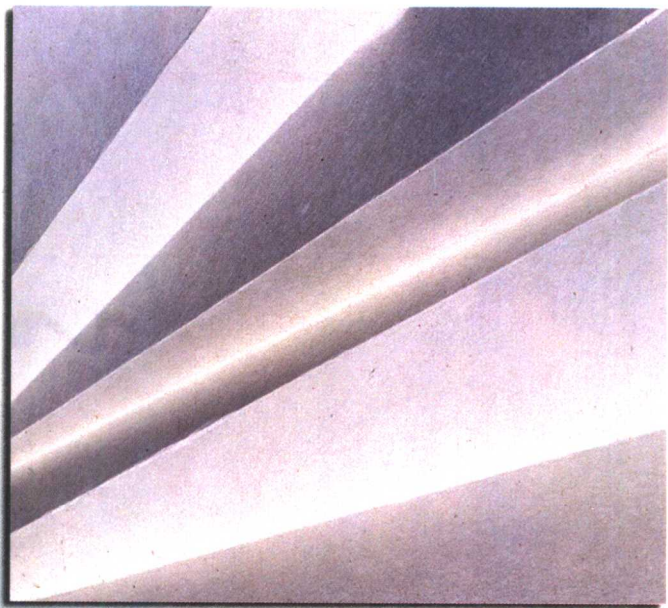


精细化工产品配方与生产工艺丛书



造纸化学品

张光华 编著



中国石化出版社

精细化工产品配方与生产工艺丛书

造纸化学品

张光华 编著

中国石化出版社

内 容 简 介

本书主要介绍了造纸专用化学品,包括制浆助剂、漂白助剂、废纸脱墨剂、浆内施胶剂、表面施胶剂、纸张湿强剂、纸张干强剂、助留助滤剂、加工纸助剂以及其他造纸化学品 80 余种,对每一品种的组成、产品性能、生产原理、生产配方、生产工艺及流程、生产控制、产品质量标准和产品用途均作了全面的阐述。

本书对从事精细化工产品研制、开发和生产的技术人员,以及高等院校应用化学、精细化工等专业的师生均具有一定的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

造纸化学品/张光华编著.
—北京:中国石化出版社,2000
(精细化工产品配方与生产工艺丛书)
ISBN 7-80043-908-9

I. 造… II. 张… III. 造纸工业—制浆—
化学产品 IV. TS72

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 71094 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

中国石化出版社照排中心排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 32 开本 10.75 印张 241 千字 印 1—3000

2000 年 12 月第 1 版 2000 年 12 月第 1 次印刷

定价:21.00 元

前 言

造纸化学品属于精细化学品的范畴，其中包括通用化学品和专用化学品，几乎在制浆造纸的各个工段都要应用到化学品，造纸工业实质上是一个化学工业，针对国内造纸工业的原料特点，要达到提高质量、增加品种、创造效益的目的与实际生产中的化学品应用密不可分，造纸化学品的生产质量也是一个关键。

目前，国内有关专门介绍造纸化学品制造工艺方面的书很少，本书作者试图将造纸化学品的有关制备原理、典型工艺、使用方法等进行系统介绍，但由于造纸工业所用化学品几乎涵盖了整个化学工业的各种化学品生产技术，所以，本书遵循制浆造纸的主要工序，对各个主要工段所用的化学品，其中主要包括：制浆助剂、废纸脱墨剂、浆内施胶剂、表面施胶剂、湿强剂、干强剂、助留助滤剂、加工纸助剂和其他造纸化学品进行介绍。重点对具有典型意义的、较为成熟的各种造纸化学品进行了介绍，对各种主要的专用化学品的基本性能、生产原理、生产工艺、产品用途和使用中应注意的问题等作了阐述，旨在进一步促进我国造纸化学品的生产，对各位读者起到抛砖引玉的作用。

应当指出，书中所介绍的配方和工艺具有一般性，可作为参考，切不可不根据原料状况和实际生产条件进行生搬硬套。读者在进行造纸化学品生产和开发时，应严格遵循先小试、再中试，然后才能投产的原则，以便掌握足够的生产经

