铜版纸高固含涂料配方和印刷性能的研究

摘 要

铜版纸是人类现代生活中不可或缺的高端纸种之一，作为高档图文传媒的一种优质载体，被广泛应用于文化和包装领域，有着久远的历史及良好的发展前景。近年来，印刷技术与印刷设备的改进和发展对纸张性能提出了更高的要求，因此极大地促进了涂布技术与涂布设备的改进和发展，涂布技术的进步又促进了涂布工艺的改进，而涂布工艺的改进包括了涂料配方的改进。涂料配方发展趋势主要是朝高固含、高碳酸钙、低胶粘剂配比的方向发展。本文主要是希望通过系统的研究影响铜版纸涂料配方中各主要因素对整体的影响，包括涂料物性、运转性能和成纸相关性能指标的影响，得出一组固含量为 70%的高固含涂料配方。

利用 Minitab DOE 实验设计和对配方中各因子的筛选，得出本文实验中用到的四种颜料对涂料高剪切粘度的正面影响力排序为：$P_2>P_4>P_1>P_3$，对保水值正面影响力排序为：$P_4>P_2>P_3>P_1$，对光泽度正面影响力排序为 $P_4>P_3>P_2>P_1$。各因子对涂料保水性影响力大小的排序为：颜料种类>胶粘剂种类>增稠剂种类；胶粘剂对保水值正面影响力排序为：$L_2>L_1$，且胶粘剂的种类对成纸的光泽度也有微弱的影响；增稠剂种类对高剪切粘度的正面影响力排序为：$T_2>T_1$。

经过混料实验设计的筛选，C95 用量为 70 份左右时，涂料的保水性能和高剪切粘度性能指标都比较好；当涂料高剪切性能最好时，Clay 的用量为 10 份，而当涂料的保水性能最好时，Clay 的用量为 30 份；PCC 用量为 0~10 份之间时涂料的保水性能和高剪切粘度相对较优；C65 用量为 0~10 份时涂料的相关性能指标较优，最终经过单因素实验筛选，得出颜料的较优配比为：C95/Clay/PCC/C65=70/20/5/5。胶粘剂选用 LG783，增稠剂选用 Vx586，其用量分别为 11 份和 0.5 份。

本文还研究了高固含涂料配方对涂料物性和成纸相关性能指标的影响，实验发现，提高涂料的固含量使得涂料的高、低剪切粘度

值都上升，但保水性能有所改善。而对成纸的影响主要是提高了成纸光泽度和印后光泽度，其它印刷性能指标也有所影响。最后利用Matlab 的图像分析功能，通过将试样扫描输入计算机，分析所得图像的三刺激值，探索了涂层微观结构对印刷适性的影响。

关键词：铜版纸；涂料配方；流变性；Matlab 图像处理

STUDY ON HIGH SOLID CONTENT COATING FORMULATION AND PRINTING PERFORMANCE OF COATED ART PAPER

ABSTRACT

Coated art paper with a long history and brilliant future, has been widely used in the field of printing and packaging. It is an essential ingredient of modern life, providing us with fine and higher-grade printing graphics. In recent years, with the development of printing technology as well as printing equipments, the requirements of paper has became higher and higher, it is also one of the reasons for improvement of coating equipment and technology, hereby the coating work flow has been improved, while the most important improvement is the coating formulation for new process of coating technology. In the coming ages, the development of coating formulation is higher solid-content, higher calcium carbonate involved and lower latex dosage. In this paper, we have studied systematically on the impact of factors in coating formulation on the rheology of coatings as well as on the printing performance of coated art paper, aiming to develop a 70%-solid-content coating formulation.

Using Minitab to design experiments and screen factors affecting the performance of coating formulation, we found out that four kinds of pigments used in the experiments showed different effects on high-shear viscosity of coatings, the order of positive-affecting is P2> P4> P1> P3, and the positive-affecting order for water retention of coatings is P4> P2> P3> P1, while the order for gloss is P4> P3> P2> P1. At the same time, different factors in the coating formulation have different influence on the capacity of water retention of coatings, the order is pigment types> adhesive types> thickener types, and the order of latex is L2> L1, based on the extend of influence on coatings; while the order for thickeners influencing the high-viscosity of coatings is T2> T1,

however its influence on gloss is weak.

After using Mixture Experiment Design of Minitab and experiments, we found out that the properties of water retention and high viscosity of coatings with C95 in the dosage of 70% are much better, while with Clay in the dosage of 10% and 30% presented good high-viscosity and water retention respectively; when the dosage of PCC and C65 is between 0-10%, the coatings presented good performance both in properties of high viscosity and water retention. After some following single-factor experiments, the final coating formulation is C95/Clay/PCC/C65 = 70/20/5/5, LG783 as the latex and Vx586 as the thickener, with a dosage of 11 and 0.5 respectively.

We have also took some comparison on the difference of properties presented in both coatings and finishing paper between high solid content and lower solid content coating formulations, the results are as follow: higher the solid content is, higher the high-shear viscosity and brookfiled viscosity, but better in water retention capability; while the paper coated with high solid content coatings presented higher paper gloss and inkgloss, some other printing performances were also different. Finally, we studied on the microstructure of coating layer to find out the relations between the microstructure of coating layer and the printing performance of finishing paper.

KEYWORDS: Coated Art Paper; Coatings Formulation; Rheology; Image Processing with Matlab

原创性声明及关于学位论文使用授权的声明

原 创 性 声 明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：_____ 日 期：2009 年 5 月

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解陕西科技大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权陕西科技大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

（保密论文在解密后应遵守此规定）

论文作者签名：_____ 导师签名：_____ 日 期：2009 年 5 月

1 绪 论

铜版纸是人类现代生活中不可或缺的高端纸种之一，作为高档图文传媒的一种优质载体，被广泛应用于文化和包装领域，有着久远的历史及良好的发展前景[1]。铜版纸的发展与社会及经济的发展是紧密联系在一起的，在18世纪中期，已经出现少量手工刷涂的涂布纸，1875年，第一份机制的涂布印刷纸问世，采用的是毛刷式涂布机。到了20世纪30年代，辊式涂布、造纸机内涂布及气刀式涂布方式出现以后，涂布纸行业进入一个崭新的时期，50年代，现代涂布纸工业已初具规模。又经历了半个世纪的发展，现代涂布纸工业已经成为现代造纸重要的组成部分之一。铜版纸作为涂布纸中最具代表性的纸种，见证了涂布纸的整个发展过程[2]。

铜版纸生产过程要经过原纸涂布加工及后续压光整饰工艺，因此其质量好坏不仅取决于原纸，而且取决于涂布和压光工艺过程[3]。对于铜版纸生产的研究已有大量的报道，而且传统的铜版纸生产工艺和重要技术也已经不是十分神秘了，但作为铜版纸生产中的重要环节——涂料的配制一直有较大研究价值和发展空间。本文题目中提到的“高固含”是一个相对的概念，是相对于传统的涂料配方而言的，本文研究的涂料目标固含为 70%。传统的涂料配方采用相对低固含、高瓷土、高胶乳配比而不利于适应越来越快的涂布机速和生产成本的降低，因此，本次研究希望开发高固含、高碳酸钙、低胶乳配比的涂料配方，从而适应越来越快的涂布机速，提高生产效率，降低生产成本。

1.1 铜版纸涂料用原料

纸张表面涂布用的涂料种类很多，按照其特性和应用领域迄今为止可以归纳为四种：水基性涂料（Water Base Coatings），溶剂性涂料（Solvent Coatings），热融性涂料（Hot Melt Coatings），糊悬性涂料（Past Desperison Coatings）[4,5]。目前工厂里用于铜版纸涂布的涂料为水基性涂料，其主要组分有：颜料、胶粘剂、添加剂、水，其中最主要的成份之一是颜料。颜料用量为75%~85%（以涂料绝干重量计，下同），胶粘剂为15%~25%，添加剂量通常低于2%，图1-1直观的表示了各组份及其用量。下面对铜版纸涂料中各重要组份进行介绍。

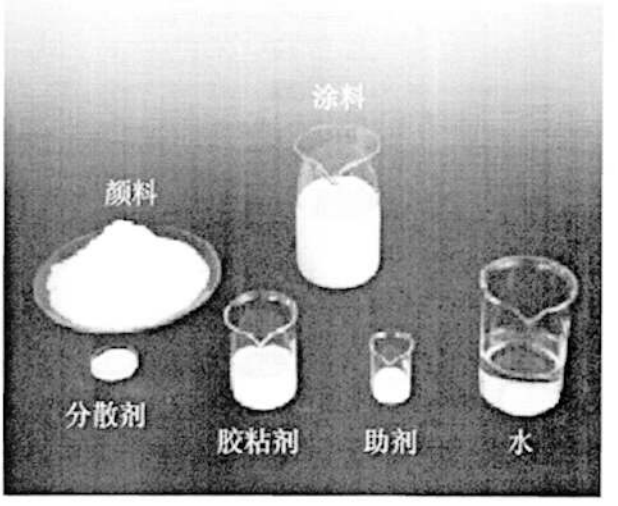


图1-1 铜版纸涂料组份及其用量

Fig1-1 Componets and dosage of coating colour for coated paper

1.1.1 铜版纸涂料用颜料（Pigments）

1.1.1.1 颜料的种类

铜版纸涂布常用的颜料如图1-2所示。

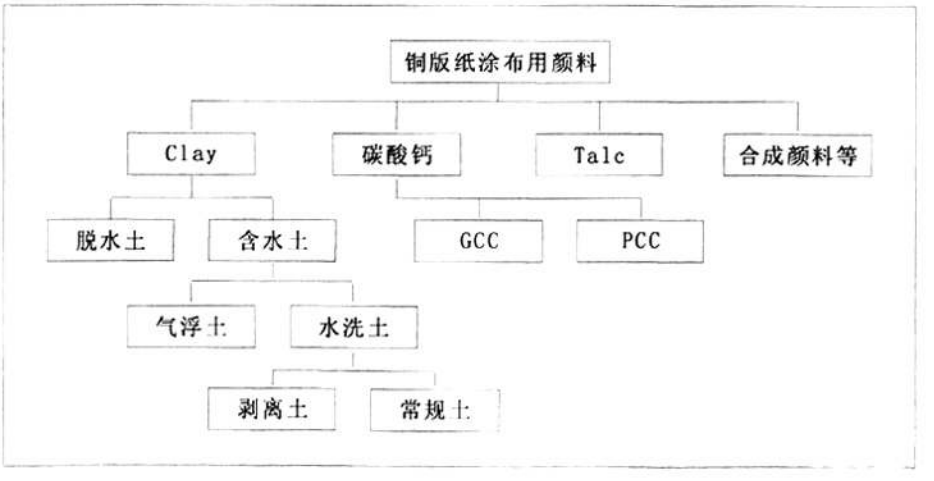


图1-2 铜版纸涂料用颜料

Fig 1-2 Pigments for coatings of coated paper

其中瓷土（Clay）和碳酸钙（$CaCO_3$）是最常用的两种颜料。要作为铜版纸涂布用颜料需要有哪些特点呢？一般认为有如下几点[3]：

纸涂布用颜料需要有哪些特点呢？一般认为有如下几点[3]：

a. 颜料的白度高且不透明性好，具有较强的覆盖遮蔽能力，从而能提高铜版纸的白度和不透明度；

b. 颜料的粒子形状要符合涂布要求，粒度要适当；

c. 颜料的分散性要好。要容易分散于水中，所需要的化学分散剂要少，以便能制得固含量高、粘度低、流动性和稳定性好的涂料；

d. 颜料的化学稳定性和相容性好。应属于非活性的，并且在涂料中和其他成分的相容性要好，这样才能制得性能稳定的涂料液；

e. 颜料耐磨性要低，这点对刮刀涂布尤其重要；

f. 颜料资源丰富，价格低廉。

当然，事实上能同时满足以上要求的颜料几乎不存在，实际生产中只是尽量寻求相对较好的颜料。下面简单介绍图1-2例述各颜料：

(1) 瓷土（Clay）

瓷土又可以称作高岭土，造纸用瓷土主要是白土，全世界精制瓷土的75%以上用于造纸。瓷土资源几乎遍及世界各地，但能用来生产造纸涂料级的储量却很少，世界瓷土储量查明为197亿吨，主要分布在美国、英国、巴西和印度。世界上有60多个国家和地区生产瓷土，其中涂料级瓷土矿床主要分布在美国、英国、巴西和澳大利亚，少部分分布在德国、法国、西班牙和中国，填料级矿床主要分布在印度、捷克、印尼、马来西亚、韩国、中国、俄罗斯等[3,6]。

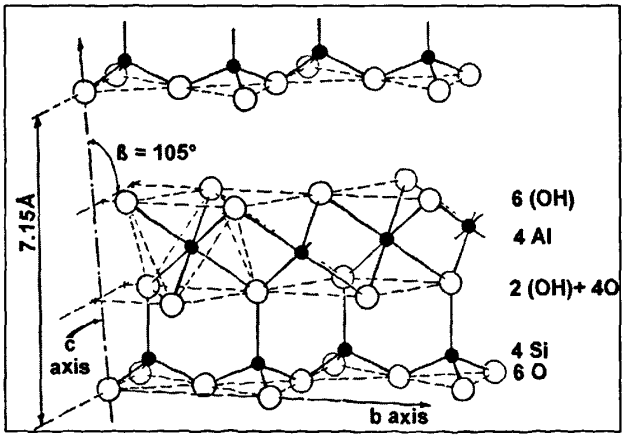


图1-3 瓷土的化学结构

Fig 1-3 Chemical struchture of clay

瓷土由铝氧八面体和硅氧四面体的晶格组成，化学式为$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$，其结构式如图1-3所示。常见的有片状（plates）和针状（neddles）两种晶形。

因产地不同，其组成和性质也不相同，一般情况下其密度为2.57~2.67，折射率为1.57，白度约80%~90%。瓷土中SiO_2和Al_2O_3的比例不同，其水悬浮液的PH值也不一样，一般在之间5.0~9.0之间。酸度太高会影响某些胶粘剂的流动性[6]。

瓷土的颗粒直径与铜版纸的白度、光泽度、不透明度及油墨的干燥性有直接关系。优质铜版纸要求颜料颗粒直径在2μm以下的占92%~98%[7,8]，涂布用瓷土的形状以六角片状为宜，六角片状瓷土的比例越多，纸张的光泽度越好。

(2) 碳酸钙（$CaCO_3$）

碳酸钙颜料是指一定粒径分布范围内的粉末状碳酸钙，生产方法有干磨、湿磨及沉淀法三种。以方解石、石灰石、大理石、白垩等矿物为主要原料，采用机械粉碎矿石至一定细度，其产品称为重质碳酸钙（简称重钙），也称研磨天然碳酸钙（GCC，Ground Calcium Carbonate）[9,10]；重钙是由石灰石经选矿、水洗、烘干、粉碎、分级、处理而成，由于重钙为采用研磨的方法制得，所以其颜料粒子晶形无规则，粒径分布相对广泛；置矿石于煅烧、消化、碳化、分离、干燥、粉碎、筛分等过程处理所得产品称轻质碳酸钙（简称轻钙），也称沉淀碳酸钙（PCC，Precipitated Calcium Carbonate），控制其生产过程可以获得不同晶形的轻钙粒子，其粒径分布相对集中。研磨碳酸钙和沉淀碳酸钙两者性质比较如表1-1所示。

表1-1 研磨碳酸钙与沉淀碳酸钙性质比较

Tab1-1 Properties comparison of GCC and PCC

性 能	沉淀碳酸钙（PCC）	研磨碳酸钙（GCC）
涂料流动性	高粘度、低流动性	低粘度、高流动性
保水性	高	低
PH值	稳定	稳定
光学性质	提高白度和不透明度	提高白度、降低光泽度
印刷性能	改善油墨吸收性和吸水性	改善油墨吸收性和印刷干燥性能
纸表面强度	稍低	稍高

目前，应用于造纸工业中的碳酸钙90%以上都是以浆料的形式存储和使用，这样做的主要优点有：节省能量、无粉尘污染、可以泵送、存储体积相对小、环境压力小以及可以直接使用等。在欧洲，GCC应用于造纸工业用量增加最早始于20世纪70年代，现在欧洲造纸行业涂料中，GCC的应用已经超过了颜料总量的50%，由于价格便宜、资源丰富、性能好，其应用量呈上升趋势[11,12]。

(3) 滑石粉（Talc）

滑石粉的在造纸工业中的应用已经有很长的历史了[13]，其最先应用出现于上个世纪初叶的欧洲，当时是作为填料应用于造纸行业。随着造纸工艺技术的不断进步，滑石粉逐渐被用作涂布颜料，主要应用于轻量涂布凹版纸和胶印书刊纸的涂布。最近，滑石粉也被少量应用于无光铜版纸涂料配方和其他一些特殊用途的纸张中。

滑石粉的化学式[14]是$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$，欧洲用于涂布的滑石粉大多是由天然矿石直接加工得到，这类矿石中含有不同比例的滑石和绿泥石，滑石粉中这两种成分的比例不同导致其性质也有很大差别，因此其最终应用也不同，用于造纸涂料用的滑石粉其二者含量的比例应该在50%~95%之间。

(4) 合成颜料（Synthetic Pigments）

合成颜料是通过化学合成具有一定特性的颜料，其粒子晶形一致，粒径分布较集中。比较典型是的塑料颜料，或称PP颜料（Plastic Pigments），也称有机颜料（Organic Pigments）。塑料颜料多应用于轻涂纸（LWC）和超轻涂纸（ULWC）涂布配方中，这些纸种要求有较好的整饰效果和松厚度。它们特殊的低密度以及能够降低压光压力和温度，使它们具有满足市场对纸张高松厚度、高挺度和高可运行性要求的能力，从而占有很大的市场[15~17]。

当然，还有其它一些不常用的颜料，例如硫酸钙、二氧化硅、硫酸钡、氢氧化铝等等，这里不一一介绍。

1.1.1.2 颜料的作用

涂布的目的是为了利用涂料填充、覆盖原纸凹凸不平的表面，提高纸的白度和不透明度，改善纸面的平滑度和光泽度，使纸页表面具有均匀良好的油墨吸收性，最后获得良好的印刷效果。而颜料作为涂料中的最重要组份之一，其起到的中用便是填充和覆盖，并且赋予铜版纸较高的白度从而使铜版纸在印刷时提供良好的反差。其本身对油墨的接受性也与纸张纤维有所不同，从而使得铜版纸在印刷时候油墨接受性较好，油墨不会过量向纸内渗透，减小“透印”现象，印刷品网点饱满，阶调层次清晰[18]。

1.1.2 铜版纸涂料用胶粘剂（Binder）

1.1.2.1 胶粘剂分类

胶粘剂一般分两大类：一类是天然产物，例如变性淀粉、干酪素、豆酪素、动物胶等[19]。在天然的胶粘剂当中应用最多的是变性淀粉，它有质量稳定和价

格便宜的特点。另一类是合成胶乳。常用的有丁苯胶乳、羧基丁苯胶乳、聚乙烯醇、聚丙烯酸酯等。在合成胶粘剂中应用最多的是羧基丁苯胶乳和聚丙烯酸酯乳液。一般来讲，一种胶粘剂难以达到所要求的涂料粘度及使用浓度，所以一般是两种或两种以上胶粘剂混合使用，即所谓“双组分”系统粘结剂，以发挥各自的优点，从而获得能满足印刷和使用要求的良好涂层[20]。

1.1.2.2 胶粘剂的性能和作用

胶粘剂对涂料及铜版纸的性质有重大的影响。在涂料中，胶粘剂有如下作用[20,21]：可以使没有粘结作用彼此相互松散的颜料粒子粘结在一起，并在涂盖于纸面后能使颜料粒子与原纸牢固结合；作为颜料的介质，使涂料液具有适当的流动性以利于涂布；作为涂料液的胶体保护剂，使涂料液稳定；调节涂层对油墨的吸收性。因此，胶粘剂必须具备如下性能[22,23]：

a. 对颜料的粘结力要强，否则胶粘剂用量将增大，造成白度、不透明度、吸墨性等降低，而且因塑性降低，使压光效果变坏；

b. 与颜料的适应性要好，以不损坏颜料的性质，化学稳定性要好，以使涂料不变质，具有适当的流动性，以利于涂布作业，提高涂层的匀度；

c. 要有适当的粘度、保水性和成膜性，以防止涂料中液态部分过多的渗入纸层，使涂料形成过程中的均相变坏，影响涂料的适应性和涂层质量。

d. 应保证涂层有适当的吸墨性有适当的塑性，以提高压光效果颜色要浅，尽量不含杂质，并要有利于涂料制备时的操作。

在特殊的配方中，也可以利用胶粘剂本身的特点来调节最终成纸的物理性质，比如在无光铜版纸涂料配方中，其面涂一般采用胶乳粒子粒径比较大的胶粘剂，从而获得成纸印前低光泽效果。

1.1.2.3 常用的几种胶粘剂

(1) 淀粉胶粘剂（Starch）

用于涂布的淀粉大部分都是改性淀粉。常用的改性淀粉有阳离子淀粉、羟丙基淀粉、酶转化淀粉等[18]。

(2) 聚乙烯醇（Polyvinyl Alcohol, PVA）

用碱或酸水解聚乙烯醋酸酯制得的高分子聚合物，简称聚乙烯醇，是一种粘结力和成膜性都很强的胶粘剂，它的粘结强度是胶乳的两倍，干酪素的三倍。水解的羧基聚代醋酸基的程度，称为水解度。聚乙烯醇的特点是：

a. 易成膜，油墨光泽良好。

b. 与颜料的结合力强，胶粘剂用量少。

c. 白度高，不易褪色。

d. 不易发霉，能耐油脂

e. 其缺点是耐水性差，涂料流动性也差。

(3) 羧基丁苯胶乳（Styrene-Butadiene, SB）

羧基丁苯胶乳羧基丁苯胶乳是在丁二烯（配比一般为35%~40%）和苯乙烯（配比一般为60%~65%，包括羧酸）两种单体中加进第三种单体羧酸如丙烯酸（用量一般为1%~4%），将他们置于酸性乳液中共聚而得。由于羧基丁苯胶乳具有活性基团——羧基（-COOH），使羧基丁苯胶乳具有“活性”，胶乳的聚合物粒子与纤维之间存在“润湿作用”。羧基丁苯胶乳有优良的胶乳稳定性，可以与多种白色颜料、胶粘剂和其它助剂相溶，容易配制适合于各种涂布形式的涂料。与传统的胶粘剂相比，其对混合物的粘度影响很小，能制备高固含量和低粘度的涂料。采用羧基丁苯胶乳制得的涂布印刷纸具有平滑度、光泽度、表面强度高的特点，特别是其印刷适印性及印后油墨光泽性均很高，但使用羧基丁苯胶乳为胶粘剂的铜版纸贮存日久，其涂层表面有泛黄现象[24~26]。其优点在于能降低涂料粘度，适当降低铜版纸的挺度，有利于进一步加工和具有良好的印刷适性。它是目前应用最广泛的涂布印刷纸用胶粘剂，一般与改性淀粉、干酪素等辅助胶粘剂配合使用，能得到流动性、运转性和成纸性能优良的涂料。

