

董 川 温建辉 双少敏 张国梅 著

墨水化学原理及应用



墨水化学原理及应用

董 川 温建辉 双少敏 张国梅 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是一本关于墨水类产品研究及开发应用的专著。全书较为系统地介绍了从古到今各种墨水类材料的产生与发展历程,分析了墨水今后的发展趋势,以及开展墨水化学研究的重要意义。对墨水中使用的着色剂、分散稳定剂、表面活性剂、流变调节剂等组分在墨水中的应用作了较为系统的分析与研究。对以下多种墨水进行了较为系统的阐述。其中包括:中国墨、自来水笔墨水,油性、水性和中性圆珠笔墨水,签字笔墨水、白板笔墨水、液粉笔墨水、荧光笔墨水、记号笔墨水、光敏水解墨水等书写墨水和标记墨水等。全书是作者在近年来对墨水化学研究的相关成果的基础上完成的,对于墨水类材料的研究和开发具有一定的参考价值。

本书不仅对从事化学、化工、制笔行业、墨水制造和开发的工程技术人员以及研究人员在理论和实践上有所帮助;也可供刑事笔迹鉴定、档案材料字迹保护等行业的人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

墨水化学原理及应用/董川,温建辉,双少敏,张国梅著.北京:科学出版社,2007

ISBN 978-7-03-020080-8

I. 墨… II. ①董…②温…③双…④张… III. 墨水-研究
IV. TS951.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第146350号

责任编辑:杨震朱丽宛楠/责任校对:张琪

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年9月第一版 开本:A5(890×1240)

2007年9月第一次印刷 印张:12 3/8

印数:1—3 000 字数:369 000

定价:45.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈双青〉)

序

墨和墨水，是人们在一切社会活动中，用以书写记录文字信息、绘画标识图形符号、电化教学广告记事、打字喷码、校改文稿等不可或缺的消耗材料，在人类文明和社会进步的发展史上功不可没。

在我们这样一个泱泱制笔大国，墨水制造行业虽然算不上龙头产业，但也是一个举足轻重的行业。特别是进入 21 世纪以来，我国制笔行业要奋力实现由制笔大国成为世界制笔强国的构想，墨水行业就更是任重而道远。

中国制笔协会关于制笔行业“十一五”期间的发展规划中规定：墨水行业是“十一五”期间发展的重点。“十一五”期间墨水行业必须着力自主创新，大力开发与新型笔类产品相配套的中性圆珠笔墨水、水性圆珠笔墨水、荧光笔墨水、白板笔墨水、记号笔墨水，努力做到各种专用墨水国产化或基本国产化。同时，应不断拓展墨水的新领域、新产品，研制开发电脑喷印墨水、电脑喷码喷绘墨水以及其他特种专用墨水。“规划”还要求：墨水行业必须加强与高等院校、科研院所的合作，对各类配套专用墨水的书写机理进行应用技术研究，不断采用新材料、新配方、新工艺，从根本上提高我国墨水的生产技术水平；墨水行业必须研制开发墨水专用染料、颜料，进一步提高墨水的质量，增加墨水的品种；墨水行业要研制开发非鞣酸铁型蓝黑墨水，改变目前国内蓝黑墨水配方陈旧、酸性偏高的局面。

高峻诚理事长在中国制笔协会 2007 年理事长座谈会上讲话时强调指出：2006 年，（我国）笔类产品的进口值约为 0.537 亿美元，其中墨水墨类产品、笔头的进口占了 74.33% 的份额。说明我们的墨水、笔头的国产化进程还任重而道远。“十一五”期间，我国制笔行业必须集中精力，花大力气解决笔头和专用墨水的国产化或基本国产化。在其他涉及笔类制造的核心技术方面也不遗余力。

