

造纸化学

第二章 纸料组分的湿部化学特性



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

第二节 界面与胶体化学基础

一、造纸配料组分尺寸特性

1. 造纸配料组分分类

按造纸组分性质分类：

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、树脂等
3. 表面活性剂，如清洁剂、分散剂、消泡剂和木材提取物
4. 聚电解质，如助留助滤剂、干湿强剂
5. 电解质，铝盐、其他各种盐类
6. 介质水



2. 造纸配料组分的大小

纤维: 直径10-50 μm , 长1-7 mm

细小纤维: 直径 $< 1 \mu\text{m}$, 长 $< 76 \mu\text{m}$

填料: 0.1-10 μm

白土: 2 μm

二氧化钛: 0.3 μm

施胶剂—ASA/AKD胶粒: $< 1 \mu\text{m}$

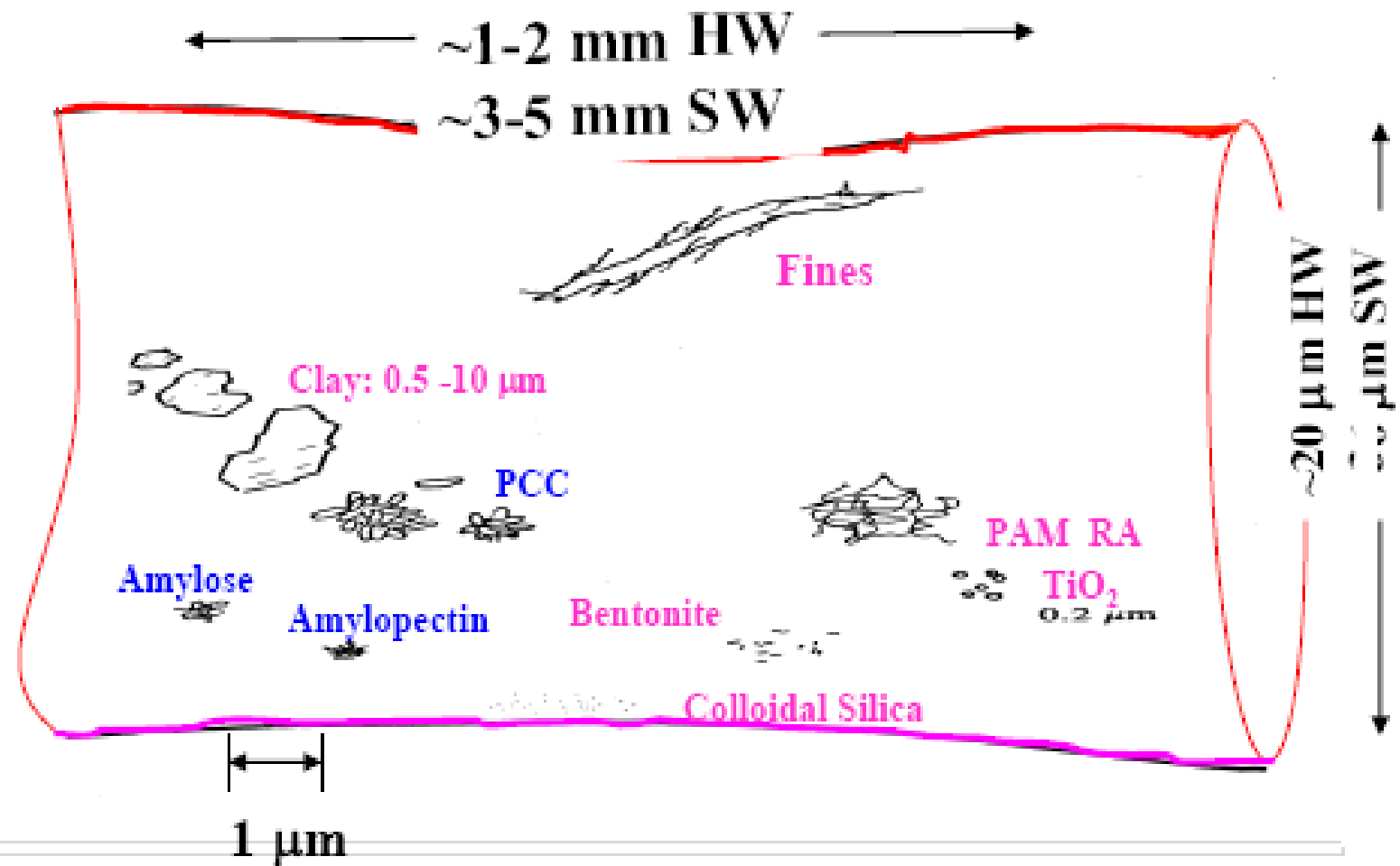
助留助滤剂PAM: 17 μm

增强剂淀粉: 0.5~1.5 μm

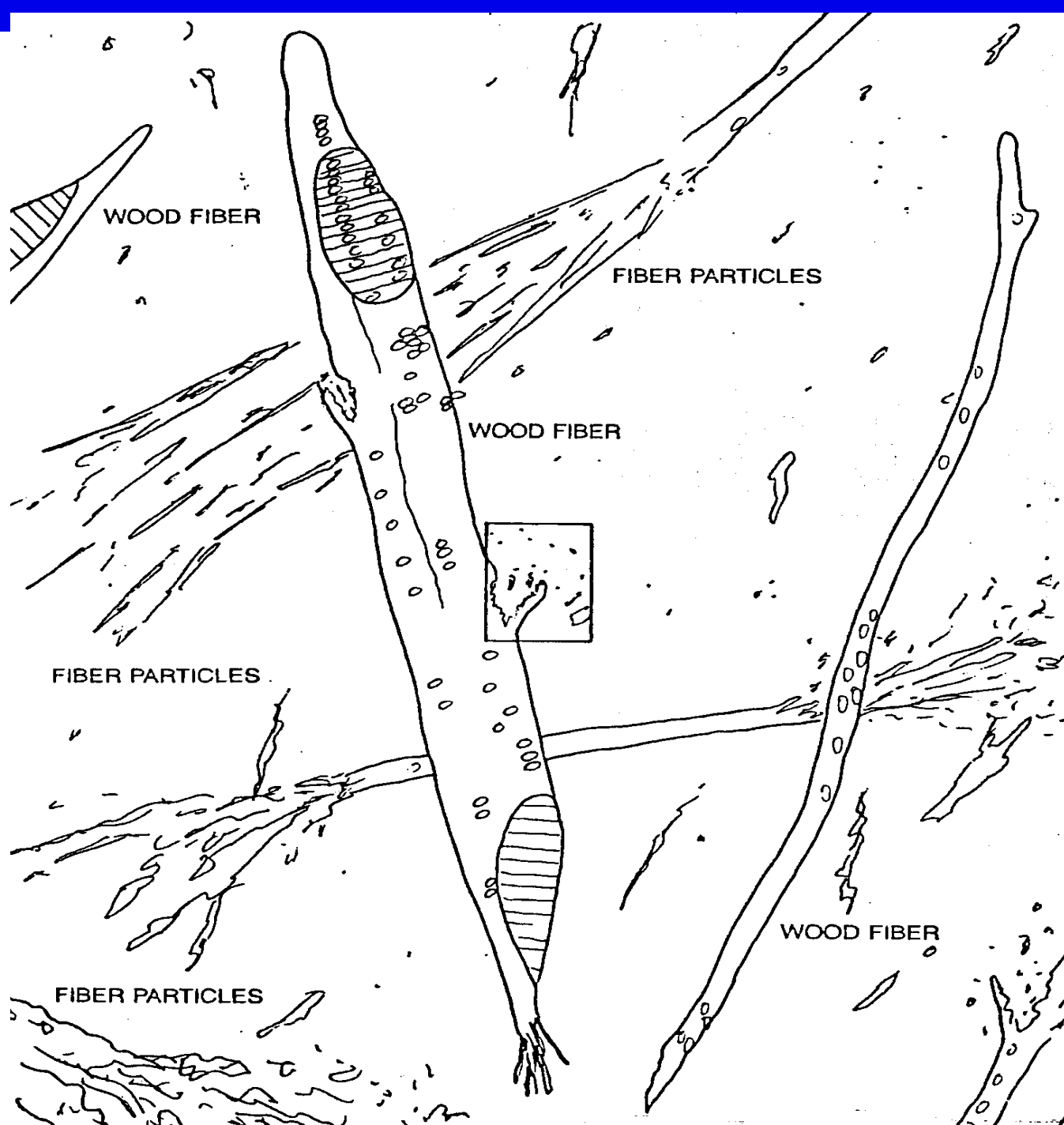
硅溶胶颗粒: $< 10 \text{ nm}$



Typical Paper Machine Furnish Components



1.0 mm



0.1 mm

WOOD FIBER

CLAY AGGLOMERATES

PAM

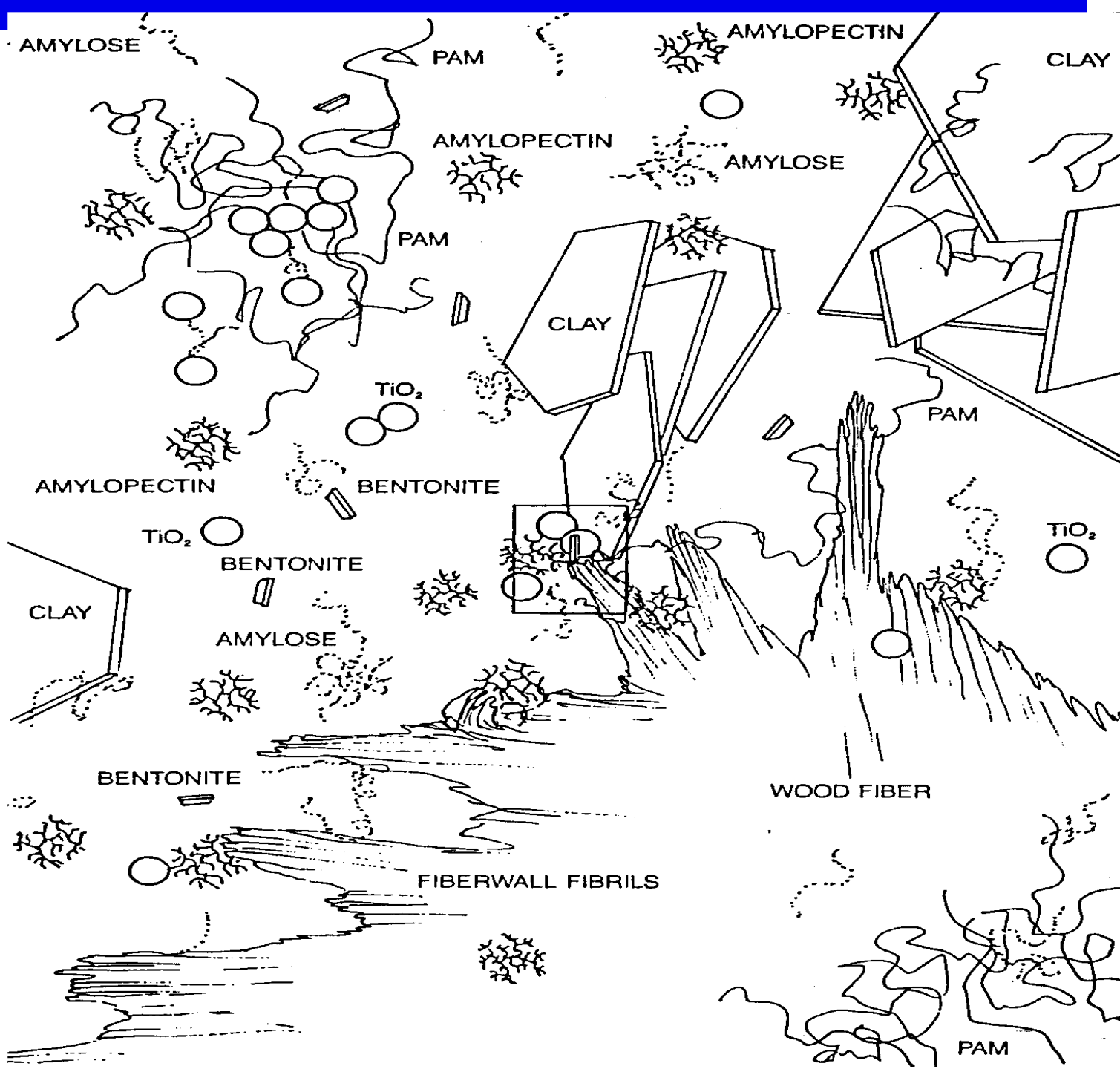
CLAY AGGLOMERATES

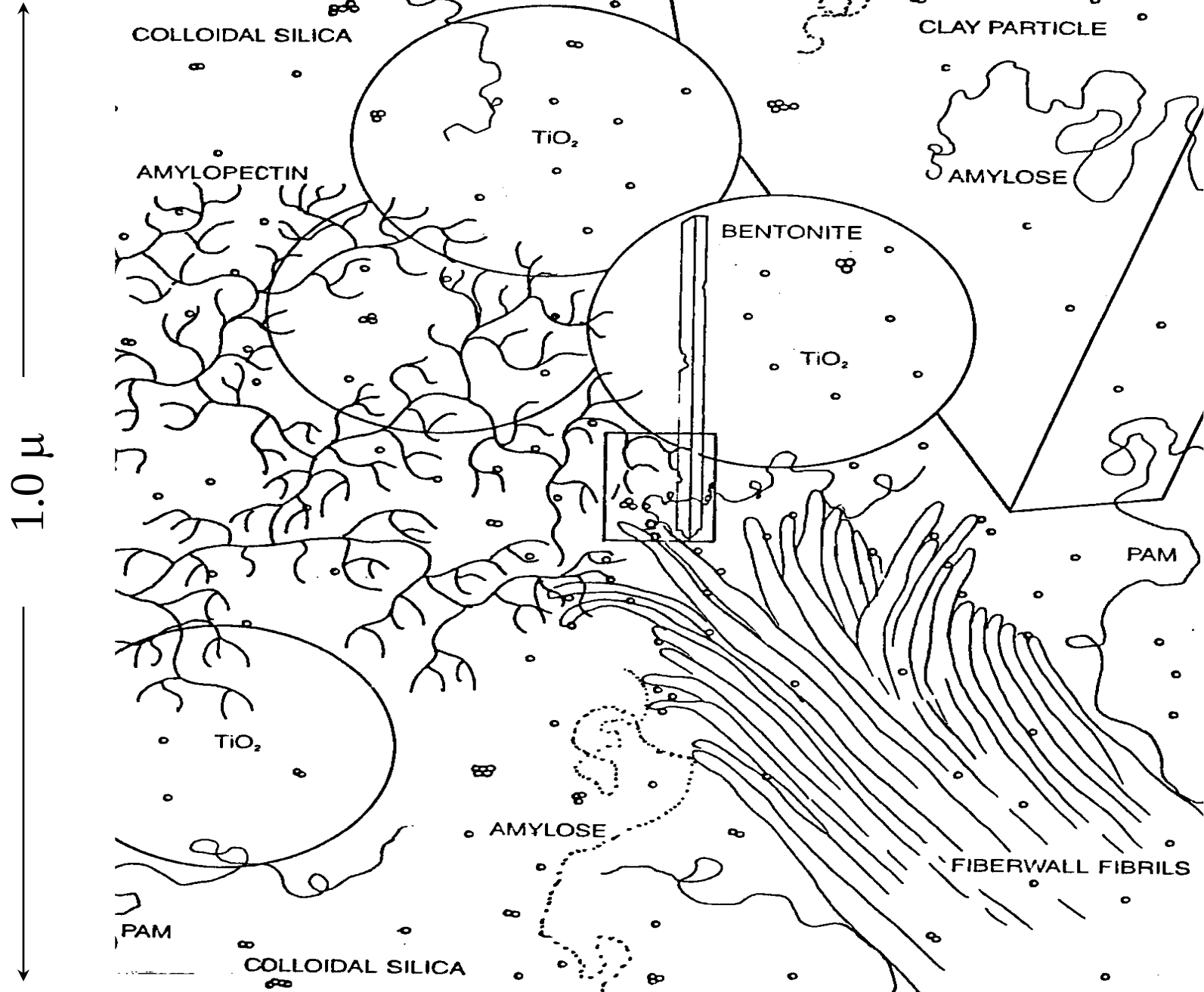
FIBER
PARTICLE

PAM

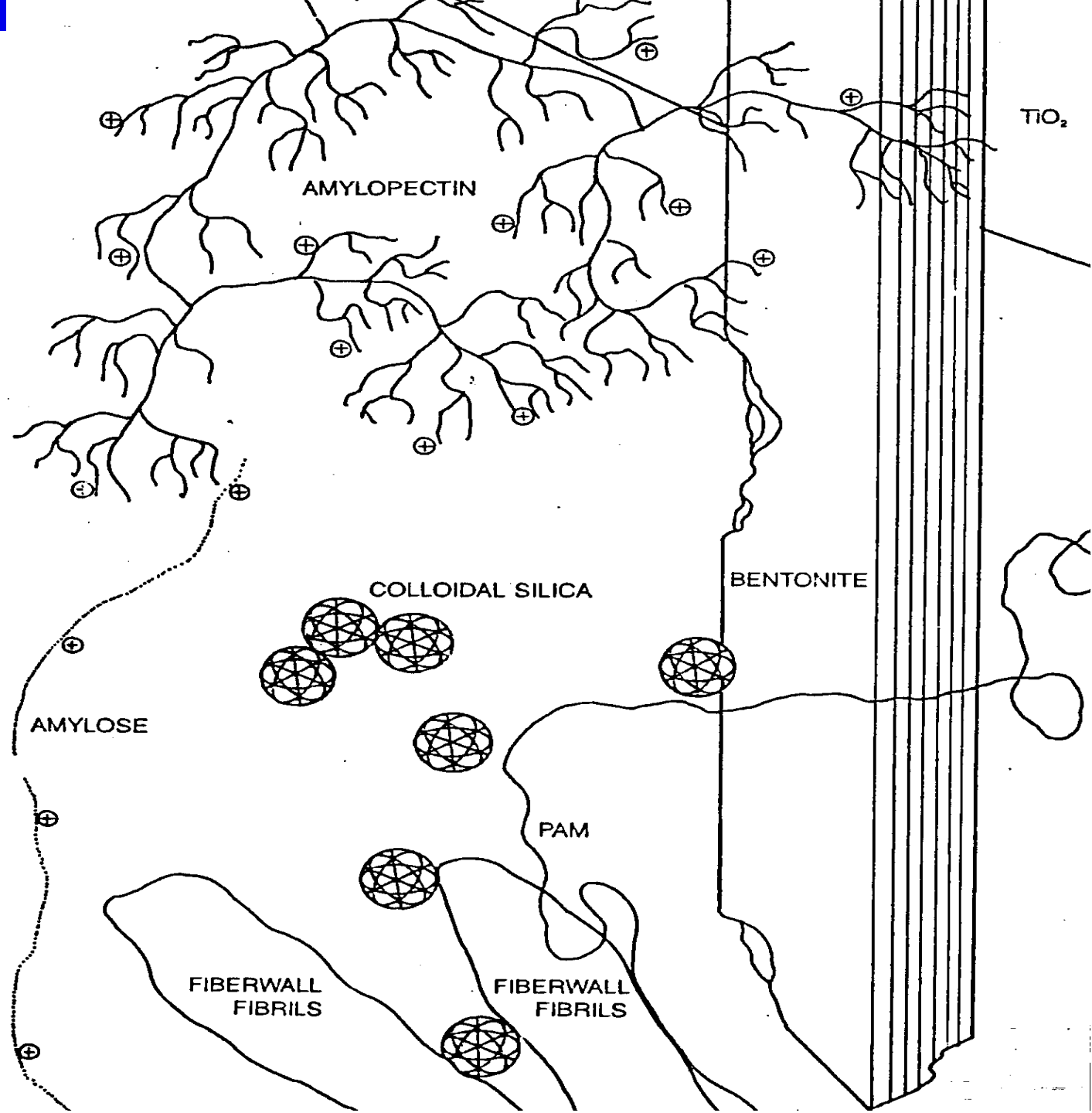


0.01 mm or 10 μ





0.1 μ



3. 造纸配料组分的数量

纤维：白土粒子：PAM：淀粉：二氧化硅胶体

1 : 400,000

1 : 400

1 : 7

1 : 5



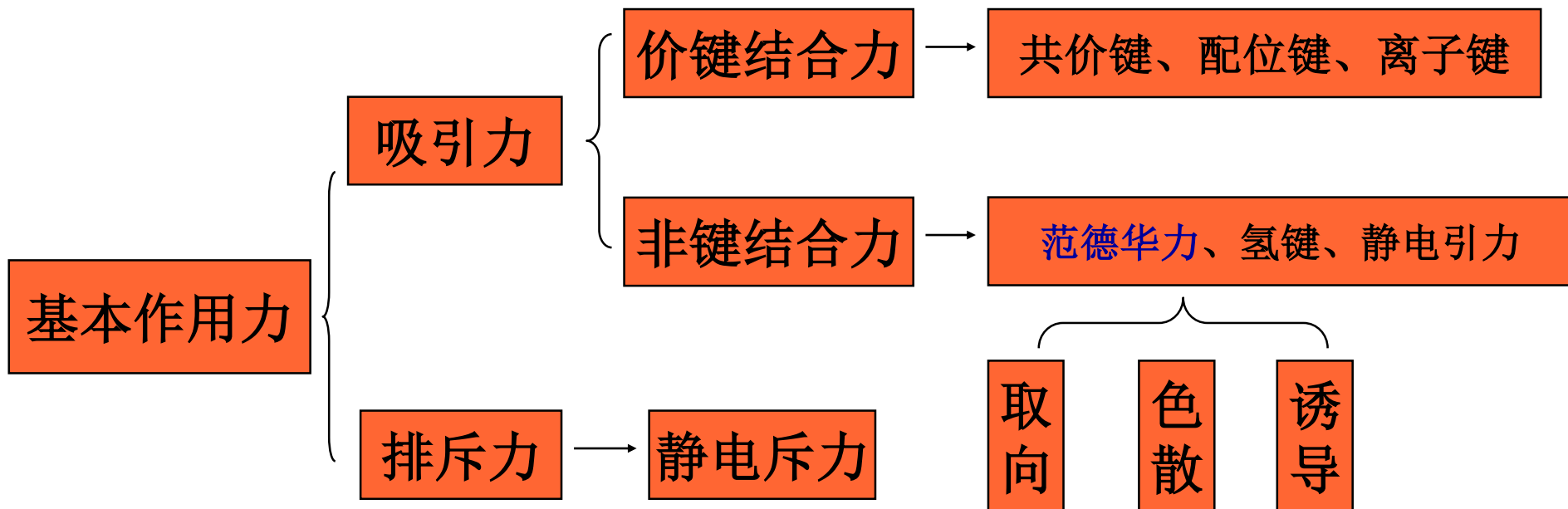
二、造纸组分间的相互作用



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

1. 基本作用力



