

造纸化学品丛书

· 沈一丁 编著 ·

造纸化学品的制备

和作用机理

ZAOZHI HUAXUEPIN
DE ZHIBEI
HE ZUOYONG JILI

中国轻工业出版社

China Light Industry Press



造纸化学品丛书

造纸化学品的制备和作用机理

沈一丁 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

造纸化学品的制备和作用机理/沈一丁编著. —北京:
中国轻工业出版社, 1999.1 (2004.7 重印)

ISBN 7-5019-2286-1

I. 造… II. 沈… III. ①造纸-助剂-制备②造纸-助剂-理论 IV. TS727

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 26293 号

责任编辑: 林 媛

策划编辑: 林 媛 责任终审: 滕炎福 封面设计: 崔 云

版式设计: 丁 夕 责任校对: 郎静瀛 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: 北京工大印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 1999 年 1 月第 1 版 2004 年 7 月第 3 次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 15.25

字 数: 396 千字

书 号: ISBN 7-5019-2286-1/TS·1391 定价: 45.00 元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-88390721 88390722

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读者服务部联系调换·

40675K4C103ZBW

前 言

造纸化学品属于精细化学品范畴，其中含通用化学品和专用化学品，几乎在造纸的各道工序中都有应用。造纸过程实际上可看作是一个化学过程，其所涉及到的化学方面的问题较之工艺和设备问题更多且更复杂，与此相关的学科亦愈来愈多。因此近年来有一个趋势，即研究造纸工艺的人们将更多的注意力转向造纸化学品的制备、表征和与其他材料的相容性的研究，尽量调整助剂配方来适应工艺或设备，或者调整工艺来探索造纸化学品的最佳应用条件。这就需要有一本全面介绍造纸化学品的书，并且最好能对其结构与性能间的相关性及作用机理有所叙述。

本人主要从事各种精细化学品的研究，就所了解到的情况而言，我国在造纸化学品的制备和应用方面还有许多空白，即使应用较多的如施胶剂、助留助滤剂、增强剂等，虽然有大量的制备和应用的报道，但涉及到的化学反应或改性原理很少有人专门探讨，关于造纸化学品与纸纤维及添加剂相互作用的机理，亦少有研究。特别是加工纸用的各种化学品，有关的文献和专著甚少。在造纸化学品方面，具有系统性和理论性的专著尚未面世。

造纸业正从酸性向中性或碱性抄纸过渡，在湿加工过程中助剂所起的作用愈来愈大；另外加工纸日益受到重视，所涉及到的加工用化学品更多，而且对化学品的依赖性更大。可以说没有合适的和专用的化学品，纸和纸板及其制品的质量就无法提高，而纸的加工则无从谈起，更不必说其品种和质量了。

在造纸业飞速发展的今天，造纸化学和化学各学科相互交叉而又相互促进。其他学科的理论 and 成果不断地引入造纸业，推动着这一行业的进步；而造纸化学品的研究和开发，是多种化学学

科及其他学科与造纸工艺结合的必然产物。对于从事专业研究的人员来说,如果只熟练掌握工艺技术和设备,而不了解和熟悉各种造纸化学品的性能、结构及两者间的相关性,就不能适应造纸业向高科技发展的趋势。当然,从事造纸化学品研究的人员,也应该认真学习和熟悉工艺及设备。如果对各种助剂的性能及应用条件有充分的了解,再加上能够调整工艺及应用条件,根据所需要的纸张性能来选择和设计材料,进行指定结构的有机高分子造纸化学品的制备和表征,就能得到预期的理想结果,并进而深入到纸纤维网络中去,阐明各种造纸化学品和纤维及填料等的结合机理。

本人酝酿写作本书已有几年时间,期间收集了大量的资料并进行了仔细的研究,对造纸化学品的发展、现状和趋势有所认识,结合自己从事这方面科研的体会和经验,将各类造纸化学品分别写出讲稿,为研究生举办了若干次讲座,收到了满意的效果。很多老师和同事都鼓励我将其集束成书,为大家所参考。

在此特别感谢西北轻工业学院造纸工程系的何福望教授。他认真审阅了初稿,提出了大量中肯的意见,指出了许多不足之处。根据他的意见,我对全书进行了修改,使书的质量有较大的提高。

本着上述的认识,且怀着求教的迫切愿望,在辛勤笔耕一年、几度删改之后,终于完成了这本书。虽然已尽力使其趋于完善,但肯定仍有不少遗漏和错误,尤其是本人从事精细化学品的研究,对造纸工艺不够熟悉,书中肯定仍有许多错误,恳请各位读者指正,在此深表谢意。

