

# 造纸工业常用湿强剂及其发展趋势

吴翠玲<sup>1,2</sup> 李新平<sup>1</sup> 王建勇<sup>2</sup>

(1.陕西科技大学造纸工程学院,陕西咸阳 712081;2.兰州理工大学,甘肃兰州 730050)

**摘要** 本文对几种造纸工业常用湿强剂及目前研究开发的新型环保湿强剂的机理及特点作了综述,并指出开发新型环保湿强剂将是未来的发展趋势。

**关键词** 造纸湿强剂 特点 发展趋势

中图分类号:TS727\*.2 文献标识码:A 文章编号:1001-6309(2005)06-0035-04

由于纸浆纤维具有高度的亲水性,水分子能参与广泛的氢键结合,当纸与水接触时纤维-纤维结合被纤维-水键合取代,因此纸和纸板被水浸透以后,其机械强度几乎全部丧失,一般只能保持干纸强度的4%~10%,而有些特种纸如照相纸、晒图原纸、军用地图纸、钞票纸、纸餐具、农用纸等不仅要有一定的干强度,而且还要求被水浸透以后仍能保持一定的机械强度和特性<sup>[1]</sup>,在造纸过程的各种技术中,例如磨浆和湿压榨,能很小程度限制纸的湿强度下降,但是这种作用很有限,因此,常通过添加化学助剂(湿强剂)提高纸的湿强度。此外,在纸浆中加强湿强剂,又可给高速纸机的操作创造更为有利的条件。

湿强剂是一类重要的造纸化学品,它们的作用不仅仅在于提高纸的质量,还能够引起纸的一种特殊物理性质(干状态时的干强和浸湿后离解的趋势)的不可逆变化。最早赋予纸湿强度的

方法是将纸在高温下加热或将其在稀硫酸中羊皮化,到了20世纪30年代,人们发现将某些水溶性合成树脂加入纸料并经纸机熟化后能够赋予纸湿强度,此后,湿强剂的应用得到迅速发展。

## 1 湿强剂的作用机理<sup>[2]</sup>

加入纸张中的湿强剂通过纸的干燥处理发生化学变化,使纸张在水中不易膨胀,从而产生湿强度。其作用机理主要包括以下几个方面:

**1.1** 加入纸浆中的湿强树脂一般为低分子且溶于水的初期缩合物,加入纸浆能渗透到纤维的表面和内部,并缩聚成高分子聚合物,使得树脂与相邻纤维间的部分羟基结合,形成抗水的亚甲基醚键等共价键,因而使纸张产生一定的湿强度。

**1.2** 湿强树脂的部分高分子聚合物沉积于纤维间,树脂分子构成网状结构的无定形交织,限制了纤维彼此间的活动,相应地就

减少了纤维的润胀和纸页伸缩变形等性能,从而增加了纸的湿强度。

**1.3** 部分湿强树脂分布于纤维表面,由于树脂成熟后具有持久不变且不溶于水的性质,从而阻止了水分子渗入纤维空隙中,避免纤维因吸水膨胀而破坏纤维结合,因而增加了湿强度。

**1.4** 加热或其他化学条件下,能自身聚合固化或与纤维素反应形成共价键。

## 2 造纸中常用的湿强剂

湿强剂在不同的应用环境中,产生的效果不一样,一般加入量在0.5%~1.0%(对绝干纤维)。用于造纸工业的湿强剂通常分为两大类,即甲醛树脂(又可分为脲-甲醛和三聚氢胺-甲醛树脂)和聚酰胺-环氧氯丙烷树脂。而聚乙烯亚胺、二醛淀粉、带有乙二醛取代基的聚丙烯酰胺和其他物质,在特殊情况下也被应用。还可以使用乙二醛,但不用于湿部<sup>[3]</sup>。

作者简介:吴翠玲女士(1967-),讲师,硕士研究生,主要研究方向:纤维素资源化学,低污染制浆漂白技术,联系电话:13572769778,E-mail:wcuil@163.com.

