

學漿紙

著編泉言隆

商務印書館

學 漿 紙

著 編 泉 言 隆

商 務 印 書 館

紙 漿 學

陸雪泉編著

★版權所有★

商務印書館出版

上海河南中路二一一號

中國圖書發行公司發行

商務印書館上海廠印刷

◆(62372)

1953年3月初版 印數1—1,500

定價¥24,000

目 錄

第一章 通論	1
第二章 纖維素	5
第一節 植物纖維組織	5
第二節 纖維素分子構造	7
第三節 纖維素化學性質	10
第四節 纖維素物理性質	15
第五節 纖維中非纖維素成分	17
第三章 纖維原料	21
第一節 纖維原料之分類	21
第二節 種毛纖維類	22
第三節 莖幹韌皮纖維類	23
第四節 木纖維類	31
第四章 備木	48
第一節 曳木	50
第二節 鋸木	52
第三節 去皮	53
第四節 劈木	59
第五節 片木	60
第六節 選料	61
第七節 碎料及重片	63
第八節 其他備木裝置	65
第五章 亞硫酸紙漿	67
第一節 蒸煮液	71
第一項 二氧化硫之製備	72
第二項 二氧化硫之吸收	76
第一段 冷卻燃氣	76

第二段 二氧化硫吸收法	77
第三項 二氧化硫之收回	83
第二節 蒸發法	86
第一項 雷基二氏法	87
第二項 間接蒸發法	94
第一段 米氏蒸發法	94
第二段 莫特祿法	96
第三節 紙漿產量及品質	97
第四節 廢液與副產物	99
第六章 苛性碱紙漿	103
第一節 蒸發液	105
第二節 蒸發法	107
第三節 紙漿產量及品質	112
第四節 苛性碱之收回	117
第一項 蒸濃黑液	118
第二項 濃液焙燒	119
第三項 黑灰之過濾與碱液之苛化	122
第四項 黑液收回效率	127
第五節 副產物	127
第七章 硫化碱紙漿	129
第一節 煮料及洗料	132
第二節 紙漿產量及品質	142
第三節 黑液之收回	144
第一項 黑液之燃燒	146
第二項 焙燒作用	149
第三項 綠液與苛化	152
第四節 副產物	155
第八章 機械木漿	157
第一節 磨漿機	158
第二節 磨石	164
第三節 影響紙漿品質與產量之因素	166
第四節 紙漿之質量	168

第五節 紙漿品質之鑑定	170
第六節 各種機械木漿製法	170
第九章 其他製漿法	174
第一節 氯化法	174
第二節 硝酸法	176
第三節 有機溶劑法	179
第四節 中性亞硫酸法	182
第五節 半化學法	184
第六節 爆炸法	188
第十章 破布紙漿	190
第一節 蒸煮前破布之處理	191
第二節 破布之蒸煮	195
第三節 洗料及漂白	200
第四節 紙漿之脫水	203
第十一章 麻紙漿	205
第十二章 草桿紙漿	207
第一節 漂白紙漿	208
第二節 黃紙漿	214
第十三章 竹紙漿與蔗渣紙漿	215
第一節 竹紙漿	215
第二節 蔗渣紙漿	221
第十四章 廢紙紙漿	223
第一節 破紙紙漿	223
第二節 舊紙紙漿	225
第一項 蒸煮前舊紙之處理	225
第二項 舊紙蒸煮脫墨與勻解纖維	229
第三項 舊紙紙漿之洗滌與漂白	236
第十五章 紙漿之選別及整理	239

第一節 粗選	239
第一項 機械紙漿之粗選	239
第二項 化學紙漿之粗選	241
第二節 除砂	242
第三節 精選	243
第四節 紙漿之脫水	249
第一項 稠漿	249
第二項 濕壓紙漿	250
第三項 水壓紙漿	255
第四項 乾紙漿	259
第五節 白水纖維之收回	261
第六節 篩渣之處理	263
第七節 紙漿運輸及打包	265
第十六章 漂白紙漿	267
第一節 漂白劑	269
第二節 漂白原理	280
第三節 漂白器	284
第四節 漂白法	287
第五節 各種紙漿漂白法	291
第六節 脫氯及洗滌	298

