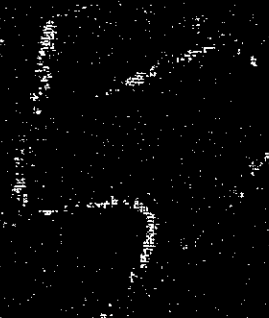


上海科學出版社  
王昭倫與木書

科學出版社



上海科學出版社

7

466.7  
472  
2

應用科學叢書

# 電木與電玉

著者

鄭粟銘

寶樂而中央工業試驗所技術員



3 1760 9272 8

正中書局印行

國立北平圖書館藏

466.7  
972

## 總 序

‘我們集合了許多研究自然科學和實用科學的人，想把科學知識，送到民間去，使牠成爲一般人民的共同智慧。更希冀這種知識散播到民間之後，能夠發生強烈的力量，來延續我們已經到了生死關頭的民族壽命，復興我們日漸衰頹的中華文化。這樣，才大膽地向社會宣告開始我們科學化運動的工作。’

這是中國科學化運動協會，於民國二十一年發起旨趣書的開宗明義，同時復在本會章程內，揭示宗旨爲：

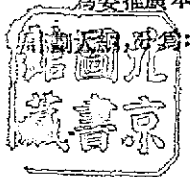
‘研究及介紹世界科學之應用，並根據科學原理，開揚中國固有之文化，以致力於中國社會之科學化。’

爲要使本會的目標，簡單起來，所以又做十個大字的標語，卽：

‘科學社會化，  
社會科學化’

自從本會的宗旨，漸漸爲本國科學界與整個社會，容納進去，已能喚起國人對於科學的興趣，暨轉移從事科學者對於科學本身的觀念。

爲要推廣本會的工作，所以又於二十四年確定本會第二期工作



(1)

100254

- (1)‘以科學的方法，整理我國固有的文物；’
- (2)‘以科學的知識，充實我們現在的社會；’
- (3)‘以科學的精神，創造我國未來的生命。’

· 同時對於‘工作之對象’，‘工作之信仰’，‘工作之方針’，和‘工作之步驟’，分別做了很詳密的規定，使全體會員以及各地分會支會，得以個人或集團的力量，去實施‘科學化’的工作。

本會科學化‘工作之範疇’，除‘檢閱過去’，對於過去的知識資料，如何整理，使合於現代之用，又‘準備將來’，對於未來之科學進步，如何薰陶，使其有益於人羣外，更要‘把握現在’，即：

‘對於現代之科學知識及方法，應充分利用以解決目前之國防生產生活問題，同時用極淺近的譬喻與理解，灌輸於一般民衆。’

正中書局，很誠懇底接受‘科學化’的使命，要發行應用科學叢書，委託本會南京分會，主持編輯事宜，並以編輯大綱請示本會。本會以應用科學的範圍，包括甚廣，各種科學的內容，同牠的應用，也沒有一定的限制，要在編輯同審查的專家，都能切實認識同一的目標，就能夠領導閱讀的人，進到康莊的大道——科學化。爰把本會歷次決定的宗旨，趣向，和目標，以及工作計劃大綱，簡括起來，做個序言，刊於每部叢書的前面。希望同情於本會的人，隨時加入本會，共同迎頭趕上現代科學化的文明；有志於本叢書的人，隨時向該書局或該分會，貢獻其著述。更希望一般社會中的人們同讀者，對於本叢書有任何意見時盡量的不客氣的提出來！

中國科學化運動協會 廿五年五月五日於首都靈家莊國本會

# 目 次

|                         |                            |
|-------------------------|----------------------------|
| 第一章 總論..... 1           | 第四節 一般人造樹脂的生成順序...14       |
| 第一節 引言..... 1           | 第一項 初期人造樹脂(電木甲)...15       |
| 第二節 電木電玉與人造樹脂..... 2    | 第二項 中期人造樹脂(電木乙)...15       |
| 第三節 電木電玉發明史略..... 3     | 第三項 末期人造樹脂(電木丙)...15       |
| 第四節 電木電玉將來的展望..... 7    | 第五節 人造樹脂生成原因.....15        |
| 第二章 人造樹脂..... 9         | 第一項 各家理論.....15            |
| 第一節 天然樹脂..... 9         | 第二項 基恩爾的三種假說.....17        |
| 第一項 天然樹脂的來源..... 9      | 第六節 人造樹脂應用於各方面應有的條件.....23 |
| 第二項 天然樹脂的成分..... 9      | 第一項 應用於模塑物件方面的條件.....23    |
| 第三項 天然樹脂的性質.....10      | 第二項 應用於假漆及各種油漆方面的條件.....24 |
| 第二節 人造樹脂的由來.....11      | 第三項 應用於電線絕緣方面的條件.....25    |
| 第一項 聚合及縮合反應.....11      | 第三章 酚醛樹脂..... 27           |
| 第二項 高級聚合物與人造樹脂...12     | 第一節 原料.....27              |
| 第三節 人造樹脂的分類.....13      | 第一項 酚.....27               |
| 第一項 根據不同生成反應的分類法.....13 | 第二項 甲醛.....30              |
| 第二項 根據不同物理性質的分類法.....31 |                            |

|                          |                         |
|--------------------------|-------------------------|
| 第二節 酚醛樹脂製造方法.....32      | 第一節 脲醛樹脂.....65         |
| 第一項 普通一般製造方法.....32      | 第一項 原料.....65           |
| 第二項 小規模製造方法.....36       | 第二項 脲醛樹脂製造方法.....66     |
| 第三項 培克爾的製造方法.....38      | 第三項 脲醛樹脂化學反應的研究.....68  |
| 第四項 淺色酚醛樹脂製造法.....38     | 第二節 醇醛樹脂.....69         |
| 第五項 透明醇醛樹脂製造法.....39     | 第一項 原料.....69           |
| 第三節 醇醛樹脂化學反應的研究.....41   | 第二項 醇醛樹脂製造方法.....71     |
| 第四節 製造醇醛樹脂各項條件的研究.....44 | 第三節 巴登及醇醛樹脂的一般應用.....73 |
| 第五節 輔助劑的研究.....47        | 第六章 多元酸多元醇樹脂.....74     |
| 第六節 醇醛樹脂的應用.....50       | 第一節 原料.....74           |
| 第四章 醃類樹脂.....56          | 第一項 甘油.....74           |
| 第一節 乙醃樹脂.....56          | 第二項 乙二醃.....78          |
| 第一項 原料.....56            | 第三項 亞石醃.....79          |
| 第二項 乙醃樹脂製造方法.....57      | 第四項 苯二甲醃.....81         |
| 第二節 丙醃樹脂.....58          | 第五項 檸檬醃.....83          |
| 第一項 原料(丙醃醃).....58       | 第二節 多元酸多元醇樹脂製造方法.....85 |
| 第二項 丙醃樹脂製造方法.....58      | 第一項 苯二甲醃甘油樹脂製造法.....85  |
| 第三節 醃醃樹脂.....59          | 第二項 檸檬酸甘油樹脂製造法.....86   |
| 第一項 原料.....59            | 第三項 混合酸甘油樹脂製造法.....87   |
| 第二項 醃醃樹脂製造方法.....61      |                         |
| 第四節 醃類樹脂的應用.....63       |                         |
| 第五章 脲醃及脲醃樹脂.....65       |                         |

|                                       |                                  |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| 第四項 多元甘油樹脂製造法.....87                  | 第二節 鹵化橡皮..... 101                |
| 第五項 蓖麻油與多元酸多元醇<br>樹脂製造法.....88        | 第一項 橡皮..... 101                  |
| 第三節 多元酸多元醇樹脂化學反<br>應的研究.....88        | 第二項 鹵化橡皮製造方法..... 102            |
| 第四節 多元酸多元醇樹脂的一<br>般應用.....90          | 第三項 鹵化橡皮的性質及其一<br>般應用..... 105   |
| 第七章 苯駢呋喃及萘樹脂<br>.....92               | 第三節 乙稀化合物樹脂..... 104             |
| 第一節 原料.....92                         | 第一項 原料..... 104                  |
| 第一項 苯駢呋喃的性質.....92                    | 第二項 乙稀化合物樹脂製造方<br>法..... 105     |
| 第二項 萘的性質.....93                       | 第三項 乙稀化合物樹脂化學反<br>應的研究..... 107  |
| 第二節 苯駢呋喃及萘樹脂製造方<br>法.....94           | 第四項 乙稀化合物樹脂的性質<br>及一般應用..... 107 |
| 第三節 苯駢呋喃及萘樹脂的化學<br>反應的研究.....96       | 第九章 脂化樹脂..... 109                |
| 第四節 苯駢呋喃樹脂的性質及一<br>般應用.....98         | 第一節 石灰脂化樹脂..... 110              |
| 第一項 假漆及油漆.....98                      | 第一項 石灰的選擇..... 110               |
| 第二項 橡皮物件..... 100                     | 第二項 石灰配合成分..... 111              |
| 第三項 模塑物件..... 100                     | 第三項 石灰脂化樹脂製造方法<br>..... 111      |
| 第四項 其他應用..... 100                     | 第四項 石灰脂化樹脂的應用... 112             |
| 第八章 鹵化樹脂鹵化橡<br>皮及乙稀化合物<br>樹脂..... 101 | 第二節 甘油脂化樹脂..... 112              |
| 第一節 鹵化樹脂..... 101                     | 第一項 甘油配合成分..... 113              |
|                                       | 第二項 甘油脂化樹脂製造方法<br>..... 113      |
|                                       | 第三項 甘油脂化樹脂的應用... 115             |

|                   |     |                    |     |
|-------------------|-----|--------------------|-----|
| 第三節 其他酯化樹脂.....   | 118 | 第四節 模塑手板.....      | 133 |
| 第十章 模型及模塑 .....   | 119 | 第一項 熱塑法模塑手板.....   | 133 |
| 第一節 樹脂.....       | 119 | 第二項 冷塑法模塑手板.....   | 140 |
| 第二節 模塑原料的配合.....  | 121 | 第十一章 電木製品檢驗法 ..... | 142 |
| 第一項 藥劑物質.....     | 121 | (甲)耐腐蝕性試驗          |     |
| 第二項 填料.....       | 122 | (乙)耐日光試驗           |     |
| 第三項 顏料.....       | 124 | 附錄美國檢驗標準局所規定       |     |
| 第四項 增劑及潤滑劑.....   | 125 | 模塑物品用作電氣絕緣的檢       |     |
| 第三節 模塑原料的混和.....  | 125 | 驗標準方法              |     |
| 第一項 捲滾法.....      | 125 | (甲)拉力試驗 (乙)壓力試     |     |
| 第二項 乾和法.....      | 127 | 驗 (丙)撻力試驗 (即撻切     |     |
| 第三項 溼和法.....      | 127 | 力試驗) (丁)電阻力試驗      |     |
| 第四項 球磨法.....      | 127 | (商業實用) (戊)受熱扭曲     |     |
| 第四節 模型及其應用機械..... | 128 | 試驗 (己)吸水試驗         |     |
| 第一項 模型.....       | 128 |                    |     |
| 第二項 高壓機.....      | 132 |                    |     |



# 第一章 總論

## 第一節 引言

近世科學猛進，我們日用的各種物件，無不精益求精，即如飲食器皿，最初只有竹木做成的，到後來有陶器，再進而有磁器，而有玻璃。磁器和玻璃器皿，已是光潔平滑，易於洗淨，比木的竹的要清潔美觀得多，不過易於碰碎，是一缺點。現在市上又有一種電木電玉的東西出售，顏色美麗，式樣玲瓏，質輕而堅，碰跌不碎，比較玻璃磁器等，更為完美。

電氣絕緣，以前採用的，有硬橡皮、天然樹脂、磁質物、水泥及乾酪等製成的東西。不過或患其易於變脆，不能久用，或是易於軟化，或易於碎裂，或太笨重，或易於還潮，失其絕緣性，或不能製成薄片，以合需用。現在電木電玉製成的東西發明了，以上許多缺點，都可以不致發生，成為十分完美的電氣絕緣體。

用以保護物面的東西，以前是用假漆或油漆。然施於物面上，往往易被溶去，或繼續氧化，失去保護表面的效用。現在有一種電木電玉溶液，叫做電木漆，或與乾性植物油併合，叫做特種油漆，塗於物件表面上，可生防水防火而堅固耐用的靛面。

由上述各方面看來，電木電玉，應用甚廣，實是最近科學研究的結晶。將來必成爲一種重要工業。

我國科學素不發達，各種工業，都是落後，這電木電玉工業，也很幼稚。我們不能眼望着先進各國，日事求進，也當急起直追，迎頭趕上去才是。

## 第二節 電木電玉與人造樹脂

電木電玉這東西，既非木製，又非玉琢，究竟是什麼樣一種東西呢？說來並不奇怪，這種東西的原料，其實在很早以前，就發現於實驗室裏。我們研究有機化學時，常有某種或某某兩種物質，於特殊情形下，其分子互相聚合爲更大分子，成極複雜的膠質體，他的組織，和纖維橡皮蛋白質等相仿，他的性質，和天然樹脂差不多，這種東西，化學上名爲人造樹脂 (Synthetic resins)。起初吾人不知怎樣利用他，後來經過許多化學家的研究，才把他製成現在的電木與電玉這一類東西。

電木電玉這個名稱，是我們中國人取的，因爲他具有優異電氣絕緣性，而他的成品，外表像木的玉的差不多，所以就稱他爲電木與電玉。若以化學家眼光看來，這電木與電玉，就是一種人造樹脂的製品。人造樹脂裏，若加入多量的填料，則製成像木材一樣的東西，若不加填料，或用特種填料，則製成顏色潔白而半透明像白玉一樣的東西。所以電木與電玉，同是一種聚縮物質（即化學上名爲人造樹脂所做成的），他的不同之點，一個是加填料，一個是用特種填料或不加

填料而已。

### 第三節 電木電玉發明史略

電木電玉的發明與成功史略裏，最爲重要而長久的一段，要算由發現酚醛樹脂 (Phenol-formaldehyde resins) 起，而至製成電木物件止。從這次的研究成就，引起其他人造樹脂的發明與工業上應用。所以本節所述，是偏重於酚醛樹脂製成物件的經過情形。

約於公元 1872 年，培頁 (Baeyer) 發現酚與甲醚的反應，可以生成像樹脂的縮合物質。當乙醚加進酚及濃硫酸的混合液時，混合液就濃厚起來。用水沖淡時，得到一種色白而有黏性的東西，這東西可以溶解在氫氧化鉀中，成紫紅色的溶液。

到公元 1890 年，甲醚的製造，已成商業化。克利堡 (Klee-berg) 於是努力於甲醚與各種酚類生成縮合物的研究。克利堡探得甲醚同酚，1,3-苯二酚 (Resorcin) 1,2,3-苯三酚 (Pyro-gallic acid) 等，遇濃鹽酸，起劇烈反應，生成一種縮合物，不溶於鹼溶液裏，並且很難於提淨，以定他的分子成份怎樣。克利堡的製造方法，用酚 10 公分，甲醚 (濃度 40%) 20 公分，兩相混和，加入少許濃鹽酸，並時使冷卻。反應開始後就很激烈，產生大量熱力，變成一塊玫瑰色而黏厚的物質。當冷卻時，這物質就凝固成硬塊。於是研成粉末，用沸水及鹼液提洗，等顏色完全除去了就停止。所得到的洗淨物，幾乎不能夠溶解於普通溶劑內，或是苛性鹼溶液內。灼燒的時候，沒有熔化而就焦了。這樣他經過許多次的試驗，把所得物質分析後，沒有一個相似的。

他終於總結一句說：“酚與甲醚化合後，成功一種不含酚的複雜縮合物。”

馬那斯 (Manasse) 在公元 1894 年，把酚溶於較多量的稀氫氧化鈉溶液內，於是用等分子量的甲醚(濃度 40%)，加在裏面，放在那裏不動，等甲醚的氣味完全消滅後，用乙酸中和，得到一種磷羟基苯甲醇 (Phenol alcohol)。此物可以和沒有化合的酚用乙醚同時提出，然後用蒸餾方法除去酚，就得到較純粹的磷羟基苯甲醇。如再與鹽酸或硫酸加熱，就得到一種樹脂了。自這次的發現後，就知道酚醚縮合物生成進程中，最先生成的是一種磷羟基苯甲醇。

在公元 1900 年時，酚醚縮合樹脂，已指出可做電氣絕緣體。斯密斯 (Smith) 終於製成一種代替硬橡皮的縮合物。他的方法是在二容量的三聚乙醚 (Paraldehyde)，一容量的酒精，同三容量的酚(含有 5% 的水)的混合液內，慢慢地加進三至六容量的飽和鹽酸酒精溶液，而把這混合液設法冷卻，使溫度不超出攝氏二十六七度。反應完畢，就把製成的東西，灌入抹油的模型裏，等他凝結。結塊後即拿出來，放在烘箱裏，在攝氏一百度的溫度下烘乾，並烘焙，大約要 12—30 小時方能完成，看所做東西的大小而異。這樣所做成功的物質，有電氣絕緣性，能抗多種藥品的侵蝕。斯密斯 氏也應用其他聚合甲醚，以代三聚乙醚，及其他醇類如雜醇油 (Fusel oil)，以代酚，並且應用石棉做填料。所做成的物質，多有電氣絕緣性，而並不溶解於乙酸、三氯甲烷、酒精等東西裏。

在公元 1900 年，有許多人專門研究酚醚的縮合物。布盧麥

(Blumer) 曾得到一種可以代替天然樹脂如蟲膠 (Shellac) 的縮合物。他的製造方法, 是用 135 份二氫丁二酸 (Tartaric acid), 和以 150 份的甲醴 (濃度 40%) 於一個搪鉛而有夾層的器具內。等到酸與醴完全溶和後, 加 195 份的酚。初時微熱, 後來一起反應, 即發生大量熱力, 足使混合液沸滾十分鐘。生成的粗製樹脂, 如油一樣, 浮在上面。於是取出, 於沸水中沸煮, 並加氨水少許。當傾入冷水中, 樹脂即凝固成白色塊狀物。同時 (1903 年), 勒夫脫 (Luft) 對於酚醴縮合物, 也詳為研究, 並應用許多酸性催化劑。試驗結果, 以為此種人造樹脂, 假使不像這樣脆, 可用以儲受藥品。勒夫脫對於酚醴樹脂與熱力壓力的關係, 也曾探得, 當樹脂在熱模型內, 加以微壓力, 可以使他較硬而並不失其原來性質。勒夫脫對於怎樣使酚醴透明, 也有供獻。勒夫脫也曾試製電氣絕緣器。並試製代替賽璐珞小物件, 如檯球, 鈕子, 手柄等物。借於製造樹脂時應用酸性催化劑, 致造成的許多物件, 都脆而不堅固。

斯托利 (Story) (約在公元 1905 年) 對於此種製造樹脂工作, 也加研究, 不過他製成樹脂時, 不用什麼催化劑。法以 50 份酚, 及 30 份的甲醴 (濃度 40%), 於一裝有還流冷凝器的器具內, 加熱到攝氏一百度, 約八小時, 於是將製成物質, 遷至一開口器具內, 速加熱蒸發水分, 使溫度超過攝氏百度以上。黏度漸漸增厚, 終於得到一塊堅硬的東西, 透明, 並且有極好的電氣絕緣性。假使初次煮燒時間過長, 或於蒸發時溫度不高, 就得到一個不透明的東西。假使要做各種模樣的東西, 可以把上述液體狀樹脂, 灌入模型內, 在攝氏八十度於烘

箱內烘烤若干小時，就成功了。如果再加入各種顏料，就可得各種顏色的東西。當這樹脂在半固體狀時，可以溶於酒精、丙酮等溶劑裏，做成各種假漆，漆在物面上，能得一堅硬覆面，如以此覆面再行烘烤，就更為堅固。這種樹脂受熱烘硬以後，就再不能溶於任何溶劑中，也不被冷酸或鹼所侵蝕。

在公元 1905 年，得雷爾 (Delaire) 自隣羥基苯甲醇 (Phenol alcohol)，用低壓加熱方法，做成一種硬而半透明的樹脂，比重 1.06。在攝氏 115 度以上融化。可作琥珀及其他天然樹脂代替品用。此外並把隣羥基苯甲醇與其他物質如苯胺 (Aniline)、隣苯二甲酐 (Phthalic anhydride) 等物，化合以成種種人造樹脂。

在公元 1906 年，斯提反 (Stephan) 應用鹼性催化劑，並過量甲醯，以製隣醯樹脂，開今日製造樹脂方法之端。他的方法是以二份酚，一份氫氧化鉀溶液 (婆美表四十度)，及四份甲醯水 (濃度 40%)，共置一高壓蒸餾器內，使起反應，這樣所成的樹脂，不溶解於任何溶劑，而溶於苛性鹼溶液中。

未忒 (Wetter) 鑒於應用鹼類催化劑的短處，他就採用氯化鐵、氯化銨、硫酸銨、硝酸銨、亞硫酸鈉等物做催化劑。雷巴赫 (Lebsch) 應用有機或無機氯化物及其他鹽類為催化劑。

當這時候 (公元 1910 年前後)，研究人造樹脂的，正如雨後春筍，有的注力於催化劑的研究，有的注力於高級酚類或醯類或其他隣類等各種物質製造樹脂的研究，不過都不能商業化，祇能在實驗室裏小規模的製造，不能在大工廠裏有大批出品。自培克蘭 (Baekeland)

研究成功，人造樹脂才大規模製造，開始搬到商場上來，所以現在談電木電玉發明的人，每推培克蘭為鼻祖。

在公元1910年左右，那時候培克蘭對於酚醛樹脂，作深刻的研究，除引進許多改良外，他對於變硬方法，更有特殊發明。應用極高壓力與高熱度於模塑手續中，使所得塑成物，維妙維肖，堅而不碎。用這高壓方法，可以製成全套無線電機、留聲片、電動機與發電機上的附件，代替琥珀，代替賽璐珞種種東西，不一而足，於是電木電玉工業，才發達。

#### 第四節 電木電玉將來的展望

製造電木電玉的原料，起首是用酚及甲醚，後來又發明其他原料也可以做。可用的原料愈多，製成電木與電玉的種類，也愈為增加，應用的範圍，因而也愈為廣大。電木電玉工業在今日，祇限於代替蟲膠 (Shellac)、瀝青 (Pitch)、橡皮、賽璐珞等物品於製造模塑物件，及假漆與油漆諸用，只能說與電氣工業、模塑工業、及油漆工業方面，發生關係。將來研究探討，可應用及於其他工業方面，則異日的展望，更無限量。

我國對於電木電玉模塑工業，近幾年來，頗為發達，出品充塞市場上，銷數不劣。電木用於其他事業方面的，在我國亦正方興未艾，如南京電話局，為適合需要起見，已自用電木粉製成種種電氣絕緣物件。最近上海商務印書館專利自製賽銅字模，原料亦是用電木粉。故端倪已開，前途當有更大發展。

---

發展電木與電玉工業的最要關鍵，在如何應用廉價的原料及最簡單的手續，得製成最好的電木與電玉。此則有待於化學家的努力了。



## 第二章 人造樹脂

### 第一節 天然樹脂

#### 第一項 天然樹脂的來源

要明白人造樹脂的性質，不可不先研究天然樹脂。講到天然樹脂，他的種類很多，大多數可以說是植物產品。植物像松柏之屬，他的樹梗受傷了或故意刺傷了，往往有一種黏液流出來。當這種黏液的一部份蒸發了，或一部份氧化了，就生成這種天然樹脂。此外還有從地裏發掘採取得來的，那個是早前壓沒在地底下的植物裏原有樹脂質變成的。還有從松柏等木材，用酒精乙醚等溶劑，抽取得來的，那個是早已生長在植物裏了。天然樹脂的來源，大概不外乎以上幾種。

#### 第二項 天然樹脂的成分

大多數天然樹脂是氧化物質，是從植物裏的萜類(Terpenes)，或其他類似煙屬物質，經氧化後而生成的。然而不能說凡是天然樹脂，一定是這樣生成的。像依據多布納 (Doebner) 研究結果，有幾種天然樹脂，差不多全是芳香族醌同酚的縮合物，與萜類的氧化物，顯然不同。

天然樹脂的種類很多，所含成份不一，而據奕亦 (Tschirch, A.) 的研究結果，天然樹脂大約有三類：

(一)樹脂酯 (Resin-esters) 這種天然樹脂的成份，多半是酯質，由某種酸與某種醇化合而成的。所以這樹脂用鹼分解，可得苯甲酸 (Benzic Acid)、3-苯丙烯酸 (Cinnamic acid) 及樹脂醇 (Resin-alcohol) 等。

(二)樹脂酸 (Resinolic or Resin acid) 這種天然樹脂全為酸質，是許多特殊的樹脂酸所組成的，與鹼性物能起中和反應。

(三)中性樹脂 (Resenes) 這種天然樹脂是一種氧化物，與鹼質無化學反應，也沒有橡醇、酯、酸、醃、醴等物所有的其他化學反應。這樹脂並不溶化在苛性鹼溶液內。天然樹脂裏因為有了這個中性樹脂存在，所以在製漆工業中，有特殊價值。

### 第三項 天然樹脂的性質

天然樹脂很少是有一定的結晶形的。外表是固體或半固體形狀，多少有一點透明，而容易碎的。普通的天然樹脂，無嗅無味，比重在 0.9 至 1.25。受熱容易軟化，可以作為模塑原料。天然樹脂於蒸發時卻難免要分解，假使放在一密閉箱內加熱，他就分解，大多數成為煙囪物質。如果放在空氣裏灼熱，樹脂很容易燒起來，生出一種很濃厚的黑煙。天然樹脂不傳電的，當摩擦時，能夠生出陰電來。天然樹脂不能溶解於水，大多數可以溶解於酒精、乙醚、及揮發油內。天然樹脂的溶液，多具酸性反應。各種樹脂的酸性程度，各有不同。當樹脂用鹼質處理裂成鹼皂後，可以生出無數泡沫來，所以肥皂工

業，常用他來做發生泡沫的東西。

## 第二節 人造樹脂的由來

### 第一項 聚合及縮合反應

有機化學裏，常有兩種特異的化學反應，一種叫做聚合反應 (Polymerization)，一種叫做縮合反應 (Condensation)。怎樣叫做聚合反應呢？在聚合反應裏，某種物質，在某種情形下，他的分子可以自己很複雜的聯合起來，變成一個龐大的分子。原來某種物質的分子是簡單而輕的，這樣聚合起來，就變為很複雜而重大了。原來是液體的，這樣聚合起來，就變為半固體或全固體了。不過聚合物的性質，大都與原來沒有聚合時候的性質差不多。譬如拿甲醛來講，當他在一個蒸發皿內蒸發的時候，甲醛的分子慢慢自己聚合起來，成為融點在攝氏 63 度的白色結晶物了，不過這白色固體物，仍有甲醛的反應。

什麼叫做縮合反應呢？在縮合反應裏，幾個同樣分子，或不同樣分子，在某種情形下，聯合起來成為一個大分子。聯合的時候，須要除去或不除去一部份水份，或其他有機物。在這種縮合反應裏，分子的聯合部份，在於分子裏的碳與碳間，所以這種縮合物性質，與原來未縮合物質的性質不同，且不容易仍行分開，得到原來沒有縮合時的分子。譬如酚與甲醛兩樣東西，在某種情形下，可以縮合起來，變成一塊很硬的東西，性質與原來的酚或甲醛，完全不同。沒有方法再把他分開來成為原來的酚與甲醛了。

## 第二項 高級聚縮物與人造樹脂

聚合與縮合反應，在自然界裏，常常遇見，藉以生成許多高級聚縮物。譬如橡樹裏的黏汁變成橡皮，動物以氫、氧、氮、碳四元素做成蛋白質，植物以水及二氧化碳做成澱粉、糖、纖維等糖類，也是由於聚合反應而生成的。所以這橡皮、蛋白質、澱粉、糖、纖維等，分子量多是很大的，分子組織很複雜，尤以橡皮、蛋白質、纖維為更甚。假使用愛克司光檢視，可以看見許多原子集團，循環連成鏈，由鏈再縮結成大集團。所以這種高級聚合物的質地黏厚，多少有一些膠質特性的。

聚合與縮合反應，在實驗室裏或工廠裏，也常常遇見的，由這種反應而成的東西也很多，像由丙酮製成人造橡皮，低級烴變為高級烴，由可燃氣體製成汽油，用甲醚變成一種糖質，叫‘丙稀醛糖’（Acrose,  $C_6H_{12}O_6$ ）。這種東西，我們也統稱他高級聚縮物質。所以無論在自然界裏，或實驗室裏，或工廠裏，凡由聚合與縮合反應所生成的東西，都是分子量極大，而成一種高級聚縮物。在這種高級聚縮物裏，往往有一種像從甲醚、酚、脛、烴屬烴等物質做成的東西，沒有一定的結晶體，也無一定的性質，有時很透明，有時可以溶於酒精或丙酮內，受熱還硬，可以溶解於乾性油以做假漆，同天然樹脂的性質，大都相像，所以也叫做人造樹脂。譬如琥珀是一種從地裏取出來的天然樹脂，是最重最硬的一種樹脂，可以磨光做許多名貴日用品。現在實驗室裏，或工廠裏，也可以把某種或某某兩種東西，做成一種聚縮物，同琥珀一個樣兒，普通叫他人造琥珀，或稱為人造樹脂。

### 第三節 人造樹脂的分類

#### 第一項 根據不同生成反應的分類法

人造樹脂的種類很多，爲便於研究起見，可依據他製造時所引起反應的不同，而分爲聚合樹脂同縮合樹脂兩類：

(一)聚合樹脂 聚合樹脂是由於同一種分子聚合成功的。像烯烴不飽烴屬，及偶氮化合物 (Az<sub>o</sub> compounds) 等生成的樹脂，就是聚合樹脂。

(二)縮合樹脂 縮合樹脂是由二或二以上同樣或不同樣分子，縮合起來，成功一種新的分子。這一類有如多醣 (Poly-esters)，酚與醴、醴與醴、烴與醴、醇與酚、酚與氯化硫等生成的樹脂。

#### 第二項 根據不同物理性質的分類法

每一類樹脂，有他自己的特性、優點、短處、及不同的應用方法。有時候有一種樹脂生成時，聚合同縮合反應同時發生，像醴與醴、甘油與磷苯二甲醣、酚與醴等樹脂，很不容易說他是屬於那一類，但是從已經生成成功的樹脂方面着想，可以根據他的物理性質，而行分類。這種分類方法，就是看某種縮合或聚合樹脂，於受熱時或在某種元素感應時，能不能由軟化時期，漸漸進而爲很硬，成功受熱永不熔化或變硬的東西。照這樣分類，可分爲三類：(甲)受熱可以變硬的樹脂。(乙)受熱不致變硬的樹脂。(丙)加他元素可以變硬的樹脂。分述如下：

(甲)受熱可以變硬的樹脂 這種樹脂，也叫做受熱不可熔的

樹脂，因為在加熱時間，這種樹脂裏的組織，又起一種變化，加熱時間愈長，變化程度愈烈，終而變成一塊很硬的東西，憑你再加多量的熱，只會枯焦而不會變軟了。利用他這種性質，可以製成很好的受熱不壞的東西。像烯屬烴的衍生物，甘油與多元酸酯、酚與醜、乾性油等生成的樹脂，都是屬於這一類。

(乙)受熱不致變硬的樹脂 這類樹脂，也叫做受熱可熔樹脂，因為在尋常溫度裏，是一塊硬的固體，把他加了熱，就會變軟，隨你加熱到若干小時，他總不會變硬。等他冷了，才會變硬。再加了熱，卻又會變軟。這種性質，也有長處，假使所做成的東西，不要他時，可以加熱使軟，再做別種東西。如苯乙烯、乙二醇與多元酸酯、三元油酯等及酚與醜用酸性催化劑生成的樹脂，都是屬於這一類。

(丙)加他元素如氯化硫等可以變硬的樹脂 這一類樹脂，本來不會變得很硬，假使加入了其他元素如氯化硫等，就可以使他變硬，受熱也不會變軟。如油脂與硫、甘油與不飽多元酸酯、氧化油等生成的樹脂，都是屬於這一類。

#### 第四節 一般人造樹脂的生成順序

人造樹脂的生成，由於聚合或縮合反應，此種反應，每由快而慢，逐步進行，與普通一般的化學反應，稍有不同。所以用某種或某某兩種原料，製成一種樹脂，並非一碰就馬上併合，要經過若干時期，方得成功。據實驗所知，人造樹脂的生成，約可分三個時期，現在分述如下：

### 第一項 初期人造樹脂(電木甲)

這一期所生成的樹脂,常常是液體狀或半液體狀,有時候也像固體形狀,不過受熱易熔。這種樹脂與天然樹脂相仿,可以溶解於酒精、丙酮和鹼液內,是製造電木漆及特種油漆的一種原料。如果在適當溫度內烘烤,就進而為中期、末期的人造樹脂。

### 第二項 中期人造樹脂(電木乙)

這一期所成的樹脂,就是烘烤初期人造樹脂而得到的,性質和初期人造樹脂差不多,不過不易溶解在溶劑內。因為他受熱仍可變軟,所以可以把他放在模型裏,塑成各種物件。

### 第三項 末期人造樹脂(電木丙)

這個時期是製成樹脂的最後時期,是由烘烤初期中期兩樹脂而得,受熱永遠不會變軟,不可溶解,能抗沸水、油類、濃酸和其他藥品的侵蝕(能抗鹼液的侵蝕的還是少數)。常透明或具其他色素。

## 第五節 人造樹脂生成原因

同一種原料做成的樹脂,因為生成時條件稍有不同,所起反應不一的緣故,他的性質,也不一樣,製成電木後,質地可以相差得很遠。所以研究電木,先要研究人造樹脂的所以生成原因,和所以能起如是反應,以致成如此性質的關係。把這個先研究明白了,將來研究或製造電木時,就便利得多了。

### 第一項 各家理論

人造樹脂是一種高分子量的有機物質,因為分子巨大,組織複

雜，要研究明白他，是一件很困難的事，關於這一方面的學說，各有各的說法，莫衷一是，現在把各有名化學家的解說，敘述如下：

(一)俄斯特發爾特(Ostwald)的理論 生成一種人造樹脂時，無論他由聚合或縮合反應而來，分子的變大與複雜，乃一定的事實。這種情形，與生成膠質相仿，所以一種樹脂生成進程中，物理性的變化，至少同膠質物一樣。所以俄斯特發爾特曾主張以膠質化學的理論，來解釋及預測人造樹脂的生成與其性質。不過這種解說，有不妥當處，因為高分子量的有機物與膠質物固然相似，不過全把膠質化學的理論，來解說一切高分子量人造樹脂所具各種性質，是不對的。

(二)馬克(Mark)同邁爾(Meyer)的理論 自X-射線發明以後，可以利用X-射線去檢視膠質物的分子。拿橡皮、纖維、多元乙醚乙烯酯(Poly-vinyl acetate)諸物做代表，檢視他們的分子結構情形，藉可明瞭一切高級分子量分子的組織。於是馬克同邁爾終於擬成一種小細胞(Micellar)理論。在這理論裏說，凡是高分子量的有機物質裏，有許多原子團，憑其原價鍵(Primary valence bond)聯合起來，成爲長鏈，再憑次價力(Secondary force)把衆鏈結合起來，以成集團，叫小細胞。此種小細胞即表示不同物理性質的實體。然根據這種理論，不能預知某種高分子量物質，何以生成與何以有此性質的關係。

(三)斯道丁革(Staudinger)的理論 斯道丁革自研究許多聚合物質後，如三聚乙醚(Para-acetaldehyde)、丁二烯(Butadiene)、環戊二烯(Cyclopentadiene)、橡皮等，終於說：“長鏈的分子，是憑原



