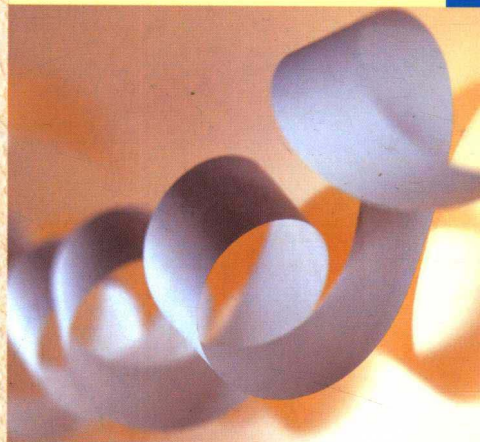


学者书屋系列

功能纸与 纸状材料 功能性

祖彬 吴学栋◎编著



版社
PRESS

学者书屋系列

功能纸与纸状功能性材料

祖 彬 吴学栋 编著

哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

常见的功能纸可按用途、原料、加工方式、功能性分为四类,本书主要以按功能性分类为主线,包括机械特性功能纸、热特性功能纸、光电特性功能纸、音声特性功能纸等,并对各类有代表性的功能纸的功能和用途、特点、结构、纸张功能机理、加工化学品、工艺原理与技术进行了重点阐述。

图书在版编目(CIP)数据

功能纸与纸状功能性材料/祖彬,吴学栋编著—哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社,2007.8

ISBN 978-7-81073-968-9

I. 功… II. ①祖…②吴… III. 特种纸—基本知识 IV. TS76

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 047140 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451-82519328
传 真 0451-82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂
开 本 787mm×960mm 1/16
印 张 18.25
字 数 261 千字
版 次 2007 年 8 月修订
定 价 30.00 元
<http://press.hrbeu.edu.cn>
E-mail:heupress@hrbeu.edu.cn

前言

纸在国民经济各领域以及人类社会生活的各方面所起到的重要作用是不言而喻的。纸种的数量是反映一个国家造纸工业发展水平乃至一个国家创新能力和综合国力的指标之一。作为一类重要的纸种,功能纸以科技含量高、商品附加值高等显著特点受到人们的重视。

功能纸及纸状功能性材料的品种繁多且日新月异,层出不穷,其分类方法繁多,令人眼花缭乱。常见的功能纸的分类方法有:按用途分类;按原料分类;按加工方式分类;按功能性分类;按加工所用化学药品分类。本书的主体部分以上述第四种分类方法,即按功能性分类为主线,包括机械特性功能纸、热特性功能纸、光电磁特性功能纸、音声特性功能纸、黏着分离特性功能纸、液体气体特性功能纸、生物化学特性功能纸、物理化学特性功能纸、感觉特性功能纸、复合化特性功能纸以及功能性纸包装材料等。并对各类有代表性的功能纸的功能和用途、特点、结构、纸张功能化机理、加工化学品、工艺原理与技术进行了重点阐述。同时,为了遵从业界习惯,在其他章节按其他分类方法,例如按原料分类,即功能纸用纤维原料,非纤维纸及抄造,电子纸等章节。

本书综合作者长期以来的科研成果,取材新颖,尽力反映当今国内外最新的功能纸和纸状功能性材料研发及其应用成果。在本书中,作者还希望表达这样一种观点:功能纸以及纸状功能性材料的蓬勃发展,极大地扩充了纸种的数量。从更广泛的意义上说,纸的定义可拓展为“纤维的二维或三维片状化材料”。这也是本书书名的由来,势必会对“纸”——这一自东汉蔡伦时代就已经出现的古老事物产生全新的理解。

功能纸及纸状功能性材料是一个动态的概念。一方面,新的功能纸以及纸状功能性材料品种日新月异,令人目不暇接,而这方面的信息资源在提供者与使用者之间存在着严重的不平衡现象;另一方面,这类产品科技含量较高,往往同时涉及多学科的知识 and 各行业的技术,这对于知识背景相对单调的作者而言,时有力不从心之感。因此,限于作者的水平及所占有的信息资源有限,本书难免存在纰漏、缺欠,甚至是谬误之处,敬请广大读者和有识之士提出批评指正。