由山西大学董川教授、双少敏教授、温建辉教授、张国梅博士撰写的专著——《墨水化学原理及应用》，是该课题组对墨水、油墨产品研究开发相关成果的展示。该书内容遵循了科学发展观，适应了我国制笔和墨水行业自主创新、结构调整、和谐发展、又快又好地向世界制笔强国迈进的形势。全书涵盖了墨水研究对环境与健康及人类进步的重大意义；墨水的渊源与发展史；墨水所用着色剂与原材料化学；各种书写记录墨水、中性和水性圆珠笔墨水油墨、签字笔与记号笔墨水、光敏水解褪色墨水等传统和新型的墨水制造的化学机理与核心技术；墨水检验分析等知识。该书内容丰富、史料翔实，可供制笔墨水行业和化学化工行业的工程技术人员与研究人员阅读，也可供文档资料保护、刑事笔迹鉴定等专业人员参考，也可作为有关职业技术教育、技能培训班的参考用书。

中国制笔协会理事
人才开发和墨水专业委员会副主任
高级工程师

任岩国

2007年7月

前 言

墨水是人们在一切社会活动中所必需的功能材料之一，在人类文明的发展史上留下了不可磨灭的印迹。21 世纪以来，随着材料科学的发展，书写墨水、标记墨水和印刷墨水等墨水类产品取得了日新月异的发展，与传统的墨水相比已不可同日而语。进入 21 世纪，具有各种功能的墨水更是层出不穷。追古溯今可以发现，墨水材料的发展是人类文明的一个缩影，为人类文明的进步立下了汗马功劳。

开展墨水化学研究对文献资料的保存、褪色字迹的恢复与字迹显色固色、刑事科学中字迹的鉴定、古代书画真伪的鉴定、环境与人体保护、材料学科的发展、我国的经济发展以及由制笔大国走向制笔强国都具有重要意义。有关市场资讯报告显示，全球每 5 支笔就有 4 支由中国制造。虽然我国已成为制笔大国，但还不是制笔强国。以中性墨水圆珠笔为例，生产的技术、材料、设备等还需要进口，特别是墨水与笔头的国产化还没有得到充分解决。我国的笔类制品大都属于普及型产品，价位较低、利润较少，而高档产品市场则为国外公司所占据。要使我国从制笔大国向制笔强国迈进，墨水类产品的生产和发展是关键。有关科研机构、高等院校的化学化工专业、墨水行业都应加速研制和生产多品种、高质量的墨水，以适应我国制笔行业的发展。

在中国制笔协会 2007 年理事长座谈会上，高峻诚理事长讲到：“2006 年，笔类产品的进口值约为 0.537 亿美元，其中墨水类产品、笔头的进口占了 74.33% 的份额，说明我们的墨水、笔头的国产化进程任重而道远。‘十一五’期间，我国制笔行业必须集中精力，花大力气解决笔头及专用墨水的国产化或基本国产化。在其他涉及笔类制造的核心技术方面也不遗余力。”

墨水制造的科学是多种科学活动的综合，化学在其中起着关键性作用。以山西大学化学化工学院董川博士为首的课题组，在国家自然科学

基金等项目的资助下,在墨水、油墨等产品的研究和开发方面做了有益的探索。董川博士等人发明的“新型光敏水解褪色材料的研究及应用”获得了2004年度国家技术发明二等奖,在人民大会堂受到了胡锦涛主席等国家领导人的接见。该项目涉及化学、卫生学、环境科学等技术领域,可广泛应用于教学书写、印刷油墨、暗室显影、化学防伪等领域。本书是我们在参阅了国内外发表的相关文献,并结合近年来本课题组在墨水的研究和开发中取得的相关成果的基础上完成的。

