

“十二五”国家重点图书出版规划项目

曹邦威 编著

造纸科学与技术丛书

The Theory and Application of Retention Aids and Wet- and Dry-strength Additives During Papermaking

造纸助留剂与干湿增强剂的 理论与应用



中国轻工业出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目
造纸科学与技术丛书

造纸助留剂与干湿增强剂 的理论与应用

曹邦威 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

造纸助留剂与干湿增强剂的理论与应用/曹邦威编
著. —北京: 中国轻工业出版社, 2011. 7

(造纸科学与技术丛书)

“十二五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 978-7-5019-8146-5

I. ①造… II. ①曹… III. ①造纸-助留剂-研究
②造纸-增强剂-研究 IV. ①TS727

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 055235 号

责任编辑: 林 媛

策划编辑: 林 媛 责任终审: 滕炎福 封面设计: 锋尚设计

版式设计: 王超男 责任校对: 杨 琳 责任监印: 吴京一

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 航远印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2011 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 720×1000 1/16 印张: 19.75

字 数: 400 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-8146-5 定价: 58.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

081346K4X101ZBW

序

得知中国轻工业出版社准备编辑出版《造纸科学与技术丛书》时，我感到很振奋。20 世纪 90 年代初，我国造纸工业正处于新的发展阶段，中国轻工业出版社就及时编辑出版了一套《制浆造纸手册》，给我国造纸工业注入急需的科技资源。现在，根据国家节能减排工作要求，我国造纸工业正在实施国务院下达的《节能减排综合性工作方案》的时候，中国轻工业出版社又及时编辑出版具有现代造纸科学技术信息的《造纸科学与技术丛书》，也同样将为我国造纸工业提供在实施节能减排工作中所需要的科学技术资源，无疑将对我国造纸工业在彻底落实科学发展观和走新型工业化道路的要求方面，在坚持循环发展、环境保护、科技创新、推进清洁生产方面具有重要作用。

我国造纸工业在国家国民经济中的重要性，已明显体现在国家发展和改革委员会 2007 年 10 月发布的《造纸产业发展政策》上。我国造纸工业一直是与国民经济和社会工业发展关系密切的重要基础原材料工业，并且是推动林业、农业、化工、印刷、包装、机械制造、仪器仪表等工业发展的重要力量，是以植物纤维和废纸等为原料，可部分替代塑料、钢铁、有色金属等不可再生资源，具有可持续发展特点的重要工业。

我国造纸工业近些年来快速发展，举世瞩目。纸和纸板的生产量和消费量均居世界第二位，仅次于美国，已成为造纸大国。目前仍不能满足国内市场的需要，还需要

有较大发展。但是应该看到，我国还不是造纸强国，与世界造纸发达国家相比，差距还很大，还存在下列一些问题：①资源利用率较低；②水耗能耗较高；③废水及污染物排放量较大，对环境造成一定污染；④国产装备的各项技术指标与国外先进装备相比还较落后，上述问题需要造纸科技工作者依靠造纸科学与技术进步同心协力来解决，同时也将促使我国造纸科学技术的进一步的发展。

造纸是一门科技范围很广的多学科技术，除造纸科学与技术外，它还涉及化学工程、机械工程、过程控制、生物技术、环境工程及化学品等学科技术。在造纸过程的各个领域，由于有上述学科技术应用与支持，都已经取得了显著的进步。造纸科技发展到今天，已经具备了下列的特点，即工艺越来越复杂，运行规模越来越大，运行速度越来越快，产品质量越来越高，基于环境的压力，还要求水耗、能耗要低，对实施清洁生产技术的要求更加严格。在这样的条件下，从造纸工业整体宏观系统来说，要保持造纸工业的健康发展，就更加需要现代造纸科学与技术的支持。

目前对每个造纸科技工作者的挑战是，在上述发展形势下，如何以最少的资源，以对环境友好的生产过程，生产出低成本高质量的产品。每位在造纸领域工作的科技工作者，都必须面对这样的挑战，这也就使广大造纸科技工作者迫切需要了解、学习造纸科学与技术，从造纸科学与技术中去寻找解决上述重大问题的有效途径。

