

造纸科学与技术专著丛书

Stickies's Obstacle and Control in
Paper Recycling

废纸回用过程中 胶黏物障碍与控制

王双飞 骆莲新 编著



造纸科学与技术专著丛书

废纸回用过程中胶 黏物障碍与控制

王双飞 骆莲新 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

废纸回用过程中胶黏物障碍与控制/王双飞, 骆莲新
编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2009. 7

(造纸科学与技术专著丛书)

ISBN 978-7-5019-6954-8

I. 废… II. ①王…②骆… III. 废纸-胶粘剂-处理
IV. TS749

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 064186 号

责任编辑: 林 媛 责任终审: 滕炎福 封面设计: 灵思舞意·刘微
版式设计: 王超男 责任校对: 李 靖 责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市世纪兴源印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2009 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 14.5

字 数: 365 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-6954-8 定价: 35.00 元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-85119845 65128898 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

70007K4X101ZBW

前 言

废纸在世界范围内已成为制浆造纸工业的一种重要原料来源。由于废纸经过消费后,其主体纤维部分并没有发生任何变化,仍然可以回收,经加工制成二次纤维再用于造纸。除了经济上和环保方面的优势,加上应用技术的不断改进和日趋成熟,废纸的利用率迅速提高。废纸作为再生资源很早就被发达国家所重视,不少国家甚至已通过政府或地方当局的立法,强制造纸企业使用一定比例的废纸资源,将其作为一项使造纸工业可持续发展和实现环境保护的措施。另一方面,由于环境保护问题和森林木材供应量的限制,原浆的供应量不可能是无限增长,而废纸是随生产量和消费量的增加而增加的资源,所以扩大废纸回收量是解决造纸工业纤维来源的重要途径。目前世界废纸浆的产量仅次于化学浆,已占全球的纸和纸板的产量的1/3左右。

我国是一个森林资源十分有限的国家,可供造纸工业使用的资源就更为有限;废纸的回用也是缓解造纸原料紧缺、调整造纸原料结构的一个重要手段。近年来我国的二次纤维利用率随着造纸工业的发展而迅速上升。进入20世纪90年代后,一些大、中型造纸企业,先后从国外引进了包括生产线在内的废纸回用设备,并进行针对性改进与创新,使我国废纸利用处理技术和设备装配水平得以全面发展。国内的一些研究单位和生产单位合作,研究开发废纸回用的技术和设备,利用企业现有进行革新改造也获得成功。到2007年我国废纸浆用量为4017万t,废纸浆利用率达到59%。

胶黏物主要来源于废纸中的热融物、压敏胶、涂布黏合剂等多种人工合成有机物。它们是以纸为材料的各种产品的生产过程中人为引入的,具有黏性、亲脂性等特点,在制浆造纸过程中易于聚结成大的颗粒,以多种方式沉积在设备的表面上或留在纸页中,产生障碍问题,最终直接或间接导致产品质量和产量的下降。因此,如何有效控制胶黏物已成为二次纤维回收利用的一大难题。废纸的回用过程就是除去杂质的过程,由于纸张在生产、加工、印刷以及回用过程中加入许多杂质,会给废纸制浆造纸带来很多问题。而二次纤维的大量回用,潜在地增加了杂质对纸浆的影响。废纸浆配抄各种中、高档纸时,主要存在两大问题:一是脱墨问题,二是沉积物问题。沉积物问题包括胶黏物问题和腐浆问题,其中以胶黏物问题更难处理。废纸的脱墨和胶黏物问题有一定的相关性,胶黏物问题更是影响生产操作以及产品质量的急待解决的问题。

随着废纸回用技术和设备装配水平的发展,胶黏物的控制方法也得到了相应的发展。现代仪器分析技术的广泛应用,胶黏物分析检测技术的内容也更加新颖,其方法更加准确、方便。本书在查阅国内外文献资料的基础上,详细介绍了废纸回用过程中的胶黏物来源、性质、障碍等,使读者能更全面地了解胶黏物。并对胶黏物检测、分析和控制方法进行较为系统的整理归类,希望能对正确解决实际生产问题提供一定理论帮助。特别是本书介绍了国外一些处理胶黏物的方法及应用情况,尽量反映国内外的新技术、新成果。望出版的此书能作为我国制浆造纸工业及相关领域从事检验、生产、技术、科研及管理等方面人员的参考书。

由于时间仓促及编者的水平和资料收集所限,编写过程中不足和错误之处在所难免,望予以批评指正。

作者

2009年2月

目 录

第 1 章 废纸胶黏物	1
1.1 胶黏物的定义	2
1.2 胶黏物的来源	2
1.2.1 胶黏剂	3
1.2.2 印刷用油墨	12
1.2.3 涂布胶黏剂	12
1.2.4 木材中的树脂	13
1.2.5 造纸添加剂	14
1.2.6 无机填料和细小纤维	15
1.3 胶黏物的分类	15
1.3.1 根据胶黏物粒子尺寸大小分类	15
1.3.2 根据胶黏物的生成方式分类	15
1.3.3 根据胶黏物的化学组成分类	16
1.3.4 根据胶黏物与纤维黏结性分类	17
1.3.5 根据胶黏物是否有利于回收分类	17
1.3.6 根据胶黏物可见性分类	18
1.4 胶黏物的性质	18
1.5 胶黏物的障碍	19
1.6 胶黏物的成本影响	21
1.7 胶黏物在水中的分布	22
1.7.1 水分布系数	22
1.7.2 影响因素	23
参考文献	26
第 2 章 浆水中的溶胶物质	27
2.1 DCS 的定义	27
2.2 DCS 的组成和来源	27
2.2.1 机械浆中的 DCS	27
2.2.2 化学机械浆中的 DCS	28
2.2.3 化学浆中的 DCS	28
2.2.4 废纸浆中的 DCS	28
2.3 DCS 的分类	29
2.4 DCS 的释放	29
2.4.1 碎浆过程中 DCS 的释放	29
2.4.2 漂白过程中 DCS 的释放	30
2.5 DCS 的沉积	30
2.5.1 DCS 的沉积机理	31
2.5.2 DCS 中溶解物质 (DS) 对其稳定性的影响	37

