

# 纳米微粒用于造纸助留技术研究进展

宋晓磊, 姚春丽, 王乐

北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083

**摘要** 广义地说纳米材料是材料晶粒或微粒三维尺度中任意一维的尺度小于 100nm 的晶体、非晶体、准晶体以及界面层结构的材料。其本身拥有特殊的体积效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等, 这决定了纳米材料广泛的应用价值。纳米微粒早在 20 余年前就已经引入造纸助留体系当中, 并取得了很好的助留效果。近年来, 纳米微粒用于造纸湿部助留体系的研究更是成为了造纸助留技术的研究热点, 其具有能够适应纸机高速化抄纸中性化的发展趋势, 并能够提高生产效率和产品质量, 降低生产成本等优点。可以说纳米微粒助留体系是造纸湿部助留技术发展的必然趋势。本文介绍了造纸湿部助留机制, 纳米微粒用于助留技术的优势, 以及纳米微粒助留体系的代表性研究成果、最新产品工业试用方面的概况, 总结了目前纳米微粒助留技术研究领域的科研方法, 展望了纳米微粒助留体系的发展前景。

**关键词** 纳米微粒; 助留; 湿部化学; 造纸

**中图分类号** TS721<sup>+</sup>.1, TS71<sup>+</sup>.3

**文献标识码** A

**文章编号** 1000-7857(2010)20-0108-04

## Review of Advances in Studies of Nanometer Particles at Wet End Chemistry of Papermaking Retention Technology

SONG Xiaolei, YAO Chunli, WANG Le

College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

**Abstract** Broadly speaking, a nanomaterial is one with one of the three dimensions of the grains or particles, which may take the form of crystal, amorphous material, quasi-crystal or interface layer structure, smaller than 100nm. So, special volume effects, surface effects, quantum size effects and macroscopic quantum tunnel effects are evident, by which the nano-materials are used widely in many fields. As early as 20 years ago, the nano-particles started to be introduced into the wet end retention system in papermaking, with a good effect. In recent years, the nano-particle retention system in wet end becomes a focus of the paper retention technology, with the following advances: it suits to the high-speed paper machine and neutral papermaking, as the trend of the development of papermaking; it can improve the production efficiency and product quality, and reduce production costs. So, it can be said that the nano-particle retention system is the trend of development in wet retention technology. In this paper, the mechanism of wet retention and the advantages of the nano-particle retention technology are introduced first, and then, the achievements of the nano-particle retention system and the new products used in industry are discussed. At last, the current methods in the nano-particle retention system field and its future are reviewed.

**Keywords** nanometer particles; retention; wet end chemistry; papermaking

### 0 引言

纳米材料是指晶粒或微粒尺寸为纳米级材料, 广义地说是材料晶粒或微粒三维尺度中任意一维尺度小于 100nm 的晶体、非晶体、准晶体和界面层结构材料。当粒子尺度进入纳

米量级时, 其本身便具有了特殊的体积效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等, 从而使其具有奇异的力、电、光、热性能、化学活性、催化和超导特性, 决定了纳米材料广泛的应用价值。现在纳米微粒已经应用于许多领域, 造纸

收稿日期: 2010-08-13; 修回日期: 2010-10-09

作者简介: 宋晓磊, 硕士研究生, 研究方向为造纸化学品, 电子信箱: xls182@163.com; 姚春丽 (通信作者), 副教授, 研究方向为制浆造纸, 电子信箱: chunliyao2006@163.com

