

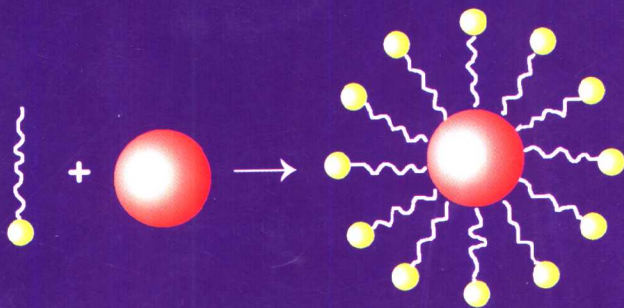
BIAOMIAN HUOXINGJI YINGYONG CONGSHU

表面活性剂应用丛书

张光华 编著

# 表面活性剂 在造纸中的应用技术

BIAOMIAN HUOXINGJI  
ZAI ZAOZHI ZHONG DE YINGYONG JISHU




中国轻工业出版社

表面活性剂应用丛书

# 表面活性剂在造纸中的 应用技术

张光华 编著

 中国轻工业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

表面活性剂在造纸中的应用技术/张光华编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2001.4

(表面活性剂应用丛书)

ISBN 7-5019-3083-X

I. 表… II. 张… III. 表面活性剂-应用-造纸  
IV. TS75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 04437 号

责任编辑: 林 媛

策划编辑: 林 媛 责任终审: 滕炎福 封面设计: 赵小云

版式设计: 刘 静 责任校对: 李 靖 责任监印 胡 兵

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 5 号, 邮编 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010-65241695

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2001 年 4 月第 1 版 2001 年 4 月第 1 次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 9.875

字 数: 248 千字 印数: 1-3000

书 号: ISBN 7-5019-3083-X/TQ·235 定价: 25.00 元

· 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 ·

## 前 言

表面活性剂被称为工业中的味精，在造纸工业中的使用越来越受到造纸科学工作者的重视。我国“八五”期间，每年仅废纸回用所消耗的表面活性剂就达 7200t。据报道英国制浆造纸工业用表面活性剂占纸张总产量的 0.05%。表面活性剂在制浆中的作用在于能促进渗透、分散树脂；在漂白工序中添加阴离子和非离子表面活性剂 0.03%~0.05%，就会取得均一的漂白效果；在纸浆洗涤过程中加入烷基苯磺酸钠和壬基酚聚氧乙烯醚等，能获得良好的洗涤效果。另外在施胶助剂、废纸脱墨、毛毯洗涤、涂布涂料分散、特种功能纸加工等方面有更广泛的应用。以上可见，表面活性剂以其特有的性能，在制浆造纸过程中发挥着类似“四两拨千斤”的作用。

国外对制浆造纸过程中使用表面活性剂的研究已相当广泛和深入，如近年来出现的“绿氧”蒸煮助剂，实为一种蒽醌的高分子表面活性剂衍生物。国内在制浆造纸过程中使用表面活性剂起步较晚，只在废纸脱墨剂方面的研究较多，而在其他方面的应用就更少。本书在充分查阅国内外文献资料的基础上，从表面活性剂的作用原理出发，对表面活性剂在制浆造纸过程中的各种应用机理和应用方法进行了较为系统的总结。该书参考资料齐全、应用实例广泛、论述清楚详尽。本书的出版对制浆造纸厂如何正确应用表面活性剂将起到很好的指导作用。

