

造纸用化学助剂

二〇〇例

科学普及出版社广州分社

造纸用化学助剂200例

蔡学琰 编

科学普及出版社广州分社

内容简介

近年来,化学助剂在造纸工业上的应用日益广泛,从原料处理到成品整饰,几乎遍及整个生产过程。研究和应用化学助剂是造纸技术发展的重要标志,是提高质量,开发新品种,增加经济效益的重要措施。本书取材于国内外最新的文献、专利资料,选择其中针对性强、技术新颖、实用价值大、有代表性的,以实例编排方式进行简要论述,使之一目了然,触类旁通。

造纸用化学助剂二〇〇例

出版:科学普及出版社广州分社

发行:广东省新华书店

印刷:广东韶关新华印刷厂印刷

规格:787×1092毫米1/32

印张:8.375

印数:4400册

版次:1985年6月第1次

1985年6月第1次印刷

书号:15051·60325

定价:1.25元

前 言

近年来，化学助剂在造纸工业上的应用日益广泛，从原料处理到成品整饰，几乎遍及整个生产过程。这是因为随着生产技术和产品质量的提高，新工艺新品种增多，仍用传统的方法已不能满足要求，而广泛使用化学助剂则可以达到目的。如纸机车速的提高，需要加快浆料脱水；生活用纸和代布用纸的增加，需要提高纸的湿强度和柔软度；使用次级原料抄造，半制品、成品需要补强；纸厂环境保护的加强，需要处理和净化废水；新产品开发，以及各种涂布加工纸的大量发展，也必然要借助于大量的化学助剂。使用化学助剂一般不需要特殊设备，用量较少，简便易行，效果明显，许多助剂赋予产品以特殊性能。可以说研究应用化学助剂是造纸技术发展的一个重要标志，是提高质量，开发新品种和增加经济效益的重要措施。

国外造纸工业发达的国家十分重视化学助剂的应用，美国约有200多家工厂专门为制浆造纸提供具有各种性能的助剂。国内造纸工业应用化学助剂尚处于初始阶段。六、七十年代虽已有用之于生产，但数量和品种较少，使用范围也较窄。近年来，随着社会主义建设事业的不断发展，已有较多的纸厂重视运用化学助剂来促进技术进步和技术改造，重视应用这一手段来高提经济效益。为了让更多的同志了解这方面的知识，作者根据有关资料对此作一系统而概括的介绍，使读者在有限的时间内涉猎化学助剂领域的概貌，从而开阔眼界，启迪思想。

本书主要取材于近年国内外发表的文献、专利，选择其

中针对性较强，技术新颖，实用价值较大，有代表性的，采用实例编排方式，每一种化学助剂之前并作一简要论述，使之一目了然，便于触类旁通，借鉴参考。俾使有益于造纸生产，为促进我国造纸技术发展起一点“助剂”作用。

本书在完成初稿后，又重新作了较大的补充修改。尽管如此，但水平所限，仍有错漏之处，殷切希望广大读者予以批评指正。

编者

1984年6月

目 录

一、松香	1
(一)皂型松香	3
(二)分散体型松香	17
二、石蜡、石蜡松香	22
三、硬脂酸、硬脂酸石蜡	34
四、石油树脂	41
五、聚丙烯酰胺	47
(一)助留剂	49
(二)脱水剂	60
(三)干强剂	67
(四)湿强剂	78
(五)纤维分散剂	86
六、改性淀粉	89
(一)氧化淀粉	91
(二)阳离子淀粉	102
(三)其他改性淀粉	112
七、聚乙烯醇	118
八、聚醋酸乙烯酯	142
九、羧甲基纤维素	149
十、明胶	157
十一、脲醛	167
十二、三聚氰胺树脂	171
十三、酚醛树脂	177
十四、丁苯胶乳	183
十五、有机硅聚合物	198
十六、聚氧化乙烯	204

目 录	十七、聚乙烯亚胺	214
	十八、其它助剂	220
	(一)分散剂	220
	(二)防霉剂	224
	(三)水处理絮凝剂	230
	(四)消泡剂	242
	(五)废纸脱墨剂	247
	(六)树脂障碍消除剂	258

