

# 《造纸化学助剂》汇编

济南市科技情报研究所

一九八八年七月

## 前 言

近年来，我国的造纸工业有了很大的发展，但仍赶不上国民经济和科学技术的迅速发展，到目前无论是从数量上或是质量上都满足不了国内市场的需求，更难打入国际市场。为了满足造纸行业多品种、高档次纸的发展趋势，开拓我国造纸行业专用化学助剂的生产，我们汇编了《造纸化学助剂》一书。该书主要按用途分为四大部分：

- 一、造纸制浆用助剂
- 二、涂布纸加工用助剂
- 三、特殊纸整理加工用助剂
- 四、国内主要造纸助剂生产厂家

该书对收录的各类助剂的产品性能、制造方法、反应机理、用量配比、效益情况、市场供求现状以及新产品开发研制方向，进行了较为准确的评述。

该书参阅了大量的有关科技文献资料，使汇编的内容得以充实。谨此表示衷心地感谢！

由于编写时间仓促，加之技术水平所限，缺点错误在所难免。诚恳地希望读者批评指正。

编 者 1988年7月

# 目 录

## 第一部分：造纸制浆用助剂

§ 1-1 蒸煮剂 .....	4
§ 1-2 增强剂 .....	11
§ 1-3 纸浆漂白 .....	51
§ 1-4 助留剂与助滤剂 .....	64
§ 1-5 消泡剂 .....	67
§ 1-6 分散剂 .....	71
§ 1-7 絮凝剂 .....	75
§ 1-8 废纸脱墨剂 .....	82

## 第二部分：涂布纸加工用助剂

§ 2-1 填料 .....	85
§ 2-2 施胶剂 .....	89
§ 2-3 粘合剂 .....	137
§ 2-4 润滑剂 .....	154

## 第三部分：特殊纸整理加工用助剂

§ 3-1 耐水剂 .....	156
§ 3-2 吸水剂 .....	163
§ 3-3 防腐剂 .....	175
§ 3-4 柔软剂 .....	177

## 第四部分：国内主要造纸助剂生产厂家（按产品分列）

硫酸铝 .....	179
焦磷酸钠 .....	180

滑石粉 .....	180
六偏磷酸钠 .....	180
高岭土 .....	181
烷基磺酸盐 .....	181
丙烯酸甲酯 .....	181
钛白粉 .....	181
硅胶 .....	182
聚丙烯酰胺 .....	182
聚乙烯醇 .....	183
松 香 .....	183
硬脂酸 .....	185
硬脂酸钠 .....	185
硬脂酸钙 .....	186
丁二酸酐 .....	186
石蜡乳化剂 .....	186
羧甲基纤维素 .....	186
羧基丁苯胶乳 .....	187
羟乙基纤维素 .....	187
皮 胶 .....	187
尿 醛 树 脂 胶 .....	187 7
消 泡 剂 .....	188
恩 醒 .....	189



## 第一部分 造纸制浆化学助剂

### 1-1 蒸煮剂

所谓蒸煮剂就是利用化学药剂的水溶液处理植物纤维原料，将原料中的木素溶出，尽可能的保留纤维素与不同强度的保留半纤维素（根据浆种而定），使原料纤维彼此分离成浆。

目前所常用制浆方法有：碱法蒸煮、亚硫酸盐蒸煮、机械法制浆、半比学浆和化学机械浆。碱法制浆应用范围最广，其中硫酸法制浆既适于处理针叶木，又适于处理阔叶木及草类原料，甚至质量较差的废材都可以用此法蒸煮。由于该方法纸浆得率与强度均高于烧碱法，而且碱回收技术及漂白技术的发展，硫酸盐浆的多段漂白与预水解硫酸法制浆的成功应用，使硫酸法不仅可抄造强韧的本色包装纸、工业技术用纸及纸板，而且可以生产高白度、高纯度的精制浆。尤其是硫酸盐浆强度大，特别适合于高速机造纸。因此硫酸盐法制浆的发展速度大大超过了其他化学制浆法，成为目前最重要的制浆方法。1976年全世界化学浆占总产量的80%左右。国内纸浆生产情况也是如此，碱法制浆目前处于优势，约占纸浆总产量的75%左右。碱法（主要硫酸盐）制浆，在今后一段时间内，仍将是我国发展制浆工业主要方法之一。目前使用多硫比钠蒸煮，硫化氢—硫酸盐蒸煮工业来起到稳定作用，阻止剥皮反应，以提高纸浆得率。但是这些方法有水质、大气污染以及设备腐蚀严重缺点。随着恩配在造纸纸浆行业应用，为碱法（主要硫酸盐法）制浆开辟了新的前。