價鍵自原子團結合起來的。此種長鍵，就是表現膠質特性的東西。”不過這種說法，對於性質的關係，也未曾說明。

(四)赫左格(Herzog)同克賴得爾(Kreidl)的理論 赫左格及克賴得爾專門研究樹脂這類東西，研究他們生成原因，終究得一結果說，樹脂生成之前，必有一種特殊原子團，名為樹脂成因團(Resinophores)首先生成。但是，此種學說包括範圍太小，且有許多樹脂的生成，並不能說先有此種成因團，倘若也用此種解說來說明一切人造樹脂生成原因，就不通了。

#### 第二項 基恩爾的三種假說

像上面所說各家的理論，都未免顧此失彼，只能解說生成原因，而對於生成性質的關係，不能解說，比較最完善的解說，是要推基恩爾(Kienle, R. H.)了。

基恩爾經長時期的研究，擬成三條假定解說，來說明人造樹脂或其他高級聚合物的生成原因，與其性質的關係。現在把他的三條假說，寫在下面：

(一)假說一 高分子量有機物質的生成，他的關係分子，必甚活躍，能起多邊反應。換句話說，高級聚合物的生成，他的關係分子，一定能夠憑其一以上的原價鍵(Primary bond)互相鉤成巨大分子。反應能力的大小，就看此種具活動性的原價鍵多寡而定。如苯乙烯(Styrene)，每一分子具一不飽團，有二活動的原價鍵，在反應時，就有二活動能力(簡稱‘二能’或‘貳’)可以鉤連。假使把他互相結合，他的反應，就成功二能與二能(簡稱‘貳’與‘貳’的反應)。此種活動能力，

要從實際試驗,察其化合物的分子結構,方才可以知道。現在把製造樹脂所用最普遍的原質,和他的活動能力,列入第一表如下:

表一 製造樹脂用的普通原質同他的活動能力

| 原 質                        | 反應形式   | 活動能力 |
|----------------------------|--------|------|
| 苯乙烯(Styrene)               | 聚 合    | 貳    |
| 硫(Sulphur)                 | 直接化合   | 貳    |
| 烯類(Olefins)                | 聚 合    | 貳    |
| 乙二醇(Glycol)                | 縮 合(酯) | 貳    |
| 甘油(Glycerol)               | 縮 合(酯) | 叁    |
| 隣-苯二甲酐(Phthalic anhydride) | 縮 合(酯) | 貳    |
| 十八二烯酸(Linoleic acid)       | 縮 合(酯) | 壹    |
| 十八二烯醇                      | 聚 合    | 肆    |
| 酚(Phenol)                  | 縮 合    | 貳    |
| 甲醛(Formaldehyde)           | 酯的縮合   | 貳    |
| 甲醴                         | 縮 合    | 貳    |
| 脲(Urea)                    | 縮 合    | 貳-肆  |
| 苯吡喃酮(Coumarone)            | 聚 合    | 貳    |

(二)假說二 分子的鉤連,依他活動點接觸機會的多寡而進行。這個假說,就是說明分子間的結合,要看他可能接合活動原價鍵的機會如何程度而決定。

(三)假說三 高級聚合或縮合物生成的時候,他關係分子體積大小與形狀,和他活動能力的接合點多寡,足以影響到他的物理性

質,如堅度、揉性、和變軟的溫度等。

上面基恩爾氏所舉三種假說,都很有意思,從他的第一二假說,可以知道人造樹脂的生成原因。從他的第三假說,可以知道人造樹脂各種性質的所以致成原因。這三種假說,對於研究電木事業的有相當幫助。現在求其更為明瞭起見,逐一詳細研究,並且把一部份事實,證明他不謬。

一、假說一的研究 自第二表可見生成樹脂的東西,一定有一以上的活動能力,他的反應,一定是‘貳’與‘貳’或‘貳’與‘貳’以上。假使他的中間,有一物質,只具一能,那麼其他物質,雖具二以上的能力,其反應成‘壹’與‘壹’、‘壹’與‘貳’、‘壹’與‘叁’等,其結果不過成為普通的

表二 一般人造樹脂及其他高級聚合物的性質與如何生成概觀

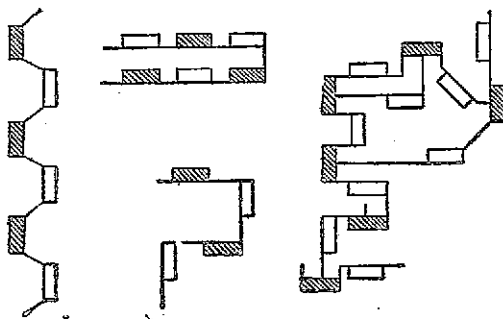
| 反 應 分 子                      | 活 動 能 力 | 如 何 生 成                           | 鏈 形   | 分 子 量 | 樹 膠 性 質 |
|------------------------------|---------|-----------------------------------|-------|-------|---------|
| 苯乙稀                          | 貳與貳     | $\xrightarrow{\text{加熱}}$         | 長     | 甚高    | 受熱可熔    |
| 甲 烯                          | 貳與貳     | $\xrightarrow{\text{加熱}}$         | 長     | 甚高    | 受熱可熔    |
| 乙二烯與醇-苯二甲酸                   | 貳與貳     | $\xrightarrow{\text{水}}$          | 長     | 高     | 受熱可熔    |
| 環戊二烯                         | 貳與貳     | $\xrightarrow{\text{加熱}}$         | 長     | 高     | 受熱可熔    |
| 甘油與醇-苯二甲酸                    | 叁與貳     | $\xrightarrow{\text{水}}$          | 短, 捲旋 | 中     | 受熱不可熔   |
| 酚與甲 烯                        | 貳與貳     | $\xrightarrow{\text{水}}$<br>酸性催化劑 | 長     |       | 受熱可熔    |
| 酚與甲 烯                        | 叁與貳     | $\xrightarrow{\text{水}}$<br>鹼性催化劑 | 短, 捲旋 | 中     | 受熱不可熔   |
| 環戊二烯                         | 叁與叁     | $\xrightarrow{\text{壓力}}$         | 短, 捲旋 | 中     | 受熱不可熔   |
| 乾性油與氧                        | 陸-柒與貳   | $\xrightarrow{\text{加熱}}$         | 短, 捲旋 | 中     | 受熱不可熔   |
| 2-甲基丁二烯[1,4]<br>(Isoprene)與醇 | 陸與貳     | $\xrightarrow{\text{加熱}}$         | ?     | ?     | 受熱不可熔   |

化合物，決不能縮合成樹脂；非但如此，具壹能物質，反有礙於高級聚合物的生成。如某種樹脂，本為‘貳’與‘叁’的反應所生成，現在因為另有具‘壹’能物質存在，他的反應進程，因而變慢。例如在甘油與降-羧二甲酐兩物反應中，若另加鈉元素，因鈉為具‘壹’能的物質，反應能力，必為大減。若加鈣元素，‘鈣’是具‘貳’能的物質，他的反應進程，一定沒有阻礙，反有增加的形勢，實地試驗出來，果然不錯。如第三表：

表三 壹能物質對於聚縮物生成時的影響

| 甘油重    | 降-羧二甲酐重 | 第三者物質     | 反應溫度(攝氏) | 膠化時間     | 生成樹脂性質  |
|--------|---------|-----------|----------|----------|---------|
| 100 公分 | 243 公分  | 鈣(貳能)10公分 | 220°     | 80 分鐘以後  | 堅硬，不透明  |
| 100 公分 | 243 公分  | 不加        | 220°     | 90 分鐘以後  | 硬，透明    |
| 100 公分 | 243 公分  | 鈉(壹能)10公分 | 220°     | 120 分鐘以後 | 透明，黑色，軟 |

二、假說二的研究 自第一種假說，可以得以下諸說：(一) 可知當一種高級聚縮物生成的時候，最初因能的接觸機會多，所以他



貳與貳的反應

貳與叁的反應

圖一 貳能與叁能於反應時簡述情形

的反應很速，等到接觸的機會少了，他的反應進行速率，也就比較慢了。同時這個東西的黏度，也因為分子的聯合愈加複雜而進步，起初緩遲，後來黏度增進很速。(二)可以推知‘貳’與‘貳’反應，能生長鏈的大分子，而‘貳’與‘叁’反應，可以旁生枝節，交組成較複雜的分子，如第一圖。故用X-射線檢視，‘貳’與‘貳’的聚合物如纖維、橡皮、等，可見有定形狀的組織。檢視‘貳’與‘叁’的聚合物，他的組織卻是無定形。所以‘貳’與‘貳’反應生成的樹脂，每較‘貳’與‘叁’反應生成的樹脂，難於膠化(Gelation)。(容易膠化的東西，容易凝凍，受熱容易變硬。)觀第四第五兩表，可見其確實情形。

表四 活動能力與生成樹脂性質的關係(甘油與各種酸的反應)

| 酸 類                   | 酸的活動能力 | 甘油的活動能力 | 流動型(攝氏)   | 結 果        |
|-----------------------|--------|---------|-----------|------------|
| 苯甲酸(Benzoic acid)     | 壹      | 叁       | 110°—115° | 生成脆性樹脂     |
| 聯-苯二甲酸(Phthalic acid) | 貳      | 叁       |           | 光學透明如玻璃的樹脂 |
| 乙酸(Acetic acid)       | 壹      | 叁       |           | 生成脆性樹脂     |
| 丁二酸(Succinic acid)    | 貳      | 叁       |           | 不甚可彎曲的樹脂   |
| 檸檬酸(Citric acid)      | 叁      | 叁       | 60°—80°   | 堅而脆的樹脂     |
| 順丁二酸(Maleic acid)     | 叁      | 叁       | 80°—100°  | 堅韌的樹脂      |

表五 酸的活動能力與生成油脂性質的關係(與甘油的反應)

| 酸 類                   | 潛伏能力 | 油 脂 性 質        | 附 註          |
|-----------------------|------|----------------|--------------|
| 十八酸(Stearic Acid)     | △    | 硬油酸            | 純粹化合物        |
| 十八烯酸(Oleic Acid)      | 貳    | 受熱可熔           | 加熱時即加厚化與氧無反應 |
| 十八二烯酸(Linoleic Acid)  | 肆    | 受熱不可熔，加他元素可以變硬 | 極易膠化，並易於氧化   |
| 十八三烯酸(Linolenic Acid) | 陸    | 受熱不可熔，加他元素可以變硬 | 極快膠化，極易氧化    |

三、假說三的研究 從第三假說，可以預測某種樹脂生成的性質怎樣。所以(一)當某種人造樹脂生成時，他原來關係分子的體積較大，那麼活動接合點距離增長，就得到比較軟而易溶的樹脂。否則得到較硬不易溶的樹脂。進一步說，在一個分子距離間，假使他活動能力的接合點增多，就生較硬的樹脂。如第六表所載，因為乙二醇、丙二醇、二羥二乙醚等的分子體積大小不同，所以活動能力接合點距離長短也不一，就生出不同性質的樹脂來，而要算乙二醇所生的樹脂為最硬，二羥二乙醚所生的樹脂為最軟。又像甘油生成的樹脂，因為他的活動能力較多，他的接合點當然也多，所以就得到較硬的樹脂。看第六表所列流動點的漸漸增加，更加可以明白物質的活動能力，及其分子體積，與所生成樹脂性質的關係。(二)樹脂生成時，他的關係分子鉤鏈較長，結構較複雜，那麼往往可以得到較硬受熱不易變軟的樹脂，否則得到較脆容易變軟的樹脂。我們曉得溫度與催化劑，常常能夠促進縮合作用，而很快的縮合，每使分子結構簡單，所以用

表六 活動能力與生成樹脂性質的關係  
(隣-苯二甲酸與各種醇的反應)

| 醇 類                          | 醇的活<br>動能力 | 醇的活<br>動能力 | 樹脂性質  | 流動點<br>(攝氏) | 抗水能力 | 附 註      |
|------------------------------|------------|------------|-------|-------------|------|----------|
| 甲 醇<br>(Methyl Alcohol)      | 貳          | 壹          |       |             | 不溶解  | 不能生成樹脂   |
| 乙 二 醇<br>(Ethylene Glycol)   | 貳          | 貳          | 受熱可熔  | 80°—85°     | 甚佳   | 堅如玻璃的樹脂  |
| 丙 二 醇<br>(Propylene Glycol)  | 貳          | 貳          | 受熱可熔  | 70°—80°     | 甚佳   | 堅硬的樹脂    |
| 二羥二乙醚<br>(Diethylene Glycol) | 貳          | 貳          | 受熱可熔  | 20°         | 甚佳   | 不甚堅的樹脂   |
| 甘 油                          | 貳          | 叁          | 受熱不可熔 | 110°—115°   | 佳    | 甚堅如玻璃的樹脂 |
| 己六醇 (Mannitol)               | 貳          | 陸          | 受熱不可熔 | 117°        | 劣    | 堅而不透明的樹脂 |

過量溫度與催化劑所生成的樹脂，他的質地，往往較劣。

## 第六節 人造樹脂應用於各方面應有的條件

製造某種人造樹脂時，應先有一目標，希望這樹脂在製成後，應有何種性質。反過來說，要做某一種物件，或為某一種用途，宜先考慮，採用何種人造樹脂，最為合宜。各種人造樹脂，有各個性質，可以作各種用途，關於這方面，容後敘述各種人造樹脂時，再為討論。現在把某一方面的用途，應用具某種性質的人造樹脂，在本節略略講講。

### 第一項 應用於模塑物件方面的條件

模塑物件的製造方法，大概用某種受熱可以熔化的物質，和以大量的填料，放在模型裏，加熱使該物質一部份熔化，更加壓力使該物質擠壓四散，達到模型內邊四週，同時這物質作為繫聯的東西，把填料包在裏面，而聯合在一起。所以在冷卻結硬的時候，有光滑表面，成功與模型一樣形式的物件。

在人造樹脂沒有應用到工業上的時候，模塑物件的原料，為蟲膠及瀝青等物。從採用人造樹脂為原料後，應用日增，遂有專充一切模塑原料的趨勢。不過人造樹脂的種類很多，不是都可充模塑原料的，要能符合下列各條件，方為適用。

(一) 熔點 (或稱軟化點) 須適中，應用受熱變硬的樹脂，對於這一點，可以無慮。如用受熱永不變硬的樹脂，就須注意。他的熔點，不可太低，太低則於製成物件時，一經日光照射，或盛儲沸水，將軟化

變形。然熔點也不可太高，太高則模塑不易。

(二)用以模塑日用飲具的人造樹脂，須無嗅無味。若有惡嗅或異味，非特不適用於模塑飲具，就是把他模塑他種物件，也不相宜。

(三)須有相當耐水能力，不被水浸漬變色，雖在水中煮沸若干小時，表面須仍是光滑，不現粗糙狀態，或有沾污諸現象。

(四)須有相當的堅度與彈性，俾可久用，不致碰擊即碎。

(五)顏色最好淺淡，因淺色樹脂，可以配成各種鮮豔色彩，或製純白電玉。若顏色深褐或黑，則應用不廣。

(六)須有相當耐熱力，庶不致容易灼損或燃着。

(七)須能耐酸鹼的侵蝕，不致偶以盛儲酸鹼物質，有被侵蝕的弊病。

(八)製造原料的價值，不能太高，否則製成物件的價目過貴，銷路不廣。

## 第二項 應用於假漆及特種油漆方面的條件

假漆或油漆用以保護物件表面。如以人造樹脂應用於這方面，須注意以下各項：

(一)須可溶于廉價溶劑(如石油中提出的溶劑)。而當以其溶液施於物面後，該項溶劑須容易揮發，至覆面乾燥變硬為止。不可與樹脂生成膠化物質，致揮發不易，乾燥困難。

(二)施用後結薄層時，表面須光滑而與物件黏附不脫。

(三)最好無色透明，俾可拚成各種顏色。

(四)熔點須高，在普通情形下，不致硬化。



(五)須有相當韌性，在普通溫度，不發生裂痕。

(六)須有相當堅度，以耐摩擦。

(七)須有耐水耐熱能力。

(八)不易燃燒。

(九)受日光照射，不致變色。

(十)能耐酸鹼物質的侵蝕。

(十一)于施用後最好另起反應，變為硬化樹脂，不會溶解，而不如普通油漆，繼續氧化，致失去保護覆面的效用。

決定某種人造樹脂，能否用作假漆，可先試他在各種溶劑的溶解力如何，如能溶解，就把這溶液施於玻璃表面，待乾，檢視所成覆面性質，是否與前述假漆應具條件相符。

決定某種人造樹脂，可否用以製造特種油漆，可依下項手續進行。

(一)試驗該樹脂，是否可以溶於乾性植物油內，先以樹脂加熱至攝氏 232 度至 343 度間，徐徐加入冷油，若用熱油，則可迅速加入。

(二)試驗是否可與礦質乾燥劑併合，用各種乾燥劑加入已行加熱的乾性植物油與樹脂混合液而行檢視。

(三)試驗樹脂與植物油混合液，是否可以用二倍松節油、石油輕油等溶劑解決，加入時，樹脂混合液須先加熱。

(四)試以施於玻璃表面，待乾燥後，視其所成覆面，是否堅固或易碎。並檢驗其他性質，以判優劣。

### 第三項 應用於電氣絕緣方面的條件

用於製造電氣絕緣的人造樹脂，須有相當的電氣阻力。此外須

---

能耐熱，不致容易熔化。並須有相當堅度，不致一碰即碎，不能久用。  
此外所需條件，與模塑物件項下相同。

## 第三章 酚醛樹脂

用酚醛樹脂製成的物件，在外國叫做‘培克蘭脫’（Bakelite），是培克蘭第一個發明用酚醛樹脂加高熱與高壓，經烘焙後，做成各種物件，因為是經烘焙而成，就叫做‘培克蘭脫’，英文 Bake 的意義，就是烘焙。

酚醛樹脂應用於電木電玉工業中最早，到現在還佔重要地位。普通酚醛樹脂，是指用苯酚（自後統稱為酚），或稱石炭酸與甲醛或稱福爾馬林兩樣東西所製成的樹脂。然而並不是說一定要拿酚同甲醛兩樣東西，才能做成，其他酚類醛類，也可以做的。各種酚類與醛類所製成樹脂的性質及製造方法等，大概是差不多的。所以本章着重於酚同甲醛的反應與製成樹脂的方法，由此可以推及其他一切酚類醛類生成樹脂的反應與應採方法。

### 第一節 原料

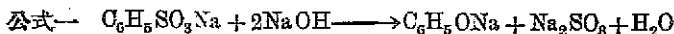
#### 第一項 酚

(一)來源 酚於商業上名稱，叫做石炭酸。遠在公元 1834 年的時候，有一位化學家名叫盧該（Ruge）的，他蒸餾煤焦油時，就發現了酚。至公元 1842 年時，蘭楞特（Lanrent）更能把酚自煤焦油蒸

餾物內結晶出來。煤焦油內所含物質甚多，自其中取出酚來，要用分餾法，把煤焦油放在一個蒸餾器內，加熱蒸餾，在攝氏 210—240 度間所蒸出的部份，就是粗製酚油。其中還含有其他雜質，須要精煉過，纔可以得比較純粹的酚。精煉方法，先使這粗製酚油冷卻，大部份的萘，就分離出來，過濾除去萘，於是濾下來的油份同稀氫氧化鈉溶液極力攪和，這時候酚同氫氧化鈉起反應，成為酚鈉，溶在水內，其他雜質油份，不溶於水，浮起在水面上，可以分開除去。在這留下的酚鈉水溶液內，加進硫酸或二氧化碳，或鍋爐廢氣，壓就像油一樣，由水中分出來，假使把這次的酚油冷卻了，酚就可結晶起來，成為工業上可用的酚了。

(二)工業製造方法 酚也可以自苯磺酸鈉 (Sodium benzene-sulphonate) 同苛性鹼溶化了，綜合起來。所採方法，大概先用硫酸使苯磺酸化，更進而製成苯磺酸鈉，再以此苯磺酸鈉同氫氧化鈉反應製成酚。如以 100 公斤苯同 225 公斤硫酸 (100%)，放在有夾層的生鐵鍋內，在鐵鍋的蓋上面，裝一只還流冷凝器，鐵鍋內的攪和器，常常攪動着，使溫度常維持在苯的沸點左右。這樣進行，約須 7—8 小時，這苯方纔可以完全磺酸化。於是取出混合物，放在 300 公升的水內，再加 700 公升的石灰水 (其中共含有 140 公斤的石灰)。硫酸鈣沉澱下來，而苯磺酸鈣仍溶解於水中。濾去硫酸鈣，而在濾下的苯磺酸鈣溶液內，加進碳酸鈉的溶液，使成苯磺酸鈉及碳酸鈣。碳酸鈣沉澱濾去，將溶液蒸乾，至有晶體分出時乃止；再用離心機，分出結晶，使乾，即成苯磺酸鈉了。這樣做法，大約可得 230—235 公斤的苯磺

酸鈉。把這苯磺酸鈉製成酚的時候，先以 220 公斤氫氧化鈉，同 20 公升水，在一個鑄鐵鍋內，加熱到 290 度，於是慢慢地加入 280 公斤苯磺酸鈉。完全加完後，使鍋內溫度升高到 315—330 度，約維持 3—4 小時，乃如公式一，逐漸生化學反應。



當這熔化物已呈液體狀，而全體均勻，即倒入 660 公升水中，濾去亞硫酸鈉，約用 190 公斤硫酸，中和濾下溶液，使酚如油狀分出浮至水面上。抽去底下水份，用少許水份，行數次洗滌後，放在蒸餾器內蒸餾（最好在低壓下蒸餾）。初次及末次蒸出物，另放一器，再行蒸餾，中部蒸出的就是酚。用這方法製造，可得理論上產量百分之八十五許。

此外尚有許多方法，如依美國阿爾斯渥斯 (Aylsworth) 的專利，用氯苯與氫氧化鈉溶液，在高壓加熱至攝氏 300 度，這樣可得氯化鈉及酚鈉。加酸於酚鈉內，即可得酚了。

(三)性質 酚具特別臭味，熔點為攝氏 40.85 度，沸點如在 760 公厘的壓力下，為攝氏 182 度，如在 100 公厘的壓力下，則為 100.2 度。酚在低溫度時，結晶成棱柱形狀，若有百分之 0.2 的水份時，可使熔點減低至 40 度。有百分之 13.1 的水份時，在 8.5 度熔化。有百分之 16.7 的水份時，在 5 度熔化。有百分之 21.9 的水份時，在 2.5 度熔化。水份愈多，他的熔點愈為減低。所以在結晶酚中，加入少許水份，就可以使他熔化，便於應用了。

在普通溫度，一份水可以溶解三份的酚。假使水份稍多，那麼酚

如油狀分出。如果再多加些酚，就仍舊可以完全溶解，以成酚溶液。在普通溫度，一份酚可以溶解在十五份水中。

酚性毒，所以他的百分之三的水溶液，常為良好殺蟲劑。

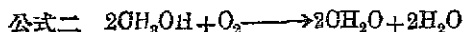
酚呈酸性反應，當溶於苛性鹼溶液中，生成酚鹽。假使把二氧化碳通入酚鹽溶液中，酚鹽即行分解而酚分出。所以酚是弱酸，較碳酸更為微弱，他的鹽溶液幾乎把紅石蕊試紙變藍了。

酚與氯化鐵發生特殊的顏色，此即以檢驗酚存在與否。酚與其他藥品，能發生變色的反應，如在含有亞硝酸的硫酸內，加入極少的酚，即可有極顯明的顏色發生了。

酚可以高錳酸鉀氧化到乙二酸。當酚經過灼熱鋅粉，則還原至苯。當酚與氫的混合氣體經過灼熱鎳，在不同溫度，可以變成環己酮 (Cyclo-hexanone) 或環己醇 (Cyclo-hexanol)。

## 第二項 甲 醛

(一)來源 甲醛的發明遠在公元 1867 年間，荷夫曼 (A. W. Hofmann) 自燃燒甲醇火焰中，發現一種甲醛物質，幾經研究，終得一適當方法來製造甲醛。法用甲醇氣體與空氣的混合氣，經過一個灼至微紅的白金管，甲醇與空氣中的氧，發生化學反應以成甲醛(如下列公式二)。所以甲醛的唯一來源，可說是甲醇了。



(二)工業製造方法 製造大量甲醛方法，是用空氣吹入熱至攝氏 40—50 度的甲醇，使飽和甲醇氣體。或用壓縮空氣用噴霧方法，使與甲醇成為混合氣體，於是通入氧化器，促起氧化反應。氧化器裝

有銅絲網或鍍銀絲網，作為催化劑用。當甲醇未通過以前，此氧化器已熱至相當溫度。甲醇經過氧化器氧化後，氣體中含有甲醛、未氧化甲醛、氯及氫等物質，在通過冷凝器或一個水淋塔，則甲醛溶化於水，成為濃度 40% 的甲醛水。這個就是市上出售的福爾馬林藥水。以剩餘甲醇氣體，經過一冷凝器具及數個分餾塔，如是使未氧化過的甲醇，完全收復起來，再供應用。這樣製造起來，所得產量，當然與所用原料純度，催化劑的性質，所用溫度與混合氣體的成份，都有關係。不過大體講來，每 100 份的甲醇，約可產 150—160 份的濃度 40% 的甲醛溶液。

(三)性質 甲醛是一種很會聚合的東西。一瓶甲醛溶液，常要發混，或有沉澱降下來，這就是甲醛聚合物。要防止此種弊病，祇要留百分之十二的甲醇在甲醛溶液裏面，聚合作用，就可以制止了。

甲醛是一種氣體，有特殊臭味，能刺激吾人黏液膜。他的沸點為攝氏零下 21 度。他的比重在攝氏零下 20 度時為 0.8153。在零下 80 度時，則為 0.9172。甲醛可以溶解於水，100 份的水，約可吸收 52 份的甲醛。甲醛是容易聚合的，在上面已經說過，所以當這甲醛水蒸發時，或把他放在乾燥器內，這甲醛就可馬上聚合起來，成為白色的聚合甲醛。當甲醛水溶液，加進氨水時，馬上就起聚合反應，生成六次甲四胺 (Hexa-methyl-ne-tetramine) (如公式三)。



3 甲醛水中，若有氫氧化鈉存在，則甲醛與水起反應，生成甲酸與甲醇。這個反應，就是甲醛與其他醛類不同的地方。因其他醛類在

這鹼質的感應下，祇能生成像樹脂一樣的東西。

甲醛能夠同許多有機物質或大部份無機物質起反應，生成許多聚合物質。與他能夠起反應的，有下列諸物：烴屬、醣類、其他醣類、甾類、各種酸類、各種酯類、酚類、三羥基苯甲酸 (Gallic acid)、脲類、氨、氫氰酸、胍類、羥基胺類、脛、脛酸、胍 (Guanidine)、蛋白質、硝基碳化物、喹啉 (Quinoline)、吡啶 (Pyridine)、硫化物等。

甲醛的檢驗方法，有以下幾種：(一)假使有甲醛的液體，同一有氨的硝酸銀水在一起，加熱時可以馬上生成一種白色銀光鏡面來。(二)用喜夫 (Schiff) 氏藥水來試驗，假使有甲醛存在，這藥水立刻變紅色。

## 第二節 酚醛樹脂製造方法

### 第一項 普通一般製造方法

用酚同甲醛製造人造樹脂，所採方法，可分兩類：

(一)溼製法 溼製方法裏所用的甲醛水，濃度為百分之四十，就是普通的福爾馬林。用這方法製成樹脂時，有許多水份，分開出來，須要想法除去纔好。

(二)乾製法 乾製法裏所用的甲醛，不是一種水溶液，是像聚合甲醛、六次甲四胺等無水東西。用乾製法造成樹脂時，沒有水份跑出來，手續上似較便利。不過這許多無水聚合體，價值很貴，所以普通工業製造，多用溼製法來製造樹脂，因福爾馬林比較無水的聚合甲醛，要便宜得多。



(甲) 溼製法製造樹脂方法 用溼製法來製造樹脂，也有兩個途徑可行：其一即用足量甲醛，並某種催化劑，造成一種馬上可以用於模型工作的樹脂，祇要把這樹脂放在模型裏，加壓與熱，即可製成電木物件了。這就叫一次製成法。還有一個途徑，就是第一步用少量甲醛，加入或不加入催化劑，先製成一種永不變硬的樹脂，烘去水份，即可備用。當第二步要用他做東西的時候，就在其中加進六次甲四胺、聚合甲醛、或其他無水醯類，以補足早前所不足夠的醯的成份，再另加少許鹼性催化劑，然後用壓力與熱力在模型裏製成一種永不變硬，堅而不溶解的東西。這就叫二次製成法。（在本章第三節裏要講到，製造電木用的耐熱樹脂，其中酚分子與醯分子的比例，大約是一比一。醯分子太多，生成樹脂易碎。醯分子少，則生成樹脂不會變硬。所謂一次製成法裏，就是用適量的酚及醯分子，譬如用酚一分子量，醯一分子量，所以於反應完成時，樹脂即可變硬製成電木。所謂二次製成法裏，初用少量的醯，所以成功的樹脂，是受熱永久可熔的，再要於第二次加入醯分子，使繼起反應，變成受熱不熔的電木。）

(1) 一次製成方法 用普通酚(石炭酸)甲醛(濃度約40%的甲醛溶液)同少許氨水催化劑混和在一起，放在一個蒸氣器內，加熱至攝氏 80—90 度間，反應開始以後，樹脂漸漸生成，如油狀浮在上面。用常壓或低壓蒸餾方法，除去原來甲醛內的水份，同起反應後生出來的水份，就得到一種人造樹脂了。因為加有少許催化劑的關係，加熱與蒸餾，須要留意，不能使製成樹脂膠化，變為再不能溶化像橡皮一樣的東西。假使一不注意，達到這個膠化地步，就很不容易自蒸氣器

裏取出來，即使能夠取出來，也沒有十分用處。這就是一次製成法的難處。要防止他膠化，要在未膠化前，加進酒精或丙酮等溶劑，並極力攪和，把他解散，制止膠化反應的進程。或在未膠化而將要膠化的時候，馬上把樹脂取出來，放在器具內，使他結成一層薄片。

(2) 兩次製成方法 應用此種方法，在工業上製造人造樹脂的特別優點，就是容易管理，出品一致。進行第一步工作，大部不用催化劑，而用攝氏 140—165 度較高溫度，以利反應。製造時以適量的原料，加入裝有夾層的蒸餾器內，此器至少能受每方寸 100—110 磅的壓力。蒸餾器加熱，須徐徐增進，因在攝氏 140 度溫度時，反應開始後，進行極速，宜格外留意，時時抽出小樣，檢視黏度與熔點，決定反應終點。待反應完畢，即冷卻蒸餾器。設加入原料為半噸，那麼在 3—4 小時間，反應已可完畢。而自加熱起，至乾燥等工作完全成功時，亦不過消耗 15—18 小時。水份的去除，極為容易，因在此種高溫度，水份極易揮發，若在蒸餾器頂，開一小孔，用一活門管理他，只須把活門一開，就可使水份跑出去；但是因為水份如此容易跑出去，所以須要注意，所用甲醚溶液，水份不能太少，否則管理反為困難。（因水份太少，反應更加迅速。）如遇甲醚溶液濃度過高，亦須攪加水份，使他稀薄。用這種方法製成的樹脂，在蒸餾器溫度時，為完全液體狀，可以由一小活門放出，置於大盤中，待冷成硬片，擊碎再行烘乾，使水份完全除去，即可和以定量六次甲四胺，或聚合乙醚，製成各種物件。

(乙) 乾製法製造樹脂方法 因此法所用原料，價值極貴，所以祇

限於製造名貴小件像假琥珀等物件，才採用他。這個方法裏所用的原料，是無水的六次甲四胺（六次甲四胺是如第三公式由甲醛與氮化合成功的），同無水的酚。製造順序當然也可像溼製法裏分爲一個步驟或兩個步驟進行的。假使用適量的酚和甲醛，一次就可以成功永不變軟的樹脂。假使多用酚，就要成功永不變硬的樹脂，須要經第二次手續，加入甲醛，以補不足，使他成爲永不變軟的樹脂。用這個乾製方法製造樹脂，可把酚同六次甲四胺，放在裝有夾層的蒸餾器裏，用蒸汽加熱。蒸餾器是緊閉的，蒸餾器旁，另有一只用甲醛吸收反應時生出的氮的器具，所以同時可製造六次甲四胺。加熱的溫度在攝氏 60—80 度間，在這溫度，反應開始以後，生出許多氮來，而有大量熱力發生出來，所以假使要做成永不變硬的樹脂而多用酚的成份，溫度可以很安穩的讓他升到 140—180 度。假使所用酚與醛的成份已經配合好，是可以製成永不變軟的樹脂的，那麼溫度不可使他升高，要用冷水通在夾層裏，使溫度減低。反應的時候，要使氮完全逸出。約在 5—8 小時後，反應可以完畢，所製成的樹脂，假使要第二步手續處理，那麼可以把他放在盤裏，冷成硬片待用，假使一次就要做成的，可以把他放在模型裏，其中再加一些填料，或者不加也可，使他完成各種物件。

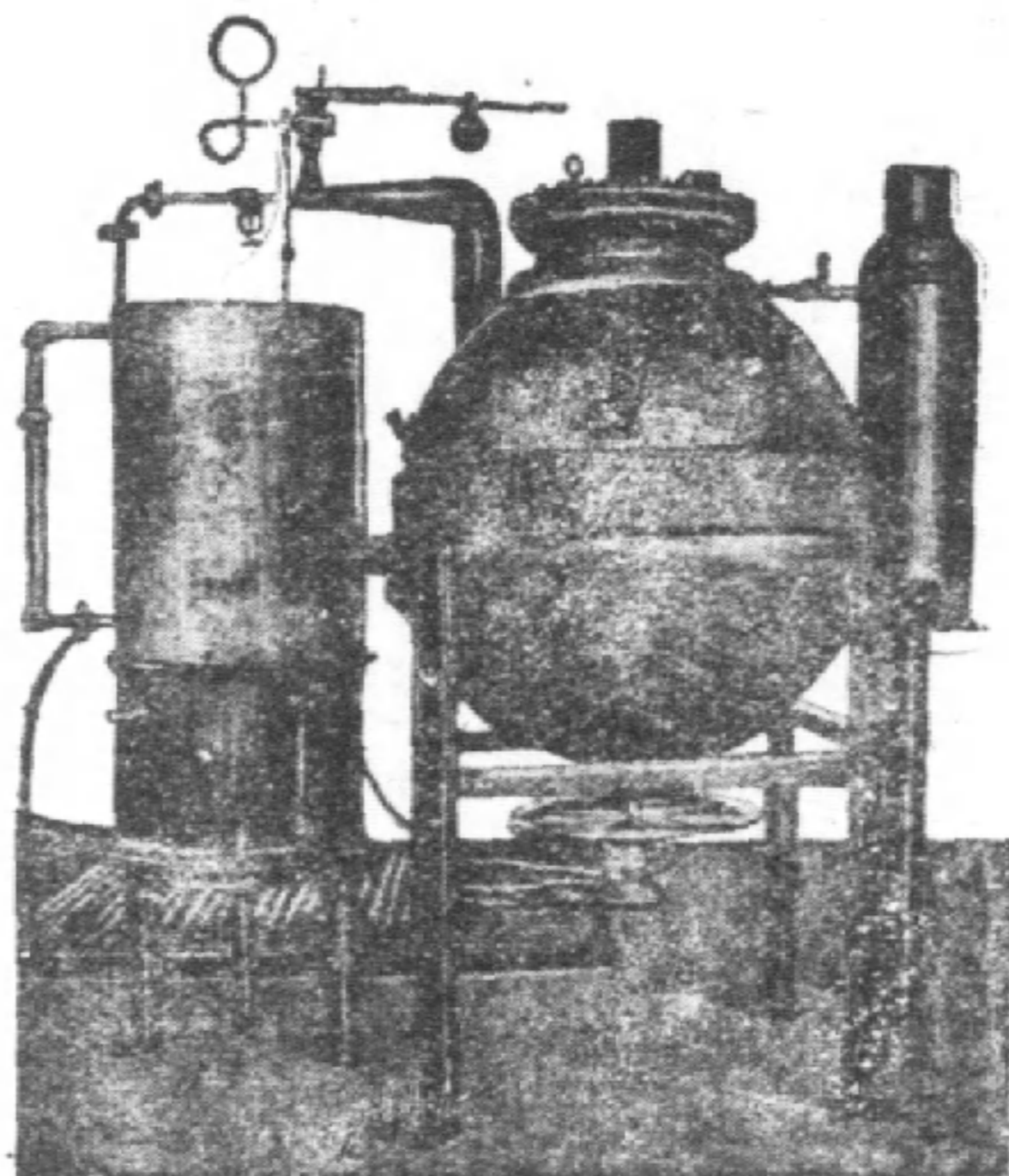
普通一般製造樹脂用的儀器，像第二圖所示。中間一隻圓形蒸餾器，是用鋼製成，上開一刀門（Manhole），以便加入原料，下裝一活門，以便抽出成品，中有夾層，其間用蒸汽加熱。蒸餾器不一定要圓形，長圓形亦可。蒸餾器右旁是一隻透熱器，用以加高蒸汽溫度。左

