



第三章 非纤维添加物质的应用

- 第一节 概述
- 第二节 内部施胶
- 第三节 加填
- 第四节 染色和调色
- 第五节 增湿强度和湿强度树脂的应用
- 第六节 增干强度和干强剂的应用
- 第七节 助留、助滤和分散剂的应用
- 第八节 其他添加物质的应用
- 第九节 非纤维添加物质加入的动态控制
- 第十节 纸料的配合、混合、调节和贮存
- 第十一节 纸料制备系统的设计和控制

本节课的主要内容



- 非纤维添加物质的种类作用
- 单程留着率与总留着率及影响因素
- 纸页的湿强度、湿纸强度、干纸强度的概念及影响因素
- 施胶的目的方法
- 液体在纸面的扩散渗透机理
- 松香施胶剂



第一节 概述

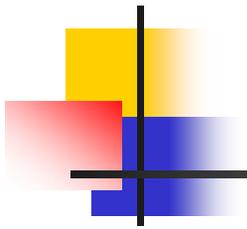
一、应用非纤维添加物质的目的意义和添加工艺

■ 目的意义

- 提高纸页质量，赋予纸页某些特殊功能。

（如抗水、增强、柔软和色彩等）

- 增加产量，改进操作，减少流失，降低成本。（如加填、助留、消泡等）



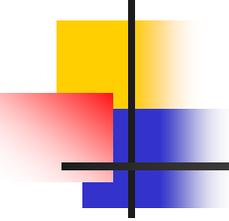
■ 常用的添料工艺

- 施胶
- 加填
- 染色
- 使用化学助剂

二、非纤维添加物质的种类和作用

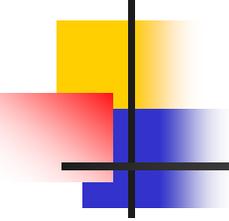
•发展

- 在过去10年中举世注目的高速发展，也带动了造纸化学品的大发展。
- 造纸化学品是一个重要**就业**方向
- 纸的产量五千万吨，非有机纤维添加物质1-5%



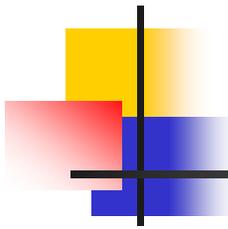
种类和作用

- **功能型添加剂**：是作为纸中的一种成分，以改变纸张的性质为目的：施胶、加填、染色等。
- **控制型添加剂**：是为了改善生产环境，防止或消除生产故障或实现某种工艺措施。**主要作用**是解决生产过程中的问题，提高生产效率。如助留、助滤剂、消泡剂等。



三、单程留着率和总留着率

- **目的意义**：确定添加物质的保留情况；与成本有关
- **单程留着率**：纸页中固体物质的质量与从流浆箱堰口喷出纸料中固体物质质量的百分比。
- **总留着率**：纸页中固体物质质量与用白水稀释前从调浆箱中流出纸料中固体物质质量的百分比。
- **对非纤维物质添加物其单段留着率和总留着率？**



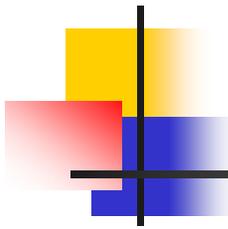
影响因素

- 单段留着率：纸机抄造工艺和抄造条件、浆料表面性质。
- 总留着率：上述影响因素、白水循环使用。

四、湿强度、湿纸强度和干纸强度

(一) 有关纸的强度的概念

- 1、**纤维强度**：纤维本身的强度。
- 2、**纸的湿强度**：纸张干燥后再被水润湿完全饱和后所具有的强度。〉 **15%**
- 3、**湿纸强度**：未干燥湿纸的强度，纸的干度 **50%**以前。
- 4、**干纸强度**：干燥后成品纸的强度。
- 5、**纸的物理强度**：干纸强度：裂断长、耐破度、耐折度、撕裂度

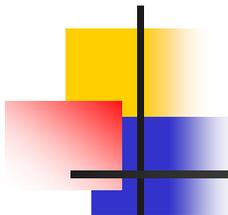


（二）构成湿纸和干纸强度的基础及其影响因素

1、基础

湿纸强度：纤维间的摩擦力
（羟基间水桥）

干纸强度：摩擦力和结合力
（羟基间是氢键）



2、影响湿纸强度的因素

研究意义：提高纸机车速，减少断头，提高生产效率。

①纤维的形态：纤维长度

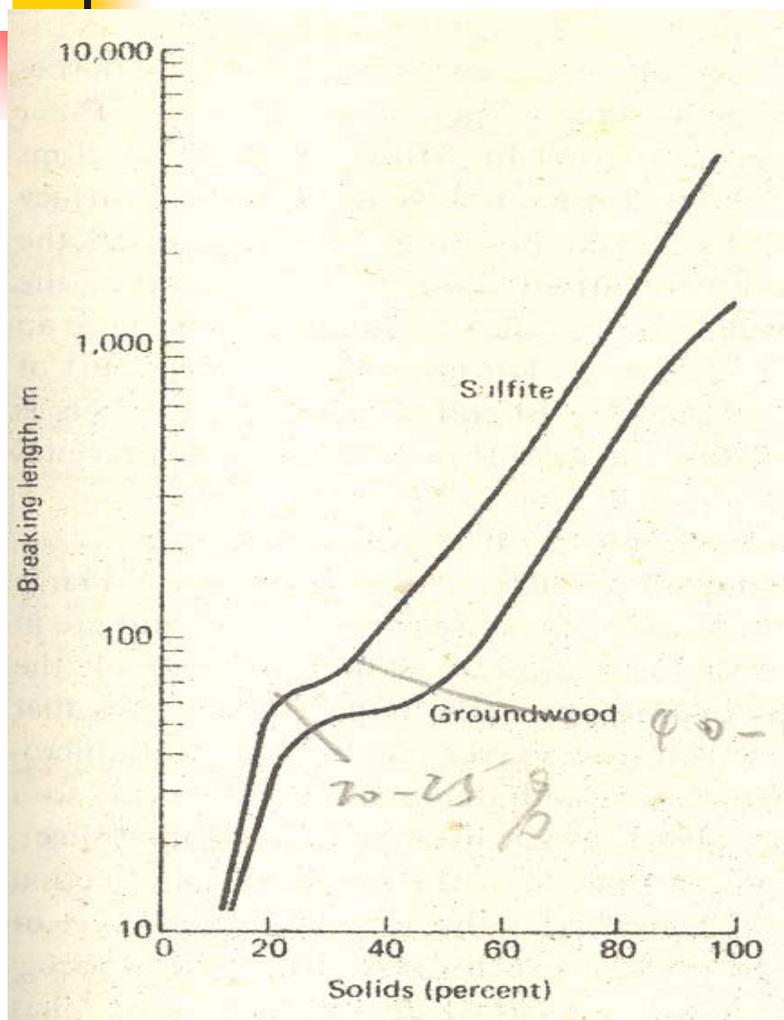
②纸的水分：非常重要

③打浆：有利

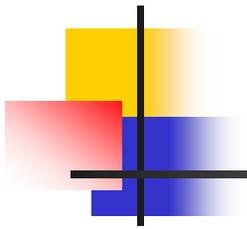
④抄纸过程：纸的匀度、干度

⑤加填：不利

(三) 影响干纸强度的因素



- ①纤维形态和本身强度
- ②纤维的交集程度：匀度
- ③纤维的结合力-氢键结合
- ④增强剂：有利
- ⑤填料：不利



（四）影响纸的湿强度的因素

- 湿强剂的性质和用量

湿强度的产生：湿强剂在纤维表面形成网络，或生产不溶性胶黏物质，或与纤维之间产生共价键。

第二节 内部施胶（sizing）

一、概述

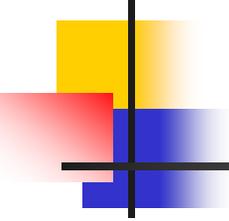
（一）施胶的目的

施胶概念：向浆内加抗水性物质的过程

目的：赋予纸页抗拒液体扩散和渗透的能力，以适于书写或防潮抗湿。

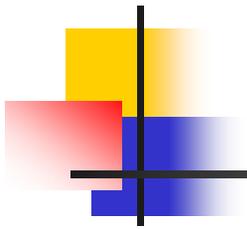
（二）施胶程度（施胶度）

分为重施胶、中度施胶、轻度施胶和不施胶。



(三) 施胶方法

- 纸内施胶（浆内施胶）
- 纸面施胶（表面施胶）
- 双重施胶（浆内和表面均施胶）



(四) 施胶剂

- 松香胶类（松香胶、强化松香胶和分散松香胶等）
- 合成胶（中性施胶剂**AKD**等）
- 表面施胶剂（氧化淀粉、聚乙烯醇、羧甲基纤维素等）

(五) 施胶度的测定

常用方法:

- 墨水划线法
- 表面吸收重量法 (Cobb法)
- 浸没法 (吸收重量法) 等

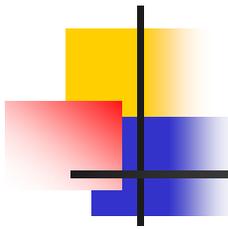


Cobb法测定仪

（六）施胶和施胶剂的发展情况和趋势

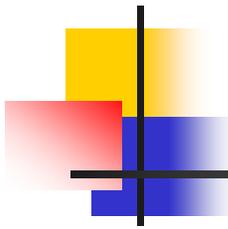
- **1807**年德国人伊利（Illig）发明了松香胶浆内施胶。
- **1807—1920**，皂化松香胶为主。
- **1930—**出现高游离松香胶（分散松香胶）。
- **1940—**出现强化松香胶。

用硫酸铝作沉淀剂，酸性施胶（**pH值4—5**）。带来一些设备腐蚀，纸页脆性，白度下降等问题。



合成胶料的发展

- **1950—1970**，开始采用合成胶料，进行中性施胶。**70年代**后发展迅速。为碳酸钙加填提供了条件。国际上目前采用较多的合成施胶剂 **AKD (Alkyl Ketene Dimers)** 烷基烯酮二聚物和 **ASA (Alkyl Succinic Anhydride)** 烯基琥珀酐



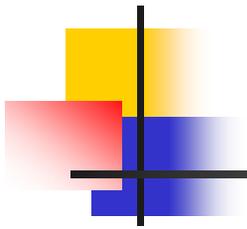
高分散乳液松香胶的发展

- **20世纪70年代**出现阴离子分散松香胶。
- **20世纪80年代**出现了阳离子分散松香胶，现广泛使用。

二、液体在纸页的扩散和渗透机理（重点）

- （一）纸页的组成及结构与液体在纸页上的扩散和渗透的关系
 - 纸和纸板具有亲水性的原因：羟基和大量毛细孔
 - 液体在纸的表面渗透与纸页组成、纸页结构、液体的性质有关
 - 阻止纸页的吸液性能，就要防止液体在纸页上的渗透与扩散

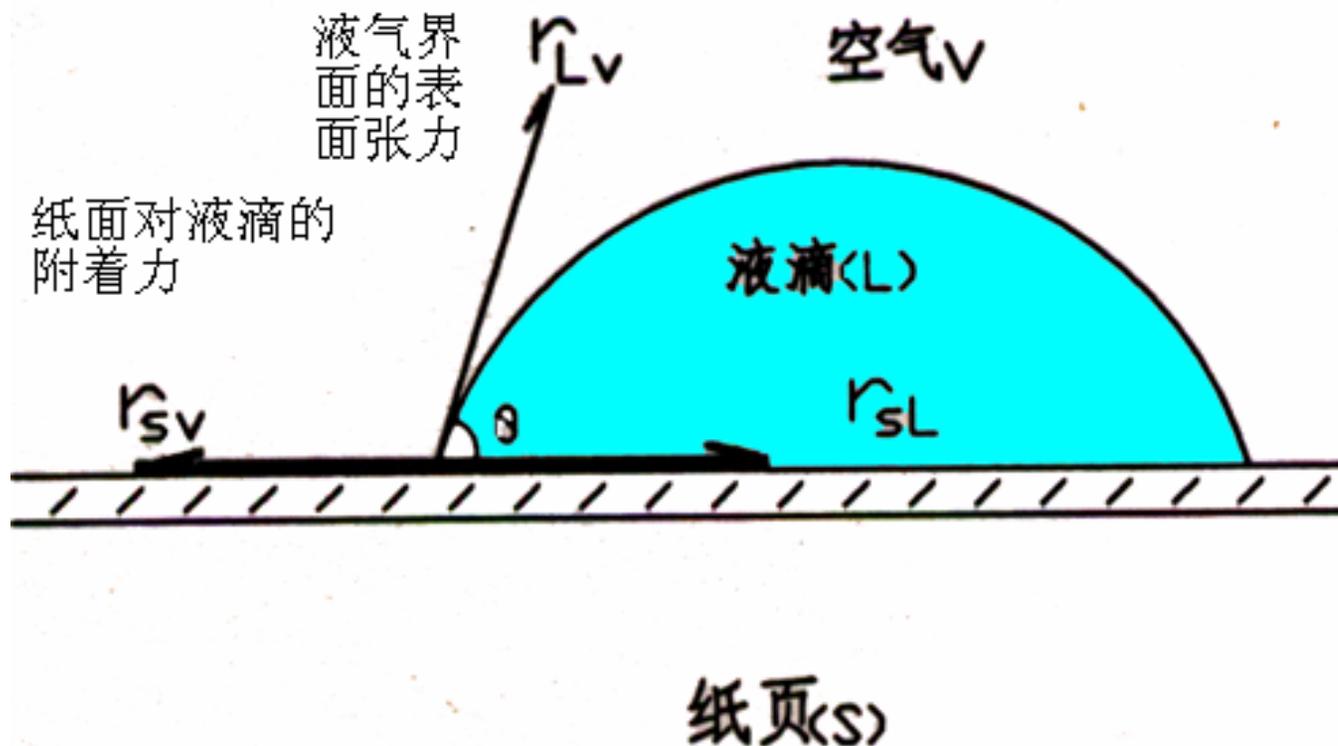
施胶后的纸张为什么具有憎液性能？



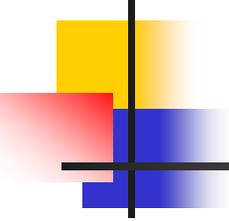
(二) 接触角与表面润湿

- 液滴能否在纸面产生扩散并使其润湿，主要取决于纸面对液滴的附着力和液滴本身的内聚力之间的平衡关系。
- 附着力 $>$ 内聚力 —— 液滴产生扩散
- 内聚力 \uparrow (液体固有) $>$ 附着力 \downarrow —— 形成液珠
- 内聚力与附着力之间的平衡关系主要取决于两相间接触角的大小。

接触角 θ ：液体和固体的界面与液体和气体的界面之间的夹角。



液滴在纸面上三相交界面的受力情况

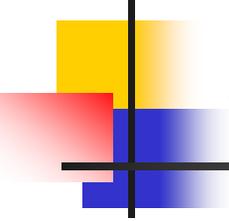


杨氏方程 (T.Young quation)

- $\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta$

为使表面不润湿，即降低纸面的
 γ_{sv} 。

结论：可采用比表面能较低的物质（施胶剂）均匀的分布在纤维表面，以降低纸面的 γ_{sv} 。

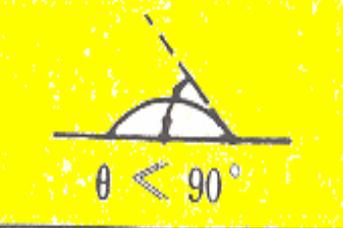
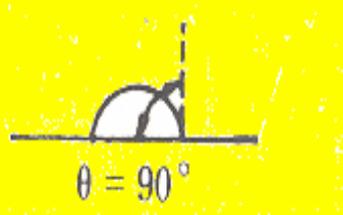


杨氏方程变形

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

- θ 可作为润湿的判断依据，有四种情况：

液体在固体表面的表现分四种情况

| | | |
|--|---|---------------------|
| $\theta = 0^\circ \quad \cos\theta = 1$ |  | 理想润湿，浸透性极强 |
| $\theta < 90^\circ \quad \cos\theta > 0$ |  | 易润湿和扩散，浸透性减弱 |
| $\theta = 90^\circ \quad \cos\theta = 0$ |  | 有限润湿和扩散，无浸透趋势 |
| $\theta > 90^\circ \quad \cos\theta < 0$ |  | 润湿和扩散极微，无浸透趋势，有收缩倾向 |

(三) 接触角与毛细管作用

- Washburn方程 (华士贝恩) (定性分析)

- 渗透速度:

液体表面张力

- $V = dL / dt = \gamma r \cos \theta / 4 \eta L$

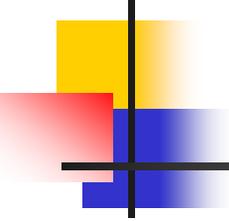
- 影响因素

纸页组成: θ 与构成纸的物质有关

纸页结构: r 、 L 与纸的紧度、定量、成型

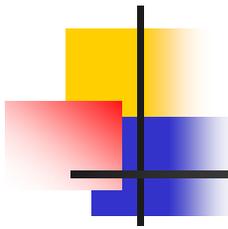
液体的性质: γ 、 η 与液体性质有关

可改变的只有 r 、 θ



结论

- 选接触角大 θ 物质，改变液体在固体上的表面自由能。
- 施胶后纸页具有抗拒液体渗透的能力的原因：
 - 胶料覆盖了部分毛细管或使毛细管半径变小
 - 胶料改变了纸页的表面性质，即增大了液固间的接触角（接触角理论）减少了纸面对液体的附着力



各种物质的接触角

- 淀粉 $\theta=33^\circ$
- 游离松香 $\theta=60-70^\circ$
- 松香酸铝 $\theta=105^\circ$
- 石蜡 $\theta=93^\circ$
- 骨胶 $\theta=69^\circ$

(四) 施胶效应的最后完成阶段

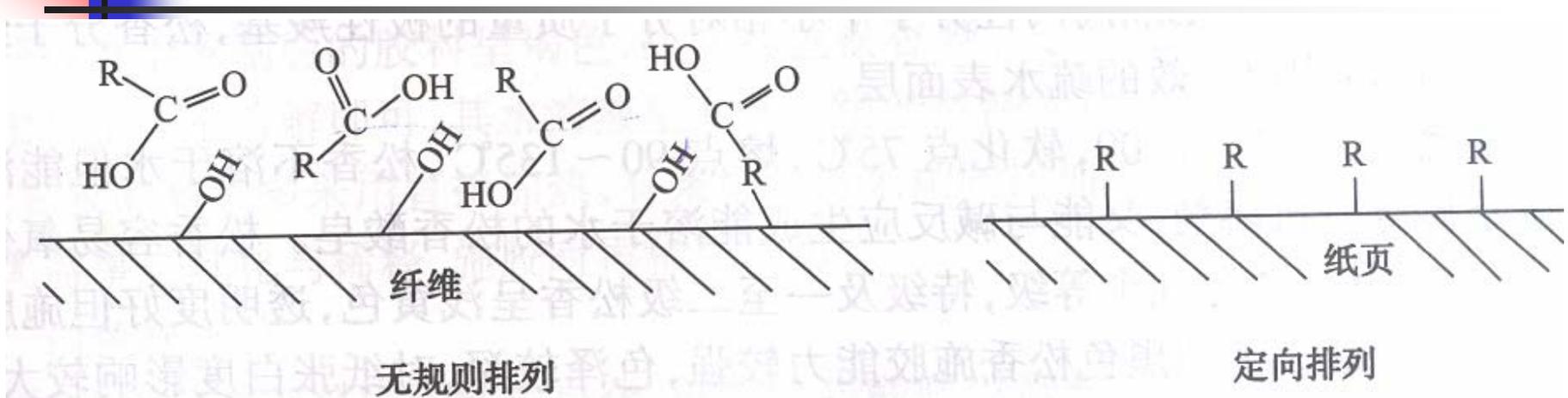


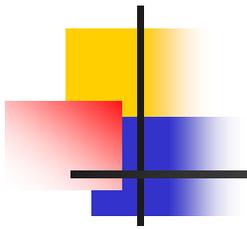
图 1-3-2 胶料分子在纸面内取向示意

- 施胶后的纸张必须经过干燥才能取得憎液性能
- 干燥使胶料的非极性基团定向向外排列。

三、松香施胶剂

■ (一) 松香胶的种类及制备方法

- 松香型
 - 施胶剂
 - 石蜡松香胶
 - 强化松香胶
 - 分散松香胶
 -
- | | | |
|-----|-------|-------|
| 松香胶 | 褐色松香胶 | } 皂化型 |
| | 白色松香胶 | |
- | | |
|-------|----------|
| 分散松香胶 | 阴离子分散松香胶 |
| | 阳离子分散松香胶 |

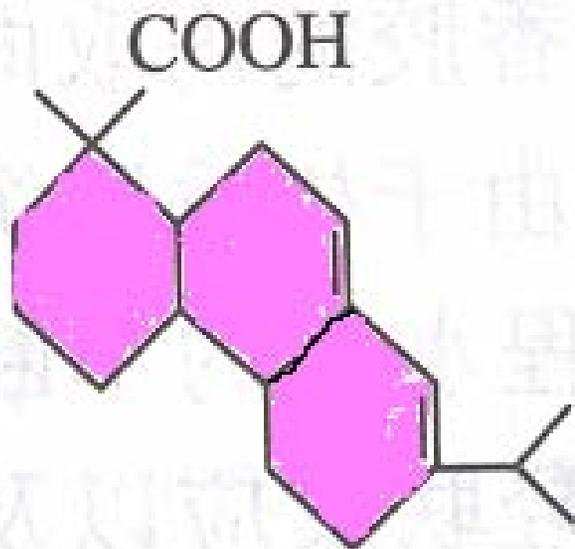


1、松香

松香主要成分

- 树脂酸：**85.6~88.7%**
- 少量脂肪酸：**2.5~5.4%**
- 中性物质：**5.2~7.6%。**

①松香的结构



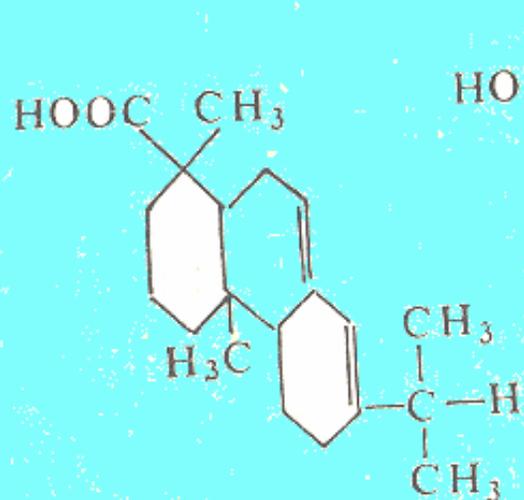
一个羧基，官能团

分子式： **$C_{19}H_{29}COOH$**

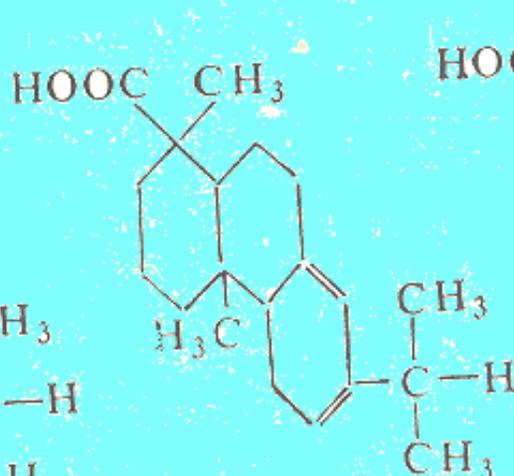
分子量：**302.04**

图 1-3-3 松香酸

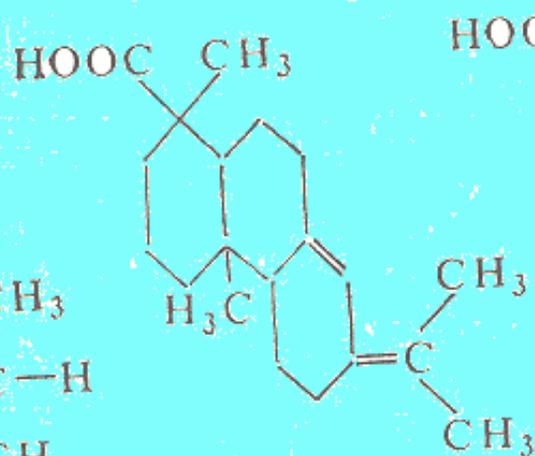
松香的同分异构体



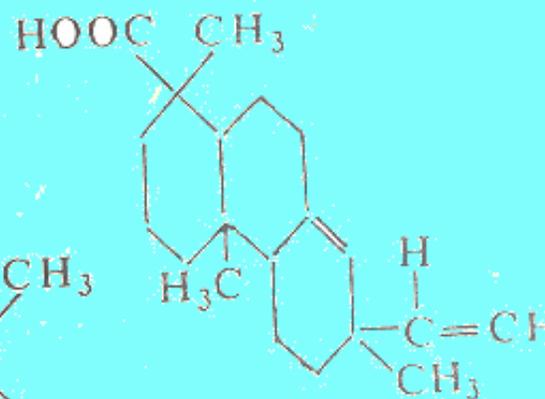
左旋松香酸



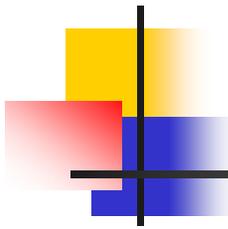
左旋海松酸



新松香酸



右旋海松酸



②、松香物理化学性质

相对密度

1.07—1.09

软化点

75℃

熔点

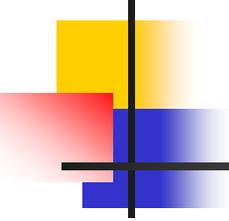
90—135℃

溶解性

不溶于水，可溶于甲醇、乙醇、二硫化碳等有机溶剂。

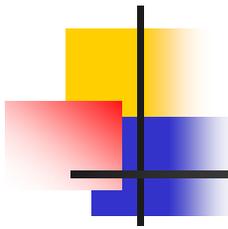
化学反应
皂。

与碱反应生成溶于水的松香酸



③松香的结构特性

- **羧基和共轭不饱和双键**。增加羧基含量和减少共轭不饱和值，可增加松香胶与纤维素的亲和性，减少氧化，提高施胶效果。
- 树脂酸（两性）中大分子量的碳氢化合物（非极性）经定向排列，可构成有效的疏水表面。



