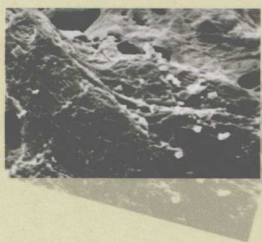




李淑君 编著  
苏文强 主审



# 阳离子型 松香施胶剂

东北林业大学出版社

# 阳离子型松香施胶剂

李淑君 编著  
苏文强 主审

东北林业大学出版社

---

图书在版编目 (CIP) 数据

阳离子型松香施胶剂/李淑君编著. —哈尔滨: 东北林业大学出版社,  
2007.5

ISBN 978-7-81131-008-5

I. 阳… II. 李… III. 造纸—施胶剂 IV. TS727

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 067087 号

---

责任编辑: 张红梅

封面设计: 彭 宇



NEFUP

阳离子型松香施胶剂

Yanglizixing Songxiang Shijiaoji

李淑君 编著

苏文强 主审

(哈尔滨市和兴路 26 号)

黑龙江省教育厅印刷厂印装

开本 850 × 1168 1/32 印张 4.5 字数 114 千字

2007 年 5 月第 1 版 2007 年 5 月第 1 次印刷

印数 1—1 000 册

ISBN 978-7-81131-008-5

TS·18 定价: 14.00 元



## 作者简介

李淑君，1975年1月生，1995年毕业于东北林业大学林产化工专业，1998年获得硕士学位，同年留校任教。2001年获得工学博士学位，2003年晋职为副教授。主要研究方向为木材化学及树木提取物深加工。主持国家自然科学基金、霍英东教育基金等多项国家、省部级课题的研究。已出版专著1部，参加编著2部；发表论文近40篇。2002年荣获黑龙江省科学技术一等奖（第五名），2003年荣获国家技术发明二等奖（第五名），2004年被评为东北林业大学第七批拔尖人才，入选教育部2005年“新世纪优秀人才支持计划”，2006年获得黑龙江省青年科技奖。

## 内容提要

施胶剂是造纸工业中不可缺少的重要添加剂。阳离子型施胶剂能够不依赖于矾土的架桥作用而自行附着于纸浆纤维表面，从而可以实现近中性施胶。我国是松香生产大国，以松香为原料，通过深加工，开发价格低廉、性能优异的阳离子型施胶剂，对我国的造纸和松香行业来说都具有重要意义。

本书从湿部化学入手，介绍了三种制备阳离子型松香施胶剂的方法，对施胶剂的一般性质、电位、粒度、施胶效果及施胶剂应用纸样的耐老化性能和强度等进行了分析。

本书可供从事林产化工、造纸化学品行业的工程技术人员、科研人员，以及相关专业师生使用与参考。

# 前 言

施胶剂是造纸工业中不可缺少的重要添加剂。今天,施胶剂虽已进入了多样化的时代,但是在众多的纸张施胶剂中,松香施胶剂在世界造纸行业中仍占主导地位,约占施胶剂总量的80%。我国作为世界第一松香生产大国,造纸施胶剂是松香的主要用途之一,对松香进行深加工,生产出价格低廉、性能优异的阳离子型施胶剂,无论是对我国造纸行业由酸性向中/碱性造纸转变,还是对松香的深加工利用均具有重要意义。

本书首先概括了湿部化学对添加剂效果的影响,从根本上探讨了对施胶效果影响的几大因素,然后分别以阳离子化剂转型法、直接以阳离子型乳化剂乳化法,以及自身阳离子化法制备得到四种阳离子型松香施胶剂产品,对产物的一般性质、电位、粒度、施胶效果及施胶剂应用纸样的耐老化性能和强度等进行了分析,并对各类产品进行综合比较。

本书内容全面,具有比较重要的实用价值,旨在为相关行业的科研、教学及工程技术人员提供实践经验。

本书的出版得益于东北林业大学优秀青年教师创新基金和中国林科院发展基金的资助,在研究中得到了中国林业科学研究院林产化学工业研究所宋湛谦院士的指导和王振洪副研究员、房桂干研究员、丁来保工程师,以及南京林业大学王飞教授等的大力帮助,特此感谢!

