

摘 要

环压强度是衡量瓦楞原纸性能的重要指标之一。瓦楞原纸横向环压强度提高才能使纸箱的使用性能得到保证。本论文主要通过通过对瓦楞原纸进行表面施胶处理及原料纤维表面处理的方法来改善瓦楞原纸的强度性能。具体工作及主要成果包括以下几个方面：

1、采用氧化淀粉、磷酸酯淀粉、PVA、SUK-I 纸张表面施胶剂、实验室自制表面施胶剂等几种表面施胶剂单独和相互复配的情况下分别对瓦楞原纸进行表面施胶处理，探讨不同施胶浓度、不同挂胶量、不同上胶温度对瓦楞原纸强度性能的影响，得出以下结果：①不论表面施胶剂单独施胶还是复配施胶，其施胶工艺条件对成纸性能均有较大影响。本实验的较佳施胶工艺条件为：施胶浓度 4%~6%，挂胶量 3~6g/m²，上胶温度 60℃，红外区 105℃干燥 4~5min；②对几种表面施胶剂施胶效果进行比较：氧化淀粉能够改善原纸的强度性能；磷酸酯淀粉是两性淀粉，吸水性太强使纸张表面亲水性增加；PVA 施胶可明显降低纸张透气度，且胶料易渗入纸张内部；SUK-I 进行表面施胶，能迅速提高纸张强度，减少胶料渗透，改善纸张表面胶料均匀程度、提高表面施胶效果；使用抗水剂进行表面施胶，比使用淀粉、PVA 较明显地增加纸张强度，但较 SUK-I 尚有一定的差距；实验室自制表面施胶剂除明显增强纸张强度外，还具有一定的抗水性；③环境湿度对瓦楞原纸的环压强度有较大影响，环压强度指数随着吸湿时间的增加明显下降，从原纸的 7.88N.m/g 经过 12h 的吸湿后骤降为 2.35N.m/g，降幅为 70.1%，此后下降趋势减缓。经过表面处理的纸张具有明显的抗水性，吸湿 12h 环压强度降幅为 20.5%，吸湿 61h 降幅为 42%。

2、通过使用挺硬剂来提高成纸的挺度，进而改善成纸的环压强度及使用性能。对浆内添加和成纸表面施涂两种方法进行了探讨，得出结果如下：①对于瓦楞原纸，无论浆内添加挺硬剂还是对原纸进行表面施涂挺硬剂均可提高成纸的挺度，进而提高其环压强度；②浆内添加硅酸钠 $w=1.0\%$ 时，挺度增加接近 40%，横向环压强度指数增加 30%，使成纸达到 A 级瓦楞原纸的标准。另外，浆内添加挺硬剂对灰分有一定程度的提高；浆内添加挺硬剂 A 时，对纸张挺度增强效果不如硅酸钠明显。③使用挺硬剂对瓦楞原纸进行表面施涂时，挂胶量=2.87g/m² 和氧化淀粉施涂挂胶量=9.63g/m² 时效果相仿。

3、通过对原料纤维改性处理改善瓦楞原纸的强度性能，对处理工艺条件进行了探讨，结果如下：①成纸的环压强度指数随着打浆度的增加先增大后降低，打浆度为 30°SR 左右较为适宜；②对于三聚氰胺甲醛树脂处理原料纤维的较佳工艺条件为：药品加入量为绝干浆的 1.0%，在 120℃ 时处理 40min；③对于聚酰胺聚胺

环氧氯丙烷（PAE）树脂处理原料纤维的较佳工艺条件为：药品加入量为绝干浆的 0.5%，在 60℃时处理 20min。④对于自制环压增强剂处理原料纤维的较佳用量为 0.4%。

4、本实验对瓦楞原纸环压强度得改进机理进行了初步探讨。

关键词：瓦楞原纸 表面施胶 纤维改性 环压强度 挺度

ABSTRACT

Ring Crush Test(RCT) strength is one of the most important properties of corrugated medium. The capability of paper box is mostly affected by the Ring Crush Test(RCT) strength at landscape orientation of corrugated medium. In this paper, improvement of Ring Crush Test (RCT) strength of corrugated medium by surface sizing and modifying cellulose fibers was investigated. Main experiments and results were as follows:

1、 The effects of sizing were discussed, the results were as follows: ①chemical contents was 4%-6%, sizing dosages were 3~6g/m², sizing temperature was 60℃, drying temperature was 105℃ and drying time was 4~5min. ②sizing with oxide starch could improve the RCT strength; phosphate starch was amphoteric, which could increase hydrophilicity of paper; sizing with PVA could reduce air permeability of paper and penetrate into paper easily; sizing with SUK- I could improve the surface uniformity and increase the effect of sizing; sizing with hydrostable chemical could increase the RCT strength more than starch and PVA, but poor compared to SUK- I . ③Ring Crush Test (RCT) strength of corrugated medium was falling with the humidity of environment going up. The RCT strength of corrugated medium changed from 7.88N.m/g to 2.35N.m/g when it was put into moisture environment through 12 hours.

2、 RCT strength of corrugated medium could be improved by stiffener. The experiments results were as follows: ①The stiffness of paper was improved by both adding into pulp and surface sizing with stiffener. ②When added into stiffener as w=1.0%, stiffness of paper increased by almost 40% and RCT strength of corrugated medium increased by 30%. Otherwise, ash of paper increased more or less. ③When sizing with stiffener(2.87g/m²) and oxide starch(9.63g/m²), the effect was equal.

3、 RCT strength of corrugated medium improved by modifying cellulose fibers of stock. The experiments results were as follows: ①the RCT strength of corrugated medium increased at first and then go down with increase of beating degree. ②chemical dosage of melamine-fomaldehyde resin was 1.0%, reaction temperature was 120℃, and reaction time was 40 min. ③chemical dosage of PAE resin was 0.5%, reaction temperature was 60℃, and reaction time was 20 min.

4、 Mechanism of improvement in RCT was discussed.

Key words: corrugated medium; surface sizing; modifications of cellulose fibers; stiffness; Ring Crush Test(RCT) strength

学位论文独创性声明

本人声明，所呈交的学位论文系在导师指导下本人独立完成的研究成果。文中引用他人的成果，均已做出明确标注或得到许可。论文内容未包含法律意义上已属于他人的任何形式的研究成果，也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果，与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文知识产权权属声明

本人在导师指导下所完成的论文及相关的职务作品，知识产权归属山东轻工业学院。山东轻工业学院享有以任何方式发表、复制、公开阅览、借阅以及申请专利等权利，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，本人离校后发表或使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，署名单位仍然为山东轻工业学院。

论文作者签名： 曲玲玲

日期： 2007 年 6 月 20 日

导师签名： 赵伟山

日期： 2007 年 6 月 20 日

第1章 绪论

造纸术是中国古代的四大发明之一，造纸业也已经有近两千多年的历史，纸在我们的日常生活中既普通又常见，因此，在人们的传统意识中，造纸业似乎只是一个小行业。但是在经济全球化的今天，造纸工业已不仅仅是一个纸张生产和消费的过程，其影响早已超越了其行业本身，基于造纸工业本身及其延伸的产业链而发展起来的纸业经济日益引人注目。我国纸箱行业的发展与造纸工业、纸制品加工行业、纸箱机械行业及相关行业的发展密不可分。瓦楞纸箱是一种传统而必不可少的包装容器，近些年来，瓦楞纸箱以其轻便、牢固、保护商品、便于装卸运输，且可再回收利用，利于环保等特点，在包装领域得到广泛运用，其销售量亦逐年递增。但是与国外相比，我国使用的瓦楞纸箱普遍是高定量的，而且对于制造瓦楞纸箱的原料而言，高强度瓦楞原纸极少。目前我国高强度瓦楞原纸进口量还处于不断增长的状态。因此，从市场需求看，我国瓦楞原纸必须向高强度、低定量方向发展。

据资料介绍，美国瓦楞原纸生产线不到我国的40%，但生产量为我国的3倍，美国生产的纸箱中单瓦三层瓦楞纸板占总产量的89.4%，双瓦五层纸板占9.1%，而我国的情况则恰恰相反^[1]。主要的原因是我国生产纸箱的强度不够，必须通过增加纸板层数来提高瓦楞纸箱的强度。因此对于我们来说，提高瓦楞原纸的质量是一个很重要的课题。随着现代科学技术的发展，人们对纸张功能多样化要求也越来越高，采用少量化学助剂处理来生产化学机械浆已不能适应抄造中高强度的瓦楞原纸的要求。本课题中，我们试图通过纤维表面处理的方法来达到改善所用原料中化学机械浆的性能，进而改善瓦楞原纸的强度性能。本课题主要研究通过对低成本低污染的化学机械浆的纤维表面处理以及对成纸表面处理来提高瓦楞原纸强度，并对有关机理进行初步研究。

1.1 瓦楞原纸

随着社会经济的发展，国际间的产品流通力度加大，与此同时，包装行业也获得了长足的发展。进入21世纪以来，全世界每年仅包装材料的消费总额就超过8000亿美元。改革开放以来，中国包装工业以平均每年14%的速度快速增长，中国包装工业联合会会长石万鹏在2006年世界包装大会上透露，2005年中国包装工业总产值已达到500亿美元，在国民经济总量的排序中跃升到了第14位，比上年同期增长22.4%^[2]，中国已经进入了世界包装大国的行列。预计“十一五”期间，中国包装工业的总产值可望达到4500亿元人民币，并保持年均7%的增长速度。从2011年到2015年，总产值可望突破6000亿元，每年平均增速约维持在16%的水平。根据

产品性质分类,中国纸包装制品产量到2015年可达3600万吨,塑料包装制品946万吨,金属包装制品491万吨,玻璃包装制品1550万吨,包装机械120万台套^[3]。由此可见,在包装行业领域中,纸质包装所占包装销售份额最大^[4]。而对于纸包装制品来说,其最重要的生产原料就是瓦楞材料。瓦楞材料是一种十分优良的包装材料,可以代木、代塑,可以回收利用,是绿色包装材料,故而受到重视环保的现代社会的青睐,具有良好的发展前景^[5]。

通常,作为包装材料使用的瓦楞纸箱是由箱纸板和瓦楞原纸加工成瓦楞纸板,再用瓦楞纸板进一步加工而成。瓦楞材料的主要作用是当瓦楞纸箱承受应变的情况下,能将两面的箱板纸分开,以使纸板保持最大的厚度,从而使纸板得到最大的惯性力矩^[6]。在当今节约能源与防止环境污染的国际形势下,既符合环保要求,又能满足透气、防潮、抗震、抗压等多种要求的瓦楞纸箱、纸盒、纸袋,居包装材料使用之首。但是随着人们生活水平的不断提高、市场经济的不断发展及商品市场的不断繁荣,用户对瓦楞纸箱不断提出新的要求。国际上已将无毒、无害、轻量、薄壁的包装产品和生产工艺视为发展潮流,其中欧美发展较快,最快的是德国、荷兰。国内广东的纸箱包装也已明显向低克重、高强度方面发展^[7]。根据国际市场的需求,我国的瓦楞原纸也已向低定量、高强度、全规格方向发展^[8]。

1.1.1 国内外瓦楞原纸的发展概况

随着包装行业的发展,对瓦楞原纸的需求也发展迅速,据资料介绍,从全球范围统计,瓦楞材料消费量约占全部纸和纸板消费量的1/3^[9]。世界瓦楞原纸产量2002年首次突破1亿吨,2004年增至1.1亿吨,2005年为1.17亿吨。亚洲瓦楞原纸产量2004年超过4000万吨,2005年达4500万吨。亚洲瓦楞原纸产量占世界总产量的比例由1995年的31.6%提升为2005年的38.5%。北美洲瓦楞原纸产量2004年为3450万吨,2005年减少为2390万吨,占世界总产量的比例1995年为39.5%,1999年为39.60%,2005年降为29.1%。欧洲瓦楞原纸产量在1995-2005年间,始终以较为稳定的速度增长,由1995年的1865万吨分别增加到1999年的2197万吨和2005年的2720万吨,占世界总产量的比例由1995年的23%提高到1999年的23.8%,2005年略降至23.3%^[10]。

近年来,由于人们环保意识的提高,普遍以OCC作为瓦楞原纸的主要原料。西欧瓦楞材料废纸用量高达75%,亚洲废纸用量占71%,韩国和我国台湾省更是全部以废纸为原料生产箱纸板和瓦楞原纸^[11]。从全球范围统计,世界废纸的回收量2005年为1.94亿吨,比上年增长5%,其中亚洲为6280万吨,增长5.9%;欧洲为5650万吨,增长7.5%;北美洲为5180万吨,增长2.1%。废纸回收量居世界前列的国家分别是美国4700万吨、日本2300万吨、中国1710万吨、德国1440万吨、韩国710万吨、法国660万吨、意大利580万吨。世界废纸消费量2005年为1.85亿吨,比上年增长2.7%。其中亚洲为8230万吨、增长9.4%,欧洲为

5010 万吨、减少 3.0%，北美洲为 3755 万吨、减少 2.1%。废纸消费量居世界前列的国家分别是美国 3286 万吨、中国 3513 万吨、日本 1869 万吨、德国 1370 万吨、韩国 840 万吨、法国 600 万吨、加拿大 590 万吨、意大利 550 万吨。废纸进口量最多的国家是中国，2005 年进口量为 1700 万吨。废纸出口量最多的国家是美国，2005 年废纸出口量为 1460 万吨^[12]。

我国瓦楞原纸的市场需求越来越多，加之国内瓦楞原纸生产现状的困扰，导致进口量年年上升，尤其是高强瓦楞原纸，国内供应一直处于紧张状态。我国从 1996-2004 年期间箱板纸消费年增长 12.2%，瓦楞原纸消费年增长 6.8%。据统计，2002 年全年进口瓦楞原纸 125.4 万吨，2003 年进口不足 100 万吨，说明大量中档和部分高档箱纸板产品我国已实现自给，只有部分高档牛皮箱板纸及高强瓦楞原纸还仍然需要进口。中国造纸协会关于造纸工业“十五”计划的意见中提出发展目标为：到 2005 年我国瓦楞原纸产量达到 720 万吨，其中高强瓦楞原纸产量为 320 万吨（2001 年高强瓦楞原纸产量为 180 万吨），届时瓦楞原纸的消费量增加到 930 万吨，其中高强瓦楞原纸的消费量达到 480 万吨，与我国目前产量相比差额较大，国内市场供应严重不足，市场需求潜力巨大，发展前景广阔。我国瓦楞原纸的缺口应通过提高国内的产品质量和生产能力来解决，不应过分依赖进口。2005 年中国瓦楞原纸产量 1930 万吨，其中高强瓦楞原纸的产量供需缺口达 180 万吨。与此同时，2005 年中国瓦楞原纸消费量为 2150 万吨（高强瓦楞原纸的消费量既达到 480 万吨），白纸板消费量为 863 万吨，包装纸消费量为 576 万吨，三项合计为 3590 万吨^[13]。可见中国瓦楞原纸消费比重比其它板纸高得多，这种比例正和国际上的比例相反，这在很大程度上是由于我国瓦楞原纸普遍是高定量的，高强瓦楞原纸用量还太少。因此利用 AOCC（美国旧瓦楞纸箱）与高得率半化学草浆为原料生产出高强度、低克重、多规格的瓦楞原纸，是造纸行业产品结构调整的重要任务^[14]。

世界上纸与纸板年产量超过百万吨纸的国家数以十计，超过 1000 万吨的有 9 个国家，超过 3000 万吨的国家只有 3 个——美国、中国和日本^[15]。中国已成为世界第二大纸与纸板生产国和消费国，但人均消费量 2005 年为 45.1 千克，仍低于世界人均消费量的平均水平。世界人均纸与纸板消费量 2005 年为 56.3 千克，亚洲纸与纸板消费总量虽居世界首位，但人均消费量仅 35.3 千克，远低于北美的 293 千克和欧洲的 132.5 千克。人均消费量名列世界前 10 位的国家分别是卢森堡 358.3 千克、比利时 353.8 千克、芬兰 324.4 千克、美国 300.6 千克、瑞典 255.4 千克、日本 246.3 千克、丹麦 245.8 千克、奥地利 244.7 千克、阿联酋 235.9 千克、德国 232.7 千克^[16]。

亚太地区，中国已成为第一产纸大国，中国瓦楞原纸的产能连续多年保持快速增长的势头，亚洲瓦楞原纸产能的增加量主要在中国^[17]。如 2002 年亚洲瓦楞

原纸产能增加量为 198 万吨, 其中中国为 183 万吨。2005 年亚洲为 105 万吨, 全部在中国。近五年亚太地区部分国家纸和纸板产量见表 1.1^[16]。

表 1.1 2001-2005 亚太地区部分国家纸和纸板产量 单位: 万吨

国家	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年
中国	3340	3780	4300	4950	5600
日本	3073	3067	3030	3089	3095
韩国	972	1005	1039	1051	—

注: 韩国 2005 年数据暂未得。资料来源: 中国造纸协会、日本制纸联合会、韩国造纸协会、《中华纸业》。

由于瓦楞原纸附加值低, 价值不高, 获利也不高, 国内许多纸厂并不重视该产品的生产, 近年来多数企业普遍看好牛皮箱纸板和白板纸等附加值相对较高的产品, 纷纷扩建改造、增大产量, 因此也更加增大了与之配套的瓦楞原纸的缺口, 现在已有不少企业意识到这一问题, 正在千方百计利用现有装备以及国内外资源来提高瓦楞纸的生产能力, 但要改变这一现状, 还需一定时间。随着中国经济的发展, 包装量的增加, 瓦楞原纸尤其是高强瓦楞原纸市场需求量会越来越来大。

1.1.2 瓦楞原纸的分类标准和质量要求

GB13023-91 瓦楞原纸标准将瓦楞原纸按质量分为 A、B、C、D 四个等级。其质量指标有五项目: 定量、紧度、环压强度、抗张强度、交货水分。表 1.2 为瓦楞原纸的分类及各项指标^[18]。

表 1.2 GB13023-91 瓦楞原纸的分类及各项指标^[18]

指标名称		单位	规定			
			A	B	C	D
定量		g/m ²	112±6		160±8	
			127±6		180±9	
			140±7		200±10	
紧度	不小于	g/cm ³	0.50		0.45	
环压指数	横向	N·m ² /g	7.10	5.50	3.80	3.30
112 g/m ²	不小于		7.70	6.30	4.40	3.50
(127~140)g/m ²	不小于		9.20	7.70	5.50	3.50
(160~200)g/m ²	不小于		4.30	3.75	2.70	2.15
裂断长	纵向	不小于	km			
交货水分		%	8.0±2.0	8.0 ⁺³ / ₋₂		9.0 ⁺³ / ₋₂

瓦楞原纸要求纤维组织应均匀，纸幅厚薄应一致，且具有一定的环压强度、抗张强度和耐折度；色泽亮黄，纸面平整，水分适当。

1.1.3 瓦楞原纸的性能指标

对于瓦楞原纸的纸张质量要求，则有向低定量、高强度发展的趋势。纸张定量的降低，在相应的生产过程中能够节约原料、降低能耗、降低运输成本，给厂家创造更大的利润。但是在实际生产应用中，纸张的强度问题却暴露较多。对于瓦楞原纸，环压强度是其使用功能的代表性指标，因此，最主要的就是有关瓦楞原纸的环压强度问题。

(1) 环压强度^[19-20]

环压强度是检查原纸一个重要的质量指标，指原纸沿横幅方向阻抗外力的负荷能力。由于原纸的厚度较薄，要在一张平直的原纸上沿垂直其厚度的方向施加压力，而又要原纸维持其稳定是难以做到的。一般使用环压试验仪测定瓦楞原纸的环压强度，把原纸以一定的尺寸长度和宽度围成环形施加压力，所测得的抗压强度的大小，就是原纸的环压强度，单位以 N/m(牛/米)表示。纸板的环压强度的检测方法亦如此，是指将一定尺寸的试样，插在试样座内，形成圆环形，在测量板之间进行压，在压溃前所能承受的最大的力，即为环压强度。

瓦楞原纸环压强度的要求特指其横向环压强度，这是与其使用特性密切相关的。作为瓦楞纸箱制作材料的瓦楞纸板是由箱板纸和瓦楞原纸粘接而构成的，瓦楞纸板的横切面像桥梁的拱形结构，呈拱状的上、下波峰表面与面纸和衬纸粘合成形成连续的拱形，因此瓦楞纸板平面受力与拱架相似，必须具有良好的刚性、弹性和防震性能。而瓦楞纸板作为刚性容器的材料使用时必须保持一定形状，瓦楞纸箱失效一个主要形式就是抗压强度不够被压塌。瓦楞纸箱的抗压强度与瓦楞纸板的边压强度(边压强度是瓦楞纸板一个质量指标，指纸板沿瓦楞方向承受压缩负荷的能力，其含义与原纸的环压强度相似，只是瓦楞纸板具有一定的厚度和稳定性，故不需卷成环形进行测试)密切相关；瓦楞纸板的边压强度又直接与原纸的环压强度相关，原纸的环压强度大，则纸箱的抗压强度就好，这就是要求原纸有较好环压强度的原因。为了增加纸箱的抗压性能，需要使纸箱4个侧面的瓦楞纸板的拱形波纹的方向垂直于纸箱的底面，这样的方向不仅有利于制箱的操作，更主要的是使纸箱具有良好的抗压强度。这也是要求原纸具有良好横向环压强度原因。

生产过程中影响瓦楞原纸环压强度的因素主要可归为以下几个方面：

① 纸页特性

影响环压强度的纸页基本性质主要有纤维本身的挺硬性和柔韧性、纸页中纤维结合面积及结合强度、纸页的挺度。纤维本身的挺硬性和柔韧性，取决于纤维原料本身的特性和制浆方法；纤维间的结合面积和结合强度，除了原料纤维形态影响之外，主要取决于打浆，若提高打浆度可增加纤维间的结合面积、结合力，

纸页的强度增大,有助于纸页环压强度的提高,但是不可过高,否则纸页紧度过高、弹性降低、脆性增大,有碍环压强度的提高,所以抄造瓦楞原纸用浆多采用较低打浆度的游离状打浆方式。

②纤维原料

造纸原料的纤维形态在一定程度上决定了成纸的强度性能。对瓦楞原纸来说,一般用硬度较高的半化学阔叶木浆、麦草、蔗渣、稻草、棉杆等浆来生产,目的就是保持了纤维具有一定挺硬性和适度的柔韧性。但就纤维形态和化学成分而言,机械木浆优于化学木浆;木浆纤维优于草浆纤维;一次纤维优于二次纤维。

③制浆和造纸参数

瓦楞原纸的环压强度还受制浆方法、打浆程度、加填、压榨、干燥、干压光和成纸水分含量等因素的影响。

④增强剂

使用增强剂不会影响单根纤维的强度,而会导致纸页厚度的下降。但由于它能增加纤维的结合强度和Z向强度,从而起到提高环压强度和补强的作用。

⑤表面处理

表面处理能够提高瓦楞原纸耐水防潮的特性,提高瓦楞原纸的刚度,进而提高其环压强度。

瓦楞原纸环压强度的提高主要有以下几个途径^[20-21]:

①合理的原料配比。由于废纸是二次纤维,甚至是三次纤维、四次纤维,纤维本身已丧失原有的性能,100%的废纸所生产的原纸,其环压强度必然低。可采用在废纸中配加部分蔗渣、苇渣、麦草、棉杆等含木质和半纤维素多硬度高的浆料,条件允许的情况下可采用阔叶木制浆。因阔叶木纤维短而宽,所制得的浆料比一些长纤维原料环压强度高。从进口A级原纸(高强)原料分析,大多数采用的是阔叶木浆、草类半化学浆、废纸浆等混合浆料生产的。

