

10

最新化學工業大全

橡膠工業
皮革工業
墨水工業

中華民國二十五年七月初版

(960283J)

最新化學工業大全十五冊

全部實價國幣叁拾元
第十冊實價國幣貳元肆角

外埠酌加運費匯費

* 版 權 所 有 *
* 翻 印 必 究 *

發 行 所	印 刷 所	發 行 人	主 編 者	譯 述 者	原 著 者
商 務 印 書 館	商 務 印 書 館	王 雲 五	周 昌 壽	王 雲 五	阮 覺 施
上 海 各 埠	上 海 南 路	上 海 南 路	上 海 南 路	上 海 南 路	清 島 銳 武
					誠 雄 夫

(本書校對者 曹鈞石 李家超 施伯朱)

最新化學工業大全 第十冊

目 次

橡膠工業

(君島武雄)

第一章 生橡膠	3
第一節 橡膠之發見	3
第二節 天然橡膠	4
第三節 橡膠樹之分類	6
第四節 天然橡膠之製造工程	7
第五節 栽培橡膠	9
第六節 橡膠樹之栽培及乳漿之採取	12
1. 栽培	12
2. 割皮方法及乳漿採集	15
第七節 乳漿之性狀及凝固法	19
第八節 化學藥品凝固法	24
1. 烟片之製造	26

2. 白纈片之製造	29
3. 褐色纈片	32
第九節 特殊凝固法	35
第十節 生橡膠中之不純物	36
1. 樹脂	37
2. 橡膠蛋白質	39
3. 醣類	41
4. 礦物質	42
第二章 生橡膠之物理性質	43
第一節 普通物理性質	43
第二節 機械性質	44
1. 熱彈性之關係	45
2. 可塑性	47
第三節 光學性質	49
第四節 電的性質	50
第五節 氣體透過性	50
第六節 老化性	51
第七節 橡膠對於溶劑之性質	52
第三章 生橡膠之化學性質	56
第一節 橡膠之組成及分子量	56
第二節 熱分解生成物	57
第三節 分子構造	59

1. 哈爾氏之研究.....	60
2. 不飽和環狀體說.....	61
3. 不飽和鏈狀體說.....	62
4. 不飽和螺旋形體說.....	63
5. X射線分析之構造研究.....	64
6. 飽和環狀體說.....	68
第四節 合成橡膠.....	69
1. 2-甲基丁二烯-(1,3)之合成.....	70
2. 2-甲基丁二烯-(1,3)之重合方法.....	72
3. 合成橡膠之品質.....	75
4. 氯丁二烯橡膠.....	76
第五節 橡膠碳氫化物之衍生物.....	78
第四章 橡膠之硫化.....	88
第一節 硫化之理論.....	88
1. 總論.....	88
2. 硫化化學說.....	90
3. 硫化物理說(吸着說).....	95
4. 折衷說.....	96
5. 硫黃分子之形態與硫化之關係.....	99
第二節 硬質橡膠之硫化.....	101
第三節 用氯化硫之硫化法.....	101
第四節 不用硫化物之硫化法.....	102

第五章 硫化橡膠之性質	105
第一節 硫化橡膠之物理性質	105
第二節 硫化橡膠之機械的性質	108
第三節 硫化橡膠對於溶劑之性質	113
第四節 硫化橡膠對於氣體透過性	115
第五節 老化性	116
第六節 硫化係數與抗張力及老化性之關係	118
第七節 橡膠之電性	119
第六章 橡膠配合劑	124
1. 總說	124
2. 硫化劑	124
3. 着色劑	126
4. 補強劑	135
5. 增容劑	141
6. 軟化劑	144
7. 老化防止劑	150
8. 硫化促進劑	155
第七章 橡膠製品之製造(其一)準備工程	181
第一節 製造工程序說	181
第二節 生橡膠之精製及捏煉	181
第三節 混和工作	186
第四節 壓延工作	193

第五節 削製板	198
第六節 壓出工作	199
第七節 括漿工作	201
第八章 橡膠製品之製造(其二)成形工程	205
第一節 車胎類	205
1. 空心車胎	205
2. 內胎之成形	211
3. 硬胎	212
第二節 管類及皮帶	212
第三節 模型橡膠製品玩具及海綿橡膠	214
1. 模型橡膠製品	214
2. 空心橡膠製品	215
3. 海綿狀橡膠	216
第四節 橡膠鞋	217
第五節 橡膠包皮電線	219
第六節 防水布及其他	220
第七節 使用乳漿之橡膠製品	222
1. 硫化乳漿	223
2. 乳漿之保存及濃縮	224
3. 人造乳漿	224
第八節 硬質橡膠製品	225
第九章 硫化工作	229

第一節 熱硫化法	229
1. 蒸汽硫化罐	229
2. 平板壓榨硫化機	232
3. 錶型硫化機	234
4. 熱氣硫化室	235
第二節 冷式硫化法	236
第三節 特殊硫化法	238
1. 辟奇氏氣體硫化法	238
2. 熱水液硫化法	239
第四節 關於硫化之重要事項	241
1. 低溫硫化及後硫化	241
2. 硫化溫度與橡膠之強度及老化性之關係	242
3. 促進劑之種類與必要之硫黃量	244
4. 原料橡膠種類與硫化速度	244
第五節 硫化中之熱變化	245
第六節 橡膠溶液之硫化	250
第七節 橡膠製品之加工整理	251
第十章 製品之性能試驗	252
第一節 抗張力及伸長率試驗	252
第二節 可塑性	253
第三節 變形	254
第四節 滯後現象試驗	254

第五節 磨損試驗	256
第六節 扯裂試驗	257
第七節 疲乏試驗	258
第八節 剝離試驗	258
第九節 屈曲試驗	259
第十節 硬度及比重	260
第十一節 老化試驗	260

皮革工業

(清水誠)

第一章 緒言	263
第二章 中國生皮之產銷狀況及日本之畜產製革輸 出入關係等	268
第一節 中國生皮之產銷狀況	268
第二節 日本之畜產狀況	269
第三節 日本之製革狀況	270
第四節 日本皮革之輸出入關係	272
第三章 鞣皮之目的及其意義(附皮革之利用表)...	274
第四章 製革原料皮之貯藏法	276
第一節 血皮之處理法	277
第二節 乾皮之處理法	278
1. 無鹽乾皮	278

2. 加鹽乾皮	278
第三節 其他貯藏法	278
1. 浸酸法	278
2. 蟻醛液法	279
3. 食鹽昇華物法	279
4. 食鹽氟化鈉法	279
第五章 原料皮之損傷	281
第六章 皮之組織	285
1. 四肢動物皮之截面數例	286
2. 魚皮之截面	286
3. 銀面之花紋	287
4. 皮之各部位之名稱	290
第七章 皮之化學的組成	292
第一節 清蛋白質及血球蛋白質	299
第二節 黏液質	301
第三節 體表色素蛋白	303
第四節 角質蛋白	304
第五節 彈性蛋白	307
第六節 網素組織	310
第七節 銀面外表之蛋白質	310
第八節 生膠質	311
第九節 脂肪成分	315

第十節	無機物	318
第八章	生膠質之等電位點	320
第一節	等電位點之意義	320
第二節	生膠質片末之製造	322
第三節	等電位點之決定	322
第九章	單寧(鞣質)之化學	329
第一節	單寧之生成及單寧原料數例	329
第二節	單寧之有機化學	331
第三節	天然單寧之分類	335
第四節	合成單寧之分類	340
第五節	Catechol 或 Catechin 之分類	343
第六節	單寧之物理化學	345
1.	單寧溶液之電位差	345
2.	單寧之等電值點	347
3.	單寧溶液之沈澱	348
第十章	單寧之抽出	353
第一節	循環式抽出法	354
第二節	真空式抽出機	354
第三節	單寧抽出量與溫度之關係	355
第十一章	皮革工業用水	361
第十二章	鞣皮	363

第十三章 皮之浸水	365
第一節 生皮之浸水	367
第二節 鹽皮之浸水	369
1. 鹽生皮之浸水	369
2. 鹽乾皮之浸水	370
第三節 乾皮之浸水	371
1. 使用鹼之膨軟法	372
2. 使用酸之膨軟法	374
3. 酵素法	375
第十四章 浸灰及脫毛	377
第十五章 削肉及伸展裸皮	385
第十六章 脫灰	389
1. 胰液素所招致之彈性蛋白質纖維之加水分解與 pH 值之 關係	391
2. 時間之影響	392
3. 濃度之影響	392
4. 氯化銨之影響	393
5. 生膠質纖維之消化	393
6. 蛋白分解酵素作用前後之生皮組織之比較	394
第十七章 磨面	397
第十八章 酸膨化及浸酸	398

第十九章 單寧鞣革法	405
第一節 單寧鞣革法之理論	405
第二節 單寧革暗色化之理論	406
第三節 單寧鞣法	408
1. 靴面革及袋料革之製造	408
2. 多脂牛革之製造	410
3. 皮帶革製造	412
4. 底革之製造	414
第二十章 鉻鞣革法	423
第一節 鉻鞣法之沿革	423
第二節 鉻鞣皮之理論	424
第三節 鉻鞣法	425
1. 一浴法	425
2. 二浴法	429
3. 魚白色鉻革之鞣法	431
第四節 鉻鞣工程中所發生之諸障礙	434
第五節 鉻鞣革之中和度對於加脂工程之影響	436
第六節 鉻鞣革廢屑之利用法	436
第七節 鉻鞣法與單寧鞣法之比較	437
第八節 一浴法所用鉻液之製造法	439
1. 由硫酸與硫代硫酸鈉之作用所得重鉻酸鉀之還元	439
2. 由糖蜜作用所得重鉻酸鉀之還元	441

第九節 單鉻鞣液之計算	448
第十節 單鉻鞣液之鹽基度	444
第十一節 鉻之定量法	445
1. 在鹼溶液中用溴素水行氧化而用硫氰化鉀以除去過剩之 亞溴酸法	446
2. 沈澱數	446
第十二節 鉻鹽之諸性質	447
第十三節 鉻鹽之鹽基度及吸着量	463
第十四節 溫度對於皮質吸鉻之影響	464
第十五節 氫氧基酸鹽在鉻鞣中之影響	465
第十六節 鉻吸着量與時間之關係	466
第十七節 鉻液濃度對於鉻吸着之影響	469
第十八節 中性鹽對於皮質吸着鉻鹽之影響	472
第二十一章 乾燥及整理工程	477
第二十二章 削革之目的及削皮機	484
第二十三章 刮革之目的及刮革機	487
第二十四章 厄波式磨裏及刷革機	490
第二十五章 撐張, 揸光澤劑, 及擦光工程	491
第二十六章 水壓式壓花及熨燙精製機	496
第二十七章 革之平面積測定機	500
第二十八章 市販革之分析結果	502

第二十九章 革之物理性質	508
第三十章 毛皮製造法	512
第一節 鞣毛皮法	512
第二節 毛皮染色前之工程	514
第三節 毛皮之媒染	515
第四節 毛皮肉面之染色	516
第五節 毛皮染料(Ursol)與酸性或鹽基性染料並用時之情形.....	517
第六節 萊布暨希地方之毛皮工廠	519
第三十一章 充革(人造革)	521
第一節 充革工業上所用硝化纖維之溶劑	522
第二節 充革所用之硝化纖維柔軟劑	523
第三節 充革製造工程	524
第四節 硝化纖維溶劑之收回	529
第五節 對於充革之物理的試驗	530

墨水工業

(牧銳夫)

緒言	533
第一章 鞣酸鐵墨水	536
第一節 鞣酸鐵墨水之構成成分	536
第二節 鞣酸	538
1. 製造墨水之鞣酸原料	538

2. 鞣酸之抽出及精製	540
3. 鞣酸之性質及構造	541
第三節 沒食子酸	543
第四節 關於鞣酸鐵之本性問題	544
1. 文獻之摘要	545
2. 鞣酸鐵之構造	547
第五節 鞣酸鐵墨水成分之配合	550
第六節 鞣酸鐵墨水之試驗法	555
1. 定性反應	555
2. 毛細現象試驗	557
3. 定量試驗	559
4. 玻璃圓筒中之穩定度試驗	563
第二章 鞣酸鐵以外之筆記墨水	565
第一節 蘇枋墨水	565
1. 蘇枋色素	565
2. 蘇枋墨水之製法	566
第二節 顏色墨水	567
1. 紅墨水	568
2. 綠墨水	569
3. 其他顏色墨水	569
第三章 打印複寫墨水	571
第一節 打印墨水	571

第二節	複寫墨水	573
第三節	打字機墨水	574
第四章	具有特殊堅牢性之墨水	576
第一節	安全墨水	576
第二節	洗濯墨水	577
第五章	祕密墨水	580
第一節	無機化學反應之祕密墨水	580
第二節	有機化學反應之祕密墨水	582

最新化學工業大全

第十冊

橡膠工業

橡膠工業雖具有百餘年之歷史，至近年始有突飛猛進之發展，其裨益於汽車工業者實甚大也。當十九世紀末葉，全世界一年間之消費量不過五萬餘噸，而今則每年消費超過八十萬噸，美國且居其大半。夫美國固人皆知其為汽車工業最盛之國；自此種事實觀之，則謂有汽車工業之處必有橡膠工業，誰曰不宜。人有常言，橡膠工業為現代表示一國文化之指針，是說也，吾人又豈易訾其非耶。

一八三九年古特伊雅 (Goodyear) 氏發見橡膠硫化法，始確立橡膠工業之基礎；然其後關於橡膠之化學及橡膠工業技術等之基礎的研究，遲遲不進，如橡膠分子之構造，硫化之理論等重要問題，至今仍未獲得確可信據之定說。即就配合劑言之，烏伊甘多氏 (Wiegand) 等補強作用之理論，以及現為多數研究者所檢討之硫化促進劑之反應機構等，逐次闡明以來，橡膠科學固已漸露曙光，然今則距青天白日萬象瞭若指掌之狀態，尙覺遼遠，殊令人有望洋興嘆之感也。在此狀態之下，而欲講述橡

膠之科學，困難實甚。本稿所蒐，亦僅取最近研究中有可以信據之價值者，以與橡膠工業之實際技術相對照；而參以著者意見之處，亦復不尠。故因研究之進步而有待於將來訂正之處，勢所難免。

日本之橡膠工業，其創設雖在明治十七、八年(1885—6)之交；而其脫離家庭工業以進於工廠工業，則在明治三十七、八年(1905—6)以後。今則一年間之橡膠消費量，達二十餘萬噸，有一工廠而每年消費生橡膠一萬五、六千噸者。在橡膠鞋工業，日本已有世界第一生產國之稱。其經營者及技術家之刻苦經營研究，有足多者。

中國之橡膠工業，發軔於民國六年，始創於廣州，而發達於上海。目下全國工廠開業者，已有五十餘家，而上海一隅佔其過半。製品向以鞋類為主，近三數年來，對於較為複雜之軍用防毒面具，電用器具，文房用具，人力車胎及其他橡膠雜品，均已能製造，並有較舶來品而上之者，即汽車胎，亦已開始製造。十數年間，而有如此之成績，進步亦不得謂不速；不過邇來東西各國橡膠工業之進步，有一日千里之勢，且對於理論之研究尤極注意，以我國情勢觀之，則又瞠乎其後矣。急起直追，尙有待於國人之努力也。

第一章 生橡膠

第一節 橡膠之發見

關於熱帶地方土人利用橡膠之沿革，現雖尚未能詳；然土人所使用之幼稚的橡膠製品，其觸於白種人眼簾者，當在十六世紀初期；觀其當時印度及墨西哥地方旅行者手記中：『土人持有生橡膠所造玩具及器物』之記述，可以概見。

考科學家關於生橡膠最初之報告，爲馬利氏(Charles Marie, 1736)寄與巴黎科學會之報文。據氏之報告，聞南美地方，以一種名黑飛(Hévé)之樹之漿，製成油布狀之雨衣；而在亞馬遜河畔，此樹尤極茂盛，由此樹取出之樹脂，呼曰卡烏秋(cahutchu)，土人利用其耐水性製爲水之容器，甚者且製爲小舟焉。迨後法屬畿亞那及馬來半島等處亦有橡膠樹之發見；南美之外，亞非利加及亞細亞之熱帶地方，橡樹亦天然繁殖；其種類之多，業已明瞭矣。

其在歐洲，在馬利氏後數十年有英國化學家普里斯特列(Priestley, 1770)氏者，以橡膠製成擦落鉛筆字之具，於是橡膠始利用於日常生活矣；而英語之rubber一語即係由「擦落」之意義轉化而來者也。若夫此後由防水布玩具等之製造，以至發達爲今日之橡膠工業，其間之經過，俟述橡膠之硫化時言之。至關於橡膠一語文字上之研究，則附及之如下。考歐文橡膠一語，其在英文之通常用語爲gum或rubber。rubber之

命意，前已言之，茲不再贅，至 gum 一語，係與由拉丁語 Gummi elasticum 轉化而來之德語 Gummi，法語 Gomme 同義，猶言有黏着性之彈性物質也。然本稿所述之橡膠，乃與 Arabic gum (阿拉比亞橡膠) tragacanth gum (特刺伽侃特橡膠)，copal (科白爾橡膠) 等完全不同。至若橡膠之歐文術語，英語則為 caoutchouc，德語則為 Kautschuk，法語則為 Le caoutchouc，乃由土語 Cao. ochu (淚之樹) 轉化而來者也。

中國對橡膠之呼名，閩廣一帶俗呼樹膠，長江流域呼為橡皮或橡膠，黃河流域呼為膠皮，而學術語則以橡膠為較當。

至生橡膠云者，乃對熟橡膠而言，即已硫化之橡膠曰熟橡膠，而未硫化者曰生橡膠也。

第二節 天然橡膠

生橡膠，其初乃由文化程度極低之土人採集野生橡樹之樹漿(latex)凝固而成，故名之曰野生橡膠，又曰天然樹膠。天然樹膠之產地，其最著者為亞馬遜河谷，自古產生良質之生橡膠，因其皆係由亞馬遜河口巴拉港輸出，故有巴拉橡膠 (para rubber) 之稱。可採橡膠之植物，種類極多，喬木，灌木，蔓葛植物及草本等均有之，而以採自大戟科 Hevea 屬 Hevea brasiliensis 種樹木之巴拉橡膠品質尤為最佳。然即同一之巴拉橡膠，因其製造工程中燻烟法之不同，而品質亦有差異，計分硬製法巴拉橡膠 (hard cure para) 及軟製法巴拉橡膠 (soft cure para) 二種；又視其精選之程度，而有上等巴拉 (fine para)、中等巴拉 (medium fine para) 及粗巴拉 (coarse para) 之分。

此外南美產之天然橡膠，其產於亞馬遜州北部及墨西哥地方者，有採自蕁蕨科 *Castilloa* 屬之 *Castilloa elastica* 種，稱爲“Centrals”之天然橡膠；其產於巴西及南美東北部西拉 (Ceara) 者，有取自大戟科 *Manhot-glagiovii* 種之 Ceara or Manicaba rubber；其產於中美之墨西哥及南部特克薩斯地方者，有取自菊科植物 *Parthenium argentatum* 種之 Guayule rubber。

亞非利加，一時曾爲僅亞於南美之天然橡膠著名產地，其天然橡膠多爲採自夾竹桃科 *Landolphia oaliensis* 種者，因其爲蔓葛植物，故有蔓莖橡膠 (vine rubber) 之稱；俗又有稱爲剛果橡膠 (Congo rubber) 者，因其產地爲剛果 (Congo) 故也。其他東非地方尙有取自 *Funtumia elastica* 種植物之天然橡膠。東亞方面所產之天然橡膠：有採自緬甸，爪哇，印度東北部，亞山姆州及海峽殖民地等處之蕁蕨科 *Ficus elastica* 種植物，俗呼 *Rambong* 之野生橡膠；有採自夾竹桃科 *Dyera costulata* 種植物，俗名 *Jelutong*，而含樹脂極多之天然橡膠；及由夾竹桃科 *Urceola elastica* 種植物所採取俗名 *Dead Borneo* 之劣質橡膠焉。茲將橡膠之商品名與重要性質及產地表示如次：

第1表 生橡膠商品名與其植物名表

商 品 名	比重	樹脂分%	植 物 名	主 產 地
Smoked sheet	093	3	<i>Hevea brasiliensis</i>	東 印 度
First latex	„	„	„	„
Fine para	094	„	„	巴 西
Coarse para	092	4	„	„
Guayule	092	23	<i>Parthenium argentatum</i>	墨 西 哥

Manicaba (Ceara)	093	3	Manihot glagiovii	巴 西
Centrals	„	5	Castillea elastica	中部美洲
Accra flake	—	—	Hirsutus	亞非利加
Niger flake	093	28		„
Benguella	„	6		西部非洲
Congo (Cameroon)	„	8	Funtumia elastica or Landolphia	剛 果
Kassai (Upper Congo)	—	—	Landolphia	中部非洲
Laphon (Lapon)	—	—	„	„
Massai	—	—		„
Assam	094	6	Ficus elastica	東 印 度
Panang	094	8	Ficus elastica	„
Pantianac (Jelutong)	100	8	Dyera costulata	婆 羅 洲
Gutta percha	—	—	Dichopis gutta	爪 哇

由上述之天然橡膠生產區域觀之，橡膠之生產地為南北緯 30 度以內之常夏地，尤以 20 度以內之熱帶地方為最宜。其必要之條件，為平均溫度在 27—30°C. 之間，而一年之雨量在 250 cm. 以上。但其中大戟科之 Manihot 屬植物，夾竹桃科之 Hancoronia 屬植物等，反不需多量之雨水，而適於乾燥之地，乃例外之橡膠樹也。

第三節 橡膠樹之分類

能採取天然橡膠之植物，雖如前述有如是之多，然從來所重視者仍有限也。茲將重要橡膠樹之名稱，用植物學上之分類列記於次。

(I) 大戟科(Euphorbiaceae)

(A) Hevea (屬) Brasiliensis 種

(B) *Manihot* (屬) *Glagiovii* 種

(C) *Sapium* 屬

(D) *Micrandra* 屬

(II) 夾竹桃科(*Apocynaceae*)

(A) *Funtumia* (屬) *elastica* 種

(B) *Landolphia* (屬) *Oaliensis* 種

(C) *Hancornia* 屬

(D) *Dyera* 屬 *Costulata* 種

(E) *Urceola* 屬 *elastica* 種

(F) *Clitandria* 屬

(III) 蕁麻科(*Urticaceae*)

(A) *Ficus* 屬 *elastica* 種

(B) *Castilloa* 屬 *elastica* 種

(C) *Artocarpus* 屬 *elastica* 種

(IV) 菊科(*Compositae*)

(A) *Parthenium Argentatum*

此等野生橡膠中，其品質產額之最重要者，厥唯南美之巴拉橡膠；非洲及東亞之天然橡膠，雖曾有相當之產額，但近來已為栽培橡膠所壓倒，市場已不見其影迹矣。

第四節 天然橡膠之製造工程

由野生橡膠樹採集乳漿而凝固之，其方法固因產地之不同，而千差

萬別，然在今日已無詳述之必要，茲就其代表的巴拉橡膠而簡述之。

以特製小刀割破橡樹之皮，則乳漿漸次流出，然後以器盛之，此普通之方法也。其在非洲，亦有將樹完全斬斷，而由樹皮取漿者，然此種限於蔓科植物，或特殊情形時也。關於乳漿之性質，容後另詳；茲僅述其凝固之方法。其法乃取椰子殼入圓錐形之泥管或鐵板製之容器中，行不完全燃燒，使生白烟；另於長棒之一端，捲以生橡膠片，浸入乳漿中，使其上滿敷乳漿之薄層，再取至椰子殼所生之煙上燻之。乳漿因熱而失其水分，同時又因烟之成分而起凝固，便成橡膠之薄膜矣。將此浸漬烟燻反覆行之數十百回，漸次得大塊之橡膠。迨至相當之大，腕力幾不能取入乳漿中浸漬時，則將棒之一端，繫懸於屋樑，執其他端而旋轉之，同時將乳漿傾注其上而繼續烟燻之，可得重約 100—120 磅，直徑約 18 吋，長約 24 吋之卵形橡膠塊。將此塊切破而二分之，取出其棒，即成爲所謂 *fine hard para* 之商品矣。此種橡膠，不獨含有橡膠乳漿之一切成分，且含有烟中之防腐成分，品質最良，爲天然橡膠中之標準商品，在今日之市場仍保持其特有之聲價。唯因水分之蒸發不甚完全，尚含有 16—18% 之水分，爲其缺點耳。此種製品產於亞馬遜河上流之 *Manaos* 附近；至亞馬遜河下流所產者，含水分更多，略呈海綿狀，質柔軟，所謂 *soft cure para* 者是也。“Cure”一語，在橡膠術語上多用爲“硫化”之意，但此處則爲燻烟 (smoking) 之義。

此外，在同一地方，亦有由 *Hevea* 屬以外之橡樹製造天然橡膠者，特名之曰 “*weak fine para*” 以別於前者。至其採集乳漿時流於地上之物，及附着於容器已起凝固之物，亦可取而製成橡膠，此即所謂 “*entre*

fine para”或“coarse para”是也，其品質較之 hard para 則劣多矣。

第五節 栽培橡膠

野生橡膠，上述各熱帶地方雖均產之，然採集者係文化程度極低之土人，其品質不能均一；且交通不便，採集費復不低廉。例如巴西之野生橡膠，乃土人於亞馬遜河氾濫時，駛小舟，往各處採集者，故採取地域愈遠，則採集費用愈大；求其大量生產實非易事。在生橡膠之需要急激增加時，欲確立其供給方法，乃不可能，栽培橡膠，因之而生焉。

溯述栽培橡膠之歷史，始於50餘年前之英人威卡姆氏(Wickham)。當時氏由巴西祕密運輸七萬粒之野生橡膠樹種子，播種於倫敦郊外之“Q 植物園”，得苗秧2,600棵，將此苗秧移植於印度之錫蘭及新嘉坡。詎送往新嘉坡之苗秧，皆於中途枯死，翌年乃復送二十餘棵，此即今日佔全世界橡膠產額70—80%之馬來地方之橡膠樹之母體樹也。

然自此以後，經二十餘年之慘澹經營，栽培橡膠始獲供給於市場；再經二十餘年之刻苦奮鬥，栽培橡膠始有今日佔全世界生橡膠供給額之90%以上之盛況也。栽培橡膠云者，對天然橡膠而言，由人力以栽培之橡膠樹，用科學方法所採取之生橡膠之謂也。

栽培橡膠樹，殆全部選用 *Hevea brasiliensis* 種，雖一時對於(一) *Castilloa*，(二) *Landolphia*，(三) *Manihot* 及(四) *Ficus* 等屬之橡膠樹，亦曾試驗栽培；然因其乳漿之產量與製品之性質均遠不及 *Hevea* 屬者，故今日之栽培橡膠僅限於 *Hevea brasiliensis* 種而已。下表乃1900年以後之各種橡膠產額表。

第 2 表 世界之生橡膠生產額

年 次	栽 培 橡 膠	野 生 橡 膠		共 計
		南 美	其 他	
	t	t	t	t
1900	4	26,750	27,138	53,890
1901	5	30,300	24,545	54,850
1902	8	28,700	23,632	52,340
1903	21	31,100	24,824	55,950
1904	43	30,000	32,077	62,120
1905	145	35,000	27,000	62,145
1906	510	36,000	29,000	66,210
1907	1,000	33,000	30,000	69,000
1908	1,800	39,000	24,600	65,400
1909	3,600	42,000	24,000	69,600
1910	8,200	40,800	21,500	70,500
1911	14,419	37,730	23,000	75,149
1912	28,518	42,410	28,000	98,928
1913	47,618	39,370	21,452	108,440
1914	71,380	37,000	12,000	120,800
1915	107,867	37,220	13,615	158,702
1916	152,650	36,500	12,448	201,598
1917	213,070	39,370	13,258	265,698
1918	255,950	30,700	9,929	296,579
1919	285,225	34,285	7,350	326,860
1920	304,816	30,790	8,125	343,731
1921	271,233	19,837	2,890	293,960
1922	355,340	21,735	3,205	403,172
1923	375,415	21,000	3,000	399,415
1924	389,049	25,319	5,140	419,508
1925	479,000	28,000	10,000	517,000
1926	585,000	25,000	9,000	619,000
1927	567,000	29,000	10,000	606,000
1928	629,000	21,000	7,000	657,000
1929	835,200	20,000	4,900	810,000
1930	775,000	17,000	4,000	796,000
1931	751,441	16,000		797,441
1932	701,840	8,000		709,840

觀此可知天然橡膠與栽培橡膠之消長矣。

第2表不僅表示栽培橡膠與天然橡膠之勢力之消長，即巴拉橡膠與其他種類之橡膠之需要狀態，亦可由此而瞭然也。栽培橡膠1900年始出現於市場，而10年後之1910年，其產量已佔全產額之12%弱；而1915年則為68%，1920年為89%，1925年為92%，1930年為97%矣。苟天然橡膠中，除巴西產外，均作為由Hevea種以外之橡膠樹所採取者觀之，則Hevea種之橡膠樹對其他種類之橡膠之年產額之比例，在1900年，Hevea種橡膠為全產額之5%弱，而1910年為70%弱，1920年為98%弱，至1930年則為99.5%，是殆已成為Hevea橡膠之天下矣。

自1910年前後，生橡膠產額之激增，即所以表示由汽車工業之發達所生之橡膠需要亦隨之而增加也。

栽培橡膠之生產地，馬來半島居其首位，荷屬印度（以蘇門塔拉為主）次之，錫蘭又次之，此外則順次為英屬婆羅洲，薩拉瓦克，緬甸，法屬印度支那等處。茲將栽培橡膠之生產量以地方別示之如第3表。

第3表 生橡膠產出地方表

年 次	馬來半島	荷屬印度	錫 蘭	其 他	共 計
	t	t	t	t	t
1900	—	—	4	—	4
1905	104	—	70	—	174
1910	6,500	2,400	1,600	500	11,000
1915	70,000	20,000	20,800	4,600	115,600
1920	181,000	80,000	89,000	16,000	316,000
1925	210,000	189,000	45,700	34,300	479,000
1926	288,000	204,000	58,800	36,200	585,000
1927	242,000	229,000	55,400	40,600	567,000
1928	299,000	229,000	58,000	43,000	629,000
1929	455,000	255,200	80,300	44,200	835,200
1930	420,000	245,000	70,000	40,000	775,000

各國對於栽培橡膠之投資，雖無正確之數字，據 1928 年之統計，英國 12 億圓，荷蘭 3 億 2 千萬圓，美，法，日，各 8 千萬圓，比利時 34 萬圓，其他歐洲人約 9 千萬圓，亞洲人 6 億萬美圓，合計 25 億餘萬圓。

日本人之橡膠樹栽培租借面積，據 1929 年之調查，為 36 萬英畝 (acre)，種植面積為 11 萬英畝，乳漿採集面積為 8 萬 7 千英畝，年產量約 2 萬 7 千噸。租借面積，以荷屬之蘇門塔拉為最多，達 15 萬英畝，馬來半島次之，為 9 萬英畝。其次為婆羅洲，又其次為爪哇。至其種植面積及採集面積馬來半島佔全體之 60% 以上云。

第 4 表 各國橡膠消費量 (單位 t)

國名	1931 年	1932 年
美國	346,683	310,381
英國	76,365	84,702
法國	60,000	60,000
德國	36,000	41,000
意大利	10,000	13,000
蘇聯	27,000	25,000
加拿大	33,000	19,000
比利時	10,000	8,000
日本	38,000	63,000
中國	9,300	9,800
其他	32,312	46,357
總共	668,660	670,240

第六節 橡膠樹之栽培及乳漿之採取

1. 栽培 今日栽培橡膠之最盛區域，為馬來半島，荷屬印度，錫

蘭，英屬婆羅洲等處。然天然橡膠之主產地巴西，近亦開始栽培，即非洲似亦已試行栽培。栽培之條件，以有充分之日光、氣溫、雨量、濕度等為必要；此外尚須有便利之交通及低廉而豐富之勞力，尤以係無風帶為重要之條件。此今日南洋之所以為栽培橡膠主產地，而他處望塵莫及也。栽培方法，亦已由其過去之粗笨經營，漸變為集約的方法，而面目為之一新矣。

種苗秧之方法有二，一為先播種子於苗田，以造苗秧，待稍生長後，再移植於正式栽培地；一為直接播種子於栽培地是也。栽培時係選取多產乳漿之優良種子，以造苗秧，固為當然之事實；然就既成栽培橡膠林觀之，因其方法之不完全，多漿樹僅約居三分之一，而在經濟上殆無價值者則有三分之二。據

荷屬東印度政府農林試驗場(AVROS)研究之結果，在今日推獎接芽法為取得多漿種之方法。

即以經過統計的試驗而認為多漿樹之種子之嫩芽，接於臺木之方法也。

接芽法，較之從來之方

法，其得多漿樹之確實性雖云甚大；然因造苗經費過大，亦有混植由種子所得苗秧與由接芽所得苗秧者。又法取多漿樹之旁枝，粗如臂肘者，去其枝葉而植之，半年後即發新芽，三年後可得漿。唯此種秧價極昂，與



第 1 圖 橡膠樹之種植

尋常之秧相去十倍，故亦不便單獨成林，僅混植於普通林中。

橡膠栽培地，初本叢林，砍伐其樹木而掘出其根株，待稍乾燥後乃舉火焚之，土人謂之燒芭。蓋以南洋木賤而人工運費昂貴；若此既可節省費用，亦藉此而滅絕其病原菌以利待植之橡樹苗秧焉。至橡樹苗秧之間隔，前後左右約各距 15—20 尺。每一英畝（約一 rood）之面積，在種植之當時約種 200 株；但隨生長之狀態而行間伐，故最後所殘留者不過 70—80 株矣。接芽法若有確實之成績，多漿樹固可儘量存留，非多漿樹亦可作臺木之用，則苗秧數，在種植之最初，即可預為減少矣。

栽培業所極宜注意極費巨資者，惟剷除雜草一事。熱帶地方，雨露調勻，風候清淑，故萬彙萌長，草木極易蕃盛；况墾地既經燒芭，肥料豐富，草類尤易萌蘖；若不時常剷除，苗木且被其蔽掩矣。雜草之為害者，尤以所謂拉蘭茅草為甚。茅草高過於人，根長與草身等；剷草又必除根而後有效，故在拉蘭地帶資本之 40% 消費於除草云。然地面之土，因剷草之際攪鬆，遇大雨，土壤往往隨之流散，則又須築暗壕或栽被覆植物 (covering plant) 以保護之。以暗壕，土堤或集水坑防土壤之流失，均全為機械的工作；若種 *Mimosa*, *Carobonium* 及 *Moraloes* 等綠肥植物，而被覆之，則其根絲之發達及腐蝕可以助長土壤之滲透性；且由根粒瘤及自己落葉，可得營養分之供給，因之土壤可得物理的及化學的改良矣。在瘠疲之地，尤其在被地水沖洗之灰白土壤，及風化不完全之白土，苟種植被覆植物，其效果甚為顯著。

開墾之地，土地本屬肥沃，故從來殆無施肥之必要。即瘠疲之區，亦僅於播種時及割漿開始後行之。在現在之栽培地方，肥料以氮素肥料為

適宜；鉀、磷酸石灰，效力殊少。據荷屬東印度政府農林試驗場及蘇門塔拉之美國系公司之報告，施肥量，每株每年約施肥 1—1.5 kg.，繼續施肥二年，則所採取之橡膠量較之未施肥者約增 10—20% 云。

2. 割皮方法及乳漿採集 橡樹於幼稚時代即已有漿，不必待其長成也。普通必待其 4—5 年後始割之者，乃不欲促短其生機，猶人之不可早婚也。栽植 5—6 年後樹高約 3—4 尺，樹圍約 18 吋，即可破皮而採其漿矣。

橡樹之皮，與普通之樹皮無異，外部為軟木質，其內部為核細胞所組成之硬質外皮，再其內則與新生組織 (cambium) 相連，



第 2 圖 乳漿之採集

而漿脈管即位於此層中焉。漿管之數，因樹而異，多漿樹與劣等樹即由管數之多少而分。軟樹皮層愈厚者漿管之數愈多。漿管不垂直於新生層，係以對於垂直線約 3 度半之傾斜，由左向右旋迴而上昇。關於乳漿之機能，一般認為係可供應不時之需而貯藏之營養分；而一說則謂係於樹皮受外傷時司保護樹木之職焉。

乳漿，係割傷分布有漿管之新生層，使其流出而採集者；然其法有二，一為砍伐樹木，一為割破樹皮。前者應用於採取蔓科橡樹之橡膠，於栽培橡膠之採集不適用也。間伐密集林為疏林時亦有行之者，然亦不多見。後者與採漆同，俗謂之割漿 (tapping)。割漿方法曾有種種：有於樹

皮割 V 字形 (basal V system) 者，有割鱗骨形 (herring bone system) 者，有割半鱗骨形 (half herring system) 者，有割螺旋形 (spiral system) 者，亦有割新諾斯威形 (new northway) 者；然此等割法均為過去之樣式，現已不用。即或行之，亦僅限於採取天然橡膠或土人採漿時而已。

從來之割劃樣式，已由露特赫斯氏及馬斯博士 (Dr. Maas) 等之研究而集其大成。據馬斯氏之說，割劃線之數雖云增加，然在一定之樹其可獲之漿量仍不變也。即一時施以多數之割劃雖云一時可獲多量流出之漿，然旋即降至原有之平均量或其以下矣。即在一定期內其所得之總量不因割劃線之多少而變也。故迄今割劃線樣式變化之歷史，亦即割劃線減少之歷史也。馬來半島之一部，現今雖亦有行半 V 字形者，大馬來半島之大部分及蘇門塔拉東海岸均行單線割劃 (single cut)，且往者為每日割劃，而今則變為隔日割劃或週期割劃 (periodical tapping) 矣。

割漿者多為中國人，印度人及土人；中國人幾盡閩廣籍。於每日朝以特製之小刀割去樹皮寬一分許，漿即滲出，以玻璃杯置於樹旁，待其流下而盛之。每人割樹之數，因平地與山地而少有差異，其在平地者日可四百株；自上午六時起開始工作，至九時過，割線工作即已完畢；再順次集取杯中之漿，運至工廠，至正午全部工作即已終了。

樹皮之消費量，以每月二十八天，每天割劃計，為一吋半至兩吋。至於樹皮之消費量與流出漿量之關係，如以 1.5 吋時為標準而求其他吋數時之百分率，則如下表。

第 5 表 樹皮消費量與滲出乳漿量

樹皮消費量(1個月)	滲出液百分率
1.0 吋	78%
1.5 吋	100%(標準)
2.0 吋	129%
2.5 吋	130%

由此表觀之，以 2 吋之消費最為有利。割割線愈長，則流出之漿量愈形增大；以於樹周 $\frac{1}{3}$ 施以隔日割割之收穫量為 100% 時，則割割樹周 $\frac{1}{2}$ 時之收穫量為 120%。割割方向與流出漿量亦有關係；漿管係以對於新生層之垂直線約 3 度半而傾斜，自左向右旋迴而上昇；若以 45 度之傾斜左割之（自左上向右下割割樹皮），則較以同傾斜度右割時，多得 14% 之漿；若以 24 度之傾斜左割之，則較右割僅多得 8% 之漿而已。目下盛行之割法，為以 25 度前後之左割。割割線距地面愈高，則流出之漿量，亦因之而漸減，隔日割者每高一尺，漿量減少 17—18%，隔月割者，每高一尺，漿量減少 13—14%。故開始割割，例多在距地面 3 尺之低處。割割線不可太深，以新生層組織尚殘留 1.5 mm. 厚為宜。

割割面係以每日用同一之長度割割樹皮向地面之方向而移動，迫近地面時，則移至前次割割線之頂端之左方，依法割割之。因漿管係多少向右傾而迴旋，故以樹周 $\frac{1}{3}$ 以下之割割法，向左方移動者，較之向右方移動時，其滲出量可多得 3.5%。此因在下部已被割斷之漿管，不至再於上部割斷故也。割割時刻，在南洋各地，係上午六時開始，九時半終了。至割割時刻與滲出漿量之關係，在上午七時頃滲出量最多，以後即

逐漸減少；至十時以後割割者，其量大減。目今盛行之割法為樹周 $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ 之隔日割，隔月割，或隔半月割，在通盤採算上，大概以隔日割較之從來之每日割為有利，而週期割又較之隔日割為有利。肥沃之區，以 $\frac{1}{2}$ 週期割為當；而瘠疲之區則以 $\frac{1}{3}$ 之週期割為當。

割割時樹皮之消費量因樹皮之更新度而決定，然更新度因地方之不同而有遲速，故割漿時期殊難一定。樹皮割割後，因更新作用而回復至可以行第二次割割之程度，其所需要之年月，大體如下。

第一週（自最初割割至第二回割割） 六整年

第二週（自第二回割割至第三回割割） 七至八年

第三週（自第三回割割至第四回割割） 八至九年

樹齡與橡膠產量之關係，就既成橡樹園調查之結果如次。

第 6 表 樹齡與橡膠產生量

樹 齡	產出橡膠量(每英畝)	百分率
5 年 樹	110 lbs.	100%
6 ,, ,,	178 ,,	162%
7 ,, ,,	238 ,,	216%
8 ,, ,,	292 ,,	265%
9 ,, ,,	327 ,,	297%
10 ,, ,,	351 ,,	319%

由樹齡而觀橡膠產生量，以十年樹為最高。其後再至十年間之產生量殆無增減，以後則漸次減少。關於橡樹的經濟年齡，因割割方法及其他外因而有變化，迄今尚無定說；然經營者似多以 30 年前後為計算成本之基礎，而定其折舊之方法焉。（以上之數字乃平均值，而據已往之記

錄，在肥沃之地，每英畝(acre)年產 600 磅以上者亦復不少云。

第七節 乳漿之性狀及凝固法

割劃後由樹皮所滲出之乳漿，經過小筧而承以支於樹幹之玻璃杯或玻璃杯以盛之，待乳漿流盡時，以提桶將杯中之漿運至集漿所；行簡單之濾過而除去樹皮及其他夾雜物；然後傾入集乳槽而輸送至凝固工廠。採集乳漿時如起自然凝固之傾向則常置少量之氨(ammonia)或蟻醛液(formalin)於容器中，以防其凝固。

在此等野外工作之過程中，以不加反凝固劑為原則；然遇採集之前夕降雨，或所採集之乳漿必須行長距離之運輸，常加上述之反凝固劑或碳酸鈉，亞硫酸鈉等液少許，以防其凝固。碳酸鈉價廉，又無害於橡膠之品質；不過使乳漿增加碳氧氣(CO₂)，因之製品發生氣泡，乃其缺點耳。其使用量，每乳漿 1 立以 10% 之溶液 5—10 c.c. 為適當。

亞硫酸鈉雖除具有反凝固作用外，尚有防腐力，然價較昂，而又不易乾燥，故普通尠有使用之者，唯製造縐片(crepe)時，如乳漿用亞硫酸鈉為反凝固劑，則可以減少酸性亞硫酸鹽之用量，故使用之。乳漿一立約用 10% 液 6 c.c.。蟻醛液從來雖使用之，然如有過剩量存在時，則有貽害生橡膠之危險性，不可不注意也。

就乳漿之性狀而言，由樹皮流出之當時，為中性乳白色無臭之乳狀物。含少許之砂糖分而帶甜味。漿中有無數之粒子，作所謂布朗運動之微粒子運動(Brownian movement)，此等粒子為固形物抑為液體乎？則有二說。據韋伯氏(Weber, 1903)哈捷克氏(Hatscheek)等之說，謂

此等乳液中之粒子，乃類似 dipentene 之液狀碳氫化合物，於凝固之際重合而成固形體之橡膠；乳漿乃一種乳濁質 (emulsoid) 云。而秦立閃 (Hinrichsen, 1909) 肯德斜 (Kindscher, 1909) 及 托尾士 (Twiss, 1919) 等，又謂此乃懸濁質 (suspensoid)，亦各有其見解也。

據哈烏察博士 (Ernst A. Hauser, 1924) 之說，乳漿中之橡膠粒子，由內外二層而成，內部為可溶於苯 (benzene) 之液體，外部包以難溶於苯之薄橡膠質，而外部之表面尚有一非橡膠質之層。粒子之大小，因樹種而異，*Hevea brasiliensis* 之乳漿粒子為 0.5—2.0 micron; *Funtumia elastica* 之乳漿粒子平均為 0.5 μ 。

乳漿之比重，因橡膠輕於水，故乳漿中橡膠之含有量多則其比重輕，反之則重；據打威禮士博士 (O. de Vries) 就 *Hevea* 種產之乳漿測定之結果；乳漿 100 c.c. 中含橡膠 18.6 克者，比重為 0.9983；含 44.6 克者，比重為 0.9764；而其漿液 (serum) 之比重為 1.0166—1.0226。因之，若知純橡膠之比重與漿液之比重，則可由乳漿之比重而決定橡膠之含有量也。由乳漿之比重而測定橡膠含有量之比重表，現已可供查用矣。

關於乳漿之化學成分，在一世紀前，法拉德氏 (Faraday, 1826) 已行分析。據氏之報告，橡膠乳漿中，除橡膠碳氫化合物外，並含有蛋白質、樹脂、水分、及水溶性物質等。其後磯拉德氏 (Girard, 1871—1873) 等，又發表水溶性物質中含有鎂物質及砂糖類之報告。

乳漿中之各成分，因樹種、樹齡及土地之肥瘠而有變化，茲舉一例示之如次：

第 7 表 乳漿之化學成分

樹 種	Hevea brasiliensis		Castilloa elastica	Ficus elastica	Funtumia elastica
	(1)	(2)			
橡膠分	27.07	35.62	31.2	37.3	40.72
樹 脂	1.22	1.65	5.0	2.4	4.46
蛋白質	1.47	2.03	0.2	0.4	3.25
灰 分	0.24	0.70	0.9	0.4	0.99
水 分	70.00	60.00	62.7	59.5	50.6

前表中 Hevea brasiliensis 欄之(1)爲由樹齡四年之樹所得乳漿之成分；而(2)爲由十年樹所得乳漿之成分。即此外各乳漿之成分，亦非就同一樹齡之樹所得之漿而調查者，故用作成分之比較，頗不適當，第聊以示各成分之概念已耳。各成分中除上表所記入者外，尚含有約 1—1.5% 之糖類；而其灰分之主成分爲 K_2O 、 MgO 、 CaO 及 P_2O_5 等。

Hevea brasiliensis 種之乳漿，在滲出當時多爲中性，但亦有呈微弱酸性者，其呈弱鹼性者，雖亦有之，然極尠矣。滲出後，經過相當之時間，則有增進其酸性之傾向，迨取至試驗室時，概已呈弱酸性焉。乳漿之成分，因樹種之不同，所起之差異，以橡膠分與樹脂爲最顯著。此種關係，即製成生橡膠之後亦然。

乳漿之凝固 由橡膠乳漿而分離彈性橡膠，謂之凝固(coagulation)；由凝固所得之塊(clot)，謂之凝塊(coagulum)；其所殘留之液體，謂之漿液(serum)。凝固云者，乃液體變爲固體之謂，今橡膠乳漿中之變化乃固形之微粒子集合而分離其母液，故有謂應呼爲聚結(coaliation)者。

然現今凝固之語，已廣行慣用，殊難改換也。

橡膠由乳漿分離而凝固時，有三種之狀態變化，即(1)濃化(creaming)，(2)凝集(flocculation)，(3)凝固(coagulation)是也。濃化者橡膠乳漿中之少數粒子聚合後之現象也。起濃化現象之後，如急激振盪之，乳漿之外觀，可回復原有之狀態，然取置於顯微鏡下觀之，其微粒子運動早已停止，微粒子之存在亦不能辨矣。凝集者乃膏狀物增加後之現象，外觀呈凝乳狀(curds or flocks)。此即採集時加有防腐劑之乳漿於凝固時復添加凝固劑後所起之現象也。凝固者乃凝結為緻密之凝塊(compact clot)之現象。如用醋酸凝固法製成栽培橡膠時所常見者，其一例也。此時乳漿中添加凝固劑後，橡膠粒子表面之黏着性隨之增大，而各粒子又因微粒子運動互相衝突，於是便結合而成花房狀，再聚合而成網狀組織之集團。其既已起膏化或凝集現象之乳漿，即令加以強凝固劑亦難起此種有規則之凝固現象。

由乳漿分離橡膠之普通方法，不一而足。有將乳漿放置待其自然凝固者；有使用適當之化學藥品者；有加熱或冷卻，或利用遠心力者，亦有利用橡膠粒子之帶電性，通電流於乳漿，使帶陰電之橡膠粒子集於陽極而分離者。

現在製造栽培橡膠之方法以使用醋酸或蟻酸之藥品凝固法為主，其法後詳。茲先述加熱法之概要。加熱法有利用自然熱者；有使用人工熱者。從來天然橡膠之製造，多用之。本章第四節所述之製造巴拉橡膠時之燻烟法，乃人工加熱法之代表方法也。噴霧法乃唯一之大規模熱凝固法，亦即著名之最新式橡膠凝固法也。由此法所製造之橡膠名曰 L.

S. 橡膠。此法係霍布肯遜氏(Ernst Hopkinson, I. R. W., 1923)所發明，而得專利權者。現則荷屬印度之蘇門塔拉 (Sumatra) 東海岸之布魯地方之美國系橡膠栽培公司(Holland American Plantagen Mascapy) 使用此法。該公司除自己所有之橡膠園中之乳漿外，並購入其他橡膠園中之乳漿以製造 L. S. 橡膠。

爲防止凝固計，將採集之乳漿加少量之氨後，移於貯藏槽；再利用壓榨空氣之壓力，使通過濾過網(strainer)，夾雜物於是除淨；然後通過計量器而入於噴霧器。噴霧器係一迴轉之圓板，圓板迴轉時，乳漿流於其上，因離心力作用而成噴霧狀，撒布於直徑 27 呎高 46 呎之乾燥室中。乾燥室爲圓筒形或八角形之高塔，上部有管送入高溫空氣，保持乾燥室上層空氣之高溫，乳漿沫降下時，水分因高溫而蒸發，橡膠分則成雪狀凝固而落於室底。近底處保持低溫狀態，並置有活動盤將已凝固之橡膠粉連續的送出塔外。塔之各部均裝有玻璃窗，以便窺



第 3 圖 L. S. 橡膠製造工廠

察內部；塔之傍面並設有除塵室，乾燥室內含有氨之空氣通過此室入經烟筒而放散。由此法所得之橡膠爲海綿狀；壓成四角形後，裝送美國。此種橡膠中含有 1—1.5% 之水分。

噴霧法之特長，乃可使乳漿中之橡膠分在製造時不致損失，即漿中

所含之各種物質亦可使完全含之於生橡膠之中也。因之，使用同樣之乳漿製造橡膠時，噴霧法較藥品凝固法可多得 2—2.5% 之收得量。L. S. 橡膠中之灰分，糖分，蛋白質及其他之各種成分，雖均較標準橡膠所含者多，然硫化前後之物理性質既良，而硫化速度亦大，老化性亦小，由多數之點觀之，實優良之製品也。(L. S. 橡膠與標準橡膠之成分比較，參照第 8 表。)

第八節 化學藥品凝固法

化學藥品凝固法云者，用化學藥品分離生橡膠之謂，乃今日製造栽培橡膠最盛行之方法也。使用之藥品，以醋酸蟻酸為主，亦有用草酸類之有機酸，鹽酸、硫酸、氟氫酸類之無機酸，及矽氟化鈉之鹽類。此外在往昔凝固天然橡膠時，並有用食鹽明礬等鹽類，肥皂水及曾經醱酵之果實汁者，使黑微亞種之乳漿 100 c.c. 完全凝固所需各凝固劑之重量如下表：

凝固劑	硫酸	鹽酸	草酸	酒石酸	硝酸	蟻酸	檸檬酸	醋酸
克數	0.1	0.1	0.2	0.25	0.3	0.45	0.5	0.95

由上表觀之，蟻酸及醋酸均為弱性凝固劑，使用量甚大；然一般仍舊使用之者，其主要之原因，在無害於橡膠之品質，而價亦復低廉也。醋酸雖適宜於黑微亞種乳漿之凝固，然使用於風丘美亞、費卡司、卡司狄卵亞等種之乳漿時，則有凝固不完全之弊。蟻酸液對黑微亞種乳漿起反凝固作用，而對於風丘美亞種之乳漿，則起凝固之作用，亦可玩味之事也。酸類起凝固作用時，其氫離子之濃度為 4.3—4.8，鹽類對於乳漿之

凝固作用，與金屬原子價之數有關，凝固乳漿一立，所需鹽類之重量如右表：

至凝固劑在凝固時，究係如何變化，諸說不一，迨無定論也。關於乳漿中之橡膠粒子之構造，亦有多說：據哈烏察氏 (E. A. Hauser) 之說，謂橡膠粒子乃一梨形，其中心乃重合程度極低之流動性橡膠，周圍包以固形橡膠之皮膜，皮膜之表面，有蛋白質及樹脂吸着於其上。而威馬爾氏則謂皮膜

鹽 類	毫 分 子 量
KCl	500
LiCl	430
BaCl ₂	12
MgCl ₂	
MgSO ₄	16
Al ₂ (SO ₄) ₃	5
La(NO ₃) ₃	2
CuSO ₄	5.8
Ni ₂ (SO ₄) ₃	8

之內外兩面均有蛋白質及樹脂分散於其上；牛烏蘭德氏 (Beumée Nieuwland) 謂內部乃流動性之碳氫化合物，而外皮為類似脂肪質之物 (lipoid)，此等粒子可謂係以蛋白質為保護膠，成懸濁或乳濁狀態，而存在於乳漿之中，如外皮表面有蛋白質或樹脂之吸着層時，則添加凝固蛋白質之藥品，或使樹脂起黏着性之瀉劑，便可引起橡膠粒子之凝集，或加熱於乳漿，亦可引起凝集也。

減少膠質之保護力時，亦應可以引起凝固，例如雖僅用水稀釋乳漿，乳漿乃呈不安定之狀態，而起膏化 (creaming) 之現象，此時若加以保護膠之沈澱劑，則更易引粒子之凝固，又如加酸於黑微亞之乳漿，或加蟻醛液於風丘美亞種之乳漿，均起凝固，然若將此二物互易，而使用之，則均不起凝固，此種現象，若將黑微亞種之保護膠為蛋白質，而風丘美亞種之保護膠為消化蛋白質 (peptone)，則可以說明之矣。又如由陰電荷之浮游橡膠粒子中，加陽電荷之酸時，亦起凝固，此即中和橡膠粒

子之帶電性，亦可引起凝固之現象也。

近來又有高唱酵素說者，謂乳漿之凝固，乃酵素之作用，茲就其大要述之。往者乳漿之自然凝固，均認為係因乳漿中有由氧化酵素或細菌所生之酸（酪酸）也。已殺菌之乳漿中，雖添加醋酸等之起凝固劑，而仍無凝固之現象，但如加入數滴之新乳漿時，經過一晝夜後，復起凝固；在真空中亦能發生自然凝固，又如加甲苯（toluene）類之殺菌劑（bactericide）於乳漿中，雖尚不至阻止其凝固，然若添加可以滅死酵素之氰酸，則可阻止其凝固。由此等事實觀之，乳漿內除氧化酵素或細菌之外，應尚有特殊之凝固酵素（coagulating enzyme）存在其中。故添加酸類或鈣鹽時，便可促進酵素之活動，而速其凝固。反之，若添加鹼類時，則阻止酵素之活動，而呈反凝固劑之作用。要之，乳漿凝固時之真相，究係如何，雖各說各有其所持之論據，迄無定說，或謂係酵素作用與電荷中和作用同時並起，復有蛋白質凝固之補助作用相輔而行，生橡膠因之而起凝固云。

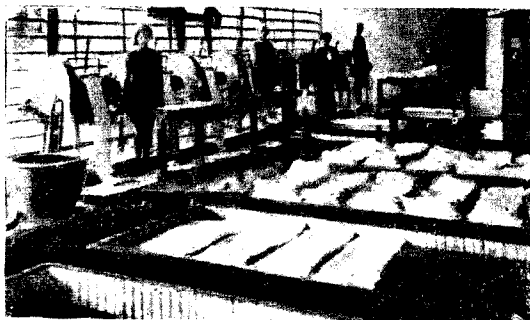
茲就藥品凝固法之代表方法，所謂醋酸凝固法者敘述於次：

1. 烟片之製造 由橡膠園運至凝固工廠之乳漿，其濃度因割法而有差異；每日割者，其橡膠平均含有量約為 30%，隔日割者約 33%，而週期割者在割漿之初期為 45—50%，未幾，即降至 30—35%，平均約在 40% 以下。初將此漿行簡單之濾過，除去橡膠塊及樹皮等雜物，於此取一定量之試料，用醋酸凝固法測定其橡膠含有量，再通過備有 0.5—1.0 mm. 細孔之銅篩，而行二次濾過。最後導入闊一呎，深 90 吋，長度不定之混合槽中攪拌之，而均一其濃度。現今市場中所謂標準品質之生

橡膠，有純白縐片(pale crepe)及煙片(smoke sheet)之二種。實質初無少異，唯凝固法稍有不同耳。如煙片之片形橡膠，其每枚之標準重量有二磅與三磅兩種；如用濃度 20% 之乳漿製造時，前者需漿 5 立，而後者需漿 7.5 立。凝固時用凝固皿或凝固槽。凝固皿以鉛或瑯瑯製造，一皿凝固一枚，凝固少量乳漿時使用之。如凝固 50—100 枚時，則用凝固槽；槽以水泥製造，內鋪釉瓦或鋁板，將一定量 20% 之乳漿注入槽中，加適量之醋酸液後，充分攪拌之；於凝固之前，以木片或鉛片插入槽內而分隔之，迨凝固後，則成不連續之橡膠片矣。

醋酸使用量，對 20% 之乳漿，每一立需純醋酸 $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ 克，普通係使用 2% 之醋酸液，故乳漿一立需醋酸水溶液 60—65 c.c.。但凝固由少時未曾割漿之樹，所得之乳漿及落葉中所得之乳漿時，其所需凝固劑之量，均較普通為多。

再就凝固時間而言，添加醋酸後約 3—4 小時，便得相當硬度之凝塊，可取而上洗滌機(washing roller)矣。洗滌機由二水平光滾筒(roll)而成，滾筒長約 50—65 釐，上部橫設水管，管有細孔，水由孔噴出而洗滌滾筒上之橡膠。在大規模之工廠，排列若干洗滌滾筒，將各滾筒之間隙，逐漸減小，使凝固片於洗滌時，得一定之厚度。最後再通過彫有花紋及商標記號等之滾



第 4 圖 橡膠凝固室

筒，而印花紋於其表面。橡膠片，因兩面均有凹凸，故成製品之後，不致互相膠結而不能解也。在小工廠使用洗滌機一臺或二臺，每片通過滾筒約 6—8 次，即得一定厚之製品，通過花滾筒後之橡膠片，浸置水中一夜之後洗滌之，再送入燻烟室焉。