2.5.3 DCS失稳沉积的原因	37
2.5.4 胶黏物在设备表面的润湿和沉积	38
2.6 对湿部及纸张性能的影响	39
2.6.1 对过程添加剂的影响	39
2.6.2 DCS引起的沉积问题	40
2.6.3 DCS对纸浆性能的影响	40
2.6.4 DCS的其他影响	41
参考文献	41
第3章 废纸胶黏物的检测	43
3.1 胶黏物测试方法概述	43
3.1.1 工厂质量控制方法	43
3.1.2 胶黏剂生产者方法	44
3.1.3 ASTM和FINAT测试方法	44
3.1.4 TAPPI纤维回收委员会和USPS方法	45
3.1.5 USPS试点工厂草案	45
3.2 大胶黏物的检测方法	45
3.2.1 筛选法	45
3.2.2 手抄片检测法	47
3.2.3 筛选法与手抄片法比较	47
3.3 微胶黏物的检测方法	48
3.3.1 沉积法	48
3.3.2 IPST超滤法	49
3.3.3 顶空气相色谱法	50
3.3.4 PTS抽提法	51
3.3.5 激光颗粒计数法	51
3.3.6 冷藏法	51
3.4 二次胶黏物的检测方法	51
3.4.1 二次胶黏物的检测方法	51
3.4.2 二次胶黏物沉积潜力的测定	52
3.5 其他方法	53
3.5.1 锥形除渣器分离胶黏物	53
3.5.2 定量化控制和保留可沉淀胶黏物	54
3.5.3 Doshi法	56
3.5.4 褐色浆料中胶黏物的检测	58
3.5.5 交互图像分析仪确定漂白硫酸盐废纸浆中胶黏物浓度的方法	59
3.5.6 热塑性胶黏物的检测	64
3.6 检测方法的标准化	66
3.7 废纸中胶黏物的测定(目测法)国家标准	66
参考文献	68
第4章 废纸胶黏物的分析	69
4.1 分析仪器	69
4.1.1 红外光谱(IR)	69
4.1.2 气相色谱法/气相质谱法(GC/MS)	69

4.1.3 散能分光法 (EDS)	69
4.2 分析方法	70
4.2.1 碳水化合物的分析	71
4.2.2 抽出物的分析	72
4.2.3 木素及其他芳香类组分的分析	72
4.2.4 包括无机物在内的其他成分的分析	73
4.2.5 非木材成分分析	73
4.2.6 废纸浆水中溶解物的分析方法	76
4.3 其他方法	76
4.3.1 用红外技术识别胶黏物	76
4.3.2 沉积物的分析	77
参考文献	78
第5章 废纸胶黏物的控制	80
5.1 物理控制方法	81
5.1.1 碎解	81
5.1.2 筛选	82
5.1.3 净化	85
5.1.4 洗涤	87
5.1.5 分散和搓揉	87
5.1.6 分级	93
5.1.7 浮选	93
5.1.8 新技术	99
5.2 化学控制方法	119
5.2.1 化学分散法	119
5.2.2 化学吸附法	121
5.2.3 化学固定法	127
5.2.4 化学表面钝化法	128
5.2.5 强化浮选法	129
5.2.6 溶剂净化法	129
5.2.7 电荷中和法	129
5.3 生物方法	129
5.3.1 胶黏物酶技术	130
5.3.2 工厂实际经验	131
5.3.3 生物技术在树脂中的应用	132
5.4 其他方法	135
5.4.1 磁性处理	135
5.4.2 蒸煮方法	135
5.4.3 酸碱双流程组合	135
5.4.4 温度处理	135
5.4.5 二次纤维应用中网的特殊结构	135
5.5 白水中 DCS 的控制方法	140
5.5.1 膜过滤技术	140
5.5.2 生物技术	140

