

水性聚氨酯表面施胶剂的制备、改性及应用研究进展

李丹丹¹ 谈继淮^{1,2} 胡丁根³ 陈建斌³ 刘祝兰¹ 曹云峰^{1*}

(1. 南京林业大学轻工与食品学院, 江苏 南京, 210037; 2. 南京林业大学化学与工程学院, 江苏 南京, 210037; 3. 华邦古楼新材料有限公司, 浙江 衢州, 324400)

摘 要 水性聚氨酯 (WPU) 表面施胶剂具有柔韧性能好、附着力强、结构及性能可控、绿色环保等优点, 但其自身交联密度较低, 耐水、耐热以及机械强度等性能较差, 需进行化学改性, 才能满足造纸工业应用要求。本文详细综述了 WPU 表面施胶剂近年来的主要改性方法, 包括丙烯酸酯改性、有机硅改性、环氧树脂改性和蓖麻油改性等, 并对改性前后 WPU 表面施胶剂的性能变化进行了分析、评述, 为新型 WPU 表面施胶剂的研究开发提供理论依据。文章重点介绍了多功能 WPU 表面施胶剂, 此类施胶剂在改善纸张表面性能的同时, 还赋予了纸张抗紫外、抗菌、荧光增白等特定功能, 具有“一剂多效”的特点。通过对 WPU 表面施胶剂发展规律的总结, 指出绿色环保、低能耗、多功能化是 WPU 表面施胶剂在造纸工业未来研究的重点。

关键词 水性聚氨酯; 聚合物; 界面; 环保型表面施胶剂; 造纸助剂

表面施胶剂是造纸工业的重要助剂, 通过与纸张表面纤维吸附或键合形成疏水薄膜, 提高纸张的抗液性能和表面强度。根据原料来源的不同, 表面施胶剂可分为天然高分子表面施胶剂 (如淀粉、壳聚糖等)、改性天然高分子表面施胶剂 (如氧化淀粉、交联淀粉、羧甲基纤维素等) 和合成高分子表面施胶剂 (如聚乙烯醇、水性聚氨酯等), 其中, 合成表面施胶剂类水性聚氨酯 (WPU) 因成膜性能好、粘结强度高、柔韧性可调、绿色环保被认为是造纸工业最具应用前景的表面施胶剂之一^[1-3]。尽管 WPU 表面施胶剂具有众多优点, 但由于其以水为分散介质, 不可避免会在 WPU 分子中引入亲水基团, 导致其耐水、耐热以及机械强度等性能低于其他合成表面施胶剂^[4-6]。

为了改善 WPU 表面施胶剂的应用性能, 研究人员利用丙烯酸酯、有机硅、环氧树脂和蓖麻油分别对 WPU 进行改性, 通过接枝或嵌段共聚形成具有交联网状结构的 WPU 基表面施胶剂, 显著改善了纸张的抗液性能、热稳定性和机械强度。本文在理解 WPU 表面施胶剂的结构和施胶原理的基础上, 对近年来 WPU 表面施胶剂的主要改性方法, 包括丙烯酸酯改性、有机硅改性、环氧树脂改性和蓖麻

油改性等进行归纳、分析、总结, 并提出交联反应密度的提高是改善 WPU 表面施胶剂综合性能的重要途径。采用功能性单体或聚合物对 WPU 表面施胶剂进行改性, 使其具有“一剂多效”的特性, 是 WPU 基表面施胶剂的未来发展趋势。

1 水性聚氨酯表面施胶剂

1.1 水性聚氨酯表面施胶剂的定义和制备原理

WPU 表面施胶剂是由多异氰酸酯与多元醇等聚合而成, 通过静电吸附和固化成膜提高纸张表面性能的高分子聚合物^[7-8], 其分子结构中引入了大量的亲水基团 (羧基、羟基、氨基等), 并通过中和乳化形成亲水离子基团, 使 WPU 表面施胶剂均匀分散于水中。

基金项目: 国家自然科学基金 (31670591)。

第一作者: 李丹丹, 女, 硕士研究生, 研究方向为制浆造纸工程。E-mail: dandanli133njfu@163.com。

通讯作者: 谈继淮, 博士, 助理研究员, 研究方向为精细化学品合成。E-mail: jihuitan@njfu.edu.cn。曹云峰, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为制浆造纸与清洁生产。E-mail: yunfcao@163.com。

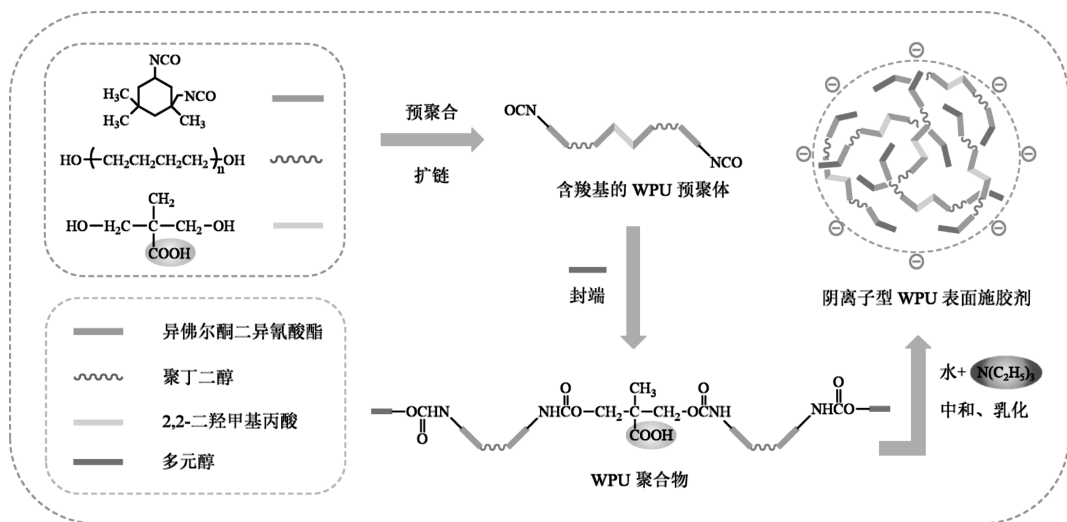


图 1 阴离子型 WPU 表面施胶剂的合成原理

WPU 表面施胶剂的分类方法有很多,如根据离子基团的电荷种类可分为:阴离子型、阳离子型、两性离子型和非离子型;按多元醇类型可分为:聚醚型、聚酯型和聚烯烃型等;按异氰酸酯结构又可分为:芳香族异氰酸酯型、脂肪族异氰酸酯型和脂环族异氰酸酯型^[5-7]。尽管 WPU 表面施胶剂的种类繁多,但其制备方式可归纳总结为三个步骤:① 预聚合、扩链形成 WPU 预聚体;② 封端形成 WPU 聚合物;③ 中和、乳化制得 WPU 表面施胶剂。以阴离子型 WPU 表面施胶剂为例(见图 1),首先异佛尔酮二异氰酸酯与二官能度聚丁二醇缩聚并通过(2,2-二羟甲基丙酸)预聚合、扩链形成含有羧基的 WPU 预聚体;再利用多元醇对 WPU 预聚体进行封端,形成 WPU 聚合物;最后 WPU 聚合物与三乙胺中和成盐,乳化分散于水中,制得阴离子型 WPU 表面施胶剂。

1.2 水性聚氨酯的表面施胶机理

WPU 表面施胶剂是由亲水基(羧酸基、季铵基等)和疏水基(酯基、烷基)两部分构成,其施胶过程主要包括静电吸附和固化成膜两个部分,即亲水基直接或间接地与带负电的纤维结合,疏水基则朝向纸外,施于纸张表面后 WPU 表面施胶剂发生定向排列,固化成膜使纸页具有抗液性,具体过程如图 2 所示^[9-10]。

WPU 表面施胶剂的主链是由硬段(氨基甲酸

酯键等)和软段(亚甲基、酯基、醚键等)嵌段组成。WPU 结构中的硬段由于内聚能大,分子间可通过氢键聚集形成硬段微相区,从而赋予 WPU 胶膜良好的附着力和强度;而极性较弱的酯基和醚键可聚集形成软段相区,能赋予 WPU 胶膜优异的弹性性能^[11-12]。与其他表面施胶剂相比,WPU 表面施胶剂具有结构可调、柔韧性好、附着力强、绿色环保等突出优点。然而,WPU 表面施胶剂是以水代替有机溶剂作为分散介质的新型聚氨酯体系,其分子结构含有大量的亲水离子基团,这不可避免地会使 WPU 表面施胶剂的耐水、耐热性以及机械强度等性能弱于其他合成表面施胶剂,导致其在造纸工业的应用受到限制^[13-15]。因此,在实际使用过程中,一般需要利用其他单体或聚合物对 WPU 表面施胶剂进行接枝或嵌段共聚以满足工业应用的要求。

2 水性聚氨酯表面施胶剂的改性及应用研究进展

针对 WPU 表面施胶剂的结构特点,目前 WPU 表面施胶剂的改性方法主要包括:丙烯酸酯改性、环氧树脂改性、有机硅改性和蓖麻油改性等,这些改性方法主要将单体或聚合物通过接枝或嵌段共聚的方式引入到 WPU 结构中,制得具有网状交联结构的 WPU 基表面施胶剂,可显著改善纸张的耐水性、平滑度、光泽度和机械强度等性能^[16-19]。

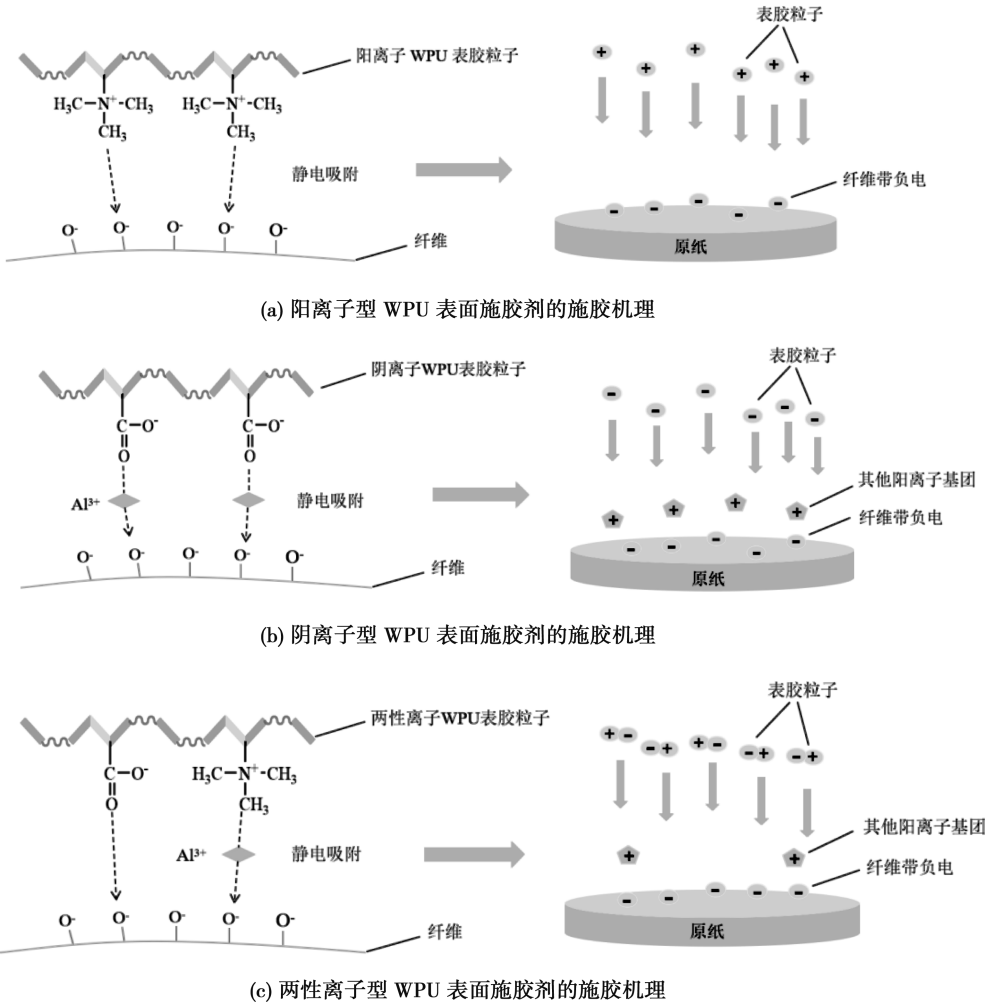


图 2 不同电荷种类 WPU 表面施胶剂的施胶机理示意图

2.1 丙烯酸酯改性 WPU 表面施胶剂

丙烯酸酯（简称 PA）具有较好的耐水性、光稳定性、耐候性及优异的力学性能等优点。丙烯酸酯改性 WPU（WPA）表面施胶剂的制备方法主要是以下两种：①WPU 乳液与 PA 乳液共混，在交联剂作

用下形成 WPU-PA 复合乳液。② 合成含双键的 WPU 预聚体，然后与丙烯酸酯发生共聚反应制得 WPA 表面施胶剂。由于形成更为致密的交联网状结构，WPA 表面施胶剂可有效改善纸张的耐水性和力学性能^[19]。

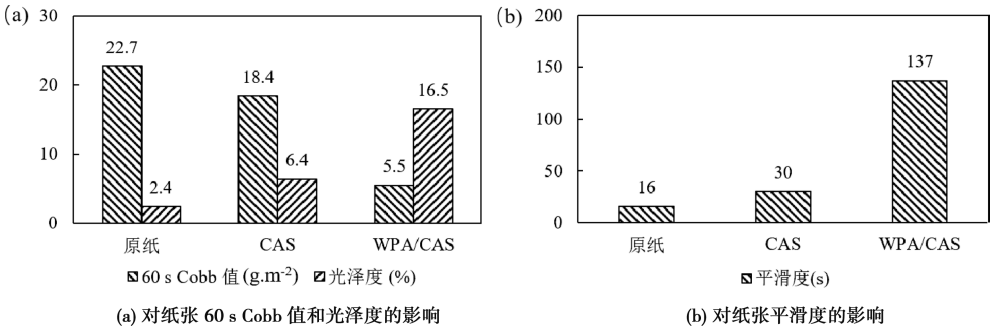


图 3 丙烯酸酯改性前后 WPU 表面施胶效果测试图^[20]

郭玉花^[20]以低聚二元醇、二异氰酸酯、二羟甲基丙酸(DMPA)和三羟甲基丙烷为主要原料,先合成 WPU 预聚体;然后在交联剂二乙烯基苯、苯乙烯作用下,WPU 预聚体可与加入的丙烯酸酯单体通过交联反应形成具有网状结构的 WPA 复合乳液;最后与适量阳离子淀粉(CAS)复合得到 WPA/CAS 复合表面施胶剂。结果表明,WPA/CAS 复合表面施胶剂在纸张表面形成一层更为致密的薄膜,阻碍了水的渗透,提高了纸张的耐水性;同时胶粒填补于纤维之间的空隙,有效改善纸张的光泽度和平滑度。与 CAS 表面施胶的纸张相比,WPA/CAS 复合表面施胶后纸张的 60 s Cobb 值从 18.4 g/m²降至 5.5 g/m²,光泽度从 6.4%增至 16.5%[见图 3(a)],平滑度从 30 s 增至 137 s[见图 3(b)]。传统表面施胶一般采用高温热法固化成膜,该方法固化时间长、能源消耗高。紫外光能使 WPA 表面施胶剂在室温条件下和短时间内交联固化形成薄膜,可大大提高生产效率,节约能源和成本。李菁熠^[21]以 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、聚己内酯二元醇(PCL)、二羟甲基丙酸(DMPA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)和异佛尔酮二胺(IPDA)为主要原料,制得一系列紫外光固化 WPA 表面施胶剂。结果表明,紫外光固化 WPA 表面施胶剂在室温紫外光照条件下 20 s 内快速固化,且紫外光固化 WPA 中的双键通过光引发形成交联网络,大幅提高了体系的交联密度,改善了单根纤维的力学性能,提高纸张的力学性能。当 PETA 的质量分数为 30.88%时,WPA 薄膜的吸水率降至 16.5%;纸张的湿强度增至 52.3%,平滑度增至 85%。

然而,丙烯酸酯改性水性聚氨酯表面施胶剂(WPA)只能有限地提高纸张的耐水性和力学性能。硅溶胶是纳米 SiO₂在水中均匀扩散形成的胶体溶液,纳米 SiO₂具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应等奇特的物化性能。将硅溶胶与 WPA 混合后,硅溶胶表面的硅烷醇基与 WPA 通过氢键作用形成具有无机-有机三维互穿网络复合结构的杂化体系,可显著提高 WPA 胶膜的耐水和力学性能。李培枝等^[22]以异佛尔酮二异氰酸酯、聚己内酯二元醇、二羟甲基丙酸、丙烯酸羟乙酯为主要原料,制得

丙烯酸酯封端的 WPU 预聚体;然后在引发剂过硫酸钾(KPS)作用下,丙烯酸酯封端的 WPU 预聚体与丙烯酸酯单体、硅溶胶发生共聚反应;最后加入双丙酮丙烯酰胺和己二酰肼进行交联形成具有无机-有机三维互穿网络复合结构的硅溶胶/WPA(Si-WPA)杂化乳液。结果表明,硅溶胶/WPA(Si-WPA)杂化乳液在纸张表面形成一层更为致密的薄膜,阻碍了水的渗透,改善了纸张的耐水性;且杂化体系中含有大量 Si-O-Si 键,具有增强增韧的效果,提高了成膜强度,改善了纸张的抗张强度和耐折度。当硅溶胶的质量分数为 6%时,Si-WPA 杂化乳液的综合性能最佳,乳液粒径为 60.63 nm,Si-WPA 杂化膜的吸水率仅为 7.2%。与 WPA 表面施胶的纸张相比,Si-WPA 杂化乳液表面施胶后纸张的水接触角从 89°增加至 118°,平滑度从 41.5 s 提高到 49.5 s,抗张强度和耐折度分别提高了 29.63%、42.86%。此外,有机氟化合物也可以提高 WPA 胶膜的耐水、耐热性能。Zhao 等^[23]先以甲苯二异氰酸酯、聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇、二羟甲基丙酸和乙二醇单丙烯酸酯为主要原料,合成丙烯酸酯封端的 WPU 预聚体;然后在引发剂作用下甲基丙烯酸三氟酯(TFMEA)与丙烯酸酯封端的 WPU 预聚体进行聚合反应,制得含氟丙烯酸酯改性 WPU(WFPUA)乳液;最后交联剂氮丙啶与 WFPUA 中的羧基进行交联反应制得网状 WFPUA。结果表明,有机氟化合物的引入使交联 WFPUA 杂化膜的表面能大大降低,交联 WFPUA 膜的耐水性和力学性能显著提高。当 TFMEA 的质量分数为 30%时,氮丙啶交联剂的质量分数为 2.93%时,交联的 WFPUA 乳液的综合性能最佳,与 WPU 胶膜相比,交联 WFPUA 膜的水接触角从 58.4°增加到 92.5°,拉伸强度从 9.5 MPa 提高到 13.2 MPa,裂断伸长率由 150%提高到 210%。Tan 等^[24]先以 1-硫代甘油(TG)、甲基丙烯酸六氟丁酯(HFBMA)为主要原料,在引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)作用下,通过自由基聚合反应合成了新型含氟大分子二醇(FDO);然后交联剂 FDO 与聚丙二醇(PPG)、2,2-二羟甲基丁酸(DMBA)、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)进行交联反应制得紫外光固化含氟侧链水性聚氨酯(UVFWPU)乳液。结果表明,随着

FDO 含量的增加,UVFWPU 膜的表面张力下降,体系交联度增加,UVFWPU 膜的耐水性和耐热性均得到有效改善。与 UVWPU 膜相比,UVFWPU 膜的水接触角从 73.2° 增加到 94.5° ,表面张力从 44.44 mN/m 降至 29.09 mN/m 。热重分析显示,UVFWPU 膜的 $T_{\max}$ (样品热分解速率最大时的温度)从 312.1°C 增至 322.0°C 。

2.2 有机硅改性 WPU 表面施胶剂

有机硅(聚硅氧烷)是一类以硅氧键($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)为主链,硅原子上直接连接有机基团的聚合物。有机硅聚合物的半有机、半无机结构使其具有低温柔韧性好、表面张力低、抗氧化性好等优点。用于 WPU 表面施胶剂改性的有机硅主要是含羟基($-\text{OH}$)封端的羟基硅油、氨基或烷氧基封端的硅烷偶联剂,带有活性基团的聚硅氧烷与异氰酸酯或 WPU 预聚体通过加成聚合或扩链反应,制得有机硅改性 WPU(SWPU)表面施胶剂,SWPU 表面施胶剂可形成交联网状结构薄膜,能显著改善纸张的耐水、耐热性和力学性能^[25-26]。

Zhang 等^[26]以甲苯二异氰酸酯(TDI)、三羟甲基丙烷(TMP)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、N-甲基二乙醇胺(N-MDEA)和单硬脂酸甘油酯(GMS)为原料,合成了 WPU 预聚体;然后用氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷(AEAPS)对 WPU 预聚体进行扩链,制得一系列有机硅改性水性聚氨酯(AEWPU)乳液。结果表明,有机硅聚合物的引入可显著改善 WPU 胶膜的耐水性。当 AEAPS 的质量分数为 20%时,AEWPU 膜的吸水率低至 7.5%,水接触角增至 106.9° 。Zheng 等^[27]以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为硬段,聚己二酸丁二醇(PBA)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)为软段,制备了一系列有机硅改性 WPU 乳液(SWPU)。结果表明,随着 PDMS 含量的增加,SWPU 膜的耐水性得到显著改善,与 WPU 膜相比,当 PDMS 的质量分数为 4.5%时,SWPU 胶膜的水接触角从 67.87° 增加到 90.12° ;此外,由于 $\text{Si}-\text{O}$ 具有较高的键能(443.7 kJ/mol),可有效提高 SWPU 胶膜的热稳定性,其 $T_{\max}$ (样品热分解速率最大时的温度)提高了 11°C 。刘信胜^[28]以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷

(KH550)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH570)为主要原料,分别合成了 WPU 预聚体、聚丙烯酸酯(PA)、有机硅改性的 WPU 预聚体(SiWPU)和有机硅改性的聚丙烯酸酯(SiPA);然后以 WPU、SiWPU、PA、SiPA 为原料,通过互穿网络聚合法合成了有机硅-丙烯酸酯双重改性 WPU(SWPA)乳液。结果表明,有机硅和 PA 的引入显著增加了体系的交联密度,改善了 WPU 胶膜的耐水性和耐热性。当 SiWPU 的质量分数为 40%,SiPA 的质量分数为 37.5%时,SWPA 胶膜的吸水率由 37.8%降低至 6.8%,接触角从 56.8° 增至 86.4° 。热重分析显示,SWPA 胶膜的 $T_{\max}$ (样品热分解速率最大时的温度)从 340.2°C 提升至 412.4°C 。杜郢等^[29]以聚己二酸丁二醇酯(PBA)、羟丙基聚二甲基硅氧烷、甲苯二异氰酸酯(TDI)和 N-甲基二乙醇胺(MDEA)为主要原料,制得自乳化阳离子有机硅改性 WPU(SWPU)表面施胶剂。结果表明,当硅烷的质量分数为 4.5%时,SWPU 乳液的应用性能最佳,与原纸相比,SWPU 表面施胶后纸张的 60 s Cobb 值从 48.7 g/m^2 降低至 10.3 g/m^2 ,表面强度从 0.63 m/s 提高到 1.91 m/s ,抗张强度从 8.26 kN/m 提高到 11.04 kN/m (见图 4)。

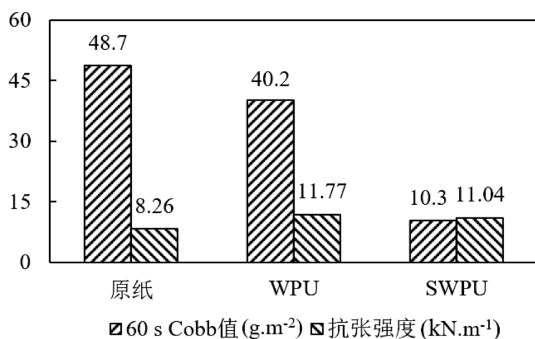


图 4 有机硅改性 WPU 表面施胶效果测试^[29]

3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)是树脂、涂层、水性聚氨酯等材料常用改性剂,其结构中的氨基可以与 WPU 预聚体上的异氰酸酯基团反应生成取代脲,而三个甲氧基则可与纳米 SiO_2 表面的硅醇基键合,形成具有无机-有机互穿网络复合结构的纳米 SiO_2 /有机硅改性 WPU (Si-SWPU) 杂化乳液。Gurunathan 等^[30]以异氰酸酯、蓖麻油、3-氨基丙基

三甲氧基硅烷 (APTMS) 和纳米 SiO_2 为主要原料, 制得一系列具有无机-有机互穿网络复合结构的纳米 SiO_2 /有机硅改性 WPU (Si-SCWPU) 杂化乳液。结果表明, APTMS 的加入使纳米 SiO_2 能够在 WPU 体系中稳定存在, 并形成有机-无机三维互穿网络复合结构。随着 APTMS 浓度的提高, 体系的交联密度增加, Si-SCWPU 杂化膜的耐水、耐热性和力学性能均得到有效改善。与蓖麻油基水性聚氨酯 (COWPU) 胶膜相比, 当 APTMS 的质量分数为 5% 时, Si-SCWPU 杂化膜的初始热降解温度显著提高; Si-SCWPU 杂化膜的接触角从 69.8° 增加到 83.1° ; 拉伸强度从 13.4 MPa 提高到 25.9 MPa, 杨氏模量从 26.3 MPa 提高到 109.3 MPa。

