

《中国知识资源总库》全文网络出版

CNKI 中国学术期刊全文数据库来源

中文科技期刊数据库来源

江苏省造纸学会学术论文集

中国造纸学会非木材制浆专业委员会特约论文集

江苏省造纸专业中高级技术资格评审确认论文来源

主管单位 江苏省科学技术协会

主 办 江苏省造纸学会

江苏省造纸行业协会

名 誉 主 编 李忠正 牛庆民

主 编 张 辉

常务副主编 景 宜 王国荣

副 主 编 汤洪良 尤纪雪 房桂干

编 委 (姓氏笔画为序)

王广洲 王自力 尤纪雪 王国荣

田宝凤 龙 柱 刘丙香 刘 克

汤洪良 杜建功 李鸿斌 张 辉

张智光 沈 滨 房桂干 洪文彦

胡巧忠 施英乔 高威宏 景 宜

童国林

编辑发行 江苏省造纸科技情报中心站

地 址 南京市龙蟠路 159 号 南京林业大学轻工与食品学院(9E315)

邮 编 210037

电 话 (025)85428235

传 真 (025)85428235,85428793

网 址 <http://jstapi.njfu.edu.cn>

E - mail jstapi@njfu.edu.cn

印 刷 南京玉河印刷厂

准 印 证 号 S(2017)00000169

目 次

□ 专 论

聚乙烯亚胺改性 KH560 改善纤维材料强度和疏水性

…………… 倪书振等(2)

□ 研究论文

麦草高得率浆漂白机理的研究 …………… 李红斌等(8)

聚酰亚胺纤维增强体制备及其对热塑性树脂基复合材料力学性能影响 …………… 陈 乐等(15)

乙酰化前后木质素对甲酚与聚乳酸复合成膜性质的比较 …………… 朱璐璐等(22)

浆料纤维分析及对涂布白板纸物理性能的相关性研究

…………… 陈务平等(26)

□ 环 保

关于发布《造纸工业污染防治技术政策》的公告

…………… (32)

□ 生产实践

造纸污泥的资源化循环利用 …………… 沈 军(34)

□ 专 栏

文墙:生活用纸中白色纸和本色纸一样安全卫生(36)

消息:华东七省市造纸学会第 31 届学术年会暨江苏省造纸学会第 14 届学术年会在宁隆重召开(48)

□ 江苏造纸简史(连载)

第三篇 江苏省现代造纸史(1949—2012 年)

第四章 江苏省造纸工业改革开放三十多年的发展阶段(1978—2012 年) …………… (38)

聚乙烯亚胺改性 KH560 改善纤维材料强度和疏水性

倪书振 王春俭 林凌蕊 戴红旗*

(南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室,江苏南京,210037)

摘 要 低定量纸基纤维素材料(PBCM)的开发对于环境保护和缓解能源危机具有重要意义。研究通过 PEI 与 KH560 间的环氧化反应制备交联剂 PEI-KH560,以提高纸基材料的强度与挺度。结果表明,对 PBCM 浸渍处理后,干、湿抗张强度等物理性能和疏水性均得到显著改善。与空白样相比,当 PEI-KH560 用量为 1.35%时,PBCM 的干、湿抗张指数分别提高 34.2%和 61.8%,耐折度随 PEI-KH560 用量的增长显著上升,抗弯挺度降低 30.7%;初始接触角由 53.4°提高至 69.8°,Cobb₆₀测试结果表明吸水率降低 24.3%。

关键词 PEI;KH560;抗张强度;疏水性;柔性

木质纤维素资源作为一种可再生、可生物降解的全球性生物资源已引起学者广泛的研究兴趣^[1-3]。在造纸行业,纸和纸板主要由生物质纤维构成,广泛用于包装、打印/书写和家具等领域。随着木质纤维资源消耗的增长和环境保护意识的增强,降低 PBCM 的定量将是工业生产的的发展方向^[4-6]。然而,定量的降低也减少了纤维间的连接面积和数量,削弱了纸产品的物理性能。

纤维间的连接直接关系到 PBCM 的物理性能,其改性方法主要分为浆内/湿部添加法和表面处理法。其中,在浆内处理法中,由于加入的化学品种类较多,pH 和离子浓度等条件不易控制^[7]。而表面处理能够排除离子干扰,化学品留着率接近 100%。随着现代造纸行业的发展,化学品在纸张表面处理中的应用呈现出增长之势。有学者通过改性聚氨酯协同高分子聚合物对纸页表面处理进行了系统的研究^[8-10],但合成聚氨酯的中间体异氰酸酯具有毒性。传统湿强剂聚酰胺多胺环氧氯丙烷(PAE)改性后作为涂布剂,可用于纸张防水^[11]。但 PAE 的成本较高,同时含有的氯元素对环境和人体健康不利。

近年来,烷氧基硅烷在表面改性纸页中的应用十分广泛,例如,作为纸张保护剂用于纸张防老化^[12],用于研制抑菌纤维材料^[13],开发超疏水表面材料^[14]等。但是,由于大多需要使用有机溶剂,不

仅限制了在工业化生产中的大规模应用,同时也会对环境产生危害。 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷(KH560)是一种水溶性的烷氧基硅烷,已有研究将其改性聚乙烯醇(PVA)用作纤维的交联剂,并取得显著的效果^[15]。KH560 含有环氧基和硅氧烷两个官能团:环氧基与氨基可在 65℃发生环氧化反应^[16-18];硅氧烷水解可形成硅醇结构(Si-OH),110~120℃加热时,能够与纤维上的羟基形成 Si-O-C 共价键结合^[19-21]。

文章使用聚乙烯亚胺(PEI)环氧化改性 KH560,制得一种水溶性交联剂 PEI-KH560,不仅降低了 PEI 的使用成本,同时减少氨基数量,降低了 PEI 的毒性。使用湿强剂 PEI 改性 KH560 方法未见报道,研究对采用表面改性法改善纸页物理性能和疏水性具有重要意义。

1 实验

1.1 实验原料

作者简介:倪书振,男,在读博士;研究方向:造纸化学与工程。

基金项目:国家自然科学基金项目(31770627);江苏省高校优势学科建设项目(PAPD)。

* **通讯作者:**戴红旗,男,教授;研究方向:造纸化学与工程。hqdq@njfu.com.cn

国产未漂硫酸盐针叶木浆,根据需要使用瓦力打浆机打浆。聚乙烯亚胺(PEI,分子量 1800 Dltons)购自 Aladin, γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷(KH560)由国药集团提供。

1.2 实验方法

1)抄片根据 TAPPI 方法,平衡水分后的浆料在

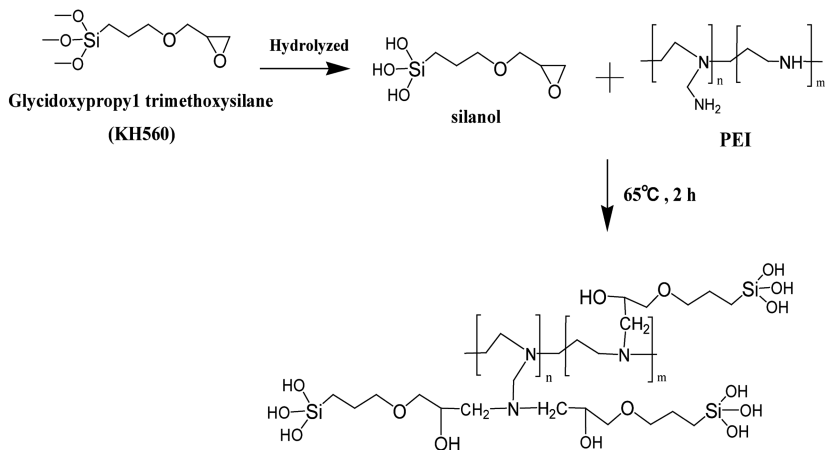


图 1 PEI 与 KH560 环氧化反应机理图

3)浸渍处理使用 4 mL 的 PEI-KH560 溶液通过施胶辊对每张纸页进行浸渍处理,如图 2 所示,使改性液均匀渗进纸张内部。经快速相片烘干机(中国,上海)干燥 2 min。通过纸页浸渍前后的质量变化计算得出 PEI-KH560 相对纸页绝干纤维的实际用量。纸页干燥后在温度 23℃,湿度 50%RH 的环境中放置 24 h。

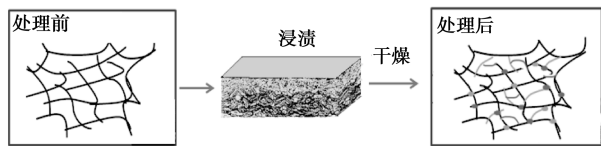


图 2 PEI-KH560 浸渍处理纸张示意图

1.2.2 性能测定

1)物理性能测定根据 GB/T 453—1989 和 GB/T 465.2—1989 方法分别测定手抄纸的干、湿抗张强度和裂断长,测定湿抗张强度时,纸样的浸泡时间 1 h。根据 GB/T 454—1989 测定纸张的耐破指数,使用 MIT 耐折度仪根据 GB/T 2679.5—1995 测定纸的耐折度。

挺度测试的测试如图 3 所示,将纸页裁成 18cm 长、15mm 宽的纸条放置在梯形挺度测试仪的上底,将纸条以均一速度向腰处推动,直至纸条纸条顶端

PFI 上疏解 10000 r,使用 TMI TAPPI 标准抄片器抄片(定量 50 g/m²)。

2)环氧化反应 1 g PEI,0.5 g KH560 和 50 mL 去离子水依次加入三颈烧瓶中,在 65℃ 磁力搅拌下,反应 2 h。如图 1 所示,PEI 与 KH560 发生环氧化反应,生成交联剂 PEI-KH560。

处与腰接触,记录距离 $L^{[22]}$ 。挺度根据公式(1)计算得出:

$$G = T \left(\frac{L}{2} \right)^3 \quad (1)$$

其中,T 代表纸张定量,g/m²;L 代表测试用纸张的长度,cm。

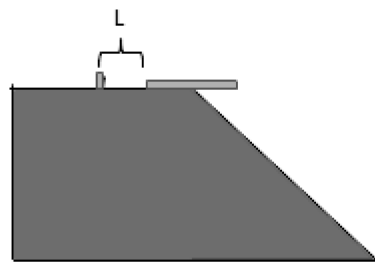


图 3 挺度测试仪

2)疏水性测定接触角的测定使用 T200 Auto 3 Plus 接触角分析仪(芬兰)进行测定,Cobb₆₀值的测定依据 GB/T 1540—1989。

2 结果与分析

2.1 红外分析

通过红外光谱对 PEI、KH560 及反应后的 PEI-KH560 进行分析,表征 KH560 反应前后的结构变

化。如图 4 所示,在未改性的 PEI 中,2942 和 2847 cm^{-1} 处的吸收峰表明 CH_2 结构的振动;1578 和 1473 cm^{-1} 处的吸收峰为伯胺及仲胺 NH 和 CH_2 结构的伸缩振动峰;1313、1123 和 1052 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}-\text{N}$ 结构的伸缩振动峰^[23]。在未改性的 KH560 中,900 cm^{-1} 处的吸收峰代表环氧结构的伸缩振动^[24]。但在 PEI-KH560 中,900 cm^{-1} 处的吸收峰消失表明环氧结构的消失,同时在 3140 cm^{-1} 处出现了 NH 结构的吸收峰,在 1123 和 1052 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}-\text{N}$ 结构的吸收峰,这些变化均表明 KH560 上的环氧基与 PEI 上的氨基发生环氧化反应。

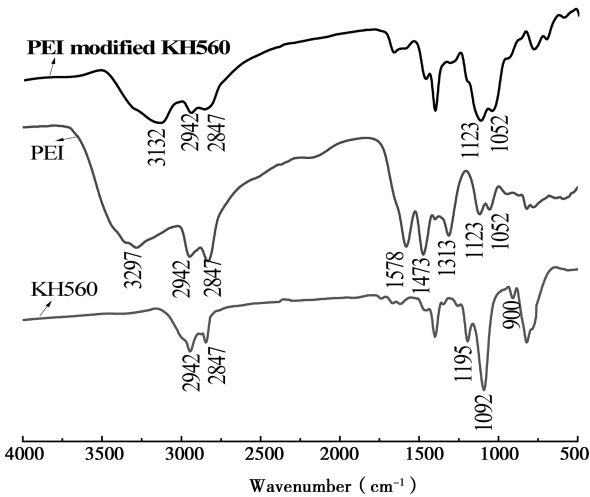


图 4 PEI、KH560 和 PEI-KH560 红外光谱

2.1 纸页的物理性能

图 5 所示为 PEI-KH560 与纤维间氢键和共价键($\text{Si}-\text{OH}$)的结合示意图。使用交联剂 PEI-KH560 浸渍处理纸页,测定纸页的抗张、耐破强度和耐折度等物理性能。空白纸页对照组、PEI 处理组、KH560 处理组和 PEI-KH560 处理组的物理性能均见表 1。

由表 1 可见,相对空白对照样,经 PEI 处理后,

纸页的抗张、撕裂和耐破指数可从 17.98 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$, 5.87 $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 和 2.09 $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 分别提高至 23.91 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$, 6.19 $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 和 2.1 $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$,耐折度几乎未变;而经过 KH560 浸渍处理后,纸页的抗张、撕裂和耐破指数分别下降至 3.35 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$, 2.96 $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 和 1.54 $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$,耐折度则降为 0,纸页强度明显降低。但是,经过 PEI-KH560 浸渍处理后的纸页,其抗张、撕裂和耐破指数有了显著改善,分别提高至 40.87 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$, 8.49 $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 和 4.36 $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$,耐折度则上升到至 114。这说明,纸页经过 PEI-KH560 浸渍处理后,极大地提高了纤维间的有效连接面积和连接数量,从而显著改善了纸页的物理性能。同时,纸页耐折度达到 114,说明纸页柔性有了显著提高。

表 2 所示为 PEI-KH560 浸渍处理打浆度为 30 $^{\circ}\text{SR}$ 的纤维材料物理性能的影响。通过对比可明显看出,随 PEI-KH560 交联剂用量的增加,经 PEI-KH560 浸渍处理后,纸页的抗张指数、撕裂指数和耐破指数均有了显著的提高,其中耐折度的提高尤为显著。当 PEI-KH560 用量为 1.35% 时,抗张、耐破和撕裂指数分别达到 24.13 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$, 3.11 $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 和 7.52 $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$,相比空白样分别提高了 34.2%, 32.8% 和 28.1%。

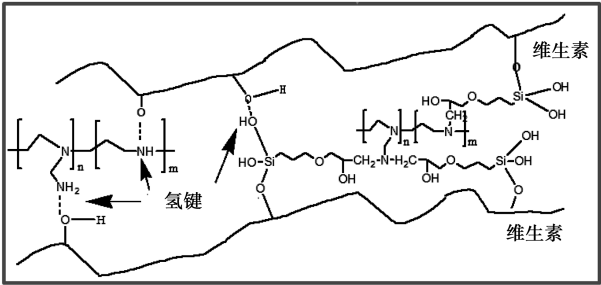


图 5 PEI-KH560 与纤维间结合原理示意图

表 1 PEI-KH560 表面浸渍对纸页物理性能的影响

浸渍液组成	用量($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	抗张指数 ($\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$)	撕裂指数 ($\text{mN}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	耐破指数 ($\text{kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	耐折度
对照	0	17.98	5.87	2.09	5
PEI	2.1	23.91	6.19	2.1	4
KH560	2.2	3.35	2.96	1.54	—
PEI-KH560	2.58	40.87	8.49	4.36	114

表 2 PEI-KH560 用量对纸页 (30°SR) 物理性能的影响

PEI-KH560 用量 (%)	用量 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	抗张指数 ($\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$)	撕裂指数 ($\text{mN} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	耐破指数 ($\text{kPa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	耐折度
1.35	0.61	24.13	7.52	3.11	13
2.7	1.24	33.33	8.07	3.83	29
5.4	2.58	40.87	8.49	4.36	114
8.1	3.57	41.43	9.07	4.62	246
10.8	4.52	43.03	9.58	4.85	270

注:抄片纸浆的打浆度为 30°SR。

图 6 所示为 PEI-KH560 处理对 PBCM 的抗弯挺度的影响。明显看出,随着 PEI-KH560 用量的增加,纸页的抗弯挺度显著下降,说明纸张的耐折度升高,与上述结论一致。当 PEI-KH560 用量为 1.35% 时,抗弯挺度由 9000 g.cm 减小至 6234.8 g.cm,降低了 30.7%。这表明 PEI-KH560 对处理后,纸页柔性显著提高,并没有因为高模量 Si 元素的存在而提高

纸页的挺度。由于纤维素上含有大量的亲水性羟基,纸页的易吸湿性和低湿强成为制约其应用的关键因素。图 7 是 PEI-KH560 用量对纸页湿抗张强度的影响。可以看出,随 PEI-KH560 用量的增长,纸页的湿抗张强度呈现上升趋势,改善效果显著。当 PEI-KH560 用量为 1.35% 时,纸页的湿抗张强度由 0.068N.m/g 提高至 0.11N.m/g,增长了 61.8%。

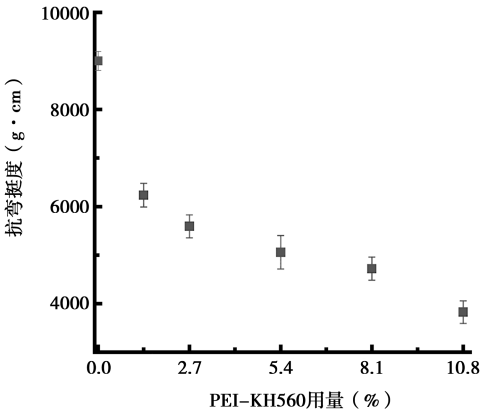


图 6 PEI-KH560 的用量对纸页抗弯挺度的影响

2.3 纸页的疏水性

纸页疏水性直接影响到其在潮湿环境中的尺寸稳定性和使用性能,以下主要从表面接触角和吸水性两方面阐述 PEI-KH560 表面处理对纸页疏水性的改善情况。接触角 (θ) 是衡量材料表面疏水性的指标, θ 值越大,疏水性越强;Cobb 值通过纸页单位面积内吸收水分的质量。

2.3.1 纸页表面的接触角

PEI-KH560 用量对纸页接触角的影响见图 8。如图 8 所示,通过 PEI-KH560 交联剂作用,纸页表面的静态接触角显著提高,这可归因为 PEI-KH560 上疏水链的引入,同时环氧化反应减少了 PEI 上亲水性氨基的数量。在 PEI-KH560 用量为 1.35% 时,

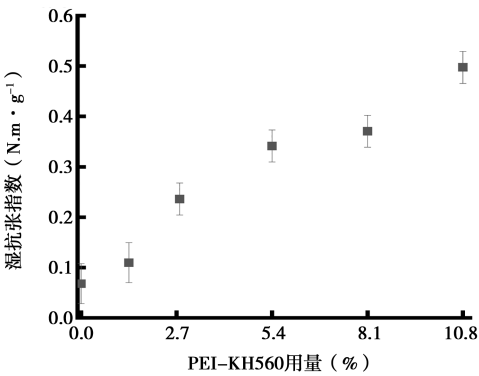


图 7 PEI-KH560 的用量对纸页湿抗张强度的影响

纸页的初始接触角由 53.4 °提高至 69.8 °。PEI-KH560 用量对纸页动态接触角的影响见图 9。如图所示,随时间增长,对对照样接触角减下十分迅速,6 s 内接触角降至 19.8 °,而在用量为 1.35% 时,表面接触角减下缓慢,6 s 内接触角由 69.4 降至 59.8°,变化不大。

2.3.2 纸页的吸水性

PEI-KH560 用量对纸页 Cobb 值的影响见图 10。如图所示,当用量为 1.35% 时,纸页 Cobb 值由对照样的 74 g/m²下降至 56g/m²,降低 24.3%。纸页吸水性随 PEI-KH560 用量的增长而下降,在用量 8.1% 之前,其下降趋势较为平缓,之后迅速增大。纸页吸水性的降低表明其疏水性的增强,与上述得

出的结论相符。

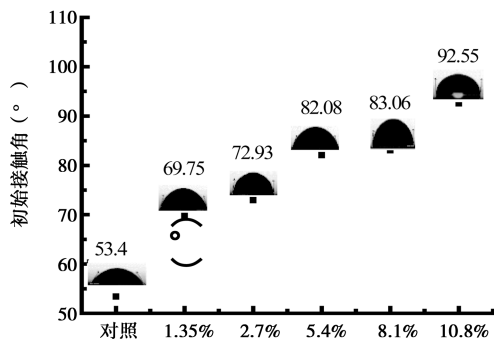


图 8 PEI-KH560 用量对纸页初始接触角的影响

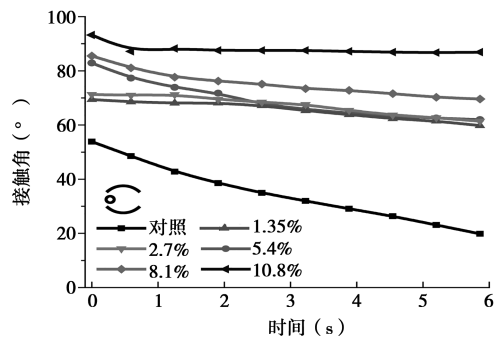


图 9 PEI-KH560 用量对纸页动态接触角的影响

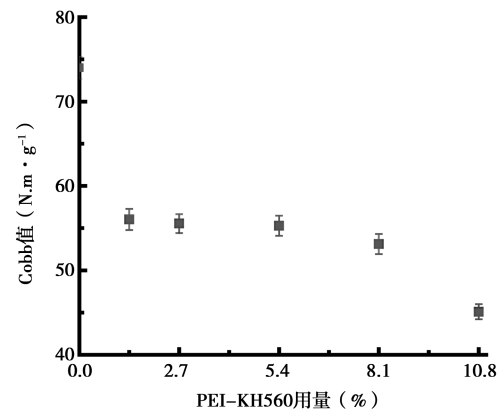


图 10 PEI-KH560 用量对纸页吸水性的影响

3 结论

1) 纤维素基材料经交联剂 PEI-KH560 表面处理后,物理性能有了显著改善。相比空白样,当 PEI-KH560 用量为 1.35% 时,干、湿抗张指数分别提高 34.2% 和 61.8%,耐破、撕裂指数分别提高了 34.2%, 32.8% 和 28.1%。耐折度随 PEI-KH560 用量的增长显著上升,抗弯挺度降低 30.7%;

2) PEI-KH560 的加入使得纤维网络变得致密,

同时引入了新的疏水性基团,疏水性得到明显提高。相比空白样,初始接触角由 53.4° 提高至 69.8°,吸水性降低 24.3%。

参考文献

- [1] Espinosa E, Tarrés Q, Delgado-Aguilar M, et al. Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of ligno-cellulosic nanofibres and their application to papermaking slurries[J]. Cellulose, 2016, 23(1):837-852.
- [2] 倪书振, 王春俭, 戴红旗. 纤维素基超疏水纸的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2017, 25(2):58-68.
- [3] Rojo E, Peresin M S, Sampson W W, et al. Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films[J]. Green Chemistry, 2015, 17(3):1853-1866.
- [4] Li, Y., Dai, H., Wan, L., & Zhu, Z. Surface sizing application of waterborne epoxy resin on low basis weight paper. Bioresources, 2011, 7(1), 5-14.
- [5] 徐梦蝶. 交联淀粉牛皮挂面纸互穿网络增强及机理研究[D]. 南京林业大学, 2015.
- [6] 张权, 彭建军, 陈铃华, 等. 硅酸铝镁用于低定量新闻纸加填的研究[J]. 纸和造纸, 2015, 34(5):5-8.
- [7] Shen J, Fatehi P, Ni Y. Biopolymers for surface engineering of paper-based products[J]. Cellulose, 2014, 21(5):3145-3160.
- [8] 陈佳, 沈一丁, 费贵强, 等. 环氧改性阳离子水性聚氨酯的制备及对纸张的表面处理[J]. 功能材料, 2012, 43(24):3420-3424.
- [9] 史阳阳, 沈一丁, 费贵强, 等. 水性聚氨酯/聚脲乳液的制备及对纸张的表面处理[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(1):151-154.
- [10] 尚尉, 杨海涛, 谢益民. 封闭型水性聚氨酯预聚体在纸张表面处理中的应用[J]. 造纸科学与技术, 2010, 29(1):43-45.
- [11] 赵怀礼. 聚脲改性聚酰胺多胺环氧氯丙烷涂布抗水剂的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2002, 20(3):56-60.
- [12] Shu - juanZhang, Xiao - gangZhang, Wen - tingShang. Chemical investigation of potassium methyl siliconate as deacidification and strengthening agent for preservation of aged papers[J]. Chinese journal of polymer science, 2015, 33(12):1672-1682.
- [13] Saini S, Belgacem M N, Salon M C B, et al. Non leaching

- biomimetic antimicrobial surfaces via surface functionalisation of cellulose nanofibers with aminosilane [J]. *Cellulose*, 2016, 23(1):795-810.
- [14] Mishra S, Katiyar P, Sinha M K, et al. Creation of Superhydrophobic textiles by surface modification with nanoparticles and long chain alkylalkoxysilanes [C] International Conference on Nanotechnology for Better Living. 2016:196-196.
- [15] 王昭晖, 沈一丁, 费贵强, 等. 水溶性 PVA 纤维接枝硅烷偶联剂及其对纸张的增湿强作用[J]. *功能材料*, 2013, 44(4):471-475.
- [16] Gu J, Dang J, Geng W, et al. Surface modification of HMPBO fibers by silane coupling agent of KH-560 treatment assisted by ultrasonic vibration[J]. *Fibers & Polymers*, 2012, 13(8):979-984.
- [17] Li J, Liu H, Wang C, et al. A facile method to fabricate hybridhydrogels with mechanical toughness using a novel multifunctional cross-linker[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(56):35311-35319.
- [18] Deoliveira E, Prado A G S. Ethylenediamine attached to silica as an efficient, reusable nanocatalyst for the addition of nitromethane to cyclopentenone[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2007, 271(1):63-69.
- [19] 何雪梅, 杜梅, 沈雪柏. 壳聚糖季铵盐/硅杂化膜对棉纤维的表面修饰[J]. *纺织学报*, 2016, 37(2):97-102.
- [20] Vasiljevic J, Tomsic B, Jerman I, et al. Novel multifunctional water- and oil-repellent, antibacterial, and flame-retardant cellulose fibres created by the sol-gel process [J]. *Cellulose*, 2014, 21(4):2611-2623.
- [21] Xu L, Zhuang W, Xu B, et al. Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by silica hydrosol and hydrophobization[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(13):5491-5498.
- [22] Vasiljevic J, Tomsic B, Jerman I, et al. Novel multifunctional water- and oil-repellent, antibacterial, and flame-retardant cellulose fibres created by the sol-gel process [J]. *Cellulose*, 2014, 21(4):2611-2623.
- [23] 李宏振, 方桂珍, 李俊业, 等. 聚乙烯亚胺-纤维素的合成及对胆红素吸附性能[J]. *林产化学与工业*, 2009, 29(5):99-103.
- [24] Ansari F, Galland S, Johansson M, et al. Cellulose nanofiber network for moisture stable, strong and ductile biocomposites and increased epoxy curing rate [J]. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, 2014, 63(63):35-44.
- Adhesion Science and Technology, 2015, 29, (20):2190-2207.
- [9] 阙正波, 王晓东, 黄培, 等. 酸碱处理对聚酰亚胺薄膜的表面改性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(5):39-42.
- [10] G. Deng, Q. H. Zhang. Simulation of dry-spinning process of polyimide fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(5):3059-3067.
- [11] I. Butnaru, D. Serbezeanu. Physical and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) fabric coated with electrospun polyimide fibers [J]. *High Performance Polymers*, 2015, 27, (5):616-624.
- [12] 吴茂胜. 纤维增强塑料在桥梁加固方面的应用[J]. *塑料工业*, 2016, 44(5):146-148, 153.
- [13] 陈浩, 周松, 张雨晴, 等. EVA 对竹纤维/尼龙 6 复合材料性能的影响[J]. *塑料工业*, 2016, 44(2):108-112, 136.