5.5.3	蒸发技术	142
5.5.4	加入改性片沸石法	142
5.5.5	冷冻结晶法	142
5.6	回收废纸的质量控制	142
5.6.1	回收纸的质量标准	142
5.6.2	监控回收纸的质量	144
5.6.3	控制废纸质量的策略	146
5.7	回用纤维性质受杂质及其去除工艺的影响	147
5.7.1	实验材料	147
5.7.2	实验方法	148
5.7.3	结果	150
5.8	纸回收中的蜡污染	154
5.8.1	概述	154
5.8.2	蜡在造纸工业中的应用	155
5.8.3	纸厂里的蜡行为	156
5.8.4	蜡的去除	157
5.8.5	蜡纸的二次制浆	158
5.9	OCC 系统中的胶黏物	160
5.9.1	工厂中轻质胶黏物产生的有关问题	160
5.9.2	OCC 对纸页或纸板性能的影响	160
5.9.3	OCC 生产的离心洗涤	161
5.9.4	分散参数对 OCC 造纸性能的影响	166
5.9.5	OCC 分级系统控制污染物	171
5.9.6	OCC 系统升级	173
5.9.7	改善 OCC 纤维洁净度的新方法	174
5.10	工厂实例	177
5.10.1	Garden State 公司的胶黏物处理	177
5.10.2	Snowflake 纸厂对胶黏物的处理	177
5.10.3	阿肯色牛皮纸厂的杂质控制	179
5.10.4	米里诺科特 (Millinocket) 纸厂的废纸回用	180
5.10.5	办公废纸中自黏性废纸的回收性能	183
	参考文献	188
第 6 章	废纸胶黏物的研究和展望	191
6.1	研究情况	191
6.1.1	会议回顾	191
6.1.2	CTP 对胶黏物去除的研究	198
6.1.3	研究状况	201
6.2	几种改进胶黏物现存体系的简单方法	207
6.3	胶黏物处理新技术的进展	209
6.3.1	改进机械物理方法	209
6.3.2	改进化学方法	209
6.3.3	改进生物方法	210
6.3.4	其他方法	210

6.4 废纸处理设备发展展望	211
6.4.1 设备性能更完善、效率更高更好.....	211
6.4.2 设备的紧凑、集约化.....	212
6.4.3 简化流程也简化设备.....	212
6.4.4 嫁接别的行业中可利用的、有效的技术为废纸回用服务.....	213
参考文献	213

第 1 章 废纸胶黏物

随着世界经济的迅猛发展以及人们生活水平的提高,纸和纸板的生产和需求量也在与日俱增。据资料统计显示 2000 年我国纸和纸板的产量为 3050 万 t,消费量约为 3400 万 t,至 2007 年我国纸和纸板的产量为 7350 万 t,消费量为 7290 万 t,人均年消费量为 55kg。纸和纸板需求量的大幅上升,势必造成原料紧张、能源短缺等问题的加剧。如何充分利用资源,研究节约能源变废为宝的资源化技术,正在受到世界广泛的重视。

二次纤维的回用已受到世界各国的高度重视。据有关专家预测,21 世纪末,二次纤维将占造纸纤维原料的 70%左右。我国的二次纤维利用率随着造纸工业的发展而迅速上升,中国废纸浆用量从 2001 年的 1310 万 t 上升到 2007 年 4017 万 t,废纸浆利用率达到 59%,相当于废纸利用率 68.9%,其中 45%依靠进口。国内废纸回收量由 2001 年的 995 万 t 增加到 2007 年的 2765 万 t,但回收率只有 37.9%。废纸回收利用情况见统计表 1-1^[1]。今后二次纤维的使用不仅在数量上将大幅度增长,而且在质量、品种、回收方式、处理技术以及废水处理等方面,也将有一个新的提高。

表 1-1 废纸回收利用统计表

年份	纸和纸板产量 /万 t	纸和纸板消费量 /万 t	废纸回收量 /万 t	废纸回收率/ 万 t	废纸浆用量 /万 t	废纸浆利用率 /%	废纸进口量 /万 t
1995	2400	2650	825	31.1	810	33.8	90.1
2001	3200	3683	995	27	1310	44	624
2002	3780	4415	1331	30.2	1620	47	687
2003	4300	4806	1470	30.6	1920	49.1	938
2004	4950	5439	1651	30.4	2305	51.7	1230
2005	5600	5930	1809	31.5	2810	54	1703
2006	6500	6600	2263	34.3	3380	56	1962
2007	7350	7290	2765	37.9	4017	59	2256

在回收的大量的废纸中大致可以分为三类:

第一类是上等废纸,即由印刷品切下来的白纸边,它们未经印刷“污染”,只需加水软化,再用机械搅碎,离解成单根纤维,稍加处理,直接送到造纸机上,即能抄造出较好的纸张。第二类是中等废纸,包括大量的旧书本、杂志、记账册等,凡是印有字、写过字的白色废纸,都属于这一类。第三类是次等废纸,除上述两种以外的一切杂纸均属此类。这类废纸,有一部分是从垃圾堆里拣来的,上面带有细菌,所以必须加强脱色、消毒。这类废纸只供抄造低级纸张使用。废纸也有局限性。一方面,随着纸张品种多样化的发展,采用了各种各样的化学药品,有的添加剂还有毒,有的则难于净化除去,给废纸加工带来许多麻烦。另一方面,废纸浆生产的纸强度较差,这是因为在废纸制浆过程中经过了一系列机械、化学加工处理,又在各种环境中受到不同程度、不同时间的老化,使纤维短而发脆。认识到废纸浆的这些特点,对废纸的回收利用是十分重要,便于制定出科学、合理的制浆工艺流程,做到扬长避短。

目前,在废纸回收工业中,人们碰到的最大问题是“胶黏物”(一个关于胶黏污染物微

粒的名词)问题。

1.1 胶黏物的定义

目前,对废纸胶黏物还没有一个明确的定义,一般可以认为是来源于回收纤维的黏性物质,大多带有阴电荷。在文献中^[2]曾有以下几种解释:

(1) 胶黏物通常表示用于纸基与其他可能是纸也可能不是纸的物质连在一起的各种有机化合物的混合物。

(2) 胶黏物是在废纸中由于其黏性或趋向于形成聚集体而导致在造纸过程中出现沉积问题的物质。

(3) 胶黏物可作为一集合术语,表示由于不同来源且具有永久或临时黏性,并可在造纸过程中引起问题和造成产品质量下降的所用物质。

废纸胶黏物一般是以混合物的形式出现的,它的成分复杂,一般由纸料中的胶黏剂、热熔胶、标签、书籍装订用胶、胶带、乳胶、油墨黏合剂、湿强树脂及其他聚合物等混合物组成。石蜡作为一种填充剂用来调节黏合剂的熔点,本身不具有黏性,但它的疏水性会对纸成品质量产生影响,所以也被归为胶黏物。由于夹杂在胶黏物中的大量杂质可以沉积,必须将胶黏物进行分类以使用一种更有组织的方法来处理这一问题。根据胶黏物的特性,有可能预测出它们的性状,然后选择最好的量化方法以及最佳的控制策略。

1.2 胶黏物的来源

随着废纸回收利用率的增加,尤其是低廉的混合废纸的回用程度不断提高,潜在地增加了杂质对纸浆的污染。从事纸回收工作的工作者们认识到存在于废纸中的杂质可引起一系列问题。这些杂质成分,如表 1-2 所示^[3]。外部杂质包含在废纸捆中,不依靠化学或物理作用黏附在纸上;而内部杂质则依靠物理或化学作用黏附在纸或纸板中。

表 1-2 废纸中的部分杂质

外部杂质	内部杂质		
沙子 玻璃	可溶性	不可溶性	
		非黏性	黏性
电线	淀粉	塑料	热熔物
高尔夫球	明矾	填料	蜡
手表	施胶剂	油墨	胶乳
发动机	说明:1. PSA=压敏胶 2. 蜡是否具有黏性取决于温度 3. 部分油墨的成分是水溶性的,而不溶性的成分有的具有黏性,有的是非黏性		
厨房用具			
泡沫			
罐头			

外部杂质常在废纸捆检查前或在制浆阶段的脱除设备中脱除,仍残留在纸中的则在筛网或水力旋转分离器中脱除。某些内部杂质是在造纸中为了提高纸的特性而添加的添加剂产生的。如:淀粉、石蜡、湿强剂、黏土、二氧化钛、碳酸钙、涂布用铝化合物等。在纸的变性

工艺中也可以产生杂质，如塑料、热熔物、油墨、石蜡和淀粉。最后，纸的使用者（工厂、代理商或消费者）也添加油墨、沥青、压敏标签、订书钉等杂质。

内部杂质可划分为两类：可溶性杂质和不溶性杂质。可溶性杂质的淀粉、铝化合物和胶黏剂悬浮于水中。因此，在工厂的回收过程中，控制可溶性杂质的重要方法就是使用净化水系统。水净化后，可将可溶性杂质附集在一起，使之沉积，被水中微生物腐蚀，形成淤泥。定期净化水系统，使用抗腐剂，杀菌剂是处理可溶性杂质的方法。

不溶性内部杂质可分为黏性杂质，如热熔物、压敏胶黏剂、胶乳和石蜡；非黏性杂质，如填料、湿强剂、塑料和油墨。这些复合物由多种成分组成，某些成分可溶于水中。不溶于水的成分有些是黏性的，有些是非黏性的。黏性杂质及它们的处理方法，Doshi^[4,5]进行了归纳描述。

会产生问题的被有意使用的添加剂大多数是胶黏剂和被用来作标签、张贴物、邮票、信封、封面和挡板的胶黏剂。一旦这些材料进入制浆和造纸系统，我们就把它们称之为胶黏物。胶黏物的来源及主要成分如表 1-3 所示^[6]。

表 1-3 废纸中胶黏物的来源及主要成分

胶黏剂	涂布黏合剂	油墨沉积物	脱墨化学品	施胶剂及湿强树脂
丁苯橡胶、醋酸乙烯类、聚乙烯、聚丁二烯、的）、聚石蜡、黏性树脂、聚异戊二烯	丁苯橡胶（羧基化）、聚醋酸乙烯、PVA、TiO ₂ 和 CaCO ₃ 、淀粉、黏土、酪蛋白	矿物油、丁苯橡胶、PVA、苯乙烯酸盐、不饱和脂肪酸、环氧丙烯酸盐	树脂、脂肪酸、金属皂、非离子表面活性剂、聚丙烯酸、油脂	树脂、脂肪酸、明矾、松香胶、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂

在利用废纸造纸的厂里，污染物可能来自废纸、脱墨化学品以及原浆。能否分辨出废纸中的胶黏物以及废纸中这些胶黏物的来源是很重要的。一旦它们的来源得到确认，就可以采取相应措施解决相关问题。如避免使用含聚合物的废纸；改进回收设备，如筛选机等以便除去某些胶黏物；在浮选池中加聚合物添加剂，促进胶黏物去除。当然，消除胶黏物最理想的方法是生产更环保的可回用聚合物。

1.2.1 胶 黏 剂

许多作者认为胶黏剂产品是胶黏物的主要来源之一，并且是废纸中最严重的杂质^[2]。如欧洲，工业上使用的胶黏剂，用于纸和纸板及包装工业的占 35%，居第二位，仅低于占第一位的建筑业（37%），远高于占第三位的木材和家具工业（14%）。在欧洲纸和纸板及包装工业中，它们被广泛应用，如压敏性标签、黏合带以及杂志书脊、热熔性胶黏剂和高树脂油墨的制胶/涂料。

