

# 造纸白水中糖醛酸的存在对纸张性能的影响

杨秋林<sup>1-2</sup> 霍丹<sup>1-3\*</sup> 谢丹妮

(1. 天津科技大学天津市制浆造纸重点实验室, 天津 300457; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640; 3. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

## 摘要

化学机械浆在碱性过氧化氢漂白过程中会产生一定量的阴离子性物质(AGs)溶解于白水体系中, 其中最主要的为糖醛酸。文章杨木 CTMP 及 BCTMP 为原料, 主要研究糖醛酸对纸张物理性能的影响。为分析葡萄糖醛酸对纸张抄造及纸张性能的影响奠定一定基础。

**关键词:** 化机浆, 糖醛酸, 纸张性能

化学机械浆的制浆及漂白过程中, 会有大量的阴离子性物质产生。这些阴离子性物质主要包括糖醛酸、氧化木素、磺化木素以及树脂酸、脂肪酸等。其中糖醛酸是主要的阴离子性物质。这些阴离子性物质在造纸过程中不断富集, 不仅会对纸机的运行效率产生影响, 而且还会影响成纸的物理性能。研究表明, 纸张抄造过程中, 留着在纸浆中的 DCS(溶解与胶体物质)虽然可以提高白水体系的洁净度, 但却降低了纸张的物理性能与光学性能<sup>[1-5]</sup>。

Lindstrom 等<sup>[6]</sup>的研究表明, DCS 中的金属离子及胶体物质会降低纸张强度。Francis<sup>[2]</sup>对云杉 TMP 的研究指出, 随着浆水体系中 DCS 含量的增加, 纸张的裂断长和耐破指数随之降低, 松厚度和透气度相应提高, 同时, 胶体物质——对裂断长的影响高于溶解性物质。加入 DCS 抄造的纸张与用蒸馏水抄造的纸张, 其强度、紧度及白度都有不同程度的降低<sup>[6]</sup>。

制浆原料与方法不同, DCS 中的组成成分也不同, 溶于浆水体系中对纸页的物理性能的影响程度也不尽相同<sup>[6]</sup>。因此 DCS 中的不同组分对纸浆及纸张性能的影响也不同。但以往的研究主要集中在 DCS 混合物对纸张性能及湿部化学的影响, 对于 DCS 单一组分的影响研究较少。

论文研究了在杨木 CTMP 碱性过氧化氢漂白过程中产生的糖醛酸随白水进入抄纸过程后, 对成纸质量的影响。旨在为化机浆尤其是杨木 CTMP 的漂白及抄纸工艺奠定一定理论基础。

## 1 试验原料与方法

### 1.1 原料

杨木 CTMP、BCTMP, 取自山东华泰集团有限公司。

### 1.2 实验药品及仪器

D-(+)-半乳糖醛酸, 购自 Sigma-Aldrich 公司。

表 1.1 杨木 CTMP 和 BCTMP 浆的主要性能指标

性能	CTMP	BCTMP
1%NaOH 抽出物含量(%)	16.43	14.16
丙酮抽出物含量(%)	1.69	1.57
纸浆打浆度(°SR)	17.0	16.6
纤维的平均长度(Ln·mm <sup>-1</sup> )	0.344	0.491
纸浆白度(%ISO)	41.25	76.40
裂断长(km)	1.30	2.31

基金项目: 中科院可再生能源重点实验室开放基金(Y607ka1001); 中科院可再生能源重点实验室开放基金(Y607kb1001); 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室(201607)

\* 通讯作者: 杨秋林(1983-), 讲师; 联系人: 霍丹(1984-), 助理研究员, 电话: 18812680060, E-mail: danhuo223@tust.edu.cn。

D-葡萄糖醛酸, 购自 Alfa Aesar 公司。聚半乳糖醛酸, M.W. 为 25,000-50,000, 购自 Alfa Aesar 公司。

RK-3A 抄片器, 奥地利 PTI 公司; 180 耐破度测定仪, 瑞典 L&W 公司; SE-062 抗张力测定仪, 瑞典伊洛夫·汉森公司; 13505 耐折度测定仪, KAKL FRANK GMBH 公司; ELMENDORF 撕裂度测定仪, 美国 Thwing-Albert 仪器公司; 051 厚度仪, 瑞典 L&W 公司; PFI 磨浆机, 加拿大 KRK 公司; DDS-11A 电导率仪, 上海伟业仪器厂。

### 1.3 实验方法

#### (1) 纸浆的丙酮/正己烷抽提

取一定质量的杨木 CTMP 及 BCTMP, 采用丙酮/正己烷 (V/V: 9/1) 在热水浴中进行索氏抽提 12 h。抽提后的纸浆风干后保存在密封袋中平衡水分, 测定水分。并将抽提后的纸浆在 PFI 磨浆机中磨浆至相同打浆度 (一般 40 SR<sup>o</sup>)。

