子和吸附于其上的辅助剂分子构成，见图 7-56 (a)；另外一种为非平衡复合体，通过辅助剂将几个卷曲的 PEO 分子串结起来构成见图 7-56 (b)，非平衡复合体会随着时间而长大^[77]，所形成的复合体类似簇状物。通过动、静态光散射法可以鉴别出这两种类型的复合体。

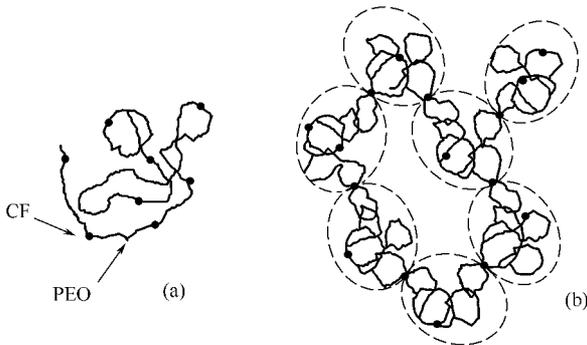


图 7-56 几种常见辅助剂的结构

图 7-57 PEO 与 CF 形成的两种缔合复合体

典型的平衡复合体有 PEO/SKL、PEO/SNS 和 PEO/MPR。辅助剂还会影响到溶液中 PEO 分子的尺寸。如辅助剂为 SKL 时，PEO 分子采取延伸的构象，尺寸变大^[87]，而当辅助剂为 MPR 时，PEO 尺寸变小。典型的非平衡复合体有 PEO/TA 和 PEO/PFR 体系^[77]。但最近对模型辅助剂聚(乙烯基苯酚-苯乙烯磺酸钾)共聚物 (PKS) 与 PEO 复合物的研究表明，PKS 与 PEO 可形成从单个 PEO 卷曲分子与数个 PKS 分子结合的单分子

PEO 复合物到含有很多 PEO 分子的大型复合体^[88]，PKS 在 PEO 分子间起物理交联剂的作用。PEO/PKS 复合体的大小与两者的比例有关。当 PEO 的量相对较少时，PEO 以结合很多 PKS 的单分子链形式存在；PEO 过量时，所有 PKS 均零星地结合在单个 PEO 分子上；只有 PEO 与

PKS的比例适中时, PKS才能将多个PEO分子链结合到一起。此外, 复合物的尺寸还与PKS中酚型部分的比例及PKS的分子量有关^[88]。酚型部分的比例越低, 形成的PEO/PKS复合体越大; 而分子量较高的PKS不能与较低分子量的PEO形成多个PEO分子聚集到一起的大复合体, 但可与高分子量的PEO形成多PEO分子复合体。

2. 网络助留机理

最初的研究认为, PEO本身是一种高分子量的聚合物, PEO/CF助留体系可能通过PEO大分子在纤维、细小纤维和填料之间的架桥起到助留作用, 然而这一机理并没有对辅助剂的增效作用作出合理的解释, 后来研究发现, PEO对大多数的纸浆纤维都没有吸附作用^[73], 不可能在纤维间产生架桥作用, 而且作为辅助剂的酚醛树脂对纤维也没有吸附作用, 但PEO/酚醛树脂(PFR)联合作为助留剂却非常有效, 因而提出了瞬时网络絮聚机理^[73,89]。这一机理认为, 酚醛树脂可通过其酚羟基上的氢原子与PEO分子中的醚氧原子形成氢键产生结合, 并在两个PEO分子之间桥接形成一种三维的网络结构, 纸料细小组分可被这种网络捕获, 之后由于搅拌作用, 网络塌陷在纤维上, 随纸浆纤维留在湿纸幅中。网络结构中的网眼对纸料组分起到了筛分或分级作用, 尺寸大于网孔的细小组分(填料等)才能被这种网络截留。与架桥絮聚相比, 在网络絮聚中, 聚合物与颗粒间的静电作用相对较弱。

PEO/CF的网络助留机理在一段时间内被广为接受, 尤其是有证据表明PEO与酚醛树脂确实可以形成网络结构。如发现不同的酚醛树脂可与PEO形成凝胶从溶液中沉淀出来^[90]。在较高浓度下测定出PEO与酚醛树脂复合物的直径约为 $10\mu\text{m}$ ^[91], 并发现, 每当PEO或其共聚物与酚醛树脂形成沉淀时, 该PEO或共聚物与酚醛树脂一起用作助留剂, 纸料就可获得良好的絮聚作用。但后来的研究表明, 这一机理是不合理的。首先, 通过各种分析方法, 人们并没有证实PEO与磺化硫酸盐木素(SKL)形成了网络^[87], 而PEO/SKL也是很好的助留体系, 因此, PEO与辅助剂之间形成网络不是PEO/CF助留体系引起纸料絮聚的必要条件; 其次, PEO/SKL体系可在百万分之一的浓度下起到助留作用, 而在如此低的浓度下形成网络几乎是不可能的。网络机理的最有力证据是对细小组分的分选作用, 大的颗粒优先留着, 但在任何含有胶体颗粒的体系中, 大颗粒总是优先沉积在纤维上^[92]。因此, PEO/CF的复合物桥联机理^[71]和缔合引发的聚合物桥联机理^[77,87]又先后被提出。

3. 复合物桥联助留机理

网络机理确实可以解释一些实验现象, 且PEO-PFR也确实可以形成网络, 但网络机理又存在不合理之处, 为此Xiao等^[71]设计了PEO/PFR助留标准实验, 列出了PEO加到胶乳(模型填料)、PFR和纤维的混合体系中可能发生的物理化学过程, 如图7-58所示。

图中所示可能发生的物理化学过程共10步: (a) PEO分子与一个或数个CF分子形成可溶性初始复合物; (b) PEO分子吸附在胶乳颗粒表面; (c) 初始PEO/CF复合物聚集形成随时间而变化的胶体复合物; (d) 胶体复合物吸附在胶乳粒子上, 这可视为一种沉积或异絮聚过程; (e) 胶体复合物在两胶乳粒子间桥联; (f) 胶体复合物缔合形成大的瞬时网络; (g) 胶乳粒子与胶体复合物继续进行异凝聚; (h) 胶乳粒子被瞬时大网络截获; (i) 大的胶乳絮聚体沉积在纤维表面; (j) 胶体复合物脱水收缩聚集形成致密的沉淀复合物, 该类复合物不能引发胶乳粒子的絮聚。

利用简化的动力学原理对各过程发生的可能性进行分析, 结果排除了网络絮聚机理, 并归纳出最可能发生的过程为: 第一步, PEO与一个或多个辅助剂分子首先形成溶解性的初始聚合物复合体; 第二步, 初始复合体发生聚集, 形成一种胶体尺寸的胶状复合体, 这种复合体随时间长大; 第三步, 胶体复合体吸附在体系中的胶乳颗粒上, 这一过程可认为是一种沉积过程或杂絮聚过程; 第四步, 两个胶乳粒子通过胶体复合体的架桥作用结合在一起; 第五步, 胶乳粒子与胶体复合体继续发生杂凝聚形成胶乳絮团; 第六步, 大的胶乳絮团沉积并留着在纤维表面。按顺序发

生的这一絮聚过程称为复合物桥联絮聚 (complex bridging flocculation)。在复合物桥联絮聚过程中, 也存在 PEO/辅助剂复合体发生凝聚形成沉淀物的反应过程, 这一过程与体系中细小组分的絮聚并存, 并相互竞争。另外, PEO 共聚物/辅助剂助留体系具有与 PEO/辅助剂助留体系相同的作用机理。目前, 这种机理能够解释许多实验现象。

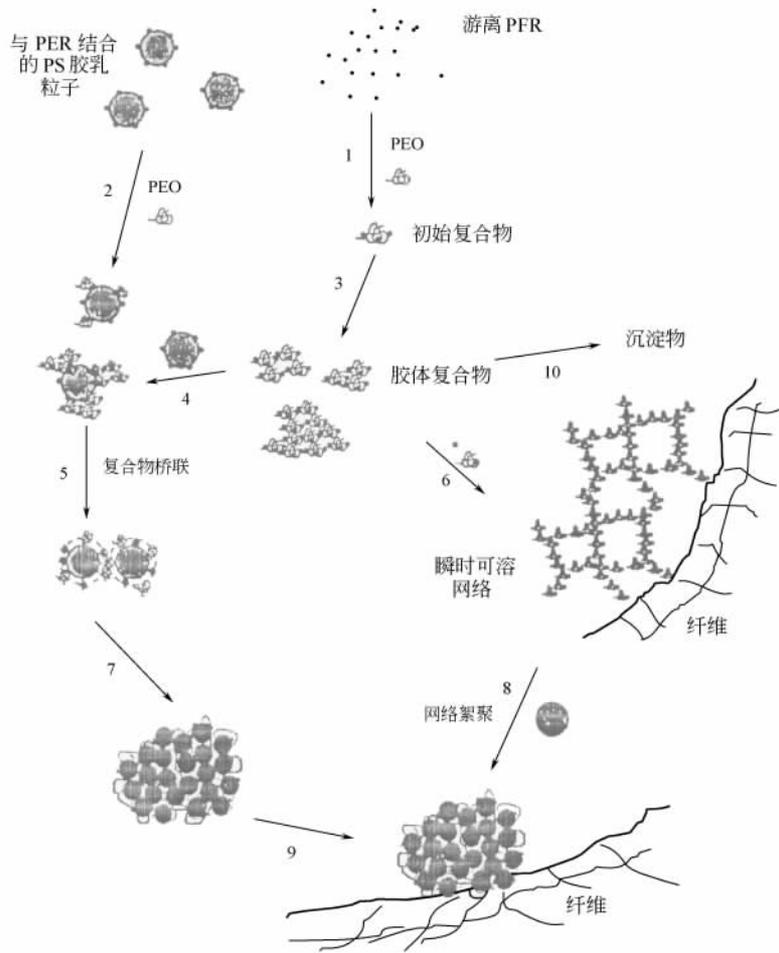


图 7-58 PEO 与胶乳粒子、PFR 和纤维的混合体系可能发生的物理化学过程示意图

4. 缔合引发的聚合物桥联助留机理

PEO 本身不能吸附在纤维上, 但在辅助剂的作用下, 却能吸附到纤维上, 引起纸料的絮聚。Vande ven 等^[87]认为, 辅助剂可通过两种方式起作用, 其中一种方式是辅助剂首先吸附到纸料组分上, 为 PEO 提供吸附界面, PEO 通过辅助剂将两界面桥联起来。这种机理的一个重要前提是辅助剂必须能够吸附在纸料细小组分上, 吸附架桥作用才能成立。而非吸附性辅助剂, 如酚醛树脂 (PFR) 和其他的酚型树脂, 对纤维没有吸附作用, 但却是很好的 PEO 辅助剂, 这种机理不能对其协同助留作用作出解释。

辅助剂的另一种作用方式是, 通过与 PEO 形成复合体增加 PEO 分子链的挺度, 使 PEO 能够吸附到纸料组分上^[87]。因为 PEO 这种非离子型的水溶性柔性大分子在水溶液中可以多种构象存在, 表征混乱程度的熵值很高, 当吸附到颗粒表面时, 熵值损失很大, 其对多数纤维没有吸附性也说明了这一点。但如果是比较挺硬的分子链, 在水溶液中的构象较少, 吸附时熵损就比较小, 从而易于吸附在颗粒表面上。辅助剂磺化硫酸盐木素在水溶液中带有负电荷, 当与 PEO 缔

合形成复合体时，PEO 分子也就具有了聚合电解质的特性，分子内由于带电基团间的斥力，变得比中性分子挺度大，且由于 SKL 的缔合，促进了 PEO 分子的延展^[87]。当 PEO/CF 复合分子的挺度超过一个临界挺度值时，PEO 分子就可吸附到纸料组分上，这种吸附称为缔合引发的聚合物吸附 (association-induced polymer adsorption)^[87]。辅助剂能够引发 PEO 的吸附，同样也能引发聚合物在颗粒间架桥。因为具有延展构象和挺度较大的分子吸附在颗粒表面，其吸附层较厚，易于伸出双电层，并吸附在另一颗粒上引发桥联絮聚。

图 7-59 是两种缔合引发的聚合物桥联示意图。其中图 7-59 (a) 表示柔软的 PEO 分子不能吸附在纤维或填料上；图 7-59 (b) 表示当 PEO 分子因与 CF 缔合而提高挺度后，可以在纤维或填料间吸附与桥联；图 7-59 (c) 表示当 CF 可将 PEO 分子联结到填料或纤维表面时，也产生桥联絮聚作用。

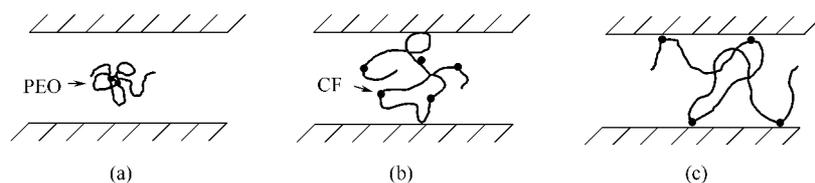


图 7-59 缔合引发的聚合物桥联示意图

利用磺化硫酸盐木素 (SKL) 作辅助剂对沉淀碳酸钙 (PCC) 的助留研究表明，预先吸附在 PCC 上的 SKL 不能与 PEO 发生缔合，但当 SKL 的用量增加到某一值时，PCC 开始沉积在纤维上，且 PCC 之间也发生了絮聚。而最大的沉积与絮聚发生在填料表面约 50% 被聚合物覆盖的情况下，说明 PCC 的沉积和絮聚确实是由聚合物的桥联机理引发的^[87]。这种聚合物本身没有吸附和桥联作用，但当辅助剂的浓度超过某一临界值时形成的缔合复合体所引发的聚合物吸附和桥联机理，称为缔合作用引发的桥联机理 (association-induced polymer bridging mechanism)^[87]。PEO/CF 助留体系正是以缔合作用引发的桥联机理对纸料组分进行絮聚与留着的。

利用缔合作用引发的聚合物桥联机理可以预测，PEO 类双组分助留体系的辅助剂必须具备以下几个条件^[87]：①辅助剂能够与 PEO 分子发生缔合作用，而不需要形成网络或凝胶。②缔合作用能够增加 PEO 分子链的挺度，或者能使聚合物在水溶液中以更为延展的构象存在。③PEO 能在 CF 过量的条件下吸附在各纸料组分上。④当 PEO/CF 复合体吸附到纤维和填料上时，其构象不会发生平伏化，而应保持其向外延伸的构象。或者，为可以在 PEO 分子与纤维或填料之间起到架桥作用，辅助剂必须能够吸附到纤维和填料上，且必须保持与 PEO 发生缔合的能力。

这两种机理也可同时起作用，也就是说，PEO 通过缔合作用引发的吸附作用吸附到一个颗粒表面上，而通过吸附的辅助剂所提供的界面而架桥吸附到另一表面上。

辅助剂除了应具备上述条件外，其浓度也同样重要，当辅助剂的浓度低于能够引发聚合物吸附作用的临界浓度时，PEO 不会产生助留作用，反而留在纸料体系中，影响抄纸过程，使纸料脱水速率下降，并使纸页结构变得致密^[93]。

5. PEO/CF 助留体系的改进

在 PEO/CF 助留体系中，PEO 的分子量要超过 300 万才会有良好的絮聚作用，且分子量越高絮聚效果越好，所形成的絮聚体抗剪切作用越强。但高分子量的 PEO 在水中难于溶解，且高分子量的 PEO 抗剪切能力弱，易受水温、水质等因素的影响，一般在溶解 24 小时后即失去助留作用。因此，针对 PEO 的改进方法之一就是利用聚氧化乙烯单甲醚丙烯酸酯大单体与丙烯酰胺共聚形成以聚丙烯酰胺 (PAM) 为长链骨架、在其上面接枝聚乙二醇 (PEG) 短链的 PAM-PEG 梳状共聚物。该共聚物的结构如图 7-60 所示，其主要骨架聚丙烯酰胺具有较高的抗剪切能力，即使有少量的梳齿 PEG 短链降解，也不会明显影响共聚物的絮聚效率，因此，其总体抗剪切能

力要好于 PEO，且 PEG-PAM 水溶液可以贮存很长时间而助留效果没有明显变化^[94]。聚氧化乙烯单甲醚丙烯酸酯大单体可通过（甲基）丙烯酸酐与聚乙二醇单甲醚的反应制备，且 PEG 短链可有不同聚合度，从而形成具有不同 PEG/PAM 比例和各种侧链长度的梳状 PEG-PAM 共聚物^[95]。

当共聚物的分子量超过 100 万后，其中 PEG 大单体所占比例在 0.8%~2%（摩尔百分比）范围内随大单体所占比例增加，共聚物的助留作用随之增加，大单体比例超过 2%后，共聚物的助留作用不再提高。当梳状共聚物的 PEG 短侧链上具有 5 个 CH₂CH₂O 重复单元即 $n=5$ 时，即可与相同分子量（含有 10⁵ 个 CH₂CH₂O 重复单元）的线性 PEO 具有相同的助留效果。增加 PEG 聚合度，则助留作用提高，并在 $n=20$ 时获得最佳助留效果，此后继续增加 n 值，共聚物助留作用不再提高。

有关 PEO/CF 助留体系的改进有很多是针对辅助剂的。阳离子型的辅助剂由于同时具有电性优势而逐步成为研究热点。其中研究较多的是利用氨基化合物对酚醛树脂进行改性，获得阳离子型的改性酚醛树脂，常用的改性剂包括正丙胺、二丁胺、三乙胺、二乙基乙醇胺等。利用乙烯基阳离子单体与对乙烯基苯酚共聚可得到各种阳离子聚乙烯基苯酚，如乙烯基苯甲基三甲基氯化铵（VBTMAC）与对乙烯基苯酚（VPH）反应可得到阳离子型的 VBTMAC-VPH 共聚物，其结构如图 7-61 所示。这些阳离子型树脂一般要比未经改性的酚醛树脂具有更好的协同助留作用^[96]。

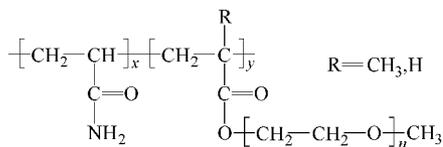


图 7-60 PEG-PAM 共聚物结构

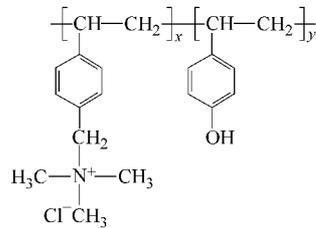


图 7-61 VBTMAC-VPH 共聚物的结构式

研究表明，PEO/CF 助留体系与适量阳离子固着剂如聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚乙烯亚胺或阳离子淀粉配合使用有助于提高其助留作用。阳离子固着剂一般在 CF 和 PEO 之前加入，以首先引起细小纤维和胶体干扰物的凝聚^[96]。在 CF 和 PEO 加入之前，还可先加入高分子量的阳离子聚丙烯酰胺，与酚醛树脂共同起到 CF 的作用，在原 PEO/CF 助留的基础上进一步提高纸料留着率^[97]。另外，PEO/CF 还可与膨润土联合使用，利用膨润土与 PEO/CF 引发的絮聚作用，进一步提高细小纤维留着率，尤其是改善纸料在纸机上的滤水性能，因为 PEO/CF 助留体系在提高细小纤维留着率的同时，常常降低纸料在网上的滤水性能。膨润土一般作为最后的助留组分在纸料进入流浆箱之前加入^[98]。

三、PEO/酚型微粒助留体系

具有聚苯乙烯核和聚乙烯基苯酚壳的胶乳粒子可与高分子量的 PEO 组成一种特殊的微粒助留体系^[72]，两者的加入顺序因絮聚的颗粒性质而异。对于苯乙烯胶乳粒子，由于 PEO 可部分吸附在胶乳颗粒上，两种加入顺序均可引发颗粒的絮聚，但絮聚机理有所不同。如果先加入 PEO，则 PEO 首先引发部分苯乙烯胶乳粒子的絮聚，形成胶乳粒子絮聚体和吸附有 PEO 的单个粒子的混合体系，之后加入的酚型微粒则与 PEO 靠强烈的氢键和疏水作用力引起苯乙烯胶乳的进一步絮聚。如果先加入酚型微粒再加入 PEO，则形成苯乙烯和酚型微粒对 PEO 的竞争吸附，由吸附而引起苯乙烯胶乳的絮聚。PEO 与带有正电荷的沉淀碳酸钙粒子没有亲和力，需要先加入酚型微粒，酚型微粒沉积到碳酸钙颗粒上，再加入 PEO，PEO 与酚型微粒作用引起碳酸钙颗粒的絮聚。

这种酚型微粒与一般的酚型聚合物辅助剂相比，并未真正构成一种更有前途的絮聚剂，只是在理论研究中构成了微粒助留中的一个特例；微粒与絮聚剂之间靠非静电作用力相互作用。

第七节 影响纸料絮聚的因素

纸料的絮聚不但与助留体系有关，还受纸料性质和纸张的抄造条件的影响。其中纸料中的阴离子干扰物和电解质浓度、细小纤维组分及纸料在输送和成形中受到的剪切力是影响纸料絮聚的最重要的外在因素。

一、电解质浓度

无机电解质和分子量很低的有机离子（如醋酸根离子）通过电荷屏蔽作用影响聚电解质的分子构象和纸料组分的表面电荷，从而影响到聚电解质对纸料组分的吸附能力和絮聚能力。纸机白水中的电解质浓度（一般以电导率来表征）越高，对聚合物和纸料组分的电荷屏蔽作用越大，纸料组分的 Zeta 电位就越低，聚合物分子由于带电基团之间的斥力相应降低而在纸料体系中的卷曲程度就越高，使得聚合物对纸料组分的吸附能力和在纸料组分间的桥联能力降低，导致纸料的絮聚能力相应降低。这时，增加聚合物的量不能改善纸料絮聚程度，但可通过增加聚合物的电荷密度来改善聚合物的构象和与纸料组分的静电吸附力，从而改善对纸料的絮聚性能。对纸料的絮聚能力，低电荷密度的聚合物比高电荷密度的聚合物更易受电解质的影响^[2]；而微粒助留体系比相应的单一阳离子聚合物受电解质的影响更小。简单电解质中，二价离子比一价离子对纸料絮聚的影响更大。

二、阴离子干扰物

阴离子干扰物包括溶解的聚合物和胶体的阴离子物质。这类物质可与阳离子助留剂形成聚电解质复合物，从而降低所加入阳离子聚合物的电荷效应，不利于助留剂对纸料组分的吸附，且即使形成的复合物可以吸附在纸料组分上，聚合物也已失去了部分作用。但可通过增加助留剂的加入量来补偿与阴离子干扰物复合所损失的阳离子助留剂。

减少阴离子干扰物对纸料絮聚的不利影响的最有效手段是用低分子量、高电荷密度的阳离子聚合物（即阳离子电荷中和剂，或阴离子杂质捕捉剂 ATC）预先处理纸料，使之与阴离子干扰物形成复合物而避免与阳离子助留剂的反应。常用的电荷中和剂为聚胺、聚乙烯亚胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵和聚合氯化铝。其中，聚合氯化铝优先与阴离子干扰物反应，之后再与细小纤维和纤维反应；而有机电荷中和剂则优先中和细小纤维上的电荷^[99]。因此，如果加入电荷中和剂的目的是降低可溶和胶体干扰物的阳电荷需要量，应使用聚合氯化铝；如果是为了降低纤维和细小纤维的固体表面电荷，则应选择有机电荷中和剂。此外，有机电荷中和剂对荧光增白剂具有很强的负面影响，而聚合氯化铝则与之具有较好的相容性^[2]。

三、细小组分

细小组分的比表面积大，其含量增加，纸料颗粒的总表面积相应增加，吸附于纸料上的助留剂要达到最佳絮聚时的覆盖率，助留剂用量也要相应增加。因此，当增加加填量和使用含细小纤维较多的机械浆、化学机械浆、阔叶木浆、草浆和损纸浆时，会明显增加细小组分的含量，如果助留剂加入量不变，纸料的絮聚程度会明显降低。

四、剪切作用

纸料在湍动中，颗粒间的碰撞频率提高，颗粒间的作用和絮聚机会增加。但随着湍动程度的提高，作用在絮凝体上的剪切力也随之增加，絮聚体易受到破坏。由桥联机理形成的大而柔韧的絮聚体由于剪切能量可通过颗粒间聚合物的重构而耗散，具有较强的抗剪切能力，因此被称为硬絮聚体；由电荷补丁机理和电中和机理形成的小而致密的刚性絮聚体受到剪切作用则容易受到破坏，因而被称为软絮聚体。硬絮聚体虽然具有一定的抗剪切能力，但一旦遭到破坏，吸附的聚合物发生重构变为平伏构象，则絮聚不会恢复到原来的程度，即桥联絮聚具有不可逆性；软絮聚体

中颗粒间的聚合物或聚离子受到剪切时不存在重构问题，其絮聚具有可逆性。

复合絮聚中的微粒絮聚包含有桥联絮聚但又形成小絮聚体，在同样的湍动条件下，絮聚体受到的作用力较小，因此，比普通的桥联絮聚体具有更好的抗剪切作用。同样，吸附于纤维上的填料由于相对于纤维来讲，粒度很小，加之纤维在湍动中不断的旋转，不易与纤维分离；而填料之间的均匀絮聚形成的絮聚体则比较容易受到剪切力的破坏^[2]。

吸附于纸料组分上的聚合物在湍动中还可被剪切作用剪断并在纸料各组分之间转移^[100]，湍动程度越高，聚合物的劈断和转移作用越大。当聚合物以平伏构象吸附时，劈断增强，转移减少；相反，当聚合物以伸出的链圈链尾形式吸附于纸料上时，则易于发生转移现象，劈断作用减少。

第八节 纸料的絮聚与助滤

某些助留剂引发的纸料絮聚或凝聚常常可以同时改善纸料的滤水性能，这些助留剂也就可以兼作纸料的助滤剂，而大部分助滤剂引发的纸料絮聚也可改善纸料的留着率。因此，纸料的助留与助滤有很多相似之处，助留与助滤剂也常常互相兼任，统称为助留助滤剂。前面介绍的各种助留剂和助留体系就有很多同时又是助滤剂，有些助留体系最初推出的主要目的是改善纸料的滤水性能。但与助留不同的是，并非所有的絮聚方式均可改善纸料的滤水性能，有些絮聚方式甚至可使纸料的滤水性能恶化。因此，这里有关纸料絮聚与助滤的论述将以前面讲过的各种助留或絮聚机理为基础，简要地介绍通过何种方式的絮聚来达到助滤的目的。

一、纸料中水的存在形式和在纸机上的脱除方式

纸料中的水包括自由水、吸附水和结合水 3 种形式。自由水存在于纤维之间和纤维内的孔隙中，可传递液压和自由流动，所以自由水能在重力和机械力的作用下脱出；吸附水是通过氢键结合在纤维表面的水分，包括纤维细胞壁内但不包括细胞腔内的水，可通过测定保水值来确定，这部分水不能流动，只能通过蒸发除掉；结合水是纤维化学和结晶结构的一部分，造纸脱水过程一般不涉及结合水的脱除。

纸料在纸机上的脱水可分为成形区、真空区、压榨区和干燥区 4 个区域。

成形区也称自由滤水区，指从浆料的着网点到第一真空箱之间的区域，纸页的干度从 0.5% 增加至 2%~4%，大部分自由水在该区脱除。成形区的脱水动力包括由浆层厚度产生的静压头、由纸料喷射到网上产生的惯性压力和纸料通过脱水元件时产生的流体动力^[2]。成形区纸料的脱水方式包括过滤、浓缩和湍动浓缩。过滤作用的特征是纤维和细小纤维组分在悬浮液中能自由运动、悬浮液与形成的纸幅间有明显的界限。发生浓缩时，纤维与形成的纸幅间无明显的边界，纤维形成连贯的网络并随着滤水过程的进行被压缩。湍动浓缩存在于现代纸机的脱水过程中，是纸页连续地形成与破坏、导致过滤与浓缩相结合的脱水机理。图 7-62 是过滤与浓缩脱水的示意图。

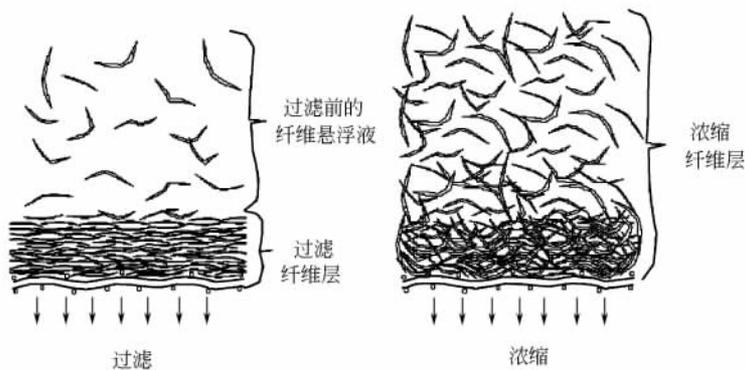


图 7-62 纸机上的过滤与浓缩脱水示意图

在一般的成形过程中，过滤是其主要脱水方式，随着纤维悬浮液中的水在网上不断地脱除，纤维以平伏的形式连续沉积到网上，形成纸张的层状结构。而在高浓成形中，纤维悬浮液在流浆箱中就已经形成纤维网络，因此，在网上成形时浓缩是其主要脱水方式，所形成的纸张具有三维结构。

真空区是从第一真空箱到真空伏辊之间的区域，纸页干度从 2%~4% 增加至 20%~22%，在该区脱除的仍是自由水。真空区的脱水动力主要是由真空吸水箱所产生的真空抽吸作用，在真空区的前面部分，真空抽吸作用迫使空气压缩纸页，并将纸页中的水挤掉；而在真空区的后面部分，即水线之后，空气进入纸页中也会取代纸页毛细管中的水，因此，对湿纸页的压缩及随后使湿纸页致密化是真空区脱水的主要机理。另外，当纸页通过真空吸水箱面板上的后缘时，还要将从纸页中吸出的水从网子底部刮除，以减少纸页经真空区后的回湿^[1]。

压榨区则包括所有压榨的压区，纸页干度从 20%~22% 增加到 35%~45%。在该区域主要通过挤压作用进一步脱除纸页中的自由水，纸页的压缩性能也是影响其脱水的主要因素。

干燥区包括压榨后所有的加热单元，纸张通过该区后干度可达到 95% 或 95% 以上。该区利用热量蒸发水分，可除去剩余的少量游离水和吸附水。

4 个区域中，成形区和真空区的脱水性能受湿部助剂的影响最大，压榨区所受影响较小，而干燥区的脱水性能受湿部助剂的影响很小。因此，这里仅讨论纸料絮聚对成形区、真空区和压榨区脱水性能的影响。

二、纸料的絮聚对成形区的助滤作用

根据过滤理论，纸料在网部的滤水性能可用 Kozeny-Carman 方程来描述：

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{k} \frac{(1-C)^3}{S^2 C^2} \frac{1}{\mu} \Delta p \quad (7-17)$$

其中 $\frac{dQ}{dt}$ 为滤水速度， S 为纸料的比表面积， C 为纸料中固形物所占的体积分数， μ 为纸料的黏度， Δp 为穿过网部的压力梯度， k 为 Kozeny 常数。该方程假设滤层由平行的毛细管组成且不可压缩，而纤维滤层是可压缩的，并且纤维层的可压缩性对纸张的滤水性能影响非常大^[101]。因此，用该方程不能定量描述纸料的滤水性能，但可定性解释影响纸料滤水性能的一些因素和絮聚对纸料滤水性能的影响。

按照 Kozeny-Carman 方程，纸料的脱水阻力来自水流过纤维层时水与固形物表面的摩擦作用。因此，脱水阻力就与固形物的表面积、体积分数和流体的黏度有关。在纸料脱水过程中，除过滤动力压力梯度之外，纸料的滤水速度主要受到纸料的黏度或温度、浆中含空气量、纸料的比表面积、细小纤维和胶体物质的含量、纤维滤层密度等因素的影响。如提高纸料温度可降低其黏度，从而提高纸料的滤水速度；浆中的空气以微气泡的形式附着在纤维和浆料中其他颗粒组分的表面，在纸页成形过程中这些微气泡由于阻塞纤维间的孔隙而降低纸料滤水性能；纸料随打浆程度的提高引起表面细纤维化、润胀程度提高和纸料中细小纤维组分含量增加，由此增加了纸料的比表面积和结合水量，从而降低了纸料滤水性能；细小纤维和胶体物质一方面与空气类似，阻塞纤维间孔隙，另一方面与水作用强烈，吸附了大量的水并发生润胀，也会明显降低纸料的滤水速度。

纸料的絮聚主要影响到纸料固形物组分的比表面积、体系分数或游离细小纤维含量和润胀程度。通过絮聚将细小纤维和胶体组分固着在纤维表面，可减少纸料中游离细小纤维的含量，增加水在纸料间的流动空间，有助于提高纸料的滤水性能；纸料的絮聚如果将纸料组分聚集到一起还降低了纸料中粒子数量或粒子所占体系分数，降低了纸料组分的比表面积，也有助于提高纸料滤水性能；另外，由电中和作用引起的纸料絮聚压缩了纸料表面的双电层厚度，降低了纸料的润胀性能，并使纤维表面由于细纤维化而形成的细纤维和微细纤维塌陷在纤维表面，降低水通过纤维

表面时的摩擦阻力，同样有助于提高纸料滤水性能。但如果是高分子量的水溶性聚合物引发的大而松散的絮聚体，由于絮聚体内部的亲水聚合物链段的持水性能使絮聚体内部结合了大量的水，则絮聚反而降低纸料的滤水性能。因此，助滤剂一般为以电中和/凝聚机理引发纸料絮聚的高电荷密度的阳离子聚合物，或以微絮聚机理引发纸料絮聚的微粒/微聚物助留助滤体系。由双聚合物引发的微絮聚也具有助滤作用。

1. 电中和/补丁机理引发的纸料絮聚

经过良好打浆的纤维表面含有大量的细纤维，而纤维和细纤维表面所带负电荷使得纤维和这些细纤维间相互排斥，细纤维从纤维表面伸入水介质中，由此对流过纤维表面的水流产生很大的摩擦阻力，纸料在网部的滤水速度较慢。当加入高电荷密度的中低分子量的阳离子聚合物时，阳离子聚合物将中和纤维表面的负电荷，使细纤维与纤维间的斥力降低，或在纤维表面形成阳电荷补丁，增加纤维与细纤维之间的静电吸引力，从而将细纤维平伏在纤维表面，降低了水流过纤维表面时的阻力。另外，纤维与其他纸料组分的表面电荷被中和，或在其表面形成阳电荷补丁，也使得一些细小组分之间和细小组分与纤维之间发生凝聚，将细小纤维固着在纤维表面，减少了细小纤维对纤维间过滤孔隙的阻塞；同时还可形成致密的凝聚体，降低固形物的总持水量，也使固形物组分的体积分数降低，从而降低了滤水阻力，增加了自由滤水的面积，提高了纸料的滤水性能。

由于该絮聚主要是由高电荷密度的阳离子聚合物的电中和/补丁机理引起，因此，纸料的滤水性能在纸料表面 Zeta 电位接近于零时得到最大改善。当聚合物的加入量过高，使得纤维表面逆反为正电荷时，纸料的滤水性能开始下降。图 7-63 是聚乙烯亚胺对纸料的助滤机理示意。

2. 微粒助留机理引发的纸料絮聚

由高分子量、中低电荷密度的阳离子聚合物与阴离子无机微粒组成的微粒助留助滤体系实际上是为改善纸料的滤水性能和纸张的匀度而设计的。最初使用该助留助滤体系的目的是提高纸料的滤水性能和成纸匀度，助留居于次要地位，其助滤效果要比高电荷密度的阳离子聚合物好。由前面有关阴离子无机微粒助留体系的絮聚机理可知，由高分子量的阳离子聚合物在纸料组分间所引发的桥联絮聚，要经高剪切作用，纸料间的大絮聚体破碎成小絮聚体，尤其是纤维间形成的絮聚体易被破坏，而后加入的高电荷密度和高比表面积的无机微粒则在

这些破碎后的细小纤维絮聚体与纤维间进行微粒桥联，并对絮聚体进行电中和压缩。一方面纸料中游离的细小纤维组分和细小纤维絮聚体的数量减少，细小纤维或细小纤维絮聚体不再靠纤维交织层的机械截留作用留在纸页中，从而可减少纤维孔隙的堵塞，另一方面使细小组分与纤维间的结合更加紧密，细小纤维在纤维表面形成流线型的补丁，有助于降低滤水阻力；另外，微粒组分还降低了絮聚体内聚合物链段的持水量，这些因素均有利于提高纸料滤水性能。但要全面确切地解释微粒助留机理还需要进一步的研究。图 7-64 是胶体二氧化硅微粒助留助滤体系的助滤机理示意图。

阳离子聚合物，如阳离子淀粉加入后，在纤维与细小纤维间形成松散的絮聚体，由于带正电荷的位阻剂的作用和分子内电荷间的斥力，剩余的阳离子聚合物以延伸的构象吸附于纤维表面或游离在体系中，胶体二氧化硅加入后，由于其高比表面积和高负电荷密度，对纤维与细小纤维絮聚体间的、仅吸附于纤维表面的和游离于体系中的阳离子聚合物均起到了电中和压缩作用，使之失水压实，从而降低了纸料的滤水阻力。随着二氧化硅微粒加入量的提高，其对纸料的助滤作用增强。

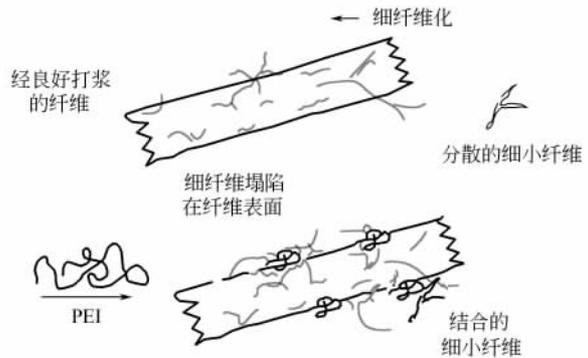


图 7-63 聚乙烯亚胺的助滤机理示意图

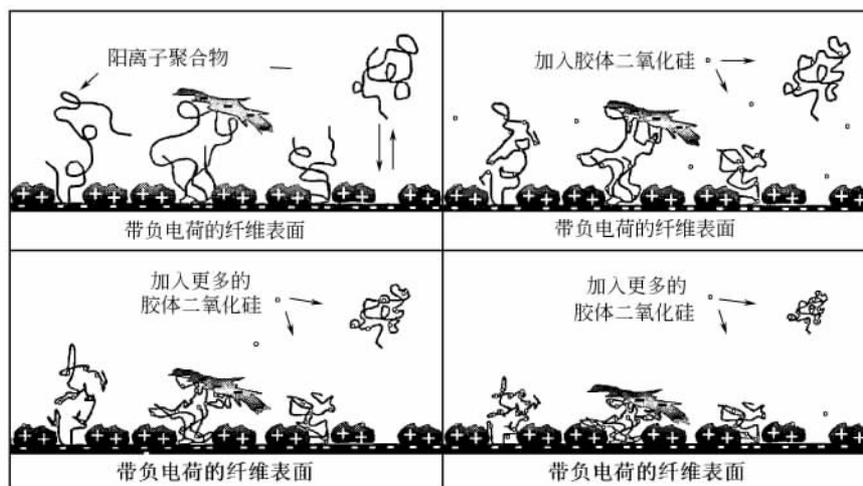


图 7-64 胶体二氧化硅微粒体系的助滤机理示意图

除一般的阴离子无机微粒助留助滤体系外，阴离子有机微聚物与阳离子聚合物组成的有机微粒助留助滤体系对纸料的最后絮聚也主要由有机微聚物对初始絮聚体的电中和和微粒桥联作用形成，因此，与一般阴离子无机微粒的助滤机理类似。

3. 其他助留机理引发的纸料絮聚

高分子量、中低电荷密度的阳离子聚合物以桥联机理引发纸料的絮聚，也可将细小纤维聚集在纤维表面，从而减少细小纤维对纤维间孔隙的堵塞，但桥联絮聚所形成的大而疏松的絮聚体内部包容了大量的水，反而增加了纸料的滤水阻力。因此，该类助剂不能改善纸料的滤水性能，同样以补丁-桥联机理引发的纸料絮聚由于最后的絮聚由高分子量的桥联絮聚剂形成，也不能改善纸料的滤水性能。

由高分子量的阳离子聚合物和高度分支的阴离子聚合物组成的双聚合物絮凝体系，对纸料的絮聚机理与微粒助留体系相似。线性或略带分支的高分子量、低电荷密度的阳离子絮聚剂首先以桥联机理引起纸料的大规模絮聚，絮聚体经剪切作用破碎成小絮块，最后由可溶性的高度分支的阴离子聚合物将小絮块重新连接起来，并对其进行电中和压缩，使絮聚体失水，从而改善纸料的滤水性能。

以上可改善纸料滤水性能的各种絮聚方式可形成结构致密、尺寸较小的絮聚体，其絮聚具有可逆性。而以高分子聚合物的桥联机理引发的絮聚，则形成结构疏松、尺寸较大的絮聚体，且絮聚具有不可逆性，一般不能改善纸料的滤水性能。因此，絮聚的可逆性是纸料获得良好滤水性能的必要条件^[102]。

三、纸料的絮聚对真空区的助滤作用

湿纸页在真空区的脱水机理中包括空气对纸幅的压缩作用和纸幅结构的致密化。在不加助留助滤剂的情况下，增加纸料中的细小纤维含量，有助于改善纸幅在真空区的脱水能力；而在成形区中用于提高纸料自由滤水性能的聚合电解质，由于使细小纤维聚集在纤维上，提高了细小纤维的留着率，反而降低了真空区的脱水能力。这是因为增加细小纤维留着率减少了细小纤维对纸幅中纤维间孔隙的堵塞，使水和空气可自由地流过纸幅，当纸幅受到真空作用时，水很快通过毛细管流走并被空气取代，空气降低了真空区的真空度，导致纸幅两侧的压差降低，纸幅受到的压缩作用减小，挤出的水量自然降低^[1]。

如果助留助滤体系中包括高分子量、低电荷密度的桥联聚合物，过量助剂的使用将引起纸料的过度絮聚，纸页匀度恶化，而絮聚体中又包容了大量的水，这时絮块之间的水将迅速脱除，并

由空气取代，使空气从低定量处泄漏，从而降低真空区的脱水能力。而絮块内部的水则更加难以脱离，纸幅出真空区后的干度将较未加助留助滤剂时大为降低。

微粒体系对纸料的絮聚机理中一般包括将阳离子桥联聚合物所引发的大絮聚体经机械剪切作用破碎成小絮聚体，而由微粒所引发的最后絮聚则包括微粒对初始絮聚体的电中和压缩作用或微粒桥联与电中和的双重作用，所形成的絮聚体尺寸较小、结构致密，不但增加了自由滤水的面积和降低了纸料组分的结合水量，降低了过滤阻力，也由于小絮聚体的均匀分布而有利于提高真空脱水区的密封性能，从而有利于压缩和压实纸页。因此，微粒助留助滤体系不但可增加湿纸幅在成形区的自由滤水能力，也可增加纸幅在真空区的脱水能力。

四、纸料絮聚对压榨区的助滤作用

湿纸幅在压榨区主要靠机械挤压力脱水，细小纤维与纤维的聚集可提高细小纤维的留着率和纸幅的孔隙率，改善纸幅的两面性，并改善纸幅的压榨脱水性能。利用助滤剂的电中和作用降低纤维和细小纤维的润胀性能可进一步提高纸幅在压榨区的脱水能力，但所用助滤剂是否可改善压榨区的脱水能力还与细小纤维的留着方式和纸幅的宏观结构有关。如果纸料絮聚形成的絮聚体较小，细小纤维或细小纤维絮聚体直接固着在纤维上，纸幅具有良好的宏观匀度，则纸幅的压榨脱水性能可以得到改善；但如果细小纤维通过絮聚留在纸幅中的同时，也引起了纤维之间的大规模絮聚，则压榨区的滤水性能反而因此降低。压榨的压力是由纸幅中存在的突出点即纤维间的絮聚体承受的，从中挤出的水将向周围纸幅定量较低的区域流动，有相当部分水并未被挤出纸幅流进压榨毛毯，而是聚集在纸幅中定量较低的区域，在出压区的一端，压力降低，纸幅中受挤压的纤维絮聚体膨胀，重新将流向四周的水吸回纤维絮聚体中，从而降低了纸幅在整个压榨区的脱水能力。

微粒助留助滤体系相对于其他助留助滤剂而言，纸料的初始絮聚经过高剪切作用的破坏，即使最后的絮聚包含微粒组分的桥联作用，所形成的絮聚体尺寸也比较小，成纸匀度较好；微粒的电中和作用对初始絮聚体的压缩脱水还降低了挤压脱水时的流动阻力。因此，微粒助留体系同样也可以更好地改善纸幅的压榨脱水性能。

第九节 实验室中纸料滤水性能的测定

目前有关纸料滤水性能的测定方法较多，其中静态的肖氏打浆度仪和加拿大游离度仪应用较为广泛，所测定的纸料滤水性能分别以肖氏打浆度和加拿大标准游离度表示。但这两种测定方法的纸料滤水条件与纸机上的滤水条件相差较大，因此，近年来发展了各种动态滤水测定设备。

一、加拿大标准游离度仪

加拿大标准游离度仪，如图 7-65 所示，测定的是纸料在筛板上形成浆层时滤出的水量。测定时，取相当于 3g 绝干浆的纸浆，用水稀释至 1000ml，并调节温度至 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ ，迅速倒入滤水室中，关好上盖，打开下盖，水即经筛板由底部漏斗内的分离室通过侧流管和直流管排出。纸料的滤水性能以从侧流管排出液的 ml 数表示，并称为加拿大标准游离度，符号 CFS。纸料滤水性能越好，从侧流管内流出的水量越大，加拿大标准游离度值越高^[103]。

利用加拿大标准游离度仪测定纸料滤水性能时，纸浆的压头很低，纤维滤层几乎没有受到压缩，测定时，细小纤维倾向于堵塞在纤维层中的孔隙和滤水通道中，使测定结果对细小纤维含量非常敏感，过分强化了细小纤维含量对纸料滤水性能的影响。因为机械浆通过细小纤维的黏合作用来提高成纸强度，而加拿大标准游离度又对细小纤维

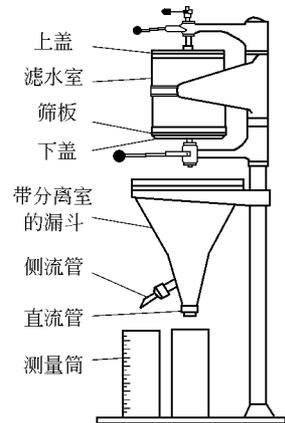


图 7-65 加拿大标准游离度仪

维的含量和性质很敏感，因此，加拿大标准游离度仪用于机械浆磨浆程度和滤水性能的研究较为成功。化学浆主要通过纤维的柔韧性来改善成纸强度，而纤维的柔韧性主要与其比容有关，在滤水实验中纤维柔韧性对测出的纸料滤水性能不够敏感^[2]。因此，加拿大标准游离度仪广泛用于机械浆滤水性能的测定。

加拿大标准游离度的测定条件与纸机脱水条件的最大差异是剪切力水平。纸料在纸机流浆箱和网部的初始成形区均处于湍动状态，其脱水是在较高的剪切作用下进行的。

二、肖氏打浆度仪

肖氏打浆度仪如图 7-66 所示，其工作原理与加拿大标准游离度仪基本相同，但滤水性能以打浆度给出，打浆度越高，纸料的滤水性能越差。测定时，将含有 2g 绝干浆的 1000ml 纸浆 (20±0.5)℃ 悬浮液倒入滤水管中，纤维即在網上形成滤层，水通过滤层进入分离室，随之从两个排水管中流出。纸料的自由滤水性能越好，滤水越快，从侧管流出的水量就越多；反之，流出的水量就越少。纸料的打浆度按下式计算

$$\text{打浆度} = \frac{1000 - \text{侧管流出的水量 (ml)}}{10} (^{\circ}\text{SR})$$

测定打浆度的量筒为特制的，从打浆度量筒上就可直接读出打浆度数值。

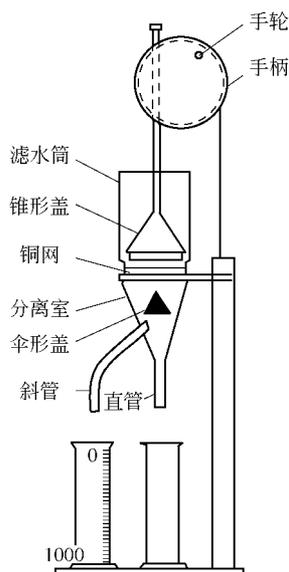


图 7-66 肖氏打浆度仪

肖氏打浆度仪在我国应用较为广泛，这主要是因为我国曾大量使用草类化学浆，草浆纤维较短，不适用于加拿大标准游离度仪检测其打浆程度。肖氏打浆度仪与加拿大标准游离度仪一样，纸浆几乎是在静态条件下滤水的，与纸料在纸机上的脱水条件相差很大，不能很好地反映纸料在剪切条件下和纤维滤层在受到压缩时的滤水性能。

三、动态滤水分析仪

动态滤水分析仪 (DDA) 可以在相对较低的纸料浓度下，评价纸料于湍动的水力条件下的动态滤水性能，与纸料在纸机上的脱水条件相似，而又简便易行。该装置既可测定纸料的滤水性能，又可提供有关留着率、白水浊度和湿纸幅透气度等方面的数据。

动态滤水分析仪的结构如图 7-67 所示。它由一个滤水装置和一个带有操作控制软件的计算机组成。滤水装置包括滤水罐、滤网、调速搅拌器、气动活塞、真空装置和助剂的加入与计量装置。为提高纸料在滤水罐内的湍动程度，滤水罐内壁装有三个对称分布的挡板。在滤网的下面，装有一个气动活塞，使滤水时流动阻力很小，滤网下面几乎没有死角，滤水速度快而易于控制，获得的实验结果重复性好。滤水罐顶部的助剂加入与计量装置用来控制助剂的加入量。罐内搅拌器的转速可调，最高转速可高达 4000rpm，用于控制纸料的湍动程度。助剂的添加时间、搅拌器的搅拌速度和底部阀门的开启均由计算机精确控制。实验中，真空度和滤水时间被记录并存入计算机。图 7-68 是动态滤水分析仪 (DDA) 的一个典型输出曲线。实验所用浆料为 TMP 浆 (88ml CSF)，填料为白土，加填量 45%，纸料浓度 1.41g/L，CPAM 加入量 0.05%，搅拌器转速 1000rpm，滤网目数 49。

在动态滤水分析仪的底部阀门开启之后，计算机就开始记录真空度随时间的变化情况。纸料的滤水速度定义为从滤水开始到空气进入纸页时所需时间。空气开始进入纸页时，就相当于纸机上水线的位置。在水线之前，水在纤维滤层或称湿纸幅中为连续相，纸料的滤水机理为过滤和压差脱水 (湿抽吸作用)，空气不能穿过纸幅；而水线之后，水变为非连续相，空气开始穿过湿纸幅，湿纸幅滤水的主要机理变为空气穿过纸幅时带走水分。图 7-68 中真空度开始大幅度下降时，即相当于到达了纸机的水线位置。纸料的滤水速度即为达到水线位置时所需要的时间。由滤水速

度的定义可知，图中实验所用纸料的滤水速度（滤水时间）为 6.2s，湿纸幅的最后透气度为 $0.238 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。纸幅的透气度取决于纸幅的密度。

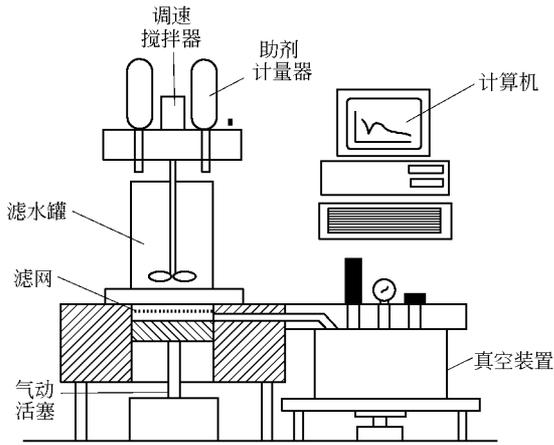


图 7-67 动态滤水分析仪示意图

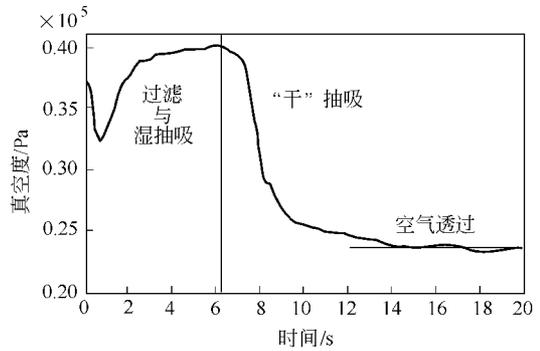


图 7-68 动态滤水分析仪的输出曲线

纸幅在到达水线位置时所需要的时间不但受到纸浆本身性能和助剂方面的因素影响，还要受到湿纸幅的定量、真空度、浆料浓度、浆料量、滤网类型、温度等因素的影响。因此，在评价纸料的滤水性能时，要注意保持测定条件的一致性。