2.3 环氧树脂改性 WPU 表面施胶剂

环氧树脂 (简称 ER) 是指分子中含有两个或两个以上环氧基的低聚物或低分子化合物, 具有化学稳定性好、高强度、高模量等优异性能。环氧改性 WPU 多是采用接枝共聚法, 将环氧树脂与 WPU 预聚体进行接枝共聚, 制得环氧改性 WPU (EWPU) 表面施胶剂。EWPU 表面施胶剂形成的致密交联网状结构的薄膜可显著改善纸张的耐水性、耐热性和力学性能^[31-34]。

Zhan 等^[35] 以 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、聚乙二醇 (PEG) 和 2, 2-二羟甲基丙酸 (DMPA) 为主要原料, 环氧树脂 (E-44) 为改性剂, 制得一系列环氧树脂改性 WPU (EWPU) 乳液, 讨论了 $R(\text{NCO}/\text{OH})$ 、2, 2-二羟甲基丙酸 (DMPA) 和环氧树脂含量等因素对乳液和涂膜性能的影响。结果

表明, EWPU 表面施胶剂形成的致密网状结构的薄膜显著改善了纸张的耐水性和力学性能。当 R 为 1.7, DMPA 的质量分数为 7%, 环氧树脂的质量分数为 8% 时, EWPU 乳液的应用性能最佳, EWPU 胶膜的吸水率降至 8.41%, 拉伸强度增至 15.52 MPa, 断裂伸长率增至 318%。王静会等^[36] 先以蓖麻油 (CO)、IPDI (异佛尔酮二异氰酸酯)、St (苯乙烯) 和 BA (丙烯酸丁酯) 为原料, 制得 WPU 预聚体; 再将 BDO (1, 4-丁二醇)、N-甲基-二乙醇胺 (MDEA) 和环氧树脂 (E-44) 加入反应体系, 在催化剂作用下进行交联反应制得环氧改性的阳离子型蓖麻油基 WPA (EWPUA) 表面施胶剂。结果表明, 与阳离子型蓖麻油基 WPA (WPUA) 表面施胶的纸张相比, 当 E-44 的质量分数为 4% 时, EWPUA 表面施胶后纸张的施胶度由 13 s 增加至 45 s [见图 5(a)], 抗张强度由 29.8 kN/m 增加至 33.4 kN/m, 拉伸强度由 6.6 MPa 增加至 8.86 MPa [见图 5(b)]。然而利用市售环氧树脂改性 WPU 制得的表面施胶剂还存在乳化困难、环氧基数量固定等缺点。为此, 赵艳娜等^[37] 以自制的丙三醇单缩水甘油醚作为 WPU 的功能性扩链剂, 合成出一种含环氧基的 WPU 表面施胶剂 (EWPU), 实现了环氧基团的可控引入。结果表明, EWPU 表面施胶剂有效改善了纸张的耐水性和力学性能, 与 WPU 表面施胶的纸张相比, 当环氧基的质量分数为 2.5% 时, EWPU 表面施胶后纸张的施胶度从 24.5 s 提高到 35.5 s, 抗张指数从 $40.55 \text{ N} \cdot \text{m/g}$ 提高到 $51.75 \text{ N} \cdot \text{m/g}$, 耐折度从 23 次提高到 38 次。

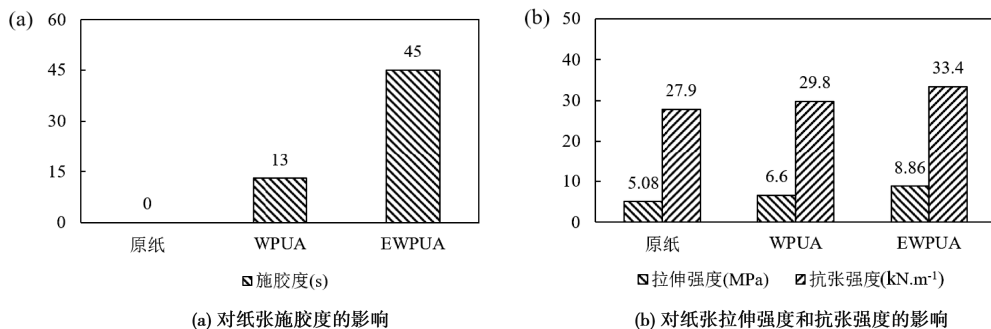


图 5 E-44 质量分数为 4% EWPUA 的表面施胶效果测试^[36]

传统紫外光固化环氧改性 WPU 表面施胶剂的制备工艺成熟, 但存在氧阻聚、应力收缩高、交联网

络不均一等缺陷。硫醇-烯炔光固化反应, 又称点击反应, 具有反应条件简单、对氧不敏感、收缩应力

低、产率高等优点,已被用于紫外光辐射固化 WPU 涂料中。Vikash 等^[38]以自制的含环氧基的多元醇(DME)与异佛尔酮二异氰酸酯、二羟甲基丙酸和端甲基丙烯酸羟乙酯为主要原料,制得紫外光固化型环氧-丙烯酸酯 WPU 乳液(UV-PUD);最后将三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(TMPMP)与 UV-PUD 以四种不同的硫醇/环氧+丙烯酸酯的官能团摩尔比(0:1、0.3:1、0.6:1 和 1:1)混合,制得紫外光固化的硫醇/丙烯酸酯-环氧 WPU(UV-TPUD)杂化乳液。结果表明,硫醇的加入使反应效率提高,固化更均匀,随着硫醇比的增加,UV-TPUD 杂化膜的存储模量、玻璃化转变温度、拉伸强度和硬度均得到显著提高。UV-TPUD 杂化膜浸泡 28 天后,仍具有优异的耐水性和耐酸性。当 TMPMP 与 UV-PUD 的硫醇/环氧+丙烯酸酯的官能团摩尔比从 0 增加到 1 时,UV-TPUD 杂化膜的拉伸强度由 10.5 MPa 提高到 19.4 MPa; T_{10} (样品重量损失 10%的降解温度)从 263 ℃ 上升到 291 ℃; T_{50} (样品重量损失 50%的降解温度)从 358 ℃ 上升到 385 ℃。

2.4 蓖麻油改性 WPU 表面施胶剂

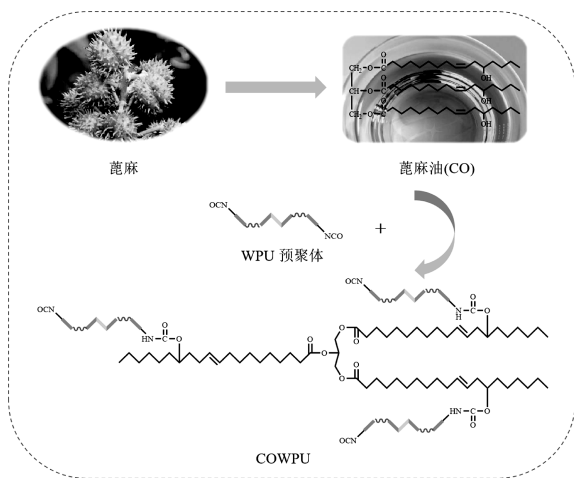


图 6 CO 与 WPU 预聚体交联反应示意图

随着世界能源危机的加重和绿色低碳环保意识的增强,利用可再生的生物质资源代替传统不可再生的石化资源已是大趋所势。蓖麻油(简称 CO)是一种天然植物油,主要成分是蓖麻油酸三甘油酯,分子结构中含有羟基($-\text{OH}$),平均官能度为 2.7。蓖麻油含有 3 个羟基,能部分取代低聚多元醇与异氰酸酯反应,或与 WPU 预聚体发生交联反应制得蓖

麻油改性 WPU(COWPU)表面施胶剂(见图 6)。COWPU 表面施胶剂结构中含有较长的疏水非极性脂肪酸链,不仅提高了施胶剂的疏水性能,还可增加涂膜的柔韧性能^[39-42]。

来水利等^[43]先以马来酸酐(MA)与蓖麻油(CO)为原料通过酯化反应合成含双键和羧基的三羧基蓖麻油(MACO);再以 4-羟基丙烯酸丁酯(4-HBA)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、聚酯多元醇(PE-3020)和 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)为主要原料合成丙烯酸酯封端的 WPU 预聚体;最后在引发剂偶氮二异丁氰(AIBN)作用下,MACO 与丙烯酸酯封端的 WPU 预聚体通过自由基共聚反应得到改性蓖麻油水性聚氨酯(MACO-WPU)乳液。结果表明,在制备 MACO-WPU 乳液过程中,MACO 与含双键的 WPU 预聚体通过自由基共聚得到交联密度更高的网络结构,显著提高了 MACO-WPU 胶膜的耐水性和力学性能。当 MACO 的质量分数为 3% 时,MACO-WPU 胶膜的拉伸强度由 2.43 MPa 提高到 13.15 MPa,吸水率由 15.32% 降低至 6.74%。Li 等^[44]以蓖麻油(CO)、异佛尔酮二异氰酸酯、聚己内酯二醇、二羟甲基丁酸和季戊四醇三丙烯酸酯为主要原料,成功合成了 UV 固化型 COWPA 乳液。结果表明,当 CO 的质量分数为 6.86% 时,乳液的综合应用性能最佳,膜的耐水、耐热性和力学性能均得到有效改善,COWPA 膜的抗拉强度增至 27.95 MPa,吸水率下降到 9.24%,初始热降解温度增加了 35 ℃。马雅琦^[45]以甲苯二异氰酸酯(TDI)、蓖麻油(CO)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、三乙胺(TEA)等为原料制得蓖麻油改性 WPU(COWPU)表面施胶剂。结果表明,COWPU 表面施胶后纸张的耐水性、抗张强度和撕裂度得到显著提高。当 TDI/CO(摩尔比)为 3.0,顶聚温度为 75 ℃,DMPA 的质量分数在 11.4%~12.1% 之间时,COWPU 乳液具有优良的稳定性。COWPU 表面施胶后纸张的 60 s Cobb 值从 75 g/m^2 降低至 25 g/m^2 ,抗张强度从 1.75 kN/m 增加至 2.7 kN/m ,撕裂度从 341 mN 增加至 605 mN。

羟值是化合物羟基含量的量度,蓖麻油的羟值表示 100 g 蓖麻油中所含的羟基的摩尔数。一般来

说,化合物的羟值越高,产生的交联位点越多,其改性的 WPU 会形成更为致密的交联网络,从而改善纸张的耐水、耐热和力学性能。Liang 等^[46]以蓖麻油(羟值 164 mg KOH/g)、蓖麻油衍生物(羟值 208 mg KOH/g)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为主要原料,N-甲基二乙醇胺(MDEA)为扩链剂和离子中心,成功制备了两种羟值的阳离子型 COWPU (COWPU-164、COWPU-208)乳液。结果表明,两种羟值的阳离子型 COWPU 胶膜的力学性能得到显著改善,由于 COWPU-208 羟基含量高于 COWPU-164,具有更多的交联位点,能形成更为致密的交联网络的薄膜,故 COWPU-208 胶膜具有更高的拉伸强度和杨氏模量。当 MDEA 与蓖麻油的羟基摩尔比从 0.69 增加到 1.19 时,COWPU-164 胶膜的拉伸强度由 0.71 MPa 提高到 0.99 MPa,杨氏模量由 1.10 MPa 提高到 2.76 MPa;COWPU-208 胶膜的拉伸强度由 1.84 MPa 提高到 3.95 MPa,杨氏模量从 7.99 MPa 提高到 34.5 MPa。

超支化聚酯多元醇(HBPP)具有高度支化的三维结构与众多端基表现出许多独特的性质,如无链缠结、粘度低和良好的相容性,在超支化水性聚氨酯(HBWPU)的合成中得到广泛的关注。Gurunathan 等^[47]先将蓖麻油水解生成蓖麻油脂肪酸(COFA);然后将 2,2-二羟甲基丙酸分别与甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇反应生成三种超支化聚酯多元醇(HBPPG₁、HBPPG₂、HBPPG₃)的羟基含量比为 3:4:6;最后将 COFA、HBPPG 和异佛尔酮二异氰酸酯进行交联反应,合成三种不同交联密度的蓖麻油基超支化 WPU(HCOWPU)乳液。结果表明,随着羟基含量的增加,体系的交联密度增大,HCOWPU 膜的物理力学性能和热稳定性均有所提高,其拉伸强度从 8.87 MPa 增加到 20.72 MPa,杨氏模量从 64.60 MPa 增加到 149.20 MPa,在 300 ℃~400 ℃温度区间内,随着多元醇羟基含量的增加,HCOWPU 膜的降解速度逐渐减慢。

2.5 多功能 WPU 表面施胶剂

随着造纸印刷等相关领域的不断发展,WPU 表面施胶剂的多功能化已成为重要的发展方向。近年来,研究人员将具有特定功能的单体或聚合物引入

到 WPU 中,开发出一系列多功能 WPU 表面施胶剂。此类表面施胶剂在改善纸张表面性能的同时,还可赋予纸张抗老化、抗菌、增白等特定功能,可满足纸张的不同应用需求。

2.5.1 抗紫外 WPU 表面施胶剂

紫外光对纸张具有较强的破坏作用,一方面由于光氧反应,促使木质素氧化,导致纸张发黄发脆;另一方面纤维素分子中的碳链及葡萄糖苷键断裂,使纸张的力学性能下降。通过添加紫外光吸收助剂,可减少纸张变黄和纤维断裂,提高纸张的力学性能,延长纸张寿命。赵艳娜等^[48]以自制的 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮(UV-531)为改性剂,三羟甲基丙烷(TMP)为交联剂,通过交联反应成功合成了一系列具有紫外吸收特性的 WPU(UVWPU)乳液,能有效吸收 200~400 nm 波段的紫外光,从而保护聚合物。实验结果表明,与 WPU 乳液相比,当 UV-531 的质量分数为 1.0%时,UVWPU 乳液应用于纸张的各项综合指标最好,乳液的紫外吸光度从 0.07 增加至 0.35,纸张的老化速率逐渐降低,UVWPU 乳液对纸张的老化抑制效果非常显著。此外,UVWPU 中含有苯环和长烷基碳链等疏水基团,显著提高了 UVWPU 胶膜的耐水性,UVWPU 表面施胶后纸张的 60 s Cobb 值从 107 g/m²降为 26 g/m²。此外,由于 UV-531 中含有刚性基团,UVWPU 乳液在纸张表面施胶所形成的膜具有较高的强度,纸张的抗张指数从 30.2 N·m/g 增加至 50.7 N·m/g;耐折度从 15 次增加至 76 次。

二氧化钛(TiO₂)是最早应用的纳米材料之一,具有化学稳定性好、环境友好等优异特性。Li 等^[49]利用 TiO₂的紫外光屏蔽特性,通过共混改性将锐钛矿型 TiO₂和金红石型 TiO₂分别加入到 WPU 乳液中,成功制备出含 TiO₂的 WPUTA 和 WPUTR 两种杂化乳液。结果表明,由于 TiO₂纳米颗粒具有吸收和反射紫外光的能力,在紫外光照射下,WPUTA 和 WPUTR 杂化膜均具有良好的抗紫外性、抑菌性和光催化自清洁能力。WPUTA 和 WPUTR 杂化膜的紫外光透射比在 300~400 nm 处下降,200~300 nm 处达到最低值,抗紫外能力大幅提高(见图 7)。TiO₂含量相同的条件下,由于锐钛矿型 TiO₂具有更

大的比表面积和更好的分散性和光催化活性,

WPUTA 杂化膜具有更好的抗紫外能力和抑菌性。

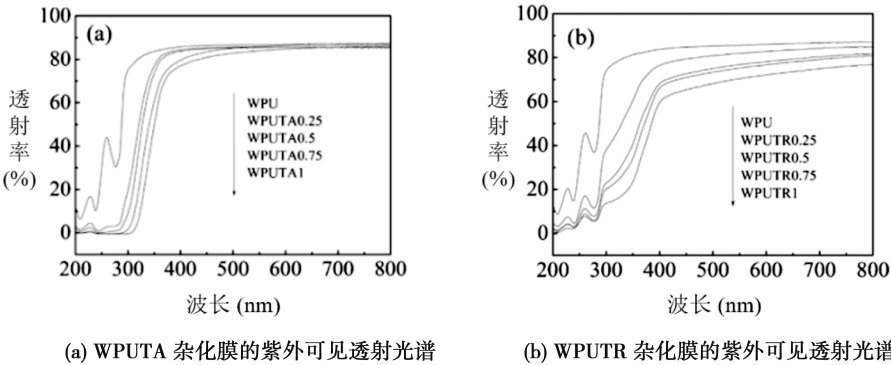
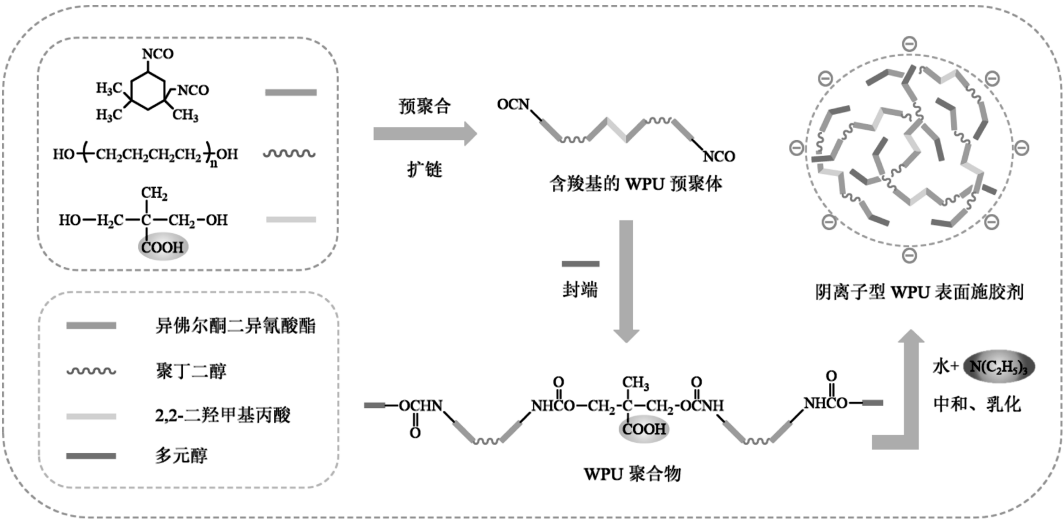


图 7 WPUTA 杂化膜和 WPUTR 杂化膜的紫外可见透射光谱^[49]

2.5.2 抗菌 WPU 表面施胶剂

纸的主要成分是纤维素,纤维素是由吡喃型 D-葡萄糖通过 β-1, 4-糖苷键连接而成的线性高分子聚合物,可作为微生物的营养基。在适宜的环境下,微生物会在纸中大量繁殖,对纸制品有着强烈的腐蚀和破坏作用,加入抗菌剂能抑制微生物的生长保证纸张质量。ε-聚赖氨酸是由微生物大量生产的氨基酸同型聚合物,具有光谱的杀菌性、水溶性、生物相容性和安全性等优点,是一种理想的抗菌材料。杨建军等^[50]以 ε-聚赖氨酸、蓖麻油、甲基丙烯酸羟乙酯和二异氰酸酯为原料,制得紫外固化的

蓖麻油基抗菌型(UV-CAWPU)乳液。结果表明,UV-CAWPU 乳液可在紫外光照射 60 s 内快速固化,采用贴膜法测定 UV-CAWPU 胶膜的抗菌性能,随着 ε-聚赖氨酸抗菌剂含量的增加,UV-CAWPU 胶膜的抗菌性能得到显著提高,如图 8 所示,(a)-(d)分别是 ε-聚赖氨酸抗菌剂的质量分数为 0%、2%、3%、5%时,UV-CAWPU 胶膜对葡萄球菌的抑菌情况示意图。当抗菌剂的质量分数为 5%时,UV-CAWPU 胶膜对金黄色葡萄球菌的抑菌率高达 99%,UV-CAWPU 胶膜具有优异的抗菌性能,有望在医疗抗菌透析纸等领域广泛应用。



(a) ε-聚赖氨酸抗菌剂质量分数为 0%;(b) ε-聚赖氨酸抗菌剂质量分数为 2%;(c) ε-聚赖氨酸抗菌剂质量分数为 3%;(d) ε-聚赖氨酸抗菌剂质量分数为 5%

图 8 贴膜法测试不同质量分数 ε-聚赖氨酸抗菌剂的 UV-CAWPU 胶膜的抗菌性能^[50]

对于一些特殊环境和高科技行业(如化学制药厂),为保证人的生命安全和设备的正常运转,使用的材料需具有一定的抗菌和抗静电性能。还原氧化

石墨烯(rGO)作为一种纳米材料,具有优异的静电电荷分散能力和抗菌作用,铜离子可以吸附在细菌表面,干扰细菌的代谢过程使细菌失活,从而达到抗

菌效果。Abdolreza^[51]先以石墨粉、五水硫酸铜为主要原料,通过原位还原铜离子和单层氧化石墨烯纳米片制备了铜/还原单层氧化石墨烯(Cu/rSLGO)纳米杂化颗粒;然后将聚己内酯(PLC)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)等通过聚合反应制得WPU分散乳液;最后Cu/rSLGO纳米颗粒与WPU乳液通过物理共混制得Cu/rSLGO/WPU(CSLWPU)杂化乳液。结果表明,随着铜/还原单层氧化石墨烯(Cu/rSLGO)纳米颗粒含量的增加,CSLWPU杂化膜的耐热性、力学性能、抗菌性和抗静电性均得到有效改善。与WPU乳液相比,当铜/还原单层氧化石墨烯(Cu/rSLGO)纳米颗粒的质量分数为5%时,CSLWPU杂化乳液的应用性能最佳,CSLWPU杂化膜的初始降解温度从206℃提高到240℃;抗拉强度从15.6 MPa提高到20.4 MPa,杨氏模量从320.09 MPa提高到427.08 MPa;CSLWPU杂化膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别是80.66和92%。

2.5.3 荧光WPU表面施胶剂

由于纸浆含有木素、半纤维素,这些物质会在外界光和热的作用下形成醌式发色基团,导致纸张易发黄,影响纸张外观质量。采用添加染料或化学漂白对纸张白度的提高有限,过度的漂白还会影响纸张强度。加入荧光增白剂是提高纸张的白度和保留纸张强度的可行方法之一。赵艳娜等^[52]以自制的5,7-二羟基-4-甲基香豆素(DHMC)作为WPU表面施胶剂的荧光增白改性剂,三羟甲基丙烷(TMP)为交联剂,通过交联反应合成了一系列荧光水性聚氨酯(FWPU)表面施胶剂,用于提高纸张的白度稳定性。DHMC是一种荧光增白剂,可吸收300~400 nm的近紫外光,发射400~500 nm的蓝色光,通过增加蓝色光的反射来增加纸张的白度和亮度。实验结果表明,随着DHMC质量分数的增加,纸张的施胶度和白度先大幅增加后略有下降。FWPU表面施胶剂在纸张表面形成一层更加致密的薄膜,使水分子难以渗透,提高纸张的耐水性;DHMC中存在苯环共轭结构和酯羰基,可发射蓝色光,使纸张的白度增加。但当添加的DHMC超过一定量时,乳液易形成絮聚稳定性下降导致纸张的施胶度下降,同时由于

WPU的分子量增加,而亲水性不变,DHMC与纤维之间的亲和力不够导致纸张白度下降。与WPU表面施胶剂相比,当DHMC的质量分数为0.6%时,FWPU表面施胶后纸张的施胶度由37.2 s增加至51.92 s,白度由59.3%增加至77.93%。

3 结语与展望

水性聚氨酯(WPU)表面施胶剂因成膜性能好、粘结强度高、柔韧性可调、绿色环保,在造纸工业具有广阔的应用前景。然而,亲水基团的引入使WPU表面施胶剂的耐水、耐热以及机械强度等性能低于其他合成表面施胶剂,通过接枝或嵌段共聚在WPU中引入不同的单体或聚合物,提高体系的交联密度,可有效改善纸张性能。本文综述的WPU表面施胶剂的改性方法各具特点,丙烯酸酯能赋予纸张良好的耐水性和力学性能;有机硅聚合物具有低的表面能,可显著改善纸张的耐水性;环氧树脂具有化学稳定性好、高强度、高模量等优异性能,可大幅提高纸张的抗张强度、印刷表面强度;蓖麻油属于天然植物油且分子结构中含有较长的非极性脂肪酸链,可减少石油产品的依赖,有效改善纸张的耐水性和力学性能;多功能WPU表面施胶剂在改善纸张性能的同时,还赋予纸张抗紫外、抗菌、荧光增白等特定功能。利用可再生生物质资源(淀粉、松香、纤维素、植物油等)对WPU进行可控化学修饰,构建绿色环保、高性能、多功能WPU基表面施胶剂是未来研究的发展方向。

参考文献

- [1] 费贵强,王永超,王海花,等. 水性聚氨酯/聚乙烯醇复合表面施胶剂在特种纸上的应用[J]. 功能材料, 2014, 45(18):18148-18152.
- [2] 朱科. 水性聚氨酯乳液制备及其对特种纸张的增强作用研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
- [3] GUO Y, GUO J, MIAO H, et al. Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with isophorone diisocyanate[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(5):988-996.
- [4] LONG F R, XU D G, YING X Z, et al. Synthesis and prop-