作者

目 录

第1章 绪论	1
1.1 功能纸概述	1
1.2 功能纸的基本加工原理与技术	4
1.3 功能纸的应用与发展	16
参考文献	21
第2章 功能纸用纤维原料	22
2.1 植物纤维	23
2.2 动物纤维	77
2.3 化学合成纤维	77
2.4 无机纤维	79
参考文献	90
第3章 非植物纤维纸及纸状功能性材料	91
3.1 概述	91
3.2 非植物纤维原料对抄造及产品性能的影响	97
3.3 合成纤维纸	106
3.4 无机纤维纸	111
参考文献	120
第4章 功能纸的特性与应用	121
4.1 机械特性功能纸	121
4.2 热特性功能纸	131
4.3 光、电、磁特性功能纸	140
4.4 音声特性功能纸	153

4.5 黏着、剥离特性功能纸	156
4.6 液体、气体特性功能纸	157
4.7 物理、化学特性功能纸	161
4.8 生物化学特性功能纸	168
4.9 感觉特性功能纸	168
参考文献	172
第5章 功能性纸包装新材料	173
5.1 纸包装材料的开发与再生	173
5.2 蜂窝纸板	176
5.3 纸容器	180
5.4 纸浆模塑制品	202
5.5 植物纤维模塑制品	210
参考文献	214
第6章 与造纸技术有关的非织造布	215
6.1 概述	215
6.2 湿法非织造布	222
6.3 干法造纸	254
参考文献	271
第7章 电子纸	272
7.1 概述	272
7.2 电子纸技术与原理	280
7.3 电子纸的未来	282
参考文献	286

第1章 绪论

1.1 功能纸概述

1.1.1 功能纸的由来

1963年10月,为了利用化学纤维抄纸技术的研究与开发,进一步开发合成纤维、金属纤维、无机纤维等造纸新材料的抄纸技术及其设备,以及发表、介绍合成高分子助剂及各种加工技术的研究成果,在日本创立了化学纤维纸研究会。1982年化学纤维纸研究会更名为今天的功能纸研究会(High Performance Paper Society, Japan),2003年3月20日该组织取得日本特定非营利法人资格,目前该组织仍是世界上唯一的功能纸专业学术团体。

功能纸研究会认为“功能纸”是由各种纤维制造、加工而成的薄页物,是具有生产小批量、高附加值、高机能特点的一类纸种。JIS标准(日本工业标准)对功能纸的定义便由此而来。这个定义的基本含义是:赋予原来的纸以新的原料,不仅仅使用植物纤维,还可以使用有机、无机、金属纤维等多种原料,在造纸和加工过程中赋予高功能特性,主要用作信息、电子、医疗等尖端领域材料的纸。

1.1.2 功能纸的特点

纸是人类社会生活中的一种重要资源。从古到今,造纸所用主要原料都是植物纤维,诸如木材、芦苇、竹子、麦秸、稻草、蔗渣、树皮、棉、麻

等。然而,随着社会的发展进步,造纸所用纤维原料的种类和造纸产品的应用范围都在不断扩大,造纸技术的发展使其对纸张加工的深度和广度也产生了深刻的影响。如果把以植物纤维为主构成的纸,叫做“第一代”纸的话,那么用合成纤维制成的纸和以塑料薄膜为纸胎制成的纸,则叫做“第二代”纸,又被称为合成纸。挂历薄膜就是使用这种纸。近几年来,国内外又有了“功能纸”。所谓功能纸,就是采用某些特殊原料,抄造出具有某些特殊功能的新纸种。据报道,国外的纸手表所用的纸,就属于功能纸。有人把这类功能纸称为“第三代纸”。

功能纸可以分为具有机械特性、热特性、电气电子和磁性、光学特性、音乐特性、黏合特性、分离和过滤特性、水特性、油特性、气体的吸附特性及其他的物理特性、化学特性、生物化学特性、感性、复合特性等 16 类,与普通的纸张相比,功能纸具有性能高、附加价值高、技术含量高、生产批量小和生命周期较短的特点。

