

纸用白色松香胶的实验制备及应用

曹晓瑶

(广东江门职业技术学院, 江门 529090)

摘要: **目的** 将实验室自制的白色松香胶作为纸内施胶剂应用在造纸行业。**方法** 采用皂化反应法和高速搅拌机搅拌均质的方法制备白色松香胶料, 考察该施胶剂对废纸脱墨浆的施胶效果。**结果** 白色松香施胶剂的加入能够提高纸页的抗水性能, 纸页的吸水量从未施胶脱墨浆的 283.33 g/m^2 降低到 34.17 g/m^2 。与未施胶废纸脱墨浆相比, 白色松香胶施胶后纸页的抗张指数和撕裂指数分别提高了 18.8% 和 2.4%。纸页强度性能也有所提高。**结论** 实验室自制白色松香胶的加入能提高废纸脱墨浆所抄纸的抗水性能, 也能起到增强纸页强度的作用。

关键词: 白色松香胶; 制备; 抗水性; 纸页增强

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)07-0100-05

Experimental Preparation and Application of White Rosin Size Used in Paper

CAO Xiao-yao

(Guangdong Jiangmen Polytechnic, Jiangmen 529090, China)

ABSTRACT: The work aims to apply in the papermaking industry the white rosin size prepared in the laboratory as paper sizing agent. White rosin size was prepared in the saponification reaction method and the method used for even stirring with high-speed mixer. The sizing effect of the sizing agent on the waste paper deinked pulp was examined. The results showed that the added white rosin size could improve the water resistance of the paper sheets and the quantity of absorbed water of the sheet was decreased from 283.33 g/m^2 (for unsized deinked pulp) to 34.17 g/m^2 . Compared with unsized waste paper deinked pulp, tensile index and tear index of sheets applied with white rosin size had increased by 18.8% and 2.4% respectively. In addition, the strength performance of the sheets had also been improved. The addition of white rosin size self-made in laboratory can improve the water resistance of paper sheets made from waste paper deinked pulp and play the role in enhancing the strength of the sheets.

KEY WORDS: white rosin size; preparation; water resistance; paper enhancing

日常包装生活中包装用纸主要有纸袋纸、牛皮纸、仿羊皮纸、茶叶袋纸等。以纸袋纸为例, 说明包装用纸的性能要求。通常以 4~6 层纸袋纸缝制成水泥包装袋, 要求纸袋纸有较高的物理强度, 如耐破度、撕裂度、抗张强度、耐折度等才能保证水泥包装袋在装袋时和运输过程中不易破损。当然, 纸袋纸还要求具有一定的施胶度, 使其具有良好的防水性能, 因此, 需要添加施胶剂使纸页取得抗水性。

1807 年国外开始使用皂化松香胶, 以后逐渐发展了白色松香胶, 均为纸厂自制。1955 年以顺丁烯二酸酐改性松香, 然后皂化制备强化松香胶 (国内该

类施胶剂是 1975 年开始使用, 1975 年以前使用天然松香皂化胶)。1960 年开始使用合成施胶剂 AKD (国内开始使用是 1992 年)。1984 年由美国 Hercules 公司开发了阳离子乳液松香施胶剂, 1988 年开始在造纸工业广泛使用。目前, 即使是亚洲国家中造纸业最发达的日本, 合成施胶剂的使用量也极少, 仍有 70% 左右的施胶纸采用松香系列施胶剂进行施胶。

1 白色松香胶料的实验室制备和检测

松香是我国林产化学工业最重要的产品, 也是支

收稿日期: 2016-05-13

作者简介: 曹晓瑶 (1977—), 女, 硕士, 江门职业技术学院副教授, 主要研究方向为造纸技术。

柱产业。按其来源不同,可以分为 3 类:自松树树干采割,收集松脂,加工得到脂松香;从采伐后留下松根切片,经溶剂浸提,加工得到浸提松香;用松木硫酸盐法来处理浆废液,浮油回收,加工得到浮油松香。其中以脂松香质量最好^[1]。据统计,松香和松节油有 400 多种用途,是重要的工业原料,可广泛地用于肥皂、造纸、橡胶、涂料、化工、医药、食品、塑料、电工、农药等^[2-6],同时,松香也是我国传统的大宗出口商品之一^[7]。