燻烟室如第 5 圖 a, b 兩圖。地板下設有發烟之灶，上部鋪以鐵板，防灰塵及其他夾雜物之上昇，同時又可均一熱之分佈，室內滿裝木製橫

欄，以懸膠片。膠片懸入後，數日之內，良其通風以速其乾燥，

然後暫減其風量，而送入多量之煙，以完

其煙燻。室內溫度約

45—50°C。前後，旬

日之間，則煙燻完畢

矣。燻煙室必要之空

間，每一立方呎可懸

20—25 仟克(即公斤)

之生橡膠，故設計時，

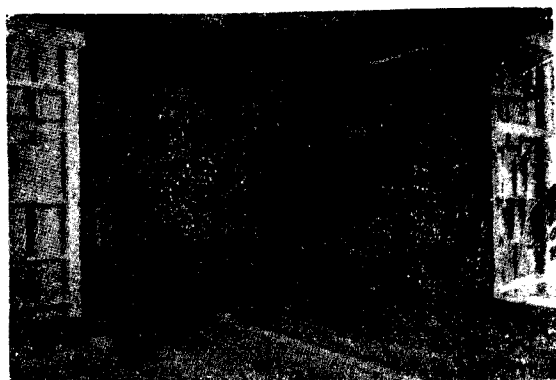
以一立方呎之空間一

月之內製造 75 呎之

煙片為標準。燃料之消費，每生橡膠 100 仟克需薪材 10 仟克。薪材多利用野生之雜木。使用乾燥薪材時，橡膠之乾燥固速，而着色則遲；然若使



第 5 圖 a. 燻烟室外觀



第 5 圖 b. 燻烟室內部

用生材，則着色速，而乾燥遲，各有利弊也。如此所製之煙片爲半透明琥珀色之橡膠，有強烈之煙臭。此等煙片，燻煙完了後，則視其長闊厚及重而選別之，又因其含氣泡過多者，附有塵芥者，表面有穢污或有其他缺點者，而類別之，以分各種之等級焉。

燻煙之主要目的，乃在防止黴之發生，故有試混以對位硝基酚(para-nitro-phenol)，二硝基甲酚(dinitro-cresol)類之止黴劑，且使用藥品而着色以代燻煙者，然此種試驗尙未成功云。

煙片之上品，俗名倫敦標準煙片(London standard smoke sheet)。其普通品曰 F. A. Q.，而 F. A. Q. 又有 Good F. A. Q.，Low F. A. Q. 之分，Good F. A. Q. 及 Low F. A. Q. 之中，又有 No. 1；No. 2……等之區別，其下等品者曰 off sheet。以上所述之煙片，其表面均爲壓有花紋之花片(ribbed sheet)，此外尙有無紋之光片(plain sheet)，及未經燻煙之白片(pale sheet)等。此等均爲土人或中國人等經營之小橡膠園所製造，乃品質不定之劣等橡膠也。此等橡膠之混合物，名曰混合片(mixed sheet)者，乃下之又下者也。

2. 白縐片(pale crepe)之製造 縐片爲淡黃色，表面成縐網狀，闊約 23—24 厘，厚約 1—1.5 耗，長約數呎，與煙片同爲標準製品。

縐片之製造方法，在凝固之前，與煙片無異，置乳漿於凝固槽中而稀釋之，使橡膠之含有量成爲 20%，再加酸性亞硫酸鈉及醋酸而使起凝固，酸性亞硫酸鈉乃用以防止乳漿中之氧化酵素之作用，而使製品保持純白之狀態者也。每一呎標準乳漿(20% 乳漿)之中，酸性亞硫酸鈉之用量約 $\frac{1}{2}$ —1 $\frac{1}{2}$ 克，至其水溶液之濃度，雖不一定，而以 5% 以下者

爲佳。

加酸性亞硫酸鈉時，隨時攪拌之，數分鐘後，即加醋酸。醋酸之用量，隨洗滌凝塊之遲早而異；擬於翌日洗滌者，標準乳漿每一坩中加 $1\frac{1}{4}$ 克即可；若欲於凝固之當日洗滌時，則非加 $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ 克不爲功，至其濃度亦以 5% 爲宜。凝塊分離後，乳漿往往不成透明之液，而呈混濁之狀，其所以如此者，概以有蛋白質之存在，而非橡膠凝固不完全也。製造縑片時，亦有用濃度 2.0% 以上之乳漿者，若此雖可以節省若干之醋酸及酸性亞硫酸鈉，然製品之色濃黃，而質稍硬，洗滌時需多量之動力，其硫化速度亦較縑片標準硫化時間（110 分）爲速。普通係將凝塊原狀放置一夜之後，再上洗滌機壓迫而洗滌之也。此等工作概分三段或四段行之。

最初之壓延機，俗稱輥化機（macerator）。由兩水平滾筒而成。滾筒之表面有闊 3 毫米（公釐）之溝，溝之截面爲方形或三角形；第二段之滾筒有闊 1.5—2.0 毫米之溝；第三段之滾筒有闊 1 毫米之溝；第四段則爲整理機，由表面平滑之二滾筒而成。在大工廠往往使用五滾筒機，將上述四段之工作於一機而行之。機之第一至三之滾筒，各有闊 4—5 毫米，1.5—2 毫米及 1 毫米之溝，而第四五兩滾筒均平滑。因其工作係連續爲避免由闊溝滾筒即刻轉入平面滾筒時之急烈變化，各滾筒傳動齒輪須有 24/16, 22/18, 20/18 與 20/19 或 20/20 之比例；但輥化機齒輪之比爲 20/20。然平面滾筒之齒輪比爲 32/17 之工廠亦間有之。

壓延時，注冷水於滾筒之內部，以減滅因磨擦所生之熱。有溝滾筒之上部並橫置有孔管，俾壓延時冷潔之水可以噴於橡膠之上，而行洗

滌。通過滾筒回數，雖無特殊之規定，而普通在輥化機約四至六回，其他則八至十二回。洗滌之水，如有濁混時，則以布濾清之可也。洗滌完了後，即滾去其積水，而捲於木桶之上。壓延之能力每機一臺一小時之間約十至十二仟克，故四臺之機一時間之內，可處理四十至四十八仟克之橡膠。其已捲上木桶之縑片，待其積水滴落殆盡，而秤量之，於是隨即送入乾燥室，蓋既捲之後，不可有數時間之放置也。

乾燥室爲一層之平房或數層之樓房，而地板之高度約六米(公尺)。將縑片儘其所有之長而懸於油木 (teak) 製或竹製之棒，棒之距離約十二至二十釐米(公分)，而棒之端，則向通風之方向，利用窗牖以取通風。日中導室外之熱氣於室內，夜則閉窗以遮斷有濕之夜氣。如受日光之直射或強烈之反射，則橡膠有起黏性(tackiness)之虞，不可不慎也。

在多濕氣之季節，即夜間亦須連續乾燥時，則設加熱設備，用送風機送入熱氣。乾燥室之能力，隨懸掛量(hanging capacity)及乾燥量而定，前者關係於縑片之厚及懸掛之距離，而後者則關係於縑片之厚薄，通風之強弱及溫度等。通常每一立方米空間之懸掛量約可乾燥生橡膠五仟克，而乾燥之時間約十日至十四日；故一個月之乾燥量爲十二至十四仟克/立米。縑片完全乾燥後，全面成白色，而半透明之斑點消失殆盡矣。乾



第 6 圖 縑片乾燥室

燥後則去其附有塵芥及污點之部分，又因其色之濃淡而類別之；視其品質之高下，而分優良品(first latex crepe)及劣等品(off crepe)之數種而送入市場焉。

茲將白縐片，煙片，天然巴拉橡膠及 L. S. 橡膠之化學成分，表示而比較之於次：

第 8 表 各種生橡膠成分之比較

成 分 \ 種 類	煙 片	白 縐 片	上等硬質巴拉	L. S. 橡 膠
水 分	0.4—1.0%	0.3—0.7%	15.0%	1.0—1.4%
灰 分	0.2—0.4%	0.2—0.4%	0.5	1.1—1.4
水 抽 出 量	0.5—1.0%	0.2—0.5%	0.5	6.50
木 屑 抽 出 量	2.5—3.2%	2.5—3.2%	3.30	4.25
氮 量	0.3—0.5%	0.3—0.5%	0.58	0.67—0.925
蛋 白 質			3.62(蛋白質)	4.2—5.78(蛋白質)

3. 褐色縐片 (brown crepe) 乳漿在蒐集或運搬時，往往因經過之時間過長，已起自然凝固，或在凝固操作中，亦常成為所謂司卡姆 (scam) 之塊，而凝固，將此凝塊洗滌而壓延之亦可製成縐片。唯其品質較之白縐片稍遜而呈褐色。故有褐色縐片之稱。亦稱為塊狀縐片 (lump crepe)。又有所謂毛氈縐 (blanket crepe) 者，即疊合褐縐片二三枚壓榨而成。又有所謂軟骨縐 (gristly crepe) 者，乃其更厚者，常用以代白縐片所壓製之底用縐片 (sole crepe) 焉。

此外尚有所謂屑片縐片 (scrape crepe)，皮屑縐片 (bark crepe) 及泥性縐片 (earth crepe) 等。其品質則較褐色縐片更下矣。屑片橡膠者，乃割割時凝固於切口之物。皮屑膠橡者，乃由切口流出而凝於樹皮之

物。泥性橡膠者，即遺流而凝固於地上之物也。此等凝塊均於蒐集乳漿時採集之，而運入工廠。用洗滌機去其樹皮泥土及其他夾雜物之後，即用以製成縐片。此類之物仍不免含有多少之夾雜物，因之，常呈各種較濃之色。即其一般之物理性質，亦較白縐片褐縐片為劣。此三者之中，以屑片縐片為較佳，而泥性縐片為最下。市場所稱之混合縐片 (compocrepe)，即此三者之總稱耳。

橡膠栽培園中，雖無不努力於此種低級品之減少，然求其絕無，實屬難能。在大栽培園中，其全生產之平均比率，約為頭號白片 80—85%，褐色縐片 2—4%，屑片縐片及皮屑縐片 9%，泥性縐片 1% 之左右云。茲為比較煙片及縐片之物理性質起見，將其硫化速度，扯斷力(抗張力)，傾斜度 (slope) 及黏性等之數值列舉於下。(其詳參照後章之物理的試驗。)

	白縐片(1等品)	煙 片	褐 縐 片
硫 化 速 度	80—130 分	80—125 分	90—130 分
(平 均)	110 分	105 分	110 分
抗 張 力(平 均)	1.42 kg./cm. ²	1.43 kg./cm. ²	1.33 kg./cm. ²
傾 斜 度 (slope)	34—38	35—39	37—40
粘 度(苯1%溶液)	28—35	28—35	20—30
吸濕性(100%濕度 16°C.)	2.80%	1.85%	2.8%

上記硫化速度，及抗張力之數字，乃使用以橡膠 92.5% 與硫黃 7.5% 之配合，所得之硫化橡膠試驗之結果。至於正式之橡膠製品，其硫化時間，當較此縮短，而抗張力亦大也。

現在市場中之標準橡膠，爲白縐片及煙片二種。兩者之市價，時有進出，惟其平均值仍無大差耳。生產量有白縐片減少煙片逐次增加之傾向。因白縐片雖爲有鮮明色彩之特殊製品所必需，然在普通之製品則未見其有勝於煙片之處。加之製造白縐片時需大規模之設備，否則生產費昂，故僅大農園製造之。其優點則在易得品質均一之物，如製造煙片時之苦於色彩氣泡，黏着性塵芥者甚少。據數年前之統計，栽培橡膠之生產種類爲煙片，65%（內標準物 50%），縐片，30%（內 1st latex crepe 10%），其他 5% 云。

此外尚有所謂熟成橡膠 (slab rubber or matured rubber) 之特殊橡膠。其製法係將乳漿之橡膠含有量稀釋至 15% 之後，再加醋酸而凝固之，凝固後通過滾筒壓去其表面之乳漿，使成 $\frac{3}{4}$ 吋厚之片，而行自然乾燥也。亦有將凝塊放置一週間，使蛋白質因乳漿之腐敗而分解，然後用普通之方法而製成縐片者。

熟成橡膠，目下美國橡膠公司直接經營之栽培園中試製之，以供自己之用；係將乳漿放置一定之時間，使起所謂熟成作用 (maturation) 者。此種橡膠其硫化速度特別強大，例如由同一之乳漿所製之白縐片，其正硫化之時間爲 2.5—3 小時，同時熟成橡膠在同一硫化條件之下，則 1—1 $\frac{1}{4}$ 小時已足。其主因乃乳漿中之蛋白質，因細菌及其他之作用而分解，變成促成硫化作用之氮化合物也。分解生成物較之母體易於揮發，又可溶於水；因之熟成橡膠中含氮量反較其他之橡膠所含者少；然分解生成物之促進效力，較之母體者大甚；故有上述之結果也。又有所謂土人橡膠之無煙片，其滾筒之工作既不完全，而其自然乾燥又經過

3—4 週之長時日；因之亦起熟成現象，故多有與熟成橡膠同一之性質；惟以易於生黴，故商品之價值甚低也。

第九節 特殊凝固法

以上所述之凝固法，均係使用醋酸者，此外尚有種種之新法，此等新法尚非能代舊法，而供於實用，姑述其大意如次，以作研究之參考。

(1) 打可士他法(Da Costa process) 此法與南美之純質硬巴拉(fine hard para) 之製法相似，乃用以製造栽培橡膠之一種試驗也，係將木材行不完全燃燒之煙混以蒸氣吹入乳漿中，使起凝固之方法也。

(2) 卑爾納法(Byrne curing process) 此係將醋酸凝固法所得之凝塊，用特殊之燻煙法，以製造純質硬巴拉類似品之方法也。於燻煙室中用木焦油 (wood tar) 與木醋酸之混合液滴於赤熱鐵板之上，使發生白色之濃煙，將片狀或板之凝固物，移於濃煙之上，燻 3—4 小時之後，再送入普通之乾燥室，而乾燥之也。此法雖曾流行於一時，然近代殆已廢用矣。

(3) 冷凍法(freezing process) 此乃冷凍乳漿而凝固橡膠之專利法(patent process)也。

(4) 威卡姆法(Wickham process) 盛乳漿於大鼓而迴轉之，同時導入燻煙，使橡膠凝固之方法也。此法凝固遲緩，不便於實際。有所謂德理法(Derry process) 者，與此類似而較便也。係將乳漿塗於循環皮帶(endless belt)之表面，而以煙與熱氣衝於乳漿之上，使起凝固之方法也。

(5) 自然凝固法(spontaneous coagulation) 將乳漿與空氣遮斷而放置時，可起完全凝固。M. C. T. 法(Mande, Crosse, & Thomas, 1918)者，即利用此種性質之自然凝固法也。入乳漿於密閉凝固槽中，放置一日之後，即完全凝固。如有乳漿因性質之不同而不能完全凝固時，則每斤乳漿中加砂糖或氯化鈣一克，即可促進其凝固，蓋砂糖可藉醱酵而為生成乳酸及醋酸之助也。若加亞硫酸鈉，則有死滅細菌之弊。故製造白縐片時，將凝固橡膠洗滌後，浸以亞硫酸鈉液時，雖可以防乾燥時之氧化，然其色彩較遜於普通白縐也。

(6) 伊爾肯打翁法(Ilken Down process) 此法乃1915年伊爾肯與打翁兩氏所提案，將酒精與汽油(petrol)之混合液噴成霧狀，吹入攪拌中之乳漿中，使起凝固也。

(7) 挨姆卡法(Emka process) 此法係將較薄之片狀橡膠，製成袋形，於其一端吹入壓搾空氣，使成氣球之狀，而乾燥也。在一日之中能由乳漿而得乾燥之生橡膠。小農園或土人利用此法之可能性者為多。

(8) 離心分離法(centrifugal process) 此乃利用離心力分離橡膠粒子與乳液之方法也。將乳漿用水稀釋之後，入高速度之離心分離器中，則橡膠成乳酪狀而分離，此法因粒子大小之關係，雖不適於黑微亞種之乳漿，然卡司狄卵亞愛拉司狄卡(Castilloa elastica)或費卡司愛拉司狄卡(Ficus elastica)種之乳漿甚可應用云。

第十節 生橡膠中之不純物

生橡膠之主成分，乃橡膠碳氫化合物，此外則為樹脂質、蛋白質、礦物

質，橡膠以外之碳氫化合物及水分等。生橡膠之成分，無論其種類如何，均含有上述各種物質，惟各成分之含有量，則因橡膠之種類而有顯著之差異耳。天然橡膠中，其樹脂含有量反較橡膠碳氫化合物之量為多者，亦不尠。此等原料，雖曾使用於製造需要軟柔性質之製品，然今日殆已全為栽培橡膠所驅逐，橡膠之品質，亦因是而歸於統一矣。栽培橡膠所含有之橡膠碳氫化合物以外之成分，不獨為無害之物，實橡膠之必要成分也。茲將此成分之大體略述於下：

1. 樹脂 (resins) 生橡膠行丙酮抽出時，橡膠碳氫化合物殆不溶解；而橡膠中之樹脂質則盡溶矣。蒸發抽出液所得之殘渣即此也。此等樹脂之性質，自巴拉橡膠之柔軟樹脂至鳩魯頓 (Jelutong) 之堅脆樹脂，種類甚多，然其含有量，則各橡膠樹略有一定也。

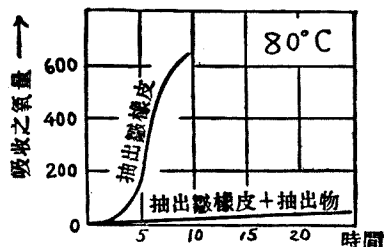
第 9 表 生橡膠之樹脂含有量

生 橡 膠 之 種 類	樹 脂 含 有 量
Smoke sheet (栽培橡膠)	2.5—3.5
Unsmoke sheet (栽培橡膠)	2.5—3.6
Pale crepe (栽培橡膠)	1.8—3.5
Fine hard para (天然橡膠)	3.0—3.5
L. S. rubber (蒸發乳漿所得者)	5.0—6.0
Sierra scrap (天然橡膠)	3.0—5.0
Cameron ball (天然橡膠)	7.0—10.0
Lagos lump (天然橡膠)	10.0
Guayule (天然橡膠)	13.0—18.0
Jelutong (Pantianac) (天然橡膠)	70.0—80.0

橡膠樹脂之來源可分為二：一為乳漿中原有之物，一為橡膠碳氫化

物因氧化而生成者，而二者之性質則迥異也。例如巴拉橡膠中其自然存在之樹脂之溴化值為 46，其由氧化而生之樹脂（所謂士皮拉氏樹脂 Spiller's resin）之溴素值則為 129。凡天然存在之樹脂，概有光學的活性，而由氧化所生之樹脂，則為不活性；前者含有若干量之不鹼化物，而後者則無之。然則橡膠中之天然樹脂，與氧化樹脂之間，全無關係歟？則又不然也。費卡司種橡膠樹脂中，亦曾發現有 $(C_{10}H_{16}O)_8$ m. p. $115^{\circ}C.$ ； $(C_{10}H_{16}O)_2$ m. p. $195^{\circ}C.$ 及 $C_{30}H_{48}(OCH_2)_2$ m. p. $201-205^{\circ}C.$ 等，即天然樹脂中亦含有橡膠氧化物之一部也。

巴拉橡膠之樹脂，曾謂其為光學的不活性物矣，然據邇來之研究，又似含有左右兩旋光性樹脂云。低級天然橡膠鳩魯頓之樹脂中，含有 α - β -amylene acetate, lupeol, cholesterol 等物質。將該樹脂分析之結果，得 $(C_{10}H_8)_6O_2$ 之實驗式。大凡橡膠樹脂，其左旋光性物多，而光學之活性度高，則含不鹼化物之量亦多。不鹼化物之含有量，鳩魯頓樹脂為 83.2%（對全樹脂之百分率），煙片為 48.3%，縵片為 22%，精選硬質巴拉為 25.4%；其碘度價則巴拉為 118，姑阿有爾（Guayule）為 94.1，鳩魯頓為 30.6。橡膠之丙酮抽出物，樹脂之外，尚混有氮含有物。據德卡氏（Dekkar）之實驗，謂此種氮素作為蛋白質計算時，各橡膠之含有量，白縵片為 0.18—0.32%，煙片為 0.09%，純質硬巴拉為 0.33%。此外尚含有可溶性蟻酸，酪酸等。橡膠之樹脂對於橡膠有一種氧化防止作



第 7 圖 生橡膠吸收氧與樹脂之影響

用，故其曾行木酮抽出者較之未抽出者極易於氧化。據謂此乃有一種 $C_{27}H_{42}O_8$ 之醇質物之存在云。曾經抽出樹脂之橡膠與未抽出樹脂之橡膠，二者之氧吸收速度，如第 7 圖。此圖乃毛柳與孟富拉已士兩氏 (Moureu and Dufraisse) 所製，係將氧與橡膠置於附有微壓表之密閉器中，氧被橡膠吸收則壓減，便由微壓表測定減壓而推定被吸收之氧也。

含有樹脂之橡膠與樹脂已被抽出之橡膠，其硫化速度亦各不同。在一定條件之下硫化時，前者之硫化係數及機械的性質（抗張力）較高，大於後者。故橡膠之樹脂雖為夾雜物，然自硫化促進及氧化防止之點觀之，則為不可缺之物矣。

2. 橡膠蛋白質 (rubber protein) 生橡膠中含有不溶於橡膠溶劑之成分，其大部分為氮化合物。司辨士 (Spence, 1907) 氏曾用硫酸銀，將橡膠切斷面染色之後，再用顯微鏡照相而檢查氮化合物之分布狀態。謂此種氮化合物為纖維狀，構成生橡膠中之網狀組織之骨格而增強橡膠之機械的性質。此種氮化合物中含氮極多，公認為一種蛋白質。關於不溶成分中之氮含有量有種種之報告。又有謂精選硬巴拉中含氮為 7.75—10.3%，栽培橡膠中之蛋白質含氮為 9.83—12.08% 者。或謂含氮量為 5.4% 或更少者。總之，橡膠與氮化合物極難分離，二者之差異，應為研究不徹底之結果也。生橡膠中之橡膠蛋白質含有量普通在 2—4% 之範圍以內云。

由橡膠分離氮化合物之方法甚多，有利用其對於某溶解劑之不溶性使生沈澱於溶液，再用高速度之離心分離器或濾過法而得沈澱者。有加 0.5—3% 之三氯化醋酸於溶劑苯中，使橡膠溶液之黏稠度減少者。

又有曝曬溶液於紫外線者。又有先將橡膠溶於苯乙醚(phenetol)、硝基苯(nitro benzene)、甲苯異丙烷(cymene)、五氯化乙烷等中,再用粗汽油、三氯甲烷等輕溶劑,使其稀釋然後處理之者。

精選硬質巴拉中之氮化合物,起加水分解而呈式縮尿反應(biuret reaction)、黃色蛋白質反應(xanthoprotein reaction)、美龍氏反應(Millon's reaction)、硫化鉛反應等之蛋白質特有之反應。又由加水分解而生一氨基羧酸(mono-amino-carboxylic acid)、芳香性氨基酸,及其他含氮閉鏈化合物等。栽培橡膠中之氮化合物,有謂係具蛋白質及碳氫化合物兩性之糖性蛋白質者,然尚未能確認為定說也。乳漿中含有氮化合物早已為法拉德氏所檢出,謂係一種之保護膠,使乳液常保安定之膠狀溶液也云。

製造橡膠溶液時,生橡膠中之蛋白質則妨礙溶劑之滲透,故將原狀之生橡膠,入溶劑而溶解(實為膨脹而非溶解,於後再詳)需長久之時間,若將橡膠充分捏練,破壞蛋白質之網狀組織,使充分分散於橡膠中之後,可在短時間內溶解矣。橡膠蛋白質之分解生成物,有促進硫化速度之作用,氮含有量較多之 L. S. 橡膠,較之標準生橡膠其硫化速度大,至於熟成橡膠其在熟成之中,蛋白質隨之分解而生促進硫化之成分,故其硫化速度更大也。反之,如合成橡膠為不含氮化合物者,其硫化速度則較普通橡膠之硫化速度小甚,故有添加含氮有機鹼等氮化合物,以補助其硫化能力之必要。今將各種橡膠中含有之氮量及蛋白質量表示如下:

第 10 表 生橡膠中氮素及蛋白質含有量

生橡膠之種類	氮 量(測 定 者)	蛋白質(測定者)
Pale crepe	0.473 (Beadle and Stevens)	2.43 (Dekkar)
Smoke sheet	0.438 ,,	3.10 ,,
Fine hard para	0.580 ,,	2.40 ,,
Washed hard para	—	2.24 ,,
L. S. rubber	—	4.20 ,,

普通求蛋白質之法，係以係數 6.25 乘氮量。但修美士氏認為橡膠蛋白質非普通之蛋白質，乃糖性蛋白質，故主張以係數 10.0 乘之 (Schmitz; Gummi Zeit., 1913)。

生橡膠中之不溶解性物，雖用充分之注意除去之後，仍有 0.01% 以下之氮殘留於橡膠中，須經丙酮抽出之後，始能完全清淨。凡無氮橡膠，其硫化速度極遲。至蛋白質與氧化鋅結合之後，有使橡膠質硬化之性質。

3. 醣類 生橡膠中含有若干醣類，其含量隨橡膠之種類及製法而異。使用醋酸凝固之栽培橡膠於洗滌操作時，其醣類溶於水而喪失，或溶於乳液中而喪失，故含量少；其由蒸發乳漿而得之巴拉橡膠，含糖類之量較多矣。橡膠中之砂糖為 inositol 之誘導體。自精選硬巴拉及栽培橡膠內分離檢出之物中，含有左旋性之 $(C_6H_5(OH) \cdot COCH_3, m. p. 191-192^\circ C., [\alpha]_D = -80^\circ)$ 。其他之橡膠中，亦有含右旋性之 $(C_6H_5(OH) \cdot COCH_3, m. p. 186^\circ C., [\alpha]_D = +65.51^\circ)$ 者。此類醣乃極安定之物，酵素或原形質亦難使變為纖維素或澱粉。至橡膠碳氫化物與醣之相互關係，亦尚不明。

4. 礦物質 生橡膠中之礦物質含有量，因其製造工程之不同，而各有差異之點，與醃類同。白綫片或煙片中含有 0.2—0.4% 之灰分；其由蒸發而凝固之巴拉橡膠中，含有 0.5% 以上之灰分；在栽培橡膠，其乳漿中加有反凝固劑亞硫酸鈉者，灰分之含有量亦高，有時超過 1.0%；至於其他屑片橡膠或泥性橡膠及各種低級之天然橡膠，礦物質由機械的混合之機會甚多，故灰分亦特別多也。

無機物中以鉀為主，磷酸之含量亦多，此外苦土石灰及硫酸亦有之。至石灰係與有機酸成鹽類而存在云。乳漿之灰分分析，茲舉一例如次(第 11 表)：

第 11 表 乳漿中之灰分

	A	B	C
全灰分	0.41%	0.29%	0.24%
K ₂ O	0.19%	0.17%	0.14%
MgO	0.02%	0.019%	0.008%
CaO	0.013%	0.014%	0.004%
P ₂ O ₅	0.13%	0.09%	0.06%
SO ₃	0.008%	0.009%	0.009%

第二章 生橡膠之物理性質

第一節 普通物理性質

純粹之橡膠爲無色半透明，但普通之商品白縐片爲淡黃色，煙片爲赤褐色。縐片之着色，在相當程度以內，似應歸於氧化酵素；而煙片之着色，則基於酵素，煙中之石炭酸及煙之其他成分。製造白縐片時，若用分別凝固法 (partial coagulation)，其在最初凝固者色濃，又由凝固橡膠含有量多之乳漿所得之成品其色亦濃。如精選硬質巴拉類之天然橡膠其切口在初爲白色，因氧化酵素之作用，不一日即變爲黑色，此乃人所共知也。

特別精製之橡膠，其比重雖爲 0.913(15°C.)，然市場之栽培橡膠約在 0.91—0.93 之間。含樹脂或其他夾雜物多之天然橡膠有 0.96 者。然比重在 30°—35°C. 之間有相當急激之變化。由白縐片貯藏於冷室中冰結後，用 X 射線解析時，表示干涉之點觀之，此應爲結晶物之熔融現象也 (參照橡膠之 X 射線解析)。

生橡膠爲膠質體，故無一定之熔融點，遇熱則漸次軟化，含樹脂多之下級橡膠於 130°—140°C. 附近則完全軟化，至 200°C. 附近即開始分解，至 270°C. 則呈急激之分解，在不起分解之範圍以內之加熱，又可以增加其可塑性也。比熱爲 0.48—0.50，熱傳導度爲 0.00039 (川上氏測定，工業化學雜誌記載，1920)—0.000426 (沙爾氏測定)。

因加熱之體膨脹係數在 20° — 80°C . 之間爲 0.000619 — 0.000622 , 有隨溫度增加之傾向。

生橡膠在常溫, 富於彈力, 有可撓性; 但溫度低下時則隨之硬化, 至 0°C . 附近, 彈性與抗張力大減; 若入液體空氣冷卻時, 則成脆弱之物; 以槌擊之可成碎粉, 冷凍之橡膠遇熱時則彈力隨之回復。熱至 50°C . 以上時則成柔軟之物, 同時呈粘性; 若繼續增高其溫度, 則如上述熔融而起分解矣。此種隨溫度昇降之變化應係複雜之橡膠分子互相解離重合而變成簡單之分子構造之現象。曾經熱處理之橡膠之溶液, 較之未經熱處理者之溶液, 其粘度 (viscosity) 低甚。橡膠之可塑性雖可因加熱而增加, 但置於常溫中少頃即回復其原有之狀態。純橡膠之燃燒熱爲 11.060 克·卡。(gram-calorie)

第二節 機械性質

生橡膠之耐伸強度, 因難得標準之試料, 故其值隨測定者而異, 未能確實。且硬度隨凝固之方法而不同, 抗張力亦因之而異也。各種凝固法中其使用硫酸及石炭酸者, 所得之生橡膠, 彈性既富, 抗張力亦大。各種生橡膠之抗張力測定之結果, 有 16 仟克/厘米² (伸張 545%), 18 仟克/厘米² (616%), 20 仟克/厘米² (580%) 及 24 仟克/厘米² (625%) 等之不同; 其平均值視爲 20 仟克/厘米² 應無大差也。

普通自幼齡樹所得之生橡膠, 抗張力弱而質脆; 曾經加熱之生橡膠抗張力亦減; 即冷卻後, 對於同一之荷重其伸長率有增大之傾向。但此係指在空氣中加熱而言; 其在二氧化碳中, 於 100°C . 之溫度加熱 10

小時所得之物，其抗張力反見增加；須熱至 120° — 140°C . 時，抗張力始形減少云。在碳酸氣中加熱之後，其抗張力之所以增加者，應乃橡膠之一部已成不溶性之結果也。

生橡膠對於荷重在最初呈顯著之伸長，迄伸長達某程度以後，對荷重之伸長急減；自此至因荷重而切斷之點止，伸長率之增加雖極少，然荷重率則急激增加也。因之表示抗張力與伸長之關係之曲線甚傾偏於伸長軸也。此種事實，對於後述之橡膠構造之二相說，實有利之引據也。

1. 熱彈性之關係 (thermo-elastic relation) 橡膠引伸之則發熱，金屬則因伸長而起冷卻。但精密言之，即橡膠伸長時，在極初之間仍係冷卻，至某程度以上始發熱也。據西佛氏 (Chauveau, 1899) 言，橡膠因變形而發熱之原因有二：(一)為在相互關係之分子之轉位，(二)為分子間空隙大小之變化。橡膠伸長時，因(一)而發熱，因(二)而吸收之；收縮時，則因(一)而吸收，因(二)而發熱。然若加熱於加有一定荷重之橡膠，則起收縮；反之，而冷卻之，則起伸長；此現象謂之焦爾效應 (Joule effect)。此性質亦與荷重之大小有關；在小荷重時，有不起收縮而反伸長之轉位點存焉。

將橡膠引伸之後，再去其外力時，其回復原長之傾向，固甚顯著；然終不能與原長一致，而留存永久之變形；此乃伸長之際，所加之能 (energy) 其一部成為熱消耗於內部摩擦；一部由熱而變為位置之能，故橡膠可視為具有氣體與固體兩性之物也。往昔果威氏 (1869) 根據此點而研究橡膠之物理構造，故云橡膠乃由無數充滿氣體之細胞而成之固形物也。蓋橡膠若有如斯之構造時，則引伸之際，球形細胞向引伸

之方向伸長，向直角之方向收縮而成橢圓體，此時若加熱則氣體膨脹，而細胞亟欲恢復其球形，故橫起膨脹而縱起收縮之理可以說明矣。斐省旦氏 (Fessenden) 修正此說，而唱所謂二相說，以說明橡膠粒子之構造。謂橡膠乃充滿粘稠液體之連續細胞之固形體也。

關於熱膨脹，則因方向之不同，而係數亦異；應分為縱軸橫軸及立體三者而研究之。嚴密言之，即因荷重之差異而係數亦有變化。在恆荷重之係數與在恆伸長之係數，亦應有區別之必要也。縱軸之膨脹係數，在無荷重或在某限度以內之小荷重時為正；然荷重超過一定限度時，則為負；唯縱軸之膨脹係數雖為負，而立體膨脹係數仍為正也。生橡膠之體膨脹係數較之多數之固體大；在 20° — 40°C . 之溫度時，有 0.000619 至 0.000620 之值。

體膨脹係數之變化與荷重之有無有關，其現象，有正負兩樣之報告。然大體可視為不變。故被伸長之橡膠，而向縱之方向收縮時，橫軸便起膨脹。此種兩軸之膨脹率生正負之現象，與結晶體之各向異性 (anisotropic property) 有類似之關係。光之屈折及吸收 (dichromatism) 與因變形而起之帶電性，因方向而起之頗阿勝氏比 (Poisson's ratio) 變化等，均有同一之性質。

從曾受出光機效應 (calender effect) (後詳) 之橡膠板，切取一圓片扯成橢圓，再加熱或浸於溶劑中，除其變形之能 (energy of shear)，使其膨潤度 (swelling capacity) 隨方向而異；再測其伸長至 50% 時之楊氏係數，因方向之不同，得下記三種之差異。

橡皮板 ($\frac{1}{8}$ 吋厚) 從出光機壓出之方向 2345 克/釐²

與出光機滾筒軸平行之方向	638.3 克/厘米 ²
與壓出面成直角之方向	718.6 克/厘米 ²

因伸長而起之各向異性，可作為頗阿勝氏比而表示之；容積不因變形而生變化時，頗阿勝氏比原為 0.5，但在橡膠則有 0.46 (傅蘭克氏 Frank 測定，伸長 89.5%)，0.470 (盧特劍氏 Röntgen 測定，伸長 2—5%)，0.48 (崔拉氏 Schiller 測定，101.2%) 等值，容積或比重因伸長而起之變化極少也。由面變化所得之值與由容積變化所得之值不同，故與應力成直角之斷面所生之變形，亦不能不隨方向而異也。

橡膠被壓縮性 (compressibility) 之實驗報告尙少，據可拉白郎氏 (Claperyon, 1858) 實驗之報告，每厘米²之壓力有 92.95×10^{-6} 之值，約為水之被壓縮性之 2 倍，至硫化橡膠之頗阿勝氏比及被壓縮性，則又隨配入藥品之種類與量而異也。

2. 可塑性 (plasticity) 生橡膠富於彈力，故加外力雖可使之變形，然若所加之力為時甚暫，則又殆可回復其原狀；然若入滾筒機 (roller machine) 捏練時，其回復變形之力則次第減少，甚至不復變其變形。此種性質謂之橡膠之可塑性。故所謂橡膠可塑性者，乃與柔軟度及永久變形相關聯之一種性質也。若用定量的方法而表現時，命外力為 F ，變形對於原長之比為 D ， C 為恆數，可塑性為 P ，則 P 可以下式表示之：

$$P = \frac{C \cdot D}{F} \quad \text{或} \quad P = \frac{K(h_1 - h_2)}{h_1 F}$$

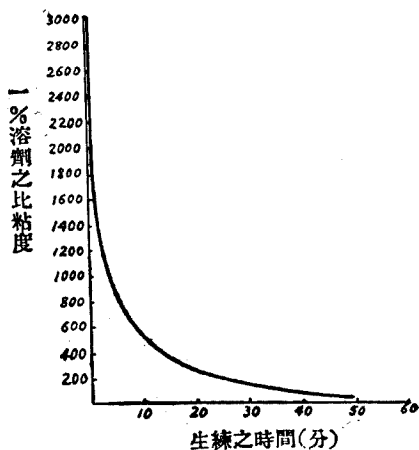
後式之 h_1 為試料之原長， h_2 為外力除出後之變形之長， K 為常數。

因機械操作而得有可塑性之橡膠，其抗張力減少，變形回復力亦弱，

對溶劑之溶解速度增大，而溶液之比粘度減小。

橡膠原坯 (mixed rubber) 之混和時間與比粘度之關係，以曲線示之，如第 8 圖，用捏和機 (two-roll mixer) 捏練咀嚼時，其可塑性之發生，原因不僅基於機器之處

理，其受捏練時所生之熱之影響亦甚多也。故在捏練時，通冷水於滾筒內，以防其溫度之上升。蓋因熱而起之可塑性為一時的，若放冷後，即可回復其彈性，而減退其可塑性也。但因機器之影響而起之可塑性為永久性，其彈性亦不復回復也。此即前者乃橡膠一時因熱而軟化，



第 8 圖 原坯捏練時間與溶液之比粘度

熱去而復硬；而後者則由橡膠之二相說觀之，乃分散相之固體與連續相之液體之比根本起有變化之故也。故用低溫長時間捏和時橡膠則有永久之可塑性，而易於捏塑成形，然又有所謂「過捏和」(over rolling)之弊，而遺害於製品之機械的性質，且有促進老化之虞也。至於捏和之實際程度，僅使所得可塑性足捏塑成形而止。甚有加熱以補足其可塑性而於短時間完成其混和咀嚼之工程也。在用螺旋壓出機 (tubing machine) 之捏塑成形或用出光機壓延橡膠板等之工程，橡膠之可塑性尤為必要。可塑性之大小，雖可由溶液之粘度推知其大概，然亦可直接由可塑表而測定之也 (參照橡膠之性能試驗)。

第三節 光學性質

橡膠之屈折率大概爲 $1.525(N_D)$ ，若將橡膠充分搗爛，則屈折率例多低下，然與硫磺結合之後，又有上昇之傾向。此種性質與透明橡膠品之製造有莫大之關係，乃工業上極應考慮之點也。由光之電磁說而論誘電率，則絕緣體之誘電率等於屈折率之自乘，由上之屈折率而計算之，橡膠之誘電率爲 2.25。此種推算與實際測定，實無二致也。例如玻璃各方向同性物質 (isotropic body) 若起變形，則同時引起複屈折；橡膠亦然，如因機械的外力而起變形時，則亦有可以引起突發的複屈折之性質。普通光線對於伸長之橡膠之屈折率，一般較之特殊光線之屈折率大，伸長率與複屈折之間雖無恆數之關係，但在荷重與伸長率成比例而增減之範圍內，複屈折與伸長率亦略成比例而增減。橡膠扯長至一定長度，經長時間後，而比較其前後之抗張力及光學性質，則抗張力之減少率與複屈折之減少率互相一致也。附隨複屈折而起之現象，爲光之吸收。扯長之橡膠，雖吸收光線，然外力（扯長力）除去後，此種吸光之性質即失，光線之吸收度由赤而紫次第增加。經過機械處理之橡膠之光線吸收性與扯長之橡膠之劣化傾向之間，暗示有某種關係存在也。

生橡膠不經任何處理，而用 X 射線分析時，呈無定形帶之現象，即生橡膠乃無定形物質也。若扯長至原形之二倍或經過冷凍後，則現干涉點，呈結晶性之組織。此即示與橡膠之各方異性 (anisotropic) 有關聯，亦堪注意之事也（參照用 X 射線研究橡膠分子之項）。

第四節 電的性質

橡膠對於電之性質，第五章對照生橡膠與硫化橡膠二者講述之。

第五節 氣體透過性

在通俗的觀念，均認為橡膠膜乃不透氣之物，然實際則任何氣體均能透過，各氣體透過之速度，且有顯著之差異。據古拉罕姆氏之報告 (Graham, Phil. Trans., 1861)，謂氣體對於薄膜之滲散速度與氣體比重之自乘成逆比例，乃一般之原則也。然在橡膠膜則又有下表之值，與此原則未嘗一致。

第 12 表 氣體透過速度

氣 體	d (比重) ($H_2=1$)	D (橡膠膜透過速度) ($N_2=1$)	$\sqrt{d} \times D$
氮	14	1.000	3.741
一 氧 化 碳	14	1.113	4.164
空 氣	14.43	1.149	4.365
沼 氣	8	2.148	6.075
氧	16	2.556	10.224
氫	1	5.500	5.500
二 氧 化 碳	22	13.585	63.710

此種現象其原因可分為二端以說明之，氣體透過橡膠膜之際，一為氣體之純然擴散，一為因氣體對於橡膠之溶解性可助氣體之透過也。實際問題中在設計航空船時氫及氮透過橡膠膜之速度，乃極重要之事也。

第六節 老化性

生橡膠貯藏之際，隨時間之經過，而起極緩慢之變質。其重要之原因，乃空氣之作用，及熱或光之影響也。

生橡膠曝露於人工太陽光時，其曝在 2250 \AA 以下之短波長之部分，成不透明不溶於橡膠溶劑；其曝於較長之光波下者，透明性雖不失，但仍不溶於溶劑。前者之變化應為橡膠分子起重合之故，而後者由溶液之粘度下降觀之，或乃初因光之作用而起分子之解重合（depolymerization），次則因空氣而起氧化也。分子之解重合作用，大體與吸收之化學線量成比例。據淺野氏之實驗，此種作用能使橡膠發生上述現象者，僅紫藍等色為止；因之，若能遮斷 5000 \AA 以下之光線時，則橡膠因光線而起之變質可以防止矣。

達於地面之太陽光之最短波長為 2910 \AA ，故橡膠因陽光所起之變質應非重合，而為解重合與相繼而起之氧化也。

安爾氏（Henri）取經過透析之乳漿，製成橡膠膜，實驗之結果，謂將有 3630 \AA 以上之波長之紫外線透過此膜時， $3341-3125 \text{ \AA}$ 間之光線吸收甚少， $3125-2302 \text{ \AA}$ 間之光線則完全吸收云。該氏又將橡膠膜曝曬於紫外線中，經二十小時之後，淡黃色之橡膠呈黑色，且生光澤，拉長之，則生龜裂。更受光二十小時，則赤色增加，而呈粘性，即不拉扯全面亦起龜裂，強度及彈性均喪失。如用曾經硫化之橡膠試驗其變質時，需四倍以上之時間。

低級橡膠貯藏中，往往遭遇與此類似之現象。即生橡膠之表面呈粘

性，而發酸性之惡臭，質亦軟化，甚至熔融，然後橡膠漸次硬化而成脆弱之樹脂質。此現象謂之腐朽 (perishing)，此現象在某種樹之橡膠則易發生，因此可知分子之聚合狀態，隨樹種之不同而有差異也。生橡膠曝曬於日光時，若與各種氣體接觸，其在氧中者先呈粘性；製成溶液而測其粘度，亦以在氧中者之粘度為最低下。由此可知氧氣確能助長此種現象，至其變化之真相，初則氧為觸媒，而促進橡膠分子之解重合，繼而起正式之氧化也。

生橡膠之被氧化性，隨樹脂之含有量而有高下云云，已於樹脂項敘述之；溫度之上昇，亦可以引起橡膠分子之解重合而促進老化，固不待言；即有銅錳等金屬之存在，亦可誘起橡膠之粘性而成劣化之原因也。其他動之原因，例如拉扯、或變形，均可助其劣化。凡此等現象，由分子構造觀之，實有趣味之事也。

第七節 橡膠對於溶劑之性質

生橡膠雖不溶於水、酒精、酮、醚等溶劑，然能徐溶於苯 (benzene)、汽油精 (benzine)、二硫化碳及三氯甲烷、松脂油 (terpentine oil) 而成膠狀質之溶液，此等溶劑，謂之橡膠溶劑。在溶解之初期，溶劑浸入橡膠之中，使起膨潤 (swelling)，次第分散而成粘稠性之溶液。因之，橡膠之溶解現象，可謂在溶解之初期，係橡膠呈溶媒之作用，繼而自己起膨潤。非橡膠溶劑之液體，橡膠亦可吸收之，而起膨潤。此種性質受橡膠中夾雜物影響甚多。酒精及醚與橡膠中之樹脂作用，水則與蛋白質作用，醚則溶解其重合程度較低之橡膠之一變體而助膨潤也。在此種現象中

之膨潤速度，較之橡膠溶劑時之速度甚遲，吸收液體之量，在水為25%。

生橡膠自表面觀之，似為溶於溶劑之物，然實際則未盡然也。蒸發貯藏乳漿而得之生橡膠或屑片橡膠等，可完全溶解於苯，而為清澄之溶液。然於石油醚中，則殘留不溶解之物。巴拉橡膠即在苯中亦殘留一部分不溶解之物，此即所謂橡膠蛋白質之含氮化合物也。此外即橡膠碳氫化物亦有不溶於橡膠溶劑之變體，有稱此為橡膠之不溶解性模(pectous form)者。橡膠之非溶劑，例如醚等可以溶橡膠之一部，已如前述。然即同一之溶劑，因橡膠之種類亦有難易，某種之縷片橡膠，較之其他生橡膠有易溶之性質。

生橡膠之溶解性受預備處理之影響甚大，經過捏壓工程之橡膠，較之生橡膠極易溶解，而成均一之溶液；且其粘度亦小，蓋捏壓時其不溶解成分被壓碎，而不妨礙溶劑之滲透也。

橡膠溶劑溶解橡膠之速度，據低特馬氏 (Dr. Rudolf Dittmas) 之報告，其大小有如下列之順序，(一)二硫化碳，(二)三氯甲烷，(三)甲苯(toluene)，(四)四氯化碳，(五)苯，(六)汽油精。在定壓之下，橡膠因溶劑而起膨潤時，橡膠與溶劑間有一定之平衡，其被吸收之溶劑之百分率，有下列之順序，(一)四氯化碳，(二)三氯甲烷，(三)四氯化乙烷，(四)甲苯，(五)苯，(六)乙醚。此等溶劑中若加三氯化醋酸或醋酸時，則有增加吸收量之性質，生橡膠普通因溶劑而先起膨潤後乃徐徐溶解，然其經捏壓之橡膠，則不待有充分之膨潤現象，即有溶解之傾向。

橡膠之溶解，作為係溶媒和作用(solvation)之結果，即於橡膠與溶劑間造成強有力之結合狀態之物質之結果；而用兩種溶劑混合使用

時，或添加他種物質時，橡膠之溶解上生顯著之影響。例如若加酒精、酯類 (ester) 或鹼於橡膠溶劑，在一定之混合比時，橡膠之溶解度最大。添加物有起正作用者，亦有起負作用者。有機促進劑多有增加橡膠之溶解度者。故製造橡膠糊時，常使用二成分系溶劑，以改善溶劑之氣化率，又有為增加接着力而添加多元醇及酯等物質者。

橡膠糊因濃化所起之軟塊化 (或飴狀化) (jellying) 現象，受溶劑之影響甚大，含超促進劑之橡膠糊，如用苯為溶劑，則在短時間內凝結而固化；若用三氯化乙烯為溶劑，則不固化；而汽油精則位於二者之中間 (R. Thiollat, *Revue Générale du Caoutchouc*, 1933)。然硫化後所生之橡膠皮膜，則又以使用苯者為最強韌。

橡膠溶液之粘度，可謂乃判斷橡膠分子之重合程度或凝聚狀態之一標準，因之利用以判斷生橡膠之品質。雖然橡膠溶液之粘度隨經過之時間而減少，且極易受光線之影響。故即在同一起原之生橡膠，因凝固之方法及其他處理之不同，溶液粘度亦有變化。因之僅由比粘度而評斷橡膠之品質，亦一困難之事也。惟對在同一條件下所得之橡膠，其溶液粘度高者，抗張力大致均強。其使溶液之粘度低下之各種原因，又可為抗張力低下之一條件者亦多也。

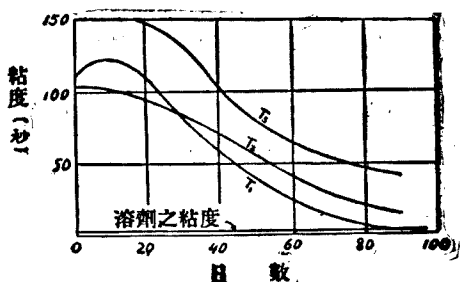
生橡膠之比粘度，用俄斯特瓦爾氏粘度表 (Ostwald's viscosity meter) 測定時，係以純苯於 30° C. 之溫度中流出之時間與 1% 之生橡膠苯溶液之流出時間比較而決定之也。此外尚有提議採用阜爾氏 (Fol, I. R. J., 1913) 之粘度順序表 (viscosity No.) 或果爾特氏 (Gorter) 採用比粘度之對數之粘度指數表 (viscosity index) 以表示

比粘度者。

橡膠溶劑之粘度，隨時間之經過而低下之關係，係於溶劑之性質者居多；不起濃化之溶劑，其粘度之低下亦甚。硫化促進劑種類甚多，有使粘度呈顯著之低下者，亦有不然者。

第 9 圖乃表示三種硫化橡膠之粘度曲線。橡膠之基本配方為橡膠 100，氧化鋅 5，硫黃 2.25；此外 (T_1) 加有 tetramethyl thiuram disulphide 0.4 及 ethylidene aniline 1.0, (T_2) 加 disulphide 0.4 及 anhydro-form aldehyde 1.0, (T_3) 則僅加 disulphide 0.4 者。若將

此等配合橡膠溶於苯中， T_1 則在 25°C. 之溫度，二日後即軟塊化， T_2 則三十五日後， T_3 則三十七日後始軟塊化。若溶於汽油中， T_1 則於十八日後軟塊化， T_2 及 T_3 則僅



第 9 圖 因促進劑所起之溶液粘度之變化

呈若干粘度之溶液而不固結，若溶解於三氯化乙烷中，則三者均不固化，由此可知三溶劑之性質矣。

第三章 生橡膠之化學性質

生橡膠之主成分，乃橡膠碳氫化合物，此外尚含有樹脂、蛋白質、醣類及無機物等云云，前章述之已詳。由橡膠中將此等夾雜物完全分離，極為困難。今日所採之精製方法，係將生橡膠於滾筒機上捏練而洗滌之，以去其固形之不純物，及水溶性之不純物；次則行長時間之木酮抽出，而除其樹脂；再次則溶解於橡膠溶劑，用高速度之離心分離器而分離其不溶解物；最後乃於酒精中而沈澱之；將此抽出及沈澱之工作反復數次之後，即得較純之橡膠焉（Harries, Ber. 38, 1198 (1905)；Herin and Marquis, J. S. C. I. 1915, 34, 1062）。

此法雖可將橡膠質與非橡膠質略為完全分離，然橡膠本身有數種之異性體時，則又不能區別之矣。橡膠精製之困難，實為橡膠分子之構造難於決定之一大原因也。

第一節 橡膠之組成及分子量

橡膠之實驗式，已由法拉德（1826）伯爾側柳（1828）烏阿（1839）諸氏決定，而公認為 C_6H_8 。當時元素分析之結果，嘗不與前式之計算值為一致，似其中尚含有氧或氮也。據克爾和夫氏（F. Kirchhoff, 1922）實驗之結果，定實驗式為 $C_{10}H_{17}$ ；據最近蓬末拉爾氏（Pummerer）之實驗得 C 88.18%，H 11.99% 之結果；又與 C_6H_8 之成分比一致矣。至 C_6H_8 實驗式之所以能確定者，蓋以由 2-甲基丁二烯-[1,3]

(isoprene) C_5H_8 可以製成合成橡膠也。

橡膠溶解後，成爲膠質溶液，不能表示充分之滲透壓，故不能由沸點上昇或冰點降下而測定其分子量。然 2-甲基丁二烯-[1,3] 重合體之橡膠，自古均認爲有相當大之分子量。由樟腦熔融法而得 1,200—2,200 之值，此外從來所測定之分子量中，其最低之值爲 500—600，高者則至 7000 以上焉。橡膠中之醚可溶分可謂係小分子量之一變體，而其值應在 5200 以下。而其不溶性橡膠之分子量，應有 7300 之值。但此問題迄今尙無定說也。

第二節 熱分解生成物

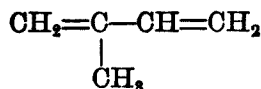
研究複雜物質之構造之方法，以研究由熱分解所生成之分解生成物爲最普通。關於橡膠自古已採用乾餾試驗法，姑列果爾、巴拉爾、黑姆列及布洽爾打、威廉姆諸氏均曾行乾餾試驗，而以威廉姆之試驗最爲周到。威氏置橡膠於鐵製之蒸餾器 (retort) 中，用最低之溫度而行乾餾，得沸點 $37^{\circ}C$ 。前後之輕液體，沸點 170° — $173^{\circ}C$ 。及沸點 $300^{\circ}C$ 。以上之重液體。沸點 $37^{\circ}C$ 。之液體，其蒸氣之密度爲 2-甲基丁二烯-[1,3] 之二倍，與不旋學 (或稱消旋學) (dipentene) 之值相近，與黑姆列所命名之考青 (caouchin) 爲同一物。沸點在 $300^{\circ}C$ 。以上者，布洽爾打氏命之曰黑非英 (heveene)。考青與不旋學爲同一物質，乃 2-甲基丁二烯-[1,3] 二分子重合而生者。於後可用伊拍修氏 (Ipatiew) 之說明而證明之也。姑斯塔布氏又於乾餾生成物中發見丁烯 (bulylene)，乙烯 (ethylene)，乙烷 (ethane) 等氣體；伊拍修氏 (1897)

等又發見三甲基乙烯 (trimethyl ethylene); 哈爾氏 (Carl Harries, 1902) 又發見密爾先 (myrcene) 等物, 此等物質係橡膠碳氫化合物之分解生成物? 抑為不純物之分解生成物? 尚有不明之點。在威巴氏 (Carl Otto Weber) 著書中關於乾餾生成物之比例有下之記載:

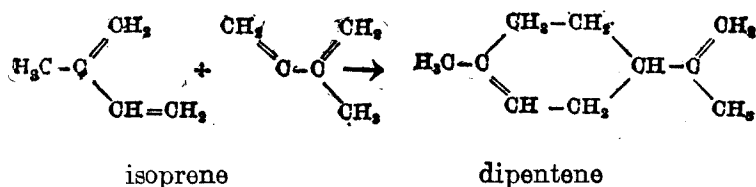
2-甲基丁二烯-(1,3)	6.2%
不旋擊	46.0%
黑非英	17.0%
多萜 (polyterpane)	26.8%
碳渣	1.9%
礦物質	0.5%
乾餾損失	1.4%

多萜為較黑非英更重要之液體。最近美德姑列氏及很氏行更精細之乾餾實驗, 確定有種種化合物之存在 (Midgley and Henne, A. Chem. Soc., 1930)。

關於 2-甲基丁二烯-(1,3) 之分子構造, 窩伊拉氏由合成法決定為下式 (W. Euler, Ber., 30, 1989)。

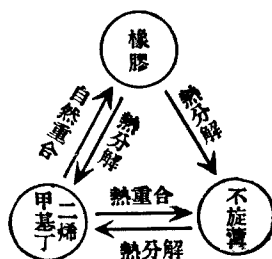


伊拍修氏曾確定 dipentene 之構造 (Ipatiew, Prakt. Chemie, 1879, 55, 11); 哇拉氏亦曾闡明由 2-甲基丁二烯-(1,3) 二分子之重合, 生成不旋擊之事實 (Wallach, Ann., 1884—1887)。



由此可知不旋羣非橡膠乾餾之第一次生成物，乃第二次生成物也。同時狄爾登(Sir William A. Tilden)又發見 2-甲基丁二烯-(1,3)貯藏時起重合作用，而成彈性體物；及不旋羣分解，而為 2-甲基丁二烯-(1,3)。由此等事實可將橡膠，2-甲基丁二烯-(1,3)，及不旋羣之關係，圖示如次：

即橡膠與 2-甲基丁二烯-(1,3)，
2-甲基丁二烯-(1,3) 與不旋羣間均有可逆的變化。然橡膠與不旋羣間之關係，橡膠可因熱分解而生不旋羣 (dipentene)，而不旋羣則不能由直接重合而生橡膠也。



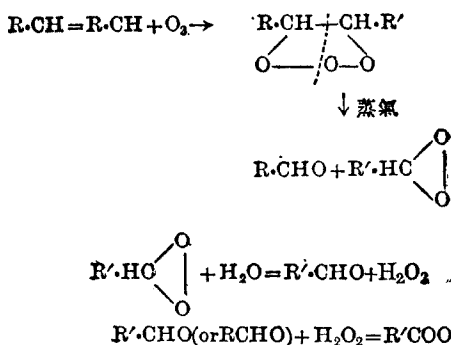
第三節 分子構造

橡膠乃 2-甲基丁二烯-(1,3) 之重合體，2-甲基丁二烯-(1,3) 分子中有共軛二重結合，均已明瞭。故橡膠分子中有二重結合之存在而為不飽和性，可以推知矣。

實際上橡膠碳氫化物，與鹵素 (halogen) 物質作用時，可得種種之加成物。例如四溴化物 (C₁₀H₁₆Br₄) 乃其代表者也。橡膠行氫添加時，又確能得 C₅H₁₀ 之石蠟系碳氫化物；若以 C₁₀H₁₆ 為單位，可知其

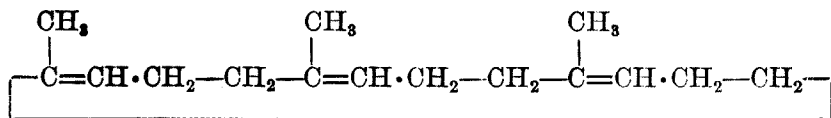
中有二個之二重結合。關於各種附加反應生成物，後當詳述。哈爾教授發明創造臭氧法，以研究二重結合體，曾決定種種不飽和化合物之構造，橡膠分子之構造，亦曾以同樣之方法試驗之，自不待言也。