将在动态分析仪上形成的湿纸幅经压榨、干燥处理后还可测定成形匀度、填料含量等。也可利用与纸机生产中类似的方法计算填料和细小纤维留着率^[2]。因此，利用纸料动态滤水分析仪可较为全面地获得有关纸料滤水性能、留着率和絮聚与成纸匀度等方面的数据。但实验所用纸料浓度较低，如果采用与实际生产相同的纸料浓度进行滤水实验，则因所形成的湿纸幅定量过高，而使测定无法进行。

四、移动带式滤水测定仪

移动带式滤水测定仪（简称 MBDT）是一种可模拟纸机网部滤水和脉冲的设备，主要由加料混合器、带有成形网的纸料成形器和装有案板的无端移动带组成，如图 7-69 所示。

纸页成形与脱水时，随移动带移动的案板与固定不动的成形网之间产生相对运动，类似于纸机网部固定不动的案板与运动的成形网之间的相对运动，并由此产生类似纸机网部的脉冲，促进纸料的脱水与纸页中细小纤维的重新分布。在一般的操作条件下，实验所用纸料浓度在 0.1%~0.5% 之间，与纸机上网浓度更为接近。纸料先经混合器与助剂混合，混合强度可经调速搅拌器调节，纸料与助剂的接触时间可以通过计算机设定与控制。而纸页成形时的脉冲曲线和脉冲频率可以调节到与纸机实际生产相当的水平，如不断变化的真空度可约达 2m 水柱，而脉冲频率每秒可达 75 次。因此，使用移动带式滤水测定仪时，可较好的模拟纸机的脱水过程，并可获得手抄片，用于分析纸张的结构和确定纸料留着率^[2]。

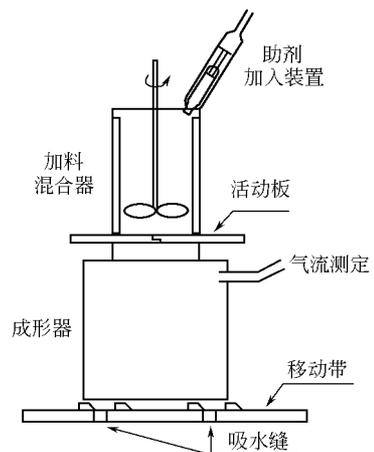


图 7-69 移动带式滤水测定仪

参 考 文 献

1 Scott WE. Principles of wet end chemistry. Atlanta: TAPPI Press, 1996

- 2 Neim L. Papermaking chemistry. Book4. In: Gullichsen J, Paulapuro H. Papermaking science and technology. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999
- 3 刘温霞, 王启常等. 淀粉/PASS对麦草浆的助留助滤作用. 中华纸业, 1999, (2): 62
- 4 何北海, 卢谦和. 纸浆流送与纸页成形. 广州: 华南理工大学出版社, 2002
- 5 Wåberg L. A device for measuring the kinetics of flocculation following polymer addition in turbulent fiber suspension. Sven Papperstidn, 1985, 88 (6): R48
- 6 Gregory J. Turbidity fluctuations in flowing suspensions. J Colloid Interface Sci, 1985, 105 (2): 357
- 7 Alfano JC, Carter PW, Whitten JE. Use of scanning laser microscopy to investigate microparticle flocculation performance. J Pulp Paper Sci, 1999, 25 (6): 189
- 8 Xiao H, Liu Z, Wiseman N. Synergetic effect of cationic polymer microparticles and anionic polymer on fine clay flocculation. J Colloid Interface Sci, 1999, 216: 409
- 9 Krogerus B. Impact of retention polymer on flocculation, retention, drainage and sheet formation-A laboratory study. In: TAPPI 1994 Papermakers Conference Proceedings. Atlanta: TAPPI Press, 1994, 445
- 10 何伟光等. SO_4^{2-} 在聚合氯化铝中的作用. 工业水处理, 1989, 9 (2): 17
- 11 汤鸿霄等. 聚合氯化铝与传统混凝剂的凝聚-絮聚行为差异. 环境化学, 1993, 12 (5): 273
- 12 Shin J-H, Han SH, et al. Highly branched cationic polyelectrolytes; Fines retention. Tappi J, 1997, 80 (10): 185
- 13 Shin J-H, Han SH, et al. Highly branched cationic polyelectrolytes; Filler retention. Tappi J, 1997, 80 (11): 179
- 14 Ma M, Zhu S. Grafting polyelectrolytes onto polyacrylamide for flocculation 1. Polymer synthesis and characterization. Colloid Polym Sci, 1999, 277: 115
- 15 Subramanian R, Zhu S, Pelton RH. Synthesis and flocculation performance of graft and random copolymer microgels of acrylamide and diallyldimethylammonium chloride. Colloid Polym Sci, 1999, 277: 939
- 16 Moberg K. Microparticles in wet end chemistry. In: TAPPI 1989 Retention and Drainage Short Course. Atlanta: TAPPI Press, 1989, 65
- 17 Heard M, Chen G, Stockwell JO (Ciba Specialty Chemicals Water Treatments Limited). Processes of making paper. US 5958188. 1999. 9. 28
- 18 Elliott DL, Falcione RJ, Hunter WE (Calgon Corporation). Cellulosic modified lignin and cationic polymer composition and process for making improved paper or paperboard. US 5501772. 1996. 3. 26
- 19 Petzold G, Nebel A, et al. Preparation and characterization of different polyelectrolyte complexes and their application as flocculants. Colloid Polym Sci, 1998, 276: 125
- 20 胡惠仁, 徐立新, 董荣业. 造纸化学品. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 21 Gupta B, et al. Interactions between cationic starches and papermaking fibers: the effect of starch characteristics on fiber surface charge and starch retention. In: TAPPI 1995 Papermakers Conference Proceedings. Atlanta: TAPPI Press, 1995, 85
- 22 Gill RIS. Developments in retention aid technology. Paper Technology, 1991, 32 (8): 34
- 23 Main S, Simonson P. Retention aids for high-speed paper machines. Tappi J, 1999, 82 (4): 78
- 24 Andersson K, Lindgren E. Important properties of colloidal silica in microparticulate systems. Nordic Pulp Paper Res J, 1996, 11 (1): 15
- 25 Crawford RA, Alderfer GA. Silica use and theory. In: TAPPI 1990 Neutral/Alkaline Papermaking Short Course. Atlanta: TAPPI Press, 1990, 125
- 26 Barrett IF. MicroCAT starches for the wet end. Paper Technology, 1997, 38 (10): 55
- 27 Carré B. Starch and alumina/silica based compounds as a microparticle retention aid system. Nordic Pulp Paper Res J, 1993, 8 (1): 21
- 28 Johansson HE, Larsson BV (Eka Nobel AB). Silica sols, a process for the production of silica sols and use of the sols. WO 91/07350. 1991. 5. 30
- 29 Rushmere JD (EI Du Pont de Nemours and Company). Polyaluminosilicate microgel process and composition. WO 89/06637. 1989. 7. 27
- 30 Swerin A, Glad-Nordmark G, Sjödin U. Silica based microparticulate retention aid systems. Paperi Ja Puu, 1995, 77 (4): 215
- 31 Keiser BA, Whitten JE (Nalco Chemical Company). Method of increasing retention in papermaking using colloidal borosilicates. US 6361653. 2002. 3. 26

- 32 Drummond DK (Minerals Technologies Inc). Synthetic mineral microparticles. US 5989714. 1999. 11. 23
- 33 栾文楼, 李明路. 膨润土的开发应用. 北京: 地质工业出版社, 1998
- 34 杜海清, 唐绍裘. 陶瓷原料与配方. 北京: 中国轻工业出版社, 1986
- 35 刘娜, 刘温霞. 液体改性膨润土作为造纸助留剂的研究. 非金属矿, 2005, 28 (2): 3
- 36 Swerin A, et al. Flocculation of cellulosic fiber suspensions by model microparticulate retention aid systems. Nordic Pulp Paper Res J, 1993, 8 (4): 389
- 37 Wågberg L, et al. On the mechanism of flocculation by microparticle retention aid systems. Tappi J, 1996, 79 (6): 157
- 38 Asselman T, Garnier G. The flocculation mechanism of microparticulate retention aid systems. J Pulp Paper Sci, 2001, 27 (8): 273
- 39 刘温霞, 王松林, 李建文. 蒙脱石的结构形态及钠化方法与其微粒助留作用. 中国造纸学报, 2004, 19 (1): 97
- 40 刘温霞, 王松林, 李建文. 蒙脱石对酸性抄纸体系的微粒助留作用. 造纸化学品, 2003, (4): 13
- 41 Swerin A, et al. Flocculation of cellulosic fiber suspensions by a microparticulate aid systems consisting of cationic polyacrylamide and anionic montmorillonite. Nordic Pulp Paper Res J, 1996, 11 (1): 22
- 42 Wågberg L, et al. On the mechanism behind flocculation by microparticle retention aid systems. In: TAPPI 1995 Papermakers Conference Proceedings. Atlanta: TAPPI Press, 1995. 71
- 43 Swerin A, et al. An extended model for the estimation of flocculation efficiency factors in multicomponent flocculant systems. Colloids Surf, 1996, 113: 25
- 44 Cauley TA, Langley JG, Nixon A (Allied Colloids Limited). Production of paper. US 5514249. 1996. 5. 7
- 45 Bixler HJ, Peats S (Delta Chemicals). Paper making. US 5178730. 1993. 1. 12
- 46 沈静, 刘温霞. 合成锂皂土与改性膨润土微粒助留效果的比较. 上海造纸, 2004, 35 (2): 44
- 47 Lindström T, et al. Aluminum based microparticulate retention aid systems. Nordic Pulp Paper Res J, 1989, 4 (2): 99
- 48 刘温霞, 隆言泉等. 聚合硅酸硫酸铝的铝形态及其水解稳定性. 中国造纸学报, 1999, 14 (1): 64
- 49 刘温霞, 隆言泉等. 用 Al-Ferron 逐时络合比色法研究聚合硅酸硫酸铝的结构形态. 中国造纸学报, 2001, 16 (1): 57
- 50 刘温霞, 隆言泉等. 聚合硅酸硫酸铝/两性淀粉对麦草浆的动态助留作用. 中国造纸学报, 2001, 16 (1): 46
- 51 Jaycock MJ, Swales DK. The theory of retention. Paper Technology, 1994, 35 (8): 26
- 52 Doiron EB. Retention aid system. In: Gess JM. Retention of fines and fillers during papermaking. Atlanta: TAPPI Press, 1998. 159
- 53 Honig DS, et al. Formation improvement with water soluble micropolymer systems. Tappi J, 1993, 79 (9): 135
- 54 Honig DS, Harris E (American Cyanamid Company). Charged organic polymer microbeads in paper-making process. US 5274055. 1993. 12. 28
- 55 O'Brien JA, et al. Making highly filled alkaline paper with a micropolymer system. In: TAPPI 1994 Papermakers Conference Proceedings. Atlanta: TAPPI Press, 1994. 25
- 56 Ono H, Deng Y. Flocculation and retention of precipitated calcium carbonate by cationic polymeric microparticle flocculants. J Colloid Interface Sci, 1997, 188: 183
- 57 Ovenden C, Xiao H, et al. Retention aid systems of cationic microparticles and anionic polymer: experiments and pilot machine trials. Tappi J, 2000, 83 (3): 80
- 58 王松林, 刘温霞. 阳离子微粒氢氧化镁铝的合成及其微粒助留作用. 中国造纸学报, 2004, 19 (1): 66
- 59 Liu W, Ni Y, Xiao H. Cationic montmorillonite: preparation and synergy with anionic polymer in filler flocculation. J Pulp Paper Sci, 2003, 29 (5): 145
- 60 Yan Z, Deng Y. Cationic microparticle based flocculation and retention systems. Chem Eng J, 2000, 80: 31
- 61 Allen L, Polverari M. Dendrimers: a new retention aid for newsprint, mechanical printing grades and board. Nordic Pulp Paper Res J, 2000, 15 (5): 407
- 62 Svending PJ (Eka Nobel AB). Process for the production of paper. US 4946557. 1990. 8. 7
- 63 Rushmere J. D (Procomp, Inc). Retention and drainage aid for papermaking. US 4798653. 1989. 7. 17
- 64 Karve MD, et al (Buckman Laboratories International, Inc). Papermaking pulp and flocculant comprising acidic aqueous alumina sol. US 6712933. 2004.3.30
- 65 Ovenden C, Xiao H. Flocculation behaviour and mechanisms of cationic inorganic microparticle/polymer systems.

- Colloids Surf, 2002, 197: 225
- 66 Rives V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 75: 19
- 67 王松林, 刘温霞. 不同阴离子型氢氧化镁铝正电胶体的合成和造纸助留实验. *造纸化学品*, 2004, 16 (3): 10
- 68 Han S, et al. Studies on structure of magnesium aluminum hydroxide positive sol. *Chemical Journal of Chinese University*, 1996, 17 (11): 1785
- 69 王松林, 刘温霞. 氢氧化镁铝胶体微粒与纤维和阴离子聚丙烯酰胺的吸附. *中国造纸学报*, 2004, 19 (1): 89
- 70 王松林, 刘温霞. 氢氧化镁铝胶体微粒助留影响因素探讨. *造纸化学品*, 2004, 16 (4): 26
- 71 Xiao H, et al. Retention mechanisms for two-component systems based on phenolic resins and new PEO-copolymer retention aids. *J Pulp paper Sci*, 1996, 22 (12): J475
- 72 Lu C, Pelton R. PEO flocculation with phenolic microparticles. *J Colloid Interface Sci*, 2002, 254: 101
- 73 Lindström T, Glads-nordmark G. Network flocculation and fractionation of latex particles by means of a polyethylene-phenolformaldehyde resin. *J Colloid Interface Sci*, 1984, 97: 62
- 74 Van de ven TGM, Alinec B. Heteroflocculation by asymmetric polymer bridging. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 181: 73
- 75 Polverari M, Van de ven TGM. Dilute aqueous poly (ethylene oxide) solutions: clusters and single molecules in thermodynamic equilibrium. *J Phys Chem*, 1996, 100 (32): 13687
- 76 Polverari M, Van de ven T. G. M. Dynamic light scattering of suspensions of PEO-coated latex particles. *Colloids Surf*, 1994, 86: 209
- 77 Van de ven TGM. Mechanisms of fines and filler retention with PEO/cofactor dual retention aid systems. *J Pulp paper Sci*, 1997, 23 (9): J447
- 78 De witt TA, Van de ven TGM. Collisions of polymer coated colloidal particles in a linear shear flow. *Adv Colloidal Interface Sci*, 1992, 42: 41
- 79 Lapeik L, et al. Effect of poly (ethylene oxide) on the stability and flocculation of clay dispersions. *J Pulp paper Sci*, 1995, 21 (1): J19
- 80 Brine SR, et al. Polyethylene oxide make-down procedure and their effect on paper machine retention. *Appita J*, 1992, 45 (2): 118
- 81 Kratochvil D, et al. Flocculation of clay particles with poorly and well-dissolved polyethylene oxide. *J Pulp paper Sci*, 1999, 25 (9): 331
- 82 Carignan A, et al. The flocculation of fines by PEO/cofactor retention aid systems. *J Pulp Paper Sci*, 1998, 24 (3): 94
- 83 Pelton R, et al. The flocculation of polystyrene latex with mixtures of poly (p-vinyl phenol) and poly (ethylene oxide). *Langmuir*, 1996, 12: 5756
- 84 Goto S, Pelton R. The influence of phenolic cofactors on the properties of calcium carbonate flocs formed with PEO. *Colloids Surf*, 1999, 155: 231
- 85 Gibbs A, Pelton R. Effect of PEO molecular weight on the flocculation and resultant properties of polymer-induced PCC flocs. *J Pulp Paper Sci*, 1999, 25 (7): 267
- 86 Cong R, et al. NMR investigation of the structure of water-soluble poly (ethylene oxide) complexes with polystyrene sulfonate copolymers. *Colloid polym Sci*, 2003, 281: 150-156
- 87 Van de ven TGM, Alinec B. Association-induced polymer bridging: new insights into the retention of fillers with PEO. *J Pulp Paper Sci*, 1996, 22 (7): J257
- 88 Cong R, et al. Factors affecting the size of aqueous poly (vinylphenol-co-potassium styrenesulfonate) /poly (ethylene oxide) complexes. *Macromolecules*, 2003, 36: 204
- 89 Lindström T, Glads-Nordmark G. Flocculation of latex and cellulose dispersions by means of transient polymer networks. *Colloids Surf*, 1984, 8: 337
- 90 Stack KR, et al. Study of the interaction between poly (ethylene oxide) and phenolformaldehyde resin. *Colloids Surf*, 1991, 61: 205
- 91 Xiao H, et al. The association of aqueous phenolic resin with polyethylene oxide and poly (acrylamide-co-ethylene glycol). *J Polymer Sci*, 1995, 35: 2605
- 92 Petlicki J, Van de ven TGM. Shear induced deposition of colloid particles on spheroids. *J Colloid Interface Sci*, 1992,

- 148; 14
- 93 Picaro T, Van de ven TGM. The flow of dilute polyethylene oxide solutions through packed beds of pulp fibers. *J Pulp Paper Sci*, 1995, 21 (10): J13
- 94 徐青林, 胡惠仁, 些来苏. 一种适于机械浆的新型有效助留剂. *纸和造纸*, 2001, (2): 38
- 95 周小凡, 吴静波等. 新型改性聚丙烯酰胺助留剂的合成及应用. *中华纸业*, 2002, 23 (11): 27
- 96 杜艳芬, 韩卿, 张荣莉. 聚氧化乙烯助留体系的发展. *纸和造纸*, 2002, (6): 52
- 97 刘全校, 朱万亮等. CPAM/PEO/PFR 三元助留助滤体系在双胶纸中的应用. *黑龙江造纸*, 2002, (3): 29
- 98 Pigeon C, et al. The performance of a PEO-cofactor-bentonite retention and drainage aid system on a laboratory twin-wire sheet former. *J Pulp Paper Sci*, 2004, 30 (4): 112
- 99 刘温霞, 孙艳玲. 纸机湿部的阴离子杂质. *中华纸业*, 1998, 19 (2): 50
- 100 Asselman T, Garnier G. Polymer transfer during fines detachment under turbulent flow: mechanism and implications. *J Pulp Paper Sci*, 2001, 27 (2): 60
- 101 Paulapuro H. Papermaking part I, Stock preparation and wet end. Book 8. In: Gullichsen J, Paulapuro H. Papermaking science and technology. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999
- 102 Hedborg F, Lindström T. Some aspects on the reversibility of flocculation of paper stocks. *Nordic Pulp Paper Res JI*, 1996, 9 (4): 254
- 103 陈佩蓉, 屈维钧, 何福望. 制浆造纸实验. 北京: 中国轻工业出版社, 1990

第八章 施胶剂与施胶化学

纸张中纤维之间存在大量的毛细孔，而且构成纤维的纤维素和半纤维素含有亲水的羟基，能吸收水或其他液体。用仅由纤维抄成的纸张书写或印刷时，墨水或油墨会过度渗透、扩散，造成字迹不清或透印；另外纸张吸水后强度下降，会影响纸张的正常使用。

为使纸张具有一定的抗液性能（主要是水）以满足其应用要求，需要在纸中加入一些具有抗液性能的胶体物质或成膜物质，以防止或降低液体对纸张的渗透和铺展，这类物质称之为造纸施胶剂。施胶剂的种类很多，如松香胶、强化松香胶、分散松香胶、石油树脂胶、石蜡胶和合成胶等。实验和经验表明，一种好的施胶剂必须满足以下要求^[1~9]：（a）施胶剂分子必须具有亲水和疏水基团，前者用于与纤维结合，后者在纤维表面形成疏水层；（b）用于浆内施胶时，能被纤维表面吸附并能在纤维中有较高的留着率，有时可借助阳离子助留剂来提高留着率；（c）施胶剂粒子在纤维表面能均匀分布，可通过调整胶料浓度、添加点和浆料浓度等实现；（d）施胶剂粒子具有定向的能力，疏水基团紧密排列在纤维表面；（e）与纤维有较强的结合力，定向胶粒分子必须锚定在纤维表面；（f）对渗透物质表现出优异的化学惰性；（g）对造纸过程和纸张性能没有不利影响。

随着造纸工业的不断发展，浆内施胶剂也经历了不同的发展阶段。国际上施胶剂经历了以下发展过程^[1]：1807年出现了天然松香皂施胶剂，1955年强化松香胶投入使用，1956年开发了烷基烯酮二聚体（AKD）反应型施胶剂，1968年则出现了烯基琥珀酸酐（ASA）树脂型反应型施胶剂，1971年起阴离子高分散松香胶得到应用，之后在1984年出现了阳离子高分散松香胶，在此期间合成胶、石蜡胶等都得到了发展。我国浆内施胶的主要发展历程为：1975年以前，主要使用传统的天然松香皂化胶，1980年到1990年，强化松香胶和天然松香皂化胶并存，1990年至今，阴离子分散松香胶得到广泛应用^[2~10]，造纸企业开始使用AKD，一些高等院校和科研院所积极研究开发适于中碱性条件施胶的胶料，如阳离子分散松香胶^[11~18]及其他类型的施胶剂^[19~24]。

第一节 松香类施胶剂

浆内施胶的目的是为了改进纸张对液体（主要是水）渗透的抵抗能力，以便在纸加工过程中（如表面施胶和涂布）尽量减少对液体的吸收，或赋予成品纸憎水性。目前最常用的浆内施胶剂是松香类、烷基烯酮二聚体（AKD）和烯基琥珀酸酐（ASA）。

松香胶目前仍是国内外采用最多的施胶剂，其消耗几乎占施胶剂用量的一半以上。尽管由于造纸工艺的改革、设备的更新及新的施胶剂特别是中性施胶剂的应用等诸多原因，松香胶的用量逐年减少，但其仍是施胶剂的主导产品，而且随着松香胶的更新换代，其应用前景更加光明。

一、松香

松香是一种大分子的有机酸，是从松树等针叶木中提取的黄色至棕色固体。根据生产方法可分为3类，即脂松香、木松香和浮油松香。我国造纸工业多采用脂松香。

松香中87%~90%是树脂酸的混合物，其他成分包括约10%的中性物质和少量的（3%~5%）脂肪酸^[6]。树脂酸的分子式为 $C_{19}H_{29}COOH$ ，分子量为302.04，典型的树脂酸为松脂酸和海松酸，其结构式如图8-1所示^[7]。

松香的主要成分树脂酸中包括由碳氢元素组成的三元环和一个极性羧基，是一种典型的两性分子，其中非极性部分赋予纤维疏水能力，而极性羧基通过水合铝离子的架桥作用将松香分子固定在纤维上，并且使分子的疏水部分定向朝外，这是松香分子作为浆内施胶剂的基本作用原理。



图 8-1 树脂酸的结构式

松香的软化点 75°C 左右，熔点 $95\sim 135^{\circ}\text{C}$ ，不溶于冷水，在热水中部分被乳化，在汽油、煤油中的溶解性较差，易溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙醚、松节油、氯仿、四氯化碳、二硫化碳等有机溶剂，可与碳酸钠、氢氧化钠、氢氧化钾等反应生成松香酸钠或松香酸钾。在造纸工业中适用于作为施胶剂使用的松香指标如表 8-1 所示。

表 8-1 制备松香胶所用松香的指标

指 标	数 值	指 标	数 值
皂化值/ $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$	160~185	机械杂质含量/%	≤ 0.05
不皂化物/%	≤ 9	外观	呈橙黄色且透明
挥发物/%	≤ 0.5	相对密度	1.01~1.09

由于松香长期暴露在空气中会被氧化，温度较高时，粉末状的松香更易氧化变色而影响其使用，因此应避免将松香置于阳光下曝晒，更不能将磨碎的松香长期暴露在空气中，尤其是在炎热的夏季。

市售松香按色泽分为 9 个等级，即特级、一级、二级、三级、四级、五级、六级、七级、八级，色浅的松香较色深的松香质量好。一般情况下，熬制白色松香胶选用呈黄棕色且透明的四~五级松香最适宜，不但易于熬制，且施胶效果较好。熬制分散松香胶则选用呈浅黄色且透明度好的一~四级松香为宜。

松香的主要化学反应有两大类，一类是骨架上的反应，包括氧化、歧化、Diels-Alder 加成、聚合、脱氢和加氢、异构化等反应；另一类是羧基的反应，包括酯化、酰胺化、成盐、还原等反应。松香的化学反应主要受酸性基团和共轭不饱和键的支配，因此，增加羧基含量可以加强松香胶与纤维素的结合，从而提高施胶效率。造纸施胶中应用最多的是松香与马来酸酐或富马酸进行 Diels-Alder 加成反应制备的强化松香胶；松香和强化松香与碱反应制备皂化松香胶；松香的酯化和醚化制备阳离子分散松香胶等。

二、皂型松香胶^[6~8]

施胶的目的是把松香微粒均匀地分布并固着在纸面上，使纸页具有抗水的性能，但松香不溶于水，难于分散，因此必须通过一定的化学方法把松香制成稳定的分散体，松香的皂化便是最简单实用的方法之一。皂型松香胶有两种类型，一种是天然松香与碱反应生成的皂化产物，这是最早使用的松香类施胶剂，称为第一代松香胶。另一种是用马来酸酐或富马酸改性的松香与碱反应制得的皂化产物，也称为强化松香胶或第二代松香胶。

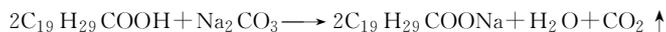
1. 皂化松香胶

皂化松香胶是天然松香用一定量的碱 (NaOH 或 Na_2CO_3) 皂化后经过滤和稀释制得的胶料。一般的制备方法是：在熬胶锅中先加入松香量 $60\% \sim 80\%$ 的水，然后在搅拌下加热至沸，此时加入计算量的碱，待其在搅拌下完全溶解后，分批加入已事先砸碎的松香。熬制约 $4 \sim 5\text{h}$ 后，取一滴胶液迅速加入约 80°C 以上的热水中，用玻璃棒搅拌能快速分散成均匀的白色乳液且无沉淀物时即达到反应终点，冷却后即得到皂化松香胶。

皂化松香胶根据皂化度不同可分为白色松香胶和褐色松香胶。如果全部松脂酸都皂化为松脂酸钠，颜色是比较透明的褐色或黄褐色，称为褐色胶，皂化度接近 100% 。褐色胶在水中完全溶

解, 不含游离松香, 制备工艺简单, 但施胶效果较差。如果用少量的碱将松香部分皂化, 剩余的松脂酸呈微粒, 均匀分散在已皂化的松脂酸钠中, 胶料中约含有 20%~40% 的游离松香, 皂化度约为 75%, 胶液为不透明的白色液体, 称为白色胶。

制备皂化松香胶使用的皂化剂一般采用 Na_2CO_3 , 因为它与松香的反应比 NaOH 缓和, 易于控制, 反应中所产生的 CO_2 气体也有助于松香酸的分散。制备的反应示式为:



由于松香的级别不同, 所含杂质的量也不同, 且所用的碱也含有杂质, 因此熬胶时所用的碱量也不同, 可用下式计算:

$$A = \frac{OM_2}{nM_1P}(100 - C) \quad (8-1)$$

式中, A 为碱用量, % (相对于松香用量); O 为松香的皂化值 (以 % KOH 表示); M_1 为测定皂化值用 KOH 的相对分子质量; M_2 为所用碱的相对分子质量; n 为所用碱的化合价数 (NaOH $n=1$; Na_2CO_3 $n=2$); C 为松香胶中游离松香的含量; P 为所用碱的纯度^[7]。

皂化松香胶在使用时需要先用水稀释, 形成白色乳液, 然后再加入浆中。要得到稳定的稀释乳液, 需将熬制后的胶料冷却前在搅拌下先加入热水分散成 10%~16% 浓度的乳液, 再用冷水稀释并搅拌制成 2%~5% 浓度且几乎透明的乳液。

皂化胶的添加量因纸和纸板的品种不同而异, 可从百分之零点几至百分之几, 但大多数为 1% 左右。添加点可在纸机浆池或冲浆泵处, 系统的 pH 值在 4.0~5.0, 明矾的加入量大约是胶料量的 1.5~2.0 倍。

在组成复杂的浆料中, 施胶剂的施胶效率不仅与明矾和松香的用量有关, 而且与其在浆料组分表面的分布和位置有关。许多工艺条件如胶料的添加点、体系的 pH 值、阴离子干扰物、其他助剂的用量、浆料的浓度、浆料的种类和成分等都会影响施胶剂的分布和消耗。

纸浆悬浮液中, 纤维素纤维的表面显示较强的负电性, 其行为如同阴离子。皂化松香胶也是阴离子型的, 因此它们对纤维没有固有的亲和能力, 必须借助明矾 (硫酸铝) 或其他能产生阳离子的铝化合物将其颗粒留着在纤维表面。

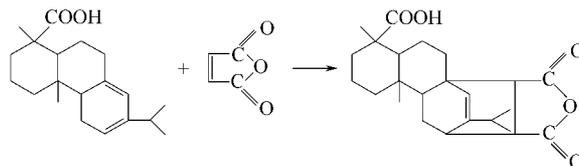
有关皂化松香胶施胶机理的解释, 目前比较成熟的有配位理论和界面动电势学说两种。按照配位理论, 皂化胶在 pH 值为 4.0~5.0 的范围内使用效果较好, 施胶时先将胶料加入浆料中, 再加入明矾将松香留着在纤维表面。在 pH 值 4.0~5.0 的范围内, 硫酸铝先水解为带正电荷的三价水合铝离子 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和高电荷的单核铝离子, 它们与松香配位生成带正电的水合松香酸铝胶状沉淀物。水合松香酸铝又与纤维表面的阴离子配位, 使松香胶沉淀物附着并均匀分布在纤维表面。界面动电势学说认为在施胶过程中, 带负电荷的松香胶优先吸附三价水合铝离子而带正电, 然后借助静电引力与带有负电荷的纤维结合并均匀分布在纤维上。在纸机干燥部, 松香分子的疏水基转向纤维外端, 亲水基与纤维结合, 松香/硫酸铝絮聚物在干燥部熔结、扩展并均匀覆盖在纤维上, 从而产生长久的抗水性。由此可见, 皂化松香胶必须借助铝阳离子通过留着、分布、定位和固着等步骤完成整个施胶过程。由于施胶时胶料和硫酸铝用量大、施胶效率低, 目前国内纸厂已经基本淘汰这类胶料。

2. 强化松香胶

天然松香存在着软化点低、易氧化、发脆等缺点, 且制得的皂化松香胶的施胶效果也差, 因此自 20 世纪 40 年代以来, 许多国家开始致力于改性松香的研究。适当的化学改性不但可以提高松香的质量和适用范围, 而且由改性松香制成的施胶剂施胶效率更高, 在纸张浆内施胶剂中所占的比例日益增长, 强化松香胶便是其主要代表。

松香胶起施胶作用的官能团是羧基, 而天然松香分子中只有一个羧基, 如果能够增加松香羧基的数量, 则可以提高松香胶的施胶效果, 这是制备强化松香胶的理论根据。

(1) 马来松香强化松香胶^[5~7,25] 强化松香胶主要指马来松香胶。马来松香主要是马来酸酐(又名顺酐)与松香制成的带有3个羧基的强化松香。马来酸酐中含有双键,可和含有共轭双键的松香发生 Diles-Alder 反应得到强化松香,反应式如下:



制备强化松香时,先将砸成小块的松香加入反应釜中,加热至 160℃ 以上,使松香完全融化,搅拌均匀后加入计算量的马来酸酐,然后继续升温至 180~190℃,反应时间 2~3h,趁热放料,冷却后得到褐黄色的马来松香。根据马来酸酐用量的不同,可得到强化程度不同的马来松香。采用和一般松香相同的皂化方法可得到皂化强化松香胶。

由于强化松香的分子上含有3个羧基,增加了结合点,加硫酸铝后产生的带正电荷的粒子能较好地均匀分布在纤维表面并具有较大的覆盖面积,因此施胶的效果优于天然皂化松香胶,并在一定程度上改变了天然松香易氧化的缺点。但强化松香胶并没有改变松香胶和硫酸铝施胶的基本机理,施胶的方法也相似,但用胶量和硫酸铝用量有所减少,且过程相对易于控制,本质上仍是一种皂化胶。

造纸厂很少单独使用强化松香胶,而是与普通松香胶以合适的比例配合使用。生产实践证明,以强化松香胶取代 10%~50% 的皂化松香胶,可节约施胶剂用量 25%~30% 以上。

液体松香施胶剂是近几年发展的新品种,是由一定强化程度的马来松香经碱全皂化而制得的红棕色透明液体,易溶于任何比例的冷水。液体松香胶的制备方法是将天然松香与马来松香按比例混合成一定强化程度的马来松香,加入到预先加热到 100℃ 左右碱液的皂化装置里,在此温度全皂化约 3h,再加入一定量的减黏剂、稳定剂及助溶剂搅拌混合均匀,得到固含量为 30% 或 50% 的红褐色透明液体。施胶实验结果表明,液体松香胶具有良好的施胶性能,其施胶效果与松香的皂化程度成正比,全皂化最好。

(2) 富马酸强化松香胶^[25] 强化松香主要指马来松香,但近几年研究人员发现富马松香具有许多优点,因而引起了国内外的关注。富马酸和马来酸具有相同的分子式,但它们为顺反异构体,马来酸为顺丁烯二酸,富马酸为反丁烯二酸,其结构式如图 8-2 所示。

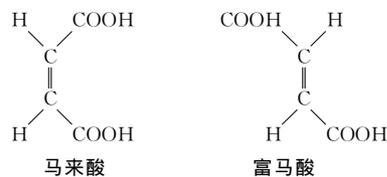


图 8-2 马来酸与富马酸的结构式

由于五元环和六元环的张力较小,比较稳定,因此在松香改性的过程中,在加入的马来酸与松香酸发生双烯合成反应的同时很容易脱出一分子水形成五元环的酸酐。其化学反应式如图 8-3 所示。

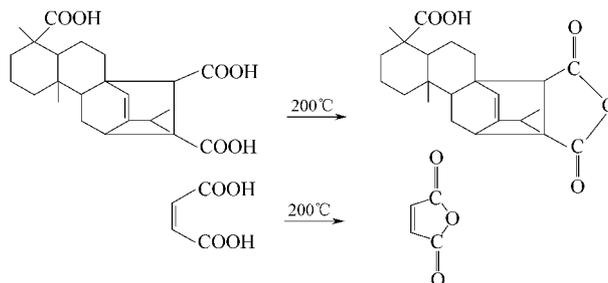


图 8-3 马来酸与松香酸的加成和自身脱水反应

富马酸的两个羧基位于双键的两侧，由于空间位阻的存在不可能形成环状酸酐，因此马来松香的主要组成是松香酸、马来海松酸和马来海松酸酐，而富马松香的主要组成则是松香酸和富马海松酸。显然，马来松香中存在五元环的酸酐，而富马松香中却没有。

天然松香中一般含有 80%~90% 的松脂酸，另外还含有 10% 左右由脂类和高分子醇类所组成的中性物质。天然松香中少量醇的存在，为强化松香中羧基的酯化和酸酐的醇解提供了条件。实际上酸与醇的酯化是可逆反应，在不使用催化剂的条件下，酯化反应是很慢的，而酸酐则比较活泼，可以直接与醇作用生成相应的酯。因此，在马来松香的制备过程中，伴随着生成马来海松酸酐的副反应，而在富马松香的制备过程中则难以发生类似的反应。正是酸酐的醇解降低了马来松香的酸值，使得马来松香的酸值低于相应的富马松香，而皂化值则高于富马松香。此外，在马来松香的制备过程中所存在的脱水副反应降低了马来松香的分子量，增加了单位重量松香中羧基和酯基的含量，也是导致马来松香的皂化值高于相应的富马松香的原因之一。显然，在其他条件相同的情况下，采用富马松香制备的皂化松香胶的稳定性和施胶效果将优于采用马来松香制备的皂化松香胶。此外，富马酸是苯酐生产过程中的副产品，价格比较低。

(3) 施胶机理^[5~7] 马来松香本质上也是皂化胶，其施胶机理和皂化松香胶相似，在 pH 值 4.5~4.8 的酸性条件下具有较好的施胶效果。在 pH 值 4.5 以下时易产生糊毛布、粘铜网现象。因此，控制上网 pH 值为 4.5~4.8，回水 pH 值为 6~6.5 可获得良好的抄造性能。

强化松香胶的施胶机理可以概括如下。(a) 留着：松香酸离子在浆料中与水合三价铝离子作用生成带正电荷的松香酸铝胶粒，然后通过静电引力和范德华力与纤维作用从而留着在纤维上；(b) 分布：留着后的胶粒均匀分布在带有负电荷的纤维表面；(c) 定向：湿纸页升温干燥时，加强胶粒的均匀分布并使其适当取向而获得低表面能疏水表面；(d) 固定：通过羟联作用使松香酸铝与纤维进行交联，可使胶料粒子进一步固着在纤维上。

强化松香胶分子中含有 3 个羧基，具有更强的阴离子性，能促进胶粒表面积的增加，倾向于形成较小的颗粒而使其分散性更好，能更广泛均匀地分布在纤维表面。另外，较小的松香粒子易于制备稳定乳液，因此常在松香中加入强化松香以制备更稳定的乳液。

各种皂化胶在制备和应用时，水质的影响至关重要。水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量过高，在制胶过程中可形成松香钙盐和镁盐，它们易吸附在纤维上并漂浮起来，产生大量浮浆使浆水分层，造成抄造困难。

皂化松香胶除了上述常规使用方法外，还可在不用硫酸铝的情况下，将纸页在 1% 的松香乳液中浸泡，然后在 120℃ 左右的温度下干燥，纸页也可获得施胶度，施胶的机理是松香与纤维形成了酯键。

3. 其他改性皂化胶

除了利用马来酸酐、富马酸改性松香制备强化胶料外，为了改善产品稳定性，提高施胶效果或施胶 pH 值，人们在皂化胶及强化胶基础上又加入其他物质来改进皂化胶性能。

(1) 阳离子聚合物改性皂化胶 在皂化胶中加入阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM)、阳离子聚酰胺环氧氯丙烷树脂 (PAE)、阳离子聚丙烯酸酯乳液等，可使其在接近中性的 pH 值范围内施胶。但随着 pH 值的升高，阳离子聚合物的增效作用降低；而对于高分散松香胶来说，阳离子聚合物的增效作用则随着 pH 值的升高而变大，这一现象和产生的原因将在下面述及高分散松香胶时加以分析。

(2) 石蜡改性松香或强化松香皂化胶^[26~27] 石蜡松香胶或石蜡强化松香胶也可归于改性皂化胶类。石蜡本身是疏水性的长链烷烃，熔点 58~60℃，和松香有良好的相容性，能帮助松香尽可能分散，有助于制备稳定的胶乳。另外石蜡可以附着在纤维表面，降低表面能，提高施胶效果。石蜡松香皂化胶的制备和皂化胶基本相同，一般加入酪素或羧甲基纤维素 (CMC) 作为分散剂，但乳液久置后易出现浮蜡，抄纸时会引起粘网。由于石蜡施胶是靠分子间力，在温度较高

时易发生迁移, 施胶效果不稳定。因此, 制备石蜡松香皂化胶时加入的石蜡不能过多。

石蜡松香胶的优点是, (a) 能提高成纸的光亮度和耐折度, 改善纸的耐磨性, 并能改进纸的印刷性能和减少纸起卷等。由于石蜡有很好的润滑作用, 石蜡松香胶施胶时能使细小纤维的粘缸问题减少, 因而能使缸面保持清洁, 从而可提高成纸的光泽度和平滑度; (b) 在不降低施胶效果的情况下, 施胶剂用量少且能节约硫酸铝约 20%~30%, 随着施胶剂用量的增大, 施胶度有明显的提高, 甚至在施胶剂用量达 4% 时, 施胶效果仍会有显著的提高, 这和皂化松香胶或强化胶不同; (c) 石蜡本身具有抑泡和消泡作用, 施胶时不会产生很多气泡, 所以不易引起抄纸过程中的气泡障碍。

三、阴离子分散松香胶^[2,6~7,9~10,28~30]

皂型松香胶施胶时用量较大且不能进行重施胶, 加上其施胶效率低、施胶的 pH 值范围窄、明矾用量大, 因此 20 世纪 70 年代 Lorenz、Strachan 和 Swanson 等人相继开发出分散松香胶并投入应用, 取得令人满意的效果。这类施胶剂是一种含 95%~100% 游离松香的高分散体系, 也称为阴离子乳液松香胶, 是第三代松香胶施胶剂。

由于分散松香胶游离松香含量高, 胶料粒度小, 与强化松香胶相比, 其施胶效果更好, 可节约松香用量 50% 左右, 节约硫酸铝用量 30%~70%, 耐硬水能力增强, 同时可提高上网 pH 值、减少白水污染、提高纸张施胶度、白度和强度, 并且可配用合适的阳离子助留剂如阳离子聚丙烯酰胺、阳离子淀粉或聚合氯化铝等进行接近中性的施胶。

松香是多种松香酸的混合物, 没有固定的熔点, 其软化点一般在 60~70℃, 大于 120℃ 时, 变为黏度较低的液体。鉴于松香的此种性质, 分散松香胶的制备工艺十分特殊。分散松香胶的制备是一物理化学过程, 通过一定的外力使不溶于水的松香变为水包油型乳液, 并在一定化学物质存在下, 使之保持相对稳定。

1. 制备

松香液和水的界面为液-液界面, 松香微粒与水的界面是固-液界面, 由于其界面性质不同, 松香颗粒具有更高的界面自由能, 因而比乳化的松香液滴更加不稳定。选用表面活性剂时应以此为基本出发点, 即制备分散松香胶所用的表面活性剂, 必须既能大幅度降低松香液的表面张力, 又能大幅度降低松香颗粒的界面张力, 同时满足松香液、固两相存在时的需要。单一的表面活性剂难以达到要求, 一般采用将两种以上表面活性剂复配以达到应用目的。通常是将非离子表面活性剂和离子型表面活性剂进行复配, 使松香由液相变为固相时不至于冲破“能量势垒”而聚结成颗粒, 从而制得稳定的分散松香胶。松香由液相变为固相的过程中还会放出大量的潜热, 这部分热量必须得到及时转移, 否则将破坏乳液的稳定性。

分散松香胶制备时常采用的方法有低温高压法(溶剂法)、高温高压法和高温常压法(逆转法)等。

(1) 低温高压法 将松香溶解于苯或甲苯等有机溶剂中, 加入一定量的表面活性剂, 经过高压混合、减压喷放进行乳化, 然后经过减压蒸馏回收溶剂循环使用, 可得到固含量 30%~40% 的稳定乳液。这一方法也称为溶剂法。它是利用甲苯、二甲苯、氯仿等有机溶剂先将松香、强化松香溶解, 然后加入乳化剂和少量碱(如三乙醇胺)使其部分羧基皂化, 乳化剂用量为 2.5%~5.0%, 再和水混合制成不稳定的水包油(O/W)型乳液。最后通过高压均质器或胶体磨处理, 并减压除去全部有机溶剂, 得到颗粒细小并能在室温下贮存较长时间的高分散松香胶。该胶料施胶效果优异, 白度、耐候性、耐碱性等方面均优于松香皂胶, 但同样需要明矾沉淀。后来, 采用各种表面活性剂作为乳化剂来改善松香乳液的稳定性。如以十二烷基硫酸钠为乳化剂, 对松香及其衍生物进行乳化, 最后通过均质器进行处理, 并减压除去溶剂回用, 制备出 pH 值为 4.0、有效物含量为 30%、粒径小于 0.1 μ m、外观呈白色发蓝光的松香胶乳液。

(2) 高温高压法 将松香加热熔化, 并继续升温至 160~190℃, 同时将表面活性剂水溶液

加热至 80~90℃，二者混合后加入高压均质器（压力 18.9~25.9MPa）中使之细乳化，将乳液迅速冷却到 38℃以下，可得到 35%~40%的稳定乳液。这种方法也称为高压乳化法。

(3) 高温常压法 将松香在 120~200℃温度下加热熔化，依次加入预热的油溶性表面活性剂和水溶性表面活性剂，搅拌均匀后加入少量 80~90℃的热水，得到油包水（W/O）型乳液。逐步加入热水，并辅以高速搅拌，水量增至一定程度时，乳液将转相成水包油（O/W）型乳液，即得到乳化松香，再迅速冷却至 38℃以下，可得到固含量为 50%的高分散松香胶乳液。该方法也称为常压逆转法。

3 种乳化工艺中，第一、二两种需采用高压均质设备，费用高、投资大、设备操作困难，产品质量难以保证。另外，低温高压法还要使用有机溶剂，存在一定毒性，并且进一步加大了生产成本。高温常压法设备操作简单，过程易于控制，产品浓度高、粒度小、稳定性好，因此，目前国内外主要用常压逆转法生产分散松香胶。其中乳化剂的选择是制备阴离子分散松香胶的关键。

脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸酯、石油磺酸钠等带有—OSO₃Na 和—SO₃Na 基的阴离子表面活性剂对松香具有较好的乳化作用，并使胶乳的耐硬水性有所提高。脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯盐、壬基酚聚氧乙烯醚马来酸酐酯化物及其硫酸盐、 α -磺基高碳脂肪酸酯盐、硬脂酸聚氧乙烯酯等也是性能良好的松香乳化剂。

十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠等有很强的起泡性，用它们制备的高分散胶往往易引起应用时的操作障碍，并且它们的亲水性特别强，用量过大会严重降低施胶效率，甚至造成两种可能的施胶障碍：一种是类似于假施胶，即成纸刚下机时施胶度良好，放置一段时间后施胶度降低；另一种是施不上胶，且不随施胶剂用量的增加而有所改善。因此这两种乳化剂在阴离子乳液松香胶的制备中一般较少采用。磷酸单酯因含有两个羟基而具有更好的亲水性，对极性很大的松香及马来松香有较好的乳化能力。

在分散松香胶制备和稀释过程中，对水质要求较高。水硬度高易使分散胶破乳和形成松香酸钙沉淀，破坏其稳定性并降低使用效果，因此必须选择合适的乳化剂和分散剂，将活性羧基屏蔽以提高其耐硬水性。磷酸酯类乳化剂及非离子乳化剂对改善胶乳的耐盐性有明显的效果；将羧基酯化或羟甲基化等也是有效的方法，还可加入三聚磷酸钠、聚马来酸酐等软水剂，但更重要的是在制备过程中加入去离子水，以防止带负电荷的松香胶粒和水中的 Ca²⁺，Mg²⁺，Fe³⁺ 等金属离子形成松香酸盐而凝聚。

分散松香胶在造纸过程中使用时，需要加入明矾作为沉淀剂，硫酸铝电离出的铝离子和松香作用生成带正电荷的松香酸铝胶体粒子，然后吸附在纤维表面，通过干燥达到施胶的目的。如果水的硬度过大，其中所含的 Ca²⁺，Mg²⁺ 等离子会与松香酸反应生成不溶于水的松香酸盐沉淀，将会影响松香胶的使用效果，加大松香胶的用量。由于阴离子分散松香胶粒子表面带有负电荷，所以水中阴离子对分散松香胶质量影响不大，制备去离子水时可使用阴离子交换树脂，这样既能保证水的质量，又可降低成本。

制备分散松香胶所使用的松香从特级到四级均可。一般情况下，松香的级别越高，越难乳化，但成胶的白度越高，施胶效果越好；松香的级别越低，越易乳化，但成胶的白度越低，施胶效果越差。制备分散松香胶常用普通松香和马来松香的混合物，其中马来松香需要满足一定的质量标准：外观为黄色透明固体；顺酐加成物 $\geq 45\%$ ；软化点 $\geq 105^\circ\text{C}$ ；酸值 $\geq 220\text{mgKOH/g}$ ；皂化值 $\geq 265\text{mgKOH/g}$ ；碘值 $\leq 80\text{mgI/g}$ 。

温度是分散松香胶制备最基本的工艺条件，贯穿制胶的整个过程，需要严格控制。

① 马来松香的制备温度 因为松香和马来酸酐的反应是典型的双烯加成反应，虽然在常温条件下即可以反应，但反应速度非常缓慢，反应周期特别长。通常在制备马来松香时，先把松香加热并升温至 155℃以上再加入顺酐。由于该反应为放热反应，顺酐加入后立即和松香反应放出

大量的热，促使物料温度迅速升至 190~200℃，在此温度下，反应进行得非常快，一般 2h 即可反应完全。控制顺酐的加入量为 15% 左右，即可得到满足要求的马来松香。

② 松香熔化温度 松香的软化点一般为 75℃，在 110℃ 左右即可融化为黏度很小的流动性液体。在制备分散松香胶时应加入部分马来松香，这样混合松香的软化点就会升高。当松香完全熔化后，为了向体系提供更多的热能使乳化松香颗粒更细，熔化温度应尽可能高一些，一般夏季控制在 160~180℃，冬季控制在 180~200℃。在这里需要提醒的是普通松香和马来松香需要以固态（冷态）混合，切不可将熔化好的松香液和马来松香液混合，否则会导致制胶失败。

③ 乳化温度 乳化过程温度变化快且变化幅度较大，在整个制胶过程中要及时掌握并严格控制好加热和冷却的速度。松香在指定的温度下熔化后即可加入事先加热到 80~100℃ 的乳化剂，充分搅拌使之混合均匀。随着乳化剂的加入，体系温度急剧下降，从 180℃ 以上迅速降至 105℃ 左右。当乳化剂加完后，物料温度会保持在 100~105℃，这时供热和水蒸发达到平衡，直至加水结束。

④ 转相温度 乳化剂加完后，在保持搅拌的条件下，慢慢加入事先加热到 90℃ 左右的热水。在加水的过程中，物料随着热水的加入会出现转相。理论上讲，当转相的温度与物料本身的转相温度 PIT 接近时，乳液颗粒最小，但稳定性差。要制得稳定的 O/W 型乳液，需采用低于 PIT₂~4℃ 的温度转相，虽然此温度下制得的乳液颗粒稍大，但稳定性良好。由于松香的熔点较高，水沸点常压下不高于 100℃，因此松香-水体系的 PIT 不易测定。从实践经验看，控制转相温度在 98~100℃ 之间得到的分散松香胶粒度虽然稍大，但稳定性却很好，反推液体松香的 PIT 应在 100~104℃ 之间。乳化松香转相前是吸热的，转相过程是放热的，转相开始系统放出的热量会使物料的温度上升 2~5℃，但极短时间的转相一经结束，系统又变为吸热，物料温度会快速下降。因此操作过程应根据体系的这一特点控制加热和冷却。

⑤ 冷却温度 乳化松香经冷却变为分散松香胶会释放大量的热量。当乳化结束时，物料的温度约为 98~100℃，迅速将物料打入冷却釜，在搅拌条件下，快速将物料冷却至乳化松香和分散松香的转变点温度 38℃ 左右，此时降温速度变慢，而一旦相变结束，物料降温速度会再次加快直至室温。冷却温度是需要严格控制的，否则会造成制胶的失败。

搅拌速度是制备分散松香胶的另一个关键因素。在加入乳化剂时，搅拌速度不可太快，控制转速在 300r/min 以下，否则会使熔化的松香溅到反应釜壁上造成生料不能乳化，产品中出现大的颗粒。一般要求所用的乳化釜带有无级变速装置，转速可在 0~1600r/min 范围内任意调节。之后开始加入热水，随着水的加入，物料的黏度越来越大，这时再提高转速。考虑到乳化效果，应尽可能的提高转速。当达到松香的转相温度时，物料的黏度达到最大，此时要使转速达到 1200r/min 以上以保证转相的快速和均匀，转相在 2~5min 即可完成，一旦转相结束，黏度会突然降低，此时应尽快降低搅拌速度，阻止转相后的乳液小颗粒再聚结为大颗粒，并防止胶料甩出和溢锅。冷却时搅拌速度不宜过快，否则会产生大量泡沫，影响传热效率，甚至造成放料困难。

