

# 漿紙技術雜誌

第六卷 第三期

2002 / 09

## 目 錄

---

### **總論**

蘇裕昌 抄紙系統中的界面電動現象及 Zeta 電位控制 ..... 1

### **研究論文**

王秀華 黃貞甄 SB 乳膠對輕塗紙性質之影響 ..... 15  
林曉洪 彭元興

### **技術論文**

楊宏遠 SBR 乳膠與紙塗佈加工的最近動向 ..... 25

### **技術新知**

陳忠輝 混合印刷系統之探討 — 傳統與數位印刷之結合 ..... 41

### **漿紙現況**

編輯部 歷年進口原料數量價格統計 ..... 55

# Journal of Pulp and Paper Technology

Volume 6, No.3

2002 / 09

## Table of Contents

---

### **Review Articles**

- Yu-Chang Su                      Electrokinetic Phenomenon and Zeta Potential Control in a Paper Making System..... 1

### **Technical Articles**

- Hsiu Hwa Wang                      Effect of Styrene-Butadiene Latex Conditions on the Properties of Light  
Jen Jen Huang                      Weight-Coated Paper..... 15  
Sheau Horng Lin  
Yuan-Shing Perng

### **Research Paper**

- Hong-Yuan Yang                      The Trends on SBR Latex and Paper Coating..... 25

### **New Developments**

- Chen, Jong-Huei                      Investigation on Hybrid Printing System—Combination of Conventional and  
Digital Printing..... 41

### **Pulps & Paper Affairs**

- Editorial Board                      Annual Trends of Raw Material's Prices ..... 55

# 抄紙系統中的界面電動現象及 Zeta 電位控制

蘇裕昌\*

## Electrokinetic Phenomenon and Zeta Potential Control in a Paper Making System

Yu-Chang Su\*

Colloidal particles, such as fines, fillers, and sizing etc. in papermaking system exhibit electrokinetic phenomenon that lead to charges on particles surfaces called zeta potential. The potential is related to the agglomeration and flocculation of the particles. Thus it impacts retention, white water treatment, paper quality, drainage characteristics, transport of stock, and pitch trouble directly. In order to raise retention and improve drainage, retention aids and other electrolytes are often used to control particle charges. Zeta potential is a critical factor in controlling colloidal particle behavior and it is receiving due recognition by researchers and mill personnel. Adequate control of the particle charge properties could improve productivity, product quality, resource use and environment.

### 一、緒言

抄紙系統中除大部分為纖維外另外含有多量的微細纖維、填料、上膠劑等微細粒子，由於這種膠羽粒子（Colloidal particles）在系統中的界面電子動力學現象（Electrokinetic phenomenon）會使粒子表面荷電，而使粒子表面有 Zeta 電位之形成，這種 Zeta 電位與粒子間的凝集及凝聚有關，不僅與原材料的留存有關而且與白水處理、紙質改良、濾水性改善、漿液的輸送、樹脂障礙的形成均有直接的相關（田中浩雄, 1998）、（Wintwers, 1998）、（山田博, 1987, 1988）。為了提升抄紙機留存、改善濾水性及使微細粒子與長纖維結合而留存於紙上常使用留存助劑及其他電解質用以控制各成分之表面電位等手法，促使微粒子間或

與長纖維間產生凝聚、或使其凝聚體粗大化而留存於紙上。Zeta 電位對這種微細粒子的舉動關係很大，且為重要的影響因子，已經廣為造紙研究人員及現場技術人員所重視，並有相當多的應用。如果控制得當除了達到生產性的提升製品品質的維持改善外，對資源的有效利用及環境對策均有正面的提升效果（蘇裕昌, 1999a, 1999b, 2001）。

### 二、界面電動（Electrokinetics）現象與 Zeta 電位的基礎與原理

#### （一）粒子荷電的形成起因

膠羽性物質在水溶液會呈荷電的現象是眾所周知之事實，漿液中各種成分主要藉由溶解或分散等物

理作用，逐漸使粒子（或成分）微細化，而呈膠羽性粒子（Colloidal Particles），俟呈膠羽狀粒子大小為 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 左右時，此等微細粒子除了接受了物理性作用外，也會同時接受了化學作用，而使膠羽性粒子顯現出的各種特性如布朗運動（Brownian movement）、Kendall effect現象及粒子表面帶電等（山田博,1988）（田中浩雄,1998）。微粒子表面荷（帶）電主要的原因是水本身的影響，或由於溶解於水微量的電解質間的相互作用而在粒子表面上產生了變化。此種帶電之現象在水中分散系統常發生，與粒子的分散與凝聚有相當密切的關係。粒子表面荷電的機制主要有（1）粒子中離子性官能基的離子化。（2）粒子上離子的吸著（ $[\text{H}]^+$  or  $[\text{OH}]^-$ 等）。（3）填料粒子結晶格子之內部缺陷。（4）構成結晶的離子的部分分解離等。例如漿料中主成分的纖維素纖維本身具有微量的羧基（-COOH）及殘存半纖維素或木質素的游離基等，在水中的解離而產生荷電的現象，及由於離子如 $[\text{H}]^+$ 、 $[\text{OH}]^-$ 等的吸附或由於其他離子的吸著，而使纖維素表面呈荷電之現象。填料粒子如高林土為板狀之結晶，板狀的層間，由於同質的置換使結晶格子產生缺陷，缺少正的原子價而帶負電，而且邊緣部分在酸性下帶正電。另外由於 $[\text{H}]^+$ 離子的吸著，或構成結晶的離子 $[\text{OH}]^-$ 的部分分解離，再加上分散填料粒子時添加的分散劑之陰離子吸附，而使高林土粒子表面帶電而呈負的電荷。

## （二）電氣二重層的生成與性質

由電氣中和的原理可知道一個均勻分散系統中所含的正離子與負離子的量是相等的，例如燒杯中食鹽水中的有 $[\text{H}]^+$ 離子、 $[\text{OH}]^-$ 離子、 $[\text{Na}]^+$ 離子、 $[\text{Cl}]^-$ 離子等的存在，正離子的數目（ $[\text{H}]^+ + [\text{Na}]^+$ ）與負離子（ $[\text{OH}]^- + [\text{Cl}]^-$ ）的數目是相等的。製漿造紙工程所用大量的用水中或漿料中含有多量來自其他製程的溶解物質如： $\text{NaOH}$ ， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ， $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ， $\text{CaCO}_3$ ， $\text{NaOCl}$ 及高分子藥劑等。另外尚有來

