

第 1 章 概 述

1.1 造纸工业概况

现代纸业是为包装、印刷和信息产业等提供商品材料为主、技术和资金较密集、规模效益显著、连续高效生产的制造业，在全世界制造业中位居电信制造工业和汽车工业之后，而居于钢铁工业和航空航天工业之前。2000 年我国纸和纸板的产量为 3600 万吨，居世界第三位。预计到 2005 年，我国纸及纸板产量为 3800~4000 万吨，生产能力为 4500 万吨；商品纸浆达 200 万吨，生产能力为 220 万吨。因此，纸业已成为我国经济的支柱制造业之一。

1.1.1 基本特征

现代纸业的基本特征可以概括如下。

(1) 资金和技术均较密集从资金上看，百元产值占用固定资产相当石化、冶金等工业；每万吨纸浆约需投资 1.2~2.0 亿元，每万吨纸及纸板约需投资 1.0~1.2 亿元。从技术上看，我国一些集现代化工过程、大型高速机械、计算机自动控制系统于一体的大型企业，已经接近国际先进水平。

(2) 规模效益显著，集中度越来越高据专家预测，到 2010 年中国纸和纸板需求总量分别为：低速线 7410 万吨，中速线 9688 万吨，高速线 12793 万吨，其对应的人均消费量年均增长率分别为 5.2%、7.1%、9.1%。

(3) 产业关联效应大纸业能带动林业、机械、印刷出版、化工等行业的发展，其影响力系数为 1.215，而交通运输设备制造业为 1.0724，金属制品业为 1.0839，电子及通讯设备制造业为

1.0968, 化学工业为 1.1519, 纸业高居首位。

(4) 纸业将会更快地发展据研究, 人均纸和纸板消费量与人均 GDP 即一国的经济发展水平密切相关, 在人均消费量 150~160 千克、人均 GDP 达到 1.2~1.4 万美元以前, 人均消费量随人均 GDP 增长而更快增长, 即曲线斜率大于 1, 人均 GDP 越低, 斜率越大。

1.1.2 发展趋势

我国纸业的发展趋势可作如下归纳。

(1) 改变原料结构实现林纸一体化, 使工业林成为纸业的第一车间。增加再生纤维浆比例, 有效利用国内外废纸资源, 并合理利用非木原料, 较好地解决纤维原料供给问题。“以草为主”的原料结构决定着中国纸业的整体素质差。我国纸业木材纤维、非木材纤维、再生纤维三者的比例为 13%:47%:40%, 世界纸业为 54%:6%:35% (其余为合成纤维)。中国的森林面积居全球第 5 位, 但人均森林面积仅为第 119 位。全世界约 25% 的工业林用于制浆造纸, 而中国相应的比例仅为 9.7%。预计到 2005 年, 我国木浆、废纸浆、非木浆比例为 20%:42%:38%; 2015 年, 木浆、废纸浆、非木浆比例为 20%:42%:38%。

(2) 增加结构品种我国生产纸种只有 600 多种, 是发达国家可生产纸种的一半。且质量较差, 产品技术含量较低, 低档产品占 60%, 中档产品占 20%, 高档产品占 20%。因此, 增加结构品种特别是加工纸的品种势在必行。

(3) 提高装备水平, 扩大生产规模目前全球超过 500 万吨生产能力的纸业公司有 10 多家, 100 万吨的有 50 多家, 这些大公司产量占全世界总产量的 70% 左右。发达国家浆厂平均规模 21 万吨, 纸厂平均规模 8 万吨。而我国大多数企业其技术装备水平低, 生产规模小。年生产能力万吨以上造纸企业 1200 家, 占总生产能力的 78%; 年生产能力 3 万吨以上造纸企业 190 余家, 占总生

产能能力的 37% ；生产能力 10 万吨以上造纸企业 35 家，占总生产能力的 18%。

(4) 实现清洁生产，使用绿色化学品造纸引起的环境污染日趋严重，这是我国不得不解决的难题。对造纸工业来说，就是通过清洁生产、使用绿色化学品、促进林业发展、最优化利用资源，实现集约型持续增长，达到生态环境改善与纸业发展相协调。可持续发展的基础是同自然协调，是人与自然，经济、社会与环境的协调发展。