(4) 聚丙烯酸酯（Polymethyl Acrylate, PMA）

聚丙烯酸酯胶乳也是用于铜版纸涂料中的一种合成胶乳。由于早期价格较高，仅用于一些特殊的铜版纸。随着铜版纸生产的需要以及合成胶乳工业的发展，聚丙烯酸酯胶乳逐渐成为主要涂布用合成胶乳之一。聚丙烯酸酯胶乳的特点是：有良好的机械稳定性，不易起泡；适宜的粘结力；无粘辊和破孔现象；较高的光泽度；有良好的耐湿磨擦性能；与其它水溶性胶粘剂相容性好；配成涂料的低剪切粘度和高剪切流变性合适。

聚丙烯酸酯胶乳可分为纯聚丙烯酸酯胶乳和改性聚丙烯酸酯胶乳两大类。前者是指聚合物的组成90%以上为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类。这类聚合物胶乳价格昂贵，主要用于高级印刷纸张的涂布[26]。而应用比较广泛的是改性聚丙烯酸酯胶乳。这种胶乳除有上述优点外，还由于聚丙烯酸酯高烷基酯的侧链屏蔽作用，可以克服苯乙烯的泛黄和不耐老化的缺点。

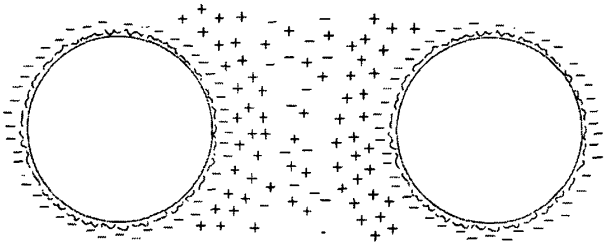
1.1.3 铜版纸涂料用助剂（Additives）

助剂加入的目的主要是用来改善涂料或涂层的化学和物理性能，以满足对某种特性的要求、提高产品质量。同时，也是控制或缓和涂布生产过程中可能

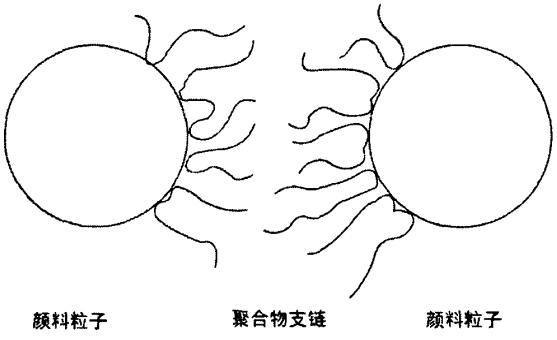
出现的不良现象，但这使得涂料配制过程趋于复杂化。不同种类的铜版纸所加入的助剂的种类和数量也不尽相同，根据需要适当选用。常用的涂布助剂有分散剂、抗水剂、润滑剂、防腐剂、泡沫控制剂、保水剂、增白剂等。下面对经常使用的几种涂布助剂进行简单介绍。

1.1.3.1 分散剂（Disperants）

为了将颜料分散，在颜料分散液制备过程中必须进行高速剧烈的机械搅拌。为了防止分散后的颜料粒子再聚集和沉降，就必须加入分散剂。分散剂的作用机理有两种[27,28]：如图1-4所示，一种为电荷作用机理（1-4a），另一种为空间位阻机理（1-4b）。



a.



b.

图 1-4 两种分散稳定机理

Fig 1-4 Principles of dispersion

配制涂料时要将涂料分散成悬浊液，一定要借助化学和机械搅拌力两种方法处理，此两种处理方式的依赖程度则为两者相对立的，即化学处理要求大时机械处理的要求程度小。化学处理提供反絮凝作用，而机械处理提供反集聚作用，两种处理虽是相对的，但却是不可或缺的。一般机械处理方式多为混合和搅拌，而化学处理则靠分散剂，因此分散剂在涂料的配制上是不可缺少的。

一般涂料用的分散剂可以归纳为几类：多聚磷酸盐类、硅酸盐类、合成表

面活性剂、其它类之分散剂。除上述分类外，也有人将氢氧化钠或碳酸钠类的碱性溶液算作分散剂的一类，因为上述四类分剂的使用时多伴用碱性溶液作为涂料pH值的调节剂用，使各种分散剂能在最适当的pH值环境下充分发挥它的功能，故也可以认为氢氧化钠或碳酸钠是一种涂料分散剂。

1.1.3.2 气泡控制剂（Foaming Control Agent）

所谓气泡，是指分散于液体中的空气或其它的气体，并且在气体的周围有相互连接的薄膜将气体包围其中，致使气体能留存在液体中成为泡沫。这种泡沫的大小的范围为1~100μ。涂料中存在的气泡或泡沫会显著增加涂料的粘度甚至丧失流动性。当纸张干燥时，涂层中的气泡破裂会使纸张涂料面产生针孔等纸病，因此应尽量避免。

涂料中的气泡产生的主要原因有三方面[29]：一是由于涂料中胶粘剂，尤其是淀粉类的胶粘剂，由于配制涂料在碱性环境下，含脂肪成分的淀粉很容易发生皂化反应，引入空气也形成气泡，合成类胶粘剂也容易产生气泡，由于合成胶乳本身为一种乳化液，内含润滑剂、表面活性剂、安定剂及乳化剂，故在涂料中很容易发生泡沫；二是在配制涂料过程中不当的机械搅拌作用也会导致大量的气泡；三是涂料内常为了改变涂料的流动性质，而加入一些可溶性或不可溶性的皂化物、表面活性剂和粘度调节剂等添加剂。这些添加剂若使用量较多则会引起涂料在涂布操作时产生气泡，因此对添加剂种类的选用时，宜选用不会发泡沫的添加剂。

表1-2 泡沫控制剂主要成分和用途

Table1-2 Componets and use of foaming control agents

阻泡用	消泡用	兼有分散与润湿	兼有改善纸面特性
聚乙二醇-脂肪酸混合物	醚类物	乳化性松	聚乙二醇物
磷酸酯类物	聚乙二醇-脂肪酸混合物	聚乙二醇-脂肪酸混合物	硫酸酯物
硅化合物	醇类物	聚乙二醇物	金属皂化物
金属皂化物	脂肪酸脂物	非离子性脂肪物	
非离子性脂肪混合物	聚乙二醇物	硫酸酯物	
聚乙二醇物	乳化性松油		

泡沫控制剂可分为两大类型[30]。一类是为了防止泡沫产生而加入的抑泡剂；另一类是泡沫产生后加入的消泡剂。由于消泡剂与阻泡剂二者都具有减少气泡发生功能，因此两者之名称时常可以相互交换的。除此之外，还有一些具有特殊性能的泡沫控制剂，其主要成分和用途如表 1-2 所示。

1.1.3.3 润滑剂（Lubricant）

涂料内各颗粒成分，由于涂料操作时扰动，会发生相对移动；各个颗粒在移动时会相互之间磨擦，减低了涂料的施涂性能，因此在配制涂料时要加入润滑剂的添加剂来促进涂料中粒子的相对移动性以利于涂布操作[31~33]。War. J. W. 对于润滑剂在涂布上的功能，归纳出为下述七个功能[33]：

a. 在涂料内润滑了湿涂料，促进涂料的流动性；

b. 增进涂布层的平滑性；

c. 促进涂布层的光泽性；

d. 增进铜版纸张的印刷适性；

e. 减少铜版纸张由于折迭时所引起的龟裂或剥皮的缺点；

f. 消除铜版纸在超压光机处理时引起的脱粉现象；

g. 改善铜版纸机械压光性能。

为了达成上述七项功能，涂料用润滑剂必须具有下列几项性质：

a. 它必须具有润滑的特性；

b. 它的组成成分必须均匀；

c. 它可以与涂料的各种组成成分容易混合，使用时不会有混合困难的问题发生；

d. 与涂料混合时，它的性质仍然很安定；

e. 加入涂料不会有使涂料的流体性有反效应发生；

f. 在压光机之压光处理时，润滑剂必须能够留存于涂料而不会移动到原纸内，如此才能发挥其功能；

g. 它须为水不溶性，但它可以很容易地分散于涂料溶液中；

h. 它在自涂料之配制至压光的整个涂布操作过程都能保持其润滑的功能。

常用的润滑剂种类有[31]：水溶性皂化物、硫酸或磺酸处理的油类、酯型产物、蜡质乳化液、不溶性皂化物与胺型产物等类物。

1.1.3.4 保水剂（Water Retention Agent）

保水剂用来控制涂料保水值和流变性，这对涂料的可运行性、涂布量控制和成纸的光学及机械性能等都起到重要作用[35]。

保水剂的主要功能有[36,37]：改善涂料施涂后的保水能力，控制涂料中游离水的流动度，减少向基纸的迁移，促成涂层分布均匀，这对高固含量的涂料尤为重要；可变更颜料或胶乳的絮集状态或较小引起颜料絮聚的可能，对涂料既增厚又能很好分散，如同保护胶体，可改善涂料流变性和干湿结构，在高剪切下能使颜料絮聚而得到良好的高速运转性。较为常用的保水剂有海藻酸盐、羧甲基纤维素、聚炳烯酸盐等。

1.1.3.5 其它助剂

其它助剂如防腐剂（Preservatives）、染色剂（Colorants）、抗溶化剂（Insolubilizers）等也是涂料配制过程中经常需要使用的，这里就不一一介绍了。

1.2 铜版纸涂料的性质

(1) 涂料流变性（Rheology）

涂料符合流体特征，分类一般有牛顿型和非牛顿型。牛顿性流体是指在所有剪切速率下其粘度都是恒定的，这种系统都由可以自由流动的分子和粒子组成，没有恒定结构，在很小力的作用下流动即开始，它的剪切速率与剪切应力及粘度的成直线关系，最具代表性的牛顿性流体是水。而非牛顿型流体是指其粘度与剪切速率存在非直线的函数关系，根据系统粘度随剪切速率的变化情况，又可以分为塑性流体、假塑性流体、膨胀型流体、触变性流体等。

铜版纸涂料的流变性十分复杂，在涂布过程中，涂料受到的剪切力即时变化，因此到目前为止，铜版纸涂料流变性仍然还有很多没有研究透彻的问题[38]。但了解铜版纸涂料的流变性是十分有必要的：一方面涂料的流变性是影响其运转性能、保水性和施涂性能的重要因素；另一方面流变性是表征涂料内部组份相互作用的重要指标，因此可以从流变性实验数据判断涂料配方的性能。

(2) 流平性

涂料施涂于原纸表面能否达到平整光滑的特性称为流平性。涂料在施涂过程中，有一个流动及干燥成膜过程，湿涂层在加热后逐渐形成平整、光滑、均匀的干涂料层。涂料的流平性不好会使涂布中出现条痕，干燥过程中出现涂层缩孔、针孔、流挂等[39]。

(3) 涂料的保水值（Water Retention, W.R.）

保水值是指涂料保持自身水分的能力。涂料保水值的大小决定了涂料与原纸的结合状态和脱水速率，直接影响涂布机运转状况和铜版纸质量。保水性好

可使涂料在涂布机剪切力作用下有好的流平性、运转性，并能消除刮痕还可控制涂料中水分向原纸的转移速率和干燥时水分的蒸发速率控制胶粘剂迁移。

(4) 涂料的固含量（Solid Contend, S.C.）

涂料的固含量是以质量百分数来表示的涂料的质量性能指标，即：

$$涂料固含量=\frac{涂料中固形物总质量}{涂料中固形物总质量+液体质量}\%$$

若对颜料分散体（白料）而言，其颜料分散体的固含量为：

$$分散体固含量=\frac{颜料粒子质量}{颜料粒子质量+液体质量}\%$$

该性能指标是涂料最基本的质量指标，其值大小直接影响涂料粘度、流变性等，也影响能耗及最终铜版纸纸质量。不同的涂布方式对涂料固含量的要求不同，气刀涂布一般要求固含量在30%~40%，而计量施胶压榨涂布和刮刀涂布的涂料固含量可高达65%以上。对同一种颜料而言，高固含量涂料具有较高的粘度而可获得较大的保水性，减少了水胶粘剂的迁移而可获得较好的涂层强度，但过高的固含量会造成粘度过高、流变性差，给涂料制备和涂布作业带来麻烦[40]。

(5) 涂料的PH值

涂料的PH值是涂料酸碱度的表示方法。其测试方法与普通PH值测试方法一致。PH值对涂料的稳定性、粘度、涂料粘结力及铜版纸的质量和稳定性均有影响。为了达到涂料的某一性能需以酸或碱来调节其值达到要求的范围。涂布印刷纸一般要求PH值为7~9。

1.3 铜版纸涂料配方的研究现状及其发展趋势

与铜版纸涂料相关的研究已经有大量报道，这些研究大多偏向于涂料配方中的单一因素。

例如 Rainer Knappich[41]等人的研究中提到了涂料中不同粒径分布颜料对印刷光泽度的影响，并得出窄粒径分布的颜料用于铜版纸涂布时有利于获得更高的成纸光泽度和印刷光泽度；Alince[42]，Lepoutre[43]，Hagymassey[44]，Brown[45]等对合成颜料应用于铜版纸涂料进行了研究，得出合成颜料的加入有利于提高成纸的松厚度等性能指标；唐艳军，李友明等[46]研究了纳米碳酸钙改性并应用于纸张涂布涂料，得出涂料配方中加入改性纳米碳酸钙能提高成纸的印刷光泽度和表面强度。

又如陶氏化学品公司的 Van Gilder[47]研究了胶粘剂粒子在涂层中的分布情

况，得出分散不均匀的胶粘剂粒子会导致干燥后涂层的不均一，从而导致涂层和成纸的差异性；颜进华、陈克复[20]对常用的氧化淀粉、羧基丁苯胶乳和聚乙烯醇在不同的添加量情况下配成的涂料进行了研究，得出胶粘剂种类和用量不同，涂料剪切稀化程度也不同。

对于涂料用添加剂研究也比较普遍。J. Li，P. A. Tanguy，P. J. Carreau 等[48]研究了增稠剂对涂料性能的影响，得出在单一瓷土配方涂料中，增稠剂的分子结构对涂料的保水性能有较大影响，能与瓷土颜料粒子之间形成网状结构的增稠剂能使涂料具有更好的保水性能。张宏伟、唐爱民等[49]研究了不同种类保水剂在铜版纸涂料中的应用，认为不同的保水剂对涂料的粘度、保水性能、流变性能有一定的影响。

这些人的研究主要偏向于涂料配方中的单一因素，或是颜料，或是胶粘剂，或是添加剂，具有一定的理论指导意义，但一方面实际生产中像他们研究中的合成颜料、纳米碳酸钙颜料都应用得非常少，另一方面涂料作为一个整体，其中影响因素是相互联系的，将其各因素单独分离出来进行单一的研究与实际生产情况差别较大，实际生产中需要从涂料整体性能出发，反求各因素的最佳用量。

近年来，印刷技术和印刷设备的改进和发展对纸张性能提出了更高的要求，因此极大地促进了涂布技术和涂布设备的改进和发展，涂布技术和涂布速度的进步又促进了涂布工艺的改进，而涂布工艺的改进包括了涂料配方的改进。涂料配方主要有以下几方面发展趋势：

(1) 涂料配方固含量提高

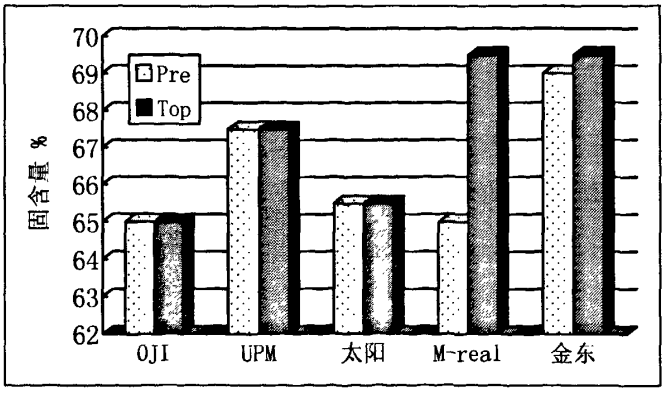


图1-5 主要铜版纸厂家涂料固含量

Fig 1-5 Solid content of major coated paper making mills

图1-5显示了目前世界上一些主要铜版纸生产商所采用的涂料固含量，可

以看出，所有厂家采用的涂料固含量都在65%或以上。使用高固含量是一个普遍的趋势。使用高固含量涂料不仅节省干燥能源，还可提高车速、增加产量。涂料固含量每提高0.5%，可使蒸发水量减少1%~2%，涂布机车速提高40m/min[50]。车速的提高使涂料在纸张表面更快固定。可降低涂料中液相组分的迁移，减少涂布面的色斑。涂料水分的降低又可减少纤维的润胀，有利于生产平滑度更高的铜版纸。

(2) 涂料配方中碳酸钙用量增加

碳酸钙的优点白度较高，且比瓷土流变性好、涂料固含量高、胶粘剂用量降、低成本下降、光学增白剂用量、成纸白度返黄值低。鉴于碳酸钙具有以上优点，加之碱法造纸的普遍使用，涂料中碳酸钙的用量大幅度增长[51]。但碳酸钙也具有一些缺点，如印刷时油墨消耗较大、光泽度较低、铜版纸挺度较低。但利用其光泽度较低的特点可生产低光泽或无光泽铜版纸。

(3) 新型颜料的用量呈上升趋势

最近出现的新型颜料如工程颜料、结构颜料和合成塑料颜料越来越多的应用于涂料配方中。这些颜料的显著特点是提高涂层松厚度、改善印刷质量，通常具有配制特殊用途涂料的能力。中空塑性颜料可以提高涂层的松厚度、不透明度及覆盖能力，且具有良好的整饰性，改善涂料的迁移及流平，降低纤维用量，增加厚度等诸多优点[52,53]。

根据这样的发展趋势，本文正是要对高固含、高碳酸钙配比、低胶乳配比的铜版纸涂料配方进行系统的研究。

1.4 铜版纸的印刷性能（Printing Performance）

纸张的印刷性能（Printing Performance），即印刷所要求的纸张性能，包括两个方面[54]：一是保证印刷生产的正常进行，称之为纸张印刷运行适性（Printing Runnability）；二是要获得预期的印刷效果，也即纸张的印刷适性（Printability）。所谓正常的印刷生产，是指纸张能无故障的顺利通过印刷机，印刷出合格的印刷品。由此可见纸张的印刷运行性能是印刷对纸张最基本的要求，它是纸张的外观质量、强度性能和吸湿性等基本性质的综合表现。所谓预期的印刷效果，是指能得到与使用的纸张质量等级相适应的印刷品质量。因此，纸张的印刷适性也是指直接影响印刷品质量的纸张性能，与纸张的印刷性能一样，纸张的印刷适性并不是一个单一的纸张性能，而是所有影响印刷品质量的纸张性能的总称。这些性能主要包括印刷平滑度、油墨接受性能、光学性能等纸张的物理性质和光学性质。在一些文献[55]中，把纸张的印刷运行性能称之为

印刷运行适性，把纸张的印刷适性称之为纸张的印刷质量适性，而把纸张的印刷性能统称为纸张的印刷适性，这并不十分贴切。

目前国际上模拟测定印刷性能的仪器种类很多，如西德Fogra印刷适性实验机，日本印刷局印刷适性实验机，荷兰IGT印刷适性仪，美国Hercules印刷适性实验机，瑞典印刷研究所印刷实验机等共十多种实验机，其中以荷兰IGT印刷适性测定仪应用最为广泛，并日趋标准化[56,57]。

1.4.1 铜版纸的主要印刷性能指标

铜版纸的主要印刷性能指标[58]主要包括白度、光泽度、不透明度、平滑度、油墨吸收性、表面强度等。

1.4.1.1 白度、光泽度和不透明度（Whiteness, Gloss and Opacity）

白度、光泽度和不透明度是铜版纸光学性能指标，会影响印刷品的反差、色偏、光泽度和透背现象，是十分重要的指标。一般的情况下，这几个指标越高越好；但对于特殊要求的纸张来说，白度和光泽度的要求也并不是越高越好，例如无光铜版纸追求一种印前低光泽、印后高光泽的对比效果，除了体现一种艺术表现力，同时也可以减少阅读时强烈的光泽对读者眼睛带来的损害，尤其对青少年和儿童读者很有益处。

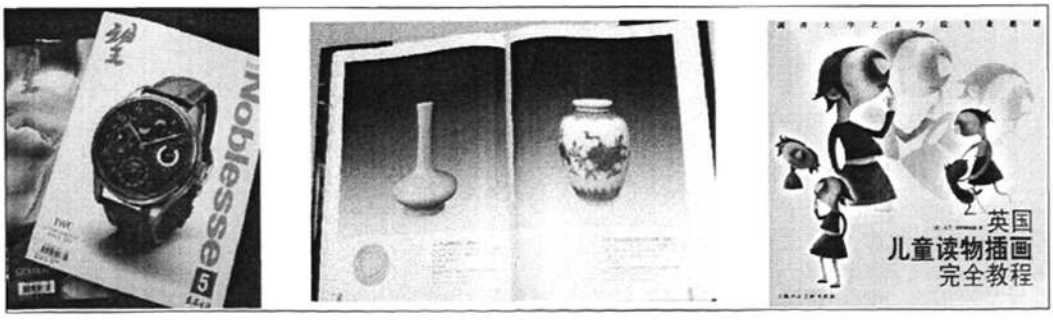


图1-6 几种无光铜版纸印刷品

Fig 1-6 Some printing products of matte coated paper

1.4.1.2 平滑度（Smoothness）

印刷品的阶调是通过附着于纸面由油墨形成的面积不同的网点来表现，只有纸面非常光滑，即高的平滑度，才能较好地反映原稿各阶调的层次和网点的形态，从而使画面的色调层次丰富、网点清晰、阶调柔和[59,60]。平滑度一般可以分为两种[61]：一是BEKK平滑度，反映的是纸面宏观平滑度的状况；二是PPS平滑度，也叫微观粗糙度或者印刷平滑度，反映的是纸面微观平滑度情况。后

者更有利于反映铜版纸印刷适性的好坏。因为印刷到纸面的网点尺寸很小，纸面微观的结构对网点的形状和油墨的覆盖都有非常大的影响，PPS平滑度高的纸面，更有利于网点的还原。

1.4.1.3 油墨吸收性（Ink Absorbability）

纸张的油墨吸收性是评价印刷用纸的重要技术指标之一，它是指纸张对油墨的接受性和对油墨中连结料的吸收能力，直接影响着油墨对纸张的渗透和成膜情况。纸张的油墨接受性能和油墨吸收性能为影响纸张印刷质量的两个重要性质，两者之间有一定关系，但又是纸张的两个不同的特性[59]。

