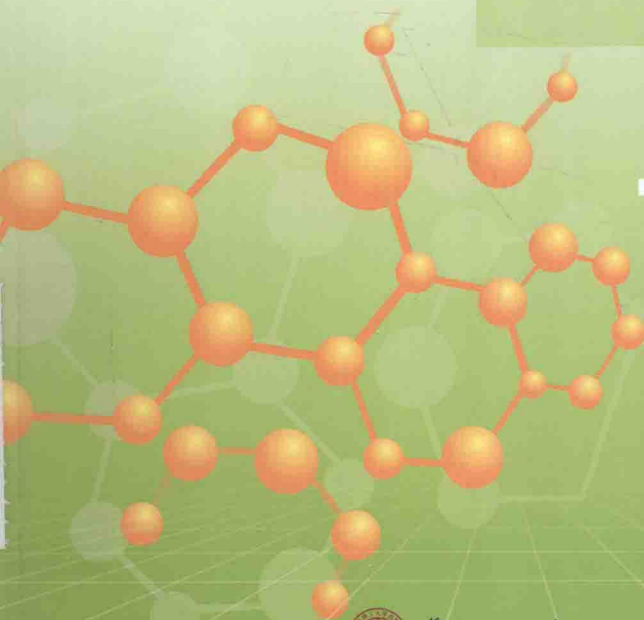


造纸化学品

Zaozhi Huaxuepin

主 编 颜进华

副主编 龙占利 黄丁源



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

造纸化学品

Zaozhi Huaxuepin

主 编 颜进华

副主编 龙占利 黄丁源



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

内容简介

本书内容包括造纸化学品的制备理论,废纸制浆和漂白化学品,造纸用填料,造纸用变性淀粉,浆内施胶和表面施胶剂,湿部化学过程的干强剂、湿强剂、助留剂、助滤剂、加工纸涂料用化学品等,主要介绍这些化学品的基础知识、制备方法、制备流程、作用机理、作用过程、应用实例及它们的技术发展。

本书是造纸化学品科研人员、造纸化学品技术人员、造纸生产过程技术人员的常用专业参考书,亦可作为高等院校造纸专业的专业课教材。

图书在版编目(CIP)数据

造纸化学品 / 颜进华主编. — 广州:华南理工大学出版社, 2015. 8
ISBN 978-7-5623-4745-3

I. ①造… II. ①颜… III. ①造纸化学品 IV. ①TS727

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 195834 号

造纸化学品

颜进华 主编

出 版 人:韩中伟

出版发行:华南理工大学出版社

(广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

E-mail:scutcl3@scut.edu.cn <http://www.scutpress.com.cn>

营销部电话: 020-87113487 87111048 (传真)

责任编辑: 吴兆强

印 刷 者: 广州市怡升印刷有限公司

开 本: 889mm×1194mm 1/32 印张: 10.25 字数: 267 千

版 次: 2015 年 8 月第 1 版 2015 年 8 月第 1 次印刷

印 数: 1~1000 册

定 价: 28.00 元

版权所有 盗版必究 印装差错 负责调换

前 言

造纸化学品是造纸工业中不可缺少的物质，在制浆、漂白、废纸制浆、抄纸、成纸加工的各个环节都离不开化学品的作用。根据造纸过程的不同，造纸化学品一般分为三大类：一是制浆化学品，包括蒸煮过程化学品、漂白过程化学品和废纸制浆过程化学品；二是抄纸化学品，包括湿部过程添加的填料、浆内施胶剂、增强剂、助留剂、助滤剂；三是成纸加工化学品，包括表面施胶剂、涂料配方组分、特种纸用化学品。按来源不同，造纸化学品分为天然类（如变性淀粉、松香胶等）和合成类（PAM、AKD等）。按功能不同，造纸化学品分为脱墨剂、施胶剂、增强剂、助留剂等。由于造纸化学品的分类暂没有统一标准，中国造纸化学品工业协会根据国内外造纸化学品的发展经验，专门设立变性淀粉、施胶剂、造纸湿部的高分子聚合物、特种造纸化学品以及填料等5个门类化学品分支。本书采用我国造纸化学品工业协会的分类进行介绍。