④、松香的质量标准：

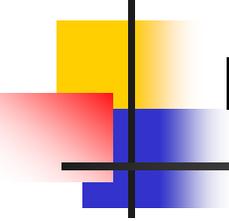
A、松香色泽：影响级别，是最基本的指标要素。

- 按照色泽分为**9级**：

- **1—2级**：呈浅黄色，透明度好，但施胶效果差；

- **3—5级**：呈橙黄色且透明，用于漂白纸的施胶；

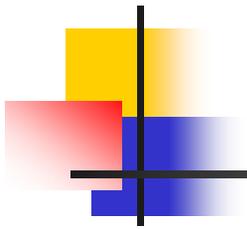
- **6—9级**：色泽较深，适用于本色浆和纸板的施胶。



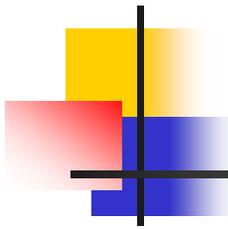
B、软化点：一般要求软化点在 80°C 左右。

C、酸值：中和1克松香所消耗的氢氧化钾毫克数称为酸值，酸值越大，表明松香中含松香酸含量越高，松香纯度越好。

D、皂化值：完全皂化1克松香所消耗的氢氧化钾毫克数称为皂化值。皂化值表示松香中树脂酸和脂类的总含量。与酸值之差越大，说明松香中含脂越高，松香纯度越差。

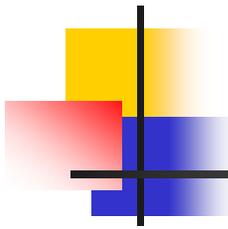


E、不皂化物：松香中不和碱起作用的物质称为不皂化物。不皂化物高，皂化后的乳化液不均匀，凝聚，影响均匀施胶。



施胶用松香质量标准

- 酸值： 150—170mg KOH
- 皂化值： 160—185mg KOH
- 不皂化物： 不超过6—9%
- 挥发物： 0.5%
- 灰分： 小于0.05%

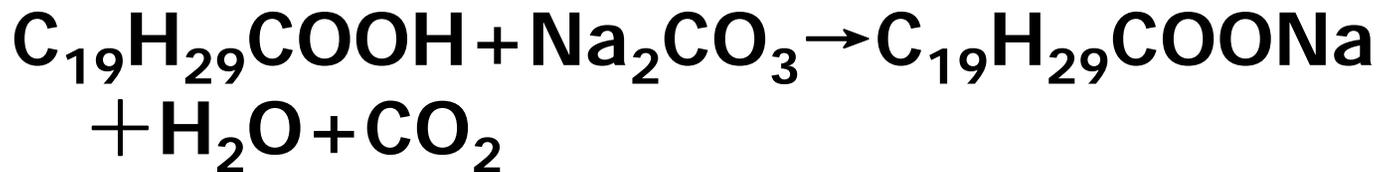


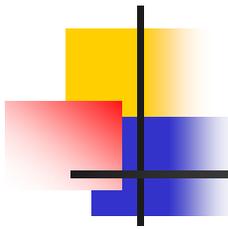
2、皂化松香胶的制备原理

皂化：松香与皂化剂在一定温度下的化学反应，又称熬胶。

皂化的目的：使不溶于水的松香酸转化为溶于水的松香酸钠。

皂化剂： Na_2CO_3 NaOH





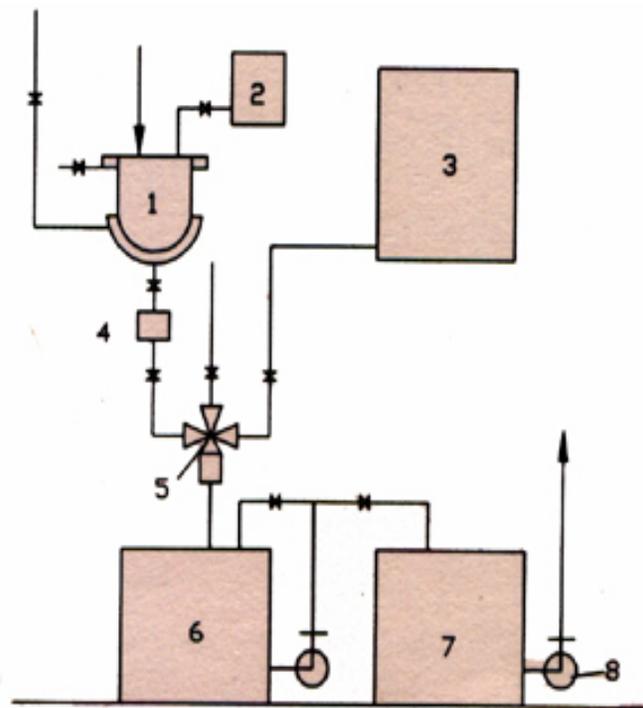
3、皂化松香胶的种类与特点

以游离松香含量划分：

- (1) 褐色松香胶：完全皂化，用于纸板施胶，耐高温，胶颗粒 $5 - 8 \mu\text{m}$ ，施胶效率低，降低纸的白度。
- (2) 白色松香胶：游离松香含量 $20 \sim 40\%$ ，胶颗粒 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ ，施胶效果好。

白色松香胶的制备 (略)

- 制备过程包括三个步骤：
 - 熬胶
 - 乳化
 - 稀释



白色松香胶制备流程

1—熬胶锅 2—热水桶 3—热水槽 4—过滤器
5—喷射乳化器 6—乳化池 7—储存池 8—胶液泵

熬胶

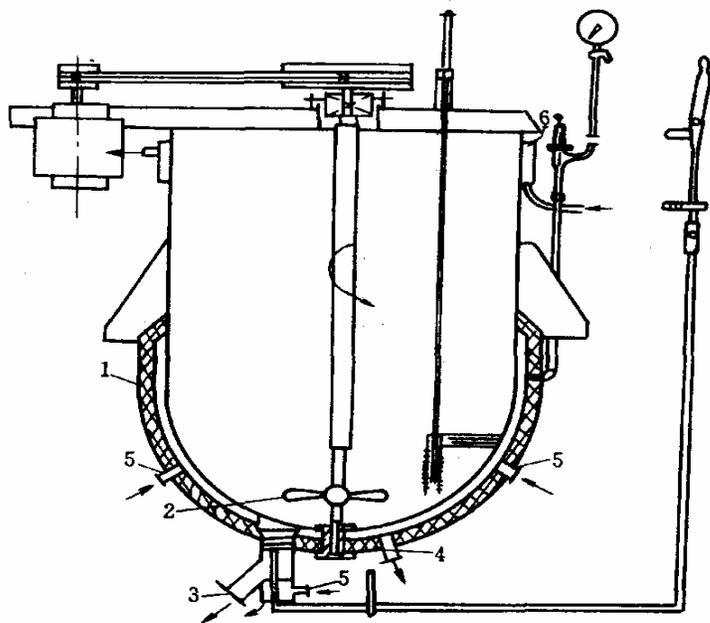


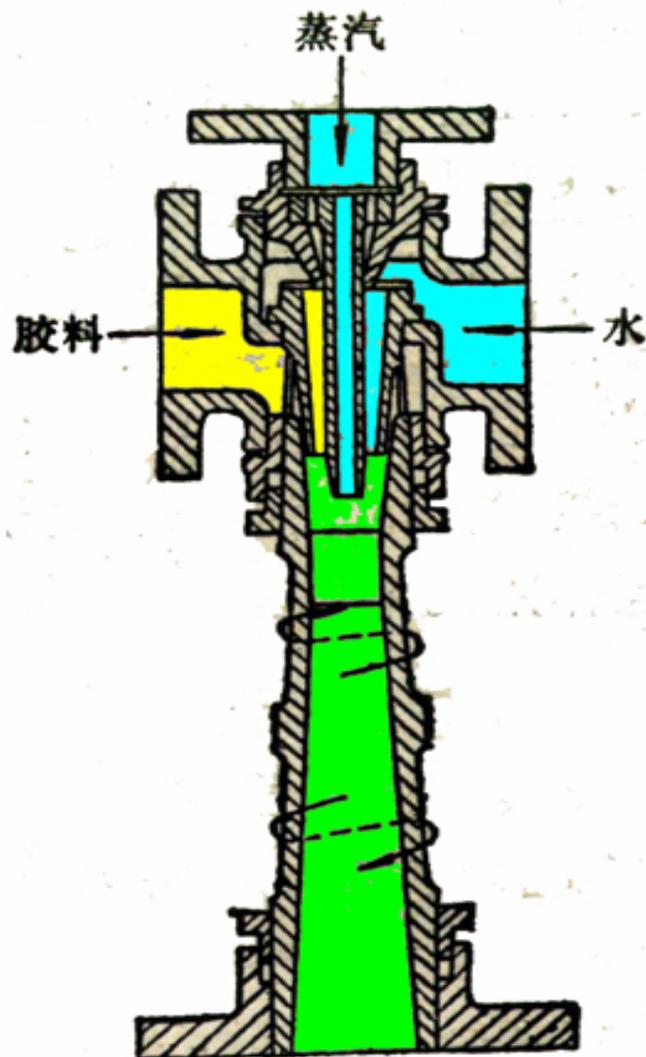
图3-1 熬胶锅

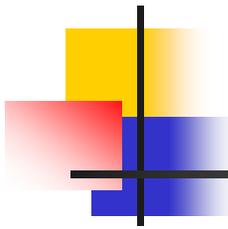
- 1—加热夹套 2—搅拌器
3—放料管口 4—冷凝水排出口
5—加热蒸汽管 6—冷却水套

- 工艺参数
- 气压：
 - 20kPa逐渐升
 - 至 0.10.2MPa
- 温度：
 - 保持102—105℃
- 时间：
 - 熬胶约 2 h

乳化和稀释

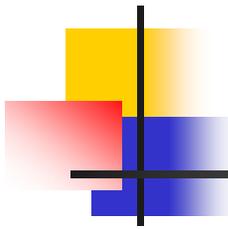
- 工艺参数
- 蒸汽压力：
0.5—0.7MPa
- 乳化水温：
80°C
- 稀释浓度：
1.6—2%
- 稀释后温度
35°C以下
- 游离松香粒径
0.5—3 μm





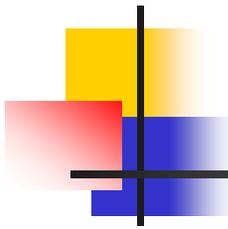
思考题

- 施胶的目的是什么？施胶的方法有哪几种？
- 如何提高湿纸强度？
- 用接触角来解释为什么施胶可提高纸页抗拒液体扩散和渗透能力。



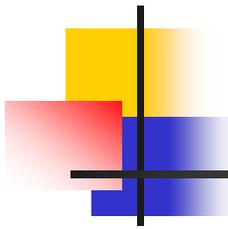
上节课主要内容

- 非纤维添加物质的种类作用：功能型和控制型
- 单程留着率与总留着率
- 纸页的湿强度、湿纸强度、干纸强度的概念及影响因素
- 施胶的目的方法
- 液体在纸面的扩散渗透机理



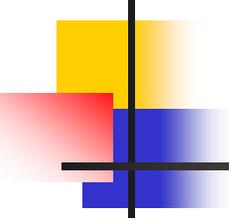
本节课的主要内容

- 皂化胶的施胶理论
- 影响施胶的因素
- 施胶操作
- 分散松香胶的制备及施胶机理
- 中性施胶与碱性造纸
- 合成胶



4、皂化胶的施胶过程理论

- 沉淀物的形成---附着和定着---施胶的完成



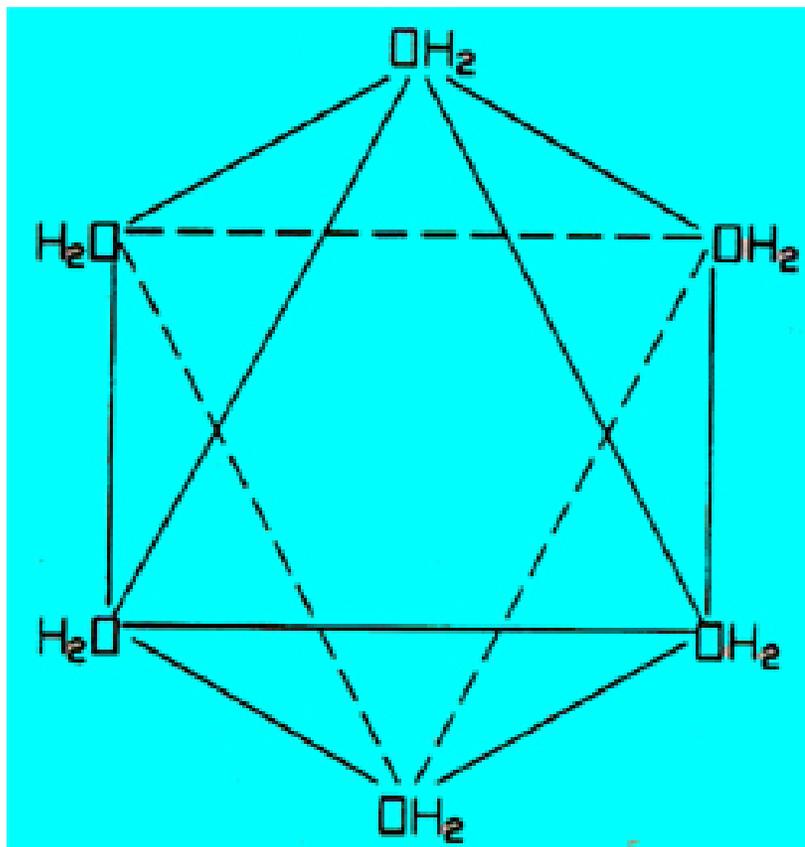
(1)、沉淀剂

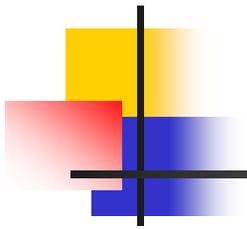
- 沉淀剂：使胶料沉淀到纤维上的物质。
- 常用沉淀剂：硫酸铝俗称造纸明矾
- 硫酸铝分子式 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

(2)、硫酸铝在水中的特性

- 矾土溶液的重要组成是硫酸根 (SO_4^{2-}) 和具有六个水分子的三价水合铝离子 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。
- $\text{pH} < 4$: Al^{3+}
- $\text{pH} = 4-5$: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- $\text{pH} = 5$: $[\text{Al}(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
- $7.5 < \text{pH} < 8$: $[\text{Al}(\text{HO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{1+}$
- $\text{pH} = 7.5-8$: $[\text{Al}(\text{HO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$
- $\text{pH} > 8$: $[\text{Al}(\text{HO})_4(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$

结构式： 六个水的水和铝离子 八面体





(3) 松香沉淀物的形成

- 通过松香沉淀物解析附着机理
- 硫酸铝的两个作用：
 - 与化合松香作用
 - 与游离松香作用

} 水和松香酸铝



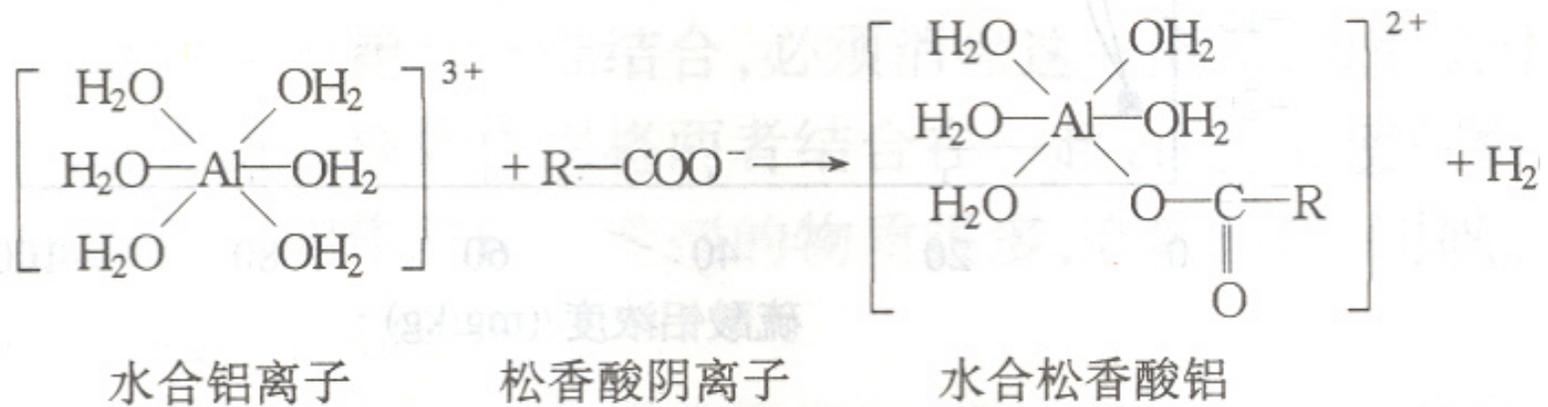


图 1-3-7 水合松香酸铝共沉淀物的形成

(4) 松香胶沉淀物质的吸附和定着

①**界面动电学说**：带负电松香酸先与水合铝离子反应，生成带正电荷的松香 / 铝离子絮聚物，然后附着在带负电纤维上

在等电点附近：絮聚物颗粒小，硫酸铝用量少

②**配位理论学说**：施胶效应是水合铝离子、松香酸和纤维素进行络合反应的结果。

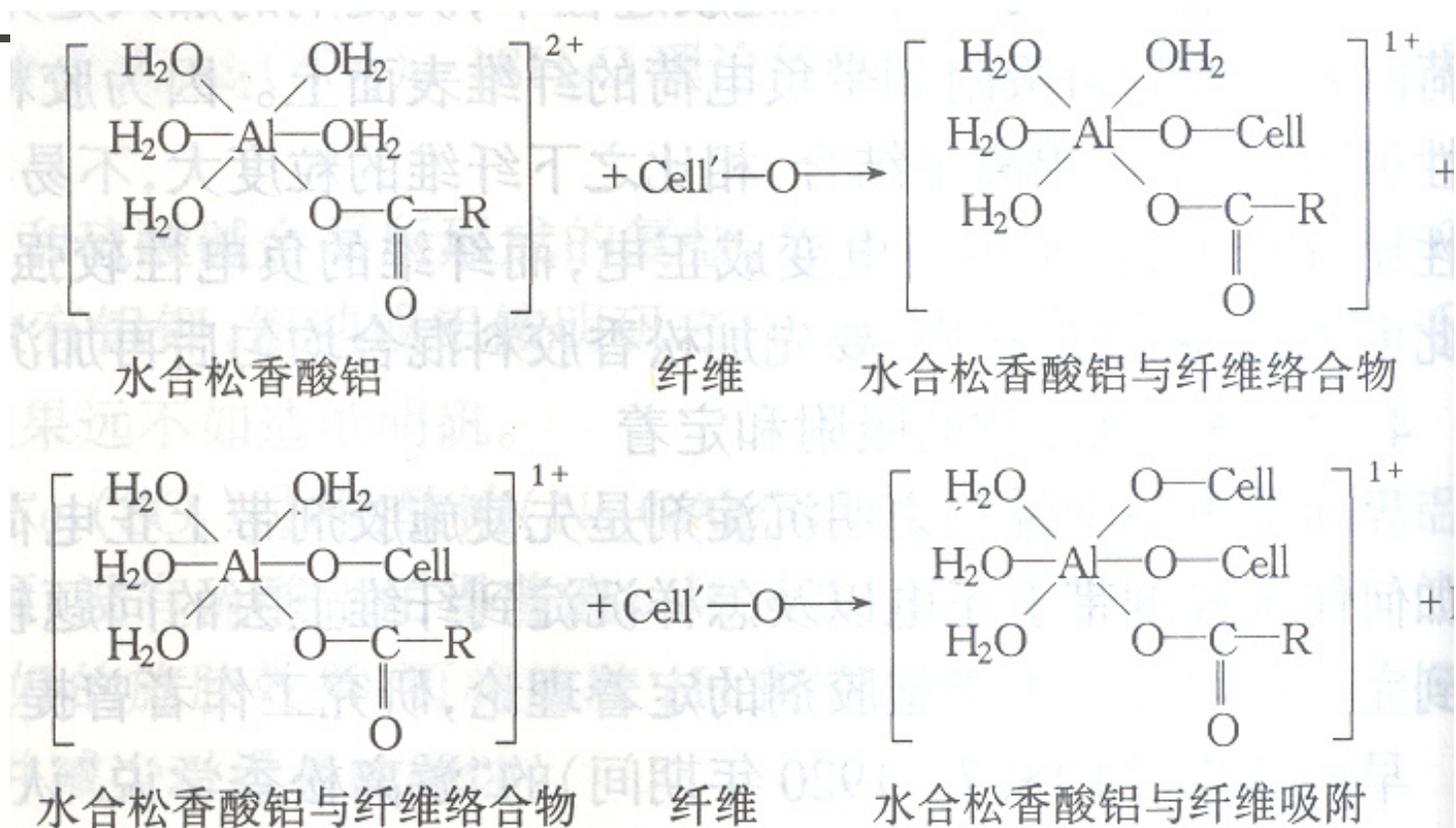
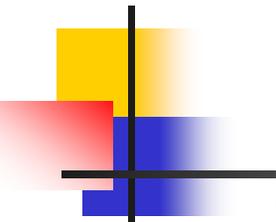
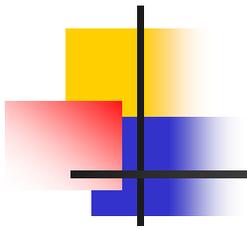
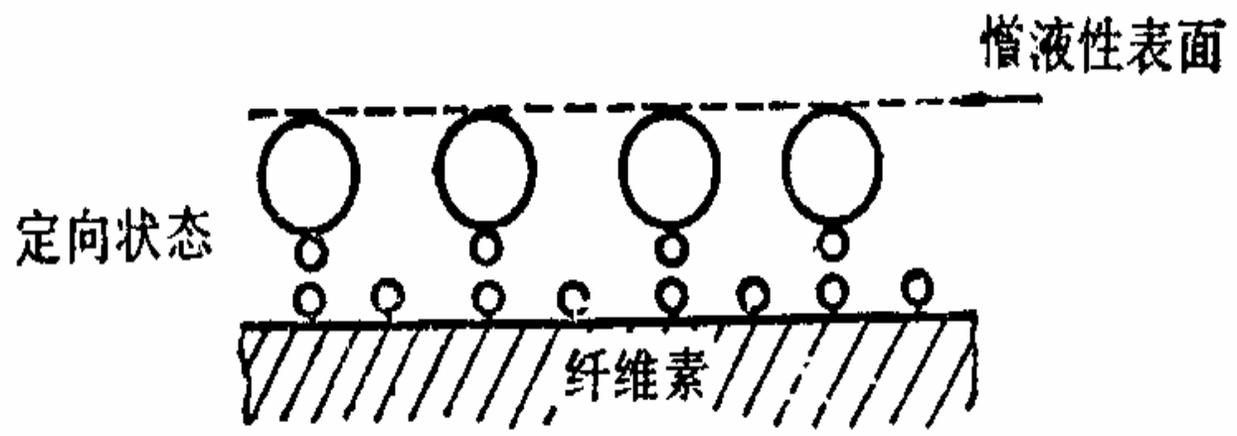
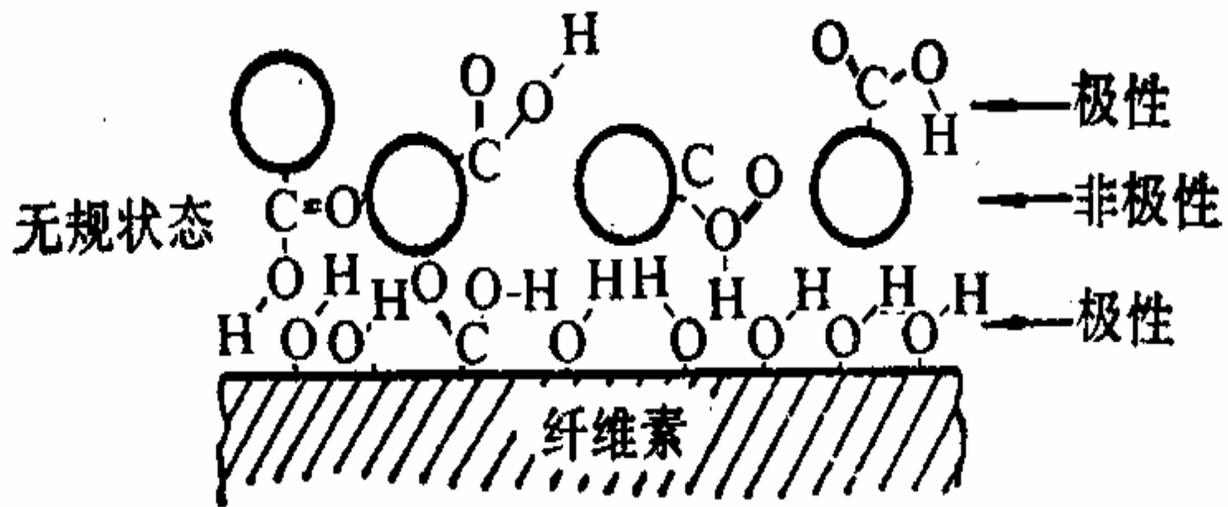
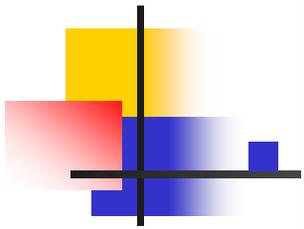


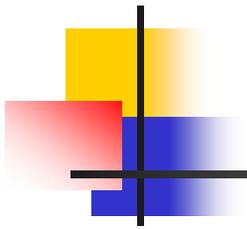
图 1-3-8 水合松香酸铝共沉淀物与纤维吸附



(5) 施胶效应的完成

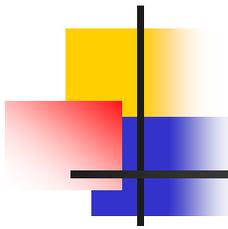
- 施胶效应的最后取得是在纸页干燥过程中完成的。
- 松香胶沉淀物定着到纤维表面之后，只有发生定向排列，才能取得抗液性。





5、影响施胶效果的因素

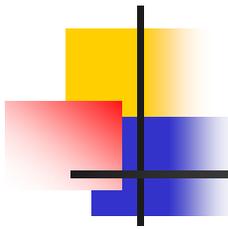
- 浆料性质：
- 胶料性质
 - 胶料粒径越小，则施胶效果越好。
 - 白色松香胶优于褐色松香胶。
 - 松香强化胶优于白色松香胶。
- pH值
 - 控制在 **4—5** 之间，以求得到较多的六水铝离子。



影响施胶效果的因素

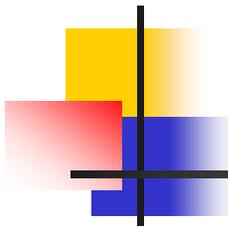
■ 施胶温度

- 最好控制在**20~25℃**以下，最高不应超过**35℃**。否则容易发生凝聚。
- 夏季往往发生施胶度下降。
- 可以采取降温措施，或加入胶料稳定剂。常用的稳定剂有干酪素、动物胶、羧甲基纤维素、淀粉和磷酸钠等。



影响施胶效果的因素

- 阳离子和阴离子
 - 过多的钙镁离子会与松香酸构成不溶性的松香酸钙或松香酸镁，产生较大的沉淀物。
 - 阴离子的存在会优先络合铝离子，影响胶料与铝离子的络合。
- 填料：带负电；本身具有亲水性；



影响施胶效果的因素

- 纸页抄造和干燥
 - 网部：脱水快慢、真空度、白水回用
 - 压榨：压力均匀性
 - 干燥
 - 控制升温曲线。逐步升温。防止施胶的两面性。
 - 纸页干度在**50—60%**之前，温度以**70—90℃**为宜。