限于水平,疏漏、不妥之处在所难免,恳请读者不吝指正。

编 者  
2006年9月

## 目 录

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| 0 绪 论 .....                  | ( 1 )  |
| 1 湿部化学基础 .....               | ( 3 )  |
| 1.1 造纸技术 .....               | ( 3 )  |
| 1.2 动电电位和分散系的稳定性 .....       | ( 4 )  |
| 1.3 $\zeta$ 电位和粒子的表面电荷 ..... | ( 6 )  |
| 1.4 湿部控制的实际应用 .....          | ( 7 )  |
| 1.5 后续理论发展 .....             | ( 19 ) |
| 1.6 纸浆悬浮液的流体力学理论 .....       | ( 22 ) |
| 1.7 留着的机理 .....              | ( 29 ) |
| 1.8 助留剂 .....                | ( 30 ) |
| 1.9 助滤剂 .....                | ( 32 ) |
| 2 施胶剂概述 .....                | ( 34 ) |
| 2.1 施胶剂的发展 .....             | ( 34 ) |
| 2.2 阳离子型松香施胶剂的国内外研究现状 .....  | ( 44 ) |
| 3 以非表氯醇阳离子化剂转型法制备 .....      | ( 51 ) |
| 3.1 实验部分 .....               | ( 52 ) |
| 3.2 结果与讨论 .....              | ( 63 ) |
| 3.3 放大试验 .....               | ( 87 ) |
| 3.4 本章小结 .....               | ( 88 ) |
| 4 以非离子型聚合物改性阳离子化剂转型法制备 ..... | ( 90 ) |
| 4.1 实验部分 .....               | ( 90 ) |
| 4.2 结果与讨论 .....              | ( 92 ) |
| 4.3 本章小结 .....               | ( 97 ) |
| 5 直接以阳离子型乳化剂乳化法制备 .....      | ( 98 ) |
| 5.1 实验部分 .....               | ( 99 ) |

---

|     |                                      |       |
|-----|--------------------------------------|-------|
| 5.2 | 结果与讨论 .....                          | (100) |
| 5.3 | 本章小结 .....                           | (106) |
| 6   | 自身阳离子化法制备 .....                      | (108) |
| 6.1 | 实验部分 .....                           | (109) |
| 6.2 | 结果与讨论 .....                          | (112) |
| 6.3 | 本章小结 .....                           | (118) |
| 7   | pH 值对松香施胶剂施胶效果影响分析 .....             | (120) |
| 7.1 | 实验部分 .....                           | (120) |
| 7.2 | 结果与讨论 .....                          | (121) |
| 7.3 | 本章小结 .....                           | (126) |
| 8   | 几种施胶剂的特征及原料成本比较 .....                | (127) |
| 8.1 | 以非表氯醇阳离子化剂转型法制备的 CRZ .....           | (127) |
| 8.2 | 以非离子型聚合物改性阳离子化剂转型法<br>制备的 FCRZ ..... | (128) |
| 8.3 | 直接以阳离子型乳化剂乳化法制备的 HPCRZ .....         | (130) |
| 8.4 | 自身阳离子化法制备的松香季铵盐 SCRZ .....           | (131) |
| 8.5 | 本章小结 .....                           | (131) |
|     | 参考文献 .....                           | (133) |

## 0 绪 论

纸张施胶的目的是赋予纸张抗拒流体渗透的能力。除少数特殊纸张以外,几乎所有的纸张都需要不同程度的施胶。纸张施胶所用的施胶剂,是一种具有低表面自由能的物质,使其均匀分布在纸张表面,防止或延缓液体对纸张纤维的渗透和扩散,具有这种性能的物质称为造纸施胶剂。施胶剂分浆内施胶剂和表面施胶剂。

纸的浆内施胶剂发明于 1807 年,使用松香皂和矾土。1951 年强化松香胶投入使用;1956 年开发了 AKD 反应性施胶剂;1968 年则出现了 ASA 树脂型反应性施胶剂;1971 年起阴离子分散松香施胶剂得到应用;之后在 1984 年出现了阳离子分散松香胶。其间合成胶、石蜡胶等都得到了发展。

浆内施胶的优点是使纸张具有整体防水性。在现代造纸工业中,通过浆内施胶可达到控制纸的最终使用性能的目的,同时施胶也极大地影响着填料及添加剂在纸页上的吸附量,这在现代造纸中显得尤为重要。值得注意的是,近年来国内外从纸张的强度、印刷质量、设备寿命、环保等各方面的因素考虑,正在努力避免或减少使用已在造纸工业中使用了近 200 年的矾土,逐步进行从酸性施胶向中性施胶或碱性施胶的转变。