加料速度也是制备分散松香胶不可忽视的工艺条件，主要是指乳化剂的加入速度和热水的加入速度。由于乳化剂中含有大量的水，将其加入热的松香液中时，水很快汽化蒸发，并在物料中产生大量气泡，此时加入速度不可太快以免溢料，待气泡基本消失后再加快加入速度，因此乳化剂的加入速度应从小到大；热水的加入速度分为两段，转相前水加入速度比较缓慢，并逐渐加快；转相时将水快速加入。一般加水的时间约为 20~25min。

冷却速度会影响到最终产品的质量，也是不容忽视的因素。乳化结束后，物料被迅速转移到冷却釜中，在搅拌下用冷却水强制进行快速冷却，一般应在 30~40min 内使物料温度降到 38℃ 左右。

制备分散松香胶还应注意以下几点，(a) 乳化剂在松香及强化松香完全熔融后加入，物料体系的温度最好不要超过表面活性剂的浊点。含有氧乙烯基链的非离子表面活性剂一定要最后加

入, 并且一旦搅拌均匀后, 应立即加入水乳化, 防止在高温下氧乙烯基链的降解; (b) 因选用的乳化剂不同, 对搅拌速度的要求亦不同。一类乳化剂要求较高的搅拌速度提供能量使松香分散成细小液滴。加乳化剂时, 将搅拌速度控制在 $200\sim 300\text{r}/\text{min}$ 范围内; 加水操作时则应将速度提高到 $1200\sim 1600\text{r}/\text{min}$ 范围。另一类乳化剂可通过自身与松香间的化学反应和增溶作用, 使熔融的松香液滴分散成细小微粒。在这种情况下, 搅拌的作用主要是使物料混匀, 搅拌速度为 $80\sim 120\text{r}/\text{min}$ 即可, 一般的皂化锅或不锈钢反应釜即可达到要求; (c) 顺酐为腐蚀性有机化合物, 易烧伤皮肤, 其蒸汽刺激呼吸道, 在制备马来酸酐强化松香时要带好防毒面具和防护手套; (d) 顺酐加入熔化的松香中进行加成反应是剧烈的放热反应, 加入速度不可过快, 以免造成冲料事故; (e) 马来松香制备时反应温度较高, 会产生大量的易燃易爆气体, 因此车间内要保持通风, 注意防火防爆。

2. 分散松香胶乳化剂的选择

在分散松香胶中, 乳化剂具有下列 3 个作用。(a) 降低液体表面张力和界面张力。液体松香(油相)和水之间存在着很大的界面张力, 加入乳化剂后, 亲油基伸向油相, 亲水基则留在水中。因为在油-水界面上的油相一侧附着一层乳化剂亲油端, 所以将油-水界面变成亲油基团-油界面而使界面张力降低, 使乳化体系处于较低能量状态变得比较稳定; (b) 乳化作用。松香液体和水互不相溶, 单凭搅拌不能形成稳定的分散体系。当有乳化剂存在时在搅拌的作用下, 松香液被分散成许多小液滴, 液滴表面会吸附上一层乳化剂, 其亲油基团伸向油相, 亲水基团伸向水相, 并形成一层单分子界面膜, 这层界面膜有一定强度, 对液滴有保护作用使液滴相互碰撞时不会聚集在一起; (c) 在界面上形成扩散双电层。阴离子乳化剂在水中电离: $\text{RSO}_3\text{Na} = \text{RSO}_3^- + \text{Na}^+$, 当形成水包松香乳状液时, 乳化剂在界面定向排列并电离。乳化剂电离后, 水-松香液界面上带负电。 RSO_3^- 称为决定电位离子, Na^+ 为反离子(异电离子)。反离子一方面受决定电位离子的静电引力, 尽量靠近界面, 另一方面由于其本身的热运动具有扩散能力, 扩散能力使反离子离开界面分布于物系中, 于是形成扩散双电层, 紧密层中的反离子 Na^+ 受到的静电引力很强, 和分散相(松香液体)牢固结合并形成一整体, 但负电位并未完全中和, 因此形成 Zeta 电位从而阻止了分散相凝结的可能, 得到稳定的水包松香乳状液。

对于阴离子分散松香胶中的乳化剂, 国内十分注重研究低分子质量的乳化剂, 如脂肪醇聚氧乙烯醚及其盐类、烷基酚聚氧乙烯醚及其盐类、脂肪酸盐、石油磺酸盐等。研究发现脂肪酸聚氧乙烯醚硫酸酯、石油磺酸钠等带有 $-\text{OSO}_3\text{Na}$ 和 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基的阴离子乳化剂对松香具有较好的乳化作用, 并使胶乳的耐硬水性有所提高, 因此大量使用含氧乙烯基团的乳化剂的钠盐或铵盐作为阴离子分散松香胶乳化剂的主要组分, 如长链脂肪醇聚氧乙烯醚琥珀酸酯磺酸盐(25%浓度)、聚乙二醇型的磺酸钠盐和阴离子型乳化剂复配物、OP-10 和十二烷基苯磺酸钠复配物、聚乙二醇辛基苯基醚、甾醇类和聚氧乙烯油酸酯复配物、琥珀酸单酯钠盐、OP-10、平平加和氨基磺酸反应合成的烷基聚氧化乙烯醚硫酸酯铵盐复配物等对松香都有比较好的乳化效果。

国外主要是用共聚物类型的表面活性剂作为阴离子分散松香胶的乳化剂。如苯乙烯与丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物, 苯乙烯单体的含量必须 20% 以上才具有一定的乳化和稳定作用。甲基丙烯酸与烯基氨基酯的共聚物作为松香乳化剂时, 丙烯酸酯类单体含量为 20%~80%、共聚物的分子质量为 $1000\sim 50000$ 时较为适宜, 化学式为 $[\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{NOA}]_x-\text{M}$ 型的烷基苯聚氧乙烯类盐作为乳化剂时, 氧乙烯基团的质量分数必须大于 21%, 并同时使用阳离子淀粉增强稳定。含有缩水甘油基酯、缩水甘油基醚、缩水甘油基酰胺、缩水甘油基环氧化物或线形脂肪族类环氧化物(含有两个或更多的环氧乙烷)的松香表面活性剂为乳化剂制成的分散松香胶有很好的碳酸钙相溶性, 同时机械稳定性和化学稳定性均很好, 但在施胶体系中泡沫偏多。将乙烯、氯乙烯、醋酸乙烯三种单体的共聚物作为乳化剂, 可同时提高纸张的防水和浸润性能, 但共聚物中乙烯、氯乙烯、醋酸乙烯三者的配比应适当, 且共聚物的玻璃化转变温度不能太高, 也不能太

低, 否则不利于乳化。该共聚物单体中乙烯的量为 5%~35%、氯乙烯的量为 30%~75%、醋酸乙烯的量为 0~60% 为最佳, 另外其玻璃化转变为 5~20°C 为适宜。含 2~4 个碳原子的烯烃和丙烯酸类 (如丙烯酸、甲基丙烯酸等) 的共聚物的盐类、含有 70%~95% 的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺、0.5%~10% 的磷酸盐或硫酸盐和 1%~20% 的憎水性单体的共聚物盐类、阴离子性木质素盐和阳离子聚胺混配等作为分散松香胶的乳化剂的乳化效果优异。

3. 施胶机理^[3~7]

阴离子分散松香胶可用于酸性抄纸系统, 也可用于近中性和中性抄纸系统。在应用分散松香胶的系统中, 胶料以分散的直径为 0.2~0.5 μm 的阴离子颗粒形式被加入纸浆悬浮液中, 大多数情况下游离松香酸的含量在 90% 以上, 每个颗粒都含有松香酸分子, 但仅有部分松香酸分子位于颗粒的外表面。在皂化松香胶的应用中, 大部分分子能够在溶液中直接与明矾反应, 但是游离松香酸分子发生这种反应的机会比较少, 这是因为仅颗粒表面的树脂酸可参加反应, 且树脂酸的溶解性和电离度较低, 阴离子颗粒大部分会以它们原有的形式留着在带负电荷的纤维上, 而这种留着形式必须借助于阳离子物质。

用阴离子分散松香胶施胶时也必须形成带正电荷的松香酸铝聚集体粒子, 带正电荷的铝类物质不仅能够提供其留着需要的阳离子, 而且能够作为形成松香酸铝的铝源。与皂化松香胶的使用条件相比, 用分散松香胶时所用的铝类物质必须能够吸附到纤维或其他固体组分上, 以便与松香酸接触并结合, 因此系统的 pH 值需要调节至所需要的范围。研究表明, 明矾 (硫酸铝) 作为最常用的铝源物质, 其吸附在 pH 值大于 4.5 时开始增加, 但静电吸引所需要的阳离子电荷随 pH 值的升高而减少, 综合考虑两方面的影响, 阴离子分散松香胶施胶时的最佳 pH 值范围是 4.5~5.5。在此 pH 值范围内, 硫酸铝水解为 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 等带正电荷的物质及可溶性多核铝化合物 $[\text{Al}_8(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_5]^{4+}$ 。游离松香颗粒与硫酸铝的水解物结合而带正电荷, 然后通过静电引力吸附于带负电荷的纤维上并均匀分布。进入纸机干燥部后, 带有铝离子的松香酸颗粒软化并在纤维的表面铺展和定位, 使胶料的疏水基向外, 形成憎液膜, 同时游离松香酸与吸附在其表面的铝离子反应生成松香酸铝, 可使松香与纤维牢固结合。图 8-4 是整个分散松香胶的施胶机理示意图。

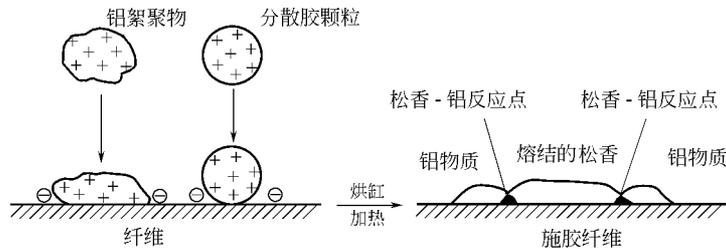


图 8-4 分散松香胶的施胶机理示意

有的研究也认为乳液型阴离子松香胶的施胶机理是铝化合物均匀地分布于纸纤维上, 只起助留剂的作用。在施胶过程中, 松香酸借助于乳化剂可高度分散并铺展在纸纤维表面。和松香皂施胶时所形成的双松香酸铝絮凝物相比, 分散松香中的游离松香酸粒子软化温度较低, 所以更容易在纤维表面均匀分布、定位和固着。研究证明在 pH 值低于 4.5 时, 吸附于纤维上的铝离子量很少, 主要是 Al^{3+} , 而 pH 值升高时, 硫酸铝水解物和絮凝物之间可达到平衡, 形成有效硫酸铝絮凝物, 主要存在形式是 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 。

游离松香酸主要和 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 结合生成表面带正电荷的游离松香酸粒子:



与皂化松香胶相比, 分散松香胶与矾土反应慢, 松香微粒仍呈相互分离的小球状, 仅在颗粒

表面附有少量的铝离子，体积微小，因而较易均匀地分布在纤维上。皂化胶与矾土反应快，形成粗大的絮状凝块，在纤维间分布不如分散松香胶均匀，因此分散松香胶施胶效果比皂型松香胶好，且可节省约 50% 的胶料，明矾的用量也相应减少。同时，分散松香胶还改善了纸机的操作条件，纸机网前箱泡沫明显减少。

最近 Gess 提出了施胶剂强结合和弱结合的施胶理论，它不仅包含了一般的施胶机理，而且能够解释纸机系统包括熟化、施胶剂迁移、假施胶等在内的一些异常现象。这些异常现象可归因于实际造纸条件的复杂性和多变性^[3~5]。这一理论将松香和纤维之间的结合划分为强结合和弱结合两大类。在皂化松香胶施胶过程中，松香酸与水合铝离子反应形成带正电荷的不能离解的铝盐，这种铝盐能与带负电荷的纤维反应形成一种桥连复合物。这是一种强结合的复合物，一旦形成并结合到纤维上就不能迁移。因此即使不经过加热，随着时间的延长施胶也会逐渐完成。部分松香皂也可能与体系中的氢离子发生反应形成松香酸，这些松香酸能沉淀到纤维上，而当湿纸页进入干燥部被加热时，借助于较高的蒸汽压，松香酸能够通过气相进行迁移。如果它迁移到已有明矾存在的颗粒上，则能形成一种弱结合的复合物，这种复合物能够以疏水基朝外的特定方式定向。尽管如此，迁移还能继续进行，直到可利用的能量低于迁移所需要的能量。与皂化松香胶不同，分散松香胶中所含的松香酸很难与可溶性铝类物质形成强结合复合物。对于用分散松香胶施胶的系统，乳液颗粒被分散开，胶料以弱结合群的形式分布到纤维上，在到达干燥部以前，胶料的分布是不连续的，如果不经过加热，纸页实际上并没有施胶效果。当纸页进入干燥部被加热时，松香酸定向而且能够迁移；冷却时，松香可能逆转（假施胶）。可以通过使用捕捉剂来阻止这种作用，这种捕捉剂能够提供较强的纤维-捕捉剂-松香结合。铝类物质如果具有足够的阳离子性，就可作为捕捉剂并可形成松香酸盐。

4. 阴离子分散松香胶的应用

分散松香胶是固含量为 50% 左右的乳液，使用时不能直接加入浆中，必须稀释到 2% 左右的浓度加入浆中，才能保证其在浆中的均匀分散。分散松香胶不同于皂化胶，其稀释时只能用冷水，否则将破坏乳液的稳定性，影响其使用效果。稀释后的分散松香胶要尽量在靠近冲浆泵的抽吸处加入，而明矾可在同时或之前加入。初次使用要依据上网 pH 值调整出最佳工艺条件。

在有多种成分的纸浆中，分散松香胶的施胶效率受多种因素的影响，不仅与明矾和松香的用量有关，而且与施胶剂在纸料成分表面的分布和位置有关。许多工艺条件如加入地点、pH 值、浆温、其他助剂、纸料组成和浓度等均会影响施胶剂的施胶效率。分散松香胶的高效使用来自于从各个纸机获得的试验经验，对于影响阴离子分散松香胶施胶效率的主要因素简述如下。

(1) 体系 pH 值的影响 不同体系的 pH 值对分散松香胶的施胶会产生不同的效果，其原因在于不同的 pH 值下， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在水溶液中离子的存在形式发生了变化，硫酸铝水溶液在不同

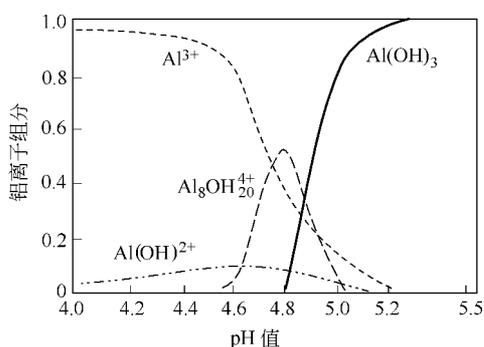


图 8-5 硫酸铝水溶液在不同 pH 值时铝化合物的分布

pH 值下存在的结构形态与分布形式如图 8-5 所示。从图中可以看出，在 pH 值 4.0~4.6 条件下主要以 Al^{3+} 形式存在；在 pH 值 4.6~5.0 条件下主要以 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ 形式（主要为水合离子）存在；在 pH 值 >5.4 时主要以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形式存在。根据分散松香胶的施胶机理，阴离子分散松香胶的施胶 pH 值应控制在 4.5~5.5 之间。

(2) 关于正向施胶和逆向施胶 采用分散松香胶内施胶时，先加分散松香胶后加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等定着剂的施胶顺序称为正向施胶，反之称为逆向施胶。分散松香胶和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在浆中都较稳定，因此采用正向或逆向施胶在理论上都是可行的，但正

向施胶时，浆中杂质、水的硬度、大量填料的存在等因素都会给施胶性能带来负面影响。正向施胶与逆向施胶在不同情况下效果不同，(a) 阴离子分散松香胶在使用时会产生泡沫，影响施胶效果，采用逆向施胶，可减少配浆过程中的细小泡沫，不影响纸张匀度，并减少纸上泡沫点；(b) 在填料存在的情况下，正向施胶与逆向施胶结果会有所不同，因为填料的存在增加了配料的比表面积，采用正向施胶时，填料会吸附部分施胶剂而影响施胶效果，因此这时采用逆向施胶效果优于正向施胶；(c) 在硬度较大的水质中宜采用逆向施胶，因为硬水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 更易于与松香酸反应形成不溶于水的盐，所以先加入足够的明矾可使松香酸优先与铝化合物反应；(d) 废纸浆中逆向施胶优于正向施胶，逆向施胶可克服浆中杂质及其他阴离子干扰物的影响，采用逆向施胶效果较为理想。

(3) 高分子聚合物的影响 阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 是一种常用的助留剂，在松香-铝施胶体系中配备 CPAM 可提高施胶效果，并可提高纸料在网部的滤水性和留着率。阴离子聚丙烯酰胺也是一种助留剂，在体系阳电荷过剩时（如体系中含有阳离子淀粉、PAE 湿强剂等）使用效果明显。改性淀粉的存在可消除填料对分散松香胶的影响，尤其是阳离子淀粉的存在可提高分散松香胶的施胶性能。CMC 为羧甲基纤维素钠盐，它具有一定的抗水性，并在纸成形过程中具有保水性，CMC 在单烘缸纸机中对提高施胶效果能起到理想的作用。聚酰胺多胺-环氧氯丙烷阳离子树脂 (PAE)、聚丙烯酸酯阳离子乳液等在铝-松香体系中使用也可提高分散松香胶的施胶性能。

(4) 浆料温度对分散松香胶的施胶效果的影响 浆料温度对施胶效果影响较大，其主要原因有：① 温度高时，明矾水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，阳电荷降低，导致胶料与铝离子的作用减少，降低了其在纤维上的结合，使得施胶效果降低；② 温度高时，胶料在浆内容易絮聚，使其在纸成形时疏水基团分散不匀，降低其施胶效果。

降低或消除其影响的方法有，(a) 在高浆温时，可适当增加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的用量，降低 pH 值，使浆内阳电荷增加，提高施胶效果，pH 值可控制在 4.2~5.0；(b) 分散松香胶加入位置适当后移，一般可在冲浆泵至旋翼筛之间采用连续添加的方式；(c) 添加阳离子型助留剂，如阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 等，以提高胶料的留着率。

(5) 白水回用对施胶的影响及注意事项 ① 在白水封闭体系中积累的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等会与铝离子配位，降低铝的净阳电荷，从而影响分散松香胶的施胶性能，为消除其影响可添加助留剂来改善阴离子分散松香胶的施胶效果。② 在白水封闭体系中浆温比非循环体系中高，因而影响施胶效果，可采用添加 PAM 等助留剂以提高施胶效果，另外由于浆温的提高，松香胶粒子易絮聚成粒径较大的粒子造成施胶效果降低，严重时会产生松香斑点，可采用连续添加的方式，缩短胶料在浆中的停留时间。添加时尽量降低胶料浓度，避免产生大颗粒胶点。③ 由于分散松香胶中乳化剂的积累，会产生泡沫等问题，影响施胶性能，因而尽可能采用低泡、高施胶性能的阴离子分散松香胶。

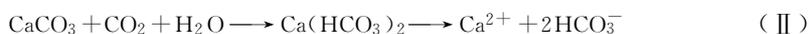
(6) 其他应考虑的因素 ① 其他助剂的影响 干强剂、湿强剂、助留助滤剂都会提高细小纤维的留着率，因而可提高施胶剂的留着率，有利于提高施胶效果。② 打浆度 打浆度增加使纤维中的羟基充分暴露在纤维外表面，因而可使分散松香胶更易留着、施胶效果提高。但打浆度过高时，由于浆的比表面积过大，会同时释放出其他阴离子物质，从而降低胶料的反应性，影响施胶效果，因此应控制打浆度。③ 滑石粉填料的存在会降低施胶效果 在阴离子分散松香胶的酸性施胶过程中一般不能添加 CaCO_3 ，因为它会与酸发生反应产生大量泡沫，需添加少量 CaCO_3 时，可在胶料添加后，靠近网前箱部位添加。④ 水质的影响 硬水中含有的钙、镁离子可与松香胶形成不溶于水的盐，造成施胶效果降低，宜采用逆向施胶，且胶料加入点应靠近网前箱。

用阴离子分散松香胶施胶时，在确定纸张品种的基础上，合理配备助留剂，控制好

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (明矾) 的用量及 pH 值, 并注意其他因素的影响, 会获得满意的施胶效果。

5. 阴离子松香胶的中性施胶

要使阴离子分散松香胶达到最佳施胶效果, 也必须加入硫酸铝, 这种施胶方法称之为酸性施胶。酸性施胶加入过多硫酸铝会使纸张发脆、强度降低、保存性能变差, 还会导致水中总溶解固体含量 (TDS) 和化学耗氧量 (COD) 指标过高, 引起严重的环境污染; 另外, 纸张质量的提高需要加入 CaCO_3 作为填料, 而 CaCO_3 在酸性施胶的条件下与硫酸铝易发生如下反应:



按照主反应 (I), 碳酸钙会消耗硫酸铝生成硫酸钙沉淀, 并产生二氧化碳气体, 形成泡沫, 副反应 (II) 和 (III) 会使抄纸系统中生成大量的钙离子, 因此引起系统的 pH 值波动、产生泡沫而造成施胶剂留着效果不好, 并使成纸出现较多的针孔。

为了克服酸性施胶带来的诸多弊端, 人们从 20 世纪 70 年代开始研究中/碱性施胶技术, 80 年代得到了快速发展。虽然有许多因素 (表 8-2) 促使酸性抄纸 (pH 值通常为 4.0~5.5) 转变为中/碱性抄纸 (pH 值通常为 6.5~8.5), 但是最主要的因素还是碳酸钙颜料的使用。另外, 目前的涂布加工纸和中性纸中均应用大量的碳酸钙颜料, 如果将其带入抄造系统, 在酸性施胶中会导致施胶困难和妨碍纸机的正常运行。因此, 越来越多的研究和生产转向松香的中性施胶。

表 8-2 中性抄纸的优缺点

工 艺 优 点	产 品 优 点
碳酸钙可用作填料和用于涂布 减少磨浆和干燥时的能量消耗 较高的滤水速度, 容易滤水 无机可溶物较少积累 减少吨纸耗水量 可利用成本较低的纸料, 增加填料用量 减少腐蚀	增加纸的强度性质, 使之可以使用较多的填料或较差的纤维 (例如磨木浆) 较高的填料含量提供较好的不透明度, 良好的印刷性能, 例如较好的多孔性、松厚度、可压缩性、抗透印和白度 纸的水分较高时经压光不至于变黑 提高纸的耐久性 提高抗化学腐蚀性, 例如抗乳酸和碱
工 艺 缺 点	产 品 缺 点
需要合成的内部施胶剂, 施胶剂水解会产生问题 湿部温度受限制 综合性工厂的酸性问题 (pH 值 < 4) 化学浆能引起问题 机械浆能产生大量阴离子干扰物 沉淀和粘辊问题, 磨损和阻塞网和毛毯 较高的微生物活性 (黏液) 留着系统的优化比较烦琐 化学不相容性, 例如限制使用硫酸铝、需要使用更贵的染料和湿强树脂及光学增白剂失效	施胶剂熟化可能不完全, 调节施胶度困难, 施胶逆转和短效施胶能影响产品质量 需要用高级填料提高不透明度 pH 值 > 7.5 时引起机械浆返黄 复制时色料黏结不充分 强施胶时纸页表面较滑 光学增白剂用量较高会影响市场销售 (纸的光泽度较低)

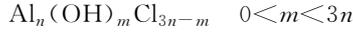
关于阴离子分散松香胶用于中性施胶的研究很多^[5~7, 31~43], 从 20 世纪 80 年代的聚合氯化铝-阴离子分散松香胶中性施胶技术, 到 90 年代初的阳离子松香胶中性施胶技术, 国内外的中性施胶技术得到了很快的发展。

阴离子分散松香胶在中性或偏酸性条件下借助于特殊留着剂, 能沉淀于纤维表面。聚合氯化铝、阳离子淀粉及多元变性淀粉、阳离子 PAM 或两性 PAM、阳离子聚酰胺多胺-环氧氯丙烷树脂 (PAE)、聚胺等, 都可以作阴离子分散松香胶的特殊留着剂^[38]。

(1) 聚合氯化铝 聚合氯化铝作为一种高效的絮凝剂一直广泛用于水处理过程中。近些年

来, 聚合氯化铝越来越多地应用于造纸工业。20 世纪 80 年代初, 欧洲率先开发了分散松香胶 (DSR) / 聚合氯化铝 (PAC) 中性施胶系统, 用聚合氯化铝代替硫酸铝成功地实现了松香中性施胶。与此同时, 聚合氯化铝在造纸湿部还能起到良好的助留助滤作用。

聚合氯化铝 (PAC) 通常也称作碱式氯化铝、聚羟基铝等, 它是介于氯化铝和氢氧化铝两种物质之间的一种水溶性高分子聚合物, 一般用以下通式表示:



其中, n 代表聚合度, 这取决于制备过程中的多方面因素; m 表示某种聚合氯化铝产品的中性化程度, 即分子中氢氧根离子取代氯离子的程度。由此可见, 聚合氯化铝并不是某一种特定的无机化合物, 而是一系列无机聚合物的总称。

聚合氯化铝的聚合程度受到多种因素的影响, 而最直接、影响最大的是其中氢氧根的含量。因此, 通常将铝和氯的比值或碱化度 (也称作盐基度) 作为其特性参数来描述聚合程度, 而后者使用更为普遍。PAC 的碱化度可由下式计算:

$$\text{碱化度}(\%) = \frac{[\text{OH}^-]}{3[\text{Al}^{3+}]} \times 100 \quad (8-2)$$

其中, $[\text{OH}^-]$ 和 $[\text{Al}^{3+}]$ 分别表示氢氧根和铝离子的摩尔浓度。碱化度还可表示为:

$$\text{碱化度}(\%) = \frac{m}{3n} \times 100 \quad (8-3)$$

也有一些习惯用羟铝比 ($[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$) 来表示的, 但其实质是相同的。

聚合氯化铝是一系列复杂铝聚合体的混合物, 其中最简单的聚铝形式是二聚体, 它是由两个呈正八面体的水合铝离子组成, 其中两个共享的羟基取代了原有的四个水分子而将两个铝离子联接在一起, 其化学式为: $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}^{4+}$ 。

由于聚合物的絮凝能力是随其所带电荷呈指数上升的, 所以正四价铝离子的絮凝能力相当于三价铝离子的 10 倍。随着碱化度的提高, 聚合铝的聚合度及其所带阳离子电荷也会进一步增加。

PAC 的水解速度较之硫酸铝或氯化铝慢得多, 在 pH 值为中性偏碱性介质中能够形成带有正电荷的多核络合物:



这种多核络合物能够在中性或碱性介质中保持较高的正电荷密度, 不像硫酸铝那样很快形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀甚至形成带负电荷的离子如 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等。在中性或碱性条件下, 松香酸被 PAC 吸附形成表面带正电荷的胶粒并沉淀于带负电荷的纤维上, 利用静电引力与纤维上的羟基结合, 疏水基则朝外排列形成抗水层, 这样就可构成稳定的低自由能的膜而达到施胶的目的。利用 PAC 进行中性施胶, 能降低施胶剂用量, 增加浆料留着率, 施胶效果好。

有多种方法可以制备 PAC, 例如氯化铝分别与石灰、碳酸钠、氢氧化钠反应, 氢氧化铝与盐酸反应, 金属铝溶解于氯化铝溶液中等。但每种方法得到的 PAC 的聚合度都有所不同, 且相对分子质量的分布也有很大的不同, 这会导致其留着性能的差异。氯化铝和碱反应制备 PAC 的反应式如下:



PAC 产品通常按其碱化度的大小分为 3 个等级: 低碱化度 PAC (碱化度为 0~16.67%)、中碱化度 PAC (碱化度为 16.67%~50.0%) 和高碱化度 PAC (碱化度为 50.0%~83.3%)。用于造纸湿部的典型 PAC 多数为低或中等碱化度的产品, 而高碱化度 PAC 多用作水处理或污水处理的絮凝剂。目前工业上生产的 PAC 多为浓度 (即有效固含量) 20%~50% (相当于 6%~23% 的 Al_2O_3 含量)、pH 值 1.5~4.0 的水溶液。

PAC 的应用使得传统的阴离子分散松香施胶在中性或弱碱性条件下能够实现施胶。因为在中性的 pH 值范围内, PAC 仍能保持较高的正电荷密度, 且不会像硫酸铝那样很快生成不溶性的

氢氧化铝。同时由于 PAC 经过预水解，不会在造纸过程中失去氢氧离子，因此系统的 pH 值不会降低。所以，聚合氯化铝是一种十分理想的进行中性施胶的新型铝源，其施胶 pH 值可达到 7.5。分散松香胶借助于 PAC 进行的中性施胶不仅大大降低了施胶成本，同时克服了用合成胶料（如 AKD）进行中性施胶时存在的一些缺点（如打滑、施胶滞后、施胶度不易控制等）。

PAC 具有较高的正电荷密度，能够和阴离子纤维及体系中带有负电荷的各种填料结合，有利于吸附细小纤维和填料，加快滤水速度，因此，同时是抄造系统的优异助留助滤剂。

(2) 阳离子淀粉及其接枝物 阳离子淀粉是一类重要的淀粉衍生物，是由胺类化合物与淀粉分子的羟基反应生成具有氨基的淀粉醚。因氮原子上带有正电荷，故称为阳离子淀粉，主要为叔胺烷基和季铵烷基变性淀粉。叔胺烷基淀粉醚只有在酸性条件下才显示正电性，因此它只适用于酸性抄纸条件；而季铵烷基淀粉醚在较广泛的 pH 值范围内都显正电位，因此它可适用于酸性、中性或弱碱性抄纸条件。阳离子淀粉也可以与多种烯类单体进行接枝共聚反应而引入聚合物支链，最常用的是阳离子淀粉接枝丙烯酰胺。

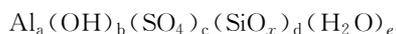
由于受静电作用的影响，阳离子淀粉及其接枝物对阴离子物质的吸附作用很强，且吸附以后很难脱离开来，这对造纸非常有利。因为造纸的纤维、填料均呈阴电性，很容易与阳离子淀粉的分子相互吸附。阳离子淀粉在纤维与矿物质填料及施胶剂之间还起着离子桥的作用。

阳离子淀粉本身可作为其他中性施胶剂的乳化剂和稳定剂，同时也可以阴离子松香胶施胶中作为留着剂。阳离子淀粉可以和硫酸铝或聚合氯化铝配合，提高后者在纤维上的吸附量，在中性偏酸性的条件下，能够和阴离子松香胶结合，从而提高施胶 pH 值。

(3) 多元变性淀粉及其接枝物 所谓多元变性淀粉，是指在同一淀粉分子中既接上阴离子、又接上阳离子或非离子等两种或两种以上反应基团的淀粉。这类淀粉在不同的 pH 值范围内可显示不同的电性，适用范围广。在中性偏酸性的施胶条件下，阳离子基团可与纤维结合，并对松香酸分子有很强的静电吸附能力；阴离子基团则可以和不同形式的铝化合物离子结合，提高有效铝化合物离子的留着率，通过这些配合的铝化合物离子结合浆料中的松香酸分子。因此多元变性淀粉在阴离子松香胶的中性施胶中有着很好的前景。

(4) 阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 及两性聚丙烯酰胺 CPAM 及两性 PAM 的作用机理和相同离子的淀粉及其接枝物相似，主要依靠静电作用增加施胶剂的留着，可以明显减少硫酸铝的用量。以 CPAM 为例，添加 0.03% 的 CPAM，硫酸铝用量为 0.5% 时，可获得较好的施胶效果，这样低的硫酸铝用量意味着接近中性条件的施胶 (pH 值为 5.8~6.0)。

(5) 碱式聚合硅酸硫酸铝 碱式聚合硅酸硫酸铝 (简称 PASS) 是一种碱式多核羟基硅酸硫酸铝复合物，化学式为：



其中 $a=1.0$ ； $b=0.75\sim 2.0$ ； $c=0.30\sim 1.12$ ； $2.0\leq x\leq 4.0$ ； $e>4$ ；分子量约为 20 万。虽然 PASS 的成本约为硫酸铝的两倍，但其良好的助留和助滤性能引起了各国造纸界的广泛关注。PASS 作为施胶沉淀剂与松香胶形成的絮状物较小，所以能较均一地分布在植物纤维表面，且吸附的 PASS 成分在中碱性条件下相当稳定，因此 PASS 也可能是一种良好的中性松香施胶的沉淀剂，目前在中性松香施胶中的应用尚处于研究阶段。

(6) 聚胺 因为水溶性聚胺具有分子量大和电荷密度高的特点，不但能有效地沉淀松香胶料，还具有助留助滤作用。研究表明，传统分散松香胶与聚烷基乙烯胺 (PAAm) 配合使用的施胶体系在 pH 值 5~10 范围可赋予纸页良好的施胶性。对 5 种典型的水溶性聚胺 (见图 8-6) 的比较研究发现，聚胺的结构决定其与分散松香胶配合时的施胶效果，聚胺结构单元的几何尺寸越小，其絮凝性能越好。具有较大侧链的聚甲基丙烯酸二甲氨基甲基酯 (PDEMAEM) 或聚二烯丙基二甲氨基氯化铵 (PDADMAC) 与分散松香胶配用在中性抄纸条件下几乎没有施胶效果，而在相同的抄纸条件下，聚乙烯胺 (PVAm) 或聚烷基胺 (PAAm) 与阴离子松香胶一起使用都显示

出良好的施胶作用。

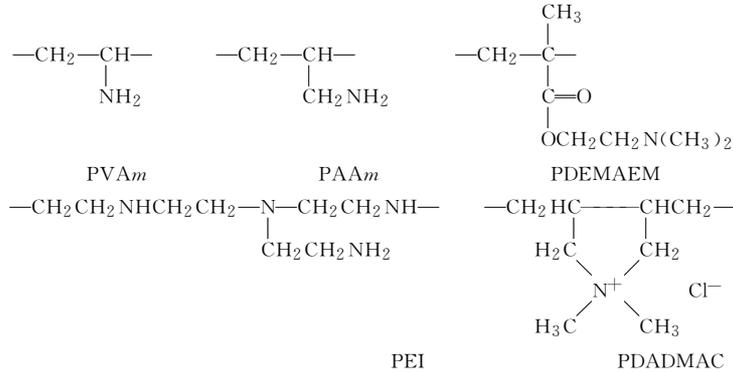


图 8-6 聚胺化合物的结构

应用激光粒度分布测定仪研究聚胺与分散松香胶所形成粒子大小的结果表明, PVAm 或 PAAm 与分散松香胶形成的粒子远小于 PDEMAEM 或 PDADMAC 与分散松香胶形成的粒子, 故能较均匀地分布在纸浆纤维表面上。用 X 射线光电子能谱仪分析施胶纸的结果表明, 结构单元尺寸大的聚乙烯亚胺 (PEI)、PDEMAEM 和 PDADMAC 虽能与纤维表面的羧基反应形成离子键, 但几乎不与松香的羧基反应, 因此不能将松香定向地排列在纤维表面, 显现不出定着剂的作用。聚胺单独作为沉淀剂的缺点是其用量必须在 0.5% (对绝干纸浆) 以上, 这导致造纸成本增加, 不易为企业所接受。

(7) 硫酸铝-阳离子聚合物体系 硫酸铝在中碱性水溶液中主要以氢氧化铝的形式存在, 但在复杂的纸浆悬浮液中, 硫酸铝的水解行为却与在纯水中大不相同。最新的研究发现在中性纸浆悬浮液中硫酸铝的表观电荷密度约为酸性时的 1/4, 仍具有相当的凝结和凝集能力。因此通过添加少量的阳离子高聚物来增强硫酸铝在中性条件下的正电性, 硫酸铝就能在中性松香施胶中显示出满意的定着功能。实验证实 0.1% 的 PVAm (聚乙烯胺) 和 1% 硫酸铝体系或 1% 阳离子淀粉和 1% 硫酸铝体系都能使阴离子分散松香胶在 pH 值 4~8 范围内具有良好的施胶效果。从硫酸铝成本低等诸多优点考虑, 根据不同的造纸湿部条件, 开发系列硫酸铝-聚胺复合助剂将是分散松香胶中性施胶中留着剂与定着剂发展的主要方向之一。

(8) 聚酰胺多胺-环氧氯丙烷树脂 (PAE) PAE 是由有机二元酸和多乙烯多胺缩合后生成的聚酰胺多胺与环氧氯丙烷反应而得到的阳离子聚合物, 既有优异的湿增强作用, 又有明显的助留助滤效果, 也是很好的分散松香胶中性施胶的留着剂。在高分散松香胶中加入 PAE, 不仅在常规的施胶 pH 值范围内施胶质量有明显的改善, 而且随着 pH 值的提高, 施胶度也得到相应的改善, 最好的施胶度是在接近中性条件下获得的。如德国专利报道含游离松香 80%~98% 的阴离子分散松香胶与 PAE 一起使用时, 可在 pH 值 6.0~7.5 范围内施胶。在胶料用量为 0.25%、硫酸铝用量为 0.25%、PAE 用量为 0.1%、施胶的 pH 值为 6.5 时, 对漂白针叶木硫酸盐浆可达到最佳的施胶效果 (施胶度达 150s)。

(9) 阳离子聚合物乳液 阳离子聚合物乳液也可作为阴离子分散松香胶的施胶增效剂或留着剂。这种乳液一般是由乙烯基单体和阳离子单体通过乳液聚合得到, 胶粒表面或聚合物本身带有正电荷, 加入纸浆后能与带负电荷的某些微粒如松香胶、填料、纤维等产生静电吸附作用。因此, 可以使松香微粒在较高的 pH 值时沉淀、定向在纤维表面, 并使其获得较高的留着率, 增加了施胶效果, 且明显减少硫酸铝的用量。

四、阳离子分散松香胶^[4~7,11~18,44~47]

阳离子分散松香胶属第四代松香胶, 是一种带有正电荷的高分散松香胶, 其中含有大量的松香酸分子, 具有中等荷密度 (Zeta 电位约为 +20mV)。其外观为白色乳液, 固含量为 35% 左右,

游离松香粒径在 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ ，可用水任意稀释，机械稳定性良好。阳离子分散松香胶与传统松香胶的主要区别在于前者呈阳离子性。

1. 阳离子分散松香胶的特点

① 阳离子分散松香胶是一种低黏度、高稳定性分散液，可直接或加水稀释后，用隔膜泵计量添加于纸机系统调浆或稀浆处，与硫酸铝作用缓和，与浆料混合均匀，使用方便。

② 阳离子分散松香胶能自行留着于纤维上，有较高的留着率，施胶时用量低，一般约 $0.3\%\sim 0.4\%$ 。仅在纸机干燥部松香粒子固着于纤维表面时需要与铝离子反应，对硫酸铝需求量很低，一般约 $0.25\%\sim 0.5\%$ 。与阴离子分散松香胶比较，施胶时硫酸铝用量可减少 $50\%\sim 70\%$ 。

③ 与其他松香系施胶剂相比可在近中性条件下使用，提高了纸张强度和耐久性，并可加填 CaCO_3 等填料。

④ 对湿部助剂、填料和细小纤维等有一定的助留作用。

⑤ 胶料和硫酸铝用量均较少，不会与钙镁等金属离子产生结垢或生成沉积物。

⑥ 与纤维反应比较快，又具有保存期长、稳定性好、成本较低廉、使用方便等优点。

2. 阳离子松香胶的制备

最早出现的阳离子分散松香胶采用高压均质工艺生产，设备投入大，工艺操作严格，制造难度大。近年来研究人员研制开发了新工艺制备阳离子分散松香胶，如将普通阴离子分散松香胶添加一定的阳离子化试剂经特殊处理转型为阳离子分散胶；用阳离子化试剂先将松香制成阳离子松香再乳化成阳离子分散胶；用阳离子表面活性剂直接乳化成阳离子松香胶等。

阳离子分散松香胶基本上是由 100% 的游离松香乳化而成的约 35% 固含量的胶体，其制备方法基本有以下 3 种。

(1) 高压均质法 该工艺由美国 Hecules 公司发明。将松香和改性松香（马来松香、富马松香、甲醛化松香、酯化松香、阳离子化松香等）加热熔融，加入少量的高分子阳离子表面活性剂和水进行预乳化，得到颗粒较大的阳离子乳液。将粗乳液加热并添加适量的高分子稳定剂加压打入高压均质机（一般压力在 $20\sim 50\text{MPa}$ ）处理，冷却制得粒度 $0.3\mu\text{m}$ 、常温常压条件下性能稳定的阳离子分散松香胶。该技术的最大特点就是表面活性剂用量极少，主要依靠机械“蛮力”使松香分散，且该表面活性剂本身就是施胶剂。分散后的松香稳定性靠后来添加的一种稳定剂来完成，而其技术要点就在于所用稳定剂不仅能对分散松香胶起稳定作用，更重要的是稳定剂本身具有极高的正电性可提高乳液整体 Zeta 电位，同时又是一种具有明显助留、助滤、增强、施胶功能的高分子聚合物，加入后可大大提高分散松香胶的留着和施胶性能。因而该工艺制备成本很低，施胶效果却很好，硫酸铝用量很少，成纸性能有很大提高，且产品泡沫少，稳定性好。此工艺的缺点是设备投资大，制胶工艺条件要求极为严格，制备难度较大。

(2) 阴离子转型法 为了节约设备投资，简便操作，在没有更好的阳离子乳化剂的情况下可采用这种工艺。该法是利用传统的阴离子分散松香胶制备工艺（逆转法）首先制得粒度较细、性能稳定的阴离子分散松香胶，然后添加一定的阳离子过渡剂，再将该分散胶在强烈搅拌条件下添加到阳离子化试剂中，使阴离子转型为阳离子。该工艺有 4 个关键点，(a) 添加合适的过渡剂，这种过渡剂本身是阳离子型的，但同时能兼容阴离子体系，即在其中加入阴离子分散胶不出现凝胶和沉淀，能使阴离子体系负电性降低，然后能和阴离子分散胶一起加入到阳离子化试剂中，常用的过渡剂为丙烯酰胺聚合物；(b) 加入过渡剂的阴离子松香胶颗粒在加入阳离子化试剂过程中的等电点处不出现凝胶和沉淀，使体系迅速平稳地过渡为阳离子型，常用的阳离子化试剂为阳离子聚酰胺多胺-环氧氯丙烷树脂、聚胺、阳离子淀粉辅以其他助剂等；(c) 添加顺序不能颠倒，必须将阴离子松香乳液在搅拌下滴加到丙烯酰胺聚合物中，然后再加入到阳离子化试剂中，否则在等电点时将会出现凝胶或沉淀；(d) 添加必须在高速混合状态下进行，可采用高速搅拌设备或

高速匀质器，否则转型颗粒较大，不均匀。该工艺最大的优点是设备投入少，设备简单，使用制备阴离子分散松香胶的设备就可用于制备阳离子分散松香胶。但由于该工艺先使用阴离子分散剂，后使用阳离子化试剂，因而制胶成本高，泡沫大，稳定性差，且使用效果不如高压均质法，故国内尽管有采用此法生产的阳离子分散松香胶，但一直难以推广，日本许多专利也多采用此工艺。负电性较弱的松香乳液可以成功地制取均匀稳定的阳离子分散松香胶乳液。

(3) 阳离子表面活性剂逆转法（常压逆转法） 该工艺虽然是目前较为先进且易实施的生产工艺，但国际上这方面的专利和资料报道却很少，其原因如下：(a) 产品质量稳定性较差，保质期太短，很难形成工业化规模生产。(b) 阳离子表面活性剂不但品种少，而且制造工艺复杂，价格太高，导致制备的阳离子分散松香胶成本较高。该生产方法和阴离子分散松香胶的制备工艺过程相差无几，利用原有阴离子分散松香胶设备即可生产，生产过程不需高温高压，操作简单。

利用逆转法制备阳离子分散松香胶的关键是阳离子乳化剂的选择，专利报道最多的是采用高分子阳离子表面活性剂作乳化剂。

效果较好的阳离子高分子乳化剂是以丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、失水苹果酸异丙酯、甲基丙烯酰氧基三甲基氯化铵等为原料，以过硫酸铵为引发剂在 80℃ 条件下经乳液聚合而制得的，其分子质量约为 100 万。该乳化剂不仅与阳离子季铵盐类表面活性剂具有很好的相容性，也与非离子表面活性剂有极好的配伍性。该表面活性剂泡沫少，单独使用具有施胶和增强性能，最重要的是将其与价格相对便宜的烷基溴化铵类表面活性剂复配对松香具有极好的乳化能力（二者的最佳配比为 3 : 2），可用于逆转工艺制备稳定的阳离子分散松香胶。

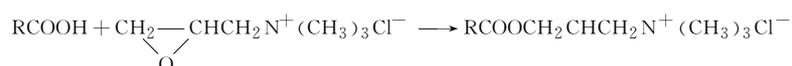
另外，制备阳离子分散松香胶时还需要加入稳定剂。常用的稳定剂是聚酰胺多胺-环氧氯丙烷树脂（PAE），该稳定剂既对阳离子分散松香胶乳液颗粒有较好的稳定作用，同时兼有增强、助留和施胶作用。

3. 自身阳离子化松香胶

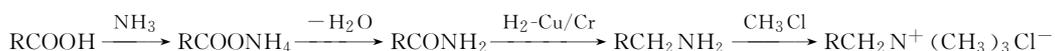
自身阳离子化松香施胶剂是一种全新的施胶剂，它不用乳化剂和分散剂，也不需要高速均质、高压喷射等特殊乳化设备。阳离子松香熔化后加热水搅拌即可自乳化成胶乳型松香施胶剂，尤其在 40℃ 高温下也可产生良好的施胶效果，避免了夏季“施胶障碍”。并且，与壳聚糖改性物联合使用后，不仅施胶效果良好，且成纸的机械强度均有所提高。

自身阳离子化松香是利用松香分子中羧基的反应或通过松香与不饱和阳离子单体的共聚在松香分子上引入阳离子基，如松香和不饱和季铵盐阳离子单体通过 Diels-Alder 反应形成阳离子树脂。能和松香酸共聚的不饱和阳离子单体有烯丙基三甲基氯化铵、烯丁基三甲基氯化铵、二甲基二甲胺基乙基丙烯酸酯 3-异丁烯酰氧基-2-羟丙基三甲基氯化铵等。在松香分子上引入阳离子基团，形成阳离子松香表面活性剂，从而对松香进行乳化和分散，得到高分散胶。由疏水基相似相同原理可知，如果被乳化组分与乳化剂中疏水部分相同，则乳状液稳定性好。由此可见，自身阳离子化松香胶应比外加乳化剂型阳离子分散松香胶具有更好的稳定性。如果在阳离子化松香中加入一定量的强化松香或酯化松香制备阳离子松香乳液，不仅可以降低成本，而且可以大大提高施胶效率。实验表明，采用酯化松香和季铵化松香配合使用，季铵化松香和酯化松香的比例在 1 : 1~1 : 2.5 之间时可得到稳定且施胶效果优异的阳离子分散松香胶。季铵化松香过多则施胶效果不佳，酯化松香过多则难以乳化，且形成的乳液易破裂。

利用松香分子中羧基与季铵化试剂的反应使之阳离子化，如松香酸与 3-氯-2-羟基丙基三甲基氯化铵的反应式为：



还可将松香酸与氨反应形成酰胺，经还原形成胺，再阳离子化：





松香酸含有不饱和双键，能和不饱和阳离子单体共聚使之阳离子化。例如松香可和甲基丙烯酰胺、二烯丙基二甲基氯化铵等共聚生成一种 O/W 乳液，经高压均质化后制得阳离子化松香树脂施胶剂。

松香酸和二乙烯三胺在高温和氮气气氛中反应可失水形成酰胺，降温到 195~210℃，再加入硬脂酸反应形成硬脂酸与松香和二乙烯三胺的双酰胺，然后在 80~90℃ 的水介质中与环氧氯丙烷进行阳离子化反应，制得造纸用中性施胶剂。

4. 阳离子松香胶的施胶机理

阳离子分散松香胶自身或乳液颗粒带有正电荷，Zeta 电位约为 +20mV，属弱阳电性，可自留着并均匀分布于阴电荷的纤维表面。但这种弱阳（胶）与弱阴（纤维）之间的静电作用力还不足以实现松香粒子的良好留着，为达到理想的施胶度，应加入少量的阳离子型助留剂。

在 pH 值 6.0~7.5 范围内，系统中硫酸铝水解物以聚合氢氧化铝形式存在，其阳电性消失，但在纤维表面的铝离子吸附量却明显增加。当吸附有阳电荷松香粒子的湿纸页进入纸机干燥部时，松香粒子在高温下得以软化，并和纤维上的铝离子反应，继而将松香分子定位，使疏水基转向纤维外侧，而亲水基与纤维牢固结合，形成一层良好的疏水层。由此可见，加入少量硫酸铝的主要目的是在干燥部实现松香粒子的固着和定位，而不是留着。各种松香胶施胶机理比较见表 8-3。

表 8-3 各种松香胶施胶机理比较

机理	松香胶的类型		
	皂型松香胶	阴离子分散松香胶	阳离子分散松香胶
留着	在湿部与硫酸铝作用产生松脂酸铝，由静电引力和机械截留沉积于纤维间	在湿部，吸附带正电荷的硫酸铝水解物，而呈阳电性，由于静电引力吸附于纤维上	本身呈阳电性，无须借助于带正电荷的硫酸铝水解物或其他阳离子型助留剂，在湿部具有自我留着能力
分布	在湿部，生成的松脂酸铝规格较大，分布于纤维间均匀性差	在湿部，吸附在带正电荷的铝离子上的松香粒子，可均匀分布于纤维表面	在湿部，本身带正电荷的松香粒子，可均匀分布于纤维表面
定位	进入纸机干燥部，由于松脂酸铝熔结温度较高，需经高温软化才能使胶料疏水基、亲水基转向定位	进入纸机干燥部，带铝离子的松香粒子熔结温度较低，在干燥过程中，可使松香粒子疏水基、亲水基转向定位	进入纸机干燥部，游离松香粒子与吸附于纤维的铝离子作用并使其松香粒子疏水基、亲水基转向定位
固着	在纸机干燥部松脂酸铝与纤维素反应并固着于纤维上	在纸机干燥部，松香粒子与吸附的铝离子反应，使亲水基与纤维牢固结合	在纸机干燥部松香粒子与吸附的铝离子反应，并牢固地与纤维结合

5. 阳离子松香胶的应用

同阴离子分散松香胶相似，影响阳离子松香胶施胶的主要因素是影响胶料留着的因素，主要有以下几种。

(1) pH 值 阳离子分散松香胶一般在接近中性的条件下施胶，最佳 pH 值范围是 5.0~6.5 之间。当体系的 pH 值超过 6.5 时，阳离子分散松香胶的施胶效果会明显下降，因为此时大量松香酸会变为松香酸皂，而松香皂在高 pH 值时施胶效果很差。另外，高 pH 值时，松香胶中正电荷量也会降低，与带负电荷的纤维间的静电结合力减弱，从而降低了其在纤维上的留着率。

自身阳离子松香胶的施胶 pH 值范围比阳离子分散松香胶要宽。实验表明，在广泛的 pH 值范围内（pH 值 4~9），自身阳离子化松香胶的 Zeta 电位变化不大，尤其是在微酸性到碱性范围内（pH 值 6~9），Zeta 电位几乎均为恒定值，这说明在这一 pH 值范围内胶粒表面碱性基团的电离程度随 pH 值变化很小。可见自身阳离子化松香胶不仅可以在微酸性条件下使用，也可以在中、碱性条件下用作施胶剂而不会引起阳电荷的丧失。从这一点来看，自身阳离子化松香胶优于阳离子分散松香胶，实现了真正的中碱性施胶。施胶度随 pH 值呈先增大后减小的趋势，在 pH

值为 7.5 时达最大值。

(2) 硫酸铝用量 在松香系施胶体系中, 硫酸铝对施胶效果、纸机运行性能等方面有决定性的作用。在阳离子分散松香胶施胶体系中, 硫酸铝的作用在于减少甚至消除阴离子干扰物的干扰、加快网部滤水并控制 pH 值, 使之获得较好的施胶效果, 因此对硫酸铝的需求量较低, 一般约 0.5%~4.0%。在高硬度水质系统中, 硫酸铝的加入地点应尽量靠近流浆箱, 这样可减少其与硬水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子接触的时间, 以避免硫酸铝消耗过多。