本书在编写过程中得到了沈一丁教授、劳嘉葆教授、张美云教授的大力帮助，在此表示衷心的感谢。

由于本人知识水平以及所学专业的限制，书中对某些内容的表述及把握方面，肯定会有许多不恰当甚至错误之处，敬请读者批评指正。

作 者  
2000年4月

# 目 录

<b>第一章 表面活性剂与制浆造纸</b> .....	(1)
一、概 述 .....	(1)
二、表面活性剂的特点 .....	(2)
三、表面活性剂的性质 .....	(3)
四、表面活性剂在造纸中的应用 .....	(14)
五、造纸工业用表面活性剂的发展趋势 .....	(20)
<b>第二章 表面活性剂的性质与应用原理</b> .....	(22)
一、表面活性剂的分类 .....	(22)
二、表面活性剂的基本特征参数 .....	(31)
三、各种表面活性剂间的复配规律 .....	(52)
四、表面活性剂与水溶性高分子的作用 .....	(62)
<b>第三章 表面活性剂与蒸煮助剂</b> .....	(66)
一、概 述 .....	(66)
二、表面活性剂在蒸煮中的应用 .....	(71)
三、表面活性剂在制浆过程中的其他作用 .....	(75)
<b>第四章 表面活性剂与废纸脱墨剂</b> .....	(77)
一、概 述 .....	(77)
二、油墨的基本组成和化学特性 .....	(78)
三、常规的废纸脱墨工艺 .....	(80)
四、脱墨剂的组成和作用机理 .....	(85)
五、脱墨剂中表面活性剂的选择 .....	(102)
六、常用脱墨剂配方及其应用 .....	(109)
<b>第五章 表面活性剂与树脂控制</b> .....	(118)
一、纸浆中的树脂及其危害 .....	(118)

二、浆料中树脂的一般组成	(119)
三、树脂沉积的控制方法	(120)
四、表面活性剂控制树脂沉淀的机理	(121)
五、表面活性剂对树脂沉淀的控制效果	(123)
六、表面活性剂的加入地点及应注意的问题	(131)
七、表面活性剂在树脂控制中的应用	(133)
<b>第六章 表面活性剂与施胶剂</b>	(142)
一、乳化理论与技术	(142)
二、分散松香胶的制备	(146)
三、阴离子分散松香胶的制备	(151)
四、阳离子分散松香胶的制备	(161)
五、合成施胶剂的制备	(165)
六、其他造纸施胶剂的制备	(175)
<b>第七章 表面活性剂与涂布助剂</b>	(179)
一、表面活性剂在涂布涂料制备中的应用	(179)
二、表面活性剂与涂布胶乳的制备	(189)
三、乳液聚合中乳化剂的选择	(194)
四、乳液聚合中常用的乳化剂	(204)
五、造纸用乳液配方及表面活性剂的应用	(216)
<b>第八章 表面活性剂与造纸消泡剂</b>	(223)
一、消泡剂的消泡机理	(223)
二、消泡剂的基本组成	(226)
三、造纸工业常用的消泡剂	(227)
四、消泡剂在造纸工业的应用	(238)
五、消泡剂使用中应注意的问题	(245)
<b>第九章 表面活性剂与纸张柔软剂</b>	(247)
一、概述	(247)
二、纸张柔软剂的作用机理	(248)
三、表面活性剂与纸张柔软剂	(250)

<b>第十章 表面活性剂与毛毯清洗</b> .....	(260)
一、概 述 .....	(260)
二、毛毯洗涤剂配方与原料 .....	(262)
三、表面活性剂在毛毯清洗中的应用 .....	(273)
<b>第十一章 表面活性剂与特种加工纸</b> .....	(280)
一、有机氟表面活性剂与防油纸 .....	(280)
二、有机硅表面活性剂与防粘纸 .....	(288)
三、表面活性剂与纸张防水剂 .....	(291)
四、表面活性剂与纸张松解剂 .....	(294)
<b>第十二章 表面活性剂的其他应用</b> .....	(297)
一、表面活性剂与纸浆防腐 .....	(297)
二、表面活性剂与烘缸剥离剂 .....	(300)
三、表面活性剂的絮凝和助留作用 .....	(301)
<b>主要参考文献</b> .....	(304)



# 第一章 表面活性剂与制浆造纸

## 一、概 述

表面活性剂在制浆造纸工业中的使用越来越受到造纸科学工作者的重视。据报道在英国表面活性剂的消费为纸张总产量的0.05%左右。

表面活性剂加入到液体中时，即使浓度非常小，也会自发地引起表面或界面间张力的强烈降低。表面活性剂结构上具有两性特点，其一端具有亲水性，另一端则具有疏水性。这种两性分子会自身定向排列在溶液表面上，极性基团伸向水中，而疏水的烷基则伸向空气或者油的界面，从而降低液体的表面张力。表面活性剂能起乳化、分散、增溶、润湿、发泡、消泡、润滑、洗涤、柔软、抗静电、防腐蚀等作用。