沈一丁

1998.2 于西北轻工业学院

目 录

第一章 绪论	1
1.1 概述	1
1.1.1 主要造纸工序	2
1.1.2 造纸化学品分类及主要品种	4
1.2 造纸化学品的现状及展望	6
1.2.1 国内外现状	6
1.2.2 主要造纸化学品展望	10
第二章 造纸用表面活性剂	15
2.1 表面活性剂的结构与性质	15
2.1.1 表面活性剂的结构	15
2.1.2 表面活性剂的主要性质	16
2.2 表面活性剂的分类及主要品种	26
2.2.1 分类及结构特点	26
2.2.2 阴离子表面活性剂	28
2.2.3 阳离子表面活性剂	29
2.2.4 两性离子表面活性剂	30
2.2.5 非离子表面活性剂	31
2.2.6 特种表面活性剂	33
2.2.7 高分子表面活性剂	35
2.3 表面活性剂在造纸中的应用	40
2.3.1 加速渗透剂	40
2.3.2 毛毯清洗剂	41
2.3.3 污水处理剂	44
2.3.4 柔软剂	44
2.3.5 抗静电剂	51
2.3.6 分散剂	51

2.3.7 树脂控制剂	54
2.3.8 其他作用	58
第三章 造纸用水溶性聚合物	61
3.1 种类及基本性质	61
3.1.1 种类及主要品种	61
3.1.2 基本性质	62
3.2 合成水溶性聚合物	68
3.2.1 聚丙烯酰胺	68
3.2.2 聚丙烯酸	74
3.2.3 聚乙烯醇	75
3.2.4 聚氧化乙烯	77
3.2.5 聚乙烯亚胺	78
3.2.6 聚酰胺多胺环氧氯丙烷	79
3.2.7 氨基树脂	82
3.3 水溶性天然高分子及其改性物	84
3.3.1 淀粉及其改性物	84
3.3.2 纤维素及其改性物	104
3.3.3 壳聚糖及其改性物	106
3.3.4 蛋白质及其改性物	113
3.3.5 其他天然水溶性高分子	119
第四章 制浆化学品	122
4.1 蒸煮助剂	122
4.1.1 蒸煮机理	122
4.1.2 蒽醌及其衍生物	126
4.1.3 其他蒸煮助剂	128
4.2 漂白剂及助漂剂	131
4.2.1 漂白剂及其作用机理	131
4.2.2 助漂剂	135
4.3 废纸脱墨剂	136
4.3.1 脱墨机理	136
4.3.2 脱墨方法	140

4.3.3	脱墨剂分类及基本组成	142
4.3.4	脱墨剂的应用	151
4.4	其他制浆化学品	153
4.4.1	制浆消泡剂	153
4.4.2	腐浆控制剂	153
第五章	施胶剂	156
5.1	概述	156
5.1.1	对施胶剂的基本要求	157
5.1.2	施胶度的测定方法	158
5.1.3	施胶及其主要影响因素	159
5.1.4	松香及其衍生物	160
5.2	酸性施胶剂	162
5.2.1	皂型松香胶	162
5.2.2	阴离子乳液松香胶	174
5.2.3	其他酸性施胶剂	186
5.3	中性施胶剂	189
5.3.1	阴离子乳液松香胶的中性施胶	190
5.3.2	阳离子松香胶	196
5.3.3	反应型中性施胶剂	209
5.3.4	其他中性施胶剂	218
5.4	表面施胶剂	223
5.4.1	表面施胶剂种类及作用机理	224
5.4.2	表面施胶剂的主要种类及品种	227
第六章	助留剂和助滤剂	243
6.1	概述	243
6.1.1	纤维和细小纤维的特性	243
6.1.2	湿部化学的基本理论	244
6.2	填料	255
6.2.1	填料的种类	256
6.2.2	主要无机填料	256
6.2.3	高分子填料	259

6.3 助留剂	261
6.3.1 助留剂的种类	262
6.3.2 单一助留剂的助留机理	263
6.3.3 多元助留系统的助留机理	268
6.3.4 填料的选择及其留着率	274
6.3.5 助留剂的应用条件	277
6.3.6 天然高分子助留剂	278
6.3.7 合成高分子助留剂	283
6.4 助滤剂	287
6.4.1 助滤剂的种类及作用机理	287
6.4.2 提高滤水效果的方法	288
6.4.3 主要高分子助滤剂	289
第七章 增强剂	297
7.1 概述	297
7.1.1 纸的结构	297
7.1.2 纸的强度性质	298
7.2 增干增强剂	303
7.2.1 增强剂的分类及主要品种	303
7.2.2 增干增强剂的作用机理	303
7.2.3 变性淀粉增干增强剂	304
7.2.4 聚丙烯酰胺增干增强剂	309
7.2.5 壳聚糖改性物增干增强剂	310
7.2.6 其他增干增强剂	313
7.2.7 增干增强剂的应用条件	315
7.3 湿增强剂	318
7.3.1 湿增强剂分类及主要品种	318
7.3.2 湿增强剂的作用机理	318
7.3.3 聚酰胺环氧氯丙烷湿增强剂	319
7.3.4 氨基树脂湿增强剂	323
7.3.5 聚乙烯亚胺湿增强剂	326
7.3.6 聚丙烯酰胺接枝阳离子淀粉湿增强剂	326