在自身阳离子化松香中性施胶系统中, 加入适量的硫酸铝可以提高施胶效果, 一般为绝干浆的 0.3%~0.7%, 加入量过多反而会影响施胶度。

聚合氯化铝是氯化铝的碱性水解产物, 相对分子质量较大, 较之氯化铝可在较高 pH 值下显示正电性, 所以它也可以在接近中性的条件下作为阳离子松香胶的留着剂。

(3) 施胶顺序 阳离子松香胶的施胶顺序对施胶度有一定的影响。实验表明, 在其他工艺条件相同的情况下, 不管填料加入位置如何变化, 逆向施胶均优于正向施胶, 即先加硫酸铝后加胶料施胶度的平均增长率约为 9%。这是因为阳离子分散松香胶在中性条件下施胶时, 明矾水解物更有效地留着于纤维表面, 此时铝盐并不起留着松香的作用, 因为阳离子松香胶能借助静电引力自行留着于纤维表面, 铝盐所起作用只是消除施胶体系中阴离子杂质的干扰以及在干燥部固着胶料的作用, 从而大大节省其用量 (约为原来的 50%)。所以硫酸铝加在胶料之前比加在胶料之后更有利于发挥施胶剂的效能, 因为如果先加入松香胶, 其易和浆料中的阴离子干扰物作用产生絮凝, 使施胶效果不理想, 但将硫酸铝和胶料在纸机高位箱处同时加入, 也不损害其施胶效率。

(4) Zeta 电位 纸浆是带负电荷的, 加入阳离子分散松香胶, 电荷得到部分中和。阳离子胶在纸浆上的留着率可随其 Zeta 电位值的提高而增加, 到达最大值后, 又趋向下降; 成纸的施胶度基本与纸浆中的 Zeta 电位值变化同步。因此, 控制网前箱 Zeta 电位值也是提高阳离子分散松香胶施胶效率的另一关键因素。自身阳离子松香胶与阳离子分散松香胶相比, 具有更高的 Zeta 电位值, 因此相同工艺条件下前者有更好的施胶效果。

(5) 助留剂 阳离子松香胶施胶时的留着非常重要。随着纸机向大型化、高速化发展以及中碱性抄纸技术的使用, 对施胶剂的留着提出了更高的要求。由于白水中细小纤维、填料和药品浓度的增加, 不仅增大白水回用的负荷, 而且还污染纸机, 易产生腐浆, 造成断头。这对大型高速纸机的抄造性能具有严重影响, 特别是中性抄纸时纸料留着率本来就低, 因此助留剂是中性施胶增效的关键。

中性抄纸常用的助留剂有变性淀粉和聚丙烯酰胺 (PAM) 及其衍生物, 两者可单独使用或并用, 而使用强阳离子淀粉或两性淀粉效果更好。使用的 PAM 为相对分子质量 400 万以上的阳离子或阴离子的不同改性产品。其他中性抄纸助留剂有聚乙烯亚胺、聚酰胺等化合物。这些助留剂的作用原理为架桥絮凝作用。

使用单一的助留剂往往不能满足要求, 微粒助留体系的特点是在保持产品匀度的情况下使填料及细小纤维的留着率提高, 同时改善浆料的滤水性能。高级纸的中性抄低微粒助留体系在性能上已经达到了较满意的程度, 但中级纸的中性抄造由于机械浆本身的阴离子干扰物影响助剂的效果, 因此需要使用一些非离子型的高分子助留剂或助留体系才能达到较好的效果, 如聚氧化乙烯 (PEO) 与酚醛树脂组成的二元助留体系。

自身阳离子化松香胶带正电荷的胶粒能自行吸附于带负电荷的纸纤维的表面, 理论上可以不用助留剂, 但实验发现, 少量助留剂的加入是必须的。因为纸浆中的细小组分具有较大的比表面积, 加入其中的施胶剂优先吸附到细小组分上, 因此细小组分的留着率非常关键。加入少量的助留剂 (一般占绝干浆的 0.1%~0.4%), 施胶度增幅很大, 如主要成分为壳聚糖甲醛改性物的助留剂, 不仅用量少, 效果佳, 且由于壳聚糖对纸张具有增强作用, 抄出的纸的机械强度各项指标均有所增加。

(6) 填料 碳酸钙有较高白度、较佳的光散射系数、良好的油墨吸收性和可塑性等优点,可赋予纸页以各种使用性能,是造纸工业理想的填料。但在传统的松香-硫酸铝酸性施胶系统中,一般不使用碳酸钙为填料,其原因是碳酸钙在酸性介质中分解释放出二氧化碳而产生大量泡沫,且松香皂与 Ca^{2+} 反应产生沉淀,严重影响施胶效果和纸机的正常运行。另外,涂布纸和中性纸均含有大量碳酸钙,由于废纸和再生纤维大量回用,使碳酸钙带入抄造系统,在酸性施胶中,导致施胶困难。在阳离子松香胶施胶体系中,可以使用碳酸钙填料但考虑到总碱度的影响, CaCO_3 填料量不能过多。

对于阳离子分散松香胶施胶而言,在滑石粉或碳酸钙的加入量小于 5% 时,两者对施胶度的影响都很小;加填量超过 5% 后,随加填量的增加施胶度显著下降;当加填量为 25% 时,添加滑石粉的手抄片施胶度为 71s,而添加碳酸钙的手抄片施胶度仅为 38s,与不加填的空白纸相比,前者施胶度下降 30.4%,而后者下降达 62.8%。这表明加入填料后,部分胶料吸附到了填料上,填料量越大,有效吸附到纤维上的胶料越少。由于碳酸钙粒子比滑石粉粒子小得多,其比表面积相应大得多,在施胶过程中吸附到碳酸钙上的胶料比滑石粉上的多得多,所以添加碳酸钙的手抄片的施胶度也相应低得多。在硫酸铝用量不变的条件下,随着碳酸钙加入量的增加,势必引起浆料 pH 值的上升,这也是影响其施胶效果的一个重要原因。在碳酸钙加填过程中,添加 0.1% PAE 后,施胶效果得到明显改善,这是因为 PAE 是一种热固性阳离子树脂,添加碳酸钙后,整个系统处在中性或碱性条件下,季铵化氮原子和氯化醇基被补充活化,分子中氯代醇基转变为活性交联基团环氧基而充分显效,因此使带阳电荷的松香粒子能更有效地吸附于带负电荷的纤维上,大大增加胶料的留着率和施胶效果。这充分说明用阳离子分散松香胶施胶时,添加碳酸钙和 PAE 进行中性施胶是完全可行的,且不会对纸张的抄造性能产生不利影响,从而为实现由酸性造纸向中性造纸过渡创造有利条件。

(7) 浆料种类 纸浆是由长短不一、形态各异的纤维组成的,不同类型的纤维对施胶剂的吸附性能不一样,因此施胶剂的施胶效果也不一样。实验结果表明,在使用阳离子分散松香胶时,未漂浆比漂白浆容易施胶,这是因为未漂浆中含有较多聚戊糖和果胶;草浆比木浆容易施胶,其原因是草浆中虽然细小组分含量较高,不利于细小组分和胶料的留着,但草浆中含量较高的半纤维素则有利于施胶,在合理使用助留剂的情况下,能获得良好的施胶效果;针叶木浆比阔叶木浆容易施胶,因为前者的纤维比后者的纤维长,纤维之间易形成交织层,所以对胶料的留着率比后者高,施胶效果好;本色废纸浆(二次纤维)则比未漂浆(一次纤维)施胶难度大,这是因为废纸浆中不仅含有大量的细小纤维,还含有阴离子干扰物,它们以游离状态或胶体状态存在于纸浆中。如果此类纸浆洗涤不彻底,这些阴离子干扰物就会影响施胶效果,从而造成本色废纸浆比未漂浆施胶难度大,但仍比漂白浆容易施胶。

自身阳离子化松香胶比阳离子分散松香胶对草浆有更好的施胶效果,而对木浆则正好相反,这是因为草浆的负电位高于木浆,细小纤维多于木浆,自身阳离子化松香胶的 Zeta 电位相对较高,且由于其阳电荷是胶粒自带的,比阳离子分散松香胶对纤维和细小纤维的吸附能力更强。

(8) 用胶量 用胶量主要取决于纸张对施胶度的要求以及松香胶的品质等,且用胶量的多少对施胶效果的影响很大。随着阳离子分散松香胶用量的增加,纤维表面对松香粒子的吸附量也随之增加,施胶度相应提高。当松香胶用量增加到一定值时,纤维对松香的吸附量达到饱和,再增加胶料用量施胶度变化不明显。因此,应根据纸张的施胶度要求合理选择用胶量,一般情况下较适宜的用胶量为 0.3%~0.6%,在特殊情况下也可适当增加到 0.8%~1.2%。

自身阳离子松香胶胶料用量对施胶度的影响与阳离子分散松香胶相似。施胶度随着胶料用量的增大而增加,胶用量在 1% 为一转折点,之后随着胶用量的增加,施胶度增加缓慢,成本增大。一般情况下,自身阳离子化松香胶较适宜的用胶量为 0.4%~0.8%

(9) 浆料温度 浆料温度对阳离子分散松香胶的施胶效果影响很大。在低温(40℃左右)条

件下进行施胶操作, 添加 1% 或 2% 的硫酸铝, 纸页均能获得较大的施胶度。温度越高, 施胶度下降得越明显, 硫酸铝用量 1% 时比 2% 时更为显著。这是因为浆料温度高时会加速游离松香酸形成松香皂, 松香皂在高 pH 值时的施胶效果不好, 而且高温易使胶料絮聚变大, 导致其在纤维表面分布不均匀, 降低施胶效果。其次, 高温条件下硫酸铝易水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 导致阳电荷减少, 使得施胶效果也相应降低。为解决高温对施胶带来的不利影响, 在生产过程中可采用多种措施, 其中最简单有效的方法就是适当增加硫酸铝的用量。实验证明, 在 50℃ 的浆料中, 硫酸铝用量达 3.0%~5.0% 时, 可大大增强施胶剂对温度的抗干扰能力, 使纸张的施胶度达到或超过常温时的水平。自身阳离子化松香胶对温度的敏感性低于阳离子分散松香胶, 在 40℃ 浆温下仍有较好的施胶效果, 因而自身阳离子化松香胶可以克服夏季施胶障碍。

(10) 总碱度 在造纸生产中, 纸浆内含有多种化学助剂和其他物质, pH 值不能准确地反映出浆料悬浮液的碱度, 因此要对体系的总碱度进行检测。实验发现, 随着总碱度的增加, 阳离子分散松香胶的施胶度先上升然后迅速下降。当用胶量为 0.3% 时, 施胶度转折点出现在总碱度为 75mg/kg 处, 而 0.6% 用胶量的转折点出现在总碱度为 125mg/kg 处。当总碱度从 25mg/kg 增至转折点时, 前者施胶度的增长率为 46.6%, 而后者施胶度的增长率仅为 26.9%; 当总碱度从 200 增至 250mg/kg 时, 前者施胶度的下降率高达 97.1%, 而后者施胶度的下降率仅为 25.6%。这说明总碱度过低或过高都不利于施胶, 为了获得较好的施胶效果就必须控制施胶前浆料的总碱度。为此, 在进行轻施胶时总碱度可控制在 70~80mg/kg 范围内, 而进行重施胶时总碱度可适当高一些。

(11) 水的硬度 生产用水中的多价阳离子对施胶有严重影响。随着水硬度的增加, 施胶度先上升, 然后迅速下降; 但用胶量不同, 施胶度转折点对应的水硬度也不同。由此可见, 水质对施胶效果的影响是十分明显的, 而且其对用胶量较少的施胶比用胶量较多的影响更为显著。采用纯水或蒸馏水不利于施胶, 但硬度大于 200mg/kg 的硬水更不利于施胶。一般情况下, 生产用水的硬度应控制在 70~100mg/kg 范围内。

(12) 其他化学助剂 造纸过程中加入的其他助剂也会对阳离子松香胶的施胶效果产生影响。一般情况下, 阳离子助剂有利于施胶, 而阴离子或非离子助剂不利于施胶, 如 PAE、阳离子乳液和阳离子淀粉都能在施胶体系中起到互补和增效作用, 有助于施胶度的改善, 其中 PAE 的效果最好, 阳离子乳液和阳离子淀粉次之。PAE 作用机理为架桥絮凝作用, 当其用量为 0.1% 时就有明显的增效作用, 与相同用胶量 (0.15%) 的对比样相比, 施胶度提高了 50.9%, 并达到了对比样在用胶量为 0.45% 时的施胶水平, 即达到此施胶度, 只要添加 0.1% 的 PAE 就可以减少 2/3 的松香胶用量。

(13) 干燥温度 在其他工艺不变的情况下, 将用阳离子分散松香胶施胶后的湿纸页在不同温度下干燥后测定纸页施胶度会发现, 90℃ 以前随着干燥温度的提高, 施胶度上升很快, 并在 90℃ 时达到最大值, 之后施胶度有所下降。这是因为阳离子分散松香胶中的游离松香含量近 100%, 而游离松香的熔结温度为 80~90℃, 在这个熔结温度内, 干燥温度越高, 松香分子软化、熔融的程度越高, 其在纸面上的流淌铺展越均匀, 因此纸页的施胶度也越高。而当干燥温度超过熔结温度以后, 湿纸页中的大量水分因过度吸热而急剧蒸发, 使纸中的水蒸气分压超过水分的蒸发速率, 以致破坏了松香胶与纤维之间的结合, 使胶料粒子迁移并增大, 从而造成施胶度下降。为了得到良好的施胶效果, 单烘缸纸机的干燥温度应控制在 80~90℃ 的范围内, 而多组烘缸纸机则应逐步升温并控制合理的温度曲线, 以获得满意的施胶效果。

(14) 气温变化 实验证明, 阳离子松香胶施胶时受季节变化影响较大。一般情况下, 冬季施胶度高, 夏季施胶度低, 说明气温对纸张的性能特别是施胶度有很大的影响。由于夏季气温高, 分子热运动剧烈, 导致施胶困难, 因此在夏季施胶时可适当增加施胶剂和助留剂的用量以达到和冬季施胶同样的效果。

五、松香施胶纸表面分析^[39]

松香造纸施胶剂自 19 世纪发明以来, 经历了皂化松香胶、强化松香胶、阴离子分散松香胶、阳离子分散松香胶、中性分散松香胶等几个发展阶段。由于受到分析技术的局限, 虽然松香施胶得到广泛的应用, 但其施胶机理还有待进一步研究。

由于造纸纤维的比表面积很大, 每克纤维上有几十甚至上百平方米的表面积, 而覆盖这巨大表面的松香仅有几毫克, 常规的化学分析或仪器分析手段无法获得纸张表面松香化合物的量、分布状态和键合形式等信息。因而在早期只能凭借施胶度和接触角等间接手段来推测这些有关信息。

近年来, 国内外对松香施胶纸表面分析技术的研究有了很大发展, 使用新的分析方法和分析仪器能直接获得纸张表面松香化合物的量、分布状态和键合形式等信息, 为松香施胶机理的研究提供了有利的条件, 并使最终阐明松香施胶机理成为可能。

1. 松香胶在纸张上留着量的测定

测定松香留着物的经典方法是 TAPPI 中规定的抽出法 (T408~om88), 但该方法不仅花费时间长, 而且纸中一些有机可溶杂质会同时被溶剂抽出, 甚至杂质的量会达到总测定量的 10% 以上, 导致分析结果误差很大。近年来, 几种新的分析方法的分析精度和准确度均超过了抽出法。

(1) ¹⁴C 同位素标记法 本方法使用含有 ¹⁴C 示踪元素标记的基团取代原松香胶中的基团, 通过测定施胶后样品的放射性剂量, 确定其中 ¹⁴C 的量, 进而换算成松香的留着量。该方法同传统的 TAPPI 抽出法相比, ¹⁴C 同位素标记法的误差率为 6×10^{-5} , 远小于 TAPPI 抽出法的误差率 2×10^{-2} , 说明放射性标记法优于抽出法。但该方法成本高且操作困难, 并未得到广泛应用。

(2) 气相色谱法 松香类施胶剂的主要成分为松香酸、马来松香酸、树脂酸钠和松香酸酯, 这些化合物能够被热解是获得纸张中精确的施胶松香量的先决条件。松香酸酯能被普通热解气相色谱 (Py-GC) 分析出来, 而松香酸和松香酸盐的强极性使得它们不能被气相色谱 (GC) 和普通 Py-GC 方法分析, 但在甲基化试剂 (氢氧化三甲基铵, TMAH) 的存在下, 松香酸和马来松香能被 Py-GC 测定。研究人员使用在线甲基化热解气相色谱法分析纸张中马来强化松香胶的量, 发现热解温度与 TMAH 的用量是影响分析精度的主要因素, 适合的热解温度是 450℃, 最佳的 TMAH 用量是 4μl。由于 Py-GC 法操作简单, 样品用量少, 准确度高, 耗时少, 在国外已被广泛应用于纸张中松香的分析, 而且还被应用于纸张中其他助剂的分析。

2. 纸张表面松香留着分布和化学结构形式的测定方法

随着现代分析仪器和技术的发展, 研究人员通过下列方法获得了部分纸张表面松香分布和化学结构形式的有关信息。

(1) ¹³C-NMR 分析法 ¹³C-NMR 通过分析 ¹³C 核的核磁共振状况, 确定样品化合物中的碳骨架, 通过分析核磁峰的偏移, 确定样品化合物中碳骨架周围的部分基团。如使用 ¹³C 标记的软脂酸盐代替部分的松香酸加入到施胶剂体系中, 用于研究松香类留着物的化学结构。研究发现在 Ca²⁺、Mg²⁺ 存在下, 松香钙盐是留着物的主要形式, 而松香铝盐含量较少。从而证实了在硬水体系中, 松香钙盐为干扰施胶效果的主要形式。

(2) Py-GC 分析方法 Py-GC 方法不仅能分析松香胶在纸张上的留着量, 而且可以根据热解的温度谱图来确定松香施胶剂在纸张表面的键合形式。研究人员根据老化处理后的酸性松香施胶纸的热解谱图, 推断松香胶料可能主要以游离松香酸的形式存在于松香-硫酸铝复合物中。

(3) 显微照相法 通过显微镜照片可直接观察到胶料在纤维表面的吸附情况, 并且可以通过显微镜观察到胶粒由布朗运动到驻留在纤维素上的过程。

(4) SEM 扫描电镜法 使用扫描电镜方法可以分析在阳离子聚合物存在下松香胶在纤维表面的存在形式, 结果表明, 使用有效的阳离子聚合物对施胶胶粒的留着及其分布有着重要影响。

(5) 化学分析电子能谱 化学分析电子能谱 (ESCA, 也称 X 射线光电子能谱) 是一种能获

得材料的最外层表面化学状态的成熟技术,已被应用于纸张表面施胶剂的分析。ESCA技术的表面分析深度根据入射电子流的角度不同而不同,垂直入射方式的分析深度大约为10nm,而偏转角度入射扫描方式的分析深度比垂直入射扫描方式的深度浅,甚至可为1nm。

由于ESCA的碳键能解析中,松香分子中的碳和纸样纤维素中的碳不能分开,因此必须对纸样进行标记处理,使得纸张表面的松香转化为其他元素的衍生物,达到与纤维素的碳键能峰分离的目的。松香分子的标记方法目前有以下两种。一是四氧化锇标记法。经过研究发现,四氧化锇(OSO_4)有与双键反应的特点,松香分子是含有两个双键的有机分子,因而能与 OSO_4 反应。该方法先将样品纸张在25℃置于 OSO_4 的气氛中24h,使 OSO_4 与样品纸张表面的松香分子发生充分反应,而后将样品在真空环境下(真空度为0.1Pa)放置30min,使以物理作用吸附在纸张上的 OSO_4 被挥发掉,只留下与松香分子反应的OS原子。这些OS原子就为松香标记点,达到分离松香与纤维素的碳键能峰的目的。二是三氟醋酸标记法。该法将样品纸张置于25℃三氟醋酸(TFAA)的饱和蒸气中,使TFAA与松香中的羟基反应,反应时间仅需几分钟即可将F标记在松香分子上。使用本标记分析皂化松香胶和乳化分散胶施胶的样纸时可以发现,在接触角数据相同的情况下,分散胶的羟基表面分布率大于皂胶的羟基表面分布率。

应该指出,纸张表面松香施胶剂的分析技术是解析松香施胶体系施胶机理的关键,但是由于各种松香施胶剂在纸张表面分布形式和分布结构的多样性,在一定程度上影响了这一分析。

第二节 石油树脂施胶剂^[48~64]

石油树脂(Petroleum Resin)这一名称,随着化学工业的发展其含义有所变化,最早把从石油为原料制成的树脂状物质称之为石油树脂,后来把石油炼制过程中生成的树脂叫石油树脂,现在一般认为石油树脂是石油化学工业中利用裂解石油制乙烯的副产品 C_5 、 C_9 馏分生成的一种低分子量(平均分子量一般小于2000)、软化点约为60~160℃的热塑性树脂^[48~49]。

石油树脂具有混溶好、熔点低、黏合性好、耐水、耐化学药品、价格低廉等特点,且改性后可引入一些活泼的基团。日本、美国等国家早在20世纪60~70年代就开始研究利用石油树脂这种廉价原料生产施胶剂。如首先用石油树脂与松香混合再皂化制得石油树脂-松香施胶剂,以后又推出了乳液型石油树脂浆内施胶剂。这类施胶剂具有黏度小、可用泵输送、使用方便、施胶成本低的特点。近几年国外利用石油树脂制备纸张施胶剂有许多研究成果^[4,56~57]。我国由于石油树脂生产起步较晚,且生产技术相对落后,使石油树脂应用范围受到一定限制,多用于涂料、油漆、黏合剂等领域。近几年我国上马了一些先进的石油树脂生产装置,石油树脂品种增多,产品质量进一步提高,应用范围也逐渐扩大,人们开始研究其在施胶剂领域的应用。目前国内的相关研究集中在两个方面,一是石油树脂改性后制成皂化型施胶剂;二是将改性的石油树脂乳化后制成分散型施胶剂^[51,57~64]。

一、皂化石油树脂施胶剂^[4,53]

早期的石油树脂施胶剂多是皂化胶。石油树脂分子中仅含少量的活泼双键,不含羧基等极性基团,只可溶解于某些有机溶剂中而不溶于水,无法进行皂化,必须改性后才可使用。常用的改性方法是将亲水性的羧基引入石油树脂,可用马来酸酐与其进行加成反应,树脂中烯烃的 α -亚甲基与马来酸酐的双键加成,生成带双键的二元酸,再用碱液处理,即得皂化石油树脂施胶剂。这种施胶剂借助于硫酸铝可留着于纤维上,达到施胶的目的,其施胶机理与皂化松香胶类似。

皂化石油树脂施胶剂可在酸性或近中性(pH值4.5~6.0)的条件下使用,硫酸铝用量少,可提高纸张的抗张强度、耐破度等。施胶时出现的泡沫少,纸张易于抄造,性能优于强化松香胶,特别适用于机械木浆施胶。

石油树脂改性后与松香或改性松香复配后皂化,也可制得施胶效果较好的胶料。陕西科技大学利用石油树脂与顺酐、松香、松香改性物等物质共混而引入亲水性羧基,再加入碱进行皂化,

然后均匀分散于水中就可制成施胶乳液，这种施胶剂与白色松香胶和分散松香胶相比，在施胶应用上取得了满意的结果。

二、分散石油树脂施胶剂^[57~64]

皂化石油树脂施胶剂只可在酸性或近中性的条件下施胶，为扩大石油树脂施胶剂的应用范围，满足中性抄纸的要求，多采用将石油树脂制成分散胶料的方法，一种方法是将改性的石油树脂直接用阳离子乳化剂乳化；另一种方法是将石油树脂用马来酸酐改性后，向改性的石油树脂引入阳离子基团后再乳化，可制成阳离子化的石油树脂施胶剂。

石油树脂阳离子化的过程多是利用石油树脂为主要原料，添加松香或用马来酸酐进行改性，得到改性石油树脂和强化松香胶的混合物，再加入有机胺类如三乙烯四胺等作为阳离子化试剂，使之与改性物反应生成带正电荷的酰胺化合物，然后用复合乳化剂乳化，采用高温常压法生成 O/W 乳白色乳液，并加入阳离子型分散剂，这样有助于乳液的稳定。制备乳液的原料除了使用石油树脂外，还可加入松香、强化松香、松香酯等物料，然后阳离子化，乳化剂多用水溶性苯乙烯、丙烯酸酯类共聚物。用这种方法制得的施胶剂在酸性到中性的环境中都有很好的施胶效果，如石油树脂乳液施胶剂，在中性条件下（pH 值 7.2），以 2% 的用胶量、0.5% 的 PAE、添加 10% 的碳酸钙对桉木化机浆施胶得到约 13s 的施胶度。

分散石油树脂胶的施胶机理与相应的松香胶相似，就是带正电荷的胶料与带负电荷的纤维靠静电引力作用使胶料留着，并均匀分布于纤维表面，在纸机上干燥时，胶料疏水基向外在纸面上形成疏水层。

与中性松香胶料相比，石油树脂中性施胶剂胶粒尺寸微小，贮存稳定，使用方便，施胶度较高，效果较好，可以降低硫酸铝的用量。石油树脂原料价格低廉，可降低施胶成本。

目前，石油树脂中性施胶剂在国内的研究取得了一些成果，但对于简化胶料制备工艺、提高施胶效果、增加施胶剂对 CaCO_3 填料的相容性，使其适于在中（碱）性（pH 值大于 6）条件下使用，还要做大量的研究工作

第三节 合成施胶剂

尽管阴离子分散松香胶比皂化松香胶施胶效率高，硫酸铝用量少，但施胶时始终离不开硫酸铝的帮助。由于硫酸铝水解后呈酸性，使得抄纸湿部处于酸性的环境中，酸性条件下抄纸与中（碱）性条件下抄纸相比，在工艺和产品性能上存在许多缺点。两种条件下抄纸性能比较如表 8-4 所示。

表 8-4 酸性施胶和中性施胶体系的比较

特 性	中性条件	酸性条件	特 性	中性条件	酸性条件
湿部 pH 值范围	7.0~9.0	3.5~6.0	抄纸用水量	少	多
耐久性	较长,不易发黄变脆	较短,易发黄变脆	废水处理	容易且量少	较难且量大
对纸机和设备腐蚀	轻	重	填料	可用碳酸钙	不可用碳酸钙
白水封闭	易	较难			

合成类施胶剂施胶时适用的 pH 值基本上在 7~9 范围内，因此，施胶时加入少量或不加硫酸铝，视施胶剂的性质而定。合成中性施胶剂按其于纤维作用的方式可分为反应型施胶剂和自定型施胶剂。反应型的施胶剂主要有烷基烯酮二聚体（AKD）和烯基琥珀酸酐（ASA）以及硬脂酸酐（SAA）等，这类施胶剂依靠自身反应官能团与纤维上的羟基形成共价键，从而实现与纤维的结合。自定型阳离子施胶剂本身带有正电荷，可自发地吸附到带负电荷的纤维上实现留着，无需硫酸铝作为定着剂，但用量过大导致成本的增加，限制了其推广应用。

合成胶料的适用范围比较广泛，不但适用于一些要求具有某些特殊憎液性能的纸种（如抗油

纸板),而且适用于一些要求具有良好耐久性能的纸种(如字典纸、地图纸、钞票纸、海图纸、档案文件纸等)。此外,也适用于一般的胶版印刷纸和涂布原纸的内部施胶。合成胶料几乎都能与纤维素直接形成化学键结合,所以施胶效率高、效果好、用量少,最主要的是可以加填不同量的碳酸钙填料。施胶后的纸张既能抗水,还能抗酸抗碱。

但合成施胶剂在使用过程中也存在着一些不足。(a)成本较高;(b)改变胶料时,需要对浆槽、管道等进行彻底清洗;(c)有些合成施胶剂施胶速度较慢,存在着施胶滞后问题,如AKD;(d)有些合成施胶剂极易水解,必须使用专门的乳化设备在纸机旁现场乳化使用,如ASA;(e)专门适用于含细小纤维较多的非木材纤维的合成施胶剂还比较少;(f)易使纸张出现打滑现象,给后续加工过程带来麻烦;(g)长期使用容易在网部、毛毯上形成沉积物,导致毛布易损坏和增加停机清洗次数。这些缺点在一定程度上限制了合成施胶剂的推广应用。

对纸浆进行中性施胶的一些合成施胶剂主要有AKD、ASA、聚酯、SAA、阳离子树脂等,其中最常用的是AKD和ASA。

一、烷基烯酮二聚体(AKD)

在众多的中/碱性造纸施胶剂中最受专家和企业青睐的当属被称为纤维素反应型施胶剂的烷基烯酮二聚体(AKD)^[4~7,65]和烯基琥珀酸酐(ASA)。20世纪60年代中性施胶剂开始在国外得到应用,到20世纪80年代末已经占据了浆内施胶的主导地位。

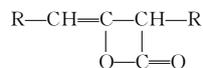
目前西欧、北美中/碱性纸和纸板的产量已超过中/碱性纸和纸板总产量的90%,AKD已发展到第三代。由于AKD的施胶效率比ASA高,不需现场乳化,且水解倾向不如ASA明显,纸机湿部较为清洁,较少有粘辊和结垢问题,因此AKD比ASA的应用更为普遍。

AKD中性施胶最大的优点是可以使用碳酸钙作填料,使得纸张的白度、不透明度、耐折度、表面强度、耐久性能和印刷性能等均有明显提高,且纸张的脆性明显降低,这在一定程度上解决了草浆纸变脆的问题。此外,AKD对控制纸板的边缘渗透特别有效,所以液体包装纸往往采用AKD施胶。但是AKD施胶也存在诸如施胶滞后、纸页打滑和施胶费用较高等缺点,需要在实践中加以克服。

1. AKD的制备与性质^[4~7,54]

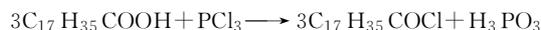
AKD是一种不饱和内酯,熔点为40~50℃,外观为蜡状固体,在65.5℃以上极易水解生成酮,应在低温下保存,不宜长期存放。AKD不溶于水,使用前以阳离子淀粉及表面活性剂乳化,加入胶体保护剂,在常温下可贮存1个月左右。

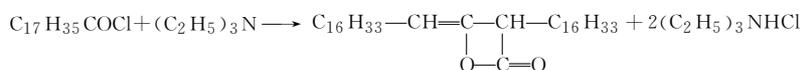
AKD结构式如下:



式中R代表烷基。AKD的分子上含有两种基团,一是疏水基团,是两个含有12~20个碳原子的长链烷基,赋予AKD分子良好的疏水能力,适用于作抄纸施胶剂的是十四烷基和十六烷基;另外一种反应活性基团,就是烯酮二聚形成的内酯环,赋予AKD分子与纤维素分子上的羟基结合的反应活性。AKD通常以氢化牛油脂肪酸(棕榈酸/硬脂酸)混合物为原料,通过与光气、三氯化磷、五氯化磷、亚硫酰氯等反应生成脂肪酰氯,再在有机溶剂中进行烯酮化和二聚反应制备。

使用硬脂酸制备AKD可按以下方法进行。将硬脂酸熔化后加入三氯化磷,于回流温度(75~80℃)下进行酰氯化反应约2~4h。用苯或其他有机溶剂溶解反应混合物,充分冷却后静止分层,分出下层亚磷酸。然后把硬脂酰氯的苯溶液转入缩合釜中,在三乙胺的催化作用下加热反应4~8h。待反应完成后,冷却使三乙胺盐酸盐析出,离心分离得到AKD的苯溶液。减压蒸馏回收溶剂苯,剩余物即为AKD固体。反应原理为:





AKD 不溶于水，与许多湿部助剂的情况一样，为了将 AKD 加入纸料中，必须将其转变为能分散于水中的微小颗粒，也就是把 AKD 制成乳液方可用于纸浆的内部施胶。乳化过程为：先把 AKD 加热熔化，搅拌下加入阳离子淀粉稳定剂和少量表面活性剂（如木素磺酸钠），有时也加入少量促进剂（如低分子量高电荷密度的阳离子聚合物）、杀菌剂和消泡剂等。充分搅拌混合均匀后，送入高压均质机进行高压均质处理便可得到高度分散的水包油型 AKD 乳液。由于阳离子淀粉价格便宜，因此早期的 AKD 乳液多用阳离子淀粉作乳化剂。但是阳离子淀粉的电荷密度较低，分子质量较大，与 AKD 粒子的结合强度也较低，因此乳液的稳定性和施胶效果较差；另外，淀粉易于霉变，会造成乳液变质。因此，新型的 AKD 乳液多用聚胺型阳离子树脂作乳化剂，这种 AKD 乳液的稳定性和施胶性能均有明显提高，但存在的问题是它对荧光增白剂的影响较大，使得荧光增白剂的用量大大增加。

近几年随着造纸工业的快速发展，AKD 的合成和乳化技术进步很快，AKD 乳液的浓度已由最初的 6%~13% 提高到现在的 20%~25%。目前开发的第三代高固含量 AKD 乳液，其保护剂含量是 AKD 蜡的 1.5~2 倍，水解速度和迁移趋势比传统的 AKD 乳液低得多，这种 AKD 乳液多用于沉淀碳酸钙加填的多功能复印纸等产品。

2. AKD 的施胶机理

AKD 是一种不饱和内酯，它的分子中有 1 个内酯环和 2 个长链烷基侧链。AKD 虽然具有能够直接和纤维素羟基反应的内酯环官能团，但在纸机湿部二者基本不发生反应。AKD 乳液加入浆料中以后，施胶剂粒子只是分散在浆料中，多个施胶剂粒子能够形成比较大的附聚团，这些附聚团和单个的施胶剂粒子吸附在细小纤维、填料和纤维表面，上网后随着这些纸料的留着而留着留在湿纸页中，此时 AKD 只是以静电吸附和游离形式存在，它和纤维素之间的共价键还没有形成。在干燥部，随着纸页中的水分逐渐减少，受干燥温度的影响 AKD 粒子熔化而在纤维表面扩展开，分子上具有反应性的官能团朝向纤维，疏水基部分向外，朝向纤维的反应性官能团与纤维素的羟基发生反应，生成不可逆的 β -酮酯，并固着在纤维上，且疏水性的烷基朝外，从而使纸页产生抗水性能。同时 AKD 还会水解生成施胶效果较差的 β -酮酸，并进一步生成双烷基酮而丧失施胶性能。这一机理被称为酯化反应机理或共价键机理^[4~6,66]。AKD 的施胶化学见图 8-7。

酯化反应机理最初只是一种推测，其主要依据就是无法用有机溶剂从 AKD 施胶的纸页中抽提出全部的 AKD，并且抽提后的纸页仍有一定的施胶特性，因此 Davis 推测那部分无法抽提出的 AKD 一定是与纤维发生了某种不可逆的化学反应，从而使纸张产生施胶效果^[66]。这一假定的反应机理随后被不少人接受。但是由于 AKD 的反应活性较差，加上以前没有可靠的检测手段可以直接证明在 AKD 施胶纸页中存在 β -酮酯键，因此有不少人对酯化反应机理提出了质疑。Gess 等人还提出用强键/弱键理论来解释 AKD 的施胶机理^[67]，但后来人们用各种方法证明了在 AKD 施胶纸页上确实存在着 AKD 和纤维素的 β -酮酯键，这些方法包括¹⁴C 标记 AKD 法、傅立叶变换红外光谱法 (FTIR)、固态¹³C 核磁共振技术 (NMR) 等^[68,69]，即使如此仍有不少人对酯化反应机理持怀疑态度。有人就认为，酯化反应机理无法解释为什么仅用少量的 AKD 变性纤维 (AMF) 即可使纸张中的全部纤维产生均匀的抗水性能以及 AKD 的迁移现象。Isogai 等人认为^[70]，AKD 在纤维和填料表面只是物理吸附而没有生成 β -酮酯，之所以无法用氯仿抽提出纸页中的全部 AKD，是由于 AKD 及其水解产物酮被不定形纤维素所圈闭，要想完全抽提出圈闭在纤维间和（或）纤维内的 AKD 就必须将纸页纤维化。这些说法表明，关于 AKD 的施胶机理目前还没有统一认识，其分歧主要在于 AKD 与纤维素纤维之间究竟能否发生反应、发生了何种反应、反应进行的程度以及这种反应对施胶有多大贡献等。但不论酯化反应能否发生，一个不争的事实是使用少量的 AKD（相对于松香胶而言）确实能产生良好的施胶效果。

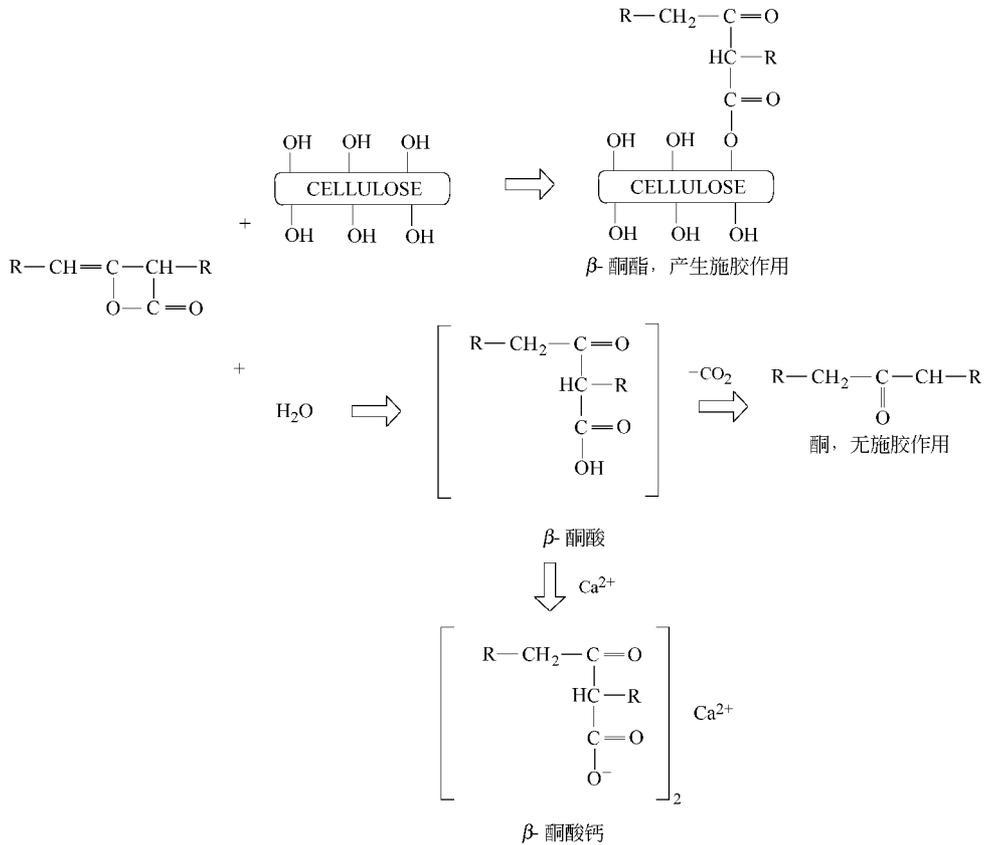


图 8-7 AKD 的施胶化学

3. 纸页中 AKD 含量的测定方法

纸页中 AKD 的含量，尤其是发生酯化反应的 AKD 的量对 AKD 的施胶效果影响很大，因此在研究 AKD 的施胶效率和反应机理时，采用合适的方法测定纸页中的 AKD 含量就显得特别重要。下面介绍几种目前常用的测定 AKD 含量的方法。

(1) 抽提-气相色谱法^[71] 该法是用有机溶剂（四氢呋喃）抽提纸页中未反应的 AKD，用气相色谱分析抽提液可得纸页中未反应的 AKD 的量，然后把抽提过的纸页放在四甲基氢氧化铵（TMAH）的甲醇溶液中浸煮以破坏 AKD 和纤维素之间的 β -酮酯键，使之生成甲酯，用气相色谱分析甲酯含量，可得纸页中反应 AKD 的量。用 Soxlet 抽提器代替 Soxtec 抽提器可大大缩短抽提时间，后者约需 4h，而前者仅需 1h。做气相色谱时用 C_{17} 酸作内标物，AKD 的特征峰在 10~20min 之间出现。

(2) 热解-气相色谱法^[72] 该法是将纸样直接放入与气相色谱仪相连的热解炉中，在 500°C 的高温下纤维素完全降解为易挥发的物质，纸页中的 AKD（包括反应的和未反应的）被释放出来，同时大约有 30% 的 AKD 被分解成一系列的烃，用气相色谱分析可得 AKD 含量。缺点是无法区分已参与反应的 AKD 和游离的 AKD。

(3) 紫外光谱法 该法操作步骤如下：(a) 把固态蜡状 AKD 溶解在二氯甲烷中得到一系列已知确切浓度的标准溶液，分别测定其在 238nm 处的紫外吸收，然后用吸光度对浓度作图即得标准曲线；(b) 用二氯甲烷抽提出纸页中未反应的 AKD，测定抽提液在 238nm 处的紫外吸收，根据吸光度值从标准曲线上查得所对应的浓度值，从而可计算出纸页中未反应的 AKD 的量。

除了以上几种方法之外，还可将色谱仪和质谱仪联用来测定纸页中的 AKD（GC-MS 法），用

质谱仪不但可以定量说明纸页中 AKD 的多少,还可以定性说明 AKD 的分子结构。但是由于 AKD 蜡容易在质谱仪内壁沉积且难以清洗,导致质谱仪无法继续使用,因此这种方法一般较少使用。除气相色谱外,还可以用高效液相色谱(HPLC)测定纸页中的 AKD。

4. AKD 的类型及使用

早期的 AKD 乳液多以阳离子淀粉为稳定剂,但这种乳液在纤维上的留着率以及与纤维的反应率都较低,因而施胶效果较差。现在,新型的 AKD 乳液多以聚胺型阳离子树脂作稳定剂,比起淀粉型 AKD 乳液,它在纤维上的留着率以及与纤维的反应率都有了明显提高。Marton 发现在强剪切条件下淀粉型 AKD 在纤维上的留着率仅为 20%,而树脂型 AKD 可达 76%^[73]。由于阳离子型 AKD 对浆料中的阴离子干扰物很敏感,容易在湿部产生絮聚,会降低 AKD 的施胶效果,因此 Eka 化学品公司开发出了阴离子型 AKD 施胶剂,使用时用阳离子淀粉使其留着在纤维上。阳离子淀粉可以在近 AKD 加入地点处加入,也可以先行与 AKD 混合再加入,通常每吨纸只需加入 2~3kg 淀粉即可使 AKD 产生良好留着。与阳离子型 AKD 相比,阴离子型 AKD 遇阴离子干扰物不易发生絮聚,因此其效率高、用量少,且这种阴离子型 AKD 的固含量高达 30%,这就大大降低了 AKD 的运输成本和造纸厂的库存。

经验表明,无论是哪种类型的 AKD,用量小于 0.1%时,几乎没有施胶效果,但是当用量超过 0.4%时,纸页的施胶度不但不会增加,AKD 的留着率还会明显下降,并且会引起纸面摩擦系数过小、纸页打滑;富集在白水中的 AKD 在水循环过程中大量水解,生成的双烷基酮沉积在网部,造成粘辊、糊网。考虑到胶料在纸页的不均匀分布、不完全留着和副反应损失等,一般 AKD 的用量在 0.1%~0.25%之间;重施胶时用量在 0.25%~0.35%之间,若用量超过 0.35%仍达不到预期的施胶度,就不能再盲目增加 AKD 的量,而应停机检查有关生产环节的状况和 AKD 乳液质量。AKD 的用量是否最合理还取决于配套的助留体系,这是 AKD 应用成功与否的关键。合理的助留体系应维持首程留着率在 75%~85%,助留体系一般由取代度(DS)0.02 左右的阳离子淀粉和阳(阴)离子型聚丙烯酰胺组成,控制的标准应是流浆箱中纸料 Zeta 电位在 -5mV~+5mV 之间。

由于 AKD 乳液易水解且不便运输,因此,20 世纪 70 年代初又出现了 AKD 乳液的替代产品——AKD 改性纤维(AMF)。它是将纸浆纤维先用 AKD(对纤维重约 4%)乳液饱和,再经干燥而成。干燥是纤维化学改性中不可缺少的一步,干燥条件对最终的施胶结果影响不大,一般采用闪急干燥法。研究认为,在纸浆中使用这种变性纤维比单独使用 AKD 更为有效,使用时将 AMF 按一定比例(一般不超过 5%)掺到浆料悬浮液中。在 AKD 用量相同的条件下,AMF 不但能达到与 AKD 乳液相同的施胶效果,而且解决了 AKD 乳液的储存难、运输难、易水解沉积、施胶时分布不均等问题,是 AKD 乳液的理想替代品。

5. 影响 AKD 施胶的因素

AKD 施胶的速率和效率取决于纸机和配料的参数、体系的 pH 值、碱度、填料类型和用量、细小纤维量、纤维种类、阴离子干扰物和干燥条件等。

(1) 助留体系 尽管目前对 AKD 的施胶机理还存在着不同见解,但人们普遍认为提高 AKD 的留着率对施胶效果至关重要。由于细小纤维和填料具有较大的比表面积,因此大部分 AKD 会优先吸附在细小纤维和填料表面,为提高 AKD 的留着率就必须采用合适的助留体系以提高细小纤维和填料的留着率,否则 AKD 会随细小纤维和填料大量流失。当细小纤维和填料的留着率为 45%时,AKD 的留着率约为 45%;细小纤维和填料的留着率提高到 90%,AKD 的留着率可达 90%以上。由于保留在长纤维上的 AKD 的施胶效率要比保留在细小纤维上的 AKD 的施胶效率高得多,因此 AKD 中性施胶体系中加助留剂的目的不仅是要提高细小纤维和填料的留着率,更要提高 AKD 在纤维上的留着率,尤其是在长纤维上的留着率。

AKD 中性施胶所用的助留体系可分为单元助留体系和双元助留体系。常用的单元助留体系

主要有阳离子淀粉 (CS)、阴/阳离子聚丙烯酰胺 (APAM/CPAM)、壳聚糖、聚胺、聚乙烯亚胺 (PEI)、聚氧化乙烯 (PEO) 等; 常用的二元助留体系主要有 CS/APAM、CS/CPAM、CPAM/膨润土 (Hydrocol 系统)、CS/胶体二氧化硅 (Compozil 系统) 等。

在 AKD 中性施胶体系中, 阳离子淀粉能够提高 AKD 的首程留着率并促进 AKD 与纤维间的反应。随着阳离子淀粉用量的增加, AKD 的总留着率也随之增加, 其中发生酯化反应的 AKD 随阳离子淀粉电荷密度的增加而增加。AKD 施胶所用的阳离子淀粉一般为季铵盐型阳离子淀粉, 具有较高的阳电荷密度, 取代度一般为 0.05, Zeta 电位大于 +17mV, 用量一般为 0.5%~1.5%, 加入点多为配料池或浆水混合槽。

聚丙烯酰胺 (PAM) 在造纸中是一种常用的助留剂, 分为阴离子型 (APAM)、阳离子型 (CPAM)、非离子型 (PAM) 和两性离子型 (CAPAM), 其中 APAM 和 CPAM 在 AKD 施胶体系中最为常用。阴离子聚丙烯酰胺 APAM 需要与其他阳离子助剂配合使用, 如与阳离子淀粉 CS 组成 CS/APAM 二元助留体系, 只要控制好原料的质量、用量和加入点, 这种体系对 AKD 有良好的助留效果。阳离子聚丙烯酰胺则可作为助留剂单独使用, 靠近流浆箱加入。用 CS/CPAM 作 AKD 中性施胶剂的助留体系, 发现施胶效果好于 CS/APAM 助留体系, 在保证纸页匀度的前提下, 适当增加 CPAM 用量还可提高施胶度。

需要强调的是, AKD 的施胶效果如何关键是取决于助留体系, 对整个助留体系的优化往往比选择 AKD 的品种更为重要。

(2) 硫酸铝 关于硫酸铝对 AKD 施胶效果的影响目前还存在不同见解。有人认为硫酸铝能加速 AKD 的水解, 使其施胶效率下降, 也有人认为铝离子会与水分子、纤维素纤维以及 AKD 形成复合物, 不但使得 AKD 不能与纤维素直接结合, 而且不利于 AKD 在纸页上的均匀分布, 因而影响其施胶效果。其依据是在含铝离子的浆料中, 微晶纤维素会发生凝结, 使其电泳迁移率下降, 且成纸中的 AKD 不易于抽提。但 Bobu 发现硫酸铝 (用量为 0.5%~0.6%) 与 PAE 共用能大大提高 AKD 在纯磨木浆中的施胶效率, 这或许是由于磨木浆中的胶体物料受硫酸铝和 PAE 的协同作用而发生凝聚的缘故^[74]。Isogai 则发现硫酸铝的添加顺序对施胶效果影响很大^[75]: 先加硫酸铝, AKD 的留着率和纸页的施胶度都有所下降, 但如果硫酸铝在 AKD 和 PAE 之后加入, AKD 的留着率和纸页的施胶度则明显增加。这可能是由于先加硫酸铝时纤维上的部分羧基被阳离子型铝离子基团所屏蔽, 使得 AKD 的留着率下降, 而硫酸铝在 AKD 和 PAE 之后加入, 铝离子会与 AKD 粒子表面的脂肪酸和 (或) β -酮酸形成铝盐, 增加了 AKD 粒子的表面电荷, 提高 AKD 在纤维表面的留着率。一些工厂的实际运行情况表明, 使用硫酸铝与否对施胶效果影响不大。因此在实际应用 AKD 时, 应当根据具体情况考虑是否添加硫酸铝。

(3) 施胶增效剂 聚酰胺多胺-环氧氯丙烷树脂 (简称 PPE 或 PAE 树脂) 在造纸中是一种高效湿强剂。PAE 树脂不仅在湿部具有助留作用, 而且在纸页干燥时可参与 AKD 的施胶反应, 能明显改善 AKD 的施胶效果。纸页在加热干燥时, PAE 分子中的环氧基团会开环导致仲胺基烷基化, 此时 PAE 树脂就变成了一个亲核试剂去进攻 AKD 的内酯环, 促使其打开并固着在 PAE 树脂的大分子链上。PAE 树脂具有较强的架桥能力, 能不可逆地固着在纤维表面, 这样 AKD 就通过与 PAE 树脂的中间反应而不可逆地键连在纤维表面。但这并不意味着 AKD 就必须通过 PAE 的架桥作用才能与纤维发生反应, AKD 仍然能够与纤维直接反应。实验室的研究发现, 添加少量的 PAE 施胶促进剂能使熟化反应速率提高 20 倍以上, 但是 Isogai 发现只要纸页中 AKD 的含量适当, 添加 PAE 与否对施胶度的影响不大^[76]。他认为 PAE 之所以能提高 AKD 的施胶效果, 原因在于作为一种阳离子湿部助剂, PAE 不但能够提高吸附有大量 AKD 的细小纤维的留着率, 同时还能提高 AKD 在纤维上的留着率。与此同时, PAE 同样能促进 AKD 的水解反应, 在室温和 pH 值为 8 的条件下, PAE 能使 AKD 的水解速率提高 6 倍; 随温度的上升, PAE 对水解的影响会更大, 应用 PAE 时应予以注意。

研究 PAE 施胶增效作用多使用各种木浆作原料,以草浆为原料的研究很少。由于 PAE 的价格比 AKD 低近一半,因此加强在草类原料中用 PAE 对 AKD 施胶增效作用的研究具有重要意义。其实不单是 PAE,几乎所有的阳离子聚合物,如聚乙烯亚胺 (PEI)、阳离子聚丙烯酸酯乳液、阳离子聚丙烯酰胺和壳聚糖改性物等,均能提高 AKD 的施胶效果。用 PEI 中和废纸浆料中的阴离子干扰物,可以大大提高 AKD 的施胶效率。当 AKD 用量为 0.1% 时,随 PEI 用量的增加,纸页的 Cobb 值迅速下降,当阳电荷需求 (COD) 接近等电点时, Cobb 值基本保持恒定。Hasegawa 等人发现与 PAE 一样,壳聚糖的醋酸盐和盐酸盐也能提高 AKD 和碳酸钙填料的留着率以及纸张的施胶度,醋酸壳聚糖的效果甚至要好于 PAE^[77]。但与 PAE 不同的是,壳聚糖中含有伯胺基团,在弱碱性条件下,部分伯胺会脱去质子,从而会降低壳聚糖的阳电荷密度,同时壳聚糖会凝结胶体粒子,并沉积在两性 AKD 乳液粒子的阴离子点上,使得 AKD 乳液粒子的阳离子表面电荷增加,从而提高其保留率。研究表明,无皂阳离子聚丙烯酸酯乳液事先与 AKD 乳液混合后加入纸浆中,与单独使用 AKD 相比,施胶效率有了明显的增加;在达到同样施胶度的情况下,AKD 用量会降低 2/5 左右。