1. 哈爾氏之研究 哈爾氏用木酮抽出法以除去橡膠中之樹脂，溶於苯中以分離不溶性之蛋白質，再注入酒精中而沈澱之。如是者三次，得較純之橡膠。以此為試料而溶於三氯甲烷，通臭氧使成臭氧化物；再使三氯甲烷揮發後，又加乙酸乙酯 (ethyl acetate) 以溶解之；再用石油醚以沈澱之。於是而得與 $C_{10}H_{16}O_6$ 相當之化合物。以之與水同時加熱時，則與普通之臭氧化物起同樣之加水分解，而生酸及醛 (aldehyde)。分解生成物中，氣體 2.18%，醛及酮 (ketone) 23.25%，此外則為酸。存在醛及酮中之主要成分為左旋醛 (laevulic aldehyde)，而酸則為左旋酸 (laevulic acid) 及蟻酸等。此種分解，係在臭氧附加時即二重結合存在後而起，在普通之分解則依下式而進行：



今假定左旋酸及左旋醛均已發生，則其中間應有左旋醛之過氧化物存在。由分解生成物而逆推至臭氧化物及橡膠碳氫化物進而推定其構造時，其分解應依下式而進行也。

構造，又無可用簡單如 $C_{10}H_{16}Br_4$ 之分子式以表示之之性質。且即在低壓之下行橡膠之熱分解時，其生成物之一分子中，可謂尚有含碳原子 20 以上之化合物。若是則八角環狀之假定為不當矣。毋寧謂橡膠乃 2-甲基丁二烯-(1,3) 之分子所成之多碳鏈狀化合物，或 2-甲基丁二烯-(1,3) 之結合而成之大環狀化合物，而有如下之構造之單一環狀化合物也。



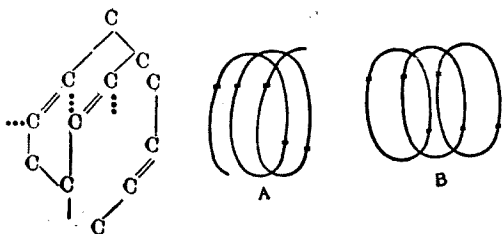
其後哈爾氏分解再生橡膠之臭氧化合物，而得十一烷三酮-(2,6,10) $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ 及十五烷四酮-(2,6,10,14) $(\text{CH}_3 \cdot (\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ 等，因之氏亦放棄自己之八角環狀說，而與辟克爾氏說合流焉；哈爾氏又還元橡膠之二鹽酸化合物而得安定之化合物。其中之 $(C_5H_8)_7$ 或 $(C_5H_8)_8$ ，認為應與橡膠分子相當。此正與辟克爾氏所謂橡膠單位分子乃八個以上之 2-甲基丁二烯-(1,3) 重合而成。而此單位分子，又可再行重合之說，略趨一致 (Harries and Ever, Chem. Zentral., 1921, 91, 111, 1358)。辟克爾及哈爾兩氏雖主張橡膠之構造為不飽和之環狀體，然亦有謂係不飽和之鏈狀體者。

3. 不飽和鏈狀體說 似乎威伯氏 (Weber, 1900) 曾謂橡膠之構造乃烯屬 (olefine) 之碳氫化物，即多烯萜屬烴 (olefinic polyterpane)。巴爾氏 (Bary, 1912) 謂橡膠分子之構造，乃 2-甲基丁二烯-(1,3) 之鏈狀連結，硫則結於其有自由親和力之兩末端而起硫化者。而其分子

之基本體，則為 160 碳原子列。蓬末拉氏則謂橡膠分子乃由 2-甲基丁二烯-[1,3] 之可逆之重合體為單位；此單位又以柔軟之結合力重合而成高級脂肪屬碳化氫；此種高級重合體，係能因熱或機械的處理而起分解者。至鏈狀連結之碳原子數，則在 32—40 之間，石塔頂格氏 (Staudinger and Fritschi, 1922—1924) 用接觸法添加氫於橡膠分子而得石蠟系碳化氫 (paraffins hydro-carbon)。因此謂橡膠分子乃由 2-甲基丁二烯-[1,3] 分子之直線的結合而成之乙烯系碳化氫。2-甲基丁二烯-[1,3] 分子之重合數不一定，而為各種重合體之混合物。上述諸氏均係主張橡膠分子為不飽和鏈狀化合物者，此外尚有主張螺旋型構造者。

4. 不飽和螺旋形體說 巴魯氏 (Barrow, 1911) 提案謂：於如下圖之立體的構造式，將 2-甲基丁二烯-[1,3] 核配列成為螺旋狀。蓋

謂此不特可以補畢氏環狀構造式之缺點，且可以想像被空間的配列之碳素原子因有二重結合之剩餘原子價，而與其所接近之碳素原子相結

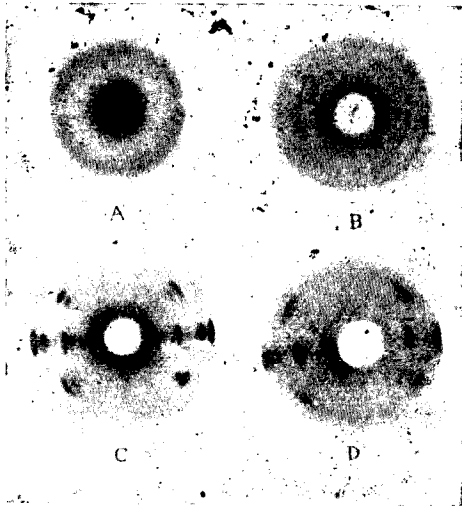


合，在某一平面上成為苯核之結合故也。巴魯氏之螺旋狀構造，在當時與哈爾氏之八角形環狀體由剩餘原子價重合而成橡膠分子之主張有類似之性質 (A. 巴魯氏之螺旋型，B. 哈爾氏之八角環狀型)。其後克爾和夫氏 (Kirchhof, 1922) 亦有同一之提案。近來 X 線解析法應用於

橡膠分子之構造，又加以立體化學之考察，因之巴魯氏之螺旋狀構造，又喚起學者之注意焉。

5. X射線分析之構造研究 卡氏研究 X 射線對於橡膠之作用，將 X 射線照於未經拉扯之橡膠，而攝取其照片，呈無定形之環狀；若扯長至 80%，則生干涉點；其濃度扯長至 40% 即增大為明顯之纖維型 (fibre diagram)。是橡膠在未扯長以前，為無定形之物質，扯長之後，則為結晶性物質。故橡膠可謂為擬無定形結晶質也。至若將扯長橡膠加熱之後，干涉點即行消失。硫化橡膠扯長後，固亦有干涉點，然較之生橡膠則其干涉點弱甚。卡氏之研究為定性之研究。其後從事於此種研究者，有哈烏察、馬克邁也爾及枯拉古諸氏。茲綜合其結果而分述於下：

(1) 若用 X 射線分析而攝取橡膠之纖維狀結晶組織時，生橡膠扯長至 75%，硫化橡膠扯長至 250%，干涉點即老厄氏點 (Laue's spot) 之濃度若以光度之方法而測定之，則濃度隨拉長而增加，至點之位置與幅，即拉長至 1000% 亦不變也。無定形環之位置亦不變，唯其濃度則隨拉長而減小耳。至



第 10 圖 橡膠之 X 射線照相說明

A. 為未伸張之橡膠呈單一無定形帶 B. 為無伸張之冷凍橡膠呈 Debye-Scherrer's ring 狀
C. 為伸張後之橡膠呈干涉點 D. 為伸張冷凍橡膠呈干涉點之 Debye-Scherrer's ring 狀

等溫拉長時之濃度，又較斷熱拉長時者小。

(2) 橡膠加熱至 60°C . 時，或與溶劑之蒸氣接觸時，或扯長後仍弛緩而復其原形時，干涉點可以消失，但有時亦有即弛緩後而干涉點仍繼續存在者。

(3) 純生橡膠冷凍後，現德拜薛那哈爾氏環(Debye Scherrer and Hull's circles)，因之，多數之結晶粒成亂雜之狀態而配列。

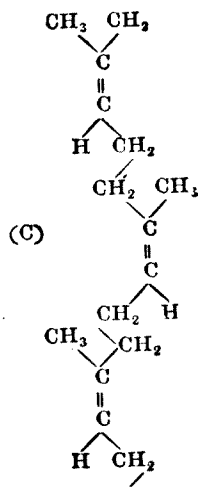
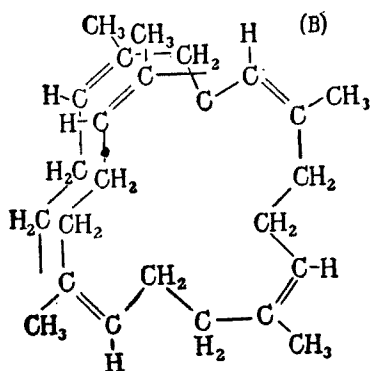
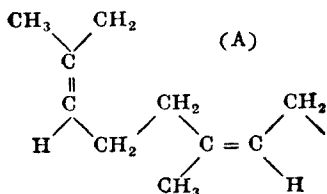
(4) 經過壓延工程之生橡膠，雖不拉長，亦現干涉點；而經過捏和之橡膠，雖有激烈之拉長，反不現干涉點也。

(5) 枯拉古氏於烟片及縐片得 14.88Å 及 6.05Å 之無定形型二重環，用純粹橡膠得 11.15Å 及 5.97Å 之無定形型二重環；若再用溶劑而膨潤之，則 11.15Å 變為 14.76Å 。此種二重環之內環，表示重合體之特徵，而外環與未重合者之值相當。

(6) 邁也爾及馬克兩氏對於曾經拉長之橡膠之結晶軸，決定如下之數值 (1928)：

結晶系	a 軸	b 軸	c 軸
斜方晶系	12.3Å	8.3Å	8.1Å

費坎切爾氏 (Fickentscher, 1928) 根據以上 X 射線分析之研究，結果主張橡膠分子構造乃螺旋之配列。並謂二重結合部之次甲基 (methylene) 對於甲基 (methyl) 取順型 (cis form)；鏈狀結合中之 2-甲基丁二烯-[1,3] 基，對於隣接之同基成 180 度之角而結合 (A)，而其全體則成螺旋形而配列 (B)，可以下式表示之：

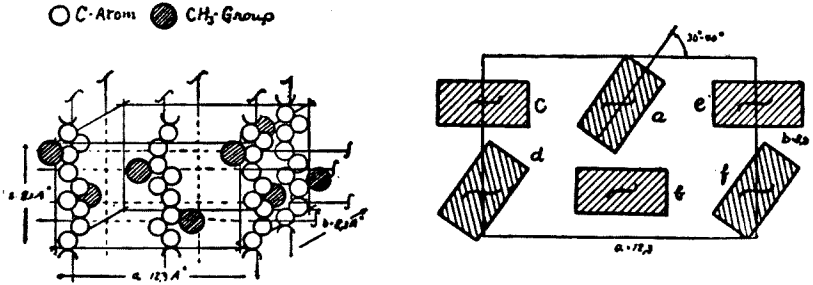


若橡膠為曾經拉長者，則 (A) 圖變為 (C) 圖，乃將 2-甲基丁二烯-[1,3] 基取配置在縱列之定位而表現纖維狀組織之干涉點者也。此種理論，不獨在 X 射線分析時有干涉點之表現可以證明之。即由用液體空氣將拉長橡膠冷凍後再破碎時，其破壞面呈纖維狀之事實，亦可證明之也。

將此配列以分子模型表示時，如後之第 11 圖。按照此圖製一模型，而實行拉長之至 600% 時，則變成直線的配列。此種事實可與橡膠之實際拉長率比較而對照者也。

邁也爾及馬克兩氏 (Meyer and Mark, 1928) 亦根據 X 射線分析之結果，假想橡膠微胞中之主要二個 2-甲基丁二烯-[1,3] 基，係互成 180 度而迴轉，甲基為順型，而全體則為螺旋形配列。並用由 X

射線分析所得之結晶系軸之測定值，而決定一橡膠微胞中 2-甲基丁二烯-[1,3] 基之配列模型如第 11 圖：

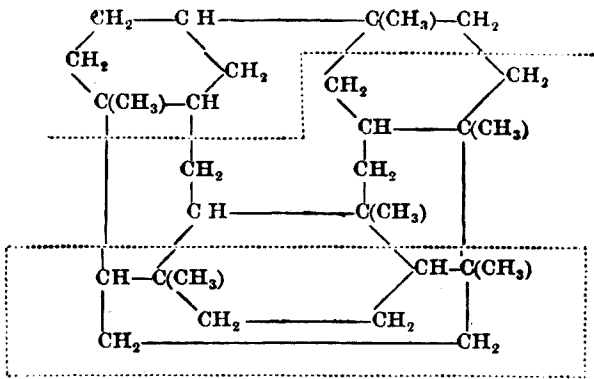


第 11 圖 在橡膠微胞中之 2-甲基丁二烯-[1,3] 分子之配列模型及核模型之俯瞰圖

2-甲基丁二烯-[1,3] 係以順型而結合，故拉長橡膠所表現之干涉點，可以二個之 2-甲基丁二烯-[1,3] 基，為一單位也。第 11 圖之俯瞰模型中之 $ab \cdots ef$ 若均係表二個之 2-甲基丁二烯-[1,3] 基，則六個長方形中，其完全包覆於微胞中者僅 a, b 二個，即四個 2-甲基丁二烯-[1,3] 基也。其餘之八個，2-甲基丁二烯-[1,3] 基均為隣接之微胞所共有，故單位微胞中之 2-甲基丁二烯-[1,3] 基為八個。纖維組織之結晶軸之縱軸之長，若作為 $300-600 \text{ \AA}$ 時，則可推定橡膠之分子係 75—150 個之 2-甲基丁二烯-[1,3] 基成螺旋型而構成者也（分子量 10,000—20,000）。

以上係歷來關於橡膠分子之重要研究，皆謂橡膠分子乃不飽和配合物，關於分子之配列，假想其為鏈狀環狀或螺旋型。然對於此等分子構造說之根本，又有持反對之說者，假想橡膠分子乃飽和化合物呈環狀之構造。

6. 飽和環狀體脫 波士威爾氏 (Boswell, 1922) 因橡膠乾餾之際, 有不旋萼等之萜屬 (terpenes) 碳氫化合物發生, 且橡膠加硝酸而加熱時, 又有 $C_8H_7 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot COOH$ (dinitro-hydro cumic acid) 發生, 如是有如下之飽和性複環狀構造式之提案:



觀上之構造式, 其說明不旋萼之生成及 dimethyl cyclo-octadiene 分裂而生臭氧化物(點線部)之現象, 誠為便利。然考其全體, 則本式又未能完全表示其為飽和性化合物也。

總而言之, 關於橡膠分子之構造式, 至今尚有許多之疑難, 未能解決, 而哈爾與辟克爾兩氏之大環狀構造式, 及近年來最惹人注意之 X 射線分析所得之螺旋型構造式, 均可為現時最重視之說也。

天然橡膠因樹種之不同, 其碳氫化合物之性質亦多有差異, 此為公認之事實; 而其原因, 則可視為分子構造亦有差異故也。

克爾和夫氏謂巴拉橡膠之實驗式為 $C_{10}H_{17}$, 謂剛果橡膠 (Congo rubber) 之實驗式應以 $C_{10}H_{16}$, 即 2-甲基丁二烯-[1,3] 之倍數表

現之，然其根據則甚薄弱也。而另一方面若自二相說言之，即若其分子乃二種重合程度不同之液相與固相之碳氫化物所組合而成，則其由組合之比例，可以容易想像其性質之有差異也。本問題可與橡膠粒子之物理構造合併而研究之也。

第四節 合成橡膠 (synthetic caoutchouc)

合成橡膠問題，在初本係出發於研究橡膠分子之構造，乃一種學術的檢討，而今則為工業化之實際問題矣。威廉姆氏在精餾 2-甲基丁二烯-[1,3] 時曾發見由自然重合而成之固形體；其後狄爾登氏 (1884) 又發見乾餾分解不旋羣所得之 2-甲基丁二烯-[1,3] 於貯藏中偶然起自然重合，而變為橡膠狀彈性體；自此以後合成橡膠問題遂引起世人之注目。1909—1914 年之五六年中，英德有多數之學者，均努力於合成橡膠之工業化。據其研究之結果，知 2-甲基丁二烯-[1,3] 以外，凡有共軛二重結合 ($C=C-C=C$) 之諸物質，均可起重合而生彈性體。故合成橡膠之原料，除 2-甲基丁二烯-[1,3] 外，丁二烯-[1,3] $CH_2=CH-CH=CH_2$ (butadiene or erythren)，戊二烯-[1,3] $CH_2(CH_3):CH\cdot CH:CH_2$ (methyl butadiene)，2,3-二甲基丁二烯 $CH_2:C(CH_3)\cdot C(CH_3):CH_2$ ，1-二甲基丁二烯-[1,3] $C(CH_3)_2:CH\cdot CH:CH_2$ (dimethyl butadiene) 及 2,5-二甲基己二烯-[2,4] $C(CH_3)_2:CH\cdot CH:C(CH_3)_2$ (tetramethyl butadiene) 等，均已視為有望之原料矣。

關於合成橡膠之工業化，在英國以 S. P. 公司 (Synthetic Pro

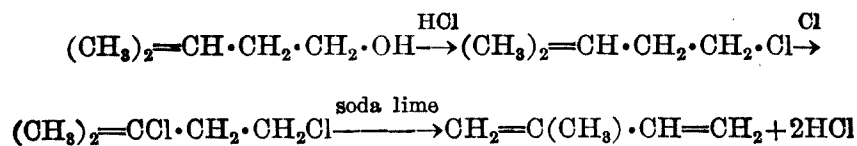
duct Co.)爲中心，巴更、費魯巴哈、馬富修、士托連基諾氏從事於研究。在德國賀芝滿氏哈爾氏及揮爾公司之化學家等，亦曾試行之。英國因歐戰而中止其研究。德國則又以歐戰時被封鎖，以致生橡膠原料缺乏之故，竟將其研究之一部實際化而大量的製造合成橡膠以補天然橡膠之不足。在當時之製品較之栽培橡膠其性質尙有缺陷，仍未能脫代用品之程度也。合成橡膠之製造程序，略分爲二段，首先製造不飽和碳化氫，次則將此等碳化氫重合而生橡膠，茲分述於後：

1. 2-甲基丁二烯-[1,3]之合成 有共軛二重結合之物質，其選爲合成橡膠中間體之原料者，有松節油，乙炔 (acetylene)，碳化鈣，石油，煤焦油 (coal tar)，澱粉、及纖維素 (cellulose) 等。但松節油須自植物採集，與生橡膠之採自植物者有同一之手續，故在橡膠栽培法已發達之今日已不適爲原料矣。

使用石油爲原料之 2-甲基丁二烯-[1,3] 合成法，係分離石油中之異戊烷 (isopentane) 及戊烷 (normal pentane)，經過氯化物之中間體而製成三甲基乙烯 (trimethyl ethylene)，再用氯添加法，而製成二氯化物，又用熱分解以除去二分子之鹽酸而得 2-甲基丁二烯-[1,3]，然石油中異戊烷之含量甚少，故在工業的方法，若以石油爲原料恐亦難成事實也。

以煤焦油爲原料之方法，係以煤焦油中之對位甲酚 (para-cresol) 爲原料，用甲基放出法 (exhaustive methylation) 而得 2-甲基丁二烯-[1,3]。其工程較爲複雜，與實驗室內之方法無大異也。若以煤焦油之石炭酸爲原料，亦應可用同一之方法而得丁二烯 (butadiene) 也。

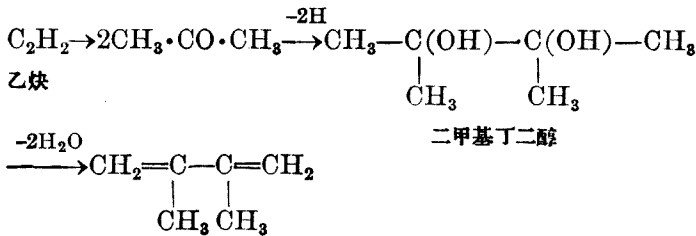
當 1910 年之際，視為有望之合成橡膠中間體製造法者，乃以澱粉為原料之方法也。用澱粉由醱酵法製成異戊醇(isoamyl alcohol)，再添加氯氣使變為二氯化物；最後於赤熱之蘇打石灰上分解而得 2-甲基丁二烯也。



異性戊醇可用以雜醇油 (fusel oil) 為主成分之特殊醱酵法得之。據費爾伯哈氏 (A. Fernbach) 之研究，係於 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (leucine) 存在之中使醱酵者也。若用此種醱酵法，同時並可得正丁醇及木酮，並可進而得丁二烯及 2-甲基丁二烯-[1,3]，最後使 2-甲基丁二烯-[1,3] 重合，而成橡膠。用此方法，當時每磅之合成橡膠，在一先令以內可以製出云。最後又有以碳化鈣 (calcium carbide) 為原料之方法。

用碳化鈣為原料製造成橡膠，有海列馬氏法 (Heinemann's process)。取由碳化鈣所發生之乙炔 (acetylene) 與乙烯及氯化甲烷 (methyl chloride) 混合之後，通過加熱管而得 2-甲基丁二烯-[1,3]，但其收穫率甚小，不能成為工業之方法。其合於實際工業化之方法，仍以德國在歐戰時曾經實行者為較佳。用乙炔經乙醛與醋酸之過程，而得木酮；再使與氨基鈉 (sodium amide) 作用，變為乙炔鈉 (sodium acetylide)；又用苛性鉀 (caustic potash) 及金屬鎂為反應劑，使乙炔結合而成甲丁醇 (methyl butynol)，又用鋅粉使成丁醇 (butynol)，

再用苦土 (magnesia) 脫水, 而得 2-甲基丁二烯-[1,3], 或於木酮生出後, 用鋁及苛性鈉還原之, 而得二甲基丁二醇 (pinacone); 再用加熱蒸餾或酸性硫酸鉀之方法以脫水, 而得二甲基丁二烯; 最後使 2-甲基丁二烯-[1,3] 或 dimethyl-butadiene 重合而生橡膠也。其變化以化學式表示之如下:



由上法所得之 2-甲基丁二烯-[1,3], 丁二烯及二甲基丁二烯之物理恆數如下:

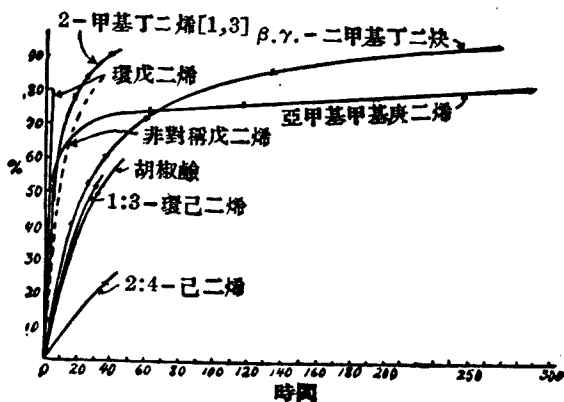
	沸 點	比 重
Isoprene	33.75—34°C. (762 mm., Harries)	0.8867 $\left(d_{4}^{16.5^{\circ}} \right)$
	36—37°C. (Weresheimer, 1911)	0.8793 $\left(d_{4}^{21^{\circ}} \right)$
Butadiene	-5°—1°C.	
Dimethyl butadiene	71°C. (Kondakow)	0.7272 $\left(d_{20}^{20^{\circ}} \right)$

三者之中丁二烯為沸點在 1°C. 以下之氣體, 易氯化而損失, 不便照管, 故合成橡膠之原料, 仍以 2-甲基丁二烯-[1,3] 及二甲基丁二烯為合於實際也。

2. 2-甲基丁二烯-[1,3] 之重合方法 2-甲基丁二烯-[1,3] 長期貯藏時, 起自然重合, 乃布查大氏 (Bouchardat, 1879) 狄爾登氏

(1884) 等，於偶然中發見者也。然欲求其合於工業之大量生產，則又非短期中完成其重合不可也。不用接觸劑之重合促進法，有加熱法及紫外線之方法等。

加熱法在高溫 (150°C.) 時其重合雖速，然其大部分不成橡膠，而成不旋膠，此其大缺點也。因其在重合之初期，橡膠之生成率較不旋膠大，故時時中止加熱，放出其尚未重合之 2-甲基丁二烯-[1,3]，於第二次加熱時利用之。如此將加熱放出工作反覆行之，可以增加橡膠之生成率。在德國實際使用之 2-甲基丁二烯-[1,3] 重合法，據云係於 70°C.



第 12 圖 共轭二重結合碳氫化物之重合速度

之高溫中經過二個月至三個月；或於 30°C. 之低溫中經過五個月之長時間；且在加熱前，如預先添加少量之已重合物，則其重合速度特別加大；至紫外線雖確有促進重合之作用，然尚未能供之於實際也 (Harries, 1913)。

接觸劑之重合促進作用，為觸媒作用？抑僅為增感作用？現尚不明。

微粉末金屬（還元鐵粉等），膠質金屬（colloidal Hg Ag Pt 等），醋酸、蟻酸等之有機酸，硝酸、氟化氫、鹽酸等之無機酸，鹼類，含 $-NH_2$ 之化合物（amide），鎂鐵之氮化合物（nitride），尿素、血漿、蛋白質、動物乾酪素（casein）、澱粉、甘油（glycerin）、氧、臭氧、臭氧化合物、硫等，均有若干促進重合之功效，然其效果之最著者，則為金屬鈉。

金屬鈉之作用，係馬秀博士與施托連基兩氏（Matthews and Strange, E. P. 24790, 1910）及哈爾教授（1911）殆於同時發見者也。其方法係對 2-甲基丁二烯-[1,3] 加 3% 之金屬鈉，於 $30^\circ C$. 之密閉器中，約經六週之時間；若丁二烯則加 0.5% 之鈉，於常溫中經一至二週之時間，殆可完全重合，而成合成橡膠。使用金屬鈉時，即 2-甲基丁二烯-[1,3] 中含有三甲基乙烯等類不純物，亦不致有如用其他方法時所起之惡影響；且無如在高溫重合時其一部變成不旋轉之虞，乃最實際之方法也。

金屬 K, Ca, Li 等亦可代 Na 之用，唯此時以變為汞齊（amalgam）以緩和其作用為佳。若使用有機金屬化合物（organometallic compound），例如烷基鹼與烷基鋅之混合物，則其重合愈為便利。³以金屬鈉為媒體之重合，若於密閉加壓器中混以二氧化碳，則雖減少鈉之添加量，亦可以起完全重合之反應也。由此法所得之橡膠，不溶於橡膠溶劑，但與空氣接觸之後，又變為可溶性云。此種變化乃合成橡膠之通性，依丁二烯橡膠（butadiene gum），2-甲基丁二烯-[1,3] 橡膠（isoprene gum），二甲基丁二烯橡膠（dimethyl butadiene gum）之順序，其原料含甲基較多者，則此種性質愈為顯著也。

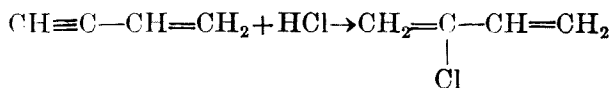
合成 2-甲基丁二烯-[1,3] 橡膠，除用鈉合成法或鈉碳氧氣合

成法所得者外，均有與天然橡膠同一之分子構造。然鈉重合法之橡膠，其臭氧化物之加水分解生成物與天然橡膠者不同。此應係其分子構造有異也。故名此種橡膠曰鈉橡膠，以別於正規之合成橡膠。至於加熱重合法之正規橡膠，拉長時之 X 射線分析不現干涉點；即有之亦極微弱云。此應乃鈉橡膠中含有 2-甲基丁二烯-[1,3] 之不均齊重合體，而其重合程度又不能斷定其與天然橡膠為同一也。故評定合成橡膠之價值，須俟試驗其物理及化學之結果而後能定也。

3. 合成橡膠之品質 歐戰末期(1917—1918) 德國用工業之方法所製造之合成橡膠，其原料係用丁二烯，2-甲基丁二烯，二甲基丁二烯等，而重合法亦冷式熱式及鈉法並用。但以二甲基丁二烯之加熱式重合法所得之合成橡膠之品質，似為最良，名之曰甲基橡膠。粘着力亦強，可以用於製造汽車車胎 (tyre of moter car)，及其他軟質橡膠製品。

由冷式重合法或鈉重合法所得之合成橡膠，其粘着性及彈性均少，雖可使用於硬質製品，然於普通之軟質製品則不適當矣。合成橡膠較之天然橡膠，其性質上一般之缺點為易於氧化，遇寒冷易失其彈性，及難於由捏練而得可塑性也。且如單獨使用合成橡膠，其硫化速度極遲。因之稱為“elasticator”而添加石油、植物油、二甲基苯胺 (dimethyl aniline) 及 toluidine diphenylamine 等，以增加其可塑性及彈性。又用有機促進劑以促進其硫化。由此等現象觀之，合成橡膠對於硬質橡膠製品，雖有代替天然橡膠之可能，然對於軟質橡膠製品，則尚多不及天然橡膠之點。在品質之改良上及價額上，其有待於今後之研究者，正復不少也（參照橡膠對於電之性質）。

4. 氯丁二烯橡膠 (chlor-prene-rubber) 美國丟磅特公司 (Du Pont) 之研究室曾發表一種所謂 chlor-prene polymer 之合成橡膠, (Carother, Williams, Collins and Kirby, J. Amer. Chem. Soc., 1931)。乃以乙炔通過第一氯化銅與氯化銨之熱飽和溶液, 可得種種之重合物, 由其中分離丁烯炔 (vinyl-acetylene) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 再使與鹽酸作用, 而得氯丁二烯 (chlor butadiene)。



其沸點為 59°C ., 密度為 0.96, 有醚類之香氣, 放置於較常溫稍高之溫度中液漸粘稠, 而繼則為膠狀, 最後遂重合而成彈性體。至其重合速度, 有 2-甲基丁二烯-[1,3] 之七百倍云。此種合成橡膠之比重為 1.29, 呈淡黃色, 無可塑性, 不溶於橡膠溶劑, 而與硫化橡膠有類似之物理性。抗張力為 140 斤/厘米², 伸長率為 800%, 抗張率雖較硫化橡膠弱, 然老化性則較小。此其較天然橡膠優良之點也。

雖有謂 2-甲基丁二烯-[1,3] 橡膠扯長後在 X 射線片不現干涉點者, 然此合成物, 則甚明顯表現干涉點, 其分子應可視為與天然橡膠有同一之構造也。

若變更氯丁二烯 (chlor-prene) 之重合條件, 於 35°C . 之溫度用強度電光之照明, 使受紫外線作用 16—24 小時後, 注入酒精中, 則得糖蜜狀之沈澱物。此物與捏練後之烟片有類似之性質, 有可塑性, 可受管子機或壓延機等之工作, 可溶於橡膠溶劑, 實與生橡膠相當之物也。此種變體通稱之曰 α 變體, 前之變體稱之曰 μ 變體, 此外之變體雖可

由重合方法而得；然其利用價值應以 α, μ 二者為最重要也。 α 變體靜置於室中，三四日後，遂變為 μ 變體，若加溫至 30°C 。則二晝夜，如加溫至 130°C 。則五分鐘而變為 μ 變體。此種變化，可用氧化鋅、氯化鋅、氯化鐵、一次芳香族之煙胺而促其早成。然石灰、氧化鎂、二次有機性煙胺 (phenyl β -naphthylamine) 等，又有遲緩其變化之效能。故如欲將 α 變體之性質長此保存，須添加相當之變化防止劑也。然如熱至 100°C 。則雖加有防止劑，仍不能阻其轉化也。

α 聚合體 (α polymer) 加種種之配合物，於 140°C 。加熱五分鐘，則變為 μ 聚合體，而成與硫化橡膠相當之物；若配入氧化鋅、氧化鎂、松脂各 5%，可得抗張力 250 仟克/厘米²，伸長率 900% 之物理性；若配入 1% 之苯基 β 萘胺 (phenyl- β -naphthylamine) 則其對於老化之抵抗力較之硫化天然橡膠製品優甚；若配以硫黃，不獨不特別增其優良性，反有引起焦燒 (scorching) 之傾向。至於軟化劑，松脂之外，松焦油 (pine tar) 油膠 (factis) 零陵香樹脂 (cumaron resin) 等，俱各賦予合成橡膠以特有之性質。對於氫及氦 (helium) 之透過性，亦約有天然橡膠之四倍。

用油酸鈉 (sodium oleinate) 為乳化劑，將氯丁二烯分散於水中，可得人造乳漿。此為懸掛狀態，容易轉化為 μ 變體而成為與硫化乳漿相當之物。若於水中預先加氨以中和重合時所發生之遊離酸，則 μ 變體之懸掛狀態可以安定。此種乳漿之粒子之直徑為 $0.05-0.07 \mu$ ，較之黑非種之乳漿粒子 $0.5-3 \mu$ 小甚。稀釋至 55% 時呈液狀，容易滲透皮革與木材，正期待其有特殊之用途也。

氯丁二烯之外，溴丁二烯 (brom-prene) 亦有類似之性質可生 α 聚合體及 μ 聚合體。其重合速度較氯丁二烯大。 μ 變體之密度較天然橡膠或 μ 氯化二烯者大。此等新合成橡膠，較之從來之合成橡膠為甚特色之物，其將來之進展誠堪注意也。

第五節 橡膠碳氫化物之衍生物

橡膠之分子構造，雖尚不明，然其為 2-甲基丁二烯-[1,3] 之二重結合物，即每一個 2-甲基丁二烯-[1,3] 基中有一個二重結合之重合 2-甲基丁二烯-[1,3] 之說，則已為普通所公認。故若附加他元素於其二重結合之部，則可生一種化合物，乃當然之事實也。茲將其重要者略述於次：

(1) 氯化物

$C_{10}H_{14}Cl_8$ (實驗式) 白色粉 (Gladstone and Hibbert, 1888)

$C_{10}H_{14}Cl_6$ (實驗式) (Hinrichsen, Quensell and Kindscher, 1913)

$C_{10}H_{13}Cl_7$ (近似實驗式) (Peachy, 1915, Lample Kolloid Z., 1921)

最後者可通氯於橡膠之三氯甲烷或四氯化碳溶液而得之，每五十克之橡膠，可吸收氯氣 100 克，此即市場之耐酸塗料之原料，其商品名為 Duroprene 者也。晚近氯化橡膠之用為塗料，已喚起世人之注意，關於此之研究及專利甚不少也。

(2) 溴化物

$C_{10}H_{16}Br_4$ (實驗式) 白色纖維狀沈澱 (Budde and Hübener)

$C_{10}H_{11}Br_5$ (冷橡膠液之溴素混合物)

四溴化橡膠在高溫度分離溴素，而成再生橡膠(Kischhof, 1914)。與生橡膠爲同分異性體，可利用於分子構造之研究。在常溫爲安定之物，故橡膠之直接定量使用之 (Budd and Hübener, 1909)。

(3) 碘化物

$C_{10}H_{16}I_3$ (實驗式 Weber) (存在與否尙屬疑問)

$C_{20}H_{27}O_7I$ (白色粉末) (碘結合時同時氧化而生)

$C_{25}H_{40}O_6I$ (黃褐色樹脂狀) (碘及過氧化氫之反應生成物) (Boswell, McLaughlin and Parker, 1922)

(4) 鹵素氫酸化合物

$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ (白色絮狀沈澱) (Weber, 1900) (可溶於三氯甲烷)

$C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$ (白色至褐色之固體) (Harries, 1913) (於 160° 分解)

$C_{10}H_{14} \cdot 2HI$ (白色固體於空中變黑) (於 $108^\circ C$. 失去一分子之 HI , 於 $125^\circ - 135^\circ$ 分解)

一般之鹵素氫酸化合物，均因加熱以分離其酸而生再生橡膠 (Lichtenburg, 1914)。由此方法，可使橡膠分子之二重結合之位置移動。研究橡膠分子構造時常利用之也 (Harries and Fourobert, 1913-1914)。

(5) 亞硝酸及硝酸之化合物

$C_{10}H_{16}N_2O_3$ (N_2O_3 之反應生成物) (nitrosite "a")

$C_{20}H_{30}N_6O_{16}$ (N_2O_3 之反應生成物) (nitrosite "b")

$C_{20}H_{30}N_6O_{14}$ (N_2O_3 之反應生成物) (有水分之存在時生成之 nitrosite "c")

以上三者，均係根據哈爾氏 1900 年時之研究，其後同氏又加以訂正，

謂亞硝酸肟“b”(nitrosite b)之生成,乃受不純物之影響云。

$C_{10}H_{16}N_2O_4$ (Ditmar, 1903) (存在與否尙屬疑問)

$C_{10}H_{16}N_2O_6$ (Ditmar, 1902) (因強硝酸之作用而生成) (黃色固形體)
(熔點 $142^{\circ}-143^{\circ}C.$)

橡膠之亞硝酸肟化合物,比較的安定,哈爾氏曾發明用此以行橡膠之直接定量,然其結果仍未能充分置信,恐亦與用四溴化物時相類也。

(6) 氧化物

關於橡膠氧化物之記載甚多,各種氧化物之生成均有報告,然此等氧化物爲純粹之單體,抑爲混合物?尙不十分明瞭,正有俟於今後之研究也。茲將其報告節錄於次:

$C_{30}H_{48}O_{10}$ (Spillar, 1865)

此乃生橡膠薄膜置於室中,歷數年後,被氧化而成之樹脂狀物質,名之曰施匹拉氏樹脂。

$C_{10}H_{16}O$ (Herbst, 1906) (褐色蜜糖狀物質)

$C_{10}H_{16}O_3$ (Herbst, 1906) (淡黃色固形樹脂)

長時間通氧於橡膠之稀薄溶液中時,得上二者之混合物,可分離而取出之。

$C_{16}H_{26}O_3$ (Peachy, 1912) 爲粘稠液體,可溶於有機溶劑。

$C_6H_9O_2$ (Peachy, 1912) 爲弱酸性之無定形固體,可溶於有機溶劑。

$C_{14}H_{16}O_4$ (Peachy, 1912) 爲褐色無定形固體,可溶於鹼類。

$C_6H_9O_2$ (Peachy, 1912) 可溶於蟻酸。

以上四者,係將橡膠薄膜置於室中,半年之後,溶於溶劑,行分別沈澱而

得也。

$C_{10}H_{16}O$ (Boswell, Mc-Laughlin and Parker, 1922) 可溶於二硫化碳。

$C_{25}H_{40}O_9$ (Boswell, Mc-Laughlin and Parker, 1922) 可溶於二硫化碳。

以上二者，係將曾經木酮抽出之生橡膠，放置於室中，所生之氧化物也。

$C_{25}H_{40}O$ (Boswell and Hambleton, 1922) 爲糊狀物，可溶於橡膠溶劑。

$C_{25}H_{40}O_2$ (同上) 將前者放置於室中，即生此物。

此二化合物，係於橡膠溶液中，加過錳酸鉀使經長時間之作用而得，若與過氧化氫作用，則先生 $C_{30}H_{48}O$ 。將此置於室中，則失一分子之 2-甲基丁二烯-[1,3]，而取得半分子之氧而成 $C_{25}H_{40}O_2$ 。

$C_{25}H_{40}O_8I$ (Boswell and Hambleton, 1922) 乃過氧化氫與碘之化合物。

$(C_5H_8O)_x$ (Pummerer and Barkard) 爲白色固形體。

此二者乃以 per-benzoic acid 作用於橡膠溶液而得，有若干之溶劑不能溶解之。

由各種方法所生成之氧化物已略述之。至生橡膠在貯藏中生成氧化物，竊以爲其發生中間體之過氧化物而氧化乃因接觸而爲其所促進，亦猶反應之爲日光所促進也。蓋橡膠之過氧化物雖爲爲水所分解而生左旋醛之物，然實際上乃因凡已呈粘性之變質生橡膠加醋酸鉍而加熱時，便起吡咯反應 (pyrrol reaction)，而表示有醛之存在故也 (Whitby,

1912)。

據畢起氏之報告 (Peachy, 1912) 於 85°C . 之溫度, 將含有濕氣之氧與生橡膠膜作用, 而測其吸收量時, 每 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 一單位吸收氧 (O_2) 40 而其殘餘之氣體中, 每 $4(\text{C}_{10}\text{H}_{16})$ 則生一分子之 CO_2 , 此外用木嗣將樹脂已抽出之橡膠, 其吸收氧之速度雖大, 然其吸收全量, 則與樹脂之存在與否無關云。至於由氧化而生之樹脂及橡膠中原有之樹脂, 雖有化學的差異, 而其均為氧化物則一也 (參看橡膠樹脂項)。

(7) 臭氧化合物

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ (實驗式) (正臭氧化物)

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ (實驗式) (氧化臭氧化物)

雖云橡膠溶液中通含有 6% 臭氧之氧, 則生前者, 通含有 12% 臭氧則生後者, 但李閃費氏 (E. A. Riesenfeld) 則否認有後者之存在也。溶劑係用三氯甲烷或乙酸乙酯。精製之臭氧化橡膠為油狀物質, 置於真空乾燥器中則凝固而成玻璃狀, 有爆發性, 熔融點為 50°C 。可於熱水中分解, 而生左旋醛與左旋酸, 及左旋醛之過氧化物。此外尚發生少量二氧化碳、蟻酸、琥珀酸、及過氧化氫等副成物。至於哈爾氏之研究, 欲於臭氧化橡膠決定橡膠之化學構造, 則已於前章述之矣 (參看橡膠分子構造之項)。

(8) 氫添加物 (C_5H_{10})_n

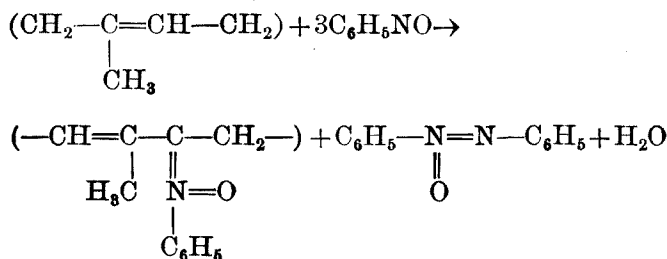
此為在 270°C . 之溫度, 10 氣壓之壓力之下以白金為觸媒, 而行氫添加 (Staudinger and Fritschi, 1922), 或用橡膠之稀薄溶液以海線狀白金為觸媒, 於 70° — 80°C . 之溫度常壓之下, 使與氫化合而得

(Pummerer and Burkard, 1922)。爲無色膠狀飽和化合物，無橡膠之彈性，與硫黃不結合，乾餾之可得自戊烷 (pentane) 之低級碳化氫至與 $C_{60}H_{100}$ 之分子式相當之高級碳化氫。

(9) 亞硝基苯 (nitroso benzene) 及苯酚 (phenol) 之化合物



前者爲生橡膠與亞硝基苯之反應生成物之分子式，而後者爲修正之實驗式，當係一個 2-甲基丁二烯-[1,3] 基以三分子之亞硝基苯反應，而呈如下之作用：

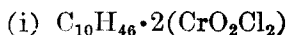


爲黃色絮狀之沈澱，於 $135^{\circ}-140^{\circ}C$. 分解，常利用之以測定橡膠分子量。

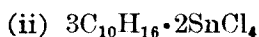
(ii) $C_{10}H_{16}(OC_6H_5)_4$ (Weber, 1900) 無定形粉。

加石炭酸於橡膠之四溴化物，便起反應而分離溴化氫，得與前式之實驗式相當之化合物。

(10) 氯化鉻等之附加化合物



此乃橡膠溶液與氯化鉻 (chromic chloride) 作用，所生之黑色固態物，在空中吸收水分而分解 (Spence and Galletby, 1911)。

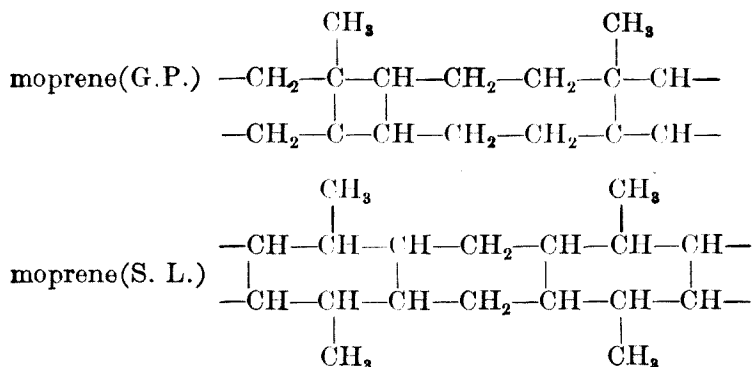


此乃不活性氣體中，以四氯化錫作用於橡膠溶液即得。三氯化鐵，四氯化鈦及五氯化銻等，均可造同樣之附加化合物。

(11) 硫酸對於橡膠之作用

於乾燥生橡膠加強硫酸經相當之時間後，便氧化而分解。橡膠溶液中加濃硫酸時，則生可溶於木酮之赤褐色樹脂；其實驗式與 $C_{20}H_{30}O_3$ 之氧化物相當；其熔點為 $95^\circ - 96^\circ C$. (Kirchhof, 1920-1922), 有還元斐林氏試液 (Fehling's solution) 之性質。因硫酸而生之橡膠氧化物，與溴素作用時得與 $C_{10}H_{16}OBr_2$ 相當之化合物。置橡膠於硫酸中，雖暫時之後即取出而洗滌之，該橡膠已有對於溶劑發生難溶性之傾向。若加 10% 之硫酸捏和之，用 $138^\circ C$. 之高溫加熱 3 小時，則其性質變為與谷多巴茄 (Gutta-percha) 相似，遇熱時有極柔軟之可塑性。因硫酸之濃度及其添加量加熱條件等之不同，亦可得蟲膠 (shellac) 或巴拉他 (balata) 狀之物。此種橡膠名之曰硫酸橡膠 (themoprene)。又與磺化 (sulphonation) 之結果相似，苟使有機硫化物發生反應時，亦可得同一之結果也。

橡膠與 para-toluene-sulphonic acid 及硫酸作用時，得蟲膠狀之 themoprene (C=88.08% H=11.7%)；與 para-phenyl sulphonic acid 作用，時得谷多巴茄狀之 themoprene (C=84.2%, H=11.13%)；若單與硫酸作用時則得 hard balata 狀之 themoprene (C=82.27%, H=10.18%)，茲想像此等物之分子構造若如下式，則互相之關係應為同分異性體也。



(G. P. = Gutta Percha, S. L. = Shellac)

因 themoprene 可與硫黃、氯、溴、氧等造添加化合物，故其不為飽和性物質可知。其添加之程度較橡膠低，比重與橡膠無大差異，有因熱而軟化之性質；（軟化點 20°—80°C.）而抗張力則因種類而異，有 600—4800 磅/吋² 之廣闊範圍；有 55,000 伏/釐之耐絕緣力（伏 = volt），現方作為海底電線及其他電絕緣物及塗料接着劑等，而期待其廣泛之用途也。

對於用硫酸處理再行水洗後之橡膠，加甲醛（formaldehyde）以作用之，則得蟻醛化合物，為有光澤之赭石色粉，二硫化碳及嘓啉（pyridine）中均可溶；遇熱不熔而起分解；其溴素吸收量，較硫酸橡膠低（12.6%:37%）；應乃一分子之甲醛附加於二重結合之物也（Kirchhof, 1923）。

(12) 鹼類之作用

鹼溶液對於橡膠在常溫中無顯明之作用，加熱後橡膠中之樹脂則被鹼化，而橡膠有漸次呈分散狀態之傾向。經鹼處理之橡膠水洗後仍有

一部分之鹼留於橡膠之上，可以促進硫化反應，故合成橡膠常用鹼處理之也。有謂因變質之結果，生橡膠之已發揮粘稠性者可用鹼以防止其粘稠，然亦有經鹼處理之橡膠，有促進硫化後之老化性之說云。

(13) 金屬及金屬鹽類之作用

銅及其鹽類對於橡膠呈有害之作用，早為衆所週知，即有微量之存在，有時亦可使橡膠呈顯著之劣化也。例如防水布保存之際，如布中含有 0.01% 之銅鹽，則橡膠皮膜起激烈之老化，乳漿一併加硫酸銅 0.01 克，所凝固之橡膠，貯藏中起潮濕現象 (tackiness) 而急速老化云 (Morgan, 1913)。

據屠姆遜及盧伊兩氏 (Thomson and Lewis, 1891) 將各種金屬之粉散布於硫化橡膠之薄膜，用 60°C. 之溫度加熱十日，以檢查各金屬之影響以銅為害最大，Pt, Pd, Al, Pb 等惡化作用微弱，Mg, Zn, Cd, Co, Ni, Fe, Cr, Sn, As, Sb, Bi, Ag 等則無惡化作用，金屬氧化物亦以 CuO 為最有害，MnO₂ 與 MnO₄ 亦有劣化作用。

其他之鹽類如 CuSO₄, CuCl₂, Cu(NO₃)₂, CuFe(CN)₆, CuS, AsI₃, AgNO₃, Sr(ClO₃)₂, VCl₂, BiCl₂, Te(NO₃)₂, NaNO₂, VNO₃, NH₄VO₃ 等，對橡膠均有害也。

尤以硫酸銅為最劣，橡膠中雖有微量存在，亦易喪失其彈性，若用 140°C. 之高溫加熱六日，橡膠則成襤褸矣，故銅製器具務使勿與橡膠接觸，而橡膠配藥，尤以銅鹽為最忌之物。氧化錳亦為有害之物，在生橡膠則生潮濕現象 (Bruni and Pilzola, 1921)。水銀之蒸氣，亦有使生橡膠脆弱之作用云 (Balten, 1910)。

(14) 硫黃及硫化物之作用

橡膠混加硫黃後加熱時，發生少許之硫化氫，而橡膠之物理性質起顯著之變化，此之謂橡膠之硫化 (vulcanization)。若混有多硫化物(鹼多硫化物)時，其硫化作用更速。橡膠於常溫中與氯化硫 (S_2Cl_2) 之蒸氣或稀薄溶液接觸時，其表面亦呈硫化現象，似此不加熱之硫化現象，謂之冷式硫化 (cold vulcanization or cold cure)，而前者謂之熱式硫化 (hot vulcanization or hot cure)。

第四章 橡膠之硫化

熱硫化法係 1839 年查理士·古特異氏 (Charles Goodyear, U. S. P. 3633, 1844) 所發見, 冷式硫化法係巴古氏 (Alexander Parkes, E. P. 11147, 1846) 所發見, 近年畢起氏 (Peachy, 1919—1921) 所提案之方法, 則謂使橡膠吸收二氧化硫, 再使吸收硫化氫, 利用因複分解而發生於橡膠內部之硫黃, 於常溫中將橡膠硫化之云。此亦冷式硫化法之一種, 亦名氣體硫化法。

此外尚有種種之特殊硫化法。橡膠硫化後, 可以增大抗張力, 防止因溫度變化而起之彈性減少, 並改善其他之物理性, 而賦與橡膠以實用上必要之性質, 實橡膠工業極重要之工程也。硫化之詳細方法見於製品製造之項, 茲僅就硫化之理論述之於次。

硫化分軟質橡膠之硫化與硬質橡膠之硫化, 前者為製造富有伸長性所謂彈力性製品時之硫化, 而後者則為使橡膠角質化之硫化, 須加多量之硫黃行長時間之加熱, 始能達其目的也。硬質橡膠一名橡木 (ebonite or vulcanite), 乃納爾遜古特異氏 (Nelson Goodyear, V. S. P. 8,075, 1851) 所發見。

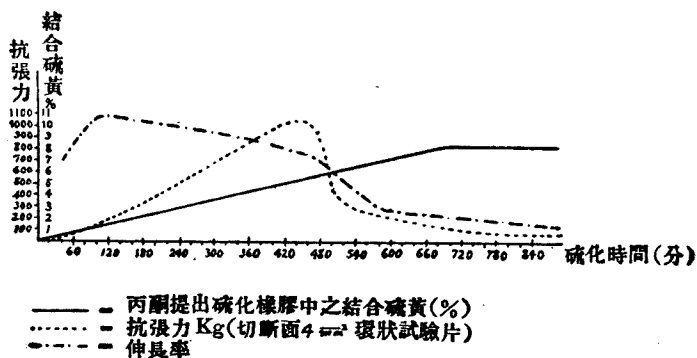
第一節 硫化之理論

1. 總論 橡膠硫化之學說甚多, 有化合說、吸着說、分子重合說、固溶體說、及分散說, 均係研究橡膠與硫黃間所起作用之假說, 迄今尙無

定論。橡膠之硫化，可大別之為軟質橡膠硫化與硬質橡膠硫化，前者乃將橡膠硫黃間之作用可由多方面研究之，而後者則較為單純也。

硫化橡膠中之硫黃有二種狀態，將硫化橡膠入鹼液中，行長時間之煎煮時，其一部溶於鹼液，而他一部則為不溶性。若以常識判斷之，應係前者乃機械的混存於橡膠之中，而後者則已與橡膠結合也。為區別此二種硫黃常用木酮為溶劑，以分離之。其不溶於木酮之硫黃，謂之結合硫黃(combined sulphur)，其溶於木酮者，謂之遊離硫黃 (free sulphur)，而結合硫黃對於橡膠之百分比謂之硫化係數 (coefficient of vulcanization)。

關於硫化橡膠之性質變化，若單就生橡膠與硫黃之混合物考察之，在一定之硫化溫度下，硫化時間增加，則結合硫黃量亦隨之而增；同時對於溶劑之難溶性亦增，然結合硫黃量不達 2.5% 以上，不見有顯著之物理性之改善，例如抗張力不見有激烈之增加也。橡膠 100 硫黃 10 之混合物，其硫化係數自 3.0 之前後起，抗張力急激增加，硫化係數至



第 13 圖 硫化時間與抗張力及伸長率之關係

5.0—5.5 時，其抗張力達最高點，結合硫黃如再增加，抗張力反急激減少。其關係觀第 13 圖可瞭然也(硫化係數與抗張力及伸長率之關係)。

抗張力達最高點之硫化程度，謂之正硫化 (correct cure)，未達正硫化以前之橡膠，謂之硫化不足 (under cure) 之橡膠，其超過正硫化之橡膠謂之過硫化 (over cure) 之橡膠，此均就軟質橡膠而言也。加有硫黃 20—50% 之橡木製品，其硫化係數至 15 附近，則失軟質橡膠之性質，而成角質。然硫黃量雖至任何之多，硫化時間雖至任何之長，其結合硫黃之量，有一定之限度，不能超過 32.5% 也。在軟質橡膠雖有同一之硫化係數，但因其硫化條件之不同，例如硫化溫度有差異時，其硫化橡膠之物理性不一定有同一之結果也。且如使用強力之硫化促進藥品，其結合硫黃量雖在 1% 以下，而亦可以發揮最高抗張力。茲根據此等事實，略述關於硫化機構之各假說而批評之。

2. 硫化化學說 關於此說之報告甚多，威巴氏 (C. O. Weber, 1894) 所提倡者乃其代表者也，氏乃用有組織的方法研究硫化之第一人。其方法係以巴拉橡膠 100，硫黃 10 之捏和混合物為試料，入耐壓加熱罐 (auto-clave) 中，於 120° — 140° C. 之間，以 5° C. 之差之溫度而加熱。每隔 30 分鐘取出一試料，用木酮抽出法，測定其遊離硫黃與結合硫黃之量。於是以加熱時間與結合硫黃量為兩軸而畫硫化曲線圖，以研究硫化橡膠之物理性質之變化。由其結果，得知在軟質橡膠其硫化係數在 2.0—2.5 之間時，其物理性質起急激之改善；且硫化曲線非平滑之曲線；曲線各處有急激上升之處。然在硬質橡膠之硫化實驗，其試料用橡膠 100，硫黃 50, 75, 及 100 三種不同之配合，於 140° C.