在抄纸工艺过程中,各种大小、形状和组成不同的固体粒子进入网前箱。其中,除了具有完整外形的纤维以外,还存在着相当多的从纤维上脱落下来的微细纤维,甚至还含有许多木材细胞。此外,为改善纸张性能或改善抄纸操作状况而向纸料中添加的各种助剂(施胶剂是其中重要的一种),这就构成了组成相当复杂的纸浆悬浮液。在网前箱中纸浆悬浮液与各种添加剂混合均

匀后，送到网部，经脱水、成型、压榨、干燥而成为纸。其中，从网前箱开始到进入干燥部之前的湿纸状态部分，通常称为湿部。在这部分发生的界面动电现象、物理化学现象，以及与这些现象密切相关的微细纤维及添加药品的微粒子在纸幅上的留着、纸料的脱水，以及纸幅成型和匀度等一系列与化学有关的问题称为湿部化学。

湿部添加剂可分成两大类。第一类是为了改善纸张性能的添加剂，即功能性助剂。它在纸料悬浮液中以微粒子状态存在，与微细纤维一同构成网前箱中的微细级分。它留着于纸上成为纸的一部分。例如提高白度、不透明度和印刷性能的填料或颜料，着色用的染料，提高纸张耐水性的施胶剂，提高纤维间结合力的增干强剂，以及提高湿纸强度的增湿强剂等。第二类添加剂的作用是为了改善纸料在湿部的操作性能，与它是否留着在纸上成为纸的一部分无关，它对纸张本身性质几乎没有影响，如助留剂和助滤剂、树脂抑制剂、腐浆抑制剂等。应该指出，某种添加剂往往具有几种作用。如聚丙烯酰胺类，同时具有助留作用、助滤作用和增强作用。要改善纸张某一性能，往往需要几种助剂的作用，如赋予纸张拒水性能，一方面需要施胶剂的作用，另一方面，往往还要依靠助留剂使施胶剂附着于纸浆纤维表面。

因此，湿部化学对施胶剂的应用及效果起到了至关重要的作用。本书从湿部化学入手，说明阳离子型松香施胶剂的产生、应用及施胶机理。

# 1 湿部化学基础

## 1.1 造纸技术

自中国汉代蔡伦发明造纸技术以来，就把纸作为记录材料。发展至今作为记录材料的有新闻纸、书写纸、印刷纸、记录纸等，品种繁多。但因记录方式及用途不同，纸的品质要求也多种多样。造纸过程如图 1-1 所示。

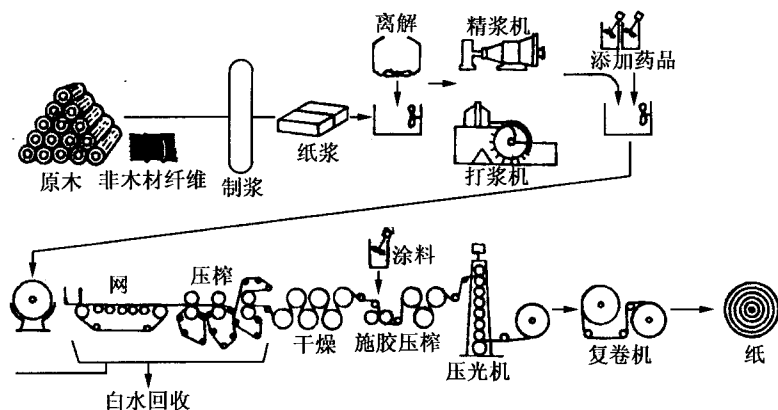


图 1-1 造纸工业过程示意图

造纸原料虽由麻、竹、草类等非木材纤维变为以木材纤维为主，但其本质为天然高分子纤维素这一点并没有变。与此同时，纤维工业的原料则由棉花等纤维素纤维到尼龙、聚酯等合成纤维，利用了丰富的原料生产出各种各样的日用品及工业用材料。与此相比，造纸工业仍以纤维素纤维为主要的原料。但在用途方

面则大大拓展，从单纯的书写记录，扩大到工业、农业、军事、建筑、文化、卫生等各个领域。

纤维素的分子式为  $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，每个葡萄糖基都具有羟基 (OH)，结构式如图 1-2 所示。平均聚合度为 10 000 左右 (木材)。