1.1.3 功能纸与加工纸、特种纸的异同

根据《中华人民共和国国家标准(GB4687-84)》中的规定,所谓纸就是从悬浮液中将植物纤维、矿物纤维、动物纤维、化学纤维或这些纤维的混合物沉积到适当的成形设备上,经过干燥制成的平整、均匀的薄页。

从广义上讲,纸包含纸张和纸板两个术语。按照造纸工业部门的标准,通常把定量小于 225 g/m^2 的纸页叫做纸张或纸,把定量大于 225 g/m^2 的叫做纸板。但这个界限不是绝对的,还要以纸页的特性和用途灵活掌握。

从前,我国对纸张和纸板的定量规定是:定量在 $150 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 以下的叫做纸张;定量在 $150 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 以上的则叫做纸板。由于纸板和纸张的界限不十分明确,加之工业部门和商业部门的不统一,常把定量在 200 g/m^2 左右的纸称为纸卡。随着时间衍变,慢慢形成了一个规律,即把定量在 200 g/m^2 以上,而又以印刷或装潢为主要目的纸,称为卡

纸,如 250 g/m^2 铜板卡(纸), 280 g/m^2 玻璃卡(纸)等。

普通的纸抄成后未经再次加工,一般称为纸或原纸。为了提供纸的表面性质和装饰效果,或者为了赋予纸面一种特别性能,对原纸进行再加工所得到的成品便称为加工纸(converted paper),例如涂布印刷纸、复写纸等。然而,仅仅进行加工还不能满足某些特殊用途的需要,于是,采用新的纤维原料和加工措施,获得了具有某种功能的纸,如耐火纸、夜光纸、电磁波屏蔽纸以及被誉为“东方魔纸”的车用保洁纸等,它们均被视为功能纸(functional paper)。

特种纸(specialty paper)这个名称大约是 20 世纪 60 年代以后才逐步流行起来的,也有人称其为特种加工纸。特种纸源于 1945 年美国国立现金出纳机公司(National Cash Register Co.)研制成功的无碳复写纸。后来,其他特种纸不断地推出,开拓了人们的视野,改变了人们对纸的传统看法。特种纸是指具有某些特殊性能、适应某种特殊用途的纸。

特种纸、功能纸往往是原纸经过进一步“加工”而制成的,所以特种纸、功能纸和加工纸三者之间是互相包含、互相联系的三个圆环,它们之间常常是“你中有我、我中有你”的。这主要是由于三者作为完整的概念,其本身的内涵和外延都存在着不同程度的重叠或交叉。

一般而言,加工纸以原纸为参照物,特种纸和功能纸都以普通纸为参照物。可以认为,功能纸与特种纸有以下不同点。

(1)功能纸所选用的原料主要是特殊纤维(包括变性纤维)。这里所说的特殊纤维,大多是指化学纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维、碳素纤维、金属纤维等。特种纸则主要以植物纤维或添加少量其他纤维为主。

(2)功能纸必须具有某些特性,这些特性不是一般的经典力学性质,而是量子力学、电磁效应、生物化学性以及生理适应性等。特种纸多为改善强度、增加耐湿性、扩大防护性等而制成。

(3)功能纸应用领域的专业性、针对性比较强,日常生活中使用得比较少。特种纸则恰好相反。

从现代材料学角度考虑,材料主要分两类,第一类是结构材料,第二类是功能材料。显而易见,普通纸、加工纸、特种纸都属于第一类材料,而功能纸则属于第二类材料。

尽管人们对功能纸的应用和了解还很少,但可以预料,不久的将来,功能纸必将更多地出现并被人们所熟悉。用发展和进步的观点看待事物,对纸的概念和含意切不可作狭义的理解。

1.2 功能纸的基本加工原理与技术

功能纸的基本加工原理就是纸张的功能化原理。赋予纸特殊功能的方法有如下几种途径:

- (1) 原料纤维自身的功能性;
- (2) 利用纤维二维展开的集体功能;
- (3) 添加功能性助剂;
- (4) 通过后续加工赋予纸张特殊性能。

这里不打算展开叙述,仅作简要介绍,详细内容将在后续章节中结合具体纸种进行阐述。若想进一步了解可参阅纤维、化学品(化学助剂)、加工方法和技术等方面的科技书籍和期刊。