1972年，东德两位研究人员提出关于添加恩配—硫酸钠

(AMS)的松木烧碱法和硫酸法制浆的文章。他们在烧碱—硫酸盐法蒸煮中，加入3%AMS，使纸浆得率提高4.6%，强度高6.6%，纸浆得率和强度均超过了同样条件下的硫酸盐纸浆。美国、日本、加拿大、澳大利亚、芬兰、瑞典、中国相继对具有醌型结构的化合物进行一系列试验研究。肯定了蒽醌及其衍生物应用于造纸蒸煮过程可行性。我国自1979年开始蒽醌作为蒸煮剂研究工作。首先，北京造纸研究所对草类碱法蒸煮添加蒽醌及衍生物试验，并与杭州红旗厂进行试验。在碱法草浆中添加蒽醌0.05%，蒸煮结果：碱耗降低3.3%，蒸煮时间缩短1.5小时，漂白纸浆得率提高6%，而且纸浆总成本降低105.84元/吨浆。同时，我国四川、邯郸、吉林、沈阳及镇江等地都相继作了大量试验，虽然各厂原料工艺不同，效果也不尽相同。但总的来看，添加蒽醌作为纸浆蒸煮的效益是好的。

一、蒽醌物化性能

产品名称：蒽醌 (Anthraquinone: 缩写AQ)

分子式： $C_{14}H_{10}O_2$

结构式：



分子量：208.22

沸点：380°C (379~381°C)

熔点：286°C

闪点：265°C

比重：(20/4°C)：1.438

外观：淡黄色针状结晶粉末。

萘醌难溶于冷苯，微溶于水，乙醇、乙醚、丙酮和氯仿，溶于浓硫酸，不易被氧化，在高温碱性介质中不分解。

生产方式：

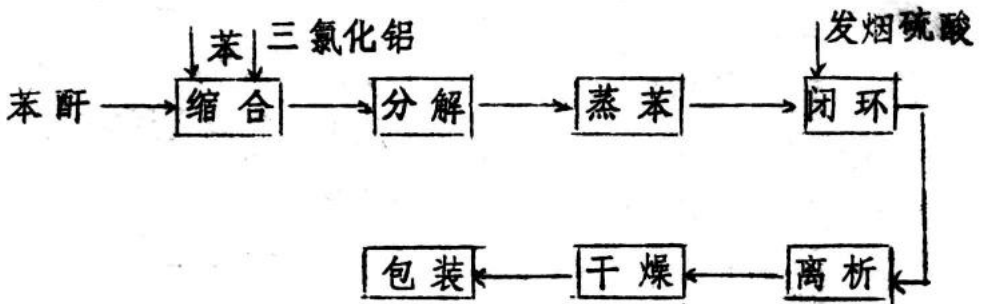
萘醌的生产方法有两种：苯酐合成法；氧化萘醌法。我国目前大多数采用苯酐合成法生产。

1、合成萘醌：

以苯酐、苯、发烟硫酸为原料，在催化剂三氯化铝存在下经缩合、分解、分离等工艺过程而制成：

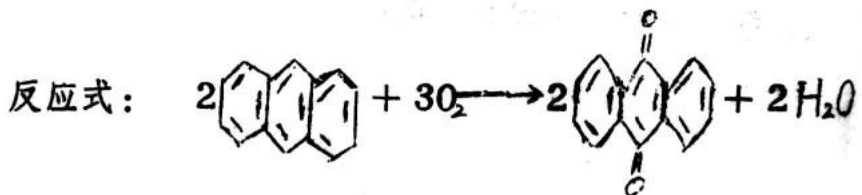
反应式：

工艺流程：

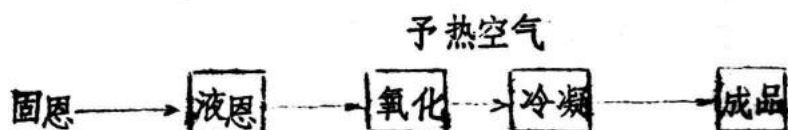


2、氧化萘醌法：

将萘醌溶为液态，然后向萘醌液中通入过热蒸汽带出气萘，气萘与空气混合后催化氧化制成。



## 工艺过程:



河北省邢台市化工研究所1986年研制成功“粗恩液相氧化制恩醌”的方法，产品经轻工部造纸研究所和天津轻工业学院应用试验，效果良好。该技术现已正式投入生产。产品市场供不应求。产品售价：一级2.2万元/吨（含恩量90%以上）二级1.8万元/吨（含恩量80%以上）。

