

# 发泡石头纸的制备和性能检测

高峰, 文研, 刘慧慧, 薛伊寰

(武汉大学, 武汉 430079)

**摘要:** 在石头纸粒料中分别加入质量分数为 0.1%, 0.4% 和 0.7% 的 AC 发泡剂, 经过高速冷混、熔融混合后, 从挤出机挤出预发泡纸膜, 再经过热压使纸膜发泡, 冷切后分别制得了厚度增加倍率为 0.4, 0.2 和 0.8 的发泡石头纸。通过扫描电镜对发泡石头纸表面结构和横截面结构进行了观察, 发现石头纸表面有微孔结构, 石头纸内部的微孔结构规整, 其孔壁在发泡产生的气体压力下被拉伸, 随着发泡剂量的增加这种拉伸现象越明显。研究表明: 发泡石头纸的密度比普通未发泡石头纸减小了 16%~30%; 石头纸中 AC 发泡剂质量分数为 0.1% 时, 发泡石头纸的物理性能增强, 质量分数为 0.4% 和 0.7% 时, 其物理性能有所下降。

**关键词:** 发泡; 石头纸; 微孔结构; 包装材料

**中图分类号:** TB484.1; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)11-0021-05

## Preparation and Performance Test of Foam Rich Mineral Paper

GAO Feng, WEN Yan, LIU Hui-hui, XUE Yi-huan

(Wuhan University, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** AC blowing agent of 0.1%, 0.4% and 0.7% mass fraction was added to pellets of rich mineral paper. Foam rich mineral paper with 0.4, 0.2 and 0.8 thickness increasing rate was prepared through high speed cooling mixing, melting and mixture, pre-foaming extruding, hot press foaming, cooling, and cutting. The surface and cross section structure of the foaming rich mineral paper was observed with SEM. Micro-porous structures was founded on the surface; porous structures within the foam rich mineral paper was regular arranged; pore walls of which is stretched under the pressure generated by foaming. The results showed that the density of foam rich mineral paper is 16% to 30% lighter than rich mineral paper; when the AC blowing agent addition is 0.1%, the physical performance of foaming rich mineral paper is enhanced; when the additions of the AC blowing agent are 0.4% and 0.7%, its physical properties decline a certain degree.

**Key words:** rich mineral paper; foam; porous structure; packaging materials

随着全球低碳环保意识的不断增强, 人们越来越多地致力于研究开发绿色环保材料, 石头纸作为一种新型环保合成纸在国内外逐渐受到了重视和发展。石头纸的主要原料为大量石头粉、少量树脂以及一些助剂, 由这些主要原料经过混炼、改性、造粒、挤出、拉伸等工艺即可制成石头纸。石头纸具有抗张强度大、耐折耐破性能好、撕裂强度高, 耐水、耐油、耐化学品性能突出, 不易老化、不怕虫蛀等优良的性能, 都决定了石头纸在包装材料领域拥有较为广阔的应用空间<sup>[1]</sup>。

目前市场上已经投产并推广使用石头纸, 其在新闻出版领域、文化用纸、地图、墙纸等方面得到了较好的应用, 但是根据生产厂家的分析, 目前石头纸的重

量比普通植物纤维纸大 30%~50%<sup>[2]</sup>, 这在很大程度上限制了石头纸的应用范围。为了克服石头纸密度大的问题, 笔者结合石头纸树脂成分具有发泡的特性, 提出以发泡技术来降低石头纸密度的方法, 通过制备发泡石头纸, 并对其微观结构进行观察, 同时检测其抗张强度的变化, 来探究发泡工艺对石头纸物理性能带来的改变。

## 1 发泡石头纸的制备原理

石头纸含有大量的石头粉和一定量的树脂, 其中树脂的质量分数为 18%~28%。石头纸在微观上是

收稿日期: 2011-04-05

作者简介: 高峰(1989-), 男, 湖北随州人, 武汉大学包装工程专业本科生。

由石头纸粉微颗粒填充在树脂网状微孔结构形成的,其表面是由石头纸微颗粒嵌合在树脂中形成的致密层。石头纸中树脂成分和微观结构,在一定程度上能够为发泡剂发泡生成的气体提供包裹层和束缚力,控制发泡剂的发泡温度高于石头纸的挤出温度,避免发泡剂在挤出时因快速大量发泡失效。在挤出石头纸的预发泡纸膜后,对纸膜进行快速高温发泡,并施加一定的压力减小石头纸的热收缩变形,从而在石头纸内层形成微孔结构,制成发泡石头纸。制备过程中选用 AC 作为体系的发泡剂,AC 是目前应用最为广泛的化学发泡剂之一,具有放热强、突发性强、分解速度快等特点<sup>[3]</sup>。

