

表面活性剂在造纸工业中的应用和研究进展

赵传山^{1,2}, 唐杰斌², 陈克复¹, 于冬梅², 吴朝军²

(1. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640;

2. 山东轻工业学院制浆造纸工程省部共建教育部重点实验室, 济南 250353)

[摘要] 根据制浆造纸各个工艺的特点, 详细介绍了制浆造纸工艺中所用到的表面活性剂, 深入探讨了表面活性剂在制浆造纸中的作用效果和作用机理, 最后提出了制浆造纸用表面活性剂的发展趋势。

[关键词] 表面活性剂; 制浆; 造纸; 机理

[中图分类号] TS727 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2009)04-0017-04

1 前言

表面活性剂就是能在液体中溶解分散, 并有选择性的吸附表面, 具有各种实用的物理化学及化学性质的化合物^[1]。近年来, 随着造纸工业的迅猛发展, 表面活性剂在造纸中的应用范围越来越广, 商品品种也越来越多, 在制浆和造纸工业中由纸浆生产到纸的涂布的几乎每一道工序都要使用到表面活性剂, 因此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^[2]。

2 表面活性剂在蒸煮中的应用

2.1 蒸煮渗透剂

表面活性剂的作用功能之一就是可显著改善润湿性能, 对固体表面可通过表面活性剂在表面进行单层吸附, 使表面拒水、抗黏, 通过多层吸附使表面更加亲水。对于液体界面, 表面活性剂可通过降低界面张力, 增大润湿性, 提高渗透作用^[3]。

在蒸煮液中加入表面活性剂, 可以促进蒸煮液在纤维原料中的渗透, 缩短药液渗入到植物纤维原料内部的时间, 从而加速了脱木素和树脂抽提过程, 同时还可以适当减少蒸煮药液的用量^[4]。这类表面活性剂具有较好的润湿性能, 其亲水疏水平衡值

(hydrophile-lipophile balance number, HLB) 一般为 7~9, 如快速渗透剂 T (磺基琥珀酸双异辛脂单钠盐)、渗透剂 JFC 等。

2.2 树脂障碍控制剂

经过制浆处理后的纸浆在漂白过程中会析出残余的树脂, 如不及时分离会形成黏性淤积物, 黏附于设备、纸机铜网、毛布和烘缸上, 造成造纸障碍, 影响正常抄纸, 还会产生纸病。另外由于造纸行业中大量采用废纸, 废纸中的胶黏剂、油墨黏连料、涂布黏合剂等树脂性物质同样会产生树脂障碍影响抄造。据报道, 全球造纸树脂及沉积物障碍控制剂的销售总额大于 3.1 亿美元^[5]。最常用的树脂障碍控制剂是表面活性剂。阴离子表面活性剂是目前应用最为广泛的表面活性剂, 如脂肪醇硫酸盐、烷基苯磺酸及高级醇、磷酸酯等^[6]。阳离子表面活性剂主要为烷基胺盐或季铵盐。非离子表面活性剂主要有聚乙二醇型与多元醇等。另外, 还有两性表面活性剂, 用来控制烘缸与纸页间的黏着力, 润滑刮刀、烘缸, 控制黏合剂分布等, 主要为聚酰胺类聚合物乳液, 如聚乙烯醇乳液、矿物油及表面活性剂配合喷涂有机硅乳液和聚胺聚酰胺类阳离子聚合物等。树脂障碍控制剂的应用效果不仅与所采用的表面活性剂的组成有关, 还与应用技术密切相关, 如不同的添加地点、添

[收稿日期] 2008-10-28

[作者简介] 赵传山(1961-), 男, 山东青州市人, 华南理工大学博士研究生, 山东轻工业学院教授, 研究方向为造纸化学品与功能纸;
E-mail: ppzcs78@163.com

加量和添加方式,以及对纸浆 pH 和 Zeta 电位的控制等都会明显影响应用效果,因此必须注重应用技术的研究^[7]。

3 在造纸湿部中的应用

3.1 施胶乳化剂

施胶剂的作用是使纸和纸板获得一定的抗水性,主要有松香施胶剂和合成施胶剂。我国使用的分散松香类施胶剂包括阴离子分散松香胶、阳离子分散松香胶等,其在制备过程中使用的乳化剂和分散剂均为表面活性剂。由于松香液和水之间存在着极大的界面张力,要降低界面张力,只有通过加入表面活性剂来实现。因此选择好的表面活性剂是制备优良松香胶的关键。常用的乳化剂为聚氧乙烯型,如脂肪醇、聚氧乙烯醚磷酸酯、2-对二苯酚-3-(连苯乙炔酚二聚氧乙烯)丙烯磺酸钠、2-羟-3-壬基苯氧基聚氧乙烯丙烯磺酸钠等^[8]。例如,在熬制马来松香胶时,添加适量非离子型的表面活性剂如壬基酚聚氧乙烯醚,能使形成的乳液稳定,颗粒均匀,熬制操作易于掌握。有的采用阳离子聚丙烯酰胺、聚酰胺聚胺表氯醇、阳离子淀粉等作为阳离子乳化剂制备出阳离子分散松香胶。同样,合成施胶剂也需要表面活性剂作为乳化剂配制乳液。

