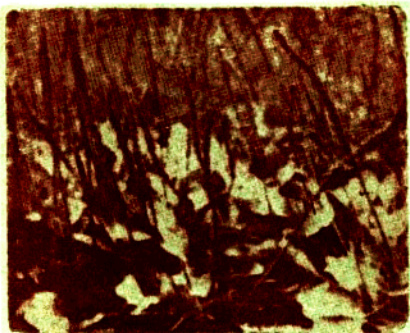




造紙松香膠代用原料

天津市輕工業造紙技術研究所編

1959

輕工業出版社

北京

內 容 介 紹

松香是造紙施膠最通用的原料，在目前造紙工業生產大躍進的情況下，松香的需要量較前激增，但因供應不足，已嚴重地影響了紙張的質量。要解決這一問題，尋找並採用代用品是一條最有力的措施。天津市輕工業造紙技術研究所爲了這個目的，已找到了一些藻類和野生植物，經過實驗室和中型工廠實驗，證明可以成功地用於紙張的施膠，作爲松香的代用品。這一試驗的結果，對於全國的造紙廠都有參考的價值，如果得到推廣的話，對於解決紙張的質量問題將會起到一定的作用。

本書內容包括天津造紙所試驗報告一篇，該所附屬試驗廠的生產報告一篇和鑑定報告兩篇，適合於全國造紙廠工人、工程技術人員和科學研究人員參考。

造紙松香膠代用原料

天津市輕工業造紙技術研究所編

★

輕工業出版社出版

（北京市區安門內白雲路）

北京市書刊出版登記證出字第099號

輕工業出版社印刷廠印刷

新華書店科技發行所發行

全國各地新華書店經銷

★

787×1092毫米1/32 • $\frac{24}{32}$ 開張 • 15,000字

1959年10月第1版

1959年10月北京第1次印刷

印數：1—2,500 定價：(10)0.13元

統一書號：15042·348

造紙松香膠代用原料

天津市輕工業造紙技術研究所編

輕工業出版社

1959年·北京

目 錄

馬尾藻代替松香制膠与施膠試驗小結……………(8)

天津市輕工業造紙技術研究所

利用馬尾藻及各種野生植物代替松香作紙張施膠劑的中
型廠試驗報告……………(9)

天津市輕工業造紙技術研究所試驗廠

采用松香明礬代用品解決紙張抗水度的初步鑑定
報告……………(19)

天津市輕工業造紙技術研究所

采用松香明礬代用品解決紙張耐水度復鑑報告書…(23)

馬尾藻代替松香制膠与施 膠試驗小結

天津市輕工业造紙技术研究所

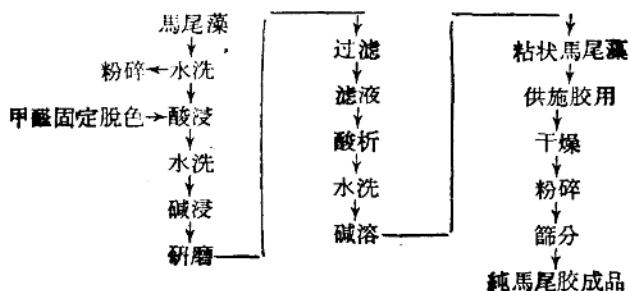
为了解决当前各造紙厂松香供应不足的問題，馬尾藻胶代替松香胶以解决紙張耐水度的試驗，感到更为需要和迫切，現在將我們利用馬尾藻制胶与施胶的試驗情况介紹如下：

一、制 胶

在試驗施胶之前，我們對於制胶的方法進行了不同条件的摸索和比較，首先采取的方法是将 100 克馬尾藻加粗 H_2SO_4 (0.5%) 与水 2,000 毫升，浸漬 12 小时，然后水洗至无酸性，加 Na_2CO_3 18 克与水 3,000 毫升，常压下煮沸 2 小时，过滤除去殘渣，得胶 1,500 毫升。此胶的 $pH = 9 \sim 10$ ，比重 1.02。