②适当减少蒸煮用碱量。木素和半纤维素含量高、硬度高的浆料所抄造的纸张环压强度高。

③在不影响裂断长和紧度的情况下,适当降低叩解度,这样可使原纸在相同定量下增加其厚度,有利于环压强度加大,同时又能节约能耗。

④化学增强。在浆料中添加增强剂可起到提高环压强度和补强的目的。最常用的增强剂是改性淀粉、羧甲基纤维素等。

⑤纤维在纸中定向排列。横向排列的纤维增加,该方向的环压强度也可以提高。

⑥适当的提高干燥温度可增加原纸的环压强度。

⑦降低纸的紧度而增加纸的厚度,可以提高原纸的环压强度。

⑧对于原纸进行表面施胶可以增加原纸的环压强度。

⑨降低原纸的含水量可以提高其环压强度。

(2) 挺度

挺度是衡量瓦楞原纸质量的另一重要指标，瓦楞原纸的环压强度与挺度也有密切的关系。许多研究表明，环压强度好的瓦楞原纸其挺度也好。因此提高瓦楞原纸的挺度，是提高其环压强度的一个重要措施。

纸的挺度是衡量纸耐弯曲的强度性能指标。对匀质纸页，单位宽度弯曲挺度的计算公式为^[22]：

$$S_b = E Z^3 / 12 \tag{1.1}$$

若将定量 W 引入上式中，则得到挺度指数，单位为 N.m.m²/g

$$S = E Z^3 / 12W \tag{1.2}$$

S_b——挺度 N.m；

S——挺度指数 N.m.m²/g；

Z——厚度方向上的 Z 坐标（在中性层上 Z=0，没有平面内应变存在）m；

E——弹性模量 N/m²。

由上式可以看出：影响挺度的基本因素为厚度和弹性模量。而弹性模量主要受纸的密度(即纤维的结合力和厚度)的影响，但两者的增加方向相反。在一定条件下，增加纤维之间的结合会减少纸的厚度。若结合力的提高超过了厚度减少的影响，弹性模量增加，挺度就会增加；反之，挺度就会降低。因此，瓦楞原纸要获得最大的挺度，就必须增加其弹性模量，即在纸的松厚度减少的限度和纤维结合力可能增加的限度之间，应当存在最适宜的比例。换言之，在瓦楞纸的定量不变时，应适当地提高纤维的结合强度与保持纸板的厚度^[23]。

在生产过程中，挺度与各生产过程的关系可归结为以下几个方面：

①蒸煮过程的影响

一般来讲，蒸煮在除去木素的同时应尽量保留纤维原料中的半纤维素。如添加蒽醌及蒽醌衍生物，使纤维的受损程度大大下降，成纸的挺度会有所提高，但半纤维素保留过多，其薄壁细胞会严重影响纤维的匀整性，纤维间的结合在成纸时会变得疏松，致使结合力下降，挺度下降。

②打浆过程的影响

在有效地满足纸页的交织结合所需要的纤维的分丝帚化之后，成浆的叩解度越低，纸的挺度越高。

③抄造过程的影响

在抄造过程中，有关资料表明，湿部压榨能够提高纤维之间的结合力，而干压榨对纤维之间的结合力没有实际影响，所以湿部脱水控制对挺度有很大影响。

④化学增强。在浆料中添加纸张挺硬剂可起到提高纸张挺度的目的。最常用的挺硬剂是水玻璃^[24]。

1.1.4 瓦楞原纸的发展趋势

从市场需求来看,瓦楞原纸向低定量、高强度、全规格方向发展是一个大趋势,中强度、高强度瓦楞原纸需求量较大^[25]。

降低成本和降低定量是瓦楞原纸发展的两大主要问题:瓦楞原纸在保证强度的情况下必须降低定量。充分利用价廉物美的二次纤维原料。

1.2 纤维性能

1.2.1 造纸用纤维原料性能

随着科学技术的进步,植物纤维原料已不是唯一的造纸原料,在某些特种纸生产中也使用了合成纤维、矿物纤维及金属纤维等。然而,植物纤维原料至今乃至今后相当长的时期内仍然是世界范围内最主要的造纸用纤维原料。植物纤维原料的主要化学成分是指原料中的纤维素、半纤维素和木素三种成分。在一般的植物原料中,这三种成分的质量占原料总质量的80%~95%。

当今世界造纸工业都是以木材为主要纤维原料。中国造纸工业发展规划中明确指出:在“十五”期间和以后十五年,中国造纸工业要逐步形成以木材纤维为主,扩大废纸回收利用,科学合理使用非木材纤维的多元化原料结构。中国是一个木材原料短缺的国家,因此,充分利用废纸资源是调整造纸原料结构的重要措施。另外,对于非木材纤维原料,秸秆本身是很宝贵的再生资源,如果能够充分利用,可以部分解决我国造纸原料的严重短缺。

在造纸行业中,棉花纤维是高级造纸原料,棉短绒可用来生产人纤浆粕、钢纸原纸以及高级餐巾纸。但是以棉杆为原料来进行生产的少见报导。我国是世界上第二产棉大国,棉杆资源极其丰富,但往往只是被作为原料耗掉。研究表明,棉杆的解剖形态、纤维形态、化学成分和物理性质等,与软阔叶材类似^[26],棉杆富含纤维素^[27-28],值得很好开发利用。本课题以节约木材纤维原料,合理使用非木材纤维原料及扩大废纸回收利用为出发点,试图以所回收废纸箱及棉杆为原料制浆生产瓦楞原纸,通过一系列化学及物理的处理,使产品达到中高强度的要求。棉杆的横切面形态、横切面中半木质化部分的形态、横切面中半木质化部分与髓部连接处的形态分别如图1.1、1.2、1.3所示;各类组织的比例以及纤维形态如表1.3、1.4所示^[29]。

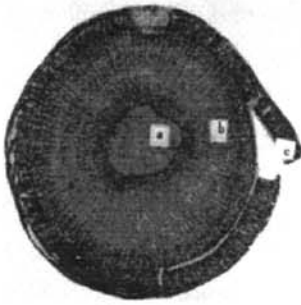


图 1.1 棉杆的横切面显示
a—髓心 b—木质部 c—皮部

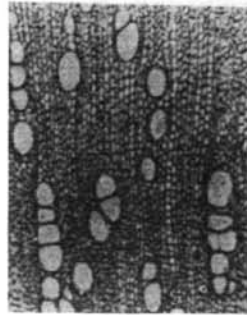


图 1.2 棉杆横切面半木质化部分的构造

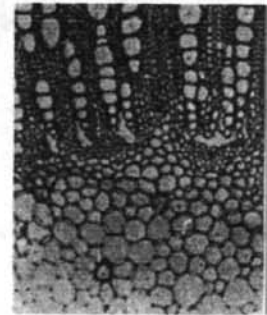


图 1.3 棉杆横切面半木质部分与髓部相接情况

表 1.3 棉杆横切面各类组织百分比 单位: %

产地及品系	截取部位	试样数目	棉杆横切面各类组织			木质部各类细胞			
			髓心	皮部	木质部分	由内向外	导管	木射线	木纤维
河北	上	10	7.4	27.6	64.9	1#	25.5	9.7	64.9
巨鹿	中	10	7.9	24.1	68.4	2#	17.6	12.1	70.2
联 1 号	下	10	8.9	25.7	65.4	3#	17.6	11.4	71.1
	平均	30	8.0	25.8	66.2	平均	20.3	11.1	68.7

表 1.4 棉杆、速生杨纤维形态比较

品名	长度 L/mm	宽度 D/ μm	长宽比	腔径 d/ μm	胞壁厚度 W/ μm	壁腔比
棉杆	1.01	22.2	46.4	15.96	6.24	0.39
胡杨	0.94	22.8	41.2	12.2	10.26	0.86
1-69 杨	1.13	22.9	49.3	12.2	5.56	0.46
1-72 杨	0.95	24.1	47.8	13.9	5.18	0.37

纤维形态是植物纤维原料的基本特征之一。纤维形态包括纤维的长度、宽度、长宽比等形态指标。纤维的长度，在测定原料的纤维形态时是指完整的纤维的长度，在测定纸浆的形态变化时则包括所有纤维的长度(即包括完整的和生产过程中折断，磨碎的)。宽度，一般指纤维中段的直径。纤维长度/纤维宽度的比值，称为长宽比。一般认为，长宽比大的纤维，成纸时单位面积中纤维之间相互交织的次数多，纤维分布细密，成纸强度高，特别是撕裂度、裂断长、耐折度等强度指标。但长宽比的评价标准有一定的片面性，原料纤维的绝对长度是最基本、最重要的形态指标，对纸张的裂断长、耐折度、撕裂度等指标有大的影响^[29]。对于纸张的挺度来说，一般短纤维比长纤维多时可以增加挺度。另外，纸浆中半纤维素及木素含量高时纸张的挺度会增加。

纤维的粗度，又称纤维的粗细度，即每 100m 长度的绝干纤维的质量(mg)，用 decigrex(dg)表示。纤维的粗度既与纤维长度有良好的对应关系，也与原料的密

度、纤维的细胞壁厚度及细胞腔大小、蒸煮程度等因素有关。纤维粗度是评价纸浆质量、预测纸浆在纸机上的适应性以及成纸印刷适应性的很好方法。一般来说,纤维粗度大于 30dg 的纸浆,造纸的纸页较粗糙,平滑度低;少于 10dg 者,造纸的纸页细腻,平滑度好。粗度大,纸页的松厚度增加,挺度增加,而裂断长、耐破度、撕裂度及耐折度则下降。

纤维的壁腔比(即细胞壁厚度 / 细胞腔直径的比值)是表征纤维柔软程度的一个重要指标。壁腔比小(即纤维的柔软性好)的纤维,成纸时纤维间的接触面积较大,结合力强,成纸的强度高,对于瓦楞原纸来说有利于提高其抗张强度。但是并非壁腔比越小越好。因为壁腔比太小的纤维,其本身的挺度太差,仍然会导致成纸的强度不高。反之,壁腔比大的纤维比较僵硬,成纸时纤维间的接触面积较小,结合力小,成纸的强度差,但是壁腔比大的纤维有利于提高成纸的挺度,对于瓦楞原纸的挺度来说是比较有利的。另外研究表明,壁腔比大小对成纸的耐破度指标的影响尤为显著。实际生产中,对壁腔比大的纸浆纤维,可以通过适当的打浆使纤维分丝帚化,从而提高纸浆纤维成纸时的结合能力,改善纸页的紧度和强度。对于本课题中所用的棉杆纤维浆料,其壁腔比应通过打浆等方式使其处于比较适宜状态,既有利于提高纤维挺度,又有利于提高纤维的结合强度,最终能够最大程度的提高成纸的环压强度。

1.2.2 纤维表面处理

纤维素类是人类赖以生存的最重要的可再生资源,造纸工业是人类大规模利用纤维素资源的最重要的体现。造纸就是将纤维通过氢键结合起来形成纸张的过程。纸张较差的耐水性,较低的强度是其固有的缺点,因此要改善纸张的强度,对纤维原料进行改性是比较有效的途径之一。纸浆纤维改性,从广义上说,制浆和漂白都属于纤维改性的范畴。狭义的纤维改性^[29],则主要是指通过纤维素上的羟基,特别是具有乙二醇结构的羟基的交联与接枝共聚反应,来达到改善纤维物理性质和化学性质的目的。笔者认为,事实上所谓纤维改性就是出于各种不同的目的,通过对纤维进行物理的或者化学的处理,赋予纤维某些特殊性质的过程或方法,比如改变纤维之间的结合程度、结合状态,改变纤维表面的亲水性和离子性等过程。纤维经过改性后,物理性质和化学性质都会有很大的改善。随着人们对纸张功能多样化要求的提高,原浆(未经纤维改性的浆)越来越不能适应抄造各种类型纸张的要求,纤维改性成为研究的热点。

目前对于我国来说,原料的短缺及其质量的下降是制浆造纸行业急待解决的问题。近年来造纸工作者及厂家通过开发新型造纸原料、添加新型助剂、改进传统造纸工艺等方法,来提高纸张的质量,以满足新的需求。纸张的强度要求是造纸专业的最直接要求,也是产品优劣的一个最直接体现。因此改善各类纸张产品的强度以适应市场需要成为广大造纸工作者及厂家的首要课题。

事实上,纸浆纤维本身的强度很大,纸张的强度差主要是因为纸页中存在薄弱连接,而纸页中存在的薄弱连接主要在于纤维间的键合,而不是纸浆纤维本身。因此加强纤维间键合,可改善纸页的结构性能,提高纸页的强度。结合本课题,因为所用纤维原料为棉杆及回收废纸箱,因此要使纸页强度达到预期效果,对原料纤维进行改性是其中比较重要的手段。本课题最终产品为瓦楞原纸,因此根据其使用性能,在纤维改性过程中主要侧重能够最终提高纸页的环压强度。由于考虑到瓦楞原纸的生产状况及其使用特性,附加值较低等特点,本课题所涉及的纤维改性只是常规改性的一个初步阶段,主要通过对所用原料中的部分纤维中加入树脂等交联剂共同反应,通过反应,使这部分纤维性能改善,表面形成氢键,结合强度提高。另外经过改性的纤维将会变得比较挺硬,混掺到整个纤维原料中,这部分经过改性的纤维会起到一个充当整体框架或者“骨架”的作用,从另一角度改善纸页的强度。另外,除了使用树脂交联剂之外,本实验还将通过使用实验室自制的瓦楞原纸环压强度增强剂对原料纤维在一定的条件下进行处理,以达到改善瓦楞原纸性能的目的。

虽然纸浆纤维改性技术有着广阔的应用前景,但就目前的进展情况来看,对反应过程中改性剂和纸浆纤维作用规律的认识还有待进一步提高。国外无论是对于纸浆纤维改性机理的基础性研究,还是应用性研究都十分活跃,而国内对有关的研究还没有引起足够的重视。由于纸浆纤维改性与添加合成助剂相比表现出许多优点,因此这方面的研究将会有突破性的进展。研究纸浆纤维改性的作用机理,有选择的运用不同的改性剂和改性方法,在不同的条件下跟纸浆纤维相互作用,并将其应用于实际生产中,这是目前急待解决的一个重要课题。这两方面的研究将会相互结合,互相促进,加快纸浆纤维改性方面的研究步伐。

尽管大部分纤维改性技术目前还没有应用到实际生产中去,但是不可否认这方面的研究蕴涵着巨大的市场潜力。纸浆的用途的多样化及纸产品的用途的多样化都在发展,同时纸的替代品的研究也在迅速发展,制浆造纸工业必须面对这个挑战。由于各方面的原因,纸浆纤维的改性会受到越来越多的关注^[30]。

1.3 表面施胶

表面施胶是指在纸或纸板的两面,以含一种或多种物质的水分散液,在特定的设备中进行施胶的一种方法。早期的表面施胶主要是做为浆内施胶的辅助处理手段来使用的,以期提高成纸的表面强度、改善平滑度、降低透气度等。随着造纸技术的进一步发展,表面施胶已作为一种独立的纸张处理技术而非内部施胶的辅助而存在。现代表面施胶剂是能够给予纸张新的表面特性的特殊化学品^[31-32]。一般来说,对纸张进行表面施胶是为了将纤维和填料结合在纸页表面上以改善纸

张的强度和挺度，尤其是改善其表面强度，减少掉毛、掉粉现象，得到较好的印刷适性。对纸板进行表面施胶的目的是增加强度和密封表面以控制涂布颜料的渗入。在生产过程中，表面施胶一般采用机内表面施胶，即在纸机干燥部适当位置装备表面施胶装置，使纸或纸板在未完全干燥时涂上一层施胶剂，再经干燥后使其表面形成一层胶膜，使表面的纤维固着于纸的表面，提高其表面性能。因此表面施胶在书写纸、印刷纸、包装纸方面往往比浆内施胶重要得多。对于含有较多非木材纤维的纸种来说，要获得较高的表面强度，印刷适性和纸页稳定性，必须采用表面施胶的方法，并选择较好的表面施胶剂，以提高纸张的质量^[33]。

1.3.1 国内外造纸用表面施胶剂的种类

表面施胶剂作大致可分为以下几大类：

(1) 阴离子高分子

- ① 苯乙烯-顺丁烯酸系共聚物（及其烷基金属盐、铵盐）
- ② 丙烯酸和丙烯酸衍生物的共聚物的碱金属盐
- ③ 苯乙烯-丙烯酸的共聚物

(2) 阴离子低分子

- ① 松香或妥尔油及邻苯二甲酸的醇酸树脂皂化物
- ② 石油树脂和松香的皂化物

(3) 阳离子苯乙烯系高分子

- ① 阳离子丙烯酸单体和苯乙烯的共聚物
- ② 苯乙烯系聚合物和石油树脂蜡的混合物

(4) 阳离子异氰酸酯系高分子

聚异氰酸酯和双羟脂肪族化合物及含双羟的3级氮化合物。

上述中，目前苯乙烯和丙烯酸单体或顺丁烯二酸酐共聚物以及顺丁烯二酸酐化石油树脂改性醇酸树脂以阴离子型为主。

(5) 蜡乳液

它与上述的不同，不溶解于水，赋予纸张防水性和抗水性。但是这种情况并不形成连续的膜，而是由于纤维被蜡的微小颗粒所覆盖，对水的接触角变大。

(6) 其它

其它物质虽没有成膜性，但是与纤维进行化学性反应，赋予防水性。譬如硬脂酸盐化铬络合物、铬-氟化合物、乙烯酮二聚体及硅树脂等。

表面施胶剂的种类越来越多，其选择和应用是十分重要的。目前我国常用的表面施胶剂是氧化淀粉、磷酸酯淀粉、聚乙烯醇、石蜡、硅酮树脂、丙烯酸酯及其共聚物、苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物等。近几年，国外在造纸过程中，极力降低内施胶剂的用量，而将施胶不足部分由表面施胶剂加以弥补的应用已愈来愈普遍。以日本为例，其代表性的表面施胶剂为：苯乙烯-马来酸，苯乙烯-丙烯酸和

链烯-马来酸等共聚物的碱金属盐已作为新一代的表面施胶剂在被推广使用。

1.3.2 表面施胶剂的优点

(1) 上胶成本低, 在使用内部施胶剂有限制时, 可利用表面施胶加强施胶效果。

(2) 减轻用内部施胶剂引起的纸的强度的下降, 降低正反差, 提高纸的表面性能如平滑度、印刷适性等。

(3) 通过对纸张表面处理, 在降低纸张定量的情况下能赋予纸张相当的物理强度, 对于国际上要求的瓦楞原纸向低定量、高强度、全规格方向发展是一个很好的启发。

1.3.3 国内外常用表面施胶剂的特点

在生产过程中, 从成本及增强效果两方面综合考虑, 最常用的表面施胶剂基本上可概括为以下四类:

(1) 氧化淀粉等淀粉类

由于天然的未改性淀粉溶液粘度过高, 所以, 一般采用降低粘度的改性淀粉。用于表面施胶的氧化淀粉价格低, 但是由于分子之间的凝聚能量小, 因而, 成膜性不太好, 不能在纸张表面形成完整连续的膜^[34]。因此为达到特定的目的, 一般要与高价的动物性胶、甲基纤维素、CMC、PVA、蜡乳胶、树脂聚合物等混合使用。但是, 即使采用成膜性高的药品, 也一般形成不均匀的膜。氧化淀粉的渗透性较好, 渗透到纸中, 具有提高耐破度和包括内部施胶度在内的内部性质。另外, 由于粘度低, 作业性就好, 具有赋予纸张平滑性的填充效果和增量效果这样的优点。

(2) 聚丙烯酰胺(PAM)

它比淀粉成膜性高, 且膜的强度也高。通常在淀粉中配比 20%—30% 来用。对于提高表面强度特别有效。

(3) 聚乙烯醇(PVA)

与氧化淀粉及 PAM 相比, PVA 的膜强度更高, 其溶解度和成膜性取决于分子中醋酸盐基被羟基所置换的程度。PVA 是皂化醋酸乙烯后制成, 置换度变动幅度大。在造纸中, PVA 主要采用完全皂化物。PVA 粘度变动范围大, 混合硼砂, 可以抑制其渗透程度。PVA 的粘结力是淀粉的几倍, 因此, 用少量的涂布量即能得到同等的表面强度。在淀粉中, 通常也是配比 20%—30% 来使用。但是 PVA 溶解比较困难, 泡沫多, 易结皮, 有可能带来斑点等纸病。最近, 出现加入羟基的改性聚乙烯醇。据说, 它是同纸中明矾的铝离子反应, 提高层间强度和表面强度。

(4) 羧甲基纤维素钠(CMC)^[35]

CMC 具有优秀的成膜性及整膜转移性能, 通过表面施胶后, 能在纸或纸板的

表面形成很好的封闭性及抗油性。另外，CMC是一种分散剂，它能将其复配使用的颜料微粒或其它胶体微粒充分分散开，使整个胶料或涂料物系形成一个稳定均一的体系，从而获得良好的使用效果。

1.3.4 表面施胶剂的作用机理

表面施胶剂大多数是由对水有抵抗性的疏水基和对浆有亲和性的亲水基构成。疏水基有苯乙烯、 α -烯烃等；亲水基有含有羧基（阴离子性）的马来酸、丙烯酸等以及含有氨基（阳离子性）的二甲基氨基丙烯酸酯等。

根据表面施胶剂的结构特点，其表面施胶效果的产生机理大致可推断如下：阴离子系的表面施胶剂是被纸层内的硫酸铝或者是阳离子性聚合物带有阳离子性活化了的部位吸附（如图 1.4 所示）^[36]。

阳离子系的表面施胶剂则与纸层内的阴离子部分即纸浆纤维本身吸附，由阴离子/阳离子结合而疏水性化同时，发生施胶剂疏水基配向，因而表现出施胶性（如图 1.5 所示）。

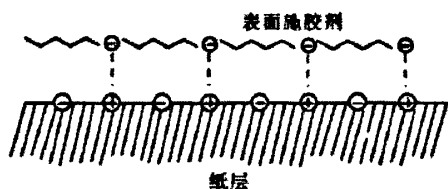


图 1.4 阴离子表面施胶剂
吸附在纸页上的模型

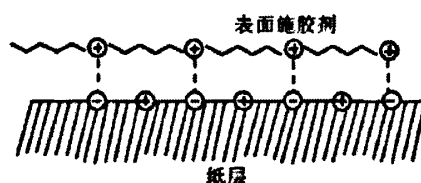


图 1.5 阳离子表面施胶剂
吸附在纸页上的模型

一般地，阴离子系的表面施胶剂/纸中的硫酸铝的组合要产生最佳施胶效果，这是由于表面施胶剂的羧基铝盐化，因而产生的疏水性较大。

由前述的效果产生机理来看，和硫酸铝反应产生疏水基的酸性纸的生产中，即使较多地存在作为亲水基的羧基，施胶效果也是较好的，而对中性纸，过多的羧基会阻碍施胶性。理想的是有和纸浆吸附所必要的最小限度的亲水基和较强的疏水基这样的构成，实际上还必须考虑在涂布液的PH值变动时，还能保持水可溶性的亲水基和疏水基的平衡，各种变性的加工是必要的。