附錄

索引

紙 漿 學

第一章 通論

我國本爲發明紙漿和紙最早之國家，遠在公元 105 年前，東漢蔡倫即曾經取用樹膚、麻頭、敝布、魚網等原料製漿造紙，不過當時並無紙漿一項名詞耳。中國製漿造紙雖然已有將近兩千年歷史，但因師徒相傳，取材製法墨守成規，始終不離手工業生產方式，兼之國內工業尙待發展，生產紙漿除造紙外別無他種用途。近五十年來，國內紙廠生產紙漿辦法雖已漸棄手工而假機械，然而出產紙漿亦只供給造紙，尙未見有如國外大規模專門製造紙漿者。按現代紙漿工業乃造紙、人造絲、塑料、炸藥等等化學工業之基礎，用途固不僅限於造紙而已。一國紙漿工業發達與否，影響有關化學工業之進展甚巨，我國必須首先大力爭取紙漿工業之獨立，奠定上述各種工業長久基礎，然後方有遠大發展及前途也。

§ 1. 紙漿及其種類 利用化學方法或機械方法分離植物細胞壁所得之纖維稱曰紙漿 (pulp)。以往紙漿原料多用棉麻，現時除製上等紙漿外，一般皆改用木材爲原料，紙漿因採用植物原料不同，可以分成木質紙漿與非木質紙漿兩大類。

非木質紙漿種類甚多，有破布、廢麻、草料、竹材、蔗渣、蘆葦紙漿等等，本類紙漿之品質彼此相差極爲懸遠，有優良如破布、廢麻紙漿者，有只能製造低等紙或紙板者，如草料紙漿是。

第二類木質紙漿又分機械紙漿和化學紙漿兩類。機械紙漿製法簡

單，只須借用磨石將原木磨擠成爲醃漿即得，紙漿產量多至 98% 原木重量，成本甚廉，但原木中之木質素、樹脂等非纖維性組成物並未絲毫除去，紙漿品質遠遜化學紙漿。機械紙漿又分白紙漿和褐色紙漿兩種，普通機械紙漿係用生材爲原料，紙漿纖維短，疏鬆不實，缺乏韌性，略帶淺黃顏色，因紙漿中含有木材之全部非纖維質，久露日光中變棕黃色，只能抄造廉價新聞紙、塗壁紙、包紮紙等。所謂褐色紙漿係先用蒸汽處理原木一段時間，方用磨石磨成紙漿者，木材因受高溫蒸汽加熱結果，產生少量有機酸，自動溶去原木之部分非纖維質，紙漿強度與韌性顯有增加，但爲淺褐顏色，只可製造包紮紙、厚紙等。

化學紙漿主要又分亞硫酸紙漿、苛性碱紙漿和硫化碱紙漿三種，後兩種係用鹼性溶液蒸煮原料，故有統稱爲鹼法紙漿者。

亞硫酸紙漿用酸性亞硫酸鹽之亞硫酸溶液蒸煮木片，原木中除纖維素成分之外概被煮去，漂白後之亞硫酸紙漿幾爲純粹纖維素。紙漿產量隨蒸煮方式而定，普通爲 49—53%，亞硫酸紙漿纖維較長，柔軟而且強韌，爲化學紙漿中質地最佳、用途最廣之一種，但成本較昂，通常作爲人造絲和高等紙之原料。