造纸化学品通常具有用量小、附加值高、功能性强的特点。随着原材料和制备技术的发展，新型造纸化学品不断增多。我国造纸工业非木材原料比例一直很高，利用废纸为原料的比例越来越高，所需造纸化学品的种类增加，用量也增大，化学品的专一性更高，因而造纸

化学品的更新换代很快,前几年常用的化学品可能两三年后即被淘汰,化学品的开发和利用越来越受到化学品科研人员、纸张生产企业、化学品生产企业的重视,尤其是对功能突出、效果明显的新型造纸化学品。同时,造纸化学品在造纸专业的教学中也受到重视。

目前有关造纸化学品的书籍出版时间相对较早,而近一两年新型造纸化学品出现较多,而且有关化学品制备的有机化学理论基础介绍很少,开发新型的造纸化学品,需要有精细化工的知识准备,本书弥补了这一不足。本书根据造纸化学品技术现状,主要介绍了常用的造纸化学品制备工艺、应用机理、应用效果、实例说明。本书可作为普通高校造纸专业的专业教材,亦可作为造纸化学品开发、生产和应用技术人员的参考用书。

本书由颜进华主编,龙占利参加第七章的部分编写,黄丁源参加第八章特种纸化学品的编写。本书编写过程中,作者参阅了大量的相关专业书籍、最新学术期刊论文、最新学术会议论文和报道,尽量做到新而全。由于作者的知识水平和专业范围所限,书中存在的欠缺和不妥之处,恳请专家、读者批评指正。

编者

2015年7月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 造纸化学品作用	1
第二节 造纸化学品分类	3
第三节 造纸化学品发展动向	12
第二章 造纸化学品制备基础	27
第一节 造纸化学品制备的基本概念	27
第二节 造纸化学品合成的理论基础	32
第三节 造纸化学品合成的单元反应	68
第三章 废纸制浆和漂白化学品	76
第一节 废纸脱墨剂	76
第二节 废纸漂白剂	89
第三节 废纸浆漂白助剂	117
第四节 胶粘物控制剂	122
第四章 填料	126
第一节 填料概述	126
第二节 碳酸钙	131
第三节 滑石粉	152
第四节 高岭土	157
第五节 二氧化钛	165
第六节 造纸填料新技术	169

第五章 变性淀粉	175
第一节 淀粉的基础知识	175
第二节 氧化淀粉	183
第三节 醚化淀粉	189
第四节 酯化淀粉	196
第五节 交联淀粉	199
第六节 接枝淀粉	201
第七节 造纸工业变性淀粉新技术	204
第六章 施胶剂	209
第一节 浆内施胶剂	209
第二节 表面施胶剂	226
第三节 聚乙烯醇	232
第四节 主要合成表面施胶剂	234
第七章 过程化学品	246
第一节 干强剂	246
第二节 湿强剂	254
第三节 助留助滤剂	267
第八章 加工纸化学品	275
第一节 颜料概述	275
第二节 胶粘剂	280
第三节 二氧化硅	291
第四节 氧化铝	295
第五节 涂料助剂	298
第六节 特种纸化学品	306
参考文献	319

第一章 绪 论

第一节 造纸化学品作用

造纸工业是以纤维为原料的化学加工工业，在制浆、漂白、打浆、抄造，以及成纸后加工各工艺过程中，需要添加多种化学品，发生多种化学反应才能制备出所需的成品纸，造纸化学品的开发与应用是现代造纸工业发展的重要组成部分。造纸化学品的添加量占纸张总量的 1%~5%（填料除外），总量几千种，对纸张的生产和质量起着决定性的作用。如施胶剂、增强剂、消泡剂、硫酸铝和脱墨剂等，不仅赋予纸张一定的功能和特性，能使抄造过程稳定进行，而且可以降低成本。概括起来，造纸化学品的作用体现在 5 个方面：优化生产过程；提高纸机运行速度；使较差的纤维生产出较好的优质纸；明显提高纸厂经济效益；减轻污染。这些作用通过影响制浆过程、抄纸过程以及纸品特性、生产经济性和减少污染实现。造纸化学品有以下几方面的不同作用：