自填料或製造機械等的表面溶出之陽離子，其中陽離子數會等於陰離子數。但是系統水中尚有許多以自然方式存在的纖維、填料等固體粒子等，此等固體粒子與水接觸時由於各種原因如官能基的解離（離子化）等，表面呈帶電之現象，一般呈負電。均勻系統中全體的正（ $\oplus$ ）離子量與負（ $\ominus$ ）離子量相等，為了中和粒子表面的陰離子，陽離子因此被吸引。更由於離子的熱運動及靜電力的平衡，陽離子沒有完全被結合，而呈像空氣包圍地球表面的樣子，近粒子表面處較濃，而漸漸的變薄的分佈（圖1）。陰離子也會因熱運動而被陽離子吸引，而在表面附近存在，但其分佈與陽離子相反，在粒子表面附近較薄而漸漸變濃，在無限遠處陽離子與陰離子處數目相等。如此在粒子表面附近陽離子與陰離子濃度不等的分佈狀態稱之為界面電氣二重層或擴散電氣二重層。圖2為各種電氣二重層的模式圖及其用時發生的電位變化之發展順序（山田博, 1987）、（Scott, 1996）

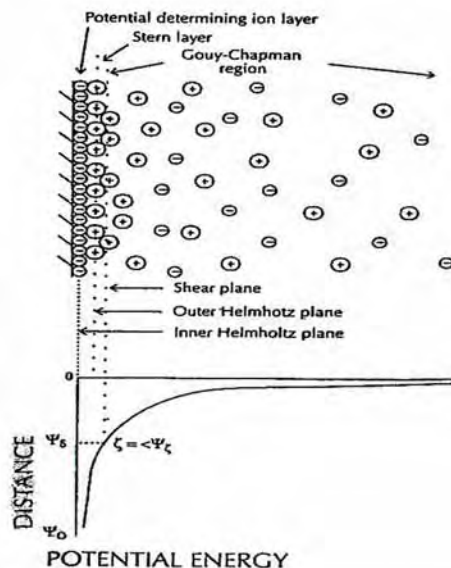


圖1、微粒子在膠羽懸浮液之分佈圖

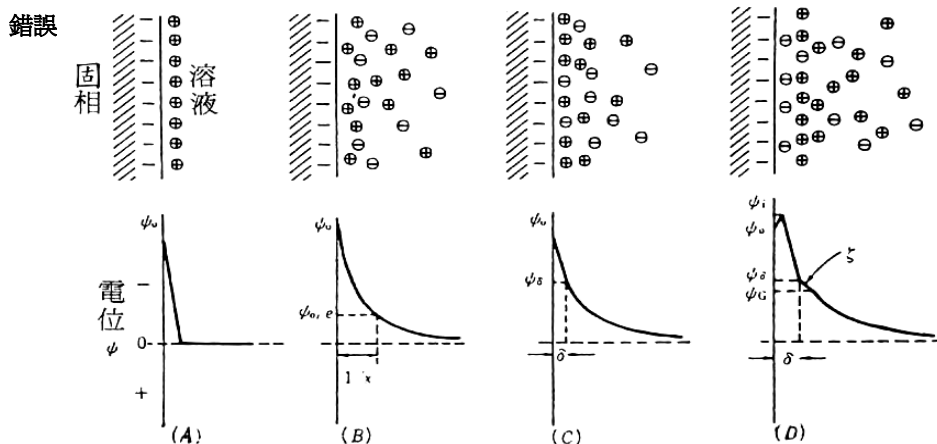


圖 2、各種電氣二重層之橫式圖 (山田博, 1987)

(A)Helmholtz 二重層 (B) Gouy-Chapman 二重層 (C) Stern 二重層 (D) Grahame 二重層

### (三) 界面電動現象及 Zeta 電位

界面電動現象是指在二相的界面上加入平行的電場，二相之間因此產生相對的運動，而使二相間產生電位差的現象。此種現象可以用不同的方法來測定之，如電氣滲透、流動電位、電氣泳動及沉降電位等。(蘇裕昌, 1999a) 造紙系統是一個含有纖維素及填料等的一分散系統，可稱為一膠凝性物質分散系 (Colloidal Disperse System)，抄紙工程即是利用此等物質的分散與凝聚而進行抄紙的作業，因此必須對其電動現象有充分的了解。在一分散系中分散粒子的界面的大小、形狀均會改變，改變界面的性質因而改變整個分散系的性質。例如在系統中加入界面活性劑或電解質等則各種粒子的界面性質因而隨之改變，而使界面力變化，因而改變了系統之安定性，界面力變化愈大時膠凝粒子與溶劑之相互作用則更大，這種相互作用會使粒子表面的官能基產生解離，或吸著溶於水中的微量離子，甚至與水分子產生氫鍵結合。這樣的相互作用促使粒子表面產生變化而帶電，並與流體之間產生電位差。更為了中和荷電粒子周圍由於離子吸附，粒子的表面由於布朗熱運動及靜電力的平衡系此

平衡中的電荷分佈與溶液中的電荷分佈完全不同。所謂電氣二重層 (Electrical double layer) 如文字所言，分為二層，其中一層是由同數的配對離子藉由凡得瓦稱力緊密的結合形成一固定層 (Stern layer)。固定層外側有另外一層為成對離子及其他離子的疏鬆離子層，一般稱之擴散層 (Diffuse layer)，固定層與擴散層之間一界面之滑動面。在電場的刺激下，粒子在溶液中移動的速度與粒子在滑動面的電位成比例，此滑動面上的電位定義為 Zeta 電位。紙料中微細粒子 Zeta 電位受系統中共存的鹽類或 pH 的影響。例如白水鹽類存在時其表面電位可能低至 -10mv 以下。為了預測及控制膠羽的凝集、分散，必須了解粒子表面的荷電情形及荷電密度，表 1 顯示 Zeta 電位與系統中白水安定性之關係。但事實上要測定膠羽粒子表面的荷電但不可能的，因此測定此滑動面之電子化學 (Electrochemical Potential) 電位 (宮西孝則, 1998)、(日比野良彥, 1999)、(田中浩雄, 1998)、(Scott, 1996)。

表 1、Zeta 電位與紙料漿液安定性之關係

安定特性	Zeta 電位(mV)
強凝聚	+5 ~ -5
高度不安定	-10 ~ -30
中度不安定	-31 ~ -40
安定性佳	-41 ~ -60
安定性特佳	-60 以下