1.3.5 表面施胶的方法

表面施胶主要采用施胶压榨涂布药品，但是，厚纸情况有用喷雾和气泡添加的方法及用压光机添加的方法等。

(1) 用施胶压榨的方法

这是最为传统普遍的方法，通过压辊的压力作用使施胶剂涂布到纸的两面，同时把多余的施胶液从表面去除，干燥后淀粉基本留在纸张表面。根据车速及胶

槽深度计算,施胶液和纸的接触时间极短,大约 0.05s-0.1s,这么短的时间内,纸页的吸胶量少。施胶压榨时压辊的结构、状态、纸页进入压榨的方法及干燥条件等对施胶液的吸液量和涂布的均匀性影响很大。为了驱除纸张吸自施胶液的水分,施胶压榨工序后的干燥工序也是必要的。因为干燥能力有限制,所以,作业时必须很好地控制施胶液的浓度和纸页挂胶量。

(2) 采用施胶槽的方法^[37]

这是使纸张浸渍在盛有施胶剂的胶槽中的施胶方法。此方法能够延长纸页与胶液的接触时间。但除了特别需要增加涂布量的特殊情况外,一般不太使用施胶槽的方法。虽然施胶槽方法使用比较早,然而,由于其运行和控制不太方便,现在基本上都已被施胶压榨所取代。

(3) 机外施胶的方法^[38]

机外施胶方法与上述两种情况不同,这是将施胶槽和干燥器是分开的。此方法只用于浸渍纸和湿润包装纸等特殊用途的纸张的施胶。经过施胶处理后即便纸页中留有水分也照样可以卷取,在施胶液均匀地渗透后再送到干燥器。

(4) 采取喷雾添加的方法

这是在纸机流浆箱唇板和网上水线之间或湿部压榨后不远处单面或双面喷雾添加的方法,通过喷雾处理的纸张经过干燥工序时,在纤维和填料之间形成粘结薄膜。这种方法也用于多层抄造的瓦楞纸机。

(5) 采用平滑压榨添加的方法

这是将淀粉完全浸透到湿纸的内部的施胶方法。有时根据情况先把起泡的淀粉溶液添加到湿纸的面层,然后,在平滑压榨处再把淀粉溶液添加到底层。

(6) 采用门辊式施胶压榨方式添加

这是一种能大量地、高精确地涂布高粘度淀粉的方法。作业时纸张不通过施胶液层,而是通过压区,将各上料辊上计量并转移的淀粉膜层转移到纸张表面。供给施胶液是门辊之间的压区,所以此方法可使纸页两面涂布不同种类的表面施胶剂。

(7) 特殊表面施胶装置

有些涂布机被用作机内或机外施胶,譬如比尔刮刀涂布机和双刮刀涂布机等。

(8) 压光机施胶

这是只用于纸板这种高定量纸的施胶方法。一般,用压光机进行施胶后,进入压光机组的厚纸板持有相当高的潜热,因此,不需要附加干燥。压光机施胶是纸板制造的最后工序,它作为可以控制纸板表面特性的最后机会对后序工艺的影响是十分重要的。

1.3.6 影响表面施胶的因素

影响表面施胶的因素很多,如何控制使胶液均匀地涂布在纸页的表面,纸页

本身的性质和施胶剂的特性是关键。

(1) 纸页的性质

多孔性是纸的最基本性质之一，且影响着纸的其它所有性质。用水和石蜡对比测定纸的孔隙率来考察孔隙率与表面处理的关系如表1.5所示。用水时通常比用石蜡时的测定值大。说明水容易浸到纤维微囊间隙中，而大分子无极性的石蜡比较困难。再者，纤维间主要是氢键结合，用水系表面处理剂时，纤维间氢键的一部分被水破坏，由处理剂的氢键结合力产生纤维—处理剂—纤维间的重新结合。非水系处理剂则不破坏纤维间的结合。

表1.5 纸的孔隙率

	涂布纸	高级纸	低档纸
水	0.412	0.507	0.658
液态石蜡	0.385	0.500	0.649

另外，纸页的多孔性对表面施胶剂的渗透状态也是及其重要的。例如，使用相同的表面施胶剂，溶液状态的和乳液状态的相比，施胶效果有很大差异。溶液状态的施胶剂相比而言具有许多优点，这可能是施胶剂的粒子直径影响其渗透性，而渗透性的差别又较大程度的影响施胶效果。下面就纸页的基本性质对表面施胶的影响作一初步讨论。

①纸页的水分

通常，对于进入施胶压榨的纸张来说有一个最佳水分值。但是，这个最佳水分值在见解上有分歧，范围很大，4%-8%。经施胶压榨的纸页含水量大约为30%-35%，也就是说在干燥工序中大约需排出25%的水分。因此表面施胶的能耗问题是很严重的。从生产成本及施胶的均匀性来考虑，必须合理的调整纸页进入施胶压榨的水分值。

②浆内施胶

浆内施胶对表面施胶过程中施胶液的吸收量有很大的影响。其影响因所抄造的纸张种类而不同。对胶版纸，将表面施胶剂留着于纸张表面的同时，会增加纤维之间的结合。因此，使其浸透到内部是关键。

③定量

一般，纸页的定量与表面施胶剂的吸液量和对纸页内部的渗透情况与无关。

④纸页密度与平滑度

纸页密度高，则紧度也高，空隙率就低。因此，表面施胶过程中吸液量减少。另外，表面施胶前的原纸，应尽可能平滑，否则影响挂胶量。

(2) 施胶剂的性质

对于表面施胶剂本身而言,影响表面施胶效果的关键是其表面张力、湿润性质和粘度。另外,施胶浓度以及施胶过程中与纸页的接触时间也对施胶效果影响很大。粘度的大小直接影响施胶剂的渗透情况,渗透与粘度的平方根成正比。另外,施胶剂的浓度及使用温度也会对其粘度产生直接的影响。比如,施胶剂浓度高,则表面施胶效果较好。但是,如果浓度过高,则纸张难以干燥。再者,施胶剂的成膜性与其分子结构也对施胶效果有一定的影响。

(3) 其他

除了上述两大方面的影响因素之外,后序工艺中的干燥与压光过程也会对表面施胶效果产生影响。如果干燥条件不恰当,则表面的膜会起毛或发生斑点状剥离。如果急剧干燥,则表面的膜会出现裂纹和格子纹。如果过分压光,则表面的膜会断裂,不连续地渗入纸中。再者,表面施胶剂所形成的膜有时会脱落。

1.3.7 表面施胶存在的问题

随着非木材浆的广泛利用和对纸张强度要求的提高,表面施胶的方法已经广泛应用到各种纸张的生产中。在实际生产中,表面施胶的方法主要存在以下方面的问题。

(1) 对整体经济成本的影响。表面施胶之后纸页中水分的去除会增加能耗成本。因此,对纸厂而言,首先必须详细预算施胶压榨后纸页中水分的干燥成本。

(2) 虽然表面施胶的方法已有相当长的使用历史,但是对于施胶过程中纸与表面施胶剂的相互作用、纸中的药品及液体移动的过程尚未彻底搞清楚。

(3) 采取高浓涂布是一种趋势,可提高纸张表面光泽和平滑性。然而,高速印刷时涂布层的动态过程也是作为复合材料的纸张触及流变学的新领域。

(4) 当前浆内施胶和表面施胶混合使用是主流。但是如用表面施胶能获得所希望的施胶度,就可不需要浆内施胶。在使用中当内部特性不太重要的情况,可以只用表面施胶剂。那么,如果用表面施胶剂也能控制内部的渗透性,最终就可能不需要浆内施胶处理。

(5) 对于一些特殊用途的纸张,往往在施胶过程中混合多种辅助药品。在这种情况下,表面施胶剂与其它药品之间的相溶性则成为主要问题。

(6) 对于表面施胶效果的理论尚需进一步探讨。施胶过程中对施胶剂的添加量、最终挂胶量及施胶剂在纸页中的分布等方面的预测及控制实属难点。

1.3.8 表面施胶与瓦楞原纸性能的关系

近年来,瓦楞原纸的生产为了降低成本,增加了非木材浆及废纸的利用。因此对于改善瓦楞原纸的物理强度的相应措施也变得重要起来。为了赋予纸张相当的表面强度,表面施胶方法变得比较重要。对于纸板,为了提高印刷适性和制盒适性,挺度和层间剥离强度特别重要。往往采取层间喷加淀粉的手段进行表面施胶。进而,相对于瓦楞原纸来说,则要提高挺度。因此对其进行表面施胶处理也

是非常有效的。国外的瓦楞原纸生产过程已有不少添加了表面施胶工序，而国内目前在瓦楞原纸的生产方面尚无实行大规模的表面施胶处理。主要是因为瓦楞原纸的附加值较低，国人普遍没有转变思想。

对于瓦楞原纸来说，一般不需要浆内施胶，高档瓦楞纸应考虑表面施胶。通过表面施胶，能够在瓦楞原纸的表面形成一个施胶膜层，提高纸的挺度，产生一个“三明治效应”效应，进而改善瓦楞原纸的环压强度。瓦楞原纸要求施胶剂高粘度、中/高浓度。高粘度可限制纸页对胶的吸收，有助于成膜作用。另外，通过表面施胶剂、交联剂以及抗水剂等的加入来提高瓦楞纸耐水防潮的特性。

1.4 论文研究的目的和意义

本课题针对国内生产瓦楞原纸普遍环压强度较低的现状，采用表面施胶及纤维表面处理等改善瓦楞原纸环压强度的方法值得研究。由于瓦楞原纸的附加值较低，因此从成本上考虑，国内目前尚无纸厂对瓦楞原纸进行表面施胶等改善措施的实施。本课题力求从成本及应用效果两方面综合考虑，使瓦楞原纸的生产质量及使用性能有一个质的提高，特别是通过表面施胶的方法改善瓦楞原纸的环压强度、挺度及抗水性等方面。

第2章 表面处理对瓦楞原纸强度的影响

2.1 引言

在包装行业迅速发展的今天，瓦楞纸箱作为一种使用非常普遍的包装材料，逐渐显示出其优越性：瓦楞纸箱可代木、代塑，可回收利用，是绿色包装材料，故而在现今的环保型社会中受到青睐，具有良好的发展前景^[39]。随着商品市场的发展，纸箱包装数量逐年递增，瓦楞纸箱在商品包装中的地位不断上升。为了追求自身的质量与运送的方便性，必然引发市场对纸箱高强度低定量的需求。因此，我国瓦楞纸箱业的发展趋势是要求其能承受更大的负荷；瓦楞纸箱种类要求更多；所用瓦楞原纸应向高强度、低定量发展；对纸箱的印刷精美度要求更高。

瓦楞纸板需要有良好的环压强度、抗弯挺度和松厚度等综合性能，以便起到保护商品的功能。相对于瓦楞原纸来说，横向环压强度是表示其实际应用性能的关键质量参数^[40]。

根据瓦楞纸箱的使用性能，瓦楞纸箱在使用过程中会长时间地承受很大的压缩负荷，压缩负荷容易造成侧板受力弯成弓形，使负荷集中在纸箱的拐角上。因此，纸板的挺度及其抗边压强度（ECT）对抵抗在拐角处的集中负荷是非常重要的，ECT可定性的表示如下：

$$ECT=2L+DM$$

式 (2.1)

式中 L 和 M 分别为箱纸板和瓦楞原纸的抗边压强度（STFI 法），D 为拉力因子（即一定纸板长度的瓦楞原纸长度）。由此可见，要提高瓦楞纸箱的强度须尽量优化瓦楞原纸的环压强度和箱板纸的抗边压强度。

从我国瓦楞原纸的质量标准可以看出，依据横向环压指数的高低，瓦楞原纸分为 A、B、C、D 四个等级^[41]。我国森林资源非常缺乏，造纸大量使用非木材纤维。瓦楞原纸因其附加值低，生产原料基本上都是废纸和简单处理的草浆。而对于废纸，质量好的国废一般被用于生产挂面箱纸板，进口废纸因其价格高不愿用于像瓦楞原纸这样低档产品的生产上。如果以比较差的国废为原料抄造出来的瓦楞原纸质量指标较差，只能达到 C、D 两个等级^[42]，无法满足高、中档瓦楞纸箱生产的需求，形成了高强瓦楞原纸的大量进口，进口又冲击了国内瓦楞原纸的生产，为了摆脱这种困境，造纸及造纸化学品的广大工作者对如何提高国内瓦楞原纸的环压强度作了大量的研究开发，取得了可喜的成绩。

本章内容仅就通过对瓦楞原纸进行表面施胶处理来改善瓦楞原纸的表面强度。主要以实验室现有的国内外各种表面施胶剂及瓦楞原纸为基础，通过对表面施胶剂的选用及合理的搭配，控制涂布浓度、温度、涂布量，探索最佳的表面施

胶条件。通过对施胶后瓦楞原纸的环压、抗张、挺度等物理指标的测定来选择使用效果最佳的表面施胶剂。以使用效果最佳者与挺硬剂、抗水剂等复配使用，进一步提高瓦楞原纸的环压强度，以期满足人们在日常生活中对其使用效果的要求。

2.2 表面施胶剂的种类与特点

在生产过程中，从成本及增强效果两方面综合考虑，最常用的表面施胶剂基本上可概括为以下四类：

(1) 氧化淀粉等淀粉类

由于天然的未改性淀粉溶液粘度过高，所以，一般采用降低粘度的改性淀粉。用于表面施胶的氧化淀粉价格低，但是由于分子之间的凝聚能量小，因而，成膜性不太好，不能在纸张表面形成完整连续的膜。因此为达到特定的目的，一般要与高价的动物性胶、甲基纤维素、CMC、PVA、蜡乳胶、树脂聚合物等混合使用。但是，即使采用成膜性高的药品，也一般形成不均匀的膜。氧化淀粉的渗透性较好，渗透到纸中，具有提高耐破度和包括内部施胶度在内的内部性质。另外，由于粘度低，作业性就好，具有赋予纸张平滑性的填充效果和增量效果这样的优点。

(2) 聚丙烯酰胺(PAM)

它比淀粉成膜性高，且膜的强度也高。通常在淀粉中配比20%—30%来用。对于提高表面强度特别有效。

(3) 聚乙烯醇(PVA)

与氧化淀粉及PAM相比，PVA的膜强度更高，其溶解度和成膜性取决于分子中醋酸盐基被羟基所置换的程度。PVA是皂化醋酸乙烯后制成，置换度变动幅度大。在造纸中，PVA主要采用完全皂化物。PVA粘度变动范围大，混合硼砂，可以抑制其渗透程度。PVA的粘结力是淀粉的几倍，因此，用少量的涂布量即能得到同等的表面强度。在淀粉中，通常也是配比20%-30%来使用。但是PVA溶解比较困难，泡沫多，易结皮，有可能带来斑点等纸病。最近，出现加入羟基的改性聚乙烯醇。据说，它是同纸中明矾的铝离子反应，提高层间强度和表面强度。

(4) 羧甲基纤维素钠(CMC)

CMC具有优秀的成膜性及整膜转移性能，通过表面施胶后，能在纸或纸板的表面形成很好的封闭性及抗油性。另外，CMC是一种分散剂，它能将与其复配使用的颜料微粒或其它胶体微粒充分分散开，使整个胶料或涂料物系形成一个稳定均一的体系，从而获得良好的使用效果。

2.3 实验部分

2.3.1 实验原料与仪器

(1) 实验原料

①SUK- I 纸张表面施胶剂：取自日照清大联创高新技术有限公司，土黄色乳液，弱阳离子性，固含 24.21%，粘度 $\leq 100\text{mPa}\cdot\text{s}$ ， $\text{pH}=3.3$ 。

②氧化淀粉(OST)：取自广西明阳淀粉化工股份有限公司，为木薯变性淀粉，阴离子性，水分 $\leq 14\%$ ，白度 $\geq 88\%$ ISO， pH 值：6-8，粘度：6%浓度下，3.5-4.5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

③磷酸酯淀粉(PST)：取自江西东永淀粉化工有限公司，两性淀粉，水分 $\leq 14\%$ ，白度 $\geq 80\%$ ，粘度：6%浓度下，1.0-1.5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

④聚乙烯醇(PVA)：取自云南云维股份有限公司，粘度 $\leq 7.0\text{cm}\cdot\text{Pa}$ (4%)，纯度 $\geq 87\%$ ，醇解度为 $99.8\pm 0.2\%$ ， pH 值：7-9，水分 $\leq 8\%$ 。

⑤抗水剂：实验室自制产品，乳液。

⑥实验室自制表面施胶剂

(2) 实验仪器

纸张涂布试验机(英国 Messmer)；

NDJ-8S 型数量粘度计(上海)；

电子天平：AE200, METTLER；

PHS-25 型酸度计(上海精科雷磁)；

ZL-100A 纸与纸板抗张试验机；

YQ-Z-40 型电子式压缩实验仪；

压缩实验仪专用取样刀(152 \times 12.7mm)；

YQ-Z-1 型纸张挺度测定仪；

仪表恒温水浴锅；

DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱

(3) 原纸

瓦楞原纸：取自临清某厂，定量为 $143.73\text{g}/\text{m}^2$

2.3.2 实验分析方法

(1) 实验方法

将实验室现有的几种表面施胶剂按照不同的施胶浓度、不同的施胶量及不同的施胶温度分别对两种瓦楞原纸进行施胶处理，通过对施胶效果及成本等综合方面的考虑，选择施胶效果较佳的施胶条件以改善瓦楞原纸的表面强度。

①淀粉糊化方法

取淀粉 50g，用水溶解后倒入烧杯中，然后加水至 500g，开动恒温水浴锅进行搅拌加热，观察温度变化，当温度升至 $95\pm 2^\circ\text{C}$ 时，改为保温阶段。保温 20~

30min 后停止加热,继续搅拌使之降温到 60~70°C 即可得到浓度为 10%的淀粉胶液。可根据需要稀释到不同浓度的淀粉溶液使用,稀释时要保持溶液温度在 60°C 以上。

②PVA 溶解方法

称取 50gPVA 用蒸馏水浸泡 2 个小时,然后把蒸馏水倒掉,再加蒸馏水到 500g 后装入烧杯中,进行搅拌加热,在温度升到 95°C 保温 1h,然后过滤得到浓度 10%的 PVA 溶液。使用时可以根据需要稀释到不同浓度,稀释时要保持溶液温度在 60°C 以上。

③施胶过程

a. 将上述几种表面施胶剂分别配成 2%、4%、6%、8%、10%的浓度,在纸张涂布试验机上对瓦楞原纸进行涂布实验。

b. 通过改变涂布机的运行速度来大致调节挂胶量。

c. 通过仪表恒温水浴锅恒温加热来调节施胶温度。

由于刮棒施胶的结果致使挂胶量太大,因此本实验通过摸索探讨之后使用刮刀涂布。

④干燥过程

经过纸张涂布试验机施涂的纸页通过红外干燥区然后在 105°C 下进行红外干燥 4~5min。

(2) 纸张物理指标测定方法

试样经恒温恒湿处理 24 小时后,按国家标准方法测量纸张强度性能指标^[43]。

①环压强度指数的测定

瓦楞原纸的环压强度是指一定尺寸的环形试样在一定的加压速度下边缘受压,当压力增大至样品压溃时所能承受的最大压缩力^[44]。GB/T 2679.8-1995 规定了纸和纸板环压强度的测量方法。

a. 测试步骤:沿试样的纵向用专用切纸刀冲切宽 (12.70 ± 0.1) mm、长 (152.0 ± 0.2) mm 的试样各三条;把试样插入试样座,并确保插到底部;将装好的试样座放在下压板的中心位置上,并使试样两端的接口朝向操作者;开动仪器,使上压板向下移动,直至试样被压溃;读数记录。

b. 数据处理及计算^[45]

(i) 环压强度

试样的环压强度按下式计算: $R = \frac{F}{152}$

式中 R——环压强度, kN/m

F——压溃试样力的平均值, N

152——试样长度, mm

(ii) 环压强度指数

环压强度指数按下式计算： $R_d = \frac{1000R}{g}$

式中 R_d ——环压强度指数，N.m/g

R ——环压强度，kN/m

g ——试样的定量，g/m²

结果精确至 0.1 N.m/g

② 挺度的测定

GB/T2679.3-1996 规定了纸和纸板挺度的测定方法，即将试样切成长 70mm，宽 38mm±0.2mm 的长方形（与试样长向一致的方向为测试方向），弯曲一端夹紧的规定尺寸的试样至 15 度角时的力或力矩。以 mN（弯曲力）或 mN.m（弯曲力矩）表示。

③ 抗张指数（tensile index）、裂断长（breaking length）的测定

抗张强度（tensile strength）是指在规定的条件下，纸或纸板所能承受的最大张力，即测定试样承受纵向负荷而断裂时的最大负荷。GB/T12914-1991 规定了纸和纸板抗张强度的测定方法。数据处理及计算如下^[46]：

a. 抗张强度

抗张强度按下列公式计算： $S = \frac{\bar{F}}{L_w}$

式中 S ——抗张强度，N/m

\bar{F} ——平均抗张力，N

L_w ——试验纸张的宽度，mm

b. 裂断长

裂断长按下式计算： $L_B = \frac{1}{9.8} \times \frac{S}{g} \times 10^3$

式中 L_B ——裂断长，km

S ——抗张强度，kN/m

g ——定量，g/m²

c. 抗张指数

抗张指数按下式计算： $Y = \frac{S}{g} \times 10^3$ 或 $Y = \frac{\bar{F}}{L_w \cdot g} \times 10^3$

式中 Y ——抗张指数，N.m/g

S ——抗张强度, kN/m

g ——试样的定量, g/m^2

\bar{F} ——平均抗张力, N

L_w ——试验纸张的宽度, mm

取两位有效数字。

2.4 结果与讨论

2.4.1 施胶浓度对瓦楞原纸强度性能的影响

施胶剂的浓度对施胶过程的操作性能和纸张强度性能都有很大的影响。施胶剂浓度低, 有利于施胶操作, 操作可调性较大, 施胶均匀性便于提高, 但是浓度低, 一些低档瓦楞原纸由于纤维短、强度低, 吸湿后纸面过渡润胀变形; 另外, 低浓施胶所带入纸页的水分过多, 在后续的干燥过程增加能耗。如果施胶剂浓度提高, 则施胶后纸面变形量小, 生产过程中断纸的机会也少。

(1) 不同表面施胶剂单独施胶对瓦楞原纸强度性能的影响

本小节采用淀粉类施胶剂(包括氧化淀粉和磷酸酯淀粉两种)、PVA、SUK-I 纸张表面增强剂、实验室自制表面施胶剂分别对瓦楞原纸进行表面施胶处理, 探讨不同施胶浓度对瓦楞原纸强度性能的影响。各施胶剂分别配成 2%、4%、6%、8%、10% 的浓度对原纸进行施胶, 由于挂胶量的测定没有专门的控制仪器, 各工艺条件下的挂胶量只能控制在大体一致的情况下。其中本实验中上胶温度为 60°C , 挂胶量控制在 4.71 g/m^2 - 5.46 g/m^2 之间。实验结果如图 2.1、2.2、2.5、2.6、2.7。