(5) 大力发展造纸化学品工业我国已是“造纸大国”，还远远不是“造纸强国”。其中一个很重要的原因，是我国在造纸化学品的研究和应用方面仍落后于发达国家的水平。目前中国造纸化学品有 30 多个品种，约 400 个牌号，产量约 20 万吨。若按造纸化学品的需求量为纸及纸板产量的 1%~2% 来计算，2000 年时需要造纸化学品 30 万~60 万吨，因此缺口仍很大。只有提高造纸化学品的质量，才能提高纸的质量和档次，并且最终使纸业由破坏生态环境走向实现几乎无污染的清洁生产，成为可持续发展的产业。

1.2 纸的生产工序及造纸化学品

1.2.1 主要生产工序

纸的生产包括制浆、造纸和纸的加工。

(1) 制浆制浆是使植物纤维原料分离变为本色纸浆或漂白纸浆的过程。制浆可分别采用化学法、机械法或化学机械法。除机械法外，化学法及化学机械法都需要加入化工原料和化学品。

我国主要采用化学法制浆，其基本过程是：原料贮存→蒸煮→洗涤→筛选→漂白。其中最关键的工序是蒸煮。

① 蒸煮蒸煮是使原料中木素和蒸煮化学品发生化学反应将其溶出，便于和纤维素分离。主要有碱法和亚硫酸盐法两种。

碱法是用碱液来处理植物纤维原料，将其中的木素溶出，使原

料纤维彼此分离成浆。根据碱料不同，又分为石灰法、烧碱法及硫酸盐法，亦可用碳酸钠、多硫化钠、硫化氢、硫酸盐等。目前碱法蒸煮仍是各国制浆的主要方法，且大多采用硫酸盐法。

②废液提取和纸浆洗涤碱法制浆蒸煮液为黑液，酸法制浆蒸煮液则是红浆，统称为蒸煮废液，其中所含木素、糖类和脂肪等，在蒸煮结束后必须与纸浆尽量分离，以保证纸浆纯净。由于木素为水不溶性的网型大分子，其分子链中含有苯环这样的刚性基团，难以运动而柔顺性低，纸浆中木素含量高时，会显得僵硬而脆弱，打浆时难以水化，容易遭到切断。废液提取和纸浆洗涤的过程，是纤维与非纤维杂质的分离过程。造纸废液处理涉及到环境保护等方面的问题，已经引起各国的重视。在这一过程中则愈来愈多地使用高分子化学品。

③纸浆漂白加入漂白剂增加纸浆白度。

(2) 造纸造纸主要指打浆、抄纸和生产纸板。

①打浆经过净洗和筛选后的纸浆还不能直接用于造纸，必须利用物理机械方法处理，使纤维产生切断、压溃、吸水润胀和细纤维化，使纤维尺寸均匀化，外表面积增大，变得柔软且强度增加。

②调料这是施胶、加填、着色等多道工序的总称。

施胶是对纸浆、纸张或纸板进行化学处理，使其获得抗拒流体（主要是水）渗透的性能。大多数纸和纸板都需要施胶，根据方式不同，可分为浆内施胶和表面施胶。

加填是在浆料中加入无机填料（如滑石粉、高岭土、碳酸钙、钛白粉等）和有机高分子化学品，提高纸的不透明度、亮度、平滑度、挺度、干强度、湿强度及其他性能等。加填对于降低生产成本，提高纸的质量至关重要。

③着色在纸浆中加入色料以产生所需颜色。色料分为颜料（有机颜料及无机颜料）和染料（碱性染料、酸性染料和直接性染

料等)。另外,纸的染色亦可通过压光染色(表面染色)、浸渍染色和涂布染色等方法来实现。

④抄纸分干法抄纸和湿法抄纸两种。前者以空气为介质,后者以水为介质,根据抄纸方法、设备、化学化学品的不同,可得到不同品种的纸。纸板生产和纸张生产基本相同,也需经过制浆、打浆、抄制、压光、卷取、裁切或复卷等步骤。

