

紙漿染色

輕工業部造紙工業管理局編譯室編譯

輕工業出版社

紙漿染色

輕工業部造紙工業管理局編譯室編譯

(張學瀛 汪慶庚 王海瀛 譯)

雷道遠校

輕工業出版社

1959年·北京

內 容 介 紹

本書包括兩篇關於紙漿染色的文章，都是從蘇聯資料翻譯過來的，內容沒有深奧的理論敘述，着重實際的染色方法，明白易懂，可供造紙工人和工程技術人員閱讀參考。

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ И БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

КРАШЕНИЕ БУМАЖНОЙ МАССЫ
АНИЛИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

ГОСЛЕСБУМИЗДАТ 1953

ТЕХНИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ АДНОМ ИЗ ФАБРИК СССР
ИНСТРУКЦИЯ ПО КРАШЕНИЮ БУМАЖНОЙ МАССЫ

本書根據蘇聯國家木材造紙工業出版社一九五三年版及蘇聯
某造紙廠資料譯出。

紙 漿 染 色

輕工業部造紙工業管理局編譯室編譯

(張學瀛 汪慶庚 王海濂 譯 雷道遠校)

輕工業出版社出版

(北京市廣安門內白雲路)

北京市書刊出版業營業許可証出字第009號

輕工業出版社印刷廠印刷

新華書店科技發行所發行

各地新華書店經銷

767×1032毫米1/32 • 1 $\frac{7}{16}$ 印張 • 30,000字

1956年10月北京第1次印刷

1959年11月北京第2次印刷

印數: 3,056—4,055 定價: (10)0.23元

統一書號: 45042·91

目 录

紙漿染色細則.....	4
紙漿染色的理論根据.....	4
紙漿染色的实践.....	14
用苯胺染料染紙漿的方法.....	35
染色.....	35
染色过程的控制和配方.....	41

紙漿染色細則

第一章 紙漿染色的理論根據

1. 制漿造紙工業所用染料概述

在制漿造紙工業中一向採用下列三類染料：碱性染料、直接染料和酸性染料。在制漿染色的實際工作中碱性染料的用處最大。

在各種人造有機染料中，碱性染料最先制成並且立即在染色工作者中取得了廣泛的用途。在紙漿染色的實際工作中，碱性染料特別重要，首先因為碱性染料的染色強度高，色彩特別鮮明；其次因為染料能被充分地利用，直到回水顏色很淺為止。過去，在紙料配比中沒有磨木漿時，由於當時在尚不夠現代化的條件下所制得的化學漿硬度特別高，所以碱性染料特別重要。

碱性染料與直接染料和酸性染料有很大的區別，碱性染料能使磨木漿和硬度大的化學漿牢固地染色，而直接染料和酸性染料，除個別的以外，完全沒有染磨木漿的能力。

外國造紙廠所出的有色紙的紀念冊和表報，很明顯地證明外國在紙漿染色工藝中廣泛應用碱性染料；而直接染料和酸性染料在紙漿染色的實際工作中僅佔次要地位。

由於蘇聯苯胺染料工業的發展趨向於首先增加直接染料和酸性染料的種類，而碱性染料要滿足手帕印染工業的需要，以致碱性染料就不夠用了。造紙工作者只得用直接染料和酸性染

料来染混合配比的紙漿，虽然这两种染料現在所出产的种类范围完全不适合，而且也不可能适合制漿造紙工業染色鮮艳而美丽的有色紙的要求。

2. 造紙工業採用的染料一覽表

在市場上銷售的有限的几种碱性染料中我們認為必需介紹以下几种染料：

1. 奥黃 (аурамин) 或 氮蒽黃 (акридиновый желтый)
2. 黃橘橙黃 (хризоидин)
3. 碱性褐 (основной корицевый)
4. 甲基淺藍 (метиловый голубой)
5. 碱性松綠 (основной бирюзовый)
6. 碱性鮮綠 (основной ярко-зеленый)
7. 孔雀綠 (малахитовый зеленый)
8. 碱性藍 (основной синий) (維多利亞淺藍 (Виктория голубой))
9. 玫瑰精 (或 薔薇紅) В 及 玫瑰精 Ж (родамин В и Ж)
10. 番紅 (Сафранин)
11. 碱性深藍 (основной темно-синий 或 мельполь синий)
12. 碱性紫 С (основной фиолетовый С) (乙基紫 этил фиолетовый)
13. 碱性紫 (основной фиолетовый) (甲基紫 Метил фиолетовый)

