



馬尾藻膠在 造紙工業中的应用

郭長仁 編著

輕工業出版社

15.13.8
11.8

內 容 介 紹

馬尾藻盛产于我国沿海地區。因其本身含有多量粘液，故經化学处理后，可提取胶性粘稠溶液，即馬尾藻胶。它的用途广泛，可用于紡織工业中的漿紗；可作硬水处理的軟化剂；可作制糖、酒、醬油的澄清剂及醫葯中的止血剂，并可用于人造纖維、防水布及造紙工业，以代替松香。这本小冊子主要介紹馬尾藻如何用于造紙工业，其中包括馬尾藻的前介、馬尾藻胶的制备、在紙張施胶中代替松香使用及其分析方法等。

在目前工农业繼續大跃进的情况下，松香的用量大增，已不能滿足造紙工业日益增长的需要，因此利用馬尾藻代替部分松香用于紙張施胶，從而节约松香的用量，对于造紙工业的发展是很有重大意义的。这本书可供造紙工作者和從事这方面研究的工作人員参考。

馬尾藻胶在造紙工业中的应用

郭長仁 編著

*

輕工业出版社出版

(北京市廣安門內百寶路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第099号

輕工业出版社印刷厂印刷

新华書店科技发行所发行

各地新华書店經銷

*

787×1092毫米1/32·1 4₃₂印張·1冊頁·20,000字

1959年3月第1版

1960年3月北京第1次印刷 印數：1—3,500

統一書号：15042·1095 定价：(10)0.20元

馬尾藻膠在 造紙工業中的應用

郭長仁 編 著

輕工業出版社

1960年·北京

目 錄

前 言	(3)
一、馬尾藻胶簡介	(4)
(一) 馬尾藻胶的成份构造及一般性状	(4)
(二) 馬尾藻胶的化学性質	(6)
二、馬尾藻胶的制备	(10)
(一) 水洗	(11)
(二) 固定脫色	(11)
(三) 酸浸	(12)
(四) 碱浸	(15)
(五) 过滤	(20)
(六) 酸析	(20)
(七) 碱溶	(20)
(八) 脫水干燥	(21)
(九) 馬尾藻胶制造設備	(22)
(十) 其他試驗数据	(24)
三、馬尾藻胶在造纸工业中的应用	(25)
四、褐藻酸鈉 (即馬尾藻胶) 分析法	(31)
(一) 褐藻酸鈉的定量分析法	(31)
(二) 褐藻酸鈉的定性法	(35)

前 言

由于全国工农业大跃进，松香的用量大增，加以造纸工业大量增产，更感到松香供不应求。为了寻找代用品，用于纸张施胶，天津市造纸研究所首先采用马尾藻代替松香，保证了纸张的质量。这一方法在各地推广以来，一些兄弟厂也积累了不少的经验。为了进一步介绍马尾藻在造纸工业中的应用，特写出这本小册子，供各厂参考，以交流经验，互相提高，但由于时间和水平所限，错误和缺点，在所难免，尚希予以批评指正。

編者 1959年12月于天津

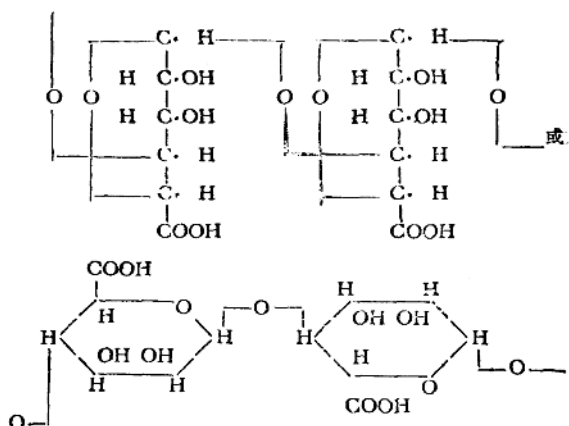
一、馬尾藻膠簡介

馬尾藻在我國沿海產量甚丰，在山東烟台俗名海谷子，是褐藻的一種，丛生于一處，一般高5~6寸，呈樹枝狀，含有多量粘液。粘液含量的多少隨產地、時間而不同，一般在20%左右。據研究結果，三月時含量可達30%，十月時含量最小約10%。我國沿海各地生產的褐藻有三十多種。華北、華東、華南沿海產量很大。目前尚無完全的統計數字。