- erties of waterborne polyurethane incorporated with phenolic acid grafted oligochitosan[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 135:410-416.
- [5] YONG Q, LIAO B, HUANG J, et al. Preparation and characterization of a novel low gloss waterborne polyurethane resin[J]. Surface Coatings Technology, 2018, 341:78-85.
- [6] LIANG L, ZHENG B X, CAN B O, et al. Effects of crosslinking on adhesion behavior of waterborne polyurethane ink binder[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 88:155-163.
- [7] 颜昌琪, 吕兴军. 水性聚氨酯合成与改性研究综述[J]. 广东化工, 2017, (21):113-114,123.
- [8] LAI X, SONG P, WANG L. Preparation and properties of epoxy-modified waterborne polyurethane/polyacrylate composite emulsion with the action of polymerizable emulsifier[J]. Journal of Applied Science and Engineering, 2017, 20(1): 87-94.
- [9] 刘士亮. 造纸工业表面施胶机理、方法及技术进展简述[J]. 黑龙江造纸, 2014, 42(4):7-11.
- [10] 郑飞. 水性聚氨酯改性的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2016, 033(05):68-72.
- [11] DENG Y J, ZHOU C, ZHANG M Y, et al. Effects of the reagent ratio on the properties of waterborne polyurethanes-acrylate for application in damping coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 122: 239-247.
- [12] REN W, ZHU H X, YANG Y Q, et al. Flexible and robust silver coated non-woven fabric reinforced waterborne polyurethane films for ultra-efficient electromagnetic shielding[J]. Composites Part B-Engineering, 2020, 184.
- [13] 王少飞, 翁雨晴, 杜金梅, 等. 水性聚氨酯改性研究进展[J]. 纺织导报, 2018, (8):67-73.
- [14] YANG X W, QIU L W, SHEN Y D. Preparation and properties of a novel waterborne fluorinated polyurethane-acrylate hybrid emulsion modified by long aliphatic chains[J]. Polymer Bulletin, 2020, 77(5):2249-2267.
- [15] 程博, 邓燕, 陈松, 等. 水性聚氨酯改性的研究进展[J]. 纺织科学研究, 2018(01):68-70.
- [16] GUO Y, GUO J, LI S, et al. Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with TDI and IPDI[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, (427):53-61.
- [17] ALVAREZ G A, FUENSANTA M, OROZCO V H, et al. Hybrid waterborne polyurethane/acrylate dispersion synthesized with bisphenol A-glycidylmethacrylate (Bis-GMA) grafting agent[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 118: 30-39.
- [18] 陈广美, 汪志坤, 吴立霞, 等. 丙烯酸酯改性水性聚氨酯/纳米二氧化硅复合材料的制备和性能[J]. 应用化学, 2019, 36(05):532-538.
- [19] 颜财彬, 傅和青. 水性聚氨酯的改性研究进展[J]. 化工进展, 2011(12):89-95.
- [20] 郭玉花. 一种复合表面施胶剂的制备方法: CN 103739788 A[P]. 2014-04-23.
- [21] 李菁熠. 双键封端光固化聚氨酯纸张施胶剂的制备及研究[J]. 渭南师范学院学报:综合版, 2015, (2):52-58.
- [22] 李培枝, 刘晨迪, 罗巧丽. 硅溶胶/水性聚氨酯表面施胶剂的性能研究[J]. 造纸化学品, 2015, 34(8):63-66.
- [23] ZHAO J, ZHOU T, ZHANG J H. Synthesis of a waterborne polyurethane-fluorinated emulsion and its hydrophobic properties of coating films[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(49):19257-19264.
- [24] TAN J Q, LIU W Q, WANG Z F. Preparation and performance of waterborne UV-curable polyurethane containing long fluorinated side chains[J]. Journal of applied polymer science, 2016, 134(8):44506-44516.
- [25] 李培枝, 罗巧丽, 赵会芳, 等. 硅烷偶联改性聚氨酯-聚丙烯酸酯表面施胶剂的制备及应用[J]. 陕西科技大学学报:自然科学版, 2014, (32):92.
- [26] ZHANG W G, ZOU X B, LIU X L, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethane modified by aminoethylaminopropyl polydimethylsiloxane for fluorine-free water repellents[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 139.
- [27] ZHENG G K, LU M, RUI X P. The effect of polyether functional polydimethylsiloxane on surface and thermal properties of waterborne polyurethane[J]. Applied Surface Science, 2017, 399:272-281.
- [28] 刘信胜, 刘伟区, 石红义, 等. 有机硅丙烯酸酯改性水性聚氨酯的合成与性能[J]. 精细化工, 2019, (6):1241-1248.
- [29] 杜郢, 顿全秀, 周春利, 等. 硅烷改性水性聚氨酯表面施胶剂的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2011, 039(5):130-133.
- [30] GURUNATHAN T, CHUNG J S. Physicochemical properties of amino-silane-terminated vegetable oil-based

- waterborne polyurethane nanocomposites[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 4(9):4645–4653.
- [31] DENG P, ZHANG J, ZHANG C Z, et al. Preparation and properties of one component waterborne polyurethane with high pencil hardness [J]. Polymer Materials Science&Engineering, 2013, 29(9):157–159,163.
- [32] WU G M, KONG Z W, CHEN J, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethane/epoxy resin composite coating from anionic terpene-based polyol dispersion[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(2):315–321.
- [33] LIU Z, TIAN Y, KANG S, et al. Synthesis and characterization of novel epoxy - modified waterborne polyurethanes and their use in carbon fiber sizing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(5):3490–3499.
- [34] 陈刚, 张良均, 阮红梅, 等. 环氧树脂/氨基硅氧烷复合改性水性聚氨酯[J]. 试验研究与应用, 2018, 21(11):5–8.
- [35] BIAO Z, QING S L, WEI H, et al. Preparation and properties of epoxy resin modified waterborne polyurethane[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 320:607–610.
- [36] 王静会, 辛华, 蔡俊超, 等. 环氧改性蓖麻油基 WPUA 纸张施胶剂的研究[J]. 中国胶粘剂, 2019, 28(1):31–34.
- [37] 赵艳娜, 姬定西. 含环氧基水性聚氨酯纸张表面施胶剂的制备及应用[J]. 功能材料, 2015, 10(46):10119–10122.
- [38] VIKASH M, JATIN D, KALPESH I P. High-performance waterborne UV - curable polyurethane dispersion based on thiol-acrylate/thiol-epoxy hybrid networks[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2017, 14(5):1069–1081.
- [39] 董阜豪, 陈莉晶, 郭佳雯, 等. 生物质改性水性聚氨酯的合成及应用研究进展[J]. 林产化学与工业, 2018, 38(05):1–8.
- [40] SARDARI A, ALVANI A S, GHAFARIAN S R. Castor oil-derived water-based polyurethane coatings: structure manipulation for property enhancement[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 133:198–205.
- [41] LIANG H, FENG Y, LU J, et al. Bio-based cationic waterborne polyurethanes dispersions prepared from different vegetable oils[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 122:448–455.
- [42] PANDA S S, PANDA B P, NAYAK S K. A review on waterborne thermosetting polyurethane coatings based on castor oil:synthesis, characterization, and application[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2018, 57(6):500–522.
- [43] 来水利, 高晨, 刘转, 等. 马来酸酐改性蓖麻油制备交联型水性聚氨酯[J]. 涂料工业, 2018, 48(10):38–42.
- [44] LI K B, SHEN Y D, FEI G Q, et al. Preparation and properties of castor oil/pentaerythritol triacrylate-based UV curable waterborne polyurethane acrylate[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78:146–154.
- [45] 马雅琦. 蓖麻油型水性聚氨酯的制备及其在纸张表面增强中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [46] LIANG H Y, LIU L X, LU J Y, et al. Castor oil-based cationic waterborne polyurethane dispersions: storage stability, thermo-physical properties and antibacterial properties[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 117:169–178.
- [47] GURUNATHAN T, ARUKULA R. High performance polyurethane dispersion synthesized from plant oil renewable resources: a challenge in the green materials[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 150:122–132.
- [48] 赵艳娜, 林磊, 牛玉华, 等. 抗紫外水性聚氨酯施胶剂的制备及应用[J]. 中国造纸, 2019, 38(9):1–7.
- [49] LI K, PENG J, ZHANG M, et al. Comparative study of the effects of anatase and rutile titanium dioxide nanoparticles on the structure and properties of waterborne polyurethane[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 470:92–99.
- [50] 杨建军, 周登健, 吴庆云, 等. 一种可紫外固化的蓖麻油基抗菌水性聚氨酯乳液的制备方法: CN 110218440 A[P]. 2019–09–10.
- [51] MIRMOHSENI A, AZIZI M, DORRAJI M S S. Facile synthesis of copper/ reduced single layer graphene oxide as a multifunctional nanohybrid for simultaneous enhancement of antibacterial and antistatic properties of waterborne polyurethane coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 131:322–332.
- [52] 赵艳娜, 赵瑶, 赵春艳, 等. 荧光水性聚氨酯纸张表面施胶剂的制备及应用[J]. 化工学报, 2018, 69(4):1783–1788.

持续内切纤维素酶处理改变溶解浆细胞壁 结构和提高反应性能

张月美 吴珊珊 王树蕾 吴淑芳*

(南京林业大学轻工与食品学院,江苏 南京,210037)

摘 要 采用内切葡聚糖酶 EG1 及其催化结构域 EG1(CD)对商品溶解纸浆进行预处理以期提高纤维素的反应性能。溶解浆经 50U/g 的 EG1 和 EG1(CD)处理 6 小时后其 Fock 反应性能分别从对照的 74.3%提高到 90.6%和 88.4%。打浆处理也提高了溶解浆的 Fock 反应性,但效果不如 EG1 或 EG1(CD)处理。溶解浆在 EG1 或 EG1(CD)处理前经打浆处理可以进一步提高 Fock 反应性,但提高的幅度不大,分别可达 91.6%和 90.0%。酶处理和(或)打浆处理后浆料的保水值、差示扫描量热和碱性溶解度分析表明,EG1 处理显著增加了纤维对反应试剂的可及性。根据 EG1 处理产生的可溶性还原糖的情况和浆料聚合度的变化,推断酶解过程中由于 EG1 的持续性作用而破坏了部分纤维素结晶区,并在纤维细胞壁中产生了一些微通道,类似于“钻孔”的效果,使反应试剂能够均匀地到达细胞壁内,从而明显提高了溶解浆的反应性能。

关键词 内切纤维素酶,持续作用,Fock 反应性能,溶解浆

溶解浆是一种纤维素含量较高、半纤维素和无机杂质含量较低的化学浆,是生产再生纤维素纤维和纤维素衍生物的基本原料。随着再生纤维素纤维需求量的增加和棉花产量的限制,木材溶解浆在再生纤维素产品生产中发挥重要作用^[1-3]。

在再生纤维素产品的生产过程中,浆料溶解并在另一种溶剂中再生,使纤维素结构和表面形貌的变化,以满足后续生产的需要^[4]。在这一过程中,溶解浆的反应性能和粘度使影响产品质量和操作性能的重要因素^[5-8]。溶解浆的反应性能主要取决于其纤维素结构、化学组成和形态^[9]。制浆过程中,木质素和大部分半纤维素被降解并溶出,留下纤维和纤维聚集体的网络结构,溶剂的可及性较差^[10-12],导致在后续纤维素衍生化过程中反应性能较差。提高溶解浆反应性能的方法有很多,其中打浆和粉碎处理使纤维产生内部和外部的细纤维化而增加了化学试剂的可及性,从而提高浆料的反应性能^[13-14]。碱性预处理则是通过润胀纤维细胞壁而使反应性能得以提高^[15-17]。近几年,富含内切组分的纤维素酶被广泛用于提高溶解浆的反应性能,研究发现,酶处理不仅能够提高浆料的可及性和反应

性能,而且可以控制浆料的聚合度^[18-22]。然而,由于酶处理较高的成本以及酶对处理条件的敏感性限制了其工业化应用。解决这些问题的途径之一是寻找高效的和处理条件温和的纤维素酶。

普通的内切纤维素酶的作用是随机进攻无定形纤维素或者结晶纤维素的无定形区,导致纤维素的聚合度降低。与普通内切纤维素酶不同的是,连续内切纤维素酶同时具有内切和外切双功能^[23-25]。产自 *Paenibacillus barcinonensis* 的 Cel9B 已被确认为连续内切纤维素酶,其用于处理溶解浆可以改变纤维素超分子结构,提高溶解浆纤维的反应试剂可及性^[18]。来自 *Volvaria volvacea* 的重组内切纤维素酶 EG1 是一个中性连续内切纤维素酶^[24],其用于废纸脱墨和织物靛蓝染料的去除了都获得了比较好的效果^[27]。本研究用 EG1 及其仅含有催化结构域的酶

基金项目:国家自然科学基金(Grant No. 31470593 and 31730106)

第一作者:张月美,女,助理工程师,主要从事醋酸纤维素是生产和研究工作。

通讯作者:吴淑芳,女,教授,主要从事纤维酶法改性相关研究工作。

处理商业漂白针叶木溶解浆,以期提高溶解浆的反应性能。同时研究打浆与酶处理结合对溶解浆反应性能的影响。

1 实验

1.1 材料

商业漂白针叶材溶解浆由江苏某纸厂提供。草菇内切纤维素酶 EG1 及其催化域酶 EG1(CD)由南京林业大学微生物实验室培养。内切纤维素酶活性采用方法测定酶水解 CMC(购于 Sigma)释放的还原糖量来评价。酶活定义为每分钟从纤维素底物中释放 1 μmol 葡萄糖所需要的酶的量。

1.2 打浆

30g 绝干浆在 10% 浆浓下用 PFI 磨(Hamjern Maskin A/S,挪威)处理 10000 转,而后将浆料收集贮存于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中备用。

1.3 酶处理

酶处理于三角瓶中进行,浆浓 1% (w/v),磷酸盐缓冲液浓度 0.05 M、pH 7.5,三角瓶置于温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 200 rpm 的空气浴摇床中。添加抗生素浓度 1/1000 防止酶解液中的糖代谢。酶处理后的浆料置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中 10 分钟灭活,而后离心将上清液和纤维分离,纤维用去离子水洗涤,冷冻干燥,待进一步分析。对照样品在相同的条件下处理,用失活的酶代替酶液。

1.4 分析方法

1.4.1 可溶性还原糖

可溶性还原糖用 Somogyi-Nelson 方法测定,葡萄糖作标准曲线^[28]。

1.4.2 浆料聚合度测定

浆料聚合度测定用铜乙二胺作为溶剂,按照 Tappi 方法 T230om-13,由 1M 铜乙二胺溶解的纤维素的内在粘度计算浆料的聚合度(DP)^[29]。

1.4.3 Fock 反应性能测定

Fock 反应性能的测定按照改进的方法进行^[30]。纤维素的黄化在 19 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中进行。分析前,将溶解浆样品放置在恒温相对湿度为 50%,温度为 23 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥器中 48 小时。所有测定一式两份,结果

取平均值。

1.4.4 X-ray 衍射分析

用直径为 1.3 厘米,压力约为 500MPa 的圆柱形钢模在实验室压力机中将纤维素纤维压入圆盘中。用 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪记录纤维素样品的衍射图, Cu-K α 靶($\lambda = 0.15406\text{nm}$), 30mA, 40kV 下发射,范围为 5 $^{\circ}$ 至 45 $^{\circ}$ 之间的衍射角(2 θ)。根据 Segal 经验公式计算结晶指数(CrI, %)^[31]。

1.4.5 DSC 分析

采用 Polyma DSC214 进行差示扫描量热法(DSC)测量。分析前,将浆料样品放置在恒温相对湿度为 50%,温度为 23 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥器中 72 小时。纤维素样品在封闭的带盖子的铝皿中测量,氮气保护,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热,温度从 10 到 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.6 保水值测定

将 1.5g 绝干浆分散在 30mL 去离子水中,在 3000rpm 离心 15min,然后倒出上清液,称重湿浆。湿浆在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,称重。根据纸浆样品吸水率百分比计算保水值。

1.4.7 纤维长度和粗度测定

用 Techpap Morfi Comapct 纤维分析仪测定样品纤维的长度、粗度和细小组分的含量。分析前,将 40mg 绝干纤维分散于去离子水中,稀释至 1000mL。

1.4.8 纤维形貌观察

用 FEI Quanta200 扫描电子显微镜(SEM)观察未处理或处理的溶解纸浆形貌。样品经金喷镀。

2 结果与讨论

2.1 酶处理条件的优化

酶处理的目的是希望以最小的质量损失适当地改变溶解浆纤维细胞壁的结构来提高溶解浆料的反应性能和生产操作性。以往的研究表明,EG1 和 EG1(CD) 的最优 pH 和温度分别为 7.5 和 50 $^{\circ}\text{C}$ ^[27,32]。本研究对酶用量和处理时间进行了优化。溶解浆的 DP 与粘胶产品的操作性能和物理强度有关^[13],而酶解产生的可溶性还原糖(SRS)的量与质量损失有关,因此采用酶处理产生的 SRS 浓度和 DP 变化来评价酶处理条件。

不同酶用量处理后 DP 和 SRS 的影响如图 1 所示。当酶处理时间为 3 小时时,随着 EG1 或 EG1(CD)用量的增加,SRS 浓度增加,DP 降低。当酶用量超过 50U/g 时,SRS 的增加和 DP 的减少都趋于缓慢。与 EG1(CD)相比,相同酶用量时 EG1 释放的 SRS 更多,降低 DP 的幅度更大。这是因为纤维素酶在结晶纤维素底物上的吸附是其水解的前提^[31],没有了纤维素吸附域,EG1(CD)对结晶纤维素的吸附能力降低,导致其水解能力下降^[27]。50U/g 酶用量下,EG1 和 EG1(CD)水解溶解浆释放的 SRS 分别为 65.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 32.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$,DP 则从原来的 1149 分别下降到 1006 和 1040。假设浆料损失的质量完全转化为可溶性还原糖,那么在 50U/g 酶用量下浆料经 EG1 和 EG1(CD)处理 6 小时后的质量损失分别为 0.6% 和 0.3%。将酶用量增加到 75U/g,质量损失将分别增加到 0.9% 和 0.4%,但 DP 降低的幅度不大。

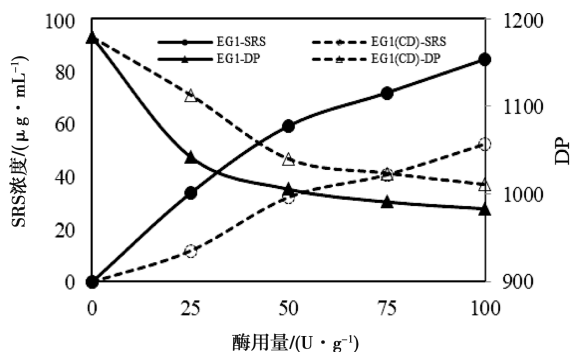


图 1 酶用量对 SRS 和 DP 的影响

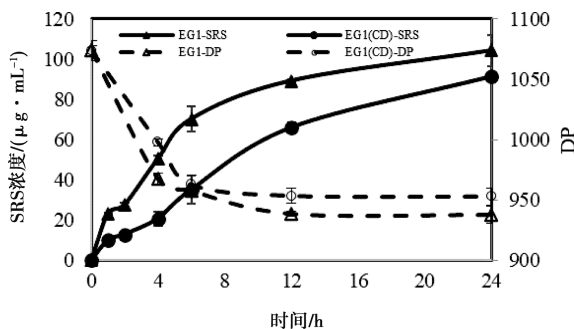


图 2 处理时间对 SRS 和 DP 的影响

酶用量 50U/g 时 EG1 或 EG1(CD)处理时间对溶解浆 SRS 浓度和 DP 的影响如图 2(补充文件)所示。在最初的几个小时内,SRS 浓度明显增加,DP 迅速下降。6 小时后,SRS 释放速率和 DP 变化都减慢。处理 6 小时后,EG1 和 EG1(CD)释放的 SRS 浓

度分别为 70.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 35.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$,相应的质量损失分别为 0.7% 和 0.3。当处理时间延长至 24 小时时,SRS 浓度分别达到 104.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 91.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$,相应的质量损失分别为 1.0% 和 0.9。

基于 DP 降低的幅度和可接受的质量损失,确定酶用量 50U/g 和 6 小时的处理时间,进行下一步的研究。

2.2 Fock 反应性能

Fock 反应性能通常用于实验室条件下评价溶解浆生产粘胶纤维的反应性能^[28]。本研究中首先对溶解浆进行打浆处理,然后在上述优选的最佳条件酶用量 50U/g 和 6 小时,分别用 EG1 或 EG1(CD)处理打浆和未打浆的浆料,处理前后样品的 Fock 反应性能如图 3 所示,对于未打浆处理的浆料,EG1 和 EG1(CD)处理后 Fock 反应性能分别从 74.3% 提高到 90.6% 和 88.4%。单独打浆处理也能提高 Fock 反应性能,可达 81.9%。然而,打浆后进行 EG1 或 EG1(CD)处理时,Fock 反应性分别仅达到 91.6% 和 91.0%,提高的幅度不大。这意味着酶处理前的打浆处理对提高反应性没有明显的贡献。

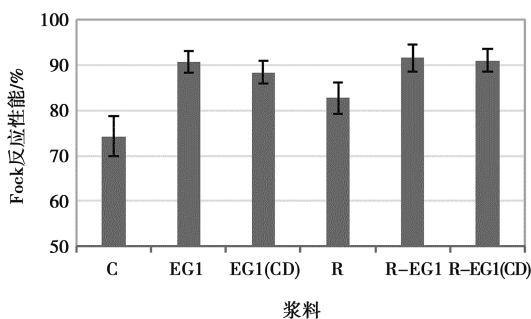


图 3 浆料样品的 Fock 反应性能 (C-对照,R-打浆)

2.3 纤维尺寸

图 4 显示了酶处理和(或)打浆前后纤维平均长度和粗度的变化。酶处理后纤维长度无明显变化,而打浆处理后则变短。纤维粗度是指单位长度的纤维重量,未打浆的浆料酶处理后粗度也没有太大变化,但打浆后则明显变小。这是因为打浆处理破坏了纤维的初生壁,纤维表面产生了一些微细纤维,这是酶优先攻击的目标,酶处理使微细纤维脱落,导致纤维变薄。Quintana 等分别用持续内切纤维素酶和普通内切纤维素酶处理溶解浆,两种酶处理均提高了浆料的 Fock 反应性能。而持续内切纤

纤维素酶处理后纤维长度基本保持不变,而普通内葡聚糖酶处理后纤维长度缩短,细小组分明显增加^[34]。结合本研究的结果,推测持续内切纤维素酶和普通内切纤维素酶是通过不同途径提高浆料的反应性能。

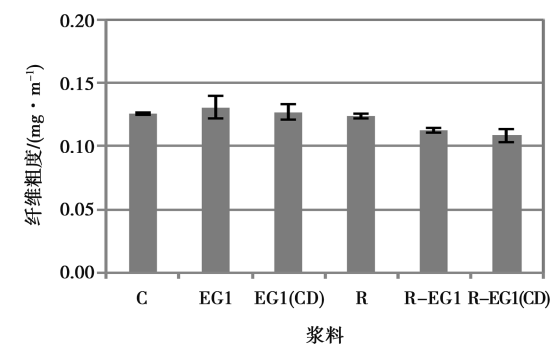
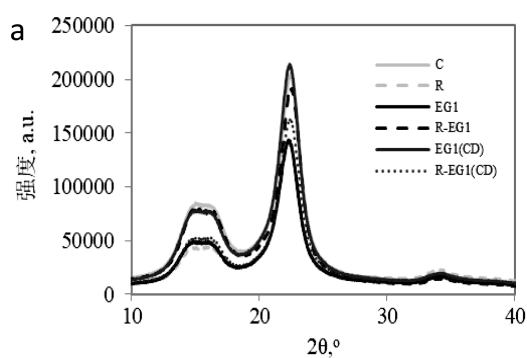


图 4 浆料的长度和粗度 (C-对照,R-打浆)

2.4 纤维素结晶结构

图 5 显示了打浆后的浆料、酶处理后浆料和打



浆结合酶处理浆料的 X 射线衍射图谱以及 CrI 与 Fock 反应性的关系。如图 2(a) 所示,无论是打浆还是酶处理都没有改变纤维素的结晶态,都显示出纤维素 I 的典型衍射峰,但衍射峰强度发生了变化。打浆和酶处理都轻微改变了纤维素的 CrI。EG1 (CD) 后 CrI 稍有增加,EG1 处理后 CrI 则略有降低。这可能是因为 EG1 的持续作用能力相对较高,其作用扩展到纤维素的结晶区,而 EG(CD) 则仅限于纤维素的非晶区。由于本研究选择的酶处理条件比较缓和,酶处理或打浆均未很大程度改变溶解纸浆的 CrI,因此 Fock 反应性与 CrI 之间没有明显的相关性 (图 2(B)), 但并不意味着纤维素的结晶度不影响其反应性能。

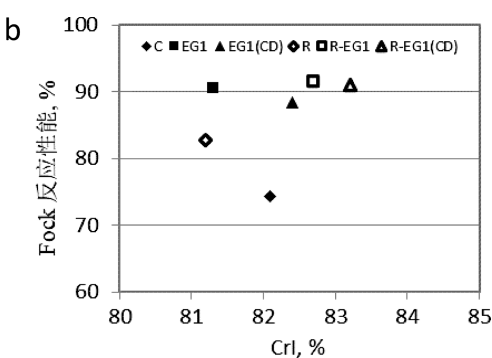


图 5 X 射线衍射图谱 (a) 及 Fock 反应性能和 CrI 的相关性 (b) (C-对照,R-打浆)

2.5 DP 和 SRS

图 6 显示的是 EG1 或 EG1 (CD) 和打浆处理后浆料 DP 的变化以及 DP 与 Fock 反应性之间的关系。经 EG1 和 EG1 (CD) 处理后,浆料的 DP 分别从 1049 下降到 960 和 1001。打浆处理将 DP 降至 945, 低于酶处理浆料。EG1 或 EG1 (CD) 处理前的打浆处理可以将浆料的 DP 进一步降低至 588 和 756, 远低于单独的打浆或酶处理浆料。当 DP 值大于 900 时,随着 DP 的降低,浆料的 Fock 反应性能明显提高,但随着 DP 低于 900, Fock 反应性能增加不明显。虽然打浆后浆料的 DP 降低幅度大于酶处理,但 Fock 反应性能却低于酶处理浆料。因此,浆料的 Fock 反应性能不仅仅与 DP 的变化一致,还取决于细胞壁其它性质的变化。