(上接第 21 页)

- [4] Susanna Segerstroem, I. Eysteine Ruyter. Mechanical and physical properties of carbon-graphite fiber-reinforced polymers intended for implant suprastructures[J]. *Dental Materials*, 2007, 23(9):1150-1156.
- [5] 肖建华. 3D 打印用碳纤维增强热塑性树脂的挤出成型[J]. *塑料工业*, 2016, 44(6):46-48, 56.
- [6] 汤人望. 湿法非织造布工艺与造纸工艺[J]. *产业用纺织品*, 1998, 16(7):22-24.
- [7] 宋建康, 唐爱民, 王菊芳, 等. 湿法造纸-热塑成型法制备多孔干细胞培养支架初步研究[J]. *功能材料*, 2011, 42(4):741-744.
- [8] Iuliana Stoica, Andreea Irina Barzic, Maria Butnaru, Florica Doroftei. Surface topography effect on fibroblasts population on epichloron-based polyimide films[J]. *Journal of*

麦草高得率浆漂白机理的研究

李红斌 房桂干* 施英乔 邓拥军 沈葵忠 丁来保 韩善明 焦健

(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)

摘 要 文章对麦草高得率浆经碱性 H_2O_2 漂白,以及 NaBH_4 还原处理后的木质素结构进行了分析研究。说明麦草化机浆漂白后总羰基含量减少了 26.43%,后续还原处理后木质素中共轭羰基数量又减少了 69.95%,漂白破坏了木质素中的发色基团,提高了成浆白度。

关键词 麦草高得率浆;硼氢化钠;过氧化氢漂白;麦草木质素

木质素是植物界仅次于纤维素的最丰富,最重要的天然高聚有机化合物。木质素作为细胞壁的结壳物质存在于一切高等植物中,不同的原料其木质素的含量也相差较大^[1]。木材中木质素含量可在 20~40%之间^[2],草类原料中木质素含量较低一般在 15~25%^[3]。

木质素是最复杂的生物高聚物之一,现在已经清楚它是由愈创木基丙烷(G)、紫丁香基苯丙烷(S)和对羟苯丙烷(H)三种基本结构单元通过各种醚键和碳碳键连接而成的。针叶木木质素主要是 G 单元组成的;阔叶木木质素主要是由 G 和 S 单元组成;禾草类木质素是由 G、S、H 单元组成。现在对木质素的结构有了基本的了解。但是仍有许多细节问题需要进一步研究和解决^[4,5,6]。

木质素化学结构的研究方法大体可以分为三类即:物理法、化学法和生物法。这三种方法都是以模型物为基础的,因此木质素化学的研究方法主要是模型物方法。

化学法包括元素分析,官能团含量的确定以及各种化学降解法。元素分析、甲氧基含量给出了木质素单元的平均组成。各种官能团的测定给出了木质素结构的一些信息。酚羟基含量可直接反映木质素的醚化、缩合程度,同时也是衡量分子量大小的指标。木质素酚羟基的测定有许多方法,其中有紫外离子差示光谱法^[7];氢谱法^[8];重氮甲烷甲基化木

质素的甲氧基测定法^[9];电位电导滴定法^[10];高碘酸盐氧化后的甲醇测定法^[11];Mansson 的乙酰化木质素氨解气相色谱方法^[12];根据不同的试样可选择不同的方法,而各种方法也有不同的优缺点^[13]。

迄今为止,用于研究木质素结构的化学降解法主要有四种:硝基苯氧化法^[14];酸解法生成 Hibbert 酮^[15];高锰酸钾氧化法^[16];氧化铜氧化法^[17]。化学降解产物主要来自未缩合的苯丙烷单元,不能全面反映木质素结构单元的缩聚情况,必须加以物理方法或物理化学方法相结合法。

本章将着重对麦草原料木质素、麦草高得率浆碱性 H_2O_2 漂白木质素、以及麦草高得率浆漂至高白度的浆($\text{P}_1\text{P}_2\text{B}$ 漂白工艺)中所含木质素结构进行研究。

1 原料与方法

1.1 原料

作者简介:李红斌,男,博士,主要从事清洁高效制浆工艺技术及漂白工艺技术的研究;E-mail: drlh hongbin@aliyun.com

项目来源:林业公益性行业科研专项“201404505 木竹电热复合材料及抗老化技术研究与示范”

*** 通讯作者:**房桂干,男,研究员,博士,博士生导师,主要从事制浆造纸清洁高效生产工艺技术及废水处理工程技术;E-mail: Fangguigan@yahoo.com.cn。

1.1.1 麦草原料取自南京江宁农村;

1.1.2 麦草经化学预处理后进行磨浆,后经两段过氧化氢漂白,制得漂白高得率浆(P_1P_2);

1.1.3 经两段过氧化氢漂白后的麦草浆后续再经过一段硼氢化钠还原漂白(P_1P_2B)。

1.2 方法

1.2.1 化学预处理

1.5%用量(本章不作特殊说明均为对绝干浆量) H_2O_2 ,2.0%用量 NaOH,0.4%用量 DTPA,25%处理浓度,温度 70°C ,保温 30min。

1.2.2 过氧化氢(P)漂白

在恒温水浴中进行,浆料装在聚乙烯袋中,漂白浆浓 20%,时间 60min,温度 90°C ,0.2% DTPA,2.0% Na_2SiO_3 ,两段 H_2O_2 用量均为 5%,第一段 NaOH 用量 4%,第二段 NaOH 用量 3%。

1.2.3 硼氢化钠($NaBH_4$)还原(B)

漂温度 60°C ,pH10~11,时间 60min, $NaBH_4$ 用量 1.0%,处理浆浓控制在 10%,漂白水为去除溶解氧蒸馏水,浆料中加入硼氢化钠后通氮保护。

1.2.4 纸浆中二氧六环木质素的制备

为了制取可溶于有机溶剂的木质素,缓和的水解条件和木质素的良好溶剂两者的配合是非常重要的。含水的二氧六环是木质素的良好溶剂,又不与木质素发生反应,所以近年来二氧六环木质素被广泛用于木质素结构的研究中^[18]。

1.2.2.1 有机溶剂抽提

有机溶剂苯-乙醇混合液(2:1,V/V),在索氏抽提器中对浆料抽提 24 小时,以防止抽提物在木质素分离过程中与木质素发生缩和。

1.2.2.2 木质素分离

根据文献^[19],在氮气保护下用酸性二氧六环水解法对无抽提物的浆料进行酸解:将经过 P_2O_5 干燥的原料置于一个三颈烧瓶中,带有回流冷凝装置、通氮管和一个滴液漏斗。用滴液漏斗将 8 倍量二氧六环/水(9:1,V/V)和 1.82g 盐酸(相当于 0.2M)混合液缓慢地加入到烧瓶中,用加热套进行加热以保证混合液受热均匀。通氮气保护,在 $90\sim 95^\circ\text{C}$ 水解 40min。到达规定的时间后,将混合液在通氮气条件下冷却到 50°C 左右,然后将液体尽可能多地倾泻出

来。剩余的残渣继续用 8 倍量的酸性二氧六环水溶液进行第二次抽提,时间为 30min,操作条件同第一次。然后用同样的方式进行第三次和第四次,第四次抽提时不加盐酸。将每次的抽提液分别浓缩到 40ml 左右,将四次的浓抽提液合并到一起,加入浓抽提液 10 倍体积的冷蒸馏水,放到冰箱中冷藏过夜,使木质素析出。依次用乙醚和蒸馏水洗涤木质素,直到洗涤液呈中性为止。再经过 P_2O_5 真空干燥。

1.2.2.3 木质素纯化

用吡啶,醋酸,水(9:1:4,V/V/V)混合液溶解真空干燥后的粗木质素,溶液用量为 45 倍量的木质素重,用三氯甲烷按下列程序萃取木质素^[20]。

1.2.2.4 全元素分析

C、H、N 元素使用 Vario EL III(德国)分析仪器测定称量范围:0.02~800mg,分解温度: $950\sim 1200^\circ\text{C}$ 。O 用 C、H、N 的测量结果计算得到。

1.2.2.5 木质素的乙酰化

100mg 木质素样品溶于 5ml 吡啶/醋酸酐混合溶液中(1:2,V:V)。通入氮气,迅速盖紧瓶塞,并用石蜡膜密封。室温下置于暗处 72h,期间经常摇动瓶子以利于反应均匀,到时间后,将瓶中溶液慢慢滴入搅拌着的 200ml 乙醚中,沉淀出已乙酰化的木质素样品,再用乙醚洗涤木质素样品数次,直至无吡啶气味。置于放有 P_2O_5 的真空干燥箱中于暗处 40°C 下干燥,得到乙酰化木质素样品^[21]。

1.2.3 木质素功能基的测定

1.2.3.1 木质素的硝基苯氧化

准确称取 50mg 木质素样品,于 20ml 不锈钢反应器中,加入 1ml 硝基苯,7ml 2N NaOH 密封置于 175°C 油浴反应 3 小时,每 15 分钟摇一次,到时间冷却,用 $1G_4$ 过滤,0.1N NaOH 充分洗涤反应器,滤液和洗涤液合并后用乙醚萃取三次,水层用 1N HCl 中和到 pH3,再用乙醚萃取 4~5 次,收集乙醚层,用无水 Na_2SO_4 干燥过夜,真空蒸干,用二氯甲烷溶解以香草醛、紫丁香醛、对羟苯甲醛为外标计算各醛产率^[22]。进 GC 仪器分析之前,硝基苯氧化产物要先进行衍生化,加入 0.1ml 的衍生化试剂 BSTFA(N,O)-(三甲基硅基)三氟乙酰胺),室温,摇匀 10min,进

入 GC 仪器分析。GC 仪器使用条件:HP-5 毛细管 260℃,检测器:火焰离子检测器(FID),内标法。
柱,柱初始温度:150℃,升温速率:3℃/min 至

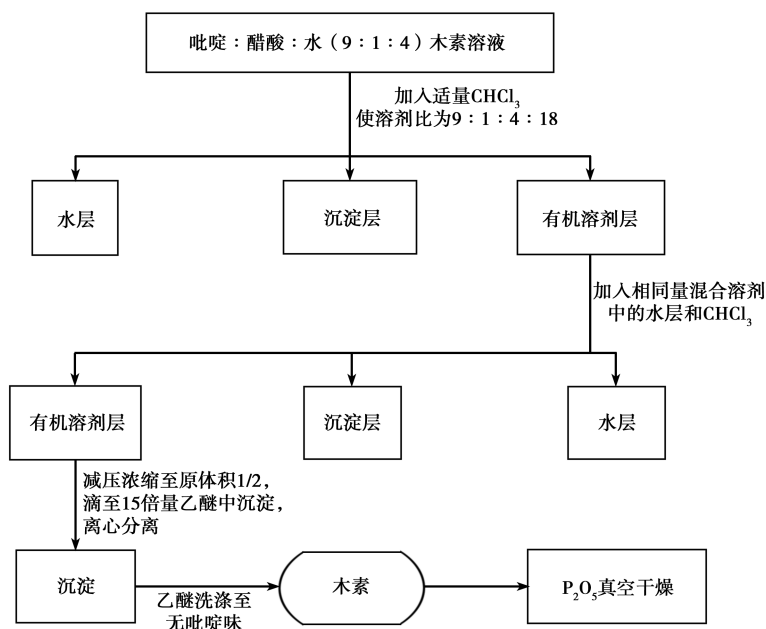


图 1 液-液纯化木质素流程

1.2.3.2 木质素甲氧基的测定^[23]

在反应瓶中加入 10ml 新蒸恒沸氢碘酸,2.5ml 苯酚,25mg 红磷,在洗气瓶中加入 3ml 饱和 NaHCO_3 ,连接好装置,通 N_2 速度 60 个气泡/分,将甘油浴加热到 145℃,回流 1 小时。1 小时后,在吸收瓶中加入 30ml20% NaAc/HAc 溶液,滴入 12 滴溴。加入 10mg 木质素样品再一次温和回流 1h,撤去油浴,继续通 N_2 10 分钟。将吸收瓶中的混合物转移到含有 1.5g NaAc 的锥形瓶中,用 20ml 蒸馏水洗涤吸收瓶三次,洗涤液也倒入锥形瓶中,滴加甲酸至溴的颜色消失,加入 3ml10% H_2SO_4 和 1.5g KI 放置 5 分钟,以淀粉为指示剂,用 0.0025mol/l 硫代硫酸钠标准溶液标定。同时测定空白试验。

甲氧基含量(%) = $(V_s - V_0) \times N \times 0.00517/m$
式中: V_s —滴定试样时消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积,ml

V_0 —空白滴定时消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积,ml

N — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 当量浓度,

m —试样绝干质量,mg

0.00517 与 1 毫摩尔 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液相当的甲氧基量,g

1.2.3.3 酚羟基的测定

1.2.3.3.1 直接紫外光谱

准确称取 3.0mg 木质素,溶于 100ml 二氧六环/水(1:1,V:V)中,以空白二氧六环/水(1:1,V:V)溶液做参比得直接紫外光谱。

1.2.3.3.2 ΔE_i 差示紫外光谱测定酚羟基

A:碱性溶液:量取 20ml1.2.3.3.1 方法配置的溶液,加入 100ml 容量瓶中,加入 10ml1.0N 的 NaOH 溶液,用二氧六环/水(1:1,V:V)溶液稀释到刻度。

B:中性溶液:量取 20ml1.2.3.3.1 方法配置的溶液,加入 100ml 容量瓶中,加入 10ml H_2O ,用二氧六环/水(1:1,V:V)溶液稀释到刻度。

测量:以碱性溶液为测试液,以中性溶液为参比液。根据 300nm 和 370nm 处的吸收可计算酚羟基。

$$\text{酚羟基}(\%) = \Delta A_{\max} \times 17/B$$

$$\text{式中: } \Delta A_{\max} = \frac{\text{碱性溶液吸光值} - \text{中性溶液吸光值}}{\text{木素浓度} \times \text{比色管厚度}}$$

B —木质素模型物的摩尔吸光系数

在 300nm 处, $B = 4100l/(g \cdot \text{cm})$;

在 370nm 处, $B = 24000l/(g \cdot \text{cm})$

1.2.3.4 羰基的测定

采用还原示差光谱 (reduction difference spectrum)定量测定木质素中羰基的含量^[24]。具体步骤如下:称取 2mg 木质素试样,用二氧六环水溶液(4 : 1)配成 10ml 溶液,取出 2ml 置于小试管中,加入 1ml 含有 0.1mol/l(3.8mg/l) NaBH₄的 0.03mol/NaOH 溶液进行还原,另取出 2ml 试料液加入 0.03mol/lNaOH 溶液作为参比溶液,分别测定 50min、46h 还原时间下的还原外差示吸收。记录波长为 310nm、342nm、356 和 400nm 附近的示差吸收值(Δε),按下式计算。

$$9400W+10500X=\Delta\varepsilon_{310nm,50min}$$

$$2020W+19800X=\Delta\varepsilon_{342nm,50min}$$

$$Y=(\Delta\varepsilon_{356nm,46h}-\Delta\varepsilon_{356nm,50min})/24600$$

$$Z=\Delta\varepsilon_{400nm,46h}/32000$$

式中:W 和 X 分别代表非酚型木质素单元中 α 和 γ 共轭羰基的含量。

Y 和 Z 分别代表酚型木质素单元中 α 和 γ 共轭羰基的含量。

Δε=Δα * M,M 为单元分子量;Δα-木质素单位浓度吸收,L/(g * cm);

Δε-木质素摩尔浓度吸收,L/(mol * cm);M-木质素单元分子量

1.2.3.5 木质素紫外光谱的分析

准确称取 3.0mg 木质素,溶于 100ml 二氧六环/水(1 : 1,V : V)中,以空白二氧六环/水(1 : 1,V : V)溶液做参比得直接紫外光谱。

1.2.3.6 木质素的¹H-NMR 分析

乙酰化木质素溶于氘代丙酮的 3%CHCl₃ 溶液中,用 AVANCE400(瑞士 Bruker 公司)仪器测定,核磁共振谱仪器工作频率:400MHz,1H 分辨率:0.33Hz,灵敏度:286。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

将麦草原料(L1)、H₂O₂ 漂白浆(L2)与 P/B 漂白浆(L3)木质素进行元素分析,并且按照 1.2.3.2 描述的方法测定甲氧基的含量,测定结果列于表 1。根据木质素样品的元素组成及甲氧基含量可以计算出木质素结构单元式及单元分子量,其结果列于表 2。

表 1 木质素样品的元素组成及甲氧基含量

编号	试样	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	OCH ₃ (%)
L1	原料木质素	57.55	6.09	0.39	36.57	16.03
L2	H ₂ O ₂ 漂后浆木质素	56.80	6.08	0.35	38.02	18.23
L3	H ₂ O ₂ /NaBH ₄ 还原纸浆木质素	55.42	6.31	0.27	38.00	18.84

表 2 木质素样品的 C₉单元及单元分子量

编号	C ₉ 单元式	OCH ₃ /C ₉	单元分子量
L1	C ₉ H _{9.54} O _{3.72} (OCH ₃) _{1.09}	1.09	210
L2	C ₉ H _{9.48} O _{3.91} (OCH ₃) _{1.21}	1.21	217
L3	C ₉ H _{10.04} O _{3.96} (OCH ₃) _{1.38}	1.38	224

研究表明,L1、L2、L3 木质素的单元式分别为 C₉H_{9.54}O_{3.72}(OCH₃)_{1.09}、C₉H_{9.48}O_{3.91}(OCH₃)_{1.21}、C₉H_{10.04}O_{3.96}(OCH₃)_{1.38}。甲氧基的含量(OCH₃/C₉)分别为 1.09、1.21、1.38,说明麦草化机浆经过碱性 H₂O₂ 漂白,以及后续 NaBH₄还原处理使得木质素中甲氧基含量逐渐增加。这是由于碱性 H₂O₂ 漂白以后,木质素结构单元中的对羟基苯基结构单元和愈创

木基结构单元遭到破坏,使得紫丁香基结构单元相对数量上升的结果所致。

2.2 木质素功能基的测定

2.2.1 木质素酚羟基的测定

木质素中的酚羟基含量可直接反映木质素的醚化、缩合的程度,同时也是衡量分子大小的指标。木质素酚羟基的测定方法有多种,如:紫外差示光谱法,核磁共振氢谱法等。三种木质素样品的使用不同方法测定的酚羟基含量结果列于表 3。

从表 3 中紫外差示光谱法测定的酚羟基含量结果可以看出,L1、L2、L3 的酚羟基含量/C₉分别为 0.25、0.30、0.26,L1、L2、L3 的酚羟基含量为 L2>L1>

L3。麦草三种木质素由离子化差示法测得的酚羟基与¹H-NMR 推算结果略有差异,但是酚羟基总的变化趋势是相同的,一般来讲,由乙酰化法测得的总羟基,再由¹H-NMR 推算酚羟基比较准确。研究结果表明,H₂O₂ 漂白并不能有效地减少麦草化机浆木质素中酚羟基的助色基团。

研究结果表明,L1 木质素中每 100 个 C₉单元中约有 72 个酚羟基是醚化的,L2 则每 100 个 C₉单元中约有 71 个单元是醚化的,L3 则每 100 个 C₉单元中约有 77 个单元是醚化的。

表 3 木质素样品酚羟基含量

试样	酚羟基/C ₉			总羟基
	ΔEi	¹ H-NMR	百分含量(%)	乙酰化/C ₉
L1	0.25	0.27	2.17	0.97
L2	0.30	0.28	2.57	1.16
L3	0.26	0.22	2.06	1.05

2.2.2 木质素羰基含量

共轭羰基是木质素结构中的活性发色基团,是木质素产生颜色的原因之一,共轭羰基以酮基或者醛基形式存在于木质素的侧链上的 α、γ 位置上。由于木质素有酚型和非酚型的区别,木质素中的羰基也有 α、β、γ 三个位置,木质素经过 NaBH₄ 还原后,其中的羰基被还原,吸收值下降,因此在做紫外还原差示光谱时,将 NaBH₄ 还原后的样品置于参比侧,而未经过还原的样品置于测试侧,这样不同位置的羰基被还原时的速度不同,其吸收峰波长也不同,根据这些区别可用于定量测定木质素中各种羰基的含量。麦草三种木质素样品采用紫外还原差示光谱法测定木质素中的羰基含量,其结果列于表 4。

表 4 木质素样品共轭羰基含量(单位:个/C₉)

试样	酚型 α	酚型 γ	醚化 α	醚化 γ	总羰基
L1	0.0302	0.0154	0.0410	0.0197	0.1063
L2	0.0218	0.0100	0.0266	0.0198	0.0782
L3	0.0111	0.0086	0.0021	0.0017	0.0235

由表 4 中的结果可以看出,麦草高得率浆经过 H₂O₂ 漂白后,原料木质素(L1)中总的羰基含量由 0.1063 个/C₉ 减少到 0.0782 个/C₉(L2),下降了

26.43%个百分点,其中尤其以 α 共轭羰基(酚型、醚化)减少最多,酚型 α 羰基含量由 0.0302 个/C₉(L1)减少到 0.0218 个/C₉(L2),醚化 α 羰基数量由 0.0410 个/C₉(L1)减少到 0.0266 个/C₉(L2),而 γ 羰基含量没有明显变化。

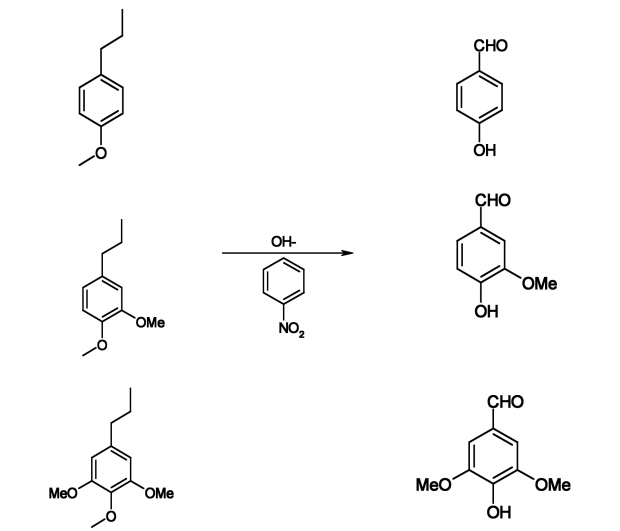
麦草高得率浆经过碱性 H₂O₂ 漂白,后续使用 NaBH₄ 还原处理以后,木质素中总的羰基含量由 0.0782 个/C₉(L2)减少到 0.0235 个/C₉(L3),羰基数量减少了 69.95%,其中,α 共轭羰基(酚型、醚化型)减少相对较多,例如,醚化的 α 羰基含量由 0.0266 个/C₉(L2)减少到 0.0021 个/C₉(L3),γ 羰基含量也略有减少,说明麦草高得率浆经过碱性 H₂O₂ 漂白,后续配合 NaBH₄ 还原处理能够破坏较多的 α 共轭羰基(酚型、醚化)和少量的 γ 共轭羰基结构,而单独使用碱性 H₂O₂ 漂白麦草化机浆并不能有效地破坏共轭羰基结构。

研究结果表明:麦草高得率浆经过碱性 H₂O₂ 漂白,后续配合 NaBH₄ 还原能够有效地破坏麦草高得率浆中木质素共轭羰基结构(尤其是 α 位置的共轭羰基)。这与木质素紫外谱图分析的 NaBH₄ 处理有效地破坏了麦草木质素中的双键和羰基共轭结构结果是一致的。

2.2.3 木质素硝基苯氧化

碱性硝基苯氧化是木质素结构研究经典的方法之一。其结果反映了木质素中非缩合单元的比例,通过其产物对羟苯甲醛、香草醛和紫丁香醛的比例可以确定麦草木质素的特征,图 2 为碱性硝基苯氧化木质素的机理,表 5 列出了麦草原料,麦草高得率浆 P 漂白,P/B/处理之后木质素硝基苯氧化产物的结果。