6、皂化松香胶施胶过程和加入方法（略讲）

（1）施胶程序：打浆之后先加松香胶，然后加硫酸铝

（2）施胶操作：

间歇施胶：混合池

连续施胶：连续施胶机

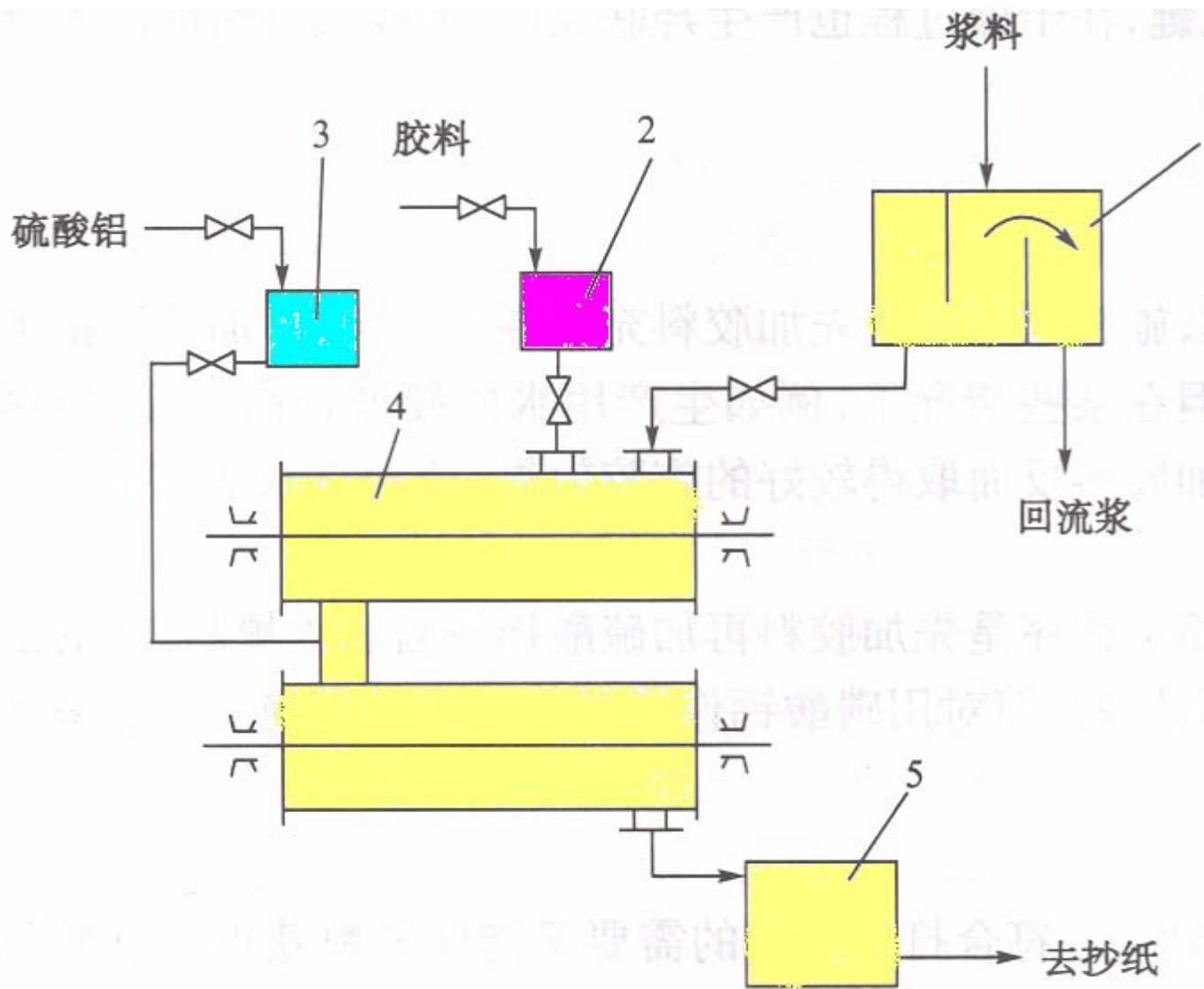


图 1-3-10 横管式连续施胶器

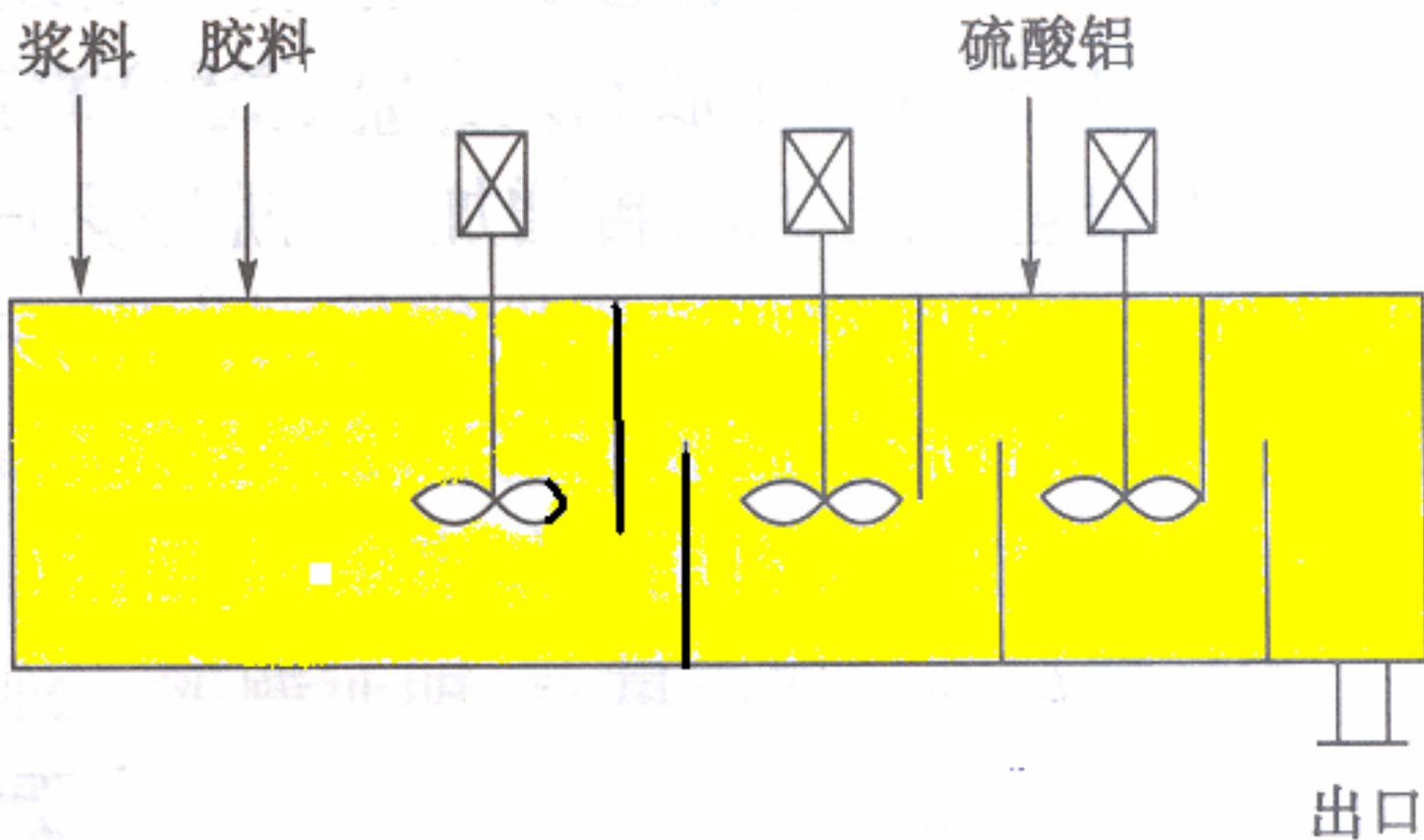
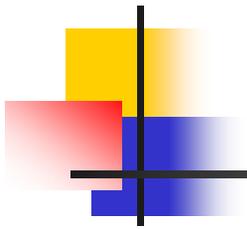


图 1-3-9 箱槽式连续施胶器



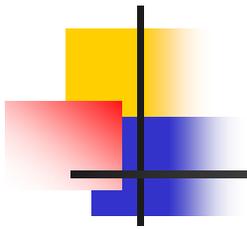
(3) 施胶剂的使用量

0.75-1.5%效率最高， $>3\%$ ，再增加用量，作用不大

表 1-3-1

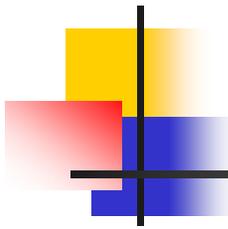
几种常用纸张松香胶施胶量

| 纸 种 | 施胶度/mm | 松香胶用量/% | 纸 种 | 施胶度/mm | 松香胶用量/% |
|-------|------------|---------|-------|-----------|---------|
| 凸版印刷纸 | >0.25 | 0.5~0.8 | 晒图原纸 | (15~20) | 1.5~0.5 |
| 胶版印刷纸 | (<30) | 0.8~1.5 | 招贴纸 | >0.5 | 0.5~1.0 |
| 书写纸 | >0.75 | 1.0~1.5 | 地图纸 | >1.0~1.25 | 1.0~2.0 |
| 有光纸 | >0.25 | 0.8~1.0 | 制图纸 | >1.5~2.0 | 1.5~2.0 |
| 打字纸 | >0.25 | 0.5~0.8 | 静电复印纸 | >0.75 | 0.5~1.0 |
| 胶印书刊纸 | >0.25 | 0.5~0.8 | 电脑纸 | >0.75 | 0.5~1.0 |
| 书皮纸 | >0.75~1.25 | 1.5~2.0 | 食品包装纸 | >0.5~0.75 | 0.5~0.8 |
| 铝箔衬纸 | >0.25 | 0.5~0.8 | 牛皮纸 | >0.75~2.0 | 0.8~1.5 |
| 薄画报纸 | >1.0 | 1.0~2.0 | 纸袋纸 | (<30) | 0.5~1.0 |
| 邮封纸 | >0.25 | 0.5~1.0 | 条纹牛皮纸 | (<30) | 0.8~1.5 |
| 涂布纸原纸 | (<20) | 1.0~1.5 | 挂面箱板纸 | >0.75 | 0.5~0.8 |
| 照相纸原纸 | (13~18) | 1.5~2.0 | 白卡纸 | >1.5 | 1.0~2.0 |



(4) 沉淀剂的使用量

- 松香：硫酸铝→1：0.37（理论计算）
- 由施胶剂用量和生产用水的硬度决定的。硫酸铝用量一般为松香胶用量的4~5倍，控制流浆箱pH值在4.7~5.5为宜。网下白水pH值在5.5~6.0
- Zeta电位在零附近



7、石蜡松香胶

■ 特点

- 高的抗水性、抗油性、廉价
- 增加纸的柔软性，节约松香（**40%**）和硫酸铝
- 降低纸的强度：石蜡，特别滑
- 在制备白色松香胶的同时，**先加入10-15%**的石蜡，乳化时蒸汽压力略大，防止产生**大的颗粒**。

8、强化松香胶

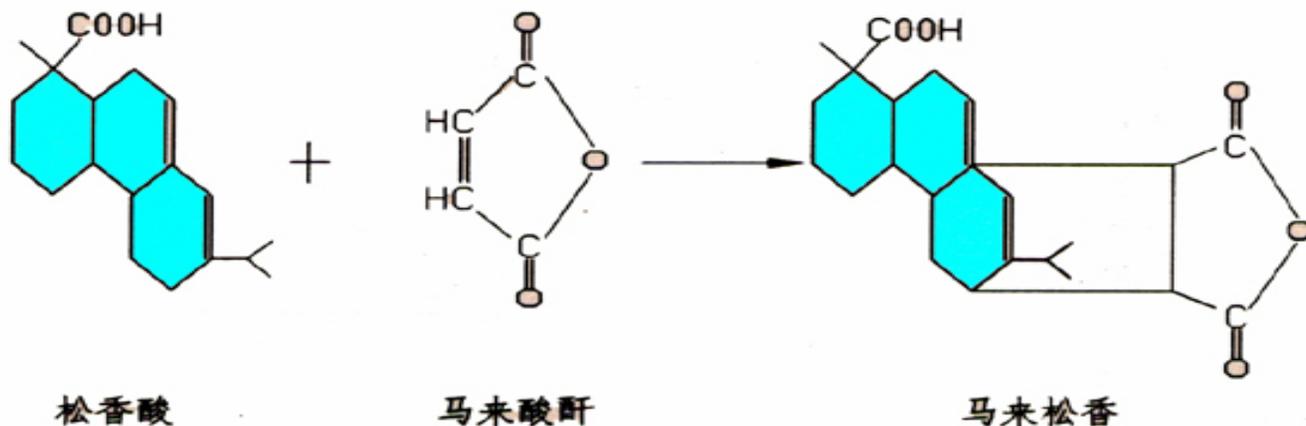
MALEATED ROSIN

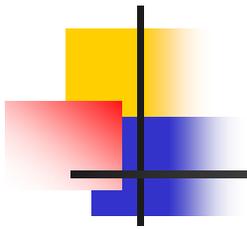
■ 特点:

- 一个羧基变三个羧基，增加松香胶的留着率
- 节约松香**25-30%**，节约硫酸铝，耐高温
- 熬胶温度高，**215℃**，难控制
- 纸中泡沫过多

马来松香

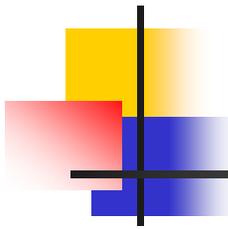
- 马来松香是一种改性松香，将松香在熔融状态加入马来酐（顺丁烯二酸酐）。所得产物有三个羧基。





强化松香胶的制备

- **制备**：第一步：制备马来松香或购买
第二步：马来松香与普通松香一起熬胶、乳化和稀释，与制备白色松香胶相似。
- 商品马来松香是以马来酐与天然松香的重量比来命名的。如**5%**的马来松香是指在**100kg**天然松香中加入**5kg**马来酸酐制成的马来松香胶。

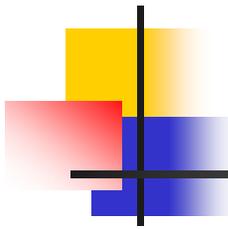


9、高分散松香胶

- ①、特点：
- 用松香和马来松香制成，含有**90%**以上的游离松香。包括阴离子乳液分散松香胶和阳离子乳液分散松香胶两大类。
- 分散松香胶颗粒小，**1 μm**以下，复盖率高，施胶效率高，节约松香**50%**左右，节约硫酸铝，**施胶pH接近中性**，能抗夏季施胶障碍，泡沫少。

②、高分散松香胶的制备

- 参考教材：沈一丁，造纸化学品的制备和作用机理，**1999**
- 张光华，表面活性剂在造纸中的应用技术，**2001**
- 制备方法有**溶剂法、高压熔融法、常压逆转法**三种，国内主要采用逆转乳化法。
- 天然松香 + **3%** 马来松香 —— 加热熔融 --
常压搅拌 —— 加入乳化剂 —— 水/油 —— 加水，高
速搅拌 —— 油/水型松香分散体

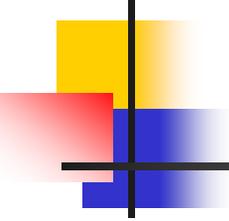


①、阴离子松香胶的制备

- 利用乳化剂及各种乳化复配体系将加热熔融的松香乳化，冷却后得到固体松香颗粒的分散体。
- 乳化体系多为各种阴离子表面活性剂以及阴离子和非离子表面活性剂的复配物。
- 阴离子表面活性剂：脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸酯、石油磺酸钠。
- 非离子：脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸单酯和双酯、壬基酚聚氧乙烯醚和马来酸酐的酯化物。

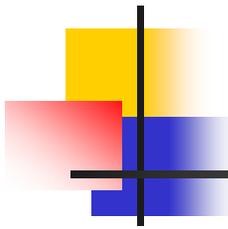
②、阳离子分散松香胶

- 基本上是100%的游离松香乳化而成的约35%固含量的胶体。
- 制备方法：一种是用阳离子乳化剂或用阳离子聚合物作为稳定剂来制备阳离子分散松香胶。如将熔融的松香或强化松香与聚酰胺、聚胺等阳离子树脂复合，再加非离子表面活性剂如Span和Tween系列等制得；也可将松香和十二烷基二甲基苄基氯化铵（1227）、十六烷基三甲基溴化铵（1631）等阳离子表面活性剂混合，再加上非离子表面活性剂如山梨醇酐脂肪酸酯及其聚氧乙烯醚（Span和Tween）制得。

- 
-
- 另一种阳离子分散松香胶是自身阳离子化松香胶，在松香分子上引入阳离子基团而得到的，而且其制备成本较高。
 - 通过对阴离子松香胶的改性和转型可得到阳离子转型分散松香胶。

③高分散松香胶制备的影响因素及操作注意事项

- (1) 乳化剂的选择及用量
- 加的目的是为了将松香分散成固体微粒并稳定混于水中，其应具有较大的电荷密度。乳化剂是一种表面活性剂，它既具有疏水基团，又有亲水基团，因此，其用量极其重要。为了提高稳定性，应加入胶体保护剂。最常用的是干酪素、聚乙烯醇和羧甲基纤维素。

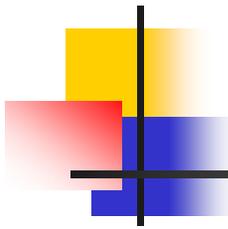


(2) 乳化搅拌速度

- 在**乳化开始阶段**搅拌速度多控制在**200~300转/分**，以不溅起为原则。
- **乳液逆转及逆转**之后的搅拌速度必须加快（**1200~1600转/分**），以便在高剪切下，使松香的细小颗粒均匀地分散在水中。
- **转相完毕**，应降低搅拌速度（**100转/分**），以防止颗粒的碰撞而凝结成大颗粒。

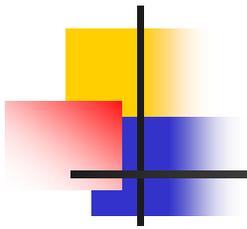
(3) 乳化的温度与浓度

- 各阶段反应温度应严格控制。
 - 乳化温度不能低于**120℃**，最好在**150℃**左右。
 - 乳化后的温度应冷却至**40℃**以下，松香分散体的浓度约在**35%~50%**。



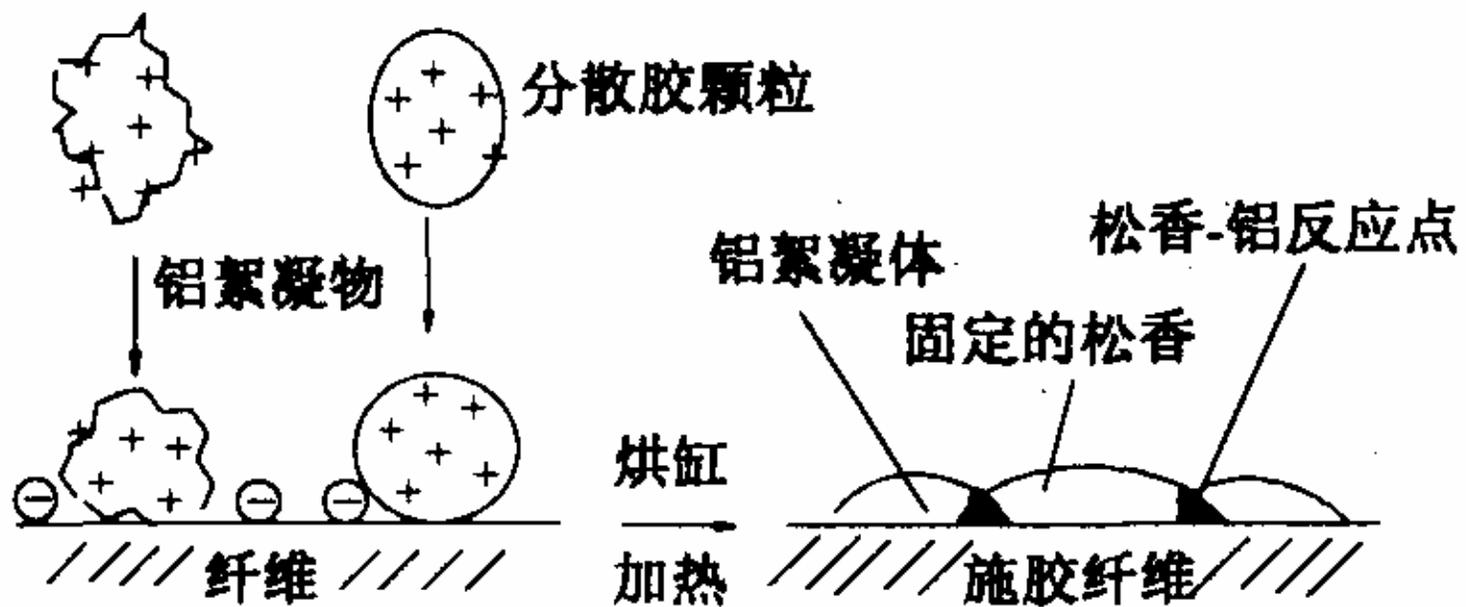
(4)制备胶料用水

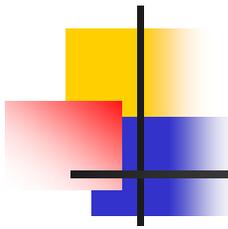
- 制备过程中应采用去离子水。
- 水硬度增加，胶乳易发生破乳和形成松香酸钙沉淀



10、分散松香胶的施胶机理

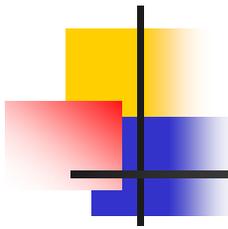
- **皂化松香胶**
- 皂化松香乳液与矾土起“触发反应”，形成粗大的沉淀。反应生成物主要为松香酸铝和少量的游离松香。
- **分散松香胶**
- 微细游离松香与矾土起“延迟反应”，形成的松香酸铝仅仅附在游离松香微粒的表面以络合的形式存在。





分散松香胶的施胶机理

- 皂化松香胶
 - 需要较多的矾土作为沉淀剂，只能在酸性条件下施胶。
- 分散松香胶
 - 絮聚物仅在游离松香表面与矾土作用，所需矾土较少，其与纤维的固着是通过吸附在纤维表面的矾土进行联结，所以可在高pH值下施胶。



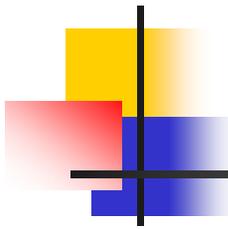
分散松香胶的施胶机理

■ 皂化松香胶

- 与矾土形成粗大絮块，在纤维上难以均匀分布。
- 熔点高，流动性差，定向排列的转向功能较差，因此接触角只有**58°**

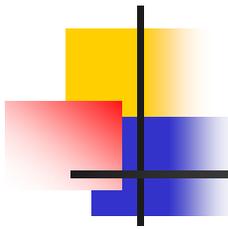
■ 分散松香胶

- 与矾土反应较慢，松香微粒呈相互分离的小球，易于在纸页上均匀分布。且胶膜稳定性好。
- 熔点较低，易于流动，定向排列功能好，接触角可达**90°**



分散松香胶的使用注意事项

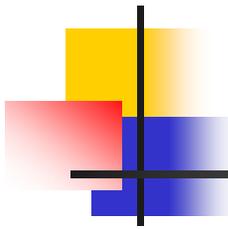
- 分散松香胶在使用时，应采用硬度和碱度小的水稀释到**2.5%的浓度**，要尽量靠冲浆泵的抽吸处加入。对阴离子分散松香胶，胶与硫酸铝可同时加入，流浆箱的**pH为4.6~5.3**，**加入量**通常为**1.6~2.0kg/t**。对阳离子分散松香胶，可采用逆向施胶即先加硫酸铝，后加胶，施胶**pH值不超过6.5**。



四、中性施胶与碱性造纸

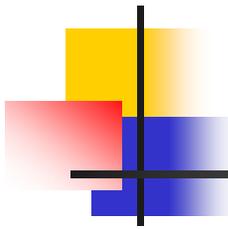
(一)、中性施胶与碱性造纸的概念

- 中性施胶是指在pH值大于6的弱酸性，接近于中性或弱碱性条件下进行的施胶。
- 中性、碱性造纸是指在接近于中性或弱碱性条件下进行抄纸。中性施胶剂就是为适应中性或碱性抄纸而发展起来的。



酸性施胶存在的问题

- 松香施胶： $\text{pH}=4.7\sim 5.5$
 - (1) 纸页易返黄，白度下降。
 - (2) 纸页抗老化性差，纸发脆，强度下降严重
 - (3) 纸页耐久性差。不能生产高级纸
 - (4) 设备腐蚀严重
 - (5) 不能大量使用碳酸钙作填料
 - (6) 白水回收， Al^+ 、 SO_4^- 积累。



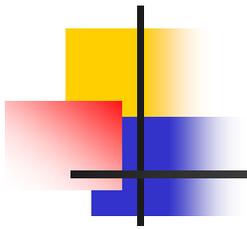
（二）中性施胶与造纸的特点

■ 优点：

- 减少设备腐蚀
- 提高纸页强度，延长保存时间
- 可用碳酸钙加填
- 无硫酸根积累，提高白水回用率，
- 有利于白水的封闭循环，减少污染。

■ 不足：

- 施胶反应迟缓，施胶不够稳定；
- 中性抄纸的滤水性差，成纸挺度和紧度较差；
- 细菌和微生物易于滋长，腐浆和断头较多，损纸量大。

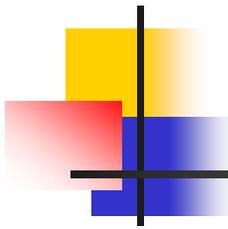


（三）、中性施胶的类型

反应型：在碱性条件下，胶料能与纤维直接反应，并固着在纤维上。

- （如烷基烯酮二聚体，烯基琥珀酸酐）

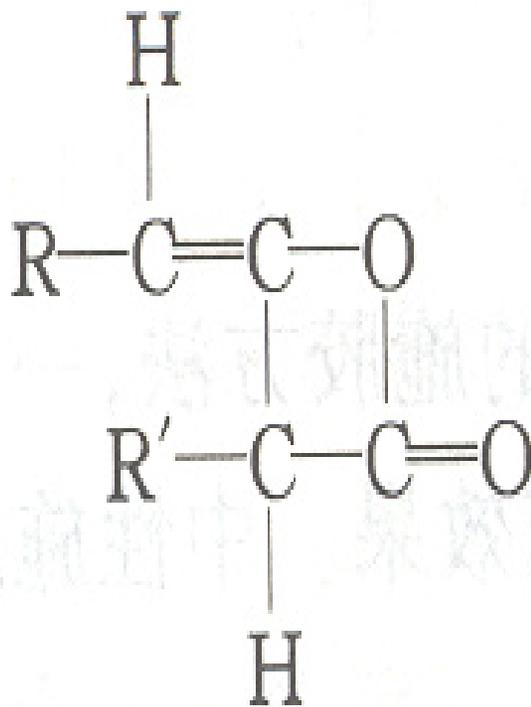
- **自行固着型**：仍用松香胶作施胶剂，但是采用阳离子树脂代替硫酸铝作沉淀剂。其成本高、用量大，仅用于特种纸的生产。