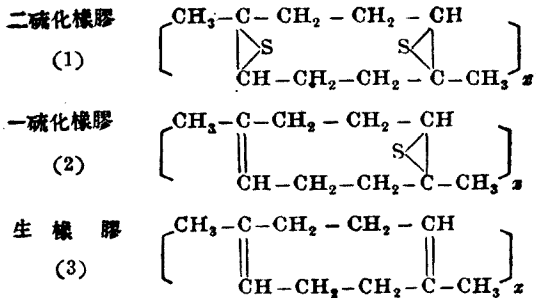
之溫度加熱 8—12 小時之後，測定結合之硫黃量。結果各種試料之硫化係數之值，為接近於 32.5—33.0 間之恆數。

硫化實驗中常發見有少量之硫化氫。然據布哈特氏 (Boughardt, 1897) 及特理氏 (Terry, 1892) 等之說，則謂硫化現象若認為置換作用，則其量未免太少，橡膠之硫化應係乙烯系碳素結合部起硫黃附加反應之化學變化。因硫化而生之最低硫化物為 $(C_{10}H_{16})_{10}S$ (含硫量 2.29%)，最高級之硫化物 (硬質橡膠) 為與實驗式 $C_{10}H_{16}S_2$ (含硫量 32%) 相當之物，其中間應有多數之硫化物可以生成，硫化氫僅其一耳。硫化曲線中之急激上昇，乃示硫化物之生成也。爾後業已明瞭硫化曲線中所起之急激上昇，實為耐壓加熱罐開閉時所生之實驗的誤差，故上述之說明，亦因之而失效矣。

其後又有愛德滿氏 (Erdmann, 1908) 之三硫說 (thiozonide theory)，及休布拉氏 (Hübener, 1909) 說，均化學說也。據愛氏之說，硫黃加熱至 $160^{\circ}C$ 。前後時，發生 S_3 (thiozone) 附加於橡膠之二重結合，而生三硫化物，橡膠因之起硫化現象。雖當時氏之硫黃非高溫不能發生 S_3 之說，對於在低溫所起之硫化現象難以說明，然爾後氏復發表一種見解。謂多硫化物之分解時，或硫化氫與亞硫酸起複分解時，雖在低溫亦可發生 S_3 ，則前說又無根據矣。總之，此假說待研究之點尚多也。

休布拉氏說，係出發於硫化橡膠之溴化物研究。橡膠硫化物為硫黃之二重結合化合物，以此與溴作用時，其已被硫黃飽和之橡膠分子，固不能再添加溴素，然其尚未與硫黃結合之二重結合，仍能與溴素結合。

此種事實，氏曾以分析的方法證明之。又採用哈爾氏之八角環狀體構造式以說明硫黃之結合狀態。結局謂硫化橡膠乃二硫化橡膠，一硫化橡膠及生橡膠三者用種種比例混合之而成物理性不同之各種物質焉。



例如橡木爲二硫化橡膠，而軟質橡膠爲 (2) 與 (3) 之混合物云。

且溴化物 (1) 不能附加溴素，(2) 則每一 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 附加溴原子二，(3) 則附加溴原子四。似此溴素添加量視結合硫黃量而遞減之事實，對於硫化之學說實予以有力之支持也。然在今日哈爾氏之環狀八角體構造式，其自身已失根據，則休布拉氏之說，自當大加修正也。主張化學說之人中，有秦傑林氏 (Hinzolin, 1916) 威伯氏 (L. E. Weber, 1926) 等，其持論大體雖同，然局部之見解仍各有差異也。最近博古及布列克兩氏 (Boggs and Blake, 1930) 根據硫化中之熱變化及硒 (selenium) 之硫化研究，而創化學的新硫化說，茲述其梗概於次：

(1) 硫化乃化學反應，硫化劑附加結合於橡膠分子之二重結合之一部或全部。

(2) 因之得軟質橡膠及硬質橡膠二種硫化物，均爲安定的附加生成

物也。

(3) 硫化橡膠之化學的不飽和性，其型有二，軟質硫化橡膠生成後，苟可以生成硬質橡膠之其他二重結合被一部分之硫黃飽和時，又產生第三之不安定型硫化物。此謂中間硬質橡膠 (senic hard rubber)。

(4) 某種硫化劑僅可生成軟質橡膠，因其不能附加於一切二重結合也。

(5) 使用硫黃之橡膠，硫化反應中有二種化學反應，在某一分子內繼續而起。

(6) 促進劑僅促進軟質橡膠生成之反應，對於硬質橡膠之反應，殆無效果，軟質橡膠之最高抗張力係軟質橡膠生成完了後，中間硬質橡膠方發生時所得者也。

(7) 硫化橡膠之物理性與結合硫黃間可以存在之一定關係，僅於中間硬質橡膠全未生成時保有之。

(8) 造成與 $(C_5H_8)_{200}S_2$ 相當之純軟質橡膠，所需之結合硫黃量約 0.5%。

(9) 軟質橡膠之老化現象，乃由分子中硬質橡膠之反應開始後而尚未完了之分子受氧化而起。

(10) 硬質橡膠生成中，硫黃自分子之一端，漸次向他端附加，反應進行甫半時，與雙極性 (dipoles) 呈最大之效果，此事對於橡膠之電性，可得滿足之說明。

(11) 橡膠之再生 (reclaiming)，分離硫化橡膠分子為二，一為含有各種結合硫黃，而不溶於三氯甲烷者，一為不含結合硫黃而可溶於三

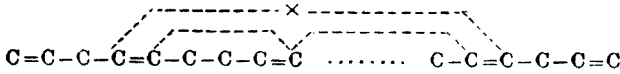
氯甲烷者。

根據以上之說明，將生橡膠、軟質橡膠、硬質橡膠、再生橡膠、及軟質老化橡膠等之構造圖示於次。

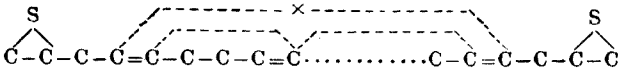
甲基丁二烯分子



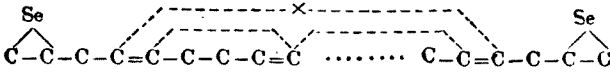
生橡膠分子



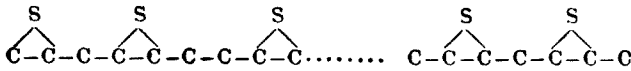
軟質硫化橡膠



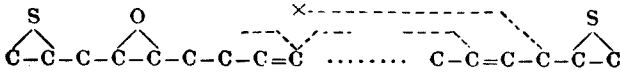
同上硒硫化橡膠



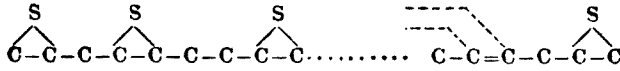
硬質橡膠



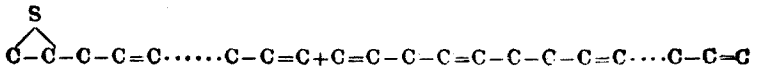
氧化軟質橡膠



中間硬質橡膠



再生橡膠



以上之學說，固尚未脫離假說之畛域，然其以軟質橡膠之生成及硬

質橡膠之生成爲完全不同之物，此種見解，在說明兩者間之性質之不連續上，實爲耐人尋味之事也。

3. 硫化物理說(吸着說) 物理說之種類亦多，有吸收說，吸着說，又有與化合相伴而生之吸收，吸着等說。其持論概謂硫化現象非化學的變化，乃物理的現象，與化學說大相逕庭也。關於橡膠之硫化，往昔布蘭德氏 (Brande, 1852) 曾唱物理硫化說，其後恆氏 (J. B. Höhn, 1899) 亦唱物理說。謂硫化現象乃熔態之硫黃，吸收於橡膠細胞中所呈之合金狀之物理變化也。此外主張吸着說者，有頗特 (Potts, 1911) 施彭士 (D. Spence, 1911) 施狄溫 (H. P. Stevens, 1911) 意大遜 (G. Van Iterson, 1917) 諸氏，又有奧司特瓦德 (Wo Ostwald, Kolloid Zeit., 1910-1911) 氏，乃單純吸着說之代表的主張者也。

奧氏以從來之實驗爲基礎，列舉 (一) 硫化橡膠中必有遊離硫黃存在。(二) 卽結合硫黃如經長時間之抽出，亦可分離之。(三) 硫化橡膠中之結合硫黃與橡膠分子間無化學量法之成分關係 (stoichiometrical relation)。(四) 經過機械處理之生橡膠，其結合硫黃量增大等事實。謂此等現象，均難以化合說說明之，而主張以視爲物理的吸着變化爲合理。奧氏又舉 (一) 溫度上昇 10°C . 時之結合硫黃量之增加率，與吸着之溫度係數相近，而與化學變化之溫度係數相差反大；(二) 結合硫黃對於橡膠之比例又係依吸着之方式 $\left(\frac{x}{a} = KC^m\right)$ 而變化等實例；而主張硫化乃橡膠硫黃間因吸着而起之物理的作用。

關於硫化現象之研究，固因奧氏主張之刺激而大爲進展，然其結果，奧氏所選爲論據之實驗的數值，其尙多可疑之點，已經反證，而被人主

張修正矣。例如（一）硫化橡膠必含有遊離硫黃之一事，已由施彭士及楊氏 (Spence and Young, 1912) 證明其錯誤；（二）所謂結合硫黃亦可用長時間之木酮抽出而分離之見解，亦已被施狄溫氏 (Stevens, 1919) 加以實驗的反駁而訂正；（三）在軟質橡膠，結合硫黃與橡膠分子間雖未發見化學量法之成分關係，然在硬質橡膠，其結合硫黃量，在實驗誤差之範圍內，有 32% 之恆數，已爲人所確認；（四）溫度上昇時所起反應溫度之變化，奧氏用威伯氏之實驗數值計算之結果，每上昇 10°C. 之溫度，係數爲 1.87，然施楊兩氏用更精密之實驗數值計算之結果 (Spence and Young, Kolloid-zeit., 1912, 11, 28), 在 135°—155°C. 溫度間，其溫度係數爲 2.65，而在 50°—75°C. 之低溫硫化，其溫度係數爲 2.84，由此可以證明化學變化之溫度係數，實在 2.5—3.0 之範圍以內。由此觀之，奧氏之主張，其根底已有顯著的動搖矣。

4. 折衷說 物理說固多缺點，然僅用化學說亦有不能充分說明者在。例如硫化橡膠對於溶劑之溶解度之變化其一例也。雖僅有極小量之結合硫黃，亦可使橡膠對於溶劑呈難溶性。橡膠與硫黃間有一定化合物之見解，亦難以說明也。據施狄溫氏之實驗，即含結合硫黃 0.27%，0.39%，0.45%，0.54% 等硫化不足之橡膠，其最後者溶解時，較之最初者需極長之時間，含結合硫黃 3.80% 及 8.64% 之正硫化橡膠及過硫化橡膠於一週間之長時間行苯抽出時，其溶解於溶劑之橡膠量，隨硫化之進行而減少。然其已溶部分與未溶部分所含之硫黃量則一。若是可知不能以不同之溶劑分離含結合硫黃量不同之兩硫化橡膠也。此等事實，以一定之橡膠硫黃化合物與其他硫化程度低之化合物，混合存在之威

伯氏等之化學說不能證明之也。於是奧司妥羅密斯連斯基氏 (Ostromislenski, 1915) 又唱一新假說，謂硫化橡膠，乃橡膠與硫黃之化合物溶融或吸着於未受變化之生橡膠中，而成化學性之物理的化合物(physico-chemical compound)；此乃有名之化合吸着說也。又有所謂吸着之化合說者，例如羅溫氏 (H. Loewen, 1912) 謂硫化作用，係硫黃被橡膠吸收之後，再起化合也。拜少及坡坡瓦兩氏 (B. V. Bysow and M. K. Popova, 1921) 謂硫化作用係熔融硫黃被橡膠吸收後，成無定形硫黃，彌散於橡膠之中，而起化合也。此乃因硫化現象非以單純之化合或單純之吸着所可說明，而為中間狀態之存在與染色或鞣皮之先吸收色素或單寧，而後起化學的結合之現象有類似之關係也。

又有所謂彌散說 (dispersion theory) 者，謂硫化乃硫黃及橡膠硫化物彌散於生橡膠中而起之現象也。單連伯爾爾氏 (Dannenberg, 1927) 唱單一彌散說，謂硫化者乃普通之硫黃 S_λ 在硫化條件之下變為不溶性硫黃 S_μ ，而彌散於生橡膠中之現象也。然施狄溫氏 (H. P. Stevens, 1928) 則謂某種硫化橡膠與硫黃間先起化合生硫化物彌散於生橡膠之中，而成硫化橡膠也。特威士氏 (Twiss, 1925) 等亦有與此相近之意見，唯尙認有若干吸着或重合等副變化隨之發生云耳。

又有謂橡膠與硫黃在硫化條件之下，造成固溶體 (solid solution) 而起硫化現象者。施克隆氏 (Skellon, 1913) 及西林滿氏 (T. Seelingmann, 1910) 等均主張是說者也。彌散說或固溶體說，均係謂硫化乃橡膠與硫黃在混融狀態時發生者。此可為硫化物理說中之一類也。但又有一種硫化說，雖始終認硫化乃橡膠分子內所起之本質的變化，然仍不

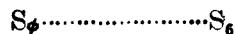
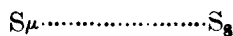
視爲化合物之生成，而謂爲因重合或其他作用所生之橡膠分子之安定化也。

據愛克色羅氏 (Axelrod, 1909) 之主張，謂硫化乃橡膠分子因熱所起之解重合作用，及因硫黃所起之重合作用等兩個正反對之作用同時並起者。因熱而起之解重合作用進行至某程度時，便成適合於發生因硫黃而起之重合作用之狀態。至此時便急激起重合而形成硫化現象也。愛氏所謂重合，係純化學的現象？抑係單純分子之凝聚 (aggregation) 之物理的現象？尙不明瞭。然橡膠碳氫化合物，亦有溶於溶劑者，及不溶於溶劑者，兩者之差，可以分子重合程度之不同說明之。而關於硫黃之有促進重合之機能，尙無積極之證據也。

據克爾和夫氏 (Kirchhof, 1913—1920) 之研究，謂硫化者，乃不安定之生橡膠分子轉移 (transformation) 至安定變態 (modification) 所起性質上之變化。至於硫黃與橡膠分子結合，並非本質之變化，不過第二次的階梯已耳。哈爾氏亦抱類似之見解，謂生橡膠原爲不安定之變態 (metastable modification)，因有硫黃存在之後，遂變爲安定之變態 (stable modification)，此卽硫化現象也。此變化中，在第一階段，硫黃被橡膠分子吸着，其被吸之硫黃，初尙可用木酮抽出，若置於溫處片時之後，遂變爲難於抽出之狀態，是之謂初步硫化 (post vulcanization)。曾吸着硫黃之橡膠，雖用木酮抽出；然生橡膠本身之性質已起顯明之變化，與臭氧作用時卽惡化，卽另加入新硫黃而加熱之，亦不能達完全硫化之程度。且謂在此狀態難稱爲完全硫化，所謂正硫化橡膠者由橡膠與硫黃之化學的結合，始能達到者也云。

據哈烏察氏之說(E. A. Hauser, 1927),謂硫黃之可由八原子硫黃經四原子硫黃而變為不溶性硫黃 ($S_8 \rightarrow S_4 \rightarrow S_\mu$) 然,橡膠分子受熱及硫黃之作用,亦由 $(C_6H_8)_8$ 經 $(C_6H_8)_4$ 而構成不溶性變態之化合物。此種現象即所謂硫化也。關於硫化之理論甚多,以上所述,亦不過舉其要者,而敘其概略耳,然尙無綜合統一之決論,其有待於今後之研究者正多也。

5. 硫黃分子之形態與硫化之關係 硫化為橡膠與硫黃之物理的結合抑為化學的結合,姑置不論;第有必須明瞭者,則為有硫化生橡膠之能力者,究為具有何種分子狀態之硫黃乎,斯乃硫化研究上極重要之事也。硫黃普通有三種變態存在,即斜方晶系硫黃,單斜晶系硫黃,及可塑性之無定形硫黃 (S_λ S_μ S_r) 之三種。關於此等硫黃及於熱硫化之效果,據特威士氏(Twiss and Thomas, 1919, 1921)之研究,將此三種硫黃,各別使用於熱硫化而比較其效果,三者間均不見有顯著之優劣差。此或係不溶性硫黃 S_μ 於 $120^\circ C.$,能變為可溶性硫黃 S_λ ,或 S_r ,而在硫化條件之下,與 S_λ 及 S_r 起平衡也。膠質硫黃可用於硫化之說甚古,氯化硫之硫化能力,曾認為係含有膠質硫黃也。膠質硫黃除硫化乳漿之特別用途外,別無特別優良之效果。此等硫黃之分子式,據伯克滿氏之研究如下式:

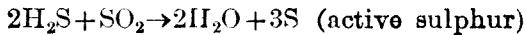
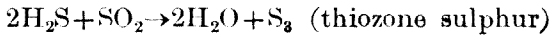


S_6 與 S_8 雖同為無定形之硫黃，然其溶解度仍有多少之差異，而硫黃在蒸氣狀態時 (860°C .) 均為 S_2 。

硫化橡膠之硫黃，其分子為特殊狀態之說，亦甚古也，前述之愛德滿氏 (Erdmann, 1908) 之三硫說亦其例也。氏謂在 160°C . 前後熔融之硫黃中含有多量之 $S:S:S$ 。有此分子構造之硫黃，例如氧化作用時之臭氧 (ozone)，其與橡膠起作用之力甚大也。據愛氏之假定， S_8 須高溫度時始存在，而在低溫度則為不安定之物，故不適於說明低溫硫化。然近來伯特福德，舍不勒爾兩氏 (Bedford and Sebrell, 1922) 用實驗證明，即在低溫之下，亦可生成 S_8 (thiozone)，例如在 10°C . 以下之苯中，通亞硫酸氣及硫化氫時，得 S_8 型之沈澱，以此混入橡膠糊 (rubber cement) 中，即可於常溫而硫化也。 S_8 放置時，漸變為可塑性硫黃，經時愈久，並有變為結晶性硫黃之傾向。據伯特福德氏之主張，謂畢起氏之氣體硫化，即因有 S_8 型之硫黃發生也。

又有與此相近之有力學說，其見解謂初生態之硫黃有利於橡膠之硫化；例如橡膠硫化時，初生態之硫黃，亦若還原作用時初生態之氫，有特殊之性質，因以呈硫化作用也。多硫化化合物分解時所起之硫化作用，及有機促進劑之反應機構等，亦以此見解而說明之也。此種發生機之硫黃，謂之曰活性硫黃。

此二假說乃同工而異曲，皆將硫化作用歸因於因硫黃自身之熱變化，或硫黃及硫化促進劑反應之結果所發生之活性硫黃之作用。畢起氏之氣體硫化反應，以化學方程式表時，有下記兩樣之書法：



第二節 硬質橡膠之硫化

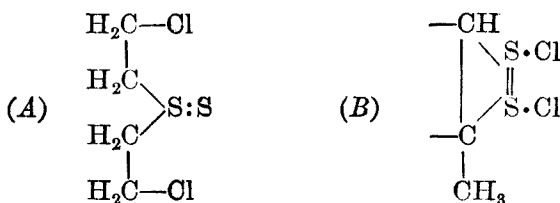
以上所述，其要點固在乎就軟質橡膠之硫化而言硫化之理論，然其一部當可適用於硬質橡膠之硫化也。然硬質橡膠之最高級硫化物之結合硫黃量有 32% 之常數，故 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 之不飽和部分，應全部為硫黃所飽和，而變為 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_2$ 之飽和硫化物，已無異議。關於此點，硫化化學說實為一般所承認者也。惟低級硫化之硬質橡膠，究係何種硫化物所成，尙無明確之解答耳（參照博古，布列克兩氏之硫化化學說）。

第三節 用氯化硫之硫化法

使用氯化硫之冷式硫化法，亦有物理說與化學說之對立爭論，與熱硫化時無以異也。氯化硫吸收空氣中之水，分解而發生鹽酸，同時并生膠質之遊離硫黃，因之，其分解成分，對於橡膠之吸着及其作用，均須詳加考慮，其實驗之困難，較諸使用硫黃者為更甚也。

威伯氏乃主張硫化化學說者，已如前述。一分之稀薄橡膠溶液中，加二分之氯化硫，於反應後再加一分之稀薄橡膠溶液時，所得之硫化橡膠液，及最初即用橡膠溶液與氯化硫各半所得之硫化橡膠液，各別傾入酒精中沈澱之；再用苯將此兩種沈澱物行抽出時，前者之中，可得可溶於苯之生橡膠，而後者則無之。威氏由此事實推之，斷定氯化硫與橡膠之結合，並非吸着乃化合也。不含遊離 polyprene（橡膠）之最低位之硫

化橡膠，含有 3.97 % 之結合氯化硫，故氯化硫之軟質硫化橡膠，有 $(C_{10}H_{16})_{24}S_2Cl_2$ 之化學式，而與過剩之氯化硫作用所生之硬質橡膠，又有 $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ 之實驗式。但關於最高硫化物中之氯化硫含有量，又發現重大之錯誤。秦立克閃及肯德斜兩氏 (Hinrichsen and Kindscher, 1910) 將最高硫化物之實驗式修正之為 $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ 。此時結合於橡膠分子中之氯與硫之比例，雖常常保持氯化硫之成分比，但關於氯及硫與橡膠碳氫化物之結合狀態，又有二說。(一) 乃如 A 式，氯及硫分解之後，與各碳原子結合。(二) 乃如 B 式， S_2Cl_2 並不分離，



直接添加於二重結合部。前者因係氯化硫分解之後與橡膠化合，故可謂乃活性硫與橡膠作用也。苟若是，則在化學說亦有不當之點也。例如於各種濃度不同之氯化硫溶液中，浸以有一定表面積之橡膠片，一定時間之後取出之，而測定其結合硫黃量時，其結合硫黃量，不獨與氯化硫液之濃度變化相關聯，大概依吸着方程式而變化，即其含有硫黃之最高量，亦較與 $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ 相當之物大為低下也。就此點言，亦猶熱硫化時然，硫化化學說以外之他說，有不能強加否定之事實存在也。

第四節 不用硫化物之硫化法

硫黃或氯化硫以外之物質，例如溴化銻 (Fawsitt, 1892)，鹵素

(halogen), 次氯酸鹽 (hypochlorite) 等, 亦可予橡膠以類似硫化橡膠之性狀, 然其效果多難期待。晚近又注目於週期律上與硫黃為同屬體之硒 (Se), 碲 Te, 氧等, 謂其可呈硫化作用, 且有二三之研究業經發表。

據博古氏 (Boggs, 1918) 之報告, 將硒之黑色變態物混入橡膠, 以有機性烴胺, 例如 para-nitroso-dimethyl-aniline 及 piperidinium-pentamethylene-thiocarbamate 為促進劑 (accelerator), 用普通之硫化方法加熱時, 起硫化現象。橡膠變成不溶性, 其抗張力較使用硫黃之硫化橡膠稍弱; 而硫化時間約需二倍。若將硒之一部換以硫黃, 使用超促進劑行熱硫化時, 亦呈硫化作用。其所得硫化橡膠, 不僅抗張力甚高, 其製品對於磨擦之抵抗力亦形增大, 因之, 常用於汽車外胎 (tyre) 之表面橡膠 (tread)。硒與硫黃同時使用時, 可以防止硫黃生成準安定物質, 故有利於防止硫化前之噴霜 (blooming) 現象。又有謂使用硒之硫化橡膠對於老化之抵抗力亦強大者, 及氯化硒或氯化碲亦有與氯化硫同樣之作用者。關於硒之作用, 亦與硫黃同樣, 無不移之定論。大體謂係附加於橡膠分子之不飽和二重結合部, 而起上述之性質變化也云。

據奧氏所發表之說 (Ostromislenski, 1916), 凡可氧化 (廣義的) 乙烯之物質, 均有硫化橡膠之作用, 硝基誘導體 meta-dinitro-benzene, trinitro-benzene, tetranitro-naphthalene, picryl chloride 等物質及有機性過氧化物, 例如苯甲醯基 (benzoyl) 過氧化物 (peroxide), 過苯甲酸 (perbenzoic acid), 橡膠之臭氧化物及橡膠之鹵素衍生物等, 亦均有上述之作用云。

據施氏之實驗 (Stevens, 1917) 對於橡膠 100, 一氧化鉛 8 之配合 (mixture), 加三硝基苯 4, 於 135°C . 加熱 5 分鐘, 即達正硫化點。此種硫化橡膠之抗張力為 0.954 仟克/毫米², 伸張率為 856%。又對於橡膠 100, 氧化鎂 30 之配合, 加三硝基苯 4, 於 140°C . 加熱 40 分鐘時, 其抗張力為 1.06 仟克/毫米², 伸張率為 542%; 若用苯甲醯過氧化物於 114°C . 加熱 5 分鐘, 雖亦可達正硫化, 然其耐伸強度較之使用三硝基苯時為劣云。此等硫化物, 較之使用橡膠 100, 硫黃 7.5 於 148°C . 加熱 90 分鐘, 所得之硫化橡膠之耐伸強度 1.40 仟克/毫米², 相差遠甚, 其實用的價值殆不足道也。於此種硫化若配入少量之三硝基苯, 於硫化後行木酮抽出時, 並不見有三硝基苯之存在; 若多量配入而由抽出中之氮計算三硝基苯時, 顯見其有一部分已與橡膠結合。而其結合大體亦可認為乃化學的結合也。此外關於硫化應述之事項極多, 俟於討論硫化之實際工程時再詳述之。

第五章 硫化橡膠之性質

第一節 硫化橡膠之物理性質

(a) 色彩 硫化橡膠之色彩，雖可由配合而左右之，然橡膠硫黃系之純硫化橡膠為黃褐色之半透明體，而其光之吸收度隨硫化係數而增加，最高級之硬質橡膠(橡木)呈純黑色。但橡木之薄片為淡黃褐色。

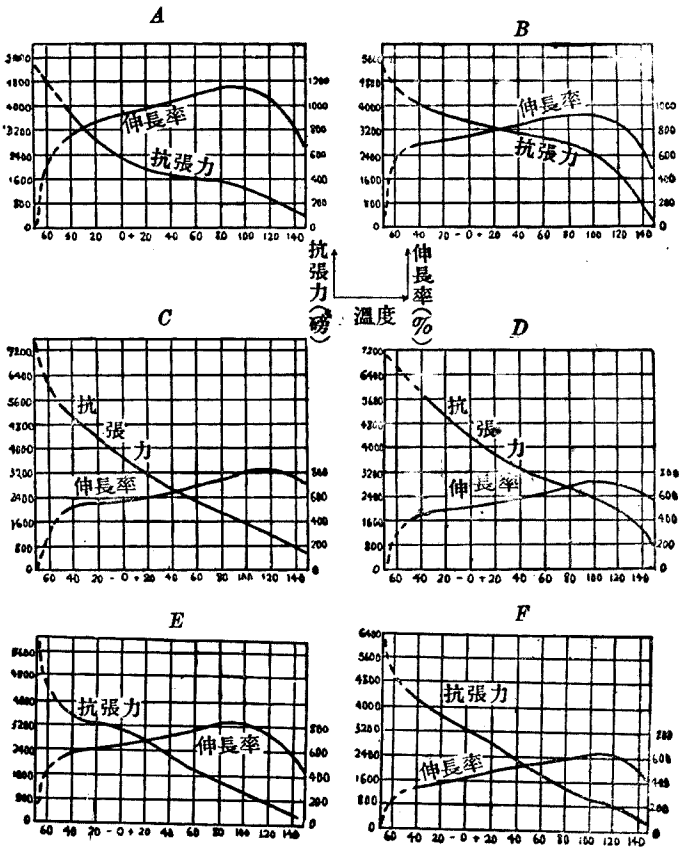
(b) 比重 硫化橡膠之比重，亦可由配合劑而變化之，但普通軟質橡膠之比重概不出乎 0.95 ~ 1.7 之範圍。特殊之製品，例如海綿橡膠(spongiouse rubber)及 X 射線用之含鉛橡膠板等，乃極輕極重之物，則出乎此範圍之外矣。橡木雖為近於橡膠硫黃系之純橡膠製品，其比重在 1.15 ~ 1.3 範圍之內，而於無機配合劑較多之蓄電池槽用之橡木，其比重多在 1.5 附近。

(c) 臭氣 硫化橡膠有特殊臭氣，多為硫化氫及其他硫化物之臭氣，或還元性有機化合物生成時所發之臭氣。近來因為使用有機促進劑，故自此等促進劑所生之特殊臭氣實不少也。消滅橡膠臭氣之方法，雖有種種之研究，然其效甚渺。近來配入特殊之香料，固可以製造芳香之製品，然經長時間使用後，其香氣仍歸消散也。市場販賣之芳香劑有 R. T. V. 出品之 Rode No. 0, No. 10, 及 I. G. 出品之 Rubberol A 及 B。

(d) 對於溫度之性質變化 硫化橡膠對於溫度之變化，較之生橡膠甚為遲鈍，遇寒氣不極端硬化，遇高熱亦不如生橡膠之容易發揮粘性而柔軟化。軟化溫度，與結合硫黃量成比例而上昇，軟質橡膠在 100°C.

之前後尚堪使用。硬質橡膠之耐熱性更高。軟質橡膠如不配入硫黃，僅使用秋蘭姆(thiuram disulphide)類之超促進劑，則其硫化物之耐熱性更強也。

硬質橡膠之境界雖不明瞭，然結合硫黃在 16% 附近時，其體脹係數乃起急激之變化，實堪注意也(參照電性質之項)。



第 14 圖 溫度變化對於抗張力及伸長率之影響

硫化橡膠之熔點雖不一定，然橡膠硫黃系之純硫化橡膠熔於 270° C. 附近，至 300° C. 則起顯著之分解；橡木則不熔融而直接炭化。

橡膠耐寒耐熱之性質隨配合劑而異，關於此點之實驗例甚少。大體近於橡膠硫黃系之純硫化橡膠在低溫度有比較的高抗張力與伸長率。據鄧拉爾氏等之實驗結果，如第 14 圖（自 -70° C. 至 147° C. 之抗張力及伸長率變化之曲線圖）(Tener, Kingsbury, and Holt, 1928)。

第 13 表 試料配合表

橡 膠	硫黃	氧化鋅	煤煙	M	秋蘭姆	H	硬脂酸	礦脂橡膠	棕櫚油	再生橡膠	碳酸鈣	硫化條件	橡膠%
A.	92.5	7.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	147°×90	96.5
B.	100	1.91	1.03	—	0.26	—	—	—	—	—	—	125°×25	99.0
C.	100	3.0	130.0	—	0.6	—	3.0	—	—	—	—	141°×45	79
D.	100	3.0	5.0	40.0	0.6	—	3.0	—	—	—	—	141°×45	79
E.	100	3.0	5.0	—	0.6	—	3.0	—	—	—	60.0	141°×30	79
F.	100	3.0	18.8	34.9	—	1.0	—	10.9	6.5	38.1	—	145°×50	69

備考：M=Mercapto-benzo-thiazole.

秋蘭姆=Tetramethyl thiuram-disulphide.

H=Hexamethylene tetramine.

硫化條件 147°×90 者，乃表示於 147° C. 之溫度，加熱 90 分鐘之意。

橡膠%乃表示容積百分率。

觀上之結果，如 A, B 生橡膠多之硫化橡膠，較之其他有複雜配合之硫化橡膠，其扯斷力等受溫度變化之影響者尙少，如 C, D 二者配有氧化鋅或煤煙(或碳黑, carbon black)之橡膠，所受之影響則大。即在 -40° C. 前後之低溫，亦均有相當大之扯斷力。然若，由伸長率判斷時，含生橡膠量多之 A, B 則富於伸長性，即為實用性較多之物也。由全體觀之，溫度對於硫化橡膠之物理的影響甚大，扯斷力隨溫度之降下而增

加,同時橡膠硬化;而在高溫度則殆無抗張力之可言。

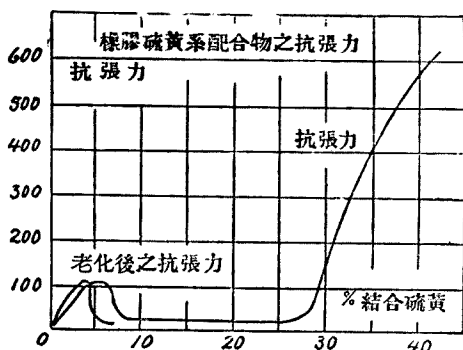
硫化橡膠之導熱性,隨配合劑之增加而增大,純橡膠時之導熱係數約為 0.00035 之譜。配合劑增加時,生橡膠含有量降至 40%,則其導熱係數表示 0.00068 之程度之值。

硫化橡膠之燃燒熱,較之未硫化生橡膠者稍低,故硫化中應有多少之發熱也。關於此點,至硫化時之熱變化項再詳述之。

第二節 硫化橡膠之機械的性質

抗張力及伸長率 將橡膠硫化,其主要目的,乃在賦與橡膠以機械的強度。故議定硫化橡膠之價格時,多以其抗張力及伸長率為標準。在軟質橡膠,其抗張力普通係隨硫化之進行而增加,以漸達於最高值。此最高點,謂之正硫化(correct cure)點。達正硫化點之橡膠,若繼續加熱而進行硫化反應時,抗張力反急激減少,此時之橡膠,謂之過硫化(over cure)之橡膠,其尚未達正硫化點之橡膠,謂之硫化不足(under cure)之橡膠。

配有多量硫黃之硬質橡膠,一時達最高扯斷力後,抗張力減少,繼續抗張力已減少之狀態少時之後,抗張力又急激增加而成爲橡木。

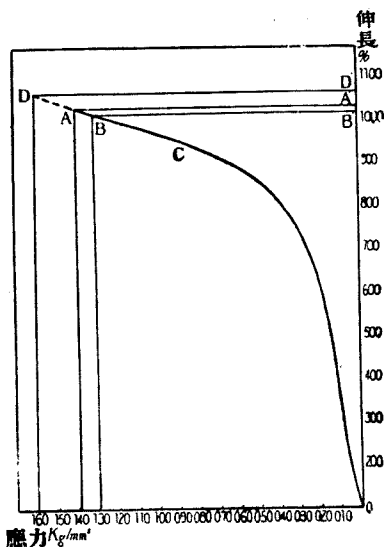


第 15 圖 橡膠硫黃系配合物之抗張力曲線

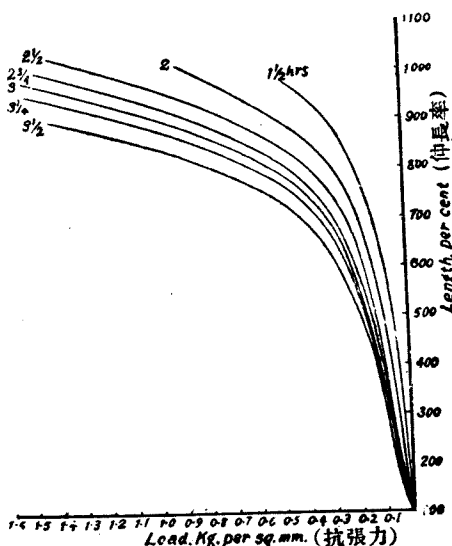
應力與伸長率之關係 應力者乃扯長時所加之外力；用外力扯長軟質橡膠時，在初用較少之力，亦可扯長，但達某點以後，即僅小之扯長亦需甚大之力，若更欲扯長時，則切斷矣。茲將所加之外力與橡膠之伸長作為兩軸，可畫表示橡膠抗張性之應力變形曲線(stress strain curve)。

曲線之終極點，即橡膠切斷之瞬時所加之力，以試料伸張前之斷面積除之，其所得之商，謂之耐伸強度或扯斷力 (tensile strength, or breaking load)，以仟克/毫米² 或磅/吋² 表示之。切斷時之伸長，以伸長前之長之百分率表示之，謂之伸長率(% of elongation)

僅用硫黃加硫而成之軟質橡膠，其硫化程度與伸長率之關係，用硫化不足橡膠，正硫化橡膠及過硫化橡膠之三種應力



第 16 圖 硫化橡膠之應力變形曲線圖



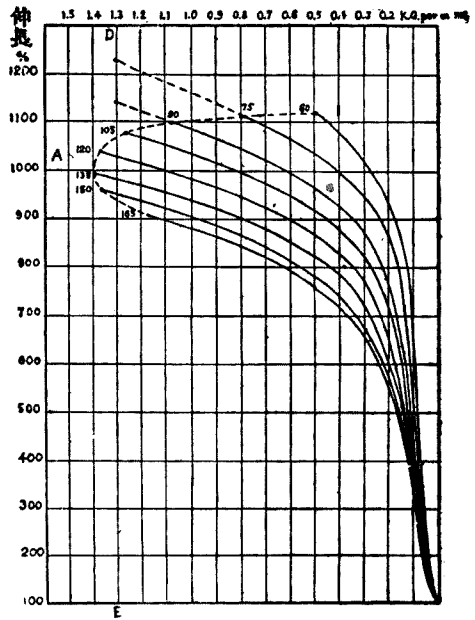
第 17 圖 硫化程度與伸長率之關係

變形曲線表示之，則如第 17 圖。

在硫化不足之橡膠，增加小之荷重，雖可得大之伸長，然曲線當通過使曲線之形發生變化之變曲點(point of inflection)時，橡膠即切斷，故結局其伸長率仍甚低也。然硫化程度若增加，則至切斷時之曲線之伸長亦增大。在第一，第二，第三之曲線，其伸長率漸次增加，而第三有最高之值；第四，第五曲線其伸長率漸次減少。即伸長率至硫化之某一點達最高度，過此則漸次減少。迨至過硫化點，則又急激減少也。

細考對於同一荷重之伸長之比例，其曲線隨硫化程度之進行，向內方移動，而接近於水平軸；換言之，即對於同一荷重之伸長，隨硫化而減少也。

以上均係配有多量硫黃之實驗。茲更就僅配有 5% 硫黃之橡膠而觀其抗張力等。此時之抗張力隨硫化之進行而增加，達最高點後，雖亦漸次減少，然減少率極小，至於伸長率達最高點後，雖亦多少減少，然復



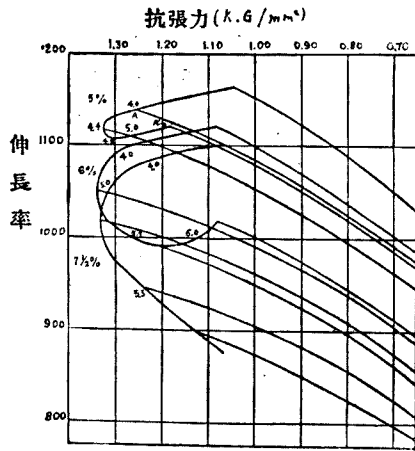
第 18 圖 因硫化時間之變化所生之
應力變形曲線及切斷點

表示增加之傾向。此即硫黃完全與橡膠結合而無剩餘之遊離硫黃，故縱繼續加熱亦無過硫化之事。因之，抗張率亦無急激之減少。因硫黃之橡膠硬化作用亦至某程度而止；若再繼續加熱，則橡膠反因熱之作用而軟化，伸長率亦隨之而增加也 (de Vries and Hellendoorn, 1920)。

橡膠之應力變形曲線與金屬之應力變形曲線對照而觀

之，其形狀全異。在橡膠受小荷重時，最初頗易伸長，達某點後，荷重雖增，而伸長之增加極少，曲線之方向發生變化。過此變曲點後殆成直線，在同種之生橡膠，其硫化程度縱有不同，而變曲點以後之直線，仍互相平行也 (第 17 圖)。因之，硫黃橡膠系軟質橡膠之變曲點以後之直線與水平軸所成之角度，可用為表示所用生橡膠之性質之一標準也。此之謂應力變形曲線之傾斜 (slope)，或稱為形態 (type)。(Schidorowitz and Goldsborough, 1916 ~ 1919)。

普通生橡膠之品質優良者，其傾斜角度小。即因單位荷重所生之伸長微小之意也。西德羅取氏曾發表一種比較此種傾斜之簡單方法：係用常數除荷重 0.6 仟克/毫米² 之伸長率與 1.04 仟克/毫米² 之伸長率之



第 19 圖 配有 5% 或 7.5% 之硫黃之純硫化橡膠之扯斷點曲線及其最高扯斷力 (曲線之上之數字表示結合硫黃量)

差所得之商，以表示傾斜也。

$$T = \frac{E_1 - E}{2.5}$$

T = 傾斜， E = 荷重 1.04 仟克/毫米² 之伸長率，

E = 荷重 0.6 仟克/毫米² 之伸長率。

荷重 0.6 仟克及 1.04 仟克在橡膠應力變形曲線上，則為與變曲點以後之直線部相當之點。

正硫化 (correct cure or optimum cure) 正硫化之術語，在學術上雖尚有缺少明確之嫌，然在軟質橡膠乃綜合各種之條件而稱其最適當之硫化點也。大凡硫化橡膠之保有耐伸強度之最高點 (maximum breaking load) 者，多稱之曰正硫化之橡膠。據愛龐及后辣罕兩氏 (Eaton and Gratham, 1915) 之意見，指明最高扯斷力之硫化點，乃橡膠伸長性 (extensibility) 較諸極大僅稍許減少之點；亦即極微之過硫化狀態。故謂正硫化點，應取扯斷力與伸長率相乘積之極大值，此名之曰扯斷積 (tensile product)。扯斷積之值大體與切斷時之斷面積除切斷時之荷重之商成比例。嚴密言之，因配合劑之關係，橡膠扯長時，容積起變化，斷面積與伸長之關係，亦有不如此上述之單純者。實際上扯斷積之極大點多與扯斷力之極大點一致，均可作為正硫化點也。橡膠製品，經時日久，受氧化及其他原因之影響，其物理性質漸次劣化，此謂之橡膠之老化性 (aging property)。若同時考慮橡膠製品之壽命，而定正硫化點，則問題更複雜矣。蓋橡膠製品之老化性與硫化之程度有密切之關係也 (參照橡膠之老化性)。

硫化橡膠之熱彈性關係與生橡膠初無二致。伸長則發熱，回復原有狀態則吸熱。即伸長橡膠加熱時則收縮，冷卻時則膨脹。關於生橡膠之各方異性已如前述，即硫化橡膠亦多留有各方異性也。

由滾筒壓出之布狀橡膠，其縱橫之強度各異，此種現象謂之壓延效應 (calender effect)。此種效應硫化後可以消滅大半。若在硫化前，加適當之熱，而增加其橡膠粒子之自由度，則各方異性殆更可完全除去也。雖然，製造使用模型之製品時，須加外壓，此時，模中被外壓變形之橡膠分子，不能回復球形，其變形有仍舊存在者。故車胎之內胎 (tube of pneumatic tyre)，其抗張力之所以隨方向而異者，良以此也。配合硫化橡膠之頗阿勝氏比，被配合劑支配之處甚多，等方性配合劑有煤煙，氧化鐵，氧化鋅，鋅鋁白 (lithopone) 及沈降硫酸鋁等；各方異性配合劑有碳酸鎂，石墨，雲母，瓷土及矽藻土等。但雖稱為各向同性，亦不過指 100% 前後之伸長時為然耳。如伸長率過大，即任何配合劑亦起容積之增加也。然屬於前者之球形粒子配合劑，例如煤煙，氧化鋅等無容積之變化；而針狀結晶體之碳酸鎂，硫酸鋁等其容積變化或永久變形 (permanent set) 則甚大也 (參照補強劑)。對於扯裂 (shear) 之抵抗，亦與抗張力相同，受硫化程度及配合劑影響，並表示由於壓延效果之有方性。

第三節 硫化橡膠對於溶劑之性質

硫化橡膠雖其結合硫黃量至微，距正硫化狀態甚遠，然對於溶劑顯然表示其難溶性云云，已如前述。反之，即已充分硫化之橡膠，若經長時間之加熱處理，亦起分解 (disintegration)，而漸呈可溶之性質。將硫化

橡膠入於橡膠溶劑中，以 $180^{\circ} \sim 200^{\circ}\text{C}$. 之溫度長久加熱時，乃成均勻之溶劑。於此溶液中加木酮而沈澱之，所得之硫化橡膠，其機械的強度極弱，此正表示其間曾起破壞作用 (degradation process) 也。關於橡膠在溶解前所起之膨潤性，其硫化度愈高，則膨潤度 (swelling capacity) 愈形急減。

克爾璽賀夫氏 (Kirchhof, 1914)，關於硫化橡膠之膨潤，曾測定各種溶劑之吸收量，即以下式表示溶劑吸收量與硫化係數間之關係。

$$Qu K\varepsilon = K(\text{常數})$$

Qu = 曾被吸收之溶劑之容積 (%)

K = 硫化係數

ε = 隨溶劑之性質而定之冪變數

茲略記二，三溶劑之 ε 及 K 之值如下

	ε	K
苯	0.645	1386
二硫化碳	0.71	1590
四氯化碳	1.016	3490

上式乃關於橡膠硫黃系純硫化橡膠之實驗；至於配有填充劑 (ingredient) 之配合硫化橡膠，其關係當有多少之變化也。

配合劑對於膨潤度之影響，以煤煙為最小，即配有煤煙者，橡膠之膨潤度最小，配有其他配合劑者其膨潤度則依氧化鉛，動物膠，氧化鋅，碳酸鎂，氧化鎂，碳酸鈣，鋅鋇白，硫酸鋇，滑石，氧化鐵，鑄物橡膠之順序而增加。溶劑及膨潤之影響如次表：

第 14 表 溶劑之橡膠膨潤度

溶 劑	膨潤度	溶 劑	膨潤度
Carbon tetrachloride	659	Cyclo-hexene	458
Chloroform	651	Gasoline	389
Carbondisulphide	583	Anisol	323
Tetra-hydro-naphthalene	564	Cyclohexyl-acetate	307
Deca-hydro-naphthalene	510	Paraffine oil	303
Toluene	504	Ethyl ether	243
Xylene	501	Amyl-acetate	237
Benzen	498	Petroleum ether	234
ψ -Cumene	498	Cyclo-hexanone	158
Turpentine	483	Nitro-benzene	145
Methyl hexaline	90	Aniline	14
Cyclo-hexanol	50	Glycerine	0

上之記錄，乃用橡膠 95，硫黃 5 之配合，硫化係數 4.54 之純硫化橡膠，於 25°C. 之溫度所實驗之結果。

據奧氏 (Ostwald, 1921) 之研究，膨潤度與溶劑性質之關係之報告，謂溶劑之介質常數 (dielectric constant) 與膨潤力 (swelling power) 成反比例。硫化橡膠放置於溶劑之蒸氣中所起之膨潤，較之浸於溶液中時之膨潤度小。

第四節 硫化橡膠對於氣體透過性

氣體對於硫化橡膠之透過性，大體可視為與對於生橡膠者無以異也。因硫化所起之透過性之增減有正負二說。各自實驗之結果，現尚未能一致。關於實用上最重要者，為輕氣透過橡膠膜之性質，有種種之報告。普通重量 150 克，面積一平方米之橡膠薄膜，一晝夜可以透過之氫量約

5 呎。氣體透過橡膠膜之速度各自不同，以氮為最小。故使用氮為膨脹劑之空心橡膠球，較之使用空氣者減壓緩慢，而可長保其壽命也。

第五節 老化性

硫化橡膠之老化性，亦與生橡膠者同。光，熱，氧化為其主要之原因。光之影響，硫化橡膠較之生橡膠略為穩定，因光而起之粘着現象甚少。唯在使用氯化硫之不均勻硫化，多引起劣化 (perishing) 現象耳。硫化橡膠因紫外線所起之劣化，其費時為生橡膠時之四倍。往往表面認為因光所起之老化，實則受熱之影響也。無論冬季之日光或夏季之日光，若除去熱變化，其對於硫化橡膠之老化作用，不見有何大不同也。反之，因氧化所起之老化，則較生橡膠速甚。例如用適當方法貯藏之生橡膠，即數年後亦無顯著之變質，然硫化橡膠則變質甚劇也。尤其抗張力，伸長率，硬度，彈性等所起之變化更為顯明。茲將施狄溫氏 (Stevens, 1916) 實驗之結果示之於次：

第 15 表 硫化系數與老化性

	貯藏日數	硫 化 時 間					
		2	2½	3	3½	4	4½
扯 斷 力 (gr/mm ²)	4	960	1230	1510	1690	2010	2480
	125	950	1550	1610	1930	1760	1760
	203	1010	1500	1630	1740	1480	490
	311	920	1400	1640	1480	1330	170
最 後 之 長 (原 長 100)	4	1151	1098	1078	1013	987	953
	125	1016	1017	991	952	897	851
	203	1042	1032	1004	986	858	611
	311	1035	1009	993	894	822	372
扯 斷 積	4	110	136	162	170	199	236
	125	93	153	159	183	158	150
	203	105	155	163	163	127	30
	311	95	141	163	132	109	6
硫 化 係 數		2.0	2.6	3.2	4.1	4.5	5.0

本實驗乃用白緞片 90 硫黃 10 之純橡膠硫黃系配合於 134.5°C . 硫化 2.0~4.5 小時之硫化橡膠為試料，隨時取之而實測其抗張力，伸長率及硫化係數，而計算扯斷積之結果也。

硫化完了後之當時，有最大扯斷力者，乃硫化 4.5 小時之橡膠也。以之藏於暗處，311 日之後，其扯斷力減至原有之 $1/15$ 。硫化 4 小時者，311 日後亦減少至最初扯斷力之 65% 強。而硫化 3.5 小時者，125 日後始現最大扯斷力，311 日後減至最大扯斷力之 90%。硫化 3 小時者，311 日後始現最大扯斷力。由此可知硫化程度與老化性之間有一定關係。大致可謂正硫化橡膠之老化性較硫化不足橡膠者為速。

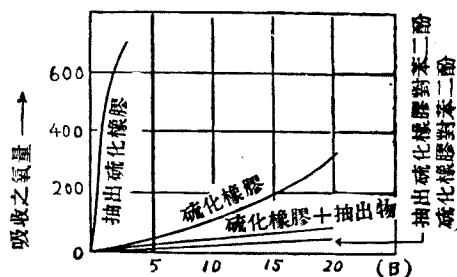
老化現象雖極複雜，而主要原因乃氧化作用也。橡膠氧化物乃可溶於木酮者。故可由木酮抽出量之變化，而判斷橡膠之老化程度也。同一貯藏期間中之正硫化橡膠所生之木酮可溶物，較之硫化不足橡膠所生者多甚，與前述物理實驗之結果完全一致也。但可溶於木酮之氧化物，其氧化程度達某點以後，成不溶性物，因之，由氧化而生之木酮抽出量，有一定之極限。氧化程度超過此極限後，木酮抽出量反減少，此宜注意之點也。

硫化橡膠氧化時，似尚發生揮發性物質。將硫化橡膠細屑分別貯藏於密閉器中及放置於空中時，其藏於密閉器中者之重量增加大，而後者之重量增加小。氧化物中，含有可溶於水之物質，此物含有硫酸呈酸性反應。光線對於橡膠有相當大之影響，愈富於短波長之光線，促進橡膠老化之作用亦愈大。硫化橡膠之氧化與樹脂有密切關係之點與生橡膠同。就硫化後抽出樹脂之橡膠，硫化後未加處理之橡膠，及硫化後再添加木

酮抽出物之橡膠三者，比較其氧吸收力如第 20 圖。
(Dufraisse and Drisch, 1931)。

由此觀之，硫化橡膠添加木酮抽出物後，對於氧化之抵抗力增加，然其

程度則不如生橡膠時之顯著也(參照第 8 圖)。



第 20 圖 硫化橡膠吸收氧之曲線

此時若加苯二酚類之物質，則有顯著之氧化防止作用，其詳於氧化防止劑之項下述之。苟欲得富於老化抵抗力之硫化橡膠，則有或將硫化止於稍不充分之程度，或用強力之硫化促進劑以最小限度之結合硫黃，而達正硫化狀態之必要。此種穩定硫化橡膠，乃其末端二重結合，或部分原子價均被硫黃飽和者，而在過硫化橡膠時，則其他之二重結合之一部，被硫黃飽和而成爲不穩定之硫化物。此一般之解釋也。

第六節 硫化係數與抗張力及老化性之關係

前述以抗張力之最高點爲正硫化點云者，乃就橡膠之物理性質而定正硫化點者也。顧此時之化學性質，例如硫化係數對於正硫化之關係則何如乎？考在僅用橡膠與硫黃之單純配合物，其正硫化橡膠因硫化條件之不同，而硫化係數跨有 2~4.8 之廣闊範圍，是則業經發現者也(橡膠 90 硫黃 10 之配合，硫化係數 3.0 之點爲正硫化)。

分別混以各種配合劑時，其結果呈顯著之變化。如加有氧化鋅者，

正硫化橡膠之硫化係數降至 2~2.5, 而加有強力之硫化促進劑者, 其硫化係數縱在 1.0 以下, 亦可達正硫化之狀態。故欲以硫化係數而決定各種配合橡膠之正硫化, 實為不可能之事也。唯以硫化係數而決定配合業經一定之橡膠之硫化程度, 則便利不尠耳。蓋硫化係數不如抗張力之因老化而起急激之變化也。然橡膠硫化後, 其硫化係數隨時間之經過而增加, 乃確實之事實, 此謂之後硫化 (after vulcanisation)。老化現象中氧化以外, 當亦含有此後硫化作用也。至於正硫化橡膠之老化性, 自一般言之, 可謂為硫化係數愈小者愈穩定。此種事實與博古氏之硫化理論完全一致也 (參照硫化化學說之項)。

第七節 橡膠之電性

橡膠扯長時, 有電發生, 乃吾人所熟知之事實。即加機械的變形於橡膠, 亦起有同樣之現象。如所加之荷重尙小, 則荷重與電荷成正比例, 若荷重加大, 則電荷之增加漸次緩慢。據布黑特氏 (L. Bouchet) 之報告, 橡膠置於靜電場時, 沿力線 (lines of force) 之方向起收縮, 容積生變化。其變化與楊氏係數 (Young's modulus) (E), 介質常數 (K) 及電壓差 (V) 間成立下式之關係。

$$\Delta_e = \frac{1}{E} \cdot \frac{KV^2}{8\pi e}$$

Δ_e = 收縮 e = 試料橡膠板之厚。

橡膠為電之不良導體, 用於絕緣體者, 軟質橡膠有電線之包皮, 硬質橡膠有電槽及其他電器等均利用之也。

橡膠之介質常數(dielectric constant),生橡膠與硫化橡膠之間有多少之差異,其值亦因測定者而有不同。生橡膠與類似之谷多巴茄其介質常數亦視為有略同之值也。

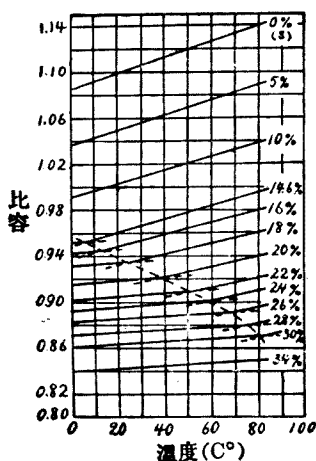
	生 橡 膠	硫 化 橡 膠
介 質 常 數	2.35~2.56	2.6~3.6
介 質 常 數	2.2~2.34	2.4~3.5

上表中硫化橡膠之介質常數值,乃含 8% 至 30% 之硫者。此外之測定之介質常數值,則白繡片為 2.43,煙片為 2.53;硫化橡膠因含有之硫黃量不同,而有 2.69~2.94 之值;或自軟質橡膠(含硫黃 6.5%)之有 2.76 之值而至硬質橡膠有 3.76 之值。

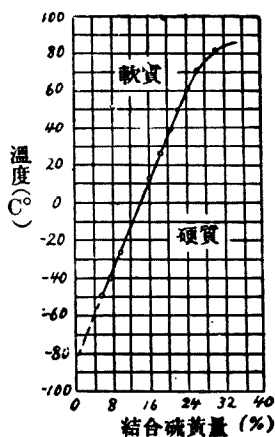
軟質橡膠扯長時,其介質常數有降下之傾向。據實驗之實例,某配合之硫化橡膠伸長至 6.5% 時。其介質常數為 3.655,然伸長至 36% 時,則變為 3.525。含有填充劑(ingredient)之硫化橡膠,其介質常數可因配合劑而增高。例如含有 20% 煤氣碳(gas black)之橡膠,其介質常數可至 6.0。至於力率則軟質橡膠約為 0.006~0.026 (1000 cycle A. C.)。硬質橡膠約為 0.0066~0.017。

關於純硫化橡膠之硫黃量與橡膠之密度及電性質之關係,據馬克柏遜氏及克狄士氏等(McPherson, Curtis and Scitt)之報告,硫黃量漸次增加,則密度成直線而變化。在常溫,含硫黃 19% 者,有不穩定點;介質常數之增加,則至硫黃增達 10.5% 時為止;自此以後,硫黃再增加時,則介質常數反隨之低下;硫黃增至 19% 以後,則介質常數又隨硫黃之增加而增加。力率亦取同樣之經過而變化,硫黃在 13% 時有極大點。

至於絕緣電阻之增加，則至硫黃達 26% 為止，以後則漸減云。據木村介次氏測定之結果如下圖。硫化橡膠之容積熱膨脹係數，隨溫度之範圍分爲二種。點線下部則近於硬質橡膠之熱膨脹係數，其上部則近於生橡膠之熱膨脹係數。氏方欲以連接變移點所成之線區分軟質橡膠與硬質橡膠也。



第 21 圖 硫化橡膠之含硫
量與密度



第 22 圖 硬軟硫化橡膠之
境界線

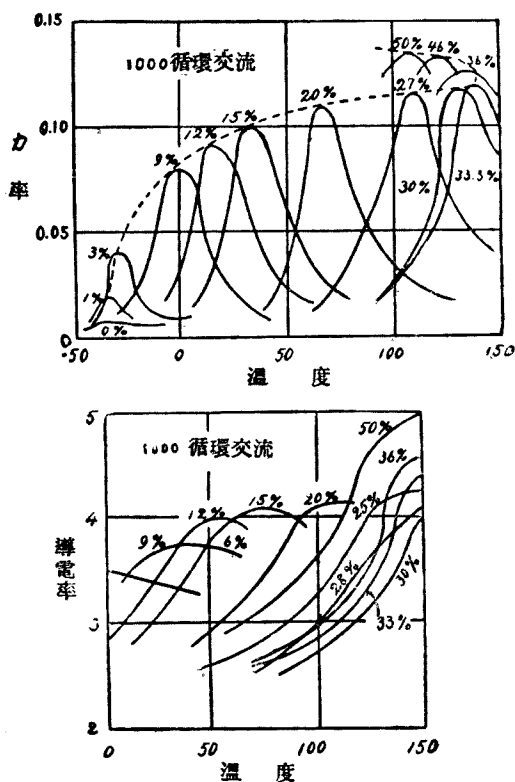
馬克柏遜氏之所以定不穩定點在含硫黃 19% 附近者，或以此變移點之線於常溫時在硫黃 19% 附近故也。木村氏關於硫黃量與電性質之關係，就第 23 圖之測定結果而批評馬克柏遜氏之說。謂硫化橡膠之介質常數（即圖上之導電率）及力率與硫黃量並無一定之關係。蓋此等皆可因溫度與測定電場之頻率數而變化。力率及介質常數之最大值，在測定頻率數減少時，則向低溫之方向移動，在增加時又向高溫之方向轉

移也。(前說僅在溫度及頻
率數一定時可以成立)。

生橡膠之電絕緣抵抗
約在 $3 \sim 5 \times 10^{14}$ 歐·厘
米 (ohm. cm.)。即煙片為
 3×10^{14} 歐·厘米，巴拉橡
膠為 35×10^{14} 歐·厘米
白縐片為 37×10^{14} 歐·厘
米，含樹脂量多之谷多巴
茄為 25×10^{14} 歐·厘米之
上下云。軟質純硫化橡膠
之絕緣電阻可謂與生橡膠
無異，唯受配合劑之影響
則甚大耳。軟質硫化橡膠
在 $10^{14} \sim 10^{16}$ 歐·厘米之程
度，而硬質橡膠則在 10^{18}

歐·厘米之程度，若配入氧化鉛其電阻增高，而配入煤氣碳其電阻則降
下云。(含煤氣碳 25% 之硫化橡膠，其電阻約為 10^{18} 歐·厘米含 35%
時則約為 10^8 歐·厘米上下)。

絕緣耐力 (伏/厘米) 之數值，極不穩定，生橡膠者為 125,000 伏/厘
米 (Patterson, Rayner and Kinnes, 1913)，硫化軟質橡膠為 24,200
伏/厘米，而硬質橡膠有 40,000 ~ 60,000 伏/厘米之值。介質損失，視其



第 23 圖 硫化橡膠之力率及介
質常數與溫度之關係

配合劑之質與量而有大小，含有煤氣碳 20% 者為純橡膠者之八倍，含有氧化鉛 5% 者為純橡膠者之二十倍云。（純谷多巴茄以與生橡膠同一之程度，因樹脂之增加而變化）。

至於天然橡膠與合成橡膠之電性，其絕緣電阻，介質損失，兩者均在相似之程度，故兩者之電性相類似，較之機械性之相類似更為接近也。此因橡膠之電性乃關係於橡膠分子之化學構造，而其機械性質，則關係於其物理構造（state of aggregation）故也。故使用合成橡膠製造之軟質硫化橡膠較之使用天然橡膠者其品質劣甚。然在硬質硫化橡膠兩者均無大差也。（使用合成橡膠製造之硬質硫化橡膠，其絕緣耐力為 70,000 伏/厘米上下）。

第六章 橡膠配合劑

橡膠製品除特殊之例外不計外，均使用硫化橡膠。此乃因生橡膠之機械性質較硫化橡膠為劣，且有其他不合於實用之點甚多故也。

雖然，即在硫化橡膠中，橡膠硫黃系純硫化橡膠亦不能成為完全之橡膠製品，須配入各種填充劑後，方可賦與橡膠製品以適應於各種用途之性質，故熟知各種填充劑之性能效應，乃極重要之事也。