### 二、蒸煮反应机理:

恩醌作为蒸煮剂加到蒸煮液中，起到氧化还原催化媒介作用。它可以氧化碳水化合物，使纤维和半纤维素中的还原性末端基氧化为偏变糖酸基，阻止了剥皮反应的进行。而恩醌被还原为恩氢醌，脱木素首先是NaOH使原料中木素的某些交链键（酚醚键）断裂，这些不溶于木素中间体，与还原性恩氢醌发生氧化还原作用。即木素中间物将恩氢醌氧化成恩醌，加速了木素分解，加快了脱木素反应，缩短蒸煮时间，节约用碱量。其中恩醌——恩氢醌——恩醌循环往复的发挥助剂作用，而无量的变化。由于恩氢醌对碳水化合物具有抑制剥皮反应的稳定作用，纤维素及半纤维素端基在恩醌的存在下均被氧化为羧酸而稳定下来，半纤维素其它各种含量即碳水化合物的甘露聚糖木聚糖等均不发生变化。故提高了纸浆得率。

### 三、恩醌用于碱法制浆特点:



## 烧碱——恩醎法与烧碱法比较

	烧 碱 法	烧碱恩醎 法
恩 醎	0	0.05
碱 量	16.4	13
保温时间	4: 0	2: 30
蒸煮时间	6: 45	5: 15
粗浆得率	45.85	51
细浆得率	39.58	46.00

### 1. 改善和提高成浆质量:

北京造纸厂介绍: 用烧碱法蒸煮木片时加入少量恩醎 (0.05~0.1%) 代替  $\text{Na}_2\text{S}$ , 可以改善蒸煮情况。它能象  $\text{Na}_2\text{S}$  一样减少未蒸解分, 提高蒸煮易度, 改善蒸煮质量。另外, 在硫酸法制浆中加入少量恩醎, 成浆质量也有改进。据佳木斯造纸厂介绍: 用碱法蒸煮落叶松木片时, 加入 0.05% 恩醎时, 纸的拉力提高 7%, 伸长率提高 8.7%, 紧度提高 2.6%, 裂断长度提高 8.3%, 顶力提高 7.0%, 拉伸积提高 16.2%, 尘埃度明显减少。

### 2. 提高纸浆得率:

根据各纸厂报导的资料, 无论使用什么原料利用什么方法制浆, 添加恩醎后第一个显著的收获就是提高了纸浆得率, 节约了原料耗用量。由上表中数据表明: 在烧碱法中加入 0.05% 恩醎, 粗浆得率提高 5.15%, 细浆得率提高 6.42%, 漂浆得率提高 5.59%。

北镇造纸厂利用稻草制浆，纸浆得率比不加恩醜提高5%。四川造纸厂添加恩醜0.05%于竹浆蒸煮中，纸浆得率提高2%。重庆造纸厂用硫酸盐法蒸煮竹浆添加0.05~0.1%恩醜，代替部分Na<sub>2</sub>S，粗浆得率提高2%。

### 3. 节约碱耗量和氯耗量

由于恩醜的加入，加速了脱木素反应，缩短了蒸煮时间，致使所用碱量相应降低。由表中数据可见；以麦草用烧碱——恩醜法与烧碱蒸煮所耗碱量下降3.4%。据吉林造纸厂介绍：当恩醜作为蒸煮剂时，稻草浆的碱比由10%降到8%，麦秸浆的碱比由15%降低到14%，芦苇浆碱比由19%降到18%。同时每吨漂白浆耗氯为52.1公斤，比原来降低了3.2%公斤，即降低了6.1%。