#### (2) 手抄片的抄造

抽提后的 CTMP 及 BCTMP 用蒸馏水进行充分洗涤, 使其滤液电导率小于 10  $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。向洗涤干净的纸浆中加入一定量的葡萄糖醛酸 (GlcA)、半乳糖醛酸 (GalA)、聚半乳糖醛酸 (poly-GalA), 加入量分

别为 0%、1%、2%、3%、4%、5%, 用蒸馏水调节浆浓为 0.8%, 然后在疏解机中疏解 5000 转, 在抄片器上进行抄纸, 定量为 60  $\text{g}\cdot(\text{m}^2)^{-1}$ 。

#### (3) 纸张物理性能测定

检测各手抄片的物理性能包括: 松厚度、撕裂度、裂断长、耐折度、耐破度。其中手抄片的抗张强度采用 SE-062 抗张力测定仪进行测定 (GB/T 453-1989); 耐破度采用 L&W 公司的 180 号耐破度测定仪进行测定 (GB/T 454-1989); 撕裂度的测定采用 ELMENDORF 撕裂度测定仪 (GB/T 455.1-1989)。

### 2.2 实验结果与讨论

#### 2.2.1 糖醛酸对纸张松厚度的影响

图 2.1 为糖醛酸包括葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸及聚半乳糖醛酸对杨木 CTMP 及 BCTMP 的松厚度的影响。结果显示, 几种糖醛酸模型物的加入, 都能使纸张的松厚度较未加入前略有增加。其中随聚半乳糖醛酸加入量的增加, 纸张松厚度呈现先增加后降低的趋势, 但仍较未加入前有所增加。松厚度的增加可能是因为糖醛酸为阴离子性物质, 其电荷斥力使纤维间的结合减弱, 从而使纸张的紧度降低, 松厚度增加。

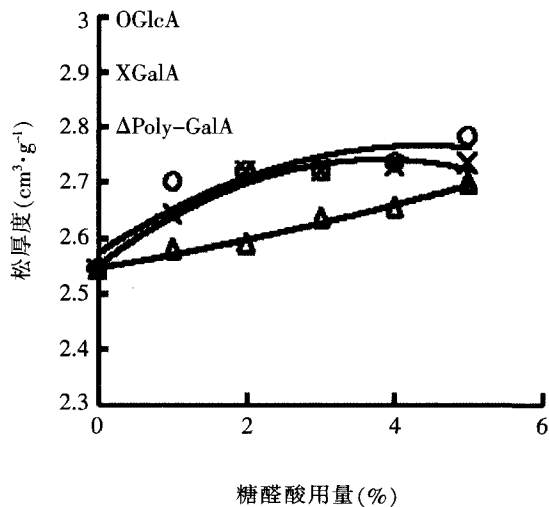


图 a CTMP

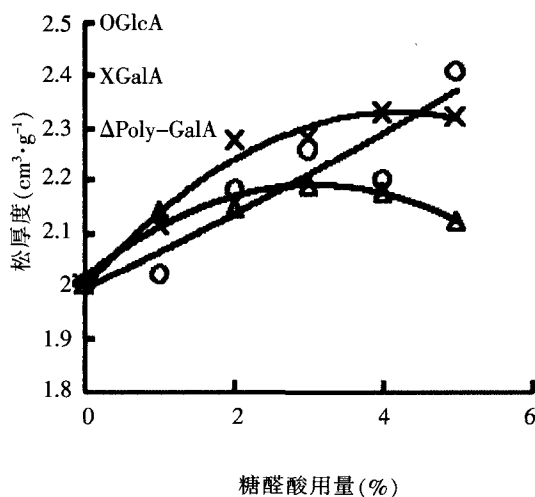


图 b BCTMP

图 2.1 糖醛酸对纸张松厚度的影响

#### 2.2.2 糖醛酸对纸张裂断长的影响

纸张裂断长即将单位抗张力换算成相当于纸张本身质量的长度。主要受纤维间结合力及纤维本身强度的影响。图 2.2 为各种糖醛酸模型物的加入对纸张裂断长的影响。结果显示, 各种糖醛酸模

型物的加入, 均使杨木 CTMP 及 BCTMP 手抄片的裂断长略微降低。与其纸张松厚度的影响结果相对应, 主要是因为电负性很强的糖醛酸使纤维间的结合力略有降低, 进而使抗张强度和裂断长相应降低。