此法制得的胶，粘度較差，据海藻工业所說，溫度高会影响粘度，因此又改用冷法制胶，以下将几种不同条件的冷法制得的胶作一比較。

(一) 主要制胶程序



(二) 制膠条件和質量。

表 1

編 号		1 号	2 号	3 号	4 号
条 件					
原馬尾藻	(克)	100	100	100	100
酸洗液濃度	(%)		0.16	0.16	0.16
甲醛固定時間	(小時)		96	240	264
酸 浸 時 間	(小時)	1	1	1	1
酸浸液濃度	(%)	0.05	0.05	0.05	0.05
碱 浸 濃 度	(%)	1	1	1	1
碱 溶 液 pH		10		10	8
制 膠 溫 度	(°C)	28~30	28~30	28~30	10~18
膠 的 粘 度		不太粘	較好	与No.1類似	最 好
形 狀		涼狀	粘膠狀液	涼狀	濃粘膠狀
顏 色		深	白	較淺	深

由以上数据可以看出，4号胶的質量較好，其次是2号粘度和白度最好，2、3、4号的条件虽都大同小异，但所得胶的区别很显著，这主要在酸浸、碱溶等过程中，時間、溫度、濃度的影响关系。

註：① 此膠如果用于高級紙制膠程序中，在原藻水洗后粉碎，应用甲醛溶液浸漬固定脫色；

② 所得的膠如果能及時供抄紙施膠使用，可以不進行干燥、粉碎、篩分的程序，直接将粘狀液体馬尾藻用來進行施膠，以减少再溶解的麻煩；

③ 液体馬尾藻膠不能保存時間过久，否則易發酵。

1. 酸浸 酸浸的主要目的是减少灰份和渗出杂质，使母液易过滤，所得成品纯净，但酸浸时间不宜过久，以免粘度降低。

2. 碱浸 碱浸的作用是使馬尾藻酸生成馬尾藻酸钠盐。碱浸的温度、碱液浓度、以及碱浸时间，对胶的粘度都有很大关系。馬尾藻酸在温度较高的碱液中，粘度易降低，并部分分解，一般碱浸温度不超过 50°C ，碱度以 $\text{pH}=10$ 为最好，碱浸时间愈久，收获率愈高，即浸取的愈完全，但相反的在时间过久的情况下，馬尾藻酸亦有粘度降低的可能。

3. 酸析 馬尾藻酸虽有一定的抗酸性，但酸析时酸度太强，时间太久，也会使胶的粘度降低。酸析的作用是使馬尾藻酸凝固析出，析出的酸液 pH 以在 $2.8\sim 3.0$ 之間較好，凝固 馬尾藻酸工业上所用的无机酸，一般为硫酸或盐酸。

4. 酸碱度及所含杂质对粘度的影响 据希恩 (Heen) 氏考察， $\text{pH}=7$ 时，粘度较大， $\text{pH}<3$ 为胶体， $\text{pH}>10$ 粘度降低。在我们试验中感到 pH 控制在 7 较为困难，一般最低都是在 $8\sim 9$ 之間。

据高桥武雄研究，含杂质过高时，粘度有影响，但有适当的电解质存在，会使胶加稠其凝冻，故商品中往往故意加入少量阳离子，如钙质……等。

5. 脱水干燥对粘度的关系 在脱水干燥程序中，对粘度有影响的主要是温度关系，温度高会使馬尾胶腐败分解，故在低温下（不可超过 50°C ），以最短时间干燥为最理想。

由以上对粘度的影响因素来看，1~4 号胶的制备过程都是比较繁杂的，有些条件和要求在现场生产中不易控制，因此我们又进行了 5 号胶的试验。

5 号胶的制备程序简单，即将馬尾藻水洗，除砂，用稀甲

醛(0.4~0.5%)脫色固定,再用0.05 N HCl浸漬1小时,然后水洗至无酸性,用1%Na₂CO₃浸漬,在打浆机内叩打至粘胶状,以备施胶用。

此法制胶設備和过程簡單,收获率高,同时馬尾藻中的纖維一起混入浆中,可以增加紙浆的裂断长、耐折度……等物理性能,适於工厂生产采用(但是因为藻中的杂质未經过滤除去,容易增加紙浆的尘埃,对尘埃度要求严格的紙張使用时应進一步考虑)。