1. 總說 橡膠製品中加配合劑之目的，大致可分為二，(1)為給橡膠製品以適應於使用目的之性質，例如使橡膠製品有相當之硬度，機械強度，伸長，及對於磨損或老化之抵抗性等。(2)為增加橡膠之容積以便製造廉價之製品。

茲更將各配合劑，因使用之目的而細別之可分為(1)硫化劑，(2)着色劑(3)，補強劑，(4)增容劑，(5)軟化劑，(6)老化防止劑，(7)硫化促進劑及(8)特殊劑之各類。如此分類之配合劑，多非僅具單一之作用，同時呈二種以上之效用者實不少也。例如着色劑亦有補強劑之作用，而軟化劑又兼增容劑之效用也。

2. 硫化劑(vulcanizing agents) 現在使用最廣之硫化劑為硫黃。此外如硒，碲及芳香族氮化合物等，雖均可呈硫化之作用，然其實用性則甚缺乏也。關於硒，俟說明特殊劑時論之，茲先述硫黃。

市上用於橡膠製品之硫黃，有硫黃華，硫黃粉，脫酸硫黃，及沈降硫黃四種。

(1) **硫黃華** 硫黃華乃將自然硫黃用昇華法精製後，所得之細微粉。唯因昇華時受氧化而生之亞硫酸含於硫黃中，使用時若不加以處理，則受遊離酸之影響，其硫化力較之無酸硫黃有遲緩之傾向。

(2) **硫黃粉** 天然硫黃用熔融法精製後，而粉碎之之物，謂之無酸硫黃。硫黃華熔入模中冷固後，再粉碎之，則其吸着於表面之亞硫酸，大部分可以除去，故亦常用此法，由硫黃華而製硫黃粉也。

(3) **脫酸硫黃** 熱式硫化所用之硫黃，除硬質橡膠及其他特別製品外，殆均為脫酸硫黃。係將硫黃華用鹼之稀薄溶液中和其遊離酸而得。但往往因工作之不完全，致仍留有少量之酸，此則不可不注意者也。

(4) **沈降硫黃** 係以多硫化物，例如 K_2S_2 用酸分解之而得。為微細之粒，置於水中，可成懸濁體，乃硫化乳漿之必要品也。在一般之熱式硫化殊有不經濟之嫌。硬質橡膠例多用之，以防細泡。

硫黃有種種之變態，有斜方晶系者，有單斜晶系者，有無定形者。至其熔點則僅有少許之差異。其形態可於某溫度由某結晶形而轉移至其他之結晶形。例如斜方晶系，於 $96^\circ C$ 可轉移至單斜晶系也。此類之變態硫黃，在熱硫化時，對於橡膠加以作用之硫化速度上，並不見有何等之差異（見前）。

硫黃中對於二硫化碳有可溶者，有不可溶者。不溶性硫黃 (S_μ) 熱至 $120^\circ C$ 時立即變成可溶性硫黃 (S_λ, S_π)。各種硫黃中均係此可溶性物及不溶性硫黃以種種之比例混合存在，故混合有硫黃華之原坯橡膠（即硫化前之配合橡膠）中，雖含有難以木酮抽出之硫黃；而硫化後之遊離硫黃，乃變質而成為可溶性者。其噴霜於橡膠表面之硫黃，為斜方晶系

之硫黃。

至於與噴霜有關係之事項，則有硫黃對於橡膠之溶解度，隨溫度及硫化係數而變化。即溶解度隨硫化係數及溫度之增加而增加是也。但兩者之中，溫度之影響更為顯著。苟在溫室中，則硫化係數及於溶解度之影響甚微弱也。硫黃之溶解度在1% 前後，故橡膠中含遊離硫黃在1% 以上時，多有噴硫即所謂噴霜之現象也。

第 16 表 硫黃對於橡膠之溶解度與溫度及硫化係數之關係

溫 度	硫 化 係 數	溶 解 度
40°C.	1.46	1.48%
40°C.	4.34	1.53%
40°C.	7.95	1.69%
55°C.	2.98	2.24%
55°C.	6.54	2.56%
55°C.	13.92	3.00%
75°C.	5.47	3.22%
75°C.	8.72	4.25%
75°C.	16.91	9.50%

3. 着色劑(coloring matter) 橡膠着色劑之選擇殆均以硫化條件為轉移。在熱硫化時，首須着色劑能耐數時間 150°C. 前後之溫度，同時又須不因硫黃或硫化氫而起變化也。例如，鉛白[2PbCO₃ · Pb(OH)₂] 為白色顏料中具有最優秀性質之物質，然以其受硫化氫之作用而色變黑色，故在橡膠着色劑中，反無為白色顏料之價值也。

至於在冷式硫化，其着色劑首須能耐氯化硫之作用，又須有耐酸性。不致與氯化硫因濕氣而生之鹽酸發生作用。且在製造工程中，中和此鹽酸時常用銻，故又須能耐銻之作用而後可。冷式硫化時所用之着色劑，

因無耐熱之必要，故其應用範圍甚大也。若利用畢起氏之氣體硫化或使用超硫化促進劑時，可於低溫而製熱式硫化製品，則顏料選擇之範圍更廣矣。

普通使用之着色劑除上述各條件之外，尚冀其有，(一)強大之被覆力而現美觀之色，(二)不因日光而起變色，(三)賦與橡膠以相當之抗張力，(四)且價廉而能兼有增量劑之效也。由此等條件觀之，其最安全之物，厥唯無機顏料。故從來之橡膠製品，例以此類為主要着色顏料。顧近來關於耐硫化着色劑之研究甚形發達，現於市場者，有沈澱色素染料，其賦與橡膠製品以鮮明色彩，乃往昔所未有也。唯此等商品之中，有缺乏耐光性者，有溶於橡膠中而起色素之移動者，選擇時須加以慎重之注意耳。

關於色素之選擇，不僅止於色彩之外觀問題，且與光相伴而生之熱能(energy)之吸收，及因此而生之老化性等實際問題，均極重要也。橡膠受日光之作用時，往往內部之溫度因之上昇，其程度以白色為最低，以淡黃，淡紅，淺藍，淡灰，淺綠，大紅，深藍，黑之順序，次第加高，而黃，大紅，等色則吸收日光中之化學線，將其一部變為熱能，因化學線之影響而呈保護橡膠之作用。

普通橡膠製品使用最廣之色彩，有由煤煙而成之黑色，有由氧化鋅而呈之白色，有由硫化銻而成之紅色等。煤煙除顯色作用之外，尚有補強作用之優良性質；氧化鋅，硫化銻等，除顯色作用之外，亦均有其他特殊之作用，故其用途甚廣也。茲將橡膠製品使用最多之着色劑列舉於次。

(1) 白色顏料(white pigment) 白色顏料有氧化鋅，硫化鋅，鋅

鋇白，鈦白，碳酸鈣，重晶石(barite)等。

(a)氧化鋅 氧化鋅不獨對於色彩及被覆力有優越之性質，且呈補強作用，而賦製品以強韌性；又中和在硫化時所生之酸性物質；同時與橡膠中之蛋白質或硫化促進劑作用，而呈促進硫化之硫化補助作用。故各種色彩之橡膠製品，均不可缺少之也。美國某橡膠工程師曾謂：橡膠製品，如有生橡膠硫黃與氧化鋅三者，即可成功云云，非過言也。

氧化鋅為橡膠配合劑中導熱係數之最高者。橡膠製品在使用時，往往因摩擦所生之內部發熱而破壞，此種製品，例如胎心用橡膠 (case building rubber) 等，此種現象甚為顯著；故此等配合中，鋅養粉乃最重要之配劑也。尤以將活性鋅養粉與普通鋅養粉用適當之比例混合使用時為更有效云。

鋅養粉即氧化鋅，其製造方法，有美國法（直接法）及法國法（間接法）二種。前者係由鋅鑛直接而得氧化鋅；後者係由鋅鑛製成金屬鋅後，再加熱氧化之而得氧化鋅也。

前者之粒子粗大，為 $0.4 \sim 0.6\mu$ ，且含有不純物；而後者之粒子微細，為 $0.3 \sim 0.4\mu$ ，不含雜物；故使用於橡膠較前者為勝也。但因前者之表面附有二氧化硫，可以防止因橡膠中蛋白質與氧化鋅化合而起之硬化性物質之生成，並可防止捏和時所起之硬化現象云（此種現象往往誤認為焦燒，實則非也）。故混有此種氧化鋅之原坯橡膠，經過螺旋壓出機或滾筒壓延機工程時，較為便利，唯硫化速度則亦因之而較遲耳。不純物中含有鉛之低級氧化物(protoxide)或硫酸鉛及鎘等。含鉛多者，硫化時呈暗色，含鎘者呈黃色。故凡需要純白色之製品，務須使用以純度高

之電鋅爲原料之法國法氧化鋅也。

硫化時，氧化鋅之一部變爲硫化鋅，其色彩較氧化鋅更爲美麗，有藉硫化而改善色彩之特色。美國法及法國法製品均有數種等級，高級者爲純白色，粒子微細，而容積大，所謂活性氧化鋅(active zinc oxide)者，其粒子尤細，硫化補助機能亦大，比重爲 5.61。

(b) **硫化鋅**(ZnS) 市場中橡膠配合劑所用之硫化鋅，種類不一，有純品，亦有混他種雜質者。齒科用高級白色橡膠之着色劑常用之。不僅爲純白之着色劑，同時並有優良之補強性質；其比重爲 3.98。

(c) **鋅鋇白**(lithopone) 鋅鋇白因奧爾氏(Orr, 1874)得有製造之專利權，故亦稱曰奧爾氏白(Orr's white)，爲硫酸鋇與硫化鋅之混合物，其混合量約爲其分子當量之比；此外尚含有少許之氧化鋅。粒子微細，爲 $0.3 \sim 0.4\mu$ ，被覆力較大，而價較廉。

鋅鋇白之特長爲比重較氧化鋅小，使製品富於柔軟性，對於一定之荷重，其伸長率較配有氧化鋅者大，玩具橡膠球等製品之必要配合劑也。不溶於有機酸，故適宜於釀造用之橡膠蛇管之配合劑。至其缺點爲長久曝露於日光時變灰紫色。但近來亦有不變色之鋅鋇白，發賣於市場。鋅鋇白之比重爲 4.3。

依據橡膠着色劑之規定，須(1)含有硫化鋅 30%，沈降硫酸鋇 70%，(2)不因硫化氫或日光之作用而變黑，(3)含水分或水可溶性物質不到 5% 以上者爲合格。下級品常將天然重晶石粉碎之混入以代硫酸鋇。又有所謂代用品 sulfopone 者，乃硫酸鈣與硫化鋅之混合白色顏料也。

(d) **鈦白**(titanium white) 鈦白之成分與化學式 TiO_2 相當，色

純白，被覆力強大，粒子微細，不因熱，酸，硫黃等之作用而變色。比重為 4.0~4.3。乃着色劑中之最優良者，唯價格過昂為其缺點耳（約氧化鋅之二倍）。有將硫酸鋇粒子之表面覆以鈦白之顏料，其價則廉矣。必需純白色彩之製品，鈦白乃最優良之配合劑也。

(e) 石粉 (whiting) 石粉為廉價之白色顏料，使用亦廣。粉碎石灰石，用水簸法或篩過法所得之細粉也。

(f) 碳酸鈣 (calcium carbonate) 碳酸鈣為使用最廣之廉價白色顏料。通二氧化碳於石灰乳中而得，乃沈降碳酸鈣也。其比重為 2.5。

又有所謂白豔華者，乃日本之白石公司之新出品。係將脂肪酸複鹽被覆於碳酸鈣之表面，而使之化成膠質。除白色顏料之用途外，並具有補強作用，故較之普通碳酸鈣具有優良之性質，唯其價稍昂耳。此種混成顏料 (composite pigment) 之出現，實大為今日橡膠配合劑所期待也。

其他如硫酸鋇 (比重 4.48) 滑石 (talc) (比重 2.26) 瓷土 (China clay) 或鋁粉 (aluminium flake) (比重 2.2) 等，均呈白色劑之效用，然多作為增容劑而使用也。

(g) 鹼性碳酸鎂 (basic magnesium carbonate) 碳酸鎂亦為白色顏料，雖亦有作為白色橡膠之配合劑與其他之白色劑，同時並用者。然若欲硫化橡膠保有生橡膠原有之淡黃色，而成半透明之製品時，亦常配用之也。此因硫化橡膠之屈折率 (即折射率) (1.525) 與碳酸鎂之屈折率有近似之值故也。碳酸鎂之組成，似有 $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $11\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 數種之鹽類存在。屈折率亦在 1.50~1.53 之間。故使橡膠呈透明性之碳酸鎂，製造時必具有特殊之

條件也。選擇透明橡膠用之碳酸鎂，可用屈折率 1.525 之硝基苯與石油之混合液，於其中投少量之碳酸鎂，若不起白濁，則可用矣。碳酸鎂為細鬆之粉，其比重為 2.17 ~ 2.30，不獨適於製造輕質橡膠，並有極優良之補強性質，實橡膠工業之重要配合劑也。

(2) 黑色顏料 (black pigment) 橡膠用黑色顏料以各種形狀之碳素為主。例如煤煙，煤氣碳，燈煙，木煙等是也。此等顏料，其補強作用實非他劑所能及。不需要色彩之橡膠製品，多用此為補強劑，故橡膠製品多為黑色。如專取其黑色，則尚有其他之配合劑焉。

(a) 碳黑 (carbon black) 碳黑俗稱煤煙，又稱煤氣碳 (gas black)。乃石油地方之天然煤氣不完全燃燒時所生之煤煙也。色深黑，質細膩而堅，比重在 1.85 ~ 2.10 之間，為純粹之無定形碳素，灰分在 0.5 以下，粒子之大度在 0.15μ 以下。壓榨之，施特殊之加工者，有 compressed carbon (壓榨煤煙) micronex 等之商品。如車胎胎面 (tread) 需要最高抗張力之處，均須配用之也。天然煤氣受熱分解作用所生遊離碳素之中，有所謂 therm atomic carbon (熱製原子狀碳) 者，亦名 soft carbon (軟質碳)，呈灰黑色。配有前者之橡膠，其硬度大，配有後者之橡膠，質反柔軟，故適於內胎 (tube) 之配合劑。

(b) 燈煙 (lamp black) 燈煙乃松脂，煤焦油，原油，萘 (naphthalene)，礦油殘渣等，富於碳素之物質，行不完全燃燒所生之煙，或稱油煙。將此原料置於生鐵平底鍋中，於鍋底加熱，使溫度昇至引火點，使起不完全之燃燒，再用鐵管將燃燒生成物導入隣接之數個小磚室中而沈積之。鐵管有數個風門以調節燃燒時必需之空氣量。此時沈積於第一室

者，粒子粗大，而含有油粒子，故仍逆流至鍋中而行第二度燃燒。積於距鍋愈遠之室者，粒子愈細而輕，謂之木煙(vegetable black)。其粒子略粗而重者，謂之燈煙，二者實出於一源也。前者質細膩而色深黑，比重約 1.7，為不定形之碳素，含灰分在 0.5% 以內。後者色略帶褐色，含灰分約 0.8~3.0%，亦有含灰分 5% 者。用作補強劑時，則較煤氣碳低劣(參照補強劑之項)。

等 17 表 各種碳黑之比較

商 品 名	水 分 %	灰 分 %	揮 發 分 %	木 酮 抽出量	D. P. G. 吸着性(順位)	M. 吸着性
Cosmos (非壓縮物)	3.25	0.025	6.22	0.50	大(1)	大(1)
Cosmos (壓縮物)	2.48	0.008	5.55	0.10	大(2)	中(2)
Micronex standard	2.59	0.006	6.23	0.11	中(4)	中(4)
Ultra micronex	2.49	0.009	5.32	0.31	中(5)	中(5)
P 33.	0.12	0.189	2.24	1.34	小(6)	小(6)
Therm atomic	0.12	0.102	1.91	0.76	小(7)	小(7)
日石產(蝙蝠印)	2.80	0.013	7.10	0.37	大(3)	中(3)

此等碳素粒子，有廣大之表面，吸收種種之物質。在橡膠配合劑中，吸着硫化促進劑而減弱其機能。今將各種碳黑之灰分，揮發分，溶劑可溶成分及促進劑吸着性等比較對照之，可以知其性質之大概也(第 17 表)。此外尚有硫代硫酸鉛(black hypo)亦用為橡膠之黑色顏料，第非重要之配合劑耳。

(3) 紅色顏料(red pigment)

(a) 硫化銻(antimony sulphide) 硫化銻因其成分之不同，色彩有由橙紅至黃色等各種。其中有所謂金色硫化銻(golden sulphide of antimony)者，其主成分為五硫化二銻，此外尚含有三硫化二銻，硫酸

鈣及遊離硫黃。普通商品均標有所含之遊離硫黃量，此乃膠質硫黃，對橡膠呈硫化作用者也。硫化時，五硫化二銻之一部亦分解為三硫化二銻及硫黃，此種硫黃亦呈硫化之作用也。

又有所謂深紅銻粉 (crimson antimony) 者，俗簡稱 crimson，為深紅色之顏料，以三硫化二銻為主成分。橡膠工業多使用前者。汽車胎之內胎，球胆等高級橡膠品多用之。

(b) 硫化汞 (vermilion) 硫化汞俗稱銀朱，為與化學式 HgS 相當之物質，比重 8.2，為橙紅色之重粉。因製造工程之關係，或混有其他雜質之故，市場之商品有種種之色彩。因其能耐高熱，故硬質橡膠之着色常用之。

(c) 鐵丹 (red oxide or iron oxide) 鐵丹為與化學式 Fe_2O_3 相當之氧化鐵，廉價之紅色顏料也。被覆力亦相當大，遇光線，空氣，酸，鹼，硫黃等均不起變化。且有相當之補強效果。比重為 4.8，橡膠工業多使用之。唯使橡膠易起氧化作用，如含有少量之硫酸者，對於硫化呈不良之影響，故凡須耐久之製品，不宜使用之耳。

(d) 沈澱色質顏料 顏料以外之紅色着色劑中，能耐硫化者沈澱色質有茜素沈澱色質 (alizarine lake)，及紅色有機沈澱色質 (eosine) 等；染料中有永久紅 (permanent red)，油紅 S (oil red S) 等，後者用於透明之紅色橡膠。近來有 vulcano colours (德國 I. G. 染料公司出品)，vulcafor colour (英國染料公司出品)，rubber color (美國國立苯胺公司出品)，及 dispaste color (美國 Du Pont 公司出品) 等商品，均為染料，各種顏色無不具備也。橡膠工業所使用之顏料及沈澱色質尚有列

各種。

(4) **黃色顏料** 黃色顏料有鎘黃 (CdS)，鋅黃 (ZnCrO_4)，黃土 (yellow ocher) 等。

(5) **藍色顏料** 藍色顏料有羣青 (ultramarine) 及普魯士藍 (Prussian blue) 等，使用均甚廣也。前者適於熱式硫化，而不適於冷式硫化，蓋遇鹽酸而脫色也。反之，後者適於冷式硫化而不適於熱式硫化。

羣青不僅能造藍色，混入白色橡膠時，可以減少白色之污黃色；混入黑色橡膠時，可以增加其黑色之色彩，使用甚廣也。此外藍色顏料尚有鉻藍 (chromium blue)，鈷藍 (cobaltum blue)，Thenard's blue 等，藍色沈澱色質有天藍 (sky blue) 等。

(6) **綠色顏料** 綠色顏料有鉻綠 (Cr_2O_3)，綠色沈澱色質有綠沈澱色質等。此外羣青綠 (ultramarine green)，Hungary blue，Brunswick green 等，唯不常使用耳。

(7) **其他之着色料** 近來海水浴用具，熱水袋等需要鮮明色彩之各種顏料，均係使用前述之染料。車胎之內胎，往者概用硫化錫，今亦多用染料矣。

用無機顏料着色之橡膠，雖缺少鮮明色彩然富於耐久性。有機染料之性質則恰與是相反也。凡有機色素，只求其不溶於水，而於硫黃存在時能耐 150°C 。前後之熱者均可用也。凡水之可溶性色素，若用媒介物使沈澱於沈澱色質基之白色顏料表面，亦可變為不溶物而使用之。或將色素吸收於瓷土 (亦稱陶土) 亦可供使用。故凡配有水溶性色素之配合劑中，若加以少許之瓷土，即可防止色素之溶於水也。橡膠用沈澱色質

多將偶氮色素(azo-color)及重偶氮色素(diazo-color)等,與鋇礬(barium alumina),鈣礬(calcium alumina),鉻酸鋇(barium chromate, BaCrO_4),鉻酸鈣等製成混合沈澱色質後使用之。

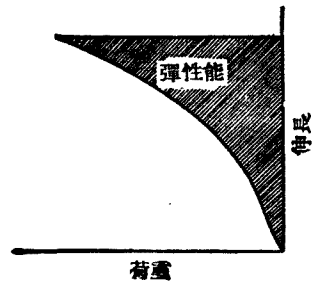
有機色素溶解於橡膠時,若使用溶解度以下之量,則可得有色之透明橡膠。此時宜用鋅或鎘之硬脂酸鹽為補助劑。此等色素常於橡膠中呈溶解移動之現象;色彩不同之橡膠互相結合時,往往一方之色移於他方而生污礙。故使用沈澱色質或染料時,須注意之也。近來又有將鋁粉或其他金屬粉混入橡膠之中使呈金屬之光澤,亦有僅塗敷於製品之表面者(參照製品整理之項)。

4. 補強劑(reinforcing fillers) 為增高橡膠之強韌性,及抵抗磨損之配合劑,謂之補強劑;此等配劑同時又呈着色或增量之效用。關於各種配合劑賦與橡膠之效果,韓英則林及巴爾兩氏(Heinzerling and Paal, 1892~1893)雖曾就廣泛之範圍而研究之,然因其無一定系統,故仍未得綜合之決論也。其後低特馬氏(Ditmar, 1906)實驗輕碳酸鎂,氧化鋅,重晶石,玻璃粉等之補強效果;繼之,畢多爾及施狄溫兩氏(Beadle and Stevens, 1911)又有研究氧化鋅及滑石粉對於橡膠之強韌性,伸長率,永久伸長(permanent set)等之效果報告;此等報告,雖均為貴重之材料,然仍不免有斷片之憾。迄至威簡德氏(Wiegand, 1920)發表配合劑之補強效果,可由粒子之大小決定以來,補強劑之特質始闡明也。威氏之基本配合為橡膠 100 [100],密陀僧(litharge) 30 [3],硫黃5[2.5]之配合橡膠(括弧內之數字為容積比)。於此中加各種之填充劑而硫化之,由硫化橡膠之應力變形曲線,而研究填充劑之效果。將上述基本配

合，於 141°C ., 用 15~45 分鐘之時間硫化之，所得各種硫化程度不同之硫化橡膠，其抗張力均無變化；因之即配入填充劑後，而變動硫化時間，亦應無甚影響也。

所用試料為碳黑，瓷土，鐵丹，氧化鋅，鋅鋇白，碳酸鈣，重晶石等。其中因添加量之增加所生應力變形曲線之位置變動，以重晶石為最小。橡膠體積 100 中重晶石粉即加至 150 時，其曲線之位置殆無變化，僅抗張力漸次減少耳。由此可知重晶石粉僅為橡膠之稀釋劑(diluent)耳。然配有碳黑之配合橡膠，其應力變形曲線與荷重軸之距離，較之基本配合者甚小，對於百容之基本配合，添加碳黑至三十容為止，其抗張力均增加，添至四十容時則與基本配合同一強度，添加量再增加時，強度急減。

至於基本配合 100 容碳黑 15 容之配合硫化橡膠，則完全失去純硫化橡膠特有之曲線型，而接近於虎克定律(Hook's law)之直線 (虎克定律：在彈性極限以內彈性體所受之變形與所加之外力成正比例)。由此可知碳黑乃補強劑也。氧化鋅雖亦為與碳黑有同樣傾向之補強劑，然添加量增至二十容以上時，已見抗張力之減少，其曲線之移動亦不如碳黑之顯明也。



第 24 圖 應力變形曲線與彈性能

據威簡德氏之報告，假定配合劑與橡膠之間無化學之結合，對於硫化促進劑亦呈不活性，則由配合劑所生之抗張力及其他物理性之變化，均隨粒子之大小，及粒子表面狀態而定也。

橡膠百容中，配入各種填充劑各二十容之硫化橡膠，其應力變形曲線之移動彈性之全能 (total energy of resilience)，填充劑一立方英寸之粒子表面積，及硫化橡膠扯長二倍時所起之容積增加等，就其測定之結果對照表示如次。

第 18 表 填充劑之表面積與其補強力

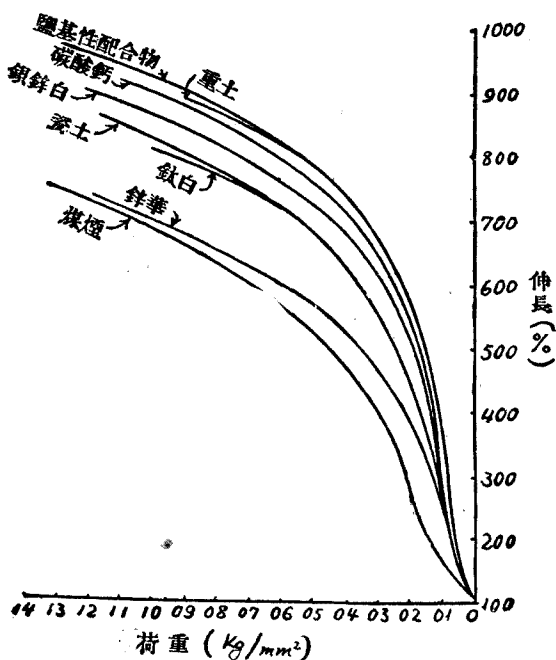
填 充 劑	表 面 積 (in. ² /in. ³)	應力歪曲 線之移動	全彈性能 (ft.lb./in. ³)	200% 伸長時 之容積增加%
煤 煙	1,905,000	42	640	1.46
燈 煙	1,524,000	41	480	1.76
瓷 土	304,800	38	405	—
氧 化 鐵	152,400	29	355	1.9
氧 化 鋅	152,400	25	530	0.8
動 物 膠	152,400	23	340	—
鋅 銀 白	101,800	—	—	—
碳 酸 鈣	60,950	17	410	4.6
石 粉	50,800	14	365	3.5
重 晶 石 粉	30,480	8	360	13.3
基 本 配 合	—	—	450	0

以上之實驗數值中，其粒子之表面積，係直接將填充劑於顯微鏡之下擴大而測定之，以一立方英寸之粉所有之表面積表示之者也。應力變形曲線之位置移動，係以各試料扯至一定之長所需之荷重比較之而得，彈性之全能係將應力變形曲線及伸長軸所包含之面積以面積計 (planimeter) 測定之，將各試料至切斷點止所貯藏於一立方英寸中之能用呎·磅單位表示之之數值也。

在上表，應力變形曲線之移動，大概均係表示橡膠之抗張性。故可謂表面積愈大即粒子愈小之填充料，其補強力愈大。此乃因粒子小之粉

完全分散於橡膠中時，其與橡膠之接觸面較之粒子大者多，故在接觸面分離兩者所需之力，亦不得不大也。故補強劑必須橡膠能將其各粒子之表面完全包潤始顯最大之效用，而填充劑增加至超過包潤限度以上時，其抗張力又當因之而減少也。

再就應力變形曲線之移動與彈性全能之值而比較之。在氧化鋅及碳酸鈣有迥然之差異。尤以氧化鋅，其全能特別大。由此可以推知氧化鋅與橡膠間，其接觸面應有特殊之結合。此種事實在伸長至 200% 時，純橡膠所起之容積增加亦已表現之；而配有氧化鋅之橡膠，其容積之增



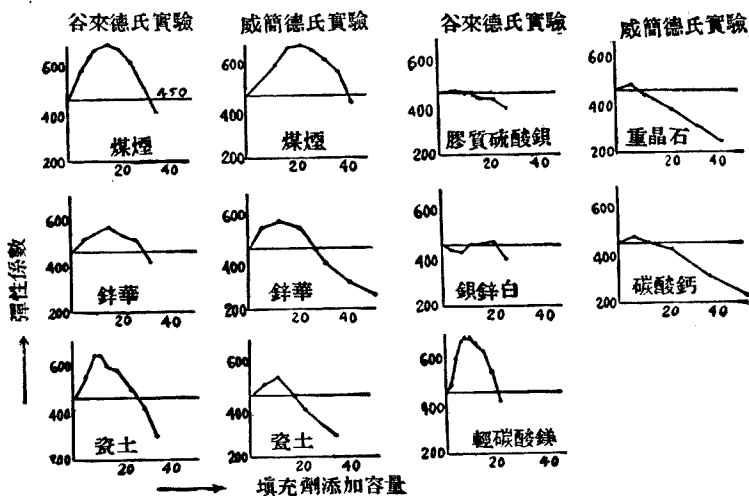
第 25 圖 填充劑之種類與應力變形曲線之關係

加則極少也。(伸長時所生之容積增加，可證為係橡膠與配合劑之粒子間於此時生有真空之故也)。

諾士氏(North, 1920), 谷來德氏(Greider, 1922), 安德遜及愛姆士兩氏(Anderson and Ames)等均有同樣之實驗, 且其結果與威簡德氏者略近一致。安德遜及愛姆士兩氏用栽培橡膠 77.5 容, 硫黃 5 容, 填充劑 5 之配合, 於 141°C. 硫化 175 分鐘, 而求各填充劑之應力變形曲線。其結果如第 25 圖。

根據威簡德及谷來德兩氏實驗之結果, 將填充劑之補強性以圖示之如第 26 圖。

此圖縱軸表示彈性能 (resilience energy), 橫軸表示添加於基本配合之填充劑之容積, 橫軸上之平行直線表示基本配合之彈性能 (450)。



第 26 圖 填充劑配合量與有效彈性能曲線

故此直線與曲線間所包圍之面積，即因配加填充劑後所增加之有效彈性性能 (proof resilience) 之總量，以 ΔA 表示之如第 19 表。

第 19 表 因填充劑所生有效彈性能之增加

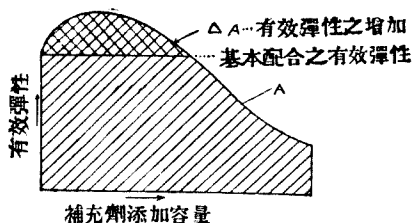
填 充 劑	ΔA	
	威 簡 德 氏 實 驗	谷 來 德 氏 實 驗
煤 煙	4960	4745
輕 質 碳 酸 鎂	—	2687
氧 化 鋅	1813	1432
瓷 土	471	1904
石 粉	90	—
鋅 銀 白	—	0
重 晶 石 粉	45	—
膠 質 硫 酸 鋁	—	0

總之， ΔA 之值大者可謂之補強力大之填充劑也。然彈性曲線之形，則隨各配合劑之性質而有變化，故使用時，務須考察其性質之如何，而定其配合量也。

由前圖觀察各種填充劑之補強效果，知煤煙之補強效果，其配合量之範圍甚廣，

縱令配合量較大亦顯相當之補強效果，輕碳酸鎂之配合容量，在 10% 前後，其補強效果雖勝於碳黑，然有效範圍甚狹。至於鋅銀白，碳酸鈣，重晶石粉等其補強效果或甚微弱或全無也。

由此可知填充劑有稀釋與補強正相反之二作用也。因填充劑之添加所得之表面張力之能，較之由稀薄作用所起之有效彈性能之減少大



第 27 圖

時則橡膠之抗張力增加；反之，則抗張力反形減少也。爲充分發揮補強劑之效果，必須使填充劑之粒子完全分散於橡膠中，而欲求減少橡膠本質之損壞，使各粒子急速分散，則又須使用軟化劑也。

填充劑有使橡膠之有效彈性能起急激之變化者，有不然者。前者爲碳酸鎂，後者爲碳黑或氧化鋅之類。此種差異，應歸因於粒子之形狀，前者之粒子爲針狀或板狀，而後者近於球形也。

永久變形之大小，亦與此同一原因也。配入同容積之填充劑時，含碳酸鎂者最大，碳黑次之，氧化鋅又次之。此乃因碳酸鎂爲不規則之針狀結晶粒子，因橡膠之伸長而起定位(orientation)，粒子與橡膠之接着面亦多因之破壞，若球形粒子，則尠此等現象矣。即同一化學成分之填充劑，因其粒子之形狀大小不同，其補強效果往往亦生差異也。

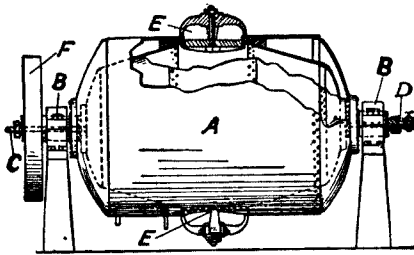
煤煙與碳酸鈣或重晶石粉等剛性劑不同，無損於抗張力可賦與剛性(high rigidity)於橡膠。關於橡膠之配合劑，今後亟望有 ΔA 大且有緩慢有效彈性能曲線之新配藥發見也。

5. 增容劑(bulking fillers) 增容劑乃單爲增加橡膠之體積，以減低成本之填充劑。碳酸鈣，瓷土，矽藻土，滑石粉，硫酸鋇，油膏(substitute)，再生橡膠，廢屑橡膠粉，硬質橡膠粉等，均此類也。然此等填充劑，除增容作用之外，尚有着色或其他之作用。例如碳酸鈣可賦剛性於橡膠，瓷土有補強之效果，矽藻土及硫酸鋇適於耐酸性之製品，再生橡膠與油膏均有軟化之作用，均各有其特殊之性質也。茲就再生橡膠及油膏二者而述其性質之大要焉。

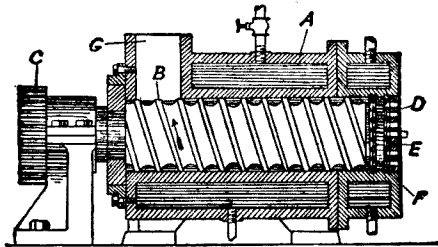
(1) 再生橡膠(reclaimed rubber) 再生橡膠一名收回橡膠或翻

新橡膠，乃曾經使用之硫化橡膠，受化學的或物理的處理，而得有可塑性之物也。製造再生橡膠之方法甚多。因製造之方法而有鹼製再生橡膠，酸製再生橡膠，油製再生橡膠及加熱法再生橡膠等之名稱。

(a) 鹼製再生橡膠法(alkali process) 鹼法亦可稱為製造再生橡膠之標準方法，行之最廣。先將廢橡膠屑選別之，集其同一顏色或同一品質之物，於附有溝滾筒之粉碎機 (cracker) 粉碎之，用磁選別法或篩過法去其中之金屬及其他夾雜物。次用對原料約 10% 之苛性鈉溶於水後加入之而於回轉蒸汽罐中，用 125 ~ 180 磅/吋²之蒸氣加熱 8 ~ 16 小時；再取至叩解機上洗滌之；待其乾燥後，於混合機上捏練之；再入於所謂 strainer 之濾過機(一種之螺旋壓出機)中使通過細金屬網而除去



第 28 圖 製造再生橡膠用之脫硫機



第 29 圖 螺旋壓榨濾過機

其夾雜物。最後使通過二滾筒之加工機或壓延機，則成普通之商品矣。用此法所得之製品，其遊離硫黃均變為硫化鈉或硫代硫酸鈉而除去，故配合時必考慮再生橡膠中之硫黃量也。

(b) 硫酸製再生橡膠法 (acid process) 硫酸法係將粉碎後之廢屑橡膠加稀硫酸於常壓中加熱 5~10 小時。此時由酸破壞棉纖維，同時溶去無機配合物。再用水洗之，充分除去其酸後，入高壓蒸汽罐中加 150°C. 之高熱，使發生可塑性。於後通過 strainer，除其夾雜物而得製品。此法所得之再生橡膠，不獨遊離硫黃未能除去，並含有少許之酸，因有遲鈍硫化損害抗張力之缺點也。

(c) 油製再生橡膠法 (oil process) 油法係將廢橡膠屑，混以植物油或礦物油，於高壓蒸汽罐中，用 150°C. 之溫度加熱五小時，使發生可塑性。植物油如菜油，大豆油等，礦物油如紅車油 (machine oil)，輕油 (light oil) 等均可用。此法亦不能將遊離硫黃完全除去。

以上三法，均係將硫化橡膠中之遊離硫黃除去，且賦以可塑性也。此外尚有除去其結合硫黃之法，即施彭士氏 (Spence) 之苯胺法，乃得有專利權者也。其法加苯胺及金屬鈉於廢橡膠屑中而處理之，使結合硫黃，變為苯胺之硫化物及多硫化鈉而除去。據其報告，此法可將軟質橡膠中之結合硫黃除去 78~90%，硬質橡膠中之結合硫黃除去 73% 云。德波士克氏 (Dubosc) 利用 hexamethylene tetramine 於高壓之下加熱時，可除去結合硫黃 33~55%，及利用氨與蟻醛液之作用，使於橡膠中生成初生態之六甲四胺圈 (hexamethylene tetramine) 時，則可除去結合硫黃 92%。但此等方法有無工業的價值實為疑問也。此外尚有使用

溶劑之再生法焉。

(2) **變形廢橡膠屑** (reformed rubber) 將軟質之廢橡膠屑用粉碎機 (cracker) 變為粉形或短絲狀 (shredded waste) 後，即用以混入橡膠，或僅用變形廢橡膠屑經加壓硫化而製造模型物製品。下級品多使用之。

(3) **油膏** (factice) 硫化後之植物油，常配用於橡膠，稱為橡膠代用品 (rubber substitute) 俗曰油膏 (factice) 者即此也。大別之有白色及褐色二種，故有白油膏及黑油膏之名。棉子油，菜油，大豆油，玉蜀黍油，魚油等乾性或半乾性油均可為原料。白油膏係用氯化硫與此等油作用而得。為琥珀色之彈性物質。於捏和機上粉碎之，便成白色。黑油膏係加硫黃於 $150 \sim 220^{\circ}\text{C}$. 之油中而成。兩者均富於彈性。其本身無抗張力，配入橡膠之後，有減退橡膠扯斷力之虞。配合橡膠可因此而軟化，故常用為軟化劑也。油膏雖不溶於有機溶劑，然可用鹼之水溶液或酒精溶液鹼化之。

此外尚有將植物性油及煤焦油瀝青之混合物，用硫黃硫化之後而用為橡膠之黑色增容劑也。

6. **軟化劑** (softener) 使配合橡膠柔軟化，配合易於捏和，填充劑易於分散，賦與橡膠以可塑性而便於螺旋壓出或壓延等工程之填充劑，謂之軟化劑。此外又可為助顏料分散之滋潤媒質，使製品之表面平滑，阻止空氣之作用，防止老化，並可防止焦燒。

普通所用之軟化劑或準軟化劑之可塑性伸長度，硬度，老化防止性等，依其程度之順序表列於下。

第 20 表 軟化劑之效果一覽表

可 塑 性	伸 長 度	硬 度	老 化 防 止 性
1. 油酸	油酸	油酸	礦物性橡膠
2. 硬脂酸	橡膠樹脂	樹脂油	松焦油
3. 松焦油	硬脂酸	棕櫚油	油酸
4. 人造地蠟(ceresine)	棕櫚脂酸	松焦油瀝青	樹脂油
5. 礦物性橡膠	松焦油瀝青	棕櫚酸	橡膠樹脂
6. 樹脂(rosin)	樹脂油	橡膠樹脂	卡那巴蠟
7. 萘	樹脂油	橄欖油	松焦油瀝青
8. 礦油	橄欖油	硬脂酸	萘
9. 橡膠樹脂	棕櫚油	樹脂油	硬脂酸
10. 棕櫚油	亞麻仁油	亞麻仁油	礦脂
11. 棕櫚酸	卡那巴蠟	菜油	樹脂油
12. 菜油	松焦油	礦脂	橄欖油
13. 橄欖油	菜油	礦油	棕櫚脂酸
14. 礦脂	人造地蠟	卡那巴蠟	棕櫚油
15. 亞麻仁油	礦油	人造地蠟	亞麻仁油
16. 樹脂油	萘	松焦油	礦油
17. 松焦油瀝青	礦脂	礦物性橡膠	菜油
18. 卡那巴蠟(Carnauba wax)	礦物性橡膠	萘	人造地蠟

本表乃巴布爾起氏所提案(W. N. Burbridge, Trans. I. R. I., 1926)。伸長性係用 0.3 疋之荷重試驗之結果，硬度係加 5% 軟化劑試驗之結果。所謂準軟化劑者，為分散於橡膠之中，與橡膠細胞造成機械的混合物，而使細胞間起圓滑作用之物。真正軟化劑者，或溶解橡膠分子，或入橡膠分子核中而軟化之之物也。

最普通使用之軟化劑為硬脂酸，松焦油，礦油，礦物橡膠，植物油，礦脂及人造地蠟等。

松焦油有敏銳之臭氣，軟化力極強，即配入 2% 以下，其效果優於油酸(oleic acid)，其老化防止性亦僅次於礦物橡膠。松焦油瀝青之效

果雖較松焦油小，然以其價廉，故常使用之。

(1) **礦油** 礦油作為軟化劑添加於橡膠，有時使用至 1~5%。然即使用 1%，硫化後，硫化橡膠之抗張性已見大減，並增加老化速度，三個月後，抗張力之減退尤著。礦脂亦為與礦油同性質之準軟化劑，唯較之礦油粘稠度高，有保護硫化橡膠老化之作用，配合量則須在 1% 以上。

人造地蠟亦為使用甚廣之橡膠軟化劑，比重為 0.92，熔點為 61~78°C。配有人造地蠟之橡膠，抗張力亦強，表面生蠟膜，有防止老化之效用，又因其增加電之絕緣性，故多用之以包覆電線。石蠟 (paraffin) 亦有同樣之性質及效用。

(2) **礦物性橡膠** 所謂礦物橡膠等之天然產品，由加工所生之瀝青質碳氫化合物及蒸餾石油所得之殘渣，即石油土瀝青 (petroleum asphalt) 等，總稱之曰礦物性橡膠。為比重約 1.05 之黑色物質，為真正之軟化劑，不但使橡膠生可塑性，即硫化橡膠之強韌性亦無顯著之損害，老化防止力亦僅較遜於松焦油，誠優良之軟化劑；唯因色黑不能使用於白色橡膠耳。其配合量可至 5~7%，即配入 7%，亦無過重之現象。

(3) **植物油** 植物油為準軟化劑。菜油，亞麻仁油類之乾燥性油，軟化力雖強，然有助長老化之弊，故用為軟化劑不甚適當。橄欖油，棕櫚油等雖無老化性，仍無防止老化之力，如用適當之配合，可增高可塑性，硫化後亦柔軟並富於伸長性，唯抗張力呈顯著之減退。硬脂酸亦有同樣之性能。

(a) **油酸** 油酸之可塑度，伸長性，硬度等為軟化劑中最優良者。即硫化後之橡膠，其品質亦柔軟。配入有 1/4% 以上時，即發揮其防止老

化之性質，普通以配入 2% 前後為最佳。唯為消滅其酸性之故，須添加其他必要之配合劑耳。

硬脂酸亦為與前者匹敵之良軟化劑，今日之橡膠工業消化最多之軟化劑也。目下商品中所謂橡膠用硬脂酸者，其中並含有少許之油酸。使用鹼性硫化促進劑時，硬脂酸之使用量，以儘量減少為佳，棕櫚酸亦為有效之軟化劑，但因缺乏老化防止性，故較前二者為劣。

(b) 橡膠樹脂 橡膠樹脂乃指橡膠本身之樹脂而言，無特別抽出之而作為軟化劑使用者，常將富於樹脂之劣質天然橡膠，配入良質之巴拉橡膠中，而軟化配合橡膠。此法亦有大損於抗張力之缺點。對於老化防止性有良好之結果。松脂油亦作為真正軟化劑而使用，但有增加老化性之缺點。

此外如卡那巴蠟，萘等，亦有軟化劑之作用。前者可使硫化橡膠柔軟，有老化防止性，但無起可塑性之作用，間或用於電線包覆橡膠。後者為真正之軟化劑，即配用少量，亦有相當之效果。富於老化防止性，唯以臭味太大不常用耳。

茲將生橡膠中配入 2% 之軟化劑，行標準捏和處理後之可塑性之變化，以百分率表示於下。

第 21 表 由軟化劑所生之可塑性之變化

硬脂酸	22.0%	桂油	11.0
松焦油	16.5	礦脂	9.0
液狀土瀝青	16.5	礦物橡膠	8.0
松脂油	16.0	石蠟	8.0
黑羊毛脂	16.0	棉子油	8.0
樹脂油	13.0	木焦油瀝青	5.5
硬脂酸瀝青	11.0	卡那巴蠟	5.0

第 22 表 老化防止劑一覽表

	商 品 名	(製 造 所)	化 學 名	比 重
1.	Agerite powder	(R. T. V.)	Phenyl-beta-naphthyl-amine.	1.19
2.	Agerite resin	(R. T. V.)	Adol-alpha-naphthyl-amine.	1.16
3.	Agerite white	(R. T. V.)	Symmetrical-di-beta-naphthyl-para-phenyl-diamine.	1.20
4.	Albasan	(N. C. C.)	Mixture of organic bases and beta-naphthol.	1.17
5.	Antox	(du. P.)	Butyraldehyde, aniline-derivative.	1.01
6.	B. L. E.	(N. C. C.)	Amine reaction product.	1.087
7.	Neozone-Standard	(du. P.)	Phenyl-alpha-naphthylamine with meta-tolylene diamine and stearic acid.	1.16
8.	Neozone A	(du. P.)	Phenyl-alpha-naphthylamine.	1.17
9.	Neozone C	(du. P.)	Phenyl-alpha-naphthylamine and meta tolylene diamine.	1.19
10.	Neozone D	(du. P.)	Phenyl-beta-naphthylamine.	1.18
11.	Oxynone	(R. S. L.)	Unsymmetrical diamino-diphenyl-amine.	1.29
12.	Parazone	(du. P.)	Not disclosed.	1.20
13.	Resistox	(R. S. L.)	Aldol aniline.	1.12
14.	Stabilite	(C. P. H.)	Diphenyl-ethylene-diamine.	1.15
15.	Stabilite alba	(C. P. H.)	Diortho-tolyl-ethylene-diamine.	1.12
16.	V. G. B.	(N. C. C.)	Acetaldehyde-ethylene-diamine.	1.15

* 表中 { R. T. V.R. T. Vanderbilt 公司
 N. C. C.Nauguck Chemical 公司
 du. P.E. I. du. Pont de Nemours 公司
 R. S. L.Rubber Service Laboratories 公司
 C. P. H.The C. P. Hall Chemical 公司

熔 點 (攝氏)	性 狀	色	及於可塑 性之影響	白色或淡 色物曝於 日光時之 着色影響	促進 效果	用 途
108°	粉狀	白	無	顯明	無	宜於一般之熱硫化。遲延胎面橡膠之龜裂。
.....	樹脂	紅	稍軟化	顯明	無	宜於一般之熱硫化。助煤煙之分散。
170°	粉狀	白	無	顯明	無	宜於酸或蒸氣硫化。適用於橡膠線或橡膠帶。
75~100°	粒狀或小片狀	奶油色	無	極少	顯明	適於坐墊,衣類,鮮明色彩之靴鞋,衛生雜品等。
無	不揮發性液體	琥珀	稍軟化	少	顯明	適於曝曬於高熱之物及靴鞋類。
無	不揮發性液體	琥珀	稍軟化	顯明	無	適於純橡膠或一般之配合橡膠。但不適於鮮明色彩及純白之物。
.....	粉狀	黃褐	絕對硬化	顯明	少	適於一般之橡膠。防止因疲勞所起之老化。
50°	蠟狀固體	奶油色	稍軟化	顯明	無	適於一般之橡膠。防止胎面之龜裂,及其他因疲勞所起之老化。
.....	粉狀	黃褐	稍軟化	顯明	少	含有再生橡膠之車輪外胎膠面等之撓屈抵抗,可用此特別增加之,減少磨損,防止氧化及龜裂。
108°	粉狀	白	無	顯明	無	宜於一般之加熱硫化。防止胎面龜裂。
125°	粉狀	淡褐	絕對硬化	顯明	顯明	除有鮮明色彩之製品外普通之加熱硫化均適用之。
161°	粉狀	白	無	無	無	一切白色及鮮明色彩之製品均適用之。
.....	蠟狀	單紅黃	無	顯明	顯明	純橡膠及再生橡膠用之,但不宜於胎面。
140°	粉狀	奶油色	強軟化	無	無	適於一般之硫化,防止胎面之疲勞,並防止碳黑吸着促進劑之作用。
60°	粉狀	紅褐	稍軟化	極少	無	適於淡色之鮮明色彩,車胎之白色內側表面常用之。
90~80°	粉狀樹脂	淡褐	稍軟化	顯明	少	適於車胎,絕緣線,機器用品等加熱硫化製品。

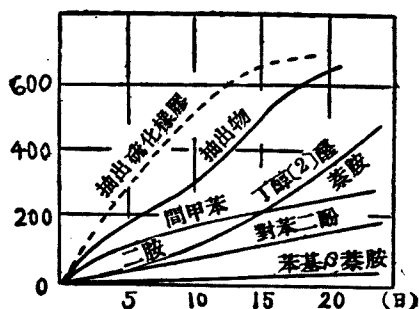
此外尚有再生橡膠既為增量劑，而又能軟化橡膠。又有氧化鋅或軟質碳黑既為補強劑，而又有類似軟化劑之作用。又有苯胺及 808 (Du Pont)，既為硫化促進劑，而又能使製品柔軟。度之，benzidin-para-amid-phenol, para-phenylene-diamine, β -naphthyl amine, α -naphthyl-amine, toluidine, quinone, dianisidine 等均為硫化促進劑，而又有反軟化劑之作用[Ind. and Eng. Chem., 1929(20812)]。

7. 老化防止劑(antioxidant) 經過正硫化之橡膠，貯藏中，其抗張性隨時之經過而減少，有時表面生龜裂，而減少其實用之價值。此種現象謂之老化(aging)。其外的原因，為空氣之氧化，日光及熱等，內的原因為橡膠因伸長而起變形也。尤以氧化為老化現象之主要原因。如能防止氧化，則橡膠之壽命可以特別延長矣。為防止氧化之目的而配入於橡膠之添加劑有酸性老化防止劑(酚類，芳香族酸類)，鹼性老化防止劑(烴胺類)及中性老化防止劑(硫醚類)之三類，市上之商品有十餘種。其中有始終呈氧化防止作用者，有在初期呈防止作用而中途反促進氧化者，有至中途始呈防止性者，其性質各各不同也。

現今市場中主要老化防止劑之商品名，化學名，物理性及用途等以表示之如第 22 表。

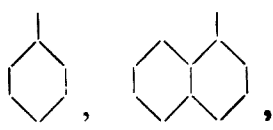
關於老化防止之機構，有

種種之學說。而氧化防止劑，亦如有發色作用或螢光作用之物質然，關



第 30 圖 老化防止劑與硫化橡膠之氧吸收性之關係

於其化學構造與防止作用可以區別之爲發性團，助性團，抗性團焉。

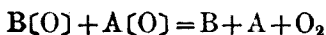
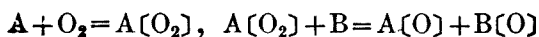
發 性 團	助 性 團	抗 性 團
	$-\text{NH}_2$ $-\text{OH}$	$-\text{Cl}$ $-\text{NO}_2$
$-\text{N}\cdot\text{NH}_2, -\text{CN}$		

老化防止之機構 關於老化防止之理論，迄今尙無定說。茲略述各說之大概於次：

(1) 觸媒毒素說： 據悉妥夫氏 (Titoff, 1903) 瓦爾布爾璽氏 (Warburg, 1925) 等之意見，謂自己氧化性物質，係含有正觸媒而助氧化者，所加入之防止劑乃與之形成錯化合物而妨害其觸媒作用，以呈防止氧化之現象也。

(2) 分子化合物生成說： 據特拉氏 (Tayler, 1923) 之說，謂防止劑與活性化之自己氧化物質，形成不安定之化合物；此分子化合物分解而回復自己氧化物爲不活性狀態，以呈防止氧化之現象。

(3) 過氧化物破壞說： 本說爲姆羅教授等所倡導 (Moureau and Dufraisse, 1925)。謂係被活性化之氧化性物質 A 與活性化之氧分子結合而爲 $\text{A}[\text{O}_2]$ 形之過氧化物，此物將防止劑 B 氧化而生 $\text{B}[\text{O}]$ 形之氧化物，而一方則變爲 $\text{A}[\text{O}]$ 形之氧化物。此二者因背反性 (antagonistic property) 之作用，互相破壞，而生 A, B 及 O_2 云。



$B(O)$ 不獨有反觸媒之作用,有時亦呈正觸媒之作用,而起 $B(O) + A \rightarrow B + A(O)$ 之變化。

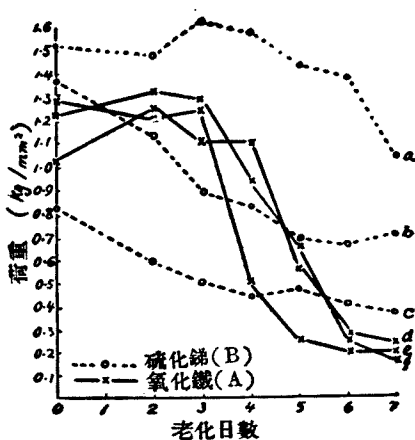
(4)能力吸收說: 能力吸收說為白蘭氏所唱(Perrin, 1927),乃以所謂鏈狀反應理論為基礎者也。其機構乃防止劑吸收已活性化之被氧化性物質之能,而回復其不活性狀態,以短縮活性分子之平均壽命,而防止氧化也。

此外又有二說。一謂鹽基性防止劑有使硫化橡膠呈過硫(over cure)現象之作用,於硫化後阻止後硫化而防止老化;一謂鹽基中之氮原子,與橡膠分子之二重結合成不穩定之結合,而防止氧化云。

即老化防止劑以外之配合劑,對於橡膠之老化性亦生種種之影響,不可不注意也。今考配有同量之紅色顏料硫化銻或氧化鐵之兩種硫化橡膠之老化性,前者特別優良,觀第 31 圖可知也。(本圖之試料為基本配合橡膠 90,硫黃 10,再加同量之紅色顏料於 $141^{\circ}C$. 硫化 $2 \sim 2\frac{3}{4}$ 小時之硫化物)。

茲更檢查配有同量之白色顏料輕碳酸鎂,氧化鋅,瓷

土,膠質硫酸鋇等試料之老化性,其抵抗力隨上述之順位而變化;尤以配有輕碳酸鎂或氧化鋅者,老化防止力最大(Greider, 1922)。



第 31 圖 填充劑之種類與老化性

配有紅色或黃色顏料之配合橡膠，有吸收日光中之化學線(Actinic ray)之作用，於氧化防止有良好之影響也。例如油脂可溶性有機染料 oil soluble S'' 配入橡膠之後，對於日光之作用，有保護橡膠之效果，其一例也。又如配有煤煙之橡膠較之純橡膠硫黃系之硫化橡膠，或較之配有瓷土之硫化橡膠，富於老化性云(Luff: -The Chemistry of Rubber, p. 165)。

以上所敘述者，為顏料對於老化之影響，又無石蠟或其類似物質，機械的遮斷橡膠分子與空氣之接觸而呈氧化防止作用。此等物質多量配入橡膠時，硫化後析出於橡膠之表面而保護之，由日光而生之龜裂，亦能防止，可作為橡膠之物理的保護劑也。

老化防止劑，對於硫化橡膠，究有若何之效果，茲舉二、三實驗例如下，以明其概念。

第 23 表(A)係將試料用比拉德威士法(Bierer and Davis, 1924)於 60°C., 300 磅/吋²之壓榨氧氣筒中，氧化十六小時之氧化物之實驗結果。此試料之基本配合中含有必要量之密佗僧。

第 23 表 老化防止劑使用效果之實例

(A) 鹽基性老化防止劑之效果(Bierer and Davis, 1924)

使用之老化防止劑	扯 斷 力		伸 長 率	
	老 化 前	老 化 後	老 化 前	老 化 後
0	2.800 ^{lbs.}	1.000	720%	400%
1% Benzidine	2.900	2.200	710%	540%
1% Toluidine	2.650	2.100	710%	600%

(B) aldol- α -naphthyl-amine 之老化防止效果

(1) 密佗僧配合試料

老化試驗, 日數(70°C.)	防止劑配合量	扯斷力	伸長率	500%伸長時 之荷重
0	0	1.37 kg./mm. ²	613%	0.90 kg./mm. ²
2 日	0	0.80	465	—
7 日	0	0.36	263	—
2 日	1%	1.20	545	1.11
7 日	1%	0.99	444	—

(2) Diphenyl guanidine (D. P. G.) 配合試料

0	0	1.67	576	1.29
2 日	0	1.37	533	—
7 日	0	0.92	368	—
2 日	1%	1.57	566	1.26
7 日	1%	1.42	523	1.33

(3) 純硫化橡膠配合試料(硫黃配合量 10%, 硫化係數
4.5~5.0)

0	0	1.20	877	0.22
2 日	0	1.02	790	0.24
7 日	0	0.11	219	—
2 日	1%	0.74	656	0.36
7 日	1%	0.30	428	—

觀上表(B)之實驗,可知即同一老化防止劑,因配合劑之不同而其效果亦有差異也。普通在硫化係數大之正硫化橡膠,老化防止劑之效果

極少也。

(C) 石蠟之老化防止效果

(I) 石蠟硫化橡膠試料(橡膠, 46%; 配合劑, 46%; PbO, 5%; S, 3%)

老化試驗日數	扯 斷 力	伸 長 率	500% 伸長荷重
0	1.51 kg./mm. ²	596%	1.07 kg./mm. ²
3(70°C.)	1.09	523%	1.02
6(70°C.)	0.82	471%	—

(II) 1% 石蠟配合試料

0	1.34	613	0.89
3	0.92	504	0.91
6	0.90	500	0.90

8. 硫化促進劑(accelerator) 所謂硫化促進劑者, 促進硫化反應之配合劑也。有無機鹽類與有機鹽類之二種。茲分述於下。

(1) 無機促進劑(inorganic accelerators) 從來所用之無機促進劑, 有一氧化鉛, 一氧化鎂, 消石灰等。此外苛性鈉, 弱酸之鈉鹽類, 碳酸銨, 鉍、砷、鋅之多硫化物及氫氧化鋇等, 均有多少促進硫化之機能。

煨製苦土(MgO)為最強之無機促進劑, 比重為 3.4。有輕重二種, 輕煨製苦土之促進力較大。消石灰之促進力為苦土之七分之一, 其比重為 2.1。此等促進劑之配合量, 普通為橡膠之 2.5~3.5%。但有時亦多量配入, 蓋用以為增量劑也。

密陀僧之比重極大，爲 9.4，由其重量比而比較其促進力則較苦土爲劣；在橡膠 90，硫黃 10 之基本配合中，使用 1 量苦土與使用 10 量之密陀僧，殆可於同一硫化條件之下而達正硫化之點。施狄溫氏 (Stevens, 1918) 比較兩者促進能力之實驗結果如次：

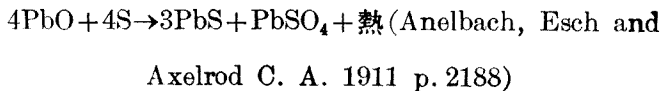
配合量 %	密 陀 僧					苦 土				
	0.	0.1	0.25	0.50	0.80	0.	0.1	0.25	0.4	0.75
硫化係數	1.26	1.25	1.27	1.37	1.75	1.40	2.66	3.31	3.68	4.08

若將橡膠中之樹脂及其他木醣可溶性物質除去後，則兩者之效果均大減 (Kraft and Flower, 1920)。唯密陀僧即在常壓之下，亦可由熱空氣而達完全硫化，此乃其重要之性質。至於其他之無機促進劑，若非加壓或用直接蒸氣 (live steam)，則難達正硫化點也。

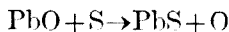
苛性鈉配合量雖僅 0.5% 即顯相當強力之促進效果，唯以使用不便，故少用之。常溶於甘油或酒精中，使成有機性溶液而用之，或用其弱有機酸之鹽類。或用酚之鈉化合物亦一方法也。

氨亦有硫化促進作用，加熱時遊離氨之物質，亦可用作促進劑也。

關於此等促進劑之機構，有種種之說明。例如有謂密陀僧係與硫黃作用造成硫化鉛及硫酸鉛之際所發生之反應熱促進硫化者。



有謂係因



之取代反應發生之氧，造成硫化物而呈促進作用者 (Ostromislenski, 1916)。有謂係前式之氧與硫黃作用發生二氧化硫與同時所發生之硫化氫作用，生活性硫黃而硫化，故有促進之效果者 (Dubose, 1918)。然皆不足信也。

施可特及伯德甫德兩氏 (Scott and Bedford) 分無機促進劑為二類：(1) 為第一次促進劑 (primary accelerator)，先生成多硫化物，再分解而發生活性硫黃，使易與橡膠硫化；(2) 為第二次促進劑 (secondary accelerator)，與其他之有機性多硫化物作用，由此奪取硫化氫而遊離活性硫黃，同時又造成原有之有機鹽基。苛性鈉，氨等為第一次促進劑，苦土之作用以第一次促進為主，而第二次促進副之；反之，密陀僧以第二次促進為主，而第一次促進副之。

(2) 有機性硫化促進劑 (organic accelerators) 無機促進劑自古已使用之，而有機促進劑乃比較的近年所產生者也。

據紀爾氏 (Geer, 1922) 之報告，1906 年馬克斯氏 (Marks) 用苯胺 (aniline) 為促進劑，乃使用有機物為促進劑之嚆矢。翌年翁士列格 (Oensläger) 又使用 thiocarbanilide 為促進劑。而最初得有專利權者，為德意志之拜耳公司，時在 1912 年。該公司所得專利之範圍甚廣，凡解離常數在 1×10^{-8} 以上之含氮有機鹽基均包括之。從此便引起一般製造業者之注意矣。

當時在德意志研究合成橡膠之風盛行，而合成橡膠較之天然橡膠極難硫化，於是研究促進劑以補救之，而有機鹽基富於此種功效，遂於此發見矣。

第 24 表 有機促進劑一覽表

(其一)

			1. 醛
	商 品 名 (製造廠)		化 學 名
1.	A-5-10 (R. S. L.)		Formaldehyde aniline.
2.	A-7 (R. S. L.)		Acetaldehyde reaction product of ethylene aniline.
3.	A-11 (R. S. L.)		Formaldehyde reaction product of a Schiff base.
4.	A-16 (R. S. L.)		Aldehyde derivative of a Schiff base.
5.	A-19 (R. S. L.)		Same as A-11
6.	A-20 (R. S. L.)		Aldehyde ammonia derivative.
7.	A-82 (R. S. L.)		Aldehyde derivative of a Schiff base.
8.	Aldehydeammonia (R. H. C.)		Aldehyde ammonia.
9.	B-B (B. F. G.)		Butyl aldehyde-para-amino-dimethyl aniline.
10.	Crylene, hard (N. C. C.)		Aldehyde amine.
11.	Crylene, Paste (N. C. C.)		Aldehyde amine compounded with Stearic acid.
12.	E-A (R. H. C.)		Ethylidene aniline.
13.	F-A (高熔點) (R. H. C.)		Formaldehyde aniline.
14.	F-A (低熔點) (R. H. C.)		Methylene dianilide.
15.	Furfuramide (N. C. C.)		Furfural aldehyde.
16.	Grasselerator (G. C. C.)		Hexamethylene tetramine.
17.	Grasselerator 808 (G. C. C.)		Aldehyde amine.
18.	Grasselerator 833 (G. C. C.)		Aldehyde amine condensation product.
19.	Heptene (N. C. C.)		Consists of 1 part heptene base and 4 parts mineral oil.
20.	Heptene base (N. C. C.)		Heptaldehyde aniline.
21.	Hexa (R. H. C.)		Hexamethylene tetramine.
22.	Methylene aniline (du. P.)		Anhydro-formaldehyde aniline.
23.	Methylene dianilide (du. P.)		Methylene-diphenyl diamine.
24.	Methylene patatoliudine (du. P.)		Methylene paratoluidine.
25.	Tensilac-40 (R. H. C.)		Aldehyde amine.
26.	Tensilac-50 (R. H. C.)		Aldehyde amine.
27.	Tensilac-39 (R. H. C.)		Aldehyde amine.
28.	Tensilac-41 (R. H. C.)		Aldehyde amine.
29.	Trimene (N. C. C.)		Triethyl-trimethylene triamine and stearic acid.
30.	Trimene base (N. C. C.)		Triethyltrimethylene triamine.
31.	Vulcanex (du. P.)		Aldehyde amine.
32.	Vulcone (du. P.)		Aldehyde amine.
33.	Vulcanol (du. P.)		Aldehyde amine.
34.	Waxene (R. S. L.)		Dispersion of Δ -16 in wax.