纸张的油墨接受性能是指纸张表面在印刷过程中在压印瞬间接收转移油墨的能力，其油墨接受性能主要决定于：表面被印刷油墨润湿的能力；表面吸收一定油墨组分的能力；表面固定和保留均匀墨膜的能力。

纸张的吸墨性是指纸张对油墨的吸收能力，或者说是油墨对纸张的渗透能力。它不仅与纸张的疏松程度及毛细管状态有关，而且与纸张纤维的表面性质、填料、胶料的含量、油墨的组成和特性有关，还与印刷方式、印刷压力等有关。

纸张的表面自由能、印刷平滑度、吸墨性能及油墨的固化形式等均影响纸张的油墨接受性。因此，油墨接受性能不单是纸张的性质，还取决于油墨的性质和印刷方式[61]。只有在这些条件固定后，才单独取决于纸张的性质。纸张的油墨接受性能中包含了一定的吸收性能的作用，但和纸张的油墨吸收性能是有区别的。前者是发生在压印瞬间很短时间内的现象，而后者则发生在从油墨与纸面接触到完全固化在纸面的一个较长的时间。油墨接受性能与油墨转移性能有关，而油墨吸收性能则与纸张毛细孔对油墨中低粘度组分的吸收作用及油墨中某些组分向纸内渗透作用有关。

1.4.1.4 表面强度（Surface Strength）

纸张的表面强度是指纸张表面纤维、胶料、填料间或纸张表面涂料粒子间及涂层与纸基之间的结合强度，它表示了纸张在印刷过程中抗油墨分裂力的能力。

当纸面与着墨的印版或橡皮布分离，油墨的分离力大于纸面粒子间的结合力时，纸面便产生肉眼可见的破裂现象，在破裂的纸面出现不连续的或连续的未着墨区域的现象称为拉毛，因此又常把纸张的表面强度称为“拉毛阻力”。纸张的内聚力就是决定纸张表面结合强度的纸面粒子之间的结合力，对于非铜版纸来说就是纤维之间的结合力，对于铜版纸来说就是涂层与原纸层的结合力以及涂层内部的结合力[62,63]。

在印刷过程中剥纸现象一般都与涂料有关，当涂层与纸基粘结力不够强，在油墨的粘力作用下，涂层会一片一片剥离下来。铜版纸、非铜版纸或纸板有时也可能出现小块纤维层脱落的现象。这样发生的材料脱落会造成大量的印刷废品，因为纸张的碎片可能粘到印版或橡皮布上，再经过几次压印后，这一碎片可能牢牢地嵌到印版或橡皮布上，在印刷时这一块地方要比其他部分略高一些，这样印刷出来的图文就会中间是一个墨点，而它的四周是一个印不上油墨的白环，这就是印刷弊病环状白斑的起因[64,65]。

1.5 课题来源、研究内容、方案和意义

本课题来源于企业（金东纸业有限公司）与校方（陕西科技大学）合作博士培养项目。

研究的主要内容和方案是通过利用Minitab进行DOE实验设计，研究涂料配方中主要影响铜版纸涂料性质的因素，确定各因素对整体（即配方）的影响力大小和交互作用，从而得出优化方案；通过后续的涂料性能检测和成纸印刷性能研究提出一组高固含涂料配方，高固含涂料预期固含量为70%，具体内容包括如下：

a. 确定配方中各因素，包括颜料、胶粘剂、增稠剂等对涂料整体性质影响力的大小，确定各因素对整体性能影响的先后排序，并通过研究其交互作用确定优化方案；

b. 研究高固含配方涂料的流变特征，得出有利于高固含涂料配方的流变性特征倾向，并通过高低剪切粘度、保水值等性能指标表征涂料的性能；

c. 研究成纸的印刷性能指标，包括白度、光泽度、不透明度、平滑度、油墨吸收性、表面强度等，并结合SEM电镜扫描分析技术，分析高固含配方对涂层微观结构的影响，并利用Matlab图像分析技术直观的表征涂层结构对成纸印刷适性的影响；

d. 分析总结各阶段的较优成果，得出一组固含量为70%的铜版纸涂料配方。

本课题的研究意义就在于：一方面，利用DOE实验设计优化铜版纸涂料配方，提高铜版纸涂料配方固含量，有利于提高生产效率并降低生产成本，同时对产品的质量也有一定的贡献，具有很好的实际生产指导意义；另一方面，研究涂料流变特征、利用SEM电镜扫描技术分析涂层微观结构、Matlab图像分析技术等科学方法揭示涂料配方中各因素对涂料流变性、涂层结构和印刷适性等影响的机理，具有较高的学术研究价值。

2 铜版纸高固含配方因子筛选

2.1 配方中各主要因素对涂料物性的影响

利用 Minitab 的 DOE 实验设计功能，研究配方中主要因素：颜料的种类、胶粘剂的种类和增稠剂的种类对涂料物性的影响，从而确定其各自对涂料影响力大小排序，得出优化方案。

2.1.1 实验原料、仪器和软件

表 2-1 实验原料

Table 2-1 Materials for experiments

原料名称	主要指标
原纸	金东纸业有限公司
	浆料配比：NBKP:LBKP:APMP=40:30:30；白度：84.5%ISO；定量：78g/m^2
	不透明度：88.3%；松厚度：1.46cm^3/g
GCC	金东纸业有限公司
	C95：<2μm 含量 95±2%，固含量 77.8%
	C65：<2μm 含量 65±2%，固含量 78%
PCC	金伦化工有限公司　固含量 70.4%，<2μm 含量 98±2%
Clay	Amazon　固含量 70.6%，<2μm 含量 99.3%，径厚比：10:1
胶粘剂	BASF：SD4519 固含量 50%
	LG：LG783 固含量 50%
增稠剂	金东纸业有限公司
	CMS-Na 固含量 12%
	Vx586 固含量 40%
分散剂	固含量 40%
消泡剂	固含量 100%
NaOH	固含量 10%
润滑剂	固含量 50%
耐水剂	固含量 50%
水	自来水

(1) 实验原料

本次实验中用到的原料如表 2-1 中所示。

(2) 主要仪器和软件

GFJ04A 型高速分散机；Brookfield LVT 粘度仪；Hercules DV-10 高剪切粘度仪；AA-GWR 涂料保水值测定仪；K303 杆式涂布机，DT Paper Science E300 压光机（芬兰）；GM 光泽度仪；PC 电脑；Minitab 15.0；MS Excel 2003。

2.1.2 实验内容

本次实验的主要内容为：确定涂料配方中各主要因素，即颜料种类、胶粘剂种类和增稠剂种类对涂料物性的影响力大小排序，确定优化方案。

2.1.3 实验方案

2.1.2.1 DOE 实验设计简介

(1) Minitab 简介[66]

Minitab 软件是现代质量管理统计软件。目前它被许多世界一流的公司所采用，包括通用电器、福特汽车、通用汽车、3M、霍尼韦尔、LG、东芝、诺基亚、以及 Six Sigma 顾问公司。作为统计学入门教育方面技术领先的软件包，Minitab 也被 4,000 多所高等院校所采用。

Minitab 的主要功能包括：基础和高级统计；回归和方差分析；时间序列；演示质量的图表；模拟和分布；灵活的数据导入、导出和操纵；SPC(Statistical Process Control-统计过程控制)；DOE(Design of Experiments-实验设计)；可靠性分析；多变量分析；样本量和幂计算；强大的宏语言。

(2) DOE 术语简介

响应（Response）：实验输出的结果；

因子（Factor）：实验过程中的不同输入变量；

水平（Level）：实验中对因子的不同设定值（温度：10 度、20 度、30 度）

干扰（Noise）：人不可控制的事物；

障碍（Blocking）：将干扰最小化的方法；

主效应（Main Effect）：对单个因子而言，从一个水平到另一个水平的变化对输出的平均影响；

交互作用（Interaction）：两个因子合起来对总输出的影响将高于两个单独的因子造成的影响；

重复（Replication）：以随机次序重新做一次实验；

随机化（Randomization）：以一种无固定模式的次序做实验。

(3) 因子与响应对应关系分析

确定其关系的宏观方案如图 2-1 所示。

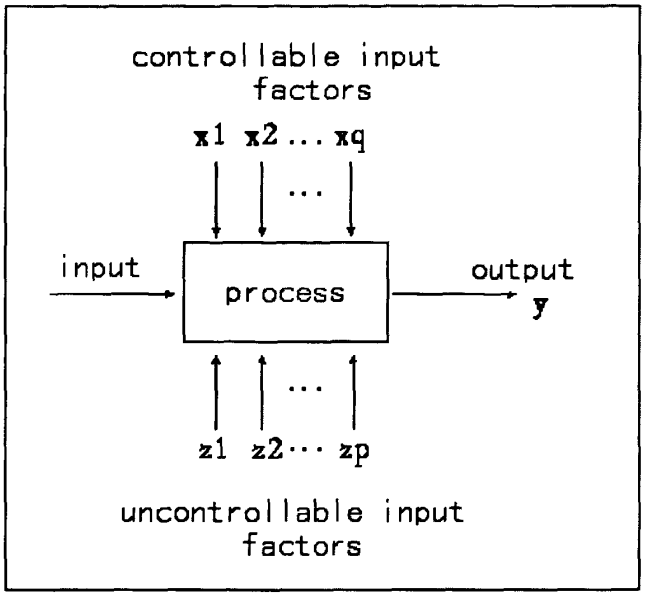


图 2-1 实验宏观方案

Fig 2-1 Main process of experiment

2.1.2.2 DOE 实验设计

本次实验设计的因子水平见表 2-2。输入因子为颜料种类（*P*i）、胶粘剂种类（*L*i）、增稠剂种类（*T*i），响应为高剪切粘度（H-Shear）、保水值（W.R.）。通过分析，找出各因子对响应的影响大小排序和各因子间的交互作用，确定下一步优化方案。

之所以选这三个因素作为响应是因为考虑到评价涂料配方的好坏需要考虑两个方面，一是涂料的性能，二是成纸的物理指标。根据工厂实际生产经验，当涂料的保水值和高剪切粘度指标符合一定指标要求时（例如保水值 150g/m^2 以下，高剪切粘度 20~55cps 之内）涂料基本上不会有运转性能问题；而成纸的质量指标中，光泽度是一个非常重要的适印性指标，成纸光泽度指标的好坏直接影响着最终印刷品的色彩鲜亮程度，关系到印刷品整体质量的好坏。当然成纸的性能不能全部由光泽度指标来反映，只是可以作为一个主要的参考指标。

表 2-2 因子水平

Table 2-2 Factors level of DOE

Pigments	Latex	Thickener
P_1	L_1	T_1
P_2	L_2	T_2
P_3	-	-
P_4	-	-

注：P_1~P_4 为四种颜料，分别为：C65，C95，PCC，Clay；L_1 和 L_2 分别 SD4519 和 LG783 两种胶粘剂，T_1 和 T_2 分别为 CMS-Na 和 VX586 两种增稠剂

由 Minitab 生成的实验序列和配方如表 2-3 所示。

表 2-3 Minitab DOE 实验设计

Table 2-3 Table for DOE of Minitab

标准序	运行序	PtType	区组	Pigments	Latex	Thickener
12	1	1	1	P_3	L_2	T_2
13	2	1	1	P_4	L_1	T_1
16	3	1	1	P_4	L_2	T_2
3	4	1	1	P_1	L_2	T_1
15	5	1	1	P_4	L_2	T_1
8	6	1	1	P_2	L_2	T_2
11	7	1	1	P_3	L_2	T_1
1	8	1	1	P_1	L_1	T_1
4	9	1	1	P_1	L_2	T_2
2	10	1	1	P_1	L_1	T_2
9	11	1	1	P_3	L_1	T_1
7	12	1	1	P_2	L_2	T_1
6	13	1	1	P_2	L_1	T_2
5	14	1	1	P_2	L_1	T_1
10	15	1	1	P_3	L_1	T_2
14	16	1	1	P_4	L_1	T_2

注：其中标准序为软件随机生成的序列，具有不可复制性，运行序为实验的编号。

2.1.2.3 涂料的配制方法

根据实际生产的经验，本次涂料的配方为：颜料 100 份（这里的份均为相对于 100 份绝干颜料的量，下同，不再另注），分散剂 0.05 份，消泡剂 0.05 份，胶乳 12 份，增稠剂 0.5 份，耐水化剂 0.5 份，润滑剂 0.5 份，NaOH 0.09 份，水若干，涂料的固含量 68%。

涂料的配制方法为：

(1) 将各颜料分散液（白料）分散 15min，分散剂转速为 3000r/min 左右。

(2) 按照顺序：白料、分散剂、胶乳、NaOH、消泡剂、耐水化剂、润滑剂、增稠剂、水的添加顺序逐步添加药品。值得注意的是 NaOH 不应一次性加入，要分次进行，并在涂料搅拌中心缓慢加入。

(3) 药品加完后继续搅拌 15min，搅拌速度 3000 r/min 左右，以能见搅拌中心有漩涡产生为宜。

表 2-4 所示为涂料配方记录表，利用 Excel 自定义公式的功能，输入药品相关参数，如固含量 S_i（Solid Content，SC）和用量 D_i（Dose），可自动计算出对应药品添加量 Y_i，具体的计算公式为：

$$Y_i=\frac{m*D_i}{S_i};\quad D=\sum_{i=8}D_i;\quad Y=\sum_{i=8}Y_i;\quad T=\frac{D*m}{s};\quad W=T-Y \qquad \text{（式 2-1）}$$

表 2-4 配方记录表

Table 2-4 Table for formulation recording

	实验配方		绝干量	m	g
SC,%	Chemicals	Dose,part	设定固含	s	%
S_1	分散剂	D_1			Y_1
S_2	消泡剂	D_2			Y_2
S_3	颜料	D_3			Y_3
S_4	胶乳	D_4			Y_4
S_5	增稠剂	D_5			Y_5
S_6	耐水化剂	D_6			Y_6
S_7	润滑剂	D_7			Y_7
S_8	NaOH	D_8			Y_8
配方合计		D	合计		Y
涂料理论量		T	H_2O		W

2.1.2.4 涂布和压光

利用 K303 杆式涂布机进行涂布，涂布量控制约为 15g/m^2。烘箱干燥温度 105℃，干燥 5min 后利用 DT Paper Science E300 压光机压光，压光 4 次，线压力为 20kN/m，速度为 10m/min。

2.1.2.5 实验结果检测

(1) 高剪切力粘度：利用 Hercules DV-10 粘度仪，采用 Bob FF，按照 8800rpm 测定，模拟在高速涂布作业时涂料的流动性；

(2) 保水值：利用 AA-WR 涂料保水值测定仪，测定的时间为 5+10+90s，压力为 0.51Mpa，纸板和半透膜均为配套产品。实验测的保水值为：△M（实验前后纸板的质量差）×1250，单位为 g/m^2，因此，保水值大则说明涂料保水性能差，反之亦然。

(3) 光泽度：利用 GM 光泽度仪采用 75° 法测定。

2.1.4 实验结果与分析

按照表 2-3 的实验序列所得实验结果如表 2-5 所示。利用“Minitab/统计/DOE/因子/因子图”分析所得实验数据，得出各因子对高剪切粘度、保水值和成纸光泽度的主效应图如图 2-2 至图 2-4 所示。

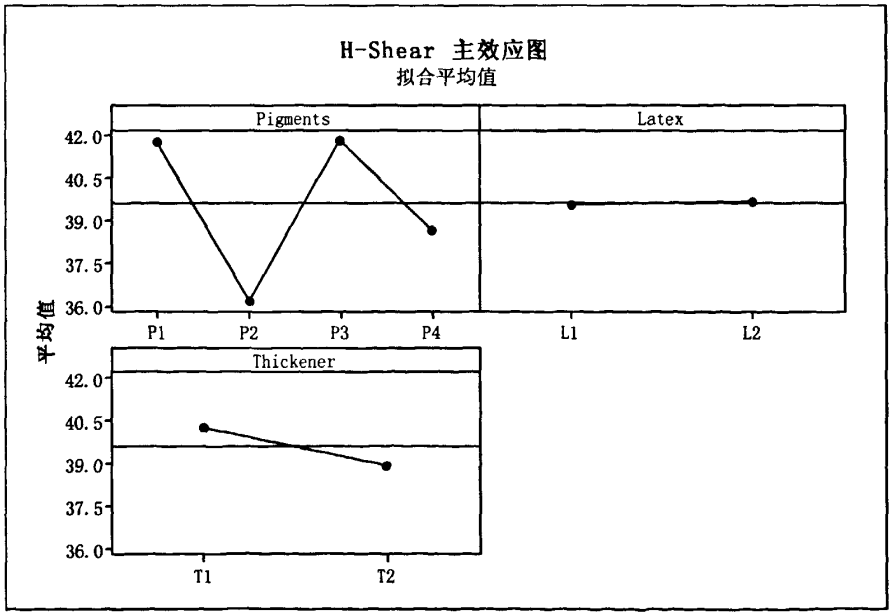


图 2-2 因子对高剪切的主效应分析

Fig 2-2 Main effect of factors on H-Shear

由图 2-2 可以清楚的看出颜料的种类是影响高剪切粘度的主要因素，胶粘剂的种类和增稠剂的种类对高剪切粘度也有一定的影响，但影响不如颜料种类对涂料高剪切粘度影响明显，其中，增稠剂的种类对涂料高剪切粘度的影响又强于胶乳种类。由此，可以确定对涂料高剪切粘度的影响大小排序为：颜料种类>增稠剂种类>胶粘剂种类，且颜料种类对高剪切粘度的正面影响力排序为：$P_2>P_4>P_1>P_3$；增稠剂种类对高剪切粘度的正面影响力排序为：$T_2>T_1$。图 2-3 显示了各因素对涂料保水性影响的情况，不难看出，颜料的种类和胶粘剂的种类是影响涂料保水性的主要因素。各因素对涂料保水性影响力大小的排序为：颜料种类>胶粘剂种类>增稠剂种类。颜料种类对保水值正面影响力排序为：$P_4>P_2>P_3>P_1$；胶粘剂对保水值正面影响力排序为：$L_2>L_1$；图 2-4 中表明颜料的种类是影响成纸光泽度的主要因素，其正面影响力大小排序为 $P_4>P_3>P_2>P_1$，而胶粘剂的种类对成纸的光泽度也有微弱的影响。

表 2-5 Minitab DOE 实验设计与结果

Table 2-5 Table for DOE of Minitab and results

Pigments	Latex	Thickener	H-Shear cps	W.R. g/m^2	Gloss %
P_3	L_2	T_2	40.3	68.50	78.3
P_4	L_1	T_1	39.2	54.25	82.8
P_4	L_2	T_2	38.1	52.50	83.1
P_1	L_2	T_1	42.1	72.25	65.9
P_4	L_2	T_1	39.5	52.25	82.9
P_2	L_2	T_2	35.6	65.50	76.3
P_3	L_2	T_1	42.8	68.25	78.1
P_1	L_1	T_1	42.3	75.50	66.1
P_1	L_2	T_2	41.6	72.50	66.2
P_1	L_1	T_2	41.1	73.50	65.8
P_3	L_1	T_1	42.6	69.25	78.1
P_2	L_2	T_1	37.2	65.50	77.1
P_2	L_1	T_2	35.5	67.50	76.9
P_2	L_1	T_1	36.4	68.25	76.3
P_3	L_1	T_2	41.7	68.50	78.2
P_4	L_1	T_2	37.8	53.50	82.9

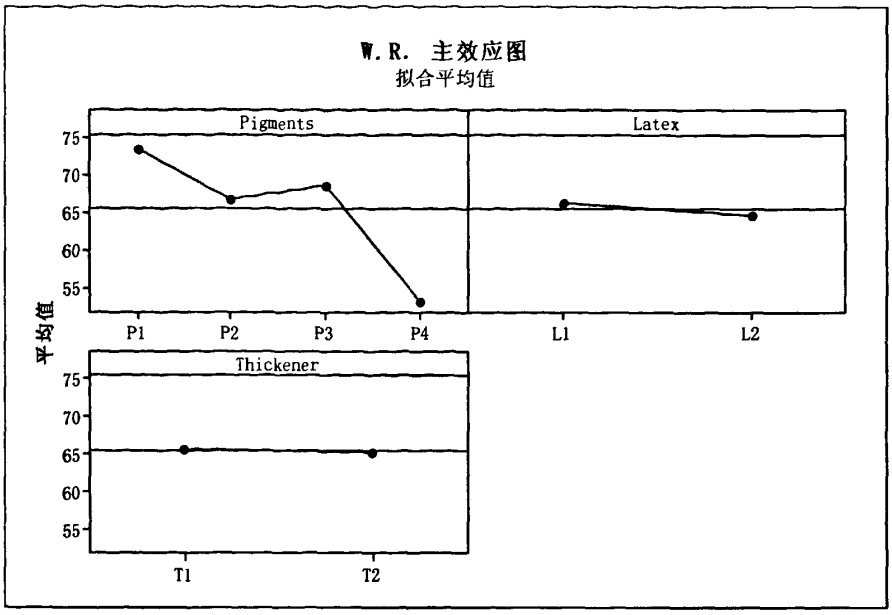


图 2-3 因子对保水值的主效应分析

Fig 2-3 Main effect of factors on W.R.