制浆过程主要是从木材中将木素、半纤维素、树脂、色素以及灰分等尽量地与纤维素分离开，表面活性剂的作用就在于分离杂质，提纯纤维素。在生产人造纤维的过程中，人们往往在浆粕的碱浸渍时添加表面活性剂，这是借助表面活性剂的分散作用和洗涤作用来达到除去树脂的效果。在漂白工序中添加渗透性好的阴离子和非离子表面活性剂（一般用量为0.03%~0.05%），能取得均一的漂白效果。此外，在纸浆漂洗过程中加入洗涤活性物质烷基苯磺酸钠和壬基酚聚氧乙烯醚，也能获得良好的洗涤效果。另外在废纸脱墨、造纸施胶、毛毯洗涤及造纸涂布涂料分散剂等，表面活性剂都有广泛的应用。

## 二、表面活性剂的特点

当一种物质加入到某液体中，若能使其表面张力降低，人们则称这种物质具有表面活性。具有表面活性的物质叫作表面活性物质。

表面活性物质可以分成两类。第Ⅰ类是随着其浓度的增大，溶液的表面张力逐渐地下降，如图 1-1 曲线 I 所示，像乙醇、丁醇、醋酸等就属于此类表面活性物质；第Ⅱ类是在低浓度时，溶液的表面张力随表面活性物质浓度的增大而急剧地下降，但增加到一定浓度以后，曲线开始变得平坦，如图 1-1 中曲线Ⅱ所示，如肥皂、合成洗涤剂等就属此类，这类表面活性物质叫作表面活性剂。因此，具有表面活性的物质并非都是表面活性剂。

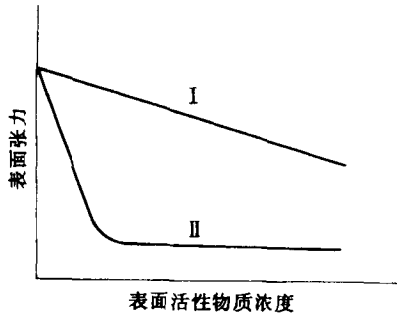


图 1-1 表面活性物质与表面张力的关系示意图

从化学结构上看，所有的表面活性剂分子都是由极性的亲水基和非极性的亲油基两部分组成的。亲水基使分子伸向水相，而亲油基则使分子离开水相而伸向油相，因此表面活性剂分子是两亲性分子。它们的亲油基是由烃基构成的，而亲水基却是多种多样的。由于表面活性剂具有很大的表面活性，故在工农业生产及日常生活中广泛地用于乳化、分散、增溶、润湿、发泡、洗涤、柔软等各种用途。

表面活性剂的应用已有很长的历史，在古代就有人用草灰与山羊脂制成肥皂。后来又有人制得磺化蓖麻油，并将其作为去污剂用于纺织、制革等工业生产中。直到 1917 年才在德国第一次人

工合成了表面活性剂二异丙基萘磺酸钠。20 世纪 20 年代末期又出现了烷基硫酸钠和阳离子表面活性剂沙帕明 (Sapamine) 等。20 世纪 40 年代初期人们成功地由山梨醇和脂肪酸合成了非离子型表面活性剂斯盘 (Span) 及吐温 (Tween)。尤其是近年来关于表面活性剂的科学和实践发展很快, 相继出现了诸如高分子表面活性剂等许多高效能的表面活性剂, 并对其结构、性能及乳化作用的内部机理进行了深入的研究。

表面活性剂只有溶于水或有有机溶剂后才能发挥其特性。因此, 表面活性剂的性能系对其溶液而言, 应具有下列特点:

(1) 双亲 (双增) 性: 表面活性剂的分子中同时含有亲水 (憎油) 性的极性基团和亲油 (憎水) 性的非极性基团, 因而使表面活性剂既具有亲水又有亲油的双亲性。

(2) 溶解性: 表面活性剂至少应溶于液相中的某一相。

(3) 表面吸附: 表面活性剂的溶解, 使溶液的表面自由能降低, 产生表面吸附, 当吸附达平衡时, 表面活性剂在溶液内部的浓度小于溶在表面的浓度。

(4) 界面定向排列: 吸附在界面上的表面活性剂分子, 能定向排列成单分子膜。

(5) 形成胶束: 表面活性剂溶于水, 并达到一定浓度时, 表面张力、渗透压、电导率等溶液性质发生急剧的变化。此时, 表面活性剂的分子会产生凝聚而生成凝胶物开始出现这种变化的极限浓度称为临界胶束浓度, 简称 CMC。