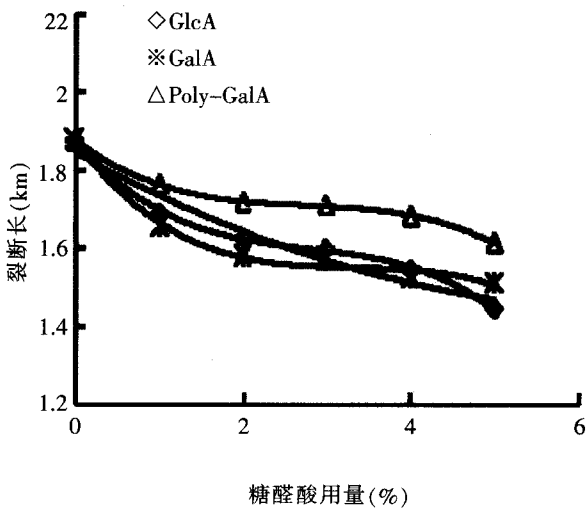


图 a CTMP

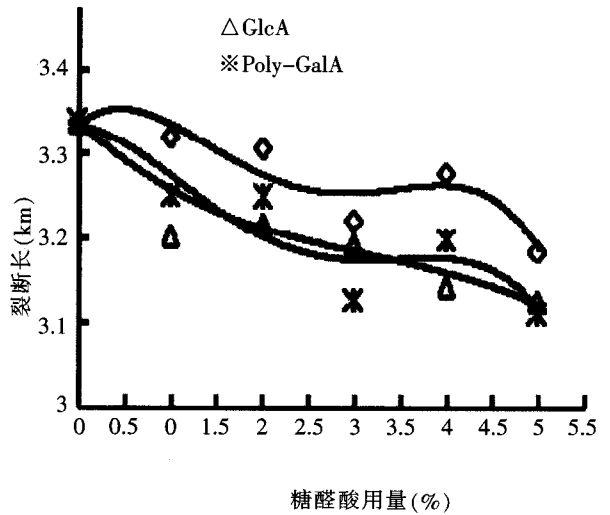


图 b BCTMP

图 2.2 糖醛酸对纸张裂断长的影响

### 2.2.3 糖醛酸对纸张撕裂度的影响

纸张撕裂强度即指撕开一定距离的纸张所需的力。决定纸张撕裂强度的影响因素主要是纤维形态即纤维长度、粗度等,其次是纤维间结合数目和结合强度等。图 2.3 为不同糖醛酸模型物对杨木 CTMP 及 BCTMP 撕裂强度的影响。结果表明,葡萄糖醛酸与半乳糖醛酸单体的加入能使纸张撕裂度略微增加,而聚半乳糖醛酸(聚合度为 25000-50000)的加

入却使纸张撕裂度有略微的降低。究其原因,可能是因为糖醛酸单体在纤维表面的吸附使其羧基含量增加,从而使纤维内部的负电荷密度、亲水性以及柔软性均得到提高,从而使纸张的撕裂强度略微增加<sup>[7]</sup>。而聚半乳糖醛酸即果胶,因其为颗粒状,主要是填充到纤维的空隙中,相应降低了纸张的孔隙度,从而使纸页撕裂度有所降低。

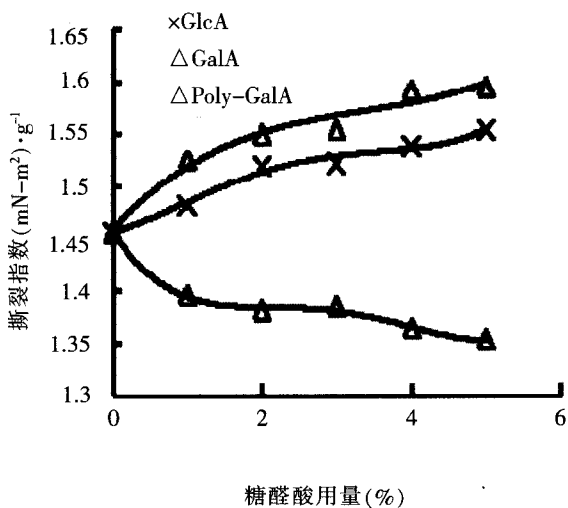


图 a CTMP

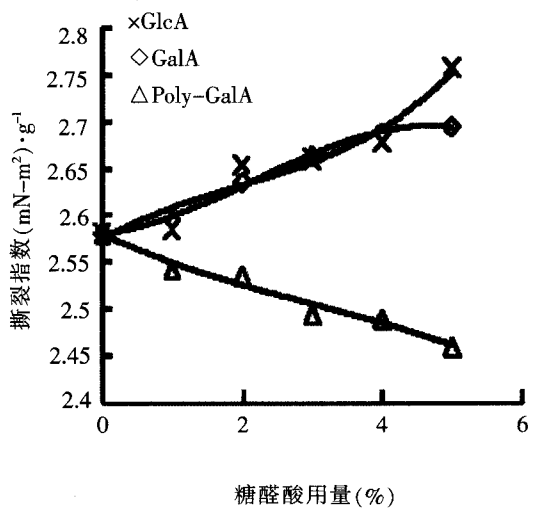


图 b BCTMP

图 2.3 糖醛酸对纸张撕裂指数的影响

### 2.2.4 糖醛酸对纸张耐破度的影响

纸张耐破度是指纸张能够承受的外力顶压的能力。其影响因素主要包括纤维长度和纤维间结合力，其中纤维间结合力对纸张耐破度的影响最大。图 2.4 为不同糖醛酸模型物对杨木 CTMP、BCTMP 抄造纸