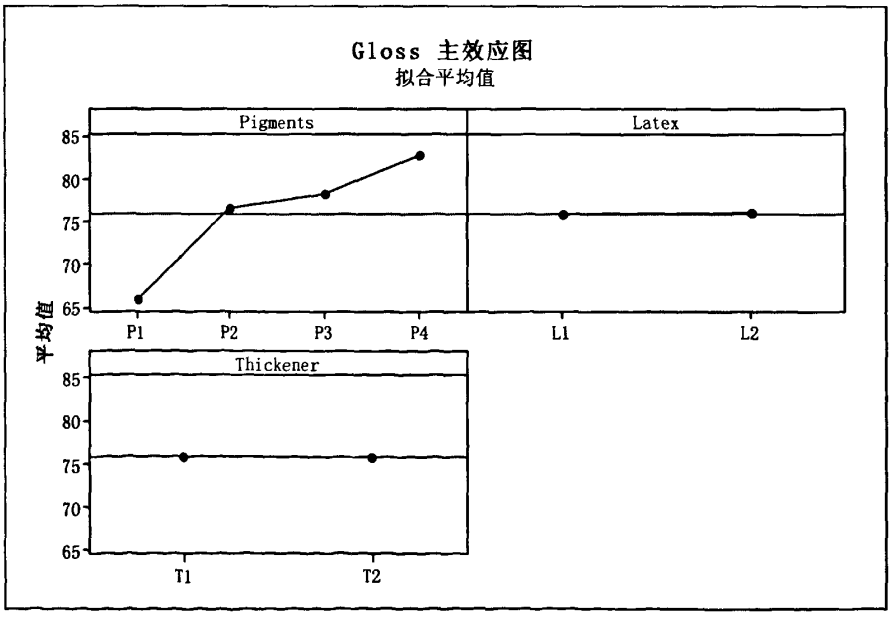


图 2-4 因子对成纸光泽度的主效应分析

Fig 2-4 Main effect of factors on gloss of paper

为了进一步确定对各因素的优化方案，对以上各因素的之间的交互作用进行分析，得到如图 2-5，2-6 和 2-7 所示交互作用图。

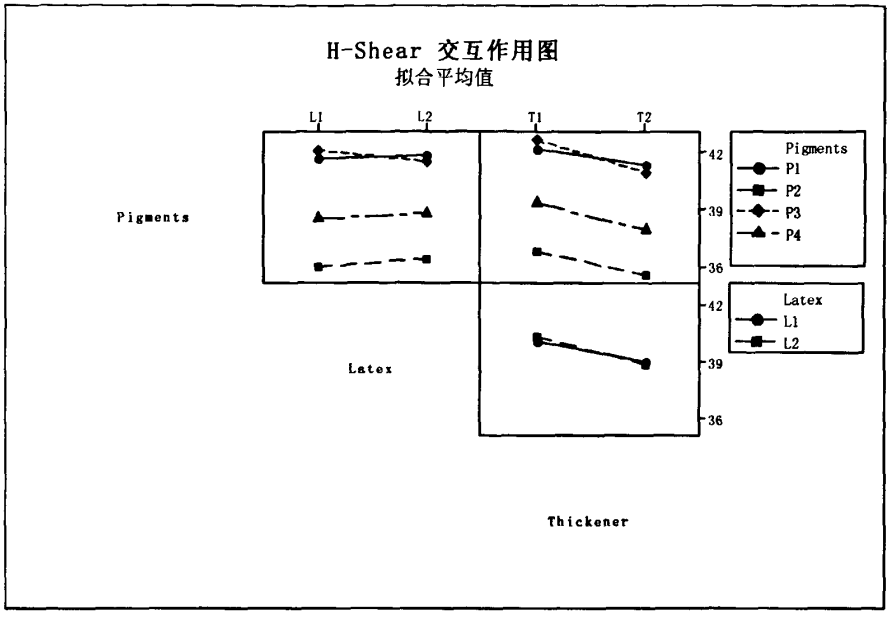


图 2-5 因子对高剪切粘度的交互作用

Fig 2-5 Interaction between factors on H-Shear

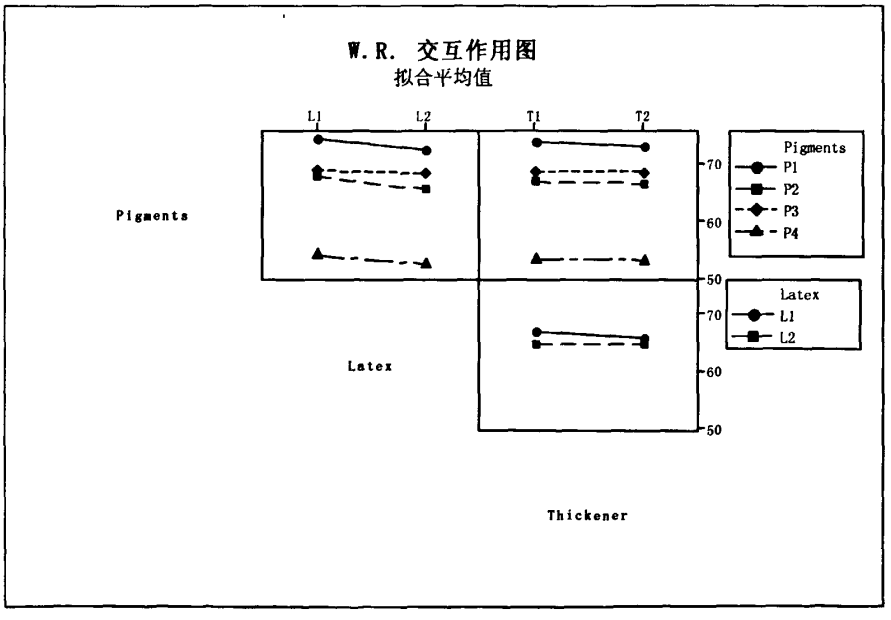


图 2-6 因子对保水值的交互作用

Fig 2-6 Interaction between factors on W.R.

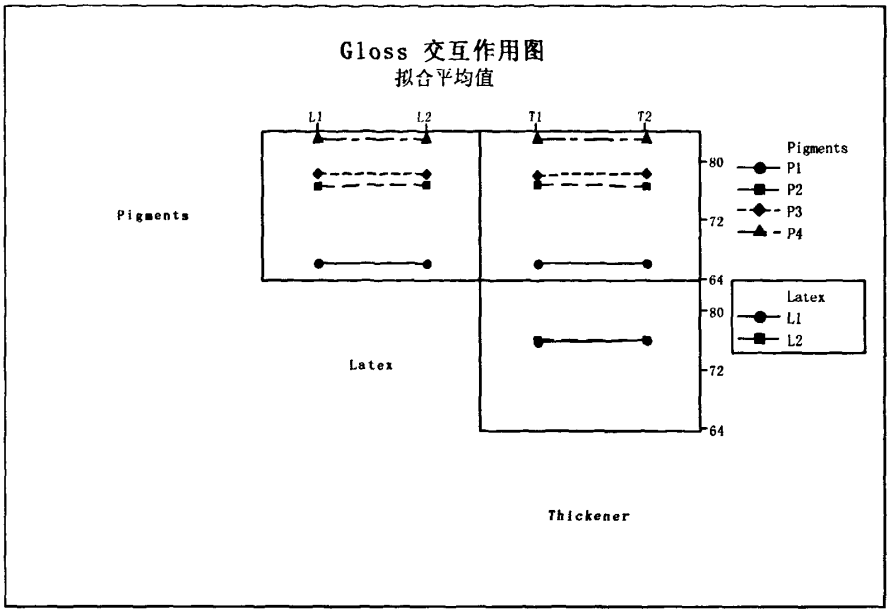


图 2-7 因子对成纸光泽度的交互作用

Fig 2-7 Interaction between factors on paper gloss

图 2-5 表明，增稠剂的种类与颜料的种类和胶乳的种类对涂料的高剪切粘度有较弱的交互作用，胶乳的种类与颜料的种类对涂料高剪切粘度也有较弱的交互作用，优化配方高剪切粘度指标的时候需要综合考虑。图 2-6 和 2-7 表明配方中各因子对保水值和成纸光泽度的影响交互作用不明显，因此可以朝有利保水值和光泽度的方向进行单因子优化。

由以上实验分析，可采用 P_2 即 C95 为主要颜料，其他为辅，当然 C95 的高固含量也是有利于配制高固含涂料的重要因素；T_2 即 Vx586 为增稠剂，L_2 即 LG783 为胶粘剂。接下来的工作将按照本次实验提供的依据对配方中颜料配比进行筛选。

2.2 颜料配比混料实验设计（Mixture Design）

由于涂料的物性受配方中诸多因子的影响，且各因子的应用水平受到一定的限制，例如颜料的配比总和为 100 份，利用 Minitab 的混料实验设计可以轻松实现本次的实验设计。

2.2.1 实验原料、仪器、内容和方案

实验原料和仪器与 2.1.1 介绍的相同。主要实验内容和方案为利用 Minitab

混料实验设计对颜料的配比进行筛选，涂料的配制方法以及涂布和压光的条件见 2.1.2.3 和 2.1.2.4 所示。

2.2.2 混料实验设计简介

混料实验是一类特殊的响应曲面实验，其中所调查的产品由多种成分组成。设计这些实验很有用，因为工业环境下许多产品设计和开发活动都涉及配方或混料。在这些环境中，响应是混料中各种成分的比率的函数。

在最简单的混料实验中，响应（基于某些标准的产品质量或性能）取决于这些分量的相对比率。成分的量（以重量、体积或某些其他单位来度量）相加后得出标准总量。与此相反，在因子设计中，响应会因每个因子（输入变量）的数量而异。

Minitab 可以创建设计，并分析来自三种类型实验的数据：

a. 混料实验；

b. 混料总量(MA)实验；

c. 混料过程变量(MPV)实验；

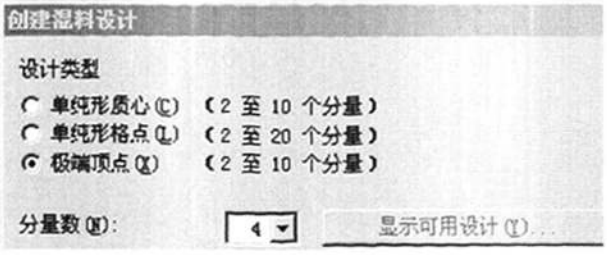
表 2-6 总结了这三种实验的差异。本次实验中，只考查涂料配方中颜料的应用比例对涂料性能的影响，因此采用混料实验设计中的第一种。

表 2-6 三种混料实验的比较

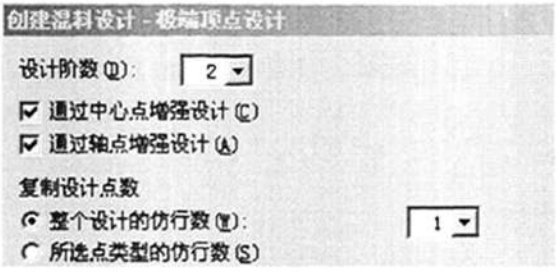
Table 2-6 Comparison of three kinds of Mixture Design

类　型	响应取决于	示　例
混　料	成分的相对比率	柠檬水的口味仅取决于柠檬汁、糖和水的比率
混料总量	成分的相对比率以及混料的总量	农作物的产量取决于杀虫剂成分的比率以及杀虫剂的施用量
混料过程变量	成分的相对比率以及过程变量。过程变量是非混料的一部分、但可能影响混料的混合属性的因子	薄饼的口味取决于烘烤时间和烘烤温度，以及薄饼混合成分的比率

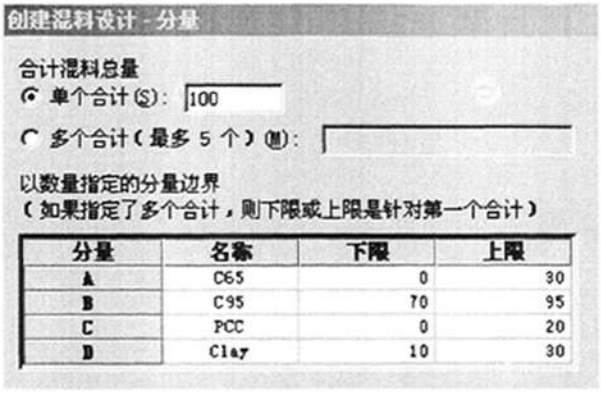
2.2.3 混料实验设计



a.



b.



分量	名称	下限	上限
A	C65	0	30
B	C95	70	95
C	PCC	0	20
D	Clay	10	30

c.

分量	
下限	70
A	1
B	1
C	1
D	
上限	90

d.

图 2-8 混料实验设计参数设置

Fig2-8 Parameters for Mixture Design

本次实验设计的参数设置如图 2-8 所示。其中 a 图为混料设计类型，选用的为极端顶点类型，其顶点设计阶数为 2，分量数为 4。d 图中所示线性约束为确定 4 分量的用量上下限，输入的系数即表示 70<A+B+C<90，之所以限定碳酸钙的配比是因为本文的研究目的之一就在于开发高碳酸钙配比的铜版纸涂料配方，目前工厂应用的涂料配方碳酸钙的含量基本都超过 60%，因此本次研究将碳酸钙用量最低限制为 70%。涂料中若全部采用碳酸钙配方，则容易造成成纸光泽度低，印后光泽度低等缺陷，所以不宜采用全碳酸钙配方。

生成的实验表如表 2-7 所示。涂料配方中的其他试剂及其添加量为：胶乳（LG783）12 份，分散剂 0.05 份，消泡剂 0.05 份，增稠剂（Vx586）0.5 份，耐水化剂 0.5 份，润滑剂 0.9 份，NaOH 0.09 份，水若干，涂料固含量为 68%。

表 2-7 混料实验设计表

Table2-7 Table for experiments of Mixture Design

标准序	运行序	PtType	区组	C65	C95	PCC	Clay
1	1	1	1	0.0	70.0	20.0	10.0
14	2	-1	1	12.5	72.5	2.5	12.5
8	3	2	1	10.0	70.0	0.0	20.0
7	4	2	1	0.0	80.0	10.0	10.0
11	5	0	1	5.0	75.0	5.0	15.0
9	6	2	1	10.0	70.0	10.0	10.0
13	7	-1	1	2.5	72.5	2.5	22.5
2	8	1	1	0.0	70.0	0.0	30.0
10	9	2	1	10.0	80.0	0.0	10.0
6	10	2	1	0.0	80.0	0.0	20.0
4	11	1	1	0.0	90.0	0.0	10.0
12	12	-1	1	2.5	72.5	12.5	12.5
5	13	2	1	0.0	70.0	10.0	20.0
15	14	-1	1	2.5	82.5	2.5	12.5
3	15	1	1	20.0	70.0	0.0	10.0

2.2.4 混料实验结果检测

与 2.1.2.2 小节中介绍的检测方法相同，印后光泽度也采用与纸张光泽度同样的检测方法。

2.2.5 混料实验结果与分析

按照混料实验设计所得颜料配比配制涂料，检测涂料高剪切粘度和保水值；依次涂布并检测所得成纸光泽度和印后光泽度，所得数据如表 2-8 所示。

为了分析各颜料对涂料和成纸性能的影响，将各颜料和涂料物性、颜料与成纸物性绘制成三维曲面图以观测其比较理想的应用水平，如图 2-9 和图 2-10 所示。

表 2-8 混料实验结果

Table2-8 Results for experiments of Mixture Design

H-shear cps	W.R. g/m^2	Gloss %	Inkgloss %
42.3	50.25	64.2	84.6
36.1	65.40	61.2	82.1
45.8	49.60	62.4	83.1
41.9	68.25	64.7	85.6
43.6	57.50	63.8	84.1
39.7	72.50	61.8	83.2
35.4	42.25	64.4	85.4
36.0	39.50	66.3	87.5
38.3	75.80	63.1	83.9
34.6	50.25	65.8	86.9
32.8	65.00	64.5	84.1
38.7	58.50	64.5	85.6
38.9	44.25	64.6	85.2
39.1	73.25	64.5	84.6
36.1	75.50	60.9	81.6

由图 2-9 a 可以看出，随着 Clay 用量的增多，涂料的保水值的变化趋势是减小说明保水性能提高，而高剪切粘度增大，这是不利的，由图中的数据点可得，当涂料高剪切性能最好时，Clay 的用量为 10 份，而当涂料的保水性能最好时，Clay 的用量为 30 份。

图 2-9 b 显示随着 C95 用量的增多，涂料的保水性能变差，高剪切粘度的变化趋势不是很明显，但 C95 用量为 70 份左右时，涂料的保水性能和高剪切粘度性能指标都比较好。

图 2-9 c 表明随着 PCC 用量增多，涂料的保水值降低，说明涂料的保水性能得到改善；高剪切粘度值增大，涂料的流变性变差。用量为 0~10 份之间时涂料的保水性能和高剪切粘度相对较优。

图 2-9 d 说明随着 C65 用量的增多涂料的保水性能和高剪切粘度性能都变差，C65 用量为 0~10 份时涂料的相关性能指标较优。

以上单从涂料物性的角度考察了各种颜料的影响，下面结合图 2-10 来分析一下颜料种类对成纸相关物性指标的影响。

图 2-10 表明成纸光泽度和印后光泽度取得最大值时，Clay 的用量约为 30 份，C95 的用量为 70 份，PCC 和 C65 的用量为 0 份，即混料实验设计中的 8 号配方。由于高固含涂料其高剪切粘度相对较高，因此设计其配方时应尽量使用能降低涂料高剪切粘度的原料，注意到 Clay 用量对涂料流变性的影响以及 Clay 应用的成本因素，因此还应进一步探讨各颜料的用量。

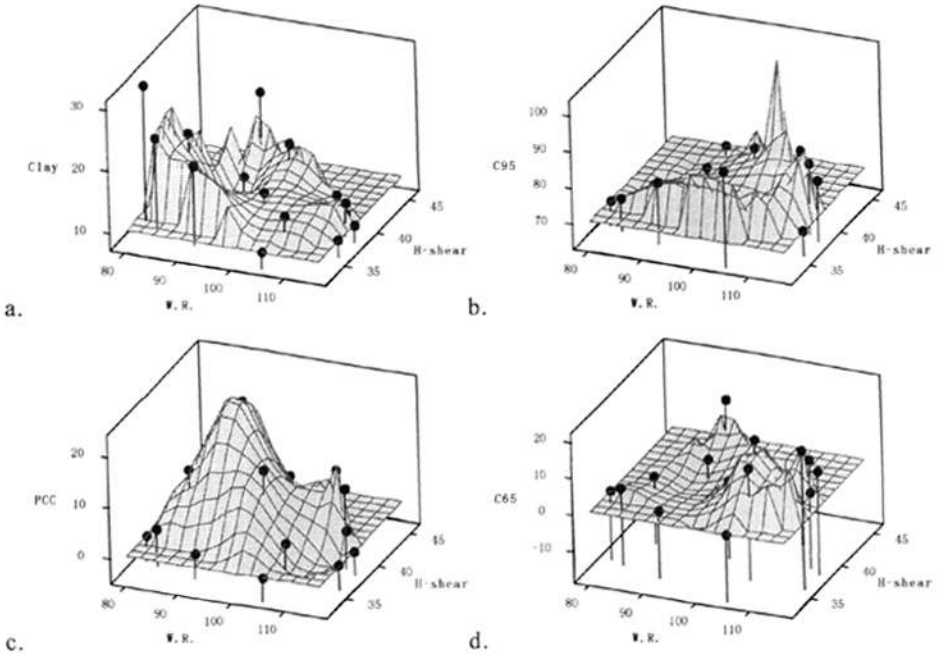


图 2-9 颜料种类和涂料物性的关系

Fig 2-9 Relations between pigments and properties of coatings

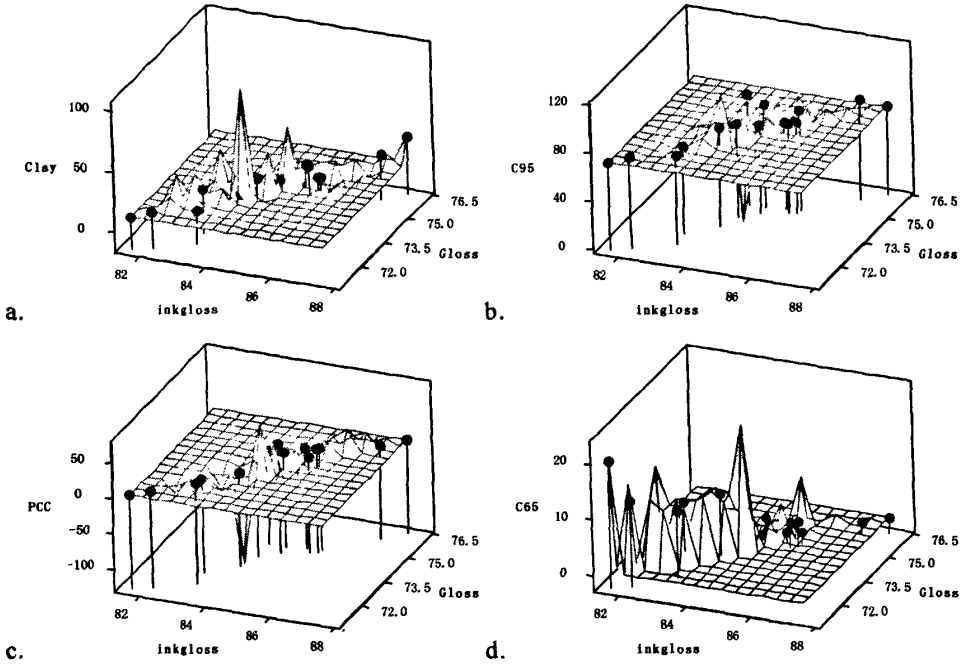


图 2-10 颜料种类与成纸光泽度和印刷光泽度的关系

Fig 2-10 Kinds of pigments vs paper gloss and inkgloss of finishing paper

2.3 颜料配比及胶粘剂和增稠剂用量优化

2.3.1 实验原料、仪器和软件

(1) 本次实验用到的原料见 2.1.1 中表 2-1 所示。

(2) 主要仪器和软件

GFJ04A 型高速分散机，Brookfield LVT 粘度仪，Hercules DV-10 高剪切粘度仪，AA-GWR 涂料保水值测定仪，K303 杆式涂布机，DT Paper Science E300 压光机（芬兰），ND-B 白度仪，GM 光泽度仪，荷兰 IGT 印刷适性仪，X-Rite 密度计等仪器，PC 电脑，Minitab 15，MS Excel 2003。

2.3.2 实验内容和方案

(1) 实验内容

由于上一节初步确定了各颜料的配比，因此本次通过单因素实验确定配方中较优的颜料配比；另外通过 DOE 实验设计确定胶乳和增稠剂用量。本次实验共有两组。

(2) 实验方案

第一组实验：按照表 2-9 所示颜料配比配制涂料，涂料配制方法以及涂布和压光的条件见 2.1.2.3 和 2.1.2.4 所示。涂料中其他试剂及添加量为：胶乳（LG783）12 份，分散剂 0.05 份，消泡剂 0.05 份，增稠剂（Vx586）0.5 份，耐水化剂 0.5 份，润滑剂 0.9 份，NaOH 0.09 份，水若干，涂料固含量为 70%。通过评价涂料的高剪切粘度和保水值，以及成纸的物理指标和印刷性能指标确定较优的颜料配比。

表 2-9 颜料配比

Table2-9 Mixture ratio of pigments

序号 / 颜料	1	2	3	4	5	6
C95	60	70	70	80	80	90
Clay	30	30	20	20	10	10
PCC	5	0	5	0	5	0
C65	5	0	5	0	5	0

第二组实验：由第一组实验所确定的颜料配比作为本组实验涂料配方中所用颜料，胶粘剂和增稠剂的因子水平如表 2-10 所示，评价的依据为涂料的物性和成纸物性及印刷性能指标。