五、合成施胶剂的应用

- **特点：**
- 合成施胶剂 松香胶
- 反应型 絮聚型
- 共价键 离子键
- 反应速度慢 快
- 需要熟化 否
- 憎液效果：持久 短

(一) 烷基烯酮二聚物



- 1、AKD结构
- Alkyl Ketene Dimers
- 结构式中的**R**和**R'**为烷基。变更不同的烷基可以得到一系列的烷基烯酮二聚体，但适于造纸中性施胶的是**14**烷和**16**烷。

2、施胶机理

- 与纤维素形成共价键而固着在纤维上

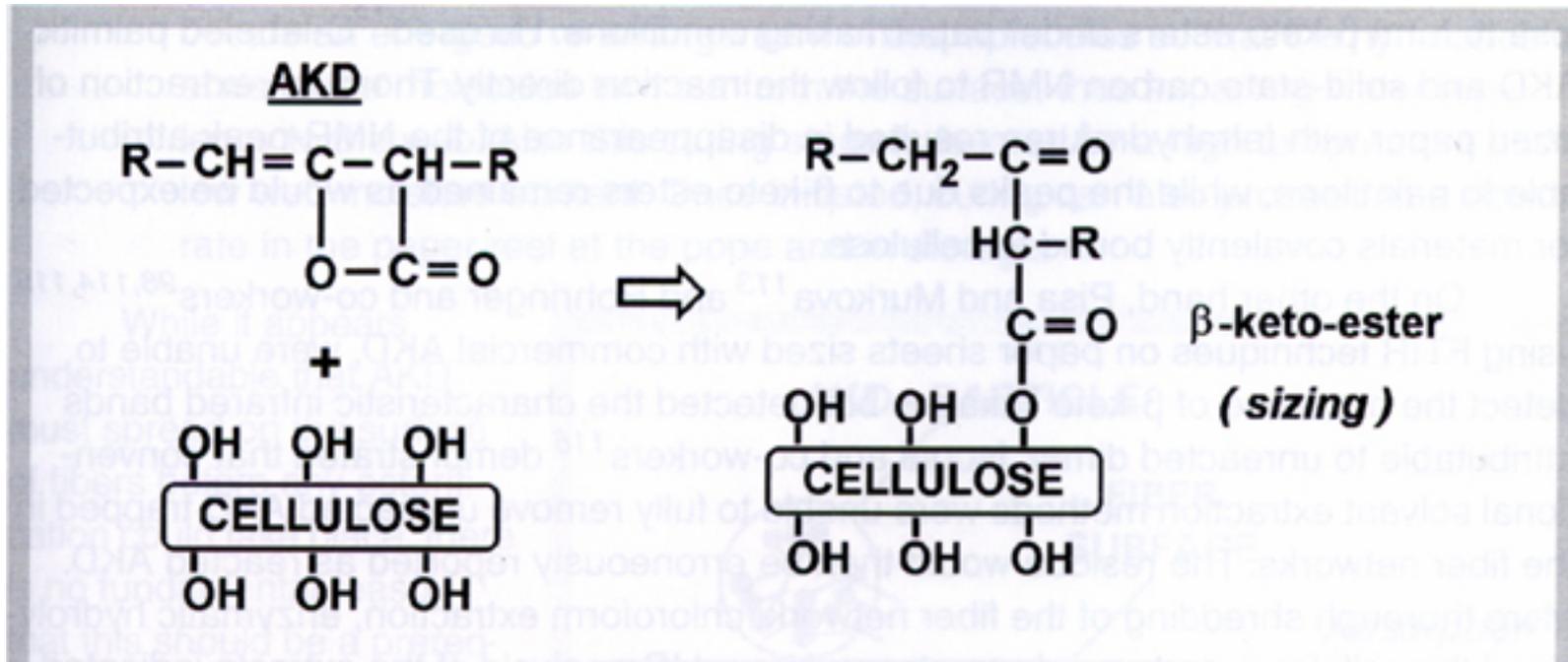


Figure 19. Reaction between AKD and the hydroxyl groups of cellulose, with formation of a β -keto ester linkage.

烷基烯酮二聚体的施胶过程

- **AKD**粒子在纤维表面吸附；
- **AKD**粒子在加热时固化并转向伸展；
- 经过一段时间，**AKD**粒子定向排列，形成疏水表面。

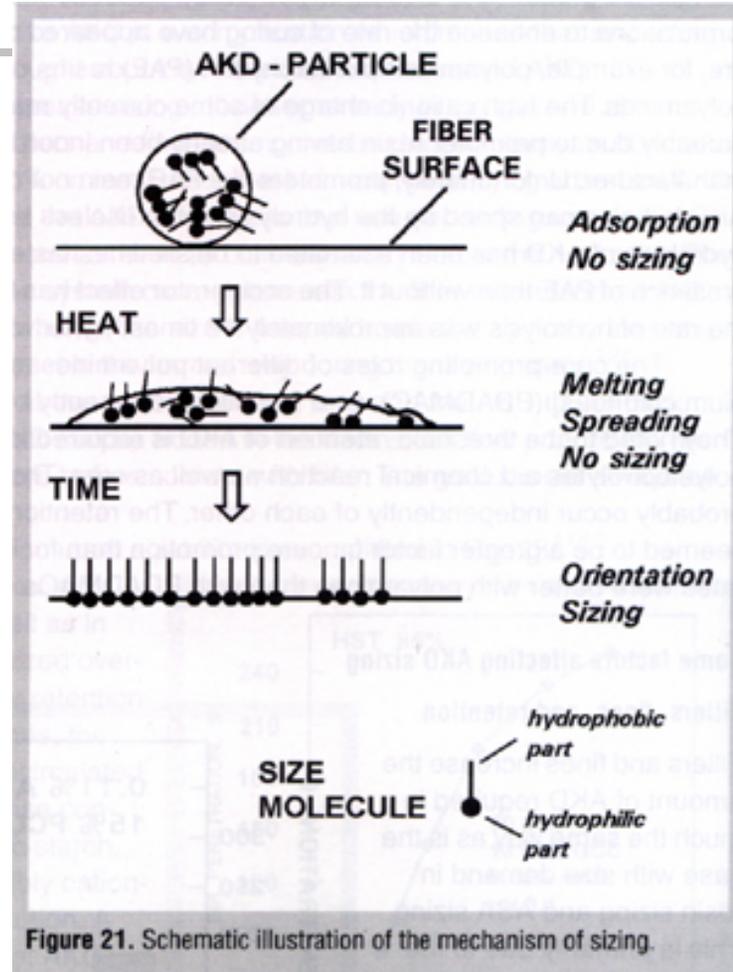
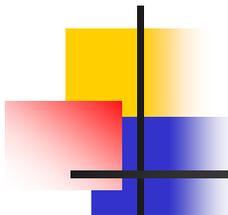


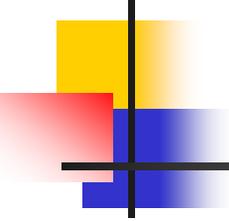
Figure 21. Schematic illustration of the mechanism of sizing.



3、中性施胶剂AKD使用的一些问题

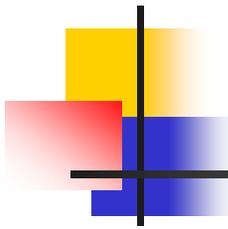
①、AKD的用量及加入方法

目前所产AKD乳液，固含量一般有**12.5%**和**15%**两种，以**15%**固含量的使用较为普遍，其用量一般在**0.12%-0.2%**，重施胶在**0.25%-0.4%**之间。



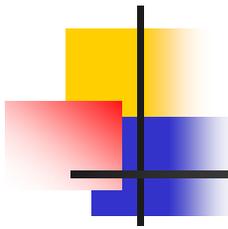
- 加入方法:

- 采用计量泵在管道内连续加入，**AKD**软管应与浆流方向的管道成**30° -45°** 角度斜插入浆管道。



②、施胶度的检测和控制

存在滞后性，即一般需**3-5天熟化**后方可进行有效检测，在实际的生产控制中一般以烘干法进行检测，温度以**105℃**为宜，文化用纸一般以**15min**为宜。

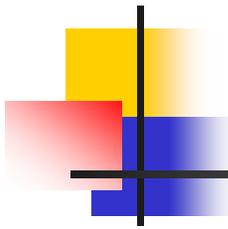


③、填料的选用

大多数厂家选用重质碳酸钙做填料。要注意其细度和颗粒形状，细度以**400目**为宜。

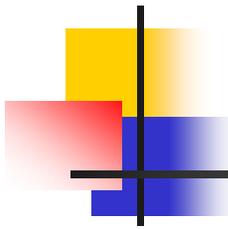
④、浆内加添淀粉和聚丙烯酰胺的选用

- 中性施胶浆内加添的**淀粉和聚丙烯酰胺**（**PAM**）均应选用阳离子型。淀粉取代度应选用**0.025- 0.035**为宜，**PAM**分子量选择**500**万左右，用量方面，淀粉为**8%-12%**，**PAM**为**150g/t**纸左右。
- 另外，要注意**PAM**的溶解和加入。在溶解过程中要保证其充分的搅拌，搅拌器转速以**30-50r/mim**为宜，且要过**60-80**目筛。



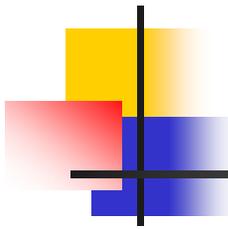
⑤、Zeta电位的影响

Zeta.电位是湿部电荷是否平衡的一个重要标志。电位在**-5-0mV**时，留着率最高，施胶效果最好，如果负电荷太高，需加硫酸铝来捕捉，用量在每吨浆**3kg**左右，最多不能超过**5kg**。另外，加入少量的硫酸铝也有利于纸张静电的消除。



⑥、系统pH值

系统pH值一般应控制在7.5-8.5之间，如果系统pH值达不到7.8，则在配浆时加入适量碳酸氢钠。



⑦、干燥温度

- **AKD**与纤维的反应主要发生在湿纸页的干燥过程中，所以适当提高烘缸的干燥温度，尤其是最初与湿纸页接触的烘缸温度，有利于提高和保证其施胶度。
- 另外，**AKD**的运输和贮存，应特别注意其温度。一般应在**5-30℃**的温度条件下，**AKD**的保质期一般为**60**天左右。

几种AKD乳液的指标

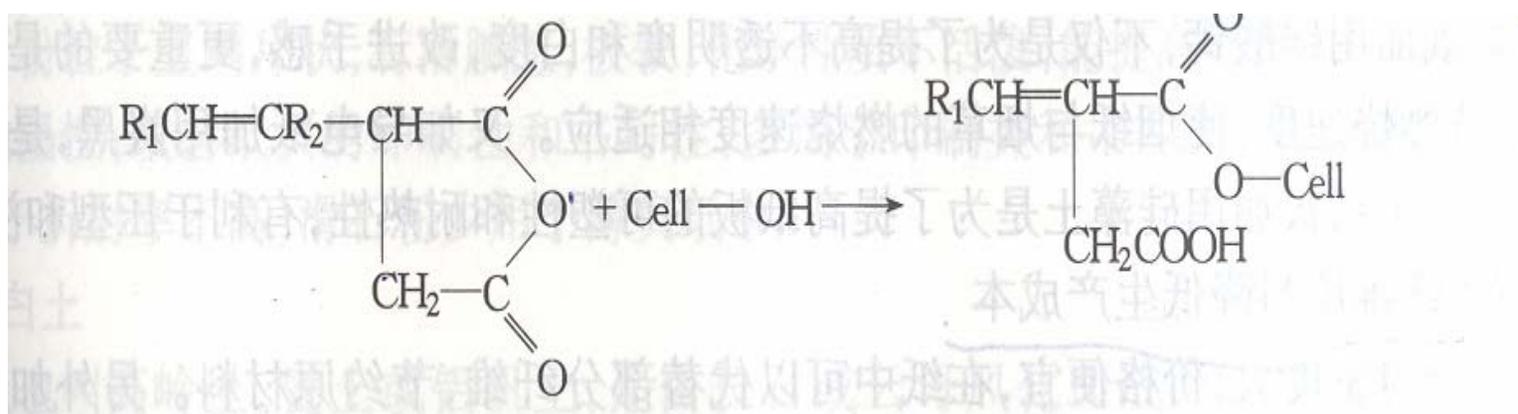
| 型号 指标 | 国产AKD乳液 | HWT—B(美) | H3125(我国 台湾) | 220D (德) |
|----------|---------|------------|-----------------|-------------|
| 外观 | 乳白色乳液 | 乳白色乳液 | 乳白色乳液 | 乳白色乳液 |
| 固含量/% | 10 | 15±0.5 | 12.5±0.5 | 26 |
| pH值 | 2.5~3.5 | 3~4 | 3±1 | |
| 离子型 | 阳离子型 | 中等阳离子 | 高阳离子型 | 低阳离子型 |
| 粒度/微米 | | ≤0.3(≥99%) | | |
| 贮存期 | 1个月 | 2个月 | 6个月 | 10个月 |

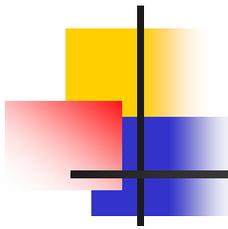
(二) 烯基琥珀酐

ASA: Alkenyl snhydride

Anhydride

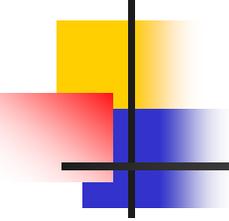
■ 1、结构式





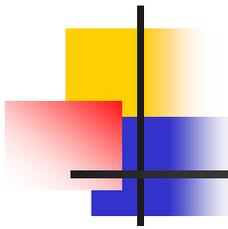
2、ASA施胶机理

- **ASA**属于非离子型或阴离子型的憎水有机化合物，不溶于水，必须借助乳化剂、稳定剂、促进剂使之变成稳定的乳液，并利用助留剂的电荷调节及桥联现象起到凝结和絮聚作用，使**ASA**留着在纤维上。



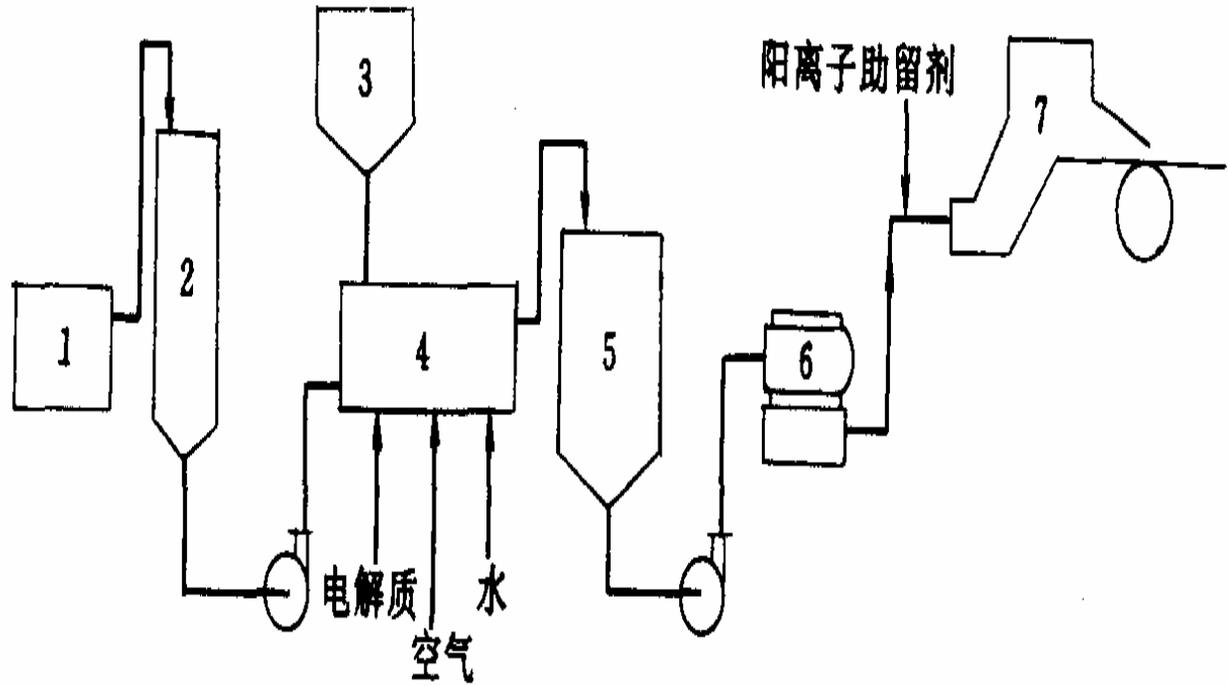
3. ASA的特点

- 与AKD相比，ASA有如下**优点**：① ASA与纤维素的反应速度快，在纸机干燥过程中达到90%的施胶度；② ASA与硫酸铝有良好的相容性，而AKD则没有，所以将原来的酸性系统进行调整就比较容易；③ ASA为液状物，较AKD易乳化；④ ASA合成工艺简单，基本上不存在环境污染问题，成本低；
- 其**缺点**是要求配备素质较高的操作人员和连续化设备，且需在造纸现场制备。



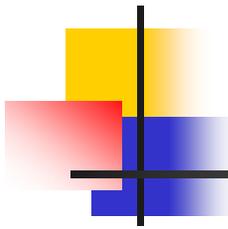
4、ASA应用

- 存放的条件要求pH值在4.5~6.0，温度维持在室温，时间不得超过30~60分钟。
- 采用ASA乳液施胶，可采用碳酸钙作填料，用量可达25%，阳离子淀粉1%，聚丙烯酰胺0.02%作为助留剂，防腐剂亚甲基双硫氰酸酯或有机溴型防腐剂30mg/kg，含多胺的阳离子促进剂0.2%，在相同使用量的情况下，ASA的施胶效果等于或优于AKD的施胶效果。



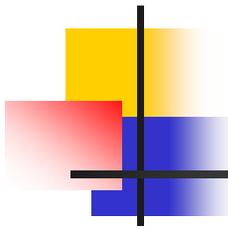
图制备烯基琥珀酞乳液的流程示意图

- 1—喷射熬制器 2—熬制成的阳离子淀粉贮存槽固体物含量5.5%
 3—ASA贮存槽 4—乳化器 5—ASA乳液贮存槽(固体物含量
 1.6%)
 6—离心筛 7—流浆箱



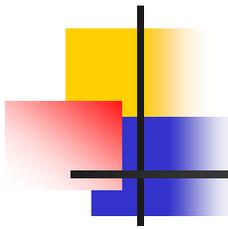
上节课的主要内容

- **皂化胶的施胶理论**：沉淀物的形成、附着、施胶效果的取得
- **影响施胶的因素**：浆料、胶料、**PH**值、温度、阴离子和阳离子、抄纸过程
- **分散松香胶的制备及施胶机理**：施胶效果好、高**PH**值施胶[?] 施胶操作（正反施胶）
- **中性施胶与碱性造纸**：特点
- **合成胶**：施胶机理



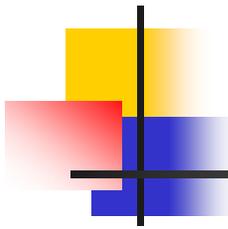
本节课的主要内容

- 加填的目的作用
- 加填对纸张性质的影响
- 填料的留着率、留着机理、影响因素
- 荧光增白剂的作用机理



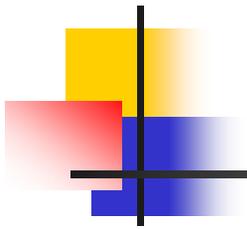
第三节 加填

- 加填的概念
- 就是向纸料中加入基本不溶于水的白色矿物质微细颜料或合成填料。



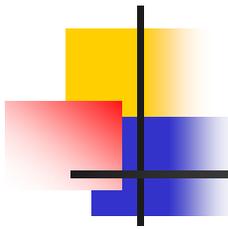
一、加填的目的和作用

- 1. **改善纸的光学性能**：不透明度和亮度
- 2. **改进纸的物理性能和印刷性能**：平滑度和匀度，柔软性，吸墨性，伸缩变形。
- 3. **满足纸张某些特殊性能的要求**：透气性
- 4. **节约纤维原料降低生产成本**：改善纸张的干燥，减少蒸汽消耗



加填与纸张性质的关系

- 加入填料会降低纸页的强度。
 - 原因：填料分散于纤维之间，减少了纤维间的相互联接和氢键结合，另外，纤维用量减少，使纸张的物理强度下降。
- 加填使纸张掉毛掉粉的现象增加，降低纸张的施胶度，尤其是碱性填料的危害更大。



二、评价填料质量的指标

- 颗粒细致均匀，理想的粒度为**0.25**微米，以增加覆盖能力和填料留着率；
- 白度高、亮度大、无杂质、有光泽；
- 相对密度大，不易溶解于水；
- 折光率较高，散射系数大，以提高纸张的不透明度；
- 化学稳定性好，资源丰富，价格低廉等。

三、常用填料（Fillers）

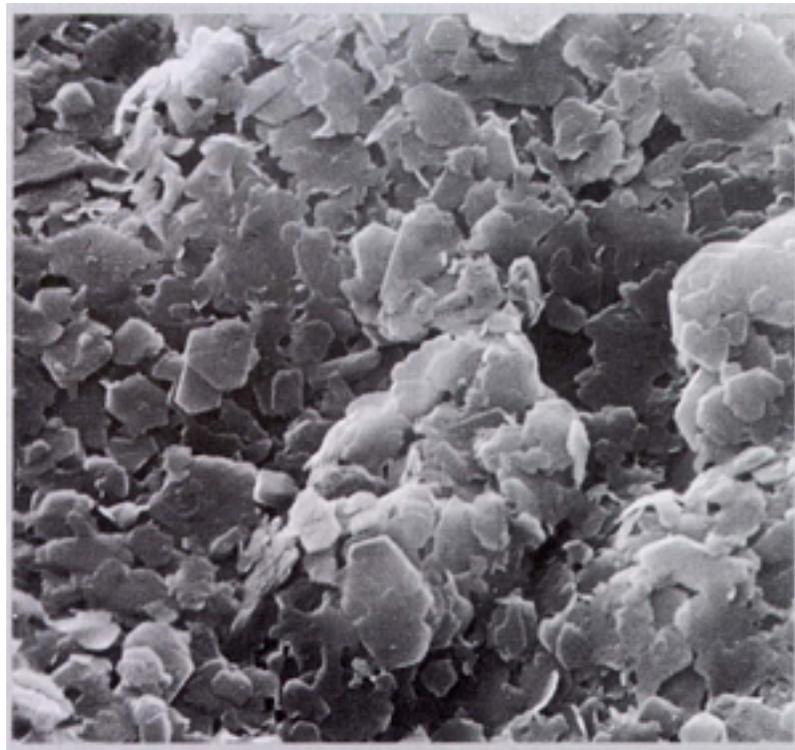
- 1、滑石粉
(Talc)

在国内使用最为广泛，白度较高（**96.8%**），粒子呈鳞片状，有皂滑的手感。价格低廉。



2、瓷土（Clay）

- 又称高岭土。使用较广泛。除折光率较低外，其余性能与滑石粉相似。此外，瓷土加填对纸页的强度指标影响较大。

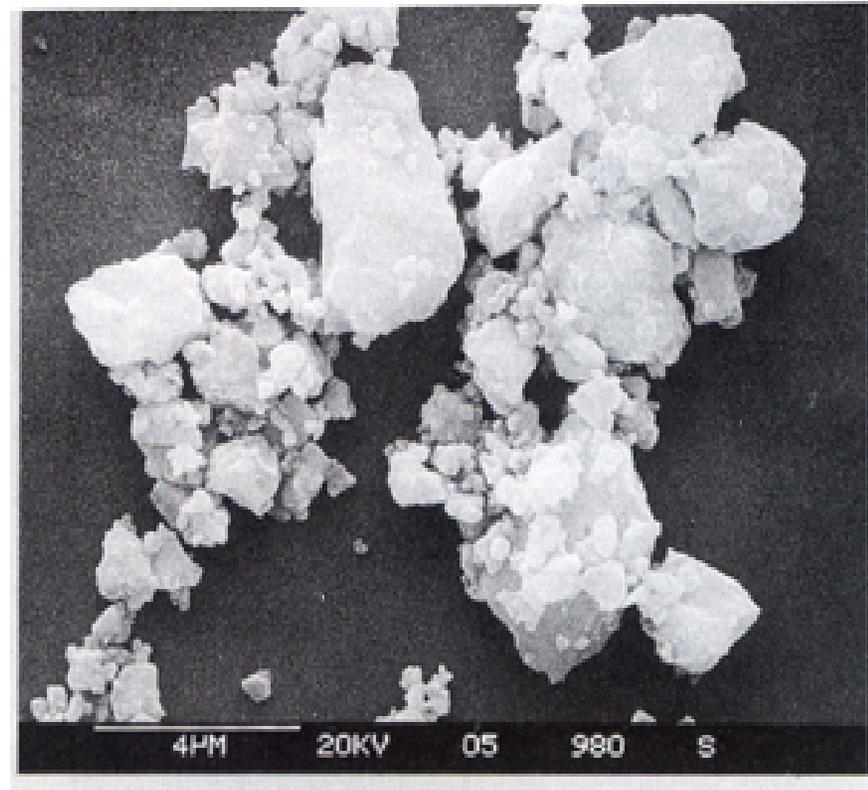
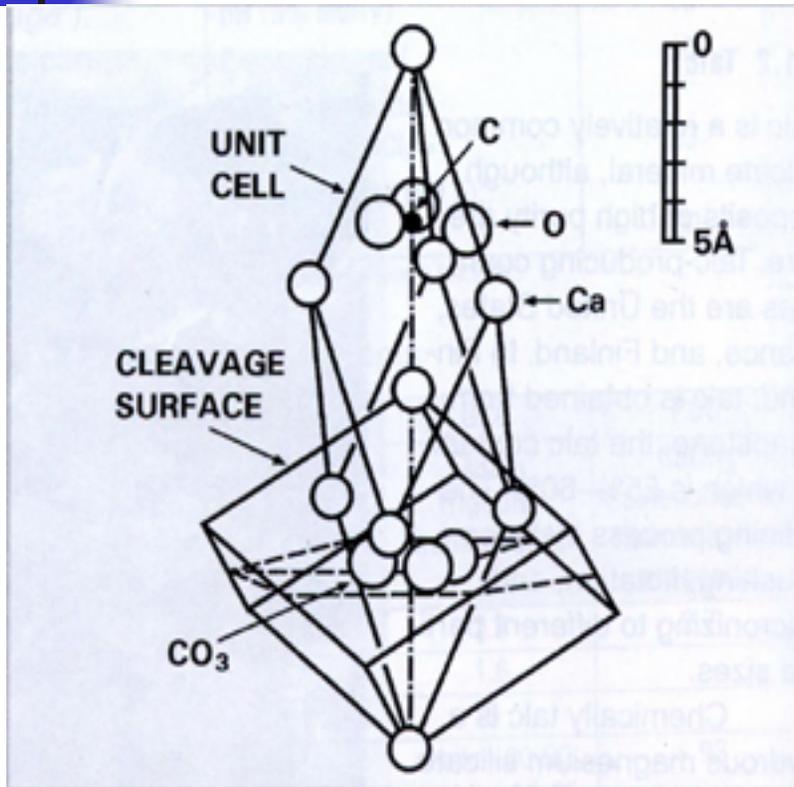