### 4. 经济效益：

恩醜作为蒸煮剂加到药液中。虽然增加了 的一定成本。但是整个纸浆制造过程总成本还是大大降低了。主要有以下几个方面：

(1) 蒸煮温度降低：致使能源费用减少，设备寿命相对延长。  
(2) 蒸煮时间缩短：致使单位时间产量增加，而且每吨纸浆能源费降低。

(3) 卡伯价降低：改进漂率及节能精磨动力。

(4) 有效碱、氯量减少：所需化学品费用减少。

(5) 纸浆得率提高：致使所需原料及化学品费用减少。

(6) 由于多糖类降解的保护作用，改进了纸强度性能。

综上所述各种因素影响，其经济效益是十分可观的。

据佳木斯纸厂所做实验介绍：通过添加0.05%恩醜，得率提高2.6%，浆产量提高4.9%，每吨可节约24.8元。邯郸纸

厂，仅节约用碱、节约原料、提高得率三项计算，每年即可收益15万元。杭州红旗厂添加恩配后的纸浆的碱耗降低32%，纤维原料降低14.5%，生产成本降低17.6%。

### 5. 减轻劳动强度及环境污染

由于恩配取代了蒸煮过程中的 $\text{Na}_2\text{S}$ ，实现了无硫蒸煮，排除了废液中含有硫成份，防止了 $\text{H}_2\text{S}$ 气体对大气污染，使纸厂二废达到了国家规定标准。同时，由于添加恩配作蒸煮剂无需更换和添置设备，上马快，使用过程中，只要弱碱加碱时随碱液分几次加入蒸球中，因而省掉了搬运硫化碱桶，开桶和溶解 $\text{Na}_2\text{S}$ 等笨重体力劳动，并提高了生产操作的安全性。

#### 二、关于恩配法制浆毒性评价

恩配属于低毒和微毒之间的化学药品，一般无致敏性，刺激作用较弱。国外一些药物管理局已批准在生产食品包装纸和纸浆时使用恩配。我国轻工部造纸研究所用硫酸盐法、烧碱法、烧碱—恩配法进行急性毒性试验。结果表明黑液的毒性以硫酸盐法最强，烧碱法次之，烧碱—恩配法最小。在添加恩配后由于属于低毒和微毒之间的化学药品，虽对皮肤略有刺激作用，但由于用量很少，又少含硫化物，用碱率低，故每吨浆排出有害物质比硫酸法及烧碱法低，毒性也较之为弱。但废液仍需回收处理，以免污染环境。

大量试验已证实了在烧碱法和硫酸法中加入少量恩配即可收到显著的效果，即增加纸浆收率，降低碱耗，缩短蒸煮时间，降低成本，减少污染，同时，纸浆质量有不同程度的改善。

## § 1—2 增强剂

近年来我国的造纸工业发展很快，但由于科学事业和国民经济的迅速发展，目前无论从数量或质量上均满足不了市场的需求。因在很大程度上受到造纸原料紧缺的影响，不得不用大量草浆代木浆，废纸浆代新鲜浆。这种原料结构的改变，所带来的一个突出问题就是纸张的强力下降，为此必须添加性能优良、价格便宜的各类补强剂。另外随着造纸工业的技术更新及生产能力的不断提高，新型抄纸机的车速加快，一些特种纸的出现，以及印刷机械改进和高速化对纸张质量要求的提高等诸多因素，使得纸张增强剂的研究更为迫切，更为重要。通常在纸浆中添加淀粉、植物胶、合成高分子化合物、合成树脂等材料来提高纸张的干湿强度。目前主要使用的纸张增强剂有：1、干增强剂有淀粉、氧化淀粉、羧甲基淀粉、阳离子淀粉、植物胶、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺（阳离子、阴离子、两性）等。2、湿增强剂有脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、聚乙撑亚胺、环氧化聚酰胺树脂、聚丙烯酰胺（阳离子性）、甲基化聚丙烯酰胺等。

### § 1—2—1 干增强剂

众所周知，通过打浆或磨浆，纤维得到润胀、疏解和细纤维化，其比表面积和可塑性随之而有较大的增长，有利于纸在干燥过程中取得更多氢键结合。这是提高纸张强度的主要途径。但是，提高打浆度，必然会降低纸浆的滤水性能。润胀程度较大的纤维，在干燥