氢键：0.28nm ， 饱和性， 方向性

范德华力：0.2-0.3nm, 8-42kJ/mol

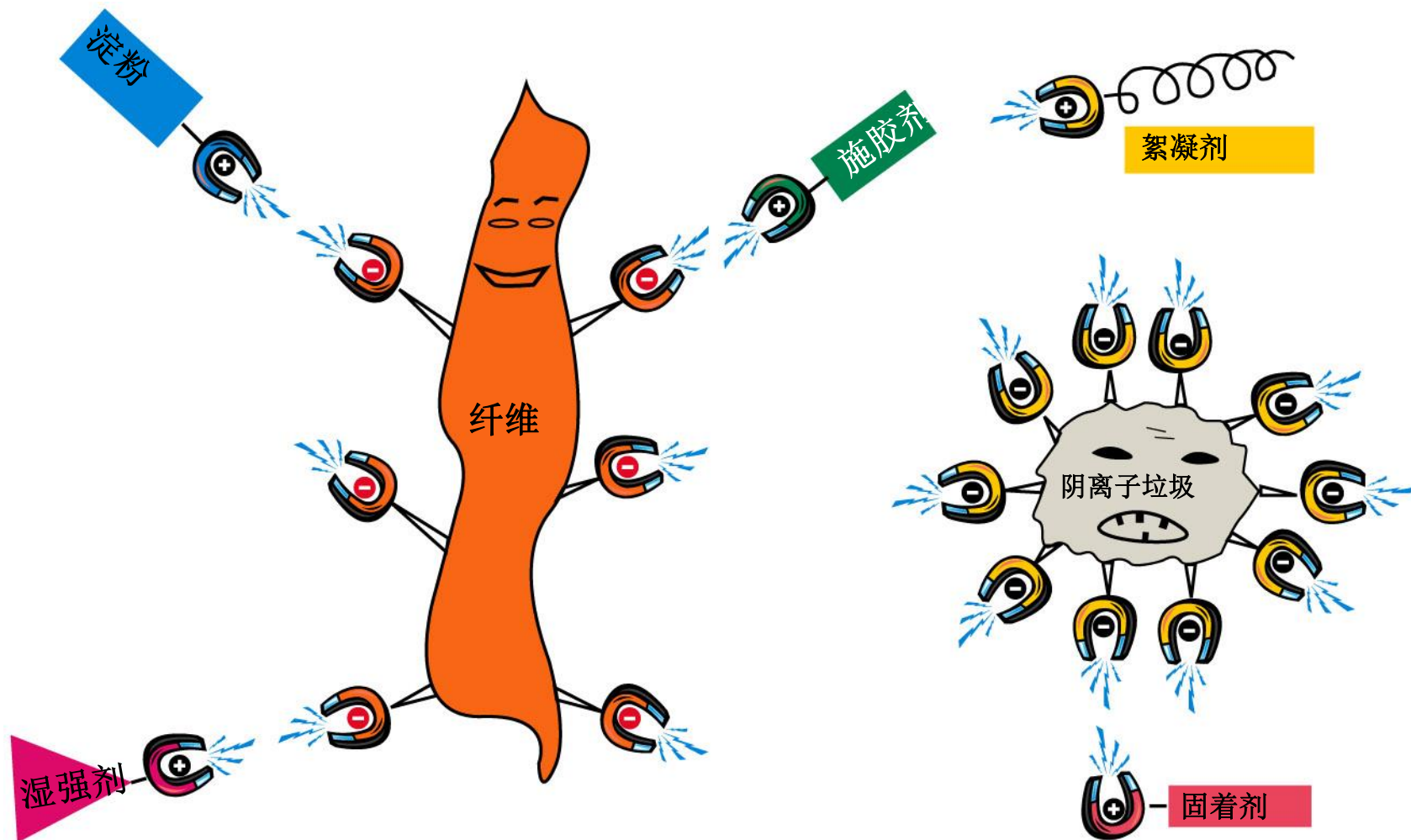


2. 造纸各组分相互作用分析

1. 悬浮粒子组分间：电荷作用、范德华力、氢键等
2. 聚电解质与悬浮粒子间：电荷作用、范德华力、氢键等
3. 胶粒组分间：树脂、施胶剂疏水性物质，疏水作用（范德华力）等
4. 胶体与悬浮粒子间：范德华力、吸附电荷的静电作用等
5. 表面活性剂：胶束
6. 离子：电荷中和
7. 组分对水的吸附：氢键



在湿部的相互作用

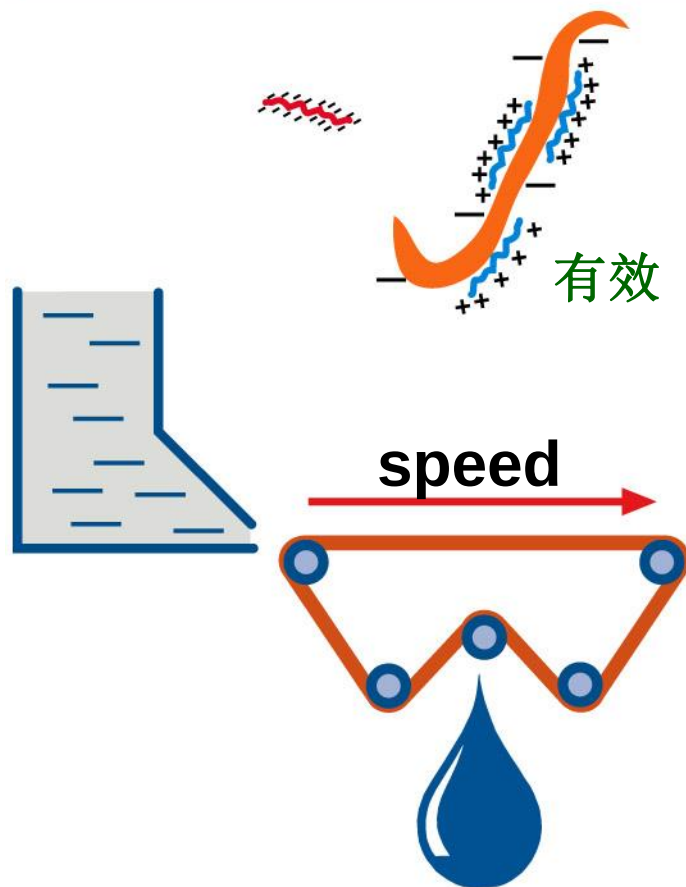


南京林业大学

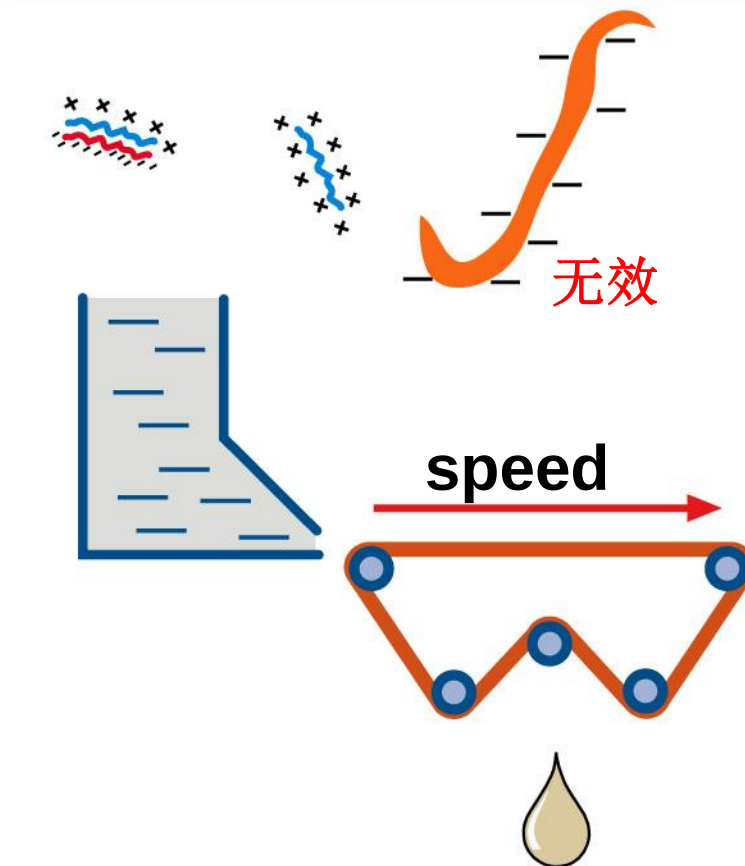
轻工与食品学院
制浆造纸工程系

湿部效果

好



差



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

三、 造纸湿部胶体特性



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

湿部中的胶体分散体系

造纸湿部中“胶体”的扩展：

胶体

细小纤维（表面覆盖溶解半纤维素、纤维素）
填料
胶粒（施胶剂、微粒）
微粒组分（二氧化硅、膨润土）

大分子真溶液（助留助滤剂等聚电解质）

胶束（表面活性剂、消泡剂、分散剂等）

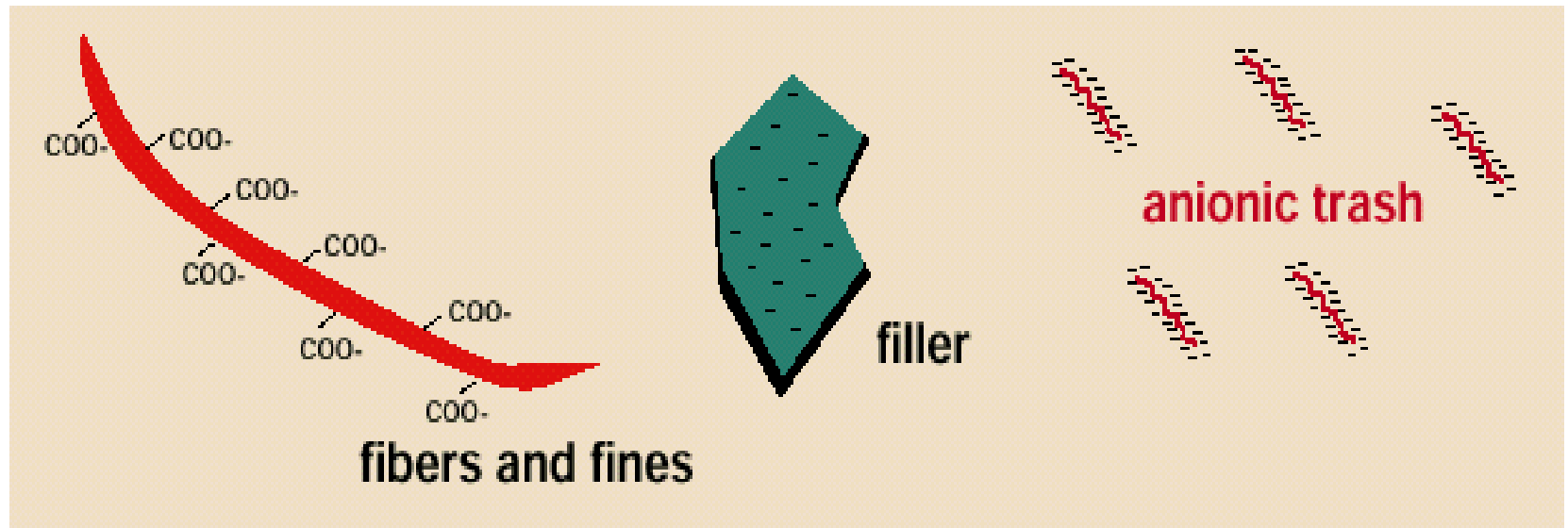
湿部研究重点：分散和絮凝！



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

纸浆中的粒子



离散的粒子

溶解了的
高分子电解质



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

(一) 憎液“胶体”分散体系

1. 特点

- (1) 介质与粒子亲和力小
- (2) 体系不稳定易聚集
- (3) 悬浮体系，存在界面

2. 表面电荷

纤维、细小纤维：羧基、磺酸基

填料：表面电离、吸附

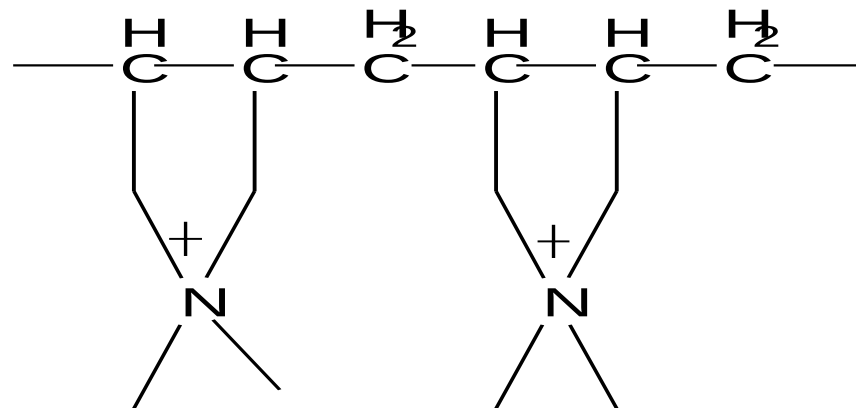
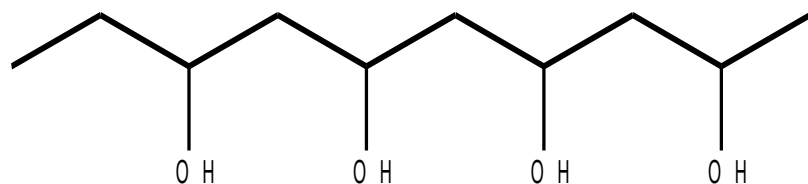
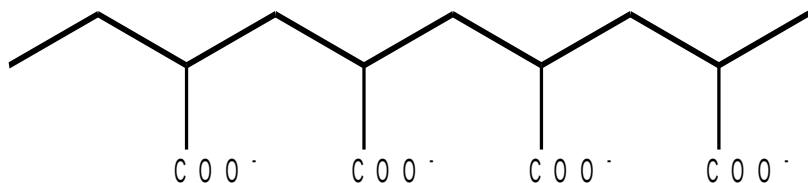
胶粒：乳化剂