## 2 发泡石头纸的制备过程

首先由质量分数为 73% 的碳酸钙、25% 的聚乙烯和 2% 的助剂(主要包括偶联剂、分散剂、抗氧化剂、增白剂和抗静电剂等)经混炼改性后制成石头纸粒料,然后将 0.1% 的 AC 发泡剂(偶氮二甲酰胺)和 0.25% 的发泡助剂(主要包括成核剂、分散剂、稳定剂、降温助剂等),和 0.4% 的 AC 发泡剂和 1% 的发泡助剂,以及 0.7% 的 AC 发泡剂和 2% 的发泡助剂,分别与石头纸粒料在高速冷混机上进行混合,分别制得 3 种原料组合的待发泡材料。将上述 3 种待发泡材料分别放入单螺杆挤出机中进行熔融混合,然后从 T 型模头中挤出预发泡纸膜,其中挤出机和模头的温度控制在 160~180 °C。通过控制牵引辊之间的速度差,对预发泡纸膜进行 2 倍左右的纵向拉伸,然后通过预热辊和热压辊进行发泡,其中预热辊的温度控制在 140~160 °C,热压辊的温度控制在 180~210 °C,泡孔的形成经过成核、生长和定型的步骤,在生长过程中当泡孔内外压力相等时,泡孔停止生长并定型,从而得到微孔发泡材料<sup>[4-7]</sup>。根据纸的厚度调节热压辊之间的间隙,以调节热压辊对石头纸施加的压力大小,发泡后的石头纸经过冷却、定型、切边、收卷分别制成含有 3 种不同发泡量的发泡石头纸。

## 3 发泡石头纸的微观结构

利用荷兰 FEI 公司生产的型号为 Quanta 200 的扫描电镜,对制得的 3 种发泡石头纸的表面和横截面分别进行电镜扫描,观察其微观结构。

### 3.1 发泡石头纸的截面微观结构

电镜扫描结果见图 1。图 1a-d 为发泡石头纸横

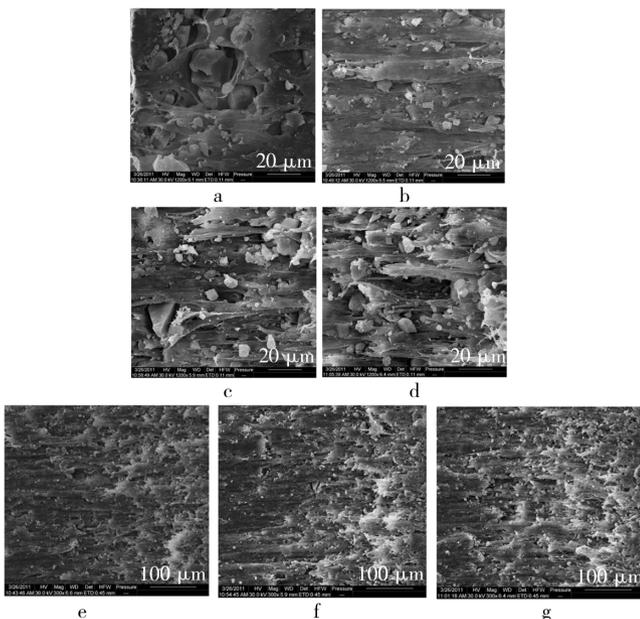


图 1 发泡石头纸横截面的放大效果

Fig. 1 Cross section of foam rich mineral paper with 1200 times magnification

截面放大 1 200 倍的效果,a-d 依次表示 AC 发泡剂的加入量(质量分数,后同)为 0,0.1%,0.4%,0.7% 的发泡石头纸,可以看出:

