

漿料代用品研究匯編

第三輯

非淀粉漿料

紡織工業出版社

漿料代用品研究匯編
第 三 輯
非 淀 粉 漿 料

*

紡織工業出版社出版

(北京東長安街紡織工業部內)

北京市書刊出版業營業許可證出字第10號

北京市印刷三厂印刷·新華書店發行

*

787×1092 1/32 開本·16/32印張·25千字

1959年1月初版

1959年1月北京第1次印刷·印數1~3000

定價(9) 0.15 元

出版者的話

在党的社会主义建設总路綫的光輝照耀下，全国各地紡織工人發揮了冲天干劲，創造和发掘了很多新漿料。紡織科學研究院在部的指示和領導下，于1958年10月15日至23日，在北京召开了漿料代用品研究座談会，以便通过相互間的交流座談，充分發揮集体的智慧和共产主义大协作的精神，将漿料研究工作推向新的更高的水平。

本資料系在會議結束后，由紡織科學研究院会同我社根据地区資料摘要汇编而成。为了便于推广和相互交流学习，特将它归类分五輯出版：

第一輯：废物利用漿料（木醣漿、果胶、槐豆皮等）

第二輯：矿物漿料（白粘土、膨潤土、陶土等）

第三輯：非淀粉漿料（海藻胶、骨胶）

第四輯：化学漿料（羧甲基纖維素，羧甲基淀粉、鋅酸钠、聚乙烯醇）

第五輯：野生植物漿料（白芨、蕎子、石蒜等）

目 录

海藻胶部分

一、褐藻酸钠简介.....	(2)
二、褐藻酸钠浆纱原理.....	(3)
三、褐藻酸钠的物理性能.....	(4)
四、褐藻酸钠的化学性能.....	(10)
五、生产试验.....	(12)
1. 青岛国棉七厂.....	(12)
2. 上海纺织工业公司技术室.....	(20)
3. 天津国棉二厂.....	(28)
4. 无锡庆丰纺织厂.....	(32)
六、结语.....	(32)

骨胶部分

一、骨胶简介.....	(35)
二、骨胶的性能.....	(35)
三、生产试验.....	(36)
四、结语.....	(37)

海藻胶部分

一、褐藻酸钠简介

褐藻酸钠是海藻中的一种，可用褐藻作原料用碳酸钠中和溶解而获得，所以叫褐藻酸钠，俗称海藻胶或褐藻胶和藻酸钠等不一。

海藻是生长在海水中的隐花植物的总称，种类繁多，但在殖产上最重要的是属于褐藻、红藻、绿藻等三种藻类。

褐藻类是海产植物中可作为工业原料最值得注意的一种藻类，生长时多为黄褐色，干燥后就变成黑褐色。这种藻类体干大、产量多，特别是其中的海带科和马尾藻科所属的最多，分佈也广。我国南北沿海蕴藏的马尾藻很丰富，多附着在岩石上，体形很多。褐藻的化学成分有色素、脂肪、粘液质、甘露醇复糖类（由两个葡萄糖分子所结合的复糖）、蛋白质、纤维素、藻酸、无机成分等。藻酸在藻体中和纤维素共同构成一种细胞膜，但是一个什么样的状态还不明确，大部分和石灰结合也有和镁铝等结合的。藻酸是褐藻中特有的成分，它的含量根据藻属的不同而不同，根据收割季节的不同也不一定。

红藻类是在深水处生长最繁茂的一种藻类，含有红色色素，体干不大，但种类很多；一般在它的细胞间隙中含有粘质物，这种物质的化学性能和物理性能也是由于藻属的不同而不同。所以有数种红藻直接可作浆料。