(三) 胶的保存

無論是干燥的馬尾藻胶,或含有一定量水份的粘胶液,都不适合在高溫地方存放,以免胶的腐敗分解,粘度降低,故保存溫度愈低愈好;或者在含有一定水份的液体胶中,加入适当的甲醛、硼砂、苯甲酸鈉……等防腐劑,尤其夏季室溫較高,在不能及时施胶的情况下,胶的存放更应特別注意其溫度。

二、施 胶 試 驗

(一) 施胶試 驗 所用的紙浆类别及来源

草 浆——100%亞硫酸本色草浆,叩解34~35°SR。

漂白稻草浆——天津造紙三厂碱法蒸煮漂白稻草浆,38°SR。

稻草混合浆——天津中达一車間混合浆(本色草板紙、紙边、破布浆、其它草类浆……等),36°SR。

(二) 施胶条件

1. 胶的配比

- (1) 馬尾藻胶与松香胶共同施胶;
- (2) 馬尾藻胶与肥皂液共同施胶;
- (3) 全部利用馬尾藻胶進行施胶。

2. 沉淀剂的采用

(1) 硫酸铝(明矾);

(2) 氯化钙。

3. 施胶方法

(1) 将打过的浆用HCl将pH调节至7, 将胶加入后, 充分搅拌均匀, 再加皂液或松香搅拌均匀, 最后加入明矾, 充分搅拌均匀, 在手抄机上抄纸;

(2) 将5号胶在打浆机内加入, 与浆共同叩解, 然后取样, 加入不同的松香、肥皂液和明矾进行抄纸。

(3) 在打浆机内加入25%陶土填料, 在抄纸前采取加入不同的胶、肥皂、松香和明矾, 搅拌均匀, 进行抄纸。

表2 施胶量及其效果

条 号	件	浆叩 解度	施胶前 (pH)	施胶后 (pH)	松香量 (%)	肥皂量 (%)	馬尾藻 膠 量 (%)	明礬量 (%)	施膠度
中達	漿1号	50°	7	4.5	—	1.2	0.6	4.7	2.00以上
混	合2号	50°	7	4.5	—	1.0	0.6	4.7	2.00以上
混	合3号	50°	7	5.5	—	1.0	0.6	4.4	1.50
混	合6号	50°	7	5.0	—	0.6	0.6	3.5	2.00
葦	漿1号	34.5°	7.5	4.5	—	0.8	0.39	3.5	2.50以上
葦	漿3号	34.5°	7.5	4.5	—	0.49	0.42	4.2	2.50以上
葦	漿4号	34.5°	7.5	4.5	—	0.66	0.66	5.0	2.50以上
稻	漿1号	36°	7.5	5.0	—	0.9	0.8	3.0	2.00
葦	漿9号	34.5°	7.5	5.5	0.6	—	1.0	3.7	2.50以上
葦	漿10号	34.5°	7.5	5.0	0.5	—	1.3	4.1	0.50

除以上試驗外, 也曾改用 CaCl_2 代替明矾作沉淀剂, 作施胶效果的試驗。試驗結果是 CaCl_2 作沉淀剂的作用很低; 同时我們也利用日本干燥后的純海藻胶進行了施胶試驗, 其結果与我們制的1、2、3、4号……等胶的效果接近。

表 3

条 号	漿叩 解度	抄紙 (pH)	馬尾藻 膠加入 量 (%)	松香膠 加入量 (%)	肥皂 加入量 (%)	明 礬 加入量 (%)	陶 土 加入量 (%)	施膠度	各註
2 号	33	7	1.1	—	1.8	未計	25	2.50以上	韋漿
8 号	33	7	0.7	3	—	〃	25	〃	〃
9 号	33	7	—	—	1.3	〃	25	〃	〃
10 号	33	7	—	3	—	〃	25	〃	〃
3 号	33	7	1.1	—	—	〃	25	0	〃
11 号	33	7	0.7	—	0.8	〃	25	0.5	〃

註：①所有表中松香加入量，全按松香膠到絕干漿的百分數計（上表與此表同），其它肥皂、陶土、馬尾藻膠是按固體物質到絕干漿計算。

②以上數據是許多試驗中有代表性的幾個結果，同時也是較為穩定的幾個條件。

在試驗當中採用的漿料不同，同樣施膠條件所表現的施膠度有很顯著的區別。在我們所試驗的幾種原料中，以韋漿的施膠效果最好，在打漿機內進行施膠的混合膠也較好，漂白稻草漿施膠度較差。从上表可以看出，松香膠和肥皂液的加入量最低沒有小於0.5%的（對絕干漿）；如果低於0.5%，馬尾藻膠加入量提高效果亦不太大，因此可以說明全部使用馬尾藻膠解決耐水度是有問題的。