(3) 纸的加工即生产各种加工纸、非植物纤维纸。

①加工纸在抄纸工序之后进行再加工即为二次加工,包括涂布颜料(铜版纸、涂布纸、铸涂纸等)和用各种化学品进行表面处理(通过挤出、浸渍、贴合等方法来生产压敏纸、热敏记录纸、阻燃纸、剥离纸及离型纸等)。根据不同制备方法又细分为涂布加工纸、变性加工纸、浸渍加工纸、机械加工纸、复合加工纸等。

②非植物纤维纸非植物纤维纸包括合成纤维纸、矿棉纤维纸、金属纤维纸等。在造纸原料紧缺的形势下,这些非植物纤维拓宽了造纸原料的范围,并以其独特和新的性能,为纸的生产和应用开辟了新天地。

1.2.2 造纸化学品分类及主要品种

随着现代造纸工业在高速纸机、夹网成形、封闭白水系统、废纸利用和中性造纸等新技术领域取得的成功,造纸湿部化学也以日新月异的速度发展。由于湿部加工在造纸工业中占有重要的地位,且湿部化学品目前在造纸中应用的品种和数量都占有绝对的优势,因此也有以湿部化学品来进行分类的。一般来说,湿部化学品的应用主要有两个目的,其一是为了获得纸张的各种特殊性能,所加入的可称为功能性助剂,如干强剂、增湿强剂、施胶剂、填料、染料、增白剂、柔软剂等,以提高最终纸产品使用性能与质量为主;其二则是为了提高生产效率和改善纸机的运转性能,所加入的可称为过程助剂,如助留剂、助滤剂、消泡剂、防腐剂、树脂控制剂、网和毛毯清洗剂等。

更常用的分类方法，是根据其用途分为制浆化学品、抄纸化学品、加工纸用化学品，如表 1-1 所示。

表 1-1 造纸化学品分类及主要组分

分 类	化学品品种	主 要 组 分
制浆化学品	蒸煮化学品	蒽醌及蒽类衍生物
	蒸煮添加剂	表面活性剂(阴、非离子为主)
	消泡剂	煤油、脂肪酸酯、正辛醇、聚醚、硅油等
	防腐剂	卤化水杨酸、苯并异噻唑酮、对氯间甲酚等
	脱墨剂	浮选法脱墨剂和洗涤法脱墨剂(表面活性剂、助洗剂、防油墨再沉积剂、分散剂等)
抄纸化学品	浆内施胶剂	松香皂、强化松香、乳液型松香胶、阳离子松香胶 中性施胶剂如阳离子施胶剂、反应性施胶剂 AKD, ASA 等
	助留剂、助滤剂	矾土、聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺、聚甘露糖半乳糖、阳离子淀粉、壳聚糖及其改性物等
	干强剂	淀粉及各种变性淀粉、聚丙烯酰胺、聚酰胺、羟乙基皂荚豆胶、聚丙烯酰胺接枝淀粉等
	湿强剂	三聚氰胺甲醛树脂、双醛淀粉、聚乙烯亚胺、聚酰胺多胺环氧氯丙烷
	浆内消泡剂	聚醚类、脂肪酸酯类、有机硅类
	柔软剂	阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、高碳醇、高分子蜡、有机硅高分子等
	分散剂	聚氧化乙烯、聚丙烯酰胺、海藻酸钠等
	色料	颜料和染料(酸性染料、碱性染料、直接性染料等)
	其他抄纸化学品	树脂控制剂、纤维分散剂、毛毯洗净剂、荧光增白剂等
加工纸用化学品	表面处理剂	蜡乳液、硬脂酸铬络合物;改性天然高分子如氧化淀粉、羧甲基纤维素等;合成高分子如聚乙烯醇、聚丙烯酸酯、苯乙烯马来酸酐共聚物等

