

# 造纸译丛

(第十二辑)



轻工业出版社

# 造 紙 譯 丛

(第十二輯)

輕工业出版社編

輕工业出版社

1960年·北 京

## 內容介紹

本輯選自有關制漿造紙生產技術的外國文獻，其中包括有：關於施膠的 5 篇，漂白的 3 篇，其它如磨木漿製造中加用亞硫酸鈉的效果、紙漿在真空過濾器上洗滌效率的測定方法、渦旋式脫氣機和提高離心式選漿機生產能力等 4 篇，共計 12 篇。可供各方面造紙工作者學習參考。

### 造紙譜叢

(第十二輯)

輕工業出版社編

\*

輕工業出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 009 号

輕工業出版社印刷廠印刷

新华書店科技發行所發行

各地新华書店經銷

\*

787×1092 毫米 1/32· 3  $\frac{10}{32}$  面張· 70,000 字

1960 年 2 月第 1 版

1960 年 2 月北京第 1 次印刷

印數：1—2,500 定價：(10)0.45 元

統一書號：15042·964

## 目 录

紙和紙板施胶的新方法	4
合成树脂对于改善纸质的新研究	12
用三聚氰胺甲醛树脂制造湿强纸	17
使用浓缩酒精施胶	23
书写时的毛细管現象	25
用过氧化氢漂白纸浆	33
过氧化氢連續漂白液体磨木浆	45
漂白纸浆时PH值的作用	49
磨木浆制造中加用亚硫酸鈉的效果	61
纸浆在真空过滤器上洗涤效率的测定方法	78
渦旋式脱气机	91
提高离心式选浆机生产能力	101

## 紙和紙板施胶的新方法

[苏]Н·Н·皮利克利斯基、А·Д·涅奥克夫

紙和紙板的最普通的施胶方法是在紙漿內加入松香胶与明矾。在特殊的情况下，使用动物胶的表面施胶。此外，有时更应用石腊、瀝青、耐湿树脂和另外的一些憎水物质来进行施胶。

为什么必需施胶呢？因为作为造纸原料的浆料纤维具有极大的吸水性；因此，当纸和纸板在与水接触时，它就被水湿润、水化与膨胀了，其结果使纸的强度剧烈的下降（90%或更多）。施胶不良的纸在书写后，则墨水扩散和浸透到纸的背面去，除此以外，还有其他性质的改变，例如，在大气的湿度下，降低了纸的解电性质等等。

应用松香胶料的施胶是很合理的。但是，由于操作过程调节与控制操作因素的复杂性，因之，在实际中有时使用松香胶料还存在着一定的困难。此外，它还是比较贵的，大约占纸的成本 $1/10 \sim 1/20$ 。

近十五年来，由于苏联学者的辛勤劳动，特别是К.А.阿特里阿諾夫及其学校对于硅有机化合物的研究有着巨大的发展。这些化合物具有极有价值的化学特性，它们容易缩合而形成坚固的矽氧键。这些键对于水、温度的变化和化学药剂的作用都是很稳定的。生成的有机聚硅醚（Полиоргансилоксан）具有高度的解电性等。

由于硅有机化合物的这些性质，我们利用了它作了一系列的施胶试验。进行的方法是在浆料中施胶，和在表面上以及在蒸气内施胶，其中最满意的和最有效的是蒸气内施胶，

称之为“气体施胶”。

用作施胶的原料有下列几种：烷基氨基硅烷(Алкиламиносилан)、烷基卤硅烷(алкилгалоидсилан)、正硅酸的取代醚(Замещенные эфиры ортоокремневой кислоты)和硅有机化合物与其他物质的混合物。

甲基三氯硅烷( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ )是一种最适宜的施胶原料，它具有比较低的沸点( $67^\circ$ )，因此，容易形成高度饱和度的气体。除此以外，由于每个分子中有三个氯原子，因之，具有更强烈的反应能力，当水解时，形成有机聚硅醚的“网状”结构。