1987 年我国胶黏剂生产厂家只有 400 余家，胶黏剂与密封剂的总产量约为 16 万 t，产值 15 亿元，到 2006 年全国胶黏剂的生产厂家已发展到近 3000 家，胶黏剂与密封剂的总产量约为 280.2 万 t（不含三醛胶），为 1987 年的 17.5 倍。2001—2006 年的全国胶黏剂产量及销售额见表 1-4。

表 1-4 2001—2006 年全国胶黏剂与密封剂产量及销售额（不含三醛胶）

年 份	2001	2002	2003	2004	2005	2006
产量/万 t	149	172.5	199	227.5	256.2	280.2
销售额/亿元	130.1	152.1	183.8	223.8	257.4	340

预计 2010 年总产量有望达到 730 万 t, 届时我国胶黏剂及密封剂产量将居世界第 1 位, 销售额居世界第 3 位。2010 年胶黏剂及密封剂用于包装及商标为 89 万 t, 用于纸加工与书刊装订 15 万 t。

随着强制回收政策在许多地方的颁布, 形形色色的废纸得到回收, 这反而极大降低了废纸的质量, 导致污染物大量涌入工厂。

需要注意的是胶黏剂的用量取决于产品的品种。胶黏剂明显地提高纸张的功能和性能, 它们形成了非常牢固的耐撕裂的连接键, 该键是在纸张表面及里层与纤维交织所形成的。它们牢固的连接也使废纸回收利用变得复杂化。

胶黏剂中某些化合物的化学式如图 1-1 所示^[7]。这些胶黏剂其分子多数由碳和氢组成, 在水合酸或碱性环境下难溶于水, 但在丙酮、二氯甲烷、甲苯等有机溶剂中溶解性却非常好。目前, 胶黏剂的制造商为了适应造纸工业的发展而发明了“友好回收”的胶黏剂, 这类胶黏剂连接极性强的含氧基团可溶于水或分散于水中, 如图 1-2 所示。

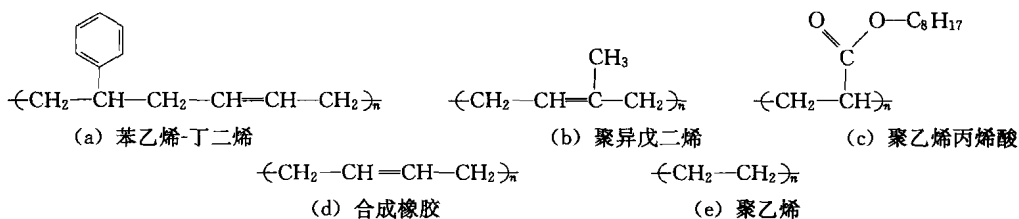


图 1-1 传统接触型胶黏剂和热熔型胶黏剂的化学结构

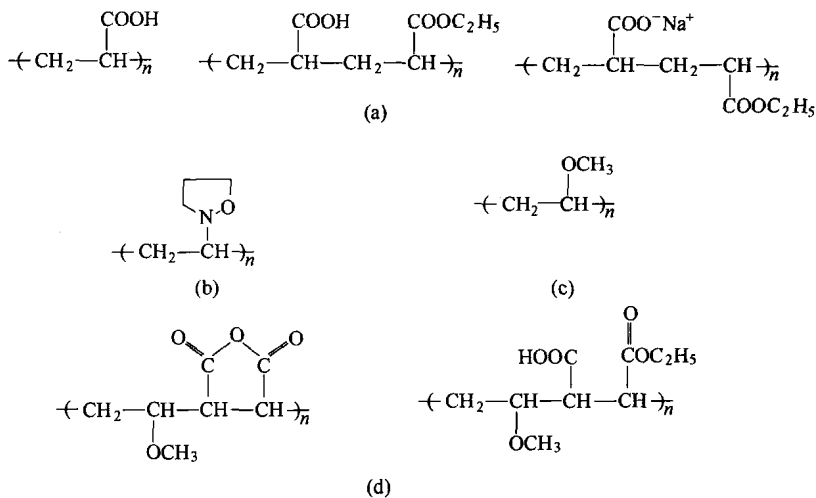


图 1-2 典型水溶性聚合物的化学结构

1.2.1.1 胶黏剂的黏性

为什么胶黏剂具有黏性? 这里可以运用“黏着吸附理论”来解释。黏附理论是一个引人兴趣的课题。虽然目前已经对其有了一定程度的了解, 但黏附的理论仍然在不断的发展。根据 Kaelble^[8]研究表明, 界面的黏合是通过以下 3 个步骤完成的:

- (1) 润湿: 胶黏剂与被黏附物的表面间通过流动过程达到分子接触。
- (2) 吸附: 界面上聚合物的排列使胶黏物在界面间的黏合成为可能。
- (3) 扩散: 如果胶黏剂和被黏附物都是具有相似溶解系数的聚合物, 那么它们之间的相

互扩散可以形成物理连接链。

所以,对于具有黏附性的胶黏剂来说,与被黏附物的一个紧密接触是必要的,被黏附物表面必须干净而且足够粗糙以致可以使胶黏物渗透到其表面的裂缝中。还有胶黏物必须有高的黏附强度。