在大量的国产直接染料中可以有效地推荐下列各种：

1. 直接冻黃 (хризофенин)

2. 直接鮮橙 (прямой ярко-оранжевый)
3. 直接大紅 (прямой алый)
4. 直接紅 (прямой красный)
5. 直接純淺藍 (прямой чисто-голубой)
6. 直接淺藍 К (прямой голубой К)
7. 直接重氮黑 С (прямой диазотировочный черный С)
8. 直接綠及直接暗綠 (прямой зеленый и прямой темно-зеленый)
9. 直接褐 (прямой коричневый)
10. 直接黑 3 及 К (прямой черный зинк)

在苯胺工業總管理局所屬工廠出品的酸性染料中允許用作紙漿染色的，只可以介紹下列有限的幾種：

1. 酸性皂黃 (кислотный желтый метаниловый)
2. 酸性橙 (кислотный оранжевый)
3. 酸性大紅 (кислотный алый)

3. 碱性染料的物理化学特性

碱性染料通常只易溶于酸化过了的軟水中。水的酸化只能用有机酸，其中最适宜的是醋酸。如在硬水，特别是在暫硬度*大的水中溶解碱性染料时，就会产生一种凝乳狀的沉淀物，这种沉淀就是不溶于水的碱性染料。在酸化了的的水中碱性染料溶解而無沉淀，形成真正的溶液（在中等濃度时对光看是透明的）。

* 生产中所用的水通常或多或少地含有一些鹽类，主要是硫酸鹽及重碳酸鹽。水由土壤中获得这些鹽类，还有一部分是空气中的碳酸促成的。水中所含的硫酸鹽使水具有永久硬度，永久硬度只有以特殊的化学处理才能除去。水中所含的重碳酸鹽使水具有暫時硬度，暫時硬度加热至 80 °C 时即可以除去，結果重碳酸鹽被破坏，变成碳酸鈣和碳酸鎂沉淀。

如果水中有碳酸鹽，則冷的碱性染料沉淀为顏色非常淡的不溶鹽基，但有适当的生成原染料的酸存在时就不会失去染色能力。如果長時間地加热，特別是当存在有效碱时，碱性染料即部分或全部分解，直至其溶液完全退色为止。

碱性染料易將磨木漿着色和磨木漿形成稳定的化合物。这种染料也很容易被化学木漿吸收，但是这时染料与紙漿生成的化合物不大稳定，容易分解，以致于將化学漿与磨木漿同时染色时，磨木漿染色較深，因而造成染色不均的現象。

如往碱性染料溶液中注入直接染料或酸性染料溶液，起初尚不生成任何沉淀物；繼續加入溶液，就开始生成沉淀。在一定比例的混合溶液中沉淀物达到最高量以后，繼續再加染料溶液就会使沉淀溶解而变成溶液。

4. 直接染料的物理化学特性

在物理化学特性方面直接染料和碱性染料是完全相反的。这种情况具体表现在將两种染料溶液混合而發生的沉淀上。通常直接染料在冷水甚至在冷凝水*中都溶解得很慢，所得到的溶液是混濁的，只有把它加热到 80° 甚至 80° 以上时溶液才变成透明的；可是一冷却，就又重新变成混濁液，最后，經過几天的放置，染料便从其中沉淀下来。

直接染料与硫酸鈉、氯化鈣以及其他無机鹽类不同，这些鹽类形成饱和溶液只需要小量的热水，而直接染料則需要大量热水。苯胺工業总管理局所屬工厂产的直接染料，大部分在每升热水中溶解不到 100 克。这个情况是計算溶解直接染料所需最低水量时，所必需注意的。溶解一公斤染料时所用水量無論