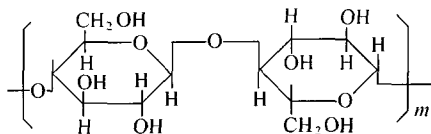


图 1-2 纤维素的结构式

纤维素的集合体就是纤维。

针叶树的纤维长 3 ~ 5 mm，宽为长的 1/100，即 0.03 ~ 0.05 mm。纤维素纤维不溶于水，但因具有许多羟基，所以亲水性很强。这一点对于纸的用途和造纸方法来说都极为重要。如手纸等卫生用纸，就是利用纤维的亲水性而提高吸水能力的纸。而书写纸为防止墨水洇湿，就需要一定程度地控制纸的吸水性，即对纸张进行施胶。

打浆后的纤维素纤维，以水分散状态流至移动的网上，用各种方法脱水，形成纤维层 (即纸层)。这就是造纸的基本工序——抄纸。据报道，通过 200 目网眼 (75  $\mu\text{m}$ ) 的微细纤维占 20%。而抄纸时所用网一般为 45 ~ 90 目 (354 ~ 163  $\mu\text{m}$ )，因此，这些微细纤维易流失，难于留在网上。另外，书写纸和印刷纸中添加微细的填料 (如提高不透明度和白度的白土和滑石粉等)，这些填料粒子也比网眼小得多。这些微细纤维和细小的填料粒子要留在网上的纸层中，则需要化学药品的作用。

## 1.2 动电电位和分散系的稳定性

当纸浆分散在水中时，由于纸浆中的纤维素和半纤维素的官能团 (糖醛酸基、极性羟基等基团)，在水中纤维表面上总是呈现带负电荷。另外，纸浆中所含的木素在蒸煮时生成磺酸基，也使纤维表面带负电荷。由纸浆纤维、微细纤维和添加剂微粒子构

成的水中分散系，从界面化学的观点看，可看做是粗大粒子分散系或胶体分散系。浓度较高时称为浆料，浓度较低时称为纸浆悬浮液。湿部添加剂特别是离子性添加剂会明显改变纸浆纤维、微细纤维和添加剂微粒子（如填料等）的带电状态和交联状态，控制着分散系的稳定性。

与水接触的固体粒子表面双电层构造模型，如图 1-3 所示。在带负电荷的固体粒子（如纤维、填料粒子等）的表面，吸附相反电荷，形成吸附层，而距离固体粒子较远的正电荷构成扩散层。当固体粒子移动时，吸附层的正离子因电吸引力大而牢固地与固体粒子保持在一起，距粒子较远的扩散层中的正离子则因引力小