烷基卤硅烷的工业制备方法是用碳水化合物的氯的取代物(Хлорзамещенный углевод)蒸气在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 的温度下，使之与硅作用，此反应以铜为接触剂。

关于以硅的有机化合物用作为施胶原料的憎水理论，K.A.阿特里阿諾夫和M.B.索伯利夫斯基(Соболевский)在一篇論文(1)中曾经叙述到：“研究的结果尚不能确凿的肯定出，究竟是醚化作用或薄膜形成的作用是最起决定性意义的”。他們繼續的談到“当用烷基卤硅烷处理纤维物料时，纤维分子与施胶原料之間产生了一个桥，这个桥就能阻挡水的扩散”。

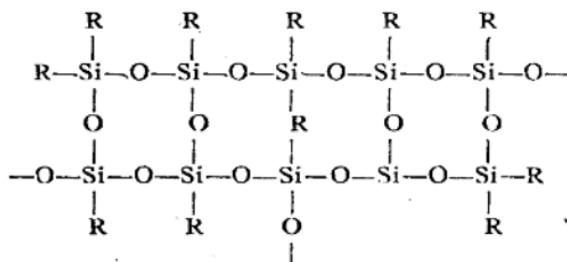
依照K.A.阿特里阿諾夫的说法(2)，薄膜的生成是由于烷基卤硅烷的水解，而吸附在纤维的表面上的[ $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ ]；并且在水量不足的情况下，则形成的烷基卤硅烷迅速地缩合而成有机聚硅醚，此系由于硅

氧键( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\rightleftharpoons$ )的关系。

当水量过剩的时候，除了缩合反应外，分子内部更进行了脱水作用( $\text{R}_2\text{SiOH} \rightarrow \text{R}_2\text{Si}=\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ )，其结果得到了不稳定

的化合物，它是迅速的与低分子环状的和高分子烷基聚硅醚  
(Полиалкилсилооксан) 的混合物聚合的。

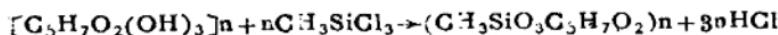
当烷基三氯硅烷参加反应时，除了得到二或三烷基卤硅烷的线状聚合物以外，还形成以前所讲到的硅聚合物的“网状”结构(3)。



根据K.A.阿特里阿諾夫的說法，在用蒸气法施胶于风干的紙頁时，甲基三氯硅烷是最可能的醚化纤维表面上和孔隙中的羟基，而形成有机聚硅醚的。

卤族的硅烷 ( $C_{2n}H_{2n+2}$ ) 与卤族碳氢化合物相类似，它们都具有較高的反应能力，因之，反应的大部分是包括在卤族原子与各种根相互作用的。經常这些反应是按照下列的形式进行的：即卤族原子与金属原子或氢原子化合，而烷基与反应剂分子的其他部分相化合。

依照上面所述，甲基三氯硅烷与纤维素的反应，能够以下列方程式表示之：



在玻璃工业和陶瓷工业方面，关于有机聚硅醚在单层形式中的研究曾經指出过，硅醚酸根是指向玻璃的，而碳氢根是指向空气的。依照K.A.阿特里阿諾夫(2)的意見，硅醚在紙浆纤维表面的定向排列如下图：



这样，当用蒸气法处理紙頁时，甲基三氯硅烷在纤维的表面上和孔隙中，由于憎水碳氢基 ( $\text{CH}_3$ ) 的关系，对水就产生了一种斥力，因之，保护了纤维，使之不受水的作用。

科学家們的研究結果<sup>(2)</sup>証明了，二甲基聚硅醚聚合物薄膜在水中的氧朝向水的方向的厚度等于 $5.9\text{\AA}$ ，面积为 $22.9\text{\AA}^2$ ，此为在 $\text{R}_2\text{SiO}$ 上；当薄膜压缩时，变粗至 $12.9\text{\AA}$ ，这个表明与水接触面平行的分子中心綫的螺旋形状。依照 A·Я·高利耶夫 (Королев) 和 K.A. 阿特里阿諾夫的研究<sup>(4)</sup>，他們測定出二甲基聚硅醚的平均分子量为74000，此聚合物的个别分子量是在 $21,000 \sim 1,290,000$ 的范围内波动的。