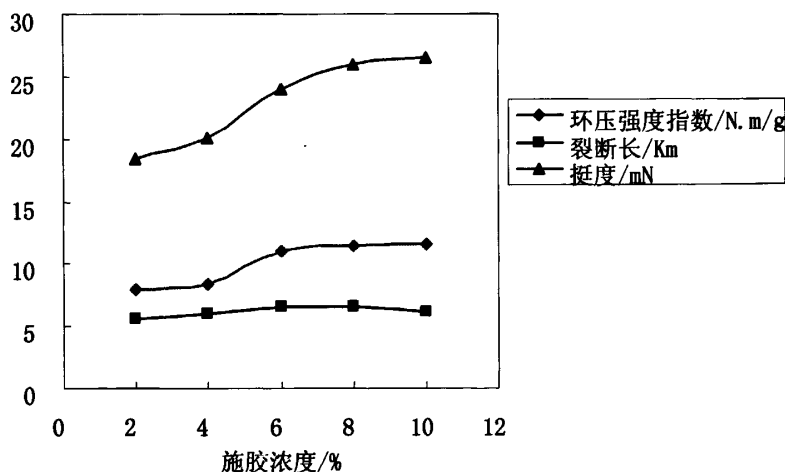


图 2.1 氧化淀粉不同浓度施胶结果

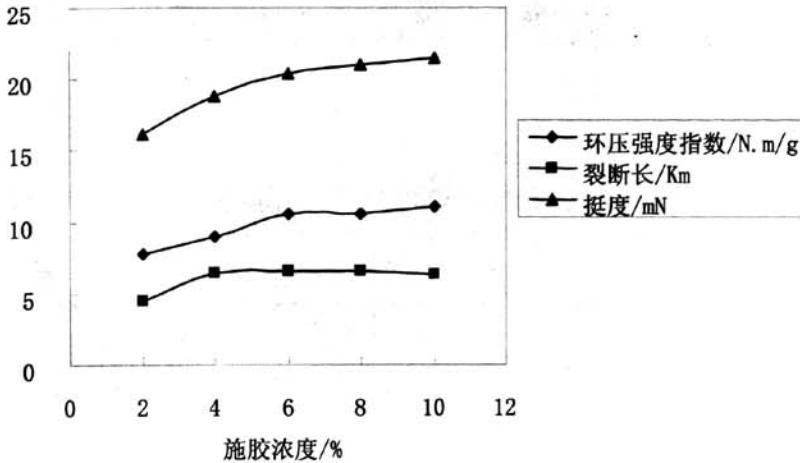
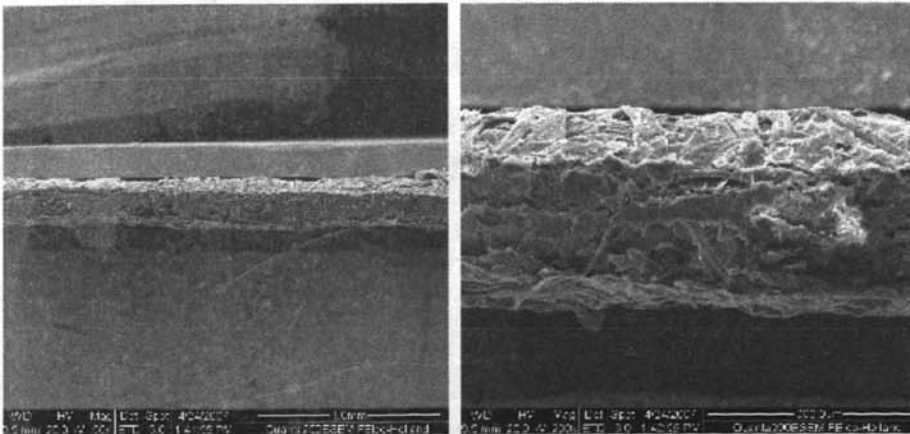


图 2.2 磷酸酯淀粉不同浓度施胶效果

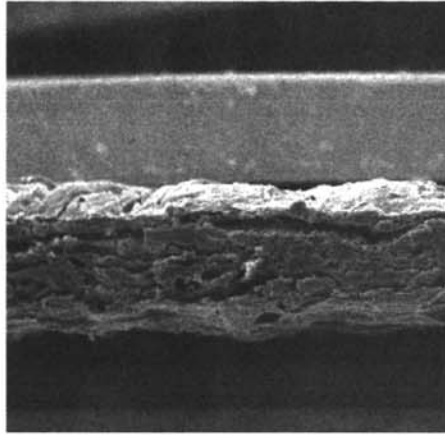
由图 2.1、2.2 可知，在挂胶量大致相同的情况下，使用氧化淀粉和磷酸酯淀粉单独施胶时，纸张的环压强度指数、裂断长、挺度都是随着施胶浓度的增加而增加的。

由图 2.1 可以看出，使用氧化淀粉施胶，挺度随着施胶剂浓度的增加而增长的趋势最明显，环压强度指数也是有一定的增长趋势，而裂断长的增加不是很明显。亦即施胶剂浓度对挺度的影响程度高于对其他两个强度指标得影响。这种情况可能是因为本实验是在施胶量一定的情况下进行的，环压强度及裂断长的变化不是很大；而对于挺度来说，其与成纸的刚性有很大的关系，对原纸进行施胶的同时，也使纸张具有了一个极其形象的“三明治”结构，相当于原纸被两层“钢板”夹在中间。施胶剂浓度越高，这种结构状态就越明显，因此纸张在此状态下刚度会明显提高，进而使纸的挺度有了显著的提高。这种现象也可以由图 2.3 中使用 OST 施胶后纸张截面的 SEM 照片中明显看出。



放大倍数 50×

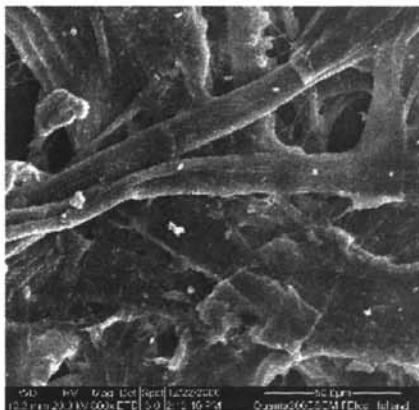
放大倍数 200×



放大倍数 100×

图 2.3 使用 OST 施胶后纸张断面 SEM 照片

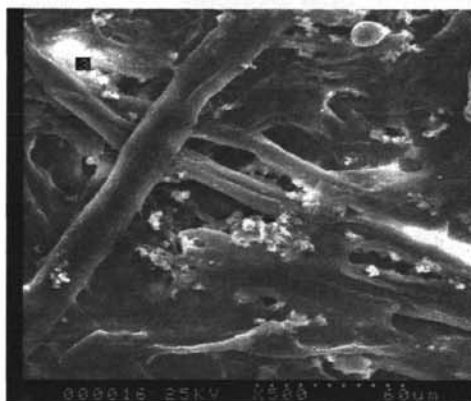
由图 2.2 可以看出,使用磷酸酯淀粉进行单独施胶,各强度指标与氧化淀粉单独施胶时变化规律大致相同。但是两者对比可以看出,OST 施胶时,浓度为 6% 左右环压强度指数出现了较大值,而 PST 施胶时则 4% 左右的浓度时环压强度指数既已出现较为明显的提高。这种情况主要是因为氧化淀粉是通过“架桥”及氢键的作用跟纤维结合的。OST 表面含有大量的羟基、羧基等亲水基团,为亲水性物质,随着涂布浓度的提高,大量淀粉不能与纸张纤维之间形成氢键结合,而是滞留在纸张表面形成一层没有跟纸张纤维结合的淀粉膜,正是由于这层淀粉膜的保护,使纸张强度指标上升。对于磷酸酯淀粉来说,由于它属于两性淀粉,其上面的正、负电荷可以分别与纸张纤维的负电荷和 Al^{3+} 相吸引,提高了纤维结合力,使裂断长有了明显上升,进而环压强度指数也提高。当施胶浓度提高时,磷酸酯淀粉施胶的纸张明显不如氧化淀粉单独施胶时的纸张。这是因为当浓度增加以后,使用 PST 施胶的纸张由于其亲水性,易吸潮,导致了纸张强度指标的降低^[47]。图 2.4 为原纸、OST 及 PST 单独施胶后纸张表面 SEM 照片的比较。



瓦楞原纸 800×



氧化淀粉施胶 800×



磷酸酯淀粉施胶 500×

图 2.4 使用氧化淀粉、磷酸酯淀粉施胶后纸张 SEM 照片比较

由图 2.4 可以看出，在两者的挂胶量大致相同的情况下，使用磷酸酯淀粉施胶后纸张表面的成膜性能不如氧化淀粉，这是因为磷酸酯淀粉是变性淀粉中使用较多的一种，它是由原淀粉经酸解、加温氧化，以及与磷酸盐发生酯化反应而生成的一种淀粉衍生物。由于磷酸酯淀粉在制造过程中大分子链断裂，使聚合度降低，改善了胶液的流动性、热稳定性、渗透性和粘着力^[48]，在相同的挂胶量下，大量淀粉渗入纸张内部，在纸张表面成膜的淀粉量减少，膜层不均匀。

PVA 是一种比较常用的表面施胶剂，以 PVA 为表面施胶剂，不同施胶浓度对纸张强度性能的影响如图 2.5 所示。

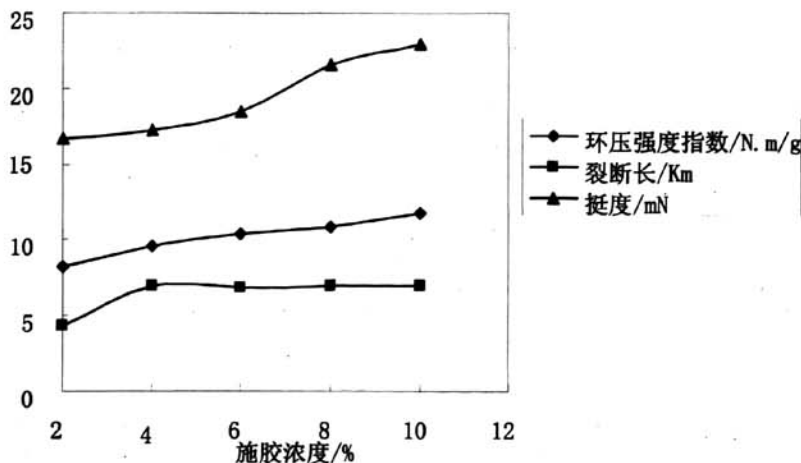


图 2.5 PVA 施胶浓度对纸张强度性能的影响

由图 2.5 可以看出，随着施胶剂浓度的增加，纸张的强度指标均有不同程度的提高。环压强度指数呈现比较平稳的增长。裂断长在低浓时增长趋势较明显，随着浓度增加，其增长较缓慢。对于挺度，增长趋势恰好与裂断长的增长趋势相

反。低浓时挺度增长较平缓,随着浓度的增加,挺度增长较快。这可能是因为 PVA 含有大量的极性羟基^[49],能与纸浆纤维以氢键形成相结合,而在纸张干燥过程中 PVA 纤维能溶解成半溶体,在纸张纤维之间形成有效的粘结,故能大幅度提高纸张的强度。浓度低时,氢键结合力作用的影响较大,故裂断长的增长表现的较为明显。随着加入量的增加,粘结增强作用逐渐明显,此时对于纸张的刚度及挺度有较为明显的改善^[50]。对于环压强度的影响,则是上述两者影响因素综合作用的结果。

SAE 是苯乙烯-丙烯酸酯类合成聚合物胶乳,现在生产上的趋势是使用合成聚合物表面施胶剂配合淀粉类进行表面施胶^[51]。本实验所用 SUK-I 型表面施胶剂即属于此类合成聚合物表面施胶剂。其实验结果如图 2.6 所示。

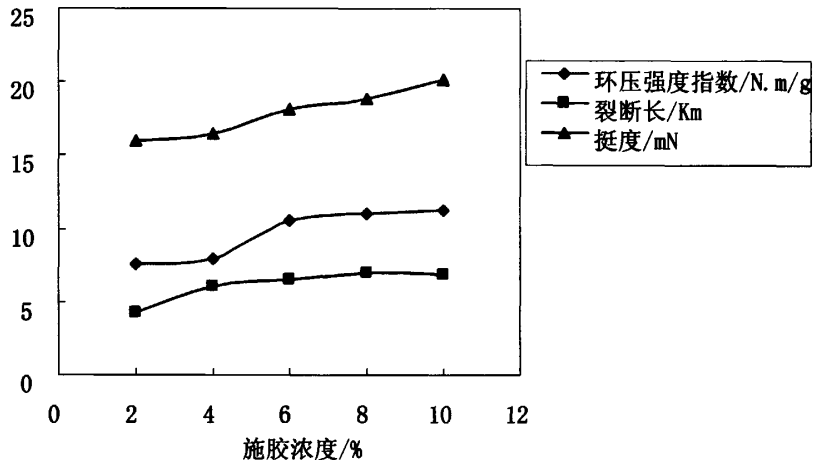


图 2.6 SUK-1 施胶浓度对纸张强度的影响

通过图 2.6 可以看出,表面施胶以后,纸张的各强度指标均有提高,仅有裂断长在 10%时略有下降。因为 SAE 类分子含有多功能活性基团,与纤维的亲合力较强,低浓情况下随着渗透与纤维表面的电荷形成化学键结合,提高了裂断长及环压强度;而随后裂断长稍有下降,经分析,可能是挂胶量不稳定造成的。本实验由于设备局限,无法保证实验中胶液在纸页上的均匀性,这应该是影响纸页强度性能波动的主要因素。

实验室自制表面施胶剂为高分子聚合物,主要采用氧化还原引发体系,以丙烯酸胺(AM)、阴离子单体为主要原料进行水溶液聚合而成。实验合成过程中,单体配比、反应浓度、反应时间、引发剂浓度及反应温度等因素是主要探讨条件,对于产品的物理性能及化学性能均有较大影响,如分子量等。合成的产品外观为无色透明状粘稠液体,可以与水以任意比混合。其作为表面施胶剂使用时,即可用于白纸的表面施胶,也可用于瓦楞原纸的表面施胶。图 2.7 为使用自制表面施

胶剂以不同施胶浓度对瓦楞原纸进行表面施胶后的实验结果。从图中可以看出，随着施胶剂浓度的增大，纸张的环压强度指数、挺度、裂断长均有增大趋势，而且增长趋势较为相似。浓度为 4%-6%之间增长速度较大，因此施胶浓度宜选用 4%-6%。

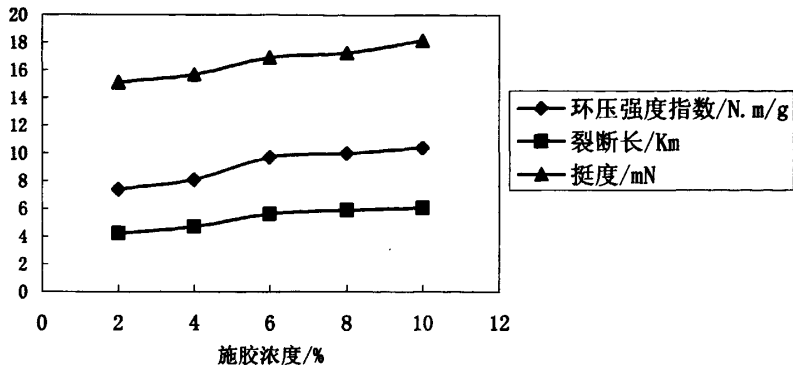


图 2.7 实验室自制表面施胶剂对纸张强度的影响

(2) 不同表面施胶剂复配施胶对瓦楞原纸强度性能的影响

本实验采用氧化淀粉、磷酸酯淀粉、PVA 及抗水剂等复配后对瓦楞原纸进行表面施胶处理，探讨不同施胶浓度对瓦楞原纸强度性能的影响。施胶剂复配后仍然分别以 2%、4%、6%、8%、10%的总浓度对原纸进行施胶，实验结果如图 2.8、2.9。

图 2.8 为氧化淀粉与磷酸酯淀粉复配后施胶结果。两者分别以质量比 4: 1 和 1: 1 进行配比，其中 OST: PST=4: 1 记为施胶液 A1，OST: PST=1: 1 记为施胶液 A2。

通过图 2.8 可以看出，纸张的环压强度指数随着涂布浓度的增加而增加，在浓度为 4%-6%之间时，环压强度增长最快。A1 与 A2 两种方案相比，A2 施胶效果稍好于 A1，也就是说，在施胶量大致相同的情况下，磷酸酯淀粉的含量增加，纸张的环压强度也增加。分析其原因，可能是因为磷酸酯淀粉含量高时，胶液的整体粘度低，渗透性稍大，从而使纸张内部的结合强度增加，进而提高了其环压强度。当磷酸酯淀粉加入量较少时，比如使用胶料 A1 时，对纸张进行表面施胶时和氧化淀粉单独施胶的施胶效果没有太大差别。

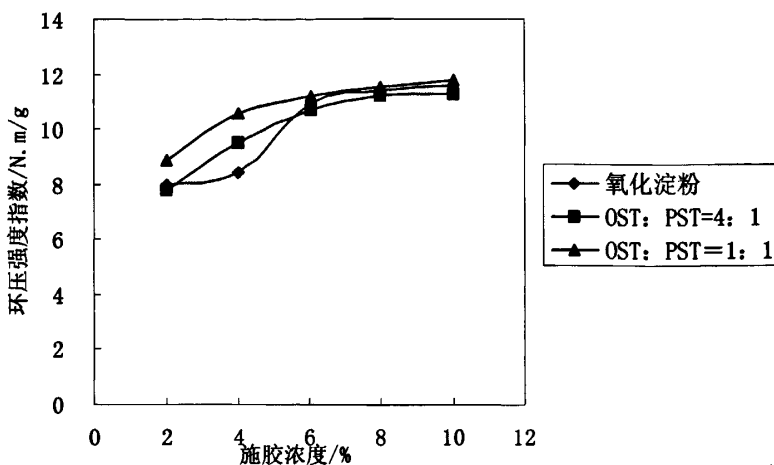


图2.8 OST、A1、A2施胶浓度对纸张环压指数的影响

图 2.9 为氧化淀粉与 PVA 复配后施胶结果。由于淀粉和 PVA 可以在 10: 1 和 1: 1 范围内以任意比进行复配^[52], 本实验取两者配比为 10: 1 和 5: 1 两种条件下进行施胶, 研究对纸张环压强度的影响。其中 OST: PVA=10:1 时记为胶液 B1, OST: PVA=5:1 时记为胶液 B2。

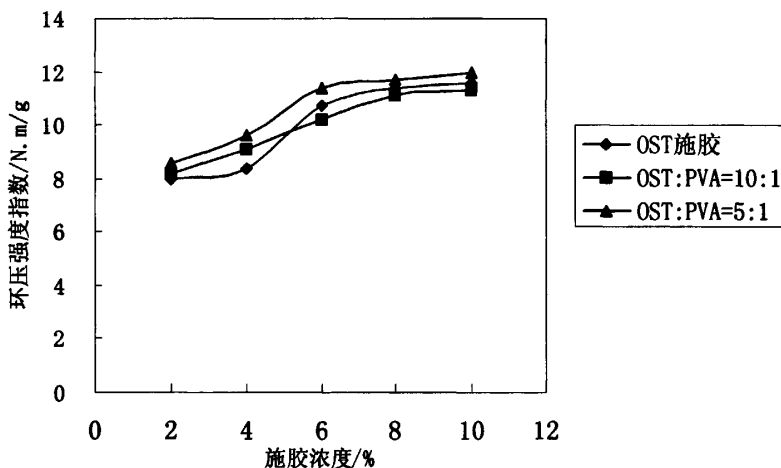


图2.9 OST、B1、B2施胶浓度对纸张环压强度指数的影响

由图 2.9 可以看出, 随着施胶浓度的增加, 纸张的表面强度是逐渐增加的, 但是增加的速度越来越小。对于涂布量大致相同的纸张来说, 胶料中的 PVA 含量增加, 纸张的环压强度是增加的, 比如在施胶浓度为 4% 时, OST 施胶的纸张环压强度指数为 8.4N.m/g, B1 施胶的纸张环压强度指数为 9.1N.m/g, 而 B2 施胶的纸张环压强度指数为 9.6N.m/g, 增加了近 15%。这充分说明了胶液中 PVA 含量的增加对纸张环压强度的提高有着非常重要的作用。这是因为 PVA 含有大量的极性

羟基，能与纸浆纤维形成氢键结合力，在干燥时 PVA 纤维能溶解成半溶体，在纸纤维之间形成有效的粘结，故能大幅度提高纸张的强度。

对于瓦楞原纸来说，吸湿导致强度的降低是一个不可避免的问题。因此在表面施胶时加入一定量的抗水剂应对其吸湿现象起到一定的抑制作用。本实验采用实验室自制抗水剂与氧化淀粉施胶液复配，综合对原纸进行施胶处理。表 2.1 是氧化淀粉和抗水剂以质量比 100:3 进行复配后对纸张进行表面施胶后纸张强度性能指标，其中复配后的胶液记为 C1。

表 2.1 C1 不同施胶浓度对原纸强度性能的影响

涂布浓度/%	涂布量/g/m ²	环压强度指数/ N.m/g	裂断长/ Km	挺度/mN	透气度/ μm/pa*s
2	3.96	8.2	6.36	16.34	3.21
4	4.02	9.8	6.41	17.21	1.32
6	4.17	10.4	6.47	18.62	0.76
8	4.11	11.2	6.25	18.94	—
10	3.89	10.9	6.28	19.77	—

由表 2.1 可知，加入抗水剂之后，在相同浓度下比单独使用 OST 施胶时纸张的环压强度指数与裂断长均有不同程度的提高，但是随着浓度的增加，强度指标增长比较缓慢。即较低浓度时提高幅度比较高浓度时提高幅度大。主要原因可能是因为浓度较低时，施胶剂内部相对水分较多，而此时抗水剂对胶液往纸页内部的渗透起主导作用，提高了纸张的强度性能。随着浓度增加，胶液内部水分相对减少，对于纸张强度性能的提高而言，抗水剂的抑制渗透作用与胶液的增强作用相比之下已不占优势，此时增强作用起主导作用。

2.4.2 施胶量对瓦楞原纸强度性能的影响

施胶量的大小直接影响瓦楞原纸的强度性能。对瓦楞原纸进行施胶，可以使其形成一个类似于“三明治”的结构，干燥之后“三明治”现象更加明显，如图 2.10 所示，两边两层具有刚性的施胶剂层包裹着原纸层，使其刚性明显提升，进而改善其使用性能。本实验使用实验室涂布机进行涂布，无涂布量控制装置，因此利用调整涂布机运行速度来调整涂布量以达到实验目的。本实验主要探讨氧化淀粉、磷酸酯淀粉、PVA、SUK- I 纸张表面增强剂四种表面施胶剂不同施胶量对纸张强度性能的影响。