邊是一隻冷凝器，這  
 冷凝器裝有特殊設  
 備，所以能有低壓蒸  
 餾作用。

### 第二項

#### 小規模製造方法

用酚醛製造人  
 造樹脂，方法甚為簡  
 單，在實驗室裏，用一  
 隻試驗管，就可以來  
 製造，因為製造人造  
 樹脂方法的基本原  
 則，即應用熱力，或另  
 加少許催化劑，促進

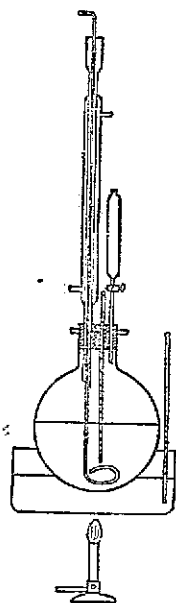


圖二 製造人造樹脂的儀器

酚與醛的聚縮反應。不過聚縮反應，沒有一定成規可循，在酚與醛聚縮的時候，環境或處理步驟稍有不同，聚縮的結果，就大不相同。所以怎樣可以得到最好的樹脂，要在多次試驗與經年累月的經驗中得其方法。設自製人造樹脂，來製造電木與電玉，在沒有相當經驗以前，最好多做一些小規模的試驗，則成功較有把握。

小規模的製造酚醛樹脂所用儀器，可以像第三圖裝置起來，至於製造步驟，當然亦可依溼製法或乾製法分頭進行。然為簡便經濟起見，可先採取溼製法來製造。例如用等容量的酚同福爾馬林（即濃

度 40% 的甲醛水) 及少許氨水, 共置在燒瓶或其他玻璃瓶內 (見第三圖), 在水浴底下加熱, 維持水浴內水的溫度在攝氏 80—90 度間, 時時用攪動器攪動, 使瓶內溫度也慢慢升高。至某一個時期, 酚與醛起始反應, 而且很快, 所以可以看見瓶內溫度很快的升到攝氏 90 多度, 瓶內的混合液也由清而發混, 終於有一層油狀物 (即酚·醛樹脂) 分離出來, 這時候當停止加熱, 再等一刻, 待這樹脂的黏度, 已到適當程度, 可以完全取出來, 用分離器具除去底下的水份。這樹脂還含有少許未曾縮合的酚或醛, 要用熱水完全把他除去, 還含有少許氨, 要用有機酸如醋酸中和他。再用熱水洗滌數次, 然後放在一個蒸發皿內, 於另一水浴上加熱, 完全除去內中水份, 同時也使樹脂更加黏厚一些, 使達到中期人造樹脂 (電木乙), 或初期中期人造樹脂中間物。這時候



圖三 小規模製造酚·醛樹脂儀器裝置

所製成的東西, 大多不易溶於酒精而較易溶於丙酮內。可以加進填料如石棉粉、木材纖維、硫酸鋇、硫酸鈣、石墨澱粉、石粉等物, 以增重量, 及輔助劑如天然樹脂、硝酸纖維、乳酪等物, 以減低人造樹脂的脆性。這樣馬上可以放在模型裏, 在攝氏 110—140 度的溫度與極高的壓力下, 壓成堅而光滑的物件。

### 第三項 培克蘭的製造方法

培克蘭對於人造樹脂的製造，有極大貢獻，自從他的研究成功以後，電木電玉工業，就日漸發達起來，所以他的製造方法，值得我們注意。他在公元 1909 年，在美國專利局請求專利，所開方法，是用等量的酚同甲醛溶液，這樣配合方法，因為要使酚的分子同甲醛的分子差不多，適成一與一的比例，或再另加少許催化劑，放在一個器具內加熱。反應開始後，就有一層黏厚油液，自水份裏分出來，除去沉在底下的水份，就得一種可以溶於酒精及丙酮內的人造樹脂。然後把這樹脂放在蒸汽浴上加熱，使這樹脂的黏度，稍為增高，並且除去內中所有水份。假使於製造時反應過度，則所得到的東西，將成膠質狀，幾不能溶解於酒精，或稍許溶解於丙酮中。若將這東西再行加熱，就可使成堅而耐火的物質。樹脂做好了（大約是中期人造樹脂），可以加入各種填料如石棉粉、纖維物質、橡皮、乳酪、烟灰、礦石粉像氧化鋅、硫酸鋇及其他礦物、顏料、硝酸纖維、石粉、骨粉、天然樹脂及澱粉等等。其中以木材粉末，尤為有用，因他可以抵抗收縮性與脆性。於是將配好的東西，放在模型裏，加壓力並加 100—200 度的溫度，約一二小時後，就可得到堅硬的塑成物件。培克蘭並且覺到可以用為催化劑的東西甚多，如酸類或像氯化鋅、氯化鈣等鹽類，都可應用。然而現在電木工業上，多不喜用酸性催化劑，因於塑成物件時，這酸性物要侵蝕模型的。

### 第四項 淺色酚醛樹脂製造法

依據波拉克 (Pollak) 的研究結果，製造淺色的酚醛樹脂，祇要用

極少的催化劑與用熱水完全把未曾起反應的酚除去，就可得到。若用三聚甲醑 (Trioxo-methylene) 或其他聚合甲醑，則催化劑可以不必加入。依波拉克的方法，用無水三聚甲醑 20 份，酚 370 份，及間甲醑 (Metacresol) 6 份，在一隻水浴上面加熱，在攝氏 85 度時，反應開始，生出大量熱量，所以溫度升至攝氏 100 度以上。等溫度下降到 100 度以下，再加一些三聚甲醑，溫度又為上升，再等他降到 100 度以下，再行加入。如是進行至 80 份的三聚甲醑，完全加入後乃止。於是用大量清水，在溫度攝氏 40 度以下，洗滌數次，加熱至攝氏 130 度，則所成功的樹脂，顏色淺淡，可代蠟膠 (Shellac) 用。

酚醑樹脂於日光中，每有變色的弊病，依波拉克的意見，是因為其中有少許生成顏色基質，初係無色，及氧化後方始顯出來，此種顏色基質，可以設法用甲醇或丙酮洗去。波拉克有一方法，用 100 份的酚，同 80 份濃度 40% 的甲醑水，及 0.2 份酚鈉 (Sodium-phenolate)，共置一裝有還流冷凝器設備的器具裏，加熱使起反應，除去沉下水份，而以分出樹脂，用清水洗滌數次，然後用百分之十的甲醑水，洗滌一次，再用水洗滌至淨。於是洗滌樹脂，在低壓下蒸餾，把未起反應的酚，完全除去。若以此種樹脂於模型內在攝氏 95—120 度下烘烤若干時，就得到一種受熱不熔，亦不溶解的東西，且甚透明，顏色淡黃，永不被空氣或日光所感，以致變色。


#### 第五項 透明酚醑樹脂製造法

透明酚醑樹脂的製造方法，依凡佛爾豪特 (Van Voorhout) 的研究結果，以等容量的酚，與濃度 40% 的甲醑水，及 0.5% 的氫氧化鈉，

共置一裝有夾層的器具內，用蒸汽加熱，並時時以攪和器調和，讓水份蒸出，至甲醚水中全部水份及酚與羥起反應後，其所生水份半部已被蒸出時，器中物質，將發大泡，此時立即停止加熱，加入容量 20% 的甲醇或乙醇（即酒精），使反應進行緩慢，不致太激烈。待所加入酒精的一半又已蒸出時，就把他拿出來，灌入模型內，移至乾燥箱裏，在攝氏 60 度的溫度下烘烤。此種乾燥工作又可分作三次進行，每次約消耗十小時。第一次在 60 度，第二次在 80 度，第三次在 115—120 度間。模型初不完全封閉，以讓水份及酒精逸出。迨至第三次烘烤，水份與酒精幾全除去，然後加蓋，至已變硬時取出。所成功的東西，可以透明如玻璃。如欲製半透明物件，可加入少許松節油、甘油、及凡士林等。此時須使溫度達攝氏 180 度。催化劑除氫氧化鉀外，如氫氧化鈉、氨、碳酸鈉、亞硫酸鈉、六次甲四胺、苯胺等，均可應用。然也有不用催化劑的。如依累德馬（Redman）等製造假琥珀的方法，以三份甲醚水（濃度 40%）及五份的酚，並不加催化劑，共置一器具內，在常壓煮沸約 60—120 小時。設用純粹的酚時，可加壓使溫度升至攝氏 125 度，亦可使反應加速，祇須 12—18 小時，可以完畢。於所得黏厚物質中，再加二份甲醚水，初使溫度降至攝氏 60—70 度，繼而再行加熱，至攝氏 115 度，使水份蒸發出來。這時候須要注意，不可使此物質過分濃縮以至膠化。等他到適當黏度時另加百分之三至五的甲醚，以補蒸濃時的損失，然後取出，灌入模型，移入烘箱，在攝氏 50—100 度的溫度下，維持數星期或數月，視成品的厚薄而異。這樣就可以得到一種與琥珀相像的東西了。

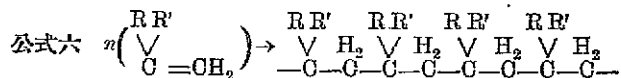
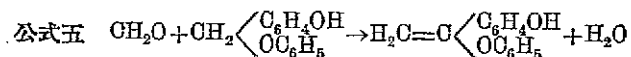
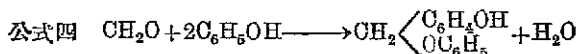


### 第三節 酚醑樹脂化學反應的研究

酚的化學分子式是  $C_6H_5OH$  或是 , 甲醛的化學分子式是

$CH_2O$ , 他們生成酚醑樹脂的化學反應, 比較一般的化學反應為複雜, 研究的人很多, 各有各的意見。茲擇其一二較為重要的, 略述如下:

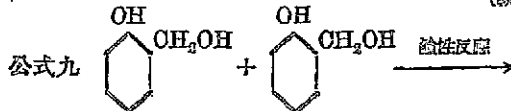
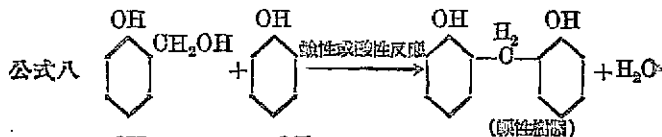
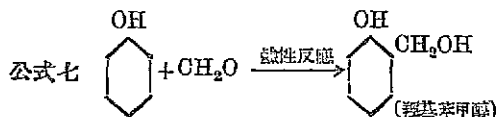
(甲) 培克蘭的研究 在公元 1925 年, 培克蘭與本得 (Bender) 分析各種人造樹脂後, 終於主張酚醑樹脂的生成反應, 可以用下列第四、五、六三公式代表他:

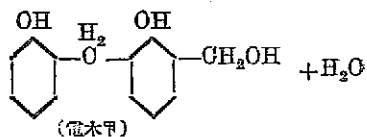


最好如第四、五二公式生成基質, 然後如第六公式聚合起來, 成為堅硬樹脂。從此可以知道用酚醑製成樹脂所起化學反應, 是逐步進行的, 不是一蹴即就的。換句話說, 如以酚醑製造樹脂, 不是把酚醑一併, 就馬上可以得到一塊人造樹脂的, 要如第二章第五節中所述人造樹脂生成的幾個步驟, 逐步推進的, 由初期人造樹脂(電木甲), 進而為中期人造樹脂(電木乙), 終而至於末期人造樹脂(電木丙)。不過這並不是說, 凡是酚醑樹脂的生成, 必定要經過三個時期, 有時

因為於製造時多用一些甲醛，或用酸性催化劑的關係，所起聚合反應不同，使所製成的樹脂，永不會變成末期人造樹脂，這種樹脂，在尋常溫度下，或許像固體狀，不過當熱到一百度以上，這樹脂就要變軟，甚至於熔化，隨你把他加熱到若干小時，他永遠不會變硬，這種樹脂，普通稱為軟性樹脂 (Novolak)。所以酚醛樹脂，可以分為兩大類，第一類是電木 (Bakelite)，第二類是軟性樹脂。電木受熱，可以由硬變硬，成功永不再變軟的東西，就是可以由電木甲電木乙而變到電木丙，製成各種電木物件。軟性樹脂，卻不能這樣，受熱時總要變軟，加熱時間儘管長，也不會到永不變軟的地步，不能夠製造什麼電木物件的。

(乙) 剎布努 (Kobner) 的研究 公元 1933 年，剎布努發表研究結果說，凡以酚與醛，用無論何種催化劑像酸與鹼類等東西，在無論何種反應中製成的酚醛樹脂，可以用下列諸公式代表他：





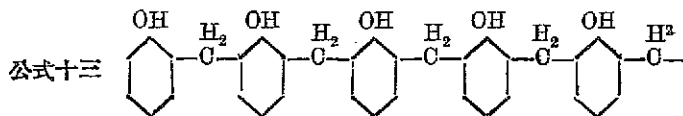
公式十  $x$  電木甲 +  $y$  電木甲  $\longrightarrow$  電木乙 + 水份

公式十一  $x$  軟性樹脂 +  $y$  甲醴  $\longrightarrow$  電木乙 + 水份

公式十二 軟性樹脂 + 六次甲四胺  $\longrightarrow$  電木乙 + 氨

在第七公式所成功的羥基苯甲醇，是生成酚醛樹脂的基本物質，由這物質再行化合起來，就成各種樹脂，如第八公式，就成軟性樹脂。如第九公式，就成電木。由這許多公式看來，可以曉得一個分子量的酚同半個分子量的甲醴化合起來，則成軟性樹脂。若漸漸多加甲醴，至比例為一比一的時候，則軟性樹脂，漸漸進步，終於成為永不變軟，永不溶化的東西，而成為電木(培克蘭脫)了。

(丙)結論 據上述諸點，可以總結說：(一)生成酚醛樹脂的化學反應，是逐步演進的。(二)樹脂分子的聯合，是在碳與碳間如下式：



(-C-C-C-) 以成鏈，而鏈與鏈間，還可以連合，可以使他成功永不變軟的樹脂；且變硬以後，永遠不能使他的分子簡化，而再變得稍軟。(三)以酚同甲醴製成酚醛樹脂，分子量的配合，大約是一

與一之比，酚的分子太多，就要變成軟性樹脂，受熱永不變硬。甲醚分子太多，雖可變硬，然而太脆，不適於用。（四）軟性樹脂，也可以變成電木，所採方法，就是多加一些甲醚或甲醚類似物就成功了。

#### 第四節 製造酚醛樹脂各項條件的研究

酚醛樹脂生成時，有聚合反應，也有縮合反應。酚同醛併合後，最初生成的是羥基苯甲醇，反應比較簡單，由電木甲變到電木乙，再變到電木丙，反應愈進愈複雜，到現在對於末期人造樹脂（電木丙）的聚合情形，還不能十分明白。在這樣複雜反應的進程中，所用溫度、催化劑等各項條件，自然有極大關係，足以改變反應的趨向，而影響於最後結果。現在把製造酚醛樹脂各項條件，分述如下：

（甲）溫度 依普通化學反應情形講，如某種反應裏生出熱來，則加高溫度，足以阻礙此種反應。反過來說，某種反應裏，如需要熱力，則加高溫度，可以促進此種反應。酚醛的反應，究屬於那一類，沒有研究記錄，可以查看，所以不能說定；不過據一般酚醛反應的情形來說，加高溫度，是足以促進酚醛反應進程的。製造一種工業上應用的樹脂時，反應的快慢和完全與否，大都不十分注意，最關心的，就是從什麼一種反應，可以得到一種頂好的樹脂。現在說加高溫度，足以加速反應，則此種反應的增進，對於生成樹脂的性質，是好是壞呢？我們知道聚縮物如酚醛樹脂的生成，是先生成鏈，然後由鏈聚合成團。假使在生成鏈的時候，鈎聯較長，把他聚合成團，結構可以較複雜，則所成樹脂，每較堅韌，受熱不易變壞。假使成鏈的時候，鈎鏈較短，他

聚合成團時，結構較簡單，那麼所得到的樹脂，往往較脆，受熱易於變軟。所以製造酚醛樹脂的時候，增高反應溫度，固然可以加速反應進程，以省時間，然因聚縮太快，不能鉤聯成長鏈，所成分子團，結構簡單，所得樹脂，脆而易軟。設於製造樹脂時，用較低溫度，反應進程雖遲緩，但是可以有充分時間，鉤鏈成長鏈，所成分子團，結構複雜，可以得到一種堅硬而不易軟的樹脂，所以一般製造酚醛樹脂工廠，所用反應溫度，大都很低，如以氫為催化劑，反應溫度，約在攝氏 90—95 度間，即使因反應生熱而溫度升高時，也多用冷水去冷卻他，使他的溫度，常維持在攝氏 90—95 度間。

(乙)壓力 由電木乙變到電木丙的時候，假使用很大的壓力，壓在上面，則所成功的電木丙，可以格外結實而堅固，這就是培克蘭第一個利用這種方法，來製造很好的電木。自此壓力與電木工業，發生很重要的關係。不過壓力除由電木乙到電木丙時須要應用外，對於最初製成電木甲時，有沒有相當關係呢？大概壓力可以促進聚縮進程的，加高壓力，又可增高溫度，反應更為加速，所以可以說壓力對於人造樹脂的生成，有促進反應速率的功用，對於變到電木丙時，可使製成物更加結實堅固。

(丙)催化劑 用以製造酚醛樹脂的催化劑，種類很多，難於盡舉，大概可以分成鹼類像氫、苛性鈉、苛性鉀、胺類等。酸類像磷酸、鹽酸、硫酸等無機酸，乙酸(醋酸)、乳酸等有機酸。酸性鹽類像鈷鹽、氯化鐵、氯化鋁、氯化鋅等。鹼性鹽類像碳酸鈉、亞硫酸鈉、碳酸鉀等。各種催化劑，影響於生成酚醛樹脂性質的關係，日人加藤(Sato)

曾有切實試驗，依他研究結果，酚醛的聚縮，可因催化劑性質的不同，成功三類不同的樹脂。第一類用酸性催化劑製成的樹脂，受熱要變硬或熔化，可以溶解於酒精或丙酮等溶液裏，就是所謂軟性樹脂。第二類用氨做催化劑製成的樹脂，受熱不軟，並不能溶解於任何溶液裏，堅度中常。第三類用苛性鈉做催化劑製成的樹脂，堅度特強，聚縮程度最高，永不變軟，永不能溶解。從這個試驗結果，可見催化劑的性質，對於生成樹脂的性質，影響很大；蓋強酸性催化劑與強鹼性催化劑，所引成的結果，適成相反地位，酸性的成永不變硬的軟性樹脂，鹼性的成永不變硬的最堅硬的電木。弱酸性或弱鹼性的催化劑，所成樹脂，性質的不同，相差沒有這樣大。

從上述情形，更可推想到用強酸類或強鹼類所引起的聚縮反應，必甚劇烈而迅速。反應迅速，固是工業上所歡迎的，不過強酸性或強鹼性催化劑用量太多，以所成樹脂模塑時，每侵蝕模型，或敗壞填料，且要吸收水份，以減低阻電力，所以工業上用的催化劑，大都是弱性物質，像氨、鉍鹽、胺類。尤以氨為工業界所最常用的，因為他沒有像強酸類或強鹼類所可引起的諸弊病，留在製成物質裏。如用氨為催化劑時，氨先與甲醛化合成六次甲四胺，然後再與酚起反應，氨仍舊跑出來。氨是一種弱性鹼，沒有像強鹼物質的種種害處；然現在工業上仍有用磷-苯二甲酸或其他有機酸來中和他，因為這樣一中和後，可以免去製成物件裏生出小氣泡來。

用催化劑大都是要促進反應，使他快一些；不過反應太快，要想法阻止他，或使反應變慢，俾易於管理。這種阻化劑，最普通的是甲

醇或乙醇，譬如酚醛裏加一些酒精，隨你用很強性的催化劑，反應仍是很緩的。此外還有一種氯代醇類(Chlorohydrins)，也可用來做阻化劑，俾反應的進程，得易於管理。

### 第五節 輔助劑的研究

酚醛樹脂，像受熱不變軟的那一類，雖是很堅固，然而多少有一些脆性，沒有彈力同柔性。像受熱可以變軟的那一類，在普通溫度結硬時，更加易碎。因此有人想出來一個巧妙方法，在酚醛樹脂裏，另外加一樣東西，以增加他的柔性。這種加進去的東西，就叫做輔助劑。從這個方法成功以後，酚醛樹脂的應用，可以格外廣大，能代替賽璐珞、硬橡皮諸用。所以輔助劑的功用，是以改進酚醛樹脂的物理性質，使他不脆而具彈性。或能溶於乾性油中。大多數輔助劑同酚醛樹脂，沒有什麼化學反應，不過混合在一起而已。現在所用的輔助劑甚多，分別討論如下：

(甲)蛋白質 蛋白質像牛皮膠、乳酪等，極易溶解於酚中，所以很早以前，就有人主張利用這種特性，先把蛋白質溶於酚中，然後加入甲醚，使起聚縮反應，製成一種堅硬而有柔性的東西。在公元 1912 年的時候，培楞特(Berend)應用乳酪及牛皮膠來做酚醛樹脂的輔助劑。他用乳酪的方法，是用各 25 份的酚同乳酪，及 2 份的苛性鈉溶液，共置一器混和，並加熱至成清而黏厚的溶液，於是再加 50 份的酚，同 10 份的三聚甲醚，加熱至攝氏 100 度，使起反應。稍待片刻，再加 10 份或 5 份的三聚甲醚，自後繼續加熱，約二小時許，取出少許樣品

檢視，如已可在空氣中凝結成硬塊，即可停止加熱。取出，加入填料，灌入模型裏，於烘箱內在攝氏 100—110 度烘烤六小時，再在較高溫度烘烤二小時即成。又如在公元 1917 年，日人加藤應用植物籽仁裏取出來的蛋白質來做輔助劑，他的方法是用 100 份自玉蜀黍裏取出來的蛋白質，同 150 份的酚，混合在一起，用力搓捏，至成透明像膠質的東西，於是加入 50 份的三聚甲醛，完成聚縮反應，就可製成物件了。此外還有許多蛋白質，像雞蛋白、牛皮膠或其他膠質，都可應用，其所採方法，大都相似，故不一一贅述。

(乙)天然樹脂 普通的酚醛樹脂，沒有經過處理以前，不能溶解在油裏，以製成油漆。假使要使酚醛樹脂可以溶解於油內，最好而最容易的方法，就是把他與天然樹脂一同加熱起來，以至熔化。譬如要一種酚醛樹脂，能溶解於胡麻油內，先把酚醛樹脂同等量的松香，加熱到攝氏 210—220 度，等完全熔化了，然後加入胡麻油內，再行加熱。當熱至攝氏 300 度時，就有一種很顯著的反應，發生出來，而這酚醛樹脂，就可完全溶解於油內，以製特種油漆。另外還有一個方法，就是在製造樹脂時，即加入天然樹脂，待聚縮成功，這酚醛樹脂就可溶於植物乾性油內。如用 100 份的酚，同 30 份的聚合乙醛，同等量的松香，在五氣壓及攝氏 300 度，加熱若干小時，就可成爲可以溶解於油內的酚醛樹脂了。

(丙)橡皮 酚醛樹脂裏，也可加一些橡皮在內，使他性質稍爲變緩一些。加進去的方法有數種。如先以中期的脆性樹脂，磨成粉末，加入生橡皮，再加一些催化劑，在生橡皮加硫 (Vulcanization) 成熟



時，這樹脂亦可變成不可熱熔的東西了。此外亦有用已經變硬不能熱熔或溶化的末期酚醛樹脂，先把這種樹脂粉末，加熱到攝氏 260 度以上，除去未聚縮的酚及遊離氨，用 30—90% 同 7—10% 的生橡皮，混在一起，於是用普通加硫方法，在適當溫度下加進硫質，使橡皮成熟，就完成了。如以此種合成樹脂，用於蓄電池瓶，以儲濃鹼液時，須先用苛性鈉處理，使其中多餘硫質，完全除去。此外橡皮也不一定加進樹脂裏，可以先用生橡皮同一些加硫劑及石棉粉雲母石粉等填料，做成心子。然後在這橡皮外面，塗一層初期樹脂，一同加熱使硬，就可成功，這個方法所做成的東西，可以用作製造有彈力的襯墊物。

(丁)纖維酯 纖維酯像硝酸纖維與醋酸纖維，可以同酚醛樹脂配合，製成一種不着火的漆，用以漆在金屬及其他物質面上。配合方法是使一種受熱可熔酚醛樹脂，同一種纖維酯，共溶在一種四氯乙炔 (Acetylene tetrachloride)，或其他適當的溶劑裏，就成功了。醋酸纖維可以與無論那一個時期的酚醛樹脂併合，以製造模塑物件。譬如用 25 份的醋酸纖維，溶在 212 份的酚及約 25 份的酚酯 (Phenol ester) 裏，加入 212 份濃度 40% 的甲氫水，及 5 份的濃氨水，加熱使沸數小時，促起反應，生成樹脂。於是分開水份，再行加熱，以完成模塑手續。

(戊)黏液 (Viscose) 黏液可以加入酚醛樹脂，以製成電氣絕緣體，或其他用途。如用已經處理過的纖維少許，放在一個密閉器具內，用 50% 的二硫化碳，在室溫浸漬處理八小時後，加入清水，覆蓋

於面。於是加入酚醯混合液，設法促起聚縮反應，成爲樹脂。此種樹脂經用蒸汽或其他方法除去硫質後，可用熱與壓力，塑成各種物件。

(己) 硬化劑 酚醯樹脂，往往容易碎裂，塑成物件時，頗感困難；然可加入高沸點溶劑，例如萘(Naphthalene)、萘蒽、硝基萘、二甲苯(Xylene)、硝基苯等，以爲補救。應用此種物質後，即爲極少量，已足減低酚醯樹脂的脆性與收縮性。因此種高沸點物質在高熱時(如攝氏 175 度)可以與樹脂溶化變軟，即原用小塊狀而已變硬的酚醯樹脂，經加用此種物質，在高熱加壓後，可以溶合爲一，彈性增加，不易碎裂。

## 第六節 酚醯樹脂的應用

酚醯樹脂的應用，範圍極廣，現在已經應用到工業上的，也祇好算稍開其端，將來的用處，或許還要多哩。

酚醯樹脂，初受熱可熔，及經烘焙以後，則變爲受熱不熔而很堅硬牢固，不溶於有機溶劑中，並可耐火耐酸侵蝕。利用此項特性，可以代替蟲膠、瀝青等物，作爲模塑原料，製成電木器具用。

酚醯樹脂，能設法使爲透明配合各種顏色後，可以製成假琥珀，作爲煙嘴煙管及一切裝飾品用。此種透明假琥珀物件與普通電木製造方法，略有不同。普通電木的製造，乃用初期或中期酚醯樹脂，磨成粉末，與填料混合後，置於模型內，加壓與熱，使其結塊成形。製造透明物件，不能應用粉末樹脂，因樹脂於磨碎後，再行模塑，不能得很透明的物質，即樹脂原爲透明，迨經磨研，透明結構，似有破壞，復

結為塊時，已失其原來透明程度。所以普通製造透明假琥珀方法，乃以初期受熱可熔樹脂，加入適當顏料，放在模型裏，在常壓或較高壓漸漸加熱（約攝氏 65 度），時時攪動，至樹脂開始凝固時止。樹脂在模型中，繼續凝縮反應，至成中期樹脂（電木乙）。這時候樹脂受熱不會熔解，可自模型內取出，不致變形。然後再置於烘箱烘焙，完成工作。烘焙溫度初自攝氏五、六十度，漸漸升至 100 度，時間自數星期以至數月，視成品厚薄大小而異。如於攝氏 100 度烘焙完成時，再可在攝氏 125—150 度烘焙若干時或數天，則成品透明程度更高。於烘焙時，如用密閉烘箱，而打入空氣或惰性氣體，使壓力至每方英寸一百磅，用較高溫度攝氏 150—160 度，可使烘焙時間縮短，而成品可以不致發生氣泡。

製造透明物品，多不用填料，且烘焙至硬，故收縮性極大，且缺乏彈性，塑成後自模型內取出，容易碎裂，不能用模型塑成精細複雜形式物件，所以現在製造透明假琥珀物件，多不用模型，先以酚醛樹脂，加熱熔化，灌入方圓不一的大模型內，加熱烘焙至硬，成為薄片或大塊，就把這大塊狀或片狀的東西，經人工與機器的割琢，製造種種物件或器具。

淺色假琥珀，往往日久變色，初製時透明美麗，後來變黯，失其美觀。這是受空氣氧化作用的關係。補救方案，在烘焙成熟期內，可用惰性氣體打入烘箱內，以排出空氣，減少與空氣接觸的機會。在烘焙以前，以樹脂灌入模型時，可加入補助劑。如以 2-羥丙酸（Lactic acid）配合於酚醛樹脂中，製成淺色樹脂，每有相當耐光能力。

酚醛樹脂有很好的耐酸侵蝕能力，今已充分利用，以製造儲酸櫃。往時對於製造手續方面，尚感困難，不能製成大型儲櫃。現在應用織製石棉作為中心實體，外浸以樹脂溶液，加熱變硬即成。大如直徑九尺的電木圓儲櫃，在外國已有出售。

初期或中期酚醛樹脂，在未烘焙以前，可以單獨或另加溶劑作為電木漆，以塗於木材金屬及其他物質上，或用以浸透木材、紙片、布匹等，經乾燥烘焙以後，則變成堅固保護覆面，可以抗水、酸、鹼及溶劑諸物的侵蝕。如所塗物件，須受劇烈振動，而為避免崩裂起見，可加入高沸點溶劑，如萘、蒽(Anthracene)、二甲苯、甲苯、硝基苯、硝基甲苯、樟腦油、松節油類、高沸點醇類、天然樹脂等等，使成功覆面，富有彈性。要使覆面久用不脫落，在未塗樹脂前，往往先塗以一薄層溶於同一溶劑中的硝酸纖維，則可牢附物質表面。為避免覆面收縮起見，則可加入如石墨、泥、氧化鐵等填料。

以電木漆施於金屬表面時，常加入低沸點溶劑。如酒精、丙酮等物，俾溶化後可用刷或噴霧方法或浸漬方法，塗於物件表面。施塗以後即先在低溫度烘焙，俾溶劑揮發。如塗層太薄，可以繼續施行，塗上二層以至三層，再行烘乾。然後初在攝氏 65—70 度烘烤，漸漸升至攝氏 125—150 度間，經 5—8 小時，樹脂變硬，堅固覆面乃成。欲減短烘烤時間，可以物件放在密閉器具內，加 75—125 磅的壓力，故可用較高溫度（如攝氏 125 度）以減短成熟時期，而沒有發生氣泡危險。應用電木漆施於木件布匹表面時，先以物件放在密封器具內，在低壓烘乾，於是灌入電木漆（無論樹脂溶液或液體樹脂），而加

100—150 磅的壓力，俾樹脂可浸透木材或布匹的孔隙內，這樣經一至三小時後，取出淋乾，於攝氏 65 度，微為烘焙，等樹脂凝固，於是溫度漸漸增高，經極長期間烘焙，溫度可至攝氏 150 度，如在高壓力下，則可至攝氏 160 度。應用高壓，可使成品中不發生氣泡，或不致多有微隙斑點等弊。

以酚醃樹脂浸透而已烘焙變硬至受熱不熔的成品，仍可用機械割切磨光，製成與直接用模型模塑成功的東西一樣；而用機械製成的東西，表面光亮，每較為耐用。

電動機、發電機及其他電器所用電氣絕緣物，可用液體酚醃樹脂浸透線圈中，使線與線間或嵌插物間，全以樹脂包沒，然後在常壓或較高壓或在惰性氣體內，加熱烘焙，使變堅硬，以製成極大電阻力的薄層，以隔電流。因為便於時時修理起見，於樹脂中可加入高沸點溶劑物如蔡、萘及其他物質，因樹脂經烘焙成熟，則受熱不熔，往往沒有方法把他拿出來，修理勢必困難，經用此種高沸點溶劑與樹脂配合後，在室溫時固為固體，堅硬而有極大電阻力，待加熱至約攝氏 125 度時，即行硬化，易於割切，自線圈取出來。

要把酚醃樹脂溶於油內做特種油漆，本可以酚醃樹脂溶化，然後應用。然亦可設法製成直接可以溶於油內的樹脂，其法乃以經基醇 (Alkylated phenol)、*鄰*或對苯基酚 (*O*-, *P*-phenyl phenol)、對第三丁基酚 (*P*-tert-butyl phenol)、對第三戊基酚 (*P*-tert-amyl phenol) 等以代原來的酚，作為基本原料。

初期或中期酚醃樹脂，可與石棉、火石粉等物混合，以製電木膠，

爲接合玻璃、磁器、金屬等物質用。接合方法，先加熱於兩須行接合物表面，然後塗以電木膠，於是烘焙使堅硬。爲減低成本起見，亦可加進天然樹脂，如有以一半樹脂與一半松香製成一種膠合電燈玻璃泡的電木膠。電木膠應用甚廣，可以接合電極於磁器上，接合磁器電氣絕緣物，接合各種用具，如刀與刀柄，金屬橡皮，或其他物質與木材等。電木膠並且可以代替膠水，以作一般膠黏物質用。惟於製造時須注意，所用酚的成份，不能太高，最妥善的製造方法，可以100份的酚，同50—80份的甲醛，在一裝有還流冷凝器的器皿內加熱，可以用少量有機或無機的酸性或鹼性催化劑，約經8—10小時後取出，於水浴上加熱蒸發至適當黏度，加入氨水，繼續加熱，除去大部份氨氣即成。

因末期酚澀樹脂，有受熱不可熔的特性，可以用以製造印版及印模，法以薄片樹脂或浸透樹脂的纖維物質，先加熱使軟，即以活字版印上去，印出與活字版一樣的字痕，於是加熱烘焙，使這樹脂成熟到受熱再不可熔的地步，即成印模，可用鉛質金屬經熔化後，灌在上面，以翻製活字版。

酚酸樹脂可應用於浸透帆布或紙類，經灼熱捲滾輾數次，製成板片，堅固而有特殊電阻力，用以製造無線電器具，電氣絕緣，無聲齒輪，螺旋推進器等等。

## 第四章 醛類樹脂

醛類是很容易自己聚合起來的。譬如乙醛與濃硫酸混合的時候，發生大量的熱量，同時生成一種含有三個乙醛分子的三聚乙醛。當乙醛在少許鹼質感應下，就生成一種有二倍乙醛分子量的 3-羥丁醛 (Aldol)。假使乙醛同鹼質加熱，就得到一種樹脂物質。其他醛類同乙醛相像，多能夠起聚合反應，以成高級聚縮物。自前第二章高級聚縮物與人造樹脂一節裏，可以知道人造樹脂是一種高級聚縮物，而高級聚縮物不一定都是人造樹脂。所以醛類的聚合反應，不一定能夠完全生成我們所要的人造樹脂，有時所生成的並不像什麼樹脂。大概分子巨大的物質，經聚縮後分子更加巨大，容易生成樹脂物質，所以應用高級醛類來製造樹脂，是比較有希望，比較容易製成工業上所需要的樹脂。現在把比較重要的醛類樹脂，分述如下。