张的耐破度的影响。结果表明，浆水体系中糖醛酸的加入使抄造纸张的耐破度均有不同程度的降低。与糖醛酸对纸张裂断长的影响相似，负电性的糖醛酸的加入降低了纤维间的结合，从而也使纸张耐破指数略有降低。

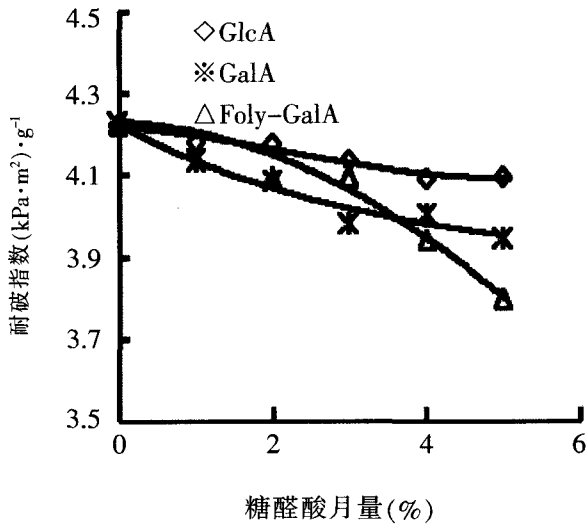


图 a CTMP

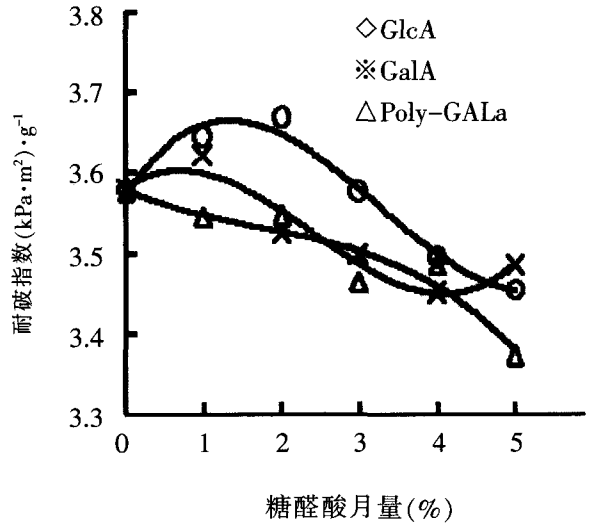


图 b BCTMP

图 2.4 糖醛酸对纸张耐破指数的影响

### 3 小结

(1) 浆水体系中糖醛酸的加入，都能使纸张的松厚度增加，紧度降低。

(2) 浆水体系中溶解性的糖醛酸能使纸张强度性能略有降低。随着浆水体系中糖醛酸含量的增加，纸张的裂断长和耐破度略有降低。而撕裂度随浆水体系中溶解性糖醛酸含量的增加略有增加，溶解性较低的聚半乳糖醛酸使撕裂度略有降低。总体而言，糖醛酸在浆水体系中的存在对纸张强度指标的影响不大。

#### 参考文献

[1] Mats R, Marie E, Helene S, et al. Effect of Mannanase and Lipase on the Properties of Colloidal Wood Extractives and their Interaction with Mechanical Pulp Fines [J]. Cellulose, 2002, 9: 127-137

[2] Francis D W, Ouchi M D. Effect of Dissolved and Colloidal Solids on Newsprint Properties[J]. JPPS, 2001, 27(9): 289-295

[3] Annikka M, Johanna B. Treatment of Mechanical Pulp and Process Waters with Lipase [J]. Nord Pulp Pap Res J, 2001, 16(2): 125-129

[4] Lindstrom T, Soremark C. and Westman L. The Influence on Paper Strength of Dissolved and Colloidal Substances in the White Water[J]. SvenskPapperstidn, 1977, 80(11): 341-345

[5] Wearing JT, Barrbe MC. The Effect of White Water Contamination on Newsprint Properties[J]. JPPS, 1985, 1(4): 113-121

[6] Zhang X, Beatson R P, Cai Y J. Accumulation of specific dissolved and colloidal substances during white water recycling affects paper properties [J]. J Pulp Pap Sci, 1999, 25(6): 206-208

[7] Sjostrom E, Janson J, Haglund P. The acidic groups in wood and pulp as measured by ion exchange[M]. Poly. Sci, 1965, Part C(11): 221