



最新化學工業大全

第十一冊

原著者

厚木勝基
丸澤常哉

譯述者

馬味仲
舒維嶽

主編者

王雲五 周昌壽

商務印書館發行

中華民國二十五年八月初版

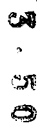
86025K1

最新化學工業大全十五册

全部實價國幣叁拾元

第十一册實價國幣貳元肆角

外埠酌加運費匯費



* 版 權 所 有 *
* 翻 印 必 究 *

發 行 所	印 刷 所	發 行 人	主 編 者	譯 述 者	原 著 者
商 務 印 書 館	上 海 各 埠 及 各 埠 印 書 館	上 海 雲 南 路 五	周 昌 壽	王 雲 嶽	馬 維 嶽
					厚 木 常 勝 基

(本書校對者 曹鈞石 朱仁寶 陳敬衡 李家超)

四二九九上

壽

最新化學工業大全 第十一冊

目 次

天然及人造纖維工業

(厚木勝基)

第一篇 總論	3
第一章 紡織纖維之生產狀況	3
第二章 紡織纖維之標準性質	10
1. 強度	10
2. 韌軟性,伸性,彈性,受範性	11
3. 長度與粗細	11
4. 膠着性	12
5. 透明性,色彩及光澤	12
6. 染色性	13
7. 不溶性	13
8. 耐久性	13
9. 保溫性	13
第三章 紡織纖維之組織構造	14

第四章	紡織纖維之膠質性	16
第二篇	天然紡織纖維	19
第一章	纖維素纖維	19
第一節	棉纖維之製造	19
1.	棉及其種類	19
2.	棉纖維之分離及採集	21
第二節	亞麻纖維之製造	23
第三節	麻纖維之製造	24
第四節	纖維素纖維之形態	25
1.	棉纖維	25
2.	亞麻纖維	26
3.	麻纖維	27
第五節	纖維素纖維之強伸度及光澤	27
第六節	纖維素之化學性質	29
1.	纖維素之諸常數	29
2.	吸水性	29
3.	膨潤纖維素之生成	30
4.	水解	30
5.	氧化	31
6.	絲光化	31
7.	其他化性	32
第七節	纖維素之化學構造	32

1. 纖維素之實驗式	33
2. 纖維素中之原子團	33
3. 纖維素之構造核	33
4. 纖維素之水解中間生成物	34
5. 纖維素之構造式	34
第八節 纖維素纖維之組織構造	37
第二章 蠶絲	40
第一節 生絲之製造	40
第二節 蠶絲之形態及強伸度	41
第三節 絲質之化學性質	42
第四節 絲蛋白質之化學構造	43
1. 絲質之元素分析	43
2. 絲質之氨基酸	43
3. 絲質之化學構造	44
第三章 羊毛	46
第一節 羊毛之製造	46
第二節 羊毛之形態及物理性質	47
第三節 羊毛之物理及化學性質	50
第四節 羊毛蛋白質之化學構造及羊毛纖維之組織	51
1. 角質之元素分析	51
2. 角質之氨基酸	52
3. 角質之化學構造	52

第三篇 人造纖維	58
第一章 人造纖維製造理論	59
第一節 人造纖維製造之主旨	59
第二節 人造絲之一般製造法	60
1. 硝化法	60
2. 醋酸纖維素法	61
3. 銅鉸法	61
4. 黏膠法	61
第三節 紡絲液之製造及其性質	61
第四節 紡絲之機械作用	64
第五節 紡絲設備之要點	67
第二章 黏膠人造絲	70
第一節 原料	71
1. 纖維素原料	71
2. 苛性鈉	73
3. 二硫化碳	74
4. 硫酸	74
5. 水	74
第二節 鹼纖維素	75
1. 鹼纖維素之生成及其組成	75
2. 鹼纖維素之製造	76
第三節 黏膠液	82

1. 纖維素黃酸鈉及黏膠液之生成組成與性質.....	82
2. 纖維素黃酸鈉之製造.....	87
3. 纖維素黃酸鈉之溶解或黏膠液之製造.....	88
4. 黏膠液之成熟.....	89
5. 黏膠液之分析及試驗.....	90
第四節 紡絲	92
1. 紡絲反應.....	92
2. 紡絲工程.....	97
3. 凝固液之運轉.....	105
第五節 紡出絲之後處理	106
1. 機械處理法.....	107
2. 化學處理法.....	109
第三章 銅銨法人造絲	113
第一節 紡絲液	114
1. 紡絲液之組成性質.....	114
2. 纖維素.....	115
3. 紡絲液之製造.....	116
第二節 紡絲	119
1. 紡絲理論.....	119
2. 紡絲法.....	120
3. 銨及銅之收回.....	124
第四章 醋酸纖維素人造絲	125

第一節 醋酸纖維素之製造原料	127
1. 纖維素	127
2. 冰醋酸	128
3. 醋酸酐	128
4. 硫酸	128
第二節 醋酸化及成熟反應	128
1. 醋酸化液之組成	128
2. 醋酸化條件及作用	131
3. 成熟	132
第三節 醋酸纖維素之工業製造	133
1. 一般工業製造法	133
2. 醋酸纖維素之沈澱及精製	138
3. 廢酸之收回	139
第四節 醋酸纖維素之性質與其製造之管理試驗	145
1. 醋酸化度	146
2. 銅值	149
3. 溶解性	149
4. 黏性	150
5. 穩定度	152
第五節 紡絲	153
1. 濕式紡絲法	153
2. 乾式紡絲法	157

3. 特殊紡絲法.....	162
4. 收回溶劑.....	163
第五章 硝化法人造絲	165
第六章 纖維素醚人造絲	166
第七章 張力紡絲法及其他特殊紡絲法	167
第一節 張力紡絲法.....	167
1. 利林斐爾德法.....	168
2. 谷羅夫斯法.....	170
第二節 空心人造絲.....	170
1. 氣體發生法.....	171
2. 液體溶解法.....	172
3. 固體溶解法.....	172
第三節 無光人造絲.....	173
1. 低德尼爾絲.....	173
2. 紡絲條件.....	174
3. 乾燥法.....	174
4. 氣泡.....	174
5. 沈澱法.....	174
第八章 紡績用人造短纖維	176
第一節 人造短纖維之製造主旨.....	177
第二節 紡絲液之製造.....	178
第三節 紡絲.....	178

1. 紡絲條件.....	179
2. 凝固液.....	179
3. 紡絲器.....	180
第四節 性質.....	182
第九章 人造纖維之性質.....	183
第一節 化學性質.....	183
1. 纖維素之性狀.....	183
2. 非纖維素分.....	185
3. 水分.....	185
第二節 物理性質.....	187
1. 比重.....	187
2. 纖度.....	187
3. 形狀及橫截面.....	191
4. 色透明度及光澤.....	192
5. 強伸度與耐水度.....	192
6. 強伸度曲線.....	206
7. 抗扭強度及抗撓強度.....	209
第十章 人絲造之染色.....	211
第一節 纖維素人造絲之染色作用.....	211
第二節 纖維素人造絲之染料.....	212
1. 酸性染料.....	212
2. 鹽基性染料.....	212

3. 直接染料	213
4. 其他染料	213
第三節 醋酸纖維素絲之染色	213

賽璐珞及受範物工業

(厚木勝基)

第一篇 總說	217
第二篇 纖維素受範物	220
第一章 賽璐珞	227
第一節 硝酸纖維素之製造	228
1. 原料纖維素	228
2. 纖維素之硝化理論	234
3. 硝化工作	238
4. 硝酸纖維素之精製	245
5. 硝酸纖維素之除水	253
6. 低黏度硝酸纖維素之製造	258
7. 硝酸纖維素之性質及試驗法	261
第二節 賽璐珞之製造	269
1. 原料	270
2. 原料配合	278
3. 捏和	279
4. 濾過	280
5. 壓延	281

6. 壓搾	283
7. 切斷	284
8. 賽璐珞之着色及仿造花樣	285
9. 乾燥	287
10. 上光	288
第三節 賽璐珞之性質	289
1. 組成	289
2. 透明性及色	289
3. 物理的常數	289
4. 對於試藥之作用及溶解性	290
5. 由熱所起之變化	290
6. 熱分解與發火燃燒	290
7. 自然分解與自然發火	292
8. 燃燒與燃燒生成物	294
9. 強伸度	295
第四節 賽璐珞之加工	296
第二章 難燃性或不燃性賽璐珞	299
第三章 醋酸纖維素受範物	301
第一節 醋酸纖維素之製造	302
第二節 醋酸纖維素受範物之製造	302
1. 溶劑, 受範劑, 軟化劑	303
2. 受範物製造法	304

第三節 醋酸纖維素與橡膠混合受範物.....	307
第四章 蟻酸纖維素及其纖維素酯受範物	308
1. 蟻酸纖維素.....	308
2. 高級脂肪酸纖維素.....	308
3. 苯甲酸纖維素.....	308
4. 混合酯.....	308
第五章 纖維素醚受範物	310
第一節 甲基纖維素	311
第二節 乙基纖維素	311
1. 製造	311
2. 性質	313
第三節 苄基纖維素	313
1. 製造	313
2. 性質	315
第四節 纖維素醚受範物	315
第六章 維絲膏	317
第七章 纖維素酯軟片	319
第一節 軟片之製造	319
1. 溶液之製造	319
2. 濾過	320
3. 製膜	321
4. 軟片之前處理	322

5. 感光液之塗敷	323
6. 軟片之整理	323
第八章 玻璃紙	324
第一節 玻璃紙之製造	324
1. 流出口及凝固液	324
2. 後段處理	325
第二節 玻璃紙之性質	326
第三篇 蛋白質受範物	328
第一章 乾酪素受範物	328
第一節 乾酪素之性質	329
第二節 乾酪素之製造	331
1. 酸法	332
2. 酵素法	332
第三節 乾酪素之膠化	333
第四節 乾酪素受範物之製造	334
1. 膠化成形	335
2. 硬化	336
3. 各種乾酪素受範物製造法	337
第五節 乾酪素受範物之性質	338
第二章 乾酪素以外之蛋白質受範物	339
第四篇 合成樹脂(縮合受範物)	340
第一章 樹脂化反應	341

第二章 酚醛樹脂	345
第一節 酚與甲醛之反應	345
第二節 原料	348
1. 酚類	349
2. 甲醛	349
3. 觸媒	349
第三節 縮合工程	350
1. 縮合	350
2. 精製	350
3. 硬化	351
第四節 成形用酚樹脂	352
第五節 琥珀之性質	352
第三章 氨基樹脂	353
第一節 尿素之縮合反應	353
第二節 縮合法	355
1. 不用縮合劑之法	355
2. 用酸性縮合劑之縮合法	355
3. 使用鹽基性縮合劑之縮合法	355
第三節 成型粉之製造	356
第四節 尿素縮合物之性質	356
第四章 乙烯基樹脂	357
第五章 多元醇樹脂苯駢呋喃樹脂及其他	358

紙漿及紙

(九澤常哉)

第一篇 紙漿	359
第一章 總論	359
第一節 植物纖維之構造	359
第二節 細胞膜之化學成分	367
1. 纖維素	367
2. 半纖維素	371
3. 果膠	372
4. 木質	374
5. 其他諸成分	377
第三節 紙漿之原料及製造法	379
1. 豫備工程	379
2. 纖維之離解工程	379
3. 精製工程	380
第二章 碎木紙漿	382
第一節 木材之化學成分	382
第二節 木材之預備工程	385
第三節 碎木紙漿之製造	386
1. 碎木機	386
2. 手送式碎木機	387
3. 連續式碎木機	388

4. 磨碎之條件.....	390
5. 紙漿之品位與收穫量.....	391
第四節 褐色碎木紙漿.....	393
第三章 蘇打法木紙漿	395
第一節 預備工程.....	395
第二節 蒸解中之化學變化.....	396
第三節 蒸解工程.....	399
1. 蒸解鍋.....	400
2. 蒸解方法.....	402
3. 蒸解鍋之排氣凝縮物.....	404
第四節 收回蘇打及副產物.....	404
1. 紙漿之洗滌.....	404
2. 廢液之蒸發及濃縮.....	405
3. 濃縮液之乾涸燒灰及黑灰之熔融.....	408
4. 黑灰或融成物之溶解及苛性化.....	409
5. 蘇打收回率.....	410
6. 蘇打及紙漿之副產物.....	410
第五節 蘇打法紙漿之品位及收穫量.....	411
第四章 亞硫酸木紙漿	413
第一節 蒸解藥液之性質及製造法.....	413
1. 藥液之性質.....	413
2. 藥液之製造法.....	415

第二節 蒸解中之化學變化	420
第三節 蒸解工程	427
1. 蒸解鍋	427
2. 裝填薄片之方法	429
3. 蒸解方法	430
4. 廢液之處理及利用法	433
第四節 亞硫酸紙漿之收穫量及品位	434
第五章 木紙漿之精製及漉造	437
第一節 選別工程	437
1. 粗選	437
2. 除砂溝	440
3. 精選	440
第二節 精選紙漿液之濃縮脫水及漉造	443
1. 紙漿液之脫水濃縮	443
2. 紙漿板之漉造	444
3. 從白水中收回纖維	446
第三節 紙漿之漂白及精製	446
1. 漂白中之化學變化及漂白之工作條件	447
2. 漂白工程	450
3. 脫氯	453
4. 紙漿之精製	453
第六章 木材以外之紙漿	454

第一節 破布及布屑紙漿	454
1. 預備工程	454
2. 破布之蒸解	455
3. 洗滌及纖維之離解	457
4. 破布紙漿之選別漂白及脫水	459
第二節 藁紙漿	460
1. 藁之化學成分	460
2. 藁紙漿之製造法	461
3. 黃色藁紙漿	462
第三節 藁以外之莖稈類紙漿	462
1. 西班牙蘆葦	462
2. 竹	463
3. 甘蔗渣及高粱	463
4. 蘆葦	465
5. 楮皮,三極皮,雁皮及其他韌皮紙漿	465
6. 舊紙及破紙類	467
第二篇 紙	469
第一章 紙之種類及造紙法概要	469
第一節 紙之種類	469
1. 印刷紙	469
2. 筆記紙	470
3. 圖畫紙	471

4. 包紙.....	471
5. 吸收紙.....	472
6. 紙由厚薄分類.....	472
7. 加工紙類.....	473
第二節 造紙法概要.....	474
1. 碎解.....	474
2. 施膠.....	474
3. 添加填料.....	475
4. 染色.....	475
5. 精選.....	475
6. 漉造.....	475
7. 完理.....	476
第二章 碎解	477
第一節 碎解機.....	477
第二節 纖維由碎解而起之變化.....	482
第三節 紙漿及紙之種類與碎解之關係.....	484
1. 各種纖維之特徵與碎解之難易.....	484
2. 紙之種類與碎解之關係.....	487
第三章 膠料	489
第一節 松脂膠料.....	489
1. 松脂膠料概說.....	489
2. 膠料定着之理論.....	490

3. 膠料液之調製	492
4. 膠料液添加之時期	497
5. 膠料之效能與紙漿之種類	497
第二節 松脂以外之膠料	500
1. 澱粉	500
2. 矽酸鈉	501
3. 動物膠	501
4. 乾酪素	501
5. 黏膠液	501
6. 硬脂酸	501
第三節 表面施膠	502
第四章 填料及染料	504
第一節 填料	504
1. 填料總說	504
2. 填料之留得量及其所及於紙質之影響	506
第二節 染料	507
1. 礦物性色素	507
2. 有機性色素	508
第五章 紙之漉造及完理	511
第一節 全紙料之精選及漉造之豫備工程	511
第二節 造紙機	515
1. 濕部	516

2. 乾燥部.....	522
第三節 紙之整理.....	524
第三篇 紙漿及紙之試驗法.....	527
第一章 紙漿之試驗法.....	527
第一節 物理的試驗法.....	527
1. 顯微鏡檢查.....	527
2. 碎解度.....	528
第二節 化學的試驗法.....	529
1. 漂白性.....	530
2. 銅值.....	530
第二章 紙之試驗法.....	532
1. 抗張度.....	533
2. 耐揉強度.....	534
3. 耐壓強度.....	536
4. 撕裂強度.....	537

最新化學工業大全

第十一冊

天然及人造纖維工業

緒言

紡織工業有極古之歷史，遠在埃及文明時代，已知用亞麻爲織物，可由現代發掘之當代古物以證之。其後使用原料之範圍益廣，如麻，絲，棉，羊毛等纖維莫不採用，且有紡紗機，編織機之發明，於是紡織遂蔚爲一大工業矣。

顧紡織技術，雖隨機器之發明及改良，已有長足進步，而所用原料之纖維，仍不外農牧產物，依其天然形態加以利用而已，至於品質方面，未嘗有若何顯著之改進也。

至 1891 年，法人沙冬內 (Chardonnet) 氏成功硝化法人造絲之工業製造法，頗引起一般人之注意，於是人造絲之研究，無論學術或產業方面，莫不甚力，其結果乃有粘膠法人造絲之出現，人造絲之製造遂一躍而爲大化學工業矣。

天然纖維轉爲人造纖維所壓迫，從來全部用農牧產物爲紡織纖維者，其一部爲化學製品取而代之矣；而此化學製品，又不止人造絲一種，人造棉，人造毛皆是也。

然人造絲之發達，反使天然纖維工業受莫大之刺戟，故今日對於天然纖維之研究亦不遺餘力，如關於棉，絲，羊毛之化學物理諸性質之研究，均有非常之進步。而天然紡織纖維，則以其化學物理爲基礎，由新立場出發攻究，故其製法精良，品質優美，良有以也。

本書因限於篇幅，故特就天然纖維之化學與物理，及人造絲之製法與性質論述之。

第一篇 總論

第一章 紡織纖維之生產狀況

所謂紡織纖維 (textile fibers; Die Textilfasern) 者，顧名思義，即知其為使用於紡織上之纖維也。其種類甚多，重要者在植物質有棉，麻，亞麻，及人造纖維，在動物質有蠶絲及羊毛；就中尤以棉，羊毛，蠶絲及人造絲為最重要，可稱為四大紡織纖維。試示世界紡織纖維生產額之比較如次表：

第 1 表 世界紡織纖維生產額比較 (單位千磅)

年 次	棉 花	羊 毛	蠶 生 絲	人 造 絲
1922	10,117,826	2,704,000	64,638	80,265
1923	10,584,354	2,779,000	69,857	96,980
1924	9,765,540	2,958,000	67,200	115,850
1925	11,134,532	3,275,000	85,860	164,650
1926	11,797,518	3,064,000	88,052	218,580
1927	12,585,398	3,068,000	97,311	292,724
1928	12,208,120	3,217,000	101,567	354,760
1929	12,371,596	3,209,000	105,577	440,760
1930	12,049,902	3,260,000	90,783	418,890
1931	10,746,874	3,700,000	91,139	474,010
1932	10,670,394	3,600,000	81,423	504,471

可知最近十年間棉花及生絲之產額，幾無變動，羊毛則有少量之增

加，而人造絲之增加最為顯著；於此亦可想見人造絲之能投入嗜好也。又近今頗引人注目之人造紡績用短纖維，雖其產額尚微，未足以入統計之列，然將來必能發展而成一大工業無疑也。

我國全國皮棉之產額，據中華棉業統計會估計為

	棉 田 面 積	皮 棉 產 額
二 十 年	31,637,779 畝	6,399,780 擔
二 十 一 年	37,099,800 畝	8,105,637 擔

羊毛生絲之產額，則未明瞭，人造絲則無製造，故難以推測我國纖維工業之狀況；然將四項纖維之輸出與輸入兩相比較，則其盈虧之額，自可瞭然。

茲示最近三年四項纖維之輸出額與輸入額如下：

第 2 表 我國棉花棉紗棉貨輸出額（單位國幣）

年 次	棉 花	棉 紗	棉 貨	合 計
民 國 21 年	32,180,105	29,815,365	16,763,205	75,531,675
民 國 22 年	30,228,958	40,006,825	19,562,126	87,797,909
民 國 23 年	15,200,879	31,203,901	8,706,695	55,261,475

第 3 表 我國棉花棉紗棉貨輸入額（單位海關兩）

年 次	棉 花	棉 紗	棉 貨	合 計
民 國 21 年	101,839,084	8,091,456	68,421,608	178,355,148
民 國 22 年	50,360,146	2,007,945	34,634,961	87,003,052
民 國 23 年	45,934,334	1,513,975	16,769,075	64,217,384

第 4 表 我國羊毛駱駝毛綿羊毛及毛織品輸出額 (單位國幣)

年 次	羊 毛 等	毛 織 品	合 計
民國 21 年	5,595,081	34,873	5,629,954
民國 22 年	15,408,961	35,149	15,442,110
民國 23 年	15,014,967	44,977	15,059,944

第 5 表 我國羊毛絨線毛織品輸入額 (單位海關兩)

年 次	羊 毛 絨 線	毛 織 品	合 計
民國 21 年	3,222,232	7,526,678	6,920,711
民國 22 年	4,444,919	6,600,807	5,762,431
民國 23 年	6,003,046	4,489,395	5,478,812

第 6 表 我國生絲及絲織品輸出額 (單位國幣)

年 次	生 絲	絲 織 品	合 計
民國 21 年	51,308,446	28,621,299	79,929,745
民國 22 年	48,246,774	26,983,628	75,230,402
民國 23 年	23,519,150	19,450,776	42,969,926

第 7 表 我國生絲絲線絲織品輸入額 (單位海關兩)

年 次	生 絲	絲 線	絲 織 品	合 計
民國 21 年	870	28,870	1,429,545	1,522,285
民國 22 年	712	15,512	539,019	555,243
民國 23 年	140	16,170	384,006	400,322

第 8 表 我國人造絲織品輸出額 (單位國幣)

年 次	人 造 絲	人 造 絲 織 品	合 計
民國 21 年	—	168,890	168,890
民國 22 年	—	169,738	169,738
民國 23 年	—	57,947	57,947

第 9 表 我國人造絲輸入額 (附人造毛) (單位海關兩)

年 次	人 造 絲	(附)人造毛	合 計
民國 21 年	11,404,630	74,617	11,479,246
民國 22 年	6,260,825	18,043	6,278,868
民國 23 年	3,259,800	2,628	3,262,428

第 10 表 我國棉毛絲人造絲四項輸出額及輸入額比較

(輸出額以國幣圓為單位輸入額以海關兩為單位)

	年 次	棉	毛	蠶 絲	人 造 絲	總 計
輸 出 額	民國 21 年	75,531,675	5,629,954	79,929,745	168,810	161,260,264
	民國 22 年	89,797,900	15,442,110	75,230,402	169,738	180,640,159
	民國 23 年	55,261,475	15,059,944	42,969,926	57,947	113,349,292
輸 入 額	民國 21 年	178,355,148	17,069,621	1,522,285	11,479,246	209,026,300
	民國 22 年	87,003,052	14,808,157	555,243	6,278,868	110,645,320
	民國 23 年	64,217,384	17,972,253	400,322	3,262,428	85,852,397

觀上表知民國二十一年入超之值，實為九千四百萬關銀，二十二年則出超一千八百四十萬關銀，二十三年則復入超四百八十萬關銀，查民國二十一年以前，入超年有增加，而二十一年以後，所以減少者，想係國人提倡國貨與商店存貨過多所致，決非國內棉花業進步之結果也。再以上四項中除絲一項外，均為入超，其數端賴絲之出超以償之。然從來大宗出口之我國絲綢商場，幾盡為他人所奪去，輸出之額逐年激減。日本現在生絲產額年達四萬噸，佔全世界產額之 42%，其輸出額價值 2~4 億日金，我國出口祇其七八分之一。倘不改良蠶業，急起直追，則我國絲綢必將絕跡於世界市場矣。

一方面世界人造絲之進步，使製品愈趨優美，而價格愈趨低廉；故人造絲之進口日增，國內絲業大受其影響，非自行設立製造廠，不足以維絲業而杜漏卮也。茲示世界生絲及人造絲產額於下，以供參攷。

第 11 表 世界生絲及人造絲產額比較（單位公噸）

年次	生絲	人造絲	年次	生絲	人造絲
1922	46,548	36,000	1927	59,381	140,250
1923	45,308	47,500	1928	63,462	174,370
1924	52,326	64,000	1929	65,961	209,560
1925	51,766	84,500	1930	62,335	199,850
1926	55,894	101,420	1931	52,071	221,620

第 12 表 各國生絲年產額

國別	1909~1913 年 平均年產額(磅)	1921~1923 年 平均年產額(磅)
意大利 (平均年產額)	8,523,000	7,543,000
法蘭西 (平均年產額)	990,000	473,000
西班牙 (平均年產額)	180,000	159,000
奧大利 (平均年產額)	726,000	—
近東諸國(平均年產額)	5,823,000	1,470,000
中國 (平均年輸出額)	14,478,000	13,045,000
日本 (平均年輸出額)	21,776,000	35,605,000
印度 (平均年輸出額)	434,000	187,000
合計	52,939,000	58,485,000

第 13 表 各國人造絲生產額 (單位千磅)

年次	世界	美	英	意	日	德	法	荷蘭	瑞士	比利時
1922	80,265	23,160	15,340	6,600	527	11,000	6,300	2,000	1,900	6,300
1923	96,985	35,400	16,000	7,500	780	14,000	6,500	2,750	2,000	6,500
1924	115,850	40,500	17,000	13,000	1,368	15,000	8,750	3,400	3,000	7,000
1925	164,350	52,700	22,500	25,500	3,200	17,000	14,000	7,000	6,000	9,000
1926	218,580	65,000	25,500	36,700	5,000	26,000	17,500	13,000	8,000	13,100
1927	292,700	75,500	38,800	53,700	10,500	36,000	26,400	16,500	9,000	13,200
1928	357,000	97,700	50,400	57,200	16,500	43,000	30,000	18,000	12,000	15,000
1929	440,760	123,130	56,900	71,150	27,000	55,000	37,650	20,500	12,250	14,520
1930	418,830	119,000	48,770	66,000	3,000	48,500	40,000	18,500	10,670	10,450
1931	475,800	144,350	53,500	76,100	47,000	55,000	37,400	20,000	10,260	10,400
1932	504,471	131,000	72,510	70,556	65,000	56,000	43,000	19,400	11,000	9,800

人造絲製造之應用於工業上，實始於法人沙冬內氏，僅有四十二年之歷史。沙氏之製法為硝化法，1890年法人德配其(Despeisis)氏所發明者稱為銅鉍法。銅鉍法後為德之格蘭茲斯多夫公司(Glanzstoff A. G.)見用於工業，硝化法遂漸次為銅鉍法所壓倒。1910年至1918年為銅鉍法之極盛時代。然自1892年英人克羅斯，皮凡，皮鐸爾(Cross, Bevan, Beadle)諸氏發明粘膠法(viscose process)後，英之考都爾德公司(Courtauld Co.)將其法應用於實地，各國又相繼開設工廠，因其價格低廉，絲質優美，粘膠法又壓倒銅鉍法矣。自1920年以降，粘膠法竟成急速之發展。

最近又有醋酸法之發明，亦見諸實用，然因絲質尚有缺點，且價格不廉，不至十分發達。

第 14 表 各種人造絲生產額百分率

製 造 法	1925 年	1927 年	1930 年	1931 年
硝 化 法	7.5	4.0	2.2	0.9
銅 鉸 法	1.5	6.0	5.2	2.6
粘 膠 法	88.0	84.0	83.6	89.0
醋 酸 法	3.0	6.0	9.0	7.5

人造絲之製造法，已經三大變遷，此外尚有幾次小變動。然每一變動，必改良其絲質，而減低其價格，其進展之速，誠堪注目，試觀世界生絲及人造絲產額比較表，最近之數值，竟達二十餘萬公噸，有生絲之四五倍，可謂盛矣。

第二章 紡織纖維之標準性質

無論現在或未來，暫時可供紡織纖維用者，厥為動植物纖維也。科學之進步，固難逆料，將來能否造出金屬質紡織纖維，雖不能斷言，然目前可不必顧慮及此也。又以與動植物質關係頗遠之有機物為原料，以製造纖維，此事未必為不可能，然一時亦不至成為實用之品而出現也。

紡織纖維無絕對之標準，據長歲月之經驗，知紡織纖維大體須具如斯之性質，方為合用，不過一便宜程度而已。然便宜之中，自有一定之限度在焉，茲以今日所使用之紡織纖維為標準，而述其必要之性質於次：

1. 強度 紡織纖維必經紡紗編織等工程，且成織品後須具有充分之耐久性，故不得不有某程以上之強度。強度之種類頗多，在紡織纖維上則以抗張強度 (tensile strength) 為重要，普通以 (1) 仟克/平方毫米，(2) 克/德尼爾，(3) 克/單纖維等表示之。此等表示法之改算，因纖維截斷面之複雜，難期正確。然求之實例，則各纖維之強度平均如次：

第 15 表 紡織纖維之抗張強度

		(1) 仟克/平方毫米	(2) 克/德尼爾	(3) 克/單纖維
棉		33	2.5	5(2 德尼爾)
麻		40	3.0	—
生	絲	40	3.0	7(2.5 德尼爾)
人	造	19	1.5	—
羊	毛	20	1.5	9(6 德尼爾)

(註) 德尼爾(deni r)用以表示纖維之纖度，詳第三篇第九章纖度項下。

強度之最低限度，可定為 20 仟克/平方毫米或 1.5 克/德尼爾，然單纖維之最低強度，難以限定，因撚纖維為撚絲時單纖維之強度並不與撚絲之強度成正比例故也，然大抵有 5 g. 以上足矣。

2 韌軟性，伸性，彈性，受範性 紡織纖維應具之性質為：（1）在紡紗工程時可以搓合；（2）供衣服用者須可以彎屈自如，不致折斷而有彈性，能恢復原狀；（3）觸手柔軟而不粗硬。此等物理性質以及機械性質，皆與纖維之彈性，伸性，受範性有直接關係，故纖維須適當具備此等性質。

各纖維之伸性皆不同，然在大氣比濕度 60% 溫度 20°C. 時，如有次之數值即堪實用：（1）棉約 10%，（2）蠶絲約 15%，（3）羊毛約 30%，（4）人造絲約 25%。伸長有彈性伸長與受範性伸長之別，伸長之度小時，則屬於彈性伸長，過其度則為受範性伸長。羊毛富於彈性伸長，而棉絲等真正之彈性伸度不過 2~5%。至於人造絲則雖在相當於真正彈性伸長之範圍內亦有受範性伸長。由此等結果，可定紡織纖維之伸度為 10~20%，以其初期有彈性伸長為佳。

3 長度與粗細 纖維之長度如蠶絲人造絲可達數千米(meter)者固無論已，然如羊毛，棉，麻等紡織用之短纖維，則其長度須在 5 毫米(millimeter) 以上。以今日之紡紗術而言，如纖維之長度在 5 毫米以下，便難紡紗，在此以上，則愈長愈妙。故短纖維之長度，亦有限制。棉以 30~50 毫米；羊毛以 100~200 毫米為最佳。如可得更長之棉纖維當然尤妙。然 50 毫米當為天然棉之最大長度。

纖維愈細則紡成之線或織成之織物愈精緻。然天然纖維自有最小

之廣度，棉之直徑為 0.02 毫米，蠶絲為 0.018 毫米，羊毛為 0.02~0.04 毫米；麻有 0.04 毫米以上之直徑故粗，而人造纖維之直徑在 0.01~0.04 毫米之間，可以自由變動，但過細時則單纖維之強度變弱。

4. 膠着性 紡織用纖維以能互相纏繞或相膠着以成強固之紡績線為要，而此纏繞或膠着之性質大半基因於纖維之形狀。棉纖維則由其扭轉之波狀，羊毛則由其表面所有之齒狀鱗片體與其捲縮性，互相纏繞而膠着。此等性質對於製造人造短纖維時有重大之意義。

5. 透明性，色彩及光澤 紡織纖維之實質，在理想上似屬透明；然實際上因纖維內部有腔道或含氣泡，或因其構造為不連續性，故為半透明。燃之則成不透明質，故由實用上觀之，以半透明乃至不透明為佳。

天然纖維在產出之原狀，多數因天然色素之存在而呈黃色以至褐色，然此等着色易由漂白以除之。欲得鮮麗之染色，則非先有白色之纖維不可也。

光澤之有無，大半由纖維表面之構造而定。表面愈平滑者光澤愈強；然纖維內部之構造及透明度，亦有關係。紡織纖維如依光澤而分別之則如次：

	光澤
(1) 印度棉	無光
(2) 亞麻，苧麻，海島棉，馬可(Mako)棉	光弱
(3) 蠶絲，絲光棉(mercerized cotton)，羊毛	光稍強
(4) 精練絲，張力紡人造絲	光強
(5) 人造絲，人造毛	光最強

6. 染色性 紡織纖維須有良好之染色性，普通之天然及人造纖維各有最適宜之染料，頗易染色，故染色上可無問題。然如醋酸纖維素人造絲，纖維素醚人造絲，則染色性不良，有此缺點，故實用上發生不利。

7. 不溶性 紡織纖維對於水固不待言，即對於肥皂水，弱鹼水等亦須為不溶性。汗中常含有鹽類，故決不可有溶解於汗中之性質。

8. 耐久性 紡織纖維在機械上化學上均受力之作用，故於加工及使用之際，耐久力須大，從前之人造絲因耐久力弱，故不堪實用，現今則此缺點幾已全除矣。

9. 保溫性 衣服之目的本為防禦寒暑，故紡織纖維不可不為熱之不良導體。

以上所述，如欲以數量表示其限度，極非易事，故只能在性質方面言其大體之限定而已。

性質既完美矣，倘價格不廉，亦不切實用。故使生產費低廉一層，較性質方面尤為重要。

第三章 紡織纖維之組織構造

紡織纖維大別可分二類：即動物質與植物質是。後者由纖維素而成，而前者則由蛋白質而成。蠶絲之蛋白質稱爲絲質 (fibroin)，而構成羊毛之蛋白質稱爲角質(keratin)。

纖維素及蛋白質均係分子量極大之化合物，常成膠狀。植物纖維係纖維素之膠凝體 (gel)，而蠶絲及羊毛各爲絲質及角質之膠凝體，故紡織纖維畢竟可稱爲膠凝體也。

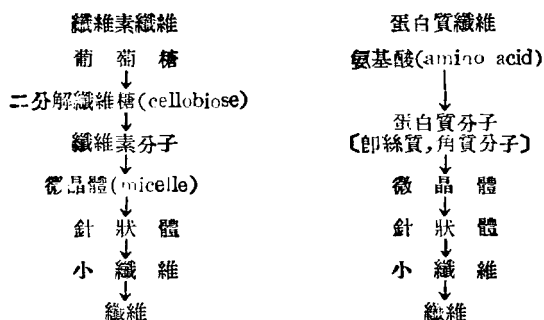
纖維素及蛋白質之爲膠質，在作紡織纖維用固有此必要，然因此而致兩者之化學性質極其複雜。

從來纖維素及蛋白質之化學，爲進步之最慢者，迨最近由其分解生成物及用 X 射線研究之結果，大致始已明瞭。其組成如第三篇所述，爲多數葡萄糖分子之配醣物結合體。其分子係闊約 5 \AA (\AA ngstrom)長約 500 \AA 之鏈狀物。絲質係 α -氨基丙酸 (allanic acid) 與氨基乙酸 (glycin) 交錯結合所成之縮氨基乙酸 (peptide) 式之結合體，爲長約 350 \AA 之鏈狀物。角質之組成頗複雜，然其由數種氨基酸之縮氨酸式結合而成之點，與絲質一致。

纖維素，絲質及角質皆由鏈狀高級分子而成。此等高級分子之大，已入膠質範圍之內。其構成纖維素時，此等高級分子由凡得瓦爾 (Van der Waal) 氏力之牽引，以其側面互相平行而膠合，成微晶體 (micelle)。此微晶體大約由百個內外之分子集束而成。

微晶體更集合而成一單位，稱為針狀體。針狀體集合而成小纖維，小纖維之束乃成纖維。

如上所述，由小單位之集合，漸次變成大單位之狀況，以表示之則如次：



然此等單位，各纖維中未必全部俱存，且其可辨之程度亦視纖維而異，例如人造絲中，殊難認見其有針狀體或小纖維之存在。

紡織纖維係由纖維素或蛋白質之鏈狀分子，或由此等平行集束之微晶體，集合而成，已如上述矣。然此等分子或微晶體有結晶性，當其多數集合而構成纖維之際，依其結晶性，向結晶方向膠結生長；因而在天然纖維其分子或微晶體之生成及排列，非常自然，故其排列為結晶形，極端言之，即視纖維為一個結晶體可也。

然人造纖維之生成，係由分散於溶液中之纖維素微晶體，受化學作用或物理作用急速凝結而成者；故微晶體之排列不能皆取定位，而成錯亂之狀態者多。是以人造絲以 X 射線驗之，或有為非晶質者。然當凝結之際，特以張力加於絲狀體上，或用其他特別方法處理，則微晶體之排列能取定位，以 X 射線驗之則為結晶質也。

第四章 紡織纖維之膠質性

物質分散於液體中所生之溶液，大別可分為真溶液與膠溶液。

真溶液者其分散粒子由離子，原子或低級分子而成。粒子之大，大約原子為 $0.1 \sim 0.6 \mu\mu$ ($1 \sim 6 \text{ \AA}$)；分子為 $0.2 \sim 5 \mu\mu$ ($2 \sim 50 \text{ \AA}$)。

膠溶液者其分散粒子由分子集合體或高級分子而成。粒子之大，大約為 $5 \sim 100 \mu\mu$ ($50 \sim 1000 \text{ \AA}$)。

由以上定義觀之，則長為 500 \AA 之纖維素分子或微晶體，及長為 350 \AA 之絲質分子，角質分子或微晶體，當能構成膠溶液，實際上此等所成之溶液，亦復具備所規定為膠溶液之諸性質也。

膠質又分為分散粒子不吸合溶媒之疎媒性膠質 (lyophobic colloid) 與吸合溶媒之親媒性膠質 (lyophilic colloid)，而纖維素，絲質及角質均屬吸合溶媒性之膠質。

絲質與角質之膠溶液，從來並無用途。惟最近由絲質製造再生絲之研究盛行，常溶解絲屑造成膠溶液，以供紡絲之用。而纖維素之膠溶液，尤其是纖維素酯之膠溶液為用最廣，如製造賽璐珞，火藥，塗料等莫不用之，尤以製造人造絲時作為紡絲液之用最為重要。

今試作纖維素，絲質或角質之溶液，而檢驗其膠質性，則知(1)溶液之粘度較溶媒大甚；(2)分散粒子不能透析；(3)溶液不呈滲透壓現象，縱有之亦極小；(4)呈丁鐸爾現象 (Tyndall phenomena)。即顯示膠溶液之一切特性也。

然纖維素，絲質及角質之膠溶液性質，常因極微小之原因而生極大之變化，故學術上應用上均難於研究。然由分散粒子之大小，構造，及含液量，既極不一定而易生變化觀之，則直認膠溶液之性質為不定可也。

分散粒子吸合溶媒之外，更帶電荷。然其帶電極微，且其符號又因條件而變纖維素在純水中則帶負電。此等帶電雖實際上無大影響，然對於吸着性等則有重大關係。蛋白質帶電，則予膠凝體之膨潤 (swelling)，膠溶液之粘度等，以絕大影響。

由纖維素，絲質及角質之溶液中，使此等化合物凝析而出之物，稱為膠凝體。天然紡織纖維乃自然界中天然生成之膠凝體。人造絲，軟片 (film) 等乃人造之膠凝體。此等膠凝體係由微晶體之集合而成，微晶體如取定位而排列，則膠凝體以 X 射線驗之，有結晶組織。

膠凝體中之微晶體，依其排列法雖有大小之不同，然有活性則一，對於水分，色素及其他物皆有吸附之作用。此微晶體之活性使纖維之性質受種種影響。

且此等乾燥狀態之膠凝體，在常溫有彈性，但同時有許多受範性。膠凝體依極性之選擇，吸收水分或其他液體而起膨潤。

紡織纖維係屬膠質，故在一切狀況皆取膠質狀態而行動，此即使紡織纖維有資格用作紡織原料之根本原因也。

纖維素之極性基，想係 $-OH$ 之單一基，故其膠質性較為簡單。然絲質與角質，當其形成分子之際，有若干氨基酸之 $-NH_2$ 基及 $-COOH$ 基參與縮合而剩存，因此等極性基之關係，呈複雜之膠質性；換言之，即絲質及角質呈蛋白質通性之鹼與酸兩性也；在鹼性介質中則呈鹼之作

用，在酸性介質中則呈酸之作用。如介質之氫離子濃度有適當之值時，則蛋白質之 $-\text{NH}_2$ 基與 $-\text{COOH}$ 基之活力平均，呈無電之狀態，即有等電點也。

關於等電點之值，頗多異說，故未有定論，然據傅勒德(Flöd) 氏之測定，為

羊毛	pH=4.9
蠶絲	pH=5.1

第二篇 天然紡織纖維

本篇就天然紡織纖維中之棉，麻，亞麻，蠶絲及羊毛述其梗概。

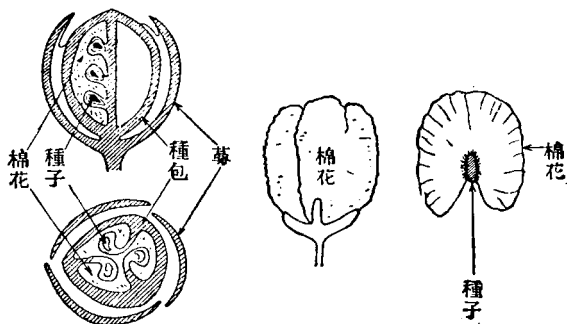
第一章 纖維素纖維

爲敘述上便利起見，將由纖維素構成之棉，麻，亞麻，彙歸本章，先敘述其纖維之採集方法，形狀，及性質，次及纖維素之化學與物理。

第一節 棉纖維之製造

棉纖維之製造，不過由棉花分離棉纖維而採集之；縱令用化學處理，亦只漂白及精製而已。

1. 棉及其種類 棉屬錦葵科植物，學名爲 *Gossypium*。棉纖維乃其種子上所生之茸毛，由種子之表皮細胞變形而成。棉之種類頗多，然大抵多產生於溫熱地帶。在北半球於三五月間播種，八九月十日後開花，再七



第 1 圖 棉花

八十日結子而棉花成熟。多係一年生 葉分三歧，花黃或白，由五瓣而成。結子後如第 1 圖所示，種包破裂，則叢生於種子上之纖維分散而出。

棉之種類甚多，其分類方法有次述二種：(1) 依種子上毛茸之性質，(2) 依產地。

(1) 依毛茸之性質分類

(a) 屬於此類者，種子雖有纖毛，但無棉纖維，係多年生之野生種，不能栽培。

(b) 屬於此類者，種子有棉纖維及纖毛，而苞口結合。著名者，有栽培於亞拉伯，錫蘭等東洋熱帶地之 *G. arboreum* L.; 栽培於印度之 *G. herbaceum* L.; 栽培於我國，暹羅等處之 *G. Nanking Meyen*。其纖維一般概粗硬而短，品質低劣。

(c) 屬於此類者，種子亦有棉纖維及纖毛，而苞口分裂。著名者有美國栽培最盛之 *G. hirsutum* L.; 栽培於埃及之 *G. peruvianum C*。等。纖維稍長而有光澤，品質中等。

(d) 屬於此類者，種子僅有棉纖維而苞口分裂。著名者有栽培於美國之 *G. barbadense* L.; 栽培於巴西之 *G. brasiliense M*。等。纖維細長而柔軟，有光澤，最上品也。

(2) 依產地分類

(a) 美棉

海島棉(Sea Island cotton) 纖維之平均長為 40 毫米，細而富有光澤，最上品也。

奧利安棉(Orleans cotton) 纖維之平均長為 35 毫米，上品也。

得克薩斯棉(Texas cotton) 纖維之平均長為 25 毫米，品質中等。

阿普蘭棉(Upland cotton) 纖維之平均長為 25 毫米，品質劣等。

(b) 印度棉

孟加拉棉(Bengol cotton) 纖維短小，品質低劣。

奧謨拉棉(Oomura cotton) 纖維之平均長為 20 毫米，中品。

婆羅啓棉(Broach cotton) 品質優良。

(c) 埃及棉

薩克爾棉(Sakel cotton) 可與海島棉比擬，良品也。

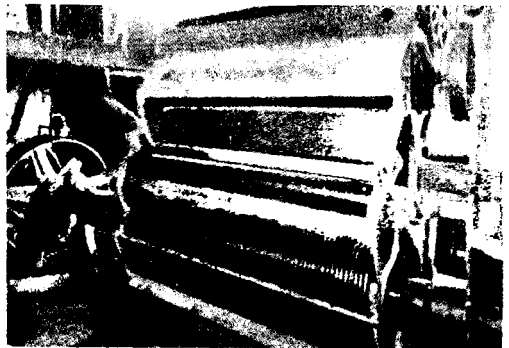
密塔非非棉(Mitafifi cotton) 中品。

(d) 秘魯棉(Peru cotton) 品質自中等至上等。

(e) 中國棉 品質中等以下者居多。

2. 棉纖維之分離及採集 帶有種子之原有棉花，稱為種棉，可用打棉機分離其纖維而採集之，打綿機有滾筒式 (roller gin) 與圓鋸式 (saw gin) 二種。

滾筒式打棉機由有槽滾筒構成。種棉被壓於其間而纖維分離。此機損傷纖維極微；可供打長纖維之用；然能率低小，普通多不用。圓鋸式打棉機如第 2 圖所示，由種棉箱構成。



第 2 圖 圓鋸式打棉機

箱之一側有鋼棒製成之簧，簧之空間有迅速旋轉之圓鋸，種棉之纖維為鋸齒所扯去而分離，種子則落於箱底，纏於鋸齒上之纖維，則被迅速轉動之圓筒刷刷下。此機往往損傷纖維，為其缺點，然工作之能率甚高，故皆用之。

打下之纖維稱為棉纖毛，然普通之美棉，長纖維之外，尚有極短之纖維，叢生於種子之表面，稱之為棉短絨(linter)，可用裝有細齒之特別圓鋸之打棉機採取之。棉短絨長約5毫米以下，不能紡成紗線，只可為填充劑，或作硝酸纖維素及其他纖維素化學工業之原料用。

採取纖維後之種子，壓榨之可得棉子油。由棉子平均可得棉纖維35%；棉短絨10%；棉子油20%；皮殼35%。

如上採得之棉稱為原棉，大抵有次表所示之組成：

第 16 表 原棉之組成

水	分	6~7 %
纖維素		83~84%
油脂蠟質		6~7 %
天然果蔬膠質(pectins) 及原形質		1~2 %
灰	分	1~2 %

供紡紗用之棉纖維，其原棉無須經化學之處理，單用機械精製之可也。非纖維分則於成紗或成布後，於必要時漂白而除之。

由棉纖維紡成之紗有梳棉紗(carled yarn)與精梳棉紗

(combed yarn) 二種，前者係以較短之纖維為原料所紡成之支數(長840碼之紗線重為一磅者稱為一支)少者之紗線，其纖維互相纏繞而方向不定，後者係以較長之纖維為原料所紡成之支數多者之紗線，纖維大抵平行。

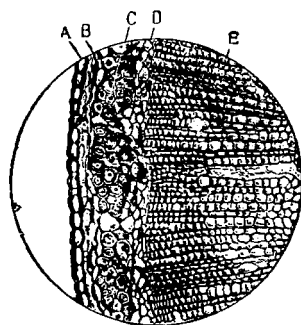
第二節 亞麻纖維之製造

亞麻纖維(flax fiber or linen)乃由亞麻(flax, *Linum usitatissimum*)莖上所分離之韌皮纖維也。其歷史極古,在四千五百年前埃及早已用之,後因棉布之出現,用量大減,然猶為今日之主要紡織原料也。

亞麻之種類不啻數百,然可供採取纖維之用者,惟 *Linum usitatissimum* 而已。以採取纖維為目的者,與以採取亞麻仁油為目的者,其種類自異。

亞麻性喜冷溼與肥沃,栽培時須十分注意。關於栽培法之研究,頗多專門之著述。亞麻係一年生草,莖直高達三四尺,生二三小枝,主要之產地為俄英比日。

亞麻種子將欲成熟之時,刈取之,則可得最良之纖維。其莖之橫截面如第3圖所示, *A* 為表皮質之外皮; *B* 為由柔軟細胞構成之中皮; *C* 為韌皮纖維; *D* 為形生層; *E* 為木質纖維部。使韌皮纖維由此等組織分離而出之工程,稱為浸漬(retting)。



第 3 圖 亞麻纖維之截面

浸漬工程即刈取亞麻,除去種子及其他雜物後所得之莖,浸於水中,使其發酵;則韌皮纖維,與其周圍之組織容易分離。因在韌皮纖維之相互間及其與木質部間,有熟果蔬膠質(pectin)者成粘合劑而存在,此物可由發酵作用變為可溶性而除去故也。

浸漬法中有所謂野曝法者，將亞麻疊爲薄層而鋪於野草之上，一面灑水，一面曝日，如此數週；所得製品既不均勻，色惡而質又劣，故一般多廢此而用水浸法。

水浸法分流浸法與淹浸法，流浸法者縛亞麻成束而浸於流水中，放置 10~20 日。河流徐緩，水軟而冷者爲佳。用此法可得最良之纖維。

淹浸法常在池中之行。其發酵較在流水中爲激烈；故一不注意，浸漬卽過其度，有害於纖維。又有用溫水槽者，其發酵尤烈，宜加以調制。

關於浸漬之作用，笛森·本克氏 (Thaysen-Bunker; *The Microbiology of Cellulose, Hemi-cellulose, Pectin and Gum*, 1927)，謂主發酵之微生物爲酪酸桿菌 (*Bacillus Amylobacter*)，分解熟果蔬膠質，而產生二氧化碳，氫，醋酸，乳酸，丙酮，乙醇，丁醇等。然據其他學者之研究，科梅西桿菌 (*Bac. Comessi*)，謨科菌 (*Mucor*)，拍尼西良菌 (*Penicillium*)，利座普斯菌 (*Rhizopus*) 等，亦有與於熟果蔬膠質之發酵云。

亞麻浸漬後，曝乾而藏之，遇必要時加以梳理，使韌皮纖維分離而整齊，如斯分離之纖維爲單纖維之集束，其間尙留有熟果蔬膠質，脂肪，及其他非纖維素分，約 5~15%，猶未爲純粹之纖維也。此等不純物以鹼液處理後，漂白之，則成純粹潔白之纖維，然其膠著力變弱，纖維束之強度因而低下。

第三節 麻纖維之製造

麻(hemp)之種類極多，馬尼刺麻，賽薩爾麻亦爲有名者，然普通所

謂麻係指一種一年生草，名 *Cannabis sativa* 者之韌皮纖維而言，美，俄，意，日及其他各國俱有栽培。

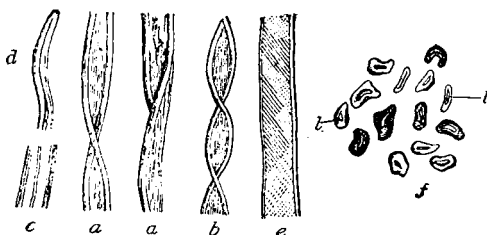
麻纖維之分離及採集與亞麻相同，亦用浸漬法。

第四節 纖維素纖維之形態

棉，亞麻，麻之形態大略如次：

1 棉纖維 棉纖

維如第 4 圖所示，*a*，*b* 為普通棉之外形，*c* 為內腔道狹者之纖維，*e* 為死纖維，*d* 為纖維之先端，*f* 為纖維之橫截面，*l* 為腔道。



第 4 圖 棉纖維

棉纖維乃由棉種子之表皮細胞，凸起伸長而成。最初細胞壁薄而短，在內部之腔道中滿充細胞液，迨細胞生長，則細胞液中之纖維素沈着於壁上，壁乃變成厚而長，終至細胞成熟而散開。一經露出於空氣之中，則細胞液乾燥，纖維因而發生扭轉。纖維之中心則留有腔道，其壁上則附着蛋白質之薄膜，而纖維之表面，則附着表皮質及蠟質，以防水之浸入。

棉纖維之長短粗細及扭轉數，與紡績有直接關係，凡纖維細長而單位長度之扭轉數多者，概為佳良，今試將市上主要棉之三性質示如下表。

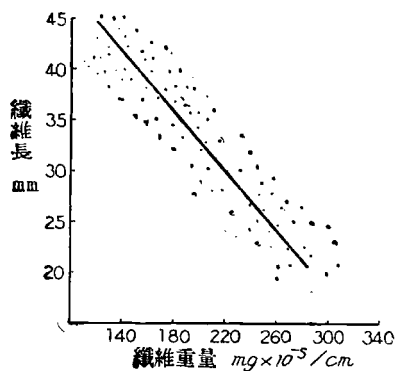
第 17 表 棉纖維之種類與長度直徑扭轉數表

種類	平均長度 (mm.)	平均直徑 (μ m.)	每釐米長 平均扭轉數
海島棉	40	0.016	118
埃及棉	35	0.018	90
巴西棉	30	0.020	82
比魯棉	30	0.020	—
美國棉	26	0.019	76
印度棉	23	0.021	60

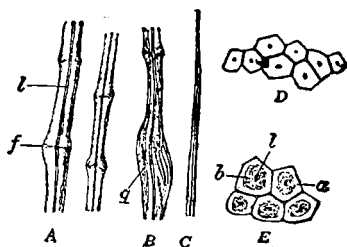
棉之長度與重量成比例的關係。

據摩而敦氏(Morton, J. Textile Institute, 1926, T 537)之研究, 如第 5 圖所示, 知棉纖維愈長, 則單位長度之重量愈小, 即纖維愈細也。

2. 亞麻纖維 亞麻纖維之形態如第 6 圖:



第 5 圖 棉纖維之重量與長度之關係

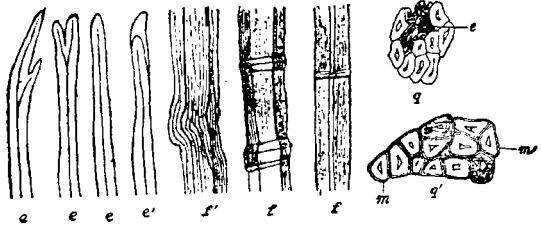


第 6 圖 亞麻纖維

A, B, C 示纖維之縱截面, l 為中腔道, f 為十字形痕, q 為膨大部, D 及 E 示橫截面。

亞麻纖維之長度為 25~30 毫米，直徑為 0.012~0.025 毫米。然由浸漬分離所得之纖維，為上述單纖維之集束，長可 25 釐米至 1 釐米以上。

3. 麻纖維 麻纖維體直，其外形及橫截面如第 7 圖。 f 為有斷層之纖維中部， f' 為受顯重擦傷之纖維， e, e' 為纖維端， q 為在水中之橫截面， e 為空隙， q' 為在碘硫酸中之橫截面， m 為中間層膜。



第 7 圖 麻纖維

麻纖維概較亞麻纖維為強韌粗硬，單纖維之長度為 5~55

毫米，直徑為 0.016~0.050 毫米，纖維之表面上有縱線皺紋。在特殊情形用為織物纖維，然非一般也。

第五節 纖維素纖維之強伸度及光澤

纖維素纖維之強伸度，無論棉，亞麻，麻，大抵相同。其破壞時之強度，在大氣濕度 60% 溫度 25°C. 時為 30~40 仟克/平方毫米，伸度為 8~15%。單纖維之強度以棉為最大。

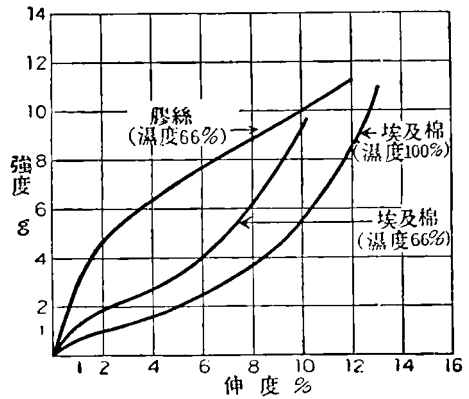
單纖維之強伸度在學術上探究纖維之組織構造時實為重要，即由其纖維作成捻線或紡績紗而決定其強度時，實用上亦為重要。棉纖維之捻線之強度大抵與單纖維相比比例。第 8 圖示棉之最優種埃及棉之單纖維之強伸度曲線。關於強伸度曲線請參照第三篇人造絲之性質項。

然單纖維之強度因纖維之形狀而異，克勒格氏 (Glegg, J. Textile Institute, 1924, T. 1) 謂纖維愈細則強度愈大，一如第 9 圖所示。因斯時微晶體 (micelle) 所取定位之表面之比亦愈大故也。

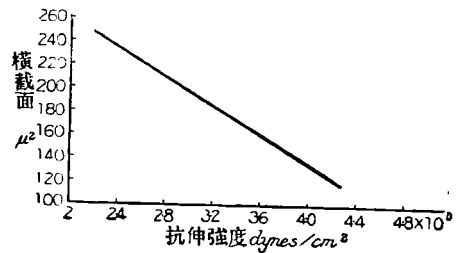
又克氏 (J. Textile Institute, 1936, T. 600) 謂纖維壁愈厚則纖維之強度愈大，如第 10 圖所示。

在亞麻，麻之纖維，亦認有同樣之關係。

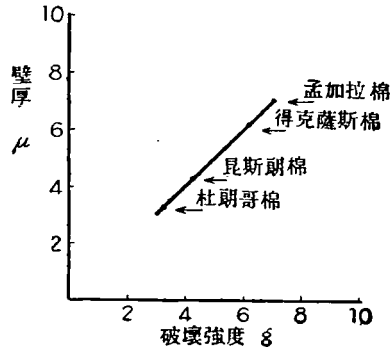
棉以及其他纖維素纖維概有內腔，且表面之構造粗糙，故缺乏光澤。關於棉之光澤據福斯脫 (Foster, J. Textile Institute, 1926, T. 77) 氏之研究，其纖維面所反射之光線強度 (I)，可用次示關係式表示之：



第 8 圖 棉纖維之強伸度



第 9 圖 棉纖維之纖度與強度



第 10 圖 棉纖維之壁厚與強度

$$I = \frac{1}{ac} \cdot \left[\frac{(a/b)^2 + 1}{(a/b)^2 - 1} \right]$$

c 為單位長度之扭轉數， a 及 b 為纖維橫截面之最長及最短軸。棉浸鹼中其光澤可以增加者，因扭轉數 c 減小而 a 與 b 變為相等故也。

第六節 纖維素之化學性質

纖維素係不溶性，且缺乏反應性之不活性化化合物，纖維素纖維之可為紡織原料者，正利用此性質也。然此不活性並非絕對者，如用適當之方法，亦可使其起分解，氧化，酯化，醚化等種種化學變化。

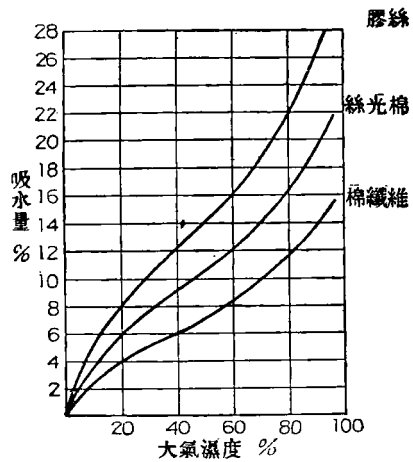
1. 纖維素之諸常數 純纖維素之比重為 1.61，但外觀上之纖維，因含有氣孔及不純物等，其比重為 1.5 ~ 1.55；比熱純棉纖維為 0.319，木質化纖維為 0.327；導熱度棉纖維為 0.014，然因內腔之存在及形狀，受有影響。纖維素熱至 100°C. 以上，則呈分解之模樣，在 150°C.，則其分解可以測知，其發熱量為 4188 卡。纖維素之光學性質為不旋性，生二種屈折，以偏光顯微鏡視之，則呈藍色，以紫外線照之則現螢光；透電常數在 20°C. 為 6.7，耐電強度為 50000 伏特 (volt)/毫米。

2. 吸水性 纖維素之吸水性因纖維素所構成膠凝體之組織及大氣中之比溼度而異，第 11 圖即示其一例。棉纖維之水分，在大氣比溼度為標準度時，即 60% 時，約為 8%；然絲光棉及粘液絲（膠絲），其吸水性較棉為大，此非因纖維素本身有不同，乃單位胞 (unit cell) 之形體，及微晶體之排列各異所致也。微晶體之排列愈為不定位者，其吸水性當愈大。故棉纖維亦因其種類而吸水性有不同也。

棉纖維吸水後，常起多少之膨大，而吸水量變大時伸度亦變大，然強度則無大變化，在許多情況，不過有少量之增加而已。

3. 膨潤纖維素之生成

將棉纖維在冷溫溶解於 65~85% 硫酸中，或 41~43% 鹽酸中，即以水或鹼液注加之；或將棉纖維溶解於氧化銅鉍

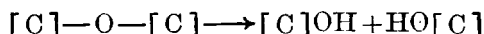


第 11 圖 棉纖維之吸水性

液中，加酸，則纖維沈澱而出。又將由棉製成之硝酸纖維素，醋酸纖維素，黃酸纖維素 (cellulose xanthate) 等纖維素之酯鹼化之，則纖維素再生而出。棉纖維以濃鹼液，硫氰酸鹽等處理之，則起膨潤或膠化。此等沈澱，再生，或膨潤膠化之纖維素，與原來之棉纖維素比較，則吸水性大而反應性強，故從來以其化學性狀與纖維素不同，稱之為水合纖維素 (cellulose hydrate)。然今日則以為兩者概因膠凝體之組織不同，故其性質互異，不稱之為水合纖維素，而稱之為膨潤纖維素 (swollen cellulose)。即膨潤纖維素與純正纖維素相較，其微晶體互異。廣義言之，膨潤纖維素乃已起膠質變化之纖維素也。人造絲即膨潤纖維素之一種。據 X 射線干涉圖之研究，知純正纖維素與膨潤纖維素之單位胞之形態不同，即後者比前者 b 軸長而 γ 角小。

4. 水解 纖維素由酸之作用而起水解，例如將纖維素溶解於 82%

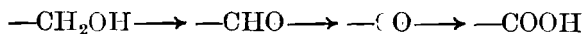
硫酸中，或 42% 鹽酸中，在冷溫放置 12~24 小時，次稀釋而煮沸之，則變為葡萄糖，即如次式所示：



纖維素分子內配醣物之氧橋起水解而分解；然纖維素可視為由 100 分子之葡萄糖化合而成，故在變成葡萄糖之中間，當有多醣類生成，今日已證確者有肆醣類 ($C_{24}H_{42}O_{21}$) 叁醣類 ($C_{18}H_{32}O_{16}$) 及貳分解纖維醣 (cellobiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$)，又以稀薄之無機酸煮沸之，或不加煮沸而長久放置之，亦起水解。

從來稱水解生成物為水化纖維素 (hydrocellulose)，然水化纖維素乃纖維素與其水解生成物之混合物，非有一定成分之物也。纖維一起水解，則其強度隨之低下。

5. 氧化 纖維素對於氧化劑有抵抗性，故纖維素可由氧化漂白，使其着色之不純物脫落而除去，以遂漂白之目的。然此抵抗性不僅為非絕對的，且極為敏感，在漂白中如條件一誤，反容易被其氧化，例如長久浸於一般氧化劑如 $Cl+H_2O$, $CaOCl_2$, $NaOCl$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Na_2O_2 , H_2O_2 , O_3 等之稍濃厚溶液中，則纖維起氧化，斯時纖維素分子中之醇基如次氧化，



而纖維素發現還元性，再變為酸性。同時纖維素分子分離。

氧化反應與水解反應，在纖維素化學工業上均為有害，故工作中宜加調制，務使不起此等反應為要。

6. 絲光化 將棉纖維在常溫浸於濃度約 15% 以上之氫氧化鈉溶

液中，則纖維之扭轉狀態消失，變為圓筒形，長度縮短而直徑增大。若拉緊纖維則發出大光亮。而同時鹼與纖維素結合成醇錫(alcoholate)，在今日所公認者為 $C_{12}H_{19}O_9 \cdot ONa$ 。此鹼纖維素即製造粘液絲之第一階梯也。然鹼纖維素極不安全，用水分解之，則復變為纖維素。此纖維素與原來之纖維素構造上有少許差異。蓋原子之空間排列，生些小之齟齬。即以 X 射線研究之，知微晶體之空間位置擴大，貳分解纖維醣之單位起迴轉，而單位胞之 b 軸變長， γ 角變小。如將纖維素受鹼之處理，稱為絲光化(mercerization)，在張力之下，使其絲光化後，水洗之，所得之纖維光澤強大，故稱為絲光紗或絲光棉(silket)。絲光化纖維概為活性，其吸水性，吸著性，水解性等俱大。

7. 其他化性 纖維素更有與酸作用成酯；與醇作用成醚之性質。此等反應，皆起因於纖維素分子中之氫氧基。而氫氧基之作用，成纖維素之工業應用之基礎。至於纖維素酯，纖維素醚，容後章述之。

第七節 纖維素之化學構造

纖維素在化學工業上，雖自古已用為原料，或用為製品，而其化學性質仍屬不明，尤以化學構造為甚。纖維素化學之所以難明者，大半以纖維素常成膠質而行動，不成結晶體故也。

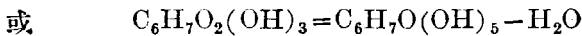
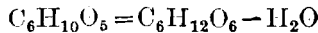
纖維素之研究，從來分成數方面而進行，即：(1)纖維素之分解及分解生成物；(2)存在於纖維素分子中之原子團；(3)纖維素衍生物之生成等；由此等所得之結果，推定纖維素之構造式。然此種方法，仍不出推理與假定之範圍，故所提示之幾多構造式，皆少威權也。

漸至晚近，由 X 射線之應用，而存在於纖維素中之微晶體之構造，得以明瞭，於是纖維素化學始有急速之發展。

1. 纖維素之實驗式 纖維素之元素組成爲

碳：44.4%； 氫：6.2%； 氧 49.4%。

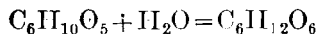
故實驗式爲 $C_6H_{10}O_5$ 。實驗式只示構成化合物之元素之種類與量比，對於各元素之結合方法及結合體單位之大小或分子量等，無所表明，然 $C_6H_{10}O_5$ 如次所示，與己醣 $C_6H_{12}O_6$ 之除去水 1 分子者相同，



故可推想其爲由己醣脫水而成。

2. 纖維素中之原子團 從實驗式上推測纖維素分子中有存在可能之原子團，有 $-CO$ ， $-CHO$ ， $-COOH$ ， $-OH$ ， $-OCH_3$ 等，然將纖維素用種種化學反應試之，則知纖維素不能還元費林氏溶液 (Fehling's solution)，故無 $-CO$ 與 $-CHO$ 。不呈酸性且不與鹼作用成鹽，故無 $-COOH$ 。又不生成甲醇，故無 $-OCH_3$ 。是故存在其中者，僅有 $-OH$ 基，可由其生成硝酸酯，醋酸酯及乙醚，苯醚諸事實證明之。且因其生成 $C_6H_7O_2(O \cdot NO_2)_3$ 或 $C_6H_7O_2(O \cdot CH_3CO)_3$ 故知 $C_6H_{10}O_5$ 中有 3OH 存在也。

3. 纖維素之構造核 將纖維素溶解於 40% 鹽酸，或 72~82% 硫酸，放置 12~24 小時，次注加水稀釋而煮沸之，則得葡萄糖，



即由水解作用，起上之反應，約有 95% 之葡萄糖成結晶而得。故可推定

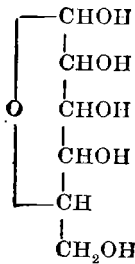
纖維素之構造核爲葡萄糖也。果如是，則謂纖維素爲由葡萄糖分子除去一分子之水而成，其誰曰不宜。葡萄糖中有 5OH 存在，其 2OH 因脫水縮合之結果，生 —O— 橋，而纖維素中則剩存 3OH。

4. 纖維素之水解中間生成物 纖維素水解之結果，雖云生成葡萄糖，然其未達到葡萄糖以前，先生成多醣類。纖維素在醋酸酐存在之下，用硫酸使其水解，則生成八醋酸分解纖維醣 [cellulose octoacetat, $C_{12}H_{14}O_3(O\cdot CH_3CO)_8$]，雖其量在 60% 以下，亦足以推知纖維素中有貳分解纖維醣 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 存在也。

在纖維素之水解中，又有叁分解纖維醣 (cellotriose)，肆分解纖維醣 (cellotetraose)，陸分解纖維醣 (cellohexaose) 等高級醣類生成，最近業已明瞭 (Zechmeister-Toth, Ber., 1931, 64, 854)。

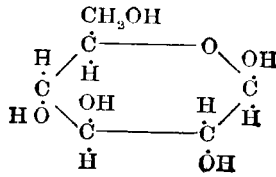
5. 纖維素之構造式 以上述纖維素之諸反應爲根據，加以推理假說，遂有多數之纖維素構造式提出，就中以都倫(Tollon)，格林(Green)，維格農(Vignon)，赫斯(Hess)，赫爾昨格(Herzog)，蕭格(Schorger)，愛爾文(Irvine) 諸氏之式爲著名，頗爲當時一部分人士所信重。然至今日，此等式皆已成爲歷史上之古物，廢而不用矣。今之所信用者，爲哈佛斯(Haworth)及馬克·梅雅(Mark-Meyer)之式也。

哈佛斯氏 (Haworth; Nature, 1925, 116, 430) 研究纖維素之水解，醋酸化分解及醚化分解，推定構成纖維素之葡萄糖爲次之型式，即氧橋爲 (1)C—O—(5)C 之 amylose oxide 式或 β -glycopyranose。故貳分解纖維醣及纖維素之構造式當如次：

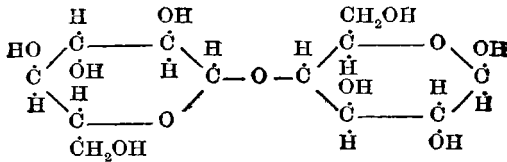


葡萄糖

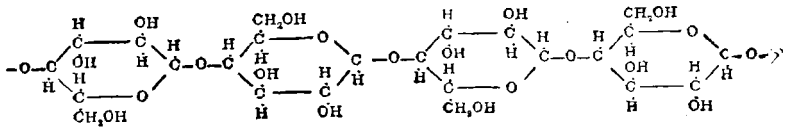
或



β -glycopyranose



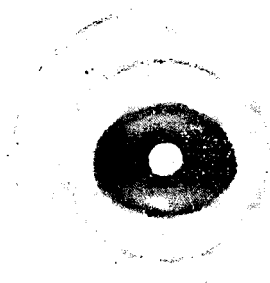
β -貳分解纖維醣



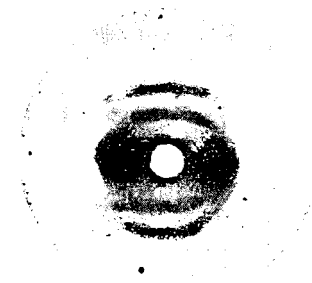
纖維素

即葡萄糖二分子，各以其(1)位及(4)位碳鏈作配醣物結合，以成貳分解纖維醣。而貳分解纖維醣更以其(1)位及(4)位碳與另一貳分解纖維醣結合，如是多數分子葡萄糖，或貳分解纖維醣互以(1)一(4)位碳原子相結合，遂成纖維素分子。故纖維素分子為由葡萄糖結合而成之鏈狀體也。

然在另一方面，赫爾昨格，施崩斯勒(Sponsler)，西川正治諸氏用X射線以研究纖維之構造，梅雅及馬克氏(Meyer und Mark, Ber., 1928, 61, 593; Mark, Physik und Chemie der Cel'ulose, 1932)由X射線研究之結果，推測元素在纖維素之微晶體中之結合狀態，而定葡萄糖



第 12 圖 a. 棉纖維

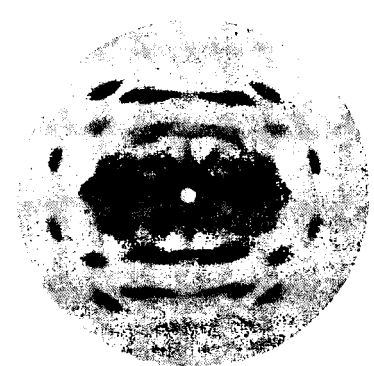


第 12 圖 b. 絲光棉, 人造絲

之結合型式，由是纖維素之構造遂告完成。

纖維素纖維之 X 射線干涉圖，曾為多數研究者所攝取，茲示其代表者如第 12 圖。

就 X 射線干涉圖決定干涉點之位置，輝角，面距離等，而計算其存在於纖維素分子內之最小結晶單位



第 12 圖 c. 亞麻纖維

胞之大小及晶形則如次：（厚木勝基，石原昌訓，日本工業化學雜誌 第 427 號）

單斜晶形

$$a \text{ 軸} = 8.61 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

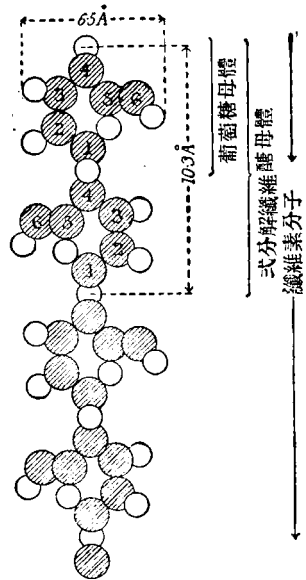
$$b \text{ 軸} = 7.85 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$c \text{ 軸} = 10.30 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 85^\circ 10'$$

此單位胞中有 4 個 $C_6H_{10}O_5$ 存在，每二個作 1:4——配醣物結合，以成貳分解纖維醣，故有二個貳分解纖維醣存在。而此二者之主軸各與纖維素分子之主軸方向一致，以與其次之單位胞中之貳分解纖維醣作配醣物結合，而構成長鏈狀體，此鏈狀體即纖維素分子也。如假定纖維素分子由葡萄糖 100 分子或貳分解纖維醣 50 分子相結合而成，則其長為 500 Å，橫截面約為 33 Å^2 。貳分解纖維醣對於其次之貳分解纖維醣則成 180° 旋轉。此等結合型式以平面圖示之則如右。

哈佛斯及馬克·梅雅氏之纖維素構造式，以之說明今日所已知之纖維素及其纖維之諸性質，較從來之構造式遠為適切。故在今日雖此式尙屬暫定者，然以之表示纖維素分子未嘗不可也。



● 碳素原子
○ 氧素原子

纖維素構造

第八節 纖維素纖維之組織構造

如上述纖維素分子，為由配醣物結合而成之葡萄糖鏈狀體，而關於此葡萄糖之分子數，則有種種之見解。

據德拜謝勒 (Debye-Scherrer) 氏法，葡萄糖之分子數可用 X 射線測定構成纖維之膠質粒子之大小 (此處可測定微晶體之大小)，以算出之。假定微晶體之長與纖維素分子之長

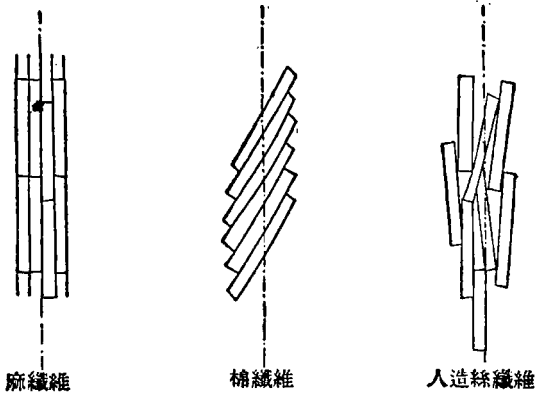
相等，則纖維素分子之長約為 500 \AA 。因為葡萄糖一分子之長為 5.15 \AA ，則纖維素分子約由 100 分子之葡萄糖結合而成，可以推知矣。而施叨亭格 (Staudinger) 氏由纖維素膠溶液粘度之研究，推定纖維素分子之長為 5000 \AA 。分子之長度決非一定不變者，隨纖維之種類及處理法應有差異，今取馬克·梅雅氏之說，定纖維素分子之長度為 500 \AA ，纖維素分子之橫截面積約為 33 \AA^2 。

纖維素分子成極細而長之棒狀，或可稱為帶狀較為適當。據今日一般之推想，此種纖維素分子，在纖維中互相平行而膠着，以構成微晶體。此膠着作用乃由於凡得瓦爾 (Van der Waal) 力之牽引所致，而凡得瓦爾力之原動力，則可視為由於存在於纖維素分子之側面上 $-\text{OH}$ 基也。

關於微晶體之大小，亦有各說，然大體可視為長 500 \AA ，闊 50 \AA ，由 100 個纖維素分

子平行集束而成。微晶體者，由物理之見地考察纖維之構造時所取為單位也。

微晶體更互相膠集而成針狀體，再成小纖維，然微



第 13 圖 微晶體之排列

晶體在纖維內之排列，隨纖維而有非常之差異，上圖示其二三例。

麻纖維之微晶體，其長軸與纖維軸之方向一致，取定位而排列。棉

纖維之微晶體則與纖維軸成 $0^{\circ} \sim 27^{\circ}$ 之角度而排列。此等微晶體之長軸方向，即決定纖維之小纖維組織之方向者也。

然人造絲微晶體之長軸，大抵與纖維之方向即絲軸平行，但因製造法之不同，其平行之程度亦生顯著之差異。微晶體之他二軸之方向亦然。即微晶體之定位，隨製造法而有顯然之不同也。從前之人造絲其微晶體取不定位之排列，故其強度耐水性俱低，其後紡絲液之製造法改良而液得均勻，且紡絲時應用張力，於是微晶體之排列克取定位，故強度耐水性均改進矣。如後所述之李良斐爾德(Lilienfeld) 絲，其所取定位之整齊，竟與天然纖維相同，寧或過之也。

纖維之構造係由微晶體而成針狀體，由針狀體而成小纖維。然在人造絲中小纖維之存在難以認出，而在天然纖維中則可明顯見之。

天然纖維之生成及長大，乃由於植物之生理作用，故極遲緩，且其間受諸種生理，化學及機械的影響，故所成纖維之組織構造極其複雜。

針狀體及小纖維之大小，不能一定，常隨纖維而異，又因其纖維解開之條件當有不同也。

第二章 蠶絲

第一節 生絲之製造

蠶 (*Bombyx mori*) 成長時，則將其體內所生產蓄積之粘液，化為絲從口端之二個紡絲口吐出，以成繭，而自身則藏於其中化為蛹。

繭長 3~3.5 釐米，闊 1.75~2.5 釐米，一般概稍凹其腰而呈長卵形。分外中內三層，外層由不規則之吐絲而成，呈綿狀，稱為絲綿，內層則富於膠狀物質，兩者俱不適於製絲，而作為屑絲以供紡絲之用。

中層由良質之纖維而成，成十數層，其纖維交疊如 8 字形。纖維各二條相合，包以膠狀物質之絲膠 (sericin)。此種原纖維之組成如右表所示。

絲質 (fibrom)	72.0~81.0%
絲膠 (sericin)	19.0~28.0%
脂肪	0.5~1.0%
色素及礦物質	1.0~1.5%

由繭繅絲而得生絲之工程，

稱為製絲。製絲之主旨至為簡單，而其工程則包括煮繭，抽絲，集緒，調絲等工作。

繭最初由蒸汽，熱空氣，或其他加熱處理而殺死蛹，次施水煮或蒸汽煮，以溶去膠結纖維之絲膠之一部分，使絲之解舒容易。最普通之方法，用硬度適中溫度 80°~90°C. 之熱水軟化之。煮繭之主旨及方法雖簡單，然溫度，時間，介質之反應等均影響於絲之光澤，觸感，色彩，收量等。

繅絲之法，先以索緒帶求絲之端緒而引之，繫於繅車之絲捲上而捲

取之。絲捲之旋轉，有由於手搖，足踏，或機械動力等種，故纜絲有手搖纜絲法，足踏纜絲法，機械纜絲法等，今日則專用機械纜絲法。

纜絲時常將數繭所解舒之絲合為一線，而附於絲捲上。

捲於絲捲之絲改捲於大絲捲上，而分為絞。

如斯所得之絲，乃留有殘留絲膠之粗絲，稱之為生絲。生絲如欲用於編織，更須精練，以除去絲膠，使其純白而生光澤。精練之方法，普通用馬賽肥皂 (Marseilles soap)，在 $98^{\circ} \sim 99^{\circ}C$. 約處理 3 分鐘，次以淡碳酸鈉溶液及微溫湯洗之，最後以滴加醋酸之水洗滌而乾燥之。

製絲之主旨雖簡單，然因工作之些少差異，大有影響於絲質，故欲得優良而均勻之絲，則其工作須機械化，條件須有定。然亦須改良繭種定其性質為要。製絲之方法尚大有研究之餘地也。

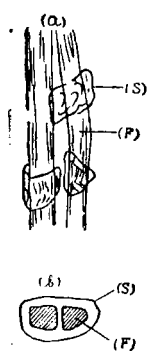
第二節 蠶絲之形態及強伸度

由蠶口中吐出之原有絲纖維，各二條相合，被以膠質絲膠。然抽繭成生絲後，則如第 14 圖所示，其纖維處處留有絲膠之殘跡。

生絲之構造較為單純，如第 14 圖 b 所示，有 F 之橫截面，其表面殆無條痕，極為平滑。

纖維之長度達 350~2,000 米，直徑平均為 0.018 毫米。

蠶絲之強伸度大抵與棉相同，強度大約 35~45 仟克/平方毫米，伸度在 15% 上下。伸度之最初部分為



第 14 圖 蠶絲

彈性，其範圍頗小，大部分為受範性。

第三節 絲質之化學性質

絲質 (fibroin 或 fibrosin) 乃由氨基酸縮合而成之高級分子，不僅為不溶性，且對於藥品以及外界所施之作用抵抗力亦強。然此抵抗力原非絕對者，自不待言。氨基酸之縮合體有水解性，故分子有斷離之可能，又用氧化亦可使其分子分裂。且絲質係蛋白質，故成兩性體而反應，此性質即影響其膠質性及染色性者也。

(1) 蠶絲比重為 1.35~1.37 (18°C.)，係充實之纖維，其表面平滑，故有強烈之光澤。質無色透明，光之屈折率為 1.557。

(2) 蠶絲對於光線感覺敏捷，其強伸性因此受害。純粹者雖熱至 170°C. 亦不變化，在 180°C. 以內與水共熱之，雖不變化，而在此溫度以上，則起分解。

(3) 蠶絲富於吸水性，在大氣之濕度 60% 時，吸水量為 10~14%，在濕度 100% 時，則約為 25~30%。吸水之結果起膨潤而伸性大增。乾燥之其脫水曲線與吸水曲線不一致，生滯後 (hysteresis) 之現象。

(4) 蠶絲在冷溫能溶於濃厚之無機酸，其鹽酸及硫酸溶液，呈褐色以至紫色，硝酸溶液則呈黃色。反應進行則 alanyl glycine 之縮氨基酸結合破裂，而生氨基酸。

(5) 蠶絲與鹼共熱則溶解。不溶於氨水，然在 -74°C. 之低溫，能溶於液態氨。此際絲質未起分解，縱有之為量亦極輕微。德國 I. G. 染料廠用蠶絲之氨溶液以紡絲，為再生絲之專利。

(6) 蠶絲能溶於氧化銅氨溶液，氧化鎳氨溶液。此際絲質之分解亦輕少。此溶液可供紡出再生絲之用。

(7) 蠶絲對於還元劑及弱氧化劑不起作用，然能為次氯酸，鉻酸，高錳酸鉀等強力氧化劑所分解。

第四節 絲蛋白質之化學構造

構成絲纖維之主成分為蛋白質 fibroin (絲質)。絲質之化學最近有非常之進步。

1. 絲質之元素分析 絲質之元素分析結果大體如次：

第 18 表 絲質元素分析

	(1) 麥爾德氏 (Mulder)	(2) 維格農氏 (Vignon)	(3) 諸家平均
碳	48.80%	48.3%	48.53%
氫	6.23%	6.5%	6.43%
氧	25.00%	26.0%	26.67%
氮	19.00%	19.2%	18.33%

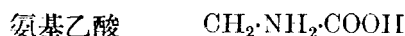
觀此知絲質為純粹之蛋白質也。

2. 絲質之氨基酸 蛋白質乃由氨基酸之縮合而成，確已證實。據孔海謨 (Cohnheim) 氏用凡斯來克 (Van Slyke), 菲謝 (Fischer) 諸氏之測定法，以酸或鹼使絲質水解，單獨分離其分解生成物，而鑑別氨基酸，結果如次：

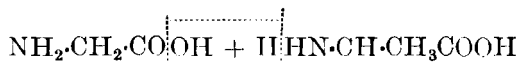
第 19 表 絲質氨基酸

glycine (氨基乙酸)	36.0%
alanine (α -氨基丙酸)(即分解絲質)	21.0%
leucine (α -氨基己酸)	1.5%
phenyl alanine (苯氨基乙酸)	1.5%
α -pyrrolidine carboxylic acid (α -吡咯氨酸)	0.3%
cerin (軟木質)	1.6%
tyrosine (β -苯醇 α -氨基丙酸) (即陳乾酪質)	10.0%
serine (蛋白粘膠質)	1.1%

3 絲質之化學構造 構成絲質之氨基酸中最主要者為



二種。故如置其他氨基酸於考慮之外，則此二種氨基酸在絲質中至少當如下式所示：



以 $-\text{NH}_2$ 與 $-\text{COOH}$ 相縮合，而成縮氨基酸結合也。

然另從 X 射線研究之結果，絲質 微晶體為單斜晶形，其大為

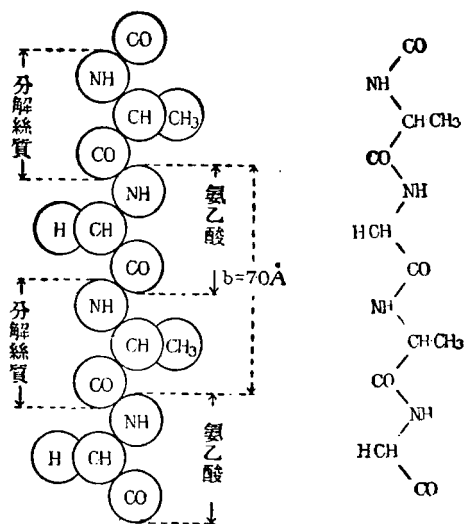
$$a \text{ 軸} = 9.68 \text{ \AA}$$

$$b \text{ 軸} = 7.00 \text{ \AA}$$

$$c \text{ 軸} = 8.80 \text{ \AA}$$

$$\beta = 75.50'$$

依計算則此單位胞有 α -氨基丙酸與氨基乙酸各二分子配置其中。於是將 α -氨基丙酸，氨基乙酸鏈沿 b 軸而佈置之，則推出如下之構造。



絲纖維為由 α -氨基丙酸 (即分解絲質) 氨基乙酸 (簡稱氨基乙酸) 之鏈狀體集束而成。此鏈狀體雖呈彎曲之狀, 然全體則成直形, 故絲纖維之強伸性與纖維素纖維相似。

第三章 羊毛

第一節 羊毛之製造

羊毛乃生長於羊之皮膚上之毛也。羊有多種，隨其種類而毛之長短，粗細，捲縮，光澤等俱異。以螺旋角羊（merino）種之毛為最佳。

由羊體剪取之原羊毛，附有多量之脂肪，鉀鹽，土砂，塵埃，且帶有臭氣，稱之為原毛或帶脂羊毛（greasy wool）。

帶脂羊毛之組成據喜爾（E. Hill, J. Textile Institute, 1932, 124）氏之分析則如次：

纖維	維	15~72%
yolk (grease 及 suint)		15~47%
土 砂, 植 物 質		3~24%
水	分	4~24%

但亦有單稱羊汗質（suint）為羊毛油脂（yolk）者。

置羊毛 20 克於索克斯勒（Soxhlet）氏抽出器中，加苯浸 6 小時，則羊毛脂（grease）浸出。蒸發浸出 而去苯，則得羊毛脂。羊毛脂中含有微量之羊汗質，除去之法，可用石油醚溶解羊毛脂，再以 50% 酒精洗滌數次，以浸出羊汗質。

羊毛脂為毛囊或皮脂腺所分泌，附着於羊毛，以防羊毛之機械的損傷，其主成分為：

脂	肪	酸	54%
不鹼化物【膽汁醇(cholesterol)】			24%
中	性	脂	肪
			21%

精製羊毛脂所得者為純羊毛脂 (lanolin)，其成分雖不明，大概為酯，脂肪酸，醇等之混合物。

羊汗質 (suint) 乃汗之乾燥固形物，大抵為脂肪酸之鉀鹽。粗羊毛 1000 仟克可得 K_2CO_3 80 仟克， K_2SO_4 ，KCl 5 仟克。

原毛可用肥皂液與碳酸鈉液洗滌，除去其脂肪分。脫脂後之羊毛稱為洗淨羊毛 (scoured wool)。但亦有用溶劑抽出以代肥皂洗滌者，雖可得品質優良之羊毛，然用費大矣。



第 15 圖 毛紗 a 梳毛紗 b 紡毛紗

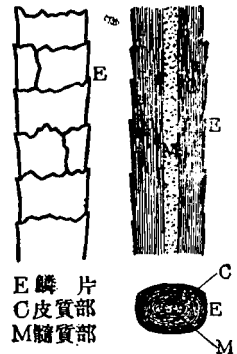
梳理洗淨羊毛而舒解之，使其纖維平行排列，去其短纖維，打為繩狀，以成小束 (top)。小束為羊毛紡織物之原料。再三伸長小束而撚之，使漸次變為細線，是謂梳毛絨線 (worsted yarn)，可供織羽紗，斜紋呢，嗶嘰等用。梳毛絨線之纖維平行而整齊。又用大部分短毛紡成之絨線，稱為紡絨線 (woolen yarn)，供織造呢，法蘭絨之用。其纖維互相纏繞，不向一方向平行。

第二節 羊毛之形態及物理性質

羊毛之構造如第 16 圖所示，由髓質部 (medullary cell) M，皮質

部(cortical tissue)C,及鱗片(epidermal layer of scal.) E 構成。髓質部含有蛋白質,其周圍成纖維束,即皮質部也,鱗片包圍皮質部之外側表面。

髓質部有腔道以運輸毛生長上所必要之營養物,成熟羊毛之髓質部含有粒狀體,空氣,顏料等。腔道隨羊毛之種類或斷或續,而不連貫,或幾完全消失而不存在。



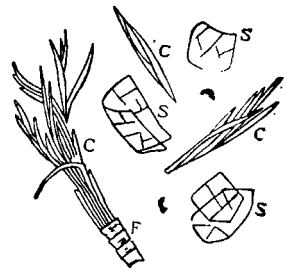
第 16 圖 羊毛

鱗片為動物毛特有之組織,成筒形而包圍纖維。筒由一個而成,或由半開之筒二個相合而成,上下重疊,以圍繞纖維。其重疊之方法,乃一個鱗片之下部三分之一被下位之鱗片蔽蓋,而附着於纖維,上部三分之二則與纖維相離。

鱗片由膠質構成,其表面平滑而形狀排列整齊時,則羊毛發生光澤。而重疊之鱗片與纖維相離之部分愈多,則纖維軟韌呈受範性。鱗片又為羊毛之縮絨性,即互相纏繞性之一原因。然羊毛之纏繞,大半由於纖維之縫接,鱗片之影響實為微少。

鱗片常為酸鹼,溫度,及機械處理所侵害,紡織上所以加油於羊毛者,其主要之目的即為保護鱗片也。

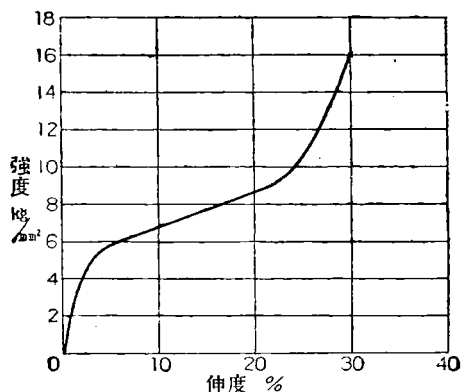
皮質部由羊毛纖維構成。用鹼液處理羊毛,使其分離,則如第 17 圖分為鱗片 S 與小纖維 C,當如後述此小纖維乃



第 17 圖 用鹼分解纖維 F。S 為鱗片, C 為纖維

由細長之角質分子集束而成。

羊毛之機械性質相當複雜。試觀其最重要之強伸度性質可以知矣。羊毛之強伸度雖隨種類而大異，然較棉毛及絲，強度概劣而伸度則遠過之。且此伸度之最初部可以適用虎克定律 (Hookes law)，即所謂彈性伸長也。羊毛之彈性伸長甚大。第 18 圖示羊毛在大氣溼度 60% 溫度 24°C. 時之強伸度曲線。



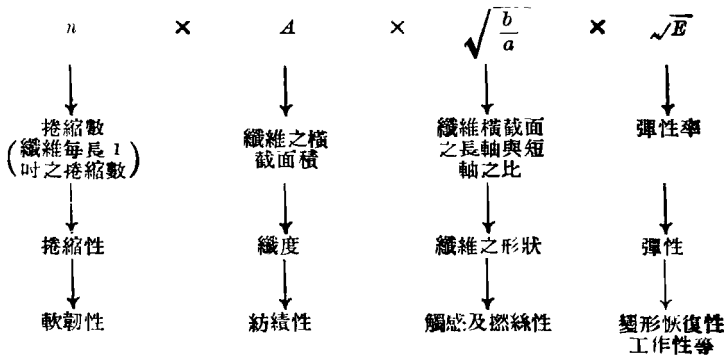
第 18 圖 羊毛之強伸度曲線

羊毛之特徵在於呈捲縮(crimp)與波狀(waviness)，即羊毛呈波彎曲也。某種羊毛呈扭轉(curl)狀，然非一般之通性也。所謂扭轉者，指羊毛向其長度之方向扭轉成螺旋狀之現象也。

捲縮性在羊毛紡織上有重要關係。瑟克(Barker: Trans. Faraday Soc., 1933, Jan., p. 239) 氏以羊毛為能適用彎曲定律之彈性體，改良歐勒(Euler)氏公式而提出捲縮公式如次：

$$nA\sqrt{\frac{b}{a}}\sqrt{E} = \text{constant (常數)}$$

此式由紡織上見地解說之，則如次：



常數之值約為 9×10^{-6} 。

羊毛之捲縮數愈多則羊毛愈優良。其多者每吋達 30 個，且羊毛愈細者捲縮數亦愈多。如將上式簡單之則得

$$nd^2 = \text{常數} \dots \dots \text{德爾登 (Duerden) 氏}$$

之關係式，尚能與實際一致。

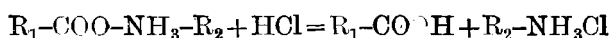
第三節 羊毛之物理及化學性質

(1) 羊毛對於熱之作用頗銳敏，熱至 130°C ，即發生氮，至 140°C ，則發生含硫氣體。乾餾之則碳化，同時發生碳酸銨與吡啶 (pyridine)。

(2) 羊毛對於光之作用頗銳敏，常為光所分解硬化而變脆弱。欲使其有耐光性，可用鉻及鉛鹽媒染之。羊毛易受蟲害，對二氯苯 (*p*-dichlorobenzene) 為其有效之殺蟲劑。

(3) 羊毛對化學藥品之作用極敏感，即在水中長時間煮沸之亦起焦化，受水解作用，則其生成物溶解，溶液呈貳縮脲反應 (biuret reaction)。在 100°C 放置蒸汽中 3 小時，則失其強度 18%，6 小時則失 23%。

(4) 對於稀酸雖不受其作用，然以 7% 以上之酸煮沸之則分解。對於濃酸在冷溫時溶解頗緩，熱之則速。酸所呈之作用大概為與蛋白質中遊離氨基酸結合，同時使縮氨基酸鏈破裂。



羊毛與硝酸作用，則生黃酸蛋白質 (xanthoprotein) 而變黃色。

(5) 鹼能除羊毛中之硫磺，使其失去還元性，溫度高則使羊毛發生氮而分解。加以甘油酒精等使其氫氧離子減低，則可阻止鹼之分解作用。鹼之分解反應如次：



(6) 羊毛在氧化銅鈹溶液中雖起膨潤，溫度高則溶解。

(7) 羊毛不受還元劑作用。對於氧化劑亦不大起變化。然氯則與潤溼之羊毛作用甚烈，初則溶解其鱗片，繼則溶解其角質，光澤雖因之而加強，然捲縮性，還元性，強伸度則降低。應用此性質可使羊毛變成有絲之觸感。

第四節 羊毛蛋白質之化學構造及羊毛纖維之組織

羊毛蛋白質稱為角質 (keratin)。

1. 角質之元素分析 分析結果隨羊種而異，其平均值則如次：

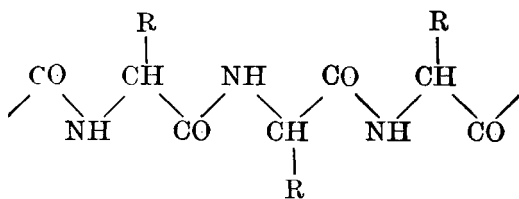
碳	50%
氫	7%
氧	22~26%
氮	15~17%
硫	2~4%

卽角質爲含硫蛋白質也。

2. 角質之氨基酸 角質之氨基酸, 依阿婆德哈爾登 (Abderhalden) 氏所示如次:

glutamic acid (α-氨基羧性酒石酸) (卽穀氨酸)	12.9%
leucine (α-氨基己酸)	11.5%
cystine (α-二氨基丙酸)	7.3%
alanine (α-氨基丙酸)	4.4%
proline (α-四氫吡咯羧酸)	4.4%
tyrosin (酪氨酸) (β-苯醇 α-氨基丙酸)	2.9%
valine (α-氨基異戊酸)	2.8%
aspartic acid (氨基琥珀酸) (卽天冬酸)	2.3%
glycine (氨基乙酸)	0.58%
keratin (軟木質)	0.1%

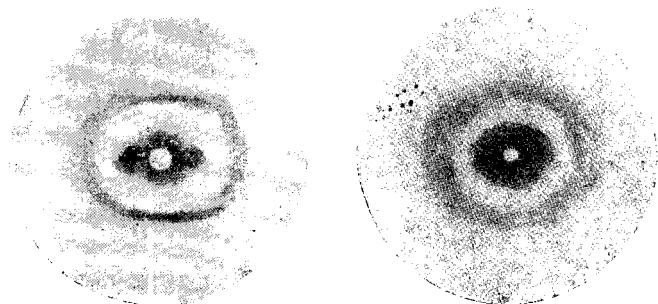
3. 角質之化學構造 角質之化學構造雖不若蠶絲之明瞭, 然可推想由縮氨基酸鏈構成:



然此縮氨基酸鏈不成直線形, 而成一面開口之環狀, 且平行之縮氨基酸鏈, 以側鏈處處互結, 是爲角質之特徵。

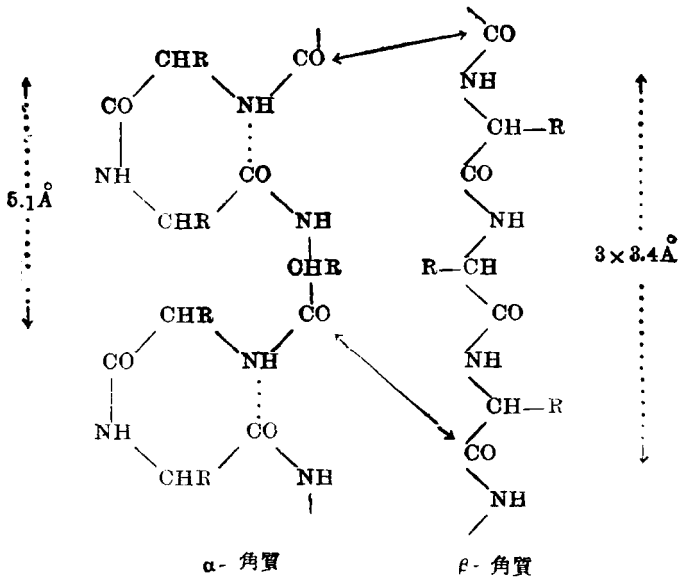
據角質化學構造研究者阿斯特柏黎(Astbury: Trans. Faraday Soc., 1933, Jan.; Soc. Dyers and Colourists, 1933, No. 6)氏用X射線研究角質構造之結果,所述如次:

纖維素乃由直鏈狀分子構成,纖維更由纖維素分子之平行集束而構成。即鏈狀分子已完全成伸長狀態,故將此等纖維伸長之,使_二過虎克定律之完全彈性限度(約 20%)以上,則鏈狀分子向張力之方向滑走,不復恢復原狀而變_三為受斃性伸長。其原有纖維之 X 射線圖與伸長後纖維之 X 射線圖,根本上無大差異。然羊毛之伸長則不然,除去張力後放於水中,則其伸長收縮,恢復原狀,即其伸長可謂彈性伸長也。且伸長羊毛攝取其 X 射線干涉圖,則與原來未加張力者全異其形,即可推想加有張力時則結晶質分子構造起變動也。

a. α 角質b. β 角質

第 19 圖

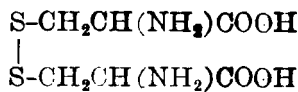
伸長羊毛則視其分子內構造起可逆性變化。阿斯特柏黎氏及其他研究者命羊毛角質之有原來構造者為 α 角質,有伸長構造者為 β 角質,各給以次之構造式。



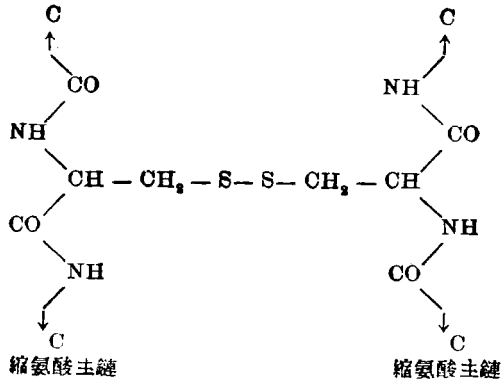
羊毛之縮氨基酸鏈乃由可逆伸縮性之環構成。此正可說明羊毛之可逆性能達 100% 以上，以及羊毛有彈性伸長之原因也。

次在蠶絲，其由縮氨基酸鏈分出之枝鏈為比較上不活性之 $-H$ 及 $-CH_3$ ，故可推想絲質分子鏈並不起側面的化合，至於羊毛則枝鏈皆長，且富活性，故推枝鏈相互間能起化合，決非無理。且角質之中，亦有氨基酸，其枝鏈原來業已結合者。如斯之物，其與纖維軸相平行之縮氨基酸鏈轉成為與纖維軸成直角之方向相結合之用，固屬當然之結果，今試舉數例：

o-二氨基丙酸(cystine)為

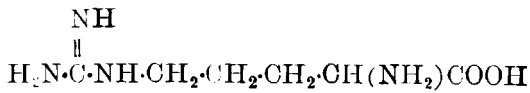


改示之則爲

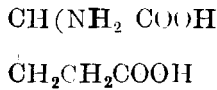


即縮酸之主鏈橫向相結合，但（C）則氨基酸在此處縮合聯成鏈狀。又

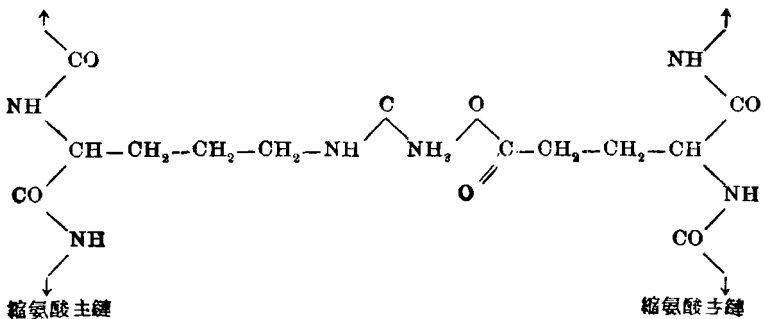
蛋白粘膠質（即鮭卵酸）(arginine)



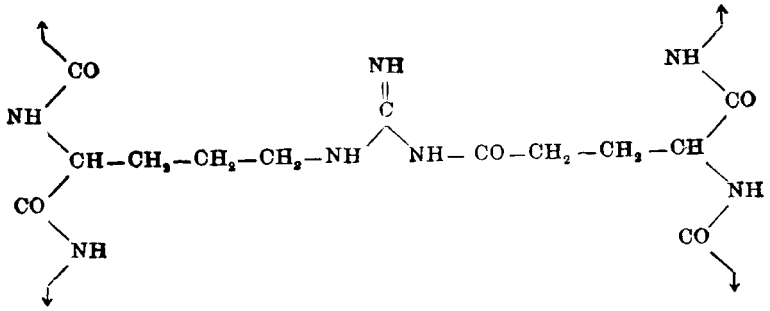
與 α -氨基焦性酒石酸



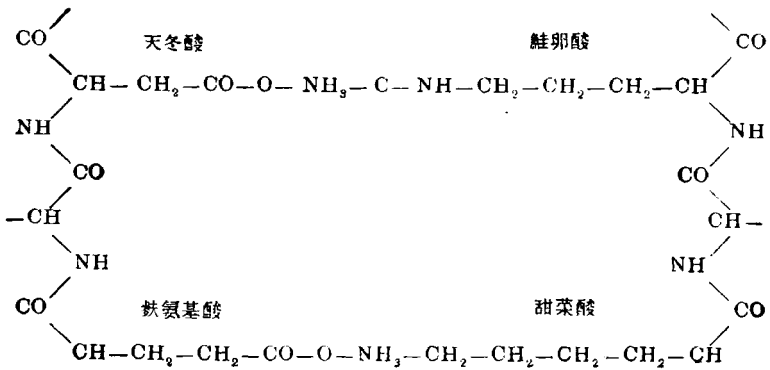
之間作成鹽類，有如次化合之可能：



脫水之則如次：



或如施比克斯曼 (Speaksman: J. Textile Institute, 1933, 166) 氏所示，可推想氨基琥珀酸， α -氨基焦性酒石酸，蛋白粘膠質， α -二氨基己酸（即甜菜酸）(lysine)間有如次之連結：



可知羊毛纖維所以有特殊之性質者，當原因於此種橋梁式結合之存在也。

要之，羊毛實質主成分之質之構造，較纖維素及絲質更為複雜，有

特殊之性質。角質乃由一面開口之陸圓結合而成，當伸長羊毛時，則環狀體開放而成直線狀，故有大伸度，去其張力，則此直線體回復原來之環狀體，故其伸長富於彈性，且角質分子能以側鏈結合，故羊毛之機械性質，更為強固。由此觀之，施比克斯曼 (Speaksman, J. Textile Institute, 1933; J. Soc. Dyers. Colourist, 1533) 氏由角質之分子構造，說明羊毛之彈性捲縮性等，已見相當之成功矣。

第三篇 人造纖維

人造纖維(artificial fiber)者,人工造成之纖維也,依其化學成分,大別可分蛋白質人造纖維、纖維素人造纖維、及縮合或聚合化合物人造纖維三種。又依其形狀及用途別之,可分人造絲、人造棉、人造羊毛三種,人造絲別名練絨或光絲(rayon=光)。

蛋白質人造纖維嘗以動物膠、酪質等爲原料,從事研究試製,然其結果,強度耐水性等尙有缺點,未至實用。縮合或聚合化合物人造纖維,曾欲應用乙炔基(vinyl)樹脂等以製造之,然其研究尙未就緒。今日實際上所製造且將來猶可暫時繼續使用者,惟纖維素人造纖維而已。

人造絲、人造棉、人造羊毛三者中,惟人造絲已成鞏固之大工業,其他人造棉人造羊毛均爲晚近成立之工業,尙無一定之製法,有待於將來之研究甚多。

纖維素人造絲之製造,有硝化法、銅鉍法、黏膠法及醋酸法四種,硝化法已屬過去之方法,醋酸法又未脫試驗時期,其將來之發展如何,有待今後之研究者多,故今日人造絲之製造,專用銅鉍法及黏膠法,就中尤以用黏膠法爲最多。人造棉及人造羊毛之製造,今日皆用黏膠法,其製造之化學方法,與黏膠人造絲大致相同,惟機械處理稍異耳。

第一章 人造纖維製造理論

第一節 人造纖維製造之主旨

人造纖維製造之主旨，在以適當溶劑處理天然產出之植物纖維，使纖維素溶解於溶劑中，製成紡絲液，將紡絲液從細孔壓出於凝固液中，使其凝成纖維狀，或壓出於熱氣中蒸發其溶劑，使其乾燥而成纖維狀物也。

天然纖維與人造纖維俱為纖維素之膠凝體，紡絲液乃纖維素成膠質粒子分散於溶液中之膠質分散系，即膠溶體(sol)是也。故製造人造纖維，即利用纖維素之膠質變化，使其起分散及凝膠兩反應；換言之，即舒解天然纖維，使其構成單位之纖維素粒子各自分離，次集此等粒子，以製成吾人所希望之新人造纖維也。

然纖維素係不溶性化合物，在其原有之狀態不能溶解於普通溶劑。雖纖維素可溶解於濃厚之無機酸，然此時纖維素並起水解作用矣。故欲纖維素溶解，須用特別之溶劑，或先變纖維素為可溶性物質而後可。特別之溶劑則用氧化銅銨水溶液。變纖維素為可溶性之法即變纖維素為黃酸(xanthogenic acid)酯、硝酸酯、醋酸酯等酯，或苄基(benzyl)纖維素、乙基纖維素之醚是也，但氧化銅銨亦非單一之溶劑。

人造纖維之製造，既在於利用纖維素之膠質變化，然欲使此膠質變化之圓滑容易，則須施化學處理，此化學處理倘不完全，則纖維素之分

散不安全，過度則纖維素起分解，而膠質性被傷害，致再生纖維之強度減失，故化學處理，不可不在嚴密限制之下行之也。

使分散纖維素膠結變為絲狀體之反應稱為凝膠反應。凝膠反應在分散媒為低沸點之有機溶劑時，多用乾燥法使分散媒蒸發而行之。倘分散媒為水時，則因水之蒸發困難，常用凝固劑使纖維素凝固。

凝膠反應純為膠質變化，製造人造絲時，此凝膠反應在紡絲機之支配下行之，故紡絲機為製造人造絲之中心設備。化學工業需要機械固不待言，而在人造纖維工業，紡絲機尤為必要，蓋缺此即不能成絲狀體也。回顧人造絲發達之原因，實以紡絲機之進步，能與化學並駕齊驅有以致之也。

綜結以上述之，即製人造纖維，在於利用纖維素之膠質變化。欲使膠質變化之容易完全而且均勻，則須施以化學處理，欲得絲狀體則須利用機械也。

第二節 人造絲之一般製造法

人造絲製法，乃將天然植物纖維分散於液體中，製成膠質溶液，從細孔壓出於凝固液中，使凝成絲狀體，用絲捲捲取之，或用離心力箱收納之，然後再加精製。變纖維素為膠溶體之方法有種種，故人造絲之名稱各異，現在使用之方法，有次之四種：

1. 硝化法 用硝酸硫酸及水所成之混酸，使纖維素硝化，變為硝酸纖維素，次將硝酸纖維素溶解於乙醇，成紡絲液，從細孔壓出於熱空氣或水中，使成絲狀體，捲於絲捲上，然後用硫化鈉液脫硝，使纖維再行生

成。

2. 醋酸纖維素法 用醋酸酐、冰醋酸及硫酸所成之混酸，使纖維素醋酸化，變為醋酸纖維素，次將其溶解於丙酮成紡絲液，從細孔中壓出於熱空氣中或水中，使成絲狀體，捲於絲捲上。此絲由醋酸纖維素構成。

3. 銅鉍法 溶解纖維素於氧化銅鉍液，成紡絲液，從細孔壓出於硫酸或鹼液中，使凝成絲狀體，捲於絲捲上或納於離心力箱中，再行處理。

4. 黏膠法 用苛性鈉液處理纖維素，使變為鹼纖維素後，以二硫化碳作用之，使變為黃酸纖維素，次將黃酸纖維素溶解於水，使變為黏膠液 (viscose)，即成紡絲液，從細孔壓出於酸或鹽之凝固液中，使成絲狀體，然後脫硫漂白之。

第三節 紡絲液之製造及其性質

紡絲液者，分散纖維素或其衍生物於液體中而成之膠質溶液也。製造紡絲液可分：(1) 變纖維素為可溶性；(2) 選擇適當溶劑，以為溶解由 (1) 造成之可溶性物質之用；(3) 溶解諸工程。

如前述纖維素在原有之狀態，本為不溶性。纖維素雖可溶解於濃硫酸、濃鹽酸等濃厚之無機酸；然此溶解同時有纖維素起水解作用，能使纖維素之膠質性非常受害而低下，故此種溶液不能用為紡絲液。纖維素在高溫或加壓之下，能溶解於氯化鋅以及其他多種鹽類之濃厚溶液中，但此時鹽類受水解作用生成酸，纖維則由此酸而起水解，故其溶液亦不宜為紡絲液。纖維素溶液之可供實用者，惟纖維素之氧化銅鉍溶液而已；但纖維素在此種溶液中，亦有起化學變化之機會。

製造纖維素膠質溶液之最容易而且安全之方法，為變纖維素為酯或醚而溶解之。變纖維素為酯或醚時，極性高者之 OH 基，變為黃酸酯基 OCSSNa ，醋酸酯基 OCH_3CO ，硝酸酯基 ONO_2 ，苯醚基 $\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 等極性低者之基，故能溶解於極性低者之溶劑。但黃酸酯含有鹼，常溶解於稀薄之鹼或水而分散。在此等情況之下，分散於分散系中者，並非纖維素本身，乃纖維素之衍生物，然就膠質粒子而言，可視為同一之物也。

製造酯或醚，則用鹼或酸。製造黃酸纖維素鈉，則纖維素先用苛性鈉溶液處理。製造醋酸纖維素，則用醋酸酐、冰醋酸、硫酸。製造硝酸纖維素，則用硝酸硫酸及水之混合酸。鹼與酸有使纖維素分解之力，故處理法務須穩妥緩和，否則纖維素之鏈狀分子容易斷離而變短。然在酯化或醚化之條件下，恐難免纖維素之分解，故鏈狀分子當減短也。

纖維素一經酯化或醚化後，則鏈狀分子必有幾分斷離，即纖維素之膠質低下。其結果再生纖維之強度降低而變為脆弱。纖維素酯或醚之溶液為模範之膠溶體，纖維素黃酸鈉水溶液即黏性液，為親水膠溶體，而硝酸纖維素之醚醇溶液及醋酸纖維素之丙酮溶液，為親有機溶劑膠溶體，皆為親液膠溶體 (lyophilic sol) 也。

紡絲液乃以纖維素或其衍生物為分散相，而以水或有機液體為分散媒所成之親液膠溶體，可從其無滲透壓，縱有之亦甚小，不可透析，黏度甚大，粒子脫水則凝固等事項證明之。

分散於紡絲液中之纖維素或其衍生物，其粒子之真相如何，不能予以明確之解釋。纖維素或其衍生物在紡絲液中成纖維素之鏈狀分子之

狀態而散在，抑成分子集成微晶體之狀態而散在？尚屬疑問。如成微晶體之狀態而散在，則微晶體中之分子，當取定位而排列，其果然歟？其微晶體是否由分子之雜亂集合體而成？微晶體之大小抑亦無定耶？皆屬疑問。

分散粒子所起之疑問，大略如上，茲暫作如次之推想：分散粒子由分子與微晶體兩者而成，分子雖為鏈狀體，因在酯化醚化時，有幾分斷離，故較原纖維素之鏈狀體為短，微晶體亦較小，且分子及微晶體之大小全體不一致，原纖維素分子之長度平均為 500 \AA ，闊為 5 \AA ；微晶體之長度平均亦為 500 \AA ，而闊為 50 \AA ；酯化或醚化後之分子及微晶體當較此值為小，然微晶體中之分子大抵皆取定位而互相平行也。

分散粒子吸抱多量之分散媒為其特徵，然分散媒以如何狀態與粒子結合，則未明瞭。兩者或由彼此之極性基結合，亦未可知。分散媒成多分子層與粒子結合，則粒子當有流動性。此種液體之吸抱，使原來已長之分子及微晶體更為增長，故分子當非常膨大也。纖維素溶液之所以為膠質性者，正以分散粒子吸抱液體，且為細長狀也。

多數膠質分散粒子成雙電層而帶電荷，使纖維素懸垂於純水中時，纖維素則如帶負電而行動，但其帶電極為微弱。在纖維素黃酸鈉溶液中，分散系既為鹼性，且含種種硫之化合物，故分散粒子之帶電，為複雜因子所影響，難以測定。硝酸纖維素及醋酸纖維素中之分散粒子，因分散媒為有機溶劑，難以究其帶電狀況，故未有定說。然縱使兩者皆為帶電，其量當亦甚微弱。在纖維素及其衍生物之膠溶液中分散粒子之電荷，可無特別考慮之必要，蓋其系之膠質性，專由分散粒子之抱液性而

決定也。

凡爲紡絲液，其分散度宜大，纖維素或其衍生物宜成分子狀或微晶體狀而分散。有破壞分子及成塊之微晶體存在者，能使再生纖維變脆弱，或不均齊。

紡絲液之濃度失於過小，則凝膠時分散粒子之凝結力弱，再生纖維難得強韌緻密；然失之過大，則黏度甚大，生受範性，使紡絲困難。因有此等關係，故在溼式紡絲，即凝固紡絲時，常用約 7~10% 溶液，但在乾式紡絲，則用高濃度溶液也。

其他條件一定時，紡絲液之黏度隨分散相之性質而異。纖維素鏈狀分子愈短，又其抱液度愈低，則黏度愈小，黏度小，則紡絲雖容易，然其反面即表示纖維素膠質性之低下，故從絲質之點言之，非所宜也。

第四節 紡絲之機械作用

紡絲法有將紡絲液壓出於熱空氣中，蒸發溶劑使成絲狀體之乾式紡絲法，與將紡絲液壓出於凝固液中使其凝結而構成絲狀體之溼式紡絲法二種。

乾式紡絲法，溶劑蒸發，則濃度同時增大，於是分散纖維素酯之粒子互相接近而膠結，遂成固態絲狀體。其工程較爲簡單；惟須徐徐蒸發其溶劑，且凝固之際，加張力於絲狀體，使分子或微晶體得取定位排列爲要。即當粒子接近、膠結之際，須給以運動之自由，且由外部加以助力，使其得依結晶性而取定位也。

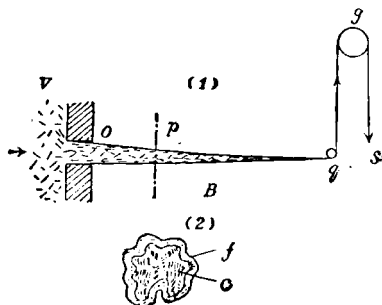
溼式紡絲法，其起固化之原因及工程頗複雜，且其真相亦多未明。

膠溶體之凝固反應，隨分散粒子之性狀而異，如金、白金、硫化砷之膠溶體，其粒子之安定度，起因於帶電者，加以帶有反對符號之電荷之電解質，則帶電被中和，而粒子凝固。如蛋白質膠溶體，同時帶電與抱水者，中和其帶電，且使粒子脫水則凝結，加電解質，則兼呈此兩作用。然纖維素酯膠溶體之帶電極微，至如醋酸纖維素之丙酮溶液等，其粒子帶電，更可不必顧慮，故其紡絲液之脫液，當為凝固之主要因子也。但在黏性液時，則黃酸纖維素因酸而分解，再生纖維素，為凝固之一原因，或至少助其凝固也。

紡絲液之凝固，稱為紡絲，紡絲須使分散粒子脫液；脫液之法乃利用酸、鹽類、酒精等之水合力。水合力有離子水合力與分子水合力之分。

試取黏性液之紡絲為例，依普累斯頓 (Preston) 氏所言考察紡絲現象如次：

圖中 O 為壓出孔，黏膠液 V 由此壓出於凝固液 B 中，經滾筒 g, g 而達於 S 。凝固液用硫酸 (8~12%)、硫酸鈉 (12~24%)、硫酸鋅 (1~3%)、葡萄糖 (10%) 之水溶液。黏膠液中

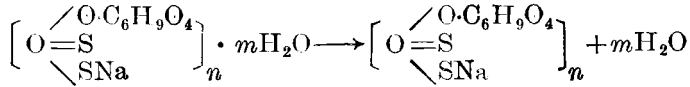


第 20 圖 紡絲機構

有棒狀纖維素衍生物之分子或微晶體，成雜亂狀態浮遊散布。黏膠液通過壓出孔時，則液與孔壁間生摩擦，使分子及微晶體之長軸，向液流之方向平行排列，然液柱內部之分子及微晶體無摩擦之影響，仍取雜亂之狀態而排列。液柱表面之分子及微晶體之由摩擦得取定位，實為增高

絲強度之一原因。次黏膠液入凝固液中時，分散粒子中之水由液中電解質之水合作用，被其奪去，於是親水粒子變為疏水粒子，不安定而凝固。

今假定其變化可表之如次：



由多數之 $\left[\begin{array}{c} \diagup \text{O} \cdot \text{CH}_9\text{O}_4 \\ \text{C} = \text{S} \\ \diagdown \text{SNa} \end{array} \right]_n$ 凝結而成連續組織，而水則成不連續

相含抱於其中。此變化起於紡絲液之表面，故當其流出紡絲嘴之孔，則液柱之表面即生凝結粒子之皮膜，觀圖中之橫截面，知表面 f 上，有皮膜，皮膜及近其內側之纖維素分子或微晶體成平行排列，內部之微晶體 C 之排列，則雜亂無章。然微晶體內之分子，則本取定位平行排列。又液柱通過凝固液時，因生摩擦，亦可助分子或微晶體採取定位。

外皮之性質，尤其是硬度，與絲狀體之性質有關係，與絲狀體之橫截面形狀更有關係。凝固液滲入液柱之內部，內部凝固，則液柱固化成絲狀體，此時容積收縮，故橫截面縮小，如外皮柔軟，則外皮亦收縮，故橫截面成爲圓形或近於圓形。然如外皮堅硬，則不能收縮，故生曲折而橫截面之周圍起凹凸。此現象在醋酸纖維素紡絲時亦見之。

黏膠液之紡絲，在以上處理之外，又用酸分解黃酸纖維素，使纖維素再生，且因副反應發生硫化氫等氣體，蓄積於絲狀體之內部，故紡絲液之凝固變化，較爲複雜。所生氣體，至後逸出絲外時，絲狀體起收縮，故與絲之橫截面形頗有關係。

絲之凝固速度，支配於紡絲液之安定度及凝固液之凝固力。在黏膠液時，宜先使黏膠液成熟，變為不安定狀態，次用含有強凝固作用之二價金屬多量之凝固液，則凝固可以迅速。

普通之紡絲，不加張力，即由唧筒之作用，從紡絲孔壓出之紡絲液，一成絲狀體，即捲取於捲絲上，或納入離心箱中，其間不另加張力以伸之。然紡絲之際，有特加張力於絲狀體而伸之者，此法稱為張力紡絲法。用此法可使絲狀體中之纖維素分子或微晶體之排列平行而取定位，故絲之強度增大。