工业也不例外,尤其是在造纸湿部助留技术方面的研究<sup>[1]</sup>。

造纸湿部是指从纸料制备到纸页成形的一段工序,包括纸料的制备,纸页成形和压榨<sup>[2]</sup>。传统的纸料制备包括打浆、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<sup>[3]</sup>。从造纸湿部配料(除水外)各组分的一般最小规格看,除纤维宽度在 10~20 $\mu\text{m}$  之外,填料微粒一般在 0.1~10 $\mu\text{m}$ ,其余微纤维、非纤维性细小物质、可溶性聚合物等粒径均小于 1~2 $\mu\text{m}$ ,比表面积约为 0.6~600 $\text{m}^2/\text{g}$ ,整体上呈胶体状态,相互间的表面作用和胶体作用居于重要地位,因而造纸湿部化学实质上也是一种表面与胶体化学<sup>[4]</sup>。由于造纸湿部配料中许多组分结构均非常小,引入有特殊作用的纳米级组分,以发挥纳米微粒的作用,进一步提高抄纸时的助留效果是造纸湿部助留技术发展的必然趋势<sup>[5]</sup>。

## 1 造纸湿部助留机制

目前,对于造纸湿部化学品助留助滤的作用机制,许多学说都认为<sup>[6]</sup>,细小纤维和填料等在纸页中的留着主要通过机械截留和胶体絮凝两方面的共同作用来实现,最初研究者认为机械截留对细小纤维和填料的留着起主要作用,这也直接引导了造纸机械的飞速发展。随着造纸机械的发展,发现机械截留仅对纸料的纤维部分有效,为了增加纸幅中细小组分的留着和分布均匀,必须将细小粒子直接黏附在纤维表面,以使细小组分随纤维一起留住或形成足够大的细小絮聚体,被形成的纸页有效地过滤出来,而这些不能单纯的依靠改善纸机进行机械截留来实现;随着留着机制研究的不断深入,认为在纸机高度发达的条件下,胶体絮聚作用对细小纤维和填料的留着起着更为重要的作用。

胶体絮聚作用包括絮凝作用(flocculation)和凝聚作用(coagulation)<sup>[7]</sup>。凝聚作用指用无机盐或分子量小、电荷密度较高的聚合物使胶体悬浮液失去稳定性而发生絮聚作用,所产生的絮聚物是细小而紧密聚集的沉淀物,它主要通过电荷中和、异相凝聚和补丁作用几种形式而实现的。絮凝作用则是指用一长链聚合物将胶体聚合在一起,使胶体悬浮液失去稳定性而发生絮凝作用,所产生的絮凝物为粗大、疏松、多孔的团块,絮凝作用主要通过桥联絮凝和网络絮凝作用两种形式实现。在造纸过程中,细小纤维吸附在纤维表面上,这些细小组分随着纤维在纸机成形部被固定并结合在成形的浆垫中;而在造纸过程中应尽量避免纯纤维絮凝出现。造纸应促进细小纤维和纤维间的絮凝。为了使细小纤维在纸幅中分布均匀,只要在纸页成形之前,大多数细小组分黏附在纤维上即可实现。由此可知,胶体絮聚作用是造纸湿部助留技术的主要作用机制,而当微粒尺寸进入纳米量级时,其本身特殊的体积效应和表面效应就可以吸附细小纤维,使其发生絮聚作用,再加之根据需求对纳米微粒进行适当的改性,使其成为纸料纤维吸附细小组分的桥梁,从而使得改性后的纳米微粒对细小组分助留作用得优势更加明显。