- 1) 石头纸主要是由颗粒状的碳酸钙和成网状微孔结构的聚乙烯树脂构成。
- 2) 随着 AC 发泡剂添加量的增大,石头纸中的聚乙烯树脂网状纤维的排列方向,从排列散乱逐渐趋于排列一致,这说明发泡后石头纸在垂直于纸表面方向上受到拉伸作用,是由发泡剂受热分解生成的气体产生的气压膨胀作用而导致的。
- 3) 石头纸经过发泡后,纤维整体排列规整,但随着发泡剂添加比例的增大,纤维的排列结构也更加松散。当发泡剂添加比量从 0.1% 增加到 0.7% 时,石头纸材料中的聚乙烯纤维之间的间隙从 1~2 μm 增加到了 10~20 μm,平均纤维间隙增大了 10 倍左右。聚乙烯树脂纤维之间的空隙增大,是因为发泡产生的气压逐渐增大,不仅在垂直纸面方向上有膨胀作用,在平行纸面方向也有膨胀作用,这种作用随着气压的增大而越加明显,也导致了纤维之间的间隙增大。
- 4) 随着发泡剂添加量从 0 增加至 0.7%,石头纸中的聚乙烯纤维宽度从 20~40 μm 减小到 2~8 μm,平均缩小到原来的 1/10~1/5 左右。这主要是由于

随着发泡剂量的增大,产生的气体量增大,相应的气压也随着增大,聚乙烯树脂网状结构在垂直于纸面结构的方向上的拉伸程度也逐渐增大,导致聚乙烯树脂纤维被逐渐拉细。

图 1e-g 依次表示 AC 发泡剂的加入量为 0.1%,0.4%,0.7% 的发泡石头纸,截面放大 300 倍的效果,可以看出:

1) 发泡后的石头纸中的聚乙烯树脂纤维网状结构在发泡气体产生的气压下,出现了被拉断的现象,而且随着发泡量的增大,这种纤维网状结构被拉断的现象越加明显。

2) 随着发泡剂添加比例的增加,发泡石头纸材料横截面上纤维断裂率逐渐增加。图 1e-g 中都存在白色的浪花状区域,该区域亮度较高,实际上是发泡石头纸材料中的聚乙烯纤维在泡孔膨胀过程中受力而产生的断口。而图 1e 中白色的断口区域约占材料总横截面积的 10% 左右,图 1f 中白色的断口区域约占材料总横截面积的 30% 左右,图 1g 中白色的断口区域约占材料总横截面积的 50% 左右。

### 3.2 发泡石头纸的表面结构

石头纸表面结构见图 2, 图 2h 为 AC 添加量为

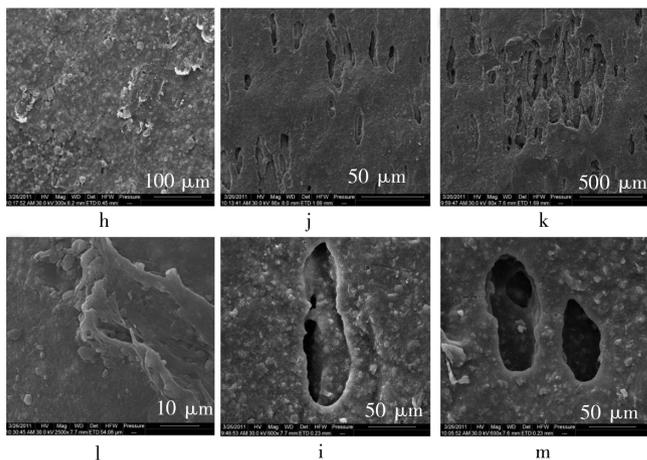


图 2 发泡石头纸的表面结构

Fig. 2 Surface structure of foam rich mineral paper

0%、放大 300 倍的表面结构图,图 2l 为 AC 添加量为 0.1%、放大 2500 倍的表面结构图,图 2j 为 AC 含量为 0.4%、放大 80 倍,图 2i 为 AC 含量为 0.4%、放大 600 倍,图 2k 为 AC 含量为 0.7%、放大 80 倍,图 2m 为 AC 含量为 0.7%、放大 600 倍的石头纸材料表面观察效果。从以上 6 张电镜扫描图片中可以得出以下结论。