7.3.7	壳聚糖交联阳离子淀粉湿增强剂	326
7.3.8	双醛淀粉湿增强剂	327
7.3.9	聚合物胶乳湿增强剂	328
7.3.10	其他自交联湿增强剂	329
7.3.11	外交联湿增强剂	329
7.3.12	湿增强剂的应用条件	330
第八章 其他造纸化学品		334
8.1	染料及增白剂	334
8.1.1	染料分类及性能	334
8.1.2	影响染料应用的主要因素	338
8.1.3	增白剂作用机理	341
8.1.4	造纸用荧光增白剂的主要品种	345
8.1.5	荧光增白剂应用的主要因素	350
8.1.6	其他增白方法	351
8.2	阻燃剂	353
8.2.1	阻燃剂的作用机理	353
8.2.2	阻燃剂分类及主要品种	354
8.3	消泡剂	361
8.3.1	消泡剂作用机理	361
8.3.2	消泡剂种类及性能	362
8.3.3	消泡剂的应用	367
8.4	防腐剂	369
8.4.1	防腐剂作用机理	370
8.4.2	防腐剂的主要种类	370
8.5	造纸废水处理剂	375
8.5.1	絮凝剂的作用机理	376
8.5.2	絮凝剂分类及主要品种	381
第九章 加工纸用化学品		386
9.1	涂布化学品	388
9.1.1	涂布粘合剂	388
9.1.2	颜料	419

9.1.3	颜料分散剂	423
9.1.4	交联剂	431
9.1.5	防水剂	440
9.1.6	粘度调节剂	447
9.1.7	其他涂布助剂	449
9.2	其他加工纸用化学品	452
9.2.1	纸制品粘合剂	452
9.2.2	纸张浸渍剂	456
9.2.3	高吸水性树脂	459
9.2.4	防锈剂	464
9.2.5	剥离剂	469

第一章 绪 论

1.1 概 述

造纸工业是以植物纤维为主要原料的化学加工工业。

在纸的生产过程中需要加入很多种化学品，除基本化工原料（如烧碱、亚硫酸钠、硫化钠、氯、硫酸铝等）外，还需要加入一些专用化学品，如施胶剂、助留剂、助滤剂、增强剂、脱墨剂、消泡剂等。另外还要加入一些通用化学品，如表面活性剂、改性淀粉、无机和有机的填料、天然及合成或半合成的胶乳等，这些专用和通用化学品都具有产量小、用量较少、附加值大、技术密集度高等特点，属于精细化学品的范畴，可称为造纸用精细化学品或简称为造纸化学品。

除填料外，造纸化学品的添加量一般为纸张总量的 1% ~ 2%，它对纸张的性能起着重要的作用，可使生产优化、纸机运行速度加快，并能使性能较差的纤维生产出性能优良的纸张，同时还可减轻环境污染。尤其是像我国这样的国家，既是造纸大国，且草浆占有很大比重，在所制得的纸浆中短纤维含量较高，因此对助剂有更大的依赖性，例如草浆中助留剂的使用将大大减少短纤维和填料的流失；脱墨剂的使用使废纸回收而获得二次纤维；中性施胶剂的应用使得中性造纸成为现实，这对提高纸的强度和降低生产成本具有特殊的意义。总之，造纸化学品在纸的生产和加工过程中已经变得愈来愈重要，因而引起人们的高度重视。

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

求量加大，应用范围日益广阔，同时对纸的质量要求更加严格。这一切对造纸化学品提出了更高的要求。

1.1.1 主要造纸工序

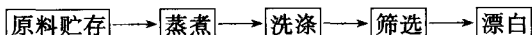
纸的生产包括制浆、抄纸和纸的完成和整饰。

1.1.1.1 制浆

制浆是使植物纤维从原料中分离出来的过程。

制浆可采用化学法、机械法或化学机械法和生物法。除机械法外，化学法及化学机械法都需要加入化工原料和造纸化学品。

我国主要采用化学法制浆，其基本过程是：



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助剂发生化学反应而溶出，从而使纤维从原料中分离出来的过程。