* 表中 { B. F. G. B. F. Goodrich 公司
 du. P. E. I. du. Pont de Nemours 公司
 G. C. C. Grasselli Chemical 公司
 N. C. C. Naugatuck Chemical 公司
 R. H. C. Roessler and Hasslacher Chemical 公司
 R. S. L. Rubber Service Laboratories 公司

肢類

比重	狀態	臭氣	毒作用	強度	老 化 防 止 力	扯斷力	剛度	硫化溫度 (華氏)
1.11	糊狀	無	無	普通	低	低	低	274°以上
1.10	粘稠體	微少	無	高	高	普通	普通	274°以上
1.15	樹脂狀	微少	無	普通	高	普通	普通	287°以上
1.00	輕液體	芳香	無	高	高	高高	普通	266~287°
1.17	樹脂狀	微少	無	普通	高	普通	普通	274°以上
.90	液體	特臭	無	高	高	普通	普通	287°以上
.99	液體	特芳香	無	高	普通	高	高	287°以上
1.02	粉狀	特臭	無	普通	普通	普通	普通	287°以上
1.12	樹脂狀	無	無	普通	高	高	普通	274~333°
1.01	樹脂狀	無	無	普通	高	高	普通	274~333°
1.12	粘體	特臭	無	高	高	普通	普通	287°以上
1.14	粉狀	無	無	普通	普通	普通	普通	287°以上
1.15	粉狀	苯胺臭	無	普通	普通	普通	普通	287°以上
9.4	粉狀	特臭	僅少	普通	高	高	高	274~307°
1.02	粉狀	特臭	僅少	普通	普通	高	高	293°以上
.94	液體	微少	無	普通	高	高	高	266~287°
.85	液體	微少	無	普通	高	高	高	266°以上
.94	液體	無	無	普通	高	高	高	274~307°
1.02	液體	微少	無	高	高	高	高	274~307°
1.14	粉狀	微少	強無	普通	無	普通	高低	293°以上
1.15	粉狀	微少	僅少	普通	無	普通	低低	287~320°
1.11	粉狀	微少	僅少	普通	低	普通	低低	287~320°
1.15	樹脂狀	微少	無	高	高	普通	低	287°以上
1.10	粉狀	微少	無	普通	高	普通	普通	287°以上
1.12	粉狀	特臭	無	普通	高	普通	普通	287°以上
1.15	樹脂狀	無	無	高	高	高	高	287°以上
.90	糊狀	特臭	無	高	高	高	普通	258~307°
.89	重液體	極臭	無	高	低	高	普通	258~307°
1.07	樹脂狀	極微少	無	普通	低	普通	普通	266~320°
1.09	樹脂狀	極微少	無	高	低	普通	普通	266~320°
1.06	液體	極微少	無	高	高	普通	高	250~298°
1.02	蠟體	無	無	高	高	普通	普通	266~287°

第 24 表 有機促進劑一覽表 (其二)

			2. 磺酸
	商 品 名 (製造廠)		化 學 名
1.	Aero-X (A. C. C.)		Aniline-di-isopropyl-dithio-phosphate.
2.	Grasselerator 552 (G. C. C.)		Piperidine-piperidyl-dithio-carbamate.
3.	Lithex (N. C. C.)		Lead dithio-benzoate.
4.	Pip-pip (R. H. C.)		Piperidine-piperidyl-dithio-carbamate.
5.	R-2 (R. S. L.)		Carbon bisulphide product of methylene-dipiperidine.
6.	Safex (N. C. C.)		Dinitro-phenyl ester of dimethyl-dithio-carbamic acid.
7.	Super Sulphur No.1 (R.T.V.)		Same as Zimate, on clay base.
8.	Super Sulphur No.2 (R.T.V.)		Lead salts of dimethyl-di-thio-carbamic acid on clay base.
9.	ZBX (N. C. C.)		Zinc-butyr-xanthate.
10.	Zimate (R. T. V.)		Oxydized zinc salt of dimethyl-di-thio-carbamic acid.
			3. 秋蘭姆, 噻唑(thiazole),
	商 品 名 (製造廠)		化 學 名
1.	Monex (N. C. C.)		Tetra-methyl-thiuram monosulphide.
2.	Thionex (du. P.)		Tetra-methyl-thiuram-monosulphide.
3.	Tuads (R. T. V.)		Tetra-methyl-thiuram di-sulphide.
1.	Captax (R. T. V.)		Mercapto-benzo-thiazole.
1.	A-1 or Thio (R. S. L. R. H. C.)		Thiocarbanilide.
2.	D. O. T. T. (du. P.)		Di-ortho-tolyl-thiourea.
1.	W-29 (D. C. C.)		D. P. G. organic salt of di-benzyl-di-thio-carbamic acid.
2.	W-80 (D. C. C.)		D. P. G. salt of mercapto-benzo-thiazole.
3.	Z-88 (R. S. L.)		Basic reaction product of a mercaptan.
4.	Thermlo F (R. H. C.)		Organic poly-sulphide.
			4.
	商 品 名 (製造廠)		化 學 名
1.	D. O. T. G.		Di-ortho tolyl guanidine.
2.	D. P. G.		Di-phenyl guanidine.
3.	T. P. G.		Tri-phenyl guanidine.
4.	P. O. T. G.		Phenyl orthotolyl guanidine.
胍類促進劑下之各公司均製造之 American Cyanimid Co. E. I. du Pont de Nemours Co. Davon Chemical Co. Roessler and Hasslacher Chemical Co. Rubber Service Laboratories Co.			

*表中 { A. C. C...American Cyanimid 公司
G. C. C...Grasselli Chemical 公司
N. C. C...Naugatuck Chemical 公司
R. H. C...Roessler and Hasselacher
Chemical 公司

R. S. L...Rubber Service Lab-
oratories 公司
R. T. V...R. T. Vanderbilt 公司
du. P...E. I. du Pont de Nemours
D. C. C...Dovan Chemical 公司

之鹽類

比重	狀態	臭氣	毒作用	強度	老 化 防止力	扯斷力	剛度	硫化溫度 (華氏)
1.22	粉狀	刺戟臭	無	高	普通	高	高	258~274°
2.59	粉狀	無	無	極高	無	高	高	230°
	粉狀	無	無	高	普通	普通	普通	293~320°
	液體	無	無	極高	無	高	高	230°
1.00	粉狀	無	無	高	普通	高	高	72~200°
	粉狀	無	無	高	普通	高	稍高	240~293°
1.57	粉狀	無	無	高	普通	高	各樣	210°
	粉狀	無	無	高	普通	高	高	258~274°
1.56	粉狀	惹臭	無	極高	普通	高	高	165~250°
	粉狀	無	無	極高	高	高	普通	210°

硫脲(thiourea),其他各種有機鹽類。

比重	狀態	臭氣	毒作用	強度	老 化 防止力	扯斷力	剛度	硫化溫度 (華氏)
1.40	粉狀	無	無	極高	高	高	高	250~298°
1.40	粉狀	無	無	極高	高	高	高	250~298°
	粉狀	無	無	極高	高	高	高	240~267°
1.42	粉練	無	無	高	高	高	高	258~307°
1.30	結晶粉末	無	僅少	高	低	低	低	258~307°
1.25	粉狀	無	僅少	低	無	低	低	287~320°
(各種有機鹽類)	粉狀	芳香	無	極高	無	高	高	212~281°
1.00	粉狀	芳香	無	高	無	高	高	258~307°
1.00	粉狀	特臭	無	普通	高	高	高	250~274°
1.22	蠟狀	甘	無	高	高	高	高	240°以上

胍類

比重	狀態	臭氣	毒作用	強度	老 化 防止力	扯斷力	剛度	硫化溫度 (華氏)
1.10	粉狀	無	無	高	無	高	高	281~320°
1.13	粉狀	無	無	高	無	高	高	281~320°
1.10	粉狀	無	無	普通	無	高	高	287~320°
1.10	粉狀	無	無	高	無	高	高	281~325°

第 25 表 有機促進

橡膠製品種類	醛 烴 胺	磺 酸 鹽
皮 帶 用	3, 4, 5, 10, 11, 12, 14, 17, 21, 25, 26, 28, 31, 33,	6, 8,
接 合 糊(普通加熱硫化)	各 種	各種
接 合 糊(自己硫化)		2, 4, 5, 7, 9, 10,
布 類(鮮 色)		
布 類(暗 色)	12, 18, 25, 23, 28, 30,	
醫 藥 器 具(模型製品)	6, 12, 16, 17, 18, 20, 21, 25, 26, 28, 30,	1,
防 水 布 類	8, 12, 18, 25, 30,	7,
靴 鞋 類	1, 4, 16, 17, 18, 34,	1, 8,
布 面 橡 膠 底 靴 鞋		
硬 質 橡 膠	9, 10, 11, 19, 27, 32,	
橡 膠 後 跟	4, 10, 11, 12, 17, 25, 26, 28,	1, 6, 8,
各 種 橡 膠 管	3, 4, 5, 10, 11, 12, 17, 21, 25, 26, 28, 31, 33,	6,
電 絕 緣 製 品	3, 4, 5, 17, 18, 19, 25, 26, 30,	6, 8,
瓶 口 緩 衝 板	3, 4, 5, 12, 17, 25, 26, 28, 29, 30,	
板片橡膠及一般之模型製品	3, 4, 5, 10, 11, 16, 17, 25, 31,	1, 6, 8,
緩 衝 板 類	3, 4, 5, 12, 13, 14, 15, 17, 25, 26, 28, 31, 33,	6,
純 橡 膠 製 品(模型製品)	4, 17, 18, 20, 25, 33,	1,
純 橡 膠 製 品(直接蒸氣硫 化製品)	3, 4, 5, 8, 10, 11, 12, 17, 18, 20, 25, 26, 28, 30, 31, 32, 33,	
橡 膠 滾 筒	15, 29,	
布 面 靴 鞋 之 白 膠 底	30,	2, 4,
純 橡 膠 製 品(充鋼片模型 製品)	3, 10, 11, 12, 17, 25, 26, 28, 31,	1, 6,
海 綿 製 品	6, 30,	
印 用 橡 膠	3, 4, 5, 18, 25, 26, 28,	
橡 膠 筋	3, 4, 5, 8, 15, 17, 19, 28, 33,	
車 胎(外 表)	1, 3, 4, 5, 16, 17, 18, 21, 25, 30, 31,	1, 6,
車 胎(內 面)	3, 4, 5, 12, 16, 17, 18, 19, 25, 26, 28,	1, 6,
車 胎(中 央)	3, 4, 5, 16, 17, 24, 25, 26, 28,	

劑使用例一覽表

秋 蘭 姆	噻 啞	硫 脲	瓜	其他有機鹽
1,	1,	1, 2,	1, 2,	2, 3,
各種	各種	各種	各種	各種
1, 2,	1,			
1, 2,	1,		1, 2, 3,	2, 3, 4,
1, 2, 3,	1,		1, 2,	2, 3,
1, 3,	1,			2, 3,
1, 2, 3,	1,	1, 2,	1, 2,	2, 3, 4,
1, 2, 3,	1,			
1, 2, 3,	1,		1, 3,	
	1,		1, 2,	2,
	1,		1, 2, 3,	2, 3,
2, 3,	1,		1, 2,	2, 3,
	1,		1, 2,	2, 3,
1, 2, 3,	1,	1, 2,	1, 2, 3,	2, 3,
	1,	1, 2,	1, 2,	2,
1, 2, 3,	1,		1, 2,	2, 4,
1, 2, 3,	1,		1, 2,	2,
	1,		1,	
1, 2, 3,	1,		1, 2, 3,	2, 3, 4,
1, 2, 3,	1,		1, 2, 3,	2,
				2,
			1, 2,	3,
1, 2, 3,	1,		1, 2,	2,
1, 2, 3,	1,		1, 2, 3,	2, 3,
1, 2, 3,	1,			2, 3,
	1,		1, 2,	2,

當時使用之促進劑皆強鹽基，故將促進效力歸因於鹽基性。前述拜耳公司之專利其一例也。雖然，考諸各種促進劑，則硫化促進劑作用之大小又不必隨鹽基性之強弱而變化也。例如 phenyl hydrazine 為解離常數 1.6×10^{-9} 之強鹽基，然無促進効力；反之，如 meta-phenylene diamine，其解離常數雖為 1.35×10^{-12} ，而有促進硫化之作用；para-nitroso-dimethyl aniline 雖為酸性物質，而為強促進劑。因之，若謂氮原子為促進劑之有效成分，殊不盡然也。又如 zinc alkyl xanthate 及 zinc thio-phenyl 等無氮化合物，亦可為強促進劑。唯促進劑中無氮化合物極少，大多數為含氮有機物。茲分類如下 (from Luff: The Chemistry of Rubber):

(A) 含氮硫化促進劑

(1) 醛(aldehyde)之氮衍生物，(2) 脂肪屬脛胺，及其二硫化碳或醛衍生物，(3) 芳香族脛胺及其二硫化碳或醛衍生物，(4) 胍類(guanidines)，(5) 硝基衍生物，(6) 生物鹼類(alkaloids)，(7) thiuram sulphide，(8) 其他之化合物。

(B) 無氮硫化促進劑

(1) xanthogenic salt，(2) 其他。

據魯利士氏(Webster Norris, 1928)之分類為(1) 醛胺類(aldehyde amines)，(2) 含硫酸之鹽類，(3) thiuram, thiazole, thiourea 及其他之有基鹽類，(4) guanidine 類。茲並詳示此等促進劑之特性及使用例於第 24 表及第 25 表。

據厄姆登氏之分類如次[Friedrich Emden, Rubber (A), 1930]:

(1) 硫脲類(thioureas), (2) 醛氨縮合物(aldehydeammonia condensation product), (3) 醛胺(aldehyde amine), (4) 胍類(guanidines), (5) 有機磺酸鹽類(thionic salts), (6) 秋蘭姆類(thiuram group), (7) 噻唑類(thiazoles), (8) 噻嗪類(thiazines), (9) 亞硝基化合物(nitroso-compound)。

此等促進劑中我國所使用者多為 (1)diphenyl guanidine, (2) diortho-tolyl-guanidine, (3)ortho-tolyl-biguanide, (4)hexamethylene-tetramine, (5) mercapto-benzo-thiazole, (6) benzo-thiazole disulphide, (7)pentamethylene-thio-carminic piperidine, (8)tetramethyl thiuram disulphide, (9) butyraldehyde aniline condensation product。尤以(1)及(2)為最普通。

茲略述上記九種促進劑之性狀用途及商品名等如下：——

(1)之商品名為 Vulkacit D. (I. G.) 或 D. P. G. (其他之公司), 乃有機促進劑中最易使用者。雖有使製品變黑之弊, 然價格低廉, 効力強大, 除豔色製品外, 各種製品之製造殆均用之。我國目下之橡膠製品以套鞋(over shoes)為大宗, 故 D. P. G. 之使用量亦最多。車胎之內胎外胎亦均可用之, 用量隨製品所需要之硬度而異, 約為原料橡膠之 0.5~2.0%, 性狀參照第 25 表。

(2)為與 D. P. G. 同為胍類之物, 商品名為 D. O. T. G., 比重為 1.10, 熔融點為 173~175°C., 乃白色粉。其配合量為原料橡膠之 0.5~1.0% (配入硫黃量 2.8~3.3%), 不若 D. P. G. 之易於飛散, 促進効力雖較 D. P. G. 稍大, 然亦係安全之促進劑。

(3)亦瓜類之促進劑，商品名爲 Vulkacit †1000(I. G.)。促進効力較之 D. P. G. 或 D. O. T. G. 小，但與碳酸鎂或氧化鎂並用時，可以多少補救之。又正因其性弱，在加工工程中，絕無焦燒之弊。凡需要豔美色彩之製品常用之。†1000 爲白色粉，飛入鼻中，雖有催嚏之作用，然絕無毒性，故有色之衛生醫藥用品，均可使用之也。使用量約爲原料橡膠之 1~1.25%。

(4)之商品名爲 Vulkacit H(I. G.)Hexa(R. H.)。乃吸濕性之白色結晶粉狀塊，適於白色或豔明色彩之製品。比重爲 1.26。有使皮膚發炎之性質。然手掌經過二、三次之發炎後，如繼續使用，此種現象可以無形消滅。適於白色或豔色製品。促進効力較 D. P. G. 弱，但與他種促進劑例如 M 等並用時，又可顯其特別之効力。使用量與 Vulkacit †1000 略同。

(5)之商品名爲 Vulkacit M.(I. G.)或 Captax(R. T. V.)，由第 25 表可知其性狀。乃準超促進劑也。其特長如下：——

(a) 因其老化防止力甚高，故製品之壽命長。

(a') 配有 M 之硫化物達正硫化點後其硫化係數繼續相當之時間不至增加，故過硫化之危險較少，且硫化物之硫化程度亦甚平均。

(b) 可使製品於低溫短時間完全硫化，故凡不宜於高溫之織物製品，例如橡膠皮帶或外胎內面之橡膠等常使用之。

(b') 配有 M 之橡膠，扯斷力既大，伸長率亦高，故各種製品均樂用之也。

(c) 可使製品得鮮明之色彩，故白色製品，豔色製品，透明製品等均

極適用也。

(d) 配有鹼法再生橡膠之配合，如用 Captax 爲促進劑，其硫化促進効力無甚減少，故在今日使用再生橡膠製造廉價製品之時，爲適當之促進劑。且配有 Captax 之製品，較之配有 D. P. G. 者，品質柔軟，又其特長也。

(6) 之商品名爲 Vulkacit D. M.，爲無臭帶黃色之粉，不溶於水，酒精或苯；至對於其他之普通溶劑亦僅在 0.5~1. % 之間。比重爲 1.45。其促進効力在 D 與 M 之間；無使製品起過硫化或自己硫化之弊。故須經壓延機或螺旋壓出機工程之製品常用之。製品硬度亦在使用 D 與 M 二者之間。需要硬軟適當之藍色製品最爲適宜。

(7) 之商品名爲 Vulkacit P. (I. G.) 或 552 (G. C.)，乃超促進劑 (ultra accelerator)；有強力之促進作用。與氧化鋅並用時，在 75~85°C. 之溫度，即可完全硫化。即在常溫中數日之後亦起自己硫化。故使用時須特別注意。白色或藍色之織物橡膠製品，或透明製品，例如布面鞋 (canvas shoes) 之類，最爲適宜。使用量約原料橡膠之 0.3~0.5%。

(8) 之商品名爲 Vulkacit thiuram (I. G.) 或 Tuads (R. T. V.)。亦爲超促進劑，與氧化鋅並用時効力尤著；唯 P. 在常溫中即顯其効力，而 thiuram 雖配有氧化鋅亦須受 150~200°C. 之熱始起作用。然其硫化効力與 P. 仍無大異。故配有 thiuram 之配合物較之配有 P. 者，自己硫化之危險少，如配合得宜，並可受壓延機或螺旋壓出機之工程。配有 thiuram 之物，硫黃量宜儘量減少，以防陷於過硫化之危險。且硫化溫度以不超過 29 lbs./□" (133°C.)，而時間又不超過必要時間爲要。

thiuram 與氧化鋅並用時，始發揮其效力，否則効力甚弱。使用量約爲原料橡膠之 0.5~0.75%。

(9)之商品名爲 Vulkacit 卣 576，爲液體之準超促進劑，促進効力亦強，但無使未硫化配合物起自己硫化之虞，故使用極其便利。若與再生橡膠並用，有特殊之効力。卽大凡配有再生橡膠之製品之扯斷力，較之無再生橡膠者低劣，然若使用 卣 576 爲促進劑，則有再生橡膠者反較無者強，此其特長也。故在需要強大批斷力與伸長率之製品，例如車胎之外胎，套鞋鞋面等製品，乃重要之促進劑也。唯有使製品變黑之弊，不適於艷色製品耳。使用量普通約爲原料橡膠之 0.5~1.0%，然在特殊條件之下可增至 5%。

上述商品名後之括弧內，爲製造公司名稱之略字，茲詳記於下：—

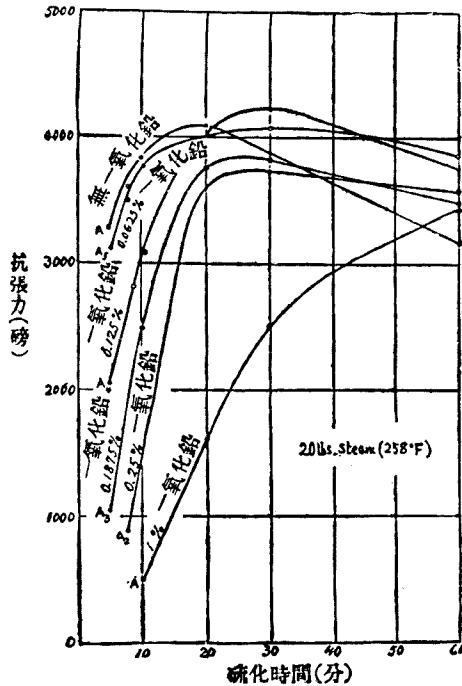
I. G.……Interesse Gemeinschaft Farben Industrie A. G.; D. C.……Davon Chemical Co.; R. S. L.……Rubber Service Laboratories Co.; B. F. G.……B. F. Goodrich Co.; N. C.……Naugatuck Chemical Co.; B. D.……British Dyestuffs Corporation; L. V.……Lehmann Vose; M. T. D.……Midlane Tar Distellers; du. P.……E. I. du Pont de Nemour and Co.; R. H.……Rossler and Haslachler Chemical Co.; R. T. V.……R. T. Vanderbilt Co.; G. C.……Grasselli Chemical Co.; Am. Cyan.……American Cyanamid Co.; A. C. Anchor Chemical Co.; P. D. C.……Portsmouth Dye and Chemical Co.; H. H. R.……The Hooley Hill Rubber Co., etc.

促進劑之活性度 促進劑促進效力之強弱可以活性度表示之。如以 D. P. G. 之活性度為 1.0 (標準) 而求其他促進劑之活性度時如下表：——

促 進 劑	活 性 度	促 進 劑	活 性 度
H	0.8	D. M.	1.6
1000	0.9	M.	1.6~1.8
D. P. G.	1.0	P.	4
D. O. T. G.	1.2	Thiuram	3
576	1.5		

上之數字亦不過由比較得來而非絕對之數字；且促進劑之活性，可由配合劑而支配，是在技術者之細心研究耳。

至其他之比較方法，尚有過剩硫化係數法 (excess S. coefficient)，係由有促進劑之硫化物與無促進劑之硫化物之硫化係數差而得；又有用基本配合之正硫化時間，與加有 1% 促進劑之配合之硫化時間之比而比較之法 (acceleration factor)，及用基本配合加促進劑時所縮短



第 32 圖 Thiuram 之活性因添
加氧化鉛所起之影響

之時間與基本配合硫化時間之百分率而表現之法(percentage acceleration)。然此皆非絕對之數字，不過比較之大概已耳。即同一促進劑之活性，亦往往因配合劑而變化。例如橡膠硫黃系配合物(90:10)中加1%之 dithiocarbamic acid 時，其促進率(acceleration factor)為7.7，然若加入20%之氧化鋅，則促進率為300以上，乃顯著之例也。多數之促進劑與氧化鋅硬脂酸等並用時，活性增加；如醛類促進劑即加氧化鋅亦無甚影響；至若苯胺類促進劑之活性，反因氧化鋅之添加而減少也。

促進劑之臨界溫度 促進劑之活性，須至某溫度以上始行發揮，此種最低溫度謂之促進劑之臨界溫度，各促進劑有極大之差異。普通臨界溫度高之促進劑不發生焦燒(scorching)之現象，使用上甚便利也。

第 26 表 促進劑之臨界溫度

促 進 劑	臨界溫度	硫化蒸氣壓
Isopropyl xanthogenic zinc.	100°C.	—
Methyl phenyl thiocarbaminic zinc.	121°C.	15
Mercaptobenzodiazol with D. P. G.	126°C.	20
Tetramethyl thiuram disulphide.	134°C.	30
Mercapto-benzo-thiazol with ethylidene aniline.	134°C.	30
Para-nitro-dimethyl-aniline.	138°C.	35
Ethylidene aniline.	138°C.	35
Mercapto-benzodiazol.	138°C.	35
Thiocarbamilide.	141°C.	40
Diphenyl guanidine (D. P. G.).	141°C.	40
Diortho-tolyl guanidine.	141°C.	40

大凡二種以上之促進劑同時併用時，臨界溫度降下，活性增加者多。

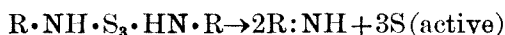
前表以外如 benzothiazol-disulphide 與 Hexa, 或 D. P. G. 與 Hexa 常同時併用, 亦其例也。反之, 二種以上之促進劑同時併用, 亦可昇高臨界溫度, 而防止焦燒。例如一般超促進劑中, 常加無水蟻酸醛苯胺 (anhydro-formaldehyde-aniline) 併用, 乃其例也。

又有併用後述之消滅性促進劑(低溫硫化)與高溫促進劑而得平坦性者。此須費技術者之思索之點也。促進劑之作用, 有硫化終了後仍繼續者, 有在硫化之前半發揮其機能, 而後半乃消滅者。

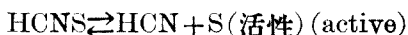
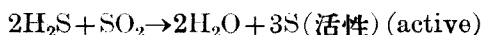
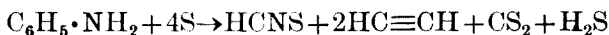
例如 dithiocarbamic salt, thiuram sulphide 等超促進劑為消滅性促進劑; 如 mercapto-benzo-thiazole, D. P. G., aldehyde ammonia, para-nitroso dimethyl aniline, thiocarbanilide 為繼續性促進劑。硬橡膠之硫化使用繼續性之促進劑。至其使硫化時間有相當長之範圍, 而製品又得保有強大之抗張力之促進劑, 謂之平坦性硫化促進劑。促進劑之平坦性固為促進劑之特性, 然有時與其他之配合劑並用, 可使發揮其特性也。大凡平坦性促進劑不獨實用上便利, 凡厚製品須求其內外硫化程度之均勻, 故此種促進劑為必要之物也。

硫化反應機構 關於促進劑之機能結構有種種之學說, 要之, 無不歸因於活性硫黃。謂係與硫黃作用, 而生不安定之中間體, 再生初生態之硫黃, 與橡膠結合而起硫化之現象也。雖然, 促進劑有種種之化合物, 反應未嘗一律, 故通全體促進劑而能適用之反應理論, 仍未嘗有也。

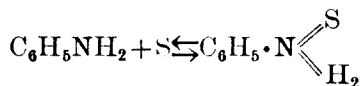
據奧司安羅密司連司基氏(Ostromislenski, 1916)之說, 脂肪屬烴胺於硫化溫度與硫黃作用, 生不穩定之 thiozonide compound, 再分解而生活性硫黃與橡膠起硫化之作用也。



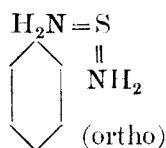
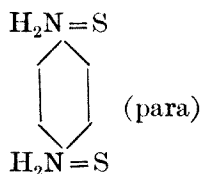
據得波士克氏之說(Dubosc, 1918),謂苯胺族之促進劑與硫黃作用發生硫氰酸與硫化氫,一方橡膠中之樹脂及其他氧化物與硫黃作用而生二氧化硫,此二氧化硫與硫化氫反應,而生活性硫黃,硫氰酸亦分解而生氰酸及活性硫黃,因此而起硫化也云。



據克拉此氏等之說(Kratz, Flower and Coolidge, 1920)謂促進劑中之氮原子有三個原子價,但瞬間即變為五個原子價與硫黃結合,成不穩定之硫化物後,旋復分解而發生活性硫黃,與橡膠起硫化也。



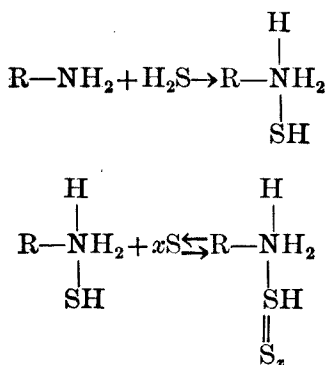
由此假說,可以說明 phenylene-diamine 之對位化合物(para compound)之活性為鄰位化合物(ortho compound)之二倍之現象也。



上述之說明,雖均有相當之根據,然仍難滿意。至若施可特及伯德甫德兩氏之假說,分促進劑為二類而說明之,其妥當性較前者富甚,茲

略述於下：

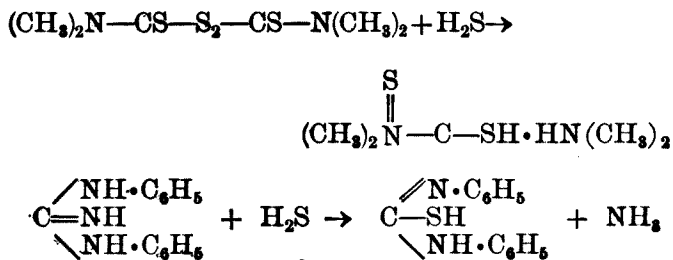
(1) 硫化氫多硫化促進劑 (hydrogen sulphide polysulphide accelerators)：苯胺同屬體屬之，其反應機能如次：——



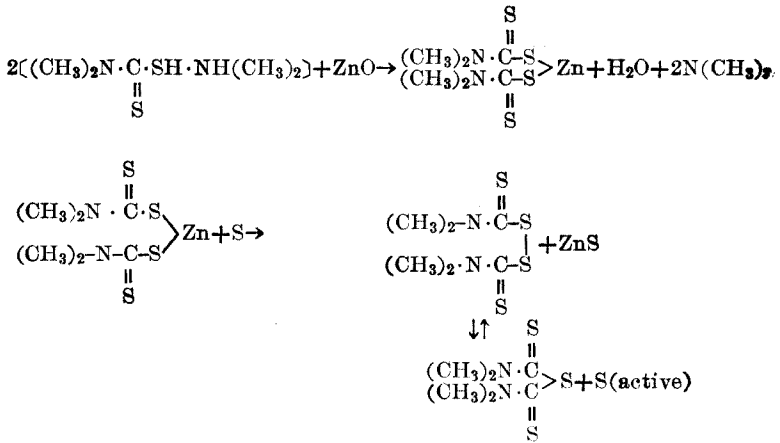
本促進劑不必有氧化鋅之並用，而後發揮其全能力也。

(2) 碳硫氫化多硫化促進劑 (carbo-sulhydryl-polysulphide accelerators)：如 dithiocarbaminic salt, thiourea, mercaptane, xanthogenic salt 等含有〔：C·SH〕基者屬之，此等均因氧化鋅而活性化以發揮其全能力也。

秋蘭姆之二硫化物及胍等，先因硫化氫而還元，生〔：C·SH〕基，成同一之型，即

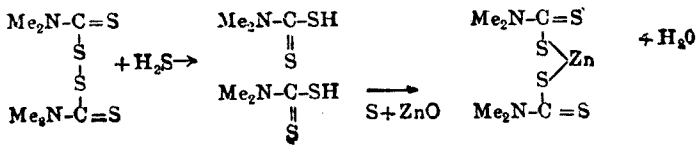


此等促進劑雖可謂其係與前者相同，單獨與硫黃化合而造多硫化物，然在氧化鋅存在時，又應起如下之作用也。(Bruni and Romani, 1921)



二硫化物或多硫化物分解而生活性硫黃與橡膠作用，故秋蘭姆二硫化物可以無硫黃而硫化橡膠。在此反應，活性硫黃之生成乃藉 $-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$ 之作用而非氨基(amino) $-\text{NH}_2$ 也。此殆即如 xanthate 之無氮促進劑之所以亦能發揮促進能力也歟。

關於一硫化物與二硫化物間之可逆反應，由僅用少量之二硫化物(秋蘭姆硫化物)與硫黃，硫化不能平滑進行，而必要有氧化鋅之存在觀之，其中間似有鋅鹽之生成；至在橡膠接合糊(rubber cement)，僅二硫化物，硫黃與氧化鋅雖仍不起硫化，然若以硫化氫處理之，則即起硫化。由此觀之，應係經過 dithiocarbaminic acid 而生多硫化鋅後再活性化者也。



雖然，由加有 zinc dithiocarbamate 時，仍須加過剩之氧化鋅一點觀之，可想像氧化鋅乃中和促進劑分解後所生之酸性物質或樹脂中之酸性成分之必要物也。

據君島武男氏實驗之結果，對於第一種促進劑之反應機構，有如次式之見解：

- (i) $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{S} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$
- (ii) $2\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SH} + x\text{S} = (\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}_{x+1} + \text{H}_2\text{S}$
- (iii) $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}_{x+1} = (\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}_2 + (x-1)\text{S}(\text{活性})$
- (iv) $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SH} + \text{S}(\text{活性})$

以上二種之促進劑外，尚有亞硝基化合物焉。

(3) 亞硝基促進劑(nitroso-accelerator)：關於此種促進劑之硫化反應機構有二說，或謂亞硝基入於橡膠分子之兩重結合，氧化後而行硫化，或謂因硫化氫還元而成烴胺，成一種硫化氫多硫化物而作用也。

促進劑使用之效果 使用促進劑所起之效果，有能短縮硫化時間，增進工廠硫化能率，而增加生產之利，至其更重要之點，則在能使製品之性質向上也。製品可因配用促進劑而增加其抗張力，此乃週知之事實，其他又可減少硫黃而防止噴霜現象，及減少因氧化所生之硫酸而延長製品之生命也。且促進劑自身亦有具有氧化防止性者，如擇選適當者而用之，並可賦橡膠以老化防止性也。各促進劑之氧化防止性如下表。

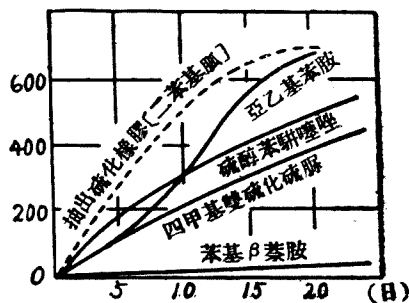
第 27 表 促進劑之氧化防止性(Dinsmone, 1928)

促 進 劑	氧化防止性
Mercapto-benzo-thiazole	強
Para-nitroso-dimethyl-aniline	強
Thiurams	弱
Ethylidene aniline	弱
Anhydro-formaldehyde aniline	弱
Hexamethylene tetramine	弱
Diphenyl guanidine and mercapto 之結合物 (W 80) Z 80 (R. S. L.)	弱
Thioketo-phenyl-dipropylidene-dihydro-thiazine (Vulcanole)	弱
Aldehyde amines	微弱
Thioureas	微弱
Dithioarbamates	無
Xanthates	無
Aldehyde ammonia	無
Guanidine	無

促進劑中尚有兼有軟化劑之性質者，此類之物，不獨可以節省軟化劑，並無如多數軟化劑於硫化後降低抗張力之性質；此外又能降低硫化溫度，故有鮮豔色彩之沉澱色質染料之使用範圍因之而廣；至若溫溶硫化法，能適用於薄層橡膠之製品，亦促進劑利用之效果也。

促進劑之選擇 促進劑選

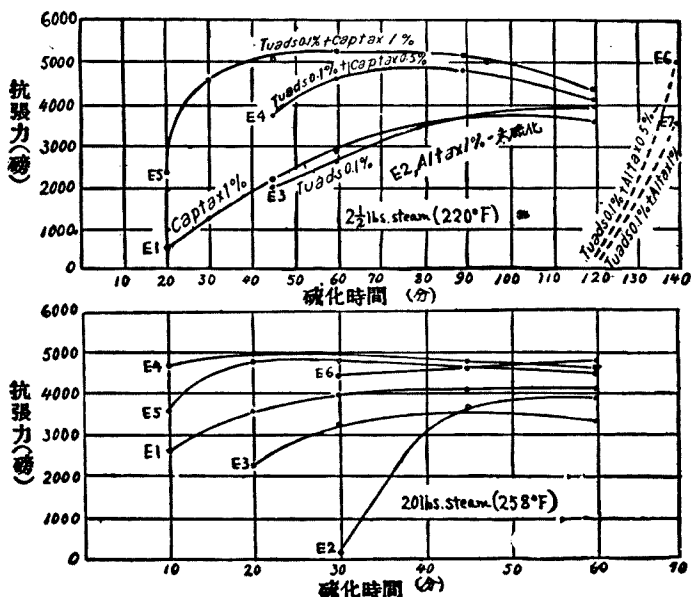
擇隨製品之種類而定。如強力之超促進劑，若能得其巧妙而使用之，利



第 33 圖 硫化橡膠之氧吸收性與促進劑之關係

益固多，然偶一不慎，亦常起焦燒，或其他障礙，而招損失；無寧採用容易使用之中庸促進劑之為便也。尤以厚層製品，各部分之硫化程度務須均勻，故促進劑以選其硫化曲線平坦者為要。此外如促進劑之消滅性或斷續性，促進劑之種類及遊離硫黃量等，均有考慮之必要。

再就使用上一二應注意之點而略述之。使用早期硫化即易起焦燒之促進劑時，應先將促進劑及一般之配合劑與橡膠練為一起 (batch)，另將硫黃與橡膠練為一起 (master batch)，最後將二者用低溫於短時間之內捏和而混合之，較為適當。捏和時撒布水滴於滾筒上之配合物亦一法也。或配入少量之密陀僧或油酸鉛 (lead oleinate) 以遲緩其早期硫化而防止焦燒；過氧化鉛及過氧化鉬等亦有同樣之效力云。至於防止

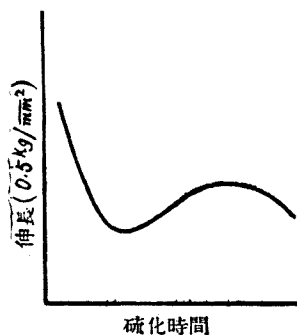


第 34 圖 促進劑混合使用時所起之抗張力之增加

超促進劑使用分量之錯誤，常將超劑沉積附着於瓷土之上，稀釋之後而使用之，或與橡膠混和稀釋後而使用之。

二種以上之促進劑同時併用時，有種種之利益，亦宜注意之事也。二種以上之促進劑同時並用而增加促進力者，有秋蘭姆二硫化物與 mercapto-benzo-thiazole 或 D. P. G., mercapto benzo-thiazole 與 Hexa 或 D. P. G., zinc dithio-carbamate 與 thiuram disulphide 或 D. P. G. 與 dialkyl-dithio-carbamate 等。因併用而減退效力者，有 zinc isopropyl-xanthate 與 D. P. G.。使用促進劑之硫化橡膠所起之奇異現象，為硫化之不連續性，

第 35 圖乃橡膠，硫黃，氧化鋅系配合物中加 Hexa 為促進劑，所得之硫化橡膠，加一定之荷重所起之伸長與硫化時間之關係曲線。細考之，可知在初，硫化時間增加時伸長率隨之減少；但至正硫化點以後，曲線之方向起轉換；伸長



第 35 圖 硫化之不連續性(脫硫)

率暫時增加之後，再歸復減少之正規狀態。

在此曲線之轉換點，若遊離硫黃之存在不充分時，則不歸復正規之狀態，硫化橡膠便變為軟化狀態。此種現象謂之脫硫。

此種現象在 hexamethylene tetramine 時最為顯著，使用 dithio-carbamate, thio-carbanilide, para-toluidine aniline 時，亦起同樣之現象，使用 dithiocarbamate 時，雖有多量之遊離硫黃存在，亦起中

途之軟化現象，此種現象在配有少量之氧化鋅，粘土，碳黑等時最為顯著。

硫化促進劑，有變為硫黃活性，與橡膠作用，而使之穩定化之作用，同時並有與橡膠分子作用，而使解重合，或使其解離之作用，脫硫現象恐係後者之作用極盛時所起者。關於使用促進劑應注意之點，其次為毒性，例如 *para*-phenylene-diamine，雖為優良之促進劑，然為有毒性，故一般不使用也。*hexa*-methylene tetramine, *para*-nitroso-dimethylaniline, aniline 等均有多少之毒性而害於皮膚。此時凡與橡膠接觸之部分，例如手足等，若以酸性碳酸鈉 (sodium bicarbonate) 洗滌之，可以預防之也。

與促進劑併用而增進其促進效力者，謂之助促進劑，氧化鋅與多數之促進劑併用時，可使之活性化，乃周知之事實。例如用超促進劑 *piperidine pentamethylene-dithiocarbamate* 硫化純橡膠硫黃系配合物時，正硫化點(最高扯斷力)達硫化係數 2.8 之前後，然若配入氧化鋅後，正硫化點之硫化係數可降至 1.8 以下，其扯斷力較之前者大甚，此應乃氧化鋅與促進劑造成不安定之鹽而使硫化機構活潑化也。此外如密陀僧之對於 *dithiocarbaminic salt*，氧化鋅及氧化鎂之對於胍，及硬脂酸之對於多數促進劑，均有助促進劑之作用。

懷比氏 (Whitby) 對此現象，亦有所主張，謂超促進劑 *dithiocarbaminic acid* 與氧化鋅及樹脂橡膠同時並存時，構成 *dithio-carbaminic acid* 之鋅鹽，及 *piperidine* 之樹脂酸鹽，而行硫化促進機構也云。即於一般之樹脂酸，亦可作如是觀也。

特殊配合劑 特殊配合劑者，上述七種配合劑之外，用於其他目的之總稱。例如為增加橡膠之磨損抵抗而配合之硒(Vandex, R. T. V.)及為消滅橡膠臭氣而配合之芳香劑羅德(Rodo, R. T. V.)，其著例也。又為使橡膠之表面光滑且富於耐水性而配用石蠟類，於 X 線用橡膠而配用密陀僧或鉛粉，為欲得耐熱用橡膠，乃不用硫黃，而僅配用 thiuram disulphide，或以 thiuram disulphide 與硒並用，又如石棉(asbestos) 石墨(graphite)，亦均為耐熱配合劑也。耐油性配合劑常用動物膠(gelatin)或再生橡膠。

又如橡皮措(eraser)之配合劑，用矽砂及玻璃粉；海綿狀橡膠用碳酸銨及重碳酸鈉，醋酸戊酯(amyli acetate)為起泡劑；內空橡膠製品之氣體發生劑，用氨水，碳酸銨，亞硝酸銨等。

為減輕鞋底之比重，常配多量之輕碳酸鎂；為增加膠橡之比重，則用重土(BaO, baryta)類，此乃增加容積以外之目的也。

此外防止焦燒，有焦燒防止劑(antiscorch)，例如對於 thionex (du. P)用 antiscorch (du. P)即其一例。antiscorch 尤常與臨界溫度低之促進劑併用也。

第七章 橡膠製品之製造(其一)準備工程

第一節 製造工程序說

製造橡膠製品時，先行準備工程，將生橡膠洗滌精製後，用二滾筒機行機械的處理，使橡膠得必要之可塑性；再加硫化劑及其他各種配合劑捏和而製成橡膠之原坯。此即第一段準備工程。其次用此原坯，製成成形工程所必需之部分品。例如用出光機壓成薄橡膠板或布狀，或用螺旋壓出機製成管或其他之形狀，或將原坯溶於溶劑製成漿糊 (paste)，用刮漿機 (spreading machine) 製成橡膠布；集合此等部分品經過成形工程而製成橡膠製品，再用熱硫化法硫化之，最後經過整理工程，而成爲製品焉。

第二節 生橡膠之精製及捏練

現今使用之生橡膠之原料，以栽培橡膠爲主；因其純度頗高，故普通均無須精製，即直接取以製造製品。僅用於特殊製品，例如車胎之內胎，電線被覆用橡膠，橡膠筋等時，務須經精製工程而後能使用也。至於天然橡膠，均含有多少之夾雜物，故普通以經過精製工程後，方使用爲原則。

精製生橡膠之主要工程爲洗滌及乾燥，洗滌機(washing roll)使用表面彫有溝槽之滾筒，有時僅用一對之有槽滾筒(cracker and refiner)

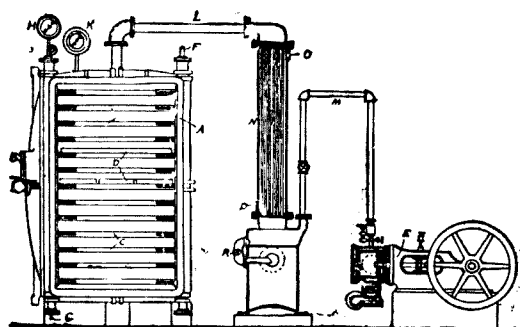
成之，有時用二對深淺度不同之有槽滾筒與一對表面平滑滾筒組合而成。其作業與白蠟片之製造約同，先將橡膠塊於洗滌機上嚼碎而壓成薄板，同時於滾筒之上部注水而洗去其夾雜物。天然橡膠多為大塊狀，故上洗滌機之先，須切成小塊，浸於微溫水中，約一夜之後，橡膠質即軟化，此時並可抽出水之可溶成分也。洗滌機之滾筒比較的徑大而身短，其每分鐘滾筒之回轉數在有槽滾筒則前面之滾筒約為六轉，後面之滾筒約為十二轉，在平滑滾筒則約為前四轉，後十二轉。壓碎後之橡膠，均使成蠟片狀，蓋為便於洗滌及乾燥也。

(a) 乾燥 洗滌終了後蠟片狀之生橡膠，將其黏着之水滴流出後，移於乾燥室乾燥之。方法有常壓乾燥及低壓乾燥之二種，普通多用常壓乾燥法，常壓乾燥法為空氣流通之暗室，室溫約 30° — 35°C ，地板下配列多數之蒸氣管以調節溫度；用送風機以循環室內之空氣；一二週後可使生橡膠之水分降至 0.5 — 1.0% 。

又有昇高乾燥溫度，以濕度高之空氣而行乾燥之法。此因濕度高之室氣不致惹起生橡膠之氧化及其他之變質也。可用 45° — 75°C 之乾燥溫度及含濕度 20 — 75% 之空氣。例如若用溫度 70°C 濕度 40% 之空氣時，較之用 30°C 之空氣之普通法乾燥法，其同容積之空氣，至飽和狀態止，所能吸收之水分，前者為後者之四倍；不獨可以特別短縮乾燥時間，且生橡膠變質之程度亦少，乃極為有利之方法也云。

(b) 低壓乾燥法 在減少工廠內生橡膠之堆存量，避免資金之固定之點觀之，低壓之短期乾燥法，亦一有利之法也。此法係於真空室內行之，故有可以降低溫度，防止橡膠之解離重合，同時防止氧化，而使生

橡膠之品質不致低下之利益，惟所得之乾燥橡膠，其表面及內部所含之水分，不能調勻，且或惹起表面之硬化，或破壞橡膠粒子之聚合，此又其美中不足之點也。



第 36 圖 真 空 乾 燥 機

真空乾燥器 (vacuum dryer) 之構造，如第 36 圖，為四方形或圓筒形之密閉室；室內有多數之棚，棚之內部可通熱水；洗滌後之橡膠即載於棚上；將室密閉之後，用真空抽氣機 (pump) 抽出室內之空氣，以減其壓力，使橡膠之水分易於蒸發。而水分則使凝於中間之凝縮器中而除去之。若用 700 厘米之真空， 35°C . 之溫度，二小時以內，可使橡膠之水分降至約 1%，若用 60°C . 之溫度，則一小時已足。

生橡膠經過洗滌及乾燥工程後，重量減少，其減少之重量以百分率表示者，謂之洗滌損失 (washing loss)。洗滌損失隨各生橡膠之種類，而各略有一定。

天然橡膠中之劣質品，洗滌損失有至 50% 以上者，十數年前尚使用此種橡膠，現今則似已絕迹於市場矣。洗滌損失之主要物為砂、土、木

片、樹皮等夾雜物，水溶性成分及水分。天然橡膠之洗滌損失其所以特大者，因其乾燥不充分，含水分常有至 15% 前後故也。

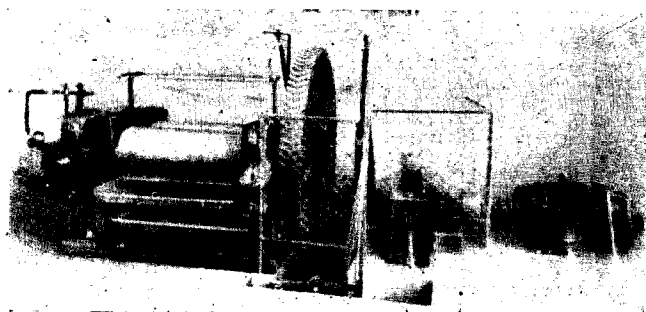
第 28 表 生橡膠之洗滌損失

生 橡 膠 之 種 類	洗 滌 損 失
精選硬質巴拉橡膠(天然橡膠)	16.0—18.0%
煙片 (栽培橡膠)	1.0— 1.3%
白爛片 (栽培橡膠)	0.5— 1.0%
褐爛片 (栽培橡膠)	4.0— 6.0%

(c) 捏練工程 (mastication) 將生橡膠置於捏練機之滾筒上捏練之，使得適當之可塑性及柔軟性，以便於配合劑之混合及螺旋壓出機壓延機等工作，或使橡膠得適當流動性，此項工程謂之捏練。此項工程破壞生橡膠固有之二相構造，使分散之固相橡膠與連續相之液狀橡膠得某種之比例，其程度可用種種之可塑表 (plastometer) 測定之也。有時溶於溶劑之中，由其黏稠度而比較之。

捏練機 (masticator) 由水平橫列之回轉方向相反表面平滑之二冷鋼(chilled steel)滾筒而成，其形普通較洗滌滾筒大，在歐美諸國，多用徑 20—24 吋，長 60—84 吋者，至中國及日本所用者較小，其徑多為 14—18 吋，長 24—36 吋。

捏練云者，係置乾燥生橡膠於以反對方向回轉中之二滾筒之上，由機械的效果及熱之作用，軟化生橡膠，而與以適當之可塑性之工作也。二滾筒之間隔，可由側面之橫壓，螺旋自由調節之；滾筒之內部為空心，裝有鐵管，可灌冷水或蒸氣，任意調節其溫度。蓋橡膠捏練中起自然發



第 37 圖 捏 練 機

熱，溫度上昇，必須灌冷水於滾筒之內部而冷却之，然若溫度過低，消費動力亦多，且有損壞機器之虞，故又須通蒸氣以加熱也。滾筒上之橡膠溫度，以保持 50° — 90° C. 之範圍為適宜，滾筒之表面速度或前後兩滾筒之速度差愈大者，溫度愈易上昇，在等徑之滾筒，其速度之比，普通為 $1:1.2$ ，例如前方 (feed side) 滾筒之回轉數為十六時，後方則為二十，但亦有 $1:1.5$ 之比者，前面之滾筒速度稍遲，溫度稍高，故橡膠常捲於前方滾筒之上。斯時立於前方之職工，用小刀時割割之，以助其捏練。待捏練至相當程度，縮夾兩滾筒之間隔，以增高捏練之機械的效力，使橡膠得充分之可塑性。普通為節省動力故，常於最初即將滾筒之間隔狹之極小，橡膠通過滾筒一二次後，再漸次放寬。如用寬闊之間隔於高溫捏練時，雖可使橡膠一時因熱而發生可塑性，然冷却後仍回復其強韌性；反之，用狹小之間隔於低溫捏練時，雖可得永久之可塑性，又有減少必要以上之抗張力之虞。故此種工作，須視製品之性質，而隨時酌量行之也。

滾筒之表面速度，以每分 70 — 104 英尺之範圍為最適宜，但為顧

慮工作之安全，在徑 84 英寸之滾筒，其前面滾筒之表面速度以每分 90—95 英尺為最適當。可塑性由滾筒之表面速度及前後兩滾筒速度之差所受之影響尙少，而由捏練時間滾筒間隔及溫度所受之影響甚大。

未捏練橡膠與已捏練橡膠，其對於溶劑之作用不同，前者浸漬於溶劑時雖起膨脹，但有極限，至最高之膨潤後，即令加過量之溶劑，亦不再膨潤也。然已捏練之橡膠，因溶劑所起之膨潤無最高之極限，隨溶劑之量而次第稀釋，其外觀呈普通之溶液。此種差異之原因，在分子構造之破壞（參照二相說）。

第三節 混和工作

混和工作(mixing)者，乃加配合劑由捏練得有一定之可塑性之配合橡膠之工作，故捏練乃混和配合劑之必要預備工作也。

混合工作於混合機(mixing roll)上行之。混合機及捏練機之構造，除各自兩滾筒之速度不同外，餘均完全相同，在實用上，兩機本可合而為一；惟在工作能率上言之，則以區別使用為佳。蓋兩滾筒之最有效之速度比在捏練機為 1 : 1.3，而混和機則以等速為佳也。在中國殆均係用捏練機以代混合機。蓋普通規模不甚大之工廠，以一機而供二用既可以節省設備費用，而工作亦較便也。在歐美各國滾筒以長 34 英寸直徑 22—26 英寸者為標準；中國工廠亦有用之者，普通所用者多為直徑 18 英寸以下，捏練與混合兼用機。兩滾筒之表面速度比，以 1 : 1.1 至 1 : 1.2 為佳；中國亦多以此為標準。例如前面之滾筒，直徑為 22 英寸，後面為 26 英寸，便可得適當之速度也。