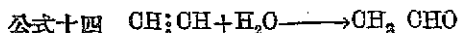
### 第一節 乙醛樹脂

#### 第一項 原料

(一)乙醛的製造方法 乙醛的普通製造方法，乃使乙醇用適當氧化劑，如二氧化錳及硫酸，經氧化後而成。

現今乙醛的需要日增，故如自價廉的乙炔製成，非惟產量充足，

且成品價值便宜，是為近年來化學家的成功。此種製造方法的基本原理，乃用汞鹽（如氯化汞）為催化劑，使乙炔與水化合成為乙醛。（如第十四公式）



如上面的公式，反應甚為簡單，實際上於乙醛未生成以前，乙炔與氯化汞先行化合成一中間物質。此種中間物的分子組織，大約如  $(\text{OHg})_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CHO}$ 。當此中間物質再與水化合，即分為氯化汞與乙醛了。製造時因有許多困難，進行手續，各有不同。大概情形，是把乙炔氣通入浮有氯化汞的稀硫酸溶液內，俾由氯化汞媒介得與水化合。反應後所成乙醛，則加熱蒸出，冷凝另儲，成為乙醛液。氯化汞經應用後，將失其效用，須時時另行加入，或用其他方法，使其復活。

據德累否斯 (H. Dreifus) 研究，用乙炔製造乙醛的各項條件如下：(一) 硫酸濃度在 5—20%。(二) 所用汞鹽，須在 20% 以下。(三) 溫度在攝氏 60 度以下。(四) 乙炔通入時稍具一些壓力，而通入速率與吸收速率須相符合。(五) 乙炔初通入時，較為遲緩，待汞鹽變為灰色，再為加速。(六) 生成乙醛積聚至某種程度，應即停止通入乙炔，增加溫度，蒸出乙醛，然後再行冷卻，至適當溫度，而通入乙炔氣。(七) 所用乙炔須清除其中硫化氫、氮及磷類物質。(八) 時時加入水份，使酸液濃度不變。(九) 開始製造時，先使汞鹽完全溶解於稀硫酸液內，然後冷卻至適當溫度。(十) 氣體與液體須充分混和。除用硫酸外，亦可用磷酸、亞磺酸等酸質。乙醛的去除，除用蒸餾法外，亦可用低壓抽出法，或用苯等溶劑提出。進行製造，所用器具，可用搪鉛



或磁質能耐酸侵蝕的許多器具。

(二)乙醛的性質 乙醛是無色液體。沸點在攝氏 20.8 度。熔點在零下 120.7 度。比重為 0.8092。有特殊氣味，極易燃着。與酒精、水、乙醚可以完全混和。加氯化鈣於其水溶液中，則乙醛與水分開，而乙醛浮於上層。乙醛與鹼溶液加熱，則成褐色樹脂。與納汞齊起反應，生成乙醇。在還原鐵的感應下，乙醛可被氫還原至乙醇。當乙醛被高錳酸鉀或其他氧化劑氧化時，變成乙酸。如用多量碳酸鉀與高錳酸鉀，則乙醛氧化至乙二酸及二氧化碳。

### 第二項 乙醛樹脂製造方法

以乙醛製造乙醛樹脂，如據埃克郎茲 (Ekecrantz) 的方法，以一乙醛與酒精混合液，冷至攝氏 零度以下 20 度，加入濃度 10% 的苛性鈉酒精溶液，維持溫度在攝氏 10 度以下。經若干小時後，使混合液溫度升至室溫，并靜置 24 小時。於是在一裝有還流冷凝器的器具內加熱，至全無乙醛氣味止。此時樹脂已行生成，即在低壓下蒸餾，除去酒精，乃得紅褐色的樹脂物質。繼以濃度 5% 的濃熱苛性鈉溶液處理數次，洗淨冷卻時，即成一種易碎的乙醛樹脂。可溶於酒精、丙酮、三氣甲烷等溶劑。於苯及乙醚，稍可溶解。當此樹脂加熱至攝氏 130—140 度時，先行溶化，然後起泡。

乙醛樹脂吸水能力甚大，每不耐水浸。然有補救辦法，先以製成樹脂，溶於有機溶劑如冰醋酸內，然後加水使復沉澱。經此處理後，耐水性增強，並可加熱使硬。

製造乙醛樹脂，除用鹼性催化劑外，也可應用酸性物質為催化

劑。如以乙醚與硫酸共加熱至攝氏 40 度，使乙醚變成樹脂，然後取出，加熱至攝氏 100 度，使其於冷卻時，可以結為固體。於是再加熱至 150 度若干時，則可變成堅硬樹脂。此種樹脂，有低度熔點，可以加進高熔點樹脂，以使其較易受熱燻化。此種乙醚樹脂，如再與金屬氧化物質燻化，或與甘油化合，則可成較硬的樹脂。

## 第二節 丙烯醛樹脂

### 第一項 原料(丙烯醛)

丙烯醛是一種不飽和的醛類。製造方法，可用硫酸氫鉀作為催化劑，與甘油共同加熱，將甘油中二分子的水份除去即成。此外也可以丙烯醇經氧化後製成。

丙烯醛是無色液體。沸點在攝氏 52.4 度，極易聚合成複雜物質。與鹼質加熱，則生成樹脂物質。丙烯醛於還原時，則變成丙烯醇，於氧化時則成丙烯酸。

### 第二項 丙烯醛樹脂製造方法

丙烯醛是極易聚合起來的。丙烯醛於靜置時，即能自行聚合變成一種白色不溶於水、酸類、鹼類、或酒精內的樹脂質。設以丙烯醛在二倍至四倍水溶液裏，加熱至攝氏百度，經數日後，亦可得一褐色可溶於酸或酒精內的樹脂。

據麥克利俄特 (McLeod)製造丙烯醛樹脂方法，以 23.5 公分丙烯醛，溶於 184 公分冷水內，於加入 2 公分濃度 5% 的碳酸鈉溶液，即有白色物質自溶液分出。十八小時後，丙烯醛氣味已無，再加 2 公

分碳酸鈉溶液。至二十四小時後，乃得重約 22.5 公分的丙稀醚樹脂。此種樹脂，不溶於熱水、苯、醚、石油醚、冰醋酸內，惟可溶於熱酒精中。熔點在攝氏 115 度。而在攝氏 128—130 度時分解。

設於製造時在初次加入碳酸鈉溶液後，待白色樹脂分出時，即行分離，在低壓乾燥，則可成白色粉狀樹脂，而能溶於酒精、丙酮等溶劑，以製假漆用。

### 第三節 糠醛樹脂

#### 第一項 原料

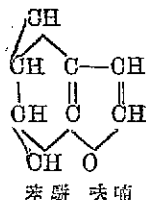
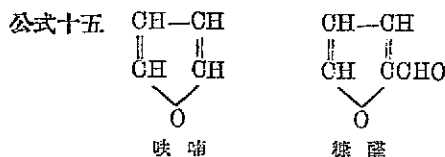
(一)糠醛的來源及製造方法 糠醛的化學名稱是呋喃甲醛，是用稀硫酸或稀鹽酸與五碳糖或含五碳糖的物質共同蒸餾製成的，所以製造糠醛的唯一來源是米糠、雀麥殼、及玉蜀黍種等。

如以玉蜀黍種為原料製造糠醛，可使其與水共置高壓蒸餾器內，用每方寸 135 磅壓力的蒸汽，蒸餾約二小時。於是用蒸汽將所生成的糠醛吹出，冷凝儲受，即得糠醛稀溶液。如欲與水份分離，以得濃厚糠醛，可置於一蒸餾器內，加熱蒸餾，取受自攝氏 160 度以後蒸出來的東西。如是每噸玉蜀黍種，約可得 120 磅的糠醛。

製造糠醛，除高壓蒸餾方法外，亦可應用常壓蒸餾方法，惟須另加稀硫酸或稀鹽酸等，以促進反應。如用米糠為原料，常使其與稀硫酸共同蒸餾，以蒸出液體，再行分級蒸餾，就可得到質地很好的糠醛了。

(二)糠醛的性質 糠醛是無色液體。沸點在攝氏 160 度。有

苦杏仁或桂皮的嗅味。比重 1.1594。在攝氏 13 度時，可溶於 11 份的水份內。與苯醛 (Benzyl aldehyde) 的質地相仿。糠醛雖是一種醛質，然與甲醛乙醛等簡單醛類，性質完全不同，這是因其中有一呋喃根的緣故。見下列第十五公式：



呋喃可以目為一種乙炔氧化物質。乙炔氧化物是很活動，容易起反應的，所以呋喃亦甚活動。在他分子裏加入一個醛根後，更是活動，易起作用。有醛的反應，同時又有乙炔氧化物的反應，所以糠醛同各種東西的反應甚多，與甲醛相像，可與酚類、酮類、胺類及其他物質生成樹脂物質。不過所生成的樹脂，與用甲醛時所成的樹脂，性質不同，不能用製造酚與甲醛樹脂的手續，來製造糠醛樹脂，糠醛可以自己聚合起來，成爲一種樹脂。有時是受熱可熔亦能溶解。有時是受熱不可熔亦不溶解的樹脂。

## 第二項 糠醛樹脂製造方法

糠醛是自己就可以聚合成樹脂的。當糠醛用苛性鈉溶液處理，就可得到一種黑色樹脂。利用此種特性製造糠醛樹脂方法，可以七份苛性鈉溶液（濃度 16%），置於一裝有還流冷凝器的蒸餾器內，加熱至沸。於是加入一份糠醛，在一小時後，在液體內加入鹽酸使成爲酸性，則樹脂如黑色物質分出。如不用還流冷凝器而用高壓蒸餾器，則產量可以增加。此種樹脂，可以溶解於溶劑內，以製假漆，或與胡麻油併合，以製油漆。

糠醛如與氨液加熱，則先生成呋喃酰胺（Furfuramide），然後於高壓蒸餾器內，在攝氏 120—140 度，加熱 3 小時，或在攝氏 80—100 度加熱 48 小時，則成固體樹脂。如不用高壓蒸餾器，則使呋喃酰胺一部份乾燥，然後在攝氏 100 度加熱一小時，則得棕色堅硬樹脂。

糠醛與其他物質，亦得聚合成樹脂，其中最重要的，要推與酚類所製成的樹脂了。糠醛與酚尤在應用酸性催化劑的時候，極易起反應，生成褐色或黑色樹脂。如以鹽酸溶液加入糠醛與酚的混合液裏，即起劇烈反應，所生樹脂，有如膠狀，富有彈性，有如堅硬易碎固體，每視製造時情形不同而異。除用鹽酸爲催化劑外，亦可用氯化氫的酒精溶液爲催化劑。於用酒精氯化氫溶液製造樹脂時，反應更爲迅速，所成樹脂，更爲堅硬。就大體言，以糠醛與酚製造樹脂，而應用鹽酸爲催化劑時，則有下列結論：（一）如欲製造受熱不熔的樹脂，糠醛用量要較多，超過一分子糠醛與一分子酚的比例。（二）應用過量酚製成樹脂，可以溶於丙酮及酒精內，隨你加熱至若干時，在冷的時候，

仍是像膠狀物。(三)應用不同鹽酸量為催化劑時,亦引起相同結果。不過鹽酸量多,則反應迅速,鹽酸量少,反應遲緩罷了。如用百分之0.2的鹽酸時,須二星期後,反應可以完畢。若鹽酸量增至百分之0.6時,則十小時內可以完畢。

除鹽酸為催化劑外,一切鹵素化合物,都可以代用。惟感應程度,稍有不同。大概某種鹵素化合物,其中鹵基與陽基結合愈牢固,則催化劑感應愈少,所以加入氯化鉀氯化鈉時,即使煮沸甚久,亦無顯著反應可見。而以百分之十氯化銨加入糖醛與酚的混合液時,則有顯著反應,呈黑色狀,然仍不能得樹脂如固體狀分出,即長久加熱煮沸,仍為液體狀。若用百分之十的鹽酸羥氣(Hydroxy amine hydrochloride)為催化劑時,則反應劇烈,生成黑色固體物。[如用鹽酸苯胺(Aniline hydrochloride)亦有同樣感應,惟終不若獨用鹽酸時的劇烈。]

糖醛與酚製成樹脂的時候,應用酸性催化劑外,亦可用鹼性催化劑。如以100份的酚與75份的糖醛,及10份的碳酸鈉在裝有回流冷凝器的蒸餾器內加熱三小時,則得褐黑色樹脂,可以溶於等重的酒精內。據各化學家研究結果,用鹼性催化劑製造樹脂時,亦有下列結論:(一)欲得受熱不熔的樹脂,所用糖醛與酚的分子比例是1.25:1。(二)用過量酚的時候,所成樹脂是易碎固體,受熱易熔,可以溶於丙酮、酒精、吡喃等物質內。如再添加足量糖醛,以配成1.25:1的比例,而行加熱時,則仍可變至受熱不熔的樹脂。

糖醛與酚如不用催化劑,亦可製成樹脂。如以等量糖醛與酚在

一密閉管中，於攝氏 220 度，加熱八小時，則成褐黑色樹脂，液體狀，可溶於酒精及丙酮內。

糠醛除與酚可以結合外，與醇類亦可結成樹脂。如以 3.5 份的苛性鹼溶液(1:2.5)，於一裝有還流冷凝器的蒸餾器內，加熱至沸，然後漸漸加入 1 份等量糠醛與丙酮的混合液。待完全加進後，約十五分鐘，就停止加熱。樹脂物質在蒸餾器底已行生成，於是取出，用酸性清水洗滌後，即烘乾，成爲黃色樹脂。可以溶於丙酮及苯(濃度 20%)或吡喃及酒精混合溶劑內，以製成假漆。如製成樹脂後，未乾燥前，在十五磅壓力加熱四小時，則所得樹脂，顏色可以較爲淺淡而透明。

#### 第四節 醃類樹脂的一般應用

乙醃樹脂及丙醃樹脂等的應用，至今尙未見十分發展，祇與他種樹脂併合，互相補長除短，以製模塑原料，或作假漆諸用。日後精益求精研究，或可發明新的製造方法，應用或可增廣。

糠醛樹脂多爲黑色，受熱漸漸硬化，以至成液體。無一定熔點。硬化溫度，約在攝氏 25 度至 100 度。於水不能溶解，於松節油稍可溶化，於苯、丙酮、酒精內，易於溶化，於吡喃內，則極易溶化。故糠醛溶於丙酮、苯及吡喃溶劑內，可以製成假漆，施於物面上，有光亮色彩，自黃金色以至全黑色，成爲一極好的磁漆覆面。糠醛樹脂溶液，亦可浸透紙張，以成耐水紙片。施於金屬物面，成牢粘覆面。

糠醛製造容易，原料便宜，所製成糠醛樹脂，應用途徑，必可擴增。不過因爲這種樹脂，多爲黑色，且與普通人造樹脂如酚醃樹脂的性

質，相差甚大，用於模塑原料，有黏附模型上的困難，成績不佳。且如有某種糠醛樹脂，已有用製造印版印模的用途，然亦因黏附模型上的緣故，須用一薄層錫片置模型裏，使原料與模型分離，方不致有黏附困難。雖然如處理得當，糠醛與酚合成樹脂，以製物件，有優良韌力及外觀，故將來糠醛與酚合成樹脂最有希望的用處，是在製造冷塑物件。先在冷時於模型內塑成物件，然後於烘箱內烘燻若干時，漸使堅硬。



## 第五章 脲醛及酮醛樹脂

脲同醛製成的樹脂，顏色潔白像白玉一樣，在加熱時，初熔化，繼即變硬。一經變硬，可以受極高溫度，再不會熔化。所以在未硬化前，可以放在模型裏加熱，並施壓力，使成堅硬潔白，光滑如玻璃，受熱不熔的東西。設脲質能夠很便宜的製造出來，那麼這種白色用脲醛樹脂製成的模塑物件，在商業上將更見發達而重要。

酮類自己聚縮起來，或使與醛類相互反應，可以生成不少種類的樹脂。這種樹脂，大半耐水力很強，而且堅硬牢固，尤以環酮類如環己酮所生的樹脂，耐水力最強。

### 第一節 脲醛樹脂

#### 第一項 原料

(一)脲的來源 脲為哺乳動物排洩物中特有的東西，吾人尿溺中，每含有1.5—2%的脲。即在吾人血液、膽汁、乳汁、汗液中，均有少許脲存在。所以普通脲的來源，多自哺乳動物便溺中得來。以便溺蒸濃，加入煮沸而燒熱的乙二酸(Oxalic acid)溶液，其中脲即與乙二酸化合成為不能溶於水的乙二酸脲。於是設法分離，取出沉澱乙二酸脲，復使懸浮於水中，而以石灰將此乙二酸脲分解為乙二酸與

膠，使膠復溶於水。除去乙二酸鈣沉澱，並以骨炭行脫色工作，再蒸至濃，待冷後膠即結晶分出。

(二)膠的工業製造法 膠的人工製造，在公元 1828 年，弗勒 (Wöhler) 首開其端。當他蒸乾氰酸鉀及硫酸銨的混合溶液時，就得到此物。

除用氰酸鉀與硫酸銨之混合液，或獨用氰酸銨可以製造膠外，最普通工業大量製造方法，乃以乾燥氨氣通過加熱熔化的液體碳酸苯 (Phenyl carbonate) 中。待反應完畢，氨氣不能再為吸收時，乃傾入熱水中。當傾入時，該氯化物立即分解為酚與膠溶液，分為兩層。依此法進行，五公斤的碳酸苯，可得一公升的膠，並可恢復全部份的酚。碳酸苯的製造方法，可以酚先溶於稀苛性鈉溶液內，然後以氯化羰 (Carbonyl chloride) 氣通入即成。

(三)膠的性質 膠是針形或四邊斜方形的無水結晶體。極易溶解於水內。一公分的水，在攝氏 5.5 度，可溶 0.779 公分的膠。在 17.1 度，可溶一公分。在 20.92 度，可溶 1.094 公分。膠可溶於五倍冷酒精中，惟不溶於醚或三氯甲烷裏。膠在攝氏 130—132 度熔化的。當膠加熱至熔點以上，即分解為氨及氰酸。膠的水溶液煮沸時，一部份膠要分解成氰酸銨。膠同稀酸加熱時，則分解而成二氧化碳及銨鹽。

### 第二項 膠漆樹脂製造方法

膠與醛縮合成為樹脂的情形，同一般樹脂生成的情形，完全一樣。所用儀器及手續，也與前章所述製造其他樹脂方法，大致相同。

製造時可以應用催化劑以促進反應的速率,或不用什麼催化劑,以達某種反應的結果。製成後可加適當處理,使樹脂成熟變硬。茲據應用催化劑或不用的情形,將脛醛樹脂製造概況,分述如下:

(甲)不用催化劑製造法 以脛與醛放在一個器具裏,經長期間的加熱,也可得到一種縮合樹脂。初期的縮合物,可溶於水,作為代替膠水的用途。繼續加熱所成功的中期樹脂,則並不溶解於冷水,而溶於酒精裏。這種東西,富有彈性,可代橡皮諸用。設以縮合物在攝氏 80 度烘焙,則得末期堅硬物質。據約翰 (John) 專利方法,他用 5 份濃度 40% 的甲醛,同一份的脛,放在一個蒸餾瓶裏,加熱蒸餾,至蒸出適量液體時,則可得如膠水的水溶脛醛樹脂。如用六份濃度 40% 的甲醛及一份的脛,如法蒸餾,至一半液體被蒸出時,則於冷卻時脛醛樹脂凝凍如膠了。除普通的脛用為原料外,硫脲 (Thiourea) 及苯甲酰基脛 (Benzoylurea),均可替用。這種脛醛樹脂,除可代橡皮製造硬橡皮外,可以製造電木漆及代賽璐珞諸用。

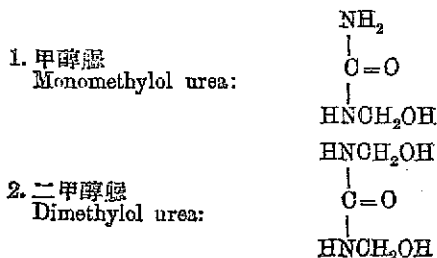
(乙)用鹼性催化劑製造法 應用氨、六次甲四胺、及吡啶等鹼性催化劑,可使脛、硫脲或其他脛的衍生物,與甲醛或甲醚的聚合物,縮合起來,成為脛醛樹脂。初期樹脂是無色,可溶於水的。加熱時就變到中期樹脂,性如橡皮,不溶於水,受熱也不可熔。設再加壓與加熱,就變成末期樹脂,透明堅硬,受熱不可熔,並不溶於鹼類或鹼類裏。在使初期樹脂變到中期末期的時候,最好沒有遊離甲醛存在裏面。(所以在這初期,甲醛與脛分子的比例,不能超過 3:1 以上。)在使初期水溶性脛醛樹脂變硬時,若加入弱酸鹽類如鹼土類的有機

弱酸鹽，則反應進程阻止或延遲；若加入強酸鹽類，如氯化銨、氯酸銨、硫酸銨、硝酸銨及其他銨鹽，可以促進變硬速率。譬如自惡與甲醚及六次甲四脲製成的縮合物，如加進了醋酸鈉或硼砂後，可使永為液體，受熱不致變硬。如在此縮合物中，加入氯化銨、碘化銨、氯酸銨、硝酸銨、硫酸銨、硫酸鉀等，則於低壓下蒸發，即可得一透明固體物。

(丙)用酸性催化劑製造法 以約三份的甲醚(濃度40%)及一份的惡，完全溶和，加熱，傾入約30%的硝酸、硫酸或鹽酸。待起反應至適當程度，除去水份，取出，灌入模型，加熱烘焙。如所製成的物件，色白而半透明如磁器。用這方法製造惡醚樹脂，所用甲醚與惡的比例，不能超過1.2:1。甲醚太少，則產量減少，甲醚太多，則縮合反應停止。

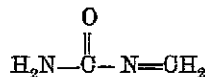
### 第三項 惡醚樹脂化學反應的研究

惡與甲醚縮合的情形，至今還未十分明瞭，尚為許多化學家正在討論研究的一個問題。然自惡與甲醚達到惡醚樹脂地步所經過的中間物，迄今已曾分離出來而已證明的，有下列幾種：



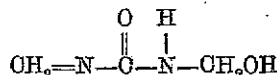
3. 次甲脲

Methylene urea:

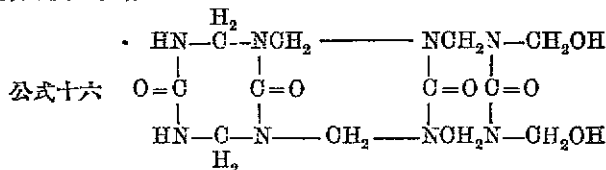


4. 甲醇次甲脲

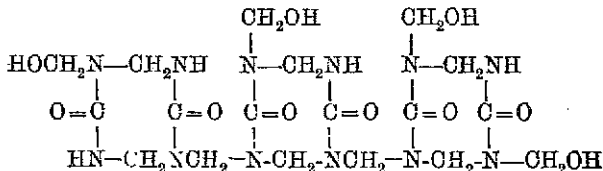
Methylol methylene urea:



而據窩爾忒(Walter)及朱文格(Gawing)的主張,則脲醛樹脂的分子結構,大概如下式:



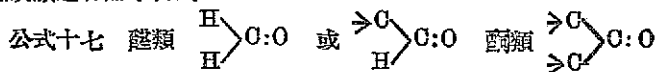
或



## 第二節 脲醛樹脂

### 第一項 原料

脲類在有機化學裏,佔重要地位。分子內所含羰基與另二碳連合,此與醛類分子不同,因醛類分子的羰基的二價,一與氫連合,其他與氫或碳連合如下公式:

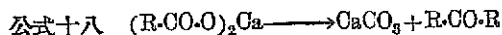


酮類根據所含羰基多少，而分為單酮與雙酮等類。根據與羰基所連合各種根基而分為鏈烴酮、環烴酮、混合酮諸類。此外因羰基中的碳，與其他碳連合成為環形，則此種酮又稱為環酮類。

(甲)酮的製造方法 酮的製造方法甚多，茲擇其一二重要的，略述如下：

(一)當第二醇類氧化時，即成酮類。氧化方法，或用鉻酸，或以第二醇蒸汽通過灼熱銅管。第一醇類於氧化時，亦可產生酮類，惟同時生一酸類。

(二)乾餾有機鈣鹽或銀鹽，亦可得到酮類，如下公式：



此種方法所製成的酮類，多不純粹。譬如乾餾乙酸鈣時，非僅產生丙酮，同時亦生其他酮類。以脂肪羧酸類與鐵屑共熱，或以脂肪羧酸蒸汽通過鋁、鈦、鉛、鈾等的氧化物，亦能生成酮類。

(三)用某種細菌 (*Bacillus butylicus*) 將葡萄糖發酵後，可得丙酮，同時產生二倍的丁醇。

(乙)酮的性質 脂肪族酮多是液體狀，而芳香族酮，則在普通溫度，多為固體狀。酮類多有醚類或芳香族物質的臭味，不溶於水，而極易溶解於酒精及乙醚內。當煮沸時，大都不會分解。若以丙酮蒸汽通過灼熱泥土(攝氏 500—600 度)，則成甲烷與乙炔酮。酮類以還原劑還原時，則得第二醇及其他物質。酮類對於氧化劑的反應，要較醚類頑固。所以酮類並不容易受銀鹽氨溶液或受高錳酸鉀的氧化反應，惟酮類可以被銘酸氧化，以成不同酸類。酮類與氮，較醚

類與氮，易起反應。醃類與亞硫酸鈉併合成混合物質，而於加碳酸鈉時，醃類仍行重生。

## 第二項 醃醃樹脂製造方法

醃類在某種情形下，易於自己聚縮起來，成為樹脂物質。尤以不飽的醃類，更是容易聚縮。如次甲基丁醃 (Methylene-methylethylketone) 的沸點，在攝氏 96 度，若把他放在攝氏 30 度，經數星期的時間，可以自己縮合為堅硬而有彈性的固體，可以製成臺球等物件，與象牙的性質相仿。以這種樹脂製成的鏡片，有最大的折光率，並且像賽璐珞一樣，在熱水裏，可以變壞。並可加入各種顏色，塑成物件。

醃類與醃類化合後，可以製成種種的樹脂。所用醃類，以甲醃為最重要。在製造時，大都須用鹼性催化劑，如（一）以 100 磅丙醃，250 磅濃度 40% 的甲醃，及 25 磅碳酸鈉，共置於裝有夾層而用蒸汽加熱的蒸餾器內。最初維持攝氏 50—60 度的溫度，待反應漸行急烈，而生多量熱力時，須用冷水冷卻，維持攝氏 90—100 度的溫度，至有膠形黃色樹脂沉澱乃止。若是進行，約須數小時的加熱，可以完畢。於是取出製成的樹脂，用熱水洗滌，洗淨後再行乾燥。（二）以丁醃 (Methylethyl-ketone) 製造時，以此醃類 1 公斤，濃度 37% 的甲醃 2.5 公斤，及 25 公分碳酸鈉水溶液，於一蒸餾器內混和，於水浴上加熱至攝氏 30—40 度，約二小時半後，加熱至攝氏 50—60 度，約一小時半，即有黃色油液分開，浮於表面。此油有輕質石油氣味，可溶於酒精及丙醃內，設以此油加熱蒸餾，則可分成輕重各級物質。沉在油液底下的液體，是深橘色，乃以稀鹽酸中和，在 27 英寸的低壓下

蒸餾，則得如蜜糖一樣的物质，餘留蒸餾器中。以此蜜糖樣物质，與濃度 40% 的苛性鈉溶液共同煮沸。初時樹脂尚不能生成，待苛性鈉溶液漸漸加入量已至 12% 時，方有黃色軟樹脂生成。如是可見丁醇與甲醛生成樹脂反應較丙酮與甲醛生成樹脂時為困難。（三）環己酮與甲醛樹脂，先以 100 份的環己酮，於裝有還流冷凝器的器具內，加熱至攝氏 85—90 度，加入三份濃度 50 度婆美的苛性鈉溶液，及 110—220 份濃度 30% 的甲醛，此甲醛溶液須漸漸加入，並時時攪和。至反應完畢時，一種如重油的物质，沉於底下，冷至攝氏 50—60 度，傾去上面的液體，取出軟性樹脂，置於水中搓揉，洗至淨。取出加熱至攝氏 110—120 度，以除去水份，更加熱至攝氏 130—135 度，則在冷卻時，可得透明而堅固無臭的樹脂。此種樹脂極易溶於酒精、醚、丙酮、苯、甲苯等溶劑裏。

### 第三節 脛醛及酮醛樹脂的一般應用

脛醛樹脂，可以製成各種不同顏色的東西，且能耐光，不易變色，所以他的應用，將見一天廣似一天。現在脛醛樹脂的製品，已經很多，桌上的日用器皿，像杯子、盤、茶碟以及櫥房內一切用具等，都有用脛醛樹脂製成的。且因成品的顏色美觀，足為禮物饋贈諸用。講到脛醛樹脂原料的價值，本來並不比酚醛樹脂貴多少，不過因為他製品的顏色，多為淺淡，製造時須十分留意，稍染污點，就祇可棄而不用，所以製造手續，較為困難，成本無形中昂貴。將來如能改進製造方法，使成本減輕，那麼銷路當更廣了。



因爲此種樹脂，有受光不變黯淡的長處，可以施於棉織物及人造絲織物上面，使他沒有摺疊紋痕。處理方法是先把棉織物或人造絲織物放在苛性鈉溶液裏浸胖，然後取出，再放在脛醜樹脂溶液裏浸透，使乾，約在攝氏 170 度烘焙若干時，使樹脂成熟，然後再將該織物洗滌使乾即成。

脛醜樹脂可與硝酸纖維混和，使合成假漆，或合成薄片，俾合成物表面光彩，增強柔性與堅度，並可耐光，經久不變色。按脛醜樹脂耐水力本不甚強，如與硝酸纖維混合後，則雖受風雨侵蝕，也沒有十分損害。此種樹脂須要留心製成，不含酸質，可溶於酒精、乙二醇等溶劑中，惟加熱後，就不會溶解。

現在脛醜樹脂應用的新途徑，是製造鈕扣等物件，因爲用這種樹脂做成功的，質地堅硬，可以久洗不損，也不變色。

脛醜類樹脂是有優異的耐水性與堅固的質地。可以溶於揮發性溶劑，以製假漆，或與乾性油併合，以製特種油漆。可以與填料混合，製成模塑原料，塑成種種物件。更可以製成如木材物件，其法以脛醜類樹脂，沉澱於木材粉末、稻草及礦質粉末等諸填料上，然後再行模塑。塑成物件，能耐酸鹼與有機溶劑的侵蝕，且有極好電阻力，而能用機械剖切磨琢。如模塑壓力增至 200—250 大氣壓，則所成物件，更與天然木材相似。

## 第六章 多元酸多元醇樹脂

多元酸 (Polybasic acids) 及多元醇 (Polyhydric alcohols), 能起聚縮反應, 以生成樹脂物質。多元酸中如鏈烴屬的 3-羧基戊醇〔2〕二酸 (檸檬酸) (Citric acid)、二羥丁二酸 (酒石酸) (Tartaric acid), 羥丁二酸 (Malic acid)、丁二酸 (Succinic acid), 順丁烯二酸 (Maleic acid)、反丁烯二酸 (Fumaric acid)、環烴屬的苯二甲酸 (Phthalic acid) 等, 都能相互聚縮生成多元酸多元醇樹脂。然因成本關係, 現在製造此項樹脂的原料, 大多為甘油。

### 第一節 原料

#### 第一項 甘油

(一) 甘油的來源及製造方法 甘油亦稱丙三醇。在自然界裏, 甘油與油脂鹵化合成油脂, 故各種油脂裏, 所含甘油成份, 少至 8% 許, 多至 14% 許。現在市上出售的甘油, 來源大都由此。以糖液發酵製造酒精時, 亦有甘油產生, 為量不一, 大概在鹼性物質溶液裏, 尤其是亞硫酸鈉溶液裏, 自 100 份的糖, 可得 20 份的甘油, 27 份的酒精及 3 份的醛類。德國在歐洲大戰時, 缺乏油脂以提甘油, 故製造火藥用的甘油, 大都用此種發酵方法得來。此外甘油也可由人工綜合而成,

不過還在研究時期，沒有達到工業化地步。

現在商業製造用甘油的來源，多自油脂裏提取出來，然因提取方法不一，致所得甘油品質，稍有出入。而所採精煉途徑亦有不同，茲分述如下：

(甲)用高壓蒸餾方法提出的甘油——油脂於高壓蒸餾器中，用水與熱分解後，其中油脂酸即與甘油分離，油脂酸不溶於水，遊浮上層，甘油溶於水中，與水同降下層。此種水溶液甘油所含純淨甘油濃度每至 6—16%。取出提煉時，先使其中金屬氧化物，用酸中和。濾去分出沉澱，以濾液置於適當器具，用蒸汽蒸濃。或置於低壓蒸餾器蒸濃。當蒸濃時，有鹽類分出，則須用機械取去。待液體濃度蒸濃至含有 85—90% 的甘油，即成粗製甘油。顏色自黃以至褐黑。如用脫色炭精製，就成精製甘油。此種甘油，質地較其他用任何方法得來的為佳。

(乙)用硫酸分解法提出的甘油——油脂於用硫酸分解時，甘油即與油脂酸分離，以得甘油水溶液。此種淡甘油溶液，處理方法與前同。惟其中含有多量硫酸，於用石灰水中和後，有多量硫酸鈣存於溶液內，當蒸濃至比重 1.240 時，硫酸鈣再不能溶解，將行分出，附黏蒸餾器四週，須用特殊機械除去。否則蒸餾器傳熱力漸為變弱，蒸濃效力減低。用此種原料製成的甘油，質地較差，因其中含有較多的鹽類與有機物質。

(丙)用特威契爾 (Twitchell) 方法提出的甘油——用特威契爾方法，所得甘油溶液處理方法，先加入石灰水或氫氧化鋁或碳酸鋁

等，使硫酸完全沉澱下來，於是過濾，以甘油溶液如前法蒸濃，至比重 1.24 或 1.24 以上，即成粗製甘油。此種甘油的質地，要看提煉時所用油脂質地如何而定。所用油脂的質地好，則所得甘油尚可。不過不能與(甲)項下製成的甘油相比，因此種方法得來的甘油，所含灰份每甚高，而氣味不佳。

(丁)製造肥皂時提出的甘油——以油脂用鹼分解，使油脂酸與鹼併合成肥皂，而使餘下甘油與肥皂分解成甘油淡溶液。此種液體，最初製皂工廠，都棄去不用，後來機械工業進步，甘油需要激增，多有設法收回甘油以增利潤。此種甘油溶液處理方法，每視其質地純度而異。主要工作，在除去其中蛋白質、樹脂質、肥皂質等，故有加入石灰或硼酸或鐵與鋁錫鹽類，使此種雜質沉下以濾去。經此處理，即可中和蒸濃。於蒸濃時最感困難者為時有鹽質分出，須用特種機械括去取出，以免附黏蒸濃器，妨礙蒸濃進程。此種甘油，因所含鹽份甚高，質地比較為劣。

(戊)用發酵方法製成的甘油——以糖類用發酵方法製成的甘油，處理方法與前數項相同，惟須先用木炭過濾，除去蛋白質及其他有機雜質。然經過了這種處理，蛋白質每不能完全除去，故所製的甘油，非惟顏色褐黑，且有特殊臭味，精煉困難，不能算是良品。

用前面幾種原料所製成的粗甘油，須再行精煉，以成精品。法以粗製甘油，置於蒸餾器中，在低壓或常壓進行蒸餾，甘油被熱蒸出，與雜質分離。蒸出甘油，顏色淺淡，以至無色。所含灰份雜質甚少。如再以活性炭處理，則顏色更淺，質地更可增進。所稱極純粹的甘油