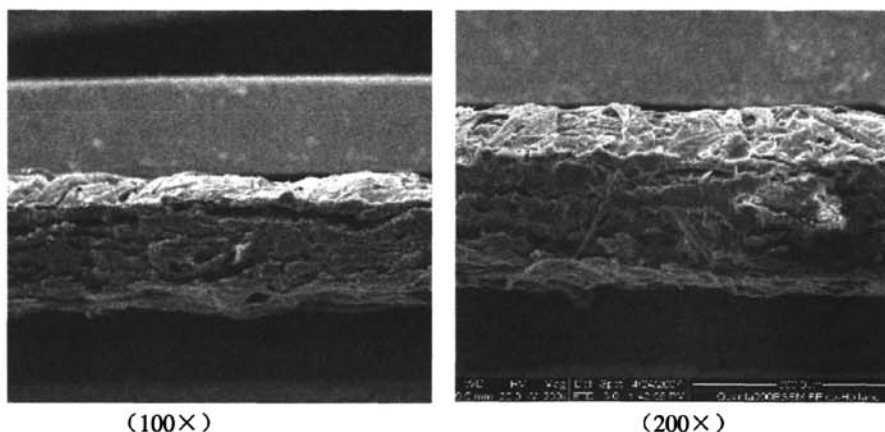


图 2.10 瓦楞原纸施胶后纸页截面 SEM 照片

以氧化淀粉、磷酸酯淀粉为表面施胶剂，以 5% 的施胶浓度对原纸进行施胶，其不同施胶量对纸张强度性能影响如表 2.2、2.3 所示。

表 2.2 氧化淀粉不同施胶量对原纸强度性能的影响

施胶量 g/m^2	环压强度指数 N.m/g	裂断长 Km	挺度 mN	透气度 $\mu\text{m/pa}\cdot\text{s}$
0	7.88	4.89	13.0	4.12
1.27	7.93	5.04	15.7	2.43
2.96	8.31	5.33	16.4	1.61
3.84	9.16	5.91	18.9	0.69
4.57	10.89	6.37	20.1	—
5.93	11.58	6.61	22.8	—

表 2.3 磷酸酯淀粉不同施胶量对原纸强度性能的影响

施胶量 g/m^2	环压强度指数 N.m/g	裂断长 Km	挺度 mN	透气度 $\mu\text{m/pa}\cdot\text{s}$
0	7.88	4.89	13.0	4.12
1.65	8.22	5.76	14.6	2.31
2.79	10.40	6.13	15.5	2.04
4.02	10.67	6.24	17.3	0.33
4.88	10.73	6.31	18.2	—
5.84	11.43	6.44	19.0	—

由表 2.2、2.3 可知，磷酸酯淀粉和氧化淀粉作为表面施胶剂对单独施胶时，纸张的强度指标都是随着涂布量的增加而增加，涂布量小于 4g/m^2 时，使用磷酸酯淀粉施胶的纸张的环压强度指数及裂断长比使用氧化淀粉施胶的纸张略高，这是因为涂布量较小时，淀粉施胶剂主要在纸张表面成膜覆盖纸张表面的细小纤维和杂细胞，因为磷酸酯淀粉为两性淀粉，所以上面的正电荷可以很好地与纸张表面的负电荷通过静电力吸引，增加淀粉和纤维间的结合力，同时，它上面的负电荷也可以和纸张中加填的 Al^{3+} 相吸引，从而增加了纸张的强度。

另外，从表中我们还可以看出，在涂布量大于 4g/m^2 时，使用氧化淀粉施胶的纸张，其环压强度及裂断长比使用磷酸酯淀粉施胶的纸张要低，这是因为高粘度淀粉比低粘度淀粉能更多地保留在纸张表面^[53]，而磷酸酯淀粉的粘度比氧化淀粉低，所以滞留在纸张表面的淀粉量不如氧化淀粉多，因此在纸张表面的膜层厚度也不如氧化淀粉的大，在使用磷酸酯淀粉施胶以后，纸张表面成膜的均匀程度不如使用氧化淀粉好，致使纸张的强度相对较低。

将熬制的 PVA 溶液稀释成 5% 的浓度，作为表面施胶剂，其不同施胶量对纸张强度性能影响如表 2.4 所示。

表 2.4 PVA 不同施胶量对原纸强度性能的影响

施胶量 g/m^2	环压强度指数 N.m/g	裂断长 Km	挺度 mN	透气度 $\mu\text{m}/\text{pa}\cdot\text{s}$
0	7.88	4.89	13.0	4.12
1.04	7.89	5.45	13.2	3.09
2.32	8.40	6.02	14.0	2.59
3.19	9.67	6.21	15.5	1.21
4.85	11.06	6.35	17.8	0.51
5.65	12.34	6.47	20.1	—

由表 2.4 可以看出，随着涂布量的增加，纸张的强度指标都是逐渐增加的，但是增加的速度趋势有所不同，对于裂断长，增加速度是先快后慢；而对于环压强度指数和挺度来说，增加速度均是先慢后快。分析其原因，可能是因为 PVA 含有大量的极性羟基，能与纸浆纤维形成氢键结合力，在干燥时 PVA 纤维能溶解成半溶体，在纸纤维之间形成有效的粘结，故能提高纸张的强度性能^[54]。另外，当 PVA 施胶量较少时，胶液在和纸张的相互作用中，氢键结合力占了主导因素，纤维之间结合力的提高使裂断长有了显著的提高；随着施胶量的增加，PVA 在和纸张的相互作用中，其粘结力占主导因素，而粘结力的作用使纤维以较高挺度结合，

故纸张显示出了较为明显的挺度增加优势。对于环压强度指数的变化趋势，则是由于上述两方面因素共同影响的结果。

从表 2.2、2.3 及 2.4 的比较中我们可以发现，当涂布量为 5.65 g/m^2 - 5.93 g/m^2 时，PVA 施胶后纸张的环压强度指数明显高于淀粉施胶的纸张的环压强度指数。

将氧化淀粉与 SUK- I 纸张表面施胶剂以 OST:SUK- I =100:10 的比例进行复配，作为表面施胶剂对原纸进行表面施胶，实验结果如 2.5 所示。其中复配后的胶液记为 D1。

表 2.5 D1 不同施胶量对原纸强度性能的影响

施胶量 g/m^2	环压强度指数 N.m/g	裂断长 Km	挺度 mN	透气度 $\mu\text{m}/\text{pa}\cdot\text{s}$
0	7.88	4.89	13.0	4.12
1.16	8.12	5.61	14.9	3.27
2.54	8.94	6.27	16.1	2.34
3.27	10.99	6.82	17.6	0.91
4.68	11.76	7.14	19.3	0.22
5.35	12.85	7.41	21.8	—

从表 2.5 可以看出，使用胶料 D1 进行表面施胶时，纸张的强度性能均随着涂布量的增加而大幅度增加。纸张的环压强度指数、裂断长、挺度三个指标的增幅都很大，说明加入 SUK- I 型表面施胶剂以后，既能使纸张纤维之间结合力增加，又能形成比较好的表面施胶膜，因此两方面综合影响了强度性能的大幅度提升。其中原因，我们还要从施胶剂方面入手分析。一方面，SUK- I 型表面施胶剂属于聚合物型表面施胶剂，该聚合物本身具有良好的粘结力，在施胶以后，部分胶液能够深透到纸张内部中去，大大增强了纤维间的结合力；另一方面，因为聚合物的玻璃化温度低于环境温度，因此，在纸张干燥阶段，聚合物粒子通过伸展就能够与会收缩的淀粉分开，表现为可热塑性，这种特性能够防止憎水及亲水界面之间的断裂，当干燥完成后，可以形成一层稳定的连续膜，连续膜层的形成使纸张的“三明治”结构更加明显且牢固，从而提高了其挺度。环压强度指数则在上述两方面的综合影响下也有了非常显著的提高。

另外，从以上表格中对比可以看出，使用 D1 进行表面施胶后强度指标的增长幅度是上面几种表面施胶剂中增幅最大的一个。说明 SUK- I 型表面施胶剂对纸张强度性能的提高有着很重要的作用。

将氧化淀粉与抗水剂以 OST:抗水剂=100:5 的比例进行复配，作为表面施胶剂

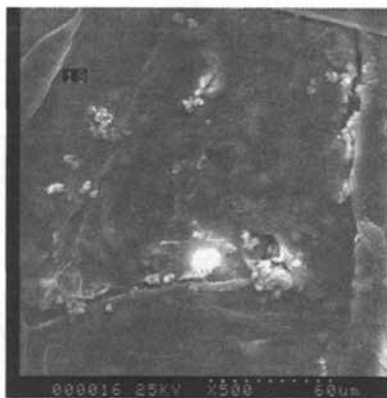
对原纸进行表面施胶，其实验结果如 2.6 所示。其中复配后的胶液记为 E1。

由图 2.6 可以看出，使用 E1 对瓦楞原纸进行表面施胶后，其强度性能指标随着施胶量的增加而增加。另外，通过与以上几种表面施胶剂使用效果进行比较，我们可以看出，E1 施胶后纸张的强度性能的增加比单独使用淀粉和 PVA 时增幅大，但是与 D1 施胶后纸张强度性能相比，尚有一定的差距。

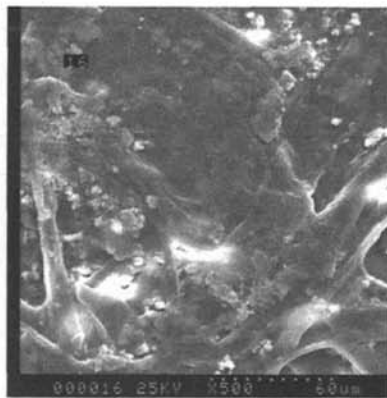
表 2.6 E1 不同施胶量对原纸强度性能的影响

施胶量 g/m ²	环压强度指数 N.m/g	裂断长 Km	挺度 mN	透气度 μm/pa*s
0	7.88	4.89	13.0	4.12
1.32	8.14	5.70	14.8	2.49
2.48	9.03	6.28	15.2	0.86
3.91	10.49	6.91	16.9	—
4.63	11.06	7.07	18.8	—
5.77	11.67	7.40	20.4	—

图 2.11 为 D1、E1 施胶后纸张表面 SEM 照片之间的对比。



D1 OST: SUK- I =100:10



E1 OST:抗水剂=100:5

图 2.11 使用 D1、E1 施胶的纸张 SEM 照片比较

通过图 2.11 我们可以知道，使用胶料 D1（OST：SAE=100：10）施胶的纸张涂层表面均匀，涂层断裂少，而使用 E1（OST：抗水剂=100：5）胶料施胶以后，涂层分散不均匀。同时通过表 2.6 可知，使用抗水剂施胶以后，纸张的透气度下降很大，在 1Kpa 下不能测出，说明抗水剂可以充分填充纸张纤维间隙，降低透气性。

2.4.3 施胶温度对瓦楞原纸强度性能的影响

由于实验室操作过程中，由于实验室实验设备的局限性，涂布机无施胶温度控制装置，因此对于施胶温度的控制采取最原始的控制方法，即利用水浴恒温锅对施胶剂进行保温，而后在一定温度下对瓦楞原纸进行施胶。由于施胶剂往纸上施涂过程有一个时间差，因此在温度的控制上并非很精确。由于设备的局限性，本实验仅就 PVA 在不同温度下施胶对纸张环压强度指数的影响作一探讨。实验结果如表 2.7 所示。其中施胶剂浓度为 6%，挂胶量为 4.20 g/m^2 - 5.31 g/m^2 。

表 2.7 PVA 不同施胶温度对原纸环压强度的影响

施胶温度 (°C)	20	30	40	50	60	70
环压强度指数 (N.m/g)	7.19	7.68	8.03	8.10	9.26	9.28

从表 2.7 中可以看出，原纸的环压强度指数随着温度的提高而增加，这是因为随着温度的升高，施胶液粘度会下降，较低的胶液粘度有利于胶液向纸页内部的渗透，使胶液的阳电荷直接与纤维素纤维表面的电荷形成化学键结合。采用较高的上胶温度，纸页的环压强度上升很快，而且纸页表面施胶后干燥较快，有利于降低后续干燥工艺过程中的能耗。从表中数据可以看出，上胶温度为 60°C 时，环压强度增加较快，而 70°C 时增加比较缓慢，这种现象从图 2.12 中可以更明显的表达出来。分析其原因，这种现象主要是由 PVA 施胶剂本身的性质所引起的。对于 PVA 施胶剂来说，其一个最大缺点就是施胶过程中较易起皮，实验中发现，在温度为 70°C 时，已经出现起皮现象，因此影响了施胶效果。

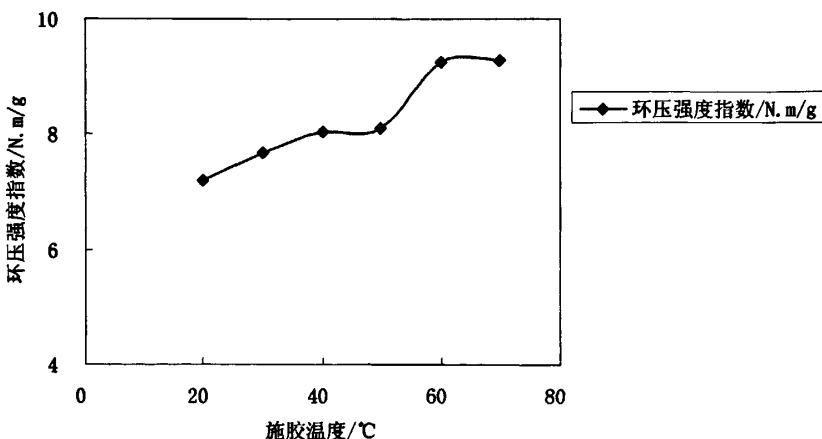


图2.12 PVA施胶不同温度对原纸环压强度的影响

2.5 环境湿度对瓦楞原纸性能的影响

瓦楞原纸吸湿后强度性能会明显下降，因此在瓦楞原纸的使用中，我们应尽量使其保持处于干燥的状态，但是有一些客观因素并非人们能控制的了的，比如环境湿度问题。现实生活中往往存在这样一个现象：在我国北方生产的瓦楞原纸，出厂检验已达 A 级，但是运到我国南方使用时，瓦楞纸箱的使用强度大大下降，有时甚至只达 B、C 级标准。这其中一个重要原因就是我国南方与北方气候湿度差异引起的。图 2.13、2.14 显示了瓦楞原纸在湿度充分大的环境中，其吸水量与环压强度指数的随着吸湿时间的变化情况（注：本实验的湿度环境为实验室模拟环境）。其中，图 2.13 为未施胶原纸的实验结果，图 2.14 为施胶后瓦楞原纸的实验结果。

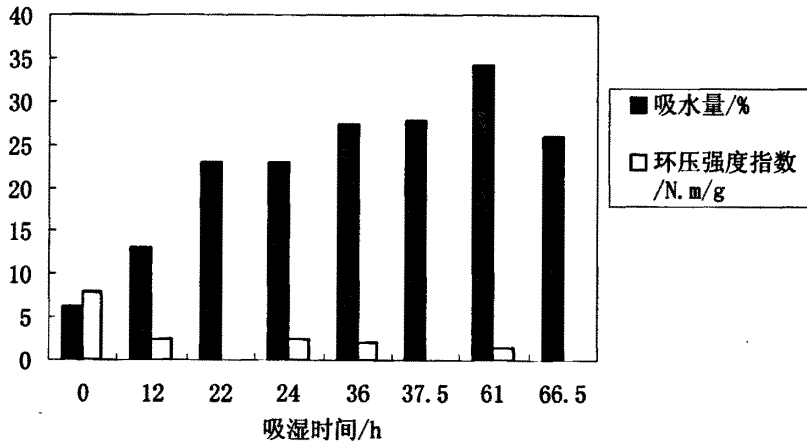


图2.13 吸湿时间对原纸吸水量及环压强度指数的影响

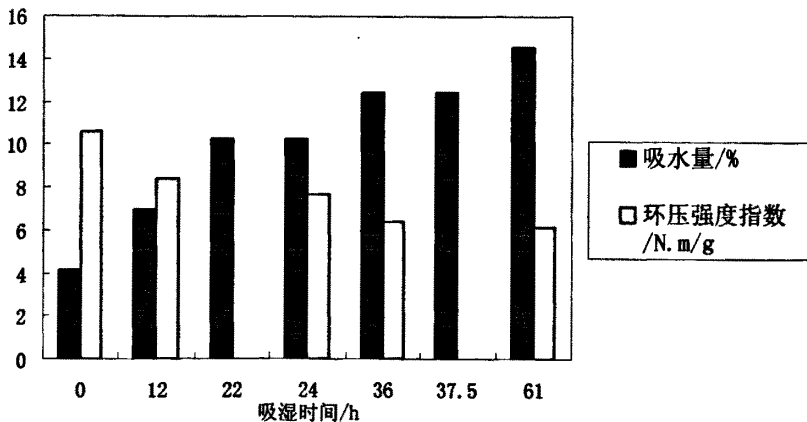


图2.14 吸湿时间对表面施胶原纸吸水量及环压强度指数的影响

由图 2.13 可知,随着吸湿时间的增长,吸水量增加,而且增长趋势较为明显,由原纸自然水分的 6.3%增长到 61 小时时的 34.16%。但是由图中可见,当吸湿时间为 66.5 小时时,吸水量稍微有所下降,可能是由于在湿度足够大的环境中(注:并非在水中),35%左右的吸水量已接近饱和,随着时间的增长,原纸也不会再吸收水分。对于环压强度指数的影响,随着吸湿时间的增加,环压指数明显下降,从原纸的 7.88N.m/g 经过 12h 的吸湿后骤降为 2.35N.m/g,而此后下降趋势减缓。

由图 2.14 可以看出,经过表面施胶处理的瓦楞原纸在水分含量较大的湿度环境中,吸水量随吸湿时间的增加而增加,环压强度指数随吸湿时间的增加而降低。纸张吸水量的增长趋势与环压强度指数的降低趋势与图 2.13 相比,均无未施胶纸张变化趋势明显。

对瓦楞原纸进行表面施胶处理前后,其吸水性能与环压强度的变化对比如图 2.15、2.16 所示。其中本实验所用表面施胶剂为实验室自制表面施胶剂,施胶浓度 6%,施胶温度 60℃,挂胶量 3.96g/m²;所用瓦楞原纸定量 137 g/m²。

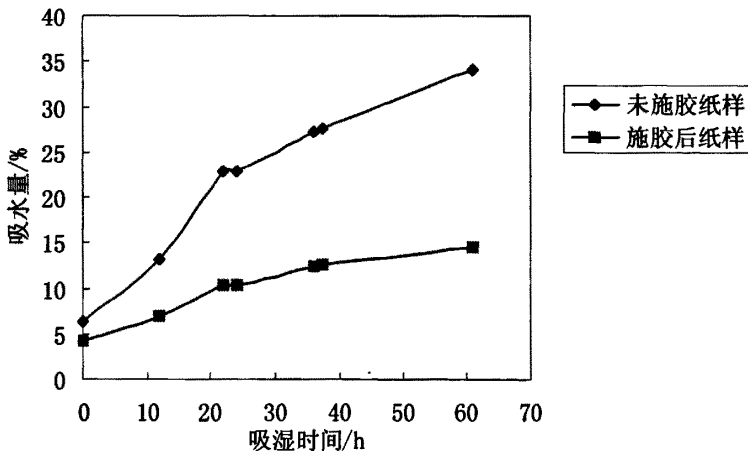


图2.15 吸湿时间对纸张吸水量的影响

由图 2.15 可以看出,施胶后纸张的吸水量明显低于未施胶的瓦楞原纸,且吸水量的增长趋势明显减缓。经过 36h 吸湿后,纸张的吸水量由施胶之前的 27.31% 降低为 12.46%,降幅为 54%;经过 61h 吸湿之后,纸张的吸水量由施胶之前的 34.16%降低为 14.56%,降幅为 57%。由此可见,经过表面处理之后的纸张具有了相当的抗水性,也说明表面施胶剂具有一定的抗水作用。

由图 2.16 可以看出,未经施胶处理的原纸再经过 12h 的吸湿之后,其环压强度骤降,降幅为 70.1%,随后下降趋势减缓,可能是因为 12h 吸湿时原纸的环压强度已经降到了较低点,随着时间的延长,环压强度已经没有太大的下降余地。相比较而言,经过表面处理的纸张吸湿 12h 时环压强度降幅为 20.5%,仍超出 A

级瓦楞原纸的标准，即使吸湿 61h 后降幅仅为 42%，远低于未施胶的 70.1%。

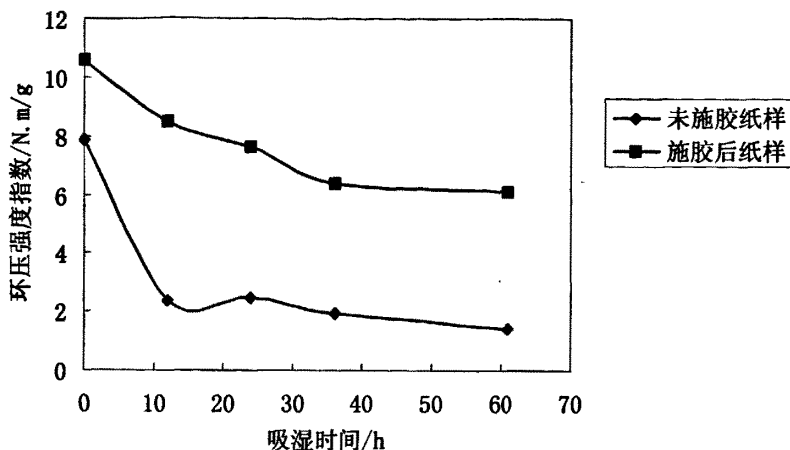


图2.16 吸湿时间对纸张环压强度指数的影响

2.6 结论

2.6.1 不论是表面施胶剂单独施胶还是复配施胶，其施胶工艺条件对成纸性能均有较大影响。本实验的较佳施胶工艺条件为：施胶浓度 4%-6%，挂胶量 3-6g/m²，上胶温度 60℃，红外区 105℃干燥 4-5min。

2.6.2 通过测量施胶后纸张的强度性能，主要包括：环压强度、抗张强度、挺度、透气性等指标。研究不同施胶剂对纸张强度性能的影响，并通过电镜来研究胶料在施胶后纸张表面分布情况。

2.6.3 通过几种表面施胶剂施胶效果的比较，氧化淀粉能够改善原纸的强度性能，磷酸酯淀粉是两性淀粉，因此在提高纸张强度方面有着氧化淀粉不可比拟的优点，但是吸水性太强使纸张表面亲水性增加。

2.6.4 使用 PVA 施胶可以明显降低纸张透气度；从渗透曲线看，使用 PVA 施胶时，胶料可以渗入纸张内部，从而阻止水的渗透。

2.6.5 使用 SAE 进行表面施胶，能够迅速提高纸张强度；并且减少胶料渗透，改善纸张表面胶料均匀程度、提高表面施胶效果。

2.6.6 使用抗水剂进行表面施胶，比使用淀粉、PVA 较明显地增加纸张强度，但是较 SUK-I 尚有一定的差距。

2.6.7 环境湿度对瓦楞原纸的环压强度有很大影响，环压强度指数随着吸湿时间的增加明显下降，从原纸的 7.88N.m/g 经过 12h 的吸湿后骤降为 2.35N.m/g，降幅为 70.1%，此后下降趋势减缓。经过表面处理的纸张具有明显的抗水性，吸湿 12h 环压强度降幅为 20.5%，吸湿 61h 降幅为 42%。

第3章 加挺硬剂改善瓦楞原纸的挺度

由第二章内容中各施胶剂施胶工艺条件对瓦楞原纸强度性能的影响图例可以看出,施胶工艺条件除了对各强度指标单独影响之外,各强度指标之间也存在着内部的必然联系。纸张的各物理指标之间既相互关联又相互矛盾,必须在矛盾中寻求最合理的工艺参数,使各项指标都处于最佳状态^[56]。从图中可以看出,环压强度指数、裂断长、挺度之间的变化趋势也有一定的内在联系。环压强度的提高取决于挺度和纤维结合力的综合影响,至于哪个因素影响较大,可以略微从第二章的图表中推导出。从图中可以看出,表面施胶工艺对挺度的影响趋势与对结合力(抗张强度)的影响情况相比,更接近于其对原纸环压强度的影响趋势。说明与纤维结合力相比,挺度的提高更有利于对原纸环压强度的改善。因此,本章主要研究如何提高瓦楞原纸的挺度,以进一步提高其环压强度。对于瓦楞原纸挺度的提高,主要通过添加挺度助剂的方法来实现。