验。同时，应注意化工生产过程中的防火、防爆、防毒、防腐蚀以及环境保护等问题，以确保安全生产。

在本书编写过程中，得到了西北轻工业学院化工系沈一丁教授、杨建洲教授的帮助，在此表示衷心的感谢。

由于作者知识水平和专业范围所限，书中难免有疏漏之处，敬请各位读者和同行批评指正。

作 者

2000年3月

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 造纸化学品的分类	(2)
1.2 造纸化学品的发展	(5)
第二章 制浆化学品	(11)
2.1 概述	(11)
2.2 蒽醌	(16)
2.3 氨基磺酸	(20)
2.4 DTPA 金属离子螯合剂	(23)
2.5 连二亚硫酸钠	(25)
2.6 羟甲基次磷酸钠	(27)
2.7 二氧化氯	(29)
2.8 甲脒亚磺酸	(37)
第三章 废纸脱墨剂	(39)
3.1 概述	(39)
3.2 油墨的基本组成和化学特性	(40)
3.3 常规的废纸脱墨工艺	(43)
3.4 脱墨剂的组成与作用原理	(48)
3.5 脱墨剂中表面活性剂的选择	(66)
3.6 常用脱墨剂的配方及其应用	(71)
第四章 浆内施胶剂	(74)
4.1 概述	(74)
4.2 强化松香施胶剂	(75)
4.3 阴离子乳化松香施胶剂	(78)
4.4 阳离子乳化松香施胶剂	(80)

4.5	乳化石蜡施胶剂	(88)
4.6	分散石蜡、松香施胶剂	(89)
4.7	烯基丁二酸酐 (ASA) 合成施胶剂	(91)
4.8	烷基烯酮二聚体 (AKD) 中性施胶剂	(93)
4.9	MS 合成中性施胶剂	(95)
4.10	石油树脂施胶剂	(97)
第五章	表面施胶剂	(101)
5.1	概述	(101)
5.2	氧化淀粉	(102)
5.3	交联淀粉	(106)
5.4	乙酸酯淀粉	(112)
5.5	羧甲基淀粉	(116)
5.6	羟烷基淀粉	(121)
5.7	聚乙烯醇 (PVA)	(127)
5.8	SMA 表面施胶剂	(130)
第六章	纸张湿强剂	(137)
6.1	概述	(137)
6.2	脲醛树脂湿强剂	(141)
6.3	三聚氰胺甲醛树脂类湿强剂	(150)
6.4	聚酰胺环氧氯丙烷树脂 (PAE)	(155)
6.5	双醛淀粉	(158)
6.6	乙二醛聚酰胺树脂	(159)
第七章	纸张干强剂	(162)
7.1	概述	(162)
7.2	淀粉基干强剂	(164)
7.3	聚丙烯酰胺类干强剂	(185)
第八章	造纸助留助滤剂	(198)
8.1	概述	(198)
8.2	壳聚糖	(210)
8.3	壳聚糖丙烯酰胺接枝共聚物	(213)

8.4	聚二烯丙基二甲基氯化铵·····	(216)
8.5	聚乙烯亚胺·····	(219)
8.6	阴离子聚丙烯酰胺·····	(222)
8.7	超高分子量聚丙烯酰胺乳液·····	(224)
8.8	聚氧化乙烯·····	(226)
第九章	加工纸用助剂·····	(228)
9.1	涂布助剂·····	(228)
9.2	纸张防水剂·····	(250)
9.3	纸张阻燃剂·····	(261)
9.4	纸张隔离剂·····	(274)
9.5	吸水性树脂·····	(277)
9.6	热敏纸显色剂·····	(281)
第十章	其他造纸化学品·····	(285)
10.1	荧光增白剂·····	(285)
10.2	纸浆防腐剂·····	(299)
10.3	纸张柔软剂·····	(308)
10.4	造纸消泡剂·····	(326)
10.5	毛毡清滤剂·····	(332)
10.6	造纸离型剂·····	(333)