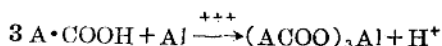
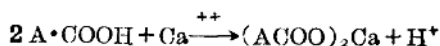
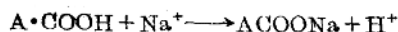
在蘇聯、歐美、日本各國均廣泛利用天然褐藻制作海藻酸鈉。我國對馬尾藻則尚未充分利用。

(一) 馬尾藻膠的成份構造及一般性狀

馬尾藻膠即海藻酸鈉，為無色非結晶體物質。遇水膨潤，遇鹼液（鉀、鈉、鋰、銨等一價鹼性水溶液）成為粘稠之溶液。其分子式經多數人的研究，推定為 $(C_6H_8O_6)_n$ ，分子量約為15,000，分子構造為高級甘露糖醛酸的聚合體。 β - α -甘露糖醛酸之醛基結成配糖類之鍵，如：



褐藻酸水溶液遇金属盐类，其COOH基之氢与金属（阳离子）起替换作用。



馬尾藻之化学成份为：

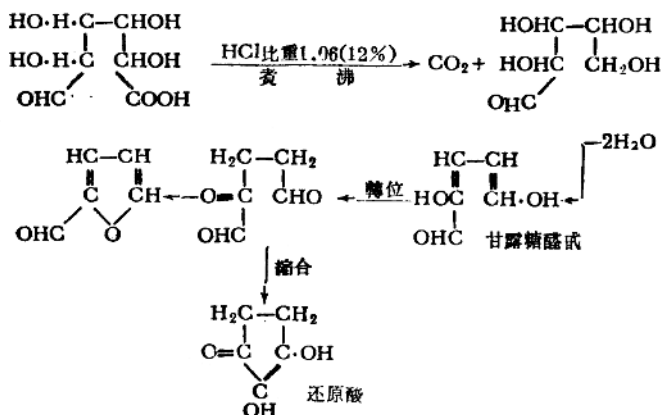
水分	14~17%
杂质	約33%（灰分、砂质、K、Na、Cl、I、SO ₄ 、CO ₃ 等）
粗脂肪	2~5%
甘露醇	2~4%
褐藻酸	10~20%

粗蛋白质	約 4 ~ 10%
粗纤维	5 ~ 10%

(二) 馬尾藻胶的化学性質

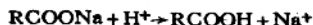
1. 与酸作用

在較强的酸中煮沸，容易分解（即在热水中煮沸而分解，在水中加热到92°C即开始分解），在一定条件下最終产物是糠醛和还原酸。



从这一系列的变化看到，褐藻酸在一定条件下受到酸的影响，最后产物为糠醛和还原酸。不过在一般情况（常压）下，作用不会这样剧烈。時間較长会使粘度下降。其中最主要的因素还是温度，褐藻酸在10°C以下的低温，酸处理的时间不长，其所受影响是不大的。

褐藻鈉、鉀、銨等的盐类与酸作用，則析出褐藻酸：



但在常压和較低的溫度 (50°C以下) 下, 褐藻酸的抗酸力是相当强的。当然, 時間过长, 也会降低本身的粘度。

2. 碱作用

取純褐藻酸一克以 $\frac{N}{10}$ NaOH 滴定, 用直接滴定則消耗 42.1 ~ 42.5cc, 用間接滴定則消耗 55.8 ~ 57.4cc。因此褐藻酸分子式按 $C_6H_8O_6$ 計算为 176, 需 NaOH 40, 这在实际应用中是相当接近的。