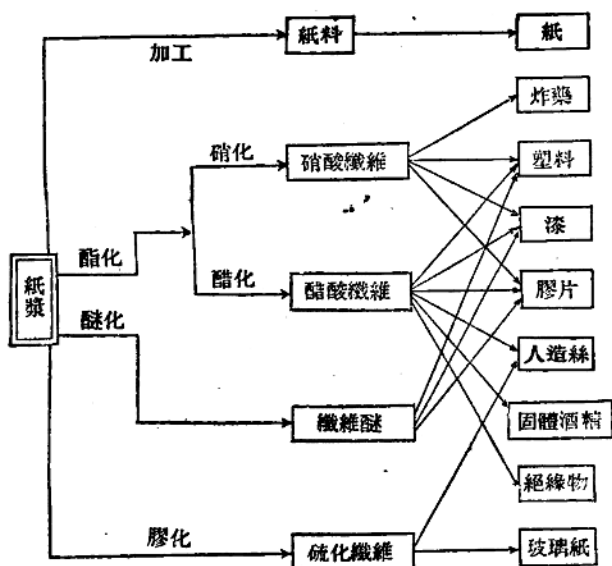
苛性碱紙漿採用亞硫酸法不便處理之楊木、松木等木材爲原料，紙漿纖維短而無力，不能製取強韌紙張，只宜抄造質地勻滑之印刷紙、雜誌紙、信封紙等。

硫化碱紙漿俗名牛皮紙漿，製造過程中取用苛性鈉和硫化鈉混合液蒸煮木材，紙漿因蒸煮劑煮料作用比較和緩，纖維強韌有力。硫化碱紙漿最大缺點爲不容易漂白，用途大受限制，最近紙漿漂白問題獲得解決之後，硫化碱紙漿已有其遠大前途矣。

全世界化學紙漿生產統計數字中，上述三種紙漿佔絕對大多數，其餘方爲小量之氯化紙漿、硝酸紙漿、丁醇紙漿、半亞硫酸紙漿等。

§ 2. 紙漿之工業重要性 紙漿在化學工業方面之用途甚為廣泛，最普通者將紙漿經過打漿、上膠、填料(有時另加染色)、細研之後製成紙料，由紙機抄成各種紙類。但紙漿尚有多種其他用途，例如亞硫酸木漿經硝酸硝化後之硝酸纖維可製人造絲，但硝酸絲製法並不簡單，生產之人造絲既無特殊優點，又易着火，故已漸漸趨於淘汰，現由醋酸絲和黏液絲取而代之矣，硝酸纖維之主要工業用途為製造照像膠片、快乾漆、透明或半透明之賽璐珞等。如紙漿為高度硝化者(含氮量為 12.5—13.3%)，則為強烈爆炸性之火藥棉，並可製造無煙火藥。

紙漿另一種酯化產物為醋酸纖維，醋酸纖維除能製取塑料、噴漆之外，尚可與磷酸三苯酯、苯二甲酸酯、三醋酸甘油酯等混合溶解，成功一種無着火性之絕緣物——賽立脫(cellit)。醋酸纖維溶於丙酮抽絲之後，得醋酸人造絲，醋酸絲不易着火，韌力較強。此外醋酸纖維尚能與



第 1 圖

酒精製得膠體，加硬脂酸變成固體酒精，為一種便於攜帶之燃料。

紙漿由苛性鈉、二硫化碳處理膠化後之硫酸酸纖維，可以抽成廉價黏液人造絲，此外又能製成包裝糖果、香煙等之玻璃紙。

紙漿醚化後之甲基纖維、乙基纖維、苯基纖維等纖維醚，可為塑料、噴漆、乳濁劑、黏合劑等之原料。第 1 圖示紙漿在化學工業方面之各種用途。

第二章 纖維素

法國化學家伯安氏(Anselme Payan)於公元 1838 年研究木細胞壁化學成分，發現一切植物組織皆由纖維素(cellulose)構成。植物中之纖維並非純粹纖維素，乃纖維素與他種物質之複雜化合物，一般按其所以化合之物質將天然纖維分為三種：

(一)木質纖維 凡與木質素共同存在之纖維均屬之，例如木材、草料等纖維。

(二)膠質纖維 纖維中有果膠酸一類化合物存在者，如亞麻、苧麻等纖維是。

(三)脂質纖維 纖維中有脂蠟者，例如栓木纖維。

植物纖維中除有上述種種物質外，另有所謂半纖維素(hemicellulose)，半纖維素性質特別，容 § 19 再詳論之。今為進一步了解植物纖維組成與纖維素之關係，首先討論纖維組織，然後方再論及纖維素。