### 2.1 甲醛树脂

#### 2.1.1 脲-甲醛树脂(UF)

大约在上世纪30年代UF就应用于造纸工业,它为热固性、酸性固化胺基树脂,是合成树脂湿强剂中最早的一种,制备方法为在中性或碱性条件下,尿素同甲醛反应生成二羟甲脲(DMU)单体,进一步聚合为UF树脂。UF树脂易溶于水,系三维立体分子结构。作为湿强剂,UF树脂一般用于照相原纸、地图纸和招贴纸等<sup>[4]</sup>。

UF为非离子型树脂,故不能被带负电荷的纸浆纤维较好吸附,用作湿强剂时,不能在浆内直接添加,而只能用于浸渍,且使用时需要明矾或强酸性铵盐作催化剂加速其固化。由此,人们通过加入一些化学改性剂,使UF得到改性。

UF树脂的改性产品主要有阴离子改性UF树脂和阳离子改性UF树脂。阴离子改性UF树脂如用亚硫酸氢钠作改性剂,生成带负电荷的磺酸甲基化树脂,在浆内添加时,要求pH值小于4.5且必须与明矾配合使用,才能有效留着,起到湿强作用。而且它与阳离子热固性树脂共用时,对纸的湿增强有协同作用。阳离子改性UF树脂如多胺改性UF树脂、醇胺改性UF树脂等,水溶性好,含甲醛量低,固化要求pH值小于6.5,在浆内可直接添加,无需明矾帮助,且吸附快,吸附能力强,留着率高。

UF树脂及改性产品特性:只适用于酸性条件下使用;耐

碱性差;减少纸的吸水性,降低其透气度;易分解产生游离甲醛,经过一定时间后纸的湿强度开始降低;固化速度低,若其完全发挥湿强作用需2~3周;价格低廉。

传统的UF树脂由于游离甲醛的危害,近年来国外已开始禁用,有人提出用乙二醛来代替甲酰合成乙二醛/尿素树脂,这样,就可以降低成本又避免甲醛危害,是较为理想的湿强剂。

#### 2.1.2 三聚氰胺-甲醛树脂(MF)

三聚氰胺-甲醛树脂由脲-甲醛发展而来,它们能被制成阳离子、阴离子或非离子的树脂,但仅阳离子树脂被用于纸机湿部,阴离子和非离子树脂被用于涂布。MF是由三聚氰胺同甲醛在酸性条件下缩合而成的水溶性树脂。MF树脂作为湿强剂,主要用于钞票纸、海图纸等纸张的生产。

MF树脂特点:含较多羟基官能团,每单位树脂能使纸张产生更高的湿强度;酸性条件下(pH值在4.5以上)使用;固化速度较高,纸张湿强度形成较快;分解速度较慢,也产生游离甲醛;其湿强纸具有透气度低、耐折度高、挺度好、湿强度高的特点。

由于MF树脂作为湿强剂,只有先在稀盐酸溶液中进行熟化至出现蓝色酸雾(约72h),然后再用于造纸,增强效果才最佳,而且单独使用,其酸性胶只有很稀(6%以下)时才稳定。另外,树脂中游离甲醛含量比较

高,因此人们对MF树脂进行了改性。

MF树脂的改性产品:阴离子改性MF树脂和阳离子改性MF树脂。阴离子改性MF树脂如以亚硫酸氢钠作改性剂,其使用可在pH值较高的酸性条件下进行,同时需与明矾配合。阳离子改性MF树脂如以醇胺作改性剂,其使用也可在pH值较高的条件下进行,使用前无需盐酸处理,甲醛含量较低(<1%)。

### 2.2 聚酰胺-环氧氯丙烷树脂(PAE)

PAE树脂于20世纪60年代应用于造纸工业,是由二元酸与三元胺反应,生成水溶性的长链聚胺,然后再与环氧氯丙烷脱氯化氢缩合而成的一种水溶性、阳离子型热固型树脂。作为湿强剂,PAE树脂主要用于一次性的生活用纸和医疗用纸,如手巾纸、婴儿尿布纸、药棉纸等。另外,也用于照相原纸、壁纸原纸、液体包装用纸和食品包装用纸中。

PAE树脂特点:无毒无味,不含甲醛类的湿强剂;可在pH值4~10的范围内广泛使用;具有高效湿强效果,当用量在0.5%~1.0%时,相对湿强度可达14%左右,因而用量少;其损纸回收容易,可在pH值10条件下进行打浆;具有良好的吸附性能,较高的干强度和暂时的湿强度;含PAE的纸页刚度低。

由于含PAE树脂的纸页刚度低,成纸接页困难,人们对其

进行改性,主要改性产品是由己二酸、二乙烯三胺和乙醇胺组成的聚合物,用环氧氯丙烷进行环氧化后所得。这种改性产品贮存时间加长,使纸张的相对湿强度增加(当加入量为1%时,相对湿强度达到35%左右),而且还可使纸张具有良好的韧性和塑性。