## 2 研究概况

### 2.1 国外研究概况

20 几年前,加拿大就将硅溶胶纳米颗粒(silicasol nanoparticles)系统最先应用于造纸工业<sup>[8]</sup>。该系统的应用可以增加填料的用量,以代替较昂贵的纤维,从而降低成本,改善纸机运行性,增加产量,降低环境污染,并可改善纸张成形以提高产品等级。1999 年,Steve Main 等对硅溶胶纳米颗粒系统进行了较为详细的介绍<sup>[9]</sup>。该系统将新一代阴离子胶态  $\text{SiO}_2$  (anionic colloidal silica) 与阳离子聚合物(如阳离子淀粉(CS)、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM))共用于现代高速纸机的湿部配料系统,可以产生最初粒径 2~3nm、比表面积约 900 $\text{m}^2/\text{g}$  的  $\text{SiO}_2$  纳米粒子。这种粒子能在纤维周围絮聚配料中的细小组分,从而改善浆料组织结构和降低细小组分流失,对改善纸机运行性和纸张匀度、降低浆内添加物用量,均可产生显著效果。CS 或 CPAM 在冲浆泵和旋翼筛之前加入,使纤维、填料、细小纤维发生初始絮聚,这些初始絮聚物在冲浆泵和旋翼筛内受到剪切作用后,淀粉与聚合物链断裂,絮聚物被破坏。而这些分散了的絮聚物将与  $\text{SiO}_2$  纳米粒子反应,形成更小、更密、更强的絮聚物。纳米粒子系统能够在网上和白水中再絮聚,在高湍动状态下具有高抗剪切力性能。再絮凝产生了微孔隙的纸张,使其易于压榨和干燥。有资料显示,胶态  $\text{SiO}_2$  系统(colloidal silica systems)对留着和滤水能力的改善相当于将干燥部延长 33%<sup>[10]</sup>。Duncan 等<sup>[11]</sup>对该系统中  $\text{SiO}_2$  纳米粒子的作用机制解释为,先进的  $\text{SiO}_2$  纳米粒子可以提供很强的电中和作用和架桥作用,而这种“桥”是纳米尺度上的,应该确切地称为纳米桥(nano-bridge)。其纳米桥作用和电中和作用的结合,可以产生更细小、更密集、抗剪切力更强的微絮凝(微絮凝的尺寸越小,抗剪切力的能力就越强)。微絮凝不仅可以增加填料含量和加强细小纤维留着,还可以在高剪切力的情况下强化胶体留着。此外,当剪切力移除时又会产生很强的再絮凝作用,这种絮凝作用可改善纤维回收效率,减轻废水负荷。这些电中和组分的优化还可以在不影响留着的同时,适当减少 CPAM 的用量。而高分子质量 CPAM 用量的减少通常可以改善纸张成形。为生产涂布原纸的 CS/CPAM 系统和 CS/纳米颗粒系统的运行效果比较。纳米颗粒系统有较好的助留效果,而且由于其再絮凝的作用,纸机上的填料流失减少了 30%。对纳米或微米颗粒/聚合物助留系统的发展已经延伸到用阳离子颗粒来代替传统的阴离子颗粒<sup>[12-13]</sup>。与传统的助留系统相比,阳离子纳米颗粒与聚合物助留系统,同样可以加强滤水和改善纸张成形,而且由于其阳离子微粒与填料和纤维的有效结合,可以使得白水封闭循环系统的问题更少。Xiao 等<sup>[14-15]</sup>对  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒进行表面改性,在其表面引入季铵基团使其带正电。改性  $\text{SiO}_2$  颗粒的表面性质用电位  $\zeta$  和电荷密度表征。动态絮凝实验表明,单独使用阳离子  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒对高岭土絮凝的贡献很小;但当其与高分子质量且低电荷密度的阴离子聚合物共用时,可以显著改善细小高岭土颗粒的絮凝。其作用机制为,高岭土表面对阳离子  $\text{SiO}_2$  纳