3. 分散和聚集

范德华吸引力 $\longleftrightarrow$ 碰撞 $\longleftrightarrow$ 静电排斥力



(二) 大分子溶液体系



大分子真溶液特点

1. 热力学稳定、可逆体系，一般带电荷
2. 与溶剂水强烈吸引，之间无真正界面
线性比支链型水溶性高
3. 分子内斥力，溶液中构象延展
4. 斥力膨胀、伸展，黏度急剧增加



(三) 缔合胶束

1. 热力学稳定体系

2. 造纸工业主要有分散剂、消泡剂、表面活性剂

四 纸料的电荷特性



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

纸料中电荷来源与性质

1. 电荷性质

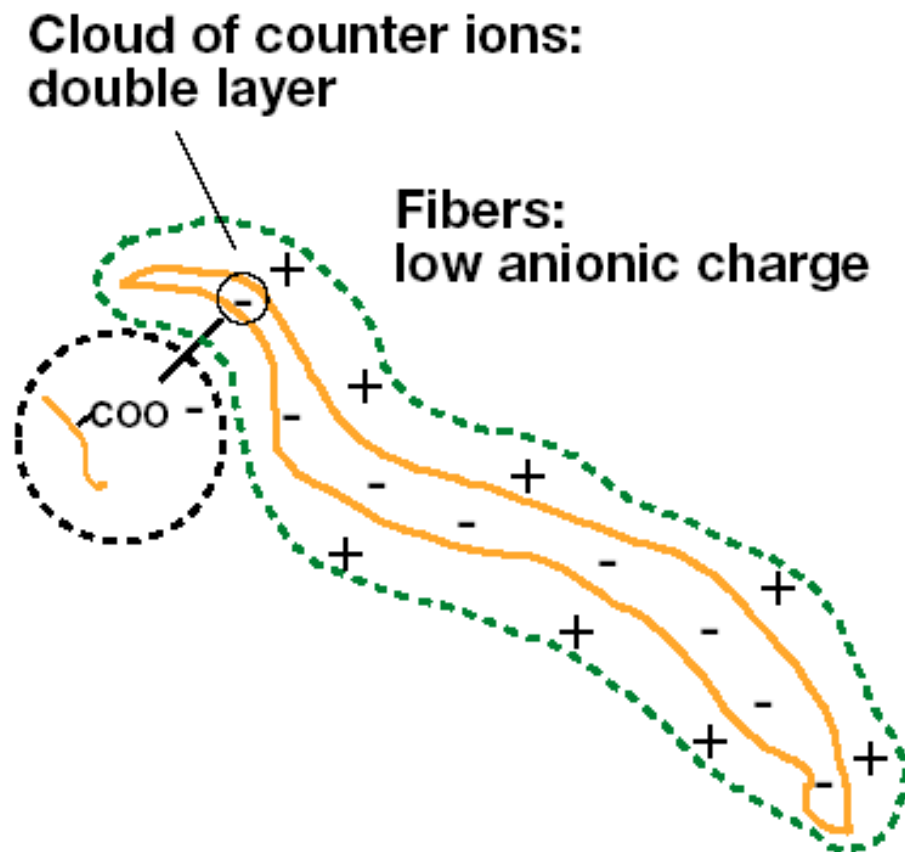
分散颗粒：表面电荷----纸料中的悬浮颗粒如纤维、填料等因表面电离或吸附而产生的电荷

溶解分子：溶解电荷----溶解的聚电解质的电荷量

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。



纸浆中存在的电荷



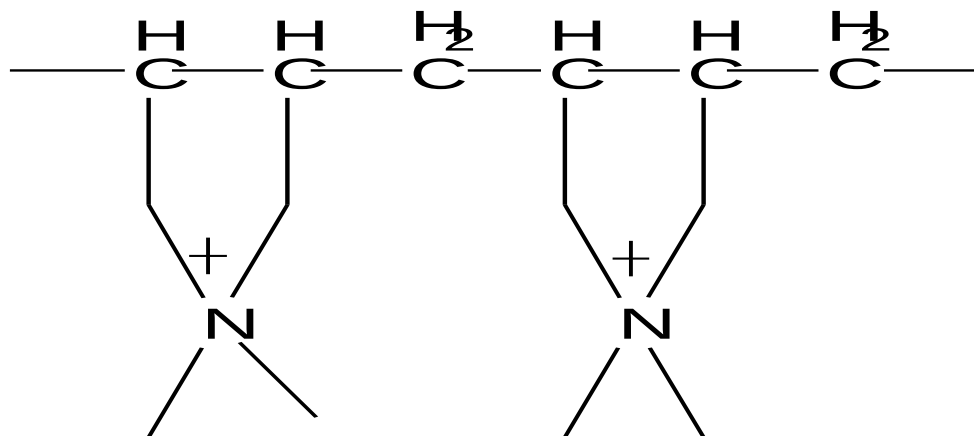
聚电解质

分类:

天然类（淀粉、瓜儿胶、壳聚糖等）

天然聚合物衍生物类（阳离子淀粉、羧甲基纤维素钠等）

合成类（聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵）



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

聚电解质的特征参数

(1) 分子量:

低(<10w), 中(10~100w), 高(100~500w), 超高(>500w)

(2) 取代度

即每个葡萄糖单元中活性羟基被取代的数量。表征天然类、天然衍生物类聚电解质的电荷密度。

低(0.012), 中(0.023), 高(0.035)

(3) 离子度

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。表征合成聚电解质的电荷密度。

低(1~10%), 中(10~40%), 高(40~80%), 超高(80~100%)



2. 造纸纤维和细小纤维表面电荷

(1) 电荷性质和来源

微弱负电荷

极性基团：羧基、木素磺酸基、木素酚羟基、醇羟基、半缩醛羟基

木素磺酸基：强酸基团，完全电离

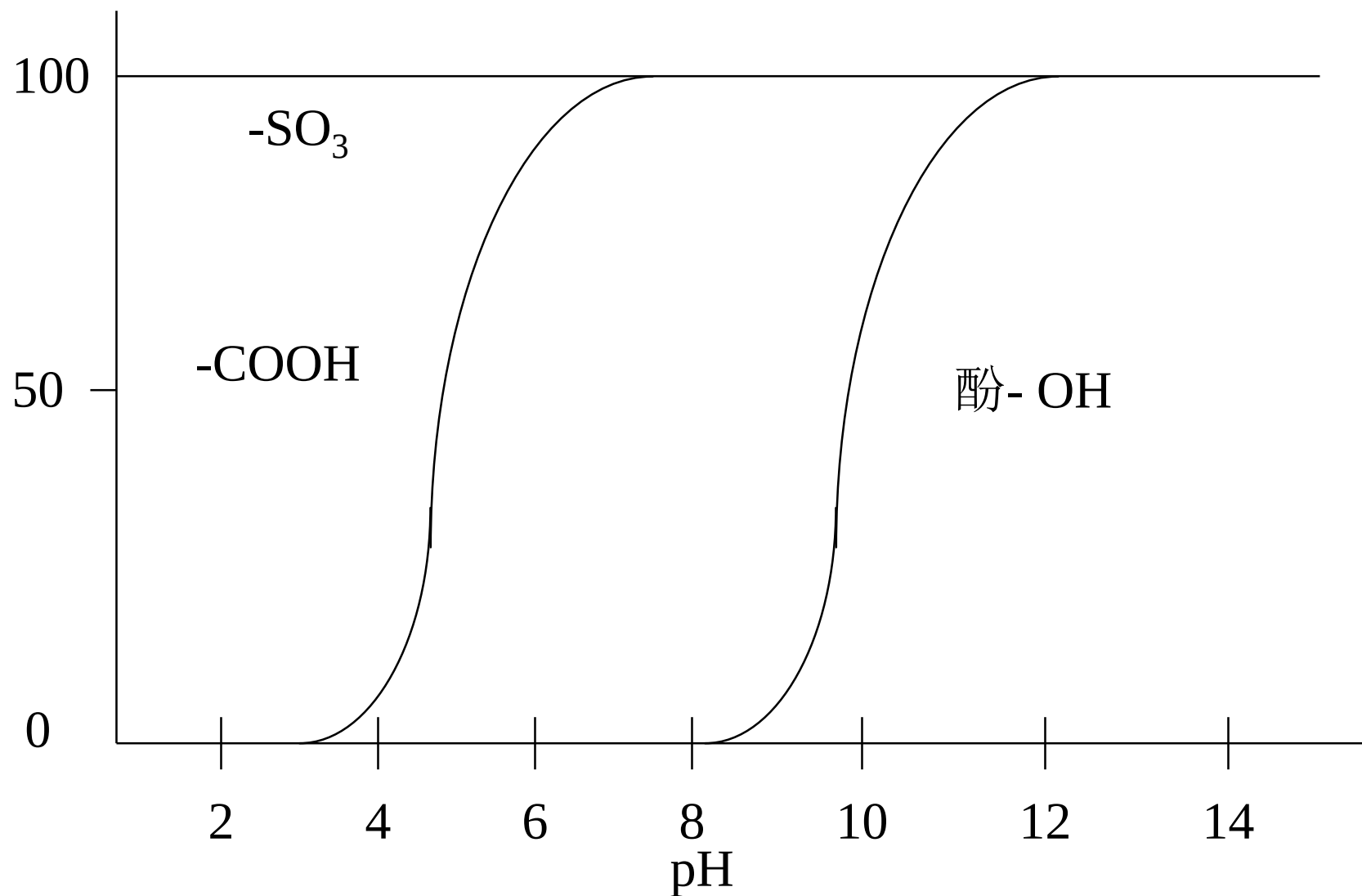
羧基弱酸：



$$pK_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Cell-COO}^-]}{[\text{Cell-COOH}]} \quad (4\sim 5, 25^\circ\text{C})$$