3、碳酸钙（Calcium Carbonate）

用于造纸加填用的主要有两种：

- 天然碳酸钙—
研磨碳酸钙、
白垩
（Grinding
limestone,
GCC）
- 人造碳酸钙—
沉淀碳酸钙
（Precipitated
Products Made
Synthetically,
PCC）

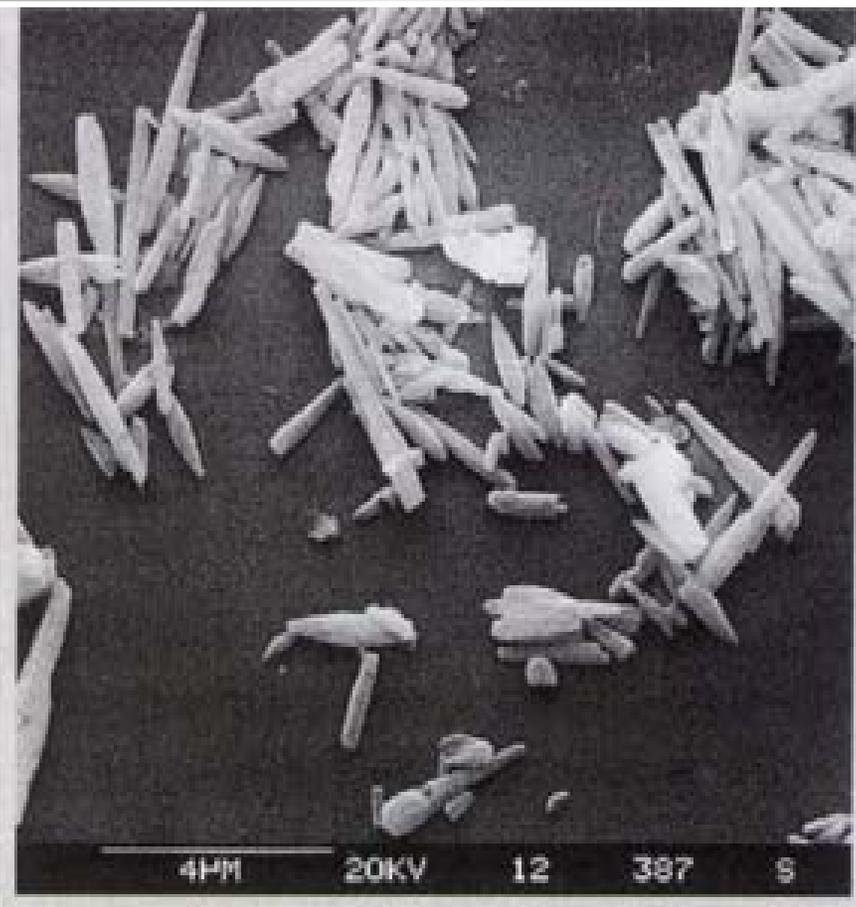
研磨碳酸钙



沉淀碳酸钙 (PCC)

沉淀碳酸钙有三种结构：

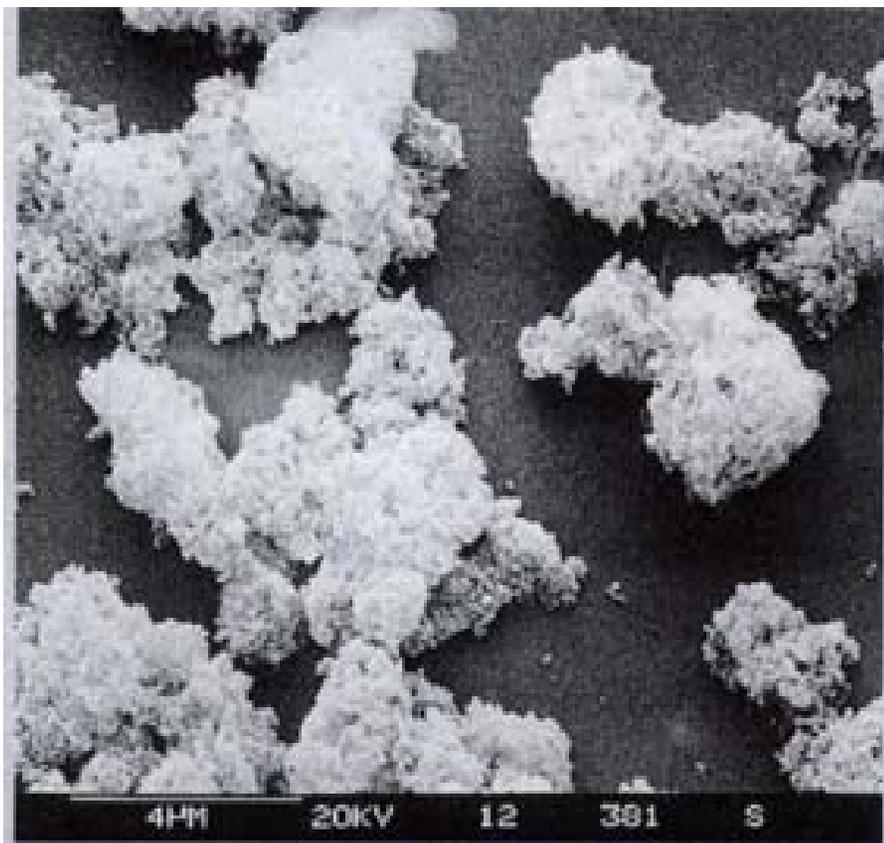
- 1) 针状体
- 2) 偏三角面体
- 3) 菱形六面体



偏三角面体PCC



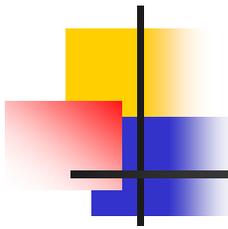
菱形六面体PCC



4、二氧化钛 (Titanium Dioxide)

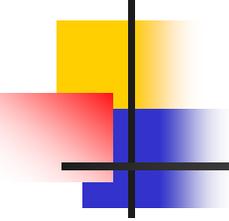
- 又名钛白粉，是一种高级填料，其白度高 ($>95\%$)，粒度小 ($0.15-0.3$)，具有较高的光泽度和光散射系数，覆盖力强，能显著地增加纸页的白度和不透明度。

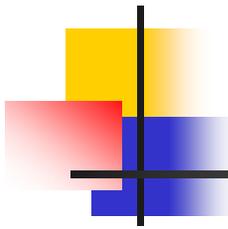




四、合成填料（了解）

- 特点：对提高纸的不透明度和白度有较好的效果，对纸的强度有所帮助，生产过程成本低。但本身成本高。
- 种类
 - 合成硅铝填料
 - 合成硅酸钙填料
 - 合成有机颜料开始用作造纸填料，如苯乙烯填料（**PS**）、尿醛树脂填料（**UF**）、聚甲基苯硅醚填料等

- 
-
- **有机填料特点：**具有密度小、光散射系数高、对油墨的吸收性好、对纸张强度损失小、干燥速度快、成纸时所需压力较小、一般不用超级压光等特点。



五、填料的选择和使用

(一) 填料的选择

- 根据纸张的质量要求与用途而定，同时要考虑生产成本与经济效益。
- 文化用纸：滑石粉或高岭土
- 卷烟纸和薄页纸（小于 $40\text{g}/\text{m}^2$ ）：碳酸钙
- 定量小的高级薄页纸：二氧化钛。

(二) 填料液的制备

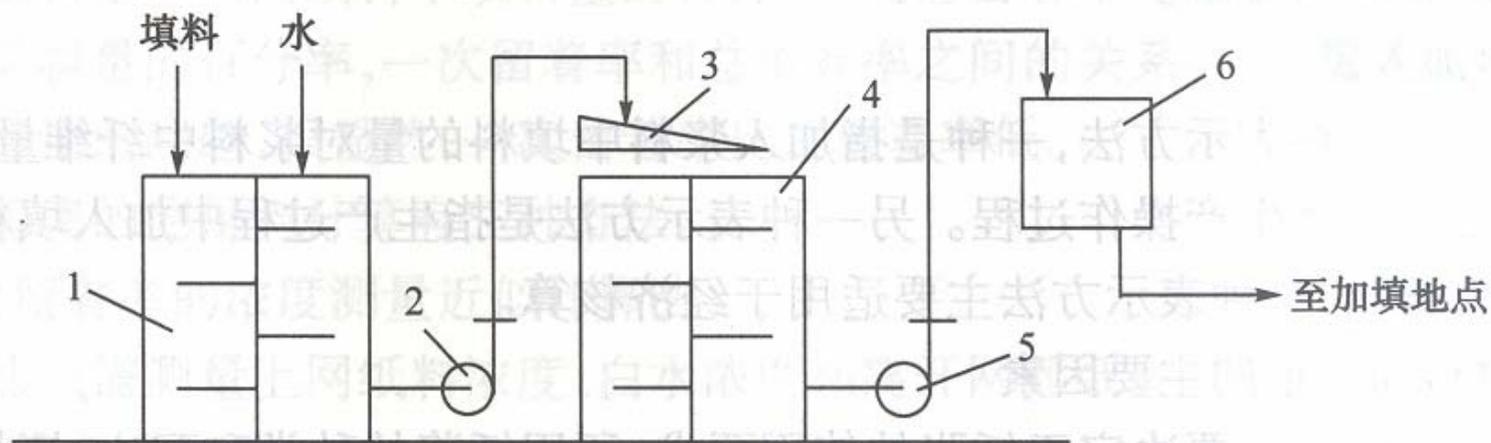


图 1-3-13 通用的填料液制备流程

(三) 填料的加入方法和加入地点

- 间歇式加填：位置：混合池

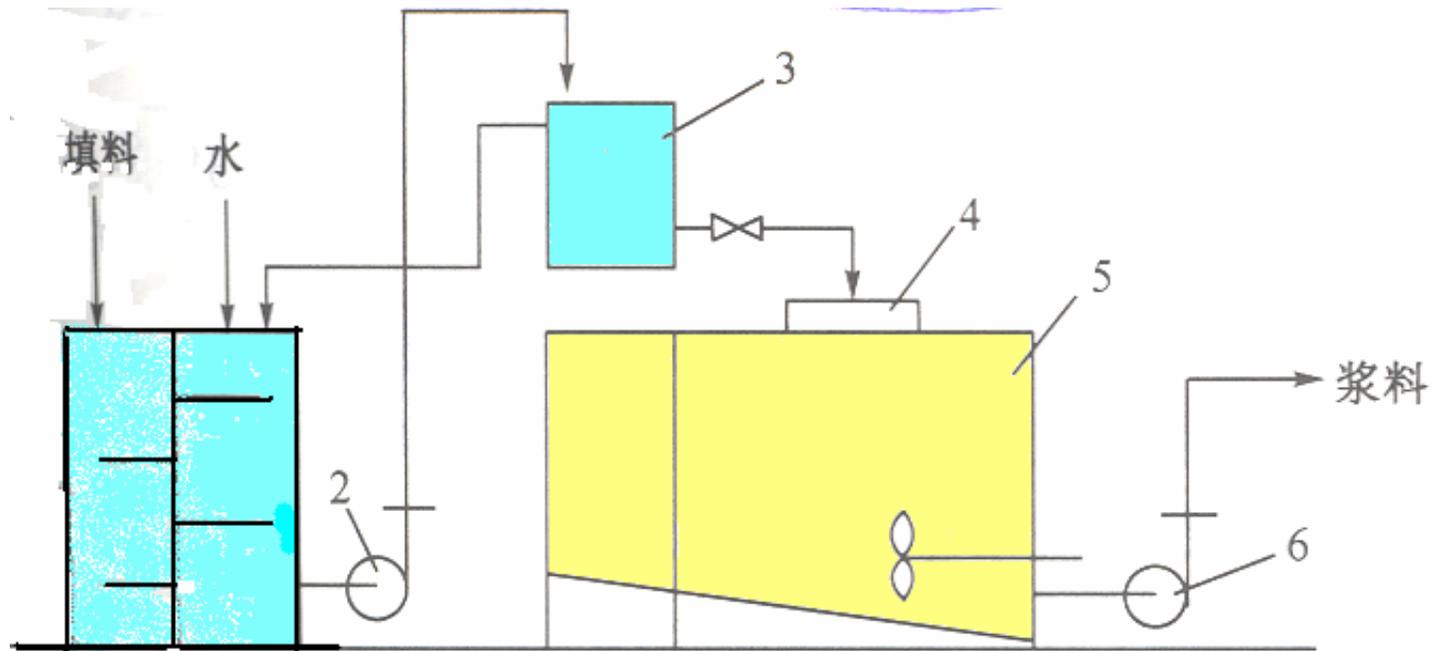
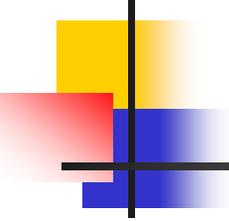


图 1-3-15 通用间歇式加填系统

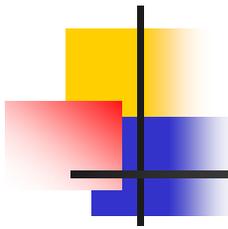


连续式加填

- 位置： 调料稀释箱、高位箱或流浆箱

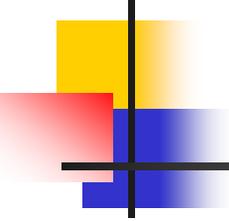
(四) 填料用量

- 填料用量是指加入填料对纤维质量的百分比，少至**2%**，高至**40%**以上，多数为**10%~25%**。



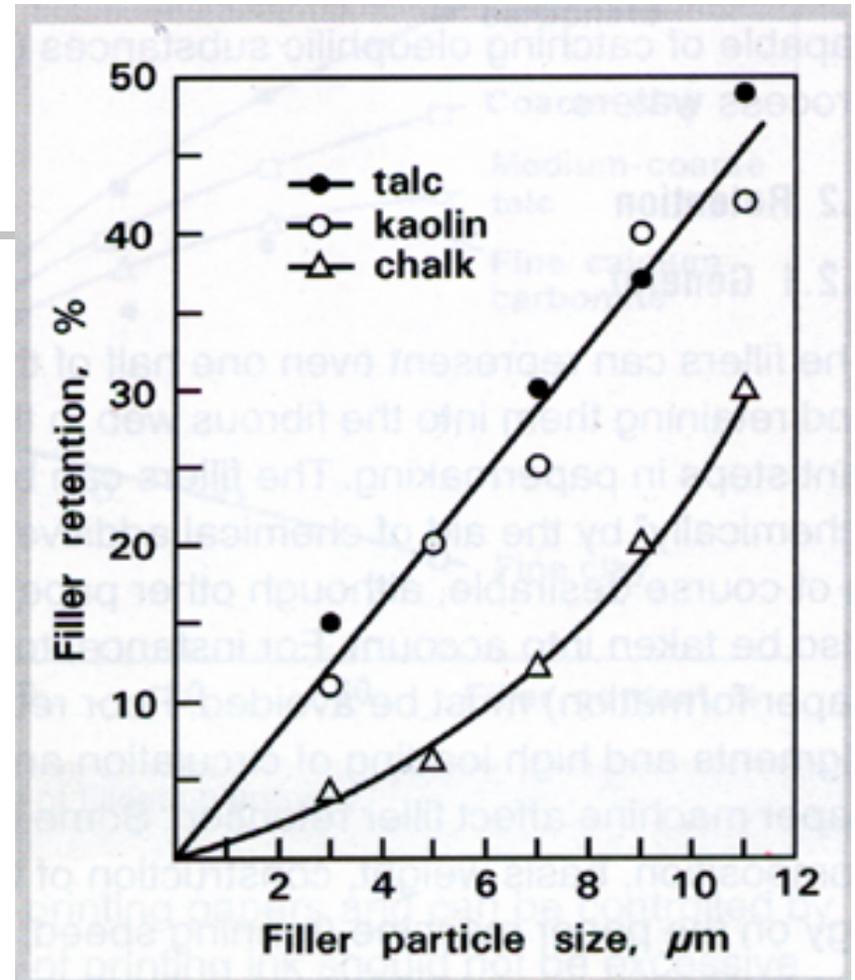
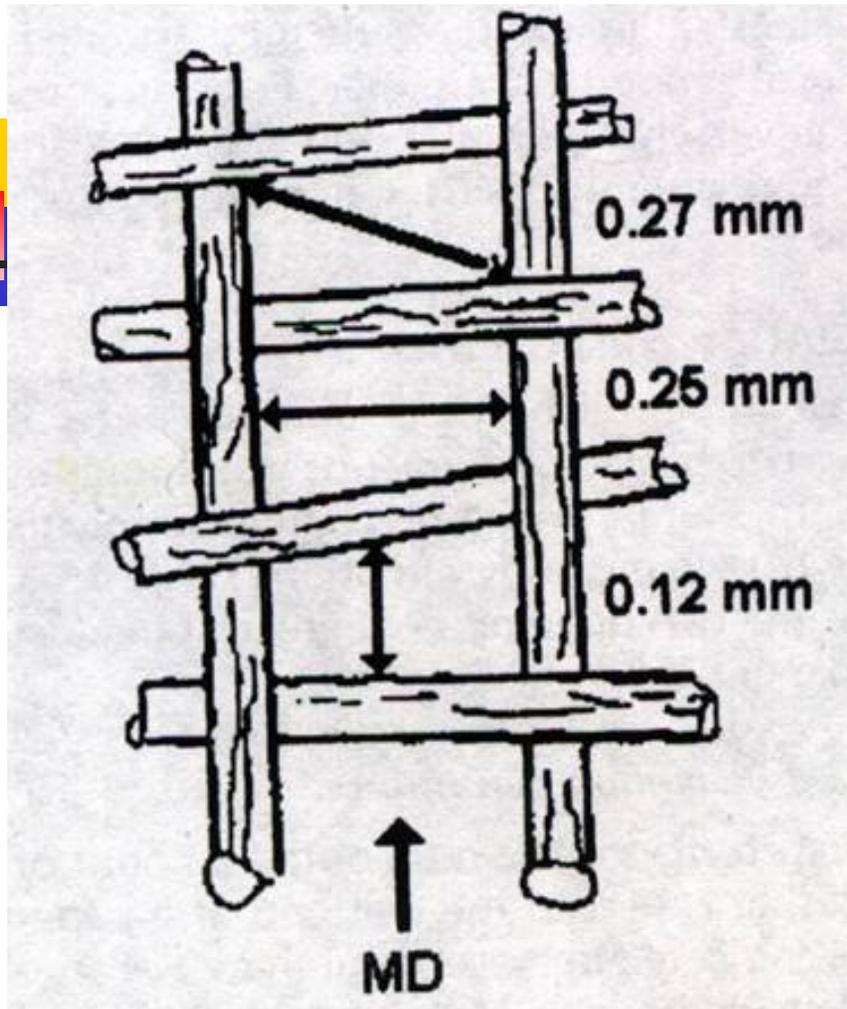
六、填料留着率及影响因素

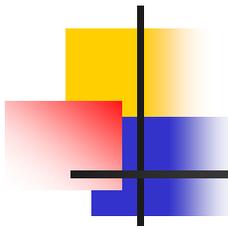
- **1、纸张填料留着率：**
- 指纸张种所含的填料量与加入纸料中的填料量的百分比值。
- $$R = \frac{A}{B} \times 100\%$$
- 式中**R**——填料留着率，%
- **A**——绝干纸中灰分含量，%
- **B**——绝干浆中灰分含量，%
- 上述计算方法中未考虑填料灼烧质量损失、纤维本身灰分、纤维流失等因素，所求的留着率为一近似值。



2、填料的留着机理

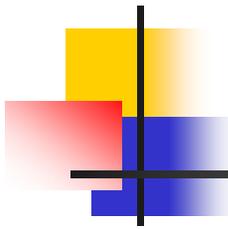
- 填料的留着是由吸附过程、过滤过程及絮凝过程所决定。
- **留着机理**
 - **机械截流学说**：机械过滤使填料不能通过过滤层而留在纸内，颗粒大留着率高。
 - **胶体吸附学说**：认为填料在水中带负电荷，与阳离子助留剂、絮凝剂或铝盐作用，使颗粒表面形成阳离子电荷，留着在带负电荷的纤维上。
 - 一般认为是两者**双重作用**的结果。





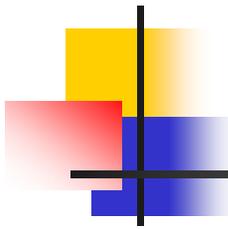
3、影响填料留着率的因素

- 1. 填料颗粒形状
 - 非球形的和表面较粗糙的留着率较高。
- 2. 浆料的打浆度
 - 提高浆料的打浆度可以增加填料的留着率。
- 3. 浆料的种类
 - 较高吸收能力和较小尺寸的纤维具有较高的填料留着率。



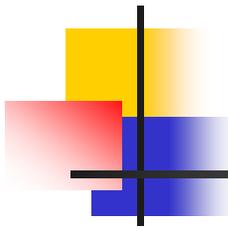
影响填料留着率的因素

- 4. 纸机的生产条件：
 - 浓度、真空度等
- 5. 白水回收和使用
 - 白水封闭循环是提高填料留着率的重要途径。
- 6. 助留剂的使用
 - 可有效的提高填料的留着率。如硫酸铝、动物胶、阳离子淀粉、聚丙烯酰胺等。



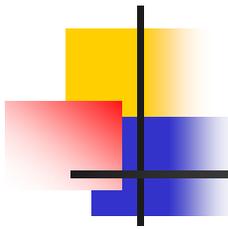
第四节、染色和调色

- 一、染色和调色的目的
 - 1、为了生产颜色纸需进行染色。
 - 2、生产白纸需对纸页进行调色，以使得每批产品的色调趋于一致。
 - 3、提高白度。



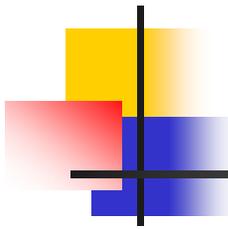
二、色料种类和性质

- 色料可分为颜料和染料两大类。
- 颜料的主要优点是：耐光性较强，而耐酸碱性、抗氯性则视品种而异。其染色性能一般不如染料。
- 染料分天然染料和人造染料两类。造纸中用人造染料。它能溶于水，着色力强，染色操作简单。人造染料可分为碱性染料、酸性染料和直接染料三大类，另外还有荧光增白剂。



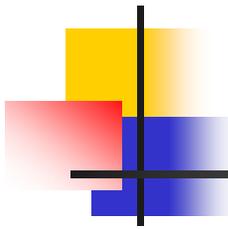
1、碱性染料

- 最常用，有盐基槐黄、盐基玫瑰红、盐基品蓝等。
- 碱性染料易使纤维上色，色泽鲜艳，但耐光、耐热性能不强，容易褪色。不宜使用硬水和带有碱性的水溶解，否则产生色斑。通常加入**1%**的醋酸，**pH**值在**4.5~6.5**，用**70℃**以下的热水溶解后使用。



2、酸性染料

- 常用的有酸性皂黄、酸性曙红、酸性品蓝等。
- 着色力和色泽的鲜艳性不如碱性染料，但耐光耐热性能较好。与纤维没有亲和力，需借助于硫酸铝留着，通常用于施胶的纸，在加胶、加铝之前加入浆中。**pH值在4.5~4.7染色效果最好。混合浆的染色多用，不会产生色斑。**

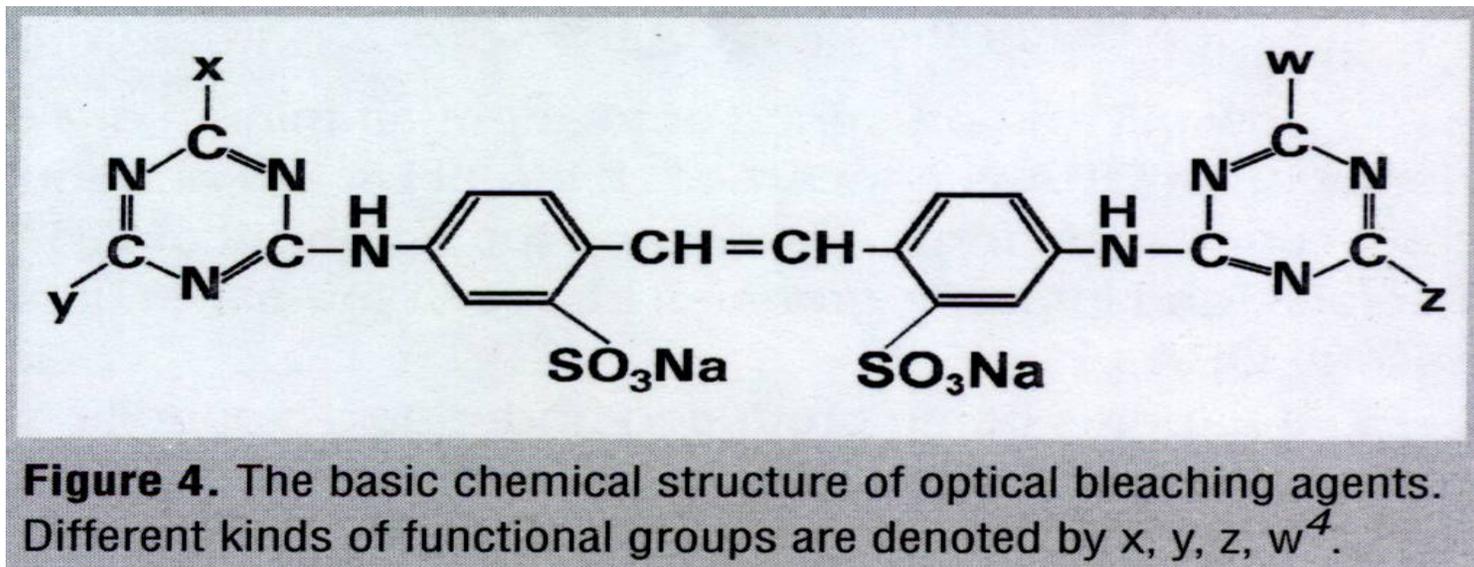


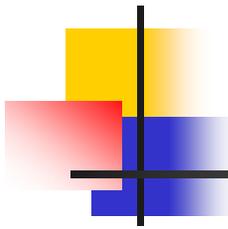
3、直接染料

- 常用的有直接品蓝、直接湖蓝、直接黄、直接大红等。
- 染色能力及鲜艳度都远不如碱性染料，但耐热性、耐光性优于碱性染料和酸性染料。
- 直接染料与纤维有较强的亲和力，能直接染色。适合不施胶的纸和吸收性纸种，染色pH值为4.5~8，温度50℃。

4、荧光增白剂

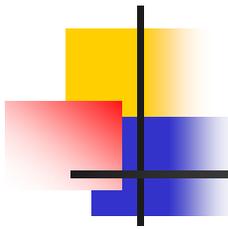
- 荧光增白剂是一种荧光染料，其化学组成为二氨基二苯乙烯的衍生物或盐类，是含有共轭双键结构的有机化合物。