(6) 多功能性: 表面活性剂在其溶液中显示多种功能。如能降低表面张力, 具有发泡、消泡、分散、乳化、湿润、抗静电、增溶、杀菌、防腐等。有时也可表现为单一功能。

### 三、表面活性剂的性质

表面活性剂的基本性质有润湿和渗透性、乳化和破乳性、分

散性、增溶性、发泡和消泡性、洗涤性。

表面活性剂的派生性质有：柔软性、抗静电性、杀菌性和防腐性。

### 1. 表面活性剂的润湿和渗透性

广义地说，润湿作用是一种流体从基质表面把另一种流体取代的过程。

润湿过程大致可以分成三类：铺展润湿、粘附润湿和浸入润湿。这三种润湿可以分别在不同的实际过程中出现，也可以同时在一个过程中出现。

沾湿指液体与固体接触，变液/气界面和固/气界面为固/液界面的过程。浸湿指固体浸入液体中的过程，洗涤过程即为浸湿过程，铺展过程是指以固/液界面代替固/气界面时，液体在固体表面扩展开。

使用液滴的接触角来描述润湿过程，可得到润湿方程。一般用接触角  $\theta$  来判定润湿，即  $\theta$  角越小，溶液对固体的表面润湿性越好。如图 1-2。

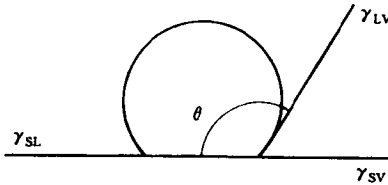


图 1-2 液滴与固体表面的接触角

应用表面活性剂能很好地改变润湿状况，表面活性剂能降低界面的能力，使水能较好地湿润固体或液体表面。实际中可用润湿速度（时间）来评价表面活性剂的润湿性。

### 2. 表面活性剂的起泡和消泡性

#### 1) 起泡性

泡沫是由于空气或其他气体从液面下通入，液体发生膨胀，并以液膜将气泡包围而形成的，只有溶液才能形成气泡，表面活性剂加入后能存在于气/液界面，并形成一种弹性膜，膜的弹性是产生泡沫的必要条件。一般阴离子表面活性剂的发泡力最大，如肥皂、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、油酸钠等都可作为发

泡剂。

分子中带有支链疏水基的表面活性剂，比同数目碳原子直链的表面活性剂，能使水的表面张力降低到更低值，所以，支链疏水基比直链疏水基表面活性剂能产生较高的初始泡沫。由于带支链疏水基的表面活性剂有比较弱的内聚力，因此，直链疏水基比支链疏水基表面活性剂的泡沫稳定性要好。

当表面活性剂分子上的亲水基团，移向分子中较中间位置时，一般会使泡沫高度增加，但又同时会使得 CMC 升高，其结果必然又使起泡率降低。

添加剂中有机物质能加速达到平衡表面张力，并降低膜弹性，所以可作为泡沫抑止剂。相反，有些能减慢表面活性剂到达平衡表面张力的物质，降低 CMC 的物质，则可作为泡沫稳定剂。实践经验指出，凡分子中含有多个极性基团，并能和水分子形成氢键的添加剂，对泡沫的稳定能力较强。对表面活性剂溶液的泡沫来说，最为有效的稳定剂常为长碳链的、水中溶解性差的极性化合物。如月桂醇( $C_{12}H_{25}OH$ )对十二烷基硫酸钠( $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ )溶液的泡沫，有良好的稳定作用。再如 *N,N*-二甲基十二胺氧化物对十二烷基苯磺酸钠溶液的泡沫，也有很好的稳定作用。另外一些天然蛋白质的水解产物(主要成分为各种类型的氨基酸)以及乙醇酰胺化合物  $R-CO-NH-CH_2CH_2OH$ ，以及某些脂肪酸酰胺都是效果良好的泡沫稳定剂。值得一提的是，某些两性表面活性剂，如 *N*-烷基氨基酸钠盐  $[R-NH-CH_2COONa, R-N(CH_2COONa)_2]$  和某些甜菜碱磺酸盐  $[R^+N(CH_3)_2-CH_2CH_2CH_2SO_3^-]$  对泡沫都有很好的稳定作用。

## 2) 消泡性

一般认为，消泡剂的破泡作用是因为它能使局部区域的表面张力降低到十分低的程度，从而使这些区域由于受周围较高表面张力的作用，使泡沫迅速减薄以至达到破裂点而发生破裂，同时还能促使液体从泡沫中流失而缩短泡沫的寿命。