第五節 紡絲設備之要點

人造絲之紡絲方法，大別可分如次：

1. 依凝固方法分類

a. 溼式

b. 乾式

2. 依捲絲方法分類

a. 絲捲式

b. 離心箱式

3. 依絲狀膠凝體之處理法分類

a. 無張力式

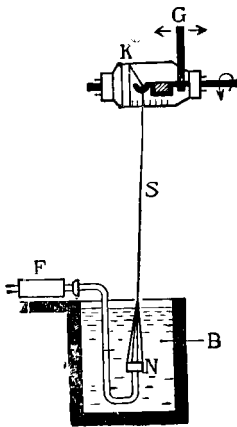
b. 張力式

(1)，(2)及(3)可以任意配合，例如溼式絲捲式無張力式結合為一，乾式張力式絲捲式，或溼式離心箱式張力式結合為一，均無不可。次圖

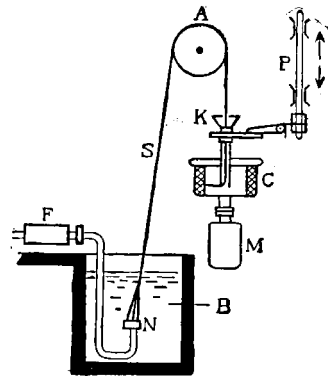
所示者，為現在實際上所使用之代表紡絲機之要點。

(1) 溼式絲捲式紡絲法 此法為最早所用之一般方法，如第 21 圖所示，由清濾管 *F* 送來之紡絲液，從紡絲嘴 *N* 之細孔，壓出於凝固液 *B* 中，凝成絲狀體 *S*，捲取於絲捲 *K* 上。*G* 為左右往復運動器，用以導絲均齊捲於絲捲之上。

(2) 溼式離心箱式紡絲法 本式如第 22 圖所示，從紡絲嘴 *N* 壓出於凝固液 *B* 中，所成之絲 *S*，經滑車 *A* 而入漏斗 *K*，納於離心箱 *C* 中。*M* 為電動機，*P* 為使漏斗上下往復之裝置，供導絲均齊分布之用。

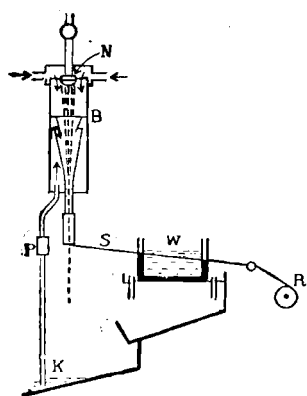


第 21 圖 絲捲式紡絲機

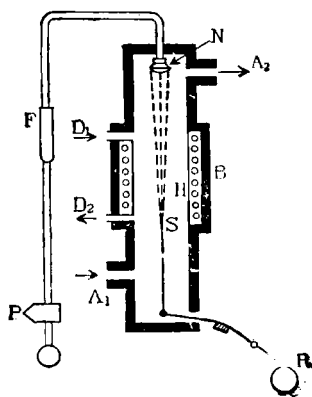


第 22 圖 離心力紡絲機

(3) 張力紡絲法 本法如第 23 圖所示，從紡絲嘴 *N* 壓出紡絲液，同時流下凝固液，當兩者通過 *B* 圓筒內之漏斗時，流下速度增大，絲狀體因而伸長，所得絲狀體 *S* 經固定液 *W* 而捲取於絲捲 *R*。



第 23 圖 張力式紡絲機



第 24 圖 乾式紡絲機

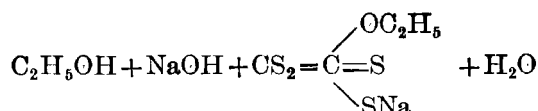
(4) 乾式紡絲法 本法如第 24 圖所示，紡絲液通過唧筒 P ，清濾管 F ，從紡絲嘴 N 流入空氣中，成絲狀體 S 捲取於絲捲 R 上。 B 室中之空氣由 A_1 送入，由 A_2 流出，蒸汽由 D_1 送入，由 D_2 流出，溶劑蒸汽與空氣共由 A_2 流出。

黏膠法之紡絲，用以上諸法中之溼式，且專用離心箱式。銅鈹法則用張方法，醋酸纖維素絲則用乾式。

人造紡績用短纖維，如人造棉人造羊毛之紡絲，其主旨與人造絲完全相同，不過其加工特異耳。由凝固液中出來之連續長絲，於適當之時期，將其切為短纖維，亦有使紡絲液隨凝固液之旋流，成為螺旋形流出，且切成適當之長度；方法雖異，而主旨則一也。

第二章 黏膠人造絲

苛性鈉二硫化碳與乙醇作用，



則生成乙基黃酸鈉 (sodium ethyl xanthate)。然克羅斯皮凡及皮鐸爾 (Cross, Pevan and Beadle) 諸氏於 1892 年發見多元醇，如纖維素，亦與乙醇相同，可以生成纖維素黃酸鈉，或黃酸纖維素鈉，其溶解於水所成之溶液，呈黏稠性，遂名之為黏膠液 (viscose)。以此液為原料，使纖維素再生，可以造成皮膜、纖維絲等。此等研究皆由氏等發表於世。

克羅斯皮凡氏之發明，賴施探 (Stearn) 氏凝固液之研究，遂至應用於人造絲之製造上，更由托範 (Topham) 氏紡絲機之發明，人造絲之工業製造，遂告成功。

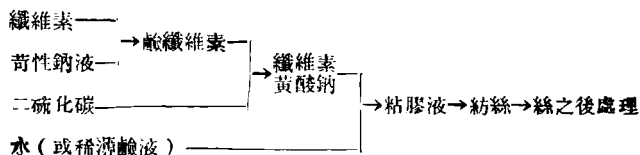
黏膠人造絲 (簡稱膠絲或黏膠絲) 之製造，最初歐洲大陸除英國以外，無人過問，然在英國自克羅斯皮凡氏以降，多數學者與技術家皆努力研究。其間得豪商沙繆爾氏之援助，設立考都爾德 (Courtauld) 公司，即今日世界上最大之人造絲廠也。黏膠法之工業基礎於焉鞏固。

其後各國競設工廠，以製造黏膠人造絲。1920 年以來，生產量逐年增加，今日遂佔人造絲全生產量之 90% 矣。

黏膠法之製造化學，未明之點尚多，故其進步較為緩慢。然由今日視之，其製造費之低廉，絲質之優美，實足以壓倒他法無愧。雖不能斷言

今後決無他法可以凌駕其上，然現時當以此法為最優良也。

黏膠人造絲之製法，現今大體已定，其工程如次：



第一節 原料

黏膠絲主要之原料為纖維素、苛性鈉、二硫化碳，此外為凝固液之組成分，及絲之後處理用藥品。

1. 纖維素原料 棉、亞麻、木材、稻麥藁等均可用為纖維素原料，然因純度處理上之難易，及價格等關係，一般概用亞硫酸紙漿。有特別之目的或特別之事故時，則用棉短絨。

(1) 亞硫酸紙漿 亞硫酸紙漿者，用酸性亞硫酸鈣液，蒸煮削成之小木片，溶去其木質 (lignin) 所得之纖維也。用為人造絲之原料者，純度宜高，大略須具次之性質。

人造絲用亞硫酸紙漿 (無水物)

a	纖維素	90.0%
β	纖維素	3.5%
γ	纖維素	7.8%
		} 11.3%
灰	分	0.3%
銅	值	1.5%以下
樹	脂	痕跡
木	質	痕跡
17.5%	NaOH 吸收量	600~700%

如此成分之紙漿，其製造法與製紙用漂白紙漿大略相同，特亞硫酸液中之全亞硫酸分稍多耳。例如用全亞硫酸 5% 內外，在 130~135°C. 稍長時間蒸煮之，次充分漂白之可耳。木材以檜木為最良，須選木質之均勻者，尤須注意木片之製法。

人造絲用紙漿，須具上記之分析成分外，尤須注重者為紙漿之性質。無論一張內之各部，或一包內各張，或每包，均須一定不變，尤其是水分、纖維、密度、厚薄等，無論何張何部分，均須一樣，否則人造絲之品質難保一定。

紙漿成分中，人造絲製造上所必要之部分為 α 纖維素。 β 及 γ 纖維素，則於製造鹼纖維素時，一部分溶解而入鹼廢液中，其餘則留存於紙漿，及用二硫化碳製造黏性液後，在紡絲時再行生成。 γ 纖維素係可溶性，故不積留絲中，而 β 纖維素之一部分則留存於絲，損其品質，故須從紙漿中除去 β 及 γ 纖維素，使紙漿中 α 纖維素之含量增大，則可製得優良之人造絲。因此，另有將上記之紙漿，再用 1~3% NaOH 液煮沸，再漂白而精製之者。紙漿中 α 纖維素含量至 95% 以上，則價格昂貴，然人造絲之生成率並不與之成比例以增加，且其品質又不見提高，故普通多不用之。

在理想上，紙漿中 α 纖維素務使不起分裂，而其鏈狀分子保持原有之大或長為佳，故凡有破 纖維素分子之處理，務須一律避免為要。

紙漿普通皆以整片之原狀浸於鹼液中，故須有適當之大為便。又其中之水分，不僅於鹼纖維素製造上有重大關係，且左右絲之生成率，故其量須一定。例如水分須均為 6~8% 而保持不變。

(2) 棉短絨 棉纖維素之純度較木纖維素為高，其鏈狀分子或微晶體原來已大，且分裂度又少，故用棉纖維為原料，當較木纖維為優。然精製棉毛，價格昂貴，實際上不能用之，而由襤褸造成之薄紙葉，又不便於鹼液之浸漬及其他工程，故在今日，棉纖維素中實際上可以用者，惟棉短絨而已。

棉短絨乃生於棉子上之短纖維，用 3~5% NaOH 液蒸煮後漂白之，則化為純粹。其組成為

α 纖維素	98.0 % 以上
β, γ 纖維素	1.7 % 以下
灰 分	0.25% 以下

用由棉短絨之紙漿作成之黏膠絲，與亞硫酸紙漿之黏膠絲相較，則絲之強度大而純白度高。純白度高則絲之染色非常鮮麗。亞硫酸紙漿之人造絲，染藍則帶綠色，染紅則帶橙色。而棉短絨之人造絲則呈純藍純紅之色。

然棉短絨較亞硫酸紙漿價昂，現今一般社會之需要，既以亞硫酸紙漿之人造絲為滿足，故不必強行使用棉短絨矣。惟聞棉短絨產地之美國，混用 20~30% 之棉短絨於亞硫酸木紙漿中作成紙漿而用之云。

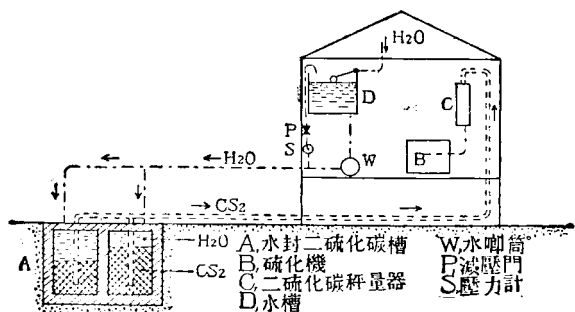
2. 苛性鈉 苛性鈉無論由食鹽之電解製成者，或由碳酸鈉之苛性化製成者，皆可用之，由電解所得之苛性鈉常含有食鹽，而苛性化之苛性鈉則含碳酸鈉。食鹽與碳酸鈉其害孰大，則視人造絲之製造法而不一。一般兩者俱至 1~1.5% 左右為止，可無大礙，但今日以用苛性化之苛性鈉為多，NaCl, Na₂CO₃ 以外之不純物，當然應在痕跡以下。製造

輪纖維素之廢液，亦可用透析法收回之，容後再述。

3. 二硫化碳 二硫化碳係通硫之蒸氣於爐內赤熱之碳層以製之。加熱有二法：一用氣體或固體燃料自爐外加熱，一用電爐在爐內加熱。碳與硫結合所成之二硫化碳氣體，在凝縮器中凝縮後，用再餾法精製之。

二硫化碳為幾近無色屈折率大之揮發性液體，比重 1.3，沸點 46°C ，性有毒而可燃，故處理時須特加注意，例如宜作第 25 圖之貯藏運輸設備，方為安全 (D. L. Pellatt: Viscose Rayon Production, 1931)。

二硫化碳宜貯於與工廠隔離之地下槽中，上蓋以水，用水壓送於硫化機。水則由第 25 圖中高處之水塔補給之，流送二硫化



第 25 圖

碳之鐵管，須連通於地下以防帶電之危險。二硫化碳之品位以蒸發後不留固形殘渣者為佳。

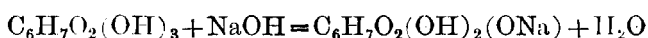
4. 硫酸 使用於凝固液之硫酸，須純粹而不含鐵砷等。在歐洲則用接觸法硫酸。此外凝固液用藥品，尚有硫酸鈉、硫酸鋅、硫酸鎂、葡萄糖，又須備亞硫酸鈉、漂白粉等。

5. 水 製造黏膠絲所用之水，以在工廠各處所得之凝縮水為最良，

然普通純粹之軟水皆可用。自凝固絲之洗滌始，凡一切洗滌，均須使用軟水，但不可含鐵分及膠狀矽酸等；普通多將水濾過經軟化後而用之。

第二節 鹼纖維素

1. 鹼纖維素之生成及其組成 浸纖維素纖維於濃厚之苛性鈉水溶液中，則纖維膨脹，長度縮短而直徑增大。纖維素則與苛性鈉結合。關於此結合之型式，有主張生成吸着化合物者，然普通可推想其生成醇鑷(alcoholate)也，如次式所示：



此時纖維素 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 中有三 OH 存在，故在理論上應生一、二、三之三種醇鑷，然實際上即上記式中之醇鑷一取代物亦難生成。據多數研究者之研究結果，苛性鈉溶液之濃度不同，則所結合之鹼量大異，大抵有次之關係：

NaOH 溶液濃度%	纖維素: 苛性鈉	醇 鑷
15 ~ 19	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} : \text{NaOH}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_9(\text{ONa})$
30 ~ 35	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} : 2\text{NaOH}$	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4(\text{ONa})$

鹼纖維素極不安全，易由水之作用而起水解，且與較製造鹼纖維素用之苛性鈉液濃度更低之液相觸，亦起水解，與醇相接亦然。故鹼纖維素不能以純粹無水狀態製出之。鹼纖維素與鹼結成醇鑷之狀態外，又在分子或微晶體之空隙間吸着鹼，故不能從分析上正確決定其組成。從來多數學者所發表之結果，多少皆有誤差。然說明黏膠液反應，則不得不承認醇鑷之生成也。

欲舉行鹼纖維素之實驗，則先製一定濃度（例如 17.5%）之 NaOH 溶液，取其 50 c.c.，以纖維素 5 克浸於其中，在常溫經過數小時後，滴定溶液濃度之減少量，或取鹼纖維素用無水酒精洗之，除去過剩之鹼液，滴定鹼纖維素，以求結合苛性鈉之量。

鹼纖維素之纖維素分子或微晶體雖膨大，分子或微晶體之間隔雖增加，又構成分子之貳分解纖維醣單位雖起變位，但分子或微晶體並未分裂。然放置於空氣存在之處，縱其量任何微少，纖維素亦起氧化，分子或微晶體分裂而黏膠液之黏度因之低下。黏度低下，則絲之強度亦因之減弱。此反應常在鹼纖維素之成熟工程中發生。

2. 鹼纖維素之製造 鹼纖維素之製造工程分：（1）製造苛性鈉溶液；（2）浸紙漿於鹼液；（3）壓榨鹼纖維素而粉碎之；（4）使鹼纖維素成熟；（5）收回鹼廢液等。

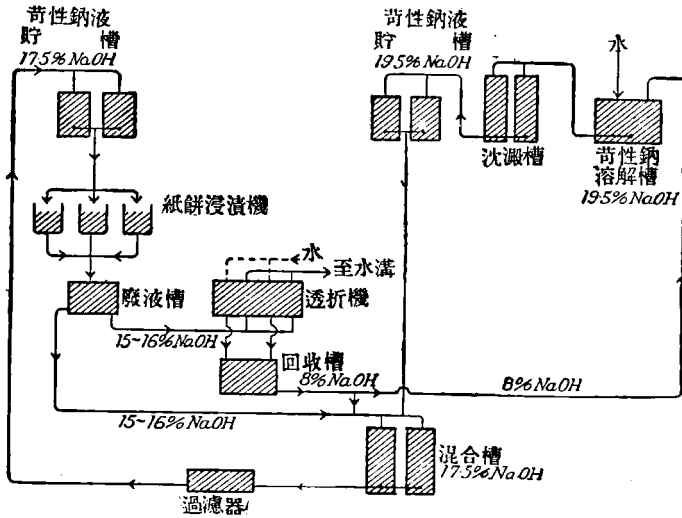
（1）製造苛性鈉溶液 苛性鈉溶液則使用 17.5% NaOH 水溶液。用此濃度之苛性鈉溶液，可使紙漿成最大之膨脹，且所得之鹼纖維素，係以 $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ 之比例與鹼結合。即含 17.5% NaOH，在技術上經濟上皆為最適當之濃度也。

苛性鈉置於鐵製之溶解桶中，加水溶解之。溶解桶為圓筒形，由通熱水之夾套，與強固之攪拌器而成。桶之大小試示一例，如內容約 3200 升 (liter) 可溶苛性鈉約 4 噸。

浸漬用苛性鈉溶液常先製成較 17.5% 為濃厚之溶液，至送入浸漬機時，混以曾經用過一次之稀淡浸漬廢液，即 15~16% NaOH 溶液，使成為 17.5%。即溶解桶中溶液之濃度，以 19.5% 或在此以上為佳。

次用離心抽機將苛性鈉溶液送至沈降桶，放置一星期左右，澱清矽酸鈉、鐵分、食鹽、碳酸鈉等不純物後，送入混合桶，與由紙漿浸漬機送來之稀淡苛性鈉液混合，成爲 17.5% 之濃度，用清濾機濾過，送於貯藏桶，再送於紙漿浸漬機。

由紙漿浸漬機壓出之苛性鈉液，有 15~16% 之濃度。其中半纖維素 (hemicellulose) 之含量在 0.8% 以下時，則將其送至混合桶，與濃苛性鈉溶液混合，如半纖維素之含量達 0.8% 以上時，則送於透析機透析之。收回之苛性鈉溶液，其濃度約爲 80%，可供混和或溶解苛性鈉用。

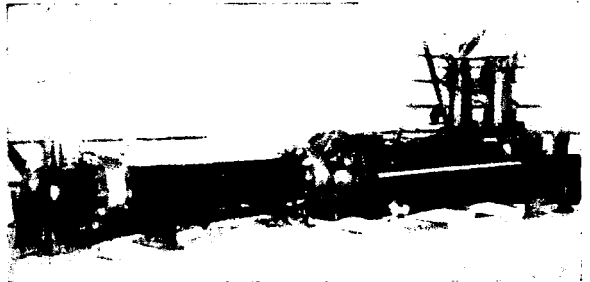


第 26 圖 鹼液之運轉系統

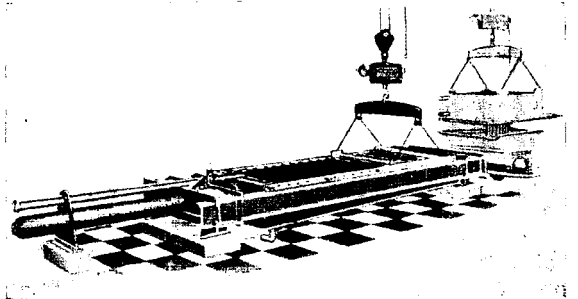
苛性鈉溶液之製造運輸及收回，以種種方法施行之，茲示其一例如第 26 圖。

(2) 浸漬紙漿於苛性鈉液 鹼纖維素之製法甚多，今日最通行者，為將紙漿垂直插入橫式水壓機之槽中，送入 17.5% NaOH 液，在一定溫度浸漬一定時間，使苛性鈉液充分被其吸收後，開動水壓機壓去其過剩之苛性鈉液，可得組成爲所需要之鹼纖維素。

第 27, 第 28 圖示水壓式浸鹼壓榨機，中央之長方形槽內，有可以前後推動之多數有孔鐵板，其間各插入紙漿數張。鹼液由底部送入，及紙漿吸收鹼液膨脹至最大膨度時，推動水壓



第 27 圖 浸鹼壓榨機



第 28 圖 浸鹼壓榨機

活塞，壓榨紙漿而除去餘液，即得鹼紙漿。紙漿在浸鹼前須先乾燥，然如在高溫幾近完全乾燥之，則紙漿吸鹼之速度小，且不均勻，故通常在 50°C. 及 24 小時蒸發水分至 6~8% 而止。蓋乾燥之目的，不在完全乾燥，而在均勻紙漿之水分也。浸液之溫度愈低，則紙漿之吸鹼量愈大，且纖維素起氧化之傾向亦愈少。通例以 17.5°C. 爲標準，約浸 2 小時。紙漿吸收鹼液則膨大 5~6 倍，此際亦有含着氣泡者，務須加以注意，

使不生氣泡爲要。浸漬常伴有微熱之發生。

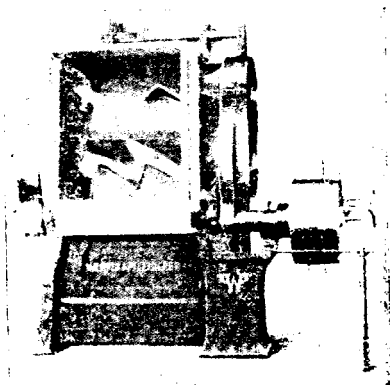
經壓榨除去過剩之苛性鈉溶液後之鹼纖維素，尚含有多量之苛性鈉溶液，平均由紙漿 100 仟克與苛性鈉溶液 200~210 仟克而成，故鹼纖維素有如次之組成：

纖維素	27.8%
NaOH	14.8%
Na_2CO_3	0.7%以下

留存於鹼纖維素中之苛性鈉溶液，當以如何爲適量，尙未見理論之研究。然由實際經驗而言，剩有上記數值之苛性鈉溶液時，可得最良之黏膠液。鹼纖維素雖極不安定，然其纖維及微晶體之表面包被苛性鈉之薄層，故應變爲穩定。是以就防止鹼纖維素之分解一點而言，亦以殘留苛性鈉溶液爲必要，即此過剩之苛性鈉溶液在黏膠液製造上更可使黏膠液穩定也。

(3) 碎斷鹼纖維素 鹼纖維素須碎之成粉狀。碎斷則用捏和式細斷機。機有多種樣式，第 29，30 圖示普通樣式之一種。

在 29 圖容器係鐵製，有夾套，內部有螺旋形之鑄鋼製轉動翼，容器底部及翼之邊上作齒刀



第 29 圖 鹼纖維素粉碎機

形，由兩者之接觸以碎斷鹼纖維素。工作中通冷水於夾套及翼之中空處，保持內容物之溫度於 28°C . 以下。容器之容量以容紙漿 100 仟克

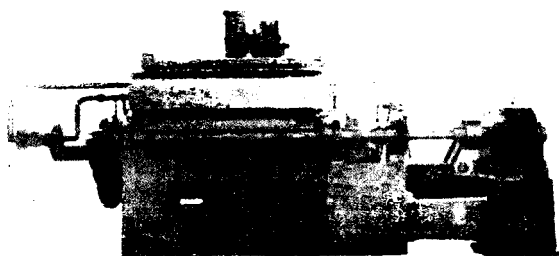
爲標準，約有 1500 升。工作時閉容器之蓋，2~3 小時後可以完成。

細斷之鹼纖維素雖非常膨大，然仍保持纖維之原

形，以手捻之呈乾燥之觸感，一如握麵包之屑然。良好之鹼纖維素，每 1 升約有 340 克之重量。

(4) 鹼纖維素之成熟 將細碎之鹼纖維素納於密閉器中而放置之，使其成熟。成熟之目的爲使鹼纖維素組成均勻，同時使黏膠液之黏度降至適當之點。至關於成熟中所起之反應，尙無正確之說明。然成熟反應進行，則分數段：(1) 過剩存在之鹼液當均勻瀰散滲透於纖維素分子及微晶體內；(2) 纖維素微晶體當起物理的分裂而變小；(3) 由纖維素之氧化，分子分解，而其鏈狀體當斷離而變短。此等反應之最顯明者，爲纖維素分子之氧化分解，蓋因苛性鈉之存在，空氣中之氧營氧化作用也。黏膠液之黏度由鹼纖維素之成熟而低下之主原因，即在於纖維素之氧化分解也。

使鹼纖維素成熟之目的，如在於使纖維由氧化而降低其黏度，則成熟寧可謂之有害之處理。纖維素起氧化分解，則由黏性液所再生之纖維素之膠質性低下，而其絲狀體則變爲脆弱，成熟過其度時，竟至不能形成絲狀體。成熟中即使鹼液能起瀰散滲透作用，纖維素微晶體能起物理



第 30 圖 鹼纖維素粉碎機

的分裂，但此等反應不甚顯著，不足以償纖維素之由氧化分解所起之損失，故為使降低黏膠液之黏度而進行成熟，果否得當，尙屬問題。假如紡絲法改良，即高黏度之黏膠液亦可紡絲，則成熟工程自無必要矣。

又有以防止纖維素之氧化分解為目的，在氮或氫氣體中進行成熟之方法者，此法并不降低黏膠液之黏度，故不能達到從來成熟之目的。

實際上成熟之方法，置碎斷之鹼纖維素於密閉器中，於 21°C . 內外之一定溫度，放置 48~72 小時即可。成熟為發熱反應，溫度上昇則局部急劇起氧化分解，故密閉器須小，內容約為 115 升，且須作長方形，上闊而下狹小。細斷機一部所出之紙漿即 100 仟克，可分裝於十個密閉器中行之。

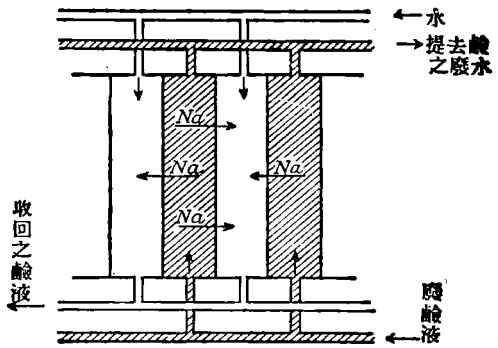
(5) 收回鹼廢液 在紙漿浸漬機壓出之過剩鹼廢液，其中約含 15~16% NaOH 及微量之 Na_2CO_3 ，此外尙有紙漿中溶出之半纖維素即 β 及 γ 纖維素，呈褐色。半纖維素之含量如在 0.8% 以下，則廢液可與新鮮之苛性鈉液混合再用，如半纖維素之含量大時，則廢液之黏度大，有害苛性鈉溶液之滲入紙漿，故原狀之廢液不可用，須除去廢液中之半纖維素或將廢液中之苛性鈉抽出而收回之。

廢液之處理法有下述數種：(1) 添加硫酸銅而分離半纖維素法；(2) 由電解或氧化劑使半纖維素氧化分解而除去法；(3) 蒸發廢液而焙燒之，將所得之碳酸鈉苛性化，以收回苛性鈉法等。現在則專用透析法。

透析法者，用如硫酸紙等可以通過鹼溶液，而不使半纖維素通過之半透膜，隔開容器，一方流送鹼廢液而他方流送純水或濃度較低之鹼

液，使廢液中之鹼移於水中之法也。

第 31 圖示平列式透析機之構造，係由數十個之鐵框構成。框之中央嵌硫酸紙或其他半透膜。每隔一室交互送入水或鹼廢液，如是鹼



第 31 圖 鹼液之透析

廢液中之 NaOH ，殆可以完全移於水中。有攝利尼 (Corini)、海俾喜 (Heibig) 等式。細部構造雖異，而大體則同。

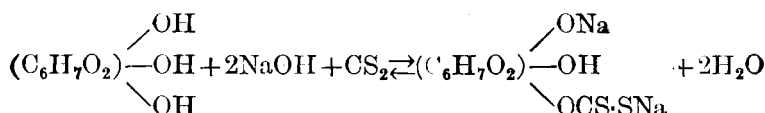
第三節 黏膠液

將鹼纖維素與二硫化碳作用，則生成纖維素黃酸鈉，溶之於水，則為黏膠液。黏膠液成熟，即成紡絲液。

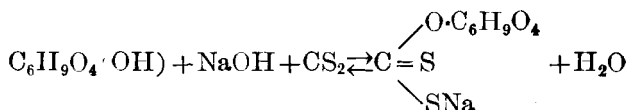
1. 纖維素黃酸鈉及黏膠液之生成組成與性質 納鹼纖維素於燒瓶或其他容器內，加以對纖維素 100 量約 35 量之二硫化碳，在常溫放置之，時常動搖，至全體呈黃色或褐色，即為纖維膠化及分裂之證。數小時至十數小時後，取出內容物之一部，放於水中，則纖維分散成透明溶液。此最初之生成物為纖維素黃酸鈉，溶於水之溶液，乃黏膠液也。黏膠液加無水酒精或甲醇而攪拌之，則纖維素黃酸鈉凝固，成白色沈澱物而析出，用醚洗滌後乾燥之，則得粉狀物。

關於纖維素黃酸鈉之組成，學說頗多，克羅斯、皮凡、皮鐸爾 (Cross,

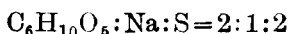
Bevan, and Beadle, Ber., 1893, 26, 1090, 2524) 諸氏以次式表之:



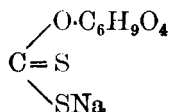
但現今概以次式表示黃酸化反應:



然由纖維素黃酸鈉之分析結果,其各成分之結合比多數如次所示:



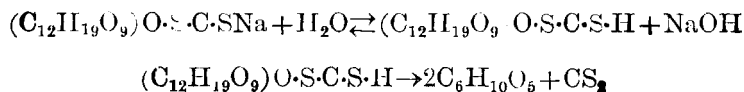
故其組成當以



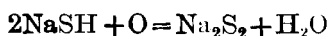
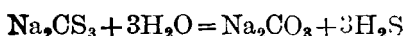
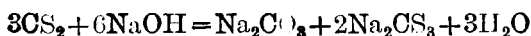
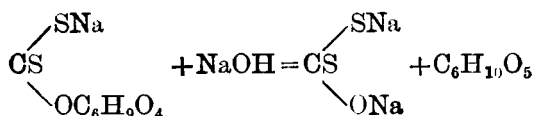
表之,最為適當。

要之,纖維素黃酸鈉之組成,當隨鹼纖維素之組成與黃酸化之條件而異。然精製法之不良,分析法之不確,亦使組成之決定上發生困難也。

纖維素黃酸鈉在乾燥無水之狀態較為穩定,然吸收水分易起水解。且吸水性頗大,故放置空氣中易起水解,即已成黏膠液之狀態者亦起分解。其結果使纖維素析出。故纖維素黃酸鈉畢竟極不穩定,易起水解而再行生成纖維素,使 H_2O 與 CS_2 分離而放出也。即

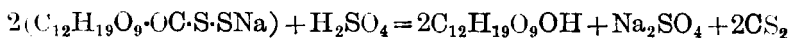


次在纖維素黃酸鈉生成中，纖維素黃酸與過剩之苛性鈉及二硫化碳間互相反應，生成種種之副生成物，例如



Na_2CS_3 係油狀紅色化合物，與 Na_2S_2 等硫化物皆能使黃酸化生成物着色，故在硫化時 NaOH 與 CS_2 之過剩量愈多，則着色愈深。由精製之纖維素黃酸鈉溶解於水所得之黏膠液，殆近無色，然由水解結果所生成之 NaOH 與 CS_2 ，起相互之反應，生成 Na_2CS_3 、 Na_2S_2 等，故黏膠液着色。

記述纖維素黃酸鈉之性狀之文獻甚多，次所述者不過其主要之二三點而已。纖維素黃酸鈉雖為鹽類、酒精、弱有機酸之稀薄溶液所凝結，然不被其分解，惟加以強無機酸，即起水解之反應如次式：



再生成纖維素。此等反應於黏性液之紡絲時應用之。

又有與紡絲無直接關係之反應，如纖維素黃酸鈉為他金屬所取代，可得該金屬之黃酸鹽，例如銨、銅、鉀等黃酸鹽是。然此等黃酸鹽多不溶於水，故為紡絲液則不適當。

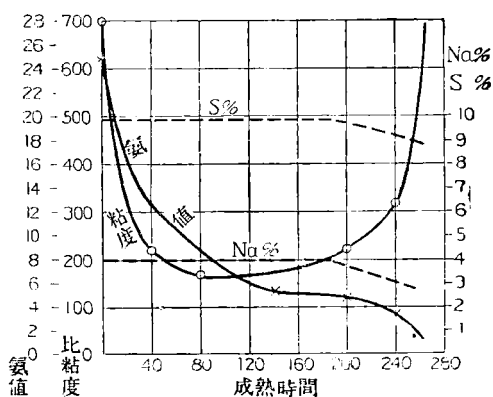
惟纖維素黃酸鈉之水溶液即黏膠液，可為紡絲液，故以此點而論。

纖維素黃酸鈉極為重要也。

黏膠液係以纖維素黃酸鈉為分散相，而以水為分散媒所成之親水性膠溶體也，但極不安全，在常態放置之，則起膠質性及化學性之變化，結局凝結而使纖維素再生，此種自然變化稱為成熟。

將含有纖維素 7%，NaOH 6% 之黏膠液，放入有塞燒瓶中，置於 20 C. 之恆溫器內放置之，不時取其一部用奧士特瓦爾德 (Ostwald) 氏黏度計，測其黏度，以流下之秒數表示之，又取其 20 克以水 30 c.c. 沖淡，檢其凝結所需 10% NH_4Cl 液之 c.c. 數，定為氮值，更測定結合之 Na 與 S 之量，則大體可得如第 32 圖所示之結果。

成熟反應進行，則黏度低下，達於最小值後，復行上昇，終至於無限大，氮值則急劇減小，其後漸緩，終至於零。由黏度與氮值之變化，以推測成熟中黏膠液之膠質性之變化，則知分散之纖維素黃酸



第 32 圖 黏膠液之成熟曲線

鈉，最初為微晶體之集合體，其後分裂為微晶體，更分裂為分子，微晶體或分子再起脫水反應，變為疏水性，有最低粘度。然疏水性分散粒子本不安全，加之，因纖維素黃酸鈉水解，結合之 Na 與 S 遊離而出，結果分散粒子更不安全，遂開始凝結，昇其粘度而降其氮值。凝固更進，則全體

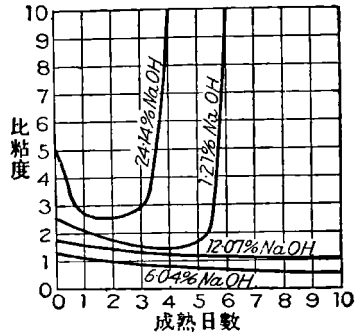
凝化而失液性，變為半固體。

成熟反應為紡絲上所應用，其程度現在一般製造家概以粘度達至最低值時即行紡絲。

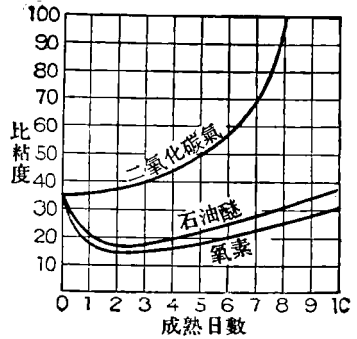
關於成熟之研究載籍亦多。成熟受粘膠液中苛性鈉含量之影響如第 33 圖所示，其量約較 6% 無論或多或少，均急速膠凝，且最低粘度之值亦大。分散度最高之粘膠液僅於 NaOH 6~8% 時得之。

將粘膠液放入燒瓶中，其表面上各蔽以二氧化碳氣體、石油醚、氧氣體，其成熟則如第 34 圖所示，用二氧化碳氣體者，分散粒子一起分裂脫水，即開始凝結，粘度急劇上昇而膠凝。不惟用二氧化碳氣體者如是，凡用一切酸性或鹽類之溶液蔽蓋粘膠液時，均呈同樣之結果。

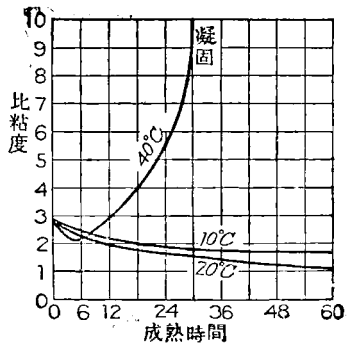
次溫度之影響如第 35 圖所示，在 10~20°C. 時則分散粒子之膠質變化徐緩，分散度可達最高值。溫度高至 30~40°C. 時，則分散未達完



第 33 圖 粘膠液之成熟



第 34 圖 粘膠液之成熟



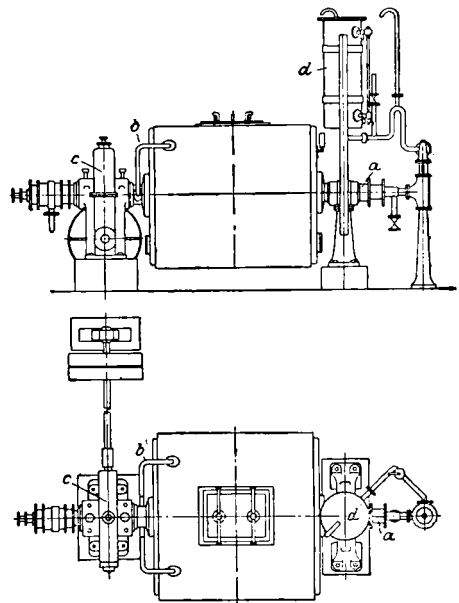
第 35 圖 粘膠液之成熟

全時，已起膠凝矣。

2. 纖維素黃酸鈉之製造 纖維素黃酸鈉可用二硫化碳作用於鹼纖維素容易生成之。然此反應在實際工作上係極不均勻系反應，甚為複雜也。

鹼纖維素作纖維狀，其纖維之表面及纖維素之分子與微晶體之空隙間，有苛性鈉溶液成薄層而被吸着。納纖維素於容器中，加以二硫化碳，則因二硫化碳在鹼溶液中之溶解度極低，於是與鹼液中之氫氧化鈉作用，生成碳酸鈉，硫代碳酸 (thio-carbonic acid) 及水，同時與鹼纖維素反應，生成纖維素黃酸鈉。此反應同時並進。二硫化碳在容器中大部分以乳濁液之狀態介在鹼纖維素之塊中，其餘則成氣體而存在。如是反應既不均一而又複雜，故須用特別設計之裝置。即此種設計，鹼纖維素與二硫化碳之接觸面須大，且兩者之接觸，無論何部均須均一也。

鹼纖維素與二硫化碳之反應，又為二硫化碳滲透於鹼纖維素之作用所支配，故滲透速度大者當為有利。又此反應為發熱反應，故溫度



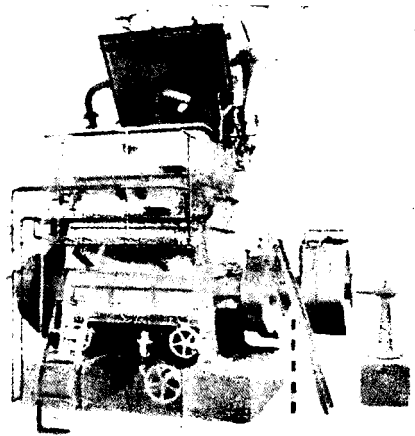
第 36 圖 鼓式硫化機

上昇。然不可不保持 30°C . 以下, 否則製品不佳。故硫化器須適當冷卻之, 使保持溫度於一定。

黃酸化機有二種:

(1) 轉動鼓式硫化機 本機由水平圓桶而成, 桶之橫截面作圓形或多角形。機之樣式有多種, 第 36 圖示其一例。

硫化機係鐵製之圓形或六角形之桶, 鹼纖維素裝於其中。桶由螺旋式傳動軸 c 徐徐轉動, d 為二硫化碳塔, 由此流出一定量於桶內, a 為中空軸, 供二硫化碳之流入及排去空氣之用。



第 37 圖 捏和式硫化機

(2) 真空捏和式硫化機
本機係魏爾納·傅來德累公司 (Werner-Pfleiderer) 所設計。

如第 37 圖所示, 機內之下半部有與捏和機同形之捏和翼, 上半部有裝於蓋上之攪拌翼四片。裝鹼纖維素及二硫化碳於其中捏和之, 使起黃酸反應, 次由真空作用, 除去過剩之二硫化碳氣體後, 加入苛性鈉液及水, 轉動捏和翼及攪拌翼, 使其溶解。即黃酸化與纖維素黃酸鈉之溶解均在同一機中之。前後約四小時, 一次可製粘膠液 2700 仟克。

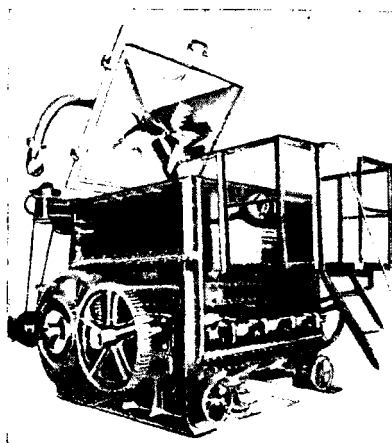
3. 纖維素黃酸鈉之溶解或黏膠液之製造 纖維素黃酸鈉溶解於水, 則成粘膠液。溶解用之水量依粘膠液之組成而決定。茲示其一例, 如

欲製纖維素 7.1% , NaOH 6.6% 之粘膠液, 則依次述比例而溶解 (Pellatt: Viscose Rayon Production):

鹼纖維素	300 仟克) 纖維素黃酸鈉
二硫化磷	3 仟克	
水	675 升	
苛性鈉溶液(19.5%NaOH)	110~120 升	
亞硫酸鈉	8 仟克	

但 Na_2SO_3 加入之目的為防止 H_2S 之發生。其硫分則使成硫而沈澱。

溶解槽有數種樣式, 從來通用者為直立圓筒式, 最近改用第 38 圖之鐵製方槽, 周圍有夾套, 以為流入冷卻水之用, 冷卻器外包以絕緣材料。槽內裝攪拌器。溶解中溫度上昇則冷卻之, 保定 $17^{\circ} \sim 17.5^{\circ}\text{C}$., 約攪拌 2.5~3 小時, 則得均勻之溶液。



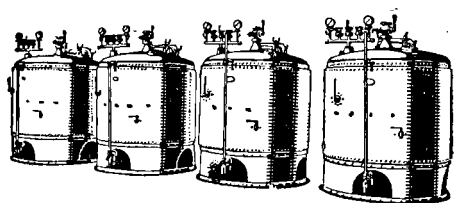
第 38 圖 黏膠液之溶解槽

4. 黏膠液之成熟 將溶解後所得之黏膠液由數桶併而為一, 使其成分均勻, 然後進行成熟。

關於成熟中所起之變化, 前已述明, 然實際上所需要者, 為欲得其最適於紡絲之成熟度而已。然此實非常之難, 在理論上黏膠液中之分散相即纖維素黃酸鈉, 達至有最高之分散度與最小之吸合水時為最適當

之成熟度。在此時期之黏膠液，黏度最低，鹽值最小，分散粒子之膠質性最不安全，一若即欲膠凝者。即就實際工作之經驗而言，此時期之黏膠液亦最易紡絲，且可得優良之絲，故從來之成熟，皆以達至此時期為度。

欲知成熟之時期，測定黏膠液之黏度與鹽值可耳。而鹽值法較為簡單，在工廠中須先決定一定之測定法，再決定其標準鹽值，則成熟度可依此標準容易測得。



第 39 圖 黏膠液之成熟器

成熟器用如第 39 圖所示之鐵製直立圓筒

式密閉器，內容約 4000 升，裝備壓力計及其他等。

成熟之溫度與時間難以一定。然大多數之工廠則在 $16 \sim 18^{\circ}\text{C}$. 及 96 小時行之。成熟中常發熱，溫度上升。然溫度升高則有害，須冷卻之。且如欲保持一定之溫度，則以設備多數成熟槽於恆溫室內為便。

成熟中常有一部之黏膠液凝結而生微細之沈澱，又黏膠液中原來亦有纖維碎片留存，故在成熟之中間，或成熟後，須用濾機濾過之。

濾機之普通樣式，例如由面積 60×60 厘米之室 36 個而成，計共有濾面 72 平方厘米。機由鋼及鑄鐵製成，濾布則用白棉布。

濾清之黏膠液，更置真空器中，約抽 18 小時，除去氣泡後，送於紡絲機。

5. 黏膠液之分析及試驗 (1) 成熟度 欲測定黏膠液之成熟度，

有利用凝固反應法與黏度法。

(a) 鹽值 鹽值 (salt point) 者，凝結黏膠液一滴所需食鹽水溶液之最低濃度 % 也。先作飽和食鹽水溶液，順次沖淡製成各種濃度之溶液，各取其 20 c.c. 於玻管中，以黏膠液 0.1 c.c. 滴加之，急速混拌，以觀黏膠液溶解而消失，抑凝結而析出。凝結時之食鹽溶液濃度 % 為其鹽值。未成熟之黏膠液之鹽值約為 13 內外，然適於紡絲之成熟度時之鹽值為 6~8。

(b) 氯化銨值 取黏膠液 20 克以水 30 c.c. 沖淡，一面動搖，一面將 10% NH_4Cl 溶液滴下，測定凝結時之氯化銨溶液之 c.c. 數，是為氯化銨值。

(c) 醋酸值 測定方法與測氯化銨值同，即以 5% 醋酸代氯化銨而行之也。

此等測定，皆為比較之用，一切須在嚴密規定之下行之。

適於紡絲之成熟度時，氯化銨值為 6~8 c.c.。

(2) 黏膠液之全鹼量 在燒杯中稱取黏膠液 5~7 克，加蒸餾水 100~150 c.c. 溶解之，次加過量之 $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 溶液加熱，使纖維素黃酸鈉完全分解，待 H_2S 逸出後，取甲基橙為指示藥，以 N-NaOH 溶液滴定過剩之硫酸，由其結果計算中和黏膠液中之苛性鈉所需硫酸之量，由是再算出全鹼量。

(3) 纖維素黃酸鈉之結合鈉 約注黏膠液 2 克於玻片上，浸於含醋酸 2% 之飽和食鹽水中，在 15°C . 約經 15 分鐘，次將膠凝體用飽和食鹽水充分洗滌，取其完全無色之皮膜放入燒杯中，加 18% NaOH

溶液 70 c.c., 經 5 分鐘後, 加蒸餾水 100 c.c., 更經 3 分鐘後, 加蒸餾水 300 c.c., 待皮膜完全溶解後, 加醋酸使呈弱酸性, 滴澱粉液數滴, 以 $N/10-I$ 溶液滴定, 至呈藍色而止。命黏膠液之量為 x 克, $N/10-I$ 溶液之用量為 y c.c., 則 $y \times 0.004 \times 100/x$ 為結合鹼對於黏膠液之%。由是測定黏膠液中纖維素之量, 可以算出纖維素之%。

又加過量之碘, 使作用 30 分鐘後, 以硫代硫酸鈉溶液反行滴定過剩之碘亦可。

(4) 結合硫量 將如上述所得之黏膠液皮膜放入 250 c.c. 之燒瓶中, 加 2~3% NaOH 溶液 100 c.c., 再加過量之溴使其氧化, 次置沸水鍋上加熱, 逐出過剩之溴冷卻之, 加鹽酸使呈酸性, 沖淡成 250 c.c., 用乾燥之濾紙濾過, 取其 200 c.c. 加 $BaCl_2$, 將生成之沈澱 $BaSO_4$ 濾而採集之, 稱定其量以計算硫量。

第四節 紡絲

使用紡絲機使黏膠液凝結成爲絲狀體之工程, 稱爲紡絲。

1. 紡絲反應 黏膠液從細孔成細流流出於山酸、鹽類及其他成分製成之凝固液中, 則凝成絲狀體, 而再生纖維素, 即成人造絲。黏膠液流出於凝固液時, 其液流之表面因苛性鈉與酸中和, 及由酸與鹽類等之凝固作用, 凝結而生稍硬之皮膜, 皮膜中之纖維素黃酸鈉, 由酸之水解作用, 使纖維素再生。而絲狀體內部, 則由凝固液成分之滲入, 漸次凝結而生纖維素, 故其反應較爲徐緩。

黏膠液絲狀體之膠凝速度, 表面皮膜之硬度, 纖維素之再生速度,

再生纖維素分子或微晶體之排列方法，絲之光澤，及橫截面之形狀等，受二方面之支配。一方面為黏膠液之性質，尤其是成熟度；他方面為凝固條件，尤其是凝固液之組成及溫度，絲狀體在液中之路程，加於絲狀體之張力等。茲就此等條件約略述之。

(1) 凝固液之組成 凝固液或紡絲液之最初研究者為施探(Stearn)氏，於1898年德專利第108511號，曾用鉍鹽之水溶液為凝固液。蓋黏膠液流出於比重1.05~1.06之氯化鉍溶液時，其中之苛性鈉變為食鹽，鉍則一部與纖維素黃酸結合，大部分則成氣體而逃逸，於是黏膠液凝結。在氯化鉍液中紡出之絲，雖有強大之光澤，然液之膠凝力薄弱，在液中殆不再生纖維素，故出液後之絲狀體，軟弱而不便於機械之處理，仍不堪實用。如用添加硫酸鉍或重金屬鹽類之液時，可得稍強之絲狀體，然其凝固力仍弱，亦難供實用。

於是他方面，有主張單用酸（如硫酸）為凝固液者。然黏膠液流出於強無機酸（如硫酸）之液中，則膠凝與纖維素之再生作用過於急劇，有使絲狀體變為脆弱之弊；加之，以黏膠液中之硫黃化合物，因酸之作用，急劇分解，發生多量之硫化氫，此硫化氫因不遑溶解於液中，又無他條件可使其固定成化合物，遂成氣體而揮發，潛入絲中，使絲變多孔質，失其光澤。

至1905年，繆勒(M. Müller)氏在德專利第187947號，用硫酸中添加硫酸鈉所成之溶液，以為凝固液，因硫酸鹽之存在，硫酸之解離被抑制，黏膠液受硫酸之分解作用得以緩和，因而硫化氫之發生徐緩，故可不為多孔質之強光絲。然繆勒氏之凝固液，硫酸鈉之用量尚

少，硫酸之一部仍為硫酸而存在。

然維格發公司 (Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A-G) 於 1921 年 (德專利第 287955 號) 用過剩之硫酸鈉，使硫酸全部變為 NaHSO_4 外，尚有中性之 Na_2SO_4 存在之溶液，以為凝固液。至 1922 年，則用添加硫酸鈉之外，又添硫酸鋅、硫酸鎂等重金屬，及酒精、葡萄糖等有機物所成之溶液，以為凝固液矣。

如是凝固液之組成逐次加以改善，今日所實用者，大抵有次之組成 (Pellatt: Viscose Rayon Production, 1931):

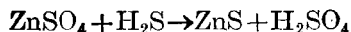
	(1)	(2)	(3)
H_2SO_4	11.0%	8.0%	10.0%
Na_2SO_4	24.0%	13.5%	12.0%
ZnSO_4	—	1.0%	—
MgSO_4	—	—	4~5%
葡萄糖	—	10.0%	—
水	65.0%	67.5%	73~74%

以上三液中就絲質之點而言，以 (2) 液為最佳，就價格之點而言，以 (1) 液為最廉。

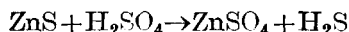
茲試就 (2) 液中各成分作用考察之，則硫酸呈最強之膠凝作用，與纖維素再生作用，當為最重要之成分；然其纖維素再生作用過於急劇，致妨害纖維素分子或微晶體之定位排列，且使硫化氫氣體之發生旺盛，變絲為多孔質。硫酸鈉、硫酸鋅、及硫酸鎂等鹽類，則能抑制硫酸之解離，使其對於纖維素黃酸鈉之分解作用緩和。且此等鹽類有膠凝作

用，故能助黏膠液之膠凝。尤以如鋅鎂之二價金屬鹽，其膠凝作用更為強大。

硫酸鋅又有使硫化氫固定之作用，黏膠液與硫酸接觸所生之硫化氫如次式：



變為硫化鋅而固定，故硫酸鋅可用以防止絲質之起泡。而 ZnS 則溶於液中，與酸相反應：



發生硫化氫，然此硫化氫則無害於絲質。

又液中酸及鹽類之全濃度，酸與鹽類之量比，及鹽類之種類，均影響絲之橫截面。據耶格(Jäger, Kunstseide, 1931, No. 9, 10)氏及其他之研究，用硫酸與硫酸鈉配成之凝固液以供成熟度低者之黏膠液之紡絲時：(1) 硫酸與硫酸鈉之濃度保持同一之比，而逐次增加其全濃度，則絲之橫截面由周邊平滑而近於橢圓之形，漸次變為周邊作鋸齒狀之不規則之形狀；(2) 酸之濃度保持一定，而逐次增加鹽之濃度，則絲之橫截面漸次由圓形變為扁平形。如用同一成分之液，以供成熟度高者之黏膠液之紡絲時，則通常絲之橫截面概近圓形，且周邊平滑。然如酸與鹽之全濃度增加，或鹽對於酸之比加大，則橫截面變為橢圓形或扁平形，周邊亦不規則。

然用硫酸與硫酸鈉配成之凝固液所紡出絲之橫截面，則概近於圓形至橢圓形，周邊平滑而觸手粗硬，如液中加入以 MgSO_4 , ZnSO_4 等，則橫截面呈異狀，周邊作鋸齒形，而觸手則柔軟。

要之，在黏膠液之成熟適度時，絲之橫截面由凝固液之膠凝作用之強弱而決定。黏膠液之液流表面上所生皮膜愈硬，則以後橫截面之周邊愈不規則，而生曲折。黏膠液之成熟度低，則膠凝後絲狀體起急劇之收縮，且發生多量之氣體，因而橫截面變為異狀。

葡萄糖之效用，據云如次：（1）調節膠凝速度；（2）防止纖維素由酸起分解；（3）防止液中之鹽成結晶析出於絲面。此等效能實際上發生至如何程度，雖未可知，然絲質因葡萄糖之存在，得以改善，實為明顯之事實。

試觀用（2）液紡出之絲，其橫截面作圓形，周邊完全呈齒形，觸手柔軟，光澤美麗，而強伸度大。然（2）液之缺點在於價昂，故在絲之品質稍劣亦不礙事之際，可用（1）液。而（3）液則處於（1）液與（2）液之間。

（2）黏膠液之成分及成熟度 紡絲用之黏膠液須透明，不可含有不溶解之纖維，或凝結析出之固形粒子等，又不可含有氣泡；換言之，凡能使紡絲孔閉塞或使絲截斷之夾雜物，均須除淨之。

最適於紡絲之黏膠液之成分，為纖維素含量為 7~8%，苛性鈉為 6~8%。纖維素之含量愈大，則紡絲愈有利。然達於 7~8% 以上，則黏膠液呈顯著之受範性，即在此濃度以上之黏膠液不便紡絲矣。黏膠液之濃度標準，雖亦視纖維素本來之黏性而不同，然大體可定為 7~8%。

遊離鹼之量，前曾述明，以使纖維素黃酸鈉有最高分散度時之量（即 6~8%）為適當。

黏膠液之成熟度，在實際工作之經驗上，以分散粒子之分散及脫水

達於最高度，即將欲開始凝結而未凝結時期為適當。蓋此時期乃黏膠液有最低之黏度，而鹽值、氯化鉍值等之凝固劑用量，將欲達於最小值之點也。

如此成熟度之黏膠液，其紡絲時所需之壓力最小，可用酸及鹽之濃度低者為其凝固液，且膠凝速度又大，故為最適當之紡絲液。且此種黏膠液凝結之際，分散相之纖維素黃酸鈉之分子或微晶體，容易使其取定位而排列，以 X 射線驗其成品絲之組織，則為結晶質。

成熟度與強伸度之間，發生有興趣之關係，即成熟進行，則絲之強度僅示微少之增加，而伸度則非常減少。故欲使絲之伸度增大，宜用低成熟度之黏膠液。然成熟度低時，自須選用濃厚之紡絲液，且留意硫化氫之發生，使其充分固定，是為至要。

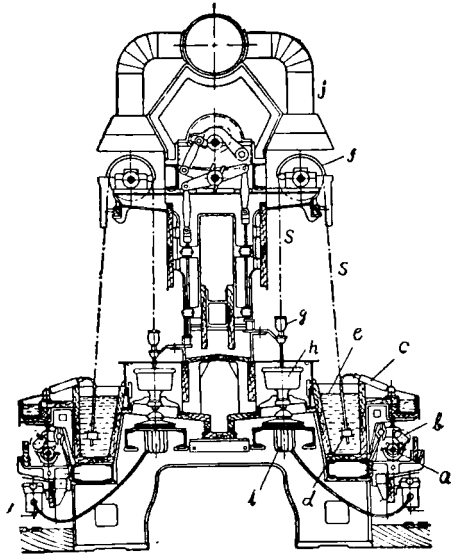
最近有用未成熟或低成熟度之黏膠液以紡絲之方法，如李良斐爾德 (Lilienfeld) 氏法，即其一例。然在此種方法，凝固液之硫酸濃度須大，且宜應用張力以紡之。

2. 紡絲工程 黏膠液之紡絲，前曾述明，乃將黏膠液從細孔壓出於以酸、鹽類及葡萄糖為主成分之水溶液凝固液中，使其凝為絲狀體，納於離心箱中或捲取於絲捲上是也。納於離心箱中者，則用離心紡絲機，捲取於絲捲上者，則用捲取紡絲機。

(1) 離心紡絲機 離心紡絲機之樣式有多種，第 40 圖示紡絲機之橫截面，第 41 圖示其外觀。

在第 40 圖，黏膠液由貯器送於 a 管，由抽機 b，經過清濾管 c，從紡絲嘴 d 壓出。黏膠液則在凝固液 e 中凝結成絲狀體 s，經導絲滑車

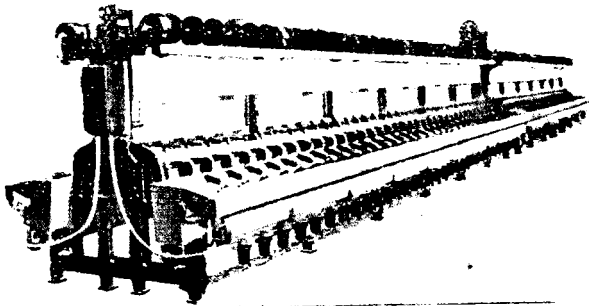
f, 落於漏斗 *g*, 自其下端投出於離心箱 *h* 之中而盤捲焉。離心箱由電動機 *i* 轉動, 其開關裝於機之前部下端。漏斗 *g* 由連接於中央之機構向上下運動, 與絲狀體同時飛散之酸性氣體及霧狀體, 則由通風管 *j* 排去之。



第 40 圖 離心紡絲機

(a) 紡絲抽機 黏膠液由貯器流入紡絲機兩方下部水平排列之管中, 經

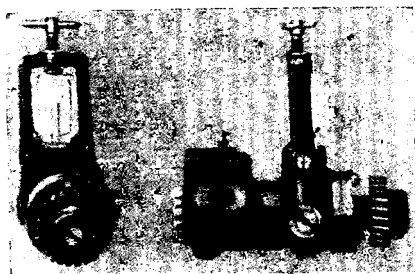
活栓流至抽機, 再由抽機送於紡絲管。抽機之作用, 在於使黏膠液保持一定之量流出紡絲孔, 使製品有一定之織度也。黏膠液之壓力, 乃由於壓縮空氣之作用而來, 故可不必再由抽機加壓力於液也。抽機出入口



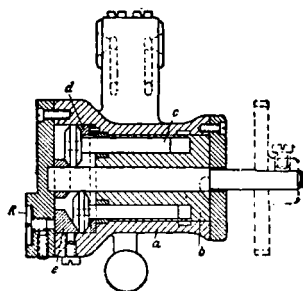
第 41 圖 離心紡絲機

之壓力，隨抽機大略有定，約為 3.4 氣壓。

紡絲抽機有活塞式抽機 (piston pump) 與齒輪式抽機 (gear pump) 二種。活塞式抽機用 2~5 個活塞，普通此機流出量均勻，頗為優良，然價格昂貴，故多喜用價廉之齒輪式抽機。第 42 圖為活塞式抽機之全形。其機械構造，則如第 43 圖所示。係由 5 個活塞構成，有鼓形器 *b* 在外殼 *a* 中旋轉，*b* 中有成圓形排列之活塞 *c* 5 個，活塞則在軸之方向運動。

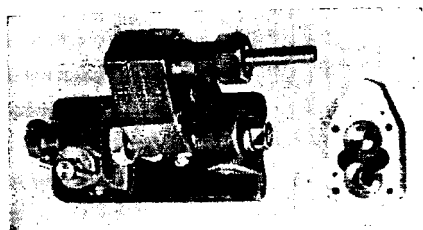


第 42 圖 活塞抽機

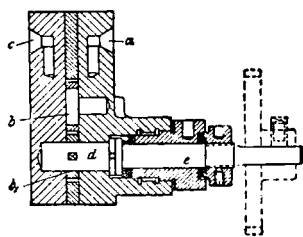


第 43 圖 活塞抽機

齒輪式抽機如第 44 圖及第 45 圖所示。在第 45 圖，紡絲液自 *a* 口流入，由齒輪 *b*, *b*₁ 之作用，自 *c* 口流出。本式中齒輪之軸 *d* 與傳動



第 44 圖 齒輪抽機

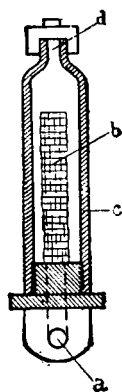


第 45 圖 齒輪抽機

軸 *e* 寬鬆嵌合，以減輕外來之衝動。

凡紡絲抽機旋轉一次，約抽送紡絲液 0.6 立方厘米。抽機之材料，須用耐鹼性金屬，如鉻鎳齊等最為優良之材料。

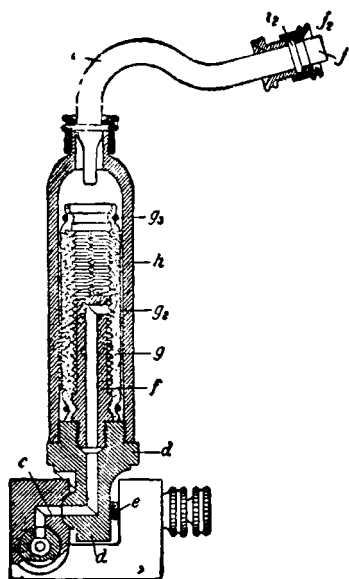
(b) 清濾管 清濾管亦有各種樣式，最簡單者如第 46 圖所示，外殼 *c* 為圓筒形之硬質橡皮，其中有清濾層。紡絲液經過抽機自 *a* 流入濾器，自 *b* 流出於外方。*b* 係由棉毛及其他纖維質緻密重疊，緊縛於有孔管之周圍而成。濾清之紡絲液，則自 *d* 流於紡絲嘴。



第 46 圖
紡絲清濾器

第 47 圖乃示其全裝置，*c* 為黏膠液之流入口，*f* 為清濾體，*g* 為濾層，*g₂* 為布，*h* 為外殼，*l* 為玻璃管，*l₂*, *j₂* 為紡絲口底部，*j* 為紡絲嘴，全體係由硬橡皮 (ebonite) 及其他構成。

(c) 紡絲嘴 經過清濾管後之黏膠液，送於紡絲嘴而流出於凝固液中。紡絲嘴亦可用玻璃、瓷器製成，然今日一般所用者均為貴金屬齊。用貴金屬齊製成者，其穿紡絲孔之板可用薄片，故壓出之壓力雖低亦可。又如纖維素凝固物閉塞紡絲孔時，可灼燒以



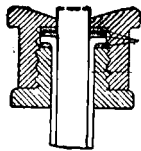
第 47 圖 清濾管

除之，孔形亦不致改變，且其一般之耐久力當然最大。最上等之材料，用純白金中含有 2.5~5% 之鈳 (ruthenium) 或銱 (iridium) 之齊，其次用白金、鈀 (palladium) 及金之齊，下

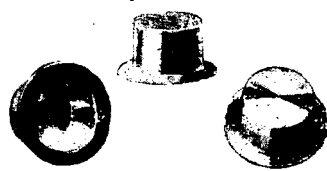


第 48 圖 清濾管及紡絲嘴

等者用金中含有 10% 之白金或鈀之齊。紡絲嘴作淺圓形，直徑 12.7 毫米，其紡絲孔之大隨絲之纖度德尼爾 (denier) 之大小，為 0.05~0.1 毫米，孔之數，例如 150 德尼爾者有 18~36 個。孔數愈多，則單絲之德尼爾愈小。



第 49 圖 紡絲嘴



第 50 圖 紡絲嘴

(d) 導絲滑車 從紡絲嘴壓出凝結後之絲狀體，出凝固液而導於導絲滑車，由是垂直下墜，入於離心箱中。滑車係玻璃製，周圍約 45 厘米。由機械之齒輪裝置與他部成獨立運動，其速度可以自由調節。導絲滑車之速度大時，則在孔口中尚為液體之黏膠液，更迅速被其抽出，故依此可以調節絲之纖度。

(e) 離心箱 經導絲滑車而墜下之絲，普通皆落於玻璃漏斗中，自玻管之下端投出於高速度旋轉之離心箱中，由離心力之作用，作圓形

擲於箱之內壁上。當絲出玻管以水平之方向投於箱壁時，因離心箱同時旋轉之故，絲起扭轉，此扭轉之生成為離心紡絲法之一大特長。卷取式紡絲法之絲，皆為平行，故須另行撚絲。

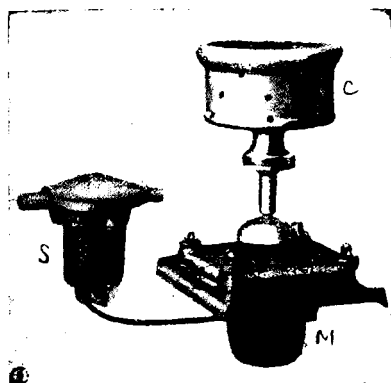
撚絲之數，依離心箱之旋轉數 x 轉數/分 與導絲滑車之周速度 y 厘米/分 而定，設 $x=6000$ ， $y=5000$ 時則

$$6000/5000 = 1.2 \text{ 撚數/厘米}$$

離心箱從前專用鋁板製成，現在則用培珀 (bakelite (俗稱電木)) 或其他合成樹脂製造之。多數之離心箱以布作心，塗以培珀塗料，使其硬化而成。欲使箱之旋轉得保平衡，則培珀箱之製造，有待於特別之技術。箱之大，大抵直徑為 15~21 厘米，高為 7~10 厘米。

離心箱之周壁穿有多數之細孔，可使由離心力所生之氣流逃出，給墜下之絲以張力作用，同時使附着於絲上之液成分分離而揮散。導絲下墜之導絲管，由獨立之機構，常在箱中上下運動。

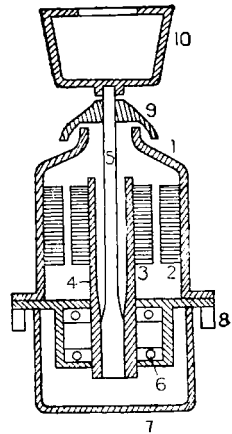
離心箱在旋轉軸處與電動機之旋轉軸相連，第 51 圖 C 為離心箱， M 為電動機， S 為開關。



第 51 圖 離心箱

電動機則用小型之直軸三相誘導電機，每秒之旋轉數為 6000~8000。如是高速度旋轉電動機之電源，須有 120~140 頻率數，普通常用高頻率數變換機將普通 50~60 頻率之交流變為高頻率而用之。

電動機有各種樣式，然其構造上最重要之點，為離心箱之旋轉軸與電動機之旋轉子鐵心之聯絡法。舊式者兩軸共通，用球軸承 (ball bearing) 或橡皮等以防止其振動。最近之方法，使電動機之軸成中空，以箱之軸插入其中，兩者在下端連接，第 52 圖即其一例。1 為固定框；2 為固定之鐵心，有一次三相捲線；3 為旋轉子鐵心，有籠式捲線；4 為嵌旋轉子之中空軸；5 為撓軸，作支持離心箱用，其下端與中空軸聯結；6 為支持中空軸之彈子軸承；7 為注加潤滑油於彈子軸承之油壺；8 為緩和電動機震動之橡皮彈動機 (buffer)；9 為使流下物飛散之保護蓋；10 為離心箱。



第 52 圖 紡絲箱用電動機

電動機之構造須堅固而富耐久性，機體塗以耐鹼及耐酸塗料。旋轉之中心與離心箱全體之重心，尤須同在一垂直線上。如兩心向水平方向離開，則旋轉軸必彎曲，不得圓滑之轉動矣。

電動機之旋轉數以大者為有利，故有設計至一萬轉數者，然實際不過 6000~8000 轉而已。轉數至 8000 以上時，電力之消費大增，而培珀製離心箱之安全難以保證。轉數在 6000~8000 時，紡絲速度約為 40~50 米/分。電力消費率 P 可以次式表之：

$$P = K \cdot N^3 D^c \qquad \alpha = 3 \sim 4$$

N : 旋轉數 D : 箱之直徑 K : 常數

(2) 絲捲式紡絲機 絲捲式紡絲機即以絲捲 (bobin) 代替離心紡

絲機中之離心箱，以達捲絲之目的之紡絲機也。紡絲抽機、清濾管、紡絲嘴等與離心紡絲機大同小異。

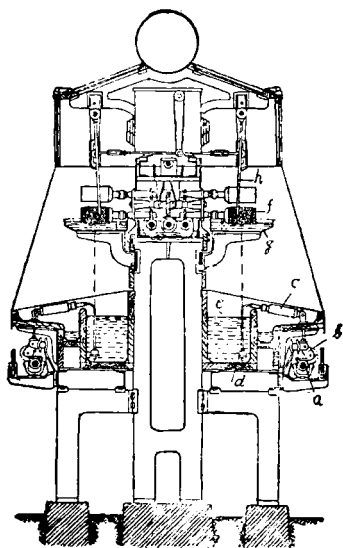
對 53 圖示絲捲式紡絲機之橫截面，第 54 圖示全機之外觀。

在第 53 圖黏膠液自 *a* 經紡絲抽機 *b*，入清濾管 *c* 而出紡絲嘴 *d*，在凝固液 *e* 中凝成絲狀體，由導絲器 *h* 均勻捲於絲捲 *f* 之周圍。絲捲則在固定液 *g* 中旋轉。

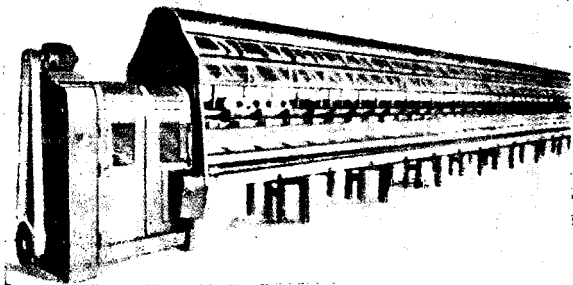
絲捲式紡絲機與離心式不同之點，在於絲之收納器，即用絲捲代替離心箱以收納絲也。故敘述絲捲式紡絲機時，只須敘述絲捲，其餘則皆與離心式紡絲機大致相同也。

絲捲用鋁製

成，塗以培珀等耐酸塗料，或全用培珀製成。其大，直徑約 7 厘米，長約 12~15 厘米。通常之絲捲以便於在捲就之原狀即可水洗起見，於其周圍穿有多數之孔，洗絲時將各絲捲之端互相連接，成為管狀，送水於管



第 53 圖 絲捲式紡絲機



第 54 圖 德國壹波德公司絲捲式紡絲機

內，使經過絲中而流出，以遂洗滌之目的。絲捲之樣式有多種，第 55 圖即示其一例。

絲捲之圓周速度，隨絲之捲取愈厚而愈大，故非隨絲之捲取積厚，漸次減小絲捲之旋轉速度，或漸次增加紡絲液之流出量，則不能保持德尼爾於



第 55 圖 絲捲

一定。然此種調節機構複雜，殊乏簡單而可以實用之良策，故絲之纖度漸次減小也。

在絲捲式紡絲，絲之捲取皆成平行，故以後有撚絲之必要。

然絲捲式紡絲機，因其製造費低廉，可以節省設備費，故就節省設備費之點而言，以此法為有利。

然最近之離心式紡絲機，大有改良進步，可以紡出德尼爾極小之絲，故絲捲式紡絲機之一特長，亦將消滅矣。

3. 凝固液之運轉 凝固液用次之成分：

H_2SO_4	8.0%	葡萄糖	10.0%
Na_2SO_4	13.6%	水	67.4%
$ZnSO_4$	1.0%		

在裝有紡絲嘴 96 個之紡絲機，紡 150 德尼爾之絲時，每小時使用黏膠液約 60 升，用凝固液約 2300 升。

凝固液通常盛於內面襯鉛之供給器中，而裝於高處。由鉛管供給於紡絲機。鉛管上附有調節活栓等。供給器大可 6000 升，裝備蒸氣加熱管，供液之加熱用。調節活栓可調節凝固液之供給，使酸之強度不致減少至 0.2% H_2SO_4 以上。液之溫度約保持 40°C。

凝固液之成分隨紡絲之進行而變動，即

- (1) 硫酸之一部為黏膠液中之鹼所中和，變為 NaHSO_4 而減少；
- (2) 溶液因黏膠液中之水分而變淡；
- (3) 溶液起多少之蒸發；
- (4) 溶液附着於絲而耗失，但其一部由導絲滑車及離心箱收回之。

隨紡絲而變淡之液，其一部分溢流而出，加以自(4)收回之溶液，而送於修正器，補加硫酸及其他必要成分，以恢復凝固液原來之組成。

第五節 紡出絲之後處理

紡出之絲，因含有液之酸分及遊離之硫，無光澤而呈黃褐色，故須施以後處理，除去硫酸分及其他不純物。同時在離心式所紡出之絲，則須捲為絞，在絲捲式者，則撚絲後捲為絞。後處理在理論上極為簡單，然其工作須細心留意，否則絲之強伸度有損，及變為不均勻之虞。後處理之手續大概如次：

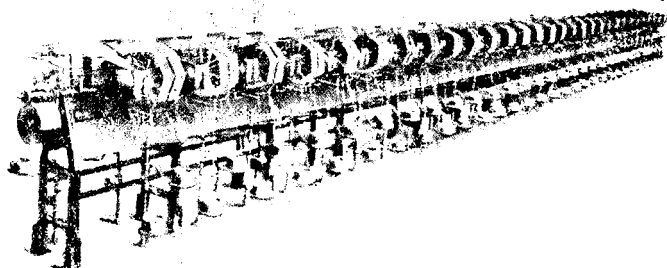
離心式紡絲	絲捲式紡絲
絲餅	絲捲
↓	↓
改捲為絞	洗滌
↓	↓
洗滌	乾燥
↓	↓
乾燥	撚絲
↓	↓
脫鹼,漂白及其他	改捲為絞
↓	↓
乾燥	脫鹼,漂白及其他
	↓
	乾燥



第 56 圖 捲絞機

1. 機械處理法 (1) 離心紡絲法 絲在絲餅之狀態，不便洗滌及漂白，故須改捲為絞。

(a) 捲絞工作 將絲捲成圓周長 200~240 厘米之環形，稱之為絞。如第 56 圖所示，置絲餅於機之下方，經陶器之導絲器捲取於上部之絞捲上。第 57 圖示捲絞機之全圖。



第 57 圖 捲絞機

絞捲由可以開閉之傘形物構成。捲至一定之長，例如 300 米時，則有機構能使其自動停止，收閉傘物，即可容易取出絲絞。

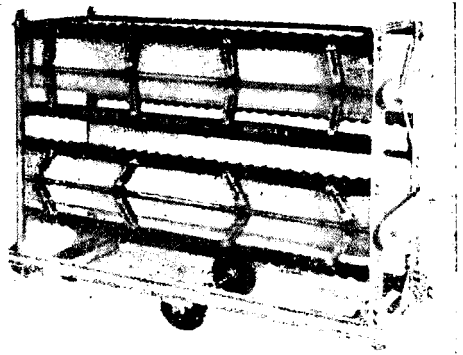
(b) 洗滌 絲絞取下洗之，以除去酸分。舊法浸絲絞於水中以洗之，今則將多數之絲套於棒上，自上方噴下水霧以洗之，掛絲之棒徐徐繼續旋轉，使絲均勻受水霧之洗滌，約 15 分鐘洗滌完畢。今示其一例，如第 58 圖，水霧噴於絲絞上之狀態，觀圖左自可瞭然。



第 58 圖 洗滌機

(c) 乾燥 洗滌除酸後之絲綫，再施以乾燥處理。乾燥之目的在於：(1) 完成纖維素之再生及固定；(2) 使結合之硫成遊離狀態；(3) 遇必要時，使在張力下乾燥，助絲發生充分之光澤。然絲之極度光澤，在現在已不重視，故漸有廢止張力乾燥之傾向。然張力乾燥在防止絲之不均等收縮，及保持德尼爾於一定，頗有效力。

張力乾燥則用張力機，第 59 圖示此機之一例，套絲於絲捲上，緊張而乾燥之。



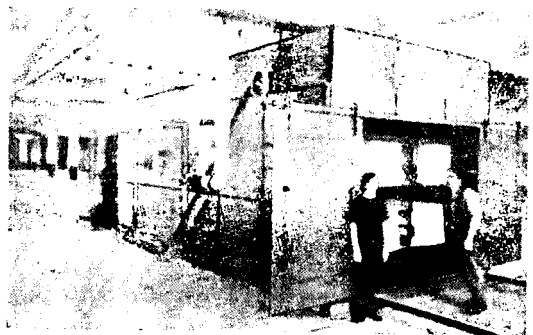
第 59 圖 張力乾燥機

乾燥則用乾燥箱，然連續式隧道形之乾燥室最為完全，第 60 圖示其一例。

最初因絲中之水分蒸發旺盛，乾燥溫度暫不上昇，約

四小時後可達最高點。一般之方法，在最初 2 小時，溫度由 44°C . 昇至 48°C .，4 小時後變為 $71^{\circ}\sim 77^{\circ}\text{C}$.，6 小時後變為 44°C .，即在六小時乾燥之間，溫度之變化為 $44^{\circ}\rightarrow 77^{\circ}\rightarrow 44^{\circ}\text{C}$.

乾燥完了後，置絲綫於恆溼室中，使其水分變為 $7\sim 8\%$ ，然後施以脫硫漂白工程。



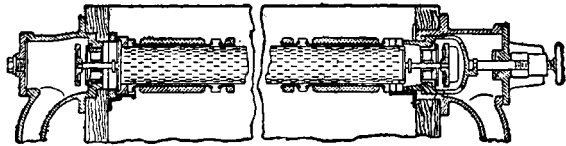
第 60 圖 乾燥機

(2) 絲捲式紡絲法

捲於絲捲上之絲，即可施以洗滌乾燥。次經撚絲改捲為絞後，施以脫硫漂白工程。

(a)洗滌 絲捲普通用有孔板作成圓筒以組成之。絲捲取於其上，洗濯時則如

第 61 圖將多數絲捲之兩端互相連接，成為一管，以水押入管中，



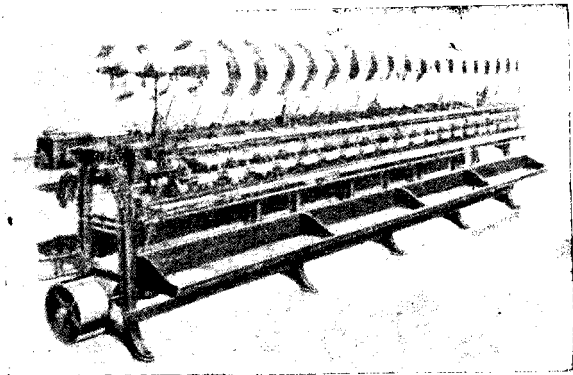
第 61 圖 絲捲洗滌機

使其從管孔經過絲中而流出，此法簡單而有效。然水流之力過強，恐有損害絲質之虞。

(b)乾燥 洗滌後之絲，通常以捲於絲捲上之原狀乾燥之，故亦為一種張力乾燥。

(c)撚絲 乾燥後之絲再須撚之。

(d)捲絞 撚絲後之絲改捲為絞形，第 62 圖為捲絞機圖。



第 62 圖 捲絞機

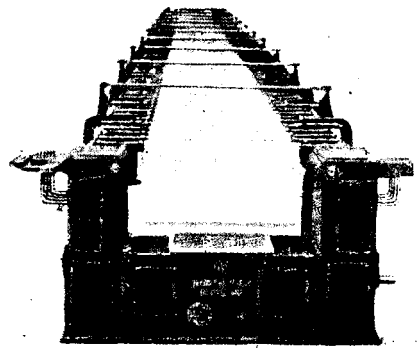
2. 化學處理法 化學處理分硫化鈉液法之脫硫，及次氯酸鈉液法之漂白二段，此等工程之順序，大體如次：

第 20 表

	液 成 分	溫度(°C.)	時間(分)
1	Na ₂ S 1~2%, NaOH 0.3%, 葡萄糖 1%	45°~50°	5
2	Na ₂ S 1%, 葡萄糖 0.3%	50°~60°	10
3	水	40°~45°	20
4	活性氯 0.075~0.125, NaOH 0.04%	22°	20
5	水	27°	5
6	HCl 0.1~0.8%	室溫	10
7	水	27°	5
8	水	45°~50°	15
9	用離心機脫水 15 分鐘		
10	油酸 0.48% (其 50% 用 NaOH 中和)	40°	10
11	用離心機脫液 20 分鐘		
12	乾燥	65°→45°	3 時間

化學處理有將絲絞浸於脫硫漂白洗滌各液中者，但現今則將多數之絲絞套於棒上，棒數甚多，皆平行排列，其兩端支持於鐵軌上而旋轉運行，脫硫、漂白液或洗滌液則自上方成霧狀撒下。第 63 圖係奧斯卡·柯漢 (Oscar Kohorn, 德專利第 481247 號) 之自動洗滌漂白機，套於棒上之絲絞隨棒之旋轉，自前端運行於後端，漂白液及洗滌液，則在此間自上方撒下。

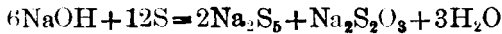
此種機械之全體分：(1) 脫硫，(2) 洗滌，(3) 漂白，(4) 洗滌，(5) 添酸，(6) 洗滌等區劃，絲絞行經各區劃時，各受該區劃之處理。脫硫液及漂液，則滴於絞之下方槽中，補正其強度而再



第 63 洗滌機

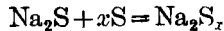
用。

(1) 脫硫 洗滌乾燥後之絲尚含有硫。此硫成微細之遊離狀粒子，附着於絲之表面，及沈澱於絲之內部。硫在稍高溫度，可溶於鹼而生成硫化物及硫代硫酸鹽：



然鹼損害絲質，能使絲之可溶性增大，故不可用。

因此以用硫化鈉為宜，即



硫成多硫化物而溶解，如液中添加 0.3~0.5% NaOH 及 0.5~1.0% 葡萄糖，則多硫化物復變為硫化鈉。

脫硫液以成霧狀撒於絲上為佳，在溫度 45~50°C. 處理 5~10 分鐘即可。

脫硫後，絲之強度必有幾分減少，故有主張用未脫硫絲織成布後而脫硫者，然尚未成功。

(2) 漂白 漂白普通用次氯酸鈉，其濃度以活性氯 0.075~0.125% 為普通。漂白時間前已述明在 22°C. 為 15 分鐘。漂白機有各種，前述者即其一例。

(3) 添酸 漂白後加鹽酸之稀薄溶液以分解漂白劑而除去之。

(4) 油或肥皂處理 油處理之目的，在於使絲柔軟，觸手不糙硬，且改善其加工性也。油或肥皂處理有四法：第一用土耳其紅油或硫化蓖麻子油；第二用高純度之橄欖油肥皂，即馬賽肥皂；第三用全酸分之 50% 與氫氧化鈉化合之油酸；第四用溶解性油中含有礦油之乳濁液。

各油用量皆約為絲之 2% 左右。

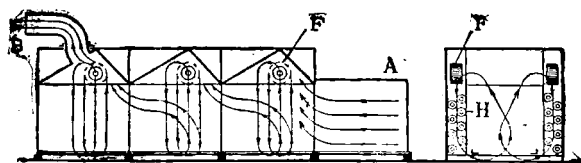
(5) 除水 精製後之除水，則用離心機。本機之外殼概係鋼鐵製，內部之旋轉籠，則用鋅襯裏之鋼板，硬質壓延銅板，或硬橡皮包覆之鋼板作成。普通常直接聯結交流電動機於旋轉籠之軸。旋轉籠之直徑為 42~48"，旋轉數每秒 855~900~950，可生 500~553~615 重力之離心力。運動開始時需 10 馬力，旋轉中只需 4 馬力。48" 之機一回可裝 150 磅。

用離心機除水後，絲中當剩留水分，其量據拍拉特(Pellat)氏所示，在張力乾燥之絲約為 100%，在洗滌後立即漂白之絲為 130~175% 之間，兩者之差，即示由張力乾燥者絲質不同也。

用離心機除水後之絲，在次之工程乾燥之。

(6) 乾燥 絲之水分可分二種：一為機械的附着於絲之表面；一為存在於絲之內部，與纖維素分子或微晶體吸着結合。前者之水分可容易由乾燥除去，後者之水分如欲除之，即呈多大之阻礙，且視除去之方法如何，影響於絲質之變化。

乾燥機用隧道式乾燥機，第 64 圖示其一例。



第 64 圖 隧道式乾燥機

空氣自機之右端 A 流入，用裝於各室兩方上部之扇風機 F 送於加熱器 H 中，而流出於室之中央，使絲乾燥，最後自左端 B 逃出室外，絲則與氣流反對自左向右運行。乾燥溫度以 45°C. 為佳。時間需 3 小時。

第三章 銅銨法人造絲

氨水中溶解氧化銅所成之溶液，普通稱爲士外策爾試藥 (Schweizer's reagent)，纖維素則可溶解於其中，實爲 1857 年士外策爾氏之發見。然利用此纖維素之氧化銅銨液以之製造人造絲，則始於 1890 年，法國德配其 (Despeisis) 氏也。後經蒲隆納爾特 (Bronnart)，傅累梅梨 (Fremery)，阿爾般 (Urban) 諸氏之努力，遂於 1899 年德國格蘭茲斯托甫公司 (Glanzstoff Co.) 開始其工業之製造矣。

然其最初之方法，係將紡絲液從紡絲孔中間水平方向或向上方壓出於凝固液中，次將形成之絲捲取於絲捲而成，與他方面已成工業生產之粘膠法比較，絲質既無特別優點，而生產費又高，勢不得不爲粘膠法所壓倒，一時遂陷於廢滅之悲運。

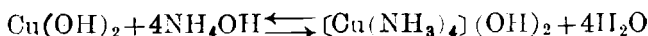
然其後有所謂張力紡絲法之一種特殊紡絲法，由平貝 (Bemberg) 公司應用於實地，銅銨法應用此法，可以得極細而較強之絲。於是本法遂因是復活。張力紡絲法本爲梯爾 (Thiele) 氏之研究，後經厄爾佐薩 (Elsässer) 氏始應用於工業上。

平貝公司之製品，德尼爾極小，約爲 2~3，光澤美麗，觸感亦佳，強度亦大，一時頗引人注意。然至其後，粘膠法亦可紡出同樣之細絲，平貝絲之特長又爲其所掩矣。現在平貝絲已成爲銅銨法之唯一絲，其生產費在歐美中終較粘液絲爲大，每有被壓於粘膠絲之概。

第一節 紡絲液

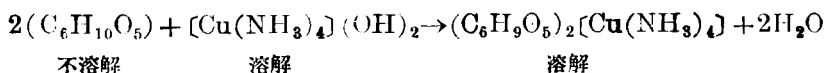
紡絲液係由纖維素溶解於氧化銅銨溶液而成。

1 紡絲液之組成性質 將氫氧化銅投於過剩之濃厚氨水中，則依次之反應，



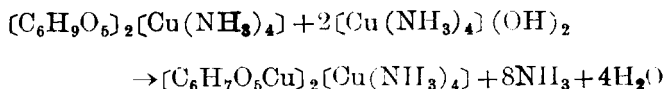
得藍色溶液。此化合物依威而納(Werner)氏命名法，當稱為氫氧化銅四氨(cupritetramin-hydroxide)。

無鹼之存在加纖維素於氧化銅銨液時，據赫斯(Hess: Z. physik. Chem., 1929, 145, 430)氏則起次之反應：



二個葡萄糖母體如二鹼度酸作用，與二價之銅錯鹽結合成鹽。其生成似由於不齊極性離子之結合。且葡萄糖母體分離出氫以生水。

此鹽更生出複鹽如次：



關於纖維素溶解於氧化銅銨液之作用，此外尚有他說，現在猶未能決定其屬於何種也。

紡絲液可用纖維素 6~8%，Cu 2.5~3.5%，NH₃ 3~18% 組成之水溶液。然由實際紡絲之見地考察之，以增加纖維素之溶解量，而減少氨之含量為佳。然欲增大纖維素之量亦須增大銅之含量，欲增大銅之

含量，則須增大氮之含量。因此種關係，減少氮之含量，而欲使銅之含量增加，殊屬難能之事。然亦有多數學者，努力研究，欲以解決此問題，例如鮑齊科烏斯季 (Borzykowski, 法專利第 450,193 號) 氏提出之方法，乃於氧化銅鉍溶液中加硫酸鈉溶液，再加 15% NaOH 溶液混合之，使生成之氫氧化銅立即溶解是也。

氮之含量減少，則紡絲液之粘度上昇，不利於紡絲矣。故從此點觀之，氮之含量亦不可過於減少也。

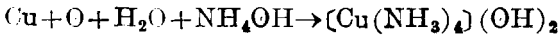
紡絲液放置之，則銅與纖維素起氧化，而溶液分解，尤以在高溫與空氣接觸時為甚。預防之法，遮斷空氣而保存於低溫之處可也。然加蔗糖、乳糖、麥芽糖等糖類於紡絲液中，亦可使其安全度增加。

2. 纖維素 纖維素可用木材紙漿。開叩特納 (Küttner) 及蒲理舍爾咖 (Brysilka) 兩公司係用亞硫酸木纖維素云。亞硫酸紙漿經鹼處理，漂白而精製之，使 α 纖維素之含量在 95~96% 以上，製成棉毛狀或薄紙時，較棉短絨更容易迅速溶解於銅鉍溶液。然其所得之絲，概較由棉纖維製成者為劣。

棉纖維素可用原棉經脫脂漂白精製後造成薄紙葉用之，或用精製之襪襪造成薄紙葉用之。然平貝及其他公司則用精製棉短絨。凡原料纖維素中， α 纖維素之含量愈大，則絲之強度愈強。棉短絨中 α 纖維素之含量普通在 99.2% 以上，故可得強度大而純白度高之絲。

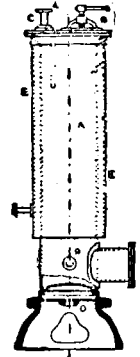
曾經氧化或水解之纖維素，其造成之絲極為脆弱。從前曾以降低紡絲液之粘度為目的，有將纖維素用苛性鈉液過度熱之之方法，此法殊不合理。

3. 紡絲液之製造 (1) 溶解纖維素於士外策爾溶液法 從來最普通之方法乃以銅片在 4°C. 以下，浸於濃度約 20% 之氨水中，送入空氣，由次之反應



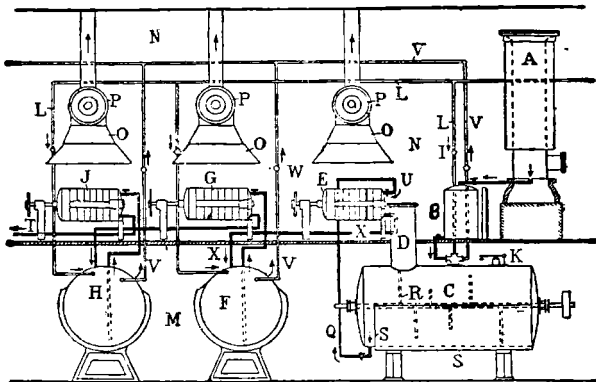
得氧化銅銨液。

溶解器用如第 65 圖所示之圓筒器 A，內容約千升，周圍有夾套 E，以約 -12°C. 之氯化鈣液通過其中，使內容物之溫度保持 +4°C. 以下。自大管 (man hole) B 裝入銅片 (以電銅為佳)，自 C 裝入 20% 氨水，次自 R 送入冷卻空氣，約達 1.5 氣壓，富於氮而含有氨之過剩空氣，自頂部排出，通過硫酸而收回氨，如是約 18 小時，則得深藍色之氧化銅銨液。



第 65 圖

溶解纖維素於氧化銅銨液，則用如第 66 圖之設備，在 A 製就之氧



第 66 圖 溶解纖維素於銅銨液之設備

化銅銨液，經稱量器 *B* 稱取，而入於混合機 *C*，與自 *D* 加入之棉或棉短絨混合。*C* 之內容為 40~60 百升，裝有攪拌機 *R* 與冷卻夾套 *S*。纖維素之量為 5~8%，6~8 小時可以溶盡。於是自 *L* 管壓入壓縮空氣 (3~4 氣壓)，送 *C* 中之液於清濾機 *E*，更自 *X* 管經 *F* 器送於清濾機 *G*，再經 *H* 器送於第三清濾機 *J*，濾過液自 *T* 管經脫泡機而流於紡絲機。*V* 為受壓空氣放散管，*P* 為排氣風箱，供將聚集於 *O* 之氨氣體排出室外之用。

清濾機用壓濾式，濾層用鋼或鎳製之網，如上述使用三部濾機時，最初者用粗眼之網，最後者用細眼之網。清濾機亦可用超離心機代之。

用金屬銅為原料之方法，已廢棄殆盡，現在則用硫酸銅為原料，其法如次：

(2) 由硫酸銅或氫氧化銅製造士外策爾溶液即紡絲液法 本法有多種處理法：(一) 溶解硫酸銅於氨，次以當量之苛性鈉溶液加之；(二) 加苛性鈉溶液於硫酸銅溶液，直接使氫氧化銅沉澱，再溶解於氨中；(三) 加蘇打液於硫酸銅溶液，使先生成鹽基性硫酸銅之沉澱而溶解於氨，次加苛性鈉液，使變為氫氧化銅。

氫氧化銅易分離水之分子，而變為着色之氧化銅，後者難溶於氨，故須防止氧化銅之生成。欲達此目的須在低溫使其沉澱，或不直接製成氫氧化銅，先製鹽基性硫酸銅，然後使其變為氫氧化銅，則更為安全。

據英專利第 250212 號 (1925) 之方法，則將硫酸銅溶液加熱至 90°C. 以上，一面攪和，一面加蘇打液，至甲基紅 (methyl red) 變黃而止。於是鹽基性硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 3[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 沉澱而出，乃分別之以溶解

於氨，加苛性鈉使變為氫氧化銅而製之。

欲製紡絲液，則將纖維素溶解於上記方法所得之氧化銅鈹溶液亦可。或將氫氧化銅或鹽基性硫酸銅之沉澱與纖維素混合，再溶解於氨亦可。或於纖維素存在之下，使生成氫氧化銅或鹽基性硫酸銅之沉澱附着於纖維素上，加以氨液而溶解之亦無不可。所用之氨務宜濃厚，以 25% 為最佳。

紡絲液製造法之主旨，雖各法皆同，然詳細之操作法則異，茲示其一例如次：

在第一法先冷卻硫酸銅溶液，以苛性鈉溶液加之，次移生成之泥狀氫氧化銅於打細機 (beater)，而以已打細之潤溼棉 (水分約 40%) 加之。對於乾棉 100 仟克使用硫酸銅 260 仟克，35% NaOH 溶液 230 仟克，在 25~30°C. 打 10 分鐘，使成為泥狀，經壓濾機濾過，用水壓機在 180~200 氣壓壓榨之，次細碎之，移於混合機，加 20% 氨水 570~580 仟克，15% NaOH 液 60 仟克，1.5% 酒石溶液 50 升，混和 5 小時左右，使完全變為溶液，然後稀釋成為所需之組成。

第二法可舉內斯法 (W. H. Furness, 美專利 1930 年, 第 1000750 號; 1931 年第 1800828 號) 為例，即溶解硫酸銅於附有攪拌器之木槽內之水中，靜置之後，用傾瀉法去其不純分而移於他槽，加苛性鈉溶液使氫氧化銅 $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ 沉澱而濾過之。沉澱雖已成相當乾燥之狀態，然須使之懸垂於氨水中。次將此溶液與棉短絨同時注於威而納·傅來德勒 (Werner-Pfleiderer) 式之二層翼混合機中。一回之裝入量為棉短絨 350 磅，對棉短絨 1 磅用 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 0.5 磅，與 26° Bé. 氨水 1 磅

之比例加入。混合機之上部，與減壓器聯絡。約經 1 小時，纖維素可以完全溶解。於是用減壓法將過剩之氨除去，加水稀釋，使成爲纖維素含量 4% 之溶液。

否內斯法據發明者之說明，謂無須低溫，且溶液純度高而穩定。然此方法並非新法，且果否有上述之優點，多少當有可疑之處。

第二節 紡絲

氧化銅銨纖維素溶液，用酸或鹼液使其凝固，成爲絲狀體。

1. 紡絲理論 氧化銅銨纖維素溶液，係標準之親水膠溶體，可用酸或鹼使其膠凝分解，纖維素則沉澱或成膠凝體，被其再生而析出。

氧化銅銨纖維素之結合狀態，尚未決定。倘據赫斯(Hess)氏之說，假定爲 $[(C_6H_7O_5Cu)_2(Cu(NH_3)_4)]$ ，則用硫酸爲凝固液時，當一方纖維素再生而出，同時他方生成 $CuSO_4$ 及 $(NH_4)_2SO_4$ 。用鹼則銅之一部變爲 $Cu(OH)_2$ ，氨變爲氣體而發散，纖維素則成 $[(C_6H_7O_5)_2Cu]Na_x$ 或 $[(C_6H_7O_5)_2Cu][Cu(NH_3)_4]_{x/2}$ ， $x=1$ 或 2 而膠凝。

氧化銅銨纖維素之紡絲液組成，普通爲纖維素 6~7%，氨 5~8%，銅 3%。如用硫酸或鹼液爲凝固液，則其凝固速度頗大，一出紡絲孔，卽已固化至某相當程度矣。

然用水爲凝固液，則紡絲液僅因氨與銅之一部分爲水所奪而起凝固，故其膠凝體成半固體之狀態，如加以張力，則可引之成極細之絲，此性質爲銅銨法之一大特長，用此張力紡絲法，可得 1~2 德尼爾之極細，且橫截面爲圓形，強度較大之絲。

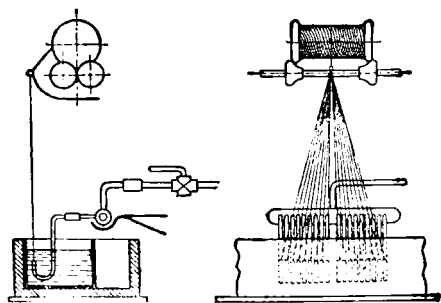
在水中伸長成半固體之絲，次用硫酸液處理，使纖維素再生而出。

2. 紡絲法 關於銅氨絲之紡絲法有多數之專利，然大別可分二種：

(1) 無張力捲取法；(2) 流下張力紡絲法二種。而後法之收藏絲，有用絲捲者，有用絞捲者，有用離心箱者。凝固液則用水、硫酸或鹼液。

(1) 無張力捲取法 本法相傳為德國格蘭茲斯托甫 (Glanzstoff) 公司最古所用者，大要之構造如第 67 圖。

紡絲管由孔徑 0.2 毫米之玻管而成，數多之紡絲管均聯絡於一個共通紡絲液管上。凝固液初用 50% 硫酸，後用含有葡萄糖 8% 之 3% NaOH 溶液，在 55~60°C. 紡之。出凝



第 67 圖 格蘭茲斯托甫紡絲機

固液之絲導於上方之絲捲上而捲取之。絲捲則浸於稀硫酸中。

本法在銅鈹法之初期為一般所使用。然本法用硫酸或鹼液為凝固液，故紡出之絲，見液即固化。是以雖加張力，亦不能使其伸長，加之，紡絲之構造上，又難應用張力，因此絲之德尼爾竟達 6~8，失之過粗。光澤既劣，強度又弱，大約在 1.2 克/德尼爾內外，故在今日，此法已廢棄殆盡矣。

(2) 流下張力紡絲法 本法係將紡絲液從下方紡絲孔壓出於水液中使其凝固，其絲狀體由自身之重量，凝固液之流下，及絞車之旋轉，受張力之作用，伸長而成細絲。

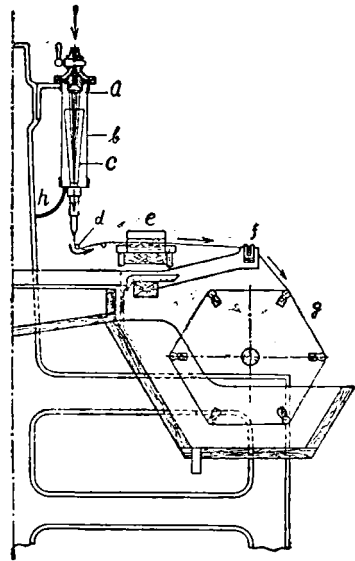
本法初由 1901 年梯爾 (Thiele) 氏〔德專利第 157157 號〕嘗試，其後得平貝 (Bemborg A-G, 德專利 1907 年第 220051 號)、赫爾根 (Hölkenseide G. M. B. H., 德專利 1924 年第 411333 號)、蒲利舍爾咖 (Brysilka, 英專利 1911 年第 22635 號) 等公司之設備，始施諸實地。

茲示最著名之平貝赫爾根式紡絲機，以爲一例。本機之要點如第 68 圖。

氧化銅鉍纖維素溶液，用受壓空氣，自貯器經紡絲抽機送於紡絲嘴 *a*。紡絲嘴由鎳製成，作帽形，其表面有多數直徑爲 0.8 毫米之小孔。自紡絲孔流下之紡絲液落於玻璃圓筒 *b* 內之長漏斗 *c* 中，他方用爲凝固液之水，自 *h* 管流入圓筒 *b* 中，自漏斗 *c* 之邊口溢入漏斗中而降下。紡絲液得水，則凝結而成半固體，與水同時流出漏斗，增其速度而極力引伸之。且絞捲 *g* 之旋轉，當亦影響絲之伸長也。

凝固所用之水，以軟水爲佳，其量與溫度，視漏斗之形狀大小，紡絲液中氮之含量，紡絲速度，絲之纖度而異。然大約一分鐘用 400~800 立方釐米，溫度爲 14~40°C。

絲之伸長率達 30000%，單纖維之纖度達 1.0~1.25 德尼爾，如更伸長之，可達 0.5 德尼爾。

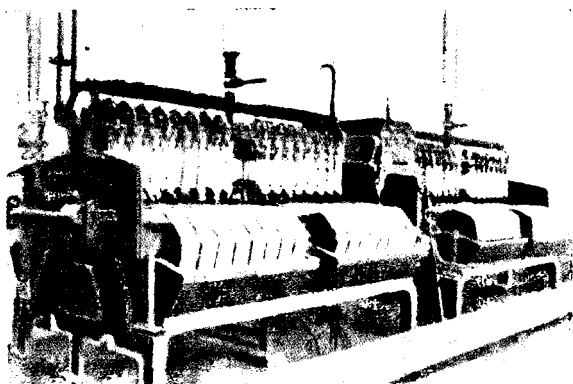


第 68 圖 平貝赫爾根式紡絲機

絲出漏斗，經導絲滑車 *d* 而通入盛有 5~10% 硫酸之槽 *e* 中則凝固，更經導絲器 *f* 而捲取於絞捲 *g* 之上。

絞捲上之絲達於一定量時，取出即以輪狀原形套於陶器製之棒上，而浸於洗滌槽中，依 (1) 稀硫酸，(2) 水，(3) 稀草酸，(4) 水，(5) 稀蘇打，(6) 肥皂水之順序，各處理 15 分鐘。次在隧道式乾燥機中，於 60°C. 乾燥之，再浸於水使其軟化後，以肥皂處理之，除水乾燥以成製品。其用為編物

之絲者，不用肥皂而用油處理之。即以純橄欖油 100 仟克與油酸 54 仟克混合，加以乙醇 23 升與 25% 氨水 9 升製成原液，取其 15 仟克與水 1 立



第 69 圖 平貝式紡絲機

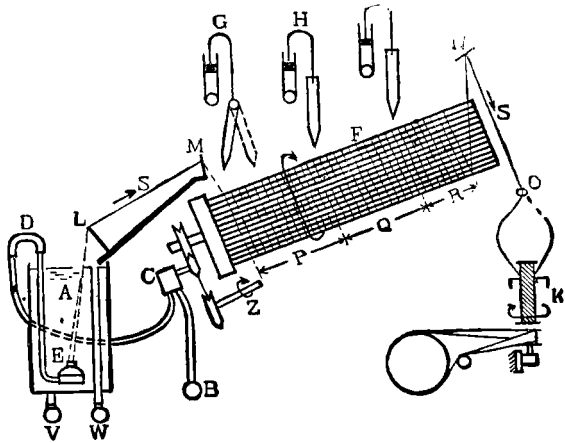
方米相混合，得乳濁液，以絲浸於其中，約 15 分鐘取出，用離心機除去水分。絲乾燥後約含有 2% 之油分。

(3) 否內斯紡絲法 本法係否內斯氏之設計。其主旨之所在，為將在苛性鈉液中凝結之絲，捲進於旋轉之圓筒周圍，而行脫銅、洗滌、乾燥諸工程，次施行撚絲，在連續工作之下，以成製品也。

第 70 圖為否內斯紡絲法之略圖。紡絲液自 *B* 管經抽機 *C* 而流入於 *D*，從紡絲嘴 *E* 壓出於凝固液 *A*。凝固液為每升中含 5 克 NaOH 之

溶液，自 *V* 而入，自溢流管 *W* 而出，以流回原處。凝固之絲約以 72 米/分
之高速度，經導絲器 *L* 及 *M* 而捲於旋轉圓筒 *F* 上。

旋轉圓筒 *F* 形如籠，係由不銹鋼棒構成，棒之數為 28 條，籠長 38
英寸，其圓周長約
22 英寸。籠由 *Z* 作
偏心旋轉，每分鐘
120 次。絲捲於籠
上，相隔約 1/8 英
寸，隨捲隨向右端
進行。籠軸對水平
成 13° 之傾斜，後部
高起。籠之直徑中
央部最大，漸至前
部及後部則漸減。



第 70 圖 否內斯紡絲機

凝固之絲，在水中失去少量之銅及氨，即以其原狀捲於圓筒。自 *G*
及 *H* 流下每升含有 15 克 H_2SO_4 之溶液，使其在 *P* 段間脫銅。次自 *I*
流下清水，使其在 *Q* 段間洗滌，最後使其在 *R* 段間乾燥。乾燥則用裝設
於圓筒後部內方之蒸氣管加熱行之。

乾燥後之絲，則移於每分 7000 轉數之紡機，紡為撚絲。

否內斯紡絲法可將紡絲、脫銅、洗滌、乾燥、撚絲等工作，在一機上
連續舉行，因而生產費低廉。可收回 40% 之氨，及 95% 之銅。本法製
品，絲細而光強，奧理夫 (Olive) 氏參觀美國格羅斯塔市之否內斯公司

之工廠後，極力稱贊之。然本法之真實價值，尙多未明之點，關於今後之發展如何，著者以缺少材料，不敢妄加批評。

3. 氨及銅之收回 用水爲凝固液時，紡絲液中氨之 85% 溶解於水，然其濃度不過 0.04%，故不能用蒸餾法收回之。又有將氨變爲磷酸鎂鈦而使其沉澱之方法（英專利 1925 年第 233669 號），然亦難以實行。因此想出以下之方法，即將凝固水反覆使用，使其氨之含量增加，迨至一定之值後，將氨水之一部送於蒸餾塔，其所少之量則以水補之。欲將凝固水再用之方法，可用抽機，或將漏斗之下部穿孔，使水之一部從此處流出漏斗外，與自圓筒下端送入之水相混，流回漏斗之上部。但用此等方法，常使絲質之性質起多少之變化。

銅之 36% 入於凝固水中，成每升 0.03 克之濃度，其 25% 溶解於酸液，成每升 0.55 克之濃度，其餘則因洗滌等而損失。

欲收回此等溶解之銅，其最簡單之方法，乃將凝固廢水與酸液混合，使成鹽基性氫氧化銅之沉澱可也。然混合後之酸性度非嚴密使其一定，則不起完全之沉澱。

凝固廢水中之銅，可加硫酸鎂與鹼液使其沉澱。銅與鎂則成氫氧化物，將其濾過以溶解於酸性廢水中，再使其成沉澱銅（cementation copper）而收回之。但用硫酸鎂，不若用氫氧化鐵之有利也。在 1932 年德專利第 547559 號，將含有鐵與銅之鹽基性硫酸鹽溶解於硫酸而濾過之，加鹼性凝固水於濾液，使銅鐵沉澱，次加硫酸，則可單使銅溶解而收回之。

第四章 醋酸纖維素人造絲

醋酸纖維素之製造，始於 1865 年修鎮貝格 (P. Schutzenberger; Compt. rend., 1865, **61**, 485) 氏。氏將纖維素與醋酸酐置入密閉管中，熱至 140°C，使纖維素醋酸化以得之。自 1879 年傅蘭溪蒙 (Franchimont; Ber., 1879, **12**, 1941) 氏成功應用觸媒以降低醋酸化溫度以後，經克羅斯皮凡 (Cros-Bevan, 英專利, 1894 年, 第 9676 號)、華爾 (Whol, 德專利, 1899 年, 第 139669 號)、勒德累 (Lederer, 英專利, 1899 年, 第 11749 號)、愛亨格隆 (Eichengrün, 德專利, 1901 年, 第 159524 號)、梅爾斯 (Miles, 美專利, 1904 年, 第 838340 號)、杜累富斯 (Dreyfus, 法專利, 1911 年, 第 430606 號) 諸氏先後研究之結果，於是醋酸纖維素遂為塗料、軟片、難燃性賽璐珞之原料，開始實地製造矣。

醋酸纖維素人造絲，於 1907 年，曾由愛亨格隆及鮑特勒 (Bottler) 兩氏嘗試之。其法即將貝厄 (Bayer) 公司之醋酸纖維素 (Cellit) 之 10% 丙酮溶液，用乾式法紡絲以製之。然因製造費過大，而品質又不良，遂不見絲毫之發展而中輟。

然當歐戰勃發之際，英國以製造飛機翼上之塗料為目的，在杜累富斯 (Dreyfus) 氏兄弟指導之下，設立英國纖維素化學製品公司 (British Cellulose and Chemical Manufacturing Co., Ltd.)，造出飛機翼布塗料，稱為 Dope。然大戰告終，翼布塗料之需要減少，遂窮於醋酸纖維素之用處，於是有改製賽璐珞代用品之嘗試，不見成功。幸其後

研究人造絲之製造，克達其目的，遂名其製品為 Celanese，而出售於市場，並改其公司之名亦稱為英國攝刺涅斯公司 (British Celanese, Ltd.) 矣。由是德法美諸國，亦先後開始製造醋酸纖維素人造絲。

關於醋酸纖維素人造絲之優劣，從來評論甚多。有謂醋酸纖維素人造絲有耐水性者。然因其纖維素分子之分裂亦達相當之程度，且醋酸化度比較尚低，故其耐水性亦非絕對可恃，與良質之粘膠絲相較，殊無多大差異也。又謂醋酸纖維素人造絲，光澤穩雅，觸感柔軟，故品質高尚。然此等特長不惟醋酸纖維素絲有之，最近之細粘膠絲亦莫不如是。且醋酸纖維素有二大缺點，即缺乏染色性與起自然分解之傾向是也。故由品質上觀之，醋酸纖維素未必優於粘膠絲也。雖然，其性質與粘膠絲自有不同之處，在織物上有時頗為有利，故當不致失其存在也。

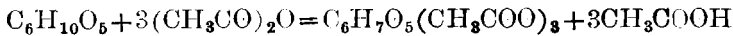
醋酸纖維素人造絲，所以不能如吾人之豫想得遂其發展者，其原因除上述品質上無特殊之優點外，更有重大之原因，即其價格不廉也。今雖不能示其詳細生產費之比較，然用常識判之，醋酸纖維素絲之原料費製造費等，均較粘膠絲為高。或曰收回過剩之醋酸及溶劑丙酮，則原料費可以減輕，且紡絲速度可提高至每分 180 轉之高速度，則生產率非常增加，加之其紡出之絲不需後處理，故可使醋酸纖維素絲之生產費降低與粘膠絲相近。然就今日之技術而觀，醋酸纖維素之製造，尚需多大之費用，結果其絲價終較粘膠絲貴二三倍以上，故對於醋酸纖維素絲之品質向上問題，及生產費降低問題，尚需多大之研究也。

醋酸纖維素可用氯代醋酸或醋酸酐使纖維素醋酸化而製之。克羅斯皮凡法可稱為最初之工業製法，在該法(1894)則使用氯代醋酸。然此

際生成鹽酸，使纖維素分解，因而華爾氏（1899年）以吡啶（pyridine）加之，使鹽酸固定。然用氯代醋酸之方法，仍不至有工業之發展也。

1899年勒德累氏研究使用醋酸酐以製醋酸纖維素，其法使水化纖維素醋酸化即得。1901年愛亨格隆氏又成功以純正纖維素與醋酸酐硫酸直接作用，而製醋酸纖維素矣。

現在一般所使用之方法，乃於觸媒與稀釋劑存在之下，用醋酸酐使純正纖維素醋酸化，大抵由於次之反應：



由上法所得之醋酸纖維素，乃三醋酸之酯也，普通可溶於三氯甲烷而不溶於丙酮。凡溶於三氯甲烷者，不惟在溶劑之性質不適於工業之製造，且由此溶液所得之皮膜或纖維，脆弱不堪實用，故現在專用梅爾斯氏發明之方法矣。其法將水或50%醋酸水溶液加於醋酸化液中，使醋酸酐與水結合後成熟之，因鹼化作用降低其醋酸化度，再由水解使纖維素微晶體或分子起分裂，而變為可溶於丙酮者也。

故工業用醋酸纖維素之製造，常分醋酸化與成熟二工程以行之。

第一節 醋酸纖維素之製造原料

醋酸纖維素之製造原料，以纖維素、醋酸酐、冰醋酸及硫酸為主。

1. 纖維素 可用近於純 α 纖維素之木纖維。然因其原料為紙漿，故難得均勻澄澈之醋酸化液，普通則用棉纖維，尤以用棉短絨為多。用棉短絨時醋酸化反應可圓滑而迅速行之。

纖維素常用純正之狀態者，然亦有主張先用酸處理使醋酸化速度

增大後用之。例如用蟻酸、醋酸，或含有少量之硫酸、乳酸、酚、鹵素、鹵化物之醋酸，處理纖維素是也。因是纖維素之微晶體之凝聚力減弱，纖維組織起膨大，能使混酸之滲透迅速，而纖維素之反應性增大也。然其反應決不肯至此程度即行停止，纖維素必起水解，而使鏈狀分子斷離。蓋在醋酸化及成熟之際，原已如是，欲求抑制防止之術，已覺不易，如最初即以水解纖維素為原料，則其對於醋酸化及成熟調節之困難，當更其一層也。其間關係非經充分之研究後，不可輕易舉行用酸處理纖維素也。

纖維素須用純粹者。用於醋酸化之時，須乾燥之令其水分為2~4%。水分較此量少時，則醋酸化反應難以發生，且速度亦慢。水分較此量多時則醋酸化作用激烈，發熱多而液之溫度上昇，不僅使醋酸纖維素之粘度低下，且徒耗費醋酸酐也。

2. 冰醋酸 冰醋酸以純度在 99% 以上，在低溫結冰者為佳。

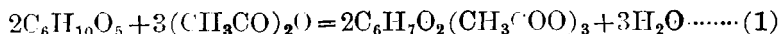
3. 醋酸酐 純度須在 95% 以上，餘部由醋酸而成，金屬化合物之含量不可在痕跡以上。

4. 硫酸 濃度可用薄氏 66° 者。

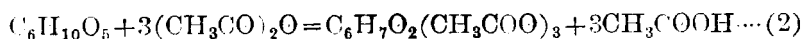
第二節 醋酸化及成熟反應

1. 醋酸化液之組成 纖維素之醋酸酯係由纖維素分子中之氫氧基生成之。然因醋酸為弱酸，用冰醋酸時，殆不起醋酸化反應，故欲製造醋酸纖維素，則須用醋酸酐也。

醋酸酐之用量如次式所示之量：



則生成水，此水呈酯之鹼化作用，因而醋酸化不得進行，故須用以前所示之量：



即對纖維素 162 分須用醋酸酐 306 分也。但實際上更需過量之醋酸酐，即對纖維素 162 分，至少需 486 分，或對纖維素 100 分，至少需 300 分也。

就 (2) 式觀之，反應生成物之水與醋酸酐化合變為醋酸，使酯之鹼化不致發生，故醋酸化反應對於三醋酸纖維素之生成，有平衡之點，所以此際不生一醋酸纖維素 $C_6H_9O_4(CH_3COO)$ ，亦不生二醋酸纖維素 $C_6H_5O_3(CH_3COO)_2$ 也。

纖維素之起醋酸化，雖由於醋酸酐，然僅用醋酸酐則反應之速度極小，實際上一若未嘗進行者。據修鎮貝格氏之實驗，在 $140^\circ C$ 則起醋酸化。然在如是之高溫，纖維素之分解激烈，所得醋酸化物難為真正之三醋酸纖維素，故實際上常用觸媒也。

觸媒則用硫酸、鹽酸、氯化鋅、酚磺酸 (phenol sulfonic acid)、氯化硫酰 (sulfuryl chloride) 等。此等皆為酸性物質，對纖維素有膨潤作用，且因條件能使纖維素水解，又與纖維素生成不穩定之化合物者也。日人厚木勝基及石井直次郎氏曾測定醋酸化液之電導度、黏度、表面張力、冰點降下等，察知硫酸與醋酸酐結合生成化合物，此化合物又與纖維素結合構成醋酸化之中間生成物。

觸媒作用以硫酸為最強，鹽類等則概為薄弱。例如將氯化鋅熔融

之，以其對纖維素之 25~50% 量在 25°~30°C. 使纖維素醋酸化，則需長久時間。如用對纖維素之 10% 量之硫酸，則時間較短。聞用氯化硫醯，則可直接生成二醋酸纖維素云。然果否如是，猶屬疑問。

所用觸媒皆為酸性，在醋酸化中，不惟減弱纖維素中微晶體之凝着，且進而使纖維素起水解。如達於微晶體起分裂之程度，則纖維素之膠質性雖無損害，然如至纖維素起水解，其鏈狀分子斷離之程度，則纖維素之膠質性減退，而其纖維脆弱矣。使硫酸之量為纖維素之 50% 內外，於 30~50°C. 放置之，則纖維激烈起水解，水解生成物又起醋酸化，最後生成八醋酸二分解纖維醣 (collobiose octacetate) 及五醋酸葡萄糖 (glucose pentacetate)。至此時則完全為醋酸化分解，而纖維素之膠質性全失矣。據日人篠田鐸氏之研究，在普通條件下，製造醋酸纖維素時，每有少許之醋酸化分解發生。

總之，觸媒為醋酸化上必需不可缺者，而其反面則發生纖維素之水解，故在實際使用時，不可不細心注意。換言之，須定觸媒之量及調節溫度時間等，務使纖維素之水解止於最小限度，而醋酸化速度達於最大之值也。

醋酸化用醋酸酐與觸媒以行之，然實際尚加以稀釋劑。稀釋劑須與醋酸化液中諸成分不起反應，且為完全可以混合之液體為要。蓋其使命在與醋酸酐及硫酸混合，帶此等分子以滲入纖維素中也。

欲節省醋酸酐之用量，減低醋酸化時所發熱之溫度，使反應之進行圓滑均勻，稀釋劑實不可缺。

稀釋劑有兩種：一為醋酸纖維素之溶劑，如冰醋酸是；一為非溶劑，

如苯、四氯甲烷是。用前者為稀釋劑時，醋酸纖維素隨醋酸化之進行，溶解於液中而分散。用後者時，醋酸纖維素仍以纖維之原狀而存在。用溶劑為稀釋劑時，醋酸化完了，須加水於液中或注液於水，使醋酸纖維素沉澱而收集之，故液之收回頗為煩難。然醋酸化反應則甚容易，而繼續於醋酸化反應之成熟反應，更為容易。用非溶劑為稀釋劑時，液之收回雖容易，而成熟則煩難。又醋酸纖維素雖不致溶解，但非常膨大，故其處理亦不甚簡單。因有此等原因，故現在專用冰醋酸為稀釋劑矣。

2. 醋酸化條件及作用 施行醋酸化時，醋酸化液之組成，醋酸化溫度及時間，須視纖維素之性質及醋酸纖維素之種類，宜加以選擇。

用純粹棉纖維素時，欲得膠質性最高之三醋酸纖維素，則用次述成分之液：

纖維素	100 量
醋酸酐	300~400 量
冰醋酸	300~400 量
硫酸	10 量

醋酸化之溫度，最初為 5°C ，隨反應之進行，因有熱發生，須冷卻之，使液中之最高溫度不至達於 30°C 以上。

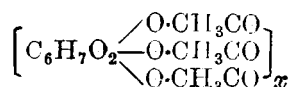
浸纖維素於醋酸化液中，則纖維吸收溶液而起膨大，自其表面起醋酸化。及生成三醋酸纖維素時，始分散於液中。是以纖維膨大之後，繼以瘦削斷離，最後全體溶解，而液成透明質之粘稠體。

醋酸化反應，受醋酸化液對纖維之滲透作用所左右，然由纖維方面觀之，受則其表面已醋酸化部分之分散速度所支配，故欲醋酸化反應均

勻，則攪和必不可缺。

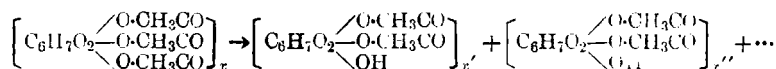
又醋酸化反應時常發熱，纖維如有水分，則發熱更大。溫度上昇，則纖維素之分解激烈，故在醋酸化時，液之冷卻與攪拌，須同時行之。

3. 成熟 由上述方法所得之醋酸纖維素，係三醋酸之酯，即：



也。纖維素之鏈狀分子斷離而膠質性低下者，雖已成為三醋酸酯，而其溶解性仍大，可溶於丙酮者亦有之。然一般祇能溶於三氯甲烷，而對於丙酮則只呈膨大而不溶解也。

將三醋酸纖維素之三氯甲烷溶液，注於玻片上或從細孔壓出，乾燥之，則得皮膜或纖維。但其質脆弱，缺少受範性，不適於實用。然愛亨格隆及梅爾斯氏發見三醋酸纖維素以酸處理之，則如次式：



除去醋酸基之一部，而復變為氫氧基，同時纖維素分子起少許之分裂，變為可溶於丙酮而不溶於三氯甲烷者。即使三醋酸纖維素起水解作用，變為近於二醋酸水化纖維素之物質，則可溶於丙酮矣。此種醋酸纖維素，使其自丙酮溶液中造出纖維或皮膜，則強韌而富彈性，有熱之受範性，頗適於工業上之應用。

由此觀之，欲得工業用之醋酸纖維素，則必使三醋酸纖維素起水解，此工程稱為成熟。

成熟之方法，有俟醋酸化完了後，隨即將液注入水中，使醋酸纖維

素沉澱，次將此沈澱與硫酸、鹽酸等無機酸之稀薄溶液共熱之者。然此法沈澱之表面上起過度之鹼化或水解，難達均勻之成熟，故今日一般概依梅爾斯氏之專利法，使醋酸纖維素成微晶體或分子分散之狀態，而施行成熟。

即俟醋酸化完了，隨即加水於液中，變醋酸酐為醋酸，用醋酸與硫酸所成之液施行成熟。因醋酸纖維素能分散於液中，故其反應均勻。直接加水於醋酸液中，則與水相接觸部分之醋酸纖維素，即起固化，故加水方法，宜用醋酸水溶液，例如製成 50% 醋酸水溶液加之可也。然在工業工作上，則單用水，惟調節其添加方法而已。

成熟反應乃起於液中之硫酸，試將硫酸變為鈣鹽而除之，則不起成熟矣。成熟液隨所加之水量生：(1) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, CH_3COOH , H_2SO_4 , (2) CH_3COOH , H_2SO_4 , (3) CH_3COOH , H_2SO_4 , H_2O 之三種狀態。關於各液之作用，大抵以 (2) 液為最適當，但在工業操作上，常用過剩之水如 (3) 液者。

第三節 醋酸纖維素之工業製造

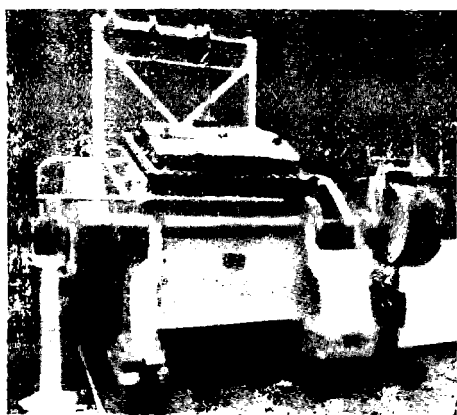
關於醋酸纖維素之製造，有多數之研究及專利法，然可為工業之一般方法者，當舉李普斯空 (Lipscomb: Cellulose Acetate, 1933) 氏之例為模範。次所示者即李氏法並參以厚木勝基氏之意見者也。

1. 一般工業製造法 將醋酸酐 1200 仟克與冰醋酸 2000 仟克裝入適當混合機中，充分攪和混合之。取其少量分析之，以觀其與上記之量比是否相合，命此液為貯藏混酸。

移混酸之 520 仟克於冷卻器內，通冷水於夾套冷卻至 5°C ，用 97~98% 濃度之硫酸作 100% 計算，徐徐注入 10 仟克而攪和之，則混酸溫度昇至 10°C 。

次移混酸於醋酸化機中，冷卻與攪和同時舉行，使溫度降至 5°C 。時加入棉短絨或其他纖維素原料。棉短絨則用水分 2~3% 者 80 仟克。

醋酸化機有各種樣式，有附螺旋形攪拌器之水平圓筒式者，有旋轉直立圓筒式者，然最通用者為威而納傅來德勒 (Werner-Pfleiderer) 氏之捏和機式。第 71 圖示其一例，此機由內容 20~50 立方呎之四方形之槽而成，槽襯以銅裏，周圍有鑄鐵製夾



第 71 圖 醋酸化機

套，可通冷卻水，攪拌機係用礮銅製成，作推進機之翼形，裝設於水平之二軸上。

注混酸於醋酸化機內，冷卻至 5°C 後，加棉短絨 80 仟克 (水分 2~3%)，舉行醋酸化，其順序如次：

第一期 在攪拌冷卻之下，漸次加入棉短絨，溫度不可昇至 7°C 以上，時間約 30~40 分。

第二期 纖維起膨大而斷離，液呈液狀，時間約需 1~2 小時。其終期之溫度須停止於 $10\sim 13^{\circ}\text{C}$ 。

第三期 液之黏度增大，成餅狀，時間約需 30 分。溫度升高 $2.5^{\circ} \sim 3.5^{\circ}\text{C}.$ 。

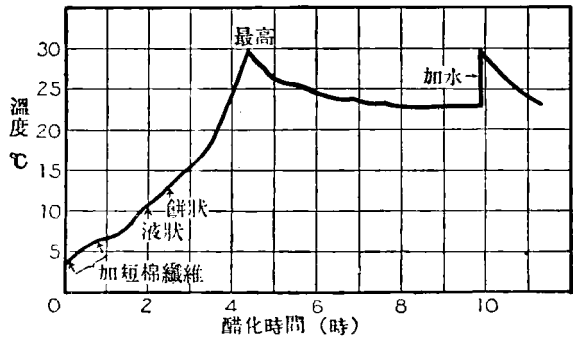
第四期 反應比第三期更烈，溫度之上昇亦急。此時溫度之調節最爲重要，須舉行冷卻攪拌，務勿達於 $35^{\circ}\text{C}.$ 以上，溫度昇至最高之點以後，則入第五期矣。

第五期 溫度漸次開始下降，即熱之放散較發生爲大，反應乃漸次減退，表示近於終期也。在此時期內，須時時取出液之一部，置顯微鏡下檢查纖維有否剩存，及其量幾近痕跡，而液呈透明時，則醋酸化完了而成熟開始矣。

成熟上所應添加之水量，以化醋酸酐爲醋酸所需之量爲標準。例如在本例，醋酸酐 195 仟克，爲纖維素 80 仟克所消耗者爲 160 仟克，則有 $195 - 160 = 35$ 仟克之醋酸酐剩存，故化醋酸酐爲醋酸所需之水量約爲 5.5 仟克。

加水時一面攪拌冷卻，一面以少量之水逐漸靜緩加入，此際溫度升高，然決不可使昇至 $40^{\circ}\text{C}.$ 以上。添水完了，則移之於成熟機中，使其成熟，成熟機以用附有冷卻夾套及攪和機之圓筒式者爲更利。溫度在 $20 \sim 22^{\circ}\text{C}.$ 行之。在醋酸化及成熟之工程上，溫度之調節至爲重要，蓋因醋酸化及成熟之成功失敗，一視溫度之調節爲如何也。溫度高則反應速度固然增大，然在他方面，纖維素之水解激烈，醋酸纖維素之黏度低下矣。由此觀之，醋酸化及成熟反應，均有熱發生，尤以醋酸化時爲甚，則在工程中不可不求溫度之低下也。如上法將溫度加以調節而觀其變化則如第 72 圖。

普通醋酸化及成熟之溫度愈低，則黏性愈大，可得構成強韌之皮膜或纖毛之醋酸纖維素。茲示厚木勝基氏之實



第 72 圖 醋酸化反應時溫度之變化

驗之一例如次：

第 21 表 醋酸化溫度所及於醋酸纖維素性質上之影響

醋酸化液 $\left\{ \begin{array}{l} \text{纖維素(精製除脂棉) 水分 4\%} \\ (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \\ \text{CH}_3\text{COOH} \\ \text{H}_2\text{SO}_4(66\% \text{ 比}) \end{array} \right. \begin{array}{l} 100 \text{ 量} \\ 350 \text{ 量} \\ 10 \text{ 量} \end{array}$

反應溫度 °C.	反應時間 (完全溶解 之時間)	醋酸化度 CH ₃ COOH %	銅 值		溶解度	度
			醋酸纖維素	再生纖維素		
20	18.61	62.62	1.28	2.18	—	—
30	8.02	61.88	1.42	2.66	—	—
40	3.10	62.14	1.82	3.18	—	—
50	1.24	62.50	1.88	3.45	} 溶於丙酮	46.0
60	0.80	62.84	2.34	5.70		29.3
70	0.45	63.54	5.62	9.62		14.7
80	—	—	—	—		—
90	0.20	64.83	4.73	8.34	—	2.8

(表上之粘度係將 100 c.c. 中含有 6 克纖維素之丙酮溶液之粘度，以 30°Bé. 甘油之粘度之百分表示者。)

觀上表知溫度達於 50°C. 以上, 則醋酸化度增高至三醋酸酯之醋酸化度(CH₃COOH = 62.5%)以上, 可溶於丙酮矣, 故溫度以 20~30°C. 為適當。

第 22 表 成熟溫度所及於醋酸纖維素性質上之影響

醋酸化條件	{	純棉毛	100 量
		(CH ₃ CO) ₂ O	350 量
		CH ₃ COOH	350 量
		H ₂ SO ₄	10 量
		溫度 35°C. (最高)	
		時間 7 時間	

成熟液	{	醋酸化液 (醋酸化度 CH ₃ COOH = 61.25%)
		冰醋酸 60 c.c.
		水 60 c.c.