* 蒸汽冷却时所得到的水称为冷凝水。

如何不应少於一桶。

直接染料無論是成冷溶液狀態或熱溶液狀態都容易被化學漿吸收，把紙漿染成一定的顏色。必須指出，用熱的直接染料溶液染化學漿所得的顏色比用冷溶液要鮮明得多。實際上由於打漿機所用的水，時常是硬水，使染料溶液變成很粗的懸浮物，更增大了熱溶液和冷溶液染色的差別。由於染料在顯微鏡下看來呈粗粒狀沉淀在纖維表面，所以紙漿的顏色不鮮明。

通常直接染料完全不能染磨木漿，即染，染色亦很弱。顯然這是由於磨木漿纖維的表面比化學漿小的緣故。

當直接染料溶液與食鹽以及其他鹽類溶液，特別是明礬、綠礬等酸性鹽類溶液混合時，直接染料就成或大或小的沉淀物而沉淀下來。

由於直接染料在 $50 \sim 80^{\circ}$ 的高溫範圍內進行染色時染色能力要大得多，而實際上除了個別情況外，一般在打漿機內染色都是在冷的狀態下進行的，因此，採用染色效果較差的直接染料應當有限制，並且只在鹼性染料不足，同時是染全化學漿配比的紙料時才可以採用。

5. 酸性染料的物理化學特性

酸性染料本身的物理化學特性與直接染料近似。和後者比較起來酸性染料不但易溶與熱水，甚至在冷水中也易溶解，同時其大多數種類能生成透明溶液。

酸性染料對中性甚至酸性無機鹽的敏感性都較小，同時，在鹽析時所需的食鹽量也比直接染料大得多。

酸性染料的特点是它不能直接染化學漿以及磨木漿，這一點就把酸性染料與偶氮染料類顯著地區分開了。

只有少數幾種酸性染料具有和某些重金屬如鐵、銅、鋅、

鉛等的鹽類生成染色沉淀物的能力。

某些酸性染料在和鉛鹽相作用時有形成細懸浮物(懸浮體)狀的有色沉淀的能力，這一點值得特別注意。某些種類酸性染料的這種特性是在染色紙料時合理應用染料的根據。

在苯胺工業總管理局所屬工廠生產的十種酸性染料中只有很少的幾種——實際上有兩種或三種具有形成細懸浮物狀染料沉淀的能力。

1. 酸性皂黃
2. 酸性橙
3. 一部分酸性大紅

最後一種染料沒有全部形成色淀*(或沉淀色料)的能力。由於它大部分隨回水流走，所以只能利用一部分。

酸性橙的色淀形成能力最好，酸性橙能很好地染化學漿和磨木漿，所加入的染料能充分地被吸收。

其餘的幾種酸性染料雖可以介紹用來染紙料，但是由於它們本身易溶于中等硬度的冷水，因而被紙漿吸收的不多，以致有一半甚至一半以上隨回水流走。

所以酸性染料除了所推薦的三種以外，都是使回水染色比使紙漿染色強。酸性染料的色淀形成能力弱並易溶于冷水，是造成用這種染料染紙張的另一種毛病的原因。這個毛病就是里面退色而外面顏色加深，在各種緊密的紙張中特別顯著，兩面染色不均**的毛病是在烘乾紙張時，紙層里面水分蒸發，染色水由里面移向外面而造成的。結果是染料幾乎全都移到紙層的

* 某種酸性染料和金屬鹽類——在這里是硫酸鈉的鉛鹽相作用而生成的細粉狀帶色沉淀稱為色淀。酸性橙的色淀形成能力最好，酸性橙能很好地染化學漿和磨木漿，所加入的染料能充分地被吸收。

** 由於里面退色而紙幅外面顏色加深的毛病叫作兩面染色不均。

外面，同时由于里面退色而使外面颜色加深。

用酸性染料染纸料的又一特点是只能用来染施胶纸。因为酸性染料只有在有硫酸矾土时才能使纸浆着色，而矾土又是施胶过程中所必需的材料，所以不施胶的纸张不能用酸性染料染色。

