## 印刷用纸孔隙结构分析

#### 薛美贵<sup>1</sup>,杨玉春<sup>1</sup>,邢文文<sup>2</sup>,林春烨<sup>1</sup>

(1. 东莞理工学院, 东莞 523419; 2. 山东工业职业学院, 淄博 255000)

摘要:目的 印刷用纸的孔隙结构是影响印刷品质量及纸质食品包装材料安全性的重要因素,分别用 硅油饱和法和Image J图像处理法,对国内不同厂家的8种纸样的孔隙率和表面孔隙率进行了测定。 方法 用硅油代替以往的苯与无水乙醇测定8种纸样的孔隙率,用Image J图像处理法对8种纸样的扫 描电子显微镜(SEM)图进行二值化处理,通过阈值以及参数的设定,计算得到了其表面孔隙率。结果 采用饱和法测得各纸样的孔隙率为40.20%~59.52%,平行样误差小于6%,且纸样经过饱和及烘干处 理后,纤维之间并没有发生离散现象;采用图像处理法测得各纸样的表面孔隙率为9.90%~23.80%。 结论 纸(纸板)的孔隙率与其厚度成正比,表面孔隙率与表面处理情况有关,其中纸样3和纸样8的表 面孔隙率值较低,分别为10.10%和9.90%,可能的原因是其表面孔隙被涂布层覆盖所致。 关键词:纸与纸板;孔隙结构;孔隙率;扫描电子显微镜 中图分类号:TB484.1;TS802 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2015)03-0129-05

## Porous Structure Analysis of Printing Paper and Board

XUE Mei-gui<sup>1</sup>, YANG Yu-chun<sup>1</sup>, XING Wen-wen<sup>2</sup>, LIN Chun-ye<sup>1</sup>
(1. Dongguan University of Technology, Dongguan 523419, China;
2. Shandong Vocational College of Industry, Zibo 255000, China)

**ABSTRACT**: The porous structure of printing paper is an important influencing factor for the print quality and safety of food packaging paper materials. This work aimed to study the porosities and surface porosities of paper samples collected from 8 different domestic paper factories using the silicone oil saturation method and Image J image processing method. The porosities of the 8 paper samples were determined using silicone oil instead of the traditional benzene and absolute ethanol. Binarization processing of the SEM images of the 8 paper samples was conducted using the Image J image processing method, and the surface porosities were calculated by setting of threshold values and parameters. The porosities of the paper samples measured by the saturation method were between 40.20% and 59.52%, and the errors among parallel samples were lower than 6%. After saturation and drying, no discrete phenomenon occurred between the fibers of the paper samples. Meanwhile, the surface porosities of the paper samples determined by the image processing method were between 9.90% and 23.80%. The porosities of paper (board) samples werepositively correlated with their thickness, while the surface porosities were associated with the surface processing. The surface porosities of samples 3 and 8 were relatively low, which were 10.10% and 9.90% respectively, and the possible cause was the coverage of their surface pores by the coating.

KEY WORDS: paper and board; porous structure; porosity; SEM

纸张由多层结构构成,并且每层都是由大量纤维 交织而成的、具有孔隙状结构的物质。纸张的孔隙率 是指纸张孔隙的体积与纸张的总体积(包括孔隙体积 和固体所占的体积)之比<sup>[1]</sup>。在印刷初始阶段,当油墨 与纸张接触时,首先发生加压渗透,即在强大的印刷 压力下,在几微秒内,油墨中的部分连接料及颜料粒 子会靠纸张表面孔隙的毛细管作用力渗透到纸张内 部,另一部分则留在纸张表面形成墨层。对印刷用纸

收稿日期: 2014-07-10

基金项目:广东省高校优秀青年创新人才培养计划(2013LYM-0106);东莞理工学院城市学院青年教师发展基金(ZR09) 作者简介:薛美贵(1984—),女,山东临沂人,博士,东莞理工学院讲师,主要研究方向为印刷包装材料。

的研究发现,若纸张的孔隙结构与油墨特性之间不相匹配,在油墨固着之前过多吸收油墨中的连接料,则 会导致印刷品光泽和密度降低。

从有害物质迁移方面来讲,在纸质印刷包装材 料用于食品包装的过程中,印刷油墨中的污染物质, 如邻苯二甲酸酯类等,将会继续由高浓度向低浓度 扩散,进而迁移到包装食品中,从而对人体健康产生 危害。与塑料包装材料相比,目前,世界范围内对纸 质包装材料中污染物迁移性能的研究,除了温度、接 触时间和包装材料等的影响外,对其迁移方式、路 径的研究并不多,这主要是因为纸质包装材料为特 殊的孔隙状、非均质结构,使得其中的污染物向食 品中的迁移路径变得复杂<sup>[2-4]</sup>。不过,有实验表明, 污染物质从纸质包装材料向包装食品的迁移确实是 存在的<sup>[5-14]</sup>,并且迁移量与纸张的结构有关<sup>[15]</sup>。另有研 究表明,纸张表面物质向纸张内部迁移主要依靠表面 孔隙率的大小<sup>四</sup>,因此,包装纸张的孔隙结构,尤其是 与食品接触面的孔隙结构,是影响印刷品质量及纸质 食品包装材料安全性的重要因素。