续表

分 类	化学品种	主 要 组 分
加工纸用化学品	涂布黏合剂	天然高分子如阿拉伯树胶、骨胶、明胶、酪素、皂荚豆胶、淀粉等；改性天然高分子如羧甲基纤维素、羟乙基淀粉、硝化纤维素、聚己内酰胺接枝酪素、聚丙烯酰胺接枝淀粉等；合成高分子如聚乙烯、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、改性醇酸树脂、酚醛树脂、有机硅高分子、聚氨酯等
	颜料	有机颜料如甲苯胺黄、酞菁蓝等；无机颜料如二氧化钛、群青等
	抗静电剂	十八烷基三甲基氟化铵、聚氧乙烯失水山梨醇酯、烷基酚聚氧乙烯醚磷酸酯、聚苯乙烯磺酸盐等
	交联剂	甲醛、乙二醛、氨基树脂、金属盐类
	防水剂	有机硅高分子、有机氟高分子、硬脂酸铬络合物
	流动调节剂	降黏剂如双氰胺、聚乙烯吡咯烷酮；增黏剂有甲基纤维素、聚乙二醇、羧甲基纤维素等 防黏剂如有机硅树脂；增塑剂如邻苯二甲酸酯等
	分散剂	聚丙烯酸钠、羟乙基淀粉、羧甲基纤维素、干酪素等
	润滑剂	硬脂酸钙、石蜡乳液、长链脂肪酰胺等
	其他加工纸用化学品	手感剂如羟基硅乳；层压纸黏合剂等；消泡剂如有机硅类天然黏合剂需添加防腐剂如季铵盐阳离子表面活性剂、含氟环状化合物、有机溴及有机硫化物 <i>N</i> -(2-苯并咪唑基)-氨基甲酸酯(多菌灵)等 涂布用消泡剂如高级醇类、硅油乳液、聚醚、硬脂酸酯类等

1.2.3 造纸化学品发展趋势

我国造纸化学品在生产及应用方面都存在着严重的问题，如缺乏高档造纸化学品，与工艺和设备配套性差，集约化、规模化、系列化不够，品种少、产量低、专用性不强，绿色化学品更少。因此我们有必要了解造纸化学品的研究动态，并展望其发展趋势。

今后我国造纸化学品应重点发展以下几类产品。

①草浆配套用化学品由于大量使用纤维短、强度差的草类纤维，以致在纸和纸板的产品质量上受到很大影响。因此，以草木并用生产高档纸和其他纸品配套的造纸化学品结构，将转向以草浆为主或全草浆生产高档纸及其他纸品配套的造纸化学品结构。重点是增强剂、增白剂、施胶剂等系列草浆配套化学品。

②纤维再生所需化学品国内由于木材纤维资源的缺乏，纤维的再生利用已逐步受到重视。国内引进了几套利用进口废纸再生制高档纸的设备，引进了利用进口废纸再生制浆设备。因此，应大力组织生产其配套用废纸脱墨剂，尤其是浮选法脱墨剂。另外，应做好废纸再生纤维制高档纸所需化学品如增强剂、施胶剂等化学品研制、开发和应用推广工作。

③逐步进行中性施胶剂用化学品的开发相应根据造纸工业从酸性施胶转向中性施胶这一世界发展趋势，企业应开发生产中性施胶剂及其配套的各类化学品；由于我国松香资源丰富，用聚合氯化铝代替硫酸铝、发展乳液松香及近中性乳液松香施胶剂仍为当前主要任务。

④加工纸用化学品加工纸的种类及品种日益增加，所用化学品品种亦不断发展。这方面国内外都在重点开发，如高吸水树脂、阻燃剂、抗静电剂、防锈剂和其他功能性化学品。

⑤绿色抄纸化学品制造和应用过程以及纸张使用和废弃过程对环境对人体无危害的或可减少纸张生产对环境的破坏的化学品，如酶化学品；发展其他的无（少）污染制浆技术，如废纸制

浆、生化法制浆。

1.3 造纸用表面活性剂

表面活性剂在造纸中的作用十分重要，每一道工序都要使用表面活性剂或水溶性聚合物。无论是过程助剂或功能助剂，主要品种都是表面活性剂，特别是高分子表面活性剂在造纸中作用是不可替代的。表面活性剂在造纸中主要应用是作为脱墨剂、消泡剂、防腐剂、树脂控制剂、网和毛毯清洗剂、柔软剂、抗静电剂、防水剂、渗透剂、匀染剂、增干湿强剂、施胶剂、助留助滤剂、增白剂、表面施胶剂等。