全书共分14章,第1章是墨水化学概述;第2~4章分别讨论了着色剂的有关知识、对普鲁士蓝的初步研究结果、表面活性剂在墨水中的应用;第5章讨论了颜色与影响因素;第6章对颜料的加工与应用中的相关技术进行了综述;第7章讨论了墨水的流变特性及流变调节剂;第8章回顾和总结了古老的中国墨的有关内容;第9、10章分别综述了自来水笔墨水的制备方法和对自来水笔墨水性能研究的一些情况;第11、12章分别对油性圆珠笔墨水、水性圆珠笔墨水和中性圆珠笔墨水的研究动态进行了综述;第13章综述了签字笔墨水、记号笔墨水、荧光笔墨水、白板笔墨水、水性液粉笔墨水的一些知识;第14章首次报告了光敏水解褪色材料的化学原理以及开发与应用。本书第1、11、13、14章由董川教授撰写,第2、3、6、10、12章由温建辉教授撰写,第4、5、7章由张国梅博士撰写,第8、9章由双少敏教授撰写。全书由董川教授统一策划、组织和指导。撰稿期间,中国制笔协会理事、人才开发和墨水专业委员会副主任、高级工程师任宏图先生提出了许多宝贵意见,并欣然为本书作序,在此谨致诚挚的谢意。

由于墨水的研究和开发涉及多学科的专业知识,加之编者水平有限,虽尽全力而为,但书中难免有不妥和缺憾之处,恳请读者批评指正。墨水化学的研究正处于不断的创新与开发之中,若此书能对各位同仁有所帮助或起到一些抛砖引玉的作用,我们将备感欣慰。

作者

2007年7月

目 录

序

前言

第1章 墨水化学概述	1
1.1 墨水的概念与分类	1
1.1.1 墨水的概念	1
1.1.2 墨水的分类	2
1.1.3 关于笔和墨水的名称	2
1.2 墨水的产生和发展	4
1.2.1 墨水的产生	4
1.2.2 墨水的创新与发展	5
1.3 开展墨水化学研究的意义	8
1.3.1 墨水化学的研究对文献资料的保存具有重要意义	8
1.3.2 墨水化学的研究对字迹鉴定具有重要意义	11
1.3.3 墨水化学的研究对环境保护和人体健康具有重要意义	12
1.3.4 墨水化学的研究对材料学科的发展具有重要意义	14
1.3.5 墨水化学的研究对我国的经济的发展具有重要意义	15
1.3.6 墨水化学的研究对我国由制笔大国走向制笔强国具有 重要意义	17
1.3.7 墨水材料的发展是人类文明进步的一个缩影	18
参考文献	19
第2章 墨水中的着色剂	20
2.1 着色剂的概念与分类	20
2.1.1 着色剂的概念	20
2.1.2 色料索引简介	21
2.1.3 色料的命名	22
2.1.4 CAS 登记号	23
2.2 染料的一般知识	24

2.2.1 染料的来源与应用	24
2.2.2 染料的分类	26
2.2.3 墨水中常用的染料	27
2.3 颜料的一般知识	34
2.3.1 颜料的来源与应用	34
2.3.2 常用的无机颜料	35
2.3.3 有机颜料及其分类	40
2.3.4 墨水中常用的有机颜料	41
2.3.5 无机颜料和有机颜料的对比	51
2.4 发光色料和珠光颜料	52
2.4.1 荧光染料与荧光颜料	52
2.4.2 磷光颜料	54
2.4.3 珠光颜料	55
参考文献	56
第3章 普鲁士蓝的初步研究	57
3.1 普鲁士蓝的制备及用途	57
3.1.1 普鲁士蓝的实验室制备及聚集过程	57
3.1.2 普鲁士蓝的用途	58
3.2 普鲁士蓝 (I) 水溶液的稳定性研究	59
3.2.1 最大吸收波长选择	59
3.2.2 浓度-吸光度标准曲线的绘制	60
3.2.3 光照对普鲁士蓝 (I) 水溶液稳定性的影响	60
3.2.4 温度对普鲁士蓝 (I) 水溶液稳定性的影响	61
3.2.5 化学试剂对普鲁士蓝 (I) 水溶液稳定性的影响	62
3.2.6 杂质离子对普鲁士蓝 (I) 水溶液稳定性的影响	62
3.2.7 普鲁士蓝 (I) 水溶液 pH 的测定	63
3.3 普鲁士蓝 (II) -乙二酸水溶液的稳定性研究	63
3.3.1 普鲁士蓝 (II) -乙二酸水溶液的制备	63
3.3.2 最大吸收波长选择	63
3.3.3 浓度-吸光度标准曲线的绘制	64
3.3.4 光照对普鲁士蓝 (II) -乙二酸水溶液稳定性的影响	64