褐藻酸受碱液的影响相当显著。与溫度、碱液浓度及時間成正比。褐藻酸和碱液煮沸时易于分解。

褐藻酸鈉溶液一般是中性, 当 pH 值为 7 时粘度最大。其水溶液与 pH 值的关系如下:

pH	4.8	5.4	5.8	6.5	7.5	10	10以上
褐藻酸 鈉形態	紙漿狀	紙漿狀	溶化	溶化	溶化	粘度 降低	粘度 消失

在 50°C 以下較低溫度 pH > 7 时, 由于碱性关系粘度虽降低, 不致有十分严重的影响; 但溫度較高, 則很容易起降解作用 (92°C 为警戒度)。

因此, 在碱液較浓及溫度略高下, 对褐藻酸鈉的粘度发生降解作用, 这种作用的不同程度取决于碱液的浓度和溫度。因此在工业上褐藻酸鈉的生产, 在碱溶过程中, 必須以維持在一定程度以下的碱浓度和相对的較低溫度为有利。工艺上的实用条件, 以低溫和 pH = 7 为宜。为防止 pH < 7 时的凝固作用, 可在溶液中酌加緩冲剂 Na_3PO_4 。

3. 与氧化剂的作用

褐藻酸与氧化剂作用, 容易被氧化为粘液酸 $[HOOC(CH_2OH)_4COOH]$, 如硝酸、重铬酸盐、过氧化氢、氯酸盐等。其中 H_2O_2 、 $NaClO$ 等有少量存在时, 有漂白作用, 但稍过量則

极易影响粘度。因此在制造程序中，新的改进已不用旧的漂白方法，而将馬尾藻施以固定色素（及蛋白）的预处理，来代替其漂白方法。

4. 还原剂的作用

由于褐藻酸是甘露糖醛酸的聚合体，与还原剂不起反应。但当加热后，由于褐藻酸起了加水分解作用，使斐林氏試液还原。

5. 褐藻酸钾、钠、铵、钙、铬等盐以及褐藻酸的特性

褐藻酸基本是不溶于水的，仅微溶于热水，但褐藻酸的碱金属盐类溶解于水。其溶解液颇为粘稠，遇酸则褐藻酸析出，析出物含大量水分。褐藻酸的碱金属盐类（Na、K、Li、 NH_4 等）的水溶液，加入多量的乙醇、食盐和苛性钠，则析出褐藻酸盐类，此时，若加搅拌，则析出物为纤维状。此外，褐藻酸对于 CaCl_2 、 BaCl_2 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 ZnSO_4 、 CuSO_4 、 AgNO_3 、 FeCl_3 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ 等，大抵二价以上的金属盐类，均凝固而析出。可是对于 MgSO_4 及汞盐等则为例外，均为可溶性。褐藻酸的Zn、Al、Fe、Cd、Cu等盐类遇 NH_4OH 或 NaOH 水溶液则溶解为络盐，但当 NH_4OH 干燥挥发后又回复其原来的金属盐。

褐藻酸的金属盐呈不同的颜色，Cu盐为青绿色，Ni盐为绿色，Co盐为赤色，Fe盐为褐赤色，Mn盐为绿褐色，Cr盐为橄榄绿色，U、Pt盐为黄色，Al、Zn、Ca盐为无色。

褐藻酸及其盐类均不溶于有机溶剂。

6. 褐藻酸钠水溶液的显微构造

由不同原料所得的褐藻酸钠，经学者们的研究其结果大同小异。

褐藻酸钠水溶液的特征为透明的、均一粘稠性的溶液。在

显微镜下观察，有多数粒子呈光輝的布朗运动，从单位空間的粒子浓度算出（原料用海带制得之褐藻酸钠粒子大小在 2μ 上下，加入少量的醋酸或食盐，布朗运动的粒子完全消失。