事实上，要进一步推动我国造纸工业进入新的发展阶段，实现我国造纸工业的现代化，使其成为可持续发展的重要工业，需要解决下列科技问题：

1. 在大力推进林纸一体化工程方面，要建立林纸一体化工程的技术与装备创新体系，研发国产高得率制浆技术，特别是 BCTMP、APMP 和 PRC-APMP 等高得率制浆技术，不但要进行工艺技术的创新性研究，还要研发相应的装备技术。

2. 在废纸（脱墨）制浆造纸方面，要研发高效、高质、大产能的废纸（脱墨）制浆工艺技术、高浓制浆漂白技术、废纸纤维质量增强检测与监控技术。

3. 在研发清洁生产技术，实施清洁制浆造纸方面，要研发无污染或少污染的植物组分分离技术；要研发除硅技术、快速置换回收蒸煮技术以及相应装备；研发大产能的中浓非木浆清洁漂白技术；研发非木浆纤维品质的增强技术。

4. 在节能节水、降耗减排方面，要进一步研发节水节能技术，特别是中浓技术、封闭筛选技术、纸机白水回用技术、废水深度处理回用技术、生物技术以及上述技术的相应装备，实现“零排放”中所需要的相关技术及装备。

5. 在特种纸或功能纸的研制方面，由于特种纸广泛应用于电子信息产业、汽车工业、冶金工业、航天航空、石油化工、食品轻工、纺织工业、建筑业、医药业、军事工业，从而是最重要的纸品之一。特种纸的生产难度大，其制造

过程涉及热学、电学、光学、磁学等物理学及化学，其中，研发具有热特性、电磁特性、分离和过滤特性、光学特性、黏合特性、机械特性等高档特种纸，是国内急需研究的具有高技术含量的纸品。

6. 在发展国产制浆造纸关键装备方面，下列关键装备是目前国内急于解决的：

大产能的氧脱木素技术装备、无元素氯漂白技术装备、全无氯漂白技术装备；
年产 10 万 t 以上高得率低能耗的化机浆成套设备，特别是大产能盘磨机；
年产 10 万 t 以上的废纸浆成套设备，特别是大产能脱墨装备；
大产能非木浆原料连续蒸煮装备；

国产高速造纸机，包括幅宽 6m 左右、车速 1200m/min 以上、年产 10 万 t 及以上的文化纸机，幅宽 2.5m 以上、车速 600m/min 以上的卫生纸机，年产 30 万 t 及以上的纸板机。

7. 造纸化学品及表面活性剂的研制，特别是生物表面活性剂的研制方面，根据我国造纸工业的现状，适用于非木纤维化学品和再生纤维化学品，造纸环保专用化学品及特殊功能造纸化学品等将是研发的重点，特别是具有上述用途的表面活性剂。环保、高效、平价的生物表面活性剂是今后的发展方向。

8. 在废水处理及污染物的控制方面，要研发各制浆造纸方法的污染物控制技术，研发高效低耗的废水处理技术，实现“零排放”的相关技术。

上述八方面的科技问题，几乎涉及制浆造纸科学与技术的各个领域，并且是各个科技领域的重点技术或关键技术，造纸科技工作者还在为实现上述科学与技术而努力。因此，《造纸科学与技术丛书》就应该为造纸科技的所有方面提供广泛的覆盖面，以满足或适应造纸科技工作者的需要。同时，还要为造纸企业的生产与管理人员服务，为他们在科技决策时提供科学支撑，也应为就读造纸专业的学生提供参考资料，这就要编辑出版十多分册的系列丛书。

既然对《造纸科学与技术丛书》提出这么高的要求，没有造纸科技界既有理论又有工程实践的高水平的撰稿人是根本不能完成这一重要任务的。我们要感谢本丛书的所有撰稿专家和审核专家，通过他们的热情努力，按时完成了原稿，使整套丛书的编辑工作得到顺利完成。我们还要感谢中国轻工业出版社，特别要感谢林媛副编审，她为整套丛书的统筹、协调和出版做了大量艰巨的工作，为共同完成这一重要任务发挥了很大作用。