(4) 助剂添加顺序 助剂添加顺序对 AKD 的施胶效果影响很大,特别是在草浆配比高或含有 PCC 填料的难施胶体系中,助剂的添加顺序就显得更加重要。对于草浆配比高的浆料,AKD 通常在阳离子淀粉或阳离子聚合物之后添加,这是由于草浆含有较多的细小纤维和杂细胞,如果先加 AKD,它会被优先吸附到细小纤维上,这样吸附至长纤维上的 AKD 会相应减少,AKD 的施胶效果就会降低;相反先加阳离子淀粉或阳离子聚合物会使细小纤维先行絮聚,从而可以增加 AKD 在长纤维上的留着率。对于阴离子干扰物含量高的废纸浆和磨木浆,在添加 AKD 之前,通常也要先加入阳离子聚剂以中和浆中的阴离子干扰物。对于含有 PCC 填料的体系,PCC 应在加入阳离子聚合物和 AKD 后再加入纸浆中,因为 PCC 具有较大的比表面积,如果先加入体系中,它极易吸附 AKD,影响其在纤维上的留着。

(5) pH 值和碱度 AKD 的施胶性能与 pH 值的关系很大,一般认为只有在中/碱性条件下,AKD 的内酯环才能打开与纤维素上的羟基反应。实验证明,当 pH 值 < 6 时,AKD 几乎不能产生施胶作用;随 pH 值增加,AKD 的施胶效率会逐渐提高,尤其是 pH 值在 6.5~7.5 之间时,纸页的施胶度上升最快;但当 pH 值 > 8.0 时,施胶度的上升速度开始减慢。因此实际生产中 pH 值一般控制在 7.5~8.5 之间。pH 值之所以影响 AKD 的施胶性能还有一种可能性,即 pH 值影响羧基的电离。由于羧基是 AKD 和其他阳离子湿部助剂的主要留着点,在较低的 pH 值下,几乎所有的羧基都被质子化,纤维和细小纤维的表面电荷几乎为零,不利于 AKD 在纤维表面的留着;随 pH 值的增大,羧基逐渐电离,纤维表面所带的负电荷逐渐增多,留着在纤维表面的 AKD 也会越来越多。

人们发现碳酸氢根离子 (HCO_3^-) 能提高 AKD 的施胶效果,但确切原因目前还不太清楚。一种可能性是 HCO_3^- 能增强 AKD 在纤维表面的留着,另一种可能性是 HCO_3^- 能增强纤维的润胀,使纤维素羟基充分暴露,从而有利于 AKD 与之反应,所以在配料中加入适量的 NaHCO_3 或 NaCO_3 是必要的^[78]。

碱度是指浆料中 HCO_3^- 浓度,习惯上用 1kg 水中所含的 CaCO_3 的毫克数来表示。通常认为碱度在 150~250mg/kg 之间时,AKD 的施胶效果最佳。在 AKD 施胶体系中,用碳酸钙作填料不但能调节系统的 pH 值到最佳范围,还能将碱度调节到最佳范围。

(6) Zeta 电位 AKD 的留着率和施胶效率受浆料动电性质的影响很大。浆料的 Zeta 电位在 -3~+5mV 之间有利于浆料中各组分的相互吸附和絮聚,并能改善纸浆的滤水性能。如果 Zeta 电位偏正,说明阳离子助剂用量过剩,会导致生产成本增加;如果 Zeta 电位偏负,说明阳离子助剂用量不足,吸附 AKD 的细小纤维和填料仍处于游离状态,在纸页成形时会随白水流失。研究发现,随着 PAE 用量的增加,浆料的 Zeta 电位直线上升,在到达等电点 (Zeta 电位为 0) 之

前, AKD 的留着率逐渐增大, 纸页的吸水性迅速下降; 在到达等电点之后, AKD 的留着率反而开始下降, 纸页的吸水性则基本保持不变。

在实际生产中, 流浆箱中浆料的 Zeta 电位应略小于 0, 如果试图控制其恰好为 0, 就有可能造成浆料的过阳离子化, 使细小纤维和填料丧失絮聚特性而再度分散, 系统又会变得不稳定。如果流浆箱中浆料的 Zeta 电位在正值和负值之间来回振荡, 对浆料的留着、纸机的运行以及成纸的施胶度都会造成不利影响。

(7) 填料 一般情况下, 填料对 AKD 的施胶有不利的影响。填料具有较大的比表面积和独特的表面化学性质, 能够吸附纸浆中添加的大部分 AKD, 减少 AKD 在长纤维上的留着。尽管留着在填料表面的 AKD 对纸页的抗水性能也有一定的作用, 但这种作用较小, 并且是暂时的。因此, 为提高 AKD 的施胶效率就必须提高其在长纤维上的留着率。

填料类型不同对 AKD 施胶的影响也不相同。在相同的条件下, 加填 GCC 纸页的施胶度要高于加填 PCC 的纸页施胶度。Bartz 认为^[79], 这是由于 PCC 颗粒内部具有微孔结构, 纸页加热干燥时部分熔化的 AKD 蜡会渗入这些孔隙之中而不能与纤维素羟基反应, 从而降低了 AKD 的施胶效率。另外, 由于干燥温度越高, AKD 蜡的流动性越强, 封闭在 PCC 填料孔隙中的 AKD 就越多, 因此随着干燥温度的升高, 加填 PCC 的纸页施胶度明显下降。如果改用粒径较大的 PCC 作填料, 情况会有所改善。这是由于粒径较大的 PCC 填料其孔隙体积反而减小。GCC 填料则不同, 由于其内部没有孔隙, 因此用 GCC 作填料时纸页的施胶度一般要高于用 PCC 作填料时的施胶度, 并且随干燥温度的升高, 纸页的施胶度先上升然后基本保持不变。GCC 填料 (平均粒径和平均比表面积分别为 $1.5\mu\text{m}$ 和 $2\text{m}^2/\text{g}$, 用量小于 10%) 能明显改善 AKD 在热磨机械浆 (TMP) 中的施胶效果。这是由于多孔的 TMP 纤维的比表面积大于 GCC 填料的比表面积, 因而吸附在填料上的 AKD 对施胶的作用比吸附在纤维上的 AKD 的作用更大。如果用表面积较大的 PCC 作填料, 结果可能大不相同^[80]。

加填碳酸钙的 AKD 施胶纸页在存放一段时间后施胶度会出现不同程度的下降, 这种现象被称为施胶逆转 (假施胶)。填料对 AKD 的吸附能力和填料的碱度对纸页的施胶逆转影响很大, 碱性的碳酸钙填料会使纸页中未反应的 AKD 水解, 导致纸页的施胶度下降。由于 PCC 填料对 AKD 的吸附能力比瓷土和白垩更强, 而且 PCC 填料的碱度大于 GCC 的碱度, 因此加填 PCC 的纸页更易出现施胶逆转。

为减少填料对 AKD 施胶的不利影响, AKD 的加入地点应远离填料的加入地点, 以减少 AKD 被填料表面吸附。另外曾有报道指出, 若用二元高分子体系对碳酸钙悬浮液进行预处理使碳酸钙颗粒絮聚后再加入纸浆悬浮液, 这样即使填料用量高达 35%, 成纸的施胶度下降也不大。

(8) 浆料种类 浆料对 AKD 施胶效果的影响包含许多因素, 如纤维的羧基含量、比表面积、羟基含量、细小纤维含量等。人们已经发现不同的纸浆种类对 AKD 施胶的影响是不同的: 木浆好于草浆; 阔叶木浆好于针叶木浆; 化学浆好于机械浆。

要使纸页施胶良好, AKD 在纸页纤维表面的覆盖率必须达到一定的值, 一般在 4% 到 15% 之间。阔叶木浆之所以易于施胶是由于阔叶木浆的润湿表面积较小, 只需较少的 AKD 即可使纸页的表面覆盖率达到施胶要求。研究发现, 在由针叶木浆和阔叶木浆组成的混合浆料 (主要是针叶木浆) 中, 增加针叶木浆的比例会造成纸页的施胶度下降, 但如果去除针叶木浆中的细小纤维, 再增加针叶木浆的比例对纸页的施胶度基本没有影响, 这说明细小纤维对 AKD 施胶有很大的负面影响, 也说明随着细小纤维的增加, 纸页的表面积 (纤维的总表面积) 增加, 使得 AKD 对纤维表面的覆盖率下降, 造成纸页的施胶度下降。

与化学木浆相比, AKD 在磨木浆中的施胶效率很低, 这是由于磨木浆的表面积较大, 并且磨木浆中的胶体物质和溶解的阴离子物质较多。尽管添加阳离子絮凝剂 (如 PEI) 能提高 AKD 在磨木浆中的施胶效率, 但 AKD 用量仍是化学木浆中的 3 倍, 这充分说明磨木浆不易施胶。另

外, 废纸浆料中含有较多的阴离子干扰物也难于施胶。目前, 一些新型的 AKD 施胶剂在磨木浆和废纸浆中的施胶效率已有了很大的提高。

实验证明草浆的中性施胶要比木浆困难得多^[81], 在完全相同的施胶条件下, 随着麦草浆使用比例的增加, 纸张的施胶度明显下降。一般认为草浆的纤维短、含细小纤维和杂细胞多, 并且灰分含量较高, 对化学助剂的干扰较大, 这是引起草浆施胶困难的主要原因。有人曾研究过漂白麦草浆不同筛分的 AKD 施胶特性, 发现长纤维筛分(未通过 28 目)的 AKD 施胶特性和化学木浆相似, 而细小纤维筛分(过 100 目, 约占全浆的 40%)的施胶性能远低于全浆, 这说明麦草浆中含量较多的细小纤维是造成其不易施胶的主要原因。麦草浆中细小纤维的留着率越高, AKD 的施胶效果越好。在含戊糖量高、比表面积大的全麦草浆 AKD 中性/碱性造纸中, 微粒助留体系对 AKD 胶料和细小纤维的留着更为有效, 且少量的铝盐对施胶效率的提高有促进作用, PAE 则有助于细小纤维的留着。我国造纸工业所用的非木材纤维原料除麦草外, 比较重要的还有芦苇、竹子和甘蔗渣, 这些非木材纤维纸浆对 AKD 施胶的影响也有与漂白麦草浆相似的结果, 但还缺乏系统的研究。

(9) 系统的温度 随着抄纸系统温度的升高, AKD 的施胶效率明显下降, 其原因一方面是由于系统温度升高导致 AKD 稳定性变差, 水解加剧, 引起施胶效率降低; 另一方面则是由于系统温度升高后浆料滤水速度加快, 系统的留着率下降, 纸内存留的施胶剂减少。因此生产中应尽量使 AKD 加入点靠近流浆箱, 以减少其水解, 必要时需要对系统温度进行适当的控制, 通常要求系统温度控制在 37~45℃ 范围内。

(10) 施胶过程中产生的沉积物^[4] 沉积物的量反应了 AKD 的损失程度, 沉积物越多, AKD 损失越多, 施胶效果越差。沉积物包括湿部沉积物和烘干部沉积物。湿部沉积物是指在纸机湿部进浆系统、网部和压榨部产生的沉积物, 它是由于系统剪切力过高、湿部化学品不平衡或不相容、浆温过高等原因导致系统施胶不稳定、AKD 水解加剧、填料和细小纤维留着率太低造成的。烘干部沉积物是指在烘缸干网以及刮刀处产生的沉积物, 它是由于施胶剂在纸内的固着性差产生的, 其根本原因是湿部化学不平衡、纸料留着率低或者干燥曲线不合理。操作时应根据导致沉积物产生的具体原因进行相应的调节。

(11) 烘缸干燥曲线及纸页下机温度 烘缸干燥曲线是制约 AKD 在机熟化程度的主要因素。传统上使用松香施胶的纸机系统, 如果改用 AKD 施胶而没有同时对其干燥曲线进行适当的改变, 则难以得到理想的施胶效果, 这也是目前许多纸厂由酸性施胶改为 AKD 中性施胶时没有成功的主要原因。要获得比较好的施胶度, 当纸页进入烘干部以后, 就需要采用快速升温的干燥曲线, 并且需要提供足够的干燥热量, 以尽快降低纸页水分, 破坏 AKD 的静电吸附作用, 促使施胶剂分子重排, 加快施胶剂与纤维素羟基之间的化学反应。

生产实践证明, 纸页的下机温度不同, AKD 的熟化程度也不相同, 纸幅的下机温度越高, 施胶剂的熟化程度越好。

(12) 纸页的水分含量^[4] 纸页在烘干过程中的水分和下机纸页水分都会影响 AKD 的施胶效果。在干燥部, AKD 的静电吸附不断被破坏, 其反应性官能团与纤维素羟基形成共价键而起到施胶作用。在烘干过程中, 如果纸页水分过高, 会影响 AKD 与纤维之间的反应; 反之纸页水分越低, 参加反应的 AKD 就越多。操作中适当降低纸页出压榨部和干燥部的水分, 有助于施胶反应的完成, 加快 AKD 熟化。

纸页下机时, 纸张中的大部分 AKD 与纤维素之间仍以静电吸附形式存在, 还需要再放置一段时间或者通过复卷加热进一步促进其共价键的形成, 以达到最佳施胶度。如果纸页下机水分含量比较低, AKD 的静电吸附将会继续被破坏, 随后与纤维素发生反应而得到熟化; 对于水分较高的纸, 因为纸页下机时其中的 AKD 大部分仍以静电吸附和游离状态存在, 通过放置或加热仅有一部分 AKD 与纤维素发生反应, 另外一部分会缓慢水解。如果纸页(特别是多层纸板)水分

过高,则继续参加反应的 AKD 更少,大部分 AKD 将会逐渐水解而失去施胶作用,纸页的 Cobb 值随着放置时间的延长而逐渐升高。

(13) 系统中的阴离子干扰物 生产中有时会出现这种情况,系统的施胶一直很好,工艺和操作参数都没有进行任何调整,施胶效率却突然明显下降。这很可能是由于系统的变化引起了阴离子干扰物大量增加,而 AKD 本身很容易吸附在阴离子干扰物上,导致了留着在纤维上的 AKD 大量减少造成的。

对于这种情况,可以通过对系统以及系统中的纤维原料、损纸、填料等各组分进行阳电荷需求量测定,以确定是否是由于阴离子干扰物增加引起的。确定原因以后,可以通过增加聚合物助留剂的加入量来提高系统中阴离子干扰物在纸料中的留着率,从而达到提高 AKD 留着率的目的;如果阴离子干扰物大量来自于某一原料组分,也可以通过向该原料组分中加入阳离子捕着剂中和其中所携带的阴性电荷加以解决。

(14) 假施胶与再定向 AKD 施胶的纸,如果纸页水分过高、贮存温度过高、PCC 填料悬浮液中的游离石灰含量过高等均易造成施胶剂水解速度加快,严重时放置一段时间后纸页施胶度完全失去,造成假施胶。

另外,在表面施胶前纸页的施胶状况良好,而经过表面施胶以后在复卷机处却失去了施胶度,这一般是烘缸干燥曲线不当、干燥热量不足、纸页水分过高等原因导致了 AKD 的正常施胶反应被表面施胶淀粉所干扰,发生了再定向。对此可以通过降低纸页出压榨部水分、改善干燥曲线、提高干燥能力或增加 AKD 的用量来调节。

(15) AKD 施胶造成的纸页打滑 有时 AKD 施胶的纸在复卷或切纸过程中会出现纸页打滑的现象。通常浆内添加的施胶剂过量、pH 值过高、PCC 中残余的石灰过多或者 AKD 水解产生的 β -酮酸含量过高等因素都会造成纸页打滑,用 AKD 进行表面施胶时,用量过大也会出现这种现象,生产中必须根据具体的情况采取相应的解决措施。

AKD 是一种很有前途的中/碱性造纸施胶剂,20 世纪 90 年代以来在我国的研究和应用得到了较快的发展。但由于草类原料在我国的造纸原料中所占比例较大,而 AKD 在草浆中的施胶又比较困难,这在很大程度上影响了中性施胶的发展。在较短的时间内,我国造纸业以草为主的局面尚不会有大的改变,因此,加强 AKD 在草类原料中的应用研究,对于 AKD 在我国的推广应用和中性造纸的发展具有重要意义。

二、烯基琥珀酸酐 (ASA)

反应型中性施胶剂是目前最成熟的并获得工业化应用的中/碱性施胶胶料。能与纤维以共价键形式结合产生纸张施胶效果的化合物种类很多,如脂肪酸氯化物、脂肪酸酐、烯醇脂、烷基烯酮二聚体 (AKD)、烷基异氰酸酯、烯基琥珀酸酐 (ASA)、树脂酸酐等。几乎所有的反应型施胶剂都具有憎水基团和纤维素反应基团,前者影响施胶剂的自身物性,后者与施胶剂的反应活性密切相关。目前获得工业化应用的代表品种为 AKD 和 ASA。AKD 首次出现在 1953 年的专利文献中,1956 年投入生产应用,目前是造纸中性施胶剂的主导产品。ASA 出现较晚,1968 年美国发明烯基琥珀酸酐型反应胶,1972 年成功用于优质纸的施胶。20 世纪 70 年代改进了 ASA 的乳化和应用工艺,并配备了微机控制的现场乳化和添加装置,特别是近年来,由于其反应活性高、胶料成本低、熟化速率快而被广泛用于高级纸和纸板内施胶,ASA 还特别适用于机内涂布的大型高速纸机的施胶。

1. ASA 的合成与特性

在造纸中作为施胶剂的 ASA 最有效部分是由脂肪烃直链内烯反应合成所得。目前世界上用于工业化生产 ASA 的工艺路线和主要方法如下。利用蜡裂解异构化形成的内烯烃进行合成;利用己烯齐聚形成的高碳烯进行合成;利用蜡脱氢分离形成的内烯烃进行合成。一般用碳链长度为 $C_{16} \sim C_{20}$ 的内烯烃与顺酐在 2,6-二叔丁基-4-对甲基苯酚抗氧剂和通氮保护下于 $240 \sim 250^\circ\text{C}$ 反应

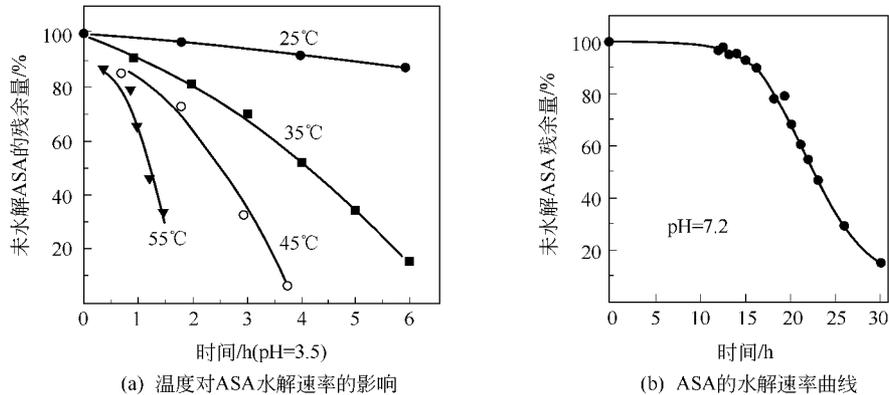


图 8-11 温度和时间对 ASA 水解的影响

ASA 的水解对施胶是不利的，二元酸水解物已证实能妨碍 ASA 的施胶；此外，水解物二元酸的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子盐是黏性很大的物质，可引起沉淀和出现掉粉现象。因此，ASA 施胶时必须要有很高的单程留着率，这就要求必须有高效的助留体系与之配套。

虽然 ASA 与 AKD 同为反应型中性施胶剂，均能与纤维素/半纤维素的羟基生成酯键，但由于结构差异，两者的施胶剂性能大不相同（对比见表 8-5），有些性能甚至完全相反，ASA 的优势正是 AKD 的不足，而 ASA 的缺陷却是 AKD 的强项，这主要在于它们之间的反应活性不同。ASA 与纤维或水反应速率快，可以在常温下与纤维形成稳定的结合而体现施胶效果，无需熟化；AKD 相对惰性，使用方便，但成纸下机后需要较长时间熟化才能获得完全的施胶效果。ASA 与纤维素的反应速度快，可以在很短时间内提高施胶度，一般在纸机干燥温度下即可达到 90% 的施胶度，而 AKD 却需要 24h 以上；ASA 与硫酸铝有很好的相容性，AKD 则没有，因此在采用 ASA 进行施胶时，要将原来的酸性系统调整过来就较容易。ASA 是以液体形态存在，因此乳化也较方便；ASA 的合成工艺简单，基本上不存在环境污染问题，成本较 AKD 低。ASA 的缺点主要是：易水解，产生粘压榨辊和结垢现象；需在纸厂现场乳化，乳化计量设备复杂；如要求高施胶度和加大填料用量时，易产生结垢。与松香胶相比，ASA 成本略高，但在环保方面有优势，且使用方便。综上所述，ASA 中性施胶剂的开发利用会为造纸业带来生机并产生显著的社会效益和经济效益。

表 8-5 ASA 与 AKD 的性能比较

性能	ASA	AKD
商品形态	油状物	乳液
反应速度(水解、纤维)	非常快	中等
水解物	引起沉淀, 损失施胶	对施胶基本无害
适用 pH 值	5~10	6~9
熟化速率	无需熟化, 施胶压榨前施胶度可达 90% 以上	需要熟化, 下机后需要较长时间才能获得完全的施胶
施胶效率	适度抗水性, 不抗酸、碱性	中、高抗水性, 抗乳酸和碱
对成纸影响	纸张不会打滑	纸张可能打滑
使用方法	需现场乳化, 工艺要求较高	计量添加, 操作方便
施胶成本	较低	较高
其他	需乳化剂/助留剂, 酸/中性施胶系统转换容易, 可以兼容	需助留剂, 酸/中性施胶系统转换困难

2. ASA 的乳化^[2~7, 84~87]

ASA 是一种高反应活性的施胶剂，水解速度较快，水解物会造成抄造障碍并降低施胶效率，

一般要求在纸厂进行在线乳化分散和添加使用，乳化效果和乳液稳定性是成功使用 ASA 的重要保障，因此对乳化工艺技术条件和装置有较高的要求。

ASA 不溶于水，要借助于乳化剂和稳定剂才能分散在水中，使用时还要加助留剂，使其在纤维上产生吸附，再发生酯化反应和定位。ASA 是一种高反应性的施胶剂，水解速度也很快，乳液在室温贮存时间超过 60min 后，施胶效果降低。因此要求 ASA 能快速乳化，而且乳液应尽快使用。ASA 的酸酐极易发生水解、醇解、氨解，所以醇类、羧酸类、氨类化合物不宜作为 ASA 的乳化剂。作为 ASA 的乳化分散剂，其结构应尽可能与 ASA 相似，憎水基与胶粒有较好的相容性和较强的亲和力，形成的膜较为牢固，有利于乳液稳定。选用单一的乳化剂往往很难达到要求，而使用混合表面活性剂效果较好。这是因为混合乳化剂体系一般由水溶性表面活性剂和一种油溶性表面活性剂组成，两种表面活性剂分子间的相互作用使界面膜中分子排列更紧密，增强了界面膜的机械强度。在制备 O/W 乳液时，一般是在油中预先加入表面活性剂，然后加入水，此法称为“剂在油中法”，可以获得更为微细的粒子。制备 O/W 乳液时，在表面活性剂-水-油三者互溶状态下，利用相图可以获得均一微细乳液。组成和配比相同时，因为操作顺序不同，乳液粒子大小或分布会有差异，分步加水可利用转相时的较大黏度而达到均匀分散的目的。其机理为：溶解→层状液晶相→O/D（表面活性剂包油型）乳液→O/W 乳液。

ASA 的乳化剂和稳定剂的主要成分基本上是阳离子淀粉、阳离子聚合物（多为阳离子聚丙烯酰胺及其共聚物）和表面活性剂中的一种或几种的复配物，但阳离子淀粉在施加前需要糊化和溶解。高分子分散剂必须与 ASA 进行复配后再加水乳化，需要特殊的乳化装置。如用 7% 的烷基苯磺酸钠、3% 的山梨醇聚氧乙烯单脂肪酸酯以及少量的稳定剂就可乳化 ASA，聚氧乙烯烷基醚类表面活性剂也可作为 ASA 的乳化剂。美国专利介绍可使用聚氧乙烯烷（芳）基苯基醚磷酸酯及其盐、改性聚乙烯醇作为 ASA 的乳化剂。

因为 ASA 水解速度快，不稳定，需要现配现用，为了简化 ASA 的乳化工艺，可选择一种油溶性或水溶性高分子与 ASA 混溶，使之成为稳定的油状液体，用时加水就可乳化，这就解决了运输不便的问题。不过当其用水乳化时，为了能使施胶剂粒子留着在纤维上，必须使用阳离子促进剂，目的是提高首程留着率和施胶剂的固着性，催化施胶剂与纤维素之间的反应并增加纸浆 pH 值的有效范围。美国专利报道，苯乙烯-丙烯酸酯共聚物或苯乙烯-马来酰亚胺衍生物共聚物即可作为 ASA 的分散剂，其典型结构如图 8-12 所示。

另外也可使用石油树脂衍生物，即在 ASA 长链上引入阳离子基，通常是由具有一定碳链长度的含有羰基或酸酐的多聚体和含有仲胺基或叔胺基的多胺化合物反应，生成酰胺或亚酰胺然后用烷基化试剂使仲胺转变为叔胺，叔胺转变为季铵盐。图 8-13 是两种典型的阳离子化的 ASA 产品的结构式。

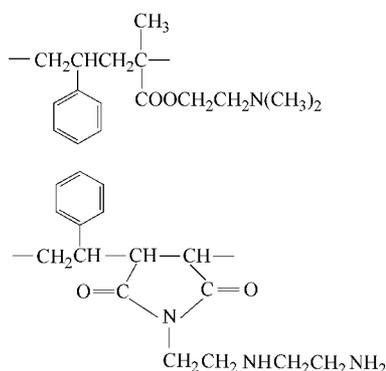


图 8-12 两种用作 ASA 乳化剂的苯乙烯共聚物结构

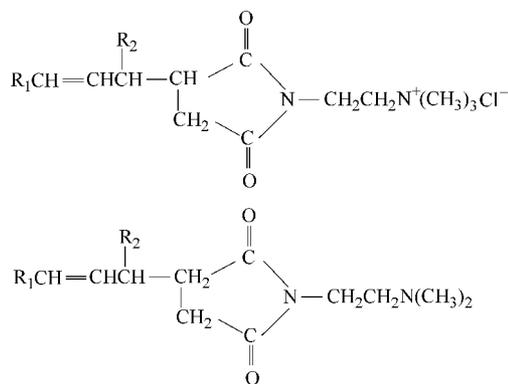


图 8-13 阳离子化的 ASA 结构式

ASA 应用时要着重解决乳化及乳化后的水解问题。ASA 多是现场乳化，需要特殊乳化设备，并加入阳离子淀粉或阳离子聚丙烯酰胺作为分散剂和稳定剂。目前已有自乳化 ASA 施胶剂的研究报道，其本身含有合适的乳化剂及高分子分散剂，不使用阳离子淀粉也能与 ASA 相容，加入水即能形成乳液。加入 ASA 中的阳离子树脂分散剂本身带有正电荷，可使 ASA 自行吸附到带负电荷的纤维表面上实现留着，也无需硫酸铝作沉淀剂，而且施胶速度快。阳离子树脂分散剂本身即为高分子中性施胶剂，将其与 ASA 配合使用，还可以产生协同效应，对 ASA 有良好的留着作用。如加阴离子乳化剂进行乳化，乳化剂量为 ASA 的 4% 左右，可制得阴离子 ASA 中性施胶剂。

到目前为止，国内外各种商品 ASA 由于制备技术的不同，所采用的乳化工艺也不同，有的采用低剪切的文丘里喷射系统，有的采用高剪切乳化装置（涡轮泵、均化器等）。前者需用一定数量的乳化剂（表面活性剂或高分子聚合物），后者可不用或少用，但两者均需要使用改性淀粉作为乳液稳定剂，一般采用阳离子淀粉，它同时也起到乳化剂的作用；也可采用阳离子高分子聚合物，如阳离子聚丙烯酰胺作乳化剂，用阳离子淀粉作稳定剂。不论采用什么方式，其目的是控制好 ASA 乳化后的悬浮粒径和稳定性。实验表明，ASA 施胶纸张的抗水性随乳化液粒径的增大而成比例地线性下降。两种 ASA 乳化工艺流程如图 8-14 所示。

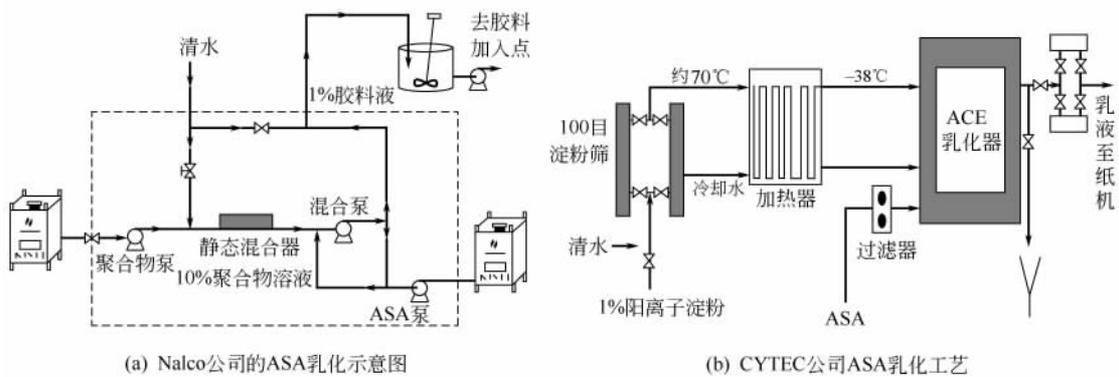
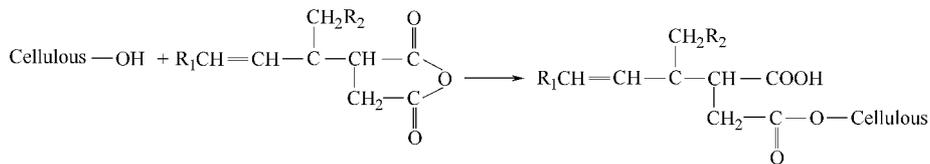


图 8-14 两种典型的 ASA 乳化工艺流程^[89]

乳化质量（特别是乳液粒径）非常重要，它决定了 ASA 的使用效率和稳定性。乳化质量是通过乳化剂、淀粉性能、淀粉对 ASA 的比例以及表面活性剂和合成助剂等进行综合优化来控制的。乳化质量的评价可以通过测定乳液浊度的方法进行，乳液浊度和乳液粒径及施胶效果之间有直接的关联。

3. ASA 的施胶机理^[4~7]

ASA 可在 pH 值为 5~9 的范围内使用，在浆料中 ASA 可与纤维素的羟基直接反应形成酯键，使得分子定向排列，碳氢链端朝向纸页外面而赋予纸页疏水性。反应过程如下：



ASA 与纤维的反应方面的报道比较少，是因为 ASA 与纤维的反应速率要比 AKD 大得多，在抄纸条件下与纤维形成酯键比较容易。吸附在纤维上的 ASA 颗粒，在纸机干燥部扩散到纤维的所有表面，达到憎液效果。ASA 的反应性很强，留着的 ASA 胶料大部分与纤维在纸机运行中

就发生了比较快的反应，因此完成施胶所需的时间很短，纸张在纸机上干燥后即可达到 90% 的施胶效果，是一种性能优良的中性施胶剂。

ASA 除了与纤维反应外，在施胶体系中还会发生水解反应生成二元酸，且水解反应比较快。为了控制 ASA 的水解，乳化之后应立即加入硫酸铝使乳液的 pH 值降低，保持低温贮存，并使从制备到使用的时间尽可能短。ASA 的水解不但影响施胶效率，而且水解物二元酸与水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子形成的盐黏性很大，会造成粘辊现象，影响纸机的正常运转。

与 AKD 不同，ASA 使用时可添加硫酸铝。在 ASA 施胶体系中加入少量的硫酸铝，铝离子与 ASA 水解的二元酸形成铝盐，可降低水解物黏性，提高施胶效率。ASA 与硫酸铝相容性好，对抄纸系统从酸性转换到中（碱）性比也较有利。使用 ASA 施胶对碳酸钙加填有利，ASA 的钙盐有疏水性，在加填碳酸钙的纸张中，ASA 不会影响施胶度。

4. 影响 ASA 施胶的主要因素^[2~7,85~87]

ASA 可添加于针叶木/阔叶木硫酸盐浆、亚硫酸盐浆、桉木浆、脱墨浆、蔗渣浆、麦草浆等纸浆与沉淀/研磨碳酸钙、高岭土、滑石粉、二氧化钛等填料组成的各种纸料系统中。因此，使用 ASA 作为浆内施胶剂的高档纸主要包括胶版印刷纸、涂布原纸、多功能办公纸、无碳复写原纸、标签纸、拷贝纸、喷墨打印纸、建筑石膏板原纸、涂布白板纸及各种特种纸等。使用中虽然 ASA 的乳化质量是获得良好施胶效果的前提，但使用环境和对象也对其施胶效果有多方面的影响。

(1) 浆种 各种浆料由于纤维特性和制浆方法的不同，其比表面积、羧基、羟基含量等物化性能也有所不同，对 ASA 的施胶效果存在影响。已经发现不同的纸浆种类对 ASA 施胶的影响与对 AKD 施胶的影响基本一致，木浆好于草浆；阔叶木浆好于针叶木浆；化学浆好于机械浆。

(2) 细小纤维与填料 细小纤维与填料由于比表面积大、难留着，其含量增加会提高对 ASA 的需求量，这一点与对 AKD 的影响基本一致。 CaCO_3 填料可作为浆料的 pH 值缓冲剂，并能与 ASA 的水解物形成憎水性钙盐，有利于 ASA 施胶，但有可能形成黏状沉淀物。

(3) pH 值 ASA 有效的施胶 pH 值范围是 5~10，比 AKD 范围宽。碱度对 ASA 与纤维反应的影响比 AKD 小，但 pH 值过高会加速 ASA 的水解，不利于施胶。

(4) 干燥温度 由于 ASA 是空气干燥型的，如果要在施胶压榨之前获得施胶，纸页被干燥到所需程度很重要。另一方面，如果干燥温度过高，可能令 ASA 蒸发脱离纸幅，黏附于烘缸上产生抄造障碍。

(5) 施胶逆转 ASA 不易发生施胶逆转，因为其反应活性高，纸页中只有少量的未反应胶料存在。但如纸页中有较多未反应的 ASA，则会水解成二元酸，降低纸页的抗水性。

(6) 加入地点 由于填料（通常是碳酸钙）具有比纤维更大的表面积，更容易吸附 ASA 乳液颗粒，而吸附在填料上的 ASA 是不能起到施胶作用的，因此要求 ASA 的加入点在填料之前。

根据国内外研究和经验，ASA 的乳化质量和使用量建议如下：ASA 乳化颗粒粒径为 0.25~3.00 μm （避免过大和过小粒子），较理想的分布范围为：0.25~1.50 μm ；无明显水解、破乳现象；高级纸用量为 0.075%~0.15%；纸和纸板用量为 0.075%~0.50%。

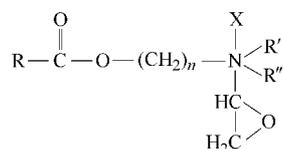
相同条件下，由分散松香胶施胶切换至 ASA 施胶的生产试验结果表明：①成纸的平滑度、表面强度明显提高，但由于添加高分子助留剂，纸张灰分明显增加，而裂断长、耐折度有所降低；②纸机运行正常，无抄造障碍；③酸性施胶与中性 ASA 施胶可以共存，且能实现稳定的不停机切换。

由于 ASA 的特性，其作为中性施胶剂用于浆内施胶具有独特的应用优势。ASA 施胶成本低、施胶反应速度快（施胶压榨前施胶度达到 90%~100%）、适用 pH 值范围宽、施胶体系转换容易（甚至可与酸性施胶剂兼容）。因此，预计 ASA 将在国内外造纸浆内施胶剂市场中占有越来越大的份额。

酸钙填料,使纸张的性能得到明显的改善。

2. 阳离子聚合型施胶剂^[88,89]

阳离子聚合型施胶剂一般由疏水性单体与阳离子单体共聚,然后对阳离子中心进一步烷基化而得。常见的有环氧氯丙烷与疏水性单体和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物、苯乙烯与马来酸酐共聚物和多乙撑多胺反应制得的阳离子化聚合物等,其典型产品的结构式为:



阳离子聚合型施胶剂与阳离子树脂型施胶剂相比,由于高聚物能形成线性/网状化合物,进一步增强了纤维与纤维的交织力,因此在施胶过程中,随着阳离子聚合胶用量的增加,可提高纸张的强度。

对阳离子聚合型中性施胶剂的研究起步要比阳离子树脂型晚。1984年,Probst和Mummenhoff等人以苯乙烯、丙烯酸甲酯等为主单体共聚得到中性施胶剂DSA,并申请了专利,该施胶剂可在pH值为7.5~9.0的范围内施胶,施胶效果良好^[4]。1986年,我国也开发了一种新型的阳离子聚合型施胶剂,该施胶剂利用传统的疏水性松香,使其与苯乙烯、二甲基氨基乙甲基丙烯酸酯反应而制成,经落叶松纸袋纸的生产试验发现,其施胶效率高于松香胶,比AKD稍低,但其耐老化性优于AKD施胶剂。该施胶剂最大的特点是具有较明显的絮凝效果和增强效果,可使纤维流失率降低2%左右,除撕裂度外,其他物理指标均提高20%~30%。1997年,Simonsen等合成了苯乙烯-马来酸酐共聚物SMA中性施胶剂,用少量FeCl₂作为沉淀剂可用于纸张的浆内施胶和表面施胶,是一种高效的浆内施胶剂。据报道,与在相同条件下以松香施胶的花旗松本色纸张对比,其断裂长增加49%~59%,耐破度可提高51%~65%,但SMA施胶剂对漂白纸浆的施胶效率较低,且会导致纸张的白度降低。1997年Katokenji合成了C₁₂~C₃₄的γ或δ内酯中性施胶剂,它是用高氯酸氧化的油酸与十八酸内酯以7:3的配比配成的混合物在阳离子淀粉中乳化而成,可用于高施胶度的纸张。同年,Brungardt等研制开发了2-氧杂环丁烷多聚体施胶剂,该施胶剂是以1,2-二氯丙醇和Pamak131及Unidyme14的混合物与乙三胺反应制得,是一种很好的疏水剂。Bernhard等人于1997年合成了环脂二异氰酸酯造纸中性施胶剂,它是利用(烷基)苯基乙醇胺在180℃/13.8MPa的条件下催化先得到烷基环己烷脒,然后再将其在氯化亚砷中进行光气化作用得到的产物于175℃/50kPa的条件下反应,最后制得脂环二异氰酸酯,该施胶剂可以在中性环境下用于纸张的施胶^[4]。

我国对阳离子聚合型施胶剂的研究较少。1998年陈家南等合成了丙烯酸-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯三元共聚物PAMS,该产品适于用作造纸工业施胶剂,但是由于其分子量不高,留着率低,只有与松香配用时才能发挥良好的施胶效果,因此还只是停留在试验阶段。1997年,出现了以甲基丙烯酸酯等为主单体共聚而成的阳离子聚合型施胶剂,其使用pH值范围广(5.5~9.0),可用作纸质餐饮具防水剂,同时还可望用作牛皮纸、纸杯原纸等重施胶纸的中性施胶剂。中性聚酯施胶剂是利用多元羧酸和多元醇进行缩聚,从而形成线性大分子或网状大分子,然后进行乳化而制得的,其中使用的多元酸是由松香经不饱和酸加成改性而成,因此该聚酯既具有合成施胶剂的反应型特征,又兼具松香的留着施胶性能。自乳化阳离子聚氨酯中性施胶剂则是以单硬脂酸甘油酯、甲苯二异氰酸酯(TDI)等进行重键加成反应而制得预聚体,再经过阳离子扩链剂扩链并引入自乳化阳离子基而制得的具有中等相对分子质量的阳离子聚合型施胶剂。这种施胶剂可在中、碱性条件下施胶,在施胶的同时能够改善纸张的其他性能^[6]。

酸性抄纸向中性抄纸转变已经是一个不可置疑的趋势,浆内施胶从天然松香到强化松香,乃至今天的高分散松香胶和合成施胶剂,造纸施胶剂已进入了多品种多元化时代,至于今后向哪一

种施胶剂方向发展, 至今仍有不同的争论。国外虽然已广泛采用如 AKD、ASA 等反应型中性施胶剂, 但其本身还存在许多不足, 日本、英国等国家还是趋向于开发松香系列的施胶剂。自定型中性施胶剂水溶性好, 对抄纸过程无负面影响, 操作难度小, 因此还是具有广阔的潜在应用前景。我国今后施胶剂的发展方向主要还应立足于我国国情, 只有适应我国国情的中性施胶剂, 才能得到普遍的应用和推广。各种中(碱)性施胶剂的特征比较见表 8-6。

表 8-6 中(碱)性施胶剂的特征比较

施胶剂的特征	AKD	ASA	自定型施胶剂	松香中性胶	阳离子松香胶
抄纸 pH 值范围	7.5~8.5	8~9	5.5~9.0	6~8	5.5~6.5
稳定性	20℃以下	易水解	稳定	稳定	易失去阳离子性
添加方法	稀释后添加	乳化后添加	稀释后添加	稀释后添加	不需稀释添加
施胶度上升	缓慢	迅速	迅速	迅速	迅速
纸的摩擦系数	下降	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化
添加量	少量(0.1%)	少量(0.1%)	0.2%以上	0.4%以上	0.35%以上
机械污染	有	有	没有	没有	没有

参 考 文 献

- 汪曾祁. 浆内施胶剂的发展研究. 造纸化学品, 1998, 10 (3): 2
- Helmer U, Johansen H (Casco Nobel AB). Aqueous dispersions, process for their preparation and the use of dispersions as sizing agents. US 4816073. 1989. 3. 28
- Scott WE. Principles of wet end chemistry. Atlanta; TAPPI Press, 1996
- Neimo L. Paper Chemistry. Book 4. In: Gulbehsen J, Paulapuro H. Papermaking Science and Technology. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999
- 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
- 胡惠仁, 徐立新, 董荣业. 造纸化学品. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 沈一丁. 造纸化学品的制备和作用机理. 北京: 中国轻工业出版社, 1999
- 凯西 J. P. 主编. 制浆化学工艺学. 第 3 卷. 叶惠莲等译. 第 3 版. 北京: 轻工业出版社, 1988
- 吕圣黎. 浆内施胶剂的发展方向. 造纸化学品, 1999, 9 (1): 16
- 王年安. 分散松香胶的制备和使用方法. 国际造纸, 2001, 20 (1): 64
- 李德军, 沈一丁. 高分散改性松香中性施胶剂. 纸和造纸, 2001, (4): 41
- 朱勇强, 谢来苏, 隆言泉. 阳离子松香中性施胶剂的研究. 中国造纸, 1994, 13 (6): 30
- 李小瑞, 张国运, 任庆海. 阳离子松香胶的制备和应用研究. 纸和造纸, 2001, (5): 38
- 叶晓春, 杨云妹. 阳离子型分散松香胶制备的初步探索. 林产化学与工业, 1994, 14 (4): 57
- 王飞, 田中浩雄, 伍忠萌. 中性松香胶的制备及施胶特性. 林产化学与工业, 2000, 20 (2): 33
- 伍忠萌, 王飞, 罗金岳等. 阳离子分散松香施胶剂的研究. 南京林业大学学报, 1999, 23 (5): 43
- 李晓, 李星纬, 赵宝昌. 自身阳离子型松香的乳化性能研究. 现代化工, 1999, 19 (8): 22
- 路嫔, 谢福斌, 梁海燕等. 阳离子分散松香胶的研制方法及途径. 化学与粘合, 2001 (2): 60
- 李淑军, 王振洪, 宋湛谦. 阳离子松香胶的研究综述. 世界林业研究, 2002, 15 (6): 32
- 班卫平, 吴祖望. 松香酸酯用于中性施胶的研究. 林产化学与工业, 1999, 19 (1): 59
- 杨崎峰, 黄崇杏, 王双飞. 自定型中性施胶剂的开发现状. 造纸化学品, 2001, 13 (6): 40
- 杨晓敏, 沈一丁. 自乳化阳离子聚氨酯中性施胶剂的合成. 中国造纸, 2002, 21 (1): 24
- 王留成. 聚酯中性施胶剂的合成与施胶研究. 纸和造纸, 2002, (3): 43
- 柳静芳, 张之东. 新型阳离子中性施胶剂. 造纸化学品, 1997, 9 (3): 24
- 王亚盛. 改性松香的探讨. 福建轻纺, 2002, (5): 10
- 张圣领. 石蜡-松香酸酯乳状液的研制. 造纸化学品, 2001, 13 (4): 28
- 陈夫山, 程传良. 高分散石蜡松香胶的制备及应用. 纸和造纸, 1995 (4): 52
- 宫晓平, 袁向文, 王会昌等. 分散松香胶的工业化生产. 河北化工, 1998, (1): 11
- 龙柱, 陈蕴智, 刘全校等. 阴离子分散松香胶和铝留着的影响因素. 中国造纸学报, 2001, 16 (1): 65

- 30 朱勇强, 钟建文, 梁文芷. 影响分散松香施胶效果的湿部化学因素. 中国造纸学报, 1997, 12 (增刊): 95
- 31 Zhang JF, Mankua C. Rosin soap sizing without mordants by immersion in size solution. Tappi J, 1997, 80 (1): 271
- 32 方碧波. 聚合氯化铝 (PAC) 用于中性施胶的研究. 湖南轻工业高等专科学校学报, 2000, 2 (1): 14
- 33 龙柱, 陈蕴智, 谢来苏等. 聚合氯化铝用于中性施胶的研究. 中国造纸学报, 2001, 16 (1): 50
- 34 刘仁庆. 中性造纸与中性施胶剂. 纸和造纸, 1998, (5): 13
- 35 Wang F, Hiroo T, Wu ZM. Preparation and sizing properties of neutral rosin size. 林产化学与工业, 2000, 20: 27
- 36 陈少平, 吴宗华. 用 XPS 解析中性松香造纸施胶中聚胺的作用机理. 造纸化学品, 1999, 11 (4): 1
- 37 吴宗华. 中性松香造纸施胶中沉淀剂的研究进展. 造纸科学与技术, 2001, (2): 14
- 38 陈蕴智, 谢来苏, 龙柱. 影响松香胶中性施胶效果的因素. 中国造纸, 2001, 20 (2): 20
- 39 翁景峥, 吴宗华. 松香施胶纸表面分析技术的研究进展. 造纸化学品, 2001, (2): 18
- 40 丁礼金. 松香合成中性施胶剂的研究. 林产化学与工业, 1992, 12 (4): 307
- 41 Sasaki Y, et al (Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha). Rosin emulsion sizing agent for paper making and method for paper sizing use the same. US 5817 214. 1998. 10. 6
- 42 Kiyosada S, et al. (Japan PMC corp) Rosin emulsion sizing agent for making paper, sizing method and sized paper. JP 2003055891 2003.02.26
- 43 Zhuang J, Bierman CJ. Neutral to alkaline rosin soap sizing with metal ions and polyethylenimine as mordants. Tappi J, 1995, 78 (4): 55
- 44 王飞, 罗金岳, 伍忠萌等. 阳离子分散松香施胶剂施胶性能的研究. 林产化学与工业, 1998, 18 (4): 55
- 45 关铿, 蔡悦胜, 韩达勤. 阳离子松香胶中 (碱) 性施胶剂在废纸纸浆造纸中的应用. 造纸科学与技术, 2002, (4): 37
- 46 Nitzman AF, et al (Plasmine Technology, Inc). Cationic dispersions for fortified and modified rosins for use as paper sizing agents. US 6042691. 2000. 3. 28
- 47 朱勇强, 石淑兰, 隆言泉. 采用聚合氯化铝和分散松香胶进行中性施胶的研究. 中国造纸, 1993, 12 (3): 42
- 48 李春生, 寿崇琦, 顾尧. C₉ 石油树脂的改性. 石化技术, 1999, 28 (2): 104
- 49 李成贵, 刘栓祥. 国内外石油树脂发展态势分析及建议. 石油技术及应用, 2001, 19 (5): 287
- 50 王树国. 国内 C₉ 石油树脂的现状与发展. 化学与粘合, 1998 (4): 237
- 51 居章林. 石油树脂生产造纸施胶剂的工艺研究. 精细石油化工进展, 2002 (9): 32
- 52 孙玉声. 石油树脂制造技术与产品加工应用. 兰化科技, 1996, 14 (1): 42
- 53 张光华. 造纸化学品. 北京: 中国石化出版社, 2000
- 54 吴养育, 张兴邦, 徐永英. XZ-9401B 型树脂施胶剂的研究. 西北轻工业学院学报, 1996, (3): 80
- 55 Fukuda M, et al (Lion corp). Petroleum resin emulsion composition. JP 03-275755. 1991. 12. 06
- 56 Tawara T, et al (Misawa ceramic chem. Co Ltd). Emulsion sizing agent for papermaking and sizing. JP 09-111094. 1997.04.28
- 57 褚夫强, 邱化玉等. 石油树脂施胶剂在木浆中的应用研究. 林产化学与工业, 2004, 24 (增刊) 119
- 58 褚夫强, 邱化玉等. 阳离子石油树脂施胶剂留着效率及影响因素的研究. 造纸科学与技术, 2004, 23 (3): 20
- 59 陈均志, 沈一丁, 杨冬梅. 石油树脂研中性施胶剂的研制. 中华纸业, 1999, (4): 59
- 60 李小瑞, 张娟. 石油树脂中性施胶剂的制备及应用. 造纸化学品, 2002, 14 (1): 24
- 61 褚夫强, 邱化玉等. 石油树脂及其作为造纸施胶剂的研究进展. 天津造纸, 2004, (2): 23
- 62 许长青. 合成树脂及塑料手册. 北京: 化学工业出版社, 1991
- 63 褚夫强, 邱化玉等. 新型石油树脂施胶剂的应用研究. 中国造纸, 2004, 23 (4): 18
- 64 褚夫强, 邱化玉等. 阳离子分散石油树脂施胶剂的研制. 中华纸业, 2004, 25 (8): 47
- 65 裴少波, 邝仕均. AKD 中性施胶剂. 中国造纸, 2002, 21 (6): 43
- 66 Davis JW, et al. A new sizing agent for paper-alkyl ketene dimers. Tappi J, 1956, 39 (1): 23
- 67 Gess JM, Lund RC. The strong bond/weak bond theory of sizing-alkyl ketene dimer and the strong bond/weak bond theory. Tappi J, 1991, 74 (1): 111
- 68 Böttorff KJ, Sullivan M J. New insights into the AKD sizing mechanism. Nordic Pulp Paper Res J, 1993, 8 (1): 86
- 69 Böttorff KJ. AKD sizing mechanism; a more definitive description. Tappi J, 1994, 77 (4): 105
- 70 Isogai A, et al. Sizing mechanism of alkylketene dimers. Part 1. Nordic Pulp Paper Res J, 1992, 7 (4): 193
- 71 Sithole BB, et al. Chromatographic methods for the determination of alkyl-ketene dimer in pulp and paper matrices. Analyst, 1995, 120 (4): 1163