成熟溫度 °C.	成熟時間 小時	醋酸化度 CH ₃ COOH%	比 粘 度
20	144	59.4	17.1
	168	58.0	16.1
	192	56.3	16.1
	216	52.8	16.7
40	7	59.2	16.5
	11	57.6	15.5
	13	55.7	13.1
	15	—	13.0
	20	53.4	11.1
60	4	58.3	8.9
	8	54.2	4.9
	9.5	52.0	3.4
	15	48.3	2.0
80	1	48.2	—
	2	50.3	3.7
	3	48.4	2.5
	4	47.2	0.8

調節醋酸化及成熟之溫度, 使粘度在 10~50 之間, 則可得各種之醋酸纖維素。此種關係, 可由實驗容易知之。

欲試驗成熟度, 可取液之少量注於水中, 將其凝結之醋酸纖維素以酒精、醚洗滌脫水乾燥後, 以對醋酸纖維素 6 克用丙酮 100 c.c. 之比,

加丙酮溶解之，觀其完全溶解與否，如已完全溶解，則測定溶液之粘度，由粘度可察知成熟之程度。

2. 醋酸纖維素之沈澱及精製 成熟完了之液，以水加之，或注之於水，使醋酸纖維素沈澱。此際所用水量務須減少，以防液之沖淡，則有利於醋酸之收回。又用溶有醋酸钠或碳酸钠之水，中和硫酸，而使其沈澱亦可。

沈澱之形狀組織，視醋酸纖維素之性質而異。三醋酸纖維素呈類似角質之透明質，施行成熟者，則成疏鬆塊狀之不透明質。成熟愈進則成粉狀，且結合之硫酸量同時減少。

第 23 表 成熟時間之影響

成熟時間 小時 (40~42°C.)	醋酸化度 CH ₃ COOH %	粘 度	結合硫酸 H ₂ SO ₄ %	形 狀
0	61.27	—	0.4521	透 明 角 質
6	58.06	22	0.1758	硬 結 之 塊 狀
20	54.17	18	0.1321	疏 鬆 之 塊 狀
38	51.34	8	0.1108	易 碎 之 塊 狀
52	43.25	3	0.1172	粉 狀
86	41.77	—	0.1094	泥 狀

沈澱須在攪和或捏和之下行之，務使生成疏鬆，而近於粉狀者為佳。

關於沈澱之方法，各有不同之見解；柯達公司 (Kodak, Ltd., 英專利第 351118 號) 則主張以與水不相混合之揮發性溶劑（例如三氯乙烯、三氯甲烷、二氯乙烷等），豫先加入醋酸化液中，醋酸化後，將液在溶劑

之沸點或其沸點以上之溫度加水洗滌之。又有爲便於收回醋酸起見，用與醋酸成共沸點混合物之非溶劑以爲洗滌劑之方法者。然此等皆難供實用，一般之方法，當以水爲最有利。

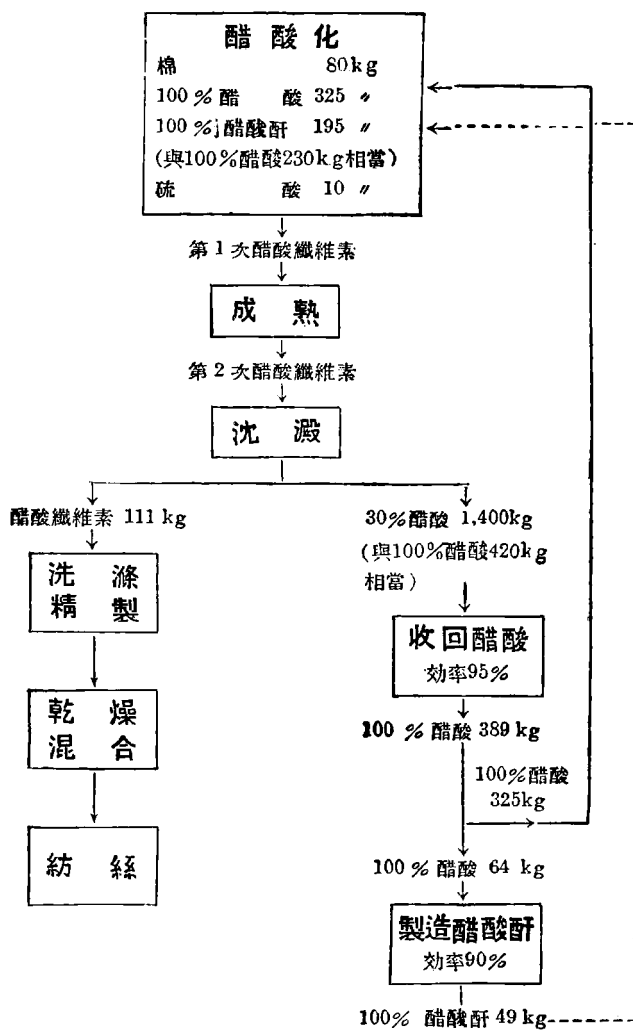
洗滌之後，即爲精製。洗滌進行時，不僅含有遊離狀之醋酸硫酸，且含結合狀態之硫酸分。剩留此等酸成分時，則人造絲容易起分解，變爲脆弱，甚至發生醋酸臭氣，成爲粉狀。

精製之法，視洗滌之情況，擇用水洗、中和、煮沸等處理可也。水洗用打碎機或用裝有攪和機之槽。以打碎機爲最有效。打碎機可用與造紙用之打漿機同一式樣，惟桶內宜用瓷磚襯裏，底刀及飛刀務須用不銹鋼製成。洗滌至水中幾無酸分浸出爲止。

洗畢之洗滌，用水煮之，所用之水須爲中性。煮沸時，由洗滌離出酸分，遂呈微弱之酸性；酸性大時，則醋酸纖維素起鹼化，以致其在丙酮中之溶解分散性減少，而粘度增高。又有水中加碳酸鈉使成鹼性而用之者。微弱之鹼性以之中和硫酸，當然有效，然失之過強，則醋酸纖維素起鹼化。煮沸之時間及回數，須適當行之，大約每 3 小時一次，共煮 3~5 次。如是分數次水煮，大抵可將遊離及結合之酸除去。精製以醋酸纖維素中之硫酸酯之量達於 0.01% 以下爲度。然其定量稍涉煩雜，大略之方法，可取洗滌 3~5 克，與蒸餾水 20 c.c. 共沸 5 分鐘，冷卻之，測定液之氫離子濃度，如至 $\text{pH}=6.0\sim 7.5$ 時，則認爲精製完了。

精製完了後，則用離心機除其水分，次在 100°C . 或低溫減壓下乾燥，使水分在 1.5% 以下。

3. 廢酸之收回 醋酸化及成熟之實際工作，則如次行之。



即製造醋酸纖維素每一噸，有 100% 醋酸 3.75 噸或 30% 溶液生出。此醋酸約值醋酸纖維素之價格之半，故須用經濟而效率大者之方法

收回之。收回方法，或將醋酸全部變為冰醋酸，以供補充醋酸化液之用，剩餘之冰醋酸則變為醋酸酐以補充醋酸化液之一部，或變廢液全部為醋酸酐亦可。

收回廢液之方法可分為二種考察之：一為自稀薄醋酸製造冰醋酸，一為自稀薄醋酸製造醋酸酐是也。

(1) 冰醋酸之製造 冰醋酸之製造法約有 4 種：

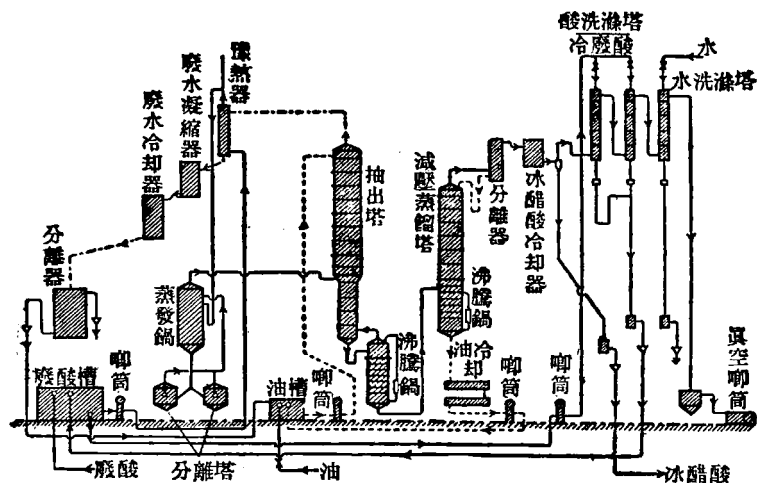
(a) 濃縮法 直接蒸餾稀薄廢酸之方法，須利用多次之逆流，以防醋酸與水同時餾出，因此須費多量之蒸氣，例如蒸餾 10% 醋酸液為 80% 濃度，則每得 80% 醋酸 1 仟克，需蒸氣 40~45 仟克。故此法在經濟上不能用。

(b) 醋酸鹽法 濃縮廢液除去液中之固形物及其他有機物後，蒸餾之，以鹼灰(soda ash)，苛性鈉或石灰，中和餾出液，使成醋酸鹽，醋酸鹽再與強硫酸或其他酸共蒸餾。本法需要多量之熱，時間及原料，而工程又不可連續，亦非經濟之方法。

(c) 共沸點混合物法 加乙酸乙酯於醋酸之稀薄水溶液而蒸餾之。在 70°C. 以內餾出者，為乙酸乙酯與水之混合物。靜置此混合物，則分為二層。次在 70°C. ~ 77°C. 之間，則乙酸乙酯餾出，而醋酸成蒸餾殘渣而剩留。如是加與水生共沸點混合物之液體於廢酸而蒸餾之，可使醋酸濃縮。此方法頗為一般所屬望，然經濟上仍未達實用之域。

(d) 抽出法 本法用溶劑抽出醋酸水溶液中之醋酸，次蒸餾抽出物，可得脫水狀態之醋酸。本法有多數專利，茲介紹其中最著名且已見諸實用之西達氏法 (H. Suida, 英專利第 218271, 218272, 230447,

255047, 275158 號) 於次, 其設備之概要則如第 73 圖。



第 73 圖 醋酸之收回

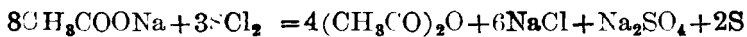
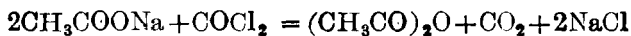
自沈澱桶中所得之廢酸，蒸餾之，去其溶解或懸垂於酸中之固形物，而盛於廢酸槽中，用抽機（唧筒）由此處送於預熱器，預熱器用自抽出塔中逸出之水蒸氣加熱之，廢酸之溫度幾達沸點。廢酸出預熱器則入蒸發鍋，其蒸發之過熱蒸氣被送入於抽出塔，抽出塔中置有適當之填充物，自頂部流下抽出劑，抽出劑為沸點 150°C . 以上之油。

醋酸為油所吸收，水蒸氣則自塔頂逃出，經預熱器、凝縮器、冷卻器再入分離器中，放出油分而逸於器外，油分則流回油桶。為油所吸收之醋酸與油共送於沸騰鍋，被其蒸發成蒸氣而入減壓蒸餾塔，分離為兩成分。油則自塔底流出，通過冷卻器冷卻後復歸於油桶。醋酸蒸氣則入精餾塔（dephlegmator）離出其痕跡之油分，而入冷卻器冷卻後，接於受器中，成冰醋酸而送之於貯器。由醋酸蒸氣離出之油分則回歸蒸餾塔。

冷卻器中如尚有醋酸蒸氣逃出，則送之於洗滌塔，以廢酸洗滌二次而收回之，最後經過水洗而放散之。

用本法可將濃度 15% 之醋酸直接變為 99.5% 之冰醋酸。

(2) 醋酸酐 醋酸酐昔日以醋酸鈉或石灰與光氣 (phosgene) 氯化硫酰 (sulfuryl chloride) 二氯化硫等作用而製之。



此等方法多數業已改良，但現在仍不多用，蓋製造法與西達氏收回冰醋酸法同時並用時，則以直接處理冰醋酸或醋酸之方法實用上為有利也。

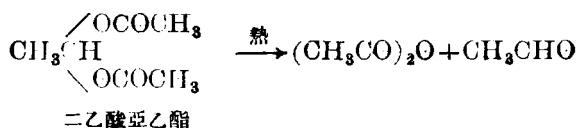
自醋酸製造醋酸酐之主旨，乃將醋酸變為液狀或蒸氣在脫水性觸媒之存在下熱之也。杜累富斯氏 (Dreyfus, 英專利第 280972 號) 法則將醋酸蒸氣在磷酸或磷酸與氣泡性物質之混合物存在之下，在醋酸酐沸點以上之溫度即 100 ~ 400°C 熱之也。又杜氏 (英專利第 299342 號) 將液狀之醋酸與較低於正磷酸之水化度之磷酸，於 100 ~ 250°C 在常壓或加壓之下加熱；I. G 染料公司 (英專利第 330537 號) 以含有磷酸硼之磷酸鹼為觸媒，於 600 ~ 700°C 熱之；攝刺涅斯公司 (Celanesco, 英專利第 314555 號) 則於 550 ~ 650°C 以鎢酸或其鹽為觸媒；杜累富斯氏 (英專利第 334533 號) 則於 350 ~ 700°C 以砷或銻之氧化物、酸或鹽為觸媒；攝刺涅斯公司 (英專利第 334968 號) 則於 550 ~ 650°C 以矽凝膠 (silica gel) 或矽凝膠與鎢酸鈣等第二觸媒之混合物為觸媒；

又杜累富斯氏 (英專利第 318662, 318633 號) 於 200~700°C. 則以氨、烴胺類 (alkyl amines)、吡啶、苯駢吡啶 (quinoline)、苯胺 (aniline) 等為觸媒; 於 250~1000°C., 則以脂肪酸之烷基為鹵素或磺酸基所取代者, 或脂肪酸之氫氧基為一或多磺基乙酸 (mono or poly sulfo-acetic acid) 或乙酰磷酸 (acetyl-phosphoric acid) 所取代者為觸媒。觸媒與加熱溫度之專利, 頗有多種也。

其稍不同者, 有依文·羅貝特氏 (Ewan-R. bert, 英專利第 316898 號) 之方法, 即將醋酸在一氧化碳之氣流中蒸發之, 於 500~600°C. 通兩氣體之混合物於偏磷酸鈉上, 其次於 350°C. 通於第二觸媒上。第二觸媒係將碳酸鎂在一氧化碳氣流中, 於 300~500°C. 灼燒得之。次將反應氣體冷卻, 則得幾近無水之醋酸與醋酸酐之混合物。

茲介紹二三醋酸酐之製法於次, 雖離本題稍遠, 然頗值注意也。

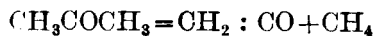
第一法乃以乙炔與醋酸蒸氣為原料, 將兩者在觸媒上加熱作成亞乙二醇 (ethylidene glycol) 與乙烯醇 (vinyl alcohol) 之醋酸酯後, 再變為醋酸酐也。據英專利第 182112 號 (Consortium für Elektrochem. Ind. G. m. b. H.) 取乙炔與醋酸蒸氣之同體積而混合之, 於 200°C. 將此混合物通於浸潤醋酸鈣之木炭上, 則生成二乙酸亞乙酯 (ethylidene diacetate) 及乙酸乙烯酯 (vinyl acetate), 可用分餾法分離之。兩者皆不穩定, 縮合之則變為樹脂, 又能起次之分解:





Bosnisches Electricität A. G (英專利第 23190 號) Soc. Chim. des Usines du Rhône (英專利第 131399 號) 等專利，蓋皆應用此反應也。

第二法乃以乙烯酮 (ketene, $\text{CH}_2:\text{CO}$) 為中間物製造醋酸酐也。乙烯酮可用灼熱白金線分解醋酸酐、醋酸酯或丙酮等得之。用丙酮時，在金屬硫酸鹽或其他觸媒存在之下，約熱至 700°C ，則依次之反應生成乙烯酮：



乙烯酮係無色窒息性有毒之氣體，與醋酸相反應則生醋酸酐，即通乙烯酮於醋酸可得。然用丙酮為原料，則乙烯酮之價不廉，故有研究用乙醛 (acetaldehyde) 為原料，在鎳銅鋅等存在之下，加熱至 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ ，而製造之之方法者。

又據愷托以德公司 (Ketoid Co., 英專利第 237573 號) 之研究，用苯、冰醋酸、醋酸酐等將纖維素潤濕後，以少量之氯化鋅或氯磺酸 (chlorosulfonic acid) 為觸媒，用乙烯酮處理之，則可直接得醋酸纖維素云。

第四節 醋酸纖維素之性質與其製造之管理試驗

工業上用為紡絲、賽璐珞、軟片等原料之醋酸纖維素，為純白色之疏鬆塊狀或粉狀，雖較為強韌難以碾碎，但容易斷裂。比重約 $1.20 \sim 1.25$ ，

水分 1~4%，灰分約 0.2%。其皮膜透過紫外光線，電絕緣性頗大。

醋酸纖維素所應研究之性質甚多，然工業上重要者為溶解性，溶液之粘度，由溶液所得纖維絲或皮膜之強伸度，以及決定此三性質之醋酸化度與纖維素分解度是已。

1. 醋酸化度 醋酸化度為醋酸纖維素之根本要件。 $C_6H_{10}O_5$ 之中有三個 OH，故在理論上可得次之三種醋酸纖維素。若纖維素之變質度，三種均無大差異，則三者之溶解性大體應如次表所示：

		醋酸化度 乙酰基含量%	溶 劑
三 醋 酸 酯	$C_6H_7O_2(CH_3COO)_3$	62.5	三 氯 甲 烷
二 醋 酸 酯	$C_6H_9O_3(OH)(CH_3COO)_2$	48.8	丙 酮
一 醋 酸 酯	$C_6H_9O_4(OH)_2(CH_3COO)$	29.4	醇

醋酸化度與溶解性之關係，當在溶解性項下述之。然纖維素之能完全溶解於丙酮，且其溶液呈高粘度者，供工業用最為適當。此種醋酸纖維素之乙酰基 (acetyl) 含量可從次表知之，大抵為 53~55% 也。

	醋酸纖維素	製 造 者	含乙酰基之量
1	Setilose 絲	Fabrique de Soie Artificielle de Tubize	53.2
2	Celanese 絲	British Celanese, Ltd.	53.8
3	Rhodiaseta 絲	Soc. pour la Fabr. de la Soie Rhodiaseta, Roussillon	54.4
4	Aceta 絲	Aceta G. m. b. H., Berlin Rummelsberg	54.9
5	Cellit L	I. G. Farbenind., A. G.	53.97
6	醋酸纖維素	Verein für chem. Ind.	54.82
7	醋酸纖維素	Wacker G. m. b. H.	53.20
8	醋酸纖維素	日本航空研究所	52.2~54.6

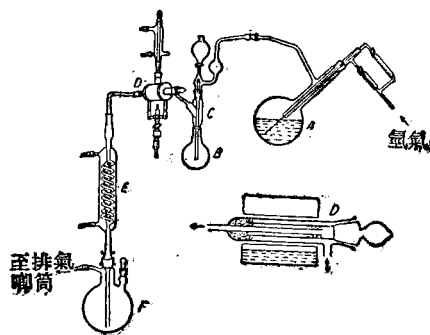
1~4 係 Staudinger 氏之分析, 6~8 係 Ohl 氏之分析, 5 係本多昇氏之分析。

普通能溶於丙酮之工業用醋酸纖維素，大概位於三醋酸酯與二醋酸酯之中間。此種醋酸化度之纖維素，究竟為（1）三醋酸酯與二醋酸酯之混合物，抑為（2） $(C_6H_{10}O_6)_x$ 分子之單一醋酸化物？猶未明瞭。

醋酸化度之測定，有鹼法與硫酸蒸餾法兩種：

(a) 鹼法 有多數方法，巴攝勒彌 (Barthélemy, Monit. Scientif., 1913, 78, 549) 法可為標準。其法取試料 2 克，置入 200 c.c. 之三角燒瓶 (Erlenmeyer flask) 中，加 $N-NaOH$ 溶液 40 c.c.，瓶口施以本生活栓 (Bunsen valve) 以防空氣之流入，置於 $85 \sim 90^\circ C$. 之熱水鍋中，在同溫度放置 4 小時，每隔 15 分振盪之，再於 $85 \sim 90^\circ C$. 放置 12 小時，轉注溶液於 250 c.c. 之燒瓶中，以蒸餾水稀釋為 250 c.c.，取其 50 c.c. 用酚酞 (phenolphthalein) 或剛果紅 (Congo-red) 為指示藥，以 $N-H_2SO_4$ 滴定之。

(b) 硫酸法 本法係奧斯特氏 (Ost, Z. angew. chem., 1906, 19, 995; 1912, 25, 1467) 之發明，其後有多數之改良法，赫斯及偉爾卿氏 (Hess und Weltzien, Die Chemie der Cellulose, 416~19) 之方法，推為其中之最精確者。其法稱取試料 0.2~0.3 克於第 74 圖之蒸餾燒瓶 B 中，加 50% H_2SO_4 2 c.c. 而振盪之，瓶口加橡皮栓而放置之，以



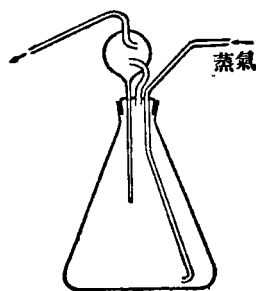
第 74 圖 酸化度分析器

待溶液之澄清，大約需 2~24 小時。次連接燒瓶於蒸餾器 C，受器 F 中豫以水加之，使恰浸及凝縮管之下端，水須在碳酸氣流中燒沸，除去空氣後而用之。

次通入氫氣，逐出空氣，浸燒瓶於沸騰水中，使醋酸纖維素完全鹼化，約十分鐘後，取下燒瓶冷卻之，從滴下漏斗注加磷酸鈉溶液 13 c.c.。磷酸鈉溶液係用 HNa_2PO_4 1.170 克與 84% H_3PO_4 溶液 150 克溶解於水合成 900 c.c. 而製之。連接減壓抽機，自蒸氣發生器 A 送水蒸氣於燒瓶 B。蒸氣之送入量須相當於凝縮器 E 之容量。如 B 中之溶液近乎乾涸時，則中止蒸餾，添水再蒸。D 為除去蒸氣自 B 流至 F 間所生霧滴之用，其夾套中通以沸水，蒸餾完畢，則通以氫氣，用酚酞為指示藥，以 $\frac{N}{20}$ 氧化鋇溶液滴定之。又厚木勝基及香川毓美氏曾使用第 75 圖之蒸餾燒瓶，結果頗佳。

(c) 折衷法 鹼法之缺點在難應用於低成熟度之硬質纖維素，硫酸法之缺點在用於高成熟度之纖維素則能惹起纖維素之分解，致所得結果常較實際者為高，此等事實一經實驗即可知之。因此厚木勝基及香川毓美氏取兩者之長，提出次之方法，例

如秤取試料 0.5~0.6 克於小量瓶中，加 55~60% H_2SO_4 約 2 c.c. 而秤其量，保持 20~40°C. 放置 1~3 日，待其完全溶解後，用蒸餾水約 30 c.c. 將內容物洗落於盛有 N-NaOH 溶液 50 c.c. 之三角燒瓶中，燒瓶附有玻璃塞，然後緊閉瓶塞，常常振盪之，如是在 20~30°C. 放置



第 75 圖 鹼化度分析器

2 小時，乃用酚酞爲指示藥，以 $N\text{-HCl}$ 或 $N\text{-H}_2\text{SO}_4$ 行逆滴定，減去硫酸用量而計算醋酸之量。本法手續稍煩，然任何種類之試料，皆可用之，爲其特長。

2. 銅值 醋酸纖維素之纖維素分子分裂度或其分裂之主原因之水解度，爲決定醋酸纖維素之溶解性、粘性，及纖維之伸長度之第二重要因子。然其量之測定，仍未有正確而簡單之方法，因而除測定銅值以推知其大體外，別無良策。銅值因試料之形態及測定之條件敏速變動，故操作上須細心留意。

銅值之測定法甚多，依德先氏法（M. Deschiens, Chimet Ind., 1929, **21**, 1131）則稱取試料 2 克於平底燒瓶中，加蒸餾水 30 c.c.，於 $60^\circ \sim 70^\circ \text{C}$. 放置 30 分鐘，使其溶解。放置中每隔 5 分鐘振盪一次，次加費林溶液 100 c.c.，置熱水鍋上一小時，得還元銅而定其量是也。

3. 溶解性 醋酸纖維素之溶解性，左右於醋酸化度與纖維素之分裂度。由極性論言之，極性大者之溶質溶解於極性大者之溶媒，極性小者之溶質溶解於極性小者之溶媒。應用此理於醋酸纖維素之溶解性，則醋酸化度之低下，與纖維素之分裂結果，均使極性增大。故醋酸纖維素隨醋酸化度之低下，纖維素之分裂，依次可溶解於三氯甲烷、丙酮、醇之極性遞增之溶劑中。將由醋酸化所得之三醋酸纖維素繼續施行成熟，使醋酸化度低下，並使纖維素起水解，則得依次溶解於三氯甲烷、丙酮、醇之物質。其中間可溶於三氯甲烷、丙酮之混合物，或溶於丙酮與醇之混合物者亦有之。

可溶於三氯甲烷之三醋酸纖維素，生成硬而脆之膠凝體，故難供

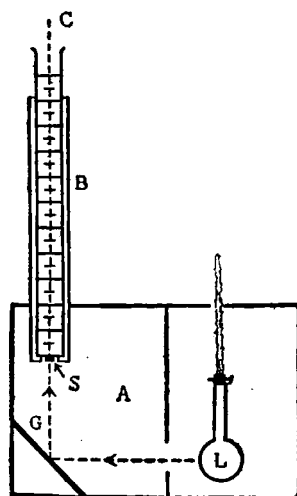
工業之用。可溶於醇之一醋酸纖維素，因其膠質性極少，不能造成膠凝體，故又不堪實用，是故今日以用可溶於丙酮之二醋酸纖維素為主。

可溶於丙酮之醋酸纖維素，除丙酮之外，又可溶於甲酸甲酯 (methyl formate) 乙酸乙酯 (ethyl acetate) 等溶劑，然可用於工業者惟丙酮而已。

欲測定溶解度，可取試料 1~2 克，加丙酮 100 c.c.，振盪數小時後，靜置之，蒸發其上澄液，而測定其溶於液中之殘渣量，或將不溶分加壓濾過，用其他方法測定其量。然所謂溶解度者，乃試料中可溶於丙酮之成分對試料之百分率重量也，故莫若稱之為溶解分量也。

試料溶於丙酮時，其溶液未必常呈透明，有時含有仍為膨大狀態之部分，其全體則帶溷濁色者。有時則留存未醋酸化之纖維片者。欲窺此等溶解之狀態，可用第 76 圖之儀器，溶解試料 10 克於丙酮 100 c.c. 中，注入刻度之量筒 B 內，B 之底上附有直徑 5 毫米之黑點，L 為 60 瓦特之電燈，其光由鏡面 G 反射，使其通過量筒，窺出 S 黑點不可見處之溶液之 c.c. 數，或其高，即可輕易比較其狀態。欲期精確，則宜用濁度計 (turbid meter)，及比懸濁計 (nephelometer) [參照第十四冊應用膠質化學]。

4. 黏性 倘若溶劑之組成，醋酸纖維素之濃度、溫度，及其他一切外界條



第 76 圖 濁度試驗器

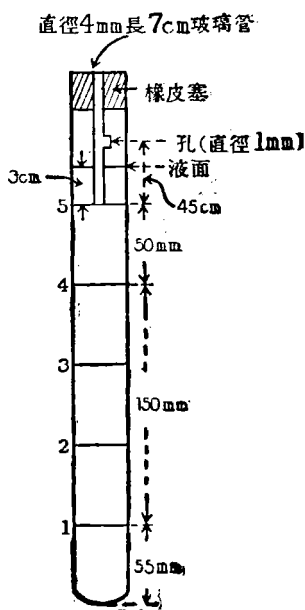
件，均在同一狀態時，則醋酸纖維素溶液之粘性或粘度，直接影響醋酸纖維素之膠質性，即粘度之低下，與醋酸纖維素之纖維素微晶體或分子之分裂度成比例。故粘度可以測知醋酸纖維素之膠質性，並為推測醋酸纖維素溶液之紡絲性，及絲之強伸性之唯一工具也。

欲測粘度，須用一定之溶劑及濃度，並須在一定條件下行之。厚木勝基氏所採取之方法，乃以試料 6 克溶解於丙酮 94 克，作成 6% 溶液，用奧斯特瓦爾德 (Ostwald) 粘度計，落球式粘度計，恩格勒 (Engler) 粘度計等測定其粘度。另在同一條件下測定比重 1.26 之甘油之粘度，以試料之粘度對於甘油粘度之百分率表示其粘度。

李普斯空 (Lipscomb) 氏所取之方法，乃以乾燥試料 15 克溶解於丙酮 80 克與水 5 克所成之溶劑中，用第 77 圖之落球式粘度計測定此溶液之粘度，而與蓖麻子油之粘度相比較，為其比粘度。所用之球為 1/8" 之軸承球，測定之溫度為 25°C。

工廠用之方法，則以使用恩格勒粘度計為最簡單。

粘度之低小，即表示纖維素曾經分解，非有利於絲之性質也。故粘度以愈高者為愈佳。然粘度過高，則紡絲不能順利進行，是故寧稍犧牲纖維素之膠質性，而



第 77 圖 粘度計

取較低之粘度，則紡絲有利也。醋酸纖維素之粘度與其用途之關係，大體可如次分類之：

6% 醋酸纖維素之丙酮溶液之比粘度 (30° Be, 甘油之比粘度 = 100)	用 途
55 50 45 40	賽璐珞代用品 軟片
35 30	硬質人造絲
25 20	軟質人造絲
15 10 5	塗料

凡粘度高者絲硬而脆，低者絲軟而有受韌性，然過低則又變為脆弱。

醋酸纖維素之粘度，無論在紡絲工作上，或絲質上均須一定。然製造粘度恆為一定之醋酸纖維素實屬至難之事，故在實地上，常混合粘度不齊之醋酸纖維素，改成標準粘度而用之。

5. 穩定度 醋酸纖維素之本質，容易水解。水解時放出醋酸，同時纖維素分子自身亦分解。如醋酸纖維素為絲狀時，則其膠凝體組織被破壞，絲即變為極脆弱者。且醋酸纖維素之分解，因加熱而促進，如其中尚剩留醋酸化時所用之酸液成分，尤其為硫酸，則分解之促進更為顯著。

欲測醋酸纖維素之穩定度，測定其遊離性硫酸量可也。然此法不如直接施行熱分解，以觀其分解之難易之為佳也。

遊離酸度之測定，依英國工程標準協會 (British Engineering Standards Association) 之方法，即溶解試料 6 克於丙酮 100 c.c.，以蒸餾水 100 c.c. 混合之，取其一部用酚酞為指示藥，以 $N/100$ -NaOH 溶液滴定之，但對於蒸餾水與丙酮各 100 c.c. 之混合溶液，須行空白

試驗(blank test),玻璃儀器須用耐藥品性者。

穩定度直接測定法中之最簡單者,爲觀察炭化溫度之方法。法取粉狀試料裝入直徑 5/8" 之硬質玻管中,約至 2.5 毫米高,浸於 150°C. 之石蠟液中,每 1 分鐘將液溫昇高 2°C., 觀察試料熔融而變褐色之溫度。炭化溫度在 240°C. 以上者,穩定度爲合格。

又裝試料 0.3~0.5 克於玻管中,浸於 60°,80° 或 100° 之液中,比較其吊於管中之石蕊試驗紙變紅時之時間亦可。又有裝試料 2~3 克於U字形管中,浸於 125°C. 之油內,自管之一端吹入已除去二氧化碳之空氣,自他端流出之氣體,使其被吸收於 $N/30$ -NaOH,加酚酞試藥,以 $N/30$ H_2SO_4 滴定之,而計算其發生之醋酸量。大凡良質之試料,石蕊紙之變紅時間在 100°C. 需 200 分以上,醋酸發生量在 0.15% 以下。

穩定度每易爲一般人所忽視,然極爲重要。

第五節 紡絲

倘若醋酸化完了後,或成熟完了後之液,即可用爲紡絲液,使其流出於水或其他凝固液中以紡成絲,則製造工程可以縮短,且溶劑可以節約矣。此種方法,從來研究者甚多。然直接紡絲法,有種種困難;即絲質難以均勻,醋酸纖維素不易精製,故仍未至於工業化也。

現在之紡絲法,則將醋酸纖維素溶解於丙酮或其他溶劑中,將所得溶液壓出於水或其他凝固劑中,或壓出於氣體中,使其凝固、乾燥,以造成絲狀體。前法稱爲濕式紡絲,後法稱爲乾式紡絲。

1. 濕式紡絲法 濕式紡絲法之最簡單者爲將醋酸纖維素之丙酮溶

液，從紡絲孔壓出於水中。其紡成之絲狀體，則捲之於絲捲上，或納於離心箱中。紡絲器之主旨，與粘膠液紡絲時無異也。

關於濕式紡絲之紡絲液之組成，與凝固液之種類，亦有多數之研究與專利。

(1) 紡絲液 溶劑以丙酮為最重要，如以降低醋酸纖維素丙酮溶液之粘度，使凝固性改善為目的，加入 4~6% 之水可也。又有以施行張力紡絲為目的，特加少量之不揮發性溶劑或受範性劑者。關於此等方法，容於乾式紡絲法中再述之。

(2) 凝固液 凝固液有二種：(1) 為水或水溶液；(2) 為非溶劑之有機液體。

以水或水溶液為凝固劑時，從紡絲孔流出之絲狀液流，自其周圍開始凝固，漸次構成絲狀體。然液中如添加酸、鹽類及其他化合物時，則凝固速度及凝固層之組織變異，因而絲之強伸度、光澤透明度、橫截面形狀等，亦生差異。

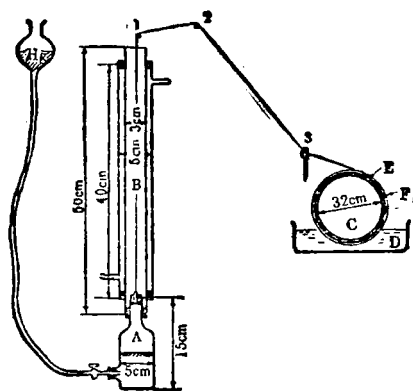
關於濕式紡絲，從來頗多研究，茲就厚木勝基及香川毓美氏之研究，述其概要如次：

以醋酸化度為 51.9%，銅值為 5.03，6克/100 c.c. 之丙酮溶液之比·粘度為 7.3 (30°Bé. 甘油之粘度=100) 之 L. G. 公司之醋酸纖維素 (Collit) 為原料，取其 20 克溶解於丙酮 100 c.c.，加壓濾清以為紡絲液，用如第 78 圖所示之最簡單器械紡出之。盛紡絲液於 A 之玻璃器中，由水銀柱 H 之壓力從直徑 0.5 毫米長 2.5 厘米之玻管壓出於凝固液 B 中，凝為絲狀而捲取於絲捲 C。D 為水洗滌槽，E 為鋁製之管，F

爲厚道林紙。凝固液之溫度爲 $40 \pm 1.0^{\circ}\text{C}$., 深爲 47 厘米, 水銀壓力爲 760 ± 2 毫米。紡出之絲在一定條件乾燥之, 以比較其性質。

凝固液大體分爲三種:

第一種爲純水, 第二種爲有收斂作用之鹽酸、氯化鈣、葡萄糖等之水溶液, 第三種爲



第 78 圖 實驗用紡絲機

對於絲有膨潤作用之酒精、氯化鋅等之水溶液。試作各液之各種濃度, 比較其紡出絲之結果, 擇其中之代表者純水、氯化鈣液、氯化鋅液之成績, 示之如下:

第 24 表 在氯化鈣液中紡出之絲

試料號數	無張力紡絲			張力紡絲		
	A.10	A.12	A.14	C.21	C.22	C.23
氯化鈣濃度 (N)	0	1.96	4.25	3.5	3.5	3.5
纖度 (德尼爾)	15.1	15.0	15.1	15.2	11.6	9.9
水分 (%)	6.9	6.9	6.9	4.5	4.0	4.0
強度 (克/德尼爾)	0.848	0.880	1.02	0.992	1.00	1.00
伸度 (%)	13.5	13.3	29.4	18.0	11.5	13.2
紡絲速度 (米/分)	15	15	15	15	20	23

第 25 表 在氯化鋅液中紡出之絲

試料號數	B.10	B.12	F.14
氯化鋅濃度 (N)	0	1.8	3.5
纖度 (德尼爾)	20.7	20.3	20.8
水分 (%)	5.8	6.0	5.7
強度 (克/德尼爾)	0.777	0.840	0.802
伸度 (%)	14.6	18.4	29.6
紡絲速度 (米/分)	13.7	13.7	13.7

以上之結果，與實地之工業紡絲自有不同之處，然因他條件容易保持一定，故欲研究紡出絲受凝固液之影響甚為適宜也。

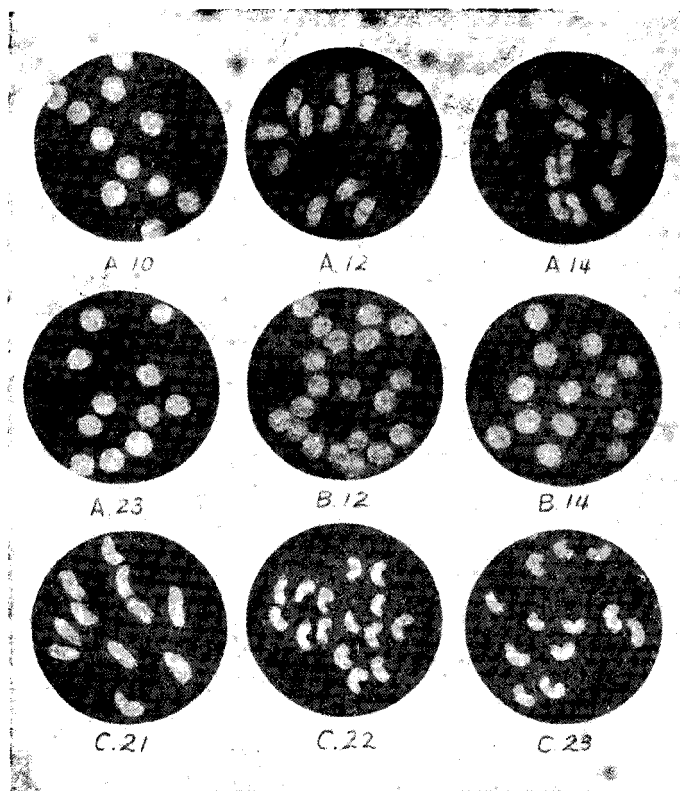
在純水中紡出之絲，其橫截面作圓形。在第二種液，氯化鈣之濃度增大，則絲之橫截面隨之作橢圓形，以至於元寶形。第二種液之絲，概透明而光豔，強伸度亦強，張力紡絲者，此影響更為顯明。第三種液之絲，橫截面作圓形，或近於圓形，質乳白而不透明，無光澤，強度之增加雖少，伸度則甚大。所受於酒精水溶液之影響，較氯化鋅為尤大。

凝固液之成分所以能影響於絲之性質者，蓋在於凝固作用有強弱，因而所生於絲狀體周圍之皮膜之強度及緻密度生差異也。

工業實用之液，如英專利第 219333, 233342 號，及其他所示，以氯化鈣鹽液為最有效。

用非溶劑之有機液體為凝固液之方法，在英國攝刺涅斯公司之專利（英專利第 341148 號）中，則用煤油（kerosene）。

要之，濕式紡絲法，其溶劑之收回幾乎不可能，且紡絲速度又低，難



第 79 圖 絲之橫截面

與乾式法競爭，故今日工業上完全不能用之。然濕式法之絲，有非乾式法所能企及之特長，故將來對於經濟方面，頗有研究之價值也。

2. 乾式紡絲法 乾式紡絲法，乃將醋酸纖維素溶液從紡絲孔壓出於熱空氣中，使溶劑蒸發而成絲也，其主旨極為簡單。

(1) 紡絲法 在乾式紡絲上，最為重要者為用於紡絲液之溶劑。凡用為紡絲液之溶劑者，須具次列條件：(1) 對於醋酸纖維素之分散

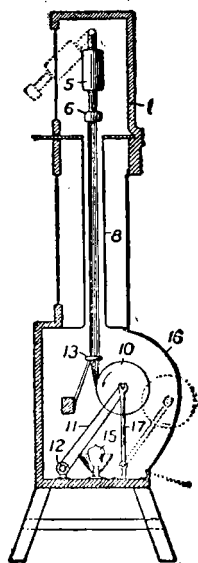
力須強，能生成濃度高而粘度低之溶液；（2）沸點較低而蒸發容易；（3）容易收回；（4）無毒性，且不浸蝕紡絲機之金屬部分；（5）價格低廉等。醋酸、蟻酸、四氯化乙烷（acetylene tetrachloride）等則不合此等條件，而乙醛（acetaldehyde）、甲醛（formaldehyde）等，則又沸點太低，現在最能適合此等條件者，厥為丙酮，故實地皆用之。

丙酮使用純粹者亦可，然加以 4% 內外之水，或 2~5% 之甲醇，則可以生成濃度大而粘度低之醋酸纖維素之紡絲液，頗為有利。

又丙酮中亦可加受範劑，如磷酸三苯（triphenyl phosphate）、磷酸三甲酚（tricresyl phosphate）、三乙酸丙酯（triacetin）、尿素衍生物、各種磺醯胺（sulfamides）等是也。受範劑留於絲質中，則張力紡絲甚為自由，然受範劑之選擇不嚴，則貽害絲質。

醋酸纖維素之濃度愈大，則愈有利，故在粘度無礙於紡絲之範圍，濃度須大，普通為 20~25%。

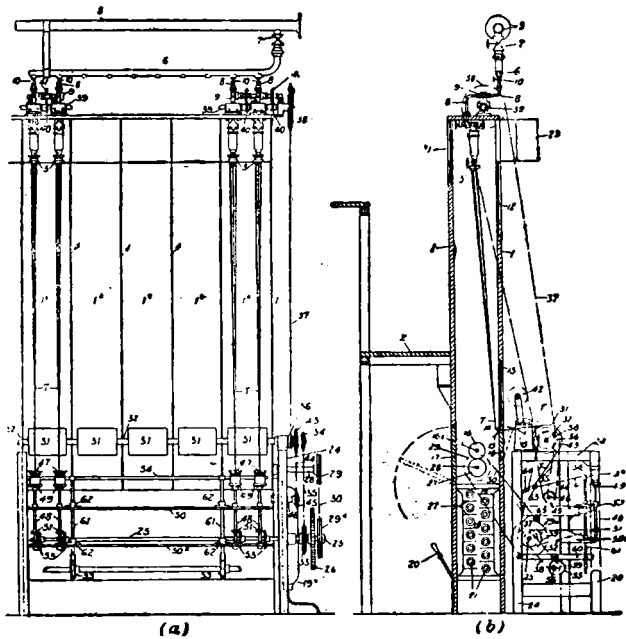
（2）紡絲機 紡絲機有各種樣式。1919 年蒲斐氏（Bouffe，英專利第 160859 號）所發明者，實為現在實用紡絲機之先驅，在今日實用上雖乏價值，然亦有略為介紹之必要。其要點如第 80 圖所示，1 為箱，紡絲液經過其上部之清濾器 5，從紡絲嘴 6 流出，垂直降下，通過管 8，經導絲器 13 而捲取於絞捲。機械全部藏於箱中，開蓋 16 可以接近機械，箱中可貯空氣及二氧化碳等，又可將此等加熱。



第 80 圖 蒲斐紡絲機

其後有種種新機發明，1921 年杜累甫斯及攝刺涅斯公司 (Dreyfus and British Celanese Ltd., 英專利第 165519 號) 所發明者如次：(a) 爲正面圖，(b) 爲縱截面圖。1 爲蒸發箱，2 爲工作臺。紡絲嘴 3 在箱之頂部，排成一列，每二個或二個以上，用垂直隔壁 4 隔爲 1a, 1b, 1c 等室，紡絲液自總管 5 流於分管，經管 8，抽機 9 及清濾管，從紡絲嘴流出。各紡絲嘴由活栓 10 司其開閉，11, 12 及 13 係玻璃窗，用以窺視內部。

自紡絲嘴流出之紡絲液在室 19 中遇熱空氣，則溶劑蒸發而成絲狀體。空氣之送入量，則以風門 (damper) 調節之。含有溶劑蒸氣之空

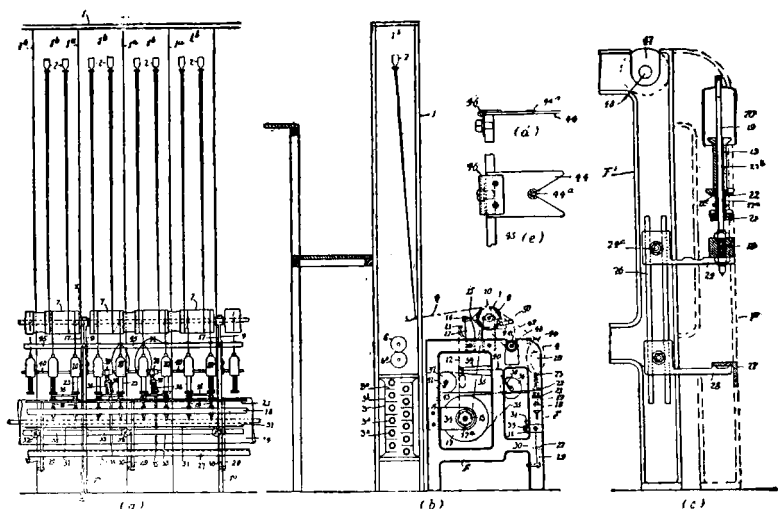


第 81 圖 杜累甫斯攝刺涅斯紡絲機

氣，自 23 流出箱外。

溶劑蒸發後之絲狀體，自箱之開口處 14 出箱外，經導絲器 15，導絲滑車 31，繞導絲棒 64，過橫木 54，捲取於絲捲 47 上。圓筒 16 供捕集在箱中斷截之絲屑用。

欲使紡絲液在相當之強度時固化之方法，雖視溶劑之種類而不同，然大抵置於 30~50°C. 之熱空氣中 1~2 秒鐘足矣。



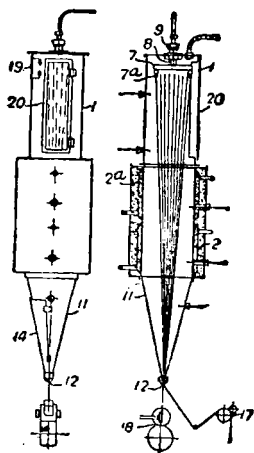
第 82 圖 攝刺涅斯紡絲機

攝刺涅斯公司（英專利第 198032 號）之機械，紡絲器與撚絲器同在一機上，即出箱後之絲，經杯形紡器（cup spinning）而捲取於絲捲也。第 82 圖（a）為前面圖，（b）為側面圖，（c）示（a）之 $x-x$ 之縱截面，（d）及（e）示上部導絲機之側面縱圖與平面圖。

紡出絲出箱後，引於導絲滑車 7 上，迂繞下面，通過後面之導絲鈎

15, 再出導絲滑車之上, 通過導絲器 44 之間隙 44 a 而下垂, 自杯 20 之下部捲取於絲捲。絲捲之轉速度為 10000 r. p. m., 其周速度較由導絲滑車送來之絲之速度為大, 因而絲被撚轉。又導絲滑車之圓周速度較絲之紡出速度為大, 故絲被伸長。

又稍稍變形之紡絲機, 有羅提亞攝塔公司 (Société pour la Fabrication de la Soie Rhodioseta) 之專利品 (英專利第 218913 號, 1923 年)。在第 83 圖自紡絲嘴壓出之紡絲液, 墜落於箱之圓筒部 1 及圓錐部 11, 自下端之口 12 出外部, 經 17 而送於絲捲。20 及 14 為窺視內部之窗, 2 及 2a 為通熱水之夾套。損壞之絲屑由滾筒 18 受取之。蒸發箱之大小, 大體長 2 米, 直徑 25 厘米, 上部之溫度為 50°C., 下部為 20°C.。普通自箱之下端以 8 厘米/秒之速度吹入空氣或不活性氣體, 自上部與溶劑蒸氣一同排出。



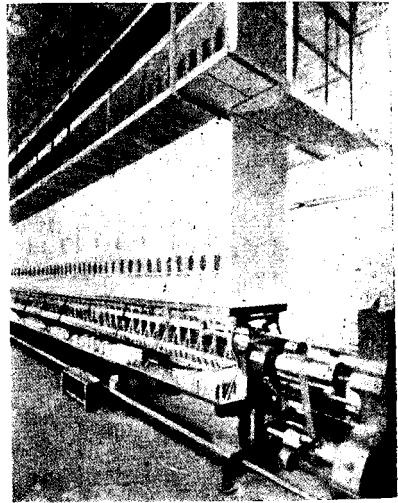
第 83 圖 羅提亞攝塔紡絲機

以上紡絲機之紡絲嘴, 係白金或白金齊製圓筒形之帽, 其底面普通概為平面, 穿有多數之 0.05 ~ 0.15 毫米之孔, 以為紡絲孔, 然底面亦有作凸面, 或多數之孔, 各成一羣之種種變形者。紡絲嘴之最近前面, 裝有圓筒形小清濾機, 更前有齒輪式或活塞式抽機, 此等佈置皆與粘液法相同。

乾式紡絲中最重要之事, 為保持紡絲箱中之溫度及蒸發氣流之速度於一定。倘此等條件發生變化, 則絲之光澤, 截斷面形狀, 及物理

性狀，亦隨之而異。爲欲保定此等條件起見，遂有多數專利法發明，然其大多數不外乎在於調節自箱之下端送入之空氣之溫度與其速度，及通於夾套之熱水之溫度而設計也。

3. 特殊紡絲法 茲所謂特殊紡絲法者，即在乾式紡絲中施以各種之加工於絲是也。



第 84 圖 醋酸纖維素紡絲機

(1) 添加膠質料或油法 即紡成之絲，於其未達捲取器之中

途，添加膠質料 (size) 油，或其他於絲上也。據攝刺涅斯公司 (英專利第 215417 號) 杜累甫斯氏 (英專利第 210266 號) 等之方法，則紡出之絲於塗敷膠質料或油之滾筒間，或浸於此等液中，或使膠質料或油成霧狀噴於絲上也。膠質料或油，則用豬油與油酸之等量混合物、橄欖油、橄欖油之乳濁液等。經此種處理後，則絲呈潤滑性，可免管理時絲上起毛也。

(2) 去光法 醋酸纖維素之去光法甚多，但去光並非完全除去光澤，乃使光澤穩和也。其第一法係適當變更紡絲之條件，如乘紡出之絲尚帶幾分有機溶劑之時，使其通過含有水蒸氣之第二箱中是也。第二法係以微細之固體粉加於紡絲液中，如直徑 0.0025 毫米以下之 BaSO_4 ， ZnO 等之粉，或直徑 0.0001 ~ 0.00035 毫米之氧化鈦粉，或大 0.0001 ~

0.0005 毫米之棉、羊毛、人造絲等纖維粉皆可。所加之量為 0.5~5.0% 內外。第三法係加礦物油、動物油、或植物油於紡絲液，紡絲後，用溶劑或肥皂液處理之，以除去油之一部。第四法係乘紡出絲尚未完全乾燥時，用二甲苯 (xylene) 或水等液體處理之。

(3) 張力紡絲 張力紡絲，不必限於醋酸纖維素。在醋酸纖維素，可乘絲在紡絲箱中，尚含有溶劑且有受範性之時伸張之，或特加受範劑於絲，或露絲於溶劑之蒸氣中而引伸之。伸張之法，用 2 個滾筒，先捲絲於第一滾筒，次改捲於第二滾筒，第二滾筒之旋轉較第一為速，以達伸張之目的。

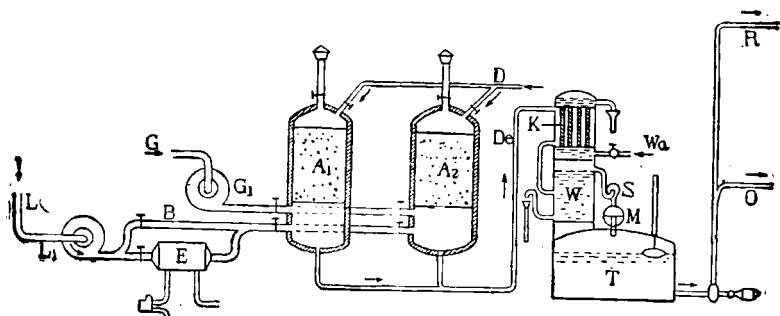
4. 收回溶劑 專用丙酮為溶劑者，其收回可用凝縮法，液體吸收法，及固體吸着法以試之。

(1) 凝縮法 由冷卻以凝縮丙酮之方法，效率不良，難供實用。

(2) 液體吸收法 能吸收丙酮之液體，如水則效率微少，硫酸及磷酸則費用甚大，故以用甲酚 (cresol) 為佳。蒲累給 (Brégéat) 法為唯一有價值之實用法。用本法處理含有丙酮 25~30 克之空氣 1 立方米，可以收回丙酮 95% 云，95% 內 7% 可與製造費相抵，則 88% 為利益也。然在本法，甲酚有樹脂化之缺點。樹脂化雖可加萘 (naphthalene) 或四氫化萘 (tetralin) 以減少之；然萘能使裝置閉塞，四氫化萘能使甲酚之吸收力減少。總之，液體吸收法，尚未臻完善之域也。

(3) 固體吸收法 吸收溶劑普通常用矽凝膠 (silica gel) 與活性炭。然用矽凝膠時欲逐出其吸着之丙酮，須用高溫，溫度高則丙酮由矽凝膠之接觸作用，劇烈起分解。有此缺點，故以用活性炭為佳。

活性炭之吸收器有多種，茲示一例如第 85 圖。



第 85 圖 收回溶劑之設備

A_1 及 A_2 為活性炭塔。碳素堆積於塔底部之有孔板上，自紡絲機出來含有丙酮之空氣，由鼓風機 G_1 之作用，自 G 管進入，被送於 A_1 ，則丙酮為碳素所吸收。至吸着達最大時，閉 A_1 則含丙酮之空氣入 A_2 ，被其吸收。丙酮之濃度普通一立方米中含 15~20 克。倘其量至 74 克以上，則達於爆發範圍，故帶有危險。如 A_1 為丙酮所飽和，隨即自 D 管送入水蒸氣，驅出丙酮而送於凝縮器 K 。凝縮器之冷卻水自 W_a 流入，丙酮凝縮物流於 W ，經伺察窗 S 量表 M 而入桶 T 中。自 R 流出，以供再用。自 O 流出以供販賣。所得丙酮為 30%，故須再餾之。丙酮逐出之後， A_1 中之碳素由鼓風機 L_1 自管 L 吸入，通過加熱機 E 所得之熱空氣，送入 A_1 中以乾燥之，再自 B 送入冷空氣以冷卻之。行此種處理之時，則送含丙酮之空氣於 A_2 ，使其被碳素吸收。

丙酮之收回率為 95~98%，活性炭最後須熱至 110°C ，可供 1000 回左右之反覆使用。

第五章 硝化法人造絲

硝化法人造絲之工業製造法，係創於沙冬內氏，爲人造絲中最古之法，今日殆已廢棄，爾後恐亦無復活之望，故本書祇述其大略而已。

硝化反應當於另篇賽璐珞內詳述之，人造絲用之硝酸纖維素，以完全溶解於醚及酒精，而含氮量比較大者爲佳。含氮量大者之硝酸纖維素，在硝化時，不惟纖維素受水解之程度低小，且不硝化纖維之生成量亦少，故可得膠質性高而溶解性大之硝酸纖維素。然在他方面，因爲硝酸分常在紡絲後除去，硝化度高者爲不經濟，故普通以 $N=12\%$ 內外者爲佳。

硝酸纖維素之原料，則用棉纖維，今日則以棉短絨爲最佳。混酸用組成 H_2SO_4 61%， HNO_3 22%， H_2O 17% 者。在 25 C. 內外，約硝化 1 小時。硝酸纖維素經除酸，洗滌，煮沸後，乾燥之，溶解於醚酒精中，製成約 20~25% 溶液。

紡絲專用乾式法，其大體與醋酸纖維素絲之紡絲相同。

硝酸纖維素絲在硝酸酯之原狀，則爲可燃性，能分解，實用上殊爲危險，故須除去硝酸分，以再生其纖維素。法將硝酸纖維素絲浸於 1% Na_2S 溶液中，使之還原是也。

第六章 纖維素醚人造絲

纖維素醚 (cellulose ether) 者，纖維素之 OH 基為烷基 (alkyl) 或苄基 (benzyl) 所取代而成之纖維素之醚也。在理論上有 (1) $C_6H_9O_4 \cdot OM$, (2) $C_6H_3O_3(OM)_2$, (3) $C_6H_7O_2(OM)_3$ 之三種；但 M 示甲基 CH_3 , 乙基 C_2H_5 , 苄基 $C_6H_5 \cdot CH_2$ 等基。

纖維素之醚化方法，一般用鹼纖維素與烷基或苄基之氯化物或硫酸鹽在高溫共熱之即可，其詳情可參閱賽璐珞篇。

欲製造乙基纖維素，則以纖維素浸於 30~45% NaOH 溶液中，壓去其過剩之液，與一氯乙烷或硫酸乙酯共置於加壓蒸機 (autoclave) 中加熱。

苄基纖維素之製造亦同，先製鹼纖維素，然後與約 10 倍量之氯化苄 $C_6H_5CH_2Cl$ ，在 100°C 共熱之，因生成物能在液中膠化，故可用水酒精製之，或用蒸氣蒸餾法精製之。

普通醚化度在 2~3 之間，例如苄基纖維素之醚化度為 $C_6H_7(OH)_{1 \sim 0.6}(OC_6H_5CH_2)_{2 \sim 2.5}$ 。

關於纖維醚之紡絲，尚未得確實之文獻，大概可用溼式與乾式兩法，然苄基纖維素之普通溶劑，由苯 90% 酒精 10% 配成，因其沸點稍高，在乾式紡絲上發生許多困難。

纖維素醚吸水性甚少，可以造成耐水性之絲。然今日由纖維素醚造成之絲有三大缺點，即強度較低，缺乏染色性是也；加之，製造費又大，故難有工業化之望。

第七章 張力紡絲法及其他特殊紡絲法

將普通人造絲之外觀及絲質，加以種種改良，以除去其缺點，更進而賦與以新奇之性質者，其製造法頗多，茲略述其著名者於下。

第一節 張力紡絲法

紡絲在凝固液中凝固，構成絲狀體之際，纖維素或其衍生物之鏈狀分子或微晶體，因紡絲液流動之張力，摩擦力，及其他應力之作用，有將其長軸順液流之方向排列而凝固之傾向。纖維素分子或微晶體之長軸與絲狀體之主軸平行而相膠着時，則絲狀體之強度增大，故使纖維素分子或微晶體採取定位，為製造堅牢絲之最大要件。然在普通之紡絲法，則不能完滿達到此目的。

然當纖維素分子或微晶體將行膠凝之際，或當膠凝體將起離漿而收縮之際，如以一定方向之張力加於膠凝體上，則纖維素分子或微晶體鏈狀體之長軸，與張力之方向平行，因而膠凝體之構造為由纖維素分子或微晶體之結晶性之齊整排列而成，其伸度雖減少，而強度則大增。

張力紡絲法 (stretch spinning) 者，應用以上原理，乘從紡絲孔流出之凝固膠凝體，尚有充分之受範性，且構成膠凝體之纖維素分子或微晶體，尚可以自由變位之時，加張力於絲狀體之方法也。

張力紡絲，原以增大絲之強度為目的，然同時絲之纖度亦增大。從來黏膠法絲之單纖維之德尼爾為 6 內外，然用張力法紡之，則得 1~2

德尼爾之極細絲，絲雖細而強度則大，故無礙於實用，且因絲細，故其光澤穩和，而觸手柔軟也。

張力紡絲法爲今日氧化銅鉍法所最普通使用之方法，試就平貝式之流下紡絲法觀之，則於紡絲液流出紡絲孔尙爲半膠凝體之際，由其重力及凝固液之流下勢力，呈張力作用者也。

在醋酸纖維素之乾式流下紡絲法，制限紡絲液中溶劑之蒸發，則半膠凝體可以由其重力引伸之。如更設備張力滾筒，則更可引長之。

然在黏膠法，如用普通之凝固液時，則紡絲液一出紡絲孔，已呈相當強烈之凝固，故雖應用張力滾筒，亦不示顯著之伸長，故須變更凝固液之成分，使其徐徐凝固，同時，用特別之引伸器紡之。張力可在二種狀況，加於絲狀體之上，一爲在凝固液中之加，一爲在出凝固液以至捲於絲捲或納於離心箱之中間加之。無論採取何種方法，其引伸之機構均甚簡單，即將從紡絲孔出來之絲狀體，移於摩擦滾筒，再捲於絲捲，或納於離心箱中可也。使絲捲或離心箱之速度大於摩擦滾筒，則絲在兩者之間爲其所引伸，故在諸摩擦滾筒間，宜何者應加以張力，審度情形而決定之可也。

或利用圓周速度不同之二個滾筒亦可。紡出之絲，先捲於速度小者之滾筒上，次改捲於速度大者之滾筒，則絲在兩滾筒之間，被其伸長，此兩滾筒可擇任意之位裝置之。

1. 利林斐爾德法 本法係利林斐爾德（Lilienfeld）氏之專利，（英專利 1922 年第 212865 號；1926 年第 274521 號；1926 年第 281351~2 號）其要點惟在用 55~85% 濃度之硫酸爲凝固液耳。紡絲

施用張力與否；非爲本法之主要目的，然其所用之凝固液最適於張力紡絲，故本法爲最良好之張力紡絲法。

在黏膠液之製造上，鹼纖維素之成熟可廢止之或縮短之。硫化時對於纖維素 1 摩爾(mol)用 $CS_2 \frac{1}{6} \sim \frac{1}{10}$ 摩爾，在 $2^\circ C$. 以下或在 $-3^\circ \sim -15^\circ C$. 進行反應。黏性液之成熟，亦可廢止之或縮短之，如是所得之黏性液，色淡而富於保存性。

凝固液則用 55~85% 之 H_2SO_4 ，液溫 $0^\circ \sim 50^\circ C$.，絲之浸漬距離自 3~60 毫米以至 100~200 毫米。然硫酸對於纖維素有溶解作用，故液溫宜低，浸漬距離宜短。

在利林斐爾德液中，纖維素之再生徐緩，且再生之纖維素呈膨潤狀態，因而絲狀體富於受範性，可用張力以引伸之。

第 26 表 張力紡絲絲之強伸度

絲	強度 克/德尼爾		伸 度 %	
	風 乾	潤 溼	風 乾	潤 溼
天 然 絲	2.94	2.54	15.1	19.3
普 通 黏 膠 絲	1.51	0.79	24.2	29.6
黏 膠 絲 縫 衣 用 絲	2.69	1.45	8.0	10.7
新 黏 膠 絲	2.74	1.42	7.7	7.2
新 黏 膠 絲	3.77	2.22	3.7	4.3
利 林 斐 爾 德 絲	4.12	2.63	10.3	7.6

但縫衣絲線及黏膠絲均用張力紡成。

利林斐爾德法由英國考托爾德 (Courtauld) 人造絲公司施之於工業，其製品稱爲杜刺懷爾 (Durafile)。然利氏紡絲法之主旨，則各公司

皆利用之。

卡刺克氏 (Clark: *Ind. Eng. Chem.*, 485, 1930) 關於利氏法絲及與利氏法同一主旨紡出之新黏膠絲, 有所著述, 前表即示此等絲之強伸度。

張力紡絲之結果, 強度耐水性變大而伸度變小。伸度變小可謂本法之缺點。然應用張力, 纖維素分子或微晶體既取定位, 則強度增大而伸度必行減小也。

又用張力紡出之絲, 普通纖度高而德尼爾小。其橫截面呈圓形。

2. 谷羅夫斯法 本法係谷羅夫斯 (Groves) (氏英專利 1929 年第 345938 號) 之發明, 其權利則屬於德國 I. G. 染料公司。方法與利氏法相類似, 用未成熟之鹼纖維素, 並使黏膠液進行成熟即可。然廢止黏膠液之成熟結果更佳。黏膠液務須用纖維素之含量最大者, 凝固液用含有 30~35% H_2SO_4 與 20% $NaHSO_4$ 或 NH_4HSO_4 之溶液, 在液中, 或在液與收絲器之間; 或在兩處, 加張力於絲上。但凝固液中亦可添加 Zn, Mg, Al 之硫酸鹽或重硫酸鹽, 以及葡萄糖、甘油、硫酸、苯胺等。所得纖維為 3~1 德尼爾, 強度為 3.5~5 克/德尼爾。

此外有考托爾德公司之厄斯科托 (Escorot) 德國 I. G. 染料公司之托拉維斯 (Travis) 等, 皆由同一主旨而製造者也。

第二節 空心人造絲

普通之人造絲, 內心皆滿實, 然假定可以造成如管狀之空心人造絲, 則此種人造絲當較從來之人造絲有種種之特長, 即空心人造絲之實

狀比重較小，普通人造絲之比重為 1.55，而空心人造絲之比重可成 1.35，以下，故可造出輕量之織物，又因空心人造絲中心有空氣之空道，其絕緣性大而保溫性強，又能散亂投射光線之反射，故其光澤穩和，且觸手柔軟而有彈性也。

空心人造絲早已有人計劃，其主要者如次之數種：

1. 氣體發生法 在黏液絲之紡絲時，使用成熟度較低之黏膠液，則在凝固液中絲狀體所發生硫化氫之量多。其一部在絲質中發生，集合於絲狀體之抵抗力最少之中心而構成氣道，然及絲體再行凝固以至於乾燥時，則孔道消滅，僅留痕跡而已。應用此種現象可以造成空心人造絲。

供在紡絲中發生用之氣體，以二氧化碳為最有效，且又價廉。其專利甚多，據德專利 1930 年第 490117 號 (Alsa Société Anonyme in Basel) 則於含有 7% 纖維素 6.5% NaOH 之普通黏膠液中，加 4% 之 Na_2CO_3 ，施行成熟後在 1 升中含有 H_2SO_4 120 克 ZnSO_4 220 克 Na_2SO_4 80 克之凝固液中，紡成絲體。絲呈薄壁之管狀，其比重竟可達至一以下云。

又有同樣之方法，為路則氏 (J. Rousset, 英專利 1921 年第 267187 號) 所發明。法將空氣或可氣化之液體用壓力使其溶解於紡絲液中，及紡絲液壓出時，減輕其壓力或給之以熱，則絲質中發生氣泡。此法無論黏膠法，硝化法，醋酸纖維素法，皆可應用之。

在此等方法中，應用二氧化碳氣體於黏膠法之法似有相當之效果。絲質中所發生氣體匯集於絲之抵抗最少之中心，至絲之表面及與氣體

接觸之內面固化後，氣體乃漸漸與空氣相易置，遂留孔道於中心。管狀之絲往往凹入而成扁平形。聞著名之空心人造絲攝爾塔 (Colta) 係用此法造成。

2. 液體溶解法 本法以用於醋酸纖維素絲為主。據杜累甫斯氏 (英專利第 317097 號) 則以相當於醋酸纖維之 3~80% 量之高沸點溶劑或受範劑，加於紡絲液，用溼式法紡出絲後，以水或其他溶劑將剩餘於絲中之此等化合物除去，而造成空心。因絲之強度甚大，又加之應用張力紡絲，故可得德尼爾小者之絲。添加物則用二丙酮醇 (diacetone alcohol)，苯乙酮 (acetophenone)，三丙酸丙酯 (triacetin)，苯二甲酸二乙酯 (ethyl phthalate)，烷基乙二醇 (alkyl ethylene glycol) 等。又同為杜累甫斯氏之專利 (英專利第 317098) 號用沸點之差為 35°~100°C。或在此以上之二種溶劑或液體為紡絲液，以乾式紡絲法紡之，可得空心人造絲。例如紡絲液用丙酮 1 與甲醛 3 之比相混合之溶液，紡絲液之溫度，保持於較溶劑中沸點高者為稍低或稍高之溫度，如在上例為 65°C. 可也。

在醋酸纖維素絲，適當擇選紡絲液之組成及紡絲之溫度，亦可造成空心，然此類專利實行上殊多困難，且製造費又大，未克達於實用。

3. 固體溶解法 本法雖稱為製造空心人造絲之法，然用以製造多孔質人造絲更為適當。其法以一種與紡絲液不起反應，又不溶解於凝固液，但由絲之後處理始行溶解之固體粉狀物，添加於紡絲液而紡之也。英專利第 31987 號，則以 0.8% 微粉狀硫加於黏膠液，成絲後溶而去之，使造成氣孔。又加硫代硫酸鈉於黏膠液，亦可達同一目的；但此時硫代

硫酸鈉則溶解於紡絲液，在凝固液中始生成微粉狀之硫，析出於絲質中，由後處理以溶解之也。

空心人造絲普通作扁平之管狀，曾經述明，其實比重頗小，光澤穩和，觸手柔軟，保溫性大，與普通之人造絲顯然有不同之性質。

空心人造絲已以攝爾塔之商品名稱，出現於商場，然未見十分發展。其原因主在製造費過高也。

第三節 無光人造絲

強烈之光澤，爲人造絲有利之特長，然同時爲使人造絲之品位低下之缺點，故後來對於緩和此種光澤，使歸於馴雅之研究甚盛。

探究光澤發生之原因，誠非易事，然由概念上觀之，即投射於絲之光線，一部在絲之外表反射，一部透入絲質中，由其內面反射而出。如絲面平滑均齊，則正規之反射光線多而光澤強。又如絲質均勻，則入於絲質中之光線不散亂，故光澤大。由此等見解而言，則絲面及絲質如成光學上不均齊之狀態則光澤可以減少也。

1. 低德尼爾絲 減少光澤之第一方法，即在於變小單絲之德尼爾。單絲之德尼爾小時，由其多數集合而成之撚絲及織物之光澤，自然減少。據厚木勝基氏由目測所得之比較結果則如右：

粘膠絲 單絲德尼爾	光澤 目測比較
8.5	100
7.2	95
6.4	90
4.0	85
3.0	75
2.2	60
1.5	50
0.7	35

2. 紡絲條件 紡絲條件可以左右絲之構造，故與光澤有關。從概念思之，如絲之橫截面由凝固液之組成變為不規則，其周邊變為皺曲，則光澤當減少。又施於紡出絲之張力愈小，則光澤愈減少。此等事實不僅於黏膠絲見之，即醋酸纖維絲亦莫不然。紡絲條件與光澤之關係，雖無數字上之材料可以表示，然其關係相當重大，可想而知。例如乾式醋酸纖維素絲之光澤，因紡絲箱中蒸氣之種類及溫度而變化，尤為顯著之例。

3. 乾燥法 紡成之絲呈膨潤狀態，乾之，則失其水分或液分而起收縮。此際如預以張力加於其上，則纖維素分子或微晶體起轉位，使其長軸平行於絲軸之方向而並列，故絲質及絲面之組織皆變為均齊，生強烈之光澤。反之，減低在乾燥中之伸張度，則光澤減少。此關係在黏膠絲之乾燥時常見之。

4. 氣泡 自空心人造絲始，凡一切絲質中有氣泡之絲，皆將投射而來之光線，在絲質中散亂而射出，故光澤減少。此關係已於前項述之矣。

5. 沈澱法 加一物質於黏膠液中而紡絲。則可以使光澤減少。例如美專利第 273368 號，用高沸點之石油餾出物 5% 加之；波齊可斯季 (Borzykowski) 氏 (英專利第 273647 號) 用油脂肥皂加之；英專利第 294623 號 則以 BaSO_4 、 PbSO_4 等混合於醋酸纖維素之紡絲液中，又有將乳濁物不加於絲質中，而使固著於絲面上之方法。例如將絲浸於 BaCl_2 溶液，次浸於 Na_2SO_4 或 MgSO_4 溶液，使 BaSO_4 之微粉沈澱，附着於其面，或將絲順次浸於 TiCl_4 與弱鹼之溶液，使 TiO_2 沈澱

是也。

人造絲光澤之調節，今日已有相當之成功。然光澤爲人造絲之重要條件，其調節法不可不有精密之研究，至於紡績用人造短纖維之除光，更爲重要。其除光專用乾燥法。

第八章 紡績用人造短纖維

人造短纖維 (staple fiber; stapelfaser) 由纖維素或纖維素衍生物造成，乃類似於棉或羊毛之短纖維，可為紡績用之原料者也。

Staple fiber 之名，始於隆內爾特 (Bronnert) 氏，而其最初之製造法，則 1912 年季刺磁 (Paul Girards) 氏 (德專利第 266140 號) 已述之矣。其法即將由普通方法造出之人造絲，切成適當之長度是也。然由此法所得之人造短纖維，因其不具紡績纖維之特性，故以之供紡績之用，尚為不完全之物。歐洲大戰中，德國曾因羊毛缺乏，欲求補救之策，乃依季刺磁氏法試製人造短纖維，在大戰終期一個月之生產額達於 200000 仟克。然此種人造纖維，品質既不完全，而價格又高，故大戰告終，其製造即一時中輟。

然因人造絲之長足進步，製造原理闡明，而人造短纖維之製造，乃復成研究之的。1921 年剋隆·魯特外爾公司 (Koeln-Rottweil A.G.) 遂重行製造，出製品於商場矣。剋魯公司後合併於德國 I. G. 染料公司。

其後各公司皆有人造短纖維之製造，著名之製品，有德國 I. G. 染料公司 (I. G. Farbenindustrie A. G.) 之維斯托刺 (Vistra)，及意國斯尼亞·維斯柯薩公司 (Societa Nazionale Industria Applicoziani Viscosa "Snia Viscosa") 之斯尼亞菲爾 (Sniafil) 等。

因為製造人造短纖維之目的在於供紡績之用，故不惟其單纖維之強度須大，並具有纏繞性或縮絨性，且其撚絲之強度亦須大，而價格又

須低廉。現在商場上之人造短纖維，尙不能完全滿足此等要求，故關於製造人造短纖維上之化學處理或機械等，今日尙有多數研究繼續發表也。製造人造短纖維與製造人造絲其主旨無二，然從性質上及價格上之見地而言，其詳細之點自亦不同也。

第一節 人造短纖維之製造主旨

人造短纖維用銅鈹法或醋酸法俱可製造之。今日平貝公司之製品，則由於前法，攝刺涅斯公司之製品，則由於後法，然普通一般之製品，多用黏膠法，以黏膠法製造費一點，最爲低廉也。

人造短纖維之製造，與人造絲之製造大致相同，惟因人造短纖維爲供紡績之用，與人造絲自應有相異之性質，價格又須低廉。因而在人造短纖維之製造上，如有能使纖維素分子或小晶體起分裂之化學處理，務宜縮短，如爲可能，雖廢止之亦可。且在紡絲上，須採取能賦與纖維以纏繞性或縮絨性之手段，又爲使其價格低廉起見務須縮短工程，紡絲時設多數之紡絲孔，且增加紡出速度爲要。

人造短纖維之製造法，與人造絲相比較，其不同之點如次：

1. 廢止鹼纖維素之成熟，或縮短之。
2. 廢止黏膠液之成熟或縮短之。
3. 所用紡絲機不必嚴格如人造絲之有一定之德尼爾，祇以減輕製造費爲目的，使用有多數之紡絲孔之紡絲嘴，以高速度紡出之。
4. 紡成之絲，則切爲一定之長度，絲在乾燥之際，調節乾燥之方法，使纖維呈屈曲之波狀。

5. 一切工作之單位量須大，以謀製造費之低下。

第二節 紡絲液之製造

紡絲液之製造，與製黏膠人造絲時相同，惟此法以製造大強度之纖維與減低製造費為目的，故工作之單位量須大，而工程須縮短，茲自林廷梅雅 (J. Lindenmeyer) 氏所著 (*Die Stapelfaser, Sniafil*. 1931) 製 sniafil 用之紡絲液之製造法中，摘錄其大要如次：

每次以 3~5% 水分之紙漿 100 仟克為工作單位，於 18~20°C. 浸之於 10% NaOH 溶液 1500 升中，2 小時後壓榨之，約成為 350 仟克，以細碎機於 18~20°C. 切碎之。如是所得之鹼纖維素，在製造人造絲時，使其進行成熟二三日，變為均性，同時可使黏膠液之黏度低下。然在製造人造短纖維時，則廢止成熟，或縮短時間而行之，且變小黏膠液之纖維素之濃度，以達降低黏度之目的。

所得鹼纖維素，次依普通之方法，於 20~25°C. 施以硫化，約 3 小時硫化可以完了。次於 15~17°C. 溶解之。如是所得之黏膠液，其組成如次：

纖維素	7~8%	苛性鈉	6.7~7%
硫黃	2.5%	水	8%

黏膠液用棉布濾過，在減壓之下於 15~20°C. 約 4 日間進行成熟，然最近已廢止此成熟矣。

第三節 紡絲

關於人造短纖維之紡絲，尚無標準之方法及標準之機器可以遵從，

然其大體如次，

1. 紡絲條件 關於人造短纖維之紡絲，有次述五條件須考慮之：

a. 單纖維之德尼爾須為 1~2，宜遠較人造絲為小。

b. 單纖維之德尼爾可無一定之必要。

c. 單纖維之強度務以大者為佳。

d. 以減低製造費為目的，凝固液可用最廉價之硫酸及硫酸鈉液。紡絲速度以愈大愈佳。

e. 紡出之絲即以長纖維之原狀，暫先捲取於絞捲上，而後切斷之，或載於迴轉帶然後切斷之；或直接成短纖維紡出。無論取如何方法，均須切為一定之長度。

紡績用纖維所必具之纏繞性或縮絨性，由賦與纖維以屈曲或波狀之狀態可相當生成之。欲給纖維以此等變形，現在則專調節乾燥之條件以得之。然以理想而言，當更進一步，於紡絲之外，猶宜變更纖維之形狀也。此種方法之專利甚多，然尚無可供實用者。今後關於此方面之研究實不可少。

2. 凝固液 製造人造絲用之凝固液，以含有 H_2SO_4 8%、 ZnSO_4 1~2%、 Na_2SO_4 12%、葡萄糖 10% 之水溶液為標準。然以此凝固液供人造短纖維之製造，則有價昂之缺點。故人造短纖維之凝固液，另用含有 H_2SO_4 11.8%、 Na_2SO_4 28% 之水溶液。此液不惟價格低廉，且能使橫截面成不規則狀纖維之強度增大。惟用此液時，硫酸鈉之結晶常附着於纖維或機器上，須調節紡絲室之溼度以防止之。但結晶之出現，並不如人造絲時之有害。

3. 紡絲器 人造短纖維用之紡絲機，尙未能如人造絲紡絲之有標準，然大體可分爲絞框式紡絲機與迴轉帶式紡絲機二種。

(i) 絞框式紡絲機 絞框式紡絲機即將人造絲之絲捲式紡絲機中之絲捲，以絞框易之。捲就之絲，在後切斷，以成短纖維是也。

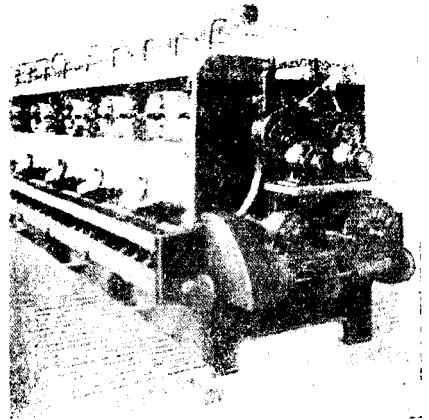
絞框式紡絲機有各種樣式。

(a) 哈烏波爾德式絞框紡絲機 本機係哈烏波爾德公司 (C. G. Haubold A. G.) 之出品，如第 86 圖所示。

本機每三個紡絲嘴成爲一組。其紡出之絲則捲取於絞框上，每紡絲嘴一組，用絞框二個，第一絞框捲滿時，則移絲於第二絞框，斯時取下第一絞框而出其絲。絞框普通由六條之橫木構成，周圍作六角形，其周長一米，1 分間約旋轉 75 次，即紡絲速度約爲 75 米/分也。

紡絲嘴上有孔 500 個，紡出之絲約爲 1.5 德尼爾，故三個紡絲嘴，合計可紡 2250 德尼爾之絲。3 個紡絲嘴與 2 個絞框 24 小時內，可得絲 15 仟克。故裝有 30 組之紡絲器之紡絲機，一日計可紡絲 450 仟克。

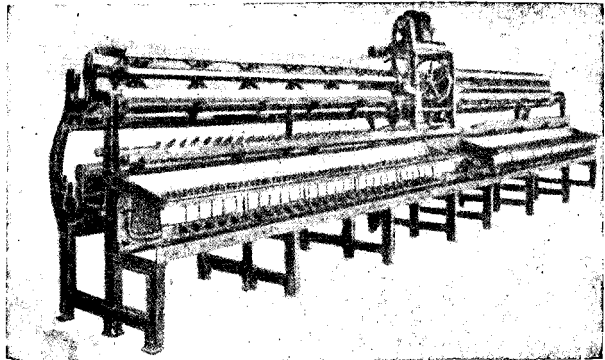
然此等數字並非一定不變者，一個紡絲嘴之孔數，亦可增至 1000 ~ 2000 也。



第 86 圖 哈烏波爾德人造短纖維紡絲機

(b) 哈梅爾式絞框紡絲機 哈梅爾公司 (C. Hamel A. G.) 之紡絲機, 如第 87 圖所示, 係將哈烏波爾德公司之絞框, 易以長形之絞框而成。絞框沿紡絲機之長度而橫置在中央分爲兩段。

在絞框紡絲機上, 將成絞之纖維洗滌漂白, 用離心機脫水後, 切爲短纖維, 與黏膠人造絲同一主旨而行之。



切斷機用季洛

第 87 圖 哈梅爾人造絲短纖維紡絲機

丁 (Guillotine) 式之平刀向上下運動之切斷機, 然本機切斷不能齊整, 因此最近改用旋轉式圓刀, 增大其圓周速度, 則切斷極爲整美。

據配拉特 (Fellat) 氏之著述, 在英國用以棉紡績機之短纖維, 其長爲 38~44 毫米, 與羊毛同用者, 其長爲 178~208 毫米。

(ii) 迴轉帶式紡絲機 本機之一例爲製造 Sniafil 用之迴轉帶式紡絲機, 此機據林廷梅雅氏之著述則如次:

紡絲機裝有紡絲管 250 個, 各管各有直徑 0.08 毫米之孔 200 個, 卽一部機械之總孔數達於 50000 個,

從紡絲孔流出而在凝固液中凝固之絲, 由瓷製之導絲器引於上方, 次載於向機械之長方向移動之橡皮製迴轉帶上。橡皮帶之進行速度, 則爲 60 米/分。

橡皮之末端有青銅製之滾筒一個，集合於帶上之絲束，導之於兩滾筒中間，壓除其過剩之水分，垂直降下，落於切斷機中。切斷機係迴轉圓刀式，纖維被其切斷後，隨即被其投出。切斷後之人造短纖維。施以與人造絲同樣之後處理。除水之後，載於迴轉帶上，通過乾燥箱中而乾燥之。

第四節 性質

如調節人造短纖維之長度，粗細，纏繞性，光澤等，則可造成代棉代羊毛及絲紡績用之三種短纖維。然今日視為最重要且完全有代用品之價值者，厥為棉代用短纖維也。

棉代用人造短纖維之性質，據林廷梅雅氏就最著名之 **Sniafil** 研究之結果則如次：

Sniafil 單纖維之性質

比 重		1.48
德 尼 爾		1.722~1.780
強 度	{ 空 氣 乾 燥 時	3.12~3.63 克/單纖維
	{ 潤 溼 時	2.46~2.97 克/單纖維
伸 度	{ 空 氣 乾 燥 時	8.82~11.72 %
	{ 潤 溼 時	7.93~10.38 %

由此表觀之，知 **Sniafil** 之性質，大體與棉纖維之性質相同也。

第九章 人造纖維之性質

人造纖維之性質所以與天然纖維不同者，以其非為固有之性質，視製造法之如何，而有相當之差異也。茲就人造纖維之諸性質中為實用上所認為重要者述之如次。

第一節 化學性質

1. 纖維素之性狀 今日之實用人造纖維，除醋酸纖維及纖維素醚纖維之外，其他種類之人造纖維，皆為纖維素本質所構成。然構成人造纖維之纖維素，係所謂再生纖維素 (regenerated cellulose)，與棉、麻、亞麻等之纖維素，其分子之大小及微晶體之構造；微有不同，故一派學者特稱此種纖維素為水合纖維素或膨潤纖維素也。

在人造纖維素之製造上，原料之纖維素常受酸鹼之處理，有時且露於高溫度之中，故起水解或被氧化，致其鏈狀分子稍有斷離，且微晶體亦起變形，即 b 軸變長而 γ 角變小也。由此種原因，故人造纖維膠質性常低小，而富於反應性也。

人造纖維與棉麻等之天然纖維素相較，頗為活性。例如將纖維 2 克與 1% 之 NaOH 溶液共煮四小時，以比較其減量，據李祺氏等 (Ridge, Parsons and Corner, *J. Textile Institute*, 1931, T. 117) 之結果，則如次：

第 27 表 人造纖維對鹼之溶解性

材 料	用鹼煮沸之減量% (用 1% NaOH 溶液煮沸 四小時)
棉短絨	1.5
漂白木漿	18.7
考托爾德公司之黏膠絲 (品級 A)	7.0
考托爾德公司之短纖維 fibro	8.45
考托爾德公司之利林斐爾德絲 Durafil	7.18
蒲理舍爾加公司之銅氨絲	11.8
奧蒲爾格公司之硝基纖維	19.4

以上木漿之溶解分內約含有半纖維素約 10% 內外，人造纖維素之溶解分遠較棉纖維之棉短絨為多，尤以用棉短絨為原料之銅氨絲及硝基絲之減量，較棉短絨為更多。其原因蓋在製造中之化學處理，較黏膠法為劇烈也。

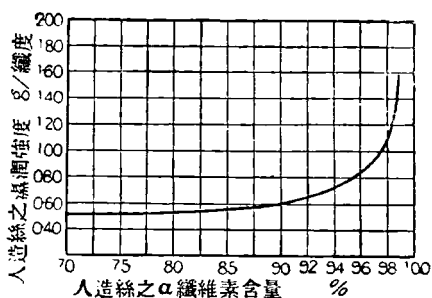
更於常溫浸纖維於 17.5% NaOH 溶液中，則棉纖維之溶解量雖在 1% 以下，而人造纖維之溶解分竟達 10~50%，甚至某種人造纖維，幾乎全部溶解。

人造纖維之溶解性普通既如是之大，然表示纖維素之變質度之銅值，並不低小，且表示纖維素之膠質性之黏度又不高。由此等性質觀之，則構成人造纖維之纖維素，多少有起水解或受氧化作用，致其鏈狀分子分裂，且纖維素分子或微晶體狀態不能完全取定位排列，而有幾分成雜亂不規則之狀態，可推想而知也。是故其纖維之組織不均齊，又不充實，膨潤性大而易解膠分散也。

將人造絲之 α 纖維素，用常法測定之，其與潤溼強度之關係，據臺

斯氏 (Dyes, Jentgen's *Reyn Reviv* 1929, 174) 之著述, 則如第 88 圖。

人造絲中之 α 纖維素與棉或紙漿中之 α 纖維素是否同為一物。雖屬問題; 然至少有次之關係, 即對 17.5% NaOH 溶液之不溶成分愈多者, 其潤溼強度亦愈大也。



醋酸纖維素絲之醋酸基,

第 88 圖

乃以酯之狀態相結合。其醋酸化度以乙酰基 (acetyl) 表示之, 大約為 52~54%。

2. 非纖維素分 非纖維素分, 如存在於原料纖維中之樹脂, 樹膠質 (pentopan) 蒟蒻粉 (mannan) 等, 則不剩留於人造纖維中。縱有之亦不過痕跡而已。

無機物, 通常黏液絲中有硫 0.005~0.05% 剩存, 銅氨絲中有銅 0.05% 內外存在, 其他尚有痕跡之鐵分, 約有 0.1~0.5% 之灰分, 硫或有成膠質狀態而存在。普通無機物之含量多者, 則人造纖維之色不良。

醋酸纖維中有硫酸分存在, 其為遊離狀態者雖量在痕跡以下, 而大部分則成酯或鹽。酯狀之硫酸傷害絲之穩定度殊甚。

3. 水分 纖維素纖維中之水分, 可分次之三狀態: 一為被纖維之表面所吸着者; 二為在纖維之內部為微晶體之間隙所吸着者; 三為潛入微

品體中爲纖維素分子所吸着者，此等水分之吸着，當皆基因於纖維素之親水性 OH 基之吸着力也。

普通在風乾狀態時，爲纖維之表面所吸着之水分爲量甚少，其大部分皆存在於纖維之內部，而其存在之量以纖維素分子或微晶體之活性愈大而其排列愈不規則者爲愈多。在溼度 63% 溫度 25°C. 時，棉之水分約爲 6%，而人造纖維素之水分則爲 8~15%，水分愈多者絲質當愈不均勻，且不良也。

醋酸纖維，其吸水性之 OH 基則爲缺乏吸水性之 CH_3COO 基所取代，故吸水性少。然因剩留之 OH 基及其他緣因，尚含有 3~6% 之水分。

在耐水性之項下當可知之，即水分能減小人造纖維之強度，而增其伸度。人造纖維之水分與大氣之比溼度相比比例而增減。故人造纖維用於編織時，大氣中之比溼度應宜一定，普通標準，比溼度定爲 63~65%。俾爾茲氏 (Biltz, *Textile Forschung*. 1921, 3, 91) 比較各種人造絲之在各種比溼度時之吸水度，得如次之結果：

第 28 表 各種人造絲之吸水度

大 比 溼 度 %	對乾燥量所增加之重量% (19°C.)			
	硝 化 法 絲	黏 人 膠 造 法 絲	銅 人 鍍 造 法 絲	醋 酸 纖 維 素 人 造 絲
31.0	7.0	5.3	5.8	1.9
53.9	13.3	9.3	10.4	3.5
62.1	14.7	10.2	11.5	4.4
90.9	30.2	20.8	26.3	9.3

第二節 物理性質

人造絲之物理性質或機械性質之最重要者為強伸度，耐水性，比重，纖維，絲面之構造，透明度。此等性質乃決定其織物之耐久性，光澤及觸感者也。

1. 比重 纖維素之絕對比重為 1.61~1.62，然纖維之實比重則概較此值為小。

	比重克/立方釐米
生 絲	1.370
棉 毛	1.470~1.503
黏 膠 絲	1.501~1.610
醋酸纖維素	1.250~1.333

比重愈小，則由一定重量之纖維織成之織布面愈大，故比重以小者為有利，空心人造纖維在此點極佔優勝。

2. 纖度 人造絲及生絲等之纖度，以德尼爾 (denier) 表示之，德尼爾者係將長度 9000 米之絲之重量，用克表示之數也。例如絲長 9000 米，其重為 1 克時為 1 德尼爾，其重為 100 克時為 100 德尼爾。實際之測定法，秤定 450 米長之絲之重量，以 0.05 除其克數即得。德尼爾之測定，常用下述儀器，即捲絲至一定長度，例如 450 米時，則捲框即自動停止，得以測定絞之重量。

德尼爾乃兼對撚絲 (yarn) 與單絲 (single filament) 而言，今日市面上有 75, 100, 120, 150, 200, 250, 300 等德尼爾者，此等皆指撚絲而言。撚絲普通由 20~24 條之單絲撚成，設由 22 條之單絲撚成者之

德尼爾為 150，則單絲之德尼爾為 6.8 也。故言撚絲之德尼爾時，如不示明構成此撚絲之單絲之條數，則單絲之德尼爾無從知之也。

最近有稱為 Multifilament 之絲者，其撚絲之德尼爾數相同，而單絲之條數為普通之二三倍，設由 60 條之單絲撚成之 Multifilament 之德尼爾為 150，則其單絲之德尼爾當為 2.5，與從來之 6.8 德尼爾之絲相較，實為非常纖細也。

絲之纖度所以用德尼爾之煩雜單位表示者，其理由在於人造絲之橫截面作不規則形而又無定，不能以直徑表示其粗細也。然用德尼爾可以算出纖維之橫截面積，如命 d 為德尼爾， q 為橫截面積 s 為比重，則

$$d = 900000.q.s$$

$$\text{故 } q = \frac{d}{s.9 \times 10^6} \text{ cm.}^2$$

$$q = \frac{d}{s.9 \times 10^2} \text{ mm.}^2$$

$$q = \frac{1000.d}{9.s} \dots = 111 \frac{d}{s} \mu^2$$

可從上式算出 q 。

將各種纖維之 1 德尼爾改為橫截面積則如次：

羊	毛	$s = 1.30$	1 德尼爾 = $85.4 \mu^2$
生	絲	$s = 1.37$	1 德尼爾 = $80.3 \mu^2$
棉	花	$s = 1.52$	1 德尼爾 = $72.5 \mu^2$
黏	膠	$s = 1.55$	1 德尼爾 = $71.0 \mu^2$
銅	氨	$s = 1.53$	1 德尼爾 = $71.9 \mu^2$
硝	酸	$s = 1.54$	1 德尼爾 = $71.5 \mu^2$
醋	酸	$s = 1.27$	1 德尼爾 = $86.5 \mu^2$
空	心	$s = 1.35$	1 德尼爾 = $81.4 \mu^2$
石	英	$s = 2.65$	1 德尼爾 = $41.5 \mu^2$
白	金	$s = 21.4$	1 德尼爾 = $5.1 \mu^2$

人造絲之單絲之德尼爾愈小，則絲之光澤愈穩和，觸手愈軟，而其織物則高尚優雅，故德尼爾有變小之趨勢。欲減小德尼爾則變小紡絲之孔，或減少紡絲液中纖維素之含量，或用張力紡絲可也。然紡絲孔之直徑不易小至 0.05 毫米以下，紡絲液之濃度亦難減至 5% 以下，故以應用張力紡絲最為有利，且有效也。

今日人造絲之單絲，其德尼爾之最小限度為 0.7~1.0。例如 Travis 為 0.7 此種小德尼爾之絲適於織造 Voile, Chifon, Crepe, Georgette 等。

德尼爾減少，則單絲之強度自亦減少，例如在 1.5 克/德尼爾之黏膠絲，若單絲之德尼爾為 5.8，則其強度為 1.02 克；若為 2.5 德尼爾，則其強度不過 3.57 克，因此變為非常脆弱，容易截斷，然幸有張力紡絲可以應用，因而每德尼爾之強度增大，故單絲強度亦大，例如強度為 3 克/德尼爾則 2.5 德尼爾單絲之強度為 7.5 克。有如此克數之強度，則大致可以無礙矣。且單絲愈細，則每德尼爾之強度愈大。此關係即金屬或玻璃之棒亦莫不如是。凡由張力拉成之細棒之表面，其分子之排列較內部為規則有序，故其強度較內部為大。絲愈細則表面較內部愈多，故其單位面積之強度增大。

從來銅氨絲及硝酸絲以其德尼爾甚小為特長，例如平貝公司誇示其絲為 1.3 德尼爾，然現今黏液絲亦能紡出小德尼爾之絲，天然蠶絲之德尼爾為 2.2~2.4，即人工能造成較天然蠶絲為猶細之人造絲也。故可織成較蠶絲猶細之織物。

人造短纖維之纖度可用德尼爾表之，然如棉之纖度，用單纖維之數

示之亦可。取一定量之人造短纖維梳理之，使其纖維平行排列，向直角方向切其兩端，命其長為 l_1 (普通 1² 耗)，重量為 g_1 (1~2 克)，單纖維之條數為 Z ，則單纖維之支數 N_m 為

$$N_m = Z \frac{l_1}{g_1}$$

故德尼爾 N_{den} 為

$$N_{den} = \frac{9000}{N_m}$$

例如就 Sniafil 之實測

$$\begin{aligned} l_1 &= 12 \text{ 耗} & N_m &= 5224 \\ g_1 &= 2.15 \text{ 毫克} & N_f &= 2612 \\ Z &= 936 & N_{den} &= 1.722 \\ \text{纖維水分} &= 12\% \end{aligned}$$

然棉之纖度，大概如次：

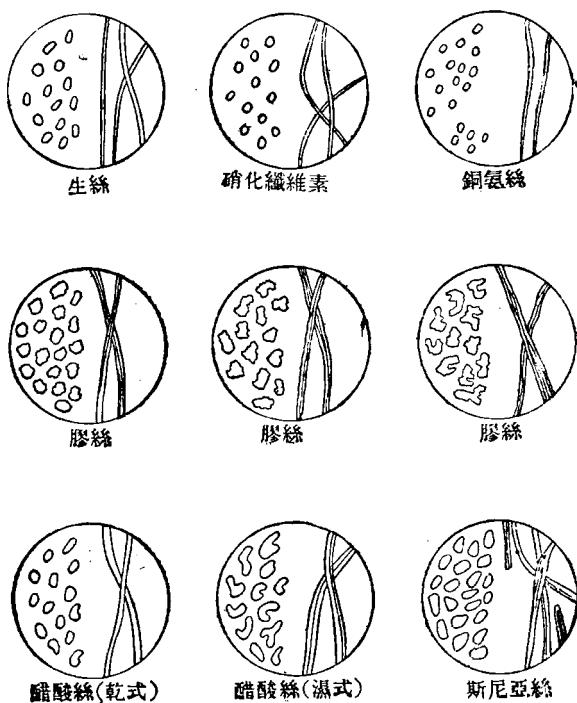
	單 纖 維 支 數
東 印 度 棉	2700~3720
美 棉	4060~5080~5940
馬 可 棉 (埃及之 Mako)	5940~6440
薩 克 爾 棉 (埃及之 Sakel)	8820~9660

以 Sniafil 與此等棉相比較時，則 Sniafil 之纖度可與美棉相比擬也。

德尼爾為人造纖維之重要性質，而此德尼爾可以任意變動，誠可稱為人造纖維之一大特長。祇須變更德尼爾之數，而人造纖維之紡織性及製品之外觀，即隨之大變也。

3. 形狀及橫截面 人造絲之橫截面隨製造之方法及條件而大異，茲就今日市面上所見各種人造絲之代表者，示其橫截面及縱截面如第 89 圖。

硝酸絲，銅氨絲及多數之醋酸絲之橫截面，作圓形或近於橢圓形。纖維之表面平滑，其中不見縱溝。然黏膠絲(簡稱膠絲 概呈異形，其周邊作齒狀。人造絲之橫截面呈異形之原因，乃在於紡絲之際，其初生成之皮膜堅硬，及其後實體收縮，而皮膜不能隨之收縮，乃生皺曲，又紡絲中所發生之氣泡，亦能助黏膠絲之橫截面生皺曲也。



第 89 圖 人造絲之縱橫截面

橫截面究以如何形狀爲佳，則因見地而異，然就一般着想，以橫截面之最長距離爲直徑作一圓，則絲之橫截面面積，對此圓之面積之比愈小，其被覆力愈大，又絲之橫截面之周邊之皺曲愈大，則光澤愈穩和。

至於纖維之形狀。人造絲則概爲挺直，任何部分之德尼爾無大差異，蓋其實亦不得不爾也。而人造短纖維則多作波狀，屈折而彎曲，各部之德尼爾未必盡同。由紡績之見地而言，人造短纖維則以彎曲呈波狀者爲佳。

4. 色透明度及光澤 人造纖維如純由纖維素構成，則當爲無色，然如精製不完善，則帶黃褐色；但銅氨絲因剩有微量之銅，黏膠絲因剩有微量之膠質狀之硫粒子，各有時呈輕微之藍色。

人造纖維本爲透明質，然因絲面之皺曲，或絲質中有氣泡之存在，或有使絲起不齊之原因存在時，則帶不透明性。透明之絲呈類似於玻璃之光澤，似嫌太俗，不透明之絲表面發出光澤，亦不甚雅觀，故以半透明爲上品。

關於光澤之事項，已於無光人造絲之節中述之矣。現在之人造絲因其德尼爾頗小，表面有皺曲，內部存有少量之氣泡，故其光澤頗爲適度也。

測定光澤則用光澤計，歌爾茲之光澤計，用之最多。

5. 強伸度與耐水度 強伸度與耐水性爲決定人造纖維之實用價值之最重要性質。

由一般材料學而言，強度亦有多數種類，然就人造纖維觀之，以抗張力 (tensile strength) 爲最重要。固定纖維之一端，而以重量懸其他

端，重量增加，則纖維伸長，然重量達於一定之值時，則纖維截斷。截斷時纖維之伸長對於重量之關係，即強力與伸長，以及重量之增加與相應而生之伸長之關係，為決定纖維之機械性質之最重要之性質。

設固定纖維之一端，其他懸以 p 克之重量時，則纖維截斷。命此截斷部之有效面積為 q 平方厘米，則抗張力或破壞張力 σ 可用次式：

$$\sigma = \frac{p}{q} \text{ 克/平方釐米}$$

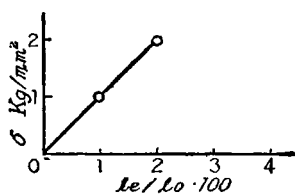
計算之。且此際纖維由張力 σ 從 l_0 伸長為 l_e ，設張力與伸長之關係如第 90 圖所示，係成正比例，則變形當為彈性。即去其張力則長度縮短，纖維恢復原狀。

在彈性伸長之範圍內，則成虎克

定律 (Hooke's law) 即得次之關係：

$$\frac{l_e}{l_0} = \frac{1}{E} \cdot \sigma$$

但 $\frac{1}{E} = \cotg \alpha = \frac{\alpha l_0}{l_e}$



第 90 圖 彈性伸度曲線

$1/E$ 稱為彈性率 (modulus of elasticity)， α 為伸度曲線之傾斜角。

其次，纖維之橫截面之大小 λ 與伸長同時比例於張力而改變，即成立次之關係：

$$\lambda = \frac{1}{mE} \cdot \sigma$$

以 dq 表示橫截面積之減少，則

$$d\lambda^2 = 2\lambda d\lambda$$

$$\text{故 } dq = \frac{2}{mE} \cdot \sigma$$

此 m 稱為泊松比 (Poisson's ratio)。若比重一定，則

$$(l_0 + l_e)(q_0 - dq) = l_0 \cdot q_0$$

$$\text{或 } dq = -\frac{q_0 l_e}{l_0 + l_e}$$

多數之結晶體或玻璃石英等，呈完全之彈性伸長。纖維及其衍生物在低溫，例如在液態空氣中冷卻時，則顯示明瞭之彈性界限，然在常溫則不示純粹之彈性，但在低溫強度雖稍增高，而伸長則非常減少。

第 29 表 纖維及其他材料之彈性率

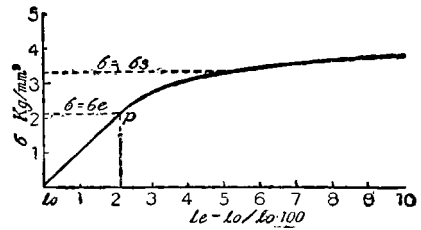
		彈性率 廷 / 平方毫米	
亞	麻	4~5500	} 在液態空氣中
含	水纖維素	5500	
醋	酸纖維素	500~1500	
硝	酸纖維素	1000	
蠶	絲	1000	
橡	皮	0.02~0.8	
鉛		7500	
銅		12000	
白	金	16000~17600	
玻	璃	4500~10000	

纖維在常溫如第 91 圖所示，彈性界限 σ_e 之後有受範性界限 σ_r 而並非純由彈性而成，有受範性雜於其中。

探究人造纖維之機械性質，受範性伸度為最重要之工具。當纖維起受範性伸長時，構成纖維之分子或微晶體生不可逆之轉位，因而起受範性伸長之外，同時纖維之微晶體改變排列。故當纖維施以編織及其他加工之際，務宜在不生受範伸長之範圍內應用張力也。絲質中之起受範性

伸長之部分，其強伸度頓減，同時其染色性亦與他部分相異。

(1) 強伸度試驗機 強伸度之測定機，分 (1) 撚絲或束絲用與 (2) 單纖維

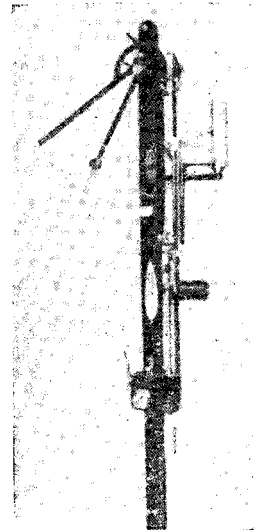


第 91 圖 強伸度曲線

用；又分 (3) 測截斷時之強伸度用，與 (4) 求荷重伸長之曲線用種種。實用上有可以測定 (1) 與 (3) 者即够，然學術上則需求可測定 (3) 與 (4)。現在工廠等處之所用者為測定 (1) 與 (3) 之試驗機；換言之，即用測定撚絲或束絲之荷重伸度曲線，與截斷時強伸度之測定機也。本機之樣式亦有多種，蕭伯 (Schopper) 公司之出品，可作本機之標準，第 92 示其一例。

將絲夾於上下相對之夾子上而伸張之，當下方之夾子由其連絡之機柄或電動機水壓機等之旋轉，向下移動時，上方之夾子因受絲之牽引亦向下移動，而相連於上方夾子之指針，則由槓桿作用，指示刻度上，張力達於破壞張力時，則絲截斷，此時之張力，可從指針之刻度上檢得，絲之伸度則於伸度尺度上檢之。

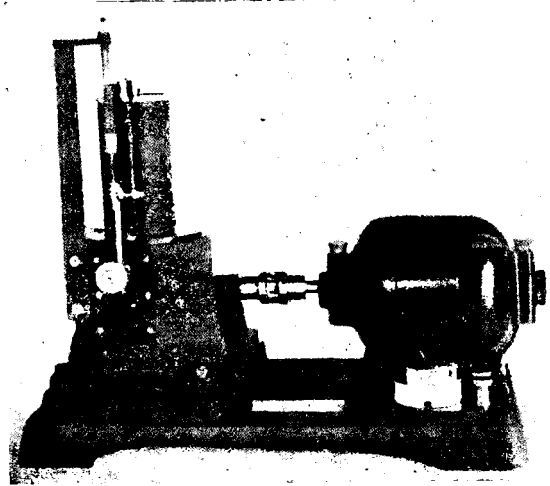
次測定 (2) 與 (4)，即測定單纖維之強伸度曲線之試驗機，有青木保·厚木勝基氏發明之單纖維強伸度試驗機。



第 92 圖 蕭伯試驗機

本機之全形如第 93 圖所示，高約 22 釐米，下部圓筒之直徑約 12 釐米，上部圓筒之直徑約 6.5 釐米，兩圓筒均係黃銅製，惟發生應力之部分則用鋼鐵製之。

爲表示本機之機構及管理法起見，示其側面圖(第 94 圖 1)正面圖(2)平面圖(3)於次：



第 93 圖 纖維強伸度試驗器

保持纖維之器，係由上下垂直相對之兩個夾子而成，上方之夾子〔(1)及(2)圖中之 p 〕懸於上端固定之發條 s 上，下方之夾子 p' 其下端聯絡於上下可以運動之機構上。本機最重要之機件爲發條，須用良質之鋼絲，在特別注意之下製成。爲正確測驗伸長對於荷重之關係，及適合於各纖維之不同強度起見，附有數種強度之發條，與表示此等性質之試驗曲線 (calibration curve)。由此試驗曲線與攝於照相紙上之圖形，可容易算出伸度與強力。

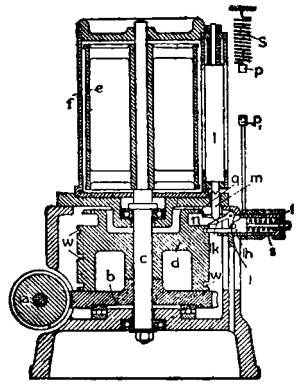
加張力於纖維上之機構，則如次：下方之夾子 p' 之下端，如第 94 圖(1)所示，與水平桿 h 相連絡，桿 h 與圓筒 d 之周圍上所刻之槽 w 相啣接，槽爲螺旋之溝，故圓筒旋轉，則桿 h 隨之下降，夾子 p' 亦下降，纖維乃爲其所拉下，同時上方之夾子 p 亦爲其拉動，因此發條 s 欲

行彈回原狀，乃作用其張力於纖維，纖維則隨張力而伸長。

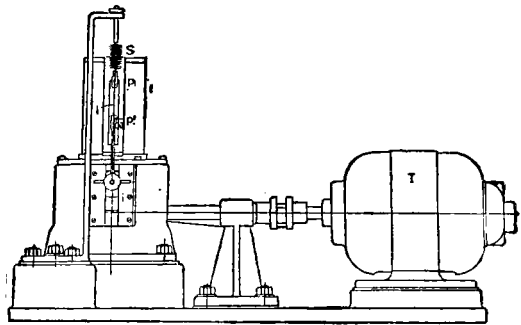
圓筒之下端周圍有齒輪 b ， b 與齒輪 a 相啣接， a 由電動機轉動，即圓筒 d 隨齒輪 a, b 而旋轉者也。

圓筒 d 之周圍上所刻之槽 w ，其上部第一周刻入甚淺，惟有一部成深槽，與其下傾斜之槽相接，桿 h 由發條 s 之作用，可以壓入槽內，但

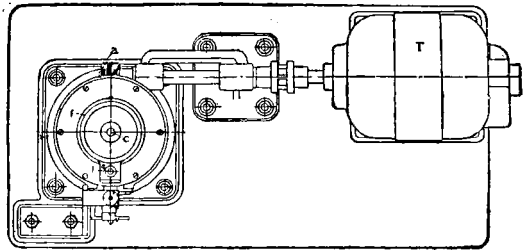
發條之作用，有指片 i 制止之，故非推動指片 i ，除去制止後，則桿 h 不得深深嵌入槽中。電動機之轉動達於定速時，扭開指片 i ，則桿 h 為發條所推，嵌入深槽中，隨傾斜而向下移動。桿 h 下降，則夾子亦下降，纖維即為其向下伸張。桿 h 嵌入深槽



1



2



3

第 94 圖

時，安置於纖維與照相紙間之快門，隨即啓開，攝取照相。

張於夾子間之纖維，其前方有直角射來之平行光線，將上下夾子之影，映於圓筒外面之照相紙上，以記錄纖維之強伸度。圓筒 e 與 d 因在共通之軸上，即照相紙與 d 同時旋轉，因而纖維上端位置之變化，與纖維之伸長，時時映於照相紙之上。

圓筒 e 裝於暗箱 f 之內，攝影上需特別用意者，為快門 l 之構造作用。

快門須於圓筒之旋轉成定速後，張力初加於纖維時即行啓開，於纖維截斷後立即關閉。快門如有任意啓閉，或重疊拍取等事，皆屬不可。

將指片 i 扭開，使桿 h 由發條之作用壓入圓筒之深槽中，則此際桿 h 之突子 j 轉動挺子 k ，推上快門之軸 m ，由是快門啓開。下方之夾子 p' 下降之影，始得映於照相紙上。快門 l 之軸既被推上，則附屬於快門之突起 n ，騎於 d 之突出之邊 q 上， m 因此不得下降快門，乃開放不閉，然圓筒旋轉一次，突起 n 陷入突出邊 q 之斷口中， m 即下降，快門乃閉。槽 w 之下端，通刻於全圓周，故桿 h 達於此處，不再下降，於是照相紙與箱同時取下，送至暗室顯影。

圓筒之旋轉數每分鐘 20 次，電動機係用 100 伏特 2.8 安培 1/8 馬力者。平行光線乃以弧光燈為光源，通透鏡而投射於纖維上。

使用本機時，將照相紙貼於圓筒 e 上，再將圓筒裝於試驗機上，兩夾子之間張以纖維。張纖維時其初須鬆，如張之大緊，則纖維已受張力，發條下降，結果不正確矣。

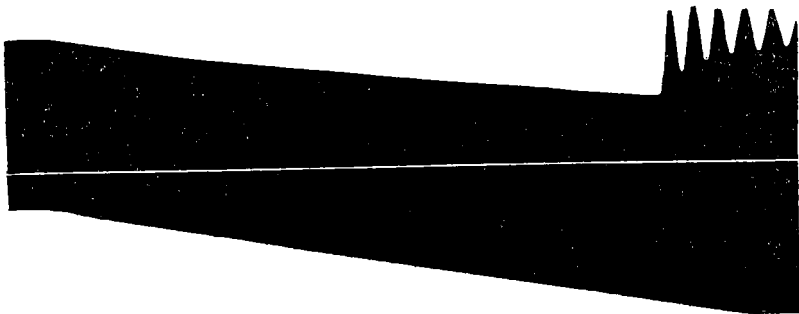
開動電動機，俟其速度一定時，即扭開指片 i ，則快門自能啓開，下方之夾子 p ，亦同時下降， p' 下降則 p 因纖維之牽引，亦行下降，此際

裝置於 p 上之發條，被其引伸，其收縮力成張力作用於纖維，纖維乃應此張力而伸長。及張力達於一定，則纖維截斷，而桿 h 必降至槽之最下端而停止。於是停止電動機，將暗箱與照相紙一同取下顯影，次用力拉指片 i ，使嵌於槽中之尖端拔出，向上推之，則桿 h 仍返於上方。

本機須在恆溼恆溫室中之行，如無此設備時，將纖維貯藏於比溼度 60~65% 之恆溼器中，使其比溼度一定後用之亦可。

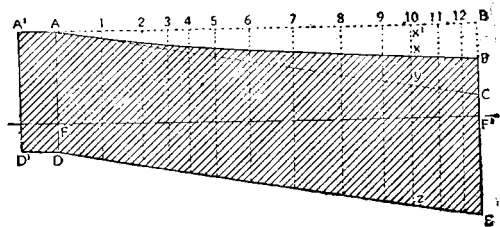
用以上方法測定 120 德尼爾之黏液絲之結果，得第 95 圖之攝影。將第 95 圖之纖維映像，以線圖示之，則如第 96 圖。

在第 96 圖 $A'ABEDD'D'$ 陰影面積，與纖維之映像一致， $A'D'$



第 95 圖

係纖維試驗之長，在此實驗為 33 毫米。快門在 $A'D'$ 處啓開，圓筒旋轉 $A'A$ 或 $D'D$ 之距離，即 $A'D'$ 來於



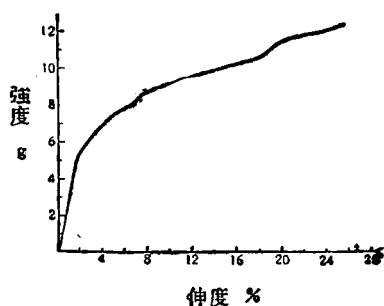
第 96 圖

AD 之位置時，纖維上始受張力，及至 BE 之位置，則纖維截斷。通過 A 點引直線 AB' ，與中央之 FF' 線平行，自 B 點引此線之垂線，相交於 B 點。又通過點，平行於 DE ，引平行線 AC ，與 BC 相交於 C 點。於是截斷時纖維之強度，以發條之伸長 BB' 表示之，其時之纖維之伸長以 BC 表示之，與發條之伸長 BB' 相當之張力或重量 g ，可由發條之試驗曲線算出之。纖維之伸長 BC 在度數表上檢得，以纖維之原長 AD' 或 AD 之 % 表示之。次等分 AB' 之長，或任意區分之，作 1, 2, 3, 等之垂

黏膠絲之強伸度

負重 g.	伸 長	
	mm.	%
5.00	0.50	1.51
6.60	1.00	3.03
7.40	1.50	4.54
8.00	2.00	6.06
8.50	2.50	7.57
8.90	3.00	9.09
9.70	4.50	13.63
10.50	6.00	18.18
11.20	6.50	19.69
11.50	7.00	21.21
11.80	7.75	23.58
12.20	8.50	25.75

線，例如在 10 之垂線上，則 xx' 示纖維之強度， xy 示伸度。茲將其結果以左表與第 97 圖表示之。



第 97 圖

(2) 強伸度與耐水性 人造纖維之強伸度及耐水性為種種原因所影響，其中最要者為纖維與纖維素分子或微晶體之空間排列方法也。

纖維素受水解或氧化，則分子構造起分裂，鏈狀分子截斷，於是纖維素之膠質性低下，纖維素凝固體之人造纖維變為脆弱，而耐水性減少矣。此等關係甚為明瞭，固不待數字之證明也。試觀製造黏膠液時，如鹼

纖維素之成熟過度，則纖維素起氧化，纖維素氧化，則絲之強伸度耐水性大減，甚至紡絲時完全不能成絲。製造醋酸纖維素人造絲時，如醋酸化或成熟過度，則纖維素起水解，纖維素起水解則其結果與黏膠液之例相同。今日之製造法，對於防止纖維素之分裂，已有周到之注意，故由纖維素分子之分裂而生強度伸度耐水性之減少，尚比較輕微也。

纖維素分子或微晶體之空間排裂之影響於人造纖維之強伸度與耐水性，可從理論上推知之，若纖維素分子或微晶體能向其結晶軸之方向並列，取空間的正規之定位，互相密接膠著，而在分子或微晶體周圍之氫氧基能互相牽引而飽和，簡言之，即分子或微晶體在最穩定最強固之結合狀態時，則纖維之伸度最小，強度最大，而耐水性最高。此種纖維因其吸水性之根原之氫氧基已經飽和，而分子或微晶體之間隙極小，相互牽引力強大，故縱浸之於水，水亦無從而入，是以富於耐水性也。

試假定纖維素係不起化學分解，且其分子或微晶體之排列取定位而成完全結晶性組織，以計算人造纖維之理論的強伸度，據梅雅·馬克氏 (Meyer-Mark: *Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe*, 1931) 則如次：在 C—C, C—H, C—O 之結合點，各原子之距離約為 1.5 Å。欲破壞此結合約須 70000 卡/摩爾之熱，即欲撕斷纖維素分子，便須破壞其分子中之一 C—O—結合，破壞此結合，則需如此數值之熱量也。如將此熱量改為他種單位，則等於 6×10^{-12} 爾格，或 2×10^{-10} 仟克。然葡萄糖鏈之橫截面約為 25 \AA^2 ，故在纖維之橫截面積 1 平方釐米中當有 4×10^{12} 條之葡萄糖鏈存在。故假定纖維係由與其同長之葡萄糖鏈之集束而成，則撕斷纖維所需之力為 $2 \times 10^{-10} \times 4 \times 10^{12} = 8000$

仟克/平方毫米。即假定人造絲之截斷係由於纖維素分子之斷裂，則其理論上之最大強度為 8000 仟克/平方毫米也。

然葡萄糖鏈之長度約為 500 Å，且纖維之截斷並非由於葡萄糖鏈之斷裂，乃因葡萄糖鏈之滑走分離所致，如是推想較為合理。葡萄糖鏈所賴以彼此膠接之凡得瓦爾牽引力，由雙極矩之觀念解釋之，則此力之大小由分子所有之極性基而異。

極性基為 CH_2 , CH , OH , NO_2 時，則其分子膠着力之計算值各為 1780, 380, 7250, 7200 卡/摩爾。而在纖維素微晶體時，假定其長度之一半係互相重疊者，則將此重疊拉開所需之力，依計算為 150~180 仟克/平方毫米。

依以上推算，則人造絲之理論上強度，可假定為 150~180仟克/平方毫米左右也。

依理論計算人造絲之強度頗為強大，而其伸度則極微小不過 2% 左右耳。

然實際市上之人造絲其強度遠較理論強度為低，而伸度遠較理論伸度為高，試檢驗市上數種人造絲之強伸度，其結果如次：

第 30 表 人造絲之強伸度
(比溼度 65%，溫度 25°C.)