表 2-10 胶粘剂和增稠剂水平

Table2-10 Level of Latex and Thickener

	LG783	Vx586
因子水平	10	0.4
	11	0.5
	12	0.6

2.3.3 实验结果与检测

本次实验主要的检测指标有涂料的高剪切粘度和保水值，成纸的光泽度、印后光泽度、油墨吸收性等国家铜版纸标准相关指标，见表 2-11。

涂料高剪切粘度和保水值的测定方法见 2.1.2.5。其他成纸指标检测按照国家相关标准进行。

表 2-11 中华人民共和国国家标准 铜版纸 GB/T 10335-1995

Table2-11 National standard of PRC for coated paper GB/T 10335-1995

技术指标	单位	A 等		B-Ⅰ等		B-Ⅱ等		C 等	
		单面	双面	单面	双面	单面	双面	单面	双面
定量	g/m^2	70.0	80.0	90.0	100	120	130	150	±5%
白度 不小于	%	85		85		85		85	
不透明度	%								
70~90g/m^2					85				
90~130g/m^2					90				
>130g/m^2					95				
光泽度 不小于	%	60		50		40			
印刷光泽度 不小于	%								
≦120g/m^2		88.0		80.0		70.0		60.0	
>120g/m^2		85.0		75.0		70.0		60.0	
印刷表面粗糙度不大于	μm	1.80		2.20		2.40		2.70	
油墨吸收性	%				15~18				
印刷表面强度	m/s								
中粘油 不小于		1.20		0.90		-		-	
低粘油 不小于		4.00		3.00		1.60		1.30	

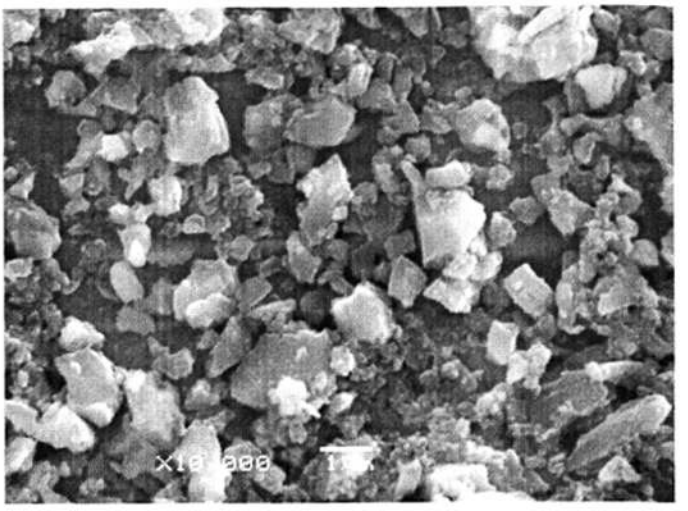
2.3.4 实验结果与分析

2.3.4.1 颜料配方筛选

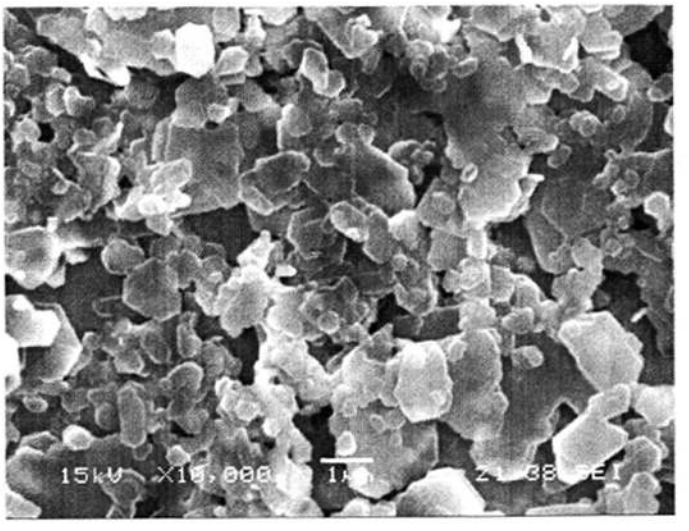
表 2-12 实验结果表

Table2-12 Results of experiments

	1	2	3	4	5	6
高剪切粘度 cps	39.3	36.8	36.2	34.7	33.5	31.2
保水值 g/m^2	39.60	38.80	40.25	44.50	37.50	50.25
光泽度 %	65.2	66.3	65.7	63.4	62.1	61.3
印刷光泽度 %	87.7	88.1	87.8	85.6	83.4	82.7
油墨吸收性 %	15	16	16	17	17	18
白度 %	85.1	86.3	87.5	87.7	88.2	90.1
拉毛强度 m/s	1.93	1.87	1.86	1.82	1.82	1.78
印刷表面粗糙度 μm	0.63	0.71	0.74	0.73	0.76	0.74



a.



b.

c.

图 2-11 颜料粒子对涂料保水性能的影响

Fig 2-11 Effects of the shape of particles on the water retention of coatings

按照表 2-9 所列出的实验依次配制涂料、涂布，检测涂料的相关物性和成纸的物理和印刷性能指标如表 2-12 所示。

对照表 2-11 中所示的铜版纸国家标准，选出本次实验中较优的颜料配比为方案 2 和 3，即 C95/Clay/PCC/C65=70/30/0/0 和 C95/Clay/PCC/C65=70/20/5/5。由于实际生产中 Clay 的应用成本比碳酸钙要高很多，因此在成纸性能相近的情况下，应尽量减小 Clay 的用量，综合考虑故最终选择 3 号颜料配比方案。

通过本次实验发现，随着碳酸钙用量的增多，例如 6 号方案中碳酸钙的用量达到 90%时，成纸的白度对比 1 号方案中有很大的提升，这是比较有利的影响，主要因为碳酸钙本身白度比瓷土白度高，所以导致其成纸白度高。但是随着碳酸钙用量的增多，涂料的保水值有较大变化，涂料对应的保水性能是下降的，这是不利影响。这个现象在上一次实验中也是出现过的，在此我们分析一下其主要原因。

由于本次实验所用碳酸该颜料为无定形状，而瓷土颜料为片状，如图 2-11a 和 2-11b 所示，图 2-11c 说明了颜料粒子影响涂料保水性能的根本原因所在，即片状的瓷土粒子存在与涂料中，延长了涂层中水分流失的路线，因此水分的流失需要更长的时间，而无定形的碳酸钙粒子中水分的流失路线相对较短，所以保水性能相对较差。

2.3.4.2 胶粘剂和增稠剂水平筛选

按照表 2-10 所示的因子水平，利用 Minitab DOE 因子实验设计生成的实验表如表 2-13 所示。依次配制涂料，其中颜料的配比为上一节筛选的 3 号颜料配比方案。

表 2-13 DOE 因子实验设计表

Table2-13 Table for DOE

标准序	运行序	PtType	区组	Latex	Thickener
5	1	1	1	11	0.5
4	2	1	1	11	0.4
9	3	1	1	12	0.6
7	4	1	1	12	0.4
2	5	1	1	10	0.5
3	6	1	1	10	0.6
1	7	1	1	10	0.4
6	8	1	1	11	0.6
8	9	1	1	12	0.5

依次实验记录所得结果如表 2-14 所示。

表 2-14 实验结果表

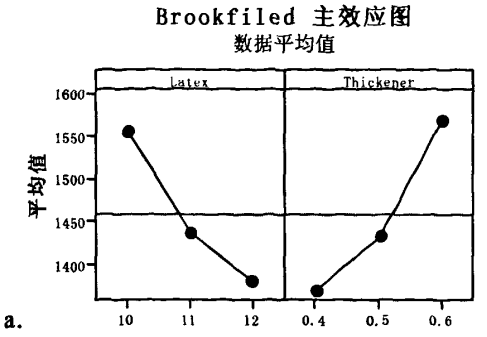
Table2-14 Results of experiments

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
低剪切粘度 cps	1400	1330	1490	1300	1550	1640	1480	1580	1350
高剪切粘度 cps	37.6	37.7	36.4	35.9	37.8	37.6	37.6	38.2	36.2
保水值 g/m^2	41.50	42.25	36.90	42.50	41.00	38.25	42.25	36.80	40.50
光泽度 %	64.4	64.3	64.6	64.3	63.1	63.1	63.0	64.5	64.4
印刷光泽度 %	88.2	88.1	88.3	87.8	87.9	87.7	88.1	88.1	88.3
油墨吸收性 %	17.1	17.3	16.5	16.2	18.3	18.1	18.4	17.8	16.4
白度 %	88.1	88.0	88.1	88.0	88.1	87.9	88.2	88.1	88.1
拉毛强度 m/s	1.73	1.72	1.86	1.86	1.53	1.53	1.54	1.72	1.87
印刷表面粗糙度 μm	0.67	0.66	0.64	0.66	0.75	0.78	0.77	0.67	0.65

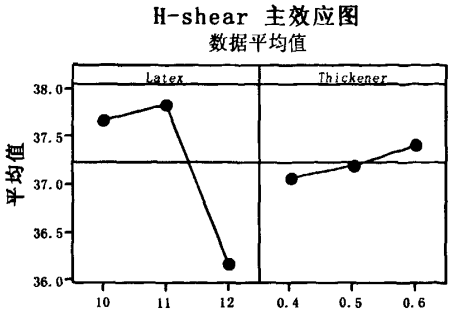
从表中数据可以看出，各因子应用水平对涂料的物性和成纸的性能指标的影响是有一定变化的。为了更加清楚的观察胶粘剂和增稠剂两个因子应用水平对涂料和成纸相关性能指标的影响，利用 Minitab 的因子对响应主效应的分析功能得到图 2-12。图中可以明显看出，随着胶粘剂用量的增多，涂料的低剪切粘度变小，高剪切粘度的整体趋势是变小，保水值的变化趋势比较微弱。而胶乳用量增大对成纸性能的影响主要是提高了成纸光泽度和印刷光泽度、印刷平滑度和拉毛强度以及白度的轻微增加，降低了成纸油墨吸收性。

胶乳用量增加对涂料物性的影响朝有利的方向，可能是因为胶粘剂粒子在涂料体系当中，充当了颜料粒子间的润滑剂作用，从而使得颜料粒子间在高剪切力作用下能产生良好的相对运动而表现为涂料的高剪切粘度下降，而这也是其能降低涂料低剪切粘度的原因。

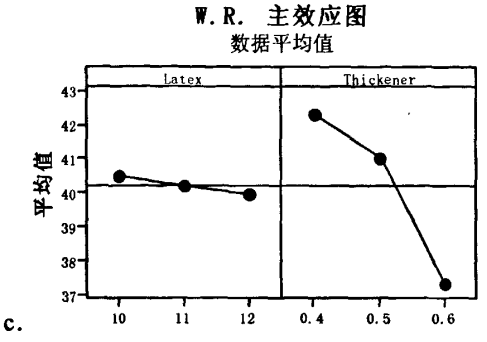
胶乳用量增大对成纸光泽度和印刷光泽的影响为正面影响，这是因为胶粘剂的用量相对多时，在涂料固含量和涂布条件相同的情况下，胶粘剂保留在涂层内的份量相对多，当胶粘剂固化成膜之后，能够提供良好的光泽，而且由于胶粘剂的粒子较小，所以其成膜后能够提供良好的印刷粗糙度。在胶粘剂的用量比临界用量稍多时，对成纸的光泽度提升的贡献是很明显的，但随着胶粘剂用量的增大，胶粘剂固化膜已经完全将涂层覆盖，因此其光泽度进一步提升的空间不是很大，这也解释了图 2-12d 中当胶粘剂用量由 11 份增大到 12 份时，成纸的光泽度上升趋于平缓。


Brookfiled 主效应图
数据平均值
Latex
Thickener
平均值
1600
1550
1500
1450
1400
10
11
12
0.4
0.5
0.6

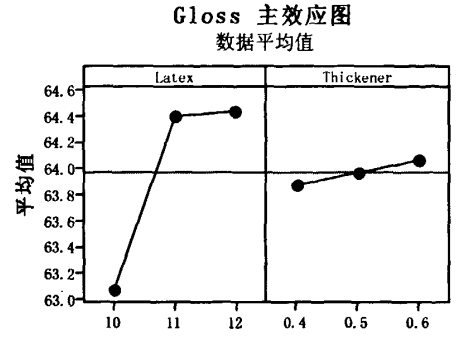
a.


H-shear 主效应图
数据平均值
Latex
Thickener
平均值
38.0
37.5
37.0
36.5
36.0
10
11
12
0.4
0.5
0.6

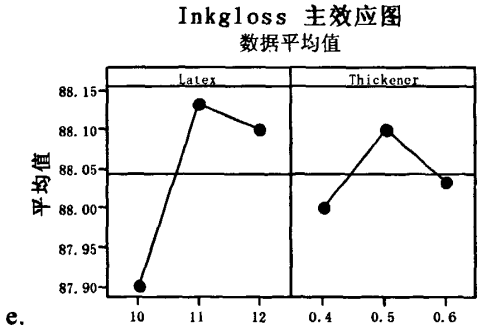
b.


W.R. 主效应图
数据平均值
Latex
Thickener
平均值
43
42
41
40
39
38
37
10
11
12
0.4
0.5
0.6

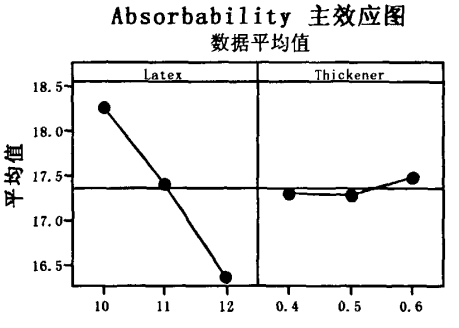
c.


Gloss 主效应图
数据平均值
Latex
Thickener
平均值
64.6
64.4
64.2
64.0
63.8
63.6
63.4
63.2
63.0
10
11
12
0.4
0.5
0.6

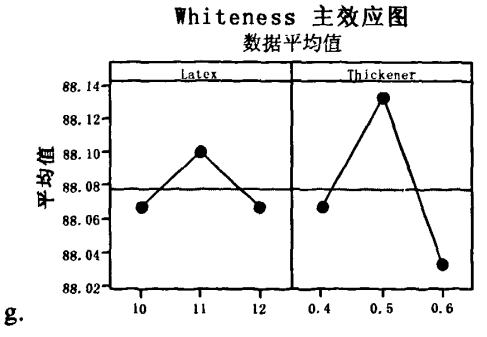
d.


Inkgloss 主效应图
数据平均值
Latex
Thickener
平均值
88.15
88.10
88.05
88.00
87.95
87.90
10
11
12
0.4
0.5
0.6

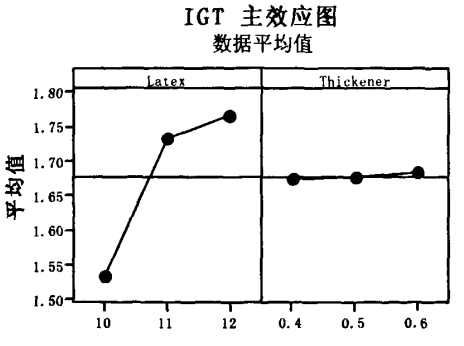
e.


Absorbability 主效应图
数据平均值
Latex
Thickener
平均值
18.5
18.0
17.5
17.0
16.5
10
11
12
0.4
0.5
0.6

f.


Whiteness 主效应图
数据平均值
Latex
Thickener
平均值
88.14
88.12
88.10
88.08
88.06
88.04
88.02
10
11
12
0.4
0.5
0.6

g.


IGT 主效应图
数据平均值
Latex
Thickener
平均值
1.80
1.75
1.70
1.65
1.60
1.55
1.50
10
11
12
0.4
0.5
0.6

h.

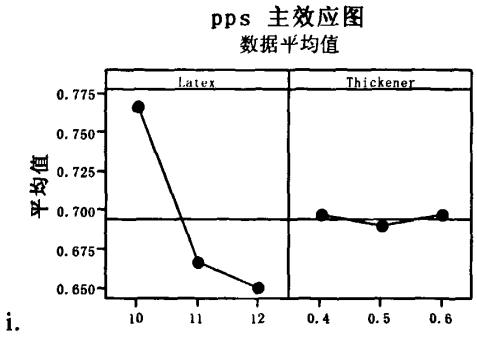


图 2-12 胶粘剂和增稠剂因子水平对各响应的主效应图

Fig 2-12 Main effects of factors of latex and thickener on response

印后光泽度跟成纸光泽度有很大的关系，一般的情况是成纸光泽度越高，则印后光泽度也越高，但也不是绝对的，因为印后的光泽度还取决于印刷用油墨的种类和印后墨层表面粘结料的含量。当油墨附着在纸面时，其干燥作用分为两个方向，一是向上的蒸发作用，这个过程是水份的蒸发或有机溶剂的挥发；二是向下即向纸面的渗透作用，这个过程伴随着油墨中粘结料和颜料粒子的迁移，粘结料过多的向纸面迁移会导致墨层的光泽度下降，即印后光泽度下降。通过分析，本次实验中影响印后光泽度的主要因素是油墨向下的渗透作用，即涂层对油墨的吸收性，由此说明胶粘剂用量相对大，涂层的孔隙率相对低，涂层对油墨的吸收性会下降，从而使得印刷后油墨层中能保持较多的粘结料含量，使印后光泽度得到提升，这同时也解释了图 2-12f 中的现象。

对成纸强度的影响分析其原因可以发现：随着胶粘剂用量的增大，在涂料固含量和涂布条件相同的情况下，保留在涂层内的胶粘剂就越多，因此对涂层的强度是有利的。实际上，实验测得的拉毛强度反映了成纸 3 个方面的强度。一是涂层本身的强度，即涂层内颜料粒子通过胶粘剂的粘结作用相互结合的程度和结合力的大小，结合的程度反映了胶粘剂的覆盖率，当胶粘剂用量少于临界用量时颜料粒子间不能完全粘合，造成印刷时掉粉现象和运行故障，而结合力的大小取决于胶粘剂的性能。二是涂层和纸基结合的强度大小，在拉毛实验中，剥离下来的碎片有可能是涂层，因为当涂层与原纸的结合力小于涂层本身和原纸的强度时候，在外力的作用下，被剥离开的肯定是涂层和原纸，涂层涂布到原纸上以后，胶粘剂要向原纸进行迁移，因此迁移量的多少和胶粘剂本身的粘合强度是决定涂层和原纸结合力大小的关键。三是原纸本身的强度，在拉毛实验中，剥离的还可能是涂层和一部分原纸纤维，这个现象在印刷生产中叫剥纸，而产生这个现象的根本原因就是原纸的强度不够。由于本次实验用的胶

粘剂和原纸种类一样，因此影响成纸拉毛强度的因素即为胶粘剂的用量，图2-5h表明，当胶粘剂的用量从10份增加到11份时，拉毛强度增加比较明显，而继续增大到12份时，其增大趋势变缓。

由以上分析可知，胶粘剂对成纸强度的影响主要有两个方面的原因，一是本身的粘结强度，二是用量的大小。因此当其性能指标一致时，用量大小就是主要因素，实验现象说明胶粘剂的用量增大，对涂料的物性和成纸性能指标影响是有利的，但实际生产中胶粘剂的用量在不影响涂料运转性能和成纸相关性能指标的前提下应尽量低，从而降低生产成本，通过综合考虑分析，故选定胶粘剂的用量为11份。

由图2-12可知，增稠剂用量的多少主要对涂料的物性产生较大的影响，随着增稠剂的用量增加，涂料的低剪切粘度快速上升，实际生产中涂料的低剪切粘度要满足一定的范围，所以涂料的低剪切粘度不宜太高也不宜太低。增稠剂的加入量还对涂料保水值有较大影响，主要原因是增稠剂与胶乳粒子之间形成了网状结构，从而提高了涂料的保水性能，同时也可以减少涂布和干燥过程中涂料内胶粘剂向原纸渗透的量，从而提高成纸的光泽度，这也解释了图2-12d中成纸光泽度随增稠剂用量增加而呈上升趋势的现象。综合考虑，最终决定增稠剂的用量为0.5份。

2.4 本章小结

通过本次实验和分析，对影响铜版纸涂料性能的主要因素进行了筛选，筛选一是根据涂料的重要物性指标，二是根据成纸的光泽度指标，主要有以下结论：

(1) 四种颜料中对高剪切粘度的正面影响力排序为：$P_2>P_4>P_1>P_3$，对保水值正面影响力排序为：$P_4>P_2>P_3>P_1$，对光泽度正面影响力排序为 $P_4>P_3>P_2>P_1$；对涂料保水性影响力大小的排序为：颜料种类>胶粘剂种类>增稠剂种类；胶粘剂对保水值正面影响力排序为：$L_2>L_1$，且粘剂的种类对成纸的光泽度也有微弱的影响；增稠剂种类对高剪切粘度的正面影响力排序为：$T_2>T_1$。

(2) 增稠剂的种类与颜料的种类和胶乳的种类对涂料的高剪切粘度有较弱交互作用影响，而胶乳的种类与颜料的种类交互作用不是很明显；涂料配方中各因子对保水值和成纸光泽度的影响交互作用不明显。

(3) 经过混料实验设计的筛选，C95用量为70份左右时，涂料的保水性能和高剪切粘度性能指标都比较好；当涂料高剪切性能最好时，Clay的用量为10份，而当涂料的保水性能最好时，Clay的用量为30份；PCC用量为0~10

份之间时涂料的保水性能和高剪切粘度相对较优；C65 用量为 0~10 份时涂料的相关性能指标较优，最终经过单因素实验筛选，得出颜料的较优配比为：C95/Clay/PCC/C65=70/20/5/5。

(4) 经过本次实验的筛选，胶粘剂选用 LG783，增稠剂选用 Vx586，其用量分别为 11 份和 0.5 份。

3 高固含涂料及对成纸性能影响研究

通过上一章的实验得出涂料配方的主要因子及其应用水平，确定了铜版纸高固含涂料的配方，这章将对高固含涂料配方进行对比验证，包括涂料物性和成纸性能比较。

3.1 实验部分

3.1.1 实验原料和仪器

(1) 实验原料

本次实验中用到的原料如表 2-1 中所示，在此不再赘述。

(2) 主要仪器和软件

GFJ04A 型高速分散机，Brookfield LVT 粘度仪，Hercules DV-10 高剪切粘度仪，AA-GWR 涂料保水值测定仪，K303 杆式涂布机，S-570 日本 HITACHI 公司电镜扫描仪，POREMASTER(PM)3 压汞仪，不动点测试仪 PHYSICA MCR301，DT Paper Science E300 压光机（芬兰），ND-B 白度仪，GM 光泽度仪，荷兰 IGT 印刷适性仪，X-Rite 密度计等仪器等。

3.1.2 实验内容和方案

按照表3-1的涂料配方配制涂料，其中配方4为前一章所得铜版纸高固含涂料配方，配方1~3为对比实验配方。

检测成纸的相关性能指标，比较配方 1~4 所得成纸的性能差异，并分析其造成差异的原因。

表 3-1 涂料配方表

Table3-1 Formulation of coatings

	1	2	3	4
固含量	64%	66%	68%	70
颜料配比	C95/Clay/C65/PCC=70/20/5/5			
胶粘剂	11 份			
增稠剂	0.5 份			
其他助剂	用量相同			
水 g	54.56	38.56	23.49	9.29