6. 染料的溶解

由于技术染色过程总是在水介质中进行，所以染料的标准溶解条件问题具有重要的意义。

直接染料和酸性染料一般都是复杂的强有机磺酸*的钠盐，而碱性染料则大部分是在复杂的有机盐基与无机酸或草酸作用而生成盐类的过程中产生的无机酸或有机酸的盐。

直接染料与酸性染料和碱性染料比较起来在化学性质方面的上述差别，要求在溶解它们时采用不同的方法。酸性染料与直接染料和大多数无机盐类一样，提高溶液的温度溶解的分量就会大大增加。

因此酸性染料易溶于 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 的热水，而溶解直接染料时温度则接近沸腾——在任何情况下不低于 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ 。溶解酸性染料，特别是直接染料，用的水应尽可能软一些。因此建议用按每升硬水 1 克计的碳酸钠软化硬水，热水量不应少于每 1 公斤染料 10 升热水的比例。

最适宜于溶解直接染料和酸性染料的水是冷凝水，我们竭力建议采用这种水作此项用途。

碱性染料最好溶于加有醋酸的冷凝水中，所加醋酸量为每公斤染料 150~200 克。特别不允许水中有重碳酸盐暂时的硬度。在这时不允许用纯碱来软化水，因为纯碱使沉淀的染料的染色盐

*苯、萘及其他芳香族碳氢化合物与浓硫酸相作用的产物称为有机磺酸。

基析出得較少，所以加醋酸來使水軟化，並減小鹼性染料溶于大量很熱的水中時經常發生水解作用。這時 1 公斤染料需要 10 升 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的水。最初把染料放在 2~3 升水中與醋酸和成半稀的麵團狀，然後再把它不斷攪拌溶化在 7~8 升熱水中。

溶解了的染料最好通過毛髮的或絲的篩子或非常密的銅篩過濾。既方便又便宜的過濾材料是干淨的制袋子用的布，將這種布綑在方形木框上，使用時把框子架在打漿機上以便過濾。

7. 直接染料溶液加入打漿機的次序

打漿機里的紙料按其用途的不同，可能不僅需要染色而且還要施膠。大家都知道後一個工序是由兩次處理組成的：先將一定濃度的松香皂液加入打漿機，經過 5~10 分鐘以後把適當濃度的硃土溶液加進去。因此直接染料溶液可以在施膠前或施膠後加進去。也可以在松香乳液加到打漿機里以後加進去。

直接染料加入打漿機的次序應該適合它的物理化學特性。因為大部分品種的直接染料遇酸，特別是無機酸及其鹽類時要凝結並成為沉淀，所以直接染料應在施膠之前加入打漿機。最好是在把松香乳加入打漿機之後，立即把直接染料加入，在這種情況下加入打漿機里的直接染料混入弱鹼性甚至是中性的介質中，然後逐漸被紙漿由溶液中吸附，這樣就使紙張具有在這種條件下可能達到的最鮮明的色彩。

在高溫下進行染色時能在所染紙料顏色的純度方面得到最好的結果，在打漿機內經長時間激烈打漿的紙料染色時，我們就會遇到這種情況，譬如染做羊皮紙就是這種情形。上述現象的原因是直接染料溶解時總要形成膠體溶液，這種溶液在高溫下比在中等溫度下分散得更細，更不用說在低溫之下了。

紙漿在低溫下吸收染料的粗粒子使所得到的有色紙的顏色不如在高溫下染色的鮮明。

8. 酸性染料溶液加入打漿機的次序

上面已經說過，酸性染料只有和硫酸矽土作用而成為色淀的形式才能被紙漿牢固地吸收，所以酸性染料溶液最好在紙料施膠以後立即加入打漿機。這種情況最有利於硫酸矽土與酸性染料溶液互相作用，從而形成具有最大復蓋力的極細的矽土色淀。

染料是造紙所用材料中最貴重的一種，在紙料染色過程中必須力求最大限度地利用它，因此我們建議把硫酸矽土的用量提高約10~15%，以便使所加入的染料量完全用盡，同時充分地形成色淀。