#### (四) Zeta 電位的測定

測量 Zeta 電位可間接了解粒子表面的荷電之情形(如荷電密度)。在一膠羽懸浮液中,即流體介質荷電的淨值為零,懸浮粒子均有帶電。因此在粒子表面產生了電位(差)(Electrical Potential),隨著進入介質的距離而有衰減之現象。這種在粒子表面電位差無法直接量取,但可以離表面某個距離下量得。當膠羽懸浮液放入所用的電場(Electric Field)下,帶電的粒子會往相反電極移動。Zeta 電位測定的理論根據是依據圖 1 所示與液體接觸的表面所形成的電性二重層(Electrical double layer),如造紙原料之主體紙漿纖維與填料表面在水中帶有負電,在這些帶負電的粒子表面上有相對荷電,及正電的粒子吸著在其上而形成界面二重層。懸浮粒子表面被同數的配對離子藉由凡得瓦爾力緊密的結合形成一固定的層稱之 Stern 層(Stern layer)。距離較遠的一部分稱之 Gouy-Chapman 層,一般稱之為擴散層。固體的表面電位為  $\psi_0$ , 固定層的電位為  $\psi_z$ , 有一剪力的滑動面會在 Stern 層的界面形成,因此介於 Stern 層與溶液擴散層滑動的電位稱之為電位差(Electrical potential),此處之電位稱之  $\zeta$  電位(Zeta Potential),同樣帶負電的二粒子間由於靜電斥力其絕對值愈大則愈不易凝聚而形成一分散系。相反的帶不同電荷的粒子間會由於荷電的中和粒子間的斥力變小而產生凝聚。Zeta 電位的測定法有電氣滲透法(Electro osmosis)、電氣泳動法(Electrophoresis)、流動電位法(Streaming Potential)、電性沉降法

(Sedimentation Potential)等。最近市面上已有自動測出 pH、電導度、溫度以電腦控制在線上直接測試之儀器。Zeta 電位不但在定量上與粒子表面的淨荷電有關,將其他因子維持不變,表面電位的變化則 Zeta 電位會隨著變化(Scott, 1996)。

### 三、紙料成分的 Zeta 電位

抄紙系統中的纖維大小自  $0.1 \mu\text{m}$ ~ $4,000 \mu\text{m}$ (長度)其分佈範圍較為寬廣,一般即使在同一系統中長纖維與微細纖維的 Zeta 電位測定值不同的情況是常有的事,此原因可以推論為兩者的表面的化學組成的不同所導致。長纖維採用流動電位法(Streaming current dection),微細纖維採用電氣泳動法(Electrophoretic mobility)測定,兩者的表面組成若是相同理論上兩者會顯示相同的 Zeta 電位,不同的原因可推為不同方法之測定誤差(圖 3)(宮西孝則,1998)。即使採用同一方法測定時,微細粒子顯示有較高值,相反的大粒子的移動度及 Zeta 電位值較小(表 2)。15-50 網目之粒子其移動度( $\mu\text{E}$ )在-20 左右,粒子變大時則其移動度急遂下降,而顯示有較高的 Zeta 電位。

錯誤!

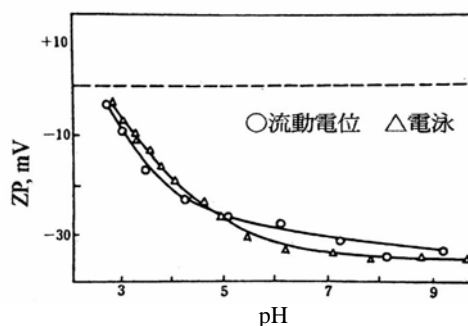


圖 3、纖維與纖維的 ZP-pH 曲線,流動電位法與電泳法的比較

表 2、不同粒度粒子的移動度 (山田博, 1988)

試 樣 (mesh)	比電導度 ( $\mu \Omega^{-1}$ )	移動度 $\mu E$ ( $\mu m/sec/v/cm$ )
8	3.9	-16.3
5	3.1	-20.1
30	4.3	-21.7
50	4.4	-18.7
80	3.6	-12.5
200	3.0	-8.6
500	14.9	-2.0

表 3、粒子大小與移動度、ZP 的關係 (山田博, 1988)

粒子的大小	移動度 $Mm/sec/cm$ ( $\mu m/sec/v/cm$ )		ZP 值	修正後 ZP 值
	平均	標準偏差	mv	mv
<b>BKP</b>				
小	-1.13	0.21	-14.5	-16.1
中	-1.56	0.29	-20.0	-20.6
大	-2.05	0.54	-26.3	-26.8
<b>機械漿</b>				
小	-1.20	0.14	-15.4	-17.1
中	-1.40	0.14	-18.0	-18.6
大	-2.00	0.53	-25.6	-26.1

纖維素纖維中羧基 (-COOH) 大量存在於半纖維素上, 顯示半纖維素其為纖維荷電為重要來源。其實只要纖維素纖維表面含有 0.03~0.04% 的羧基存在, 即會有充分的荷電。一般紙漿 (SP) 中羧基的含量為 5~10 meq/100g 紙漿, 未漂漿中含有來自於木質素的酚基 (Phenolic group), 機械漿如 CTMP 另外含有其他來自蒸解藥品的磺酸基 (Sulfonic acid group) 等。除了磺酸基外其他的官能基在水溶液中能在全 pH 領域中完全離子化外, 其他在纖維上之各帶電官能基在微酸性下帶陰電性, 且在不同的 pH 下有不同的離子化度 (圖 5)。在正常的抄紙條件下糖醇的羥基 (OH

(一) 纖維及微細纖維的 Zeta (表面) 電位 (山田博, 1988)

纖維素纖維的 Zeta 電位隨樹種、蒸解法、夾雜物、打漿、結晶度及 pH 等因子而變。即使上述條件均相同之紙漿經脫水、乾燥之漿板與直接供應紙廠應用之漿料, 其 Zeta 電位不同, 其主要原因是在抄製漿板時部分夾雜誤會被除去, 因此其電位有某些程度之差異。打漿與否會影響 Zeta 電位, 經打漿後之漿料, 微細纖維增加, 且表面積變大而導致羧基含量之增加。圖 4 為 LBKP 經打漿後 Zeta 電會往負的方向移動。