松香皂水乳液主要是指普通原料松香通过皂化反应或乳化分散后,形成稳定的具有一定固含量的水乳液。这类乳液主要作为纸浆浆内施胶剂应用于造纸工业中,使纸张具有一定的憎水性。松香作为造纸施胶剂,其历史达 200 多年。松香在造纸工业中一直使用到现在,目前我国仍有许多小型造纸厂还在使用这一古老的松香水乳液——皂化松香胶^[8]。

松香是由称为树脂酸的一系列三环酸所组成,是一种复杂的混合体,松香酸是该系列的主要成分,其分子式为 $C_{19}H_{29}COOH$, 相对分子质量为 302.04, 文中实验所用松香是黄棕色的透明脆性固体, 熔点为 $90 \sim 135\text{ }^{\circ}\text{C}$, 酸值为 $150 \sim 170$, 质量指标为 4 级。

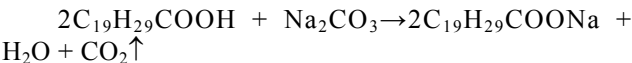
1.1 实验仪器和原料

主要仪器:高速搅拌机、PHS-25 型数显 PH 计、数显电子天平、数显恒温水浴锅、纸样抄取器、电炉、电热鼓风干燥箱、秒表、表面皿、表面吸收质量仪、筛网、胶头滴管、研钵。主要原料:松香, Na_2CO_3 , $FeCl_3$, NH_4SCN , $NaOH$, Na_2SiO_3 , H_2O_2 , 废纸脱墨剂烷基烯酮二聚体(AKD, 固含量为 15%, 工业级)。

1.2 松香胶体的制备方法

1.2.1 白色松香胶的熬制步骤

- 1) 称取 10 g 松香块状固体, 在研钵中打碎成小块。
- 2) 由松香皂化化学反应方程式:



根据式(1)计算松香皂化所需要的用碱量,即为松香的质量分数:

$$w = \frac{Om_2}{2m_1P}(100 - w_1)\%$$
 (1)

式中: w 为碱的质量分数(%); O 为松香的皂化值; m_1 为测定皂化值所用 KOH 的质量; m_2 为熬胶用碱的质量; P 为熬胶用碱的纯度(%); w_1 为松香胶中游离松香的质量分数(%)。

3) 计算用水量。因为所制备的白色松香胶的游离松香质量分数为 20%~45%, 所以松香质量是所需用水量的 35%~45%, 该实验取 40%。

4) 在 200 mL 烧杯内加水, 电炉或水浴锅加热至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再加入 2/3 的碱, 皂化后期再加 1/3, 待碱溶

解后, 将小块或粉末状的松香均匀地慢慢加入, 以避免加料太快导致的温度突然降低而产生未熔化的颗粒。

5) 控制皂化反应温度高于松香的熔点。

6) 熬胶时间大概在 $40 \sim 100\text{ min}$, 用胶头滴管吸取一小滴胶料于盛有 $70 \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热水的烧杯, 能分散成乳白色胶液时即为熬胶终点。

1.2.2 松香胶制备不同工艺参数优化实验

白色松香胶熬胶过程拟定可操作的两因素, 即皂化反应温度和皂化反应时间, 见表 1。选用 2 因子 3 水平的正交表, 设计及计算结果见表 2。从平均值结果可见 θ 的第 2 水平较好, t 的第 3 水平较好, 通过极差分析, 各因素对产品酸值的影响为因素 θ 皂化反应温度最大, 因素 t 反应时间次之, 于是, 制定出最优工艺条件为 θ_2t_2 。