一、松 香

松香是造纸常用的一种胶料，它具有价廉，易于制备和控制，以及废纸容易处理等优点。

天然松香的50%应用于造纸工业上。造纸用工业松香是一种玻璃状无定形的物质，软化点为75~95℃。其结构式为 $C_{18}H_{(27-33)}COOH$ 。松香主要含有80~90%的羧基树脂酸，这些酸一般属于具有各种不饱和度与化学反应性的松香酸与海松酸，其余为中性化合物如树脂醇、酯、酮、脂肪化合物以及各种碳氢化合物。

一般用的未改性松香胶是用碱中和松香制成的皂型胶，皂化度常为75~100%，易溶于水。其组成为水溶性的松香酸钠和少量游离松香酸的混合物。当加入硫酸铝后，迅速发生反应，形成单松香酸铝、二松香酸铝以及一些游离松香酸的混合物。硫酸铝用量必须能使pH值降低至5.0以下，使胶料沉淀物呈现正电荷，才能吸附在阴离子的纤维表面，沉淀物形成粗大絮状凝块，为此在纤维上分布是不理想的。

沉淀物对纤维有较强亲合力，在纸页成型和脱水过程中不可能重新定位，干燥时胶料熔融物不易流动，故要使其憎水基有良好定向排列是难以达到的。皂型胶生成的松香酸铝有较高的熔点，通常约100~120℃，甚至更高；在通常的干燥条件下的流动性较差。如要保持施胶效果和胶膜的稳定性需加少量的稳定剂。

松香胶的早期变革是悬浮在水中的高游离松香胶的出

现。这种施胶剂仅含有5~25%的皂化松香，其余为0.5微米的游离松香，加入酪素来稳定这种高游离胶乳液。在低pH条件下，加入明矾促使这些粒子保留在纤维表面上。高游离松香胶对难以施胶的纸浆，硬水及低温干燥条件施胶是很有效的。但随着强化松香胶的发展，这种胶料的用量已下降。

强化松香胶即马来酸或富马酸加成的强化松香胶，具有较高的施胶效果。施胶效率高的原因是强化胶分子上具有三个羧基，增加了结合点。或解释为半亲水性的强化胶分子，在加明矾后产生一种良好的粒子分散系统，均匀地分布在纤维上而获得良好的施胶效果。但强化松香胶并没有改变松香胶与明矾施胶的基本方法，只是比普通松香胶有所改进和控制得更为有效。强化胶本身还是一种皂型胶。目前国内用得最多的仍是这种强化胶（即马来松香胶）。新的分散体型松香胶尚未广泛用于生产。

有时，还把铝酸钠作为一种添加剂，来改善松香—明矾的施胶。铝酸钠可以代替部分明矾。在铝酸盐施胶体系中，高pH可以得到良好的施胶效果。所以，在某些系统中，特别提倡使用低分子量的聚合铝，在pH5.3~5.7时，可作松香胶的一种良好的助留剂。

许多化学药剂可以改善施胶效果，诸如羧甲基纤维素、尿醛树脂及其它的湿强树脂、淀粉、天然橡胶等。所有这些添加剂在松香明矾体系中可作共同沉淀剂，以改善施胶剂沉淀在浆料上的分散度，增强其与纤维表面的结合。近年来，在施胶方法中对施胶助剂增加了兴趣，例如，在低pH的松香明矾系统中，使用干强添加剂与湿强树脂；在高pH条件下，使用阳离子亲水性聚合物代替一部分明矾。

(一)皂型松香

例1. 强化松香胶的制备和应用

马来松香是一种高效能的改性松香，是一种强化松香。它具有软化点高、酸价高、皂化价高、抗氧化稳定性强，作为造纸施胶剂，用量低，施胶效果好，成本低，经济效益明显。这是因为松香中的树脂酸经过异构生成左旋海松酸后与马来酐起加成反应，生成马来海松酸。马来海松酸含有三个 $-\text{COOH}$ 基，而普通松香只有一个 $-\text{COOH}$ 基，因此在施胶过程中具有较大的对纤维的复盖面积；并改善了天然松香易氧化的特点，促使有稳定的施胶效果。