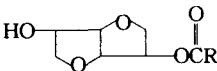
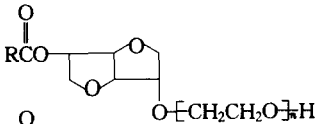
1.3.1 造纸用表面活性剂的主要品种

造纸用表面活性剂主要品种如表 1-2 所示。

表 1-2 造纸用表面活性剂主要品种

名 称	结 构 式	典型物质示例
(1)阴离子型		
①烷基羧酸盐	RCOOM	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$
②烷基硫酸盐	ROSO_3Na	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$
硫酸化油	$\begin{array}{c} \text{R}_1\text{CHR}_2\text{COOR}_3 \\ \\ \text{OSO}_3\text{Na} \end{array}$	硫酸化蓖麻油
脂肪醇聚氧乙烯硫酸盐(AES)	$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{R} = \text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}; n = 3$
③烷基磺酸盐	RSO_3Na	石油磺酸钠
	$\text{R}_1\text{R}_2\text{CHSO}_3\text{Na}$	$\begin{array}{c} \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CHC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$
磺化琥珀酸酯盐	$\begin{array}{c} \text{ROOC}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CHSO}_3\text{Na} \end{array}$	渗透剂 T
烷基苯磺酸盐(LAS)	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$

续表

名 称	结 构 式	典型物质示例
④ 烷基磷酸酯盐 (AP)	$\begin{array}{c} \text{ONa} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{ONa} \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-\text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{O} \end{array}$
(2) 非离子型		
① 醚型		
聚氧乙烯烷基醚	$\text{RO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$	JFC, AEO-9
聚氧乙烯烷基苯醚	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$	OP-10, TX-10
聚氧乙烯聚氧丙烯醚	$\text{H}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n[\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CHO}}}]_m\text{H}$	
② 酯型		
聚氧乙烯烷基酯	$\text{RCOO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$	SC-10
山梨糖醇酐脂肪酸酯 (Span 系列)		Span-80
聚氧乙烯多元醇脂肪酸酯 (Tween 系列)		Tween-80
③ 烷醇酰胺	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RCN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \\ \text{O} \\ \\ \text{RCNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \end{array}$
(3) 两性离子型		
① 氨基酸型	$\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
② 季铵盐型		
羧酸内盐型	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
磺酸内盐型	$\text{R}^1\text{N}^+\text{R}^2\text{R}^3(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$	(BS-12)

续表

名 称	结 构 式	典型物质示例
硫酸内盐型	$\begin{array}{c} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{SO}_3\text{M} \\ \text{R} \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{SO}_3\text{M} \end{array}$	
咪唑啉型	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}-\text{C} \quad \text{N}^+-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HOCH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array} \cdot \text{X}^-$	$\text{R} = \text{C}_{11} \sim \text{C}_{17}$
(4)阳离子型		
①季铵盐型	$[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+] \text{X}^-$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+ (\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ (1831)
三烷基苄基季铵盐	$\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}^+ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{X}^-$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}^-$ (1227)
②咪唑啉型	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^1-\text{C} \quad \text{N}^+-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^2 \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \cdot \text{X}^-$	$\text{R}^1 = \text{C}_{17}, \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
③氧化铵	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

1.3.2 有机硅和有机氟表面活性剂

用于造纸工业的有机硅表面活性剂主要是各种改性硅油，我们在高分子表面活性剂中介绍。氟表面活性剂是特种表面活性剂的一类。碳氢键中的氢原子被氟原子取代后称为碳氟链，具有碳氟链憎水基的表面活性剂叫做氟表面活性剂，也称含氟表面活性剂。碳氢键中的氢原子可被氟全部取代，称为全氟代；也可以部分被氟取代，称为部分氟代。

用于造纸中的氟表面活性剂主要分为两类，一类是小分子的，典型产品有磷酸盐型氟表面活性剂，多是由含氟醇与三氯氧磷

(POCl_3) 反应生成。另一类为聚合物型，通常是以全氟烷基丙烯酸酯与氟乙烯单体的共聚物为主。

随着现代工业的飞速发展，对纸和纸板的质量和品种要求越来越高，对纸张进行涂布加工是提高其适印性、强度和耐水耐油性，赋予纸张照相显影、记录模写、防锈防蚀、抗静电、导电和装饰等性能的重要手段。纸张涂布过程中要使用各种表面活性剂。