从表 5 中硝基苯氧化结果可以看出,麦草原料木质素(L1)、麦草高得率浆 H₂O₂ 漂白纸浆木质素(L2),以及 P/B 漂白后木质素(L3)硝基苯氧化产物中检测均到香草醛(V)、紫丁香醛(S)和对羟苯甲醛(H),其中,香草醛约占 40%~48%,紫丁香醛约占 41%~53.10%,对羟苯甲醛约占 6%~9%,说明麦草原料以及漂白后木质素属 G-S-H 型木质素。



从表 5 的结果中可以看出,麦草高得率浆 H_2O_2 漂白以及后续 NaBH_4 还原处理,木质素结构单元中的愈创木基结构单元含量下降,紫丁香基结构单元的含量增加,这就解释了纸浆经过 H_2O_2 漂白后,木质素中甲氧基含量增加的现象。

表 5 麦草木质素中的结构单元百分比

样品	香草醛 V	紫丁香醛 S	对羟苯甲醛 H	醛类化合物/ 木质素总量(%)
L1	48.77	41.33	9.89	32.13
L2	42.68	48.13	9.18	31.12
L3	40.15	53.10	6.75	30.83

2.3 麦草高得率浆木质素 UV 光谱分析

图 3 列出了三种木质素紫外光谱图,图 4 列出了 L2、L3 木质素与 L1 木质素在 300nm~400nm 处的差示光谱图。

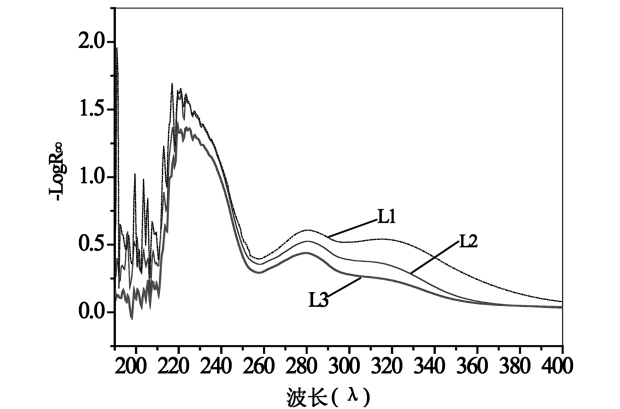


图 3 木质素紫外光谱图

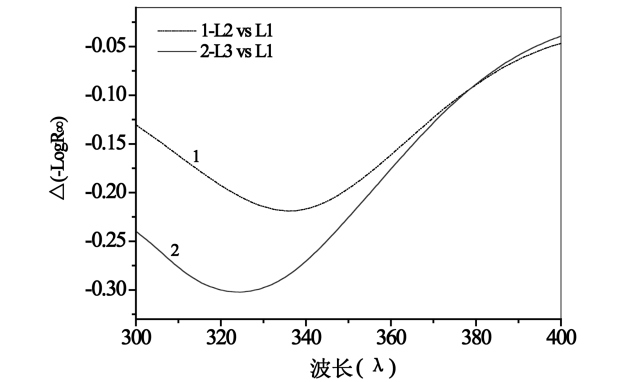


图 4 木质素紫外差示光谱图

三种麦草木质素的紫外吸收图(图 3)中可以看出,木质素在 280nm 附近有吸收峰,此处的吸收峰是苯环的特征吸收峰,在 300~340nm 范围内有吸收,这一波长区域是引起浆料发色的双键和羰基共轭结构的主要特征吸收波段。

由图 4 可以看出,在 300~340nm 处,L3 的吸收强度与 L1 的吸收强度的差值大于 L2 的吸收强度与 L1 的吸收强度的差值,经过 NaBH_4 处理,浆料中的发色基团进一步减少。这说明 NaBH_4 可以还原 H_2O_2 无法氧化的结构,破坏了更多的共轭结构,提高了纸浆白度以及白度稳定性。

3 结论

木质素碱性硝基苯氧化产物的研究结果表明,麦草原料木质素(L1)、麦草高得率浆 H_2O_2 漂白后木质素(L2),以及纸浆 P/B 漂白后木质素(L3)硝基苯氧化产物中检测均到香草醛约占 40%~48%,紫丁香醛约占 41%~53.10%,对羟苯甲醛约占 6%~9%,说明麦草原料以及化机浆漂白后的木质素属 G-S-H 型木质素。

由元素分析结果和化学法测定的甲氧基含量而推算出的麦草原料木质素、碱性 H_2O_2 漂白浆木质素和 P/B 漂白浆木质素结构单元式分别为 $\text{C}_9\text{H}_{9.54}\text{O}_{3.72}(\text{OCH}_3)_{1.09}$, $\text{C}_9\text{H}_{9.48}\text{O}_{3.91}(\text{OCH}_3)_{1.21}$, $\text{C}_9\text{H}_{10.04}\text{O}_{3.96}(\text{OCH}_3)_{1.38}$ 。

由离子化差示法测得的酚羟基含量结果表明:麦草高得率浆纸浆经过碱性 H_2O_2 漂白,木质素中酚羟基含量(0.29 个/ C_9)略高于原料中的酚羟基含

量(0.28 个/C₉),说明 H₂O₂ 漂白不能有效地减少木质素中酚羟基这类助色基团的数量。

麦草高得率浆纸浆中的木质素经过碱性 H₂O₂ 漂白后,总的共轭羰基数量有一定程度的下降,由 0.1063 个/C₉减少到 0.0782 个/C₉,下降了 26.43 个百分点,后续 NaBH₄还原处理后,木质素中总的共轭羰基数量下降了 69.95 个百分点,可见,麦草高得率浆使用碱性 H₂O₂ 漂白难以有效地破坏木质素中共轭羰基,后续配合使用 NaBH₄还原处理纸浆,木质素中共轭羰基数量明显下降,

木质素紫外光谱的分析结果表明:麦草高得率浆纸浆经过碱性 H₂O₂ 漂白以及后续 NaBH₄还原处理后,纸浆木质素中共轭羰基数量下降。

参 考 文 献

- [1] 林耀瑞,钟香驹. 木素及其应用. 中国造纸, 1990, 9 (2):45.
- [2] D. Fengel, G. Wegener. Wood Chemistry Ultrature [J], Reactions, 1982, 132.
- [3] 中野準三,樋口隆昌,等. 木材化学[M] 鲍禾,李忠正译. 北京:轻工业出版社,1988, 169.
- [4] E. Adler. Lignin chemistry - Past, present and future[J]. Wood Sci Technol, 1977, (11):170.
- [5] H. Nimz. Das Lignin der Buche - Entwurfeines Konstitutionsschemas[J]. Angew Chem. 1974, 86:336.
- [6] 邵彪生, 潘小琪. 禾草木素的化学特性. 中国造纸, 1989, 8(1): 10-15.
- [7] O. Goldschmid. Determination of phenolic hydroxyl content of lignin preparations by ultraviolet spectrophotometry [J]. Anal. Chem. 1954, 26:1421.
- [8] B. L. Lenz. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to characterization of lignin [J] Tappi. 1968, 51:511.
- [9] A. Bjorkman, et al. Studies on finely divided wood. Part3. Extraction of lignin-carbohydrate complexes with neutral solvents [J]. Svensk Papperstidning - Nordisk Cellulosa, 1957, 60(7):285.
- [10] Butler, et al. Precipitation of Sulfides form Homogeneous Solutions by Thioacetamide Anal. Chem 1956, 28:1468.
- [11] E. Adler, et al. The Present State of the Problem of Lignin - Carbohydrate Bonds [J]. Svensk Papperstidn 1958, 61:641.
- [12] P. Mansson. Gel permeation chromatographic study of the molecular weight distribution of tannins in the wood, bark and leaves of Eucalyptus spp. Holzforschung. 1983, 37:143.
- [13] O. Faix, et al. The influence of particle size and concentration in transmission and diffuse reflectance spectroscopy of wood. [J] Holzforschung, 1992, 46:221-226.
- [14] 中野准三 著. 木质素的化学基础和应用[M] 高洁等译. 北京:中国轻工业出版社, 1990, 46-53.
- [15] T. Higuchi, et al. Method of increasing oral absorption of. beta. - lactam antibiotics Japan [J] Wood Rrs, 1972, 18:183.
- [16] M. Erichson, et al. Analysis Using Gas-Chromatography of Lignin Oxidation-Products .8. Structure of Spruce Lignin. Acta[J], Chem. Scand. 1973, 27:1673.
- [17] I. A. Pearl, et al. Cellulose Column Chromatographic Separation of lignin Oxidation Products [J]. Tappi, 1956, 39:171.
- [18] Sun, R. C., Tomkinson J., Sun S. F., et al. Fractional isolation and physico-soluble lignins from fast-growing poplar wood [J]. Polymer, 2000, 41:8409.
- [19] Evtuguin, D. V., Neto., C. P., Silva, et al. Comprehensive study on the chemical structure of dioxane lignin from plantation eucalyptus globulus Wood [J]. J. Agric. Food Chem., 2001, 49:4252.
- [20] Knut Lundquist, Brita Ohlsson, Rune Simonson. Isolation of lignin by means of liquid-liquid extraction [J]. Svensk Papperstidning, 1977, (5):143.
- [21] Stephen Y. Lin, Carlton W. Dence. Methods in Lignin Chemistry [M]. New York: 1992, 243.
- [22] Stephen Y. Lin, Carlton W. Dence. Methods in Lignin Chemistry [M]. New York: 1992, 301-303.
- [23] M. Mona, Bylund, et al. Svensk Papperstidn [J] 1977, 73:521.
- [24] Erich Adler et al. Zur Kenntnis der Carbonylgruppen in Lignin [J] I Acta Chem. Scand, 1959, 13(1):75-96.

聚酰亚胺纤维增强体制备及其对热塑性树脂基复合材料力学性能影响

陈乐^{1,2} 龙柱^{*1,2} 桑明珠^{1,2} 王士华³ 胡爱林^{3,4} 李志强^{3,4} 郭帅^{3,4}

(1.江南大学纺织服装学院造纸研究室,江苏无锡,214122;

2.江南大学生态纺织教育部重点实验室,江苏无锡,214122;

3.连云港市工业投资集团有限公司,江苏连云港,222002;

4.连云港纤维新材料研究院有限公司,江苏连云港,222002)

摘 要 利用湿法造纸成形技术抄取得到聚酰亚胺纤维纸,分别以等质量的聚酰亚胺纤维、聚酰亚胺纤维纸为增强体,采用手糊成型、热压法制备热塑性聚酰亚胺树脂集复合材料。聚酰亚胺纤维纸增强体改变了纤维的存在形式,解决了复合材料中纤维束多、纤维孔径分布不均、有效长度低、材料力学性能不佳等问题,纸增强复合材料拉伸性能提高 130%,弯曲性能提高 108%,层间剪切性能提高 34.5%。聚酰亚胺纤维纸增强体自身因素影响复合材料力学性能,从纤维长度、打浆状况、纸页定量角度分析了复合材料力学性能改善的原因。

关键词 复合材料;聚酰亚胺纤维;聚酰亚胺纤维纸;湿法造纸;力学性能

近年来,高性能树脂基复合材料中增强体纤维形式由不连续纤维(短纤维、晶须)不断向连续纤维(单向纤维、二维织物、三维织物)发展^[1-2];短纤维增强树脂基复合材料存在纤维平均长度、纤维分布均匀性难以控制及纤维含量较低的问题,导致复合材料中纤维不能有效发挥承载的作用。例如,用注射成型工艺制备碳纤维增强树脂基复合材料时,碳纤维的分布状态受成型工艺的影响对复合材料力学性能会产生极大影响^[3];用模压成型工艺制备纤维含量不同的树脂基复合材料时,纤维含量过大会使复合材料内部产生大量空隙^[4,5]。连续纤维增强树脂基复合材料可以承受更大的载荷,通常具有更好的机械性能,但其制造成本较高,规模化应用受限。所以以现有的短纤维为原料,寻找一种将短纤维加工成织物或类织物的方法是提高短纤维增强树脂基复合材料性能的关键。

近年来发展迅速的非织造布产业,为高性能纤维应用开辟了途径。与传统机织或针织生产方式相比,非织造技术具备工艺流程短,装备智能化,劳动生产率高;生产速度快,产量高;产品可应用领域广

的优点。非织造的成网技术可分为干法成网、湿法成网和聚合物挤压成网。相比于干法成网和聚合物挤压成网,湿法成网是由水槽悬浮的纤维沉集而制成的纤维网,它起源于传统的湿法造纸成形技术。在造纸行业,“湿法非织造布”称为“功能纸”、“特种纸”或“长纤维纸”,所以湿法成网又称为造纸法^[6],湿法造纸成网匀度好,纤维结构合理,水流状态下形成纤网,纤维在纤网中成三维分布,纤维的杂乱效果好。纤网各向同性显著,而且成网均匀度均优于干法和纺丝成网法,湿法造纸产品结构蓬松,疏松的结构有利于改善材料内部各成分的相互作用,所以湿法成网技术是制备疏松多孔材料的绿色方法^[7]。

目前对聚酰亚胺树脂、薄膜、纤维的研究一直是国内外学者关注的热点^[8-10],聚亚胺纤维具有优异

作者简介:陈乐,男,硕士研究生,主要从事高性能纸基复合材料的研究。E-mail: 1042370641@qq.com

通讯作者:龙柱,男,教授,博士生导师,钱江特聘专家,主要研究方向为功能纤维材料、造纸助剂和生物质综合利用。

基金项目:连云港“555 工程”计划(2015-13)。

的耐高低温、高强高模、高电绝缘、耐腐蚀等性能,主要应用于高温除尘过滤、防护面料、工业阻燃隔热材料、功能性复合材料等领域^[11]。本文以聚酰亚胺短切纤维为原料,借助湿法造纸成形技术抄取得到聚酰亚胺纤维纸增强体,利用手糊成型、热压法制备了纤维、纤维纸增强聚酰亚胺树脂基复合材料,从纤维分布、孔径分布等角度研究了纤维、纤维纸增强体形式对复合材料力学性能的影响,在此基础上又深入探讨了纤维纸抄造工艺对材料力学性能的影响及其力学性能改善原理,为湿法造纸成形技术在短纤维及短纤维增强树脂基复合材料方面的实际应用提供一定的理论依据。

1 实验方法

1.1 实验原料与试剂

干法纺甲纶聚酰亚胺短切纤维(2D, 3mm, 6mm),江苏奥神新材股份有限公司提供;聚氧化乙烯(PEO,数均分子量 300 万),日本助友精化提供;阳离子聚丙烯酰胺(CPAM,数均分子量 700 万),天禾化学品苏州有限公司提供;羧基丁苯胶乳(固含量 50%),天禾化学品苏州有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAC,AR),购于国药集团化学试剂有限公司;聚酰亚胺树脂(固含量 20%,2490CPS,25℃),购于慧智科技(中国)有限公司。

1.2 实验过程

使用 PL4-3 型调频打浆机(咸阳泰思特试验设备有限公司)对 3mm 纤维进行打浆,打浆工艺:浆浓 2%,频率 20Hz,打浆时间 30min,坩重 3.5kgf。打浆后的纤维 105℃烘箱中烘至绝干,备用。称取已知量的纤维于 ZQS4 型纤维解离器(陕西科技大学机械厂)中疏解 30000 转,后用 ZQJ1-B-II 型纸样抄取器(陕西科技大学机械厂,纸页规格 $\Phi 200\text{mm}$)抄片,PEO 用量 0.06%(相对于绝干纤维质量),CPAM 用量 0.6%(质量浓度 0.942‰),丁苯胶乳用量 8%(质量浓度 1.256‰),助剂均采取浆内添加,抄取不同定量的手抄片。配制聚酰亚胺树脂与 DMAC 质量比为 1:6 的低粘度树脂溶液,根据实验方案,在直

径 20cm 的特制模具中,采用树脂基复合材料生产中最早使用和应用最普遍的成型方法即手糊成型法制备纤维、纤维纸增强树脂基复合材料,复合材料中纤维质量分数均为 40%,其中纤维增强树脂基复合材料中同样添加等质量的 PEO、CPAM、丁苯胶乳,复合材料在 80℃烘箱中初步固化 8h,然后使用 4128 型热压机(美国 CARVER 公司)在 240℃,9.5MPa 条件下,热压 5min 成型。

按照 ASTM D3039 制备哑铃型拉伸样条,样条尺寸 180mm×10mm×2mm,夹距间距离 110mm,中间平段宽度 10mm,端头宽度 20mm;按照 ASTM D7264 制备矩形弯曲样条,样条尺寸 80mm×25mm×2mm;按照 ASTM D2344 制备层间剪切样条,样条尺寸 20mm×6mm×2mm。

1.3 测试与表征

在 3.14g 纤维增强的聚酰亚胺树脂基复合材料上裁取 6 个 3cm×3cm 样点,样点中的树脂用 DMAC 溶解去除,使用 YG002C 型纤维检测系统(宁波纺织仪器厂),配备 WV-CP500L/CH 型松下彩色闭路监控摄像机(物镜:4/0.1 160/0.17),测试 3.14g 纤维、100g/m²纤维纸中纤维分布情况,纤维纸同样取 9 个 3cm×3cm 样点。使用 CFP-1100A 型多孔材料孔径分析仪(美国 PMI 公司)测试样点中纤维孔径分布情况。使用 SU1510 扫描电镜(日本 HITACHI 公司)观察纤维表面微观形貌,操作电压 5kV。使用 3385H 型电子万能材料试验机(美国 INSTRON 公司),按照 ASTM D3039 测试复合材料拉伸性能,试样加载速度 2mm/min;按照 ASTM D7264 简支梁三点弯曲法测试复合材料弯曲性能,试样跨厚比 32:1,加载速度 1mm/min;按照 ASTM D2344 三点短梁弯曲剪切法测试复合材料层间剪切性能,试样跨厚比 4:1,加载速度 1mm/min,每组试样测试 3 个。使用 DC-HJY04A 电脑测控厚度紧度仪(四川长江造纸仪器有限责任公司)测量纸样厚度和紧度。使用 DC-KZ300C 型电脑测控抗张试验机(四川长江造纸仪器有限责任公司)测量纸样抗张指数、裂断长及伸长率。

2 结果与讨论

2.2 纤维增强树脂基复合材料、纤维纸中纤维分布情况

从图 1 纤维增强复合材料 6 个 3cm×3cm 样点及图 3(a)可以看出当用纤维做增强体时,聚酰亚胺树脂基复合材料中纤维并没有分散好,依然成束,纤维与纤维之间的孔隙距离大小不一,纤维之间的孔径接近 80%分布在 90~100μm 之间,并且在各个孔径范围内都有分布,80~90μm、100~110μm、110~120μm 之间的孔径百分比都超过了 2%,纤维分布不均容易导致纤维彼此纠缠,相互搭接架桥,纤维有效长度减小,聚酰亚胺树脂不能进入纤维束之间,孔径较大有利于树脂流动,但孔径大的区域内并没有

纤维存在,在这个区域内纤维没有起到传递应力的作用,这样树脂基复合材料很容易产生应力分布不均的问题,材料力学性能不佳。当以纤维为原料,采用湿法造纸成形技术将纤维抄造成纸增强体时,从图 2 纤维纸增强复合材料 6 个 3cm×3cm 样点可以看出,纤维分布状态得到改善,纤维分布较为均匀,纤维之间并没有太大的孔径,图 3(b)表明纤维纸中纤维之间的孔径 92%的孔径分布在 60~70μm 之间,70~80μm 之间的孔径不超过 3%,与纤维直接做增强体相比较,纤维纸中的纤维孔径分布均匀,并且纤维之间的孔径从 90~100μm 降低到 60~70μm,较小的孔径可以使实现材料应力的良好传递,能够改善材料的力学性能,这正体现了湿法造纸成形技术的优点。

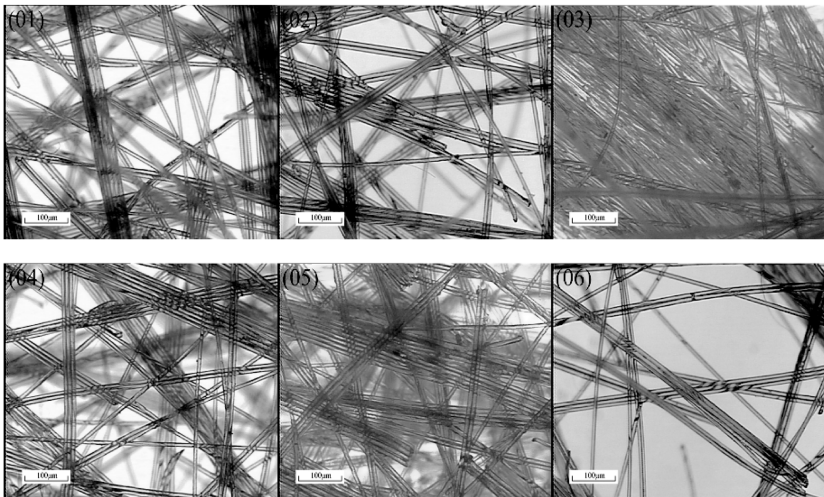


图 1 纤维增强树脂基复合材料中纤维分布情况

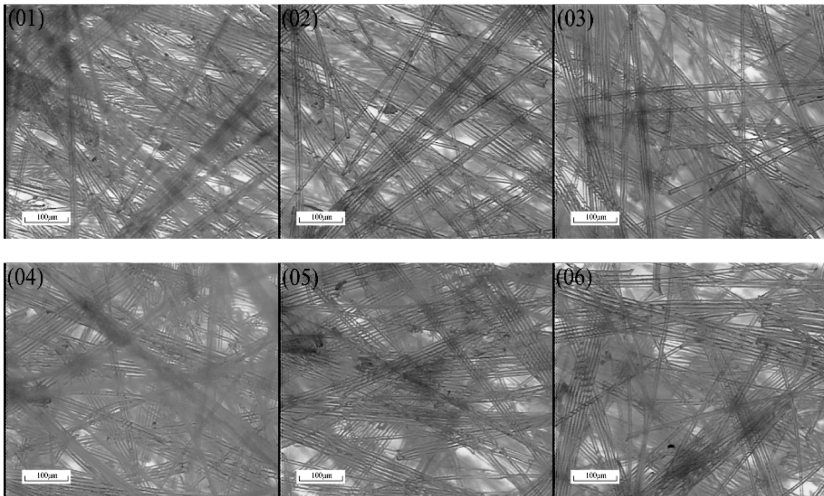


图 2 100g/m², Φ200mm 纤维纸中纤维分布情况

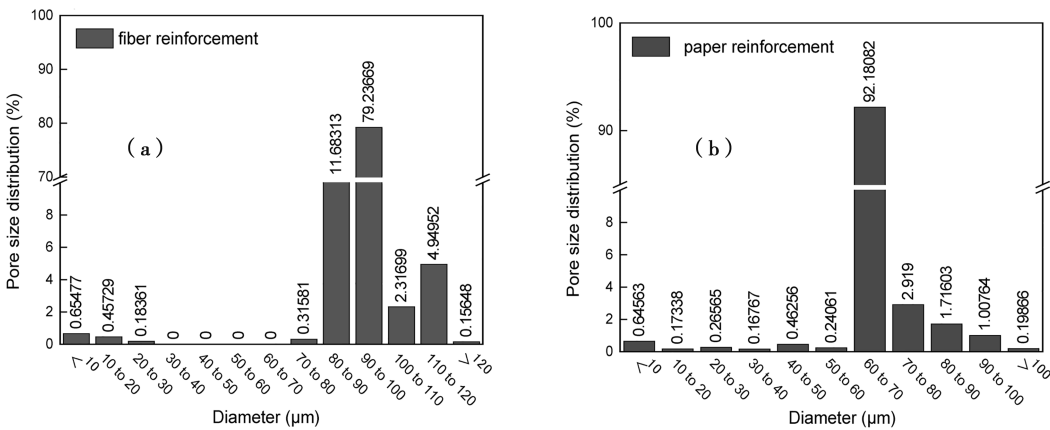


图 3 增强体中纤维孔径分布:(a) 纤维增强体;(b) 纤维纸增强体

2.3 热压前后纤维增强树脂基复合材料、纤维纸增强树脂基复合材料微观形貌

从图 4 纤维增强复合材料热压前 SEM(a)(b) 可以看出,手糊成型在本研究中起到了初步成型的作用,手糊成型时复合材料的中树脂并没有在纤维之间完全流动、铺展,单个纤维表面也并没有树脂完全包覆,纤维与树脂之间界限明显,这是纤维表面能较低,与树脂之间的浸润性能差,纤维没有很好地浸润树脂的原因,这对材料剪切性能将产生不利影响,进而影响材料拉伸、弯曲等力学性能。采用热压成型的后续处理方式,使树脂熔融而在纤维之间充分

流动、铺展;SEM(c)(d)表明,经热压处理后纤维表面包覆了树脂,纤维与树脂之间的复合情况得到改善。

与图 4 纤维增强复合材料相比,图 5 纤维纸增强的树脂基复合材料热压前 SEM(e)(f)明显可看出,纤维纸中纤维呈三维层状结构,纤维彼此交错有序,但手糊成型之后的复合材料中同样存在纤维与树脂之间复合不佳的问题;SEM(g)(h)表明,热压之后的材料中纤维与树脂间的复合状况得到改善,纤维周围均有树脂分布,纤维与树脂形成了强有力的机械锚定。