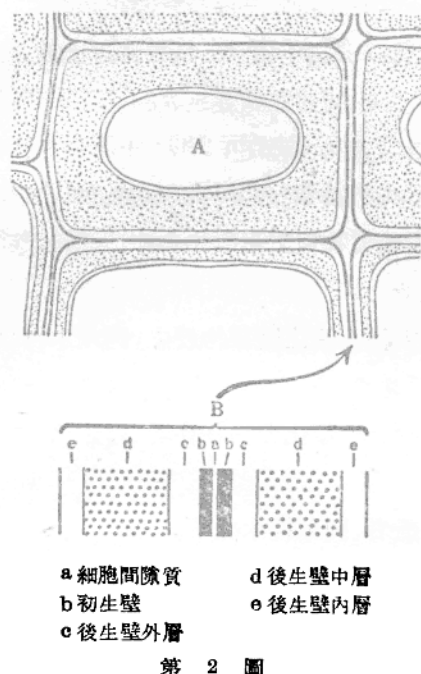
第一節 植物纖維組織

§ 3. 顯微鏡下之植物纖維構造 棉、木兩種纖維為紙漿之常用原料，現取為代表就其構造分別討論之。

棉子種毛纖維為管形細胞，細胞腔內充滿原形質(proto-plasm)。棉纖維生長成熟之際，細胞變成扁平帶狀，自身扭轉每吋達 150—300 轉之多。細胞壁分初生和後生兩部分，後生壁較厚，內有多數同心圓層，同心圓層之成因，係纖維生長時每日所受日光及溫度時有改變所致。細胞壁最外一層為初生壁。

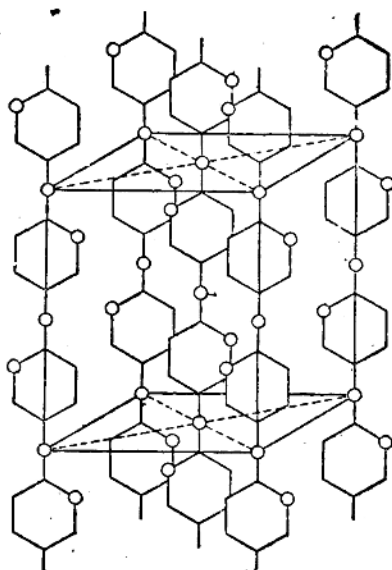
木纖維構造大體與棉纖維相似，可以明顯分為三部分(見第 2 圖)，

各個相隣單獨細胞之間共有一層細胞間隙質(又稱介層, middle lamella or intercellular substance), 間隙質為細胞分裂時一部細胞赤道板(cell plate)形成者, 係完全均體, 主要由木質素和聚合非纖維性碳水化合物所組成, 在木組織中具有黏合細胞增進木材強度之功用。細胞最外一層初生壁由形成層細胞分生而成, 具有異向性, 化學成分以纖維素為主。初生壁



內為較厚之後生壁, 後生壁又分外、中、內三同心層, 每層再有若干薄層。外層纖維素為圓柱螺旋形排列法, 中層大致平行於細胞主軸, 至於內層又為圓柱螺旋形排列。後生壁化學成分主要為纖維素, 其餘為半纖維素、木質素、失水戊糖等。中央 A 部為細胞腔。

纖維細胞壁尚可利用化學方法或機械方法分成若干小纖維(fibril),



第 3 圖

小纖維排列方式大略皆與大纖維主軸平行，但相隣兩兩同心層彼此互有傾斜角度。至於小纖維又可借助化學方法再分，分成纖維紡錘體、球狀微體或纖維微體，但此種組成微體已非顯微鏡所能觀察之矣。

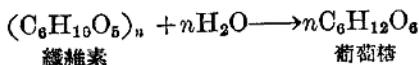
§ 4. X-射線下之纖維構造 研究小纖維以下之組成體，顯微鏡已失效用，非改用 X-射線研究不可，根據 X-射線研究結果，證明小纖維由微子集團 (microfibril) 合成，微子集團為多數結晶形微子 (micells) 之集合體。微子有立體格子排列 (見第 3 圖)，依據 X-射線散折作用，知微子晶體屬於斜方晶系，三邊之長為 $8.35 \text{ \AA}$., $10.3 \text{ \AA}$. 和 $7.9 \text{ \AA}$..