米颗粒的吸附,既可以部分中和高岭土表面电荷,还可以使高岭土颗粒更容易与阴离子聚合物链桥联。这种桥联过程可以在高岭土高效絮凝的同时减少聚合物的用量。

## 2.2 国内研究概况

中国对纳米微粒应用于造纸湿部助留技术的研究相对较晚,但近年仍然出现了一些相对完善的研究成果。胡健等<sup>[16]</sup>对稀释水的硬度和温度对纳米助留剂的性能影响进行了研究,结果表明,稀释水的硬度对助留剂的稳定性和表面电荷均有不同程度的影响,对膨润土的影响比硅胶类影响更大;稀释水的温度对微粒表面电荷影响不大,主要影响助留微粒悬浮液的稳定性,对纳米硅胶而言,当水温度超过 40℃,助留微粒溶液的稳定性下降,超过 60℃则极易凝胶化。王松林等<sup>[17]</sup>采用共沉淀法合成了以 Cl<sup>-</sup>为层间阴离子、以不同物质的量比的镁、铝为金属阳离子的混合二元金属氢氧化物——氢氧化镁铝胶体,并对其化学结构式、粒度、zeta 电位等进行了分析,研究了氢氧化镁铝对苇浆的微粒助留助滤作用。结果表明,氢氧化镁铝在从酸性到碱性的抄纸 pH 值范围内均带有正电荷,其带电情况和粒度随镁铝物质的量之比而变化。各镁铝物质的量比不同的氢氧化镁铝与阴离子聚丙烯酰胺均可组成有效的阳离子微粒助留助滤体系,且阳离子氢氧化镁铝的粒度越小,其微粒助留助滤作用越好。祖彬等<sup>[18]</sup>对阳离子硅镁石微粒的助留效果以及阳离子硅镁石与碱性过氧化氢机械浆(APAM)组成的二元助留体系进行了研究,结果表明,硅镁石阳离子微粒单独作为助留剂使用时,具有一定的助留效果,但其用量大且效果一般,并且抗剪切性能差,不是一种理想的助留助滤体系;但是硅镁石微粒与 APAM 组成的二元助留体系具有良好的助留效果,其中未研磨的硅镁石微粒与 APAM 组成的体系具有良好的抗剪切性能和 pH 值适应性。因此,未研磨的硅镁石微粒与 APAM 组成的助留体系是一种理想的助留体系,而且混合二元金属氢氧化物是自然界中唯一带有正电荷的黏土矿物,可望与阴离子聚丙烯酰胺组成阳离子微粒助留体系,具有较好的助留效果。王永忠等<sup>[19]</sup>对纳米碳酸钙进行表面改性然后应用于造纸湿部,结果表明,采用钛酸酯和硬脂酸与纳米碳酸钙进行偶联后,产物可在二甲苯中进行稳定的分散,可应用于造纸助留剂。此外,对纳米 TiO<sub>2</sub> 微粒助留系统以及纳米 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 微粒助留系统等也有相应的研究报道<sup>[20-21]</sup>。

## 2.3 最新产品工业试用概况

最近,国外又出现了一些研究比较完善且在工业上得到一定应用的突破性进展。例如, Schlosser 等<sup>[22]</sup>开发出的新产品纳米原纤化纤维素(NFC)和纳米分散纤维素(NDC)更加适合现在工业生产的要求,不仅增加了 TiO<sub>2</sub> 添料的留着率以及添加化学助剂的助滤效果,而且所抄造的湿纸页湿强度高、易干燥,可在一定程度上节约干燥所耗用的大量能源和湿纸页断头所带来的经济损失。Fahmy 等<sup>[23]</sup>研究发现如果把糖蜜(制糖业的一种副产品)制作成纳米级聚合物,可以促进高岭土在纸页上的留着效果,是一种很好的助留剂,并开始应用于

工业试验。Ko 等<sup>[24-25]</sup>研究了以天然沸石粉为基础并混合纳米 TiO<sub>2</sub> 作为助留系统,结果表明,溶胶状态下的 TiO<sub>2</sub> 在光催化条件下可与天然沸石耦合,并分散于纸页上形成纤维密集网状微孔,具有较好的助留效果。

## 3 结语

通过对国内外研究以及新产品工业试用概况的介绍,纳米微粒助留系统现有研究的主要方法如下。

1) 新型纳米微粒的研制。对以 SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、氢氧化镁铝等为基准原料的常见天然固体物质进行纳米级研磨,然后再配以相应的高分子聚合物为辅料进行助留技术的研究,以寻找最适合且最经济的纳米微粒用于助留体系。