PAE树脂及其改性产品在中性、弱碱性条件下固化,可减轻废水污染,减弱对造纸设备的腐蚀,同时,生产出的纸中不含游离甲醛,避免了纸张日久泛黄,也对人无害,因此被广泛应用。但该类产品的成本较高。

### 2.3 其他湿强剂

#### 2.3.1 聚乙烯亚胺树脂(PEI)

PEI是一种多支链聚合物,应用于造纸工业始于20世纪40年代末的欧洲,是由乙烯亚胺单体在酸催化下聚合成的。其分子中存在伯、仲、叔三种胺基基团,在pH值8以下胺基大量质子化,而使树脂成为带高阳离子电荷的聚合物电解质。

PEI树脂特点:分子内没有形成共价交联的基团,故不需经固化或聚合便可获得湿强度,但湿强效果较热固性树脂差;普遍用于碱性抄纸中;当浆料中留着率为1%时,相对湿强度达20%左右。

由于PEI树脂可在中性条件固化,不需要高温熟化,不会影响纸页的吸水性且可增进纸页的柔软性,所以,通常在生产吸收性纸(如餐巾纸、卫生纸、滤纸等)时,添加PEI树脂作湿增强剂<sup>[5]</sup>。

#### 2.3.2 乙二醛变性PAM

乙二醛变性PAM是CPAM与乙二醛的合成产品,可与纤维素发生化学反应,即其醛基和纤维素的羟基作用生成缩醛结构产物,包覆成纸中的纤维素分子间的氢键结合领域。但是,纸页与水较长时间接触后,该缩醛结构又会与水作用,发生逆向反应,又分解成乙二醛变性PAM和纤维素,而失去了增湿强效果,所以乙二醛变性PAM只能获得暂时性增湿强效果。由于有这种特性,可将其用于纸毛巾、厕用纸等的生产中<sup>[6]</sup>。

#### 2.3.3 二醛淀粉(DAS)

二醛淀粉(DAS)由高碘酸氧化玉米淀粉制得,一般在pH值4.5左右使用。当它在浆料中的留着率为2%时,相对湿强度达27%。其湿强效果持续时间短,易被生物降解。可用它作卫生巾、尿布用纸的湿强剂。

## 3 新型环保湿强剂

上述常用的湿强剂增湿强效果较好,但是都有一些缺点。例如用量最大的PAE,湿强效果令人满意,但价格昂贵,与阴离子不相容,固化后不易降解,损纸回用困难。另外PAE中有机氯含量高,不利于环保。而MF、UF由于有游离甲醛的危害,近年来国外开始禁用。总之,由于传统的湿强树脂对环境的不良影响,日益引起人们的关注,造纸工业正在开发环境友好湿强剂<sup>[7]</sup>。如壳聚糖和聚羧酸便是其中的两种。

### 3.1 壳聚糖

壳聚糖是现在研究最为活跃的一种造纸湿强剂,是甲壳素脱去乙酰基形成的衍生物。它是高分子线形聚合物,对纤维有足够的粘结强度和在纤维间架桥的能力,而且它是一种天然的阳离子生成聚合物,分子链上具有许多正电荷中心和氢键中心,易和纤维上的负电荷形成离子键,和纤维上非离子表面形成氢键。因此,可作湿强剂。如将适量的壳聚糖加到纸浆中,抄造的新闻纸、书写纸、地图纸、卷烟纸等纸的湿强度都有显著的提高<sup>[8]</sup>。Allane研究<sup>[9]</sup>表明,壳聚糖和阳离子淀粉相比,壳聚糖作为天然阳离子大分子,在抄造新闻纸时其裂断长增加40%。增强效果与壳聚糖的脱乙酰度有关,脱乙酰度增加,纸的强度增加。

同时,许多研究表明,壳聚糖接枝聚丙烯酰胺增强剂效果优于壳聚糖,尤其适合用来抄造低定量的纸张。在抄造瓦楞纸芯层的半化学浆中,同时添加壳聚糖和PAE,可同时增加纸的干强度和湿强度。