3.1 引言

随着人们生活水平的不断提高,对纸张的质量、档次要求也越来越高,对原纸的挺度也有了更高的要求。所谓挺度,是指纸张的刚性。挺度主要与原料的塑变性质有关。挺硬剂,又名纸张挺度增强剂,现在市场上用作挺硬剂的化学品大多是合成的有机络合物^[56]。可以通过浆内添加的方法,也可以通过纸张表面施涂的方法来提高纸张的挺度。另外,实验室最常用、也是最简单的挺硬剂是硅酸钠,俗称“水玻璃”。硅酸钠也可以通过浆内添加和对纸张进行表面施涂两种方法来达到提高纸张挺度的目的。本实验主要用硅酸钠作为原料来探讨对纸张挺度性能的影响。

3.1.1 挺硬剂的组成

本实验所用挺硬剂有两种,工厂硅酸钠、实验室自制挺度助剂A。硅酸钠是氧化钠和二氧化硅以1:3或1:4的比例组成的硅酸钠盐,呈透明的玻璃状态。能溶解于水中,俗称水玻璃^[57]。实验室自制挺度助剂A为聚合物。

3.1.2 挺硬剂的性质

硅酸钠的重要特性主要有二:(1)硅酸钠属强碱弱酸盐类,在水溶液中强烈地水解,其溶液呈碱性,(2)硅酸钠在酸性条件下,易被置换出硅酸,开始产生的单分子硅酸可溶解于水。当单分子硅酸逐渐聚合成多硅酸形成硅酸溶胶时,也不立即沉淀,但聚合度过大时;会产生硅胶沉淀^[58]。

挺度助剂A为高分子聚合物。

3.1.3 棉杆化机浆

利用棉杆进行化学机械法制浆的化学预处理比化学法制浆的蒸煮过程温和得多,对原料的脱木素作用较小,对纤维素的破坏也少,仅分子量较低的半纤维素溶出较多,因此,所制得的化机浆一般含有较高的木质素和纤维素组分,较低的半纤维素组分。这种纸浆的物理强度介于化学浆与机械浆之间,能使成纸具有十分良好的挺度,其漂白、水化和滤水性能比较接近于机械浆。但不同品种的化机浆的得率差别较大,低的为65%,高的可达94%,因而其化学组分仍存在不小差异。一般得率较低的本色化机浆的物理强度较高,多用于生产包装纸板及瓦楞原纸等;其漂白浆多用于生产中档印刷纸类。得率较高而色泽较浅或经过适当漂白的化机浆则多用于生产新闻纸、中低档印刷纸或配用于涂布加工原纸。在各种化机浆中,以阔叶木中性亚硫酸钠法半化学浆的产量最大,主要用于纸板生产。

本实验采用棉杆化机浆,主要利用其较好的挺硬性,在瓦楞原纸的抄造过程中能起到提高纸张挺度的作用。经实验测定,打浆度为34°SR的棉杆浆,其纤维素含量为51.32%(亚氯酸钠法综纤维素),木素含量为21.4%。通过显微镜观察测定,纤维长度为0.997mm,粗度为0.023mm。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料与仪器

(1) 实验原料

棉杆化机浆:取自山东淄博某厂,打浆度34°SR;

瓦楞原纸:取自王大褂某厂,定量为143.73g/m²;

硅酸钠:取自山东济南某厂,NaO:SiO₂=1:3.47,铁含量≤0.04%,水不溶物≤0.42%,固含量26.73%,粘度132mPa.s;

挺硬剂A:实验室自制挺度助剂;

松香胶、滑石粉等。

(2) 实验仪器

烧杯,量筒和容量瓶各若干;

电子天平:AE200, METTLER;

NDJ-8S型数量粘度计(上海);

JJ-1定时电动搅拌器;

YQ-Z-1型纸和纸板挺度测定仪;

纸张涂布试验机(英国 Messmer);

日本产PFI磨浆机;

FI101型方形抄片器;

H158 型纸浆疏解器;

FI119 系列电热干燥机。

3.2.2 实验分析方法

(1) 实验方法

本实验通过浆内添加和表面施涂两种方法来探讨挺硬剂对成纸性能的影响。

①通过浆内添加的方式

称取一定量的、一定打浆度的瓦楞原浆稀释至一定浓度后用 H158 型纸浆疏解器 (Messemer Company, England), 疏解 5000 转。然后向其中分别加入一定量的硅酸钠及挺硬剂 A, 搅拌一定时间。最后在 FI101 型方形抄片器 (Finish Sheet Former, L&W 公司) 上抄片, 所得湿纸页置于 FI119 (Finish Drying Cylinder, L&W 公司) 电热烘缸上, 调节温度至 $70^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$, 烘干 1h。实验过程中, 通过秒表来控制增强剂在浆料中的反应时间, 搅拌反应时间为 3min。

②通过表面施涂的方式

先将硅酸钠用 100 目网过滤, 然后将硅酸钠及挺硬剂 A 分别配成一定的浓度, 通过改变涂布机的运行速度来调节挂胶量, 探讨不同工艺条件对成纸强度性能的影响。

(2) 纸页强度指标的测试

①取样, 将纸页经恒温恒湿处理 24 小时后, 按国家标准方法测量纸张强度性能指标^[59]。

②挺度的测定

GB/T2679.3-1996 规定了纸和纸板挺度的测定方法, 即将试样切成长 70mm, 宽 $38\text{mm}\pm 0.2\text{mm}$ 的长方形 (与试样长向一致的方向为测试方向), 弯曲一端夹紧的规定尺寸的试样至 15 度角时的力或力矩。以 mN (弯曲力) 或 mN.m (弯曲力矩) 表示。

3.3 结果与讨论

3.3.1 采用浆内加添的方式

(1) 打浆度对成纸挺度的影响

由前文论述我们知道, 影响挺度的基本因素为纸的厚度和弹性模量。而弹性模量主要受纸的密度 (即纤维的结合力和厚度) 的影响, 但两者的增加方向相反。在一定条件下, 增加纤维之间的结合会减少纸的厚度。若结合力的提高超过了厚度减少的影响, 弹性模量增加, 挺度就会增加; 反之, 挺度就会降低。因此, 瓦楞原纸要获得好的挺度, 就必须在成纸的松厚度减少的限度和纤维结合力可能增加的限度之间, 寻取一个平衡点。换言之, 在瓦楞原纸的定量不变的情况下, 应

适当地提高纤维的结合强度与保持纸板的厚度。打浆过程即对纤维进行分丝帚化的过程，能够增加纤维之间的结合力，纸浆的打浆度对成纸的挺度影响很大。表 3.1 为不同打浆度对棉杆浆所抄造原纸挺度的影响情况，手抄片定量为 120g/m²。

表 3.1 打浆度对成纸挺度的影响

打浆度 (°SR)	26	32	48	60
挺度 (mN)	10.5	10.8	9.1	7.4
环压强度指数 (N.m/g)	6.22	7.86	9.04	7.11

由表 3.1 可以看出，随着打浆度的提高，成纸的挺度呈先上升后下降的趋势。这是由于随着打浆度的提高，纤维分丝帚化程度增加，引起纤维比表面积的增加，使得纤维之间的结合力增加，因此在成纸定量一定的情况下，打浆初期，纤维结合力的上升趋势超过了成纸厚度的减小趋势。使得挺度提高；随着打浆的进一步进行，成纸厚度的减小趋势逐渐超过了纤维结合力的上升趋势，挺度即下降。因此，在有效地满足纸页的交织结合所需要的纤维的分丝帚化之后，成浆的叩解度越低，纸的挺度越高。

对于环压指数，从表中数据看出，当打浆度为 60°SR 时，环压强度指数亦有所下降，说明一味地提高打浆度，导致浆中细小纤维的含量过多，从而影响纸的强度性能。

(2) 挺硬剂加入量对成纸挺度的影响

挺硬剂，即纸张挺度增强剂，本实验在棉杆化机浆中分别加入硅酸钠和挺硬剂 A 进行抄纸，探讨其用量对成纸挺度的影响情况。实验结果如表 3.2、3.3 所示。其中成纸定量为 120g/m²。

表 3.2 水玻璃加入量对成纸挺度的影响

加入量 w (%)	挺度 (mN)	环压强度指数 (N.m/g)	灰分 w (%)
0	10.2	7.03	11.01
0.5	10.4	7.16	11.30
1.0	14.2	8.04	12.49
1.5	15.7	8.55	13.61
2.0	17.9	8.79	15.30

注：w 为相对于绝干浆的质量分数，所用浆料打浆度为 32°SR

由表 3.2 可以看出，挺硬剂的加入对成纸的挺度及环压强度均有提高作用。当加入量 w 小于 1.0% 时，两个强度指标没有明显变化，加入量 w=1.0% 时，两个

强度指标有明显的提高，与空白纸样相比，挺度增加接近 40%，横向环压强度指数增加 30%，达到 A 级瓦楞原纸的标准。另外，加入挺硬剂之后，灰分有所提高，说明挺硬剂对纸浆有一定的助留作用。

表 3.3 挺硬剂 A 加入量对成纸挺度的影响

加入量 w (%)	挺度 (mN)	环压强度指数 (N.m/g)	灰分 w (%)
0	10.2	7.03	11.01
0.5	10.7	7.08	11.59
1.0	11.3	7.16	12.97
1.5	13.1	7.83	14.66
2.0	15.4	8.15	16.31

注：w 为相对于绝干浆的质量分数，所用浆料打浆度为 32°SR

由表 3.3 可以看出，挺硬剂 A 的加入对成纸的挺度及环压强度亦均有提高作用，但是提高幅度明显不如水玻璃。当加入量 w 小于 1.5% 时，纸张的环压强度没有明显变化，加入量 w=2.0% 时，挺度=15.4mN，与硅酸钠用量 1.0% 时相仿；横向环压强度指数增加 16%。另外，加入挺硬剂 A 之后，灰分由明显提高，说明其对细小纤维等有强烈的吸附作用，抄纸过程有明显的助留、助滤作用。

对比 3.2、3.3 可以看出，挺硬剂 A 在提高纸张挺度方面不如水玻璃效果明显。

3.3.2 对瓦楞原纸采用表面施涂的方法

将硅酸钠稀释成 6% 的浓度对瓦楞原纸进行施胶，探讨不同挂胶量对成纸强度性能的影响。实验结果如表 3.4 所示。表 3.5 是以氧化淀粉为表面施胶剂，以 8% 的浓度对瓦楞原纸进行表面施胶，探讨不同挂胶量对成纸强度性能的影响。

表 3.4 不同挂胶量对成纸强度性能的影响

挂胶量/ g/m ²	挺度/ mN	环压强度指数/N.m/g	灰分 w/%
0	13.0	6.94	11.09
1.12	13.9	7.53	11.04
2.87	16.4	8.28	11.12
3.14	17.9	8.96	11.24
4.55	20.4	9.12	11.17

注：w 为相对于绝干浆的质量分数

表 3.5 氧化淀粉不同施胶量对成纸强度性能的影响

挂胶量/ g/m^2	挺度/ mN	环压强度指数/ N.m/g	灰分 $w/\%$
0	13.1	7.02	11.12
4.21	13.6	7.67	11.17
6.94	14.7	8.15	11.43
8.10	15.4	8.46	11.26
9.63	16.5	8.69	11.37

从表 3.4、3.5 中可以看出,挺度与环压强度指数均随着挂胶量的增大而增大。而且通过比较可以看出,使用硅酸钠施胶时,挂胶量为 2.87g/m^2 时,原纸的挺度为 16.4mN ;对于氧化淀粉施胶,当挂胶量为 9.63g/m^2 时,原纸挺度达到 16.5mN ,也就是说使用硅酸钠时, 2.87g/m^2 的施胶效果与 9.63g/m^2 的氧化淀粉施胶效果相仿。因此可以看出,硅酸钠对于提高纸的挺度有着很高的效率。另外,从表中可以看出,挂胶量对于灰分的影响不明显,主要时因为本实验所用瓦楞原纸为工厂成品纸,并非自抄纸样。

3.4 结论

3.4.1 对于瓦楞原纸而言,无论浆内添加挺硬剂还是对原纸进行表面施涂挺硬剂均可提高成纸的挺度,进而提高其环压强度。

3.4.2 浆内添加硅酸钠 $w=1.0\%$ 时,挺度增加接近 40% ,横向环压强度指数增加 30% ,使成纸达到 A 级瓦楞原纸的标准。另外,浆内添加挺硬剂对灰分有一定程度的提高。浆内添加挺硬剂 A 时,对纸张挺度增强效果不如硅酸钠明显。

3.4.2 使用挺硬剂对瓦楞原纸进行表面施涂时,挂胶量 $=2.87\text{g/m}^2$ 和氧化淀粉施涂挂胶量 $=9.63\text{g/m}^2$ 时效果相仿。

第4章 通过对原料纤维表面处理改善瓦楞原纸的强度

4.1 引言

4.1.1 棉杆化机浆

我国是产棉大国，棉杆在产棉区主要用作燃料。为开发棉杆资源，增加农民收入，利用棉杆制浆造纸，以改善造纸原料结构，提高纸浆、纸张质量，开发新的纸种，从社会效益和经济效益上看，是十分必要的。

棉杆的应用早在50年代就已经开始了，轻工部制浆造纸研究所与重庆造纸研究室先后用烧碱法、硫酸盐法、中性亚硫酸钠法蒸解棉杆，用棉杆全杆浆试抄了普通新闻纸、纸袋纸、书写纸、电话纸、育苗纸等纸种。试制的育苗纸的检测质量超过了日本的100%硫酸盐木浆育苗纸的标准，论证了棉杆是很好的造纸原料。随着技术的进步，用棉杆生产高强瓦楞原纸、牛皮箱板纸等，质量指标全部符合部颁标准。山东省造纸行业面对省内纤维原料短缺，对棉杆造纸进行了开发，本实验所用棉杆浆为淄博某厂未经处理的棉杆本色原浆。

对于利用棉杆制浆而言，棉杆皮的纤维较长，能提高纸张的抗张强度、耐破度及耐折度；棉杆芯的纤维虽短，其纤维长度高于桉木纤维，接近杨木纤维，具有一定的优势。棉杆芯的纤维细胞壁薄腔大，柔性数高，纤维彼此之间易于结合好，其成纸强度较大；棉杆皮的壁腔比较高，壁厚腔小，柔性系数低，纤维挺硬。利用棉杆全杆制浆造纸，棉杆皮、芯纤维细胞可以优势互补，相得益彰，使其抄制的纸张具有很高的强度和重量^[60]。

4.1.2 用作原料纤维处理剂的树脂类

(1) 脲醛树脂(UF)

脲醛树脂(UF)在造纸工业上的应用始于20世纪30年代，是一种热固性、酸性固化氨基树脂，也是最早用作造纸湿强剂的合成树脂。它是由脲素与甲醛在催化剂和一定的反应条件下缩聚而成，反应式如下图所示^[61-62]：

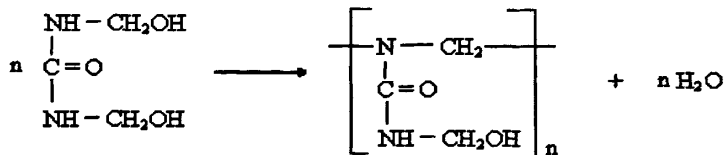


图 4.1 脲-甲醛产生二羟甲基脲及其交联

最早用于造纸的脲醛树脂是非离子型的，不能被带阴电荷的纸浆纤维较好的吸附，故树脂的留着率和施强效果均很低。后来通过在聚合过程中加入一些改性

剂，使得脲醛树脂具有阴电荷或阳电荷，开发出了离子型脲醛树脂^[63]。

常用的阳离子型改性剂有羟基乙酸、乙烯二胺等改性后的树脂带有阳电荷，可直接被纸浆纤维吸附，其留着率与三聚氰胺甲醛树脂类似，但因其价格低廉、使用方便，可在较高的 pH 值条件下固化，因此用量一直很大。使用时，借助于固化剂或固化剂和热能的作用，使树脂从可溶状态转化为不可逆的不溶不熔状态^[64]。对于造纸纤维的处理机理，即用羟甲基脲水溶液浸渍棉纱、人造纤维和人造丝织物等，吸收树脂至一定状态，在酸性物质作用下加热，使纤维组织内的树脂固定下来，改变纤维的触感并赋予纤维防皱性和防止收缩等性能，这就是对纤维进行树脂加工的机理^[65]。基于这一原理，合成的羟甲基脲以单体的形式使用较好。在很多国家，是将羟甲基脲水溶液，在常温下长时间不搅拌，全部变成浆糊状的物质当作商品出售。但是，这种浆糊状树脂易生成不溶性的胶体，特别是在夏季，不能够长期贮存，不易于长途运输。将羟甲基脲用甲醇醚化制成甲氧基化羟甲基脲水溶液或固体结晶状物质，就能长期贮存且易于运输，还具有保持水溶性的优点。

(2) 三聚氰胺甲醛树脂 (MF 树脂)

三聚氰胺树脂是 1942 年开发出来的一种应用非常广泛的湿强剂，是三聚氰胺和甲醛缩聚的产物（三羟甲基三聚氰胺或六羟甲基三聚氰胺），三羟甲基三聚氰胺或六羟甲基三聚氰胺中的 $-CH_2OH$ 在三聚氰胺中脱水形成桥联来产生三维的交联结构^[66-69]。

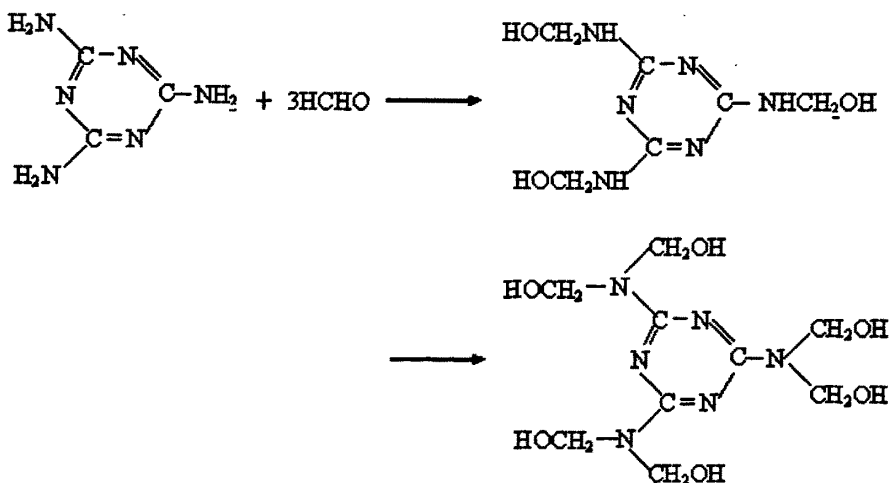


图 4.2 三羟甲基三聚氰胺及六羟甲基三聚氰胺

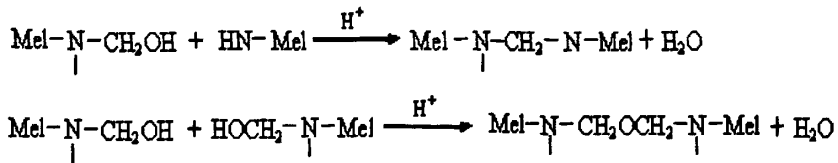


图 4.3 MF 树脂的交联

由于 UF 树脂和 MF 树脂仍会含有残留的甲醛，污染操作环境，因此它们的使用受到限制^[70]。

(3) 聚酰胺聚胺环氧氯丙烷树脂 (PAE 树脂)

聚酰胺聚胺环氧氯丙烷 (Polyamide Polyamine Epichlorohydrin，简称 PAE 或 PPE) 是一种阳离子型的水溶性高分子聚合物，其结构中含有胺基、环氧基和氮杂丁烷型阳离子，能与纤维表面的羟基、醛基和羧基等反应基团发生交联反应，形成氢键，从而使纸页具有较好的强度，另外，固化时树脂与树脂之间自交联，在纸页纤维之间形成交联网络结构，也使纸页具有较好的强度性能^[71-74]。

PAE 的合成分为两步^[75]：第一步通过脂肪二元酸与多乙烯多胺反应生成聚酰胺聚胺中间体；第二步是聚酰胺聚胺中间体与环氧氯丙烷反应，在分子中引入环氧氯丙烷官能团，即生成 PAE 湿强树脂，其反应式如下：

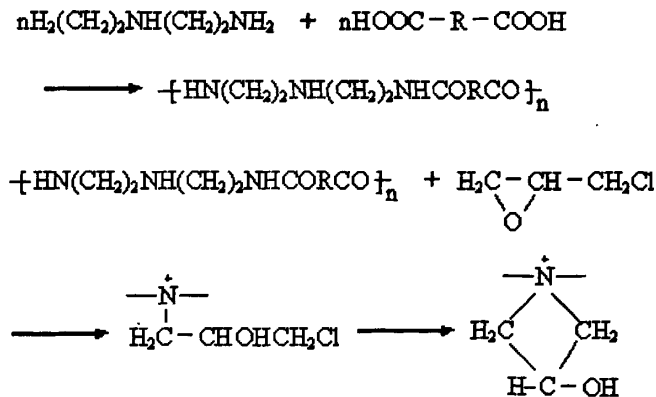


图 4.4 PAE 合成式

PAE 树脂是一种不含甲醛的纸张增强剂，目前已得到广泛的研究与应用，但在使用过程中，在产品与白水系统中检测出了 AOX (有机氯)，因而给生产带来了诸多不利影响^[76]。目前已有很多解决此问题的方法，但各有利弊：从工艺角度上，在合成步骤中减少环氧氯丙烷的用量，通过控制生产过程，延长反应时间，来减少水解产物浓度的组成^[77]，这样做对减少 AOX 是有效的，但降低了纸的湿强度；从合成角度上，用二元磷酸盐或烷基胺在等摩尔比的情况下跟环氧氯丙烷或

环氧氯丙烷的水解物反应，可把有机氯化物转化为非氯化物^[78]，此法耗时太长，不仅提高了湿强剂的价格，而且还增加了不需要的有机物；用离子交换树脂可以除去的含量或高含量的有机氯副产物^[79]，但湿强组分减少，湿强效果降低；用微生物的方法来处理（用含有去氯的微生物来转化不含氯的有机氯化物）也有报道^[80-82]。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料与仪器

(1) 实验原料

棉杆化机浆：取自山东淄博某厂，未经处理，打浆度 $\leq 10^{\circ}\text{SR}$ ；

三聚氢胺甲醛树脂：取自山东济南某厂；

聚酰胺聚胺环氧氯丙烷（PAE）：实验室自制；

环压增强剂：实验室自制

(2) 实验仪器

烧杯，量筒和容量瓶各若干；

电子天平：AE200，METTLER；

PHS-25 型酸度计（上海精科雷磁）；

YQ-Z-40 型电子式压缩实验仪；

压缩实验仪专用取样刀（ $152 \times 12.7\text{mm}$ ）；

仪表恒温水浴锅；

加热套；

JJ-1 定时电动搅拌器；

日本产 PFI 磨浆机；

FI101 型方形抄片器；

H158 型纸浆疏解器；

FI119 系列电热干燥机

4.2.2 实验分析方法

(1) 纤维处理方法

称取一定量的瓦楞原浆稀释至一定浓度后用 H158 型纸浆疏解器（Messemer Company, England），疏解 5000 转。将疏解好的原料纤维以一定的浓度放入烧杯中搅拌预热，达到处理温度时将脲醛树脂、催化剂加入，继续搅拌，使其充分反应，达到处理时间后即停止反应，冷却至室温，出料，以备抄片使用。