雖然多用一些硫酸矽土對於加強紙張在通過抄紙機吸水裝置時的水分抽吸作用是有利的。但是我們終究認為即使是為了最大限度的利用酸性染料也不能濫用上述過量的矽土量，因為那樣容易使所形成的酸性染料色淀變成較粗的懸浮體，這就會對紙料染色的結果發生有害的影響，以致得到不夠鮮明的色彩。

9. 鹼性染料溶液加入打漿機的次序

上面已經講過，即使最弱的鹼性溶液也會對鹼性染料發生不良影響，使染料成為沉淀——常常成樹脂懸浮體狀。這種情況是用鹼性染料染紙漿時永遠不應忘記的。要避免這個現象，就必須在加過硫酸矽土以後，當紙料呈弱酸性反應時，才把鹼性染料的溶液加入打漿機，因為弱酸性反應對保持鹼性染料的穩定性是最有利的條件。

在採用鹼性染料和酸性染料混合染色時，兩種溶液在加入硫酸礬土以後，以下列次序加入打漿機：先加酸性染料溶液，經 10~5 分鐘以後才加鹼性染料溶液。

在同時採用直接染料和鹼性染料時，在加完松香乳之後立即將直接染料溶液加入打漿機。而鹼性染料則在加過硫酸礬土之後才加進去。

在同時用直接染料和酸性染料來染色時，可以在一個槽內按照上述的染料混合物與水量之間的比例，把這兩種染料同時溶解於 80~90° 的熱水中。在這種情況下，因為直接染料在有酸性鋁塊存在時極不穩定，因此按照上述使用直接染料的條件，這兩種染料的混合溶液在加完松香乳之後立即加進去。

10. 在有色紙製造中選擇最適合的混合染料的根據

研究各種染料的物理化學特性證明，鹼性染料由於本身的膠體化學特性，不僅最適合於染混合配比的紙張，甚至还適於染各種純化學漿配比的紙張，此時重要的問題是染純正的淺色的問題。事實上長期的染色實際工作證明，用鹼性染料染成的顏色在色彩的純正方面總是比用酸性染料和直接染料所可能達到的要強得不可比擬。除此以外，鹼性染料可用冷法染色直至回水無色為止，在大多數場合對化學漿和磨木漿染色強度一樣，並且還能染高嶺土、白堊等填料，（不活潑的物質），因此我們建議在造有色紙的生產中優先使用鹼性染料。

但是另一方面，由於其生產還有限，以致不能取得足夠數量的鹼性染料，必須部分地使用直接染料和酸性染料——因為這兩種染料比鹼性染料便宜而不缺貨，使我們不得不建議採用混合染色，這種混合染色是以同時使用鹼性染料和直接染料或者酸性染料為基礎的。

大家知道，將适当濃度的兩種染料溶液混合時，碱性染料有使酸性染料和直接染料完全沉淀的特性，這種特性就是混合染色的依據。在這種情況下生成的色淀帶膠體*性質，因為這種色淀的形成是電荷相反的碱性染料粒子和直接染料或酸性染料粒子互相吸引的結果。

所形成色淀成為極細的懸浮體，能均勻地染化學漿和磨木漿。同時混合染色的方法在經濟上又是最有利的，因為用這個方法能使各種牌號的酸性染料都完全被纖維吸收，而不只限於本細則開頭所指出的那幾種。

因為直接染料與碱性染料以及酸性染料與碱性染料完全生成沉淀的作用大約按分子量的比例而進行的，因此在粗略的計算時可以取一份碱性染料配 2~3 份直接染料，或 1~2 份酸性染料。所以在擬訂混合染料的配方時必須特別考慮到這個情況，那就是配方的要求要與經濟核算相抵觸，所用的貴重碱性染料量應該比廉價的直接染料和酸性染料少。