绿藻类是在浅海水中生长比较繁茂的一种藻类，也有在淡水中生长的，呈绿色，体形也很多。自绿藻内可抽出粘液质，粘度很高，胶着力也强，光泽和糊精差不多，可作为胶着用的

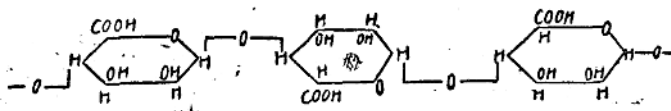
糊料代替阿拉伯胶或糊精。

各种藻类根据它的性质都具有不同作用的用途，但是一致地都可用作浆料，特别是褐藻，因含有藻酸，所以褐藻的用途更广。从对藻酸处理的不同，可以成为藻酸盐类的东西，如藻酸钠、藻酸氨等。藻酸盐溶液的粘度很大，可用作各种纤维物的浆料，如经纱浆。

制造藻酸时先把原料褐藻洗净、切碎，然后用稀薄碱水溶液处理，便得出有粘稠性的溶液，经过滤除去纤维蛋白质等不溶性残渣，再在滤液中加入硫酸或盐酸，便析出有弹性的物质，这便是藻酸。藻酸经水洗后再用碱类中和溶解，便得出粘稠性很大的溶液，这就是所谓液体藻酸盐。液体藻酸盐如再经喷出干燥便得出粉末状的藻酸盐。不过由于所用酸碱和温度的不同，对析出藻酸的质量，特别是它的粘度，由于制造条件的不同以及原料海藻前处理的不同，就有很大的差异；有所谓高粘性藻酸钠的制出，就是由于加工条件不同所使然的。一般所用的碱类是碳酸钠或氢氧化钠，所以叫做藻酸钠。如用氨水中和溶解就叫做藻酸氨。现在试用的是用褐藻作原料，并用碳酸钠中和溶解，所以叫做褐藻酸钠。

二、褐藻酸钠浆纱原理

藻酸属于碳水化合物，它除有游离的羧基 COOH 存在外，与淀粉、纤维素等结构完全相同，而且聚合度很高，据测定是80个，构成 α -1,3-甘露糖醛酸的聚合物，它的构造式如下：



藻酸钠的液态具有良好的粘性，可以粘附在任何物质上，

如棉紗、人纖等，遇到除了碱金屬、鉍鎂以外的金屬鹽（如鈣鹽）后，馬上产生不溶性的鹽类。这种鹽类具有很好的弹性和耐磨性，利用这种特性，使經紗先經過藻酸钠的溶液，表皮上和紗內包复上一层胶液，达到上浆效果。

三、褐藻酸钠的物理性能

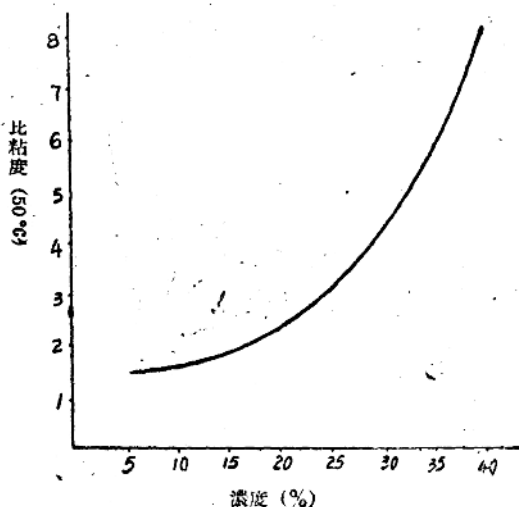
1. 藻酸钠溶液的显微构造

藻酸钠溶液的特征是透明均匀粘稠，如用限外显微镜观察，可看见存在着呈布朗运动的粒子和发光而不呈运动的粒子。

2. 粘度（用恩氏粘度計）

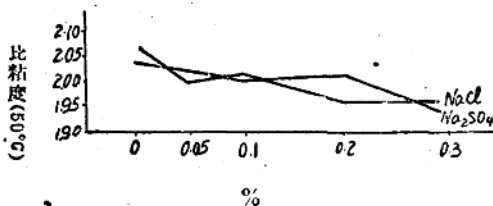
（1）藻屬和制法的不同对粘度的影响：藻酸钠溶液的粘度，由于褐藻的种类不同和制造条件的不同，差異很大，如制造条件相同时海带科藻屬的粘度大，馬尾科藻屬的粘度小。同是一种馬尾藻，但由于藻种的不同，情况也不一样。