- 72 Tatsuya Y, et al. Determination of neutral sizing agents in paper by pyrolysis-gas chromatograp. *Analyst*, 1992, 117 (5): 849
- 73 Marton J. Practical aspects of alkaline sizing on kinetics of alkylketene dimer reactions: hydrolysis of alkyl ketene dimer. *Tappi J*, 1990, 73 (11): 139
- 74 Bobu E, et al. Present trends in alkaline papermaking. *Cellulose Chem Tech*, 1993, 27: 225
- 75 Isogai A, et al. Effects of carboxyl groups in pulp on retention of alkylketene dimer. *J Pulp Paper Sci*, 1997, 23 (5): 215
- 76 Isogai A. Effects of cationic polymer addition on retention of alkylketene dimer. *J Pulp Paper Sci*, 1997, 23 (6): 276
- 77 Hasegawa M, Isogai A, et al. Alkaline sizing with alkylketene dimers in the presence of chitosan salts. *J Pulp Paper Sci*, 1997, 23 (8): 528
- 78 Hodgson KT. A review of paper sizing using alkyl ketene dimer versus alkenyl succinic anhydride. *Appita J*, 1994, 47 (5): 402
- 79 Bartz WJ, et al. Alkyl ketene dimer sizing efficiency and reversion in calcium carbonate filled papers. *Tappi J*, 1994, 77 (12): 139
- 80 Kim BY, Isogai A. Alkyl ketene dimer sizing of mechanical pulp. *Appita J*, 2001, 54 (2): 116
- 81 戴红旗, 张新东, 程叶红等. 麦草浆 AKD 施胶效能的影响因素. *中国造纸*, 2001, 20 (6): 15
- 82 曹春昱. 造纸中性施胶剂-烯烷基琥珀酸酐 (ASA). *中国造纸*, 2002, 21 (3): 61
- 83 郑博文. 造纸中性施胶剂 ASA 的制备、产品性能和应用. *中国造纸*, 1989, 8 (5): 22
- 84 Wasser RB, Brinen JS. Effect of hydrolyzed ASA on sizing in calcium carbonate filled paper. *Tappi J*, 1998, 81 (7): 139
- 85 Kapanen N, et al (NESTE OY). Alkenyl substituted cyclic carboxyl acid anhydrides and their application in hydrophobic paper sizing. US 5939562. 1999. 8. 17
- 86 Takeda Y, et al (Mitsubishi Oil Co, Ltd). Alkenyl succinic acid emulsion sizing agent (1). US 5639812. 1997. 6. 17
- 87 沈一丁, 李小瑞. 表面活性剂在造纸工业中的应用. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 88 Reiner E. Synthesis and application of polymer sizing agents. *Paper Technology*, 2002, 43 (6): 45
- 89 Qun J, Chen M. Octadecylamine as an internal sizing agent. *Tappi J*, 1998, 81 (4): 193

第九章 纸张强度与增强剂

强度是纸张的一种结构性质，主要取决于纸页中纤维间的结合情况和纤维本身的性质，生产中除通过调整纤维配比、利用打浆使纤维细纤维化和通过表面施胶剂的成膜性改善纸张强度性质之外，还可通过向纸料中添加增强剂来改善纸张的强度性质。与打浆对改善纸张强度性质所伴随的纸料滤水性能恶化和其他纸张性质的变化不同的是，利用增强剂改善纸张强度性质可保持纸张其他性质的相对稳定，尤其是随着纸张向低定量、薄型化方向发展，利用增强剂来改善纸张强度已经成为最重要的手段。另外，由于普通纸张中纤维间的主要结合力来自纤维素纤维间的氢键作用，遇水时氢键解体，纸张将因此失去其大部分强度，而某些纸张又需要在润湿情况下保持一定的强度性质，这时可通过向纸张中加入一种特殊的增强剂——湿强剂来使纸张获得必要的湿强度。由此，又可将纸张增强剂分为干增强剂和湿增强剂。

第一节 纸张结构和强度的形成

纸张具有层状结构，平面内纤维排列杂乱，相互交错，并以二维取向为主，层间的结合主要靠氢键和分子间力，但作用点数目远远小于层内。在纸张平面内，纤维素分子链间通过氢键结合而相互连结，这种结合通过抄纸前的打浆作用得以加强，因为打浆作用能使纤维束分离、分丝甚至切断成短纤维，使得纤维-纤维分子链间的结合点增多。加入填料后，填料颗粒具有较大的比表面积和表面极性，与纤维可以通过分子间力作用，对纸张的强度有积极作用，但加入量过多则会使纤维-纤维间结合力下降，从而使纸张的强度降低。

成纸强度受浆料纤维本身强度和纤维之间或与涂层之间结合强度及面积的影响较大，而纤维之间的结合则是纸张产生强度的主要原因，若纸页中保持大量的未结合的短纤维会导致纸页强度的降低。纤维之间的结合可以归纳为如下几种^[1~7]。

(1) 氢键 键能约为 82kJ/mol，已被证明是纤维结合的主要作用力，约 80% 的强度由氢键结合产生。因为纤维素分子上带有大量的羟基，而分子间和分子内都可以发生氢键合，当从纤维层间脱除水分子时可导致纤维充分的接触。湿纤维层形成、湿压和干燥时，相邻的纤维形成紧密接触，并且在脱除水分子之后，在纤维表面间可产生氢键结合。因为氢键具有加和性，每个纤维素结构单元有三个羟基，故加和值远远大于其化学键能。

(2) 离子键 键能约为 214~334kJ/mol。表面改性的纤维及加入的一些阴离子型聚合物，其分子链上含有可电离基团如羧基等，可与水中的高价金属离子（如铝离子、铵离子等）或与加入的阳离子电解质形成离子键产生牢固的结合。

(3) 配位键 这种结合很少，存在于能给出电子的离子或分子与具有能接受电子空轨道的离子或原子之间，通过配位键按一定的组成和空间构型形成结合。

(4) 共价键 键能约为 334~418kJ/mol。含有活性基的有机化合物或高分子可以直接和纤维形成醚键、酯键或其他牢固结合的共价键，如 PAE 的环氧基可与纤维羟基形成醚键。

(5) 范德华力 即分子间作用力，包括偶极力、诱导力和色散力，键能约为 8.28~20.07kJ/mol。当分子间距小于 0.4nm 时，开始发生相斥作用，反之则发生吸引作用。在浆中，各种添加剂之间的距离大于范德华半径，故分子间力是它们作用的主要形式。色散力是高分子作用的主要形式，且具有加和性。

(6) 物理缠结 纤维素属于刚性分子，基本呈直链型构象。长纤维之间不发生物理缠结，所以缠结主要是指加入的聚合物分子间的缠结，即柔性分子链相互缠绕，作用点可以滑移。当一条

分子链运动时，可以带动其他分子链发生相应运动，并将应力传递到整个网络上。

纸页的强度指纸页承受各种机械力时的抵抗力，一般包括抗张强度、撕裂强度、耐折强度、抗弯强度、耐破强度、表面强度、内部结合强度和压缩强度等。由于水的浸湿会对纸页强度造成较大的影响，所以将纸的强度分为干强度和湿强度，相应的有纸张干增强剂和湿增强剂。

影响纸张强度的主要因素源于纸张原料的构成和生产工艺。纸张原料中的纤维种类和纤维平均长度、填料的种类和用量以及抄造纸料的 pH 值等，均会影响纸页的各种强度。如长的针叶木纤维纸张具有比短的阔叶木纤维纸张更高的强度性能；碱性条件下抄造的纸张具有比酸性条件下更好的纸页强度。在生产工艺中，适当增大湿压榨力和打浆度有利于增加纸页强度。

从纸页强度形成的角度分析，影响纸页强度的因素主要有 4 个方面^[3~7]：单根纤维的强度；纤维间的结合强度；纤维间的结合面积；纤维的排列和分布情况，即纸页成形匀度。其中，第一项主要与原料的种类、获取纤维的制浆和漂白过程以及纤维的回用次数有关，湿部化学对其没有影响。对于第四项，纸页中纤维间的键合分布强烈地影响纸页的匀度，并受广泛范围内的机械和化学因素的影响。一般来说，差的匀度相应地影响纸页的强度，经验也表明，匀度很差的纸页不可能有好的强度。匀度还强烈地影响纸页的其他性质，造纸工作者一直力图实现良好的匀度。影响纸页成形的因素既有流体力学的作用，又有湿部胶体化学力的作用。湿部化学对纸页成形的影响主要通过控制纤维絮聚和纸料滤水来实现，过度絮聚导致团块的形成以及很差的纸页匀度，滤水过慢引起造纸机网前箱浓度升高，也给纸页匀度带来不利影响。第二项和第三项同时受抄纸工艺和湿部化学的影响。通过适当提高打浆度和湿压榨程度、在湿部添加增强剂等，均可大大增加纤维间的结合强度和结合面积，从而得到较高的纸页强度。

第二节 干增强剂

纸张强度受纤维间结合强度的大小支配^[1~7]。纤维间结合的强度与结合部内形成的氢键、共价键的数量和质量直接相关。纤维间的结合可通过纸浆的打浆、长纤维配比的增加或使用增强剂来提高。打浆通过机械作用使纤维产生变形、润胀、压溃、切断和细纤维化等，使纸浆纤维的表面积增加，细胞壁的水合作用和纤维的柔软性得到提高，纤维内部结合点增多，因此提高打浆程度可以明显提高除撕裂度外的所有强度指标。另外，纸张的破坏在大多数情况下是由于纤维间的错位引起的，因此通过增加长纤维（针叶木纸浆）的配比也可提高强度。

虽然打浆和增加长纤维配比可提高纸的强度，但也存在着如下缺点：动力消耗大；纤维滤水性降低；微细纤维增加；纸张高密度化和孔隙度减少；厚度降低伴随着挺度的下降；不透明度降低；撕裂强度变弱。若要避开这些现象提高纸张的强度，使用干增强剂是一种理想的方法。干增强剂分子结构的特点是含有多羟基、胺基或羧基的高分子聚合物，这是与纤维素分子间形成氢键结合的基础，也是干增强剂增加纸张强度的主要原因。

一、干增强剂的分类及主要品种

很多水溶性且能与纤维形成氢键的聚合物都可用作干增强剂^[1~4]，植物纤维本身就含有天然的干增强剂——半纤维素。

目前造纸工业常用的干增强剂一般有天然聚合物和合成聚合物，前者如淀粉及其改性物、壳聚糖及其改性物、植物胶等；后者如聚丙烯酰胺、乙二醛聚丙烯酰胺等。当今国际上最常用的商品型干增强剂有：淀粉衍生物（约占 95%）；植物胶（聚甘露糖半乳糖，约占 2%）；合成干增强剂（约占 2%）；其他增干增强剂，例如可溶性纤维素衍生物、湿强树脂、聚乙烯醇和胶乳等，使用量约占 1%，这些物质一般用于特种纸。

用作干增强剂的高分子聚合物带有与纤维素能形成氢键的活性基团或与显负电性的纤维素能形成静电结合的离子基团，有的聚合物二者兼有。天然聚合物一般是非离子化的，对纸页几乎不产生任何增强效果，作为纸张干增强剂使用的多为其改性产物，它不但提高了聚合物的留着性，

而且加入量很少即可达到较好的增强效果。

二、干增强剂的作用机理

干增强剂^[1~8]在造纸工业中已广泛应用,对其增强机理,有好几种观点,但都属于假设性质。20世纪70年代末,Davison对增强剂作用机理的各种不同观点进行了较为系统的研究和综述,但他并没有倾向其中的任何一种观点。他指出因为纤维本身的强度是由其组成的纸张强度的2倍以上,所以真正决定纸张强度的是纤维-纤维的结合强度。他同时指出,纸张强度也受到纤维自身强度的影响,这是因为纸页中存在完整的纤维。所以他得出结论:要提高纸张强度,必须从提高纤维-纤维的结合强度着手。

1989年,Page通过研究后得出了与Davison类似的观点,即纸张强度既受纤维自身强度的影响又受到纤维之间结合强度的影响,他通过对纸的抗张强度的研究,得出了一个抗张强度方程: $1/T=1/Z+1/B$,对纤维自身强度和纤维间的结合强度各自做了基本的研究。纸张的抗张强度 T 是由纸张的零距抗张强度 Z 和纤维间的结合强度 B 决定的,而零距抗张强度是纤维自身强度的表征^[9]。后有研究者应用Page抗张强度方程,明确了对纤维间的结合强度 B 的认识,而且确认阳离子淀粉、聚丙烯酰胺和聚酰胺环氧氯丙烷树脂(PAE)等都是通过提高纤维间的结合强度 B 达到了使纸张增强的目的^[10]。

Moller认为阳离子淀粉增加了纤维之间结合键的数目。他对添加了阳离子淀粉增强剂的纸页分别进行空气干燥和冷冻干燥并进行比较,结果发现,冷冻干燥纸页的强度比空气干燥的纸页有很大程度的提高,证明了阳离子淀粉纤维间结合键数量增加。阳离子淀粉的阳离子性质,也使纤维间结合点增加。Moller同时指出,阳离子淀粉也有效增强了加助剂之前就已经存在的纤维-纤维间的结合强度。Stratton和Colson还认为增强剂的离子性对增强效果非常关键^[11]。他们是通过直接测量纤维-纤维间的强度得出这一结论的。他们发现,在阳离子和阴离子聚电解质之间形成的离子键的强度,至少与由聚电解质在纤维表面之间形成的共价键的强度一样大。增强剂改变了纤维间的结合区域,从纤维细胞壁的 S_1 层改变到了 S_2 层,因此提高了纤维间的结合强度。他们的测量结果显示纤维素纤维的最外层对于纤维-纤维结合键的强度有明显影响。Stratton和Colson同时指出,纤维表面的聚电解质的数量不足以在纤维之间形成一层聚合物膜,尽管聚电解质确实增加了纤维间的结合点。

虽然人们对纸张的干强度及其作用机理已做了大量的研究,并且对助剂增强机理的研究已经深入到纤维细胞壁的次生壁的 S_1 、 S_2 层,但遗憾的是尚没有一个完整系统的理论对干增强剂的作用机理做出令人信服的解释^[12]。由于增强剂增强机理的复杂性,仅仅测量零距抗张强度的变化、用光散射系数表征纤维间结合面积的变化等研究,可能对某一种助剂的应用有指导性意义,但对干增强剂的增强机理给出合理解释是比较困难的。尽管目前国内外对干增强剂作用机理的研究并不十分活跃,但是由于干增强剂的应用日益广泛,其增强机理的研究成果对增强剂的开发和应用具有指导性意义,人们可以预见,随着基础学科的研究突破和新的分析手段如原子力显微镜(AFM)等的应用,对干强剂作用机理的研究一定会取得突破性进展。

目前对增强剂的增强机理的看法集中在3个方面。一种机理认为纤维间的结合力是影响纸页强度的最重要因素,纤维间的结合力很多,但主要是氢键结合力。氢键通常是一个 $O-H\cdots O$ (或 N)的直链,因为只有直链才能吸引得最牢,这是氢键的方向性。 $O-H$ 的平均距离是 0.1nm , $H\cdots O$ (或 N)的平均距离大约是 0.18nm 。纤维中的羟基遇到负电性的原子时会形成氢键,但并不是所有的羟基都能形成氢键结合。纤维内部的羟基只有 $0.5\%\sim 2\%$ 能形成氢键结合,而 98% 以上的羟基是以结晶区或无定型区的形式组成氢键结合,仅体现纤维本身的强度。

纤维素纤维形成氢键的能力取决于纤维素羟基。打浆时,由于浆料的浓度很低,纤维之间的距离很大,不能直接形成氢键结合,而是通过水分子作用,由水分子和纤维羟基形成氢键。纤维之间通过水分子形成的水桥,借助于水的表面张力,经过压榨、干燥后脱除,纤维-纤维间脱水

距离至 0.18nm 以内时形成直接连接的氢键结合。干燥过程中纤维之间形成的氢键结合使纤维在没有黏合剂的情况下赋予纸页一定的强度。

干增强剂例如淀粉、聚丙烯酰胺、植物胶等，通过几种机理发挥作用。机理为，这些干增强剂能够提高纤维间的结合，是因为淀粉的游离葡萄糖羟基、聚丙烯酰胺的胺基及植物胶的游离聚甘露糖半乳糖羟基等，都能够与纤维表面纤维素分子形成氢键结合，增补纤维间在结合区域自然形成的氢键的数目，这是纤维系统的一种化学水合作用。磨浆可以水化纤维，但是在这个过程中纤维会变软变短。一些阳离子干增强剂可以直接与纤维形成静电吸附结合，而一些阴离子干增强剂也可以通过 Al^{3+} 等和纤维形成静电吸附结合，且长链高分子可同时贯穿若干个纤维和颗粒形成物理缠结与吸附，这些作用都有利于纸张的增强。

第二种机理认为干增强剂也是纤维的高效分散剂，能使纸浆中的纤维分布更均匀，可以改善纸页成形，提供更加均匀的纤维之间的结合，使纤维间及纤维与高分子之间结合点增加，从而提高干强度。

第三种机理一般认为不十分重要，主要是干增强剂能够提高细小纤维留着和纸页滤水，从而改善湿纸页的固结。

上述几种机理相互关联，其中第一种机理，尤其是氢键结合力的增加，是干增强剂使纸张强度增加的主要原因。干增强剂可以增加纸中纤维间的结合力，因而提高了以结合力为主的强度指标，如断裂长、耐折度、Z 向强度、挺度、表面拉毛强度、抗压强度等，增加撕裂度，会使撕裂度、压缩性、柔软度等降低。

三、淀粉类干增强剂

淀粉是一种聚糖化合物^[13]，存在于植物的种子、块茎、根、果实中，是绿色植物进行光合作用的产物，属于高分子碳水化合物类^[2]。用于造纸工业的主要有玉米、马铃薯和木薯淀粉。不同植物的淀粉性状也不相同。淀粉同植物纤维素一样，由葡萄糖分子基本结构单元构成，与纤维素有很好的亲和性。淀粉有两种结构：直链淀粉和支链淀粉。普通淀粉中约有 20% 的直链淀粉，它的葡萄糖单元之间以 α -1,4 糖苷键相连，分子量为 $3.2 \times 10^4 \sim 1.6 \times 10^5$ ；支链淀粉是葡萄糖单元之间以 α -1,4 糖苷键相连为主，同时支链和主链以 α -1,6 糖苷键连结，分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ 。天然淀粉属水溶性高分子物质，具有资源丰富、价格便宜、供应稳定、使用方便、可化学改性及生物降解等优点。近年来，为适应现代造纸工业新技术、新工艺的要求，对原生淀粉通过化学、物理、生物等方法进行改性，得到了性能更优、使用更方便、适应性更好的变性淀粉。目前，它已成为造纸工业提高产品质量、降低生产成本不可缺少的造纸化学品。其中用作造纸增强剂的主要有：阳离子淀粉、阴离子淀粉、两性淀粉及多元变性淀粉、接枝共聚淀粉等。

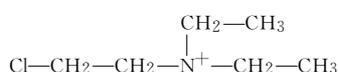
1. 阳离子淀粉

淀粉与胺等化合物反应生成含有胺基和铵基的醚衍生物，该生成物带正电荷，称为阳离子淀粉^[13~23]。它是一类很重要的淀粉衍生物，其实用性的关键在于它对带阴电荷物质的亲和性。阳离子淀粉品种繁多，Paschall 将其分为叔胺烷基醚、嘧啶类淀粉醚（包括季铵、嘧、铊衍生物）、伯或仲胺烷基醚和杂类（如亚胺等淀粉醚）。

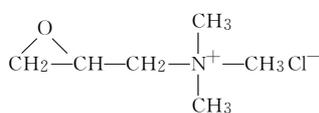
阳离子淀粉具有以下优点。(a) 其对带负电性的纤维、填料等吸附作用很强且不可逆，能明显提高抄纸时细小纤维和填料留着率，增加纸页的干、湿强度。(b) 阳离子淀粉的糊液在冷水中具有润胀能力，具备进一步加工生成新的变性淀粉的条件。(c) 阳离子淀粉的糊化温度随取代度升高而降低，不容易出现分层现象，因此在造纸工业中被广泛用作浆内添加剂、表面施胶剂及涂布黏合剂。目前，阳离子淀粉醚仍在继续发展，但叔胺烷基醚和季铵烷基醚是主要的商品淀粉。由于叔胺烷基淀粉醚只有在酸性条件下呈阳离子型，使用受到一定的局限，一般适用于酸性条件下的抄造系统；而季铵型的阳离子性较强，可在较大的 pH 值范围内使用，随着抄纸工艺向中碱性方向过渡，季铵型阳离子淀粉会有更加迅速的发展。

在淀粉的基本组成单元葡萄糖中，2、3、6 碳原子上各有一个活性羟基，这是淀粉可以阳离子化的基本原因。衡量阳离子淀粉变性程度的主要指标为取代度（DS），即指每摩尔葡萄糖基上的活性羟基被其他基团取代的摩尔数，淀粉理论上的最大取代度为 3。造纸工业中所用的阳离子淀粉的取代度一般为 0.01~0.07，即每 100 个脱水葡萄糖单元含 1~7 个阳离子基，这表示每个淀粉分子含有大量的阳电荷。实际使用时，如以提高强度为主要目的，可选择取代度较低的产品；如果是助留助滤为主要目的，应选择取代度较高的阳离子淀粉；如果要兼顾增强和助留助滤作用，则应选择取代度中等的阳离子淀粉。对于填料用量少或不加填料的纸张，一般使用较高取代度的阳离子淀粉，并且用量较少。在选择阳离子淀粉品种时，除考虑取代度外，必须考虑使用工艺，调整加入量和加入地点，且要和其他化学品有良好的相容性，否则会影响其使用效果，甚至产生副作用。

可用叔胺或季铵基对淀粉进行阳离子化^[1~3,13]，最常用的叔胺化试剂是 2-氯乙基二乙基胺，季铵化试剂是 2,3-环氧丙烷三甲基氯化铵，其结构式分别如下。



2-氯乙基二乙基胺



2,3-环氧丙烷三甲基氯化铵

叔胺基的阳电性与 pH 值有关，当 pH 值大于 7 时阳电性下降。季铵基在 pH 值 4~10 的范围内均能保持其阳电性。

当前，阳离子淀粉的生产主要是利用含有季铵基的环氧试剂在较高的 pH 值和温度下与淀粉进行醚化反应制成淀粉醚，主要有湿法、干法、半干法 3 种制备方法。

(1) 湿法制备工艺 一般是采用氢氧化钠与醚化剂的摩尔比为 2.6 : 1、醚化剂与淀粉的摩尔比为 0.05~1.35 的淀粉悬浮液在 50℃ 左右反应约 4h，转化率约为 84%。该工艺反应条件温和，生产设备简单，反应转化率比较高，但要求醚化剂纯度高，后处理困难，且三废问题突出。

(2) 干法制备工艺 将淀粉与化学试剂掺和，60℃ 左右干燥至基本无水 (<1%)，于 120~150℃ 反应约 1h 得产品。反应转化率约为 40%~50%。该工艺的优点是对醚化剂的纯度要求不高，不必添加催化剂和抗凝剂，无需后处理，基本无三废；缺点是反应转化率低，对设备要求高，高温易引起淀粉的解聚。

(3) 半干法工艺 结合上述两种工艺的优点，用碱催化剂与醚化剂一起和淀粉均匀混合，在 70~80℃ 反应 1~2h，反应的转化率可达 75% 以上。

阳离子淀粉的应用效果与应用技术密切相关。研究表明，根据取代度的不同，漂白化学浆纤维能够吸附 2%~4% 的阳离子淀粉，沉淀碳酸钙能吸附 3%~4% 的阳离子淀粉。当达到饱和和吸附值后，淀粉就不再吸附到湿部组分上。淀粉主要吸附在何种湿部组分上，与该组分的动力学表面积密切相关，表 9-1 列出了一些湿部组分的流体动力学表面积和对取代度为 0.042 的阳离子淀粉的吸附饱和值。

表 9-1 纸料组分的流体动力学表面积与阳离子淀粉的吸附饱和值 (DS 为 0.042)

吸附物质	流体动力学表面积 /(m ² /g)	饱和值 /(mg/g)	吸附物质	流体动力学表面积 /(m ² /g)	饱和值 /(mg/g)
纤维组分	1.2	16	填料瓷土	2.0	17
混合浆	2.1	42	涂料瓷土	12.0	59
细小纤维组分	8.0	65			

通常阳离子淀粉的添加量为湿部固形物的 0.2%~2.5%。当用量小于 1% 且不利因素影响较小时，淀粉的吸附率接近 100%，且一旦吸附上，就很难脱离开。造纸的纤维和填料悬浮在水中显电性，很容易与阳离子淀粉的分子相互吸附，且即使用高温 (95℃) 的热水处理，约 90%

以上的阳离子淀粉仍会牢牢吸附在纤维上。阳离子马铃薯淀粉对纸浆不同组分的吸附程度如表 9-2 所示。

表 9-2 阳离子马铃薯淀粉在模拟高级纸配料中的分布（吸附效率为 95%）

组 分	组 成	吸 附			淀粉含量/%
		强度	数值	比率/%	
纤维	0.69	1	0.69	33	0.57
细小纤维	0.15	5	0.75	37	3.0
瓷土	0.16	4	0.64	30	2.2
纸料	1.0				1.2

注：淀粉添加量为 1.3%，浆料的 pH 值为 5.0。

表 9-2 的数据表明，所添加淀粉的 1/3 吸附于约占纸料 70% 的长纤维上，其余淀粉几乎等地分布于细小纤维和填料上。如果纸料中的细小纤维和填料比例增大，将导致被纤维吸附的淀粉量减少，势必影响淀粉的增强作用。

阳离子淀粉的电荷密度和添加量在淀粉吸附中具有重要的作用。天然淀粉由于与纤维的吸附作用很小，因而在纤维上的留着很少。将正电荷引入淀粉分子中使其与带负电荷的纤维产生吸引力，可使吸附速度和吸附量增大。吸附是阳离子淀粉的电荷密度和添加量的函数。当取代度较低时（如 DS 约 0.02），吸附作用随电荷密度的增加而增大，这是由于淀粉分子与纤维表面的吸引力增加。当淀粉的电荷密度很高时，纤维表面被阳电荷饱和，淀粉与纤维表面的吸引力下降。淀粉的添加量越大，吸附达到最大值越快。因此为了获得阳离子淀粉的高效率，在应用时必须同时密切注意它们的添加量和电荷密度，这是阳离子淀粉用量范围很宽（0.2%~2.5%）的原因。另外，纤维吸附阳离子淀粉的能力与纤维的羧基含量（阴离子性）密切相关，羧基含量越高，吸附的淀粉量越大。因此可以通过增加纤维表面的阴离子特性来提高对淀粉的吸附作用，例如纸料的 pH 值从 4 增加到 9，可大大提高纤维对淀粉的吸附能力。由酸性造纸转变为碱性造纸时，可以观察到这一现象。

总之，纤维的表面积、纤维的表面电荷、淀粉的电荷密度和淀粉的加入量等对于纸料组分对淀粉的吸附留着具有重要作用。浆料浓度、混合条件、停留时间以及其他添加剂等因素也具有一定作用。由于淀粉（或任何增干强剂）的快速和完全的留着是其有效应用的关键，因此实际应用时必须充分了解上述各因素对淀粉（或其他增干强剂）的吸附留着的影响。

此外，湿部组分和淀粉的加入顺序及加入地点对阳离子淀粉的使用效果也会产生重要影响。当淀粉吸附在长纤维上时，会获得最佳增强效果。也可将淀粉加入填料中，虽然会影响纸张的不透明度，但是可以通过絮聚填料消除强度的损失。在纸机湿部添加增干强剂比在表面施胶中添加增强效果更显著，因为淀粉应该分布于纤维之间，而不是在纤维周围，而增干强剂的作用来源于增加纤维间结合面积或结合数目。在纤维间的结合强度超过纤维本身的强度之前，通过增加结合强度能够提高纸的干强度。

阳离子淀粉与纤维之间的反应瞬间即可完成，因此采用正确的操作工艺十分重要^[1~7,13]。为了取得良好的效果，应注意以下事项。

(1) 浓度 为了保证淀粉能与纤维充分均匀的作用，均匀混合是前提，阳离子淀粉糊的浓度应低一点，以防止因不均匀的局部吸附而产生局部过度絮凝作用，影响纸张的匀度和强度。实际使用时，阳离子淀粉糊的浓度一般不高于 1%。对高取代度阳离子淀粉，因其电荷密度较大，吸附作用较强，最好稀释到 0.5% 左右使用。

(2) 用量 阳离子淀粉的用量一般为 0.2%~2.5%，主要取决于浆料品种、应用条件、使用目的等。以助留助滤为主要目的时，添加量可适当少些，而作为增强剂时，用量可适当大些。高取代度产品用量少些，低取代度产品用量大些，草浆用量比木浆用量高一些。

(3) 加入地点和顺序 阳离子淀粉的加入位置与使用目的和使用效果有着密切的关系。当用量一定时,增加淀粉和纸浆的接触时间,提高搅拌速度有利于提高纸张的干强度;反之,减少接触时间,降低搅拌速度,则有利于助留。因此,要获得较好的增强效果,阳离子淀粉糊可在成浆池或调浆箱处加入。而要取得较好的助留助滤效果,则添加位置应尽可能靠近网前箱。如果需要同时得到比较好的增强和助留效果,可选择在不同部位同时加入。总之,为了取得满意的使用效果,在实际应用时可根据纸厂的设备条件和湿部条件而定。

(4) 硫酸铝的影响 在酸性造纸条件下,需要加入硫酸铝来调节浆料的 pH 值。硫酸铝的加入量和加入顺序对阳离子淀粉的使用效果影响很大。由于铝离子带有强正电荷,若先于淀粉加入,它可能先被纤维和填料吸附,就会妨碍阳离子淀粉对其吸附作用,导致淀粉留着率下降,增强效果降低。因此,硫酸铝应在阳离子淀粉加入后再添加。

(5) 糊化 将阳离子淀粉配成 1% 左右的水溶液,加热到糊化温度使分子链与水发生溶剂化作用,形成均一水合的胶质溶液,与浆料搅拌均匀后,加入其他助剂再进行抄片。

(6) 与阴离子助剂的配伍 阳离子淀粉对阴离子助剂具有良好的留着效果,但应避免其与强阴离子性的助剂直接接触,如 VBL 荧光增白剂和某些染料,以免发生局部絮凝作用,从而影响离子型助剂的使用效果。一般情况下,阳离子淀粉和阴离子助剂应拉开添加的距离和添加的时间。

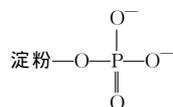
2. 阴离子淀粉

阴离子淀粉^[13]是淀粉分子上的活性羟基被磷酸及其盐类等酯化或被氧化成羧基,使淀粉衍生物在水中离解带负电荷。阴离子淀粉包括磷酸酯淀粉、带羧基及磺酸基的淀粉、黄原酸酯淀粉及既带羧基又带羧基的氧化淀粉等。这些衍生物由于在淀粉分子链中引入了较大的亲水性取代基,比起未变性的淀粉有较低的胶化温度、良好的分散性能、高黏度及抗退减作用,其溶液具有良好的透明度和稳定性等优点。对于湿部添加,工业上使用的阴离子淀粉主要是磷酸酯淀粉、氧化淀粉和羧甲基淀粉。

在正确的使用条件下,阴离子淀粉能被纸料完全地留着,因而提高细小纤维、填料和胶料的留着率,改善滤水性,提高纤维结合强度。但是由于抄纸系统正在由酸性转变为中性和碱性,因而阴离子淀粉在湿部的应用减少。

(1) 磷酸酯淀粉 目前制备磷酸酯淀粉的方法主要有 3 种:与无机磷酸盐反应;与含氮试剂、磷酸盐反应;与有机的含磷试剂反应。制取磷酸酯淀粉时的反应条件会明显影响产品的性质。反应温度和时间、pH 值、原淀粉和磷化试剂的品种及添加量等不同将会生成不同特性的产品,通过改变反应条件可以制造出具有各种特性和用途的系列产品。

磷酸酯淀粉是最重要的淀粉衍生物之一,结构式可表示为:



作为造纸湿部添加剂,它可以改善浆料的助留助滤效果,提高纸张的耐折度、拉毛强度、裂断长、挺度和平滑度等。在不加填的纸张中,加入磷酸酯淀粉的目的是为了提高细小纤维的留着率及纸张物理强度,加入顺序为胶→磷酸酯淀粉糊→硫酸铝。在加填的纸张中,加入磷酸酯淀粉的目的是为了提高填料留着率及纸张物理强度,加入顺序为胶→硫酸铝→磷酸酯淀粉糊与填料的混合浆。两种情况下的加入地点是一样的,间歇添加时的加入点为配料池,而连续添加的加入点为打浆池或网前箱。

磷酸酯淀粉用作造纸湿部添加剂的作用原理如图 9-1 所示。磷酸酯淀粉带阴离子电荷,而纸浆中的纤维和填料也带负电荷,但由于酸性造纸体系中有硫酸铝存在,硫酸铝中的铝离子带正电荷,能起到架桥作用,湿纤维、填料与磷酸酯淀粉依靠静电引力相互吸引,起到增强和助留助滤作用。因此,磷酸酯淀粉在无铝离子或其他强正电荷物质存在的造纸体系中不能用作湿部添加

剂。一般情况下，纸浆中必须有至少 1% 的硫酸铝存在。

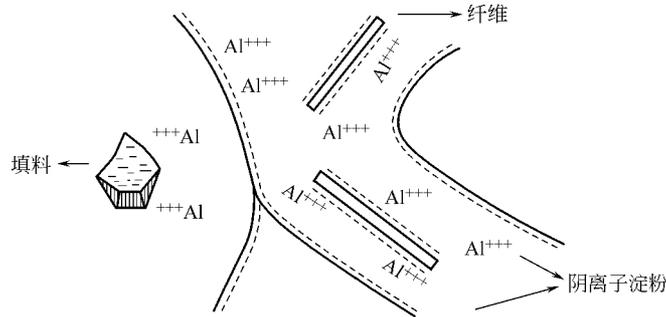


图 9-1 磷酸酯淀粉在造纸湿部应用作用原理

(2) 氧化淀粉 氧化淀粉多用次氯酸盐在碱性条件下与淀粉反应制成，次氯酸盐的有效氯在 6%~9% 之间，用量根据具体需要而定。也可以用其他的氧化剂，如 H_2O_2 、高碘酸盐等。经氧化后的淀粉带有羧基和羰基，呈负电性，应用于造纸可提高纸张表面的平滑度和强度，但由于它与纸浆中的铝离子配合能力低，在高档纸的生产中已逐步为阳离子淀粉及其他本身留着率高的淀粉所取代。氧化淀粉再经酯化、醚化、复合处理，制得性能更优的淀粉，有较广阔的前景。

(3) 羧甲基淀粉 (CMS) 羧甲基淀粉是淀粉在碱性条件下与一氯醋酸或其钠盐起醚化反应制得。随着取代度的增加，产品胶化温度下降。在较高取代度时，冷水可溶。用作干增强剂的羧甲基淀粉，其相对分子质量不能过大，否则会产生过度絮凝现象，导致纸张的匀度下降，增强效果也不理想。

3. 两性及多元变性淀粉^[13]

自 20 世纪 50 年代以来，阴离子和阳离子变性淀粉作为湿部助剂、层间增强剂、表面施胶剂及涂布黏合剂等已广泛应用于造纸工业，但是随着纸机湿部及造纸技术和装备的发展变化，它们的应用出现以下方面不足。(a) 白水循环的封闭程度不断增加导致抄纸系统的盐含量积累，使单一离子型变性淀粉应用效果下降。(b) 阳离子淀粉的长期和大量应用导致抄纸系统的过阳离子化。(c) 造纸系统使用多种离子型化学添加剂（硫酸铝、增白剂等）导致单一离子型变性淀粉的应用效果大大降低。(d) 废纸回用和草类纤维的应用以及白水封闭循环，使抄纸系统成分复杂化，也会明显降低单一离子型变性淀粉的应用效果。

为了解决上述问题，人们又研制出两性淀粉及多元变性淀粉。两性淀粉是指既含有阳离子基团又含有阴离子基团的淀粉，是在阴离子淀粉、阳离子淀粉和非离子淀粉等的基础上发展起来的新型淀粉衍生物，其独特的性质及主要作用机理如下。(a) 比单一离子型淀粉所适应的 pH 值范围更宽且电荷基本平衡，那些未被留着的淀粉随白水排出后再循环使用白水时，不会失去电荷平衡，加入量也不会影响纸浆的 Zeta 电位，纸厂可根据需要加入至满意为止。(b) 能够吸附系统中的金属离子 (Ca^{+} 、 Mg^{2+} 等)，消除其对淀粉应用的干扰。(c) 由于淀粉链同时含有阳离子和阴离子基团，阳离子基团可以和纤维直接作用，而阴离子基团可与系统中的其他阳离子助剂结合沉淀或通过 Al^{3+} 与纤维形成配合键，使两性淀粉形成伸展的三维网络结构，因而增加纤维间结合的机会。(d) 可以避免阳离子淀粉可能产生的纸料系统过阳离子化。(e) 可用于含有纤维、细小纤维、填料、胶料、染料和各种助剂等的复杂的纸料系统。纤维常常带负电荷，很容易吸附阳离子淀粉，也易吸附其他带正电荷的物质，这会减弱淀粉与纤维的吸附，而两性淀粉中的阴离子基团能给予弥补。

用作造纸增强剂时比阳离子淀粉能更有效地提高纸页强度、填料和细小纤维的留着以及纸机的滤水，进而提高纸机的车速，减少白水负荷，更有利于酸性抄纸向中、碱性抄纸的转变。

两性及多元变性淀粉的制备常常分步进行，避免不同离子特性的反应试剂（相互作用，失去

活性)。利用不同的反应基团、配比和工艺条件,可制得功效不同的产品。用作造纸增强剂的两性及多元变性淀粉的制备一般采用首先对淀粉阳离子化,再通过碱性醚化而产生磺酸基、羧酸基或者是酯化而产生磷酸酯基。也有先导入阴离子,再对其进行醚化来制备两性淀粉的,如在碱存在下,用卤烷基羧酸、丙烯腈、丙烯酰胺等处理淀粉而导入羧基,然后用 3-氯-2-羟丙基三甲铵氯化物阳离子化得两性淀粉。

两性淀粉由于其显著特点和应用性能,已越来越受到造纸研究者和造纸企业的重视,但其制作工艺复杂,工时长,原材料成本高,质量控制难度大,而且还存在不同试剂的相互抵消作用及产品纯化和三废治理等问题,因而其价格昂贵,因此,制备高效价廉的两性及多元变性淀粉已逐渐成为世界各国的努力方向和攻克目标。

4. 接枝共聚淀粉^[1~5,13]

淀粉与其他单体或聚合物(如丙烯酰胺、丙烯酸酯、聚乙烯亚胺等)接枝共聚可制得造纸用增强剂、助留助滤剂。接枝共聚方法有 3 种,即游离基引发法、离子型引发法和辐射引发法,目前以游离基引发法为主。引发剂有过硫酸铵、硝酸铈铵、高锰酸钾等,其反应机理是引发剂(自由基)进攻淀粉大分子,通过夺氢反应产生淀粉大分子自由基,然后引发烯类单体的接枝共聚反应。

淀粉接枝共聚物与阳离子淀粉相比能更好地发挥增强作用和助留效果,同时在环境保护方面起着重要的作用,如淀粉与丙烯酰胺接枝共聚物的应用可以减少人类对石油化工产品的依赖性;微生物对淀粉的作用可使其聚合物得以降解,从而降低白水对环境的污染程度等。淀粉接枝共聚物具有淀粉和接枝高分子链两者的性质,随接枝百分率、接枝频率和接枝高分子链平均分子量的大小而有所不同。接枝的合成高分子有的为水不溶性,如聚丙烯腈、聚丙烯酸甲酯等;有的为水溶性,如聚丙烯酸、聚丙烯酰胺等。用作造纸增强剂的一般为水溶性的接枝淀粉。

可用作造纸增强剂的接枝淀粉有很多种,如二甲基二烯丙基氯化铵接枝共聚阳离子淀粉、丙烯酰胺接枝共聚淀粉、丙烯酰胺和阳离子单体共聚接枝淀粉、聚乙烯亚胺接枝淀粉等。淀粉接枝共聚物具有以下优点。(a) 合成工艺简单,反应条件温和,副反应少,原料易购,生产成本低,是理想的增强、助留、助滤添加剂。(b) 具有淀粉和接枝高分子链的双重特性,同接枝单体的均聚物相比,产品浓度高,黏度低,存放稳定,价格低,也比阳离子淀粉价廉,助留效果却比接枝单体均聚物和阳离子淀粉好得多。(c) 使用方便,不需要昂贵的糊化釜,操作简便,不会产生糊网粘缸现象。

由于接枝淀粉共聚物具有以上特性,且不污染环境,预计在造纸工业领域的应用将会有广阔的前景。

淀粉接枝共聚的研究方向主要是开发新品种、新工艺、新技术,降低生产成本和提高产品性能。具体研究主要集中在以下几方面。

(1) 新型引发剂的开发 就目前几类引发剂相比较, $\text{CAN-S}_2\text{O}_8^{2-}$ 复合体系更有优势,继续研究开发高效、廉价、无污染、使用方便的引发剂仍十分重要。

(2) 接枝共聚物的改性 如将接枝共聚物与亚硫酸氢钠在一定 pH 值下加多聚甲醛发生磺甲基化反应;将接枝共聚物在碱性条件下加入甲醛和二胺进行胺甲基化反应;将接枝共聚物水解使其由非离子性变为阴离子等。

(3) 新型结构接枝共聚物的开发 如淀粉-PAM 接枝共聚物中,由于丙烯酰胺的接枝活性很大,反应有时难以控制,因此,可以先对淀粉进行离子化,产生阳离子、阴离子甚至两性淀粉后,再与丙烯酰胺或其他单体等进行接枝共聚反应,在共聚物中引入非离子或两性基团等。

(4) 新的合成原理与工艺 如 PAM 发生 Hofmann 重排反应的同时,产生异氰酸酯基,其活性很高,易与淀粉中的羟基反应,形成淀粉接枝共聚物。在合成工艺上用反相乳液法合成的产品,具有稳定性好、溶解性好、固含量高、可直接应用等优点。

5. 造纸湿部影响淀粉使用效率的因素

由于多种助剂的加入使造纸湿部变得异常复杂，淀粉的使用效率也受到以下各种因素的影响^[1~7]。

(1) 湿部淀粉效率的度量 作为增强剂使用的湿部淀粉其目的在于增加纸张的干强度，因此成纸强度的测定结果，是表示淀粉的使用效果最重要的参数之一。

淀粉影响纸张的强度，特别是 Z 向强度。纸的结构为很薄的纤维网络，增加结合数目有助于纤维在 Z 向相互结合，但是即使不用淀粉，Z 向也存在足够的结合以阻止纤维在 x、y 方向的滑动。随着淀粉量的增加，Z 向结合强度几乎呈直线上升。如果淀粉的留着受到干扰，会立即影响到 Z 向强度的提高。

对于纸板和瓦楞纸，淀粉能够增加其耐破度和环压强度，它们是 Z 向和 X、Y 平面强度的表征。淀粉也能够增加纸的抗张强度，虽然这种作用不很明显，但能够从纸张断头的减少和纸页总强度的增加观察到抗张强度的提高。

由于淀粉将纤维和细小纤维更紧密地结合到纸的表面，因此增加其用量能够大大改善纸张印刷时易掉毛掉粉的不良现象。淀粉在纤维之间形成化学键，限制了纤维彼此间的相对移动，因而也可改善纸的挺度。

通过测定结合到纸张中的淀粉量也可表征淀粉的使用效率。如果纸张中含有与最初加入量相同或几乎相同的淀粉量，则说明淀粉很好地发挥了作用。纸张中淀粉含量的测定可以采用盐酸抽提的方法，抽提液加入碘后会出现颜色，然后用分光光度计测定其吸光度，由此计算出纸张中的淀粉含量。

通过测定淀粉的留着率也可以衡量其使用效率。淀粉留着量的增加对获得理想增强作用有重要影响。具体方法是测定水中的游离淀粉量和纸中的淀粉量，并将这些测定值与最初的加入量进行比较来衡量淀粉的留着。如果水中的淀粉量很高，则表明淀粉留着不佳。在某些情况下，湿部淀粉的留着是难以确定的，因为经涂布或表面施胶的损纸回用引入的淀粉，会使上述湿部淀粉的测量结果受到影响。

另外，不洁系统中存在的大量阴离子有害物质（也称阴离子垃圾）会影响淀粉的使用效率，其主要来源于植物原料，尤其是磨木浆、热磨机械浆（TMP）以及再生浆。阴离子干扰物在纸机白水循环中不断积累，白水循环系统越封闭，这种积累越严重。阴离子干扰物能与阳离子添加剂（如阳离子淀粉和阳离子助留剂）发生作用，降低这些化学品的使用效率。这些物质也容易粘到网子和毛布上，情况严重时堵塞，因而产生一系列问题。在加入阳离子淀粉之前，加入捕捉剂可以获得明显的协同作用。一是淀粉对纤维和填料的良好吸附，这意味着较高的总留着率；二是可以提高纸的强度，因为淀粉在纤维间形成连接，而不是与阴离子干扰物作用。典型的捕捉剂有聚合氯化铝、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚丙烯酰胺和聚乙烯亚胺，淀粉基的捕捉剂也是有效的阴离子干扰物消除剂。

(2) 淀粉本身的影响 为了更好的发挥淀粉与纤维的结合作用，在加入纸料之前必须使淀粉转变为在冷水中可溶或可分散的状态。由于淀粉只能溶解在热水中，因此必须通过蒸煮对淀粉进行糊化。

变性淀粉的电荷密度也会对其使用效率产生重要影响。阳离子淀粉的取代度通常为 0.02~0.05，阳离子化度可根据湿部条件来选择。它受添加量和纸料组成的影响，同时又对纸料的离子性和含量产生影响，其中包括阴离子干扰物存在的量。要想选择合适的淀粉种类及其加入量，应该首先在实验室进行实验，测定它们对纸料留着率、离子性和 Zeta 电位的影响，根据经验，纸料的离子电荷和 Zeta 电位应该接近零并偏向负的一侧。

阳离子淀粉的电荷密度很低，但是由于加入量较高，它们对纸料系统的离子性具有影响。表 9-3 比较了各种阳离子聚合物的电荷密度，每种聚合物带入系统的静电荷可以根据表中所示的电

荷密度和实际加入量进行计算。

表 9-3 各种阳离子聚合物的电荷密度

聚 合 物	电荷密度/(meq/g)	聚 合 物	电荷密度/(meq/g)
阳离子淀粉(取代度 0.035)	0.2	聚乙烯亚胺(PEI)	5.1
阳离子淀粉(取代度 0.050)	0.3	聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC)	6.6
聚合氯化铝(PAC)	3.3	聚丙烯酰胺(60%阳离子化度)	8.5

(3) 纸料与填料的影响 使用淀粉时,必须考虑体系的离子性。由于纤维带有负电荷,因此大多数加入湿部的化学品都是阳离子性或两性的。只要纸料保持阴离子性,这些化学品就能保持良好的留着。如果阳离子助剂的用量过高,则会造成系统过阳离子化,此时化学品的消耗会增加并经常出现操作和纸机运行障碍。因此,通过调整助剂加入量,控制湿部系统的 Zeta 电位接近零并偏向负的一侧。实验证明,Zeta 电位一旦变为正值,淀粉的留着立即开始下降。

填料通常是阴离子性的,因此也能够吸附阳离子淀粉。填料吸附淀粉可以提高填料留着率,但较高的填料用量会降低纸的强度。为了保持相同的干强度,含填料的纸较之不含填料的纸需要较高的淀粉用量。由于造纸正朝中性或碱性方向发展,利用沉淀碳酸钙(PCC)作为填料会变得越来越普遍。PCC 略具有阳离子性,容易留着于纤维,因而可以减少阳离子助留剂(如阳离子淀粉或合成助留剂)的用量。有文献报道,某些种类的 PCC 比传统填料可赋予纸张较好的强度。因此,如果需要获得相同的强度,使用 PCC 可以减少阳离子淀粉的用量。

体系的 pH 值也以不同方式影响淀粉的使用效果。pH 值升高,纤维的负电荷增加(羧基的电离增加),阳离子淀粉更紧密地结合到纤维上。因此随着 pH 值向中性和碱性范围上升,阳离子淀粉的留着增加。

四、合成类干增强剂

合成聚合物助剂的特点之一是在应用上表现出的多功能性,这是一般天然聚合物所不能及的。

1. 聚丙烯酰胺类增强剂^[1~7,24~30]

聚丙烯酰胺是目前应用最广泛的造纸化学品之一,20 世纪 50 年代开始作为纸张干增强剂应用于造纸工业,现在已大量的应用于造纸工业的多个方面。聚丙烯酰胺系列聚合物具有很强的絮凝作用,可在粒子之间架桥,且根据其离子性,具有不同的结合机理。同一个大分子链可以吸附若干个颗粒,引起聚沉。聚丙烯酰胺上的极性基团和纤维形成氢键和静电结合。当改变其结构和分子量时,产品性能也随之变化,可作为助留剂、助滤剂、干增强剂和絮凝剂等。

聚丙烯酰胺(PAM)是丙烯酰胺(AM)均聚或与其他单体共聚而生成的含量在 50% 以上的线型水溶性高分子化学品的总称。目前应用于工业生产的方法主要有 3 种:水溶液聚合法、反相乳液聚合法和辐射聚合法。溶液聚合法 是生产聚丙烯酰胺的传统方法,具有安全、工艺设备简单、成本较低等优点。目前,国内外聚丙烯酰胺生产大都采用水溶液聚合法,水溶液聚合法可制得聚丙烯酰胺胶体或粉状产品。一般聚丙烯酰胺胶体采用 8%~10% AM 水溶液在引发剂作用下直接聚合而得;聚丙烯酰胺干粉则多用 25%~30% AM 溶液进行中浓度聚合后得到的聚丙烯酰胺胶体经造粒、捏合、干燥、粉碎后制得。反相乳液聚合法 是指水溶性的丙烯酰胺借助表面活性剂(多采用非离子型表面活性剂)的作用,使丙烯酰胺单体分散在油相中形成乳化体系,在引发剂作用下进行乳液聚合,形成稳定的高分子量速溶的聚丙烯酰胺胶乳产品,经共沸蒸馏脱水后即可得到粉状聚丙烯酰胺。聚合反应是在分散于油相中的丙烯酰胺微粒中进行,故聚合过程中放出的热量分散均匀,反应体系平稳,易控制,适合于制备高分子量且分子量分布窄的聚丙烯酰胺胶乳或干粉型产品。辐射引发法 是丙烯酰胺单体在紫外线或 γ 射线下引发直接聚合得固体产品。该法工艺简单,但设备投资大,且所得产品分子量分布很宽,所以目前没有大规模生产

应用。

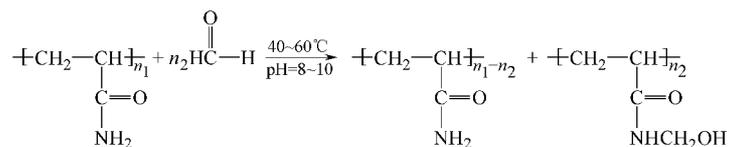
聚丙烯酰胺是一种能在水中溶解而形成溶液的高分子聚合物，其分子量范围一般在 1~2000 万数量级，产品形态可为白色粉末（纯品）、乳液或无色透明胶体（聚合物水溶液）。PAM 作为纸张增强剂的适当分子量一般在 10~100 万之间，最佳范围为 20~50 万。分子量太小，极易进入纤维细孔，达不到纸张增强剂的效果；而分子量太大则絮聚作用大，导致纸的组织不匀，纸的增强效果也不好。PAM 结构中所带的酰胺基极易与浆料纤维素结构中的羟基之间形成大量氢键而使纸页强度得到提高。研究表明，这些氢键比普通的纤维素羟基之间形成的氢键强得多，当 PAM 存在于纸页中纤维之间的接触点时，形成很强的纤维-PAM-纤维的结合，从而增加纸的干强度。

通过分析纸的基本机械和光学性能，可以研究聚丙烯酰胺干强树脂（PAM）增加纸强度的作用机理。对加入不同量 PAM 的轻打浆的阔叶木硫酸盐浆手抄纸页与不同打浆度的同种纸浆的手抄纸页进行比较，断裂韧度在低量添加 PAM 时会增加，随着进一步的添加会趋向平稳，抗张强度则随着 PAM 留着量的增加而增加。添加 PAM 和打浆对断裂韧度和抗张强度的增加有同样的效果。另外，由 PAM 留着量的增加引起的纸张紧度、杨氏模量和相对结合面积（RBA）的提高，较之增加打浆度引起的提高要小得多。纤维结合面积在张力负荷下的逐渐减少，表现为纤维间的光学接触面积的减少，这是通过在黑色背衬下同步测量光的反射率（R₀）研究得出的结论。含有 PAM 的纸页从加载到断裂 R₀ 的增加很小，且保持稳定，与 PAM 的留着量无关；而重度打浆的纸页 R₀ 的增加相对要大，并且随着打浆度的增加而增加。这些结果表明：添加 PAM 引起的强度的提高主要是由于单位结合面积的结合强度的增加；而打浆引起的强度提高则是由于纤维结合面积的增加。

PAM 分子本身是中性的，几乎不能被纸浆纤维吸附，也不可能有很好的增强效果，因此实际使用前需要在其分子结构中导入电性基团。不同的聚合工艺条件可以得到不同离子型、不同电荷密度的系列产品。根据不同的电性，PAM 产品可相应地划分为非离子型、阴离子型（APAM）、阳离子型（CPAM）和两性型等。