第一章 绪 论

造纸工业是以植物纤维为主要原料的化学加工工业，在纸张的生产过程中需要加入很多化学品，其中一类属于基本化工原料，如烧碱、矾土、硫化钠、氯气、次氯酸钙、瓷土等；另一类则属于添加量较少的化学品，如施胶剂、消泡剂、染料、助留剂、增强剂、特种纸加工用化学品等，该类化学品大部分是属于精细化学品的范畴，具有用量小、附加值高、生产技术要求高、功能性强，对提高纸张的最终质量和功能、保持纸机的清洁都有非常重要的作用，可称为造纸(专用)化学品。造纸工作者一般把造纸化学品中用量在1%~2%的化学品也称为造纸助剂。

造纸工业使用造纸助剂有着悠久的历史，但近年来随着纸机车速、自动化程度的提高，环境保护力度的加大，新的造纸助剂品种越来越多，造纸化学助剂的使用也越来越普遍。特别是我国以草浆为主要原料的国家，要以草类原料生产出高质量的纸张、提高生产效率，就必须借助造纸化学助剂的使用。例如，在用草浆生产高强度纸张时就必须使用增强剂以提高纸张的强度，使用助留剂时可大大降低细小纤维和填料的流失，废纸造纸中使用脱墨剂可大大提高再生纸的白度和质量，如证券纸要使用湿强剂、书写纸要使用施胶剂以及涂布纸需要更多的造纸助剂。特种加工纸需要的化学品就更多。总之，造纸化学品在纸的生产和加工过程中已经越来越重要，已引起了造纸工作者和化学品生产人员的高度重视。

1.1 造纸化学品的分类

除了前面提到的第一类基本化工原料外，对于第二类造纸化学品根据造纸工艺过程可分为制浆用化学品、造纸化学品和加工纸用化学品三大类。

1.1.1 按制浆造纸过程分类

(1) 制浆化学品

蒸煮助剂：用于加快化学制浆蒸煮的速度和得率，常用的一般有蒽醌及醌类衍生物、表面活性剂添加剂等。

消泡剂：用于制浆、造纸、涂布等过程的消泡，主要品种有煤油或乳化煤油类、脂肪酸酯类、低碳醇类、有机硅类、酰胺类等。

脱墨剂：用于废纸的回收再制浆中的脱墨，提高纸浆的白度、消除各种杂质等，主要由表面活性剂、螯合剂、漂白剂、洗涤剂，抗再沉淀剂等组成。

漂白助剂：主要用于纸浆漂白过程中，起到提高白度、防止漂白纸浆的返黄等目的，一般品种有氨基磺酸、DTPA、EDTA，过氧乙酸，防止返黄的羟甲基次磷酸等。

树脂控制剂：用于制浆造纸的整个过程，防止树脂产生沉淀、结垢等，一般有阴离子、阳离子表面活性剂、滑石粉、硫酸铝等物质。

纸浆防腐剂：防止制浆造纸过程中出现腐浆等目的，一般有异噻唑啉酮类、有机卤素类、阳离子表面活性剂类。

(2) 造纸化学品

浆内施胶剂：施胶剂添加于纸浆内，以起到施胶作用，一般有松香皂化胶、强化松香胶、分散松香胶(阴离子分散

松香胶、阳离子分散松香胶), 合成中性施胶剂、石油树脂施胶剂、反应性施胶剂(AKD、ASA)等。

表面施胶剂: 用于纸张的表面施胶, 改进纸张表面强度, 减轻掉粉、掉毛等现象, 主要有改性淀粉类如氧化淀粉、醋酸淀粉、交联淀粉; 改性纤维素类如羧甲基纤维素; 合成高分子类如聚乙烯醇、聚丙烯酸酯、苯乙烯马来酸酐共聚物; 蜡乳液等; 天然高分子类如壳聚糖、明胶等。