7. 褐藻酸钠的粘度条件

(1) 先天性的原因

① 原料不同。昆布科褐藻用最好的制胶方法所得胶液，其粘度可达3000厘泊，而馬尾藻不过500厘泊（均为1%溶液，在20°C时）。

② 制造方法不同。一般情况冷制法較溫制法所得的粘度大，快速連續較長時間提取所得的粘度大；固定吸收赤外線漂白較氧化剂漂白所得的粘度大；酒精沉淀較蒸发干燥所得的粘度大。一般商品的規格粘度从50~3000厘泊不等。

(2) 浓度与粘度的关系 根据阿尔亨尼斯(Arrhenius)的測驗

公式： $\log \eta_r = \theta \cdot C$

式中： η_r ——相对粘度；

C ——浓度；

θ ——恒数。

(3) 粘度与pH值的关系

pH = 7 时粘度最大；pH > 10 时粘度消失；pH < 5.4 时呈凝固状态。

(4) 添加电解质的影响

微酸性：由于酸关系趋向凝固状态。

碱性：降低粘度。

中性盐一般会降低粘度。

褐藻酸钠中有微量阳离子存在时，可增加粘度，甚至成凝冻状。

(5) 粘度与温度

在一般情况下，温度愈高，粘度愈小，但有一定限度，如温度过高超过92°C时，则开始降解。

(6) 褐藻酸钠的乳化性

在一般情况下，褐藻酸钠水溶液的浓度在0.2%~2.0%时，对豆油的乳化度大致为1.1~1.5%。在上述褐藻酸钠浓度范围中。在1%浓度左右时，乳化度的增大最为显著。

8. 褐藻酸的腐败作用

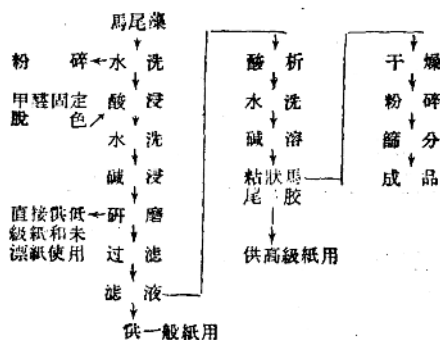
褐藻酸的腐败作用与时间、温度均有关系。在10°C以下较低温度时，放置较长时间，亦妨碍不大。实际经验，在30~50°C时最易腐败。引起腐败的酶特称为藻朊酸酶（Alginase），发现于动物（蜗牛）内脏中，故马尾藻本身带有上述酶。

防腐剂的种类很多，大抵以钠、钾的化合物为最适宜，如硼砂最合理想，二萘酸钠亦可；但时间过久易生混浊现象。薄荷油亦有防腐能力，用量要在0.1%左右。

二、马尾藻胶的制备

马尾藻需要以适当的药品处理，以提取粘液，如使用于造纸工业中，方法比较简单。如使用于其他工业中，制法比较复杂。兹将其用于造纸工业中的主要程序列后（见11页）：

根据制备程序，总结为水洗、固定脱色、酸浸、碱浸、过滤、酸析、碱溶、干燥等八项主要程序。



(一) 水洗

先将天然风干馬尾藻，約用十倍于馬尾藻的清水在室溫 $14 \pm 4^{\circ}\text{C}$ 的条件下浸潤一昼夜，然后用水洗淨。水洗的目的，在于除去砂粒、尘埃和使馬尾藻膨軟，便于切碎。

(二) 固定脫色

固定作用多使用稀薄甲醛液、单宁液等，亦有通甲醛气于馬尾藻的。使馬尾藻的色素、蛋白质等凝固，用碱液溶提时容易分离。用稀释甲醛液来固定时，最后成品粘度沒有影响。

使用次氯酸盐或其他氧化剂漂白，对粘度有不同程度的破坏。曾使用粗馬尾藻500克，用20毫升5 N NaOH水溶液和400毫升的水溶解，然后用NaClO水溶液（有效氯2.0%）进行漂白后再用0.2%水溶液测定粘度，其粘度关系如下：