表 1 影响松香皂化的因素及水平
Tab.1 Factors and level of rosin saponification

水平	皂化反应温度 $\theta/^{\circ}\text{C}$	反应时间 t/min
1	90	40
2	95	60
3	100	80

表 2 正交实验直观分析法设计及计算结果
Tab.2 Intuitive analysis of orthogonal experiment design and the calculation result

实验序号	θ 水平	t 水平	酸值
1	1	1	94.08
2	1	2	79.52
3	1	3	59.92
4	2	1	70.56
5	2	2	36.96
6	2	3	51.52
7	3	1	62.16
8	3	2	53.76
9	3	3	46.48
I	233.52	226.8	
II	159.04	170.24	
III	162.4	157.92	
I/3	77.84	75.6	
II/3	53.01	56.75	
III/3	54.13	52.64	
极差 R	24.83	22.96	
最优组合	θ_2t_2		

注: I, II, III 分别为各因素的同一水平的实验结果总和; I/3, II/3, III/3 分别为其平均值; 极差 R 为平均值中各相同因素间最大值与最小值之差。

1.2.3 松香胶料的乳化

熬好的松香胶料约含 70%的绝干物, 呈现棕褐色

粘稠状,用于纸料施胶的松香胶乳液的质量分数要求为 1.8%~2%^[9],加水并用高速搅拌机搅拌稀释至质量分数为 2%。

1.3 白色松香胶的特性检测

- 1) 粘度。在室温下,用旋转粘度计测试粘度。
- 2) 平均粒径。采用激光粒度分布仪检测。
- 3) pH 值。采用 PHS-25 型数显 pH 计测量。
- 4) 固含量。将制备的施胶剂在 105℃ 的烘箱中烘干 2 h 后取出,在干燥器中冷却至室温,称取质量,计算固含量。

稀释后的松香胶料呈现浅黄色乳液状,粘度下降,为 103 mPa·s, pH 值为 8~9,粒径为 40~60 μm,固含量为 15%。

2 脱墨浆的准备

1) 准备废新闻纸 200 g,加水使得纤维的质量分数为 2%,水的质量分数为 98%。再在荷兰式打浆机碎解 20 min,在肖伯尔氏打浆度测定仪测量得打浆度为 26°SR,预留部分脱墨前浆料。

2) 将上述的浆料浓缩至质量分数为 10.8%,加入质量分数为 3%的 NaOH, 4.5%的 Na₂SiO₃, 3%的 H₂O₂,搅拌均匀,在 50~60℃ 的恒温水浴锅中进行废纸脱墨反应 15 min,再加入质量分数为 1.8%的废纸脱墨剂熟化反应 15 min,洗涤备用。将脱墨前和脱墨后的浆料分别抄制成定量为 100 g/m²的纸页,测白度。

该脱墨工艺能将纸页从脱墨前的 46.9%的白度提高到脱墨后的 66.6%。

3 白色松香胶的施胶效果检测

3.1 施胶实验

将上述自制的白色松香胶料对准备好的废纸脱墨浆进行施胶处理,施胶剂的加入量为绝干纤维质量的 1.5%,试样 2 白色松香胶料试样中加入 4.5%的 Al₂(SO₄)₃ 作为固着剂^[10]。

将上述废纸脱墨后的浆料抄制 3 个纸页试样:未施胶(试样 1);白色松香胶施胶(试样 2);AKD 施胶(试样 3)。检测施胶效果后可得试样 1, 2, 3 的吸水量分别为 283.33, 34.17, 20.83 g/m²,变红时间分别为 0.2 s, 4 min, 5 min 47 s。与脱墨浆未施胶相比,白色松香胶施胶后纸页的吸水量从 283.33 g/m²降低到 34.17 g/m²,而液体渗透法中 Fe³⁺和 SCN⁻结合变红的时间从 0.2 s 延长至 4 min,纸页的抗水性明显提高。AKD 施胶吸水量为 20.83 g/m²,其抗水性略优于白色松香胶。液滴在纸面上三相交界面的受力状况见图 1,可以列出杨氏方程:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