1.3.3 配方中各组分间的相互作用

多种表面活性剂复配，可改进产品的性能，脂肪醇聚氧乙烯醚和直链烷基苯磺酸钠复合使用，在去污力方面具有协同效应，可提高产品的去污力和控制产品的泡沫，醇系非离子表面活性剂在配方中的用量在日益增加。表面活性剂的作用正由单一功能向专用和多功能发展。因此在配方设计中必须了解各组分间的相互作用。

1.3.3.1 表面活性剂间的相互作用

(1) 阴离子与阳离子表面活性剂的相互作用在水溶液中，阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂有强烈的相互作用，组成一种复合物或称为分子间化合物，并表现出较高的表面活性，使溶液的表面张力大为降低。例如辛烷基硫酸钠 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$ 在一定浓度下，表面张力为 $3.8 \times 10^{-4} \text{N/cm}$ 。而阳离子表面活性剂辛基三甲基溴化季铵盐 $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+ \text{Br}^-$ ，在相同浓度下，表面张力为 $4.1 \times 10^{-4} \text{N/cm}$ 。将两者以 1:1 的体积比例混合后，在相同浓度中，溶液的表面张力仅为 $2.3 \times 10^{-4} \text{N/cm}$ 。由此可见混合后，复合物降低表面张力的能力比任何一个单一组分的表面活性剂要大得多。

有人认为这种相互作用是一种协同效应，也有人认为这种阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂的相互作用，不是一种简单的物理混合过程，而是形成了一种复合物或称为分子间化合物，这种复合物分子中，表面活性剂的电荷彼此中和抵消。分子间的排斥相应减小，因此形成胶束的最低浓度也降低了，但这尚有待于证实。它

们的相互作用机制，目前正在研究之中。

但阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂之间的分子间化合物一般很难制备，必须严格按一定的分子比例，并遵循一定的混合方式才行。否则不仅得不到有相互作用并能提高它们表面活性的分子间化合物，而是反而得到性质彼此抵消的离子化合物，并从水溶液中沉淀析出。这种分子间因静电作用而形成的离子化合物，使阳离子表面活性剂失去了对纸张的柔软和抗静电作用，又使阴离子表面活性剂失去了原应有的作用。

阴、阳离子表面活性剂复合后溶解度太小，在脱墨和净洗效果方面的实用价值不大，然而在泡沫法除去工厂废水中的阴离子表面活性剂时，如添加极少量的阳离子表面活性剂，可将残余的阴离子表面活性剂由 10mg/kg 降至 1 mg/kg 左右。

(2) 离子表面活性剂和两性表面活性剂间的相互作用溶液中阴离子表面活性剂和两性表面活性剂之间存在着强烈的相互作用，这种相互作用形成了某种复合物或称为分子间化合物，由于这种分子间化合物的形成，自然改变了许多和表面活性有关的性质以及其他物理性质。利用这种复合物的生成，以及在一定程度上可提高界面活性的性质，在实用上往往可以在阴离子表面活性剂中，加入一定比例的两性表面活性剂，从而产生某种协同效应。

阳离子表面活性剂和两性表面活性剂之间同样存在着强烈的相互作用，这种作用特别表现在混合后所发生的黏度、发泡体积等方面的变化。

(3) 非离子表面活性剂和离子型表面活性剂间的相互作用非离子与离子型表面活性剂复配具有明显的增效作用，如阴离子表面活性剂溶液中加入少许非离子表面活性剂，因离子头相斥力减小，疏水基链间的分子吸引力增加，促使胶束形成混合胶束，使 CMC 降低。

非离子表面活性剂一般采用混合乳化剂，即用油溶性与水溶性

非离子表面活性剂复配的办法制备稳定的乳液。混合乳化剂与被乳化物间具有相近的亲水亲油平衡值，这样可增加乳化剂复合分子膜的厚度，减弱在连续介质与分散粒子间远离的趋势。