	強 度 仟克/平方 毫米	伸 度 %
棉 織 維	30	10
蠶 絲	40	20
銅 氨 絲	22	15
黏膠絲 (普通)	20	22
黏膠絲 (張力紡絲)	30	10
黏膠絲 (利林斐爾德)	50	5
醋酸纖維素絲	25	20

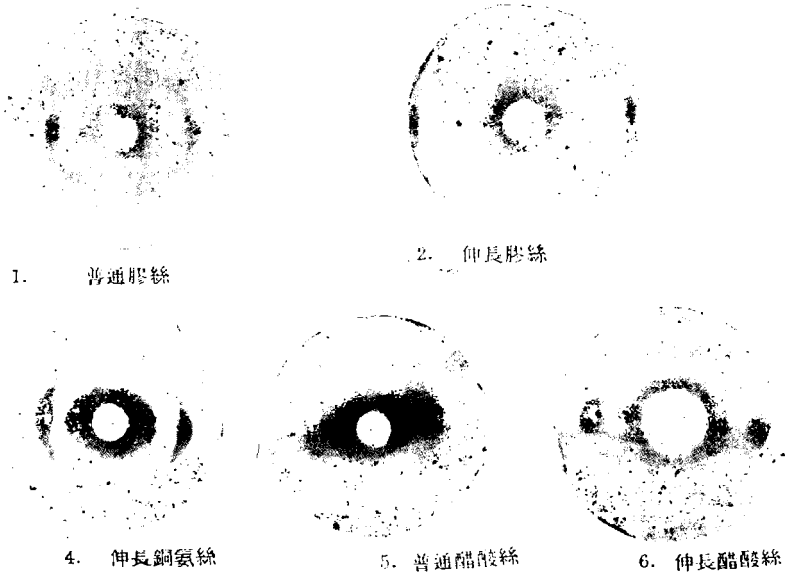
人造絲強度之值遠較理論為低者，蓋因纖維素分子或微晶體未能完全取定位之排列，其中一部或大部尚為雜亂狀態也。換言之，即纖維素分子或微晶體之凡得瓦爾

力尙不全部起作用也。

欲增高人造絲之強度，則使纖維分子或微晶體之排列採取定位可也。欲達此目的，可於紡絲之際，乘絲尙爲半固體之狀態，卽加強大之張力引伸之，或將人造絲浸於膨潤劑中，使其膨大後強烈引伸之也。茲將此種引伸之絲之強度比較之如次表：(Mark: *Physik und Chemie de Cellulose*, 1932)

第 31 表

種	類	強度 克/德尼爾
1.	普通之黏膠絲	1.85
2.	在硫酸中引張之極力使小晶體取定位之絲	5.88
3.	普通之銅氨絲	1.75
4.	用強力引伸之銅氨絲	4.95
5.	普通之醋酸纖維素	1.38
6.	在環己烷 (cyclohexane) 中用強力引伸之醋酸纖維素絲	4.45
7.	用強力引伸使取定位之極細之醋酸纖維素絲	8.52



第 98 圖

試將上表與表中絲之 X 線圖比較之，則用張力紡絲或引伸膨潤絲所得之絲，其強度增大，且同時其 X 射線干涉圖之斑點更為明瞭，可知其微晶體近於完全也。但強度增大，伸度則隨之減少 表中未有表示也。

人造絲之強伸度又隨水分而大變，次表示馬克氏 (Mark: *Physik und Chemie der Cellulose*, 1932) 所測定數種人造絲之風乾時及溼潤時之強伸度。

第 32 表 各種人造絲之強伸度

種 類	強 度 克/德尼爾		伸 度 %	
	乾 燥	潤 溼	乾 燥	潤 溼
黏膠絲 (英國品)				
50 德尼爾	1.46	0.82	17.3	18.8
50 德尼爾	1.58	0.86	21.9	23.3
100 德尼爾	1.22	0.60	27.2	33.1
100 德尼爾	1.41	0.73	24.4	32.4
150 德尼爾	1.27	0.57	24.5	30.3
150 德尼爾	1.10	0.64	22.5	28.1
170 德尼爾	1.51	0.71	20.1	24.4
250 德尼爾	1.28	0.55	21.6	25.9
250 德尼爾	1.57	0.68	23.9	34.3
(攝爾塔) 絲				
100 德尼爾	1.01	0.44	18.5	16.4
150 德尼爾	1.08	0.50	16.9	18.2
利林斐爾得絲				
不經處理	4.5	3.0	7.0	7.2
經蘇打處理	3.0	2.1	12.0	11.9
銅氨絲				
50 德尼爾	1.22	0.65	12.4	12.3
75 德尼爾	1.60	0.83	10.0	10.6
150 德尼爾	1.21	0.51	10.1	8.8
200 德尼爾	1.47	0.73	10.1	11.9
硝酸絲				
200 德尼爾	1.27	0.50	15.1	11.8
醋酸纖維素絲				
45 德尼爾	1.17	0.74	19.7	—
120 德尼爾	1.13	0.65	25.9	30.3
150 德尼爾	1.18	0.69	23.8	30.6
300 德尼爾	1.21	0.67	26.7	35.3
生 絲	2.5	2.0	21.0	—
棉 毛	2.21	1.13	—	—

上表普通人造絲之強度，風乾者約為 1.5 克/德尼爾，溼潤者約為 0.8 克/德尼爾，可知由潤溼約減其強度之 50%，仍為人造絲之缺點；但絲之伸度則由潤溼而增大。

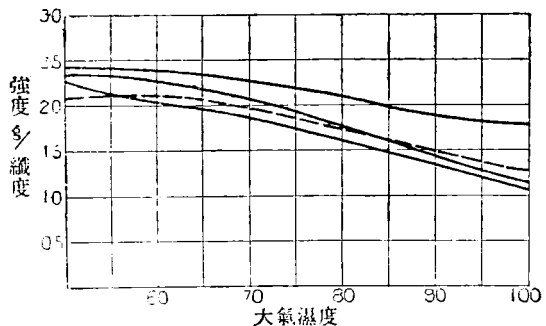
人造絲風乾時之強度為 1.5 克/德尼爾，雖不算充分，然實用上不致妨礙；惟潤溼時之強度總覺太少。纖維吸水其強度減少之原因，在於纖維素分子或微晶體未曾完全取定位，而有幾部成雜亂排列，水則被其間隙所吸收，生成水之多分子層，以致微晶體起滑走分離也。故欲得耐水性之絲，須如利林斐爾德法，用張力紡絲，使微晶體取定位始可。

為使絲有耐水性起見，有用蟻醛液 (formalin) 處理，及其他方法者，然此等法傷害染色性或受範性等之他種性質，未可稱為良法。

又醋酸纖維素絲

據云為有耐水性，然觀上表知其未必如此，惟由潤溼所致之強度減少率為稍少耳。

人造絲之強度受大氣中之比溼度之影響如何，觀次例自當瞭然 (Mark: *Physik und Chemie der Cellulose*, 1932)。



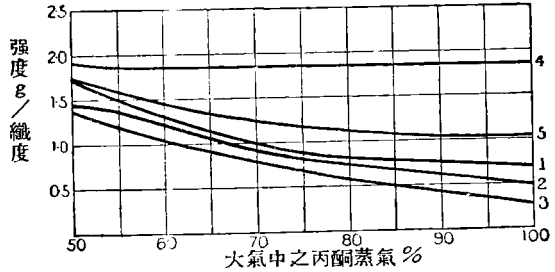
第 99 圖 粘膠絲所受大氣溼度之影響

醋酸纖維素絲又因其溶劑之內酮蒸氣減其強度，已於圖中示之矣。圖中附硝酸纖維素以供參考。三硝酸纖維素因吸收內酮之量少，故強度

之減低亦少。

6. 強伸度曲線

纖維由破壞時之強伸度，可以推知其大體之機械性質。然強伸度之值相同，而其曲線不同時，則纖維之內部摩擦常數各異，故其纖維之性質互有差異，尤以耐水性等為更明顯。

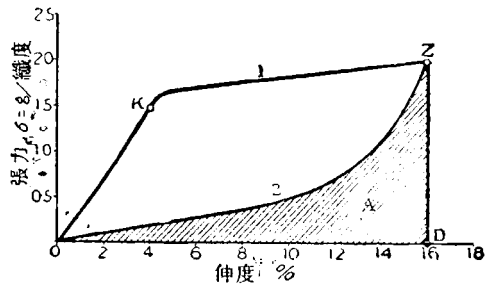


第 100 圖 醋酸纖維素及硝酸纖維素所受大氣中丙酮之影響

1. 醋酸纖維素含 56% 乙醯基
2. 醋酸纖維素含 5% 乙醯基
3. 醋酸纖維素含 52% 乙醯基
4. 三硝酸纖維素
5. 棉膠

例如第 101 圖有 (1) 與 (2) 之曲線之二種。纖維在其破壞時之強伸度完全相同，皆以 Z 表之。至其曲線則各以 (1) 與 (2) 表之，迥然不同也。

命纖維之原長為 l ，破壞時之伸度為 b ，破壞荷重即張力為 σ ，則曲



第 101 圖 伸長功

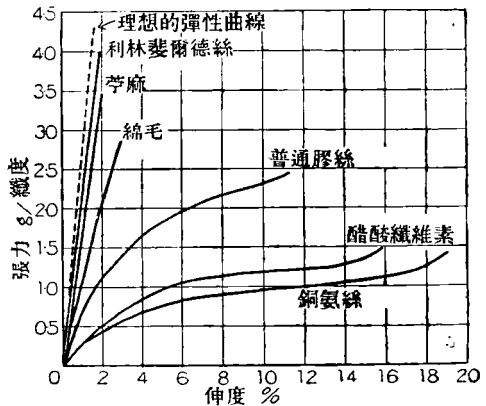
線與橫軸所包含之面積稱為變形功 (deformation work)，或伸長功 (elongation work)，以 J 表示之，於是

$$J = \frac{1}{l} \int_0^l c dl$$

J 之值愈大，則纖維之抵抗性或耐水性當亦愈大。即第 101 圖之 (1) 纖維，當較 (2) 纖維抵抗為大也。是故比較 J 之值，可知該纖維之機械性質也。

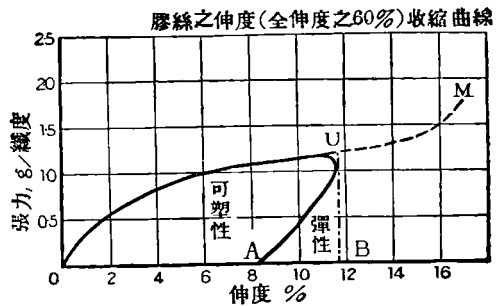
然普通以破壞時之強度與伸度之積，即圖中 OD 與 DZ 之積表示該纖維之內部摩擦常數，亦可知其大體也。

次示各種纖維之代表之強伸度曲線如第 102 圖；但試料係完全乾燥者。觀此等曲線均較理想彈性體之強伸度為偏斜，有受範性。然天然纖維及用張力紡出之絲之受範性微少，而其他則甚多也。



第 102 圖 人造絲之強伸度曲線

試再討論強伸度曲線如第 103 圖所示，試將有破壞強伸點 M 之黏液絲，引伸至破壞伸度之 60% 即 U 點為止，然後撤去張力，則不返於 O 點而來於 A ，即絲為完全彈性體時，去其張



第 103 圖 黏膠絲之伸縮曲線(全伸度 60%)

力，則返於 O 點，然因帶有受範性，故不返於 O 而返於 A 。 OUA 係示受範性（即可塑性）伸長之功， AUB 係示彈性伸長之功。

於是

$$\text{受範度} = \frac{\text{受範性伸長之功仟克.厘米}}{\text{伸長之工作仟克.厘米}} \times 100$$

$$\text{彈性度} = \frac{\text{彈性伸長之功仟克.厘米}}{\text{伸長之功仟克.厘米}} \times 100$$

茲將數種物質之此等數值示之如次表（Mark: *Physik und Chemie der Cellulose*, 1932）。

第 33 表 伸長之功

（在破壞荷重之 60% 之點，除去荷重以縮回其伸長）
數值係對每 0.1 立方釐米表示

材	料	全伸長之功 仟克/釐米	受範部 仟克/釐米	彈性部 仟克/釐米	彈性度 %
棉	毛	3.3	3.1	0.2	6.1
苧	麻 (Ramie)	2.0	1.9	0.1	5.0
麻	(Hemp)	6.5	6.1	0.4	6.2
生	絲	14.0	8	6	4.3
黏	膠 絲 (定位)	2.5	2.4	0.4	4.0
銅	氨 絲	2.8	2.5	0.3	11.0
醋	酸 纖維 素	5.2	4.4	0.8	15.0
硝	酸 纖維 素	3.9	3.5	0.4	10.0
酪	酸 纖維 素	4.5	4.0	0.5	11.0
羊	毛	9.5	7.5	2.0	21.0
橡	皮 (輕硫化)	80~100	約 10	約 70~90	約 90
石	英 絲	0.25	—	0.25	100
銅	絲	約 3	約 2.5	0.5	17

由上表可知生絲羊毛之彈性度概大，而人造絲之彈性度特小，此爲人造絲之一缺點。

又強伸度曲線，因溫度水分或溶劑之剩存量及加張力之時間而異。溫度愈高，水分愈多，溶劑之剩存量愈多，加張力之時間愈久，則伸度愈大。

第 34 表 諸條件對於各纖維之彈性之影響

(在破壞荷重之 60% 之點，除去荷重以縮回其伸長)
數值係對每 0.1 立方釐米表示

材 料	條 件	全伸長之功 仟克/釐米	彈 性 度 %
苧 麻	乾 燥	2.1	5.0
苧 麻	100% 溼度 (潤溼)	2.0	2.0
黏 膠 絲	乾 燥	2.4	4.0
黏 膠 絲	潤 溼	1.6	1.5
醋酸纖維素	乾 燥	5.2	15
醋酸纖維素	用丙酮膨潤之	3.2	3
醋酸纖維素	60 °C	4.6	2~3
醋酸纖維素	極徐徐引伸之	10.5	1.5
生 絲	乾 燥	13.5	43
生 絲	潤 溼	18	48
羊 毛	乾 燥	9.5	20
羊 毛	潤 溼	3.5	3~6

7. 抗扭強度及抗撓強度 人造絲之抗扭強度或扭率 (modulus of torsion) 爲絲之重要性質。

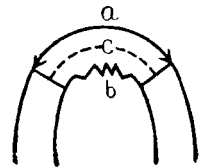
據赫而昨格氏(R. O. Herzog: *Naturwiss.*, 1928, 16, 420) 所示各種纖維之扭率如次表:

第 35 表 各種纖維之扭率

纖 維	纖維直徑 μ	扭 率 達因/平方釐米
苧 麻	17~49	0.8×10^{10}
銅 氨 絲	11	4.0×10^{10}
黏 膠 絲 (定位良)	12	0.8×10^{10}
黏 膠 絲 (定位不良)	24~37	1.3×10^{10}
醋 酸 纖 維 素 絲	28	0.5×10^{10}
生 絲	8~23	1.8×10^{10}
頭 髮	60~90	2.6×10^{10}
馬 毛	210	2.5×10^{10}
羊 毛	—	2.3×10^{10}

纖維之撓彈性在加工上為重要之性質。人造絲使用於編物時，其接結子之處，絲體彎曲。編物之強度與對此彎曲應力之抵抗力，即彎曲彈性頗有關係。

如第 104 圖所示，彎屈絲體則外面之 *a* 層伸長，內面之 *b* 層收縮，而中央之 *c* 層則無變化，除去彎屈之原因後，絲能否恢復原形，則由於絲之彈性之大小。人造絲容易成皺者，其大半原因在於彈性缺乏也。人造絲用為衣服時浸汗則更容易成皺，此因絲吸水則其彈性頓減故也。



第 104 圖

第十章 人造絲之染色

第一節 纖維素人造絲之染色作用

人造絲之染色性，除醋酸纖維素絲之外，黏膠絲，銅氨絲，硝酸絲皆與棉纖維或絲光棉相似，大同而小異耳。然人造絲之微晶體之構造與棉纖維不同，故其染色性亦異。普通人造絲吸收染料之速度，較棉纖維為大。

人造絲中之微晶體概不能取定位排列，其一部或大部仍為雜亂之狀態，是故微晶體間並非以其全面互相膠接，其間當存有相當大之空隙。對染料有吸着力之氫氧基，則以不飽和之狀態，突出於此間隙中，故人造絲與染料之親和力或牽引力強大，因而吸收染料之速度亦大也。

人造絲在染液中與在水中同樣起膨潤作用，故染料之吸收更為迅速容易，即人造絲對染料之吸收速度概大也。

人造絲吸收染料之速度，因絲質之構造而有差異。微晶體之排列愈為定位者，即在染液中起膨潤愈少者，其吸收染料之速度當愈小也。人造絲吸收染料之速度，局部有不同，則成斑染，此現象蓋由於紡絲或工作時所施張力不均，致絲之各部起不勻之伸長所致。受張力之部分吸收染料之速度則小。

茲有一饒興趣之問題，即據波爾頓氏（J. Boulton: J. Textile Institute, 1933, p. 113）之研究，知各種絲吸收染料之速度雖各異，而染料之吸收量則幾乎盡同。由此點觀之，則知人造絲實質之一單位容積

中所含有微晶體之數或其全面積，無論為任何人造絲，皆殆相同也。是故吸收染料之面積亦因而相等，而染料之吸收量亦因而相同也。

纖維之染色理論，立說甚多，要之，在人造絲方面，則當以纖維素之 OH 基為染料吸着之原動力也。

第二節 纖維素人造絲之染料

1. 酸性染料 酸性染料對於人造絲似不適宜，因此染料在水中雖能成高分散度之溶液，容易滲透於浸漬其中之人造絲中，然其分散度在絲質中並無變化；縱有之亦極微少。即其吸着為可逆作用，容易由水洗以除去也，雖加以二價或三價離子，或礬土之沈澱，或蓖麻油酸鋁 (aluminium ricinoleate) 可以增其固定，然無大效力。

2. 鹽基性染料 欲得鮮明華麗之染色時，則用鹽基性染料。多數人造絲雖不施媒染亦可用鹽基性染料染之，然如在加有醋酸變為弱酸性之染液中染之，則不耐洗濯矣。欲得大堅牢度之染色，以用媒染劑為佳。媒染劑須有高分散度，能均勻滲入絲質中，且在絲質中變其粒子，成不溶性而堅牢固定，對於洗濯又須牢固不脫為要。如用鞣酸為媒染劑，則須以吐酒石等處理其滲入絲質中之高分散粒子，使成不溶性之鞣酸銻基 (antimonyl tannate)，以與鹽基性染料結合，由兩者結合所生之沈澱色素 (lake)，則為難溶性，對於洗濯甚為堅牢也。

媒染法雖因染色之濃淡而不同，普通溶解人造絲之 1~5% 量之鞣酸於 0.5~1.0% HCl 液中，在 40~50°C. 將人造絲浸其中 2~3 小時，然後除去過剩之鞣酸液，再浸於冷溫之 0.5~2.5% 吐酒石液中可

也。

由酚或其同系物之硫化而得之 katanol，係 I. G. 染料公司之製品，亦可用為媒染劑。

3. 直接染料 纖維素對於直接染料有強大之吸着力，故人造絲用直接染料染色，則甚簡單。但人造絲在染液中膨潤甚烈，對於染料之吸着及吸收速度增大，故染色工作一不注意，便成染斑。普通直接染料液中常加芒硝，於 80°C. 染 0.5~1 小時。且用直接染料染色之後，更可以金屬鹽溶液，甲醛，對硝基苯胺 (paranitraniline) 等處理之。

4. 其他染料 萘酚 (naphthol) 染料，硫化染料。顯色染料等亦可用於人造絲與棉無異也。

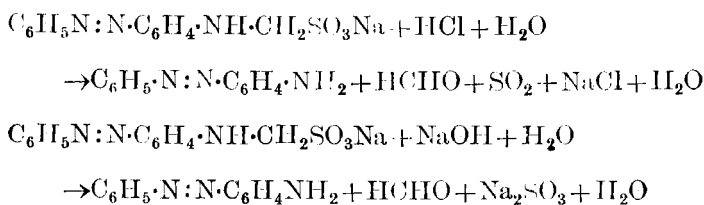
第三節 醋酸纖維素絲之染色

醋酸纖維素絲因纖維素分子中之氫氧基為醋酸基所取代，不含纖維素染色性之氫氧基矣，縱含之亦極少。是故醋酸纖維素絲對於普通之纖維素染料之親和力甚少。其染色性與纖維素纖維根本不同。

醋酸纖維素絲不能用直接染料，酸性染料染之。鹽基性染料中之某種雖可染之，然其親和力概為弱少。關於纖維之染色作用，有諸種學說，又纖維及染料不同，其染色作用亦異。醋酸纖維素絲之染色，似由於染料之分子或粒子溶解於醋酸纖維素而得，是故醋酸纖維素絲之染料，不可不有吸着醋酸纖維素，且能溶解於其中之化學構造，及膠質性狀也。用實驗研究此等關係，遂發見多數之醋酸纖維素染料。

醋酸纖維素染料之最初研究者為英國染料公司之谷林及善德斯氏

(Green and Saunders)。1922年兩氏以爲染料之有氫氧基烷基結合於氮上者，對於醋酸纖維素有染着性，乃製造多數之偶氮化合物 (azo-compound)，始知其中惟可溶於水之簡單鹽基有染着力。然甲醇元 (carbinol) 之數增加，則染着力隨之減退，於是謂醋酸纖維素之染色，係溶解現象。欲達此溶解，則染料須含有氨基，替代氨基，或氫氧基而不可含強酸基如磺酸基。遂合成染料稱爲 Ionamine。Ionamine 溶解於水則生成一種分子量小，殆不溶於水，但能溶於醋酸纖維素之鹽基，有如 $C_6H_5N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$ 之構造，以酸或鹼處理則依次之反應：



生成遊離之氨基鹽基，染着於絲上。

然 1924 年，厄理斯 (Ellis) 氏以染料對於醋酸纖維之染着性，爲由於染料之鹽基性與膠質性。根據此觀念造出所謂 Dispersol 染料者，例如不含磺酸而分子量較小之偶氮染料，即其一也。溶解於磺酸基蓖麻油酸，以水稀釋之，則成膠質狀而分散，浸醋酸纖維素於此分散系中，則染料被其吸收而溶化於絲中。

由此種見解，遂造成多種之合成染料。在今日而言，醋酸纖維素絲之染料，可謂實際上已解決矣。然更完美之染料及染色法，當再有發現也。

人造纖維之染色上最重要之事項，爲染色均勻，不生染斑，染斑生成之原因，乃由於人造纖維之性質組織之不均齊，在紡絲改捲乾燥及其他處理上加於絲之張力有變化時，則張力強大之部分，微晶體之定位較近完全，故染色性低，張力弱小之部分，微晶體不取定位，故染色性高。

從實際之立場觀察之，染色性實爲人造纖維之最重大之性質也。

賽璐珞及受範物工業

第一篇 總說

受範物(plastics)云者，就廣義言之，即有受範性之物質也。受範性之定義，容後記述，然若就通俗的解釋，以物質之可得塑造成形之性質爲受範性時，則用水練成之黏土塊、柏油(asphalt)，澱粉糊等，亦應認爲受範物，然一切物質，幾乎多少皆有受範性，故通稱凡有受範性者均爲受範物則未可也。

在工業上特稱爲受範物者，乃指可以利用其受範性以製作種種用品之物質也。其顯著之例，如賽璐珞(celluloid)及培珀(俗稱電木)(bakelite)是。賽璐珞在常溫爲有彈性硬性之固體，而在90~100°C之高溫，則成受範性之固體，爲純粹之受範物。如於此種狀態之下，範以一定之形而冷卻之，則即取所範之新形而硬化，變爲彈性體。又培珀爲硬度大之彈性體，而於其生成之中間所得之製品爲富於受範性之半固體物質，可自由範造成形，如將此成形物加熱時，則就所與之模形而硬化。賽璐珞及其類似性質之物稱之爲熱受範物，其受範性爲可逆；而培珀及其類似物質稱之爲熱硬化性受範物，其受範性爲不可逆。然不拘其屬於何種，得於某狀態或某條件某時期發現其有充分之受範性，可用模型以

成加工物者，工業上通稱之爲受範物。

欲徹底了解受範物工業，須根本明瞭受範性。然受範性爲極複雜之性質，其定義及測定法尙無定說。

受範性非單一之性質，至少由物質之柔軟度與永久的變形之二因子而成。卡老 (Karrer: *Ind. Eng. Chem*; 1929, 772) 氏爲之定義曰：“Plasticity is the susceptibility to and the retentivity of deformation” 卽以物質之柔軟性與永久的變形表示受範性也。蓋雖有同一之柔軟度，並由相同之壓力，使之成形而得之二個物質，其維持其範成體之力或有不同，故變形之維持力爲受範性之要件；反之其變形之維持力相等，而使其變形亦有難易，故柔軟性又爲一要件。所謂受範性大者，卽得以小力變其形；換言之，十分柔軟，而且能永久維持其變形也。然則比較受範性之大小，應如之何而可？乃一問題也。

卡老氏規定單位受範度 (unit plasticity)，下如次之定義：卽於一定之標準條件下，以 1 仟克/平方釐米之力，作用 1 秒鐘，所生永久之一定變形，爲該物質之單位受範度。例如以 F 仟克/平方釐米之力，作用於物質 1 秒鐘，設對於物質之原形，生 $D\%$ 之永久變形，則其受範度 P 爲

$$P = c \frac{D}{F}$$

式中之 c 爲常數。

而 F 乃物質硬度之函數，故爲柔軟度之逆數，若以 s 表柔軟度之函數，則 P 又可改書如下式：

$$P = sD$$

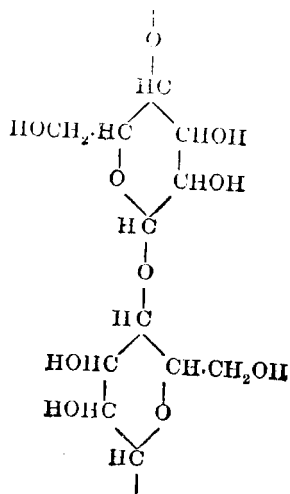
關於受範性所由生成之原因，無正確之說明。受範物通常為膠質，由高級分子而成，故可推想，受範性乃基因於膠質性高級分子於索引範圍內起轉位也。

第二篇 纖維素受範物

纖維素受範物者，以纖維素，纖維素酯，纖維素醚等爲主成分之有熱受範性之物質也。

纖維素自身本爲一種受範物，如棉、麻、亞麻等天然纖維，施以張力則伸長，而其伸長變形之大部分，皆屬於受範性。人造絲則此性尤大。纖維如用爲紡織原料時，此受範性與纖維之強度、彈性，同爲重要之性質。然纖維素雖爲受範性物質，其供纖維用者，并非直接應用其受範性。蓋纖維素之受範性，不大顯著，若專利用此性，則尙不充分也。

纖維素受範物以由纖維素酯或纖維素醚構成者爲主。纖維分子中之 OH 基變爲酯或醚時，則受範性大增。其原因雖未明瞭，據岑肯斯 (W. J. Jenkins: *J. Soc. Chem. Ind.*, 1933, 241) 氏之說明則如次；纖維素係由葡萄糖之多數分子，在 (1) 及 (4) 之碳鍵上成配醕物的結合之鏈狀分子所構成。而此鏈狀分子，乃由凡得瓦爾氏親和力互以側面相膠着。似其分子內之葡萄糖母體中之氫氧基與鄰接之他分子內之葡萄糖母體之氫氧基互相吸引也。卽以馬克、梅雅之式示之，則知次示之纖維素分子式中之 OH 基與鄰接之分子中之 OH 基互相吸引也。



由氫氧基所生之膠着力極為強大，與 27,000 卡/摩爾之熱量相當。然氫氧基一成為酯或醚，則膠着力減少，尤其在酯基或醚基之分子大時，則膠着力愈形微弱。哈給同 (Hagedorn: *Cellulosechemie*, 1930, 12) 氏測定各種纖維素酯及纖維素醚之強伸度，其結果如次：

纖維素酯及醚之強伸度

纖維素酯及醚	強度 kg./mm. ²	伸度 %	
醋酸纖維素 (cellulose acetate)	8~12	15~25	
丙酸纖維素 (cellulose propionate)	6~7	10~15	
丁酸纖維素 (cellulose butyrate)	5~6	8~10	
戊酸纖維素 (cellulose valerate)	4~5	18~25	
己酸纖維素 (cellulose caproate)	2~3	60	
壬酸纖維素 (cellulose pelargonate)	3.5~4.0	20~30	
十二酸纖維素 (cellulose laurate)	0.8~1.0	100~130	
硬脂酸纖維素 (cellulose stearate)	0.5	140	
六氯化苯甲酸纖維素 (cell. naphthenate)	0.3	110	
乙醛丙酸纖維素 (cell. acetopropionate)	9.7	12	
乙醛丁酸纖維素 (cell. acetobutyrate)	7.3~8.5	20~25	
乙醛丁十二酸纖維素 (cell. acetobutyl laurate)	3.5	85	
乙醛苯甲酸纖維素 (cell. acetobenzoate)	8.3	12	
乙醛十二酸纖維素 (cell. acetolaurate)	2~3	60~85	
丁十二酸纖維素 (cell. butyl laurate)	3.5~5.0	60~70	
丁苯甲酸纖維素 (cell. butylbenzoate)	7.0	35	
六氯化苯甲酸 } 十二酸纖維素 }	(cell. naphthenelaurate)	1.2	200
乙基纖維素 (ethyl cellulose)	5.5~6.5	25~30	
丙基纖維素 (propyl cellulose)	5.5~6.0	25~30	
丁基纖維素 (butyl cellulose)	3.0	27	
苄基纖維素 (benzyl cellulose)	5.0~6.0	25~30	
乙丁基纖維素 (ethyl butyl cellulose)	6.0~6.5	30	
乙苄基纖維素 (ethyl benzyl cellulose)	6.0~6.5	12	
丙苄基纖維素 (propyl benzyl cellulose)	5.0	18	
丁苄基纖維素 (butyl benzyl cellulose)	4.5	28	

由上表觀之，其強度：醋酸纖維素雖為 9~12 仟克/平方毫米，而脂肪酸之愈為高級者則愈減少。如硬脂酸纖維素之強度，不過為 0.5 仟克/平方毫米耳。然其伸度：醋酸纖維素為 25%，而硬脂酸纖維素則在 140% 以上。即纖維素分子中之氫氧基以酯基或醚基取代者，則其吸引力變弱，而此酯基或醚基之分子愈大，則其吸引力愈弱。此種事實，可用極性的吸着力與極性度為比例之推論以說明之。

然當製高級之酯時，其酯化，須用激烈之處理，故纖維分子必起斷裂，強度之低下，想由於此結果也。

纖維素酯或醚，能溶於有機溶劑，其溶液為膠溶液，詳言之，即親有機溶劑之膠溶體 (organophilic sol) 也。此或由於纖維素酯或醚成為微晶體 (micelle) 而分散故也。完全纖維素微晶體之大小，約為長 500 Å，寬 50 Å，而其分散於溶液中者，因崩壞分裂，或較此為小。然無論如何分散粒子，必大而且含多量溶劑，即所謂起膨潤者也。

纖維素酯或醚之溶液，為模範之親液膠溶體 (lyophilic sol)，黏度極大。若約含 7% 以上之濃度，即顯示受範性。此溶液不透析，又無滲透壓，即有亦甚小，呈丁鐸爾現象。

加水或非溶劑於纖維素酯或醚之膠溶體時，則起膠凝，而使纖維素酯或醚沈澱析出。惟由是而得之膠凝體，易陷於不連續性之組織，故製受範物時，通常蒸發膠溶體，使纖維素酯或醚固化而成膠凝體。

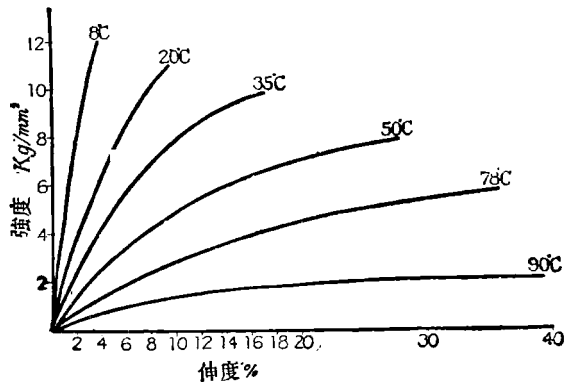
將溶纖維素酯或醚於有機溶劑而得之膠溶液，流布於玻璃板或平滑之金屬板上，使溶劑蒸發，則得表面平滑而富有光澤之纖維素酯或醚之透明膜。於此膜中，纖維素酯或醚之微晶體，雖皆取雜亂之方向而排

列，然在製膜時，若加特別之張力於一方，則可循此方向，排列長軸，而取定位。微晶體之取定位者，其膜之強度增大，而伸度則減小。

薄膜之製法，已如上述：將纖維素酯或醚之溶液，流布平板上，蒸發其溶劑即得。至如賽璐珞，Cellon 等之厚板，則用比較少量之溶劑與纖維素酯共同捏和成形，然後蒸發溶劑以製造之。但無論任何方法，其根本原理：則溶解纖維素酯或醚於溶劑。使微晶體分散，然後蒸發溶劑，同時使微晶體凝結成一定之組織。

單純之纖維素酯或醚已有相當之受範性，溫度上昇，則其受範性隨之增大，卒至彈性

全失，而變為純受範性。試將著者之實驗：即製就硝酸纖維素之皮膜而測定其強伸度曲線，其結果如次。



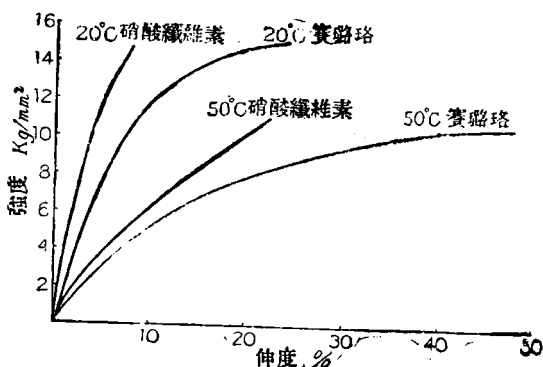
第 1 圖 硝酸纖維素皮膜之強伸度

觀第 1 圖，於低溫時，強度大而伸度小，且其伸度示有相當之彈性伸長。然溫度上昇，則強度隨之減小，伸度隨之增大，而其伸度之大部分，則屬受範性之伸長。

纖維素酯及醚之受範性，於實用上，尚認為不充分，故為增大其受範性起見，添加受範劑 (plasticizer)。如是則受範性大增，而熱受範性更著。

例如添加樟腦 25% 於硝酸纖維素而成之賽璐珞，可得如第 2 圖所示之強伸度性。

受範劑，乃纖維素酯或醚之溶劑，通常為固體，或沸點極高之液體。關於受範劑之作用，僅知其能使纖維素酯或醚之受範性增大而已，至其作用



第 2 圖 賽璐珞之強伸度

之機構，則尚未明。但受範劑之添加量有適當之值，用得其適量時，則纖維素酯或醚之強伸度，可得最大。謝巴德 (Sheppard: *J. Physical Chem.*, 1931, 35, 2498) 氏加一定應力於賽璐珞膜，研究伸長對於時間之關係曲線，謂賽璐珞中之樟腦量：為 35% 以下時，其賽璐珞由硝酸纖維素與硝酸纖維素樟腦複合體而成；若為 50% 以上時，則該賽璐珞由樟腦與硝酸纖維素樟腦複合體而成云。又卡芝，德爾克層 (Katz: *Z. Phys. Chem.*, 1930, 151, 145) 諸氏製就不含受範劑之賽璐珞，及含有樟腦，centralit, fenchone, menthone, curvone, cyclohexanone, 及其他受範劑之各種含量之賽璐珞，得此等賽璐珞之 X 射線干涉圖而比較之，謂硝酸纖維素與受範劑，起局部的化合，造成複合體云。要之，受範劑與纖維素酯或醚，得視為分子的結合或吸著者也。其結合或吸著作用，想或由於二者之極性基所致。纖維素酯或醚，當其吸着受範劑於其分子之周

圍，或實際上微晶體之周圍，則分子或微晶體相互之吸引力，因而微弱，易起變位，因其變位為恆久性，故發見其有較大之受範性也。受範劑之為液體者，易起分子或微晶體之轉位，尤以液體有介在多分子層間之性質，故更增大其受範性。

有似受範劑而實非之軟化劑，例如蓖麻子油是也。若添加此物，則此物於分子或微晶體之間成獨立相而存在，或纖維素酯或醚之受範性甚增大，但強度則極減小。

纖維素受範物之特長：在常溫有較大之彈性，硬度亦高，惟加熱則彈性，硬度均減，多數當熱至 $90^{\circ} \sim 100^{\circ} \text{C}$. 時，則失其彈性，而成純粹受範物，可隨意造形，及其冷後，即成新造之形態，而復具彈性與硬度。故纖維素受範物之加工，簡單容易，而且具有使用上必要之彈性、硬度、強度等性質，此實細工材料之最適當者也。

纖維素受範物，就理論上，凡纖維素酯或醚，均可使用，但其中有因製法之缺點，致纖維素起激劇之分解者；或因製造費過高，而不能實行者。現今實際可用者，僅

硝酸纖維素受範物——賽璐珞及其他。

醋酸纖維素受範物——Cellone 及其他。

而已。苯基纖維素受範物，已近工業製造之時期，惟尚未達成功之域耳。

纖維素受範物中發見最早而現又多量製造者，賽璐珞是也。惟因其有可燃性之一大缺點，於是充此代用品之醋酸纖維素受範物，遂漸次發達。奈醋酸纖維素自身之強度、彈性、受範性，均較劣於硝酸纖維素，且無適當受範劑，因是欲製成如賽璐珞之有優良之機械性質者，不可得

也。然若更明醋酸纖維素之化學，以之推知其適當受範劑之化學構造，則或可由合成法，得發見完全之受範劑焉。

纖維素醚之如苜基纖維素者，於工業方面尚在萌芽時期，其真正性質亦尚未明。故欲其擡頭於工業的受範物界中，尚需多大之研究。至其具有不燃性及抵抗酸鹼等性質，則其將來之希望正無窮也。

纖維素受範物之製造：由（1）纖維素酯或醚之製造，（2）纖維素酯或醚之膠化於溶劑，（3）膠化物之捏和、壓延、壓榨、切斷等造形工作，（4）着色及其他加工等工程而成，此等工程，固可以科學管理之，然實際工作上，有賴於經驗者亦至多。纖維素之性質，複雜難明，加之其膠質變化，在今日吾人之知識，殊難摸索其真相，蓋亦不獲已也。

第一章 賽璐珞

賽璐珞 (celluloid) 乃美人海耶特 (John Wesley Hyatt) 氏及英人巴克斯 (Alexander Parkes) 氏於 1869 年各自單獨發明之物。

海耶特 氏名硝酸纖維素與樟腦之膠化物曰賽璐珞。最初欲以此製印刷滾子、打彈子之球等。巴克斯 氏不名之為 celluloid，而稱之曰 zylonite。但現今商標名通稱之為賽璐珞矣。

賽璐珞由硝酸纖維素約 75%，與樟腦約 25% 而成。此外尚含有顏料、染料、填充劑、穩定劑等第二類成分。此等第二類成分，大半成膠質狀而分散存在於賽璐珞中。

賽璐珞之製造：分 (1) 硝酸纖維素之製造、精製、乾燥，(2) 硝酸纖維素之膠化於樟腦酒精液，(3) 膠化物即賽璐珞原質之捏和、壓延、壓榨、切斷、乾燥、上光等工程。賽璐珞，無論大小規模，均得製造之。但同時製造硝酸纖維素時，則以大規模為安全，而且於經濟上為有利。

賽璐珞之製法有多種，然大別之可分二派：(1) 依據海耶特 氏所發明之乾式法，(2) 以巴克斯 氏方法為基礎之溼式法是也。乾式法發達於美國，溼式法完成於德國。乾式法為賽璐珞製造之專用法，而溼式法則與硝酸纖維素、無煙火藥即發射藥等製造時，所用方法，大體相同。故製造賽璐珞之溼式法工場，可以隨時改為發射藥製造工場。就此點論之，賽璐珞工場，對於國防方面，有重大之意義存焉。

賽璐珞之製造工程，自製造硝酸纖維素起，至精製止，乾式、溼式

皆同。但自硝酸纖維素用離心法，或其他方法除水，使成爲含水量約30~35%之溼潤棉藥以後，其餘處理則各異：在乾式法，即先混合溼潤硝酸纖維素與樟腦，次行壓搾除水，最後添加酒精於其中；而溼式法，則先以酒精處理溼潤硝酸纖維素，以除水分，同時成爲含酒精之硝酸纖維素，然後加樟腦於其中。是乾、溼二法之差異，即在硝酸纖維素之除水法耳。至若硝酸纖維素、樟腦、酒精等配合物之處理法，則皆同。

第一節 硝酸纖維素之製造

當工業上製造硝酸纖維素時，對於次列條件：（1）原料纖維素，（2）混酸，（3）硝化器等，必須加以考究。

1. 原料纖維素 供硝酸纖維素原料用之纖維素，就理論而言，但求純粹已耳，無論其爲棉纖維、韌皮纖維、木材纖維之任何纖維，均無不可。然實際則不然，蓋原料之植物不同，則抽出纖維素之性質，亦隨之而稍異。例如棉纖維，本以比較純粹之狀態而產出，易於精製，故棉纖維素，可成純粹而且不變質之狀態以得之。然木材纖維之抽出，須經較激烈之化學處理，因是纖維素起變質，且不純分不易完全除去，往往殘留於其中。通常由棉纖維素而得之賽璐珞，富於彈性，幾呈無色透明、穩定度高，而由木纖維素所得之賽璐珞，其受範性大，稍帶黃色，穩定度低。然若將木纖維素預先加以特別之精製，亦能除去賽璐珞之着色，增高其穩定度。惟當精製之時，有種種不良之問題，隨之發生。

又棉纖維素與木纖維素之化學構造雖同，然其分子之大小，微晶體之大小，是否與其本質相異，亦屬疑問。設分子或微晶體之大小有差異，

則膠質性必不同，如斯勢將影響及於賽璐珞之機械性質矣。

又棉纖維與木纖維之形態及組織之差異，亦為誘起硝化反應不同之一原因。

韌皮纖維不過間或用之耳。由其精製纖維素而得之硝化物之性質，似位於棉纖維素與木纖維素之硝化物之中間。至若藁類之纖維素，因難於精製，尤以該纖維之性質，在硝化作用時易起膠化，故不能供此項原料之用。

(1) 棉纖維素 棉纖維素通常為棉毛、棉短絨(短棉纖維)(linter)及破布三種。

(a) 棉毛 此處所謂棉毛者，即原棉也。試舉美國所產原棉之一例，有如次之組成分：

纖維素	83.7 %
脂肪及蠟	6.6 %
蛋白質	1.5 %
灰分(Na, Ca, Mg, Fe 等鹽及矽酸)	1.65%
水分	6.74%

原棉與苛性鈉約 2% 之溶液，在 3 氣壓之下，共同煮沸 3~6 小時，則其不純分，殆可完全除去。若加少量之提油松香 (colophony) 於苛性鈉液中，使呈乳化作用，則精製時效力更大。其次用漂白粉漂白之，可得纖維素含量 99% 以上之純度。僅餘留 0.1% 內外之灰分，0.5% 內外之複戊醣 (pentosan) 0.03% 內外之氮分而已。但原棉殆不作原料之用，其以棉毛之狀而供使用者，僅紡績之落棉及紗屑而已。此等原料，先用

鹼煮沸、漂白、洗滌、乾燥，其次梳解為棉毛而用之。

(b)廢布 廢布就其損傷程度及着色度，分為多數階級，其供賽璐珞原料之用者，以縫紉裁棄之白色新布片屑等為佳；例如製襪之裁屑等是也。

廢布中多數添加或附着漿糊、色素、及油脂等之不純分，故於選別之後，細切為一定之大小，用苛性鈉液或苛性鈉與石灰之混合液，在3~5氣壓下，煮沸10~12小時。苛性鈉液之濃度，須依廢布之純度而定，約為2~4%。鹼液煮沸後，以水洗之，用漂白粉漂白，除去其色素。惟用藍靛染成深色之廢布，雖經漂白，亦不能得純白之色，必稍帶黃色，致令所成之賽璐珞呈黃色，予賽璐珞之施加色彩以大障礙。此蓋因各色中混有黃色，便不鮮明，故上等賽璐珞，須用白色廢布為原料而後可。

經漂白之廢布，普通以打漿機打碎，造成薄紙狀。其造紙機普通多採用Fourdrinier式，惟乾燥圓筒之數減少，全體較為簡單耳。薄紙之厚為0.05~0.07毫米，重量為20~30克/平方米。碎解纖維，務須勿使膠化為良。

(c)棉短絨 棉短絨者，乃生於棉子上之一種肌毛，其纖維短而不適用於紡績者也。棉短絨與原棉毛同成較純之狀態而產出，經鹼液蒸煮與漂白後，纖維素之含量，易達99.5%以上，色純白而易硝化。此棉短絨為最優良之原料，能製得溶解度大而黏度低之無色硝酸纖維素。

(2)木纖維素 木纖維素，即普通所謂紙漿中之亞硫酸法針葉樹紙漿。尤以檜及樅之紙漿，用之更多。

亞硫酸紙漿，無論其由 Ritter, Kellner 法或 Mitscherlich 法製得之最純粹者，其 α 纖維素含量，不過 90% 上下，此外含有變質纖維素，複戊醣約 9%，樹脂及其他不純物約 1%。此等不純物，有使硝酸纖維素，或由此製出之賽璐珞等，發生着色不穩定、脆弱等不良結果之傾向。故亞硫酸紙漿，不可就原狀直接行硝化，有預為精製之必要。

亞硫酸紙漿之精製法，雖有種種專利，要皆藉鹼處理及漂白粉處理，使變質纖維素複戊醣等被溶解而除去耳。德國專利 21908：用 0.5% 濃度之 NaOH 或 Na_2CO_3 液加壓蒸餾；德國專利 302523：紙漿之濃度增大用 4~5% 濃度之鹼液處理之；修瓦爾柏 (Schwalbe) 氏德國專利 371507：謂苛性鈉對於纖維素呈有害作用，乃以石灰代之。經鹼煮沸之後，多以氯或次氯酸鈉施行漂白。若行此等適當處理後，其 α 纖維素含量可達 93~96%。

亞硫酸紙漿，因成為薄紙狀而於硝化中，其紙面每有密着之虞，故須使紙面縮皺以防此弊。

(3) 各種纖維素之比較 供硝化原料用之纖維素，在理想上，以純由 α 纖維素而成者為最佳。而由纖維素之變質，及分解而生之氧化纖維素，水化纖維素，或附隨纖維素而來之複戊醣、樹脂、色素等不純分，均為有害於硝酸纖維素，及由此所製賽璐珞之穩定度、彈性、受範性、色彩、透明度等之物，故其含量以愈少愈妙。又含此等非 α 纖維素者，其硝化生成率低下，有令混酸污濁之弊。

由上述各點觀之，則最優良之纖維素，首推精製之棉毛及棉短絨，其次為廢布薄紙，再次為亞硫酸紙漿，而以藁纖維素為最劣。

茲將修林布 (Schrimppf: Nitrocellulose, 1919) 氏研究所得各種纖維素與其硝化物之性質, 以表示其比較結果如次:

纖維素及硝酸纖維素之性質

	棉毛	棉纖維紙	楊之亞硫酸纖維素薄紙	楊之M法亞硫酸纖維素	楊之R. K.法亞硫酸纖維素	樅之蘇打法纖維素
(1) 纖維素						
水分	7.20	7.21	5.87	8.96	7.68	10.97
灰分	0.11	0.11	0.65	0.38	0.35	1.25
銅價	0.24	0.29	0.55	1.95	2.68	—
醚浸出物	0.13	0.14	0.16	0.65	0.80	0.19
酒精浸出物	0.27	0.20	0.35	0.91	0.82	0.29
木質橡膠	0.34	0.44	1.50	5.40	6.50	5.20
吡喃甲醯	0.42	0.45	0.94	2.54	1.97	3.50
複戊醯	0.72	0.94	1.60	4.36	3.32	5.94
氮	0.033	0.031	0.062	0.042	0.031	0.032
纖維素	97.50	99.20	97.16	93.13	91.45	95.20
甲基值	0	2.09	3.43	4.30	3.63	4.39
(2) 硝酸纖維素						
硝化度 N%	13.21	13.24	12.93	11.88	13.15	12.81
溶解度 (醚酒精)	5.71	3.13	7.76	31.36	12.69	23.00
不硝化纖維素	0.46	0.52	0.71	1.25	0.04	1.78
灰分	0.23	0.19	0.54	0.57	0.61	0.56
NO ₂ 放 1小時	1.19	0.85	0.92	1.25	1.04	0.88
出 量 9小時	3.51	1.40	1.48	1.03	2.28	2.10
CaSO ₄	0.06	0.095	0.22	0.395	0.47	0.397
CaCO ₃	0.027	0.014	0.00	0.027	0.18	0.00
Fe ₂ O ₃	0.066	0.113	0.30	0.116	0.063	0.110
酯 硫 酸	0.056	0.10	0.12	0.00	0.00	0.00
發火點 °C.	183	186	185	184	183	183
生成率 %	158.3	158.3	150	118.3	130	143.5

表中之 M 乃表示 Mitscherlich 蒸解法, R. K. 示 Ritter-Kellner 蒸解法者也。

總括修林布氏之研究，在同一硝化條件時，木纖維較之棉纖維，其所生之硝化纖維素，硝化度低，而溶解性大，且其生成率亦少。又依著者之經驗：木纖維之硝化纖維素，呈淡黃褐色，含不溶於樟腦酒精之成分多量。用此製成之賽璐珞，色暗而溷濁。

再示著者及石原昌訓氏之實驗結果如次：

纖維素及硝酸纖維素之性質

	棉 毛	棉薄紙	亞硫酸紙漿薄紙
水 分%	7.30	8.81	9.60
α 纖維素(17.5% NaOH 液中不溶分)%	99.60	98.80	92.70
銅值(蒲勒其氏法)	0.22	0.51	6.56
酒精醚浸出分%	0.00	0.04	0.29
灰 分%	0.03	0.12	0.20
薄紙之機械的性質			
強度 仟克/平方毫米	—	1.033	2.127
		0.590	0.475
伸度 %	—	2.2	1.5
		3.5	3.0
厚(8張平均)毫米	—	0.07	0.05
1平方米之重,克	—	32.01	27.43
厚0.1毫米之1平方米之重量,克	—	47.77	55.98
硝化度N%(混酸 H ₂ SO ₄ 65%, HNO ₃ 17%, H ₂ O 18%, 於 30°C, 硝化 30分)	11.22	10.85	11.18
比黏度(3克/100 c.c. 酒精醚溶液 3 c.c. 之歐士特瓦爾德黏度計流出秒數)	600.0	52.0	41.2
皮膜強度 仟克/平方毫米	7.79	6.84	4.52
皮膜伸度 %	21.04	20.41	15.16

製賽璐珞用之硝酸纖維素原料，究以使用何種纖維素爲宜？此點乃隨該工場所在地之情勢而異。在美國凡賽璐珞用、火藥用、硝化棉塗料(lacquer)用之種種硝酸纖維素原料，悉用棉短絨。在德國等，除輸入棉短絨外，似亦使用棉薄紙，在日本因產生多量之白色棉布裁屑，故將此造爲薄紙以供使用，因此種原料之價格，較輸入之棉短絨爲低廉云。但就製品之品質，尤以賽璐珞之無色透明度而論，當以棉短絨爲最上品。

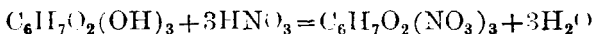
木纖維素於歐洲大戰時期，德國曾用以製火藥，但現今因棉纖維素之價格較廉，遂不復用矣。

(4) 纖維素之準備 硝化用纖維素，爲使其硝化均勻，如爲薄紙者，用細斷機，切爲 2×3 釐米之大；若爲棉毛則充分梳解之。其次乾燥使水分在 1% 以下。

纖維素中之水分，能使混酸容易滲透，但其反面稀釋滲入之混酸，且同時發熱，致惹起纖維素之水解，故纖維素中之水分，以愈少愈佳。然欲減低其水分含量爲 1% 以下，則於乾燥設備及方法，方面需多額之費用故達 1% 足矣，但實例亦有用含 4% 水分者。

乾燥室中，須於地板上及牆壁傍，裝設蒸氣管，屋頂天花板上，安置排氣機。如欲更增其效用，則送入通過加熱器之熱空氣於室內。乾燥室以能貯藏纖維素之相當量爲便利。

2. 纖維素之硝化理論 纖維素分子中之 OH 基，由酸之作用而成酯。例如與硝酸作用：



則成硝酸酯。

纖維素 $C_6H_{10}O_5$ 中含有三個 OH，故普通應生成一 (mono)，二 (di)，及三 (tri) 硝酸酯共三種，而究竟生成何種？則隨硝酸化之濃度，即大抵依硝酸中之水分而定。

關於纖維素之硝酸酯(即硝酸纖維素)之種類，學說甚多。從來認纖維素之分子為 $C_{24}H_{40}O_{20}$ 或 $C_{24}H_{28}O_8(OH)_{12}$ ，如此 12 個 OH 依次硝化，則大體可有 12 種硝酸纖維素，然由今日之纖維素化學觀之，則上說實屬虛構。蓋纖維素分子，乃由多數葡萄糖之配醣物結合而成之鏈狀體，若其分子中之葡萄糖母體皆被同樣硝化，則結局硝酸纖維素之種類，不外 $C_6H_7O_2(OH)_2(NO_3)$ ， $C_6H_7O_2(OH)(NO_3)_2$ 及 $C_6H_7O_2(NO_3)_3$ 之三種；但假定一分子中之某葡萄糖僅生一硝酸酯，其他之葡萄糖則無三或二硝酸酯之生成也。

試實測硝化所得硝酸纖維素之氮量，與代入任意數字於 $C_{6x}H_{7x}O_{2x}(OH)_{3x-y}(NO_3)_y$ 之 x 及 y 而得者，如有同樣之種類然。但假定 x 約為 100， y 等於 $3x$ 或較小。依此硝酸纖維素似有若斯之多種，其實則否，僅祇一、二及三硝酸酯之三種，唯各分子或微晶體之硝化度，各不相同耳，例如一部分成二硝酸酯，其殘餘部分成三硝酸酯，二者之量比，有種種之不同，故分析之結果所得 N%，有無數之種類。此種推考，於理不悖。其間關係，今雖未明，而在實際工業上表示其硝化度，仍以 N% 示之最為便當。

硝化雖單用硝酸亦可。惟欲得高硝化度之物，則須用硝酸硫酸之混合物，其中隨所要之硝化度，而又加之以水。即用由硝酸硫酸及水而成

之混酸，浸漬纖維素於其中，於常溫硝化之。硝化反應，由混酸滲透於纖維而進行者也。關於硝化速度，日人厚木勝基與石原昌訓二氏曾發表其研究。據此知最高硝化物之全氮量 a ，與 Z 時後之硝化物全氮量 n ，與硝化速度常數 K 之間，有如次之關係

$$a - n = ae^{-KZ^{\frac{1}{2}}}$$

(1) 混酸之組成 混酸通常由硝酸硫酸及水而成。其成分比，非獨可以決定硝酸纖維素之硝化度，且可左右纖維素母體之水解度。

關於混酸中水分之影響龍格(Lunge, *Z. angew. Chem.* 1901, 483) 氏之實驗，為有名之舊例。

混 酸 組 成 %			硝 化 度 N %	生 成 量 纖維素=100	於 醚, 酒精(3:1)中 之 溶 解 度 %
H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ O			
45.32	49.07	5.62	13.65	177.5	1.50
42.61	46.01	11.38	13.21	176.2	1.40
41.03	44.45	14.52	12.76	—	22.00
40.63	43.85	15.49	12.58	167.0	60.00
40.14	43.25	16.61	12.31	159.0	99.14
39.45	42.73	17.82	12.05	153.0	99.84
38.95	42.15	18.90	11.59	156.5	100.02
38.43	41.31	20.26	10.93	144.2	99.82
37.20	40.30	22.50	9.73	146.0	74.22
36.72	39.78	23.50	9.31	138.9	1.15
35.87	38.83	25.30	8.40	131.2	0.61
34.41	37.17	28.42	6.50	—	1.73

水分爲決定硝化度之因子。示水分與硝化度之關係有庫列門·李維爾 (Clement-Riviere; *Die Zellulose*, 1923) 氏之公式:

$$Z = \frac{140a - \frac{9}{2} \frac{A}{B} na - 180 \frac{A}{B} n}{-\frac{9}{2} \frac{A}{B} n}$$

n 爲硝化度 $N\%$, Z 爲得 $N\%$ 硝化度所要混酸中之水分%, A 爲硝酸纖維素量, B 爲混酸量, a 爲 $a = Z' - Z$, 而 Z' 則爲廢酸中之水分%。

混酸中硫酸之作用: 據日人千藤三千造氏之說, 除去硝酸中之水分, 防止硝酸蒸氣壓之低下, 以增高混酸之遊離能, 俾混酸之硝化力加強。同時固定由硝化而生之水, 防止混酸之遊離能降下, 即所以防硝化能力之減退。又助纖維之因混酸而膨潤, 增大硝酸纖維素之均一度。

關於硝酸與硫酸之比, 則無定說。但普通 $H_2SO_4 : HNO_3$ 爲 1:1。當 $H_2SO_4 : HNO_3 = 1:1$ 時, 硝酸纖維素之黏度爲最高, 纖維素之水解爲最小。然當賽璐珞之實際製造時, 就經濟方面着眼, 則用少量之硝酸, 使混酸之價格低廉。

(2) 硝化溫度 升高硝化溫度, 則硝化速度增大, 硝化度亦覺稍高, 惟黏度低下耳。若溫度高至 $30^\circ C$. 以上, 則纖維素起膠化, 繼起水解, 黏度因之大減, 而硝酸則分解而生亞硝酸。故通常概用 $20 \sim 30^\circ C$. 之溫度。

(3) 硝化時間 纖維素自身之硝化反應, 本來迅速。惟纖維素成纖維狀時其硝化反應爲混酸對於纖維之滲透速度所支配, 因混酸之滲透較遲, 故纖維全體硝化, 需要相當之時間。此關係由前記厚木及石原二氏之研究可以知之。健全之棉纖維於常溫行硝化, 約需 100 分。但如薄

紙纖維之切斷或膠化者，其硝化時間短，僅 30~60 分而終結。硝化反應達於平衡以後，如仍繼續行之，則硝酸纖維素之黏度低下。

(4) 混酸中之 N_2O_4 混酸中有亞硝酸存在，其量在 12% 以下時，於硝化固無甚影響，若達 12% 以上，則降低硝化度，減少生成率云。但實際可視 N_2O_4 能稀釋混酸，其量不可多，宜保持 2% 以下。

3. 硝化工作 實驗室的硝化工作，至為簡單。就所要之組成，如製賽璐珞用之硝化棉，則先調製 HNO_3 16~22%， H_2SO_4 65~59%， H_2O 19% 之混酸約 500 克，盛於燒杯，浸漬乾燥之脫脂棉 5~10 克於其中，時時攪拌，於 25~30°C. 約經 2 小時，即可得氮含量 11% 之硝酸纖維素。於是將其自混酸中取出，投入多量之水中，換水洗滌 1 夜，至洗液成中性後，與清水同煮數次，每次換水煮沸 1~3 小時。為安全計，置盛試料之燒杯於油溫鍋以煮沸之；或盛試料於搪瓷器中，放砂皿上煮沸；若更求安全，則通入蒸氣煮沸。其次水洗數次，貯之清水中，於必要時風乾之，再於 60°C. 減壓乾燥之。

工業的硝化器，則較複雜，其式樣：有壺式、置換式、離心器式及攪拌式等。各式中又有數種型式。

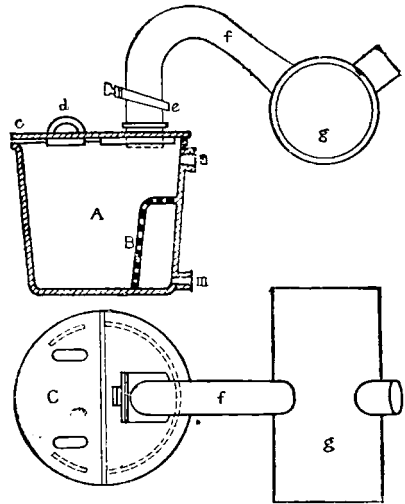
(1) 壺式硝化器 壺式硝化器之簡單者，如第 3 圖所示。以坩器製或鐵製之壺 A 為硝化器。 A 之高及直徑，均約 1 米，能容混酸 300 仟克、纖維素 3~5 仟克。備有鋁製之蓋，蓋上附有握手 d 、與排氣管 f 。 f 與共通之氣道 g 相連絡， g 之一端備有扇風機，其前尚有酸吸收塔。多數之硝化壺均連絡於 g 。混酸以 23~27°C. 由 n 注入 A ，浸漬纖維素於其中，硝化 40~60 分鐘，硝化既終，則由 m 排除廢酸，取出硝化物，送之

除酸機。B 為排除廢酸時遮斷硝化纖維素之有孔壁。m 處有活栓，又 m 之直下，有收集各硝化壺之廢酸，送往廢酸槽之鐵管或溝道。

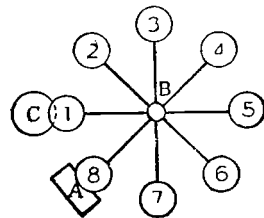
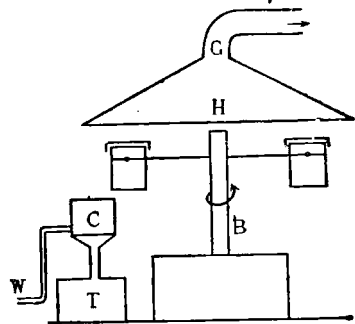
用薄紙為纖維素時，為便於自壺中搔出硝化物起見，有於壺之左右中央各設支柱，俾壺能向前方傾斜者。傾斜其壺，以鉛叉搔出硝化紙於鉛箱中。

排列數十個硝化壺為一列或二列，各個均與共通之酸送入管、氣體排除管及廢酸管等相連。

又有將 8~10 個硝化壺用木桿安置於迴轉軸之周圍而成圓形之設計。在第 4 圖 1 乃至 8 為鐵製之圓筒形硝化壺，有鉛製之蓋，安置於迴轉軸 B 之周圍。載於鐵軌上，可在迴轉軸之周圍。迴轉於 A 之位置，裝入酸及纖維素於壺中，使 B



第 3 圖 壺式硝化器

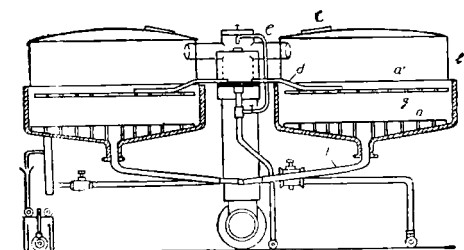


第 4 圖 壺式硝化器

每 5 分鐘作 $\frac{1}{S}$ 迴轉，則於 40 分後來至 C 處，故開內容物於離心除酸機 C 以除酸。其工作中發散之氣體，集於 H ，自 G 排除之。

(2) 置換式硝化器 本器係湯姆孫 (T. M. and W. Thomson) 氏設計而成，故又稱湯姆孫式硝化器，如第 5 圖所示。以高 25 釐米直徑 1 米；底部成圓錐形坩堝製之硝化器 g 為主體。 a^1 及 a^2 為有孔坩堝板入混酸於 g ，每以少量之棉纖維逐次迅速加於其中，上以有孔板 a^1 ，覆之，由 d 流水於混酸，上面成一薄層，使硝化物及混酸與空氣遮斷，且防止酸之蒸氣發散於空氣中。

約經 2.5 小時之後，將連於底部之廢酸管之活栓開放，放出廢酸，同時自 d 徐徐流入同量之水，以易代硝化棉中之酸，及廢酸全

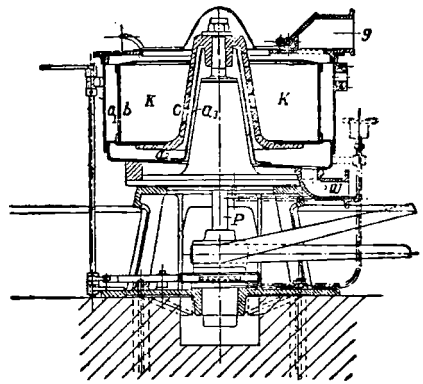


第 5 圖 湯姆孫式硝化器

部被易代以後，仍繼續流水入之，洗滌，7~8 小時直至洗滌水中不能檢出酸分為度。廢酸中最初所得之濃厚者，為之添酸補正，復成混酸成分，再供使用。而廢酸之稀薄者則另貯他槽收回硝酸器上之 b 乃鋁製之蓋，為排除投棉入混酸時所發生之氣體，自排氣管排出起見，於投棉操作時用之者也。

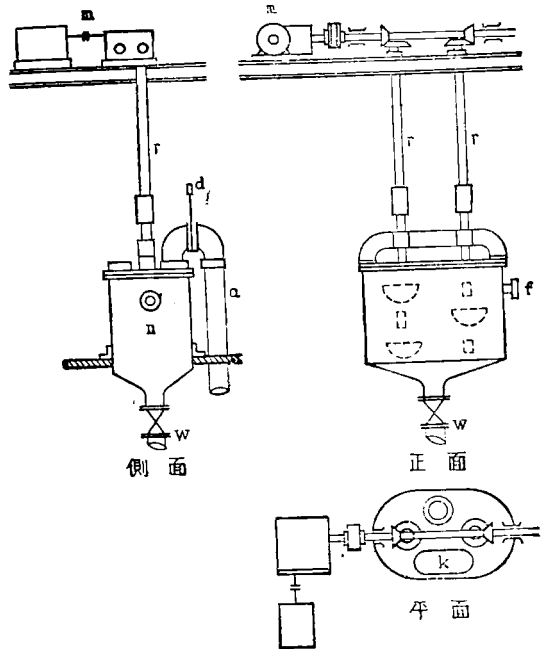
(3) 離心式硝化器 本器如第 6 圖所示，用離心箱 K 行硝化及水洗者也。 K 箱能容混酸 1000 仟克，棉 20 仟克。於二者裝入之後，以 1 分間 30~50 回之速度，迴轉離心箱。於是混酸通過箱之有孔外壁 b ，出 a_1 ，落下至 a_2 ，上昇於 a_3 ，通過箱之有孔內壁 c ，浸入棉中，如斯反覆

循環此運動，可使硝化均一迅速。經 30~60 分鐘後，開放排酸管 *W*，除去廢酸，其次增離心箱之回轉數為 800~1000，行除酸工作，然後注水入硝化棉中，略施水洗，再次使硝化棉與水一同向洗滌槽流出，充分水洗。本器係用同一機械行硝化及離心法除酸之兩工作者也。



第 6 圖 離心式硝化器

(4) 攪拌式硝化器
 第 7 圖乃攪拌式硝化器之一例。
n 為橫斷面作橢圓形，係內容約 800 升之硝化器，用耐酸鐵製成。其內部有以 *r* 為回轉軸之攪拌器，由平板翼而成，直接用電動機 *m* 作較緩之回轉以混合混酸與纖維素。自 *f* 注入混酸，



第 7 圖 攪拌式硝化器

由 K 投入纖維素。硝化中所發生之氣體，則自 a 管排出。 d 為開閉塞。及硝化終結，其內容物即由 W 送至離心除酸機。

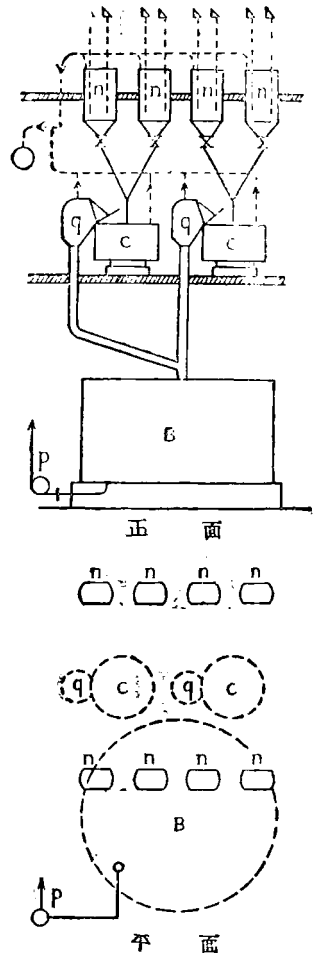
第 8 圖乃第 7 圖之配置圖。 n 為硝化機， c 為除酸機。除酸後之硝酸纖維素由 q 送往水槽 B 。其點線箭號，示氣體之排除路。

攪拌式硝化器之第二例：則為 Société Industrielle des Matières plastiques，如第 9 圖所示。

硝化器 n ，為下部作圓錐形之圓筒槽，內有攪拌器 r 。混酸自 a 送入，纖維由 d 投進。 g 為氣體排出管。硝化物則與混酸一同由 b 排出，送至離心式除酸機 c 以除酸，再由 s 管送往水洗槽。

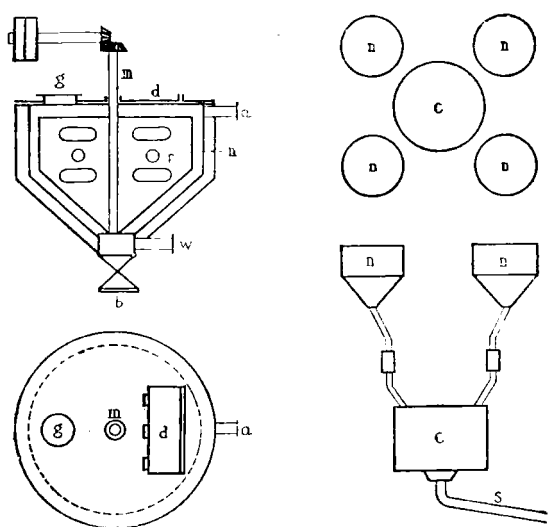
以上 4 式之優劣，未可單就硝化工作之均一性，或設備及運轉費而比較之。須慮及所用原料纖維素之種類即為棉毛或棉短絨抑或薄紙更應兼顧工場之規模等以比較之而後可。

用極概括的觀察，則(1)壺式之設備及運轉費低廉，工作亦簡單，且任何種類之纖維素，均可適用，此其優點。惟於硝化，稍一不慎，即不均勻，又於工作中，氣



第 8 圖 攪拌式硝化器

體之發散多，且不適於大量生產之用，此其缺點也。(2)置換式之工作，雖極容易，然廢酸之稀釋部分多。於置換中，硝化纖維素有起水解之虞。用於棉毛則可，而於薄紙則不適當。此置換式之優劣也。(3)



第 9 圖 攪拌式硝化器

離心式器甚複雜，而有利之點卻少。(4)攪拌式乃為最理想者，尤以供硝化棉短絨用為最適當。惟用於薄紙時，其器須稍加改良。

(5) 硝化酸及廢酸處理 硝化酸者，硝酸及硫酸也。硝酸從來於賽璐珞工場，依 Guttman 式 Valentin 式 Hart 式等，自行製造。但現在賽璐珞工場，則由合成氨之氧化以製硝酸，或購入合成硝酸較為便利。硝酸之濃度，固隨混酸之組成以定，而濃度之大者，於混酸之調製上，殊多便利。此硝酸中不可含有氯，又亞硝酸之量須在 0.5% 以下。

硫酸則無論由鉛室法或接觸法製造者均可使用。惟就混酸調製上，則以用 95% 以上者，或發煙硫酸為宜。

混酸之調製，乃將硝酸硫酸及必要時之水，於鐵製大槽，用壓榨空氣混合即得，其槽長 5~10 米，直徑 2~4 米，為汽罐型，槽壁之厚 3~5

釐米。當混酸被稀釋之際，鐵受酸之侵蝕頗劇，故於情勢之可能範圍以內，此槽須用耐酸材料製之。

混酸之組成，固隨硝化度而定。然欲得 $N = 11\%$ 之硝酸纖維素時，實際上則常用如次之二種組成：

	(1)	(2)
HNO_3	16	22
H_2SO_4	65	59
H_2O	19	19

但此中 HNO_2 係以水計算者。硝酸愈少則混酸之價格愈低廉，故用 16%。但用 22% 內外者，能得高黏度之物。

混酸之分析：(1) 定量全酸時，取混酸 10~15 克，以蒸餾水稀釋為 500 c. c.，取其 25 c. c. 加過量之一規定 $NaOH$ 液，用甲基橙為指示藥，以一規定濃度硫酸行逆滴定，即以 H_2SO_4 示其結果可也。(2) 定量硫酸：則稀釋其一定量之混酸，於熱水鍋上，蒸發其硝酸及亞硝酸，以五分之一規定濃度之 $NaOH$ 滴定其剩餘之硫酸。(3) 亞硝酸則以高錳酸鉀滴定之。(4) 硝酸之量，則自全酸與硫酸之差，除去亞硝酸以算出者也。

若再行一次硝化，則混酸中之硝酸減少，硫酸及水之%增加。例如次之一例：

	使用酸	廢酸
H_2SO_4	58%	59.7%
HNO_3	26%	23.6%
H_2O	16%	16.7%

添加硝酸及硫酸於此廢酸，改成使用酸之方法，用彭維特（Bonwitt, Das Celluloid, 1933）氏所示之式：

$$S = \frac{100 \cdot [n(x-x') + x'y - xy']}{s(n-y) - nx}$$

$$N = \frac{100 \cdot [s(y-y') + y'x - yx']}{n's - x} - sy$$

上式中之 x, y, z 為使用酸中之硫酸、硝酸及水之%， x', y', z' 為廢酸中之硫酸、硝酸及水之%， $x + y + z = 100, x' + y' + z' = 100$ 。s 為硫酸之濃度%，n 為硝酸之濃度%，S 為 s % 硫酸之應加量，N 為 n % 硝酸之應加量也。茲以上記之使用酸及廢酸液為例，計算 N 及 S，若 s = 101.2 % H_2SO_4 (85.06 % SO_3 發煙硫酸) n = 77.28 % HNO_3 ，則 100 仟克之廢酸中，應加硫酸之量 = S = 6.04 仟克，硝酸之量 = N = 7.74 仟克。

4. 硝酸纖維素之精製 由硝化而得之硝酸纖維素，須加精製以除去其呈不穩定原因之不純物。

硝酸纖維素當其成乾燥狀態、帶狀火藥、賽璐珞等保存時，其精製不充分者起分解，降低耐熱度，賽璐珞則失其膠質性而變脆弱，變褪色澤。故硝酸纖維素之精製，為重大之工程，其方法務期毫無缺點而後可。於火藥之製造，此項精製工程，固極嚴密徹底行之，惟於賽璐珞之製造，每有粗略處理之者，其實不可忽也。火災之起因於賽璐珞，及其他災害發生之原因，與精製互有關連之關係。

(1) 呈不穩定原因之不純分 關於硝酸纖維素之呈不穩定原因之不純分，向有多數之研究，茲總括其重要者如次：

a. 以遊離狀附着之混酸。

- b. 吸收於纖維組織內之混酸。
- c. 與餘存於硝酸纖維素中之氫氧基化合物成酯之硫酸。
- d. 低級硝酸纖維素。
- e. 氧化及水化纖維素，或非纖維素之硝化物。

硝酸纖維素為乾燥狀態或成帶狀火藥賽璐珞等者，於其保存期間，此等不純分分解遊離，其結果所生成之酸，有接觸作用，能使硝酸纖維分解。硝酸纖維素一起分解，其被遊離之硝酸，即氧化纖維素，發生熱量。此熱又更促進硝酸纖維素之分解。如斯硝酸纖維素之分解遂急速進行矣。

此等不純分之中，有單用水洗可以除去者；有水洗不去，須經煮沸，始能除去者；但對於煮沸之抵抗性，各個不同，例如低級硝化物，頗能抵抗長時間之煮沸，不易除去。故對於某種不易除去之不純分，須使之固定成為無害之中性鹽而後可。

茲舉少量試料之精製實驗，作示精製課程之一例。自硝化器取少量（50~100 克）之硝酸纖維素，投入多量水中，換水洗滌，次移於大燒杯，通入流水，攪拌洗滌，則附着於硝酸纖維素之酸分，即被急速除去。於是取試料 1 克與約 100 立方釐米之蒸餾水共入燒瓶，並附以逆流凝縮器，於熱油鍋上煮沸 3 小時，取其一定量之溶液，測其抽出酸之量。如斯測知餘存之酸，以硫酸計之對硝酸纖維素，約為 1%。此酸分雖經若何長時間之水洗，亦難除去，必須煮沸，始可抽出除去者也。

由水洗可以除去之酸分，恐為機械的附着於硝酸纖維素之纖維面上者。至若滲透於纖維組織之內部者。介在於纖維素之分子或微晶體之

間者；由吸着而保持者；或成爲不穩定之酯者，及不穩定之硝化物等，則不能由水洗除去。又滲入棉纖維中空道之酸分，亦不能盡除。

由上記之事實可知精製工程，於水洗之外，有煮沸之必要。故將水洗後之硝酸纖維素置入燒杯，加蒸餾水煮沸。燒杯宜用搪瓷製之堅牢者，加熱器須避直火，而用熱油鍋或電熱器，以防萬一容器破壞，而硝酸纖維素不至與直火接觸。每經 3~6 小時另換蒸餾水，反復煮沸，每次所換之水均定量其抽出之酸分。如斯煮沸之回數愈多則抽出之酸分愈減少然此換水煮沸之次數雖多至十餘次，乃至數十次仍不能將酸分抽盡，故由煮沸除酸誠極緩慢廢時，尤以除去最後之痕跡酸分，爲非常困難之事。然則煮沸應至若何程度而止？爲一問題。

就向例觀之，對於火藥之製造，合計煮沸數十小時，而對於賽璐珞之製造至多不過數小時乃至十數小時而已。賽璐珞之煮沸所以簡單了事之理由：第一，以賽璐珞之本質上，有些少餘酸，無甚妨害；第二，因縮短煮沸時間，可防黏度之低下；第三，可節約蒸氣費用。惟此等理由，是否正當，尙待檢討。

用煮沸亦難除去之酸分，則以鹼（碳酸鈉或碳酸鈣爲主）中和之。若爲棉纖維，則於適當時期，解絮細斷之，使中空道中之酸分容易滲透除去。

(2) 水洗 用離心除酸機或其他除酸器，將自混酸分離之硝酸纖維素投之水槽，於攪拌之下，以流水洗滌。水槽以裏面鋪施釉耐酸磚之混凝土造者爲最佳。水槽之構造，大概與打漿機相同，惟無飛刀及底刀，而以攪拌器代之耳。簡單者以如第 10 圖所示者可矣。槽爲兩端成半圓

之長方形，中央分隔為二，兩側安設攪拌翼 a 。水自 b 入而自 c 出。 c 排管口上，用金屬網蓋之。本器可用於紙、線狀或棉絮狀之硝酸纖維素。

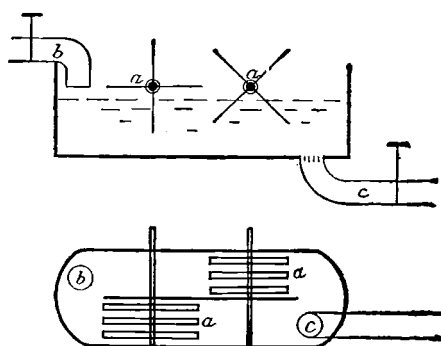
水洗之程度，雖無定量的嚴格之規定，要以水洗至由煮沸抽出之酸分，以硫酸計之為 $0.5 \sim 1.0\%$ 而後止。

其殘餘之酸，於次之煮沸時用以分解不穩定之結合硫酸分，有接觸作用之效，但其餘酸量為 1% 以上時，則反使硝酸纖維素之黏度低下，甚至硝酸纖維素起水解之結果，低下其硝化度。採取試料作如前述之煮沸試驗，至經 3 小時，只能抽出 $0.5 \sim 1.0\%$ 之酸之程度即停止水洗，移入次之煮沸工程。

(3) 煮沸 煮沸又稱煮洗。將硝酸纖維素與水共入煮沸槽，噴入水蒸氣煮沸之。

煮沸工程，對於硝酸纖維素，有用少量水及用多量水之方法。其用少量水之法，即將由水洗槽取出之硝酸纖維素，就其含水原狀，移之煮沸槽，吹入蒸氣。其器固有種種設計，但簡單而有效者，以第 11 圖所示者為佳。

於木製或裏面鋪施釉磚之混凝土製槽中，設有孔虛底，其下安置有孔蒸氣管。使噴出蒸氣，以加熱槽中盛入之硝酸纖維素。其蒸氣用 $1 \sim 2$



第 10 圖 洗滌槽

氣壓之低壓者足矣。其自槽中放出之蒸氣，則任其放散。如斯煮沸 3~6 小時，停送蒸氣，注水於槽中，調換其溶出之酸分液而洗滌之，使之吸收清水，再行煮沸。

煮沸以棉短絨為原料之硝酸纖維素時，因其呈細粉狀，故水量宜多，吹入水蒸氣於其中以煮沸之。煮沸之後，自槽底排除其水，次用清水洗滌，再加滿清水煮沸。

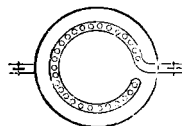
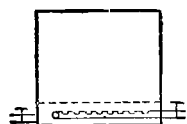
行一定時間之煮沸後，乃細斷其硝酸纖維素。

(4) 細斷 細斷工程，若硝酸纖維素成自棉纖維者，尤必為要。蓋細斷作用解散纖維之纏結，同時切斷纖維，使存在於其內腔中之不純分容易除去。

細斷即用製紙用之打漿機。惟與抄紙時不同，無搗爛之必要，而祇須切斷可耳，故宜銳利其刃並使昭合為要。刀以用不銹鋼為佳。

細斷工作中用硝化纖維素之 8~9 倍量之水，若為火藥用硝化纖維，則細切為長度 0.4 毫米以下。僅就煮沸，欲使硝酸纖維素中之硫酸分為 0.1 % 以下，固屬難能，然細斷之，更加精洗，則硫酸分容易減至 0.1 % 以下。

(5) 精洗 本工程，乃將已經細斷之硝酸纖維素，再行水洗精製。此工程有用冷水於細斷機中洗滌之法，及入槽加水，吹送蒸氣，一面煮沸，一面洗滌之方法。任任何種方法，其最後均須以溶有碳酸鈣之水洗滌之，使其最後仍尚餘存之酸分成為鈣鹽而固定。



第 11 圖 煮沸槽

(6) 精製法 精製法隨硝酸纖維素之用途而異。其供火藥用者，須徹底行之，而供賽璐珞用者，則可簡略。然賽璐珞用硝酸纖維素之精製，亦宜如火藥用者之充分行之，方為合理。茲舉標準的煮洗之例如次：

棉火藥（硝酸纖維素）煮洗法

施行者	煮沸（煮洗）法	精製法
英國之軍用棉火藥	12 小時 2 回 4 小時 4 回 2 小時 1 回 } 42 小時 煮洗液 鹼 0.02%	冷水洗 6 回 添加碳酸鈣
法國之軍用棉火藥	強棉火藥 (gun cotton 高級硝化物) 4 小時 1 回 12 小時 6 回以上 1 小時 1 回以上 弱棉火藥 (collodion cotton 低級硝化物) 4 小時 1 回 12 小時 1 回以上 1 小時 1 回以上 煮洗液 硬水	煮沸洗 2~6 小時 添加 CaCO_3
意國之軍用棉火藥	4 小時 4 回 煮洗液 第 1 回 0.05% 酸液 第 2 回 鹼液	煮沸洗 2 小時 10 回
美國之軍用棉火藥	豫洗 40 小時 (4 回以上水洗) 本洗 25 小時 1 回 5 小時 3 回	煮沸洗 (亦可用 Na_2CO_3) 6 小時 1 回 2 小時 1 回 1 小時 4 回

賽璐珞用硝酸纖維素之精製，根據前述及如次之理由，縮短煮沸法。

1. 延長煮沸時間，則硝酸纖維素之溶解性固多少增大，惟其黏性低下，賽璐珞之硬度彈性降低。

2. 賽璐珞因含有樟腦，即可含有穩定劑多量又依其種類而含有鹽基性顏料，故硝酸纖維素之穩定度，不必如火藥用者之高亦可。

3. 低硝化度之硝酸纖維素，較高硝化度者容易除酸。

4. 精製需多額之經費，致使賽璐珞之原價增高。

根據此等理由，賽璐珞用硝酸纖維素之精製，大概如次：

1. 水洗後之餘酸量，對於硝酸纖維素以硫酸計之約為 0.5~1.0%。

2. 將已經水洗之硝酸纖維素與 5 倍量之清水，煮沸 2 次，每次 3 小時。每煮沸一次，即水洗一次。

3. 用細斷機處理已經煮沸之硝酸纖維素。輕輕切斷之，如為薄紙，則切成 1~10 毫米大，棉毛及棉絲則切成 5 毫米內外之長。

4. 細斷之硝酸纖維素，於細斷機內，吹入水蒸氣，使溫度為 60~80°C 一面換水洗滌 6~12 小時。再用冷水洗滌。

然精製法，各國各工場，均各不同，要皆就合於後述之穩定度試驗法範圍以內行之。

(7) 加壓煮沸法 將硝酸纖維素與少量之水，共入加壓罐於溫度 125~135°C，加熱 2~6 小時，則酸性不純分，之除去可容易而近於完全。或使介質成弱酸性或弱鹼性亦可。加壓煮沸法之效力，不在壓力而在溫度。

若行高溫煮沸，則硝酸纖維素之黏度頗低下。關於加壓煮沸容後述之。

(8) 精製法與硝化度及黏度 關於硝酸纖維素之精製法，影響及黏度者。有如次實驗之一例。(C. Stark, *Die Kollodiumwolle*, 1931)

纖維素以 HNO_3 38%, H_2SO_4 42%, H_2O 20% 之混酸，於常溫 33 分鐘，硝化之則得硝化度 $N = 11.2\%$ 之硝酸纖維素。將此加以種種之精製處理，然後以柯啓烏士 (Cochius) 黏度計，測定比較其溶液之黏度，得如次表所示之結果

黏度 (柯啓烏士法)	精 製 法
秒 數	
930	單以冷水洗滌 2 小時。
480	每次 2 小時煮沸 6 次。
250	每次 2 小時煮沸 6 次，切斷，每次 2 小時煮沸 6 次。
82	於前法之 7 次及 8 次間以 1% 之 H_3PO_4 水煮沸 2 小時。
365	每次 2 小時煮沸 6 次，斷切，每次 2 小時煮沸 6 次。
158	每次 2 小時煮沸 6 次，漂白，以 1% H_2O_2 水煮沸一次， 切，每次 2 小時煮沸 6 次。
63	如前法，以 2% NaCl 水代 1% H_2SO_4 水煮沸。
1	如前法，最後於 140°C 在加壓罐中，煮沸 12 小時。

又用煮沸為精製法時。其硝化度隨煮沸之溫度及時間稍有增減。當溫度低時間短時， $N\%$ 竟有增至 0.1% 者；如溫度高、時間長時，則 $N\%$ 稍有減少。

(9) 漂白 如原料之纖維素為純粹無色，而洗滌水又純粹時，則其所得之硝酸纖維素亦幾無色，對於一般用途不生障礙。若特意欲製着色

或無色之硝酸纖維素，則須漂白。

着色之歸因於鐵分者，加草酸水溶液於其中以洗之，即可脫色。若着色之原因為有機物時，則用次氯酸鈉、次氯酸鈣、高錳酸鉀等漂白之。例如浸漬硝酸纖維素於漂粉之 1% 水溶液中，經 1~2 小時，除去溶液，次以 1~2% 之鹽酸或硫酸溶液處理之，再用清水洗滌。用高錳酸鉀漂白時，則生成二氧化錳之沈澱，沈降於纖維中，故須用稀硫酸或稀亞硫酸處理，以溶解該沈澱而除去之。又有設置電解槽，電解食鹽，使生氣及氫氧化鈉，由此二者以製成 NaOCl ，用於漂白。

漂白工程，或於切斷前之煮沸中間行之或於切斷後之煮沸中間行之。

漂白苟因方法之錯誤，時間之過長，或漂白劑之除去未盡時，則硝酸纖維素即起分解，故務以不漂白為妥。尤以用含氯之漂白劑時，若濃度失之過大，或漂白時間過長，則氯結合於硝酸纖維素，減低其溶解性。然此結合之氯，可由煮沸以除去之。

(10) 精製度試驗 欲試驗精製度，可測定硝酸纖維素之含酸量及其穩定度。此等測定法，容於後節硝酸纖維素試驗中記述之。

5. 硝酸纖維素之除水 硝酸纖維素與樟腦酒精液捏和成透明之半固體後，乃移於賽璐珞造形工程，但捏和塊中如有水分存在，則不能完全分散，而生凝結粒子，致使捏和塊成白濁不透明。使起此白濁不透明之水分之量，依硝酸纖維素之性質，及樟腦酒精對於硝酸纖維素之量等而異，據著者之經驗，可視為 5~7%。而用於捏和之酒精，普通為 95~96% 容量者，是當捏和時，已有相當量之水分自酒精帶入，故硝

酸纖維素宜盡量除水爲佳。95%之酒精雖不能溶解硝酸纖維素，而無水或99.8%以上之酒精，則能單獨溶解硝酸纖維素。即就此點思之，亦知捏和塊中，水分愈少，硝酸纖維素之溶解愈完全，而其分散度愈大也。然而現在因價格關係，遂用低廉之95%酒精。

洗滌終了之硝酸纖維素，通常移之於襯白布之有孔板爲虛底之槽，待其自然濾去水分，然後施行脫水工程。

最普通之脫水法，將由前法除水之硝酸纖維素置入漂白棉布袋中，盛數袋於離心機，應用離心力以脫水。離心機以內面鍍錫之銅製者爲佳，而鋁製及不鏽鋼製者亦可用。迴轉籠之大高爲600~1000毫米直徑爲1000~1200毫米；1分鐘約轉800~1000次。用此可使水分減爲30~35%，此值以下，則難能矣。其由離心力所不能除去之水分，乃成次之狀態而存在即成薄層，被吸着於纖維之表面；或由毛細作用被保持；於纖維組織內或如水化之水被強固吸着於纖維素微晶體或分子間等。故欲除去此等水分，須行第二段之除水。

硝酸纖維素之第二次除水法：有乾燥法，酒精取代法，混樟壓榨法等。

(1) 乾燥法 本法將硝酸纖維素放置空氣中，應用加熱、減壓、及其他方法，使水分蒸發者也。

本法之最簡單者，散佈硝酸纖維素於帆布等物之上，置於日光或日蔭之處乾燥之。然直射日光能使硝酸纖維素之穩定度低下，並起着色，此種變化即在日蔭之下亦可發生，不過其程度有差異耳。且曝曬之時，有塵埃混入，又萬一接觸火氣，即有發火之虞，故不宜使用此法。

其次稍進步之法，設乾燥室，室內置鐵架，架上置蒙白布之框散佈硝酸纖維素之薄層於框上。由側壁之下部送入熱空氣，自室頂之中央排出，保持室內溫度為 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。如斯乾燥 $1 \sim 2$ 日，則硝酸纖維素中剩餘水分 $1 \sim 3\%$ 。惟本法進行乾燥之際，硝酸纖維素同時帶電。此固可將框及架以金屬線接地使電逃去，但容積龐大之乾燥硝酸纖維素敏感而多自然發火之危險性。是本法附帶多大之危險也。又於乾燥中，硝酸纖維素之安定度，亦相當低下。例如在 80°C 。自阿培爾 (Abel) 耐熱度 10 分低至 $2 \sim 3$ 分，故本法以不使用為妥。

第三法。置含水硝酸纖維素於模型中，壓成小圓柱形，納之鐵製堅牢之密閉箱中，於減壓下，以常溫附近之溫度乾燥之。如有製造真正乾燥硝酸纖維素，（如炸藥用硝酸纖維素）之必要時，則用此法。至若賽璐珞用硝酸纖維素，殊無用此法乾燥之必要。

總之，空氣乾燥法，危險而且有傷硝酸纖維素之穩定性，以不用為宜。

(2) 酒精取代法 本法向為製造火藥之用而賽璐珞製造上亦專用之，其主旨在以酒精易代水分，使成含酒精硝酸纖維素，於賽璐珞之製造，加樟腦酒精於硝酸纖維素而捏和之，如斯取水而代之酒精。遂留作溶劑之用。

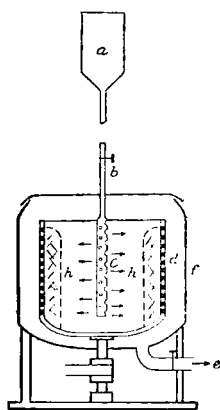
酒精取代法有種種方式，茲分述如次：

(a) 浸漬法 置含水硝酸纖維素於鋁製箱中可以裝取自如之有孔底板上，由上都撒布酒精，以洗落附着於硝酸纖維素之水分，其次，將所得含酒精硝酸纖維素與有孔底板，一同自箱取出，重疊於直立式壓榨機

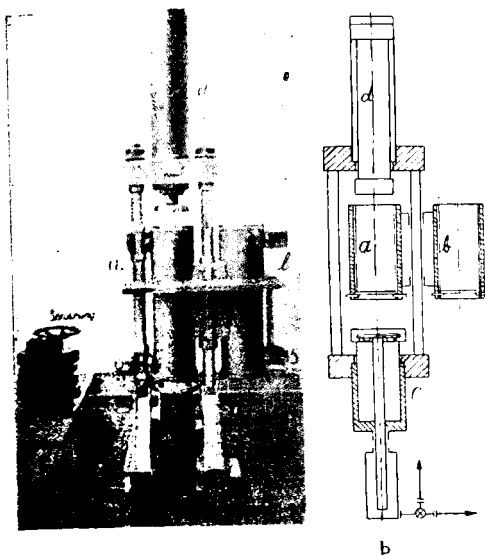
上，以100仟克/平方釐米之壓力強壓之，搾出過剩之酒精。本法雖簡單，然須運用多量之酒精，且因蒸發或流失之酒精損失量大，而於經濟上為不利，又不易充分除去水分，故亦未可視為良法。

(b) 離心力法 本法使用如第 12 圖所示之離心機。置入已經精製之含水硝酸纖維素於迴轉離心籠 *d*，除水至水分約為 30%，然後開活栓 *b*，使酒精由上方酒精槽 *a* 流下，自 *c* 管之細孔成細流而撒布於硝酸纖維素 *h* 上，依離心力之作用，使酒精透過硝酸纖維素中，驅除水分。本法用 95% 之酒精，其用量若不超過硝酸纖維素之 100% 以上，則難達完全除水之目的。本法較之下述壓搾法為不完全。

(c) 壓搾法 本法置含水硝酸纖維素於圓筒形之壓搾框中，壓搾除水，次加酒精，再施強壓，以酒精取代水分而驅除之，可得含酒精確



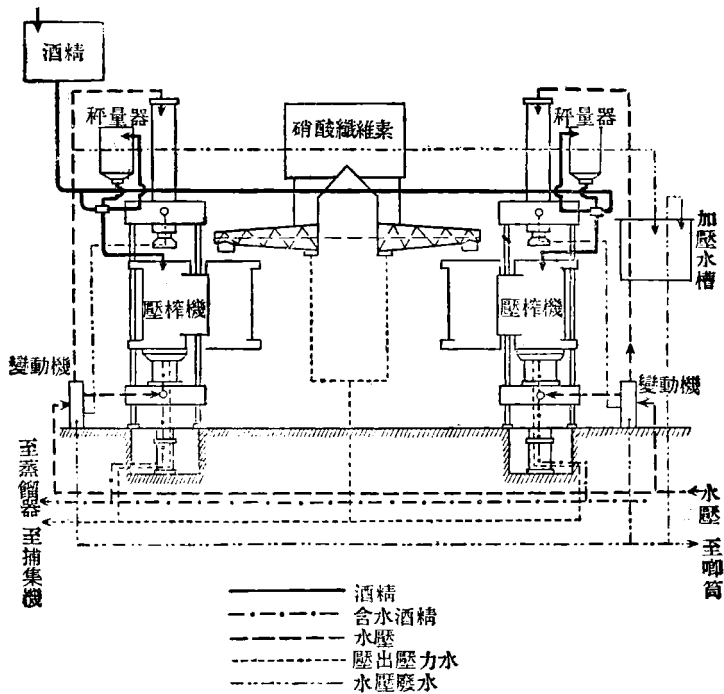
第 12 圖
離心力酒精驅水機



第 13 圖 壓搾式酒精驅水機

酸纖維素。本法有種種機械，而以第 13 圖所示者為最著名。

置入含水硝酸纖維素於圓筒形之容器 *a*，昇高下方之活塞 *c*，使與 *a* 相嵌接，次降上方之活塞 *d* 於 *a* 中，用 120 仟克/平方釐米之壓力壓之，於是硝酸纖維素中之水分，通過 *a* 下端之篩，而入 *c* 上部之溝，流出下方。壓去水分之後，昇高 *d*，注入酒精於 *a* 中之硝酸纖維素，再壓榨，以酒精易代硝酸纖維素中之水分。其被稀釋之酒精，蒸餾濃縮之。圖中 *b*，乃與 *a* 同樣之壓榨框，與 *a* 交換使用者也。本器普通大者，於 24 小



第 14 圖 酒精驅水器

時，可處理 2000 仟克之硝酸纖維素。第 14 圖示本法之全裝置者也。

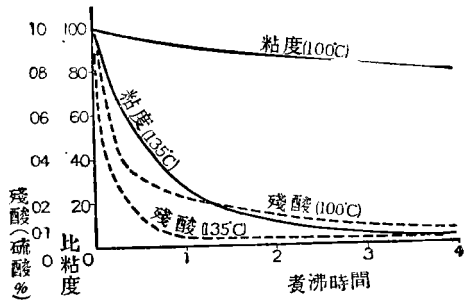
(3) 混樟壓榨法 本法先用離心機除水，使硝酸纖維素之水分約至 35%，然後與硝酸纖維素之 25~25% 之樟腦混合，將混合物，用低壓造形壓榨機，壓成正方形之板狀，以白布袋裹之，挾於吸水紙或亞硫酸紙漿之間，重疊多數直立式壓榨機之中，以 100~150 仟克/平方釐米之壓力壓榨之，由此驅除水分，同時使硝酸纖維素與樟腦有幾分融合而成板狀，其次置此板於乾燥室，約於 40° C. 之溫度乾燥之，以除去其餘留之水分。本法工作安全。惟由壓榨驅除，水分總不充分，板須長時間乾燥，於乾燥期間，樟腦揮發，其損失達 3~10%。本法發達於美國，依著者之推想，較劣於酒精壓榨法。蓋在酒精壓榨法，低硝化度之硝酸纖維素被溶解，此反成爲穩定法之一助也。

6. 低黏度硝酸纖維素之製造 硝酸纖維素之溶液，自昔用爲塗料。例如溶解硝酸纖維素於乙酸戊酯之溶液爲塗料，塗此液於金屬面上，使生強韌透明之薄膜，用以防護金屬之氧化及褪色。惟當時所用之硝酸纖維素，爲棉火藥及賽璐珞用者，其溶液之黏度甚高，難以塗髹，且不能混入顏料，故僅可用爲浸漬塗料已耳。

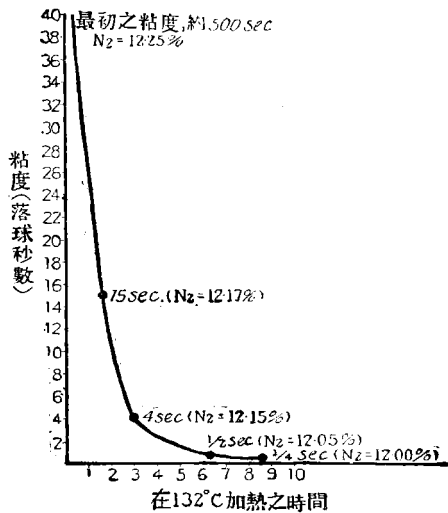
然近年來，知硝酸纖維素與水共同加熱時，其溶液之黏度非常降下，遂應用此法，製成低黏度之硝酸纖維素，於是硝酸纖維素塗料之製造，乃告成功。

低黏度硝酸纖維素之製造，係將硝酸纖維素於加壓罐或加壓管中，與水共熱至 125~135° C. 以行之。試示溫度與黏度之關係如第 15 圖。即用溫度 135° C. 時，其黏度之低下最著，同時殘酸之除去亦迅速。

(1) 加壓罐法 本法為現今通用之法。美國哈扣爾士火藥公司 (Hercules Powder Co., Wilmington, Del. *Ind. Eng. Chem.*, 1930,326) 為製造低黏度硝酸纖維素之最著名者。其方法，用內面舖耐酸磚之熔接鋼板製圓筒罐。罐中盛水 60000 磅，與硝酸纖維素 4000 磅，於 132°C . 加熱。加熱時間，隨黏度之低下度以調節之。該公司於 132°C . 加熱之時間，與黏度之低下狀況及硝化度之減少狀況，作有如第 16 圖所示之報告。



第 15 圖 硝酸纖維素之煮沸曲線



第 16 圖 硝酸纖維素之煮沸曲線

黏度之測定用落球式黏度計：充滿溶液於長 355 毫米，內經 25.0 ± 0.5 毫米之玻璃管，墜落直徑 7.938 ± 0.01 毫米，重量 2.0385 ± 0.007 克之鋼球於前記玻璃管中，於溫度 25°C .，以自 254.0 ± 0.8 毫米之距離

落下之秒數爲黏度。其溶液則如次調製之。

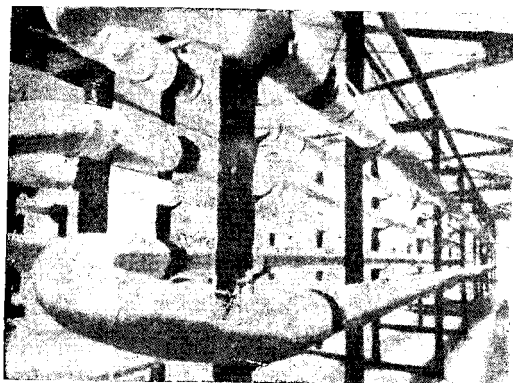
硝酸纖維素溶液

	標準溶液	1/2 硝酸纖維素溶液	1/4 硝酸纖維素溶液
硝酸纖維素	12.2	20	25.0
變性酒精	22.0	20	18.7
乙酸乙酯	17.5	16	15.0
甲苯	48.3	44	41.3

加壓罐之容積過大，則於加熱中因硝酸纖維素之分解而生氣體，欲其除去，則有種種困難。因由分解而生之氧化氮，包含於硝酸纖維素之纖維間；當氣體存在纖維間時，罐內即生乾燥點，爲起災害之原因，故排除氣體，爲極重要之一事。

又硝酸纖維素於加熱中，必須完全浸漬水中。因當罐內壓力上昇時，有使罐破裂之實例。其原因似非由於硝化棉之爆發，乃由於壓力下之加熱水所致也。

(2) 加熱管式 本法使用加熱管，令硝酸纖維素與水之混合物，繼續流入而作之。據哈扣爾士火藥公司之報告：管爲耐酸合金製，直徑 4 英寸，長 4000 英尺。硝酸纖維素入口之附近，



第 17 圖 哈扣爾士公司之連續式蒸餾管

以蒸氣夾套熱之，出口之附近，以水冷卻之。於出口附近，立一高 200 英尺之管，給予逆壓力以防管內水之沸騰。硝酸纖維素與水，由豎立管流出，經他管移至別管。

依管內之流動速度及溫度可定黏度之低下度。本法無集積氣體之弊，製品黏度之降下亦能均一。

低黏度硝酸纖維素專用作 pyroxyline lacquer 之原料。

7. 硝酸纖維素之性質及試驗法 (1) 形態 硝酸纖維素，仍保持原料纖維素之纖維狀。硝化反應，雖隨混酸滲透纖維素中而進行，而此時並未攪亂纖維素微晶體或分子之排列，惟纖維稍呈膨潤，尤以混酸稀薄時為最著，若為棉纖維，其螺旋狀之構造組織，明顯現出。在硝化度 $N = 11\%$ 內外之賽璐珞用硝酸纖維素，其膨潤度不甚大。

(2) 比重 硝酸纖維素之比重，隨硝化度而異，其 $N = 12\%$ 者約為 1.66。

(3) 色 硝酸纖維素之純粹者，其色純白。若用含硝酸分多之混酸硝化者稍帶黃色，又原料之不純者亦呈黃褐色。

(4) 光學的性質 屈折率（即折射率）據德摩生他爾 (De Mesenthal, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1907, 443) 氏之研究：純棉纖維素為 1.531，而硝酸纖維素之低級者為 1.514，高級者 1.5091。硝酸纖維素之醚醇或丙酮溶液為右旋性。以偏極光線窺之，純棉纖維素呈黃色乃至褐黃色，而高級硝酸纖維素呈藍色。硝酸纖維素之呈色度雖隨硝化度而異，然兩者之關係，卻不能一定。

(5) X射線的性質 硝酸纖維素之X射線研究，現今盛行，據馬休

(M. Mathieu, *Faraday Soc.*, 1933, Part I.) 氏之研究：棉纖維之硝化度與微晶體之間有如次之關係：

硝化度 N%	$2 \tan 2\theta$	距離面(d), Å
13.9	0.41	7.5
13.4	0.42	7.3
12.1	0.43	7.2
11.7	0.435	7.1
11.55	0.4575	6.7
11.35	0.465	6.6

(6) 水分 硝化度大則硝酸纖維素之吸濕性隨之減小。據維爾氏之研究：以氮量 N% 表硝化度，H% 示水分，於 25° C. 飽和大氣濕度，有

$$N + H = 14.6$$

之關係。纖維素之吸濕性，元來起因於其分子內之 OH 基，茲變為非吸濕性之 O-NO₂ 基，故其吸濕性當然減小。測定硝酸纖維素之吸濕度，以行真空乾燥為安全；而測定水分以供工場工作之參考時，則載硝酸纖維素於鋁製小皿上，以 100° C. 乾燥之亦可。乾燥一小時可達恆量。

(7) 灰分 灰分乃由原料纖維素及洗滌水等而來，其量為 0.1 ~ 0.2 %，其成分以 CaCO₃ 及 CaSO₄ 為主。

(8) 不硝化纖維素 溶解 25 克 Na₂S 於 100 c.c. 之水，取硝酸纖維素 5 克，溶於前製 Na₂S 液 125 c.c. 中，約煮沸 10 分間，則不硝化纖維素不溶解而剩留。但普通製品中，不硝化纖維素之量極少。

(9) 硝化度 硝化度乃用以決定硝酸纖維素之性質，尤其為其溶解性，故極為重要。據龍格柏比 (Lunge und Bebie, *Z. angew. Chme.*,

1901, 486, 14) 二氏之實驗結果, 有如下之關係。

N%	醚醇溶解度%	N%	醚醇溶解度%
13.65	1.50	11.59	100.00
13.21	5.40	10.93	99.82
12.76	22.00	9.76	74.22
12.58	60.00	9.31	1.15
12.31	99.19	8.40	0.61
12.05	99.84	6.50	1.73

即 $N\% = 11 \sim 12\%$ 者, 殆全溶於醚醇中。

硝化度與溶劑之關係, 大概有如次之現象:

用途	硝化度N%	溶劑
強棉火藥	14.0	丙酮 酒精 醚 10%樟腦酒精 99.8%酒精 95%酒精
	13.5	
弱棉火藥	13.0	
	12.5	
軟片, 洋漆	12.0	
	11.5	
賽璐珞	11.0	
普通無用途	10.5	
	10.0	

硝酸纖維素之溶解, 即膠質化學所謂解膠分散也。此解膠分散, 乃於溶質與溶媒之極性對應之時惹起。硝酸纖維素中通常含有纖維素分子之 OH 基及被硝化之 O-NO₂ 基, 而前者極性高, 後者極性低, 故極性隨硝化度之如何而異, 硝化度之愈高者硝酸纖維素之極性愈低。因此, 溶劑自當隨硝化度而異。但纖維素母體之變質及分解, 亦影響及於

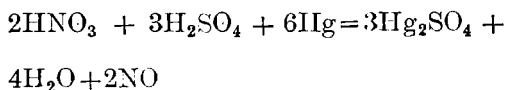
極性，是亦不可不顧慮及之。

又硝化度亦影響於硝酸纖維素受範物之機械的性質。通常硝化度愈高，則受範物之硬度彈性愈大，受範性愈小，反之如硝化度愈低，則受範物之硬度彈性愈小，受範性愈大矣。

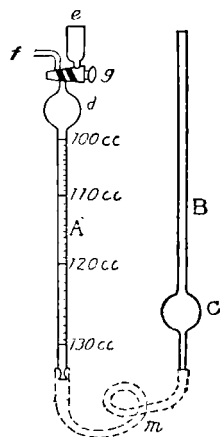
供賽璐珞用之硝酸纖維素，因必須能與樟腦成固溶體，故以氮量 10.5~11.5% 者為佳。而一般以 $N=11\%$ 為標準。蓋以 $N=10.5\%$ 者，當硝化中，一部分溶解於混酸，以之製成賽璐珞，則缺乏彈性；其 $N=11.5\%$ 者，於膠化中需多量之樟腦酒精，其製成之賽璐珞，且失之硬。

硝化度之測定，有龍格氏法，休爾茲溪莽法。而以龍格法為最簡單、正確，故專用之。

龍格法乃溶解硝酸纖維素於濃硫酸，使水銀作用之：



測其發生之 NO 氣體。以計算硝化度。第 18 圖為龍格氏測氮計，由氣體測定管 A 與水準管 B 而成，兩管之下端以橡皮管 m 連結之，器內盛適量之水銀。球 d 之內容為 100 c. c. 管面刻有 100~130 c. c. 之劃度。用容積約 15 c. c. 之



第 18 圖 龍格測氮計

圓筒形秤量瓶，秤取硝酸纖維素 0.2~0.5 克，加濃硫酸約 10 c. c. 溶解之。於是持高水準管，使測定管中之水銀上昇至活栓 g 而止，俟管中空氣完全排出後，閉其塞。次以濾紙拭淨注入口 e 之內部，注入試料之

硝酸纖維素溶液，開活栓，持下水準管，使試料溶液流入測定管中。再以硫酸 10 c. c. 洗滌秤量瓶，傾此洗液於測定管中，又復以硫酸 10 c. c. 同樣行之。其次稍提高水準管，比較激烈的振盪測定管，至發生 NO 之容積不增加時（約 10~15 分後），降下測定管之壓力，約放置 20 分鐘。以放散其液中氣泡，並降下其溫度至室溫。最後令水準管內之水銀面高出測定管內之硫酸層約 $\frac{1}{8}$ ，再注少量之硫酸於入口 *e*，少開活栓，使氣泡之上昇與硫酸之流下適成均衡，察視管內外壓力相等時之氣體容積 *V*，大氣溫度 *t*C.，大氣氣壓 *b* 而記之。茲以硝酸纖維素之量為 *w* 克，*t*C. 時之蒸氣壓力為 *f*，則依下式計算硝化度。

$$N\% (\text{氮含量}) = \frac{(b-f)V \cdot 273}{760(273+t)} \cdot \frac{100 \times 0.000627}{w}$$

(10) 溶解度 硝酸纖維素能溶於種種有機溶劑。其溶解性隨硝化度而異，依硝化度各有其對應之溶劑。溶解性隨硝酸纖維素中之纖維素母體之水解度及氧化度，或更確切言之，則隨纖維素之鏈狀分子之長度而異。蓋以鏈狀分子因水解或氧化而斷裂變短者，較同一硝化度之長鏈狀分子其溶解性為大。一般硝化度愈低或纖維素鏈狀分子愈短者，愈能有溶於極性大者之溶劑中。

硝酸纖維素大概溶解於(1)酮類(2)酒精(3)酯(4)醚等之2種以上之混合物，或分子內含此等基之化合物。尤易溶於酮及酯，即於此等單獨溶劑中亦能溶解。丙酮、乙酸戊酯、酒精、醚之混合物最為普通之溶劑。

賽璐珞用硝酸纖維素，則以對於樟腦酒精之溶解性為重要。酒精之

無水者，可單獨用以溶解硝酸纖維素；若為 95% 容量之酒精，則非添加樟腦不可。

用 95% 容量之酒精，以種種%之樟腦，溶解於其中取其溶液，100 e. c. 投入硝酸纖維素 2 克，以察其溶液性，結果如次：

硝酸纖維素在樟腦酒精中之溶解度（溶解分%）

樟腦酒精液之樟腦% \ 硝酸纖維素硝化度 N%	10.5	11.2	11.6	11.8	12.4
2	86	64	52	42	18
6	100	92	86	74	35
10		100	98	85	67
14			100	96	85
18				100	92
24					98
30					100

即硝化度愈低者愈能溶解於樟腦含有量低小之酒精。供賽璐珞用之硝酸纖維素，以能溶解於含有樟腦 10% 之 95% 容量之酒精者為最良，此種硝酸纖維素之氮量約為 11%。

溶解度之測定，置入乾燥硝酸纖維素 2 克於有劃度，並附有塞之 500 c. c. 之圓筒，而加溶劑為 500 c. c.，裝於振盪器上，保持 10 小時，其次取上溶液 250 c. c. 乾燥之，測定已餘渣之硝酸纖維素之重量。如以樟腦酒精為溶劑時，樟腦與硝酸纖維素同時餘留，故須用石油醚處理之，浸出樟腦，使之除去，然後秤量餘渣之硝酸纖維素。

(11) 黏度 硝酸纖維素之溶液，即膠質化學上所謂親液膠溶體，有

極大之黏度。其黏度隨溶劑之種類、膠溶體之濃度、溫度等而異。若此等條件一定時，則隨硝酸纖維素之性質而銳敏變化。通常硝酸纖維素之纖維素母體起水解或氧化時，黏度隨之低下。纖維素分子乃由多數之葡萄糖由配醣物，結合而成之鏈狀體，此鏈狀體斷裂而變為愈短者則其黏度愈低。又纖維素分子構成微晶體時，若以此微晶體作分散單位，則黏度隨微晶體之分裂而低下。故其他條件一定，則稱黏度為指示硝酸纖維素之膠質性可也。又硝化度亦影響黏度，硝化度愈低，則黏度亦愈低，但此是否為硝化度與黏度直接之關係，則屬疑問。硝化度低小之硝酸纖維素，通例其纖維素母體概起水解，故黏度之低下，或即因於此亦未可知也。

黏度對於賽璐珞之製造工程及其性質均有關係。黏度高大之硝酸纖維素較之黏度低小者，當其膠化，需要多量之樟腦酒精，且當膠化時捏和壓延又需多量之動力。又自高黏度之硝酸纖維素製出之賽璐珞，其硬度大，富於彈性；而由低黏度之硝酸纖維素製出之賽璐珞，則柔軟而富於受範性。

黏度之測定法於本大全第 14 冊應用膠質化學編中述之；至於工場實地使用者，則以恩格勒 (Engler's) 黏度計及落球式黏度計較為便利。

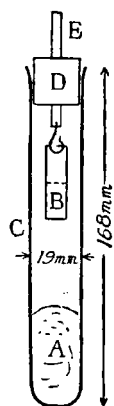
(12) 穩定度 硝酸纖維素之穩定度，為極重大之性質。以低穩定度之硝酸纖維素所製之賽璐珞、軟片等，隨時日之經過，漸行分解而放出酸，同時破壞其膠質而變脆弱，生白濁，變褪色彩；且又降低引火點，增大燃燒性，甚至因保存狀態之不良而起自然發火。硝酸纖維素在絕對純粹狀態時之穩定度如何尚無可靠之記載但一般硝酸纖維素之穩定度，

隨遊離酸、吸着酸、不穩定之硫酸酯、不穩定之硝酸酯等而低下。硝酸纖維素之穩定度，可依此等酸性不純分之定量間接測知之；然實際上則置硝酸纖維於一定之特定條件下，測定其分解度以比較之。

(a) 發火點試驗 入乾燥硝酸纖維素 0.3 克於試驗管，浸漬於 100° C. 之熱油鍋中，每 1 分間上昇溫度 3° C. 而熱之，以發火之溫度為發火點。穩定度最大之硝酸纖維素，熱至溫度 182° C. 亦能發火。普通則以 180° C. 為穩定限界。但於 180° C. 發火之最穩定者，若用其他穩定度試驗法，則亦見顯著之差異；故發火點試驗，不過供鑒別不穩定度之低者硝酸纖維素之用耳。

(b) 阿培爾耐熱度 加熱一定量之硝酸纖維素至一定溫度 (60~80° C)，用碘澱粉紙檢定其分解發生之氧化氮氣體，測定其至開始分解止之時間，由此時間測知其穩定度。此試驗法為阿培爾 (Abel) 氏所創，故稱阿培爾耐熱度。本試驗於第 19 圖所示之試驗管中之。

秤取經 30° C 真空乾燥含水量僅 1.5% 之硝酸纖維素 1.3 克，納入外徑 19 毫米，長 168 毫米之硼玻璃 (Jena glass) 製之玻管 C 中，所佔之高自管底起約為 40 毫米如 A 所示。其次於玻管之橡皮塞 D 之中央貫以玻璃棒 E 棒之下端白金鉤上；懸碘澱粉紙 B 紙片之上端兩隅，塗以 50% 甘油，而濕潤紙片之上半部；使紙片之下端，止於由玻管上端向下 45 毫米之距離處。裝置既妥於是浸漬該玻管於 60° 或 80° C. 或其他規定溫度之恆溫槽中，以秒鐘測定其褐色現至紙片之濕潤境界線之時間。



第 19 圖
阿培爾耐熱試驗管

一次舉行 3 個以上之試驗，而取其平均值。

試驗紙之製法：加澱粉 3 克於蒸餾水 250 c. c. 徐徐加熱煮沸 10 分鐘；以溶解碘化鉀 1 克於蒸餾水 250 c. c. 所成之溶液加之，然後浸漬濾紙於此液中約 10 分鐘，取出置於清潔暗處乾燥之。最後將已乾之紙重疊，切成長 25 毫米幅 10 毫米之短片，貯之褐色瓶中，於製造後 200 日以內使用之。浸此試驗紙於滴加稀硫酸 (1:5) 2~3 滴之 50000 倍 KNO_2 溶液 15 c. c. 之液中，即現藍色。但浸此試紙於蒸餾水 15 c. c. 中加有稀硫酸 2~3 滴之溶液時須不着色為可。又試驗紙之中央，用焦糖 (caramel) 溶液畫一線以為標準。焦糖溶液之色度須與含有 NH_3 0.0000 75 克之水 100 c. c. 中加涅斯勒試藥 (Nessler's reagent) 所呈之色相同。

阿培爾耐熱度之限界，就經驗上，對於賽璐珞用之硝酸纖維素定之如次：

熱水鍋中之溫度 80° C.	}	0 分	不佳
		5 分內外	稍次
		10 分內外	稍佳
		10 分以上	良好

發火點雖不能上升至 182° C. 以上，然耐熱度可隨精製而上升。

第二節 賽璐珞之製造

賽璐珞之製造，即溶解硝酸纖維素於樟腦，使成固溶體。又隨賽璐珞之種類及用途，添加染料、顏料、穩定劑、軟化劑等。

取氮量約 11% 之棉膠 (collodion) 形態之硝酸纖維素，碎之成粉，乾燥之，與樟腦混合均勻，於高溫 $90 \sim 130^{\circ}\text{C}$. 強壓之，則二者溶合變為透明質，以成賽璐珞。但以斯法所得之賽璐珞，其硝酸纖維素之分散不完全，樟腦之分布，亦不成均勻之分子狀，故性脆弱，實用上多缺點。