注：涂料的绝干量为 300g

3.1.3 实验结果和检测

实验相关结果检测方法在上一章都有介绍，在此不再赘述。本次实验中的空隙率检测为压汞法，其基本原理简单介绍如下。

压汞仪广泛应用于测试各种多孔结构物质的孔体积、孔隙率、孔径分布、密度和比较面积。压汞法的基本原理是基于汞对多数物体非浸润的特性，汞有着很高的表面张力和接触角，除非有外压作用，其一般不会因毛细管作用而进入物体的孔道内。压汞法测定时假定被测物内的孔为理想的圆柱形孔，依据Washburn 方程计算孔径，见式 4-1。

$$d=\left(\frac{1}{p}\right)4\gamma\cos\varphi \qquad \text{（式 4-1）}$$

式中：

d——孔直径（μm）

p——进汞压力（psi, lpsi=6894.76Pa）

γ——水银表面张力（N/m）

φ——测定时水银和试样的固-液接触角

3.2 高固含配方对涂料物性影响研究

3.2.1 对涂料低剪切粘度和高剪切粘度的影响

测定1~4号涂料配方的高、低剪切粘度，所得结果绘制如图3-1所示。显然，随着固含量的增加，涂料的高、低剪切粘度变化趋势是上升的。

在低剪切力的作用下，涂层的内部结构具有保持原有结构的倾向，因此表现出一定的“塑性”，随着剪切力升高，涂料的内部结构被破坏，从而其粘度下降，表现出剪切变稀。当涂料的固含量相对低的时候，涂料内部的湿孔隙率较之高固含的要大，因此，在剪切力的作用下，涂料的内部结构更容易被破坏从而表现出相对低的低剪切粘度和高剪切粘度。

铜版纸涂料在泵送、涂布中、涂布后的过程中，其粘度的变化是高、低、高的一个过程，由于涂布过程中涂料受到刮刀高速剪切力的作用粘度下降，涂料变稀，而离开刮刀后，其粘度是上升的，低剪切粘度反映的是泵送和离开刮刀后涂料的粘度值，根据实际生产经验，在车速1600m/min左右时，涂料的低剪切粘度为1400cps左右能正常生产。当然并不是涂料的低剪切粘度越低越好，因为如果涂料的低剪切粘度太低，则会在高速涂布情况下，当纸幅随着导纸辊

转向的时候涂料的粘度不足以提供在纸张上所需要的粘附力而被甩出纸面，造成涂料飞溅和不良的涂布效果，甚至有可能造成生产故障。低剪切粘度太高也不好，因为会造成涂料在泵送过程中能耗增加，且涂料流平性不好，造成涂布流挂现象。

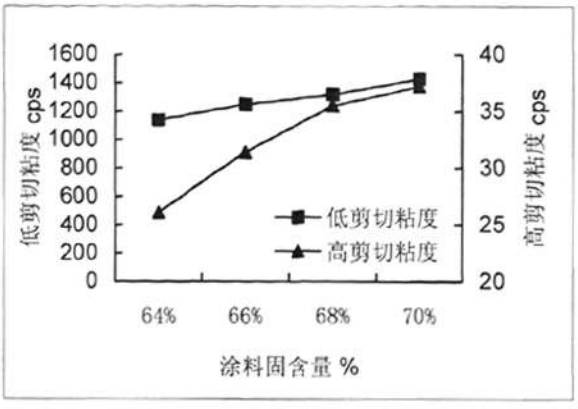


图 3-1 固含量对涂料低剪切粘度的影响

Fig 3-1 Effect of solid content on viscosity of coatings

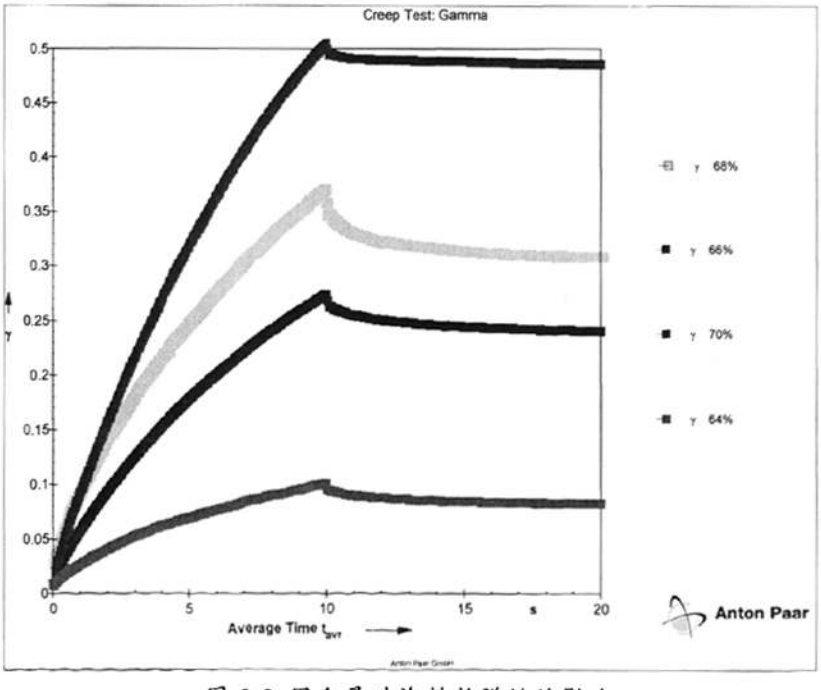


图 3-2 固含量对涂料粘弹性的影响

Fig 3-2 Effect of solid content on viscoelasticity of coatings

在外力作用下，涂料中液体对颜料颗粒而言如同润滑剂，使颗粒可相互移动，显示出介于液体与固体之间的性能，呈弹性和粘稠形态，称为粘弹性。为了更清楚的了解固含量对涂料性质的变化，测定了1~4号涂料的粘弹性，如图3-2所示。由图可知，随着固含量的增加，涂料的弹性模量依次上升，这也正好反映了不同固含量涂料在剪切力作用下维持内部结构的“阻力”，当外部剪切力变大或者达到一定的积累的时候，涂料的内部结构被破坏，从而表现出了弹性模量突然变小，这与铜版纸涂料剪切变稀的现象是一致的。

3.2.2 对涂料保水值的影响

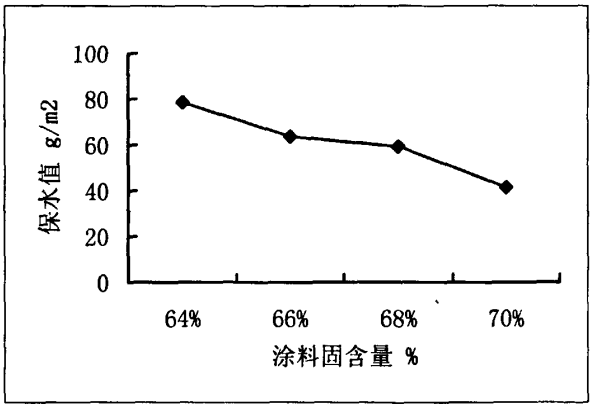


图 3-3 固含量对涂料保水值的影响

Fig 3-3 Effect of solid content on water retention of coatings

图3-3表明，随着涂料固含量的增加，实验测得的涂料保水值下降，这说明涂料的保水性能随着固含量的增加而得到改善。分析其原因，应该主要是在不同固含量的情况下，涂料中的水份流失的阻力不一样，在低固含情况下，颜料粒子间相互叠合和遮盖的程度相对高固含情况下小，所以，此种情况下水份一方面更容易向原纸渗透，另一方面更容易蒸发而表现为保水性能不好，而高固含的情况下则相反。

实际生产中，涂料的保水性能是很重要的指标，因为它不仅会影响涂料的运转性能，同时也会影响涂布成纸的性能指标，尤其在高固含的情况下，若涂料的保水性能差，则涂料中的水分流失带来涂料固含量的迅速上升，从而不能很好的施涂，造成生产故障。

3.3 高固含涂料对成纸物性和印刷性能影响研究

3.3.1 对纸张光泽度和印刷光泽度的影响

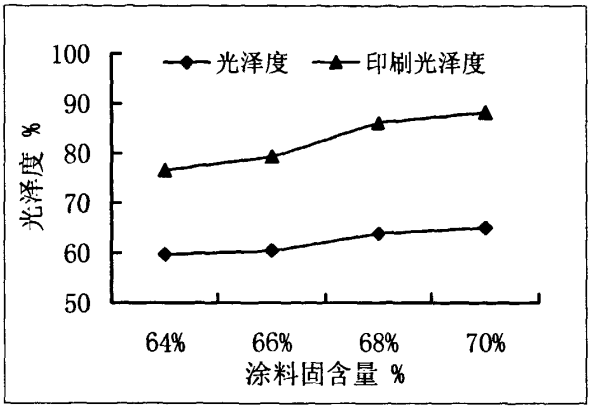


图 3-4 固含量对成纸光泽度的影响

Fig 3-4 Effect of solid content on paper gloss and inkgloss of finishing paper

由图3-4可知，随着固含量的增加，成纸的光泽度和印刷光泽度都呈上升趋势，这与之前涂料保水性能的变化趋势是一致的，这是因为涂料中胶粘剂的迁移情况不一样。

一方面，涂料的保水性能好，则胶粘剂能得到良好的分散，胶粘剂粒子均匀填充于颜料粒子间形成均一的固化膜，而保水性能差则有可能会在水分向原纸渗透的过程中带走涂层中大量的胶粘剂而导致最终涂层“粉化”而降低成纸光泽度。

另一方面，根据Ranger的胶粘剂壁面迁移机理，在涂布的过程中，涂布头可以看作是一个壁面，因而实际上胶粘剂在涂布的过程中就已富集于涂层的表面了，这样在干燥过程中就无需去分析使胶粘剂迁移到涂层表面的原因了，因为干燥之前胶粘剂在表面的浓度就已经比内部要高，而最终表面胶粘剂的浓度要取决于水向原纸的渗透以及在表面的蒸发情况。如果干燥速率很高的话，由于表面的涂层迅速凝固从而限制了胶粘剂向内部的扩散，最终涂层表面的胶粘剂浓度较高，而如果干燥速率适中的话，表面胶粘剂由于浓度差的存在会向内部扩散一些，同时水分向原纸的渗透也会携带一部分胶粘剂，因而最终表面的胶粘剂浓度会相对低一些。而本次实验中涂布和干燥条件一样，因此固含量是

影响胶粘剂迁移的主要因素，高固含量情况下，虽然涂层中胶粘剂存在浓度差，但胶粘剂向原纸渗透的能力被相对致密的颜料粒子“阻隔”，同时高固含情况下涂层更容易干燥，从而更容易保持涂层中胶粘剂分布的原有状况，即大量胶粘剂粒子富集于涂层表面形成均一光泽的固化膜而提高成纸光泽度。

对于印刷光泽度，一般的情况下，成纸的光泽度越高，则印刷光泽度也越高，当然印刷光泽度不仅仅取决于成纸的光泽度，还取决于油墨的性能及干燥情况，主要是油墨中粘结料的成膜性能和迁移情况。在油墨种类和干燥条件相同的情况下，印刷光泽度主要取决于油墨中粘结料向纸张渗透的情况。高固含情况下，涂层表面胶粘剂粒子大量富集使得油墨中粘结料向纸张渗透的阻力增加，同时，由于高固含涂层更加致密，其对粘结料的毛细管吸收能力也较之低固含的情况下弱，因此最终墨层中保留了大量的粘结料而使得印刷光泽度较高，当然，若油墨中粘结料完全不向纸张迁移也是不行的，因为这样会造成墨层容易掉落而显著降低印品的耐久性。

3.3.3 对油墨吸收性的影响

图3-5表明，随着涂料固含量的升高，成纸的油墨吸收性降低，这在一定程度上是有利的，因为如果纸张过量的吸收油墨中的粘结料，则会造成印品光泽度低，出现粉化现象，并且由于油墨中过多粘结料向纸面迁移，导致印品油墨层强度不够，从而使得印品的耐久性不够，容易出现图文脱落现象。

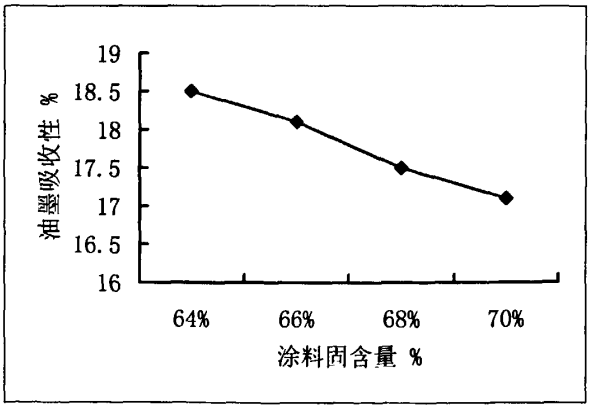


图 3-5 固含量对成纸油墨吸收性的影响

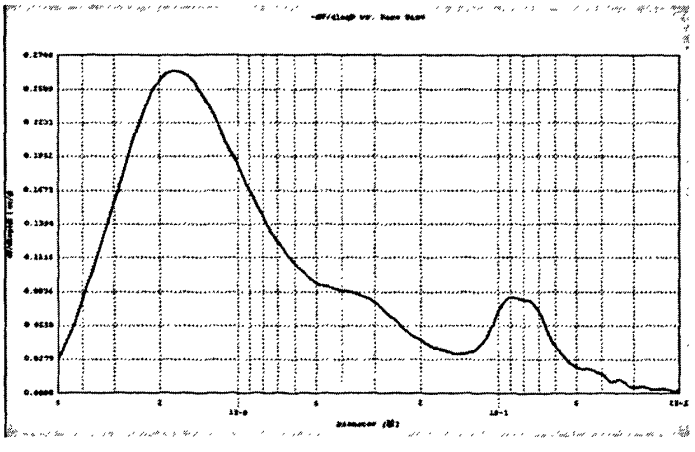
Fig 3-5 Effect of solid content on absorbability of finishing paper

那么为什么随着涂料固含量的增加，成纸对油墨的吸收性会减弱呢？这正

式我们需要研究的问题。

实际印刷（胶印）过程中，油墨转移到纸面需要经过两个阶段，第一阶段是油墨从橡皮布滚筒上转移到承印纸张上，这个过程纸张对油墨的吸收性取决于印刷压力的大小，印刷压力越大则油墨转移量相对越大，反之亦然。第二阶段是从纸张离开压印区，延续到油墨完全干燥为止，这个阶段主要是依靠纸张的毛细管力吸收油墨。

实验条件下第一个阶段完全相同，因此造成实验结果差异的原因在第二个阶段。纸张吸收性的大小取决于纸张毛细管的数量和毛细管直径的大小，也取决于油墨的性质。本次实验中的主要影响因素是成纸性能差异，而这个差异主要是涂料固含量不同所带来的，测定了不同固含情况下成纸的孔隙大小和分布情况，如图3-6所示，由图可知，当固含量达到70%的时候，成纸的空隙率主峰偏右，且只有一个明显的主峰，孔隙大小主要分布在0.2~0.05μm之间；固含量为68%时，孔隙大小主要分布在1~0.2μm之间，有较小的次峰；固含量为66%时，孔隙大小主要分布在2~1μm之间，次峰明显，次峰表征的孔隙大小分布在0.1~0.05μm之间；当固含量为64%时，孔隙大小分布在5~1μm之间，次峰明显。这说明随着涂料固含量的升高，成纸的孔隙逐渐减小，而且分布更集中，即孔隙大小更均匀，而在固含量相对低的情况下时，其孔隙较大，而且分布不是很集中。



a. S.C.64%

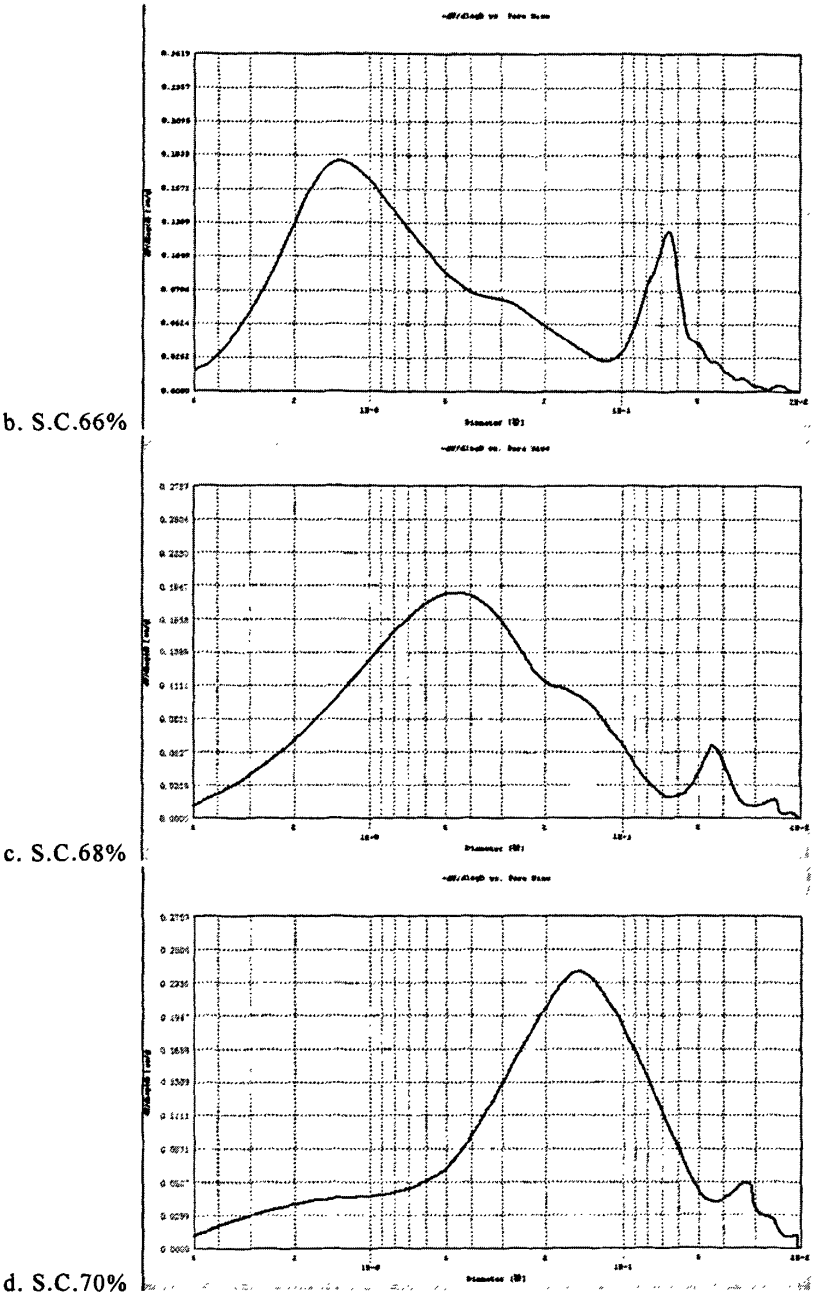


图 3-6 固含量对成纸孔隙大小分布的影响

Fig 3-6 Effect of solid content on pore size and distribution of finishing paper

3.3.4 对白度的影响

由图 3-7 可知，固含量为 70%的时，成纸白度略高一点，但涂料固含量的变化对成纸的白度影响整体来说不是很明显。

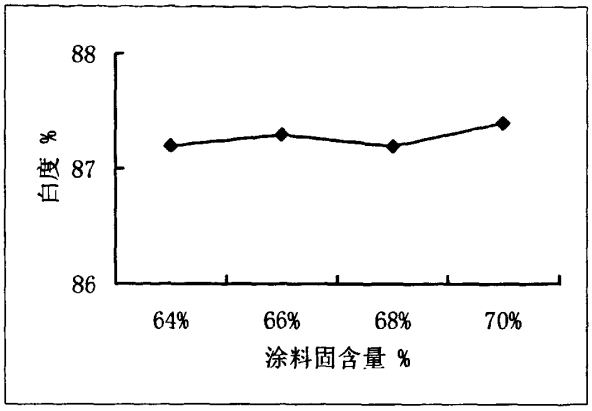


图 3-7 固含量对成纸白度的影响

Fig 3-7 Effect of solid content on whiteness of finishing paper

3.3.5 对拉毛强度的影响

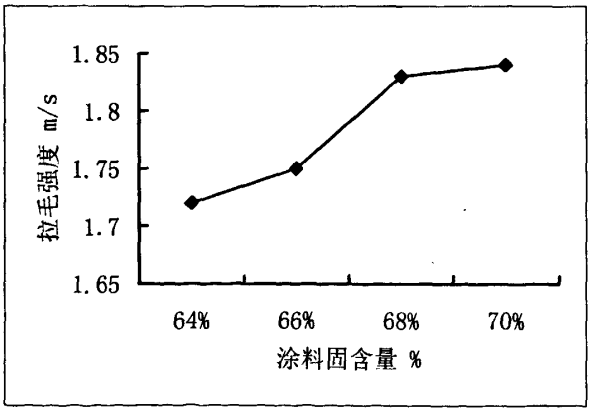


图 3-8 固含量对成纸拉毛强度的影响

Fig 3-8 Effect of solid content on picking strength of finishing paper

成纸拉毛强度决定于三个方面：一是涂层本身的强度，即胶粘剂对颜料粒子的粘合力；二是涂层与原纸的结合力，即胶粘剂对原纸的粘合力；三是原纸

本身的强度，即纤维之间的结合力。由此可知，本次实验中对成纸拉毛强度的影响因素主要是胶粘剂对颜料粒子和原纸的结合力，实验中胶粘剂的种类和用量都相同，因此造成最终成纸拉毛强度不一样的原因是，在不同固含量的情况下涂层中胶粘剂的分布情况不一样。

结合前面的分析可知，在低固含量的情况下，胶粘剂会过多向原纸迁移而造成涂层本身的强度，即颜料粒子之间的结合强度下降，因此表现出相对低的拉毛强度。随着固含量的上升，涂层中向成纸转移的胶粘剂相对减少，涂层的本身强度得到改善，因此成纸的拉毛强度上升。其中固含量从 66%上升到 68%时成纸的拉毛强度显著上升说明此时涂层中的胶粘剂向原纸迁移的量显著减少而提高了涂层本身的强度，但向原纸迁移的胶粘剂仍能保持涂层和原纸间的正常结合强度，所以其综合表现为拉毛强度显著上升，而固含量到 70%时，成纸的拉毛强度上升趋势并不明显，说明胶粘剂的迁移在涂料固含量为 68%~70%时达到了一个临界范围，按此预测，若涂料的固含量继续上升，则成纸的拉毛强度必将降低，这里不做进一步研究。