据 Kendall^[9]研究,在分子水平下,固体颗粒总是能够黏结在一起,此时,胶黏剂是不必要的。固体颗粒之间的结合主要是靠分子间的范德华力所形成。当两个表面超级光滑的固体颗粒相互靠近时,在它们的间距降到 10nm 以下时,两个固体颗粒就会黏附在一起。如果两个固体颗粒界面存在着胶黏剂,在分子水平下,它会阻碍颗粒间的结合。然而,在工程水平下,前面所描述的吸附理论仍然适用。

1.2.1.1.1 黏度:定义和测量

可以滴一滴胶黏剂在拇指上并和食指一起压它,看看胶黏剂有多黏。这是个定性的和主观的实验,但需要一个更好的黏度定义,如一种在标准条件下能够测量黏度的仪器。据 Butler^[10]指出:黏度的概念很难准确地定义并且对于不同的行业有着不同的测试方法。黏度的概念与胶黏剂的类型〔热熔型、压敏型(PSA)胶黏剂等〕与其使用方法和使用地点有关。例如,对于 PSA,其定义是“黏度即是指在黏合物与被黏附物短时间内被迅速地压在一起后立刻使它们界面分离的力就是黏度”。热熔性胶黏剂的黏度定义一定会受到时间和施加的力因素影响,并且可能会受到温度因素的影响。

可以把黏度定义概括为:在胶黏剂已被加入后,用于分离胶黏剂和被黏附物所需的力。但是现在的问题是:如何运用这种力以及如何测量胶黏剂的黏性。在胶黏剂行业里,人们已经发明出仪器通过改变方向、压力大小和抗张系数来测试黏度和抵抗撕裂和剪切力。因此,人们需要改变胶黏剂成分使之符合胶黏剂连接的黏度、撕裂强度或剪切强度的规范要求。

1.2.1.1.2 湿润性和黏附性

正如先前提到的,形成强吸附力要求之一是黏度剂和被黏物质之间具有一定的可湿润性,它可以通过流动过程使胶黏剂与物体表面紧密接触。胶黏剂必须能够渗透被黏附物的表面裂缝和微孔以形成良好的连接链。因此,需要对胶黏剂与被黏物质的表面特性进行观察。

当将一滴胶黏剂滴在一个被黏附物质的平坦固体表面上时,液滴将会与固体表面形成一个接触角 θ ,如图 1-3 所示。

当接触角很小时,液体将会分布在固体表面。随着接触角的降低,胶黏剂的分散性提高。以下 3 个条件有利于形成更小的接触角和提高胶黏剂在固体表面的分散性^[11]:

- (1) 被黏附物质无污染并具有高表面能, γ_{SA} ;
- (2) 胶黏剂对被黏附物质要有亲和力,低 γ_{SL} ;
- (3) 胶黏剂表面张力 γ_{LA} 要低。

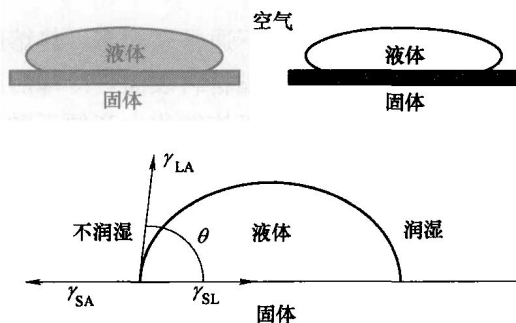


图 1-3 被黏附物质(固相)和胶黏剂(液相)之间的平衡接触角

图中: γ_{SL} = 胶黏剂与被黏物质之间的表面张力

γ_{SA} = 被黏附物质的表面张力

γ_{LA} = 胶黏剂的表面张力

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}}$$

胶黏剂生产商努力地研制开发一种能够提高胶黏剂与固体表面润湿程度的胶黏剂。通常使用的各种类型的黏性剂可以达到这个目标,例如,木松香和酚醛树脂被用来合成胶黏剂。

1.2.1.1.3 吸附力和键强

美国标准测试方法(ASTM)把吸附力定义成一种状态,即通过界面张力或者机械约束力使两界面结合在一起^[12]。吸附的界面张力从强大的化学键到相对弱的偶极和扩散力(即范德华力交互作用)的数量级上变化着。物理约束力是由两个独立表面间的物理缠结产生的,使这两个物质离开的力就是连接键强度测量值。键强可以用一系列不同的方法来测量。

当固体压在一起时,通常不会黏在对方表面上,因为它们之间并没有发生紧密接触。在显微镜下,固体物质的表面是粗糙的,因此紧密接触也仅仅在相对小的一部分点上才能发生。气体分子如氧气、有机物分子和水蒸气,吸附到固体表面时会抵制进一步接触。

1.2.1.2 胶黏剂的作用

造纸工业上,胶黏剂常指有机化合物的混合物,用于粘结纸页或将纸与其他物质连接起来。比如,我们都熟悉的压敏胶黏剂用于标签,热熔胶用于书皮。可以用化学组成和物理状态来描述它们。胶黏剂是聚合物,具有润湿的能力并且具有固体微观表面相等的特征。它们通常制成低黏性液体保证足够湿润。液体胶黏剂通过加热直到变成流体而获得,溶解或使产品扩散在溶剂里,或者从液体单体直接制得。当胶黏剂为液体状态,固体表面被挤压在一起,当胶黏剂变成固相以后,固体表面之间形成一个连接键,在冷却、溶剂挥发或者反应,这三个条件下均可发生键连。一个显著的例外便是压力敏感型胶黏剂(PSA),它们没有相的变化。压敏性胶黏剂的独特之处是可以同时以固相和液相形式存在(活动)。