我们坚信本套丛书的出版发行，由于所具有的知识广度、深度及工程应用案例，将为广大的造纸科技工作者，包括造纸工程师、生产者、企业管理者、造纸专业研究生、本科生以及教师们所欢迎喜读，甚至，也将成为从事与造纸科技领域有关联的其他科技工作者所热读的文献资料。这就实现了本套丛书全体编著者、编辑和出版人员的最大愿望。

陈克复

2010 年 1 月 29 日

前言

造纸工业在竞争中不断遇到新的挑战，包括如何进一步增强市场竞争力和面对日益严峻的环境要求。与竞争相关的众多生产要素中，造纸化学助剂的作用已显得愈加突出。造纸湿部施加的助留剂和增强剂，更是其中最重要的一类功能性助剂。市场竞争归根到底是成本的竞争，如何选择和正确使用这类助剂，已成为造纸工作者必须关注和研究的重要课题。

国内造纸业界过去对这类助剂没有引起足够的重视，在谈及或考虑造纸工业的发展时，常偏重于采用或引进先进的硬件设备，对湿部助剂等软件技术关心较少。致使这方面的理论研究和技術发展与国外存在着较大差距。

这类助剂就其涉及的领域来说，实际是一个造纸与纯化工的边缘学科，或者说，它是造纸与纯化工技术密切结合的产物。但国内在应用助剂的造纸界和制造助剂的化工界之间缺乏较好的联系与渗透，造纸界对这类助剂的理论研究深度尚嫌不足（例如，对湿部动电学原理的研究尚未普遍和系统化等），跟不上发展的需要。再加上由于国内专利知识产权得不到有效保护，行业间的竞争导致研究单位与企业、企业与企业之间不必要的互相保密和互相封锁，信息不畅，更使这类助剂的发展受到影响。

但这类助剂对造纸工业的巨大功效，已日益引起造纸工作者的关注和重视。以助留剂为例，现在纸厂的规模日益扩大，一个年产 10 万 t 级的纸厂，留着率每提高 5%，以同样原材料，年即可增产纸张约 5000t，按每吨纸平均

价格 5000 元计,可获得人民币 2500 万元净效益。这些增产纸张的纤维、细小纤维和填料原来是作为废料白白流入江河的,既浪费资源又污染了环境。目前国内多数纸厂的留着率偏低,与国外先进指标相差数倍,甚至一个数量级。我们在这方面只要稍加努力,选用适宜、有效的助留剂和助留体系,即可获得事半功倍的成效。

作为增强剂也是这样,我国现在的木材资源短缺,至今仍存在很多草浆厂,但由于草浆强度低,只能生产中低档的纸张。如能充分利用干增强剂,就能生产出附加值更高、更符合实用的纸张,使草浆有更多的用武之地。

湿增强剂的应用在国内尚处于起步阶段,它在包装容器行业、卫生纸类行业有着极广阔的应用前景。有很多场合例如各种纸巾、卫生纸、瓦楞纸箱、一次性餐具等都是需要有湿强度性能的,但由于国内湿强度纸没有及时跟上,以致有不少用途被价格昂贵、环境污染严重的塑料所替代。既使造纸业失去了应有的市场,亦使污染环境的各种塑料制品至今仍充斥市场。

有鉴于此,本书特地系统收集了国外不少有关助留剂和干湿增强剂方面的材料以资借鉴,特别是重点选择了由 Jerome M. Gess 先生主编的《Retention of Fines & Fillers During Papermaking》、Lock L Chan 先生主编的《Wet-Strength Resins and Their Application》和 Gavin G. Spence 先生主编的《Wet-and Dry-strength Additives-Application, Retention and Performance》三本权威著作。全书对国外在这方面的理论研究和进展作了比较全面的讨论和阐述。此外,还少量编选了近期国内发表的有关技术资料,以供参考。

本书概括了各种助留剂、助留体系和干湿增强剂的理论、应用和发展前景,力图使读者对它们有一个较全面的了解。但由于编者本人的学识水平所限,如有错误之处,望读者不吝指正。