故普通常用酒精為溶解介質溶解硝酸纖維素於樟腦酒精液或依此膠化成均勻之分散系後，蒸發酒精，而除之以製賽璐珞。硝酸纖維素之溶解於樟腦酒精液至少可認為成微晶體狀而分散，而硝酸纖維素與樟腦則成分子的結合也。

賽璐珞之製造工程如次：(1) 乾燥硝酸纖維素，或使成為含酒精硝酸纖維素，注加樟腦酒精液於其中，混合此三成分；(2) 捏和混合物，使硝酸纖維素解膠；(3) 壓延捏和物，使成為完全之分散系；(4) 置壓延物於壓榨機，行加熱壓榨及冷卻壓榨，使成一定之塊狀；(5) 切斷壓榨塊為板或棒；(6) 乾燥；(7) 上光。至若着色則多於壓延工程中之行；種種花樣之製造，則於壓延、壓榨、切斷三工程中適宜行之。又穩定劑、軟化劑等通例於捏和時加之。

賽璐珞製造之要旨至簡，即溶解硝酸纖維素於樟腦，則得之矣。然其實地工作，注重經驗上之增減處正多，又機械之運用，亦須細心注意，故其實亦相當煩雜也。

1. 原料 就賽璐珞之諸種原料概說之。

(1) 硝酸纖維素 硝酸纖維素，須能完全溶解於含有樟腦 10% 之 95% 酒精中，生成透明而着色度極少，且有適當黏度之溶液。透明度為製透明質賽璐珞之特別重要條件。又硝酸纖維素常因稍不注意，由原料

纖維素之不純白，或由硝化溫度之過高而帶黃褐色；凡帶有色者，於賽璐珞之染色，難期鮮明。例如預定染純藍色者，結果帶綠；預定染真紅者，結果混有橙色。故硝酸纖維素之着色度，須充分檢查之。一般通則，凡原料纖維素之用純棉或棉短絨者，其着色度極少。

如上之硝酸纖維素，通常以氮量 $N=11.0\%$ 者為最良。而喜用 $N=10.5\% \sim 11.0\%$ 者之工場亦有之。惟若斯低硝化度之物，普通餘留不溶解性分，且黏度失之過低。

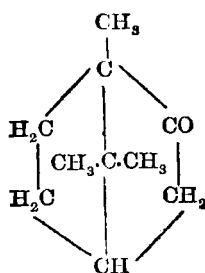
(2) 受範劑 受範劑，第一要有溶解硝酸纖維素之性質。第二要於常溫為固體，但液體亦可；然為液體者，其沸點須高，為不揮發性，方合理想；又於常溫雖為固體，其熔點務以高者為宜，在 150°C . 以上者可也。第三須為不揮發性者，然縱為揮發性，若與硝酸纖維素溶合後，能變為不揮發性或難揮發性者亦可。第四要無色無臭，為難燃性或不燃性者。惟能滿足上述全部要求之受範劑，迄未發見，尚無發明。現在則對於硝酸纖維素溶解力最大之樟腦，或依情事而以他物代用樟腦之一部。供硝酸纖維素之受範劑用者，以酮類為最有效，樟腦亦酮之一也，其代用品之多數，同為固體之酮類。酮基對於硝酸纖維素有最良之溶解力。其次之受範劑則用酯。

(a) 樟腦 樟腦 (comphor) 乃自賽璐珞發明之當初，即用作賽璐珞之受範劑，現在仍不失其最優良之地位。其種類有蒸餾樟樹而得之天然產品，及大多數由一烯蒎 (pinene) 合成而得之合成樟腦。

樟腦有樟樹之芳香，為無色之結晶固體，其天然產者之熔點沸點等如下：

熔 點	176 ~ 176.5°C.
沸 點	205 ~ 207°C.
比 重	0.985 (18°C.)
比旋光度	±44

而合成樟腦爲光學的不活性，其熔點通常稍低。樟腦乃酮之一種，有如下之構造。



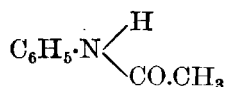
樟腦幾不溶於水，在水 1300 分中不過溶解其 1 分耳；然能溶解於木精、酒精、丙酮、苯、三氯甲烷等有機溶劑中。

樟腦爲硝酸纖維素之最良固溶劑；凡以其他受範劑代用樟腦而得之賽璐珞，與樟腦賽璐珞相較，則前者之機械的性質爲劣。惟樟腦有昇華性或揮發性及可燃性之二缺點外，其價又昂。因是謀解除樟腦之缺點，而有多數之代用品發表。

樟腦無論天然品或合成品，均可同樣使用，惟就其供賽璐珞原料用之點而觀之，有測定其純度之必要。因天然樟腦常含有樟腦油等，凡含此等油者，可由其熔點低下，以知之。通常以熔點在 175°C. 以上者爲宜。合成樟腦大概不純分之量多；間有含氯者，其氯含量，則非在痕跡以下

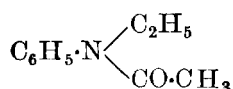
不可，樟腦中更有含龍腦，烯茨 (camphene) 等者，又有水分之過多者。合成樟腦曾盛用於歐美，現在則多用比較價廉之日本天然產樟腦矣。

(b) 乙醯苯胺 乙醯苯胺 (acetanilide) 者，使苯胺醋酸化而得者也，有



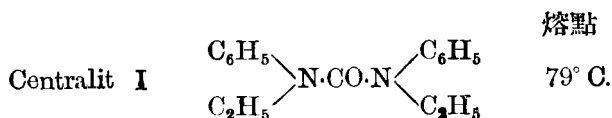
之構造，係熔點 112°C 、沸點 295°C 之純白固體。其對於硝酸纖維素之溶解力弱，單獨用此不能製出賽璐珞；若以其代用樟腦之 $10 \sim 20\%$ ，則於賽璐珞之性質無甚害。

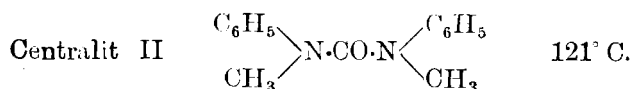
(c) Mannol Mannol 有如下之構造：



為代入乙基於乙醯苯胺而成者也。對於硝酸纖維素雖有溶解力，而熔點極低，為 $50 \sim 52^\circ \text{C}$ ，沸點為 252°C ，單獨用此為受範劑而製成之賽璐珞，則柔軟脆弱，難供使用，其代用樟腦之量在 20% 之程度者，能得可供實用之賽璐珞，但較之純粹之樟腦賽璐珞，則柔軟而乏彈性。H. mannol 有稍呈紅色之缺點。

(d) Centralit Centralit 者，以 CH_3 ， C_2H_5 ， C_6H_5 等基取代尿素 $\text{OC} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$ 之氫而成者也，又此等取代數有種種，故其種類多。但普通最多使用者為次之種類。





Centralit 對於硝酸纖維素有膠化力，然不及樟腦，故僅供樟腦一部分之代用耳。

(e) Cellulol, plastol, camphrosol, Celludol, plastol, camphrosol 等，有 $\text{R-SO}_2\text{A}$ 之化學式。但 R 為芳香族基，或其取代生成物，A 為脂肪族及芳香族之酯基體，或醇基，或酚基，或氨基。例如 Celludol 為 *p*-toluol-sulfonamid $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ 是也。

Celludol 為白色無臭之固體，熔點 $130 \sim 133^\circ \text{C.}$ ，沸點 307°C. ，8 升之酒精中可溶其 1 仟克對於樟腦 35 分可用 cellulol 10 分之比混用之。

Plastol 有多數種類，大多為液體，供賽璐珞之軟化劑用（參考醋酸纖維素之項）。

(f) 有機磷酸鹽 有機磷酸鹽有磷酸叁苯酯(triphenyl phosphate)，磷酸叁甲酚酯(tricresyl phosphate)等，然以後者用之最多。

磷酸叁甲酚酯係由甲酚(cresol)與氯氧化磷(phosphor-oxychloride)製成。然甲酚有隣位對位間位三種，故磷酸叁甲酚酯亦有三種，又有此三者之混合物。

磷酸叁對甲酚酯(tri-*p*-cresyl phosphate)為無色之針狀結晶體，熔點 $77.5 \sim 78^\circ \text{C.}$ ，沸點 340°C. ，其隣位及間位者(tri-*o*-cresyl phosphate, tri-*m*-cresyl phosphate)為液體。鄰位間位對位三者之混合物(tri-*o-m-p*-cresyl phosphate)亦為油狀之液體。

磷酸叁甲酚酯對於硝酸纖維素有膠化力，其使用量之配合比如次例。

磷酸叁甲酚酯	27.5%
硝酸纖維素	69.0%
樟腦	3.5%

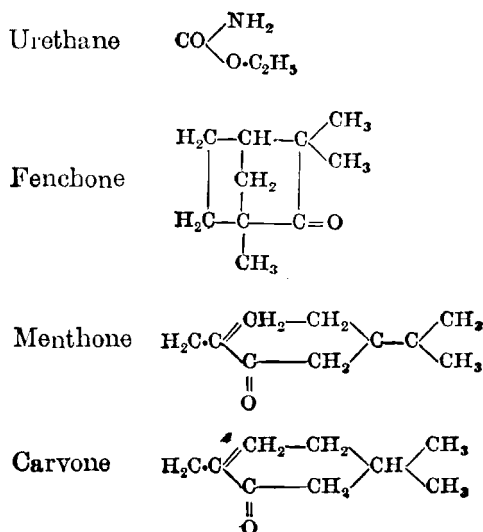
(g) 磷苯二甲酸(phthalic acid) 衍生物 磷苯二甲酸衍生物之著名者爲：

磷苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate)沸點158 ~ 169.4°C./20毫米壓

磷苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate)沸點 200 ~ 216°C./20 毫米壓

一說謂樟腦之唯一代物品爲磷苯二甲酸衍生物，但其受範作用，比之樟腦，不能無遜色。惟可代用樟腦之一部分耳。

除以上之外，尚有



等亦爲有效者也。

如更於專利品中搜尋之，可得無數之受範劑；例如環己酮 (cyclohexanone)，萘 (naphthalene)，環烷酸 (naphthenic acid) 之酯，乙酸苄酯 (benzyl acetate) 等，不遑枚舉。

據著者之實驗，多數所謂樟腦代用品之受範劑，對於硝酸纖維素之膠化溶解力遠較樟腦爲劣，殊難稱其爲硝酸纖維素之真固溶劑。故用樟腦代用品而得之任何賽璐珞，其強伸度均劣，皆乏彈性，而透明性不良。

謀發見無樟腦所有缺點，即無可燃性、揮發性而且價廉之新受範劑，固爲當然必要之事，然就賽璐珞工業之立場而論，則覺求廉價製出樟腦之事，尤較謀發見新受範劑爲必要。

(3) 軟化劑 欲使賽璐珞達稍柔軟之目的，須加軟化劑。液狀之磷酸叁甲酚酯或三乙酸甘油酯 (triacetin) 等，可用爲軟化劑。而普通則用廉價之蓖麻子油。蓖麻子油須透明而爲淡黃色，能完全溶解於三倍量之酒精。

加蓖麻子油時，賽璐珞隨其添加量而軟化，對於白色及黑色梳類材料之賽璐珞，則加 3~5%，使其容易壓榨及切斷；對於賽璐珞廢屑及由不良硝酸纖維素原料所製之賽璐珞，則加 5~30% 以改善其硬脆性。

惟蓖麻子油並非與硝酸纖維素起結合者，不過以微粒子散布於賽璐珞中耳，故其量若失之過多。遂至破壞賽璐珞之均勻性。

(4) 溶劑 製造賽璐珞時，凡硝酸纖維素之溶劑：如丙酮、無水酒精、甲酸乙酯、乙酸戊酯等，均可使用，而實際上，則用 95% 酒精與樟腦

混合製成混合溶劑。95%酒精之單獨者，固不能溶解硝酸纖維素，若其中含有約 10% 量之樟腦，則對於棉膠為強力之溶劑。

酒精之濃度，以容量%在 94% 以上者足矣，而普通以 95% 為標準較為安全。在此濃度以上，愈大者其溶解力固愈強大，但無一定用 95% 以上之必要。

(5) 穩定劑 賽璐珞之主成分硝酸纖維素如起分解時，則膠質或膠凝體隨之破壞而賽璐珞即變為脆弱，減褪色彩，穩定度低下。故為中和餘存硝酸纖維素中之酸，或因分解而生之酸分起見，加以穩定劑。

碳酸鈉、碳酸鈣等鹼類，皆可用為穩定劑，惟以其鹼性過強，反與賽璐珞以有害之作用，故每喜用如尿素之弱鹼。其使用量為賽璐珞之 1~3% 二乙基二苯基脲 (diethyl diphenylurea)，又如四苯基脲 (tetraphenylurea) 等尿素之衍生物亦用之。Centralit 亦有穩定作用之效。

又有使用弱酸鹽類，如乳酸，醋酸，環烷酸等之鈉鉀鈣鎂等鹽，其目的在使其與硫酸或硝酸結合成鹽類也。

賽璐珞中因含有有穩定作用之樟腦多量，且依其種類，並含有鹽基性之染料、顏料，故如硝酸纖維素之精製完全。無特加穩定劑之必要者亦有之。

(6) 染料顏料 不透明質之着色用顏料為着色劑；透明質之着色，用可溶於酒精之苯胺染料為着色劑。染料顏料以能耐強日光及 100°C 內外之熱，對於酸之抵抗性務必大者方可。普通用如次之種類。

(a) 顏料 鋅華、鉻黃、亮黃 (brilliant yellow)、錫酸鉛黃 (Naples yellow)、鎘黃、鈷青、羣青、黃焦茶 (umber)、濃黃土 (sienna)、鉻綠、朱、

油煙黑、各種沈澱色素(lake)類。

(b)染料 Chrysoidine, Bismarck brown, Victoria blue, Crystal violet, Methyl violet, Brilliant green, Naphthalene yellow, Metanil yellow, Quinoline yellow, Nigrosine, Safranine, Eosine, Fuchsine, Magenta 等。

2. 原料配合 硝酸纖維素用酒精驅水法或混樟壓榨法除水後，送之配合室。依酒精驅水法者，則以溶解多量樟腦之酒精；加之依混樟壓榨法驅水者，則以含少量樟腦之酒精加之。

硝酸纖維素與樟腦之混合比，以製造含有 25% 樟腦之賽璐珞為標準，則硝酸纖維素每 100 分，用樟腦 33.4 分，而酒精則用 90 分足矣，即如次配合之。

	配合量比	配合%
硝酸纖維素	100	45
樟腦	33.4	15
酒精 (95%)	90	40
	223.4	

其中又添加相當於硝酸纖維素之 2% 之穩定劑。

每一次製造之分量，當然隨機械之大小而無一定，然大概用硝酸纖維素 50~100 仟克。

其配合比，可隨硝酸纖維素之性質，賽璐珞之製造法及其性質等而隨機變更之。例如硝酸纖維素之溶解性大者，能溶於僅含 10% 以下之少量樟腦之酒精，若同時黏度又低時，則樟腦之量，用 25% 以下足矣；

反之，如硝酸纖維素之溶解性小，而黏度大時，則有使用樟腦 25% 以上之必要。

又於壓延及壓榨中，使賽璐珞原質溶合而造龜甲或條紋花樣之賽璐珞時，為增大賽璐珞原質之溶合性，而用多量之樟腦，又酒精之量，亦以稍大為宜。其所以增多酒精量者，蓋使其於充分壓延後尚餘留相當量之酒精也。

造硬度更大之賽璐珞時，宜減少樟腦之量。

通常因樟腦價格高於硝酸纖維素，故以節約樟腦之用量為有利；但樟腦若少於 15% 以下，則賽璐珞有變脆弱之傾向，故以不在 15% 以下為安全。樟腦量愈大，則賽璐珞之受範性隨之增大，光澤愈強；但至 30% 以上，則彈性減小再變脆弱。

行配合時，用鍍鋅之鐵槽，先入硝酸纖維素一層於槽中，撒布樟腦酒精液一次，又入硝酸纖維素一層，再撒布樟腦酒精，如斯交互裝入後，密閉其蓋，於室溫中放置之，槽之內容，能容一次製造之分量；其形為圓筒形或方形。

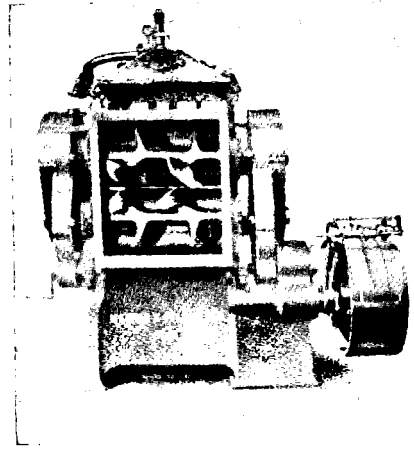
3. 捏和 捏和(kneading)者，捏合硝酸纖維素、樟腦及酒精之配合物，而使硝酸纖維素膠化分散，成均勻膠質體之工程也。

裝配合物於密閉槽中而放置之，則其間樟腦酒精液浸潤硝酸纖維素，使之膨潤，膠化其一部。於此如加以捏和，則樟腦酒精液與硝化纖維，漸次密接，硝化纖維遂至解膠分散，全體成均勻之膠狀體。茲名此膠狀體曰賽璐珞原質。

此賽璐珞原質，隨原料纖維素之品質，帶極微之黃色，乃至顯明之

褐色等種種之色，為透明乃至半透明質，有近於固體之硬度，但非真正固體，於指間壓之，則凹入，在常溫富於彈性，於高溫則為受範性。蓋可視為濃度極大之膠質溶液也。

捏和機專用如第 20 圖所示之維爾納佛拉得勒公司 (Werner-Pfle.-derer) 設計者。其普通者容積約 400 升，每回能製乾燥重量 160~180 仟克之賽璐珞。捏和機多為青銅製之立方形，底部作並列兩個半圓筒之狀，於相當於各圓筒之軸之位置，安設有軸捏和翼，每對翼得向同方向或反對方向旋轉。



第 20 圖 捏 機和

容器之周圍成雙夾壁，可通溫水，密閉容器之蓋，蓋上設

有玻璃窗、連絡減壓抽機之管、減壓計、溫度計等。用減壓抽機排除之氣體，為酒精及樟腦之蒸氣，故將其送至水冷式凝縮器中凝縮收回之。

其工作方法：裝入配合原料，密閉其蓋，旋轉捏和翼，流通預熱為 30° C. 之溫水於夾壁間，最初於常壓下捏和之，及器內水蒸氣瀰滿，即連絡減壓抽機。於必要時，通入冷水以冷卻之。捏和時間，於 30° C. 約為 2~3 小時，全體成均一之組織時，即終止工作。

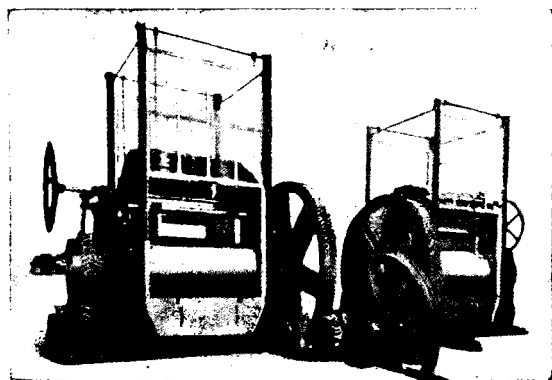
4. 濾過 經捏和之賽璐珞原質，固可直接移於壓延工程，惟特製不含固體不純分之上等賽璐珞時，宜將捏和塊用壓榨機濾過。

裝入賽璐珞原質於下底有堅牢金屬網之圓筒形容器中，由上方用水壓活塞加壓，則通過下底金屬網而濾過。惟賽璐珞原質有相當硬度，須用高溫高壓，使其容易濾過，通常以溫度 60°C 內外，壓力 $200\sim 300$ 仟克/平方毫米足矣。

5. 壓延 經捏和及濾過之賽璐珞原質，用二個水平滾子構成之壓延機壓延之。壓延之目的：（1）使賽璐珞原質之組織完全均勻；（2）使酒精分適當蒸發而除去之，給與必要之硬度使在後壓榨塊適於切斷；（3）施行染色、仿造花樣及其他加工等。

（1）壓延機 壓延機用如第 21 圖所示之器械。本圖之機械係 Friedr. Krupp-Grusonwerk A. G 之製品，滾子之直徑 650 毫米，長 1200 毫米，一回約可

壓延原質 50 仟克。滾子係鑄鐵製，其表面硬化成鋼，內部中空，可環流冷水或溫水。滾子每分鐘旋轉 $5\sim 8$ 次，向左右任何方向均可轉動。滾子前後裝玻璃門。若賽璐珞



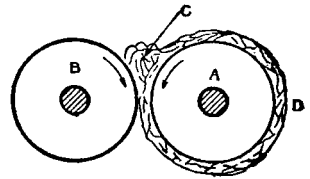
第 21 圖 壓延機

於滾子上施行切斷，或以其他方法補助其混合之時，則開放此門，否則關閉之，以收回蒸發之酒精。

運轉滾子之動力，因滾子本身之重量既大，加之以壓延時生極大之

摩擦；故須用約 50 馬力之電動機。

(2) 壓延法 於第 22 圖，一方保持滾子 *B* 於常溫，他方通溫水或水蒸氣於滾子 *A*，成 $40 \sim 50^\circ \text{C}$ 之溫度，轉動滾子，置賽璐珞原質於滾子上。則賽璐珞 *C* 即貼附於溫熱之 *A* 上，練合如圖。此時立於 *D* 處之職工，以小刀剝割賽璐珞原質，適當助其煉合。賽璐珞隨酒精之減少而變硬，又當其通過兩滾子之間時，因摩擦而發大熱，故於適當時期，流通冷水於滾子以冷卻之。

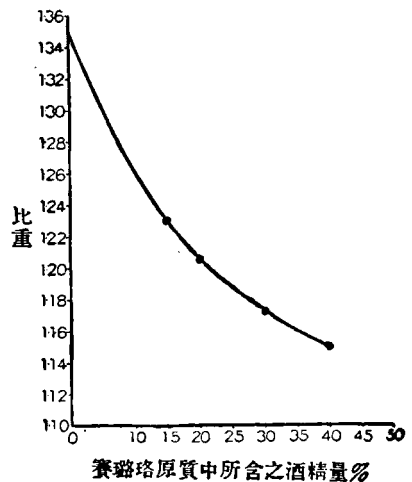


第 22 圖

壓延至賽璐珞原質之酒精含量為 $15 \sim 20\%$ 時，為完成之終點；但此壓延板如僅施一次壓榨即行切斷者，其酒精之含量宜在 $15 \sim 18\%$ 。然如壓延塊切斷後，再行壓榨其切斷板，以製條紋板時，則酒精之含量宜在 $18 \sim 20\%$ 或在此以上；蓋酒精分過少，則不能完全膠着。

酒精分如用分析方法檢知，則費時而難合實用。故壓延之終點，多憑職工之經驗，以指頭之感覺決定之。惟此法太非科學，故現用測定賽璐珞原質之比重之方法以決定之。

第 23 圖之曲線，示賽璐珞原質中之酒精含量%與比重



第 23 圖

之關係。惟此曲線之關係，能否於任何情況下均正確成立，難以斷言；但由上記方法而得之賽璐珞原質，尚可適用無礙。

移於壓延工程之賽璐珞原質，含有酒精 40~30%，其比重為 1.15~1.17；若減少酒精分至 20~15%時，則其比重為 1.26~1.23；因此，取賽璐珞少量秤其比重可也。惟測定方法，貴在迅速，求其近似值而已，故須先製就比重 1.20~1.26 間之數種鹽類溶液，投試料於其中，視其浮沈以推測比重。

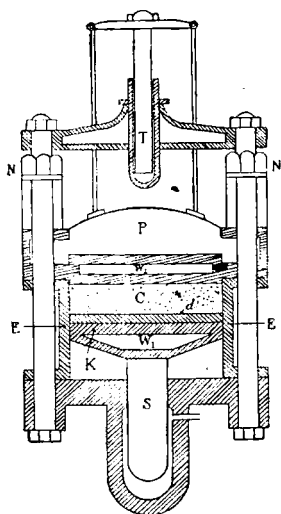
普通約經 2 小時即可完了其所要之壓延。壓延之後，將此賽璐珞原質，作成厚 10~20 毫米之板，其長及寬則較壓榨機之容器略小，送之壓榨機，加以壓榨。

(3) 壓延機上之施工法 在賽璐珞原質之壓延工程中，普通兼行着色及做造花樣等。作着色工作，乃用酒精與細微粉狀顏料練成粥狀加之；如為染料，則製成酒精之 0.1~1.0% 溶液加之。至若仿造模樣，則隨其種類適宜行之，容後再述。

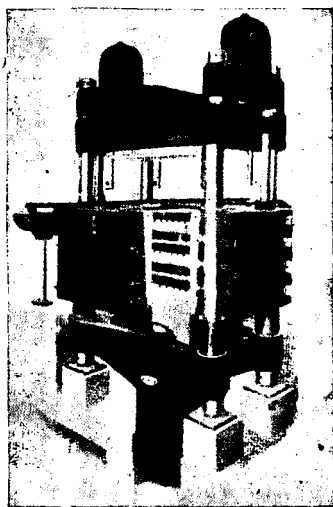
6. 壓榨 賽璐珞原質之壓延之次為壓榨。壓榨之目的：(1) 除去賽璐珞原質中所含之氣泡；(2) 使賽璐珞原質成一定大小之形，膠着鐵板上以便於切斷。因此載賽璐珞原質於表面，有斜溝厚 4 釐米之鐵板上，納於壓榨機之框中，最初加熱壓榨，使賽璐珞原質熔融，且均勻充滿於框中；其次冷卻壓榨，使就在框中之原形固化。通常加熱壓榨，於 60~90°C，用 50~100 仟克/平方毫米之壓力，壓榨 3~6 小時；冷卻壓榨，則於常溫或特意冷卻至 0~5°C，用 100~200 仟克/平方毫米之壓力，壓榨 3~12 小時。

壓榨機有種種樣式，茲示其主要之點於第 24 圖。

壓榨箱長 150 釐米，寬 68 釐米，由側壁 E 、底 K 、蓋 P 而成。載壓延之賽璐珞原質 c 於底板 d 上，納入壓榨箱，施蓋 P ，以螺絲帽 N 將蓋絞緊，其次送水壓使活塞 S 上昇，用 K 壓榨賽璐珞原質。 W_1 及 W_2 中通水蒸氣、溫水或水以為加熱或冷卻之用。經加熱及冷卻壓榨之後，鬆去螺絲帽 N ，用水壓使 T 上昇以舉 P 蓋，其次使 K 上昇，將壓榨塊 c 與底板 d 一同取出。



第 24 圖 壓 榨 機



第 25 圖 壓 榨 機

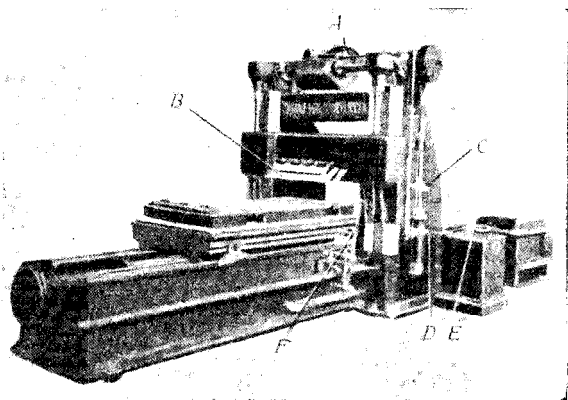
第 25 圖示另一種壓榨機。其一部機同時可壓榨三個賽璐珞原質。

7. 切斷 將壓榨塊與底板一同取出，裝置於截斷機之運動臺上，用裝於上部之向下方傾斜突出之固定平刀，切為一定厚度之板。惟切斷之板，經乾燥後，當收縮其厚度約 10%，故於切斷之時，須依所要厚度預

增 10% 而切之。如以管狀刀代平刀，則可截取棒狀賽璐珞。

切斷機如第26圖所示。

用螺絲安置壓榨板於臺上。A 為電動機載壓榨板之



第 26 圖 切 斷 機

臺，由此機之轉動，往復於平板削刀 B 之下。C 為定切斷板厚薄之尺度即迴轉 C 使刀落下一定之距離，E 為切斷速度之調節柄，D 及 F 為握柄。切斷後之板，載之框上，暫時使之風乾，及表面硬化後，送往乾燥室。

8. 賽璐珞之着色及做造花樣 賽璐珞可用染料之酒精溶液施以色彩，但其着色止於表面，故欲其內部着色，應於捏和或壓延中，添加染料溶液於賽璐珞原質中。若用顏料代染料，則於着色外，同時可成不透明性之賽璐珞。

染料須用可溶於酒精者，製成 0.1~1.0% 之酒精溶液，添加賽璐珞原質中。如斯之染料，能成膠質粒子分散於賽璐珞中，使賽璐珞仍為透明原狀而着色。

染料以用鹽基性染料為主，而鹽基性染料之耐酸性弱。凡賽璐珞中剩餘微量之酸，或由賽璐珞中硝酸纖維素之分解而生之酸，均易使其變色或褪色，故使用之際，宜特別注意。酸性染料於此點固屬堅牢，但普通

對於酒精，缺乏溶解性，色又不鮮明，亦須注意選用。染料又應選用耐日光及90°C. 內外之熱者。

顏料及沈澱色素之顏料，須為中性或弱鹽基性，成細微粉，而能耐日光及熱者，以酒精練為泥狀而添加之。

茲示染料顏料之種類及使用法數例如次：

透 明 板 (厚 0.2~0.5 毫米)	
賽 璐 珞 原 質	120 仟克
酸 性 紫 (Acid violet)	1 克
苯 胺 藍 (Aniline blue)	0.01 克
琥 珀 色 板 (稍 暗 者)	
賽 璐 珞 原 質	100 仟克
Quinoline yellow N	0.8 克
Spirit aurine	0.8 克
鋅 華	5 克
白 色 板	
賽 璐 珞 原 質	100 仟克
鋅 華	10 仟克
鈷 藍	30 克
辰 砂	10 克
紅 色 板 (製 造 玩 具 用 之 原 質)	
賽 璐 珞 原 質	100 仟克
鋅 華	10 仟克
Rhodamine	10 克

仿造花紋，可利用壓延、壓榨、切斷等工作而行之。其含酒精12~18%之壓延賽璐珞，加以熱及壓力則融合，故利用此性質，適宜配合各種

色之壓延賽璐珞，於壓延、壓榨、切斷諸工程，使之融合，造成各種花紋。

例如仿造龜甲花紋，先造次之 2 種壓延塊。

黃 色 塊	
賽 璐 珞 原 質	160 仟克
Quinoline yellow N	6 克
褐 色 塊	
賽 璐 珞 原 質	80 仟克
Spirit aurine	285 克
Cerise DN	36 克
II 號 橙 (Orange II)	158 克

展褐色及黃色之塊於板，使兩者相重，通過滾子間則兩者交錯融合而成黃地中現褐色雲形之花紋，然後壓榨切斷之。或將黃色及褐色之壓延塊，展為薄板，切為細粒，充分混合，而後壓榨切斷，則黃地中現出褐色之斑紋。

又仿造象牙花紋時，先以不同量之鋅華造成不透明度有差異之白色塊二種，各施壓榨切斷，取其切斷薄板，交互重疊，以 guillotine 切斷機切斷，次將斷面向上加以壓榨之後，再行切斷，則板面即生花紋。

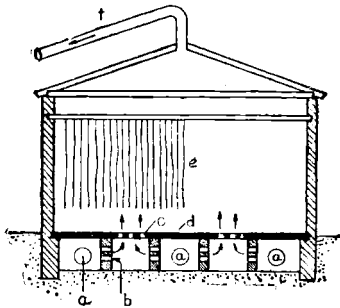
9. 乾燥 切斷之賽璐珞尚含有 12~18% 之酒精，因是乾燥之，除去酒精，而與以硬度彈性。

切斷之賽璐珞，最初於常溫，行空氣乾燥，放散酒精之一部，然後於加熱之下，行通風乾燥。若最初即行加熱乾燥，則因酒精之急烈蒸發，賽璐珞中有時發生微小之氣泡，

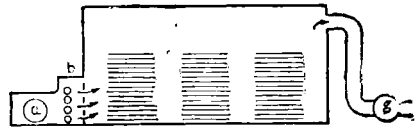
加熱用之乾燥室因為賽璐珞對於熱之感應敏銳，而酒精蒸氣又為

可燃性之故，須特別設計務使賽璐珞及酒精蒸氣，與加熱管及其他熱源無直接接觸之機會，宜由送入熱空氣，與排出酒精蒸氣與空氣之混合物以乾燥之。

第 27 圖乃乾燥室之一例， a 為加熱管， b 及 c 為通風孔， e 為賽



第 27 圖 乾燥室



第 28 圖 乾燥室

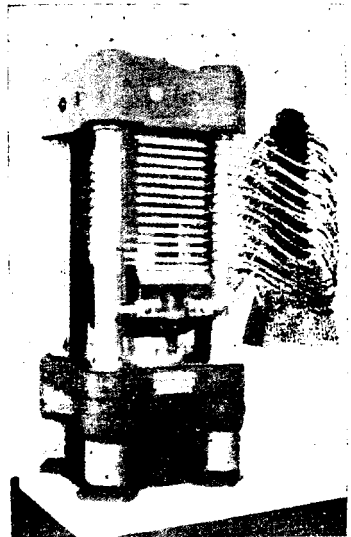
珞珞， f 為排氣管， d 為水泥之地面，通風用扇風機，或送入空氣於加熱管亦可。又第 28 圖乃示挾賽璐珞於波形原紙間而重疊之，自一方向他方送入熱氣之樣式。 a 為扇風機， b 為加熱管， e 為賽璐珞， f 為排氣管。又附扇風機於 g 以排除室內空氣亦可。但此不可與發生火花有危險之電動機扇風機直接連結。乾燥用之溫度為 $30 \sim 40^{\circ} \text{C}$ ，賽璐珞厚 0.1 毫米者，平均須乾燥一日蒸發而出之酒精則收回之。

10. 上光 乾燥後之賽璐珞，稍呈彎曲表面起小皺而乏光澤，故用研光機使上光澤。

研機如第 29 圖所示：於四支柱之間有隨意上下之多數壓榨板，自壓榨板之傍面，得流通蒸氣或冷水。

挾賽璐珞板於表面極平滑之鍍板間，依賽璐珞之厚度，重疊 1~5

組其上下面，再疊柔軟性之厚板紙，置於研光機之壓榨板間，最初以 $60 \sim 90^{\circ}\text{C}$. 之溫度與 224 仟克/平方釐米內外之壓力，壓榨 5~20 分鐘。軟化之賽璐珞面，因鎳板面之強壓，得與鎳板面同樣之平滑表面。其後一面再加強壓，一面通過冷水以冷卻賽璐珞，使就平滑表面之原狀而硬化，然後取出。



第 29 圖 出光機

第三節 賽璐珞之性質

1. 組成 賽璐珞，通常皆謂其為

硝酸纖維素溶解分散於樟腦中而成之固溶體。但據最近由 X 射線及其他方法研究之結果，即如前述可視硝酸纖維素與樟腦或者由 $\text{O}-\text{NO}_2$ 與 $-\text{CO}-$ 兩基作部分的結合。以構成複合化合物亦未可知也。

硝酸纖維素與樟腦之量，自有限度而實際上以用前者 70~75% 與後者 25~30% 製成之賽璐珞之強伸性為最大，光澤強，穩定度亦高。

用其他酮類及其他受範劑以代樟腦者，就真義論之，則非賽璐珞也。故用樟腦代用品者，常缺乏受範性，而且脆弱。

2. 透明性及色 賽璐珞本為無色透明質，而其實稍呈溷濁，且帶黃色。

3. 物理的常數 賽璐珞之比重：為 1.32~1.35，而其有染料顏料者，則達 1.50 以上。屈折率：1.450~1.500；熱傳導度：0.00030~0.00035，

膨脹率於 1°C . 每 1 釐米, 爲 $0.00004 \sim 0.00025$; 耐電常數: 每 1 毫米爲 $850 \sim 1500$ 伏特; 透光率: $80 \sim 85\%$ 。透光率當然就透明賽璐珞而測定者, 惟光線波長之長波部分, 難以透過, 赤外線殆不透過, 而紫外線則大部分透過。

4. 對於試藥之作用及溶解性 賽璐珞不爲弱酸及鹼液所侵犯, 但爲強無機酸之濃溶液及鹼之濃溶液所分解, 而多數爲所溶解。賽璐珞與濃度 15% 以上之 NaOH 液煮沸則分解, 一方生硝酸及亞硝酸之鈉鹽, 他方溶去其再生之纖維素。賽璐珞能溶解於丙酮、酒精、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、丁酸戊酯等有機酸之酯, acetin, dichlorhydrin 及其他多數之有機溶劑。賽璐珞之膠化及上光, 均利用此等溶劑, 溶解二片賽璐珞之一端, 緊押而乾燥之, 則即膠着。

5. 由熱所起之變化 賽璐珞加熱, 則減少彈性, 增大受範性若熱至 $80 \sim 90^{\circ}\text{C}$., 則完全變爲受範性之柔軟物質。置此軟化物於模型中壓之, 得依型自由改變其形狀。冷卻之, 則依改變之新形狀而硬化。此受範性於賽璐珞之加工上利用之。

加熱賽璐珞達 100°C ., 並暫時保持此溫度, 則有氧化氮之氣體發生, 若更熱至 $120 \sim 150^{\circ}\text{C}$., 即急劇分解, 及至 $170 \sim 190^{\circ}\text{C}$., 在數秒或數分鐘之後即行發火。

此等熱分解之狀態隨賽璐珞之品質, 詳言之: 即賽璐珞中硝酸纖維素之品質而異。又隨加熱之時間, 與加熱之條件, 即熱之放散及發生氣體之能飛散與否等等條件而生差異。

6. 熱分解與發火燃燒 將賽璐珞削成細屑或薄片秤取 $0.3 \sim 0.5$ 克

而納於玻管，依阿培爾試驗法，吊碘澱粉紙於玻管中，浸此管於油鍋中熱至 50°C . 以上，經數分乃至數十分鐘，如碘澱粉紙現褐色，即表示氧化氮之發生。普通於 80°C . 以達到碘澱粉紙現褐色之時間，比較賽璐珞之穩定度，其良質者，須時 20 分以上。

又將盛同一試料之玻管浸於 100°C . 之熱油鍋中熱之，使油之溫度每分間上昇 3°C . 如斯上昇至 $150\sim 190^{\circ}\text{C}$. 時，賽璐珞即發火。以此發火點，比較賽璐珞之穩定度。良質者之發火點，須在 180°C . 以上。

試比較市上數種賽璐珞之穩定度如次：

賽璐珞之穩定度

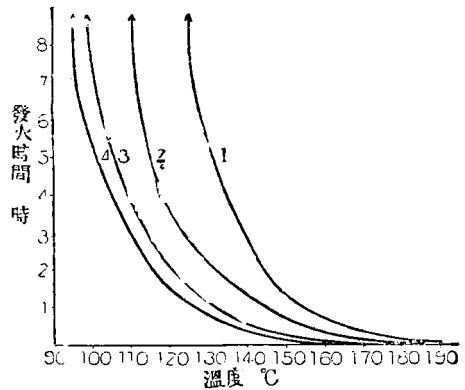
賽璐珞之種類	阿培爾度 (80°C .) min.	發火點 $^{\circ}\text{C}$
1. 透明無色薄板	25	192
2. 龜甲透明板	23	187
3. 龜甲透明板	18	186
4. 白色不透明板	22	184
5. 白色不透明板	8	175
6. 白色不透明板	6	175
7. 黑色不透明板	24	186
8. 黑色不透明板	18	180
9. 黑色不透明板	6	174
10. 黑色不透明板	3	165
11. 黑色不透明板	0	170

上表中 10 及 11 兩種，乃由賽璐珞屑練成，為穩定度極底之劣等品。6, 9 兩種稍好，然仍在標準以下。至若 1, 2, 3, 4, 7 等，則為優良品，所有賽璐珞，皆須具此程度之穩定度。

7. 自然分解與自然發火 賽璐珞被熱則分解，更進則發火。然則並不加熱，而放置常溫中，則又若何？此問題，為賽璐珞疑問性質中之最重要者。

著者曾納賽璐珞之削片於玻管，浸之種種溫度不同油鍋中，並使分解發生之氣體，自玻管口放出，在此狀態下，測定賽璐珞至發火時之時間。所得結果，如第 30 圖所示。

由此圖觀之，賽璐珞(1)於約 125° C. 以下，無論如何長時加熱，不至發火；賽璐珞(2)於 110° C. 以下；賽璐珞(3)於 100° C. 以下；賽璐珞(4)於 95° C. 以下；久熱之亦均不發火。



第 30 圖

但賽璐珞之安定性如次表，所示以賽璐珞(4)為最不良，若較賽璐珞(4)更劣者，則不得認為商品矣。

賽璐珞試料之穩定度

	阿培爾度 (80°C.) min.	發火點 °C.
賽 璐 珞 1	50	186
賽 璐 珞 2	35	184
賽 璐 珞 3	15	182
賽 璐 珞 4	3	170

即發火點之高低，乃由於賽璐珞之品質而定。然縱為最不良者，非熱至 95° C. 以上，則不發火。故在 95° C. 以下時可認為起不發火性之分解。

試置賽璐珞於不發火分解之最高溫度下，時時分析其結果，得如次之一例：

賽璐珞之加熱結果

賽璐珞	加 熱		外 觀	機 械 的 性 質	賽璐珞之2% 丙酮液之比 粘度	由賽璐珞分離 之硝酸纖維素 之 N%
	溫度 °C.	時間 小時				
賽璐珞 1.	130	0	透 明	強 韌	100	11.24
	130	5	透 明	強 韌	80	—
	130	10	半透明	脆 弱	50	8.64
	130	20	白 濁	脆 弱	6	7.35
賽璐珞 2.	110	0	透 明	強 韌	80	11.22
	110	5	透 明	強 韌	50	10.05
	110	10	半透明	脆 弱	10	7.34
	110	20	白 濁	脆 弱	3	6.54
賽璐珞 3.	100	0	透 明	強 韌	70	10.87
	100	10	半透明	脆 弱	30	8.24
	100	20	半透明	脆 弱	20	5.36
	100	30	半透明	脆 弱	3	5.04
賽璐珞 4.	95	0	半透明	強 韌	40	10.94
	95	10	白 濁	脆 弱	8	7.24
	95	20	白 濁	脆 弱	3	6.54
	95	30	白 濁	脆 弱	1	4.21

賽璐珞在不發火範圍以內之溫度時，其分解徐緩不至發火。但分解

之結果，硝酸纖維素之硝酸分離，纖維素因此被氧化，減其膠質性，卒至破壞其膠質組織。

賽璐珞之分解，實即其中硝酸纖維素之分解也。硝酸纖維素之分子，原由強力氧化劑之硝酸根與容易氧化之碳水化合物相結合而成，此結合由加熱而破壞時，則硝酸根隨即氧化，其纖維素而生氧化纖維素，硝酸根自身還元為亞硝酸，再進則化為氮，此時發熱，賽璐珞因此熱而溫度上昇，及達於發火點，即自然發火。若加熱之溫度低，則發生熱量少且又隨時放散，故賽璐珞之溫度不能上昇至發火點。是故於比較低溫時之分解，僅止於破壞賽璐珞之膠質性而已也。

自以上之實驗及理論推之，可知賽璐珞約在 100°C . 以下之溫度時，其所起之分解雖強大，但不至於發火；然亦視加熱時之條件如何，難以斷言，例如裝入較多量之賽璐珞於密閉器中而熱之，既不能放散發生之熱，則賽璐珞之溫度或昇至發火點以上亦未可知；尤以賽璐珞之量多達數噸，且濕度關係又多不利之時，倘密閉之，則其分解雖在較低之溫度惹起，亦不能斷言其不至於發火也。

但在常溫，因賽璐珞之分解極徐緩，故不問其保存及貯藏之狀態如何，當不起自然發火也。

8. 燃燒與燃燒生成物 加熱賽璐珞至發火點以上，則必自發火。即在發火點以下，若加熱之時間長久，且加熱方法又不利時，亦自發火，何況與火焰接觸，其立即引火而起猛烈之燃燒，毋待言也。其燃燒之速度極快，較燃燒同厚之紙迅速 $8\sim 10$ 倍。又視情況，甚至起爆發的燃燒。此燃燒性實為賽璐珞之一大缺點，加之，賽璐珞將燃燒所需之氧，其

大部分成硝酸之形狀而含有之，故其燃燒出於自發，尤難消滅也。

關於賽璐珞之燃燒生成物，研究者甚多，據奧爾生蒲隆則士及沙伯他(Olsen, Brunzes und Sabetta; *Ind Eng. Chem.*, 1930, **22**, 860) 諸氏之實驗則如次：

賽璐珞薄片燃燒生成物

(賽璐珞含硝酸纖維素樟腦及少量)
(尿素並痕跡之丁醇乙醇丙酮等)

	分解於前實驗所 發生之氣體中	分解於過剩 之空氣中	分解於過 剩空氣中
試料克	0.350	0.250	0.2
使用氣體或空氣量 c.c.	50	250	100
全氣體發生量 c.c./g.	379	640	542.5
CO ₂	14.8	14.8	7.6
CO	34.1	8.8	5.3
H ₂	0.4	0.04	—
NO	38	—	—
NO ₂ 及 N ₂ O ₃	—	1.2	0.3
O ₂	—	3.4	9.0
HCN	0.23	—	—
CH ₄	2.4	0.6	—
不飽和煙	—	—	1.0
N ₂	10.7	71.2	76.8

9 強伸度 賽璐珞之強伸度，隨賽璐珞之種類品質而稍異。茲用蕭伯(Schopper) 試驗機試驗厚 0.1 毫米之賽璐珞薄片，示其二三結果如第 31 圖。

曲線 1 為優良透明賽璐珞之強伸度，OA 示彈性伸長，B 為降伏

點， BC 示真正受韌性伸長， CD 為大部分受韌性而混少量之彈性伸長。由此曲線上 BC 部分之廣，可知賽璐珞受韌性之大也。

但賽璐珞之強伸度，因次述種種原因而低下：

1. 賽璐珞中硝酸纖維

素之纖維素起水解或氧化時，其強伸度低下。

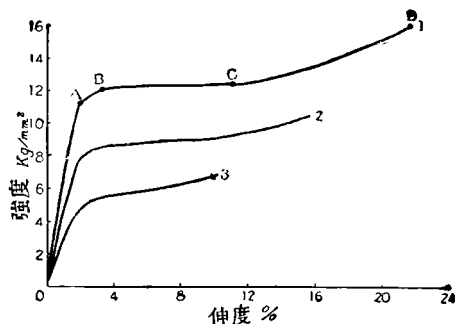
2. 賽璐珞中硝酸纖維素之硝化度較高於 $N=11.0\%$ 時，其強度雖無大差異，而伸度減小；若硝化度較低於 $N=11.0\%$ ，則強伸度均減。

3. 賽璐珞中之樟腦量，以 25% 者之強伸度為最大。

4. 顏料之添加，足以減小伸度；軟化劑之添加，能增大伸度。

5. 露賽璐珞於熱、光、空氣及其他之外界作用中，則先起伸度之減小，繼起強度之減小。

第 31 圖中之 2 及 3 曲線各示將曲線 1 之賽璐珞於 60°C . 經 50 小時及 100 小時加熱之結果。



第 31 圖

第四節 賽璐珞之加工

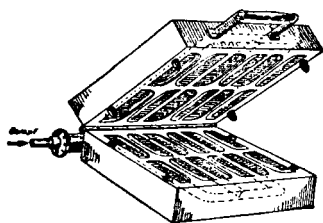
賽璐珞用以製梳、玩具、盒、毛刷柄及其他種種之加工品。此等加工工程，於常溫或高溫行之。於常溫行之者，可如木材用刀削鋸曳，施以細工；於高溫行之者則利用賽璐珞之熱受韌性，由壓榨法造形。

壓榨法有多種，茲示其一例如第 32 圖：入賽璐珞於黃銅之模型中密閉之，通水蒸氣於模型之母體以軟化賽璐珞，次移置模型於第 33 圖之水壓機間強壓之，使賽璐珞充滿模型之內部，然後與模型一同取出冷卻。如為圖示之梳模，則賽璐珞成梳形，最後將其齒間切開，完成為梳。

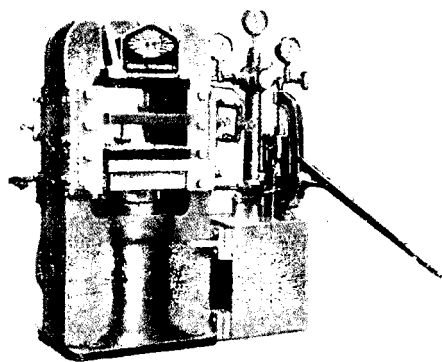
又如造人形之玩具時，則入賽璐珞之薄板於第 34 圖之 *g* 模型中，挾入壓榨機之間，自 *a* 送入水蒸氣，以加熱壓榨板同時送水蒸氣於模中。

其次自 *b* 送入冷水，以冷卻壓榨板

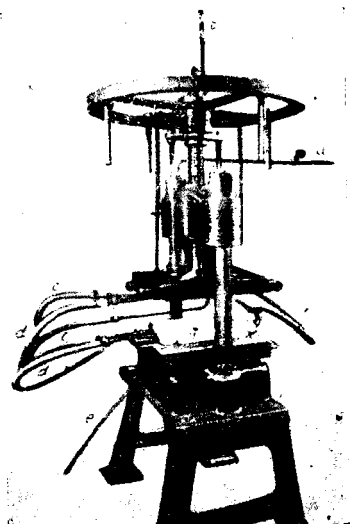
及模型。*c* 及 *d* 各為水蒸氣及水之送入管及排出管。*f* 為送水蒸氣入



第 32 圖 成形模型



第 33 圖 成形壓榨機



第 34 圖 成形壓榨機

模型中，使賽璐珞膨脹用之管。

又賽璐珞能膨脹溶解於乙酸戊酯及其他溶劑，故利用此性質以行膠着。

第二章 難燃性或不燃性賽璐珞

賽璐珞具有機械的工藝美術的極優美之性質，可供細工材料之用。惜其有可燃性與分解性之二大缺點，尤以其可燃性，不獨使賽璐珞之用途狹窄，且令使用者懷畏懼之念也。關於賽璐珞之可燃性，容後述及，惟對此缺點，若能除去，則賽璐珞之用途當更擴大，故從來為除去此賽璐珞之可燃性，或至少使其成為難燃性起見，頗有多數方法發表。

賽璐珞之有燃燒性，蓋基因於可燃性之硝酸纖維素及樟腦之存在，其中硝酸纖維素，將燃燒所需之氧之一部，以氧化劑硝酸之狀態含蓄於自身分子之中，故其燃燒出於自發，一經燃燒之後，再欲消滅其火，殆不可能。然若混入：（1）於燃燒之際發生不燃性之氣體者；（2）蒸發水分以吸收熱量者；（3）熔解之際吸收熱量之物等於賽璐珞時，則縱令不能使賽璐珞變為不燃性，但使其難以惹起燃燒，或減小其燃燒速度，則屬可能。又加入全不燃燒質或極難燃燒質以遲緩火焰之傳播，亦可能事也。由此種意義而發見之專利正復不少。

欲使賽璐珞變為難燃性而加入之物質，在專利中已有極多之種類，不遑枚舉，茲記其主要者於次：

（1）氯化亞鐵、氯化鋅、氯化鎂、溴化鈣等之氯化物及溴化物。

（2）硼酸或以硼酸為主成分之不燃性混合物，例如法國專利 34~415，用鎂鹽 40 克、溴化鉀 40 克、硼酸粉 96 克、醋酸鉛 40 克、鋁鹽 150 克、明礬 80 克、草酸鈉 80 克而成之混合物。

(3) 乳酸磷酸鹽類。例如乳酸磷酸鈣 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot \text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$ ；
乳酸磷酸鉀 $\text{KC}_3\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{HPO}_4$ 及此等酸之鐵、鋇、鎂、錳鹽等。

(4) 有機磷酸鹽。例如磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯等。

(5) 脂肪酸鹽類。

(6) 芳香族酸類之鹽類。

(7) 蛋白質及氨基酸類。

(8) 澱粉質。

但此等難燃劑，各有次述某項之缺點：

(1) 因難燃劑之添加，賽璐珞之機械的性質頗為低下。大多變為脆弱。

(2) 因難燃劑之添加，賽璐珞現白濁，膠質被破壞。

(3) 徒有難燃劑之名，而無其實。

賽璐珞中含鋅華多量之不透明者，其燃燒性低。此外能降下燃燒性達此程度之難燃劑，可謂絕無而僅有也。

賽璐珞既以硝酸纖維素為原料，而又欲防止抑壓其燃燒性，頗屬困難。故特以賽璐珞之燃燒性為危險時，例如電影軟片等，則當廢止賽璐珞，而用醋酸纖維素受範物可也。

第三章 醋酸纖維素受範物

醋酸纖維素受範物者，乃以醋酸纖維素爲主體之受範物，自不待言，其外觀及其機械的性質，均酷似賽璐珞，蓋爲賽璐珞之代用品而產生者也。醋酸纖維素受範物，雖不能謂爲絕對不燃性，然爲極難燃性，故稱之爲安全賽璐珞，乃近於理想之賽璐珞之代用品也。以此作電影軟片等，無引火燃燒之危險，故可放心使用。然則醋酸纖維素受範物應可廣爲賽璐珞之代用，而現在尙難達於斯域者，蓋因有二因：（1）比賽璐珞之強度及伸度稍低，耐久性亦次，且吸濕性大；（2）其製造費高，至少需賽璐珞之二倍價額。

雖然，醋酸纖維素受範物，已由各公司製造供給之。茲舉其著名者如次：

Cellon(Rheinisch-Westfälische Sprengstoff A. G., Troisdorf, Société Industriel du Celluloid)。

Rhodoide(Société Rhône poulens)。

安全賽璐珞 Safety Celluloid(American Celluloid Corporation)。

Celastoid(British Celanese Company)。

Plastin(Société des Matières Plastiques)。

Sicoid(Société Industrielle du Celluloid)。

醋酸纖維素受範物，尙爲幼稚之工業，所謂新萌芽之未成品也。然如製造法之改善與化簡，達到品質上進與價格低下之目的，則將來不難

奪取賽璐珞之地位而遂其發展也。

第一節 醋酸纖維素之製造

用於受範物之醋酸纖維素，乃可溶於丙酮之二醋酸纖維素，其原料以棉纖維素，尤以棉短絨爲主，使其醋酸化成熟，以製造之。其製造法，與人造絲篇所記載者同。惟醋酸纖維素於其醋酸化成熟時，易起纖維素之水解，纖維素一起水解，則受範物即陷於柔軟脆弱之缺點。因是於製造受範物用之醋酸纖維素時，須減少醋酸化上所用之硫酸，降低醋酸化之溫度及成熟之溫度，並縮短其時間，以防止纖維素分子之分裂而造成高黏度之醋酸纖維素爲佳。

第二節 醋酸纖維素受範物之製造

醋酸纖維素受範物之製造法，可大別爲三種：其一，先將醋酸纖維素與受範劑或軟化劑，以少量之溶劑膠化之，然後將此膠化物亦如賽璐珞之製造，依次施行捏和、壓延、壓搾、切斷等工程。其二，將醋酸纖維素與受範劑、軟化劑、重溶劑之混合物粉碎成細微粉，置於模型，用熱及壓力使之熔解，並同時成形之法也。其三，將醋酸纖維素與受範劑，一同溶解於多量之溶劑中，然後流溶液於平滑之金屬面上以蒸發其溶劑之方法，製造軟片及薄板時，應用之。

第三法容於製造軟片章中記載之。

醋酸纖維素受範物之製造，亦如賽璐珞然，尙無一定之方式，隨各製造者而採用之方式種種不同，且多未公布，無由明悉。

1. 溶劑、受範劑、軟化劑 供受範物用之醋酸纖維素係可溶於丙酮之醋酸纖維素，故其溶解於丙酮，自屬當然之事，且又能溶解於其他酮類、酯類等。茲示其溶劑之種類如次：

	沸 點 °C.
丙酮(aceton)	55~56
Acetyl aceton	137
Ethylene chlorhydrin	128
Aceto-acetic ester	180
Aceto-chlorhydrin	130
Ethyl acetate	77
Ethylidene diacetate	169
Methyl formate 及 Ethyl formate	54.3
Acet nitrile	82
Ethylene dimethyl ether	60~80
Cyclohexanon(anon)	155
Cyclohexyl acetate	170~177
Ethylene glycol diether	250
1,4-Dioxan	94~110
Liacetone alcohol	150~165
Dichlorhydrin	174
Methyl acetate	55及77
Glycolic acid 及 acetyl glycolic acid 之酯
Epichlorhydrin	117
Glycol methylether	115~130
Glycol monoacetate	178~195
Methyl ethyl ketone	80
Methyl glycol	115~130
Methyl glycol acetate	138~152
Methyl cyclohexanon(Methylanon)	165~171
乳酸乙酯(Ethyl lactate)	155
Methyl acetate	56~62
Monochlorhydrin	139

又有酒精與苯，酒精與氯代碳化氫，酒精與 methyl chloracetic acid

等之混合溶劑。溶劑中之沸點高者爲重溶劑，有受範劑及軟化劑之作用。

次記諸化合物對於硝酸纖維素之受範作用，並不如樟腦之強，但多用之。此等化合物，與其稱爲受範劑不如謂之軟化劑較爲適切。

(a) 磷酸鹽 Tri cresyl phosphate, triphenyl phosphate, phenyl cresyl phosphate 等。

(b) 鄰苯二甲酸之酯 Dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate 等。

(c) Glycerine acetate, triacetin, monoacetin。

(d) 尿素衍生物 Cotralit 等。

(e) Sulfonamide Toluene sulfonamide, benzene ethyl sulfonamide 等。

其中歷來專用者爲磷酸三苯酯，磷酸叁甲酚酯。但加士威爾 (T. S. Carswell; *Ind. Eng. Chem.*, 1929, 1176) 氏則推賞 sulfonamide。該氏溶解醋酸纖維素及 sulfonamide 於丙酮及乳酸乙酯之混合溶劑中依紡法造成厚 0.04 毫米之軟片，於同一條件之下，測定比較其強伸度，得如次表所示之結果(見 305 面)。

據此，則添加約 25% sulfonamide 之醋酸纖維素皮膜之強伸度爲最大。又隨導入於 sulfonamide 之 alkyl 或 Ar-alkyl 之種類，其受範作用，及耐日光性等均有差異。

2. 受範物製造法 (1) 壓延、壓榨、切斷法 本法即以醋酸纖維素與受範劑及溶劑共同捏和、壓延、壓榨，其次切斷之，與賽璐珞之製

Sulfonamide 對於醋酸纖維素之受範作用

受範劑	受範劑之沸點		軟片中之受範劑之量					
	純品 °C.	商品 °C.	5.0%		10.0%		伸度 %	
			強度 仟克/平方釐米	伸度 %	強度 仟克/平方釐米	伸度 %		
<i>p</i> -Toluenesulfonamide $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$	137	137	408	3	
Ferrene methyl sulfonamide $\text{C}_6\text{H}_6\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	30~31	約 30	455	7	320	12	80	
Ferrene ethyl sulfonamide $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SO}_2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	57~58	約 45	414	0	290	10	115	
<i>p</i> -Toluene methyl sulfonamide $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	78~79	約 40	460	4	
<i>p</i> -Toluene ethyl sulfonamide $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$	68.2	約 45	380	6	360	8	
Xylylene methyl sulfonamide $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	液體	475	8	350	10	350	
<i>p</i> -Toluene-sulf. namide $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHIC}_6\text{H}_5$	103	101~102	335	10	383	6	
<i>p</i> -Toluene methylen sulfonamide $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N:CH}_2)_n$	70~72	660	2	408	3	349	
單純醋酸纖維素之軟片	355	0	

造，完全同一主旨。惟用丙酮爲溶劑時，因蒸發迅速，工作不易；又以其無適當之受範劑，故工作更覺困難。其壓延物易成硬而脆者，壓搾塊之切斷非易，故一般多不採用本法。

(2) 壓搾成形法 本法乃先混合醋酸纖維素與溶劑，受範劑及填充劑，再粉碎爲細微粉，用高溫、高壓、壓搾成形者也。

茲舉一例，取如次之混合物：

粉 狀 醋 酸 纖 維 素	9 分
填 充 劑 (黏 土、鋅 華、鉛 白 等)	20 分
環 己 烷 (cyclohexan)	5 分
苯、 酒 精	3.7 分

以捏和機充分捏和之，次將捏和物用像熱至 120°C . 之螺旋式壓搾機壓出如香腸狀，再次將此壓出物粉碎爲細微粉乃至粒狀粉。但上記成分中之環己烷可用三醋酸甘油酯或隣苯二甲酸二乙酯等 之。

最後取上記之粉，入於附有模型之壓搾機，加熱至 140°C . 以 160 仟克/平方釐米之壓力壓搾之，則熔解而充滿於模型，於是一面加壓一面冷卻使之成形，然後取出。或將模型仍以關閉之原狀自壓搾機取出冷卻。至欲使成形物光亮，則用平滑之金屬面爲壓搾面，或以後磨光亦可。

(3) 噴塑法 本法將如上記所得之醋酸纖維素混合物加熱，作成糊狀，自噴水器噴於模型之面上。其實際工作之一例：盛醋酸纖維素混合物於圓筒形壓搾機之圓筒中；此壓搾機之口，附有金屬噴出嘴；用煤氣、電或水蒸氣加熱此機至 $120 \sim 140^{\circ}\text{C}$.，然後以 $80 \sim 250$ 仟克/平

方釐米之壓力，使圓筒內之混合物自金屬噴出嘴噴於模型中而硬化之。

總之，醋酸纖維素受範物之製造，先使醋酸纖維素與溶劑及受範劑之混合物碎為粉，次藉熱及壓，使此粉成形之方法為最多。此受範劑用粉，以吐羅里特 (Trolit) 或賽珞摩爾德 (Cellomold) 等種種名稱，出售於外國市場。

第三節 醋酸纖維素與橡膠混合受範物

醋酸纖維素與鄰苯二甲酸之酯或蓖油捏和時，因其生極柔軟之受範物，故此原質即可應用於各種用途，或與橡膠混合成 Cellon-gum (法國專利 463622) 而利用之。取醋酸纖維素 5 分與三醋酸甘油酯 10 分，戊醇 1 分相混合，加陳橡膠於其中，並混加約 7% 之硫黃，使成橡膠樣物質，於 135°C. 硫化之。供絕緣材料之用。

又供氣球或飛機材料用之 hexalin gum cellon 溶液。即置生橡膠於捏和機，加溫捏和，次加 hexalin 作成均勻溶液。另將醋酸纖維素與 hexalin 共同捏和製成溶液。再將兩溶液於捏和機捏合成均勻之溶液，塗於布上，遂得強韌、耐久、耐水、不燃性之皮膜。

第四章 蟻酸纖維素及其纖維素酯受範物

纖維素酯於硝酸酯及醋酸酯外，尚有種種脂肪酸及其他有機酸之酯。

1. 蟻酸纖維素 於常溫用蟻酸處理纖維素時，如有硫酸、氯化鋅、sulfuryl chloride 等觸媒之存在，則能得蟻酸纖維素。若用 98 ~ 100% 蟻酸，則雖不用觸媒，亦生蟻酸纖維素。

蟻酸纖維素有：一、二、三(mono, di, tri,)之三種，而普通所得者，為二蟻酸纖維素。蟻酸纖維素為白色粉，能溶解於丙酮及其他溶劑，由此可製受範物。惟蟻酸纖維素不穩定，被酸鹼所鹼化，即放置空氣中亦有鹼化之傾向，且吸水性大，故雖曾視為有望之受範物，而現已不甚置重矣。

2. 高級脂肪酸纖維素 高級脂肪酸酯有硬脂酸纖維素、軟脂酸纖維素 cellulose naphthenate 等，在學術上雖為有興趣之酯，但不能應用於工業。

3. 苯甲酸纖維素 將曾經浸於 35% NaOH 溶液之鹼纖維素，浸漬於氯化苯甲酰(benzoyl chloride) C_6H_5COCl 之苯溶液中，在 50 ~ 60° C. 加熱 1 ~ 2 小時，即得苯甲酸纖維素。相當於 $C_6H_8O_8(C_6H_5COO)_2$ 之二酯(diester)。溶解於三氯甲烷、丙酮等。惟其受範物通常脆弱，尚未見應用於工業。

4. 混合酯 硝酸纖維素有優良之強度、彈性及受範性，可得無吸水

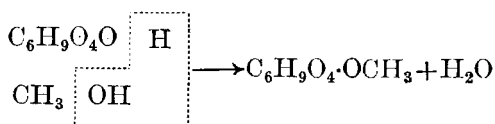
性之受範物或軟片，而有燃燒性之缺點。醋酸纖維素固難燃燒，但其受範物或軟片之強伸度低而脆弱，且吸水性較大。於是去短取長，謀僅取二者之優點而連合之，乃有製造硝醋酸纖維素之混合酯之試驗。大概有 $C_6H_7O_2(NO_3)(CH_3COO)_2$ 及 $C_6H_7O_2(NO_3)_2(CH_3COO)$ 之兩種。

硝醋酸纖維素，以硝酸醋酸混合液同時行硝化醋酸化兩作用，或使硝酸纖維素醋酸化以製造之。

硝醋酸纖維素以醋酸基之量，比硝酸基愈多者愈為難燃性；然而同時吸水性增加，受範物之強度硬度減小，且難於精製。聞硝醋酸纖維素現方用為照相之軟片，但不知確否。

第五章 纖維素醚受範物

纖維素之醇性 OH 基，與甲醇乙醇苯酚等之醇基 (OH) 縮合脫水則成醚。例如由纖維素與甲醇，以



而成甲基纖維素。但實際製造，則於鹼存在之下，使與一氯甲烷或硫酸甲酯作用之。

現在工業上製出之纖維素醚 有甲基纖維素、乙基纖維素及苄基纖維素之三種。而纖維素 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 有 3OH，故烷基及 Ar-alkyl 基之結合數應有 1 個 2 個及 3 個之三種，因是有一 (mono)、二 (di) 及三 (tri) 之三種醚。然而現今實際用於工業上者，唯二醚或二醚與三醚之中間物耳。

纖維素醚殆為不燃性之難燃性，不為酸鹼所犯，且具耐水性。可成無色透明之受範物，因此盛行研究，思欲用為賽璐珞、軟片、人造絲、塗料等之原料。現在僅用為金屬製飛機之塗料，將來或可為賽璐珞軟片等之代用品，亦未可知。而其應用之所以遲遲不發達者，乃由於製造費之高及有後述之缺點故也。假設硝酸纖維素之價格，為每仟克一元五角，則醋酸纖維素 1 仟克將為三元上下，苄基纖維素 1 仟克將為五元上下。但現在後二者之價格，則為假定之二倍。

第一節 甲基纖維素

甲基纖維素，據德那謨烏得好士(Denham-Woodhouse; *Cellulose-chemie*, 192, 14, 22)氏之詳細研究：先將纖維素製成鹼纖維素，然後與硫酸甲酯或一氯甲烷，於加熱之下，使其作用以製造之也。然德那謨氏之研究，為學術而為之，至其工業之製造，則以利林斐爾德(Lilienfeld 氏奧國專利 78217)等之方法最為有名。但不如乙基纖維素及苄基纖維素之引人注目也。

第二節 乙基纖維素

乙基纖維素以 $C_6H_7O_3(OH)_{3-x}(O \cdot C_2H_5)_x$ 之式示之，但式中之 $x=1 \sim 3$ 。

1. 製造 乙基纖維素之製造主旨，使一氯乙烷或硫酸乙酯作用於鹼纖維素，將鹼纖維素之 $-ONa$ 基易為 $-OC_2H_5$ 者也。關於其實際工作法之專利及研究甚多。茲述其中之著名者如次。

(1) 貝厄公司法 貝厄公司(Bayer 之方法：(德國專利 536993)浸漬纖維素於苛性鈉水溶液 (1:1) 1~2 日間，使之膨潤，次用壓榨或離心法除去過剩之苛性鈉溶液，再次以真空乾燥鹼纖維素，或與石油精 (benzine) 等共同蒸餾，使含水量減至最少 然後加一氯乙烷，入加壓罐以 $130^\circ C$ 之溫度，於攪拌之下，加熱 8 小時。其鹼纖維素中所加一氯乙烷之量比，為纖維素 1 量與一氯乙烷 3 量之比。

次將乙基纖維素施以蒸餾 除去過剩之一氯乙烷後，用水洗滌，溶

去食鹽等物。如更欲精製之，可乾燥乙基纖維素，溶之於酒精三氯甲烷醚苯、四氯化碳、醋酸酯、丙酮等之溶劑，於壓力下濾過，加水使其沈澱。其生成物乃一醚、二醚及三醚，為白色粉狀。貝厄法可稱為現今一般實際使用方法之基準。

(2) 利林斐爾德法 本法(德國專利 470142, 526197 及其他)乃溶解纖維素於苛性鈉溶液，以無機酸沈澱之，再溶於苛性鈉溶液，即以溶液狀態之纖維素，用硫酸乙酯於加熱之下，使之乙基化者也。

纖維素之鹼溶液之製造，乃加硫酸於纖維素之士外策爾溶液，使纖維素成水和物而沈澱，溶此沈澱於苛性鈉溶液，製成含纖維素 10 分苛性鈉 10 分之溶液。或相當於纖維素 500 分，與苛性鈉 130~200 分之粗黏膠液 3750 分，以水 3750 分稀釋之，於水鍋上攪拌加熱，使其膠凝，用流水充分洗滌，粉碎壓榨，作為 5000 分，溶解於 50% NaOH 溶液 1000 分中，如有不溶解分，即濾別除去。或將纖維素與 30~50% NaOH 溶液共熱，去液，溶解水化纖維素於水，然後以稀硫酸或醋酸使之沈澱，洗滌後又溶之苛性鈉溶液而為溶液。溶液 120 分含水化纖維素 10 分苛性鈉 10 分。

乙基化之工程，乃加苛性鈉及硫酸乙酯於上記之纖維素溶液而熱之。茲舉一例：加 30% NaOH 液 100 分於相當於纖維素 100 分 NaOH 100 分之上記纖維素溶液 1200 分中，加熱，次取 $(C_2H_5)_2SO_4$ 100~200 分，於 1~2 小時內，徐徐加入其中；如有必要，加熱 1~2 小時，使近於煮沸，再次冷卻，加 300~600 量之苛性鈉粉，捏和，再熱，加 300~1300 分之硫酸乙酯，則乙基纖維素即分別而出。於是水或

稀硫酸稀釋之，或即將鹼性原液濾過，用水洗滌乙基纖維素。但此利林斐爾德法，纖維素似起激烈之分解。

由以上方法或其他方法所得之乙基纖維素通常為：一、二及三，醚之混合物。一及二醚為水溶性，若有此等混在，則該乙基纖維素之吸濕性大。故用酒精水溶液，丙酮水溶液等浸出之，即可除去其一及二醚。

2. 性質 乙基纖維素為白色粉，不溶於冷水、溫水、稀酸等，而能溶解於苯、甲苯、二甲苯 (xylene) 及加少量酒精於此等所成之混合溶劑中。據利林斐爾德氏之研究，由該氏之製法而得之乙基纖維素，能溶解於醇、醋酸、吡啶 (pyridine)、喹啉 (quinoline)、甲基吡啶 (picoline)、dichlorhydrin、醋酸醚、丙酮、三氯甲烷，及其他多數之溶劑。

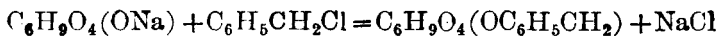
乙基纖維素，凡於 $C_6H_{10}O_5$ 1 克分子中含有 C_2H_5 1.5~2.5 克分子者，對於冷水缺乏抵抗性，然 2.5 克分子以上之高級醚，則為耐水性。二醚之吸水量為 2%，三醚則為 1% 以下。

乙基纖維素與水在 $170^{\circ}C$. 共熱一日，亦不分解；又與 25% NaOH 水溶液或 25% KOH 酒精溶液共熱之，亦不分解。對酸鹼之抵抗性極強。

第三節 苄基纖維素

苄基纖維素者，乃以苄基 $C_6H_5CH_2$ 取代纖維素中之氫氧基而成 $C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(C_6H_5CH_2)_x$ 之組成者也。但式中 $x=1\sim 3$ 。

1. 製造 製造苄基纖維素之主旨，大體與乙基纖維素相同，先將纖維素製為鹼纖維素，然後加一氯甲基苯熱之，即得。例如：



是也。

纖維素以棉短絨為最優，又紡績落花及廢棉布等亦可使用。將纖維素浸於約 5~10 倍量之苛性鈉溶液中，苛性鈉溶液之濃度務以濃厚者為佳。例如 30~40%，於常溫浸鹼約 3~12 小時後壓榨之至對於纖維素 100 量餘留苛性鈉溶液約 200~300 量為度。

如斯所得之鹼纖維素中，加約 10~11 倍量之一氯甲基苯約於 110° C. 行苯基化。若以少量之試料，作苯基化之試驗時，用容量 1 升大之圓錐狀燒瓶，瓶塞中插溫度計，逆流冷卻器，攪拌棒等，浸瓶於油鍋而熱之。

當反應之進行，纖維素同時起膨潤而斷裂，局部膠化，最後成黏質糊狀，在溶中分離即出。於是分別之，除去其中含有一氯化苯，苛性鈉、食鹽及苯醇等，然後用酒精及水抽出其不純分，或用水蒸氣蒸餾，除去揮發性之不純分以精製之。

最近尼季丁及阿維同(Nikitin and Avidon: *Chem. Abst.*, 1933, 27, 1746) 氏研究苯基化，作如次之結論：通常，基化，可於 8~10 小時終了，若加二甲苯之少量於反應液，則苯基化度稍稍增加，倘加多量，則反應極為緩慢。一氯化苯與 25% NaOH 液間之第二次反應，進行遲緩，經 6 小時之久，僅消費 NaOH 之 3~6% 已耳。用 13% NaOH 液則祇 3 小時，即消費 NaOH 之 70~100%。其消費量，當然又隨攪拌速度及乳化度而定。以 25% NaOH 與一氯化苯，不能得含碳量 70% 以上之苯基纖維素。若用 50% 或更濃之 NaOH 液，則反應最初

之速度變慢。含苯基 2.5% 以上之高苯基化度之成品，用浸漬於 25% NaOH 所得之鹼纖維素，不加壓榨，而以固體之 NaOH 加之即得；惟以浸於 25% NaOH 液而又加壓榨之鹼纖維素，其結果最良。溫度由 100°C. 雖上昇至 125°C.，苯基化度並不增加，然溫度上昇，則起解聚合之作用，至 150°C.，則成品一部分起分解。苯基化度依第二次之苯基化，雖有幾分增加，而第三次之苯基化，幾無影響及之矣。

2. 性質 苯基纖維素，乃由普通方法製得之最高醚化度之物也。有 $C_6H_7O_2(OH)_{0.5-1}(OC_6H_5CH_2)_{2-2.5}$ 之組成。

苯基纖維素缺乏吸水性，其吸水量，不出 0.5%。熱至 180°C. 則軟化，成受範質，不起分解。不為 20% 以下之 NaOH 溶液及比重 1.4 以下之硫酸所侵犯。苯基纖維素之本質係穩定者，縱令分解，亦僅生苯醇與纖維素，不如硝酸纖維素醋酸纖維素之放出所酸也。此點有利於作金屬之塗料。苯基纖維素皮膜之電阻性極高，為 2.7×10^{15} 歐姆/立方釐米。破壞電壓為 250~300 千伏特/釐米。苯基纖維素又為不燃性或難燃性。

苯基纖維素能溶解於苯、甲苯、二甲苯等之碳氫化物，或加少量酒精於其中之混合溶劑。蒸發其溶劑，則生皮膜，皮膜通常脆弱，有添加適當受範劑之必要，惟尙未發見。

第四節 纖維素醚受範物

纖維素醚可用於受範物之製造，惟目下尙在試驗期中。

苯基纖維素以苯 90%、乙醇 10% 之混合溶劑膠化捏和時，則得

半固體之受範性物質，故再經壓延、壓榨、切斷、乾燥可得類似賽璐珞之板。然單由苧基纖維素所成之受範物，缺乏強伸度，比之賽璐珞，其機械的性質頗劣，故難直接作賽璐珞之代用品。是以有添加受範劑之必要。奈苧基纖維素竟無適當之受範劑，據專利則推賞 borneol, isoborneol, acetin, phenylphthalein, cyclohexanon 等。然此等雖有軟化作用，而對於皮膜之強度，似有損害。

現在擬用苧基纖維素為成型粉，即將添加重溶劑及軟化劑等於苧基纖維素所成之混合物，碎為粉，加熱至 $120 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 。而軟化之，於壓力之下壓成一定之形像，使之硬化。或不用壓榨而由噴塑法造形。凡以苧基纖維素膠着於某物之基體表面，或為塊狀使用時則其脆弱性不足為累，當有相當之用也。

苧基纖維素亦可用於塗料，但因價格昂貴，尚未至實用。

第六章 維絲膏

使黏膠液 (viscose) 凝固後而分解之，則纖維素再生而出，其成板棒等塊狀之形者，稱之曰維絲膏 (viscoid)。維絲膏為克羅斯皮凡 (Cross and Bevan) 氏所發明，然不及黏膠液製品如人造絲、玻紙等之能成工業也。雖在今日，仍未脫離研究時代。

浸漬亞硫酸紙漿、棉短絨、棉毛等纖維素原料於 17.5% NaOH 溶液中，使成鹼纖維素；次加壓搾使其組成爲纖維素 100 與 NaOH 溶液 200~220 之比；再加對纖維素之 30~40% 之二硫化碳，於 30°C. 行黃酸化，製成黃酸纖維素鈉，溶之於水，即爲黏膠液；黏膠液成熟後，盛於一定器中放置時，則黏膠液膠凝爲石花菜狀之膠凝體。若再放置之，則膠凝體遂放出水而收縮，卒成堅硬如角質狀之物質。此角質狀物質，由再生纖維素而成，保存最初膠凝體之形狀，惟自黏膠液膠凝體至成角質體，須要長久時日，而且非常收縮。例如用 8% 纖維素之黏膠液時，因其約遊離 92% 之水分，故幾起約 92% 之收縮。但將任何角質物，充分洗滌，除去鹽類而乾燥之，則均成比重 1.53 內外之角質。稱之爲維絲膏。

但用上法，因由膠凝體而得角質之間，放出水分之量過多，需時太久，又製品之質亦不均一，故又有次述方法提出。

將加二硫化碳於鹼纖維素而得之黃酸纖維素放置 1~2 日間使之成熟，以捏和機捏和之，放置 24 小時，成均勻之糊狀體，壓搾此糊狀體

成板、管、棒，於 30°C. 之溫度下，乾燥 24~36 小時，分解黃酸纖維素，使纖維素再生。加顏料於黏膠液，得製成有色維絲膏。

維絲膏之加工及細工，均甚自由容易，惟有吸水性之缺點，若以蟻醛溶液處理維絲膏製品，即可除此缺點。其法：浸製品於由水 10 升、蟻醛 2 升、乳酸 1 升、明礬 300 克、酒石酸 100 克而成之液後，乾燥之即可。或施硝酸纖維素或醋酸纖維素塗料於維絲膏製品，亦能除去吸水性之缺點。

關於維絲膏尚有研究之餘地。

第七章 纖維素酯軟片

纖維素酯軟片（或稱膠片）(film)，以硝酸纖維素軟片與醋酸纖維素軟片為主。前者供製電影用軟片以及一般照相用軟片之用。因家庭最懼火災之危險，故後者供家庭用電影軟片及包裝之用。

硝酸纖維素軟片，為含樟腦量 10~15% 之賽璐珞，富於引火燃燒性，用於電影軟片，發生危險，故嘗欲以醋酸纖維素軟片代用之，奈因後者強伸度，耐久性均劣，吸水性較大，價值又昂，故尙未能完全代替賽璐珞。惟 9 釐米、16 釐米等之家庭電影片用之而已。至 35 釐米之營業用軟片，仍採用賽璐珞軟片也。

第一節 軟片之製造

軟片之製造有乾式及濕式二法。乾式法，以鐵棒為軸，製成圓筒形之賽璐珞或醋酸纖維素之壓榨塊，安置於切斷機上，迴轉其軸，用與軸平行之刀，自圓筒塊之周圍截取軟片者也。本法較之濕式法，其製造費低廉，但所得軟片之面不平滑，厚薄不勻，故通常不用此法。

現在之軟片製造，專用次之濕式法。

1. 溶液之製造 (1) 硝酸纖維素溶液 硝酸纖維素用 $N=11.8\sim 12.0\%$ 者，其硝化度宜較賽璐珞用硝酸纖維素所含之氮量 11.0% 為高。蓋以硝化度高者，其中生不硝化纖維或不溶性硝化纖維之量少，可得透明，富於最韌彈性而吸水度極低之軟片，故甚適用。雖然所謂高硝

化度者又須為完全溶解於丙酮或醚醇之範圍以內之物。且其溶液之黏度，愈低愈佳。但低黏度於製膜工作上雖為必要，而於軟片之機械的性質上着眼，則非所欲也。倘有方法能自高黏度之硝酸纖維素溶液製出薄膜，則最為完善。

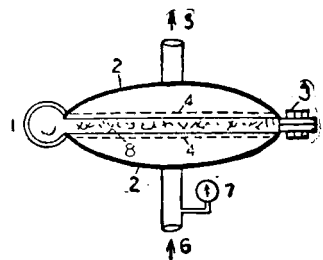
纖維素之原料，以棉短絨為最適當。硝酸纖維素，應充分精製，然後製為溶液，其溶液之組成固無一定，茲舉一例如次。通常樟腦之用量少，為軟片之 10~20%。

硝	酸	纖	維	素	10~20%
樟				腦	1~5 %
丙	酮	或	醚	醇	70~85%
戊				醇	4~5 %

(2) 醋酸纖維素溶液 完全溶解二醋酸纖維素於丙酮，使成為丙酮之 8~20% 溶液，再以磷酸三苯酯、三醋酸甘油酯等，受範劑加之。

溶解工程，在有攪拌翼之直立圓筒槽中或水平圓筒槽中之行。

2. 濾過 濾過以泰羅(Taylor)濾過機為有效。第 35 圖之 2 為含磷青銅或鐵製之蓋，依彈環 1 而開，當行濾過時，以螺絲帽 3 扣緊之。4 為金屬網，中間填塞棉毛 8，在 30~60 氣壓下自 6 送入溶液，液即通過棉毛而出 5。7 為壓力計欲濾過之液，自第 36 圖之溶液貯槽 A，經抽機 P，通過

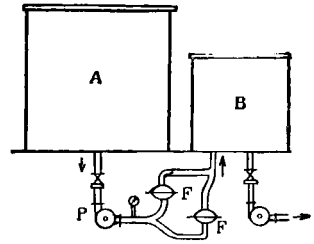


第 35 圖 泰羅濾過機

濾過機 F 以濾過。於此，可同時除去固形物及氣泡。

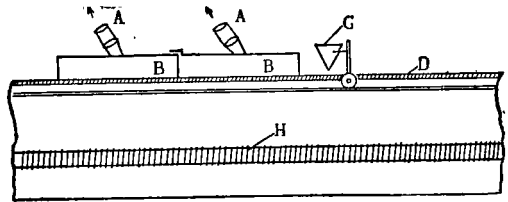
3. 製膜 製膜機有固定式及迴轉式兩種。

(1) 固定式 第 37 圖之 D 為表面已經研磨平滑之玻璃板，用動物膠等接合數片玻璃板為長約 5 米，寬約 1 米者。由 G 流出溶液於玻璃板之表面，以 B 蓋之，由 A 排出其蒸發之溶劑而成膜； G 為電動機往復於玻璃板兩傍之軌道上。此種



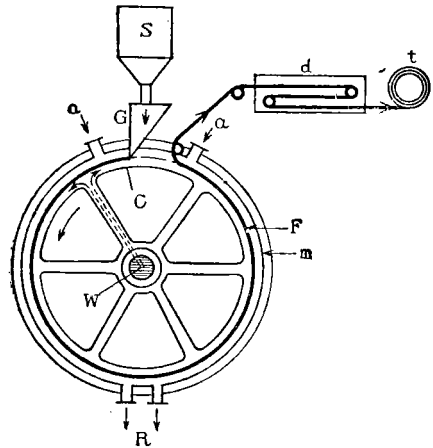
第 36 圖 濾過器

機器係舊式，僅於小規模製造時，間或用之。



第 37 圖 固定式製膜機

(2) 迴轉式 本式又有迴轉圓筒式與迴轉帶式。迴轉圓筒式 (drum machine) 如第 38 圖所示，由直徑 3.5~4.3 米，圓周之寬 130~140 釐米之迴轉圓筒 c 而成，圓筒之周面由鋼、鐵、銅、鎳板製成磨成十分



第 38 圖 迴轉圓筒式製膜機

平滑，其面上再流塗銘動物膠，以蟻醛蒸氣使之硬化成膜。前經製就之溶液，使自 G 流布於圓筒周面上，徐徐迴轉圓筒，並由 a 送入熱空氣，攜帶蒸發之溶劑自 B 逃出。 m 為蒸氣室。如斯所得之膜 F ，導入乾燥室 d 中乾燥之，卷之於 t 上。

迴轉帶式 (band machine)，其全形如第 39 圖所示，用張於兩個迴轉滾子之上之循環迴轉帶，代前式之圓筒。迴轉帶為銅板製。其一切操作與前同。第 39 圖示其全容積。



第 39 圖 迴轉帶式製膜機

4. 軟片之前處理 為使照相感光液膠着於軟片，須加工片之表面，俾其有吸着由膠水溶液而成之感光液之性質。其法有以鈉或鉀之溶液處理軟片表面，使之鹼化，再生纖維素者，惟因其結果不良，通常塗冰醋酸與動物膠之混合液，或水楊酸、丙酮、酒精及動物膠之混合液作中間膜。但冰醋酸動物膠有害感光乳濁液之傾向，故以用水楊酸混合液為最良。

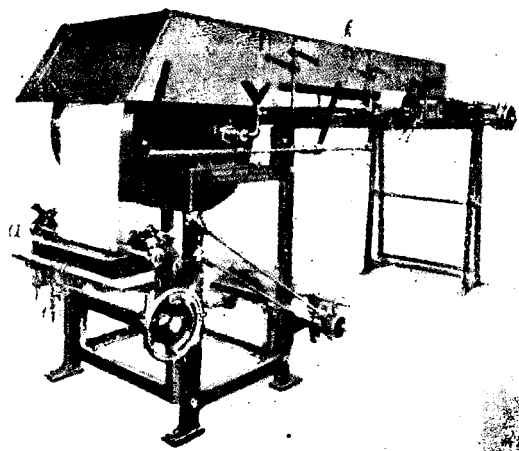


第 40 圖 塗布機

塗敷機用如第 40 圖所示之 August Koebig G. m. b. H. 所製者。
a 爲盛溶液之槽，*b* 爲塗敷滾子。塗敷後之軟片，於乾燥室 *c* 乾燥之，卷之於 *d*。

5. 感光液之塗敷 感光乳濁液，陽畫用與陰畫用者不同，且各有多種，其最普通者由溴化銀、動物膠、溴化鉀而成。

感光液用塗敷機，有如第 41 圖者，*a* 爲塗敷感光液之槽及滾子，*b* 爲乾燥機，但軟片自 *b* 出後，再送至另一乾燥室乾燥之。



第 41 圖 感光液塗敷機

6. 軟片之整理
 電影照片用之軟片，其厚爲 0.11~0.18 毫米，寬爲 34.8~35 毫米。其帶狀之緣邊穿有多數之孔。

軟片於 6 個月之間，不可起 1.25% 以上之收縮。且須爲耐水性。其厚 0.1~0.12 毫米者，非有強度 5~7 仟克/平方毫米及伸度 10~15% 不可。當實際用於電影機時如迴轉數，在 2000~2500 回以下，即磨滅其孔或致軟片破裂者決不可也。

第八章 玻璃紙

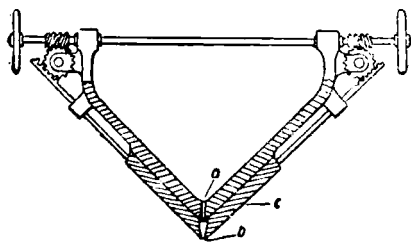
玻璃紙 (cellophane) 乃 1907 年 布朗登柏爾格 (Brandenberger) 氏所發明，爲由黏膠液 (viscose) 所再生之纖維素薄膜也，以其無色透明光澤強而有韌軟性，故可供包裝及裝飾之用。

第一節 玻璃紙之製造

原料之黏膠液，用與黏膠法人造絲同一之方法製造之，令黏膠液行適度之成熟後，自細長之間隙中流出，入凝固液中，凝固爲薄膜狀。次將薄膜脫硫、漂白、水洗、最後乾燥之。又有許多使之吸收甘油，變柔軟後，製爲成品。

玻璃紙之製造與製人造絲時不同，射出黏膠液於凝固液以後，行連續工作。

1. 流出口及凝固液 流出黏膠液於凝固液而成薄膜，流出之口有種種形狀者，其最普通者，乃合玻璃或金屬製之板二塊而成，最老式者爲布朗登柏爾格式，如第 42 圖所示， a 爲間隙， b 爲限制黏膠液液流之寬度，即真正流出之間隙也。其間隙之廣狹，由迴轉上部兩端之螺旋以進退 c 板以定之。



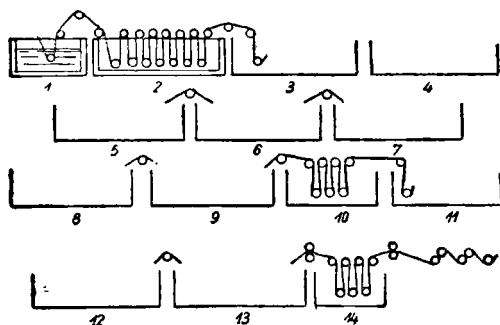
第 42 圖 流出口

自流出口流出之黏膠液薄層，普通令其垂直或水平流入凝固液中凝固，及凝固為相當強度之皮膜時，移之迴轉滾子上，自凝固液取出，移於後段處理工程。

又有所謂鼓式者，乃流出黏膠液薄層於在凝固液中徐徐迴轉之圓筒面上之方法也。

凝固液得用與人造絲紡絲液之同一組成者，惟普通為使生成之皮膜有韌軟性，並低下其生產費起見，用硫酸 6~10% 硫酸銨 10~20% 或硫酸鈉 15~25% 之液，且使此液逆流，補正其組成而復用之。

2. 後段處理 凝固
而得之皮膜，因硫黃沈澱而呈白濁，須加後段處理以精製之。後段處理如次表及 43 圖行之。



第 43 圖

- | | |
|---------------------------------------|-----------------------|
| 1. 酸液 (纖維素再生) | 2 槽 (第 43 圖 1、2) |
| 2. 冷水及溫水洗滌 | 2 槽 (第 43 圖 3、4) |
| 3. 脫硫液 (Na_2S 之稀薄溶液) | 1 槽 (第 43 圖 5) |
| 4. 冷水及溫水洗滌 | 2 槽 (第 43 圖 6、7) |
| 5. 漂液 (NaClO 之稀薄溶液) | 3 槽 (第 43 圖 8、9、10) |
| 6. 洗滌液 | 3 槽 (第 43 圖 11、12、13) |
| 7. 甘油槽 | 1 槽 (第 43 圖 14) |

此等槽配置為一列，玻璃紙由槽中之迴轉滾子順次通過各槽。

經後段處理之玻璃紙，因吸收多量之水，應行乾燥。其乾燥機由一個或多數之乾燥輥子而成，通蒸氣於輥子以加熱。輥子之表面，非非常平滑者不可。

第二節 玻璃紙之性質

玻璃紙由再生纖維而成，無色透明，呈強大之光澤。其強伸度於常態如次：

玻璃紙之強伸度

(Lenze Metz, *Kunststoffe*, 1929. No. 10, 11, 12)

玻璃紙之種類	長之方向		橫之方向	
	強度 仟克/平方毫米	伸度 %	強度 仟克/平方毫米	伸度 %
玻璃紙一號	7.0	8.1	3.4	19.8
玻璃紙二號	6.9	6.2	3.4	11.8
玻璃紙三號	11.4	16.2	4.7	26.4
玻璃紙四號	13.3	12.8	7.6	22.3

長之方向即張力之方向也。玻璃紙在長方向之強度大，而與其成直角之方向之強度小者，想係由於纖維素微晶體向張力之方向，平行排列之結果也。然玻璃紙一旦稍有裂口，其後即以極微小之力，可使之完全破裂，此其缺點也。

玻璃紙普通含 8~12% 之甘油，使其帶柔軟性；甘油之外，乙二醇 (glycol) 氯化鎂等亦可用為柔軟劑。

玻璃紙之吸水性大，而 De Pont 公司，有塗敷硝酸纖維素塗料於玻璃紙之表面，以防吸水之專利。此法亦屬有效。

第三篇 蛋白質受範物

蛋白質爲高級分子之膠質，於常態有受範性，大多脆弱，而有吸水性或可溶於水，故就其原狀難用爲受範物。絹絲羊毛等雖有受範性，然用於織物原料，不能稱之爲受範物。角質能爲受範物之用，惟其應用範圍狹小耳。

蛋白質受範物之原料，須有多量產出，如乾酪素 (casein)、麩質 (gluten)、動物膠 (gelatin) 等。然而此等蛋白質爲水溶性，故第一須令其成不溶解性，又應給以適當之強度、硬度、光澤等而後可。

第一章 乾酪素受範物

乾酪素受範物乃膠化乾酪素以蟻醛使之硬化者也。關於乾酪素受範物製造之專利，最初於 1885 年爲美人啓爾智 (Emery Eduin Childs) 氏所得，然終未至工業化；後於 1897 年有克里謝及施彼特勒 (Krische, Spitteler) 兩氏，獲得德國專利，從此始成工業。即根據本專利於 1904 年成立 Internationale Galalith Gesellschaft 於德國，稱其製品曰乾酪膏或乳珞 (Galalith)。Galalith 爲希臘語，有乳石 (milk stone) 之意。在本專利有效期間，除該社以外不能製造，故 Galalith 獨佔商場，及專利期滿，各處皆開始製造，其商品名稱，亦隨製造者而各異。茲舉其著名之數種如次：

製 造 廠 名	商 品 名
Deutsche Kunsthorn Gesellschaft (德國)	Neolith
Erinoid, Ltd. (英國)	Erinoid
British Nylonite Co., Ltd. (英國)	Lactoid
Compagnie générale d'électricité (法國)	Lactolith
Société industrielle de Celluloid (法國)	Sialith
Kardolith Corporation (美國)	Kardolith
大日本賽璐珞有限公司 (日本)	{ Lactoid Unbreid

商品名稱雖不同，而其組成、性質及製造法，則與 Galalith 大同小異。

第一節 乾酪素之性質

乾酪素者，哺乳動物之乳中，成膠質狀分散而含有之蛋白質也，屬於含磷蛋白質 (phosphoprotein)，有酸性，成乾酪酸鈣而存在。一切動物乳之乾酪素，是否為同一物，尚不能決。一說謂隨動物之不同，則構成乾酪素之各種氨基酸之分子內排列亦有差異云。但此問題，從來為學術的研究，茲當別論，至若實際上應用之乾酪素，則專為牛乳乾酪素。

乾酪素之純粹狀態者，有比重 1.259，為弱酸性，其等電點為 $P_H = 4.6$ 。與普通蛋白相同，成兩性體而作用。不溶於水、酒精及其他中性有機溶劑，而能溶於含有鹼及鹼土金屬之氫氧化物及碳酸鹽之水中。

乾酪素之元素分析結果如次：

牛乳乾酪素之元素分析表

	Hammarsten 氏分析(1883)	Lehman 氏 分析(1894)	Tangl 氏 分析(1908)	Van Slyke 氏 (分析1913)
C	52.96	54.00	52.69	53.50
H	7.05	7.04	6.76	7.13
N	15.65	15.60	15.65	15.80
S	0.72	0.77	0.83	0.72
P	0.85	0.85	0.88	0.71

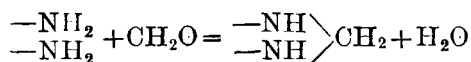
乾酪素亦如一般蛋白質，可視為由多數氨基酸之縮合，即依 $R'NH + R''COOH = R'NH-COR''$ 而組成，至於氨基酸之種類及其量如何總括多數研究者之結果則如次：

由乾酪素分別之氨基酸 (Suternmeister, Casein and its Industrial Application)	%
Glycin(氨基乙酸)	0.45
Alanine	1.85
Valine	7.93
Leucine	7.92
Isoleucine	1.43
Proline	8.70
Phenyl-alanine	3.88
Tyrosine	5.70
Glutamic acid	21.77
Asparaginic acid	4.10
Hydroxyglutamic acid	10.50
Serine	0.43
Hydroxyproline	0.23
Tryptophane	1.70

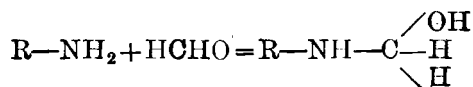
Cystine	0.02
Arginine	4.84
Histidine	3.39
Lysine	7.72
含硫氨基酸(C ₆ H ₁₁ SNO ₂)	0.40
Amino-butyl acid(C ₄ H ₉ NO ₂)	存在
A-diamino acid(C ₂ H ₆ N ₂ O ₂)	存在
B-Bz-Oxy-Pr-dihydroindolylalanine(C ₁₁ H ₁₄ O ₃ N ₂)	存在
Diaminotrihydroxydodekanoic acid(C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₆)	0.75
氮	1.61
磷	0.85
硫	0.76
	<hr/> 96.93

乾酪素由鹵素之作用，則生取代物，同時其一部分起水解，又生成硝基乾酪素、甲基乾酪素等。但由製造受範物之立場而觀乾酪素之最重大性質，則為其膠質性及由蟻醛而變為聚合性是也。

用蟻醛作用於乾酪素，據布拉謨 (Blum 1896 年) 氏之研究，則



遊離之氨基與醛縮合。然據柏內地喬第 (Benedicenti, 1897 年) 氏之研究，則除上記之縮合外，又生成如次之醛氨式化合物：



第二節 乾酪素之製造

乾酪素之製造，添加酸於脫脂牛乳，或加凝固蛋白之凝乳酵素 (lab 或 rennet)，使乾酪素凝結沈澱而分別之。

1. 酸法 於實驗室行本法時可用醋酸，而於工業製造時，則用硫酸或鹽酸，尤以鹽酸為宜。

加熱脫脂乳，至 $34.5 \sim 35^{\circ}\text{C}$ ，以鹽酸加之使介質之 P_{H} 約等於乾酪素之等電點即 4.8，則乾酪素即凝結沈澱，於是使乳液滴下以 $P_{\text{H}} = 4.8$ 之鹽酸水洗滌凝結物，然後乾燥，即可得工業用最純之乾酪素。如更欲精製時，則溶之於稀鹼液，尤以氨水為佳，然後濾過，加 $P_{\text{H}} = 4.8$ 之鹽酸水於透明液，使之凝結，洗滌如前。所用鹼液勿使在 $P_{\text{H}} = 7.5$ 以上為佳。蓋鹼液強，則乾酪素分解也。洗滌之後，加以壓榨，除去水分，破碎之，入酒精中，放置片時，傾去酒精，其次先用溫熱酒精，繼用醚浸出，最後於低溫乾燥之。由如斯而得之乾酪素，為雪白色粉之純粹物。

工業上用酸法時，以硫酸或鹽酸使乾酪素凝結，其方法大體與上述相同。又若放置脫脂乳，則因其中所含之乳酸菌 (Bacterium Lactis acid) 起乳糖之發酵而生乳酸，因是，乾酪素自然凝結。

酸法乾酪素之品質雖純粹，然黏性低，不適於作受範物原料之用。

2. 酵素法 本法加凝乳酵素 (lab) 於脫脂乳而使乾酪素凝結者也。由本法所得之乾酪素，稱酵凝 (lab) 乾酪素或仲 (para) 乾酪素。

脫脂乳以新鮮者為佳，生乳酸多量者則不可，即以酚酞為指示劑中和脫脂乳 100 c. c. 其所需規定濃度 NaOH 液不可在 22 c. c. 以上，又不可含脂肪有痕跡以上。

加熱脫脂乳至 $35 \sim 38^{\circ}\text{C}$ ，後加以凝固酵素，則約經 $3/4$ 小時，

乾酪素即分別而出，於是採集之，以溫水洗滌，壓去其水之大部分，次以磨碎機磨碎此溼潤之乾酪素為粉狀，載於麻製帆布上，以 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$. 之溫度乾燥之。其生成量為脫脂乳之 3%。乾燥之乾酪素呈玻璃狀之美麗白色，其所含之酸量須在 0.2% 以下，脂肪含量亦須在 0.2% 以下。如更欲精製，則用酒精及苯與酒精或酒精石油精抽出。

醇凝乾酪素，通常灰分多達 7.5~8.0%，而其溶液之黏性大，適於受範物原料之用。

欲定乾酪素之品質可測其中所含酸及脂肪之量，其法：取粉狀乾酪素 20 克與蒸餾水 20 c. c. 共入燒杯，振盪 2 小時使之膨潤，然後濾過，取其濾液 80 c. c.，酚酞為指示藥，用 $N/4$ NaOH 液滴定之。其 $N/4$ NaOH 液 1 c. c. = 乳酸 0.04%。又測定脂肪之法：取粉狀乾酪素 10 克入索克斯勒 (Soxhlet) 抽出器中，以醚浸出 5~6 小時，於 80°C . 乾燥後，秤其餘渣。

第三節 乾酪素之膠化

乾酪素能溶解於鹼性溶液，氨為最良之溶劑，對乾酪素 100 分，若用 100% 氨 16~22 克，或 93 度氨水 18~23 c. c. 則乾酪素膠化。又加使乾酪素潤濕所必要之水量。實際上則混合乾酪素 100 克，10% 氨水 930.21 c. c.，蒸餾水 70 克，置入密閉容器中，保持 4~5 小時，則乾酪素即行膠化。

苛性鈉之膠化作用弱，硼砂及碳酸鈉之膠化作用強。硼砂之 4~5% 水溶液為良好之溶劑，惟其膠化物不透明。舉一實例如：混合乾酪素

100 克，硼砂 9 克，蒸餾水 25 c. c.，入密閉器使之膠化。

用碳酸鈉膠化時，每乾酪素 1000 斤克中，用碳酸鈉 10 克即可，但實際上稍過此量，即用 15~18 克，水則用 800~850 c. c.。

單用水亦能使乾酪素膠化，但此時須用捏和機、壓延機及其他練合機等長時間練合之。又或添加少量之酒精及其他溶劑亦可。實際工業上使用之方法，乃單用水膠化之法也。

第四節 乾酪素受範物之製造

乾酪素受範物之製造法，有次之二種：

(1) 壓榨乾酪素膠化物，同時即以此定製品最後形狀之法也。

(2) 與賽璐珞之製造相同，先製成壓榨塊，再截削為板或棒之法也。

(1) 法又可分為次之三法：

(a) 壓榨粉狀之膨潤或膠化乾酪素而成板之法。

(b) 用壓出棒狀體之壓榨機將粉狀之膨潤或膠化乾酪素一面練合一面壓出為棒，再經細切，壓榨以成板形之方法。

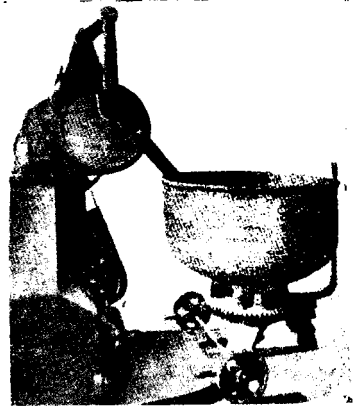
(c) 將壓延細斷之乾酪素，於研光機 (calender) 上壓成板形之法也。

着色料及填充劑於捏和乾酪素膠化物時添加之。最後用蟻醛硬化由上法製得之板或棒。

觀以上各法，其工程雖各不相同，然其根本工程，則皆不外次述數段：(1) 乾酪素之膠化，(2) 乾酪素膠化物之壓榨成形，(3) 成形乾

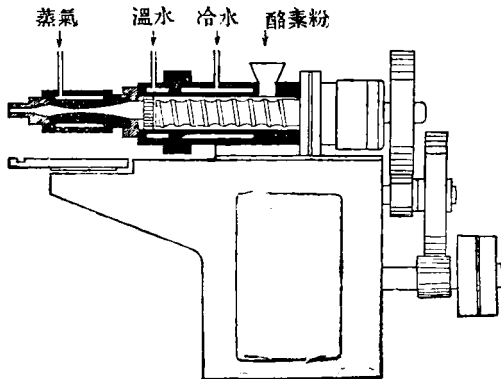
酪素膠化物之硬化。

1. 膠化成形 將乾燥之粉狀乾酪素以陶器製之粉碎機碎為細粉，篩別粗粒後，移之第 44 圖所示之捏和機。一回裝入乾酪素 60 仟克，加 15~20 升之水，於必要時，並加稀醋酸或硼砂液於其中，充分捏和。若有加顏料、染料或木粉、黏土及其他填充劑之必要，亦於此時加入之。



第 44 圖 乾酪素捏和機

捏和之乾酪素雖已膠化，亦呈粉狀。次將此粉裝入第 45、46 圖所示之螺旋式壓榨壓出機。此壓出機之後部以冷水冷卻，中部以溫水熱至 70~90°C，前部尖端須熱至 100°C 或 100°C 以上。裝入之乾酪素在機之後部受強壓除去氣泡，及至加壓部，則融解而成受範質，剩餘氣



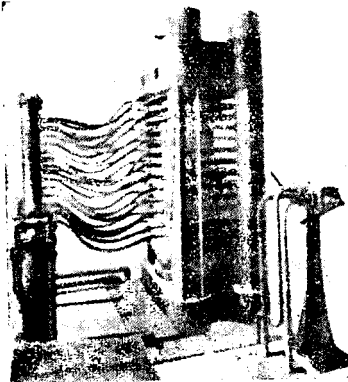
第 45 圖 螺旋式壓出機

泡完全除盡，由前端成棒狀壓出。壓出之棒切成約長 50 釐米，送至如第 47 圖所示之壓榨機，於 75~90°C 以 350 氣壓壓榨之，使膠者為任意之大小及厚薄之板。

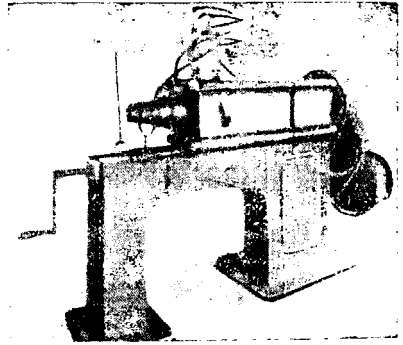
若於上記螺旋壓出機之口安置穿有所要直

徑之孔之金屬嘴時，則可得種種大小之棒或管。

又不用螺旋式壓出機，直將捏和之乾酪素膠化粉移至第 47 圖之壓榨機，加熱強壓成板亦可。又若採截削法，則壓榨捏和之乾酪素成塊狀，然後截削為板。用本法可得 0.5 毫米之薄板。



第 47 圖 壓榨機



第 46 圖 螺旋式壓出機

2. 硬化 將上述方法所得之板、

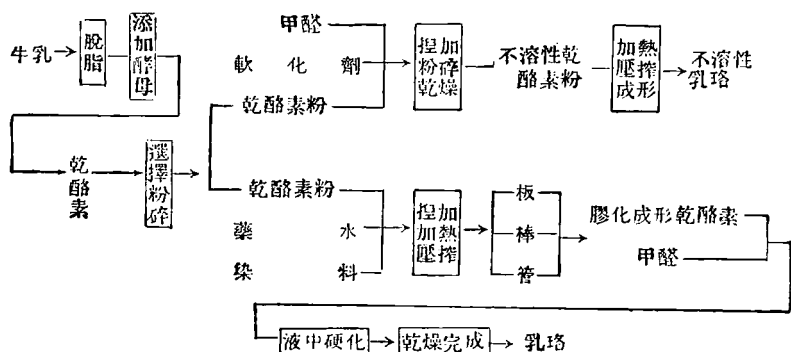
棒或管以 35% 之蟻醛水溶液浸之，使其硬化。其浸漬所需時日，隨板、棒之厚薄，由 6 週乃至 6 個月。然於捏和之際，若添加油脂、芳香族胺、尿素，trioxymethylene, glyoxal, toluidine, ethylideneaniline, tannin, cyclohexan, formamide, acetoamide 等於乾酪素，則硬化時間可縮短至 48 小時以內。據

松本五郎氏之方法（日本專利 71943），則使用含有蟻醛 0.5~20% 之稀薄溶液之蟻醛液。蟻醛液對於乾酪素膠化物，起迅速均一之滲透，於短時間中，起均勻之硬化。

硬化之後，於 28~30°C. 送入乾燥空氣乾燥之。其 1 毫米厚者之乾燥時間須一週。乾燥後約起 15% 之收縮。

因硬化乾燥，需長久之時日，故有種種縮短之方法。例如德國專利 369130，則使蟻醛為水蒸氣而用之，同時送入乾燥空氣。以後收回蟻醛。

日本賽璐珞有限公司則依松本五郎氏之專利（日本特許 71943），製出二種乾酪素受範物，名曰乳珞 (lactoid) 及不溶性乳珞 (unbroid)，博得商場之好評，聞其製法如次云：



3. 各種乾酪素受範物製造法 乾酪素受範物之一般製造法，已如上述，而特別製品則有各個特別之方法。茲示其數例如次：

(a) 透明皮膜 浸漬脫脂無灰之乾酪素 100 克於同量之水中 3 小時，使之軟化，次加濃氨液 60 c. c. 置水鍋上加熱，使完全成為濃稠液，加蒸餾水 1.5 升，以石棉濾過，加 40% 蟻醛，流於平滑之玻璃板上，於室溫下蒸發其水分使成薄膜。或用乾酪素 100 分，苛性鈉液 5 分，蟻醛 15 分亦可。

(b) 人造石 浸漬乾酪素於同量之水中 3 小時以軟化之，入捏和機中捏和，於此時間內上昇溫度使達 75°C。其次將乾酪素量之 10%

之 NaHCO_3 或 14% 之硼砂作成飽和溶液加入，熱至 100°C ，使成濃稠之糊狀。再次將黏土、石英、螢石、大理石、氧化鎂、碳酸鎂、鋅華、氧化鉛等填充劑，潤溼後添加之，再練合成形而硬化之。或不用鹼軟化劑以製之亦可。

(c) 人造革油漆布 (linoleum) 代用品 取煮熟亞麻仁油 50 分，提油松脂 (colophony) 25 分、甘油 10 分，用捏和機和勻，加糊狀乾酪素於其中，再行捏和。糊狀乾酪素係將乾酪素 25 分浸水，3 小時使之軟化，另取已熱之硼砂飽和溶液 8 分加入其中，置水鍋上加熱，使成透明液以製之。及全體練合之後，塗敷於布或其他物之上，通過加熱研光機，以乾燥其表面，最後硬化乾燥之。

第五節 乾酪素受範物之性質

乾酪素受範物之比重為 $1.317 \sim 1.35$ ，硬度為 2.5，有彈性，惟其彈性較賽璐珞低，是以脆弱。但其彈性、硬度、可撓性等，可加樹脂、橡膠、蠟、氧化油等，使之改變。乾酪素受範物對於油脂、醚、醇、酸等，皆無作用，但因鹼液則起膨潤。又易吸收濕氣。乾酪素受範物呈強光澤，並得施種種色彩，故可為鈕扣、傘把、毛刷及其他細工物之原料。

第二章 乾酪素以外之蛋白質受範物

以植物質蛋白製造受範物之研究，已有相當之進行。例如佐藤定吉氏用酸膠化大豆蛋白，以蟻醛硬化之；又如修利味(Shryver) 氏加鹼及填充劑於大豆蛋白製成受範物矣。但大豆蛋白受範物尚未達到成功之域。

動物膠以溫水軟化後，用蟻醛、鞣酸、明礬、鉻酸等處理之，則硬化而成受範物，但其性質有缺點，故未成大工業。

第四篇 合成樹脂(縮合受範物)

合成樹脂者，由比較簡單且分子量較小之有機化合物之縮合或聚合而得之樹脂質也。今日常依其合成所用之原料如次分類之：

- (1) 酚樹脂 (酚、醛縮合物)
- (2) 氨基樹脂 (尿素、醛縮合物)
- (3) 乙烯基(vinyl)樹脂
- (4) Coumaron 樹脂
- (5) Glyptal 樹脂 (甘油、苯二甲酸縮合物)
- (6) 雜類

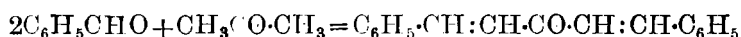
合成樹脂通常皆稱爲受範物，然其最後之製品，大都不僅於常溫無受範性，即在高溫，其受範性亦不甚顯著。是即合成樹脂，多數不若纖維素質受範物之有熱受範性也。故使合成樹脂爲受範物，殊屬無理。

然所以視合成樹脂 (synthetic resin) 爲受範物者，蓋以其中間生成物之某階段，因熱熔解或軟化成受範質，可得任意範造，更熱其範造物時，則就其形而硬化故也。因此亦有稱合成樹脂類爲熱硬化受範物 (thermosetting plastic) 者。

合成樹脂，可用於各種細工品之材料，又使用於電絕緣材料，其供受範物用之範圍甚廣。尤以可溶性之合成樹脂，可與天然樹脂，同用爲塗料之一成分，於此亦可視爲受範物之應用，其與賽璐珞、Cellon 等之用法自異也。

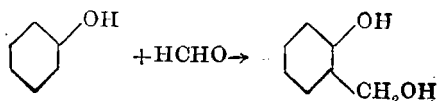
第一章 樹脂化反應

凡依縮合而起樹脂化之化合物，其中必有某特別構造，或某特別原子團，此無論何人，皆作如是想也。赫爾左格及克來德爾 (Herzog und Kreidl; *Z. angew. Chem.*, 35, 565, 641) 氏發見凡含 $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot$ 原子團之化合物，多因加熱易起樹脂化。且謂由醛與酮造成多數之縮合物，其反應之初，生成含 $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot$ 基之化合物。例如由苯甲醛 (benzaldehyde) 與丙酮可生成二亞苄基丙酮 (dibenzylidene acetone)。

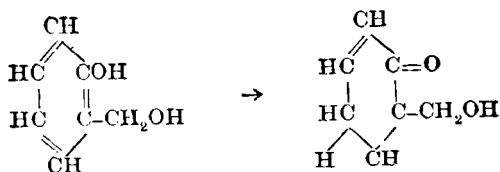


而含此 $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot$ 基之化合物，因熱起縮合而行樹脂化。故名此原子團曰樹脂化團 (resinophor)。

由酚與甲醛生成培珀時，以



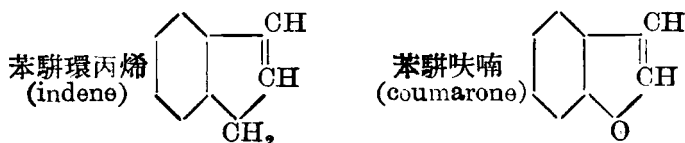
生成水楊醛 (saligenin 或 *o*-hydroxybenzylalcohol)。若改書此化合物，為



即含 $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot$ 基矣。由此縮合而成培珀。

丙烯醛(acrolein) $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CHO}$ 爲含 $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot$ 基之最簡單化合物,極易縮合。

更進而研究之,遂發見多種樹脂化團。乙烯環 $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot$ 於特別條件下,亦起樹脂化,若加入苯基於此,基成苯乙烯(styrol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}_2$, 則容易樹脂化。又類似苯乙烯之



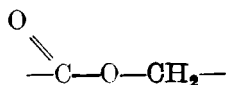
爲苯駢呋喃樹脂之原料。

又相當於 $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}$ 之 $\text{CH}_2:\text{N}\cdot\text{CO}$, 爲以環次甲脲(methylene urea) 使尿素及蟻醛在酸性溶液中反應時最初所生成之物;即尿素樹脂之中間生成物也。

又 $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot$ 爲含於 2- 甲基丁二烯 [1,3] (isoprene) $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}:\text{CH}_2$ 中之樹脂化團,由此物縮合則生橡膠(gum)。

如以上述之 $>\text{C}:\text{C}<$, $>\text{C}:\text{O}$, $>\text{C}:\text{N}-$ 等不飽和團,爲樹脂化團使與負原子團直接結合時,則其化合物容易起樹脂化。

然而樹脂化團說,當用以說明由甘油與隣苯二甲酸生成 Glyptal 樹脂時,則發生矛盾。蓋 Glyptal 樹脂爲酯,故此時之樹脂化團非爲



之酯基不可。推此說則凡酯應皆爲樹脂,或有造成樹脂之性質,但事實

則不然。

如斯，樹脂化團說，雖可適合於多數樹脂之生成，而不能說明其一切，故此說不得稱為一般定律。於是有種種新說，相繼發表，其中以肯勒 (Kienle: *Ind. Eng. Chem.*, 1930, 22, 590) 氏之說，足堪注目。

肯勒氏說，第一，謂參與反應之分子，為多相性(polyreactive)時，換言之：即僅有一個第一次結合點，此外在許多點，得互相結合時，能合成高級分子化合物。例如將一鹽基性之苯甲酸(benzoic acid)與甘油共熱時，二者單依第一次原子價而結合，故僅生酯。然若以二鹽基性之磷苯二甲酸之酐，與二相反應性之乙二醇(glycol)共熱，則生成無熱硬化性之膠質。欲生成熱硬化性之高級分子化合物，至少須用三相反應性之分子。若用三相反應性之甘油代乙二醇，以與磷苯二甲酸作用，即可得熱硬化性之高級分子化合物。蓋此時，不僅起鏈狀結合，且於反應分子間起環狀結合，此環狀結合，乃硬化樹脂生成上所必要之條件也。

第二，肯勒氏謂分子間之環狀結合，隨二個反應點各接觸機會而進行。將甘油與磷苯二甲酸。(a)於金屬鈣之存在，(b)僅以甘油與磷苯二甲酸，(c)於金屬鈉之存在，一一加熱，求硬化所要之時間，依理論而言，鈉為一價金屬，故與甘油及磷苯二甲酸之酐兩者相結合，減少接觸點之數，應遲緩其反應；鈣與兩試藥結合，然因其為二價，故成兩分子之連鎖，因而促進縮合作用。

第三，肯勒氏謂反應分子之相對形狀及大小與反應點之位置，為決定生成物之硬度、韌性、傳導性等物理性質云。

要之，據肯勒氏之說，則單純長鏈狀之分子，任其大至若何程度，雖

有膠質性，而終無熱硬化性。然分子雖稍短小，若其自身彎曲，以一點或數點作分子內結合時，則亦生成熱硬化性之樹脂。

第二章 酚醛樹脂

由酚與甲醛之反應，可生樹脂質，此為往昔已知之事實。然於 1908 年培克蘭得 (Bakeland) 氏始應用此反應於工業，以製造有用之樹脂，獲得專利，稱其製品曰 Bakelite，譯之為培珀，俗呼為電木，培珀有美麗之光澤及色彩，嚮供裝飾之用；或利用其絕緣性，供電器及機械之製作用。最近又用以製人造絲之離心式紡絲機上之離心箱等，各方面之應用，殊甚廣博。

自培珀發明以後，各處亦製造同樣之酚樹脂，有種種之商品名稱見於市上；而培珀最為普遍之名。然勒巴哈 (Lebach: *Z. angew. Chem.*, 1909, 1601) 氏對於培珀給以如次之學名：

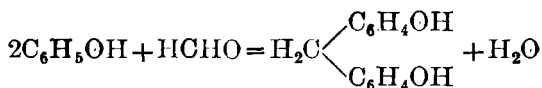
Bakelite A. (半流動性)	Resol
Bakelite B. (可溶性)	Resitol
Bakelite C. (不溶性)	Resit

即培珀於製造上大概分 A. B. C. 之三段變化，命其三段生成物之名曰 Resol, Resitol, Resit。本書亦採用勒巴哈氏之命名。

第一節 酚與甲醛之反應

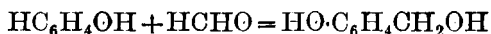
酚與甲醛之反應，隨二者之比量及介質 (medium) 之為鹼性或為酸性而異。

通常介質為酸性時，即介質之 $P_H < 7$ 時，以



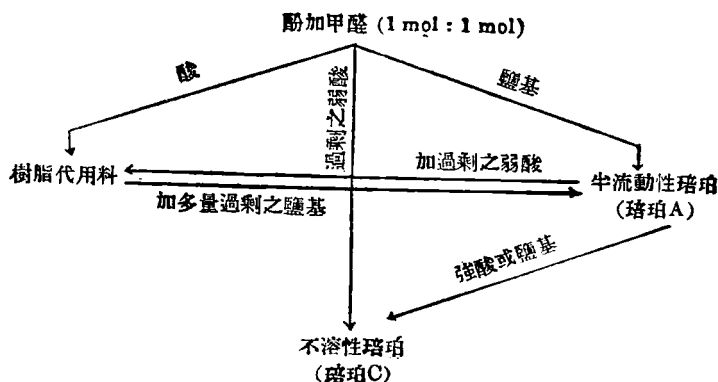
成二羥二苯基甲烷(dioxydiphenylmethane or methylenediphenol)迄今所知者，為對位體及隣位體耳。

然介質為鹼性時，即介質之 $P_H > 7$ 時，則依

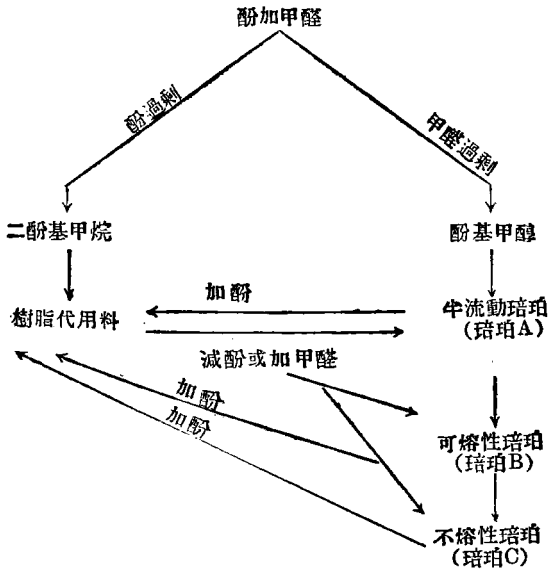


而生羥基苯醇(oxybenzyl alcohol)。

以酸性縮合之時，則每二分子酚與一分子甲醛結合，其生成物之二羥二苯基甲烷即再縮合，亦永有溶解性及可燃性。然而以鹽基性縮合之時，則一分子酚與一分子甲醛結合，其生成物之羥基苯醇，再縮合而生不溶性及不熔性之樹脂。前者稱為樹脂代用料(Novolak)，於製造塗料時，供天然樹脂之代用；後者稱為 Resit bakelite 等，供受範物之用。但用過剩之強酸為觸媒，則可得不熔性培珀(Resit)。



又依酚與甲醛之量比，分生成物如次：



受範物之重要者為不熔性培珀 (Resit 或 Bakelite C.) 然達此最終縮合物之前,中間經過 Resol 或 Bakelite A, Resitol 或 Bakelite B, 此二者之物理性質如次:

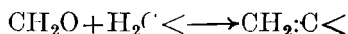
Resol (Bakelite A.) 係液體或半流動體或固體,有可熔性及溶解性。