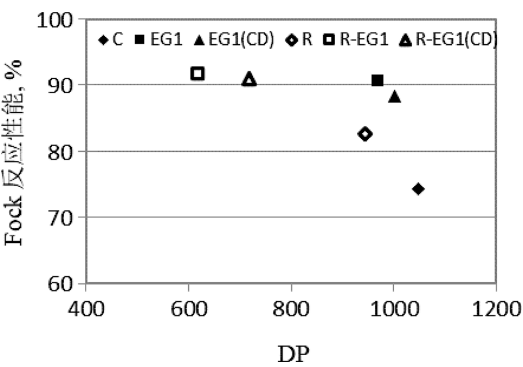


图 6 Fock 反应性能和 DP 的相关性 (C-对照,R-打浆)

通常认为内切纤维素酶作用于结晶纤维素的非晶区,因而其作用不应导致浆料 CrI 的降低,反而应增加。然而,EG1 处理的浆料的结果却相反。如前所述,EG1 处理和打浆均导致浆料的 CrI 轻微下降。先前对 EG1 的研究中,发现 EG1 是一种具有

内/外双功能的持续内切纤维素酶,其主要的持续作用最终可溶性产物是纤维二糖^[26]。外葡纤维素酶是一种典型的持续性酶,而只有少数细菌内切纤维素酶具有持续水解能力,极少见真菌内切纤维素酶的报道^[33]。到目前为止,EG1 的过程作用机制尚不清楚。纤维素的 DP 变化主要反映了内切纤维素酶的内切作用效果,而 SRS 浓度的增加则反映了酶的持续作用。图 7 分别显示了 EG1 或 EG1(CD)处理 3、6、12 和 24 小时后浆料的 DP 变化以及与 SRS 浓度的关系。未经打浆处理的浆料,无论是用 EG1 还是 EG1(CD)处理,在 6 小时内,随着 SRS 浓度的增加,DP 变化非常明显。当酶处理超过 6 小时, SRS 的释放速率变慢,但仍在增加,而 DP 的变化则很小。可以推断,部分 SRS 可能来自低聚糖的进一步水解,这些低聚糖又来自无定形区域的酶解,而其

他部分则来自 EG1 对纤维素结晶区的持续作用。在整个酶解过程中,DP 在初期迅速下降,而后减慢但从未停止,这很可能是由于其持续外切作用的结果。部分 SRS 来自 EG1 的外切作用的另一个证据是:EG1 处理后浆料的 C_{rl} 略有下降,很可能缘于 EG1 水解了纤维素的一小部分结晶区域。至于 EG1(CD),由于缺乏纤维素吸附域,其持续作用能力远低于 EG1^[26],因而 EG1(CD)无法作用于纤维素的结晶区。Hoshino 等人用纯化的内切纤维素酶处理棉纤维,1 小时后,棉纤维的吸湿性明显增加,而后随着处理时间的延长而大大降低。经过 4 小时的酶处理后,棉纤维的吸湿性再次增加,直到 6 小时,而后增加趋于缓慢。处理后的棉纤维的表观 DP 和抗拉强度都下降。研究者认为,棉纤维的酶解可能已经到达结晶区^[36]。

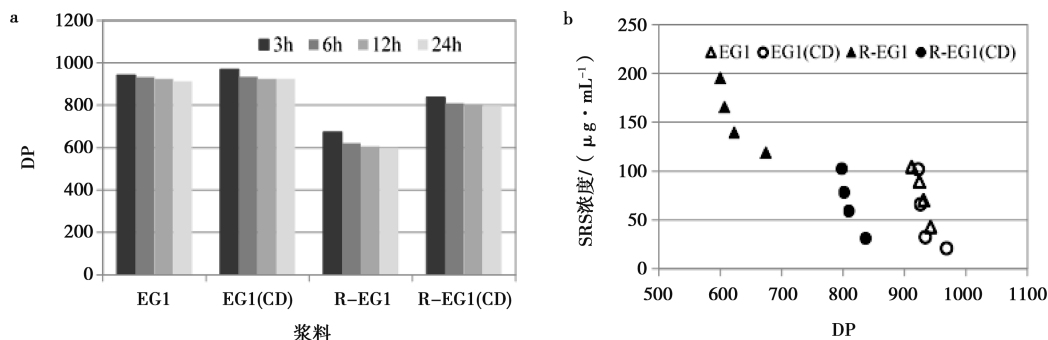


图 7 EG1 处理时间对浆料 DP 的影响及 SRS 与 DP 的相关性 (C-对照, R-打浆)

2.6 纤维可及性评价

纤维的保水值 (WRV) 是评价纤维素材料相对吸水性能的一种方法^[37]。EG1 或 EG1(CD) 处理和 (或) 打浆处理后溶解纸浆 WRV 如图 8 所示。酶处理后,浆料的 WRV 改善但不明显,比对照浆分别增加 14% 和 5%。打浆处理大幅度提高了浆料的 WRV,从 176% 提高到 234%。打浆后再进行酶处理,浆料的 WRV 进一步增加,但增幅不如单独打浆处理。

DSC 分析结果显示低温范围内的吸热过程,对应于纤维结合水的蒸发过程,代表纤维结合水的量^[38]。如图 9 所示,酶处理后的吸热峰高于对照浆料,EG1 高于 EG1(CD)。打浆处理也可以增加吸热峰,但低于 EG1。

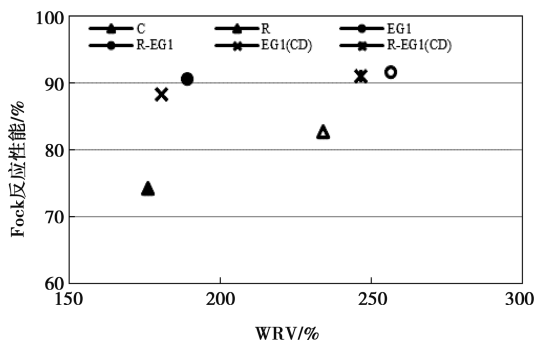


图 8 Fock 反应性能与 WRV 的相关性 (C-对照, R-打浆)

纤维素在碱性溶液中的溶解度可以反映试剂的可及性^[39]。图 10 显示的是经过打浆、EG1 或 EG1(CD) 处理以及打浆联合酶处理浆料的碱溶解度。EG1 或 EG1(CD) 处理使碱溶解度从 40.7% 提高到 73.5% 和 65.6%,在酶处理前进行精制时可进一步提高到 90.6% 和 69.5%,这与 WRV 和 DSC 的变化是一致的,表明打浆和 EG1 或 EG1(CD) 处理

可以提高溶解浆对反应试剂的可及性,有利于后续溶剂或反应试剂的渗透和反应。

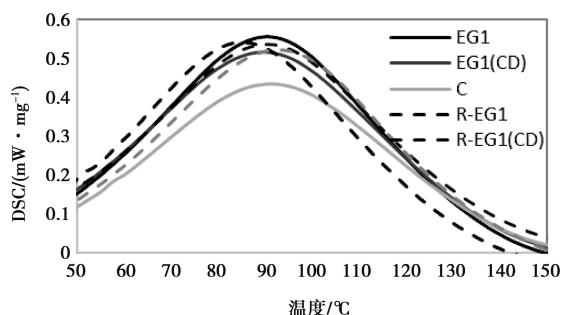


图 9 浆料的 DS 曲线(C-对照,R-打浆)

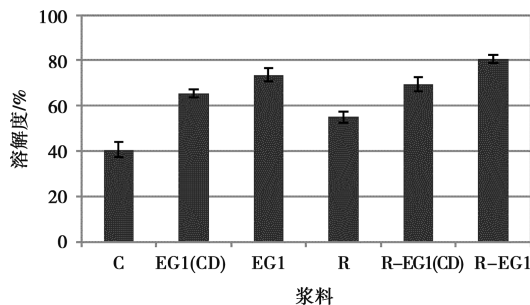


图 10 浆料在 NaOH/ZnO 中的溶解度(C-对照,R-打浆)

2.7 酶处理和打浆处理后溶解浆纤维的形貌及 EG1 作用模式

图 11(a)分别显示了打浆或 EG1 处理浆料的 SEM 图像。打浆后纤维明显碎裂,纤维初生壁受损,细纤维化明显。EG1 处理后,纤维形态没有明显变化,横截面箭头所指略微可见微孔。纤维的这些形态变化与它们的尺寸一致,如图 4 所示。尽管酶处理没有造成纤维尺寸和形貌的明显变化,但对浆料反应性能的影响明显大于打浆处理。PFI 打浆处理对纤维的主要影响是内外细纤维化、形成细小纤维和纤维尺寸变短^[40],还影响纤维素的结晶度。在打浆初期,结晶纤维素的非晶区被破坏,纤维素的 CrI 增加,到了后期,纤维素的结晶区受到力的作用,导致 CrI 降低^[41]。在后续的化学反应过程中,打浆处理的浆料由于细胞壁的破坏特别是外部细纤维化增加了试剂的可及性,有利于试剂的渗透和反应的均匀性(图 11b-2)。一般认为,天然结晶纤维素的酶解至少需要内切纤维素酶和外切纤维素酶两个组分,是以剥洋葱的方式从外层到内层逐渐进行。然而,对于纤维的酶法改性,不允许严重破坏纤维细胞壁,避免损失纤维素的固有性能和质量。因此,多

采用内切纤维素酶或富含内切组分的纤维素酶。然而,如果酶仅仅作用于纤维的外层,不可能如此大幅度提高浆料的反应性能。持续内切纤维素酶的作用模式似乎类似于富含内切组分的复合纤维素酶,也就是说酶的大量内切作用的同时辅助一定程度的持续外切作用。EG1 处理可大大提高溶解浆的反应性能就是因为它对纤维的结晶区具有一定的作用。EG1 作用于溶解浆的初期,EG1 进攻纤维表面特别是非晶区,切断纤维素链,伴随者 DP 的减少和 SRS 的迅速释放,快速降解非晶区的纤维素。随着酶处理的进行,酶逐层破坏暴露出的微纤维,甚至轻微地破坏了结晶区域(CrI 下降),钻出一些隧道,我们称之为“钻孔”。在这一阶段,纤维的 DP 会略有下降,但纤维的尺寸几乎不会改变。WRV 和 DSC 吸热峰的增加表明细胞壁中的微孔率在增加。此外,EG1 的吸附域属于家族 1 的 B 型结构,其与纤维素晶体的疏水面结合,这种结合本身也会削弱纤维素链之间氢键的作用^[42-43]。这些效应使反应试剂在 Fock 反应过程中更快、更均匀地渗透到纤维细胞壁内部(图 11b-3)。而打浆后的浆料再进行酶处理,酶进攻的主要对象是因打浆而产生的纤维表面的绒毛,对纤维细胞壁内部的作用相对减少,因此,EG1 和 EG1(CD)处理提高浆料的 Fock 反应性能不像未打浆的浆料那样明显。可以肯定的是,对于打浆的浆料,如果增加酶的用量,可以进一步提高反应性,但同时浆料的质量损失也会更高。

3 结论

草菇内切纤维素酶 EG1 及其催化结构域 EG1(CD)处理均可提高溶解浆的 Fock 反应性能,且 EG1 处理效果优于 EG1(CD)。PF 打浆处理也能提高溶解浆的 Fock 活性能,但效果不如酶处理。浆料打浆后再进行酶处理,可以进一步提高 Fock 反应性能,降低 DP,虽然其提高的幅度不如单独酶处理显著,但纤维素 DP 的降低有利于后续粘胶反应的操作性。基于对处理后的浆料的 DP、结晶度、DSC、纤维尺寸和纤维形貌等的分析和观察,结合酶处理产生的可溶性还原糖的分析,认为 EG1 作用对溶解

浆的影响从纤维表面到纤维内部具有“钻孔”效应,这是由于 EG1 的持续作用能力所致。酶对纤维的

“钻孔”作用使试剂在后续的化学反应中更快、更均匀地渗透到细胞壁中。

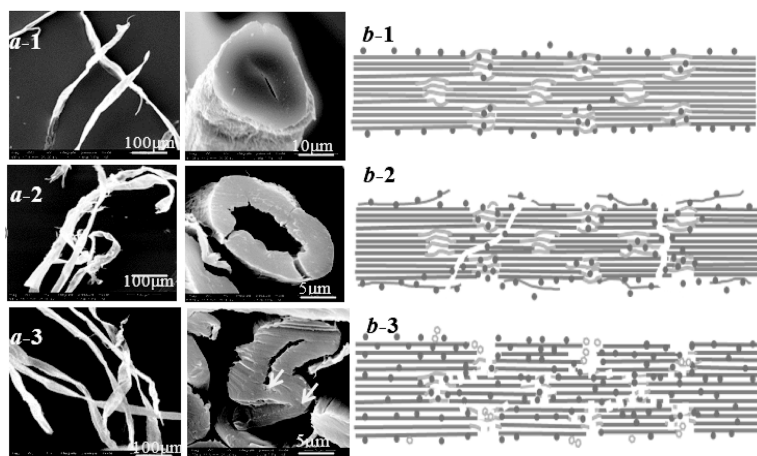


图 11 SEM 观察溶解纸浆纤维的形貌 (a) 以及反应试剂在处理后的溶解纸浆上的可达性示意图 (b)
(1-对照浆,2-打浆处理的浆料,3-酶处理后的浆料)(○葡萄糖 ●反应试剂)

参 考 文 献

- [1] Kumar, H.; Christopher L.P. Recent Trends and Developments in Dissolving Pulp Production and Application. *Cellulose* 2017, 24, 2347-2365. DOI 10.1007/s10570-017-1285-y.
- [2] Liu, H., Hu, H., Jahan, M.S. and Ni, Y. Improvement of furfural production from concentrated PreHydrolysis liquor (PHL) of a kraft-based hardwood dissolving pulp production process. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2015, 35(4), 260-269. DOI 10.1080/02773813.2014.945217.
- [3] Duan, Chao.; Qin, X.; Wang, X.; Feng, X.; Yu, H.; Dai, L.; Wang W.; Zhao, W. Simultaneous Mechanical Refining And Phosphotungstic Acid Catalysis for Improving the Reactivity of Kraft - Based Dissolving Pulp. *Cellulose* 2019, 26, 5685-5694. DOI 10.1007/s10570-019-02461-6.
- [4] Croon, I.; Jonsén, H.; Olofsson H. G. Hemicellulose in Pulp, Viscose and Yarn. *Svensk Papperstidn* 1968, 71, 40-45.
- [5] Sixta, H.; Harms, H.; Dapia, S.; Parajo, J.C.; Puls, J.; Saake, B.; Fink, H.P.; Röder, T. Evaluation of New Organosolv Dissolving Pulps. Part I: Preparation, Analytical Characterization and Viscose Processability. *Cellulose*, 2004, 11, 73 - 83. DOI 10.1023/B: CELL.0000014767.47330.90.
- [6] Sixta, H.; Iakovlev, M.; Testova, L.; Roselli, A.; Hummel, M.; Borrega, M.; Heiningen A. Froschauer, C.; Schottenberger, H. Novel Concepts of Dissolving Pulp Production. *Cellulose*, 2013, 20, 1547-1561. DOI 10.1007/s10570-013-9943-1
- [7] Li, H.; Legere, S.; He, Z.; et al. Methods to Increase the Reactivity of Dissolving Pulp in the Viscose Rayon Production Process: a Review. *Cellulose*, 2018, 25, 3733-3753. DOI 10.1007/s10570-018-1840-1.
- [8] Liu, S., He, H., Fu, X., Wang, Y., Wang, Q., Yang, G. and Chen, J. Correlation Between Fock Reactivity and Intrinsic Viscosity of Dissolving Pulp During Cellulase Treatment. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2019, 39, 1-8. DOI 10.1080/02773813.2019.1565867.
- [9] Köpcke, V. Conversion of Wood and non - Wood Paper Grade Pulps into Dissolving Grade Pulps. Ph. D. Dissertation. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2010.
- [10] Krässig, H. A. Accessibility in Intercrystalline Reactions. In: *Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity*, 1st edn. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1993, 187-214
- [11] Duchesne, I.; Hult, E. L.; Molin, U.; Daniel, G.; Iversen, T.; Lennholm, H. The Influence of Hemicellulose on Fibril Aggregation of Kraft Pulp Fibres as Revealed by FE-SEM and CPMAS 13C-NMR. *Cellulose* 2001, 8, 103-111. DOI 10.1023/A:1016645809958.
- [12] Hult, E.L.; Larsson, P.T.; Iversen, T. *Cellulose Fibril*

- Aggregation: an Inherent Property of Kraft Pulps. *Polymer* 2001, 42, 3309–3314. DOI 10.1016/S0032–3861(00)00774–6
- [13] Tian, C.; Zheng, L.; Miao, Q.; Cao, C.; Ni, Y. Improving the Reactivity of Kraft-based Dissolving Pulp for Viscose Rayon Production by Mechanical Treatments. *Cellulose* 2014, 21, 3647–3654. DOI 10.1007/s10570–014–0332–1.
- [14] Grönqvist, S.; Hakala, T. K.; Kamppuri, T.; Vehviläinen, M.; Hänninen, T.; Liitiä, T.; Maloney, T.; Suurnäkki, A. Fibre Porosity Development of Dissolving Pulp during Mechanical and Enzymatic Processing. *Cellulose*, 2014a, 21, 3667–3676. DOI 10.1007/s10570–014–0352–x.
- [15] Pönni, R.; Pääkkönen, T.; Nuopponen, M.; Pere, J.; Vuorinen, T. Alkali Treatment of Birch Kraft Pulp to Enhance its TEMPO Catalyzed Oxidation with Hypochlorite. *Cellulose* 2014, 21, 2859–2869. DOI 10.1007/s10570–014–0278–3.
- [16] Weyenberg, I. V.; Chi Truong, I.; Vangrimde, T.; Verpoest, B. I. Improving the Properties of UD Flax Fibre Reinforced Composites by Applying an Alkaline Fibre Treatment. *Compos Part A. Appl Sci Manuf* 2006, 37, 1368–1376. DOI 10.1016/j.compositesa.2005.08.016.
- [17] Mozdyniewicz, D. J.; Nieminen, K.; Sixta, H. Alkaline steeping of dissolving pulp. Part I: cellulose degradation kinetics. *Cellulose* 2013, 20, 1437–1451. DOI 10.1007/s10570–013–9926–2
- [18] Gehmayr, V.; Sixta, H. Pulp Properties and Their Influence on Enzymatic Degradability. *Biomacromolecules* 2012, 13, 645–651. DOI 10.1021/bm201784u.
- [19] Duan, C.; Verma, S. K.; Li, J. G.; Ma, X. J.; Ni, Y. H. Viscosity Control and Reactivity Improvements of Cellulose Fibers by Cellulase Treatment. *Cellulose* 2016, 23, 269–276. DOI 10.1007/s10570–015–0822–9.
- [20] Chiriac, A. I.; Pastor, F. I. J.; Popa, V. I.; Aflori, M.; Ciolacu, D. Changes of Supramolecular Cellulose Structure and Accessibility Induced by the Processive Endoglucanase Cel9B from *Paenibacillus barcinonensis*. *Cellulose* 2014, 21, 203–219. DOI 10.1007/s10570–013–0118–x
- [21] Miao, Q.; Chen, L.; Huang, L.; Tian, C.; Zheng, L.; Ni, Y. A Process for Enhancing the Accessibility and Reactivity of Hardwood Kraft-based Dissolving Pulp for Viscose Rayon Production by Cellulase Treatment. *Bioresour Technol* 2014a, 154, 109–113. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.040
- [22] Ibarra, D.; Koppke, V.; Ek, M. Behavior of Different Monocomponent Endoglucanases on the Accessibility and Reactivity of Dissolving-Grade Pulps for Viscose Process. *Enzyme Microb Technol* 2010a, 47, 355–362. DOI 10.1016/j.enzmictec.2010.07.016.
- [23] Li, Y.; Irwin, D. C.; Wilson, D. B. Processivity, Substrate Binding, and Mechanism of Cellulose Hydrolysis by Thermobifidus fusca Cel9A. *Appl Environ Microbiol* 2007, 73, 3165–3172. DOI 10.1128/AEM.02960–06.
- [24] Sakon, J.; Irwin, D.; Wilson, B. D.; Karplus, P. A. Structure and Mechanism of Endo/Exocellulase E4 from *Thermomonospora fusca*. *Nature struct Biology* 1997, 4, 810–818. DOI 10.1038/nsb1097–810.
- [25] Zhang, K.; Li, W.; Wang, Y.; Zheng, Y.; Tan, F.; Ma, X. Q.; Yao, L. S.; Bayer, E. A.; Wang, L.; Li, F. Processive Degradation of Crystalline Cellulose by a Multimodular Endoglucanase via a Wirewalking mode. *Biomacromolecules* 2018, 19, 1686–1696. DOI 10.1021/acs.biomac.8b00340.
- [26] Zheng, F.; Ding, S. Processivity and Enzymatic Mode of a Glycoside Hydrolase Family 5 Endoglucanase from *Volvariella volvacea*. *Appl Environ Microbiol* 2013, 79, 989–996. DOI 10.1128/AEM.02725–12.
- [27] Wu, S.; Ding, S.; Zhou, R.; Li, Z. Comparative Characterization of a Recombinant *Volvariella volvacea* Endoglucanase I (EG1) with Its Truncated Catalytic Core (EG1–CM), and Their Impact on the Bio-treatment of Cellulose-based Fabrics. *J Biotechnol* 2007, 130, 364–369. DOI 10.1016/j.jbiotec.2007.05.016.
- [28] Somogyi, M. Notes on sugar determination. *J. Biol. Chem.* 1952, 195, 19–23.
- [29] Tappi T230 om–13. Viscosity of pulp (capillary viscometer method). Tappi Press, Atlanta. GA, United States
- [30] Tian, C.; Zheng, L.; Miao, Q.; Nash, C.; Cao C.; Ni, Y. Improvement in the Fock Test for Determining the Reactivity of Dissolving Pulp. *Tappi Journal* 2013, 12, 21–26.
- [31] Segal, L.; Creely, J. J.; Martin, A. E.; Jr.; Conrad, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Cellulose. *Anal. Chem.* 1959, 31, 1725–1730.

- tallinity of Native Cellulose Using the X - Ray Diffractometer. *Textile Research Journal* 1959, 29, 786 - 794. DOI 10.1177/004051755902901003.
- [32] Ding, S.J., Ge, W., Buswell, J.A. Secretion, Purification and Characterization of a Recombinant *Volvariella volvacea* Endoglucanase Expressed in the Yeast *Pichia pastoris*. *Enzyme Microb. Technol.* 2002. 31, 621-626.
- [33] Hashimoto, H. Recent Structural Studies of Carbohydrate-Binding Modules. *Cell. Mol. Life Sci.* 2006, 63, 2954 - 2967. DOI: 10.1007/s00018-006-6195-3.
- [34] Quintana, E.; Valls, C.; Vidal, T.; Roncero, M.B. Comparative Evaluation of the Action of Two Different Endoglucanases. Part I: On a Fully Bleached, Commercial Acid Sulfite Dissolving Pulp. *Cellulose*, 2015b, 22, 2067 - 2079. DOI 10.1007/s10570-015-0623-1.
- [35] Wu, S.; Wu, S. Processivity and the Mechanisms of Processive Endoglucanases. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. DOI 10.1007/s12010-019-03096-w.
- [36] Hoshino, E.; Wada, Y.; Nishizawa, K. Improvements in the Hygroscopic Properties of Cotton Cellulose by Treatment with an Endo-Type Cellulase from *Streptomyces* sp. KSM - 26. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 1999, 88, 519-25. DOI 10.1016/S1389-1723(00)87669-0.
- [37] McLean, B. W.; Bray, M. R.; Boraston, A. B.; Gilkes, N. R.; Haynes, C. A.; Kilburn, D. G. Analysis Of Binding Of The Family 2a Carbohydrate-Binding Module from *Cellulomonas fimi* Xylanase 10A to Cellulose: Specificity and Identification of Functionally Important Amino Acid Residues. *Protein Eng.* 2000, 13, 801-809
- [38] Grigoriu, A.M.; Luca, C.; Lisa, G.; Grigoriu, A. On the Thermal Stability of Flax Fabrics Grafted with Monochlorotriazinyl- β -Cyclodextrin and Treated with Cinnamic Derivatives. *Cell Chem Technol* 2009, 43, 153-161.
- [39] Ciolacu, D.; Popa, V. I. Structural Changes of Cellulose Determined by Dissolution in Aqueous Alkali Solution. *Cell Chem Technol* 2005, 39, 179-188
- [40] Gharehkhani, S.; Sadeghinezhad, E.; Kazi S N; Yarmand H; Badarudin A.; Safaei MR.; Zubir, MNM. Basic Effects of Pulp Refining on Fiber Properties - a Review. *Carbohydrate Polymers* 2015, 22, 785-80.
- [41] Ibrahem, A.; Yousef, M.; El - Meadawy, S. Effect of Beating on Fiber Crystallinity and Physical Properties of Paper Sheets. *Journal of Islamic Academy of Sciences*, 1989, 2, 295-298.
- [42] Tormo, J., Lamed, R., Chirino, A. J., Morag, E., Bayer, E. A., Shoham, Y. and Steitz, T. A. Crystal Structure of A Bacterial Family-III Cellulose-Binding Domain: A General Mechanism for Attachment to Cellulose. *EMBO J.* 1996, 15, 5739 - 5751. DOI 10.1002/j.1460-2075.1996.tb00960.x.
- [43] McLean, B. W.; Bray, M. R.; Boraston, A. B.; Gilkes, N. R.; Haynes, C. A.; Kilburn, D. G. Analysis of Binding of the Family 2a Carbohydrate-Binding Module from *Cellulomonas fimi* Xylanase 10A to Cellulose: Specificity and Identification of Functionally Important Amino Acid Residues. *Protein Eng.* 2000, 13, 801-809.