% 电离度



南京林业大学

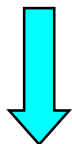
轻工与食品学院
制浆造纸工程系

(2) 不同种类浆的电荷特性

原木：羧基

非纤维素多糖（聚木糖）

游离脂肪酸、树脂酸（抽提物）



机械浆：羧基含量降低

少许聚木糖溶出

化机浆、亚硫酸盐浆：总酸量增加

引入大量木素磺酸基

羧基含量降低减少（果胶、聚木糖溶解）

硫酸盐浆：羧基总量降低

终止反应，产生少量羧基

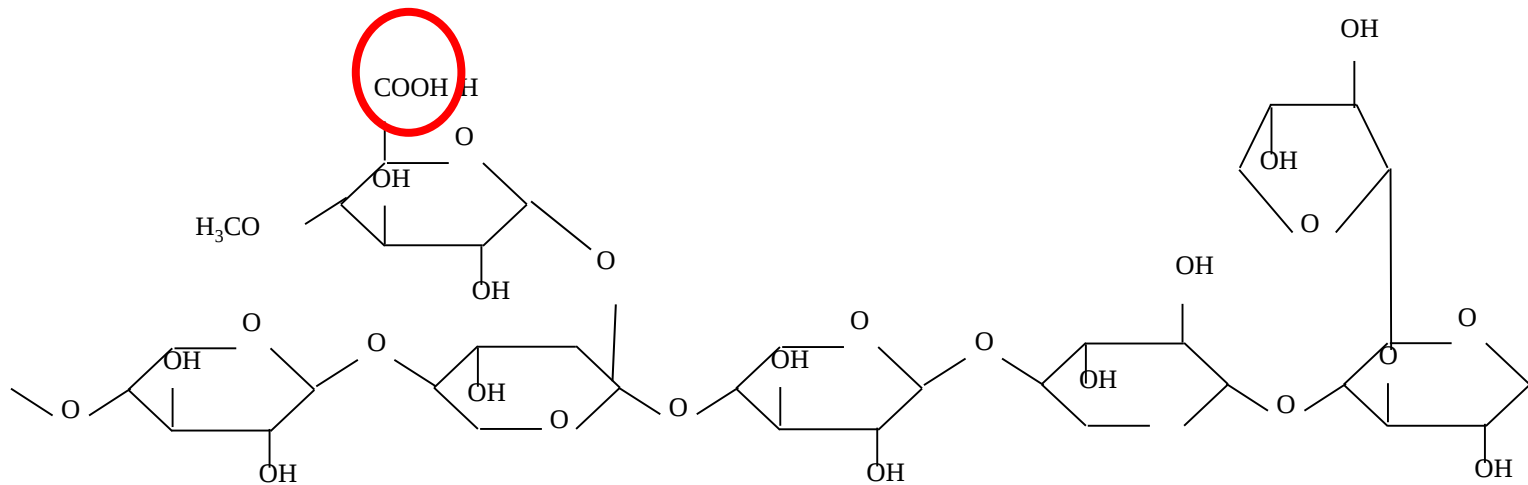
聚木糖溶解，羧基减少

残余木素羧基增加

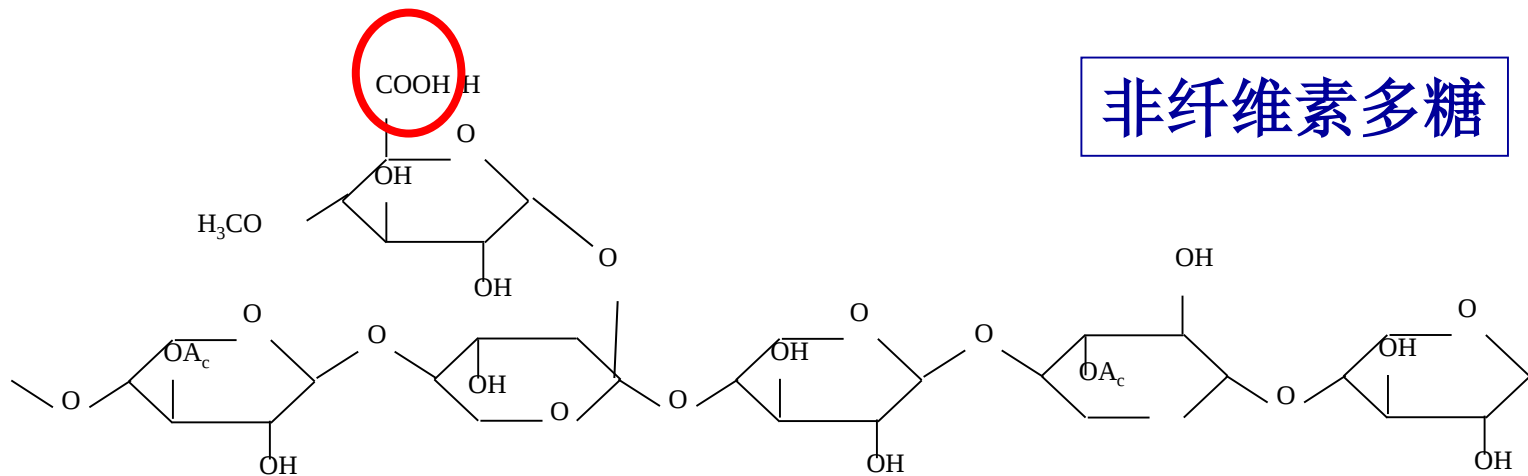


南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系



4—O—甲基— α —D—葡萄糖酸木聚糖



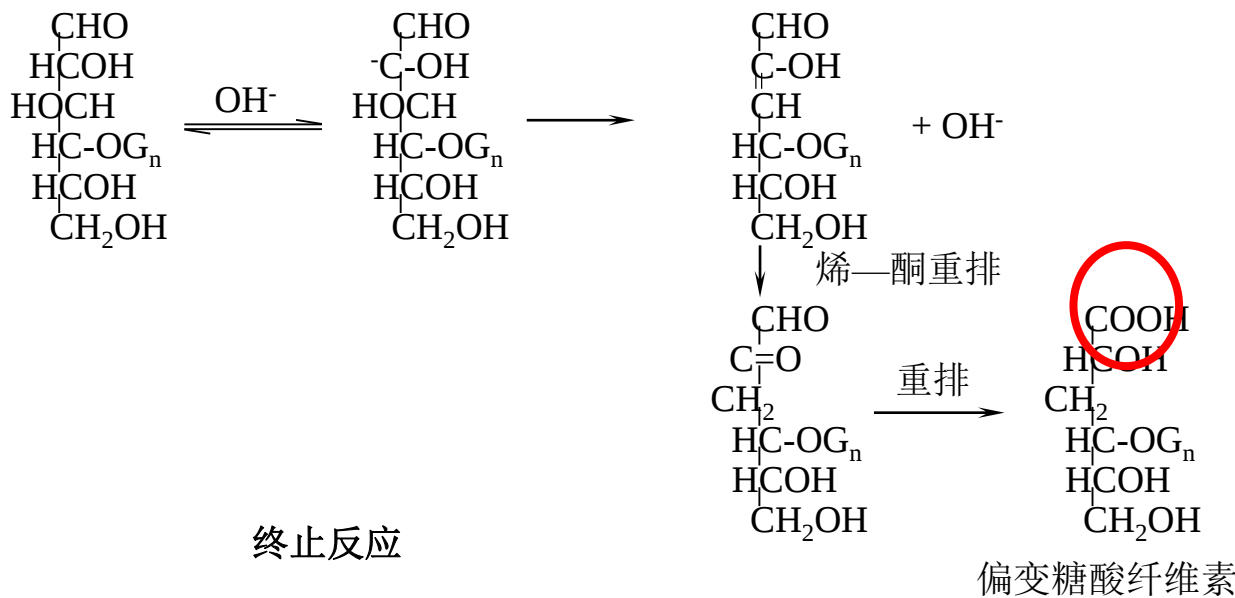
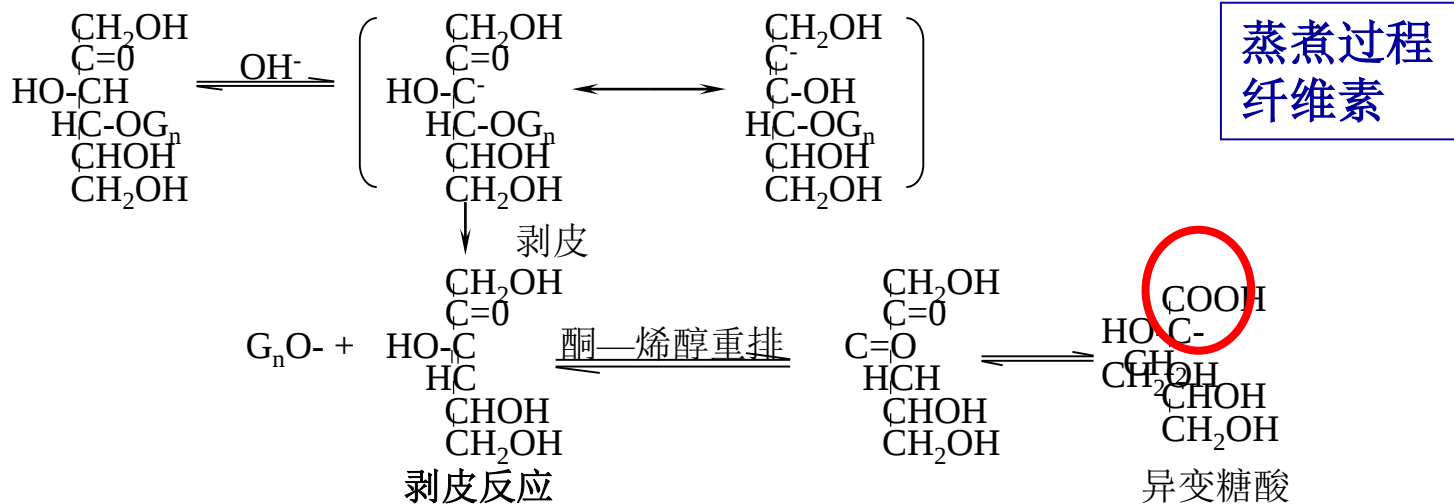
4—O—甲基— α —D—阿拉伯糖酸木聚糖

非纤维素多糖

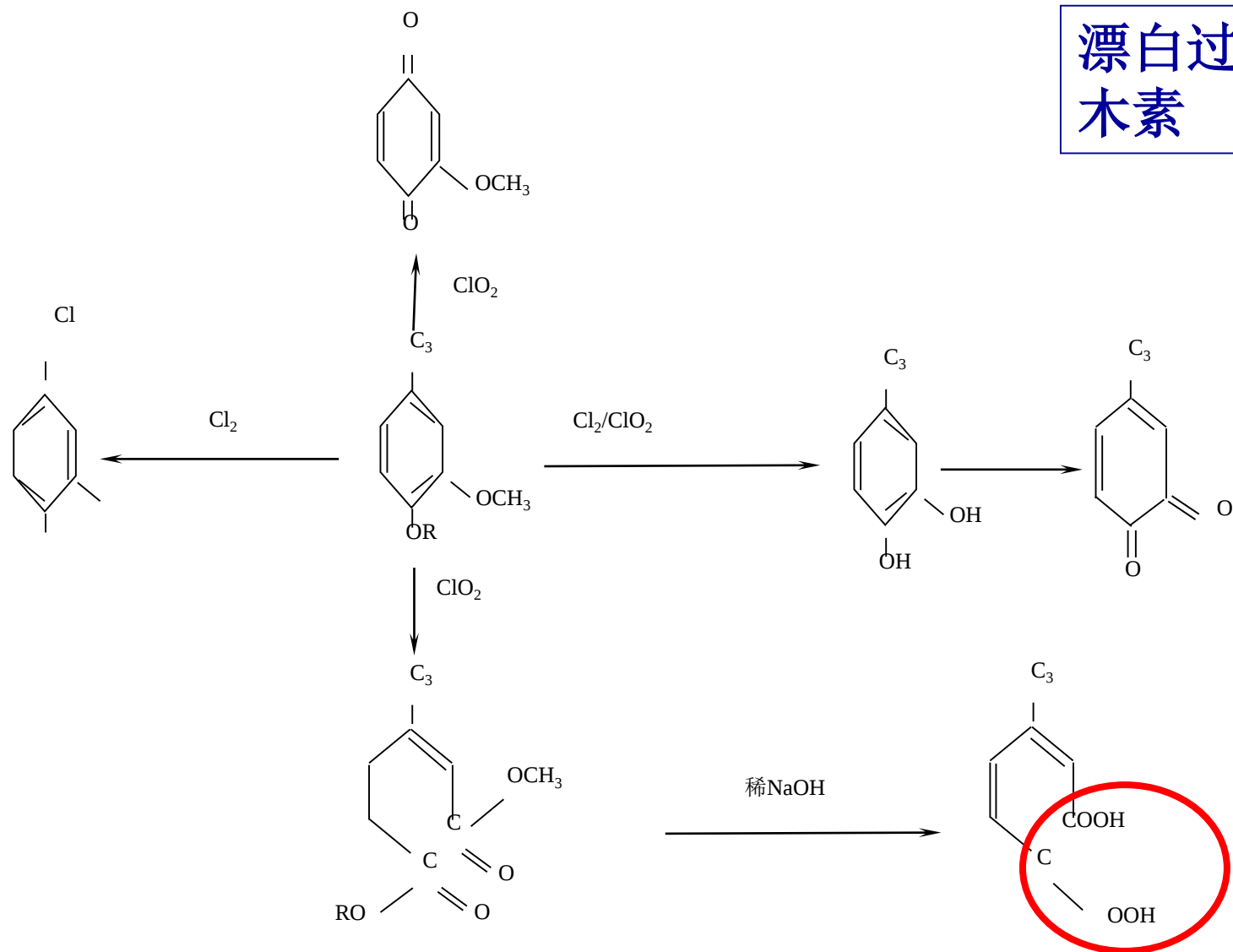


南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

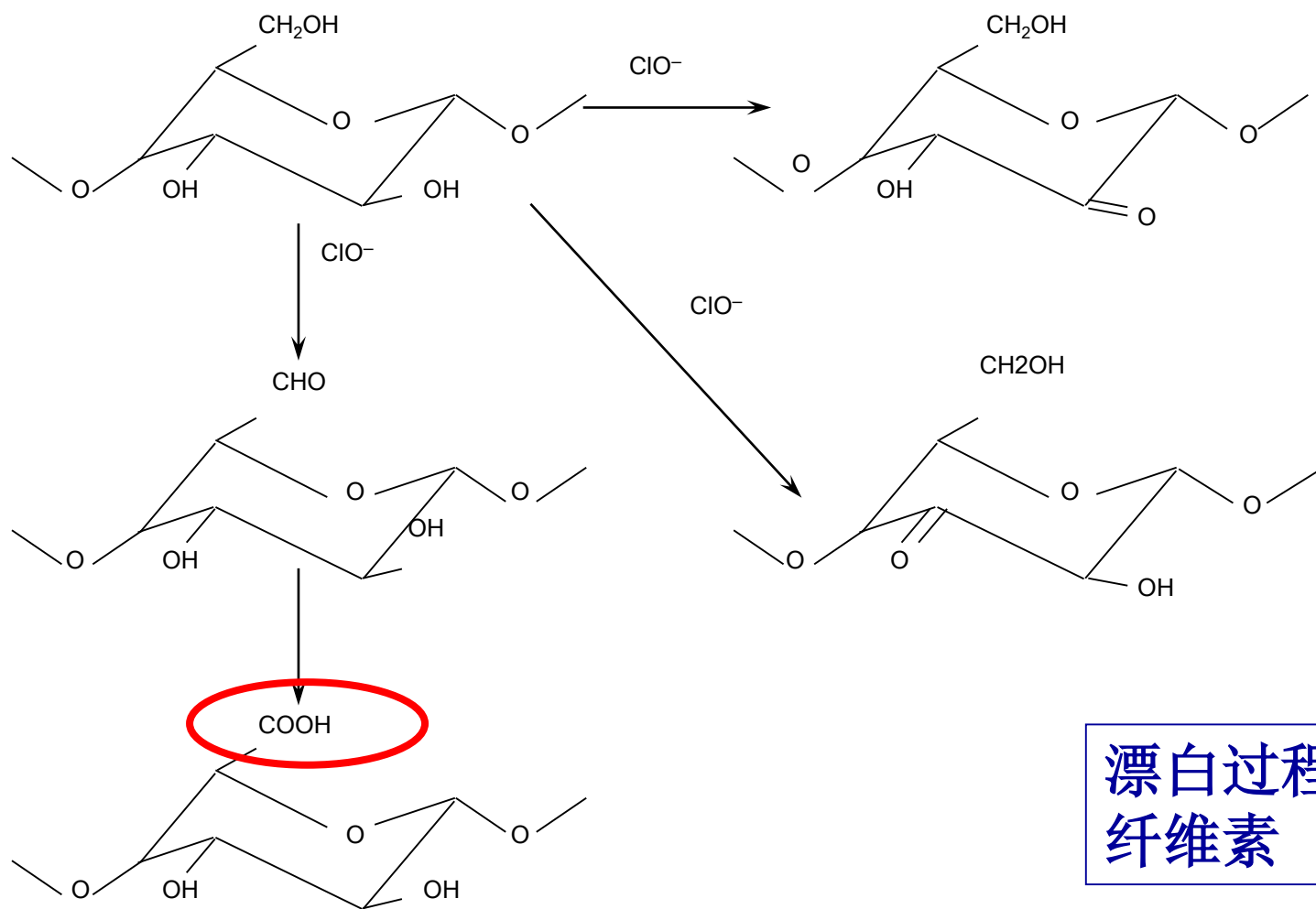


漂白过程
木素



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系



漂白过程
纤维素



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

羧基和磺酸基基团

<u>Pulp (浆)</u>	<u>COOH含量 (meq/100g)</u>	<u>SO₃H含量 (meq/100g)</u>
针叶木KP浆	2-4	0.5
阔叶木SP浆	2-8	1.5
桉木KP浆	2-3	0.5
CTMP	20-30	5-7
脱墨KP浆	7	---
办公废纸浆	9	---
废新闻纸浆	20	---



3. 矿物颜料和填料的表面电荷

一般带负电荷

(1) 瓷土(白土)

低价金属离子置换金属高价
晶格缺陷、破键产生端面电荷
羟基电离(Al-OH)

(2) 滑石粉

端面破键
羟基电离(Mg-OH , Al-OH)



(3) 碳酸钙

- 纯净碳酸钙，一般带正电荷
- 白水中碳酸钙吸附阴离子呈负电荷

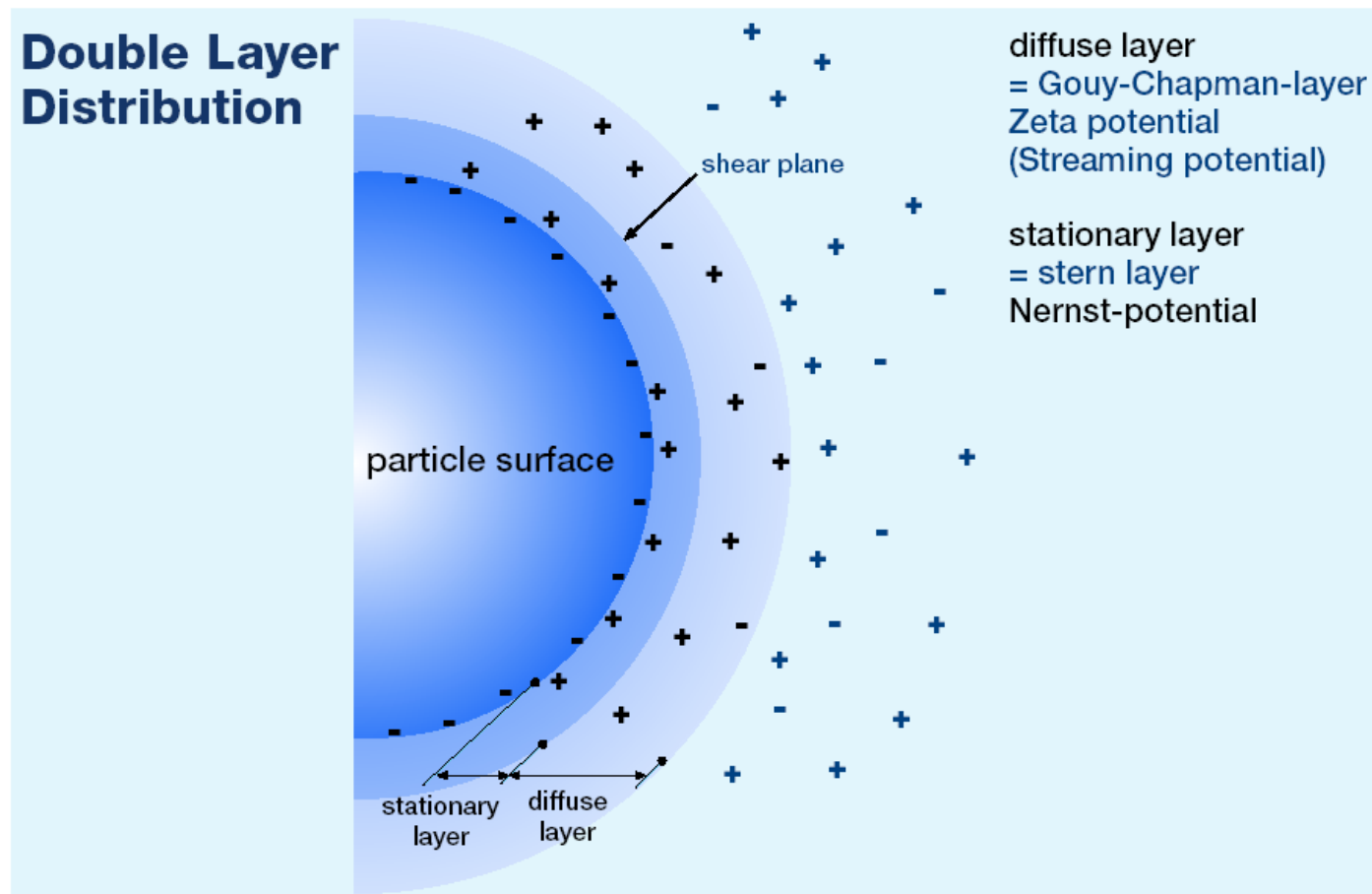
(4) 二氧化钛

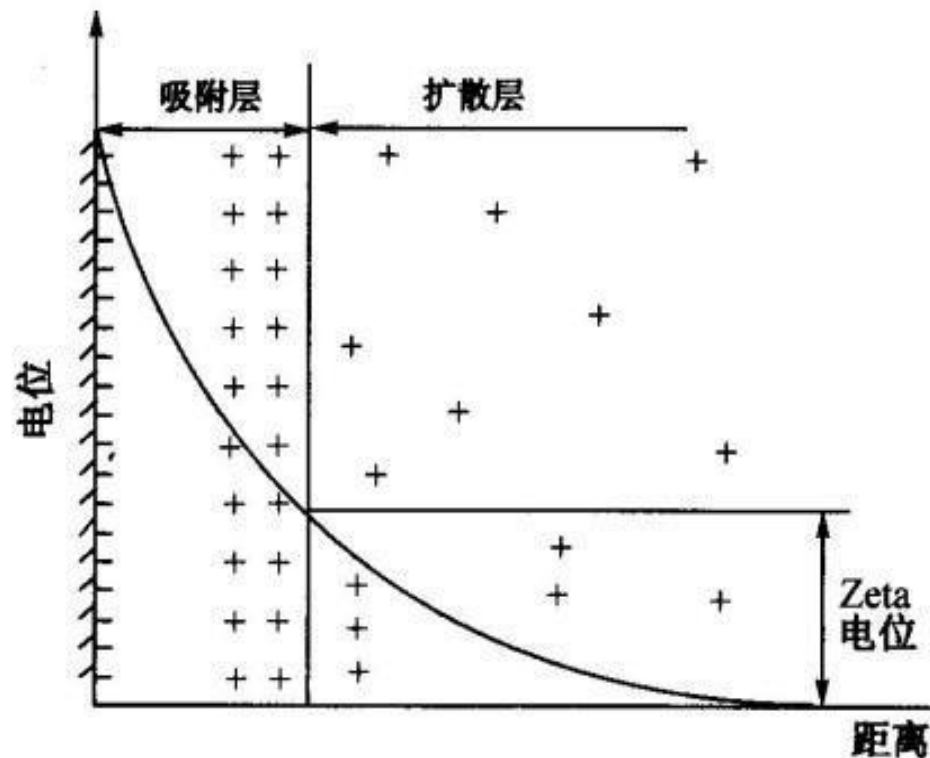
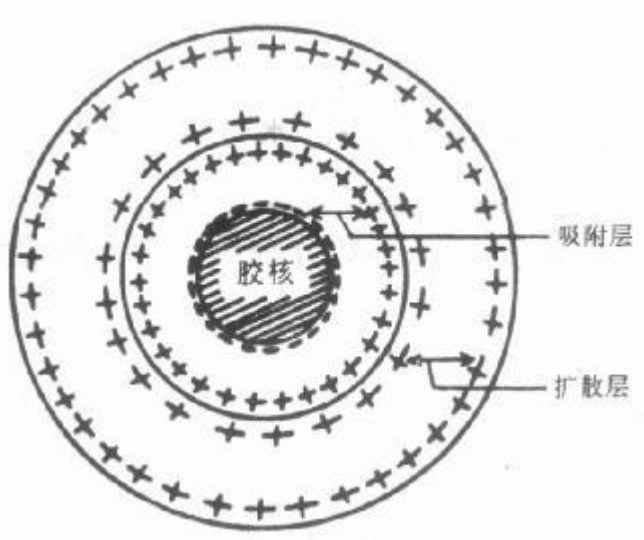
选择性电离(Ti-OH)