NaClO 用量(克)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
相对 粘度	28.93	26.25	23.04	20.62	17.32	14.82

使用甲醛脫色，由于甲醛是强力还原剂，过浓的溶液对粘度恐有影响，也不太經濟。固定馬尾藻的色素，必須慢慢地渗

透，才能固定得好。另外甲醛有防腐能力，对馬尾藻及母液可以防止发酵。用稀薄甲醛液来固定色素应保持馬尾藻的湿润状态。如浸漬后即行干燥，甲醛液容易挥发，失掉固定作用，不但影响色素的固定，也减低其防腐作用。

将洗净的湿馬尾藻三公斤（約折合天然风干的一公斤），放入10升稀甲醛液中（内含36% HCHO 44毫升，浓度約为0.165%），在室温 $14 \pm 4^\circ\text{C}$ 的条件下浸漬，放于阴凉潮湿的地方。固定作用慢慢进行約10天至30天不等。

如将洗净的馬尾藻先絞碎再行固定，由于接触稀甲醛液的面积增大，在較短的固定時間內，可以得到和未絞碎前用較长的固定時間所得到的同样的效果；同时还可以促进馬尾藻体内可溶性物质大量溶出，增加收获量。絞碎后再固定約十天，与未經絞碎之寸許长的小段，固定15~21天后，所得到的結果相同。絞碎后固定15天（溫度 $14 \pm 4^\circ\text{C}$ ）以上，成品着色度較淡，如再延长時間亦不会更好。如供一般本色紙張施胶，可以不进行固定脫色，直接进行下一步工序。如系供漂白紙張施胶，則必須进行固定。固定后的胶液为淡黃色，使用甲醛作固定剂，其成本較高，可考虑使用国产丹宁及土产五倍子，或其他含丹宁植物。

（三）酸 浸

酸浸的目的主要是减低灰份和渗出杂质，使母液便于过滤，最后成品純淨。由于自馬尾藻浸出之褐藻酸，比其盐类欠稳定，酸浸后应迅速处理。

如使用50克馬尾藻，以0.1N HCl 水溶液590毫升，在溫度 50°C 下进行攪拌，其pH值的变化如下。

时 間	最初	10分鐘后	30分鐘后	60分鐘后
pH值	1.80	2.57	3.04	3.13

如将10克馬尾藻用不同浓度的HCl水溶液浸漬一小时，在不同溫度下进行攪拌，将殘渣用水洗淨，再用 Na_2CO_3 1.5克，在60°C，浸漬二小时，再用400毫升的水稀釋后，过滤，酸析，干燥，然后用0.2%水溶液測定其粘度，其結果如表1。

表 1

HCl 濃度 % 溫 度	褐藻酸收獲量(克)				褐藻酸鈉的相对粘度			
	0.1	0.075	0.05	0.025	0.1	0.075	0.05	0.025
20°C	1.8	1.4	1.6	1.2	26.90	34.45	53.57	75.83
40°C	1.8	1.8	1.6	1.4	22.05	28.93	43.93	69.27
60°C	1.8	1.6	1.4	1.4	18.57	15.89	19.55	25.44
80°C	2.0	1.6	1.5	1.4	3.75	3.57	4.46	8.13

由以上結果观察，溫度不能过高。酸浸后的放置時間对粘度影响情况如表2所列。

以上結果，不能令人滿意。最后認為以0.5N HCl浸一小时，最多的浸三小时，在室溫 $14 \pm 4^\circ\text{C}$ 下，以溶去灰份，酸浸后再以厚水洗滌一二次，即可进行下步程序。如酸浸后存置時間过久，对粘度影响极大。不經酸浸的馬尾藻胶过滤后混浊，最成成品澄清晰度差。酸浸会加大成本，因此有不經酸浸的，其結果如表3。一般在造纸工业中可以考慮免去酸浸这一程序。