Resitol (Bakelite B.) 冷時性脆弱,熱之則成彈性體。但無熔融性,又不溶於丙酮,但起膨潤。

Resit (Bakelite C.) 係不溶解亦不熔融之硬質固體。

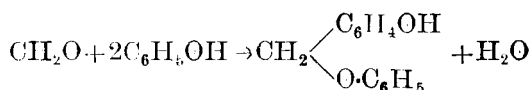
在受範物工業上實用之方法,有以培珀 C. 為原料,製造加工品或電用器具等之方法;反以培珀 A 為原料,用壓榨法或噴吹法成形,其次加熱,使成培珀 C. 之方法。

關於羥基苯醇或二羥二苯基甲烷之縮合樹脂化反應，有多數之研究。培克蘭得(Bakeland: *Chem. Ztg.* 1909, 358)氏及拉西希(Raschig: *Z. angew. Chem.* 1912, 1946)氏之樹脂化機構說，均其著名者，然實際上亦不過一種假說耳。最近培克蘭得氏及邁德氏謂由酚與甲醛生成

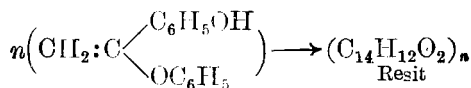
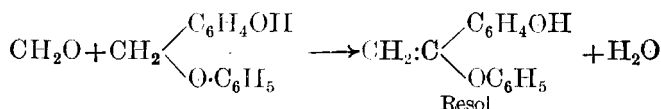


之基，由此基起縮合作用。

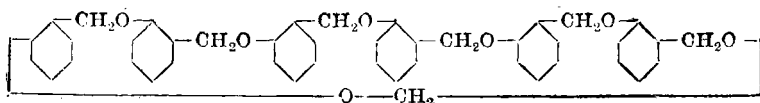
(1) Nov-lak 之生成反應如下：



(2) Resol, Resit 之生成反應則如次：



培克蘭得氏之 Resit 構造式則如次。



但對於此式，有庄野唯衛氏，列多盲氏等之訂正說。庄野氏主張應除去下段之 CH_2O 。

第二節 原料

1. 酚類 酚類用酚及隣位、間位、對位甲酚(cresol)等純粹酚用以製淡色之樹脂。其帶赤色之酚，則宜在用於縮合之前，蒸餾之甲酚可用工業製品。甲酚為隣、間、對三化合物之混合物，而以間甲酚為最易縮合。

最近有研究直接用含酚或甲酚煤焦油(coal tar)以代純粹狀態之酚或甲酚者。據摩爾抗(Morgan: *J. Soc. Chem. Ind.*, 1933, 675)氏所說，用在 600°C .之低溫乾餾而得之煤焦油，或用 1000°C .垂直式乾餾罐煤焦油在 $180\sim 205^{\circ}\text{C}$.餾出之餾出物為直接原料，與蟻醛水溶液於苛性鈉或其他觸媒存在之下共同加熱。此等餾出分中約含45%之酚類，尤以甲酚為多。經加熱之後，樹脂沈於底部，水居中層，油浮於上層。於是分別取其樹脂，以苯等溶劑洗滌之，或在真空中行蒸汽蒸餾，然後硬化為琥珀。如果此種方法能實行，則琥珀之製法，將更簡單矣。

2. 甲醛 用作原料之甲醛，除甲醛之外，如三聚甲醛(paraform) CH_2H_2 、trioxymethylene $(\text{CH}_2\text{O})_3$ 、hexamethylene tetramine $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 等亦可使用，但普通仍用甲醛。

3. 觸媒 觸媒之作用不僅促進縮合反應，而且依其種類可造Novolak系之樹脂，或Resol系之樹脂。

酸性觸媒，生成Novolak樹脂。酸自鹽酸、硫酸、氫溴酸、亞硫酸等無機酸起，以至蟻酸、醋酸、軟脂酸、硬脂酸、草酸、酒石酸、苯甲酸、隣苯二甲酸、水楊酸、磺酸等之有機酸，硝基酚、鹵素酚等之酸性化合物，及各種酸性無機鹽等，皆可使用。

用鹽基性之觸媒，則生成Resol系樹脂。如苛性鈉、氨及各種胺類

等皆可用。

第三節 縮合工程

1. 縮合 試行酚與甲醛縮合反應之試驗，取與甲醛之分子量比之量，盛入附有逆流冷凝器之玻璃燒瓶中。甲醛用 40% 水溶液。二者混合於冷溫時，生溷濁之懸濁液 (suspension)。此析出物為酚與醇或二羥二苯基甲烷。若更熱之至達沸點，則析出物消失，起激劇之反應，甚至內容物突入逆流冷卻器。欲防此現象，務宜少用觸媒，並須分為數次添加而後可。又此反應為發熱反應，故有停止加熱，使其冷卻之必要。當反應之進行，液呈溷濁，若再廣續煮沸，則生成之樹脂，自水層分離而出。此時期，樹脂成液狀或黏稠之半流動體。

反應之時間，隨觸媒之量及種類而定。其酚 1 分子與甲醛 1 分子中，加氨 $1/22$ 分子，或 NaOH $1/200$ 分子者，則樹脂於 1 時間內，即行分離。

工業上行以上之反應時，容器用搪瓷之鐵器或鍍鎳之鐵器，或逕用鎳製者，但如鐵、鋁、銅等，能為酚所浸蝕者不宜用。其反應器有夾套，可通水蒸氣或冷水於其間，以為加熱或冷卻之用。反應器又備有攪拌器、溫度計、原料裝入口及生成物排出口。其反應中生成之水蒸氣，由管導之水冷式冷卻管中冷卻後，復返鍋中。

2. 精製 由縮合作用所生成，自水層分離而出之樹脂，呈黏稠溷濁之液狀。放置之，則分離其含於乳化狀態中之水分，樹脂乃變為透明之捏粉狀態。但此樹脂中尚餘存副生物、觸媒及水等，故須除去之。

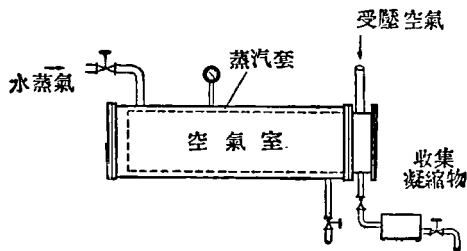
精製工程，爲熱水洗滌及蒸餾。行熱水洗滌時，用洗滌塔，其中滿盛熱水，自塔上用篩篩落樹脂細粒洗滌之，此因樹脂中如贍有觸媒多量，則後之硬化工程，即陷於無結果故也。尤以水分之贍留，爲害更大，蓋樹脂有水分剩留，則硬化後，成爲有孔質而製品無價值矣。

欲除水分，蒸餾之可也。但行蒸餾時，若溫度過高，時間太久，則樹脂硬化，故宜注意；但在 Novolak 固無此虞，而在 Resol 則有起樹脂化，縮合爲 Resitol 之危險，故須保持溫度於 100°C . 以下，施行減壓蒸餾。在蒸餾中留存於樹脂中之遊離酚亦可餾出，此物若留存於樹脂中，則硬化後之樹脂帶柔軟性，故應除去。

3. 硬化 由以上工程所得之樹脂，其以酚爲原料者，呈白色或淡黃色，以甲酚爲原料者，呈褐色，用呋喃甲醛者則呈黑色，比重約爲 1.2。Novolak 永爲溶解性及熔融性而不變。Resol 則最初雖爲溶解熔融性，但經放置，即於常溫亦進行縮合而硬化，成不溶解性及不熔融性之物。

製 Resit (Bakelite C.) 則以 Resol 爲原料，使之縮合硬化。Resol 於其生成初期爲黏稠液體，而在反應進行後則膠化而成半固體，甚至有一部分縮合成 Resitol。已成 Resitol 者，不利於硬化工作。

硬化有常壓法及高壓法。其常壓法，乃盛入 Resol 於一定之容器，浸



第 48 圖

之於油鍋等之加熱液中，熱至 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。而加壓法則用壓蒸機 (autoclave) 於 $5 \sim 10$ 氣壓下，熱至 $120 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

第四節 成形用酚樹脂

培珀製品乃將 Bakelite C. 或 Resit 先作成板或棒，再施以切斷琢磨等細工而加工完成之，然可溶性 Resol 狀態之培珀，入模型中，使其成形硬化之法，最為簡單便利。

原質以用 Resol 為常法，而用 Novolak 與硬化劑之混合物亦可。於必要時，又混合受範劑、填充劑、色素等於其中。受範劑，可用石蠟 (paraffine)、芳香族碳氫化物、甘油、糖類等，而此等受範劑之軟化作用較大於受範作用。填充劑，可用纖維素石綿黏土及金屬鹽等各種物質。

以上之混合物，將其充分混合捏和，納入模型，置於壓蒸機中硬化之。

第五節 培珀之性質

培珀之本質，原為無色或黃褐色之透明質，而實用之製品，則着種種之色，又因填充劑之添加，而為不透明性。富有光澤，可供裝飾之用。

不溶於普通溶劑。雖稍吸收大氣中之溼氣，然於實質上不發生變化。能耐弱酸鹼，但為強酸所分解，遇強鹼亦被侵蝕。

比重 $1.3 \sim 1.4$ ，抗張力 $500 \sim 1000$ 仟克平方釐米，導電係數 $4.5 \sim 7.5$ ，破壞電壓約為 40000 伏特毫米。膨脹率於 $20 \sim 26^{\circ}\text{C}$ 。為 $25 \sim 45.10^{-6}$ 。

第三章 氨基樹脂

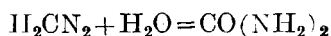
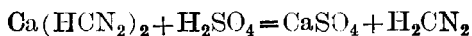
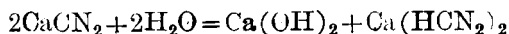
氨基樹脂中最重要者為尿素與甲醛之縮合物。此縮合物以Pollopas等商名出售於商場。

第一節 尿素之縮合反應

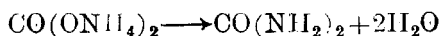
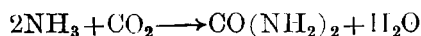
尿素為無色之結晶質，有 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 之分子式。(a) 以氨縮合光氣(phosgene)而成：



或 (b) 自氰化氨(cyanamide)製出之，即依



等反應而成。或 (c) 於高壓之下，縮合氨與碳酸酐，或將碳酸銨脫水，依下之反應

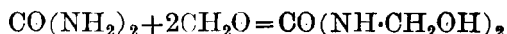


以製取之。現今則自合成氨與碳酸酐多量製造之。

關於尿素與甲醛之縮合，哥爾得修密特 (Goldschmidt) 氏曾於 1896 年發表其研究。

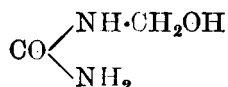
取尿素 1 分子與甲醛 3.6 分子在鹼溶液中，於冷溫下，使之反應，

則得如次之二羥二甲基脲(dimethylol urea):

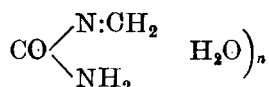


此物爲白色難溶性之粉。

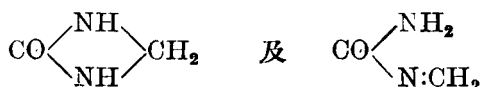
然使甲醛與尿素之等分子量，於中性之水溶液中起反應時，則得一羥甲基脲(monomethylol urea):



又據盧提 (Ludi, 1889 年) 氏之研究：添加微量之酸於羥甲基脲，則成亞甲基脲(methylene urea):



或使尿素與甲醛之等分子，作用於弱酸性溶液，亦能生成亞甲基脲。亞甲基脲可用次之兩式表之：



然今採用後式。用酸縮合而成之氨基樹脂，則可視爲作成如次之縮合體也。



尿素與甲醛之縮合物，隨(1)縮合劑之種類及其量，(2)尿素與甲醛之量比，(3)溫度，(4)縮合時溶液之濃度等之不同而異其性狀

又有類似尿素之硫脲(thiourea 或 thiocarbamide) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 亦起尿素同樣之縮合。

第二節 縮合法

縮合法大體分不用縮合劑與使用酸或鹼或鹽類為縮合劑二種。

1. 不用縮合劑之法 據覺翁氏(John, 德國專利 1919年, 392183)之法:令尿素、硫脲或尿素衍生物之1分,與40%之甲醛5~6分作用,一面加熱,一面蒸發甲醛而成糖漿狀,使此黏稠生成物於冷溫膠凝,次施風乾或加熱乾燥,即得硬度大之不溶性縮合物。惟於本法之中間所得之膠凝體,含多量之水而成果醬狀,因此,須經長久時間方能乾燥,且於乾燥時,發生氣泡,故難應用於工業。

2. 用酸性縮合劑之縮合法 縮合尿素與甲醛時,添加酸性縮合劑於其中,則可減少甲醛之用量,同時並能促進其反應。依哥爾得修密特氏(德國專利 412614)之方法,則對於尿素用100% 甲醛120%,與100% 磷酸3%。先將甲醛溶之於水,並適當稀釋之,次加尿素於其中,熱至起泡時,然後加酸。如斯可得白色多孔質之縮合物。此物即用為受範物之原料。

3. 使用鹽基性縮合劑之縮合法 哥爾得修密特(德國專利 97164)氏則取尿素1分子,於鹼溶液中用甲醛3.6分子縮合之; 埃因火隆(Einhorn)氏則於任何鹽基存在之下,以甲醛2分子,使尿素1分子縮合; 普拉克氏(Pollak, 德國專利 1921年, 418055)則用氨、hexamethylene tetramine、吡啶或尿素自身之鹽基而縮合之,加熱,乾燥其縮合物,即得透明且幾近無色之縮合物。

以上諸法之中,現在專用以氨為觸媒之法,大概混合尿素100分、

蟻醛液 (40%) 300 分、氨水 (35%) 10~15 分，於 80~90°C. 縮合之。其反應使進行至水分失去而止，然後流入模型，俾成板或棒及其他形狀，於空氣中乾燥之。

第三節 成型粉之製造

尿素樹脂亦如琥珀製成範造用粉而販賣之。其製造，與上述方法大體相同，惟將所得初期縮合物粉碎為粉而乾燥之。而此粉必須含有約 15~20% 之水分。

範造時使用模型，裝入粉於其中，於 100~140°C. 以強壓力壓榨之。

第四節 尿素縮合物之性質

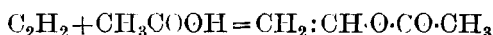
茲以 Pollopas 爲尿素縮合物之代表，述其性質：此物狀如玻璃，無色透明，不因日光而起變化，爲不熔性，熱至 306°C. 而炭化。又不溶於溶劑。比重 1.44，硬度以 Morse 度表之爲 2.95，屈折率爲 1.54~1.9，強度，耐壓強度爲 2230 仟克/平方釐米，抗張度爲 130~140 仟克/平方釐米，耐撓度爲 510 仟克/平方釐米。導熱度爲 0.00184/釐米克秒。其吸水度於常溫浸漬 24 小時，爲 0.1~0.2%。富耐電壓性。

尿素縮合樹脂，與琥珀同一目的供各方面之用。

第四章 乙烯基樹脂

由次乙烯基 $-\text{CH}_2\text{:CH}-$ 所成之乙烯基 (vinyl), 極易聚合而起樹脂化, 例如一氯乙烯 $\text{CH}_2\text{:CHCl}$ 、一溴乙烯 $\text{CH}_2\text{:CHBr}$ 、醋酸乙烯 $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 等可於室溫下聚合之。日光及紫外線等, 可促進其聚合作用。醋酸乙烯之聚合物為無色, 不因熱而起變化, 可作受範物用。

在乙烯基化合物中, 供製造受範物用者, 厥惟醋酸乙烯與乙烯醇。醋酸乙烯乃於汞鹽硫酸等存在之下, 通乙炔於醋酸, 依



之反應而生成。然醋酸乙烯與醋酸反應則生二乙酸次乙酯 (ethylidene acetate):



故須隨醋酸乙烯之生成, 迅速除出反應範圍之外為要。

醋酸乙烯於過氧化物存在之下, 使之聚合, 可令其樹脂化, 商場稱此物曰乙烯樹脂 (Vinylite resin), 供製作毛刷柄、傘柄、鐘錶座子、留聲機唱片等之用。

又若以鹼或如氯化氫氣體之酸處理醋酸乙烯, 則生白色乃至黃褐色之水溶性乙烯醇。將此物聚合可得受範質樹脂。

乙烯樹脂有如下之性質:

受範壓力 (磅/平方英寸)	1200~1800	彈性率×15 ⁵ (磅/平方英寸)	5.3~4.0
受範溫度 °C.	115~130	比 重	1.53
抗張度 (磅/平方英寸)	8000~10000	屈 折 率	1.35~1.32

第五章 多元醇樹脂苯駢呋喃樹脂及其他

多元醇樹脂(glyptal)普通乃加熱甘油與苯二甲酸酐至 $180 \sim 200^{\circ}\text{C}$. 以製成。冷卻之,則成無色之糖漿狀或固體狀;熱之,則徐徐變成不溶解不熔融之樹脂。又苯駢呋喃樹脂可由苯駢呋喃(coumarone)縮合而得。

紙 漿 及 紙

第一篇 紙漿

第一章 總論

紙漿（或稱紙餅或稱紙料）(pulp)者，用種種方法，從顯花植物之細胞膜壁分離而得之纖維也。本章於敘述其製造方法之先，略記植物纖維之構造化學成分，以及分離之方法於次。

第一節 植物纖維之構造

植物體之諸組織，皆係細胞之集團。各細胞均有固體之膜壁。活力旺盛之幼少細胞，其中含有極黏稠之原形質與小粒子之核，植物體活力之根源悉在於此，其生長即由於細胞之分裂增殖也。細胞核分裂為二，中間生薄膜，膜上堆積諸物質則成新細胞膜壁。分裂之初所生成之薄膜，則形成中間層而剩留於相鄰接之細胞膜壁之境界間。細胞生長則原形質內生多數之小腔，腔內充滿液體，稱為細胞液。其中所含有者大部分為植物之營養物。細胞老熟則其內部之腔道隨之增大，充滿液體之原形質變為薄層而殘留於膜壁之裏面。如是由細胞老熟之結果，原形質完

全失其活力，其先爲半透性之細胞膜壁遂至可以自由通過液體，以成植物骨骼之官能。

由植物之生活機能，大別細胞組織爲表皮，基本，維管束三種。

(1) 表皮組織 (cortical system, Hautgewebe) 由表皮細胞 (epidermis) 而成，構成植物體外層之組織也。表皮細胞，膜壁肥厚而內腔狹小，細胞膜概作波狀或鋸齒狀，使其互相結合強固。其與空氣接觸之部分，被有一種稱爲表皮 (cuticle, Kutikula) 之蠟質，以保護植物，使不受外界之侵害。本組織可作紙漿之重要原料者，爲木棉之種毛 (seed hair, Samenhaar)。蓋棉毛係由表皮細胞異常發達而變爲纖維之特例也。

(2) 基本組織 (ground system, Grundgewebe) 大半由柔軟細胞 (parenchyma) 而成。藁類，竹，甘蔗等之莖中本組織特多。又木材之髓線 (pitch ray, Markstrahlen) 亦爲本組織所構成柔軟細胞作圓形乃至橢圓形，膜壁薄內腔大而質柔軟。已老熟之細胞有尙含原形質者，與已失原形質而膜壁變肥厚即成所謂厚膜細胞 (sclerenchyma) 者。此種細胞往往留存於紙漿之中，爲有害無益之成分也。

(3) 維管束組織 (fibrovascular bundle, Gefäßsbündel) 係由纖維細胞 (prosenchyma) 所構成。膜壁肥厚，肉腔狹小，細而長兩端尖銳作紡錘狀。供紙漿原料用之植物纖維，除木棉種毛外，皆存在於本組織之中。此種細胞有時膜壁肥大硬化，而成厚膜細胞 (sclerenchyma)，以使植物體強固。本組織在植物體中分爲韌皮部 (bast region, Phloem) 與木質部 (wood region, Xylem)。前者之職司以輸送蛋白質及碳水化

物爲主，後者以輸送水分爲主。

構成木質部之纖維細胞，更分導管 (vessel, Gefässe) 及假導管 (tracheid) 二種。假導管爲針葉樹纖維之特徵，兩端閉塞，其中常有多數之紋孔 (Tüpfel) 及重紋孔 (Hoftüpfel)，孔內有薄膜，以司細胞間液體通路之開閉 (參閱下段)。由核分裂所生之一羣細胞，其中間之膜壁消失成一連絡之管，卽爲導管，因其膜壁之厚薄不等，呈階梯狀網狀螺旋狀及其他種種之斑紋。此種細胞，在闊葉樹之幹，蕁類，竹，甘蔗等之莖中，多有存在。

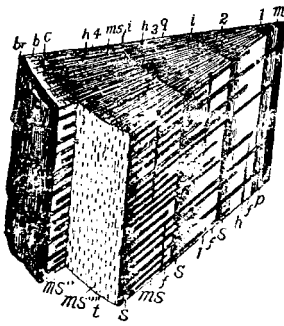
在單子葉植物之莖幹部，基本組織之中混有維管束組織，後者之細胞已變爲永久組織，早失分生增殖之機能矣。雙子葉植物 (闊葉樹屬之) 及裸子門植物 (針葉樹屬之)，在幼年期時，幹之中心部卽髓，係由柔軟細胞而成。其周圍有韌皮部，中間隔以形成層 (cambium)。形成層係由活力最旺盛之細胞構成，由細胞之分裂增殖，向內部分生新木質細胞，向外部分生新韌皮細胞，植物藉此得以漸次成長。

茲舉紙漿原料最重要之木材於次，以爲說明此等組織及細胞之例。

木材之中心部爲軟質髓，其周圍爲木質部，佔木材之大部分，更外層周圍順次爲形成層，內皮 [卽韌皮部 (inner bark, Bast)]，外皮 [或稱表皮 (outer bark, Borke)] 所圍繞。木質部有淡色粗質之春材層與濃色密質之秋材層，相間配置。春材層厚而秋材層薄。每兩層與木材一年間之成長相當，故稱爲年輪。此兩層之境界面在針葉樹則顯然可辨，在闊葉樹則往往不甚明瞭。

第 1 圖示樹齡四年之針葉樹之各種截面。圖中 *m* 爲髓 1, 2, 3, 4 爲

年輪, *i* 為年輪之境界, *f* 為春材, *s* 為秋材, *c* 為形成層, *b* 為內皮, *b'* 為外皮, *h* 為樹脂溝, *ms*, *ms'*, *ms''* 及 *ms'''* 示在各種方向時之髓線。又第 2 圖示一部分擴大之橫截面, *a* 為春材, *b* 為秋材, *c* 為年輪, *d* 為樹脂溝。春材之細胞, 膜壁薄而內腔廣, 故其質粗。秋材之細胞, 膜壁厚

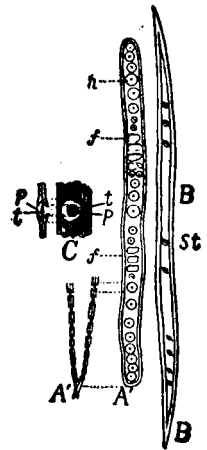


第 1 圖



第 2 圖

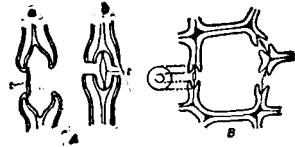
而內腔狹小, 故其質密。髓部由柔軟細胞構成, 其截面作圓形或四角形。木質部則由柔軟細胞及纖維細胞構成。髓線概由柔軟細胞而成。某種針葉樹則含有假導管, 其職司在從皮部輸送營養物於內部, 並從中心輸送水分於周圍部分也。髓線有單層, 與多層。其細胞, 內部空虛成空氣之通路, 或往往成樹脂之通路。針葉樹之纖維細胞僅有假導管而無導管。又 *A'* 係由 *A* 之側面所見之圖, *f* 為紋孔, *h* 為重紋孔, 又 *B* 之 *st* 為有裂縫形之裂紋孔。



第 3 圖

(Spalttüpfel), 紋孔之數較春材為少。*C* 示重紋孔之單獨形狀, *p* 為輪孔, *t* 為薄膜。假導管掌輸送水分及使材質堅牢之職, 水分之輸送, 則由紋孔司之。第 4 圖 *B* 示假導管之橫截面,

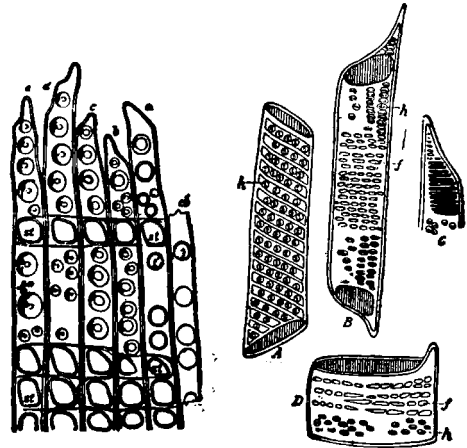
A 示重紋孔中薄膜之作用。膜 *t* 之中央部肥厚, 液體因此難以通過, 而其周圍之部分則薄, 可使水分滲過, 故在 *b* 之位置則液可通過, 在 *a* 之位置則液不能通過。



第 4 圖

春材液之往來旺盛, 故取 *b* 之位置, 秋材則取 *a* 之位置。針葉樹中細胞之排列較為簡單, 且規則有條。第 5 圖示樹幹之縱截面。cb 為形成層之細胞, *a, b, c, d, e* 為木質細胞, *t, t', t''* 為重紋孔, 依符號之順序, 表示其老成之程度, 又 *st* 為髓線細胞與木質細胞相接觸部分之裂紋孔, 甚為粗大。

闊葉樹之纖維細胞, 概由導管與膜壁之肥厚而生之厚膜纖維 (sclerenchyma fibre, Libriformfaser) 所構成, 僅有假導管少許。第 6 圖示各種闊葉樹之導管, *h* 為導管相互接觸面上之重紋孔, *f* 為與髓線接觸面上之紋孔。第 7 圖為厚膜纖維, *A* 為膜壁之瘦薄者, *B* 為肥厚



第 5 圖

第 6 圖

者，*st* 為裂紋孔。厚膜纖維之主要職司在保持樹質強固也。

闊葉樹中細胞之排列，較針葉樹為複雜。第 8 圖示其橫截面，第 9 圖示放射縱截面，*v, v'* 為導管，*l* 為厚膜纖維，*hp* 為柔軟細胞，*m, m'* 為髓線，*j* 為年輪。

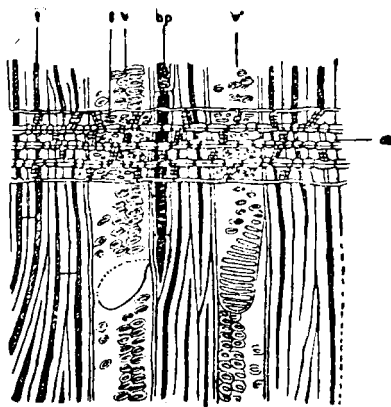
植物纖維之形態雖繁且雜，而各單纖維之細微構造俱有共通之點。茲根據斯學之泰斗劉特愷 (M. Lüdtkke, Cellulose Chem. 1932. 1933) 氏最近發表之著述，錄其大要如次：第 10 圖 *A* 為植物纖維微細構造之模型。膜壁在內腔 *d* 之周圍，由 *a, b, c* 三種之層 (lamella, Lamelle) 構成，自最外層向中心順次稱為第一次



第 7 圖



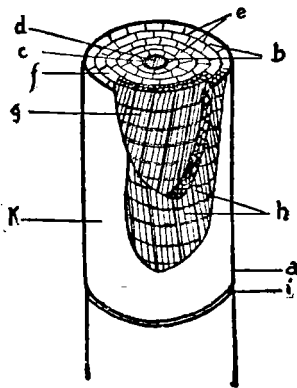
第 8 圖



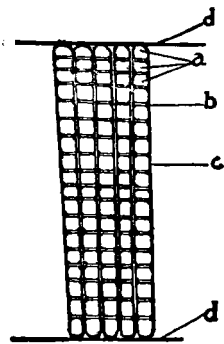
第 9 圖

(primary, Primär) 層，第二次 (secondary, Sekundär) 層，第三次 (tertiary, Tertiär) 層。此外圖中未經表示者，在第一次層之周圍，介在

於細胞與細胞之中間有中間層 (middle lamella, Mittellamelle)。第一次層及第三次層皆薄而第二次層頗厚,各層更由數層而成,如圖中所示。此等各個之層更由多數之纖維片 (streifen) 面成,纖維片與纖維主軸成某角度而並列,其傾斜之方向層層相反。纖維片更由多數之微纖維 (fibrillen) 之集合而成 (圖 *g*)。第 10 圖 *B* 示微纖維更由稱爲 *Dermatosomen* 之小體所組成 (圖 *B* 之 *a* 及圖 *A* 之 *h* 與此小體相當)。此外層與層間,纖維片與纖維片間,微纖維與微纖維間, (*Dermatosomen* 與 *Dermatosomen* 間,各有薄膜存在,以包裹此等微小物體纖維又被薄層之橫隔皮膜 (querelemente) (*A* 圖 *i*, *B* 圖 *d*)。所橫斷。劉特愷氏謂此等皮膜全部相聯絡,以構成纖維之骨骼 (Gerüst)。皮膜系中微纖維間之皮膜 (*B* 圖 *e*), 及 *Dermatosomen* 間之皮膜 (*B* 圖 *b*) 之成立,係由間接證得,而其他皮膜,則可直接證明其存在。



第 10 圖 A



第 10 圖 B

植物纖維之主要成分爲纖維素,此外含有半纖維素(hemicellulose),

木質(lignin)等種種物質。劉特愷氏謂 Dermatosomen 之內部滿填纖維素,以使皮膜系之骨幣堅固。至於皮膜本身係由何種物質所組成,迄今雖未明瞭,然似非纖維素或木質,可推而知也。纖維素係由微小結晶質即所謂微晶體(micelle)之集合而成。一個微晶體之大,視纖維之種類雖微有差異,然由計算大體知為直徑 6μ , 長 60μ 左右(參閱次節)。Dermatosomen 之大,由推算知為約直徑 $0.3\sim 0.5\mu$, 長 0.5μ 左右;然其形狀為板狀抑為圓筒狀,尙未證實。假定其截面為圓形,則一個 Dermatosomen 中微晶體之數,依計算當有數萬個之多。一條微纖維之直徑約 $0.3\sim 0.5\mu$, 長約 $10\sim 90\mu$, (由纖維之種類雖有差異,多數為 $15\sim 60\mu$), 故可知由 $20\sim 100$ 以上之 Dermatosomen 延長連結,始成一條之微纖維也。此種微纖維之兩端與前述之橫隔皮膜相貼接,其結合堅固,而微纖維與包被其外面之皮膜之結合則不堅固。由微纖維之集合而成之纖維片可用顯微鏡窺見之。其形狀有薄片狀有束狀,隨纖維之種類而異。纖維片相集合則成中空圓筒狀之層,此等層自第一次至第三次全體集合,則成纖維斷片(Faserabschnitt)(第 10 圖 A 之 k),其兩端包以橫隔皮膜(i)。其最接近兩片橫隔皮膜中間之距離,即等於纖維斷片之長(又等於纖維片及微纖維之長)由此種纖維斷片之 10 個乃至 100 個以上,互相接續,連成一線者,吾人稱之為普通纖維(fibre, Faser),與一個纖維細胞相當。

膜壁諸層之化學成分,據傅羅伊登貝(Freudenberg, Cellulosechemie, 1931)氏等之說,木材之中間層概由木質而成,不含纖維素,第一次及第二次層則由纖維素(約 50%)半纖維素(約 20%)及木質

(約 30%) 而成。

第二節 細胞膜之化學成分

柏影 (A. Payen, 1838) 氏將植物之細胞膜，先用硝酸再用苛性鈉處理，大別之為溶出物與不溶性之餘渣二部分。後者稱為纖維素 (cellulose)，前者總稱為非纖維素質。氏又證明後者之化學組成為 $C_6H_{10}O_5$ ，又推想二者存在於細胞膜中之狀態，不過單為機械的混合而已云。

爾後斯學之研究益盛，據十九世紀末修爾測 (E. Schulze) 託稜士 (B. Toll ns) 諸氏之研究。知有組成略與 $C_6H_{10}O_5$ 化學式相等之物質存在於細胞膜中，此物質與柏影氏之纖維素頗異其趣，容易溶於稀薄之酸類而成醣類。此物質之化學組成與纖維素同為一物，或非常類似，惟對於酸類及鹼類之抵抗性，遠較纖維素為小，故稱之為半纖維 (hemicellulose) 以示區別。半纖維佔柏影氏所謂非纖維素質之一部，成戊醣 (pentose) $C_5H_{10}O_5$ 及己醣 (hexose) $C_6H_{12}O_6$ 之酐而存在，遇酸類受其水解，比較容易生成醣類。

非纖維素質之外，尚含有果膠 (pectine)，木質 (lignin)，樹脂，脂肪，及蠟類，氮化合物，色素，鞣酸無機物等種種。當從植物原料分離纖維以製紙漿時，應視其用途如何，須除去此等非纖維素質至某一程度也。茲就此等諸成分之概略，述之於次。

1. 纖維素 (cellulose) 纖維素之名稱，前已述明，最初係對於植物細胞膜為酸及鹼所處理而得之餘渣而言。在各種原料中，纖維素之含有

率，以木棉爲極高（90%以上），且可用比較簡單之方法，容易製得純粹之狀態，故近年從木棉製出纖維素，研究其成分及性質，以與從他原料（例如稻草或木材）中製出之纖維素相比較。據其結果，知兩者間微有差異，因此特稱木棉之纖維素爲標準纖維素（normal cellulose）。此差異究竟因爲本質上有不同，或因爲纖維素之分離工程不完全而致，久爲學者間之論點。然至最近知不問原料爲何如種類，精製纖維素爲化學上唯一無二之物質，且皆爲微小之結晶質，已有一致之意見矣。然因原料之不同，稍有物理性質之差異者，蓋因此種微小結晶質之集合狀態有不同故也。

植物原料中纖維素之定量，自來雖有無數之方法提出，然完全者，即至今日尙未見之。蓋精製纖維素時，因纖維素本身之抵抗性非絕對強大，多少被侵蝕，成爲變質乃至溶解故也。現今多數所使用，視爲最良之定量法者，爲克羅斯與皮凡（Cross and Bevan）兩氏及修美特（E. Schmidt）氏之二種方法也。

克羅斯·皮凡之定量法，乃將細碎之試料約1克，先以溶媒如酒精及苯（1:1）處理之，除去樹脂蠟類，然後以1%之苛性鈉液，煮沸30分鐘。經清濾洗滌後，即在潤濕之狀態，通以氯氣，使非纖維素質氯化乃至氧化。由是木質生成不溶性之氯化物，同時生成鹽酸。次以亞硫酸水處理後，與2%之亞硫酸鈉液共熱，則木質之氯化物溶出，液乃帶色。更加1%之苛性鈉液煮沸五分鐘以溶出非纖維素質，經清濾洗滌後，再通氯氣，施以同樣之工作，如是反覆施行，至用氯氣處理後與亞硫酸鈉液共煮而不再呈微紅色時，即爲木質完全除去之終點。至此程度爲止，

此反覆工作，無論幾次均須行之。再用熱水洗滌，最後加入 0.1% 之高錳酸鉀液，在常溫暫時放置之，使其氧化，然後濾過。更加稀薄之亞硫酸水，使剩留之 KMnO_4 及高級之氧化錳還元經清濾洗滌，最後以酒精洗之，乾燥後秤定其量。

此方法經多數學者之研究後，各點均稍有變動，然根本仍無差異。故雖在今日仍有學者謂試驗某類原料（如木材），儘可應用原法也。然此方法（乃至改良法）木質雖可完全除去。而一部之半纖維素仍然剩存，尤以複戊醣（pentosan）為然。故用上法所得之纖維素，（稱為粗纖維素，全纖維素或克羅斯·皮凡氏纖維素）再以十倍量之 17.5%（重量）苛性鈉液，在室溫（18°C.）處理 30 分鐘，濾去其溶解之部分，經充分水洗而得之餘渣，稱為 α -纖維素。其溶解之部分，更以鹽酸或醋酸加之，使溶液變為酸性時，則有纖維素析出如是析出之部分，稱為 β -纖維素，其尚成溶解狀態之部分，稱為 γ -纖維素。

α -纖維素幾可視為純粹之纖維素；然溶解於 17.5% 之 NaOH 中之物質，是否悉為非纖維素，尚屬疑問。蓋赫斯（K. Hess）氏以可溶於鹼之纖維素為纖維素之一變種，另有纖維素 A 之稱也。

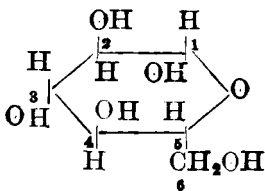
修美特（E. Schmidt, Ber. 1921—）氏法係用 0.27% 之 ClO_2 溶液，替代克羅斯·皮凡法中之氯氣而成。此法侵蝕纖維素較少，近來咸樂用之。惟時間長久，稍有缺點，且製出之纖維素中，亦有半纖維素剩留。

植物中纖維素含有率之多少，關係該植物用為紙漿之原料時之價值甚大。造紙用之紙漿以剩留少量之半纖維素為有利（如用上述定量

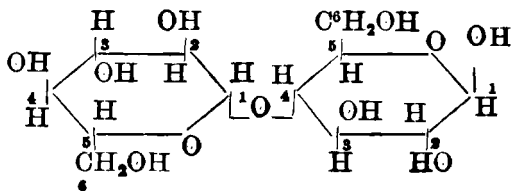
法所分離之全纖維素中之半纖維素，其抵抗性頗大，尤有留存之必要)。然供製造人造纖維及其他纖維素之酯或醚之原料用者，半纖維素之留存則成問題。(參閱厚木博士所著之「天然及人造纖維工業」篇。)

纖維素之化學式可用 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示之；然其分子量則猶未定。纖維素或其衍生物之為溶液者為另一問題，其存在於細胞膜中者，倘稱分子量云云，則毫無意味矣。由最近有機化學者及物理學者之研究，天然纖維中纖維素之化學構造，幾已明瞭，其詳細之說明，希參閱天然及人造纖維工業篇茲不過略述其結果而已。

纖維素係 β -葡萄糖 (glucose) 之殘基，以其主原子價 (principal valency, Hauptvalenz) 連結而成之長鏈狀物質也。其連結方法與 β -cellobiose 分子相同，即第一個葡萄糖之 1 位置之 C 上 OH 基，與第二個葡萄糖之 4 位置之 C 上 OH 基相結合，除去一分子之水而得之結果也。



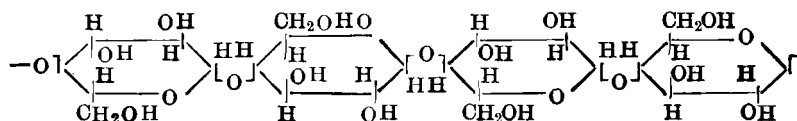
β -葡萄糖 $C_6H_{12}O_6$



β -Cellobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$



此種連結之結果，在纖維素之每一 $C_6H_{10}O_5$ 單位上，祇有與 2, 3 及 6 之 C 結合之 OH 基有造成酯或醚之可能。

纖維素(C₆H₁₀O₅)_n

纖維素係由微小結晶質之粒子即微晶體 (micelle) 而成，早已知之。然微晶體之大小，由最近赫爾昨格 (O. Herzog, 1926) 亨斯登貝 (J. Hengstenberg, 1928) 諸氏之 X 射線研究，施且 (A. J. Stamm, 1930) 氏之度外離心法之測定，哈瓦斯 (W. N. Haworth, 1932) 之化學研究，始得大體明瞭。依 X 射線研究之結果，苧麻 (ramie) 纖維素之微晶體之大：直徑約 6 μ ，長約 60 μ ，纖維素之鏈，大抵與微晶體長軸之方向相並列。梅雅及馬克氏 由 X 射線之研究，闡明葡萄糖殘基在鏈狀纖維素內之排列狀態，遂推算一個微晶體由 100 個左右之 C₆H₁₀O₅ 而成，此等之鏈約有 60~120 條，皆秩序井然，相集而成束狀。此種集束想係由凡得瓦爾力 (Van der Waals Kraft) 即分子凝集力 (Molkohäsion) 而團結，雖不及主原子價結合之強固，然頗堅牢也。施叻亭格 (H. Staudinger) 氏以由主原子價結合之鏈一條，為纖維素之一分子，概稱此種型式之分子為絲狀分子 (Fadenmoleküle)。

纖維素之物理及化學諸性質，由上述之構造可以說明之，至其詳細希參閱天然及人造纖維工業篇，本篇惟就與製造紙漿有關係之事項，遇必要時隨時述之而已。

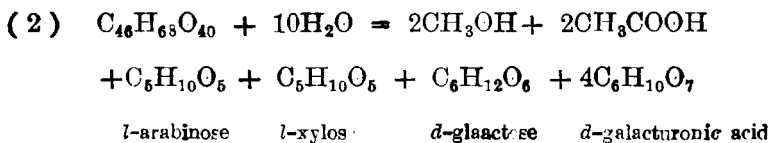
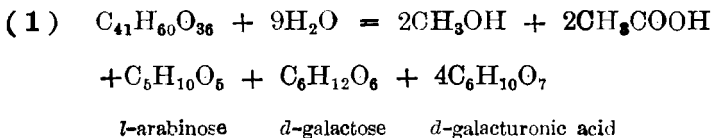
2. 半纖維素 (hemicellulose) 此物伴隨纖維素而存在，乃屬於多醣類之複戊醣 (如 xylan 及 araban) 與複己醣 (hexosan) (如 mannan,

glucan, galactan 及 levulan), 或此等之化合物也。其多數用稀鹼處理細胞膜時可以抽出之。又與稀薄之酸類共熱時, 則起水解, 而各成爲與 $C_5H_{10}O_5$ 及 $C_6H_{12}O_6$ 之化學式相當之醣類。複戊醣及複己醣在細胞膜內與纖維素同爲高級分子, 而其與纖維素不同者, 在不能保其原狀而抽出耳, 故其詳細不得而知。半纖維素究與他物質化合而存在, 抑單爲機械的混合而存在, 各說紛紛, 莫衷一是者, 亦由上述之故也。纖維素定量之際, 半纖維素之一部不易除去, 前已述之矣。最近修密特 (E. Schmidt, Cellulose Chem., 1930) 氏用自己之方法, 分離木材纖維素而研究之, 知剩留於木材纖維素中之 xylan $C_5H_8O_4$ 之一部, 可用 0.2% 以下之稀薄苛性鈉溶液容易抽出之, 而其他一部則不能溶解。在此不溶性剩留物中, 纖維素與 xylan 之比 ($C_6H_{10}O_5:C_5H_8O_4$) 等於 3:1, 遂以兩者成化合狀態而存在。

半纖維素之定量雖難, 然其總量可用下法求之: 即將原料與稀薄之鹽酸 (比重 1.025) 共沸 3.5 小時, 使起水解而變爲醣類, 次用斐林氏液還元之, 算出其近似值。複戊醣之量: 可將試料與鹽酸 (比重 1.06) 在油鍋上共熱至 160° , 使餾出呋喃甲醛 (furfurol) $C_5H_4O_2$, 使其與苯三酚 (phloroglucine) $C_6H_6O_3$ 或丙二醯脲 (barbituric acid) $C_4H_4O_3N_2$ 化合而生沈澱以測定之。但將試料與鹽酸加熱至高溫度時, 複己醣則生 ω -oxymethyl furfurol $C_6H_6O_3$, 甲基複戊醣 (methyl pentosan) $CH_3-C_6H_7O_4$ 則生 methyl furfurol $C_6H_6O_2$, 皆能與苯三酚以及丙二醯脲化合而生沈澱, 故定量之際, 須注意及之。

3. 果膠 (pectine, Pektinstoffe) 果膠係 1824 年蒲拉康諾 (H

Braconnot)氏對含於植物果實中之黏膠質所賜之名稱也。其化學本性久未明瞭。最近賴諸化學者之努力，始識其端倪；就中以厄理希(F. Ehrlich, Cellulosechem., 1930)氏多年不斷之研究，厥功尤偉。此物質雖可用高溫之水或稀薄之鹼抽出之，然容易水解而變質。厄理希氏用 100°C. 之水將其抽出而研究其組成，以其已與在植物體內之果膠稍異，特稱其抽出物為水合果膠 (Hydratopektin)。水合果膠因原料之種類而稍異其成分可分之為可溶於 70% 酒精之部分，與不溶之部分。可溶性之部分係複戊糖或複己糖由水解可生戊糖 (pentose) 以至己糖 (hexose)。不溶性之部分係果膠之主成分，與果膠酸 (pectic acid) 之鈣鹽及鎂鹽相當。果膠酸之組成，隨植物之種類而稍異，然以 $C_{20}H_{28}O_{16}(COOH)_4$ 為基礎之點，各種類皆同此酸可視為成果膠之黏膠性之原因也。果膠酸起輕度之水解時則生 $C_{20}H_{28}O_{16}(COOH)_4$ ，完全水解時則生 $C_6H_{10}O_7$ ，甲醇，醋酸及糖類。然所生糖類之種類，因原料而異。甜菜之果膠酸與 $C_{41}H_{60}O_{36}$ 相當；亞麻之果膠酸與 $C_{46}H_{68}O_{40}$ 相當。前者依 (1) 式，後者依 (2) 式而起水解。



果膠酸，一分子中有 4 個 COOH 基，其中 2 個與 Ca 或 Mg 造成鹽

類,其餘 2 個與 CH_3OH 化合而成酯。

總之,果膠係多醣類之複雜化合物,其主成分爲 $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_{16}(\text{COOH})_4$,如植物之種類不同,則其他成分有變動。

4. 木質 (lignin) 木質乃使植物組織化成木質之原質。構成細胞膜之非纖維素質,如半纖維素,果膠等與水煮沸時,或與稀薄之酸類或鹼類共熱時,則其多數容易溶出。纖維素本身在常溫,使與極濃厚之強酸類作用,或與稀薄之酸類共熱至高溫度時,亦漸次分解,最後變爲葡萄糖,乃至其分解生成物。然木質施行如是之處理,則不易溶解。原來木質可由極多種之酚,萘酚,芳香族胺,使其顯示特殊之呈色反應,且早已由此事實認識其存在矣。就中最顯著之反應,爲維斯納(J. Wiesner, 1878)氏試藥所呈之美麗紫紅色也,雖至今日,仍用此試藥以爲檢出木質之用。此試藥由 1 克之苯三酚(phloroglucine)溶解於 50 c.c. 之酒精,再加 25 c.c. 之濃鹽酸製成。以其一滴點於試料上,倘有木質存在,則立即發現紅色。

現在所通用之木質定量法,乃以高濃度之硫酸(72%)或鹽酸(42%, Willstätter 氏法)加於試料之細粉上,在室溫約作用一晝夜,使木質以外之物質悉行溶出,充分洗滌其餘渣後,烘乾而稱其量是也。然此際木質起變化(聚合作用等),故所遊離之木質,與在植物體中原來之真正木質(genuine lignin)稍異。

關於木質之化學組成及構造之研究極多;然皆如上述,用強酸處理,或用適當之方法溶出木質後,再使其沈澱,以得試料而研究之也。溶解木質之方法頗多。以 7~10% 之苛性鈉液與原料共熱至 $140\sim 160^\circ\text{C}$.

使木質溶出，然後加鹽酸於其溶液，使生沈澱，再經精製而得者稱為鹼木質 (alkali lignin)。又法：用水，有機溶媒等順次處理原料，先除去樹脂等物質，再與添有少量鹽酸之酒精，酚或二元醇類 (glycols) 於適當之溫度共熱之，以溶出木質，用適當之方法使從濾液中沈澱而出，然後精製之。或用製造亞硫酸紙漿之同一方法（參閱第四章），以酸性亞硫酸鹽 $MHSO_3$ 與亞硫酸之混合物，與原料共熱至高溫度，使木質成磺酸而溶出。就此法所得之木質加以研究，欲以闡明其本性之學者亦有之。

然木質之研究雖若是之豐多，而其本性仍然祇能識其一端。茲就其大要述之如次：

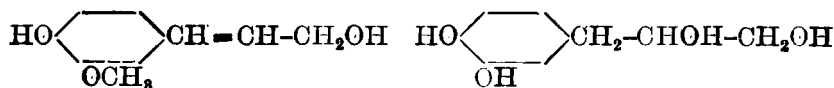
木質係無定形之物質，由碳氫氧三元素而成。其分量之比例，隨遊離方法稍有差異。取諸學者之平均值，大約為 $C:H:O=1:1.1:0.35$ 。即與纖維素相較，氫氧對於碳原子之比甚小也。遊離所得木質中之可溶者，由其溶液之沸點上昇度以及冰點下降度算出之分子量，低者為400，高者為1000，而800附近者佔其多數。諸學者由元素分析之結果及分子量，推出木質之分子式；然存在於細胞膜中之木質，似屬更高之分子也。據傅羅伊登貝 (Freudenberg, Cellulose Chem., 1931) 氏之所示，為 $(C_{120}H_{118}O_{35})_x$ 。茲將木質之本質為今日諸化學者間所一致之點，記之如次：(1) 係芳香族環狀化合物；(2) 含有 OH 基及 OCH_3 基；(3) 有雙鍵結合，(4) 含有 CO 基等。此外 $COOH$, H_3 , CO , HCO 等基之存在，則各家之見解互異。

木質中 OCH_3 基之存在，最為特別。遊離之木質中，大約佔 14至

15%。故測定植物原料或紙漿中木質之間接方法，有定量其 OCH_3 基之方法也。但木質以外，又含有 OCH_3 基之成分（例如樹脂果膠等）存在時，非減去其量則不精確。測定木料中木質及 OCH_3 基之量，如視 OCH_3 全由木質而來，而加以計算，則木質中 OCH_3 基之含有率約為 21.5%；然就遊離之木質中求得 OCH_3 基之量，大多數為 14~15%，惟限於特別之方法（用酒精與鹽酸溶出之木質），則示近似之高值。由是可以推想，純木質中之 OCH_3 基有結合堅固者與不堅固者二種；後者在分離工程中被除去也。

又關於木質中雙鍵結合之種類及其所在，各家之見解互異，惟其一種結合係 CO 基，則為一般所公認；他一種則以在側鏈上有 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 之形式之說，最為有力。此等在製造亞硫酸紙漿上有重要之關係。

木質之構造式，已由多數學者根據假說而提出，然此等式祇能說明一面之事實，而他面則顯示矛盾，皆不得稱為完全。故目下之情形，即創造此等構造式之學者本人，亦常常改變其所主張之式。其中最有力之一說：（P. Klason, K. Freudenberg 等），謂木質之基礎為松柏醇（coniferyl alcohol）或水合咖啡醇，木質則由其多數分子之縮合而成。此說由赫爾昨格（O. Herzog）氏等紫外吸收光譜之研究，足以證明之。

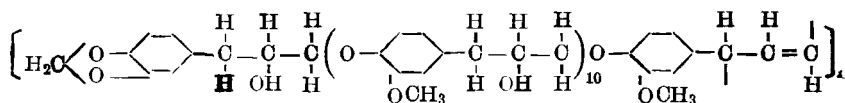


松柏醇

水合咖啡醇

茲示最近傅羅伊登貝（K. Freudenberg, Cellulose Chem., 1931）

氏所提出之式於次，以為木材中木質構造式之一例：



此式以咖啡醇 12 個分子之縮合為基礎，於縮合之徑路上生成 OCH₃ 基，亦須顧及，故其實與松柏醇之縮合，結果相同。惟式之左端加有 H₂C<O 基為特異之點耳。木材枯死時， x 變為 20 以上，否則可視為 1，如是則分子量當為 C₁₂₀H₁₃₈O₃₅ = 2139 也。又以濃厚之硫酸或鹽酸處理木材而得之木質，因酸之故，惹起聚合，故 x 之值高，且其性質亦因而變化，固為當然之事也。

關於木質生成之原因，衆說紛紛；然一般植物中果膠多者則木質少，反之，木質多者則果膠少。故最近厄理希 (F. Ehrlich, Cellulosechem., 1930) 氏謂木質係由果膠之變化而生，此說殊堪注目。

木質在細胞膜中，究與他物質相化合，或單為機械之混合，此問題亦久為學者間之討論中心，即在今日，此爭猶未息；然決不至有與纖維素相化合之事也。

5. 其他諸成分 上述成分之外，植物中尚含有種種物質，在供紙漿原料用之重要植物中，其共通之成分為樹脂，脂肪，蠟類，氮化合物，色素及無機化合物（灰分）等。

樹脂，脂肪及蠟類，可與酒精，醚，苯，丙酮，三氯甲烷，石油醚等有機溶媒共熱而抽出之。其成分雖隨原料而不同，大概樹脂酸之甘油酯 (glyceride) 之外，尚有種種飽和及不飽和脂肪酸之甘油酯。蠟類則為

C₉ 附近之脂肪酸與 C₁₆ ~ C₁₈ 之醇所成之酯也。蠟類成表皮質 (cutin), 包被表皮細胞膜之外圍, 以爲保護之用; 如包皮木棉種毛之表皮 (cuticle), 卽其例也。

氮化合物則成類似蛋白質之物質而存在, 惟其量甚微。此想係細胞液以至原形質中之氮化合物, 入於細胞膜內而固着於纖維之結果也。氮化合物對纖維之作用一若其接合劑然, 當遊離纖維時常抵抗之。其含有量可測定原料中氮之量, 以 6.25 乘之卽得。

成分中之色素, 想其先當存在於細胞液中, 及組織乾涸之際, 被其吸收而剩留者也。普通其含量極爲微少。惟限於特殊之植物, 其含量甚高, 可爲色素之原料, 然此非本書之範圍, 故不詳述。

無機化合物究成如何之狀態而存在於細胞中, 頗爲複雜之問題。普通燒植物爲灰, 而測定灰分之量, 則其中最普通之成分, 爲金屬者有 Ca, Mg, K, 此外 Fe, Mn, Al, Na 等亦有存在。酸基以磷酸, 矽酸爲主。磷酸概與 Ca 化合而存在, 矽酸以葉類含之最多, 尤以稻草中含有率更高。至關於此等存在之狀態, 一說謂矽酸或其無機鹽類, 不過機械的混在而已; 一說謂成碳氫化物之矽酸酯而存在。然孰是孰非, 難以論定。前曾述明果膠含有 Ca 及 Mg, 故將含有果膠之植物, 與水同煮沸時, 則其抽出液中應含有多量之 Ca 及 Mg 也。

又從來關於植物中硫之定量, 普通不過由灰分測定硫酸基而已; 且其量甚少。然著者 (未發表) 測定庫頁島所產之蝦夷松 (屬檜) 及椴松 (屬樅), 知硫之含量前者爲 0.19%, 後者爲 0.12%。如使原料化成灰, 則硫燃燒而飛散, 不能定其量矣。此硫在植物中恐或成有機化合

物而存在也。

第三節 紙漿之原料及製造法

可供紙漿原料用之植物，常爲其產出量，採集之難易，價格，纖維分離之難易，收穫率及品質等條件所限制。在理論上舉凡含有纖維者，無論何種植物，皆可爲原料，然多爲上舉諸條件所支配，故其數甚少。茲舉其重要者如次：

種毛纖維 木棉

韌皮及莖纖維 亞麻，麻，黃麻，苧麻，馬尼刺麻，楮皮，三椏皮，雁皮，桑皮，稻麥蘗，西班牙蘆葦 (esparto)，竹，甘蔗，玉蜀黍，高粱，蘆葦等。

木質纖維 針葉樹〔檜，樅，母 (hemlock-spruce)]，杉，松等闊葉樹（樺，槲，楓，白楊，栗等）

此等原料中，木棉，亞麻，麻，苧麻，黃麻爲貴重之織物原料，且價格亦不廉，故不能直接用爲紙漿之原料。其可爲紙漿之原料者，惟供紡績用後所廢棄之纖維屑或廢物之被布而已。又從紙漿之產出量上言之，上述原料中特別以木質纖維之檜及樅等之針葉樹爲最重要，其使用量之大，遠爲其他原料所不及。

由原料製造紙漿之方法，大體分爲次之三段工程：

1. 豫備工程 由原料離解纖維之豫備工程，爲除塵，切斷，選別等，視原料之種類，適當施行之。

2. 纖維之離解工程 由原料遊離纖維之工程，大別分爲機械方法

與化學方法。

機械方法專用之於木材。將木材置磨石上磨碎，即單用機械力離解纖維之結束之方法也。故木材中所含非纖維素質之全部，殆皆剩留於紙漿中。木漿之大半用此法製之。

化學方法可普用於各種之原料，用適當之藥品處理原料，以溶出非纖維素質，務期勿使纖維素損傷之方法也。即將上述存在於纖維細胞間由木質而成之中間層，用藥液溶出，則纖維各自分離。細胞膜壁中所含非纖維素質之溶出程度，視所欲製紙漿之品位及用途而適當調節之。此法更可分為三種：

(1) 鹼法 係用鹼性藥液，在高溫度蒸煮原料之方法，依原料而定藥品之種類，濃度及蒸煮之條件。藥品為苛性鈉，碳酸鈉，硫化鈉，石灰等，單獨或混合用之。本法可通用於各種之原料

(2) 亞硫酸法 概用酸性亞硫酸鹽類與亞硫酸之混合液，蒸煮原料至高溫度之方法也。視原料亦有單用酸性亞硫酸鹽類，或亞硫酸鹽類之變法者。此法專用於木材，而不能通用於其他原料。

(3) 氯素法 以氯氣或氯水與原料作用之方法也。然其前後則以鹼液處理之。本法亦如鹼法，可通用於各種原料，然工業上不見十分發達。本法日人越智主一郎藤本勳（東京工試報告，1931）及河村次郎諸氏（工化，1930~31）皆有精深之研究。本書關於其工業製造法之記載，概從省略。

3. 精製工程 經以上工程由原料中離解而出之纖維，須洗滌之，或除去其粗大之部分，而齊其大小，遇必要時，漂白之。如欲製出特殊高級

之紙漿，則需要特別之工程。如斯所得之紙漿在造紙工場即可供製紙之用，或壓去水分，製成紙板狀而販賣之，此時稱為紙餅。

以上三段工程之外，隨情形又有收回藥品，提取副產物等附屬工程。以下就各種紙漿詳述其工程，但敘述之次序，第一及第二之工程，便宜上各就各種紙漿述之，第三工程則總述其共通之部分而已。

第二章 碎木紙漿

世界上木材紙漿之總產額，雖年有改變，據 1929~1931 年之平均年產額約在 14,240 千噸以上。而其內亞硫酸紙漿約佔六百萬噸，化學褐紙漿 (Kraft pulp) 約佔 1.9 百萬噸，碎木紙漿約佔 6.2 百萬噸，即亞硫酸紙漿與碎木紙漿之數量大略相等，而化學褐紙漿祇其三分之一以下耳。

第一節 木材之化學成分

木材之化學成分，因樹之種類而有差異，固不待言，即同一種類，亦隨年齡而不同。又同一木材，隨其部分，例如心材與邊材，春材與秋材，其組成互異。紙漿原料之木材，有世界的最大消費量者，檜木 (spruce, Fichte) 是也。其平均成分，據黑格倫 (E. Hägglund) 氏之所示則如次：

純	纈	維	素	41.0%
半	纈	維	素	26.7%
木			質	30.0%
樹	脂	灰	分	2.3%
		蛋	白	
		質	等	
				100.0%

半纖維素可大別為二種，一種係纖維素型式之抵抗性大者，一種係容易受水解者，次表即示其含有率。

	纖維素型式之部分	容易水解之部分	合 計
甘露蜜糖(mannose)	2.8%	8.6%	11.4
木 糖(xylose)	2.1%	4.1%	6.2
分解乳糖(galactose)	—	1.0%	1.0
果 糖(fructose)	1.2%	痕 跡	1.2
葡 萄 糖(glucose)	—	6.9%	6.9
合 計	6.1	20.6	26.7

日本最多使用之原木爲蝦夷松（學名 *Picea ajanensis*，屬於檜，以下譯作檜）與椴松（學名 *Abie sachalinensis*，屬於樅，以下譯作樅）兩種。試就庫頁敷香所產樹齡約 100 歲之蝦夷松椴松分析之，其結果如次：

第 1 表

成 分	檜 (蝦夷松)	樅 (椴松)
酒精苯抽出物	1.80	3.24
克羅斯·皮凡氏纖維素	56.2	54.3
上述纖維素中之 α 纖維素	41.4	40.0
上述纖維素除去複戊醣者	55.6	53.1
木質 (HCl 法)	30.2	27.4
半纖維素 (以葡萄糖計之)	22.3	21.2
灰分	0.3	0.6
氮化合物 ($N \times 6.25$)	0.4	0.3
OCH_3	4.97	5.09
呋喃甲醛 (furfural) (苯三酚 pilorol, lucine 法)	4.14	5.87
複戊醣	9.08	9.96
OCH_3 : 木質 %	16.5	18.6
遊離木質中之 OCH_3 %	14.5	—

據日人志方，石崎兩氏分析庫頁所產檜及樅各 2 種所得之結果如第 2 表：

第 2 表

樹之種類 成分	樅 (椴松)		檜 (蝦夷松)	
	紅 樅	青 樅	粗 皮	滑 皮
酒精萃取物	3.20	3.40	1.89	2.24
熱水溶出物	3.93	5.51	1.84	2.58
冷水溶出物	2.03	3.74	1.20	1.09
1% NaOH 溶出物	14.50	16.42	15.20	14.73
全纖維素	57.45	56.70	59.54	58.81
α-纖維素	32.23	31.78	48.83	46.66
木質	28.76	29.86	26.74	29.92
半纖維素	17.33	17.38	21.72	22.70
pentosan	9.39	11.65	14.45	15.10
mannan	7.16	5.49	6.92	6.85
galactan	0.78	0.24	0.35	0.75
氮	0.12	0.12	0.07	0.10
粗蛋白	0.75	0.72	0.45	0.67
灰水	0.49	0.51	0.29	0.33
CH ₃ O	5.48	5.82	5.12	5.46
CH ₃ O: 木質%	19.0	19.5	19.3	18.3

此外各種木材之分析表甚多，希參閱三浦，西田兩氏所著之木材化學。

第二節 木材之預備工程

木材在產地採取，去其枝葉後，多半編成木排，利用河流送至工廠或運輸便利之地點。工廠中設貯木場，務宜通風良好而堆積之，以使其乾燥。木材因其水分不定，（多者 40~50% 少者 12% 內外）其計算依容積而不以重量。日本以十立方尺為單位，稱之為 1 石；米 (metre) 制以一立方米為單位，稱之為 1 立方米 [fm (feste meter)]。但測定木材之真容積頗非易事，因此，常依照商業上習慣，從直徑及長，適宜算出之。此外有從密接堆積之樹段（同一長度者）測其外圍而算出其全容積者，稱其單位為積米 rm (raum meter)。fm 與 rm 之比，因木材之直徑而異，乃極不一定之值也。然木材在可用為紙漿原料時之樹齡，此比值約在 $1\text{ rm} = 0.7 \sim 0.75\text{ fm}$ 之範圍。風乾木料每 1 fm 之重量，檜為 420~500 仟克，榲為 610~740 仟克，樺為 510~690 仟克。

製造碎木紙漿時，其預備工程，乃先鋸木材為適當之長（使適合於以後所用碎木機之大小），次剝其皮。剝皮或用機械，或由人工。剝皮之機械稱為剝皮機 (barker, Schäler)，其型式甚多。用機械時，工作雖迅速，而木料之耗減量多；用手工則耗減量少，且可剝得乾淨，但工作緩慢。兩者之得失，則視木價及工資等之高低而決。其次將木材之枝節，損傷，腐蝕之部分，用穿孔機 (borer, Astbohrmaschine) 除去。由以上工作所除去之外皮，木屑等，可供燃料之用。若木材之直徑過大，不便裝入碎木

機之裝料箱(pocket, 第 387 頁)時,則用縱斷機(splitter, Spaltmaschine)劈開之。但在最近發達之連續式碎木機,無此必要。以上之預備工程,或稱為調木。碎木紙漿之原料木材,有多種之針葉樹及闊葉樹可供其用;雖各有長短得失,要以檜類為最佳云。

第三節 碎木紙漿之製造

碎木紙漿(ground or mechanical pulp, Ho⁷zschliff oder Holzstoff)者,乃將調木工程完畢後之木材強壓於急速旋轉之磨石 (grindstone, Schleifstein)上,一面注水,使纖維之結束離解而得之物也。此法相傳係 1843 年克勒(F. G. Keller)氏所創,於 1852 年始由威爾脫(Voelter)氏化為工業。其原理至為簡單,然因所用機械逐年有異常之進步,故遂見今日之大量生產也。

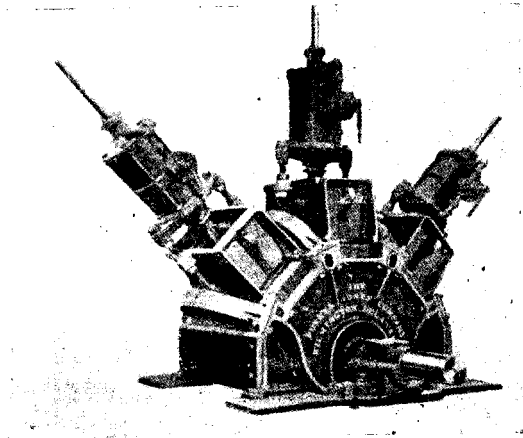
1. 碎木機 (wood grinde , Holzschleifer) 碎木機之主要部分,係由急速旋轉之磨石與強壓木材於磨石上之機械而成。磨石以英,美,加拿大,德等各地所產之砂岩製之。砂岩乃石英粒為黏土質等質地所固結而成。製磨石時,先造適當厚之餅形圓塊,次於其周圍面上刻鑿石齒,使石英粒露出。砂岩之性質,例如石英粒之銳鈍及大小,質地之硬軟等,影響於紙漿之生成率及其品質至大。石英粒尖銳則磨碎量雖多,而所得之纖維粗短。反之,粒子成圓角時,則減其磨碎量,且纖維不齊整。又質地鬆軟則石英粒受摩擦容易剝落,須頻頻施行鑿齒,且同時有混入粒子於紙漿中之缺點。反之,質地堅硬者,不易刻鑿石齒,而使紙漿之磨碎量減少。晚近以硬度極高之碳化矽(carborundum)粒子與長石及黏土相混

而熔之，用人工試造磨石矣。

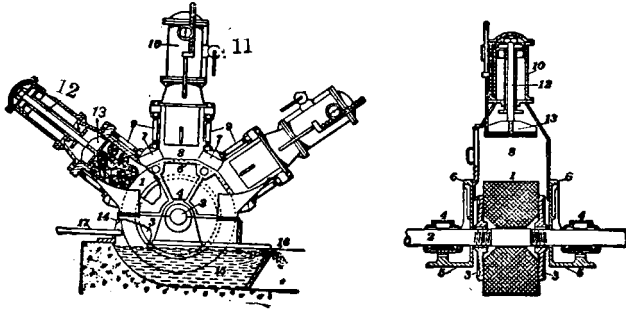
裝木材於磨石面時，有手工斷續行之者，有由機械自動連續行之者，因此碎木機分為手送式與連續式二種。

2. 手送式碎木機 (hand-fed grinder, Schleifer mit Handbeschiekung) 此式之構造，於磨石之周圍裝有 3~5 個裝料箱 (pocket, Presskasten)，啟箱蓋送入木材，由水壓壓木材於磨石面上也。

第 11 圖示 3 個裝料箱之碎木機。A 為其外形，B 為內部之構造，1: 磨石，2: 旋轉軸，6: 磨石之蓋板，8: 裝料箱，10: 水壓用圓筒，12: 活塞之桿。12 之末端裝設加壓用板 13，由活塞之下降，使木材緊壓於磨石面上。圓筒上裝可逆活栓 11，由此栓之調節，變更圓筒內水之出入方向，以使活塞升降。裝好之木材，當摩擦將盡時，則昇上活塞再裝木材，故其間磨碎作用，一時中止。磨碎之際，常注水於石面，以吸收摩擦熱，同時洗石面上之紙漿，落於下面之池 15 中。由是紙漿經板 16 溢



第 11 圖 A



第 11 圖 B

出，流於以後之器中。17 為鑿齒機，用手或機械運轉之，以為不時刻鑿石面之需。

木材在裝料箱中放置之位置，如第 11 圖 B 所示，以木材之長軸與磨石之旋轉軸平行，結果最佳。

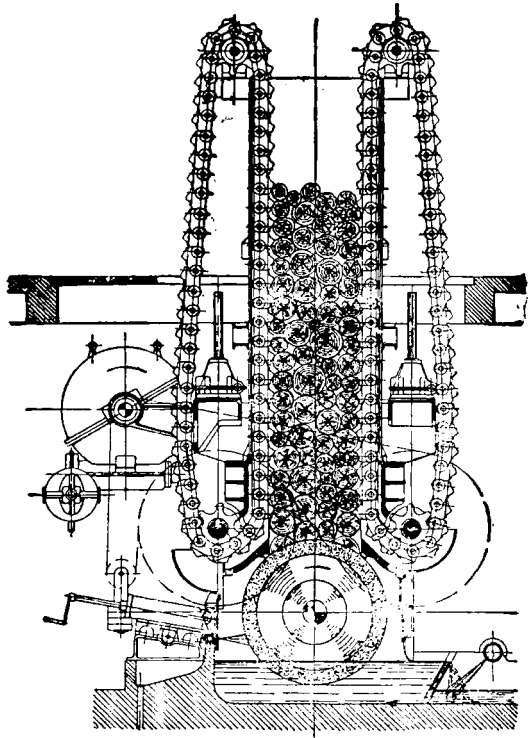
碎木機之大小各種不同。磨石之直徑由 1.2 米至 2 米。其厚由 0.3 米至 1.1 米。軸之旋轉數每分鐘 150~250，水壓 2.5~3.5 氣壓。所需動力隨機械之大小，為 50~1000 馬力之範圍。

3. 連續式碎木機 (continuous grinder, stetiger Schleifer) 本機之設計，於磨石之上部裝設高大之裝料室，滿填多量之木材，使自動裝送木材也。壓木材於磨石面之方法，則不用水壓，而由特別之機構以行之。

第 12 圖示其一例。裝料室設於磨石之上部，寬 0.9~1 米，高約 5 米。木材由上部裝入，由附設於室之兩側之循環鏈條 (endless chain, 由齒輪車轉動) 上之鐵鉤，壓於石面上。其壓力可調節齒輪之迴轉速度以增減之。因而木材之磨碎量亦可調節。磨石愈厚者，鏈之數愈增，普通每石厚 0.5 米，裝設鏈條一組，蓋欲使木材以均等之壓力壓於石面

也。磨石厚 0.5~2 米，直徑 1.5 米，研磨面闊 0.9~1 米，迴轉數每分鐘 150~250，所需動力為 250~2000 馬力。

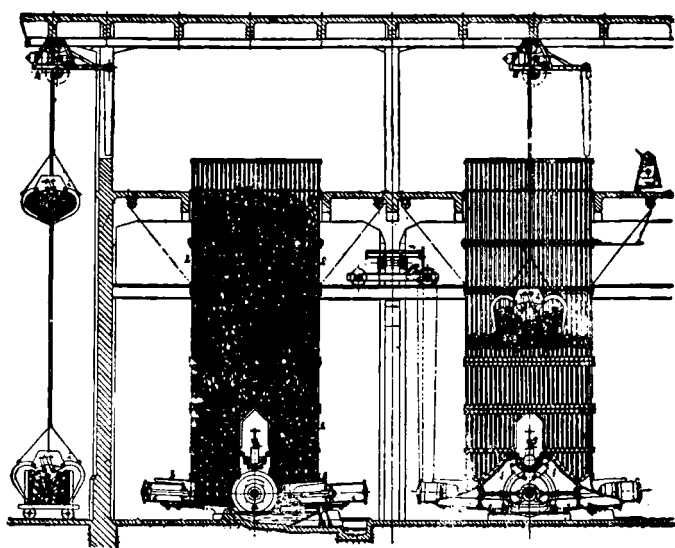
此外有手裝式與連續式之折衷型式之碎木機，通常稱為倉庫碎木機 (magazine grinder, Magzinschleifer) 第 13 圖即示此機也。即此機裝料室與連續式相同，而壓木材於石面之器則由於水壓式活塞，與手送式相同。故木材雖由重力可自動落下，然非間歇開動活塞，使其來往，則木材不能送於活塞與石面之中間。但其設計，能使活塞回復所需之時間極短 (約 12 秒可以了事)。



第 12 圖

裝料室之大小，廣約 3~3.5 米，高 5~11 米。鑿齒機設於磨石之上方，由水壓機使其運轉。磨石之直徑：1.4~1.5 米，厚 0.65~1.2 米，每分鐘迴轉數 160~250，所需動力為 150~800 馬力。

試言碎木機發達之順序，則手裝式之後為倉庫式，乃 1910 年所發



第 13 圖

明，而連續式則於 1922 年始出於世，蓋最進步之機械也。其特色雖有種種，最優著之點，當為紙漿之品質均勻，及其生產上所需動力之節省也。

4. 磨碎之條件 當用碎木機製造紙漿之際，其各種條件不可不考慮及之，就中以磨石面之性質，與其迴轉之速度，加於木材上之壓力與注水量，或磨碎之溫度等，與紙漿之收穫率，品質，所需動力等有密切之關係。

磨石面務須避去極端之尖銳或圓鈍，曾已述之矣。但石英粒愈尖銳者，生產量愈增加，不過紙漿之品質未免低下耳。

壓木材於石面上之壓力，因木材之斷面為圓形之關係，難免有不同之處。壓力愈高，則碎木機之動力消費量亦愈增，而同時紙漿之生產量亦增。結局紙漿每噸所需之動力因此減少。但一面生成脆弱之紙漿，為

其缺點。且壓力過高，則磨石有生龜裂之危險。增高磨石之迴轉速度，其關係亦似壓力所及之影響。即速度增大，則動力之消費量增加，且紙漿之生產量亦增。結局減輕每噸所需之動力，但在此種情況下所生之紙漿，其品質亦低下。

磨碎之際，所注加水量之多少，及於紙漿品質之影響亦不小。此因摩擦所發生之熱，為水所吸收，而降低其溫度故也。水量多則溫度低，此時纖維之離解不良，生粗大之片，且生產量亦減少。此種在低溫度造成之紙漿，稱為冷磨紙漿(Kaltschliff)。反之，調節水量使在 $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$.之溫度磨碎時，則纖維之離解良好，品質升高，此種稱為溫磨紙漿(Warmschliff)。如更減少水量，升高溫度，則適得其反，纖維變為短小，品質從而低下矣。

5. 紙漿之品位與收穫量 紙漿之品位，在上述諸條件之外，又為原木之品質所左右。原木如為色白質柔均勻之長纖維，則得良好之紙漿，檜有此等性質，故為最良之木料。

紙漿由其品位及用途可分為四等。茲假定為優等，一等，二等，下等四種，則優等品與一等品可與化學的紙漿相混，以造稍上等之印刷紙及筆記紙，二等品則供造新聞紙及壁紙，下等品則供造紙版之用。

第 14 圖示碎木紙漿纖維之狀態，A 為優等品，B 為下等品。即圖 B 之纖維，尚未充分離解，往往含有粗大者，且極不均勻。以此種纖維造為紙時，則纖維之交纏力不佳，因而紙質甚為脆弱。然圖 A 之纖維，不但充分離解，且其尖端碎裂成不規則形，又纖維之中混有縱向碎裂而成之細小纖維。以此種纖維造為紙時，則能互相交纏，因而紙質佳良而

且堅牢也。

然碎木紙漿，就化學成分而言，原木中之非纖維素質，大部分仍留存於其纖維中。故用此種紙漿造成之紙，供一時的用途尚無妨礙，若長久保存，則因空氣日光等之作用，難免變色變質，而成脆弱。若以之造新聞紙或其他一時的印刷紙，則極適當也。



第 14 圖 A



第 14 圖 B

茲將以檜為原料時，其 1 rm 所有之收穫量及其所需之動力示於第 3 表。

第 3 表

紙漿之品位	選別機之孔徑(毫米)	風乾紙漿之收穫量(kg/rm)	風乾紙漿 1 噸/24 時所需動力(馬力)
優等	0.6	300~320	90~100
一等	0.8~0.9	300	75~85
二等	1.1~1.2	290~300	65~70
下等	1.2~1.5	260~280	60~65

上記數字，係使用手送式碎木機時所得者，若為連續式碎木機，則

動力較上數可節省 15~20 %。又品位高者收穫量自佳，蓋在後選別工程所淘汰之部分少也。不過磨碎所需之動力多大耳。

第四節 褐色碎木紙漿

木材於磨碎之前，如以高溫度（160~165°）之水蒸氣蒸之，因此時生成醋酸蟻酸等酸類，多少將非纖維素質自木質中溶出，而使木材有少許軟化。如此，不獨在後磨碎時可以節省動力，且生成之紙漿強韌。但紙漿之色成爲黃褐，因此稱爲褐色碎木紙漿（brown ground pulp, brauner Holzschliff）。蒸煮木材時，將連皮之木材裝入鐵製橫臥式圓筒形之蒸煮鍋中，鍋直徑 1.5~2.5 米，長 3~8 米，其內容積每 1 立方米可裝帶皮木材約 0.75 噸左右。先送低壓之水蒸氣於鍋內，以逐出木材氣孔中之空氣，同時預行加熱。次通高壓之蒸氣升高鍋內之壓力至 5~6 氣壓，保持此狀態約 4 小時，然後中止蒸氣之通入而放冷之。至鍋內之壓力約降至 2 氣壓時，乃噴出蒸氣，利用此廢蒸氣導之於另一已裝木材之蒸煮鍋中，以行預熱。一回之工作約需 7~9 小時。鍋內常有凝縮水蓄積，加熱中須時時放出之。別法如前法預熱後，加水於鍋內，約通蒸氣 3 小時加熱之。次放出水再通蒸氣於 5~6 氣壓約蒸 5 小時。此法 1 回需 12 小時以上，蒸氣之消費量雖大，然容易磨碎，且製品有黏性而柔軟。蒸畢之木材，外皮寬鬆，故剝皮甚易。剝皮後木材之磨碎，悉與製白色紙漿時相同。

在此法之蒸氣消費量，爲風乾紙漿之 37~40%（第一法，以檜爲原木時之收穫量爲 250~270 仟克 精米，較白色紙漿稍低。所需動力每

風乾紙漿 1 噸/24 小時手裝式碎木機 50~60 馬力，連續式 40~50 馬力，故較白色紙漿相當減少也。

褐色碎木紙漿係供製造強韌之包紙及厚紙之用。

第三章 蘇打法木紙漿

用苛性鈉液蒸解植物而分出其纖維之方法，往昔早已知之。惟其工廠的工作，首由梅利哀 (Mellièr) 氏於 1854 年始施於蕘類，次由傅通 (Houghton) 氏施於木材。因苛性鈉價昂，於是濃縮廢液而灼燒之，製成粗製碳酸鈉，然後施行苛性化以收回之。其在工作中歸於損失之部分，以相當量之蘇打灰補充之。至 1883 年達爾 (Dahl) 氏創出以硫酸鈉代替此補充用蘇打灰之方法，稱之為硫酸鈉法 (sulphate process, Sulfatverfahren)。然其實具有溶出非纖維素質之作用者，乃灼燒時被還元而生成之硫化鈉 Na_2S 而非 Na_2SO_4 也，故不如稱之硫化鈉法，較為適切。

觀現今之趨勢，純苛性鈉法漸為硫酸鈉法所壓倒，除美國以外，實施前法者，幾絕跡矣。

第一節 預備工程

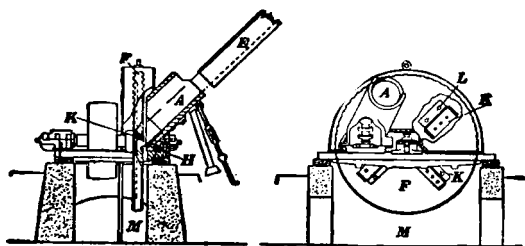
原料木材，針葉樹及闊葉樹用之最廣，尤在針葉樹中多樹脂分之木材，難以利用其他方法者，用本法絕無妨礙。

木材之預備工作，與前章所述之碎木紙漿相同，先行鋸斷剝皮，但剝皮工作不必如他法之精細，因尚有鹼之強烈溶解作用在也。

剝皮後之木材，用鉋削機 (chipper, Holzhackmaschine) 削為薄片 (chip, Hackspäne oder Holzsehnitzel)。鉋削機之構造有種種，第 15

圖其一例也。

圖中 F 為急速迴轉之圓盤，其上裝 4 片堅牢之刀 K 。今將木材自 A 口插入，則木材對於圓盤斜向而



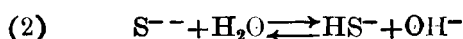
第 15 圖

進，其出過底刀 H 之部分，被其鉋削而成薄片，落於下方之溝中。所以斜向鉋削者，取其面積增大，蒸煮之際，使藥劑容易透入也。薄片之大，約為厚 3~5 毫米，長 15~25 毫米。由鉋削機出來之薄片因其大小不齊，且混有枝節塵埃污物等，須用選別機(chip screen, Holzsortierer) 篩之。此機械亦有多種，然均不外用有適當大之網眼之金屬線網，篩別粗細而已。其中有所謂迴轉式選別機者，中空，圓筒之前半部張細網(眼大約 4~8 毫米)，後半部張稍粗之網(眼大約 18~25 毫米)，恰使適當大之薄片可以落下，橫臥圓筒，稍稍傾斜而裝設之，寬鬆接觸，使其迴轉。送入薄片於筒之一端，則塵埃及細粉等部分在前半部落下，適當大之部分在後半部落下。粗大者最後由圓筒之他端出來。此等部分各分別收集之。適當大之薄片則以皮帶運送車接受之，隨即送於蒸解室，(此時皮帶之兩傍各立工人，用手特將粗大不良者揀出)其細片及粗大部，另行蒸解以為造粗劣紙漿之用。

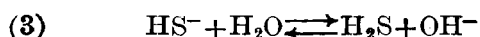
第二節 蒸解中之化學變化

用苛性鈉液蒸解植物時，藥液中呈作用之有效成分，乃由於苛性鈉

之解離 $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ 所生之 OH^- 也。而在硫酸鈉法，蒸解用藥液之成分雖有種種，其中硫化鈉之作用，則由於 Na_2S 之解離生出 S^- ，經水解（幾有 100% 進行）而生 OH^- 也。



故其作用可視為與 NaOH 相同，但對於同一鹼度（由分析測定）而比較之，則 OH^- 之濃度， Na_2S 約與 NaOH 之半相當，故其作用緩和。若藥液中之 OH^- 耗減，濃度低下，則由 (2) 所生之 HS^- 更起水解，



依上式再補給 OH^- ，當為可能之事。然在實際之工程，於蒸解完了時，液中之鹼度猶有相當之大，故由於 (3) 式 OH^- 之生成，無深慮之必要。

次就藥液對於木材中之諸成分加以考察。

木質乃由 OH^- 之作用，成鹼木質 (alkali lignin) 而溶出，半纖維素則受分解，先變為醣類，醣類再為 OH^- 所分解變為醣酸 (saccharic acid)，乳酸等，此外液中有木精、醋酸、蟻酸等生成。此等物質皆大半似由木質所生成，尤以木精之生成，可視為木質之 OCH_3 基被鹼化而來也。

木材中之樹脂成分，因高溫度之故，受蒸餾作用而發生揮發性之松香油 (turpentine oil)，但因 OH^- 之作用，造成樹脂酸鈉，即一種之肥皂也。

克拉遜 (P. Klason, *Technisk Tidskrift*, 1893) 氏及黑格倫 (E. Hägglund, *Cellulose Chem.*, 1924) 氏研究蘇打法之蒸解生成物，得第

4 表之數字。

第 4 表

克拉遜氏由自己之數字，算出 NaOH 應與溶出諸成分化合之理論量，其結論需溶出物總量之 20%，或對原料木材之絕對乾燥量需 12% 之 NaOH。然實際之工程，隨樹之種類，對木材必需 20~30% 之 NaOH

		克 拉 遜 氏	黑 格 倫 氏
紙	漿	40.0	42.8
木	質	35.1	28.5
	內酯及羥基羧酸	19.56	18.2
醋	酸	} 4.62	3.2
蠟	酸		1.7
木	糖	—	0.4
碳	酸	7.2	—
其	他	—	3.0
合	計	100.0	100.0

(假定硫酸鈉法中之 Na_2S 與 2NaOH 相當而計之)。溶出物中(以木質為主)，有與鹼輕緩結合，以減低 OH^- 之濃度，而使非纖維素質溶出之作用鈍慢之物質。又 Na_2S 之約一半，在分析上雖亦作鹼表示，但鮮實際上之效果(參照前段)，故廢液中有剩留多量之鹼之必要。其量失之過少，則紙漿中剩非纖維素質之量多，品位因之低下。反之，鹼之剩留量過多，則纖維素本身被侵蝕，收穫量因之減少。

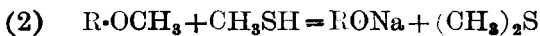
蒸解中非纖維素質之溶出速度，隨成分而異。木質之溶出速度，在蒸解之初期 1~2 小時內，最為顯著，約經 3 小時後，幾乎大部分可以溶解完畢，只剩小部分難於溶出，雖繼續蒸解亦無大效。半纖維素中之複戊醣，於蒸解之初期，急烈溶解，約經 2 小時後，約減去 $\frac{1}{2}$ 左右，然剩餘之 $\frac{1}{2}$ 溶出甚難，雖繼續蒸解幾無效果。故欲除去複戊醣及木質之少量，而長時間蒸解，則事實上祇有害無益。蓋以纖維素雖為抵抗性較大

之物質，而在高溫度為鹼液所作用，則遂被侵而溶解故也。

次觀蒸解中 NaOH 之消耗速度，則於蒸解開始後約 $\frac{1}{2}$ 小時內，已耗費其約半分（其間溫度為 120°C.），其後之消耗率則緩慢。如與前述非纖維素質之溶出速度相對照時，可推知其有密切之關係也。

阿勒尼烏斯 (S. Arrhenius, 1924) 氏謂纖維素本身及非纖維素質，由 NaOH 溶出之速度各得以一次反應式表示之，並算出速度常數及其溫度係數。但亦有學者欲以二次反應式表之。此說單觀非纖維素質溶出速度之徑路似堪首肯，然一思及種種成分在蒸解中所受之複雜的化學變化，則非纖維素質能否如此簡單，一概論之，不得不懷疑也。故其式之介紹從略。

又在硫酸鈉法，其副反應常生成有機之硫化化合物，此由於 Na_2S 之水解所生之 SH^- ，與木質之 OCH_3 基作用之結果也。今以 $\text{R}\cdot\text{OCH}_3$ 表示木質，則依



生成甲硫醇 CH_3SH ，二甲硫醚 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 等。此等硫化化合物皆為揮發性有惡臭之物質，尤其是硫醇，雖極微之量亦放出不快之惡臭，故在硫酸鈉法之工廠，除去此惡臭，乃一問題也。

第三節 蒸解工程

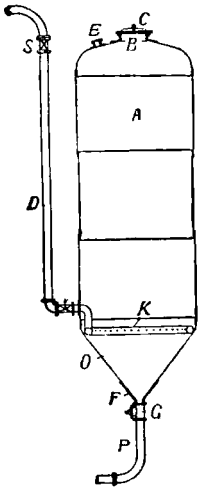
苛性鈉法及硫酸鈉法，其蒸解藥液之成分固有差異，然蒸解器及蒸解之方法則大同小異，故可概括而述之。現今苛性鈉法漸次為硫酸鈉

法所壓倒已如前述矣。其主要用途爲製造漂白紙漿，其產額有逐年減少之傾向。然由硫酸鈉法造出所謂褐色紙漿(kraftzellstoff)者，色褐漂白雖不可能，然可造極強韌之紙。此特色爲他種木材紙漿所難企及，故其產額適與苛性鈉法相反，逐年有激增之傾向焉。

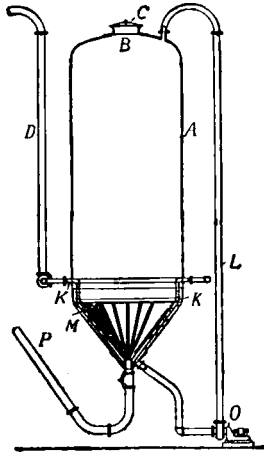
1. 蒸解鍋(digester, Kocher) 本法所用之蒸解鍋乃鎔接軟鋼板製成。中央部爲圓筒形，上部及下部爲圓錐形乃至球形之一部，概帶圓形，皆爲直立式。然又分固定式與迴轉式二種。加熱則用高壓之蒸氣，分直接送入鍋內，使其凝縮，與另設加熱器於鍋外之二方式。故稱前者爲直接加熱式，後者爲間接加熱式，以示區別。後者水蒸氣之凝縮水，不入於蒸鍋內，故與其相當之容積，可以多裝薄片，爲其利點。又使藥液循環，則於均一蒸解之效果上大有利益。在間接式，藥液可在鍋外加熱，而使其循環不息，亦爲一利點，但在直接加熱之固定式中，亦有附藥液之循環設備者。又爲保溫目的，用石棉或其他保溫劑包圍蒸解鍋之外部，於節省水蒸氣之消費量亦爲有利。

第 16~20 圖示此等種種之蒸解鍋。其中第 16~19 圖爲固定式，第 20 圖爲迴轉式，又第 19 圖爲間接加熱式，其餘皆爲直接加熱式。且除第 16 圖及第 20 圖之外，其餘皆附有藥液循環器。所有蒸解鍋皆備薄片及藥液之裝入口，蒸氣之入口及噴出活門，固不待言，且均裝設壓力計及溫度計等。

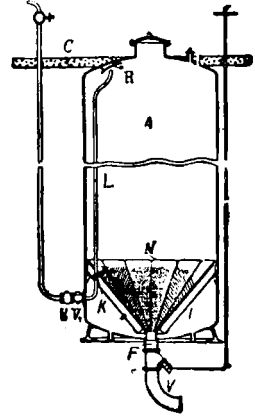
如就第 17 圖說明之，則 *B* 爲薄片及藥液之裝入口，*C* 爲其蓋，*D* 及 *K* 爲蒸氣管，其設置於蒸鍋內之部分爲有孔之輪狀。*M* 爲有孔之漏斗，作與鍋之底部之同一圓錐形，所以防裝滿之薄片落下也。*P* 爲蒸解完



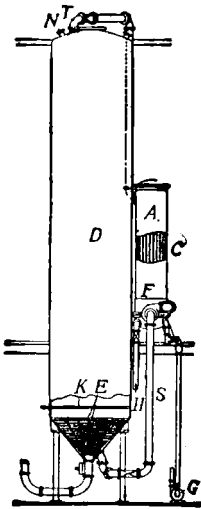
第 16 圖



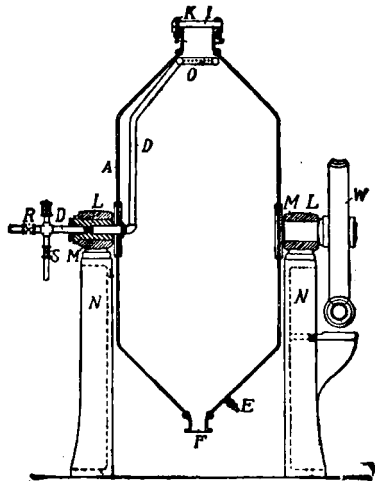
第 17 圖



第 18 圖



第 19 圖



第 20 圖

了後紙漿及廢液之排出管，與在次節說明之洗滌器相連絡。又 O 為液之循環用抽機，藥液自鍋之下部抽出，經 L 管自上部送入（或以其逆方向而循環者亦有之）。

第 18 圖係鍋內設藥液循環器之式， K 之上部營注射揚液器 (injector) 之作用，使液通過 L 管，而噴於 R 上，以行循環者也。

第 19 圖為間接加熱式，係摩得魯德 (Mortrud) 氏之發明。 A 為鍋外加熱器，其內部設有多數之管，管中通水蒸氣，藥液與管壁接觸而被熱。 H 為蒸氣導入管，授熱於藥液而凝縮之高溫水，由 G 抽機運送，以利用於鍋爐或其他。此種間接式，至 $120 \sim 140^{\circ}\text{C}$. 為止之加熱頗為方便，然加熱至此溫度以上，則藥液中溶出之物質，有析出而附着於管壁之虞，故另有直接蒸氣之導管 K ，裝於蒸鍋內，以為高溫加熱之用，由此點而觀，則 A 亦可稱為豫熱器。

第 20 圖為迴轉式，水蒸氣導入管 D 直貫迴轉軸 L 之中央而入鍋內，故雖在迴轉中，水蒸氣仍可通入無礙。

蒸解鍋之容積概小（與亞硫酸法相較），直徑 3 米，高 6~8 米，內容 20~45 立方米，普通以 30 立方米左右者為多。

2. 蒸解方法 在直接加熱式，先將木材薄片及藥液裝入，然後通水蒸氣。然因水蒸氣之凝縮生水，故裝時不可不將此水量一併顧到，就薄片及藥液對於鍋內容每 1 立方米所能容之量而言，以迴轉式最為有利，大約可容木材 0.56 rm.（以檜木為例，約與 210 仟克相當），藥液量約 0.45~0.48 立方米。在固定式則使用之液量為 0.5~0.75 立方米，因此增加加熱用水蒸氣之消費量，故為不利。

茲將固定式及迴轉式之蒸解方法，分別述之於次。

(a) 固定式 利用其他蒸鍋出來之廢蒸氣，先行豫熱，約經 30 分鐘達於 3 氣壓，乃開排氣口，放出空氣，同時收回松香脂油。因此常導排氣於冷卻器，使其充分冷卻，以凝縮松香油等。其次閉排氣口，通高壓之水蒸氣，以升高其溫度，於 1~1.5 小時內使達於 8 氣壓（約 175°C.）左右，保持此氣壓約 2~2.5 小時，即可完結蒸解。乃再開排氣口，使噴出之水蒸氣導於行將開始蒸解之其他蒸解鍋內，以為豫熱之用，其多餘則用於藥液之豫熱，或以之製紙漿之洗滌用水（閱次節）。如是鍋內之壓力低下，及降至 4~5 氣壓時，即閉排氣口而開鍋底之排出活門，使紙漿及廢液由連絡管噴出於洗滌器內。1 回蒸解所需之時間共計 5~6 小時。

(b) 迴轉式 蒸解時輕緩轉動蒸解鍋，以謀內容物之混合，但有時停之。1 迴轉所需之時間約 4~12 分。蒸解之開始，約轉 15 分鐘，其後停轉，至蒸解之末期，再轉 15 分鐘。加熱之方法，升高溫度之順序，及排氣等工作，略同固定式。有時亦有升高最高壓至 10 氣壓者。所需總時間亦為 5~6 小時。本法專用於硫酸鈉法。

蒸解所用之藥液，通常不單用由廢液收回之新液，尚配合幾分廢液而用之。廢液之混率愈多，則生成之紙漿，着色愈深。新舊兩液之配合比與紙漿色彩之關係，如次表所示。

在實際之工程上，不拘如何，皆信配合廢液為有效；蓋廢液之中，尚剩有相當量之鹼分，前曾述及，故於非纖維素質之溶出，當然有效。但此外，所以以配合廢液為有利者，必有其他理由存在。關於此點，學說

甚多，然猶有精究之必要。

3. 蒸解鍋之排氣凝縮物

將自蒸解鍋之排氣口噴出之水蒸氣冷卻之，則分離成油與水二層。關於此凝縮物，據法爾克 (H. Falk, Papierfabrikant, 1909) 氏之研究，自風乾紙漿 1 噸所得之各種物質，有如右表之比例。此等物質中，松香油及木精作副產物收回之；然因甲硫醇及其他有機硫化物，皆有強烈之惡臭，須充分冷卻排氣而收集之。

新液	廢液	紙漿
7	3	淡色，漂白可能
6	4	稍着色，漂白可能
5	5	稍濃色，漂白困難
4	6	褐色，漂白不可能

	油層 (仟克)	水層 (仟克)
CH_3SH	0.062	0.06
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	0.927	0.17
$(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$	0.103	0.05
松節油	8.474	0.92
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	—	5.00
NH_3	—	0.18
蒸餾殘渣	0.721	—

第四節 收回蘇打及副產物

1. 紙漿之洗滌 自蒸解鍋排出之紙漿及廢液，由聯絡管導之於洗滌器 (washer, Diffuseur)。洗滌器由第 21 圖所示之鐵製密閉桶數個組合而成。桶之底部作圓錐形之圓筒狀，備有點線所示之假底，以便廢液之通過。其內容積較蒸解鍋大 25% 左右。上部之管 B 與蒸解鍋之排出口相聯絡，紙漿及廢液由此管而入，A 為排氣管。以激烈之勢力衝進於桶內之紙漿，堆積於假底之上，由摩擦碎離為各個之纖維。廢液

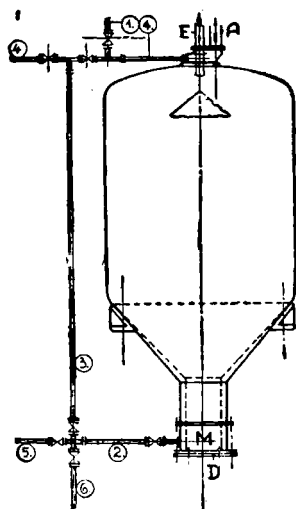
則通過紙漿層及假底，由管 2 導於蒸發器。然紙漿中猶附着多量之廢液，須用水洗下。洗滌液則與廢液一起蒸發。所應蒸發之水分務期極少，故須設法以用少量之水，能完全洗下紙漿所附着之廢液為要。

為達此目的，對於一個蒸解鍋，普通設洗滌桶 3 個。新由蒸解鍋排出之紙漿，則送之於第一洗滌桶，其洗滌則用第二洗滌桶排出之洗滌液，第二洗滌桶之洗滌則用第三洗滌桶所排出之洗滌水，

最後以豫熱至 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$. 之清水，送於第三桶而洗滌之。由第一桶排出之洗滌液，其濃度低至某限度 ($7 \sim 8^{\circ}\text{Bé.}$) 以下時，即中止其送於蒸發器，而移為新由蒸解鍋排出之紙漿之第一回洗滌之用。而第三桶正於此間完其清水洗滌之工作，乃由第 21 圖下底所設之口，移紙漿於另設之紙漿桶中，以待蒸解鍋之開噴。此時第二桶適到清水洗滌之順序。為順次反覆以上之工作起見，第 21 圖之洗滌桶上則裝備清水管、液管，以及多數之活栓。

如上所述。由洗滌桶排出之廢液，其一部分與新液配合，以為蒸解之用，其餘部與洗滌液相合而收回蘇打。此收回工程分為液之蒸發、濃縮、濃縮液之乾涸燒灰、黑灰之熔融、熔成物之溶解及苛性化等。

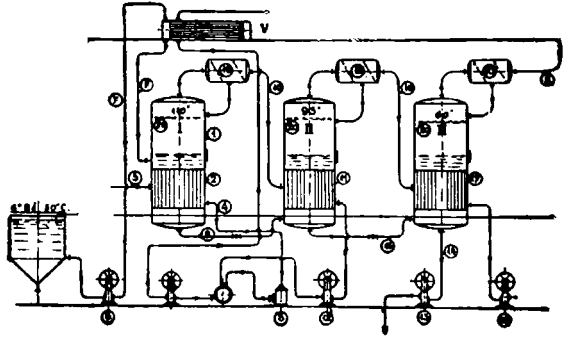
2. 廢液之蒸發及濃縮 廢液與洗滌液合併而得之液。溫度約 60°C .



第 21 圖

比重 $7 \sim 8^\circ \text{Bé}$ 。應蒸發之液量，隨廢液中配合於新液以爲再供蒸解用之量之比率之多少而各異，然對於紙漿 1 噸，淡色者約爲 $11 \sim 12$ 立方米，褐色紙漿約爲 $8 \sim 9$ 立方米。此液約蒸發濃縮至 $30 \sim 32^\circ \text{Bé}$ 。其蒸發器用多效式 (multiple effect evaporator, Mehrfachverdampfer) 或圓板式 (disc evaporator, Scheibenverdampfer)。(關於蒸發器希參閱本大全第 1 冊八田氏所著之化學工學)。茲示前者之工作程序一例如第 22 圖。

圖爲三效式蒸發器，由 I, II, III 之三個直立鍋（鐵板製）而成；各鍋之構造皆同。鍋之下半部形成加熱室，該部分裝設多數直立之管，管之周圍



第 22 圖

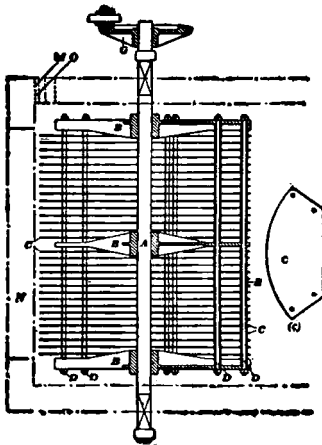
可通水蒸氣。應蒸發之液由 6 之抽機押上，在 V 之豫熱器中預被加熱，（利用 I 及 II 鍋中所出廢氣之凝縮水豫熱之）由管 7 流入 I 內，加熱約用 120°C 。之低壓（約一氣壓）水蒸氣，由 3 導入。自液發出之水蒸氣，溫度約 110°C 。通過 19 之飛沫分離器，入於 II 鍋之加熱室，以爲鍋內液之加熱用。同時 I 中受蒸發後有幾分濃縮之液，由管 4 入於 II 內，更被蒸發。因 II 內已在減壓狀態之下，液之沸點，低至 95° 。在 II 內發出 95° 之水蒸氣，經 19 之飛沫分離器，由管 16 導於 III 內，以爲加熱之用。同時在 II 內濃縮之液，通過管 15 而入於 III，受最後之蒸

發。III 直接連接於真空發生器，液之沸點低至 60° 。如是由 III 流出液之濃縮度，於 60° 可達至約 30°Bé 之比重。

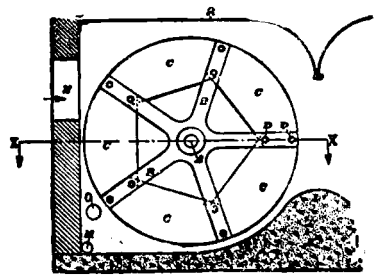
使用此器時，用一氣壓之水蒸氣 1 仟克，可蒸發廢液中之水分約 2~2.2 仟克。最近改良送於第一鍋內之加熱用水蒸氣之壓力，升高至 10~12 氣壓，其廢液則在工廠內利用於他方面（例如苛性化用或紙漿乾燥用等）。由第一鍋蒸發而生之水蒸氣，經一次壓縮後送於第二鍋內。由是蒸發廢液中之水分所必需之水蒸氣量，大可節省。

所謂圓板式蒸發器者，如第 23 圖所示，迴轉軸上裝設多數薄圓板，浸其一部於應蒸發之液中，而使其迴轉以行蒸發之器也。其加熱則用高溫度之氣體。在收回蘇打之工廠，此器設於燒灰爐之鄰近，有可以利用爐中發出之燒燃氣體之便利。

第 23 圖中 A 示裝有圓板 32 片之軸，其迴轉數每分約 10 次，圓板



第 23 圖



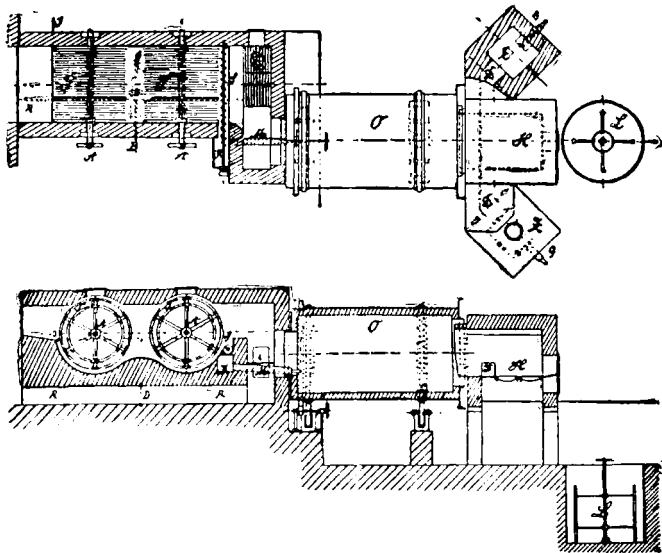
第 24 圖

厚約 1.5 毫米，直徑約 2.4 米，板之間隔為 7~8 釐米，此器設於鐵筋混凝土之室內。第 24 圖示室之縱截面，室底作成曲線，使適於圓板之形。液之所流部分，襯鋪鐵板。圓板由扇形 (O) 鐵板數片組合而成，其中央部留空。與加熱用氣體之進行方向相反對而流送廢液，由圓板之迴轉使兩者相接觸，以增進蒸發之效果，在收回工作中所以使用本器者，為上述多效式蒸發器之補助而已，如單用此器，則不能蒸發廢液之全部也。

3. 濃縮液之乾涸燒灰及黑灰之熔融 用蒸發器濃縮至 30°Bé. 以上之液，乃移之於燒灰爐，除去最後之水分，使其乾涸，其次燃燒有機物，造成黑灰 (black ash, Schwarzasche)。此際在純苛性鈉法可燒盡全部之有機物，在硫酸鈉法，則一部炭化而留於黑灰中。

燒灰工作，普通在迴轉爐中行之。第 25 圖為迴轉爐，係鐵板製圓筒狀。其內面襯耐火性之鹽基性物質（例如滑石），厚 20 釐米上下，爐之外徑 2.6~2.8 米，長 5~6 米。在純苛性鈉法，由此爐燒成之黑灰，溶之於水以收回之，在硫酸鈉法則設熔融爐 Z，與迴轉爐連接。第 25 圖示由迴轉爐 O 所出之燃燒氣體連絡於圓板式蒸發器之模樣。

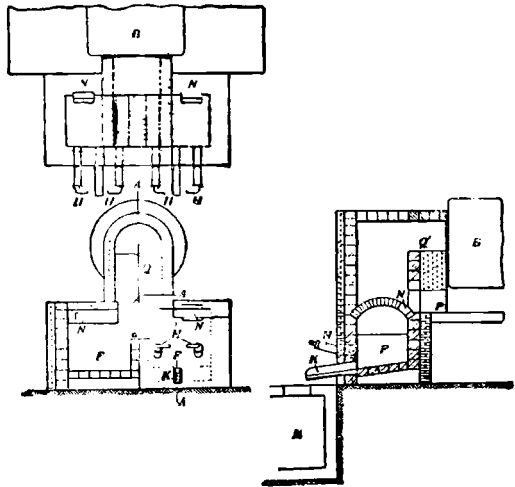
熔爐係用耐火性鹽基物質襯裏之方形爐，普通對於迴轉爐 1 個裝備 2 個。在第 26 圖 F 為熔爐，B 為迴轉爐之一端。在 B 燒成之黑灰入於 F，由 H 吹入之強風使剩留於黑灰中之炭完全燃燒，以熔黑灰，爐內之溫度達於 1100~1200°C。其燃燒氣體通過烟囱 Q 而入於迴轉爐，以燃燒有機物。N 為工作口，由此口投入硫酸鈉（相當於損失之量），使在熔爐內還元為硫化鈉。



第 25 圖

4. 黑灰或融成物

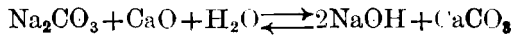
之溶解及苛性化 黑灰（純苛性鈉法）或融成物（硫酸鈉法）則於溶解桶內用水或洗滌水（參照後段）溶解之。第 25 圖之 *L* 或第 26 圖之 *M* 為溶解桶，由 *Z* 乃至 *F* 之爐，直接導於 *L* 乃至 *M*。普通溶解桶由圓



第 26 圖

筒形之鐵板製成，備有攪拌器。苛性化有在溶解桶內直接行之者，有另在別器行之者，皆用低壓之水蒸氣通之。其工作與鹼工業之苛性化相同（參閱本大全第 2 冊松井博士所著之「苛性鈉」項）。

即溶解液中之碳酸鈉，依次式



而成苛性鈉，一面得碳酸鈣沈澱。其上澄液即供蒸解用者，乃與沈澱分別。其附着於沈澱之有效成分，以清水洗下，可供溶解黑灰乃至融成物之用，所以防蘇打之損失也。茲將融成物之溶解液及其苛性化後液之成分，示一例於次(Sutermeister)。

第 5 表

	融 成 物 %	融成物溶解液 克/升	苛 性 化 液 克/升
Na ₂ CO ₃	62.44	212.9	13.8
Na ₂ S	26.99	104.2	28.7
Na ₂ SO ₄	4.26	15.8	7.9
NaOH	—	—	81.1
不 溶 解 物 等	8.53	—	

5. 蘇打收回率 蘇打損失之原因，可歸次舉數種：即在蒸鍋噴出之際所洩漏；紙漿洗滌不完全，由燒灰爐及熔融爐中成細粉飛散而出；於苛性化之際，為沈澱所吸着而損失等等。蘇打收回之成績，普通在 80~90% 之間，其 10~20% 則歸於損失。

6. 蘇打法紙漿之副產物 由蘇打法所出之副產物為松香油、木精及液狀樹脂三種。其中松香油乃冷縮蒸解鍋所排出之廢氣而得（參照

403 頁)。其量隨原木種類而有大差，對於風乾紙漿 1 噸 檜約生 2 仟克，松約生 7~8 仟克之松香油。

木精與松香油同由蒸解鍋所排出之廢氣而得，此外由多效式蒸發器出來蒸氣之凝縮水中亦含有之。其得量對於風乾紙漿 1 噸約為 2~2.5 仟克。

液狀樹脂，成肥皂浮游於廢液中，將其分離後，加入 40% H_2SO_4 或濃厚之 $NaHSO_4$ 液，則分解而析出粗製樹脂。次於減壓下施以蒸氣蒸餾而精製之，則對於風乾紙漿 1 噸約得 30 仟克。其成分約為樹脂酸 30%，脂肪酸 55%，不鹼化物 12% 等。可利用為肥皂原料，或造紙用之膠料(size)。

第五節 蘇打法紙漿之品位及收穫量

紙漿之收穫量，視木之種類及紙漿之品位而各殊。又硫酸鈉法較純苛性鈉法收穫量為大。示其大體之數字，則由木材 1 積米，可得漂白紙漿 115 仟克，未漂白紙漿 135~140 仟克，對於紙漿 1 噸需 Na_2SO_4 200 仟克，生石灰 200 仟克，蒸氣之消費量則如次：

廢液濃縮用蒸氣之消費量所以有廣範圍者，由於兼用圓板式蒸發器與否之差異而生也。而褐色紙漿較漂白紙漿所

	褐色紙漿(仟克)	漂白紙漿(仟克)
蒸 解 用	2000	2200
廢 液 濃 縮 用	2500~3250	3000~4000
苛 性 化 等 用	1000	1000

以少者，因廢液之蒸發量少也。

蘇打法紙漿中，複戊醣之含有率高，且木質亦餘留不少；然在供普通造紙用之目的，此等夾雜物別無妨礙。茲就市售之各種紙漿，示修瓦爾培(C. G. Schwalbe, Zellstoff u. Papier, 1923)氏之分析表於次：

第 6 表

紙 類	產 地	風 乾 品		除 水 分 及 灰 分 外 之 成 分 %						抽 出 物			
		水	灰	銅 值	吡 喃 甲 醛	複 戊 醣	木 質	甲 基 值 CH_3	α 纖 維 素	克 羅 斯 · 皮 凡 纖 維 素	醚 溶 出 物	酒 精 溶 出 物	酒 精 未 溶 出 物
褐色紙漿	德	6.78	1.69	0.25	8.59	9.36	4.13	2.06	86.82	—	0.42	0.90	1.68
褐色紙漿	德	7.18	0.95	0.92	6.59	11.24	7.72	1.78	88.69	—	0.42	0.40	2.07
褐色紙漿	挪威	—	—	—	5.19	8.82	—	4.23	—	95.66	0.15	0.59	—
苛性鈉漂	美	—	—	—	4.50	7.65	—	3.08	—	—	0.25	0.27	—
同上未漂	不明	5.25	0.70	—	5.13	8.80	2.30	1.97	88.64	—	—	—	—
同上松材	不明	8.75	1.23	—	3.75	6.43	—	—	—	—	—	—	—
同上未漂	美	—	—	—	8.12	13.63	—	1.76	—	—	—	—	—
藥皮樹	美	—	—	—	4.84	8.38	0.58	0.12	85.09	—	—	0.52	—
同上漂白	不明	6.29	0.70	1.04	4.84	8.38	0.58	0.12	85.09	—	—	0.52	0.64

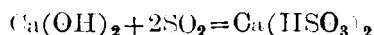
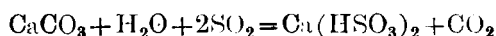
第四章 亞硫酸木紙漿

亞硫酸法係美人鐵爾曼 (Tilghman, 1866) 氏所創, 其後經厄克曼 (Ekman, 1874), 米徹理希 (Mitscherlich, 1878), 李忒及愷爾納 (Ritter u. Kellner, 1882) 諸氏之改良, 促進其發展 遂有今日之盛況。

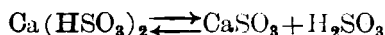
本法以少於樹脂分之針葉樹, 即檜與樅類用之最多。其準備工程與蘇打法同; 然較同法剝皮必須完全, 削成之薄片須稍小, 且選別更宜精細。

第一節 蒸解藥液之性質及製造法

1. 藥液之性質 本法所用之蒸解藥液, 為酸性亞硫酸鹽類與亞硫酸之混合液。一般酸性亞硫酸鹽概用鈣鹽由亞硫酸酐氣體作用於石灰石或石灰乳而製之。



製造紙漿用之藥液中之鈣濃度, 用 CaO 表示, 以 1% 內外為適當。然欲使如是濃度之鈣成酸性亞硫酸鹽保存於溶液中, 則必需過剩之亞硫酸, 否則當依次式

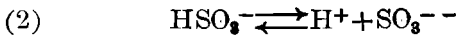


析出 CaSO_3 之沈澱。此因 CaSO_3 之溶解度甚小故也。據著者之研究 (工化, 1917 年), 在常溫 CaSO_3 之分子溶解度為 7.9×10^{-4} 摩爾 升,

又溶解積爲 $[Ca^{++}][SO_3^{-}] = 4.4 \times 10^{-7}$ ，故欲製造含 CaO 1% 內外之藥液，須添加過剩之亞硫酸，則可由



之解離生成氫離子，而使



之解離逆行，減低 SO_3^{--} 之濃度，使不達於 $CaSO_3$ 之溶解積。

表示藥液成分之方法，通常視藥液爲由 $CaSO_3$ 與 H_2SO_3 而成，與 CaO 成化學當量之 SO_2 ，稱之爲化合 (combined, gebunden) 亞硫酸，由全亞硫酸減去化合亞硫酸所得之剩餘，稱之爲遊離 (free, frei) 亞硫酸，習慣上以藥液 100 c. c. 中之 SO_2 之克數表示之。然實際成 H_2SO_3 存在之量，等於自遊離亞硫酸中減去化合亞硫酸所得之差，又成 $Ca(HSO_3)_2$ 存在之量，其 SO_2 爲化合亞硫酸之 2 倍，即命化合亞硫酸爲 x ，遊離亞硫酸爲 y ，及 $Ca(HSO_3)_2$ 中之 SO_2 爲 x' ， H_2SO_3 中之 SO_2 爲 y' 時，則 $x' = 2x$ ， $y' = y - x$ 。

在常溫縱不析出 $CaSO_3$ 沈澱之藥液，昇高溫度則 $CaSO_3$ 析出。此因 $CaSO_3$ 之溶解度及 H_2SO_3 之解離常數，隨溫度之上升而減少， P_H 則增大故也。在 CaO 爲 1% 前後，即化合亞硫酸在 1.1% 前後之藥液，亞硫酸究竟爲若干%時，則溫度雖昇至 110° 以上， $CaSO_3$ 亦可不結澱析出。此問題在亞硫酸法中爲頗重要之問題，著者曾於曩日提示之矣。最近煩大塚好治氏實行測定，茲示其結果之一部如下表。但在此測定，液相與氣相之比保持 6:1。由此結果判斷時，則在普通紙漿工廠所製之藥液，熱至 $120^\circ C.$ 以上，則析出 $CaSO_3$ ，尤以與薄片共熱時，藥

液中之 H_2SO_3 較之 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ，更多為薄片所吸收，故當在更低之溫度析出 CaSO_3 也。若單為蒸解藥液，雖熱至高溫，除析出 CaSO_3 以外，不大起分解，但有矽存在時，則激起分解，析出硫黃，一方生成硫酸，而在實際之工程，則為自薄片溶出之醣類，促進其分解，但此點容於後節再述之。

	克/100 c. c.									
CaO	0.842	0.855	0.852	0.840	0.825	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
化合 SO_2	0.962	0.976	0.972	0.960	0.942	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32
遊離 SO_2	2.30	3.99	3.28	3.85	5.00	2.94	3.85	4.51	5.09	5.71
全 SO_2	3.262	3.966	4.252	4.81	5.942	4.36	5.17	5.83	6.41	7.03
遊離：化合	2.39	3.06	3.39	4.00	5.30	2.23	2.92	3.42	3.86	4.36
CaSO_3 析出溫度	121.8°	130.5°	133°	141.2°	151.2°	117.8°	128.3°	134.6°	139.4°	143.5°

2. 藥液之製造法 欲製造藥液，可先燒硫黃或硫化鐵礦，造成 SO_2 氣體，其製法與製造硫酸時同，已於松井博士所著之本大全第 2 冊中詳述之矣，故不復贅。惟與製造硫酸時相反者，即製造紙漿之目的，務在避去 SO_2 為空氣中之氧所氧化而成為 SO_3 也。 SO_3 對於藥液之製造，為有害無效之成分。原料為硫黃時，則迴轉爐用之甚廣。由爐出來 SO_2 之濃度，普通在黃鐵礦為 7~10%，在硫黃為 11~15% 左右。由爐出來之氣體，因欲減小 SO_2 之氧化速度，常使其急速冷卻。又因氣體中混有礦石粉，常使之通過有曲折之隔壁除塵室或科特勒爾(Cottrel)式除塵室，再導於洗滌室用水洗之。此際氣體中之 SO_3 溶於水而除去，微

細粉亦沈降，氣體由是淨化。其次由冷卻器（使冷水迂迴於桶中，以冷卻氣體所通過之鉛管）極力使氣體之溫度降低，其目的即在增高製藥器內 SO_2 之吸收率。 SO_2 在水中之溶解度，於 SO_2 之分壓為 1 氣壓時，有次表所示之值：

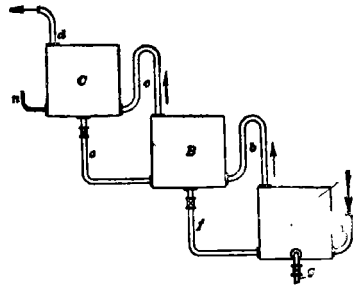
溫 度	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
SO_2 克/100c.c.	22.83	19.31	16.21	13.54	11.29	9.41	7.87	6.46	5.41

SO_2 之溶解度幾全從亨利 (Henry) 氏定律，故 $n\%$ 之 SO_2 之溶解度，即為上值之約 $n/100$ ，是知 SO_2 雖濃厚至 15%，在夏期水溫高時，成 H_2SO_3 而溶解之 SO_2 仍甚少也。例如水溫為 30°，由上表可知使其成 H_2SO_3 而溶解之極限不過 $7.87 \times 15/100 = 1.181$ 克/100 c.c. SO_2 而已，是以遊離之 SO_2 ，假定化合 SO_2 為 1.2% 時，其極大值不過 $1.2 + 1.18 = 2.38\%$ 之程度耳。

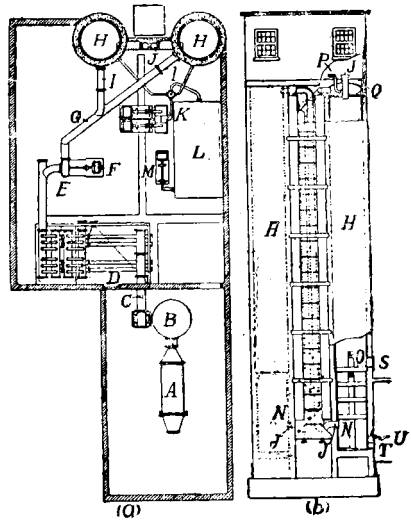
淨化後之氣體乃由抽機送於製藥器。製藥器有桶式與塔式 2 種。桶式 (tank system, Bottisch-system) 僅用於使用石灰乳者，如第 27 圖所示，由 A, B, C, 三個木桶而成。石灰乳由 n 送於最上位之桶 C，依 B, A 之順序順次向下方流下，氣體則由鐵管 a 送於最下位之 A 桶，為石灰乳所吸收。在 A 中不能吸收之部分，依 B, C 之順序漸次上昇。即石灰乳與氣體向正反對之方向進行，由 C 出來之氣體幾全無 SO_2 ，而由 A 桶流出之液乃石灰乳已化為澄清之藥液也。但桶式因其效率不良，漸次為下述之塔式所壓倒矣。

塔式 (tower system, Turrisystem) 石灰乳，石灰石兩者皆可用，但

以後者為經濟，故專用之。塔為鐵筋混凝土製之高大圓筒形，內面襯鋪松板或耐酸磚，塔之直徑至上方而稍小。又有一塔式與二塔式者，其構造亦有種種，大約內徑 1.5~2.5 米，高 35~40 米，距塔底數米高之處，築堅牢之木架，架上滿填石灰石之塊，至頂上為止。塔之上部設貯水池，由配水器灌水於塔頂。SO₂ 氣體自塔之下底導入於上昇之間，與石灰石作用而成藥液，由塔之下方流出，而入於塔液桶 (settling tank, Turmlaugebehälter)。一塔式用一座塔吸收全部之 SO₂，而二塔式在第一塔內吸收 75~95% 之 SO₂ 後，其餘則導之於第二塔之下方，使其全部吸收。故本式第二塔中



第 27 圖



第 28 圖

以水供給之，而第一塔中則以自第二塔所出之稀薄液供給之。
第 28 圖 (a) 為二塔式之全製藥器之平面圖，(b) 為塔之直立面圖。在 (a) 中 A 為硫黃爐，B 為燃燒室，C 為氣體之導管，D 為冷卻器，E 為抽機，H 為塔，L 為塔液桶。在 (b) 中 N 為氣體入口，U 為藥液流出

管, P 爲注水管 (在第一塔爲注灌自第二塔所出之弱藥液用), Q 爲水之配分器, J 爲氣體之逃出管。塔之下方有木架 O , 在氣體入口 N 之上方 5~6 米之間, 築縱橫格子, 以謀落下液與上昇氣體密緻接觸, 而使 SO_2 之吸收充分。又在二塔式, 氣體導入管及藥液流出管之配置 (a) 圖 (I 及 K), 彼此連絡, 使二座塔無論以何者爲第一塔均無妨礙。

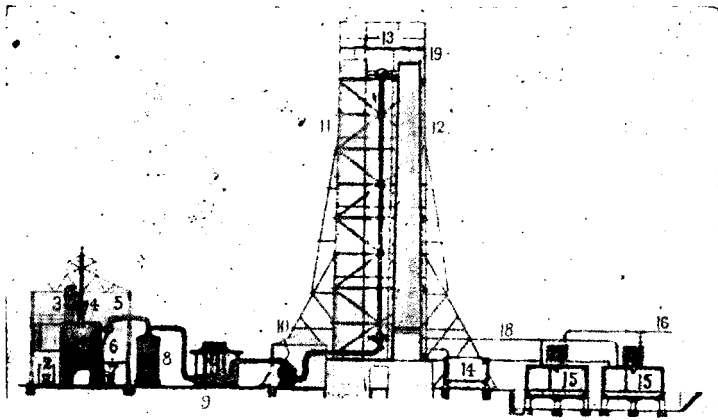
塔液之組成爲水溫及氣體之濃度所左右, 欲保四季中恆爲一定, 殊屬困難。塔液之組成, 大約如次所示, 缺乏遊離 SO_2 。

化合 SO_2	1.3~1.4%
遊離 SO_2	1.6~3.2%
CaO	1.1~1.3%

是以直接使用如是之原液, 則蒸解時隨溫度之上升, 必將析出 $CaSO_3$ 。故常導由蒸解鍋所噴出富於 SO_2 之氣體於塔液中, 以增遊離之 SO_2 。即由蒸解鍋噴出之氣體, 冷卻之而後導於藥液桶, 使被吸收, 其猶吸收不盡之部分, 則導之於塔之格子下方。此工作稱爲亞硫酸之收回 (reclaiming)。吸收 SO_2 之藥液桶, 稱爲收回桶 (reclaiming tank)。

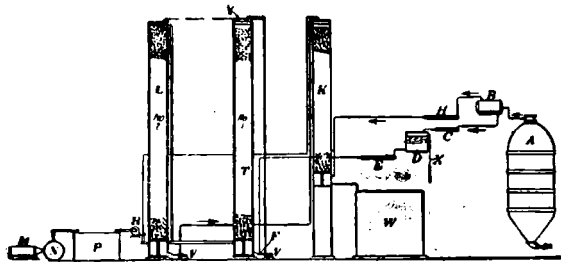
第 29 圖爲製藥全設備之直立面圖, 15 爲收回桶, 16 爲連通於蒸解鍋之管, 17 爲氣體冷卻器, 18 爲將在 15 內吸收不盡之 SO_2 導於塔中之管, 其他部分已說明於圖之下方。由是不關季節如何, 可增加遊離亞硫酸至 3.5% 左右。

又第 30 圖爲特意製出富於遊離 SO_2 藥液之設備概況。由蒸解鍋 A 噴出之氣體, 在 B 分出液體, 在 H 受冷卻, 幾成 100% 之 SO_2 氣體而入於收回塔 K 。由 K 之上都落下塔液, 使吸收此 SO_2 而導於 W 之藥



第 29 圖 1. 燒礦爐 2. 礦石車 3. 礦石搬運機 4. 礦石投入漏斗
 5. 氣體管 6. 粉末分離管 7. 燒礦車 8. 氣體淨化機
 9. 冷卻器 10. 抽機 11, 12. 製藥塔 13. 水池
 14. 塔液桶 18. 配水器

液桶。在 *B* 分出之
 稀薄亞硫酸水，在
C 受冷卻而入於 *D*
 桶（其濃度約 1%
 SO_2 ），更在 *E* 受冷
 卻，在 *F* 與由第二
 桶出來之弱液相混



第 30 圖

合，以供給於第一塔。據用此設備，以 15% 之 SO_2 氣體所製成之塔液，其中之遊離 SO_2 可增高 1.6~2.6% 至 3.5~4.5% 云。但化合亞硫酸之量殆與收回之工作無關，為 1% 前後。

SO_2 之水溶液因空氣而氧化，易生硫酸鹽，其結果有生成 CaSO_4 沙

澱之虞。

第二節 蒸解中之化學變化

在亞硫酸法之藥液中，究以何成分對於非纖維素質(尤其是木質)之溶出為有效？關於此問題，著者曾於 1917 年，由多數之研究結果，闡明其主要之有效成分為 HSO_3^- 及 H^+ 之二種離子。且又發表下列各項：(1)縱不加過剩之亞硫酸，單用酸性亞硫酸鹽類(例如 NH_4 , Na , Mg 之鹽類)，亦可除去大部分之非纖維素質而使纖維遊離；(2)由過剩亞硫酸之添加，增高 H^+ 之濃度，則反應速度大增；(3)添加亞硫酸鹽於酸性亞硫酸鹽以減低 H^+ 之濃度，則反應速度雖減，而液之安定度增高，因此蒸解之溫度，較普通之藥液大可增高；(4)將蒸解溫度每升高 10° ，則非纖維物之溶出速度約增一倍，因此可以縮短蒸解時間；(5)由酸性亞硫酸鹽與亞硫酸或亞硫酸鹽之配合如何，可以自由調節生成紙漿之品位等(日本專利 31676, 31940, 31941, 45447, 50160, U. S. P. 1244525)。

關於藥液之有效成分，歐美之學者中有種種學說，米勒及史萬遜(Miller and Swanson, Paper Trade Journal, 1923) 兩氏以 H_2SO_3 為有效成分。當然 H_2SO_3 能解離為 H^+ 與 HSO_3^- ，故為有效成分無疑，但其解離度在高溫度則低下，故 HSO_3^- 之供給來源，大部分不得不待於酸性亞硫酸鹽。黑格倫(Hägglund)氏自 1921 年以至今日，關於亞硫酸法發表極廣範圍之研究，自 1924 年以後氏之主張全與原著者相同(Hägglund, Holzchemie, 197, 1928)。茲根據原著者及同氏等之

研究，就蒸解中之化學變化，述之於下。

半纖維素起水解，則高級分子之多醣類漸次變為低分子量之分子，而入溶液中。然最初，並不成簡單之己醣類(hexose)或戊醣類(pentose)而存在，入於溶液中後，更受 H^+ 之作用，分解為簡單之醣類。關於各種醣類之溶出速度，有厚木滕基氏等之詳細研究（工化，1927年）。醣類隨蒸解之進行，分解而生種種之物質，使液呈暗色。

關於木質之溶出，在其化學本性尚未明瞭之今日，不能給以明確之說明。然其溶出之前，與酸性亞硫酸鹽或亞硫酸成固相而化合，由黑格倫氏之研究，可以明瞭。原著者於其後由多數之實驗亦證其為然。藥液滲入木材薄片與木質化合之反應，於蒸解之初期即開始，繼續至近於末期為止。當其成固相時，究為如何之化合物，因不得使之遊離，故尚屬未明。此化合物能漸次溶解而成所謂木質磺酸(lignin sulfonic acid)者，自克拉遜(Klason)氏始，非常多數之學者曾研究此物質，但仍未達確定之域，然其屬於強酸為確實之事。而與木質結合之 SO_3 有 2 種之區別：其一種之結合甚堅固；他一種則寬弛，易為酸或鹼所分離；前者入 $-CH=CH-$ 式之雙鍵之部分而結合，而後者與活性之 CO 基結合，可推想而知也。然任為何者，成固相而生成之木質化合物，其溶出速度與 H^+ 有關， H^+ 愈大則其溶出愈速。此實藥液中含過剩之亞硫酸愈多，則蒸解之進行愈被促進之一重大原因也。然欲與木質成固相而結合，則無論用酸性亞硫酸鹽，亞硫酸均可，即用亞硫酸鹽亦無不可。著者曾發見以 $(NH_4)_2SO_3$ 之溶液蒸解木材時，有多量之 NH_3 及 S 成固相而結合。但在此種溶液， H^+ 之濃度非常低小，故木質磺酸之溶出速度甚

小也。然在木材以外之原料，例如藁、高粱、甘蔗等之木質，則 H^+ 之濃度雖小，而溶出較為迅速。其所以生如斯之差異者，究因木質本身之化學組成有不同？或因存在於細胞中之狀態有相殊？皆有待於將來之研究者也。在由石灰造成之藥液，因其僅成立 $Ca(HSO_3)_2$ 與 H_2SO_3 之混合液，不至生成 $Ca(HSO_3)_2$ 之單獨液，或與 $CaSO_3$ 之混合液，故 H^+ 之濃度充分高大，因而成固相而生成木質之化合物，一經生成，隨即溶出也。

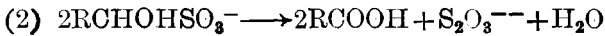
在亞硫酸法蒸解中，生成醋酸、蟻酸、木精等，與蘇打法相同。此等物質亦可視為由木質分離而生也。

樹脂類與蘇打法不同，不能成為溶液，其一部因高溫而發生百里香酚 (thymol) 及烯萜類 (terpenes)，混於蒸解鍋噴出之氣體中，冷卻後凝縮則成油，然其大部則附着紙漿而剩留於其中。此物在後洗滌紙漿時可以洗去，然有時凝集成塊，成種種之妨害。

前已述及，藥液單獨加熱時較為安定，然如



所示，有起自動的分解之傾向。如藥液中有硒或 $S_2O_3^{--}$ 存在時，則此分解被其促進。其機構由斐斯忒 (Föster, Z. anorg. u. allg. Chem., 1923) 氏等之研究得以明瞭。而醣類隨蒸解之進行而溶出時，則與 HSO_3^- 相作用而生成 $S_2O_3^{--}$ ，後者成觸媒而促進 HSO_3^- 之分解，此事實為原著者及黑格倫 (Hägglund, Ber., 1929) 氏同時所發見。(關於其機構雖有若干不同之意見，而結論則一)。茲以 $RCOH$ 代表戊醣類或己醣類，如添加 HSO_3^- 於其上，則生 $RCHOHSO_2^-$ ，此物分解，如



所示，則醣類變為酸，一方生成 $S_2O_3^{--}$ ，因其接觸作用，藥液中之 HSO_3^- 乃分解而減其有效成分，同時遊離硫黃而增高 H^+ 之濃度。且 $S_2O_3^{--}$ 亦因 H^+ 而促進其生成，故(2)之反應益進行，直至 $S_2O_3^{--}$ 之濃度達於某極限值時，(1)之反應急劇進行，遂見硫黃之析出。此時為亞硫酸法蒸解之危險期，即蒸煮過度也。所謂黑煮 (Schwarzkoehung) 即可視為以此點為境界而起者也。蒸解中如尚有酸性亞硫酸鹽留存時，縱有種種之強酸類生成，因 H_2SO_3 之解離常數頗小， H^+ 為維持 $H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$ 之平衡所消費，故其濃度不至升高至危險之程度。然至近於蒸解末期， HSO_3^- 減少，而溶出醣類之濃度又高時，則甚危險。如豫先減少藥液中過剩亞硫酸之比率，開始即降低 H^+ 之濃度，在理危險當少；然一方析出 $CaSO_3$ ，沈積於木材薄片之中，妨害液之滲透，使蒸煮之效果不均一。且由 $Ca(HSO_3)_2 \longrightarrow CaSO_3 + H_2SO_3$ ，同時生成 H_2SO_3 ，故仍不能達到使 H^+ 低下之目的。但此缺點，如以 Na^+ ， NH_4^+ ， Mg^{++} 之陽離子替代鈣，可以除之。又用亞硫酸之單獨液蒸解時因 H^+ 之濃度高，於高溫易起黑煮，而於低溫又因非纖維素質溶出之速度小，故難供實用。

關於亞硫酸法非纖維素質之溶出速度，研究者甚多。用 $Mg(HSO_3)_2$ 與 H_2SO_3 之混合液時之關係，有厚木氏等（出前）極詳細之報告。著者等（未發表）就酸性亞硫酸鹽中混用亞硫酸與不混用時，生何差異，又用亞硫酸鹽時結果何如，等等問題，曾就廣汎之範圍，加以研究，茲發表其結果之一部於下：

第7表示幾全用與 NaHSO_3 相當之藥液（有極少量之 H_2SO_3 存在）時之數字，第8表示用 NaHSO_3 與 H_2SO_3 之混合溶液，其遊離 SO_2 與化合 SO_2 之比例約為 2.4 時之數字。二者之溫度，至 130° 為止，皆急速上昇（約需 1 小時），然後於一定之時間繼續加熱。表中所示溶出率，乃含於原料木材中之諸種成分於所定之時間內溶出之%。又廢液中之醣類示二種數字，其一為直接定量之結果，他一為先與 $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 共同煮沸以促其水解後定量之結果。所以如此者，因吾人推想溶

第 7 表

檜約 32 克 藥液 270~280 c.c.