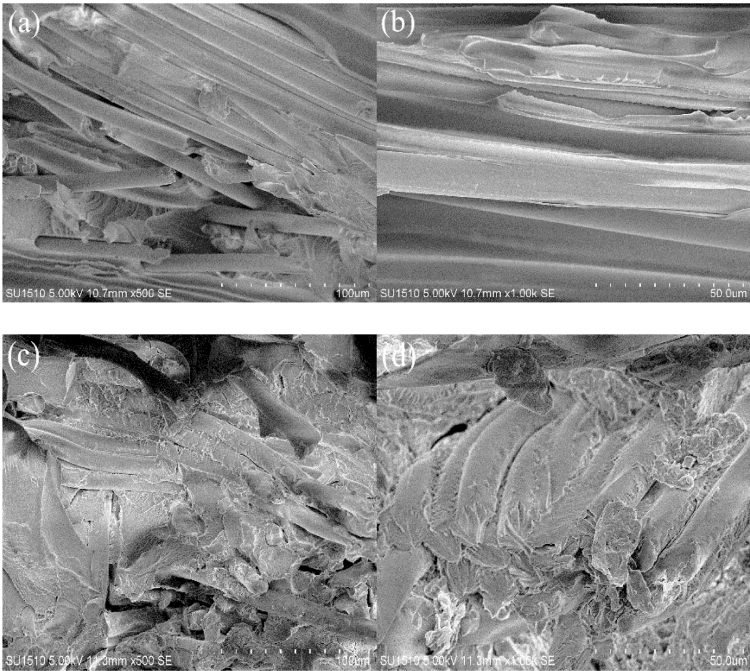


图 4 纤维增强树脂基复合材料 SEM:(a) 热压前×500;(b) 热压前×1K;(c) 热压后×500;(d) 热压后×1K

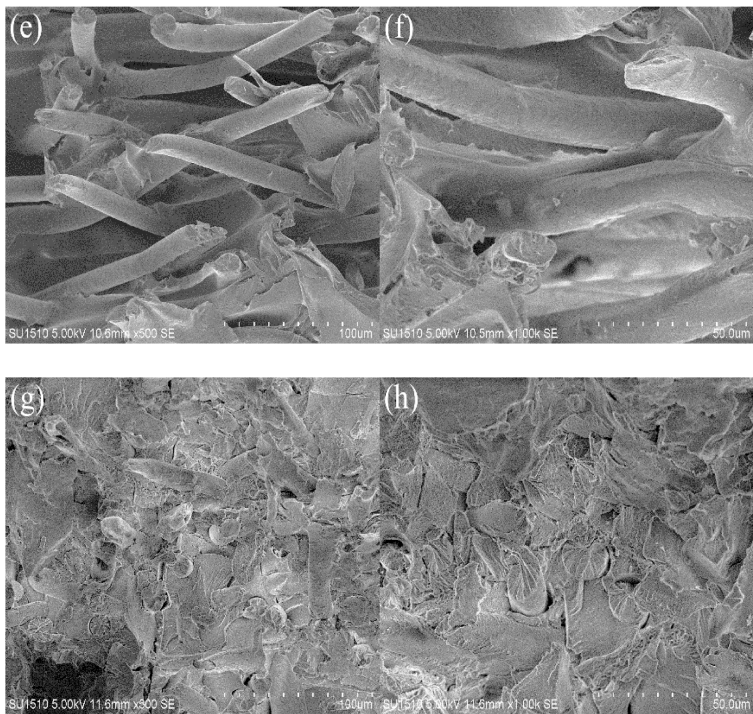


图 5 纤维纸增强树脂基复合材料 SEM: (e) 热压前×500; (f) 热压前×1K; (g) 热压后×500; (h) 热压后×1K

2.3 纤维增强与纤维纸增强对复合材料力学性能影响

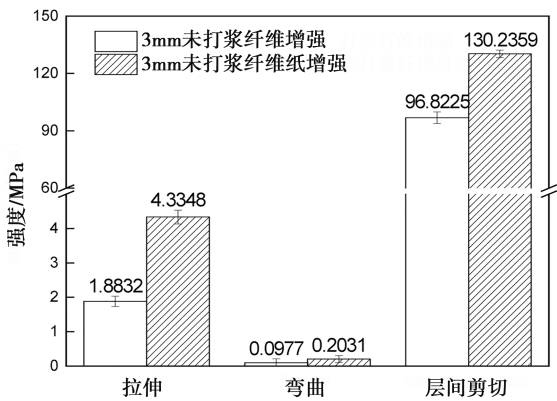


图 6 纤维增强树脂基复合材料与纤维纸增强树脂基复合材料力学性能测试结果

图 6 表示 3mm 未打浆纤维增强树脂基材料及 3mm 未打浆纤维纸增强树脂基复合材料的拉伸、弯曲、层间剪切性能测试情况。将纤维抄造成片状材,改变复合材料中纤维的增强形式,纤维纸具有连续纤维的性质,纤维之间的孔径小且分布均匀,热压处理又使得聚酰亚胺树脂充分在纤维网之间流动、铺展,纤维与树脂复合较好,结构稳定、密实,纤维纸的增强形式是复合材料力学性能提高的根本原因,其中拉伸性能提高 130%,聚酰亚胺基体树脂韧

性较好,复合材料在载荷下不呈破坏,弯曲性能提高 108%,纤维纸与树脂的界面性能较好起到了改善材料层间剪切性能的作用,层间剪切性能提高 34.5%,良好的剪切性能又是材料其他力学性能优异的保障^[12,13]。

2.4 纤维纸工艺条件复合材料力学性能的影响

前已述及,改变纤维的增强形式,将纤维抄造成纸增强体可以改善复合材料的力学性能,而纤维纸自身因素又能够对复合材料的性能产生影响,以 3mm、6mm 未打浆的聚酰亚胺纤维为原料,抄造 100g/m²的纸增强体,表 1 纤维纸物理指标表明,纤维长度增加,纤维纸抗张指数及断裂长增加,长纤维可以提供更大的单纤维强度、结合面积和更好的载荷分布,助剂在纤维间产生更多的键结合,纤维形成的网状结构强度增加,纤维交织越紧密,纤维纸抗张强度和断裂长增加,但 6mm 未打浆纤维纸紧度略微下降,是因为纸张紧度由细小纤维含量、助剂留着率等因素决定,3mm 纤维交织形成的网中孔径更小,助剂留着率高,纸张紧度大,6mm 纤维形成的孔径较大且长度过长时对纤维分散将带来不利影响,长纤维不易流动,滤水性差,絮聚现象多,纸张匀度差。综合来看,6mm 未打浆纤维纸具有较好的力学性

能,提高了复合材料拉伸性能,但其紧度、匀度的下降限制了复合材料弯曲、层间剪切性能的提高,与 3mm 未打浆纤维纸增强树脂基复合材料相比,其弯曲、层间剪切性能变化不大。

表 1 不同工艺制备的纤维纸物理指标

因素		平均厚度/mm	紧度/(g·cm ⁻³)	抗张指数/(Nm·g ⁻¹)	裂断长/km	伸长率/%
长度	3mm 未打浆,100/(g·m ²)	0.3098	0.323	8.0	0.82	1.2
	6mm 未打浆,100/(g·m ²)	0.3731	0.268	10.3	1.05	1.4
打浆	3mm 未打浆,100/(g·m ²)	0.3098	0.323	8.0	0.82	1.2
	3mm 打浆,100/(g·m ²)	0.2907	0.344	8.3	0.85	1.4
	3mm 打浆,50/(g·m ²)	0.2391	0.209	—	—	—
定量	3mm 打浆,75/(g·m ²)	0.3466	0.216	6.7	0.68	1.2
	3mm 打浆,100/(g·m ²)	0.2907	0.344	8.3	0.85	1.4
	3mm 打浆,125/(g·m ²)	0.5638	0.222	8.2	0.83	1.6

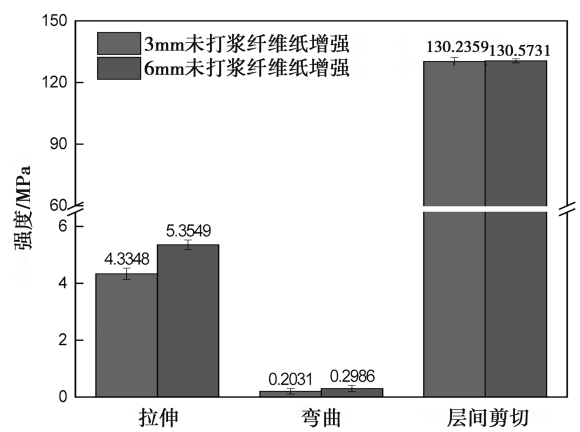


图 7 3mm、6mm 未打浆纤维纸增强树脂基复合材料力学性能测试结果

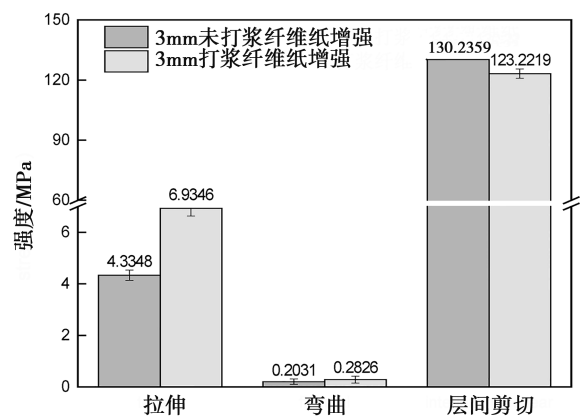


图 8 未打浆、打浆纤维纸增强树脂基复合材料力学性能测试结果

在造纸工业中,打浆与纸张的质量有着密切关系,但高性能化学纤维与常规植物纤维存在很大不同,打浆并不能使化学短纤分丝帚化,但可以借助机械力作用使纤维束疏解分开,纤维在水介质中分散

较好,纸页中纤维结构更加合理,成纸匀度好,这样的纸增强体可以更好地传递应力,使复合材料具有更好的力学性能,但纤维强度、伸长率也会受到损伤,对成纸强度也会产生不利影响,从图 8 可以看出,打浆后的纤维得到的纸增强体,拉伸性能明显提高,弯曲性能有小幅增加,层间剪切性能下降。

纸页定量是描述纸页结构基本特征的重要参数。从图 9 不同定量纤维纸增强树脂基复合材料力学性能测试结果可以看出,随着纸页定量增加,复合材料拉伸性能先上升在下降,在 100 g/m²时,拉伸性能达到最大,而弯曲、剪切性能都是随着定量的增加而越来越大,这是因为在纸页面积一定时,随着定量增加,纤维含量增加,低于 100 g/m²时,定量增加使纤维有效长度增加,纤维结合力增大,所以纸页及复合材料拉伸性能呈上升趋势,100 g/m²时纸页抗张指数、裂断长达到最大,复合材料拉伸性能达到最大,高于 100 g/m²时,纤维有效长度不再增加,纤维结合力增加受限,这个时候纤维在纸页中的排列更加无序,纤维堆叠在一起较多,改善了纤维束的弹性,使纤维富有柔曲性,纸页具有更好的耐折性,所以复合材料的弯曲性能一直增加。另一方面,纸页定量增加,孔隙率减少,纸页纤维间的孔径减小,纤维孔径分布更加均匀,熔融的树脂在热压条件下可以在纸页内部纤维间更好地流动,纤维与树脂复合较好,所以复合材料层间剪切性能一直增加,当定量为 125 g/m²时,复合材料层间剪切性能增加

31.40%。

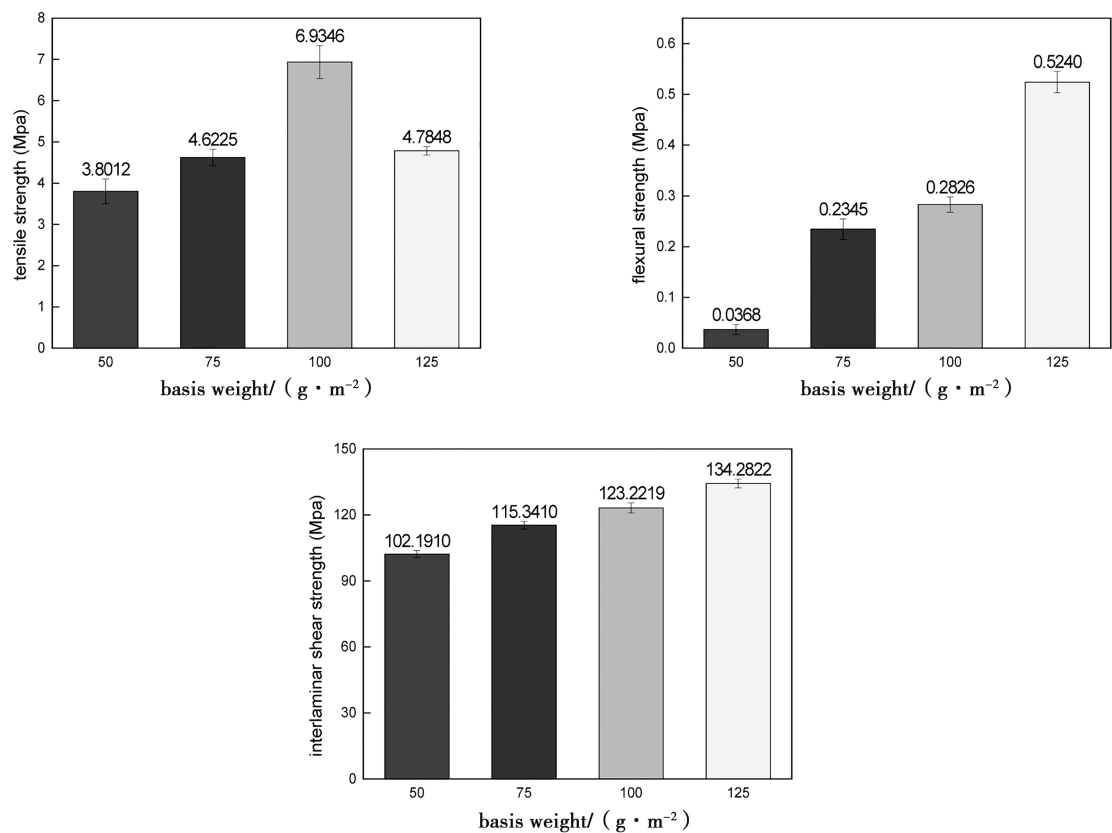


图 9 不同定量纤维纸增强树脂基复合材料力学性能测试结果:(a)拉伸性能;(b)弯曲性能;(c)层间剪切性能

3 结论

(1)利用湿法造纸成形技术抄造的维纸增强体有效改善了纤维直接增强树脂基复合材料中存在的纤维束多、孔径分布不匀、有效长度低等问题。与纤维直接增强相比,纤维纸中纤维束少,纤维孔径小并且分布均匀,纤维有效长度提高。

(2)利用湿法造纸成形技术抄造得到的纤维纸增强体改变了纤维增强体的存在形式,使之成为一种疏松多孔的结构材料,有利于基体树脂在热压条件下与之复合。与纤维增强复合材料相比,纸增强复合材料拉伸性能提高 130%,弯曲性能提高 108%,层间剪切性能提高 34.5%。

(3)纸增强体自身因素对复合材料的力学性能也会产生影响。6mm 未打浆纤维纸具有较好的拉伸性能,但弯曲、层间剪切性能与 3mm 未打浆纤维纸相差不大;打浆后的纤维纸增强复合材料,拉伸性能明显提高,弯曲性能有小幅增加,层间剪切性能

下降;纤维纸增强体定量增加,复合材料弯曲、层间剪切性能增加,拉伸性能先上升再下降,在 100 g/m²时,达到最大。

参考文献

[1] B. Jiang, S. He, Y. D. Huang, H. T. Pan. Investigation of the Kinetics of Curing Reaction for the Resin Matrix Polymer Composite Based on Near - Infrared Spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2015, 50 (8) : 627-640.

[2] KhalilAhmeda, Muhammad Nasirb, Nasreen Fatimab, Khalid M. Khanc. Structural mass irregularities and fiber volume influence on morphology and mechanical properties of unsaturated polyester resin in matrix composites[J]. Journal of Advanced Research, 2015, 6(6) : 833-838.

[3] Chi-Cherng Jeng, Ming Chen. Flexural failure mechanisms in injection - moulded carbonfiber/PEEK composites [J]. Composites Science and Technology, 2000, 60 (9) : 1863 -1872.

乙酰化前后木质素对甲酚与聚乳酸 复合成膜性质的比较

朱璐璐 刘汗青 钱爽 吴倩 任浩

(南京林业大学轻工与食品学院,江苏南京,210037)

摘 要 本文讨论乙酰化前后木质素对甲酚的结构变化以及其与聚乳酸(PLA)复合成膜的性质特点。重点研究了不同羟基含量的乙酰化木质素对甲酚的用量对其与 PLA 复合膜的拉伸强度及断裂伸长率的影响。木质素对甲酚经过乙酰化处理后,通过红外光谱和紫外光谱对比了吡啶-冰醋酸法和乙酸酐法两种方法的乙酰化效果。通过使用不同羟基含量的乙酰化木质素对甲酚与聚乳酸共混铺膜后,用拉力测试仪测量膜的力学性质。结果表明,两种方法在乙酰化后由于木质素酚的羟基和酰基含量不同,对膜的拉伸性能影响不同。当木质素酚的羟基含量从 12%降低至 5%时,复合膜的断裂伸长率在添加比例从 0 增加到 20%时均有所增高,但膜的拉伸强度在乙酰化木质素酚的羟基含量为 8%时,表现出比未添加情况下更高的性质。这说明,乙酰化木质素酚中的的羟基与酰基在与 PLA 复合时共同影响复合膜的力学性质。

关键词 木质素对甲酚;乙酰化;聚乳酸;复合膜

近年来,随着环境问题的不断暴露,人们开始重视环境的保护与治理。白色污染作为一个急需解决的问题,引起了各行各业的广泛重视。聚乳酸(PLA)是近几十年迅速发展起来的生物降解高分子材料。聚乳酸的合成是由富含淀粉、纤维素或多糖的物质,经过水解和发酵工艺过程处理后制得的,它的生物可降解性和相容性都很强^{[1][2]}。和其他生物可降解高分子如 PHB 等相比,其成本低且热熔加工性能好,是备受关注的环保友好型材料。然而,在对 PLA 的开发利用中发现其断裂伸长率非常小(< 10%),耐冲击强度、热形变温度以及防紫外线的能力都很低^[3],这些缺点使得 PLA 至今尚未大规模应用。为了拓宽 PLA 的应用领域,很多研究者采用共聚、共混等化学或物理的方法对其进行改性。目前,已有许多的生物高分子与 PLA 共混开发复合材料的实例,如 PLA/木质素复合物^[4]、PLA/纤维复合物^[5]等。在这些复合材料中,PLA 的上述缺点及脆性导致的复合材料的柔韧性问题仍未得到彻底的改善。

在我们的前期工作中,曾尝试用相分离法^[6]得到的分子结构相对规则化、容易溶于常用有机溶剂的木质素酚与 PLA 共混成膜^[7],试图提高复合膜的

力学性质,但事实表明,木质素酚的多羟基性并不能很好的与 PLA 复合,添加木质素酚后膜的拉伸强度和断裂伸长率均随着添加量的增加而下降。鉴于考虑到聚乳酸中酯基含量比较高,所以本研究试通过乙酰化木质素酚,减少木质素酚中的羟基含量同时提高酰基含量,从而试图通过提高木质素酚与聚乳酸之间的相容性,最终提高复合膜的力学性能。

1 实验

1.1 试剂

木质素对甲酚,以杨木为原料,根据文献^[8]中的方法自制;吡啶、冰醋酸、三氯甲烷、NaOH、乙酸酐,均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;聚乳酸粒料(PLA),购于太仓凯尔达塑胶原料有限公司,熔体流动速率 2.16kg/190℃。

第一作者:朱璐璐,女,本科在读,南京林业大学制浆造纸工艺专业。

通讯作者:任浩,女,博士,教授;研究领域:生物质能源与材料;E-mail: renhaomie@hotmail.co.jp

基金项目:南京林业大学杰出青年基金(NLJQ2015-05)

1.2 乙酰化处理

1.2.1 吡啶-冰醋酸处理

木质素样品(约100mg)放在5 mL容积的带盖小瓶中,加入1 mL吡啶,拧紧盖子用触摸式振荡器混合均匀,确定充分溶解后,加入1 mL冰醋酸溶液,充分混合均匀后放在避光处静置24 h。在冰水浴中放入50 mL容积的三角瓶,三角瓶中放入蒸馏水,搅拌条件下将带盖瓶中的吡啶冰醋酸混合溶液逐滴滴入用磁力搅拌器和转子旋转的冰水中,用离心机回收沉淀,洗涤3次。得到乙酰化木质素产物,充分干燥后微粉化备用。

1.2.2 乙酸酐处理^[9]

取在40℃真空干燥箱中干燥24 h后的木质素试样,在电子天平上称量其质量约100 mg放入带盖小玻璃瓶中,再加入0.7 g的乙酸酐;将小玻璃瓶放入90℃水浴锅中反应3 h。反应结束充分挥去乙酸酐溶液,经真空干燥后微粉化备用。

1.3 乙酰化后木质素对甲酚分子结构表征

1.3.1 红外光谱

采用KBr压片法,红外灯照射下,将3 mg乙酰化木质素对甲酚样品和100 mg无水溴化钾至于研钵中研磨完全,混合均匀,并在15 MPa的压力下进行压片。将样品放置于Nicolet 380傅里叶红外光谱仪内全波段扫描(4000~400 cm⁻¹),测出红外光谱图。

1.3.2 紫外光谱法

精确称取5~15 mg木质素试样,溶于10 mL二氧六环水溶液中(V水:V二氧六环,1:9)中,作为原液,分别取出2 mL原液移入50 mL容量瓶中,用0.2 mol/L氢氧化钠溶液稀释定容一个容量瓶,用pH=6的磷酸:磷酸氢钠缓冲溶液稀释定容另一个容量瓶,分别摇匀后,取出一定量的溶液移入比色皿中,空白溶液(pH=6的缓冲溶液)校零后,测定360 nm和300 nm处的光密度分别为D₁和D₂。^[10]

$$\varepsilon = D / (C \times L)$$

式中,C为乙酰化后木质素溶液浓度,g/L;D为吸光度;L为比色皿厚度,1 cm。

$$\text{酚羟基百分含量}[\text{OH}] = 0.425 \varepsilon_1 \pm 0.182 \varepsilon_2$$

1.4 乙酰化木质素对甲酚与聚乳酸共混铺膜

称取4.00 g PLA于250 mL的三口烧瓶中,加

入32 mL三氯甲烷,将其在90℃的水浴中搅拌直至完全溶解后,将0.20 g(相当于PLA质量的5%)乙酰化的木质素对甲酚溶于5 mL三氯甲烷溶液中,用玻璃棒搅拌至完全溶解后,加入三口烧瓶中,继续搅拌。待三口烧瓶中的溶液变得均一稳定后,迅速将溶液从水浴中取出并缓慢倒入聚四氟乙烯模具中(100 mm×130 mm×6 mm),整个模具放在通风厨中静置,待有机溶剂完全挥发制得复合膜。添加量分别为10%、15%、20%的乙酰化木质素对甲酚复合膜同样按照上述方法制备。

1.5 膜的力学性能的测试

参照标准方法ISO 527-3:1995(E),从每张膜上用切膜工具切下3片哑铃状膜片,取每个膜片中间块5个点,用千分尺测出并记录其厚度。取厚度最薄点数值,使用CMT4303型万能拉力试验机测定膜的拉伸强度,拉伸速度设置为20 mm/min。重复上述实验,分别测出两种乙酰化木质素对甲酚的膜(加入乙酰化木质素对甲酚含量为0%、5%、10%、15%、20%)的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 乙酰化木质素对甲酚的红外光谱分析

由1.2.1及1.2.2两种方法所得的乙酰化木质素酚以及未改性木质素酚分别按照1.3.1所述的方法,测得其红外吸收光谱。三个样品的红外谱图峰型非常相似(图1),由木质素的特征官能团产生的吸收峰都清晰可见,如:紫丁香基丙烷单元由来的峰在1325、1220、1130 cm⁻¹处,愈创木基丙烷单元由来的峰在1270、1040 cm⁻¹处。在3400 cm⁻¹处的代表羟基的峰并没有因为本实验所用的乙酰化条件而明显减小,这说明木质素酚中羟基被乙酰化试剂中的酰基取代的程度有限。而在1730 cm⁻¹附近归属酰基、羧基或酯键结构的吸收峰在乙酰化改性后有所增大,并且在乙酸酐改性中的样品中明显增大,同时,改性后1290 cm⁻¹处C-O-C的吸收峰的值也明显变大,这说明乙酰化过程中确实有酰基导入木质素对甲酚分子中。

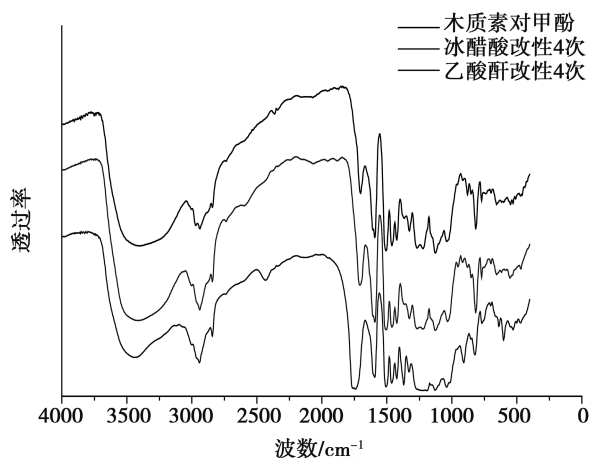


图 1 乙酰化前后木质素对甲酚的红外光谱图

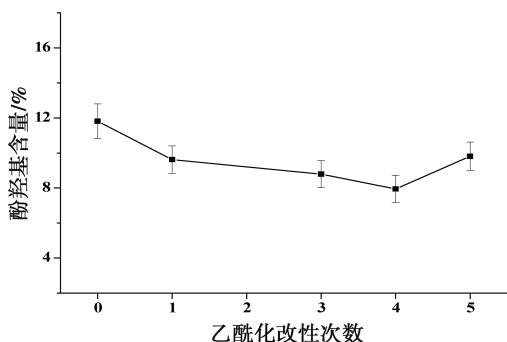


图 2 吡啶冰醋酸法乙酰化木质素酚的酚羟基含量

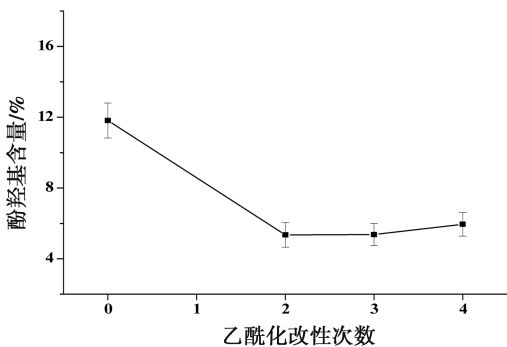


图 3 乙酸酐法乙酰化木质素酚的酚羟基含量

2.3 用紫外光谱分析法定量乙酰化木质素酚的羟基含量

按照 1.3.2 所示的方法测得由 1.2.1 所得到的乙酰化木质素对甲酚的酚羟基百分含量随着乙酰化处理次数的增加而降低(图 2),乙酰化改性 4 次后,酚羟基含量由改性前的 12%降低到 7.95%左右,说明近一半的酚羟基被乙酰化,仍有半数甚或以上的酚羟基存在。虽然乙酰化效果并不理想,但这个处理方法给我们提供了一个和改性前的木质素对甲酚相比酚羟基含量有所降低、酰基含量有所增加的样