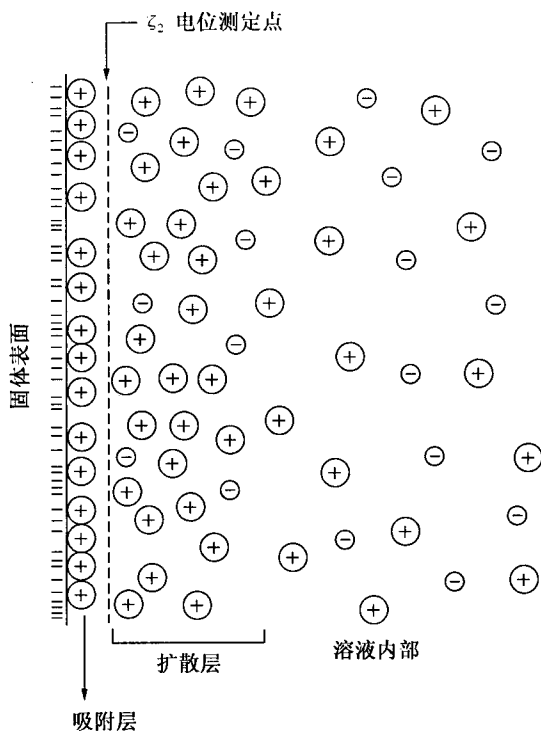


图 1-3 双电层构造模型图

而脱离了粒子留在介质中。这样吸附层与溶液内部的液体之间的界面上就产生了电位差，被称为动电电位（ $\zeta$  电位）。

一般来说，在均一的胶体分散系中，粒子间的相互作用力（ $F$ ）是由构成粒子的分子间的范德华引力（ $F_A$ ）和双电层构造

所产生的静电排斥力 ( $F_R$ ) 决定的。即

$$F = F_A + F_R$$

$F$  究竟是引力而发生絮凝还是排斥力而保持分散系的稳定性, 是由  $F_A$  和  $F_R$  的相对大小决定的。 $F_A$  是由粒子与分散介质的组合所决定的, 即同一种粒子, 只要分散介质的种类不改变, 要想从系统外部控制  $F_A$  使其发生变化是不可能的。而  $F_R$  则可通过向分散介质中添加某种添加剂改变双电层构造的方法使其发生改变。因此, 在湿部可通过控制  $F_R$  来达到控制  $F$  的目的。

控制  $F_R$  的方法有两种, 一是在固体粒子 (微细纤维、填料粒子等) 的表面用聚合物形成吸附膜予以立体保护的方法; 另一方法是用离子性添加剂改变双电层构造的方法。在后一种方法中极化能越高的相反电荷基团的添加剂, 对中和纸浆纤维表面电荷越有效。它可形成只有相反电荷的特殊吸附层, 有时可使表面电荷反转。当不发生表面电荷反转时, 随着添加剂浓度的上升, 双电层的厚度会减小, 使动电电位  $\zeta$  的绝对值减小。若从双电层的构造来说, 在电荷反转的情况下, 添加剂的带电基主要是影响吸附层。而在只减小动电电位绝对值并不发生电荷反转的情况下, 添加剂带电基主要影响扩散层。

### 1.3 $\zeta$ 电位和粒子的表面电荷

双电层是基于固液界面的静电电位差及电荷的空间分布所形成的, 若给它以机械的或电的外力, 使在界面上发生相对运动时, 空间过剩电荷沿外力方向移动, 便可观察到“界面动电现象”。与这一现象有关的是由外力所引起的流体运动界面和液相内部的电位差, 即  $\zeta$  电位。 $\zeta$  电位的相对值不太大 (30 mV 以下) 时, 表面电荷 ( $Q_T$ ) 与  $\zeta$  电位有如下关系:

$$Q_T = \frac{DK}{4\pi} \zeta$$

$$K = \left( \frac{8\pi e^2 NI}{10\,000 DK T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

式中： $D$ ——介电常数；

$e$ ——元电荷电子电量；

$K$ ——波尔兹曼常数；

$T$ ——绝对温度；

$$I = -\frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (I = \text{离子强度}, C_i = \text{离子浓度}, Z_i = \text{离子价数}).$$

另外据研究粒子带电量  $Q_T$  与球状粒子的半径  $D_r$ ，动电电位之间存在如下关系：

$$\zeta = \frac{2Q_T}{3D_r}$$

因此，当粒子带电量相同时，小粒子具有大的动电电位。

## 1.4 湿部控制的实际应用

基于上述原理的所谓“湿部控制”，主要包括留着、滤水、纸页形成匀度控制。这在纸机操作中是很重要的。用湿部添加剂改变 $\zeta$ 电位，或者用聚合物形成交联，这就是湿部控制的基本原理。

一般来说，向纸料中添加药品的最合适地点是网前箱，在打浆之前添加则几乎无效。在静态条件下， $\zeta$ 电位趋于零时，絮凝物最大（见图1-4），而在高速纸机的湍流条件下，由于流体力学的高剪切作用，情况则有所不同。