三、成本簡單核算

馬尾藻生長在海濱易接受海水，陽光的海灘上，易被大風吹到海岸，沿海居民可以無代價的拾取，我們利用就要購買。馬尾藻來源豐富，據說海南島、山東半島等沿海地區都大量出產，僅山東半島每年可有數百萬噸。在松香供應不足的情況下，利用馬尾藻作為代用品，在來源上是不成問題的，可是單獨用馬尾藻膠施膠不解決耐水度問題，這是美中不足，因此需要加部分松香膠，或肥皂補充，這是一個辦法。按松香每公斤

0.55元，肥皂每公斤1.5元，馬尾藻每公斤0.40元計算，馬尾藻價錢較松香略便宜，可是馬尾藻膠再加入部分松香和肥皂，成本就較高一些，更不方便的是目前松香和肥皂供應量都不大，因此，如何設法使馬尾藻完全代替松香，或者加入一種更便宜的東西與馬尾藻配合來代替松香膠是一個有待進一步解決的問題。至於沉淀劑的硫酸鋁代用品，也應該進一步研究。

參 考 文 獻

- 1 海藻工業（其中海藻酸鈣鹽在造紙工業上的應用）
- 2 關於褐藻酸膠、海蘚酸膠作印花糊的報告（56.5.31賈德明編）
- 3 海藻酸代替松香膠試驗報告（造紙工業59年2月）
- 4 褐藻酸製造方法與粘度關係，以烟台馬尾藻試驗報告（報告者賈德明、劉穎新）

利用馬尾藻及各種野生植物代替松香作 紙張施膠劑的中型廠試驗報告

天津市輕工業造紙技術研究所試驗廠

松香是一種具有多種多樣性能的原料，在各種工業中有着十分廣泛的用途。隨着我國工業的飛速發展，各種工業部門對松香的需要量增長得極為迅速，雖然我國的松香生產發展也是很快的（為1936年的六倍），但仍然供不應求。目前造紙工業由於松香的不能充分供應，已經嚴重地影響着產品質量，因而積極尋找代用品作為施膠的原料，有着重要的意義。鑑於此種情況，我廠開展了膠料代用品的研究。

我們選擇了馬尾藻及野生植物——地夫子、青箱子、黃精子、車前子和長壽菜等幾種膠料代用品，分別進行了中型廠的

实验，根据为数不多的试验数据，已经有可能得出初步结论，可以肯定它们除草前子外，都有一定的施胶效果，也找出较为适宜的施胶技术条件。应该说明的是，我们的工作还处于开始阶段，继续寻找其他更为有效的、价廉的、供应充分的胶料代用品，以及更为适合的相应技术条件的工作，仍待继续进行。现将各种原料制胶与施胶的情况介绍如下，以供各兄弟厂参考。

一、馬尾藻

馬尾藻生长在浅海地带，产量丰富，海南岛及山东半岛等沿海地区都有出产，仅山东半岛每年可产数百万吨，所以在原料供应上没有问题。馬尾藻内含有海藻酸（又名褐藻酸），是作为胶料的有效成分。