2) 对已研究过的纳米微粒进行改性和机制研究,包括对纳米微粒表面结构和表面带电性能进行改性以及研究微粒助留过程中与造纸湿部各细小组分和湿纸页组所发生的各种物理化学变化,以此来改进纳米微粒的助留性能,研发出粒度更小、比表面积更大、粒子间相互作用更强的微粒。

随着纸机车速的进一步提高,各种新型填料和施胶剂以及含有大量干扰物质浆料的使用,造纸湿部越来越复杂,细小纤维和填料的留着率下降,都使造纸湿部的助留技术显得越来越重要,而纳米微粒助留助滤体系经过实验和生产的证明,与传统的助留体系相比具有明显优势,可以满足当前造纸湿部发展、优化生产系统和提高产品质量的有效助留技术。并且随着造纸各项技术和湿部化学的发展,纳米微粒助留技术以及其在造纸中的应用将会得到更进一步发展。

## 参考文献 (References)

- [1] 陈思顺, 陈新华, 赵书伟, 等. 纳米技术在造纸工业中的应用研究进展 [J]. 上海造纸, 2006, 37(1): 25-28.  
Chen Sishun, Chen Xinhua, Zhao Shuwei, et al. *Shanghai Paper Making*, 2006, 37(1): 25-28.
- [2] 华南工学院, 天津轻工业学院. 制浆造纸机械与设备: 下册[M]. 北京: 轻工业出版社, 1981: 113-222.  
Institute of Technology of South China, Tianjin Institute of Light Industry. *Pulp and paper machinery and equipment: Second volume*[M]. Beijing: Light Industry Press of China, 1981: 113-222.
- [3] 卢谦和. 造纸原理与工程 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 183-292.  
Lu Qianhe. *Principle and project in paper* [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007: 183-292.
- [4] 刘洪斌, 董荣业. 纳米技术与制浆造纸工业 [J]. 中华纸业, 2002, 23(11): 15-16.  
Liu Hongbin, Dong Rongye. *China Pulp and Paper Industry*, 2002, 23(11): 15-16.
- [5] 李滨, 李友明, 唐艳军. 纳米材料在制浆造纸领域的应用研究进展[J]. 中国造纸, 2008, 27(1): 56-61.  
Li Bin, Li Youming, Tang Yanjun. *China Pulp & Paper*, 2008, 27(1): 56-61.
- [6] Scott W E. Principles of wet and chemistry[M]. Atlanta, GA: Tappi Press, 1996.
- [7] 王海毅, 谢来苏. 造纸湿部化学基本理论及助留助滤研究的基本方法