微波预处理对桉木化机浆性能的影响探究

魏录录¹ 邓拥军¹ 韩善明¹ 李红斌¹ 焦健¹ 梁龙¹ 吴珽¹ 房桂干^{1,2,3*}

(1.中国林业科学研究院林产化学工业研究所,江苏省生物质能源与材料重点实验室,国家林业局林产化学工程重点开放性实验室,生物质化学利用国家工程实验室,江苏 南京,210042;2.中国林业科学研究院林业新技术所,北京,100091;3.南京林业大学林业资源高效加工利用协同创新中心,江苏 南京,210037)

摘要 通过微波、水浴两种浸渍方式下木片吸液量的比较,探究了微波对桉木渗透性的影响。在其它浸渍条件相同的情况下,经微波浸渍木片吸液量较水浴浸渍显著提高,微波处理 5min 即可达到水浴处理 45min 的吸液量,大大提高了浸渍效率。将微波用于化学机械法制浆的预浸渍阶段,经微波浸渍所得纸浆二段漂白度最高可达 68.9%ISO,较汽蒸保温提高 3~6 个百分点;在加拿大游离度为 300mL 时,抗张指数可达 19 N·m/g,撕裂指数可达 21.5 mN·m²/g,耐破指数达 0.8kPa·m²/g。抗张指数平均提高 3 N·m/g,撕裂指数约提高 0.2 mN·m²/g,耐破指数提高 0.1 kPa·m²/g 左右。

关键词 微波;桉木;化学机械浆;浸渍效果

桉树是世界三大速生造林树种中栽培范围最广的人工林树种,在我国南方地区有大量种植,由于桉木生长速度快、纤维形态好,已成为目前纸业最重要的造纸树种之一^[1-4]。桉木作为一种阔叶材,必须经过浸渍方能用于制浆,而浸渍效果对磨浆能耗、纤维束含量和浆的品质等有着重要影响^[5-7]。木片的渗透性与浸渍效果有较大的相关性,影响渗透性高低的最基本的因素为纹孔膜微孔半径和数量^[12-13],但是制浆原料大多是商品木片,切片运输等耗时较长,木片受到风干作用,其化学组分和微观结构易发生变化,导致风干桉木木片的纹孔膜大多已被抽提物所沉积或包裹,孔道堵塞,对药液的渗透性变差,严重影响浸渍效果^[8-11]。因此,改变纹孔对水汽传导的有效性,是改善木片浸渍效果的切入点之一^[14-16]。常规加热是对介质由表及里的加热,以热传导的方式进行,加热时间较长,且当介质外表面达到高温时,内部仍处于冷态,存在较高的温差,不能使其达到均匀受热^[17]。而微波是使内外同时加热升温,可在短时间内使温度迅速升高,大大地提高了加热效率^[18]。本研究通过不同初含水率,不同处理时间下木材吸液量的变化来分析微波浸渍对木材渗透性的影响,进而将微波用于化机浆预处理中,研究

其对纸浆白度,强度性能等的影响。

1 实验

1.1 原料及仪器

桉木木片(尾巨桉)来自南方某造纸厂,含水率在 12%左右,利用木片筛筛选长度 15~20 mm,厚度 3~5 mm,宽度不超过 20 mm 的木片,去除腐朽变质木片,备用。

制浆在 Andritz-sprout-Bauer 公司生产的高得率浆中试系统中进行,主要设备包括:江苏金沃机械有限公司双螺旋挤压机(TSPI)、北京春辉新吉造纸机械厂常压磨浆机(12 英寸盘磨)、英国 Messmer 公司标准疏解器、英国 Messmer 纸页成形器(带白水循环)等。

1.2 桉木木片的微波预处理

1.2.1 木片初始含水率 将绝干质量 45 g(m_1)木片均匀分组,每组喷洒对应量蒸馏水后装入自封袋

基金项目:国家重点研发计划项目资助(2017YFD0601005)

作者简介:魏录录,女,硕士生,研究方向为制浆造纸清洁生产

***通讯作者:**房桂干,研究员,博士生导师,研究领域为制浆造纸清洁生产、环保和生物质利用研究;E-mail:fangguigan@icifp.cn。

中于 5℃ 下密封保存,放置 120 h 平衡水分,待水分平衡后擦去木片表面游离水,称量样品质量(m_2),按式(1)计算可得木片初始含水率(W):

$$W = (m_2 - m_1) / m_2 \times 100\% \tag{1}$$

1.2.2 木片的微波预处理

1.2.2.1 水浴浸渍 在 NaOH 质量分数 4%,木片质量分数 20%的条件下,将不同初始含水率的木片样品经水浴 90℃ 浸渍不同时间,浸渍后去除其表面游离水,称量样品质量(m_3)。木片吸液量(Δm)按式(2)计算:

$$\Delta m = m_3 - m_2 \tag{2}$$

1.2.2.2 微波浸渍 微波(800W)浸渍 1、2、3、4 和 5min。

1.2.2.3 水浴联合微波浸渍 在 NaOH 质量分数 4%,木片质量分数 20%的条件下,将不同初始含水

率的木片样品经水浴 90℃ 处理一定时间,然后以 800 W 微波处理不同时间,使浸渍总时间分别为 10、15、25、35 和 45 min,浸渍后去除其表面游离水,木片吸液量按式(2)计算。

1.3 化学机械法制浆

1.3.1 制浆 采用化学机械法制浆,在其它条件相同的情况下,研究不同浸渍方式对桉木化学机械浆(CMP)性能的影响。其中预汽蒸温度为 105℃,预汽蒸时间为 10 min,木片未经挤压直接化学预浸渍,一段化学预浸渍条件见表 1。

用双螺旋挤压机进行初磨后进行常压磨浆,通过输入不同的磨浆能耗,制取不同加拿大游离度的纸浆,浆的加拿大游离度控制在 100~600 mL,二段漂白条件亦见表 1。

表 1 桉木化机浆制浆工艺条件

生产阶段	用药量/%				浆料质量 分数/%	温度 ¹⁾ /℃	时间/min
	H ₂ O ₂	NaOH	Na ₂ SiO ₃	DTPA			
一段预浸渍	8.0	4.0	2.0	0.5	30	90 *	5
二段漂白	4.0	1.5	1.0	0.2	20	90	45

1) *:微波预处理功率 5 kW

1.3.2 抄纸 制得化机浆样品用 20%的硫酸调节 pH 值至 4~5 左右,酸化搅拌约 10 min,酸化后浆料进行脱水、洗涤后,用标准疏解器,在浆料质量分数 3%、温度 85℃ 条件下,搅拌消潜 10 min。然后采用纸页成形器(带白水循环)进行手工抄片,抄取 60 g/m²纸页,置于恒温恒湿室干燥,揭取纸页,按相关标准规定对纸张的物理性能及光学性能进行检测。

1.4 分析表征

1.4.1 撕裂度 按照 GB/T 455 - 2002,使用 ME1653D 型撕裂实验仪(英国),对纸和纸板的撕裂

度进行测定。

1.4.2 耐破度 按照 GB/T 454-2002,使用 ME-05 纸张耐破度仪,对纸的耐破度进行测定。

1.4.3 抗张强度 按照 GB/T 12914-2002,使用 BR-165 水平抗张度测定仪(英国),利用恒速拉伸法对纸和纸板的抗张强度进行测定,并同时测定伸长率、裂断长和 T.E.A 等指标。

1.4.4 白度 按照 GB/T 7974-2002,使用 WS-SD d/o 色度白度计,利用漫射/垂直法对纸、纸板和纸浆的亮度(白度)进行测定。

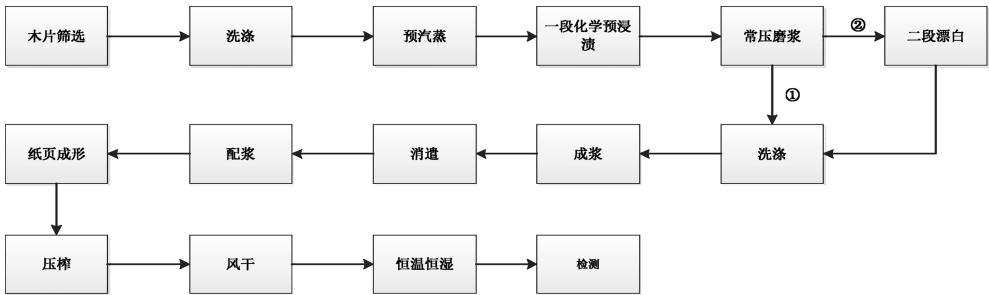


图 1 化学机械法制浆工艺流程

2 结果与讨论

2.1 微波对木片浸渍效果的影响

2.1.1 木片初始含水率 不同含水率下经两种方式处理的木片吸液量结果见图 2,可以看出初始含水率越低,木片吸液量越多;不论初含水率的大小,经微波处理的木片吸液量均大于单纯水浴处理的,可能原因是微波加热能在短时间内使水温达到沸点,液体迅速气化产生的蒸汽冲破纹孔膜,木材的微观结构尤其是较薄弱的纹孔、射线细胞等会产生程度不同的裂隙,在弦切面上形成大小,数量不同的空隙,使木材内水分由外向内的扩散孔道增加,从而提高了木材在轴向和径向的渗透性^[27-31]。

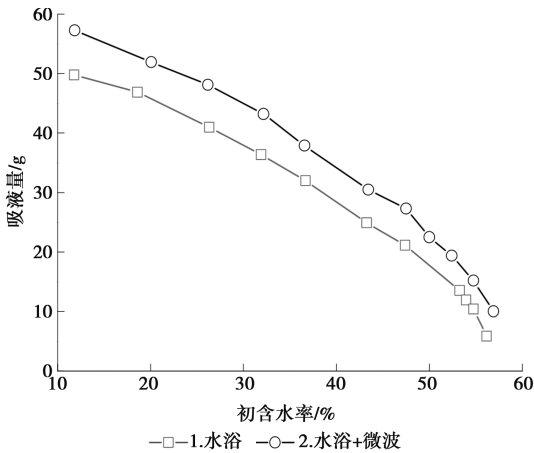


图 2 木片吸液量与初始含水率的关系

2.1.2 浸渍时间 选取初始含水率 11.89% 的木片,在不同加热方式下浸渍不同时间,浸渍后木片吸液量与浸渍总时间的关系见图 3。从图 3 结果可以看出,随浸渍总时间的增长,木片吸液量增加;对比水浴和水浴联合微波可以看出,浸渍时间在 10~45 min 时,浸渍相同时间,有微波处理的吸液量更多,浸渍效果更好,吸液量可提高 15%~40%。由水浴处理和微波处理的结果不难发现,微波浸渍仅需 5 min 就可以达到与水浴浸渍 45 min 相同的吸液量。随着处理时间增长,单位质量木材能获得更多的能量,木片浸渍效果提高;而经过微波处理的木片,水蒸气在短时间内气化,木片内蒸汽压升高,使木材内部产生微观裂痕,更有利于木片的浸渍。将微波用于木片浸渍阶段,有望大大提高处理效率。

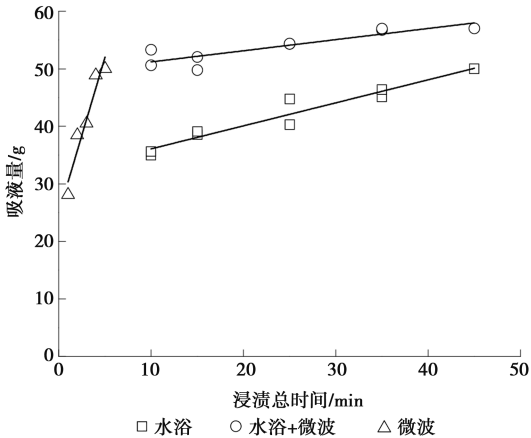
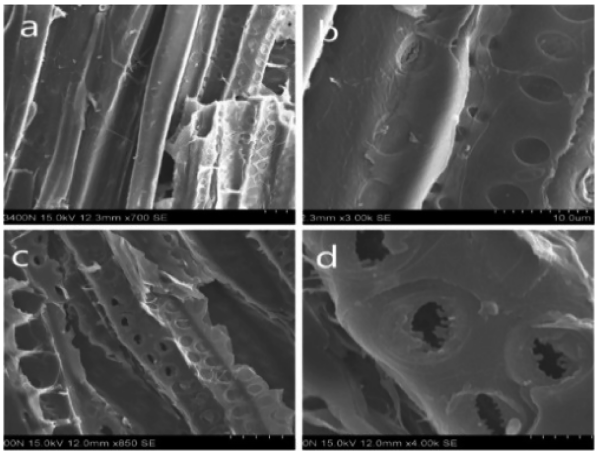


图 3 木片吸液量与浸渍总时间的关系

2.1.3 SEM 分析 利用扫描电镜分别对水浴和微波浸渍后木片进行观察,图 4(a,b)为水浴浸渍后木片微观结构图,可看出其纤维上纹孔膜几乎完整无损;图 4(c,d)为在微波 800 W 功率下浸渍 5 min 的木片,纤维上纹孔膜大幅度出现裂痕。这也合理解释了木片经微波浸渍吸液量增加的原因,在微波作用下,木片内水蒸气在短时间内迅速气化,从而使得纤维和导管上纹孔膜被冲破。经微波处理后,木材内水分由内向外的扩散孔道增加,极大程度的提高了木材在轴向和径向的渗透性。



a、b 水浴处理;c、d 微波处理

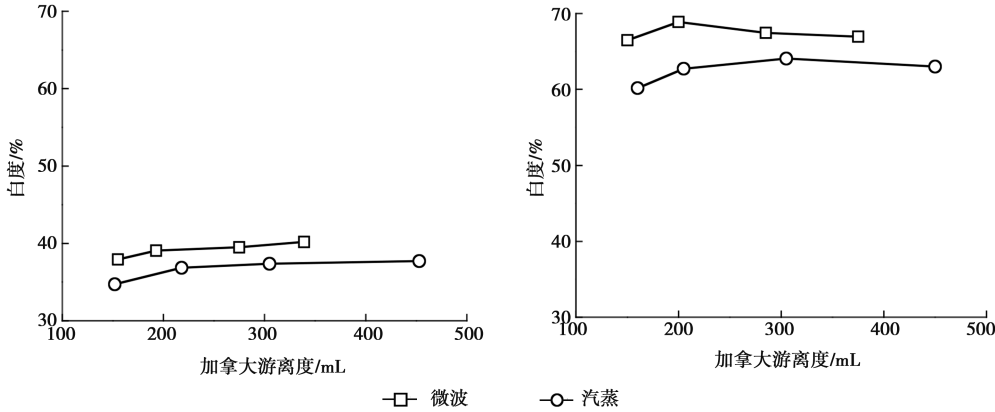
图 4 水浴、微波处理后木材扫描电镜图

2.2 微波对桉木化机浆性能的影响

2.2.1 纸浆白度 白度反映了漂白过程脱木质素程度。对不同浸渍方式下一段预浸渍及二段漂白后所得纸浆白度进行了分析,结果见图 5。由图 5(a)可以看出,微波用于一段预浸渍可使其白度(ISO)较汽蒸方式提高 2~2.5 个百分点。由图 5(b)可以

看出,经过二段漂白后纸浆白度有很大提高,其中微波处理的白度最高可达 68.9%ISO,微波浸渍较汽蒸在白度上可提高 3~6 个百分点,二段漂白后微波对

白度的提高更加明显。这可能是因为利用微波浸渍可加速对药液的吸收,浸渍效果的提高使木质素脱除率提高,从而纸浆白度提高。



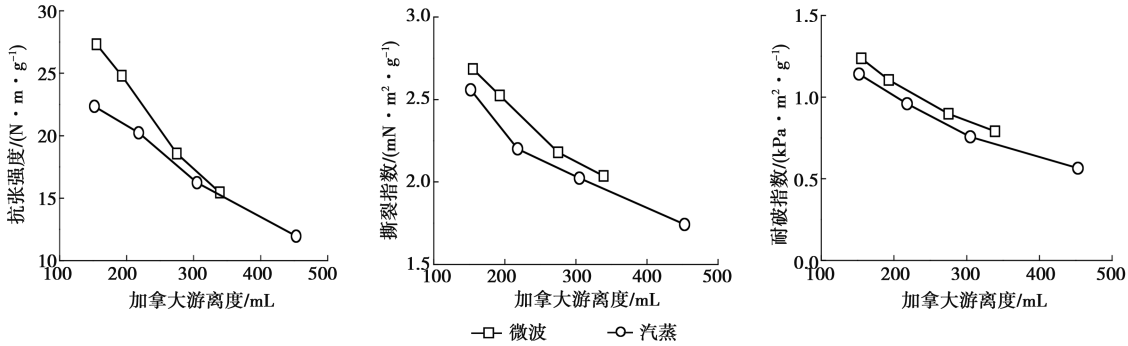
a.一段预浸渍;b.二段漂白

图 5 不同浸渍方式下纸浆白度比较

2.2.2 纸浆强度

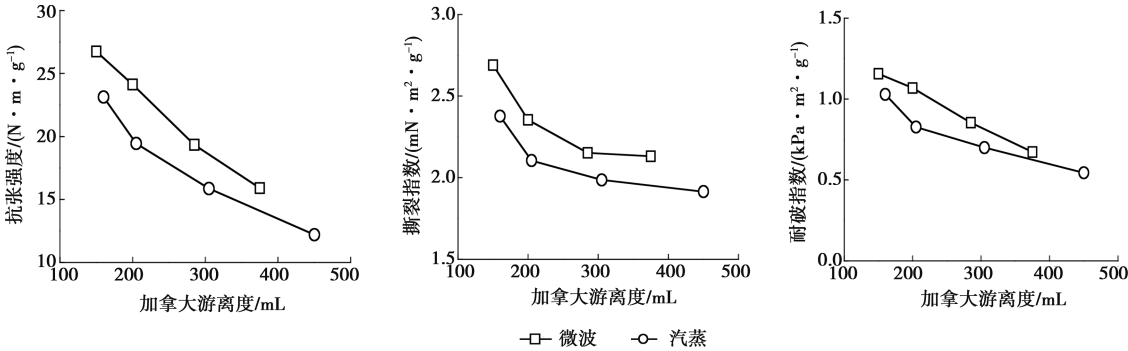
2.2.2.1 一段预浸渍 对于化学机械浆,纸浆的强度主要取决于原料材性特征、浸渍条件及磨浆程度等^[24]。本研究采用同种原料经相同工艺进行化学

机械法制浆,因此,纸浆的强度性能主要与浸渍方式保温方式有关。一段预浸渍处理后,不同浸渍方式下桉木化机浆的强度性能参数见图 6。



a. 抗张指数;b. 撕裂指数;c. 耐破指数

图 6 一段预浸渍纸浆强度性能的比较



a. 抗张指数;b. 撕裂指数;c. 耐破指数

图 7 二段漂白纸浆强度性能的比较

2.2.2.2 二段漂白 图 6、7 显示,桉木经相同工艺化学机械法制浆,浸渍方式的不同使纸浆的强度性

能有显著差异。经微波处理的木片一段化学预浸渍所得纸浆与汽蒸所得相比,抗张指数最高提高 5 N

· m/g, 撕裂指数约提高 $0.2 \text{ mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, 耐破指数提高 $0.1 \text{ kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 左右。经微波处理的木片二段漂白所得纸浆与汽蒸所得相比, 抗张指数平均提高 $3 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{g}$, 撕裂指数约提高 $0.2 \text{ mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, 耐破指数提高 $0.1 \text{ kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 左右。

经微波处理, 纸浆的强度性能均有明显提升, 是因为微波处理后木片内水分流通通道增加, 木片渗透性提高, 有助于药液的均匀渗透, 因此浸渍效果明显改善。

3 结论

3.1 在相同浸渍条件下, 微波处理可提高木片渗透性, 在相同的浸渍条件下, 经微波浸渍木片吸液量较水浴浸渍显著提高, 微波处理 5 min 即可达到水浴处理 45 min 的吸水率。

3.2 桉木经相同工艺化学机械法制浆, 浸渍方式的不同对纸浆的白度、强度性能等有显著影响, 将微波用于未挤压木片预浸渍可提高纸浆白度及强度性能。微波浸渍所得纸浆经二段漂白白度最高可达 $68.9\% \text{ ISO}$, 较汽蒸保温提高 $3 \sim 6$ 个百分点; 抗张指数平均提高 $3 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{g}$, 撕裂指数约提高 $0.2 \text{ mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, 耐破指数提高 $0.1 \text{ kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 左右。

参考文献

- [1] 殷亚方, 姜笑梅, 吕建雄, 等. 国外桉树人工林资源和木材加工利用现状[J]. 世界林业研究, 2001, 14(2): 35-41.
- [2] 孙来鸿, 侯彦召. 桉木制化机浆及用于新闻纸的研究[J]. 造纸科学与技术, 2002, 21(1): 4-7.
- [3] 陈彬, 刘忠. 两种速生阔叶木混合木片的 CTMP 制浆[J]. 天津造纸, 2012, 34(1): 19-26.
- [4] 谢益民, 伍红, 赖燕明. 桉木的化学组成及材性对 KP 法制浆特性的影响[J]. 中国造纸, 1998(5): 7-11.
- [5] BROWNE T C, MCDONALD J D, HEITNER C H, et al. A radical approach to reducing energy use in mechanical pulping[J]. Journal of Pulp & Paper Science, 2006, 32(2): 63-66.
- [6] 庞志强, 陈嘉川, 董翠华, 等. 一种针叶木 P-RC APMP 制浆的方法: CN102926253A[P]. 2013.
- [7] 雷鸣, 李建国, 姜靖毅, 等. 几种速生阔叶材的特性分析及其 CMP 的制浆性能[J]. 天津科技大学学报, 2011, 26(6): 29-33.

- [8] 邓拥军. 桉木化学机械法制浆节能提质技术及作用机理的研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2015.
- [9] 戚红晨. 人工林赤桉木材抽提物特性与胶合微扰机理研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2011.
- [10] 王永贵, 周衡欣, 岳金权. 制浆过程木材浸渍研究进展[J]. 中国造纸, 2012, 31(12): 54-60.
- [11] 林友峰, 房桂干, 杨淑蕙, 等. 制浆过程中木片浸渍机理及改善措施[J]. 中国造纸, 2007, 26(2): 50-55.
- [12] LEHRINGER C, RICHTER K, SCHWARZE F W M R, et al. A review on promising approaches for liquid permeability improvement in softwoods [J]. Wood & Fiber Science, 2009, 41(4): 373-385.
- [13] AHMED S A, SU K C. Permeability of Tectonagrandis L. as affected by wood structure [J]. Wood Science & Technology, 2011, 45(3): 487-500.
- [14] 鲍甫成, 吕建雄. 木材渗透性可控制原理研究[J]. 林业科学, 1992, 28(4): 336-342.
- [15] 郑昕, 曹金珍. 木材液体渗透性的改善方法[J]. 林业机械与木工设备, 2008, 36(11): 33-35.
- [16] 鲍甫成, 赵有科, 吕建雄. 杉木和马尾松木材渗透性与微细结构的关系研究[J]. 北京林业大学学报, 2003, 2(1): 1-5.
- [17] 徐慧. 微波加热的能量吸收与效率研究[J]. 天津职业院校联合学报, 2008, 10(4): 127-130.
- [18] 孙保平, 张晏卿. 微波强化 H_2O_2 在植物纤维漂白中的应用研究[J]. 河南化工, 2005, 22(7): 24-25.
- [19] 江涛, 李秀荣, 谢延军, 等. 微波预处理对巨尾桉木材渗透性的影响[J]. 西北林学院学报, 2013, 28(1): 174-177.
- [20] 杨琳. 利用微波改善落叶松木材的渗透性[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2004.
- [21] TORGOVNIKOV G, VINDEN P. High - intensity microwave wood modification for increasing permeability [J]. Forest Products Journal, 2009, 59(4): 84-92.
- [22] TORGOVNIKOV G, VINDEN P. Microwave wood modification technology and its applications [J]. Forest Products Journal, 2010, 60(2): 173-182.
- [23] VINDEN P, TORGOVNIKOV G, HANN J. Microwave modification of Radiata pine railway sleepers for preservative treatment [J]. European Journal of Wood & Wood Products, 2011, 69(2): 271-279.
- [24] 邓拥军, 房桂干, 韩善明, 等. 不同桉木化学机械法制浆性能的研究[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(1): 63-69.