1.2.1 原料纤维自身的功能性

原料纤维的功能对功能纸性能的赋予起重要作用。常用的功能性纤维有导电纤维、除臭纤维、芳香纤维等,它们都是由合成纤维和化学纤维行业开发的产品。这些功能性纤维在造纸界被用作功能纸的原料。纤维工业开发的新的功能性纤维成为功能纸开发的有力基础。利用这种功能性纤维生产功能纸时,必须开发能最大限度发挥其功能性的抄纸技术,这就是造纸技术在此所体现的作用。例如,为了保持导电纤维的导电性,必须寻求与导电纤维具有良好亲和性的胶黏剂,并在抄造过程

中,以不损害导电性为原则来调整辊子压力。

1.2.2 形成纤维交织物赋予纸的功能性

把纤维沿三维方向铺开而制成平面状的纸时,由纤维交织而产生孔隙。功能纸有时就利用纤维交织产生的孔隙的性能。利用孔隙的功能纸,必须严格控制其孔隙的大小及位置的分布等。例如,使孔隙直径减小到细菌不能侵入的程度的气体灭菌纸,也是利用这种功能,可将注射器包封在灭菌纸中,利用通过细孔的气体来消灭细菌。

1.2.3 通过添加功能性化学品

造纸化学品属于精细化工产品范畴,造纸工业是以纤维为原料的化学加工工业,几乎在造纸生产过程的各个工序中都离不开各种化学品的应用。造纸用精细化学品是专为造纸工业特殊需要而精细加工的化工产品,它对纸张的性能起着重要作用,使纸张具有各种不同的特殊性能,例如纸张的印刷适用性、纸张的抗水性和抗油性,同时可增加纸张的湿强度、柔软性、平滑性等;它还能使造纸企业在使用许多较差的纤维原料时也能生产出质量好、性能优良的纸张;它还能使造纸工业在整个生产过程中减少流失、降低消耗、优化工艺条件、提高产量、消除或减轻污染、保护生态环境;它还可使造纸企业降低成本、增加经济效益做出贡献。实践证明,造纸业和造纸化学品业的密切合作,促进了造纸工业的飞跃发展。

功能纸对各种化学品的依赖程度越来越大,对于许多种类的功能纸而言,可以说正是通过各种专用化学品的应用,才使得功能纸的生产成为可能。例如,阻燃纸一旦离开了有机磷等各种阻燃剂的使用,也就不能成为阻燃纸了。

1.2.4 通过各种加工赋予纸张特殊性能

从造纸机上直接卷取下来的纸,必须经过加工才能成为商品功能

纸。前者称作原纸,可对原纸或功能纸进行二次或多次加工,以进一步增加其功能。通过加工所能赋予的功能,有导电性、绝缘性、阻燃性、磁记录性、热敏记录性、防水性、耐水性、透明性、感光性、自动黏结性、生物体亲和性、憎水性、亲水性、耐药品性、防霉性、防虫性、除臭性等。

加工方法大致可分为涂布、铸涂、复合(层合、层压)、浸渍、射线辐射、金属蒸镀、喷膜等几大类。这些加工方法可单独使用或综合使用。

1. 浸渍

这是最古老的一种加工方式。通常,把原纸浸入油类、蜡类、树脂等溶液中,让其吸收溶液,达到饱和状态,然后通过夹辊将多余量除去,经过干燥而制成产品。

在生产中,应正确地掌握浸渍槽内溶液的温度、浸渍速度,有时还要控制好溶液的回流量等,以保证加工质量的稳定性。

2. 涂布

以涂布方式生产的加工纸、特种纸和功能纸,大约占纸加工总量的70%,是最常见也是最重要的加工方式。将调配好的涂料,在涂布机上均匀地涂布在纸面上的操作,叫做涂布。在抄纸机系统装有涂布设备,使纸浆上网直到功能纸出来一次完成的,称为机内涂布。但多数是把原纸送到涂布加工车间加工,称为机外涂布。机内涂布适于生产单一品种,且有诸多不便,所以,通常采用机外涂布作业。