基) 不會解離而產生荷電。而纖維或細纖維上的羧基及酚基等在酸性  $pH < 2.7$  下其並無表面荷電之現象 (Scott, 1996b)。

宮西氏 (1998) 探討 Alum 在不同漿料中對荷電影響調查結果, 即在各種紙漿中添加硫酸鋁測定到達等電點 (Zeta 電位 = 0) 所需硫酸鋁量之多寡, 得知各種漿料之 Zeta 電位。圖 6 顯示 TMP 所需硫酸鋁量為最大, 其次為 DIP 而以 SBKP 為最小, 其主要原因為化學漿中木質素與半纖維素含有量最少, 且機械漿不但有大量半纖維素的存在, 而且在磨碎時樹脂酸或脂肪酸會隨之流出。

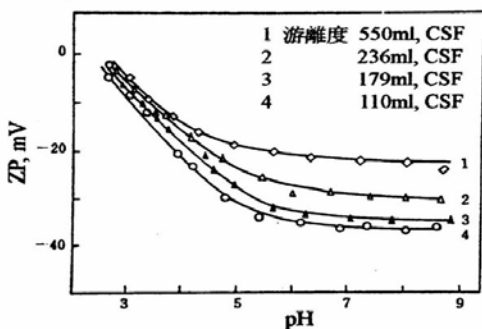


圖 4、纖維素纖維的 ZP 及打漿對 ZP 的影響 (山田博, 1987)

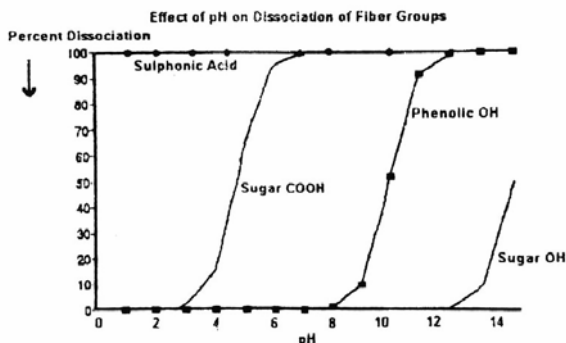


圖 5、pH 對羧基、酚基磺酸等的離子化的影 (Scott, 1996b)

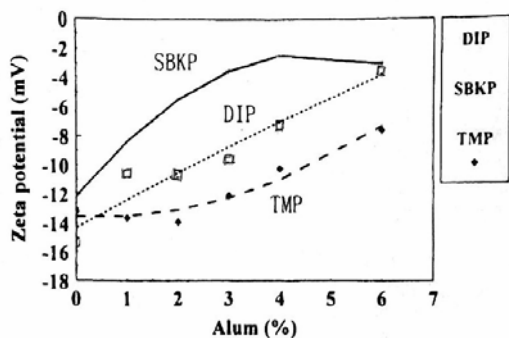


圖 6、硫酸鋁添加對 TMP, SBKP 及 DIP Zeta 電位之影響(宮西孝則, 1998)

(二) 填料及顏料的 Zeta 電位

無機顏料如白土在結晶格子上進行同晶形 (Isomorphous) 離子置換，會致使荷電不均而呈荷 (帶) 電現象，白土為雙離子性帶有陰電也帶陽電，由於 pH 及條件不同，如在酸性條件下結晶體邊緣帶陽電，而表面則帶陰電。其他的填料則會因離子的吸附而產生表面電位。表 4 為數種礦物填料表面的 Zeta 電位。另外也可利用化學處理漿能導致強表面帶電之化學物質在填料表面處理的方法使其帶電，如近來有利用此法將碳酸鈣或白土處理使其帶陽電以改善其留存。

四、Zeta 電位的控制及留存

(一) Zeta 電位對凝聚的影響

造紙工程中脫水、凝聚助劑等的功能作用主要可分①荷電中和，② 在粒子表面的塊狀吸著，③ 粒子間的架橋反應等。荷電中和能減少粒子間的斥力，使粒子能較易的接近，而較易形成瓦得瓦爾力的吸引力。使固相微粒子之殘留荷電盡量接近於零，因此再完全中和時 (Zeta 電位=0) 時有最佳的效果。另外粒子表面的塊狀吸著及陽性助劑部份的吸附在固相上，最佳的條件是在中和以前達到，雖不與 Zeta 電位=0 對應，但也是藉由控制粒子表面的 Zeta 電位而達成 (蘇裕昌, 2001)。

(二) Zeta 電位的控制與留存

為了抄製不同物理性質的特定紙張需要使用不同的漿料及添加劑，為了達到在紙張上所表現的性質或達到操作抄紙效率如留存、濾水等目的，使紙料間各粒子間的有適當相互作用，常借助 Zeta 電位的控制，Zeta 電位可以決定粒子間的電位相互作用，無論在陰陽荷電，同樣的在高值時；因粒子間的斥力抑制粒子的凝聚。降低荷電值使其接近零則粒子間產生凝聚。Zeta 電位的控制尚可在廢水處理系統也扮演重要的控制角色。



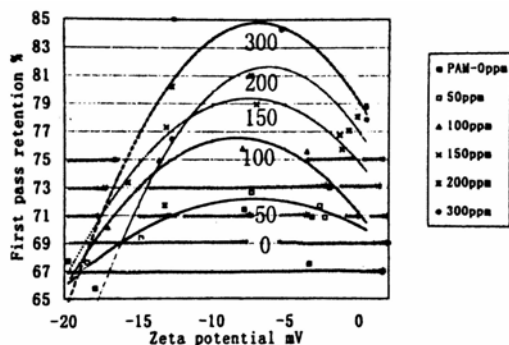


圖 7、Zeta 電位與一次留存之相關 (宮西孝則,

在紙廠中量測 Zeta 電位之用途有二，當抄紙機操作狀況良好時紀錄各部分 Zeta 電位的分布，當問題發生可比較正常時之電位分佈而得到適當之判斷及對策。濕端製程各部 Zeta 電位之檢測而得到各階段之改善。製程中原料的改變可立即由調整添加劑得到 Zeta 電位控制，而使製程得到穩定的操作及性質均勻的產品。以膠羽化學所衍生的改善方法即留存助劑的添加改善一次留存的方法。在添加陽離子性高分子後添加陰離子性微粒子之留存系統即使在高抄速抄紙時也能不損交織之狀況下達成提升留存之效果。藥品添加的手法除了如何迅速地、正確的將抄紙原料中膠羽之表面荷電測定出來，因此最近有先進國家工廠裝設機上測量表面電位、濾水度、凝集程度之測量設備控制膠羽的表面荷電、探討如何發揮最大留存及濾水效果的添加條件。圖 7 為抄紙系中粒子 Zeta 電位的控制對一次留存的改善效果。圖 8 為留存助劑的添加調整控制系統中微粒子之 Zeta 電位後留存之改善效果。