(Chemically pure glycerine), 亦多用此種分級蒸餾方法, 將粗製甘油, 繼續精煉得來。

(二)甘油的性質 甘油係無色無味的黏厚液體, 具濃厚甜味與中性反應。極度冷卻, 甘油即漸漸結為斜方形結晶體, 於攝氏 20 度融化。如在冷卻時, 已有甘油結晶物, 當冷至冰點時, 大部份的甘油, 即可結晶分出。甘油呈油狀, 與吾人黏膜接觸時, 有生熱感覺, 此因黏膜上水份, 驟被甘油吸去的關係。甘油的吸水能力真大, 在空氣裏, 可以吸收 50% 的水份。甘油在常壓下 (760 公厘的壓力), 在攝氏 290 度沸騰, 蒸餾時有一小部份將行分解。在低壓下沸點減低, 蒸餾時無此分解現象。甘油與水, 極易混和, 混和時發生熱力, 縮小體積。如以器具盛甘油放在裝有濃硫酸之密閉器具內, 則其中的水份, 可以完全除去。在室溫時, 甘油並不揮發。惟於沸水內, 一部份甘油, 可以隨水汽蒸出, 尤以在濃度為含有 70% 的甘油時, 甘油蒸出量逐漸增加。甘油可溶於酒精、丙酮、酒精與乙醚的混合液內。設以甘油於白金蒸發皿直接用火漸漸加熱, 至攝氏 150—160 度時, 漸漸蒸發, 不生若何餘渣。在 150 度時, 可以燃燒生藍色光而無氣味。如加熱甚速, 甘油即燃燒發生丙烯醛氣味, 而有多元甘油 (Polyglycerol) 剩餘器內。甘油在酸性溶液內, 被重鉻酸鉀完全氧化成二氧化碳及水份。在鹼性溶液內, 被高錳酸鉀氧化成二氧化碳同乙二酸。乾的高錳酸鉀與濃甘油反應甚烈, 發生濃烟與光。甘油被硝酸氧化時, 取得乙二酸及其他酸質。甘油可以還原腓林氏試液 (Fehling's solution) 及硝酸銀等。甘油與苛性鹼、土石鹼、氧化鋁諸類併合成醋鹽,

可以溶解於水。

## 第二項 乙二醇

(一)乙二醇的來源及製造方法 乙二醇不存於自然界內，在很早以前，浮茲(Wurtz)在實驗室裏，即已發明。茲將現今普通製造方法，略述如下：

(甲)以600公分的1,2二溴乙烷(Ethylene bromide),700公分的乙酸鉀及1500公分的酒精(比重0.83),共置一有還流冷凝器的燒瓶裏。加熱至反應完畢止,冷卻,濾去溴化鉀。以濾液蒸餾,取其攝氏140度以後的蒸出物。以此蒸出物用稍多的氫氧化鋇分解,置於水浴上,加熱十二小時。通入二氧化碳,將所用多餘氫氧化鋇,沉澱取出。於是以此液體蒸濃,縮小三分之二的容積,以酒精與乙醚的混合液溶解,除去結晶物質,再以此溶液蒸餾。初在水浴上加熱,以除去酒精及乙醚。繼用直接火加熱,留下攝氏185度以後的蒸出物,即為粗製乙二醇。以此粗製物再行蒸餾,可得更純粹的乙二醇。

(乙)以188公分1,2二溴乙烷,138公分碳酸鉀,及1公升水,於一個裝有還流冷凝器的燒瓶內,加熱十小時,取出。置於水浴上蒸濃,至極小體積。濾出溴化鉀。以濾液如(甲)法繼續蒸餾,完成手續。

(丙)以一分子量的1,2二氯乙烷(Ethylene dichloride),五倍容積的甲醇,及三分子量的甲酸鈉,在高壓蒸餾器,於攝氏165—170度,蒸餾七小時。冷卻後,先在常壓蒸去甲醇。繼在低壓蒸出乙二醇。

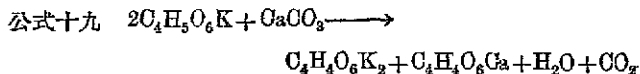
(二)乙二醇的性質 乙二醇係無色黏厚液體,具甜味。與酒精

或水，可以完全混和，而幾不能溶解於乙醚內。乙二醇可以溶解氯化鈉、氯化鋅及其他氯化物，以及碳酸鉀、氫氧化鉀、與氫氧化鈣等。熔點在攝氏零度以下 17.4 度。沸點在氣壓 764.5 公厘時，為攝氏 196—199 度間。經用白金粉氧化後，成為羧乙酸 (Glycollic acid)。經硝酸氧化後，成為羧乙酸、醛乙酸 (Glyoxylic acid) 及乙二酸等。與固體氫氧化鉀加熱至攝氏 250 度，則成乙二酸鉀及氫。與大量水加熱至攝氏 200—210 度間，成為醛類。用電分解乙二醇的硫酸溶液，生成甲烷、甲醚、二氧化碳、少量糖類及不揮發酸（非羧乙酸）。與醛類加熱，則生成環氧乙烷 (Ethene oxide) 衍生物。與碳酸類反應後，生成乙醚、乙二醇次乙醚 (Ethylidene ethylene ether) 及最多的二次乙醚類 (Disthylene ether)。

### 第三項 酒石酸

(一) 酒石酸的來源及製造方法 酒石酸的化學名稱為二羧丁二酸。存在於自然界內，尤於葡萄汁內，含量最多。現在商業上出售的酒石酸的來源，大都由此。當葡萄汁發酵製造酒液時，酒石酸鉀 (Potassium acid tartrate) 因不能溶於酒液內，漸漸分出，成結晶狀，附黏酒桶四周，或沉澱而與酵母及其他沉澱同時降下。此結晶酒石酸鉀名為粗酒石 (Argol)，經溶解除去雜質，第二次結晶後，則稱酒石 (Tartar)。以此再行煉純結晶，則成精煉酒石 (Cream of tartar)，普通稱為 Cream。此種精煉酒石，在產葡萄酒諸國，產量甚大。以此製造酒石酸方法，祇須以酒石與碳酸鈣中和，酒石酸鈣，不溶解於水即行沉澱。於是過濾，再用硫酸分解酒石酸鈣沉澱即成。所起化

學反應，如下列第十九公式。



自此公式，可知初次用硫酸將酒石酸鈣分解，祇得一半酒石酸，其他一半，則成酒石酸鉀溶於液體內。補救辦法，可以在碳酸鈣處理後，於所得酒石酸溶液內，再加氯化鈣，或硫酸鈣處理，那麼又可得酒石酸鈣沉澱。普通以酒石製造酒石酸大概情形，乃先以約 500 公斤粗酒石，和以 45 公斤清水，及 110—120 公斤粗鹽酸（婆美表 20—22 度），煮沸，加入石灰漿水，故酒石酸鈣沉澱下來，而氯化鈣與酒石酸鉀溶於液體內。（此未沉澱酒石酸鉀再可用適量氯化鈣或硫酸鈣煮沸分解，再得酒石酸鈣沉澱。）加入石灰漿水時，不能將全部酒石酸鉀完全中和，須讓少許酒石酸鉀餘留液體中，而以純粹碳酸鈣再行中和。因此種手續，可以免去氧化鋁及氧化鐵同時沉下。於是將混合液冷至攝氏四十度，過濾，洗滌，以濾出酒石酸鈣和以適當清水，加入稀硫酸，進行分解工作，將此酒石酸鈣變為酒石酸。加硫酸時須常常取出小樣，檢視加入酸量，是否已足。檢視方法，即用氯化鈣溶液，如有多餘硫酸，即可發生硫酸鈣沉澱。如加入硫酸量已足，即行過濾，除去硫酸鈣，將溶液於鉛盆內用蒸汽蒸濃，至某種濃度時，硫酸鈣又有析出，附黏鉛盆四周，故須傾出，置另一鉛盆內，再行蒸濃，至酒石酸開始結晶，即停止加熱，傾入木桶內，時時攪動，結晶後如細粒狀。分出結晶後，母液再可蒸濃，得第二次或第三次的結晶體。經數次結晶後，則剩餘母液，顏色太深，不能再行蒸濃結晶，即與最初粗酒



石併合，如前重行種種提煉手續。如以所得粗酒石酸結晶，溶於水，加入骨炭粉（已用鹽酸除去磷酸鈣），加熱脫色，過濾，再行蒸濃結晶，則得較純粹的酒石酸結晶體。

（二）酒石酸的性質 酒石酸係無水，單斜柱形的結晶體（Monoclinic prism）。比重 1.755，熔點在攝氏 168—170 度間。結晶體在暗室裏摩擦時，即生光。在水內的溶解度，與溫度甚有關係。溫度高，溶解力大，溫度低，溶解力小。100 份的 90% 的酒精，溶解 29.146 份的酒石酸，100 份的絕對酒精，溶解 20.385 份。當濃酒石酸溶液沖淡時，體積縮小。酒石酸有左旋性、右旋性、消旋性、不旋性等四類。當加熱至酒石酸熔點時，可以生成焦性酒石酸，這種酸是無形而易還潮的。設以焦性酒石酸溶於水，加熱煮沸，則返成右旋性酒石酸。

#### 第四項 苯二甲酸

（一）苯二甲酸的製造方法 苯二甲酸係苯的衍生物。應用甚廣。商業上製造，以萘（Naphthalene）為主要原料，而用濃硫酸為氧化劑，及硫酸汞為催化劑，將萘氧化，以成苯二甲酸。製造手續，先將硫酸（66 度婆美）3675 公斤，濃硫酸（含有 23% 的  $\text{SO}_3$ ）1050 公斤，萘 250 公斤，共置於一長形筒內，以攪和器攪混三小時，使萘完全溶化，另器盛儲，以備他用。於是將 120 公斤的濃硫酸（祇含一分子量的水份）（Monohydrate sulphuric acid）及 4 公斤的汞，加入一氧化器內。此氧化器，係一鐵鍋，四周圍以磚塊，用煤氣加熱。此鍋底平，其上有一可以取動的蓋子，對徑六英尺，高二英尺，頂部裝一大口管，以便蒸出物逸出。穿過頂部，裝一攪和器，以便鏟括鍋底。鍋中

並加入鐵製彈丸，可以沿鍋底轉動，收聚灼焦物質。於鍋頂部沿邊裝一氣壓計，以視鍋內氣壓。硫酸及汞加入後，先用文火加熱 1.5 小時，待硫酸完全蒸出。此時攪和器須時時攪動。加入前述配就的苯溶液，每次 22 公斤，同時校準煤氣燃燒速率，使此 22 公斤的溶液，適在 13—17 分鐘內蒸畢，如此繼續進行，至鍋中灼焦物已存積甚多，須行清除，乃停止加苯溶液，使鍋內完全蒸乾。啓蓋，取出灼焦物質。當加熱時，苯二甲酸酐與少許硫酸同時蒸出，經一支 8 英寸管至冷凝器。在冷凝器出口處，裝一低壓設備，使逸出二氧化碳，迅速吸收於另一吸收器內。所蒸出而行凝結的硫酸與苯二甲酸酐，先用傾倒法，然後用離心過濾器，完全分開，以得粗製苯二甲酸酐。若以粗製苯二甲酸酐再行蒸餾，則可得精煉苯二甲酸酐。使與水化合，乃得苯二甲酸。

(二) 苯二甲酸的性質 苯二甲酸為三角形片狀物。熔點約在攝氏 195 度。而在 196 度至 299 度間，已有分解作用。比重為 1.585 至 1.593 間。在攝氏 14 度，100 份的水可溶 0.54 份的酸。在 99 度，可溶 18 份的酸。苯二甲酸極易溶於酒精，而不溶於乙醚中。在蒸汽內可以揮發，苯二甲酸與銀，及其他金屬生成特殊鹽類。苯二甲酸與多量石灰加熱時，先生成苯甲酸鈣中間物品，而終至生成苯及碳酸鈣。苯二甲酸與硫酸混和，不發生反應，或有被分解作用。苯二甲酸有隣、間、對三類，而以隣位苯二甲酸為最重要。普通所稱苯二甲酸，即指此隣位酸而言。當苯二甲酸乾餾時，或與氯化乙醚 (Acetyl chloride) 等共熱時，則生成苯二甲酸酐。

苯二甲酸酐為堅長針形，熔點為攝氏 130.8 度，沸點為攝氏 284 度，不易溶於冷水，於熱水中稍可溶解，漸漸變苯二甲酸。苯二甲酸酐可以溶於酒精及乙醚中。溶於鹼質內生成苯二甲酸鹽。當苯二甲酸酐與石灰融化時，生成苯及聯苯 (Diphenyl)。

### 第五項 檸檬酸

(一)檸檬酸的來源及製造方法 檸檬酸的化學名稱是 3-羧基戊酸[2]二酸。係果實與植物液裏酸質成份的一種。該酸在檸檬果實內，含量最多。普通檸檬酸的來源，都自檸檬汁得來。未熟果汁裏，含量尤多。製煉方法，先以適量碳酸鈣粉末，與水共置一裝有攪和器及蒸汽加熱設備的木桶內，於是以蒸濃檸檬果汁，用唧筒徐徐打入，使與碳酸鈣中和，至幾完全中和止。不過檸檬果汁裏，除檸檬酸外，尚有蘋果丁二酸 (Malic acid)、3-羧基戊烯二酸 (Aconitic acid) 等，不易與碳酸鈣中和。若木桶液體中，或所加入硫酸鈣質不純，致有磷酸鐵存在，則檸檬果汁與碳酸鈣又要不易中和。所以隨你加多少碳酸鈣進去，隨你煮沸若干時，檸檬果汁是永不會與碳酸鈣完全中和的。故實際上檸檬果汁與碳酸鈣配合情形，須於進行中和時，視氣泡發生情形而定。如於果汁加入時，有氣泡發生，就是表示木桶內尚有多餘碳酸鈣。如果汁加入時無氣泡發生，而再加入碳酸鈣時，氣泡又可發生，那麼就是表示果汁成份，已為過量。如是進行，使檸檬酸為量稍多，因設以果汁中檸檬酸完全中和時，則其他植物雜質，都隨檸檬酸鈣沉澱下來，以後分離困難，精製麻煩。濾出檸檬酸鈣沉澱，以熱水洗滌，取出，和以適當的清水，製成膏糊狀，然後時時攪和，加入硫酸（比重

1.7),使分解為檸檬酸及硫酸鈣。至全被分解而有過餘硫酸存在時,再行過濾,分開硫酸鈣。以檸檬酸溶液,置於淺形鉛浴,用蒸汽蒸濃。溶液蒸發時,又有硫酸鈣沉澱分出,須再行取出,而以溶液繼續蒸濃,至適當濃度,可有結晶分出,就停止加熱。傾入另一木桶,時時攪動,待溶液漸漸冷卻,檸檬酸結晶體則如粉末狀沉下來。母液可以繼續蒸濃結晶,至第三次則顏色太深,不能繼續結晶,祇可與果汁併合,將自初步製造手續起,進行提煉。粉末檸檬酸結晶體,可以溶於清水,加入骨炭粉,進行脫色工程(骨炭粉中的磷質,須用鹽酸除去)。蒸濃,傾入鉛盤內,至三寸深,冷卻結晶後,則成大塊商業用檸檬酸。不過此時往往含有鉛質,如須去除,則可溶於水,通入硫化氫,然後過濾,蒸濃,結晶二次,就成為不含鉛質較為純粹的檸檬酸結晶體了。

製造檸檬酸須行注意諸點是:(一)硫酸加入量不能太多,加熱不能太過分,因檸檬酸於此種情形下,易於分解。(二)所用碳酸鈣內,不能含有鐵鉛等質,因檸檬酸將與鐵,鉛等質遊留液體中,不被碳酸鈣沉澱,成為損失。

製造檸檬酸又一方法,以醋類、甘油或其他類似物質,經細菌(Citronyctes)發酵作用,得成檸檬酸。進行手續,先以細菌置於含有2—5%檸檬酸的糖液裏,數日後,再傾入經消毒的糖液,使培養繁殖,於是以此純粹培養細菌,傾入大桶糖液內。於糖液中已加入少許硝酸鈣、磷酸氫二鉀、硫酸鎂等,作為細菌營養用。在室溫經8—14日後,則液體內已含有檸檬酸,可如檸檬果汁用碳酸鈣進行沉澱等工作。

(二)檸檬酸的性質 普通檸檬酸,是含水晶體。在潮溼氣候,吸收水份而溶化,在乾燥氣候,放出全部所含水份。他的 25% 的水溶液,在攝氏 101.8 度煮沸。50% 的水溶液,在攝氏 105.8 度煮沸。在攝氏 15 度時,百份的絕對酒精,可溶解 75.9 份的結晶酸。100 份的絕對乙醚,可溶解 9.1 份的結晶酸。當普通結晶檸檬酸加熱時,則在攝氏 135—152 度間溶化。而無水酸則在攝氏 153 度時溶化。當檸檬酸加熱至攝氏 175 度時,則行分解為丙酮及二氧化碳氣逸出,剩餘羧丁烯二酸,(當檸檬酸在水中長久煮沸時,亦有羧丁烯二酸發生。)設加熱至攝氏 175 度以上,則可蒸出油狀蒸餾物,自此可以分出甲基丁烯二酸 ( $C_6H_8O_4$ )。繼續加熱,則此酸變至不結晶的油類物甲基丁烯二酸酐 ( $C_6H_6O_3$ )。當檸檬酸與硫酸加熱時,二氧化碳及丙酮逸出,此反應的中間物為戊酮二酸。當用高錳酸鉀氧化時,此戊酮二酸亦可發生。

## 第二節 多元酸多元醇樹脂製造方法

製造多元酸多元醇樹脂,與一般樹脂製造方法,大同小異。大概情形,就是把某多元酸或某多元酸與某多元醇或某某多元醇,共置一器,加熱至若干時,就成功某期樹脂或某種樹脂。茲擇其一二比較重要的樹脂,把他的製造方法,略述如下。

### 第一項 苯二甲酸甘油樹脂製造法

依窩宗斯密斯 (Watson Smith) 的製法,以二份甘油 (丙三醇) 與三份苯二甲酸,共置一器,加熱若干小時,於冷卻時即得一透明固

體樹脂。此種樹脂不溶於水，惟溶於大量加熱甘油內。當將此種甘油溶液，用水沖淡時，樹脂仍能如油液分出。製成後設於低壓下蒸餾，以除去未起反應的甘油，則得一如玻璃熔滓 (Glass slag) 物質。於製造時成份的配合與生成樹脂的性質，似無何種關係，若應用不同成份的醇與酸，均可得同樣樹脂。此種樹脂，易被鹼質鹼化。當以此樹脂於試驗管內加熱至攝氏 190 度時，即開始熔化，至 220 度時，並不完全熔化，即行枯焦，而於此時有苯二甲酸結晶，發現於試管四周。設以此樹脂置於火內灼燒，即行燃燒，生光亮火焰，惟不溶化，祇稍變軟。

據淮塞堡 (Weisberg) 研究結果，甘油與苯二甲酸縮合成樹脂的經過，可分三個時期：

第一期樹脂——最初縮合成功的樹脂，受熱可以熔化，並可溶於丙酮內。熔點鮮過攝氏 120 度。不耐水浸。於加熱時則進而為第二期樹脂。

第二期樹脂——此期樹脂，不溶於丙酮，受熱不能熔化，可以用熱與壓力模塑物件，惟不能耐水浸漬，於加熱時就變至第三期樹脂。

第三期樹脂——此期樹脂不溶於丙酮，受熱不熔，仍可用熱與壓力模塑物件。此期樹脂，可以耐熱水的浸漬。惟性脆易碎，須加入鏈烴酸類如丁二酸、經丁二酸、二經丁二酸、順丁烯二酸或反丁烯二酸等，使增彈性。

## 第二項 檸檬酸甘油樹脂製造法

據凡培美楞 (Van Bemmelen) 的製造方法，以等分子量的檸檬

酸與甘油，在加熱至攝氏 100—120 度時，得一液體狀樹脂。加熱至攝氏 200 度時，水份漸漸蒸發，液體漸漸濃厚，至蒸出若干水份時，則成堅硬中性，不可溶解的樹脂。黃色透明，甚硬不易磨碎，並不易硬化，即加熱至攝氏 200 度，亦未見變硬。可溶於酸或硫酸中，惟於硫酸內將變黑色。製造時如多用甘油成份，則所得樹脂，與空氣相遇將變硬。

### 第三項 混合酸甘油樹脂製造法

以混合酸與甘油製成的樹脂，質地較堅韌，為任何一種多元酸類與甘油製成的樹脂所不及。製造方法，如據阿塞姆 (Arsem) 所述，是把 184 份(重量計)的甘油，296 份的苯二甲酸酐，共為加熱至攝氏 200—210 度間，待氣體停止發生時止，於是再加入 118 份的丁二酸，再加熱至攝氏 210—225 度間，待成膠質物狀乃止。於冷卻時就得堅而透明的無氣泡樹脂。受熱不熔，惟可硬化，可於模型中與填料混合，塑成物件。再於攝氏 200—210 度烘焙半小時，使成熟。除苯二甲酸酐外，如二羧丁二酸、脛丁二酸，均可代用。除甘油外，乙二醇、己六醇均可代用。

### 第四項 多元甘油樹脂製造法

多元醇於加熱時，每自縮合成樹脂。如甘油於蒸餾後所餘物質，含有兩個或三個甘油縮合物質，總稱多元甘油 (Polyglycerol)。如在攝氏 280 度而另加 0.5% 的苛性鈉或乙酸鈉，加熱半小時後，則大部份的甘油，已可變為縮合物。除苛性鈉或乙酸鈉外，其他催化劑如硫酸銅、硫酸亞汞，均可應用。此種樹脂，雖無重要工業應用，然可

加入酚醛樹脂，減低脆性，增強韌力。其方法可在製造酚醛樹脂時，加入此種樹脂，或製成此種樹脂後，與酚醛樹脂混合應用。

### 第五項 蓖麻油與多元酸多元醇樹脂製造法

上述多元酸多元醇樹脂，可以加入蓖麻油以增強此種樹脂韌性與韌力。加入方法，如依豪埃爾 (Howell) 的方法，是以 184 份甘油及 296 份苯二甲酸，加熱使溫度速升至攝氏 130 度，既而漸漸增至 180 度，於是加入 220 份蓖麻油，熱至 220 度時止。設以製成樹脂，於 150 度烘焙 18 小時，就可變成受熱不熔的物質。

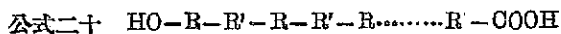
多元酸多元醇樹脂內，設法加入蓖麻油後，可使樹脂易溶於油內。如依我國韋鏡樞方法，以 550 份蓖麻油與 101 份無水甘油及 1.8 份苛性鈉混和，加熱至攝氏 250—260 度間，同時通入二氧化碳，以驅除空氣與水份，約三小時後，冷卻至 140 度，加入 226 份苯二甲酸酐，時時攪和，待再熱至 180 度時，已可混和，故即使溫度升至 200 度至 210 度間，此時仍時行通入二氧化碳，約三小時後，即成此種多元酸多元醇與蓖麻油併合的樹脂。在室溫時為固體狀，可溶於乙醚、丙酮等溶劑內，於桐油或胡麻油內，可以溶解。設行加熱，溶解程度，更為增進。

## 第三節 多元酸多元醇樹脂化學反應的研究

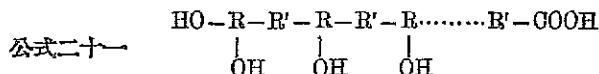
多元酸與多元醇縮合成樹脂的情形，已經多數化學家的研究，各有解說。其中最要的，要推基恩爾 (Kienle) 氏及其同伴所得研究的結果。在前面第二章人造樹脂第六節第二項中所述基恩爾的理論



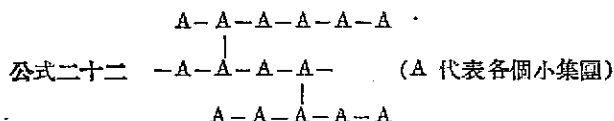
裏，有三條假說，對於多元酸與多元醇的化學反應，曾有討論，如乙二醇與苯二甲酸合成物的分子構造形式大概是：



這是一條長鏈，一端是一羟基(-OH)，一端是一羧基(-COOH)。這兩端或者在特殊情形下，再可連合起來以成環形分子，然連合非易，致所生成樹脂，多為受熱可熔的。至於丙三醇與苯二甲酸合成物的分子構造形式大概是：



最初亦是一條長鏈，然在長鏈中間，於羟基各部份，可以自行連合成為二次元，或三次元，形式的分子如：



因此使生成的樹脂，有受熱不熔，及不可溶解的性質。又如甘油與苯二甲酸起反應時，若加入一元酸類，則連合方向，將有改換，在分子中無論何點，設已與一元酸併合，則此連合方向，因此停止，不能繼續進行。應用此種關係，可以一元酸加入甘油與苯二甲酸合成物質裏，使所成樹脂，不再受熱不熔，而可溶解。

根據此種假說，關於多元酸多元醇樹脂，基恩爾與什林格曼(Schlingman)曾作進一步的研究。依他們的研究結果，一種有彈性受熱可以變硬的多元酸多元醇樹脂是：



一元酸類,使其性質稍為改換。如苯二甲酸與甘油合成的樹脂,經加入一元酸類處理過的樹脂,稱為‘利齊爾’(Rezyls)。經加入天然樹脂處理過的,稱為‘提該來克司’(Toglass),堅而脆。經油脂酸處理過的,則性軟如膠。這許多處理過的樹脂,與硝酸纖維製成假漆,格外耐用,不易脫落,富有彈性。如用乾性油處理過的樹脂,應用尤廣,因經此處理後,此種樹脂將有油漆與假漆的各種特性,得永久不脆,富有彈性了。

苯二甲酸與丙三醇合成的樹脂,經處理改變後,另一應用途徑,為製造各種膠水黏合物質,可用以黏膠金屬玻璃及種種物質。

## 第七章 苯駢呋喃及蒽樹脂

苯駢呋喃(Coumarone)及蒽(Indene)兩原質，是從蒸餾煤質時，在所蒸出溶劑輕油(Solvent naphtha)內提出來的。從這原質所造成的苯駢呋喃及蒽樹脂，在歐美應用很廣，很值得我們注意。

### 第一節 原料

製造苯駢呋喃及蒽樹脂所用苯駢呋喃及蒽的來源，大都是蒸餾煤焦油時所蒸出的溶劑輕油。溶劑輕油所含成分不一，然可用分級蒸餾方法把他們分開。所以從這輕油提取製造樹脂的原料時，只要留下攝氏150—200度間或160—180度間的蒸出物，就可以了。因為在這時候蒸出的油液裏，所含苯駢呋喃及蒽的成份最多。

#### 第一項 苯駢呋喃的性質

苯駢呋喃是一種無色而有特殊氣味的油液。沸點為攝氏172度，比重1.096，與苛性鹼、氫酸鉀、鹽酸、液態氮等，無化學作用。與氧化劑如漂白粉、高錳酸鉀等相遇，則起劇烈反應，生成如樹脂物質。與鹵素化合，成二鹵素化合物。當苯駢呋喃加熱至高溫度時，可不起分解作用，即經過灼熱管時，不過6%的苯駢呋喃，曾被分解。以硫酸、磷酸、氯化鉛及其他氧化劑處理時，則聚合成一種樹脂，多為

一縮苯駢呋喃 (Paracoumarone)。有時如下列分子公式( $C_8H_6O$ )<sub>4</sub>的聚合物亦可得到。當聚合時要生出少許熱量來。

一縮苯駢呋喃,是一種樹脂,不被酸或鹼侵蝕。於普通一般溶劑裏,可以溶解,惟不能溶於酒精。一縮苯駢呋喃經多量硫酸處理,再行縮合成更複雜的聚合苯駢呋喃。由軟而終於變到易碎,受熱不熔,及不能用任何溶劑溶解的物質。如用 80% 的硫酸處理,則可得可溶性的樹脂。所用硫酸濃度漸增,所得樹脂可溶性程度,漸為減低,至硫酸濃度達 95% 時,所得樹脂幾完全不可溶解了。純粹的可溶性樹脂,比重為 1.25,熔點在攝氏 107—109 度。分子中所含元素成份比例是 ( $C_8H_6O$ ) 與苯駢呋喃分子裏所含一樣,不過樹脂的分子量將四倍,八倍,十二倍於苯駢呋喃的分子量。當可溶性樹脂加熱至攝氏 300—350 度時,即開始分解,所得蒸出物,幾全是苯駢呋喃及少許酚、乙酚、乙苯、甲苯及氧苯駢呋喃等。

### 第二項 蒾的性質

蒾是一種無色油液,沸點在攝氏 182 度。熔點在零度以下 2 度。比重為 1.002。與三硝基酚(Picric acid)化合為三硝基酸鹽,當以此用蒸汽分解時,仍得三硝基酚與蒾。應用此種反應,可以煉成純粹蒾質。或以蒾與乙醯胺鈉,在攝氏 110—115 度化合成蒾化鈉,而用低壓蒸餾,使雜質蒸出,而蒾化鈉餘留燒瓶內,再通入蒸汽,將蒾化鈉分解,則得純粹的蒾,與蒸汽同時蒸出。若以所得蒾,再行蒸餾,則可得更純粹的蒾。蒾露置空氣裏,很易吸收空氣中的氧,以成苯駢呋喃。蒾在室溫時,很易聚合以成聚合物質,此種聚合反應,於加熱

至沸時，聚合速率，更為增進。蒽與硫酸相遇，就可聚合以成蒽萘(Para-indene)。蒽萘是白色樹脂物質，有不同分子量及不同熔點。蒽的聚合反應，發生很多熱量，較苯駢呋喃於聚合時所發生的熱量還多。據馬可松(Marcussen)研究的結果，以蒽溶於苯，而以不同濃度的硫酸處理，可得三種聚合樹脂。應用濃硫酸時，所得到的聚合樹脂，熔點在攝氏 210 度，不可溶於乙醚及酒精混合液裏。還有一種熔點在攝氏 100 度，可以溶於酒精及乙醚的混合液裏。當蒽萘在攝氏 290—340 度加熱時，即行分解蒸出蒽、萘、及酚等物質。

## 第二節 苯駢呋喃及蒽樹脂製造方法

以苯駢呋喃及蒽製造樹脂的基本道理，就是這類東西在濃硫酸威應的關係下，可自聚合結成巨大分子量的樹脂物質。普通製造概況，大約是這樣的：

以煤焦油置於蒸餾器內分餾，留下自攝氏 150—200 度間的蒸出部份，如欲做較好的樹脂，可使過餾溫度的範圍縮短，而留下攝氏 160—180 度間的蒸出物。因為要除去雜質及要最好結果的關係，所得油液，要很小心地再行分餾。經這樣精煉以後，每百份的原料，可得 25—40% 的聚合物質。

前面所得到的油液內，往往含有水份，須先行除去，否則將沖淡用以引起聚合反應的濃硫酸。除水方法很多，而除去這種水份的乾燥劑大都是硫酸。法以適量硫酸，加入油液內，攪和，待硫酸吸去水份後，沉在底下，然後設法抽出。所用硫酸量，每視所含水份多少而

定，大概 3—5 加倫的 60 度婆美濃度的硫酸，足以乾燥 1000 加倫的油液。所用器具，大都是搪鉛或石製，並裝有耐酸侵蝕的攪和器。

使起聚合作用製成樹脂的時候，應注意的是：（一）所生聚合反應，必使達到適當地步，使所成物質，可以與天然樹脂相比擬。（二）製造的時候，須有充分的冷卻，除去聚合反應時所生的熱量。當硫酸與油液內聚合物接觸時候，很快的發生許多熱量出來，尤其是萘聚合物質，發出來的熱量最多。這樣溫度升高，將使所成樹脂，顏色變為太深，是很不受歡迎的。油液內若有不少不能起聚合反應的碳氫化合物，足以擴大聚合物面積，而使溫度不致升得太高。然而油液內的聚合物，往往含有 30% 以至 40% 許，這些不起聚合反應的碳氫化合物，每不足以減低溫度升高的速率，須另裝有效冷卻設備，以除去熱量。（三）與硫酸接觸時間要短暫，方可得到淺色樹脂，然而在極短時間內聚合成功，發生的熱量，又將太高，所以製造時，須極力攪和及很速的冷卻。

製造樹脂的時候，以前面所得的乾燥油液，傾入聚合器具內，就馬上冷卻至零度以下 5—10 度，開動攪和器，以濃硫酸漸漸傾入，濃硫酸用量，如一千加倫含有 30—40% 聚合物質的油液，約需 30—50 加倫的 66 度婆美的濃硫酸。硫酸加入時，須注意油液的溫度，不使超出攝氏 10 度或 15 度。如樹脂的顏色可以稍為深一些，那麼溫度升至攝氏 20 度亦無妨。當聚合反應，已行完畢，停止攪和，使煤焦油或油腳完全沉下，取出這種油腳（約有油液的 12%）。有時是很黏厚，不易取出。然欲得淺色樹脂，必須把他除去至淨。於是沉清已

含有聚合物的油液，用唧筒打入中和器，加入比重 1.2 或 1.3 的苛性鈉溶液，至中和或微現鹼性止。如油腳已完全除淨，則此種苛性鈉溶液，不過需用百分之一二而已。有時為減省時間起見，中和工作，有即於聚合器內進行的，然這並非上策，最好在另一中和器內進行，中和後以油用清水洗滌數次，至其中可溶物質完全提出為止。因為如有少許可溶物質存在，製成樹脂時將變色而不適合於油漆的製造。此種洗滌桶，裝有攪和器或壓縮空氣設備，使混和。液體洗滌以後，靜置若干時，俾水份沉下分開，如有乳化作用發生，以致油溶液與水份不易分離，則油液可熱至攝氏 70—80 度，以免去此弊。

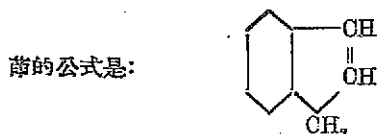
油液洗滌清淨後，即可用間接蒸汽蒸餾。約在 28 吋的低壓力下，先蒸出未聚合的物質（溶劑輕油），於是用直接蒸汽，蒸出萘質。冷凝器初本通以冷水，此時卻須灌入熱水，使萘容易流出。於萘完全蒸出後，即有厚質油液被蒸出，此油液或許是一種萘的聚合物。蒸餾時所用蒸汽效力須高，務使此種厚質油，可以完全自樹脂內取出，同時檢視蒸餾剩下物的燃點如何。蒸餾器內溫度，不能超過攝氏 250 度至 275 度。溫度愈低，所得樹脂顏色愈淺，而用於油漆方面，最為合用。蒸餾完畢，以剝留在蒸餾器內的樹脂，放入適當器具內，即成苯駢呋喃樹脂了。

### 第三節 苯駢呋喃及萘樹脂的化學反應的研究

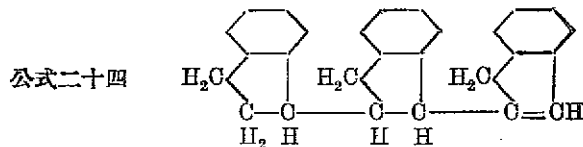
苯駢呋喃及萘生成樹脂的化學反應，最為簡單，不過是在同一分子間聚合起來，成爲一種聚合物，不像其他人造樹脂，如酚醛樹脂，有



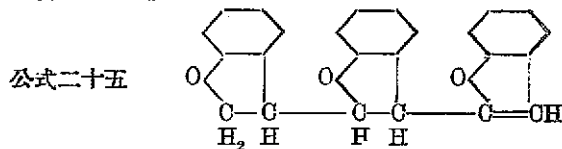
不同分子的聚合反應，以及縮合反應，每致生成樹脂的關係，甚為複雜，不易明瞭。



所以據惠特俾(Whitby)及卡茲(Katz)的意見，縮萘的公式是：



而縮苯駢呋喃的公式是：



上述公式與他所代表樹脂的化學性質，甚相符合，足以證明此種公式的不謬。所以縮萘同縮苯駢呋喃樹脂，每易氧化，而不能被鹼質所侵蝕。又如苯駢呋喃樹脂，在加熱乾餾時，往往分解成原來苯駢