1946年K.A.阿特里阿諾夫<sup>(5)</sup>又談到了有可能使用硅有机化合物（其中有烷基卤硅烷）作为施胶的原料，他更說明了使用乙烷氯硅烷的蒸气施胶于电纜紙的方法。

另外的作者，如美国的凱西 (Casey)<sup>(6)</sup>也談到了使用烷基卤硅烷施胶于紙頁的可能性。

K.A.阿特里阿諾夫曾經作过試驗，他使用了潮湿的紙頁連續的作用1小时。我們从已經所列举的反应式中可以清楚的看到，当乙烷氯硅烷与紙頁作用时，放出氯化氢，此氯化氢对紙頁是有不良影响的。K.A.阿特里阿諾夫考慮到这一点以后，他介绍了将此作用在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 的溫度下进行，以后再加热，以便使氯化氢排除掉；或者不使用烷基卤硅烷，而应用正硅酸的烷基取代醚；以及用酒精或氨适当水解形成的烷

基氨基硅烷。

在研究气体施胶的过程中，我們應該注意到，K.A.阿特里阿諾夫的施胶試驗如果从大規模生产的角度来看是太慢了。此外，他在用乙烷氯硅烷处理后再加热，这样，不是完全根除了氯化氢的有害作用，而是减弱了。

从一系列的試驗結果肯定了最良好的施胶条件，是在用甲基三氯硅烷蒸气处理了风干紙頁以后，立刻用氨气中和所生成的氯化氢。中和时所产生的氯化铵 ( $HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$ ) 对于紙頁是沒有不良影响的，此外，它們迅速的被蒸发掉。

实际上，采用了这种方法，风干紙頁（水份为 6 ~ 8 % 或更低的）的施胶过程是極其迅速的（大約0.2秒），由于中和作用，氯化氢的不良影响也可以完全消除的。

甲基三氯硅烷和氨的消耗約为1.5~0.5%（对紙的重量而言\*）。采用了这种方法，紙可得到相当高的施胶度，其强度不仅不減小，而在若干方面更有所提高的；紙变得为化学稳定和不受水份的影响，其解电性质也是显著的有所增加的。

气体施胶后，紙的强度試驗結果可見表 1。

蒸气施胶能够处理所有种类的紙张，其中包括染色的紙。蒸气施胶也可以处理任何的纤维物料，如处理白色磨木漿制造的紙张，因其內含有大量的木质素，它遇着氯化氢則变成黃色，但是，在用氨气处理后，又返回原来的顏色了。有顏色的紙张在施胶开始时，也有一些顏色的变化，但以后还是还原了。

两面施胶或一面施胶都是可以进行的，对于制造粘合的紙张來說，一面的施胶也是具有一定意义的。

\* 此消耗系数是生产上實際消耗的，理論的数字沒有實際意义。

表 1 气体施胶前与施胶后，纸的强度比较表

纸的种类	断裂长,米		伸长率,%		耐折度(双折 次数)		(公斤/厘米 <sup>2</sup> )		耐破度 在冷水中浸湿(与原 来强度比较的%)	
	前	后	前	后	前	后	前	后	前	后
吸墨纸.....	1,403	1,460	1.4	1.76	3	3	0.55	0.7	30~60	
滤纸.....	—	—	—	—	—	—	—	—	50	
胶版印刷纸.....	1,522	1,557	2.0	1.8	3	3	1.0	1.15	40	
凸版印刷纸.....	1,548	1,593	2.33	2.0	5	5	1.2	1.3	50~60	
假羊皮纸.....	6,383	5,650	4.6	4.16	700	700	2.0	2.2	38	
羊皮纸.....	9,833	11,100	3.25	4.36	4,000	4,300	—	—	—	
电缆纸.....	5,660	5,837	7.33	7.5	1,000	1,000	6.9	7.1	15~25	
书写纸(70克).....	2,258	2,100	2.83	2.16	7	7	1.0	1.2	35	
超韧纸.....	5,253	5,253	6.33	6.2	1,000	1,000	3.2	3.7	—	