### 1.4.1 留着控制

#### 1.4.1.1 微细纤维的留着机理

纸料中的粒子尺寸分布是连续变化的，所以微细级分的划分

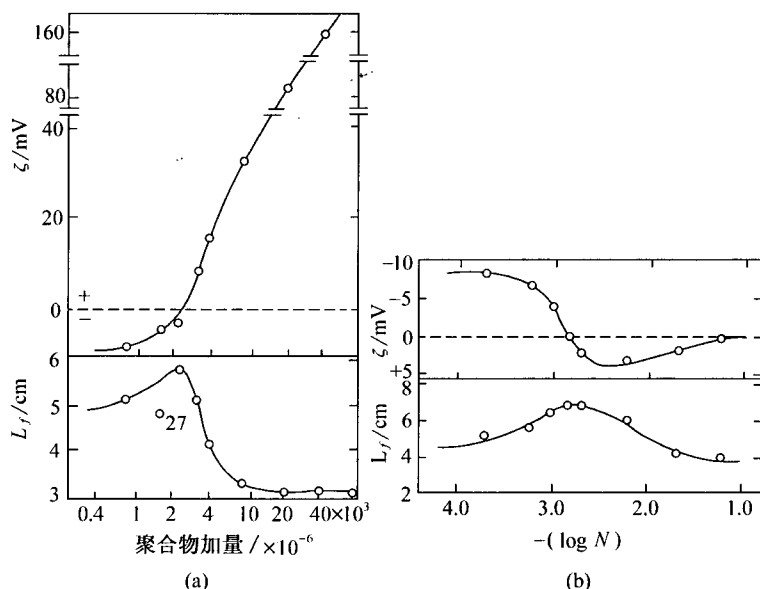


图 1-4 纸浆纤维絮凝物的长度和  $\zeta$  电位的关系

[阳离子聚合物 DMVPMS (A) 和无机盐 ( $\text{ThCl}_4$ ) (B)]

并无一定标准。一般认为通过 200 目 ( $75 \mu\text{m}$ ) 孔的粒子为微细级分, 不能通过的作为纤维级分。微细级分的留着机理有三种, 即过滤、吸附、交联。

(1) 过滤作用。纸料上网上脱水形成纸页时, 由于水的过滤和表面张力作用, 使微细纤维和添加剂微粒子被机械地捕集在纤维的网状结构上 (见图 1-5)。

(2) 吸附作用。带有相反电荷的粒子之间由于静电引力而相互吸附。带同种电荷的粒子之间, 则由双电层所形成的排斥力和分

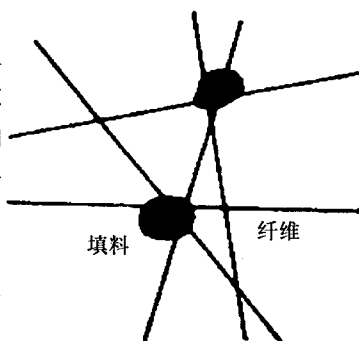


图 1-5 过滤作用

子间的范德华引力的平衡决定其结合的强度。但是，在高速纸机的湍流条件下，由于流体力学剪切力作用，已被吸附的微细纤维或添加剂的微粒子容易脱落。在湿部控制中可用离子性添加剂使纸料的 $\zeta$ 电位改变，从而调节吸附。吸附作用留下的模式图如图1-6所示。

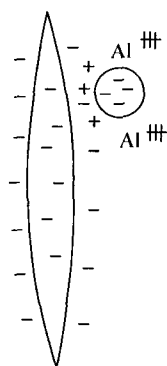


图 1-6 吸附作用

(3) 交联作用。由聚合物分子在固体粒子之间形成交联。不一定非用离子型聚合物不可，非离子型聚合物也能形成这种交联作用。一般认为聚合物分子链越长交联效果越好，对水力学的剪切作用抵抗力也越强。但若聚合物相对分子质量中有没被吸附的区段从界面伸出来的话，则抵抗性下降，易造成整个分子链的脱落。交联作用的模式图如图1-7所示。

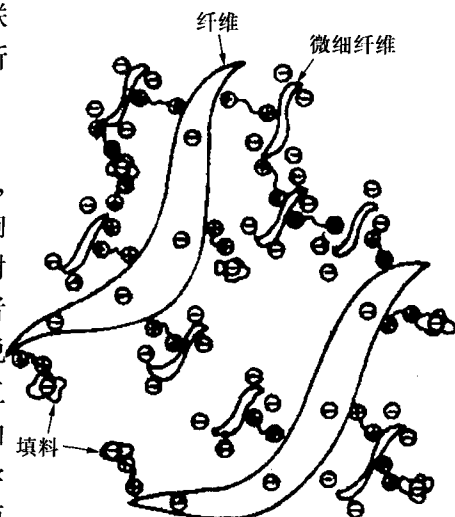


图 1-7 交联（阳离子聚合物使微细纤维和填料留着）

#### 1.4.1.2 影响留着的因子

影响留着的因子很多，究竟是机械性的捕捉影响大还是胶体化学性的吸附力影响大？对此，研究者的意见颇有分歧。大体说来，直接从事湿部控制工作的工厂技术人员，更加强调机械性的、流体力学性的作用力的重要性。而不在现场直接从事生产的研究人员，则更加重视胶