（一）制胶

1. 制胶程序

- （1）将馬尾藻用自来水洗涤一、二次；
- （2）切碎至5毫米左右的小段；
- （3）碱浸；
- （4）过滤或沉降，使胶液与不溶物分离，从而得到海藻酸钠胶液。

2. 碱浸条件

（1）热法

将重量为风干馬尾藻10倍的水及1%碳酸钠用直接蒸汽加热13小时。

（2）冷法

将重量为风干馬尾藻10倍的水及1%碳酸钠（对风干馬尾藻），在室温下浸取7小时。

經過試驗，我們發現熱法碱浸完全失敗了，分析其原因，認為海藻膠中海藻酸在熱的碱性溶液中減低了粘度，並部分分解為甘露糖醛酸及二氧化碳，故碱浸溫度不宜超過50°C。

碱浸時間愈長，則對有效成分浸取愈完全，但時間不宜過長，過長不但延長生產週期，也有降低粘度的可能。制成的膠液不能長久放置，以免有效成分被微生物發酵分解。

(二) 施膠

1. 膠液的配合

(1) 馬尾藻單獨施膠；

(2) 馬尾藻與少量松香共同施膠。

2. 施膠程序

將馬尾藻膠液加入已叩解好的紙漿中，加入配合使用的松香膠，漿料在打漿機中循環，使膠液在紙漿中充分分散，20分鐘後加入明礬（或氯化鈣）。

3. 施膠量及其效果見表1。

(三) 討論

1. 從表1數字可見單獨使用馬尾藻膠效果很不好。

2. 少量松香0.2%與馬尾藻膠1%合併使用，施膠效果很好，比單獨松香施膠可節省松香用量的80%。

3. 編號9施膠條件最好，施膠度達0.75毫米以上，完全符合書寫紙的要求。

4. 編號7與編號9膠料配比相同，由於採用兩種制膠方

註：①試驗編號1~8為熱浸馬尾藻膠；

②抄紙條件

定量：32克之草漿辦公紙。

單缸單網單邊四網抄紙機。

抄速：39米/分。

網槽：噴漿式。

網面：60目黃銅網。

法，前者热法制胶，后者冷法制胶，施胶度相差0.5毫米。

5. 施胶前纸浆pH为7.5，是草浆经水洗后未经调整的自然pH值，根据吉林造纸厂的经验，pH值不同时，对马尾藻胶施胶的效果有很明显的影响，pH值为10时远不及pH为7时的，因而可以认为，用马尾藻施胶时，施胶前浆料的pH值以调整至7为宜。

6. 编号10~13的试验数据证明，以氯化钙代替一部分明矾作沉淀剂，节省明矾2/3，但是不如单独使用明矾做沉淀剂的效果好。

7. 马尾藻胶液为褐色，抄成的纸张呈微米色不适于作高级纸张使用。如果在碱浸前用稀甲醛溶液浸渍、固定、脱色能制得黄色胶液，可望抄成纸张的颜色不发生明显影响。

表1

编号	浆料名称	叩解度 °SR	施胶前 pH	施胶后 pH	网槽 pH	马尾藻 %	松香 %	明矾 %	新张 定量 点/米 ²	施胶度 毫米	註
1	草浆	18	7.5	4.5	6.0	1		4	32	0	扩散度大
2	"	"	"	"	"	2		"	"	"	
3	"	"	"	4.0	5.5	3		5	"	"	
4	"	"	"	4.5	6.0	1		4	"	"	另加地夫子1%
5	"	"	"	4.0	"	—	0.2	3.5	"	"	
6	"	"	"	"	5.5	1	0.1	5	"	"	正面略有扩散
7	"	"	"	"	"	"	0.2	"	"	0.25	热法制胶
8	"	"	"	"	"	"	0.5	"	"	0.5	"
9	"	"	"	6.0	6.0	"	0.2	3	"	0.75	冷法制胶
10	"	"	"	"	7.5	"	"	2	"	0.25(强)	另加氯化钙1%
11	"	"	"	7.0	7.5	"	"	1.5	"	0.25	另加氯化钙1.5%
12	"	"	"			1	0.2	1	"	0.25(弱)	另加氯化钙2%
13	"	"	"	7.5	7.5	"	"	0.5	"	0	" 2.5%

(四) 結語

1. 冷法制馬尾藻膠加1%碳酸鈉，冷浸7小時以上，所制得的褐色膠粘度較大，施膠效果良好。

2. 1%馬尾藻膠與0.2%松香膠配合使用，施膠度可達0.75毫米，因而進一步減少馬尾藻用量是可能的。

3. 風干馬尾藻每公斤0.40元，根據試驗用量進行成本核算，可收降低紙張生產成本之效。

二、青 箱 子

青箱子是一種野生植物的種子，是色澤黑亮的小顆粒，小型試驗中也有明顯的施膠效能。從中國藥典中查知，其中含有脂肪油，我們推測是因為脂肪油皂化水解後所產生的脂肪酸具有施膠作用，正象肥皂起的施膠作用一樣。