注：在沸水中浸湿30分钟后的裂断长(与原来强度比较的%)为：凸版印刷纸50，电缆纸10~15，书写纸30~35。同样

条件浸湿后的耐折度(与原来纸的双折次数比较的%)为：滤纸100，凸版印刷纸50，书写纸30~35。

厚的物料(紙板等)的深度施胶必需在近于真空的条件下进行。施胶的程度可用甲基三氯硅烷的浓度、溫度和处理的时间来調剂的。我們如果使用画綫的方法来测定施胶度，则这种方法的施胶度一般皆超过2毫米。甲基三氯硅烷的渗透深度，除了濃度和处理時間以外，还根据紙料的密度与厚度来决定的。紧密的紙或紙板是根据处理的条件，而有不同的渗透深度的。

关于研究气体施胶的廢紙的处理問題，我們也作了一系列的試驗。已經肯定了，当用少量的苛性鈉和加热到60~70°C时，此种施胶的紙在水中就很容易分散成单个的纖維。其中，苛性鈉的消耗为0.1~0.5%。

气体施胶的試驗是在两个封閉的不太大的小室內进行。小室的两端都有一条狭窄的縫隙，紙张可从此縫隙中通过。为了縫隙的紧密，在縫隙上固定着毛織的布带或紙浆板小条。每个小室頂部的內側安有一个擋板，在擋板上放着带有化学药品的小槽，第一室的小槽內放着 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ，第二室的小槽內放着 $\text{NH}_3$ ；同样的一个小槽也放在每个小室的底部。这样，紙的两面都可以同时受到化学药剂的作用。

在小槽的下面，應該安置着一个能够加热的装置，其目的是在必要的情况下放出蒸汽。小室側牆的正面應該有一个可以开关的門，从此門可以放入小槽和引进紙张。由于小室內的压力不会太高，所以放出到空气中的蒸气是觀察不出来的。

以上所談到的气体施胶方法，由于使用了有价值的和特殊构造的施胶原料，因之，化学药剂的消耗很少。同时，施胶的过程进行的特別迅速(几秒钟即可)；因此，这种施胶方法在实际中就有广泛应用的价值。(可用于下列这些紙張的施胶：書寫紙、証券紙、湿强紙、絕緣紙、对化学药剂稳

定的紙、耐油紙和紙板等)。

我們使用了气体施胶的方法是要改变一些工艺过程的，但是，不是变得更为复杂，而是要变得简单一些（如除去松香胶料的調制和松香胶的施胶，改进了紙浆的脱水和干燥等等）。

利用其他的硅有机化合物对于紙和紙板的另外的施胶方法（在紙浆內或表面上），也同样地應該值得特別的重視。

#### 参考文献

1. 'Анрианов К.А, Соболевский М. В. Высокомолекулярные Кремнийорганические соединения, Глава VI, 1949.
2. Анрианов К.А, журнал «Химическая промышленность» 6, 1-4, 1953.
3. Воронков М.Г, журнал «Природа» АН СССР, 1, 50, 1953.
4. Королев А.Я, Анрианов К.А, Утешевал.с. и Введенская Т. Е., ДАН СССР, Журнал, 1, 89, 1953.
5. Анрианов К.А. и Грибанова О.И., Кремнеорганические Полимерные продукты Для Промышленности, Ч. II, Цбти, 1946. Анрианов К.А., Жданов А.А., журнал «Химическая Промышленность» 11, 10, 1950;
- Анрианов К.А. Жданов А.А; и др., Успехи Химии, Т XVIII, Вып. 2, 177, 1949, Анрианов К.А., Жданов А.А., Успехи Химии, Т. XXI. Вып. 2, 236, 1952.
6. Casey J.P, Pulp and Paper, 1, 543, 1952. New York.