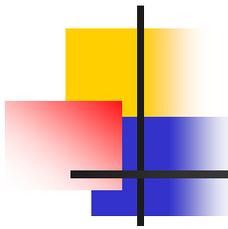
荧光增白剂的增白机理

- 荧光增白剂结构中含有激发荧光的胺基磺酸类基团、能吸收紫外光的芳香胺和脂肪胺及其衍生物的基团，还有能增强牢固性能的二聚氰氨基基团
- 它除了能反射可见光的光线以外，还能将紫外线反射为可见光，使所染物质在



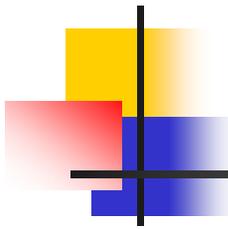
荧光增白剂的增白机理

- 紫外线激发后产生紫蓝色荧光。从而抵消纸浆的淡黄色，而起了补色效应，对一定白度的纸浆产生了增白的效果。
- 荧光增白剂对纸浆的作用只是一种光学作用，并未对纸浆起漂白或染色作用。



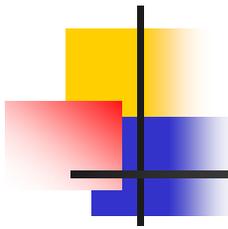
荧光增白剂的使用

- 加入浆内
- 用于表面施胶和涂布
- 只适用于漂白浆，对未漂浆、机木浆和白度低于**65%**的纸浆不起增白作用。
- **注意！**近年来发现荧光增白剂有致癌作用，因此绝对禁止用于食品包装用纸。



使用时应注意几点

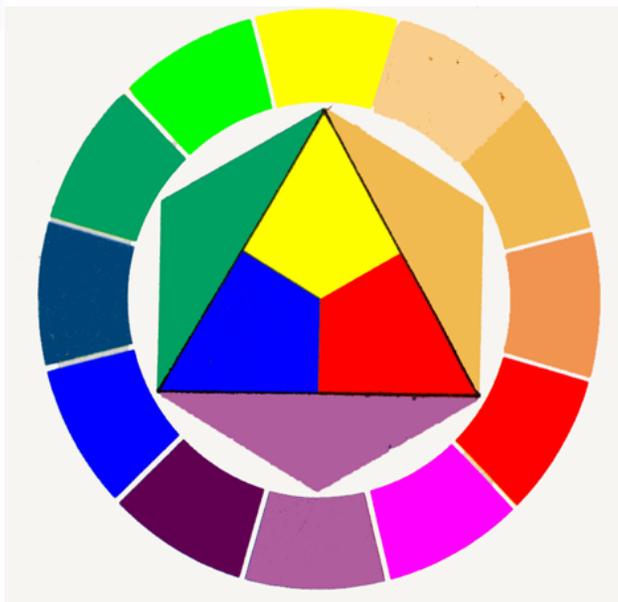
- **（1）** 随用随配，避免放置，日光中紫外线能破坏其显白效果。
- **（2）** 使用时，先用**50~60℃**温水稀释成**5%**左右浓度，待其充分溶解后，再用冷水稀释至**0.3~3g/L**浓度，加入浆中。
- **（3）** 加入时浆料的**pH**值应接近中性或微碱性，当**pH**值低于**5.4**时，显白效果下降。须在施胶或加硫酸铝之前施加。



使用时应注意几点

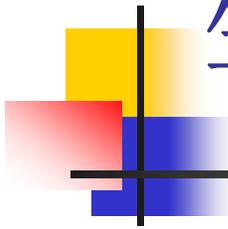
- (4) 水质不能过硬（不超过**300mg/kg**），否则会降低增白效果。
- (5) 增白剂的用量为**0.06%~0.12%**，超过**0.12%**纸浆白度不再显著增加。

三、色相的调配和校正



色相调配

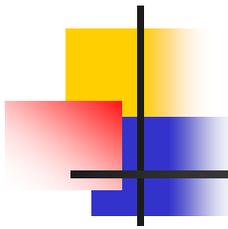
- 原色：红、黄、蓝
- 中间色：两种原色混合可得到
- 复色：两种中间色混合可得到



生产白纸为什么加蓝紫色色料？

- 利用调色原理，在生产中进行色相的调节和补救。生产白纸时可加蓝色或紫色的色料抵消纸张的淡黄色，提高纸张的白度。

四、染色方法及影响染色的因素



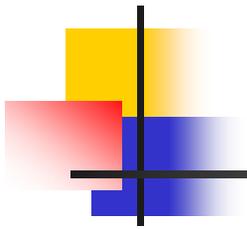
（一）染色方法

- 浆内染色

- （间歇染色、连续染色）

- 纸面染色

- （浸渍法、压光法和涂布法）



(二) 影响染色的因素

■ 1. 纸浆的性质

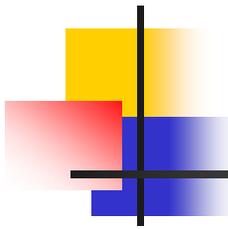
- 不同纸浆对染料有不同的亲和力

■ 2、打浆

- 有利于色料的留着，并增加了紧度和透光性，使色相加深。

■ 3、胶料与硫酸铝

- 松香胶对着色有阻碍作用，硫酸铝促进酸性和碱性染料着色，对直接染料会降低着色效果。



影响染色的因素

4、填料

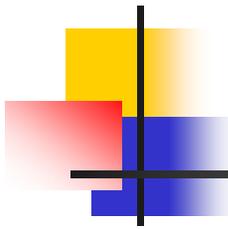
- 填料与染料有较强的亲和力，应在加填之前加入。

■ 5、pH值

- 各种染料均有适宜的pH值范围，必须严格控制。

■ 6、温度

- 提高着色温度通常能增进着色效果，对直接染料最为明显。



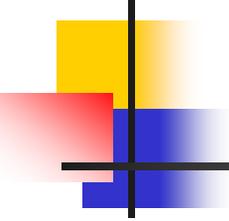
影响染色的因素

■ 7、其他化学助剂

- 纸浆中残留的氧化剂和还原剂对染色影响很大。钙盐、增强树脂

■ 8、纸机生产条件的影响

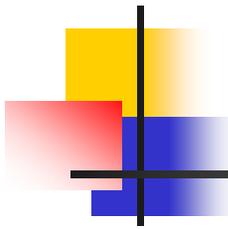
- 车速高，染料留着差；干燥会造成变色；压光后颜色变深。



9、染色两面性及解决

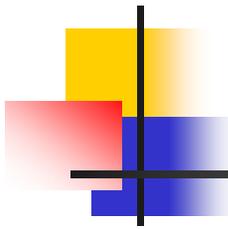
■ 原因

- 纸机的车速高，案辊和真空箱脱水剧烈，会降低染料的留着率。
- 烘缸温度过高或纸页两面受热不匀，会使某些染料褪色或染料从粘缸的纸面转移到另一面。



改善两面性的主要途径

- **(1)** 选择适当网目的造纸网
- **(2)** 在纸料中加入碳酰胺树脂和酚醛树脂
- **(3)** 染料必须在软水中溶化。
- **(4)** 控制好烘缸的温度曲线，干燥温度不要过高。



第五节、增湿强度和湿强度树脂的应用

一、增湿强作用和增湿强度

(一) 纸的湿强度和增湿强作用

- **纸的湿强度**是指其被水完全浸湿或饱和后，仍能保持的强度。
- 一般的纸**2%—7%**，湿强纸**20%—50%**

(二) 纸的湿强度表示方法

- 纸的湿抗张强度
- 湿抗张强度比
- 增湿抗张强度比
- 湿摩擦次数

二、增湿强度树脂的种类和特性

1、酸熟化热固性湿强树脂

- (脲醛树脂**UF**、三聚氰胺甲醛树脂**MF**、聚乙烯亚胺**PEI**等)

2、碱熟化热固性湿强树脂

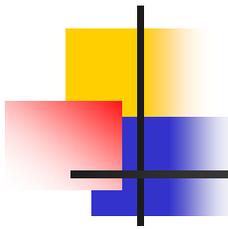
- (聚酰环氧树脂**PAE**)

3、其他湿增强剂

- (聚胺树脂**PA**、合成胶乳**PEL**等)

三、湿强树脂增湿强作用的机理

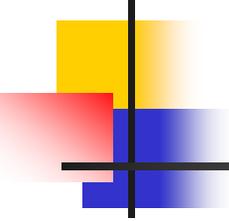
- **保护原有的纤维间的结合**：湿强剂在纤维周围形成交错的链状网络结构，阻止纤维的吸水润胀，保持原有的氢键结合。
- **产生新的抗水纤维结合键**：湿强剂与纤维交联形成了新的共价键、氢键等抗水结合键，增加了纤维结合强度。
- **上述两种机理的综合作用。**



四、湿强树脂的应用

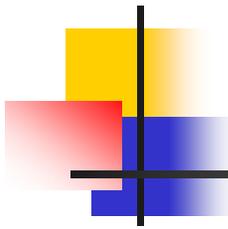
(一) 几种常用的增湿强树脂

- 1、 **MF**三聚氰胺甲醛树脂
- 2、 **UF**尿醛树脂
- 3、 **PAE**聚酰胺环氧树脂
- 4、 **PEI**聚乙烯亚胺
- 5、 **DAS**二醛淀粉



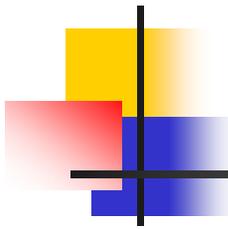
（二）影响湿强树脂留着和增湿强效果的因素

- 纸浆打浆的影响：提高打浆度有利
- 加入地点的影响：流浆箱或靠近流浆箱
- 酸碱性的影响：不同湿强剂要求**PH**不同
- 干燥过程熟化时间的影响：离开干燥部约需要**10~15**天才能熟化



上节课的主要内容

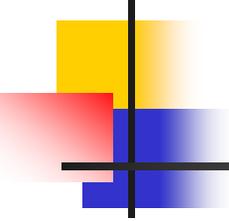
- 加填的目的作用
- 加填对纸张性质的影响
- 填料的留着率、留着机理、影响因素
- 荧光增白剂的作用机理
- 湿强树脂的种类和作用机理



本节课的主要内容

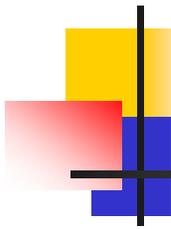
- 增干强度剂：种类和作用
- 助留助滤剂、分散剂的种类、作用机理
- 其他非纤维添加物质：消泡剂，防腐剂

第六节、增干强度和干强剂的应用



一、增加纸页干强度的目的和作用

- **提高纸页的强度性能。**降低长纤维配比、降低打浆度或降低定量等。



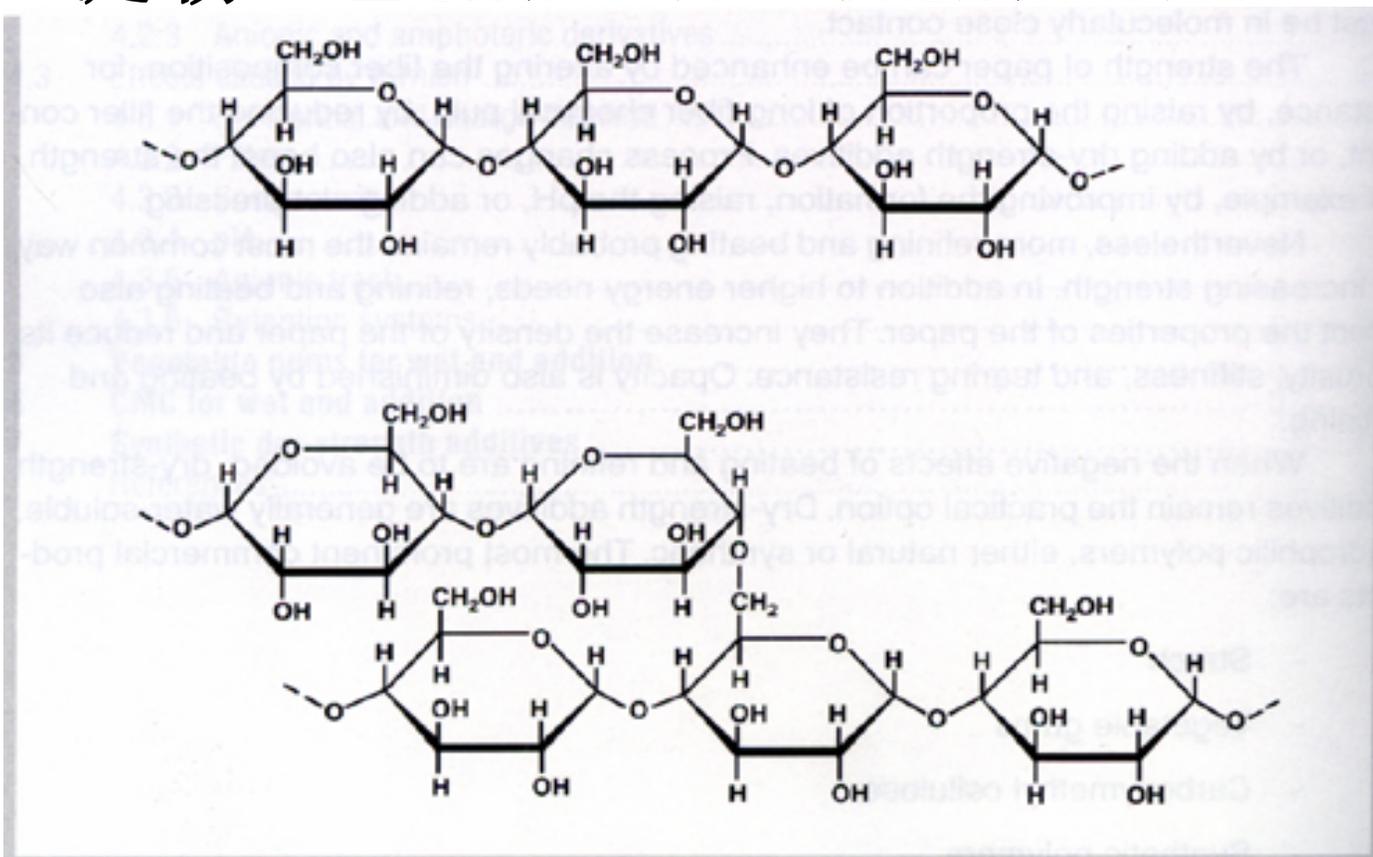
二、干强剂的种类、特性和应用

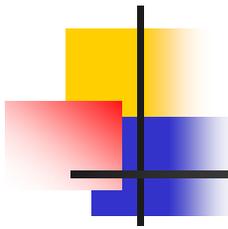
（一）增干强剂的种类

- 三大类：
 - **1、天然动植物胶**：明胶、原淀粉和改性淀粉
 - **2、合成树脂**：聚丙烯酰胺、丙烯酰胺与丙烯酸共聚物、聚乙烯醇、脲醛树脂、酚醛树脂
 - **3、水溶性纤维素衍生物类**：甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素等

(二) 常见增干强剂的性质和应用

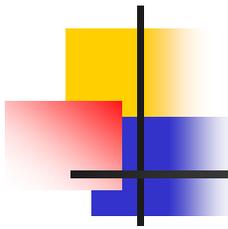
- **淀粉**: 直链淀粉 (上图) 支链淀粉 (下图)





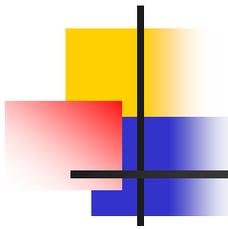
聚丙烯酰胺

- 分子量以接近纤维素的分子量（**10—100万**）为宜。电荷特性也以接近纤维的表面电荷为好。
- 用量为**0.1%—0.5%**，最高量为**1%**。



三、干强剂增强作用的机理

- 影响纸页强度的四个主要因素：
 - 单根纤维的强度；
 - 纤维间的结合强度；
 - 纤维间的结合面积；
 - 纤维的分布状况，即纸页成形匀度。



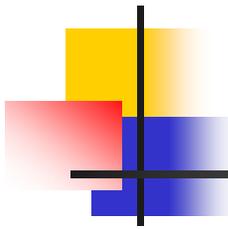
增强作用的机理

- 干强剂能有效地增加纤维之间的结合强度。如淀粉的自由葡萄糖羟基参与了纤维表面纤维素分子的氢键的形成。



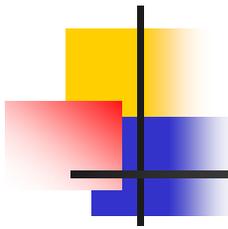
第七节 助留、助滤和分散剂的应用

- 一、助留和助滤作用
- 助留是提高填料和细小纤维的留着。
- 助滤是改善滤水性能，提高脱水速率。多数情况下二者是同时进行的。



助留和助滤的目的作用

- **1、提高填料和细小纤维的留着率，减少流失，改善白水循环，减少污染。**
- **2、改善纸页的两面性，提高纸页的印刷性能。**
- **3、提高网部脱水能力，适应纸机车速的提高。**

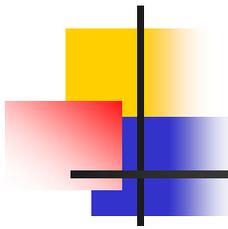


助留助滤对纸页成形的影响

- 影响纸页的匀度
- 浆料湍动会影响助留效果：过大效果差
- 助留助滤剂加入方法和地点的影响：
 - 多选旋翼筛的出口、高位稳浆箱出口或流浆箱

二、助留、助滤剂的应用

- (一) 常用助留、助滤剂的种类
- 分三类
- 1. 无机盐类
 - 只起助留作用，效果差。主要有硫酸铝、聚合氯化铝等
- 2. 天然有机聚合物类
 - 阳离子淀粉、CMC、阳离子瓜豆胶和壳聚糖等

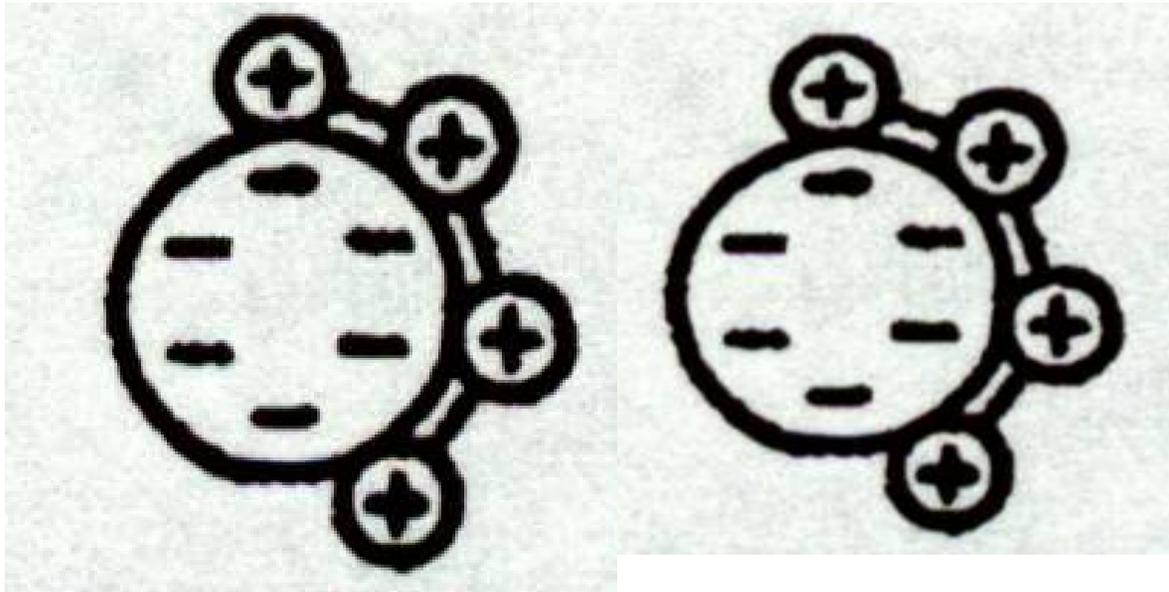


3. 高分子聚合物类

- 可分为非离子型、阳离子型、阴离子型和两性型等四类。其代表是聚丙烯酰胺类聚合物。
- 此外，还有聚胺(PA)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚酰胺(PPE)和聚环氧乙烷(PEO)等。

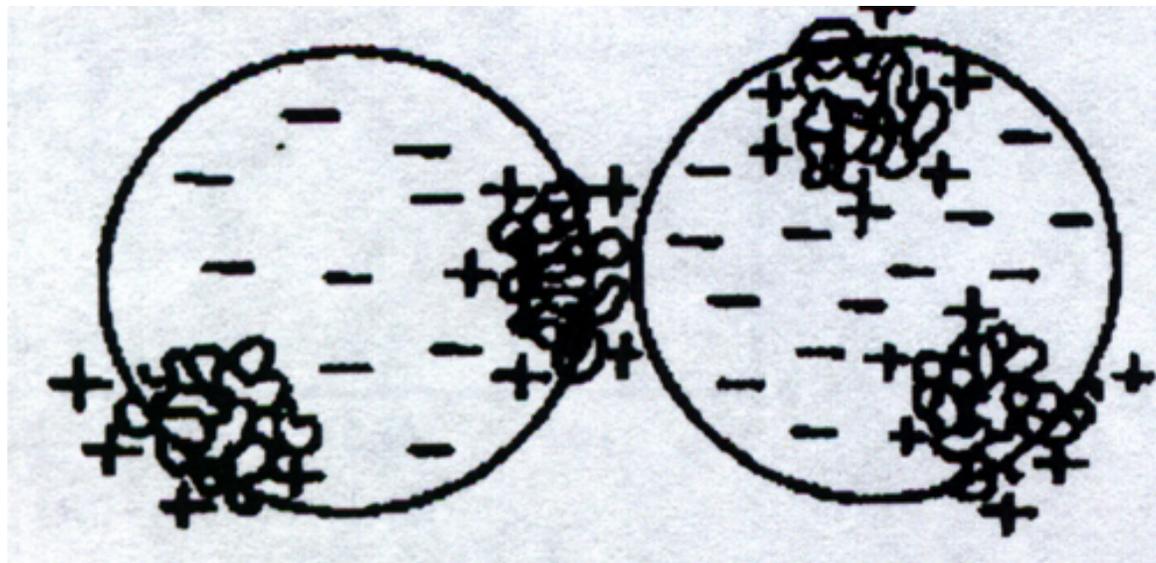
(二) 助留机理

- 1、Zeta电位电荷中和助留:加入阳电荷物质



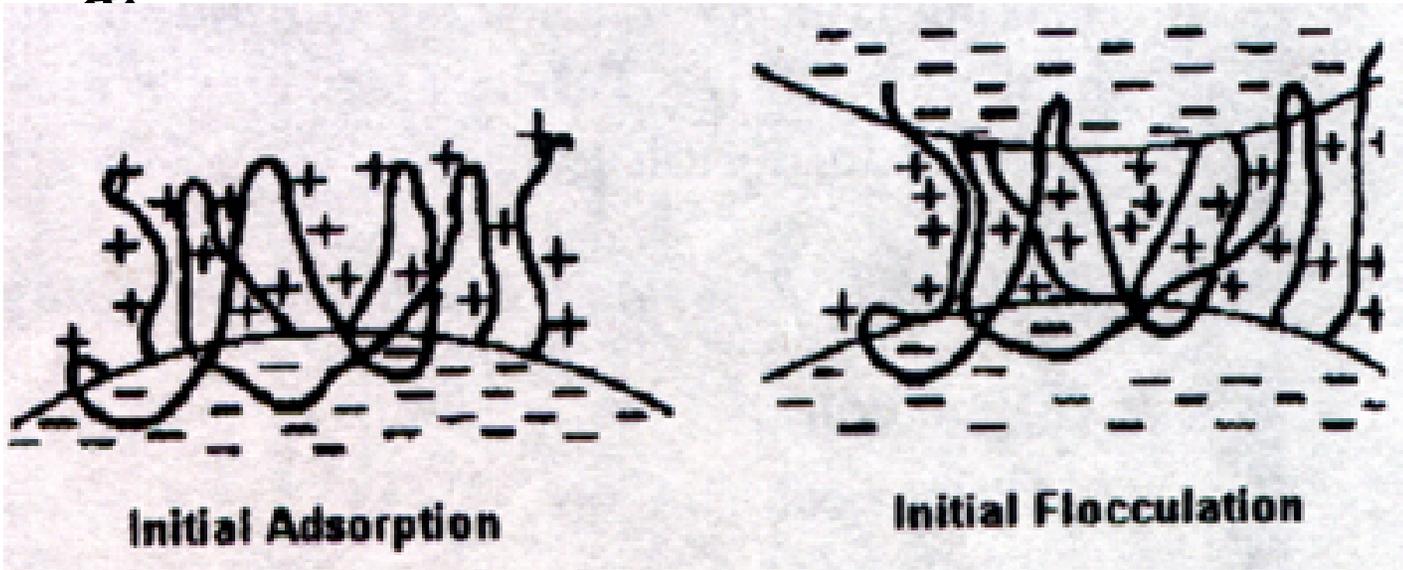
2、镶嵌机理（补丁机理 Patching）

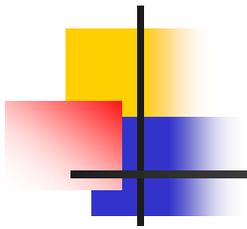
- 聚合物的强阳电荷抢先吸附细小组分，形成局部区域阳电荷性，再吸附带阴电荷的细小组分，从而产生镶嵌留着。



3、桥联机理 (Bridging Flocculation)

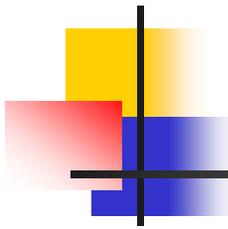
- 具有足够链长的高分子聚合物，可在纤维、填料粒子等空隙间架桥，形成凝聚





(三) 助滤机理

- **1、电荷中和改变水分子排列**
- 降低纤维、填料的表面电荷，使纤维和填料表面定向排列的水分子被扰乱而容易释放出来。
- **2、凝结与絮聚**
- 促进凝聚，使纤维和填料的比表面积降低加速脱水。