表 2

酸浸后存置时间过久对粘度的影响

每次試驗用原天然 風干馬尾藻100克合 干淨藻50克		同 左	同 左	同 左	同 左
水 浸 水 洗	水浸24小时,洗2 次,室温 $13\pm 2^{\circ}\text{C}$	同 左	同 左	同 左	同 左
醇 浸	0.075 NHCl 浸 3 小 时	同 左	0.05 NHCl 浸 1 小 时	同 左	同 左
固 定	0.165 % HCHO , 浸1小时 取出放置十天	0.165% HCHO 浸1小时 取出放置13天	0.165% HCHO , 浸 1 小时取出放 置 16 天	未固定, 酸 浸后放置 4 天	
碱 液 溶 提	0.9% Na_2CO_3 溶液, $40\pm 3^{\circ}\text{C}$ 3小时, 有攪拌	0.8% 同 左	0.6% 同 左	同 左	
过滤→成品 (褐藻酸钠)	同 左	同 左	同 左	同 左	
成 品 收 获 量	4.6 克	4.7 克	4.0 克	一 克	
成 品 (1% 水 澄 清 液)	粘 度	$E_{20}^{\circ}\text{C}=102$ 秒	$E_{22}^{\circ}\text{C}=96$ 秒	$E_{22}^{\circ}\text{C}=80$ 秒	$E_{22}^{\circ}\text{C}=125$ 秒
	着 色 度	浅 褐	同 左	淡 褐	深 褐
	澄清度比較	微 浊	同 左	同 左	較 浊

表 8

未經酸浸或酸浸后立即溶提对粘度的影响

每次試驗用原天然 風干馬尾藻 100 克 合干淨藻 50 克		同 左	同 左	同 左	同 左	同 左
水 洗 水 浸		水浸24小时 洗2次室溫 13±3°C	同 左	同 左	同 左	同 左
固 定		0.165% HCHO浸1 小时取出放 置14天	0.165% HCHO浸1 小时取出放 置27天	0.165% HCHO浸1 小时取出放 置9天	0.165% HCHO浸1 小时取出放 置10天	0.165% HCHO浸1 小时取出放 置11天
醇 浸		未用酸浸	同 左	同 左	0.05NHCl 浸1小时	同 左
碱 液 溶 提		0.6% Na ₂ CO ₃ 溶液, 43±3 °C, 2小时, 有攪拌	0.6% Na ₂ CO ₃ 溶 液, 43±6 °C, 2 ¹ / ₂ 小时, 有攪拌	0.6% Na ₂ CO ₃ 溶液, 45± 5°C, 2 ¹ / ₂ 小时, 有攪拌	0.6% Na ₂ CO ₃ 溶液, 40± 3°C, 2小时, 有攪拌	0.6% Na ₂ CO ₃ 溶液, 40± 2°C, 2 ¹ / ₂ 小时, 有攪拌
过滤→成品 (棉藻酸钠)		同 左	同 左	同 左	同 左	同 左
成 品 收 获 量		6.4克	6.0克	6.2克	5.9克	7.5克
成(1% 品水溶液) 抄液查	粘 度	E ₂₂ °C= 363秒	E ₂₂ °C= 870秒	E ₂₀ °C= 857秒	E ₂₀ °C= 720秒	E ₁₈ °C= 1160秒
	着 色 度	浅 褐	同 左	同 左	同 左	同 左
	澄 清 度 比 较	较 浊	同 左	同 左	微 浊	同 左

(四) 碱 浸

碱浸是馬尾藻胶的主要程序。碱浸的温度、时间及碱液浓度，决定成品的收获率和成品质量。