1) 发泡后的石头纸表面产生了一定量的微孔结构,这些微孔均为开孔结构,孔径大小都在 200~500 μm 范围内。

2) 随着 AC 发泡剂添加量的增大,发泡石头纸表面上的微孔数量有所上升,而且微孔的大小也随之增大。发泡石头纸表面的微孔结构不规整,有微孔合并的情况出现,这可能是由于发泡剂用量过多,体系的交联与发泡不匹配,气泡膨胀过快冲破泡孔壁所致<sup>[8]</sup>。

3) 发泡石头纸表面产生的微孔,可能会导致石头纸表面出现针孔,这不利于石头纸完好的表面性能;但是这些微孔结构也有一定的好处,例如可以增强石头纸表面涂布物质的附着作用,也可以增加石头纸内部与氧气的接触面<sup>[9]</sup>,这就有利于石头纸在自然环境下加速降解。

## 4 发泡石头纸的物理性能检测和分析

### 4.1 发泡石头纸的厚度

利用 50 分度的千分尺,分别对 AC 发泡剂质量分数为 0.1%,0.4%,0.7% 的发泡石头纸和未发泡石头纸取样测量厚度,处理后的数据见表 1。

表 1 不同 AC 发泡剂添加量的发泡石头纸和未发泡石头纸的厚度

Tab. 1 Average thickness of foam rich mineral paper with different dosage of AC foaming agent

AC 发泡剂质量分数/%	未发泡石头纸平均厚度/mm	发泡后石头纸的平均厚度/mm	发泡后厚度增加量/%
0.7	0.663	1.229	80
0.4	0.519	0.621	20
0.1	0.492	0.689	40

从表 1 可以看出,石头纸在发泡后,其厚度均有明显的增加。随着发泡剂添加量的增加,发泡石头纸的厚度增加的倍率不是按照成正比例的关系增加,而是先下降后上升。导致这种现象的原因可能是在制备发泡石头纸时,发泡剂的反应温度没有控制妥当,如温度偏低,使得发泡剂未完全发泡。石头纸的发泡是一种微发泡,在生产过程中能够通过控制发泡温度来控制发泡石头纸的厚度。发泡石头纸的厚度增加倍率在 20%~40%,在单位面积重量未改变的条件下,与同等厚度和相同配方的未发泡石头纸相比,发

泡石头纸的密度减小到原来的  $1/1.4 \sim 1/1.2$ , 即密度减小了  $16\% \sim 30\%$ 。

## 4.2 发泡石头纸力学性能

试验采用 GBH 电子拉力试验机(广州标际包装设备有限公司), 按 GB/T 1040-1992 进行测试。分别取 AC 发泡剂添加量为  $0.1\%$ ,  $0.4\%$ ,  $0.7\%$  制得的发泡石头纸, 沿纵横向切取宽度为  $(10 \pm 0.1)\text{mm}$  与长度为  $(10 \pm 0.1)\text{cm}$  的试样若干片, 在标准温湿度 ( $23\text{ }^\circ\text{C}$ , 相对湿度  $50\%$ ) 条件下, 处理至平衡。试验结果见图 3-6。

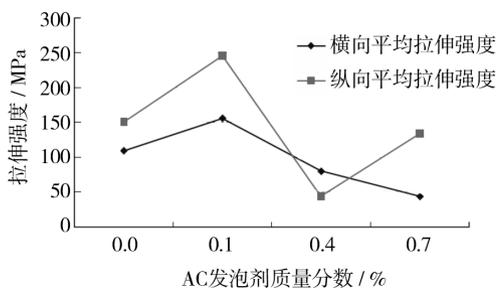


图 3 发泡石头纸的平均拉伸强度

Fig. 3 Average tensile strength of foam rich mineral paper

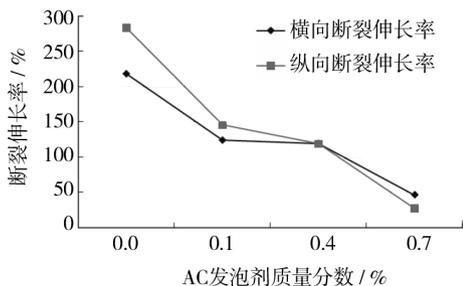


图 4 发泡石头纸的平均断裂伸长率

Fig. 4 Average elongation of foam rich mineral paper

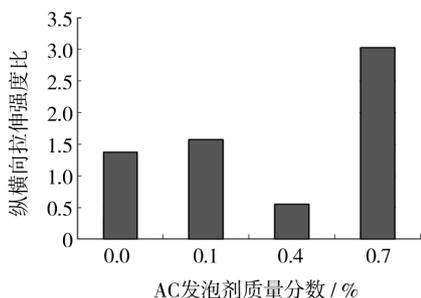


图 5 发泡石头纸的横纵向拉伸强度相对比例

Fig. 5 Relative proportion of transverse and longitudinal tensile strength of the foam rich mineral paper