曹邦威

2010 年 10 月

《造纸科学与技术丛书》编辑委员会

主 任：陈克复

副主任：张美云 詹怀宇 陈嘉川 张栋基 侯庆喜

委 员：曹邦威 陈克复 陈嘉川 陈 港 戴红旗

侯庆喜 黄菊红 刘秉钺 刘温霞 裴继诚

万金泉 王孟效 詹怀宇 张美云 张栋基

周景辉

目录

第一篇 造纸助留剂的理论与应用

第一章 总论	1
第一节 留着率的定义与测定方法	2
一、三种留着率术语的定义	3
二、留着率的测定	5
第二节 湿部留着的机械和化学原理	6
一、机械原理	6
二、化学原理	9
第三节 湿部状况对助留化学品的影响	11
一、湿部阴离子干扰物对助留化学品的影响	11
二、湿部电阻对助留化学品的影响	14
第二章 纸机湿部留着的动电学原理与电荷测定	15
第一节 动电学原理	15
一、动电学的重要性	15
二、动电学现象的基本概念	16
第二节 在纸机生产中的电荷测量技术	20
一、Zeta 电位（或电荷强度）法	21
二、电荷需求量（或电荷容量）法	26
三、胶体滴定比法	27
第三节 动电学在湿部的应用	28
一、了解明矾的化学作用	28

二、稳定纸机工艺和运行性能	29
三、了解纸料组分间的相互作用	32
四、湿部化学的基础性研究	33
第三章 纸机机械物理过程对留着率的影响	34
第一节 白水循环回用系统	34
一、白水的循环回用	34
二、白水回收设备	35
三、几个典型的白水回用流程	39
第二节 制浆因素与网部系统	42
一、制浆因素对留着的影响	42
二、网上留着机理	45
三、网部结构件对留着的影响	49
四、成形器的选择	53
第四章 助留化学品的助留机理与助留体系	57
第一节 粒子附聚的机理	57
一、凝聚（电荷中和）机理	58
二、普通絮凝（大粒絮凝）机理	59
三、微粒絮凝机理	60
第二节 凝聚剂	61
一、明矾	61
二、阳离子淀粉	61
三、聚合氯化铝（PAC）	62
四、聚胺	62
五、聚二烯丙基二甲基氯化铵（PDADMAC）	62
六、聚乙烯亚胺（PEI）	63
七、聚酰胺多胺-环氧氯丙烷	63
第三节 普通絮凝剂	64
一、聚丙烯酰胺（PAM）	64
二、氧化聚乙烯（PEO）	67
三、普通絮凝的双组分助留体系	67
第四节 微粒絮凝剂（双组分助留体系）	70
一、阳离子淀粉与胶体二氧化硅微粒	70
二、CPAM 与胶体二氧化硅微粒	71

三、CPAM（或阳离子凝聚剂）与膨润土微粒	71
第五节 氧化聚乙烯（PEO）的特殊助留作用	71
一、PEO 的化学性质	72
二、PEO 的絮凝特性	75
三、PEO 的使用	76
四、国外应用 PEO 的经验	77
第五章 明矾（含其他铝化合物）和淀粉的留着与应用	80
第一节 明矾等铝化合物的留着与应用	80
一、铝化合物水溶液中铝离子的化学特性	81
二、铝化合物水解的几种形态（即铝形态）	81
三、影响铝形态的因素	84
四、在抄纸体系中如何利用铝形态多变的特点	86
五、几种铝化合物在造纸工业中的应用	86
第二节 淀粉的留着与应用	92
一、淀粉的重要性	92
二、淀粉的结构与组成	92
三、淀粉的改性及淀粉衍生物	94
四、淀粉衍生物的应用	97
第六章 酸性抄纸中的助留体系	99
第一节 用于酸性抄纸的聚丙烯酰胺助留剂	99
第二节 影响酸性抄纸留着率的因素	100
一、明矾的化学特性	100
二、pH 对助留体系的影响	101
三、总酸度	102
四、电导率	103
第三节 化学品的加入	103
第七章 碱性（含中性）抄纸中的助留体系	105
第一节 碱性抄纸的特征	105
第二节 碱性抄纸中有机聚电解质的化学特性	107
第三节 碱性抄纸中的铝化合物	111
一、明矾在碱性抄纸中的助留机理	111
二、聚合氯化铝（PAC）在碱性抄纸中的助留机理	115