- | | | |
|----------|---|--------|
| (1) 优化制浆 | { | 缩短蒸煮时间 |
| | | 降低碱用量 |
| | | 提高浆得率 |
| | | 废纸脱墨 |
| | | |



- (5) 三废污染
- 减轻回收木质素
 - 回收细小纤维与填料
 - 减少其他化学品用量,如可节省碱、增白剂、松香、矾土、AKD、ASA、染料等
 - 降低废水中的 BOD、COD 值

第二节 造纸化学品分类

造纸化学品是造纸工业中不可缺少的物质,在制浆、漂白、废纸制浆、抄纸、成纸加工的各个环节都离不开化学品的作用。随着原材料、制备技术和造纸工业的发展,新型造纸化学品不断增多。根据造纸过程不同,造纸化学品分为三大类:一是制浆化学品,包括蒸煮过程化学品、漂白过程化学品和废纸制浆过程化学品;二是抄纸化学品,包括湿部过程添加的填料、浆内施胶剂、增强剂、助留剂、助滤剂;三是成纸加工化学品,包括表面施胶剂、涂料配方组分、特种纸用化学品。以下分别举例。

1. 制浆用化学品

(1) 蒸煮助剂。如蒽醌、氯氧等。

(2) 废纸脱墨剂。非离子型废纸脱墨剂:烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇环乙环丙嵌段共聚物;阴离子型废纸脱墨剂:烷基苯磺酸钠、烷基醚硫酸钠、脂肪酸皂类;多种表面活性剂有选择的复配物。

(3) 纸浆漂白剂。如二氧化氯、过氧化氢等。

(4) 纸浆漂白助剂。如氨基磺酸、二氧化硫脲等。

(5) 绒毛浆松解剂。如季铵盐类的复配物等。

2. 造纸过程化学品

(1) 助留剂和助滤剂:阳离子淀粉、聚丙烯酰胺、聚乙烯亚

胺 (PEI)、阴离子淀粉及多元助留体系。

(2) 消泡剂: 有机硅型、聚醚型或脂肪酰胺型表面活性剂。

(3) 防腐剂: 均三嗪、异噻唑啉酮类、有机溴化合物。

(4) 絮凝剂: 聚合氯化铝、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺及其改性产品。

(5) 沉积物控制剂: 阳离子聚酰胺等。

(6) 纤维分散剂: 聚氧化乙烯、高分子量阴离子聚丙烯酰胺等。

3. 功能性化学品

(1) 浆内施胶剂。酸性抄纸用浆内施胶剂: 白色松香胶、强化松香胶、阴离子乳液松香胶、阳离子乳液松香胶; 中性抄纸用浆内施胶剂: 烷基烯酮二聚体 (AKD)、链烯基琥珀酸酐 (ASA)、松香系中性施胶剂、树脂型中性施胶剂。