为了使 PAM 获得最佳的增强效果，保持系统的电荷平衡至关重要。当采用 APAM 时，通常用强阳离子促进剂使其吸附于带负电荷的纤维。在酸性抄纸中，这种促进剂通常是硫酸铝或聚合氯化铝；在中性和碱性抄纸中，常用合成阳离子助剂，它们一般在增干强剂之前加入。这种阳离子促进剂并不排除在利用 CPAM 的情况下使用。当采用阳离子增干强树脂时，使用阳离子促进剂可以减少树脂用量，获得更高的干强度。例如，在卫生纸的生产中添加 0.1% 的阳离子聚胺，在获得相同物理性能的条件下，CPAM 的用量可减少 40%，同时提高了滤水性，改善了纸机的操作性能，延长了毛布的使用寿命。

(1) 非离子聚丙烯酰胺（PAM）常用丙烯酰胺均聚制备非离子型聚丙烯酰胺，也可通过对聚丙烯酰胺进行羟甲基化制得改性聚丙烯酰胺，以提高其使用效果。其反应式如下：



非离子聚丙烯酰胺易溶于水，相对分子质量对水溶性影响不太明显，但相对分子质量高的聚丙烯酰胺浓度超过 10% 时，在水中形成透明凝胶而失去流动性，只有稀释才能重新流动。提高温度可促使 PAM 的溶解，但温度高于 60℃ 时易发生降解。为了获得良好的水分散性，可先在聚丙烯酰胺粉末中加入一些乙醇，然后再加水溶解。在碱性介质中，聚丙烯酰胺易水解，产生部分羧基。

比 APAM 有更加宽广的 pH 值适用范围。

(4) 两性聚丙烯酰胺 由于造纸湿部化学和电荷特性, 阳离子助剂曾经得到广泛应用, 并一直在湿部添加剂中占主导地位, 效果比较令人满意, 但也存在一些不足, 主要表现在以下几个方面。(a) 在盐含量高的系统中, 阳离子助剂的使用效果受到很大影响, 有时甚至不起作用。(b) 由于纸机白水封闭循环, 盐含量积累很快, 阳离子助剂的效果受到很大影响。为了提高纸页强度过度增加阳离子助剂的用量, 会造成过阳离子体系, 导致纸机操作困难, 留着率下降, 效果反而降低。(c) 在酸性抄纸中, 由于硫酸铝用量较高, 也影响其使用效果。(d) 纸浆本身(尤其是脱墨浆)带有的以及在配料中带入的某些阴离子性杂质, 也会在不同程度上影响阳离子助剂的应用。

为克服阳离子助剂的缺点, 近年来在阳离子助剂基础上新发展了复合变性的两性助剂。两性助剂从电化学的角度解决了上述问题, 其独特的作用原理如下。

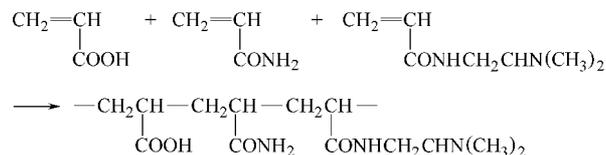
- ① 两性助剂的阴离子基团有助于清除体系中干扰助剂对纤维吸附的阳离子。
- ② 两性助剂的阴离子基团能对阳离子基团起保护作用, 电性排斥在体系中存在的高活性干扰物阴离子, 从而使助剂中的阳离子基团不会过早地发生反应或被中和。
- ③ 纤维通常带负电荷, 因而易于吸附阳离子助剂, 但也易于吸附其他带正电的物质, 这样就削弱了对阳离子助剂的吸附, 而两性助剂中的阴离子基团能优先吸附体系中的阳离子。
- ④ 两性助剂电荷基本平衡, 那些未被留着的助剂随白水排出后再循环使用时, 不会失去电荷平衡, 从而保证纸机良好的运转状态。
- ⑤ 在中性或碱性抄纸中, 离子电荷的平衡敏感度较大, 体系较容易出现过阳离子化, 造成湿部失控, 两性助剂可以使体系得到控制。

从两性助剂独特的作用机理可以看出两性助剂比阳离子助剂更能有效地提高纸页的强度、填料留着率和纸机的滤水, 从而提高纸机车速, 大大减轻白水处理负荷。当今从酸性抄纸向中性、碱性抄纸的转变, 使开发性能良好的两性助剂将成为今后助剂开发的一大热点。

在两性聚丙烯酰胺的分子结构中, 既有阳离子基团, 又有阴离子基团, 如羧基和氨基, 其增强作用和助留助滤作用优于单独使用阳离子型高分子助剂, 更优于阴离子型高分子助剂。两性聚丙烯酰胺不但可以是线型高分子, 而且还可设计、制造成支链乃至主体型高分子, 更好地与纤维结合以抵抗白水中溶解盐的影响。一般通过两类方法制得。

① 化学改性法。一种是先由丙烯酰胺单体通过水溶液自由基聚合, 合成 10~100 万左右的聚丙烯酰胺。然后通过水解反应, 即用碳酸钠或氢氧化钠将部分酰胺基水解成羧基, 再通过 Hofmann 降解反应, 即用次氯酸钠或次溴酸钠在碱性条件下反应, 制得两性 PAM。另一种是先通过水解反应, 即用碳酸钠或氢氧化钠将水解部分酰胺基变水解为羧基, 再通过 Mannich 反应, 将 HCHO、CH₃NHCH₃ 预先混合后加到 35℃ 的聚丙烯酰胺溶液中保持 3h, 使 PAM、HCHO、CH₃NHCH₃ 按摩尔比 1:1:1.05 的量反应, 得到两性 PAM。

② 共聚法。作为目前国际流行的合成方法, 它通过不同类型的功能性单体(带有阳离子、阴离子、非离子功能团)与丙烯酰胺单体在引发剂的作用下于水溶液中进行自由基聚合, 直接得到两性聚丙烯酰胺。反应式如下:



另外, 还进行了将两类聚合物共聚得到新共聚 PAM 的研究, 如 CPAM 与两性 PAM 在一定条件下共聚。此共聚物有分枝型结构, 并且分子内电荷(阴电荷和阳电荷)分布可控制。它可在较宽 pH 值区域内呈现活性。在成本和增强效果相同时, 较简单的 CPAM 与 APAM 共混物有更

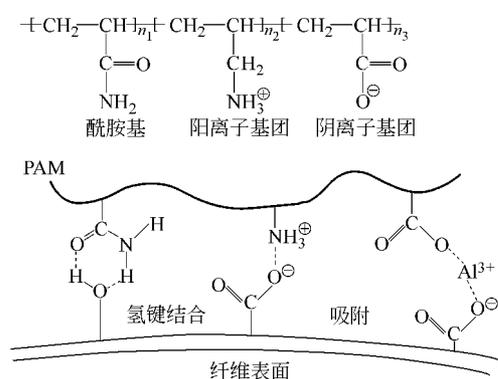


图 9-2 两性聚丙烯酰胺的结构和与纤维的结合方式

的结合方式如图 9-2 所示。

(5) 阴阳离子复合体增强剂^[31] 阴阳离子复合体增强剂配方是阴离子型纸张增强剂和阳离子型纸张增强剂稀释混合，形成高分子量的离子复合体，再添加到纸浆中的配方。

抄纸用水的封闭、废纸利用率增大、硫酸根离子等无机离子及有机阴离子干扰物的增加等使纸张增强剂的留着受到阻碍。通过混合配方使纸张增强剂超高分子化，留着性提高。使用混合配方较之两种纸张增强剂先后添加，不仅可得到更好的增强效果，而且纸料滤水性、留着性等都得到显著改善。尤其是在添加纸张增强剂之前加入硫酸铝能同时提高低料滤水性能、留着性能和成纸层间强度。

2. 聚合物乳液类增强剂^[32~42] 乳液聚合是制备聚合物最重要的方法之一，和其他聚合方法相比，它有其独特的、不可多得的优点，如体系黏度低，易混合，易散热。既具有高的聚合反应速率，又可以制得高分子量的聚合物。生产安全，环境污染问题小，且成本低廉。所用设备和生产工艺简单，操作方便，生产灵活性大，所制得的聚合物乳液可直接利用等等。这些优点使其广泛应用于造纸化学品的生产。乳液聚合得到的胶乳类造纸化学品有两种应用方式，即内部添加和外部添加。目前聚合物乳液在大量的被用作湿部助剂、纸张浸渍剂及纸张涂层剂，以提高纸的干、湿拉伸强度，提高抗撕裂强度、耐折强度等。作为造纸助剂常用的乳液有氯丁胶乳、丁腈胶乳、丁苯胶乳、聚丙烯酸酯乳液、苯丙乳液和聚醋酸乙烯酯乳液等。近年来，致力于将阳离子型聚合物乳液用作造纸助剂的研究，发现和阴离子型乳液相比，阳离子型乳液造纸助剂可使纸张具有更大的干、湿强度和耐折性。胶乳类造纸化学品具有粒径小、与纤维易于接近、有效成分高、干燥后易成膜、性能稳定等优点，因此其作为纸张增强剂有着广阔的前景。为更好的发挥胶乳的增强效果，它还应具备以下特点。(a) 易与水混合，干燥后形成不溶于水的薄膜，当胶乳加入到纸浆中，可在纤维表面形成均匀的单分子薄膜。成膜的玻璃化温度应在 0~50℃ 之间。(b) 吸附并与纤维产生结合，它包括两个方面：一是胶乳粒子能吸附在纤维上，胶乳与纤维有良好的结合，使胶乳留着在纤维上。另外，通过干燥，胶乳分子与纤维有良好的结合力，它由胶乳分子及其活性基团决定。(c) 稳定性，首先，胶乳应具有较好的耐光、耐热性，否则，纸在光、热的作用下，易产生返黄、变脆等弊病。其次，胶乳贮存时也要求具有良好的稳定性，但在进行内部添加时，乳胶粒稳定性好将不利于其沉淀在纤维上。(d) 胶乳本身应带有正电荷、且正电荷胶乳聚合物，否则，胶乳粒子不易在纤维表面上形成均一膜。

聚合物胶乳用作纸张增强剂时的作用机理与一般增强剂不同，主要表现在以下几方面。(a) 胶乳所带的活性基团常包括羧基、氨基、酰胺基、环氧基、羟基等，它们可与纤维素上的羟基或羧基结合生成氢键或共价键，从而提高纸张的强度。(b) 纤维表面吸附胶乳分子，固化后，存在

好的纸料滤水性和单程留着率。

③ 共聚与化学改性相结合。将 AM、阳离子单体（如丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵等）和阴离子单体（如丙烯酸类）共聚后，在合适的条件下再通过 Hofmann 降解反应，得到的增强剂对纸张 Z 向强度有较好的改善。

两性聚丙烯酰胺利用高分子链上的酰胺基与纤维上的羟基形成氢键，使纤维之间相互交织增强，同时高分子链上的阳离子功能团可以直接和纤维负电荷形成离子键，而阴离子功能团则可以通过配位复合与体系中的铝离子结合，与纤维形成配位键。通过两性聚丙烯酰胺的作用，促使纤维之间形成交联网络，达到很好的增强效果。其主要结构和纤维

于纤维交叉点处的胶乳，可将多根纤维粘结起来以提高产品的强度。(c) 胶乳可以在纤维空隙间形成胶乳的立体网状结构，增加纤维间氢键结合的抗水性，进而提高纸及纸板的强度。(d) 干燥后的胶乳可形成均匀膜来保护纤维之间的结合或胶乳与纤维形成的氢键结合，从而使纸张保持良好的强度。(e) 带电荷的胶乳分子还可与带负电荷的纤维素形成离子键，既可提高胶乳在纤维表面上的吸附率，又可提高纸张的强度。

3. 反应性纸张增强剂^[43,44]

纸是由植物纤维交织结合形成的。纸的干强度大约 80% 来自纤维间形成的氢键，20% 由纤维之间的相互缠绕所提供。PAM 系列纸张增强剂能自身形成氢键或与纤维的羟基形成氢键，它的高分子链能贯穿在相隔的纤维间形成氢键达到纸张增强效果。靠氢键结合的纸张增强效果是有限的，而共价键的强度是氢键的 10 倍以上，在具有氢键结合的同时，开发能形成共价键的反应性高分子达到高度的纸张增强效果。N-氯代聚丙烯酰胺 (N-Cl-PAM) 就是这样的反应性纸张增强剂。聚丙烯酰胺在碱性条件下容易与 NaClO 反应，生成 PAM 的 N-氯代衍生物，即 N-氯代聚丙烯酰胺。N-Cl-PAM 的 N-Cl 基在低温下容易转变成霍夫曼反应的中间体——反应性极高的异氰酸酯基。异氰酸酯基容易与羟基、羧基、氨基等反应，在增强占纸纤维氢键结合的同时，PAM 自身能与纤维间形成共价键，达到更好的纸张增强效果。实验表明，添加 0.5% 的木浆绝干浆 PAM，干抗张强度可提高 50% 左右。

4. 其他合成类干增强剂^[1~7]

(1) 聚氨酯水分散液 聚氨酯 (PU) 水分散液是一种新型干增强剂，可提高纸的施胶性能。作为干增强剂的聚氨酯相对分子质量中等，本身含有交联基，在固化过程中形成三维网络结构，在纸的表面成膜而不发生渗透。水性聚氨酯有阴离子型、阳离子型和两性离子型 3 种，应用效果受到众多因素（如浆内 pH 值、填料等）的影响。聚醚二元醇与甲苯二异氰酸酯可以进行重键加成反应制备预聚体，通过阳离子扩链剂进行扩链并引入自乳化阳离子基，得到具有中等相对分子质量的阳离子聚氨酯乳液。如果在合成时使用封闭剂，异氰酸酯基得到封闭后的聚氨酯预聚物在水中可分散，克服了异氰酸酯基在水中不稳定的缺点，经 130℃ 干化处理，异氰酸酯基能解封闭并和纸纤维的羟基反应，因此极大地提高了增强效果。封闭剂可用邻位或对位有吸电子基的苯甲酸及其酯、水杨酸及其酯等。

(2) 醛基化纤维素 近年来，国外开始用醛基纤维素作为干增强剂。使用硝酰基化合物作为催化剂，以氨基或酰胺基化合物作为共催化剂，用次氯酸或次溴酸对纤维素进行选择氧化，避免了一般氧化法容易产生的高分子降解，使醛基化率进一步提高。正如淀粉氧化具有的缺点一样，纤维素的氧化醛基化也应考虑醛基和羧基的比例，因此纤维素氧化时，必须控制氧化剂的用量，每 100g 纤维素加入的氧化剂的量最多具有 10g 活性氯的氧化力。纤维素的氧化结果是每 100g 纤维素含有 1~20mmol 醛基，1~40mmol 羧基。用氧化后的纤维抄造的纸张，本身具有较高的强度，同时共催化剂的作用是进一步增加纤维的醛基化能力，最大化提高醛基化率。具有氨基或酰胺基的共催化剂种类很多，可以是带羧基的氨基化合物（如氨基草酸），也可以是 N-氯代氨基化合物。

(3) 羧醛化聚乙烯醇 聚乙烯醇 (PVA) 也是一种干增强剂，但由于它是非离子性的，直接加入浆内，留着率很低，而缩醛化 PVA 则是一种有效的干增强剂。把 PVA 加入戊二醛和乙二醛水溶液中，在催化剂（氯化镁和柠檬酸混合物）作用下，PVA 的部分羟基和醛进行缩醛和半缩醛反应，便可得到缩醛化 PVA。它作为增强剂的使用量为绝干浆质量的 0.1%~10%，最佳用量为 0.25%~4%。缩醛化 PVA 有足够的稳定性和反应活性，能和纸张的纤维素分子发生交联反应。由于其分子尺寸大，一般难以渗入到纤维内部，而是在纤维表面交联，并主要在纤维表面的细孔和缺陷处进行交联，从而使纤维间的结合更紧密，增强效果明显。另外，缩醛化 PVA 可以避免排出物中含有有机氯化物和甲醛，有很好的环保价值。它不仅能增加纸张的强度，而且能

增加纸张的耐折度。

(4) *N*-乙烯基酰胺类 具有良好排水性的增强剂溶液对造纸工艺是有利的,近年来发现 *N*-乙烯基酰胺类化合物聚合所得的部分水溶性聚合物就具有这样的优点。此类聚合物不仅对一般纸张有增强作用,而且对卡纸、纸板也有很好的增强作用。

五、壳聚糖类干增强剂

壳聚糖是甲壳素脱去乙酰基形成的衍生物^[1~6,45~54]。甲壳素是一种生物大分子,化学结构与纤维素非常相似,分子链也为直链型,它与纤维素的的不同点是 C_2 上有一个乙酰氨基。它不溶于水、稀酸碱及一般有机溶剂,将甲壳素脱乙酰后得到壳聚糖,它是由 (1,4)-2-乙酰氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖聚合而成的直链型天然高分子。由于分子中存在着氨基,其溶解性大大改善,可溶于大多数的稀酸溶液形成阳离子盐。壳聚糖还具有优良的成膜性且分子链上存在着丰富的氨基和羟基,可与纸浆纤维分子上存在的羟基、羧基等结合成为氢键和离子键,增强纸张的强度,同时它还具有无毒、不产生二次污染、生物降解性好等特点,因此,它在造纸行业中的应用有着广泛的前景。但是,壳聚糖存在分子量小、架桥能力差、特别是成本高的缺点,对其进行改性以获得更好的增强效果是十分必要的。

壳聚糖含有多个羟基和氨基,可通过化学改性提高其性能和用途。目前,国内外在这方面研究出的几种主要方法如下。

(1) 与乙烯基单体共聚 此类反应可分为两种,一是将乙烯基单体通过自由基引发的方法结合在甲壳素或壳聚糖上,如将甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸甲酯 (MA) 等和甲壳质进行接枝共聚反应,将苯乙烯、丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯腈等和壳聚糖进行接枝共聚反应等。二是用交联剂将乙烯基单体聚合物如聚丙烯酰胺等结合在壳聚糖分子链上,如利用 Mannich 反应原理,通过交联剂 (HCHO) 将壳聚糖与阴离子聚丙烯酰胺 (APAM) 进行交联,制成的产物充分汇集了壳聚糖和聚丙烯酰胺两种聚合物的优点。由于壳聚糖在酸性溶液中有较高的阳离子电荷密度,经过偶联接上阴离子 APAM 后,使其具有强阳离子-弱阴离子的两性分子特征。通过控制壳聚糖、聚丙烯酰胺的相对分子质量和交联点的数量,制得一种性能优异的造纸增强剂,应用证明具有优良的增强效果。

能接枝在壳聚糖上从而制成性能优良的干增强剂的有效单体包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸等,而最有效的单体是 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷-磺酸 (AMPS) 或它的水溶性盐。另外,也可以接枝以上单体中的两种或更多种的混合物,为取得理想的效果混合物中最好包括 AMPS 或它的水溶性盐 (最好是胺盐或碱金属盐尤其是钠盐和钾盐)。

有人通过测量加入壳聚糖-丙烯酰胺接枝共聚物后的纸张强度等物理性能的变化规律,并采用 IR、SEM 等分析手段对其增强机理进行了研究。结果表明,该类接枝共聚物对纸张纤维本身的强度影响不大,但增加了纤维间的结合面积和结合强度。这个结合强度的增加,不是因为共聚物和纤维间形成了共价键结合,而是由于共聚物分子的氨基和纤维表面的羧基之间形成了牢固的离子键结合,此外共聚物还起到了增强纤维间原有氢键结合的作用。

(2) 羧甲基化 在一定条件下用氯乙酸对壳聚糖进行羧甲基化,得到羧甲基化壳聚糖,可提高壳聚糖在水中的溶解性。

(3) 阳离子化壳聚糖 将壳聚糖阳离子化后,可在碱性条件下产生更好的增强效果。它可通过以下两种反应来实现。(a) 在异丙醇和水存在下,将壳聚糖与缩水甘油三甲基氯化铵进行季铵盐化,在壳聚糖的氨基上发生取代,生成壳聚糖羟丙基三甲基氯化铵。(b) 将阳离子乙烯类单体与壳聚糖在引发剂的作用下进行接枝共聚,如 DMDAMC、DMC 等。

(4) 壳聚糖与淀粉的接枝共聚 壳聚糖接枝淀粉,是利用阳离子淀粉上的羟基与壳聚糖的氨基或羧基反应,从而使两种聚合物之间形成偶合,经进一步交联形成网状结构,经过改性的壳聚糖可用作湿强剂。由于其接枝反应比较复杂,且有副反应,因此选用壳聚糖复合淀粉的改性方

法, 先将变性淀粉糊化形成均匀黏液, 然后将糊化物加入浆中, 再加入壳聚糖的酸性溶液即可对纸张起到增强作用。

(5) 壳聚糖的交联 壳聚糖的交联, 是指壳聚糖与带双官能团的醛或酸酐作用, 进行交联, 得到网状结构的巨分子, 使其与纤维能更好的交织, 常用的交联剂有戊二醛、乙二醛等。

六、水溶性植物胶类干增强剂

水溶性植物胶如槐豆胶、瓜儿胶等开始是作为干强剂用于造纸工业。这些高度亲水性聚合物的化学结构类似于纤维素, 能够与纤维产生更多的氢键结合。但其本身是非离子性的, 难以被纤维留着, 因此用作增强剂的产品多为主链上带阳离子基团的改性物, 这使得它们与纤维间引力增强, 最终提高了聚合物的留着率。一般加入 0.1%~0.35% 的这一类胶, 可以得到高的助留和增干的双重效果。

七、造纸增强剂使用效果的评价方法

造纸增强剂的使用效果主要通过测定使用增强剂的纸样强度及其他一些性能来评价^[3~6]。纸样强度指标主要包括抗张强度或裂断长、撕裂度或撕裂指数、耐破度或耐破指数以及 Z 向强度、环压强度、拉毛强度等。目前, 国外也有研究通过测定纤维断裂韧度的变化、相对结合面积的增减、杨氏模量和光反射量等来表征增强剂对纸张强度的作用效果。对浆内添加的增强剂, 主要通过对比纸样处理前后的抗张强度、撕裂强度、耐破强度等的变化来评价其优劣, 另外, 纸浆中细小纤维或使用填料的单程留着率以及成纸的匀度等也是重要的考察因素。其中, 抄纸的抗张强度受纤维的结合力和纤维本身的强度影响, 而纤维的结合力是影响抗张强度的决定因素。撕裂度的大小则取决于纤维长度、纤维的交织情况及纤维本身的强度。而耐破度是纤维长度和纤维结合力对纸样强度作用的综合反映, 它与抗张强度、撕裂度、伸长率都互有影响。表面涂饰增强剂主要通过测定表面涂饰前后纸张的表面强度如拉毛强度、IGT 强度等来表征, 此外, 纸张的抗张强度等指标也可在一定程度上反映所用表面增强剂的使用效果。

第三节 湿增强剂

纸和纸板被水浸透以后, 其机械强度几乎全部丧失, 一般只能保持干纸强度的 4%~10%, 而有些特种纸如照相纸、晒图原纸、军用地图纸、钞票纸、纸餐具、农用纸、果袋纸、壁纸原纸等不仅要有一定的干强度, 而且还要求被水浸透以后仍能保持一定的机械强度和特性, 为此需加入湿强剂以提高纸张的湿强度^[1~5, 55~65]。

纸页一般是通过将纸料悬浮体(纤维和添加剂)过滤浓缩, 然后再经过后续压榨、干燥而形成。当纸料通过压榨部形成湿纸幅时, 纤维间仅产生少量的键合, 然而当水分子于干燥部去除后, 纤维与纤维就会彼此靠扰而产生大量的内部纤维结合, 其中氢键起了关键的作用。水分子能够参与大部分的氢键合作用, 因此当纸与水接触以及纤维之间的氢键被纤维与水的氢键取代后, 纸将几乎丧失全部强度是很自然的。非湿强纸在吸水饱和后仅保持原始干强度的 2%~10%, 通常所说的湿强度就是指纸页在浸湿后所保留的强度。

在生产中可以采用各种手段赋予成品纸以湿强度。很早以前, 人们就用硫酸处理原纸使之羊皮化, 羊皮化的纸张变得不透水, 水不能破坏由于硫酸处理而在纤维之间形成的变性结合, 故而纸张在湿态下很结实。另外, 人们还曾用防水漆、塑料膜或金属箔来喷涂、覆盖于纸张表面; 或将干酪素、动物胶等表面施胶的纸张与甲醛接触; 甚至采取在高温高酸度的条件下, 直接用甲醛处理等方法使纸张具有抗水性表面保护层。但是这些方法成本高, 生产效率低, 且仅仅发挥了增强剂抗水的作用, 并没有从实质上提高纸的湿强度。使纸张获得湿强度的重要手段, 是通过加入助剂使纸张湿强度得以提高。由于在抄纸过程中加湿强剂生产湿强纸种的工艺过程除了纸张干燥和干损纸的处理以外, 与生产普通纸的相应过程没有区别, 使得生产费用大大降低, 且成纸的湿强度又得到令人满意的效果。近 50 年来, 人们对各种湿强剂的开发、生产和应用的研究, 取得

很多成果。

一、湿强度和湿强纸

成品纸被水浸透饱和后，一般会丧失绝大部分强度，余下的强度称为湿强度。对于纸张的湿强度，很难定义一个绝对值，通常把纸的湿强度表示为湿-干强度比，用百分比表示，这里的强度通常指抗张强度。一般非湿强纸被水饱和后，只能保留其干强度的2%~10%左右，加入湿增强剂后，纸张的湿强度可达到原纸干强度的20%~40%，现在已抄造出湿强度超过50%的纸品。

一般把能使纸张用水充分润湿后仍能保持原纸干强度15%以上的增强剂称为湿增强剂，简称湿强剂，如果纸张的湿强度在其干强度的15%以上就称该纸为湿强纸。湿强纸通常以湿强持续的时间来区分，非湿强纸被水饱和后几秒钟内将失其强度。有些湿强纸仅仅是缩短了强度丧失的时间，该种纸一般被称作暂时湿强纸，而有些湿强剂则能产生持久湿强度。

二、湿强产生机理

同干增强剂一样，湿增强剂在造纸工业中也已广泛应用，但至今人们仍然没有真正清楚湿增强剂的作用机理^[1~3,6,7]。N. Dunlop-Jone认为当纸湿的时候为了保留它的部分初始干强度，一般有以下几种方法：(a)加强和保护已有的纤维间结合；(b)形成对水不敏感的结合键；(c)增强剂与纤维混合形成网络结构。

经湿强剂处理过的纸张，其内部既有纤维之间的交织，又有加入的湿强剂（主要为聚合物）通过纸张的干燥处理而发生化学反应的聚合物与纤维之间、聚合物与聚合物之间的化学交联，使得纸张在水中不易膨胀，限制了润胀，从而产生了湿强度。

纸张中半纤维素和纤维素之间形成的氢键对强度有很大的作用。由于半纤维素填充在纤维素间，使得纤维之间的结合更加紧密，增加了纸张中氢键的数量。当纸张遇到水时，半纤维素很快吸水而膨胀，使纤维素间的氢键断裂导致纸张强度下降。

湿增强剂增进纸页湿强的机理目前有多种说法，但主要有两种：一种叫作保护机理，即保护已有的纤维间结合机理。该机理认为湿强剂本身的基团互相反应，由此产生的化学交联会在纤维周围产生一个交错的链状网络结构，这种化学交联键难以被水解，从而阻止了纸张中半纤维素的吸水膨胀，减少了纸张在润湿条件下的强度下降。化学交联在纤维周围筑起了保护网，阻止了纤维的润胀和吸水，以保持现有的纤维间氢键结合，保持纸张的湿强度。这种机理被认为是自交联（或均交联）机理。另一种是增强机理，即产生新的、抗水的纤维间键合机理。该机理认为加入的湿强剂与纤维素间形成了化学键（共价键或离子键），同时使其内部存在的氢键增强。湿强剂分子中的高活性反应基团与纤维素羟基之间形成的共价键，不会由于纸张的浸湿而发生断裂。而具有阳离子电荷的聚合物湿强剂，可与纤维素表面的阴离子形成离子键，这些键在数量和强度方面都足以阻止纤维与水的相互作用，从而产生了湿强度。这种机理也被称为加固、新键或共交联机理。

以上两种机理并不相互矛盾，许多湿强剂往往是两种或几种机理同时作用。归纳起来，可以认为在纸的抄造过程中加入湿强剂后，湿强剂吸附在纤维上，既有吸附了湿强剂的纤维间的物理缠结，又有湿强剂分子经干燥后发生化学反应而形成的自身分子间或与纤维间的化学键合。当纸页再度润湿时，由于物理的交织作用和湿强剂干燥后的难溶性、不润胀的硬化作用，使湿强剂定着在纤维之间，阻止水分子渗入纤维孔隙中，避免纤维因吸水润胀而破坏纤维结合，从而产生了湿强度。

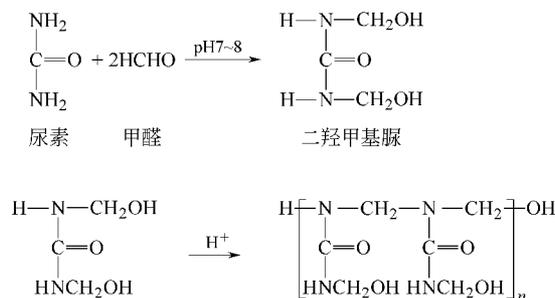
三、常用的湿增强剂

早期湿强纸的生产方式主要是在纸浆中加入抗水剂，使纸页具有抗水性保护层以适应其用途，如加入石蜡、聚偏二氯乙烯等，但这在实质上并没有提高纸张的湿强度。到20世纪30年代，人们发现将一些水溶性合成树脂加到造纸浆料中在纸机上固化后能赋予纸张湿强度^[1~3,6,7]，此后湿强剂得到广泛的应用。

湿强剂须具有下列 4 个特征：(a) 必须是高聚物，并有一定的力学强度来保护纤维间结合不受润胀和损坏；(b) 必须是阳离子型的，可吸附在带负电荷的纤维上，并达到快速完全地留着；(c) 必须是水溶性的或水分散型的，以保证在浆料中分布均匀；(d) 必须能形成化学网络结构，反应为热固型，使纸张对水的润胀有一定的抵抗力。造纸工业中湿强剂的选用要以纸的最终用途、湿强剂的价格与特性等作为依据。

1. 脲醛树脂 (UF)

脲醛树脂是由尿素与甲醛缩聚而成的树脂，其制备过程及结构式如下：



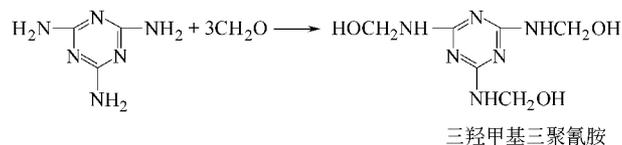
二羟甲基脲易聚合成不溶性树脂而影响其作为湿部添加剂的使用，因此造纸工业中常使用改性的脲醛树脂，它是在普通脲醛树脂的分子链间引入能够电离的化学基团使其改性为阳离子型或阴离子型。人们利用亚硫酸盐或氨基乙酸对 UF 进行改性制备水溶性好且存放稳定的阴离子聚合物树脂，这种树脂必须通过铝盐才能与纤维结合。后来人们用乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺以及乙醇或二乙醇胺等对 UF 进行阳离子化，阳离子的脲醛树脂能直接吸附在纸浆纤维上。UF 完全是靠自身的反应，在纤维的周围形成疏水的网状结构，限制纤维的润胀以达到提高纸页湿强度的目的。

UF 作为湿强剂使用时，加入前要过滤和稀释成大约 1% 的溶液。应用 UF 的网前箱 pH 值一定要在 4.0~4.5 之间，同时抄纸的 pH 值也应在此范围。其加入量为 0.5%~3% (对绝干浆料)，纸的相对湿强度为 20%~40%。生产中的助剂用量取决于纸的湿强度要求。UF 一般加在冲浆泵位置，当用松香施胶剂时，一定要使硫酸铝、松香先完成反应，以免阳离子脲醛树脂与松香反应产生泡沫状的复杂沉淀物。脲醛树脂湿强纸在纸机上一般不能达到完全固化，所以必须要有一个经过加快固化 (5~15min, 140℃) 的过程。如果 UF 是高度阳离子化的，它会强烈地与浆料中所能接触到的阴离子物质反应。脲醛树脂溶液无论稀浓，在 pH 值低于 6.0 时都会发生快速聚合。

2. 三聚氰胺甲醛树脂 (MF)

三聚氰胺甲醛树脂是在脲醛树脂基础上发展起来的，它可直接加入浆内，经加热干燥后纸张便可获得良好的湿强度。后来又推出了阳离子改性的 MF 树脂。采用三聚氰胺甲醛树脂作为湿强剂以后，不但处理过程简单化，而且获得的湿强度可高达 50%。在提高湿强度的同时，还能使纸张的裂断长、耐破度和耐折度等干强度指标和施胶度得到相应的提高。

三聚氰胺甲醛树脂全名为三羟甲基三聚氰胺树脂，是由三聚氰胺粉末与甲醛在微碱性条件下缩合反应而成的水溶性树脂，它是造纸工业中广泛应用的湿强剂。MF 的制备主要分两步：第一步是加成反应，即甲醛在碱性条件下对三聚氰胺进行羟甲基化。反应式如下：



第二步是醚化反应，即预聚体的羟甲基之间进行缩合而醚化扩链，反应在酸性催化条件下加

强度；后者称共交联作用，PAE与相邻纤维上的部分羟基形成新的结合键，其中亚甲基醚键等抗水共价键的交联网络的形成对增加纸的湿强度最为关键。

PAE树脂是一种较理想的湿强剂。由于PAE树脂与强阴离子聚合物不能相容，因此其在纸机上的添加点要远离阴离子聚合物的添加点。PAE树脂在纸机上不能完全固化，为达到较高的湿强度，通常对纸样进行固化处理（80℃，30min）。影响PAE树脂效率的因素如下。

① 浆种 PAE树脂对木浆的湿增强效果好于草浆和棉浆。

② 打浆度 随着打浆度的提高，纤维比表面积增加，纤维对PAE树脂的吸附能力增大使其在浆料中的留着率得以提高，因此在一定打浆度范围内（20~60°SR），干、湿强度均随打浆度升高而升高。

③ pH值 pH值对纤维的功能基团（如羧基）的电离状态及加入的PAE树脂的正电荷强度影响较大。pH值在6~8范围内，PAE效果最佳，适合中性、微碱性抄纸。pH值在4~8范围内，随着pH值升高，PAE湿强效果提高。

④ 加入量 在0.25%~1.0%范围内，随着加入量的增加，湿强度提高，超过了这个范围湿强增加量大大减小，这与Zeta电位有关。理论上PAE树脂的加入量使浆料系统的Zeta电位为零时的值为最佳加入量。

⑤ 细小纤维留着率 因细小纤维吸附树脂的能力是长纤维的十几倍，所以细小纤维的一次留着率是影响PAE树脂效果的关键因素，这也是助留剂与PAE树脂共用会大幅提高湿强效果的一个重要原因。另外为使纤维更好更均匀的吸附树脂，使用时应将PAE稀释至0.5%~1.0%的浓度再加入浆料中，且应在打浆之后加入并尽量避免通过除砂器等高剪切设备以免破坏纤维和PAE的吸附，较好的加入位置是接近网前箱的部位。水中的Ca²⁺浓度对PAE树脂的增湿强性能影响很大，成纸的湿强度随水中Ca²⁺浓度的提高而下降，这是因为Ca²⁺与纤维素羧基能形成牢固的结合使纤维与PAE树脂的吸附作用减弱。

PAE树脂的添加量超过一定范围，纸张湿强度的增加量会大大减少，对某些要求湿强度较高的纸种片面地过量添加PAE树脂达不到高湿强的效果，最好的方法是采用湿强剂共用技术。助剂共用技术是指在浆料系统中加入两种或两种以上的化学助剂，以期在浆料系统中形成双组分或多组分化学助剂共用的协同效应。助剂共用技术是随着造纸湿部化学理论的深入研究而发展起来的。Zeta电位理论的建立为湿强剂共用技术提供了理论依据。

由于PAE树脂是阳离子型的，因此应选用一种阴离子型湿强剂与之共用，组成阴/阳离子共用系统。人们对PAE与APAM、CMC及一些阴离子胶乳的共用做了大量的研究。研究表明，PAE树脂应用于高湿强双胶纸时，在湿部添加APAM对PAE的湿强效果有明显的的作用，这主要是由于APAM对细小纤维的助留作用引起的。PAE与APAM以适当比例共用，能明显提高纸张的湿强度，与单独使用PAE相比湿裂断长可提高37.22%、湿耐破度可提高40.78%，但当APAM用量增到10%（对PAE）时对纸张湿强度的增效会大大减弱。

PAE树脂与淀粉黄原酸钠（SX）共用，可大幅降低PAE用量，且提高其湿强效果。单独使用PAE用量1%，湿强度提高19%左右；而PAE与SX共用，PAE用量减为0.5%、SX用量为2%时，干强度提高50%左右，湿强度提高25%。作用机理可能是PAE添加到纸浆中便与带负电荷的纸浆纤维之间形成物理吸附，由于PAE中的低聚合度组分的存在导致纤维表面电荷分布不均，局部出现了阳离子补丁，随后加入高分子量的SX时阳离子补丁非常强烈的吸附SX，延伸的阴离子淀粉链又可与其他纤维表面的阳离子补丁结合，在这些阴离子淀粉链的桥联作用下，纸浆纤维之间构成了牢固的网络结构，从而使强度大幅提高，而PAE用量却大大减少。另外，在相同PAE用量下添加适量的纤维素衍生物能明显提高纸张的干、湿强度；或在干、湿强度相近条件下使PAE用量减少25%，降低PAE的使用成本。

阳离子型的PAE树脂与一种阴离子型的助剂共用可提高PAE树脂的增湿强作用在业内已广

为人知,并得到广泛应用。近来有研究表明 PAE 也可与其他一些类型的助剂共用,例如 PAE 与硫酸铝共用也可提高其湿强作用,因为助剂的最佳吸附位置是长纤维而非细小纤维。在 PAE 与硫酸铝的共用系统中,先加适量硫酸铝,带正电荷的多核铝离子会被细小纤维所吸附,使长纤维对随后加入的 PAE 树脂的吸附机会增大,从而提高 PAE 的使用效果。

4. 聚乙烯亚胺 (PEI)

聚乙烯亚胺是由乙烯亚胺在酸性催化剂(如 CO_2 , 草酸)作用下聚合生成的大分子,分子中大约有 1:2:1 的伯、仲、叔胺基。

PEI 与前面讨论过的湿强树脂有 3 点不同:(a) PEI 不用熟化就能产生湿强度;(b) 产生的湿强度高于热固性树脂;(c) 持续的浸泡,特别是在酸性条件下可导致湿强度的损失。PEI 是目前应用最多、效果最好的阳离子型增强剂,普遍用于中性抄纸中,当浆料中留着率为 1% 时,其相对湿强度达到 20% 左右。

PEI 树脂产生湿强的机理目前还不很清楚。一种解释是 PEI 大分子链上的质子化氨基基团形成大量的离子键,水分子不可能在短时间内全部破坏这种结合,但对同样含有大量氨基的聚甲基二丙基胺环氧氯丙烷树脂的研究却发现没有任何湿强效果。另一种解释是 PEI 中的氨基与纤维间形成大量的氢键,短时间内不会被水分子全部破坏,但同时对其他能产生氢键的聚合物,如聚丙烯酰胺的研究却没有发现同样的结果,这种解释也仍然没有得到验证。因为 PEI 一旦吸附到纤维上很难除去,有种假设是高分支的 PEI 粒子进入纤维的缝隙和孔洞,形成结合力。还有一种解释是 PEI 的氨基与纤维的羧基反应形成酰胺键,但这需要比造纸干燥过程更高的反应温度。

5. 双醛淀粉

以高碘酸或高碘酸盐作为氧化剂,将淀粉葡萄糖单元上的 2,3-邻羟基选择性氧化断裂成二醛基,反应产物即为双醛淀粉,简称 DAS。DAS 是氧化淀粉的一种,氧化淀粉的方法很多,如空气中的 O_2 、双氧水、次氯酸盐、高锰酸钾、过乙酸、过硼酸盐、铅盐、钠盐等,另外,用电化学方法也可氧化淀粉。在众多的氧化剂中,高碘酸及其钠盐选择性很强,与淀粉反应有专一性,是一种理想的氧化剂。DAS 分子中有许多未反应的醛基官能团,因而有许多优越性,如碱性、易交联接枝、不易发霉等,其应用十分广泛,可用于造纸、皮革、纺织、制药,还可用作胶黏剂、增稠剂、涂料、化妆品、照相材料的添加剂等。造纸工业中目前常用的湿强剂如三聚氰胺甲醛树脂和聚酰胺环氧氯丙烷树脂等使用过程有甲醛和有机卤化物(AOX)的排放,不利于环保,同时损纸处理困难,而 DAS 可以克服上述缺点。双醛淀粉在造纸工业中用作湿强剂,使纸页产生暂时性湿强度,满足对湿强度有一定要求的产品,损纸或废纸极易解离和处理。双醛淀粉比 PAE 应用方便,纸页干燥后不需再经过后处理即可达到最大湿强度。

随着科学技术的发展,湿强剂的品种越来越多,以前以适于酸性介质的品种居多,现在随着造纸工艺逐渐向中性和碱性条件发展,在碱性条件下使用的湿强剂的品种也在不断增加。必须注意的是,一般经湿强剂处理后的纸页在抄后的一段时间内强度会有所增加,所以待稳定以后测定较准确。

四、环境友好湿强剂

以上介绍了脲醛树脂(UF)、三聚氰胺甲醛树脂(MF)、聚酰胺环氧氯丙烷树脂(PAE)、聚乙烯亚胺(PEI)、双醛淀粉(DAS)等常用的湿强剂,它们的湿增强效果好,但或多或少都有一些缺点。例如用量最大的 PAE,湿强效果令人满意但价格高,还有与阴离子不相容的限制,固化速度慢、损纸回用困难,另外 PAE 中有机氯含量高,不利于环保。而 MF、UF 由于有游离甲醛的存在,近年来国外开始禁用。总之由于传统的湿强树脂对环境的不良影响,造纸工业研究人员正在开发环境友好湿强剂^[61],并对传统的湿强树脂进行改进,寻找对环境无害的替代品。

1. 聚羧酸类

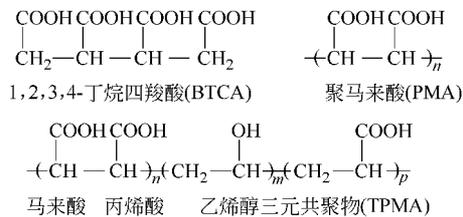
据文献报道,纸页经过某些聚羧酸后处理^[62~65],其湿强度/干强度可超过 60%。用其处理

过的纸板也显示了更好的尺寸稳定性和挺度，且处理过的纸页中的酯交联在室温条件下可水解，因而该湿强纸易回收。缺点是处理后纸页耐折度和抗张能量吸收显著下降。

有人曾实验了丁二酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸 (BTCA)、丁烷三羧酸等三种聚羧酸处理纸张的效果，发现 BTCA 是最有效的湿强剂。比较 BTCA、马来酸 (MA)、柠檬酸的湿强效果，也得出了 BTCA 是最有效的羧酸类湿强剂的结论。

由于 BTCA 成本较高难以工业推广，人们正努力寻找更加廉价易得的聚羧酸。有人用与 BTCA 结构类似的马来酸的均聚物 (PMA) 和三元共聚物 (TPMA) (分子量分别为 800 和 1000) 用作硫酸盐浆纸的湿强剂。结果发现 PMA 的湿强效果与 BTCA 相当，TPMA 的湿强效果只比 BTCA 稍差一些，而它们的成本只是 BTCA 的一小部分。

目前，用作造纸湿强剂的聚羧酸主要有：一是低分子质量的马来酸均聚物 (PMA) 和三元共聚物 (TPMA)；二是多羧酸 BTCA。它们的结构式如下：



研究表明，经过聚羧酸处理过的纸张耐折度会有所下降，这可能是由于纸浆纤维具有多孔性，PMA、TPMA 等分子穿过纤维细胞壁微孔渗入纤维内部产生内交联引起的，因此制备拥有更大的分子半径（难以穿过纤维微孔）的高分子量聚羧酸可能解决这一问题。最近，研究人员用聚乙烯马来酸 (EMA) 处理纸张，并与 BTCA 比较，发现与低分子量的聚羧酸相比，EMA 是一种更有效的湿强剂。除非在很高的温度下，EMA 的交联不会造成硫酸盐浆纸、漂白纸、瓦楞原纸的脆化，且明显改善纸张的干强特性包括抗张强度和耐折度，但是与 BTCA 为代表的低分子量的聚羧酸相比，EMA 在纸页的尺寸稳定性、湿挺度方面效果较差。

2. 戊二醛

研究人员在开发环境友好湿强剂的过程中，发现另一类无毒湿强剂，戊二醛便是其中的代表。戊二醛能在较低温度下改善纸张的湿强度，但同时降低了纤维的伸缩性，导致纸张的伸长率、耐折度、抗张能量吸收下降。于是研究人员尝试将戊二醛与聚乙烯醇一起用作造纸湿强剂，以未漂牛皮纸为原料，浸入湿强剂溶液 30s，去除多余液体后在 110~140℃ 烘箱中处理 90s。与空白样一同浸入水中，温度 130℃ 处理。并将此法与单独使用戊二醛作了比较。结果是单独使用 2% 的戊二醛处理纸页对干强度影响较小而伸长率下降约 20%，抗张能量吸收下降 10%~20%，耐折度减少 100~200 双折次。而用 2% 的戊二醛加 1% 的聚乙烯醇处理能使纸页的干强、抗张能量吸收增加 15%~20%，同时伸长率没出有明显增减，耐折度比空白样增加 140 双折次以上，最重要的是湿强度也有明显改善。这主要是因为戊二醛及聚乙烯醇与纤维素的作用促进了纤维间交联网的形成，既增加了湿强度又改善了干强度和耐折度。

3. 壳聚糖类

理论上壳聚糖的分子质量、分子结构与纤维素相似且为直链型，又有成膜能力，分子结构中有多个羟基和氨基，具有形成氢键的能力，对纤维有足够的黏合强度并能在纤维间架桥。在酸性条件下，分子链上有许多正电荷中心和羟基，易与纤维形成静电结合和生成氢键。所以壳聚糖是一种理想的纸张增强剂。增强效果与其脱乙酰度成正比。

壳聚糖及其接枝共聚物有很好的干增强效果。如果和 PAE 合用，可同时提高纸张的干强度和湿强度。通过测量加入壳聚糖-丙烯酰胺接枝共聚物后纸张的湿强度等物理性能的变化规律和

采用红外吸收光谱 (IR)、扫描电镜 (SEM) 等分析手段对其增强机理的研究表明, 接枝物对纤维间结合强度的增加, 不是因为助剂和纤维间形成了共价键结合, 而是由于助剂分子中氨基和纤维表面的羧基之间形成了牢固的离子键结合, 同时助剂还增强了纤维间原有的氢键结合。

4. 对传统湿强树脂的改进

(1) 乙二醛/尿素树脂 传统的脲醛树脂有游离甲醛的危害, 但它的湿强效果较好且成本低廉, 所以避免甲醛危害的前提下, 脲醛树脂还是有优势的。研究表明, 用乙二醛部分或全部代替甲醛与尿素合成的树脂产物有明显的湿强效果。乙二醛/尿素/甲醛树脂的原料配比 $R_{\text{甲醛/乙二醛/尿素}} = 0.8/0.2/1$ 时, 产物几乎无甲醛气味, 且固含量、黏度以及湿强效果都比较好, 作者将此确定为最佳原料配比; 用乙二醛全部代替甲醛与尿素聚合时, 不仅可完全避免甲醛污染, 而且湿强效果普遍优于乙二醛/尿素/甲醛树脂, 其中 $R_{\text{乙二醛/尿素}} = 2/1$ 时效果尤佳, 乙二醛分两次加料, $R_{G1/G2/C} = 1.8/0.2/1$ 时, 湿/干强度比超过 36%, 而且固含量、黏度适中, 稳定性好。乙二醛/尿素树脂对环境友好、成本低廉、湿强效果明显, 可能成为新一代纸张湿强剂。

(2) 聚丙烯酰胺-乙二醛树脂 阳离子聚丙烯酰胺-乙二醛交联物用作造纸湿强剂, 在保持湿强效果的同时有损纸易回用、不含有机氯、熟化时间短的优点。其合成方法是用丙烯酰胺与阳离子单体于 60~80℃ 范围内在氮气的保护下引发聚合, 用链转移剂控制分子量, 得到中低分子量的阳离子聚丙烯酰胺水溶液然后调 pH 值至 6~10, 在 20~80℃ 下与适量的乙二醛反应得到固含量为 6%~10% 的湿强剂。阳离子单体用量、链转移剂用量、交联剂用量等产品湿强效果有影响。该产品湿强效果好, 损纸易回用, 稳定性好, 用于湿强要求不高的生活用纸优势明显; 对湿强要求较高的纸种, 该产品与 PAE 树脂配合使用可取得比单独使用 PAE 更好的效果。这种聚丙烯酰胺-乙二醛湿强剂前景广阔, 值得进一步研究。

五、湿强废纸的处理

由于纸页有湿强剂的加入, 给废纸的处理带来了困难, 干湿强纸的分散是个很复杂的问题。干湿强损纸处理难易与废纸存放时间有关, 存放时间越长, 越难处理。处理方法有机械法、热化学法和热法。

在许多情况下, 可用硫酸铝、含氯的漂液或润湿剂处理含有合成树脂缩合成分的湿强纸, 如 PAE 湿强纸等。以脲醛树脂或三聚氰胺甲醛树脂等处理的纸张, 在弱酸性条件下能发生水解, 通常在 pH 值为 3.5~4.0 (添加 1%~2% 硫酸铝) 并加热到 80℃ 以上, 历时 30min 左右, 即能离解成浆。用于制造面巾纸的湿强纸, 一般可在 pH 值 4~5、温度 80~90℃, 在加有硫酸溶液的打浆机中进行处理。对于较厚的湿强废纸, 最有效的处理方法是用蒸球加热蒸煮一下, 否则会有废纸片。含有经过双醛树脂和甲酸处理过的干酪素的湿强废纸, 可在碱性介质中打散成浆, 也可直接在打浆机中通入蒸汽解决。

参 考 文 献

- 1 沈一丁. 造纸化学品的制备和作用机理. 北京: 中国轻工业出版社, 1999
- 2 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
- 3 胡惠仁, 徐立新, 董荣业. 造纸化学品. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 4 张安平, 刘书钗, 张光华. 造纸增强剂. 纸和造纸, 2002 (4): 41
- 5 李建文, 邱化玉. 造纸增强剂的现状及其发展前景. 中国造纸, 2003, 22 (11): 55
- 6 Scott W E. Principles of Wet End Chemistry. Atlanta: TAPPI Press, 1996
- 7 Neimo L. Papermaking Chemistry. Book 4. In: Gullichsen J, Paulapuro H. Papermaking Science and Technology. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999
- 8 马永生, 邱化玉. 干增强剂作用机理的研究进展. 纸和造纸, 2004, (6): 53
- 9 Sech D H, Page D H. Fiber properties and tearing resistance. Tappi J, 1998, 71 (2): 103
- 10 Howard RC, Jowsey CJ. The effect of cationic starch on the tensile strength of paper. J Pulp Paper Sci, 1989, 15