(一) 制膠

1. 首先將青箱子經小磨磨碎；

2. 青箱子加其14倍的水及其重量1%的 Na_2CO_3 ，用蒸汽直接加熱，保持近沸狀態2.5小時；

3. 待膠液稍冷後，即以60目銅網過濾。

制膠都是加1% Na_2CO_3 ，估計增加 Na_2CO_3 量對有效成分的溶出，皂化可較完全，施膠效果會更好。

(二) 施膠

1. 膠液的配合

(1) 單獨施用；

(2) 與地夫子配合施用；

(3) 與松香配合施用；

(4) 與松香及地夫子共同配合使用。

2. 施膠程序

將以上制得的膠液加入已叩解好的葦漿中，隨即加入少量松香乳液。漿料在打漿機中循環，以分散膠料，20分鐘後加入沉淀劑明礬溶液，循環20分鐘後，放料入漿井。

3. 施膠量及其效果（表2）。

表2

編號	漿料名稱	叩解度 °SR	施膠前 pH	施膠後 pH	網槽 pH	青箱子 %	松香 %	明礬 %	定量 克/米 ²	施膠度 毫米	註
1	葦漿	18	7.5	4.5	<6	2		3.5	32	不合格	擴散度大
2	"	"	"	"	"	1	0.1	3.0	"	"	
3	"	"	"	4.0	"	—	0.2	3.5	"	"	
4	"	"	"	"	"	1	0.2	3.0	"	0.25(弱)	
5	"	"	"	"	"	2	"	"	"	0.5(弱)	另加地夫子1% 另加地夫子1%
6	"	"	"	4.5	"	1	—	"	"	不合格	
7	"	"	"	"	"	"	0.2	"	"	0.5	

从上表可以看出：

(1) 根据編號1的試驗数据，可以認為单独施用青箱子效果很坏。

(2) 根据試驗数据編號4相比較，也可看出進一步减少配合使用的松香用量（由0.2%減至0.1%）也会使施膠明显地恶化。

(3) 根据試驗数据編號4与5可以認為，青箱子与0.2%的松香配合使用收到良好的效果，而且随着青箱子用量的增加（由1%增至2%）施膠度由0.25增至0.5毫米。

(4) 青箱子与地夫子配合使用不加松香，也沒有获得成功，不过我們認為，把含有不同成分的代用品配合使用的試驗繼續作下去，如果能找到完全可以代用松香的配方，是更有意义的工作。

三、地 夫 子

野生植物地夫子种子是黃色小顆粒。根据藥典記載，其中含有皂素，估計也含有种子的营养物淀粉等。

这种原料的制胶与施胶，我們采取了与青箱子相同的方法和技術条件，施胶的用量与效果列表如下：

表 9

編 号	藥料 名称	叩解 度 °SR	施膠 前 pH	施膠 后 pH	网格 pH	地夫子 %	松香 %	明礬 %	定量 克/米 ²	施膠度 毫米	註
1	葦漿	18	7.5	4.5	6	2		4	32	不合格	擴散度大
2	"	"	"	"	"	3		"	"	"	
3	"	"	"	"	"	4		"	"	"	擴散度比2%較好
4	"	"	"	4.0	6.5	2	0.1	"	"	0.25(弱)	
5	"	"	"	"	6		0.2	3.5	"	不合格	
6	"	"	"	5	7	1	"	3	"	0.25(弱)	
7	"	"	"	4.5	"	2	"	3.5	"	0.5(弱)	
8	"	"	"	"	"	1		4	"		加車前子1%

根据以上的試驗数据，可以認為地夫子与松香按 2 比 0.2 或 1 比 0.2 的比例配合使用，能够达到符合要求的施胶效果。单独使用（1～3 号試驗）及和車前子配合使用（第 8 号試驗）的嘗試都不成功。

四、黃 精 子

黃精子是一种野生植物种子，根据試驗室內的小型試驗大量使用以黃精子調制成的胶液有一定的施胶效果，分析其原因，我們認為是由於黃精子中含有淀粉，而淀粉又是公認的輔助松香施胶的原料。淀粉經糊化后即膨脹而富於彈性，施於紙漿中可以填塞紙頁中的孔隙，所以大量使用后，紙張就有一定的耐水度，这是可以理解的。众所周知的理論認為，淀粉在施