分别用硅油饱和法和Image J图像处理法对国内 不同厂家的8种纸样的孔隙率和表面孔隙率进行了测 定,并研究了影响其大小的主要因素。

#### 1 实验

#### 1.1 材料

实验所用药品:硅油,密度为0.96 kg/m<sup>3</sup>,黏度为 15 mPa·s,山东大易化工有限公司;无水乙醇,分析纯, 密度为0.79 kg/m<sup>3</sup>,台山市粤侨试剂塑料有限公司。

实验所用纸样均由国内不同造纸厂家生产,具体 见表1。

表 1 实验用纸样 Tab.1 Details of paper samples in the test

序号	厚度/mm	定量/(g·m <sup>-2</sup> )	纸样类型	表面处理	用途
1	0.1028	80	食品包装纸	未处理	食品直接接触包装
2	0.0956	85	食品包装纸	未处理	食品直接接触包装
3	0.0856	100	食品包装纸	双面涂布	食品直接接触包装
4	0.1570	120	鸡皮纸	单面涂布	一般产品包装
5	0.1488	120	精细牛皮纸	未处理	一般产品包装
6	0.1712	120	本色牛皮纸	未处理	一般产品包装
7	0.1908	145	食品包装纸	未处理	食品直接接触包装
8	0.3308	250	食品包装纸板	双面涂布	食品直接接触包装

#### 1.2 仪器

实验所用仪器:纸与纸板定量测定仪D-DLY50,测量范围为5~1250g/m<sup>2</sup>,四川长江造纸仪器有限责任公司;SEM,日本日立S-3700N。

Image J图像分析软件。Image J是由 Java 语言开发的科学图像处理和分析工具,具备多种图像处理和分析功能<sup>116</sup>,广泛应用于生物学研究领域,特别是在医学影像学诊断领域。这里采用 Image J图像处理软件,结合体视学<sup>117</sup>原理对纸张的孔隙结构进行表征,具有廉价、快速和客观性较强等优点。

#### 1.3 方法

#### 1.3.1 纸样准备

将各纸样裁切成5 cm × 5 cm 的纸片,放入烘箱 内,在100 ℃下烘干4 h后,取出置于干燥器内冷却,以 备测定孔隙率使用。

1.3.2 纸(纸板)孔隙率测定

为保证饱和介质能够充分进入纸张的孔隙,实验 中将纸样浸入饱和介质后静置4h<sup>[18]</sup>;然后再用纸巾擦 拭纸样表面,将表面过多的饱和介质擦拭干净;最后通 过测量浸渍前后纸样的重量差来计算纸张的孔隙率。 每种纸样取3个平行样,取其平均值。计算公式为:

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{fi}} - m_{\text{fi}}}{\rho \cdot V}$$

式中: $m_{in}$ 为纸样饱和之前的质量(g); $m_{in}$ 为纸样 饱和之后的质量(g); $\rho$ 为饱和介质的密度(kg/m<sup>3</sup>);V为纸样体积(m<sup>3</sup>)。

1.3.3 纸(纸板)表面孔隙率测定

将各纸样裁切成5 mm×5 mm的纸片,制作切片, 并进行喷金处理,增加样品的导电性,以备 SEM 分析 用。对纸样表面孔隙率分析的具体步骤见图1。 二值化 纸样二值化图 阈值化 统计分析 表面孔隙率

纸样灰度图

图1 纸样图像分析流程

切片→纸片

SEM扫描

纸样-

Fig.1 Flowchart of the image analysis for paper samples

### 2 结果与讨论

#### 2.1 纸(纸板)孔隙率

分别用硅油和无水乙醇作为饱和介质所测得的 各纸样孔隙率见表2,实验结果误差小于6%。从表2 可以看出,在纸样相同的情况下,以硅油作为饱和介 质所测得的孔隙率值较高,说明以乙醇作为饱和介质 时,由于乙醇的挥发性较大,导致测量结果偏低,又因 为苯具有较强的毒性,所以该实验选用硅油作为测定 纸样孔隙率的饱和介质。另外,硅油是一种非极性物 质,与纤维素葡萄糖大分子之间的作用力非常小,因 而用硅油作为饱和介质,其主要充斥于纤维与纤维交 叉形成的孔隙中,并且纸样经过饱和、烘干处理后,纤 维之间并没有发生离散现象。