至於混合之實際工作，係將已捏練之生橡膠放冷後投於混和機之二滾筒間，使包於一滾筒之上；溫度約熱至 50°C 。前後，於是先將軟化劑之一部添加捏和之，然後將其他粉狀配合劑徐徐加入之，此時粉狀配合劑之一部落於滾筒下之盤上，須掃集之，而再回入滾筒之上，以捏和之至無粉落下而後止。配合劑混和中時時以小刀割破滾筒面上之橡膠，使生新表面與配合劑接觸，以促進混和作用。此時滾筒之溫度有上昇之傾向，故滾筒之內部務須通冷水以冷却之也。配合劑添加終了後，將兩滾筒之間隔狹之相當之狹，積於滾筒上之橡膠於前側之滾筒切下而疊包之，於是滾筒上之橡膠即徐徐通過滾筒成薄片繼續而出。生橡膠與配合劑遂混和而成所謂橡膠原坯之大包，如是者三數次之後，配合劑便充分分散於橡膠中矣。此時復將滾筒之間隔放寬，使橡膠得相當之厚後切割而取出之，即得板狀之原坯橡膠可積以待用也。

填充劑之分解，隨其種類而異；有其分散之程度隨捏和程度而俱進者，有具一定之最高分散度者。後者混和至某程度時，如再繼續捏和，填充料之粒子將再聚合而減少分散度。因之，為求得最高分散度之故，關於填充劑之添加順序有考慮之必要也。

捏和時之溫度普通為 50° — 90°C 。，混合熱除因室內之溫度，橡膠之硬度，配合劑之百分量及一回分之捏和量等而變化外；滾筒表面速度愈大及兩滾筒之速度差愈大者，溫度易於上昇；又滾筒之間隔愈小，橡膠之溫度亦愈易上升。使用強有機促進劑時，橡膠常於捏和時起早期硫化，即所謂焦燒現象。為防止此種現象之故，須通充分之冷水於冷筒之內而降低其表面之溫度。在夏期尤宜注意使用冷却之冷水也。至防止焦燒之

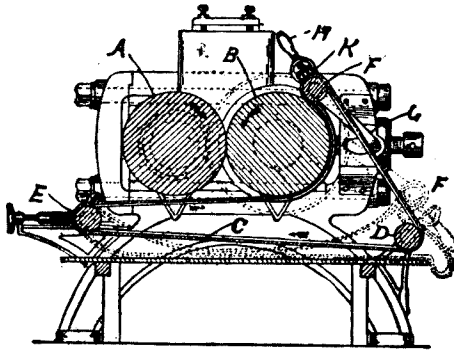
最穩定之方法；厥惟於混合之末期，始添加硫黃或促進劑，且於短時間內完了其混和工作；或先將硫黃或促進劑與其他配合劑分別捏和，而製成所謂 master batch，俗稱原料者，待將混有其他配合物之捏和橡膠放冷後，再於低溫滾筒之上，將兩者混合之也。碳黑之類混合時易於飛散，而不易分散之物亦以另外製成 master batch 爲便也。此等工作常於另一室中之行。蓋恐碳黑飛散，以致污染其他之配合橡膠也。

混和所需之時間，隨滾筒之表面速度而異，例如兩滾筒之速比爲 1 : 107；而表面速度爲 90 英尺/分時，需時 35 分，若表面速度爲 110 英尺/分時，其混和時間可短縮至 20 分以內，茲再就混和時橡膠之溫度對於製品之影響言之，若用熱滾筒捏和時，橡膠即在滾筒上受熱，黏度減少，橡膠粒子互相滑動之範圍擴大，因之可以免除機械的壓力所起之破壞，而充分發揮其一時的可塑性。故捏和工作完了後，將橡膠冷卻時，仍易回復其強韌性；惟填充劑粒子之分散較稍困難，有混和不調勻之虞也。反之，使用冷滾筒時，滾筒之壓力乃加於橡膠塊之全體，且橡膠之黏度因熱所起之變化極少，粒子間不起滑動；因之，雖僅短時間之捏練或捏和，而橡膠分子構造，已起破壞，橡膠之一部，永久失其彈性矣。此時滾筒之間隔愈小，則分子之破壞愈甚；因之，在實際之捏和工作，仍以加有相當之溫度爲宜也。蓋如此不獨可使橡膠在得必要可塑性之程度以內起分子構造之破壞，充填充劑可以均勻混合，且於捏和工作完了後，苟放置數小時，其彈性之大部分仍可回復也。

關於捏練或捏和工作所要之動力，除運轉機器所需之動力外，混和時橡膠之溫度高者，所要之動力小；滾筒之速度大或兩滾筒之速比大者，

所需之動力亦大；此外滾筒之間隔大即滾筒上所包捲之橡膠厚者，所需之動力大；例如在一英寸厚以內每增加 $1/4$ 英寸時，則動力約增加 20%。

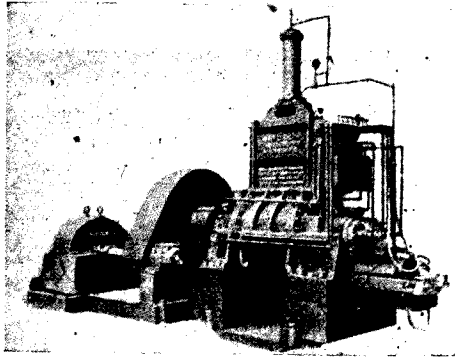
美國之捏和機多附有環狀輸送帶 (endless conveyer belt) 之自動捏和機 (apron roll) (如第 38 圖)。由滾筒空隙落下之配合劑，以自動布盤盛之而送於滾筒之上，故可以節省勞力；其能率較之普通捏和機，約增 17%，而動力亦可節省 7% 云。



第 38 圖 自動捏和機

密閉式混合機 (internal mixer) 橡膠之捏練或捏和工作，從來均係使用開放式之滾筒機，近則多用密閉捏和機，其代表的機器，為班伯里捏和機 (Bumbury mixer)，日本有二、三工廠採用之，中國則尚無也。此機之密閉捏和室內，有滾子二，即普通機之滾筒也。橡膠與配合劑即在此二滾子之間及滾子與機壁之捏和室內之溫度，另有自動表以曲線表示之。本機之特長可以防止粉末配合劑之飛散，且有短縮捏和時間之利益；唯熱不易發散，捏和時橡膠之溫度之上昇甚劇；滾子之內部及捏

和室之二重壁內雖通冷水，然受熱之影響仍較普通機為甚，因之，能否適用於高級製品，尚屬疑問。至其能節省勞力，減低工資，乃昭然之事實，大量生產之工廠甚為適當也。



第 39 圖 班伯里式密閉捏和機

關於本法與從來之捏和工作之得失，茲略述枯利士普氏 (B. P. Clisp, 1928) 之報告大意如次：其利益為可以減低勞力費及動力費，節省混和室費，調節品質，節省工廠面積，防止塵埃諸點。而其缺點，則為捏和時所發之熱，難於發散。近來噴水沫於捏和室之外壁而冷却之，以改善此缺點，如使用溫度 6°C . 之冷水，即在夏季亦不至有何障礙，而大型機較之小型機更易於冷却云。即高級製品，例如汽車胎，表面橡膠等，如用適當之順序，添加配合劑，將捏和時間儘量短縮，而捏練及精練則於普通之開放機上行之，可得良好之結果。無論何時，普通捏和機與密閉捏和機並用時，密閉捏和機之能率可以大增。例如 84 英寸開放捏和機，及大型密閉捏和機之配合橡膠，生產費及一小時之生產量如次：

第 29 表 開放捏和機與密閉捏和機之比較(其一)

(1) 車胎表面橡膠 84 英寸開放捏和機 密閉捏和機

直接勞銀	20	¢(美金)	12	¢
電力費	29	¢	18	¢
合計(每 100 磅)	49	¢	30	¢
一小時生產量	400	磅	3700	磅

(2) 摩擦橡膠 同 上 同 上

直接勞銀	25	¢	14	¢
電力費	36	¢	23	¢
合計(每 100 磅)	61	¢	37	¢
一小時生產量	322	磅	3210	磅

(3) 鞋底用橡膠 同 上 同 上

直接勞銀	17	¢	9	¢
電力費	24	¢	14	¢
合計(每 100 磅)	41	¢	23	¢
一小時生產量	450	磅	4560	磅

前表以外尚可減低混和室費，及捏和監督費，蓋大型密閉捏和機一回處理之橡膠量為 800 磅，而 84 英寸開放機則僅 200 磅，且監督者一人可以管理二機，密閉捏和機一日可捏和 60,000 磅之橡膠也。

關於開放式捏和機，與密閉式捏和機之捏和時間及勞力費之計算等。據學夫氏比較之結果如下(P. S. Shoaff, 1926):

第 30 表 開放捏和機與密閉捏和機之比較(其二)

(1) 煙片之捏練

	一回捏和量 (lb.)	所要時間 (min.)	平均荷重 (H.P.)	最高荷重 (H.P.)	每磅之電力 (K. W.H.)	可塑性
84 英寸普通開放捏和機	400	20	125	175	0.102	0.370
84 英寸自動捏和機	300	12—14	135	175	0.098	0.370
二十七號班伯里密閉捏和機	800	14	400	600	0.09	0.370

(2) 車輪胎面被覆橡膠(比重 0.97)

84 英寸普通開放捏和機	150	30	90	150	0.176	0.315
84 英寸自動捏和機	150	25	95	150	0.164	0.315
二十七號班伯里密閉捏和機	750	10	350	550	0.068	0.315
同上機附屬之硫黃用捏和機					0.048	

(3) 以碳黑爲主成分之胎面橡膠(比重 1.12)

84 英寸普通開放捏和機	300	30	87	137	0.238	0.480
84 英寸自動捏和機	300	25	90	137	0.220	0.480
二十七號班伯里捏和機	800	13	350	500	0.074	0.480
同上機附屬之硫黃用捏和機					0.058	

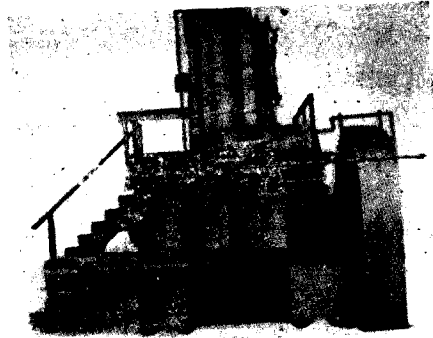
由上表之結果觀之,可知自動捏和機較普通開放捏和機能率稍佳,而密閉式捏和機之能率更大,可以節省動力,勞銀之處亦多也。

關於配合橡膠之混和均勻性,君島氏曾用含填充劑 20% 之混和物於班伯里機及開放機上捏和之,而採取試料以定量其灰分。據其實測之結果,班伯里機者灰分之含有量局部的差異爲 1.57%,而開放機者爲

1.88%，是即均勻性班伯里機亦較爲優也。

捏和工作將近完畢時，如混入少量之乳漿，可以降低 10°C. 之溫度此亦緩和發熱之一法也云（每 800 磅之配和料約加一加倫）。此外配合劑之種類及添加之順序，固似有應考慮者，自工作上無特殊熟練技術言之，亦密閉機較便於開放機之點也。

密閉捏和機，班伯里機之外，種類尙多，如第 40 圖乃法列爾公司所設計之所謂法列爾捏和機 (Farrel mixer) 者是也。其構造係一滾子上切有左右對立之螺旋型之刃，而於滾子與機壁之間捏和橡膠也。此外尙有所謂哀姆可氏捏和機 (Eimco mixer) 者，其不同之點，係於捏和完了後，將捏和室顛倒，而橡膠即由入口排出也。



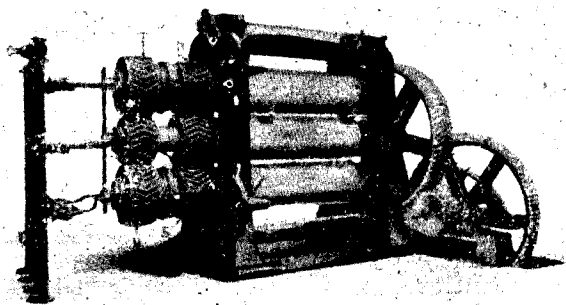
第 40 圖 法列爾捏和機

第四節 壓延工作 (calendering)

捏和完了後之原坯配合橡膠 (rubber batch)，爲成形工作之便利計，多壓延爲適當厚薄板片，因之，使用壓延機 (calender)。普通使用者多係將冷鋼滾筒三個垂直排列之之三滾筒壓延機，亦有用二滾筒或四滾筒壓延機者。滾筒之內部構造與捏練或捏和機者同，且各滾筒之間隔亦可以隨意調節也。

滾筒之硬度在 80 度之前後，又爲求壓延厚薄均勻之橡膠片計，滾筒直徑自兩端至中央漸次漸大，然其差極微。壓延工作係將配合橡膠於捏和機上加熱 (warming up) 後行之，取具有適當可塑性之橡膠，投入第一第二兩滾筒之間，經過此滾筒壓延後，約有一定厚之橡膠，沿第二滾筒而通過第二第三兩滾筒之間，於第三滾筒之表面冷卻之，由此所得板片狀之橡膠，襯以棉布，捲於木棍而貯以待用。普通第二滾筒之內方，裝有圓板刀，可將橡膠板片切成適當之寬焉。

壓延時第一第二滾筒中通蒸氣以加熱，第三滾筒則或保持常溫或加微溫，壓延橡膠之純度愈高者，第一第二兩滾筒之溫度愈有保持高溫之必要。捲橡膠用之襯布，爲防止橡膠之黏附，常撒布碳酸鎂、白堊粉 (chalk) 或澱粉等於布面，亦有用油布者，壓延橡膠板片之抗張性、伸長率等物理性質，隨其與滾筒成直角及平行之方向而有顯著之差異，此種現象謂之壓延效果 (calender effect)。此乃橡膠通過滾筒而被壓出時橡膠板片受上下兩方之強壓，近於球形之橡膠粒子，成爲扁平，與橡膠膜被扯長之現象相同，而起粒子之定位 (orientation) 也。故加溫於壓延橡膠



第 41 圖 三滾筒壓延機

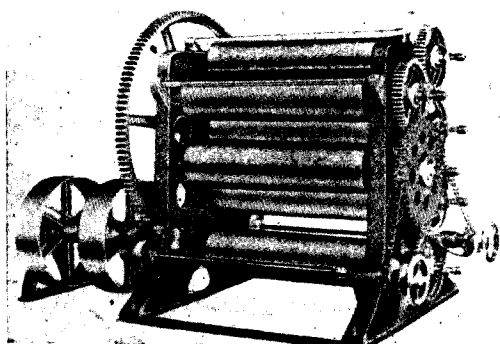
板片，以除去其變形時，板片則向某方向呈顯著之收縮，即將橡膠板漬於溶劑，使起膨潤時，其膨潤之程度亦因方向之不同而呈顯著之差異，此乃因有方性(anisotropic)之橡膠回復至各向同性(isotropic)，故一面向某方向膨脹，一面向另一方向而收縮也。(板片狀橡膠向其被壓出之方向收縮，而向與此成直角之方向伸長，故橡膠板壓出後，往往較壓出當時長度減少，而厚增，即此故也。)

橡膠板通過第二第三兩滾筒時，於第三滾筒之上急冷之者與徐徐冷却之者，其壓延效果有顯著之差異。第三滾筒通冷水冷却者，縱橫之強度之差甚大，若通少許之蒸氣加溫至 50°C. 前後，則其差甚微也。此種各向同性經過硫化後，雖消失大半，然硫化後仍有多少餘留之傾向。故製造各向同性之板片橡膠，須用其他方法以消滅此各方異性也。

壓延機於壓板片工作，俗稱壓料工作(sheeting)之外，尚利用於刮膠(frictioning)、貼裏(coating or topping)、重合(doubling)、壓花(embossing)、壓坯(forcing)、壓光(calendering)及除塵等目的，因使用目的之不同，而壓延機之構造大小等亦有差異。壓板片用之壓延機之滾筒，普通用徑 24 英寸，長 64 英寸者。中國亦有二三工廠有之，然以小型者為多。精巧之壓延機可製 $\frac{1}{10}$ 毫米之薄板。滾筒之回轉速度愈小，壓延橡膠之幅愈狹者，所需動力愈小；24×64 英寸之三滾筒機，約為 150 馬力，四滾筒機約需 250 馬力之電動機。

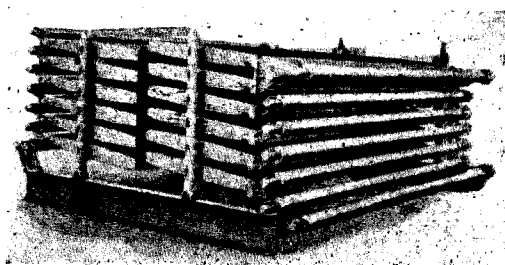
(a) 刮膠及貼裏 壓板片用機多用等速之三滾筒式，刮膠工作機，則上下兩滾筒等速而中央者異，故前者稱為等速壓延機(even speed calender)，後者稱為刮膠壓延機(friction calender)，以示區別。實際上

爲便利計，多以一機而兼二用，例如 41 圖，於一滾筒之上裝齒輪二，等速異速可應需要而隨時變換。至刮膠壓延機滾筒之速比爲 $1\frac{3}{4}:1:1\frac{3}{4}$ 。



第 42 圖 a 布 乾 燥 機

刮膠用橡膠須富有可塑性，並須柔軟，故必有適當之軟化劑，且滾筒之溫度須較壓延時高，刮膠用布須充分乾燥之，尤以在溫暖時內使用爲必要，故乾燥機之位置須與刮膠機隣接，俾便由乾燥機直接送上刮膠機之滾筒。乾燥機有圓筒式與百格式之兩種，如第 42 圖之 a 及 b，車胎用之帆布或簾布 (cord fabrics)，係一面須刮膠一面須貼裏者。此種織物之紗務須無節；否則刮膠時有節之部分將被滾筒壓損，用此製成之胎裏，亦因之而生缺疵也。貼裏 (coating or topping) 者，係於刮有橡膠



第 42 圖 b 布 乾 燥 機

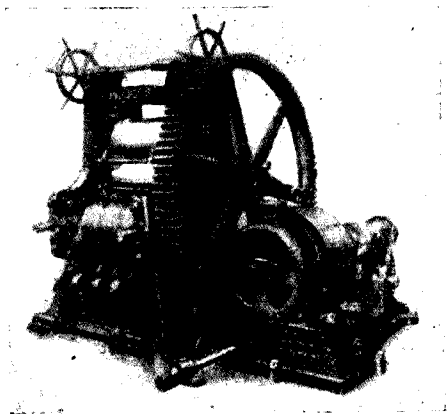
之布上，再貼以薄層之橡膠工程也。此處使用等速壓延機於第一第二兩滾筒之間，壓延薄層之橡膠，而於第二第三兩滾筒之間，使此薄層橡膠與布同時通過，則橡膠壓貼於布之上矣。至於布之兩面，均須貼裏時，則以使用四滾筒壓延機爲便，第一與第二及第三與第四各兩滾筒之間，各壓延橡膠之薄層，而於第二與第三兩滾筒之間，使兩薄層橡膠與布同時通過，則布兩面可於一次均壓貼有橡膠層矣。故四滾筒壓延機所需之動力須三滾筒者之二倍，亦有由也。

(b) 重合 重合者，將兩張之薄層橡膠合而爲一，或布與布之間，挾以薄層橡膠，重合而爲一體之工作也。前項工作以用四滾筒機爲最便利，可重合兩面異色之橡膠。壓延一層板片，如過厚時，往往易生氣泡，若用等速四滾筒機連續壓出，則可免此弊。

重合防水布時，將單面刮有橡膠之布二枚相合，通過重合機而壓之即可。至刮膠工作或用異速滾筒機，或用普通刮膠機 (spreading machine)。此種工作即用小徑之等速二滾筒機，固無不可。然終不如大徑四滾筒機之能使製品均勻而平滑也。

(c) 壓坯工作 壓坯者，使橡膠通過彫刻滾筒後，壓出所要切斷面之橡膠之工作也。車輪之胎面 (tread) 或子口心 (bead)，橡膠之壓坯，皆是。此時所用之壓延機，因所出之製品不同，有胎面機 (tread calender) 子口心機 (bead calender) 等等之名稱。用於此等目的之機，有二滾筒機、三滾筒機及四滾筒機等各種。而機之大小亦有多種，唯滾筒之直徑與長度概不甚大。例如四滾筒胎面機之滾筒，使用 18×36 英寸或 12×24 英寸，由此所得之胎面原坯，用輸送帶送入長形水槽浸漬冷卻

之後，剪成所需之長以備用。壓花機(embossing calender)之構造及作用，與壓坯機大同而小異，滾筒之表面，彫刻各種花紋模樣；橡膠通過滾筒後，其表面便壓有與滾筒之花樣同一，而陰陽相反之花紋也。壓花往往為節省滾筒彫刻工作，視製品之需要儘量使用小機及小滾筒，即大量之生產，其彫花滾筒亦較普通之壓延機者為小。



第 43 圖 四滾筒壓花機

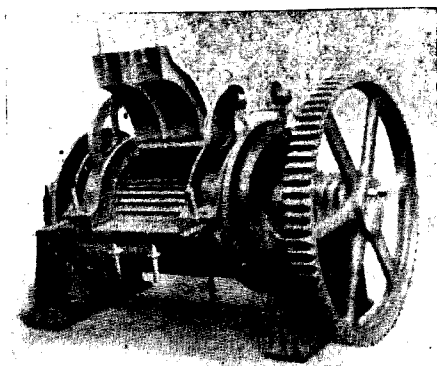
橡膠製品如車輪內胎(tube)、純橡膠布(thin rubber sheet)、橡膠筋(rubber thread)等，均不能有微細之塵粒，故將原坯橡膠通過間隔極小之滾筒，使塵粒等現出，而取去之。惟此項工作，機器往往受意外之損失，極宜謹慎行之。

由壓延機取出之橡膠板片，其各向異性乃不可免，故欲製各方同性之板片時，須用特殊之方法，削製板之製造，其一例也。

第五節 削製板(cut sheet)

削製板者，不用壓延機製造之橡膠板片也。此種製品，乃厄母基波爾氏(M. Guibal, 1866)所創製，馬肯特秀公司之專利品，故俗稱之曰專利橡膠板(patent-gummi platten)。削製板多用純巴拉橡膠製造，將橡膠洗滌之後，用特殊之捏和機捏和之，使得相當之可塑性，並完全

除去橡膠內部所包含之空氣。此種捏和機俗稱咀嚼捏和機 (masticator)，其構造如第 44 圖，為表面刻有齒形溝之空心滾筒，偏心的裝於蒸氣圓套筒內。將橡膠入於圓筒與壁間捏和之，排除內部之空氣，同時得相當塑性。再將



第 44 圖 咀嚼捏和機

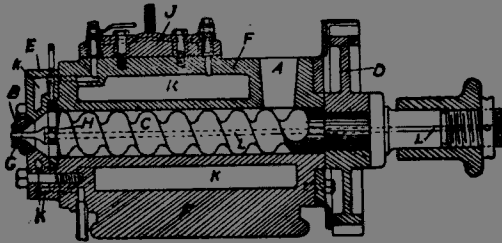
此機所捏製之原坯，用水壓機 (hydraulic press) 壓入金屬之圓筒內，製成直徑 500 毫米，長 900 毫米之圓錐柱形塊，再於溫度 8° — 10°C . 之冷凍室內，放置一晝夜後，用鐵板挾住塊之兩端，而通四角形之鐵心於其中以作軸；最初用高速回轉圓盤刀沿軸削取之，而得帶形之長橡膠板片。削取時，注水於刀刃與削取面之間，可以防止橡膠之黏結，而便於削取也。

削製板為淡黃色透明橡膠，或黑褐色半透明橡膠，有削取時所生之細條痕；板之厚為 0.2—4 毫米以內，至其硫化，有原坯中不加硫化劑，於成形後行冷硫化者，有添加硫化劑於原坯中，成形後行熱硫化或溫湯硫化者。醫用聽診器橡膠管，高壓電用手套，及特殊之橡膠板等使用之。

第六節 壓出工作

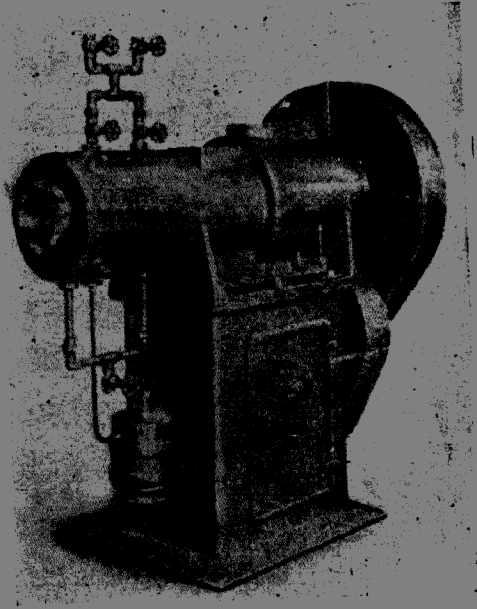
壓出機 (extruding machine) 一名管子機 (tubing machine)，即所謂螺旋壓出機，螺旋管子機也。乃將橡膠通過一定形之孔，使成有一

定斷面之實心條狀，或空心的管狀橡膠之機器也。各種車胎之內胎、橡膠管、外胎面子橡膠、各種形狀之橡膠條等，多用此機以製造之。



第 45 圖 管子機構造圖

其構造如第 45 圖。二重壁圓筒(F)內，裝有左旋螺旋(C)；二重壁之間(K)，可通冷水與蒸氣以調節內部之溫度，橡膠於練和機上加溫後，插入進口 A 時，則由螺旋之旋轉壓往前方，通過一定形之鐵板孔道，成一定形之帶狀或管狀而出。此種帶狀或管狀之物，載於運輸帶上而送出之，或裝入盛有滑石之盤中，以備成形或加工之用。至若內空之管狀物，則有心管，吹入滑石粉，以防其內壁黏着之設備，鐵板孔道之部分，亦有內空者，以便通冷



第 46 圖 管子機

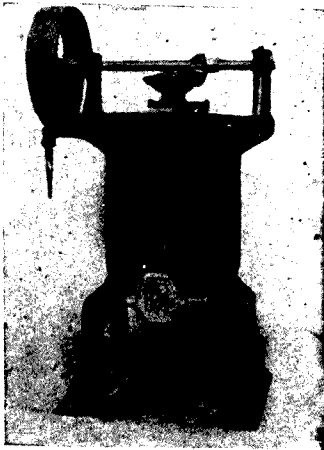
水與蒸氣以加減其溫度。

第七節 刮漿工作(spreading)

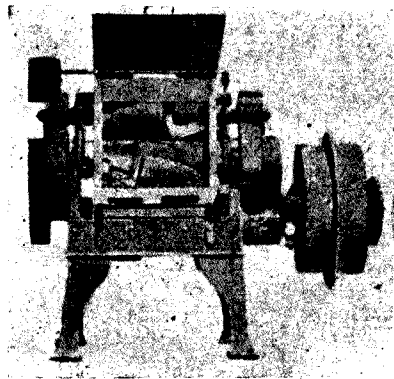
用壓延機將橡膠壓入布中，或被覆於其上，此事已於前文述之；然此節乃示使用橡膠之溶液，而在布上塗以橡膠層之工作也。先就製造橡膠漿糊而言，其法係將所需之配合物捏和於橡膠之中，將其壓延為薄片之後，浸漬於小量之溶劑中，以蓋蓋之，放置須臾之頃，使之充分膨潤，然後移之於溶解機，而加以必要量之溶劑，施以攪拌，而製成均勻之橡膠糊焉。

一般使用最廣之溶劑，為揮發油即汽油 (gasoline) 或苯。而所使用之溶解機，則為用以製造油漆 (paint) 之百葉式直立攪拌溶解機，或橫型之攪拌溶解機。

在溶解機中攪拌 6—8 小時之久，遂獲得均勻之漿糊。因橡膠漿糊



第 47 圖 直立式攪拌溶解機

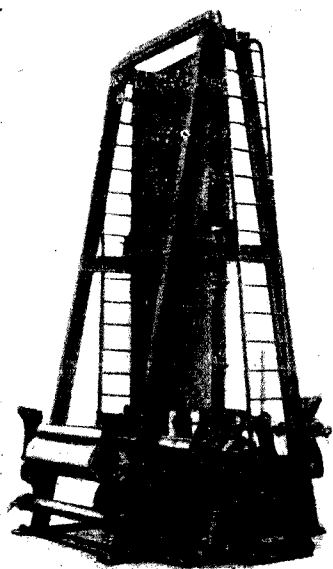


第 48 圖 橫臥式攪拌溶解機

中每每加有強力之促進劑，故漿糊常在貯藏中起焦燒，而結為軟塊；此種現象，至夏季尤為顯著。橡膠漿糊之焦燒，因溶劑之種類而受顯著之影響，此事已於前文中（參觀「橡膠溶液之物理的性質」之項）述之。

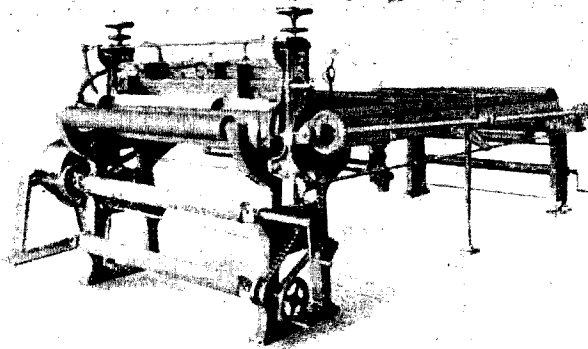
在使用苯而起焦燒之時，亦有可以用揮發油防止之者。關於溶劑之選擇，須加以注意。如比較溶解度，則苯之溶解度較揮發油為高；且就黏着性而言，苯製之漿糊，亦有較大之傾向；唯氣化頗形急速，故在溶劑蒸發後，橡膠面稍有變成粗糙之傾向；然仍不失為製造橡膠漿糊之最優良之材料也。至於揮發油，則以蒸餾揮發油較少臭氣，且其沸點亦適當，故用之者獨多。

浸漬機及刮漿機 刮漿機之用途有二，其一為自始即將濃厚橡膠漿塗於布之表面，其目的係在用橡膠層蓋覆布之表面，如製造防水布等，即屬此類；其他為橡膠浸透於布之纖維間，以謀使纖維與橡膠能膠合相洽，如在車胎襯布 (coat or fabrics) 之刮漿，其用意即在此也。此時工作之手續，係將布先浸於橡膠之稀薄溶液中，復取出而除去其溶劑，然後再將濃之橡膠漿糊塗於其表面。為達前者之目的，所用之機械為浸漬機 (impregnating machine)，如第 49 圖是也。



第 49 圖 浸漬機

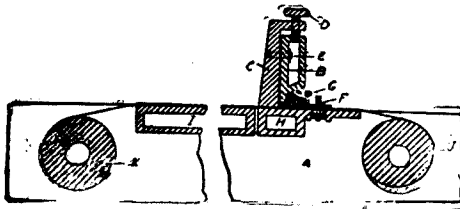
如第 49 圖之所示，布因滾筒之旋



第 50 圖 括 漿 機

轉牽引，而通過橡膠溶液中；其過剩之橡膠液，則以壓榨滾筒榨去之，然後通過加熱板而使溶劑蒸發焉。圖為直立式乾燥室，將此中之空氣用吸氣機以送於凝縮器冷却之，則可收回溶劑之大部分。若用活性炭素粒以為吸收劑時，則溶劑之收回更為完全矣。經此種工作之後，橡膠即入於布之纖維內，其上若再行刮漿，則得一種橡膠層與布類不容易剝離之物矣。

刮漿機使用法之大體，可以從 51 圖以說明之，將橡膠漿糊 *G* 用刮漿刀 (spreading knife or doctor) *B*，以均勻塗於布之表面，當其布在加熱板 *H* (heating chest) 上通過時，加之以 $80^{\circ}-150^{\circ}\text{F}$. 之熱，於是



第 51 圖 括 漿 機 說 明 圖

溶劑遂被逐出，而布則被捲於滾筒矣。擋於刮漿刀之刮漿滾筒，乃表面塗有蟲膠之橡膠滾筒，亦有不用刮漿刀而代以鐵製滾筒者，則在橡膠滾筒與鐵滾筒之間，塗漿糊於布上。如用此法，則每回所刮之橡膠層極薄，故苟欲將相當厚之橡膠層塗於布上時，宜將同樣工作反復施行十數回以上；如係製防水布，亦有時使用三種不同之配合，行一次刮漿，二次刮漿，三次刮漿，以完結其工程焉。

因刮漿機在加熱板上發散多量之揮發油，如放置不動，不特發火之危險甚多，且在衛生上亦復有害，故亦有人將鐵製之罩(fume hood)置於加熱板上，由上部用強力之吸氣機，將揮發油蒸氣排出於室外，或將此種蒸氣導入吸收室，使用活性炭素以吸着溶劑，而謀收回之也。因通過刮漿刀或刮漿滾筒之布帶電，有起放電而發火之虞，故多有施以特別裝置，將銅片與布面接觸或繫銅線於刮漿刀或刮漿滾筒而導之地下，藉此以傳電，而防止發火之危險焉。

第八章 橡膠製品之製造(其二)

成形工程 (Building Up)

成形工程俗呼加工,由上述之各種中間工程,即可製出橡膠板,橡膠管,橡膠布,以及其他各種切斷面之橡膠紐等材料。成形工程,即所謂加工工程者,即係適當利用此等材料,而製成橡膠製品之工作。將此等加工後之成品,硫化之後,而整理之,即得製品矣(其中亦有無須經成形工程,即將上述之中間材料行硫化而成爲製品者)。橡膠製品,種類繁多,其製法亦千差萬別,此處勢難詳述,茲僅擇其要者,分類而記其梗概焉。

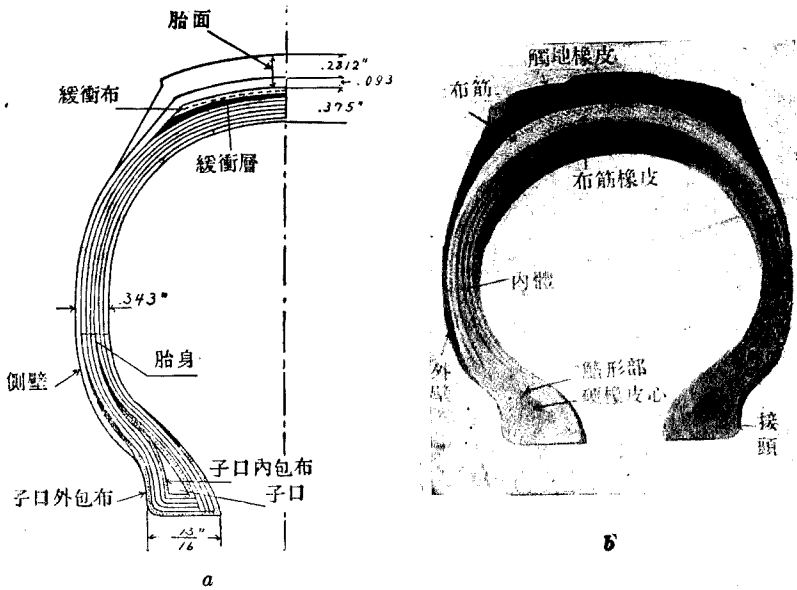
第一節 車胎類(tyres)

使用於汽車(motor car),腳踏車(bicycle),人力車(jinrikisha),貨車,及各種載重車輛之車輪,其大小構造等,各有其特異之性質,即就汽車胎而言,亦有空心、實心之別,且各有其特色焉。

1.空心車胎(pneumatic tyre) 摩特車俗呼汽車者,往昔專供乘客之用,邇來運搬貨物亦使用之。至於車胎,初則乘客用者用空心胎,貨物車用實心胎(solid tyre),輒近則貨物車亦多改用空心胎,而實心胎則僅用於軍用車,或農業用小車,及特殊之運輸車(carrying truck)矣。飛機、腳踏車及人力車之車胎,現今均係使用空心車胎也。

在敘述製造方法之前,先示其(空心車胎)切斷面(如第 52 圖)。空

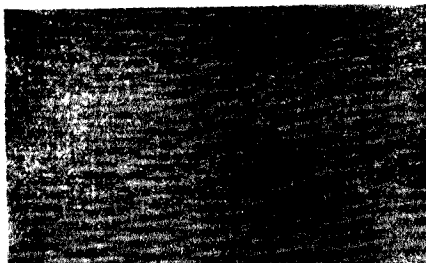
心車胎之構造如圖所示，其內部之布謂之胎心或胎身 (case or carcass)，乃刮有橡膠漿糊之棉布 (簾布)，互相疊合，而其邊緣則包裹子口 (bead)；棉布之截斷角度，雖以 40° 上下為標準，然視成形方法之如何，已具外形之毛坯車胎 (未硫化物)，入硫化模 (車胎模) 後，擴張程度之如何，其角度之設計，均有重大之關係，不可不注意者也。棉布之邊緣，即其包裹子口之部分，其樣式亦各有不同。



第 52 圖 空心車胎斷面圖

車胎用之棉布，係先用刮漿機 (spreading machine) 上漿一二次之後，入貼裏機貼以薄層之橡膠。至於子口或單用硬質橡膠製成，或紐集多數之鋼線，以硬質橡膠固結之而成，即藉此以便鑲於鐵輪也。其使用硬質橡膠者，謂之橡膠子口 (clincher bead)，其使用鋼線者，謂之鋼條

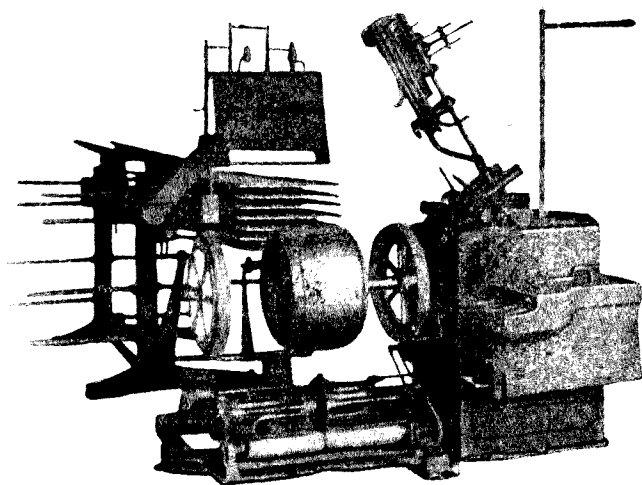
子口 (strait side bead)。將此用薄橡膠包裹之後，再包於胎身之邊緣，則車胎之內形已備矣。其接觸於地面之部分，即貼於胎身外部中央之部分之橡膠，謂之胎面 (tread)，胎面與子口



第 53 圖 簾 布

之間，謂之側面又謂之側壁 (side wall)。胎面與胎身間之橡膠，其實較胎面稍為柔軟，其內並挾有棉布一層，此即所謂緩衝層 (cushion stock) 是也，其作用乃為吸收外來之衝擊；其間之棉布，謂之緩衝襯布 (breaker)。

至胎身之棉布層數，隨車胎之大小而異，小者約為四層，而大者有至十四層者。此種棉布，在往昔係用帆布，今則均用簾布，俗所謂棉筋胎



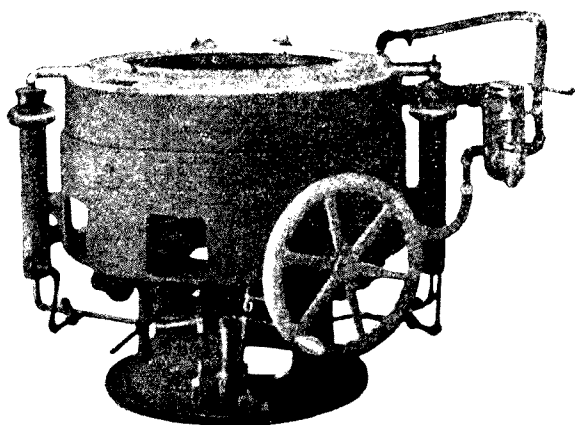
第 54 圖 車 胎 成 形 機

(cord tyre) 者即此也。至簾布之構造，係以粗線爲經，細線爲緯而成之簾狀布也。蓋利用其製成製品之後，細緯線均自行切斷，車胎在使用時不致因緯線而生磨擦，且橡膠亦易於滲透入紗內也。現今更進而使用全無緯紗之簾布 (weftless cord) 矣。

簾布所用之原棉質，以纖維長者爲主要之條件。用長纖維之原棉所紡得之線，強度、伸長度均極佳良，由紡織技術言之，以適於細紗者爲宜。大別之，以埃及棉爲最佳，美棉次之，印度棉則下矣。

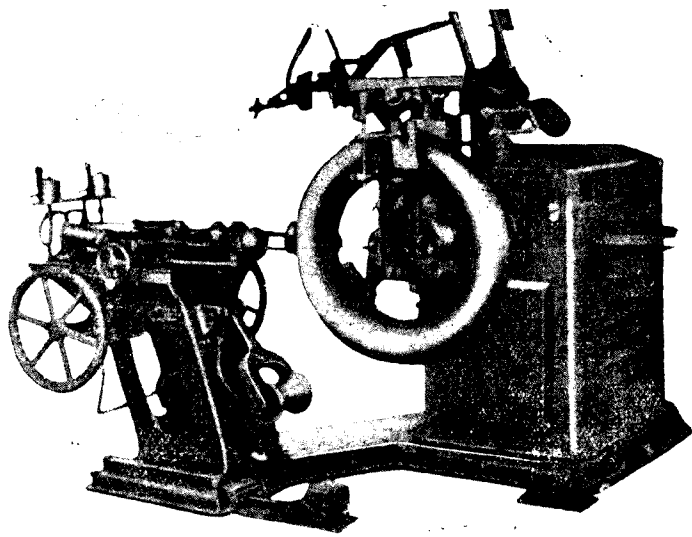
汽車車胎及飛機車胎用之簾布，雖爲 20 號至 25 號之粗紗，然以需要極大之強度，故其原棉仍使用最上級者。

車胎形成工作之順序，如屬客車用之氣球式車胎，則係將曾經上漿並貼裏 (topping) 之簾布，於圓筒 (dram) 之上，用平鋪法以疊貼之也。先將簾布張於圓筒，而將子口固結於簾布之兩緣，簾布疊貼完了之後，再加緩衝層於其上，緩衝層之上，再貼以由胎面機 (profile calender) 所出



第 55 圖 真空膨脹機

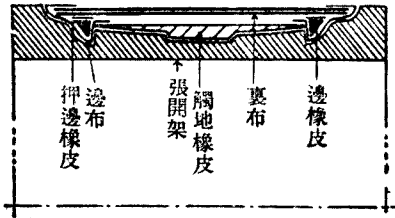
之胎面橡膠。於此則毛坯車胎之外形具矣。將此毛坯胎入真空膨脹機 (vacuum expander), 胎之內方插以空氣袋 (air bag), 復用鉗圈 (clip ring) 鉗固子口, 最後入於後述之錶形硫化烘缸而硫化之, 即得所希望之車胎矣。



第 56 圖 車 胎 成 形 機

大型貨物車車胎之成形方法, 係於車胎內徑相當之圓筒形成形模 (core) 之上, 將簾布、子口、緩衝層及胎面, 順次張貼停妥之後, 由圓筒取下, 入於硫化模中, 而於胎之內方插入空氣袋後而硫化之, 即得製品。在成形模上之成形工作, 則使用如第 56 圖之成形機。

至於腳踏車或人力車之車胎, 其成形之方法, 大體雖與汽車胎相同, 然以其載重不大, 構造亦因之而簡單, 多於圓圈式之成形模上行之, 第 57 圖, 乃其截面圖也。



第 57 圖 腳踏車成形模之截面圖

尚有所謂平鋪成形法者，係於平板圓筒成形模上，將簾布或帆布子口及胎面橡膠張貼停當之後，將胎面翻於內方，而包嵌於硫化模（即胎模）之上，使胎身布面露於外方，然後以條布包裹之，於其外再捲以鐵線，使胎面橡膠密接於胎模而硫化之，即得表面之板平之圓圈形車胎，最後將貼面向外，而於其內方套以鐵製圓圈，使胎成弧形後，再烘蒸之，即得普通之胎矣。

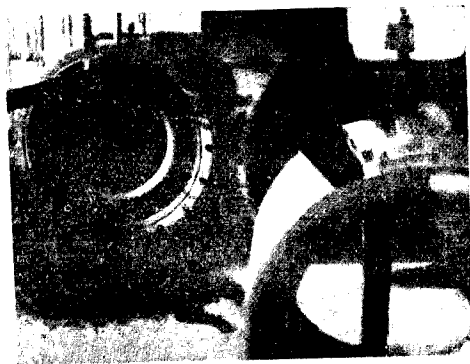
空心車胎之種類 在十五年前，棉筋車胎尚未出現之時，各種棉布車胎之胎身，均係使用帆布（duck），然帆布之經緯紗在車胎觸踏地面運轉時，因伸屈而起摩擦，因摩擦而生熱，橡膠及布，即因之而受損傷，車胎之壽命不能長保；至於棉筋車胎，則能消滅此種弊害，故現今除人力車胎之外，盡改用簾布矣。現今所謂車胎者，普通即係指棉筋車胎而言也。然約前十年之時，有所謂氣球車胎（balloon tyre）者，其構造之要素，與棉筋車胎原無異，其全輪之直徑亦相同。唯截面之直徑，較棉筋車胎大，側壁較薄，能容多量之空氣，因之車胎與地面之接觸面增大，足以支持輕車體之重，而緩和外來之衝擊，此即棉筋車胎之改良物也。現今之乘客用汽車車胎，幾盡舍舊式之棉筋車胎，而用所謂新式之 balloon

tyre 矣。至於以載重爲目的之車胎，則仍多用所謂高壓車胎 (high pressure tyre) 也。

根據由棉筋車胎進化而至氣球車胎之理論，現今又進而有輪徑減小，截面特別增大之載輕重量之車胎出現。所謂大身車胎 (jumbo tyre)，空氣車胎 (air tyre)，皆此類也。

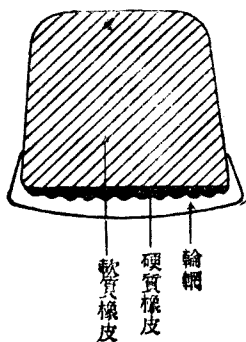
飛機車胎之製造方法，與普通汽車胎無大差異，唯求適合於其所需要之性能已耳。重量須盡量減少，而能耐瞬間之重大衝擊即可。其橡膠之性質，與各部之結合，即由此種性能而決定之可也。

2. 內胎 (inner tube) 之成形 空心車胎使用時，其內務須以氣膨脹之，故有內胎之必要也。內胎之成形極其簡單，其法係用螺旋壓出機以製成橡膠管後，嵌套於鋁製之心管 (mandle) 上，再以布條捲扎其兩端，而入於硫化缸 (烘缸) 中硫化之。最後將此已硫化之橡膠管，用砂布研磨其兩端，用橡膠漿糊以接合之，並接以灌氣用之金屬管塞，再在此部分加熱行局部之硫化，即得所希望之內胎矣。此種接合方法，亦有不行局部硫化，而使用特種自己硫化漿糊者，則工作更便矣。輒近亦有不採用接合法，即在橡膠管未硫化之前，直接附以金屬氣塞，而接合其兩端後，入錶形硫化機中行一次之硫化，即得所希望之內胎矣 (參觀硫化之項)。



第 58 圖 內胎直接硫化機

3. 硬胎 (solid tyre) 硬胎亦名實心車胎，乃對空心車胎而言也。此種車胎，乃供軍用車及各種載重車輛之用；其構造可由第 59 圖以知之。係在鐵輪 (rim) 之表面，捲以薄層之硬質橡膠，而於其上再捲以普



第 59 圖 硬胎斷面圖



第 60 圖 汽車胎成形工作場

通之車胎橡膠，則車胎粗形已具；將此入於硫化模中而硫化之，即得所希望之胎矣。有時為謀硬質與軟質橡膠發生嚴密之接合起見，亦常用半硬質橡膠夾於其間，甚者，因其質過厚，橡膠之配藥方法，即各層橡膠之硫化速度均不一致。從來貨車均係使用硬胎，邇來因車胎之工業技術發達之結果，均多改用空心車胎矣。

第二節 管類及皮帶 (hose and belt)

管類 管類之構造因其用途及徑之大小等而不同。種類極多，有耐壓性之物，耐酸性之物，耐熱性之物，適於輸送揮發油重油油類之物，使用於酒，麥酒等之物等，各因其用途不同，而有特殊之要求焉。關於此等事項，茲不一一絮述，姑就其大體之構造及成形之方法述之於次。其構

造有種種之形式，有在橡膠層之中間或上部，捲以金屬之圓線半圓線，或平線作螺旋狀，而使其能耐內外壓者，又有為補強起見，在橡膠層之中間或上部，捲以用 45° 切斷之布者，又有用綿絲金屬線以編織者，亦有在帆布管之內方，貼以簡單之薄橡膠層者。

至於製造之大體，則因內徑之大小而不同，如內徑不大，則可用螺旋壓出機即所謂管子機者，以壓出管形物，再於管中實以鐵心；而於其外部或捲以鐵線，作螺旋狀，或捲以布，或用其他種種方法，以行補強工作，再捲橡膠於其上者。最後又於其上部捲以蒸氣用條帶，置於蒸氣硫化罐內施行硫化。然後在鐵心與管之間，插入壓榨空氣之筒口 (nozzle)，使鐵心與管因空氣之通過而分離，因而拔出鐵心。若係大徑，則可將橡膠板片切為適當之寬，張貼之於鐵心上，而在其上用與前同樣之工作，以行中間之補強，及外部之被覆而製造之，亦有另用別種方法者：其法係用壓出機以壓出橡膠管，用包鉛機將鉛包於表面，而捲於金屬製之大圓筒上，施行硫化，然後切開表面之鉛以得管。若用此種方法，則可製出表面有細條痕之長管。其使橡膠層密着於帆布管之內面者，係在帆布管之內面，用回轉毛刷以塗橡膠漿糊，或將壓出機所壓出之橡膠管通於帆布管之內部，使其兩端與蒸氣管之出口連結，將蒸氣送於內部，而在行硫化時，即於此時使橡膠密着於帆布之內面焉。

以上係就徑之大者而言，然若普通之小水管，煤氣管等徑小之物，則係用壓出機所壓製之橡膠管，盤於盛有滑石之鐵盤中，於是置入蒸氣硫化罐中硫化之，而製成物品，用切製板製造橡膠管時，係將鐵製板先製成帶狀，然後以鐵線為心，用揮發油塗於帶之邊緣接合之而成管，最

後用氯化硫溶液，施行冷硫化，或埋於粉狀硫化配合物中，加熱而行硫化。

橡膠皮帶(rubber belt) 皮帶有兩種，其一為傳動用皮帶，其他為運搬用皮帶；製造傳動用皮帶之方法，係在皮帶用之帆布兩面，刮以橡膠薄層之後，用折疊機(belt folding machine)以折疊為所希望之幅與厚，又用橡膠帶貼於最後之接縫，然後用水壓硫化機施行硫化(參觀「硫化工作之項」)。

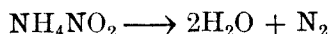
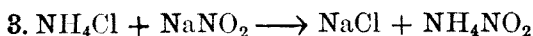
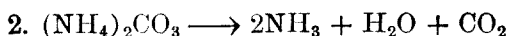
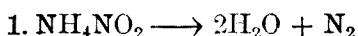
製造運搬用皮帶之方法，係在其表面着以厚橡膠層，用之以保護表面，然後將壓延機所壓延之橡膠板，切為皮帶之幅，使與皮帶之帆布相疊合，而施行與前同樣之硫化。如係製造運搬用皮帶時，亦有在皮帶之下面亦着以橡膠之薄層者。

第三節 模型橡膠製品玩具及海綿橡膠

1. 模型橡膠製品(moulded goods) 所謂模型製品者，係指橡膠製品之因模型而範得其外形者，詳言之，即係將橡膠配合物充填於可分解為數個部分之金屬製之模型，加以壓力及熱，使橡膠形成形狀之製品，故所謂廣義之模型物，乃與開放加熱之橡膠製品(open head goods)相對照之名稱。自鞋底、鞋跟、橡膠瓦、地毯緩衝板(packing)之物；以至於皮球及其他玩具等空心製品；水袋、喇叭球、車胎、硬質橡膠製品等，無不包含在其中。然將此術語用之於狹義時，則亦有呼前者之下級橡膠製品為模型物者。此中地毯類之板狀物，係由硫化橡膠板用切斷機切去一定形之塊，而顯示空心花紋，或在硫化時，用彫有花紋之板模，使表面顯出細紋，其裏面則有貼以布者，與不貼布者。或將未硫化橡膠板挖成一定

形之花後，貼成嵌花式，再用平板壓力硫化機硫化之。橡膠瓦 (rubber tile)，橡膠鋪路用材料 (rubber pavement)，亦為與此類似之物。橡膠瓦因需甚高之硬度，故宜加以適當之充填劑，提高其硫化度，或講求其他之方法以致之。鞋底、鞋跟等，亦為代表的模型物，其法係由橡膠板切取與模型相當之橡膠片，置於型中而行硫化。其下等者，係用滾筒粉碎機 (cracker) 所粉碎之廢橡膠屑，直接或加以若干配合物後，置之於型中，藉熱與壓力使之融合，而製成製品。此種製品，稱為機械製品 (mechanical goods)。

2. 空心橡膠製品 (hollow rubber goods) 皮球、玩具等為空心橡膠製品，其成形係將橡膠片切為適當之形，用手工或器械，將未硫化橡膠片，貼成大體之形狀後，再將必要量之碳酸銨或濃氨水或亞硝酸銨等入於內部，然後全部接合之，而置於模中施行硫化。此時內部之藥品，受熱分解，發生氣體，由內部將橡膠向模壁抵壓；如是遂獲得與模型同一形狀之製品矣。空心膨脹藥品之熱分解如下式：但須注意者，氨水僅行氣化而不分解，冷卻後仍回復其原狀。



如製品係屬玩具，則不需另施何等加工，即可成為商品。然若製品為皮球，則須注意氣化之氨再變為水。即碳酸銨，其一部亦行可逆反應，而有減少內壓之傾向。且內部之氣體復通過橡膠壁，彌散於外部，而起所謂

抽氣之現象。故爲防止此種弊害起見，在裝填膨脹劑之時，使不完全硫化之純橡膠塊(所謂氣舌)附着於內壁；在施行硫化之後，通過氣舌插入空心針，而將其內部之氣體排出，然後再行灌入壓榨空氣而拔去此針。此時因刺孔爲未硫化橡膠所閉塞，故能保持適當之內壓。如不用空氣而用氮，則因其瀰散率小，更能增加壽命。是以一般謂使用亞硝酸銨爲膨脹劑，可以獲得良質之皮球也。

喇叭球亦與皮球全無二致，其型由三部而成，將大體業已成形之未硫化橡膠之喇叭球置入模型中；內部裝填以碳酸銨，密閉其口，入於硫化缸中行硫化，然後置於水中，俟其冷卻後，即自型取出，切開其口之部分即得。水袋(water bottle)亦同爲型物，其法係將練好之橡膠，用壓延機壓延，成板片，切斷爲適當之形後，貼於模心上，然後將心置於雙合模(half moulder)中，行加壓硫化，最後從口之部分拔取內型，或從底部取出內型即得。

3. 海綿狀橡膠 (sponge rubber) 硫化中因熱起分解而發生氣體之物質，例如酸性碳酸鈉，碳酸銨或醋酸戊酯(amyl acetate)醋酸丁酯(butyl acetate)等，配合於橡膠中而加熱時，則可得多孔質之橡膠，製造海綿狀橡膠時，多利用之。製造此種橡膠之另一方法，係在高壓之中，使配合橡膠吸收氣體，然後將壓力低下，而使之發生氣體。如是，則橡膠中生小孔矣(Pfleumer, 1911; Marsholl, 1920)。尙有此一改良法，係將碳素練入橡膠之中，以助氣體之吸收云。

此外雖云尙有加膨脹劑於乳漿，而行加熱之方法(Schidrowitz and Goldsborough, 1914)等，然一般所使用者，仍爲最初之方法也。因採用

此種方法時，必須製造柔軟之配合物，故須行長時間之捏練，賦予橡膠以充分之可塑性，有時加苯於橡膠中，而使之練合為半溶液狀。至於配合物則係配合麥粉、橄欖油、其他之油、人造地醋(ceresine)、石蠟等，而使之有助於軟化。如係紅色之海綿狀橡膠，則配合多量之硫化銻，用苯胺之類以作促進劑，而使硫化橡膠有柔軟之觸感焉。起泡劑宜於捏和之最終添加之，否則氣體發生過早，將引起起泡劑之浪費也。

硫化之方法，通常係使用二重壁之硫化罐，調節內外之壓力，而行硫化。此時雖亦置入模型中而行加壓硫化，然此時最重要之事，為使配合物之容積與模型之容積，保持適當之比率，務必留出膨脹所需之空地，且宜設法對於模型之內壁與以適當之壓力。且氣體之發生，必須在硫化尚未充分進行之時，而模則宜預先加熱，而後用之。冷式硫化之製法，係在橡膠配合物中，加以二硫化碳，使成半流動狀態，而入於瓷製器中，但其量不能超過容器之 $1/3$ ，如是，若與真空抽氣機相接觸而減壓，則無須由外部加熱，而溶劑即自行沸騰蒸發，橡膠之濃溶液即行膨脹，而橡膠遂與溶劑之蒸發，同時成為海綿狀矣。

此時開啓龍頭，使空氣流入，取出海綿狀之橡膠塊，浸之於稀氯化硫之二硫化碳溶液以行硫化，然後用氨水及水充分洗滌之，以除去其酸，而乾燥之，即得製品矣。無論係用何種方法，如欲獲得良質之海綿狀橡膠，皆需工作熟練也。

第四節 橡膠鞋 (rubber shoes)