式中: γ_{SV} 为固、气两相间的比表面自由能; γ_{SL} 为固、液两相间的比表面自由能; γ_{LV} 为液、气两相间的比表面自由能; θ 为液、固两相间的接触角。整理式(2)可得:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

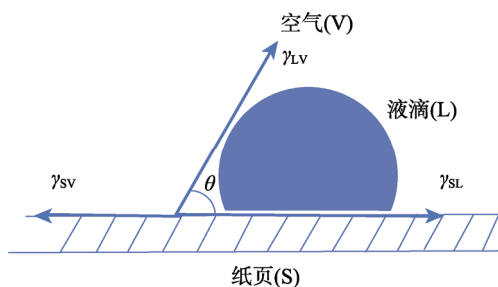


图 1 液滴在纸面上三相交界面的受力状况
Fig.1 Stress state of droplets in the three-phase interface on paper

根据日常生活经验,雨水水珠落在荷叶上时,液、固两相间的接触角 θ 大于 90°,此时水珠基本不润湿荷叶,即要求使 γ_{SV} 小于 γ_{SL} , $\cos \theta < 0$,因此以 $\theta = 90^\circ$, $\cos \theta = 0$ 作为润湿的判据。当 $\theta > 90^\circ$ 时, $\cos \theta < 0$,表面基本不润湿;当 $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ 时,表面润湿。

松香施胶的效果主要是由于比表面能较低(即 γ_{SV} 较小)的松香胶微粒被吸附在纸页的表面,减少了纸面对液体的附着力,增大了液固间的接触角,因此能提高纸页的抗液性能。另外,白色松香胶料施胶过程中可能先与硫酸铝相结合生成带正电的松香酸铝离子,再与带负电的纤维结合固定在纤维表面,最后在干燥时松香胶沉淀物定着到纤维表面之后,发生定向排列,使得松香酸分子 C₁₉H₂₉COONa 的疏水基团(C₁₉H₂₉—)暴露在纤维表面,见图 2(R 为疏水基团),从而取得抗液性的施胶效果。

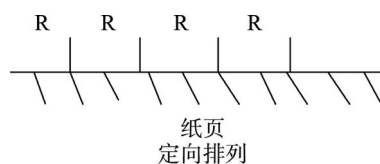


图 2 松香施胶效应的完成
Fig.2 The completion of rosin sizing effect

3.2 白色松香胶施胶对纸张性能的影响

自制白色松香胶施胶后除了能使纸页取得抗液性能之外,进一步研究其对手抄纸页的其他性能的影响,得到脱墨浆施胶前后的纸页强度性能的比较,见表 3。

由表 3 可知,与未施胶废纸脱墨浆相比,白色松香胶对纸张强度性能有所提高。如抗张指数由 11.21 N·m/g 提高到 13.32 N·m/g,增幅为 18.8%;撕裂指数由 5.06 mN·m²/g 提高到 5.18 mN·m²/g,增幅为 2.4%

表 3 脱墨浆施胶前后的纸页强度性能的比较
Tab.3 Comparison of deinked pulps' strength performance between sizing before and after sizing

	定量/ (g·m ⁻²)	厚度/ mm	紧度/ (g·cm ⁻³)	抗张指数/ (N·m·g ⁻¹)	撕裂指数/ (mN·m ² ·g ⁻¹)
样品 1	100.32	0.24	0.418	11.21	5.06
样品 2	97.13	0.22	0.415	13.32	5.18
样品 3	90.45	0.21	0.431	13.10	5.62

说明白色松香胶作为一种性能优良的造纸施胶剂的同时，也能起到纸页增强剂的作用。另外，与 AKD 施胶剂相比，相同施胶量条件下，白色松香胶对纸页抗张指数的提高幅度为 18.8%，略大于 AKD 的 16.9%。随着自制白色松香胶料的加入，纸张的抗张指数有不同程度的提高。这是因为松香胶的羧基氧原子和纤维素上的羟基可能形成氢键，增加了纤维间的结合力，从而增加了纸张强度。