(2) 纸页抄造

将处理好的原料，根据成纸定量要求在 FI101 型方形抄片器（Finish Sheet

Former, L&W 公司)上抄片,所得湿纸页置于FI119(Finish Drying Cylinder, L&W 公司)电热烘缸上,调节温度至70℃~80℃,烘干1h。

(3) 纸页的处理

取样,将纸页经恒温恒湿处理24小时后,按国家标准方法测量纸张强度性能指标。

(4) 分析方法

- ①pH值:用PhS-25型酸度计进行测量
- ②环压强度的测定:按照GB/T 2679.8-1995进行
- ③打浆度的测定:按照GB/T 3332-1982进行
- ④纤维疏解按照QB/T 1462-1992进行

4.3 结果与讨论

4.3.1 打浆度对瓦楞原纸环压强度的影响

打浆是造纸工艺流程中十分重要的一步,通过打浆改变纤维或纤维细胞壁结构,从而影响纸页结构,最终影响纸的性能。打浆的影响更多的取决于纤维本身的性质。打浆的过程使纤维表面上的或者靠近表面的细纤维或细纤维层从纤维上解离或者分离出来,即所谓的细纤维化。细纤维化可以改进纤维与纤维之间的结合力,因为纤维的表面积可显著增加,使表面张力更有利于将纤维或者细纤维汇聚在一起。纤维或者细纤维互相靠拢时,可以缠结在一起产生某种机械结合力,如果这个结合力发生在纸幅固化期间,那么这个力既是我们所希望的。细纤维进一步受到打浆的作用而断裂即变成细小纤维。细小纤维可以通过在纤维之间“架桥”增加纸浆的结合力。表4.1为打浆度对棉杆浆瓦楞原纸的影响情况。

表4.1 打浆度对成纸性能的影响

打浆度 (°SR)	26	32	48	60
定量 (g/m ²)	130.24	132.71	131.96	131.85
裂断长 (Km)	2.41	2.71	2.87	2.72
裂断长增加值 (%)	0	12.40	19.68	13.17
环压强度指数 (N.m/g)	5.21	5.74	5.73	5.70
环压强度增加值 (%)	0	10.16	15.43	10.02

由表4.1可见,提高打浆度能够使成纸的环压强度指数提高。由于随着打浆度的提高,纤维分丝帚化程度增加,引起纤维比表面积的增加,使得纤维之间的结合力增加,从而对于环压指数的提高能够更好的发挥作用。但是表中数据看出,当打浆度为60°SR时,环压强度指数有所下降,说明一味的提高打浆度,导致浆

中细小纤维的含量过多，从而影响纸的强度性能。

4.3.2 纤维表面处理对成纸强度性能的影响

本节主要利用三因素三水平正交实验对纤维处理条件进行探讨。本实验分别使用三聚氢胺甲醛树脂、PAE、环压增强剂对原料纤维进行处理，各工艺条件分析如下：

(1) 三聚氢胺甲醛树脂的正交实验设计

表 4.2 为使用三聚氢胺甲醛树脂正交实验的各因素与水平。

表 4.2 三聚氢胺甲醛树脂正交实验因素与水平编列表

水平	因素		
	A	B	C
	处理时间 (min)	药品用量 (%)	处理温度 (℃)
1	40	0.5	80
2	60	1.0	100
3	80	1.5	120

本实验主要探讨使用三聚氢胺甲醛树脂对棉杆化机浆的处理条件对成纸环压强度的影响。表 4.3 为棉杆化机浆处理条件探讨正交表。

表 4.3 棉杆化机浆处理条件探讨正交表

实验号	A	B	C	环压强度指数 N.m/g
1	1	1	1	7.41
2	1	2	2	7.63
3	1	3	3	8.79
4	2	1	2	7.66
5	2	2	3	9.02
6	2	3	1	7.07
7	3	1	3	8.65
8	3	2	1	7.21
9	3	3	2	7.36
K1	23.83	23.72	21.69	
K2	23.75	23.86	22.65	
K3	23.22	23.22	26.46	
k1	7.94	7.91	7.23	
k2	7.92	7.96	7.55	
k3	7.74	7.74	8.82	

极差	0.20	0.22	1.59
优方案	C ₃ B ₂ A ₁		

对于所测指标进行计算分析，得出一个较好的方案：对于成纸的环压强度指数的影响，最佳反应条件应为 C₃B₂A₁

(a) 处理时间对环压强度指数的影响

由表 4.3 可以看出，对于成纸的环压强度来说，处理时间是极差最小的因素，即对原料纤维的处理时间的长短在整个实验中是影响最小的因素。从表中数据可以看出，处理时间为 40min 时效果最好，60min 时效果次之。

(b) 药品用量对环压强度指数的影响

由表 4.3 可以看出，药品用量的极差是居中的因素，即药品用量在整个实验因素中是影响居中的因素。从表中数据可以看出，用量为 1.0% 时效果最好，0.5% 时稍差，至于药品的有效用量尚未得出。

(c) 处理温度对环压强度指数的影响

由表 4.3 可以看出，处理温度是极差最大的因素，即对原料纤维的处理温度在整个实验中是影响最大的因素。从表中数据可以看出，对原料纤维的处理温度为 120℃ 时效果最好，100℃ 时效果次之。

通过以上各因素对环压强度指数影响的综合分析，得出较好的实验方案为：

C3: 处理温度	第三水平	120℃
B2: 药品用量	第二水平	1.0%
A1: 处理时间	第一水平	40min

(2) 聚酰胺聚胺环氧氯丙烷 (PAE) 的正交实验设计

表 4.4 为使用 PAE 树脂处理纤维的正交实验的各因素与水平。

表 4.4 PAE 树脂正交实验因素与水平编列表

水平	因素		
	A	B	C
	处理时间 (min)	药品用量 (%)	处理温度 (℃)
1	20	0.5	40
2	40	1.0	50
3	60	1.5	60

本实验主要探讨使用 PAE 树脂处理棉秆化机浆的工艺条件对成纸环压强度的影响。表 4.5 为棉秆化机浆处理条件探讨正交表。

表 4.5 棉秆化机浆处理条件探讨正交表

实验号	A	B	C	环压强度指数 N.m/g
1	1	1	1	6.49
2	1	2	2	6.32
3	1	3	3	6.31
4	2	1	2	6.52
5	2	2	3	6.37
6	2	3	1	6.01
7	3	1	3	6.63
8	3	2	1	5.84
9	3	3	2	6.05
K1	19.12	19.64	18.34	
K2	18.90	18.53	18.89	
K3	18.52	18.37	19.31	
k1	6.37	6.55	6.11	
k2	6.30	6.18	6.30	
k3	6.17	6.12	6.44	
极差	0.20	0.43	0.33	
优方案	B ₁ C ₃ A ₁			

对于所测指标进行计算分析，得出一个较好的方案：对于成纸的环压强度指数的影响，最佳反应条件应为 B₁ C₃ A₁

(a) 处理时间对环压强度指数的影响

由表 4.5 可以看出，对于成纸的环压强度来说，处理时间是极差最小的因素，即对原料纤维的处理时间的长短在整个实验中是影响最小的因素。从表中数据可以看出，处理时间为 20min 时效果最好，40min 时效果次之。

(b) 药品用量对环压强度指数的影响

由表 4.5 可以看出，药品用量的极差是最大的因素，即药品用量在整个实验因素中是影响最大的因素。从表中数据可以看出，用量为 0.5% 时效果最好，1.0% 时稍差，至于药品的有效用量尚未得出。

(c) 处理温度对环压强度指数的影响

由表 4.5 可以看出，处理温度是极差居中的因素，即对原料纤维的处理温度在整个实验中是影响居中的因素。从表中数据可以看出，对原料纤维的处理温度为 60℃ 时效果最好，50℃ 时效果次之。

通过以上各因素对环压强度指数影响的综合分析，得出较好的实验方案为：

B1: 药品用量 第一水平 0.5%

C3: 处理温度 第三水平 60℃

A1: 处理时间 第一水平 20min

(3) 环压增强剂对纤维处理工艺条件的探讨

本实验所用环压增强剂为实验室自制产品，是丙烯酰胺单体与阳离子单体共聚得到的。合成产品分子量 40 万左右，粘度 34mPa.s。环压增强剂的用量与应用效果如图 4.5 所示。

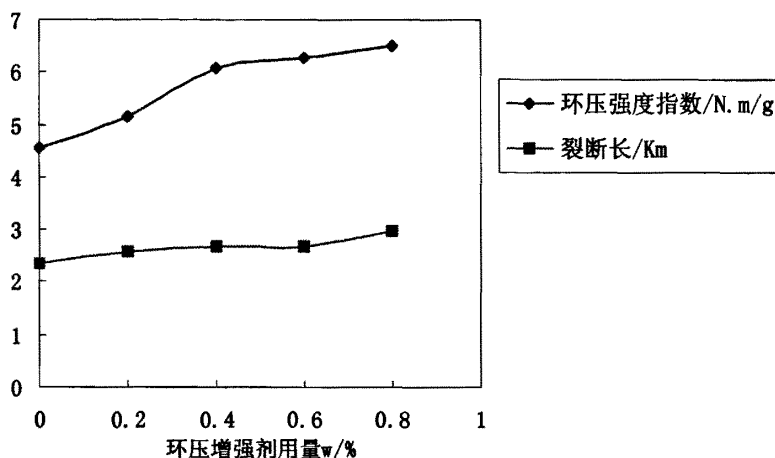


图4.5 环压增强剂用量对成纸强度的影响

由图 4.5 可以看出，瓦楞原纸的环压强度指数和裂断长随着环压增强剂用量的增加而增加。综合考虑成本与效果，用量为 0.4% 时效果较佳。

4.4 结论

4.4.1 成纸的环压强度指数随着打浆度的增加先增大后降低。改变浆料的打浆度是通过改变纤维的分丝帚化程度及增加浆内细小纤维的量而发生作用的。要获得较好强度的瓦楞原纸，必须严格控制浆料的打浆度。

4.4.2 对于三聚氰胺甲醛树脂处理原料纤维的较佳工艺条件为：药品加入量为绝干浆的 1.0%，在 120℃ 时处理 40min。

4.4.3 对于聚酰胺聚胺环氧氯丙烷 (PAE) 树脂处理原料纤维的较佳工艺条件为：药品加入量为绝干浆的 0.5%，在 60℃ 时处理 20min。

4.4.4 对于自制环压增强剂处理原料纤维的较佳用量为 0.4%。

第 5 章 对瓦楞原纸环压强度改进机理的初步探讨

5.1 纤维表面处理与瓦楞原纸环压强度的关系

打浆的过程使纤维表面上的或者靠近表面的细纤维或细纤维层从纤维上解离或者分离出来,即所谓的细纤维化。细纤维化可以改进纤维与纤维之间的结合力,因为纤维的表面积可显著增加,使表面张力更有利于将纤维或者细纤维汇聚在一起。纤维或者细纤维互相靠拢时,可以缠结在一起产生某种机械结合力。细纤维进一步受到打浆的作用而断裂即变成细小纤维。细小纤维可以通过在纤维之间“架桥”增加纸浆的结合力。表 5.1 为不同打浆度对成纸性能的影响。

表 5.1 打浆度对成纸性能的影响

打浆度 (°SR)	26	32	48	60
定量 (g/m ²)	130.24	132.71	131.96	131.85
裂断长 (Km)	2.41	2.71	2.87	2.72
裂断长增加值 (%)	0	12.40	19.68	13.17
环压强度指数(N·m/g)	5.21	5.74	5.73	5.70
环压强度增加值 (%)	0	10.16	15.43	10.02

从表 5.1 可以看出,提高打浆度能够使成纸的裂断长、环压强度指数提高。由于随着打浆度的提高,纤维分丝帚化程度增加,引起纤维比表面积的增加,使得纤维之间的结合力增加,从而提高了纸张的抗张强度,对环压强度的提高能够更好的发挥作用。但是表中数据显示,当打浆度为 60°SR 时,环压强度指数有所下降,说明一味的提高打浆度,导致浆中细小纤维的含量过多,从而影响纸的强度性能。因此浆料应在满足其它条件的情况下保持 30°SR 左右的打浆度较为适宜。

另外,抄纸过程中通过对成纸施加不同压力调节纸页的厚度,厚度不同的纸页,其刚性也不同,进而导致成纸挺度的变化。表 5.2 为不同厚度抄纸对成纸挺度的影响。

表 5.2 不同厚度对纸张性能的影响

定量 (g/m ²)	138.79	140.23	139.45	139.86
厚度 (mm)	0.130	0.138	0.146	0.145
挺度 (mN)	10.6	10.9	11.2	11.3

从表 5.2 可以看出,随着厚度的增加,成纸挺度有一定的上升趋势,因此应在满足条件的前提下尽量提高纸张的厚度。

5.2 表面施胶处理对瓦楞原纸环压强度改进机理的初步探讨

5.2.1 环境湿度与环压强度的关系

瓦楞原纸吸湿后强度性能会明显下降,因此在瓦楞原纸的使用中,我们应尽量使其保持处于干燥的状态,但是有一些客观因素并非人们能控制的了的,比如环境湿度问题。现实生活中往往存在这样一个现象:在我国北方生产的瓦楞原纸,出厂检验已达 A 级,但是运到我国南方使用时,瓦楞纸箱的使用强度大大下降,有时甚至只达 B、C 级标准。这其中一个重要原因就是我国南方与北方气候湿度差异引起的。图 5.1、5.2 分别为对瓦楞原纸进行表面施胶处理前后,其吸水性能与环压强度的变化对比。其中本实验所用表面施胶剂为实验室自制表面施胶剂,施胶浓度 6%,施胶温度 60℃,挂胶量 3.96g/m²;所用瓦楞原纸定量 137 g/m²。

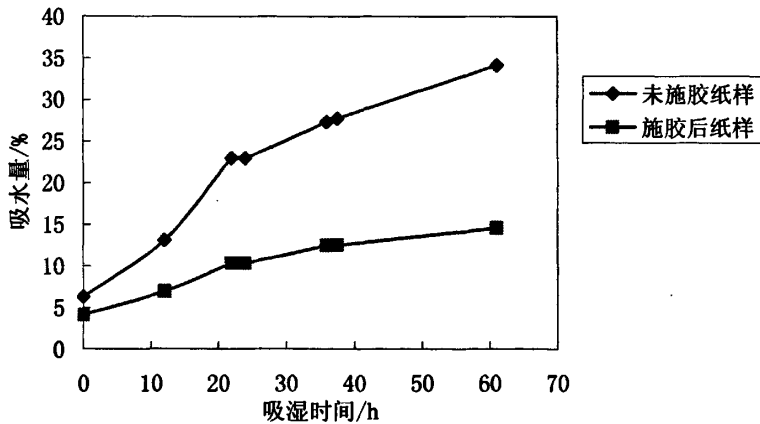


图5.1 吸湿时间对纸张吸水量的影响

由图 5.1 可以看出,施胶后纸张的吸水量明显低于未施胶的瓦楞原纸,且吸水量的增长趋势明显减缓。经过 36h 吸湿后,纸张的吸水量由施胶之前的 27.31% 降低为 12.46%,降幅为 54%;经过 61h 吸湿之后,纸张的吸水量由施胶之前的 34.16% 降低为 14.56%,降幅为 57%。由此可见,经过表面处理之后的纸张具有了相当的抗水性,也说明表面施胶剂具有一定的抗水作用。

由图 5.2 可以看出,未经施胶处理的原纸再经过 12h 的吸湿之后,其环压强度骤降,降幅为 70.1%,随后下降趋势减缓,可能是因为 12h 吸湿时原纸的环压强度已经降到了较低点,随着时间的延长,环压强度已经没有太大的下降余地。相比较而言,经过表面处理的纸张吸湿 12h 时环压强度降幅为 20.5%,仍超出 A 级瓦楞原纸的标准,即使吸湿 61h 后降幅仅为 42%,远低于未施胶的 70.1%。

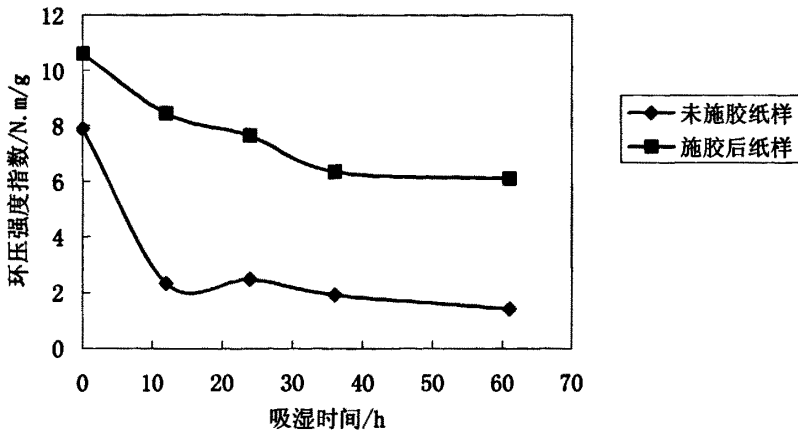


图5.2 吸湿时间对纸张环压强度指数的影响

图 5.3 为通过不同化学药品施胶后纸张施胶度的测定来间接比较纸张抗水性。本实验是通过 EST 方法测定施胶度。测试容器中，在接收器的对面安装了一个超声波发射器，当试样接触实验液时，发射器立即发射穿过试样的超声波信号。在液体渗透过程中，信号被反射、散射、及吸收。最后信号变化记录在接收器里，经集成处理器计算试样的吸收性能。

EST 测定时在液体渗透试样物体里产生一典型的渗透曲线。从这些曲线里，EST 自动推导出可以显示的特性参数。“Max”值是润湿特征参数，用来描述表面施胶度。以秒来表示试样被完全润湿，且信号强度达到最高之后的时间。其值越高，说明纸面涂层被水完全润湿的时间越长，纸面疏水性越强，反之纸面亲水性越强。

表 5.3 不同药品施胶后纸张编号

序号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
施胶药品	原纸	SUK- I	SUK- I	OST	PVA	OST: 抗水剂 =10: 1	PVA: 抗水剂 =10: 1
施胶量 (g/m ²)	0	4.08	4.97	4.36	4.59	4.87	4.62
施胶浓度 (%)	0	2	4	6	6	6	6

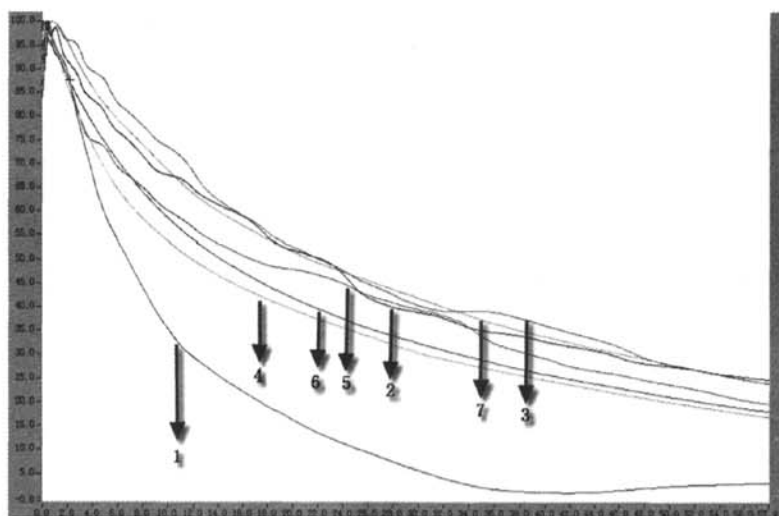
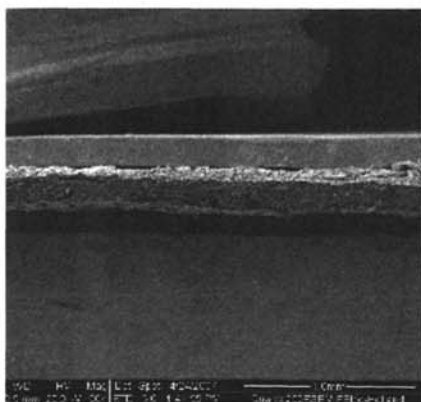


图 5.3 不同化学品施胶纸张的渗透曲线比较

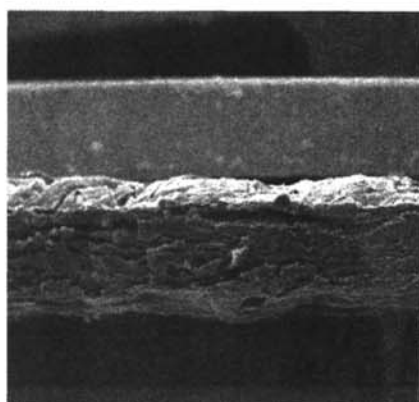
由图 5.3 可以看出，在信号达到最大值以后，信号下降的快慢顺序为： $1 < 4 < 6 < 5 < 2 < 3 = 7$ ，说明使用 3# 和 7# 施胶时，可以提高纸张内部抗拒液体渗透的能力，纸张吸水润胀慢，而原纸吸水润胀性能较好。

5.2.2 “三明治”结构特性与环压强度的关系

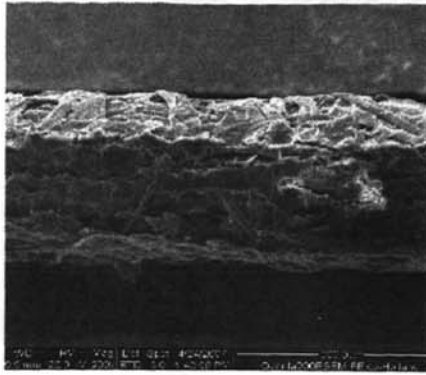
本实验通过表面施胶处理的方法来改进瓦楞原纸的环压强度，探究其增强机理，通过表面施胶处理之后，施胶剂在纸页两面形成连续完整的胶膜，两层胶膜的形成使原本极其“软弱”的瓦楞原纸有了两层刚性极强的保护层，即使表面施胶处理之后的纸张具有了一个极其形象的“三明治”结构，相当于原纸被两层“钢板”夹在中间。施胶剂浓度不同，决定了膜层厚度的不同。而膜层的厚度及其连续完整性在很大程度上影响着这种“三明治”结构状态。施胶剂浓度越高，这种



放大倍数 50×



放大倍数 100×



放大倍数 200×

图 5.4 表面施胶后瓦楞原纸断面 SEM 照片

结构状态就越明显，因此纸张经过施胶处理后刚性会明显提高，刚性的提高会使纸页挺度相应的提高，进而改善其环压强度。图 5.4 非常明显的表达了施胶后纸页的“三明治”结构状态。

5.2.3 胶液渗透与环压强度的关系

对于表面施胶而言，不论是瓦楞原纸的表面施胶处理还是其它纸种的表面施胶，在施胶过程中，不可避免的胶液都会不同程度的往纸张内部渗透。胶液的渗透可能从不同角度不同程度影响纸张的性能。由于时间及设备的局限性，施胶过程中胶液渗透机理还有待于进一步研究，但是通过各种现象显示可以得出，胶液的渗透对纸张的性能影响并非都是消极因素，从某种意义上说也有一定的积极因素。