(2) 干增强剂: 阳离子淀粉、聚丙烯酰胺 (阴离子型、阳离子型、两性)、两性淀粉、多元变性淀粉等。

(3) 湿增强剂: 三聚氰胺甲醛树脂 (MF)、脲醛树脂 (UF)、聚酰胺环氧氯丙烷树脂 (PPE) 等。

(4) 表面施胶剂: 聚乙烯醇、氧化淀粉、高留着阳离子淀粉、苯乙烯马来酸酐共聚物、丙烯酸-苯乙烯共聚物、CMC 等。

(5) 增白剂: VBL、APB-L、APC。

(6) 柔软剂: 咪唑啉类、甜菜碱等。

(7) 阻燃剂: 氨基磺酸盐、聚磷酸铵等。

(8) 防水剂: 有机硅、含氟有机化合物。

(9) 填(染)料: 滑石粉、轻质碳酸钙、超细磨重质碳酸钙、高岭土、钛白粉等。

4. 涂布加工纸用化学品

(1) 涂布粘合剂(胶料): 羧基丁苯胶、醋-丙共聚乳液、苯-丙共聚乳液及 CMC、干酪素、变性淀粉等。

(2) 颜料。无机颜料：高岭土、碳酸钙（轻质、超细磨）、钛白粉等；有机颜料：尿醛树脂微粒、聚苯丙高分子塑料颜料。

(3) 颜料分散剂：六偏磷酸钠、聚丙烯酸钠（DC）、丙烯酸与丙烯酰胺共聚物（DA）。

(4) 印刷适性改进剂：两性聚酰胺聚脲树脂。

(5) 润滑剂：硬脂酸钙分散液（乳液）。

(6) 抗水剂：改性三聚氰胺甲醛树脂。

(7) 消泡剂：聚醚、有机硅。

(8) 防腐剂：均三嗪、异噻唑啉酮类、有机溴化合物。

5. 水处理化学品

这类化学品有硫酸铝、聚合氯化铝、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺等。

另外，根据化学品的性质不同，将造纸化学品又分为基础化学品和精细化学品。前者包括烧碱、硫化钠、亚硫酸钠、亚硫酸镁、次氯酸钙、氯气等，用量多，来源广，附加值小。造纸化学品通常指后者，具有用量小、附加值高、功能性强的特点。造纸化学品还可按来源不同分为天然类（如变性淀粉、松香胶等）和合成类（PAM、AKD等）。按功能不同，分为脱墨剂、施胶剂、增强剂、助留剂等。中国造纸化学品工业协会根据国内外造纸化学品的发展经验，专门设立变性淀粉、施胶剂、造纸湿部高分子聚合物、填料以及特种造纸化学品等5个门类化学品分支。本书以此分类进行介绍，并增加废纸制浆化学品和加工纸化学品。

一、变性淀粉

变性淀粉是我国最重要的造纸化学品，其用量占造纸精细化学品总量的80%以上，居造纸纤维、填料后第三位。发达国家变性淀粉的用量约占纸和纸板产量的2%，有的纸种甚至高达5%~6%，主要用于湿部添加、层间喷雾、表面施胶和涂布黏

合。据报道,美国年用各种变性淀粉 130 多万吨,日本 50 多万吨,我国起步较晚,但近年来发展迅速,现年用量已达 15 万吨以上。

造纸用变性淀粉品种很多,主要有酶转化、氧化、阳离子化、磷酸酯化、羟烷基、羧甲基、醋酸酯等品种系列,其中阳离子淀粉仍是主流产品。纸用变性淀粉主要的发展趋势:①发展高留着型产品。如以阳离子淀粉代替氧化淀粉,因为氧化淀粉在纤维上留着率低(约 40%),在再制浆时很容易造成环境污染。②产品专一化。如专用的增强剂、助留助滤剂等产品更容易被纸厂接受。③化学品的协调作用。变性淀粉在纸上的应用技术已从单一品种的应用发展成为与多品种协调应用。

二、施胶剂

这里所指的施胶剂主要是指给纸和纸板提供抗水性的化学品。主要有两类:天然类和合成类。天然类主要以松香为原料。早期应用的皂化松香胶已逐步为分散松香胶所取代。在分散松香胶中,按离子特性又分为阴离子产品和阳离子产品两类,阴离子产品仍是目前的主要产品,阳离子产品由于本身具有定着性能,有一定的优越性,在松香分子中直接接上阳离子产品取代基的新型产品已有开发。在松香系列施胶剂中,关键性的技术指标是对纸浆 pH 的适应性, pH4.5~5.5 的酸性松香施胶剂仍是当前的主流产品。pH5.5~7.0 的近中性施胶剂正在迅速发展,能容纳碳酸钙作为填料的中性松香施胶剂也在开发之中。

合成类主要有烷基烯酮二聚体(AKD)和链烯基琥珀酸酐(ASA)两种。AKD 已在我国高档文化用纸中大量使用,但 AKD 施胶的滞后性和易打滑性,使其不适用于机内涂布的产品和高速纸机。ASA 可弥补 AKD 的不足,在我国将能逐步得到推广。当前,新型 AKD 系列和 ASA 系列产品正在开发中。