- (6); 225
- 11 Startton R, Colson NM. Fiber wall damage during bond failure. *NPPR J*, 1993, 4 (2): 245
 - 12 曹丽云, 黄剑锋, 张光华. 壳聚糖-丙烯酰胺接枝共聚物的增强机理. *中国造纸*, 2001, 20 (2): 17
 - 13 姚献平, 郑丽萍. 淀粉衍生物及其在造纸中的应用技术. 北京: 中国轻工业出版社, 1999
 - 14 严瑞璋. 水溶性高分子. 北京: 化学工业出版社, 1998
 - 15 程若男, 庄云龙. 造纸增强剂进展. *上海大学学报 (自然科学版)*, 1997, (2): 211
 - 16 沈一丁, 李勇进. 高取代度阳离子淀粉的制备与应用. *造纸化学品*, 2002, 14 (3): 9
 - 17 张中有. 高效阳离子淀粉的制备及应用. *造纸化学品*, 1999, 11 (1): 12
 - 18 马喜平等. 阳离子淀粉-二甲基二烯丙基氯化铵接枝共聚物的研究. *化学世界*, 1997, (8): 422
 - 19 沈一丁, 卫静, 任庆海. 乳液型丙烯酸树脂改性阳离子淀粉增干强剂的制备及性能. *精细化工*, 2001, 18 (4): 228
 - 20 Deets C L, et al (Akzo N. V.). Cationic grafted starch copolymers as high-strength paper additives. US 4744864. 1988. 5. 17
 - 21 Deets C L, et al (Akzo N. V.). Cationic grafted starch copolymers. US 4684708. 1987. 8. 4
 - 22 Niessner M, et al (BASF Aktiengesellschaft). Polymer-modified starch, method for its production, and its use. US 6160050. 2000. 12. 12
 - 23 Niessner M, et al (BASF Aktiengesellschaft). Polymer-modified anionic starch, method for its production, and its use. US 6235835. 2001. 5. 22
 - 24 刘洪等. AMM 树脂的合成及其增强、助滤助留作用的研究. *中华纸业*, 1998, (3): 42
 - 25 梁雪军等. CPAM 纸张增强剂合成的研究. *造纸科学与技术*, 2002, 21 (4): 30
 - 26 徐青林, 胡惠仁, 谢来苏. 二甲基二烯丙基氯化铵聚合物及其在造纸中的应用. *造纸化学品*, 2001, 13 (4): 31
 - 27 Kawakami S, et al (Sumitomo Chemical Company, Limited). Process for making paper. US 5865951. 1999. 2. 2
 - 28 Takaki T, et al (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.). Cationic acrylamide polymers and the applications of these polymers. US 5292821. 1994. 3. 8
 - 29 李建文, 邱化玉. 新型聚丙烯酰胺乳液增强剂的合成及应用. *中国造纸*, 2004, 23 (1), 17
 - 30 彭晓宏, 沈家瑞. 两性 P (DMC/AM/AA) 纸张增强剂的合成和应用. *功能高分子学报*, 1998 (2): 177
 - 31 林跃梅, 林跃春. 增强剂混合配方 (聚离子复合物) 助留系统. *黑龙江造纸*, 2000, (1): 26
 - 32 张志斌等. P (VAC-MMA-DM) 阳离子聚合物乳液的合成及其在造纸增强中的作用. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16 (4): 173
 - 33 李华, 胡健等. 醋酸乙酯-甲基丙烯酸甲酯共聚乳液的合成及用于纸张增强的研究. *造纸科学与技术*, 2002, 21 (2): 27
 - 34 李建文, 邱化玉. 阳离子聚合物乳液的制备及应用. *中国造纸*, 2004, 23 (4), 41
 - 35 沈一丁, 陆楚等. 阳离子聚丙烯酸酯乳液增干强剂. *国际造纸*, 2002, 20 (6): 38
 - 36 张国运, 沈一丁. 阳离子乳液型纸张增强剂的制备及应用. *造纸化学品*, 2002, 14 (3): 34
 - 37 张光华等. XQ 乳液型增强剂湿部应用性能的研究. *造纸化学品*, 2000, 12 (4): 33
 - 38 张志斌等. PVST 乳液的合成及在造纸增强中的作用. *中国造纸*, 1999, 18 (4): 56
 - 39 Leibler L, et al (Atochem elf sa). Novel additives for improving the wet strength and dry strength of paper. US Application 20020096282. 2002. 07. 25
 - 40 Sanchez JR (Nalco Chemical Company). Method of increasing the dry strength of paper products using cationic dispersion polymers. US 6315866. 2001. 11. 13
 - 41 Devore D, et al (Henkel Corporation). Wet strength resin composition and method of making same. US 5189142. 1993. 2. 23
 - 42 Noda I (The Procter & Gamble Company). Polycationic esterified latex precursors having polymerizable unsaturated substituted groups. US 5122577. 1992. 6. 16
 - 43 陈少平, 陈德坚. 反应性纸张增强剂. *中国造纸*, 2002, 21 (3): 8
 - 44 陈少平等. 高分子造纸助剂的设计及其作用机理 1. N-氯代酰胺基在中性条件下的反应. *福建师范大学学报*, 2000, 16 (4): 56
 - 45 陶劲松, 陈港等. 改性壳聚糖对纸张性能影响的初步研究. *造纸科学与技术*, 2001, 20 (4): 16
 - 46 张光华, 杨建州. 壳聚糖改性及其在造纸中的应用. *造纸化学品*, 2000, 12 (2): 32
 - 47 Pranee L. Chitosan as a dry strength agent for paper. *Appita J*, 2002, 55 (3): 208
 - 48 马永生, 邱化玉. 壳聚糖类造纸化学品的应用现状及研究进展. *中国造纸*, 2004, 23 (8): 51

- 49 曹丽云等. 壳聚糖-丙烯酰胺接枝共聚物的增强机理. 中国造纸, 2001, 20 (2): 17
- 50 曹丽云, 黄剑锋, 张光华. 壳聚糖和丙烯酰胺接枝共聚及其作为造纸助剂的研究. 造纸化学品, 2000, 12 (4): 27
- 51 张光华等. 壳聚糖交联聚丙烯酰胺的制备及应用. 造纸化学品, 1999, 11 (3): 5
- 52 张光华等. 甲醛交联壳聚糖造纸增强剂的制备. 西北轻工业学院学报, 2001, 19 (3): 7
- 53 安郁琴等. 壳聚糖与阳离子淀粉接枝共聚物作为造纸助剂的研究. 中国造纸学报, 1995, 10 (1): 5
- 54 安郁琴等. 壳聚糖、阳离子淀粉接枝共聚物作为造纸增强剂的研究. 西北轻工业学院学报, 1994, 12 (2): 51
- 55 Noda I (The Procter & Gamble Company). Polycationic latex wet strength agent. US 5342875. 1994. 8. 30
- 56 Bower BK (Hercules Incorporated). Polyamidoamine/epichlorohydrin resins bearing polyol side chains as dry strength agents. US 6346170. 2002. 2. 12
- 57 Alinec B. Cationic latex as a multifunctional papermaking wet-end additive. Tappi J, 1999, 82 (3): 175
- 58 杨光等. 湿强剂的种类、发展及合成方法. 湖南造纸, 2000, (2): 30
- 59 Kokko BJ, et al (Fort James Corporation). Wet strength thermosetting resin formulations and polyaminamide polymers suitable for use in the manufacture of paper products. US 6222006. 2001. 4. 24
- 60 Devore DI, et al (Henkel Corporation). Wet strength resin composition and method of making same. US 5189142. 1993. 2. 23
- 61 马永生, 邱化玉. 环境友好的湿强剂. 纸和造纸, 2004, (3): 56
- 62 Xu L, Chen C, Yang CQ. Application of polymeric multifunctional carboxylic acids to improve wet strength. Tappi J, 1998, 81 (11): 159
- 63 Reiners J, et al (Bayer Aktiengesellschaft). Chlorine-free multifunctional resins for paper finishing. US 5739249. 1998. 4. 14
- 64 Xu L, Yang CQ, et al. Wet reinforcement of paper with high-molecular-weight multifunctional carboxylic acid. Tappi J, 1999, 82 (8): 150
- 65 Smith DJ, et al (The Procter & Gamble Company). Temporary wet strength polymers from oxidized reaction product of polyhydroxy polymer and 1,2-disubstituted carboxylic alkene. US 5656746. 1997. 8. 12

第十章 湿部化学过程控制

造纸湿部常同时使用各种助剂来提高纸机的运转性能和改善纸张的质量，因此，某种助剂与纸料间不是一对一的作用，而是要受到其他助剂的牵制和影响，最后成纸的某一性质和纸机的运转性能是这些助剂共同作用的结果，这些助剂在其中既可能起到有益的作用，也可能产生不利影响，这就需要利用湿部化学控制技术来尽量发挥各助剂的积极作用，避免助剂间的不良影响。

湿部化学过程控制是指纸厂中操作者和工程师为了将纸机的造纸化学控制在需要的条件内并尽量减少工艺波动所需要和应该采取的措施^[1]。因此，湿部化学的过程控制是从化学角度制定的化学控制方案，而不是自动控制意义上的控制过程。湿部化学过程控制既可通过间隔性的人工取样测验、操作者的人工调整来实施，也可通过在线检测和计算机控制系统完成。

第一节 湿部化学控制模型

要对湿部化学进行适当的控制，需要首先确定各湿部参数之间近似的定量关系。这些湿部化学参数包括助剂加入量、湿部化学环境变量、留着率、成纸匀度、施胶度、干强度、湿强度等。其中很多参数间并不存在线性关系，某一湿部参数不仅受另一个湿部参数变化的影响（如助剂加入量引起湿部环境变量的变化，依次又引起留着率、匀度等的变化），还受到体系特定物理条件（如湍动程和剪切程度）的影响，因此，还应考虑湿部物理条件对湿部参数的影响。

一、湿部化学控制的综合模型

湿部化学综合控制策略有多种，但没有一种湿部化学综合控制方案最终得以实施，图 10-1 是其中的一种助留综合控制方案^[1]。

首先反馈给纸料制备控制室的信息是纸浆的阳电荷需要量，根据该信息控制电荷中和剂和硫酸铝的加入量，两者加入后对阴离子干扰物的中和程度以配浆池的阳电荷需要量反馈给纸料制备控制室，并通过加入少量的硫酸铝对成浆的阳电荷需要量进行微调。新加填料量由调浆箱灰分含量和损纸的灰分含量确定。助留剂加在筛浆机入口处，助留效果由流浆箱和白水盘的浓度与灰分数据计算出来。整个湿部体系控制的成功与否最终由纸张性能反馈给纸料制备控制室。

这种综合控制模型之所以不能实施，其原因是：(a) 纸机系统有很多控制的和未控制的物料进入体系，有些是需要的，有些是不合乎需要的，还有一些对体系的影响尚未弄清；(b) 一些反馈回路干扰输入控制过程；(c) 许多湿部化学现象本质上是不可逆的；(d) 机械因素也影响湿部化学反应；(e) 许多湿部化学参数间也是相互作用的；(f) 湿部化学现象是动态的，即在体系中处于不平衡状态；(g) 纸料存在着分散与絮聚等竞争反应。

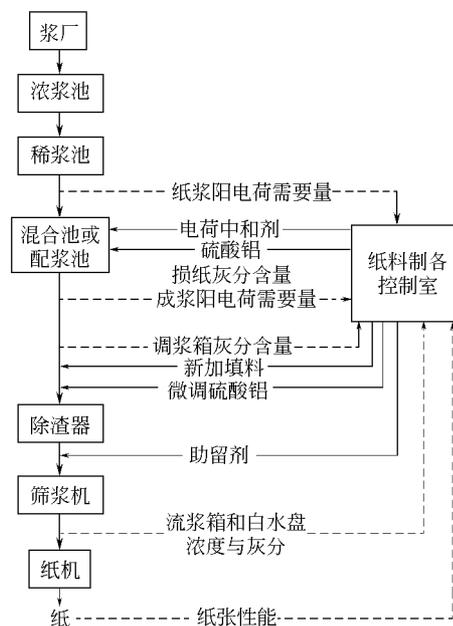


图 10-1 助留综合控制方案模型

二、湿部化学的多层控制模型

湿部中因为有太多的参数和不可控的反应，以综合方式控制湿部化学是不可行的。更为现实的湿部化学控制是采用简化策略，将整个控制过程分解成不同的子系统，并尽力减少每一个子系统的参变量。这一思路与现代质量管理思想是一致的：通过减少过程输入的变化来提高产品（过程输出）的稳定性。多层控制模型就是这样一种理想模型。

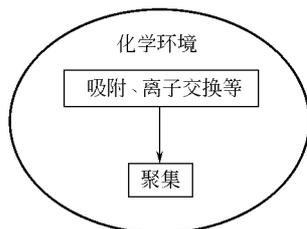


图 10-2 湿部化学多层控制模型

如图 10-2 所示^[1]，该模型将湿部过程分为三层。第一层代表湿部化学的环境因素，如 pH 值、酸度和碱度、温度、电导率、硬度和干扰物，这些变量主要是水的质量参数。第二层包括对湿部化学起重要作用的吸附和离子交换现象。这些现象直接或间接影响纸张性质，如染料、湿强树脂的吸附直接影响纸张的色调、湿强度；助留剂的吸附则通过影响纸料留着率和纸料组分（尤其是细小纤维和填料）的分布间接影响纸张的性质。湿部中参与吸附和离子交换作用的物质包括染料、助留剂、干强剂、湿强剂和硫酸铝等，吸附表面则有纤维、细小纤维、填料和施胶剂等。第三层代表湿部系统中的各种聚集现象，细小纤维、填料和施胶剂的留着是与聚集现象关系最密切的湿部过程。

湿部化学失控时会出现泡沫、沉淀、结垢等现象。因此，湿部化学控制中要考虑到对纸张质量和纸机运转性能两方面的影响。受湿部化学控制影响的各种纸张性质和纸机运转性能包括纸张的匀度、纸料滤水性能、纸机车速、纸机的清洁度、纸张定量、水分含量、施胶度、湿强度、干强度、不透明度、白度和色调。

利用多层模型控制的思想是首先以第一层作为环境，考虑对第二层吸附作用的影响；然后再以第二层的结果为环境，考虑对第三层聚集作用的影响。因此，整个模型的核心是对吸附作用和聚集作用进行控制^[2]。

三、湿部化学的分流控制模型

分流控制模型是将影响湿部系统的主要因素分为几个流线，通过控制起主要影响作用的流线来达到控制整个系统的目的，因此称为分流控制模型^[2]。在实际过程中，可将整个湿部系统分为浓度、灰分和湿部化学参数三个流线，逐一实行分流控制，如图 10-3 所示。

分流控制模型突出了各流线的控制分工，控制思想较为明确，是一个比较务实的方案。但是由于各条流线的控制参数是相互影响和制约的，所以各流线的控制还只能靠经验来判断，因此，完备的分流控制实际上还无法实现。

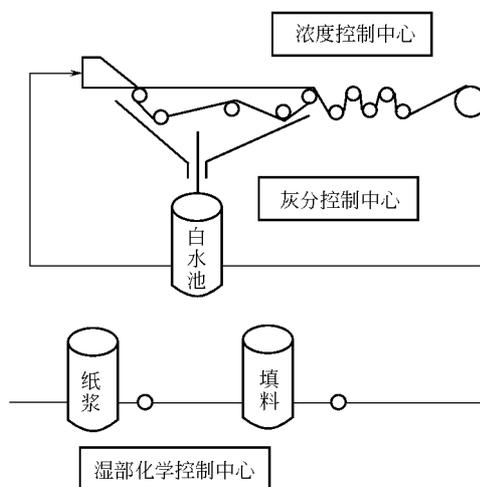


图 10-3 分流控制的概念

第二节 湿部化学控制参数

造纸过程中要控制的参数很多，可分为纸料组分参数（component levels）、纤维特性、纸料滤水性质、动电特性、流量和纸机操作参数。其中有些是人工取样在实验室内测定的，有些可通过在线检测和控制。

一、实验室检测的湿部控制参数

实验室内可检测的湿部参数主要是与纸料组分有关的参数、纤维特性、纸料动电特性和纸料

滤水性能^[1]。

纸料组分包括悬浮固形物和胶体与可溶性组分。对于悬浮固形物组分，如纤维、细小纤维、填料和胶料（施胶剂），实验室常测定的是浓度、灰分、填料和细小纤维含量；对于无机可溶性盐类组分，测定的主要参数是电导率、水的硬度、pH 值、酸度和碱度、阳离子和阴离子；对于可溶性有机物质，则主要检测加入的淀粉、助留剂和其他聚合电解质的量。这些实验监控参数的测定方法均在常规的化学与仪器分析之列。

纤维特性参数包括纸浆的组成和配比、纤维长度分布、纸浆的黏度和打浆程度。纸浆的组成则要检测针叶木、阔叶木和草浆之间的比例，机械浆和化学浆的比例及损纸浆和原浆的比例。纤维长度分布可通过筛分仪使纤维按长度分级、测定各筛分的比例来获得纤维长度的大致分布，也可利用纤维分析仪直接测定纤维长度和长度分布。纸浆黏度间接反应了纸浆纤维的纤维素聚合度，在一定程度上可代表纸浆纤维自身的强度。纸浆的打浆程度可利用显微镜来直接观察纤维结构形态的变化，如细纤维化和润胀程度，也可利用肖氏打浆度仪和加拿大游离度测定仪来测定纸浆的打浆度和游离度，还可利用细小纤维的分级来表征打浆程度。

纸料的 Zeta 电位、电泳淌度、阳电荷需要量和胶体滴定比均属于纸料的动电特性测定参数。在“湿部电荷及测定”一章中已有详细介绍。

纸料的滤水性能可利用打浆度或游离度测定仪、抄片器、动态滤水仪（DDJ）、动态滤水分析仪（DDA）和移动带式滤水测定仪（MBDT）来测定。肖氏打浆度仪主要用于测定稀释纸浆在固定网上的静态滤水性能^[3]，测定结果以打浆度表示。加拿大游离度测定仪的测定原理与肖氏打浆度仪相似，但其测定结果对纸料中细小纤维组分的含量非常敏感，主要用于研究机械浆的滤水性能^[4]，以游离度来表示。加拿大游离度和肖氏打浆度可以相互换算，两者的测定条件均与纸机网部的滤水情况相差甚远，尤其是两者无法模拟纸机上的湍动条件。在抄片器上测定纸料抄片时的滤水时间也可反应纸料的滤水情况，但同样纸料的滤水性能是在静态下测定的，与纸机上的湍动脱水条件不符。动态滤水仪（DDJ）主要测定纸料在湍动条件下的单程留着率，测定一定时间内纸料的脱水体积或脱除一定体积的水量所需要的时间，也可提供有关纸料在湍动条件下的动态滤水性能的一些信息。动态滤水分析仪（DDA）是在与纸机相似的湍动条件下测定低浓度浆料的滤水性能，网上的湍动由三个依次分布的扰流板（baffle）和可控转速的搅拌器形成，网下一个气动活塞，有利于控制滤水条件和获得重复性实验结果，保证网下无积留死水，结果以滤水速度表示。滤水速度定义为从开始滤水到空气穿过纸幅时所需要的时间。这一时间可通过记录真空度随时间的变化曲线来确定，是一种简便可靠的动态滤水评价方法。移动带式滤水测定仪（MBDT）是一种模拟网上滤水和脉冲的实验装置，脉冲由装在网下无端移动带上的案板形成，在网部连续脱水的同时，真空曲线和脉冲频率都可调节到与实际生产相同的程度，测定出现“水线”（dry line）所需要的时间（详见“纸料絮聚与助留助滤化学一章”）。

二、可在线检测的湿部控制参数

实验室内检测的湿部控制参数中有相当部分可通过在线装置检测。如浓浆和稀释浆料的浓度、稀释浆料中填料的加入量、可溶性固形物的电导率、pH 值和某些无机阳离子和阴离子、动电性质（Zeta 电位、阳电荷需要量）和纸料滤水性能（游离度）。

早期利用机械原理的在线浓度测定装置只适于测定中等浓度的浆料，后来发展的光学（使用的光学原理包括可见光和红外线的吸收、散射和偏振作用）在线浓度测定装置具有适于不同浓度、精度和使用范围的各种检测器，可测定稀释纸浆的总浓度，对填料浓度的变化很敏感，因此，后来发展的新型在线浓度光学检测器在测定纸料总浓度的同时也可测定纸料中填料的浓度^[5]，这样，通过测定流浆箱和纸机白水的总浓度和填料浓度，可计算出纸料和填料的单程留着率。

pH 值是对湿部可溶性固形物最常控制的参数。在线 pH 值控制的应用频率要远高于其他可

溶性固形物参数。可溶性固形物的电导率和某些无机阳离子（如 Ca^{2+} ， Al^{3+} ）也常常成为在线控制参数。

湿部电荷尤其是阳电荷需要量是湿部最重要的控制参数。目前常用的在线电荷测定系统多用于电荷需要量的在线检测，测定原理与实验室用的离线电荷需要量测定原理极为相似，也是用标准带反电荷的聚电解质滴定一定体积的样品，使其达到等电点或电荷需要量为零时，用消耗的聚电解质的量来计算体系的电荷需要量。但一般设有多个浆样制备器，连续监测样品。此外，纸料的 Zeta 电位也可进行准连续的自动测量，其测定的是纸料流动电势，再通过计算给出纸料 Zeta 电位，测定结果以 Zeta 电位对时间的曲线形式在屏幕上显示出来。

在线游离度测定装置在造纸厂已经使用多年，主要用于机械浆的质量控制。近年来也用于湿部纸料的滤水性能控制。

三、液体与固体流量

在纸机湿部进行物料与能量的平衡计算和确定流程中要加入和输出的物料量都要确知流程中液体与固体的流量，而各物流的稳定性则直接关系到湿部化学和整个抄纸系统的稳定性。因此，流量是湿部化学控制的重要参数。流量的测定方法有很多，常用的有电磁流量计和其他在线测定装置、桶与秒表法、化学稀释法、超声波流量计和物料平衡计算法。

电磁流量计和其他在线测定装置在纸厂中应用很广泛。电磁流量计显示出各物料流的流量，通过人工或自动调节将各物料的量维持在预定范围内，既为正常生产提供了基本保障，也为生产中各种故障的排除、工艺过程的检测和工艺的最优化提供了基本数据和依据。电磁流量计和其他在线测定装置一样需要进行日常的维护和校准。

“桶与秒表”法是指利用秒表计时、利用容器计量的流量测定方法。根据测定的流量范围，所使用的容器可以是烧杯、量筒、水桶或大水罐。测量时以在一定时间内所收集的流体量或收集一定量的流体所需要的时间来计算流量。这一方法非常适于测定湿部助剂的流量，但纸机湿部的其他物料流量太大，不适于采用此法测定。

化学稀释法适于纸机湿部高物料流量的测定。该法是通过将已知浓度的盐溶液引入流体中，通过测定流体对盐的稀释度，就可较为精确地计算出流体的流量。

便携式超声波流量计是一种使用方便的非干扰性流量测定装置，可测定各种流量范围的湿部物料流。超声波流量计有两种互补型式：多普勒反射型（Doppler reflective type）和夹紧透射型（clamp-on transmission type）。多普勒反射型超声波流量计用于测定含有悬浮固体或气泡的流体；而夹紧透射型则适于测定清澈流体。

通过物料平衡计算也可得出物料流的流量，但必须有足够的其他物料流的数据，因此物料平衡计算法常用于获得难于接近或测量的物料流的流量^[1]。

四、纸机操作参数

纸料制备和纸机的操作方式对细小纤维的留着、纸张的施胶和其他造纸化学现象具有很重要的影响，因此，在湿部化学控制中也要对纸料制备和纸机操作参数进行控制。常控制的纸机操作和纸料制备参数包括伏辊和真空吸水箱的真空度、纸机车速、上网浆速与网速之比、压榨载荷、干燥曲线和精浆设备的配置等。此外，网案脱水元件的构造和上网纸料的喷射角也强烈影响到纸料的留着率与网部滤水性能^[1]。

第三节 湿部化学控制系统

研究人员对湿部参数的单点检测具有很高的可靠性和实用性，为湿部的综合控制提供了依据，但单点检测与控制难免顾此失彼，不能使湿部化学达到真正的综合平衡，因此，要真正做到对湿部化学的优化与控制，必须对整个湿部体系进行控制。目前的两大控制系统是多层控制系统和湿部化学控制中心。

一、湿部化学的多层控制

湿部化学多层控制的核心是对吸附作用和聚集作用进行控制，而对这两者控制的关键是减少相关湿部参数的波动。

1. 吸附控制

造纸过程中的吸附概念比较简单，如图 10-4 所示，系统由进浆、助剂加入、出浆和一个混合点组成。吸附发生在混合点和出浆处。

各种湿部助剂只有通过吸附留在纸页中，才会起到相应的作用。因此，要求助剂必须能够快速、完全地吸附在纸料上，并在纸料表面具有稳定的表面浓度才能保证纸张性能的稳定性。

如果要求助剂在给定的时间内 100% 的留着在纸料中，助剂与颗粒表面之间必须具有大而均匀的电荷差；助剂浓度和来浆浓度应高而均匀；并且在所有输入流中具有均匀适宜的化学环境。

在一定助剂加入量下要保证助剂在纸料表面均匀分布，必须做到：(a) 助剂要以低浓加入，纸浆浓度要低而均匀；(b) 在助剂加入点纸料要处于湍动状态，保证助剂与纸料的良好混合，而助剂加入时要在纸浆中分布均匀；(c) 助剂分散体中固形物分布要均匀，助剂的泵送流量和纸料流量也要稳定。

助剂在颗粒表面的表面浓度要保持恒定，除上述条件之外，还要求整个纸料、纸料中纤维性细小纤维和填料浓度均匀一致。

显然，上述条件全部为进浆和助剂加入条件，其中有些要求是相互矛盾的。如要使得助剂快速留着，纸料浓度和助剂加入浓度要高；而要助剂在纸料上均匀分布，则纸料和助剂的浓度要低。因此，对于一个给定的湿部化学体系，必须通过实验来获得最适当的浓度。

多数造纸吸附过程的缺点是不能立即通过反馈测量来显示吸附过程是否有效。通过吸附实验可以获得反馈信息，但速度太慢，不适于对吸附过程的控制。成功控制吸附过程的关键是将进浆和助剂加入的波动降到最低值。对吸附过程有明显影响的进浆条件包括 pH 值、干扰物、残余阳离子或阴离子助剂、浓度、流量、细小纤维的含量和填料含量。对吸附过程有明显影响的助剂加入条件包括助剂浓度和流量。

(1) pH 值 传统上，在酸性抄纸体系中用硫酸铝控制纸浆的 pH 值，而在中性/碱性抄纸体系中用碳酸钠或其他碱来获得碱性 pH 值。硫酸铝由于水解而呈酸性，可将 pH 值控制到 4.2~4.7，但硫酸铝是弱酸性试剂，对于高碱度体系的 pH 值调节效果不明显，还会导致体系铝盐的过剩，引起各种湿部问题，因此，最好用酸代替硫酸铝来调节 pH 值。使用碳酸钙作填料时，因碳酸钙对体系 pH 值具有缓冲作用，一般不需要调节 pH 值。

(2) 干扰物质 在加入其他湿部助剂之前，纸料体系的阴离子干扰物需要用电荷中和剂中和掉，否则会消耗大量阳离子助剂，降低助剂的使用效果。硫酸铝、聚合氯化铝和低分子量高电荷密度的有机阳离子聚合物均可作为电荷中和剂来清除体系的阴离子干扰物。加入地点最好靠近干扰物的源头。电荷中和剂的加入量和加入后的效果均可通过电荷滴定来确定。

干扰物的控制可以通过人工进行，也可以利用在线电荷的测量进行。图 10-5 是一种涂布损纸浆的干扰物在线控制系统。

该控制系统对涂布损纸浆的流量和浓度都进行了监控，所得数据输入凝聚剂（电荷中和剂）调定点控制器，这一数据对干扰物控制很关键。干扰物的电荷中和情况通过监测输出损纸浆流的流动电势（电荷指示器）或浊度来显示，这一信息再反馈到凝聚剂控制器，调整凝聚剂的加入量。类似的控制系统也可用于其他阴离子干扰物的控制。

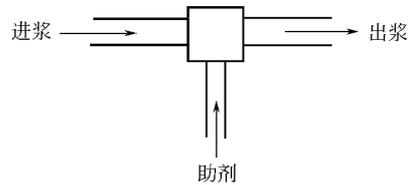


图 10-4 助剂吸附过程示意图

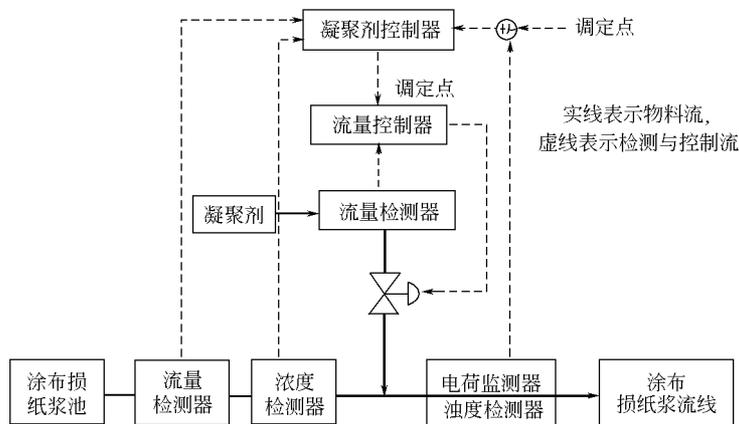


图 10-5 涂布损纸浆的干扰物在线控制系统

(3) 进浆中的残余阳离子和阴离子助剂 进浆中残余的阳离子和阴离子助剂量可通过两种方式获知。一种是从上游凝聚剂（电荷中和剂）的加入点获得；另一种是对进浆的溶解电荷和总电荷进行滴定，以确定颗粒表面电荷状态和留在溶液中未吸附的助剂量（可视为干扰物）。

(4) 浓度和流量 浓度和流量是纸厂中最常控制的两个参数，也是决定吸附效能的最为关键的两个参数，因为通过将纸料浓度与流量数据传送到助剂流量控制器，经自动调整助留剂流量可保持助剂与纸料比率不变。

(5) 细小纤维和填料含量 细小纤维和填料对助剂的吸附能力远大于纤维，其含量的变化会引起吸附过程的急剧变化，造成吸附效率的波动。因此，要维持体系细小纤维和填料含量的稳定性，尤其是要严格控制涂布损纸的加入比例。

目前，对浓浆中的细小纤维和填料还无法实施在线监测与控制而必须进行离线控制，从而限制了测定频率。虽然控制的目标是维持细小纤维和填料含量的稳定性，但通常情况下要达到这一目标是不可能的，因此，有关细小纤维和填料含量的数据要与纸料浓度和流量数据一起输入助剂流量控制器，通过调整助剂加入量，保持相对稳定的吸附效率。

(6) 纤维、细小纤维和填料的表面电荷状态 助剂分子与纸料组分表面带相反的电荷，助剂才会吸附于纸料表面，且两者的电荷差异越大，助剂分子向纸料表面扩散和吸附的速度越快。

进浆颗粒的表面电荷取决于多种因素，如纸料颗粒表面的化学成分、纸料 pH 值、干扰物的浓度和性质及是否吸附有助剂等，可由离线和在线 Zeta 电位仪和电荷测定仪确定，以 Zeta 电位和总电荷表征。

(7) 加入助剂的固含量和流量 助剂加入量的稳定性取决于助剂分散体的制备和流送的均匀性，助剂分散体制备的均匀性主要由厂内化学品制备技术决定，而要达到均匀的助剂流送，需要安装可靠的现代化在线流量控制装置和执行严格的校正制度。现代的纸机湿部系统将纸料的流量和浓度数据传输给助剂加入控制系统，纸浆浓度和流量发生变化时可通过调整助剂的加入量而得到及时和连续地补偿。

2. 聚集控制

聚集过程控制的目的是提高纸机的运转性能，降低纸张的两面性和减少纸张定量和灰分含量的波动，提高纸机的清洁程度，减少沉积，改善纸张施胶、湿强、干强和外观性质的均匀性，提高成纸的匀度。要达到这些目的，既要有高的单程留着率，又要求各纸料组分在纸幅中分布均匀。使用单一聚合物或微粒助留体系时，主要控制稀释浆料的聚集，而使用双聚合物体系时，则稀浆和浓浆的聚集都要控制。

因为聚集通过聚电解质的吸附完成，聚集过程的控制必须满足前面的吸附过程控制条件，此

外, 还要求满足下列条件: (a) 在低能条件下颗粒间具有最大的碰撞频率, 这就要求混合均匀、降低过度的剪切、湍动和增加接触时间; (b) 降低颗粒间的斥力和/或增加颗粒间的吸引力, 可通过加入硫酸铝降低 Zeta 电位、加入聚电解质在颗粒表面形成阳电荷补丁和加入高分子助留剂引发颗粒间的桥联絮聚来达到; (c) 进入流浆箱的浆流中纤维、细小纤维、填料和施胶剂的浓度分布要均匀, 需要控制循环白水的浓度和灰分含量及浓浆在稀释过程中的变化, 前者可通过对循环白水浓度的在线反馈控制达到要求, 后者则取决于浓浆的湿部化学控制是否良好和调节定量阀的均匀性。

显然, 吸附和聚集控制条件是相互影响的, 浓浆的变化越大, 单程留着率和白水浓度变化也就越大。因此, 对聚集控制的策略就是尽量减少循环白水浓度的变化。

在湿部的各种聚集过程中, 与单程留着率控制有关的聚集过程控制至关重要。因此, 这里也主要关注与单程留着率有关的控制。

(1) 湿部物料平衡与单程留着率 为了实施单程留着率的控制, 就必须将单程留着率的定义转化为湿部参数间的数学关系, 而这通常由稳定态的湿部物料平衡得出。通过测定流浆箱的流量和各部分白水、网上纸料(纸幅)的浓度, 就可根据纸机的物料平衡计算出各部分的白水和纸料(纸幅)中固形物的流量和浓度。图 10-6 是典型的纸机湿部固形物浓度和流量平衡图^[6]。

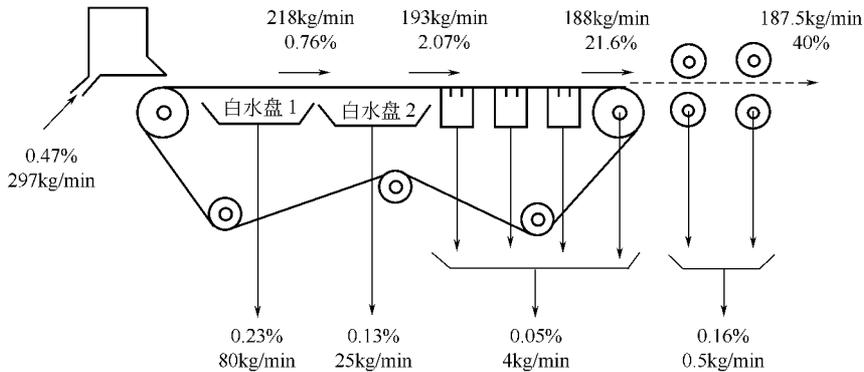


图 10-6 典型的纸机湿部固形物浓度和流量

根据单程留着率的定义, 计算公式如下。

$$\text{纸料单程留着率}(\%) = \frac{\text{成纸中固形物的总流量}}{\text{流浆箱中固形物的总流量}} \times 100\% \quad (10-1)$$

式 (10-1) 是应用于整个纸机的纸料单程留着率。实际上, 纸料单程留着率可定义到出流浆箱后纸机的任何部分, 区别是测定何处的固形物流量。如可以测定卷纸机处的固形物流量、压榨部的固形物流量和伏辊处的固形物流量, 分别得到整个纸机、湿部和网部的单程留着率。在这里, 我们讨论纸机网部的单程留着率。

从图 10-6 可以看到, 从流浆箱进入网部的总固形物流量是 297kg/min, 网上湿纸幅离开伏辊时的总固形物流量是 187.5kg/min, 根据式 (10-1), 则纸机网部的纸料单程留着率为 187.5/297=63%。

在湿部控制中, 通常不会通过测定离开伏辊处的固形物流量来确定网部单程留着率, 而是利用测定流浆箱和白水盘的固形物浓度来近似计算网部的单程留着率 FPR,

$$\text{FPR} = \frac{c_H - c_T}{c_H} \times 100\% \quad (10-2)$$

其中, c_H 和 c_T 分别是流浆箱和白水盘中固形物的浓度。该式在推导过程中进行了两个假设, 第一个假设是流浆箱中的固形物全部分配给了网上纸幅和网下白水; 第二个假设是从流浆箱来的水

全部进入白水盘，网上纸幅没有带走水分。当纸机只有一个白水盘、所有未留着在纸幅中的固形物全部进入这一个白水盘时，或者纸机所有白水都混合后再给出一个平均白水浓度时，或者纸机各部分的白水浓度都相等时，第一个假设是成立的；因为离开伏辊的纸幅水分仅占来自流浆箱总水量的1%~2%，第二个假设是合理的。因此，在应用式(10-2)时，主要误差来源是第一个假设，如对于图10-6的纸机湿部系统，如果取第一个白水盘的白水浓度作为纸机白水浓度，将图10-6中的数据代入式(10-2)，则计算出的FPR值为 $(0.47 - 0.23) / 0.47 = 51\%$ ，而不是63%，但如果考虑到纸机有两个白水盘，按其流量和浓度计算出白水的平均浓度再代入式(10-2)，则计算结果会接近真实值。

纸厂中各白水盘白水的流量不易测得，流浆箱的回流也常常造成流浆箱流量计算的误差，甚至增加白水的浓度，因此控制中有时难以精确计算纸料的单程留着率，但如果控制的目的仅是简单地监测纸机的单程留着率随时间的变化情况，则单程留着率的绝对值就变得不那么重要，大多数流浆箱和白水盘的固形物浓度都可以使用，关键是要控制各部分浓度和流量的稳定性。然而，如果监控的目的是检验助留剂的助留效果，则需要精确的留着率计算与分析。此外，纸机的真空脱水部分、伏辊和压榨部都会对纸机的单程留着率产生很大影响。

纸料的灰分单程留着率(FPAR)也可用与式(10-2)类似的经验式进行计算。

$$\text{FPAR}(\%) = \frac{c_H A_H - c_T A_T}{c_H A_H} \times 100\% \quad (10-3)$$

式中， A_H 和 A_T 分别为流浆箱和白水盘中固形物的灰分含量。该式在推导过程中与(10-2)具有相同的假设，在使用中也与式(10-2)具有相同的前提条件。

灰分单程留着率的另一种近似计算方法如下。

$$\text{FPAR}(\%) = \frac{A_C}{A_H} \times 100\% \quad (10-4)$$

式中 A_C 为纸幅离开伏辊时的固形物灰分含量。仅当纸机的单程留着率很高时，用式(10-4)计算出的灰分单程留着率才比较合理。纸机的单程留着率越低，则用该式计算出的灰分留着率与实际值相差越大。

不论是采用哪个公式计算纸料和灰分的单程留着率，准确测定浓度和灰分含量绝对关键。因为公式中包括浓度或灰分之间的比值，对两者的测定误差具有放大作用，流浆箱和白水盘中固形物浓度和灰分的微小变化都会引起最后单程留着率的显著变化。如流浆箱和白水盘中固形物浓度的绝对偏差为0.02%，就会导致计算出的单程留着率6%的绝对偏差。

(2) 利用动态滤水仪控制单程留着率 很多纸厂使用动态滤水仪进行留着率控制，尤其是利用

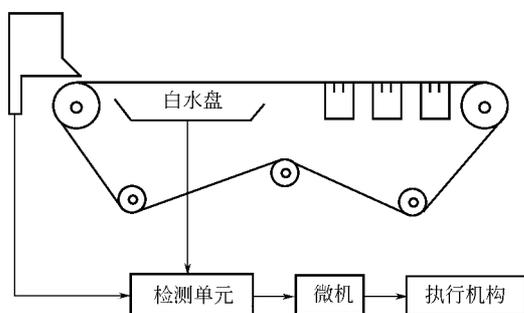


图 10-7 网部单程留着率
在线检测与控制系统

利用动态滤水仪测定细小纤维单程留着率的变化。在这种情况下，要精确测定流浆箱和白水中细小纤维的含量，用式(10-2)计算纸料中细小纤维的单程留着率。

(3) 单程留着率的在线检测与控制系统

图10-7是一种典型的留着率在线控制系统。该系统由检测单元、微机和执行机构组成。检测单元对流浆箱和白水盘中的纸料和填料浓度进行测量，所得信号通过数据接口输入到微机中，微机中的软件对这些信号进行处理，计算出纸料和填料的单程留着率，然后将测得的留着率与系统的最优化留着率进行比较，用两者的偏差信号作为输入，按一定的控制算法计算出目前对纸料系统必须施加的控制信号，这些控制信号

按一定的控制算法计算出目前对纸料系统必须施加的控制信号，这些控制信号

通过数据接口输入到执行机构中；执行机构通过调节助留剂的加入量对上网浆料系统的留着率进行控制^[7]。

(4) 单程留着率的在线封闭回路控制 流浆箱中纤维、细小纤维和填料浓度的波动无疑会引起纸料和灰分单程留着率的变化，由此也引起纸机白水浓度的变化。反之，循环白水的浓度变化也会引起纸料单程留着率的变化，进而影响白水浓度的波动。此外浓浆浓度的变化会引起稀释浆料浓度的变化和纸张沿纸机方向的定量波动，由此也会引起纸料单程留着率及纸机白水浓度的波动，因此，对留着率的控制策略应是尽量降低循环白水浓度的变化。

(5) 以循环白水浓度和灰分含量的反馈控制降低白水回路的波动 为了最终减少湿部体系的波动，就必须尽快观察出体系波动并做出反应，那么首先应了解纸料总留着率、灰分留着率和总循环白水浓度这三个参数中哪一个能对体系的波动做出最快的反应。图 10-8 是评价这三个湿部参数所使用的控制系统。

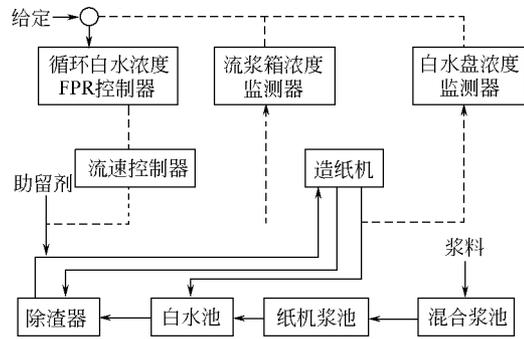


图 10-8 应用两个浓度监测器的湿部控制系统

该控制体系使用两个监测器分别对流浆箱浓度和纸机白水浓度进行监测，这些浓度监测器可确定纸料总浓度和填料浓度，并通过一个计算模型

给出纸料单程留着率和灰分单程留着率。评价时，将助留剂的稀释度提高 20%，以引起湿部体系的波动，结果是总循环白水浓度对这一变化反应最快，因而成为最好的波动控制参数。表 10-1 是使用该控制系统 6 个月的检测结果。显然，总白水浓度的变化幅度也明显大于其他湿部参数。

表 10-1 白水浓度变化及对其他参数的影响

湿部参数	平均变化/%(以标准偏差计)	湿部参数	平均变化/%(以标准偏差计)
总白水浓度	-81.4	白水灰分含量	-68.8
流浆箱浓度	-22.3	流浆箱灰分含量	-47.6
纸料单程留着率	-59.8	灰分单程留着率	-23.5
纸张定量	-7.7	纸张灰分	-27.1

注：助留剂消耗量不变。

(6) 稀浆回路留着率控制系统的局限性 以上描述的留着率控制系统就能处理的波动大小而言，是有一定局限性的。它们应该算作微调控制系统。真正影响着率的大波动应在纸料到达定量阀之前的浓浆系统处理。其中包括细小纤维和灰分含量的变化、干扰物的浓度、溶解电荷和颗粒表面电荷。而对这些波动的处理要追溯到纸料制备工段，应用现有的测量技术可以对纸料制备体系进行检测与控制。

二、湿部化学信息中心

造纸湿部涉及到的化学和非化学的过程非常多，引起波动的因素也非常复杂，而且，其中许多是不可预料的。因此，实时获得这些波动情况的信息是湿部化学过程控制的关键。造成湿部过程波动的因素有制浆材种、制浆方法及对废水的处理程度；洗浆系统；纸机停机；用水量及浆水平衡；纸料制备系统的温度和浆料储存的时间；清水用量。

现实控制过程中很难检测上述因素的波动情况，因为各个因素对湿部化学过程的影响是交叉且随时变化的，可行而有效的办法是挑选一些能够反映湿部过程波动的参数进行研究。Thomas 和 Larva 经过潜心研究研制了如图 10-9 所示的湿部化学信息中心^[7]。

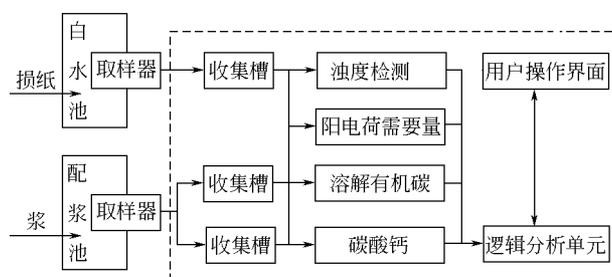


图 10-9 湿部化学信息中心的构成

WIC 系统每天 24 小时自动保持运转，并定时提供湿部化学的有关信息。浆样取自于过程的不同部分，浆样在取样单元的收集槽底部的网上过滤，然后按一定的比例稀释滤液，这些被稀释了的滤液根据要求被送往不同的检测单元，在这些检测单元中各组分（或物质）得到定量的分析，逻辑分析单元把这些组分的数值量化为电信号并输送到微机中，微机中的专用程序对这些电信号进行分析、判别，并按一定的控制策略进行处理，而后输出控制信号对湿部化学过程进行多参数控制。WIC 系统可以测量浊度、铝离子浓度、二氧化硅含量、阳电荷需要量、钙离子浓度、溶解有机碳及含碱量等参数。

1. 浊度 (Turbidity, FTU)

浊度是按光学原理进行检测的，被测试样的浊度与光穿过试样时减弱的程度成正比。浊度检测采用波长 830nm 的光源，其目的是为了避开被检测试样颜色的干扰。试样的浊度可以根据下式计算。

$$Tur = [-\lg(I/I_0)]/k \quad (10-5)$$

式中 Tur 为试样的浊度， I_0 为测量瓶中充满清水时光敏元件所接受到的光强度， I 为测量瓶中充满试样时光敏元件所接受到的光强度，而 k 是用已知浊度为 80FTU 的标准液进行校正时所得校正曲线的斜率，并由下式计算。

$$k = [-\lg(I_k/I_0)]/80 \quad (10-6)$$

式中 I_k 为测量瓶中充满 80FTU 标准液时光敏元件所接受到的光强度。

2. 铝离子的浓度

邻苯二酚配合物的颜色（紫色）深度与配位离子的量有定量关系，且邻苯二酚配合物的颜色与游离邻苯二酚不同。当邻苯二酚与试样中的铝离子形成配合物时，配合物对 580nm 波长的光的吸收量与铝离子的量成正比。因此，试样中铝离子的浓度可由下式计算。

$$c_{Al^{3+}} = [-\lg(I_n/I_0) + \lg(I_{k0}/I_0)]/m \quad (10-7)$$

式中， I_n 为当测量瓶中充满邻苯二酚配体（邻苯二酚紫、氯化铵、盐酸、咪唑和菲咯啉盐酸化合物等）和被测试样的溶液时光敏元件所接受到的光强度； I_0 为当测量瓶中充满清水时光敏元件所接受到的光强度； I_{k0} 为当测量瓶中充满水和邻苯二酚配体时光敏元件所接受到的光强度； m 为用已知铝离子浓度的标准液校准系统时所获得的常数。 m 的计算式为：

$$m = [-\lg(I_k/I_0) + \lg(I_{k0}/I_0)]/c_k \quad (10-8)$$

式中， c_k 为标准溶液的浓度； I_k 为当测量瓶中充满邻苯二酚配体和浓度为 0.74mmol/L 的标准液时光敏元件所接受到的光强度。

3. 二氧化硅的含量

钼酸铵可与二氧化硅形成配合物，配合物的颜色与二氧化硅的浓度有定量关系，且钼酸铵配合物的颜色和游离钼酸铵的颜色不同，因此，可通过测定钼酸铵与二氧化硅配合物在 450nm 波长下的吸光度确定试样中二氧化硅的含量。试样中的二氧化硅含量的计算式和常量 m 值的获得与铝离子的类似，惟一不同的是此时的标准溶液的浓度 c_k 为 26.7mmol/L。

4. 阳电荷需要量

阳电荷需要量的测定原理与方法在“湿部电荷与测定”一章已有详细介绍，这里不再赘述。

5. 钙离子浓度

钙离子浓度利用铜选择性电极通过电位滴定测知。在测定钙离子含量时先向试样中加入微量的 CuEDTA^{2-} ，在钙离子作用下铜离子从 CuEDTA^{2-} 配合物中脱离出来（因为钙离子与 EDTA^{4-} 的配位能力强于铜离子），这时对游离铜离子很敏感的两铜选择性电极之间的电极电位很高，然后向试样中滴加 EDTA^{4-} ，使之与试样中的钙离子优先配位，只有当试样中的钙离子完全与 EDTA^{4-} 配位时，试样中的铜离子才又与 EDTA^{4-} 配位，此时由于试样中没有或者含有很少的游离铜离子，两铜选择性电极之间的电极电位急剧下降。所以可以根据两铜选择性电极之间的电极电位变化来确定试样中钙离子的含量（钙离子与 EDTA^{4-} 是按 1:1 进行配位的），其计算式为：

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{EDTA}^{4-}} V_{\text{EDTA}^{4-}} / V_n \quad (10-9)$$

式中 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 为试样中钙离子的浓度， $c_{\text{EDTA}^{4-}}$ 和 $V_{\text{EDTA}^{4-}}$ 分别代表 EDTA^{4-} 的浓度和到达滴定终点时所消耗 EDTA^{4-} 的体积， V_n 为试样的体积。

6. 溶解有机碳 (DOC)

溶解有机碳是通过有机碳化合物进行氧化来测定的。首先向试样溶液中加入硫酸，使试样中非有机碳化合物（如碳酸盐和碳酸氢盐等）转化为碳酸，并分解为二氧化碳和水，在空气流的作用下形成的二氧化碳都从试样中逸出。然后向试样中加入过硫酸铵，当试样被紫外线照射时过硫酸根和水形成硫酸根和氢氧自由基，氢氧自由基把试样中所有的有机碳化合物氧化为二氧化碳和水，氧化反应之后向试样中加入柠檬酸钠缓冲液把试样的 pH 值调节至 4.8~5.0。生成的二氧化碳可以用膜基二氧化碳选择性电极进行检测，因此溶解有机碳就可以根据二氧化碳进行计量。膜基二氧化碳选择性电极上的半透膜只允许二氧化碳气体穿过，电极内充满了碳酸氢钠溶液 (0.1mol/L)，生成的二氧化碳溶解在试样溶液中，并能穿过电极的半透膜直到二氧化碳在半透膜两边的分压相等。在任何给定的试样中二氧化碳的分压都与其浓度成正比，穿过半透膜的二氧化碳的量将影响电极中氢离子的浓度，其关系式如下。



其平衡常数为：

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \quad (10-10)$$

电极内碳酸氢钠的浓度为 0.1mol/L，可以认为 $[\text{HCO}_3^-]$ 是恒定的，于是电极内的氢离子的浓度与溶解在试样中的二氧化碳的浓度成正比。实际上电极测量的是相对于标准电极的某元素的电极电位（符合 Nernstian 方程），因而上述检测的实际上是电极内的 pH 值 ($\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$)。Nernstian 方程描述了电极电位与电极内的氢离子浓度之间的关系。

$$U = U_0 + S \lg [\text{H}^+] = U_0 - S \text{pH} \quad (10-11)$$

式中 U 为电极电位，mV； U_0 为标准状态下的电极电位，mV； S 为比例常数；pH 为 pH 值。

7. 含碱量

试样中的含碱量用光度滴定法测量。用硫酸滴定试样直到 pH 值指示剂（甲基橙）变色为止。滴定时硫酸的用量可以换算为以碳酸钙表示的含碱量。

$$c_{\text{CaCO}_3} = V_{\text{H}_2\text{SO}_4} c_{\text{H}_2\text{SO}_4} / V_n \quad (10-12)$$

式中 c_{CaCO_3} 表示以碳酸钙表示的碱含量， $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 和 $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 分别表示用于滴定的硫酸的浓度和滴定时消耗的硫酸的体积， V_n 表示试样的体积。

该湿部化学信息中心除了能检测众多的湿部化学参数外还提供了友好的用户操作界面，在操作界面上可以多窗口的形式显示各参数的波动情况（以标准偏差为基准线）。

参 考 文 献

- 1 Scott WE. Principles of wet end chemistry. Atlanta: TAPPI Press, 1996
- 2 何北海, 卢谦和. 纸浆流送与纸页成形. 广州: 华南理工大学出版社, 2002
- 3 隆言泉. 造纸原理与工程. 北京: 中国轻工业出版社, 1994
- 4 Neim L. Papermaking chemistry. Book 4. In: Gullichsen J, Paulapuro H. Papermaking science and technology. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999
- 5 Leivisk K. Process control. Book 14. In: Gullichsen J, Paulapuro H. Papermaking science and technology. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999
- 6 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
- 7 黄应刚, 何北海. 造纸湿部化学参数在线检测及控制的新进展. 造纸化学品, 2000, (4): 13

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。