品。同样,按照 1.3.2 所示的方法测得由 1.2.2 所得到的乙酰化木质素对甲酚的酚羟基百分含量随着乙酸酐处理次数的增加而降低,酚羟基含量由改性前的 12%降低到 5.35%左右,说明在这个条件下更多的酚羟基被乙酰化(图 3)。上述两种方法,虽然都没有达到理想的酚羟基趋近于零的预期结果,可能是由于处理过程中所用的原料及试剂中的水分没有做到绝干所导致的,但两种不同的乙酰化方法给我们后续铺膜提供了两种和原料木质素酚相比酚羟基及乙酰基含量不同的样品,可以为讨论官能团对膜力学性能的影响提供依据。

2.4 用万能拉力试验机测试复合膜力学性能

PLA 复合膜拉伸强度受乙酰化木质素对甲酚添加量的影响如图 4 所示,复合膜的拉伸强度随着冰醋酸乙酰化产物的添加呈现先下降后上升最后趋于平缓的趋势,而随乙酸酐改性产物的添加呈现下降趋势。但未改性木质素对甲酚相比,两种乙酰化样品对膜拉伸强度的破坏程度都有所降低,而且,对于羟基含量相对较高的乙酰化样品(吡啶-冰醋酸法处理),添加量超过 5%以后,随着添加量的增加膜的拉伸性能逐渐增大,还一定程度地超越 PLA 纯膜;对于羟基含量相对较低的乙酰化样品(乙酸酐法乙酰化),其拉伸强度在添加量 5%以内是基本不受影响的,超过 5%以后拉伸强度逐渐降低。这说明木质素中的羟基和酰基在其与 PLA 复合成膜时发挥不同的作用,酰基相对提高时,由于酰基可以与 PLA 中的酯基增加相容性,使得膜的拉伸强度比未改性前有所提高,但也不是酰基含量越高,拉伸强度越强,因为羟基可以与高分子流动相 PLA 中的羟基形成氢键,使得 PLA 分子链增长,从而增加膜的拉伸强度。

乙酰化木质素对甲酚对膜的断裂伸长率的影响如图 5 所示。两种方法得到的乙酰化产物的加入与未改性木质素对甲酚相比均对断裂伸长率有积极作用。其中,乙酸酐乙酰化的样品由于酰基含量高,其对复合膜拉伸强度的改善作用尤为明显。当乙酸酐乙酰化木质素酚的添加量为 5%时,其断裂伸长率能达到 PLA 纯膜的 2 倍,当乙酸酐乙酰化木质素的添加量由 5%增加到 20%的过程中,断裂伸长率虽有所下降,但普遍高于 PLA 纯膜。这说明乙酰化后酰基的导入在增加木质素酚与 PLA 之间相容性方

面效果显著,高分子之间界面相容性提高后,韧性增强,断裂伸长率显著提高。吡啶冰醋酸乙酰化的样品,相比乙酸酐乙酰化的样品来说有较高的羟基含量和较低的酰基含量,因此其复合膜在断裂伸长率的改善上稍弱,在添加量为 5% 时显示了比纯膜更好的断裂伸长率,随着添加量的增加逐渐下降,这说明复合膜断裂伸长率与高分子流动相和填料之间的相容性密切相关。

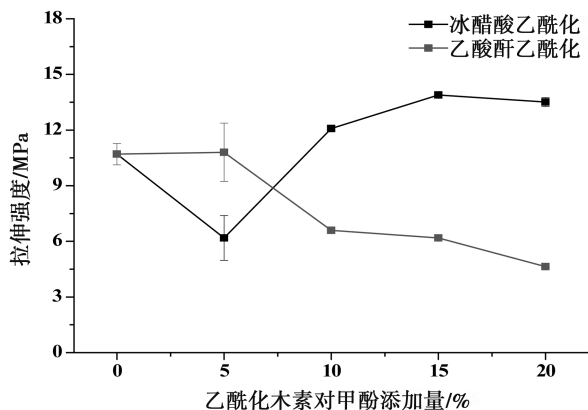


图 4 木质素对甲酚及其改性产物的添加对复合膜拉伸强度的影响

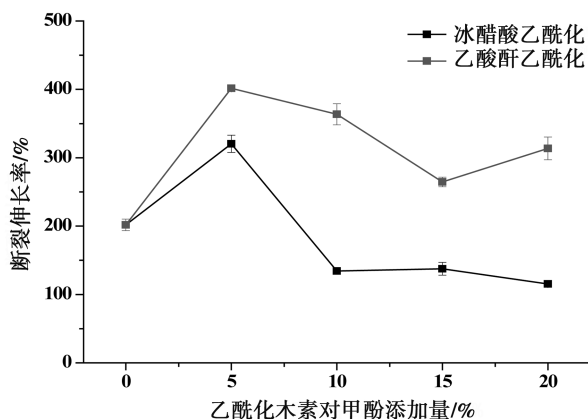


图 5 乙酰化木质素对甲酚的添加量对复合膜断裂伸长率的影响

3 结论

本文主要通过不同的乙酰化方法得到含有不同酰基和羟基含量的乙酰化木质素对甲酚产物,研究乙酰化改性前后的木质素对甲酚与 PLA 复合成膜时,由于分子中官能团数量的改变给膜的力学性能带来的影响。结论如下:

1) 乙酸酐乙酰化比吡啶冰醋酸乙酰化的效果好。乙酸酐乙酰化产物的酚羟基百分含量由初始的

12% 变化到 5.35%; 而冰醋酸乙酰化产物的酚羟基百分含量降低到 7.95%。红外光谱分析表明,改性前后木质素酚的分子骨架结构不变,一定程度上羟基减少,酰基增加。

2) 用不同羟基和酰基含量的乙酰化产物与 PLA 共混铺膜后发现,羟基和酰基对复合膜的力学性质分别有不同的贡献。一定程度上增加酰基减少羟基后,羟基由于与高分子流动相 PLA 之间的氢键作用,可以增加膜的拉伸强度;酰基的增加明显的增强了高分子流动相 PLA 与填充相木质素之间的相容性,对膜的断裂伸长率改善效果明显。

综上所述,通过乙酰化的方法适当调整木质素酚的酰基和羟基含量,在木质素的添加量 5~20% 范围内可以获得具有一定力学强度的复合膜。

参考文献

- [1] Drumright R E, Gruber P R, Henton D E. Polylactic acid technology [J]. Advanced Material, 2000, 12(23): 1841-1846.
- [2] Tsuji H, Yamamoto S, Okumura A, Homo - and hetero - stereocomplexes of substituted poly(lactide)s as promising biodegradable crystallization - accelerating agents of poly(L-lactide) [J]. Journal of Applide Polymer Science, 2011, 122: 321-333.
- [3] Bhardwaj R, Modification of brittle polylactide by novel hyperbranched polymer - based nanostructures [J]. Biomacromolecules, 2007, 8: 2476-2484.
- [4] Cordobil O, Egués I, Labidi J, et al. Physicochemical properties of PLA lignin blends [J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 108: 330-338.
- [5] Oksman K, Skrifvars M, Selin J F. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites [J]. Composites Science and Technology, 2003, 63: 1317-1324.
- [6] Funaoka M. A New Type of Phenolic Lignin-based Network Polymer with the Structure-variable Function Composed of 1,1-Diarylpropane Units [J]. Polymer International, 1998, 47: 277-290.
- [7] 钱爽, 戴歆, 李雪梅, 等. 杨木木质素酚与聚乳酸复合膜性能研究 [J]. 广州化工, 2015, 43(19): 33-37
- [8] Funaoka M. Sequential transformation and utilization of natural network polymer "LIGNIN" [J] Reactive & Functional Polymers 2013, 73: 396-404.
- [9] 钱勇. 木质素两亲聚合物的微结构及聚集体调控 [D]. 华南理工大学, 2014.

浆料纤维分析及对涂布白板纸物理性能的相关性研究

陈务平¹ 董晓斌²

(1. 南京林业大学,江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室,江苏南京,210037)

(2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室,广东广州,510640)

摘 要 通过对涂布白板纸面、衬、芯、底四层浆料的纤维性能特征进行对比分析,论述了芯层浆料在涂布白板纸抄纸过程中的重要性。同时将不同定量涂布白板纸分离后的芯层各项性能与涂布白板纸进行对比,发现芯层在松厚度、抗张强度、横向撕裂度、横向环压强度以及挺度性能上均与涂布白板纸的物理性能存在较强的相关性,线性相关系数 R 均达到 0.95 以上。芯层在抗张强度和横向撕裂度上对涂布白板纸的影响要高于松厚度、横向环压强度和挺度。

关键词 涂布白板纸;纤维分析;芯层;物理性能

随着近年来电商行业的高速发展,我国包装纸的用量和产量都大幅增加。涂布白板纸作为包装类纸的主要产品之一,其产量为 1340 万吨,占全国纸和纸板总产量的 12.5%,同时其消费量也占当年纸和纸板总消费量的 11.96%。在市场导向下近年来不少企业纷纷投资兴建涂布白板纸项目,市场竞争也随之加剧。因此降低单产原材料投入成本、提高产品质量和终端客户体验成为涂布白板纸生产企业市场争夺市场的重中之重。

通常情况下涂布白板纸由面、衬、芯、底四层组成,四层湿纸幅通过喷淋淀粉复合和面层涂布之后加工成定量在 200~450g/m²之间的复合纸板。复合纸板的性能受到各层浆料来源、纤维质量和配比、复合工艺等因素的影响,其中以各层浆料的纤维质量和配比尤为重要。通常情况下涂布白板纸各层浆料的纤维来源、比例以及各层纤维的功能如表 1 所示^[1]:

表 1 涂布白板纸常见的原料配比及各层主要功能

层别	原料来源	质量配比/%	定量范围/(g·m ⁻²)	主要功能
面层	NBKP/LBKP/白纸边/CMP/ONP	10~20	20~60	保持强度指标、白度以及平滑度
衬层	DIP(ONP+OMP)	10~20	20~60	增加白度、降低成本、提高油墨吸收性
芯层	MOW/OCC	50~80	100~250	保证松厚度、提高定量、降低成本
底层	DIP(ONP+OMP)/NBKP/LBKP/白纸边	10~20	20~60	提高白板纸的表面强度和挺度

为了提高涂布白板纸产品质量,企业通常关注其表面印刷性能、松厚度以及挺度、环压强度等各项强度指标;为了降低生产成本,企业往往通过调整各层纤维原料来源、配比以及在芯层加入填料(无机填料或木粉)等来实现。涂布白板纸的芯层作为四层中间定量占比最大的一层,对纸板的松厚度提升、定量设计以及成本优化都发挥着重要作用。因此,本文针对涂布白板纸各层浆料的纤维特征进行分析

对比,并重点研究其不同定量芯层的各项性能指标与涂布白板纸对应性能的相关性。

1 实验方法

1.1 取样及样品处理

浆料取样:面、衬、芯、底等四层浆料分别取自浙江某涂布白板纸生产企业的各层浆料上网前的成浆

池,测定浆料浓度后备用。

纸板取样:从浙江某涂布白板纸企业取纸样 A (250g/m²)、纸样 B(300g/m²)、纸样 C(350g/m²) 等 3 种不同定量的涂布白板纸原纸若干。取其中一部分至于水中浸泡 48h 以上,取出后用吸水纸吸干多余水分,然后用镊子按照面、衬、芯、底各层分离。分离过程应沿同一方向缓慢用力,以保证各层纤维尽可能完全分离而不相互粘连。然后将分离后的各层纸样烘干后与完整纸样一同放入恒温恒湿实验室 (23±1℃,50±2%)24h 以上备用。

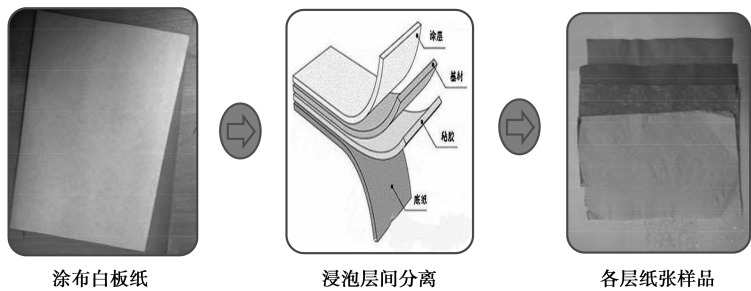


图 1 涂布白板纸的分层解离过程示意图

1.2 各层浆料纤维筛分

分别取绝干重为 20g 的已知浓度的面、衬、芯、底等四层浆料,以清水稀释至 10L 后使用纤维筛分仪筛分浆料,20 分钟后用滤网收集不同组分的纤维,并脱除多余游离水后烘干至恒重,计算各层浆料中 30 目以下、30~50 目、50~100 目、100~200 目、以及流失纤维的重量百分含量。

1.3 各层浆料打浆度测定

分别取绝干重为 2g 的已知浓度的面、衬、芯、底等四层浆料,以清水稀释至 1L 后的倒入肖伯氏打浆度仪的滤水筒中,测定各层浆料的打浆度。

1.4 各层浆料纤维质量分析

分别取绝干重为 5g 的已知浓度的面、衬、芯、底等四层浆料,以清水稀释至 5L,充分摇匀后用吸液

管每次取 50mL,倒入带有孔板活塞的分散量筒并稀释至 200mL 左右,在 FS300 纤维分析仪系统中输入样品中含有的实际纤维质量后,测试样品纤维长度和粗度,每个样品至少重复测试 3 次。测量过程保证测量腔中纤维通过速率为 80~90 根/s。

1.5 纸样物理性能检测

根据各项纸和纸板的国家标准中的测试方法,分别检测纸样 A (250g/m²)、纸样 B (300g/m²)、纸样 C(350g/m²) 3 种不同定量的涂布白板纸原纸样和不同定量原纸分离后的芯层纸样的的定量、白度、松厚度、抗张强度、撕裂强度、耐破强度、环压强度、耐折度、挺度等物理性能,并进行对比分析。具体测试方法和仪器如下表所示。

表 2 涂布白板纸和分层后纸样物理性能检测方法和仪器

序号	物理性能指标名称	检测方法	检测仪器
1	定量	GB/T 451.2-2002	标准取样器/分析天平
2	松厚度	GB/T 451.3-2002	L&W 厚度仪
3	白度	GB/T 22879-2008	L&W 白度仪
4	抗张强度	GB/T 12914-2008	L&W 抗张强度仪
5	撕裂度	GB/T 455-2002	L&W 撕裂度仪
6	耐破度	GB/T 454-2002	L&W 耐破度测定仪
7	环压强度	GB/T 2679.8-1995	L&W 压溃测试仪
8	耐折度	GB/T 457-2008	MIT 耐折度仪
9	挺度	GB/T 22364-2008	TMI 弯曲挺度仪
10	层间结合强度	GB/T 26203-2010	TMI 层间结合强度仪

2 结果与讨论

2.1 各层浆料纤维特征对比

如表 3 首先对生产涂布白板纸所用的四层浆料的纤维筛分结果对比分析,不难发现在不考虑流失的情况下,除面层外其它三层浆料均在 30 目筛网上截留的纤维所占比例最高。芯层浆料纤维的流失量

最大,衬层的流失量最小。不同层浆料之间相比,在 100~200 目和 50~100 目范围下截留的芯层浆料纤维比例最高,分别为 7.05%和 13.50%;30~50 目范围下面层浆料纤维比例最高,而衬层 40%左右的纤维集中在 30 目以上。因此,整体上来看芯层纤维的纤维长度分布比较均匀,不如其他纤维原料集中,有利于芯层纤维在纸页形成过程长纤和短纤维性能的相互补充和纸张强度的形成。

表 3 涂布白板纸各层浆料纤维筛分质量和比例分布

纤维筛分 尺寸范围	绝干纤维质量/g				绝干纤维比例/%			
	面层	衬层	芯层	底层	面层	衬层	芯层	底层
100~200 目	0.879	1.127	1.411	1.127	4.39	5.64	7.05	5.39
50~100 目	2.608	2.533	2.700	2.533	13.04	12.66	13.50	9.35
30~50 目	5.842	4.425	3.527	4.425	29.21	22.12	17.63	15.56
<30 目	4.433	8.080	4.357	8.080	22.17	40.40	21.78	35.03
流失量	6.238	3.836	8.006	3.836	31.19	19.18	40.03	34.67

芯层作为涂布白板纸中定量最高的一层,在纸张质量优化和成本控制中均为主要研究对象。如表 4 通过对各层浆料成浆池中的浆料的打浆度、纤维质量分析结果进行测定和对比。结果表明,芯层浆料的打浆度最高(33°SR),其他三层浆料的打浆度相当(28~29°SR)。芯层浆料主要组成为#3 美废(此类废纸由经过拣选的不同质量的废杂纸混合组成,其中磨木浆含量≤10%,杂物≤0.5%,且不合格废纸总量≤3%)。虽然理论上打浆越高对纤维的切断作用越强,纤维长度越低。但实际上其质均纤维长度 Lw 很高。这是因为其纤维粗度大,且有研究

表明纤维的重均长度和粗度成线性关系^[2]。粗度较大的纤维细胞壁较厚,单位质量中纤维数少,比表面积较小,因而构成的纸页松厚、多孔、粗糙,匀度较差,不透明度较小,纸页的抗张强度较差,但撕裂强度较大,因而适合生产要求松厚度和孔隙度大的纸种^[3]。也有研究反映纤维粗度与抗张、耐破、撕裂等纸张强度性能关系密切^[4]。除此之外,芯层浆料纤维的细小纤维含量和纤维卷曲率与其它层浆料都处于中等水平。因此,有必要基于芯层浆料纤维特征研究不同定量条件下,芯层纸页性能对复合纸板性能的影响及其相关性大小。

表 4 涂布白板纸各层浆料打浆度和纤维质量分析结果

层别	纤维种类	打浆度(°SR)	Ln/mm	Lw/mm	Fine-n/%	粗度 (mg·m ⁻¹)	纤维卷 曲率/%
面层	白纸边	29.50	0.64	1.12	65.24	0.262	13.4
衬层	#8 美废	28.13	0.70	1.09	59.93	0.195	12.0
芯层	#3 美废+少量木粉	33.00	0.68	1.28	62.60	0.357	12.7
底层	ONP	28.80	0.71	1.33	61.52	0.445	12.7

2.2 纸张分离结果和性能检测

将纸样 A(250g/m²)、纸样 B(300g/m²)、纸样 C(350g/m²)等 3 种不同定量的涂布白板纸纸样浸泡 48h 后分离烘干恒重,并测定其定量和白度性能。

如表 5 所示,复合后的涂布白板纸在经过浸泡润胀后,不同层之间的纤维可以较好地解离和分开。虽然各层浆料在分离过程会有一定的黏附,但分离后各层纸页的定量波动范围并不大,只有在高定量芯

层下波动较为明显。三种定量的涂布白板纸样品面层、衬层和底层的定量相当,芯层的定量存在差异。各层分离得到的纸页样品白度也和原始浆料白度接近,由此说明浸泡后分离过程比较完整,不存在层间纤维的置换和残留。

表 5 不同定量涂布白板纸浸泡分层后定量和白度性能

层别	纤维种类	分离后各层纸样定量($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)			浆料白度/ %ISO	纸页白度/ %ISO
		纸样 A	纸样 B	纸样 C		
面层	白纸边	45~53	45~55	45~55		73.50
衬层	#8 美废	27~32	27~35	25~40		46.48
芯层	#3 美废+少量木粉	125~136	170~192	212~254		34.74
底层	ONP	25~31	25~32	23~35		29.90

有研究表明,面层浆料对涂布白板纸性能的影响主要体现在纤维种类和对比对纸张表面强度、匀度、平滑度的影响,以及打浆度对白板纸物理强度的影响^[5-6];衬层浆料的作用主要体现在弥补低定量的面层在白度和强度性能上的缺陷,改善面层和芯层的纤维结合适应性^[7];回收纤维中长纤维的比例较高时,做纸板的芯浆或底浆能赋予纸板较高的强度和松厚度,反之芯层短纤抄造的纸板具有较高的匀度和紧度^[8];也有研究认为,脱墨浆成纸的环压、耐折、和抗张均比未脱墨的 ONP 有所提高,可用于衬层和底层;且随着芯层定量的增加,有利于提高纸张挺度^[9]。由此可见,各层纤维浆料的特征不仅直接影响单层纸页的性能,也间接影响复合后纸板的性能和各层纸页之间的结合。作为定量比例最高的芯层,它的物理性能与复合后的涂布白板纸性能的相关性最值得探究。因此,选取纸样 A ($250\text{g}/\text{m}^2$)、纸样 B ($300\text{g}/\text{m}^2$)、纸样 C ($350\text{g}/\text{m}^2$) 等 3 种不同定量的涂布白板纸分离后芯层的纸样,与对于定量的涂布白板纸纸样的松厚度、抗张强度、撕裂度、耐破度、环压强度、耐折度、挺度等性能分别对比分析。

如图 2 所示,将三种定量的涂布白板纸纸样和各自分离所得芯层纸样的松厚度对比,不难发现虽然随着定量的增加,芯层纸张的松厚度小幅递减,涂布白板纸的松厚度同样小幅递减。分别计算三种定量条件下的芯层纸张松厚度和涂布白板纸松厚度的相对比例,我们发现此比例稳定在 0.38~0.39,表面此比例大小基本与定量无关。可见芯层与其所复合成的涂布白板纸的松厚度具有一定的相关性。

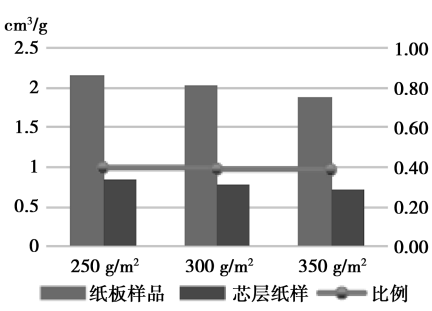


图 2 不同定量涂布白板纸及其芯层纸样松厚度对比

如图 3 所示,将三种定量的涂布白板纸纸样和各自分离所得芯层纸样的纵横向抗张强度分别对比。结果表明当涂布白板纸芯层定量不同时,无论是纵向还是横向,涂布白板纸和芯层纸张样品的抗张强度指数均能保持基本不变或在一定值附近波动,且芯层纸页抗张强度指数与纸板抗张强度指数的比例均保持基本稳定。由此可见随着芯层定量的增加,涂布白板纸抗张强度指数的变化并不明显。但两者存在较强的相关性,且同样条件下芯层的纵向抗张的对涂布白板纸的决定性高于横向。这是因为纤维的定向排列所致,纵向对张力作用下对纤维之间的氢键和纤维缠绕的破坏具有更高的抵抗能力。芯层浆料中纤维的这种能力在纸张复合后仍然体现出来,且纵向的作用更为明显。

如图 4 所示,将三种定量的涂布白板纸纸样和各自分离所得芯层纸样的撕裂度对比,不难发现大部分情况下涂布白板纸和芯层纸样的撕裂指数比较接近,且基本上纸板的撕裂指数要高于芯层单独的撕裂指数,这也是我们将芯层与其他层纤维复合后的协同作用结果。但也有例外,在 $250\text{g}/\text{m}^2$ 的纵向上芯层的撕裂指数还要高于纸板,这可能是因为此

时芯层定量较低,与之复合的保护层纤维的强度优势未能充分体现。同时,涂布白板纸和芯层样品的横向撕裂指数相关性明显优于纵向,这是由于撕裂度检测过程中以破坏纤维之间的氢键结合为主,而横向撕裂过程相比纵向还需要破坏更多的单根纤维,