增湿强剂: 用于抄造湿强度的纸张时使用, 一般有三聚氰胺甲醛树脂类、脲醛树脂类、聚酰胺环氧氯丙烷树脂类、双醛淀粉类、乙二醛聚丙烯酰胺类等。

干强剂: 用于提高纸张物理强度和造纸机车速, 一般有聚丙烯酰胺类如阴离子、非离子、阳离子、两性离子型等; 淀粉及其改性物如阳离子淀粉、磷酸酯淀粉、两性淀粉等; 聚酰胺类; 聚丙烯酸类; 天然胶及其改性物如阳离子瓜尔豆胶、槐胶等; 丙烯酰胺接枝淀粉类; 壳聚糖及其改性物如壳聚糖交联阳离子淀粉、壳聚糖交联聚丙烯酰胺、壳聚糖接枝丙烯酰胺等。

助留助滤剂: 用于增加填料、细小纤维、施胶剂等助剂的留着, 一般有矾土; 高相对分子质量(以下简称分子量)的聚丙烯酰胺(阴离子、阳离子、非离子型等); 淀粉改性物如阳离子淀粉、接枝共聚淀粉; 壳聚糖改性物如壳聚糖接枝丙烯酰胺等, 聚二烯丙基二甲基氯化铵; 海藻酸钠、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂等。

纸张柔软剂: 用于提高某些纸种的柔软性和手感舒适等目的, 一般有阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、高碳醇、高分子蜡、有机硅高分子、硬脂酸聚乙烯酯等。

纤维分散剂: 用于生活用纸的生产, 促使纤维分散均

匀，使其膨松柔软，一般有聚氧化乙烯、阴离子聚丙烯酰胺、海藻酸钠等。

纸张染料：用于色纸的染色，一般有酸性染料、直接染料、活性染料三类。

荧光增白剂：为了提高纸张的白度和光学性能而加入，一般有 VBL、BC、ABP 等各种荧光增白剂。

毛毯清洗剂：用于造纸机的铜网清洗，一般由阴离子、非离子表面活性剂、助洗剂组成。

(3) 加工纸用化学品

涂布胶乳：天然高分子如阿拉伯胶、骨胶、明胶、干酪素、皂胶、豆胶；改性天然高分子如淀粉改性物（羧甲基淀粉、羟乙基淀粉等）、纤维素改性物如羧甲基纤维素；合成高分子乳液如丁苯胶乳、丁腈胶乳、聚乙烯、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、改性醇酸树脂、聚氨酯等。

涂布助剂：消泡剂如 MPO、OTD 消泡剂；润滑剂如硬脂酸钙分散液；防腐剂如异噻唑啉酮、对氯间甲苯；分散剂如六偏磷酸钠、粘度调节剂聚丙烯酸等。

其他化学品：防油剂如有机氟施胶剂；防粘剂有机硅等；防水剂如乳化蜡、乳化聚乙烯蜡等，防锈剂，隔离剂，烘缸防粘剂如乳化蜡；阻燃剂；显色剂等。

1.1.2 根据其使用目的分类

根据使用目的，可将造纸化学品分为过程助剂和功能助剂两大类。

(1) 过程助剂

过程助剂有助留剂、助滤剂、消泡剂、防腐剂、树脂控制剂、毛毯清洗剂、烘缸防粘剂、铜网寿命延长剂等，以提高纸张成形过程效率为主，达到纸机清洁、防止生产波动的

目的。

(2) 功能助剂

功能助剂有干强剂、湿强剂、施胶剂、染料、增白剂、柔软剂、防油施胶剂、涂布加工纸助剂、抗静电剂、防水剂、隔离剂、防锈剂、阻燃剂等，以提高纸张质量和改善最终使用性能。

1.2 造纸化学品的发展

随着社会进步和人类生活水平的提高，对纸张和纸制品的需求量愈来愈大。纸的品种不断增加，质量逐步提高，应用范围日益扩大。这一切对造纸原料、工艺设备、化学助剂等提出了更高的要求。我国 1996 年纸和纸板年产量 2000 万吨，500 多个品种，占世界第三位。我国森林资源较少，造纸纤维原料中木纤维不足 25%，今后造纸工业仍然必须以草浆为主要原料。要制得高质量的纸张，必须配合高质量的化学添加剂。造纸工业对造纸化学品将提出更多更高的要求，适时地研制、开发造纸化学品对我国造纸工业的发展是至关重要的。