### (三) Zeta 電位與陽離子需求之監測

Zeta 電位是粒子表面荷電密度的一個間接指標，僅是一粒子表面的淨荷電的定量。陽離子需求則是一定量紙料中的纖維及各種微細粒子表面荷電的總合，藉由已之荷量高分子電解質滴定出來的結果。兩者均是與粒子的電氣化學二重層有關，但其特性不

完全相同。但 Zeta 電位顯示粒子表面二個界面的特性，隨環境的變化微粒子或電氣動電之性質。陽離子需求量是溶解高分子及全系統中各種粒子荷電的總和。二種漿料可能有相同的陽離子需求，但 Zeta 電位不等。例如圖 9 中 A 漿料有高表面面積及低荷電纖維微細纖維及陰離子垃圾。而 B 漿料中只有低表面面積、高電荷之纖維。相對的二種漿料有相同的 Zeta 電位但不同之陽離子需求量。亦可能二種漿料有相同的 Zeta 電位但非常不一樣的陽離子需求。如 C 漿料有高表面面積與低荷電的纖維、微細纖維及陰離子垃圾。而 D 漿料則僅有低表面面積低荷電的纖維 (Brouwer, 1991)。

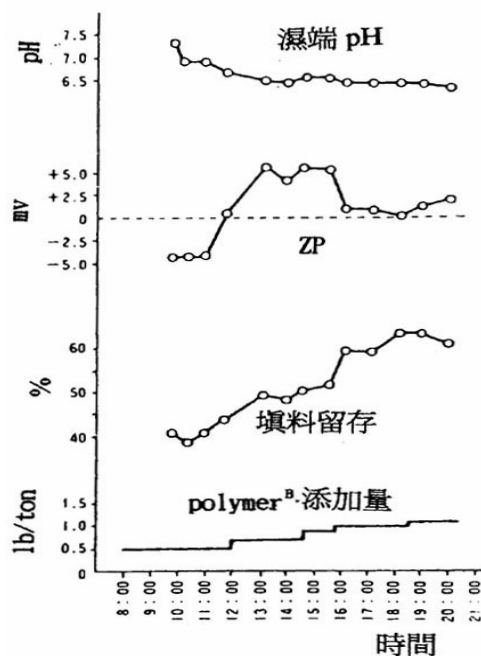


圖 8、留存助劑對留存及 Zeta 電位的影響 (紙パ  
ルプ技術タイムス編輯部, 1998)

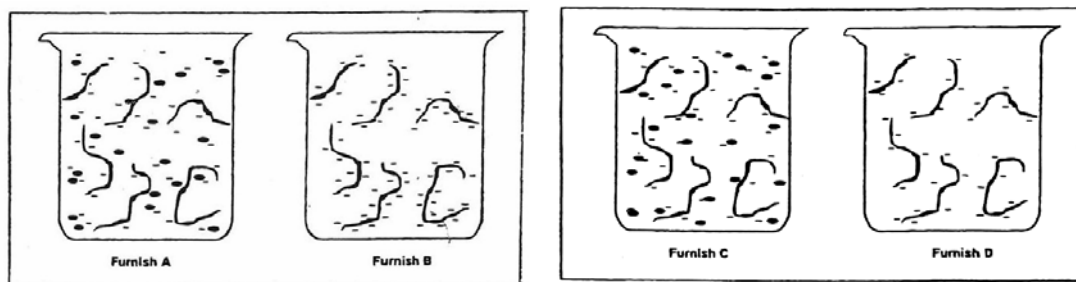


圖 9、A、B 二種漿料有類似的陽離子需求，但有不同之 Zeta 電位，A 漿料有表面荷量少的細纖維及陰離子垃圾，而 B 漿則僅有高荷電小表面面積的纖維。C、D 二種漿料有相似的 Zeta 電位，但有非常不同之陽離子需求。C 漿料有高表面面積與電荷纖維、微細纖維及陰離子垃圾。D 漿料僅有低表面面積，低電荷纖維。(Patton and Lee, 1993)

因此在濕端控制上如果只是單獨量取漿料 Zeta 電位或陽離子需求一項均無法達到理想之控制，必須兩者控制才可達到減低藥品使用量，提升一次留存、提升紙機操作效率等 (Patton and Lee, 1993)，圖 10 以 100% 廢紙紙漿抄製紙張時，以 Zeta 電位及陽離子需求控制時留存率與白水中 COD 變化之情形 (紙パルプ技術タイムス編輯部, 1998)。一般紙廠在對提升 First-pass Retention (FPR) 所需的條件有幾個主要控制原則 (1) 控制 Zeta 電位趨近於零，也使離子需求量

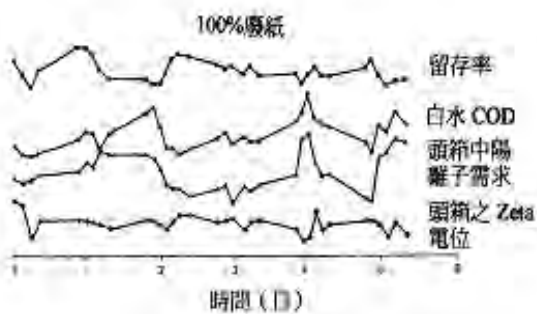


圖 10、留存率化學需氧量、陽離子需求量與 Zeta 電位的相關關係。(紙パルプ技術タイムス編輯部)

趨近於零。(2) 採用高分子量低荷電密度的留存助劑，而且被證明提升留存有效 (Linhart et al, 1987)。

纖維及大多數的填料在其表面上均帶負電，為了達到這種物質的表面電位等於零，必須添加陽離子化合物去中和此等粒子的表面荷電 (紙パルプ技術タイムス編輯部, 1998)。這種中和的方法似乎是去除陰離子垃圾的最好的方法，但事先必須對液中陰離子的量進行定量，一般採用膠羽滴定法，在紙料中加入過量的陽離子化合物，再共用陰離子高分子化合物 PVSK 滴定之，當粒子的表面電位達到零，計算中和所需之陽離子量，即為陽離子需求量。