撕裂度与纸张厚度方向纤维间结合的破坏具有一定关系。因此芯层作为涂布白板纸的主体组成,它对复合纸板的横向撕裂度具有较大的主导作用,同时表现出较强的相关性。

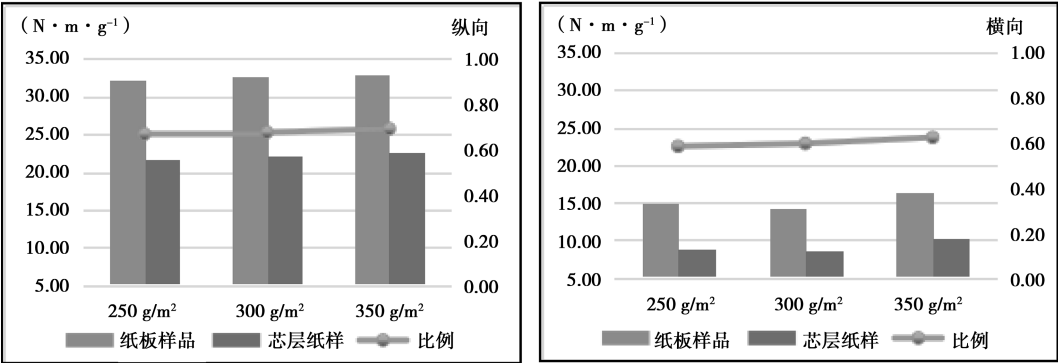


图 3 不同定量涂布白板纸及其芯层纸样抗张强度对比

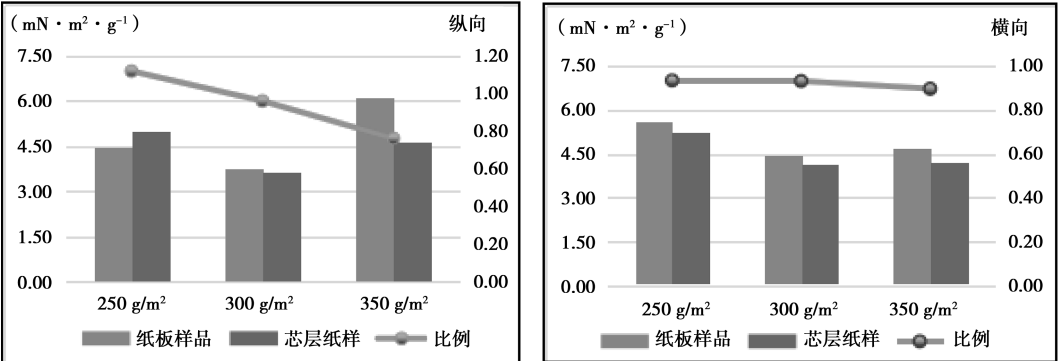


图 4 不同定量涂布白板纸及其芯层纸样撕裂度对比

如图 5 所示,将三种定量的涂布白板纸纸样和各自分离所得芯层纸样的环压强度对比,相比其它性能,涂布白板纸的环压强度指数要远高于芯层纸样,前者约为后者的 4 倍以上,可见环压强度主要来源于其他三层的强度贡献。不同定量下,涂布白板

纸纵横向的环压强度指数都分别比较接近,但芯层的纵向环压指数随着定量的提高而增加,横向则基本不变且与相应定量的涂布白板纸环压强比例保持一致,因此横向条件下二者表现更强的相关性。

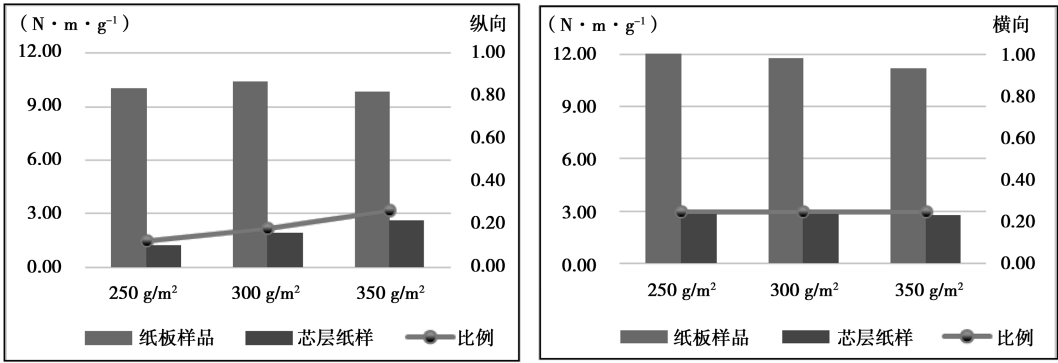


图 5 不同定量涂布白板纸及其芯层纸样环压强度对比

如图 6 所示,将三种定量的涂布白板纸纸样和各自分离所得芯层纸样的耐折度对比,纵横向条件下,并未出现上文其他性能中体现的明显的相关性。随着芯层以及涂布白板纸定量的提高,大部分芯层样品的耐折度几乎不变,而涂布白板纸的纵向耐折

度在先下降后上升,横向耐折度随芯层定量提高变得越来越低。由此可见芯层自身并不是决定涂布白板纸耐折度的关键因素,而是底两层的强度以及在于不同的定量比例下各层纸页之间的结合强度。

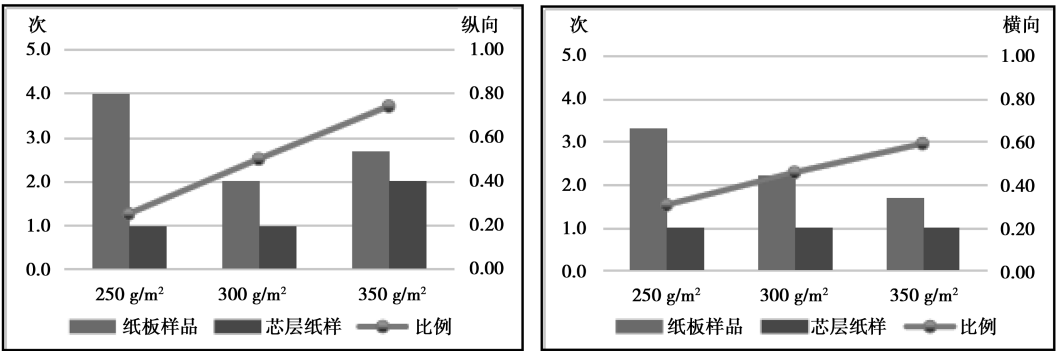


图 6 不同定量涂布白板纸及其芯层纸样耐折度对比

如图 7 所示,将三种定量的涂布白板纸纸样和各自分离所得芯层纸样的耐破度和挺度分别进行对比,涂布白板纸的和芯层纸样的耐破度均与定量关系不大,且二者的比例相对稳定(0.6 左右)。但对于挺度来说,无论是芯层本身还是复合后的纸板,随

着定量的提高都表现明显上升,两者具有一定的相关性,但芯层样品挺度所占比例较低(0.2 以下),可见芯层并非影响挺度性能的关键因素。因此,芯层对涂布白板纸在耐破强度的决定性上要高于挺度。

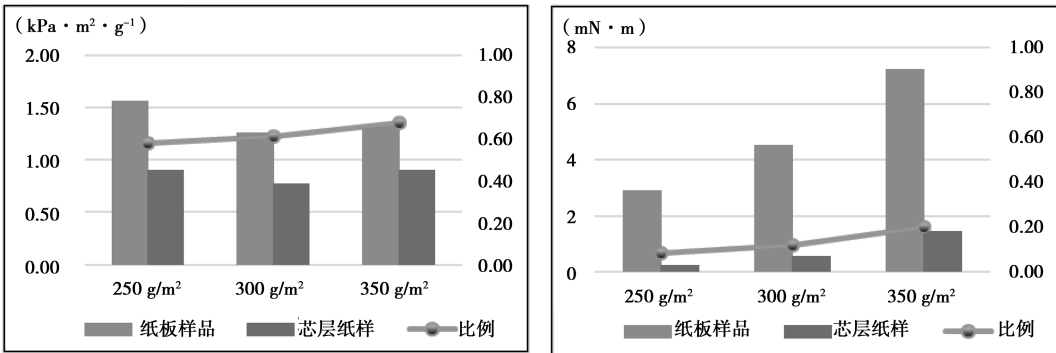


图 7 不同定量涂布白板纸及其芯层纸样耐破度和挺度对比

通过以上分析得出表 6,涂布白板纸的芯层在松厚度、抗张强度、横向撕裂度、横向环压强度以及挺度性能上均与涂布白板纸的性能存在较强的相关性,通过线性回归方程计算得出各自的相关系数

R,均达到 0.95 以上。但从芯层各项指标占涂布白板纸原纸的各项指标的比例来看,芯层在抗张强度和横向撕裂度上对涂布白板纸的影响要高于松厚度、横向环压强度和挺度。

表 6 涂布白板纸及其芯层强相关性物理性能指标分析对照表

强相关性指标	松厚度	抗张强度		撕裂度 (横向)	环压强度 (横向)	挺度
		纵向	横向			
芯层样品指标						
涂布白板纸样品指标	0.39	0.68	0.60	0.90	0.24	0.14
线性相关系数(R)	0.999	0.954	0.981	0.989	0.992	0.991

关于发布《造纸工业污染防治技术政策》的公告

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》,完善环境技术管理体系,指导污染防治,保障人体健康和生态安全,引导造纸行业绿色循环低碳发展,环境保护部组织制定了《造纸工业污染防治技术政策》,现予公布。

附件:造纸工业污染防治技术政策

环境保护部

2017年8月1日

抄送:各省、自治区、直辖市环境保护厅(局),新疆生产建设兵团环境保护局。

环境保护部办公厅 2017年8月2日印发

附件

造纸工业污染防治技术政策

一、总则

(一)为贯彻《中华人民共和国环境保护法》等法律法规,防治造纸企业因废水、废气、固体废物、噪声等排放造成的环境污染,提高污染防治技术水平,促进造纸工业健康持续发展,保护生态环境,改善环境质量,制定本技术政策。

(二)本技术政策适用于以木材、非木材或废纸等为原料生产纸浆,及(或)以纸浆为原料通过机器或手工抄造的方法生产纸和纸板,和以纸和纸板为原料进一步加工制成纸制品的企业或生产设施。

(三)本技术政策为指导性文件,可用于指导产业相关政策制订、环境管理及企业污染防治工作。

(四)造纸工业应坚持绿色低碳发展;提高准入门槛、淘汰落后产能,推动生产方式转变和产业结构优化调整;加强清洁生产,注重节能减排,推进资源高效循环利用;开展废水、废气和固体废物的综合防

治,构建全防全控污染防治体系。

(五)本技术政策的目标是强化化学需氧量、五日生化需氧量、可吸附有机卤素和二噁英等污染物的防治,实现造纸工业废水、废气、固体废物以及噪声等污染源的全面达标排放。

二、生产过程污染防控

(一)木材原料宜采用干法剥皮技术;竹子原料宜采用干法备料技术;芦苇和麦草原料宜采用干湿法备料技术;蔗渣原料宜采用半干法除髓及湿法堆存备料技术;废纸原料宜根据产品质量要求,合理配料和分拣杂质。

(二)化学制浆宜采用低能耗置换蒸煮和氧脱木素技术;废纸脱墨制浆宜采用中高浓碎浆技术,非脱墨废纸制浆宜采用纤维分级技术;废纸脱墨宜采用浮选法脱墨技术,可辅以生物酶促进脱墨。

(三)非木材化学制浆宜采用高效多段逆流洗涤及封闭筛选技术;废纸制浆宜采用轻质、重质组合除杂技术或高效筛选技术。

(四)鼓励企业对元素氯漂白工艺进行改造,采用无元素氯(ECF)漂白或全无氯(TCF)漂白技术。

(五)碱法制浆应配套碱回收系统,亚硫酸盐法制浆应配套废液综合利用技术措施。

(六)造纸生产线应配套完善的白水回收利用系统及余热回收系统,大中型纸机应配套全封闭密闭气罩。

(七)制浆造纸过程应采用水分质回用和蒸汽梯级利用等节能节水降耗清洁生产技术,鼓励采用变频电机、透平机等节能设备。

(八)鼓励采用热电联产等节能降耗技术,充分利用黑液、废料(渣)以及生物质气体等生物质能源。

(九)纸制品生产应采用无污染或低污染的成熟工艺,不应使用含甲醛、苯类和苯酚类等有毒物质

的生产原料。

三、污染治理及综合利用

(一)水污染治理

1.化学机械制浆产生的高浓度有机废水和废纸制浆产生的较高浓度的有机废水宜预处理后,先采用厌氧生物技术处理,再与其他废水并入综合废水进行处理。

2.生产过程中产生的污冷凝水应根据实际生产情况最大化回用。

3.制浆造纸企业综合废水应采用二级或三级处理后达标排放。其中,三级处理宜采用混凝沉淀、气浮或高级氧化等技术。有条件的地区和企业可在达标排放的基础上,因地制宜地采用人工湿地等深度处理技术进一步减排。

4.纸制品企业产生的废水应据其性质分类采取有效的治理措施。

(二)大气污染治理

1.碱法制浆蒸煮、洗选漂、蒸发(含重污冷凝水汽提)、碱回收炉以及苛化等工段产生的高、低浓度恶臭气体应进行收集和集中处理,其中蒸煮与蒸发工段产生的臭气应进行余热回收后送碱回收炉进行焚烧处理,漂白工段产生的废气应洗涤处理。

2.锅炉、碱回收炉、石灰窑炉和焚烧炉应安装高效除尘设备及采用其他环保处理措施实现颗粒物、烟尘、氮氧化物、二氧化硫、汞及其化合物和二噁英等污染物达标排放。

3.位于产业集聚区的造纸企业,宜使用集聚区热电联产机组,逐步淘汰分散燃煤锅炉。

4.纸制品生产废气应据其性质分类收集处理或集中处理。

(三)固体废物处理处置

1.木材和非木材备料废渣等有机固体废物和废

纸制浆固体废物(不含脱墨污泥)应分类处理后综合利用。

2.木材制浆碱回收产生的白泥宜进行煅烧回收生石灰,并循环使用或综合利用;非木材制浆碱回收产生的白泥宜采用制成轻质碳酸钙等技术予以综合利用;碱回收产生的绿泥宜采用填埋技术处理。

3.废纸制浆产生的脱墨污泥,应当按照危险废物处置有关要求进行无害化处置。

(四)噪声污染防控

造纸企业应通过合理的生产布局减少对厂界外噪声敏感目标的影响。鼓励采用低噪音设备,对高噪音设备应采取隔音、消音等降噪措施。厂界噪声稳定达到排放标准要求。

四、二次污染防治

(一)废水处理产生的污泥应浓缩脱水后安全处理处置。

(二)废水厌氧生物处理产生的沼气应回收,可用作燃料或发电,并应设置事故火炬。

(三)造纸厂区涉水和固体废物堆场应做好防渗,宜采取清污分流、雨污分流和管网防渗、防漏等措施,有效防范对地下水环境的不利影响。

五、鼓励研发的新技术

(一)低能耗、少污染的非木材制浆新工艺和新技术,化学制浆全无氯漂白新技术。

(二)造纸生产过程高效节能节水技术。

(三)造纸综合废水高效“三级处理”技术及回用技术,化学污泥高效脱水技术。

(四)碱回收炉大气污染物减排技术,木质素综合利用技术,高效、低污染制浆造纸用化学品和酶制剂等新产品研发或应用技术。

造纸污泥的资源化循环利用

沈 军

(1. 江苏理文造纸有限公司,江苏常熟,215536; 2. 南京林业大学
江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心,江苏南京,210037)

摘 要 由于废纸含有大量非纤维杂质,在其制浆造纸必然会产生大量含有部分纤维的污泥。本文对江苏理文造纸有限公司在废纸造纸污泥的资源化循环利用回收利用的具体做法、取得的效果进行了介绍分析。

关键词 废纸;制浆造纸;污泥;资源化利用

1 公司简介

理文造纸有限公司属于全球最大的造纸企业之一,于 1994 年成立,主要产品为包装用牛皮箱板纸、瓦楞芯纸及木浆。企业于 2003 年在江苏常熟设立江苏理文(常熟)造纸有限公司,主要以废纸为原料生产牛卡纸、瓦楞原纸及涂布白板纸。江苏理文造纸有限公司现有 PM5、PM6、PM8 及 PM10 四条高档牛皮箱板纸和高强瓦楞纸等包装用纸生产线,年产 130 万 t。江苏理文造纸有限公司是理文造纸集团在内地投资的第二所生产厂房,也是目前国内先进、典型的以废纸为原料生产包装用纸的企业,公司设有完善的配套设施,包括先进的造纸生产线、汽电一体化发电站、水厂、污水处理站、码头、大型废纸堆场、成品库及庞大的运输车队等,是一家环保、科技、高自动化型的制造企业。

2 造纸污泥循环利用背景

造纸厂废水理工段会产生大量的污泥,但随着国家政策对环保问题的日益重视,近年来对造纸行业的环保要求逐年提高,之前大部分的处理方式已经不再可行,比如:厌氧发酵、好氧堆肥、卫生填埋等。目前大部分的造纸厂家只能通过板框压滤后进行焚烧。焚烧会产生能源,节省煤炭消耗,但燃烧后

产生的固废再处理成本较高,掺烧运行成本也很高。

我司主要以废纸制浆,每生产 1 吨成品箱板纸,污水站所产生的污泥总量在 30~35kg 绝干左右,其中初沉池的物化泥占 90%左右,其余的为生化污泥。经过前期检测发现,初沉池物化泥的主要组成是细小纤维和填料,还有部分是经过污水站 80~100 目斜网过滤后残留在水中的极其细小的纤维。因此,考虑将此部分物化泥进行处理回收利用,用于箱板纸抄造。

3 造纸污泥循环利用具体做法

在回用过程中,我们首先要解决的是污泥发黑发臭的问题,从三个方面进行了改进:

- (1)加快污水、污泥的循环速度;
- (2)添加杀菌防腐剂;
- (3)控制初沉系统抽泥速度,减少污泥储存时间。

其次,我们要解决污泥纯净度的问题,也是从三方面进行了改进:

- (1)对原有污水处理流程进行改造,隔离生化污泥进入初沉系统;
- (2)对斜网进行升级改造,防止大颗粒杂质进入初沉系统;
- (3)对初沉污泥中胶粘物进行预处理。

经过上述方法,在保证初沉池污泥浓度稳定输

出的前提下,将污泥输送至车间进行回用。初步处理好的污泥,从颜色上看和网下白水的颜色相差不大,只是灰分含量比较高,达到 50~60%,污泥中的纤维全是网部留不住的细小纤维。

但也产生了另外一个问题,纯粹添加这样的污泥会导致纸机网部脱水困难,白水浓度上升严重,系统灰分增加。因此选择合适的产品对污泥进行预处理至关重要。通过对絮凝剂、助留剂等产品的试用,效果都不理想,后来经过反复的试验,我们选用了一种新型化学助剂,将经过振筛机和压力筛之后的污泥与该种化学助剂在混合池中经一定条件混合后直接送至底层成浆池中使用,发现细小纤维和灰分的留着非常明显,白水浓度、白水灰分含量都没有因添加污泥导致上升,成纸指标没有下降,纸机运行效率也没有下降,成功将造纸污泥用做原料来生产牛皮挂面箱板纸。

4 造纸污泥循环利用成效

通过该项技术的成功运用,成纸灰分提高了

(上接第 31 页)

3 结论

- (1)涂布白板纸芯层纤维浆料纤维长度分布比较均匀、纤维粗度高,有利于满足芯层对涂布白板纸松厚度等性能的需要以及强度性能的要求。
- (2)芯层在松厚度、抗张强度、横向撕裂度、横向环压强度以及挺度性能上均与涂布白板纸的物理性能存在较强的相关性,通过线性回归方程计算得出相关系数 R,均达到 0.95 以上。
- (3)芯层在抗张强度和横向撕裂度上对涂布白板纸的影响要高于松厚度、横向环压强度和挺度。

参 考 文 献

[1]黄冬妮,雷利荣,黄放辉. 涂布灰底白板纸的主要生产工艺技术[J].纸和造纸,2013,(02):1-3.

2%~3%,废纸使用量降低,每年可以节省成本 1000 万元以上。同时,污泥真正被无害化处理,环境效益明显。

该项技术依托我司江苏省固废资源化利用工程技术研究中心以及与南京林业大学企业研究生工作站展开,在技术、研发、生产等人员的共同努力下完成,技术水平达到了国内领先水平。该项技术的成功实施,是实现公司“提质、增效、降耗”目标的一次飞跃,将造纸厂弃之可惜的资源直接替代废纸原料进行生产,是造纸行业继续向“循环经济”迈进的一次进步。

目前包装纸市场异常景气,纸价不断攀升,理文造纸将以此为契机,用良好的技术做支撑,用优秀的创新做动力,用过硬的产品做前锋,以“绿色投入”换“红色利润”,实现公司绿色、节能、环保新跨越。

[2]宋俊富,潘定如,William.E.Scott. 纤维长度和粗度及其对成纸性能的影响[J].中国造纸,1992,(04):36-43.

[3]秦丽娟,陈夫山,王高升. 纤维的性质对纸张性能的影响[J].黑龙江造纸,2004,(01):11-12.

[4]洪传真. 纤维粗度对浆张性能的影响[J].林产工业,1997,(06):15-18.

[5]刘建安,雷以超,周庆乐. 影响单面白纸板性能各因素的研究与探讨[J].中国造纸学报,2001,(01):73-83.

[6]刘建安,周庆乐. 面层浆种类及打浆度对白板纸性能的影响[J].广东造纸,1997,(03):9-12.

[7]刘华. 浅论单面白纸板各浆层的作用原理[J].湖南造纸,1996,(01):20-24.

[8]刘建安,雷以超,周庆乐. 芯、底浆种类及不同组合对白板纸性能的影响[J].纸和造纸,2001,(01):29-30.

[9]周丽虹,薛国新,郭小燕,等. 纸浆性能对白板纸包装材料强度的影响[J].纸和造纸,2008,(03):48-51.

生活用纸中白色纸和本色纸一样安全卫生

近年来,随着经济的增长、人们生活水平的提高,中国生活用纸行业也得到了快速发展,产能、产量增加的同时,生产技术和装备水平也不断提高。但由于产能扩张过快,目前已造成了阶段性产能过剩,整个行业市场的竞争不断加剧,产品销售价格持续下滑,企业的生产经营压力不断加大。为应对激烈竞争的市场局面,各企业都在积极地开发新产品和差异化产品,以此希望能够把整个行业市场做大,以差异化的产品获得合理的销售价格和利润,并扩大各自企业产品在市场中的份额;同时行业的知名企业、大型企业在扩大行业和产品宣传、引导市场和消费方面也做了大量的工作,对推动整个生活用纸行业的发展起到了积极的作用。

2014 年以来,本色生活用纸成为行业差异化产品的一大亮点,从生活用纸专业委员会主办的生活用纸年会中的生活用纸参展商中,也明显地能够看出生产本色生活用纸的企业逐年增加,呈“井喷式”的发展。2016 年南京生活用纸年会中,共有 20 多家企业展出了本色生活用纸,使用的浆料主要涉及竹浆、麦草浆、蔗渣浆等;生产企业主要集中在以竹浆为原料的四川省生活用纸企业、以麦草浆为原料的山东企业、以蔗渣为原料的广西企业等。在这些企业的大力宣传和对消费者的引导下,目前本色生活用纸产品逐渐走进消费者视野,得到了部分消费者的认可,这些消费者主要集中在注重环保和可持续发展的高端消费人群。目前本色生活用纸市场正在逐步增长,为中国生活用纸行业的发展注入了新的活力;本色产品的销售价格已经高过白色纸。并且近期从企业与秘书处联络交流的情况看,生产本色生活用纸产品的企业还继续在增加。本色纸、白色纸都是环保安全的。

1 制浆、漂白的基本工艺介绍

(1)制浆的原料分为木材和非木材。木材包括针叶木和阔叶木;非木材包括稻草、竹子、甘蔗渣、芦苇、麻等植物。

(2)简单地说,制浆就是将木材或非木材原料中的木素脱出,把纤维分离出来的过程。制浆方法包括化学法、机械法或二者结合法。目前化学法制浆最普遍使用的是硫酸盐蒸煮法,使用的化学药剂为氢氧化钠和硫化钠。为了达到一定的浆得率和浆的强度性能,蒸煮过程中不需要将木素全部脱出,会有一部分残留木素,另外特别是硫酸盐浆,在蒸煮过程中木素变得很黑,所以得到的未漂浆颜色是黄色或者褐色,木素含量较高,使用性能也较差。

(3)为了提高纸浆的白度和使用性能、使纸浆更加纯化,就需要对蒸煮后的纸浆进行漂白,即进一步除去残余的木素。漂白就是通过具有氧化性或还原性的化学药剂的作用,除去纸浆中的残余木素或者改变木素发色基团结构的过程,化学浆漂白过程中木素的去除可以看作是蒸煮过程的继续。

(4)纸浆的漂白方法可分为两大类。一类是“溶出木素式漂白”,即通过化学品的作用溶解纸浆中的木素,使纤维结构上的发色基团和其他有色物质受到彻底的破坏和溶出。此类木素的溶出通常使用氧化性的漂白剂,如氯气、次氯酸盐、二氧化氯、过氧化物、氧、臭氧等。另一类是“保留木素式漂白”,即在不脱除木素的情况下,改变或破坏纸浆中的发色基团,减少其吸光性,增加纸浆的反射能力。通常使用氧化性漂白剂过氧化氢和还原性漂白剂连二亚硫酸盐、亚硫酸和硼氢化物等。

(5)ECF 和 TCF 漂白

传统的以元素氯即氯气为漂白剂的漂白方法,虽然经济、有效,但漂白废水中能产生大量的有机氯化物,即 AOX。为了减少漂白废水中的 AOX,最有效的途径是减少或者不用氯气进行漂白。传统的以元素氯的漂白已经越来越少,漂白已转向无元素氯(ECF)漂白和全无氯 TCF)漂白。ECF 和 TCF 使用的漂白剂绝大多数是对环境无危害的药品,如 H_2O_2 、过乙酸、木聚糖酶等,有的在自然界中大量存在,如氧漂中使用的氧气、臭氧。这些漂剂排放到河流、空气中不会造成污染。纸浆漂白后的降解生成

物也基本无毒,对大气不会造成污染,且易于生物降解。数据表明,目前欧美、加拿大等国际上的制浆厂和国内的大型制浆厂基本上都是采用 ECF 或 TCF 漂白工艺。

(a) ECF 就是用 ClO_2 取代氯气来漂白纸浆,这种方法会大大降低漂白废水中有机氯化物的含量,现代化的 ECF 漂白浆厂排放的 AOX 含量已降至 $0.1 \sim 0.5 \text{ kg/t}$ 浆。ECF 漂白的纸浆白度高、强度好,对环境影响小,成本又相对较低,所以 ECF 漂白技术得到迅速的推广。随着技术的进步,ECF 技术不断提升,在更现代化的工厂,采用深度脱木素和氧脱木素,即纸浆先用不含氯化物的漂剂(如臭氧和 H_2O_2)漂白后,只在最后一段采用 ClO_2 漂白。这样可以进一步改进废水质量,工厂废水量可减少 70%~90%,大部分废水可以回用。

(b) TCF 就是全无氯漂白,即不使用任何含氯漂剂,用 H_2O_2 、臭氧及过醋酸等含氧化学品进行漂白。由于环境保护要求愈来愈严,以及对高白度漂白化学浆的要求越来越高,特别是用于生产食品包装纸和纸板的漂白化学浆,要求不准含有有机氯化物。为此,许多国家进行了全无氯漂白技术的研究和应用,其中主要是利用已经成熟的氧脱木素技术,以及研究成功的臭氧漂白技术和 H_2O_2 漂白化学浆的技术,还有的是结合使用过氧酸漂白技术和木聚糖酶生物漂白技术,生产高白度全无氯漂白浆,满足市场的需要。TCF 漂白废水中检测不出 AOX,所以漂白废水可以回用,可作为蒸煮后的洗浆用水和配蒸煮药液的稀释水,浆厂的用水可以封闭循环,实现“零排放”。

2 白色生活用纸也是环保的,消费者可放心使用

中国大多数生活用纸企业都是购买漂白商品纸浆作为原料,漂白过程是在制浆厂中完成的,漂白产生的少量有害物主要存在于漂白废水中,废水还要经过处理达到排放要求;漂白后的纸浆要经过洗涤的过程,所以有害物质在纸浆和最终产品中的残留非常少,不足以对使用者造成危害,就像自来水和游泳池的水使用消毒剂而残留剂量不会对人体造成危害一样。另外目前生活用纸企业购买的进口商品浆和国内大企业的制浆工艺基本上都是无元素氯漂白或全无氯漂白,不会造成水体 AOX 污染,更不会因

为有漂白过程而造成产品对人们健康的危害。所以白色的生活用纸也是健康环保和安全的。另一方面,2015 年我国生活用纸纤维原料中木浆比例已经达到 80%,林浆纸一体化也完全符合生态环保的要求,相比草浆和竹浆,木浆生产生活用纸有更好的柔软度和强度,更适合生产高品质的纸巾纸,更适应现代化造纸机和加工设备高速运转的要求。

3 本色浆和本色生活用纸

部分已公开的本色生活用纸企业的制浆工艺技术资料,包括山东泉林纸业有限公司以麦草为原料、韶能集团韶关南雄珠玑纸业有限公司以竹子为原料、宁夏紫荆花纸业有限公司以麦草为原料、四川夹江汇丰纸业有限公司以竹子为原料、四川永丰纸业股份有限公司以竹为原料等,这些企业的原料大部分以非木纤维原料为主,蒸煮后白度 20%ISO 左右或者更低,然后再进行一段或者两段氧脱木素,以降低纸浆的硬度,并可以使纸浆的白度提高 10%~20%ISO,达到 30%~50%ISO。通过氧脱木素来提高纸浆的洁净度和白度,其氧脱木素的废水可以并入蒸煮段的碱回收,不会产生 AOX 等有害物质,减少污染物排放,降低了企业处理废水的成本,保护了环境,另外也减少化工原料的消耗,节约费用等。所以本色生活用纸从节约化学品和能耗方面是值得提倡的,特别是在生产卫生纸和擦手纸品类方面。而麦草浆和竹浆本色纸更是由于综合利用了农业秸秆和竹子资源,在生态环保方面无疑具有积极意义。

另外,随着生产技术的提高,本色生活用纸在洁净度、柔软度、细腻度等方面也有了大幅度的提高。

本色纸均色一般比较难。主要是由于原材料质量或者制浆工艺条件的波动,往往会造成不同批次的本色浆存在一定的颜色差别,并且又无后续的漂白过程来调节,因此本色纸品难免存在色差问题。这个问题除了生产企业在生产过程中尽量避免外,消费者也应理性看待本色纸品的色差。企业更不应该提倡添加染料来调整颜色的一致性,否则有悖节能环保的初衷。

生活用纸中,白色纸和本色纸一样安全卫生!