过程中又易于发生收缩，引起断折、皱纹等纸病的产生。经高度打浆处理的纸浆抄成的纸张，紧度较大，不透明度较差，可压缩性较小，吸水性能较强，尺寸稳定性较差。另外，打浆或磨浆均需耗费大量电能，增加制造成本。鉴于这些情况，人们求助于化学方法。在纸浆中加用适当的添加剂，作为机械方法的辅助手段。通常用于这一目的主要化学药剂有淀粉、天然植物胶和合成树脂，统称为干增强剂或粘合添加剂。

最初使用的纸浆增强剂是天然高分子化合物——淀粉和植物胶。主要是用它们有较强的粘着性这一特性。因为大量地用作纸张的干增强剂。由于这类增强剂资源丰富、价格低，所以至今仍作为内添加型的干增强剂使用。

含有甘露糖、半乳聚糖的天然植物胶，例如槐树豆胶、黄蜀葵等，具有优于淀粉的粘合作用，可以单独使用，也可以与淀粉配用。由于具有防止纤维絮聚的作用，这类植物胶特别适用于长纤维，在提高干强度的同时，保证纸张匀度良好。植物胶用量一般仅需0.25—1%。

在纸浆中加入原淀粉，可以提高纸的抗张强度、耐破度和耐折度，改进纸的耐擦性能和抗腐蚀性能，克服纸面的掉毛、掉粉等缺陷，并能增加纸张的挺度。采用阳离子型淀粉，除能取得良好增强效果外，还有助于提高施胶度。通常，可在淀粉中加水，制成5—8%浓度的悬浮液，直接通汽加热至87~95℃，处理15~30分钟，所得凝胶状物质，即可供直接使用。也可以在淀粉悬浮液中加入定量氢氧化钠，制成凝胶状物质，而不必加热。制备时，要特别注意控制加热温度或氢氧化钠用量，务必保证取得比较完整的胶凝



作用。还有一种预胶凝的淀粉制品，能在冷水中取得充分分散，使用起来，显得更为方便。以淀粉作为干增强剂，常用于证券纸，信封用纸，牛皮纸等品种，淀粉加用量一般为0.5—5.0%。这里介绍几种常用的纸张干强剂。

### 一、淀粉及其衍生物

淀粉是由葡萄糖分子组成的多糖高分子化合物。广泛存在于植物的种子、茎干或根块中。由于资源充沛，价格低廉，具有一定的胶粘能力，因此在造纸工业中，化学品用量最大的是淀粉。用物理、化学或酶法处理原淀粉，改变某一种或几种物理或化学性质，使之更适用于一定用途的需要，这类产品统称为变性淀粉。主要用于造纸工业补强剂的有下述产品。

**预糊化淀粉：**将淀粉加热糊化后处理而得。

**低粘度淀粉：**其处理方法大致有三种，即酸处理、氧化处理及酶处理等，是工业生产变性淀粉中产量最多的一种。

**糊精：**加热干淀粉而制得。直接加热焙烧的为焦糊精即不列颠胶，加酸焙烧则得黄糊精和白糊精。

**羟烷基淀粉：**淀粉在碱性催化下，与环氧乙（丙）烷反应生成羟乙（丙）基淀粉。

**阳离子淀粉：**叔胺式季胺作用于淀粉生成醚衍生物，具有阳电荷。

**双醛淀粉：**淀粉溶液在PH为4.5时，用高碘酸氧化而成。

磷酸酯淀粉、醋酸酯淀粉、硫酸酯淀粉为一系列阳离子淀粉，其它还有许多品种，如预凝胶淀粉，羧甲基淀粉、海绵淀粉等。

## (一) 淀粉及其衍生物的发展概况

淀粉在国外早就广泛地用于许多工业部门。变性淀粉则是十九世纪末开始出现的，其发展十分迅速。随着造纸技术的发展，造纸工业已成为淀粉的大用户。特别是变性淀粉。六十年代开始，它迅速发展成为一个较完整的产品系列。北欧一些造纸工业较发达的国家，如瑞典、荷兰，淀粉工业也较发达。美国1979年淀粉及其衍生物产量为173万吨。用于造纸工业为64万吨，占37%。其中的70%，即45万吨左右为淀粉衍生物。在30%原淀粉中尚有一部分是由造纸厂自行作变性处理后应用的。1983年美国造纸工业淀粉耗用量为127万吨，1984年达132万吨。