履行固废污染防治法 开发固废处置新技术

施英乔 盘爱享 田庆文 房桂干

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所,江苏 南京,210037)

1 保护环境,新固废防治法颁布

今年上半年,第十三届全国人大会议修订了《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》(以下简称新固废防治法),新固废防治法已于 2020 年 9 月 1 日起施行。此次全面修改的新固废防治法是贯彻落实习近平生态文明思想和党中央关于生态文明建设决策部署的重大任务,是健全最严格最严密生态环境保护法律制度和强化公共卫生法治保障的重要举措。新固废防治法的颁布回应了人民群众期待和实践需求,健全了全固体废物污染环境防治长效机制,用最严格制度最严密法治保护生态环境,以进一步保障人民群众生命安全和身体健康,维护生态安全,推进生态文明建设,促进经济社会可持续发展,

新固废防治法明确防治固体废物污染必须坚持减量化、资源化和无害化原则,明确国家逐步实现固体废物零进口,完善了工业固体废物污染环境防治制度,强化了产生者责任,增加排污许可、管理台账、资源综合利用评价等制度。加强过度包装、塑料污染治理力度。明确污泥处理、实验室固体废物管理等基本要求。新固废防治法对危险废物污染环境防治制度进行了完善,规定危险废物分级分类管理,信

息化监管体系、区域性集中处置设施场所建设等内容。加强危险废物跨省转移管理,通过信息化手段管理、共享转移数据和信息,明确危险废物转移管理应当全程管控、提高效率。新固废防治法提高了对违法行为实行严惩重罚力度,如对无证处置危险废物的,处一百万元以上五百万元以下罚款。

新固废防治法增加了排污许可制度、环境保护税、环责险等内容,重申了“洋垃圾”禁止令。我国制浆造纸行业每年产生大量固体废物,其中含相当数量的危险固废,大量的进口废纸存在夹带“洋垃圾”风险。宣传和贯彻落实新固废防治法,是当前我国制浆造纸工作者必须自觉承担的社会责任。

2 固废处置,纸业公司在行动

制浆造纸工业有两类固废—脱墨污泥和废碱液,已被列入国家危险废物名录,见表 1。为了保护环境和人民生命安全,对危险废物,国家有特别严格的监控,每个企业大意不得。

项目资助:国家重点研发计划,“人工林剩余物资源化利用技术研究” 2017YFD0601005

作者简介:施英乔,研究员,长期从事制浆造纸环保技术研究, singqiao@qq.com

表 1 制浆造纸行业的危险废物

序号	废物类别	废物代码	危险废物来源	危险特性
1	HW12 染料、涂料废物	221-001-12	废纸回收利用处理过程中产生的脱墨渣	毒性 Toxicity
2	HW35 废碱	221-002-35	碱法制浆过程中蒸煮制浆产生的废碱液	腐蚀性 Corrosivity, 毒性 Toxicity

据环保生态部统计,制浆造纸工业每年产生的危险废物列各重点调查工业企业之首。同时统计表明制浆造纸工业危险废物的综合利用率达 93% 以上,也排各重点调查工业企业之首。这得益于我国所有的碱法制浆企业无一例外都实施了黑液碱回收技术,我国碱回收技术已日臻完善,既解决了废碱的环境污染问题,又回收利用了废液中大量的碱。当前最需关注的是危险废物脱墨污泥,前年环保局现场检查江苏一大型纸业公司废纸制浆生产线时,未见该有的脱墨污泥,因此怀疑脱墨污泥被隐匿转移。事关重大,多个管理部门高度重视,反复调查研究,组织了不同制浆造纸环保专家组先后到生产线检查勘察。最后的意见是一致的,该企业采用了白纸下脚料作为生产原料,省取了脱墨工序,生产中再无危险废物脱墨污泥产生。

武汉晨鸣纸业在固废资源化利用方面取得突出成绩^[1]。该企业内部电厂年产生粉煤灰 10 万~12 万 m³,多年来都是将这些粉煤灰填湖处置。日积月累,巨大的粉煤灰堆场成为该公司急需解决的一个重大问题。为彻底解决固废难题,该公司投资建造了年产 30 万 m³ 的环保砖生产线,利用粉煤灰制环保砖,质量比普通砖轻 2/3,而导热率只有普通砖的 10%,具有保温、隔热突出性能,环保砖质量达到国内同行业先进水平,受到市场欢迎。该生产线年消耗 10 多万 m³ 粉煤灰,投产至今,该生产线资源化利用粉煤灰 70 多万 m³,实现了经济效益与环境效益的双赢。

重庆理文纸业年产 9.5 万 t 竹木浆项目,碱回收苛化工段产生大量白泥(碳酸钙)。为避免填埋带来的二次污染风险,理文造纸投入 5000 万元资金,建设内部电站 2×280t/h 和 260t/h 锅炉烟气脱硫工程,资源化利用白泥湿法脱硫,将烟气中的 SO₂ 转变为用途广泛的建筑材料 Ca₂(SO)₄。项目年利用白泥 8.2 万 t,生产 Ca₂(SO)₄ 13.69 万 t。电站 SO₂ 的排放浓度降至 100mg/Nm³ 以下,远优于国家排放标准 200mg/Nm³,由此年减少 SO₂ 排放量 670t,实现了纸业公司固废减量化、无害化和资源化^[2]。

山东某纸业主要以麦草和废纸为生产原料,备料过程产生了大量草末(谷粒、草叶、草节)和塑料

皮子,而运输费和填埋费用逐年升高,还占用了大量土地。塑料皮子则极难自然分解,造成二次污染。为此该公司建造了固废焚烧系统(见图 1)。固废塑料皮子由皮带送入往复炉排,落到链条炉排上,与皮带送入的草末以 1:5 的质量比在链条炉排上混合后,进入炉膛完全燃烧成灰烬。固体废弃物焚烧锅炉每天产蒸汽 432t,相当于 41t 标准煤,按照每吨标准煤 800 元计,年产生经济效益上千万元。草末和塑料皮子利用固体废弃物焚烧锅炉混烧,既创造了良好的经济效益,又保护了环境^[3]。近年国内已有越来越多的纸业公司装备了各种类型的固体废弃物焚烧锅炉,固废处置取得了良好效果。

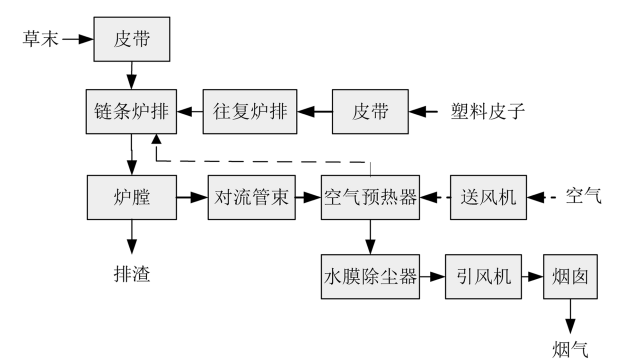


图 1 废弃物焚烧锅炉处置草末和塑料皮子

3 积极应对,开发固废处置新技术

我国各个纸业每天产生的固体废物数十吨至数百吨,为履行今年 9 月开始施行的新固废污染防治法,每个纸业都面临着如何清洁高效地处置固废的艰巨任务,急需切实可行的技术支持。我们应发挥大学、研究所和环保公司人才优势,在“十四五”期间,积极申报和立项制浆造纸行业固废污染防治科研项目,多渠道争取政府经费资助,和全国众多纸业一道,合作开展全行业固废产生量、种类、性质和处置利用的研究,促进本行业固废污染防治技术步入一个新水平。

当前,制浆造纸行业最需关注的是被列入国家危险废物名录的废碱、脱墨污泥两种危险废物。经数十年的努力,废碱已得到有效处置和利用,因此脱墨污泥的处置已成为当务之急。每吨脱墨浆产生脱墨污泥 80~150kg,其主要成为为印刷油墨颗粒、废

纸中的矿物填料和涂料、随油墨一起浮选流失的纤维和筛选过程产生的少量粗渣,还含有重金属元素 Cr、Pb、Cu 等。已有研究采用燃烧、煅烧方法,可消除脱墨污泥的污染问题,又回收了优良光散射性能的无机颜料。

如何处置废水处理产生的大量污泥,是每个纸业面临的困境。许多企业都采用带式压滤机将污泥脱水,脱水后的湿污泥干度仅 15% 左右,含水率太高,二次污染严重。急需效率高、成本低的脱水新技术,将污泥的干度至少提高至 40% 以上后,这样的干污泥才能给后续处置利用带来可能。国内一些大中型企业将干污泥混入煤中用作燃料,既利用了污泥热值又使污泥减量化,或将干污泥用作建筑材料或水泥原料,都取得不俗成绩。将干造纸污泥作为木材胶黏剂、热塑性复合材料、吸附剂材料等,是污泥高值利用的研究方向。对于备料产生的树皮、禾草末、芦苇末、荻苇末和尾浆、浆渣等固废,应根据这些纤维固废特性,开发设计专用的焚烧锅炉,实现固废的减量化、无害化和资源化。

造纸企业是生物质精炼的理想平台,生物质精

炼是造纸产业革新、转型的方向,加快生物质精炼研究步伐,已势在必行。当前生物质精炼最有可能取得突破的是:生产原料半纤维素预提取、废弃物制乙醇、黑液中提取木质素、生物质气化制柴油、纳米纤维素、溶解浆等,积极推进这些技术产业化、规模化,是制浆造纸行业固体废物资源化利用的最高境界。

传统的固体废物填埋法不再适合我国制浆造纸行业环境保护形势的发展需要,履行新固废防治法,开发固废处置新技术,造纸固体废物处置已成为当前造纸业实现绿色发展的首要任务,圆满完成这项任务,是我们每位造纸工作者义不容辞的职责。

参 考 文 献

- [1] 黄理军,武汉晨鸣固废回收利用效益可观[J].造纸信息,2011(1):61.
- [2] 钟华,重庆理文造纸白泥脱硫项目通过环保验收[J].纸和造纸,2016,35(3):71.
- [3] 张楠,韩颖,刘秉钺.焚烧法处理制浆厂固体废弃物[J].中国造纸,2011 年废水处理与综合利用技术专辑:146-149.

· 消 息 ·

江苏省造纸行业工会工作研究会第一届一次理事会在镇江召开

为了加强江苏省造纸企业之间的文化建设,拓展工会工作思路,切实服务好广大行业职工,充分发挥好企业工会促进行业发展、维护职工权益的作用,促进江苏造纸工业持续、健康、稳定发展,在江苏省财贸轻纺工会的支持下,10 月 16 日下午,江苏省造纸行业工会工作研究会第一届一次理事会在金东纸业(江苏)股份有限公司召开,江苏省财贸轻纺工会主任李林森、副主任李晓斌及来自江苏省内 11 家造纸企业的工会主席、工会骨干参加了本次会议,江苏省财贸轻纺工会副主任李晓斌主持本次会议。

首先,金东纸业(江苏)股份有限公司党委副书记张笑如致欢迎词,向与会人员表示热烈的欢迎。

会议上,审议通过了江苏省造纸行业工会工作研究会章程、第一届理事企业名单提名及第一届研究会会长、副会长单位等人员的提名,并讨论通过了 2021 年研究会研讨话题。金东纸业(江苏)股份有限公司党委副书记张笑如代表全体理事发言。

会议的最后,江苏省财贸轻纺工会主任李林森对江苏省造纸行业工会工作研究会提出三点要求:一是研究会要找准新定位,结合行业发展实际,促进行业发展,维护行业职工的权益;二是研究会要发挥了解政策、深入基层企业的优势,做好技能大赛、工匠选树等品牌活动;三是要构建更加和谐的劳动关系,为行业企业造就一支技术过硬的职工队伍,实现企业和工会的双赢。

中共中央办公厅国务院办公厅印发 《关于深化项目评审、人才评价、机构评估 改革的意见》

项目评审、人才评价、机构评估(以下简称“三评”)改革是推进科技评价制度改革的重要举措。为全面贯彻党的十九大精神,落实全国科技创新大会部署和《国家创新驱动发展战略纲要》要求,深入推进“三评”改革,进一步优化科研项目评审管理机制、改进科技人才评价方式、完善科研机构评估制度、加强监督评估和科研诚信体系建设,现提出如下意见。

一、总体要求

(一)指导思想。全面贯彻党的十九大和十九届二中、三中全会精神,以习近平新时代中国特色社会主义思想为指导,按照党中央、国务院决策部署,坚定实施创新驱动发展战略,深化科技体制改革,以激发科研人员的积极性创造性为核心,以构建科学、规范、高效、诚信的科技评价体系为目标,以改革科研项目评审、人才评价、机构评估为关键,统筹自然科学和哲学社会科学等不同学科门类,推进分类评价制度建设,发挥好评价指挥棒和风向标作用,营造潜心研究、追求卓越、风清气正的科研环境,形成中国特色科技评价体系,为提升我国科技创新能力、加快建设创新型国家和世界科技强国提供有力的制度保障。

(二)基本原则

——坚持尊重规律。遵循科技人才发展和科研规律,科学设立评价目标、指标、方法,引导科研人员潜心研究、追求卓越。加强顶层设计,统筹和精简“三评”工作,简化优化流程,为科研人员和机构松绑减负,并形成长效机制。

——坚持问题导向。聚焦“三评”工作中存在

的突出问题,从破除体制机制障碍入手,找准突破口,更加注重质量、贡献、绩效,树立正确评价导向,增强针对性,突出实招硬招,提高改革的含金量和实效性。

——坚持分类评价。针对自然科学、哲学社会科学、军事科学等不同学科门类特点,建立分类评价指标体系和评价程序规范。基础前沿研究突出原创导向,以同行评议为主;社会公益性研究突出需求导向,以行业用户和社会评价为主;应用技术开发和成果转化评价突出企业主体、市场导向,以用户评价、第三方评价和市场绩效为主。

——坚持客观公正。客观、真实、准确反映不同评价对象的实际情况,推行同行评价,引入国际评价,进一步提高科技评价活动的公开性和开放性,保证评价工作的独立性和公正性,确保评价结果的科学性和客观性。

(三)主要目标。“十三五”期间,在优化“三评”工作布局、减少“三评”项目数量、改进评价机制、提高质量效率等方面实现更大突破,基本形成适应创新驱动发展要求、符合科技创新规律、突出质量贡献绩效导向的分类评价体系,科技资源配置更加高效,科研机构和科研人员创新创业潜能活力竞相迸发,科技创新和供给能力大幅提升,科技进步对经济社会发展作出更大贡献。

二、优化科研项目评审管理

(一)完善项目指南编制和发布机制。国家科技计划项目指南编制工作应采取有效方式充分吸收相关部门、行业、地方以及产业界、科技社团、社会公众共同参与。项目指南内容要广泛吸纳各方意见,

更好体现国家意志、反映各方需求,有条件的可在网上公开征求意见并进行审核评估,提高指南的科学性。项目体量应大小适中,目标集中明确,合理设置课题及参加单位数量,确保下设各课题任务紧密关联形成有机整体,避免拼凑组团和执行中的碎片化。各类国家科技计划逐步实行年度指南定期发布制度。自然科学类项目指南应关注重大原创性、颠覆性、交叉学科创新等。哲学社会科学类项目指南应注重研究的政治方向、学术创新、社会效益、实践价值等。

项目指南应根据分类原则明确不同类型项目的组织实施方式。国家科技计划项目一般采取公开竞争的方式择优遴选承担单位。对具有明确国家目标、技术路线清晰、组织程度较高、优势承担单位集中的重大科技项目,可采取定向择优或定向委托等方式确定承担单位;对于企业牵头的技术创新项目,应对企业的资质、技术创新能力和财务情况提出明确要求,鼓励企业共同投入并组织实施。深入实施军民融合发展战略,加快建设军民融合创新体系,推动重大科技项目军地一体论证和实施。

(二)保证项目评审公开公平公正。建立公正、科学、明确的项目评审工作规则,并在评审前公布。按照不同立项方式,采取相应的评审程序和方法,同一轮次实行同一种评审方法,避免评审结果出现歧义。推行视频评审、电话录音、评审结果反馈、立项公示等措施,实现评审全过程的可申诉、可查询、可追溯。允许项目申报人在评审前提出回避单位及个人。建立项目负责人科研背景核查制度,对立项公示期间存在异议的项目负责人开展科研业绩、经历、诚信情况调查,确保符合项目要求。不同类别国家科技计划应根据实际情况,在项目申报和评审中,综合考虑负责人和团队实际能力以及项目要求,不把发表论文、获得专利、荣誉性头衔、承担项目、获奖等情况作为限制性条件。探索建立对重大原创性、颠覆性、交叉学科创新项目等的非常规评审机制。保密项目评审管理按国家科技保密有关规定执行。

(三)完善评审专家选取使用。进一步推动建设集中统一、标准规范、安全可靠、开放共享的国家科技专家库,及时补充高层次专家,细化专家领域和

研究方向,更好地满足项目评审要求。完善国家科技专家库入库标准和评审专家遴选规范,明确推荐单位在专家推荐和管理等方面的权责,强化推荐单位对专家信息的审核把关责任,建立专家入库信息定期更新机制。根据项目类型特点,合理确定评审专家遴选条件和专家组组成原则,原则上应主要选取活跃在科研一线、真懂此行此项的专家参与评审,充分考虑其专业水平和知识结构。与产业应用结合紧密的项目,还应选取活跃在生产一线的专家参与评审。建立完善评审专家的诚信记录、动态调整、责任追究制度,严格规范专家评审行为。完善专家轮换、随机抽取、回避、公示等相关制度,对公示期间存在异议的专家开展背景经历调查,确保专家选取使用科学、公正。初评环节实施小同行评议,在部分前沿与基础科学等领域逐步按适当比例引入国际同行评议。项目管理专业机构应加强对评审专家名单抽取和保密的管理,进一步推进专家抽取和使用岗位分离。开展会议评审的,原则上应在评审前公布评审专家名单;开展通讯评审的,应在评审结束前对评审专家名单严格保密,有条件的应在评审结束后向社会公布。评审专家要强化学术自律,学术共同体要加强学术监督。

(四)提高项目评审质量和效率。合理确定专家的评审项目数、总时长等工作量,会议评审前及时组织专家审阅申报材料,确保专家充分了解申报项目情况;合理确定项目汇报和质询答辩时间。项目负责人原则上应亲自汇报答辩,不在项目申报团队内的人员不得参与答辩。进一步优化预算评估工作,只针对拟立项的项目开展预算评估,规范和优化预算评估专家的遴选、评估方法,提高评估质量,及时反馈评估结果。

(五)严格项目成果评价验收。项目承担单位对本单位科研成果管理负主体责任,要组织对本单位科研人员拟公布的成果进行真实性审查。行业主管部门对所属科研单位的科研成果每年要按一定比例进行抽查。非涉密的国家科技计划项目成果验收前,应在遵守知识产权保护法律法规的前提下,纳入国家科技报告系统,向社会公开,接受监督。项目管理专业机构应按照规定时限和程序组织开展国家科

技计划项目验收,严格依据任务书确定的目标、指标和验收工作标准规范进行考核评价。有明确应用要求的,在项目验收后不定期组织对成果应用情况的现场抽查、后评估。

(六)加强国家科技计划绩效评估。针对科技计划整体情况组织开展绩效评估,重点评估计划目标完成、管理、产出、效果、影响等绩效。绩效评估通过公开竞争等方式择优委托第三方开展,以独立、专业、负责为基本要求,充分发挥第三方评估机构作用,根据需要引入国际评估。加强对第三方评估机构的规范和监督,逐步建立第三方评估机构评估结果负责制和信用评价机制。

(七)落实国家科技奖励改革方案。改革现行由政府下达指标、科技人员申报、单位推荐的方式,实行由专家学者、组织机构、相关部门提名的制度。提名者承担推荐、答辩、异议答复等责任,对相关材料的真实性和准确性负责。实行定标定额评审制度,自然科学奖、技术发明奖、科技进步奖实行按等级标准提名、独立评审表决的机制,一等奖评审落选项目不再降格参评二等奖。提高奖励工作的公开透明度,向全社会公开评奖规则、流程、指标数量,全程公示自然科学奖、技术发明奖、科技进步奖候选项目及其提名者。

三、改进科技人才评价方式

(一)统筹科技人才计划。加强部门、地方的协调,建立人才项目申报查重及处理机制,防止人才申报违规行为,避免多个类似人才项目同时支持同一人才。指导部门、地方针对不同支持对象科学设置科技人才计划,优化人才计划结构。

(二)科学设立人才评价指标。突出品德、能力、业绩导向,克服唯论文、唯职称、唯学历、唯奖项倾向,推行代表作评价制度,注重标志性成果的质量、贡献、影响。把学科领域活跃度和影响力、重要学术组织或期刊任职、研发成果原创性、成果转化效益、科技服务满意度等作为重要评价指标。在对社会公益性研究、应用技术开发等类型科研人才的评价中,SCI(科学引文索引)和核心期刊论文发表数

量、论文引用榜单和影响因子排名等仅作为评价参考。注重个人评价与团队评价相结合,尊重和认可团队所有参与者的实际贡献。引进海外人才要加强对其海外教育和科研经历的调查验证,不把教育、工作背景简单等同于科研水平。注重发挥同行评议机制在人才评价过程中的作用。探索对特殊人才采取特殊评价标准。对承担国防重大工程任务的人才可采用针对性评价措施,对国防科技涉密领域人才评价开辟特殊通道。

(三)树立正确的人才评价使用导向。坚持正确价值导向,不把人才荣誉性称号作为承担各类国家科技计划项目、获得国家科技奖励、职称评定、岗位聘用、薪酬待遇确定的限制性条件,使人才称号回归学术性、荣誉性本质,避免与物质利益简单、直接挂钩。鼓励人才合理流动,引导人才良性竞争和有序流动,探索人才共享机制。中西部、东北老工业基地及欠发达地区的科研人员因政策倾斜因素获得的国家级人才称号、人才项目等支持,在支持周期内原则上不得跟随人员向东部、发达地区流转。合理发挥市场机制作用,逐步建立高层次人才流动的培养补偿机制。

(四)强化用人单位人才评价主体地位。坚持评用结合,支持用人单位健全科技人才评价组织管理,根据单位实际建立人才分类评价指标体系,突出岗位履职评价,完善内部监督机制,使人才发展与单位使命更好协调统一。按照深化职称制度改革方向要求,分类完善职称评价标准,不将论文、外语、专利、计算机水平作为应用型人才、基层一线人才职称评审的限制性条件。落实职称评审权限下放改革措施,支持符合条件的高校、科研院所、医院、大型企业等单位自主开展职称评审。选择部分国家临床医学研究中心试点开展临床医生科研评价改革工作。不简单以学术头衔、人才称号确定薪酬待遇、配置学术资源。

(五)加大对优秀人才和团队的稳定支持力度。国家实验室等的全职科研人员及团队不参与申请除国家人才计划之外的竞争性科研经费,由中央财政给予中长期目标导向的持续稳定经费支持。推动中央部委所属高校、科研院所完善基本科研业务费的

内部管理机制,切实加强对青年科研人员的倾斜支持。

四、完善科研机构评估制度

(一)实行章程管理。推动中央级科研事业单位制定实施章程,确立章程在单位管理运行中的基础性制度地位,实现“一院(所)一章程”和依章程管理。章程要明确规定单位的宗旨目标、功能定位、业务范围、领导体制、运行管理机制等,确保机构运行各项事务有章可循。

(二)落实法人自主权。中央级科研事业单位主管部门要加快推进政事分开、管办分离,赋予科研事业单位充分自主权,对章程明确赋予科研事业单位管理权限的事务,由单位自主独立决策、科学有效管理,少干预或不干预。坚持权责一致原则,细化自主权的行使规则与监督制度,明确重大管理决策事项的基本规则、决策程序、监督机制、责任机制,形成完善的内控机制,保障科研事业单位依法合规管理运行。切实发挥单位党委(党组)把方向、管大局、保落实的重要作用,坚决防止党的领导弱化、党的建设缺失。

(三)建立中长期绩效评价制度。根据科研机构从事的科研活动类型,分类建立相应的评价指标和评价方式,避免简单以高层次人才数量评价科研事业单位。建立综合评价与年度抽查评价相结合的中央级科研事业单位绩效评价长效机制。以 5 年为评价周期,对科研事业单位开展综合评价,涵盖职责定位、科技产出、创新效益等方面。5 年期间,每年按一定比例,聚焦年度绩效完成情况等重点方面,开展年度抽查评价。加强绩效评价结果与科研管理机制的衔接,充分发挥绩效评价的激励约束作用,在科技创新政策规划制定、财政拨款、国家科技计划项目承担、国家级科技人才推荐、国家科技创新基地建设、学科专业设置、研究生和博士后招收、科研事业单位领导人员考核评价、科研事业单位人事管理、绩效工资总量核定等工作中,将绩效评价结果作为重要依据。按照程序办理科研事业单位编制调整事项时,应参考绩效评价结果。

(四)完善国家科技创新基地评价考核体系。根据优化整合后的各类国家科技创新基地功能定位、任务目标、运行机制等不同特点,确定合理的评价方式和标准。科学与工程研究类基地重点评价原始创新能力、国际科学前沿竞争力、满足国家重大需求的能力;技术创新与成果转化类基地重点评价行业共性关键技术研发、成果转化应用能力、对行业技术进步的带动作用;基础支撑与条件保障类基地重点评价科技创新条件资源支撑保障和服务能力。对各类基地的评价要有利于人才队伍建设、能力提升和可持续发展。建立与评价结果挂钩的动态管理机制,坚持优胜劣汰、有进有出,实现国家科技创新基地建设运行的良性循环。

五、加强监督评估和科研诚信体系建设

(一)建立覆盖“三评”全过程的监督评估机制。将监督和评估嵌入“三评”活动事前、事中、事后全过程,确保科学、规范、高效。事前,实行诚信承诺制度,申报人员、评审专家、工作人员均应签订诚信承诺书,明确行为规范并划定负面行为的底线。事中,实行重点监督和随机抽查相结合,强化重点环节监督,加强对各类主体履职尽责和任务完成情况的监督评估。事后,强化绩效评估和动态调整,按照合同(委托书、协议书)约定开展绩效评估,评估结果作为对相关主体今后监督管理和动态调整的重要参考。建立学术期刊预警监测制度,定期发布学术期刊预警名单和黑名单。加强与纪检监察机关等的信息沟通,自觉接受监督。

(二)加强科研诚信建设。对科研不端行为零容忍,完善调查核实、公开公示、惩戒处理等制度。建设完善严重失信行为记录信息系统,对纳入系统的严重失信行为责任主体实行“一票否决”,一定期限、一定范围内禁止其获得政府奖励和申报政府科技项目等。推进科研信用与其他社会领域诚信信息共享,实施联合惩戒。逐步建立科研领域守信激励机制。将诚信监管关口前移,推动高校、科研院所、医院等单位建立完善学术管理制度,对科研人员学术成长轨迹和学术水平进行跟踪评价,加强对科研

人员和青年学生的科研诚信教育,引导其树立正确的科研价值观,潜心科研、淡泊名利。强化导师对学生发表论文的主要内容和研究数据的真实性及实验的可重复性等的审核把关。引导学术共同体建立符合本领域特点的科研诚信规范。

六、加强组织实施,确保政策措施落地见效

(一)加强组织领导。国家科技体制改革和创新体系建设领导小组负责“三评”改革工作的组织领导和统筹协调。各有关部门要根据职责分工,细化任务举措,加强协调配合,抓好本领域“三评”改革的组织实施。各地区要结合实际制定具体方案,推进本地区“三评”改革工作。