(文章来源:网络)

第三篇 江苏省现代造纸史

(1949—2012 年)

第四章 江苏省造纸工业改革开放三十多年的 发展阶段(1978—2012 年)

第七节 江苏省造纸工业国有、 集体企业的转制和停业

遵照国家与省政府一系列关闭小型造纸企业的
政策法规与产业政策以及机关文件,使地处淮河、太

湖、长江沿江和南水北调东线工程水系的近 200 家
小型化学草浆与其他类型造纸企业相继限期停业。
而自身发展条件较好的企业则按国家政策进行转制
成民营企业。

一、1995—2008 年间江苏省造纸企业中停业的部份 国有、集体企业

1995—2008 年,江苏省造纸企业停业的部分国
有集体企业见表 3-4 所示:

表 3-4 1995—2008 年关闭的部分国有集体造纸企业

序号	企业名称	停产或停业时间	破产时间	备注
1	无锡利用造纸厂	1992 年 1 月市人大决定 停止制浆生产	1995 年被接管,全面停产	接管单位:无锡市交通局,停产原 因:污染,亏损
2	苏州红叶造纸厂	1996 年 11 月 4 日全厂 停产	1996 年 12 月 17 日破产	停产主要原因:污染与严重亏损
3	南京雄文造纸厂	1997 年停业		主要原因是污染或厂区狭窄,无 法发展
4	南京东方红造纸厂	1997 年停业		原名南京造纸二厂,后恢复原名
5	南京永红造纸厂	1997 年前后停业		
6	徐州造纸四厂	1997 年停产	1997 年破产	被徐州造纸厂接受,停产原因:污 染和资金短缺
7	徐州通宝纸业有限公司	1998 年停产		
8	南通造纸厂	1998 年底停产	2000 年善后处理完成	自制浆设备拆除,部分机台租赁 私人生产经营
9	洪泽造纸厂	1997 年停产	2000 年宣布破产	
10	连云港造纸厂	1996 年全部停产	2000 年前后宣布破产	
11	扬州造纸厂	1996 年停业	2003 年宣告破产	
12	苏州华盛造纸厂	1998 年 12 月停产	2003 年 7 月判决破产	
13	徐州造纸总厂	1997 年停制浆生产线	2004 年宣告破产	后改名为徐州造纸总厂
14	徐州造纸二厂	2000 年 6 月全面停产	2004 年宣布破产	
15	沛县造纸厂	2004 年停产	2008 年破产	
16	高邮造纸厂	1999 年制浆停产	2005 年全面停产	
17	苏州红光造纸厂	2006 年 5 月停产		
18	扬州庆丰铜版纸厂		2006 年破产停业	后改名为扬州庆丰造纸总厂
19	镇江金河纸业有限公司	2007 年 11 月 10 日停业 转产		原为镇江纸浆厂
20	南京造纸厂		2008 年 5 月 21 日裁定破 产,2009 年 6 月 22 日破产 清算程序终结	后改为南京金银杏纸业有限公司

二、1995—2008 年间停业的较大老造纸企业的简介 (以停业时间为序)

1. 无锡利用造纸厂(1925 年创立—1995)

无锡利用造纸厂(1925 年创建,1926 年投产),经过了 70 年的发展,期间因污染治理和城市建设与企业自身发展的需要,1975 年从无锡市区迁至距市区较远的丽新路底的大运河皋桥堍,新厂址占地 1 万 m^2 ,当时企业拥有 25 m^3 蒸球 4 台,5t/时切草机 2 台,1.5 万 m^3/d 小型自来水厂 1 座,35KV 和 10KV 两路高压输电设施,15t/d 洗筛漂制浆设备的生产线,1092mm 圆网纸机 1 台、1575mm 短长网纸机 2 台,1984 年又新建了 1760/250 长网多缸纸机,产品是以化学麦草浆为主搭配部分进口木浆生产条纹牛皮纸、糖果包装纸、水松纸、铝箔衬纸等新品和主产品凸版印刷纸等。1985 年该厂产量达到历史最好水平 8500t。企业为治理污染,黑液治理采用黑液生产碱木素和植物生长促进素;3 套中段废水处理装置和纸机白水气浮法回收细小纤维,白水循环使用。

1992 年 1 月该厂根据无锡市人大会议决议,完全停止制浆生产改用商品浆造纸,当年计划分配的进口木浆已终止,市场价格放开,该厂难于承受商品木浆的高价格,亏损严重,几经努力扭转亏损,或谋求转制经营均无果,最终于 1995 年移交无锡市交通局接管,该厂停业。

2. 苏州红叶造纸厂(1920 年创立—1996)



图 3-2 苏州红叶造纸厂厂景图

苏州红叶造纸厂 1920 年创立,其厂景图见图 3-2,1954 年公私合营后,机制纸产量已超万吨。以后不断进行技术改造,1986 年引进日本的 30t/d AOCC 为原料的制浆生产线,当年全厂产量已突破 5 万 t。1987 年产量达到了历史最好水平 54488t,主要产品为黄纸板、油毡原纸、纱管纸、牛皮箱纸板、高

强瓦楞原纸、牛皮纸、包装纸、自熄性绝缘浸渍纸;另外,还生产了火柴盒纸板、装饰底层纸、防潮原纸、炸药卷纸、难燃湿强纸板等品种。这些产品在当时物质缺乏的年代,为国民经济发展做出了重要贡献,尤其是在建国初期受到了经济封锁时,研制成功高强瓦楞原纸,取代进口为国争气。

该厂首先提出高强瓦楞原纸的产品名称,此后高强瓦楞原纸的纸种名称一直沿用迄今,并且该厂当时是高强瓦楞原纸产品国家标准的主要制定单位。该厂曾获诸多殊荣,其中 1985 年国家轻工业部授予全国轻工科技档案管理先进集体,1986 年省政府授予江苏省文明单位,1989 年省政府授予省级节约能源企业等。该厂与许多老企业一样,不但完成生产任务和经济技术指标,还要满足职工的生活、文化各方面的需求,如托儿所、卫生所、俱乐部、学校乃至上下班交通车……。企业形成了一个功能较齐全的小社会。

20 世纪 80 年代,苏州红叶造纸厂也积极引进外资,期望与新加坡金鹰国际集团合资,但最终成了该集团在常熟所建的外商投资企业常熟亚太纸业(现芬欧汇川(中国)有限公司的前身)的奠基者。

到了 20 世纪 90 年代中后期,由于对大运河水质和对浒关镇大气的污染,以及人才流向外商投资企业,企业亏损严重。根据 1995 年国家经贸委深化国有企业改革十条措施,国有企业分四类进行改革的相关规定,于 1996 年 11 月 4 日全厂停产。1996 年 12 月 17 日,苏州金阊区人民法院宣告红叶造纸厂破产停业,以它曾有的辉煌和对社会的贡献,终于走出了江苏造纸的舞台。

3. 南京雄文造纸厂(1958 年创立—1997)

南京雄文造纸厂,始建于“大跃进”时期的 1958 年,“文化大革命”中改为南京雄文造纸厂并升格为市属企业。经过 40 多年的发展,兴建了两台钢板卷制的大烘缸纸板机,其中一台纸板机烘缸直径为省内最大直径烘缸 $\Phi 9000\text{mm}$,并为企业积累了原始资本。随后购进并安装了南京化学纤维厂的二手浆板机,1997 年该厂停业后,此机台又转向南京溧水县造纸厂(后更名为南京秦淮纸业有限公司),位于南京溧水县柘塘镇。

1982~1987 年是该厂鼎盛时期,年产量达到了 12000t,产品由茶板纸、瓦楞原纸提升至牛皮挂面箱纸板,年利润 100~120 万元。

由于企业规模提升后,污染负荷加剧,加上该厂地处市区市场地狭窄,企业负担沉重等多种因素于 1997 年停业。

4. 南京东方红造纸厂(1958 年创立—1997)

南京东方红纸厂,1958 年前后创建,后又恢复为南京造纸二厂原厂名,位于上新河,年产瓦楞原纸和牛皮箱纸板 6000~7000t,曾经兴建一台多网多缸纸板机,也曾引进技术建设一条鞋底纸板生产线,于 1997 年前后停业。

5. 南京永红造纸厂(1958 年创立—1997)

南京永红造纸厂,1958 年前后创建,位于南京市养虎巷(曾名为打虎巷)的秦淮河畔,年产普通卫生纸及少量中高档卫生纸约 2000t,20 世纪八十年代初该厂在江苏较早从台湾引进妇女卫生巾生产线。后于 1997 年前后停业。

无论南京雄文造纸厂、南京第二造纸厂和南京永红造纸厂,另还有南京江宁造纸厂等,均处南京市区的河边,对于几百万人口的南京六朝古都,这些污染严重的造纸企业,随着城市化的发展是不能被宽容的。因此,这些造纸企业停业也是社会发展进步的必然。

6. 徐州造纸四厂(1956 年创立—1997)

徐州造纸四厂前身是 1956 年组建的徐州鼓楼区选料加工厂。1970 年开始建鼓楼区延安造纸厂,位于江苏省徐州市黄河南路 33 号。当时 1092×787mm 单网双缸纸机,以白纸边和废旧书本纸用 8m³ 蒸球脱墨或蒸煮禾草生产皱纹卫生纸。1972 年增设 1092×787mm 单网单缸纸机,1975 年由该机采用干皱生产卫生纸。此时原料使用轧花厂不孕籽的短绒(分三类九级),纺织厂的地垄棉以及收购的故棉生产卫生纸。1984 年由区办厂升格至徐州市轻工业局主管;1986~1989 年迁厂至七里沟果园基建;1990 年两台短网生产平板卫生纸、卷筒纸、餐巾纸、彩色卫生纸等,生产能力达 5000t/a,商标为“玉兔牌”卫生纸,后被抢注,1990 年注册商标为“双兔”牌卫生纸,在徐州地区曾有一定的声誉。

1989 年利用环保项目的奥地利政府贷款 250 万美元,引进 V01TH 公司 50t/d 以 AOCC 为原料的制浆生产线,并配套四平造纸机械厂的多圆网多缸纸板机。该生产线投产出纸了,但因资金问题没能继续生产,没有发挥其应有的经济效益。

1997 年 4 月,因资金不配套和废水污染等问题宣布停业,被徐州造纸总厂全面接收。

7. 徐州通宝纸业有限公司(1992 年创立—1998)

徐州通宝纸业有限公司位于丰县凤城北关,1992 年创立开始建设,1994 年 10 月建成投产,利用亚洲开发银行贷款,投资 6000 万元,兴建亚铵法草浆和废纸为原料的牛皮箱纸板生产线,年产量 1 万 t。因众多因素 1998 年停业。

8. 南通造纸厂(1941 年创立—1998)

南通造纸厂位于南通市唐闸镇通吕河畔,是全民所有制企业。厂房占地面积 2.9 万 m²,三个厂外草场 8 万 m²;职工人数近 1200 人,其中专业技术员 60 多人(高级职称 9 名,中级职称 30 多名)。1960 年开始生产漂白文化用纸;1964 年开始生产双面书写纸;1996 年开始生产出口产品:如鸡皮纸防油纸、条纹牛皮纸、打字纸等十多个品种。1965 年南通益民浆粕厂并入“通成纸厂”,1966 年更名为“南通造纸厂”,1979 年产量突破万 t,1986 年达到历史最好水平 13687t,是当时南通市的税利大户。经过了 56 年的发展历程,南通纸厂成为一个拥有日产 40t 自制漂白草浆系统,二台长网纸机,五台圆网纸机,一台双面涂布机,两台 10t/h 燃煤锅炉,2800KVA 变电房以及一座含车、刨、铣等多台机床的机修车间,12 辆汽车的车队,23 艘总吨位 1000t 的铁驳船与水泥船的运输队,是南通市县团级大中型企业。该厂为二级计量合格单位,二级科技档案管理合格单位,1984 年江苏省节能先进企业,1985 年企业整顿先进单位,获省政府嘉奖令。

该厂年产能力 12000~15000t,生产各类文化、印刷用纸、工业用纸和高级包装纸,涂布加工纸生产能力 3000t/a。1998 年底因多种综合因素,生产经营难以维继停产息业。经过两年的善后工作,部分机台租赁给私人改用木浆和废纸原料生产经营,自

制浆设备拆除。目前根据南通市“1895”工程需要,在清末状元张謇于1895年在南通大办实业的唐闸镇,即原南通纸厂和南通油脂厂旧址将建成工业博物馆等。

9. 洪泽造纸厂(1958年创立—2000)

洪泽造纸厂始建于1958年,不断发展后,企业占地170亩,职工达到1070人。该厂由初期原始作坊生产逐步发展成为以化学草浆年产机制纸和纸板2万t的中型二档造纸企业,成为地区的骨干企业。1984年至1987年获省轻工厅安全生产先进企业,由省电视台播放“洪泽造纸厂”电视片,《湖光秀色》等荣誉。其发展经历了四个阶段:①1958~1972年的创业阶段。②1972~1982年10年的初步发展阶段。③1982~1992年期间的10年快速发展阶段。1984年形成以书写纸、有光纸、招贴纸为主的6500t/a文化用纸生产能力;1987年2100圆网多缸纸板机黄纸板生产能力过1万t/a;1992年机制纸产量6500t,机制纸板9500t,固定资产2000万元,完成工业生产值2200万元,职工780人,实现利税500万元;企业的巅峰期的1995年其机制文化用纸6500t,黄纸板10500t。④1992~1999年是企业治理污染的调整期。1997年因国家对淮河流域水污染治理的要求,该厂列入停止制浆造纸生产、转产改造的单位。停产2年后申请破产,2000年经地方法院清理宣布停业。

洪泽纸厂上述发展的四个阶段,代表了江苏省1958年后发展起来的县办制浆造纸企业的发展历程,即从原始的手工、人力操作到年产机制纸及纸板达1~2万t,但最终因污染等因素而被淘汰。

10. 连云港造纸厂(1957年创立—2000)

连云港造纸厂始建于1957年,经历了40多年的努力,逐步发展成拥有国家质量银质奖(1982年)和国家质量金质奖(1985年)的高档出口卫生纸以及白纸板、涂布白纸板等拳头产品的制浆造纸企业。其中,高档出口卫生纸的主要品种有:餐巾纸、面巾纸、香巾纸、卫生纸、卷筒卫生纸等。该厂共有5台纸机,其中一台从意大利引进的高速夹网卫生纸机(产量10t/d)和日本进口的加工包装设备,三台1575mm圆网纸机,一台多圆网多缸纸板机生产机

制纸和白纸板,总计年产量达到13000t。企业最好生产形势是在1989年前后,1996年因污染问题全部停产,2000年前后宣布破产。

11. 扬州造纸厂(1958年创立—2003)

扬州造纸厂其前身为扬州纸板厂,停业前占地面积15万m²,建筑面积4188m²,职工604人,工程技术人员66人,生产能力机制纸和纸板35000t/a,主要产品为黄纸板、有光纸、本色包装纸、皱纹卫生纸、高级涂布白纸板。1958年建厂,于1964年投产,当年的1号纸机以碱法草浆年产6000t灰纸板或黄纸板,以后由轻工部造纸局调拨三台1092单网单缸纸机,建成后生产包装纸、有光纸、卫生纸,单机台产量1000t/a,此时年总产量近万吨规模。1984年1号纸机改造以草浆、废纸浆、进口木浆为原料,年产12000t420~530g/m²箱纸板,此时年总产量已达到15000t以上。1985年淘汰三台1092纸机,投资1台单网单缸卫生纸机(5号纸机)年产3000tB级35g/m²皱纹卫生纸。1991年扩建1600纸板机(6号纸机)年产挂面箱纸板或牛皮箱纸板3000t,此时全厂年产机制纸和纸板近2万t。1992年该厂和江苏省包装进出口公司、香港中山有限公司合资新建2400涂布白纸板纸机项目,该项目引进了奥地利伏伊特公司的设备,并新建了污水沉淀设备,白水处理,供水处理等设施。

原材料结构:1964~1984年,以稻麦草为原料自制碱法草浆6000t/a;1985~1994年稻麦草自制浆12000t/a,本色木浆和废旧箱纸板8000t/a;1995年后进口针叶木浆、阔叶木漂白木浆、国产苇浆、进口废新闻纸、废旧箱纸板用量25000t/a。

1995年,淮河流域水污染防治暂行条例执行时,该厂列为重点整治单位;1996年,自制草浆生产线停产,因进口木浆和废旧新闻纸及废纸原材料价格居高不下,能耗高、污染重、连年亏损;1997年,至关重要的国家南水北调东线工程实施,扬州又是源头,必须全面停产,员工待岗。2003年宣告破产,员工买断工龄或分流。

12. 苏州华盛造纸厂(1917年创立—2003)

苏州华盛造纸厂,始建于1917年开工建设,1919年春竣工投产。1967年3月改名为“苏州东方

红造纸厂”,1978 年恢复原名。1956 年在总工程师程国华的建议下,以苇浆代替草浆降低浆耗和成本,并提高产品质量。1957 年试制凸版纸新品种成功;1958 年试制成功扑克牌原纸、纱管原纸、胶版印刷纸、提花纸板、书写纸、账册纸等十多种新品;1961 年试制成功青壳绝缘纸、双面胶版纸、铜版原纸、纸筒纸板、红色钢纸、牛皮纸、有光纸、打字纸、票证纸、瓦楞原纸等十多种新品,另外尚有黄纸板、茶板纸、火柴盒纸板、招贴纸等品种,原料绝大部分仍是麦草、稻草等,有部分进口木浆、废纸等。1971 年建设碱回收项目开工,1972 年 12 月底竣工投产。1976 年 3 月建设平滤式沉淀池处理造纸工业废水,当年 12 月竣工投入使用。

1978 年 10 月,国务院下达 20 号文,省政府下达 87 号文,华盛纸厂列为限期治理污染的主要单位,限令两年内解决治理污染问题,否则就关、停、迁。随后经过了多方面的不懈努力,如采取造纸机白水气浮法回收细纤维新技术等,但污染问题仍是企业的致命要害。曾经荣获了多项荣誉,1980 年全省安全生产先进集体,1986 年计量工作达到国家二级标准,1990 年国家轻工部质量管理优秀企业和国家二级企业等称号。对国计民生做出了贡献、生产经营了半个世纪的老企业,终因污染问题于 1998 年 12 月停产。2003 年 7 月由苏州市金阊区人民法院判决破产。该企业始于草浆,又终于草浆。

1992 年 8 月由苏州华盛纸厂、苏州苏华实业公司、香港凯华发展公司组建苏州福斯达纸业有限公司。随后几经股权收购重组成为现今的苏州紫兴纸业有限公司,2004 年 12 月由中国交通银行苏州分行收购了该公司中的苏州华盛造纸厂的全部股份。

苏州华盛造纸厂、红叶造纸厂、红光造纸厂,均地处旅游胜地的东方水城苏州市,华盛造纸厂又与枫桥寒山寺毗邻,在城市化、旅游业高速发展的今天,位于此地的造纸厂停业或搬迁也是情理之中的事了。

13. 徐州造纸总厂(1952 年创立—2004)

徐州造纸总厂,厂区占地面积 50 亩,建筑面积约 3 万 m²;原料和成品仓库近 100 亩;企业员工 1400 人,各类专业技术人员 38 人,其中造纸专业高

职 7 人,经济会计高职 5 人。1952 年筹建,1953 年投产,1959 年,徐州旭光造纸厂并入徐州造纸厂,当时以王世贤厂长为首的旭光纸厂人员及装备全部划入徐州造纸厂。经过了近半个世纪的努力和发展,到停产时共有 5 台共计 140m³ 蒸球和配套完整的洗、筛、漂化学麦草浆生产线(生产能力 1 万 t/a)、7 台纸机(其中两台 1880mm 长网多缸文化纸机)、并配备碱回收系统治理黑液污染和白水回收装置,以自制草浆为主配用部分进口木浆和废纸,年产机制纸能力可达 15000t。主要生产品种有:双面胶版印刷纸、45g/m² 低定量书写纸、信封纸(1964 年前后曾出口东南亚获省优产品称号)、单面胶版印刷纸(曾荣获省优、部优产品称号)、静电复印纸、打印原纸、现代办公用深加工纸、晒图原纸、书写纸、胶带原纸、条纹牛皮纸、纸袋纸、糖果包装纸、有光纸、卫生纸、牛皮箱纸板等 20 多个品种,以文化用纸为主。徐州造纸厂 20 世纪 70 年代就是江苏省造纸企业八强之一,也是徐州市轻工业局的骨干企业之一。1986 年徐州印刷四厂并入,1994 年 1 月划归中国包装物资总公司管辖,改名为中国包装物资总公司徐州造纸总厂,1997 年 4 月接管徐州造纸四厂。

1997 年 7 月,因淮河流域水污染防治的要求,化学草浆生产线全部停产,随后经多方努力,仍然存在生产成本低、亏损大、污染环境、资不抵债等严峻问题,2003 年全面停产,2004 年 12 月企业宣布政策性破产。企业经历了半个世纪的的生产经营和发展,最终退出了造纸行业舞台。

14. 徐州造纸二厂(1957 年创立—2004)

徐州造纸二厂,其前身是徐州市鼓楼区麻刀场,1957 年 10 月 10 日组成新华纸板厂,位于徐州市牌楼市场的西首庆云桥南堍黄河故道旁。1975 年搬迁至孟家沟化工工业区,该厂以废纸为原料生产黄纸板、茶板纸、挂面箱纸板。以破布为原料生产油毡原纸,注册商标为“双狮牌”,以废旧水泥袋纸生产仿纸袋纸。曾生产过红麻纸浆和涂布白板纸,涂布白板纸系由本色纸板经涂布加工成白板纸。全厂生产能力在 1983 年前后达约 13000t/a,最高达到 3 万 t/a。

该厂也是江苏省内较早采用大缸纸板机的企

业,1982年改造4号纸板机采用锅炉钢板卷制 $\phi 4500$ 大烘缸,1985年2号纸板机改造也采用锅炉钢板卷制 $\phi 7000$ 大烘缸。该项技术改造促进了企业的发展。

由于资金少、规模小、污染重等众多原因,于2000年元月全面停产,2004年法院宣布破产。

15. 高邮造纸厂(1957年创立—2005)