(苏宗元譯自苏联列宁格勒莫洛托夫造纸学院論文集  
156頁，1955年)

# 合成樹脂对于改善紙質的新研究

〔法〕L·哥朵里尼 (CODOLINI)

晚近利用合成樹脂来增进紙張的热强度是相当发展的。它主要能增进干燥的紙和紙板的抗張力。办法只需于打漿时在打漿机中加入少量的合成樹脂即可生效。

本文仅就几个简单的問題加以研究。我們看到紙在較高的溫度干燥时，要失去一部分机械强度，特別是当漿料在銅网上形成紙頁时它所含的水是酸性的時候。目前一般常用的合成樹脂（脲樹脂、酚醛樹脂……等等），应在pH值在酸性时进行，有两个原因：使保留樹脂量較高，并保証在烘缸干燥时能够凝聚。

酸性介质对湿态的紙是能增加它的强度的，但对干态的紙，則会大大降低它的强度，特別是当干燥时的溫度較高时。此外，如果紙頁的pH值在4.5~5.5之間，老化以后，就会失去湿态时的一部分强度。此种损失是由于保留在紙中的水份和酸所引起的化学反应的結果。

新的問題是当樹脂在碱性状况时的强化問題。当紙頁在100°C左右干燥时，其强度毫无损失，若溫度超过120~130°C，其强度更可能增高。因此，樹脂对于湿态的紙所賦予的强度（湿强度）特別显著，并且具不透水性。

我們現在先研究三种不同的合成樹脂：

1. 用以增进电纜紙和电气絕緣紙的机械和解电强度的純质樹脂。
2. 用以制造瓦楞紙板、紙袋紙和包裹紙（牛皮紙）的樹脂。

### 3. 用以增进防水紙等机械强度代替松香的树脂。

对于各种树脂的特性，均系以强韧紙浆（即牛皮紙浆或硫酸盐法木浆）或废紙（牛皮紙的）为主要原料，同时对树脂有关的物理現象亦附带述及。

#### 1. 电纜紙和絕緣紙的制造

我們选用的浆料为洗尽尘埃和木屑渣滓等的生强韧紙浆。打浆时特別注意务使纤维能保持可能的长度。在打浆工序完毕后（即适合于抄紙的叩解度），加入3%的合成树脂（用量系按絕干浆量計）。为使树脂起游离作用，加有机酸为固定剂，沒有用硫酸鋁，因为这种盐类有金属离子，无益于电。干燥时烘缸的溫度特高，压力亦相当大。

在表1中反映出无胶紙和有胶紙两种特性的比較，于此可以證明紙中加有合成树脂者，强度的增高非常显著，縱使干燥时溫度为110~120°C，其透气度亦未降低，此为制造电纜紙所应特別注意之点。根据史丹貝爾格关于合成树脂（脲树脂……等等）热强度与纤维作用的理論，和朗得(Landes)关于纤维与树脂的联系等說法，乃由于高分子树脂有排除紙中水分以增进热强度的作用，保証不损伤纤维与纤维間的联系，所以能提高紙張的强度。

在另一方面，由于树脂不溶于水，故能增进紙的强度，其導电性亦因而得以改进。史丹貝爾格定律証明了紙中加有合成树脂，紙的表面吸湿性亦可因而大大降低。

由此得出結論，在普通条件下，不能制造出高强度的紙，若仅从叩解度來設法增加机械强度，是会大大降低透气度的。同理，若于打浆机中加以羧甲基纤维素、淀粉或其他类

似物质，亦难制成合乎理想要求的纸张。

表 1

电 橙 纸	机 械 性 能			导 电 性 能	
	抗张力平均 裂断长(米)	伸长率(%)	透气度(秒)	电抗度	正切角的摸 尖(tgδ)
未加树脂者	6,100	3.6	56	$600 \times 10^3$	0.0024
加 3 % 合成树脂者	8,400	4.4	62	$1,200 \times 10^3$	0.0024