施胶剂渗透到纸页内部以后，可以增加与纸浆纤维的结合，有些表面施胶剂，比如 PVA，在干燥过程中还具有一定的粘结作用，更增加了纸页内部纤维之间、纤维与表面施胶剂之间的结合力，使整个纸页形成一个更加牢固的网架结构。结合力的增加可以显著的提高纸张的抗张等强度性能，也能在一定程度上改善瓦楞原纸的环压强度。

瓦楞原纸的环压强度受纸张结合力与纸张挺硬度的综合影响。当胶液渗透到纸页内部以后，相对而言，同样挂胶量的条件下，纸页表面留有的胶液就会减少，因而施胶剂在纸页表面形成的胶膜就会相对变薄。从上文论述的“三明治”效应分析看出，胶膜变薄会导致“三明治”效应下降，影响纸页的刚性，对挺度的改善也是不利的因素，从而也会影响环压强度的改进。

综合上述两方面可以得出，要使环压强度有一个高效明显的改进，必须将施胶剂向纸页内部的渗透控制在一个平衡点，使结合力与挺度两方面综合改进纸张的环压强度。

5.3 瓦楞原纸中结合力与挺度对环压强度贡献程度初探

瓦楞原纸的环压强度是受纸张结合力与纸张挺硬度的综合影响的结果。由于纸张的结合力可以通过纸张的抗张强度简介的表示出来，因此简单的说，瓦楞原纸的环压强度可以看作是受抗张强度与纸张挺度的综合影响。至于两者哪一因素影响更大，我们由于能力及时间问题，没有推导出具体的环压强度、抗张强度及挺度三者之间的方程关系，但是通过第二章中的图例，我们可以简单的发现三者之间的变化趋势存在一定的内在联系。

由第二章内容中各施胶剂施胶工艺条件对瓦楞原纸强度性能的影响图例可以看出，施胶工艺条件除了对各强度指标单独影响之外，各强度指标之间也存在着内部的必然联系。纸张的各物理指标之间既相互关联又相互矛盾，必须在矛盾中寻求最合理的工艺参数，使各项指标都处于最佳状态。从图中可以看出，环压强度指数、裂断长、挺度之间的变化趋势也有一定的内在联系。对于环压强度的提高，至于哪个因素影响较大，可以略微从第二章的图表中推导出。

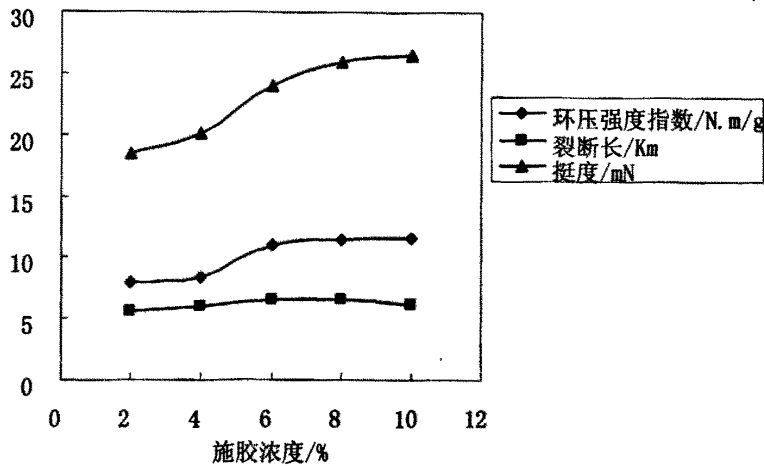


图 5.5 氧化淀粉不同浓度施胶结果

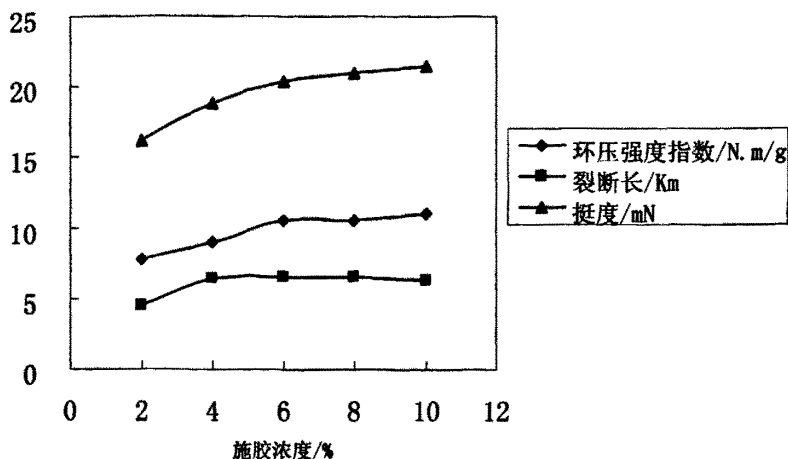


图 5.6 磷酸酯淀粉不同浓度施胶效果

从上图中可以看出,通过改变表面施胶工艺,对挺度的影响趋势与对抗张强度的影响情况相比,纸张挺度的增长趋势更接近于原纸环压强度的增长趋势。说明与纤维结合力相比,挺度的提高更有利于对原纸环压强度的改善。因此,要提高瓦楞原纸的环压强度,首先要考虑的是研究如何提高瓦楞原纸的挺度。对于瓦楞原纸挺度的提高,本课题主要通过添加挺度助剂的方法来实现。

5.4 结论

5.4.1 纤维表面处理对环压强度有较大影响,成纸的环压强度指数随着打浆度的增加先增大后降低,打浆度 30°SR 左右较为适宜。

5.4.2 瓦楞原纸经过表面施胶处理后具有了“三明治”结构效应,能够增强纸页的刚性,提高纸张的挺度,从而改善纸张的环压强度。

5.4.3 经过表面处理的纸张具有一定的抗水性,可以提高纸张内部抗拒液体渗透的能力。

5.4.4 表面施胶过程中,胶液的渗透能够影响瓦楞原纸的性能。必须将施胶剂向纸页内部的渗透控制在一个平衡点,使结合力与挺度两方面综合改进纸张的环压强度。

5.4.5 瓦楞原纸的环压强度受纸张结合力与纸张挺硬度的综合影响。通过实验得出,挺度对环压强度的影响程度较大。

第6章 全文结论

本论文通过对瓦楞原纸进行表面施胶处理及原料纤维改性的方法来改善瓦楞原纸的强度性能。通过使多种表面施胶剂对其进行比较处理,得出较佳的施胶工艺条件及各种表面施胶剂在瓦楞原纸施胶效果方面的优势。通过对棉杆化机浆进行改性处理来提高成纸的强度性能。探讨了使用脲醛树脂对原料纤维进行改性的工艺条件。通过以上实验,本论文得出如下结论:

6.1 成纸表面处理对瓦楞原纸强度性能的影响

6.1.1 不论是表面施胶剂单独施胶还是复配施胶,其施胶工艺条件对成纸性能均有较大影响。本实验的较佳施胶工艺条件为:施胶浓度 4%-6%,挂胶量 $3-6\text{g}/\text{m}^2$,上胶温度 60°C ,红外区 105°C 干燥 4~5min。

6.1.2 通过测量施胶后纸张的强度性能,主要包括:环压强度、抗张强度、挺度、透气性等指标。研究不同施胶剂对纸张强度性能的影响,并通过电镜来研究胶料在施胶后纸张表面分布情况。

6.1.3 通过几种表面施胶剂施胶效果的比较,氧化淀粉能够改善原纸的强度性能,磷酸酯淀粉是两性淀粉,因此在提高纸张强度方面有着氧化淀粉不可比拟的优点,但是吸水性太强使纸张表面亲水性增加。

6.1.4 使用 PVA 施胶可以明显降低纸张透气度;从渗透曲线看,使用 PVA 施胶时,胶料可以渗入纸张内部,从而阻止水的渗透。

6.1.5 使用 SAE 进行表面施胶,能够迅速提高纸张强度;并且减少胶料渗透,改善纸张表面胶料均匀程度、提高表面施胶效果。

6.1.6 使用抗水剂进行表面施胶,比使用淀粉、PVA 较明显地增加纸张强度,但是较 SUK-I 尚有一定的差距。

6.1.7 环境湿度对瓦楞原纸的环压强度有很大影响,环压强度指数随着吸湿时间的增加明显下降,从原纸的 $7.88\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$ 经过 12h 的吸湿后骤降为 $2.35\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$,降幅为 70.1%,此后下降趋势减缓。经过表面处理的纸张具有明显的抗水性,吸湿 12h 环压强度降幅为 20.5%,吸湿 61h 降幅为 42%。

6.2 加挺硬剂改善瓦楞原纸的挺度

6.2.1 对于瓦楞原纸而言,无论浆内添加挺硬剂还是对原纸进行表面施涂挺硬剂均可提高成纸的挺度,进而提高其环压强度。

6.2.2 浆内添加硅酸钠 $w=1.0\%$ 时,挺度增加接近 40%,横向环压强度指数

增加 30%，使成纸达到 A 级瓦楞原纸的标准。另外，浆内添加挺硬剂对灰分有一定程度的提高。浆内添加挺硬剂 A 时，对纸张挺度增强效果不如硅酸钠明显。

6.2.3 使用挺硬剂对瓦楞原纸进行表面施涂时，挂胶量=2.87g/m² 和氧化淀粉施涂挂胶量=9.63g/m² 时效果相仿。

6.3 原料纤维表面处理改善瓦楞原纸的强度性能

6.3.1 成纸的环压强度指数随着打浆度的增加先增大后降低。改变浆料的打浆度是通过改变纤维的分丝帚化程度及增加浆内细小纤维的量而发生作用的。要获得较好强度的瓦楞原纸，必须严格控制浆料的打浆度。

6.3.2 对于三聚氰胺甲醛树脂处理原料纤维的较佳工艺条件为：药品加入量为绝干浆的 1.0%，在 120℃ 时处理 40min。

6.3.3 对于聚酰胺聚胺环氧氯丙烷（PAE）树脂处理原料纤维的较佳工艺条件为：药品加入量为绝干浆的 0.5%，在 60℃ 时处理 20min。

6.3.4 对于自制环压增强剂处理原料纤维的较佳用量为 0.4%。

6.4 对瓦楞原纸环压强度改进机理的初步探讨

6.4.1 纤维表面处理对环压强度有较大影响，成纸的环压强度指数随着打浆度的增加先增大后降低，打浆度 30°SR 左右较为适宜。

6.4.2 瓦楞原纸经过表面施胶处理后具有了“三明治”结构效应，能够增强纸页的刚性，提高纸张的挺度，从而改善纸张的环压强度。

6.4.3 经过表面处理的纸张具有一定的抗水性，可以提高纸张内部抗拒液体渗透的能力。

6.4.4 表面施胶过程中，胶液的渗透能够影响瓦楞原纸的性能。必须将施胶剂向纸页内部的渗透控制在一个平衡点，使结合力与挺度两方面综合改进纸张的环压强度。

6.4.5 瓦楞原纸的环压强度受纸张结合力与纸张挺硬度的综合影响。通过实验得出，挺度对环压强度的影响程度较大。

本文创新之处与进一步研究的问题

创新之处

通过对低成本低污染的棉杆化机浆纤维表面处理来改善瓦楞原纸的强度性能及使用性能；通过对瓦楞原纸进行表面施胶处理改善瓦楞纸的强度，明显的提高了其环压强度；通过实验数据研究了挺度与纤维结合力两者对瓦楞原纸的影响程度。

需进一步研究的问题

由于时间跟实验条件所限，本课题中存在许多的问题尚待解决，总结前一段时间的实验，主要还存在以下需进一步研究的问题。

- 1、维处理方面，应使用更多的树脂类对原料进行处理，探讨不同表面处理剂的作用效果。
- 2、维处理后的应用工艺中，应进一步探讨已处理过的纤维与未处理纤维配抄所得纸页的性能，探讨两者配抄的合适比例。
- 3、液渗透方面研究比较欠缺，需更深入的研究。

参考文献

- [1] 张学中. 国内外瓦楞纸箱的发展和未来趋势[J]. 湖北造纸, 2006, (4): 42
- [2] 2005年中国包装工业总产值达500亿美元[OL]. NPES国际印刷商务网
- [3] 中国包装工业总产值将达4500亿元人民币[OL]. 中国食品产业网
- [4] Charting a course for the future of corrugated[C]. PPI, P22, Nov
- [5] 邝仕均. 关于发展高强瓦楞原纸的思考[J]. 国际造纸, 2000, v19(1): 34
- [6] 陈家翔. 如何提高瓦楞纸箱的强度[J]. 中国造纸, 1989, (5): 16-20
- [7] 庄英杰. 业内专家畅谈纸箱包装的前景与发展[OL]. 中国包装网
- [8] 瓦楞纸加工行业最新发展趋势[J]. 造纸信息, 2005, (9): 11
- [9] 邝仕均. 关于发展高强瓦楞原纸的思考[J]. 国际造纸, 2000, v19(1): 34
- [10] 中日美纸包装现状统计分析报告[OL]. 中国食品产业网
- [11] The properties of NSSC-based and waste baste corrugating[J]. Paper Technology, 1989, (11): 16
- [12] 赵伟. 2003年国内造纸工业产销形势分析[OL]. 中国经济资讯网
- [13] 2005年中国包装工业总产值达500亿美元[OL]. 国际印刷商务网
- [14] 我国瓦楞纸箱包装的现状与发展趋势[OL]. 中国联合印刷网
- [15] ICCA 年度报: 2005年全球瓦楞纸板产量增加[J]. 中国包装工业, 2006, (9): 6
- [16] 王钦池. 全球造纸工业发展报告(2005)[J]. 中华纸业, 2006, (8): 10-11
- [17] 美国专家预测: 中国瓦楞纸业牵动世界市场[J]. 中国包装工业, 2006, (9): 17
- [18] 造纸工业产品标准手册[S]. 2001
- [19] 张东红. 浅析瓦楞原纸的环压强度[J]. 西南造纸, 2000, (4): 20-21
- [20] 王洪奎. 再谈瓦楞原纸与横向环压强度[J]. 西南造纸, 1999, (6): 24-25
- [21] 杨本彬. 干压光对高强瓦楞原纸的环压指数的影响[J]. 西南造纸, 1999, (1): 17
- [22] 冯群策. 浅谈纸板的挺度和环压强度的影响因素[J]. 湖北造纸, 2002, (3): 13
- [23] 弗里雅捷. 纸的性能[M]. 北京: 轻工出版社
- [24] Biancolini M.E. Evaluation of equivalent stiffness properties of corrugated board[J]. Composite Structures, 2005, (69): 322-328
- [25] 国产高强瓦楞原纸满足不了高档出口纸箱的需求[J]. 广东包装, 2002, (1): 40
- [26] 杨淑蕙主编. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 39-40

- [27] 郭义明主编. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1991
- [28] Tharwat M Saleh, Sohier A El-Meadawy. *Egypt Chem*, 1972, v15(4): 361
- [29] 郭义明. 植物纤维化学 (第二版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997: 217
- [30] 马永生, 邱化玉. 纸浆纤维的改性及其研究进展[J]. 中国造纸学报, 2004, v19(1): 212-217
- [31] 张国运. 表面施胶的作用及影响因素[J]. 天津造纸, 2003, (2): 7-13
- [32] 张国运. 造纸用表面施胶剂的概况及发展[J]. 西南造纸, 2003, (2): 8-11
- [33] E.Lehtinen, *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*[J]. *Papermaking Science and Technology*, book II, 2000: 240-250
- [34] 潘学军. 淀粉用于表面施胶的经济性与操作性[J]. 国外造纸, 1994, (2): 29-31
- [35] 尹继明, 周伟明. CMC在表面施胶工艺中的应用技术[J]. 造纸化学品, 2002, (2): 31-32
- [36] Lipponen J., Grön J., Bruun S.-E.. Surface sizing with starch solutions at solids contents up to 30%[J]. *Professional Papermaking*, 2003, (1): 55-59
- [37] Lipponen J, Pakarinen J, Jääskeläinen J. Mechanical properties of woodfree paper sheets at different surface size starch amounts[J]. *Paperi ja Puu-Paper and Timber*
- [38] Paul D. Kang Lee. Characterization of polymers for paper surface Sizing[J]. *TAPPI J*, 1998(4): 45
- [39] 我国瓦楞纸箱包装的现状与发展趋势[OL]. 中国联合印刷网
- [40] 张承武. 挂面纸板与瓦楞原纸生产中的若干技术问题[J]. 国际造纸, 1998, (3): 34-36
- [41] 造纸工业产品标准手册, 2001
- [42] 王洪奎. 瓦楞原纸与环压强度[J]. 纸和造纸, 1999, (3): 58
- [43] Hirro Tanaka, Lars dberg, et al. Transfer of cationic polymers from cellulose fibers to polystyrene latex. *Colloidal and Interface Science*, 1992, 149(1):40
- [44] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 221
- [45] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 223-224
- [46] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 179-180
- [47] Casey J P. *Chemistry and Chemical Technology*[J]. *Pulp and Paper*, 1980, (3):

136

- [48] 向阳. 印刷材料及适性[S]. 北京: 印刷工业出版社, 2005: 31
- [49] 何云, 刘斌, 梁明江. PVA 纤维在造纸业的应用浅析[J]. 四川纺织科技, 2004, (1): 36-39
- [50] Rengel GL. Internal Sizing with Fluorochemicals for Oil Resistance[J]. New York: Tappi monograph, 1971, (33): 170
- [51] 黎永刚, 陈港, 许开绍. 苯乙烯-丙烯酸酯类合成聚合物再表面施胶中的应用研究[J]. 造纸科学与技术, 2004, V23(4): 13-15
- [52] 肖友年, 李甘霖. 提高新闻纸质量的途径[J]. 中华纸业, 2003, (3): 42-44
- [53] 桑益洲, 刘忠. 高固含量淀粉糊在表面施胶中的应用及潜在优势[J]. 国际造纸, 2004, (6): 10-12
- [54] lipponen J. Surface Sizing with Starch Solutions at Solids Contents up to 18%[J], JPPS, 2004(3)
- [55] 孙远平. 提高文化用纸挺度的初探[J]. 湖南造纸, 1998, (1): 25
- [56] 张永良. 挺硬剂在防粘原纸中的应用[J]. 浙江造纸, 2002, (4): 16-17
- [57] 张兴中. 加硅酸钠提高纸张挺度[J]. 纸和造纸, 1994, (1): 25
- [58] 陈振芬, 李梅. 纸张挺硬剂在包装纸中的应用[J]. 造纸化学品, 2005, (1): 32
- [59] 郑德库, 刘秉钺. 用棉杆生产瓦楞原纸的研究[J]. 西南造纸, 2005, v34(2): 28-31
- [60] 雷隆和. 脲醛树脂及其应用[M]. 1982: 223-229
- [61] 刘金钢, 谢宝珍. 湿强剂在书写纸生产中的应用[J]. 造纸化学品, 1999, (3): 40-41
- [62] 林庚辛. 纸张湿强剂应用情况简介[J]. 造纸化学品, 1989, (7): 37-38
- [63] 姜松, 郝艳彬. 改性脲醛树脂的研制[J]. 造纸化学品, 1998, (6): 31-33
- [64] 姚献平, 郑丽萍. 淀粉衍生物及其在造纸中的应用技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 26-29
- [65] 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: 236
- [66] 夏仁义. 三聚氰胺甲醛树脂液的制备与使用[J]. 湖南造纸, 1998, (3): 41
- [67] Bunkowski, Kenneth D et al. Rapid curing melamine-formaldehyde resin composition US 4141872, 1977

- [68] 李红祝, 励秀玲. 改性三聚氰胺湿强剂增强效果的试验[J]. 浙江造纸, 1998, (1): 38
- [69] Danidl, Nancy S Clungeon, Stephen A Fischer. Reducing organic chloride contaminants in polyaminoamide-epichlorhydrin wet-strength resins.TAPPI, 1991, 74 (12): 135
- [70] 黄鸿. 湿强剂三聚氰胺甲醛树脂及其改性[J]. 中国造纸, 2002, (6): 49-51
- [71] 黄鸿. 湿强剂聚酰胺环氧树脂及其应用[J]. 中华纸业, 2002, v23 (1): 1
- [72] 沈一丁, 刘洪. 加强 PAE 质量控制的几点措施[J]. 中华纸业, 2002, (8): 52-53
- [73] J.D.Floyd , US, 291347
- [74] P.H.Aldrich , US , 3989659
- [75] 林伟生, 赵汉强, 余爱芳. AKD 施胶增效剂-聚酰胺聚胺环氧氯丙烷的研究 [J], 中国造纸, 1992, (4): 30-34
- [76] 陈德. 新型造纸助剂 N-氯代聚丙烯酰胺的应用机理研究[A]. 福建师范大学硕士学位论文[C]. 2002, (4)
- [77] U.S. Pat. No.5, 017,642
- [78] U.S. Pat. No.5, 256,727
- [79] W/O92/22601
- [80] U.S. Pat. No.4, 452,894
- [81] U.S. Pat. No.4, 477,570
- [82] U.S. Pat. No.4, 493,895

致 谢

本论文是在赵传山教授的悉心指导下完成的。三年来，在赵老师的亲切指导和谆谆教诲下，我逐渐培养了自己对科研工作的兴趣，具备了一定的科研水平和思考解决问题的能力，从而使自己得以完成学业。赵老师以辩证法理论和广博的学识分析和解决科研问题的敏锐能力以及对科学严谨求实的态度，一丝不苟的勤奋精神和做人原则都在潜移默化中教育了我，使我受益匪浅，相信在以后的日子里将会有更大的影响。在此，我向值得尊敬和钦佩的赵老师致以最衷心的感谢，感谢他三年来对我无微不至的关怀和谆谆教导！

在学习、实验和完成论文期间，得到了造纸教研室、实验室的许多老师的支持和帮助，特别是于冬梅、李昭成、杨桂花、邵志勇、庞志强等老师，在论文期间给予无私的帮助和指导，在此向他们表示衷心的感谢！

在实验过程中，朱文远、韩玲、任怀燕等同学给予了我很大的帮助，在此向他们表示深深得谢意！

最后感谢我的家人和朋友，感谢他们一直以来给予得无私关怀、鼓励和支持！在此，一并向关心、支持和帮助过我的老师和同学及我的家人表示最真诚的谢意！谢谢！

发表的学术论文题录

- 1、曲玲玲, 赵传山. Research on Polyvinyl Alcohol Fiber to Improve Paper Properties, 5th INWFPPC & 3rd ISETPP (ISTP)
- 2、曲玲玲, 葛培锦, 赵传山. 对麦草生物化机浆进行酶预处理及醋酸干活化改善其漂白效果, 中华纸业, 2007, 4
- 3、曲玲玲, 赵传山. 对聚乙烯醇纤维改性改善成纸性能的研究, 上海造纸, 2007, 1
- 4、曲玲玲, 赵传山. 玻璃纤维纸的现状与发展概况, 西南造纸, 2006, 3
- 5、曲玲玲, 赵传山. AKD 中性施胶的常见问题及解决措施, 山东造纸学会第十一届造纸年会
- 6、曲玲玲, 赵传山. 对聚乙烯醇纤维改性改善成纸性能的研究, 2006 (第十三届) 全国造纸化学品开发应用技术研讨会
- 7、曲玲玲, 赵传山. 对麦草生物化机浆进行酶预处理改善其漂白效果, 2006 (第十三届) 全国造纸化学品开发应用技术研讨会