第二章 紙漿染色的實踐

A. 化學漿和混合配比紙料染色細則

1. 黃 色

如要把紙料染成純正的檸檬黃，建議只用碱性染料（梔蔥黃及奧黃），染料用量根據染色強度每噸風干紙漿為 3~5 公斤。

梔蔥黃能染成特別鮮明的檸檬黃。

* 沒有結晶結構，並且成松軟的大團狀的沉淀稱為膠體。

如要把紙漿染成蛋黃色，還是用鹼性染料氮蒽黃和奧黃，不過濃度要高些，染料的用量為每噸風干紙料 7.5~10 公斤。

為了降低染色成本，染蛋黃色可以採用下列的混合配方。

a) 鹼性染料——奧黃或氮蒽黃 2~3 公斤，橘橙黃 5.5~4.5 公斤。

6) 奧黃或氮蒽黃 2~3 公斤，直接染料——直接凍黃 5.5~4.5 公斤。

必須指出奧黃（或氮蒽黃）和橘橙黃以及奧黃（或氮蒽黃）和直接凍黃的混合染色所染成的顏色比單用奧黃或氮蒽黃或者這兩種染料的任何配比的混合染色都要混濁一些。奧黃（氮蒽黃）和酸性皂黃或酸性橙的混合染色所得到的顏色更加混濁，因此只適宜於染廉價的低級有色紙。

用皂黃一種染料時得到混濁而不鮮明的灰黃色，所以只適於染低級紙張，如像包裝紙之類，並且大半是用每噸風干紙漿十公斤染料的用量染成較深的顏色，因為顏色淺了就不是黃色而是砂子的顏色了。

溶解染料和將其倒入打漿機的次序是將 1 公斤稱好了的奧黃或氮蒽黃（以每桶水 1 公斤計算）逐漸加入裝有 3~4 升熱水（不超過 60°C）和 200~250 克粗醋酸在 5~10 分鐘內和成不含染料塊的均勻的半液體團狀，然後再把 6~7 升 50~60°C 的熱水在用木槳激烈地攪拌之下倒入其中，攪拌 5~10 分鐘之後就得到均勻的染料溶液，把這種溶液滴在濾紙上，會得到不含未溶解染料顆粒的透明點。

溶解鹼性染料所用的水應該是軟水——暫時硬度儘可能地小。在有可能的地方，必須使用冷凝水。否則的話我們就建議把普通工業用水在桶中用管子通蒸汽燒開 10~15 分鐘。然後靜置使懸浮物沉淀，就用這樣澄清了的水來溶解染料。

溶解直接冻黄是把称好的染料（每 10 升水 1 公斤）逐渐搅拌着加入装有很热的（80~90°）水的桶内，每只桶事先加有 10 克碳酸钠。但在用冷凝水溶解直接冻黄时就不用加碳酸钠了。

溶解酸性皂黄或酸性橙是把按配方称好的染料搅拌着慢慢倒入装 60° 以上的水的桶内。染料和水的比例仍然是 1 比 10，这个比例是一切染料的最大容许比例。

一切违背上述染料与水的用量比例而减少水量都是绝对不允许的，相反的，把用水量增加到 10 升以上却是完全可以的，特别是溶解直接染料更是如此。

在我们所介绍的碱性染料中，只有奥黄一种很不稳定，如将其溶液加在 70° 以上长时间地加热，染料便会分解。与此相反，氮蒽黄是非常稳定的染料，即使将其水溶液长期地煮沸也不会使染料分解。

奥黄、氮蒽黄和橘橙黄可以同溶于一个桶内，只需要注意在奥黄和其他碱性染料一起溶解时溶液温度不要超过 60°C。

在将酸性橙溶于硬水时，由于染料与硬水的盐生成色淀，所得到的溶液可能是混浊的。纸浆染色工人不应为此而感到不安。

在混合使用碱性染料——奥黄、氮蒽黄、橘橙黄和直接染料——直接冻黄，以及酸性染料——酸性皂黄、酸性橙等时，后三种染料应与碱性染料分别溶解。

在加完硫酸矾土之后立即加碱性染料。用直接冻黄与奥黄或氮蒽黄混合染色时，直接冻黄溶液在加完松香乳之后加入打浆机，而奥黄或氮蒽黄在加完硫酸矾土之后加入。

当混合使用奥黄（或氮蒽黄）和酸性皂黄（或酸性橙）时，把两种染料的单独溶液在加过硫酸矾土之后，按下列次序