1.2.1.3 胶黏剂的分类

1.2.1.3.1 热熔性胶黏剂

简称热熔胶,在室温下通常呈固态。热熔胶是一种无溶剂的热塑性固体胶黏剂,加热使其熔化成流体,浸注在被黏材料表面,冷却后胶层固化而实现黏结。热熔胶具有无污染、固化迅速、黏结面广、适用于连续化生产便于贮存和运输等优点。所以,近年来得到了迅速发展,产量年平均增长率为30.1%,是我国增长最快的胶种。在发达国家热熔胶已占合成胶黏剂总量的20%以上,而我国仅占3%。因此,今后有很大发展空间。除了传统的乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)热熔胶外,聚酯类(PET)、聚酰胺类(PA)热熔胶发展也很快,以SIS树脂弹性体为主要原料的热熔压敏胶在我国是近几年来发展起来的,它主要用于妇女卫生巾、老人和小孩尿布、双面胶带和商标等,有很大的市场。

目前市场上供应的热熔性胶黏剂主要有四种类型:EVA热熔胶、聚酰胺热熔胶、聚氨酯热熔胶和聚酯热熔胶。现将它们的性能分述如下:

(1) EVA热熔胶是乙烯-醋酸乙烯的共聚物,以它为基础,加入增黏剂、抗氧剂、增塑剂等配制成的热熔胶成为EVA热熔胶。是目前用得最多的一种热熔胶。

(2) 聚氨酯热熔胶与EVA热熔胶相比有更好的柔韧性、挠曲性、耐热性、耐介质性,其使用温度最高可达200℃。

(3) 聚氨酯热熔胶中作为基料的聚氨酯,其浸润性、熔融黏度、黏结强度等综合性能都良好,因此,合成的聚氨酯可作为热熔胶使用。

(4) 聚酯热熔胶的基料聚酯是由多元醇和多元酸缩聚制得的饱和线性热塑性树脂,加入增塑剂、增黏剂、填料、抗氧剂等配制而成。具有较好的耐热性、耐候性、耐水性、耐冲击性、电绝缘性、耐介质性等,但加热熔融时黏度较大,操作比较困难。

1.2.1.3.2 分散性胶黏剂

分散性胶黏剂在纸加工工业中有着广泛的用途。它们是以分散的单体存在于溶剂中,这些单体是不同的黏性聚合物。这些分散的单体黏性聚合物,往往具有较高的极性,所以适合于像纸、木材或纺织品这样的黏性极性物质。分散的单体黏性聚合物粒子需要保护性的胶体或乳化剂以阻止再附聚,从而彼此分离均匀地分布在水中。聚乙烯醇便是常用的保护性胶体或乳化剂。用作分散的单体黏性聚合物有乙烯酯乙烯、乙烯丙酸酯和丙烯酸酯。根据单体黏性聚合物的类型和成分的不同,分散胶黏剂的性质有很大的变化。不仅分散单体的化学成分和粒子分布影响分散胶黏剂的性质,而且乳化剂和保护性胶体的类型、数量、性质也都对胶黏剂的性质有着决定性的影响。分散胶黏剂当水性阶段结束,即通过基质吸收及蒸发去除水分后,分散的单体黏性聚合物相互接触聚集,形成涂层,产生黏附力。为了保证这个过程的发生,需要一个最小的涂层形成温度(临界温度);根据分散单体的不同,这个温度一般在60~150℃。

1.2.1.3.3 溶剂性胶黏剂

溶剂性胶黏剂一般分为压敏型和家庭应用型。最初的压敏型胶黏剂的溶剂是由橡胶组成,这种橡胶只能在溶剂中才能应用。随着高挥发性溶剂的蒸发,它的黏度增加,而且湿容积下降。随着胶黏剂成分的分子量的不断增加,其涂层内的黏附力也会增加。由于有机溶剂成本的增加,环保法的逐渐完善以及胶黏剂的干燥所需的费用,导致了自由溶剂黏合技术开始取代其他技术。在纸及纸板加工部门所使用的溶剂性胶黏剂,最初的替换只是由于丙烯酸酯分散剂的发展而发生的。丙烯酸树脂拓宽了分散应用领域的技术限制。当今,整个欧洲胶黏剂市场,溶剂性胶黏剂的比重不到15%,并且还处于减少的趋势。

1.2.1.3.4 压力敏感型胶黏剂

压力敏感型胶黏剂简称压敏胶,在简短接触和轻压力下迅速湿润固体表面,不需加热,不需溶剂,不需较大压力,只要稍微加压或用手指一按。然而当受到力使界面分开时候,它会抵抗这种分离。

压敏胶是可压缩性好,抗蠕变性能好的材料,能被迅速润湿。当受压时,胶黏剂与被黏物质之间的吸引力将两个独立的材料拉紧在一起。胶黏剂在一定范围内必须能够抵抗住使之分离的力。PSA在高压下能够变成液体而流动,这一点能将撕开力从分离界面转移到大部分的胶黏剂上,有利于将撕裂点所受到的力减至最小并且阻止撕裂分离。这些产品也将在高压下变硬,防止胶黏剂黏性失效。许多弹性物质(人造橡胶)由于其聚合物的原子空间排列的规整性在高压下会自我变硬。这个规整性允许聚合物具有可结晶性,在其内部形成类似固体状态的结构。无定形的弹性物质(橡胶)在受力拉伸时就不能自我硬化,它需要依靠分子缠结提供吸附力,在受到分离力时仍可保持完整无缺。这些都是压力敏感性黏合材料所固有的性质。