制浆方法中，除生物制浆法至今仍处于研究阶段外，在工业上主要采用的是前三种方法，而每种方法又各有不同的内容。

工业上使用的主要有碱法和亚硫酸盐法两种。

(1) 碱法 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) 亚硫酸盐法 又分为酸性亚硫酸盐法、亚硫酸氢盐法、微酸性亚硫酸盐法、中性亚硫酸盐法和碱性亚硫酸盐法等。

2. 废液提取和纸浆洗涤

碱法制浆废液为黑液，酸法制浆废液则是红液，统称为蒸煮废液，其中所含有的木素、糖类降解产物以及其他杂质等，在蒸煮结束后，必须与纸浆尽量分离，以保证纸浆纯净。

木素为水不溶性的立体网状大分子，其分子结构中含有苯环

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。

纸浆洗涤的过程，是纤维与非纤维杂质的分离过程。废液提取除可回收有用物质外，主要是涉及到环境保护这一问题，且已经引起各国的高度重视。目前环境化学已经成为化学的重要分支。在纸浆洗涤过程中，为了提高废液的提取率和浆料的洗净度，在生产中将愈来愈多地使用有机高分子助剂。

3. 纸浆漂白

通过加入漂白剂脱除有色物质抑或改变发色基团而提高纸浆白度。

1.1.1.2 造纸

造纸主要过程是打浆、抄纸。

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。

(1) 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，根据加入方式的不同，可分为浆内施胶和表面施胶。浆内施胶是将施胶剂加入浆中，表面施胶是在抄纸工序所进行的表面涂布，施胶方式不同，但主要目的相同。表面施胶剂往往还具有增强效果，故表面施胶剂和表面增强剂都是表面处理剂，仍属于一次加工用化学品。

(2) 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）或有机及高分子助剂，加填可降低生产成本，加填的各种助剂能够赋予纸张种种不同的功能，如提高纸的不透明度、亮度、平滑度、柔软度、干强度、湿强度等。一般来

说，有机及高分子助剂可赋予纸张一些特殊的功能，故它们也称为功能性添加剂。

(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）。但主要是用染料，颜料更多地应用于涂布过程。

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。

3. 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、加入的化学品的不同，可得到不同纸种。

纸板生产和纸张生产基本相同，也需经过制浆、打浆、抄纸、压光、卷取、裁切或复卷等步骤。

1.1.1.3 纸的加工

1. 加工纸

纸的加工即是在抄纸工序之后进行再加工，从而制得各种加工纸，可涂布颜料制得铜版纸、涂布纸、铸涂纸等，或用其他高分子涂布剂通过挤出、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。

1.1.2 造纸化学品分类及主要品种

除了基本化工原料外，根据造纸化学品的用途可将其分为制浆化学品、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	助剂品种	主 要 组 分
制浆化学品	蒸煮助剂	蒽醌及醌类衍生物
	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松香胶施胶剂、反应性施胶剂 AKD、ASA 等
	助留剂、助滤剂	明矾、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、改性羊毛脂、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（无机颜料和有机颜料）和染料（酸性染料、碱性染料、直接性染料、活性染料等）
	其他	荧光增白剂、树脂控制剂、纤维分散剂等
	表面施胶剂和表面增强剂	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 蜡乳液、硬脂酸铬配合物等
加工纸用化学品	涂布粘合剂	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、羟乙基淀粉等 合成高分子如丁苯胶、丁腈胶、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
	涂布助剂	消泡剂、光亮剂、柔软剂、粘度调节剂、防腐剂等
	其他	防油剂、防粘剂、防水剂、抗静电剂、毛毯洗净剂、防锈剂、润滑剂、离型剂等

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，其二则是为了提高生产效率和改善纸机的运转性能。据此亦可将造纸化学品分为两大类：

(1) 过程助剂 有助留剂、助滤剂、消泡剂、防腐剂、树脂控制剂、网和毛毯清洗剂等，以改善成形过程效率为主，防止生产波动和被干扰。

(2) 功能助剂 有干强剂、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。

加工纸在造纸工业中占有愈来愈重要的地位，而加工纸用化学品的品种和用量亦日益增多，故加工纸用化学品已成为造纸化学品的重要分支。我们有理由相信，今后用的加工纸的品种和数量将不断增加，对各种通用和专用化学品的依赖性将更大。故本书对加工纸用化学品给予了较详细的介绍。

1.2 造纸化学品的现状及展望

1.2.1 国内外现状

1. 整体水平

我国在造纸化学品研究和应用方面起步较晚，但近年来发展很快。目前对以非木材纤维原料造纸的工艺，通过化学助剂来提高纸张质量，已引起有关方面的高度重视。1994年，成立了中国造纸化学品工业协会，负责协调本行业的发展。而国外许多大公司也正向中国造纸化学品的巨大市场进军。

从研究力量看，我国在杭州建立了“造纸化学品技术开发中