4 结语

- 1) 实验室自制白色松香胶提供了天然原料松香在造纸行业应用的一个具体实例。
- 2) 废报纸碎浆后，在纸浆质量分数为 10.8%，加入质量分数为 3% 的 NaOH，4.5% 的 Na₂SiO₃，3% 的 H₂O₂，1.8% 的脱墨剂，50 ~ 60 ℃ 的恒温水浴锅中进行废纸脱墨反应 30 min 后，白度从脱墨前的 46.9%，提高到脱墨后的 66.6%。
- 3) 白色松香施胶剂的加入对纸页的抗水性能有所提高，纸页的吸水量从未施胶脱墨浆的 283.33 g/m² 降低到 34.17 g/m²。
- 4) 与未施胶废纸脱墨浆相比，白色松香胶施胶后的抗张指数和撕裂指数分别提高了 18.8% 和 2.4%，对纸页也起到了增强作用。
- 5) 纸和纸板所需要的施胶剂用量决定于纸和纸板的产量。国内生产的纸和纸板总量中的 70% 需要进行内部施胶，其中松香类施胶剂占 70%。到 2020 年，在松香施胶剂中分散松香胶（主要为阳离子分散松香胶）占的比例将达到 50%，其需要预测量将从 2015 年的平均 5.701 万 t 上升到 2020 年的 11.151 万 t^[11]，可见，在松香稍作改性^[12-15]基础上的阳离子分散松香胶^[16-18]存在巨大的市场发展空间。

参考文献：

[1] 宋湛谦. 松香的精细化工利用(I)——松香的组成与性质[J]. 林产化工通讯, 2002, 36(4): 29—33.
SONG Zhan-qian. Chemical Use of Rosin (I)—Composition and Properties of Rosin[J]. Forest Chemical Communications, 2002, 36(4): 29—33.

[2] 李淑君, 阮氏清贤, 韩世岩, 等. 松香在木材防腐中

的应用[J]. 林产化学与工业, 2011, 31(5): 117—121.

LI Shu-jun, RUANSHI Qing-xian, HAN Shi-yan, et al. The Application of Rosin in Wood Preservation[J]. Forest Chemical and Industry, 2011, 31(5): 117—121.

[3] 孔振武, 夏建陵, 黄焕. 松香的精细化工利用(Ⅱ)——松香在 高分子材料中的应用[J]. 林产化工通讯, 2002, 36(5): 21—27.

KONG Zhen-wu, XIA Jian-ling, HUANG Huan. Fine Chemical Utilization of Rosin (Ⅱ)—Rosin in the Application of Polymer Materials[J]. Forest Chemical Communications, 2002, 36(5): 21—27.

[4] 夏建陵, 孔振武, 黄焕. 松香的精细化工利用(Ⅲ)——松香在油墨涂料中的应用[J]. 林产化工通讯, 2002, 36(6): 37—40.

XIA Jian-ling, KONG Zhen-wu, HUANG Huan. Fine Chemical Utilization of Rosin (Ⅲ)—Rosin Using in Ink Coating[J]. The Application of Forest Chemical Communications, 2002, 36(6): 37—40.

[5] 周永红, 宋湛谦. 松香的精细化工利用(Ⅳ)——松香类表面活性剂的合成与应用[J]. 林产化工通讯, 2003, 37(1): 28—32.

ZHOU Yong-hong, SONG zhan-qian. Chemical Utilization of Rosin (Ⅳ)—the Synthesis and Application of Rosin Surfactants[J]. Forest Chemical Communications, 2003, 37(1): 28—32.

[6] 王海卫, 王红华, 周光远, 等. 松香在 高分子合成中的应用[J]. 高分子通报, 2011(1): 51—58.

WANG Hai-wei, WANG Hong-hua, ZHOU Guang-yuan, et al. The Application of Rosin in Polymer Synthesis[J]. Polymer Bulletin, 2011(1): 51—58.

[7] 张樟德. 中国松香工业的现状 及发展对策[J]. 北京林业大学学报, 2008, 30(3): 147—152.

ZHANG Zhang-de. Present Situation and Development Countermeasures of Chinese Rosin Industry[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2008, 30(3): 147—152.