(二)强化责任担当。各相关评价主体要强化责任意识,敢于担当,切实推进“三评”改革政策措施落实落地。各有关部门要深化“放管服”改革,进一步减少“三评”项目数量,加强监管,优化服务。各项目管理专业机构要切实履行监督管理职责,各法人单位、学(协)会要完善内部管理,广大科研人

员要强化学术自律。各方面要齐心协力,共同营造良好科研环境。

(三)加大推进力度。加强政府部门、用人单位、学术共同体、第三方评估机构等各类评价主体间的相互配合和协同联动,强化“三评”之间的统筹协调。强化政策解读和宣传引导,加强对科研单位干部教育培训,提升科研管理水平,让广大科研人员知晓、掌握、用好改革政策。持续跟踪调研,加强总结评估,及时推广先进经验,发现和解决问题。加强督查督办,推动“三评”改革政策措施落实和动态完善,形成长效机制。

(四)开展试点示范。对一些关联度高、探索性强、暂时不具备全面推行条件的改革举措,可以结合实际情况选择部分地方和单位先期开展试点。鼓励试点地方和单位大胆探索实践,发挥示范突破和带动作用。对基层因地制宜的改革要探索建立容错纠错机制,激发改革动力,保护改革积极性。

来源:学习强国

· 消息 ·

美废变成纸浆再进口,有造纸企业开始做了

美国宾夕法尼亚州耗资 1.25 亿美元建设的回收纸浆厂每年将生产 50 多万吨的混合纸和 OCC,并计划运往中国。据称帝国再生纤维公司拥有一家中国造纸企业作为股权合作伙伴,该公司签署了纸浆 20 年的承购协议。

项目团队没有公布合作公司的名字,该公司持有宾夕法尼亚工厂的多数股权。

该项目正在宾夕法尼亚州费尔斯山一座已经退役的钢铁厂进行改造。Moore & Associates 咨询管理公司的 Bill Moore 表示,该工厂每年将从附近地区回收 50.5 万吨纤维,原料是 70% 的 OCC 和 30% 的混合纸。该工厂每年将生产 44 万吨再生纸浆为造纸制造商作为原材料。摩尔解释说,该工厂将使用“最先进的”加工技术来生产和干燥纸浆至 10% 的含水率,然后,将原料包装、打包并出口到中国。再生纸浆厂将填补中国限制进口废纸后留下的市场空白,由于政策措施的实施,再生纤维运往中国的难度大大增加,但用再生纤维制成的纸浆则不会面临同样的进口审查。公司将主要从宾夕法尼亚东部和中部以及新泽西收集废料,该工厂还将把马里兰州、特拉华州和纽约州作为二次采购地区。项目的前期工作大约在一年前就开始了,该团队计划在 2020 年第三季度结束融资。整个工程计划在今年秋天开始,需要一年到 14 个月的时间。

这家宾夕法尼亚工厂正在寻找长期供应合同,并将在 2021 年底开始购买回收纸,为 2022 年的启动做准备。

来源:纸业商会

习近平主持召开经济社会领域专家座谈会

据央视新闻报道,中共中央总书记、国家主席、中央军委主席习近平8月24日下午在中南海主持召开经济社会领域专家座谈会并发表重要讲话。他强调,“十四五”时期是我国全面建成小康社会、实现第一个百年奋斗目标之后,乘势而上开启全面建设社会主义现代化国家新征程、向第二个百年奋斗目标进军的第一个五年,我国将进入新发展阶段。凡事预则立,不预则废。我们要着眼长远、把握大势,开门问策、集思广益,研究新情况、作出新规划。

中共中央政治局常委、中央书记处书记王沪宁,中共中央政治局常委、国务院副总理韩正出席座谈会。

座谈会上,北京大学国家发展研究院名誉院长林毅夫、中国经济体制改革研究会副会长樊纲、清华大学公共管理学院院长江小涓、中国社会科学院副院长蔡昉、国家发展改革委宏观经济研究院院长王昌林、清华大学国家金融研究院院长朱民、上海交通大学安泰经济与管理学院特聘教授陆铭、中国社会科学院世界经济与政治研究所所长张宇燕、香港中文大学(深圳)全球与当代中国高等研究院院长郑永年等9位专家代表先后发言,就“十四五”规划编制等提出意见和建议。

在认真听取大家发言后,习近平发表了重要讲话。他表示,专家学者们做了很好的发言,从各自专业领域出发,对“十四五”时期发展环境、思路、任务、举措提出了很有价值的意见和建议,参会的其他专家提交了书面发言,请有关方面研究吸收。

习近平指出,要以辩证思维看待新发展阶段的新机遇新挑战。当今世界正经历百年未有之大变局,新冠肺炎疫情全球大流行使这个大变局加速变化,国际经济、科技、文化、安全、政治等格局都在发生深刻调整。国内发展环境也经历着深刻变化,我国已进入高质量发展阶段,社会主要矛盾已经转化为人民日益增长的美好生活需要和不平衡不充分的

发展之间的矛盾,人民对美好生活的要求不断提高。要统筹中华民族伟大复兴战略全局和世界百年未有之大变局,深刻认识我国社会主要矛盾发展变化带来的新特征新要求,深刻认识错综复杂的国际环境带来的新矛盾新挑战,增强机遇意识和风险意识,准确识变、科学应变、主动求变,勇于开顶风船,善于转危为机,努力实现更高质量、更有效率、更加公平、更可持续、更为安全的发展。

习近平强调,要以畅通国民经济循环为主构建新发展格局。推动形成以国内大循环为主体、国内国际双循环相互促进的新发展格局是根据我国发展阶段、环境、条件变化提出来的,是重塑我国国际合作和竞争新优势的战略抉择。我们要坚持供给侧结构性改革这个战略方向,扭住扩大内需这个战略基点,使生产、分配、流通、消费更多依托国内市场,提升供给体系对国内需求的适配性,形成需求牵引供给、供给创造需求的更高水平动态平衡。新发展格局决不是封闭的国内循环,而是开放的国内国际双循环。我国在世界经济中的地位将持续上升,同世界经济的联系会更加紧密,为其他国家提供的市场机会将更加广阔,成为吸引国际商品和要素资源的巨大引力场。

习近平指出,要以科技创新催生新发展动能。实现高质量发展,必须实现依靠创新驱动的内涵型增长,大力提升自主创新能力,尽快突破关键核心技术。要充分发挥我国社会主义制度能够集中力量办大事的显著优势,打好关键核心技术攻坚战,创造有利于新技术快速大规模应用和迭代升级的独特优势,加速科技成果向现实生产力转化,提升产业链水平。要发挥企业在技术创新中的主体作用,使企业成为创新要素集成、科技成果转化的生力军。要大力培养和引进国际一流人才和科研团队,加大科研单位改革力度,最大限度调动科研人员的积极性。要坚持开放创新,加强国际科技交流合作。

习近平强调,要以深化改革激发新发展活力。随着我国迈入新发展阶段,改革也面临新的任务,必须拿出更大的勇气、更多的举措破除深层次体制机制障碍,坚持和完善中国特色社会主义制度,推进国家治理体系和治理能力现代化。要守正创新、开拓创新,大胆探索自己未来发展之路。要坚持和完善社会主义基本经济制度,使市场在资源配置中起决定性作用,更好发挥政府作用,营造长期稳定可预期的制度环境。要加强产权和知识产权保护,建设高标准市场体系,完善公平竞争制度,激发市场主体发展活力,使一切有利于社会生产力发展的力量源泉充分涌流。

习近平指出,要以高水平对外开放打造国际合作和竞争新优势。国际经济联通和交往仍是世界经济发展的客观要求。我国经济持续快速发展的一个重要动力就是对外开放。对外开放是基本国策。要全面提高对外开放水平,建设更高水平开放型经济新体制,形成国际合作和竞争新优势。要积极参与全球经济治理体系改革,推动完善更加公平合理的国际经济治理体系。

习近平强调,要以共建共治共享拓展社会发展新局面。要实现更加充分、更高质量的就业,健全全覆盖、可持续的社保体系,强化公共卫生和疾控体

系,促进人口长期均衡发展,加强社会治理,化解社会矛盾,维护社会稳定。要完善共建共治共享的社会治理制度,加强和创新基层社会治理,更加注重维护社会公平正义,促进人的全面发展和社会全面进步。

习近平指出,理论源于实践,又用来指导实践。改革开放以来,我们及时总结新的生动实践,不断推进理论创新,在发展理念、所有制、分配体制、政府职能、市场机制、宏观调控、产业结构、企业治理结构、民生保障、社会治理等重大问题上提出了许多重要论断。时代课题是理论创新的驱动力。新时代改革开放和社会主义现代化建设的丰富实践是理论和政策研究的“富矿”,我国经济社会领域理论工作者大有可为。要坚持马克思主义立场、观点、方法,坚持从国情出发,充分反映实际情况,透过现象看本质,树立国际视野,使理论和政策创新充分体现先进性和科学性。

丁薛祥、刘鹤、黄坤明、肖捷、何立峰出席座谈会。

中央和国家机关有关部门负责同志、专家学者代表等参加座谈会。

来源:央视新闻

(上接第 38 页)

费管理,确保参与科研研究生的正当权益。不得以研究生名义虚报、冒领科研经费或其他费用,不得违反国家及培养单位有关规定,强制研究生承担正常培养环节的相关费用。八、坚守廉洁诚信底线。严于律己,清廉从教,坚持原则,公平诚信。不得以任

何理由索要或收受研究生及家长的现金、礼金、有价证券、支付凭证等财物,不得签署虚假意见,违规委托他人填写各培养环节的鉴定意见或评审意见。

来源:网络

『高教头条』教育部：不得将研究生当作廉价劳动力

中国高等教育

作为研究生培养的关键一环,如何打造高水平研究生导师队伍正在成为一个重要议题。

今年三月份,中北大学公布了 2020 年研究生导师资格审核申报情况,其中 9 名校内硕士生导师、6 名校外硕士生导师暂停招生一年。西南政法大学在 2019 年和 2020 年研究生导师资格审核审查中,20 名博士生导师、50 名硕士生导师被暂停 2019 年招生资格,10 名博士生导师、92 名硕士生导师被暂停 2020 年招生资格。此外,包括华南理工大学、深圳大学在内的多所高校,都明确了要深化导师管理机制体制改革,探索打破导师身份“终身制”,建立导师招生资格年审和动态调整制度。教育部也连续出台了《关于全面落实研究生导师立德树人职责的意见》和《新时代高校教师职业行为十项准则》等多份关于加强研究生导师队伍建设的指导性文件。并且,教育部正在研究制订《研究生导师指导行为规范》,这份规范在 8 个方面对研究生导师的行为作出了具体规定,并已在一定范围内征求意见。其中,关于规范学业指导范围,《行为规范》要求导师不得安排研究生从事与教学、科研、社会服务无关的事务,不得将研究生当作廉价劳动力。在师德师风方面,《行为规范》要求导师不得讽刺、挖苦、辱骂研究生或有其他侮辱行为,不得与研究生发生任何形式的不正当关系。征求意见稿全文如下:

研究生导师指导行为规范(征求意见稿)

导师是研究生培养的第一责任人,承担着培养高层次创新人才的使命。改革开放以来,广大研究生导师立德修身、严谨治学、潜心育人,为研究生教育发展作出了重要贡献。为加强研究生导师队伍建设,努力造就有理想信念、道德情操、扎实学识、仁爱之心的新时代好导师,全面落实研究生导师立德树

人职责,根据《新时代高校教师职业行为十项准则》,针对导师指导研究生工作,制定以下规范。

一、加强思想政治引领。着力提高自身思想政治素质,带头践行社会主义核心价值观,强化对研究生的思想政治教育,既做学业导师又做人生导师。不得在课堂讲授及指导、教育研究生过程中发表违背党的路线方针政策、有损党和国家声誉、违反我国法律法规与社会主义核心价值观的观点、言论。二、依规开展招生选拔。科学选才,规范招生,公平公正行使招生权,依据指导能力、质量、条件和社会需求,合理限定招生数量。不得在考试、推优、保研等招生环节中以权谋私,不得组织或参与任何有可能影响到研究生招生公平公正的活动。三、加强指导过程管理。为研究生科学制定培养计划,确保足够的时间和精力及时给予研究生启发和指导,定期检查研究生的教学、科研和学位论文进展,对涉及的内容和数据进行审核,严格执行培养单位关于毕业和学位授予要求。不得人为设置障碍,故意拖延研究生毕业时间。四、规范学业指导范围。以立德树人为核心,依法依规行使指导权力,按照因材施教理念,统筹安排研究生教学、科研与实践活动。不得安排研究生从事与教学、科研、社会服务无关的事务,不得将研究生当作廉价劳动力。五、严格遵守学术道德。坚持严谨的治学态度,秉持科学精神,恪守学术规范,维护学术尊严。不得放纵研究生发生学术不端行为,不得侵犯研究生学术权益,不按实际贡献排序署名。六、维护教师崇高形象。为人师表,言传身教,举止文明,作风正派,以高尚的道德情操、人格魅力和学识风范教育感染研究生。不得讽刺、挖苦、辱骂研究生或有其他侮辱行为,不得与研究生发生任何形式的不正当关系。七、严格经费使用管理。加强科研经

(下转第 37 页)

99 道造纸车间升职考题

1、纤维原料的分类:植物纤维原料、动物纤维原料、矿物纤维原料、合成纤维原料。

2、现代造纸的原料有:植物纤维、矿物纤维、其他纤维、用石油裂解得到的高分子材料,目前用于书写、印刷、包装的纸仍主要以植物纤维为主要原料制成。

3、纸张的简单分类:纸张通常依用途可以分为文化用纸、工业用纸、生活用纸和特殊用纸,其中文化用纸可以简单地分为非涂布纸和涂布纸。

4、纸张的两面性:由于纸页的成型过程不同,使得正反两面的性质不同,纸张的这种两面不均的现象称为纸张的两面性。

5、纸张有正、反两面,正面为(毛布面),反面为(网面)。

6、游离度:也就是(打浆度),其测定原理、仪器与打浆度相似,取样重量和表示方法不同。打浆度取相当于 2g 绝干试样进行检测,游离度取相当于 3g 绝干试样进行检测,单位为 ml。

7、打浆设备分为(间歇式)和(连续式)两大类。间歇式主要是槽式打浆机,连续式主要有锥形磨浆机、圆柱磨浆机和圆盘磨浆机,另外还有高浓磨浆机等。

8、圆盘磨浆机常称为盘磨机,盘磨机打浆质量均一、稳定性能好。盘磨机按其设备特征可分为(立式)和(卧式)两类。

9、裂断长是表示纸张(抗张强度)的大小。

10、影响耐折度的因素是(纤维平均长度)、(纤维结合力)、(纤维在纸页中的排列)、(纤维本身的强度)和(弹性)等。

11、匀度:由于打浆使长纤维受到(切断),短纤维充分(润胀),纤维变得(柔软可塑),大大减少了纤维絮聚的机会,因此打浆有利于成纸匀度的提高,但打浆另一方面又会产生大量阴离子垃圾,破坏系统电荷的平衡

12、紧度指(纸页紧密)的程度。

13、影响纸张紧度的因素,主要是(纸料的打浆度)、(纸浆种类)、半纤维素含量、网上脱水情况及压榨和压光的压力等。

14、吸收性表示纸张(吸收水)或(其它液体)的能力,透气度是鉴别纸中含有空隙的程度。

15、抄造量计算公式即:(定量×车速×抄宽×时间×100%)。

16、成品率是(合格品产量)与(抄造量)之比,以百分率表示。

17、耐折度是指(纸)和(纸板)在一定张力下所能承受(180°的往复折叠的)次数,单位为次。反映了印刷品在使用过程中耐折寿命的长短。

18、撕裂度指先将(纸)或(纸板)切出一定长度的裂口,然后(撕到一定长度)所做的功,单位(N.m)。

19、灰分:纸和纸板试样,灼烧之后的(灰烬重量)与(原绝干试样重量)之比。

20、打浆方式分为:(长纤维游离状打浆)、(短纤维游离状打浆)、(长纤维粘状打浆)和短纤维粘状打浆。

21、裂断长:相当于(抗张强度的纸条本身的)长度,或者说是由于纸或纸板本身重量而裂断时长度,单位以 m 表示。

22、流浆箱又名网前箱,是现代纸机的关键部位,它的结构和性能对纸质的(成形)和纸张的(质量)具有决定性的作用。

23、随着纸机抄速和抄宽的提高,流浆箱的结构和类型也不断地进行更新,按其发展的进程和结构的基本特点,可以归纳为(敞开式)、封闭式、(敛流式)、敛流气垫结合式四大类型。

24、流浆箱有若干种类型,其基本组成是相同的,均有(布浆器)。

25、旋翼筛主要由(传动装置)、筛鼓、(旋翼)、

排渣阀及有关电气装置构成。

26、定量是指(纸张单位面积)的重量,用 g/m^2 表示,即 1 平方米幅面纸的克重。

27、施胶度是指用标准的墨水划线时无扩散也无渗透的线条(最大宽度),单位为 mm。

28、干部主要组成有(烘缸)、密闭式汽罩、(热风机)、DCS 汽水冷凝系统、光泽缸和冷缸等。

29、排除冷凝水的方法主要有(汲水管)和(虹吸管)两种。

30、不透明度是指纸张(不透光)的性质,纸张的不透明度取决于纸张(光散射能力)、纸张内部光散射界面的多少和散射界面折射率差异的大小。光散射界面越多,散射界面间折射率差(越大),则纸张的光散射能力越大,不透明度(越高)。

31、填料可以改善纸张表面平滑度,纤维相互交织而形成的网络总是存在大量的(孔隙)和(表面凹凸不平处),加入细小颗粒填料后能改进纸张的(柔软性)和(可塑性),能进行更好压光处理,从而可改进压光后纸张的平滑度。

32、纸病中道子分为(刮刀道子)、亮道子和涂布蓝道子三种。

33、纸页外观质量情况的五种触觉检验方法反射光平视检查、(迎光透视)检查、(斜看)检查、(手摸)检查和听声检查

34、我国的安全生产方针是:(安全第一,预防为主)

35、《中华人民共和国安全生产法》由第九届全国人大常委会第十八次会议于 2002 年 6 月 29 日通过。自 2002 年 11 月 1 日起实行。

36、事故的四个主要特征(因果性)、(随机性)、(潜伏性)、(可预防性)。

37、事故的伤害形式分为 16 种:物体打击、车辆伤害、起重伤害、触电、(淹溺)、灼烫、火灾、高处坠落、坍塌、爆炸、(辐射)、中毒窒息、接触、(机械伤害)、掩埋、其它类。

38、三违指违章指挥、(违章操作)、违反劳动纪律。

39、三不伤害是指我不伤害别人、(我不伤害自己)、我不被别人伤害。

40、四个相互是指(相互提醒)、(相互关爱)、(相互负责)、(相互监督)。

41、现场管理中的五不漏:不漏油、(不漏水)、(不漏电)、不漏浆、不漏汽。

42、安全色红色含义表示(禁止、停止);蓝色含义表示指令、必须遵守的规定;黄色含义表示(警告、注意);绿色含义表示提示、安全状态、通行

43、燃烧的条件可燃物、助燃物、(着火源)。

44、扑救火灾的方法:冷却法、(窒息法)、(隔离法)、化学抑制法。

45、消防检查工作中的“五查”:查领导、(查组织)、(查制度)、查隐患、查消防设施。

46、职业道德修养基本规范包括:文明礼貌、爱岗敬业、诚实守信、办事公道、勤劳节俭、遵纪守法

47、常用纸张有(大度)和(正度)两种规格。

48、纸张的计量单位为令或卷

49、一令为 500 张纸。有些国家一令为 1000 张纸

50、一卷约相当于 10 令。

51、纸张厚薄以克重衡量?

52、克重表示一张纸每平方米的重量。

53、印刷适性:是指纸张适应油墨、印版及印刷条件的要求,保证印刷作业顺利进行,并获得优质印刷品所必备的条件。

54、在印刷过程中,当油墨作用于纸或纸板表面的外向拉力大于纸或纸板的内聚力时,引起表面的剥裂。对于未涂布纸或纸板,此种剥裂形式一般是表面起毛或撕破。对于涂布纸或纸板则主要是表面掉粉或起泡分层甚至纸层撕破。

55、油墨吸收性:它是表示纸张吸收油墨的能力。

56、纸张的油墨吸收性能是影响印刷品质量的主要印刷适性指标,准确评价纸张油墨吸收能力并预测其对印刷品质量的影响,对于印刷质量控制和纸张生产中产品质量的提高都具有十分重要意义。

57、掉毛、掉粉性能是指纸和纸板表面受到试擦、折迭、抖动等作用使表面结合不牢的纤维、纤维碎片、填料等物料脱落的能力。

58、挺度是指在一定条件下弯曲 38 毫米宽的纸

板至 15o 时的弯矩,以 $\text{mN}\cdot\text{m}$ 表示。纸和纸板能承受本身重量抗弯曲的强度性质,挺度大小关系到在印刷机是否容易递纸和退纸。挺度衡量了纸张支持自重的能力。

59、定量分为绝干定量和风干定量。前者是指完全干燥,水分等于零的状态下的定量,后者是指在一定湿度下达到水分平衡时的定量。通常所说的定量是指后者。定量的测定要在标准的温湿度条件下(温度 23 上下 1 度;相对湿度 50 上下 2%)进行。

60、翘曲是指纸张两边或四角翘起,中间凹下的状态。

61、短纤维游离状打浆特性:要求纤维有较多地切断,避免纸浆润胀和细纤维化,这种浆料脱水容易,纸的组织均匀,纸质较松软,强度不大,吸收性强。

62、线压:压榨辊的线压力就是表示上、下压榨辊接触面单位长度上所受压力的大小。一般以牛/厘米表示。

63、中高度:下压榨辊的中高度就是指辊筒中部直径比两端直径大多少的程度,一般以毫米表示。

64、标准线:普通毛毯沿横向者织有一条与毛毯纵向成直角而颜色不同的线,这条线叫标准线。

65、荷叶边指纸张的边沿特别是纵向边沿失去应有的平直状态,而呈与纸面不在同一个平面内的弯曲状态。

66、条痕指在光线照射下与纸面光泽或颜色不同的条形痕迹。

67、尘埃是指纸页表面用肉眼可见的与纸面颜色有显著区别的各类杂色小点。

68、折子是指纸页发生折叠或重叠而形成的叠纹或折痕,折子可分为死折子与活折子两种,在张力作用下能够展开的折子叫活折子,在张力作用下不能展开的折子叫死折子。

69、掉毛指纸面的单纤维、纤维末或某些原料中特有的细胞在印刷时被从纸面上剥落下来。

70、掉粉指纸张中与纸面结合较弱的粉状物质,在印刷中受胶粘作用的影响,被从纸面上剥落下来。

71、尘埃度它是指纸面上的杂质斑点,颜色与纸色存在着明显的差别。尘埃度是衡量纸面杂质的指

标,以每平方米面积的纸面上存在具有一定范围内的尘埃面积的个数表示。

72、当发生人体触及带电体、带电体与人体之间闪击放电或电弧波及人体三种情况之一时,电流通过人体与大地或其它导体,形成闭合回路,叫触电。

73、涂布纸针眼形成原因:

- ① 涂布量大,涂料烘不干;
- ② 胶乳软,涂层软;
- ③ 背涂粗,厚度偏差大

74、印刷须具备五大基本条件:

- ① 原稿
- ② 印版
- ③ 印刷纸
- ④ 油墨
- ⑤ 印刷机

75、尘埃的种类有

- ① 纤维性尘埃包括黄筋、杂色纤维、色纸点、腐浆点、泡沫点等。
- ② 非纤维性尘埃包括煤灰、炭粒、油污点、松香点、淀粉点、泥土等。
- ③ 金属性尘埃包括铁锈、铜末。

76、尘埃对印刷有哪些影响? 尘埃度高的纸张,尤其是有黑色尘埃的纸张,印刷图像会造成污点,使印刷品作废;印文件易发生标点符号的错误,书写时易使数字差错。

77、卷筒纸一松一紧不一致形成原因:卷筒纸松紧不一致,是卷筒纸在卷取时,纸幅在紧的一边和松的一边受的拉力不一样,因此当被用来印刷时很难使整个幅面受力均匀,印刷过程中就会发生倾斜起折和蛇形扭曲等现象。

78、纸张斑点有哪些种类?