涂布机主要有四种类型:辊筒式涂布机、气刀式涂布机、门辊式涂布机和刮刀式涂布机。其中刮刀涂布技术是近年来发展较快的一种,它又分为喷泉刮刀、弹性刮刀等。

3. 铸涂

铸涂方法是涂布加工的进一步发展。它是把新调配的涂料均匀地涂在纸面上,再将这一潮湿状并富有塑性的涂层面,经过压辊与高精度的镜面热烘缸相接触,并在一定的线压力下,紧贴缸面,使之产生在一般干燥情况下出现的收缩现象,从而造成涂料粒子的定向排列,因而获得

了有极高光泽度和良好吸墨性的铸涂纸(商业上西光称作玻璃卡纸)。当然,根据需要也可以将非黏着涂层加工成布纹面或麻面,经作业之后的纸面,比超级压光机加工的效果更佳。

为了达到理想的纸面光泽度(或其他要求),对铸涂工艺的要求是:所使用填料的粒度要细;胶黏剂的成膜性能要好,镀铬烘度要高,否则将会影响加工质量。

4. 复合

从广义上说,任何两种或两种以上相同或不同的基片结合在一起的方法均可称为复合。从狭义上来分,又可分为不使用胶黏剂的压合(又称层合)和使用胶黏剂的黏合等不同方式。压合是多层基片,在高压下进行的;贴合一般是双层;而黏合有双层的也有多层的,根据应用来决定采取何种复合方式,以达到消耗少、效益高的目的。

在功能纸生产过程中使用的复合工艺越来越多,并且还进一步加工成袋状、盒状,市场需要量日益增长。

5. 镀膜

镀膜的方法有多种,在纸加工上应用的是真空镀膜技术(或称作蒸镀技术)。它是把原纸预先涂上胶黏剂,再将所需要镀膜的金属(例如银、金等)进行真空蒸发,共同在真空镀膜机内,使金属冷凝到被镀膜的纸面上。

通常加工的真空镀膜纸类有真空镀铝纸、电敏纸等。这种工艺的优点是对被镀基材的要求不高,真空镀膜纸具有“金属化”的装饰效果,在商品包装上具有潜在的竞争力;缺点是能源消耗大,镀膜的致密度不高。

6. 辐射固化

近年来出现了以紫外线和电子束为辐射源的辐射法表面固化新技术。辐射固化的基本含义是利用紫外光(UV)或电子束(EB)为能源,引发具有化学活性的配方液体,在基体表面实现快速反应的固化过程。

UV/EB 固化的工业应用为材料表面固化提供了一种先进的加工手段。这种固化技术不同于传统技术(例如热固化)的最大优点,在于辐射固化采用高效能源——紫外光或电子束作为引发手段,快速实现涂层固化。

紫外光与电子束都可看成辐射大家族的成员,不同的是紫外光是一种电磁辐射,而电子束却是经加速的高能电子流。

辐射固化常用的 100 ~ 380 nm 紫外光区又细分为 UV - C(100 ~ 280 nm)、UV - B(280 ~ 315 nm)和 UV - A(315 ~ 380 nm)。辐射固化采用的紫外光源一般是经电能激发的紫外灯。

电子束也是一种辐射,它是一批经过加速的电子流,粒子能量远高于紫外光,可使空气电离,故高能电子束又可称为电离辐射。

电子束固化一般不需光引发剂,可直接引发化学反应,而且对物质的穿透力也比紫外光大得多。产生电子束的装置称为电子加速器。辐射固化采用的一种扫描型的电子加速器的基本原理与家庭使用的电视机十分类似。在电视机中经加速的电子流扫描电视荧光屏取得视觉信息,辐射固化中电子加速器的电子束对基材表面进行扫描,从而实现固化加工。

辐射固化是在现有科学技术的基础上发展起来的一门新技术,因此可以看作是多种技术共同构成的综合体,包括辐射源(UV 和 EB)、原料、单体和共聚物、光引发剂、各种助剂(如颜料、添加剂)、化学配方(涂料、油墨、黏合剂等)、基材与涂布装置等。辐射固化只有通过这些技术要素的合理配置才能发挥其固有的生命力。事实上,这些技术要素在辐射固化的产业进程中已形成了相互依赖的市场链,共同保证市场竞争力,因此辐射固化本身是一项系统工程。