- 碱性：表面负电
- 酸性：表面正电



胶体的双电层结构和Zeta电位



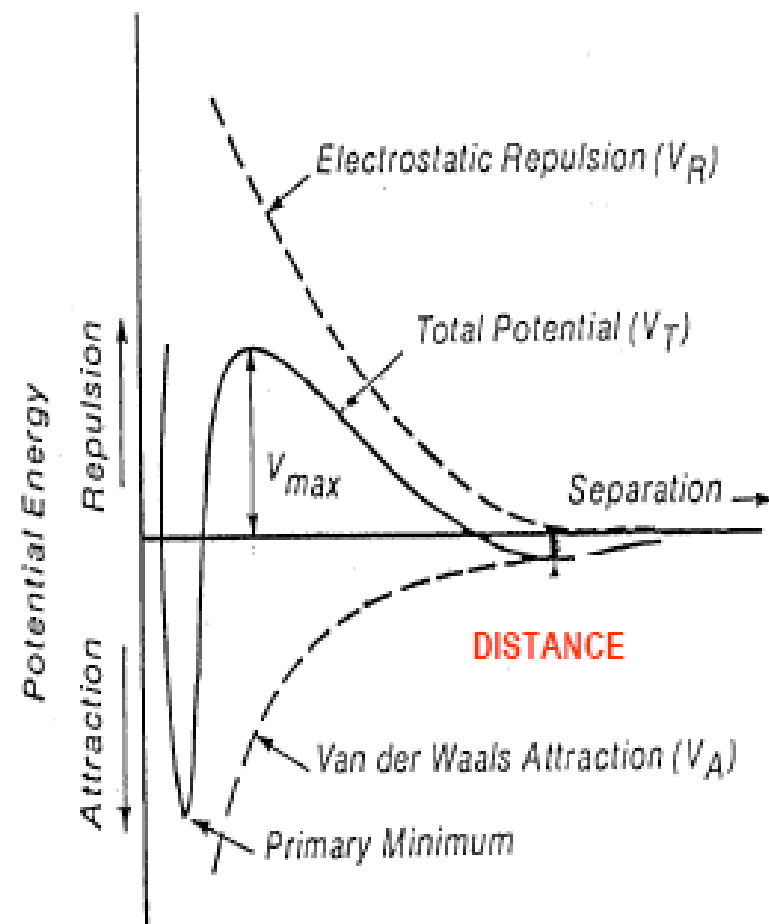
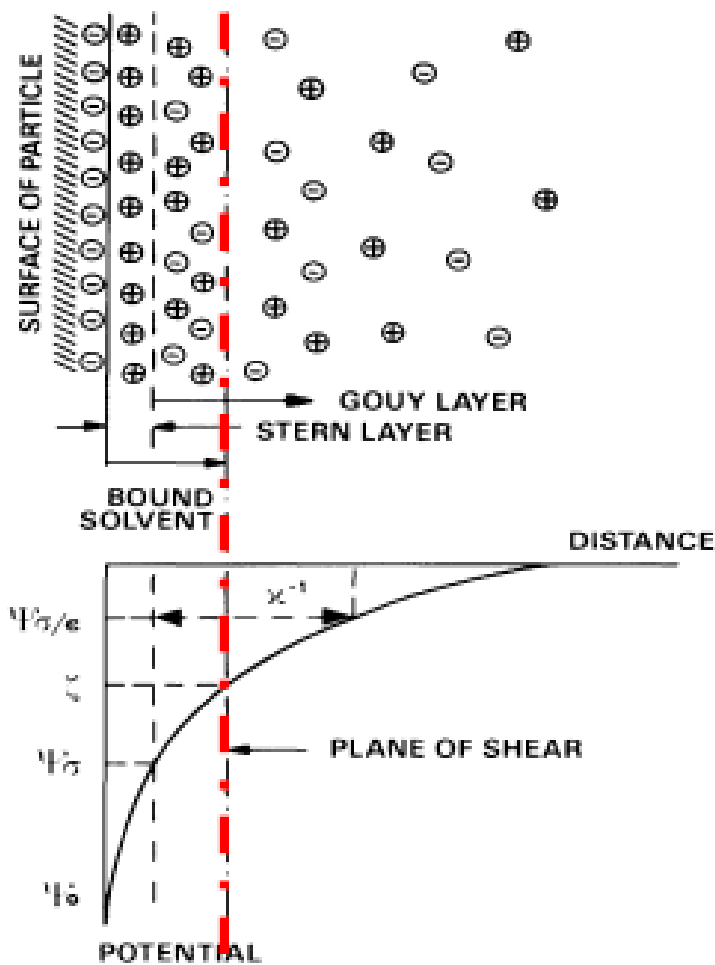


实际所测得的Zeta电位是指流体吸附层和扩散层界面的电位，而不是真正的表面电荷，但反映了颗粒表面电荷的大小。



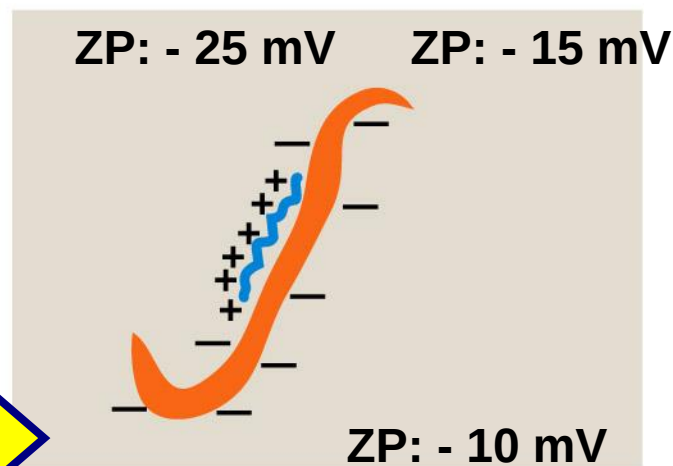
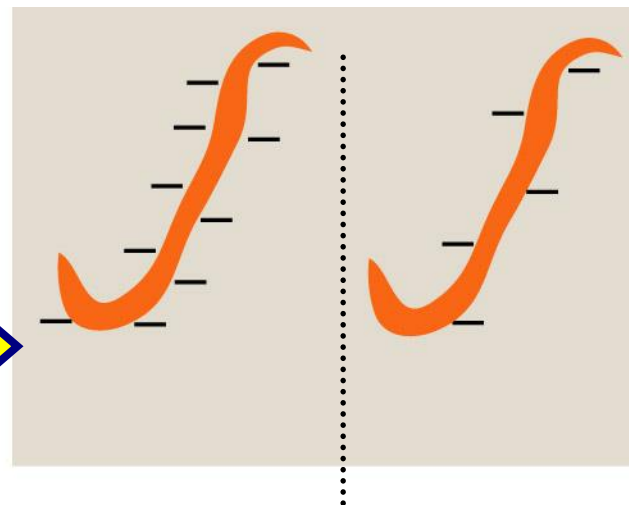
南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

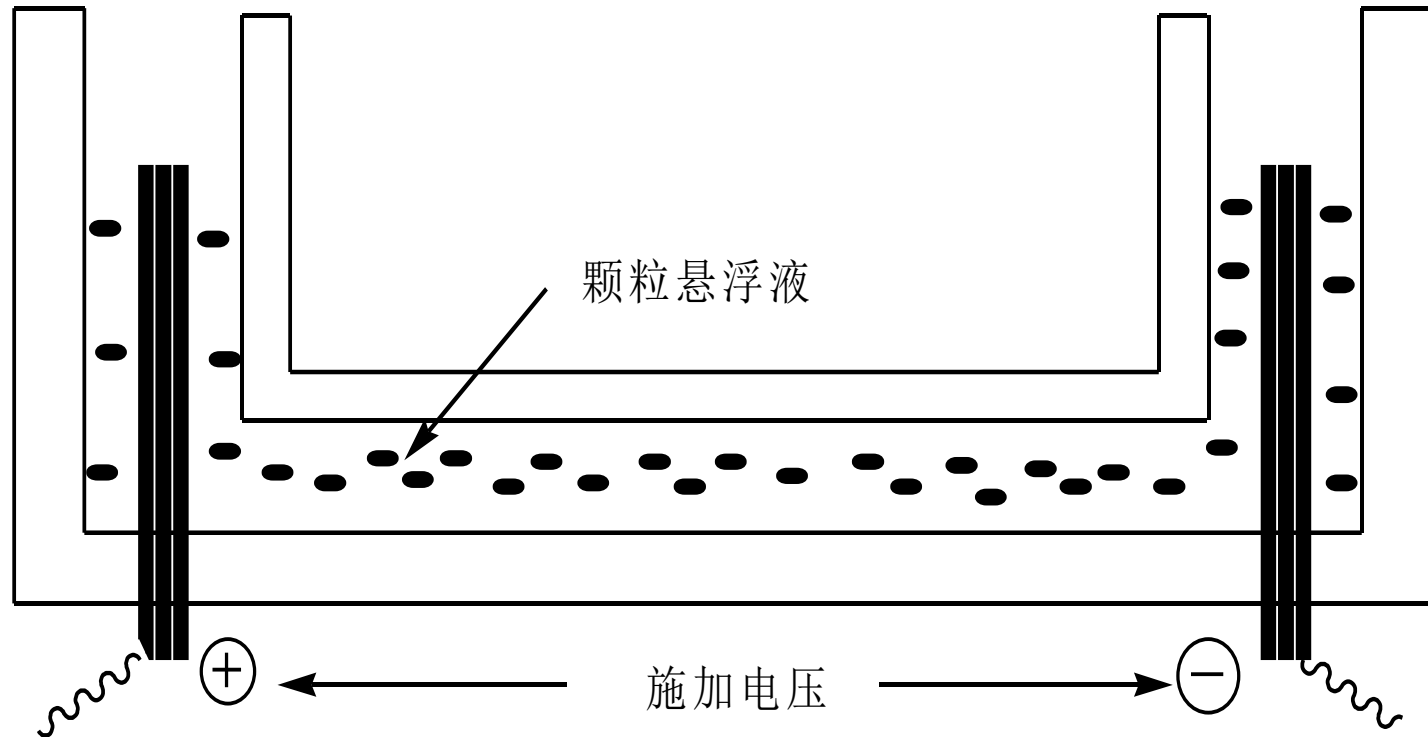
Zeta电位的测定方法:

- (1) 微电泳法
- (2) 流动电势法
- (3) 流动电流法

不能测定溶解电荷以及粗大粒子的表面电荷



微电泳法



$$\xi = F \mu \eta / \varepsilon$$



特点:

存在回流, 越靠近池壁, 速度越快
零流区域, 静电层

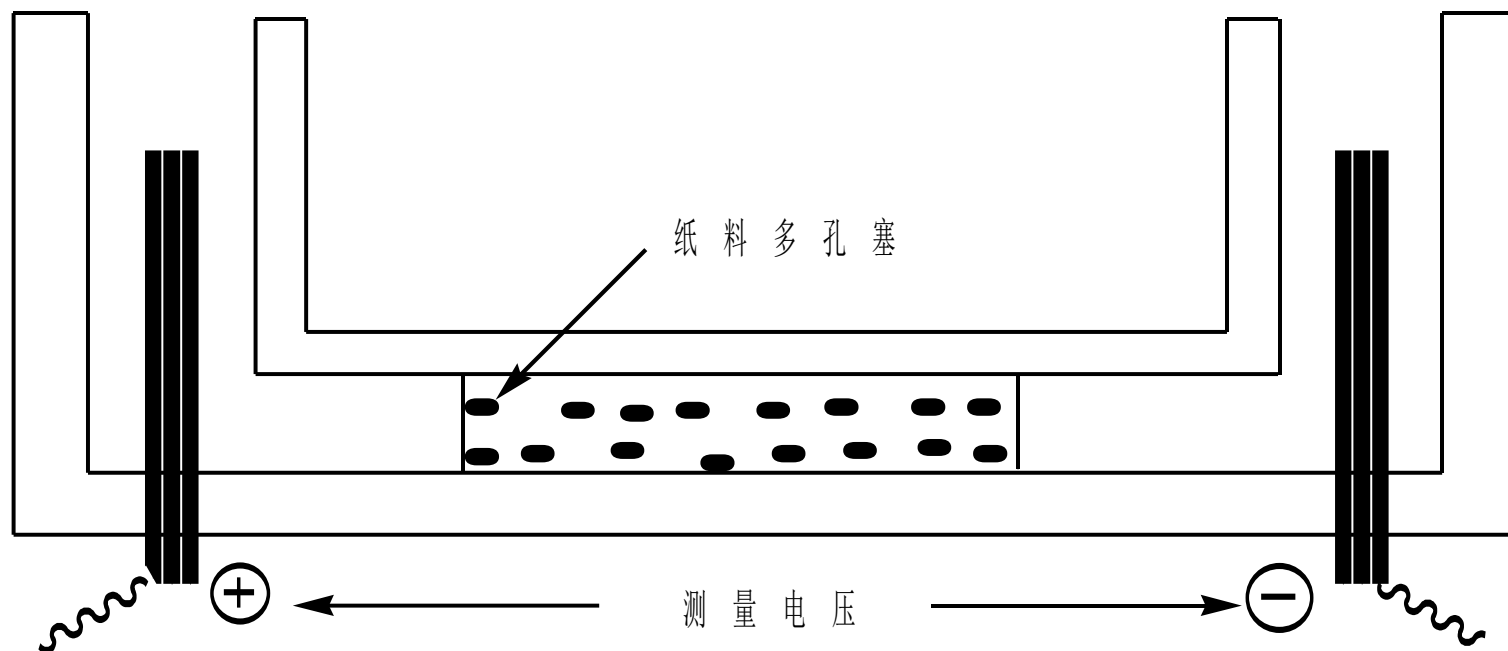
要求:

颗粒必须完全在静止层中
颗粒不能产生沉降作用
避免温度梯度和试样中的对流

适用范围:

造纸纤维、颗粒大粗磨填料悬浮液 X
细小纤维、填料、微粒助留组分

流动电位法



$$\xi = S_p C \eta / [\varepsilon \Delta p]$$



特点:

适用所有组分，无需滤浆

测量结果代表纸料整体的荷电情况

适用在线测量

要求:

避免压力波动

防止气泡形成

注意校正温度（电导率、粘度）

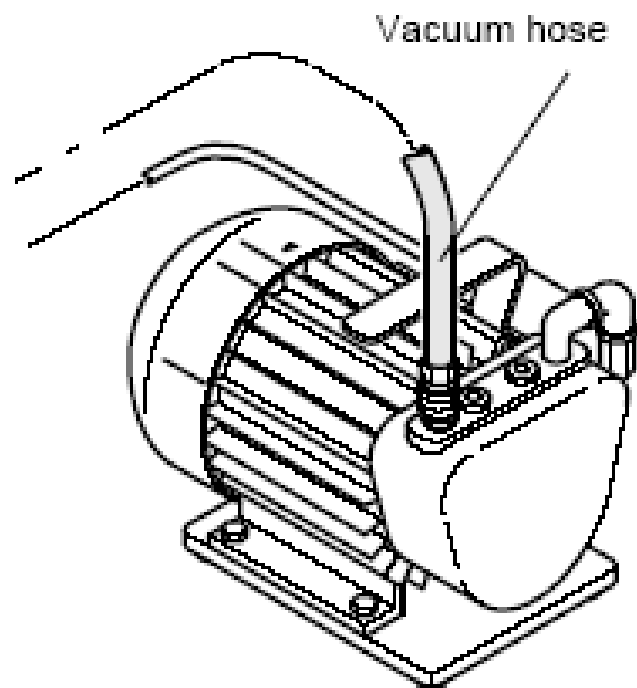


南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

SZP 06

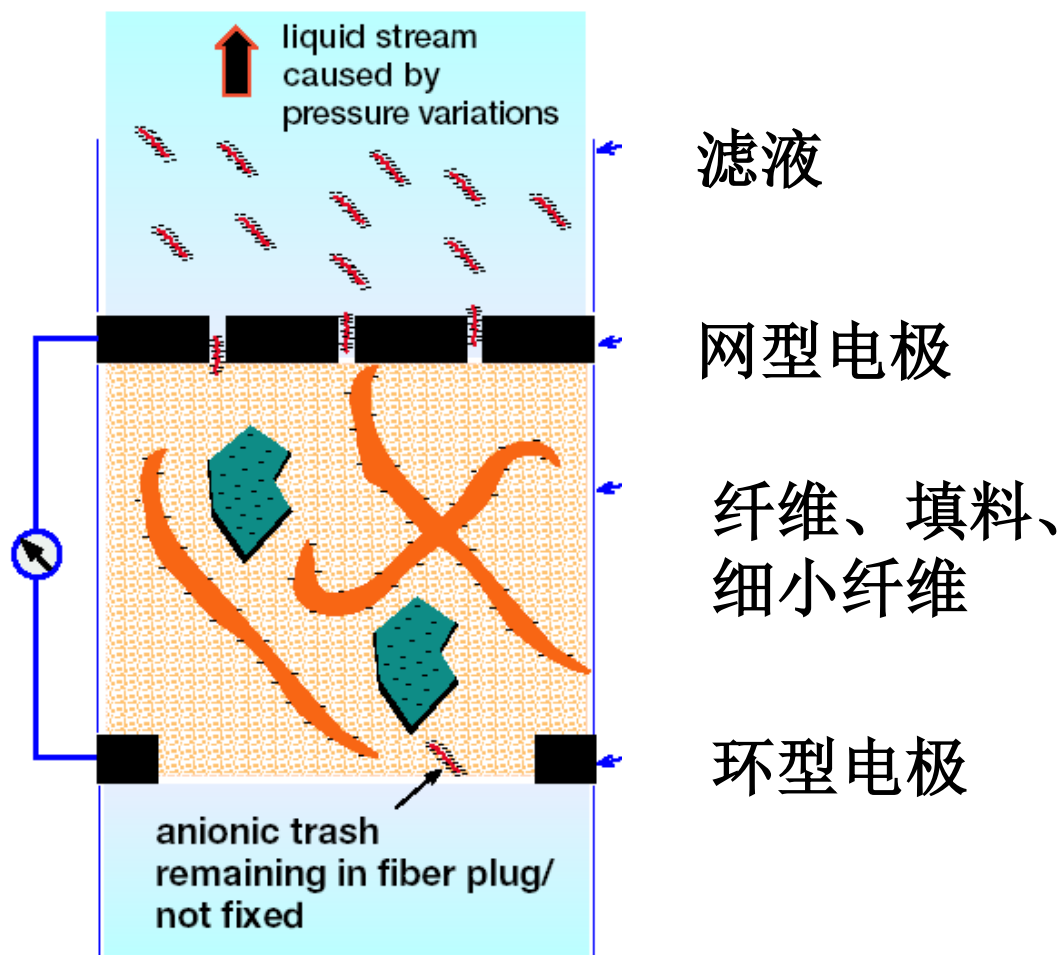
用测量到的流动电势结合其它
如压力差和电导率的测量参数
计算**Zeta**电位

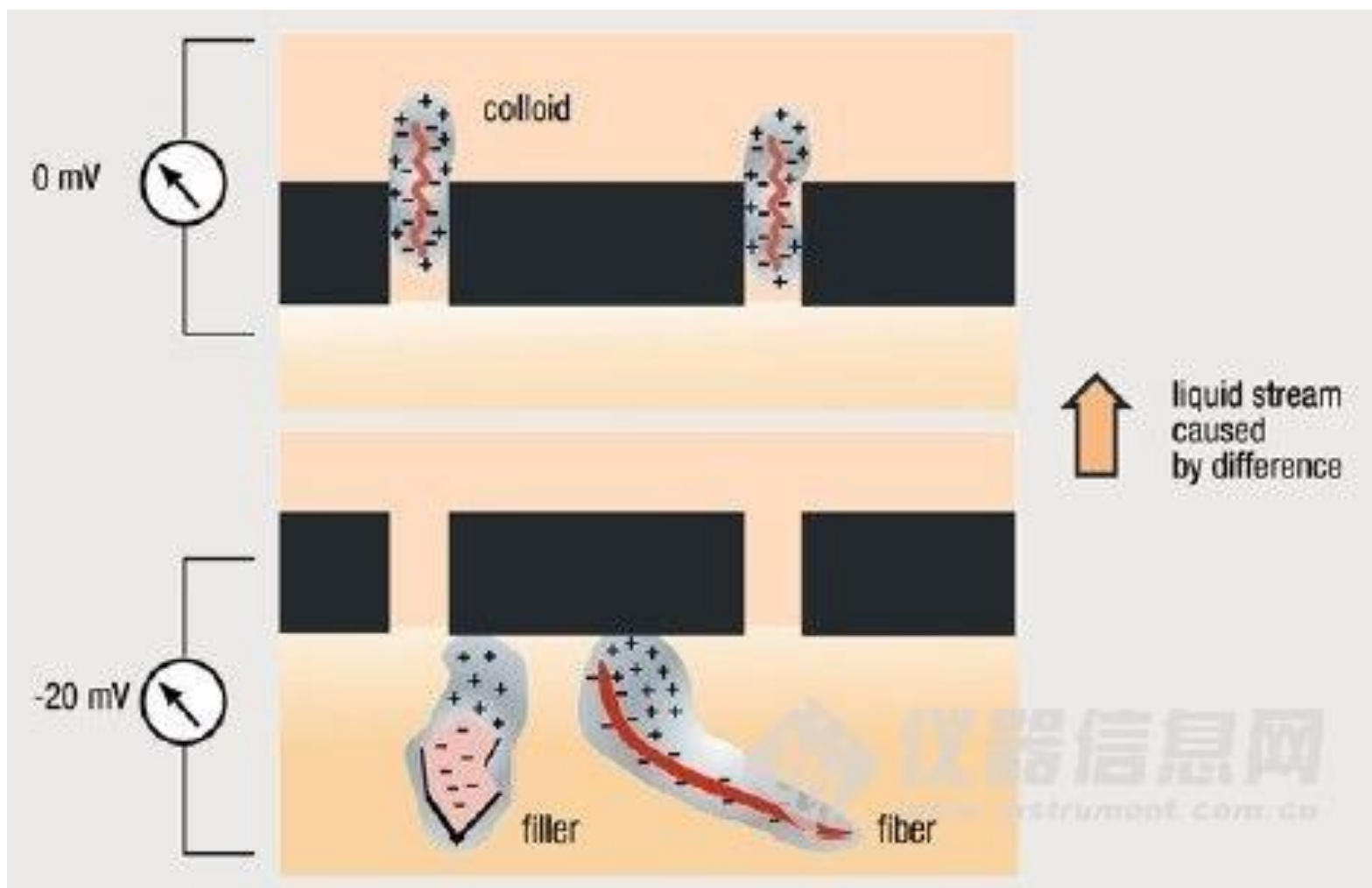


南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

在 SZP 中产生流动电流



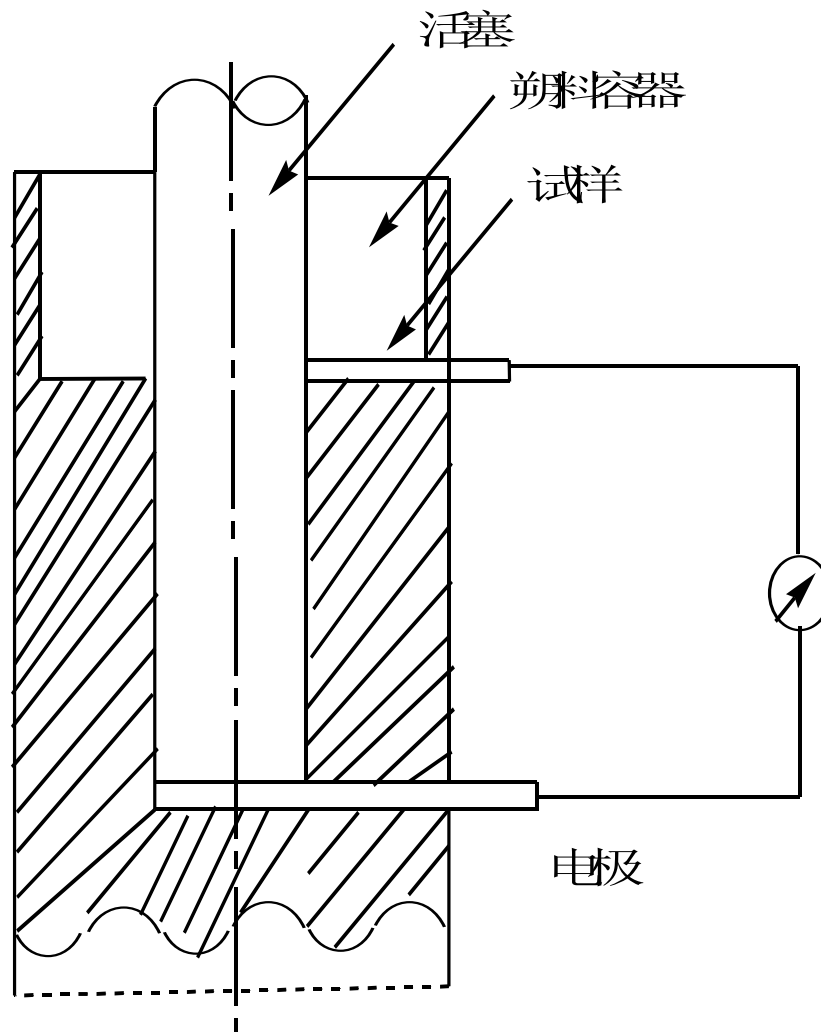


南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

AC流动电流测定法 (AC streaming current)

主要用于判断溶解电荷
的滴定终点！



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

纸浆悬浮液的Zeta电位

	浆种	Zeta电位 (mv)
广纸 (马尾松)	酸性SP浆	-12.07
	机械浆	-24.02
	废纸浆	-45.23
岳纸 (马尾松)	本色KP浆	-6.4
	漂白KP浆	-9.21
	本色KP苇浆	-20.5
	漂白KP苇浆	-22.60



本色SP马尾松浆各筛份组分的Zeta电位

网目	30	50	100	200	P-200	全浆
Zeta电位 (mv)	-0.64	-5.76	-10.8	-20.0	-18.8	-12.07



不同pH值下漂白麦草浆的Zeta电位

pH	2	3	4	5	6	7	8	9
Zeta电位 (mv)	-1.8	-5.81	-11.1	-15.0	-18.0	-23.1	-26.6	-28.2



纸料的电荷量测定



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

1. 溶解电荷的测定（不存在Zeta电位概念）

范围——可溶性电荷物质，无界面均相

阴离子垃圾

木素衍生物、半纤维素、脂肪酸
填料的阴离子分散剂
染料的阴离子基团

聚电解质

助留助滤剂
干湿强剂

测定方法

测定基础：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。

- (1) **胶体滴定**：采用染料指示剂标定终点
- (2) **电荷滴定**：采用流动电流测定仪，即颗粒电荷测定仪（PCD）指示终点



(1) 胶体滴定法

染料指示剂判定终点： 甲苯胺蓝(OTB)

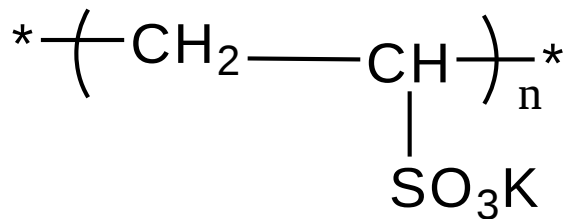
标准阴离子聚电解质： 聚乙烯硫酸钾(PVSK)

标准阳离子聚电解质： 聚二烯丙基二甲基氯化铵
(PDADMAC)

总电荷： 颗粒表面电荷和溶解电荷的总和

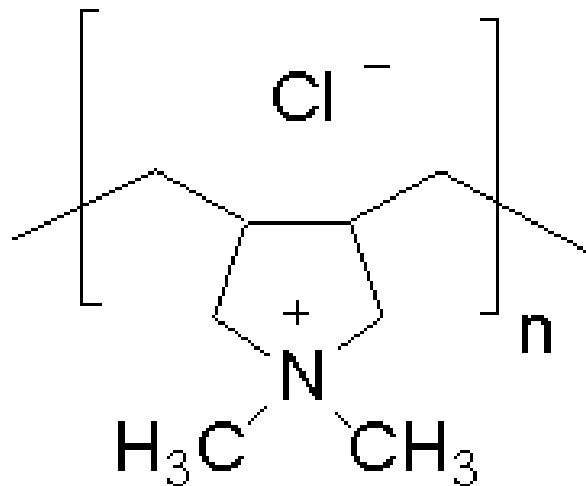
电荷需要量： 完全中和纸料中正（负）电荷所需要的
标准阴（阳）离子聚电解质的量。



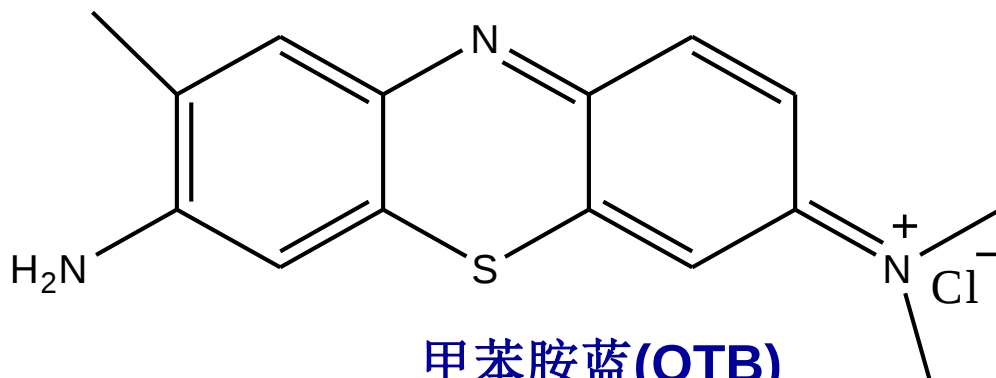


聚乙烯硫酸钾(PVSK)

100%离子化强度
强电解质



聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC)



甲苯胺蓝(OTB)

电荷需要量的测定(反滴定法)

例：溶解阳电荷需求量的测定

- (1) 过滤样品除去所有悬浮 纸料(去除表面电荷干扰)
- (2) 蒸馏水和去离子水稀释滤液 (V)
- (3) 过量阳离子PDADMAC加入稀释滤液(V_C)
- (4) 标准阴离子PVSK滴定，OBT指示终点(蓝变红)
- (5) 确定指示剂颜色变化时消耗的标准阴离子PVSK的量 (V_A)
- (6) 测定空白样中指示剂颜色变化所需的标准阴离子PVSK (V_I)
- (7) 计算试样中的溶解阳电荷需要量 (C_{SD})

$$C_{SD} = \frac{V_C N_C - (V_A - V_I) N_A}{V} \times 100\%$$

N_C , N_A 分别为
阳离子、阴离子
聚电解质的电荷
当量浓度

胶体滴定比例（CTR）的计算

CTR=阴电荷需求量/阳电荷需求量

碱性抄纸： 0.20~0.30

酸性抄纸： 0.30~0.50



(2) 电荷滴定法

PCD流动电流测定仪判定终点，自动化滴定



**介质中溶解性物质对
相反电荷物质需要量**



PCD 03/pH 和 PCD T3自动滴定仪



南京林业大学

**轻工与食品学院
制浆造纸工程系**

2. 总电荷的测定

(1) 胶体滴定法

总电荷测定方法类似于溶解电荷，区别在于标准聚电解质的加入在过滤之前

(2) 电荷滴定法

带电胶体物质、大分子和悬浮颗粒在水溶液中吸附在固体表面可形成表面电荷和双电层，反离子聚电解质（标准标定物）的加入，固体表面电荷和溶解电荷不断被中和，完全中和时流动电势降为零。

磨损高的粗分散体系，不适用。



3. 颗粒表面电荷的测定

(存在Zeta电位)