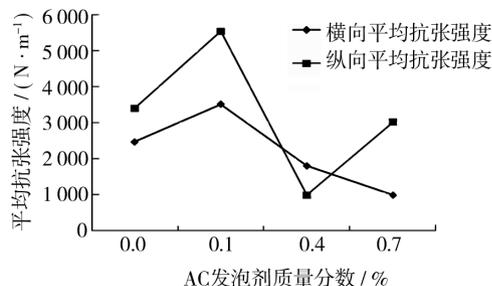


图 6 发泡石头纸的平均抗张强度

Fig. 6 Average tensile strength of the foam rich mineral paper

结合图 3-6, 对发泡石头纸进行客观的物理力学性能分析, 发现发泡石头纸的力学性能随着 AC 发泡剂的添加量不同而产生明显的变化。

当 AC 发泡剂的添加量为  $0.1\%$  时, 发泡石头纸的拉伸强度比普通未发泡的石头纸的拉伸强度有所增强。从发泡石头纸的微观结构来看,  $0.1\%$  的 AC 发泡剂添加量的石头纸在进行发泡时, 内部产生气体膨胀压, 该气压对石头纸内部网状结构产生了拉伸作用, 在一定程度上使得聚乙烯树脂分子排列趋向更加规整, 增加了石头纸在这个方向上的结晶度, 强度随之增加。由于这种分子取向更多是在一个方向上的, 而在另一个方向上的拉伸强度相对增加较少, 从图 5 可以看出横纵向拉伸强度差异率有所增大。

当 AC 发泡剂的添加量为  $0.4\%$  和  $0.7\%$  时, 发泡石头纸的拉伸强度与抗张强度有明显的下降, 断裂伸长率也有较大的下降, 特别是添加量为  $0.4\%$  时下降程度比较大。从制备方法分析, 未做双向拉伸<sup>[10]</sup> 的发泡后石头纸, 与经过拉伸处理的未发泡石头纸相比, 其抗拉强度会有所下降。结合前面的发泡石头纸的微观结构分析也可以看出, 当发泡剂的添加量为  $0.4\%$  与  $0.7\%$  时, 发泡后的网状结构纤维中有  $30\% \sim 50\%$  被发泡产生的气压拉断, 这在一定程度上损坏了石头纸的内部微观结构, 降低了发泡石头纸的拉伸强度和断裂伸长率。又由于 AC 发泡剂添加量为  $0.4\%$  时, 发泡剂没有达到完全发泡, 导致石头纸中残留部分发泡剂, 而且发泡剂未经表面改性, 其与树脂之间的结合力较低, 这也降低了发泡石头纸的拉伸强度。除此之外, 发泡后的石头纸内部也出现了较多的孔洞。在对发泡石头纸进行拉伸试验时, 石头纸内孔洞的存在, 就会使石头纸内孔洞与孔洞之间的连接处产生应力集中<sup>[11]</sup>, 从而导致发泡石头纸更容易被拉断,

这也是造成发泡石头纸力学性能下降的重要原因。并且发泡剂添加越多,产生的气泡越多,发生应力集中的地方也就越大,相对应的力学性能也就下降得越多。

## 5 结论

通过造粒、高速冷混、挤出热压发泡而制备的发泡石头纸内部结构规则,形成的微孔分布比较均匀,石头纸的密度下降,但是发泡后的石头纸表面也产生了微孔。发泡剂的加入量和发泡产生的气体量大小,对发泡后的石头纸的物理性能会产生不同的影响。发泡剂的添加量和发泡量的大小低于一定的量时,发泡石头纸的物理性能可以得到提升,当超过这个量时,发泡石头纸的物理性能会下降。发泡技术带来的石头纸密度的下降,克服了当前国内石头纸密度较大的缺点,对于拓宽石头纸的应用范围有很重大而深远的意义。石头纸作为包装材料的应用,可大大降低包装的制造成本和运输成本;石头纸在新闻出版方面的应用,可给读者的携带带来极大的方便。