3.3.5 温度对普鲁士蓝(Ⅱ)-乙二酸水溶液稳定性的影响	65
3.3.6 化学试剂对普鲁士蓝(Ⅱ)-乙二酸水溶液稳定性的影响	66
3.3.7 杂质离子对普鲁士蓝(Ⅱ)-乙二酸水溶液稳定性的影响	66
3.4 SAA对普鲁士蓝(Ⅰ)溶液的影响	66
3.4.1 普鲁士蓝(Ⅰ)的水溶液、乙二酸溶液的表面张力比较	66
3.4.2 各种SAA对普鲁士蓝(Ⅰ)-乙二酸体系稳定性的影响	67
3.4.3 十二烷基苯磺酸钠在普鲁士蓝(Ⅰ)-乙二酸水溶液中的 σ -c曲线	68
3.4.4 十二烷基硫酸钠在普鲁士蓝(Ⅰ)-乙二酸体系水中的 σ -c曲线	69
3.4.5 TritonX-100在普鲁士蓝(Ⅰ)-乙二酸体系中的 σ -c曲线	69
3.4.6 结论	70
参考文献	71
第4章 表面活性剂在墨水中的应用	72
4.1 几个主要概念	72
4.1.1 表面和界面的概念	72
4.1.2 比表面与分散度	73
4.1.3 表面张力与表面自由能	74
4.1.4 表面张力的测定	76
4.1.5 临界溶解温度和浊点	78
4.2 临界胶束浓度	78
4.2.1 临界胶束浓度的概念	78
4.2.2 胶束结构与形状	79
4.2.3 影响CMC的因素	80
4.3 表面活性剂的结构与分类	82
4.3.1 阳离子型表面活性剂	82

4.3.2 阴离子型表面活性剂	83
4.3.3 两性离子型表面活性剂	84
4.3.4 非离子型表面活性剂	84
4.3.5 其他类型表面活性剂	86
4.4 表面活性剂的 HLB 值	87
4.4.1 表面活性剂的 HLB 值简介	87
4.4.2 HLB 值的应用	88
4.5 表面活性剂的作用	89
4.5.1 降低溶液的表面张力	89
4.5.2 润湿作用	91
4.5.3 分散作用	92
4.5.4 增溶作用	93
4.5.5 乳化作用	94
4.5.6 发泡作用	95
4.5.7 消泡作用	97
4.6 表面活性剂与聚合物的相互作用	100
4.7 墨水中表面活性剂的选择	106
参考文献	107
第5章 颜色与影响因素	109
5.1 颜色的基本知识	109
5.1.1 颜色与波长	109
5.1.2 颜色产生的机理	111
5.1.3 补色与颜色环	112
5.1.4 三原色原理	112
5.1.5 加色法混色	113
5.1.6 减色法配色	113
5.1.7 彩色与非彩色	115
5.2 颜色的三种视觉特征	116
5.2.1 色调	116
5.2.2 明度	116
5.2.3 纯度	117