微子係纖維分子鏈組成，每一纖維分子鏈又為若干葡萄糖根結合成功者 (參閱 § 5)，各分子鏈之長度與成分，目前尚無定論。

第二節 纖維素分子構造

§ 5. 有機構造 纖維素之元素百分組成為碳 44.2%，氫 6.8%，氧 49.5%，實驗式為 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ，分子式為 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ， n 之數值現時不能確定。

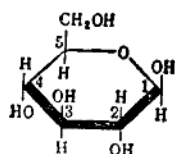
遠在公元 1819 年布納康倫 (Braconnot) 曾經用酸完全水解纖維素，結果有葡萄糖產生，百年之後，蒙、威二氏 (Monier-Williams) 更用 72% 硫酸在室溫情形下浸漬纖維素約一星期，然後加水稀釋溶液到 1% 以下酸度，加熱煮沸 15 小時，利用旋光作用或銅還元法分析之後，證明溶液中確有 94.5% 葡萄糖存在，彼等認為纖維素與葡萄糖之關係，可用下列水解作用解釋之：



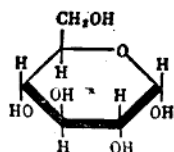
今水解產物既為葡萄糖，則葡萄糖必為纖維素組成物無疑，證諸化學試驗 (加乙基作用和部分水解，或加乙醚作用和水解) 或物理試驗

(X-射線繞射光譜)，纖維素分子構造確由若干葡萄糖結合而成，葡萄糖根為纖維素之組成基體久已成為定論矣。今欲研究纖維素化學構造，當從葡萄糖分子入手。

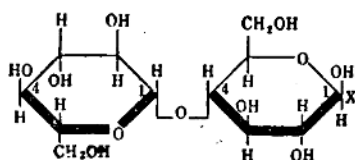
葡萄糖為一種六碳醣，有 α 、 β 、 γ 及開鏈型四種（如第 4 圖上方所示者為 α 、 β 兩型）， β -型葡萄糖分子經 1,4 甘氧鏈脫水縮合之後，產生纖維二醣（cellobiose），再由若干纖維二醣相互縮合之後，組成鏈形長纖維鏈，另一方面，氧原子之副原子價又吸收許多纖維鏈彼此重疊成束，最後組成纖維素。



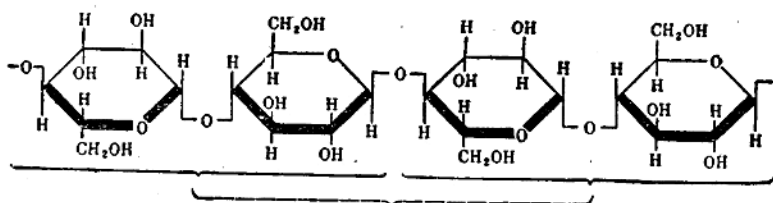
β -葡萄糖



α -葡萄糖



纖維二醣



纖維構造式
(Haworth)

第 4 圖

不論何種植物纖維素皆由葡萄糖根組合而成，但纖維鏈之長短、數目和四面結晶格子位置等則因纖維原料而有不同。

哈瓦氏 (Haworth) 纖維構造式如第 4 圖，每一葡萄糖根皆有三個羥基，故能產生三甲基和三乙醯基纖維衍生物，纖維分子鏈中葡萄糖根有含四個羥基者，完全甲基化時應生四甲基葡萄糖，目前哈瓦氏確已證實其存在矣。