三、铝化合物在碱性抄纸中的应用·····	117
第四节 碱性抄纸中的双组分聚合物助留体系·····	119
第五节 传统阴离子微粒助留体系·····	122
一、胶体二氧化硅无机微粒体系·····	122
二、膨润土无机微粒体系·····	127
三、其他无机微粒体系·····	132
四、有机微粒（微聚合物）体系·····	133
五、淀粉和铝化合物在微粒体系中的作用·····	135
六、微粒体系的加入地点·····	138
第六节 阳离子微粒助留体系·····	140
一、胶体二氧化硅无机微粒体系·····	140
二、氧化铝无机微粒体系·····	140
三、氢氧化镁铝无机微粒体系·····	141
四、有机微粒体系·····	141
第七节 适用于碱性高电导率湿部体系的几种助留体系·····	141
一、结构化聚电解质体系·····	143
二、酚醛树脂/PEO 体系（非离子性体系）·····	144
三、膨润土/阴离子聚丙烯酰胺体系·····	145
四、高取代度阳离子淀粉/胶体二氧化硅体系·····	146
五、聚合氯化铝/两性糯玉米淀粉体系·····	148
第八章 各类造纸用颜料（填料）及其留着特性·····	151
第一节 滑石（粉）·····	151
一、滑石的结构·····	151
二、滑石的特性·····	152
三、滑石的留着机理·····	153
四、与其他填料的留着比较·····	155
第二节 白垩·····	157
一、白垩的来源·····	157
二、几种碳酸钙填料之间的区别·····	158
三、白垩的性能·····	158
四、白垩的留着机理·····	159
五、白垩对网毯的磨损·····	161
第三节 研磨碳酸钙·····	162
一、研磨碳酸钙的生产与特性·····	162

二、研磨碳酸钙的储存与输送·····	163
三、研磨碳酸钙的留着机理·····	163
第四节 沉淀碳酸钙·····	165
一、沉淀碳酸钙的生产方法·····	166
二、沉淀碳酸钙的留着性能·····	167
第五节 二氧化钛(钛白粉)·····	169
一、TiO ₂ 的特性·····	169
二、TiO ₂ 的制造方法·····	172
三、TiO ₂ 的湿部控制·····	174
四、TiO ₂ 在制造各类纸张中的应用·····	176
第六节 组合颜料·····	179
一、组合颜料的特性·····	180
二、影响组合颜料留着的因素·····	181
三、组合颜料的留着机理·····	182
四、结语·····	183

第二篇 造纸干湿增强剂的理论与应用

第九章 造纸干湿增强剂(强度助剂)的基本原理·····	184
第一节 概述·····	184
一、名词解释·····	184
二、纸张干强度及各纸种对干强度的要求·····	185
三、湿强度纸的类别和湿强度纸的物理测试·····	187
第二节 强度助剂的增强机理·····	188
一、干强度助剂的增强机理·····	188
二、湿强度助剂的增强机理·····	191
第三节 强度助剂的功能特性和施加·····	193
一、强度助剂的功能特性·····	193
二、强度助剂的选择和加入效应·····	193
三、强度助剂的施加方式·····	195
四、影响强度助剂使用性能的变数·····	204
五、与强度助剂应用有关的其他问题·····	212
第十章 常用干强度助剂(干增强剂)——淀粉及其他助剂·····	214
第一节 淀粉衍生物·····	214
一、阳离子淀粉·····	215