3 % 马来松香胶的制备

配方：	15% 马来松香	20%
	普通松香	80%
	石蜡	2%
	纯碱(以 NaCO_3 100%计)	13.8%
	水	120%
装锅量：	15% 马来松香	30公斤
	普通松香	120公斤
	石蜡	3公斤
	纯碱	20.7公斤
	水	180公斤

主要操作：加水→加碱→加石蜡→加马来松香→加天然松香→皂化→喷放→松香乳液。

先向锅内放清水180公斤，通汽加热至沸，开动搅拌。将已破碎成小块的石蜡加入锅内，熔化5分钟，温度 $98\sim 100^\circ\text{C}$ 。按规定配比加入纯碱，溶解 $10\sim 12$ 分钟，温度为 $100\sim 101^\circ\text{C}$ 。

将破碎成直径0.5~5厘米大小的马来松香与普通松香，按配方用量混合均匀后，装入锅内，汽压可控制为 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ ，使松香与碱液充分接触反应，温度不低于 94°C 。控制好汽压，使泡沫在30分钟左右逐渐上升，上沫时温度 98°C 。泡沫维持时间一般在35~45分钟左右。泡沫下降后，维持皂化温度 $100\sim 102^\circ\text{C}$ ，汽压可控制在最低限度。熬制终点的判断与普通白色胶相同。熬胶全长时间为三小时，比天然松香难溶解，熬制时间稍长些。

乳化稀释：喷放用水温度： $55\sim 75^\circ\text{C}$ 。

热胶温度： $95\sim 100^\circ\text{C}$ 。

喷放汽压： $4.5\sim 5\text{ kg}/\text{cm}^2$

喷放后乳液温度： $<35^\circ\text{C}$

乳液浓度： $15\text{g}/\text{l}$

喷放时间： $5\sim 7$ 分钟

喷放后乳液总体积： 11M^3 。

成胶质量(见表1-1)

表1-1

编 号		1	2	3	4	5
项 目						
成胶浓度	%	75	79	77.8	78.9	73
松香总量	%	60	73.5	69.9	77.9	67.8
游离松香	%	16.5	17.7	15.5	14.6	19.4
游 离 碱	%	0.085	0.085	0.13	0.11	0.26
乳液浓度	g/l	15.4	16.2	15	15	15.5
颗粒	2μ 以上	/	/	68	82	42
大小	2μ 以下	/	/	32	18	52

不同配比的马来酸酐对马来松香胶性能的影响见表1-2。
表1-2

100克松香中加马来酸酐量	项 目		
	软化点℃	酸 值	皂化值
天然松香	76.8	164.8	182
3 % 马来松香	88.6	177.5	209
5 % "	89.6	185.7	222
10% "	101.7	205.8	252
15% "	109.7	221.9	292
20% "	118.5	233.9	325
30% "	132.2	261.2	385

由表中数据得知，随着马来酸酐加入量的增大，马来松香的软化点、酸值、皂化值也相应增高，因此熬制马来松香胶所用的碱量和熬制温度也应提高。

马来松香胶的应用

某厂使用天然松香施胶时，松香用量为绝干浆量的0.96~1.1%，用马来松香施胶时用量为0.75~0.82%，施胶度超过标准，合格率达100%，结果比较见表1-3；

表1-3

纸张品种	天 然 松 香		马 来 松 香	
	施胶度mm	合格率%	施胶度mm	合格率%
40g/m ² 有光纸	0.42	97	1.0	100
50g/m ² 凸版纸	0.25	94.3	1.0	100
60g/m ² 书写纸	0.65	83.3	1.25	100