日本造纸工业年耗用淀粉约10万吨。近几年淀粉衍生物产量约2.3万吨，占淀粉总产量的10%左右。

我国淀粉产量目前约几十万吨，主要是食用，工业应用极少。近年来，为满足各行业发展中的一些实际需要，特别是技术引进工作的开展，淀粉衍生物的应用与生产才逐步受到重视。科研工作也有一定进展。

淀粉在造纸中主要用作纸和纸板的增强剂、施胶剂、粘合剂等用的较多的是氧化淀粉，往往由造纸厂自配自用。目前上海淀粉二厂已有生产，价格每公斤1.40元。造纸行业认为较贵，希每公斤1.10—1.20元。涂布纸用的磷酸酯淀粉，质量有待提高，价格如能降至2元/公斤可大量应用。从目前情况看，造纸工业几乎不用淀粉而用化学品代替，进口也极少。但随着涂布纸的发展，对淀粉等助剂的要求会迫切起来。涂布纸用的变性淀粉用量，上海目前为200—400吨/年，1990年需400—800吨（全

国需用量约2000—4000吨)。造纸工业已把造纸助剂列为三大技术改造之一，亟待与化工系统联合开发。

## (二) 作为造纸补强剂的几种淀粉及淀粉衍生物。

淀粉(系列)衍生物作为干增强剂，可提高纸张的干态强度，其实际价值主要是使用较低级的纤维原料而获得强度较高的纸张。

### 1、淀粉

淀粉的种类一般有玉米、木薯、甘薯、马铃薯、小麦、稻米、荞麦、高粱等，我国造纸工业常用的是玉米和木薯淀粉。淀粉的色泽由洁白、灰白到淡黄，外观成粉状。

### 2、氧化淀粉

#### (1) 氧化淀粉的性能

氧化淀粉具有低粘度、高溶散的性质，并在水溶液中具有抗粘度增强或抗胶凝能力。淀粉在氧化反应中会发生解聚反应，除了产生低粘度、高溶散性质外，还在淀粉分子中生成羰基和羧基，使得直链淀粉的凝沉作用降至最低，从而具有粘度的稳定性。

氧化淀粉产品的各种性质视反应过程中生产基团的质和量以及解聚程度的组合不同而异。一般的物理性质如下所示。

①、可溶性，糊化开始后，淀粉就以碎片的形式进行溶解。这种倾向随氧化反应率——主要是羰基产生量和解聚程度的提高而明显上升，显示出低粘度和高流动性。因此，制得的糊液透明度、渗透性以及成膜能力将提高。干薄膜呈透明、均匀并具有良好的抗拉强度。

②、稳定度，由于官能团的生成对分子之间的缔合作用起阻碍作用(据认为，沿着淀粉链在100—200甚至300个羟基中

只要有一个羟基被氧化或取代就会对对其物理性质产生明显作用)。以及氧化淀粉中羰基具有抑制老化和溶解作用，所以能提供具有稳定性质，不易老化的糊，形成的凝胶结构比天然淀粉要更松散和脆弱；并且由于呈阴离子性，对胶体具有保护作用。

③、白度。氧化剂反应过程中同时还可能除去天然淀粉特有的异味。

## (2) 氧化淀粉优点

与天然淀粉比较、氧化淀粉有如下优点：

- ① 熬制时间短；
- ② 糊状液透明度大；
- ③ 增加粘合强度；
- ④ 降低粘度；
- ⑤ 凝结速率较低，退减作用小。

## (3) 氧化淀粉的制备

淀粉在酸、碱或中性条件下与氧化剂反应可以制备氧化淀粉。氧化程度取决于反应的PH值和氧化剂。

一般制备氧化淀粉，尽可能提高淀粉乳液的浓度（通常调成45%的浓度），用氢氧化钠或盐酸溶液调PH值至8—10之间滴入次氯酸钠溶液（含有效氯5—10%）。由于氧化反应是放热反应，因此要随时控制温度在40—50℃之间。原料中的异物、反应液的PH值、氧化剂的添加迅速都会导致反应迅速的差异。当反应达到预定时间时，调PH值到6~6.5，用还原剂脱氯。然后洗涤、筛选、脱水、干燥。

## (4) 氧化淀粉的熬制实例