除浆内应用的产品外,通过表面施胶提高抗水性的产品和应用技术研究已逐步得到重视。苯乙烯马来酸酐的共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物等合成高分子表面施胶剂,可以与变性淀粉共用于表面施胶,在提高纸张表面强度的同时,还可以改善抗水性,这对于浆内弱施胶的纸种和 AKD 内施胶的纸种更为有效。

表面施胶剂主要是成膜性较好的聚合物。变性淀粉是最重要的表面施胶剂,其次是聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素(CMC)和聚丙烯酰胺(PAM)及合成乳液等。可根据不同的需要选择不同的表面施胶剂,为了提高抗水性,可用 AKD、分散松香、石蜡、硬脂酸氯化铬、苯乙烯马来酸酐共聚物及其他合成树脂胶乳等;为了提高抗油性,可加入有机氟化合物,如全氟烷基丙烯酸酯共聚物、全氟辛酸铬配合物、全氟烷基磷酸盐等;为了增加防黏性,可加入有机硅树脂;为了改善印刷性能,主要用变性淀粉,如 CMC, PVA 等;为了改进干湿强度,可加入 PAM, 变性淀粉等;为了提高印刷光泽度,主要用 CMC, 海藻酸钠等。通常采用两种或几种施胶剂共用的方法,显著提高表面施胶效果。

近年来,由于纸板成为主要的包装材料,通过表面施胶提高抗水性的技术得到重视。苯乙烯-马来酸共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物等合成高分子表面施胶剂,可以与变性淀粉一起表面施胶,在提高纸张表面强度的同时,还可以改善抗水性。这类合成表面施胶剂正在快速发展,将是施胶剂的主流。

三、造纸湿部高分子聚合物

这类产品包括干增强剂、湿增强剂、助留助滤剂等,是一类水溶性高分子聚合物。干增强剂除变性淀粉外,主要有聚丙烯酰胺(PAM)。聚丙烯酰胺有阴离子型、非离子型、两性离子型以及不同聚合度的多种产品。在湿部应用时,还可用作助留助滤

剂。如在中性抄纸中,由特殊的阳离子淀粉和 PAM 组成的二元助留体系,已普遍为纸厂所接受。湿增强剂主要是聚酰胺环氧氯丙烷 (PAE)、阳离子型聚丙烯酰胺 (CPAM)、聚胺类 (PA) 和壳聚糖类、甲醛树脂 (又可分为脲-甲醛树脂 (UF 树脂) 和三聚氰胺-甲醛树脂 (MF 树脂))、聚乙烯亚胺 (PEI)。增强剂需与助留剂、助滤剂一起作用。助留剂、助滤剂 (也可称助留助滤剂) 主要是指一些阳离子型高分子电解质如聚乙烯亚胺、聚丙烯酰胺和环丙烷树脂。多元助留助滤剂比一元助留助滤剂效果好,现在系统一般为多元助留助滤体系。它分为三元助留助滤体系和二元助留助滤体系以及微粒助留助滤体系。这些水溶性高分子聚合物,由于相对分子质量可调及多离子特性,新的产品不断涌现,产品的专一性、合成技术及复配应用技术研究,将是发展的重要内容。这类产品在造纸废水处理过程中也有着重要用途。

四、填料

填料在造纸上应用十分广泛,应用历史也很长,常见的有高岭土、碳酸钙、滑石粉、二氧化钛及一些复合填料等。由于碳酸钙价格低、性能好,随着中性抄纸技术的普及,用量在迅速增长。填料的发展主要是微粒化,以碳酸钙为例,超微碳酸钙和纳米碳酸钙正受到造纸行业的重视。人工合成的填料已有不少报道。填料应用中存在的最大问题是留着问题,必须采用助留剂以提高填料的留着率,但是仍有许多不理想之处,新型的填料经过特殊的表面处理,有助于填料本身的留着,这将是一个新的研究方向。

加工纸涂料用颜料与抄纸填料种类基本相同,颜料也归入一起介绍。涂料用颜料主要是碳酸钙、高岭土、二氧化钛、塑料颜料等。

五、加工纸用化学品

纸品涂布加工是采用涂料在纸表面形成一层多孔物质的过程，涂料组成主要包括颜料、胶粘剂和其他助剂。本小节只介绍胶粘剂和助剂，这里只介绍特殊颜料如二氧化硅和氧化铝，常用颜料归入填料部分。