1.2.1 我国造纸化学品生产与应用存在的问题

造纸化学品通常指纸和纸板加工制造过程中应用的所有化学品，也包括填料、苛性钠、液氯、石灰和硫酸铝等常用化学品。本书所介绍的造纸化学品是指除这些大量通用的化学品以外的各种造纸专用化学品，用量约占纸张总产量的 1%~2%。它们的用量少，但对纸张质量和性能却能起到决定性的作用。国外这方面的发展十分迅速，如美国 60 年代造纸化学品仅 66 个品种，到 70 年代就增加到 211 个品种，

进入 80 年代后已增加到 400 多个品种。我国目前生产造纸化学品的有 60 多个厂家，生产 30 多个品种，有 200 多个牌号，年产量仅 10 万吨，与发达国家相比，仍处于落后状态。与国外造纸化学品生产比较，我国造纸化学品生产与应用主要差距体现在如下方面：

(1) 品种少、产品老化、质量差

我国目前可生产 200 多个牌号的造纸化学品，阴离子分散胶近几年才开始在我国造纸厂应用，而国外中性施胶剂、乳液松香胶及阳离子松香胶已经大量应用，施胶工艺已经由酸性向中性施胶过渡。国外在各道工序都有相应的造纸助剂，而我国则存在品种少、缺乏高档造纸助剂的问题，这样生产的纸的质量多为中、低档，且品种有限，难以和国外竞争。在涂布剂和涂布助剂方面，我国生产的品种很少，而国外的这类化学品品种较多，能够赋予纸及各种纸制品不同风格和优良的品质。例如仅西欧就有 190 多家公司生产造纸化学品，有 200 多种牌号，几乎覆盖所有种类和品种。

我国大多数中小型厂家以生产低档纸为主，大中型厂家设备老且更新慢，生产纸张的质量和品种有限，各种新型助剂未得到应用和推广。例如助剂不配套，这就限制了各种加工纸的研制和生产；中性施胶剂品种和性能不稳定，也就使得中性施胶工艺难以实施。

(2) 基本化工原料质量差、品种少

用于造纸化学品生产的基本化工原料，如 $C_{15} \sim C_{30}$ 高碳醇、高碳酸酯、二异氰酸甲苯酯(TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚丙二醇(PPG)、阴离子型和两性离子型表面活性剂、烃类(液蜡、聚乙烯蜡)、氧化石蜡、有机硅、有机氟等，都不能保证供应。这归因于我国基础化工实力尚不雄

厚，可提供给造纸化学品生产各种原料及中间体较少，有很多原料目前尚不能生产。

(3) 科研力量薄弱、开发投入少

我国造纸助剂的研制和开发大多数是模仿国外同类产品，在创新方面则投入更少。研究造纸化学品的人员数目少，又对造纸工艺和湿部化学不熟悉，特别是企业对新型造纸化学品的性能、使用方法缺乏基本的了解，对应用工作重视不够。

1.2.2 主要造纸化学品发展趋势

(1) 制浆化学品

蒸煮助剂：采用醌类与表面活性剂复配来提高蒸煮效率，将蒽醌及其衍生物改性来改善水溶性。

脱墨剂：将向浮选法和浮选-洗涤法过渡，相应的浮选法脱墨剂将从硬脂酸盐(如钠盐)向脂肪酸聚氧乙烯酯、脂肪醇聚氧乙烯醚为主发展。洗涤法脱墨剂在相当一段时期内仍占我国脱墨剂的主流地位，在加快油墨解离和抗再沉积、提高浆料白度方面，高分子表面活性剂、分散剂以及漂白稳定剂将发挥重要作用。将有机溶剂和表面活性剂复配制成乳状液，也是成功之道。

消泡剂：乳化煤油等烃类消泡剂仍将大量使用，但酰胺型(如硬脂酸乙二酰胺)和聚酯型(如硬脂酸环氧乙烷酯)，其消泡效果是乳化煤油的10倍以上，且用量少，所以，今后消泡剂的发展应以更快更好的消泡效果受到重视。