5.3 颜色与分子结构的关系	118
5.3.1 经典发色理论	118
5.3.2 近代发色理论	120
5.4 颜料的物理状态与着色性能的关系	123
5.4.1 粒径与着色强度的关系	123
5.4.2 粒径与色光的关系	123
5.4.3 粒径与光泽度的关系	124
5.4.4 晶型对着色性能的影响	126
5.4.5 粒径与耐候性、耐溶剂性的关系	126
5.5 墨水中的荧光化学	127
5.5.1 荧光和磷光的概念与应用	127
5.5.2 荧光和磷光产生的机理	128
5.5.3 荧光光谱的特点	130
5.5.4 分子结构与荧光	131
5.5.5 取代基的影响	132
5.5.6 荧光光谱在墨水分析中的应用	133
5.6 珠光颜料的发光原理	135
参考文献	136
第6章 颜料的加工与应用	137
6.1 颜料颗粒的聚集状态	137
6.2 有机颜料颜料化加工常用的方法	138
6.2.1 机械研磨法	138
6.2.2 酸处理法	139
6.2.3 溶剂处理法	139
6.2.4 水-油转相法	140
6.2.5 颜料粒子的表面处理	140
6.2.6 化学氧化与表面接枝处理	141
6.3 颜料结晶状态的控制与调整	143
6.3.1 合成过程中控制	143
6.3.2 合成后的控制	144
6.4 颜料聚集体的分散	145

6.4.1	颜料的润湿与吸附	145
6.4.2	颜料的机械分散	147
6.4.3	颜料的稳定化	150
6.4.4	亚纳米焘恒技术在中性圆珠笔墨水研究中的应用 ...	150
6.5	常用的颜料分散剂	152
6.5.1	表面活性剂	152
6.5.2	高分子分散剂	153
6.5.3	松香马来树脂	157
6.6	颜料的几种商品形式	158
6.6.1	颜料滤饼	158
6.6.2	粉状和粒状颜料	160
6.6.3	颜料色片	160
6.6.4	浆状颜料	162
6.6.5	色母粒	164
6.7	颜料的检测	166
6.7.1	颜料的品质检测	166
6.7.2	颜料的材料检验	168
6.8	颜料-树脂-溶剂体系的相互关系	169
6.8.1	有机溶剂的酸碱特性	169
6.8.2	树脂的酸碱特性	170
6.8.3	有机颜料的酸碱特性	171
6.8.4	有机颜料与树脂的酸碱匹配	171
参考文献		172
第7章 墨水的流变特性及流变调节剂		173
7.1	墨水的流变特性	173
7.1.1	黏度的概念	173
7.1.2	黏度的单位	175
7.1.3	一些物质的黏度	176
7.1.4	流体的四种流型	177
7.1.5	流体的触变性	179
7.1.6	墨水的流变特性	180

7.1.7 触变的机理和控制	181
7.2 墨水中常用的流变调节剂	182
7.2.1 天然树脂	182
7.2.2 合成树脂	182
7.2.3 天然杂多糖	184
7.2.4 有机酸改性异多糖	185
7.2.5 聚丙烯酸及其盐	186
7.2.6 纤维素类	187
7.3 PVP 在墨水类产品中的应用	189
7.3.1 分散、增溶作用	190
7.3.2 黏结作用	191
7.3.3 成膜作用	192
7.3.4 吸水和保湿作用	192
7.3.5 流变调节作用	192
7.3.6 PVP 在墨水中应用实例	193
参考文献	195
第8章 古老的中国墨	197
8.1 中国墨的发展史	197
8.2 中国墨的分类与特点	207
8.2.1 按制作原料分类	207
8.2.2 按照用途分类	208
8.3 墨锭的制备方法	209
8.3.1 中国古代制墨的方法	209
8.3.2 制墨用烟料的选择	211
8.3.3 制墨用胶的制备	212
8.3.4 现代制墨的主要步骤	213
8.3.5 彩色墨的制作	214
8.4 墨汁的制备方法	215
8.4.1 “一得阁”墨汁简介	215
8.4.2 现代墨汁的制作	215
8.4.3 墨汁的几种配方	216