某厂使用马来松香胶于晒图原纸施胶, 结果比较见表1-4:
表1-4

用普通松香胶施胶 公斤/吨浆		用3%马来松香胶 公斤/吨浆	
普通松香	25.3	15%马来松香	2.6
		天然松香	10.6
硫酸铝	51.7		41.8
纯碱	3.2		1.8
石蜡	/		0.26

晒图原纸是一种高施胶度的加工用纸基, 抗水度要求很高, 当采用白色松香胶时, 由于原料和季节的变化, 抗水度不稳定。当采用3%马来松香后, 在减少松香用量47.8%的基础上, 抗水度达到标准要求。经涂布加工后的晒图纸不发生透药现象, 从而保证了晒图纸质量。并且每吨纸可节约12.1公斤松香, 9.9公斤硫酸铝, 降低了成本。

表1—5 3%马来松香胶施胶量

产品品种	定 量 g/m ²	浆料配比 %	3%马来 松香胶	叩解度 °SR	施胶度 m/m	滑石粉 %
铜版原纸	80, 110	50A, 50C	0.8	38 ± 2	0.5~1.25	6
图 画 纸	100	70C, 30B	1.0	45 ± 2	>1.5	
制 图 纸	120, 150	55A, 45C	1.1	40 ± 2	>1.5	
像 纸	80, 100	40A, 60C	0.9	40 ± 2	>1.0	13
海 图 纸	150	60C, 30A, 10B	0.9	33 ± 2	>2.0	
地 图 纸	100	45A, 55C	0.9	31 ± 2	>1.0	5

表 1—6

施胶效果

用 量 纸 种	天 然 松 香 kg/T纸		3%马来松香 kg/T纸	节 省 的 %	
	定额量	实用量	实际用量	与定额比	与实际比
铜版原纸	24	34.7	13	45.8	62.5
图 画 纸	27	26.2	11.1	58.8	57.6
制 图 纸	28	38.7	16	42.8	58.6
像 纸	24	27.4	15	37.5	45.3
海 图 纸	22	16.1	10	54.5	37.9
地 图 纸	22	30.1	13.8	37.2	54.2

例2. 强化松香胶的应用

某厂以漂白针叶木浆(A)、漂白阔叶木浆(B)、漂 白 棉短绒浆(C)、漂白破布浆(D)生产各种高级重施胶纸。采用3%马来松香胶代替原用石蜡天然松香施胶，不仅纸张的施胶度有了显著提高，施胶质量和稳定性得到改进，并能大幅度地减少松香用量，使成本降低。其效果如表1-5所示：

表1—5 各种纸张施胶要求是不同的，施胶量一般为0.8~2.0%。施胶时有采用连续施胶的，也有用调和机间断施胶的。加入的硫酸铝量以调至溶液pH4.1~4.5为准。

从表1—6可看出3%马来松香胶料用量比天然松香胶料用量平均降低40%以上。纯碱也相应减少。在显微镜下观察马来松香比天然松香颗粒小，故分散度高，使纸张获得较高而稳定的施胶度。

使用马来松香施胶，存在的问题是产生泡沫，长网机因有喷雾消泡装置情况稍好，而圆网纸机则因泡沫多严重影响纸张质量，并在抄造时有时造成断头。如用皂化程度高的马

表 1—7 天然松香与马来松香(3%)成本比较

纸 种	用 量 名 称	原 料 用 量 公斤/吨纸			
		松 香	纯 碱	硫 酸 铝	石 蜡
铜版原纸	天然松香	34.7	5.0	105.7	1.1
	马来松香	13	1.9	77.2	0.4
制 图 纸	天然松香	38.7	4.1	73.7	1.3
	马来松香	16	2.0	74.8	0.3
像 纸	天然松香	27.4	4.8	105.5	1.0
	马来松香	15	2.6	84.7	0.4
地 图 纸	天然松香	30.1	4.6	71.1	1.5
	马来松香	13.8	1.8	79.7	0.3

来松香胶泡沫较少。如严格控制pH值也可减少泡沫。

例3. 热稀释强化松香胶的制备和应用

强化松香是由松香中左旋海松酸和马来酸酐起加成反应而得。

原料：普通松香(三级以下或结晶松香)