二、阴离子淀粉·····	218
三、两性淀粉·····	219
四、双淀粉体系·····	221
第二节 其他干强度助剂·····	222
一、聚丙烯酰胺·····	222
二、其他合成树脂·····	223
三、植物胶·····	223
四、壳聚糖·····	225
第十一章 常用湿强度助剂(湿增强剂)·····	226
第一节 脲-甲醛树脂和三聚氰胺-甲醛树脂(酸性固化型)·····	227
一、概述·····	227
二、树脂的合成·····	228
三、树脂的增湿强度机理·····	230
四、树脂特性及其加工纸的应用·····	231
五、树脂中游离甲醛的环境危害与防范对策·····	233
第二节 聚胺类-环氧氯丙烷树脂(中、碱性固化型)·····	237
一、概述·····	237
二、聚胺类-环氧氯丙烷树脂的术语说明·····	237
三、聚胺类-环氧氯丙烷树脂的分类·····	239
四、树脂的增湿强度机理·····	243
五、抄纸工艺变数对树脂使用性能的影响·····	245
六、树脂的化学分析·····	249
七、树脂与其他聚合物的共用·····	250
八、树脂在造纸工业中的应用·····	251
第三节 乙二醛-聚丙烯酰胺树脂(中、酸性固化型)·····	253
一、概述·····	253
二、树脂的制造与储存·····	253
三、树脂的化学性质·····	255
四、树脂加工纸的特性·····	257
五、树脂的应用特性·····	261
第四节 环境友好型湿强度助剂·····	269
一、聚羧酸类湿强度助剂·····	269
二、戊二醛类湿强度助剂·····	269
三、以乙二醛替代甲醛的脲-乙二醛树脂·····	270

第十二章 抗湿包装纸板的制造和应用	271
第一节 前言.....	271
第二节 抗湿包装纸板的热处理.....	271
一、热交联处理（热空气处理）.....	271
二、热交联与化学作用的综合处理.....	274
第三节 抗湿包装纸板的浸渍与涂布处理.....	276
一、涂蜡处理.....	276
二、其他表面抗湿处理.....	277
三、酚醛树脂与脲甲醛树脂浸渍处理.....	278
四、其他树脂和聚合物的浸渍处理.....	281
第十三章 国外湿强度纸和助剂概况	282
第一节 欧洲概况.....	282
一、湿强度纸.....	282
二、湿强度树脂.....	283
三、环境法规.....	283
四、湿强度树脂的未来展望.....	284
第二节 亚洲概况.....	286
一、日本.....	286
二、韩国.....	287
三、我国台湾.....	288
附录 本书部分专业术语汉英对照表	290
参考文献	292

第一篇 造纸助留剂的理论与应用

第一章 总论

纸张是由植物纤维、合成材料和无机物等组成的一个复杂的综合产品。包括木材、非木材纤维与其他组分、无机与有机填料、天然和合成聚合物助剂（用于施胶、助留和增强等）以及其他为满足特种纸或特种工艺所需的添加剂。各个配料的留着率大小对纸页性能、质量以及降低成本与环境污染效应都有重要意义。

Lodzinski 早在 1975 年出版的《Retention of Fines Solids During Paper Manufacture》一书中，就将留着率定义为“用于描述在一定生产过程中纸页各组分的留着效率或描述某些物质的留着能力”的专用术语。留着率主要就是描述某些物质在最终产品中的数量与它在若干最初造纸过程中所存在数量的比例关系。

以后，随着造纸工业的进步，纸机的生产规模越来越大，车速越来越快，留着率显得更为重要。许多高级文化用纸厂陆续由酸性抄纸改为碱性抄纸，这使得有可能使用新的廉价填料，于是各类碳酸钙填料（包括沉淀碳酸钙、研磨碳酸钙、白垩粉）开始扮演主角。这类填料除了价格上的优势外，还可提供为满足产品更严格要求所需的各项性能。例如，最常见的是，我们有时希望同一张纸能同时满足喷墨打印和静电复印方面的需要。

纸页的填料含量较以前增加了，而且可能还将继续增加，这给填料留着率问题提出了更高要求。转向碱性抄纸也使得施胶化学过程发生了改变，例如，烯基琥珀酸酐（ASA）和烷基烯酮二聚体（AKD）等合成胶料取代了传统的松香胶料，成为碱性抄纸的主要施胶剂。它们如何与纸页的其他组分互起作用以及它们如何在纸页中留着，对纸页性能来说也是非常重要的。最后，随着造