（2）浓度与粘度的关系：藻酸钠溶液的粘度随着浓度的增大而急剧地增加，呈典型的亲水胶质溶液的特性。500度（ $\frac{50^\circ}{20^\circ}\text{C}$ ）不同%的比粘度变化如右：



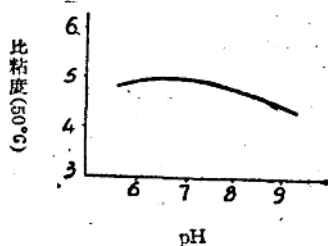
从上图来看，在温度 80°C 的情况下，加热放置六小时，粘度的变化不太大，这就在使用上得到一个良好的保证。制成一缸浆从始到终基本上保持了它的粘度，因此也就能保证了浆纱的质量。

(5) 中性盐对粘度的影响：添加中性盐硫酸钠或氯化钠时，对粘度的影响不大，下图是500度20%的藻酸钠溶液在 50°C 的情况下它的变化曲线。



从上图看出，藻酸钠溶液中添加中性盐对它的粘度有一点下降，但不大，在使用上影响并不大。

(6) pH值对粘度的影响：藻酸钠溶液的粘性和它的pH值的大小关系很密切，下面是一个pH值对比粘度影响的测定记录：



从上图来看pH值在7的附近时也就是在中性附近时，粘性最大，带酸性或带碱性时的粘性都比较小。它的原因是中性附

近时胶液粒子的电荷最大，产生强大的极性吸附作用，吸水性增加，所以粘性较大。

3. 渗透性

亲水胶质溶液的渗透性是很重要的，它关系着溶液是否迅速地能被纤维所吸收。根据不同浓度的藻酸钠溶液和渗透的关系测定如下：测定方法是取藻酸钠溶液50毫升，放在直径5厘米的烧杯中，把干燥好的32支漂布的一端吊起来，另一端浸入藻酸钠溶液中深达1厘米，温度保持30°C。这样经30分钟后它的上升距离表示如下表（浓度%系500度的）：

浓度(500度)%	5	10	15	20	25	30	35	40
上升距离(厘米)	2.6	2.6	1.4	1.3	1.2	1.0	0.8	0.7

不同的浸入时间上升距离经测定如下表，测定法与上相同：

浸入时间(秒)	60	120	180	240	300	360	420	480
上升距离(厘米)	0.7	0.9	1.1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3

从以上两表来看，藻酸钠溶液的渗透性，当浓度在30%及其以上时就小起来，它表示了胶质粒子的亲水性差不多达到饱和，对浸入时间的长短关系并不大。这就说明了如过多使用藻酸钠时，所起的作用并不因用得多而增大，25%以下是适合的。当然如加入渗透剂就不限于这个程度。

加入渗透剂时，可帮助藻酸钠溶液容易渗入纤维内。下面是一个测定记录；500度的藻酸钠溶液，它的25%的稀释液在温度保持30°C的情况下经30分钟上升距离如下表：

項 目	空 白	拉 开 粉		土 耳 其 紅 油	
1立升內加入量		0.2克	0.6克	1 毫升	2 毫升
土昇距离 (厘米)	1.0	1.3	1.5	1.4	1.6

从上表来看，藻酸钠溶液中加入浸透剂是能帮助它容易渗入纖維內，尤以拉开粉的作用更大，不过使用較多的土耳其紅油可以达到与拉开粉同等的效果。

4. 藻酸钠溶液干燥后的状态

藻酸钠溶液流在平滑的玻璃板上，加热干燥后，便容易剥下来成为透明有光泽的薄膜。这种薄膜比淀粉浆的薄膜坚而有力，它既有抗张力又有伸度，因此用作浆料对紗的增强和减伸都有好处，这是可用作經紗浆紗的主要根据。如这种薄膜再浸漬在金屬鹽类溶液时，就成为金屬鹽类的东西，而不能溶解于水。