(1) 离子交换法—镁洗提法

(2) 酸碱滴定法—电导滴定法

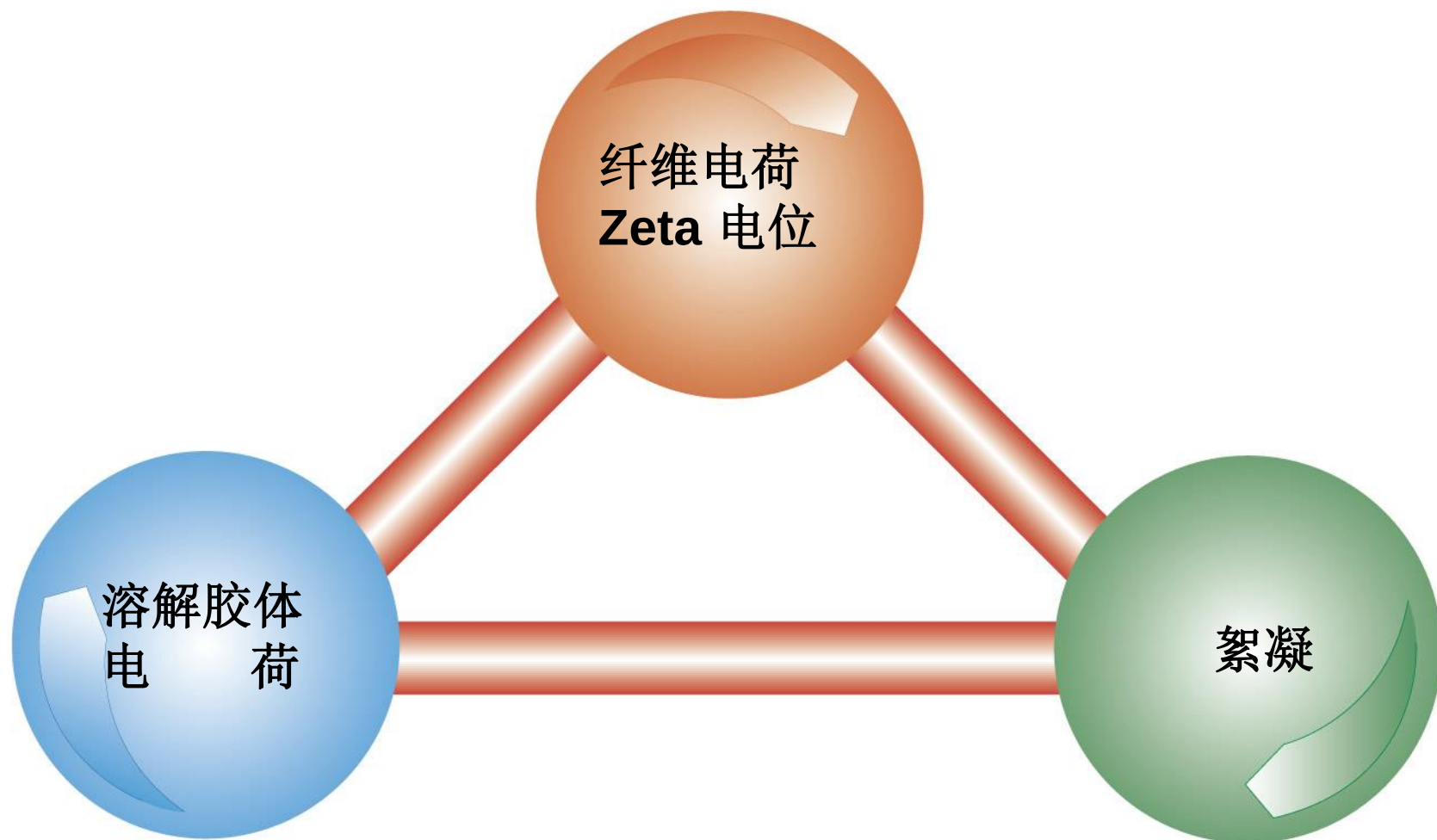
上述主要为含可电离酸性基团的纤维和细小纤维

(3) 计算: **颗粒表面电荷**=**总电荷**—**溶解电荷**

注意: 滴定终点并非表面电荷完全中和, 而是**Zeta电位为零**的点!



Wet End Team----湿部协同

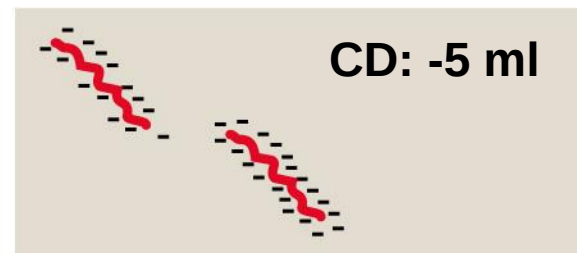


南京林业大学

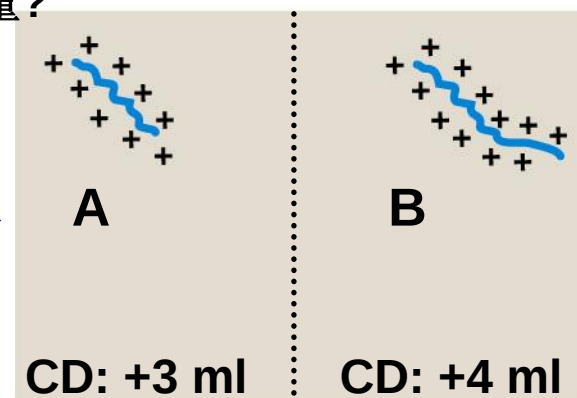
轻工与食品学院
制浆造纸工程系

湿部协同--PCD values

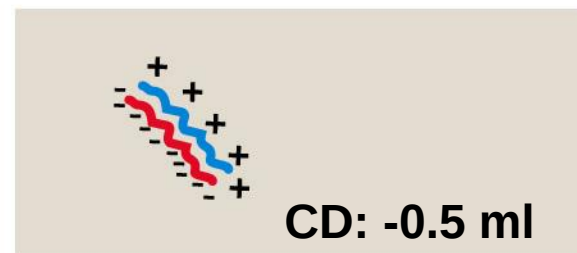
阴离子垃圾量?



添加剂的电荷量?



需要多少固着剂?



南京林业大学

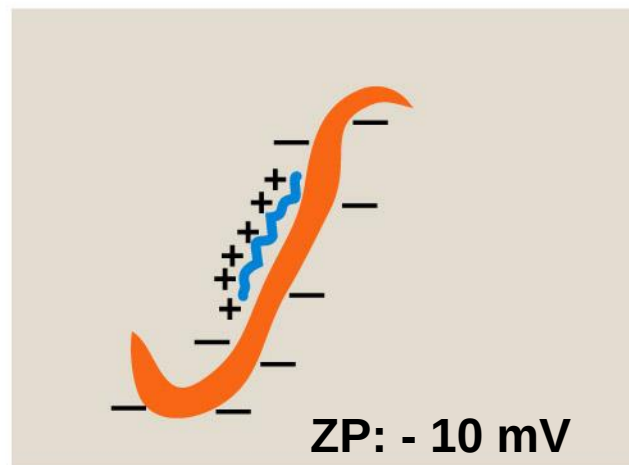
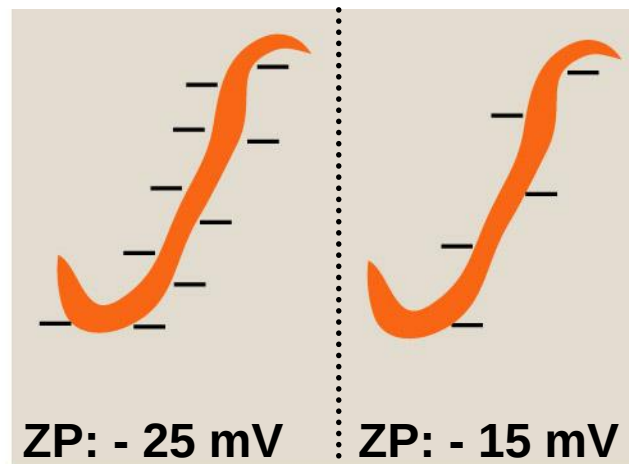
轻工与食品学院
制浆造纸工程系

湿部协同--SZP values

纤维的吸附能力多大?

纤维电荷
Zeta 电位

添加剂是否吸附?

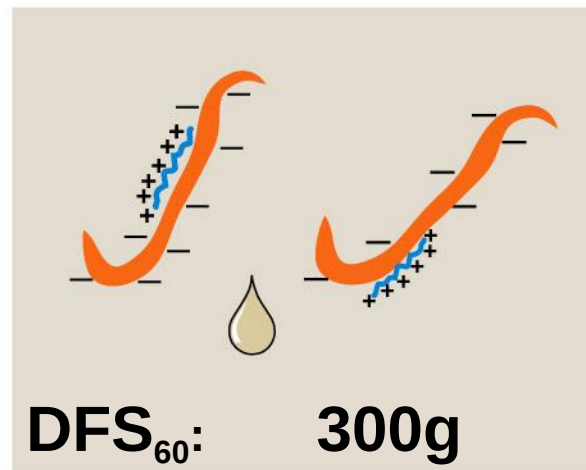
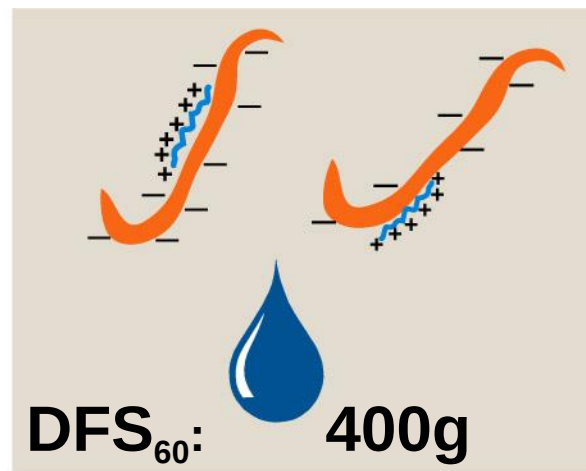


湿部协同--DFS values

使用的助剂**增加**还是



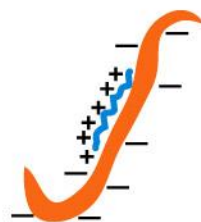
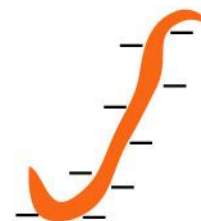
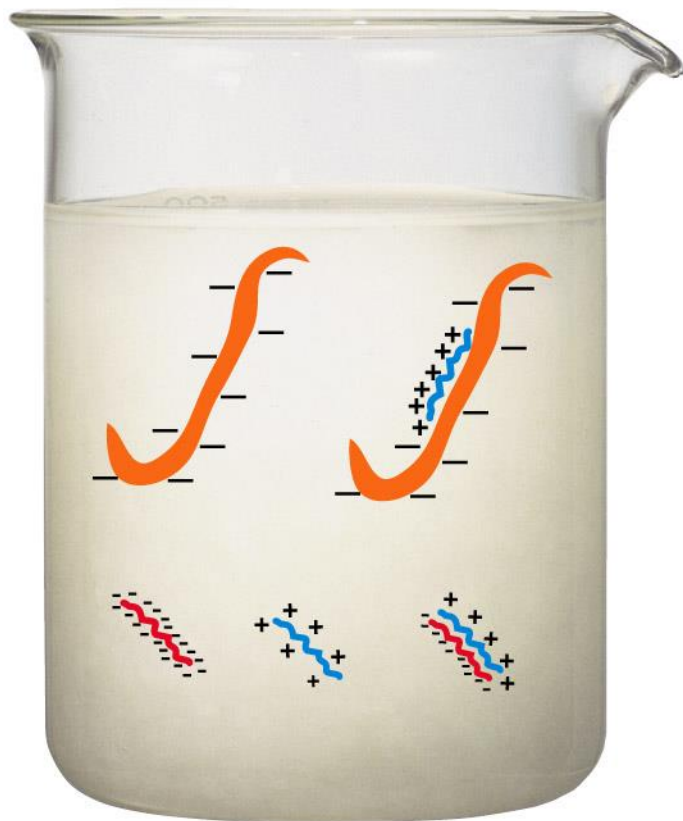
降低留着和滤水效果？



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

为什么测定两种电荷特性？



Zeta电位
Zeta Potential

纤维吸附能力如何？

助剂能否被吸附？

阳电荷需求量
Cationic demand

有多少阴离子垃圾？

助剂的电荷性质？

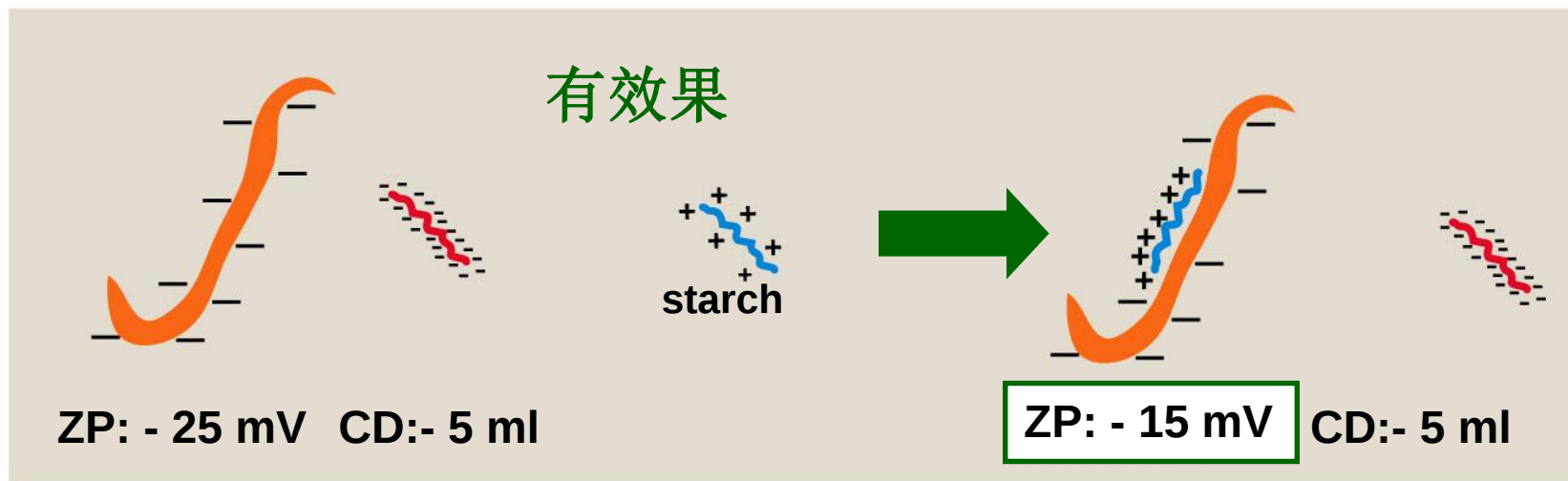
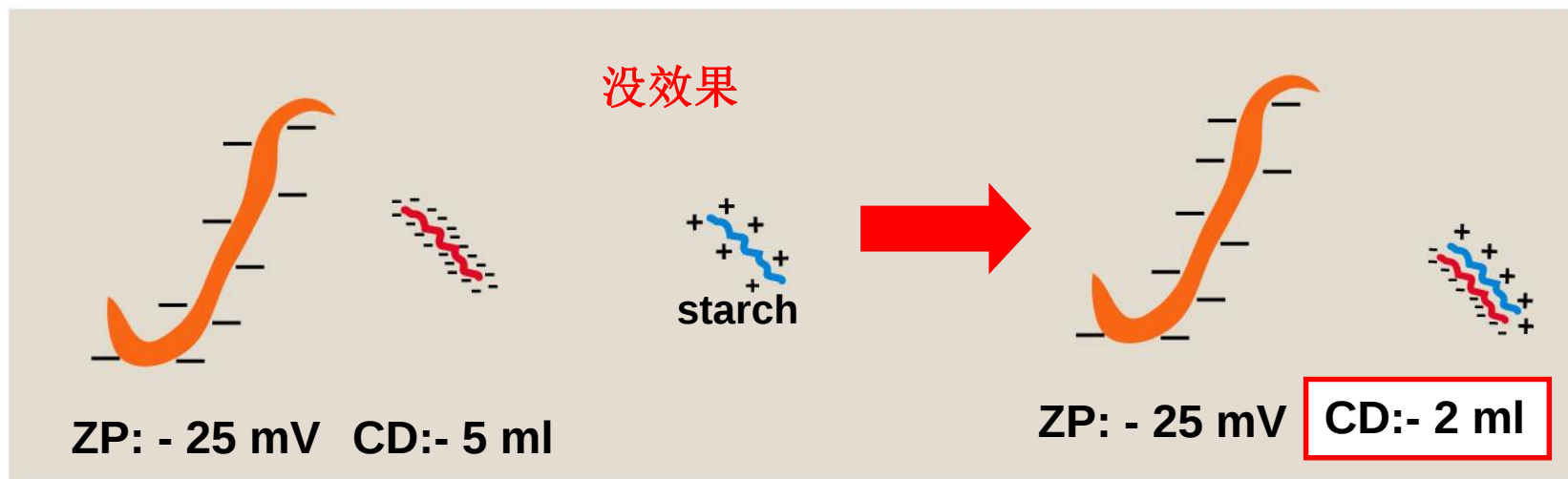
需要多少固着剂？



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

PCD和SZP如何协同工作？



五 聚合物与纤维的吸附作用



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

吸附

一定条件下，相界面物质的浓度自动发生变化的现象。

物理吸附：作用力为范德华力（含氢键），无电子转移，无化学键的生成与破坏，无原子重排，界面化学组成和性质无变化。

化学吸附：作用力为化学键结合力，吸附分子与固体表面发生电子交换、转移或共有，产生新的化学键，界面的化学性质发生变化。

重要参数：吸附量、温度、平衡浓度

聚合物在固体表面的吸附

悬浮体系：纤维、细小纤维、填料

聚合物：主要阳离子型

促进方式：机械搅拌和分散作用

作用力：氢键、范德华力、静电引力



影响因素

- (1) 聚合物特性：骨架构象、电荷密度、分子量、链长度
- (2) 纤维特性：吸附点数量、表面电荷、比表面积、细小组分含量
- (3) 化学环境：pH、导电性、干扰物
- (4) 物理环境：剪切力和湍流