3.2 纤维分散剂

对于造纸过程来说,纤维、填料和一些助剂等都具有不溶于水的特性,它们有在水溶液中自行聚集的趋势,而且不同物料之间往往因不相容性而尽量远离。这样就难以得到性能均匀、强度理想的纸张。纤维分散剂的主要作用是减少纤维絮凝,改进纸料成形。纤维分散剂能使纤维表面形成双分子层结构,外层分散剂极性端与水有较强的亲合力,增加被水润湿的程度,并因静电斥力而远离,达到分散的效果。常用的纤维分散剂有部分水解的聚丙烯酰胺(PAM)、聚氧化乙烯(PEO)等。PEO 具有较强的黏性、水溶性、润湿性好等特点,在高档卫生纸中添加 0.05% 以下,就能取得良好的分散效果。季铵表面活性剂有强的润湿、渗透性能,它显著降低水的表面张力,改善了纤维表面的润湿程度,提高了分散度。另外,它在分散相表面定向吸附,产生相互斥力,防止了分散相的絮聚。

3.3 消泡剂

在抄纸过程中,由于纸浆中含有少量的木质素、脂肪酸等天然和人工添加的起泡性表面活性剂,同时又含有合成高分子及淀粉等稳泡剂,在抄纸工段

到处都能见到泡沫,排放的废水中更是漂浮着大量的泡沫,所以消泡技术在造纸中非常重要,而 HLB 值在 1~3 的表面活性剂在消泡中有着重要的作用和意义。抄纸用的消泡剂的主要活性组分是高级碳醇类、聚醚类、脂肪酸酯、有机硅高分子等,一般配成油包水型乳液^[9]。

3.4 柔软剂

柔质剂是对纤维而言的,柔软剂有硬脂酸聚氧乙烯酯、聚氧化乙烯、羊毛脂和乳化蜡等品种也不少。表面活性剂能在纤维表面形成疏水基向外的反向吸附,降低纤维物质的动静摩擦系数,从而获得平滑柔软的手感^[10]。

阴离子表面活性剂中的硫酸酯、磺化蓖麻油等吸附在纤维表面时会显示其柔软的效果。

阳离子表面活性剂中的阳离子基可以直接与带负电荷的纤维结合,疏水基在纤维外侧形成低能表面,其柔软效果特别好。如脂肪酸双酰胺环氧氯丙烷主要用于柔软性要求高的纸张,如卫生纸、皱纹纸、卫生巾、手帕和餐巾等。两性离子表面活性剂适应范围较广,其阳离子基可与纤维结合,阴离子基则可通过纸浆中的聚电解质或铝离子与纤维结合,同样可使疏水基排列向外,使表面能大大降低^[11]。

3.5 抗静电剂

在特殊加工纸生产中有时会遇到静电问题。作为抗静电剂使用的表面活性剂一般要求有比较大的疏水基和比较强的亲水基团。用表面活性剂处理可产生亲水性外表面,即作为抗静电剂表面活性剂在材料表面形成正向吸附,疏水基伸向材料表面,亲水基伸向空间,纤维的离子导电性和吸湿导电性增加,产生放电现象,使表面电阻下降,从而防止静电积累。一般首先选用阳离子表面活性剂,其次是两性表面活性剂。阴离子表面活性剂的一些品种也是优良的抗静电剂,如碳链较长的烷基磺酸盐、烷基硫酸盐等,特别是高碳磷酸酯盐的抗静电性可以与阳离子相比。

4 在表面施胶与涂布中的应用

4.1 在表面施胶中的应用

在造纸工业上使用的表面施胶剂含有疏水基和亲水基,就因此广义地说都是表面活性剂。主要的表面施胶剂有变性淀粉、聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素(CMC)和聚丙烯酰胺(PAM)等。