藥液組成 遊離 SO_2 1.13%
化合 SO_2 1.05%

加熱 ($130^\circ\text{C}.$) 時間		0	2	4	8	12	16	20
生成紙漿之組成%	酒精萃溶出物	1.80	0.63	0.45	0.47	0.52	0.53	0.42
	克羅斯皮凡纖維素	56.2	61.3	65.9	70.0	76.9	82.1	87.9
	克羅斯皮凡複戊醣%	3.38	1.83	2.06	2.08	2.23	2.04	2.50
	克羅斯皮凡 α 纖維素%	77.0	73.4	79.4	81.8	80.7	80.8	81.1
	半纖維素	22.3	17.4	14.5	12.3	11.9	11.8	11.1
	複戊醣 (丙二醣脲法)	6.76	4.48	4.49	4.14	4.08	3.32	3.40
	OCH_3	4.97	4.38	4.33	3.91	3.06	2.19	1.69
	木質 (硫酸法)	30.2	26.7	25.6	24.0	17.5	13.4	9.3
	硫黃	0.187	0.78	0.86	0.91	0.77	0.58	0.48
	鈉	0.007	0.38	0.47	0.48	0.44	0.32	0.26
紙漿收穫量%			85.8	79.5	73.0	64.9	60.5	56.4
溶出率%	克羅斯皮凡纖維素		10.0	10.4	12.5	14.7	15.0	15.2
	半纖維素		32.9	48.2	59.6	65.3	68.0	71.9
	OCH_3		24.4	30.8	42.5	60.0	73.3	80.8
	木質		22.5	31.2	40.2	61.6	72.6	82.2
廢液	全亞硫酸 SO_2 %	2.18	1.77	1.71	1.54	1.49	1.45	1.29
	還元糖%		0.25	0.33	0.43	0.53	0.61	0.69
	同上廢液與 $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 共熱後		0.79	1.14	—	1.45	1.44	1.54

第 8 表

檜約 32 克 藥液 260~280 c.c.

藥液組成 化合 SO_2 1.02%
遊離 SO_2 2.44%

加熱 (130°C.) 時間		0	2	4	8	12	16
生 成 紙 漿 之 組 成 %	酒精苯溶出物	1.0	0.40	0.48	0.56	0.47	0.53
	克羅斯皮凡纖維素	56.2	70.6	87.2	94.2	96.5	96.4
	克羅斯皮凡覆戊醣%	3.38	2.93	1.96	1.95	1.77	1.03
	克羅斯皮凡 α 纖維素%	77.0	79.8	—	71.3	75.5	71.4
	半纖維素	22.3	13.6	14.1	13.1	11.9	9.8
	覆戊醣 (丙二醯脲法)	6.76	2.80	3.02	2.84	2.58	1.75
	OCH_3	4.97	4.01	1.44	0.38	0.23	0.12
	木質 (磺酸法)	50.2	21.3	(8.71)	(2.3)	(1.4)	(0.73)
	硫黃	0.187	0.90	0.51	0.33	0.185	?
	鈉	0.005	0.51	0.17	0.04	0.028	0.006
紙漿收獲量 %			73.3	53.8	49.0	47.5	46.1
溶 出 率 %	克羅斯皮凡纖維素		11.5	21.1	21.1	21.6	23.9
	半纖維素		53.8	65.9	71.1	74.7	79.6
	OCH_3		40.8	84.4	96.2	97.8	98.9
	木質		39.8	—	—	—	—
廢 液	全亞硫酸 SO_2 %	3.46	—	2.57	2.30	1.84	0.74
	還元糖 %		0.45	1.20	1.36	1.36	1.11
	同上廢液與 $N-H_2SO_4$ 共熱後 %		0.85	1.51	1.21	1.08	1.12

出之醣類在藥液中之 P_H 大時,可不至分解為還元糖也。試用 $NaHSO_3$ 之單獨溶液時,則兩者之差異極為顯明,即可證此推想之不謬也。又用 $NaHSO_3$ 與 H_2SO_4 之混合溶液時,至 4 小時為止,兩者之差為順,而自 8 小時以後為逆,此可視為原因於定量法之不完全而生之誤差。再對照兩表,即知非纖維素質溶出率,由 H^+ 之濃度受顯著之影響,且纖維素本身亦漸次被侵而溶出。在第 8 表之 16 小時加熱之份,為液之分解已進行而析出硫黃者,即陷於蒸解過度者也。就生成紙漿之純度而言,

則第7表 20 小時加熱之份,較第8表 4 小時加熱之份稍劣。第8表紙漿之組成中不能直接測定之木質分,乃由 OCH_3 之數值乘 6.05 而得,表上附加括弧以別之。紙漿中之硫黃及鈉,至某時間止,增其比例,但過極大值後復行減退者,即所以見證黑格倫氏(見前) NaHSO_3 在固相與木質化合之說也。但 $\text{Na}:\text{S}$ 之比所以不定者,因木質之中亦有與 H_2SO_4 化合之部分也。其傾向, P_H 愈小則 $\text{Na}:\text{S}$ 亦愈小。又 SO_2 之消費量,則 P_H 愈小而愈增,此蓋不單消費於木質磺酸之生成,因 P_H 愈小愈易起分解,且與醣類或其分解生成物亦有化合之可能性也。

以上結果,乃用 NaHSO_3 為酸性亞硫酸鹽而得者,如用其他酸性亞硫酸鹽時,亦得適用之,惟用 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 時,其單獨溶液不能成立,須單就與 H_2SO_3 混合之液而應用以上之結果。又液中生成 SO_4^{--} 時,則析出 CaSO_4 , 亦有考慮之必要。

蒸解中藥液之 P_H ,最近由黑格倫氏等測定(Hägglund u. Johnson, Cellulose Chem., 1932)。第9表示氏等對於30克之檜,加150 c.c. 之藥液,於種種溫度種種時間加熱後,分離其液,而於高溫(110°C.?)測定 P_H 之結果也。

第 9 表

藥液組成 全 SO_2 5.00 克/100 c.c. CaO 1.24 克/100 c.c.				藥液組成 全 SO_2 5.05 克/100 c.c. CaO 0.80 克/100 c.c.			
溫度	時間	$[\text{H}^+] \times 10^3$	P_H	溫度	時間	$[\text{H}^+] \times 10^3$	P_H
60	0	4.37	2.36	60	0	4.79	2.32
	1 $\frac{1}{4}$	3.63	2.44		1 $\frac{1}{4}$	4.17	2.38
100	4	2.95	2.53	100	4	4.90	2.31
114	8	3.02	2.52	114	8	10.2	1.99
125	12	3.89	2.41				
132	17	5.50	2.26				

觀此表，知在蒸解之初期， P_H 一時稍增，其後漸次減小。其原因以最初 H_2SO_3 被木材所吸收之量較 $Ca(HSO_3)_2$ 為多，故一時致令 H^+ 之濃度低下，及木質磺酸溶出後， HSO_3^- 之濃度因之減退，故 H^+ 之濃度漸次增高；且木質磺酸本身亦為一強酸故也。

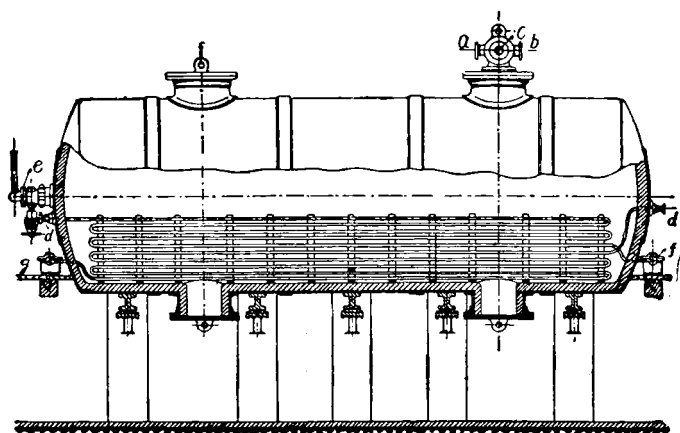
第三節 蒸解工程

1. 蒸解鍋 在亞硫酸法之蒸解法，大別可分迅速法(quick cooking process, schnelles Kochverfahren) 與徐緩法 (slow cooking process, langsames Kochverfahren) 二種。前者係加熱至較高溫度（最高約 $150^\circ C.$ ），於短時間內完成蒸解之方法，大多用直接蒸汽加熱之，然間有間接加熱者。而後者於較低之溫度（最高約 $130^\circ C.$ ），採用間接蒸汽加熱法，經長時間以完成蒸解者也。

所使用之蒸解鍋，均為固定式，急速法以用直立式，徐緩法以用橫置式最為普通。皆用軟鋼板以帽釘接合而成，其內面襯鋪耐酸性物質。鋪裏 (lining) 之方法有種種，一般所用者，先塗耐酸水泥至厚 3~5 釐米，更鋪耐酸磚 2 層至 3 層即成。鍋之外部當包以保溫劑以防護熱之損失為有利。但既有耐酸磚鋪裏，可達幾分保溫之目的，故省略外部之保溫者多。

第 31 圖為徐緩法所用之蒸解鍋，係橫置固定式圓筒型。加熱用蒸汽導於裝設於鍋之下半部之盤曲銅管（特殊耐酸性銅齊製）中，由 d 而入，由 f 或 g 而出。其凝縮水溫度頗高，可為種種之用。上方下方各有工作口 2 個，上方之口供木材薄片及藥液之裝入用，下方之口供排出

用。設於工作口蓋上之 *a* 為排氣口，*b* 為紙漿洗滌用之水管，*c* 為安全活門 (safety valve)，此外設溫度計壓力計及試料 (藥液) 採取器等。

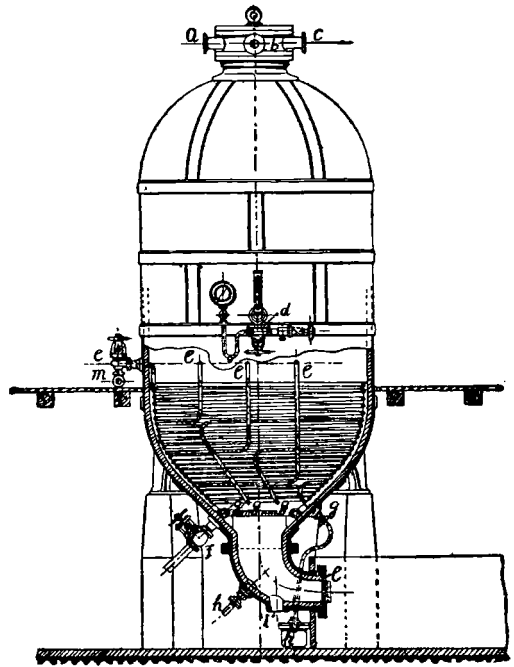


第 31 圖

第 32 圖示急速法所使用之蒸解鍋之一例，係直立固定式間接加熱法之型式。即中央部為圓筒狀，其上下似圓錐形而帶圓角。加熱用蒸汽由 *e* 入而由 *g* 出。加熱用蛇管，如同中所示，分為數組。欲裝薄片，則開上部所設之蓋投入。蓋上附設排氣口其他等，概與前例同。*f* 為藥液送入管，*l* 為紙漿及廢液之排出口，*h* 為特為加熱鍋內下底部用之直接蒸汽導入管，*i* 為紙漿排出時洗滌用水之入口，*d* 為壓力計溫度計採取試料用等附屬設備。

直接加熱法之蒸解鍋，不過裝設直接蒸汽之導管於近鍋底之部分 (參照第 16 及第 17 圖)，以代第 32 圖之加熱用蛇管耳，其餘均大同小異。

蒸解鍋大小，在徐緩法之橫置式，普通爲直徑 4.5 米，長 17 米，內容 230 立方米左右。在迅速法之直立式，其大小種種不同，大者圓筒部之內徑達 6.5 米，全高 14 米，內容 215 立方米。如此大小之鍋，1 回可裝木材 175 m., 1 晝夜約能生產紙漿 28 噸。在美國竟有達至直徑 5.2 米，高 21.4 米，內容 366 立方米者。



第 32 圖

此外亦有如蘇打法蒸解鍋之附設藥液循環器者，及用鍋外加熱法者。

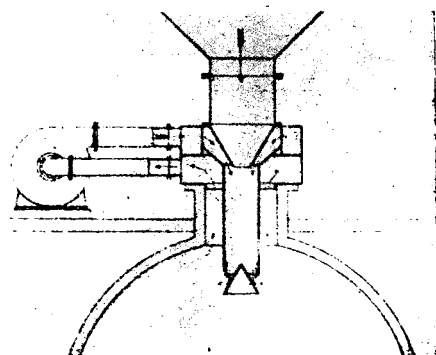
2. 裝填薄片之方法 裝填薄片之方法，乃開蓋由上部之薄片貯藏室經漏斗而落於鍋內。

爲增加對於鍋之一定容積所裝填之薄片之量起見，想出種種方法。例如一次裝入薄片後，先施蓋通蒸汽，及鍋內與薄片氣孔中之空氣被逐出，薄片下降而生空處時，乃更加入薄片，或機械的壓下薄片等方法是。近時發明利用排氣 (exhaust) 以抽出鍋內之空氣，同時吹入薄片之新

法,大可增高裝入量。第 33

圖即示此種裝填器,稱為傅累斯克(Frosk)式。

鍋之上部由排氣成水柱
3~4 釐米之真空,空氣以
1~2 米/秒之速度排出,同
時由上部貯藏室落下之薄片,
隨 60~80 米/秒風速之空氣,



第 33 圖

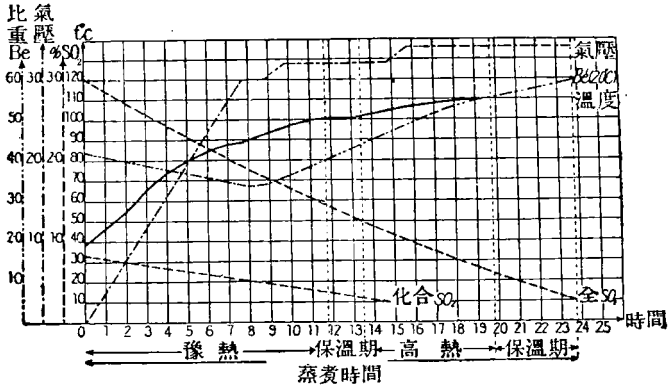
吹入鍋內。用此方法,可增高裝入率至 20% 以上,因此藥液之使用量
可以減少。結果除增加 1 回紙漿生產量之外,又節省加熱用蒸汽。兩者
之比較如次:

薄木片之裝入方法	蒸解鍋內容每 1 立方米		對於木材 1 仟克所需 藥液量(升)
	風乾木材 (20%水分)仟克	藥液方 量米	
普通之方法	195	0.55	3.85
傅累斯克式	245	0.67	2.74

加熱用蒸汽之約 65% 以上,皆為昇高藥液之溫度而消費,故藥液
量之減少,對於蒸汽之節省有多大之效果。

3. 蒸解方法 投木材薄片於蒸解鍋內,次送藥液,裝畢閉蓋,通蒸
汽而開始加熱。溫度上昇之速度及加熱之時間,在亞硫酸法蒸解上為
極重要之事項,苟方法一誤,則蒸解不勻,紙漿中含半熟之薄片,或蒸
解過度有成黑焦之虞。徐緩法一名米徹理希 (Mitscherlich)式蒸解法,

用低溫度使反應徐徐進行，故得優良之製品。惟需時長久，為其缺點耳。普通以 120°C . 以下為最高之溫度，1 回工作約需 24 小時以上，所用藥液含遊離 SO_2 較急速法為少。試舉一例，如化合 SO_2 0.9%，遊離 SO_2 1.89%， CaO 0.78% 是也。第 34 圖示依此方法蒸解經過之一例。

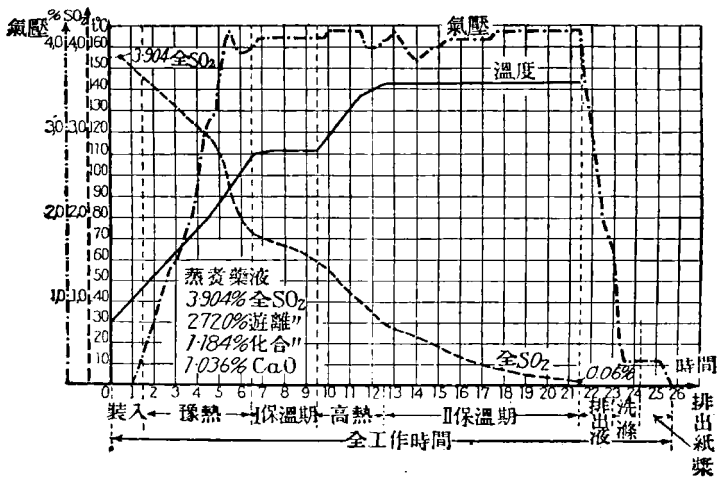


第 34 圖

急速蒸解法亦稱李忒，愷爾納 (Ritter u. Kellner) 式，保持最高溫度於 150°C . 以下，於短時間內蒸解完畢之方法也。相應於製出紙漿之品質，將藥液之組成，與昇高溫度之關係，種種變化之。欲得非常優良之紙漿，則最高溫度宜止於 140°C .，蒸煮時間需 18~20 小時。第 35 圖示其經過。藥液之組成：遊離 SO_2 2.72%，化合 SO_2 1.184%， CaO 1.036%。蒸解鍋之內容：293 立方米。其目的在製出易漂性之紙漿也。

自開始加熱約 5 小時後，使溫度達於 110° 。此時期為豫熱期。在此時前後開排氣口一次，使氣體噴出，其次保持此溫度約 3 小時，稱之為第一次靜止或保溫期 (stillstand) 期。意其目的當在於使 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$

於固相與木質化合也。如是至無 CaSO_3 析出之虞時，乃昇高溫度，使達於最高溫度（此時約 143° ）。達此溫度約需 3 小時。此時期暫名之為高熱期。次於此溫度約保持 9 小時，稱之為第二次保溫期。是為蒸煮之末了。乃開排氣口，噴出氣體，使溫度降低。且在高熱期及第二次靜止



第 35 圖

期中，時時開放排氣口，以噴出氣體。噴氣之理由，據云係因鍋內之壓力增高，使其低下也，然必有其他重要目的在焉。蓋第一，由噴氣，鍋內之液起沸騰，能給混合之機會；第二，藥液中已無析出 CaSO_3 之虞，可使不用之 H_2SO_3 或 SO_2 而逸出，以增高 P_{H} 。噴出之氣體導於收回器，以為增高塔液中遊離 SO_2 之用。蒸煮完畢後，則排出紙漿及廢液。其方法有 2 種：第一種方法，於氣體噴出後，鍋內恢復平壓時，由底部之口，排出紙漿及廢液於蒸解鍋之下方側部所設之池中。此時為沖洗紙漿之

目的，鍋之下方附設清水注入口。池有假底，可使廢液及洗滌水流出，而紙漿堆積於底上。第二種方法，於開始噴出氣體後，鍋內之壓降至 $2 \sim 3$ 氣壓時，閉排氣口而開底部之紙漿排出口，利用剩餘之壓力，使紙漿及廢液通過連絡管而噴出於紙漿池之中也。本法較第一種方法排出極為迅速，誠為利點，然混入土砂金屬屑於紙漿中，為缺點耳。

上例之蒸解法，雖稱為迅速法，然仍需相當之長時間，茲更就縮短時間約在 11 小時內完結蒸解之一例說明之。於導入蒸汽後約 3.2 小時，使溫度達於 110°C ，次減小溫度上升之速度，約費 5.5 小時，使自 110° 升至 145° ，保持此溫度 2 小時餘，則蒸解完畢。

近來甚有更縮短時間，在 8 小時內外完結蒸解之方式者。但此種蒸解法，其製品中多含半熟者，品質概為不良。其原因想係溫度上升之速度大，故起 CaSO_3 之析出，因而液不能均勻滲透於薄片之結果也。故務須設法增高藥液中之遊離 SO_2 ，以除此缺點。

使用鈣以外之陽離子之蒸解法，現在幾無大規模行之者，但使用泥灰石（由 CaCO_3 及 MgCO_3 而成）以代石灰石者往往有之。他點暫置不論，如單由蒸解工程及紙漿之品位而言，使用 Mg ， Na ， NH_4 等陽離子之方法，遠較鈣法為優良。因使用此等陽離子時，蒸解中既無析出沈澱之虞，即可自由變更藥液之組成，且溫度上升之速度亦可大大增加也。

4. 廢液之處理及利用法 普通紙漿 1 噸生成廢液 $5 \sim 8$ 立方米，故由亞硫酸法木紙漿之生產額上推算，不難知其廢液量之鉅大也。其中含有木質磺酸、醣類，其他種種有機物，故其利用之方法有極多數提出。試

舉其主要者，如供製造酒精、接合劑、膠料 (size)、鞣質、染料、燃料等是也。然在今日之狀態，僅其一小部分利用為酒精原料而已，其餘則用石灰乳等中和後拋棄之，故其適切之利用法，正待吾人將來之研究也。

廢液中之醣類總量約為 1.5~2%，其中可為酒精發酵之原料之戊醣類，不過 1~1.5% 耳。普通加石灰乳於廢液中，使餘留之 SO_2 成 CaCO_3 而沈澱，同時中和酸性物質後，分取上澄液而行酒精發酵，可得約 1% 之酒精液，蒸餾後成 9% 酒精。其收穫量對於風乾紙漿 1 噸，約為 45~70 升云。

第四節 亞硫酸紙漿之收穫量及品位

紙漿之收穫量，隨樹之種類，蒸解法，紙漿之品位等而異。其大約之數字，則由檜材 1 rm. (視水分為約 25% 時，則其重量約為 400 仟克) 紙漿 (水分 12%) 之收穫量如次表：

紙 漿 之 品 位	蒸 解 法		徐 緩 法		迅 速 法	
	重 量 仟 克	收 獲 量 %	重 量 仟 克	收 獲 量 %	重 量 仟 克	收 獲 量 %
一 等 品 難 漂 白	163	41.3	158	39.5	158	39.5
一 等 品 易 漂 白	155	39.5	150	37.5	150	37.5
一 等 品 漂 白	140	35.5	135	34.0	135	34.0
二 等 品 漂 白	147	37.0	142	35.5	142	35.5

即迅速法較徐緩法收穫不良。

製造紙漿 1 噸所需藥品及蒸汽之量，亦隨紙漿之品位，裝入方法，蒸解之條件方法等而異，大略如次所示：

硫 黃 100 仟克
 石灰石 100~150 仟克
 蒸 汽 2000~2500 仟克

紙漿之品位極其繁多，概應使用之目的而造之。茲將就市售品分析所得之結果，示二三例於下。

紙漿之品位，不能單據化學分析而判斷之，猶須應其用途，并行物理性質之試驗也。關於此點容於第三篇中述之。

第 10 表 Schwalle u. Becker, 1921

紙 漿 之 種 類			成 分 %					
			灰 分	銅 值	吡喃甲醛	複戊醣	CH ₃	α-纖維素
米 徹 理 希 式	易 漂 性		0.53	1.63	3.12	5.37	0.24	90.52
同 上	難 漂 性		0.38	1.95	2.54	4.36	0.43	—
李 武 愷 爾 納 式	未 漂		0.45	2.61	2.45	4.23	0.17	90.75
同 上	易 漂 性		0.30	1.94	3.28	5.63	0.25	—
同 上	漂 白 硬 質		0.42	2.64	—	—	0.14	—
同 上	漂 白 軟 質		0.41	2.42	2.09	3.59	—	86.56
人 造 絲 用			0.52	1.85	3.43	5.87	0.12	84.02

第 11 表 Bray and Andrews, 1923

米 徹 理 希 式 原 料 材 種 類	漂 白	水 分	熱 水 溶 出 物	1%NaOH 溶 出 物	木 質	纖 維 素		
						克 羅 斯 皮 凡	α	β
檜 (spruce)	未 漂	4.3	1.2	11.4	7.0	94.6	82.2	3.4
同 上	未 漂	4.4	0.6	9.8	6.2	94.8	82.8	3.2
同 上	未 漂	3.3	1.7	12.7	7.8	100.8	83.7	1.4
梲 (hemlock)	未 漂	4.3	0.5	14.2	1.4	92.4	83.8	3.3
spruce balsam	未 漂	4.9	0.9	10.5	1.6	96.1	82.1	3.2
同 上	漂 白	3.9	0.5	13.9	0.9	98.4	84.5	4.1

第 12 表 河田善太郎,工化, 1932

人造絲用紙漿品名	水 分	灰 分	樹 脂	銅 值	α -纖維素
Alpha fibre	8.73	0.14	0.44	1.69	93.35
Tissue paper	7.25	0.14	0.33	1.11	93.39
Kaukas	8.68	0.23	0.99	2.14	87.11
Kipawa	8.32	0.16	0.89	2.22	87.47
Rytonier	5.90	0.20	0.88	1.82	85.79
Uddeholm	8.78	0.18	1.30	2.21	85.47

人造絲用木紙漿，普通不用蘇打法製之，乃先由亞硫酸法製成紙漿，次經鹼處理漂白工程等而製之，故如第 12 表所示，純度頗高。關於此種紙漿，希參考岡田元氏（東京工試報告，1929 乃至 1933 年），志方益三氏（人造絲及紡績用人造短纖維，1933 年）等報告。

第五章 木紙漿之精製及澆造

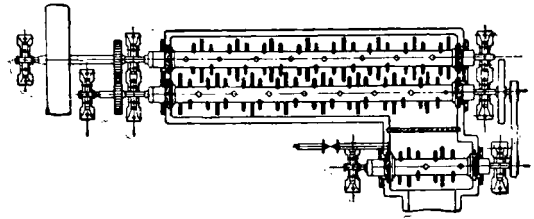
自碎木機出來之碎木紙漿（第二章），及自蒸解鍋排出僅行洗滌之化學紙漿（第三、第四章），其纖維長短不齊，且其中混有土砂，金屬屑片等夾雜物，枝節部、半熟部分等須選別之，以與良質之纖維分離。如望色相純白，須行漂白，欲製特殊高級之紙漿（例如供人造絲之原料用），須行特別之化學處理。最後視此等紙漿抑為直接供自己工廠造紙之用，或輸運他處，各須施以適當之處理。本章所述，即此等事項也。

第一節 選別工程

選別(screening, Sortierung)者，如前述將紙漿中之良纖維與不良部分分離之工程也。其工程分粗選與精選二種。此工程之微細處，碎木紙漿與化學紙漿稍有不同，而原理則一。即先由粗選除去混在於紙漿中之粗片(silver, Splitter)（木片、枝節、半熟之薄木片等未分離為纖維狀者），次由精選選別大小長短不同之纖維。

1. 粗選(coarse screening, Grob Vorsortierung) 自碎木機出來之紙漿，其濃度(consistency or density, Stoffdichte: 表示紙漿與水之混和物中前者之重量%之用語)普通為3%以上，用白水(white water, 一名再用水 re-water, Rückwasser, 在後工程所生之水也，混有微細之纖維而呈白濁故名)稀釋為0.3~0.4%後，乃送於選別機(screen or strainer, Sortierer)。化學紙漿經蒸解洗滌後，作成約20%之濃度，送

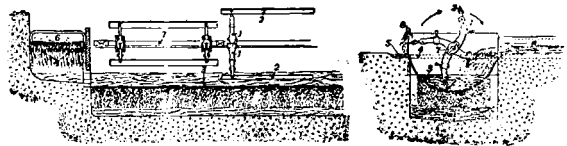
於纖維分離機(separator),充分打碎薄片,使纖維離解,然後用白水稀釋為0.3~0.4%之濃度。第36圖所示,為纖維分離機,水平圓筒內有軸,軸上裝多數之硬木突桿,由圓筒之一端送入高濃度之紙漿,由軸之迴轉,薄片夾於突桿之間,互相摩擦,碎成纖維,而由他端壓出之。



第 36 圖

(a) 碎木紙

漿之粗選 粗選

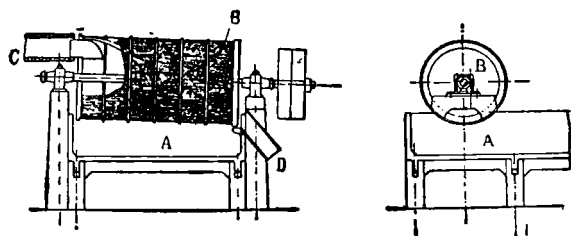


第 37 圖

機(sliver screen, Splitterfänger)有種種之式,第37圖係其一種。固定選別板3之上方,有迴轉軸7,臂1上裝置撥掃器(scraper)2。選別板(screen plate)係半圓筒狀之鐵板,其上穿多數直徑約9~10毫米之孔,纖維通過此孔而落於下方,粗片則留於上部,其作用適如篩然。紙漿由6而入,先在用鐵棒編成之格子4,除去其最粗大之部分而來於選別板3上,纖維乃與粗片分離而落於下方,再送於次之設備,粗片則由2之迴轉,撥掃於上方,由8之灌水 wash 落於溝5中。

(b) 化學紙漿之粗選 蘇打法或亞硫酸法紙漿之粗選,則用如第38圖所示之設備。槽A上裝置稍帶傾斜之圓筒B,圓筒徐徐轉動,圓

筒之周圍嵌多數之黃銅棒，棒之間隙為2~3毫米，可使纖維通過。紙漿由圓筒之左端上部C而入，隨圓筒之迴

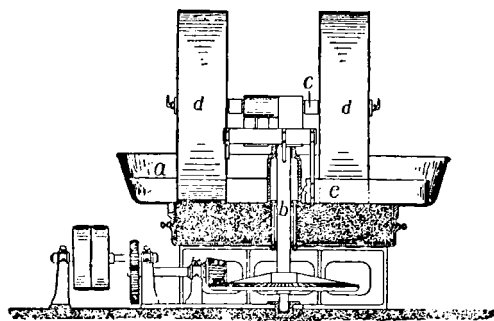


第 38 圖

轉而前進，此時纖維通過棒之間隙而落於下方A內，被運於次之設備，粗片則由圓筒之他端D排出。

(c) 粗片之壓碎 由粗選機排出之粗片則被壓碎成粗纖維，更選別之以供製造粗劣之包紙紙板等用。壓碎粗片用種種機器，第39圖所示之碾碎機(edge runner, Kollergang)用之最廣。

a 為金屬製淺圓形之盤，其底通常用堅硬之石造成。貫通盤之中心，有垂直之迴轉軸 b，與此軸成直角之方向裝水平軸 c，c 之兩傍裝重量之石滾子 d。投欲壓碎之粗片於盤中，轉動 b 軸，則滾子以 c 軸為

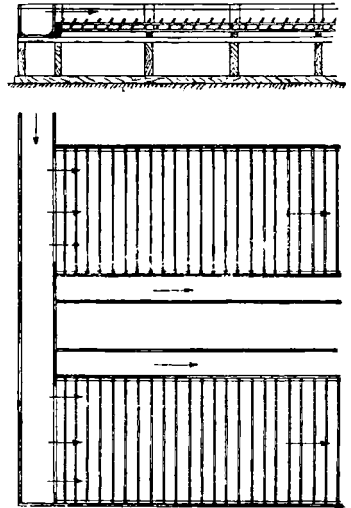


第 39 圖

中心隨之而自轉，同時公轉於 b 軸之周圍。由滾子之自轉壓碎粗片，同時由其公轉更營磨碎作用。b 軸上裝置刮掃板 e，於迴轉之際以刮掃壓碎之物質，自盤之側部及中央部集於滾子之下。盤之底部及滾子，普通

爲花崗石所造成。

2. 除砂溝 (sand catcher or riffler, Sandfang) 由粗選除去粗片後之纖維, 其中附着由原木碎木機之磨石及蒸解鍋等諸器而來之土砂、金屬碎片等比重較大之物質, 故於精選之前, 須使之通過除砂溝以除去之。除砂溝乃淺底之溝, 有多數之木板, 斜置於底上, 如第 40 圖所示, 將濃度 0.3~0.4% 之紙漿靜流 (流速約 10~12 米/分) 於其中, 則附着於纖維之土砂等物, 因其比重大, 沉降堆積於溝底。斜板所以防沉降之土砂等物, 重行浮起而附着於纖維也。

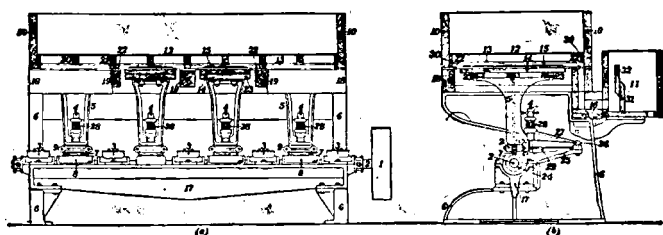


第 40 圖

3. 精選 (fine screening, Feinsortierung) 經過以上諸工程之紙漿, 其中纖維猶大小不齊。即纖維有因離解不完全而結束者, 或離解雖已完全而長短不齊者, 故須再行精選, 使至某一程度成爲均齊之物。精選機有多種, 然其原理不外乎以穿有小孔之金屬製選別板, 篩別纖維而已。視紙漿之用途, 而選擇適當之孔徑, 故在原理上與粗選無異, 不過孔徑較粗選爲小耳。因此纖維通過孔隙之際, 抵抗大, 且孔隙被纖維填積而閉塞之機會甚多, 故有用特別構造以防孔隙閉塞之必要。由此構造上之差異, 於是分精選機爲平板式迴轉式 2 種。

(a) 平板式精選機 (flat or diaphragm screen, Planschüttler) 本

式係將選別板以水平或帶極少之傾斜位置裝設，使此機激烈振動，使成薄層流於機之上部之紙漿，由吸引作用，篩別其纖維之機械也。第 41 圖

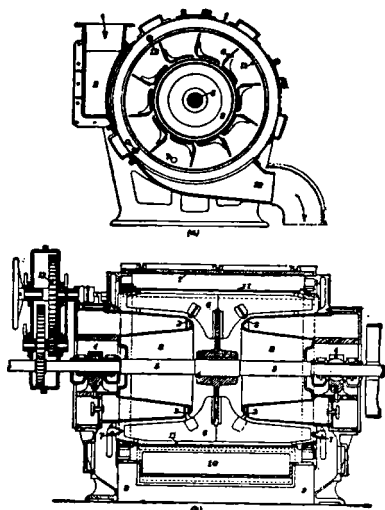


第 41 圖

之 10 為選別箱，12 為選別板，板之下方有橡膠膜 (diaphragm) 由 23 (木製) 使與衝動器 5 相聯絡。由與 5 相連之偏齒盤 (cam) 機構 7 與 24 之作用，橡膠膜受激烈之上下振動。此際選別板與膜之中間生真空，對於流動於選別板上之紙漿，成吸引作用，以防止孔隙之填塞。即通過孔隙之纖維，受重力與引力之兩作用也。通過孔隙後之纖維，經 16 過 81 及 32 之閘板，而入流送箱 11 中。欲使選別板與膜之中間保持真空，則須不斷維持紙漿之薄層於選別板上，因此流速常有相當之大，致令良纖維之一部，無暇通過孔隙，而附着於餘滓 (tailings, Grobstoff) 以剩留。故普通常以精選機 3~4 座成爲一組，順次使用之，以收回附着於餘滓上之良纖維。此種設備對於化學紙漿之精選常用之。然一機之精選能力甚小，故對於大量生產之碎木紙漿，不甚適當也。

(b) 迴轉式精選機 (rotary screen, rotierendes Sortierer) 此機械較平板式之精選能力爲大，故廣爲各種紙漿所使用。其構造有種種，第 42 圖示其一式。此機稱爲水平軸離心選別機 (horizontal centrifugal

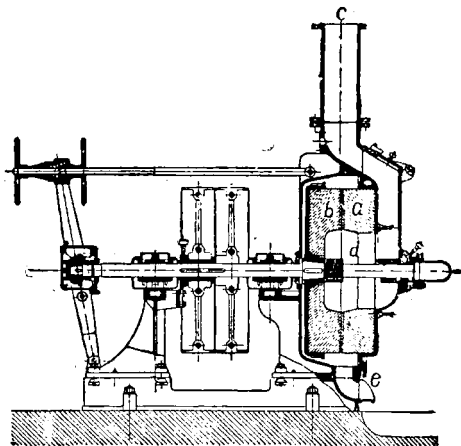
screen, Zentrifugal sortierer mit horizontaler Welle), 外壳 (圓筒狀) 1 之內部裝設圓筒形之固定選別板 11, 迴轉軸 5 上安置金屬製之推進翼 (impeller blade, Flügel) 6。自 2 流入之紙漿, 通過 3, 自中心之兩側入於圓筒內部, 分為多數小流由迴轉之推進翼被擲於選別板上, 良纖維則通過孔間, 自出口 10 導於次之設備。而餘滓則自 9 排出於外方, 且自管



第 42 圖

嘴 7 中不斷噴水, 洗滌其由推進機運於選別板邊端之餘滓, 以分離其中之良纖維, 使不與餘滓同時排出。此洗滌用之水多為白水。

選別板之孔隙大小視製出紙漿之品位而定, 普通在 1~3 毫米之範圍。通常碎木紙漿用者, 孔徑概小, 優等品為 1 毫米以下, 化學紙漿用者多為 2~3 毫米之孔徑。

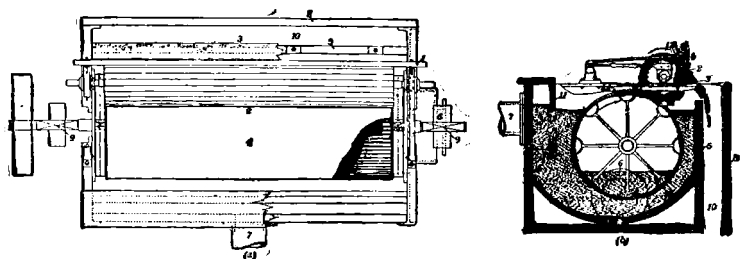


第 43 圖

(c)精選機餘滓之處理 自精選機排出之餘滓,有照相片處理法,用碾碎機(edge runner)處理者,亦有用第 43 圖所示之精碎機(refiner, Raffineur)壓碎者。精選機係將 2 個圓形之磨石安設於水平迴轉軸之周圍而成,一石 *a* 固定不動,他石 *b* 則急速迴轉。餘滓自上方之入口 *c*,以 3~4% 之濃度而入,通過固定磨石中央部所設之空處 *d*,而入兩磨石面之中間,被其壓碎。磨石面上鑿有磨齒,自中心向外周成彎曲之線,故壓碎之纖維能自動走出外周,通過磨石 *b* 之背面,自下方之出口 *e* 排出。碾細之餘滓再選於精選機,選別為良纖維與餘滓。兩磨石面之間隔可適當調節之。

第二節 精選紙漿液之濃縮脫水及漉造

1. 紙漿液之脫水濃縮 自精選機出來之良纖維,已如前述,有 0.3~0.4% 之濃度,但此濃度對於後之處理,過於稀薄,故有除水分至某程度,使其濃度昇高至 3~7% (多半為 6%) 之必要。供此目的用之器具,稱為濃縮機(thickener or decker, Einlickmaschine)或脫水機(water extractor, Entwässerungsmaschine),第 44 圖乃其一例。槽 8 之中有迴轉之中空圓筒 4,其周圍張金屬線網,兩端由毛氈等物使與槽之側面密接,以防纖維之漏出。此圓筒之上部有同長之小圓筒 2 與其接觸,稱之為伏滾子(couch roll, Gautschwalze)。其周圍捲柔軟之毛氈,隨圓筒 4 之迴轉,由摩擦而轉動。12 為壓「伏滾子」於圓筒 4 之面上之壓力調節用彈簧,接小圓筒之全長,附有金屬薄片,上下各一條,稱之為刮板(doctor, Schaber),1 及 3 即是也。紙漿薄液自入口迂繞開

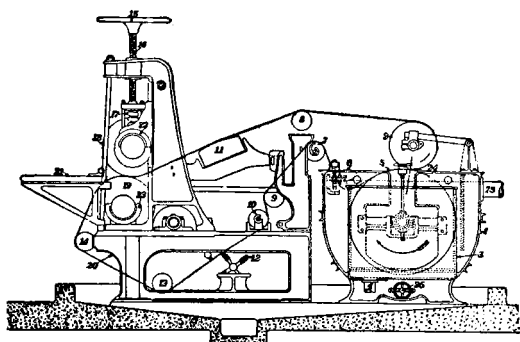


第 44 圖

板 11 而入於槽之內部，由圓筒 4 之迴轉，水則通過金屬線網，穿圓筒之內部而自出口 6 排出。此排出之水即為白水，如前項所述，紙漿入選別機之前，用為稀釋者也。失去水之纖維，則附着於金屬線網之表面，由 4 之迴轉被運於上方，再在伏滾子與圓筒之中間，壓去若干之水而移於小圓筒之表面上。小圓筒迴轉，則 1 及 3 將纖維從其面上剝下而投於出口 10。欲使纖維附着於圓筒 4 之網上，則不可不將槽內之水位高出於圓筒內部之水位。此差愈大，則附着於網之纖維量愈增，且圓筒浸於水中之部分愈多，則附着於網上之纖維量亦愈增。

2. 紙漿板之漉造 用前記方法濃縮後之紙漿，在自己工廠直接供漂白及造紙之用，已無妨礙，然供貯藏乃至運輸之目的，則猶嫌水分過多，故更須壓去水分，濃縮為 30% 以上之濃度。普通使用紙板漉取機 (wet machine, Pappenmaschine) 造成濕紙板，以達此目的，第 45 圖即此機械之一例。此機械可視為第 44 圖之脫水機與壓榨器組合而成。圖中 1 為漉槽，5 為張金屬線網之圓筒，2 為伏滾子，25 為紙漿液之入口，4 為白水之排出管，6, 7, 8, 9, 10, 13, 14 皆為掛毛氈之滾子，18 及 19 為壓榨滾子 (press rolls, Presswalzen)。加於上部滾子之壓

力，由 16 之螺旋及 17 之彈簧調節之。通過圓筒 5 與伏滾子 2 之中間，以至上下壓榨滾子之中間，掛有循環無端之毛氈一條，此毛氈由 6~10，13~14 之小滾子成爲



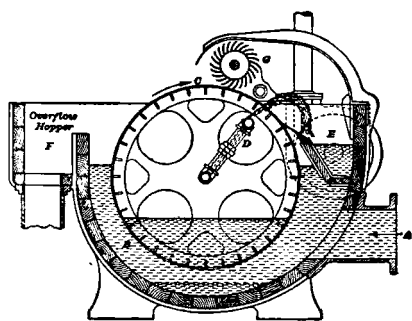
第 45 圖

一周，觀第 45 圖便可知之。流入漉槽 1 中之紙漿薄液，在圓筒 5 上脫水以後，至纖維移於伏滾子 2 爲止，全與第 44 圖相同。掛於伏滾子之毛氈接受纖維後，過 8 之小滾子走於 11 之吸水匣(suction box, Saugkasten)上，此時通過毛布被其吸去若干之水分，再通過壓榨滾子 18 及 19 之間時，纖維之水分又被壓去，纖維乃附着於 18 之滾子上。失纖維後之毛氈，經 14，13，10，9，7 及 6 之小滾子，復返於圓筒與伏滾子之中間。如是反覆以上之同一工程，則紙漿成均勻之層，卷於滾子 18 之表面上，俟其達於適當之厚時，割取之而移於 21 之棹上，摺疊之以運於他處。12 爲打洗毛氈之器。

由本機漉取之紙板，其水分爲 60~70%。然輸運於遠地者，爲減輕運費起見，通常更須減少其水分。即將以上之紙板由水壓機加壓至 200 氣壓以上，使水分成爲 40~50%，或將自精選機出來之紙漿液，送於造紙機(見第二篇)，漉爲紙板，由乾燥圓筒烘乾，成爲水分 10~12% 之乾燥紙漿。

3. 從白水中收回纖維 白水中含有小纖維，在反復使用時可無損失之虞，然如有過剩而棄之，則懸垂於其中之小纖維不可不收集之。收集此小纖維用之收回機(savo-all, Stoffanger) 種類極多，第 46 圖其一例也。

其構造酷似第 44 圖之脫水機，原理亦同。桶 *B* 之內部，有張金屬線網之中空圓筒 *C*，依箭頭之方向迴轉，自 *A* 流入之白水，通過金屬線網時，含於其中之纖維即附着網上，隨圓筒之迴轉而出於水面，由 *D* 之噴水吹落於 *E*。如單用此噴水不能除淨附着於網上之纖維時，則用毛刷 *G* 助其清理網之表面。落於 *E* 之纖維則用抽機送於次之設備。自 *A* 送入之白水，如其量過多時，則自 *F* 溢出，與自圓筒 *C* 之內部所排出之濾水相合。



第 46 圖

第三節 紙漿之漂白及精製

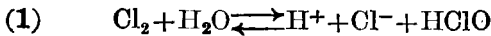
由前述方法製出之紙漿，多少皆被着色，決非純白，不過由製法而着色有濃淡之差耳。此種紙漿視用途儘可直接取用。然望色相之純白時，則須漂白之。其着色之原因，乃在於紙漿中含有之不純物，此不純物係最初存在於原料中之成分，或由其變質而生之物質也。碎木紙漿中纖維素以外之夾雜物幾仍存在，即依然原有之原料也，故雖經漂白，

一時改變其色相，但非永久，反之，化學紙漿非纖維素質之大部分既已由蒸解溶出，故由漂白破壞其餘留之少量夾雜物而溶出之，則絕少變色之虞。惟化學紙漿有種種之品質，其中有以直接使用未漂之原狀為目的而製出者，故漂白極為困難或漂白幾不可能之種類亦有之。

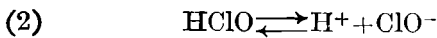
漂白作用即將不純物由還元或氧化使之脫色或除去也。然還元法不過一時的漂白，不甚用之。碎木紙漿用亞硫酸或其鈉鹽之水溶液處理時，由還元作用除去色素而脫色，然此為一時的現象，木質仍然留存，故經過時日，則因木質之氧化變質，復行着色。反之，由於氧化之漂白，乃根本的漂白，惟對於碎木紙漿含有多量之木質者，欲應用本法，則徒浪費藥品，甚不經濟，故本法祇適用於化學紙漿也。氧化劑有多種，而可應用於紙漿者，為氯或次氯酸鹽類，尤以後者用之最廣。

1. 漂白中之化學變化及漂白之工作條件 氯或次亞氯酸鹽類，專取其水溶液而用之，關於此等物質，已詳述於本大全第2冊越智主一郎氏所著「無機工業藥品」之項下，希參閱之。

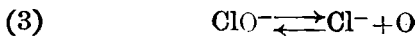
氯水由水解生成次氯酸，



此水解反應，氯之濃度愈小，又溫度愈高，則愈進行，而 HClO 為極弱之酸，故



之解離度甚小，但此 ClO⁻ 依



發生氧，故有氧化他物質之作用。

次氯酸鹽 MClO 之水溶液，幾完全依 $\text{MClO} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{ClO}^-$ 解離，較之氯水 ClO^- 之濃度甚高，因而其氧化力亦大。使用最廣之次氯酸鹽為 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 及 NaOCl ，前者專以漂粉之形狀見用，或使氯之氣體為石灰乳吸收而自製之。漂粉之主成分為 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之化合物，已由越智、浦野兩博士之研究闡明之，然其在水溶液之狀態時，則分離為 CaCl_2 及 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 之混合物，故其氧化作用，乃由於 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 之解離所生之 OCl^- 也。 NaOCl 之水溶液，乃由食鹽水之電解製出，普通稱為電解漂白液。（其詳細參照本大全第3冊龜山直人氏所著「電化學工業」中電解漂白液之項）。

要之，此等漂白劑之作用，以由於 OCl^- 之氧化作用為主。至於漂白時含於紙漿中之非纖維素質，當受如何之變化，則因反應過於複雜，難以索摸其各個之真相。然當非單一之氧化，必有並起氯之添加及取代作用等之可能也。尤以木質生成赤褐色之氯化物之傾向為更多。通常氯化作用，在漂白液之 P_H 小時，即 H^+ 之濃度大時，容易惹起。此因 H^+ 之濃度大時，則(2)之反應向左方進行而生 HClO ，又(1)之反應亦向左方進行，而增氯之濃度故也。反之，如 H^+ 之濃度低小，而漂白液為鹼性時，則(1)及(2)反應俱向右方進行，因此 OCl^- 之濃度增高，在(3)式起氧化之傾向亦增大也。木質之氯化物，一般不溶於酸性之液中，故為除去此物，更需鹼之處理。化學紙漿中木質之剩留量多者，甚有添加漂粉溶液反增其着色度，無論使用如何多量之漂白液，終帶黃色而不成純白者。此種紙漿加鹼液溶出氯化物後，再行漂白，可以使其變為純白。然此種難漂性紙漿，應就未漂之原狀用之，欲行漂白之

紙漿須於最初適當定下蒸解之條件，製出易漂性為得策。

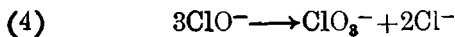
當行漂白工作之際，應考慮之條件有多種，茲列舉其主要者如次：

(1)紙漿之濃度；(2)漂白劑之添加量；(3)漂白之溫度；(4)漂液之 P_H ；(5)觸媒之影響等是也。

紙漿之濃度普通為 5% 以上，然近來發見用適當之漂白器（參照次項），在高濃度漂白時，可以節省漂白劑及時間，故遂至增高紙漿之濃度至 15~30% 焉。

漂白劑之添加量，以漂紙漿之色相使成為純白所必需之分量為限度，但此限度為他條件所左右，不能一定。由漂白作用之進行，所溶出之不純物，雖成溶液之後尚有消耗漂白劑之性質。吾人之目的在於紙漿之漂白，如由溶出之物質，浪費其漂白劑，殊不經濟。故近來之漂白至少分為 2 回行之，先加紙漿之漂白所必需分量之一部之漂白劑漂白之，一度分離溶液後，再加其餘之漂白劑，行第 2 次之漂白，如是大大可節省漂粉之消費量（A. Waller, Papierfabrikant, 1933）。在增高紙漿之濃度而漂白時，如斯分行 2 回漂白，當更為有利，漂粉之節省量，大約達 20~40% 云。

漂白之溫度，在種種意義上，俱為重要之條件。依據昇高溫度可以縮短漂白所需之時間的見解，有於漂白桶內通蒸汽以使溫度上昇者，然就大概而論，昇高溫度至 40°C. 以上，決非上策。其主要之理由，以在 40°C. 以上時漂液中有有效成分之 ClO^- 起變化，依



生成 ClO_3^- 之反應，漸形顯著（ ClO_3^- 無漂白作用），且纖維本身被侵

而變質故也。故工作溫度，以 35°C. 或在此以下為佳。

漂白液之 P_H 小時，則如前述能促進氯化反應，故為有害。幸漂粉中含有氫氧化鈣，故其水溶液呈鹼性，因而起氯化之虞頗少。然鹼性之漂白液，其漂白速度常小，由此種理由，添加硫酸等以增高 H^+ 之濃度，由是 $HClO$ 之濃度增加，由



之反應，欲促進其氧化。雖然，若非限制酸之添加量，且不在低溫度行漂白，則木質起氯化，且有使纖維素變質之危險，故寧為有害。

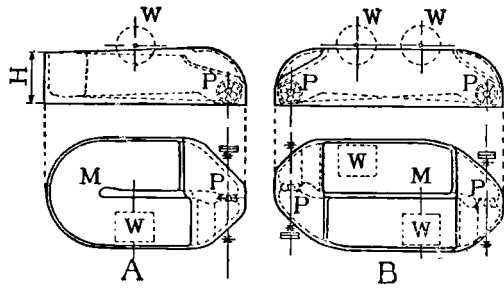
種種重金屬離子，對於 $ClO^- \longrightarrow Cl^- + O$ 之反應，成觸媒而促進之。 Fe , Cu , Zn , Ni , Co , Mn 等離子為特別顯著之觸媒。此等觸媒作用，在漂白液之 P_H 大時，及溫度愈高時愈為顯著。關於其利害，各家之意見不同。即由 ClO^- 之分解，生成活性氧原子，漂白作用乃被其促進而有利，然作用過其度時，則氧化作用激烈，侵及纖維素，或活性氧原子化合而成氧之分子，使其歸於虛耗，皆為可能之事也。

此外漂白工作之際，須充分攪和紙漿液，使漂白作用均勻進行。紫外線亦有類似於重金屬離子之作用，在日光直射處舉行漂白，雖有增高漂白速度之利益，而另一面有增加漂白劑之消費量，及侵害纖維之缺點，故寧使用密閉器，或在散光下行之為上策也。

2. 漂白工程 如前所述，漂白劑有多種，用之最廣者為漂粉。此物於使用前溶之於水，製成有效氯之濃度為 15~50 克/升之溶液。漂白器有種種型式，容於後章述之。普通之碎解機 (beater, Holländer) 之型式者，漂白破布藁等紙漿時用之。然如漂白木材紙漿（尤其是行高濃

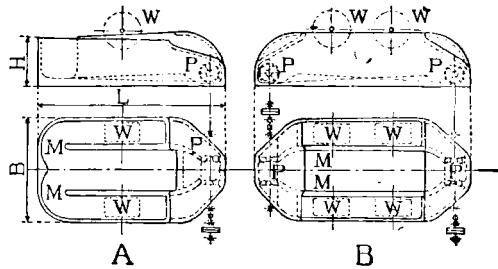
度漂白時)時之行大量生產者,此機不甚適宜。降低木紙漿之濃度而行漂白時,以第 47 圖及第 48 圖所示之貝爾麥 (Bellmer) 式漂白機用之最廣。二機皆係鐵筋混凝土製之桶,內面鋪瓷磚,其內容積為 20~400

立方米,置濃度約 8% 之紙漿於其中,加入漂白液,使紙漿循環迴轉,同時行漂白者也。使紙漿循環之方法,即利用桶之一端(A)或兩端(B)



第 47 圖

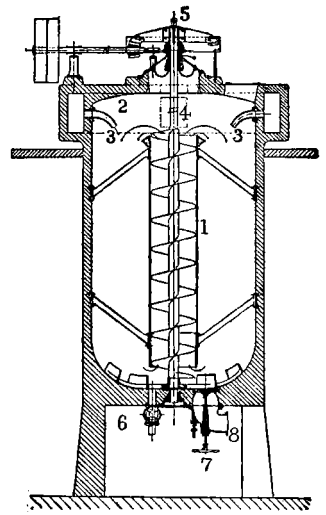
所設之推進器(propeller) *P* 之急速旋轉,桶內安設中央隔板 *M* 1 面(第 47 圖)或 2 面(第 48 圖),以區劃紙漿進行之通路。此外附設蒸汽導入管,以為調節漂白溫度之用,又設洗滌



第 48 圖

用圓筒 *W* 1~4 個,以為漂白完畢後洗滌紙漿之用(*W* 之構造在次章破布紙漿項下說明之)。漂白溫度以 40° 為最高限度,漂白液之添加量雖視紙漿之品質而各異,然普通對於風乾紙漿,有效氯為 5% 以內。漂白所需之時間,隨紙漿之品質及漂白桶之大小而異,然至短需 8 小時,在一次處理風乾紙漿 30 噸之巨大裝置時,甚有費 20 小時以上者。

高濃度紙漿之漂白裝置，以傅勒恰式(Fletcher)及宋式(Thorne)為有名。傅勒恰式如第 49 圖所示，係一密閉桶（鐵筋混凝土造），其中央部設直立圓管，管中置螺旋推進裝置，由 5 迴轉之。自 2 送入於桶內之紙漿（濃度約 18%），沿圓管 1 之周圍降下，從 1 之下端而入圓管內，依推進裝置而上昇，自管之上端再降於圓管之周圍，而循環於桶內。又自 3 不絕送壓縮空氣於桶內，使紙漿與漂白液充分混和，以促進漂白作用。4 為空氣之排出口，6 為稀釋水之入口，7 為廢水之排出口，8 為紙漿之排出管。本裝置在 27~30°C. 舉行漂白，不特意使用蒸氣，以昇高溫度。一回之操作需 3~4 小時。漂白完畢則加入稀釋水，稀釋為 2.5~3.5



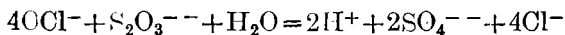
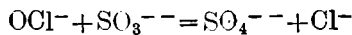
第 49 圖

之濃度而後排出，移於他裝置而洗滌之。桶之內容 18~36 立方米，一回可漂白風乾紙漿 2~4 噸。

宋式漂白桶之漂白方式，分 2 段行之，濃縮至 35~40% 之紙漿先與漂白液於桶之外部之混合器內混和之，變濃度約為 20% 後，入於桶內。桶為直立圓筒式，由鐵筋混凝土造成，中央有空心之攪拌軸，其上安設有孔之臂木，送入受壓空氣，使從臂木之孔噴出桶內，以行攪和。漂白溫度約 20°C. 送 20% 之紙漿於第一漂白桶，行第一次漂白後，再移於同一構造之第二漂白桶，此時加水稀釋為約 1% 之濃度，而行第二次

漂白。聞用此方法較普通之低濃度一次漂白者，可節省有效氯 30%，蒸汽 50%，時間 30% 云 (J. Funke, Papierfabrikant, 1926)。由以上之漂白工程所出之紙漿，耗減量大約為 5~10%。

3. 脫氯 漂白完畢後，須充分用水洗滌之，以完全除去漂白液之剩留部分及漂白之生成物。因漂白劑常較必要量稍過剩加入，故非完全除去，則後成傷害紙漿品質之原因。因此不單用水洗而止，尚使用一種能變有效氯為無害之物質之還元劑焉。作如此之脫氯劑用者，為亞硫酸鈉、酸性亞硫酸鈉、硫代硫酸鈉等。



其使用量之適否，可用碘澱粉紙試驗之。

4. 紙漿之精製 紙漿供造紙用者，可不必行上述漂白工程以上之精製，然如供人造絲等之原料用者，更須設法施行特殊之精製，以提高纖維素之含有率，減低銅值，適中其黏度等。現今供此種特殊用途者，只限於用亞硫酸法造出之紙漿，蘇打法紙漿則不能用。而亞硫酸法之蒸解，亦須特別留意，務使非纖維素質充分被除去，同時使 α 纖維素不被侵害為要。紙漿之精製法有無數之提案，其最普通之方法，為在漂白工程之前或後，用稀薄之鹼液處理也。茲為篇幅所限，不能詳細記述，讀者對此問題如有興趣，參照岡田元氏及志方益三氏之論文（見前）可也。

第六章 木材以外之紙漿

著者鑑木紙漿之重要，幾費本篇之大部分以說明之矣。其自木材以外之諸種原料所製出之紙漿，製造之原理及器械等，大致皆可應用木紙漿章中所說一切，故本章僅總括各種原料而略述之。

第一節 破布及布屑紙漿

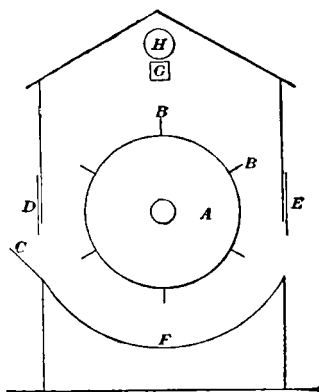
木棉、麻、亞麻、苧麻等供織物原料用之纖維，因其價格不廉，不能直接供紙漿或紙之用。惟其成織物經使用後之廢物即破布 (rag, Lumpen oder Hadern)，或織物之裁屑等，始取為紙漿之原料。此等原料雖曾一度除去夾雜物而分離其纖維，然因由染色整理等工程，添加纖維以外之物質，更於成破布時又附着種種之不純物，故不得不將此等物質除去，而再分離纖維也。木棉、麻、亞麻等作紙漿為最高等而貴重之原料，自有特質，決非木紙漿等所能企及。但用之極久之破布纖維，損傷殊甚，甚且有變質者。此種破布質劣，缺乏耐久性，不宜採用。

1. 預備工程 自破布分離纖維時之豫備工程，約分四步：(1)第一次除塵；(2)選別；(3)切斷；(4)第二次除塵等。

(a) 第一次除塵 (thrashing, Dreschen) 係將破布在除塵機內擊扑之，以除去砂粒塵埃等之工程也。第 50 圖示其簡單之一式。箱中有迴轉之圓筒 *A*，其周圍插鐵製之突桿 *B*，箱之頂上有木料 *G*，破布一觸突桿，即擊而投之於木料箱之內部。圓筒之下方有穿孔板 *F*，從破布

上脫落之砂粒等，則通過此板而積於箱之底部。箱之上部安置風扇，由 H 管吸收飛塵而送於除塵室。

自設於箱之一面之窗口 C ，投入破布，閉其門 D 而迴轉圓筒，則破布被突桿投擊於 G 上，以脫落其所附着之金屬片屑、土砂粒、塵埃等。工作完畢，則開箱之他面所設之窗 E 而取出。



第 50 圖

(b) 選別 (sorting, Sortieren) 選別者視破布之品質、種類、着色度等，選別破布為各種等級，同時除去鈕扣，金屬物質其他夾雜物之工程也。此工作由手工行之。

(c) 切斷 (cutting, Schneiden) 將選別後之破布切斷為小片也。此工作於選別之際，至某一程度可由手工行之，然多用機械切為約 3~6 釐米見方。切斷機有圓筒式、童懇式、畢勒 (Pitzler) 式等。其中之畢勒式效率頗高，由迴轉之圓板而成。其周邊有刀，圓周上有齒，並列如此之圓板數十，夾破布於齒間，而以刀切斷者也。

(d) 第二次除塵 (final dusting, Entstäuben) 破布經上記工程切為小片時，則以前包藏於其中之塵埃又復出現，故須再用除塵機除去之。除塵機之構造大致與第一次除塵所用者相似。

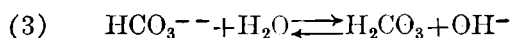
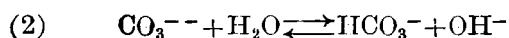
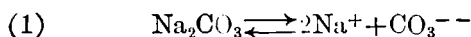
破布經以上之準備工作，約減其重量之 12~27%。

2. 破布之蒸解 蒸解破布之目的，在除去染料、加工藥劑、油、脂肪、以及其他之污物、毛、絲等纖維以外混雜纖維也。蒸解藥液用石灰

乳、苛性鈉、碳酸鈉等鹼液之一種或二種，而用之最廣者為價廉之石灰乳。原來石灰 CaO 在水中之溶解度甚少，且溫度愈高則溶解度愈減，由次表可以知之。

溫度	C.	20°	50°	100°	120°	150°
溶解度	$\frac{\text{CaO}}{\text{克/斤}}$	1.293	0.981	0.597	0.31	0.17

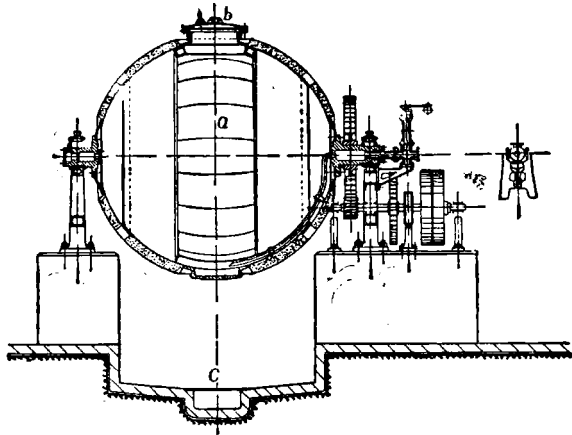
石灰乳為懸垂過剩之 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之飽和溶液，在蒸解中隨 OH^- 之耗減，固體之 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 即溶解而繼續補給 OH^- ，因 OH^- 之濃度頗低，故其作用總較 NaOH 為緩和。碳酸鈉受分解，依



生成 OH^- ，而此 OH^- 之濃度亦頗低，隨 OH^- 之耗減，(2)及(3)之反應，即向右方進行，補給 OH^- ，故其作用亦緩和。藥品之用量，因破布之着色度，污物含有量等固難一定。普通污染之程度高者，作 CaO 計算約為破布之 20%；淡者約為 10% 前後。破布之着色濃厚而用石灰乳難以脫色時，有使用 NaOH 者，然普通則以石灰乳蒸解之。

蒸解鍋有橫置圓筒式與球形之二種，球形者用之較多，皆釘綴軟鋼板而成。第 51 圖為球形迴轉式之蒸解鍋，離鍋之內壁約 6 釐米附設闊 1 米左右之穿孔帶 a ，以便蒸解完畢後之洗滌。欲節省加熱用之蒸汽，當以保溫劑包圍鍋之外部為有利。鍋之直徑以 2~3 米者為多，對於鍋之內容每 1 立方米可裝破布 140~160 仟克，藥液 280~320 升。即對破布 1 仟克約用藥液 2 升。蒸解溫度最高為 145°~150° (3.5~4 氣

壓)，於加熱開始後約 1 小時，使達此溫度，以後保此溫度，繼續蒸解。所需時間，隨原料之着色，污染之程度而有大差，約需 6~12 小時。加熱專用直接蒸汽，



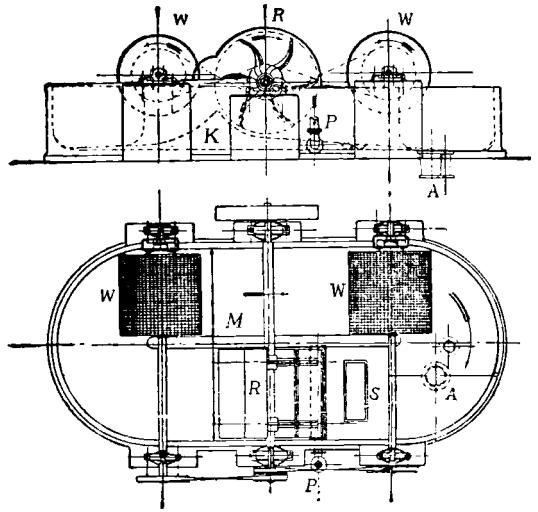
第 51 圖

鍋之迴轉數 1 分鐘 $\frac{1}{2}$ 乃至 1 次。蒸解完畢，則停止迴轉，排出鍋內之蒸汽後，注水於鍋內而洗滌之，上述之穿孔帶即供此時之用也。次開工作口 *b*，排出於下方之池 *c* 中。加熱用蒸汽之消費量，對破布 1 仟克為 0.7~1.4 仟克，由蒸解所生破布之耗減量為 5~20%。

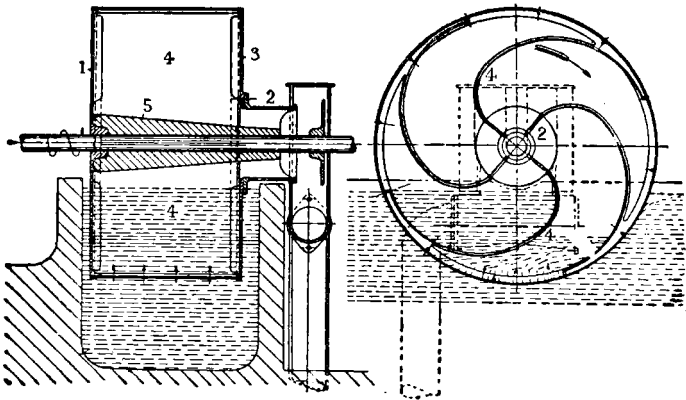
3. 洗滌及纖維之離解 在蒸解鍋內之洗滌不能充分，故更須在特別之洗滌器內完全洗淨，且自布片分離纖維。洗滌桶(washer, Waschholländer) 為第 52 圖所示之橢圓形之桶，其中央部有隔板 *M*，板之一側有輪車 *R*，他側有 2 個洗滌圓筒 *W*，皆安設於迴轉軸上。*R* 側之桶底 *K* 造成山形。*P* 為注水管，噴水於 *R* 之下方。破布片在桶內之濃度約為 3.5%，*R* 向箭頭之方向迴轉時，則破布片越山形 *K* 而投下，循環於桶內。自 *P* 噴出清水洗之，污水則自 *W* 排出。

洗滌圓筒 *W* 如第 53 圖所示，圓筒 1 之周圍張金屬細絲網，使污水

可以自由通過，其內部有弧狀之曲板 4，由圓筒之迴轉，使行汲水作用。汲上之污水自圓筒之一端所設之口 2 排出於桶外。如是一面由 W 排出污水，一面自 P 不斷注加清水，經 2~3 小時後可以洗滌乾淨。附着於布片之土砂、



第 52 圖



第 53 圖

金屬片屑等比重較大之物質，則沈下蓄積於第 52 圖 S 之除砂溝 (sand trap, Sandfang) 中。洗滌完畢，則開排出口 A 而移於洗滌桶下方之池

中。

次置破布片於半紙料碎解機 (Beater, Halbstoffholländer) 內, 一面切斷, 一面分離為纖維。此器為當在第 2 篇詳述之。荷蘭式碎解機與上述之洗滌器之折衷式, 係有第 52 圖之 W 1 個, 而 R 及 K 之部分造成與荷蘭式機同一構造者也。由設於桶底山形部之底刀與設於其上部之迴轉滾筒上之刀之作用, 以離解布片為纖維, 於此時新脫落之污物, 即用上述圓筒洗滌之。其詳細於第二篇說明之。普通以 4~5% 濃度之破布投入碎解機內, 木棉則經 4~5 小時, 亞麻類則經 8~10 小時, 可達離解之目的。此工程需要動力甚大。碎解機之內容積約 3~8 立方米, 可處理 150~400 仟克之破布。所需馬力為 15~16。由洗滌及離解所生破布之耗減量約 8~11%。

4. 破布紙漿之選別漂白及脫水 由以上之工作離解為纖維之破布紙漿, 稀釋為 0.4~0.5% 後, 使之通過除砂溝除去比重較大之夾雜物。次送於簡單之平板式精選機, 分別固結之纖維, 然後施行漂白。漂白器可用前項所述之洗滌桶 (第 52 圖) 或用於木紙漿項所述之貝爾麥式 (第 47, 48 圖) 漂白機。紙漿之濃度以 7~8% 為適度。漂白劑之消費量以有效氯計算, 對於破布紙漿大約為 4~5%。漂白溫度 40°C., 多於漂白末期, 以少量之硫酸添加之, 其利害如何, 宜加考慮也。由漂白所生紙漿之耗減量為 5~11%。

漂白完畢, 則行洗滌脫氯等工程, 有必要則行脫水, 一切與處理木紙漿時同。有時放出漂白機之內容物於其下方所設之池中, 液自假底排出, 紙漿則任其放置約 12 小時前後。如是, 則剩留於紙漿中之有效

氯起作用，可長久保持純白之色相云。施行此方法時，於 12 小時後注入多量之水於池中以洗滌之。洗滌水自假底漏出後，濃度可增至 20%。

紙漿之收穫量，視破布之品質而有大差，合計上述諸工程中之耗減量，在極上等之原料約為 70%，最劣等之原料則不過 50% 前後。

第二節 蕁紙漿

1. 蕁之化學成分 蕁有大麥、小麥、黑麥 (rye)、燕麥、稻蕁等之種種，皆可供紙漿原料之用。其中麥類之蕁在歐美常用之，其化學成分大體相似，就無水物觀之，纖維素 31~40% (多數為 38% 附近)，木質 23~35% (多數為 24% 附近)，複戊醣 24~35% (多數為 25% 上下)，灰分 3.8~8.5% (多數為 4~5%)，氮之化合物 3~4%，油脂蠟類 2% 前後。即複戊醣及灰分之多，最為觸目。

茲示小松茂、山名寧雄兩氏分析稻蕁之析結果如第 13 表，以爲一例。由此表及其他多數之分析表觀之，知稻蕁中之灰分非常之多，而其大部分則為矽酸 SiO_2 也。

第 13 表

成 分	%	成 分	%
水	11.8	nehyr pentosan	痕跡
灰	12.8	多 醣 類 (1% HCl)	25.5
可 溶 於 水 之 物 質	16.3	多 醣 類 (3% H_2SO_4)	21.7
可 溶 於 酒 精 之 物 質	6.2	戊 醣 及 己 醣	0.24
全 氮	0.94	纖 維 素 (克羅斯·皮凡法)	46.4
可 溶 於 水 之 氮 量	0.19	木 質 (由 OCH_3 算出)	17.6
可 溶 於 酒 精 之 氮 量	0.08	木 質 (72% H_2SO_4)	19.7
pentosan (xylan)	21.7		

2. 藁紙漿之製造法 製造藁紙漿之方法，先切程莖為3釐米左右之長，次行除塵及選別工作，使石砂節部等從良好之莖部分離，然後蒸解之。蒸解專用蘇打法（純苛性鈉法或硫酸鈉法）。如欲應用亞硫酸法，則與木材相異，宜使用可溶性亞硫酸鹽 M_2SO_3 之水溶液。藁類及次節所述甘蔗滓、高粱等之木質，有一特徵，可由 SO_3^{--} 成磺酸鹽，雖 H^+ 之濃度低小，亦能溶出之。苟使用 H^+ 之高濃度藥液如處理木材者，則生成之紙漿漂白反為困難。

以下就用蘇打法之蒸解工程略述之。蒸解鍋作直立圓筒形式或球形，皆係迴轉式。近來多用球形，其構造與破布之蒸解鍋同，唯鍋內不設穿孔帶，而有堅牢之鐵製方棒，編成十字，安置於鍋之內壁，以壓住草程。其目的在防止迴轉時草桿相互摩擦，而傷損纖維也。鍋之內容積以 12~22 立方米為普通。每 1 立方米可裝草程 140~160 仟克。然欲增加裝入量，可用機械的方法壓住之，或如裝填木片時採用傅累斯克式，且於一度裝畢注加藥液後，先通蒸汽約 $1/4 \sim 1/2$ 小時，使其迴轉，然後放氣開蓋，再行裝填。藥液用 7.5% 之 NaOH 液，對草程 1 仟克約 2 升，即對草程約需 15% 之 NaOH。在硫酸鈉法則使用對草程約 11~12% 之 NaOH 與 3~4% 之 Na_2S 之混合液。加熱用直接蒸氣，約經 1~1.5 小時後使達最高溫度 $160^\circ \sim 165^\circ$ (5~6 氣壓)，保此溫度 3~3.5 小時後，開排氣口，噴出蒸氣，蒸解即畢。但在蒸解中每 1~2 分鐘使鍋迴轉一次。其後之操作可照蘇打法木紙漿時行之。即從廢液中收回蘇打，蒸解後之紙漿行洗滌、選別、漂白、脫水等工程是也。其設備亦殆與木紙漿時同。收穫量在麥藁約為 40~45% 之範圍。

以稻藁爲原料時，依灰分之除去率而收獲量有大差。對原料約用 10% 之 NaOH 時，則紙漿中之灰分多，約有 45% 之收獲量，但品質惡劣。對原料約用 17% 以上之 NaOH 時則灰分少，可得優質之品，但收獲量減低，約爲 34%。如稻藁之含矽酸多量之原料，於其收回蒸解廢液時，如不將矽酸變爲不溶性之鹽，則收回新液中集積膠質之矽酸，使收回困難。佐伯勝太郎氏曾提出方法，於燒灰爐內烤乾廢液，燒爲黑灰之際，將苛性化時所生之碳酸鈣混入燒之，造成矽酸鈣，使變爲不溶性。

3. 黃色藁紙漿 將藁類與石灰乳於 145~155° (3~4 氣壓) 約蒸煮 3~4 小時，則非纖維素質之溶出雖不甚完全，然組織變爲柔軟，纖維稍易離解。先以碾碎機碾碎，次用碎解機離解纖維，則得黃色紙漿，爲漉造紙板等之用。收獲量約爲 65~75%。

第三節 藁以外之莖稈類紙漿

1. 西班牙蘆葦 (Esparto) 係產於西班牙及北非洲之禾木科植物，以其纖維有特色，用爲印刷紙最佳，故英國盛用之。其化學成分大致與藁相似，脂蠟類 2~2.8%，水溶物 10~12%，灰分 3.3~3.7%，克羅斯皮凡纖維素 46~50%，果膠(?) 26~30%。由此物製造紙漿之方法，不行切斷而送於除塵機，除去泥塵，同時莖稈在突桿之間被壓碎若干，然後裝入圓筒形之蒸解鍋，用苛性鈉液蒸解之。對於鍋之內容每 1 立方米可裝約 150 仟克之原料，以原料之約 15~17% 之 NaOH 化爲溶液，對原料 1 仟克約用 2~3 升之液。蒸解用直接蒸汽，鍋內設噴射揚液器

(injector), 使藥液循環, 於 3~4 氣壓下加熱 2~4 小時, 則蒸解完畢。其他工作悉照藁紙漿時行之。收穫量約為 40~45% 左右。

2. 竹 竹之化學成分, 處乎木材與藁類之中間, 是以非纖維素質溶出之難易, 亦在兩者之間。關於竹類分析之文獻, 日本特為豐富, 茲將小栗捨藏氏(工化, 1930)就三年生孟宗竹分析之結果, 示於第 14 表, 以為一例。

第 14 表

成 分	%	成 分	%
灰 分	1.01	木 質	29.85
氮	0.54	複 戊 醣	26.28
連續抽出	苯	粗 纖 維 素	51.88~52.03
	酒 精	粗纖維素成分	灰 分
水	2.82		
冷 水 抽 出 物	5.33	pentosan	30.87
熱 湯 抽 出 物	2.17		木 質
		純 纖 維 素	68.58

即木質之含有率約為 30%, 略與木材同一程度, 且含複戊醣較木材為高, 與藁類相近似, 故從竹中分離纖維較藁為難。欲製容易漂白之紙漿, 不可不用竹之 20% 以上之苛性鈉。又用亞硫酸法亦可製造之, 惟藥液之組成, 較之木材, 以用遊離亞硫酸少者為適當。臺灣曾已設立工廠, 採用亞硫酸法, 今則停辦矣。竹之纖維亦有特色, 如其供給可恃, 且有適切之經濟的處理法發見, 則當為一有望之原料也。

3. 甘蔗渣及高粱 甘蔗渣及高粱, 其化學成分相酷似, 惟後者灰分較多耳。第 15 表為八濱義和氏分析臺灣產甘蔗渣之結果; 第 16 表為

小松茂、島田正徵兩氏分析東三省產高粱莖之結果。此等原料，可由蘇打法或亞硫酸法容易製得紙漿，惟用亞硫酸法時，亞硫酸鹽須用 H^+ 之濃度低小者為有利。至關於高粱則有山本隆次氏之研究（滿鐵中央試驗所報告第 12~15 輯，工化 1932）。

在著者之研究室，現正對於甘蔗渣，涉及廣汎之範圍加以研究（未發表），茲錄其一二如次：用酸性亞硫酸鹽類 $MHSO_3$ 蒸解時，對於複戊醣之溶出雖良佳，而木質之除去未能完善，反之，用亞硫酸鹽 M_2SO_3 ，則正示反對之結果，即對於木質之除去雖完善，而複戊醣之溶出則甚遲。製造可漂性紙漿，木質之除去必須完全，故降低 H^+ 之濃度當為有利。又最近近兒玉清助氏及荻原鐵藏氏關於其製造法獲得種種專利權。

第 15 表 甘蔗渣

成 分	%	成 分	%
冷水抽出物	2.85	灰 分	1.86
熱湯抽出物	4.36	OCH_3	3.84
1% NaOH 可溶物	38.88	木 質 (72% H_2SO_4)	22.03
醚 抽 出 物	0.39	複 戊 醣	26.82
酒精抽出物	1.90	克羅斯·皮凡纖維素	50.03
氮之化合物	1.80		

第 16 表 高 梁

成 分	%	成 分	%
可溶於酒精之物質	6.2	木 質	21.8
可溶於水之物質	4.2	克羅斯·皮凡纖維素	47.3
複 戊 醣	30.3	灰 分	4.3

4. 蘆葦 關於蘆葦之化學成分以及其他，厚木勝基、菊地常男兩氏之研究甚詳，茲示其一部如第 17 表。

第 17 表 蘆 葦

成 分	%	成 分	%
水 分	10.25	呔 喃 甲 醛	14.72
灰 分	2.18	OCH ₃	3.72
灰 分 中 之 SiO ₂	63.07	全 纖 維 素	59.89
熱 湯 抽 出 物	6.08	全 纖 維 素 中 之 呔 喃 甲 醛	14.90
酒 精 抽 出 物	3.24	α- 纖 維 素	43.30
醚 抽 出 物	0.38	α- 纖 維 素 中 之 呔 喃 甲 醛	0.57

觀上表可知蘆葦為含 α-纖維素極多之原料。據厚木、菊地兩氏之研究，則用蘇打法容易製得可漂性紙漿也。朝鮮曾有蘇打法之蘆葦紙漿工廠設立，製出良質之紙漿，今則停辦矣。

5. 楮皮，三桠皮，雁皮及其他韌皮紙漿 楮皮、三桠皮及雁皮為極貴重之造紙原料，徒以其產額微少，價格不廉，除三桠皮外，餘者僅供家庭工業用之原料而已。尤以雁皮因其栽培不易，專用其野生者，遂至近年產額激減，幾乎絕種。此等原料皆利用灌木皮部上之韌皮纖維也。在原產地採取其枝莖，蒸之而剝其皮，稱之為生皮，乾之則稱為黑皮。生皮或黑皮之除去黑色表皮者，稱為白皮。白皮久浸於流水中，除去可溶性物質後而乾燥之，稱為漂皮。自產地送於商場者，即黑皮白皮及漂皮也。欲自白皮或漂皮分離纖維，可加稀薄之鹼液，在開放鍋中共沸之。其工作至為簡單，故適於家庭工業。鹼液用石灰乳、灰汁、蘇打灰或苛性

鈉。此等原料中之非纖維素質，以果膠及容易起水解而化為可溶性之多醣類為主，至木質之含量不過數%而已耳，故不須用如 NaOH 之有強烈溶解作用者以為蒸解劑也。蓋如是纖維素之光澤反能良美，而收穫量亦能增大也。

此三種原料中，三桠皮在日本為造紙幣用紙及其他貴重紙類之原料，故產額最多，以工業的規模製造其紙漿者亦不少。試述一例，即於迴轉式水平圓筒型密閉蒸解鍋內，裝滿白皮（鍋內容每 1 立方米約 114 仟克），用對原料 1 仟克約 130 克之 Na_2CO_3 溶解於 2.4~3 升而成之蒸解藥液，通直接蒸氣，於低壓蒸解之。在蒸解之間，發生 CO_2 氣體，故鍋上宜裝自動噴出活門，於每一迴轉使其噴出。蒸解所需之時間為 7~9 小時。蒸畢則排出紙漿，此時仍保最初裝入時皮之原形，須充分水洗後，納於碎解機碎解纖維，再行漂白。但欲保其特有之卵黃色及光澤，有故意不行漂白者，或即漂白亦有不求純白者，故漂白所需之有效氯，可在紙漿之 2~4% 之間變動之。

紙漿之收穫量難有一定之數字，此因白皮或漂皮之品質，隨產地及調製法大不相同，不獨三桠皮為然，即楮皮雁皮亦皆如是故也。據白石亞細亞丸氏之研究（印刷局研究所調查報告第 19 號），三桠皮紙漿之收穫量，白皮為 42.6~48.5%，漂皮為 53.4~57.0%。關於此三種原料及其造出之紙，尚有片倉健四郎氏之詳細報告（印刷局研究所調查報告第 18 號）。

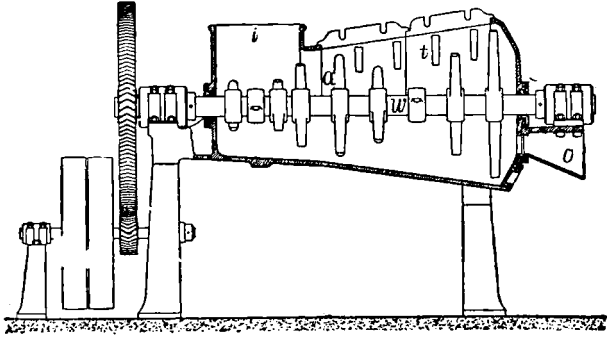
類似於楮皮纖維者，有桑皮纖維，較前者品質稍遜，然亦有少量用為原料。

此外馬尼刺麻(Manila hemp)之纖維，在日本造紙業間，近來用之以代楮皮纖維。在歐美則先造為繩席等，經使用後之廢物，乃利用之以為紙漿之原料。其處理法大致與破布同，惟蒸解劑以少量之苛性鈉添於石灰乳中而用之。由馬尼刺麻之纖維造出之紙極為強韌，故可造特殊之包紙、電絕緣紙等。

黃麻(jute)纖維，用以製造麻袋網等甚廣，其廢物亦可利用為紙漿之原料。處理法可照破布時行之。

6. 舊紙及破紙類 經使用後之舊紙，或自紙廠印刷廠等所出之破紙、截屑等，可利用之以為紙漿。舊紙之種類多而且雜，其污損之程度亦有差別，故須先行選別，除去土砂、金屬片屑及其他夾雜物，且宜視該紙類所由構成之紙漿之種類，加以分別。但因利用之目的（例如製作底紙用之厚紙以及紙板等），有不必選別者。而自紙廠印刷廠等所出之破紙截屑等，其紙質可辨，污損之程度亦極微，故處理至為簡單。即浸水使軟，或浸於加有蘇打溶液之熱湯中，除去原紙中之膠料後，再碎之。舊紙類則於選別後，用蘇打灰或苛性鈉液蒸煮之，以離解其纖維，同時除去墨汁膠料其他夾雜物後，投於洗滌桶，充分洗過，復應必要加以漂白。或如製造粗紙時，則與上記之破紙同其處理，即浸於冷水或熱水，使其軟化後碎之。碎解則用碾碎機(edge-runner)(第39圖)碎解機或第45圖所示之纖維離解機(perfect pulper, Zerfaserer)。

此機械處理舊紙破紙等，不須預行軟化，而能即刻壓碎，故近來用之甚廣。其構造乃一圓錐形鑄鐵製之外殼，內面植短齒 t 。其內部有迴轉軸 w ，上安彎曲之臂 a ，自入口 i 將舊紙與水或熱水同時送入，使軸



第 54 圖

w 作每分 50~60 次之迴轉時，則紙漿向出口 O 前進，而同時在臂與齒之間壓碎。

第二篇 紙

第一章 紙之種類及造紙法概要

何謂紙 (paper, Papier)? 對此欲下嚴密之定義, 殊覺困難。但視紙爲由植物纖維, 因水之存在, 互相交纏而成之層, 當無大謬也。大多數之紙, 其主要部分概由植物纖維而成。然因此外猶含有種種之調合物, 故其例外調合物反多於纖維之紙, 未嘗無之。又已成之紙, 復施以特殊之加工者亦有之。總之, 構成紙層之骨骼爲植物纖維, 故其定義如次: 「紙者以植物纖維之交纏爲基礎之水的構成物也」。

本章先述紙之種類, 及其製造之大概。

第一節 紙之種類

紙之名稱極多, 卽同爲一種之紙, 因地而名互殊, 不遑枚舉焉。然就其用途分之, 則可得: (1) 印刷紙 (2) 筆記紙 (3) 圖畫紙 (4) 包紙 (5) 吸水紙等種。但如斯大別而得之各種紙類, 隨用途等又可分为多數之小別。又以已成之紙爲原料, 施以特殊之工作而成之加工紙: 其種類亦極多。又就紙之厚薄而分類之, 可得普通紙, 厚紙, 紙板三種, 其特別薄之紙, 更稱爲薄紙。然此種區別, 並非嚴密者也。

1. 印刷紙 (printing paper, Druckpapier) 印刷紙者, 卽用於諸種印刷之紙類, 依其用途, 更可細別爲證券類印刷紙, 繪畫類印刷紙,

書籍用紙，新聞紙等。此等紙所必要之第一條件，爲善於吸收印刷油墨，使紙面上現出精密鮮明之印跡，換言之，卽有印刷適性，並爲不透明性，印刷於背面之書畫，不隱見於表面也。滿足此等條件者，必其紙面平滑，紙層均勻，且富於彈性而不甚緊結而後可。

(a) 證券類印刷紙 (document paper, Dokumentendruck- und Wertzeichenpapier) 卽用以印刷證券類或貴重書籍之紙類也，故須能耐長年月之保存，或對於頻繁之使用不致破損爲要。用上等之破布所造出之強韌不變之纖維製之。

(b) 繪畫類印刷紙 (picture printing paper, Bilderdruckpapier) 此紙類有各種等級，最優等品用上等之破皮紙漿，中等品以下者混用化學木紙漿，西班牙蘆葦紙漿等製之。

(c) 書籍用紙 (book paper, Buchpapier) 此紙類亦有各種等級，最優等品以用破布紙漿爲主，中等品則單獨用化學木紙漿，西班牙蘆葦等紙漿，或混合而用之，下等品則混用碎木紙漿。

(d) 新聞紙 (news-print paper, Zeitungsdruckpapier) 以其供一時之用，而價格務須低廉，故用碎木紙漿爲主原料，而混以 20~30% 之未漂亞硫酸法木紙漿。此紙在現今爲消費量最大之紙類。

2. 筆記紙 (writing paper, Schreibpapier) 筆記紙者用鋼筆書寫時所使用之紙類之總稱也。雖因用途而有多數之小別，要之，於書寫之際，墨水不滲透紙間，筆尖不鈎引紙面，運筆順滑，是爲必要。此種紙類之用於法律上重要文件者，因須長久保存，故用上等之亞麻紙漿製之，乃屬於最優等品也。高級筆記紙，乃以亞麻紙漿爲主原料，而混以亞硫

酸法木紙漿，書翰用紙，則單用破布紙漿或亞硫酸法木紙漿，或混用兩者，有時亦用西班牙蘆葦等紙漿。

3. 圖畫紙 (drawing paper, Zeichenpapier) 此處所謂圖畫紙者，以顏料，木炭，墨汁，鉛筆等繪畫或製圖時所需之紙類之總稱也。其必要之條件，為紙質強韌緊結，而有適當之厚，且更須具有可修性 (Radierbarkeit)，可修性云者，即用橡皮擦去，或用利刀刮去已畫之圖畫後，可再修改之性質也。圖畫紙亦因用途而有種種之區別，其中有稱為阿克阿勒爾者 (水彩畫用紙) 為優等之品，以破布為原料製之，尤以最有名之華德門紙更為優良。中等品用破布紙漿混以化學的木紙漿或藁紙漿，下等品全用化學的木紙漿製之。中小學校用之圖畫紙，係屬最劣等之品，往往混有少量之碎木紙漿。

4. 包紙 (wrapping paper, Hüllpapier) 包紙乃總稱以包裝而保護貨物為目的之紙類也。隨貨物之大小種類以及兼有裝飾之目的與否，而有精粗之別。大別可分粗製包紙及精良包紙二種。粗製包紙乃不顧外觀，專以紙質之強韌堅牢為目的，而造成之紙也。分為以化學褐紙漿，褐色碎木紙漿，馬尼刺麻等為主原料之帶褐色厚包紙，與以化學木紙漿為主原料之白色或染色之薄包紙二種。此外又有碎解舊紙或紙漿之選別屑而造成之極粗劣之包紙，然多供包裝自家工廠製品之用，屬於劣等品者也。

屬於精良之包紙者，香烟用紙，書籍類之表面紙，上等之信封紙，及包裝織物，裝身具，食料品等用之紙類是也。原料為破布化學的木紙漿等，以不得透過空氣水分等為必要條件。

5. 吸收紙(absorbing paper, Saugpapier) 吸收紙者能吸收液體或容其透過之多孔質紙類之總稱也。因其用途大別為濾紙，吸水紙及複寫紙 (copying paper) 三種。

濾紙 (filterpaper, Filtrierpapier) 使液體與固體濾別所用之紙也。有化學分析用與工業用之別，前者必須極精良而純粹，以用苛性鈉蒸解上等之破布，(以木棉為主) 施以特別之精製而得之紙漿為原料。後者亦以破布紙漿為主原料，時或混以其他紙漿製之。

吸水紙 (blotting paper, Löschpapier) 用以吸收紙面上墨水之紙也。上等品以木棉破布為原料，普通品用蘇打法木紙漿，下等品則混用少許之碎木紙漿製之。

複寫紙 (copying paper, Kopierpapier) 者，重疊於用特殊墨汁書就之他紙面上，使前者之墨汁滲過其空隙而被吸收，以遂複寫之目的所用之紙也。其紙質宜薄，藉使多數之紙可以同時謄寫，且組織宜密，使文字可以鮮明。上等品以破布紙漿為原料，或黃麻紙漿中混以糞紙漿而製之。下等品則用木紙漿，但書寫之字體等不鮮明，且有易生折皺之缺點。以雁皮造成之復寫紙，品質最優，日本嘗以之輸於海外，頗博譽聲，今日則以三極皮為主原料，而混以少量之糞紙漿以代之矣。

以上就用途上所分紙之種類，及其所用之紙漿，略述之矣。然同為一種之紙漿，應視紙之種類，行適當之碎解，而變化纖維之大小及其物理性質也。又適度調合纖維以外之物質，極為必要之事項，當於第二章以下說明之。

6. 紙由厚薄分類 紙之單位面積之重量，稱為見方重量。在日本面

積之單位採用平方尺，稱之爲方尺重量，西洋則採用平方米，稱之爲方米重量。重量之單位普通採用克。見方重量大抵與紙之厚薄成比例，雖有例外，亦極稀少，故就紙之厚薄而分類時，有以見方重量爲標準之習慣。普通單稱紙者其方米重量大約爲150克以下，其中30克/平方米以下之特別薄者，稱爲薄紙 (tissue paper, Seidenpapier)。例如香煙用紙，複寫紙等屬之。就用途言之，則薄紙當屬於上述1至5分類中之一，如用於字典類印刷之印度紙 (India paper)，圖畫透寫用之透寫紙 (tracing paper)，打字機用紙，極薄之包紙，食桌用紙 (napkin paper) 等皆爲薄紙。其原料，最優等品用麻或亞麻之紙漿，中等品則混用化學木紙漿或藁紙漿，或單用木紙漿，下等品則混用少許碎木紙漿。

厚紙 (Karton) 者指方米重量大約在150~400克之範圍之紙類也。如上述之華德門紙即其一種，明信片，名片，招待券等用紙皆屬之。此種紙有全部紙質同一者，有內部夾粗質之紙漿而兩面用優等紙類重合澆成者，或黏合而成者。

紙板 (Pappe) 指方米重量400克以上之厚紙類而言，亦有1200克/平方米以上者。通常概用劣等原料製之，上等品用褐色化學紙漿，馬尼刺麻，黃麻等碎屑之紙漿，而普通則用褐色碎木紙漿，碎木紙漿，黃色藁紙漿及從舊紙破紙類製出之紙漿等。其用途至爲繁雜，如底紙，造模紙，建築用紙，造箱用紙等，其主要者也。甘蔗渣近來亦用作一種紙板，稱爲 (cellotex) 者之原料，此物係粗質多孔性之紙板，作爲熱及音響之絕緣體，頗稱佳品。

7. 加工紙類 加工紙者，將種種材料塗敷於原紙上；或用印刷等方

法，印模樣於原紙上；或浸原紙於藥液中，以變化其表面；或以機械的方法，使紙成皺褶，經此等多樣各色之工作而製成之紙類之總稱也。故其種類無限，試舉其最普通者之名稱，則有雙面粉光紙 (art paper)，單面粉光紙，照相紙，假皮紙，耐水紙，碳素紙 (carbon paper)，蠟紙，壁紙，仿羊皮紙 (parliament paper)，皺紙等。如就此等紙類一一加以解說，則為篇幅所不許，故一概從略。讀者欲知加工紙之詳細，希參照片倉健四郎氏所著之加工紙製造法。

第二節 造紙法概要

自紙漿製造紙之方法，通常分(1)碎解，(2)施膠，(3)添加填料，(4)染色，(5)精選，(6)澆造，及(7)完理等工程；但隨紙之種類，無須(2)至(4)中之一部乃至全部工程者亦有之。以下說明此等工程之大要。

1. 碎解 (beating, Mahlung) 在第一篇所述之諸種紙漿，稱為半紙料 (half stuff, Halbstoff)。在半紙料之原狀，則不適用於構成紙層，須使之懸垂水中，用機械力將結束者離解為單纖維，既成單纖維者或橫斷之，以減為適當之長，或縱碎之，以分為細狹之廣，同時利用纖維之親水性，使其膨潤膠化等等。即適應於製出紙之用途，而變化其物理性質也。此等工作稱為碎解，所用機械稱為碎解機 (beater, Holländer)。碎解為極重要之工程，自同一種之紙漿所以能造出各種紙類者，一在於碎解法之差異耳。

2. 施膠 (sizing, Leimung) 單由纖維之交纏而構成之紙，尚乏耐

水性。此因纖維本身為吸水性之外，且纖維間之空隙，因毛管作用吸收水分，而使之擴散故也。是以此種紙面，用為書寫或印刷時，則墨汁滲透擴散，不適用於用矣。故除吸收紙之外，印刷紙，筆記紙，圖畫紙，固無論已，即其他紙類，亦須用一種耐水膜塗覆纖維及紙面上，以防液之滲散。此工程稱為施膠，能造成皮膜之物質稱為膠料 (size, Leim)。此工程常於碎解前後，在碎解機中之行。最為普通所使用之膠料為去油松脂 (rosin)。但特別之紙類，則將已成之紙浸於動物膠水中，於其表面造成膠膜，而使其變為耐水性，此稱為表面施膠，上等筆記紙及圖畫紙常行之。

3. 添加填料 於施膠前後，添加礦物質之粉於碎解機內，其目的在填塞紙層之纖維間之空隙，使紙面平滑，有印刷適性及不透明性也。此等礦物質稱之為填料 (filler, Füllstoff)。最為普通所使用者為白土。

4. 染色 (colouring, färben) 製造着色紙之法，分漉造後染色，與先於碎解機內染就纖維之色，然後漉造二種。普通常用後法。色素有礦物性與有機性之別，兩者皆用之。

5. 精選 經以上 1 ~ 4 工程後之紙料，稱為全紙料 (stock, Ganzstoff oder Ganzzeug)。使用全紙料漉紙以前，須除去在上述諸工程中所混入之夾雜物，並分離固結之纖維。此工程依紙漿篇中所述之精選法行之。即稀釋全紙料，使之通過除砂溝，沈降比重較大之砂粒，金屬片屑等，次送於精選機，以除去纖維之結塊也。

6. 漉造 精選後之全紙料，則由手工或機械漉之成紙。手漉法僅限於特殊之紙類，一般小規模者行之，大多數之紙類皆用機械漉法。造紙

機分濕部及乾燥部二部分，濕部更分漉網部與壓榨部。漉網部包括自稀薄全紙料通過漉網，濾去水分，以至形成紙層爲止之部分，壓榨部則將上述濕紙壓於兩滾筒之間，更壓出水分之部分也。然經滾筒壓過之紙，猶含 60~70% 之水分，故更於乾燥部加熱之，以蒸發其水分。乾燥部由一個乃至數十個之鐵製乾燥圓筒而成，通蒸汽於圓筒之內部而熱之，將濕紙接觸於此圓筒上而使水分蒸發者也。紙中水分由乾燥約減至 10%。

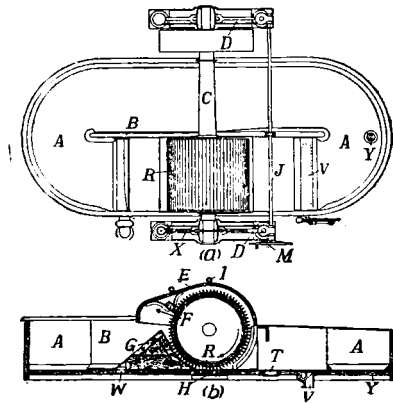
7. 完理 (finishing, Vollendungsarbeiten) 自造紙機出來之紙，則上研光機，研出光澤，或上捲紙框捲爲紙卷，或用切斷機切爲適當之尺寸。而表面施膠之紙類，或在造紙機上直接行之，或於切斷後行之。其他加工紙各須施以適當之工作。由是完成之紙加以選別，去其不良紙破紙，而數爲一定張數，最後包裝而送於商場。

第二章 碎解

第一節 碎解機

碎解機中用途最廣之型式爲荷蘭式機(Hollander, Holländer)。第 55 圖 (a) 示其橫截圖, (b) 示其縱截圖。橢圓形之桶 A, 係木, 鐵或混凝土製, 其中央部設隔板 (midfeather, Mittelwand) B, 使桶內形成紙料循環之溝, 隔板一側之桶底設

突起部, 稱爲山形部 (back-fall, Kropf)。山形部之一面有迴轉軸 C, 其上安設碎解滾筒 (beater-roll, Messerwalze) R, 滾筒之周圍與軸 C 平行插植多數飛刀 (fly-bars, Messer)。滾筒之直下 H 爲底刀 (bed-plate, Grundwerke), 亦插有多數之刀。置半紙料液於

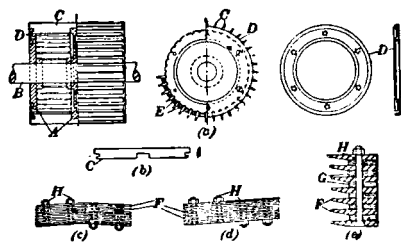


第 55 圖

桶內 (濃度爲 5% 以上), 迴轉滾筒 R 時, 紙料由滾筒投出, 越山頂而落於後方, 使山形之前後生水位之差, 以起紙料液之循環運動。滾筒之高度可由調節器 D 容易使之昇降, 故滾筒飛刀與底刀之間隔可適度調節之。纖維通過兩者之間時, 受機械的作用 (參照後段) 而被碎解者也。

滾筒之上方有蓋(hood, Haube) *E*, 以防紙料因滾筒之迴轉而投出於桶外, 且蓋之內面設有隔板 *F*, 可防紙料隨滾筒運回前方。桶底成適當之曲面, 因其傾斜, 可使紙料均勻流於桶內, 而無局部停滯之患。此外桶底設除砂溝 *T*, 打掃口 *Y*, 紙料流出口 *V*, 有時尚附設注水口 *W*。第一篇第六章第一節中所述之半紙料碎解機(破布紙漿之纖維離解與洗滌兼用者), 即此種碎解機附設洗滌圓筒而成者也。

第 56 圖為滾筒飛刀及底刀之詳細圖。插植飛刀之方法頗多, (a) 及 (b) 示其一法, 滾筒之迴轉軸 *B* 上裝有固定之鑄鐵製幅構(splider) *A*, (普通有 3 個以上), 其上有安置飛刀 *C* 之溝。又如 (b) 所示, 飛刀 *C* 之兩端亦有溝, 用鐵箍 *D* 箍緊後, 以乾燥之硬木條嵌入刀與刀之間而固定之。木材吸收水分而膨脹, 故插入之刀益堅固而不動。(c) 及 (d) 中之 *F* 為底刀, (e) 示其裝配之方法。即底刀之中間嵌硬木 *G*, 而以螺旋 *H* 捆緊。刀之排列法有如 (d) 之直線形者, 有如 (c) 之臂形彎曲者。

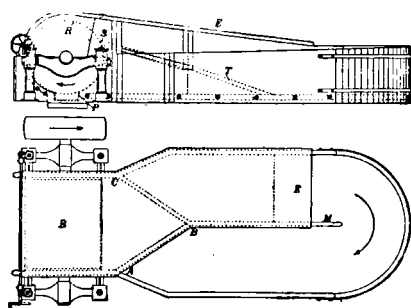


第 56 圖

飛刀及底刀之材料, 在製造普通紙時皆用鋼鐵, 然在製造上等紙時, 則其任何一方或兩方用青銅製之。滾筒刀有用石製(玄武熔岩)者, 乃適於製造耐脂性紙或薄紙之用。此外最近有用鎳鉻特殊鋼者, 此材料價雖極昂, 然不生鏽, 且機械的消耗率亦最小, 故適於製造優等紙之用。飛刀之厚 6~11 毫米, 底刀之厚 3~6 毫米, 其厚薄與碎解作用有密切

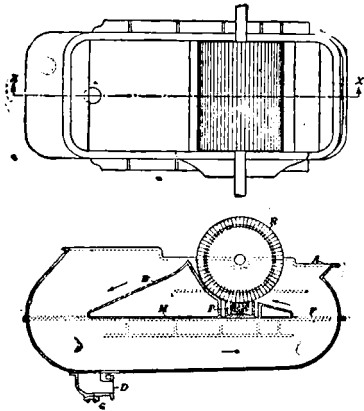
之關係（參照次節）。飛刀與底刀之插植時，不宜兩相平行，須成若干角度（普通 $3 \sim 20^\circ$ ）為好，如是，則纖維之切斷作用既佳，而於滾筒迴轉之際，飛刀與底刀無所阻礙，紙料之混合及循環皆良好也。滾筒之迴轉速度 普通周速大約 $8 \sim 10$ 米/秒，迴轉數每分約 $150 \sim 180$ 次。紙料濃度為 $6 \sim 8\%$ ，所需動力隨紙漿及欲造之紙類而有大差，對風乾紙漿 100 仟克，在 $14 \sim 360$ 馬力時之間。其 $60 \sim 80\%$ 乃消費於紙料之循環，而消費於碎解者不過 $20 \sim 40\%$ 耳。

荷蘭式機之缺點，即動力之消費既大，而碎解能力仍然低小，且桶內之循環不均，紙料停滯於局部，又需稍大之地面，等是也。為除去此等缺點，有種種構造上改良之嘗試。試舉其二三，則有稱為迺加拉 (Niagara) 式者，其山形部較高，滾筒側之溝幅較反對側為廣，可使紙料之循環容易，乃適於碎解高濃度之紙料也。又有稱為荒 (Horne) 式者（第 57 圖），滾筒 R 設於桶之一端，紙料自中央隔板之一側斜向流於 R 之下，於底刀 P 之處被碎解，隨 R 之迴轉被運於上部。山形 T 之 S 端成堰板之作用，導紙料使落於中央隔板之他一側，由是可防紙料之停滯而得均等循環也。阿姆法斯登 (Umpherston 第 58 圖) 式為欲節省地面，用水平之中央隔板分桶為上下二溝，隔板之上部設山形，滾筒之長與桶之廣相等，紙料循環於上下二溝之構造也。又有稱為馬克斯



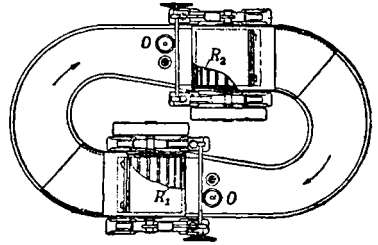
第 57 圖

(Marx) 式者 (第 59 圖) 廢中央隔板而改桶為環狀，兩處設置山形滾筒及底刀，用刀之材料厚薄不同之二種滾筒 R_1 及 R_2 欲以發揮其碎解能力也。



第 58 圖

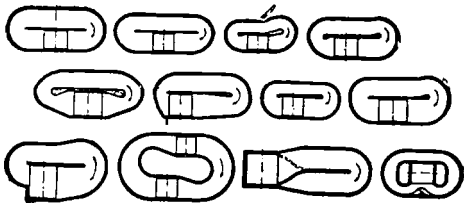
筒及底刀，用刀之材料厚薄不同之二種滾筒 R_1 及 R_2 欲以發揮其碎解能力也。



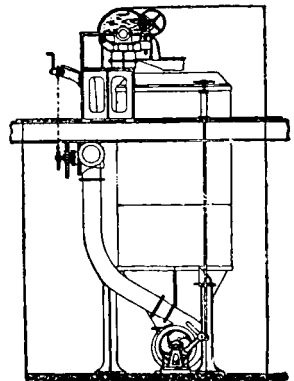
第 59 圖

此外尚有無數之型式提出，桶之形狀亦極其多歧。第 60 圖乃總括此等之橫截面，中央隔板之形狀及滾筒之位置等而示之者也。

此外有以節省地面及紙料循環所需之動力為目的而造出者，稱為塔式碎解機 (tower beater, Turmhölander, 第 61 圖)。此機之目的在分別碎解與循環，令各在一部分行之。即於



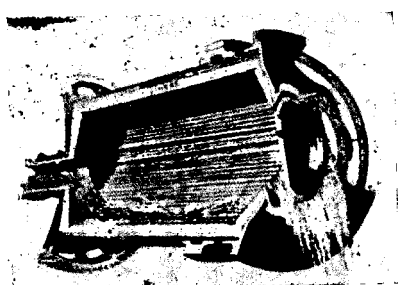
第 60 圖



第 61 圖

塔之下方設置紙料循環用抽機，而碎解作用則由設置於塔之上部之滾筒行之。經滾筒碎解後之紙料，通過塔桶而達於下方之循環用抽機，再由管而送至上部之滾筒。此機適用於碎解破布紙漿以外之纖維。

以上皆為荷蘭式機之變種，此外有稱為棒臼（rod mill, Stangenmühle 第 62 圖）者。亦為碎解機之一種，乃最近所發明。此機乃稍成圓錐狀金屬製之圓筒，其下半部置鐵棒而使其迴轉之器也。構造至為簡單。紙料液自圓筒之一端送入，隨圓筒之迴轉，由其內部鐵棒之滾下，受碎解作用後，而自他端排出。其工作為連續的。圓筒之外壁乃鐵製，內鋪以木，再內面鋪

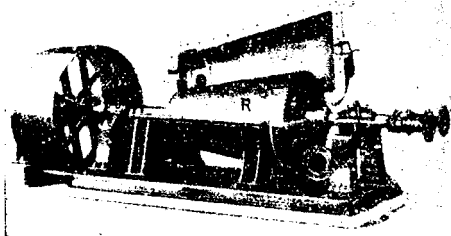


第 62 圖

以金屬（鋼或青銅）。其所以夾入木之中間層者，在緩和鐵棒於圓筒迴轉之際滾下所生之衝擊也。聞鐵棒之直徑在 6~10 厘米，長約 3.4 米，圓筒之直徑 1.8 米以上，長 3.6 米以上為佳云。此機較之荷蘭式機動力之消費少，且有不減纖維之長度，而使其縱向破碎分為細小纖維之特色，通常可處理高濃度（7.5~8%）之紙料。

完了碎解、施膠、添加填料、染色等工程後之全紙料，多於通過精選機送往造紙機以前，再細碎之使纖維之結束者離解而成均勻之質。供此目的用者為精碎機。此機亦有種種型式，其中用之最廣者為佐爾丹式（Jordan）。其構造如第 63 圖所示，由圓錐形之鑄鐵製外壳 S ，與適合於其內部之圓錐形鑄鐵製滾筒 R 而成。 S 之內面及 R 之表面，縱列安插

多數鋼製式青銅製之刀。紙料以 5~6% 之濃度自圓錐直徑較小之一方送入，自徑之大者一方流出，其間紙料由 R 之迴轉於刀之中間被其細斷。刀之厚為 6~10 毫米， R 每分鐘迴轉 250~450 次。使用此機時可縮短碎解機之工作時間 20~25%。但以其有切短作用需要長纖維時，則不用之。第 62 圖及第 63 圖為表示其內部之構造起見，故皆開外殼之上半部而示之。



第 63 圖

第二節 纖維由碎解而起之變化

植物纖維由碎解作用所受之變化，以物理的變化為主，其主要者為：(1)纖維橫斷而變短；(2)纖維縱裂而變細；(3)纖維吸收水分而膨潤之三點。其中(2)及(3)互有密切之關係，纖維吸水之程度，乃關係其表面積之大小。纖維之構造，已於第一篇第一章中解說之矣。如碎木紙漿未完全離解為單纖維者姑置勿論，凡用化學方法分離而得之纖維，水分先浸入其表面及孔隙中，更滲入纖維內部之層及纖維片微纖維等之中間，而起膨潤，於是其間之連絡鬆弛，縱向分裂之傾向增大。如是纖維愈細則其比表面（表面積與容積之比）愈大，故容易吸收水分，且又向與纖維相平行之方向膨潤，益易分裂為細小之纖維。即吸水，膨潤，縱裂三現象互為因果不能分析而考察也。