以膠羽化學所衍生的改善方法即留存助劑的添加改善一次留存的方法。再添加陽離子性高分子後添加陰離子性微粒子之留存系統即使在高抄速抄紙時也能在不損交織之狀況下達成提升留存之效果。藥品添加的手法除了如何迅速地、正確的將抄紙原料中膠羽之表面荷電測定出來，因此最近有先進國家工廠裝設機上測量表面電位、濾水度、凝集程度之測量設備控制膠羽的表面荷電，探討如何發揮最大留存及濾水效果的添加條件 (Miyaniishi, 1998)、(日比野, 1999)。

造紙過程主要是噴灑低濃度的紙料在移動抄網上以形成由纖維及其他固體原料所形成紙匹。其中包含兩種主要的力對留存有很大的影響即為①系統中的剪力 (shear force) 會影響粒子或微細纖維的留存。②化學結合 (chemical force) 藉由促進小粒子與纖維或小粒子間產生凝聚而達到提升留存。理論上，粒子再表面電位接近零時能得到最大的凝聚。Brower (1991) 等在實驗室的結果證實其結果與此理一致。雖然在多種造紙系統中不能全部與此理論相符合，主要是由於系統中的剪力，由於荷電中和產生的凝聚，不會較由高分子架橋所產生的凝聚有效率。

當 Zeta 電位接近於零並不保證此條件為最佳條件，得到低留存隻原因可以推論是由於加入之陽離性高分子在中和陰離子垃圾前與纖維或填料先行反應，而不能得到高的留存。

#### (四) 抄紙機濕端 Zeta 電位的控制實例

低速長網抄紙機的一次留存與紙張的交織呈負相關，一次留存高則交織差，而留存低則紙張顯示有較佳的交織。影響一次留存之操作因子主要為 Zeta 電位，Zeta 電位在接近等電點處，膠羽粒子間的斥力變小，而在微細纖維與長纖維間、填料與纖維間等形成微凝聚體 (microfloc)。低速長網抄紙機之網部上之微干擾 (microturbulence) 極為平穩因而極易形成大的凝聚體 (macrofloc)，微凝聚體不會影響交織，但大凝聚體則使交織變差。留存助劑主要是利用膠羽化學的方法來改善一次留存。常用的留存系統之一，添加陽離子性高分子後再行添加陰離子性高分子，即使是高速抄紙也會維持高留存並且不損紙張之交織。但是含有多量陰離子垃圾 (anionic trash) 的抄紙原則無法得到良好的濕端控制。一般控制一次留存主要控制因子是造紙原料的表面電位即 Zeta 電位，但目前缺乏正確、迅速量測微粒子表面電位的機上設備。日本製紙嘗試在抄紙機上裝設能機上測定漿料成分、表面電位 (Zeta 電位)、滲水性、凝集度的機上

設備，控制膠羽粒子的表面電位，檢討能發揮最大留存、滲水性的條件。一般 Zeta 電位測定是將電子泳動法或流動電位法之紙料經過濾後微細粒子之成分則進入測定室 (cell) 後將測定室通電使帶電微粒子移動，藉由計測微粒子的移動速度計算粒子的 Zeta 電位。當此法均為機外測定，自取樣、測定為止，基於需要人力，不只需費時、測試頻度有限、無法即時對應抄紙機的變化。

機上測定設備是採用流動電位的測定原理，首先將紙料通過抄網，在抄網上形成紙匹，接著加壓使白水通過紙匹，計測紙匹兩側所發生的流動電位代入 Helemtz- Smoluchowski 公式 (如下式) 求出紙料的表面電位。

$$\xi = 4 \frac{U}{P} \left( \frac{\kappa}{\eta} \right)$$
 其中  $\xi$  : Zeta 電位， $\kappa$  : 電導度， $U$  : 誘電率， $\eta$  : 粘度， $P$  : 流動電位， $P$  : 壓力。

線上測定 Zeta 電位的設備之例子的文獻有幾件 (宮西, 1998)、(田中浩雄, 1998)，但測定值與電泳法的測定值差異很大，而且紙料容易阻塞網目，無法長時間使用。針對以上諸缺點日本製紙公司設計出如圖 11 的量測紙料 Zeta 電位的設備，其量測結果顯示由上述線上流動電位與線外電泳法測定之測定值在 Zeta 電位-10mv 以上之範圍則兩法一致，但在-10mv 以下之範圍則電泳法有較低值 (圖 12)。在測定 Zeta 電位後量測通過紙匹的水分的液位，計算單位時間內所過濾的濾液量，評估其滲水性。有關評估凝聚度則利用纖維素纖維或糖等結晶性物質通過平面偏光時評估偏光面的變化之性質評估膠羽性物質的凝聚的程度。圖 13 為偏光面變化 (即旋光 depolarized light) 與沒有變化的光 (即透過光) 量的強度比值。利用此比值與旋光度或透過光的強度量比例測定凝聚程度的大小，凝集愈大則透過光有上升之現象，因而比值愈小顯示凝集現象的發生 (宮西孝則, 1998)。抄紙機濕端的控制主要的目的為留存的提升，滲水度及交

織的改善，在抄紙機機上測定凝集的程度，由於幫浦、篩網、網部等脫水要件均受流體力學的影響。以靜態試驗設備均無法預測紙機上切實的凝集程度，採用上述之設計利用進行動態的凝集試驗。圖 7 為使用 DDJ 測定在不同 Zeta 電位下（以不同 C-PAM 的添加量變化其 Zeta 電位）微細纖維留存之結果，顯示 Zeta 電位在 -10mv~5mv 的範圍下有最大留存。假使電荷完全中和，即膠羽或纖維表面電荷量等於零時，陽離子性 PAM 沒有投錨之位置，可能會影響添加劑或微細纖維的留存。

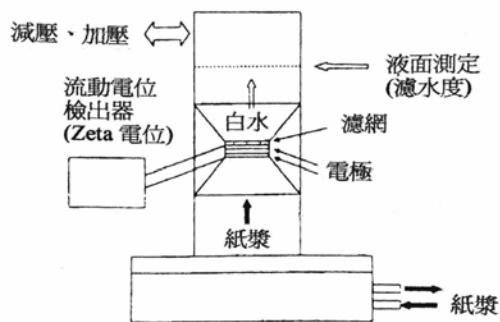


圖 11、Zeta 電位及濾水度測定設備  
(宮西孝則, 1998)