[8] 王振洪, 宋湛谦. 松香的精细化工利用(Ⅴ)——松香和松香酯乳液[J]. 林产化工通讯, 2003, 37(2): 33—36.

WANG Zhen-hong, SONG Zhan-qian. Fine Chemical Utilization of Rosin (Ⅴ)—Rosin and Rosin Ester Emulsion[J]. Forest Chemical Communications, 2003, 37(2): 33—36.

[9] 吴葆敦. 造纸工艺及设备[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010.

WU Bao-dun. Papermaking Process and Equipment[M]. Beijing: Press of China Light Industry, 2010.

[10] 李宁, 陈新泉. 硫酸铝与聚硅酸硫酸铝对松香胶施胶效果的影响[J]. 造纸科学与技术, 2002, 21(3): 29—30.

LI Ning, CHEN Xin-quan. The Influence of Aluminium Sulphate and Poly Aluminium Sulfate Silicate on the Effects of the Rosin Sizing[J]. Paper Science and Technology, 2002, 21(3): 29—30.

- [11] 傅光华. 松香及松香施胶剂的现状与前景分析[J]. 造纸信息, 2004(2): 9—11.
FU Guang-hua. The Present Situation and the Prospect Analysis of Rosin and Rosin Sizing Agent[J]. The Paper Information, 2004(2): 9—11.
- [12] 李佶辉, 哈成勇. 松香改性的研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(6): 552—557.
LI Ji-hui, HA Cheng-yong. The Research Development of Rosin's Modification[J]. Research and Development of Natural Products, 2003, 15(6): 552—557.
- [13] 罗淑敏, 蒋丽红, 王亚明. 松香活性基团的改性及应用研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(4): 737—741.
LUO Shu-min, JIANG Li-hong, WANG Ya-ming. Modification of Rosin's Active Group and the Research Development of Its Application[J]. Research and Development of Natural Products, 2015, 27(4): 737—741.
- [14] 李仁焕, 陈远霞, 黄科润, 等. 松香羧基的改性研究及应用概述[J]. 化工技术与开发, 2011, 40(3): 17—21.
LI Ren-huan, CHEN Yuan-xia, HUANG Ke-run, et al. Summary of Rosin Modification Research and Application of Carboxyl[J]. Chemical Technology and Development, 2011, 40(3): 17—21.
- [15] 蒋福宾, 曾华辉, 杨正业, 等. 松香基双季铵盐阳离子表面活性剂的合成与性能[J]. 精细化工, 2007, 24(11): 1074—1079.
JIANG Fu-bin, ZENG Hua-hui, YANG Zheng-ye, et al. Synthesis and Properties of Rosin Base Pairs of Quaternary Ammonium Salt Cationic Surfactants[J]. Fine Chemicals, 2007, 24(11): 1074—1079.
- [16] 谭细生, 武书彬. 阳离子分散松香胶的制备[J]. 纸和造纸, 2010, 29(4): 33—39.
TAN Xi-sheng, WU Shu-bin. The Preparation of Cationic Dispersed Rosin Size[J]. Paper and Paper-Making, 2010, 29(4): 33—39.
- [17] 张宏伟, 周正东, 唐爱民, 等. 阳离子改性松香胶对二次纤维的施胶作用[J]. 造纸科学与技术, 2005, 24(6): 84—86.
ZHANG Hong-wei, ZHOU Zheng-dong, TANG Ai-min, et al. The Sizing Effect of Cationic Modified Rosin to Secondary Fibers[J]. Paper Science and Technology, 2005, 24(6): 84—86.
- [18] 刘莉, 饶小平, 宋湛谦, 等. 我国松香改性产品及其应用的专利研究新进展[J]. 生物质化学工程, 2015, 49(2): 54—58.
LIU Li, RAO Xiao-ping, SONG Zhan-qian, et al. The Research Progress and Application of Patent of Rosin Modified Products[J]. Chemical Engineering of Biomass, 2015, 49(2): 54—58.