马来酸酐(顺丁烯二酸酐)

操作：先将普通松香捣碎成 $0.5\sim 5\text{cm}^3$ 大小不等的碎块，然后在马来松香反应锅中投入普通松香180公斤，在普通松香熔化锅中投入普通松香720公斤。下料后，先对马来松香锅用直接加热，待锅内的松香熔化后，立即启动搅拌器进行搅拌，转速为150转/分，在温度为 165°C 左右加入27公

斤马来酸酐(10~15分钟加完), 酸酐加完后, 锅内温度升至190℃左右, 控制温度在180~190℃的范围内, 反应2小时。

当反应锅加完马来酸酐后, 便立即对普通松香熔化锅进行直接火加热。直到全部松香熔化为止。熔化温度控制在190℃以下。

当反应锅的普通松香与酸酐反应结束后, 趁热将其流入普通松香熔化锅, 与此同时, 开动搅拌器不断搅拌, 待马来松香全部流入熔化锅后, 继续搅拌2分钟, 使其充分混合成3%热稀释马来松香, 即可出料。制得的3%热稀释马来松香是软化点为85~90℃, 酸价170~185, 皂化价180~195的褐黄色透明固体。按皂化价70~80%加碱皂化成胶。

马来松香胶的皂化和乳化

将3%热稀释的马来松香捣碎成0.5~5cm³大小不等的碎块。先在煮胶锅中(夹套蒸汽加热), 注入约70公斤水及130公斤的烧碱溶液, 用蒸汽加热至近沸(80~90℃), 然后投入300公斤马来松香。开夹套蒸汽进行加热, 待松香全部溶解后开始计算时间, 熬煮大约4小时, 夹套蒸汽压力控制小于1公斤/厘米², 煮胶过程中间歇搅拌。

在乳化槽中先加入约500公斤水, 用蒸汽加热至近沸, 然后投入43公斤马来松香胶, 用蒸汽直通鼓泡加热至沸, 在保持沸腾状态下不断加水, 稀释至浓度为14~15克/升, 约3 M³。

施胶效果比较表是某厂生产牛皮纸、纸袋纸(旋胶度为1.75mm)共2000吨纸的统计数。对比降低普通松香用量34.7%。对比节约硫酸铝41.2%。煮胶用的烧碱可节约33%。

影响施胶效果的几个主要因素

温度: 在马来松香的制备过程中, 无论是普通松香与马

马来松香胶与普通松香胶施胶效果比较

用普通松香胶施胶、 公斤/吨浆	用马来松香胶施胶 公斤/吨浆
普通松香用量 7.2	4.7
硫酸铝用量 34	20
烧碱用量 3.9	2.6
石蜡 /	0.2

来酸酐的反应温度，还是普通松香的熔化温度都必须严格控制，不能超过200℃，否则将会使部分松香裂化，破坏松香分子的结构，改变所得马来松香的性质，进而影响施胶效果。

pH 值：施胶过程中的pH值对施胶效果和产生泡沫、浮浆程度都有着一定的影响，当上网pH值在4.5以下时会产生糊毛布、糊铜网现象，上网pH值为4.7~5.7之间，回水pH值为6~6.5时抄造良好。

水质：水的硬度对熬胶、乳化与施胶都有一定影响，一般要求使用软水较好，马来松香也同样要求水的硬度愈低愈好，如硬度为0.8~1.2毫克当量/升，熬胶乳化与施胶都比较正常，泡沫很少，没有浮浆。如用硬度为4~6毫克当量/升的水熬制马来松香，熬胶时间长，透明度差，乳化后泡沫多，而且泡沫很粘、不透明，这种泡沫不易破坏，静置后也不能消失。这主要是由于自来水硬度大，含Ca⁺⁺、Mg⁺⁺较多，在制胶过程中可形成一种不溶于水的皂化物。当用这种松香乳液加到浆中后，吸附在纤维上并且漂浮起来，产生大量浮浆，使浆水分层，造成抄造困难。