（四）常用的助留助滤体系

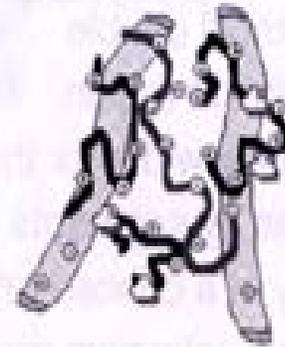
双组分体

- 阴离子聚合物加铝矾二元组分助留体系：**APAM+硫酸铝**
- 阳离子聚合物加阴离子聚合物二元组分助留体系：**阳离子淀粉+APAM**

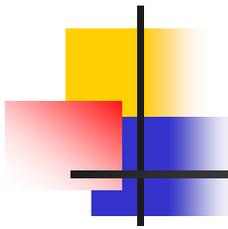
Complex flocculation dual polymer system



high charge,
low m.w.
electrolyte



low charge,
high m.w.
polymer

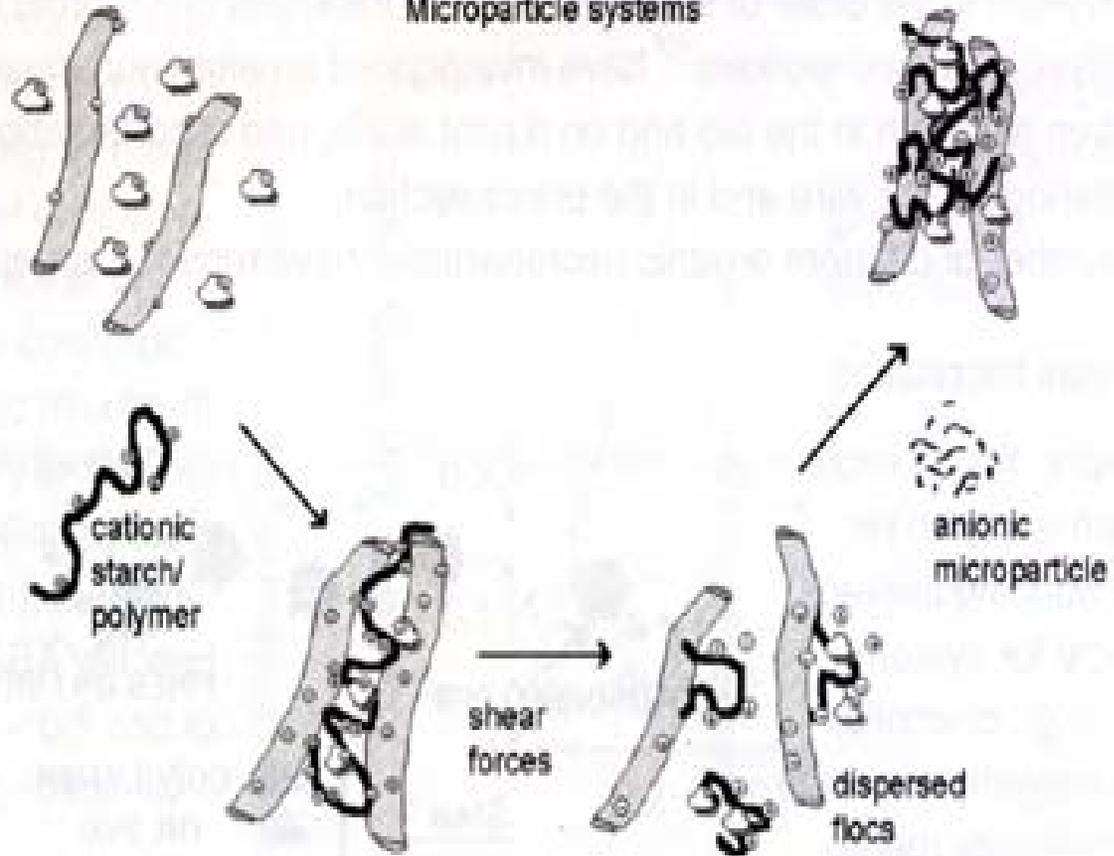


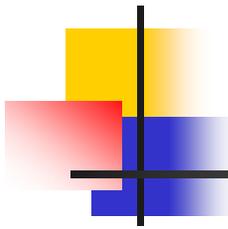
微粒子体系：

- 阳离子聚合物和无机阴离子胶体微粒
- 二氧化硅微粒子助留助滤体系：淀粉或**CPAM**
- 改性膨润土微粒子助留体系：**CPAM**或非离子**PAM**
- 氢氧化铝类微粒子助留体系：阳离子淀粉
- 皂土—聚合物微粒子体系：**CPAM**

Complex flocculation

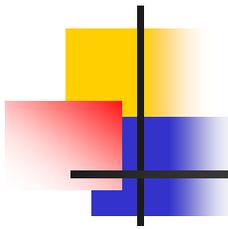
Microparticle systems





三、分散剂

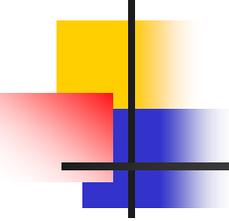
- 作用：使纤维分散而不絮聚，改善纸页匀度
- 种类：非离子型聚氧化乙烯（**PEO**）和高分子量阴离子型部分水解聚丙烯酰胺（**PHP**）
- 应用：生活用薄纸和韧皮长纤维薄纸



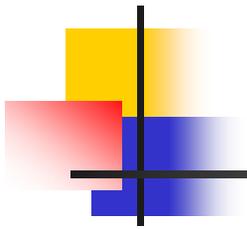
第八节、其他添加物质的应用

- 一、除气消泡剂及其应用
- （一）泡沫的产生
- **内因**：使用洗涤不良的纸浆或不合理的施胶、酸性系统中使用碱性填料等。
- **外因**：空气的混入

(二) 纸浆中气泡的危害



- ——降低滤水速度、造成纸页针眼
- ——影响纸机操作



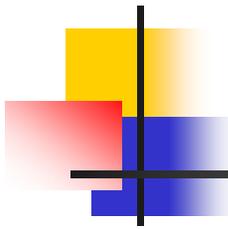
(三) 除气消泡剂种类

■ 1、溶剂型消泡剂

- 煤油、柴油、汽油及烃类油。
- 只消除液面泡沫，易再纸面上形成污点。

■ 2、油型除气消泡剂和乳液型消泡剂

- 由止泡剂、载体、乳化扩散剂、联结稳定剂等组成。用油类作载体的称为油型消泡剂；用水作载体的称为乳液型消泡剂。
- 止泡剂：有机硅类、脂醇醚类、环氧类、酰胺类

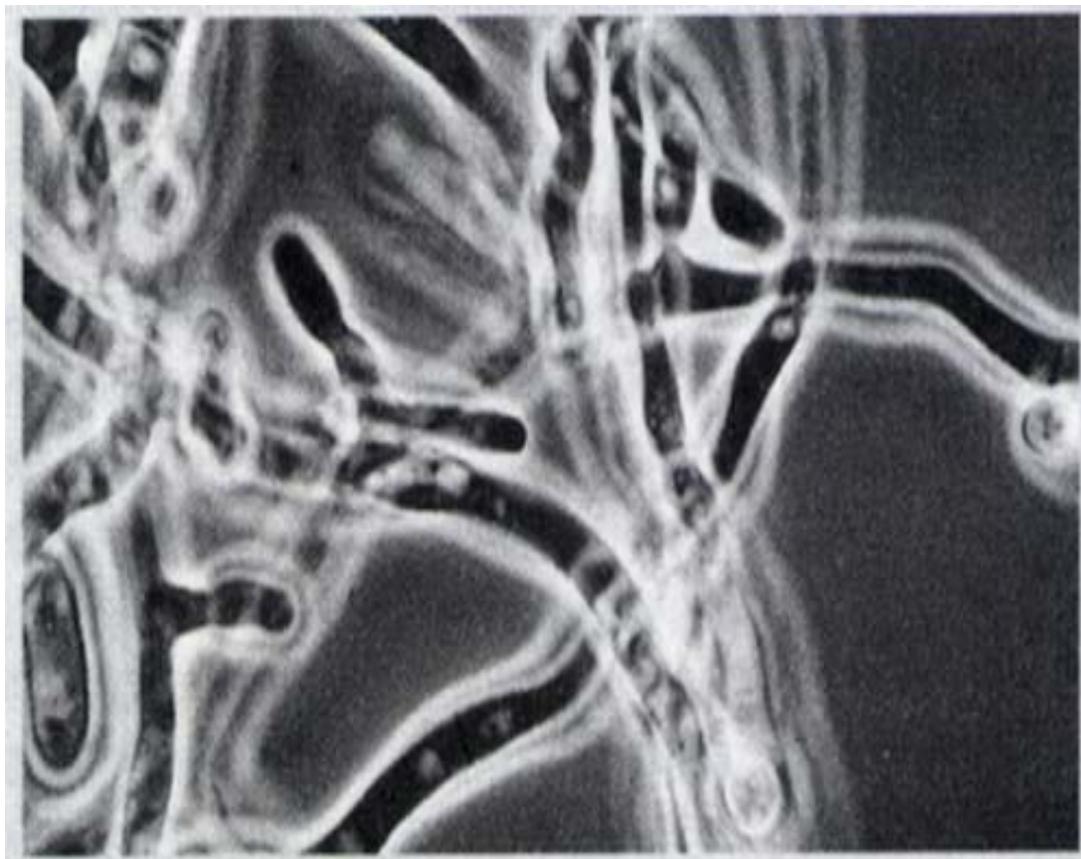


二、防腐剂及其应用

- (一) 腐浆的形成
- **腐浆**：微生物的沉淀物
- **危害**：腐浆落入浆料中会引起纸页的断头或产生纸病等。还会污染造纸网和毛毯。

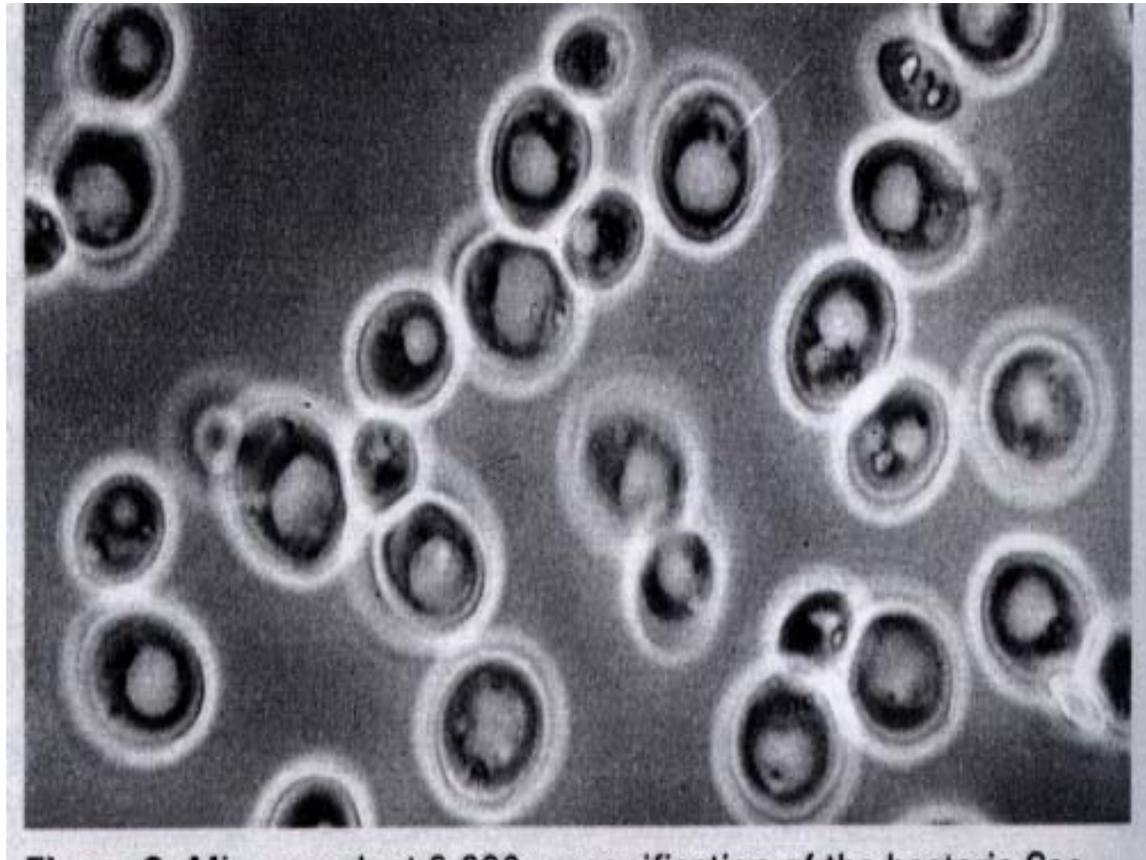
纸浆中的细菌

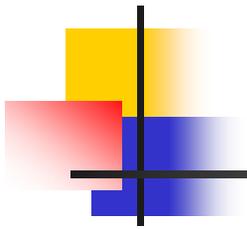
——尖孢真菌的丝状结构



纸浆中的细菌

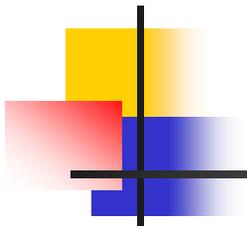
——酵母菌的球状结构





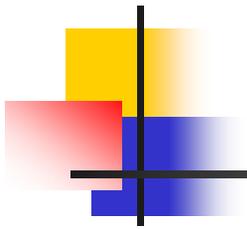
(二) 防止腐浆产生的方法

- 清洁生产：定期清洗
- 加防腐剂



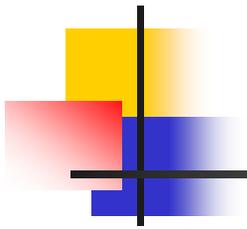
(三) 防腐剂的类型

- 1、有机金属化合物
 - 2、氯酚衍生物类
 - 3、氧化剂和还原剂：国内多用
 - 4、有机溴化物和含有硫化物、氢硫基以及苯并咪唑、苯并噻唑等基团的有机化合物。效率高
- 禁用和限用



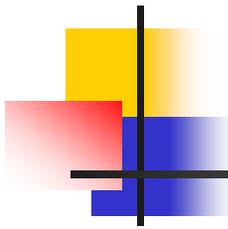
（四）防腐剂的选用

- 1、对食品用纸，应考虑其毒性和允许用量。
- 2、注意pH值对杀菌的影响。一般细菌嗜碱（**pH6.5—7.5**），要选用酸性防腐剂；真菌嗜酸（**pH5.5—6.5**），要选用碱性防腐剂。
- 3、如长期使用，应更换防腐剂品种，避免微生物产生耐药性。



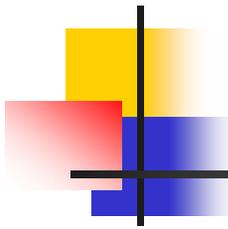
(五) 防腐剂的加入方法

- 方法：
- 连续加入
- 一次加入
- 间歇加入：最好



三、其他添加剂（自学）

- 树脂控制剂
- 柔软剂
- 抗静电剂
- 阻燃剂
- 防水剂
- 絮凝剂



上节课主要内容

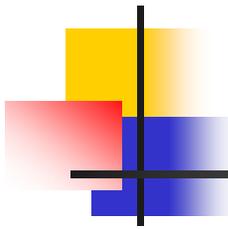
■ 增干强度剂

- 种类：天然动植物胶、合成树脂、水溶性纤维素衍生物类
- 作用：提高纤维结合力

■ 助留助滤剂

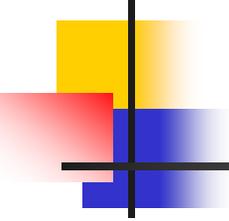
- 种类：无机盐、天然有机聚合物、高分子聚合物
- 作用及对纸页的成形的影响：
- 作用机理：中和、镶嵌、桥联

■ 其他非纤维添加物质：消泡剂，防腐剂



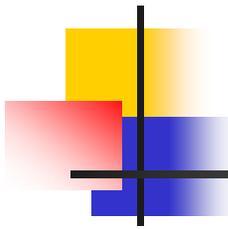
本节课的主要内容

- 多种非纤维添加物质加入的动态平衡
- 在造纸过程中湿部化学过程控制
- 浆料的配浆、混合、调节和贮存
- 纸料制备系统的设计和控制



第九节非纤维添加物质 加入的动态控制

- 一、多种非纤维添加物质同时加入的动态平衡
- 指能使各种添加物均能有效的留着的施加环境和条件



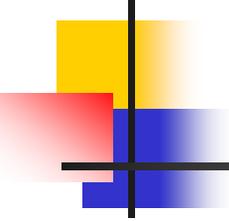
二、非纤维添加物加入时的最佳动态平衡条件的控制

- pH的影响和控制
- 浆料或添加物表面电荷性的调节和控制：添加物与纤维表面**Zeta**电位相近，效果好。
- 金属离子或酸根离子的影响
- 非纤维添加物之间的影响：有力和不利
- 非添加物的加入程序、地点

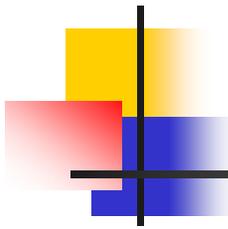
三、在造纸过程中湿部化学过程控制

- **定义：** 为保持造纸过程中能更好地适应造纸化学环境和条件的要求所采取的措施的综合安排，达到减少过程的变动和波动，有效地运用纤维和各种非纤维添加物质，优化过程的运转性能、提高产品产量和质量的目的。

湿部化学过程控制的发展和控 制模型

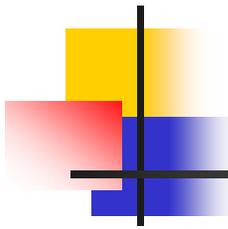


- 发展：**20世纪70年代**
- 控制模型：综合湿部化学控制、分层控制、分流控制。——均在研究开发阶段。



第十节纸料的 配合、混合、调节和贮存

- 一、纸料的配浆和混合
- **配浆**：将两种或两种以上的纸料按一定的比例混合起来的过程
- **目的**
 - **(1)** 改善纸张的性质：加入机械木浆，可以提高纸张的不透明度、印刷性能。
 - **(2)** 满足纸机抄造性能的需要。
 - **(3)** 节约长纤维，降低成本。



配浆方法及控制

- **方法：**间歇式和连续式。
- 间歇式配浆就是先计量各浆池内纸浆的体积和浓度，然后按要求的比例分别送往混合池的配浆方法。
- 连续配浆是各种纸浆首先经浓度调节器稳定浓度后，再连续通过一种流量控制设备而进行的配浆。
- 连续控制浆量的设备，中小型纸厂主要采用斗轮式、压力式配浆箱和管道式。

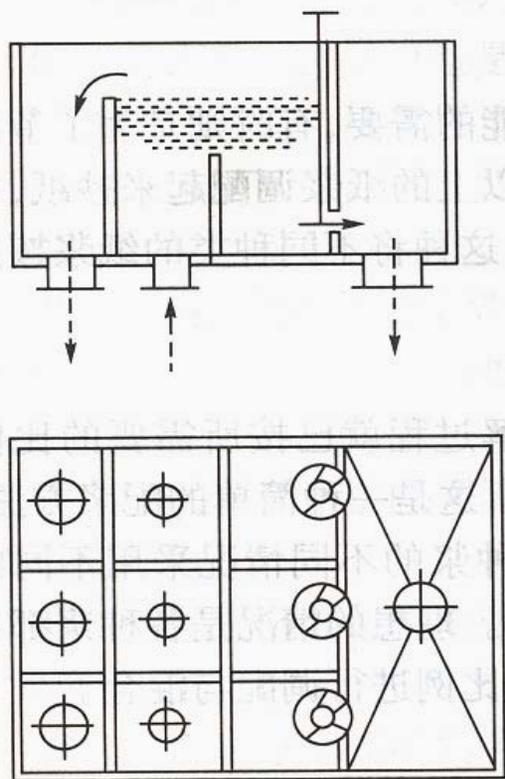


图 1-3-17 稳定压力式配浆箱图

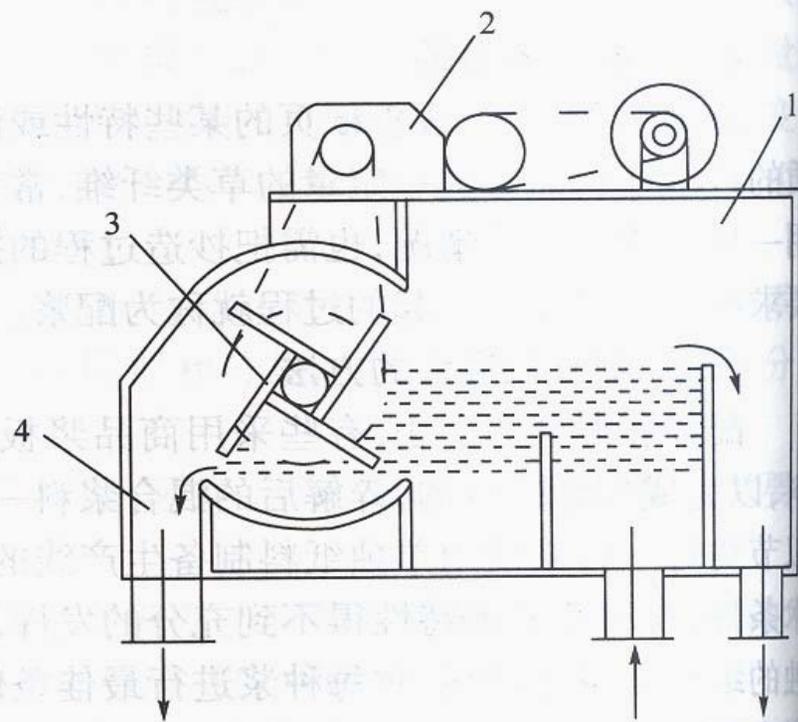
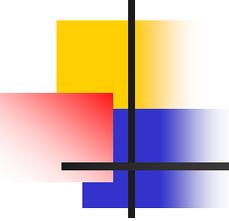


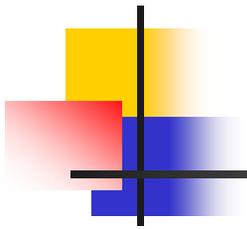
图 1-3-18 斗轮式配浆箱

1—箱体 2—传动机构 3—斗轮 4—卸料口



二、纸料的浓度调节和控制

- (一) 目的方法
- **目的**：稳定纸浆的浓度，保证纸机连续稳定的工作，防止纸张定量波动。
- **方法**：采用浓度调节器
- **位置**：**(1)** 连续配浆之前，先稳定各种纸料的浓度以稳定配备。**(2)** 成浆池之后纸浆稀释之前，稳定调节浆料的绝干量，这是防止定量波动的必要条件。**(3)** 个别还在流浆箱之前设置低浓度的浓度调节器，控制上网浓度，进一步稳定定量。