呋喃，不像酚醛樹脂在加熱時，不能仍行得到原來的酚和醛。

#### 第四節 苯駢呋喃樹脂的性質及一般應用

苯駢呋喃樹脂為聚合物質，所具性質與其聚合程度，及於製造時所用原料來源，甚有關係。不同煤焦油往往產生性質不同的苯駢呋喃樹脂。聚合程度不一，每使用同一原料，所製成的樹脂，性質有所不同。如以苯駢呋喃樹脂熔點言，自攝氏 50 度以至 150 度。在室溫時有液體狀，而有如堅硬易碎固體狀。於各種溶劑溶解度，常為不一。大概苯、甲苯、溶劑輕油、及松節油等，為苯駢呋喃樹脂最良溶劑。苯駢呋喃樹脂於乙酸乙酯、丙酮、二硫化碳、丙酸乙酯及四氯化碳，均可溶解。於汽油、輕油 (Naphtha)，亦可少許溶解。苯駢呋喃樹脂與植物油動物油蠟質等，可以完全混和溶化。苯駢呋喃樹脂的主要用途，是在於油漆工業方面，其他於橡皮模塑等工業，亦均應用。茲分述如下：

##### 第一項 假漆及油漆

以苯駢呋喃樹脂，溶於適當溶劑裏，可以製成假漆，以保護木器、金屬表面。溶劑如苯、汽油、輕油、溶劑輕油、松節油等，均可應用。因苯駢呋喃樹脂，不具鹼化，可以塗於水泥及布匹上，以作防水耐受空氣的侵蝕用。苯駢呋喃樹脂可以加入賽璐珞或硝酸纖維漆裏，以增進質地。苯駢呋喃樹脂，可以溶於植物油類內。所以他在油漆工業，應用甚廣。現已製成的油漆，像地板漆、耐久漆、擦光漆，品質甚佳，每超過天然樹脂所合成的油漆。譬如耐久漆 (Spar varnish)，是

以苯駢呋喃樹脂 100 磅，松香 20 磅，胡麻油 10 加倫，桐油 20 加倫，十八二烯酸鈷 (Cobaltlinoleate) 2.5 磅，沖淡溶劑 40 加倫等物質合成。先以桐油與松香加熱至攝氏 280 度 (華氏 535 度)，停止火力，取出少許樣品檢視，如已呈抽絲狀，即加入胡麻油，使混合油液冷卻。於是加入苯駢呋喃樹脂，再行加熱至攝氏 266 度 (華氏 510 度)，維持此種熱度 15—30 分鐘。停止加熱，冷卻後，加入乾燥劑 (十八二烯酸鈷)，再加入沖淡溶劑如松節油、苯、輕油等。此種配合油漆，因加入苯駢呋喃樹脂的緣故，有特殊光彩，與耐受空氣的侵蝕。

地板漆的配合成份，如用 100 磅的苯駢呋喃樹脂，15.5 加倫的桐油，2.5 加倫的胡麻油，1.5 磅的十八二烯酸鈷，及 34 加倫的沖淡溶劑。先以桐油加熱至攝氏 243 度 (華氏 470 度)，加入一半以至四分之三的苯駢呋喃樹脂，繼續加熱，而時時攪和，使樹脂不至沉下，或附黏加熱器，以致局部過熱，而有變色現象。如是使油液溫度漸漸升至攝氏 280—293 度 (華氏 535—560 度)，停止攪和，維持此種溫度 15—30 分鐘，取出少許樣品，置於玻璃片上，可以冷結成塊，即加苯駢呋喃樹脂與胡麻油，又加攪和，使溫度冷卻，最後加入沖淡溶劑，及乾燥劑。此種油漆，可以乾燥迅速，成堅固覆面，能耐酸鹼及水的侵蝕。

又如用苯駢呋喃樹脂，製造擦光油液 (Rubbing varnish) 的方法，是用樹脂 100 磅，桐油 12 加倫，十八二烯酸鈷 14 兩，沖淡溶劑 28 加倫，如製造地板油漆各種手續進行，維持某種溫度若干時，至可冷成硬塊止，即加入乾燥劑與溶劑。此種油漆，漆刷容易，且可擦光。

### 第二項 橡皮物件

苯駢呋喃樹脂在橡皮工業，亦有重要應用。橡皮內如加進少許此種樹脂，可使橡皮硬化，於磨研及捲滾時，容易進行，減省人工馬力非淺。苯駢呋喃樹脂加入量，約百分之五已足。可以在碎塊或熔液狀加入橡皮中。迄今成效顯著，尤其製造淺色橡皮物件，應用最佳。

### 第三項 模塑物件

因為苯駢呋喃樹脂易碎，乏韌性，應用於模塑工業方面不甚多。然此種樹脂有優異電氣絕緣性及耐水能力，用於熱塑原料中的，已有成績，如培克蘭應用他加入酚醛樹脂裏，及美克瓦 (McCoy) 用他與由植物油如桐油聚合成的聚合物併合，來做石棉粉、矽酸、木材粉等填料的緊聯物質，如是可冷塑或用高壓與熱力塑成各種物件。製造時最感困難處，即在磨研時此種樹脂將黏附磨研器具四周，不能使原料完全混合。

### 第四項 其他應用

苯駢呋喃樹脂，可以施於布匹紙張上面，使有防水能力，又可加入印墨中，使製成物質有光彩，而使顏色耐久。此外因苯駢呋喃樹脂無嗅無味，可以製造留蘭香糖用。

## 第八章 鹵化樹脂鹵化橡皮及乙烯化合物樹脂

### 第一節 鹵化樹脂

各種油類，無論他是植物油、動物油、礦產油及香膏(Balsams)、天然樹脂等等，均可加入約百分之三十的氯素，以得製成樹脂物質。法以未氯化物質，溶於四氯化碳，然後長時期的通入氯氣，以達氯化目的。設於氯化時，應用少許催化劑，如碘、氯化鉛、鐵、銅等物質，則可達極高氯化程度。最初通入氯氣時，溫度或須增高，及至相當氯化程度，溫度漸行降低。氯氣的通入，最好繼續維持數小時，以求氯化完全。氯化樹脂可以製造防火原料及製造油漆等用途。

### 第二節 鹵化橡皮

橡皮與鹵素化合後，原來性質，多為變換，而與樹脂性質相仿。如氯化橡皮，色白而堅，且富有彈性，可以溶解於各種溶劑中。

#### 第一項 橡皮

橡皮是橡樹的特殊分泌物。初與水份及雜質混和，成白色乳狀物，經加熱煮沸，或用離心器分離，或加入稀醋酸、甲酸、鹽溶液、明

藥、酸、醛等物質，使其沉澱。橡皮為極富有彈性的膠質物。新鮮橡皮，常為白色，待與空氣接觸，或與烟灰接觸，則變為黑色。比重為0.915，有黏性。兩新割表面，仍能黏合為一。在室溫時為韌性固體，加熱至攝氏120度，其彈性喪失。熱至攝氏150度，則行熔化。溶於二硫化碳及三氯甲烷。於乙醚、松節油、苯及輕油內，則行變壞。與稀酸液或稀鹼液，無何反應。惟遇濃酸及氯、溴二元素，則起反應。油及油脂，亦足使橡皮變硬與脆。未經用若何化學藥品處理的橡皮，稱為生橡皮。經加硫處理(Vulcanization)，生橡皮與硫併合，成為加硫橡皮，原來的黏性，完全喪失，惟仍有彈性，至於溶解性及受熱變形性等程度，則大為減低。

## 第二項 鹵化橡皮製造方法

(一) 氯化橡皮 氯素與固體橡皮的化合反應，較為遲緩，然可以設法促進，先以橡皮溶於適當溶劑，如苯及三氯甲烷等物，然後通入氯氣，則化合反應迅速。橡皮溶液，初為暗褐，待起氯化反應後，即行變為黃色。所成氯化物質，初富有彈性而硬，繼續氯化，變為較硬，然仍可溶於原來溶劑內。加入酒精，氯化橡皮，即行沉澱。若使溶劑蒸發除去，則也可得黃色固體氯化橡皮。

(二) 溴化橡皮 加入溴素於橡皮中，與加入氯素相仿。如以溴氣通入橡皮溶液，即有溴化氫如烟霧狀逸出，以示橡皮已行溴化，若繼續通入溴氣，則可得四溴化橡皮或五溴化橡皮。加入酒精，四溴化橡皮可自溶劑中沉澱分出。這種樹脂，不受冷強酸液(濃硝酸除外)侵蝕，不溶於醚、醋酸、及二硫化碳等溶劑，而可溶於三氯甲烷內。

此樹脂加熱至攝氏六十度，即行分解，溫度增高，分解更為迅速，分解結果，終成一種褐黑物。以四溴化橡皮與鹵，加熱至攝氏六十度，即有反應，放出溴化氫，成為四零橡皮。

(三)廢棄橡皮鹵化法 應用廢棄橡皮，以製鹵化橡皮，即成本低廉，惟因該項橡皮，多行加硫(Vulcanization)，含有加硫劑(Vulcanization agent)，於加入鹵素以前，須將此加硫劑除去，方可進行。普通方法，乃先以丙酮或苛性鹼除去加硫劑，於是切碎使浮懸於適當溶劑中，通入氯氣。當橡皮於氯化時，即可漸漸溶解。此種氯化反應，可以設法促進，法以除去加硫劑的橡皮，與二倍重量的高沸點溶劑，如松節油、苯胺、四氯乙烷等物質，共加熱至攝氏 150—170 度，攪混和，待完全溶化乃止。於是冷卻，加入苯等溶劑，使其溶化，再加入酒精或丙酮，復使橡皮沉澱，並反復進行，使高沸點溶劑完全除去乃止。橡皮經此種處理後，氯化更加容易。原來橡皮內如含有礦物質填料，亦可如前法進行，在溶於溶劑時，用過濾或沉澱方法，將此填料除去。

### 第三項 鹵化橡皮的性質及其一般應用

氯化橡皮的性質，視其氯化程度如何而異。大概氯化程度愈高，則較為堅硬而脆，溶解程度，愈為減低。氯化橡皮溶液，能浸透紙片布匹，使有防水性。氯化橡皮加入假漆中，可以增加堅度與耐水能力。氯化橡皮可以用高壓與熱，塑成各種物件，富有抗酸能力。氯化橡皮的溶液，可為假漆用，惟應用未見擴大，因最困難處，即為此種氯化橡皮溶液，黏度太厚，不能有多量氯化橡皮溶於溶劑內，致每次所施覆

面太薄，不適用於用，然此種假漆所成覆面，防水能力甚高，是其特長。

### 第三節 乙烯化合物樹脂

乙烯的化合物及衍生物如氯乙烯 (Vinyl chloride)、溴乙烯 (Vinyl bromide)、乙酸乙烯酯 (Vinyl acetate)、苯乙烯 (Styrene) 等物質，很易聚合，尤在日光感化的時候，聚合甚速，生成無色無味的樹脂。這樹脂到現在已經應用到模塑工業上去，而因製成的物件，有優異的性質，需用日廣，也有相當的重要地位了。

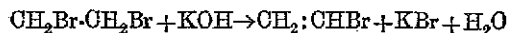
#### 第一項 原料

乙烯本身是不能自己聚合的，當他的分子裏含有陰性根或苯根，則在室溫靜置時，已可自行聚合。在日光或紫外線感應的時候，聚合的速率，更加增進。然而乙烯的化合物甚多，不一定完全是很容易聚合的。大概不對位的化合物，如氯乙烯 ( $\text{CH}_2:\text{CHCl}$ )、溴乙烯 ( $\text{CH}_2:\text{CHBr}$ )、二氯化乙烯 ( $\text{CH}_2:\text{CCl}_2$ )、苯乙烯 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}_2$ )，最容易聚合。對位的化合物，如二溴化乙烯 ( $\text{CHBr}:\text{CHBr}$ )，不易聚合。在不對位的化合物裏，而因陰性根的地位，與陰性根的多少關係，對於聚合能力，亦有影響，如三氯化乙烯 ( $\text{CHCl}:\text{CCl}_2$ ) 及氯丙烯 ( $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_2\text{Cl}$ ) 等化合物，不易聚合。此外乙烯分子裏，所有陰性根，因性質有所不同，聚合能力亦不相同，如二氟化乙烯 ( $\text{CH}_2:\text{CF}_2$ )，在日光下並不起聚合反應；而溴氟化乙烯 ( $\text{CH}_2:\text{CFBr}$ )，則於日光下，甚易起聚合反應。

乙烯的鹵素化合物製造方法，在普通有機化學內，多有詳細誌



論。譬如製造溴乙烯(Vinyl bromide)的方法,是用二溴化乙烯與濃苛性鉀煮沸後而製成。如:



而二溴化乙烯的製造方法,是用鹵素直接加上乙烯的。如以乙烯氣體,經硫酸與苛性鈉溶液洗滌後,通入液體溴素內,至溴的顏色不見,則已成粗製的二溴化乙烯。如再經苛性鈉洗滌,與無水氯化鈣除去水份,然後蒸餾提淨,則成較純粹的二溴化乙烯。

乙烯化合物樹脂,應用日廣,故此種乙烯化合物的製造,日益改良,務使成本益加便宜。現在乙烯的鹵素化合物可以濃厚液體鹵化氫在攝氏 69—95 度,使與價廉的碳化鈣起反應後製成。於製造時若用汞鹽或銅鹽作為催化劑,則可在較低壓力下進行。如不用催化劑,則需用較高壓力,而將致一部份乙烯鹵素化合物,有聚合反應,減少產量。若於製造時常通入氯化氫,則氯乙烯的產量,可以與理想中產量相符合。

乙酸乙烯酯亦有自乙炔製成的,法以 26—28 份的乙炔氣,漸漸通入 50 份的乙酸與 1 份乙酸酐的混合液內,加熱至攝氏 40—60 度,並通入氯氣,使壓力增加至五個大氣壓。結果可有 75 份的乙酸乙烯酯(Vinyl acetate)及 3 份左右的乙二醇二乙酸酯。若溫度增至攝氏 120—200 度,壓力加至十個大氣壓,則乙酸乙烯酯將聚合起來,生成半液體及堅硬固體。

## 第二項 乙烯化合物樹脂製造方法

製造乙烯化合物樹脂的唯一方法,就是用日光或催化劑,使乙烯

的化合物，起聚合反應，使他分子構造複雜，由液體而至無色固體。譬如以氯乙酸乙烯酯 (Vinyl chloroacetate) 製造樹脂時，取適當重量的原料，置於裝有還流冷凝器的加熱器具內，另加少許過氧化苯甲醯 (Benzoyl peroxide) (每一公斤原料加 0.5—1 公分) 為催化劑。漸漸加熱至攝氏 80—100 度時，則聚合反應，進行甚速，生大量熱力，以致溫度增高，故須另加冷卻設備，以制溫度驟然的增加。若所用原料已先沖淡，溶於氯化苯溶劑內，則劇烈反應，亦可改善，變為正常。所得聚合物為液體狀，如繼續處理，於短時間後，即成固體狀。至於未聚合的乙烯酯及沖淡溶劑，則可於低壓下蒸出。在未聚合前，可以加入如樟腦等輔助劑及顏料諸物質。

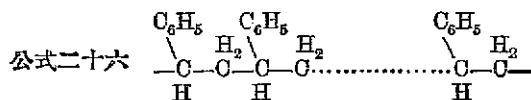
設以氯乙烯的 99% 酒精、丙酮、四氯化碳、甲醇、醚、與甲苯等溶液，在攝氏 15—25 度間，置於紫外線下，則可起聚合反應，有白色粉狀物沉澱下來。如另加入鎂、鉛、錳、銅、銻、及銻等鹽類，則反應速率促進。置於普通亮光下，亦有聚合反應，所得聚合物如米粉狀，極易溶於乙酸苯內，自此溶劑內，可以製成富有彈性的薄片，然此彈性將日漸消失。

苯乙烯 (Styrene) 加熱至攝氏 200 度，聚合甚速，在室溫時，當曝露於日光下，在三星期後，已起聚合反應。與濃硫酸接觸，亦可引起聚合反應。據克羅斯泰恩 (Kronstein) 研究結果，以苯乙烯於密閉器具內加熱，可使聚合反應漸漸進行，初為液體，繼而黏度漸高。初可溶於苯內，繼而溶解力漸失，至某一時期，忽自成膠質狀，其溶性全失。如再繼續加熱，則此膠質物變為如玻璃狀固體，容易磨碎，磨點在攝

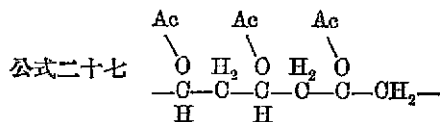
氏百度下。置於沸水中，初驟化起泡，繼而即變為堅硬固體。

### 第三項 乙烯化合物樹脂化學反應的研究

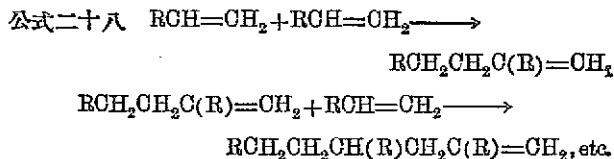
乙烯化合物樹脂的化學反應，是很簡單的，由聚合反應使一個分子自行聚合起來，以致分子量增大，組織複雜，而物理性質，亦隨之而變換，由液體狀而至固體狀。聚合後究竟是什麼樣組織的，至今各有主張，不能確定。據斯道丁革 (Staudinger) 的研究結果，乙烯化合物或衍生物經聚合後，已變為飽和了。如苯乙烯的聚合物的組織是：



乙酸乙烯酯的聚合物組織是：



據惠特俾及卡茲的研究結果，聚合反應是這樣的：



### 第四項 乙烯化合物樹脂的性質及一般應用

乙烯化合物製成的樹脂，普通商業上稱為維內來脫 (Vinylite)，無嗅無味，不受任何藥品侵蝕，大都不易着火。樹脂製成時，是粉狀

或小块狀，無色透明，或白色半透明，與各種顏料填料等容易混和，併合製成不同顏色的模塑物件。故乙烯化合物樹脂，大都應用於模塑原料方面，而因加入填料與顏料成份不同關係，可以製成透明、半透明、或不透明物件。因為乙烯化合物樹脂，受熱常可變質的關係，模塑工程，比較簡單，可以繼續利用，不致有廢棄。現今用乙烯化合物樹脂塑成的物件真多，如日用飲具、留聲片、檯面、牆板、以及一切應用傢具，均有用此種樹脂製造的。此外應用於油漆工業方面亦多，雖乙烯化合物樹脂不能溶於酒精、汽油、醚等溶劑裏，然可設法先溶於酮類溶劑裏，如丙酮、丁酮、苯乙酮等物質，或於硝基烴溶劑裏，如硝基甲烷、硝基苯等物質，或醚類溶劑，如苯甲醛、經醛苯等物質，然後以苯等溶劑沖淡，以製假漆。因為乙烯樹脂不易鹼化，不受日光與水的侵蝕，較任何假漆質地更佳。如用以塗漆游泳池，有絕好成績。

苯乙烯的聚合物，無色如水，有最高電阻力，並且甚為堅固，較酚醛樹脂更為堅硬。設製造成本能使減低，將來必成為工業上的重要樹脂。苯乙烯樹脂不可溶於酒精、酮類、石油精煉品裏；然可溶於氯化烴、酯類、環己酮及煤焦油裏，以製假漆，所成覆面，經久不壞。如與氯化樹脂(Chlorinated resin)相併合，則成良好耐火覆面。

## 第九章 酯化樹脂

近數十年，自桐油應用到油漆工業以來，油漆的製造，更加進步。松香以前在油漆工業裏，本目爲一種硬質天然樹脂的摻假物品，非是製造油漆的良好原料，然自與桐油併合製成油漆後，其地位即行提高，變爲製造油漆的必需原料。因桐油與松香所合成的油漆，應用極廣，顏色淺淡，乾燥迅速，耐水浸，有光彩，經久耐用，爲一般油漆所不及。

松香與桐油併合以前，須經過相當處理，使與石灰或甘油等鹼類或醇類物質化合爲酯化樹脂 (Resin ester)，則於製成油漆時，結果良佳。原來的松香質地不堅，具酸性反應，不抗水浸，不耐磨擦，而熔點甚低，在攝氏 70 度左右，已行熔化，在室溫時，觸以手指，即感黏膠。設以此種未經處理的松香與桐油併合，則非惟不耐水浸，不能耐用。即於儲藏時，油漆黏度增高，濃度變厚，施用將見困難。處理方法，以石灰與松香共熱至攝氏 271 度，俾松香的酸性與石灰的鹼性中和。松香經此變化後，則他的酸度減低，質地增強，熔點提高，可以耐水浸與磨擦。此時與桐油併合，則可成最佳油漆，堅固光亮，耐用美觀。

製造酯化樹脂，除松香外，其他天然樹脂，均可採用。酯化劑捨石灰外，甘油、乙酸鈣及氧化鋅等均可採用。天然樹脂經酯化後，已

非天然，而亦不能稱為人造，然此種酯化樹脂，於油漆製造工業中，甚為重要，尤在我國，桐油產量豐富，可以利用，製造良好油漆，故於敘述各種人造樹脂時，此種酯化樹脂，並述及一二。

## 第一節 石灰酯化樹脂

### 第一項 石灰的選擇

用以製造酯化樹脂的石灰須為上品，質地純粹，最好莫如蚌蟻殼燒成的石灰質，因他所含的純粹石灰質，雖較一般優良石灰所含成份為低，然他並不含有鐵質或鎂質，於應用時不致引起許多弊病。普通石灰裏都含有鐵質，與松香化合中和時，被松香吸收，致所成酯化樹脂，顏色深濃。普通石灰中亦常含鎂質，於進行製成酯化樹脂而製造油漆時，每生困難，因鎂質與松香化合後，所成鎂質樹脂較石灰樹脂難於溶化於桐油中，可因少量鎂質存在於製品中，使油漆黏度特別濃厚，施用困難。且鎂質樹脂較石灰樹脂難於熔化，設所用石灰中，鎂質成份稍多，與松香加熱中和時，所成酯化樹脂將不易熔化，增加製造困難。所以用於製造此種酯化樹脂的石灰，內中所含氧化鎂，不得超過百分之一，而當絕對不含鐵質。

製造石灰酯化樹脂，用消石灰(Hydrated lime) 每較用生石灰為佳，因當消石灰與松香或其他天然樹脂化合中和時，可以發生水份，由溶液中蒸發逸出，自下而上，有攪和作用，俾石灰浮懸溶液中，可與松香多有接合機會，反應藉此增進。如用生石灰時，則常沉降底部與松香接觸機會減少，反應將為緩遲。

## 第二項 石灰配合成分

石灰與松香或其他天然樹脂的配合成份，須有限制。大概百斤松香約需 5—6 斤的消石灰已足。石灰用量太多，則製成的酯化樹脂，將不易溶解於乾性油中，即已與乾性油溶和，及加入沖淡劑配合製成油漆後，可因石灰成份太多的緣故，於儲藏時，酯化樹脂將漸漸與油液分離，沉降底部，此當然非為一般油漆家所歡迎。

## 第三項 石灰酯化樹脂製造方法

以石灰與松香或其他天然樹脂製造酯化樹脂方法，多採用加熱融合一途，使石灰與松香共熱至熔，而再增高溫度，俾促進中和反應。譬如以松香（酸價約 105）500 磅，加熱至攝氏 216 度，加入消石灰 30 磅，時時攪和。使溫度漸漸增高至攝氏 271 度，而在此溫度維持十五分鐘以上，俾石灰可以與松香化合中和。於是停止加熱，冷至攝氏 232 度時，即行傾出，至一清潔鐵製盤內，使冷凝結塊，乃擊碎取出，另儲待用。

石灰與松香於加熱中和時，設煮燒不透，化合未曾完全，石灰將懸浮於溶液中，成膠狀液體，在與乾性油併合後，則使製成油漆混濁，自後用任何方法處理，終不能澄清，此於製造酯化樹脂時，應加注意的。

松香在高溫度與空氣接觸時，易於氧化變色，設欲製造淺色酯化樹脂，加熱溫度與加熱時間，愈能減低或減少，則結果愈佳。設以松香於密閉鋁製器具內加熱，製成酯化樹脂的顏色，亦可不致變深，而松香可免與煮燒器具，發生化學反應及其他弊端。

#### 第四項 石灰酯化樹脂的應用

石灰酯化樹脂大都應用於製造油漆一途，尤以與桐油併合後，可以製成價廉而具高度耐水能力的油漆。普通一般用松香與胡麻油或其他乾性油所製成的油漆，在應用於物面後，遇水即變白色，惟桐油與石灰酯化樹脂所製成的油漆，雖經水浸，不易變為白色。

桐油於煑燒時，設不留意，每行膠化變厚，若加入石灰酯化樹脂以與共同加熱，則此弊端，可以免去，因酯化松香為膠化桐油的良好溶劑，雖桐油有時煑燒過度，可因此酯化松香存在關係，不致即行膠化濃厚，以致無用。

以石灰酯化樹脂溶於適當礦產溶劑中，可以製成價廉假漆，作為普通器具的覆護表面用途，無論木材或金屬製成物件，均可應用。此種假漆的配合濃度約合樹脂 40% 左右。溶劑的加入，即在製成酯化樹脂後，當冷卻至攝氏 11.6 度時，漸漸加入。

#### 第二節 甘油酯化樹脂

松香或其他天然樹脂的酸性，捨石灰外，亦可用甘油加以處理，使成中和。如有某種松香，他的酸價原是 160，經用 10—12% 的甘油共同加熱化合後，即降至 10 以下。松香與甘油中和後，非特足以除去松香應用於製造油漆時各項缺點，並可增加他的堅度與耐水力。

捨甘油外，其他醇類物質均可應用，惟都不及甘油，都不能有良好結果。因甘油沸點甚高，可以加至高熱，不致碳化，不致容易揮發。於製造酯化樹脂時，所用溫度往往甚高，而在此種溫度，其他醇類，或



將炭化變焦，增加成品顏色，或將容易揮發，不適用於。

### 第一項 甘油配合成分

甘油為含有三個羥基的醇類，而松香往往含有一個酸基，以理論計算，一分子量的甘油與三分子量的松香，適可中和，故若用 10% 的甘油以與 90% 的松香化合，則甘油中三個羥基，可以中和，若用 30% 的甘油以與 70% 的松香化合，則甘油中僅一個羥基，當為中和。甘油價值昂貴，當然用量愈少愈好，故於用甘油製造酯化樹脂時，似以應用 10% 的甘油，為最合經濟，然實際上，此量並不足夠，須用 20% 餘的甘油方可，否則松香酸價不能減低至需要程度。

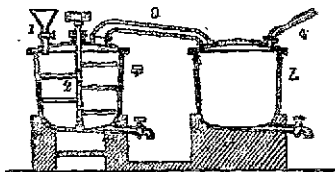
### 第二項 甘油酯化樹脂製造方法

以甘油與松香製造甘油酯化樹脂的情形，同上述製造石灰酯化樹脂的情形相仿，惟在使甘油與松香中和時，所用的溫度，須到相當度數，中和反應，方能完成。如先以松香加熱至攝氏 150 度，於是加入甘油，即起化學反應，發出大量的泡沫，而互相熔化，呈透明液體狀。然此時反應未必完全，若取出少許樣品，待冷檢視，仍呈混濁現象。若溫度增至 150—250 度間，中和反應，進行更為迅速，然仍不能完全中和，若加熱至攝氏 290 度(甘油的沸點)，則反應極速，即行完成中和反應。惟在此高溫度，松香容易變色，宜加注意，且須用蓋封閉，以防甘油逸出，或於蓋上加一還流冷凝器，使甘油蒸汽，冷凝還流。據沙爾(Schaal)研究結果，製造甘油酯化樹脂的方法，有下列各種：

(甲)在高壓常壓或低壓，使兩種定量的物質，共熱至高溫度，同時可以加入如酸性鹽類等吸水性物質，作為催化劑用。

如賽沙氏所述，先以松香置於蒸餾器內，在低壓下蒸餾至攝氏 350 度，使松香裏的容易揮發物逐出。於是在蒸餾剩餘的較硬松香裏，和以重量 10% 的無水甘油，使在數大氣壓下，加熱至攝氏 250 度，並時時攪和。反應開始以後，因有水蒸氣發生，壓力漸漸升高，故可開放活門，使壓力稍為減低，於開放的時候，水蒸氣同被放出。當水蒸氣停止發生，以示反應完畢，即行增高溫度，將製成的酯化樹脂，加以蒸餾，俾分成軟性部份與硬性部份，以合需用。

上述方法，乃是在高壓下進行，有時亦有在低壓下進行的。如賽沙氏所用機械如第四圖所示。蒸餾器(甲)上裝有漏斗(1)，以便加入原料用，及調和機械(2)，以便調和用。蒸餾器旁有一儲受器(乙)，以一鵝頸形管(3)與蒸餾器相連。在儲受器頂部，裝一出氣管(4)，而與一抽氣唧筒相接連，故可使全部機械內，常維持某種低壓力。製造時，先以松香置於蒸餾器內，加熱至攝氏 180 至 240 度間，加入甘油，並時時調和。開動抽氣唧筒，使壓力降



圖四 製造甘油酯化樹脂的機械

至 100 公厘。溫度漸漸增高約至攝氏 280 度。此時須繼續攪和，並維持此種溫度，至反應完畢止。反應完畢與否，可用下法試驗。自蒸餾器放出少許樣品，先溶於石油精 (Benzine) 或乙醚，或和水磨研至細，以此溶液或粉末，放入碳酸鈉溶液內，若反應完畢，則可完全溶解。設有什麼不溶解的東西分離出來，那就是表示反應沒有完畢。

(乙)在松香與甘油共同加熱至攝氏 280—300 度時，通入中性或其他氣體，這樣可使松香與甘油混和至勻，反應藉可迅速，同時在起反應後所生出的水蒸氣，可以帶出。惟應用此種方法的最大缺點，乃在通過氣體時，甘油亦將被帶出，致有損失。

譬如用松香 50 份，甘油 5—8 份（重量計），加熱至熔，而在攝氏 285 度，通入氯化氫二小時，如是松香的酸價，可以減低十五分之一，成品裏並無鹽酸痕跡，顏色同原來松香的顏色相仿。若於甘油與松香的混合溶液內，在攝氏 290 度，通入二氧化碳氣一小時又四分之一，如是松香酸價減低極多，且成品顏色甚佳。

(丙)使松香的金屬鹽，與酚或醇的衍生物的鹵酸或磺酸化合物，共同加熱，亦得酯化松香。

### 第三項 甘油酯化樹脂的應用

甘油酯化樹脂同石灰酯化樹脂一樣，可以與桐油併合製成良好油漆。

在應用甘油酯化樹脂製造特種油漆時，即可以松香與甘油同置於桐油內，使起酯化反應，不必如上述，先行將松香與甘油化合，然後加入桐油內。在製造時，假使有鈣皂或石灰存在，反應更加迅速。譬如一種堅固而耐水浸的油漆製造方法，就是這樣的。這油漆的成份是：

|    |       |
|----|-------|
| 松香 | 100 份 |
| 甘油 | 20 份  |
| 石灰 | 6 份   |

|         |       |
|---------|-------|
| 桐油      | 240 份 |
| 桐油鹼皂乾燥劑 | 14 份  |
| 桐油鉛皂乾燥劑 | 8 份   |
| 松節油     | 66 份  |
| 礦產溶劑    | 300 份 |

前述成份，均以重量計。先以松香與 25 份的桐油共熱至攝氏 177 度，使完全溶合。加入石灰，盡力調和，使溫度升至攝氏 260 度，俾石灰熔化，而桐油可有稍許縮合反應。於是降低溫度至攝氏 177 度，加入甘油。再使溫度升至攝氏 260 度，而維持此種溫度至一小時許。加入剩餘未用桐油，並時加調和，使溫度常在攝氏 232 度以上。此時須加注意，加入桐油速率宜徐緩，加入時溫度不得較攝氏 232 度為低，因溫度太低，所成酯化樹脂將行分出，自後溶解困難。即在此 232 度的溫度，加入乾燥劑，而維持此種溫度，至取出樣品，待冷可以結成硬塊，不現膠狀或抽絲時，乃停止加熱。待溫度降至攝氏 177—204 度，先加入松節油，然後加入礦產溶劑，以為沖淡用。如所製油漆，質地仍是黏厚，可以多加一些沖淡溶劑。

前述方法所製成油漆，可在五小時內乾燥至堅，有耐水浸能力，雖於沸水中煮沸十五分鐘，不會變白色。

又有一種用酯化樹脂與桐油配合製成的油漆，他的配合成份是：

|    |       |
|----|-------|
| 松香 | 100 份 |
| 甘油 | 25 份  |
| 石灰 | 8 份   |

|         |       |
|---------|-------|
| 桐油      | 400 份 |
| 桐油銹皂乾燥劑 | 20 份  |
| 桐油鉛皂乾燥劑 | 12 份  |
| 松節油     | 125 份 |
| 礦產溶劑    | 450 份 |

製造方法，即以石灰加入冷桐油內，熱至攝氏 177 度。此時鈣皂已行生成，沉降於煮燒鍋底。當油液上部已行清澈，即可加入松香，並使溫度升至攝氏 204 度，在此時鈣皂可以完全溶化。於是使溫度降下至攝氏 177 度，加入甘油後，再使溫度升高至攝氏 246 度。經四十五分鐘後，於攝氏 232 度時加入乾燥劑，繼續加熱，待油液濃縮至適當程度乃止。待冷，加入沖淡溶劑等。

此種油漆，乾燥較為緩遲，約須十小時，所成覆面，於沸水中浸十五分鐘，亦可不致變為白色。

又有一種甘油酯化樹脂與桐油合成的油漆，於製造時，並不加用石灰，其配合成份如下：

|         |       |
|---------|-------|
| 松香      | 100 份 |
| 桐油      | 160 份 |
| 甘油      | 55 份  |
| 桐油銹皂乾燥劑 | 10 份  |
| 桐油鉛皂乾燥劑 | 6 份   |
| 松節油     | 50 份  |
| 礦產溶劑    | 220 份 |

以松香及桐油共同加熱至攝氏 177 度，加入甘油。使溫度升高至攝氏 246 度，並維持此種溫度至四十五分鐘。冷至攝氏 232 度，加入乾燥劑，而繼續加熱，至相當程度時止。此種油漆於十小時內可以乾燥，當浸於沸水中十五分鐘，可以不致變軟，而僅稍為變色。

### 第三節 其他酯化樹脂

製造酯化樹脂，除松香外，其他天然樹脂均可應用，其中要算一種硬質天然樹脂叫做硬樹膠(Gopal)，所製成的酯化樹脂，質地最為堅硬，有耐蝕侵蝕能力。惟此種硬質樹脂，在普通情形下，不能溶化，須經長時間灼燒，使他分解後，才可進行酯化反應。且此種樹脂與甘油化合後，每成堅而永不可溶解的物質。然設於製造時，處置得當，則可得良好結果，所成油漆，較用酯化松香所製成的，更為堅硬耐用，故現今油漆工業目光，又着重於該種樹脂的酯化了。

假使松香在用甘油酯化以前，加入少許的硬質樹脂，可得更好的結果，而硬質樹脂因有松香存在，亦可易於酯化。如以松香與 10% 的硬質樹脂，共熱至攝氏 316—321 度，使松香與硬質樹脂互相混和，而已溶合成液體狀，即冷卻至攝氏 288 度，加入 12 份的甘油。於是如前述方法，將松香及硬質樹脂的酸價，成為中和，製成酯化樹脂。