任何高新技术的确立和发展都须遵循“3E 原则”,概莫能免,因此“3E 原则”也是辐射固化赖以生存和发展的根基和原动力。所谓“3E”就是指能源(energy)、生态(ecology)和经济(economy)。

(1) 能源

辐射固化的能量消耗只需保证活性化学配方在辐射引发下发生聚合交联反应,不必对基材进行加热,因此 UV 固化的能耗仅为常规溶剂型涂料和油墨固化的 $1/5$; EB 固化能耗更小,仅为常规固化的 $1/100$ 。

(2) 生态

辐射固化所采用的活性化学配方不含(或少含)挥发性溶剂,属于零排放(或低排放)技术,有利于环境保护。此外,辐射固化所用基础能源为电源,无燃油燃气,也无二氧化碳产生,因此辐射固化常被誉为“绿色技术”。

(3) 经济

辐射固化装置紧凑,加工速度快,场地空间小,生产效率高。因此工艺本身有助于提高产品性能,降低原材料消耗,这一切从经济成本上提高了技术本身的竞争能力。

除此之外,辐射固化较之于传统的固化技术尚有自身的特点,例如室温固化,有利于热敏材料的加工;固化配方可按需求调节,有利于提高工艺的适应性,保证产品性能(如硬度、柔性、光泽、耐候性等);辐射固化易于实现流水作业,自动化程度高。

辐射固化特有的技术优势不仅满足“3E 原则”的要求,而且在产业化进程中持续保持对传统固化的市场竞争力,使辐射固化自 20 世纪 60 年代以来一直呈高速增长势头。目前,经济发达国家,例如美国、日本以及欧洲各国,每年增长率约为 10%,发展中国家的增长速度更快,中国的平均年增长率可达 25%。

据估计,目前全球 UV/EB 固化的化学原料和配方的市场占有额仅为工业涂料(油墨、涂料与黏合剂)总销售额的 3%,因此辐射固化发展前景看好。

辐射固化中占统治地位的是紫外光固化(约 90%),电子束固化因加速器装置一次性投资较高,所以至今所占比重仍然很小(约 10%)。

下面详细介绍一下纸张的电子束固化加工方法。

1.2.5 纸张涂层的电子束固化加工

电子束(电子射线)是放射线的一种,作为加工手段,它已被广泛应用于各个领域,其主要目的是为了改善各种高分子材料的耐热、耐药品等性能。其应用范围有提高电线塑料包皮的耐热性能;制造发泡塑料和热收缩管材;提高汽车轮胎用生胶的强度等等。另外,在废气的脱硫、脱氮等环保方面、在杀菌等应用方面的研究也很活跃。

电子束加工处理(electron beam technology)已开始造纸工业领域应用。辐射涂料的固化加工用于纸张表面的涂布,可得到高附加值的纸制品,例如高级印刷纸、工业离型纸、感热记录纸等。

1.2.5.1 特点

1. 高速固化

高速固化是辐射型涂料的最大特点,在涂层质量符合要求的前提下,电子束加工作用于电子束型辐射涂料,真正实现了“干得快”。从涂料成膜速度看,电子束固化加工不但高出加热固化一个数量级,甚至比紫外线辐射固化还要快,固化时间仅以“秒”计。

2. 涂层变形率小

传统的纸张涂料,不论是水性涂料还是油性涂料,除涂料基本树脂、颜料等主要成分为固体物质外,其他溶剂都呈液态。在加热条件下,这些液态物质挥发蒸发后方能使纸张涂层干燥、固化,此时的涂层体积大约要收缩 60% 以上,从而造成纸张表面加工性能下降。而电子束固化的涂层体积仅变形收缩 20% 左右,为纸张表面获得优良的加工性能创造了条件。

3. 节省热能

电子束固化不需耗费加热型固化所需的大量热能。这一点亦可从固化所需温度得到验证:传统热固化温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$,而电子束固