1.3.3.2 表面活性剂与水溶性高分子间的相互作用

水溶性高分子与表面活性剂之间的作用一般可分为三种：即电性作用、疏水作用及色散力作用。在水溶液中，水分子与水分子之间的色散力作用和水分子与碳氢链之间的色散力作用差别不大，一般在相同的数量级内，但水溶剂所具有的特殊结构而引起的碳氢链之间的疏水作用较强。因此，对于非电解质中性的水溶性高分子，它与表面活性剂之间的相互作用主要是烃链间的疏水结合。几乎所有的研究工作都表明，高分子物质的疏水性越强，越容易与表面活性剂相互作用生成“复合物”。

对于阴离子表面活性剂来说，高分子物质与其作用的强烈程度次序为：PVA（聚乙烯醇）< PEG（聚乙二醇）< CMC 羧甲基纤维素）< PVAC < PPG $\approx$ PVP（聚乙烯吡咯烷酮）。高分子与阳离子表面活性剂的作用较弱，研究得也较少。影响相互作用强弱的两个主要因素是：高分子的疏水性愈强，相互作用愈大；表面活性剂的碳氢链愈长，与高分子的相互作用愈强；高分子与表面活性剂的电性差异愈大，相互作用愈强。非离子表面活性剂与高分子的相互作用一般较弱。

高分子对乳液具有特殊的稳定作用，如在阴离子乳化剂烷基硫酸盐或烷基苯磺酸盐中加入少许萘磺酸甲醛缩合物，可使乳液稳定性提高。在氨基树脂中加入磺化酚醛树脂，可以增加其稳定性，延长其贮存时间。在松香胶施胶剂的制备中，为了提高贮存稳定性，常在胶乳中加入高分子分散剂和保护剂，如聚乙烯醇、酪素、聚丙烯酸酯共聚物等。

1.3.3.3 表面活性剂与极性有机物的作用

少量有机物的存在，能导致表面活性剂在水溶液中的 CMC 很

大变化，同时也常常增加表面活性剂的表面活性，出现溶液表面张力有最低值的现象。如工业产品中夹杂一些被分离出来的副产物或原料，这些杂物对表面活性剂产品性质将产生极大影响。如十二烷基硫酸钠中含有少量月桂醇，将提高产品的表面活性。因此在洗涤产品如脱墨剂、毛毯清洗剂配方设计时，也有意加入一些极性有机物作添加剂作为助洗剂。

脂肪醇的存在对表面活性剂的表面活性、CMC 及其他性质有显著影响，其作用大小是随碳氢链加长而增大。一般呈线性关系。其原理是用脂肪醇分子能插入表面活性剂胶团内促使胶团的形成。

还有一类水溶性强极性也强的有机添加剂能使表面活性剂的 CMC 上升而不下降。如尿素、N-甲基乙酰胺、乙二醇、1,4-二氧六环等。但强极性的水溶性的有机物可使表面活性剂在水中的溶解度大为降低。另一类强极性添加物如果糖、木糖、山梨醇和环己醇等则使表面活性剂的 CMC 降低。

极性有机物的存在对表面活性剂溶液的表面张力有显著影响。由于极性有机物（如十二醇）与表面活性剂的分子间有强烈的相互作用使两分子在表面上定向排列很紧密，大大改变了水的表面性质使之接近非极性表面，表现出很低的表面张力。加醇的表面活性剂溶液的表面黏度也增加。常用的助溶剂有 $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ 、尿素、辛烷基硫酸钠及复合型助溶剂等，这些助溶剂在浓度较稀时可溶解表面活性剂。

1.3.3.4 协同效应

一定比例的双组分混合物，在各自的某种浓度限度内，浓度与效能间呈现一定的关系。如混合物的效能与线性组合的效能相同，则存在着加和效应，如混合物的效能高于线性组合时的效能或为达到相同效能，混合物中各组分的浓度低于二者线性组合所需浓度则存在着协同效应。反之如混合物浓度高于线性组合的浓度，则存在着对抗效应。如在直链烷基苯磺酸钠中加入一定量的 4A 分子筛，