§6. 膠體構造 纖維素和纖維素衍生物之性質皆屬膠體系統，其膠凝體及膠溶體構造尙有待於繼續研究。纖維素分子爲葡萄糖根之聚合物已如前述，而纖維分子鏈之聚合度不特與纖維物理性質有關，且與化學性質亦有密切關係，然則纖維素中究有若干纖維分子鏈？每一分子鏈又有若干葡萄糖根？就纖維素構造研究而論，均爲亟待解決之問題。

測定纖維聚合度之方法甚多，最常用者爲黏度法 (viscometric determination)，按一般物質之黏度與分子量有一正比例關係，分子量愈大者黏度愈高。溶解纖維於銅鈹液中製成纖維素溶液，根據纖維素溶液之黏度，測得棉纖維之聚合度爲 750，苧麻纖維爲 1,000，亞硫酸木漿纖維爲 230—310，醋酸纖維爲 150—250，再生纖維爲 100—250。每一葡萄糖根之重量爲 162，故棉纖維素之分子量應爲 $162 \times 750 = 120,000$ 。棉絨之聚合度爲 1,400，但一經作成人造絲後，聚合度降到 200—400，凡人造絲纖維之聚合度愈小，分散率愈大，抗裂強度、抗曲強度、抗張強度等力學性質普遍減低。纖維物理性質雖不一定與聚合度有直線式之關係，但聚合度愈小，耐摺強度愈低則是事實。

利用超級離心力測定沈澱速度或平衡度，亦爲測量物質分子重量之一種方法，依照此法測得棉絨中之 α -纖維素分子量爲 10,000 至 300,000。

再者，纖維素雖然不能直接分散於溶劑中，但一部分纖維素衍生物之分子量可用冰點下降或滲透壓力測定。普通並不採用冰點法，滲透壓法亦只作爲其他測定法之一種參考，硝化纖維由滲透壓法測定之聚

合度爲 25—1,000, 醋酸纖維爲 80—380。

葡萄糖鏈末端爲一還原性醛基, 一切纖維素還原性質皆由此項醛基所引起, 根據銅值、碘值或四甲基葡萄糖之生成, 可以測得纖維素聚合度, 此種測法稱曰末基法(end-group method), 由末基法測得之天然纖維素聚合度爲 50—175。

由上述各種方法測得之纖維素聚合度爲 10—3,000, 分子量在 1,500—500,000 範圍內, 每種方法測得聚合度彼此相差甚巨, 考其原因, 係原料纖維既不相同, 兼之測定聚合度試驗本身亦有誤差所致。是故上述任何一種方法測得之數值, 並非絕對正確可靠, 必須與他種方法所測定者互相參證。

第三節 纖維素化學性質

§ 7. 反應度 纖維素化學構造形式與水相似, 故其活性不大, 纖維素中比較活潑者有一個伯醇基, 兩個仲醇基和葡萄糖根間之氧橋。一般情形之下, 纖維素反應多爲膠體變化, 且在纖維集合體表裏行之。

§ 8. 酸 纖維素受酸作用生成性質相當脆弱之產物, 同時且有貶質作用伴生。如果加長水解作用時間, 酸液溫度又高, 結果產物中更有葡萄糖發現, 總而言之, 酸液濃度愈大, 水解作用愈強, 纖維素發生之貶質作用亦愈快。冷濃酸液在短時間內只能在纖維表面作用, 產生羊皮紙纖維, 但溫度高而作用時間又長時, 纖維素發現焦化現象。纖維素與稀酸作用生水化纖維素(hydrocellulose), 銅值及鹼溶性增加, 纖維強度銳減。硝酸與纖維素之反應迥乎不同, 濃硝酸生硝化纖維素(nitrocellulose), 如有脫水劑存在, 濃硝酸之硝化作用特別劇烈, 稀硝酸兼有水解和氧化兩種作用, 結果產生者爲氧化水化纖維素(oxyhydrocellulose)。纖維素在貶質作用發生時, 同時物理構造方面亦有變化, 纖維素高度水