例如长碳链脂肪酸钙盐可以很好地阻止十二烷基苯磺酸钠的起泡，据认为前者的阻泡作用就是产生了一种脆性的，排列紧密的表面膜，取代了原十二烷基苯磺酸钠所产生的弹性表面膜的结果。

还有一些表面活性剂，它们本身就是一类无泡或低泡的、内聚力很低的、扩散速度又很快的物质。例如一些非离子表面活性剂，硬脂酸环氧乙烷缩合物  $[C_{17}H_{35}COO(CH_2CH_2O)_nH]$  是一种很好的抑泡剂。

### 3. 表面活性剂的乳化和破乳作用

表面活性剂的乳化作用是表面活性剂应用最为广泛的性质之一。例如在化妆品、食品、纺织、造纸、金属的切削液、油漆、农药、医药等方面，乳化剂都起着重要的作用。各种类型的表面活性剂都可以作为乳化剂来使用，但非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂应用得比较多。

乳化作用是指两种互不相溶的液体形成乳状液的过程。乳状液是指一种不溶解或溶解度很小的液体，以一定大小的液滴分散存在于第二种液体中，形成具有明显稳定的悬浊液。

对两种互不相溶的液体，如果仅通过机械搅拌的方法总是不能形成稳定的乳状液的。要形成明显稳定的乳状液，必须加入第三组分，这第三组分就是表面活性剂，一般称其为乳化剂。

乳状液按分散相的性质一般可以分为两种：油分散在水中形成水包油型乳状液，以 O/W（油/水）表示，如牛乳、豆浆等为 O/W 型乳液；水分散在油中形成油包水型乳状液，以 W/O（水/油）表示，如原油、人造奶油等为 W/O 型乳液。

要想得到在较长时间内比较稳定的乳状液，除了选择乳化能力比较强的表面活性剂，以及确定最合适比例以外，还可以采取下列的一些措施，以促使乳状液的稳定：①减小不连续相液滴粒子的直径；②缩小两相的密度差异；③提高连续相的粘度；④降低两液相间的界面张力；⑤调节 pH，使得液滴表面上带有更多电

荷；⑥投加一些有效的乳化稳定剂；⑦尽量避免温度的变化、振动、摩擦、蒸发、浓缩或稀释等情况的发生。

乳化稳定剂一般有天然的植物胶、淀粉、蛋白质，以及一些合成或改性的高分子聚合物如聚乙烯醇、羧甲基纤维素等，某些无机物如胶状硅酸也可作为乳化稳定剂使用。

表面活性剂的结构和性质对乳化作用影响极大，不仅能影响乳化程度，还影响着乳状液的类型。例如水溶性表面活性剂，倾向于生成 O/W 型乳状液。油溶性表面活性剂，倾向于生成 W/O 型乳状液。如 *N*-十二烷基-*N,N*-二聚氧乙烯基甘氨酸季铵盐这种两性表面活性剂，比 *N*-十二烷基甘氨酸，有更多的极性基团，有较强的水溶性。因此，前者比后者更倾向于形成 O/W 型乳状液。同时前者比后者的乳化能力也强。据文献报道，前者就是一种优良的润湿剂和表面活性剂。

若表面活性剂分子结构中，疏水基的亲油性增加，相对来说亲水基的亲水性能较弱，则倾向于形成 W/O 型乳状液。例如  $C_{17}H_{35}CONHCH_2CH_2OH$  和  $C_{17}H_{35}CON(CH_2CH_2OH)_2$ ，它们的亲水基“—CON—”和“—OH”，都是比较弱的亲水基，因此是一种较好的 W/O 型的表面活性剂。

此外，当一种亲水性较好的表面活性剂，和另一种亲油性较好的表面活性剂混合使用时，往往能形成稳定性良好的乳状液。例如当亲水性较好的阴离子表面活性剂如十二烷基硫酸钠，加少量亲油性较好的十二醇，可以制得很稳定的 O/W 型乳状液，两者之间有很好的协同效应。

最后，当被乳化的油相极性较大时，则要求亲水性较强的表面活性剂作乳化剂，才能得到较稳定的乳状液。相反，若被乳化的油相极性较小，或无极性时，则要求亲油性较强的表面活性剂作乳化剂，才能得到较稳定的乳状液。