4.2 在涂布中的应用

涂料本身是一种复杂的复配物,且视具体的纸

种要求,配方构成有所不同。表面活性剂在涂料的调制中起着重要的作用。

4.2.1 涂料分散剂

涂料分散剂是涂料中最重要的助剂,其性能是:

a. 赋予颜料粒子电荷,使其相互产生斥力; b. 覆盖于颜料粒子表面,起到保护性胶体的作用; c. 在粒子周围形成高黏度,防止多个粒子凝集。最早使用的分散剂为磷酸盐、聚硅酸盐、磷酸氢二铵、苯磺酸与甲醛的缩合物、干酪素、阿拉伯树脂等。六偏磷酸钠、焦磷酸钠、四聚磷酸钠等是低固含量涂料中常用的分散剂。在高固含量的涂料中,通常采用高分子有机分散剂,如聚丙烯酸钠溶液、聚甲基丙烯酸钠及其衍生物,二异丁烯与马来酸酐共聚物的二钠盐溶液,以及烷基酚聚氧乙烯醚和脂肪醇聚氧乙烯醚等。

4.2.2 润滑剂

为了改进纸张涂料的流动性和润滑性,并增进黏合性,赋予纸张涂层以平滑和光泽,增加可塑性,防止龟裂,改善涂布纸的印刷适性等,可加入润滑剂^[12]。目前使用最广泛的润滑剂是以硬脂酸钙为代表的水溶性金属皂类表面活性剂,硬脂酸钠类水溶性润滑剂作用也很明显,石蜡族烃类、脂肪酸胺也可作为润滑剂。目前使用最广泛的润滑剂是硬脂酸钠类,水溶性润滑剂作用也很明显,石蜡族烃类、脂肪酸胺也可作为润滑剂。

4.2.3 防腐剂

季胺盐类阳离子表面活性剂、含氟环状化合物、有机溴及有机硫化物、N-(2-苯丙咪唑基)-氨基甲酸酯等都广泛应用于纸张涂料中^[13]。

4.2.4 抗静电剂

通过在涂料配方中添加十八烷基三甲基氟化铵、聚氧乙烯失水山梨酸酯、烷基酚聚氧乙烯醚磷酸盐、聚苯乙烯磺酸盐等可赋予纸张抗静电性能。

5 在废纸脱墨中的应用

5.1 在浮选法脱墨中的应用

由于阴离子表面活性剂的乳化、分散、渗透和捕集油墨颗粒的能力较强,所以浮选法中多选用阴离子表面活性剂。一般认为表面活性剂应用于浮选脱墨的最佳HLB值为15左右。浮选脱墨法中,应用烷基酚聚氧乙烯醚或脂肪醇聚氧乙烯醚以及它们与烷基苯磺酸钠或 α -烷基磺酸盐的复配物做脱墨剂,可获得优良的脱墨效果。皂类很早就应用于脱墨。皂类油墨中碳粒子吸附力强,对于金属离子也

有很好的螯合能力,并且能够通过静电吸引对油墨进行有效地捕集和浮选。

5.2 在洗涤法脱墨中的应用

洗涤法的脱墨剂要求在脱墨过程中,产生的泡沫较少,常见的有AEO-9,OP-10,JFC,Tween-80及磷酸双酯等。由于非离子表面活性剂胶束的聚集数大,临界胶束浓度小,增溶能力大,因此在洗涤法脱墨中常用聚氧乙烯型非离子表面活性剂作为脱墨剂,如环氧乙烷含量为55%~75%的C12-18脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基聚氧乙烯醚等。

5.3 在浮选法和洗涤法结合脱墨中的应用

在该法中要求表面活性剂同时满足上述两种方法中的要求,通常使用的是由许多非离子表面活性剂组成的复合脱墨剂^[14,15]。浮选时使适于浮选的油墨颗粒对空气泡有良好的吸附力,同时又有足够的亲水性以保证细小油墨颗粒继续分散在悬浮液中而不致再沉降于纤维表面,从而使这些细小油墨颗粒通过随后的洗涤而除去。

6 表面活性剂的其他用途

6.1 毛毯清洗剂

纸机在生产过程中,毛毯往往容易黏附细小纤维、填料、树脂等,造成孔眼堵塞,特别是使用废纸浆和草浆,毛毯的污染更严重,抄纸后产生不透明点,影响纸的质量,造成停机,降低毛毯使用寿命等,因此必须使用毛毯清洗剂。常用的毛毯清洗剂有酸性清洗剂、碱性清洗剂和溶剂型清洗剂。主要成分是阴离子、非离子表面活性剂和分散剂,主要由氨基磺酸、磷酸单酯、烷基酚聚氧乙烯醚、烷基醇酰胺等。

6.2 防腐杀菌剂

纸浆从制浆工段到造纸工段要经过很多工序,也要经历一定时间,所以,浆料在储存过程中会出现微生物繁殖,会造成腐浆,一般要加入防腐杀菌剂来控制其产生。如十六烷基三甲基溴化铵和两性离子表面活性剂如烷基咪唑等具有很好的杀菌作用。