3.3.6 对印刷表面粗糙度的影响

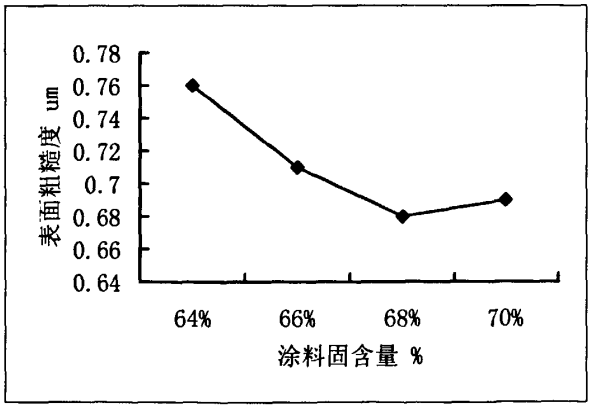


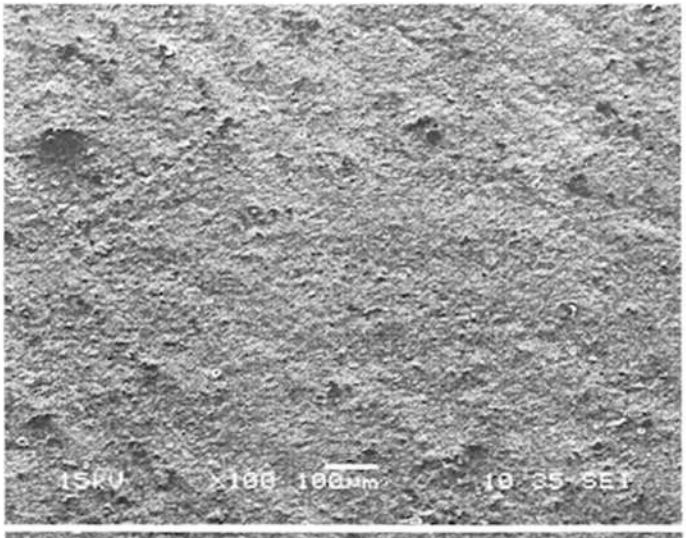
图 3-9 固含量对成纸表面粗糙度的影响

Fig 3-9 Effect of solid content on roughness of finishing paper

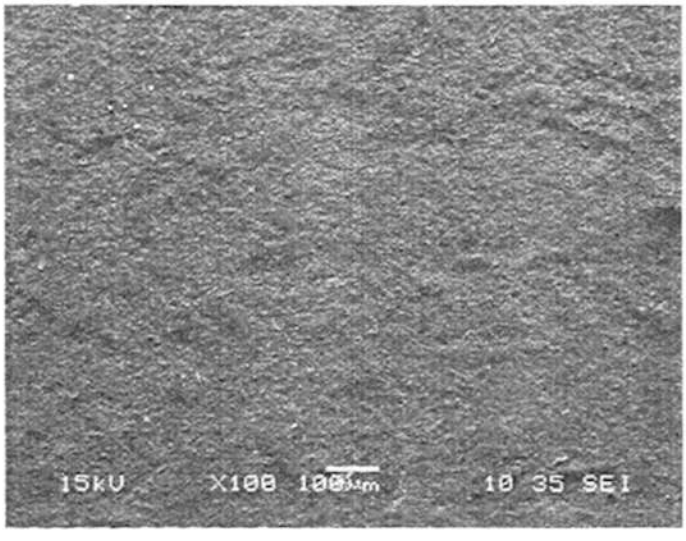
印刷表面粗糙度又叫微观粗糙度，实验中用 PPS 平滑度仪测得，此指标反映了成纸在印刷过程中的实际平滑度，同时也能反映成纸对网点的还原能力，印刷表面粗糙度越低则成纸对网点的还原能力越强，反之亦然。

由图 3-9 可知，成纸的表面粗糙度随着涂料固含量的增加而呈下降趋势。

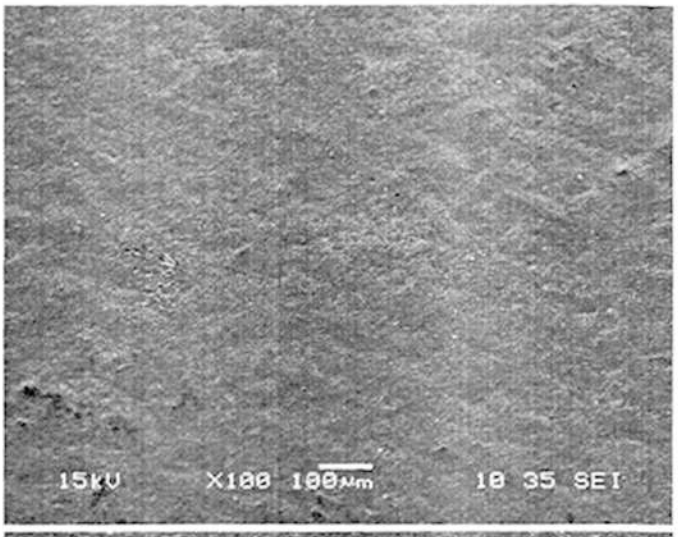
这是因为在相对低的固含量情况下，涂料中的胶粘剂和细小颜料粒子向纸面迁移和渗透，导致涂层中留下来形成涂层的颜料粒子相对粗大，所以其成纸的粗糙度较高，高固含的情况相反。通过 SEM 电镜扫描各固含情况下的成纸，直观反映了其印刷表面粗糙度的情况，如图 3-10 所示，图 3-10a~图 3-10d 分别对应 1~4 号涂料配方所得成纸。



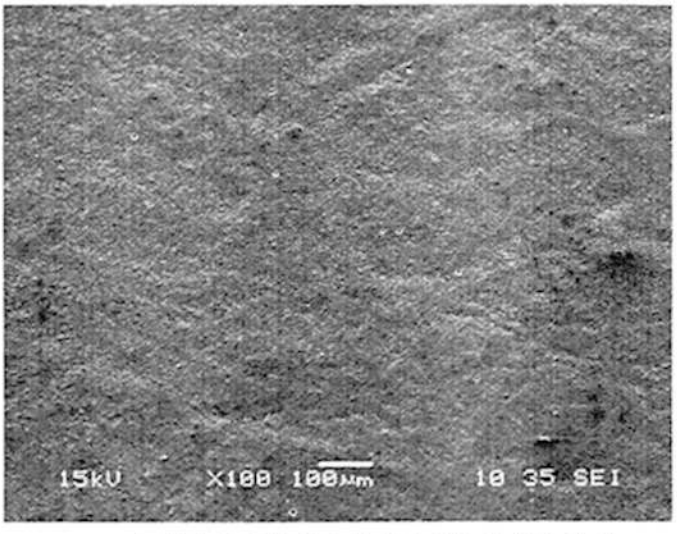
a. S.C.64%



b. S.C.66%



c. S.C.68%



d. S.C.70%

图 3-10 SEM 电镜分析固含量对成纸表面粗糙度的影响

Fig 3-10 Analysing the effect of solid content on roughness of finishing paper by SEM

3.4 本章小节

本章主要对比了不同固含量情况下，对涂料物性和成纸物性的影响，通过以上的分析，主要有以下几点结论：

(1) 涂料的固含量变化对涂料的物性有较大的影响，随着涂料固含量的升高，涂料的高、低剪切粘度都升高，但涂料的保水性能也得到改善。

(2) 涂料的固含量变化对成纸性能的影响也是显著的，在一定范围内，随着涂料固含量的升高，成纸的光泽度、印刷光泽度以及拉毛强度都得到提升，

成纸的油墨吸收和印刷粗糙度能下降，成纸的白度变化不大。因此，在一定范围内，涂料固含量升高对成纸的整体性能是正向影响的。

(3) 在本次实验的配方中，当涂料的固含量达到68%~70%时，涂层中的胶粘剂向原纸迁移的量达到一个平衡范围，此时成纸的涂层强度、涂层与原纸的结合强度达到一个比较理想的状态，表现为成纸的拉毛强度达到相对最高的值。

(4) 相同涂料配方下，不同固含量对成纸性能指标影响的根本原因之一在于胶粘剂的迁移情况不同，从而对成纸的拉毛强度、油墨吸收性和印刷表面粗糙度的影响十分明显，当然实际生产中，影响胶粘剂的迁移不仅仅只有涂料固含量一个因素，还有很多，如刀压、干燥方式、干燥温度和时间等诸多因素，胶粘剂的迁移情况值得进一步探讨。

4 涂层微观结构与印刷适性研究

4.1 实验部分

4.1.1 实验材料、仪器和软件

实验主要材料为前面所得试样。主要仪器有：方正 Z2000 扫描仪（光学分辨率：1200*1200dpi）、S-570 日本 HITACHI 公司电镜扫描仪、PC 电脑；用到的软件有 Photoshop CS2，Matlab6.5。

4.1.2 实验内容和方案

(1) 实验内容

本次实验内容主要包括电镜扫描分析各配方涂布所得成纸涂层微观结构，结合计算机软件分析微观结构对印刷适性的影响（主要是涂层微观结构对油墨吸收性的影响）。

(2) 实验方案

a. 样品扫描输入计算机。为了尽量捕捉试样最细微的信息，将扫描仪的扫描分辨率设置为 1200dpi。

b. 利用 Photoshop 处理图像。在 Photoshop 里面打开扫描输入的样张，并将各样张拖放到一个窗口下，在最上面的图层裁剪图像样张，按照实验标号分别将其输出。

c. 利用 Matlab 分析图像。

Matlab 图像处理工具箱支持 4 种图像类型，它们是：真彩色图像，索引色图像，灰度图像和二值图像，本次实验所要处理的为真彩色图像，即 RGB 模式的图像。

图像处理的思路为：利用 Matlab 的图像分析技术，通过读取位图各个像素所对应的三刺激值（RGB 值），并记录其为一个 $I\times J\times h$ 数组 A（$I\times J$ 为图像的像素大小，h 为维度，RGB 模式下，h=3），提取其中的一个刺激值分量 $I_i\times J_j\times h'$ 为数组 B（h'为三刺激值的其中一个，可选值为 1，2 或 3），将数组 B 用三维图表征出来就能直观的表示图像试样的三维颜色信息。

本次实验用到的函数及其语法[67]如下：

(1) imread

imread 函数主要用于读取图片文件，其语法格式为：

A=imread(filename, fmt)

[X, map]=imread(filename, fmt)

[…]=imread(…, idx) （只适用于*.cur，*.ico 和*.tif 格式）

[…]=imread(…, 'backgroudcolor', BG) （只适用于*.png 格式）

[…]=imread(…, ref) （只适用于*.hdf 格式）

[A, map, alpha]=imread（只适用于*.png 格式）

(2) 赋值

将 A 赋值给 B 的语法为：

B=A

(3) 双精度化

双精度是程序存储数据的一种类型，计算机采用 16Byte 存储双精度型数据，将数组 B 双精度化的语法为：

B=double(B)

(4) 求数组规模

求数组 A 的规模用函数 size，并将其规模赋值到另外的数值存储，其语法为：

i=size(A, 1)　　%将数组 A 中 1 维分量规模赋值给 i;

j= size(A, 2)　　%将数组 A 中 2 维分量规模赋值给 i;

(5) 绘制数组 B

绘制数组 B 的函数为 contour，其语法为：

contour3(Z)

contour3(Z,n)

contour3(Z,v)

contour3(X,Y,Z)

contour3(X,Y,Z,n)

contour3(X,Y,Z,v)

contour3(...,LineSpec)

[C,h] = contour3(...)

本次图像处理的代码为：

```
A=imread('图片存储路径','图片格式');
i=size(A,1);
j=size(A,2);
B=A(1:i,1:j,1);
```

```
B=double(B);
contour3(B,10);
```

4.1.3 实验及测试原理

这里主要介绍一下利用扫描仪和计算机软件分析涂层微观结构对成纸印刷适性的影响的原理。

分析涂层的微观结构是很不容易的，因为无法得到非常直观的涂层三维结构情况，因此只能间接的对其进行分析，这就需要一个合理有效的表征手段。纸张是多孔性材料，铜版纸的孔隙大小和分布又由涂层的结构影响，而孔隙的大小及分布对油墨的吸收性是有直接影响的，不均匀的油墨吸收性会导致印刷品油墨层的细微变化，而油墨层的细微变化则会带来油墨层对入射光的吸收和反射情况不同，最终导致颜色的细微变化。利用高精度扫描仪捕捉这些变化，得到的图像通过 Matlab 进行分析，就能间接的反映铜版纸微观涂层的结构情况。

4.2 实验结果与讨论

4.2.1 不同固含量涂层对油墨吸收效果分析

分别测定了固含量为 70%和 64%对应的成纸油墨吸收效果，如图 4-1 所示，图 4-1a 和图 4-1b 分别对应 70%和 64%的成纸油墨吸收效果，由图可以清楚的看出固含量高的情况下，成纸对油墨吸收相对在低固含情况下要均匀，油墨层颜色刺激值所对应的三维地形图较为平整，这是由于高固含情况下成纸涂层对油墨的吸收更加均一，即孔隙更加均一。这与之前分析的在高固含情况下成纸的孔隙较小，分布较集中的结论是一致的。

同时，通过扫描输入实验样品，利用 Matlab 分析图像能十分直观的分析涂层吸收情况对墨层的影响，说明这种分析方法是可行的。

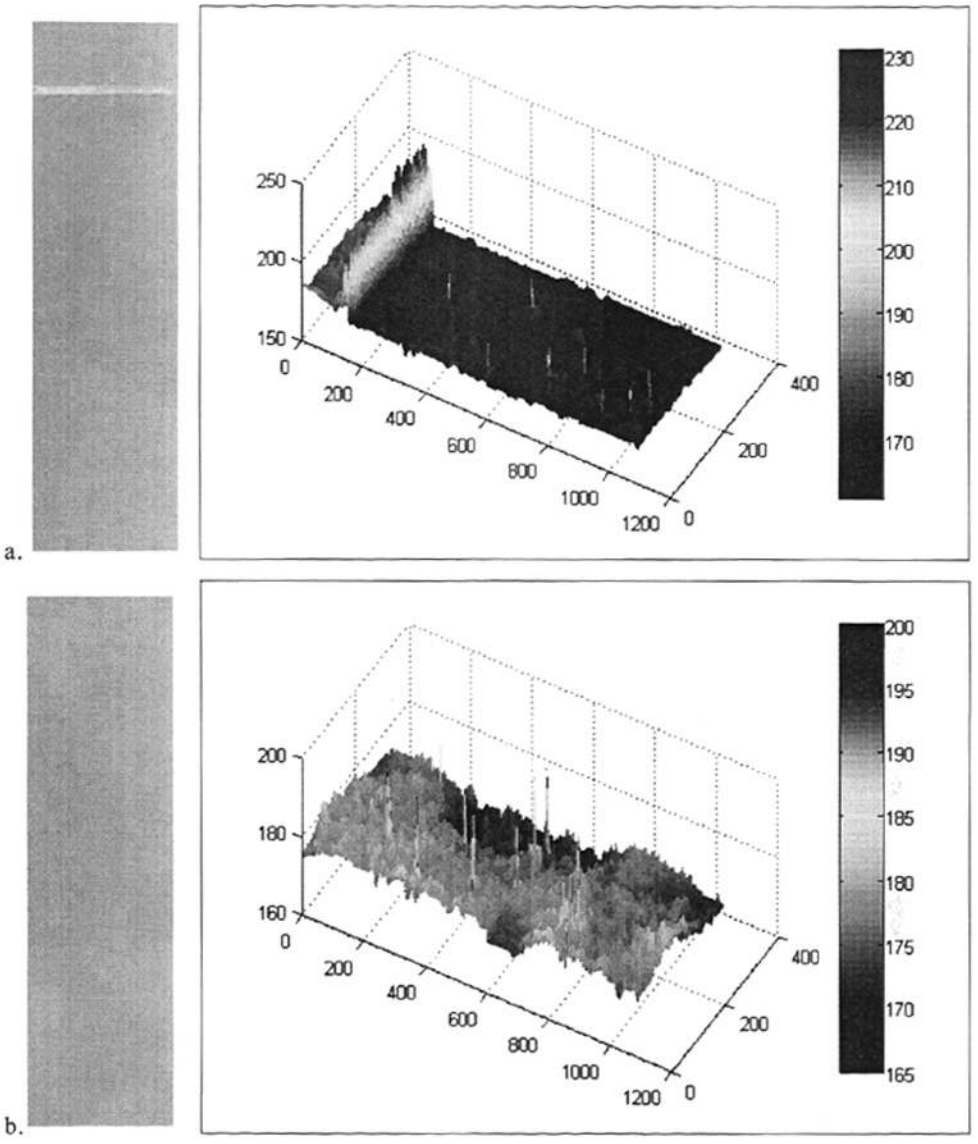


图 4-1 涂层差异与油墨吸收效果分析

Fig 4-1 Difference of coating layer vs ink absorbtion

4.2.2 多孔性及对印刷适性的影响

涂料经过施涂、计量、干燥、压光的过程，在原纸表面形成一层由颜料粒子相互堆砌、胶乳粒子填充其间的多孔性干涂层，成纸的多孔性来源于两方面：一是原纸的多孔性，二是涂层的多孔性。原纸的空隙大小和涂层的空隙大小又是不同的，原纸纤维之间能形成的孔隙大小范围为 30~3000μm，而涂层中颜料

粒子之间能形成的孔隙大小范围为 0.1~2μm，胶乳粒子间能形成的孔隙大小约为 0.1μm。实际情况是三种不同大小的孔隙在水平和垂直方向上交错分布，使得铜版纸孔隙分布在水平和垂直方向上都存在差异，而这些差异正是影响其印刷适性的一个重要因素。

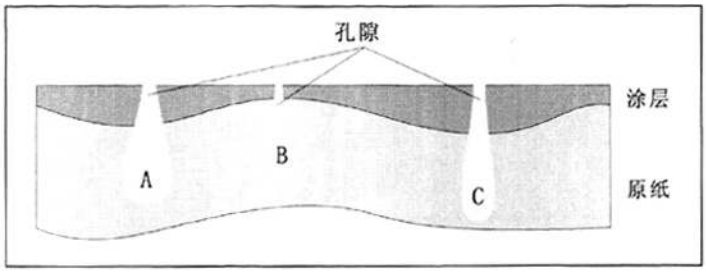


图 4-2 铜版纸孔隙大小与分布示意

Fig4-2 Pore size and distribution of coated paper

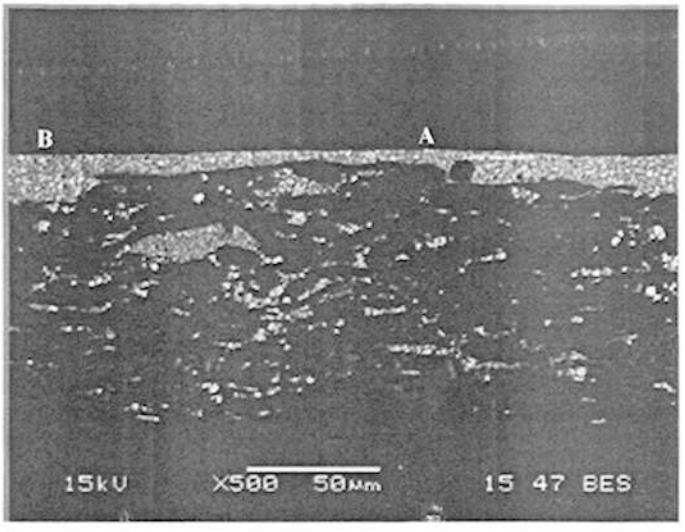
三种不同大小的孔隙在垂直方向上形成了一个“喇叭形”，而由于原纸和涂层在水平方向上的差异，造成了最终“喇叭形”孔隙的差异。图 4-2 所示的 A、B、C 三种不同的“喇叭形”孔隙，处于原纸和涂层的不同变化部位，这些孔隙使得湿涂层中胶粘剂的迁移量不均一从而使得印刷时其对应处油墨的吸收性不一样。G. Chinga 和 T. Helle[68]研究了涂层孔隙大小和分布对印刷适性的影响表明了一定区域内孔隙大小变化量越大越容易产生印刷品发花，实际上也是由于孔隙大小不一导致其吸收性不均一从而导致油墨吸收性不一致，进而导致最终印刷品的油墨呈色不一，降低了印刷品的质量。

4.2.3 不均一性及对印刷适性的影响

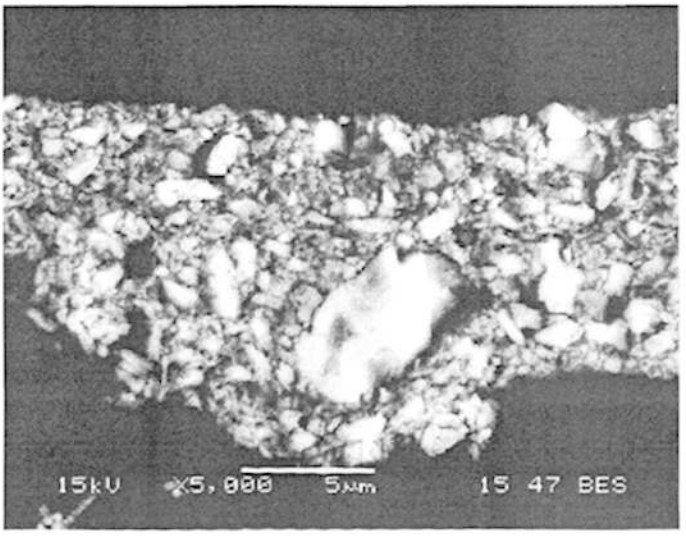
均一性是指纸张在纵横（X，Y）方向上的定量、厚度、水分和纤维组织等的平衡性的均一程度。由图 4-3a 可以看出原纸沿水平方向的纸幅在微观上是不均一的。在刮刀涂布方式下，这些“凹凸不平”使得最终涂层也产生不均一。当然，涂层的不均一性不仅仅是原纸的不均一造成的，其不均一还来源于涂料配方中不同颜料粒子的分布不均一（如图 4-3b 所示），即在涂料配置过程中颜料粒子不可能达到理想的均一的分散状态，而且由于颜料粒子本身也不是均一的，其粒径分布也不是单一的，因此而造成涂层局部不均一，而这些因素都会导致印刷时油墨吸收的不均一性。

由图 4-3a 中可以清楚的看出，铜版纸原纸其匀度在微观上差异是很大的，涂布过程并没有消除这一差异，而仅仅是重复或者增加了这一差异，而图 4-3a

中 A、B 两处的差异并非仅仅是涂层厚度上的差异。为了更清楚的表示图 4-3a 中 A、B 两处的差异作示意图 4-4。图 4-4a 中 A、B 两处由于原纸的差异导致在刮刀计量时，A 处比 B 处承受了相对来说更大的压力，这一方面使得 A 处涂层比 B 处涂层更为致密，另一方面 A 处涂层比 B 处涂层相对薄，而由此会造成成纸哪些性质上的差异呢？



a.



b.