#### 表 2 用不同饱和介质测得各纸样的孔隙率 Tab.2 Porosities of paper samples determined with different

saturating media

纸样编号	孔隙率(硅油)/%	孔隙率(无水乙醇)/%
1	46.88	42.76
2	41.15	38.44
3	40.20	35.73
4	46.21	48.10
5	46.63	47.99
6	50.85	53.86
7	54.39	50.96
8	59.52	59.47

通过实验,测得各纸样在面积相等的条件下,纸 样的孔隙率与其厚度之间的关系见图2。从图2中可 以发现,纸样的孔隙率随着其厚度的增大而增大,即 纸张孔隙率与其厚度成正比。



图2 纸样孔隙率与厚度之间的关系

Fig.2 Relationships between the porosity and the thickness of paper samples

#### 2.2 纸(纸板)表面孔隙率

有人<sup>[19]</sup>在对多分子材料的结构进行研究时使用 了分形的概念,即使用该概念对多孔性固体表面的 孔隙结构及能量的不均衡性进行定量分析。根据体 视学原理<sup>[20]</sup>,如果一物体的表面具有多层结构,那么 该物体所成像的灰度强度等级也具有相同的分层性 质。物体表面的粗糙程度决定了所成像的灰度强度 面的等级,因此,可通过对物体所成像的灰度强度面 进行分析,对物体表面的孔隙率及孔隙分布情况进 行定量描述。

各纸样的SEM灰度图(×200)与其对应的二值图 见图3。用ImageJ进行图像处理时,首先将SEM照片 转化为256阶灰度图(8-bit图)(图3a);然后使用阈值 化方法,对图像进行阈值化分割,将其中所需的有意 义的特征提取出来,把8-bit图转换为二值图,即仅有 灰度值为0的黑色和灰度值为1的白色构成的图(图 3b),以便于接下来的计算。ImageJ在测定孔隙参数 时的原理是将图像中每个黑色像素聚集的区域,作为 1个孔隙单位对象进行测量,最后标定图像的真实尺 寸,并在软件中选择相对应的结构参数进行运算。通 过上述各步操作及运算,可以得到所对应物体的表面 孔隙率。

根据分形理论及体视学原理,可以认为与灰度图 (图 3a)相比,对应的二值化图像(图 3b))中的黑色部 分正好对应于纸张的孔隙部分,通过阈值及参数的设 定,求得黑色部分在整个图像中占有的比例,即为纸 张表面的孔隙率,结果见表3。

通过对表3中数据进行分析发现,所测纸样的表 面孔隙率介于9.90%~23.80%之间。其中,纸样3和纸 样8由于其表面经过涂布处理,所测得的值较低,分别 为10.10%和9.90%,这可能主要是因为其表面的孔隙



图3 各纸样的SEM灰度图(×200)与其对应的二值图 Fig.3 8-bit images of the paper samples ( × 200) and their corresponding binary images

表3 用Image J测得的各纸样表面孔隙率

Tab.3 Surface porosities of paper samples determined by Image J

纸样编号	表面孔隙率/%	阈值范围
1	19.50	0~84
2	23.80	0~84
3	9.90	0~81
4	23.20	0~105
5	21.80	0~81
6	16.40	0~95
7	21.50	0~116
8	10.10	0~120

被涂布层所覆盖。由于涂布层干燥后形成裂痕及涂 布层的脱落,也会造成纸张表面出现分层现象,因而 在进行图像分析时,也会出现一定量的黑色部分,即 表现出存在一定量的表面孔隙。

#### 结语 3

1) 与以往常用的苯饱和法和无水乙醇饱和法相 比,用硅油饱和法测定纸(纸板)的孔隙率既没有毒性 隐患,又没有太大的挥发损失,因此测定的结果比较 准确。实验测得各纸样的孔隙率介于40.20%~ 59.52%,平行样误差小于6%,且纸(纸板)的孔隙率与 其厚度成正比。

2) 采用 Image J 图像处理法, 对各纸样的 SEM 图 进行二值化处理,通过阈值及参数的设定,计算得到 了其表面孔隙率,测定结果介于9.90%~23.80%。其 中,纸样3和纸样8由于其表面经过涂布处理,所测得 的值较低,分别为10.10%和9.90%。

#### 参考文献:

[1] 仵彦卿. 多孔介质污染物迁移动力学[M]. 上海:上海交通 大学出版社,2007.