(二) 浓度调节器

- 结构：感测元件、信号转换放大装置和执行机构。
- 安装操作方式：分流式和全通式
- 常用的浓度调节器：局部阻力式、转子式、刀式等、

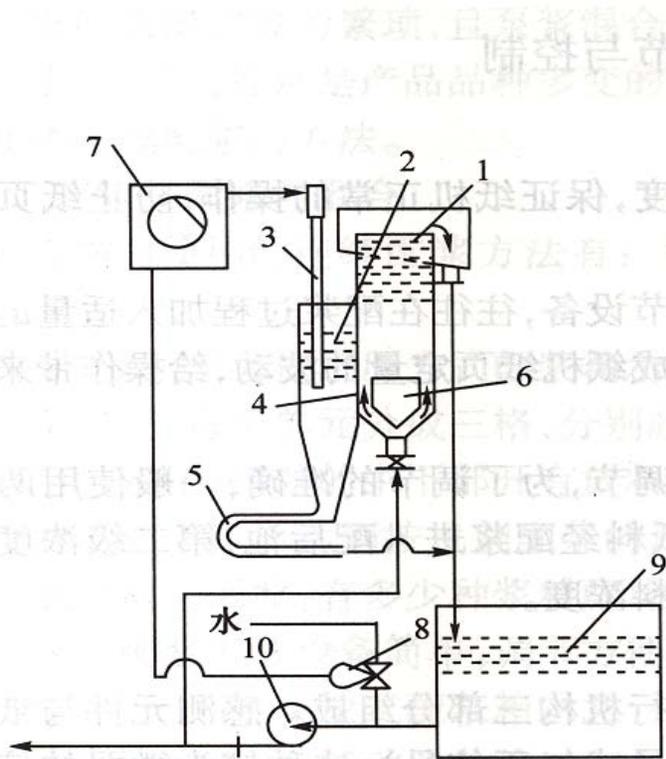


图 1-3-19 局部阻力式浓度调节器图

- 1—稳压室 2—测量室 3—吹气管 4—锐边孔口
5—排料弯管 6—柱塞 7—信号转换器
8—调节阀 9—浆池 10—浆泵

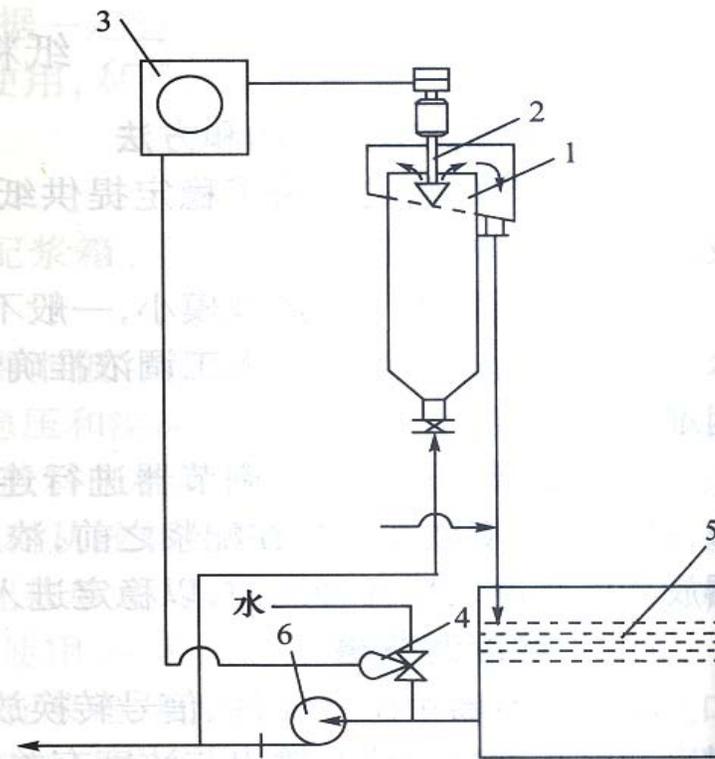


图 1-3-20 转子式浓度调节器

- 1—浆液槽 2—转子感测元件
3—检测变送器 4—白水调节阀
5—浆池 6—浆泵

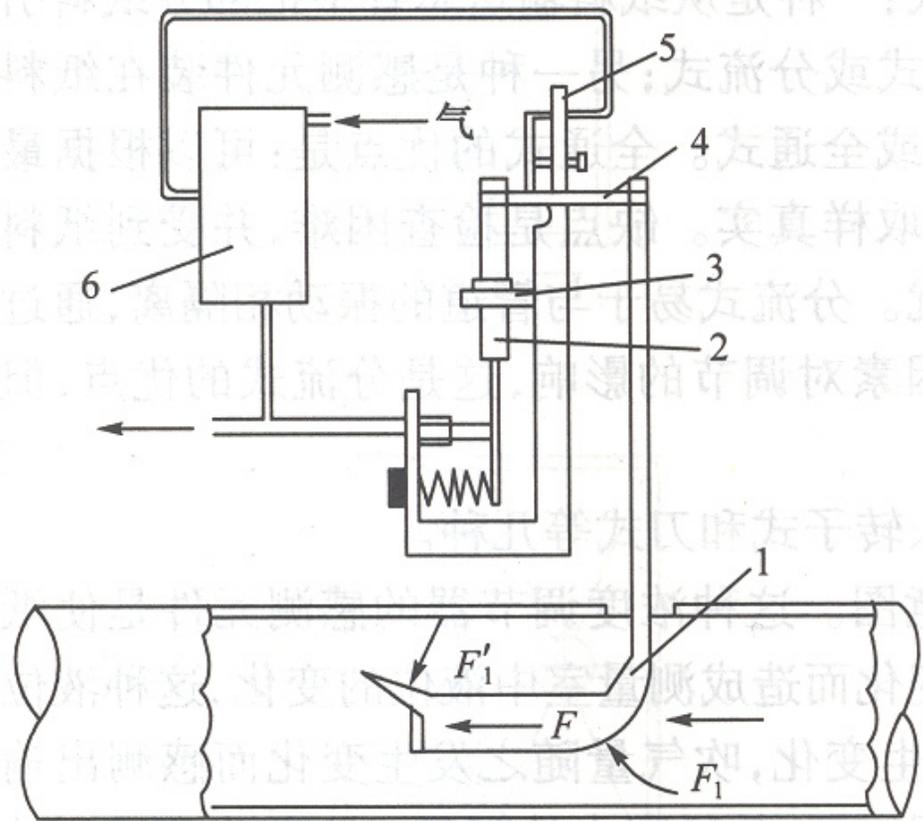
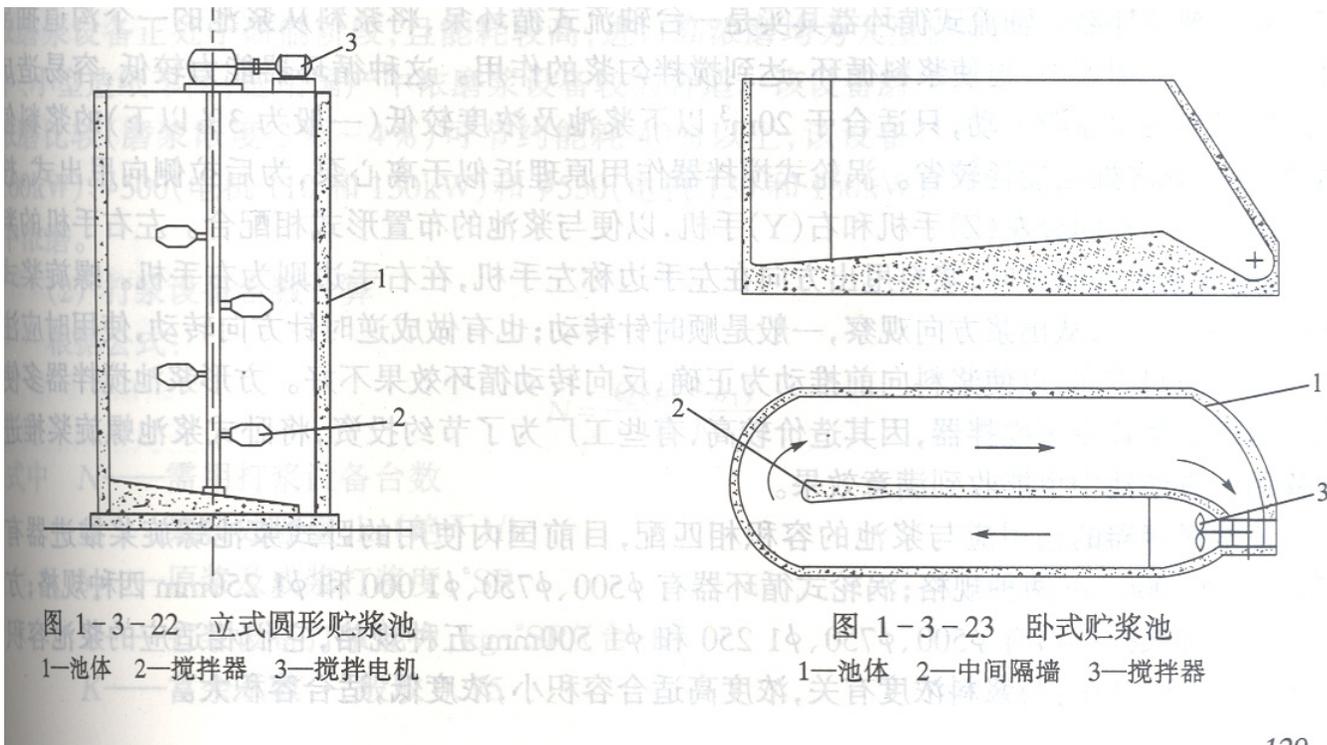


图 1-3-21 刀式浓度调节器

- 1—弯刀感测元件
- 2—摇臂
- 3—摇臂转轮
- 4—挠性连接器
- 5—喷嘴挡板
- 6—气动调节系统

三、纸料的贮存

■ 贮浆池



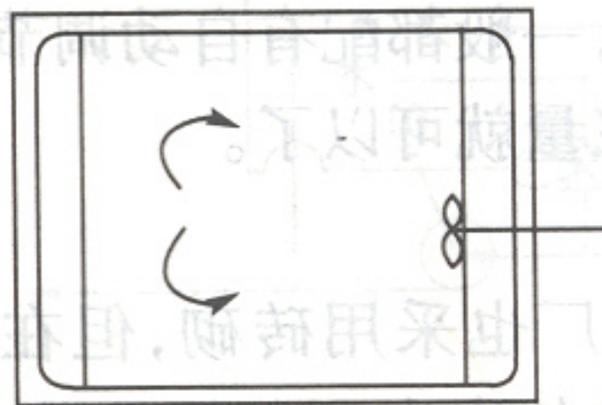
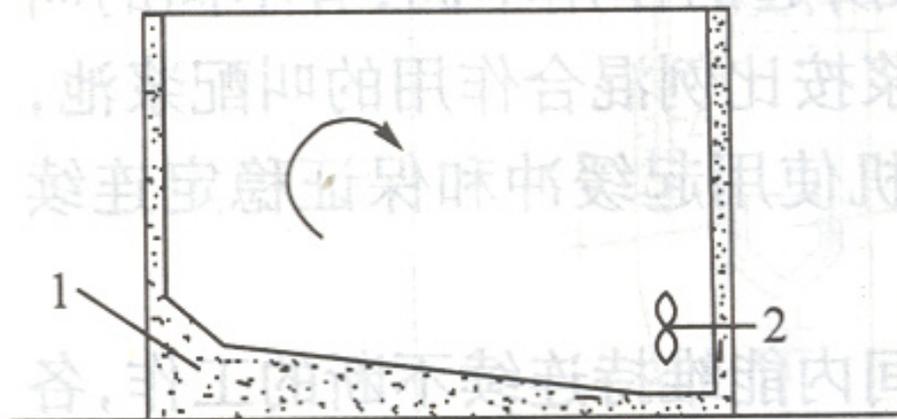
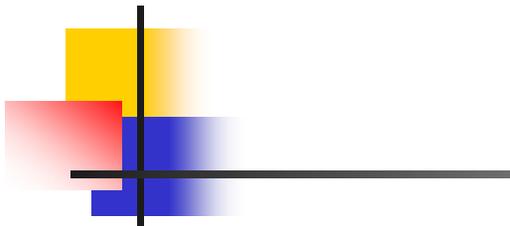


图 1-3-24 方形贮浆池

1—池体 2—搅拌器

第十一节 纸料制备系的设计和 控制

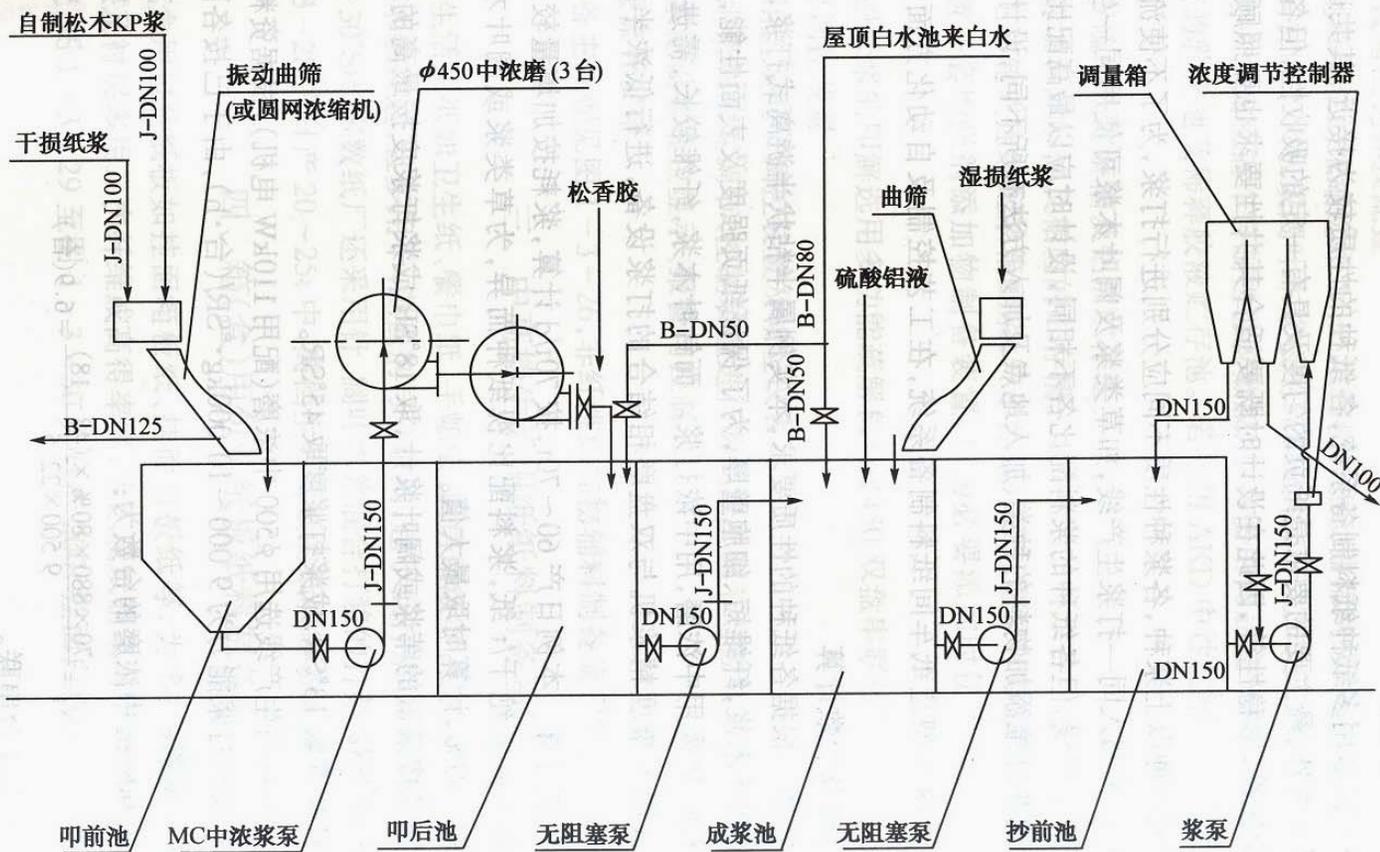


图 1-3-25 小型造纸车间纸袋纸纸料制备流程

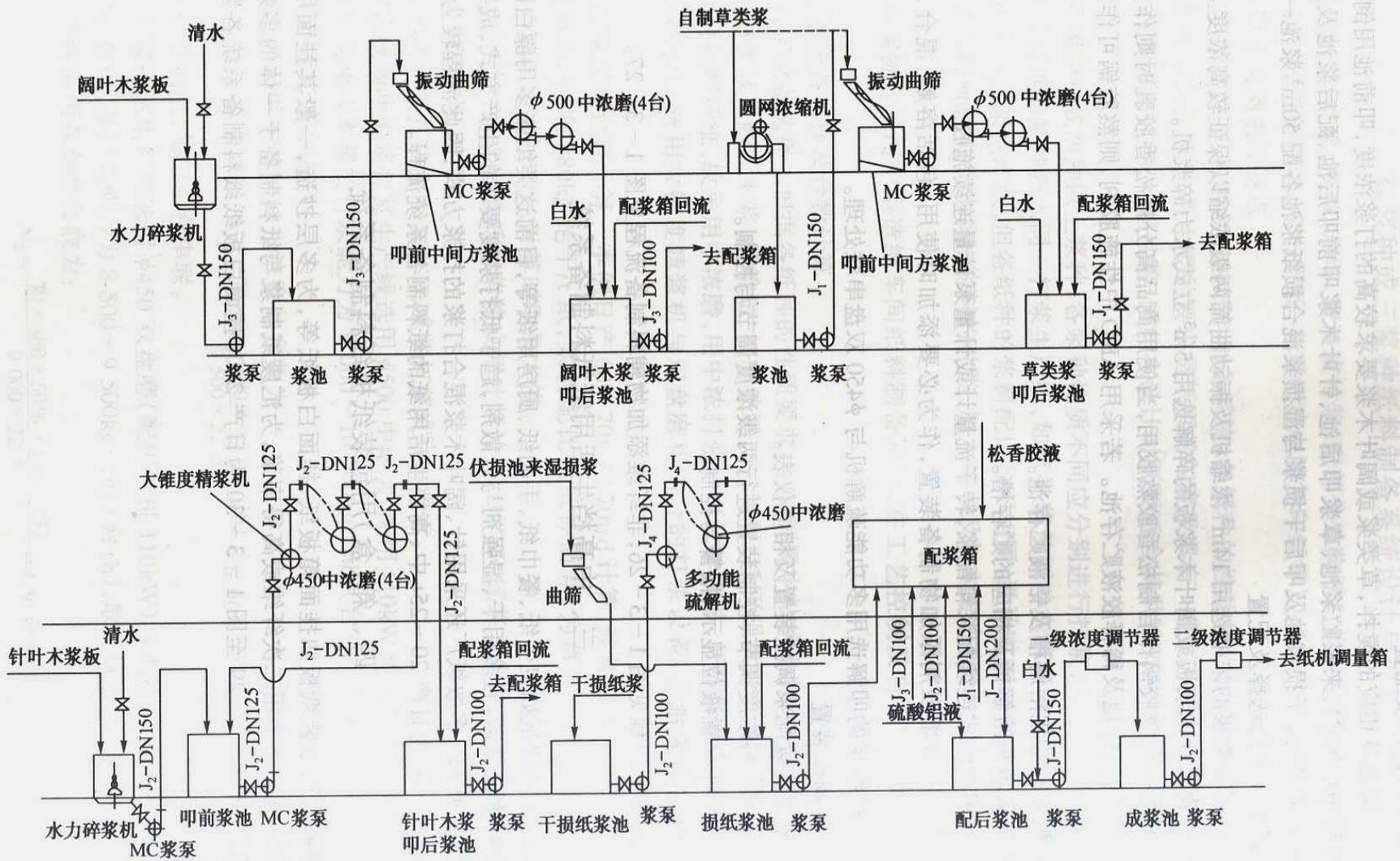


图 1-3-26 三浆种配抄文化用纸纸料制备系统主流程

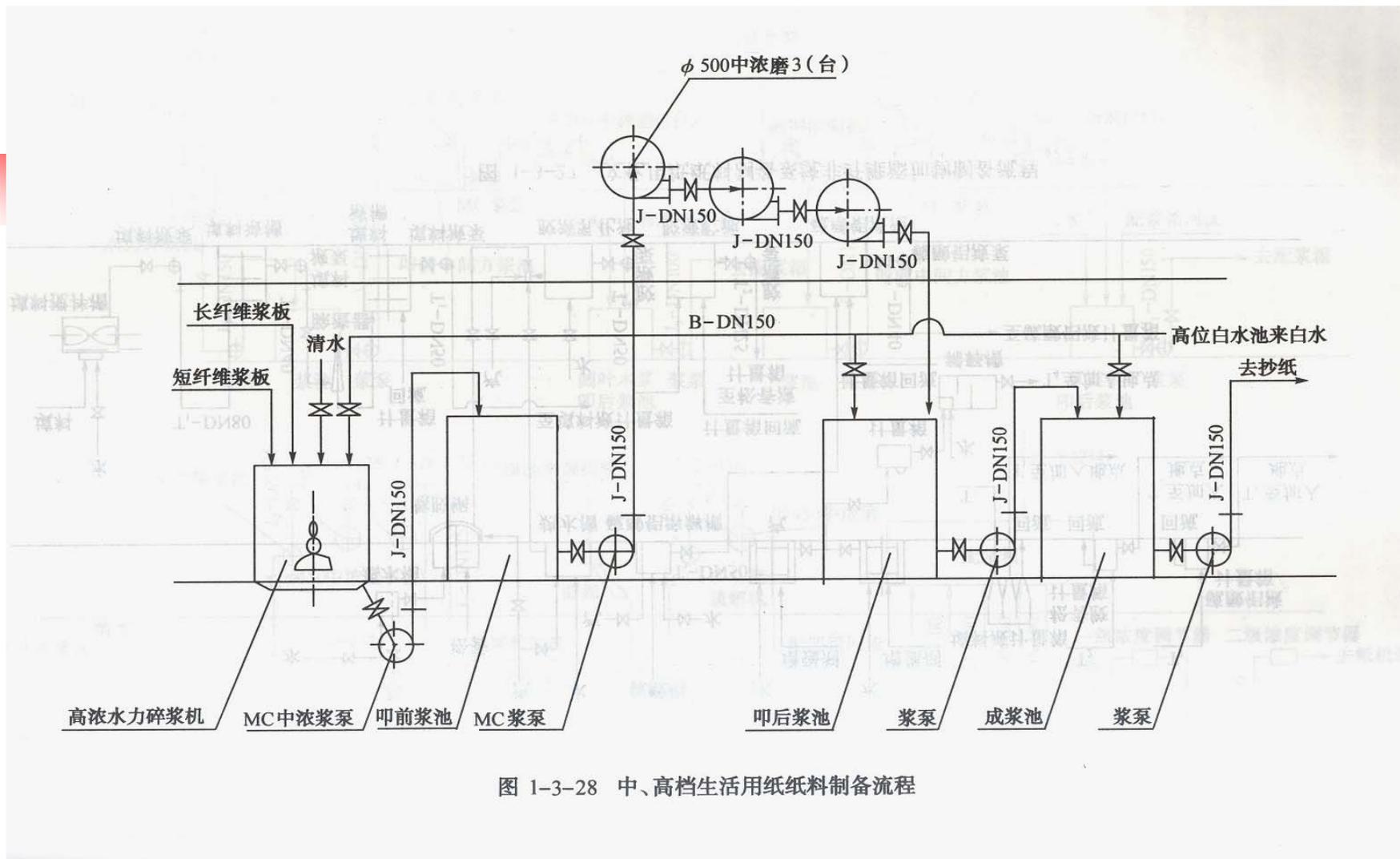


图 1-3-28 中、高档生活用纸纸料制备流程

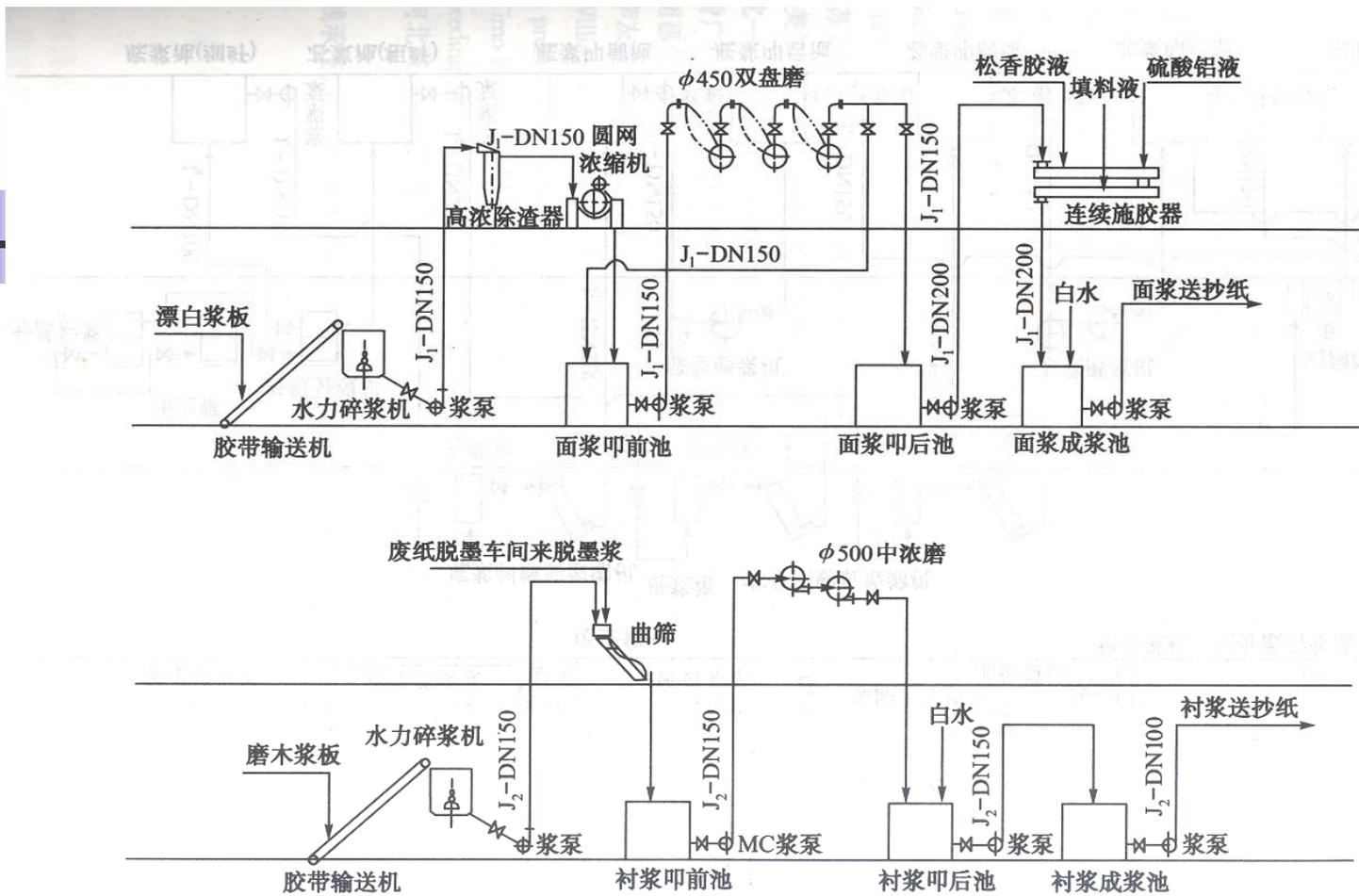


图 1-3-29 挂面白板纸纸料制备系统面浆、衬浆生产流程

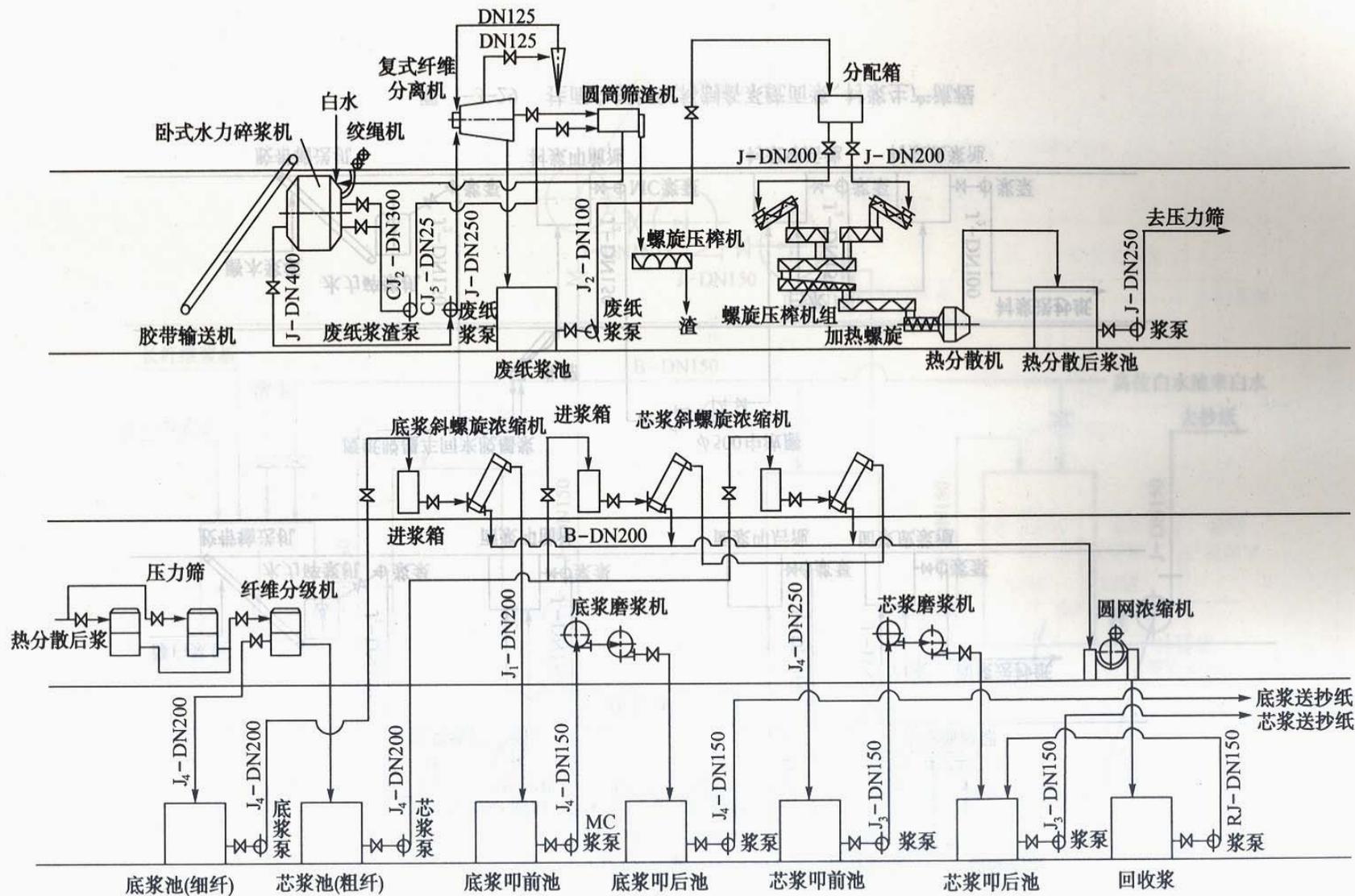


图 1-3-30 挂面白板纸纸料制备系统芯底浆生产流程



第三章思考题

1. 为什么要对纸或纸板进行施胶？施胶的方法有哪些？
2. 施胶为什么可提高纸页抗拒液体的扩散和渗透能力？
3. 影响皂化胶施胶效果的主要工艺因素是什么？
4. 为什么分散松香胶可在较高的pH值下施胶？施胶效果为什么优于皂化胶？
5. 中性施胶有什么特点？
6. **AKD**胶有何特点？对纸机的运转性能有何影响？



思考题

7. 加填的目的是什么？在工艺上应采取哪些措施来提高填料的留着率？
- 8. 简述染色的原理，并说明生产白纸时为什么加蓝色或紫色的色料？
- 9. 加荧光增白剂为什么能提高纸页的白度？使用时应注意哪些问题？
- 10. 简述助留机理，根据助留机理助留剂在使用时应注意哪些问题？为什么？
- 11. 概念：纸的湿强度、填料的留着率、接触角