聚电解质**构象变化**引起的纸浆**电荷衰减**

(1) 高分子量、低电荷密度

一跃至最高正电荷 → 电荷迅速衰减 → 缓慢衰减

(吸附)

(重构)

(扩散)

(2) 低分子量、高电荷密度

迅速吸附扩散，无分子重构，无电荷衰减

(3) 高分支结构高分子量

刚性结构，阻碍扩散重构，微弱电荷衰减

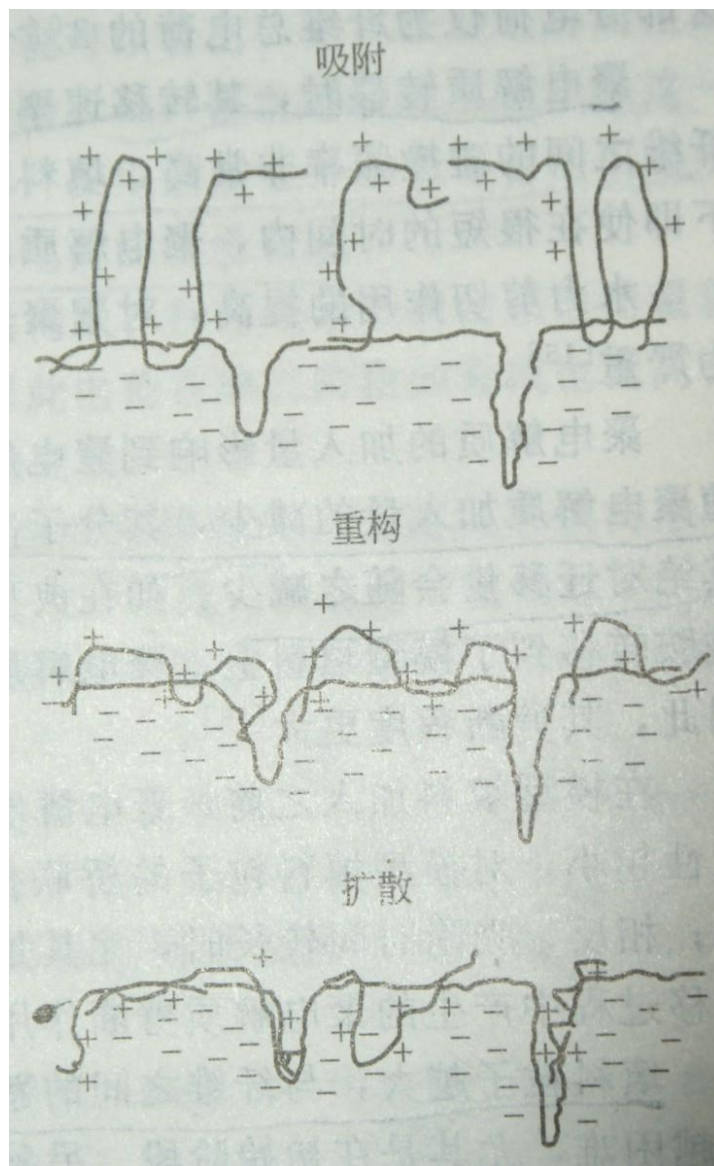


吸附动态变化

吸附：瞬间，形成单分子层，
后吸附量缓慢提高

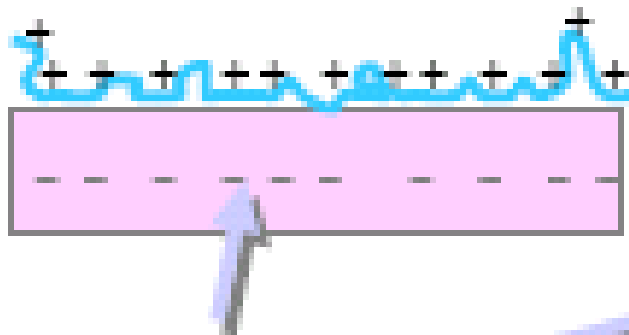
重构：迅速，溶液中构象
表面平伏构象

扩散：缓慢，微孔孔隙内迁移
重构、扩散不利于架桥，
絮聚效率下降

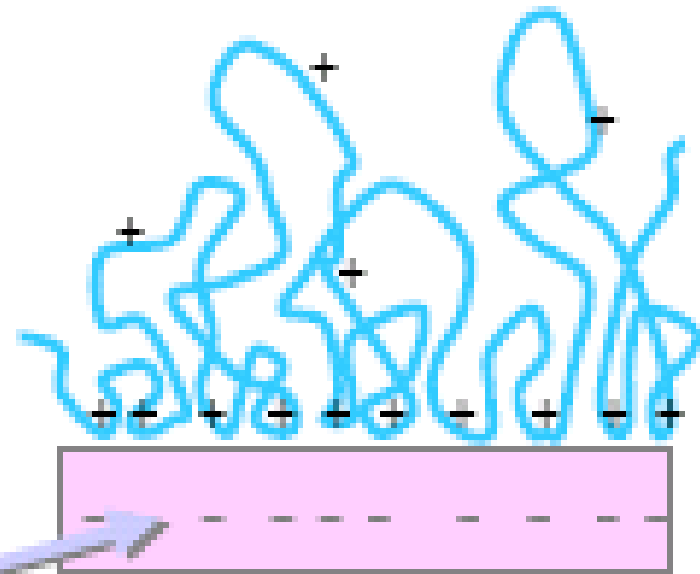


Polyelectrolyte Adsorption

High charge density
cationic polymer



Fiber



Low charge density
cationic polymer



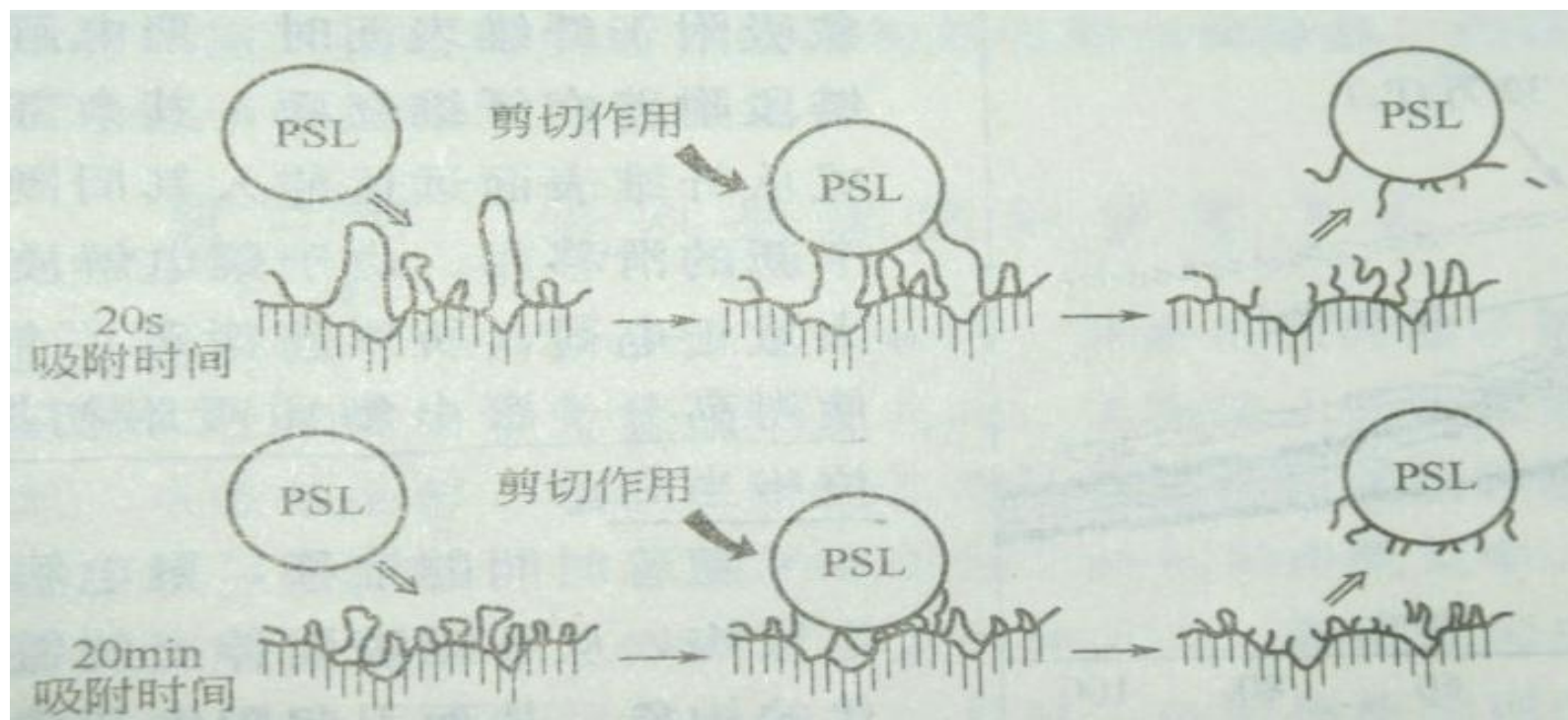
南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

劈断和转移

填料+聚电解质+纤维

——模型



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

六 纸料的表面化学性质



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

(一) 表面自由能和表面张力

1. 溶液表面承受向下的净作用力，水表面产生一种收缩力，即表面张力。

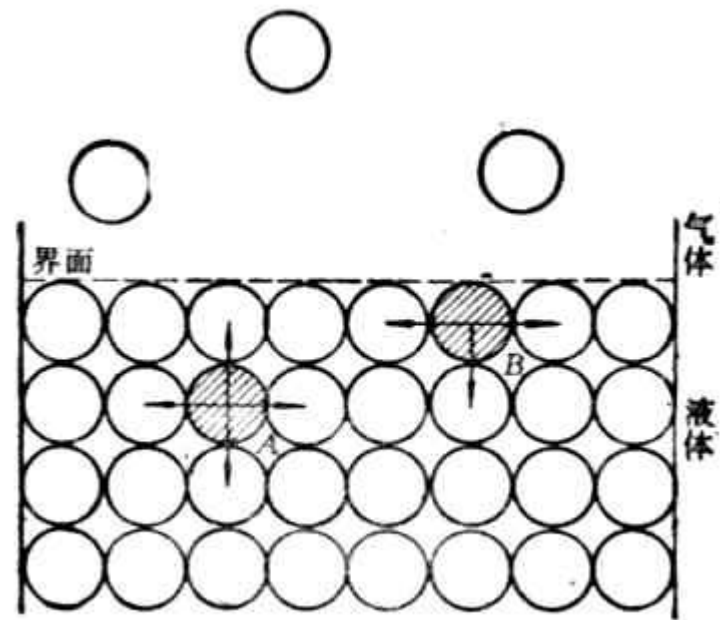
2. 表面受力不平衡（表面张力）

↓
表面自由能（势能）

3. 产生新表面，克服表面自由能

$$W = \gamma A$$

4. 表面（界面）：液—气、液—液、液—固



南京林业大学

轻工与食品学院
制浆造纸工程系

(二) 表面活性剂

1. 结构特点

两性：一端亲水性，另一端疏水性

2. 性质

强烈降低界面或表面张力

3. 作用

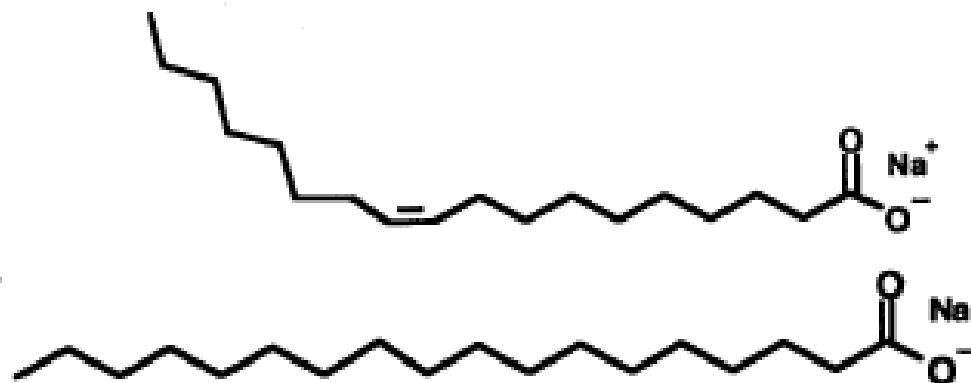
乳化、分散、润湿、发泡、消泡、柔乱、防腐



Alkylether sulfonates



Salts of fatty acids (soaps)



(三) 造纸中的表面现象

1. 气体和液体的界面作用

-----泡沫的产生与消泡剂

泡沫定义：比较稳定、被液膜隔开的气泡聚集物

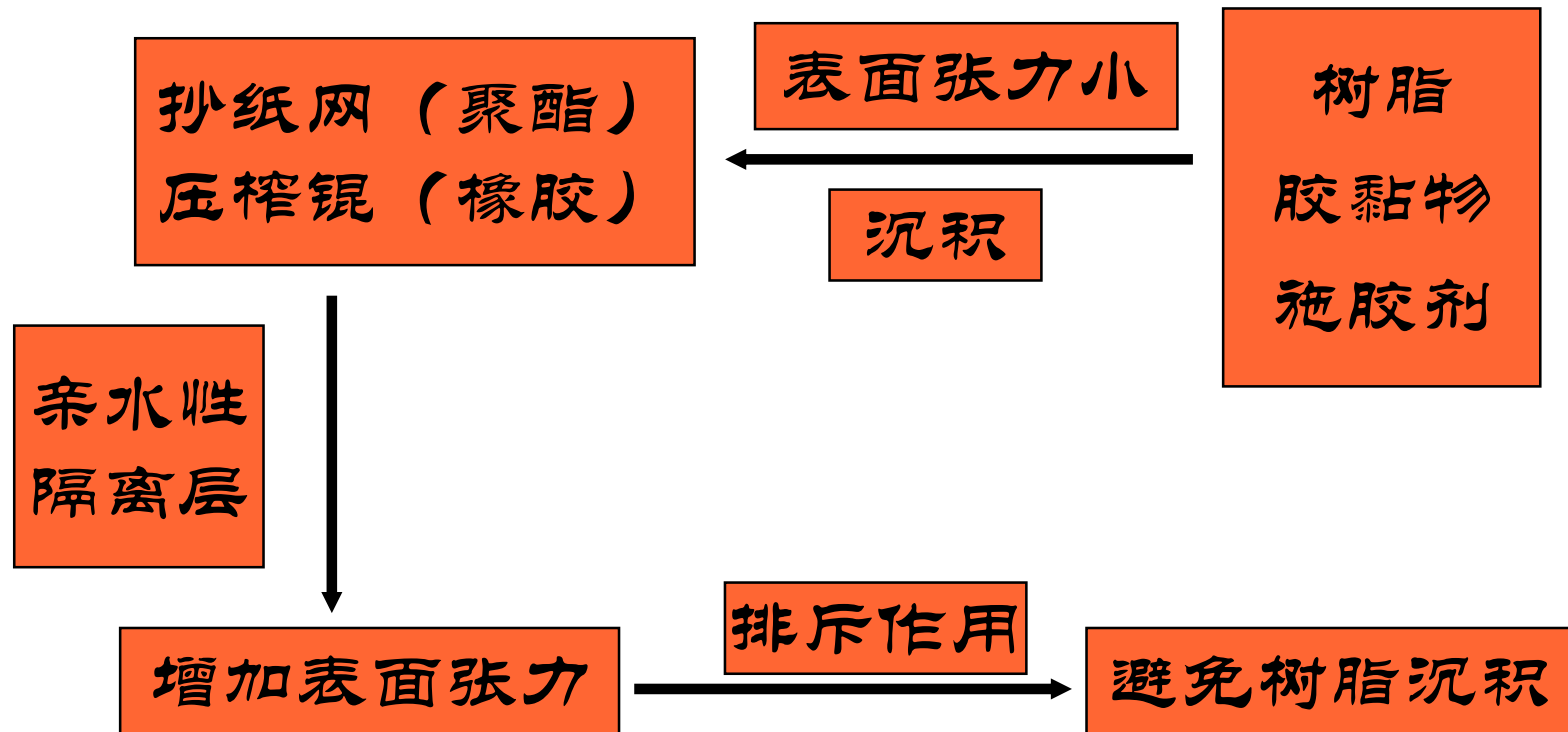
形成要素：气液接触、机械搅动、稳定剂（降低表面张力、刚化液膜）

造纸中泡沫形成：(冲浆泵、除渣器、浆池)/(树脂酸钠、溶解木素、乳化剂、分散剂)

消泡方法：机械法、化学法



2. 表面活性剂对固体表面的改性 ----抄纸网和毛毯



3. 清洗去垢-----洗涤剂

成形网、毛毯（纤维、污物负电荷）：阴离子表面活性剂

4. 降低纤维结合力-----柔乱剂

（1）表面活性剂（降低结合力）：

阳离子型、有机硅高分子

（2）油脂类（润滑作用）

聚乙烯蜡、石蜡等

5. 提高纸张表面导电性

结构特点：较大疏水基和较强亲水基团
单分子导电层，防止静电积累

6. 施胶作用