高邮造纸厂,1957年建厂,经过40年的发展,1996年生产漂白草浆8000t、薄页机制纸10132t,工业产值5869万元,实现销售收入6155万元,利税831万元,是建厂以来的最好年份。拥有蒸球4台(共计100m²);纸机7台,其中长网机1台,哈巴网纸机1台。主要产品:书写纸、有光纸、邮封纸、彩色打字纸、铝箔原纸、铝箔衬纸、水松原纸、拷贝纸等。

1991年易地新建1.5万t/a自制浆和2万t/a机制纸的生产线,已基本建成自制浆系统,后因污染未能得到有效治理而闲置,决定仍在原址坚持制浆造纸生产。该厂黑液治理采用了氧化塘自然生物处理的方法,通过十几年的实践取得了宝贵的经验教训。1997年底,为实现淮河流域水污染防治规划目标,高邮市政府决定高邮纸厂停止化学草浆的生产,因种种原因拖至1999年麦草制浆最终停止生产,靠商品浆维持生产,成本高、产量低,亏损严重,2005年全面停止生产。

16. 苏州市红光造纸厂(1954年创立—2006)

苏州市红光造纸厂,始建于1954年10月。当年,苏州市民政局为解决烈、军属生活困难问题,组织生产自救筹建的“西区烈军属草纸工场”,地址在阊门外朱家庄,1955年正式投产。1956年6月,从朱家庄搬迁至横塘镇彩云桥畔,改名为“苏州市社会福利造纸社”,1960年6月改名为“苏州市红光造纸厂”。1986年5月1日,苏州市轻工局发文,归并到华盛造纸厂,对内为“红光分厂”,对外仍为独立法人企业“红光造纸厂”,由华盛造纸厂委派副厂长沈明任“红光纸厂”厂长。

刚建厂时,两头水牛踏浆,手工抄纸。1955年3月开始生产坑边纸、鞭炮纸等土纸;1959年开始半机械化生产艺术纸、染色纸、漂白绝缘纸、滤油纸等;1960年第一台湿抄卫生纸机建成投产;1965年1月

第二台圆网纸机投产生油毡原纸和瓦楞原纸;1969年横塘镇粗纸社并入“红光纸厂”,将塑模纸机迁至新厂址,改造为三网九缸纸机,生产能力达到2100t/a;1972年1月批量生产滤油纸等。1986年5月后进行了一系列技术改造,提高产量、质量。研制了电热蚊香片纸板、层析滤纸、仿纸袋纸、高强包装纸、旁通滤油纸、装饰底层纸等,并有新品种纸筒纸、压花壁纸原纸通过技术鉴定,至此该厂主要产品大都是特种纸,还有、纱管原纸、塑料模型纸、托宣纸、棉浆粕等。

图3-3 为苏州红光造纸厂1092圆网纸板机。



图3-3 苏州红光造纸厂1092圆网纸板机

使用的原料:建厂初期至1971年用稻草、破布等;1972~1985年用棉短绒、棉浆粕、本色木浆板等;1985~2006年用棉浆粕、美国进口废纸、苇浆板、本色与漂白木浆板等。

1989年兴建了5000t/d废水治理设施,并于次年投入运行。1991年兴建苏州市政府“十件实事”之一的造纸废水循环使用项目,按期完成投入运行。但终因污染问题和城建规划的要求等综合因素于2006年5月停产。

17. 扬州庆丰造纸总厂(1958年创立—2006)

扬州庆丰造纸总厂,原为扬州庆丰铜版纸厂,位于扬州市解放东路13号。始建于1958年,1993年10月划归中国包装物资总公司,变更为上述厂名。企业主要产品:“白凤”牌铜版纸、“枫球”牌腊光纸、80~120g/m²双面铜版纸、水写纸等。1978—1998年为企业的发展期,期间引进了德国的二手造纸机,生产正常。1992年5月引进2.5万t/y涂布铜版纸生产线,因资金链和污染等各种因素企业于2006年11月破产停业。

18. 镇江金河纸业有限公司(1958 年创立—2007)

镇江金河纸业有限公司,原轻工业部重点骨干造纸企业。前身是筹建于 1958 年的镇江制浆厂,后改名镇江纸浆厂。历史上曾先后隶属过轻工业部、中国人民解放军江苏省建设兵团等,1992 年 10 月与印尼金光集团合资经营,2003 年恢复为国有企业。图 3-4 为镇江纸浆厂厂景图。

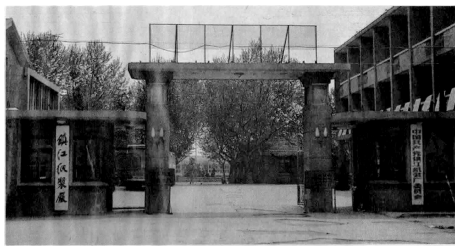


图 3-4 镇江纸浆厂厂景图

镇江纸浆厂先后经历了:①1958 年 1 月—1962 年 1 月初建阶段;②1962 年 2 月~1964 年 12 月的停建维护阶段;③1965 年恢复基本建设,生产规模由原设计 4 万 t/a 商品漂白苇浆板调整为 2.5 万 t/a 漂白苇浆板;④1970 年后扩建改造阶段。

1966 年 7 月 1 日化浆生产线建成投产;1967 年 10 月 1 日碱回收系统投产;1970 年 5 月 1 日 1 号纸机投产,用苇浆自产书写纸。从此,镇江纸浆厂成为浆纸综合生产企业。1970 年底统计年产商品浆 1.922 万 t,机制纸 510t,回收碱 5300t,年产值 1492.42 万元;1971 年 10 月 2 号纸机建成,生产 40g/m²有光纸;1974 年 11 月 1 号卫生纸机生产皱纹平板卫生纸。

1977 年 11 月 4 号纸机建成投产,1978 年利用 20t/h 锅炉余热余压建设热电站(共安装 2 台 750 千瓦发电机组)。1979 年底,浆、纸年产量 2.83 万 t,首次突破 2.5 万 t/a 设计水平;1981 年 7 月 15 日 5 号机投入生产;1983 年 11 月 2 号卫生纸机建成;1984 年 9 月 3 号纸机建成;1984 年 10 月,75t/d 碱炉(喷射炉更替回转炉)破土动工。图 3-5 为镇江纸浆厂化学(碱回收)车间外貌。

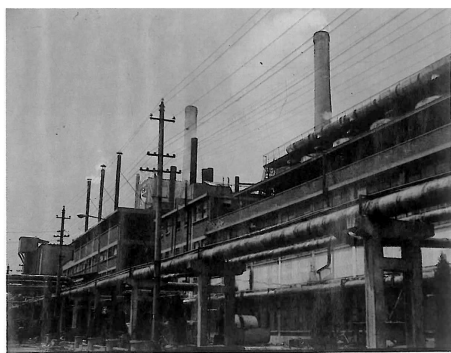


图 3-5 镇江纸浆厂化学(碱回收)车间外貌

1985 年浆纸产量 34895.13t,回收碱 8041.09t,年产值 4325.17 万元;1986 年 6 号纸机建成投产;1990 年,实施国家计委批复的浆系统扩建,新增了 110m³立式蒸煮锅、第 2 系列真空洗浆设备、100t 碱回收喷射炉、35t 锅炉带 3000 千瓦背压发电机组、35KV 变电所、5 万 t/d 新水场等;1992 年 7 号纸机建成投产。

1995 年,开始实施利用世界银行贷款治理环境污染项目,引进了制浆系统中的全套洗筛设备,扩建了碱回收蒸发工段;1998 年建成了关键设备引进欧美的 2.3 万 t/d 生化污水处理场;1999 年开始,利用苏北等地区杨木加工剩余物生产漂白苇木混合浆;2000 年后,该企业逐步实施苇、木浆双生产线改造,并再增 1880 浆板机(利用二手纸机改装)、全板蒸发器、新 1 号纸机等建设。

主要产品:漂白硫酸盐苇浆、漂白硫酸盐苇木混合浆、凸版印刷纸、书写纸、有光纸、招贴纸、铜版原纸、单胶纸、双胶纸、静电复印纸、铝箔衬纸、转移印花原纸、打字衬纸、生活用纸等。其中,漂白硫酸盐苇浆为部优产品,40g/m²有光纸为省优产品,凸版印刷纸曾被用于“毛选”专用印刷纸,“金芦花”卫生纸在当地市场属畅销产品。产品除了国内销售外也出口创汇。苇浆板是我省唯一的生产厂家,是全国 13 家苇浆主要生产厂。镇江纸浆厂的碱回收系统其碱回收率达 78%,居全国第二位;碱自给率 82%,当时属于国内先进水平。

该企业已有 50 年生产经营历史,是由我国首个自行设计、安装建设的具有 8 万 t/a 硫酸盐漂白苇浆及机制纸生产能力的大型制浆造纸企业。该企业不但拥有完整的制浆、造纸、碱回收、热电联产生产

设备,还具备了完善的供水设施、白水回收、污水处理、苇场、码头、机修、仓储、运输、办公、生活设施等。对我国草类(芦苇)制浆造纸和碱回收发展作出了较大贡献。该厂先后获荣誉有:1981年锅炉工段获全国司炉工节能竞赛先进集体,1982年全国重点造纸企业安全生产先进单位,1987年节约能源成绩显著奖,全国节能表彰单位,轻工业部1985年轻工业设备管理优秀单位等。

该企业经历了1993年与APP集团合资,又于2003年退出。中外合资返回为国有的镇江金河纸业有限公司。为兼顾镇江地区生态环境容量,发展低污染产业经济,2007年11月10日,根据镇江市政府的决定,企业实施关浆转产。之后,依法宣布破产。

19. 沛县造纸厂(1958年创立—2004)

沛县造纸厂是1958年经江苏省政府立项批准创立的一个国有(即全民所有制)企业,厂址位于微山湖西畔、苏北沛县沛城东关红光后街37号。创立时批准建设项目投资为60万元、以麦稻草为主要原料、配备1575双圆网造纸机、5t/d文化用纸生产能力;同时,就地批建1500kw发电厂。1958年6月开始筹建,为此国家专门分配了天津大学造纸专业毕业生朱克中及北京下放干部参与该项建设。由于设备调配不能全部到位,改为先安装一台787双网自热式烘缸造纸机(煤气发生炉产生的煤气引入烘缸内燃烧加热)的生产系统(造纸机除烘缸、压榨胶辊、网笼外其他造纸机构件都由当地制造)。主要设备为220kg荷兰式打浆机1台、平板切纸机1台、隔膜式平筛1台、20m³立式蒸煮锅1台、洗浆池4台。首批设计征集土地70亩(含原料场),主要建筑有主厂房、蒸煮楼、锅炉房、机修车间、水塔等总建筑面积2650m²。9月初开始招收工人50多名分批分别送到上海造纸厂、镇江大东、徐州等纸厂学习培训蒸煮、打浆、抄造等工种操作技术。当时厂里有职工80多人,1962年初投产形成2t/d包装纸的生产能力。

因国家经济调整,1962年底暂停生产;1965年4月经省政府批准复工生产,对原纸机进行了改造,并增加了漂白洗浆机、蒸汽锅炉、蒸球、切草机等设

备,用棉杆皮为原料生产水泥袋纸。

1973年2月增加1092造纸机1台,生产有光纸和单胶纸等文化用纸,产能3t/d。1973年7月由省政府调配新增1575双网双缸文化纸机1台,产品以凸版纸和书写纸为主,产能5t/d,此时全厂已形成10t/d漂白文化用纸的生产能力。1982年底1575双网双缸改造成哈巴网纸机,产能达7~8t/d。1991年筹建1760长网多缸文化用纸纸机、25t/d产能项目。1992年,形成年产书写纸、彩色胶印书刊纸、双胶纸、卫生纸等产能11000余t/a,职工人数1400余人,同年并被评江苏省“双文明先进单位”。

环境保护:因厂址地处苏鲁交界区,生产排水至顺堤河农灌区,且与京杭运河、微山湖等连通,属淮河水流域,稻麦草碱法制浆黑液污染产生的地方区域性矛盾问题矛盾突显。企业为草浆废液处理与利用寻求新途径。

1974年,当时申请亚铵法制浆生产线项目获得徐州地区革委会拨科研经费15万元,自行设计、建设,于1975年建成、试运行成功。成为江苏省造纸工业第一条也是唯一一条以硫磺和氨水为原料的“中性亚硫酸铵生产线(主要包括硫磺燃烧炉一座、蛇管冷却器一组、吸收塔一座、氨水循环罐、氨水贮存罐、氨水循环泵等)”以及“中性亚硫酸铵法麦稻草制浆生产线”。在生产漂白文化用纸同时,将含有残留亚硫酸铵以及大量有机物质的黑液用于农田浇灌,有利于农作物生长。这在当时除山东泰安造纸厂外,沛县造纸厂成为全国第二家具有自制亚硫酸铵的亚铵法草浆生产技术的企业,治理草浆废液的污染。随时代进步,后因亚铵法草浆成纸质量和生产设备的腐蚀等问题,1980年停用。

因企业生产排水关联京杭运河、微山湖、徐州市地面水厂取水口等,且属淮河水流域,故在国务院1995年8月8日颁布的我国第一个水污染防治暂行条例《淮河流域水污染防治暂行条例》前的1990年起,沛县造纸厂首当其冲要求先行治理。1991年与中国林科院合作共同申报并获得国务院生产办立项,设立“中小碱法草浆造纸企业废水处理国家级示范工程项目”,获国家拨款360万元,自筹资金900万元。项目主要是在国家环保总局的指导下,

优化和组合采用国家环保总局推荐的造纸废水治理先进实用技术“黑液提取综合利用、中段水物理化学法等综合处理方法”,实现达标排放。后曾在省内外中小碱法草浆造纸企业得到推广应用。

因环境保护的逐渐严格和江苏省政府对化学法草浆生产的率先限制,加上企业所处区域的环保敏感性,2004 年起企业逐步限产、停产至停业。企业前后经历 50 年,其国有资产于 2008 年进行了破产清算。

20. 南京造纸厂(1958 年创立—2009)

南京造纸厂,1958 年建厂,初期系土法上马,到 1963 年从停产的苏州大同兴造纸厂拆来 1 台蒸球,1 台圆网单缸纸机等设备,才开始生产较像样的机制纸。1982 年生产铜版纸,并迅速扩建和技术改造,扩大生产能力,提高产品质量。1988 年该厂建成以生产铜版纸为主的造纸企业,在册职工 969 人,固定资产 1634 万元,主要设备有 25 m³蒸球 2 只、14 m³蒸球 2 只、漂浆机 4 套、1760/120 长网多缸纸 1 台(含表面施胶装置)、单面涂布机 1 台、双面涂布机 1 台、12 辊超级压光机 2 台,用外购木浆和自制漂白麦草浆抄造铜版原纸、胶版印刷纸、书写纸、复印纸、晒图原纸、电脑打印纸等并涂布加工生产铜版纸,总计生产能力可达 13000t/a。1988 年创历史最好水平,创利税 527 万元,是南京市创利税 500 万元以上重点企业之一。

1984 年与轻工部造纸研究所合作,开发研制成功“涂布杂志纸”,定量为 70 g/m²,双面涂布量分别约为 7 g/m²的新产品。为使该新品形成批量生产,经过努力争取,最终中标列为《轻纺工业重点产品出口基地》建设项目,这是我国建设的第一条轻涂胶印纸生产线。为实施上述建设项目,引进了轻涂关键设备,得到国内一流科研、设计、制造单位的科技支撑和大力支持。1991 年 12 月,我国首台机内涂布、机内软压光的 1760 纸机全机空负荷运转,同年底投料试机,当时车速已达 280m/min。国产 1760/350 纸机性能良好,以后全部系统联动生产。但由于种种原因投资 7000 多万元的项目于 1994 年改为试产再生新闻纸等其它品种。

图 3-6 为南京造纸厂轻涂胶印纸生产车间。



图 3-6 南京造纸厂轻涂胶印纸生产车间

后苏州华盛造纸厂、新沂造纸厂和镇江纸浆厂也分别曾引进轻涂关键设备门辊涂布机等,但均未正常生产轻涂胶印纸。目前我省只有 1999 年成立的芬欧汇川(中国)有限公司生产该品种,另一家企业该品种的造纸项目在建设中。

该厂承担了南京计委下达的国内较早的“稻麦草湿法备料”科研任务并通过鉴定取得阶段性科研成果。

南京造纸厂经过了几十年的生产经营,由于各种因素于 2008 年 5 月 21 日经南京市中级人民法院裁定破产清算,2009 年 6 月 22 日终结破产清算程序。

江苏省造纸行业的草浆造纸企业曾经的辉煌,对国计民生的贡献,不言而喻。在这些企业停业以后,原先这些造纸企业中的专业技术人员,生产经营骨干,销售供应和协作渠道以及品牌效应也给江苏省造纸行业内资企业的兴起与发展做了铺垫。另外,这些造纸企业也曾是江苏省造纸行业引进外资的先行者,如苏州华盛造纸厂、红叶造纸厂、镇江纸浆厂、大东造纸厂、无锡县造纸厂等,在江苏省造纸行业引进外资的过程中,他们积极倡导,搜集信息,主动联络,有的也成为中外合资的成员,甚至这些造纸企业的技术人员也加入外商投资企业工作,为江苏省造纸行业向现代化先进制造业转型作出贡献,功不可没。

三、1997—2007 年间江苏省造纸工业部分转制的企业

(一) 概述

经过十年产业结构的重要调整,除关闭的国有造纸企业外,还有一部分能适应市场经济发展新形势,生产经营和经济效益等各方面条件好的企业则根据国家深化国有企业改革的十条措施,以各种形

式进行转制,从国有企业转制为民营企业。表 3-5 业表。
为江苏省造纸工业 1997~2007 年间部分转制企

表 3-5 江苏省造纸工业 1997~2007 年间部分转制企业表

序号	改制前企业名称	转制后企业名称	转制时间	备注
1	无锡县造纸厂	无锡龙达荣成纸业有限公司	1997 年 11 月	
2	泰州绝缘材料总厂	泰州浩普投资有限公司	2003 年	
3	新沂造纸厂	江苏新大纸业有限公司	2003 年	
4	滨海造纸厂	胜达集团江苏双灯纸业有限公司	2004 年	
5	泰州造纸厂	泰州劲松纸业有限公司	2004 年	
6	中国人民解放军 6063 部队五七造纸厂	连云港市东浦纸业有限公司	2006 年	1975 年改名:中国人民解放军 54573 部队造纸厂
7	金湖造纸厂	金湖纸业有限公司	2007 年 3 月	

江苏省造纸企业转制后企业情况详见第八节江苏省造纸工业内资企业的发展,江苏省造纸工业 1997~2007 部分转制企业相关情况简要介绍如下。

(二)部分转制企业简介

1.无锡县造纸厂

1958 年转入造纸行业,建厂初期以桑皮稻麦草和废纸为原料,生产雨伞纸、白仿莲和坑边纸,产量 500t/a,1980 年工厂确定并实现“四个一”生产经营目标:产量 1 万 t/a,销售 1 千万元,利润 1 百万元,1 个优质产品。1997 年合资时产量已达 5.8 万 t,主要产品:瓦楞原纸、高强牛皮纸、挂面箱纸板、色纸板、纱管纸、有光纸、招贴纸、转移印花纸、转移印花原纸、电池棉纸、引线纸、打字腊纸原纸、打字腊纸等。主要设备:各类纸机 8 台,其中自主研发的侧浪式长网纸机曾引起了国内外同行专家的关注,省内第 1 台钢板卷制的大缸纸机投产,促进了企业的发展;25m²蒸球 2 台,5t/h 切草机 1 台,2t/h 切桑皮机 1 台,打浆机多台,450 双盘磨 8 台等制浆系统,20t/h 锅炉—1500kw 发电机组,以及相配套的水、电、环保设施。是 1958 年县办造纸企业发展较快,生产经营较好的企业之一。1993 年底成立无锡龙达实业公司,并于 1997 年 11 月 1 日和台湾荣成纸业股份有限公司合资成立无锡龙达荣成纸业有限公司,2001 年 7 月易名为无锡荣成纸业有限公司。

2.泰州绝缘材料总厂

始建于 1958 年,为企业的发展做强做大,适应

市场经济的新形势。企业于 2003 年进行股份制转制,更名为泰州浩普投资有限公司。

3.新沂造纸厂

始建于 1967 年 5 月,1968 年投产运行,已有近 50 多年的发展历史,并于 2003 年 8 月转制为股份有限公司。2005 年 4 月上海致达科技集团股份有限公司投资该企业成立五洲纸业有限公司,并控股组建了江苏新大纸业有限公司(2012 年停产)。

4.滨海县造纸厂

始建于 1959 年,位于滨海县通榆镇北闸口,1964 年名为地方国营滨海县造纸厂。1993 年组建盐城市双灯集团,同年被批准为江苏省双灯集团,下设江苏双灯集团滨海造纸厂等十个单位。1999 年将下设江苏双灯滨海造纸厂改为江苏双灯纸业有限公司。2000 年该公司迁至射阳县黄沙港镇。2004 年由胜达集团收购股权实行资产重组,成为胜达集团江苏双灯纸业有限公司。

5.泰州造纸厂

始建于 1958 年,以碱法草浆为主生产文化用纸,1985 年产量已过万 t;1998 年,由于污染问题被迫停止草浆生产。2004 年被泰州浩普投资有限公司收购,更名为泰州劲松纸业有限公司。

6.中国人民解放军 6063 部队五七造纸厂

始建于 1967 年 5 月,位于距连云港市 18 公里临洪闸西首 400 米、310 国道(原为 307 国道)南侧,在 99 亩沼泽地建厂。该厂由轻工部第一设计院设

计,江苏省成套局配套,连云港市工业设备安装公司安装,徐州造纸厂选派工程技术人员参加从定货、土建施工、设备安装直至空运转结束的建厂全过程。1968 年建成投产,徐州造纸厂选派了各工段熟练操作工参加试机到正常生产。

1975 年 68 军和 46 军换防,46 军接管造纸厂,更名为中国人民解放军 54573 部队造纸厂,1987 年改名为中国人民解放军 9734 工厂,1998 年 8 月根据中央指示由部队无偿转给连云港市,更名为连云港市金台造纸厂。2002~2005 年由新大纸业有限公司承包经营,新上 4 台 1575 单网单缸卫生纸机。2006 年由连云港市东浦管桩厂收购,改名为连云港

市东浦纸业有限公司。

2006 年被收购时拥有 25m² 蒸球 3 台,1760 长网多缸纸机 1 台,1575 哈巴网机 1 台,10t/h 链条锅炉 1 台,完善的草类原料制浆系统以及废水处理设施和生产木素设施均已投入运行;生产品种:以碱法麦草浆生产“毛选”专用凸版纸、有光纸、胶版印刷纸和卫生纸等,生产能力约 7000t/a。

7.金湖县造纸厂

始建于 1958 年,1962 年停建。1970 年划归淮阴地区轻工局,在金湖县东大兴路恢复兴建一段时间后改名金莲纸业,成立江苏金莲纸业有限公司。

(未完待续)

· 消息 ·

华东七省市造纸学会第 31 届学术年会暨江苏省造纸学会第 14 届学术年会在宁隆重召开

2017 年 11 月 18 日,由华东七省市造纸学会及江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心共同主办,江苏省造纸学会、南京林业大学和江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心承办的华东七省市造纸学会第 31 届学术年会暨江苏省造纸学会第 14 届学术年会在南京林业大学隆重召开。来自华东等 10 个省市 50 多家科研院校所和企业的 250 余名代表参加了会议。以“绿色智造 创新发展”为主题,围绕造纸及相关行业面临的“资源短缺、结构调整、环境保护和智能制造”的发展战略问题,进行了广泛深入的研讨和交流。

南京林业大学校长王浩等领导出席了开幕式。开幕式上,王浩校长代表学校致欢迎词,他对出席开幕式的各位领导、特邀嘉宾以及参会专家和代表表示热烈欢迎,并简要介绍了南京林业大学为国家“双一流”建设高校在特色发展、学科建设、科学研究及人才培养等方面的情况;江苏省科协副主席冯少东代表省科协对年会召开表示祝贺,对学会近年来在“四服务一加强”方面的工作和取得的成绩给予了充分肯定;中国造纸学会秘书长曹春昱、江苏省造纸行业协会会长牛庆民、上海市造纸学会理事长姜海斌分别代表有关单位致贺辞;江苏省造纸学会理事长张辉代表承办单位致辞,他通报了会议筹备情况,并对本次学术会议提出了希望。江苏省造纸学会副理事长房桂干主持了开幕式。

江苏省生态环境评估中心、江苏省排污权登记与交易管理中心主任刘伟京博士,郑州运达造纸设备有限公司技术总裁许要峰,上海麦鹏浆纸贸易有限公司周楫博士,华章科技控股有限公司副总裁李宝良和山东华泰纸业股份有限公司张凤山博士分别在年会上作了题为“排污许可证等新政下造纸企业环保的新挑战”、“废纸制浆关键设备的研制及成套集成创新”、“废纸行情分析与企业选择原料策略”、“智能制造与绿色造纸”、“造纸企业开放式创新模式实践”等 5 个主题报告;同时还选择了 6 篇代表性论文进行了会议交流。

学术年会共征集了密切结合产业科技创新实际的论文 79 篇,并编印成论文集,评选出优秀论文一等奖 5 名、二等奖 7 名和优秀奖 10 名。闭幕式上,为优秀论文获奖者进行了颁奖,张辉理事长作了总结讲话。江苏省造纸学会秘书长景宜主持了闭幕式。

我国自 2009 年以来超过美国成为第一造纸生产和消费大国;华东地区是我国造纸业最发达地区,占全国总生产量 60%,其中仅江苏、山东和浙江三省占全国总产量的 46%。因此,本次年会通过着眼于造纸工业的绿色发展和智能制造,聚焦于华东乃至全国的造纸企业面临的发展战略问题,在制浆造纸行业的协同科技创新及其应用推广等方面,具有行业引领作用。本次会议为研究机构和生产企业搭建了一个良好的交流平台,有利于促进华东地区及全国造纸产业自主创新进程,为华东乃至全国的造纸工业的创新发展做出了新的贡献。

(苏讯)