## 2. 新法合成的树脂应用于包裹纸的试验

经过使用强韧纸浆（即牛皮纸浆或硫酸盐法木浆）或废纸（牛皮纸的）在实验室或中型工厂生产中对包裹纸（即牛皮纸）的试制，并测定其在湿态的机械性能，我们得出如下的数据：

(1) 在打浆机中加入少于2.5%或3%（用量系对绝干浆料而言）的合成树脂，其保留量可达2.5%。假若加入量为3%，其保留量增加的亦相当的少，对纸的强度的增加并不甚显著。同理，若保留量低于2%，则纸质的改进亦相当的微。

(2) 在打浆将完时加入树脂，则树脂与纤维接触的时间极短，由于操作得法，亦能很好地分散。若时间较长，则树脂能渗入纤维，遂至降低纸表面的保留率，那只有使用硫酸铝作树脂的固定剂，以增进其纤维的粘着性乃可能留存于纸表面以增进纸的强度。于此证明加入硫酸铝后，如无机械作用，树脂能暂时失掉与纤维的粘着力。

(3) 树脂的作用特别是对于针叶树纸浆的效应显著，

其次則為廢紙。由於此類紙漿的吸收力較弱，故大部分樹脂能留存於紙頁的表面，所以能在打漿機中加入。

(4) 干燥含有此類樹脂的干燥設備，干燥時的壓力應較大，那就是說，最後的烘缸亦應為120°C或130°C。並且在卷紙時亦無須使用冷缸，甚至於有時尚相當的熱，經幾點鐘後進行復卷時才能回潤。

表2所示，為用強韌紙漿叩解度為37°III.P.所抄成紙的物理性能檢驗的結果，其數據如下：

抗張強度增加得相當高，其干時的耐破強度尤高。

濕紙(濕度為80%時)的伸長率亦相當增高，其上升乃由於有樹脂之故，因為一般下降是由於樹脂用量減少而降低。合成樹脂不致使紙質變脆，相反的能增進紙的彈性。

浸漬於水後的濕紙的機械強度是相當大的。

紙的透氣度幾乎兩倍於用0.5%普通松香施膠的，可以證明合成樹脂是浮於纖維表面的，與普通松香的沉淀留存於紙中者不同。

表2

物理性能試驗項目	紙別		兩種紙的比 較，有膠紙 的增高率
	未加樹脂者	加有3%合 成樹脂者	
干紙的抗張強度(平均裂斷長)	6,100米	7,530米	23.5%
在水中浸漬1小時後濕紙的抗張力	0.68公斤	2.23千克	230%
干紙的伸長率(在相對濕度80%大氣壓下)	3.3%	4.15%	25%
在水中浸漬1小時後濕紙的伸長率	3.1%	4.7%	52%
干紙的耐破度(公斤/平方厘米)	4.1	5.8	41%
在水中浸漬1小時後濕紙的耐破度	0.85	2.52	196%
透氣度(100立方厘米空氣過的秒數)	258	131	
堅硬度	5.5	6	9%

若所用浆料为废纸，例如废牛皮纸，则其强度更大，这可以说明废纸纤维中含有胶质所致。其抗张强度增加30～35%，耐破度增加50%。水浸渍后的强度亦有相当大的增进。

经多次的生产试验证明，用废牛皮纸浆加入3%的合成树脂，其机械强度几乎与新制的硫酸盐木浆无异，这是非常经济的。同时更能缩短打浆时间，这是由于废纸的打浆较新鲜的化学木浆为快之故。

### 3. 现在一般常用树脂的性质

若用加有合成树脂以改进松香性质的胶料，而以废纸制造包裹纸，可以保证：

其机械强度，无论在干时（接近于10～15%左右）或湿时，均有所增进或提高。

几乎可以完全不透水。

上述实验室试验和中型工厂的生产报告，都是专指新法合成的树脂而言。这种树脂是“艾吉尔兄弟公司(Etablissements Hetier Freres)”的产品，商业上名称为“底纳瑞”(Dynares)，对于造纸非常有利，效能显著，与普通松香或其他合成树脂不同。

[季偉譯自“紙、紙板和纖維素”(Papier, Carton et Cellulose)八卷，第一期，90～91頁，1953.3～4月]。