- ① 湿斑和汽斑
- ② 缸斑
- ③ 压光暗斑
- ④ 浆斑
- ⑤ 气泡斑
- ⑥ 填料斑和涂料斑
- ⑦ 亮点和白点

79、纸张的挺度是纸张厚度和弹性模量的函数。

填料对挺度的影响应将填料对松厚度和抗张强度的影响综合起来考虑。当加填料量小时,填料的加入基本不影响纸张的挺度,当加填料量再增加时,挺度则随填料量增加而显著减小。

80、纸张两面性的特点:纸张两面的差别突出表现在平滑度方面,一般正面平滑度高于反面,有些纸张两面平滑度之差高达 70% 以上。由于填料粒子、细小纤维和胶料在反面流失较多,所以正面含胶量大于反面,但正面的表面强度和吸收性不如反面。对于双面涂布纸,由于在纸的两面都涂布了涂料,而且进行了压光处理,其两面性差别不大。

81、纸张的两面性对印刷的影响:纸张的两面性对印刷品质影响很大,纸张两面平滑度和施胶度的差别,造成纸张两面对油墨的接受性和吸收性不同。当纸张两面吸收性差别较大时,印品两面墨迹深浅不一,甚至会发生透印故障。纸张的正面平滑度较高,着墨效果较好,但表面强度较反面低,在印刷中更易发生拉毛现象。相反,纸张的反面较粗糙,着墨效果较正面差,但表面强度高,在印刷中不易发生拉毛现象。在实际印刷中也发现,与纸张正面接触的橡皮布表面的堆粉堆毛现象要比反面严重得多。由于印刷纸的两面性不利于印刷品质控制,所以,印刷应选用两面性差别小的纸张。

82、抄纸车速简称抄速,指造纸卷纸机上卷纸的速度,由于造纸机的网部、压榨部、烘缸部各个部分的速度是不相同的,为了确切表达造纸机的生产能力,造纸机的车速或抄速是以卷纸机卷取纸的速度来代表的。

83、长纤维游离状打浆特性:这种打浆方式以疏解为主,要求将纸浆中的纤维分散成为单纤维,只需适当地加以切断,尽量保留纤维的长度,不要求过多的细纤维化,这种浆料脱水性好、成纸吸收性好、透气度大、匀度欠佳、平滑度低、不透明度高,有较好的撕裂强度和耐破度,纸张尺寸稳定性好,变形性小。

84、浆网速比之间关系:

纸料的上网速度 V 浆和造纸机网速 V 网的关系为 $V_{\text{浆}} = K * V_{\text{网}}$ 。

① 当 $K = 1$ 时,浆速等于网速,使已经分散的纤维又再絮聚,纸页容易形成云彩花,成纸匀度较差;

② 当 $K > 1$ 时,浆速大于网速,网上会出现纤维翻滚的现象,在整个纸幅上造成前涌的波纹。

③ 当 $K < 1$ 时,浆速小于网速,纸料上网后受到网的加速作用,使上下液层之间产生剪切力,减少了纤维的再絮聚现象,因此纸页匀度较好。但网速与浆速差别过大,纸料的下层被网托着带走,造成大量纤维成纵向排列,降低纸页横向强度;同时纸张的多孔性和柔软性也差。

85、软压光与机械压光机比的优点:

① 压出的纸紧度均匀;

② 即使纸张匀度不好,其不透明度可得到改善,并消除湿斑;

③ 印刷时油墨吸收性好;

④ 改善了纸张松厚度,并保持了挺度的稳定性;

⑤ 在单台机生产不同的品种时,对各种纸的质量有不同要求时,有可作不同整饰的灵活性;

⑥ 因纤维不受强烈挤压,纸页强度高;

⑦ 消除了两面差;

⑧ 可在机压光,不需要第二次机外超压。

86、纸张发生掉粉的原因:主要是加入纸料中的填料量过高,或选择的填料粒度不适宜,或填料助留剂的使用不合适等。涂布印刷纸发生掉粉的原因,主要是涂料中的胶粘剂选择不当或用量不足所致。

87、纸张的粗糙度对印刷的影响:纸张的粗糙度较大,无法进行印刷网点的精细还原,有时会发生漏印,这就破坏了层次的图面和突出部分的均匀性,降低了印刷效果。

88、毛布痕形成原因:

① 毛布使用周期太长;

② 毛布的质量和燎毛程度不佳;

③ 干燥毛布太旧或张力太大。

89、《安全生产法》中从业人员应尽的义务:

a. 严格遵守安全操作规程;

b. 提高劳动技能;

c. 遵守劳动纪律或者用人单位规章制度;

d. 发现事故及时报告与抢险的义务。

90、对待事故处理的“四不放过”的具体内容:

a. 原因分析不清不放过;

- b. 事故责任者和群众没有受到教育不放过;
- c. 没有制定出防范措施不放过;
- d. 事故责任者没有受到严肃处理不放过。

91、职工的四项安全义务:

- a. 职工在劳动过程中有严格遵守安全操作规程、遵守规章制度的义务;
- b. 职工必须有按规定正确使用各种劳动用品的义务;
- c. 职工在劳动过程中有听从单位管理人员的生产指挥、不得随意行动的义务;
- d. 职工在劳动过程中,发现不安全因素或者危及健康安全的险情时,有向管理人员报告的义务。

92、电流对人体伤害的程度与以下几个因素有关:

- a. 电流的大小;
- b. 通电时间的长短;
- c. 电流途径如何;
- d. 电流的种类;
- e. 人体状况。

93、纸张的结构特点:纸张是一种非匀质材料,结构复杂,其结构特点可归纳为如下几方面:

① 具有多种元素:纤维、填料、胶料和色料等,其中纤维是纸张结构最基本的元素,纤维原料的种类和加工方法不同,纸张的结构和性质也各不相同。填料、胶料等也因品种不同而有性能差异。

② 纤维、填料、胶料和色料在纸页 X-Y-Z 3 个方向上的分布具有各向异性,表现在纤维的排列方向不同,不同尺寸的纤维分布不同,以及填料、胶料、色料和空气含量等的分布不同。这种结构的各向异性,主要决定于抄纸的方法和使用的设备。

③ 大多数纸张具有两面性,即纸张两面的性质不同。

④ 纸张具有孔隙结构,纸张的多孔结构(孔隙率)决定了纸张具有透气性、吸湿性、吸收性和可压缩性,这是纸张能吸收水、油墨等液体物质的基础。

⑤ 纤维、填料、胶料和色料之间的结合决定着纸张的机械强度和与其他物质的结合力。

94、造成机械事故的主要原因有:

- a. 检修检查忽视安全措施;

- b. 缺乏安全装置;
- c. 电源开关布局不合理;
- d. 自制和任意改造机械设备;
- e. 在机械运行中进行清理、检修作业;
- f. 任意进入机械运行危险作业区;
- g. 不具备操作机械资格的人员上岗或其他人员乱动机械。

95、使用化学药品时应注意的事项:使用化学物品的人员必须要掌握化学物品的性能和正确使用方法;化学物品使用时,出现泄露等问题要及时清理干净,并且将泄露情况汇报安全科;对于使用化学物品时,必须穿戴安全防护用具,并且防护用具一定要符合安全要求,并且要按时更换。

96、义务消防队员和职工在消防安全上要达到:“一知”消防工作的指导方针、任务和本省职责。“三能”是能发现隐患,能宣传防火知识,能扑救初起火灾。“三会”是会使用消防器材、会维护保养器材、会报警。

97、电气设备火灾的扑救方法:

- ① 先断电,再扑救;
- ② 无法断电的情况下,可使用干粉灭火器、1211 灭火器、干砂土等进行扑救;
- ③ 高压设备着火时,必须在电工或电气技术管理人员的指导下进行灭火。

98、口对口人工呼吸法的具体操作步骤是:

- ① 使触电者鼻孔(或口)紧闭,救护人深吸一口气后紧贴触电者的口(或鼻)向内吹气,为时约两秒钟;
- ② 吹气完毕,立即离开触电者的口(或鼻)并松开触电者的鼻孔(或嘴)让他自行呼吸,为时约三秒钟,触电者如果是儿童,只可小口吹气,以免肺泡破裂,如发现触电者胃部充气膨胀,可一面用手轻轻加压与其上腹部,一面继续吹气和换气。

99、利用唇板局部调节纸张横幅定量时需注意:纸张出现横幅定量不均时,除针对造成纸幅定量不均的原因采取措施外,操作者还可利用唇板局部调节装置,调节相适应部位开口的大小,达到纸张横幅定量均匀的目的,但调节时应注意以下几点:

(下转第 48 页)

造纸科普常识之废纸回用篇

1、什么是废纸？

废纸泛指在生产、生活中经过使用而废弃的纸张,是可循环使用的再生资源,包括各种高档纸、黄板纸、废纸箱、切边纸、打包纸、企业单位用纸、工程用纸、书刊报纸等等。

2、为什么废纸不是垃圾,而是一种资源？

大家都知道造纸的主要原料来源于木材。随着经济社会的发展,纸产品的消耗量越来越大。如今,除了国家规定必须用木浆制造的部分卫生纸、食品用纸外,现在越来越多的纸产品以废纸为原料。选择废纸作原料不仅出于经济,更多地是出于环保、循环经济、废物利用的考虑。根据有关测算,1 吨废纸可以再造 0.8 吨好纸,相当于少砍 17 棵大树,还可以节约 10 吨水和 1.2 吨标煤,节省 3 立方米的垃圾填埋场空间。所以说废纸不是垃圾,而是一种资源。在没法避免使用纸制品的情况下,废纸回收再利用对生态环境有着不可估量的作用。

3、回收利用废纸有哪些好处？

(1) 利用回收纤维造纸,可以大大减少林木、水、电消耗和污染物排放。

(2) 废纸被称为城市中的森林资源,因为无论是废旧的报纸、书刊纸、办公用纸,还是牛皮纸、纸匣、瓦楞纸等,都是宝贵的纤维原料。

(3) 用废纸造纸,能耗低、环保处理费低、单位原料成本低,还可减少环境污染,因此人们把利用回收纤维生产的纸和纸板称为绿色产品。

(4) 以废纸为资源获节约环保双赢。

4、是不是所有的废纸都可以回收利用？

虽然废纸回收对生态环境保护有着巨大的作用,但不是所有的废纸都适合回收。擦嘴的餐巾纸、宝宝用过的纸尿裤等污染过的纸,或者是沾了油脂

污渍的纸、厕所的卫生纸,都是不能回收的,它们属于干垃圾。

5、废纸再生用途？

纸张原料主要为木材、草、芦苇、竹等植物纤维,废纸又被称为“二次纤维”,最主要的用途还是纤维回用生产再生纸产品。

除再生纸产品外,低品质或混杂了其它材料的废纸可以用于生产家具、模制产品、工艺专用品和土木建筑材料,也可以用于园艺、农牧业的生产,还可以提炼废纸再生酶,或用于生产葡萄糖和其他化学工业用途。

6、我国废纸主要分有哪些种类？

(1) 书芯:新书,未使用过的书,需要达到一定厚度。

(2) 旧书:使用过的书,不论使用程度。

(3) 牛皮纸:黄色,较有拉力,通常用于包装。

(4) 书芯:新书,去掉封面及粘合剂剩余的纸(非铜版纸,且为白纸黑字,不可有颜色)。

(5) 白纸:纯白色,干净,无膜。

(6) 装订纸边:印刷书本时切下来的纸边,有少量铜版和胶头;有字。

(7) 黄板纸:废弃的包装箱,以黄色为主。

(8) 灰卡:从外到芯均为灰色,无膜,可带颜色。

(9) 新报纸:发行过量未使用过的报纸。

(10) 旧报纸:一般来源于废纸收购站,使用过的报纸。

(11) 新闻纸:和报纸纸质相同,但无颜色字。

(12) 铜版纸:大部份书的封面使用的这种纸,无膜,带有一定颜色。

(13) 口杯纸:及生产纸杯剩余下来的纸(一般过早用此类纸碗也属于此类)。

(14) 利乐包装:如纸质牛奶盒(此种纸较难回收)。

(15) 书页: 比较杂乱的纸, 无胶, 无膜, 可有文字。(非铜版纸)

7、为什么要对废纸进行分类回收?

不同种类的废纸, 成分、性能等有很大的差别。比如, 旧报纸和旧书本属于不同类别的废纸, 旧报纸的颜色深, 书本纸的颜色浅; 旧报纸的吸水性比书本纸强。如果将所有废纸一股脑儿地搅和在一起, 不仅不能用来制作再生纸, 反而会造成更大的资源浪费。

8、如何做到废纸的有效回收利用?

首先, 要使废纸回收利用成为全民共识和自觉行动。充分利用可再生资源, 就相当于在植树造林, 节约用水, 减少污染, 建设生态环境。其次, 对废纸做到正确分类, 达到物尽其用。不同种类废纸成分、性能、再处理工艺都有很大的差别。

9、废纸分类的用途?

(1) 废报纸: 该类废纸主要用于生产再生新闻纸, 也可用于制造生活用纸、一般文化用纸或一般印刷用纸。

(2) 白报纸: 该类废纸属于高级废纸, 可用于生产再生新闻纸、高级文化用纸或高级印刷用纸。

(3) 废杂志: 该类废纸主要包括印刷厂或书店未发行的和发行后回收的书籍, 不含或仅含有少量机械浆的废刊物、书籍等。此类废纸经脱墨处理, 除去颜色、蚀墨后, 可生产有光纸、书写纸、凸版纸、卫生纸等, 也可生产纸板, 或在新闻纸中掺用。

(4) 出版物、白纸边: 该类废纸属于工业后废纸, 主要是印刷厂切下的白纸边, 少部分是机关、学校等未经印刷、书写的白纸。白纸边是一种理想的纸浆代用品, 它可以代替漂白浆, 用于生产高级文化用纸段高级印刷用纸, 故该类废纸也可直接利用的废纸。

(5) 废牛皮纸: 该类废纸是消费后废纸, 主要指废牛皮纸及废纸袋纸等。此类废纸经拆线挑选后, 可回收再生条纹包装纸等。

(6) 废瓦楞纸箱: 该类废纸包括瓦楞纸板及瓦楞纸箱等。这类废纸的回收量最大, 可用于回收箱

板纸、瓦楞原纸等。其中的竹浆废纸、木浆废纸还可用于生产挂面纸板。

(7) 废包装纸板: 该类废纸包括非瓦楞类纸板及纸箱等, 这类废纸可回收用于生产纸板。

(8) 纸箱切边: 该类废纸主要用于生产纸箱和纸板。

(9) 办公废纸: 该类废纸主要包括使用过的计算机打印纸、静电复印纸、传真纸等办公用纸。随着办公设备的日益现代化, 办公废纸的数量正在逐年增加, 因此办公废纸已成为很有潜力的新一类废纸。

(10) 特种废纸: 该类废纸是一种经过特殊处理的废纸, 故其再利用过程不同于其他废纸。

10、快递行业纸箱的用量大吗? 回收了吗?

据 2017 年《人民日报》报道, 目前我国快递业中, 纸板和塑料的实际回收率不到 10%。

国家邮政局等十部门联合发布了《关于协同推进快递业绿色包装工作的指导意见》, 提出 2020 年, 推广使用中转箱、笼车等设备, 编织袋和胶带使用量进一步减少, 基本建成专门的快递包装物回收体系。

因为回收体系不完善, 目前国内对于快递垃圾的处置方式基本上都是填埋、或者是焚烧, 像北京和上海这样的重点城市, 快递包装是城市新增垃圾的主力。“如果全行业都加入回箱计划, 将有数亿快递纸箱被循环使用, 仅双十一, 纸张成本就节省近亿元。”菜鸟回箱计划负责人说。

为了建设回收体系, 一些企业纷纷表示已开始尝试探索逆向物流。“纸箱回收”并非易事。一方面是纸箱回收在运输途中容易损毁、或破坏, 回收回来要想再次使用需要企业再加工处理, 执行起来困难, 一般企业回收回来还是将纸箱用于社会大回收体系。

11、报纸、书本、包装纸箱为什么要分类回收?

2014 年 12 月, 商务部公布的废纸分类行业标准——《废纸分类等级规范》中, 根据废纸的来源和用途将其划分成八类: 1. 废纸箱; 2. 废报纸; 3. 废铜版纸; 4. 废页子纸。5. 废牛皮纸; 6. 废卡纸; 7. 废书刊杂志; 8. 特种废纸。废纸纸浆的纤维强度和性能, 是废

纸所用的纸浆种类决定的。不同种类的废纸,成分、性能等有很大的差别。旧报纸、书本和包装纸箱属于不同类别的废纸;分类是便于制造不同再生纸制品。

12、废纸回收后将会怎样处理?

废纸处理是对回收的废纸进行再处理,得到合格的纤维用于生产纸制品的过程。当今世界制浆造纸技术正向减少污染,节约能源、水资源和充分利用纤维再生资源等方面发展。近年来我国已从国外引进多套废纸处理生产线,其中包括碎浆、筛选、净化、除液、洗涤、浓缩、热分散、搓揉、浮选、脱里、漂白等先进技术装备。另外,国内轻工机械厂和科研部门对废纸处理设备的研究开发做了大量工作,有些设备已接近国外先进水平。废纸的回收和利用有利于保护环境、保护森林、节约资源。

13、废纸中的有机杂质和轻、重杂质是如何去除的呢?

首先,利用碎浆机和疏解机将纸片离解成纤维,形成比较均匀的纸浆。接着利用除渣器和筛选机除去大多数轻、重杂质。有机杂质和轻、重杂质的去除方法不同,一般是将纸浆升温到有机杂质的软化温度,再利用分散机和搓揉机把有机杂质分散成肉眼看不到的微粒,均匀地分散在纸浆中,不对再生纸产生危害即可。

14、用废纸造纸是不是生产的纸张质量会变差?

按照原材料分,纸制品可以分为废纸系和纸浆系两大类,其中废纸用于生产包装纸,纸浆用于生产文化纸。

废纸是指在生产生活中经过使用而废弃的可循环再生资源,包括黄板纸、废纸箱、工程用纸、书刊报纸等,通过回收加工得到合格纤维,并生产成为再生纸。

纸浆是由植物纤维通过粉碎、蒸煮、洗涤、筛选、漂白、净化、烘干等工序离解而成,一般可以根据植物种类,分成木浆和非木浆(如草浆、麻浆、苇浆、蔗浆、竹浆等)。根据制浆方法不同,纸浆可分为机械

浆、半化学浆、化学浆,但是,不同工艺最终都是通过分解植物纤维来制作纸浆。

再造纸是指纸张的成份含有 50% 或以上的废纸浆,而一般的原木浆纸的成份则含有 80% 的原生木浆。再造纸的制造过程与一般原木浆纸是完全不同的,制造再造纸时需要加入大量的化学品和水,并需要消耗大量电力及其他资源,还要筛选有用的废纸并进行脱墨及其他程序。相反,环保纸与一般原木浆纸的制造过程大致相同,主要区别在于环保纸所需的原料及整个制造过程都是符合国际环保标准的规定。

15、废纸制作再生纸有哪些好处?

(1) 利用生活中回收的废纸最为生产原料,相比传统制纸来说大大的减少了对林木的砍伐,生产过程中省去了制浆的步骤,因此在水电节能方面也大有优势,最值得一提的是,利用废纸造纸还能够大大的减少污染物的排放,有效的保护好我们的环境。据专家统计,每回收一吨废纸就能产生 0.8 吨再生造纸纤维,大约相当于少砍 17 棵大树,节省 3 立方米的垃圾填埋场空间。

(2) 在国外,废纸还有城市森林的美誉,无论是废旧的报刊杂志,废旧纸箱还是办公室的废弃复印纸等都是宝贵的造纸纤维原料。

(3) 利用废纸进行造纸,能够大幅度的降低能耗及环保处理费用,降低单位的投资成本。国内利用废纸制造出的新闻纸价格比利用原木生产的成本少约 300/吨,同时还减少了对环境的污染。

16、我国为什么要进口废纸?

我国废纸的循环再利用程度与西方发达国家相比较低。国内废纸原料的品质较低、规模较小,无法满足造纸生产企业的要求。造成这一局面的原因是我国的废纸回收缺乏统一标准,仅简单地废纸分为书刊杂志、报纸、纸板、纸袋等有限的几种。此外,我国造纸原料多以草浆、木浆混杂为主,造成国内废纸的品质不及国外废纸。相比之下,国外废纸主要是木材纤维,质量好,利用价值高,可以改善产品质量,降低成本,减少污染,提高经济效益,加之国外废

纸回收体系较为健全,回收体量较大。我国是废纸回收和消费的大国,但废纸回收体系仍有待改善,尤其需要统一的行业标准和监管,所以除了回收国内废纸外,还要积极利用国外资源。

17、我国废纸回收率为什么比有些国家低？

我国对回收废纸的分类只做了简单的处理,只能被用于生产低档原料;而国外回收废纸不仅在于其木纤维含量高,还在于其对废纸回收均有统一的标准,按品种分类分选达标。在这一标准化体系的作用下,很多发达国家的废纸回收率均在 80% 以上,而我国的废纸回收率仅为 43.8%,远低于世界平均水平,尽快完善我国废纸回收体系是当务之急。

18、近年来我国的废纸回收利用情况？

当今世界,废纸回收利用在减少污染、改善环境、节约资源与能源方面产生了巨大的经济效益与环境效益,是实现造纸工业可持续发展以及社会可持续发展的一个重要的方面,因此有人称之为“城市森林”工业。世界上发达国家对废纸的回收利用,不论在规模上还是技术上都已经具有相当高的水平,废纸的回收利用与林纸一体化已逐步成为现代造纸工业的两大发展趋势。我国的废纸回收率相对较纸,废纸需求依赖进口。尽管国内废纸的回收率有了一定幅度的提高,达到 50% 左右,但仍低于发达国家的 70% 左右水平。

19、为什么发达国家也都在进口和使用废纸？

当今世界环境日趋恶化,人们的环保意识不断增强,为了保护环境,减少城市固体废物处理负荷(废纸约占 1/3),减少森林原木的砍伐,保持生态平衡,废纸(也称二次纤维)回收利用已日益引起人们的重视,特别是回用废纸,给造纸企业带来了节约投资,降低成本、减少污染、改善质量等很多好处。

20、中国能不能全部禁止废纸进口,用自产的废纸来代替？

根据最新公布的《进口废物管理目录》,有 16 种商品将在 2018 年 12 月 31 日起别列为禁止进口固体废物,另外有 16 种商品在 2019 年 12 月 31 日

起别列为禁止进口固体废物。废纸不在这 32 种商品目录中,这就意味着,到 2021 年,即 2020 年 12 月 31 日前,我国仍将允许进口废纸。

自产的废纸目前还不能完全代替进口废纸,因进口废纸中木纤维含量高,是制造高品质再生纸不可多得的好原料,而我国造纸原料草浆、木浆混杂,导致废纸的原料纤维成分低,很难用来生产高档纸和纸板。

21、废纸回收利用的重大意义？

废纸的回收和再利用是发展循环经济、建设节约型社会的一项重要举措。

利用原木为原料的传统造纸工艺消耗大量木材、不仅破坏生态,还造成了严重的污染。而使用废纸造纸不仅能够节约木材资源,还能够节约水、电、煤等资源。

每回收利用一吨废纸取代 1 吨化学木浆,可节约木材 3 立方米,相当于挽救了 17 棵宝贵的树木,而且使用废纸原料每造一吨纸可节省 1.2t 标准煤,600 度电,100m³水、300Kg 化工原料,并减少 75% 的空气污染,35% 的水污染,节省 3m³ 的垃圾填埋场空间。

随着经济的快速发展,不仅是中国乃至全球都面临着严峻的环境问题。全球变暖、臭氧层空洞、生物多样性减少、酸雨蔓延、土地荒漠化、大气污染、水污染、海洋污染等都时刻影响着我们的日常生活,威胁到人类的生存和发展。

废纸是重要的可再生资源,废纸的回收利用是解决造纸工业面临的原料短缺、能源紧张和污染严重等三大问题的有效途径。近年来,世界各国高度重视废纸资源的利用,废纸的回收率和利用率逐年增长,处理废纸的技术不断改进和完善,用废纸浆制成的纸和纸板的产量和品种也逐年增多。

长久以来,环境保护都在我们的概念中,让我们从概念中跳出来,切实行动起来,从小做起,通过废纸分类、资源再生利用实现循环发展、低碳生活,留下天蓝、地绿、水净的美好家园!

· 消息 ·

玖龙纸业五条 OCC 浆线顺利开机投产

福伊特造纸 VoithPaper

- 新产能陆续投放,玖龙持续巩固龙头地位
- 福伊特 OCC 浆线助力玖龙绿色造纸、低碳生活理念

日前,随着河北基地制浆生产线的成功开机,玖龙纸业在国内的五条 BlueLine OCC 浆线全部顺利投产,产量均为 2000 吨/天,福伊特为其提供了制浆和流送系统整线产品。作为亚洲最大的包装再生纸生产商,玖龙纸业始终致力于绿色造纸,保护生态环境。采用低碳新工艺的福伊特 BlueLine OCC 浆线持续助力这一理念,有效降低能耗 15%~20%,降低纤维流失 0.5% 以上。目前福伊特 OCC 浆线占全球市场份额 60% 以上。五条 OCC 浆线历时 20 个月陆续顺利投产,是玖龙与福伊特现场团队相互信赖、通力合作的成果。尤其是今年在新冠肺炎疫情的持续影响下,福伊特本土团队本着认真负责的态度,与玖龙现场团队群策群力,紧跟项目节点,积极解决问题,按时调试供浆,做到项目制浆线顺利投产。新产能的持续投放,继续巩固了玖龙在再生纸行业的龙头地位。玖龙一直以来坚持“没有环保、就没有造纸”的绿色发展理念,通过引进先进的设备和技术,提升产品竞争力,保护生态,实现共赢。为了帮助客户应对来自原料、环境、能耗等多方面的挑战,福伊特将不断开发新的产品和服务,更加主动的保护环境,从而确保客户实现绿色可持续发展。

关于福伊特

福伊特集团造纸事业部是造纸行业的首选合作伙伴和开拓者。福伊特集团造纸事业部一直致力于持续创新,优化纸张生产工艺,实现资源节约型生产。造纸 4.0 解决方案将提供智能化设备间的互联互通,通过数字化和智能化提高纸张生产商市场竞争力。Servolution 服务组合,提供纸张生产各环节的定制化服务和智能解决方案。

福伊特是一家全球性高科技集团。凭借包括系统、产品、服务以及数字应用在内的广泛解决方案,福伊特为能源、石油与天然气、造纸、原材料以及运输与公共交通等领域树立行业标准。福伊特集团创建于 1867 年,现有 19,000 多名员工,业务遍布全球约 60 多个国家,年销售额达 43 亿欧元,是欧洲最大的家族企业之一。

(上接第 43 页)

① 局部调节唇板开口,只允许做微量调节。根据生产实践情况,相邻部位唇板开口的差别不应大于 0.2mm,最好采用“三点调节法”即一处需要调节较大时应同时调节其相邻两处,以免使相邻部位的开口差别过大,这是因为唇板弯曲过大容易出现永久变形;

② 如果横幅定量不匀是由于纸料整流不好而

引起网上的自由表面不稳定造成的,那么水线长短将不固定,此时用局部调节堰板开口的方法是调节不好的,而应从解决上浆速度均匀性来解决;

③ 不应过于频繁和过大调节堰板局部开口,因为这是不正常的现象,实际效果也不好,反而会带来一些负作用。

来源:智桥科技