有机硅高分子在抑泡方面有极佳效果，水乳性硅油或硅油和其他消泡组分的复合乳液将值得开发。但有机硅的价格较高，限制了其应用。

(2) 抄纸化学品

施胶剂：松香乳液特别是细微乳液(乳胶颗粒尺寸 $\leq 0.3\mu\text{m}$)仍是目前研究的热点。阳离子分散松香胶、各种中性施胶剂的应用，将使造纸过程能少用甚至不用矾土，而改用廉价的碳酸钙作填料，可提高纸张白度和表面适印性能，节约纤维原料，降低生产成本。阴离子松香胶的生产成本较低，且配方技术和生产工艺已经成熟，施胶时不需要改变现行工艺，特别是阴离子松香胶的中性施胶，目前已经取得了很大的进展，在生产中已有所应用，相信其会有很强的生命力。中性施胶剂开发的品种有反应性和阳离子性两种。前者如双烯酮(AKD)、烯基丁二酸酐(ASA)、脂肪酸酐、异氰酸酯等。这些施胶剂活性高，乳液贮存期短，对其改性以提高施胶效果和乳液稳定性仍值得研究。后者有脂肪酸、多乙烯多胺与环氧丙烷缩聚物以及通过游离基共聚反应生成的阳离子树脂等(如苯乙烯-二甲氨基乙基丙烯酸酯共聚物，苯乙烯-马来酸酐共聚后，再与多乙烯多胺及环氧氯丙烷反应来改性)。

增湿强剂：热固性聚酰胺环氧氯丙烷树脂系列产品将继续得到开发。阳离子型的三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂、双氰胺缩醛树脂主要应解决其贮存期间易凝胶的问题。由于以聚酰胺环氧氯丙烷树脂(PAE)为代表的聚酰胺适用于中性施胶，且不含甲醛，所以在各种食品包装纸、化妆品用纸和餐巾纸方面将大有作为。聚乙烯亚胺作为阳离子型湿强剂具有特别好的效果。聚乙烯亚胺在其他方面的应用也将引起高度重视，今后其单体的制备及聚合反应的研究将会日益深入。聚丙烯酰胺和乙二醛混合，在浆内可形成交联结构，亦具有理想的湿增强效果。

助留、助滤和增干强剂：各类改性淀粉和聚丙烯酰胺仍

为主要品种。两性离子 PAM 和两性淀粉、聚酰胺、聚乙烯亚胺、壳聚糖及其衍生物、各种改性纤维素、聚丙烯酰胺接枝淀粉(各种离子型)将日益增多。国内淀粉改性物系列产品无论从数量上、品种上将稳步增加。将逐渐从阴离子型为主向以阳离子型为主过渡,两性淀粉目前已进入应用阶段,但制备方法有待于改进,品种会不断增多。

聚丙烯酰胺由于价格昂贵,故和改性淀粉共聚或共混是适合我国国情的。另外,研究聚丙烯酰胺系列产品分子量及其他结构因素对增强、助留、助滤甚至表面施胶性能的影响,也具有理论和实际价值。

(3) 加工纸用化学品

涂布粘合剂:除应用酪素、丁苯胶、丁腈胶外,应研制和开发各种改性酪素、改性纤维素、丙烯酸树脂、乙酯树脂、聚氨酯、聚酰胺等。

涂布助剂:需要开发的是各种有机助剂和高分子助剂,如流动性调节剂(降粘剂如聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、尿素、双氰胺等);增稠剂则有甲基纤维素、聚氧化乙烯、聚丙烯酰胺、羟乙基纤维素等),润滑剂(高分子蜡、硬脂酸聚乙烯酯等),颜料,分散剂(如聚丙烯酸钠、羟乙基纤维素等)等。

其他加工纸用化学品:这将是今后开发的重点,事关造纸业的长远发展。随着环境保护日益受到重视,各种纸质包装材料、纸质餐具都需要防水、防污、防油处理,所以各种防水剂(各种蜡乳液、有机硅高分子等)、有机氟施胶剂的使用将会大大增加,离型剂(有机硅乳、乳化蜡、乳化聚乙烯蜡等)、剥离剂(有机硅高分子)、防锈剂(胺类、酰胺、咪唑啉等)等,都有许多空白点等待去开发。