压敏胶一般用于标签、胶带、自黏信封和自封袋。它们的黏性与压力有关,在室温下黏而柔软。其特点是黏之容易、揭之不难、剥而不损,在较长时间内胶层不会干涸,所以压敏胶黏剂也称不干胶黏剂。具有近一个世纪历史的医用橡皮膏,用的就是此类胶黏剂。最常见的使用形式是将压敏胶黏剂涂于纸张、织物、塑料薄膜或金属箔上制成胶带。

压敏胶黏剂应能在室温和低压条件下使用,甚至在某些极限条件下仍能具有黏性,例如在0℃或在亚热带气候的高湿度条件下,传统的压敏胶黏剂在中性、弱碱或弱酸条件下是不溶于水的,但可溶于几种有机溶剂中。

制造压敏胶黏剂需要胶带,常用的是棉布带、纸带、塑料带(如聚丙烯、聚氯乙烯、聚酯、聚四氟乙烯等薄膜)、玻璃纸、铝箔纸等。

影响压敏胶黏剂黏附强度的参数,同时也影响着它的回收的是压敏胶黏剂的涂层厚度。典型的厚度为:可变位置标签 $5\mu\text{m}$,纸签 $25\mu\text{m}$,转换纸带 $25\mu\text{m}$,塑料标签和贴花印刷 $25\sim 40\mu\text{m}$,聚酯包装带 $50\sim 90\mu\text{m}$,聚丙烯捆扎底基 $60\sim 100\mu\text{m}$ 。

造纸和印刷行业广泛应用压敏胶黏带连接一卷纸的尾部和另一卷纸的头部,或将有缺陷的纸段切除重新拼接,以保持生产的高效连续。这些纸在回收并再制浆时,压敏胶会结团,并且会沉积在造纸机的毛毯、网及烘缸表面,造成成品纸功能及外观上的缺陷。

压敏胶在废纸处理过程中难以去除。如图 1-4 所示^[13],这些传统的处理步骤可以有效地去除普通的胶黏物,并且可将大部分的杂质除去。但是图中也显示了留在最终产品中的胶黏物最多的是压敏胶。了解胶黏物是如何在废纸处理过程中保留下来的特点非常重要,使得废纸回收企业能在源头上解决胶黏物的问题。由于压敏胶具有低的黏弹性模量并与纤维密度相近,其弹性属性使得它们可以通过精选的缝筛。由于其密度与纤维密度相近,为 $0.9\sim 1.1\text{g}/\text{cm}^3$,又让其难以通过顺、逆流净化装置分离。此外,压敏胶黏物的尺寸大小不固定,在 $400\sim 700\mu\text{m}$,使得它们也难于被浮选去除。

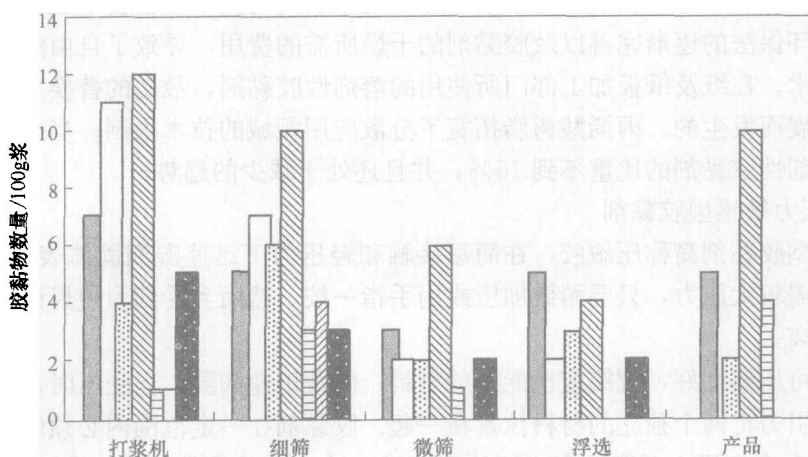
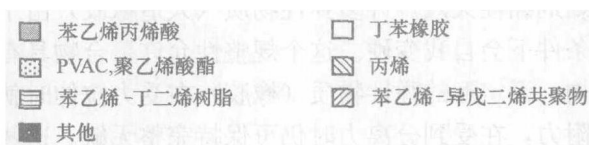


图 1-4 处理过程中胶黏物的成分变化



1.2.1.4 胶黏剂难脱除的原因

为什么在脱墨工序中胶黏剂难以脱除?大多数黏合性材料所固有的特性使纸张纤维上杂质完全脱除变得非常复杂。例如:

(1) 胶黏剂在剪切力作用下成为更小的颗粒。传统的胶黏剂在打浆及其他存在机械剪切力的工序中被分散成为中等大小的颗粒,其大小范围在 $100\sim 5000\mu\text{m}$ 。使用洗涤和浮选工序不能有效地去除该尺寸的杂质而达到废纸回收厂家要求的水平。

(2) 胶黏剂颗粒在受热和(或)施压下发生变形使其通过传统的筛选过滤设备。在筛选