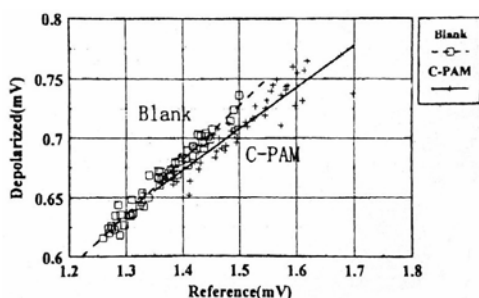


圖 13、偏極光及參考光之相關  
(宮西孝則, 1998)

圖 14 為在紙機上分別順次添加各種陽離子，陽性澱粉、陽離子性 PAM、Bentonte 等對 Zeta 電位之影響機上監控 Zeta 電位之情形，添加陽性澱粉組顯示有較高之 Zeta 電位（更趨近於），即預先以陽性澱粉去除系統中之陰離子垃圾因而有較低的 Zeta 電位。線上 Zeta 電位與凝聚的相關可由線上凝聚監測，顯示添加陽性澱粉組可預先去除影響凝聚的陰離子垃圾而有較佳的凝集效果（圖 15）（Miyanishi et al; 1990）、（Miyanishi, 1993）。

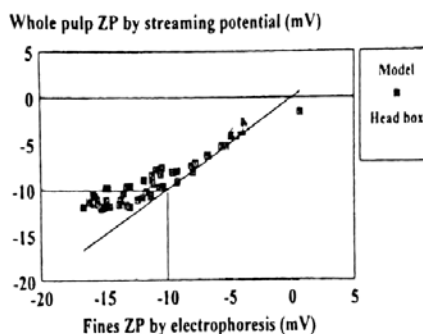


圖 12、電氣泳動法及流動電位法之相關測定值  
(宮西孝則, 1998)

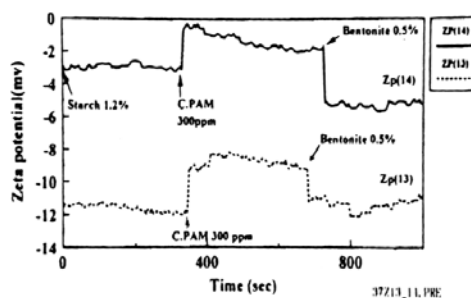


圖 14、抄造道林紙添加陽性澱粉、C-PAM、Bentanite 後，Zeta 電位的變化（宮西孝則, 1998）

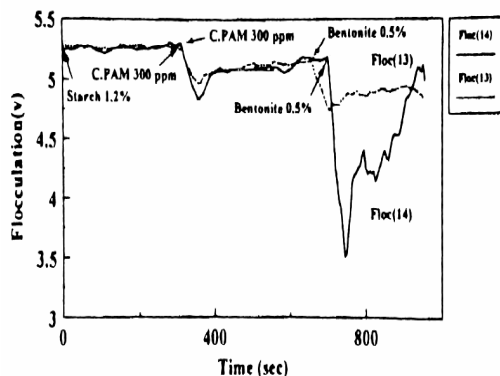


圖 15、調整 Zeta 電位變化對凝聚之影響  
(宮西孝則, 1998)

在監測 Zeta 電位與微粒子的凝集以外同時測定濾水性，探討 Zeta 電位對凝集及濾水性的影響。圖 16 顯示在使用化學紙漿（高級道林紙）抄製時在不同的 Zeta 電位下控制添加不同電解質，抄紙系統的凝集及濾水性之變化情形。在案例 5 中顯示單一高分子（C-PAM）系統，Zeta 電位控制在-15mv 及-14.2mv 之間，添加 C-PAM 後凝集雖有些微的改善，但濾水性沒有明顯的改善。案例 7 中的微粒子系統添加 C-PAM 後 Zeta 電位自-15.3mv 變為-11.7mv 後有凝集的現象產生，但對濾水性完全未見改善。即使再加上微粒子 bentonite 後 Zeta 電位有些微的下降對凝集及濾水性沒有改善。案例 8 為雙高分子微粒子系統在最先加較低分子量、高支鏈、高電荷密度的高分子 poly dadmac 將 Zeta 電位由-15.2mv 因陽離子中和提升到-11.1mv，此時凝集及濾水性沒有明顯的改善。但在後續添加高分子量 C-PAM 後隨著 Zeta 電位的往零（ZP=0）的方向移動，有明顯的凝集現象發生，濾水性僅有些微的改善，最後添加微粒子 bentonite 後 Zeta 電位雖然有降低之現象，但凝集有大幅度的改善，而且濾水性更有大幅度的提升。但並非所有的漿料均能採用相同策略管理，在以中質漿料（wood containing grade）抄製紙張時，由於其中含有多量的機械紙漿的微細纖維，因其

具有高表面積容易和高分子電解質結合而定著在纖維表面，因而減低過濾抵抗而達到濾水性的改善。圖 17 顯示以中質漿料抄製在不同的分子系統中的試驗結果。在案例 12 首先在添加 bentonite 後 Zeta 電位下降，凝聚與濾水均無法改善之情形在添加 A-PAM 後凝聚與濾水有些微之改善。案例 14 是在上述（案例 12）添加前添加陽性 polydadmac 中和系統中之陰離子 Zeta 電位由-11.2mv 變成-6.7mv，在陰陽中和之階段即有濾水性之改善，再進入陰離子微粒子系統（bentonite+ A-PAM）中則凝集及濾水性有改善。案例 15 改變微粒子系統 bentonite+ A-PAM 的添加順序為 A-PAM → bentonite 則濾水性可達最佳且有做大的粒子凝集效果。上述監測系統了解再不同漿料下，不同高分子系統可用以了解最適藥品的種類及添加順序，並判斷在何種條件下之最適條件，了解 Zeta 電位在變動因子變動時之變化，而達到最佳之 Zeta 電位控制。由日本製紙所開發出之測定設備，對抄紙機濕端的變化時對紙張品質及操作可以做出定量的推論，將理論適用且迅速於實機操作上，此法對紙廠濕端的控制有恨大的實質及經濟效益。