以上是实践中总结出的经验规则，并非绝对的规律，在初步选用表面活性剂时可作一定的参考。

#### 4. 表面活性剂的分散作用

许多生产工艺中，需要固体微粒均匀和稳定地分散在液体介质中。例如油漆、药物、染料、颜料等方面。近来在工业水处理中和油田开发过程中使用固体微粒均匀稳定地分散在水介质中显得更为至关重要。甚至可以认为是能否使工艺成功的关键所在。表面活性剂对固体的分散过程，一般有三个阶段。

##### 1) 固体微粒的润湿

把固体微粒均匀分散在液体中，首先液体必须能充分润湿每一微粒或粒子团，并且至少要在最后阶段实现铺展润湿，使空气能完全被润湿介质从微粒表面上被取代出去。所形成的接触角应为 $0^\circ$ ，因此当加表面活性剂作为润湿剂时，在固体微粒表面形成了吸附层，这就降低了固气界面或固液界面的表面张力，降低了界面张力和接触角，因此就可能增加了固体微粒在液体介质中的分散能力。若液体是水时，由于水的表面张力较大，因此，可加入表面活性剂增加固体微粒在水中的分散能力。

##### 2) 粒子的分散或碎裂

当粒子或粒子团一旦被液体润湿，粒子就会在液体介质中逐渐分散开来，离子型表面活性剂可以通过在粒子团中粒子表面的吸附，使粒子带有相同的电荷，从而使它们相互排斥而加速分散，也可以通过表面活性剂吸附在粒子团的隙缝中，或者吸附在由于粒子晶体应力作用所造成的微隙中；由于排斥力的作用，降低了固体粒子或粒子团碎裂所需要的机械功，从而使粒子团被碎裂或使粒子碎裂成更小的晶体，并逐步分散在液体介质中。

##### 3) 阻止固体微粒的重新聚集

固体微粒一旦分散在液体中，得到的是一个均匀的分散体系，但稳定与否则要取决于已分散的固体微粒能否重新聚集以形成凝聚物。由于表面活性剂吸附在固体微粒的表面上，从而阻止微粒的重新聚集，所加的表面活性剂降低了固液界面的界面张力，也



增加分散体系的热力学稳定性。因此总的结果是在一定的条件下，降低了粒子聚集的倾向。

一般来说，固体微粒分散在以水为介质的分散体系中是最为常见的。为了阻止微粒聚集，大多数应用的是离子型表面活性剂。例如当被分散的固体是以非极性为主时，可加入各种离子型表面活性剂，当这些表面活性剂吸附在不带电荷的固体微粒表面时，会使其带有同种电荷而相互排斥，从而形成阻止粒子聚集的屏障，同时由于表面活性剂分子在固体粒子表面上的定向作用——非极性基团指向非极性粒子的表面，极性基团指向水相，这就降低了固液界面张力，也更有利于固体粒子在水相中的分散。这种吸附效率是随着憎水基团的碳链的增长而增加的，因此可以推测，在这种情况下，长碳链的离子型表面活性剂，比短碳链的更有效。但是对于已带有电荷的固体微粒分散体系，为了稳定、均匀地分散，则一般不常用离子型表面活性剂。因为若使用的是和固体微粒带相反电荷的表面活性剂，则在微粒所带的电荷被中和前，可能发生絮凝而不能有效的分散，这样只有当中和粒子的表面电荷之后，再吸附第二层表面活性剂离子，固体微粒才能重新带电荷，重新分散。如果使用和固体微粒有相同电荷的表面活性剂离子时，由于表面活性剂的极性基团只能指向相同电荷的微粒表面外，即指向水相，这种吸附状况的固体微粒，由于静电的斥力而阻止微粒之间的吸附，从而达到分散的效果。并且只有当水相中离子型的表面活性剂的浓度比较高时，才有强的吸附作用，使分散体系稳定。对带有电荷的固体微粒的分散所使用的一般是结构中带有较多的极性基团的聚电解质（常称离子型高分子表面活性剂）。它们分子中所带相同电荷数越多，电离能也越大。使固体微粒分散体系趋于稳定的电能屏障作用，并非是使体系稳定的惟一因素，空间障碍也可以阻止粒子间相互吸引，紧密靠近。因此，在很多场合下，非离子型表面活性剂对固体微粒有很好的分散作用，其机理是产生了很大的空间障碍。