图 4-3 SEM 分析涂层的不均一性

Fig 4-3 Analysing on uniformity of coating layer with SEM

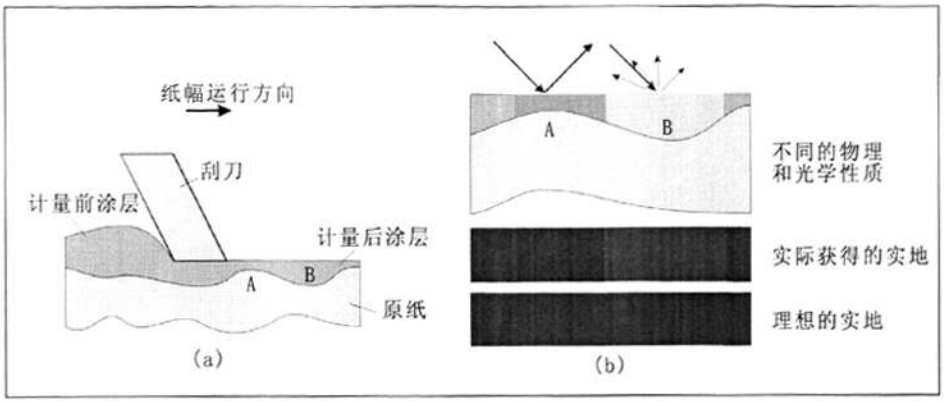


图 4-4 涂层差异导致的成纸性能差异

Fig 4-4 Affect of different coating layer on performance of finishing paper

首先是光学性质上的差异，由图 4-4b 所示，经过刮刀的刀压和后续的压光作用，A 处涂层比 B 处涂层薄、致密，因此光泽度会相对较高，但其涂层薄遮盖力不如 B 处，故透明度和白度会比 B 处低。

其次是涂层吸收性能的差异，A 处涂层的结构要比 B 处涂层的结构更为致密，在胶印过程中，由于有部分润版液通过橡皮布转移到纸张上造成了纸张的润湿，这个过程中，由于像 A 处这样致密的涂层其吸收性不好，在高速印刷过程中，印前一色时所沾上的水层还未来得及被纸张吸收便到下一色印刷，由于油水互斥造成了像 A 处这样吸收性不好的地方斥墨，即印不上墨，造成网点还原性不好或者缺失（如图 4-5 所示）。

再次是物理性能的差异，由于 A、B 两处涂层所受到的压力不一样，从而导致其涂层颜料粒子之间的结合紧密程度也存在着差异，B 处疏松的涂层在相同的印刷速度下更容易发生拉毛现象，而且在压印过程中，由于 A、B 两处的差异其对橡皮辊筒的反作用力也是不一样的。A 处可压缩性小，对橡皮辊筒反作用力大，容易产生相对较大的印刷压力而导致网点增大；B 处可压缩性大，对橡皮辊筒反作用小，容易造成不充分接触而使得油墨转移情况不良。这些差异最终都会反映到印刷过程以及最终印刷品质量中去。

那么，怎么才能减小这种差异对最终印刷品质量的影响呢？通过之前的分析发现，铜版原纸的不均一是造成最终成纸涂层微观差异的主要因素之一，然而在实际生产过程中是无法生产出理想的、均一的原纸的，即原纸的影响不可消除。若原纸的不均一的平均厚度为 D，原纸不均一的厚度与涂层的厚度之和

为 H（如图 4-6 所示），则可认为原纸不均一的厚度 D 对 H 的影响 a 为 a=D/H，由此可见：当涂层刚好能填平原纸的凹陷处，即 D=H 时，此时 a 取得最大值为 1，要减小 a 值，可以减小 D 值或者增大 H 值，由于在一定的生产工艺和技术条件下 D 值是相对恒定的，也是相对不可控制的，因此只有增大 H 值具有可操作性。图 4-5 所示右图由于涂布量增大了，因此增大了 H 值，从而减小了 a 值。如果在相同涂布量的情况下要增大 H 值，可以开发松厚型涂层，使得在单位质量的涂层取得较大的 H 值，从而减小 D 对 H 的相对影响，如张正健[69]等通过使用空心球塑料颜料，提高了涂层的松厚度。

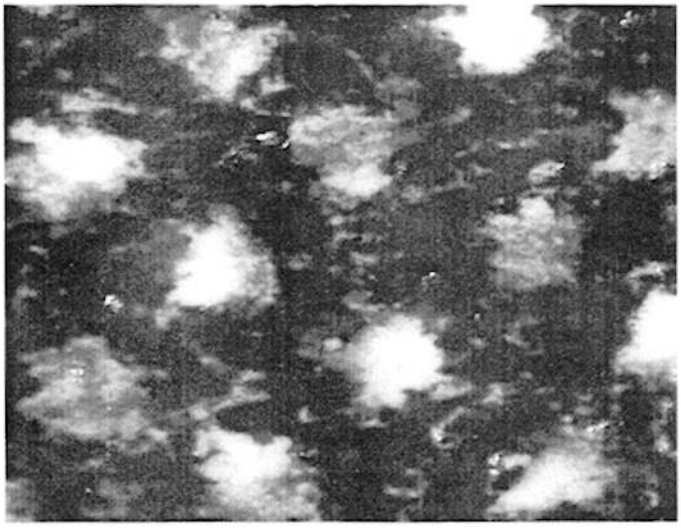


图 4-5 局部吸收性差异对网点还原的影响

Fig 4-5 Affect of different absorbability on reducing printing dots

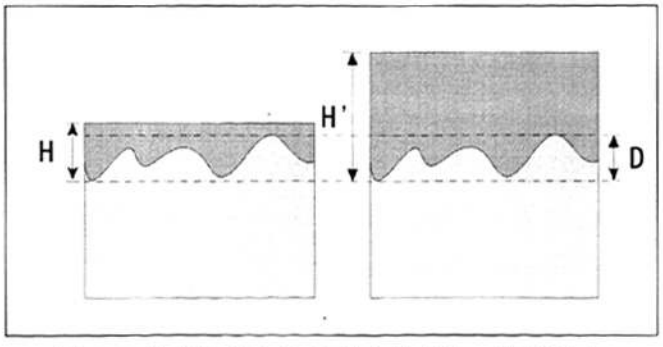


图 4-6 涂层厚度和涂布量对涂层均一性的影响

Fig 4-6 Thickness of coating layer and coating amount vs uniformity of coating layer

4.3 本章小结

通过以上实验和分析，主要由以下结论：

(1) 高固含情况下，成纸的涂层孔隙更加均一，印刷时油墨层能更加均一，从而表现出均一的色泽。

(2) 利用扫描输入实验样品，Matlab 图像处理的方法能直观的反映涂层对油墨的吸收情况，是比较科学的分析方法。

(3) 原纸的不均一性是造成纸页孔隙大小和分布不均一的主要原因，从而使得成纸在印刷时油墨吸收性不一致；原纸的不均一还是导致涂层不均一性的主要因素，涂层的不均一性还来源于涂料中颜料本身的不均一。而要减小因原纸来带的不均一性对最终印刷质量的影响，可以提高涂布量或者在涂布量一定的情况下采用松厚型涂层等措施。

5 结论与建议

5.1 结论

(1) 经过实验和分析得出本课题所预期的高固含涂料配方为：C95/Clay/PCC/C65=70/20/5/5，胶乳 LG783 11 份，增稠剂 Vx586 0.5 份。

(2) 四种颜料中对高剪切粘度的正面影响力排序为：$P_2>P_4>P_1>P_3$，对保水值正面影响力排序为：$P_4>P_2>P_3>P_1$，对光泽度正面影响力排序为 $P_4>P_3>P_2>P_1$；对涂料保水性影响力大小的排序为：颜料种类>胶粘剂种类>增稠剂种类；胶粘剂对保水值正面影响力排序为：$L_2>L_1$，且粘剂的种类对成纸的光泽度也有微弱的影响；增稠剂种类对高剪切粘度的正面影响力排序为：$T_2>T_1$。增稠剂的种类与颜料的种类和胶乳的种类对涂料的高剪切粘度有较弱交互作用影响，而胶乳的种类与颜料的种类交互作用不是很明显；涂料配方中各因子对保水值和成纸光泽度的影响交互作用不明显。

(3) 涂料的固含量变化对涂料的物性有较大的影响，随着涂料固含量的升高，涂料的高、低剪切粘度都升高，但涂料的保水性能也得到改善。涂料的固含量变化在一定范围内，随着涂料固含量的升高，成纸的光泽度、印刷光泽度以及拉毛强度都得到提升，成纸的油墨吸收和印刷粗糙度能下降，成纸的白度变化不大。因此，在一定范围内，涂料固含量升高对成纸的整体性能是正向影响的。

(4) 相同涂料配方下，不同固含量对成纸性能指标影响的根本原因之一在于胶粘剂的迁移情况不同，从而对成纸的拉毛强度、油墨吸收性和印刷表面粗糙度的影响十分明显。

(5) 高固含情况下，成纸的涂层孔隙更加均一，印刷时油墨层能更加均一，从而表现出均一的色泽。利用扫描输入实验样品，Matlab 图像处理的方法能直观的反映涂层对油墨的吸收情况，是比较科学的分析方法。

(6) 原纸的不均一性是造成纸页孔隙大小和分布不均一的主要原因，从而使得成纸在印刷时油墨吸收性不一致；原纸的不均一还是导致涂层不均一性的主要因素，涂层的不均一性还来源于涂料中颜料本身的不均一。而要减小因原纸来带的不均一性对最终印刷质量的影响，可以提高涂布量或者在涂布量一定的情况下采用松厚型涂层等措施。

5.2 建议

本文通过较为系统的研究了铜版纸涂料配方的各主要影响因素，得出了一组固含为 70%的相对高固含配方，并利用各种分析手段解释了一些根本原理，通过分析和总结，有以下建议。

(1) 铜版纸涂料配方影响的因素很多，因此对其进行研究一套科学、系统的研究方法是十分必要的，利用 Minitab 的因子实验设计和混料实验设计，能比较科学的指导涂料配方开发，通过因子分析能科学的指导涂料配方优化。

(2) 铜版纸涂料流变性十分复杂，但其流变性是非常重要的性能指标之一，若能有一套科学的方法对其进行系统的研究，揭示其复杂的流变特征，对指导生产和理论研究都是非常有利的。

(3) 本文中提到的将实验样品扫描输入计算机并利用 Matlab 分析图像的方法能比较直观的反映纸张对油墨的吸收效果，可以对次方法进行更深入的探讨。因为印品扫描输入计算机涉及到色彩空间转换，因此可以进一步研究这个方法能测量的样品色彩范围，而且，不同油墨的遮盖能力不一样，因此还可以探讨试样在印刷时，采用什么样色的油墨才能更好的反映纸张的吸墨效果，诸如此类的，可以进一步研究，以期形成一套科学的评价方法。

致 谢

本论文是在导师张美云教授悉心指导下完成的。在整个读研期间，张老师不仅在实验工作中给予了悉心指导和教诲，还在生活上、精神上给了我极大的关怀和鼓励，使我能有所学、有所想、有所得。张老师严谨的治学态度，诲人不倦的崇高师德和平易近人的工作作风对我产生了极其深远而良好的影响。在此论文完成和毕业之际，谨向导师三年来的含辛茹苦表示衷心感谢，谢谢您！

同时，在课题开展的过程中，我还得到了教研室陆赵情老师的鼎力支持和无私帮助，陆老师对我课题的开展提供了很多宝贵的建议，非常感谢您，谢谢！

感谢造纸工程学院的所有老师，七年的耳濡目染让我获得了这一辈子工作和生活所需要的优良品质，谢谢你们！

我还要感谢造纸工程学院研 061 班的全体同学，回首往事，生活和学习乐事、点点滴滴、历历在目，作为你们的同窗我是幸福的，谢谢你们！在今后的人生中，你们将会成为我的骄傲！

最后还要深深感谢我的家人，感谢我的母校——科大！

参考文献

[1] 李由.2007年中国铜版纸市场回顾及2008年展望[J].中华纸业,2008,29(5):31~33.

[2] 朱伟言.高档铜版纸的发展及其对化学品的要求[J].中华纸业,2008,29(1):51~60.

[3] 钱鹭生，曹丽云，等. 涂布加工纸技术手册[M]. 北京：中国轻工业出版社，2000.

[4] Garey, C.L. (Ed.). Physical Chemistry of Pigments in Paper Coating[M]. TAPPI PRESS. 1977, 493 pp.

[5] Eiroma, E. and Huuskonen, J.. Pigment Coating of Paper and Board in Paper Manufacture[M]. Book 1 (in Finnish). (A. Arjas, Ed.), Teknillisten tieteiden akatemia. Turku, 1983, 725 pp.

[6] House, L.W.. Use of hydrous kaolin pigments as the primary filler component[J]. TAPPI 1990 Dyes. Fillers and Pigments Short Course Notes. Atlanta, p. 61.

[7] 王海松，曹振雷等. 颜料涂布纸的涂层结构与性能[J]. 中国造纸，2004，24(8)：47~52.

[8] Knappich R, Burri P, Sandas S, et al. Optimized Binder Systems for Natural Calcium Carbonate Pigments with Narrow Particle Size Distribution[J]. Wochenblatt für Papierfabrikation, 2000,128(10):649

[9] 金立忠等.涂料采用高细度 GCC 的好处[J].纸和造纸,2007,26(5):47~48.

[10] Johan Gullichsen, Paulapuro, Papermaking Science and Technology: Pigment Coating and Surface Sizing of Paper Vol. 33 Ch. 10, Esa Lehtinen Helsinki University of Technology, 2000.

[11] 刘慧枫. 研磨碳酸钙用于涂布纸的研究[J]. 黑龙江造纸，2005(3)：47~50.

[12] 伦俊文. 超细碳酸钙研磨及分散剂的选择[J]. 造纸化学品，2006(4).

[13] Robert, J.-F., Talc Exploration Strategy, RTZ Group Exploration Conference 1994, Seville.

[14] Ahonen, P., Oral information concerning Mondo Minerals orebodies in Finland, talc slurrying processes and experiences of talc use in coating applications, 1998.

[15] 刘全校，刘建华，潘振兴等．塑料颜料应用于造纸涂料的优点[J]．黑龙江造纸，2004(3)：30.

[16] 杨伟茹，吴伟国．塑料颜料在印刷涂布纸中的应用[J]．上海造纸，1994，25(4)：156~159.

[17] Hamada, H., Enomae, T., Onabe, F., Saito, Y. Characteristics of hollow sphere plastic pigment-Optical properties of coated paper and colorimetric control in printing[J]. Kami Pa Gikyoshi/Japan Tappi Journal. V55, n 11, November, 2001, 79~86

[18] Esa Lehtinen．纸张颜料涂布与表面施胶[M]．曹邦威，译．北京：中国轻工业出版社．

[19] 仲述春．涂布胶粘剂的分类及其具体应用[J]．西南造纸，2004，33(4)：37~38.

[20] 颜进华，陈克复．单一胶粘剂对涂料流变性的影响[J]．中国造纸学报，1999，14(8)：82~87.

[21] 颜进华，陈克复．共胶粘剂对涂料流变性的影响[J]．中国造纸学报，2000，15(3)：82~87.

[22] 王世泰，张庆思，李洪宝．羧基丁苯-聚氨酯-干酪素复合胶粘剂及其在涂布纸中的应用[J]．中国胶粘剂，1999，9(8)：19~21.

[23] 梁云，陈克复，贾德民．涂布加工过程中胶粘剂迁移的研究[J]．中国涂料，2004(2)：24~26.

[24] Joanicot, M., Granier, V., and Sartre, A., Adhesion of latex particles on inorganic surfaces[J], 1994 TAPPI Coating Conference Proceedings, pg. 1, TAPPI PRESS, Atlanta.

[25] 刘群华编译．不同涂布胶乳对高温下亚光的纸印刷和表面性质的影响[J]．国际造纸，2006，20(3)：26~31.

[26] 梁云，颜进华，陈克复等．干燥对羧基丁苯胶如迁移的影响[J]．中国造纸，2001，21(5)：13~17.

[27] Ezhova. Formation Conditions of Calcium Carbonate Hydroxy a Patite and Its Association with Sodium Alginate[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2002. 47(8): 1130-1135.

[28] 王井，何东宁，宋子言等．高效碳酸钙分散剂的研究[J]．化工矿物与加工，2006，28(10)：17~20.

[29] Hall, D.H. and Hern, J.F., "Foam Control," Paper Coating Additives:

Monograph No. 25, TAPPI, Atlanta, 1965.
[30] Hill, J.A., "Chapter 3: Foam Control Agents", Paper Coating Additives (Kane, R,J., Ed.), TAPPI PRESS, Atlanta 1995, pp. 15-20.
[31] 黄菊洪. 纸张涂布润滑剂的分类与特性[J]. 中华纸业，2000，20(5)：20~23.
[32] 林跃春. 纸张涂布用润滑剂[J]. 纸和造纸，2002，22(5)：31~34.
[33] 雷红，张宏，邓良武. 纸张涂料润滑剂的新进展[J]. 纸和造纸，2001，21(4)：17~21.
[34] 雷红. 纸张涂料润滑剂的新进展[J]. 纸和造纸，2001，21(4)：46.
[35] Davis, R. M., The colloidal chemistry of CMC-latex coatings, 1987 TAPPI Coating Conference Proceedings, pg. 53, TAPPI PRESS, Atlanta.
[36] Davis R.M The colloidal chemistry of CMC-latex coatings. Tappi J, 1987, 70(5): 99.
[37] Stefan E, Sandas, Pekka J, Salminen, Pigment-cobinder interaction and their impact on coating rheology, dewatering and performance, Tappi J, 1991, 74(12): 179.
[38] Kan, C. S., Oates, J. D., Pollock, M.J., et. al., Microcalorimetric study of interactions between paper coating components, TAPPI 2001 Advanced Fundamentals Symposium Proceedings, pg. 121, TAPPI PRESS, Atlanta.
[39] Kokko Annaleena; Grankvist Tom, Eklund Dan. Physical and Chemical Modifications in Latex Binders and Their Effect on the Coating Color Rheology[C]. Tappi Advanced Coating Fundamentals Symposium, 2001:108
[40] 汪多仁. 纸张涂布用高固含量涂料[J]. 纸和造纸，1999，11(6)：41~42.
[41] Rainer Knappich, Peter Burri, Gerold Lohmuller. Wet and dry coating structure of calcium carbonate pigments with narrow particle size distribution[J], Tappi Journal, Vol. 83: No. 2, 91~98.
[42] Alirice B and Lepoutre P. Plastic Pigment In paper coatings the effect of particle size on porosity and optical properties[J]. Tappi, 1980, 63(5): 49.
[43] Alince B and Lepoutre P. Light-scattering of filled sheets: The combined effect of pigment size and fiber bonding. Tappi, 1981, 64(5): 67.
[44] Hagymassey J, Haynes J U Jr. Comparison of all-clay mineral pigment system to clay/plastic pigment combinations under varied finished conditions[J]. Tappi, 1977, 60(7): 126.
[45] Brown J T. Tappi 1991, Coating Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta,

113.

[46] 唐艳军，李友明，薛国新．改性纳米 CaCO3 对涂布纸性能的影响[J]．中国造纸，2008，27(2)：9~13．

[47] Ronald L. Van Gilder. An investigation of latex particle clustering in the wet coating color[J]. Tappi Journal, 2004, 3(1): 7~13.

[48] J. Li, P. A. Tanguy, P. J. Carreau, M. Moan. Effect of thickner structure on paper-coating color properties. Colloid Polym Sci 279: 865~871(2001).

[49] 张宏伟，唐爱民，陈港等．涂料保水剂特性与涂布纸性能[J]．中国造纸，2004，23（11）：13~15．

[50] 杨仁党，陈克复，刘跃兰等．高功能化羧基丁苯胶乳在涂布白纸板中的应用[J]．中国造纸，2006，25(6)：16~18．

[51] 谢晓生，石强．造纸用超细重质碳酸钙研磨技术进展[J]．中国粉体技术，2004(6)：40~44．

[52] 王革．超细轻质碳酸钙在铜版纸中的应用[J]．中国造纸，2005，24(2)：68~69．

[53] 张正健．塑料颜料在印刷涂布纸中的应用[D]．天津：天津科技大学硕士论文，2006，03．

[54] 陈永常．印刷品光泽度的影响因素[J]．印刷世界，2004(9)：1~4．

[55] 马凤秋，董荣业不同粒径颜料对涂布纸印刷性能的影响[J]．浙江造纸，2007，(4)：28~30．

[56] 陈航航．纸张平滑度和吸墨性对印刷品质量的影响[J]．印刷质量标准化，2008(5)：22~26．

[57] 张晖．涂布纸的涂层组成与印刷适性之间的关系[J]．今日印刷，2008(6)：13~14．

[58] 陈春霞，欧海龙，译．采用微波分析技术测试印刷墨斑并评价纸张匀度对未涂布高级文化用纸印刷实行的影响[J]．国际造纸，2008，27(3)：65~66．

[59] 张效林，薄相峰．涂布纸印刷适性的研究现状及发展[J]．广东印刷，2005(5)：47~49．

[60] 肖萍，何北海，蔡开杰．涂布纸印刷适性的测试与评价方法[J]．造纸科学与技术，2003，22(1)：55~57．

[61] 刘子亭．涂布纸在胶印中的印刷适性[J]．印刷质量与标准化，2007(5)：25~27．

[62] N. Plowman Associates, Uniformity of ink oil absorption, personal

communication. 8a. Plowman, N., Graphic Arts Monthly 63(1): 125(1991).
[63] Stollmaier F, Pykalainen N, Lohmuller G·Optimization of Latex Binder Properties for Premetering Size Press Runnability, Paper Gloss Development and Stiffness[C]. 2004 TAPPI Coating and Graphic Arts Conference and Exhibit, 2004:297
[64] Park Dong-Gook, Jo Kyo-Dong, et al·Studies on the Correlation Between Coated Paper and Physical Properties of Latices[J]. Palpu Chongi Gisul Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2002,34(1):22
[65] Karathanasis Michael, Fogden Andrew, Dahlvik Peter. The Concept of Critical Ink Setting Time and Its Relation to Print Gloss-Influence of Latex Binder[J]. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2003,18(2): 145
[66] 无忧商务网．Minitab DOE实验设计教程
[Z]．http://www.5ucom.com/downzl/list_778.shtml，2003，12.
[67] 孔兆林．Matlab6.x图像处理[M]．北京：清华大学出版社，2002，05.
[68] G. Chinga, T. Helle. Relationships between the coating surface structural variation and printing quality[J]. Journal Pulp and Paper Science, Vol. 29, No. 6, June, 2003, 197~184.
[69] 张正健，胡惠仁，董荣业．空心球塑料颜料对涂布纸物理性能和印刷适性的影响[J]．中华纸业，2007，28(10)：74~76.

攻读学位期间发表的学术论文目录

[1] 严伟，张美云．杨木APMP代替BCTMP应用铜版纸生产研究[J]．中华纸业，2008，29(12)：42~45．

[2] 严伟，张美云，陆赵情．铜版纸涂层微观结构对印刷适性的影响研究[J]．中华纸业，2009，05．（待出版）

[3] 严伟，张美云，陆赵情．超细GCC应用于铜版纸涂料研究[J]．造纸科学与技术，2009，04．

[4] 严伟，张美云，陆赵情．OBA应用于铜版纸调色方案研究[J]．湖南造纸，2009，09