1. 涂料胶粘剂

造纸涂料胶粘剂主要有变性淀粉、聚乙烯醇、胶乳，最常用的是胶乳，因为需要配制成高浓低粘涂料，适应高速涂布。在合成胶乳制备过程中，表面活性剂作为乳化剂、分散剂、稳定剂等起着重要作用。合成生产过程是重点。

2. 涂料分散剂

分散剂是涂料中最重要的助剂，其中大多数是表面活性剂，其性能是：①赋予颜料粒子电荷，使其相互产生斥力；②覆盖于颜料粒子表面，起保护性胶体的作用；③在粒子周围形成高黏度状态，防止多个粒子凝集。最早使用的分散剂为磷酸盐、聚硅酸盐、磷酸氢二铵、苯磺酸与甲醛的缩合物、干酪素、阿拉伯树脂等。六偏磷酸钠、焦磷酸钠、四聚磷酸钠等是低含固量涂料中常用的分散剂。在高含固量的涂料中，通常采用高分子有机分散剂，如聚丙烯酸钠溶液、聚甲基丙烯酸钠及其衍生物、二异丁烯与马来酸酐共聚物的二钠盐溶液，以及烷基酚聚氧乙烯醚和脂肪醇基氧乙烯醚等。

3. 其他涂布助剂

(1) 消泡剂。涂料制备及涂布过程中往往会产生泡沫，需要添加消泡剂。主要有高级醇类、脂肪酸酯类及磷酸三丁酯、磷酸三丙酯等。

(2) 润滑剂。为了改进纸张涂料的流动性和润滑性，并增进黏合性，赋予纸张涂层以平滑和光泽，增加可塑性，防止龟裂，

改善涂布纸的印刷适性等，可加入润滑剂。目前使用最广泛的润滑剂是以硬脂酸钙为代表的水溶性金属皂类表面活性剂，硬脂酸钠类水溶性润滑剂作用也很明显，石蜡族烃类、脂肪酸胺也可作为润滑剂。

(3) 增稠剂。增加涂料的黏度和保水性能，主要有羟乙基纤维素 (HEC)、羟丙基甲基纤维素 (HPMC)、羧甲基纤维素 (CMC)、乙基羟乙基纤维素 (EHEC)。

(4) 增白剂。它吸收紫外光，发射出紫色或蓝色区域的荧光，抵消纸品的黄色，提高白色。主要有二苯乙烯三嗪型增白剂 VBL，二苯乙烯-2, 2'-二磺酸钠盐型增白剂 TA。

六、废纸制浆化学品

(1) 脱墨剂。用于废纸再制浆过程的油墨脱除，提高浆白度的化学品，现在脱墨剂多为表面活性剂的组合产品，具有分散、润湿、浸透和防吸附作用，在使用过程中与螯合剂、水玻璃、烧碱、漂白剂等一起使用。中性脱墨助剂如嵌段类表面活性剂、脂肪醇聚氧乙烯磷酸酯、苯乙烯马来酸酐半酯聚合物等；阳离子型有胺盐、季铵盐；阴离子型有烷基苯磺酸钠、烷基醚硫酸钠、脂肪酸皂类；多种表面活性剂有选择的复配物及生物酶复合制剂。

(2) 胶粘物控制剂。主要用于废纸制浆过程减少胶粘物含量，降低胶粘物黏性，防止胶粘物沉积的物质，包括阳离子聚酰胺、脂肪酸、滑石粉等。

(3) 漂白助剂。在纸浆漂白过程中添加量少，帮助提高白度，防止纤维素降解，包括氨基磺酸、螯合剂、过氧乙酸等。另外，还有脱墨浆用高效漂白助剂如甲脒亚磺酸、连二亚硫酸钠等。

(4) 纸浆防腐剂。防止制浆造纸过程出现腐浆现象而加入浆料系统中的助剂，多为杀菌剂，如有机硫、有机溴化合物、均三