5. 藻酸钠溶液的比重

海藻是生长在海洋里的植物，所以海藻本身的比重不会太大，經制成藻酸钠溶液后，比重还是不大。500度的粘度已經是不小了，但比重只有1.025。这就决定了使用藻酸钠溶液作浆料时上浆率是不会很大的。

6. 藻酸钠的糊化温度

海藻胶加水煮至92°C开始糊化，在92°C（所用电爐只能热至92°C）繼續煮3小时，虽然大部分糊化，但仍有未煮化的残留白点状物，說明海藻胶必須高温久煮才能糊化完全。海藻胶液温度愈高，愈显稀薄，冷則凝結成为透明状态。故浆紗时适当地掌握温度不宜超过90°C以上。

7. 手感 煮液手感甚滑潤，冷凝后手按有弹性。

8. 海藻酸不溶于水，即使溶解也极为少量，而碱鹽的海藻

酸钠为活泼的金属盐，易溶于水，成为非常粘稠的溶液，无色、无味、无臭，溶液为极微粒子，没有象在淀粉浆中所能看到的有粒子没有分散或结块存在的情况。它能与一般金属离子发生反应生成不溶于水的金属盐，故要避免采用氯化锌、硫酸铜等防腐剂。但也有例外，如碱金属、镁、二价铁游子的海藻酸钠仍能溶于水。

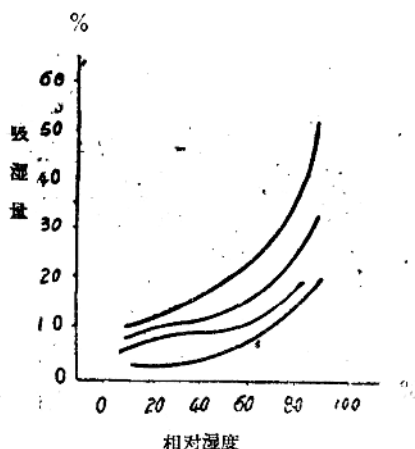
9. 海藻酸钠能溶解于任何比例的水中，成为非常粘稠的溶液，粘性很大。一般作为浆料使用的是1.0%溶液，在20°C时为300~500厘泊，但也可根据需要制成超过10000厘泊的高粘度的海藻酸钠。