碎解之方式，普通大別為二種：第一種稱為遊離狀碎解（free-

beating, rösche Mahlung), 大概單指橫切纖維使其減短之操作而言; 第二種稱爲黏狀碎解 (wet beating, Schmierige Mahlung), 指縱切纖維使其變細, 同時使吸收水分之工作而言也。此兩種方式, 欲求嚴密之區別, 殊不容易, 尤以黏狀碎解兼行橫切纖維之時多也。據柯勒謨氏 (Klemm, Papierfabrikant, 1928) 之報告, 所造紙中之纖維以長 0.1~3 毫米, 廣 0.01~0.04 毫米, 最爲普通, 至於極端則廣 0.002 毫米者亦有之。大凡纖維之廣愈細, 則交纏性愈增, 所成之紙愈堅牢。但長度不必全部一樣, 反以長短不等之纖維互相調合, 可得緻密均齊之紙張。故黏狀碎解亦有長短之區別。如破布紙漿之爲長纖維者, 在許多情形皆有切短之必要。否則纖維結束成塊, 難於漉造成紙, 且對於多數之紙, 其纖維長過必要以上也。

欲行此等各式之碎解, 則滾筒刀及底刀之材料, 刀之厚薄, 間隔, 紙料之濃度等, 不可不適宜調節之。

橫切纖維, 卽行遊離碎解時, 通常宜減小滾筒刀與底刀之厚, 及兩者之間隔, 且紙料之濃度宜小。但滾筒刀與底刀並不直接相觸, 至少亦有 0.05 毫米之間隔。實際上兩者之間雖僅 1 毫米之間隔, 對於破布纖維仍可顯示切斷作用云。

行黏狀碎解時, 則與上述適相反對, 宜增刀之厚及其間隔, 且紙料之濃度宜大。此時纖維夾於兩刀之間, 受滾筒之壓力, 則含於其孔隙間之空氣被逐出, 而水分由是容易滲入。水分既與空氣易置, 則上述之抱水, 膨潤及縱裂諸作用, 卽先後而起, 互相援助, 以達黏狀碎解之目的。卽遊離狀碎解可稱爲一種之剪斷作用, 而黏狀碎解可稱爲搗碎作用也。

故第一節所說明之棒臼，即適於黏狀碎解之機械也。關於碎解之機構，則有中野美知麿氏（纖維素工業）之詳細研究。

半纖維素未能由蒸解完全溶出，尚有相當之多量積留時，則纖維之吸水性及膨潤性增大，其結果容易碎解，縮短碎解所需之時間。且由此種紙漿造出之紙，較之半纖維素之含量少者，強度大而對於耐久性亦不見有特別之惡影響，此為最近之研究所闡明者也。參照 (R. Runkel, Papierfabrikant, Heft 9, 1933)。

第三節 紙漿及紙之種類與碎解之關係

縱為同一之紙漿，隨碎解工作可以變其性質，故宜視欲造之紙之種類，而擇適當之紙漿，並應目的而行適當之碎解也。

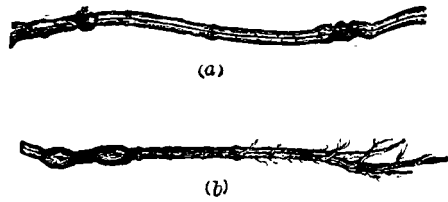
1. 各種纖維之特徵與碎解之難易

(1) 破布紙漿 (a) 木棉纖維 廣 0.02 ~ 0.04 毫米，長 12 ~ 60 毫米，細胞膜之內腔粗，可達全直徑之 $\frac{1}{3} \sim \frac{2}{3}$ ，但乾之則成扁平，生第 64 圖所示之螺旋狀之扭轉，然至成紙時，因經過種種之工程，如 (b) 所示，此種扭轉消失者頗多。但生於其表面上之多數之筋，相織成格子狀，無孔亦無瘤節，為此纖維之特徵。彈性雖強，但極不透明，而乏光澤。對於遊離狀碎解雖適宜，而黏狀碎解則甚難。



第 64 圖

(b)亞麻纖維 廣 0.01~0.03 毫米,長 4~70 毫米(普通 20~40 毫米)。通常膜壁肥厚 內腔狹小,且膜壁隔少許間隔而特別肥厚增大,各處造成節瘤部。內腔狹小之結果特成一線而現出者亦有之。膜壁有多數之孔,貫通壁之內外,視之如黑線者甚多(第 65 圖 a)。又纖維之先端分裂,成多數之細叢



第 65 圖

維者亦往往見之(b)。亞麻質半透明而有光澤,適於黏狀碎解。據云廣 0.01 毫米之纖維,縱裂之可生 0.3μ 之細纖維 40~50 條。

(c)麻纖維 其構造及性狀酷似亞麻,混於破布紙漿中難以辨識,惟麻之纖維概粗(廣 0.02~0.03 毫米),膜壁稍薄,更適於黏狀碎解。

(2)化學的木紙漿 (a)針葉樹之纖維 大體以廣 0.02~0.07 毫米,長 2.5~4 毫米為普通。其特徵即在纖維表面上所現出之多數之紋孔(第 66 圖 a)。又如(b)所示,纖維面上有格子狀多數之筋,且扭轉呈木棉纖維狀之外觀,然兩者容易區別。



第 66 圖

亞硫酸法紙漿概為硬質,其性狀與亞麻纖維相似,苛性鈉法紙漿,

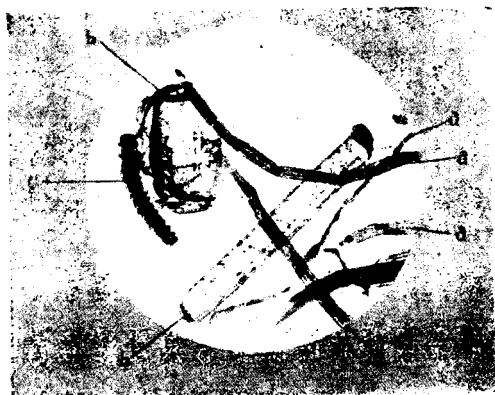
質軟與木棉纖維相似。而硫酸鈉法紙漿其性質適介乎兩者之中間。然此等差別皆就極大概上而言，即在亞硫酸法紙漿，因蒸解法之不同，漂白之有無等，而性質上應生差異者，自無待言。根據上述性質之差異，故就碎解之點而言，則亞硫酸紙漿，適於黏狀碎解者也。

(b)闊葉樹纖維 較之針葉樹纖維概為短小，廣 0.03 毫米，長約 1 毫米內外者居多。纖維之膜壁薄者厚者皆有之，如針葉樹所見假導管纖維之外，尚有如第 67 圖所示之導管多數（參照第一篇第二章）。闊葉樹纖維可為木棉之代用品，以用於軟質多孔性之紙類。



第 67 圖

(3)葉紙漿 如第 68 圖所示，由種種之細胞而成，其中 *a* 為韌皮纖維，廣 0.01~0.02 毫米，長 0.5~2 毫米，此外混存柔軟細胞 *b* 及鋸齒狀之硬膜表皮細胞 *c*。此等細胞乃蒸解之際，未經溶出而剩留者，傷害紙質，乃無用之成分也。韌皮細胞之內腔狹小，而其先端尖銳，且各處生節。此纖維細而短，可無特行碎解之必要。其吸水性大，易受黏狀碎



第 68 圖

解之纖維也。日本產稻藁之韌皮纖維特別纖細，竟有廣為 0.004 毫米者。

(4) 西班牙蘆葦 (esparto) 纖維 西班牙蘆葦紙漿中，除韌皮纖維外，尚有表皮細胞混存。特以齒形小細胞之存在，爲此紙漿之特徵。韌皮纖維之廣為 0.01 ~ 0.015 毫米，長為 0.25 ~ 2 毫米，其形狀較藁纖維爲規則，膜壁較厚，富於彈性而少吸水性。

(5) 碎木紙漿 前已述明，碎木紙漿，並未將黏結纖維之非纖維素質液出，而單由機械的方法碎解而成者也。故其纖維之離解不完全，有結束者，有碎裂而成纓狀者，其能保持原形者僅一部分耳。非纖維素質掩覆纖維之表面，而妨礙其含水膨潤之作用，故難成黏狀碎解。因此其交纏性不良，單用此紙漿則難以成紙。但其在造紙機之漉網上漏水頗良好，故適於高速度漉造之用。

2. 紙之種類與碎解之關係 纖維應取何種碎解法而後可，則視所欲製出紙類之用途而定。茲就紙之種類而略述其關係，則(1)印刷紙概宜節制黏狀碎解，而稍施遊離狀之碎解，但用於印刷證券類之貴重紙類，則用上等之破布紙漿，稍行黏狀之碎解；(2)筆記紙則概須施行黏狀碎解；(3)圖書紙則爲賦與可修性起見，必須切短纖維而施以黏狀碎解；(4)包紙由其用途而思之，當然亦以黏狀碎解爲必要，特別是供食品之包裝用者，更須具有耐水耐油兩性，故將亞硫酸法木紙漿長時間施行黏狀碎解，使成半透明之纖維，從此種紙料造出之紙稱爲仿羊皮紙 (parchment paper 或 pergamin)，乃極堅牢之半透明紙也；(5)吸收紙類 與上述之紙類相反，以有大吸水性爲目的，故需要高度之遊離狀碎

解。惟複寫紙爲例外，不論紙質甚薄，務須組織緻密而強韌，故以黏狀碎解爲必要。

隨纖維之種類而碎解有難易之別，故欲調合種種紙漿以造一種紙時，應隨纖維之性質，或另行碎解，或同時碎解，適宜處理之可也。是故碎解所需之時間，不能示以一定之數字也。

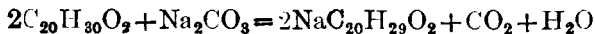
第三章 膠料

欲使紙張有耐水性，而用膠質體掩塞纖維之表面及纖維間之空隙之工程，稱為施膠(sizing, Leimung)。施膠之法有二，已在前述之矣；即第一法在碎解機內，於碎解之初期或末期行之，稱之為松脂膠料(rosin sizing, Harzleimung)，第二法於漉紙後行之，稱之為表面膠料(surface sizing, Oberflächenleimung)。

第一節 松脂膠料

1. 松脂膠料概說 松脂(rosin, Harz)者，蒸餾松香而採取松香油(turpentine oil)後所剩之渣也。其主要成分為松脂酸(abietic acid) $C_{20}H_{30}O_2$ ，普通純度為 83~94%，此外為種種之不鹼化物。純粹之松脂酸之熔點為 161~163°C，市售之松脂則在 75~120°C 融解。

欲將松脂變為膠料液而施之於紙，可先與碳酸鈉一同加熱而鹼化之，



造成松脂肥皂液後，與硫酸礬土液一同加於碎解機中，使膠質之松脂粒子析出於纖維之上。行上述之鹼化時，並非將松脂酸全部變為鈉鹽，乃將碳酸鈉之添加量，止於行完全鹼化尚不充分之程度，使一部之松脂仍為遊離酸，成微細之粒子而分散於肥皂液中。此時松脂液濃度如不適當，則析出遊離松脂，而失膠料之效果矣。概而言之，遊離松脂對於化合

松脂之比例愈增，則愈須減少水量而增其濃度，松脂粒子愈細，則膠料之效果愈佳。綜合諸學者之說，則粒子之大宜在 $0.5 \sim 3\mu$ 之間。膠料液之調製法當在後段述之，而普通添加於碎解機內之濃度，作為松脂（化合及遊離松脂之和）計算，為 $10 \sim 50$ 克/升。加於碎解機內而被稀釋之後，其濃度為 $1 \sim 3$ 克/升。松脂酸為弱酸，故在此種稀釋液中，其鈉鹽起水解，約有 90% 以上復變為遊離松脂之狀。

2. 膠料定着之理論 關於松脂膠料液與硫酸鋁液添加於懸垂水中之纖維時，使松脂析出於纖維上之化學變化，及其定着於纖維之理論，百餘年來發表種種之研究。其中雖有主張析出於纖維上之物質，非遊離松脂而為松脂酸鋁之學者，然在今日，當以遊離松脂析出而發揮膠料之效果之說為有力。然何以遊離松脂能定着於纖維，對此理由之解釋，雖至最近，爭論未息。倘單由膠料液中使之析出遊離松脂，則用硫酸以代硫酸鋁，應無不可之理，但以硫酸代用時，則膠料之效果不佳。

松脂膠料液在碎解機內起水解，其大部分生遊離松脂，已如上述矣。而硫酸脂之大部分，則因此水解結果所生之 OH^- 而生成膠狀之氫氧化鋁 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。最近十年間諸學者欲從纖維，遊離松脂，氫氧化鋁三者之膠質化學的性質，而說明膠料定着之現象。因纖維及遊離松脂之粒子在水中有陰電荷，而氫氧化鋁則反是，有陽電荷，故霍衣沙及其共同研究者 (Heuser, Stöckigt und Klinger, Papierfabrikant, 1921) 對於膠料之定着，說明之如次：即帶有強陽電荷之氫氧化鋁與帶陰電荷之松脂粒子，由靜電的作用，生成吸着化合物 A。而此化合物全體仍帶陽電荷，故吸引帶陰電荷之纖維而更生吸着化合物 B。此 B 即膠料之

定着也。奧斯德華及羅倫芝氏 (W. Ostwald u. R. Lorenz, Kolloid Zeitschrift, 1923) 又與上說相反, 謂纖維(陰電荷)吸引氫氧化鋁(陽電荷)而藏於其毛細管中, 因後者之陽電克勝前者之結果, 全體帶陽電荷, 乃吸引松脂粒子(陰電荷)而起膠料之定着。

與上說相對峙者, 有厄曼氏 (Oeman, Papierfabrikant, 1925) 之說, 主張纖維之荷電所以由陰轉陽者, 並非由於吸着氫氧化鋁, 乃由於吸收 Al^{+++} 之離子也。而此吸收則來因於 Al^{+++} 與纖維中之不純物 Ca^{++} 之交換, 以及其他理由而起。如是纖維因 Al^{+++} 之故, 而帶陽電, 吸收陰電荷之松脂, 而起膠料之定着云。最近金丸競氏以流動電位之測定為基礎, 而樹立膠料定着之理論。氏將精製之亞硫酸木紙漿與施膠之工程有關係之諸成分如遊離松脂, 苛性鈉, 硫酸鋁, 氫氧化鋁等相接觸, 而研究此際其界面上所起流動電位之變化, 得到如次之結果: 紙漿液中先加松脂液, 再添硫酸鋁, 則起氫氧化鋁之膠狀沈澱, 同時松脂粒子減小分散度而形成其凝集體。再行添加硫酸鋁, 則液之 P_H 隨之而減, 松脂粒子之陰性低下, 而氫氧化鋁之陽性增加, 遂至凝集體呈示陽性行為。一面纖維之陰性因 Al^{+++} 之故, 漸漸低下, 至與上述凝集體之陽性適相對應時, 兩者之結合乃能安定強固。總而言之, 膠料之定着由於諸種離子所及於關與此定着之界面流動電位之效果而決定者也。即 Al^{+++} 對於纖維, H^+ 或 OH^- 對於氫氧化鋁, 皆為最有效果的離子也。

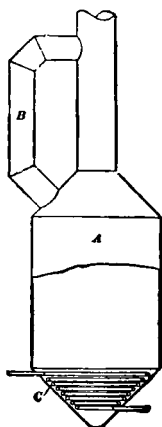
是故就各種紙漿而比較之, 苟纖維之碎解度同一, 則陰性愈大者膠料之定着應愈為良好。碎木紙漿較化學木紙漿、陰性為大, 而在亞硫酸

木紙漿漂白者較未漂者，陰性爲大。然單從纖維之陰性之大小，尙難決定膠料之定着，蓋其碎解度亦爲重要之因子也。碎解作用進行，則纖維之微細度分散度增加，比表面增大，因而由毛管作用機械的被吸收之膠料之量亦增加，其時縱纖維之陰性有低下，而膠料之留得量亦增加也。木棉纖維之膠料之留得量較亞硫酸紙漿爲低者，即因此故也。又洗滌不完全之亞硫酸紙漿，因其界面上含有酸性之電解質，陰性爲之低減，故其結果膠料之留得量減小。

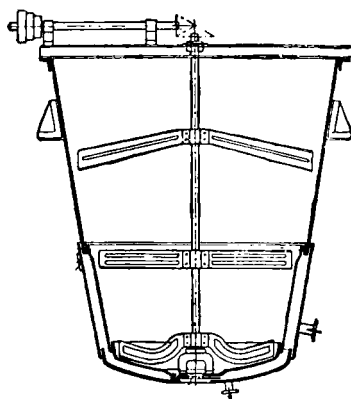
然則施膠工程液之 P_H 究以如何之值爲最適當，則因支配於諸種條件，難以一定。即紙漿之種類，性質，洗滌之良否，填料之種類及比率，水之硬度等，皆有影響。對於最適之 P_H 之值，實地家之意見不相一致，固爲當然之事。然此等條件如有一定，則對於膠料定着，自有最適之 P_H 在焉，此當於實際工程各自決定，以資工作之管理也。

3. 膠料液之調製 松脂之良否，由肉眼觀察，可從色與龜裂面判定之。白色部分爲松脂油尙有餘留之證，能使鹼化困難，不如勿用。龜裂面粗而有孔者，即示有生成樹脂之中間物及橡膠質存在，亦爲無效之成分。砂粒等以在 0.5% 以下，不鹼化物在 5~8 % 爲限度。

(a) 松脂之鹼化 松脂以木槌，或置粉碎機中，碎爲胡桃大之塊後，投入鹼化器，用蘇打灰鹼化之。鹼化器之最簡單者（第 69 圖），爲備有加熱用蒸汽蛇管 C，圓筒式鐵製之開放鍋。鹼化之際，起泡甚盛，有溢出之虞，故其高宜比直徑大數倍，且附設側管 B，以便起泡之液流還鍋中。又有底部或夾套，以爲導入加熱用蒸汽之用，且鍋之內部有攪拌器者（第 70 圖）。軸每分鐘迴轉 15~25 次。



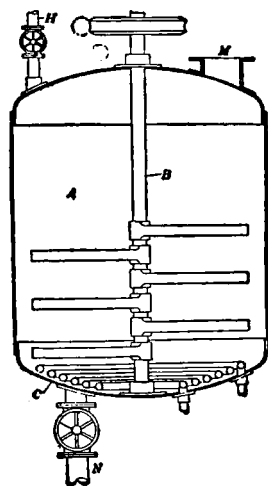
第 69 圖



第 70 圖

鹼化器之更進步者，有厄爾付爾特 (Erfurt) 式。此器下部為鹼化桶，自鍋內發生之二氧化碳氣體，以猛烈之勢噴上松脂於氣泡桶中，再由管流還於鹼化桶，由是以成攪和內容之用。

又有用加壓密閉器者，第 71 圖為阿勒特 (Arledter) 式。A 為密閉器，B 為攪和器，C 為加熱用蛇管，H 為注水管，M 為工作口，N 為膠料排出口，器內壓力達 5~10 氣壓。用厄爾付爾特式或阿勒特式時，有大可縮短鹼化時間之利，且結果佳良。



第 71 圖

行鹼化時，有(1)先置入松脂加熱，使全部融解液化後，添加蘇打液；(2)先注全部蘇打液於鍋內，然後投入松脂，及(3)先注蘇打液之一部於鍋內，次投入全部松脂，使其液化

後，再徐徐添加其餘之蘇打等方法。此等方法中，(1)至松脂全部融化，需時久長，且受變化，為其缺點；(2)雖有縮短時間之利，苟加熱之調節及攪和不完全時，因松脂之液化不得完全，則鹼化作用不均勻；(3)乃前二法之折衷者，在後加入之蘇打液，如豫先加熱至松脂之溫度，則其結果極佳。鹼化之溫度，普通為 $102 \sim 105^{\circ}$ 。

前已述明，松脂之起鹼化者僅其一部而已，餘部則為遊離松脂之原狀而剩留，故遊離松脂之比率愈大，則用水之量不可不愈少也。據西貝氏 (Sieber) 則遊離松脂之比率與水量之關係如右表。

遊離松脂 %	水 量 %
0.2	80 ~ 120 ~ 150
<25	60 ~ 75
<40	35 ~ 45
>45	30

然由膠料液使用之難易方面言之，則最初之水分過少，亦非所欲也。大都製造乾燥量 $45 \sim 50\%$ 之液時，亦有達於 70% 者，然 70% 以上之液，則不大適宜。鹼化 100 仟克之松脂，欲造成全松脂中之遊離松脂 $n\%$ 者所必需之蘇打灰之重量 m kg.，可由次式求之，但 s 為松脂之鹼化值，普通為 $11.1 \sim 12.2$ 。

$$m = 1.33(100 - n) \frac{s}{100}$$

n 取如何之值為最良，尚無定說。而多數概取 $n = 40 \sim 48\%$ ，即對松脂 100 仟克用蘇打灰 $8 \sim 9$ 仟克，但 $n = 25 \sim 30$ 者亦屢屢用之。布紙漿則採用遊離松脂較少者。蘇打灰溶液之濃度，普通為 $20 \sim 30\%$ ，有時亦用 $10 \sim 18\%$ 者。

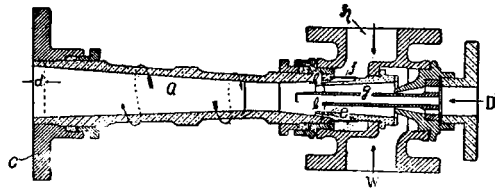
行鹼化時，於 CO_2 發生之後，尚須繼續充分加熱。鹼化所需之時間，隨鹼化器及遊離松脂之比率而有差異。達於鹼化之終點時，試以木片

攪和膠料液而探出試料，則不引長絲而點點成短片落下。又全體之質均一，靜置之則不分層或分為色相不同之部分。

使用進步的鹼化器，則於 8 小時內可鹼化 2500 仟克之松脂。

(b) 松脂肥皂之稀釋 (乳化) 鹼化後之松脂肥皂加於碎解機以前，須用水稀釋而乳化之。遊離松脂之比率在 15% 以下者，則投熱水中攪和之，即能溶解，而遊離松脂之比率高者，宜用特別之乳化器稀釋之。不然則乳化不能均勻。乳化器之有名者為厄爾付爾特式 (第 72 圖) 。

此器自上部 *h* 投入松脂肥皂，自下方 *W* 送入稀釋用熱水，自後方 *D* 通入高壓 (7~10 氣壓) 蒸汽，松脂由蒸汽分散

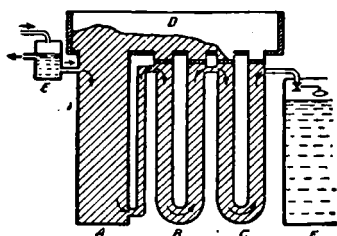


第 72 圖

為微細之噴霧狀而被熱水稀釋。迴轉 *a* 之管，可以調節松脂流出之間隙 *b*。使用此器，於 8~15 分鐘可以乳化 100 仟克之松脂。送入肥皂之溫度以 75~80°；熱水以 65~75° 為適當。出乳化機時之液溫為 70~80°，隨即導於已盛冷水之貯藏桶內而稀釋之，同時降低溫度於 40°C. 以下。若為 50~60° 則析出粒子。用水以軟水為佳 添加於碎解機以前，至少須靜置 12 小時，以洗降砂粒等。其濃度全松脂量為 10~20 克/升。因遊離松脂之分散極為微細，故液澄澈，微呈乳光性而已。良質之液雖遊離松脂之含率達 45%，而其澄澈之程度，透過 5 厘米之層，猶可認見印刷之文字。反之，呈白色者即粒子粗大之證，非良質也。

以上係用蘇打灰鹼化之方法，但近來盛行用苛性鈉液，簡便以製出

松脂肥皂之方法，即所謂德爾特那 (Delthirna) 式是也。其型式示於第 73 圖。此法造成之液與從來之膠料液不同，松脂完全鹼化，且含有少量之 NaOH。A 有 0.8×2.8 米之截面，與 B, C 等直徑為 0.25 米之 U 字形之管 3 個相連結，此等大抵皆係鐵製。A, B, C 及第 3 個管 (圖中略去) 皆自 D 預先裝入松脂塊 (直徑約 5 厘米)，自 E 不斷將 5 克/升之 NaOH 液，以一定溫度及一定速度，依箭之方向送入，如是則液於達 F 桶之間與松脂作用，成為含 40~42 克/升之松脂之液 (稍含過剩之 NaOH)。A 器中裝有松脂 600~700 仟克，其他三個管中裝有 300~400 仟克，於 24



第 73 圖

小時內可以鹼化松脂 400 仟克云。本法無須為鹼化而耗去蒸汽，裝置極簡單，較之加熱式可節省松脂 30% 云。

(c) 硫酸鋁 市售之硫酸鋁，含有結晶水，其化學式與 $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 相當。純粹者 Al_2O_3 之含量 $n=12$ 時為 18.3%， $n=18$ 時為 15.3%。不純物除少量之遊離酸及鐵鹽外，尚有不容性物。使用於膠料者，不容性物宜在 0.5% 以下， $Fe < 0.2\%$ ，且遊離酸少者為佳。用於下等紙者，據云 Fe 在 1% 為止，可無妨礙，然用於優等紙者，宜在 0.08% 以下。此因 Fe 之存在，常為紙變色之原因故也。而 Al_2O_3 之含量宜在 12% 以上，普通為 14~15%。先作成水溶液而加於碎解機內。液之濃度一升中含硫酸鋁約 100~600 克。其用量因松脂肥皂中遊離松脂之合率，用水之硬度，紙漿中 Ca, Mg 等之有無，填料之種類及量等，難示

一定之量。欲決添加量之適否，可就從漉紙機之漉網濾出之白水測其 P_H 而定之為最佳。此 P_H 如為 4~5 之範圍（即弱酸性），則為添加量充分之證。對於松脂之一定量而增加硫酸鋁之添加量時，在某程度內可以增加耐水性，然達一定之限度以上，則反呈惡影響。即耐水性並不增加，而紙質轉成脆弱，且酸性大，傷損漉紙機之漉網及滾子等。

4. 膠料液添加之時期 膠料液原來於碎解紙漿之時添加於碎解機內，但與此相前後，又須添入填料或色素，故選擇添加之時期，為重要之事項。普通之順序，先加填料，次投入紙漿，即開始碎解，於其初期添加松脂液，繼續碎解，近於末期，始加硫酸鋁。然用水如為含 Ca 之硬水，則先加適量之 $Al_2(SO_4)_3$ 以淨化之，次依紙漿松脂液之順序一一加入，最後添加 $Al_2(SO_4)_3$ 之主要部。又最先預將 $Al_2(SO_4)_3$ 加入，則於防止過度之起泡殊屬有效。松脂添加之時期，有顧慮碎解程度之必要，加入過早，則纖維碎成黏狀，且變為硬質。而碎解愈進則膠料之吸收比率愈增。製最精良之紙時須於碎解完了後，在另一器（混合用碎解機）添加膠料為佳。碎解之際，因滾筒刀之摩擦，溫度上昇，至於 38° 以上時，則松脂有起凝集沈澱之虞，故如上法行之，可無此患。纖維染色時宜先施膠料而後加色素，有時更補加松脂及 $Al_2(SO_4)_3$ 。不施膠料之纖維，較之已施者色素之吸收概為良好，故難染色之紙漿，宜按色素松脂液，硫酸鋁之順序添加之。然容易染色者，則按松脂液，硫酸鋁，色素或松脂液色素，硫酸鋁之順序加之。

5. 膠料之效能與紙漿之種類 定着於纖維上之松脂膠料，所以能發揮膠料之效能（耐水性）者，以其在造紙機之乾燥器上被熱時，各個

松脂粒子軟化而生薄膜，互相連結以包覆纖維之面故也。刻勒姆氏 (Klemm) 稱在乾燥器上之此項變化為 Frittung。定着之方式雖全相同，苟 Frittung 有良否，則膠料之效能生大差。此問題刻勒姆氏解之如次：當濕紙中之水分在乾燥器上蒸發時，膠料中之水分亦適度蒸發，然兩者之收縮須為同一程度，不然，則膜生裂傷。如為碎解度適中之紙，紙中之水分在 50% 加大氣中之水分以下時，即開始發生裂傷。而 Frittung 之溫度，在使用於膠料之原料為松脂時則為 70~80°C，故紙之水分將減至 50% 以下之前，紙之溫度不可不昇至上記溫度。又厄曼氏 (Oeman, 1928) 謂紙中之水分如為 55% 時，須昇高溫度於 70°C 以上，如水分減為 45~30% 時，則雖更昇高溫度亦可發揮膠料之效能。於水分尚多之際，昇高紙之溫度於 70°C 以上，則松脂粒子凝集而變粗大，在水層內容易流動於纖維之周圍，因而膠料之效能不良。反之，於水分低下之後，溫度升高，則松脂粒子不易流動，因而不致凝集而成粗粒。粒子愈細則膠料之效能愈佳矣。舒華爾比 (H. Schwalbe, Technik und Praxis der Papierfabrikation, Band I 2, 1931) 氏於其所著書中，曾述從實際之經驗觀之，則刻勒姆氏所給之水分限界過高，故達於 Frittung 之溫度時，紙中之水分，以 30~40% 為適度云。

總之，膠料之效能，在乾燥器上始克完全揮發，此為事實。是故適當調節乾燥器之溫度，為必要之事項。然紙之澆造速度大時，乾燥器與紙接觸之時間減短，故不可不顧慮澆紙之速度而決定乾燥器之溫度及其大小個數也。

膠料之效能，又因紙漿之種類而各殊。關於此點曾於敘述定着之理

論時，介紹金丸氏之說矣，茲就從實際之經驗所得之結論記之如次。

以同一條件施加膠料時，其膠料效能之最佳者為藁紙料，其次為碎木紙料，褐色碎木紙料，更次為蘇打法木紙漿，亞硫酸法木紙漿，破布紙漿等，依上列順序效能逐漸不良。就同一種之紙漿比較之，則碎解度愈進，即膠料之效能愈佳。藁紙漿所以顯示最良之效能者，其纖維細小，且含柔軟細胞，可視為一原因也。雖然，僅此一端，尚不能充分說明之，蓋藁以外之細小纖維，未嘗有如藁之效能也。學者有謂纖維中含有複戊醣時，則膠料之效能佳良 (Chintshin, 1927)。果如是，則藁紙漿中之含有多量之複戊醣，當亦可視為其膠料之效能佳良之一原因也。亞硫酸紙漿經漂白而除去其半纖維時，較之未漂者反難施膠，然此為特殊之例。就一般而言，漂白紙漿較未漂紙漿容易施膠。其理由，竊以為有害於膠料之酸類等由漂白而被除去，且纖維之質軟化，隨碎解之進行，增其交纏性故也。碎木紙漿膠料效能之佳，次於藁紙漿，尤以精碎者為愈佳。此因精碎之紙漿中，多短小之細粉（纖維泥），有密着性故也。紙漿中之灰分亦有影響於膠料之效能， CaSO_4 與 CaCl_2 想無遺害。但用漂粉漂白後，因洗滌不良，餘留 CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaO 等於紙漿中時，則有害。又用水中之 Ca^{++} 為無害， Mg^{++} 則有害矣。

亞硫酸法之木紙漿，其膠料效能較蘇打法為劣，松脂之使用量須多用 50~100%。破布紙漿則用遊離松脂之含量少者。

一說謂硫酸鋁不僅對於松脂之定着為必要，且氫氧化鋁之存在，可以防止松脂之氧化，減少其脆弱性，為有效云。

關於膠料之效能，日本鷹野銀五郎氏有種種之研究（纖維素工業，

1929), 希參閱之。

最後對於松脂之用量, 再貢一言。在其他條件相同時, 填料愈多澱紙速度愈大者, 則松脂之使用量宜愈增。又紙之見方重量愈大者, 用量亦愈多。用量愈增, 則膠料效能愈大, 然亦有一定之限度, 添加至限度以上, 則毫無利益。薄紙在造紙機上時, 松脂之損失多而留得量不良, 然此種紙張松脂之用量在紙漿之 4% 以上時, 亦無利益。

第二節 松脂以外之膠料

以增進膠料之效能為目的, 有添加松脂以外之種種物質者。試舉其主要者如澱粉, 矽酸鈉, 動物膠, 乾酪素 (casein), 油脂及蠟類, 黏膠液 (viscos), 植物汁 (latex) 等是。添加之目的, 不惟欲增加紙之耐水性, 且欲賦與紙以種種之良好性質也。

1. 澱粉 澱粉之原料取自米麥等之穀類, 馬鈴薯, 玉蜀黍等。其用於紙類, 最多者為馬鈴薯, 玉蜀黍次之。澱粉雖有使用生者, 但多化為糊而用之。使用生者, 以後在造紙機之乾燥器上雖亦可糊化, 但以預先糊化者為有利。糊化溫度隨澱粉之種類而異, 然大約在 $65 \sim 80^{\circ}$ 之間。普通使用松脂之 0.2 ~ 1.2 倍。用法分預先添加於松脂液中者, 與另加於碎解機內者。澱粉之作用, 為纖維之膠着劑, 有改善紙之觸感, 強度, 光澤及響聲之性質。

關於澱粉之效能, 剎勒姆氏述之如次: 因澱粉粒子微小, 故可填塞纖維間之空隙, 強固松脂之結合, 以防其皮膜之裂傷, 且防紙面之起毛, 又能膠結細小之纖維及填料, 使此等不至成為塵埃而散失, 並可增進紙

之耐修性及印刷適性。

2. 矽酸鈉 (泡花鹼) 市售之矽酸鈉之組成, $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 在於自 1 : 1 至 1 : 4 之間, 普通所用者此比為 1 : 3~4。其作用為由硫酸鋁使之析出膠質之矽酸, 藉此以強固紙質, 增進印刷墨油之吸收, 而使印刷鮮明, 故專用於印刷紙。其用量為纖維之 3.5~10%, 普通以 5% 為止。至如新聞紙, 單用澱粉為膠料, 而完全不用松脂者亦有之 (但通常使用纖維之 0.5% 前後之松脂)。關於添加之順序, 諸說紛紛, 其最穩妥之用法, 先加松脂液, 次加相當量之硫酸鋁, 再次矽酸鈉, 最後再加硫酸鋁, 使呈弱酸性而止, 其中如混用澱粉時, 則印刷適性更為良好。

3. 動物膠 將動物膠製為 5~10% 之溶液, 混用松脂之 4~5% 前後時, 可增進紙之響聲, 耐磨擦性, 強度等。

4. 乾酪素 (casein) 用礮砂, 氨, 碳酸鈣, 苛性鈉等, 預將乾酪素化為溶液, 然後與松脂液混用。使用量普通為松脂之半量以下。其效用為增進強度, 硬度, 觸感, 光澤等。

5. 黏膠液 (viscose) 投紙之 2~5% 之黏膠液於碎解機內, 而加 MgSO_4 或 ZnSO_4 , 使生沈澱於纖維面上, 紙質因此而緻密, 且可節省松脂之用量。

6. 硬脂酸 (stearic acid) 將硬脂酸與濃厚之礮砂液共熱, 造成溶液, 次以水稀釋之, 則析出乳白色極微細之硬脂酸粒子, 雖靜置數日, 亦不生沈降物。添加此乳化液 (在施松脂膠料後) 於碎解機時, 則因過剩之硫酸鋁, 即生沈澱於纖維上。其添加量雖為極少量 (例如對紙 100 斤克加硬脂酸 40 克), 亦增進膠料之效能, 使紙之光澤良好。

第三節 表面施膠

表面施膠者，前已述明，係將已成之紙浸於動物膠液中，使造成薄膜於紙面之工程也。對於特別優等之紙類行之。例如紙幣紙，圖畫紙，證券類用紙，紙牌用紙，書翰紙等之上等紙類，則施以表面膠料。又已施松脂膠料之後，復施表面膠料者亦有之。改稱為二重膠料。

膠隨原料及用途而有種種之品位。表面膠料所用者為上等之骨膠或皮膠。欲製其溶液，須先浸膠水中使其膨潤。薄者浸 12~24 小時，厚者浸 24~48 小時，其間換水一次。使用水量合前後二次，約為膠之六倍。其次將已膨脹之膠取出，加以熱水，於水鍋上熱之，使其溶解。或納於夾套之銅製鍋內，一面攪和，一面通蒸汽間接加熱以溶解之。加熱溫度，最高 50~60°，膠液濃度為 4~10%。普通添加 2~10% 之明礬或硫酸鋁於此液溶，以增高液之黏度。但此等鹽類之添加量，達於某限度則黏度最高，逾此限度則再低下。膠之品質愈優，則愈可用少量之硫酸鋁，以增其黏度。又明礬之外，再添加 2~3% 之肥皂則可增加紙之不透明度及光澤，並使色相優良。惟因膠液容易腐敗，故加硫酸鋅，水楊酸或蟻醛液等少量，以為防腐劑。

此外以增高紙之耐揉度為目的，亦有添加氯化鈣，醋酸鈉，甘油，轉化糖，不乾性油等。

施加表面膠料之方法，乃注膠液於銅製（內面襯鋅）之桶內，由滾子將紙導於液中而浸漬之，使其吸收膠液後，則導之於桶外之壓榨滾子，壓出其過剩之液，然後乾之。乾燥法有種種。例如將紙輕輕掛於框子

上或懸之於棒上，送 $30 \sim 35^{\circ}\text{C}$. 之乾燥空氣以乾之，或用特別之乾燥室乾燥之，如為已切成適當大之紙，則於浸漬膠液後，行空氣乾燥以乾之等法，其中由框子連續施行乾燥之方法，最為普通所使用。

盛膠液之桶由夾套而成，套中通溫水以調節液之溫度，蓋為保持液之黏度於適度起見也。黏度愈小，則為紙所吸收之膠量愈增，故由明礬之添加量及溫度之調節，可以增減膠液之吸收量，以達於適當。液溫以 $30 \sim 45^{\circ}\text{C}$. 為普通，聞美國則為 $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$. 云。已施松脂膠料之紙，施二重膠料時，膠液之吸收量當然低下。

表面膠料之效用，能硬化紙面，改美觸感，堅固紙質，除免運筆（鋼筆）攔滯之缺點，又能增加耐磨擦性，耐揉性，及強度，改善紙之響聲等等。其耐水性優於松脂膠料，尤有經久而效力不減之特色。

第四章 填料及染料

第一節 填料

1. 填料總說 以填塞纖維間之空隙，使紙面平滑，減其透明度，且賦與印刷適性為目的而添加之物質，稱為填料，前已述之矣。填料乃天然產或人造之無機性微粒子，用時先使懸垂於水中而後加於碎解機內。關於此等填料定着於纖維上之理由，學者有欲用從各種關係物質之電荷而生電的結合以說明之者，但由羅俠爾 (Rosclier, 1927) 氏及厚木勝基氏等 (纖維素工業, 1927) 之研究，以此為機械的毛細管現象，此說較為妥當。換言之，在造紙機之漉網上刻留於互相交纏之纖維上之真料粒子。作會受過濾作用解之，當無大錯。是故在理粒子愈大則留得量愈佳，徵之實驗亦見一致。苟粒子過於粗大，則沈降而起與纖維分離之傾向亦大，不惟減少留得量，且反不能到達使紙面平滑之目的。由實驗的見地言之，則粒子之大以中庸為佳，在 100μ 以上者便不適當矣。

填料所受電解質之影響頗為重要，大概有鹼類存在，則粒子起分散；酸， Al^{+++} ， Fe^{+++} 等則反是，而起凝集。據羅俠爾氏 (見前) 之說，則先保水中之 P_H 於同一之值，而逐漸增加 $Al_2(SO_4)_3$ 之添加量，則填料之留得量亦增加，通過最高值後則反是，而留得量低下。留得量又隨 P_H 之增高而加多，超過中性時，則示減少之傾向。

前曾述明澱粉之添加，可增填料之留得量，但其理由究單基於機械

的膠着作用，抑多少伴有電的現象，仍未明悉。

(1) 白土(China clay, Kaolin) 白土亦稱高嶺土或陶土，在填料中用之最廣，其主要成分為 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，不純物有 Fe, Ca, Mg，色帶白乃至黃藍。供造紙用者，乃由天然產品精製而得之不含砂粒，雲母片，鐵分等白色之中庸粒子也。比重 $2.2 \sim 2.8$ ，粒子之大小不等，小者 0.2μ 以下，大者 100μ 以上。

紙上之留得量，普通為 $55 \sim 65\%$ ，最高為 $75 \sim 85\%$ 。

(2) 滑石(talc, Talkum) 主成分為 $\text{H}_2(\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4)$ ，比重 $2.6 \sim 2.8$ ，不純物為鐵、石膏、雲母等，色自白色以至帶灰、青、黃等色，粒子大小 $3 \sim 40 \mu$ ，留得量大。使用滑石之紙，特別平滑，觸感良好而印刷適性大，對膠料並無影響。特殊之印刷紙，(薄張的)照相用紙等用之。

(3) 變種滑石(asbestine) 係 Mg, Al 及 Ca 之矽酸鹽，比重 $2.5 \sim 2.7$ ，作細棒狀，色有白、灰、綠、黃等種種。留得量 $60 \sim 70\%$ 。紙張鬆厚之印刷紙，象牙紙(ivory-paper, 一種極上等之有光厚紙)吸液紙等用之。

(4) 石膏(gypsum, Gips) 化學組成為 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，有天然產與人造品二種。前者之粒子大部分為 $6 \sim 20 \mu$ ， 6μ 以下者 18% ， 20μ 以上者幾乎無之。比重 $2.3 \sim 2.4$ ，色純白，惟稍溶於水，為其缺點。被灼熱而失結晶水者比重為 $2.8 \sim 2.9$ 。人造品有種種之商品名(例如 pearl white, pearl filler, crown filler 等)見於市上，色純白，惟價不廉。

(5) 硫酸鋇 化學式為 BaSO_4 ，亦有天然產與人工品二種。前者

比重 4.2~4.5，造紙上不大用之。人工品由可溶性鋇鹽與硫酸鹽製之，乃極微而均勻之白色結晶，有種種之商品名。例如 Blanc fixe, permanent white 等皆為人造之硫酸鋇。染紙為白色之效能極大，使用白土之 $\frac{1}{4}$ ，滑石之 $\frac{1}{10}$ 以下之硫酸鋇，可得與二者同一之白色。留得量 40~50%，雖不多，但在碎解機內由 BaCl_2 與 Na_2SO_4 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 之複分解，使 BaSO_4 沈澱時，其留得量可增高至 60~70%。

(6) 碳酸鹽 用於造紙之碳酸鹽為碳酸鈣及碳酸鎂。前者之天然產品有白堊，比重 2.7，留得量 38~54%。極白之白堊給紙以天鵝絨狀之外觀。薄葉印刷紙（例如印度紙），吸水紙、香烟用紙等用之。碳酸鈣用於香烟用紙時，另有其他目的，即促進紙之完全燃燒，以防其炭化是也。其用量頗多，如薄香烟用紙，其中約含紙之 20%。

碳酸鎂則用人造品，亦為製香烟用紙用之。

2. 填料之留得量及其所及於紙質之影響 各種填料（在碎解機內由複分解製成者不在此例），宜先在設有攪和機之桶內，使懸垂分散於水中，而後加入碎解機內。加入之時期，普通在加水及紙漿於碎解機內時行之，但施膠之困難者，則於施膠後加之。近來送於碎解機之水乃利用造紙機等所出之白水，故填料之留得量之多少，可不成問題，然總期其留得量之增高也。曾已述及白土之留得量普通為 55~65%，滑石及變種滑石亦略與白土相近，而石膏則減低矣。填料之留得量又與紙漿之種類，破解度，紙之厚薄，漉紙速度有關。在各種紙漿中以碎木紙漿之填料之留得量為最低。在同一種之紙漿，破解度增進，則纖維益細而交纏性增加，故留得量亦愈高。又紙愈厚則留得量亦愈增。欲增大漉紙

速度，必須增大漉網之漏水量，即須增速網下之吸水，結果填料之留得量低下。此外網眼之大小，振動等亦有影響於留得量。此等事項，皆足證明填料之定着單由於機械的結合也。在紙之兩面，填料之密度各異。紙層通過漉紙機時，向上之面較向下之面，即與漉網直接接觸之面，含填料之率多。故白色及印刷適性，上面較下面為優。

填料增加，則松脂膠料之效能因之而減退，故有增加膠料量之必要。紙之強度及伸度俱因填料而減退，且紙之厚度亦因之而減少。故製紙張鬆厚之印刷紙，有不用填料者（例如小說詩集等之書籍用紙中所謂 antic-paper 是）。總之，填料之特色，在於增進紙之白色，不透明性，光澤及印刷適性，而其缺點亦復不鮮也。

第二節 染料

染料中用以染紙之色素，為礦物性及有機性二種。各有天然產品與人造品，但大多數則為人造品。

1. 礦物性色素 礦物性色素雖有堅牢不褪色之特色，而色之種類少，故用途有限，惟如壁紙、包紙、硬柏紙 (vulcanized fiber) 等需要在光線中不褪變之色時用之。用法先染纖維，更以苯胺色素加於其上，以增色調，並使染色堅牢。

礦物性色素中，用於造紙之主要者，為各種之赭石 (ocher)、黃焦茶 (umber)、代赭 (Fe_2O_3)、羣青 (ultramarine)、普魯士藍 (Prussian blue)、錳褐 (manganese brown)、季涅氏綠 (Guignet's green)、鉻黃 (chrome yellow)、鉻橙 (chrome orange)、花紺青 (smalt) 等。關於此等

物質，希閱本大全第九卷西見恒太郎氏所著之「染料及沈澱色料」。

礦物性色素，通常作成濃厚之懸垂液而用之。

2. 有機性色素 專用苯胺色素而不用天然產者。其中用於紙之染色者，以酸性染料，鹽基性染料，直接染料為主。其他如硫化染料陰丹士林 (indanthrene) 染料、茜素 (alizarin) 染料等，亦略用之。

(1) 鹽基性色素 色調美麗，染色力強，但抵抗日光之力弱。黃麻、碎木紙漿及未漂之化學木紙漿，可不用添加物以染之。強酸性液能妨害其染着，故須避硫酸鋁之過剩。然全無硫酸鋁，則生染斑，尤以碎木紙漿為更甚。使用硬水則生沈澱，故溶解用水中加 0.1% 之醋酸熱之，造成溶液，經過濾而後用之。濃度宜在 0.1% 內外。

(2) 直接染料 有不須任何添加物而直接染着於纖維之性質，且與膠料之有無亦無關係。木棉及化學的木漿極易染色，而碎木紙漿之染色處乎適中之程度。酸性或鹽基性染料，經一次染色之後，更可加其染料於其上。特欲增加色調，可添加食鹽或芒硝，且加熱染液至 60°C. 左右，亦可有效。此染料之色調雖較他染料稍劣，然對於日光則堅牢。尤以添加染料之 0.5~0.8% 之硫酸銅時，其堅牢度更大，惟色調較濁耳。纖維之碎解度愈高，則愈能吸收色素。欲使色調鮮麗，最先以直接染料染一次，更以鹽基性染料加之可也。

溶解直接染料時亦忌硬水（尤其是含鈣鹽者）。故水中含有鈣鹽時，須加約染料之倍量之蘇打，使碳酸鈣沈澱而後用之。染色後之廢水為無色。

(3) 酸性染料 此染料大抵可溶於水，且較為堅牢。已施膠料之纖

維可均勻染之，尤在松脂之量較硫酸鋁為多時，染着愈為良好。但水須有 $P_{H}=4.5$ 之程度之酸性度。如加 1% 以上之醋酸鉛、氯化鈣、氯化鋁等鹽類於染液時，則染着力及堅牢度俱增。

此染料之溶解用水中，如含有 Ca 及 Mg 之碳酸鹽或硫酸鹽則有害，染色後之廢水着色。如將此種染料與鹽基性染料混用時，析出兩種染料之沈澱色素，為纖維所吸收，則廢水殆為無色。色調強，有光輝，對於日光頗為堅牢。其用法先加酸性染料，放置片刻，而後加鹽基性染料即可。

酸性染料亦可與直接染料同時混用，但此際兩者間不起反應。

(4) 硫化染料 欲溶解此染料，須加其 1~2 倍量之結晶硫化鈉。此染料對於日光，摩擦，酸及鹼俱甚堅牢，惟色調不良耳。故通常漂白紙漿概不用之。染未漂紙漿時，於染後充分洗滌纖維，除去硫化鈉，然後施加膠料。

(5) 陰丹士林染料 先還元之，使成可溶於鹼之無色物質，其後氧化之，使顯現顏色者也，堅牢度甚大，但費事耳，其色之鮮麗較羣青為劣。

(6) 茜素染料 此染料非與金屬鹽併用，使之成沈澱染料，則無染色作用。色雖堅牢，而用於紙之染色者，不過其無需媒染劑之二三種類而已。

以上所舉各種染料，普通溶為 0.1~1% 之濃度，以棉布過濾一次後，加於碎解釜內而染之。溶解後久事貯存，則析出結晶，或減退染着力，故宜溶後即用。添加之時期，已於第三章膠料項中述之，茲不復贅。

又關於染着之理論及各種染料之名稱及色調，希參照本大全第六冊牧銳夫氏所著之「染料及染色」篇。

染料用於纖維之染色外，纖維之非純白而特欲示以純白者，往往少量用之。即多數紙漿均稍帶黃綠色，如加極少量之藍色或藍紅色之染料，則肉眼視之，似為白色。

第五章 紙之漉造及完理

第一節 全紙料之精選及漉造之豫備工程

如前所述，由紙漿經碎解及諸種調合後，或於必要時再通過精碎機後之全紙料，乃移送於漿桶 (stuffchest, Rührbütte)。桶多係鐵筋混凝土製，設備攪和機以供混和之用，使調合物不致分離沈降，而全體成均勻之質也。普通常將數個碎解機之內容，於一桶內混合之，故其內容積須大，有時大至 200 立方米以上者有之。桶內全紙料之濃度，普通為 3.5~4%。送於造紙機之紙料濃度，須恆有一定，否則紙生厚薄之差，故以抽機自漿桶送紙料於造紙機時，常使其通過一濃度調節器。供此目的用之器具，以托利姆貝 (Trimbey) 式用之最廣。使用此器時，紙料之濃度可止於一定之 0.1% 之程度。其次紙料流入混和箱 (mixing box, Mischkasten)，用自造紙機流出之白水一定量稀釋之。用白水稀釋之目的，即 (1) 便於其次之精選工程；(2) 特充分混以微細之纖維，使在造紙機之漉網上，構成均勻之紙層；(3) 調節紙之見方重量，使之精確。為謀稀釋均勻，將紙料自混和箱送入，而將稀釋用水自箱之下方以少許之壓力導進，如是可防其起水泡。稀釋之程度。即在同一厚薄之紙，亦隨纖維之種類，造紙機之脫水設備等而有大差。造紙機為長網式 (參閱後段) 時，大略有次之標準：

如為圓網式時，稀釋後之濃度，在薄紙為 0.08~0.16%；在厚紙約

稀釋後之濃度%	紙之見方重量 克/平方米
0.3 ~ 0.33	18~24
0.35 ~ 0.40	25~30
0.45 ~ 0.50	40~45
0.55 ~ 0.70	50
0.65 ~ 0.80	50~70
1.0	75~110
1~1.25	>120

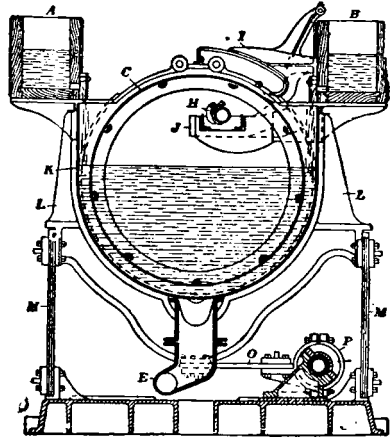
爲 0.8% 前後。稀釋後之全紙料，即送於除砂溝(rifflers or sand traps, Sandfang)。除砂溝與第一篇所述者相同；其目的在緩和已稀釋紙料之流速，使附着於其上之金屬片屑、砂粒等比重較大之物質沈降而除去也。但流速須視紙之種類而變化，蓋因纖維之種類，填料之多少及其性質，而夾雜物之分離，或其他工程生差異故也。紙料之含填料多者，流過長距離之溝時，則有沈降之患。又流速過小時，則不但良纖維亦沈降而生損失，且生纖維之結束。新聞紙、蠟紙等下等紙，現有不用除砂溝之傾向，然在中等以上之紙不可不用也。又設置電磁石於除砂溝，以除去鐵片等者亦有之。

近來盛行厄根斯式選別機(Erkensator)，以代除砂溝。此機係由離心力分離紙料中之砂粒、金屬片屑及其他比重較大之物質。普通將紙料作成 0.5~0.6% 之濃度，使其通過此機。

通過除砂溝之紙料，乃流於精選機(screen or strainer, Feinsortier oder Knotenfänger)上。其目的在除去碎解度不良之結束，或粗大之

不純物。因不除去此等物質，則紙生斑點也。紙之品位愈優，則此工作愈須完全行之。精選機有多種，而其原理不外乎將能通過細隙之紙料，與不能通過之不良者分離而已。即與紙漿之精選同一作用者也。精選機大別可分平板式〔flat screen (或隔膜式 diaphragm screen), Planknotenfänger〕與迴轉式 (rotary screen, Dreh-Knotenfänger) 二種。平板式與前述第 41 圖所說明者同。此式不純物堆積於選別板之上，而塞其細隙，須時時掃去之。迴轉式則將選別板改為迴轉式之圓筒，可以免此缺點。此式分爲二種：即一爲內流式 (inward flow)，自圓筒之周圍向內部流過者也；一爲外流式 (outward flow)，自圓筒之內部向外周流過者也。又圓筒於迴轉之時，能同時振動者，頗多。

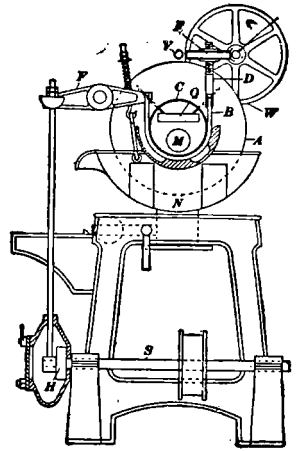
迴轉式之構造有極多種類，第 74 圖示內流式之一例。槽 *K* 內有迴轉圓筒 *C*。紙料自流送箱 *A* 及 *B* 流入 *K* 內，通過 *C* 之細隙而入內部，自圓筒之邊向造紙機流出。剩留於圓筒外周之渣，自排出口 *E* 排出，而送於另設之補助選別機 (平板式) 上，以收回附着於渣上之良紙料。支持槽 *K* 之架框 *L*，由彈簧板 *M* 支持之，*L* 之底更與振動器 *O* 及 *P* 連絡。將 *P* 急速迴轉，則 *K* 被其振動，紙料因是容易通過選別圓筒板之細隙。*H* 爲射水管，噴水沖洗圓筒，以防細隙之閉塞



第 74 圖

者也。

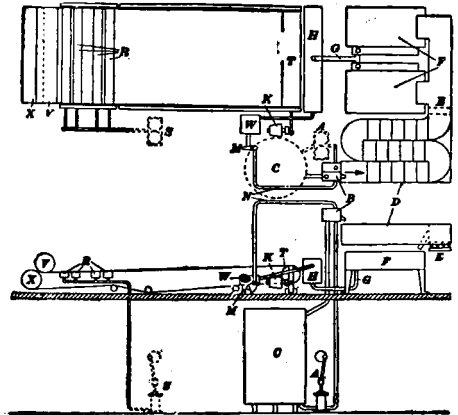
第 75 圖爲外流式之一例，紙料經管 M ，自選別圓筒 A 之一端流入，通過選別孔而出外方，以落於槽 N 內，然後流往造紙機上。餘渣隨圓筒之迴轉，被運於上方，由射水管 V 洗落於淺槽 Q 中，而排出於外方。支持圓筒突出之端 C 之鐵棒 B ，與 F ， H 及 S 之振動機構相連，由是傳振動於圓筒 A 。



第 75 圖

選別板細隙之闊，由纖維及紙之種類而定。例如用破布紙漿製造優等紙時，宜用 0.2~0.3 毫米之闊，紙愈粗劣則宜愈闊。新聞紙宜用 0.6~0.7 毫米；粗劣之包紙用 0.8 毫米；黃草紙之紙板則用 1 毫米以上。

第 76 圖示自紙料桶起至造紙機之漉網部止之順序。上面爲平面圖，下面爲縱面圖。自碎解機或精碎機出來之全紙料，流入紙料桶內，充分混和之，由抽機 A 以送於混和箱 B 內，（在此中間，裝設自動

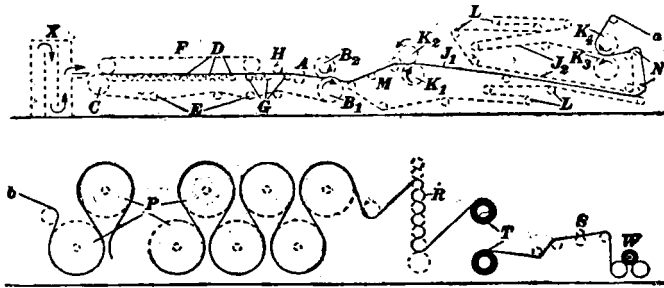


第 76 圖

濃度調節器)用 N 管出來之白水稀釋後,流入除砂溝 D (E 為除去鐵片用之電磁石,特於使用破布紙漿等時用之),其次經精選機 F (圖中有二基),由 G 管流於流送箱(flow box or head box, Verteilung-kasten) H 內。 H 內之紙料,以一定之水頭,流於造紙機之漉網部 T 上,以造成紙層。送來之紙料如在此水頭以上,則溢流於 W 之白水箱(white water box, Rückwasserkasten)中,為抽機 M 吸進之水所稀釋,由 N 管流還於混和箱內,以作稀釋水之用。混和箱 B 內亦設溢流壁,以使其水頭一定。而自 B 溢流之過剩紙漿液,則流還紙料桶 C 中。 R 為吸水匣(suction box, Saugkasten),密接漉網面下,以吸取水分。 S 為抽機,為使 R 內作成真空之用。

第二節 造紙機

造紙機 (paper machine, Papiernmaschine) 分濕部及乾燥部二部分,而濕部更分漉網部及壓榨部,已於前面述及矣。第 77 圖示其構成



第 77 圖 X:流送箱, A:漉網, $B_1 B_2$:伏滾子, C:胸滾子, D:案滾子, E:銅絲網滾子, F:定邊樣條, G:吸水匣, H:修面滾子, $J_1 J_2$:毛氈, K_1, K_2, K_3, K_4 :壓榨滾子, L, N:滾子, M:吸水匣, P:乾燥圓筒, R:研光機, T:捲紙框, S:縱切機, W:捲取機。

之大體，圖之上方爲濕部，下方爲乾燥部，上圖右端之 a ，應與下圖左端之 b 相連絡，因地位關係，分爲上下二圖。

精選後之紙料，自流送箱成液層流於漉網 A 之上。 A 爲循環無端之銅絲網，以 C, D, E 之滾子支持之，隨伏滾子 (couch roll) 之迴轉，載紙層而前進。紙層中之水分，於向右方進行之期間，通過網眼而漏下，案滾子 (table roll) D 及吸水匣 G ，有吸去此漏水之作用。另有振動器，使漉網向與紙層之進行成直角之方向振動，以助纖維之交纏。此種漉網稱爲長網式，此外有稱爲圓網式者。

以上爲漉網部。紙層在 B_1 處離開銅絲網而移於毛氈 J_1, J_2 之上，時則入於壓榨部。 K_1, K_2, K_3, K_4 爲二對壓榨滾子，紙層在此等滾子之間，被其壓榨而失一部之水分，同時紙面變爲平滑。 J_1, J_2 之毛氈在滾子 L 上轉動。毛氈所吸收之水分，另附 M 以吸取之。 K_3, K_4 之滾子與 K_1, K_2 之方向相反對，如是可使紙之兩面皆均勻平滑，於轉換此方向之際，有滾子 N 以支持紙匹。自壓榨滾子出來之紙匹尙含 60~70% 之水分，此水分則於乾燥部蒸發之。乾燥部由多數之乾燥圓筒 P 而成，圓筒之內部通蒸汽加熱之，其周圍掛毛氈，夾紙匹於毛氈與圓筒之間，使之緊接於圓筒面上。以蒸發其水分。如是紙離最後之圓筒時，水分爲 7~10%。

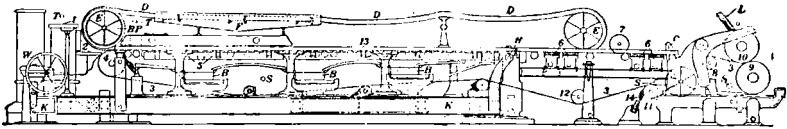
以下就各部稍詳說之。

1. 濕部 (wet part, Nasspartie) 濕部分漉網部 (wet end, Siebpartie) 及壓榨部 (press part, Nasspressen) 二部分。

(1) 漉網部 漉網部有圓網式機 (Cylinder machine, Rundsiebmaschine) 與長網式機 (Fourdrinier machine, Langsiebmaschine) 二

種類，前者與紙漿之漉取機同一構造。故從略，茲專就後者說明之。

第 78 圖示長網式之漉網部。紙料大抵以 0.5~1% 之濃度，自流送箱 1 流出，經胸圍 (apron) 2 而移於漉網 3，以構成紙層。載送此紙層之漉網，由胸滾子 (breast roll) 3，越多數案滾子 (table roll) 5，吸水匣 6，引導滾子 (guide roll) 8，而出伏滾子 (couch roll) 9 及 10 之間，又越銅絲網滾子 11，至張緊滾子 (stretch roll) 12 之下，更經過多數滾子，而返胸滾子 4，以成一輪迴。此輪迴由伏滾子 9 之迴轉以行之，即漉網成皮帶之作用，以轉動其他一切滾子，故迴轉伏滾子 9 之軸，即可迴轉其餘一切之滾子也。漉網上之紙層，在達於伏滾子之前，由重力及案滾子，吸水匣等之吸水作用，失其水分之若干，最後被夾於 9 及 10 之間，更壓去其水分，而與漉網分離，以移於壓榨部。在其間由網下漏出之水分，則接之於白水盆 (save-all) B 內，而送於白水用抽機之處。



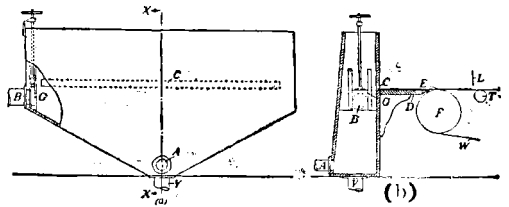
第 78 圖

13 為支持案滾子之軌條，由軸承調節滾子之位置，使之恰與漉網接觸。此軌條 13 與胸滾子及銅絲網滾子同支持於架構 K 之上，而 K 之一端則架於 H 之樞軸 (pivot) 上。他端則由 W 之機構，可以自由升降。軌條 13 與振動器連絡。可得與紙層之進行成直角之方向振動，以謀纖維之交纏重合。D 為有方形斷面 (厚 50~65 毫米) 之橡膠製無端索條，漉網之兩側，各裝一條，以防紙料液自漉網之兩邊溢出，並可

用以定紙之闊狹，此稱為定邊橡條 (deckle straps, Deckelriemen)。此橡條架於漉網前後之灣車上而輪迴行駛，7 為修面滾子 (dandy roll, Vordruckwalze)，乃一中空之圓筒，周圍張銅絲網輕壓於紙層之上。其目的在使紙面勻整，或施水印於紙上時用之。此滾子由漉網進行時之摩擦而轉動。在伏滾子處與紙層分離之漉網，附着纖維及填料等，故各處設射水管 S ，噴出清水以洗滌之。又在流送箱與胸圍之中間，亦設射水管 T ，為供消滅紙料液中泡沫之用。

以下更就漉網部之各部說明之。

使用流送箱之目的。在減小自精選機送來紙料液之速度。使變為與紙之橫向流動之速度相當之靜緩液流，以防其起旋渦也。第 79 圖為簡單構造之流送箱之一例。紙料自 A 口流入箱之下方，因箱之面積甚闊，速度為之減小，變為靜流而向漉網流出。過剩之紙料則有 G 之水門，可以溢出，其門口用堰板調節之，使自 B 口流於白水箱中 (第 76 圖 W)。 C 與漉網之中間有油布或橡膠布，鋪於 D 之檯上，以聯絡 C 與漉網，此布稱為胸圍 (apron, Siebleder)，(隨機械之種類不用此物者亦有之)。又為確定漉網上紙料層之高低起見，設有直立板 L 。可自由上下其位置，隨紙之厚薄，適當決定紙料層之高低。此稱



第 79 圖

為堰板 (slice, Staulatten oder Schaumplatten)。圖中 F 為胸滾子， T 為案滾子。流送箱除此型式外，尚有種種之構造。

漉網(wire cloth, Sieb)由黃銅絲或青銅絲織成，網眼之大小，以號碼表示之。此號碼即示網闊1英寸中所有經線之數，例如60號即示網闊1英寸中有經線60條也。但緯線之數，較經線之數為少，普通經線數與緯線數之比約為5:4。使用網之號碼，隨紙之種類而異，愈為優等紙則網眼宜愈小，即碼數宜愈多。銅絲之粗細，亦隨網之號碼而異，普通直徑在0.15~0.3毫米之範圍，有時亦有至0.3毫米以上。製造優等之薄葉紙用90~100號；中等紙用70~75號；粗糙之包紙用45~50號；紙板用28~35號。網之闊狹，所以定紙之闊狹，但無一定之制限，大者可達6.5米，優等紙類則用2~2.5米左右之狹者。網之長短亦隨紙之種類而異，普通在14~30米之間。漉造速度亦隨紙之種類而異，在優等紙有為約20米/分程度之小速度者，而在大量生產之粗紙如新聞紙者，則採用300~450米/分之高速度。

漉網以在水平位置為原則，但隨紙之種類及漉造速度，則有若干之傾斜，即在短漉網而漉造速度小者，則胸滾子方面稍稍低下，反之，在漉造速度大者，則提高之，在高速造紙機，此傾斜有甚大者。

案滾子(table roll, Registerwalze)係黃銅製或表面包橡膠或黃銅之鋼製中空小圓筒，由其兩端之軸安置於軌條之軸承上，以支持漉網，同時隨漉網之進行，由摩擦而迴轉，對於水之濾過，成吸引作用。其位置由軸承之調節可以上下。滾子之直徑為6.5~23釐米，普通將20~30個並列而用之。

胸滾子(breast roll, Brustwalze)，漉網之一部即掛於此滾子之上，係由鐵上包覆銅板製之或由不銹性金屬製之。直徑35~70釐米。此滾

子亦由漉網之摩擦而迴轉，故其軸承概製成容易迴轉者。

伏滾子 (couch roll, Gautschwalze) 由上下二個大滾子而成，下面之滾子由軸迴轉之，由是轉動漉網及其他全部之滾子。下面之滾子係鐵製，其上包覆橡膠或青銅等，直徑 40~85 釐米。上面之滾子係鑄鐵製，包以銅或青銅（有時為石製），表面捲以毛氈，直徑較下面之滾子稍大，為 50~100 釐米。此兩滾子均較網之闊約大 10 釐米左右。上面滾子之作用即壓於下面滾子之上，以榨去通過其間之漉網上紙層之水分也。故此機之構成可於其兩軸之端，由槓桿及錘，以調節其壓力也。

關於定邊橡條前已述之矣，近來欲廢止此物，作種種之設計，例如於漉網之兩側，僅近於流送箱之部分，用橡膠板以木板夾之，使輕輕與漉網接觸。以防紙料液之流出。廢止橡條之目的，在增加紙之闊，且延長網之使用期間也。

此外以引導或張緊漉網為目的，使用種種之滾子，如銅絲網滾子 (wire roll)、引導滾子 (guide roll)、張緊滾子 (stretch roll) 等是。此等滾子皆設置於紙層分離後漉網之歸路上，無特別說明之必要。

吸水匣 (suction box, Saugkasten) 係金屬製狹長形之匣，數個（多者 9 個）並列於案滾子與伏滾子之中間，而直接與漉網之背面接觸。其接觸部分，或全不施蓋，或施以穿有多數孔之蓋。箱之底與真空抽機相連通，先使箱內造成真空，通過漉網從紙層中吸取其水分。

白水盆 (save-all, Siebwassertisch) 係木製之淺盆，數個設置於案滾子之下方，盆與盆之間蓋屋背形之馬口鐵板，以接受漉網上漏下之白水，而送於白水桶內。

振動器 (shake, Schüttelwerke) 特欲使漉網上紙層之纖維充分交纏而設也。普通於胸滾子之附近裝設特殊之設備。如於數處給以振動，則纖維之交纏當更爲良好，因此近來亦有造成如斯之設備者。然振動器能使機械速壞，故以高速度漉造新聞紙等時，完全廢止之。

今試查紙層由上記工程所脫水之程度，則將入伏滾子之前，紙中之水分約爲 90%，經伏滾子壓榨後，則減爲 87~76%。

圓網式漉網部，前已述明始與第 45 圖之紙漿漉取機相同。其圓筒 (cylinder mould, Siebcylinder) 之直徑爲 0.8~1.3 米左右，其長短則隨欲造之紙闊而定。漉造速度普通爲 60~70 米/分。圓網式可供薄紙、厚紙、紙板等之製造，然較之長網式（因其缺少振動器），纖維之交纏偏於一方。故紙質不良，但以其構造簡單，建設費製造費等皆低廉，故製造厚紙紙板或下等紙時盛用之。

(2) 壓榨部 (press part, Nasspressen) 設置壓榨部之目的，在壓紙層於兩滾子之間，以榨去其水分也。其主要部分由上下二個壓榨滾子數組，與會已述明（第 77 圖）運載濕紙之毛氈及其附屬器而成。

壓榨滾子之下面滾子係鑄鐵製，其表面包覆橡膠之厚層，使成彈性。其直徑隨紙之愈闊者宜愈大，在 35~80 釐米之範圍。其長較紙闊至少須大 10 釐米。上面滾子爲力求減少紙層之貼上起見，鑄鐵之表面上常包覆厚 10~12 毫米之硬質青銅，或以花崗石造之。其直徑與下面滾子相等，或小 5 釐米左右（美國適與此相反較下面滾子大 5 釐米。又在上面滾子爲剝落貼着於其面上之不純物起見，附設刮板 (doctor, Schaber)。此爲用鋼鐵、青銅、硬質橡膠或硬木造成之薄板，其兩端支

持於滾子之架構上，隨上面滾子之迴轉，一面移動，一面刮去其表面上之不純物也。上面滾子之功用，在壓於下面滾子上以搾去紙中之水分也，故其量甚重，且其兩端設有加壓機構。如使用數組壓搾滾子時，則順次增加滾子之壓力，例如在紙闊 3.6 米，漉造速度 180 米/分 之新聞紙，使用四組之壓搾滾子，則其壓力如次：

毛氈係純毛製，隨壓搾滾子上壓力之增加，宜增其厚。其長普通為 9 ~ 12 米，在漉造速度高者須 15 ~ 17 米，其闊宜較滾子約大 15 釐米。毛布

壓 搾 滾 子	壓力 仟克/釐米
第 一	15 ~ 16
第 二	20
第 三	22 ~ 25
第 四	29 ~ 31

因濕紙貼於其上而被污染，故在其運行之中途，不斷注水洗之，再另設毛氈用壓搾滾子，使通過其間，搾去水分，更視必要，設吸水匣以吸去其水分。

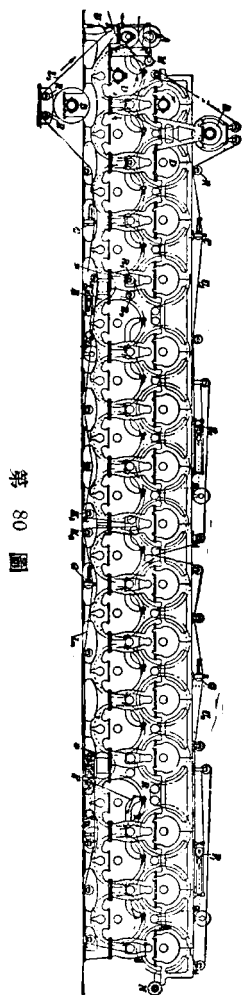
2 乾燥部(drier part, Trockenpartie) 乾燥部由乾燥圓筒(dryer, Trockencylinder) 與乾燥毛氈(dryer felt, Trockenfilze) 及其附屬器而成。乾燥圓筒係鑄鐵製，其表面磨成平滑，以直徑及個數因紙之種類及漉造速度而有大差。加熱用蒸汽，自貫通圓筒之迴轉軸中央之導管導入，排除圓筒內所凝縮之水分用之排出管，則設於蒸汽導入管之內部或周圍。乾燥圓筒上亦裝刮板(鋼製)乾燥毛氈，使用毛氈者亦有之，近來則多用較毛布堅牢甚多之帆布矣。此毛布緊接於圓筒上，夾紙於毛布與圓筒面之間而前進者也。紙張由是緊貼於圓筒面上，蒸發其水分，同時可免起皺；且接於圓筒之面發生光澤。圓筒之數多時則分配為上下二層，上層圓筒及下層圓筒各分數組，各組均掛毛氈。此毛氈因吸收紙中

之水分而帶濕氣，故於進行之中途裝置毛氈乾燥機 (felt dryer)，其構造與乾燥圓筒相同。

第 80 圖示由 30 個乾燥圓筒構成之乾燥部。*D* 為乾燥圓筒，*B* 為毛氈乾燥機。毛氈，上層有二條，下層有二條，合計共用四條。自壓搾滾子出來之濕紙，至圖之左方，先夾於左端平滑滾子 *A* 之間，漸次進於右方，最後出右端之彈簧滾子 *N*，而移於整理機。第一毛氈上下層各蓋着 8 個乾燥圓筒，第二毛氈則各蓋着其餘之 7 個圓筒。

茲先就第一下層毛氈之進行說明之。此毛氈僅覆下層第一個乾燥圓筒 *D* 之表面積之約 $1/3$ ，第二個以下至第八個止，則覆其表面積之約 $1/2$ 。毛氈之得以包覆此等圓筒之下半部者，皆由於小毛氈滾子介在圓筒之中間，以改變毛氈進行之方向也。毛氈自下層第八個圓筒起，經手動引導滾子 (hand guide roll) *K*，過自動張緊滾子 *L*，自動引導滾子 *C* 而達於毛氈乾燥機 *B*，復返於毛氈滾子 *H*，由是毛氈成一往復。

其他三條毛氈之進行，當可依上例推之。毛氈乾燥機 *B* 僅於第一毛氈上裝置之，第二毛氈則無。此因紙達第二部乾燥圓筒時，其中之水分已減少，無須烘乾毛氈之必要也。



第 80 圖

次將紙之進行說明之。自壓搾滾子送來之濕紙，先用 A 之滾子壓搾之，消去其毛氈及網眼之痕跡，並壓緊紙層，然後入於毛氈與下層第一個乾燥圓筒 D 之中間，如是通過 D 下而由上方，夾於上層第一個圓筒與毛氈之間，而移行於下層第二個圓筒，以後遵此交互接觸於上層及下層之乾燥圓筒，以達於 N ，由是紙中之水分可減少至 7~10%。

乾燥圓筒之數通常甚多，然製造薄紙時僅用一個直徑極大之乾燥圓筒之機械者有之，此稱為單圓筒式造紙機 (single cylinder paper machine, Substanznahme-Papiermaschine) 或美國式造紙機 (Yankee = Maschine)。圓筒之直徑有 2.5~3.2 米。在從來之造紙機，將濕紙自漉網部移於壓搾部，或自壓搾部移於乾燥部，須賴工人之手以行之者多。而在美國式造紙機，此移行由自動行之，即於上部伏滾子與上部壓搾滾子之間，掛一共通毛氈，此毛氈又延長至與乾燥圓筒之面相接觸，於是漉網上所構成之紙層，能自動而移於壓搾滾子及乾燥圓筒之上。此機械之漉網部則圓網式長網式皆可用。

乾燥圓筒之大小，隨欲蒸發之水分多少而決定，其詳細則讓諸專門之著書。

第三節 紙之整理 (finishing)

紙之研光，切斷及成卷等工程，多與造紙工程相接而連續行之，第 77 圖表示此關係，即自乾燥部末了之彈簧滾子 (第 80 圖 N) 出來之紙，通過研光機 (calender, Kalander) R 之滾子間，其面變成平滑有光，然後捲之於捲紙框 (reel, Verröller) T 上，捲至所需之厚時，則由縱切

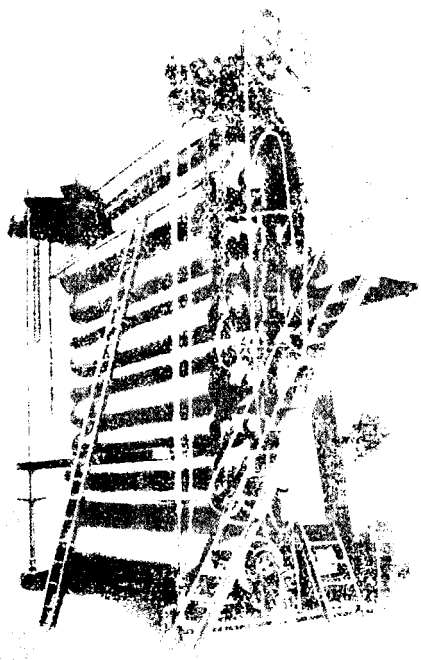
機 (slitter, Längsschneider) S 裁爲一定之闊，更由捲取機 (winder, Umrollmaschine) 重捲成爲筒狀紙卷，或於縱切機之後設置橫切機 (cutter, Querschneider)，切爲所需之長，如是即得長闊合於所望尺寸之紙焉。

研光機係冷鋼鐵製成，重疊多數滾子，由最下層滾子之迴轉軸迴轉之。在其上位之滾子，則由摩擦隨之而迴轉。紙自頂上之滾子順次移行下方，其間受滾子之壓力，表面變爲平滑而發亮。又在乾燥部充分乾燥後，再用潤濕機潤其紙面，然後上研光機者亦有之。此時宜通蒸汽於研光機滾子之內部而加熱，則紙面之光澤特別強。

如爲上等紙類，則多將紙卷或切斷之紙，另上研光機，以代前述之與造紙機連接而繼續研光者，第 81 圖及 82 圖即示此種研光機。

第 81 圖爲使用於紙卷之研光機，稱爲超等研光機

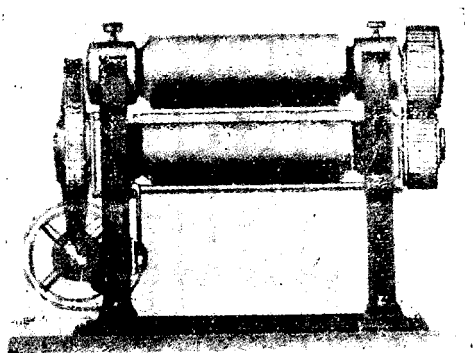
(supercalender, Rollenkalender)，由冷鋼鐵製滾子及紙製滾子，上下相間重疊而成，其數 5~16 個。鐵製滾子，其表面磨成非常平滑，其直



第 81 圖

徑較紙製滾子爲小，最下段者以 40~60 釐米，中段者以 20~25 釐米爲普通。紙製滾子乃混木棉及羊毛纖維，漉造成紙（有特殊之目的則用石綿紙），以水壓緊紮之鋼鐵軸上而成，其直徑普通爲 31~36 釐米。鐵滾子與紙滾子固相間重疊，而在中央附近，則 2 個紙滾子相重，如是則紙之表裏皆得與鐵滾子之面接觸。

欲賦光澤於已切之紙，可將紙每一張夾於鋅板或銅板之中間，而多數重疊之，使通過於迴轉滾子間即成。此稱爲平板研光機 (plate calender, Bogenglättwerke)，第 82 圖即示此種研光機也。但此機之能率甚小，僅限於特殊之用耳。



第 82 圖

紙經以上工程後則行

檢查選別，但紙卷則於製造中時時檢其良否，故略此工作，而單就切成適當尺寸之紙行之。檢查之要項爲色相、污點、損傷、厚薄不同之有無等。紙之張數呼法各國不同，歐美計算紙之單位爲張 (sheet, Bogen)，筆記紙以 24 張，印刷紙以 25 張爲 1 刀 (quire, Buch)，20 刀爲 1 令 (ream, Ries)，又 20 令稱爲 1 捆 (ball, Ball)。故 1 令爲 480 張或 500 張，1 捆爲 9,600 張或 10,000 張。在日本洋紙類皆以 500 張爲 1 令。日本紙則因其種類而不同，普通以 20 張或 48 張爲 1 刀，10 刀爲 1 束，10 束爲 1 捆，但亦有例外。

第三篇 紙漿及紙之試驗法

第一章 紙漿之試驗法

紙漿之試驗法，大別可分物理的方法及化學的方法。前者檢定纖維之形態，長短，闊狹，膨潤性，漏水性，碎解度，黏性等性質，而後者測定化學成分，特別是不純物之含有量，漂白之難易等。

第一節 物理的試驗法

1. 顯微鏡檢查 纖維之形態，長短闊狹等，可由顯微鏡檢之。此時如先將纖維以試藥着色之，則於鑑別其種類，頗有功效。試藥以次記三種為主要：

(1) 碘·碘化鉀液 KI 2 克，I 1.15 克，及甘油 2 c.c.，與水 20 c.c. 調合而成。

(2) 氯化鋅·碘液 將 $ZnCl_2$ 20 克，溶於水 10 c.c. 而成之溶液，與溶 I 0.1 克，KI 2.1 克，於水 5 c.c. 而成之溶液相混 除去沈澱後，加碘之小片於其上澄液即成。

(3) 氯化鈣·碘液 先用溶 I 1.3 克，KI 1.8 克於水 100 c.c 而成之液，潤溼纖維，然後添加 $CaCl_2$ 之飽和溶液。由此三種溶液所生纖維之着色，如第 18 表所示：

第 18 表

纖 維		碘 · 碘化鉀	氯化鋅 · 碘	氯化鈣 · 碘
I. 屬 木質化 纖維	碎木紙漿, 粗黃麻, 蒸發不完全之 木紙漿,	黃褐色乃至黃色	橙黃色乃至暗 黃色	碎木紙漿 黃色 黃麻, 馬尼刺麻, } 未漂亞硫酸木紙 } 漿 (含有木質) } 帶綠色
	蘆 紙 漿	黃褐色, 黃色, 灰色	黃色, 藍色, 藍 紫色	
II. 屬 化學的 紙 漿	木 紙 漿	灰色乃至褐色	藍色乃至紅紫 色	蒸發完全之漂白 } 亞硫酸法木紙漿 } 帶藍色 或紅紫 色
	蘆及黃麻紙漿	灰 色	藍色乃至藍紫 色	
	西 班 牙 蘆 葦	灰色乃至褐色	藍色乃至葡萄 酒紅	自闊葉樹製出之 } 漂白蘇打法紙漿 } 暗藍色
	馬 尼 刺 麻	灰色, 褐色, 乃 至黃褐色	藍色, 藍紫色, 亦紫色, 污黃 色乃至帶綠黃 色	
III. 屬 破布紙 漿	亞麻, 麻, 木棉 及苧麻纖維	褐色乃至暗褐 色, 薄層則幾 近無色	葡萄酒紅 (淡 色乃至褐色)	紅色乃至帶褐紅色

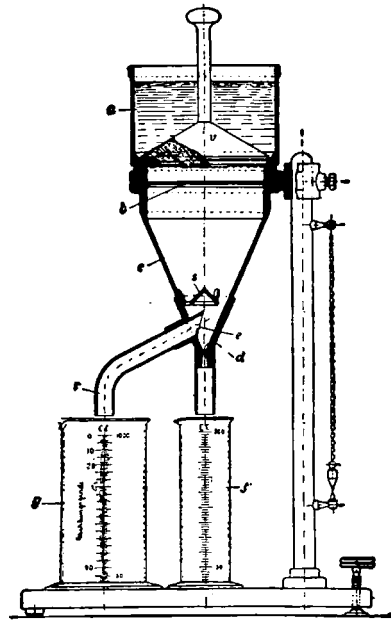
此外欲知纖維中含有木質與否, 可由苯三酚 (phloroglucine) 之鹽酸溶液, 極易檢出之。

顯微鏡檢查法之詳細從略。

2. 碎解度 (beating degree, Mahlgrad) 測定紙漿碎解度之方法有種種, 然皆未臻完全, 其中各方面用之較多者, 爲蕭伯 · 李格勒法, 茲略述之。第 83 圖乃其測定機, 其上部容器 a , 與下面之圓錐形分離器 c 之境界, 張有 b 之網, a 之底即由倒立之圓錐形之蓋 v 而成, 可以開閉自如。分離器 c 之下方有排水管 d 及 r , 互異其口徑, d 之排水口徑較 r 遠小。

採取欲試之乾燥紙漿 2 克, 加水充分振盪, 作成 1 升傾入 a 中, 開

v 使液落下，則水通過網 b 而入分離器 c 內，碎解度低而漏水容易者，則自 r 流出而入刻度圓筒 g 中，碎解度高而漏水慢者，則自 d 流出而入於 f 本器之設計，如漏水量較 $1/4$ 升/分為大時，則自 r 流出。相應紙漿碎解度之高低，以自 r 及 d 同時流出者為普通。今假定水全部流入 f 者為 100，而全部流入 g 者為 0。在所給之試料，如流入 g 之水量為 v c.c.，則流入 f 之水量當為 $1000 - v$ c.c.，此 $1000 - v / 10$ 即表示紙漿之碎解度也。惟行此測定時， b 之網眼及水溫，不可不有一定也。



第 83 圖

此外紙漿之物理的性質，有測定其膨潤性，黏性或強度等者，但其說明從略。

第二節 化學的試驗法

紙漿之化學試驗法，在檢查其純度如何，則由分析測定其克羅斯皮凡纖維素， α -纖維素，諸種夾雜物等；在未漂紙漿，則試驗其漂白之難易；其他欲驗纖維之變質程度，則測定其銅值。茲就此等中之漂白性及銅值略述之。

1. 漂白性 試驗漂白難易之方法甚多，其中有稱為齊柏 (R. Sieber, 1921) 法者，先調製含有效氯 0.3 克，而其鹼度與 $N/10$ NaOH 10 c.c. 相當之漂粉溶液，以紙漿 5 克浸漬其中，於 20° 作用一小時後，用 $N/10$ As_2O_3 液滴定其未經消費之有效氯，由其容積求出消費量而比較之。即得有效氯 0.3 克，則與 $N/10$ As_2O_3 之 16.9 c.c. 相當，今設 $N/10$ As_2O_3 消費於滴定之容積為 v c.c.，則 $v=16.9$ 時，為有效氯全未消費之時，命之為 0，次 $v=0$ 時，為有效氯全被用去之時，命之為 100，則 v 在 0 至 16.9 之中間之數值時之漂白度 S ，可以下式表示之：

$$S = \frac{16.9 - v}{16.9} \times 100$$

此 S 稱為齊柏數 (Sieber-Zahl)。 S 之值愈大，即示漂白愈為困難。但此數只可用以比較漂白之難易，而非表示實際上所需有效氯之量也。

2. 銅值 純粹之纖維素，無還元斐林液之性質。此因纖維素，如第一篇第一章所述，其葡萄糖殘基成長鏈狀而連結，非若還元糖中之有活性 CO 基也。然苟纖維素被侵蝕，致令鏈中途斷絕，而現出活性之 CO 基時，則將發現還元斐林液之性質。或化學變化更進而生其他之還元性物質時，或纖維素以外之夾雜物中，有還元性之物質存在時，自當能還元斐林液也。

修瓦爾培 (C. Schwalbe, 1910) 氏將紙漿於一定條件之下與斐林液共煮沸，由其析出之 Cu_2O ，求 Cu 之量，將紙漿 100 克所析出 (成 Cu_2O 析出) 銅之克數，稱為其銅值 (Cu number, Kupferzahl)。銅值之測定法，其後經多數學者之 究，加以種種之改良。其原法，即將風乾

紙漿 2~3 克，置於內容 1.5 升之圓底燒瓶中，加入蒸餾水 250 c.c.，燒瓶之頸部裝冷卻器，以防液之蒸發，又以攪拌器將燒瓶之內容，且拌且熱而沸騰之，另取斐林液 100 c.c. 預先沸騰之，待上記燒瓶之內容沸騰時加入，不斷攪拌，繼續沸騰 15 分鐘後，中止加熱及攪拌，過濾而完全洗滌之，然後將餘渣中之 Cu_2O ，溶解於 6.5% 之硝酸中，電解其溶液，而測定 Cu 之量；或用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 將餘渣中之 Cu_2O 氧化，同時變 Fe^{+++} 為 Fe^{++} ，由容量分析法定量之，較為簡單。但纖維有吸着斐林液之性質，故須預先測定其吸着量而減去之。如使用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 之方法 (Hägglund 法, 1919)，則無此補正之必要。

第二章 紙之試驗法

紙之試驗法，亦可分爲化學的方法與物理的方法。化學的方法，因紙中有纖維，膠料，填料，色料等成分存在，故其試驗項目較紙漿爲多。但此等試驗皆屬於化學分析法，故一概省略。茲就物理的試驗法略述之。

物理的試驗法，與紙漿同樣，可由顯微鏡的檢查，以鑑別纖維及填料等；然此外欲知紙張是否適合其用途，則有極多試驗之項目，列舉此等項目大約如次：

1. 厚薄，
2. 見方重量，
3. 彈性，
4. 強度，
5. 伸長率，
6. 施膠度，
7. 可磨擦性，
8. 耐脂性，
9. 吸液性，
10. 過濾性，
11. 耐水性，
12. 透氣性，
13. 光澤，
14. 透光性（不透明度），
15. 平滑度，
16. 硬度。

說明此等各項，決非本書篇幅所能許，故僅就各種紙類所共通，而又爲最重要性質之強度一項述之，以結本篇。讀者欲知此等試驗法之詳細，希參閱 W. Herzog 之 Papierprüfung（第 7 版 1932 年）。

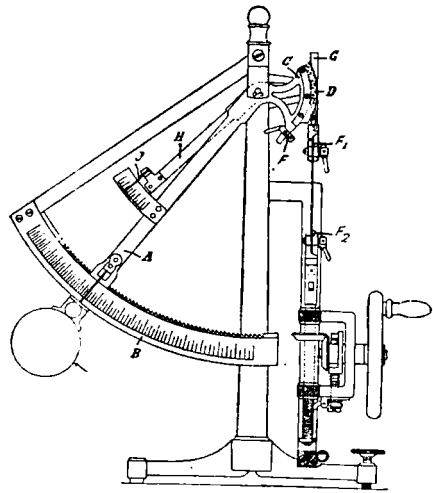
紙之強度，因其方向而異。此因漉紙之際，隨紙層進行之方向（縱），與進行成直角之方向（橫），而纖維之交纏狀態有不同也。前曾述及造紙機之漉網部設振動器，即欲以減小此差異也；然究竟不能充分行之，故其結果，直向強而橫向弱。

紙之強度，與大氣中之溼度有關，故須在一定溼度之下，測定其強度。現今概依德國之標準，以比濕度 65% 爲標準。紙之強度有種種區

別，以下就其重要者解說其測定之方法。

1. 抗張度(或耐伸強度 tensile strength, Zugfestigkeit) 加張力於紙，則伸長至某程度為止，遂見斷絕，測定此時所加之力，以為紙之抗張度，以對紙之斷面 1 平方毫米之力用仟克之數表示之。抗張度之測定機有種種，茲示其中最著名之蕭伯式試驗機之原理如第 84 圖。

本機測定抗張力之外，同時可知紙片斷絕時之伸長率。試驗用紙片，各由縱橫兩方向採取之。其尺寸定為闊 15 毫米長 180 毫米有錘之槓桿 A ，移動於 2 片圓弧之中間，前面之圓弧 B 上有刻度，其背部之圓弧上有齒，於紙片斷絕之瞬間，用以使 A 固定者也。 A 之他端圓弧 C 上掛有鏈 D ，其下端與夾紙



第 84 圖

片之鉗子 E ，相連。槓桿 H 乃用以測定紙之伸長率，其上端為有齒之圓弧。用 E_1 與 E_2 夾住紙片，迴轉 E_2 之下方之柄〔在圖上此柄係手轉式，亦有用馬達(motor)使之迴轉者〕，將 E_2 向下方拉引時，即由有齒之棒 G ，傳其運動於 H ，再由 H 一端所附之指針 J 與刻度，指示其伸長率。

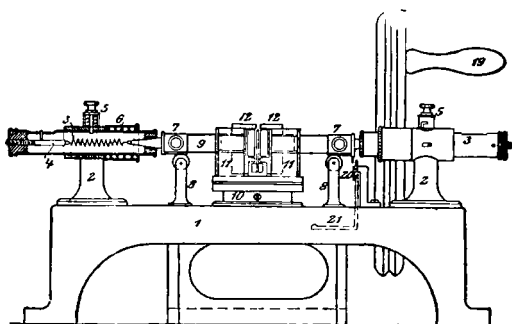
測定時張試驗紙片於 E_1 與 E_2 之間，置槓桿 A 於刻度 0 之位置，

然後迴轉機柄，斯時 E_2 被其拉下，而 A 及 H 隨之沿刻度而前進，至紙片不耐張力而斷絕時，則槓桿 A 及 H 由韌停止其位置， B 之刻度即指示斷絕當時之力， J 之指針則示伸長率。今命紙闊為 b 毫米，紙厚為 d 毫米，斷絕當時之力為 P 仟克，則抗張力為 $f = P/b \times d$ 仟克/平方毫米。紙之抗張度，普通以裂斷長 (breaking length, Reisslänge) 表示之，即固定紙之一端，使之垂下，由紙自己之重量至自行斷絕時之長也。如紙之見方重量為 W 克/平方米，則裂斷長 R 由式

$$R = \frac{1000P}{W \times b} \text{ 仟米}$$

容易求得之。紙之橫向之 R 或 f 之值，普通為縱向者之 60~75%，有時為更小，以兩者之平均值為平均之強度。伸長率適與強度相反，橫向遠大於縱向。多數紙類之平均裂斷長為 2~6 仟米之範圍；新聞紙約 2 仟米，或此值以下；筆記紙 3~4 仟米，證券用之貴重紙類 5 仟米，用優等原料造成之紙類 6 仟米。

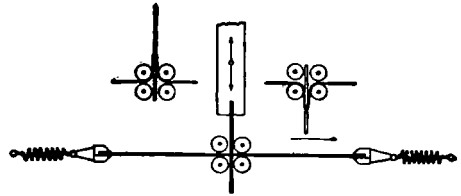
2. 耐揉強度(或耐折強度 folding strength, Falzfestigkeit) 揉紙或折紙時，抵抗其作用之強度，稱為耐揉度。測定抵抗此揉折作用之力之機械，以蕭伯式試驗機 (folding tester, Falzer) 用之甚廣。第 85 圖即示此機械之原理。



(a) 為縱截圖。(c)

第 85 圖 a

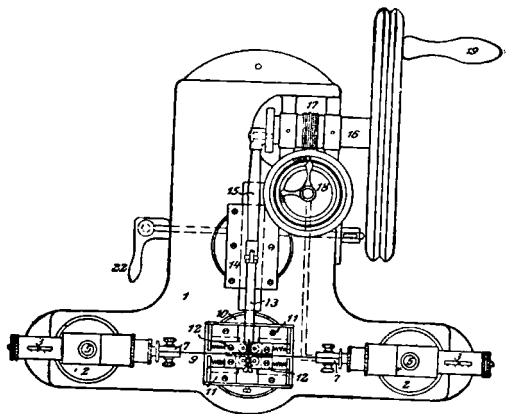
爲平面圖。試驗紙片裁成闊 15 毫米，使之通過厚 0.5 毫米之鋼板之中央間隙，以 7 之鉗子夾其兩端。如 (b) 圖所示，將此鋼板置於二組直立小滾子間，依箭之方向運動之。此滾子安設於 12 之上，可以容易迴轉。又挾紙之兩端之金屬物 7 之他端，由 3 之彈簧連於螺旋 4 之上，旋轉螺旋 4 可以調節其張力。即紙片貫通鋼板之間隙，出滾子之間，而爲 7 所拉引。試驗時，將紙由彈簧之調節成 1000 克之力拉引之。迴



第 85 圖 b

轉 19 之機柄，則由 16, 15, 13 之連動，遂使鋼板起前後運動，如 (b) 所示，將紙片在滾子面上揉擦，如斯直至紙張破損，始停止機柄之迴轉。其迴轉數可在 18 之刻度盤上知之，但 18 之刻度盤，由 17 之螺輪而旋轉者也。旋轉一次，即相當鋼板之一往復，而紙於此間爲滾子揉擦 2 次，故稱此迴轉數爲二重揉折數 (Doppelfalzungs-zahl)。

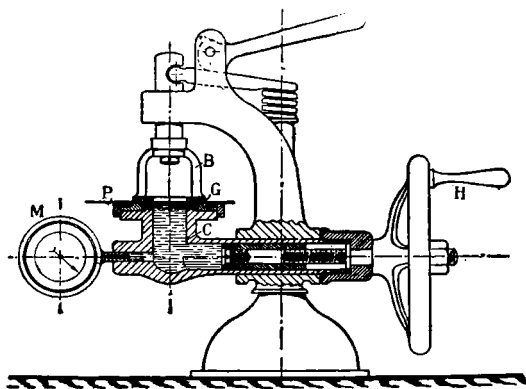
不堅牢之紙，揉折數爲 20 以下；堅牢者在 100 以上；非常堅牢者達 1000 以上。但試驗時須就多數試驗紙片測定而平均之。耐揉強



第 85 圖 c

度未必與抗張力相平行也。

3.耐壓強度 (bursting strength, Berstfestigkeit) 以壓力垂直加於紙面而破裂之，則此破裂壓力稱為破裂壓 (bursting pressure, Berstdruck)。試驗破裂壓之機械以繆稜式試驗機 (Mullen's tester) 用之最廣，第 86 圖即示此機。C 器中滿注甘油，以橡膠板 G 蓋之，將試驗紙片 P 平放其上，紙之周圍由 B 成環狀壓之。迴轉機柄 H 而推壓甘油時，則有直角之壓力隔橡膠板 G 而加於紙面，及達於某一定之值時則紙破裂，此時之壓力可讀壓力表表知之。紙之受壓面積為 1.22 平方英寸，即 7.91 平方釐米。此耐壓強度以磅 / 平方英寸或仟克 / 平方釐米表示之。



第 86 圖

此外破裂壓之測定機，近來盛用蕭伯式，第 87 圖示其模型。此機械所加於紙面之壓力，則用壓搾空氣，測定破裂壓之外，同時又可測知至破裂時紙面膨脹之高之設備也。檯 B 上之支柱 A，為壓搾空氣之容器，自 K 由手壓抽機壓入空氣，至約 10 氣壓，其壓力由小壓力表 H 指示之。試驗紙片放於 C 上，以 D 平壓之。A 內之受壓空氣，打開活門即可使之與紙面連絡而壓之。紙破裂時之壓力，可讀壓力表 G 知之，而

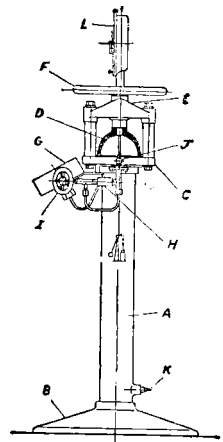
此際紙膨上之高，可讀 L 上之刻度知之。此機械較繆稜式甚為精確。

抗張度與破裂壓之間有密接之關係，知其一似可推出其他。且其間之算式亦業經提出，然猶未臻完全，故省略其介紹。

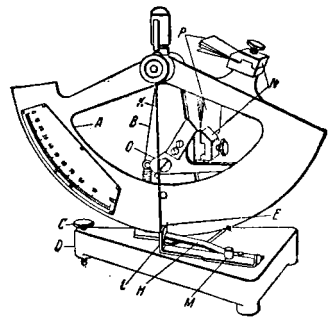
4. 撕裂強度 (tearing strength, Einreissfestigkeit) 以兩手撮紙片之一端，一手執之，一手撕之，此時所需之力，稱為撕裂強度。測定此強度之機械，有厄爾門駝夫 (Elmendorf) 氏創造者，第 88 圖即示此機。A 為弧狀之振子，

在固定於檯 D 上之支軸之周圍振動，N 為把持紙端之鉗子，其一安設於振子上，他—固定於檯 D 上。將試驗紙片夾於 N 時，須將振子推於左方，而以發條 H 止之，指針 K 由 E 保持垂直，先用附屬之小刀割紙成一裂口，按 H 之彈簧使振子可以運動，然後向右方推之，則紙沿裂口而撕裂，振子再返左方時，指針 K 亦隨之而動。紙之撕裂所需之功 (work)，不過消費振子之振動能之一部耳，故僅減小其

振幅，可由振子上之刻度與指針 K 求得，以測定撕裂強度也。普通將試驗紙片若干張重疊而試驗之。刻度所示為克之數，故用紙片之張數除其數，以 16 乘之，即為撕裂強度。



第 87 圖



第 88 圖

紙之強度，隨其種類尚有許多應試之事項，茲不備述。

以上所舉之檢定事項，各隨紙之種類及用途而選行之，非各種紙皆須試驗所有之項目也。例如筆記用紙，試驗其施膠度；圖畫紙試驗其可磨性，吸水紙試驗其吸液性；濾紙試驗其過濾性；食料品之色紙試驗其耐脂性；印刷紙試驗其不透明度，各應其用途而有最重要之試驗事項也。

紙漿及紙之統計

1. 各種紙漿之世界生產額 (單位：1000 噸)

紙漿種類 \ 年 代	1929	1930	1931
碎 木 紙 漿	7,113	5,882	5,513
亞 硫 酸 法 木 紙 漿	6,673	6,431	5,405
化 學 的 褐 紙 漿	1,970	1,989	1,751
蘇 打 法 及 其 他 紙 漿	58	532	444
合 計	15,756	14,297	12,673

2. 紙漿之重要生產國別 (單位：1000 噸)

國 別 \ 年 代	1929	1930	1931
北 美 聯 邦	3,768	4,137	3,594
坎 拿 大	3,544	3,219	2,815
瑞 典	2,540	2,431	2,177
德 意 志	2,055	2,005	1,729
挪 威	1,487	932	559
芬 蘭	984	685	662
日 本	629	636	566

3. 紙及紙板之世界產額 (單位: 1000 噸)

種 類	年 代	1929	1930	1931
	新 聞 紙		5,303	4,816
其 他 紙 類		8,153	7,567	7,660
計		13,456	12,383	12,094
紙 版 類		5,213	4,699	3,841
總 計		18,669	17,082	15,935

4. 紙及紙板之重要生產國別 (單位: 1000 噸)

國 別	1929			1930			1931		
	普 通 紙		紙 板	普 通 紙		紙 板	普 通 紙		紙 板
	新聞紙	其 他		新聞紙	其 他		新聞紙	其 他	
北美聯邦	1,263	4,618	4,082	1,163	4,304	3,675	1,049	5,383	2,922
坎 拿 大	2,475	201	227	2,257	186	212	2,020	164	184
德 意 志	556	1,570	430	50	1,429	405	493	1,331	347
日 本	254	461	132	258	418	127	234	390	126
瑞 典	256	363	100	225	334	98	244	356	74
挪 威	185	196	23	184	172	24	98	105	16
奧 大 利	56	173	55	58	152	58	56	154	30
蘇 俄	—	—	—	—	—	—	136	361	49

參 考 文 獻

I. 關於纖維素與其伴隨物之化學以及紙漿原料者:

1. 三浦伊八郎, 西田屹二氏共著 木材化學 昭和8年。
2. Hawley, L. F. and Wise, L. E., The Chemistry of Wood, 1925

3. Schorger, A. W., The Chemistry of Cellulose and Wood, 1926.
 4. Hägglund, E., Holzchemie, 1928.
 5. Heuser, E., Lehrbuch der Cellulosechemie, 1926.
 6. Hess, K., Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter, 1928.
 7. Pringsheim, H., Die Polysaccharide, 1931.
 8. Mark, H., Physik und Chemie der Cellulose, 1932.
 9. Meyer, K. H. und Mark, H., Der Aufbau der Hochpolymeren Organischen Naturstoffe, 1930.
 10. Staudinger, H., Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose, 1932.
 11. Fuchs, W., Die Chemie des Lignins, 1926.
- II. 關於紙漿及紙者:
1. 佐伯勝太郎, 村井操氏共著 製紙術 大正 14 年
 2. 厚木勝基氏 紙漿及紙 昭和 5 年
 3. 高田直屹氏 製紙工業 昭和 6 年
 4. 片倉健四郎氏 加工紙製造法 昭和 5 年
 5. 片倉健四郎, 關彪氏共著 英和製紙辭典 昭和 6 年
 6. Sutermeister, E., The Chemistry of Pulp and Paper Making, 1929.
 7. The Manufacture of Pulp and Paper (多數合著紐約出版)
Vol. III (1927), Wood Pulp.
Vol. IV (1928), Vol V (1929), Rags & Paper Making.

8. Müller, F., Die Papierfabrikation und deren Maschinen

I. Band 1926, II Band 1928, III u. IV Band 1930.

Technik und Praxis der Papierfabrikation(多數合著伯林出版)

Band I. 1, 1929, Die Geschichte des Papiers, die Roh
und Holbstoffe (木材以外) 合作。

Band I. 2. 1931, Die Bereitung des Papierganzstoffes
(H. Schwalbe 著)。

Band II. 1, 1923, Sulfitzellstoff (Dieckmann 著)。

Band II. 2, 1926, Natronzellstoff (Hägglund 著)。

9. Klemm, P., Handbuch der Papierkunde, 1923.

10. Hoyer, F., Papiersortenlexikon, 1929.

III 關於試驗法者:

1. Herzberg, W., Papierprüfung bearbeitet von R. Korn und
B. Schulze, 1932.

2. Schwalbe, C. G. und Sieber, R., Die Chemische Betriebs-
kontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie, 1931.

此外當尚有良書不少,然在著者閱讀之範圍,上開諸書,各有特色,可稱良書。故特介紹之。但 I. 中所舉書目,內有出版年代稍遠者,經後人之研究,證為錯誤或學術落伍之處不尠,幸注意焉。至關於紙漿及造紙機械之實際上數字及圖樣,當以 II. 8. Müller 之著作為最優。

最新化學工業大全索引說明

本索引按照王雲五氏發明之『四角號碼檢字法』排列體例如下

(1) 單字注四角號碼及附角之號碼於本字之左；

(例) 0041₄ 離

(2) 名詞除第一字四角號碼已見該名詞上面單字用 ~ 記號代表外，
第二字取上二角之號碼於本條之上；

(例) 0041₄ 離

33 ~ 心紡絲機

(3) 名詞之第三字仍依號碼順序排列，但不注號碼；

(例) 0041₄ 離

33 ~ 心紡絲機

~ 心式硝化器

(4) 名詞之下所注數字代表頁數；

(例) 離心式硝化器 240 卽第二百四十頁。

(5) 每頁版心所列之數字，爲本頁起訖號碼。

(6) 四角號碼檢字法詳見次頁。

第二次改訂 四角號碼檢字法

王雲五發明

第一條 筆畫分為十種，各以號碼代表之如下：

號碼	筆名	筆形	舉例	說明	注意
0	頭	⊥	言 聖 尸 尹	獨立之點與獨立之橫相結合	0 4 5 6 7 8 9 各
1	橫	一 八 八	天 土 地 江 元 風	包括橫、刁與右鈎	種均由數筆合為一
2	垂	丨 丿 丨	山 月 千 則	包括直撇與左鈎	複筆·檢查時遇單
3	點	丶 丶	六 禱 么 之 衣	包括點與捺	筆與複筆並列，應
4	叉	十 义	草 杏 皮 刈 大 壽	兩筆相交	儘量取複筆；如 卩
5	插	扌	扌 戈 申 史	一筆通過兩筆以上	作 0 不作 3，寸 作
6	方	口	國 鳴 目 四 甲 曲	四邊齊整之形	4 不作 2，厂 作 7
7	角	ㄗ ㄥ ㄥ ㄥ	羽 門 仄 陰 雪 衣 學 罕	橫與垂相接之處	不作 2，ㄨ 作 8 不
8	八	八 ㄨ 人 厶	分 頁 羊 余 災 采 延 年	八字形與其變形	作 3 2，亦 作 9 不
9	小	小 ㄥ ㄥ ㄥ	尖 糸 彡 冫 隹	小字形與其變形	作 3 3·

第二條 每字祇取四角之筆，其順序：

(一)左上角 (二)右上角 (三)左下角 (四)右下角

(例) (一)左上角..... (二)右上角

(三)左下角..... (四)右下角

檢查時按四角之筆形及順序，每字得四碼：

(例) 顏 = 0123 截 = 4325 驟 = 0789

第三條 字之上部或下部，祇有一筆或一複筆時，無論在何地位，均作左角，其右角作 0。

(例) 宣 直 首 冬 軍 宗 母

每筆用過後，如再充他角，亦作 0。

(例) 干 之 持 掛 大 十 車 時

第四條 由整個口門門所成之字，其下角取內部之筆，但上下左右有他筆時，不在此例。

(例) 因 = 0043 閉 = 7724 關 = 7712

齒 = 4460 瀾 = 3712

附 則

I 字體均照楷書如下表

正	𠃉 ⁰ 巳 ¹	反 ¹ 𠃉 ³	𠃉 ¹ 𠃉 ³	𠃉 ³ 安 ¹	心 ¹ 卜 ³	斥 ³ 刃 ³	业 ³ 亦 ³	草 ⁴ 真 ⁴	執 ⁴ 罟 ⁴	衣 ³
誤	佳 ⁵ 巳 ²	反 ² 𠃉 ¹	𠃉 ¹ 𠃉 ¹	安 ⁰ 心 ⁰	卜 ¹	斥 ¹ 及 ³	业 ³ 亦 ³	草 ³ 真 ¹	執 ¹ 罟 ⁵	衣 ⁴

II 取筆時應注意之點

- (1) 𠃉 𠃉 等字，凡點下之橫，右方與他筆相連者，均作 3，不作 0
- (2) 𠃉 𠃉 𠃉 等字，方形之筆端延長於外者，均作 7，不作 6。
- (3) 角筆之兩端，不作 7，如 '𠃉'。
- (4) 交叉之筆，不作 8，如 '𠃉'。
- (5) 𠃉 𠃉 中有二筆，𠃉 𠃉 旁有二筆，均不作小形。

III 取角時應注意之點

1 獨立或平行之筆，不問高低，概以最左或最右者為角。

(例) 非¹ 倬¹ 疾¹ 浦³ 帝²

2 最左或最右之筆，有他筆蓋於其上或承於其下時，取蓋於上者為上角，承於下者為下角。

(例) 宗¹ 幸¹ 寧¹ 共¹

3 有兩複筆可取時，在上角應取較高之複筆，在下角應取較低之複筆。

(例) 功¹ 盛¹ 頗¹ 鴨¹ 奄¹

4 斜撇為他筆所承，取他筆為下角。

(例) 春¹ 奎¹ 確¹ 衣¹

5 左上之撇作左角，其右角取右筆。

(例) 勾¹ 鈞¹ 倬¹ 鳴¹

IV 四角同碼字較多時，以右下角上方最貼近而露鋒芒之一筆為附角；如該筆業已用過，則附角作 0。

(例) 𠃉⁴ 元⁴ 洋⁴ 是⁴ 疝⁴ 歆⁴ 畜⁴ 殘⁴ 主⁴ 難⁴ 霖⁴

𠃉⁵ 拼⁵ 蠻⁵ 覽⁵ 功⁵ 郭⁵ 癩⁵ 愁⁵ 金⁵ 遠⁵ 仁⁵ 見⁵

附角仍有同碼字時，得按各該字所含橫筆（即第一種筆形，包括橫刁及右鈞）之數順序排列。

例如 市¹ 帝¹ 二字之四角及附角均同，但市字含有二橫，帝字含有三橫，故市字在前帝字在後，餘照此類推。

0026₁ 磨	1064₈ 碎	之製造 302	1962₇ 硝
10~碎之條件 390	22~斷鹼纖維素 79	~酸纖維素紡絲 153	13~酸纖維素之製造 228
0029₄ 麻	40~木紙 438	~酸纖維素紡絲機 162	~酸纖維素之除水 253
23~纖維之製造 24	~木紙漿 382	~酸纖維素絲之染色 213	~酸纖維素之性質及試驗法 261
0041₄ 離	~木紙漿之製造 336	~酸纖維素之工業製造 133	~酸纖維素之精製 245
33~心紡絲機 97	~木紙漿之粗選 438	~酸纖維素之製造原料 127	24~ 化工作 238
~心式硝化器 240	~木機 336	~酸纖維素之沈澱及精製 138	~化酸及廢酸處理 243
~心箱 101	1090₀ 不	~酸纖維素之性質 145	~化法 60
1010₁ 三	93~燃性賽路珞 299	~酸纖維素法 61	~化法人造絲 165
41~極皮 465	1111₁ 非	~酸纖維素與橡膠混合受範物 307	~化溫度 237
1010₇ 亞	23~纖維素分 185	~酸纖維素人造絲 125	~化時間 237
00~麻纖維之製造 23	1123₂ 張	~酸纖維素人造絲 125	~化用纖維素之準備 234
10~硫酸紙漿之收獲量及品位 434	40~力紡絲法 167	~酸化度 146	2040₇ 受
~硫酸紙漿蒸解工程 427	1323₆ 強	~酸化及成熟反應 128	88~範物 217
~硫酸法蒸解藥液之性質及製造法 413	25~伸度試驗機 195	~酸化條件及作用 131	88~範物製造法 304
~硫酸法蒸解中之化學變化 420	1414₇ 玻	~酸化液之組成 128	~範物之醋酸纖維素 302
~硫酸木紙漿 413	10~璃紙 324	1713₆ 蛋	2050₀ 手
~硫酸藥液之製造法 415	~璃紙之製造 324	26~白質受範物 328	38~透式碎木機 387
1016₁ 培	~璃紙之性質 326	1771₀ 乙	2091₄ 維
16~珀之性質 352	1464₇ 破	44~基纖維素 311	22~絲膏 317
1043₀ 天	40~布及布屑紙漿 454	91~烯基樹脂 357	2092₇ 紡
23~然紡織纖維 19	~布紙漿之選別漂白及脫水 459	1862₇ 酚	22~出絲之後處理 106
1060₀ 西	~布之蒸解 455	14~醛樹脂 345	~絲 92
11~班牙蘆葦 462	~布洗滌及纖維之離解 457	77~與甲醛之反應 345	~絲設備之要點 67
1060₀ 否	1466₁ 醋		~絲工程 97
40~內斯紡絲法 122	13~酸纖維素受範物 301		~絲液之製造及其性質 61
	~酸纖維素受範物		

~ 絲之機械作用 64

~ 絲抽機 98

~ 絲嘴 100

~ 絲反應 92

23 ~ 織纖維之生產狀況 3

~ 織纖維之組織構造 14

~ 織纖維之標準性質 10

~ 織纖維之膠質性 16

25 ~ 絨用人造短纖維 176

2116。黏

77 ~ 膠絲之主要原料 71

~ 膠法 61

~ 膠液 82

~ 膠液之製造 88

~ 膠液之成熟 89

~ 膠液之分析及試驗 90

~ 膠人造絲 70

2224。低

21 ~ 黏度硝酸纖維素之製造 258

2290。利

44 ~ 林斐爾德法 168

2294。紙

~ 469

27 ~ 漿 359

~ 漿碎解機 477

~ 漿及紙 359

~ 漿及紙之試驗法 527

~ 漿及紙之統計 538

~ 漿及紙之種類與碎解之關係 484

~ 漿液之脫水濃縮 443

~ 漿之試驗法 527

~ 漿之碎解 477

~ 漿之化學試驗法 529

~ 漿之物理的試驗法 527

~ 漿之漂白及精製 446

~ 漿之洗滌 404

~ 漿之品位與收穫量 391

~ 漿之原料及製造法 379

~ 漿之精製 453

~ 漿漂白工程 450

~ 漿板之澆造 414

~ 漿原料用之植物 379

30 ~ 之試驗法 532

~ 之種類 469

~ 之種類與碎解之關係 487

~ 之澆造及整理 511

~ 之整理 524

50 ~ 由厚薄分類 472

88 ~ 餅 359

94 ~ 料 359

2299。絲

17 ~ 蛋白質之化學構造 43

59 ~ 捲式紡絲機 103

72 ~ 質之元素分析 43

~ 質之化學構造 44

~ 質之化學性質 42

~ 質之氨基酸 43

2355。我

60 ~ 國毛類及毛織品輸出額 5

~ 國生絲及絲織品輸出額 5

~ 國生絲絲線絲織品輸入額 5

~ 國棉花棉紗棉貨輸出額 4

~ 國棉花棉紗棉貨輸入額 4

~ 國人造絲織品輸出額 5

~ 國人造絲輸入額 6

~ 國羊毛絨線毛織品輸入額 5

2395。織

20 ~ 維工業 1

~ 維由碎解而起之變化 482

~ 維素酯及醚之強度 221

~ 維素酯軟片 319

~ 維素及硝酸纖維素之性質 232

~ 維素醚 166

~ 維素醚受範物 310

~ 維素醚人造絲 166

~ 維素受範物 220

~ 維素纖維 19

~ 維素纖維之形態 25

~ 維素纖維之強度及光澤 27

~ 維素纖維之組織構造 37

~ 維素之硝化理論 234

~ 維素之醚化方法 166

~ 維素之化學構造 32

~ 維素之化學性質 29

~ 維素之實驗式 33

~ 維素之構造式 34

~ 維素之性狀 183

~ 維素黃酸鈣之製造 87

~ 維素黃酸鈣之溶解 88

~ 維素人造絲之染色作用 211

~ 維素人造絲用之染料 212

2396₁ 縮

80 ~ 合工程 350

~ 合受範物 340

~ 合法 355

2421。化

77 ~ 學紙漿之粗選 433

2454₁ 特

15 ~ 殊紡絲法 167

2510₀ 生	3010₁ 空	3119₁ 漂	~紙漿之精選 440
22~絲之製造 40	33~心人造絲 170	26~白紙漿時之化學變化及條件 447	44~材以外之紙漿 454
2720₇ 多	3011₁ 漉	3213₀ 冰	~材之預備工程 385
10~元醇樹脂 358	34~造之豫備工程 511	14~醋酸之製造 141	~材之化學成分 382
2760₄ 各	3011₃ 流	3430₀ 造	72~質 374
22~種纖維之特徵與碎解之難易 484	10~下張力紡絲法 120	22~紙法概要 474	4418₁ 填
~種纖維之扭率 210	3080₀ 賽	~紙機 515	94~料及染料 504
~種乾酪素受範物製造法 337	17~露珞 227	~紙用填料 504	~料之留得量及其所及於紙質之影響 506
~種人造絲之強伸度 204	~露珞及受範物工業 217	~紙用膠料 489	4421₇ 蘆
~種人造絲之吸水度 186	~露珞之受範劑 271	3490₄ 染	44~葦 465
60~國生絲年產額 7	~露珞之上光 288	22~紙之染料 507	4423₀ 芊
~國人造絲生產額 8	~露珞之製造 269	3512₇ 清	44~基纖維素 313
2771₂ 包	~露珞之穩定劑 277	31~濾管 100	4423₄ 苯
22~紙 471	~露珞之溶劑 276	3530₀ 連	78~駢呋喃樹脂 358
2828₁ 從	~露珞之加工 296	21~續式碎木機 388	4433₁ 蒸
26~白水中收回纖維 446	~露珞之切斷 284	3611₁ 混	27~解方法 402
2868₀ 鹼	~露珞之乾燥 287	13~酸之組成 286	~解鍋 400
23~纖維素 75	~露珞之捏和 279	3622₇ 褐	~解鍋之排氣凝縮物 404
~纖維素之製造 76	~露珞之軟化劑 276	27~色碎木紙漿 393	4439₄ 蘇
~纖維素之生成及其組成 75	~露珞之壓延 281	3834₃ 導	51~打廢液之蒸發及濃縮 405
~纖維素之成熟 80	~露珞之壓延壓榨 283	22~絲滑車 101	~打收回率 410
2874₀ 收	~露珞之原料 270	4010₇ 壺	~打法紙漿之副產物 410
60~回輸廢液 81	~露珞之原料濾過 280	43~式硝化器 288	~打法紙漿之品位及收穫量 411
~回蘇打及副產物 404	~露珞之着色及做造花樣 285	4090₀ 木	
	~露珞之性質 289	22~紙漿之選別工程 437	
	~露珞原料配合 278	~紙漿之精製及漉造 437	
	3116₀ 酒		
	95~精醱水器 257		

~打法之預備工程 395	4600₀ 加	感	7723₂ 尿
~打法之蒸解工程 399	10~工紙類 473	90~光液之塗敷 323	50~素縮合物之性質 356
~打法木紙漿 395	4692₇ 棉	5701₆ 攪	
~打法蒸解中之化學變化 396	17~及其種類 19	55~拌式硝化器 241	7772₀ 印
4471₇ 世	23~纖維之製造 19	5708₂ 軟	72~刷紙 469
60~界紡織纖維生產額 3	~纖維之分離及採集 21	22~片之製造 319	8000₀ 人
4477₀ 甘	4752₀ 靱	~片之整理 323	34~造絲之一般製造法 60
44~蔗渣及高粱 463	40~皮紙漿 465	~片之前處理 322	~造絲之強伸度 202
4477₇ 舊	4841₇ 乾	5815₃ 蟻	~造絲之纖維度 187
22~紙及破紙類 467	17~酪素受範物 328	13~酸纖維素及其纖維素受範物 308	~造絲之染色 211
4480₆ 黃	~酪素受範物之製造 334	6010₇ 置	~造絲之橫截面 191
27~色藁紙漿 462	~酪素受範物之性質 338	57~換式硝化器 240	~造纖維 58
4490₀ 樹	~酪素以外之蛋白質受範物 339	6050₀ 甲	~造纖維製造理論 59
71~脂化反應 341	~酪素之製造 331	44~基纖維素 311	~造纖維製造之主旨 59
4490₄ 藁	~酪素之膠化 333	6060₄ 圖	~造纖維之強伸度及耐水性 200
22~紙漿 460	~酪素之性質 329	50~畫紙 471	~造纖維之化學性質 183
~紙漿之製造法 461	4893₂ 松	6090₄ 果	~造纖維之物理性質 187
28~以外之莖稈類紙漿 462	71~脂以外之膠料 500	77~膠 372	~造纖維之性質 188
30~之化學成分 460	~脂膠料 489	7113₆ 蠶	~造纖維對鹼之溶解性 184
4491₇ 植	~脂膠料概說 489	22~絲 40	~造短纖維 176
27~物纖維之構造 359	5060₀ 由	~絲之形態及強伸度 41	~造短纖維紡絲液之製造 178
~物細胞膜之化學成分 367	71~原料製造紙漿之方法 379	7121₄ 雁	~造短纖維之紡絲 178
4496₀ 楮	5073₂ 表	40~皮 465	~造短纖維之製造主旨 177
40~皮 465	10~面施膠 502	7722₂ 膠	
	5320₀ 成	94~料之效能與紙漿之種類 497	
	12~形用耐樹脂 352	~料定着之理論 490	
	~型粉之製造 356		

~造短纖維之纖度	189	造	116
~造短纖維之性質	182	~鉸法人造絲	113
8010₄ 全		8850₇ 筆	
22~紙料之精選	511	07~記紙	470
8033₁ 無		9592₇ 精	
11~張力捲取法	120	37~選紙漿液之濃縮	
90~光人造絲	173	脫水及澆造	443
8041₇ 氮			
17~及銅之收回	124		
44~基樹脂	353		
8050₁ 羊			
20~毛	46		
~毛蛋白質之化學			
構造	51		
~毛纖維之組織			
	51		
~毛之形態及物理			
性質	47		
~毛之製造	46		
~毛之物理及化學			
性質	50		
8060₁ 合			
53~成樹脂	340		
8060₈ 谷			
60~羅夫斯法	170		
8712₀ 銅			
83~鉸法	61		
~鉸法紡絲	119		
~鉸法紡絲液	114		
~鉸法紡絲液之製			