去污效果明显提高。在 高分子絮凝剂中，加入少量明矾或聚合氯化铝，会使产品同时具有凝结和凝聚作用，得到复合效果。

在造纸湿部化学中，表面活性剂间或活性剂与高分子间的相互作用往往发生在不同离子之间。例如在助留系统中，常用的往往是二元或多元复合型助留剂。在松香胶制备中，可将松香先乳化成阴离子型乳液，然后加入阳离子分散剂进行转相，得到复合型中性松香施胶剂。上述复合型松香中性施胶剂，如制备条件选择不当，则加入的阳离子分散剂会与先期加入阴离子乳化剂及松香发生沉淀。这种分子间因静电作用而形成的离子化合物，使阳离子表面活性剂失去了对纸张的柔软和抗静电作用，又使阴离子表面活性剂失去了原应有的乳化和分散作用。

对于离子型-聚氧乙烯型非离子表面活性剂体系，随着溶液中的电解质含量增加，协同效应可能减小。对于具有相同疏水基的表面活性剂体系，阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂所组成的混合物体系，可能有最大的协同效应。

根据大量试验结果，从表面张力和临界胶束值考虑，双组分混合表面活性剂的协同效应强弱的顺序为：阴—阳离子 > 阴—两性离子 > 离子—非离子 > 非离子—非离子。

1.3.4 造纸用表面活性剂的应用现状及展望

造纸用表面活性剂是正在发展中的巨大市场。在合成、应用及理论研究方面，我国与发达国家相比有着明显的差距，主要表现在如下几个方面。

① 用量小、品种少 世界约有 5000 多种工业表面活性剂，美国有 570 个系列，1000 多种。日本有 1050 多种，如阴离子活性剂有 20 多类，每一类又有许多品种。发达国家工业表面活性剂产量约占表面活性剂总产量的 70%，而且近年来仍以 4%~5% 的年均增长率增长。目前我国已有 1200 多种表面活性剂，其中阳离子活性剂占 20%，阴离子活性剂占 30%，非离子活性剂占 44%，两性

离子活性剂占 6%，表面活性剂的总产量约 70 万吨，工业表面活性剂产量为 26.0 万吨，造纸用表面活性剂不到工业表面活性剂量的 0.1%。开发表面活性剂的新用途、新品种是一项急需实施又具有重大意义的工作。

②专用性化学品少我国研制出来的品种虽多，但投入生产和应用的却很少，而且一些重要的品种如专用柔软剂、防黏剂、防水防油防污剂等尚属空白。在加工过程中应用的表面活性剂主要是用作洗涤剂，而用作专用性化学品的更少。相比之下，阳离子、两性和高分子表面活性剂品种尤少，产量太低以致于不能满足需求。特别是造纸用表面活性剂具有专用性强、用量少的特点，在很多工序的应用尚有待开发。

③基础理论研究十分薄弱尚没有关于系统的理论对表面活性剂的复配和深加工进行指导，在生产和应用工艺技术、微乳液状液及高分子表面活性剂的制备及应用等方面，都有待于深入研究。

总之，目前在造纸行业，对表面活性剂的功能仍不够了解。表面活性剂的应用范围需要扩大，产品尚需形成系列，配方亦应与设备条件配套。

根据我国造纸工业的发展规划，造纸用表面活性剂将朝着如下方向发展。

(1) 发展原料工业主要原料是石油化工产品，在原料日趋紧张且价格上涨的情况下，必须重视副产品的综合利用。例如，乙烯装置中的 C_4 、 C_5 馏分，芳烃生产中的 C_9 馏分，石油生产中的二聚体、三聚体等，均可以生产出许多精细化学品，如造纸中的合成树脂中性施胶剂（ASA），即是石油树脂与马来酸酐加成产物的衍生物。精细化工生产中的副产品，如染料生产中的副产品蒽醌及其衍生物，可以作为制浆过程中的蒸煮化学品，为了降低成本及提高质量，可加入表面活性剂或在分子中引入活性基进行改性；聚丙烯生产中的无规聚丙烯，可以在涂料中用作黏合剂或黏度调节剂等。聚