## 第十章 模型及模塑

### 第一節 概 論

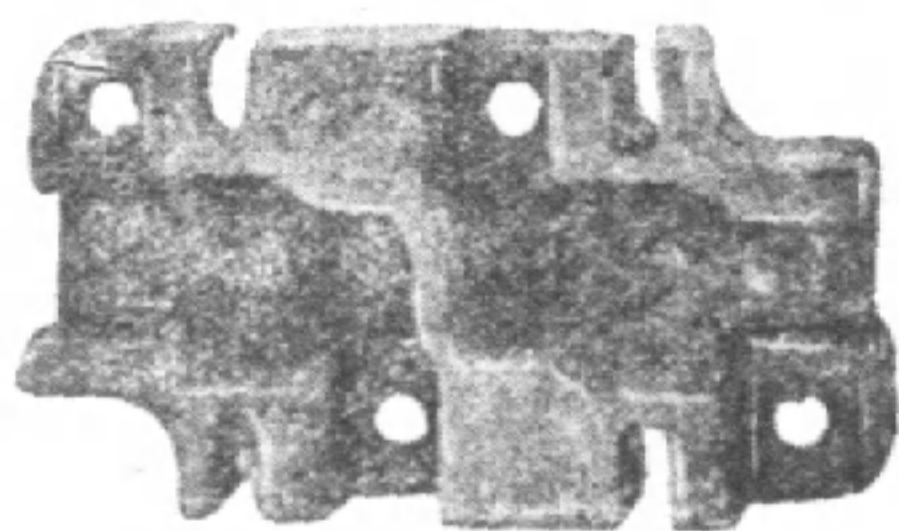
在人造樹脂沒有發明以前，模塑工業裏所用的原料，大都為天然樹脂。譬如蟲膠(Shellac)是一種堅硬而受熱可熔的天然樹脂，早前就用以模塑留聲片及其他物件。自人造樹脂發明以後，尤在培克蘭發明用高熱與高壓以人造樹脂塑成電木物品後，人造樹脂應用於模塑工業方面，日盛一日。因為用人造樹脂所做成的日用器皿，表面光亮，美觀玲巧，一般人都樂用他；而又因為電木是電氣絕緣體，所以電氣工業方面，又要採用他做電氣絕緣物及電氣儀器與電氣機械的附件等；更因為電木是光滑堅固，所以汽車工業及其他工業，也都喜歡採用他製造種種物件。採用的人，一天多似一天，人造樹脂的應用，就一天廣一天了。

講到模塑，就是說用一種配好的原料，放在模型裏，用壓力塑成種種物件。在未加壓力的時候，這種配合好的原料，必須已是軟化；在加壓的時候，這原料須有繫聯的能力，所以在壓力放鬆時候，可以結成一塊不致仍可分散的東西。

進行模塑手續以前，先要經過幾步預備工作。第一步是原料的

配合。模塑原料裏最重要的成份，當然是繫聯物質，因為沒有這樣東西的時候，這原料就不能塑成各種物件。人造樹脂、天然樹脂、或其他膠質物，應用於模塑原料方面，就是作為繫聯的用途。模塑原料裏，除繫聯物質以外，大部份是價廉的填料 (Filler)，像木材粉末、石棉粉、礦產粉末等物質，均可用做填料，以充實塑成物件，減低成品成本。模塑原料裏又有加入各種顏料，俾塑成物件，有各種顏色。原料配好後，即進行第二步混和手續，使原料裏各項成份，混和均勻。自後即可進行模塑手續，以製成種種物件。

模塑手續可以分為冷塑法與熱塑法兩類。冷塑法裏所用配好的原料，在室溫時，已是軟的，就可在這冷的時候，放在模型裏，壓成各種物件。熱塑法裏所用配好的原料，在室溫時，不是軟的，所以放在模型內，須先加熱，把這原料軟化了，然後可以加壓。冷塑法與熱塑法各有長處，冷塑法所用設備要簡單一些，不過做出來的物件，表面往往不甚平滑，不甚美觀，如第五圖所示。熱塑法所用設備，較為複雜，然而因為加熱時候，原料裏一部份的東西，可以軟化，甚至熔合起來，成功一薄層覆面，包在製成物件外面，設模型裏表面，甚為光滑，那麼所成功的物件表面，也甚光滑，不必再經磨擦，已是光亮可愛。以人造樹脂塑成物件，大都採用熱塑法，因為所用人造樹脂，大都尚在中期時候(電木乙)，受熱可以變軟，及放進模



圖五 用冷塑法塑成的物件



型裏，繼續加熱若干小時，這樹脂就可依着模型形式，變到末期樹脂（電木丙），成爲一件受熱永不變軟而且光滑耐用的東西了。

## 第二節 模塑原料的配合

### 第一項 繫聯物質

用以塑成物件的主要成份，是繫聯物質。這種原料，可以分爲受熱可熔，及受熱不可熔兩類。受熱可熔的繫聯原料，就是一種東西，當加熱至高溫度時，可以軟化或竟熔化，即使塑成了某種形式的物件，因爲這種特性關係，還可以放在模型裏，加熱使熔，再壓成別種形式的物件。這類受熱可熔原料，包括許多天然樹脂，像蟲膠、松香、硬樹膠（Copal）等，其中蟲膠應用最廣。受熱不可熔的繫聯原料，就是一種東西，當他加熱至高溫度時，要變爲受熱再不能熔解或軟化，一經做好某種形式的東西，以後再不能放在模型裏，加熱使熔，把他壓成其他形式的東西了。這類受熱不可熔的原料，最重要的是酚醛樹脂，及其他受熱可以變硬的人造樹脂。

模塑原料裏面，除繫聯的物質外，還要加入大部份的惰性而價廉的填料。所以模塑原料裏所用繫聯物質的選擇，甚爲重要，選擇得宜，則成品優良，選擇不當，非但外觀不美且有崩碎裂開諸弊。所以用於熱塑法中的樹脂，最好在模塑溫度，可以熔化，得在高壓下流動，以達模型裏面四週，俾可以填料包在裏面，而相互聯結成塊。如有某種樹脂，僅能因熱稍軟一些，常要加進少量高熔點的物質，作爲熔劑，使這樹脂可以因熱容易熔化聯合起來。然在模塑溫度時，這種

繫聯物質，也不能熔化得如水一樣，太易流動，以致流出模型外面來。所以最好的繫聯物質，要受熱可以熔化流動，以得極清楚的模型形式，但仍要有相當黏度，不致流至模型外面來。

模塑原料裏所用繫聯物質的選擇，還要注意的，有以下幾點：(一)在室溫時須不黏而光滑。(二)在加熱時不可起分解作用或生氣體。(三)應堅硬，有相當阻電力，耐水，耐化學藥品侵蝕等性質。(四)受熱變硬時間要短，俾模塑時間可以經濟。假使能據上述諸點，採選模塑原料中的繫聯物質，其結果必能滿意。人造樹脂對於上述要點，大多可以符合，然亦宜看要做何種用處的物件，鄭重採選，方有最好結果。

## 第二項 填 料

模塑原料中的填料，有幾項功用。

(一)減低成本 無論何種填料，如石棉、木材粉、礫石粉等，同樹脂相較，這填料的價值，當然要便宜得多，祇要沒有多大的害處，填料用量，愈多愈好，填料用的成份愈多，成本就愈為便宜。

(二)減低收縮性 完全用樹脂塑成的物件，冷卻時，要收縮起來，發生極大的收縮力，這種收縮力往往引成裂紋。設加入填料，可免去此種弊病，因為填料可以減低製成物件的收縮性，可以制止發生收縮而免裂開。

(三)增強耐受磨擦力 某種模塑物品，像留聲片這類東西，須能耐受強烈的磨擦，方可久用，而一般樹脂，多不耐久用，所以要加入雲母粉及其他礦產物等填料，以增加耐擦力，使他可以久用不壞。

填料的應用,也要有相當的注意,不能隨便取用的。像雲母粉與蠟膠,合用起來,結果很好,然而如果把雲母粉用酚醛樹脂合用起來,就不很好。這種可用與不可用,完全要看所用樹脂性質與所要製成物件的應具何種質地而異。茲將各種填料,分別討論如下:

(甲)木材粉 木材粉或木材纖維的填料,最適宜於製造受熱不可燻的物件。這種纖維大都很鬆,樹脂可以浸漬他的各部,所以做成的物件,可以堅固一致,質輕而有很強的阻電力。不過木材纖維,種類很多,他的選擇,也須注意。大概質地太輕,佔居面積過大的木材纖維,不適於用。檢視木材適用與不適用的方法,可取樣品 20 公分,放在一個量筒裏,輕擊使結實,待樣品體積不變而止,適用的樣品,所佔容積,應當不過 80 cc.,最好在 65 cc.左右。此外木材纖維在顯微鏡下檢驗,應當大小一律,不含雜質或其他可以損壞模型的金屬物。木材粉末,最好能過每寸八十孔的篩子,他的水份不得超過 5% 或 6% (在攝氏 105 度烘焙二十四小時)。

(乙)石棉粉 應用石棉粉做填料的唯一好處,就是他在受熱時,不會像木材纖維容易灼焦。不過石棉粉裏面,樹脂不容易浸透進去,所以用石棉粉作填料所做成的物件,表面上沒有像用木材粉所做的好。況且用石棉粉配成的模塑原料,不易流動,以致塑成的物件,表面上往往有石棉穿出來,不能很光滑的了。石棉粉也有許多種類,有長絲,有短絲,他的採用,須視要做何種物件而定。

(丙)棉花及絲絨下腳 棉花及絲絨下腳或花衣等,作為填料時,用量甚少,配合成份,大約在 2—5% 間,多應用於製造受熱可燻的模

塑原料裏。這種受熱可熔模塑原料，可以不必有耐高熱性質，而且早加有石膏粉、雲母粉等填料在裏面，現在再把這棉花或花衣等加進去，可以如網一樣四週連合起來，增加成品的抗震動性。假使用絲絨下腳來代替棉花下腳，則做成的物件，可以經機械處理，不致像用棉花為填料時，所做成物件的表面要粗糙起來。

(丁)礦物類粉末 用礦物類粉末來做填料，大概是要使成品便宜，表面堅硬，減少收縮性，並可以經用而有較大的電阻力。如留聲片裏的填料，大都是礦物類粉末，像黏土、石膏粉、火石粉、雲母粉等均可應用，以成很堅硬的底子，來抵抗鋼針的磨擦。礦物類粉末，比重都是很大，所以用這種物品為填料時，樹脂的配合成份，要減低一半以上。

(戊)紙片及帆布 用樹脂來製造巨大薄片物件，往往要用紙片或帆布來做填料，尤以在製造電木板片為室內牆壁的用途時，帆布或紙片的採用，更為普遍。

### 第三項 顏 料

模塑原料配合成份裏，顏料也佔重要地位，配合適宜，成品顏色美麗，否則顏色不好看，人家就不喜歡用他了。大概各種顏料或塗料，都可應用，只要與樹脂沒有什麼反應，或受熱不分解，就可採用。大概製造電氣絕緣物件，則每用顏料(Dyes)。若是要製造耐高熱的物件時，則每用塗料(Pigments)，可以不易變色。顏料裏要算苯胺顏料(Aniline dyes)，應用最多。塗料裏則骨炭、氧化鐵，應用最廣。至於二氧化錳，也常作為黑色或深褐色的填料的用途。

#### 第四項 熔劑及潤滑劑

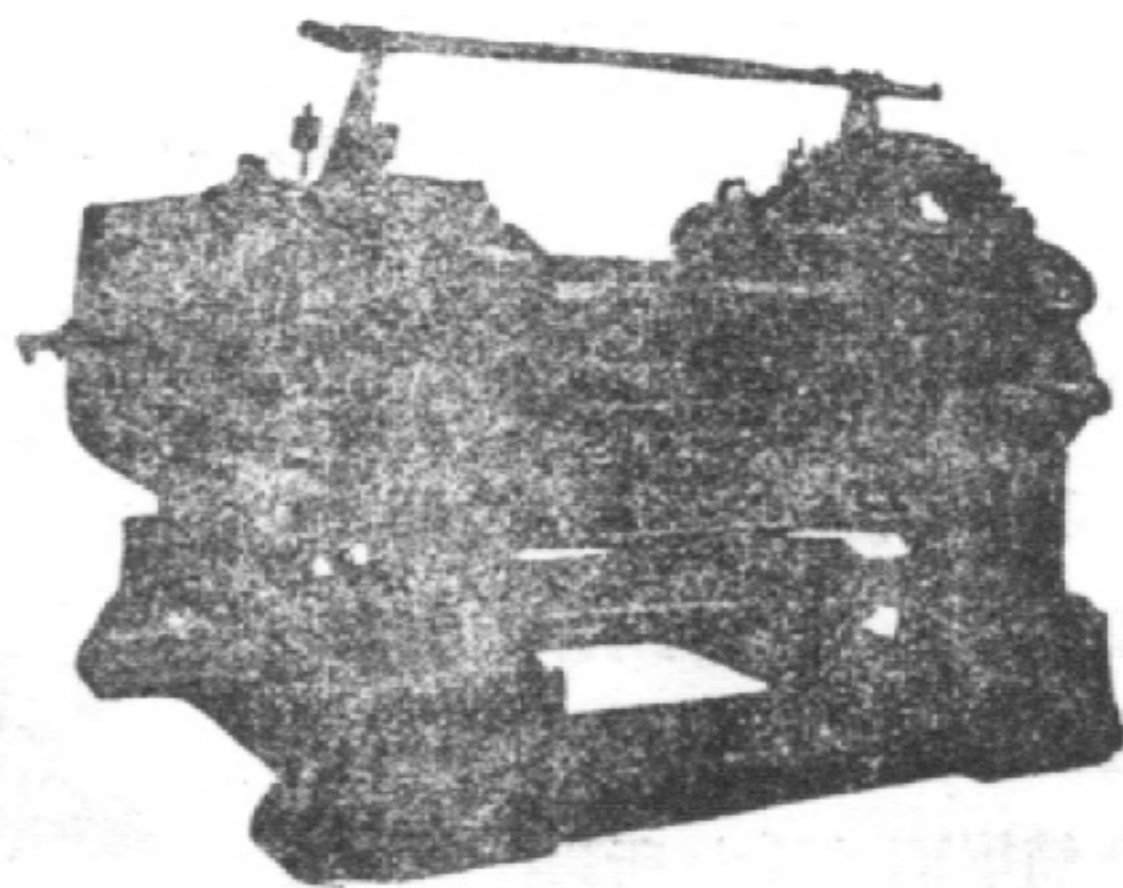
模塑原料中，每要加入熔劑，如萘，二甲苯、硝基苯、及此等烴屬衍生物與混和物，使樹脂可在較低溫度下軟化，俾容易塑成物件。此種熔劑，須可完全溶解樹脂，並於樹脂變硬時，可以同時硬化，或可與樹脂混和均勻，成一固體溶液(Solid solution)，庶成品不致有斑點。此外模塑物件時，如有原料黏附模型不去的情形，那麼原料中須加潤滑劑，以除此弊。油與蠟類，均可作為潤滑劑用，不過究以何類為最適用，那麼要經過試驗後，方能知道。

### 第三節 模塑原料的混和

模塑原料混和方法，可分為四類。即(一)捲滾法，(二)調和法，(三)溼和法，(四)球磨法。

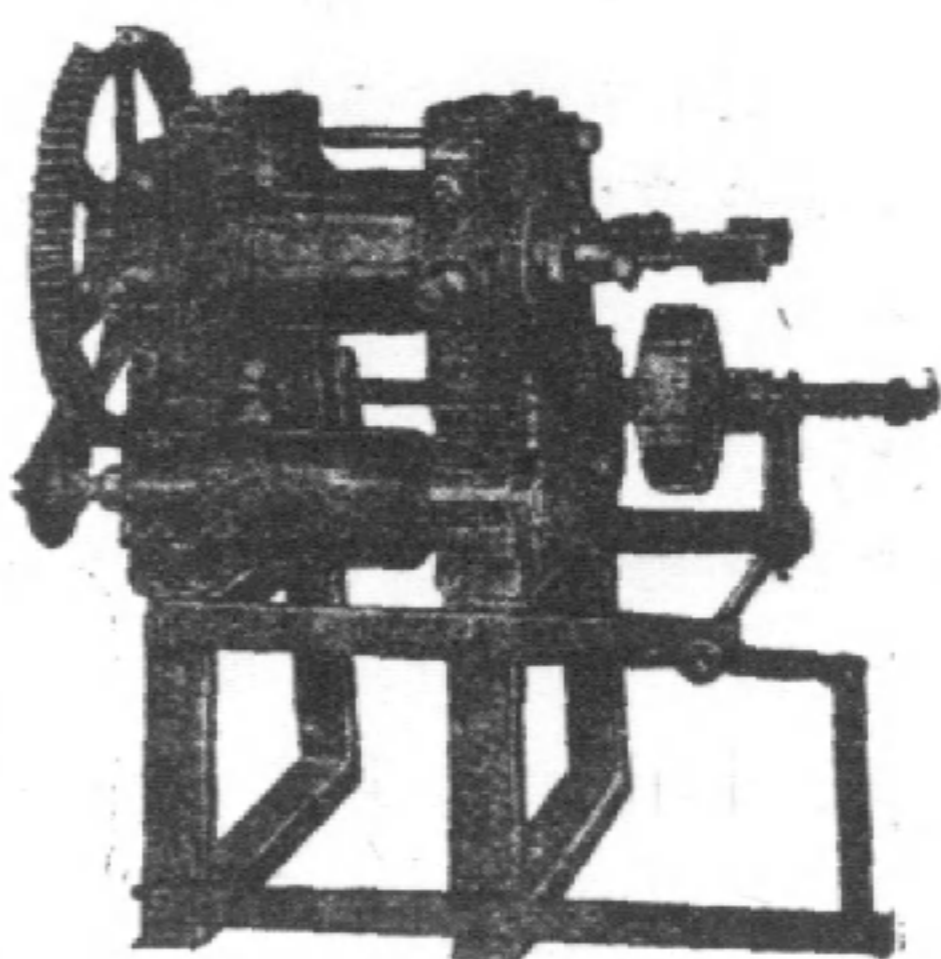
#### 第一項 捲滾法

捲滾法為混和模塑原料最普通方法。在橡膠廠多有採用，以調和橡膠原料。所用機械如右第六圖。此機有二捲滾，裝在同一平面，而在相對不同速率下轉動，故可以樹脂投入其間，進行滾壓。捲滾裏可以用蒸汽加熱，或

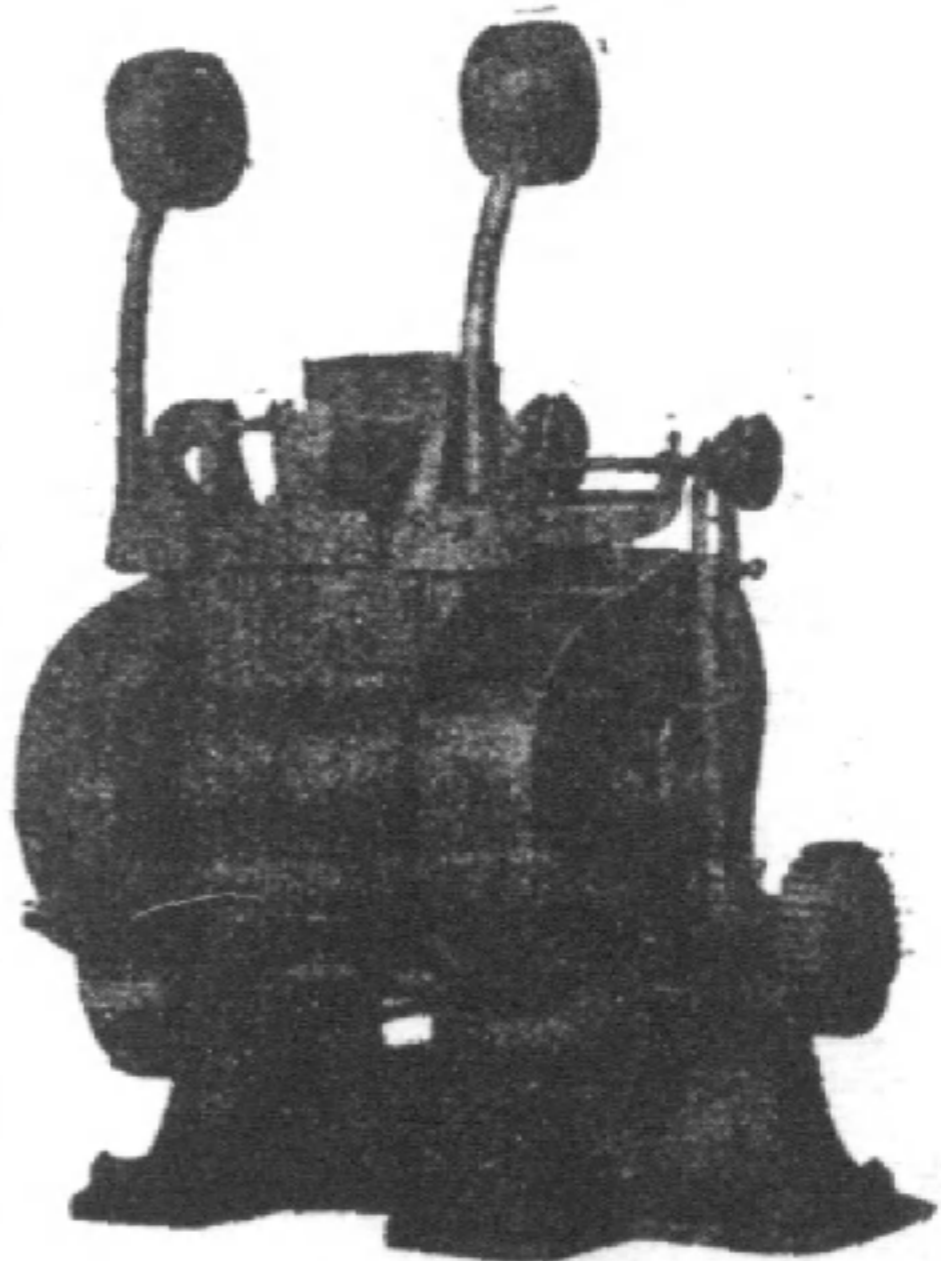


圖六 捲滾機

以冷水冷卻。兩捲滾間距離，可以自由調節。樹脂投入後，因加熱關係，可以熔化，待樹脂幾全部熔化附於捲滾上，即加顏料與潤滑劑等，再後加入填料，捲混至和。為避免原料與熱捲滾接觸過久，致有損害起見，每在捲滾上裝有剝刀，故原料可以時時由滾上剝下，再行混和。待樹脂與填料混和至相當程度，乃用剝刀將原料完全由滾上剝下，送至軋片機，如第七圖。此種軋片機所用捲筒，均用冷水冷卻，可將原料軋成約二分厚及適當長度與闊度的薄片，再經切刀切至大小均勻，即可應用，以模塑物件。設原料不軋成薄片，亦可使混和原料，先行冷卻至硬，於是再行磨碎成粉末，成大小適當的粒子，以備應用。這個捲滾法混和模塑原料的手續，簡單而功效大，所以採用的甚多。



圖七 軋片機



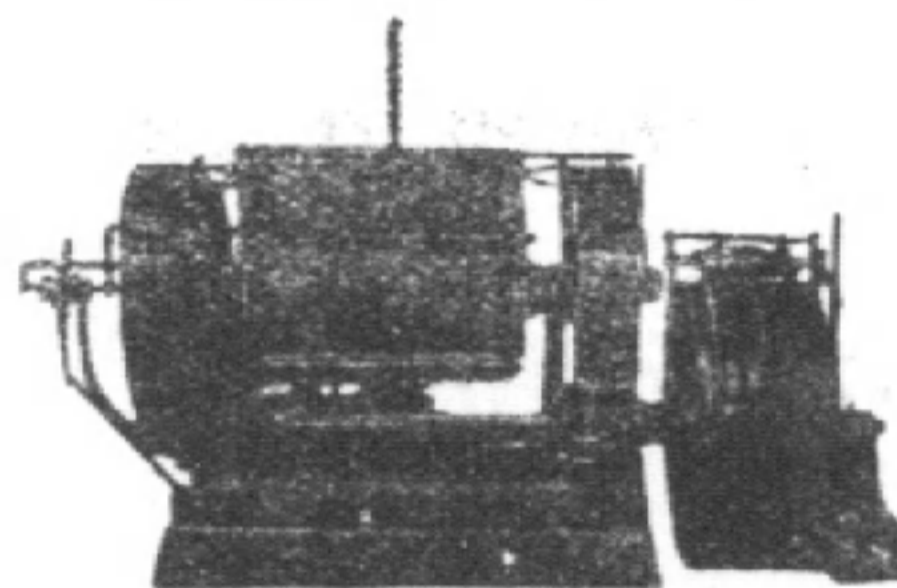
圖八 乾和機

### 第二項 乾和法

原料的混和,亦可用乾和機(如第八圖)進行。此機內裝有攪刀,外殼裝有蒸汽加熱設備,攪刀中心,亦有中空,以備蒸汽通入。攪刀形式不一,每視所混和原料性質如何而定。應用此機以混和原料的特長處,即可免去種種危險,如用捲滾機混和原料時,工作稍不留心,手常有被軋的危險。

### 第三項 溼和法

應用捲滾法或乾和法以調和原料,每遇受熱可以變硬的一類樹脂,發生困難,因該種樹脂,在加熱調和時,可以漸行變硬,以至無用。設捲滾溫度太高,或混和時間太長,此種原料可變完全無用。然用溼和法進行原料的混和手續,則此種弊病可以免去。溼和法應用機械,詳第九圖。以樹脂溶液與其他溶於溶劑的配合原料及填料等,共同加入混合器中。此混合器內設備與乾和法內所用的相,仿而比較輕便,且不常用蒸汽加熱。原料混和後,可以自動傾出,在空中或在低壓下使乾,待完全乾燥,即可磨成粉末,以備應用。或不磨成粉末,亦可經兩個已行加熱捲滾,軋成大小適當的薄片。



圖九 溼和機

### 第四項 球磨法

模塑原料中,如含有如石棉粉等填料,樹脂往往不易透入,須用球磨方法,先使樹脂、顏料、熔劑、潤滑劑等,用普通球磨機磨研至細,

加入填料，再行磨研，及混和後，即可如粉末狀應用，或軋成薄片應用。此種方法，應用不甚普遍，每遇特殊情形方採用。

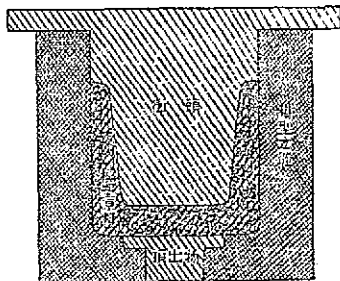
如遇用紙片或帆布作為填料製造板片時，上述四項方法，均不能採用，則可如普通布上加漿方法，以適量樹脂溶液及顏料等，加於一捲滾上面，待紙片或帆布經過此捲滾時，則塗上一層樹脂等物質。以此塗好紙布，再經加熱捲滾，則溶劑蒸發，樹脂已深透紙布間，割成適當大小後，可以加熱與加壓，製成電木板片。

## 第四節 模型及其應用機械

### 第一項 模 型

模塑工業所用模型形式，關係於製成物品的質地與價值及產量效率甚大，所以於計劃及製造某種模型時，須切實注意，務使最為簡單而切合需要。

(甲)模型的結構 模型的主要部份，如第一〇圖所示，外部白形，為模型本體，所以形成物件表面。模型中有一衝頭，可以插入模型，藉以加壓於原料上，使原料可以透到模型四週，能塑成與模型完全相似的物件。模型底部，還有一個頂出物，用以頂出已行塑成物件，俾得容易取出。模型四壁內，每多中

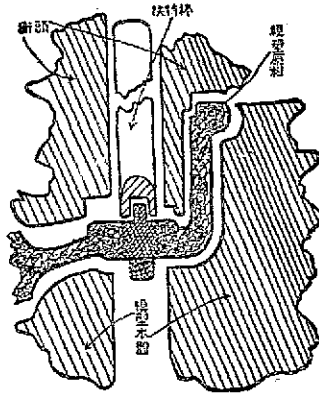


圖一〇 普通模型的結構

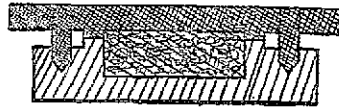


空，可以通過蒸汽，加熱至需要溫度。模型上有時開一小孔，俾一小棒可以穿入，以扶持裝入物件 (Inserts)，如第一圖，因塑成物件內，往往須另嵌金屬或橡皮或其他物質，以合需用。

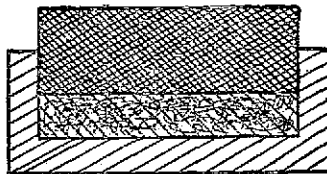
(乙)模型的種類 模型大概可分開式與閉式兩種。開式模型如第一二圖，模型本體上所用的銜頭，不能插入模型，祇能與模型本體上面符合，此種模型，每沿他中心孔隙四週，另開一圍小槽，以便壓成物件時，如有多餘原料，可以自模型流出，受於此槽內。閉式模型如第一三圖，模型本體上面，有一銜頭，可以銜入模型裏，而在銜頭頂部外邊四週，開一圓形小槽，俾有多餘原料，可以溢入其間，不致掄持銜頭。如用粉狀原料，多用閉式模型。如



圖一 扶持模型裏裝入物件的方法



圖一二 開式模型



圖一三 閉式模型

用粒狀、片狀或丸狀原料，則多用開式模型。兩個形式各有長處。

(丙)模型的加熱方法 模型的加熱方法，每用間接加熱法，在加壓機上，即以模型放在用蒸汽或直接火灼熱的鐵板上。設要大量生產，則多使用模型直接加熱法，使模型四壁中空，通入高壓水蒸氣。

(丁)模型的製造材料 模塑工業所用模型，大都用硬鋼製成，尤其在大量生產時，模型製造材料，必須用硬鋼為主。蓋一種模型的製成，必須經過一番計劃與製造手續，方得成功，所費成本不少，所以一定要使模型可以經久耐用，方能合算。模型有時有用軟鋼製造的，此因該項模型，尚有未妥處，俾可容易修改，或因該項模型，應用不多，出品甚少，則亦可不必多費時間與金錢，使鋼變硬。然以軟鋼製成的模型，每不能久用，內部須常磨光，所以往往用不多時，已不能用。模型亦有用生鐵製造的，因該項模型較為複雜，以鋼製造不易，祇能以生鐵鑄成。此種模型，性脆易碎，不易磨光，而不能久用。此外因特殊情形，亦有以青銅及鋁等合金製造的。

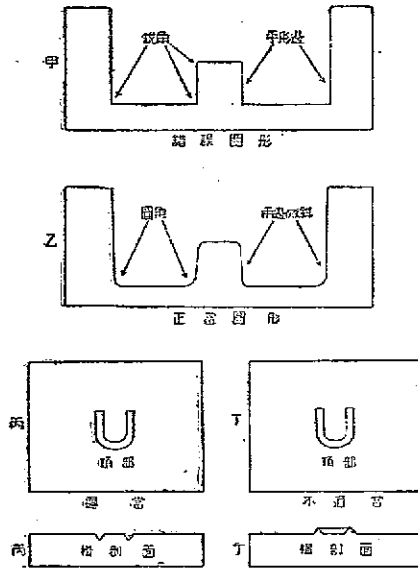
(戊)模型的設計 模型的設計，關係條件甚多，茲分述如下：

(一)手工操作的模型，愈堅固愈好，然不能太重，致操作不便而遲緩。

(二)模型的弱小部份，須善為保護，以免應用時，容易損壞。模型的內部四週邊與銜頭，須配合恰好，不可因銜頭進出磨擦而有損壞。

(三)模型的裝置與拆散，須極簡單容易，所以一個模型所包括的部份，愈少愈好。

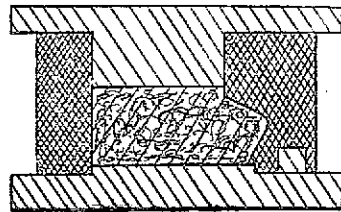
(四)模型構造，最好須完全去銳角與銳邊，而對面兩邊間，不必平行，須稍傾斜，以便容易取出塑成物件。如第一四圖所載，以示正誤模型情形。如模型甲，有銳角而兩邊平行，這個是不適當的。模型乙有圓角而兩邊微斜，那是適當形式。再有物件上名字諸類，最好凸現於表面上，所以製造模型上名字部份，要凹入模型表面下，如模型丙所示。因製造模型時，凸出部份，不易清楚，及製成模型後，凸出部份容易擦損。



圖一四 正誤模型設計情形

造模型上名字部份，要凹入模型表面下，如模型丙所示。因製造模型時，凸出部份，不易清楚，及製成模型後，凸出部份容易擦損。

(五)模型的構造，不能有如第一五圖所示的弊病，否則



圖一五 不適當的模型設計

製成物件後，不易取出來。

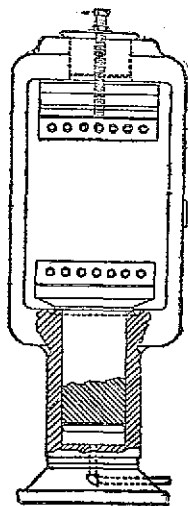
(六)物件塑成後，每要做行收縮，故如製造某種物件，須要分數次塑成，然後併合，如箱子與箱蓋，此種收縮程度，須要注意，預留地步。

(己)模型的修理與保護 以硬鋼製成的模型，當可久用不壞，然也要善為保護，故不用時須塗抹油份，以防生鏽。以軟鋼製成的，尤須留意保護。

### 第二項 高壓機

模塑工業所用加壓機械，多為水壓機，其構造情形，如第一六圖所示。此種機械的主要部份，是一圓筒，其中配一活塞。當液體由一唧筒打入圓筒時，圓筒內活塞即被逼推出圓筒外面。活塞上配一平盤，而在水壓機頂部亦配一平面，上下適相對峙。當活塞因受打入液體的壓力關係，被逼將活塞桿推出圓筒外面，平盤亦隨活塞向上移動，向水壓機頂部固定平面推進，假使在這時候，放一模型於平盤上，那麼這個模型就受上下兩平面的壓力了。

用唧筒打入高壓機的液體，都是普通的水，自圓筒底部打進去。進水管的橫截面積是極小，而活塞的面積是極大，所以因物理學



圖一六 水壓機之構造情形

的道理，由少量的加入壓力，可以生出很大的壓力，加於模型上。如加壓機裏活塞上面的平檯，配有加熱設備時，那麼圓筒裏面每搪以銅皮，而裝在活塞底下的填頭(Packing)，須與活塞頂部距離愈遠愈好，以免填頭受熱損壞，要時時更換。所用填頭的形式，常為杯狀，與圓筒適相符合，所以當打入液體的壓力增大時，這填頭可以擴大，附着圓筒內壁四週，減少液體的滯洩。

活塞上平檯的加熱，有用直接火的，不過太粗笨，亦有用電力加熱的，不過經濟上也不甚合算，所以加壓機內一般加熱，普通多用蒸汽。

活塞上的平檯與頂上的平面，互相平行，所以模型的加壓，可以全部平均，不致因加壓不均，而致模型有損壞。活塞上的平檯，要光滑平坦，可以與模型底部完全接觸，於加熱或冷卻時，可以傳導迅速，省卻許多時間。

## 第五節 模塑手續

### 第一項 熱塑法模塑手續

熱塑法所用模塑原料，可分受熱可熔與受熱不可熔兩種，這兩種原料的模塑手續，自也不同，可分受熱可熔原料塑成法，及受熱不可熔原料塑成法兩種。

(甲)受熱可熔原料塑成法 此種原料，以蟲膠、松香、軟性人造樹脂等所配合，受熱變軟，冷則堅固。於加熱使軟時施以壓成工作，則冷卻後可得堅硬物件。模塑時所用加熱溫度，無一定則，每視所用