8.4.4 速凝墨汁的制作	218
8.4.5 速凝墨汁的改良	219
8.4.6 防潮解墨汁的制作	220
8.5 古墨的保存研究	220
8.5.1 研究的目的是和意义	221
8.5.2 拟研究或解决的主要问题	221
参考文献	222
第9章 自来水笔墨水	223
9.1 自来水笔墨水的产生与发展	223
9.2 自来水笔墨水的分类	224
9.3 蓝黑墨水的性质与制备	226
9.4 染料型墨水的性质与制备	228
9.4.1 纯蓝墨水的制备	229
9.4.2 染料型黑色墨水的研制	230
9.4.3 其他染料型墨水的制备	234
9.5 鞣酸与没食子酸简介	235
9.5.1 鞣酸与没食子酸的结构	235
9.5.2 鞣酸与没食子酸的性质和用途	237
9.5.3 鞣酸与没食子酸的生产	237
9.6 碳素墨水	238
参考文献	240
第10章 自来水笔墨水的性能研究	241
10.1 仪器与试剂	241
10.1.1 仪器	241
10.1.2 药品	241
10.1.3 墨水试样	241
10.2 墨水 pH 的测定与结果分析	242
10.2.1 墨水 pH 的测定	242
10.2.2 测定结果分析	243
10.3 纯蓝墨水和蓝黑墨水的液相色谱分析	244
10.3.1 墨水溶液配制与条件选择	244

10.3.2 墨水成分的测定	244
10.3.3 结果分析	245
10.4 墨水的交叉混合试验	246
10.4.1 试验方法	246
10.4.2 结果分析	246
10.5 墨水字迹的耐水性试验	247
10.5.1 试验方法	247
10.5.2 试验结果	247
10.5.3 结果分析	248
10.6 墨水字迹的耐酸性试验	249
10.6.1 试验方法	249
10.6.2 试验结果	249
10.6.3 结果分析	249
10.7 墨水字迹的耐碱性试验	250
10.7.1 试验方法	250
10.7.2 试验结果	250
10.7.3 结果分析	251
10.8 墨水字迹的耐氧化性试验	251
10.8.1 试验方法	251
10.8.2 试验结果	251
10.8.3 结果分析	252
10.9 档案字迹耐久性分析	252
10.9.1 碳素墨水字迹	254
10.9.2 蓝黑墨水字迹	254
10.9.3 激光打印字迹	255
10.9.4 针式打印字迹	256
10.9.5 喷墨打印字迹	256
参考文献	257
第11章 圆珠笔油墨和可擦性圆珠笔油墨	258
11.1 圆珠笔的产生和发展	258
11.1.1 圆珠笔的产生	258

11.1.2 圆珠笔的发展	259
11.2 油性圆珠笔墨水	262
11.2.1 黑色圆珠笔油墨的制备	263
11.2.2 蓝色圆珠笔油墨的制备	263
11.2.3 圆珠笔用紫胶油墨的制备	263
11.3 可擦性圆珠笔油墨	264
11.3.1 可擦性圆珠笔简介	264
11.3.2 可擦性圆珠笔的性能要求	264
11.3.3 可擦性圆珠笔油墨的研制要点	265
11.3.4 可擦性圆珠笔的发展前景	266
11.4 可擦性圆珠笔油墨的配制	267
11.4.1 可擦性圆珠笔油墨的配制方法之一	268
11.4.2 可擦性圆珠笔油墨的配制方法之二	268
11.4.3 可擦性圆珠笔油墨的配制方法之三	269
11.5 中油笔和中油笔墨水简介	271
11.6 气相色谱法分析圆珠笔油墨	272
11.6.1 实验方法	272
11.6.2 结果与讨论	273
11.7 用X射线荧光分析圆珠笔字迹中的微量元素	274
11.7.1 实验方法	274
11.7.2 结果与讨论	275
11.8 薄层色谱法分析圆珠笔色痕形成时间	275
11.8.1 实验方法	276
11.8.2 结果与讨论	276
11.9 蓝色圆珠笔油墨紫外光照射变化的研究	278
11.9.1 实验方法	278
11.9.2 结果与讨论	278
11.10 蓝色圆珠笔字迹色痕 FTIR 光谱解析	280
11.10.1 实验方法	280
11.10.2 结果与讨论	280
参考文献	284