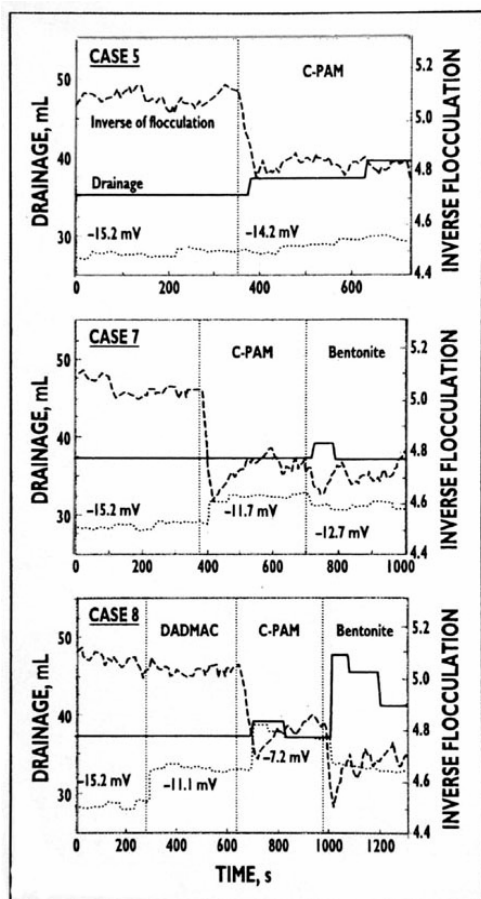


圖 16、抄製道林紙分別添加高分子 C-PAM，polyDADMAC 及 bentonite 調整 Zeta 電位對凝聚及濾水性之影響。

Cationic PAM was added for Cases 5, 7, and 8. In Case 7, bentonite was added after cationic PAM. In Case 8, DADMAC was added first, followed by cationic PAM and then bentonite. (100% LBK-P, 20% PCC added, pH7.8)

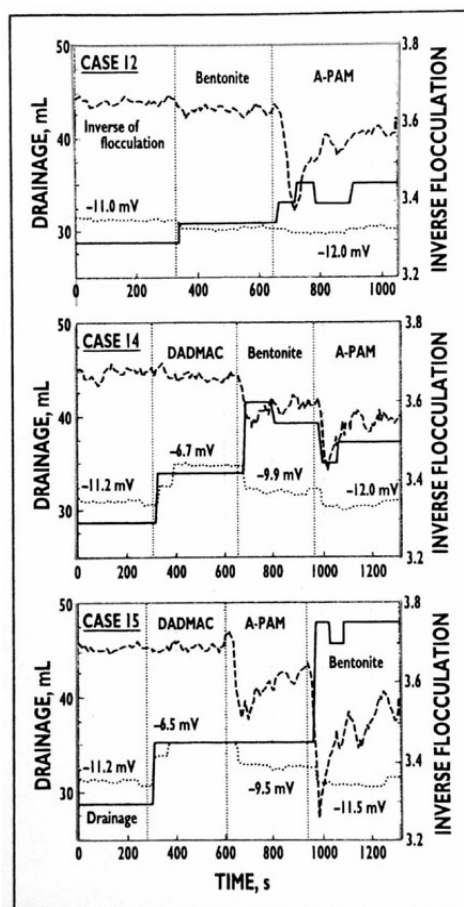


圖 17、抄製含機械木漿抄製中級道林紙、濕端控制調整 Zeta 電位對凝聚及濾水性之影響。

Note : In the groundwood-containing grade, bentonite plus A-PAM made up Case 12. The sequence for Case 14 was DADMAC, bentonite and A-PAM. For Case 15, the sequence was DADMAC, A-PAM, and bentonite. (60% LBKP and 40% groundwood, 15% talc. PH6.8)(宮西孝則, 1998)

## 五、參考文獻

1. 蘇裕昌 1999 抄紙系統濕端的荷電測定及平衡。漿紙技術 3(3):7~15。
2. 蘇裕昌 1999 濕端化學的基礎。漿紙技術 3(3):1~11。
3. 蘇裕昌 2001 留存輔助系統的基礎及應用。5 (1~12)。
4. 山田博 1987 製紙工程の界面動電現象 (1~2) 紙パルプ技術タイムス (11): 55~61 ,(12): 17~24。
5. 山田博 1988 製紙工程の界面動電現象 (3~12) 紙パルプ技術タイムス (3): 33~45 (4): 7~24 (5): 1~19 (6) 11~22 (7): 15~30 (8): 10~19 (9): 17~45(10): 28~35(11): 16~27(12): 8~15。
6. 日比野良彦 1999 實抄造における Zeta 電位と歩留りについて。紙パ技協誌 53(2):147~151。
7. 田中浩雄 1998 ヴェットエンド概論。紙パ技協誌 52(12):1657~1666。
8. 宮西孝則 1998 ゼ - タ電位の理論及應用。紙パ技協誌 52(12):1667~1677。
9. 紙パルプ技術タイムス編集部 (anonymous) 1998 抄紙系における電荷バランスについて-歩留向上劑使用的最適化。紙パルプ技術タイムス (7): 1~6。
10. Buikema P.D. 中徹雄 (譯著) 1998 操業管理手段電荷中性化紙劑紙パ技協誌 50(7): 1014~1018。
11. Brouwer P.H 1991 The Relationship between Zeta Potential and ionic demand and how it affects wet end retention . Tappi Journal 74 (1): 170~179。
12. Linhard F. ,W.J. Auhorn H.J. Degan and R. Lorz Anionic trash 1987 :Controlling trimental substances. Tappi J. 70 (10): 79~85。
13. Miyanishi T., K., Imamura, and k. Hata 1990a New wet end control system with on line sensors . Tappi J. 73 (7): 128~132。
14. Miyamishi T. and M.shigetsu 1997 Opitimizing flocculation and drainage for micropanticle system by controlling Zeta potential . Tappi J. 80 (1): 262~270
15. Mercer P. G. Online instrumentation of wet end control Appita 41 (1): 308~312。
16. Patton p. A. , D. T. Lee 1993 charge analyses : powerful tools in wet-end opitimerization. Tappi J. 76 (8): 107~115。
17. Scott W.E. 1996a “Chapter 5 surface and colloid science concepts important to papermaking chemistry” in “Principle of wet end chemistry, second edition” published and printed by TAPPI press. pp.21~32。
18. Scott W.E.1996b “Chapter 6 charge measurement practices in the paper Industry”in “Principle of wet end chemistry, second edition”Published and Printed by Tappi press. pp.33~44。
19. Wintwers J.C. 1998 “ Introduction to the Electrokinetics of papermaking” in “Retention of fines and fillers during papermaking” Edited by J.M. Gess and published by TAPPI press. pp.29~48。

---

\* 蘇裕昌 行政院農委會林業試驗所木材纖維組研究員兼組長

\* Dr. Yu-Chang Su, Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute Council of Agriculture.

**(廣告)**

**裕力機械股份有限公司**

**換拼現成底片**