10. 原料的种类和采集的季节，对粘度有一定影响，在七、八月间采集的褐海藻胶粘度较低，而冬天采集的褐海藻胶则粘度较大。

11. 海藻酸钠本身富于吸湿性，故使用海藻酸钠上浆后，造纸车间的相对湿度可以相应降低。右图系国外资料中提到的各种浆料的相对湿度与吸湿量的关系。

12. 褐藻酸钠受光的作用而水解分裂，产生了醛基与酮基团，同时粘度急剧下降。

13. 海藻酸钠液态时其粘度与搅拌的时间有关，搅拌时间长（在同等条件下），则粘度有降低。



14. 液体的儲藏時間如果太長，亦會影響粘度下降，在普通溫度不高的情況下，能保存15天不壞。

15. 褐藻酸鈉一般分以下二種規格。

(1) 粉末狀固態：含水分不大於18%，含炭分不大於32%。

粘 度：恩氏粘度50°以上（溶成1%液態，在20°C時測得）。

外 形：黃褐色粉末狀。

(2) 液態：含有藻酸鈉成分3~4.5%。

粘度：恩氏粘度35°（40°C時測定）。

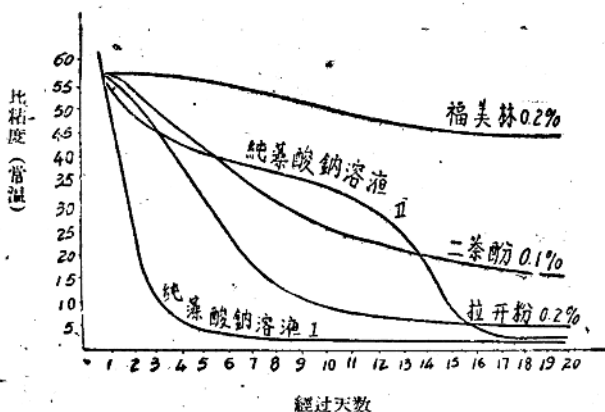
四、褐藻酸鈉的化學性能

1. 遇金屬鹽時 藻酸鈉的溶液中若加入金屬鹽類如 CaCl_2 、 BaCl_2 、 CuSO_4 、 ZnCl_2 、 AgNO_3 、 FeCl_3 、 MgCl_2 等時，就成為所加金屬鹽類的金屬鹽而凝固析出，並呈不同的顏色。因此使用藻酸鈉作漿料時不能用氯化鋅作防腐劑。但藻酸鈉溶液在使用上有添加金屬鹽的必要時，可先加入封鎖劑，如酒石酸鉀鈉或Trilon A、Trilon B時，便可防止它的凝固析出。藻酸的Ca、Ba、Cu、Zn等的鹽類在氨水或在碳酸鈉溶液中成為醋鹽而溶解。

2. 遇有機溶劑或油脂時 藻酸和它的鹽類差不多對所有的有機溶劑如乙醚、丙酮、氯仿、汽油、四氯化碳等呈不溶性狀態，但經加熱大部分可溶在一起。對一般油脂如花生油、豚油等溶解較好。如遇土耳其紅油時情況更好，不只能溶在一起，而且使粘性變得較稠，色澤也能變得較白一點。

3. 遇酸鹼時 藻酸鈉溶液中加入強酸強鹼時就要凝固析出，但pH值在5.8~11之間一般的說是最穩定的範圍。遇醋酸或檸檬酸時不凝固，只是粘度變大，呈不均勻狀態。

4. 腐敗性 藻酸鈉溶液中加入容易醱酵的物質或常時和空氣接觸時，能促使它的腐敗，使粘度降低。但如事先加入防腐劑時可以防止它的腐敗，從而保證它的粘度不降低或少降低。不過防腐劑的性能不完全相同，而且用量的多少也有關係。恩氏500度 ($\frac{40^{\circ}}{20^{\circ}}\text{C}$) 50%的藻酸鈉溶液中加入不同的防腐劑，經20天的測定，它的比粘度變化曲線如下：



從上圖來看，各種防腐劑的性能都不一樣。拉开粉雖不當作防腐劑使用，但也有防腐作用。藻酸鈉溶液如不是同一次製造，由上圖曲線 I、II 看出它的粘度並不一致，這就說明了藻酸鈉溶液的質量經常不是一定的。在製造藻酸鹽時，由於條件的不同，對耐腐的程度當然不會一樣，同時也由於原料海藻保存的如何，是否發霉生菌，對成品的耐腐性有很大關係。