- [J]. 造纸化学品, 2001(2): 12-17.  
Wang Haiyi, Xie Laisu. *Paper Chemicals*, 2001(2): 12-17.
- [8] Koeppen M. Nanovation invasion: How real is it?[J]. *Pulp and Paper Canada*, 2004, 105(1): 18-21.
- [9] Main S, Simonson P. Retention aids for high-speed paper machines[J]. *Tappi Journal*, 1999, 82(4): 78-84.
- [10] Lyons T, Jones P, Hallam B. The application of nanoscience to paper coating development [C]//PulPaper 2007 Conference: Innovative and Sustainable use of Forest Resources. Helsinki, Finland: Finish Paper Engineer's Association, 2007.
- [11] Carr D S. Nanoparticle control of wet end extractives yields better runnability[J]. *Pulp and Paper*, 2004, 78(3): 44-46.
- [12] Ovenden C, Xiao H, Wiseman N. Retention aid systems of cationic microparticles and anionic polymer: Experiments and pilot machine trials[J]. *Tappi Journal*, 2000, 83(3): 80-85.
- [13] Ovenden C, Xiao H. Flocculation behaviour and mechanisms of cationic inorganic microparticle/polymer systems [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 197(1-3): 225-234.
- [14] Xiao H, Cezar N. Organo-modified cationic silica nanoparticles/anionic polymer as flocculants [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 267(2): 343-351.
- [15] Cezar N, Xiao H. Novel retention system based on (2,3-epoxypropyl) trimethylammonium chloride modified silica nanoparticles and anionic polymer[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(3): 539-545.
- [16] 胡健, 李静. 稀释水质量对纳米助留剂影响的试验研究[J]. 造纸科学与技术, 2003, 22(2): 20-22.  
Hu Jian, Li Jing. *Paper Science & Technology*, 2003, 22(2): 20-22.
- [17] 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[J]. 中国造纸学报, 2004, 19(1): 66-69.  
Wang Songlin, Liu Wenxia. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2004, 19(1): 66-69.
- [18] 祖彬, 夏新兴, 吴学栋, 等. 阳离子硅镁石微粒性能及其对纸料的助留效果[J]. 纸和造纸, 2008, 24(4): 37-39.  
Zu Bin, Xia Xinxing, Wu Xuedong, et al. *Paper and Paper Making*, 2008, 24(4): 37-39.
- [19] 王永忠, 裴继诚. 纳米碳酸钙的表面改性及其在造纸中的应用[J]. 天津造纸, 2008(1): 29-32.  
Wang Yongzhong, Pei Jicheng. *Tianjin Paper Making*, 2008(1): 29-32.
- [20] 尤鹏, 吕新莲, 杨飞, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 改性造纸涂料的性能及其流变行为[J]. 中国造纸, 2008, 27(11): 5-9.  
You Peng, Lu Xinlian, Yang Fei, et al. *China Pulp & Paper*, 2008, 27(11): 5-9.
- [21] 汪媛媛, 周国伟, 李世彤, 等. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的制备及其在造纸中的应用[J]. 中国造纸, 2005, 20(1): 208-212.  
Wang Yuanyuan, Zhou Guowei, Li Shitong, et al. *China Pulp & Paper*, 2005, 20(1): 208-212.
- [22] Schlosser H. Nano-disperse cellulose and nano-fibrillated cellulose - new products for paper and board manufacture and coating [J]. *International Paperworld IPW*, 2008(9): 41-44.
- [23] Fahmy. Tamer Y A, Mobarak F. Advanced nano-based manipulations of molasses in the cellulose and paper discipline: Introducing a master cheap environmentally safe retention aid and strength promoter in papermaking[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77(2): 316-319.
- [24] Ko S, Pekarovic J, Fleming P D. High performance nano-titania photocatalytic paper composite. Part I: Experimental design study for TiO<sub>2</sub> composite sheet using a natural zeolite microparticle system and its photocatalytic property [J]. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2010, 166(2): 127-131.
- [25] Ko S, Pekarovic J, Fleming P D. High performance nano-titania photocatalytic paper composite. Part II: Preparation and characterization of natural zeolite-based nano-titania composite sheets and study of their photocatalytic activity [J]. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2009, 164(3): 135-139.

(责任编辑 岳臣)

## ·学术动态·



## “第十三届全国非线性振动暨第十届全国非线性动力学和运动稳定性学术会议”征文

中国振动工程学会、中国力学学会将于 2011 年 3 月下旬在天津市召开“第十三届全国非线性振动暨第十届全国非线性动力学和运动稳定性学术会议”。

征文内容: 非线性振动, 非线性动力学及运动稳定性, 非线性控制理论及其应用, 随机非线性动力学, 非线性动力学中的现代数学方法, 非线性网络系统理论及应用, 分形、孤波理论及其应用, 机械、结构、航空、航天、交通、运输化工等工程技术领域中的非线性动力学问题, 物理学、化学、生命科学、信息科学和经济科学中的非线性动力学问题, 微/纳尺度系统的非线性动力学与控制, 基于非线性理论的故障诊断与在线监测, 多尺度非线性系统的复杂现象, 其他非线性振动、动力学与控制问题。

征文截止时间: 2011 年 1 月 1 日。

联系方式: 天津市南开区卫津路 92 号天津大学力学系(300072) 姜南, 电话: 022-27401099, 电子信箱: jiangnan@tju.edu.cn, 会议网站: www.cstam.org.cn。