### 3.2 多官能羧酸

有文献报道<sup>[10]</sup>,纸页经过某些多官能羧酸后处理,其湿强度/干强度可超过60%。用其处理过的纸板也显示了更好的尺寸稳定性和挺度。而且处理过的纸页中的酯交联在室温条件下可水解,因而该湿强纸易回收。该方法的主要缺点是处理后纸页耐折度和抗张能力显著下降。

目前,多官能羧酸主要有两

类:一类是低分子质量的马来酸的均聚物(PMA)和三元共聚物(TPMA)湿强剂,另一类是高分子质量羧酸-多亚乙基马来酸(EMA)湿强剂。

壳聚糖和多官能羧酸作为新型环保型湿强剂,其对纸张的增强效果已得到肯定,但仍然存在一些不足,还需进一步研究,使其尽早实现工业化生产,成为广泛使用的新型高效环保型湿强剂。

#### 4 结束语

随着世界经济的不断发展,纸的用途越来越广。湿强剂对某些纸和纸板产品具有重要的作用。传统湿强剂UF树脂、MF树脂

和PAE树脂对纸张的湿强度都有较好的增强效果,同时还能增加纸张的耐磨性、耐折度、伸长率、湿纸撕力及纸幅收缩稳定性,但它们的使用或多或少对环境造成了一定的污染。进入21世纪,环境保护已成为世界各国的共识,严格的环保立法要求造纸助剂必须是低污染的化学品,且应具有生物降解性,从而减少造纸厂废水的毒性和BOD、COD等各项指标,因此,开发新一代无污染的湿强剂成为今后势在必行的发展趋势。

#### 参考文献:

- [1]沈一丁.造纸化学品的制备和作用机理[M].北京:中国轻工业出版社,1999.  
[2]张巧真,冀玲芳.造纸湿强剂[J].湖北造纸,

2003(1):29~31.

- [3]胡惠仁,徐立新,董荣业.造纸化学品[M].北京:化学工业出版社,2002.  
[4]肖秀芝.纸张湿强度及湿强剂[J].湖北造纸,2003(2):26~30.  
[5]吴玉英.中国造纸助剂的应用现状及发展趋势[J].北京林业大学学报,1999,21(6):89~96.  
[6]林治宪.增强剂的强度呈现机理及其应用[J].天津造纸,2002(4):31~36.  
[7]马永生,邱化玉.环境友好的湿强剂[J].纸和造纸,2004(3):56~58.  
[8]周景辉,吴星娥.造纸湿强剂的进展[J].中国造纸,2003,22(9):49~52.  
[9]Allan G. Proceedings of the Symposium on Man-Made Polymers in Paper-making. Helsinki.1972. 85.  
[10]王军利,刘忠,陈夫山.造纸湿强剂的研究与进展[J].浙江造纸,2002(2):48.

## Wet Strengthening Agents in Paper Making and Its Developing Prospect

WU Cui-ling<sup>1,2</sup>, LI Xin-ping<sup>1</sup>, WANG Jian-yong<sup>2</sup>

(1. Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, 712081 China;

2. Lanzhou University of Science and Technology, Lanzhou, 730050 China)

**Abstract:** Mechanism and characters of several wet-strengthening agents in papermaking were reviewed in this paper. New type agents without pollution will be its developing prospect in the future.

**Key words:** wet strength agent; character; developing prospect

收稿日期 2004-11-26

## 招商

新乡市鸿威纸业有限公司(原名新乡金源纸业有限公司)始建于1983年,位于河南省新乡县朗公庙镇曲水村,占地面积16.6万m<sup>2</sup>,建筑面积0.83万m<sup>2</sup>,固定资产3600万元,现有干部职工430余人。目前本公司共有瓦楞原纸生产线8条,主要产品为高强瓦楞原纸,年造纸能力4.6万t。

新乡市鸿威纸业有限公司为了进一步开拓市场,扩大公司生产经营能力,新批7万t/a A级再生箱纸板项目,该项目已经河南省经贸委、河南省环保局批准。目前本公司正在紧锣密鼓地筹措中。

本公司地理条件得天独厚,交通便利,境内京广、新焦、新荷线纵贯南北,横穿东西。107国道穿越县境,新郑、新汲、新济等干线四通八达,投资环境宽松优越。本公司现决定在全国范围内诚招合作伙伴,买断或入股投资均可,具体事宜面议。望有志之士前来投资,本公司将以极大的热情、一流的服务,恭迎您大驾光临。

**联系人 杜习明、杜成伟 电话:13903732711 13903730650**