藻酸鈉溶液如果已變質腐敗時，它的粘度急劇降低，並且液面上浮有泡沫，生臭味，色澤也由褐色變成黑色，與腓林氏試液相煮，呈還原性反應。變質後的溶液中添加硫酸就成為白

黃色，呈疏松状态，好象鋸末一样的东西，毫无一点弹性。成为鋸末样的状态后，再加腓林氏試液相煮，就不呈还原作用。未变质的，根本不呈还原作用。

五、生产試驗

1. 青島国棉七厂

(1) 配料成分

試驗中共調了两种漿，一种是淀粉和藻酸钠溶液的混合漿，一种是純藻酸钠溶液漿。現把各种漿的配漿成分并和純淀粉漿的配漿成分比較如下表：

漿料別 配漿成分	1		2		3	
	現用淀粉漿		淀粉藻酸钠混合漿		純藻酸钠漿	
	1立升 中含量	对淀粉 %	1立升 中含量	对淀粉 %	1立升 中含量	对藻酸钠 %
藻酸钠溶液 (500度)	0		250	1250	360克	100
苞米淀粉(含水12%)	45克	100	20克	100	0	
滑石粉	6.75克	15	9克	45	18克	5
二苯酚	0.078克	0.17	0.04克	0.2	0.1克	0.028
燒碱 (44°Bé)	0.184毫升	0.24	0.138毫升	0.4	0.11毫升	0.018
硫酸 (62°Bé)	0.023毫升	0.075	0.05毫升	0.36	0.046毫升	0.018
硫酸钠	0.1486克	0.33	0		0	
豚油	0.39克	0.87	0		0	
骨胶粉	0	0	1.5	7.5	3.6克	1
土耳其紅油	0		2.0毫升	10.0	2.0毫升	0.555
拉开粉	0		(0.4克)	(2.0)	(0.4克)	(0.11)

- 注 1. 第二种漿液由藻酸钠溶液代替第一种淀粉漿至55.5%。
 2. 第三种漿液由藻酸钠溶液代替淀粉100%。
 3. 第二、三种漿液中或加拉开粉而不加土耳其紅油，唯加拉开粉时二苯酚略可少加。

(2.)調漿操作方法

①第一种漿

一般用烧碱作分解剂的調漿方法。

②第二种漿

首先把二蔡酚溶解在烧碱液中，將淀粉放入調和桶后，即把烧碱二蔡酚溶液加进去进行分解。在溫度 30°C 的情况下分解30分鐘，分解完毕后，加硫酸中和，并加溫至 90°C 。另一方面，在煮釜中放入少量的水，把滑石粉放进去，加溫达到沸点时，連續再煮30分鐘，然后冷却到 70°C 时，把事先溶解好的骨胶加进去，拌攪均匀后，就放到調和桶与淀粉液併在一起，并加入藻酸钠溶液，然后开蒸汽，加溫調整容积，待溫度达到 80°C 为止。最后再加入土耳其紅油或事先溶解好的拉开粉溶液，攪拌均匀后就可使用。

③第三种漿

首先在調和桶內預备少量的水，把二蔡酚溶解在烧碱液后就倒入調和桶內，并用硫酸中和，中和后加溫至 70°C 。另一方面，在煮釜中放入少量的水，把滑石粉放进去，加溫达到沸点时繼續再煮30分鐘，然后冷却到 70°C 时，把事先溶解好的骨胶加进去，拌攪均匀后就放到調和桶，并加入藻酸钠溶液，然后开蒸汽加溫調整容积，待溫度达到 80°C 为止。最后再加入土耳其紅油或拉开粉溶液，攪拌均匀后就可以使用。

(3)漿液在使用中的情况

①比粘度和pH值的变化

漿料別 項目		現用淀粉漿	淀粉藻酸鈉 混 合 漿	純藻酸鈉漿	
比 粘 度	調 好 后		3.5	4.92	4.97
	四 小 時 后	供應桶		5.11	5.33
		漿 槽	3.22	4.44	4.88
pH	調 好 后		7.0	7	7
	四 小 時 后		7.0	7	7
漿 槽 溫 度		95℃	85℃	80℃	

从上表来看，漿液的粘度很稳定，一般供应桶的漿液，由于放置時間較长的关系，不免蒸发了一部分水分，因此比粘度較原来的大，而漿槽內的較原来的小一点，但影响不大。

②渗透性和泡沫現象

漿料別 項 目		現用淀粉漿	淀粉藻酸鈉 混 合 漿	純藻酸鈉漿
滲 透 性 (厘米)		5.8	2.0	1.5
泡 沫 現 象	土耳其紅油	/	基本上沒有	基本上沒有
	拉 开 粉	/	有 泡 沫	有 泡 沫

从上表来看，用藻酸鈉調成的漿，它的渗透性比較小，虽加过渗透剂，但还不太大，藻酸鈉用量越多，渗透性就較差。

③还原性試驗

用腓林氏試液試驗如下：

現 用 淀 粉 漿	淀 粉 藻 酸 鈉 混 合 漿	純 藻 酸 鈉 漿
不 呈 还 元 性	不 呈 还 元 性	不 呈 还 元 性