WU Yan-qing. Dynamics of Fluid Flow and Contaminants Transport in Porous Media[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2007.

- [2] LEONARD L K. Migration from Food Contact Materials[R]. An Imprint of Chapman & Hall: Blackie Academic & Professional, 1996
- [3] CASTLE L, NICHOL J, GILBERT J. Migration of Mineral Hydrocarbons into Foods 4 Waxed Paper for Packaging Dry Goods Including Bread, Confectionery and for Domestic Use Including Microwave Cooking[J]. Food Additives and Contaminants, 1994, 11:79-89.

- [4] AURELA B, KETOJA J A. Diffusion of Volatile Compounds in Fiber Networks: Experiments and Modeling by Random Walk Simulation[J]. Food Additives and Contaminants, 2002, 19(4s1):56-62.
- [5] MAFF. Curing Agents in Carton-board Food Packaging [R].
   Food Surveillance Information Sheet, London: MAFF, 1995: 72.
- [6] BEBIOLKA H, DUNKEL K. Von Di-iso-propylnaphthalin Aus Karton-verpackungen Auf Lebensmittel [J]. Lebensmittelchemie, 1997, 51:53-61.
- [7] AURELA B, KULMALA H, S DERHJELM L. Phthalates in Paper and Board Packaging and Their Migration into Tenax and Sugar[J]. Food Additives and Contaminants, 1999, 16 (12):571-577.
- [8] BOCCACI M M, CHIACCHIERINI E, GESUMUDO C. Potential Migration of Diisopropyl Naphthalenes from Recycled Paperboard Packaging into Dry Foods[J]. Food Additives and Contaminants, 1999, 16(5):207-213.
- [9] MAF F. Diisopropylnaphthalenes in Food Packaging Made from Recycled Paper and Board[R]. Food Surveillance Information Sheet, 1999:169.
- [10] STURARO A, PARVOLI G, RELLA S, et al. Food Contamination by Diisopropylnaphthalene from Cardboard Packages
   [J]. International Journal of Food Science and Technology, 1994,29:593—603.
- [11] 岳青青. 纸质包装材料中可能存在的有害物质及其迁移研究现状[J]. 华东纸业, 2011, 42(4):61—64.
  YUE Qing-qing. Harmful Substance in Paper Packaging Material and Its States of Migration Study[J]. East China Pulp and Paper Industry, 2011, 42(4):61—64.
- [12] 刘延莉,黎继烈,李忠海,等. 纸质食品包装材料的研究现状[J]. 包装工程,2010,31(7):108—113.

LIU Yan-li, LI Ji-lie, LI Zhong-hai, et al. Present Situation of Paper Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2010,31(7):108—113.

- [13] SONJA G A, MATTHIS B, MATTHAS K. Analysis and Migration of Phthalates In infant Food Packed in Recycled Paperboard[J]. Agriculture Food Chemistry, 2009, 57: 10675-10681.
- [14] KO K Y, LEE C A, CHOI J C. Determination of Tinopal CBs-x in Rice Papers and Rice Noodles Using HPLC with Fluorescence Detection and LC-MS/MS[J]. Food Additives and Contaminants, 2014, 31(9):1451—1459.
- [15] NER N C, CONT N E, ASENSIO E. Kinetic Migration Studies Using Porapak as Solid-food Simulant to Assess the Safety of Paper and Board as Food-packaging Materials[J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 387: 2283—2288.
- [16] SOLE A, MAS J, ESTEVE I. A New Method Based on Image Analysis for Determining Cyanobacterial Biomass by CISM in Stratied Benthic Sediments[J]. Ultramicroscopy, 2007, 107: 669—673.
- [17] SHEN H, OPPENHEIMER S M, DUNAND D C, et al. Numerical Modeling of Pore Size and Distribution in Foamed Titanium[J]. Mech. Mater., 2006, 38:933—944.
- [18] 王玉珑,赵传山. 一种测定纸张孔隙率的新方法[J]. 黑龙江 造纸,2004(4):42.

WANG Yu-long, ZHAO Chuan-shan. A New Method for Testing Paper Porosity[J]. Heilongjiang Paper, 2004(4):42.

- [19] PFEIFER P, AVNIR D. Chemistry in Noninteger Dimensions between Two and Three[J]. Chem & Phys, 1983, 79 (7) : 3558—3565.
- [20] MANDELBROT B B The Fractal Geometry of Nature[M]. New York : W H Freeman and Company, 1982.

# 欢迎订阅