原料性質而異。如以蠶膠爲原料時，約需華氏 150 度的溫度。模塑手續，亦無成規，每視原料性質如何而定。受熱可熔原料中，以蠶膠爲最重要，故以蠶膠模塑物件手續，最堪注意。由此可以推及用其他受熱可熔原料時的塑成手續。小規模塑成蠶膠物件所用機械，較爲簡單，計有冷壓機一，蒸汽（約 70 磅壓力）灼熱鐵板一，及間接加熱模型若干。先以蠶膠與填料、顏料等混和，軋成薄片，取出少許，置在灼熱的鐵板上，使軟待用。鐵板溫度，不可過高，以免原料黏牢起泡等弊。原料不可與鐵板接觸過久，因加熱時間過久，蠶膠性質，可變爲易碎而無用。故模塑時祇取適量需用原料，置於鐵板上加熱使軟，不拿大量的原料，統統放在熱鐵板上。同時以空模型亦置熱鐵板上。當熱至相當溫度，割取已行軟化原料若干，放進模型裏，再待片刻，俾原料流佈模型四週，即移至冷壓機，施壓力於模型上。溫度初尚高，可使原料仍在軟化地步，以壓成與模型完全相似物件。等模型冷後，原料變硬，物件乃成，可由模型內取出，加以磨光等手續。

（乙）受熱不可熔原料塑成法 受熱不可熔原料，於模塑時初尚可因熱而軟化，待加熱若干時後，要起反應，使這原料變成受熱永不熔化或軟化的東西。以此種原料用間接加熱模型模塑物件時，所用機械，計有熱鐵板一，熱壓機一，冷壓機一，有時不用冷壓機而用熱壓機二具。

進行模塑時，先以原料加入模型，加熱使原料軟化，然後於加壓機上，初用每方寸 500 磅壓力，加壓若干分鐘後，繼用每方寸一噸壓力再壓若干時。初用較低壓力的緣故，是要使原料流佈均勻，而插嵌

的東西，亦可不致扭歪。最後用高壓力的緣故，是要使原料壓成如模型的形狀，並可切去擠出多餘原料。這種擠出物，若沒有除去，附著於塑成物件旁邊，最後精修費力，所以擠出物軋至愈薄或愈少，則精修愈容易而省時間。至於加壓時間，如以受熱可以變硬的酚醛樹脂為原料，而在攝氏 121 度加壓時，則時間須稍延長，俾酚醛樹脂可以充分變硬。如在攝氏 177 度加壓時，則須時間較少。物件的大小與厚薄的不同，所須時間亦有相差。惟每次模塑時間，平均約在 7—8 分鐘間，設技術精能，有四分鐘亦已足夠。待原料變硬，物件即可自模型中取出。取出方法，亦有不同。有時須將模型冷卻 1—5 分鐘，取出物件時庶不致扭歪。有時不必冷卻，即可自模型取出，可省時間。有時經熱壓機壓過，再經冷壓機加壓一次，則物件表面，可更光滑。有時須用特種機械將模型啓開。有時用手即可啓開。總之最好方法，均自經驗得來，應用某種原料，自有其最妥善處理方法。

模塑時所用原料，均已經相當處理，製成粉狀，薄片狀，或小塊狀。以粉狀原料與薄片狀原料相比較，則用粉狀原料為有利益，因成熟容易，且塑成後不必冷卻，即可取出。應用薄片狀原料時，每須預先將他加熱，然後分割投入模型內，手續稍煩，且塑成後往往稍冷卻後方可取出。應用粉狀原料時，可先製成小塊或小丸狀，俾於模塑時，可以取用一定數值的小塊或小丸，投入模型，使塑成的物件，不致大小或輕重不一。應用粉狀原料時，更可以在室溫時，用加壓機，將原料壓成與要模塑的物件形式相仿而較大的形狀，如第一七圖所示。此時所用壓力甚大，所以在加壓時，原料裏的物質，已能夠稍為硬化，

併合成塊，不致分散。於是以此粗製塊狀物置於另一模型，加熱與壓，完成模塑手續。此種方法，有一特長處，即原料的消耗，可以減少，產量可以迅



圖一七 粗製塊與已塑成物件

速。然於製成粗塊狀時，須用另一模型，及加壓設備（5—6 噸），須增加費用了。

應用粉狀原料，最好用閉式模型。而每次加入的粉末，須準確稱好。如模塑小物件時，衡量更須準確，準確度須至  $1/64$  兩。在開始模塑工作，模型須先加熱，然後加入粉末，迨已塑成物件一次，而進行第二次模塑工作，則模型已有相當溫度，可以不必預為加熱。粉末原料不先加熱，即可直接加入。如物件中須另插嵌其他東西，則可在加入粉末前，安置模型裏。

(丙)模塑受熱不可熔原料的條件 模塑受熱不可熔原料的條件如下：

1. 壓力 以人造樹脂模塑物件所用壓力，較用於模塑賽璐珞、橡皮等的要大得多。平均常在每方寸一噸左右。普通習慣，每維持某種加入水壓力，而各加壓機所生出壓力的大小，均以其所用圓筒中活塞面積的大小調節他。某種加壓機的活塞面積大，則供給的壓力亦大。某種加壓機的活塞面積小，所供給的壓力亦小。如是各有其用，各司其事。有時為省時間及免去常常變換加入壓力的麻煩起見。一只加壓機每次要同時壓大小不同的模型一打或一打以上。



2. 溫度 用以模塑受熱不可熔原料的溫度，約在華氏 300—450 度(攝氏 150—230 度)。普通加熱鐵板所用蒸汽壓，每在 80—175 磅，此即等於華氏 300—375 度間(攝氏 150—190 度)的溫度。如溫度在華氏 300 度以下，原料成熟時間太長，所以這種溫度，不合實用。如溫度在華氏 375 度以上，則物件塑成時，模型須冷卻，方可取出物件，手續比較麻煩，況且在這種太高溫度的時，足致物件起泡或灼壞。雖在較高溫度，加壓時間可以減少，然而模型須冷卻才可把物件取出，仍要多費時間，以得償失，也不上算。約在華氏 350 度(攝氏 177 度)，多數原料，可以變為受熱不可熔，而塑成後模型亦可不必要冷卻，物件即可取出，故以華氏 350 度的溫度，較為適當。而在此種溫度所須加壓時間，平均在 2—5 分鐘間。

(丁)關於模塑工程各種問題的研究 1. 模塑時應注意諸點

以模型模塑物件，最宜注意的，就是所用模型，常要保持清潔，因用最清潔的模型，才能塑成最好的物件。大都原料於塑成物件後，即結成塊，除有少許片狀擠出物外，即可完全取出，俾模型仍是原來光滑潔淨情狀。然有時因插嵌其他東西，或一部份模型未曾配合適宜的關係，致有少許物質，餘黏模型內，則此種餘留物須用刷子或壓縮空氣吹出。於模塑時，模型溫度，須常保持某種適當溫度。扶持插嵌物的棒放入模型以前，須先用冷水冷卻。擠出物的除去，則在低溫度進行，愈低愈好。插嵌物在未加原料前，即先行加入，使他充分預為加熱，俾可與原料結合更為牢固。用粉末原料，在關閉模型時，要使粉末塞實模型。模型旁所用的導針(維持模型在適當地位用)，宜常加

油少許使潤滑，不可使原料附黏在他上面。

2. 黏着問題 原料黏附模型，不但塑成物件後不易取出，模型亦將黏污，而塑成物件在黏着處，將呈粗糙不光狀態。無論何種原料，此種黏着問題，時常發生，很值得注意。所以黏着的緣故，迄今尙未明瞭。用受熱可溶原料時，發生黏着困難，或因取出塑成物件時，溫度太高，或因模型不潔，或因所配合的原料，已有不妥當處。如用受熱不溶原料時，發生黏着困難，乃因物件未曾成熟，或因模型溫度太高，或因原料中已有弱點。此項困難問題，須切實研究方有解決方法。有時於模型上施少許潤滑物質，如機器油、油脂、硬脂酸、及白蠟等，即可不發生黏着困難。如用酚醛樹脂時，加入少許固體溶劑，則不必施潤滑物，黏着困難，亦可免去。潤滑劑的應用，亦未十分明白，用同一原料，而施同一潤滑油，因用於不同模型時，即有不同結果。有時機器油可為良好潤滑劑，然有時因用機器油時，將引起塑成物件表面發生斑點，而祇可用固體溶劑與原料同時混合應用，才有良好結果。總結一句說，黏着問題與模塑工業，有深切關係，宜有徹底研究與試驗，方得最好結果。

3. 沾污問題 在模塑的時候，模型裏或塑成物表面，每要沾污。此或因原料加熱太高，或因原料另起反應，或因加熱時間不足，物件尙未完全成熟，即行取出。因溫度太高而引起沾污，乃因原料中一部份已起分解，即此分解物侵蝕模型表面。補救辦法，惟用較低溫度與加長時間，俾物件可以充分成熟。模型沾污程度的進展，有時極快，有時極慢。如原料中用硬脂酸為潤滑劑的，模型亦可漸漸被侵而沾

汚。此種模型的沾汚，與塑成物件甚有關係，因在模型上的損痕，幾不可見，而在塑成物件上，已甚明顯。塑成物件上的汚點，亦有因模型不潔的緣故，尤以應用片狀原料時為最。如加熱未足，而加壓太快，或加熱太高，均足致物件沾汚。

4. 起泡問題 物件中起泡，乃因於模塑時有氣體發生，氣體受熱膨脹，即成此種現象。泡形有時很小而多，散佈物件中。泡形有時很大，物面上有一二個。用受熱可熔的原料模塑時起泡的主要原因，為加熱太高，或未十分冷卻，即啟模型。除此兩原因而仍有起泡情形發現，須檢視原料，觀其中有無水份，或溶劑存在，若有存在，須再行乾燥。以受熱不可熔樹脂模塑物件，若溫度不超過華氏 350 度（攝氏 177 度），起泡情形，不致發現。如有發生此種情形，則大都因原料有水份，或溶劑，因熱膨脹，有以致成。如溫度太高，而啟模時未曾冷卻至透，則每發生起泡，故矯正模塑溫度，與增長加熱時間，每可除去此弊。

5. 綫痕問題 綫痕致成的原因，每因溫度不足，原料未曾十分軟化，或因於加壓時未曾十分軟化，或因於加壓前，已有一部份原料變性。此種弊病，應用片狀或小塊狀原料，發生最多。補救辦法，須留心預為加熱，與留心調節加壓時的溫度與壓力。

(戊) 塑成物件的精修與檢驗 物件塑成後，須經過精修與檢驗，方可出售。此種精修與檢驗室，有車牀、磨光輪、金鋼砂、丹鐵砂、玻璃粉諸類東西。磨光輪以帆布製成，上加粗細強弱各砂，以作粗細工作。此種磨光工作，最重要的，就是除去擠出物，使少有餘留。若物

件爲圓形，可置於車牀上輾動，以礮刀微礮即可。如擠出物不大，而在一直線上，則可以磨光輪或砂帶進行磨光。有時須用手工，將不規則狀擠出物礮去。受熱可熔原料製成的物件，可用沾有油份的輾輪微擦，不若受熱不可熔原料製成物件，須用金鋼砂輪或類似輪用力磨擦，然後再用無砂輪微擦。擦光後再行檢視，如無若何弊端，即可出貨。

## 第二項 冷塑法模塑手續

(一)概論 以冷塑法模塑物件，不是說以模型在室溫時塑成物件後，即可應用，亦須留心加熱烘烤，使原料中繫聯物質，變至堅硬，方適於用。以前模塑物件，多用冷塑法進行，所得成品，表面不光亮，雖不甚美觀，然原料便宜，成本低微，自有其立足點。且用冷塑法塑成物件，經烘烤後可抗高熱，這是熱塑法塑成物件所不及的。所以電氣絕緣體與須耐高熱度的物件，都有用冷塑法製造的。用冷塑法塑成物件，每小時可產生300—410件的東西。速率幾超過熱塑法25—50倍以上。產量既速，成本自可減低。惟用冷塑法製成的物件，須經烘烤工程。熱塑法則可以免去此部手續。冷塑法中所用加壓機，壓力較大，粉狀或粒狀原料，經此一壓，即可黏合，不致散落。所用模型，亦較強固，以耐高壓力。模型裏，則不必十分磨光，而不能十分複雜，因冷塑原料，硬化程度不若熱塑時爲高。冷塑法所用加壓機，配有特殊活門，故加壓與放鬆，可在很高速率下進行。加入壓力，每方寸在三千磅至四千磅間，故可用小型活塞，以省加入液體的消耗。冷塑法所用加壓機，每方寸在10—25噸。

(二)配合酚醛冷塑原料的方法 冷塑法所用原料，除填料、顏料外，其主要繫聯物質，有煤焦油、瀝青與胡麻油、桐油等。如用酚醛樹脂，則須另法製成，以酚及較多的醛同氨，共置一器，其上裝一還流冷凝器。在底部加熱，待起反應後，時時檢視比重，等比重至 1.17 時（或在 1.15—1.21 間），則反應已到適當地步，可以加入石棉粉或其他填料等，以製塊狀或粒狀物質，即可置於模型內加大壓力，以塑成物件。然後置於烘箱內烘烤若干時，使他堅硬。冷塑酚醛原料，亦可用酚與六次甲四胺配合製成。法以 50 磅酚，13 磅六次甲四胺與 200 磅石棉粉及 150 磅石棉纖維，以捏搓機混和，加入 300 磅韌性酚醛樹脂（以酚及六次甲四胺製成），以此混和物置於模型中，塑成物件，再置於烘箱內，烘烤 2—20 小時，溫度初為攝氏 160 度，慢慢地升至 200 度。此種混和物，以石棉 30% 與 70% 的酚醛配合為最佳，所製成物件，可以耐火，灼燒不壞。

## 第十一章 電木製品檢驗法

電木製品的質地優良與否，須檢驗後方可確知，而檢驗手續，必有標準，檢驗結果，才有切實比較。檢驗日用器皿方面的電木製品，所宜注意諸點，就是張力、壓力、柔性、耐熱性、耐水性、耐日光性、耐酸鹼性等。檢驗用於電氣絕緣方面的電木製品，所宜注意諸點，就是張力、壓力、電阻力、柔性、耐熱性、耐水性等。

各種物件性質的檢驗方法，各國都有明白規定。故可依據一種標準步驟，進行試驗，不致有因方法的不同，使所得結果，互有出入，不足比較，失去檢驗價值。如關於檢驗電木電氣絕緣體的標準方法，美國檢驗標準局已有規定，可以按法試驗，不致有錯誤（美國檢驗標準局所規定的模塑物品有作電氣絕緣的檢驗標準方法全文附錄於後）。至若電木日用器皿的檢驗方法，其中一部份如壓力、張力、柔性、受熱扭曲力、吸水性等試驗，亦可依此美國檢驗模塑阻電物質的方法內所載關於此項壓力、張力、柔性等等的試驗方法進行。此外如耐酸鹼性及耐日光性等，則可依下法進行。

甲、耐酸鹼性試驗 試驗電木物件的耐酸鹼能力，可以試驗電木物質，塑成棒形，長二英寸，厚闊各半英寸。於是配合各種濃度的酸液及鹼液分儲玻璃管，以此棒形樣品的一端，個別浸入各種濃度的酸

鹼溶液內，以另一端露出溶液外，不使浸漬，俾作後來比較用。共置於一定溫度內，經二十四小時，或經其他時間後，取出，以清水洗淨，檢視曾浸入鹼鹼溶液部份，以與未浸入部份相較，有否侵蝕，或鹼化溶解等情。若是一一檢驗，則可以比較測知，何種物質對於耐酸或耐鹼能力，為最佳材料，或為最劣材料。

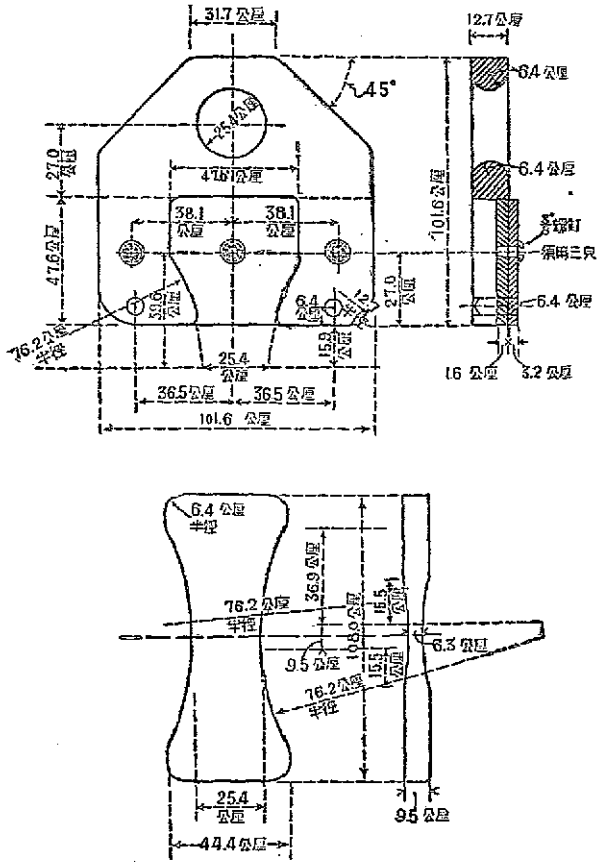
乙、耐日光試驗 進行耐日光試驗，先以試驗樣品，塑成薄片形，分別排列於一板片上，一半覆以黑布，作為保護，以免日光照射，一半曝露於日光下。經若干時日後，去黑布，檢視未覆黑布部份，以與曾覆黑布部份相比較，是否變色，或有其他變化，藉此可知某種物質的耐光強度。如欲求更為準確起見，可應用人工太陽燈，在一定溫度與溼度下，曝照若干小時，啓視比較，而知究竟。

茲附錄美國檢驗標準局所規定模塑物品用作電氣絕緣的檢驗標準方法 (Standard Methods of Testing Molded Materials Used for Electrical Insulation, A. S. T. M. Designation: D 48—33, 1934)。

下述標準方法，是用以檢定用壓力(同時加熱或不加熱)所塑成固體電氣絕緣體。

#### 甲、張力試驗

(一)儀器 不論何種標準試驗張力機械，均可應用。其準確度須為加上最低荷重的百分之一。鋼製執持樣品器具的大小尺寸應如第十八圖上所繪製成。執持器兩端須以環形物繫於試驗機械本身，停用力可以集中，不發生橫切力。



圖一八 聚力試驗所用執持器及樣品的大小尺寸



(二)樣品 熱塑物品,及可塑性冷塑物品所用試驗樣品,須如第一八圖下所繪形式及尺寸塑成。

附註 因模塑物件,性質相差至遠,用於試驗熱塑物品及可塑性冷塑物品的試驗樣品形式,不能適合於試驗無極冷塑物品用。

(三)方法 1. 各種樣品,在試驗前,須先經處理,在攝氏 50 度(相差至多 5 度左右),即華氏 122 度(相差至多 9 度左右),於一烘箱內,烘四十八小時。於是置於乾燥器內,冷至室內溫度,即在此室溫時,取出試驗,而須連續試驗五個用同物質製成的樣品。

2. 試驗機械,兩端拉開速率,須行校正,務使負荷可以準確衡量。當拉足時,每分鐘上拉速度,不得過 0.05 英寸(1.27 公厘)。各種試驗,須在室溫約攝氏 20 度(華氏 68 度)時進行。

(四)報告 所書報告書,須包括下列各項:

1. 每樣品最大抗張力,單位磅數或公斤數。
2. 在樣品中間橫截面積最小的地方,量他的厚與闊度,單位英寸數或公厘數。
3. 各樣品抗張力,單位每方英寸磅數,或每方公厘公斤數,自其未加張力前,樣品中間所有最小橫截面積計算。
4. 試驗物品性質,並記述拉斷處情形,及拉斷處與樣品中心所關地位。
5. 試驗時每分鐘拉開速率,單位英寸數或公厘數。

#### 乙、壓力試驗

(一)儀器 不論何種標準試驗壓力機械,均可應用。其準確度

須爲加上最低負荷重的百分之一。樣品的一端，須安置承接底板中心。金屬承接板，須與樣品兩端直接密合。



(二)樣品 試驗樣品，須塑成圓柱形，高 1.39 英寸(31.8 公厘)。對徑 1.25 英寸(28.6 公厘)。如第一九圖，兩端平面須平，而與中心軸線平行。如有必要，須行磨成此式。



附註一 爲適用一種模型，以觀不同模塑物質起見，如容積相差以下等級，可不計物：

熱塑物質，百分之五左右。

冷塑物質，百分之十左右。

圖一九 壓力試驗所用樣品的大小尺寸

附註二 因用如此大小樣品，在普通模塑物件所常用溫度時，每不能如普通情形，在極短時間內成熟，尤於用熱鐵板間接加熱樣品的時候，此種不能完全成熟情形，更易發生，故須特別注意，務使樣品完全成熟。如以一般試驗時，屬用此種間接加熱模塑物件時，約須 20—30 分鐘的加熱時間。

(三)方法 1. 各種樣品試驗前，須先經處理，在攝氏 50 度(相差至多 5 度左右)，即華氏 122 度(相差至多 9 度左右)，於烘箱內烘四十八小時。於是置於乾燥器，冷卻至室內溫度，即在此室溫時，取出試驗，而須試驗五個用同物質塑成的樣品。在較高溫度，亦宜進行試驗。實際上某種溫度的選擇，須視試驗樣品在致用時需若何溫度而定。在每次選定某種溫度進行試驗時，須用五個同樣樣品，試驗前須置樣品於某種選定溫度若干時，務使樣品全部亦達到此種溫度，而於試驗時亦須維持此種選定溫度。

附註一 進行此種試驗最簡便的方法，就是把樣品浸於容量加倍電熱油浴(Oil

bath)。在試驗前，這樣品須浸於油浴內至少三十分鐘，保持某種需要溫度不變，至試驗完畢時止。如有某種淺色礦物油，其黏度在攝氏 38 度（華氏 100 度）時，為賽普爾特（Saybolt）百秒鐘（相差至多十秒鐘），更適合此種油浴內用油之用。樣品在試驗前，不能浸於油浴過久，而此油浴須時時攪和，使全浴溫度一律。溫度的指示，係用熱電偶（Thermo-couple）置於同一油浴內的同樣樣品中，或用美國試驗標準局的普通半浸溫度計，標氏負 20—150 度（華氏 0—300 度）。依標準規定應用，使他插入樣品中，至插沒溫度計全部全險為止。如試驗不必規定某溫度，而在各種溫度，須進行試驗時，則可如附註二進行，簡便而迅速。

附註二 以五個樣品，置於油內，加熱至最高需要溫度，於是物稍冷卻。樣品須繼續試驗，而以進行試驗時平均溫度，作為試驗溫度。樣品加入油內，亦繼續進行，務使此每個樣品於試驗前，至少在油內浸過三十分鐘。根據試驗結果，須繪一平均曲線，以表示溫度與抗壓力的關係。

2. 荷重須加於樣品兩端，可以準確衡量。至壓足時，使樣品受壓變形速率，每分鐘不得超過 0.05 英寸（1.27 公厘）。因加壓愈慢，結果愈佳。

（四）報告 報告須包括下列各項：

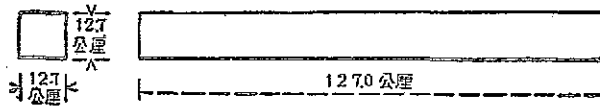
1. 每種樣品大小尺寸，單位英寸數或公厘數。
2. 壓裂前加於樣品上的最大抗壓力。
3. 抗壓力單位每平方英寸磅數，或每平方公厘公斤數，自未加壓力前樣品的橫截面積計算得來。
4. 試驗物質普通性狀，及加壓時裂開情形。
5. 試驗時加壓速率，每分鐘英寸數或公厘數。試驗每個樣品所需全部時間，亦須記錄。

丙、揉力試驗（即橫切力試驗）

（一）儀器 不論何種標準試驗揉力機械，均可應用。其準確度

須爲加上最低荷重的百分之一。兩支柱點應相距 4 英寸 (102 公厘)。支柱上端接觸邊，應成半徑八分之一英寸 (3.18 公厘) 的圓形。荷重的加上，須與施於樣品上的壓力成平行線，而在同一方向。樣品的加壓，須在兩支柱點中心，而加壓物與樣品接觸邊亦須成半徑八分之一英寸 (3.18 公厘) 的圓形。

(二) 樣品 試驗樣品應如第二〇圖所繪尺寸製成。



圖二〇 操力試驗所用樣品的大小尺寸

附註 爲適用一種樣型，以製不同模塑物質之凡，如容積相差以下諸級，可不設  
附：

熱塑物質，百分之五左右。

冷塑物質，百分之十左右。

(三) 方法 1. 各種樣品試驗前，須先經處理，在攝氏 50 度 (相差至多 5 度左右) 即華氏 122 度 (相差至多 9 度左右)，於烘箱內烘四十八小時。於是置於乾燥器，冷至室內溫度，即在此室溫時取出試驗，而須同時試驗五個用同物質製成的樣品。在較高溫度，亦宜如乙項(三)所述各點，進行試驗。

2. 機械上壓力的加增，務使可以準確衡量，至壓足時，使每分鐘壓下速率，不得超過 0.05 英寸 (1.27 公厘)。如遇極柔弱的物質，彎曲度可以測量。

(四)報告 報告須包括下列各項：

1. 每樣品厚與闊度，須用測微器測定，單位英寸數或公厘數。
2. 折斷前加於樣品上最大壓力。
3. 最高抗折力，單位每平方英寸磅數，或平方公厘公斤數。自

下列公式計算得來：

$$S = \frac{3PL}{2bd^2}$$

$S$  為最高抗折力。 $P$  為最大壓力。 $L$  為兩支柱間距離。 $b$  為樣品闊度。 $d$  為樣品厚度。

4. 加壓速率。
5. 最高中心曲折度，單位英寸數或公厘數。

丁、電阻力試驗(商業實用)

(一)儀器 1. 不論何種良好而應用與正弦波極 (True sine wave) 相似交流電源的高壓變壓器，均可應用。當電壓少於五萬伏特 (Volts) 時，其變壓器的容量及電源的容量，不能少於二千瓦 (Kva)。若電壓在五萬伏特以上，則變壓器的容量，不能少於五千瓦。電源的過波率，亦不得多於每秒鐘一百週波。

2. 由變壓器副級線圈所供給的高電壓，可以分級升降，但每級不得超過五百伏特。調整電壓的高低，可變動發電機的磁場，即用感應電壓調整器，或變化自動變壓器均可，惟以調整電壓與正弦波電源的比較，不使超過百分之十為度。

3. 測定電壓的高低，即求普通電浪平均值的大小 (Root-mean-

square values )，可用特製的電壓計，直接於試驗變壓器的高壓線端測定。或用降低變壓器，使電壓降低後，再用低壓電計測定，實在電壓可由測得的電壓乘以降低變壓器本身的比例即得。或用校對極準確的靜電電壓計，連接於變壓器的高壓方面，以求其電壓亦可。惟當電壓過高時，須藉火花隙(Spark gap)校對電壓計的指數。

4. 在試驗時，變壓器的高電壓，常有在二萬五千伏特以上，則當電浪穿過試驗樣品時，宜防止猛烈的衝擊，再極力減低通過的電流，並加保護當穿透物件時所耗有用的能力，愈多愈好。假如用電阻圈，串連接通於高壓線圈時，則經過高壓線圈的電流，最大不能超過電壓器滿載電流的二倍。

當應用火花隙時，可在隙的各端接連每伏特一歐姆(Ohm)的純電阻，以阻止發火時生出的高週波振擺，及限制電流通過。此純電阻與火花隙愈近愈好。如試驗時，此火花隙有一端與地相通連，則此純電阻當連接於不接地的一端。如隙的兩端，皆不通地時，則此電阻當平分於隙的兩邊。水電阻在此情形下，較碳電阻為佳，因碳電阻每因有電流通過而減少阻電能力。

5. 應用儀器及測量電壓方法，皆須與美國電機工程師學會所規定的標準規則相符。

(二)樣品 試驗樣品須塑成平圓形四英寸(10.16公分)對徑。熱塑物質，須八分之一英寸(3.18公厘)厚，冷塑物質須四分之一英寸(6.35公厘)厚。

備註 爲這組一般型以不同依觀物質起見，如容積相差以下請敘，可不詳論：

熱塑物質，百分之五左右。

冷塑物質，百分之十左右。

(三)方法 1. 於試驗樣品上加電壓方法，乃用二個對徑一英寸半的圓電極。此電極邊的外表，須成半徑八分之一英寸的圓形。兩電極須置於樣品中心，而互相對向。試驗熱塑物質，可浸在油內進行，試驗冷塑物質，在空氣中進行。試驗電壓力，須在一定速率，約每秒鐘一千伏特，漸次增加，至樣品洞穿乃止。

2. 在攝氏約 20 度(華氏 68 度)的室溫時，須用五個同樣物質製成的樣品，在他原來情狀下，進行試驗，以決定該樣物質全部一致與否。在較高溫度，須再行試驗。實際上溫度的選擇，須視樣品在致用時，須若何溫度而定。試驗五個樣品時，為維持某種溫度起見，須置於一手動節制，或自動節制的烘箱內。在試驗前，樣品須預置烘箱內三十分鐘，而此某種溫度，亦須維持不變，至試驗完畢時止。溫度的測定，須用熱電偶，或水銀溫度計，置於樣品旁，而須注意樣品不能靠近加熱器。如試驗時，有火花越過樣品邊沿，則此試驗須如本項 '1' 所述，在油液內進行試驗。此油浴須置於烘箱內，而用溫度計浸入油內，以視溫度。

當樣品邊沿已用燻化白蠟浸過，自外邊至中心及一英寸深，並已在室溫攝氏 20 度(華氏 68 度)於水中完全浸沒四十八小時，即取出將樣品表面上水份，用乾布拭乾，隨行洞穿試驗。如是須行試驗用同樣物質製成的樣品三個。

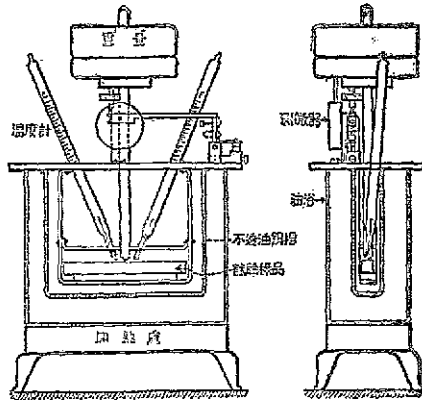
(四)報告 報告須包括下列各項：

1. 樣品厚度，單位公厘數。
2. 洞穿電壓，以電浪平均值表示。
3. 每公厘電壓，自樣品底厚度計算得來。
4. 試驗物質一般性狀，如有漏電情形，亦須記入。
5. 試驗時溫度。

#### 戊、受熱扭曲試驗

##### (一) 儀器 試驗

的儀器，如第二一圖所示。樣品支持於兩鋼製（相距四英寸即 102 公厘）支柱上，荷重加於樣品上，與支柱適成平行線，而適於兩支柱中間，一切情形，全與丙項（一）所述相同。一切機械須行如是佈置，故可加上 5.5 磅（2.5 公



圖二一 受熱扭曲試驗儀器

斤)的荷重。樣品須置於一圍於油浴內的空氣浴中，油浴的溫度，須行管理，可使溫度漸漸升高。樣品曲度，須可以公厘計測量，並可用溫度計，於無論何時，可以測定樣品溫度。當某種需要曲度已行達到，加熱設備須可以自動停止，而發出警告聲。

(二) 樣品 所用試驗樣品與丙項(二)所述，完全相同。



(三)方法 如原來收到情狀，試驗三個樣品。初在室溫攝氏 20 度(華氏 68 度)，於是使溫度漸漸增高，增高速率每二分鐘不過攝氏一度，至扭曲點止。扭曲點乃指某溫度，在此時樣品已在支柱中心，曲 0.254 公厘。

(四)報告 報告須包括下列各項：

1. 樣品厚度與闊度，在樣品中心用測微計測量，單位英寸數或公厘數。
2. 扭曲點，單位攝氏度數，或華氏度數。
3. 每樣品扭曲 0.254 公厘所需時間，單位分數。
4. 物質特殊性狀，無論在試驗時，或已由儀器內取出時。

#### 己、吸水試驗

(一)儀器 不論何種準確化學天平，與一玻璃杯水，此水的溫度在攝氏 25 度(相差至多 2 度左右)，即華氏 77 度(相差至多 3.6 度)及一烘箱，此烘箱常能保持攝氏 100 度(相差至多 5 度左右)，即華氏 212 度(相差至多 9 度左右)。

(二)樣品 試驗樣品，須塑成平圓形，四英寸(10.16 公分)對徑。熱塑物質，須八分之一英寸(3.18 公厘)厚，冷塑物質須四分之一英寸(6.35 公厘)厚。

附註 爲適用一種模器，可以塑不同模塑物質起見，如容積相差以下諸數，可不計論：

熱塑物質，百分之五左右。

冷塑物質，百分之十左右。

(三)方法 須試驗三個樣品，每種樣品，即其在原來情形，分別

稱衡。如物質在低溫度時即易軟化，乃置於乾燥器二十四小時，或於烘箱內，在攝氏 50 度(相差至多 5 度左右)，即華氏 122 度(相差至多 9 度左右)，烘二十四小時。如物質不易變軟，乃置於烘箱內，在攝氏 100 度(相差至多 5 度左右)，即華氏 212 度(相差至多 9 度左右)，烘二十四小時。樣品乾燥後，須置乾燥器內冷卻，再在室溫時稱衡。樣品置於水中，須完全浸沒，在攝氏 25 度(相差至多 2 度左右)，即華氏 77 度(相差至多 3.6 度左右)，經四十八小時後取出，以乾布拭乾，再行稱衡。

(四)報告 報告須包括下列各項：

1. 各樣品原來重量。
2. 各樣品烘乾後重量。
3. 浸水四十八小時後重量。
4. 每試驗樣品原含水百分率，及在四十八小時內吸水百分率。

以烘乾樣品為百分之一百。各重量單位均為公分數。

版權所有  
翻印必究

中華民國二十五年十月初版

電木與電玉

全一册 實價國幣 平裝四角五分  
精裝七角  
(外埠函加運費)

編著者 鄧 粟 銘  
發行人 吳 秉 常  
南京河北路本局  
印刷所 正 中 書 局  
南京河北路童家巷口  
發行所 正 中 書 局  
上海 南京 蘇州 太平 路

(350)

465

# 應用

# 科學叢書

本書分  
工程、化學  
工藝、鑛業  
、農藝四部  
，以醫、工  
、理、農四  
院學生及技  
術人員為對  
象，用淺顯  
的文字，述  
高深的學理  
，高中畢業  
院生亦有志  
于醫、工、  
理、農者，亦為最適宜之  
讀物。現已繕印，自  
本年秋季起陸續出版。

關於工程方面者有：(1)重工業要論(2)採礦學(3)冶金工  
程(4)水利工程(5)衛生工程(6)道路工程(7)化學工程

(8)電力工程(9)無線電工程(10)測量學(11)工廠設計法  
(12)航空與防空(13)電報與電話(14)電燈及裝設(15)汽車  
駕駛與修理……等。

關於化學工藝方面者有：(1)發酵與釀造(2)電木與電玉

(3)造紙法(4)人造絲(5)工業藥品製造法(6)染料與染  
色(7)化妝品製造法(8)攝影術(9)膠體化學(10)製糖法  
……等。

關於醫藥方面者有：(1)看護學(2)製藥學(3)血清學和血

清製造法(4)育兒學(5)助產學(6)寄生蟲及驅除法(7)  
外科手術(8)紫外線與日光浴(9)醫科器械製造法(10)治  
療與急救法……等。

關於農藝方面者有：(1)育種學(2)肥料學(3)養蠶學(4)

造林學(5)水產學(6)園藝學(7)畜產學(8)應用昆蟲學  
(9)植物病理學(10)果園經營法(11)家畜染病學……等。

國立北平圖書館藏

上海四馬路 中正書局 南京太平路