6.3 在污水处理中的应用

絮凝剂根据化学成分可以分为无机絮凝剂、有机絮凝剂和微生物絮凝剂三大类。无机絮凝剂主要是铝盐和铁盐^[16]。我国微生物絮凝剂的商业化生产始于20世纪90年代,因不存在二次污染,使用方便,应用前景诱人。红平红球菌及由此制成的No-1是目前发现的最佳微生物絮凝剂,具有很好的絮凝污性。有机高分子絮凝剂主要是一些高分子

表面活性剂,可分天然高分子和合成高分子两大类。常见的有聚二乙基二甲基氯化胺、聚胺、天然聚合物(改性淀粉、腐殖酸等)、聚丙烯酸钠和丙烯酰胺^[17]。有机高分子絮凝剂在水处理中投加量少,絮凝速度快,受共存盐类、介质及环境温度的影响小,生成污泥量少。且有带 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 、 $-\text{OH}$ 等亲水基团,具有链状、环状等多种结构,利于污染物进入絮体,脱色性好。在絮凝剂的销售市场上造纸工业用水和废水处理是其最大的用户,约占絮凝剂总需求量的40%^[18,19]。

7 造纸用表面活性剂的发展趋势

随着表面活性剂在造纸工业中应用的普及与重视,我国在造纸专用表面活性剂的应用方面已有很大发展,但仍需要进一步的研究。

7.1 高温蒸煮用表面活性剂的开发

目前的蒸煮助剂主要仍是萘醌及其衍生物,表面活性剂,但两者各有优缺点,应重点进行两者复配或开发具有萘醌结构特征的表面活性剂类蒸煮助剂以及耐高温性表面活性剂,特别是高分子表面活性剂用于蒸煮助剂。

7.2 加工纸用表面活性剂的开发

随着工业用纸、生活用纸功能要求的不断提高,加工纸用助剂的发展越来越受到人们的重视,如有机氟施胶剂、有机硅防水剂、润滑剂硬脂酸钙、氧化聚乙烯隔离剂的乳化等特殊表面活性剂的开发。特别是低成本有机氟、有机硅等特殊表面活性剂在造纸中的应用研究,以及针对国内纸餐具的防水防油剂制备用表面活性剂的开发应引起国内研究者的充分重视。

7.3 废纸脱墨专用表面活性剂的开发

随着废纸脱墨由洗涤法向浮选法过渡,浮选法用表面活性剂也从脂肪酸盐向脂肪酸聚氧乙烯酯、脂肪醇聚氧乙烯醚为主的方向发展。

参考文献

- [1] 陈峰,许育辉.造纸工业用表面活性剂[J].纸和造纸,1996,(4):49-50
- [2] 沈一丁.造纸化学品的制备与作用机理[M].北京:中国轻工业出版社,1999
- [3] 郭丽梅,武首香,姚培正.李连表面活性剂在造纸工业中的应用前景[J].造纸化学品,2006,18(2):33-36
- [4] 杨福廷.表面活性剂在棉浆蒸煮中的应用[J].纸和造纸,1991,(2):30-33
- [5] 张天胜.表面活性剂的应用技术[M].北京:化学工业出版社,2001
- [6] 秦梦华.制浆造纸树脂沉淀与控制[M].北京:中国轻工业出版社,1998
- [7] [美]凯西J.P.制浆造纸化学工艺学(第三版,第四卷)[M].北京:轻工业出版社,1988
- [8] 张光华.造纸湿部化学原理及其应用[M].北京:中国轻工业出版社,1998
- [9] 孙岩,殷福珊,宋湛谦,等.新表面活性剂[M].北京:化学工业出版社,2003
- [10] 姚献平,郑丽萍.表面活性剂在造纸工业中的应用[J].精细化工,2001,18(3):165-169
- [11] 郭祥峰,贾丽华.阳离子表面活性剂及应用[M].北京:化学工业出版社,2002
- [12] 北原文雄,玉井康胜,早野茂夫,等.表面活性剂-物性、应用、化学生态学[M].北京:化学工业出版社,1984
- [13] 梁梦兰,叶建峰.松香衍生物的季胺盐阳离子表面活性剂的合成与性能测定[J].化学世界,2000,(3):138-141
- [14] 周立国,刘伟.多组分表面活性剂在废纸脱墨中的应用[J].中国造纸,2001,20(3):7-10
- [15] 陆伟.废纸脱墨技术的现状与进展[J].造纸化学品,1999,(2):21-26
- [16] Packham R F. Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzed salts[J]. J Colloid interf Sci,1965,20:81-92
- [17] Navio J A, Colon G, Trillas M, et al. Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method[J]. Appl Catal B: Environ, 1998, 16(2):187-196
- [18] 李祥君.新编精细化工产品手册[M].北京:化学工业出版社,1996
- [19] 刘程.表面活性剂应用手册[M].北京:化学工业出版社,1996

(下转 25 页)