发泡石头纸在本质上是用发泡产生的气体来代替石头纸中的填充料,因此,石头纸发泡技术也是降低石头纸生产成本的技术。如何利用发泡石头纸密度减小的优点,改善和利用发泡石头纸表面的微孔结构,并达到与发泡石头纸的物理性能平衡,以最大化利用发泡石头纸的综合性能,将是发泡石头纸应用推广的关键。

### 参考文献:

[1] 林一亭. 石头造纸——传统造纸技术的重大突破[J]. 华

(上接第7页)

较大时,不同规格相近初始内压及相同规格不同初始内压静态刚度的理论值偏大。

对圆柱状空气垫,在几何压缩模型的基础上,所建立的静态刚度的理论模型,在压缩(变形)量较小时,可以表征其刚度特性,所建立的表征静态刚度模型对空气垫的缓冲设计具有一定的应用价值。

### 参考文献:

[1] 郑小林,郑百哲,任力强. 气垫性能及平板玻璃缓冲包装[J]. 包装工程,1991,12(2):62-64.  
[2] 郝喜海,马力,唐芬南,等. 新型绿色缓冲包装材料及生

产设备的研究[J]. 中国包装工业,2000(7):33-36.

- [3] 刘功,宋海燕,刘占胜,等. 空气垫缓冲包装性能的研究[J]. 包装与食品机械,2005,23(2):18-20.  
[4] 任冬远,卢立新. 空气垫几何压缩模型的研究[J]. 包装工程,2008,29(2):12-14.  
[5] 沈剑锋,卢立新,任冬远. 柱状塑膜空气垫承载与缓冲性能的试验研究[J]. 包装工程,2008,29(6):6-7,26.  
[6] 黄映云,吴善跃,朱石坚. 囊式空气弹簧隔振器的特性计算研究[J]. 振动工程学报,2004,17(2):249-252.  
[7] 朱石坚,黄映云,何琳. 长方体形囊式空气弹簧刚度特性[J]. 中国制造,2002,43(2):36-43.  
东纸业,2010(1):26.  
[2] 俞达. 合成纸的开发与生产[J]. 今日科技,1995(3):1.  
[3] 敖欢,刘廷华. 木塑复合材料发泡成型技术研究进展[J]. 塑料工业,2005,33(9):1-4.  
[4] WANG D,JIANG W,GAO H,et al. Preparation,Characterization, and Mechanical Properties of Microcellular Poly(Aryl Ether Ketone) Foams[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics,2007,45(2):173-183.  
[5] JENKINS M J,HARRISON K L,SILVA M M C G,et al. Characterisation of Microcellular Foams Produced from Semi-crystalline PCL Using Supercritical Carbon Dioxide[J]. European Polymer Journal,2006,42(11):3145-3151.  
[6] SUMARN O,YOSHIYUKI S,SHIGEKI T,et al. Production of Polystyrene Micorcellular Foam Plastics and a Comparison of Late-and Quick-heating [J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,77(11):2383-2395.  
[7] JIANG X,LIU T,XU Z,et al. Effects of Crystal Structure on the Foaming of Isotactic Polypropylene Using Supercritical Carbon Dioxide as a Foaming Agent[J]. The Journal of Supercritical Fluids,2009,48:167-175.  
[8] GUPRAA B,REVAGADEA N,I-HLBOM J. Poly(k acid)Fiber: An Overview[J]. Pros Polym Sci,2007,32:455-482.  
[9] 陈庆华,张江山,钱庆荣,等. 新型聚乙烯包装材料的可环境消纳性能研究[J]. 环境科学报,2001,11(6):24.  
[10] 张丕运. 共挤 BOPP 合成纸性能的主要影响因素研究[D]. 无锡:江南大学,2008.  
[11] 肖珊,王丽. 华圆形孔洞下应力集中的实验研究[J]. 大学物理实验,2009,22(1):18-22.