橡膠鞋之種類甚多，總稱之為橡膠鞋。其中有全部概用橡膠所製成

者，有在內部使用綿布毛布等爲裏者，又有其鞋面則用布而僅底用橡膠之帆布鞋，更有在橡膠之表面塗以油漆者，與不然者。

帆布鞋係將預爲製就之靴面，裱於鋁製鞋模（楦頭）之上，而用所謂接合劑之橡膠漿，以與橡膠底接合，而鞋之形乃成。於是用間接蒸氣硫化之。若係製造套鞋等物，則又須準備塗有接合劑之襪子布（knit）爲橡膠鞋面之裏布；至其構成之方法，則大略與製造革靴之情形相同，然不用針縫而用橡膠接合劑以貼合耳，此乃製造橡膠套鞋與製造革靴不同之點也。當鞋已在楦頭上成形之時，再在其表面塗以油漆（enamel）而行硫化。硫化係用間接蒸氣加熱法，用 250°F . 左右之溫度加熱達數小時之久；一面行硫化，一面即使油漆乾燥；油漆係將密陀僧、醋酸錳、硼酸錳，及其他之乾燥劑與硫黃加於亞麻仁油及其他之乾燥性油中，加以長時間之熱，使成飴狀，然後再將此物用松節油以稀釋之，而塗於橡膠之表面。亦有時在橡膠鞋行硫化之半途中塗油漆，一面使油漆乾燥，一面使橡膠完成後半段之硫化工程。唯因採用此種方法時，其乾燥時間甚短，故結果油漆乏彈力，不易得到優良之製品也。然如橡膠與油漆之配方適得其宜時，亦延長乾燥時間，而得優良之製品也。

橡膠鞋因其部分之不同，而其所要求之性質亦各異，底則務求其硬度高，而抵抗磨損之力大；鞋跟則務求其強韌，不易磨滅，且富於彈性；鞋面則務求其柔軟，且須在老化之後，亦不生龜裂；而油漆則尤宜富於彈性，能隨橡膠之伸縮而伸縮，不生龜裂，是以製法極其困難。且底及鞋面在用小形之壓延機壓延時，即同時用彫有花紋之滾筒，以印出花紋。橡膠之質愈良，則愈易受壓延之效果，在壓延之後，其收縮度因方向而

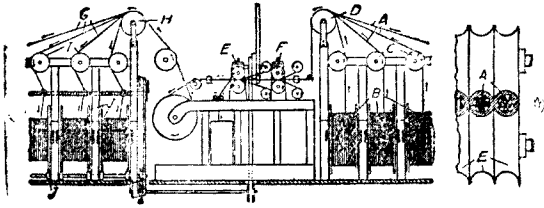
不同，極宜注意也。切割底、鞋面等時，通常係使用銳利之小刀，然質料柔軟之橡膠，例如縐片底 (crepe sole) 之類，則以使用電加熱之小刀為最適。

所謂縐片底者，乃重疊數枚之白縐片而接合者，從來即用此以作鞋底，故俗稱之曰生膠底，然近來所使用者，則多係施以硫化而行加工，僅使其外表一見有似於縐片已耳。

第五節 橡膠包皮電線 (rubber insulated wires)

橡膠包皮電線，俗稱皮線，其製造方法，係在銅質之心線上鍍以錫，再包以橡膠而硫化之；銅線之鍍金係先用酸洗滌其表面後，通過錫之熔融液，而施以所謂漬浸鍍錫 (dip tinning)。心線有為一根銅線者，有將多數根銅線撚成一根撚線 (strand) (俗所謂股皮線者是也) 而用之者。而被覆之橡膠，有僅用黑橡膠一層者，有用黑白二層者，有用純橡膠及白黑之三層橡膠者。橡膠之種類及厚度，係由所要求之電絕緣程度，及使用電壓之大小而決定。橡膠被覆於銅心線上之方法不一，有用螺旋壓出機將橡膠管壓出而被覆於心線之上者，又有將已壓延之橡膠切為一定之幅之帶 (俗稱條子者即此)，而在內線上捲作螺旋狀者。然使用最多之方法，則係以具有第 61 圖之構造之包皮機一名包線機 (covering machine) 者作被覆之用焉。

今取第 61 圖觀之，四根 *A* 銅線為吾人欲加以被覆之心線，此四根銅線皆捲在圓筒 *B* 之上，由此經過撚捲機之滾筒 *C*, *D*，而通過包線機之滾筒 *F* 及 *E* 之間。包線機如圖中之所示，係由刻有數條溝之



第 61 圖 電線包皮機略圖

二組滾筒所成，當內線通過滾筒之溝間時，遂有兩橡膠條子由上下兩方插入於滾筒之間，當條子由滾筒接合部被切斷時，其切斷面同時即互相接合而包住內線，如是按照同樣之方法而入於次之滾筒，包覆二層或三層；經 *H, I* 之撚捲機，而被捲取於圓筒 *J* 之上（圖為二層包覆者），其上部再捲以布條子，或用編織機 (braiding machine) 以紐合之後，捲於金屬製造之圓筒上，入蒸氣硫化罐行硫化焉。

電線經過上述之硫化工程後，復須試驗其絕緣電阻及其他之電性，最後復通過煤焦油、瀝青及蠟等混合物之熱熔融液中，使其表面塗染此等物質，以賦與耐水性於外部之編織部。如製品係使用在地下或易受外傷之處者，則宜於其上套以橡膠管，管之外又復捲以鋼質彈簧線，或包以鉛管以保護之。因電線在硫化時所發生之硫化氫或硫黃，皆有腐蝕心線之作用，故一般人樂用無硫黃之硫化。此外亦有僅配合 thiuram disulphide 以行硫化者。

第六節 防水布 (water proofing textile) 及其他

防水布有二種，一為單層，一為夾層 (single and double texture)。前者係將橡膠刮於布之單面，後者係將橡膠層挾於二層布之間。刮橡膠

時用刮漿機 (spreading machine) 或用壓延機，此事已於前文述之。單防水布多係使用刮漿機，而行冷式硫化；夾防水布，則係將單面刮漿之布，用壓延機以合成者。至於硫化之方法，容後述之。

橡膠板及滾筒 (rubber plate and roll) 橡膠板之製法，係用壓延機將橡膠壓延為布狀，然後將此種壓延之橡膠布若干枚，合成一枚後，硫化之即得。其疊合枚數之多少，因橡膠布之厚度與所要橡膠板之厚度而異；而硫化係用平板壓榨硫化機。滾筒則有種種，例如製紙用滾筒，織物整理機用滾筒，染色機用滾筒，印刷機用滾筒等等，且自印刷機用滾筒之軟質者，以至硬質橡膠滾筒，其硬度之變化甚大也。其製法通常係在刻有螺旋或溝路之鐵心軸上，塗以橡膠漿糊，俟其乾燥之後，再貼以硬質之橡膠，然後因用途之不同，而在其上捲以硬度適宜之橡膠，然後在表面用繃帶布充分緊密纏繞之，再入於硫化罐中而行硫化。硫化完了後，去其繃帶，削平其表面，即得所要之滾筒矣。至其硬度，可以硬度表直接測定之也。

由橡膠溶液所製成之橡膠製品 (dipped rubber goods) 此類製品如輕氣球、如意袋、橡膠手套等，即其一例。其製法係先行製出適當濃度之橡膠溶液，然後將玻璃質之手模型沈漬於其中，隨即將其取出，然後使溶劑蒸發，則模型上生出薄橡膠膜。如是將此種工作反覆數次，遂得到所希望之厚度之橡膠膜；於是即直接將此浸於氯化硫 1—2% 之溶液中，僅施以單面之硫化；其稍厚者，為謀兩面皆施行硫化起見，則將型取出，而用氯化硫之蒸氣以行硫化焉。

第七節 使用乳漿之橡膠製品

近來關於乳漿之貯藏方法及其濃縮方法之研究，極其風行，且已有相當之結果，不特此物在任何地域皆可用比較的廉價以得之，且由生橡膠或再生橡膠可獲得人造乳漿，其應用範圍次第擴大，今日可謂已經過試驗時期而入於實用時期矣。

乳漿在今日之主要用途，爲作橡膠漿糊之代用品，如車胎用棉布及其他布之刮漿，橡膠皮帶，防水布，橡膠靴鞋之裏布用漿糊等皆是。吾人如使用乳漿，則可不使用溶劑，且其黏度亦小，此皆其優超之點也。然此物在另一方面，則缺少濡濕紗線之力，因之橡膠不能充分浸透織物，此其缺點也。爲謀補救此種缺陷起見，可常加以硫化油或肥皂，而增加其對於織物之浸潤力。在刮漿時，黏度不多之一事，雖使工作發生困難，然此時則添加動物膠、植物膠（pectine）、油類或甘油等，並可添加適當之無機物，以謀黏度之增加。且黏着力少之一事，即在貼合橡膠鞋用之布時，亦屬一種缺點，然可附加極小量之橡膠溶劑或枯馬龍樹脂（coumarone resin）等，以謀多少增加乳漿之黏性；即將乳漿使用於浸漬橡膠製品時，所感之困難，亦可藉增加黏稠度（濃度），而除去其一部分。又如用無釉之陶器等多孔性物質，以作模型時，則雖僅浸漬一次，亦可獲得相當厚之橡膠膜也。

此外尚有數種專利，係應用乳漿者。例如在乳漿中加以碳酸銨之飽和液與膠質硫黃，一由加熱攪拌，一面用醋酸以凝固橡膠，施行硫化，以製海綿質橡膠，例如在乳漿中加以適度之配合物，用螺旋壓出機在凝固

槽中將橡膠壓出，以製橡膠管等；皆有乳漿專利權也。然最堪注意者，厥為電沈澱法，即橡膠鍍金是也。因橡膠粒子在乳漿中有陰電荷，故可送以電流，使橡膠沈澱於陽極也。吾人利用此種原理，可在乳漿中混以膠質物捏磨機 (colloid mill) 所粉碎之填充劑，在此中通以電流，而將橡膠層鍍於金屬之表面；亦可使橡膠沈積在塗有石墨 (graphite) 之金屬模上，先在模上施以彫刻，而賦與橡膠以與此相對應之形焉 (Sheppard, 1925)。本法係科達公司之薛巴德及厄伯林兩氏所發見之方法。在同前後之時間內，布達白士特公司之古拉英及士舍巴里兩氏亦發見之。阿魯特公司現正研究其應用。其用於此種目的之乳漿之電解質，務必異常少始可，利用離心力之精製乳漿，即適於此種目的。電流所用之電壓為 $0.08 \text{ amp./cm.}^2 \cdot 100 \text{ v.}$ ，沈澱時橡膠有成多孔質之傾向。現已發明種種之設備，以防止此種弊害焉。

乳漿尚有其他之應用，如將乳漿混合於油漆及紙等，而使用之之方法，以及在製造模型製品、地毯、鋪地材料時，將乳漿應用為混合物之方法等是也。

1. 硫化乳漿 (vulcanised latex) 洗德卵威奇氏 (Schidrowitz) 謂在乳漿中添加硫黃華或多硫化物，且加以鹼或亞硝酸鈉，以作防止凝固劑，然後加以熱，則得硫化乳漿。如選用適當之超促進劑，則縱在常溫之中，亦可獲得硫化乳漿。此之謂 vultex process 也。硫化後之乳漿，在外觀上雖與普通未硫化物相同，然仍多少呈暗色，在乳漿中分散為硫化橡膠粒子之懸濁體，而繼續布蘭氏運動 (Brownian movement)。此物甚為穩定，如考慮帶電性、吸收性等，而選擇適當之顏料填充劑，則得均

勻之混合物焉。

用低溫將乳漿施以硫化，然後由此硫化乳漿以製薄膜，而檢驗其物理性時，其抗斷力為 3000—3500 lbs./in.²，伸長率為 900—1000%，結合硫黃量為 0.5—1.0%。至言其工業上之應用，則吾人可用之以製防水布及其他之薄物橡膠製品，浸漬橡膠製品，電沈澱法所製之製品等。將濃縮乳漿施行硫化所得之物，名曰 revultex。此物現已成為商品矣。硫化乳漿在外國現已用為化粧品焉。

2. 乳漿之保存及濃縮 乳漿在保存之時，有起自然凝固之性質，宜加以氨水、苛性鈉、亞硫酸鈉、硼砂等以防止之。一般認為如欲正當保存乳漿，則按每一呷之乳漿，必須加以 28% 之氨水 20 c.c.。

在工業上利用乳漿時，因運搬費之關係，一般皆研究乳漿之濃縮法，濃縮法有種種，例如(1)由蒸發以行濃縮；(2)由超濾過以行濃縮；(3)由離心力以行濃縮；(4)使用藥品由乳化以行濃縮等法皆是也。其中在工業中所用者，為第一第三之方法。

第一之方法，為在乳漿中加以苛性鈉及鹼性保護膠質。用特殊之裝置以行蒸發，如是即可獲得 80% 之糊狀乳漿，製品極其穩定，可用水任意稀釋之。其保護劑則有動物膠、阿拉伯橡膠、肥皂素 (saponin)、蛋白化合物 (albuminate)、肥皂等。由離心力以行濃縮之方法，係將鹼性乳漿置於離心分離器中，即可獲得 70% 以上濃度之物。此種乳漿之特長，在能得含有微量之 protein and acetone 抽出物之橡膠，而其乾燥極遲，故又可得吸水性小之橡膠，宜於使用為電沈澱法之乳漿也。

3. 人造乳漿 (artificial latex) 吾人可由生橡膠或再生橡膠用人

工的方法以製乳漿，此之謂人造乳漿。在由生橡膠以製乳漿時，可一面在密閉之捏和器 (masticator) 中添加膠質性黏土或動物膠、肥皂、酪質 (casein) 等，一面將橡膠儘量咀嚼，漸次加水，即可得糊狀之人工乳漿，然後即可任意以水稀釋之。就著者之經驗而言，在橡膠中加以少量之溶劑，混和充分之油酸，用適量之氨水以行鹼化，則容易獲得乳漿狀之分散橡膠。

如欲由再生橡膠以獲得人造乳漿時，可預先將蒸氣通於混和機以熱之，然後將再生橡膠 (whole cover reclaim) 粉細之後，入混和機以捏練之，直練至其獲得可塑性而後已，至其捏和之時間約需三分鐘。然後加油酸於其中，而捏和約五分鐘。次則加以粉碎之鹼 (捏和約二分鐘)。然後加以少量之在 0.5% 之氨水中，溶解有 12.5% 之酪質溶液而捏練之，直至均勻而後已。於是酪質溶液漸被吸收，而混合物變為柔軟。次則發揮黏稠性，失其彈性，而急激變化為糊狀焉。自開始添加酪質溶液起至此轉換點為止，約需十分鐘，全部之時間則為 30—35 分鐘。酪質溶液對橡膠約混和 15% 時，即可達到轉換點。故可以製出具有 85% 之濃度之人造乳漿。此時如工作拙笨，則乳漿中混入肉眼所能見之小塊，不易用濾過法以分離之。由再生橡膠所造之乳漿，不需另經其他手續，即可使用，同時亦可使之與天然乳漿混和而用也。其主要之用途為用以黏貼橡膠鞋之內部等。

第八節 硬質橡膠製品 (ebonite)

如配合多量之硫黃於橡膠，而行長時間之加熱，則可得與軟質橡膠

性質全然不同之角質橡膠。此種角質橡膠即所謂硬質橡膠 (ebonite) 是也。製造電絕緣材料，蓄電池槽，醫療器具，文房具等，皆用此為原料。製造硬質橡膠，係將曾經洗滌工程除去樹脂之乾燥橡膠，在熱混和機上加以長時間之練合，而與以充分之可塑性，然後將硫黃與其他配合物均勻混和之。

生橡膠不必一定需要巴拉橡膠，可以廉價之普通橡膠配以適當之配合物而利用之。所使用之配合劑，除無酸硫黃之外，並使用碳酸鈣、硫酸鋇、滑石、輕石、石棉、煖性鎂等無機物、辰砂及紅丹等紅色顏料，然因鋅華能消滅硬質橡膠之黑色，故僅在製造紅色硬質橡膠時使用之。製造硬質橡膠時，鮮有用密陀僧者。

製造硬質橡膠時所使用之有機配合物，為亞麻仁油、菜油製之油膏、礦物質橡膠、巴拉他 (balata) 等。重要之配合物，則為硬質橡膠粉；此種粉之製造法，係揀選硬質橡膠屑，用咀碎機或捏練機以粉碎之之後，置於篩中篩之，然後用磁揀選法以去其鐵片，更用通風分離法以集合微細粉而使用之。然如僅用硬質橡膠廢屑，不能大量生產，故常用生橡膠配以多量硫黃而練之成板，用 50 lb. 施行硫化 4—5 小時之久，先造成海綿狀之硬質橡膠，然後再用上記之方法，粉碎後而使用之。硬質橡膠之粉與可燃性之粉，同樣有爆發性，且有時自然發火，故處理時宜加以注意焉。

至於硬質橡膠製品之成形，今取製板之例言之。其法係將硬質橡膠配合物，用壓延機壓成板片，切取數枚，將其重疊之，而成厚片，然後通過疊合機，以壓出各層間之空氣，然後用塗有油之錫箔以包裹之；錫箔

與橡膠間之空氣，須注意排除之也。然後將板積疊於蒸氣硫化罐中，用鐵板以壓之，行硫化焉。硫化之後，在剝取錫箔時，其與板不易分離，而呈不快之藍焰者，乃表示硫化之不足，至箔容易離板，且呈美麗之黑色光澤時，則表示正硫化狀態矣。如板脆而變為多孔質，則為過硫化之證據。經正硫化後所得之板，先用輕石加以粗磨，然後更用矽藻土類之研磨劑，施以加工拋磨而得製品焉。至於硬質橡膠棒，則用螺旋壓出機以壓出之，或入於滑石粉中，或包以錫箔而行硫化焉。

硬質橡膠之模型製品則有種種，上自電槽、梳等高級之物，下至僅由硬質橡膠粉所成之模像胎(die casting)等製品皆是也。後者之製法，係將硬質橡膠粉置於模中，在 200°C. 以上之高溫及 $\frac{1}{2}$ 噸以上之高壓下，加熱約 5—30 分鐘之久。在此等手續完了之後，取去之，而加以研磨，遂得所期之製品矣。

製造電槽之方法，係將硬質橡膠料之板，施以壓延而合之，使成為所希望之厚度之板，然後切取底、蓋、側壁，以貼於鐵心之上，而構成槽形，其上再護以塗有肥皂水之鐵板外型，而緊壓之，再入於硫化罐中，行預備之硫化 2—2.5 小時，迨形已固定之後，方取出心型，更在加熱空氣中，行硫化 5—6 小時，此時亦有將槽包以錫箔，而在直接硫化罐中行硫化者。

使用模型者，對於型須投以不少之費用，為謀增加每一個模型之生產量起見，頗不乏人將成形之預備硫化與精製之硫化分為二段而行者，模上塗以軟肥皂或棉膠(collodion)，務求獲得美麗之表面。如模型上有深彫刻等，而製品有施以完全顯出其花紋之必要時，則或在型之中行硫

化，直至硫化終了而後已，或包以錫箔在鋼製模型中壓榨成形，然後不剝去錫箔，即將其浸於水中，加以 4—8 小時之熱而行硫化，或則在二重壁之硫化罐中行硫化。後者所需之硫化時間雖云較長，然無局部變色之弊，成績頗屬良好。如製品在硫化之後，不行研磨而即售之市場，則必須先將配合劑以篩篩之，即硬質橡膠粉，亦宜選擇其因風化而粉細者使用之，務求其一將錫箔取去之後，即可保持有光澤之表面也。如係電槽之類，須使用酸類者，則僅用玻璃粉、矽藻土、輕石、胡粉等為配合劑。硬質橡膠用之促進劑，為 D. O. T. G., D. P. G., Vulkacit 1000, Vulkacit 470, Vulkacit 576 及煙胺醛系之 B. B. (B. T. G.) 等，比較的緩促進劑，其使用量亦甚少，對於橡膠約為 1.5—2.0%。

第九章 硫化工作(Vulcanising Process)

在前章成形工程之記事中，吾人已簡單述及若干製品之硫化工作。此蓋因在製造橡膠製品之中，其硫化多即伴成形而終了，兩者每多不易分離記述之也。

茲就一般之情形關於硫化工作，稍加以詳細之說明焉。

第一節 熱硫化法(hot vulcanisation)

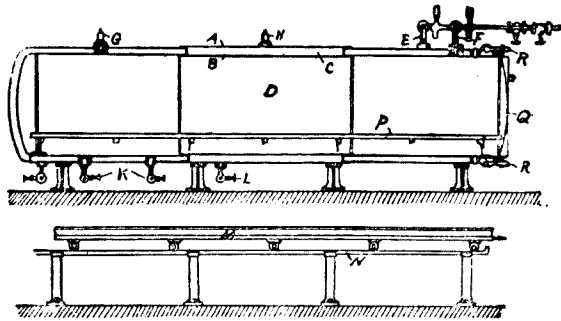
橡膠之硫化方法可分為二種，即熱硫化法及冷式硫化法是也。熱硫化法亦因製品種類之不同而或在型中加熱，或在自由之狀態中加熱，前者為模型製品 (moulded goods)，後者為開放烘蒸製品 (open heat goods)。至於熱源，則一般使用最多者為蒸氣，然亦有時使用熱空氣，亦有時使用熱水者(hot water cure)。此外亦有時利用電熱以行硫化，然究屬不多觀也。

所用之硫化器具多為蒸汽硫化罐，平板壓榨硫化機 (plain board press)。有錶型硫化機(watch case heater)及模型壓榨硫化機，為平板壓榨硫化機之變形，又有耐壓加熱硫化機(autoclave press vulcaniser)係由蒸汽硫化罐及壓榨硫化機二者所組成。製防水布則用熱氣硫化室。

1. 蒸汽硫化罐(steam vulcaniser) 硫化罐為鋼鐵板所製之圓筒，其一端接以底板，他端裝以易於開閉之蓋，圓筒即罐之壁，壁有單壁及二層壁之別。然無論單壁或二層壁，概有保溫劑以包覆鐵板之外部，防

止熱之放散，其內部則送入高壓之蒸汽，以加熱於橡膠製品，故硫化罐一名烘缸也。

單壁烘缸之蒸汽直接與橡膠接觸，而行加熱，夾壁烘缸則係在夾壁內送入蒸汽，將缸內之空氣加熱後，由熱空氣以行硫化焉。例如施有油漆橡膠鞋等製品，若使之直接與蒸汽接觸時，則有損其外觀，故宜使用夾壁者。又如即在夾壁烘缸中亦不妨使製品與蒸汽接觸時，則可將高壓蒸汽送於夾壁內，而在內部則送入低壓蒸汽以行硫化。如係用此種方法以行硫化時，則硫化所需之時間，較乾燥加熱之法為短矣。



第 02 圖 橫臥式硫化罐

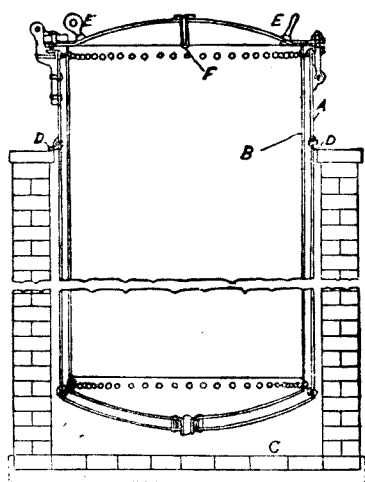
硫化罐有橫臥與直立式二種，其大小有種種之不同，徑長自一尺至六尺，罐長自二尺至數十尺不等。橫臥者其罐內裝有軌道與外部之軌道連結，製品即裝入鐵車中，藉內外之軌道以送入於罐內。直立式者，則使用取重機以司橡膠製品之出入焉。罐之內部所使用之蒸汽壓為 30—60 lbs./in.²。而一般使用最廣之蒸汽壓則為 40—50 lbs.，且近來採用最多者概為可以迅速自行開關之罐，而為謀增加罐內之壓力起見，有時亦利

用空氣壓榨機 (air pump) 以增加外壓，若係大形之物，則在設計方面，宜特別注意，務使各部分之溫度，不致起顯著之變化。用硫化罐行硫化所製成之橡膠製品，例如蛇管橡皮管，內胎，橡膠鞋，電線等皆是也。

硫化有直接烘蒸，捲扎烘蒸，蓋粉烘蒸，模型烘蒸等方法。所謂直接烘蒸者，係使橡膠之外面與蒸汽直接接觸者。內胎，橡膠鞋等屬於此

類，此種工作大都皆使用硫化罐。所謂捲扎烘蒸，乃在製品之表面，捲以水所潤濕之布條，而加壓於橡膠者。橡膠包線，蛇管，滾筒，腳踏車外胎，及硬質橡膠棒等屬之。此亦係用硫化罐行硫化者也。所謂蓋粉烘蒸，係在滑石粉或雲母粉中加熱之方法。用於煤氣管，小硬質橡膠製品，水囊等。其法係將滑石粉及橡膠製品置於鐵板所製之淺箱中，以蓋蓋之，而在硫化罐中加熱也。

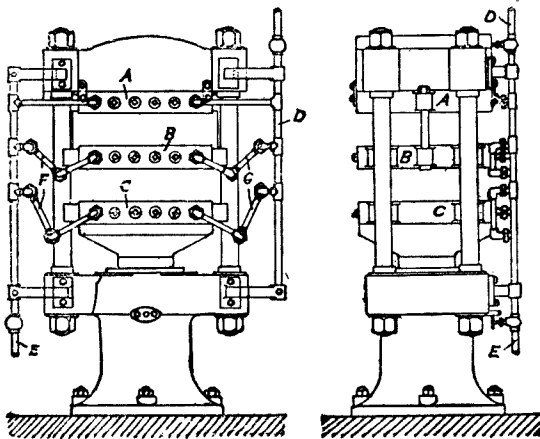
所謂模型烘蒸，係將橡膠置於型中，用螺絲將模旋牢之後，置入烘缸中加硫之也。鞋底，鞋跟，緩衝板，玩具，電槽等屬之。模型烘蒸之利用壓力機者，較用蒸罐者為多。汽車外胎及內胎等，雖亦係模型烘蒸，但亦使用特別設計之模型硫化機焉。框蒸，定規蒸等亦係模型烘蒸之一種，然亦多利用壓力機也。



第 63 圖 直立式硫化罐

即就使之達到硫化溫度之手段而言，其法亦不一而足，亦有充分打開蒸汽管活塞之活門，使之一時達到所需之溫度，而後永久保持同一溫度之恆溫硫化方法。亦有徐徐增高溫度，至達到所定之溫度為止，須經過一定之時間，至此後，僅在一定時間內保持此恆溫之方法。有時則在停止蒸汽之後，在一定時間之內，放置於硫化器中而取出之。例如所需要之硫化溫度為 80 磅之蒸汽，而自零磅至 80 磅費時 20 分，80 磅中烘 50 分，最後於零磅放置 10 分，即其一例也。此種 20 分之時間為 rising，而 10 分之時間為 soaking。恆熱硫化，係一般採用於小型之橡膠製品之方法。後者則大抵為採用於汽車胎，卡車胎用大型物之硫化法。可以將厚橡膠層硫化至內部，而無不均勻之虞。且在某種特殊情形之中，亦有將溫度作數回階段的劃分，而使之上升之方法焉。

2. 平板壓榨硫化機 (press vulcaniser) 簡稱之曰壓力機，其用法



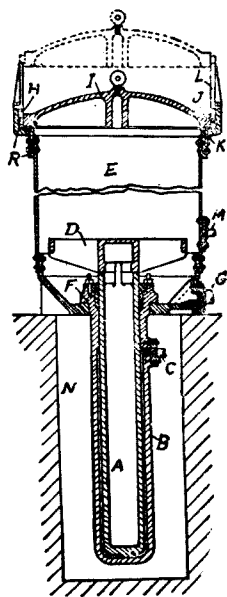
第 64 圖 平板壓榨硫化機

如第 64 圖之所示，係將橡膠製品挾於鑄鐵製之中空之加熱盤 *A, B, C* 之間，用水壓以上托其盤，而一面壓榨橡膠，一面行硫化。至機身不大之壓力機，則常於大螺絲之上，裝以大盤，用手為原動而代水壓。通常所用盤面之壓力為 $100-150 \text{ lbs./in.}^2$ ，然對於硬質橡膠之製造等，則需要更高之壓力。本法之特色，在其能與溫度無關係。而增加任意之高壓，壓力愈強大，則橡膠之硫化愈有趨於均勻之傾向，然設計時亦務必注意，勿使上下加熱盤之溫度，因蒸汽之凝縮等，而發生差異也。

壓力機之形狀，多為正方形或矩形，其大小頗無一定，小者不過一英尺平方，大者則有寬 100 英寸長達數十英尺之皮帶用壓力機。此外亦有圓形之物，如車胎子口壓力機，蛇管壓力機是也。其段之多少，亦復無定，有一段者，有多至十數段者。

用壓力機行硫化之物，有橡膠皮帶，橡膠墊，橡膠板，緩衝板等板狀物。此外尚有置入模型中後，挾於壓力機之間，而行硫化，如鞋底，鞋跟等模型製品是也。亦有以盤面為模型之子口者，此即所謂框蒸是也。尚有蛇管及球等專用之各種壓力機焉。

尚有耐壓加熱硫化機，又名直接蒸汽壓力機，係使用於硫化貨車胎等者。此物為一種水壓壓力機。其水壓機圓筒以外之部分，圍以蒸汽硫化罐，無加熱盤之設備，其用法只係將車胎置入型中，而將此物積疊於活塞上之模



第 65 圖 耐壓加熱硫化機

架上，至數十層之高，以蓋蓋之，而一面在模型之周圍送入蒸汽，一面加以水壓也。其體積有徑 6 尺高 30—35 尺，而活塞之上下距離為 20 尺以上者。可以同時將多數之車胎施行硫化。至於模型中車胎之內部，則插入空氣囊，一面用 200 lbs. 以上之受壓空氣，從模型之內部施以壓榨，一面加以熱也。近來且有不用空氣而代以熱水或氮者，熱水之目的，在使車胎內部之溫度與外部保持均一；使用氮氣之目的，係在防止空氣所招致氣囊之老化，而使其延長壽命也。氣囊之內部則預先置入少量之純甘油，以防止內面之氧化，模型之內部，則塗以肥皂水，而使其在硫化之後，容易從型中將車胎剝出也。

在腳踏車及人力車之車胎硫化機，其外型亦係固定為水平式，將已成形而未硫化之車胎插入其中之後，即用水壓以壓其內模而行加壓硫化焉。

3. 鑊型硫化機 為壓力機之一種，用於內空車胎及內胎之硫化。前節所述者係水平式，而此物則因使用上之便



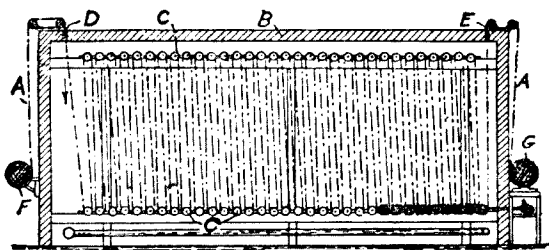
第 66 圖 鑊型硫化機

宜，多為傾斜式或直立式。

如係用以製造車胎，則其內部之使用空氣囊仍與前無異，如係用以硫化內胎，則係將壓榨空氣送入胎管內而成形也。此外亦有使用蛇管用模型硫化機者。

4. 熱氣硫化室 當製品之表面因蒸汽硫化而生污損時，則用乾燥硫化法。橡膠套鞋即其一類也。

防水布亦在特殊之熱氣硫化室中施行硫化。如瓦吞東硫化室即其一例。第 67 圖為將防水布上下反復通過於熱氣硫化室內加以長時間之熱而行硫化之設備。防水布 A 由入口 D 入硫化室，在其通過多數之空



第 67 圖 瓦吞東硫化室

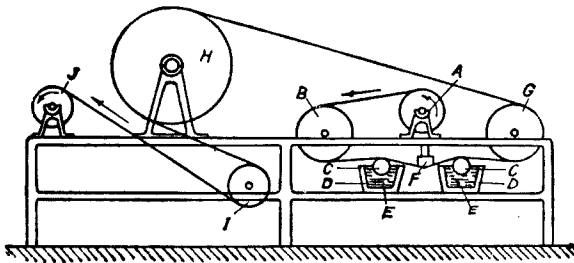
心滾筒 C 之間時，即行硫化。然後由出口 E 而出，而捲於 G。蒸汽被送於滾筒 C 或鐵管內，由此而加布以熱。復於接近出口之滾筒內送入冷水以冷卻防水布。如是連續此種工作而於常壓之下行硫化焉。硫化室之加熱，亦有時使用電熱圈，然若有溶劑存在時，則有引火之危險，故宜避免電熱線之露出，始可期安全也。亦有人將防水布與薄鋁板交互捲於圓桶之上，而在二重壁之蒸汽硫化罐中行熱硫化者。

第二節 冷式硫化法 (cold vulcanisation)

此為使用氯化硫之稀薄溶液或其汽之方法。因其係在常溫中行硫化，故對於以上之熱硫化法稱為冷式硫化法。此種冷式硫化法，使用於薄物之硫化，如防水布等之刮有漿糊者，如橡膠手套，如浸漬製品或削製橡膠片製品之類。在使用氯化硫溶液時，則用石油精，苯，二硫化碳等以作溶劑。其濃度為 2% 前後，偶然亦有使用 7—8% 者。橡膠手套，削製橡膠片製品係直接在氯化硫溶液中浸漬短時間，至於防水布之類，則在橡膠表面塗以氯化硫即可。

就一般之情形言之，厚度稍大者，則宜與稀薄液接觸稍長之時間，其厚度小者，則僅使其與濃厚液接觸一瞬間即已濟事。

防水布之硫化，依第 68 圖所示之原理行之。圖中 *D* 為木製之容器，



第 68 圖 防水布冷式硫化機器略圖

亦有於其上包以鉛皮者，將氯化硫溶液盛於其中而稀釋之，然後將白楊木製之滾筒 *C* 浸於液中，*A* 為捲布（其一面刮有橡膠漿糊者）用之滾筒，布即由此滾出，而沿滾筒 *B* 向藥槽移動，橡膠面與滾筒 *C* 上之氯化

硫液接觸，而行硫化焉。 F 爲緊張橡膠布，而調節布與滾筒 G 之接觸活動楔，其曾經過第二滾筒 C 受充分硫化之橡膠布爲滾筒 G 所牽引，與加熱面 H 相接觸，而使溶劑發散，於是經牽引滾筒 I 而捲於 J 。

氯化硫液易爲空中之水分所分解，其一部生成鹽酸；在梅雨之時期，空中含有多量之濕氣，分解甚形顯著；故謀中和由分解所生成之鹽酸起見，宜將硫化後之防水布通過於弱鹼性溶液中，將酸中和，然後以水洗滌而乾燥之，若是即橡膠之惡臭，可以由此而除去少許。如在橡膠面上預行撒布澱粉，然後施行上述之硫化時，則表面生出特殊之光澤。因用氯化硫行硫化係瞬息之間在接觸面行之，故不易得到均勻之硫化，且因空氣之溫度，可使氯化硫起分解，故硫化時其濃度亦易起變化，其調節殆屬不易。職是之故，製品之壽命，遂亦多不同矣。因氯化硫容易汽化，此種氣體且有毒性，故務宜設法密閉溶液之容器，以謀排除此有惡臭且有毒性之氣體也。

至於浸漬製品在未從型上取出時，即置於硫化溶液中行硫化，如屬橡膠管等相當厚之物，則當初係將氯化硫之二硫化碳溶液，注流於管之內部後，則將外部浸於濃硫酸中，少頃之後，即取出以防止橡膠溶解於溶液之中，然後以水洗滌而乾燥之，最後將外部浸於氯化硫之汽油 (gasolin) 溶液中，而由內外兩面以終結硫化手續焉。即削製橡膠板手套等相當厚之製品，亦可從內外兩面處理之。其他之冷硫化法，爲使用氯化硫汽之法，由下部加熱而使氯化硫汽化，然後將所欲施以硫化之薄橡膠製品懸吊於此汽中施行硫化，再將硫化製品移入於充滿氨氣之室，中和表面之酸，併脫除其臭氣，但無論在何種情形之中，布類一與氯化

硫相接觸，即有破壞纖維之虞，故有特別加以注意之必要也。

第三節 特殊硫化法

1. 辟奇氏氣體硫化法 1919 辟奇氏 (S. J. Peachy) 曾獲得英國之專利之方法，係由亞硫酸及硫化氫之氣體，在常溫常壓之下，將橡膠施行硫化。1921 年又獲得專利之方法，係在壓力之下，用同一方法，以行硫化也。此二者皆稱為辟奇氏氣體硫化法。其原理係使橡膠吸收亞硫酸氣（即二氧化硫），然後使之與硫化氫相接觸，於是橡膠之中，遂因複分解之關係，而析出初生態之硫，而行硫化焉。例如若為橡膠溶液，則可使橡膠溶液之一部，含有飽和之亞硫酸氣，而使他之液含有飽和之硫化氫，然後再將兩液混和時，則混合液變化而為膠化體 (gel) 之軟塊，最後將溶劑逐出，遂得硫化橡膠矣。今若在布之一面刮以含有飽和亞硫酸之橡膠漿糊，在另一布上刮以含有飽和硫化氫之橡膠液，而使兩者相接合時，則在 20—25 分鐘之內，即行硫化，而得二層布之防水布矣。如在漿糊之中加以促進劑時，則硫化時間更可縮短。如係單面刮有橡膠之布，則宜使兩種氣體發生連續作用；例如在含有亞硫酸氣 30% 之氣體中，曝露十分鐘之後，放置於空氣中二十分鐘，次則在含有硫化氫 40—50% 之空氣中，曝露三十分鐘等之方法，即係根據此種原理也。壓延之橡膠板片之硫化，亦係使用同樣之方法。使其與硫化氫接觸之時間約需使之與亞硫酸氣接觸之時間之三倍。至接觸時間，則因橡膠層之厚度而有變化；近年在工業上所設計之連續式辟奇硫化設備，係由鐵板所製之二室而成，有各氣體之導入及排泄所必要之導管及活塞；用刮漿

機所刮之布，於加熱盤中乾燥之後，入於第一室，室之入口，係由橡膠與羅紗之二重幕所成，當布通過此入口時，係上下反復進入於有防止漏氣設備，而充滿二氧化硫 60% 之氣體之室內。此時遂吸收必要量之氣體。然後由裝有防止漏氣器之出口而出，再入於第二之氣室。其中間則有小室，由送風機以吸入空氣，而除去吸着於表面之氣體層，在第二室之硫化氫室內完結硫化反應焉。第二室之構造雖與第一室相同，然其所需之反應時間較長，而布之通過距離，亦遂不得不與此相應而增大矣。硫化氫之濃度為 60%，最後則用氨處理之，以中和遊離酸之痕跡；不然，則有損傷布之虞也。

今將同法應用於實際時，吾人亦可使橡膠溶液，將兩種氣體各別吸收之，而將此兩種溶液在使用前混合為一，而用浸漬法以造模型物焉。溶劑除苯之外，並可使用石油精，甲苯，二硫化碳，四氯化碳等。本法有如下之優點：(1) 在製造薄製品時，本法較熱硫化為確實，較冷硫化為易於調節；(2) 可在常溫中行硫化，費用既廉，品質亦復優良；(3) 有機性物質，例如軟木粉，木材粉，皮革粉，毛屑等，皆為不易使用於熱硫化法之混合物，然本法則可使用之，且可使用不耐熱之色素，是以本法能製造色彩鮮明之橡膠製品。一般謂本法適於製造防水布，墊板，模造皮等，各種薄層橡膠製品，然現在是否能工業化，則尚屬一疑問耳。

2. 熱水液硫化法(hot water cure) 本法用於浸漬法所製之橡膠製品及橡膠含有量甚高之薄製品，例如橡膠筋等之硫化。其原理係製出可溶於水之超促進劑之水溶液，在 100°C. 以下，加之以熱，其中浸以配

有橡膠，硫黃及促進助劑（氧化鋅等）之薄層橡膠，而加以熱，即完結硫化之手續。大抵係將二種促進劑組合而使用之。使一方之反應溫度高之促進劑，先行練入於橡膠之中，而將超促進劑則溶於水中使用之。然後藉兩者之組成，而完結低溫硫化。如 tetramethyl thiuram monosulphide，與 ethylidene aniline 或 hexamethylene tetramine 之組合使用，即其一例也。

若將橡膠原坯溶於溶劑而製成比較濃厚之漿糊，用浸漬法在模型上製成無結痕之薄層橡膠製品，於是即行浸漬於 95°C. 左右之熱水液中 20—60 分鐘，即可完結硫化。此時配合於原坯橡膠中之促進劑為 0.5% 左右，使溶解於水之超促進劑對於水 100 分約為 0.25 分之程度為宜。

至於用具，須用可以調節加熱之器，於其中可以浸漬製品，而於其上設架以懸吊，或於器中裝以搬運帶，以一定之速度，使製品通過於熱水浴中。本法所出之製品，無過硫化之虞，且具有最大之扯斷力，對於老化，復具有強大之抵抗力。不用溫水而在粉中加以促進劑，用蓋粉烘蒸法以代之之時，似亦可得與熱水硫化同樣之製品。

此外屬於特別硫化法者尚有奧司妥羅密斯連斯基氏所用之硝基化合物，或過氧化有機化合物之硫化法。此外亦有博古氏用硒之方法，及其他使與鹵素汽或氮氧化物相接觸之方法等，然皆尚未見諸實用。唯頗不乏人配合含硫超促進劑，冀在製造耐熱性橡膠製品時，利用無硫之硫化法。如用 tetramethyl thiuram disulphide 以行空氣膨脹之硫化，即其一例也。

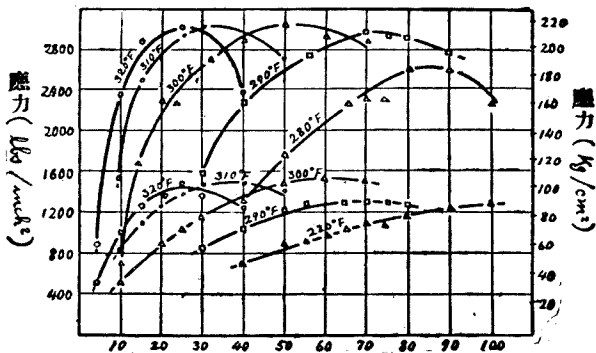
第四節 關於硫化之重要事項

1. 低溫硫化及後硫化 熱硫化通常在 120°C . 以上之溫度中之行，然即在此以下之溫度中，其反應速度雖遲，仍繼續而行硫化也。且若橡膠已達到正硫化點，尚含有相當多量之遊離硫時，則貯藏中自行增加結合硫之量，而有成顯著之過硫化狀態之傾向，此之謂後硫化 (after vulcanisation)。故在製造橡膠製品時，如遊離硫在一定限度以上，有多量之存在時，殊多危險；且硫黃之一部自行氧化而生硫酸，有助長橡膠劣化之傾向也。

即在硫化前之橡膠配合物，即所謂原坯者，亦有在低溫度行硫化之傾向。如將含有 10% 左右硫黃而無促進劑之純橡膠，加以 90°C . 之熱至 300 小時之久，則硫化亦可接近於正硫化點。如在此中配合以強力之促進劑時，則硫化可在低溫短時間內而完成，自不待言也。且據實驗報告之所示，對於橡膠 100，而配有硫黃 6%，氧化鋅 1%，dimethylamine dimethyl dithiocarbamate 1% 之試料，如貯藏在常溫中 33 日之久，則其硫化係數為 0.77，抗張力為 1.5 kg./mm.^2 ；如不配合既成之超促進劑，而採用在橡膠配合物中生成發生期之促進劑之方法時，則其效力之提高更形顯著。例如在含有氧化鋅之橡膠硫黃混和物中，配以芳香族 amine 而將其放置於二硫化碳之蒸氣中，又如在含有氧化鋅及二硫化碳之橡膠接合劑中加以 piperidine，其效力皆形特別提高，其低溫硫化之進行速度，遠較配有既成之促進劑為大也。

如將不穩定之多硫化物先行配合於橡膠之中，然後在分解溫度中加熱，使由此所生初生態之硫以硫化橡膠，此乃普通所熟知也。如將五硫化磷等類之物配合於橡膠中，而加以 $50^{\circ}-60^{\circ}\text{C}$. 之熱，即可硫化，其一例也。

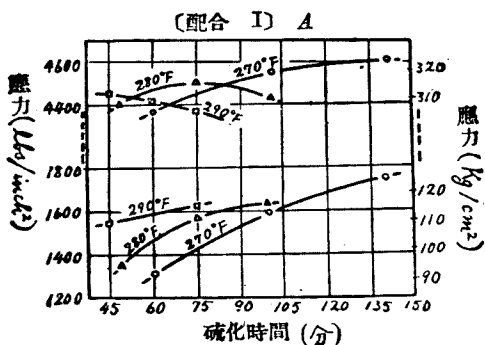
2. 硫化溫度與橡膠之強度及老化性之關係 低溫硫化之橡膠與高溫硫化之橡膠，其最後之性質，究有何種差別？關於此一問題，諸說紛紜不一。根據最近色拍德及施特里特兩氏 (Shepard and Streed, 1932) 之實驗而言，則加有 diorthotolyl guanidine (中庸促進劑) 而行硫化之橡膠，不因硫化溫度之高低而影響硫化物之最高扯斷力；其配有 mercapto-benzo-thiazole (近超促進劑) 之硫化橡膠，則以低溫硫化所示之扯斷力為稍高。



第 69 圖 (A) 硫化溫度與橡膠強度及老化性之關係

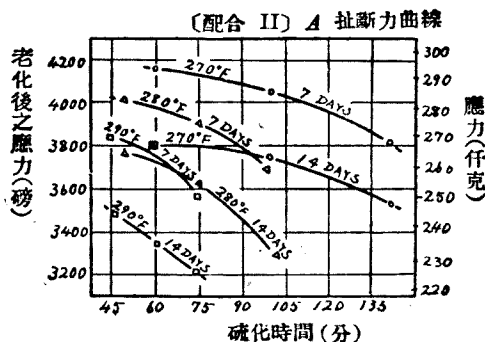
用天然及人工老化法以試驗老化性之結果，知兩者對於老化之抵抗力皆以低溫硫化為較大。在數種不同之溫度中行硫化之二種橡膠之

扯斷力及老化後之扯斷力曲線，今以第 69 圖示之。



上部曲線表示扯斷力

下部曲線表示 40% 彈性係數



第 69 圖(B) 同上

上之配合 (I) 之配合比率為橡膠 73.1, 車胎再生橡膠 44.8, 墨灰 33.3, 氧化鋅 14.0, 松焦油 5.3, 硫黃 2.9, D. O. T. G. 0.6; (II) 為橡膠 100, 墨灰 42, 氧化鋅 6, 硬脂酸 3.5, 松焦油 4, 硫黃 2.75, aldol alpha-naphthylamine mercapto 0.75。

3. 促進劑之種類與必要之硫黃量 在橡膠之實驗室之試驗中，對橡膠 90 雖配合硫黃 10，或對橡膠 92.5 配合硫黃 7.5；但應用於實際時，則嫌硫黃量過多，而若係使用有機促進劑時，則尤有陷入過硫化之危險。適當之硫黃配合量，因促進劑之種類而不同，例如橡膠 100，氧化鋅 2.5—3%，超促進劑 0.5% 之配合中，若配以硫黃量 2.5%，則得優良之效果。若減其硫黃量，則不特減少抗張力，且有脫硫之危險。又如係使用 hexamethylene 等中庸促進劑，則配合硫黃量宜為 3%。此時若促進劑為 0.5%，則生不足之憾，若為 1%，則可得最高之抗張力焉。

如用 tetramethyl thiuram disulphide 以行無硫黃之硫化，則對於橡膠必須配合促進劑 4% 也。

4. 原料橡膠種類與硫化速度 硫化速度因原料橡膠之種類而有變化，此乃盡人皆知者也。今就橡膠 100，氧化鋅 5，硫黃 3，D. P. G. 0.5 之配合物以實驗例示之，如第 31 表。

即在同一種之橡膠中，亦因樹齡而生硫化速度之差異，此外反凝固劑及凝固劑之影響，凝固後之處理（熟成時期），貯藏中之變質（黴）等，亦可使硫化速度發生變化。此等之差異雖可因橡膠製造工程之標準化而緩和至某種程度，然仍難免有若干之不同。此時若添加硫化促進劑，則可以將其不同之點除去至某程度也（Martin and Daxey, J. S. C. I., 1923）。

第 31 表 生橡膠之種類與硫化速度

硫 化 條 件		L. S. Rubber	Pale crepe	Smoke sheet	Blanket
壓力×時間 30 lbs. × 20 分	硬 度	26°	22°	22°	20°
	伸 長 率	800%	921%	835%	723%
	扯 斷 力 (lb.)	2,000	924	994	237
	彈性係數(500%)	233	78	153	76
30 lbs. × 30 分	硬 度	28°	23°	24°	21°
	伸 長 率	778	896	828	855
	扯 斷 力	2,690	1,500	1,510	939
	彈 性 係 數	450	116	195	115
30 lbs. × 45 分	硬 度	32°	24°	27°	24°
	伸 長 率	807	876	840	841
	扯 斷 力	3,440	2,100	2,320	1,740
	彈 性 係 數	599	179	210	170
30 lbs. × 60 分	硬 度	33°	26°	28°	25°
	伸 長 率	754	816	786	805
	扯 斷 力	3,590	2,360	2,330	2,100
	彈 性 係 數	830	258	302	300
30 lbs. × 80 分	硬 度	35°	29°	30°	25°
	伸 長 率	745	853	750	758
	扯 斷 力	3,860	2,670	2,630	2,230
	彈 性 係 數	954	328	453	392

第五節 硫化中之熱變化

在橡膠之熱硫化中，可供給多量之熱於橡膠以行硫化，而冷式硫

化，即在常溫之中，亦行極迅速之硫化，此種差異之原因，普通認為乃硫黃分子之狀態有變化也。

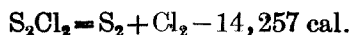
常溫中之硫黃為 S_8 。用於硫化橡膠之硫黃為 S_2 耶？抑為 S_8 耶？此點尚屬不明。然如欲達到相當於 S_2 之密度時，則需要 700° — $1500^{\circ}C$ 。之高溫度，而 $200^{\circ}C$ 。左右之溫度中之硫黃分子之聚合狀態，如第 32 表。

第 32 表 硫黃分子量因溫度所起之變化

溫 度	分 子 量	S_x 之 x 之值
262	240.1	7.50
236	245.2	7.66
212	249.6	7.80
193	251.1	7.84

是以吾人甚易明瞭硫化溫度中之硫黃分子之解離程度實不大，殊有不不斷供給熱而促進分子解離之必要，雖可因氣壓之減低以達到此種目的，然一方面在硫化之實際上，則低壓硫化因噴霧及氣泡之生成等，而致不能見諸實行也。

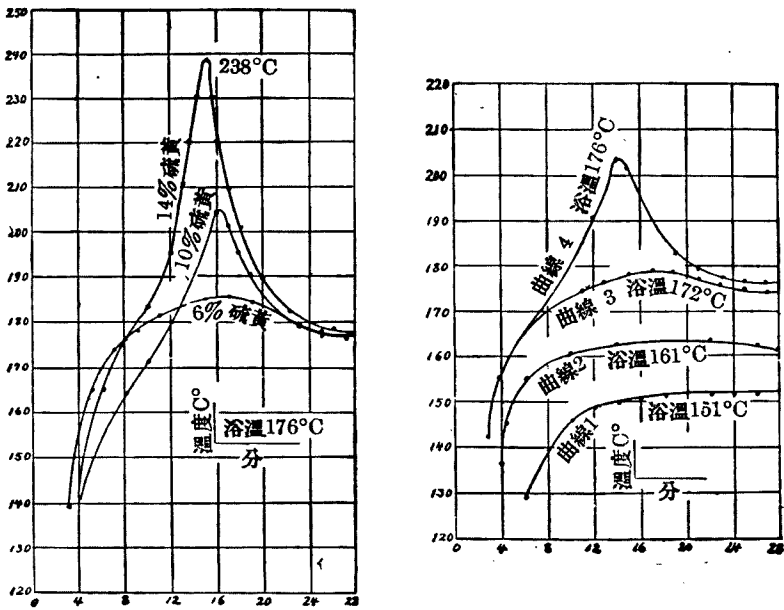
然氯化硫其自身容易分解而為硫與氯，而與橡膠相結合，此時由



之式，生出顯著之吸熱反應，在另一方面，如氯及硫與橡膠相結合時，則發生多量之化合熱而堪以補足之，故認為無加熱之必要。溴化硫，碘化硫，對於橡膠之作用不活潑，其理由想係因溴或碘與橡膠之化合熱較前

者爲少之故歟？ SO_2Cl_2 或 SOCl_2 無硫化能力，其理由想係因二者之生成熱甚大，即用氯與橡膠之化合熱亦不足以補足之之故歟？（ SOCl_2 之生成熱爲 40,800 cal.， SO_2Cl_2 之生成熱爲 82,540 cal.）

以上係關於硫化時所必需之熱之考察。次則必須述及硫化中所起之熱變化。威伯氏（Weber）謂熱硫化現象，係一種吸熱反應。其能（energy）變化，係由二部分所成，（1）爲 S_8 解離爲 S_2 時，需吸收多量之熱；（2）爲 S_2 分子附加於橡膠時所生之發熱。後者較前者爲小，吸熱程度對於含有 3.8% 結合硫黃之硫化橡膠，與以 450 cal./gr. 之數值。採衣爾（Seidl）氏關於橡膠、硫黃、密陀僧系之配合物硫化時之發熱，認

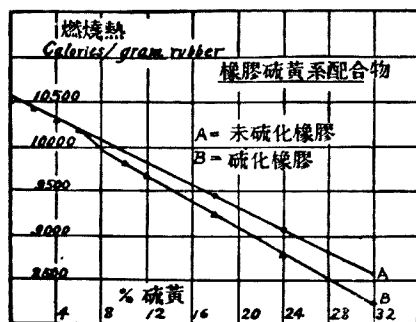


第 70 圖 硫化時之溫度曲線

爲係基因於硫黃與橡膠夾雜物反應所生硫化氫之生成熱及硫化氫與密陀僧反應熱所致，但彼固未嘗顧及橡膠與硫黃間反應所生之熱變化也。

對於此問題，曾作系統之研究者，爲威廉及畢衛兩氏 (Williams and Beaver, 1923)，彼等就含有 6%，10%，14% 硫黃之三種試料，而求其各自之硫化加熱曲線，認爲硫黃之量增多時，發熱亦同時增大，如第 70 圖焉。

威廉氏檢驗硫黃與樹脂，硫黃與促進劑，促進劑與橡膠之間，在硫化時是否發熱？認爲硫黃樹脂間之反應，發出若干之熱，故較之實際之發熱，則屬僅少之量。且渠在其他情形中，則根本不承認發熱反應，故謂硫化中之發熱現象，大抵係橡膠與硫黃之結合所致。而渠復承認發熱效果，因 (1) 硫黃量之增加，(2) 加熱溫度之上昇，(3) 促進劑之存在而增加。然渠以爲含有少量結合硫黃之硫化橡膠，或含有比較多量結合硫黃之硫化橡膠，在燃燒上所生之差異甚小，故渠想像謂在橡膠硫黃之間，起發熱反應時，并發生某種之吸熱作用。渠發明一種特殊之測熱劑，據其測定之結果，謂含有 10% 硫黃之化合物，其硫化熱約爲 10 cal./gr.。爾後柏爾克士氏 (Perks) 用同樣之方法，實驗硫黃 32% 爲止之配合物，認爲在硫化第一階段中所發之熱量極少，其次，然後有顯著之發熱，頗司妥卵姆氏 (Bostrom) 由氯化硫之苯溶液，用賀克 (Hock, 1927) 之測熱法，以測定橡膠之硫

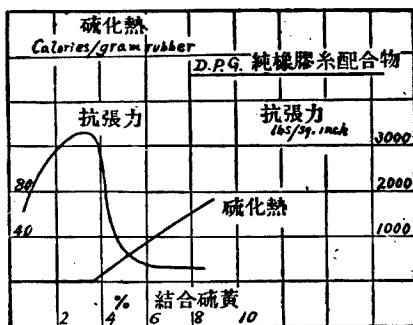


第 71 圖 橡膠之燃燒熱曲線

化熱，而謂氯化硫所生橡膠之硫化熱為 5.9 cal./gr.。

布列克氏(Blake)就橡膠硫黃系及橡膠硫黃促進劑系之配合物，以測定未硫化物及硫化物之燃燒熱，而謂至結合硫黃 6% 為止，尚無顯著之發熱，自此以往，則因結合硫黃量之增加，而發熱亦隨之增大，在生成硬質橡膠時，所發生之硫化熱為 442 cal./gr.。在硬質橡膠之硫化中，如熱無損失，則溫度應可上昇至 1000°C. 以上。渠復指出在使用促進劑之物中，在結合硫黃未至 4% 以前，即起發熱現象，且在上述之威廉氏之實驗中，結合硫黃如為 10%，則硫化熱僅 10 cal./gr.，乃屬過小之值，然渠復與博古氏 (Boggs and Blake, 1930) 共同提出硫化說，謂橡膠之硫化不止一種，軟質橡膠之硫化與硬質橡膠之硫化，其種類全然不同，而謂橡膠之硫化熱乃因硬質橡膠之生成。推究此說之根源，實乃由布列克氏之研究所誘導而出者也。此種關係吾人可由第 71 圖及 72 圖以知之。

軟質橡膠之硫化與硬質橡膠之硫化，其種類全然不同，而謂橡膠之硫化熱乃因硬質橡膠之生成。推究此說之根源，實乃由布列克氏之研究所誘導而出者也。此種關係吾人可由第 71 圖及 72 圖以知之。



第 72 圖 配有 D. P. G. 之硫化橡膠之硫化熱及抗張力曲線

關於硫化中之熱變化問題，即在日本亦有鳥谷部氏波田氏等之研究，波田氏研究硫黃結晶系之轉移及熔融時之熱效應，而求各種硫黃之加熱曲線，又關於橡膠硫黃系之熱變化，則謂在硫化之先，有硫黃熔融所生之吸熱現象，迨後始伴以硫化所招致之發熱。波田氏并謂其間有確定時間的間隔，謂發熱之程度，在橡膠中之硫黃達到理論的飽和點為

止，係與硫黃之配合量成比例而增大，且謂發熱之始發點與硫黃量無關係，而常為一定。然氏不承認在硫化反應發生後之吸熱現象，此則與威廉氏之實驗不同之點也。

關於硫化中之熱變化，至今似尚多有待於今後之研究加以闡明者。然在厚度大之硫化橡膠，則硫化中之溫度，愈至內部愈高，此乃因於內部之熱不易逸散之故，不必一定指示內部之硫化度較外部為高，然若硬質橡膠等配有多量之硫黃者，則因高溫之故，亦有時係由中心向外部進行硫化也。

第六節 橡膠溶液之硫化

施狄溫 (Stevens, 1921) 曾將橡膠與硫黃之溶液，加熱至熱硫化之溫度，卒能藉此而製出硫化橡膠之硫化膠溶液 (sol)。如由此而將溶劑蒸發之，則得硫化橡膠之膜，此物之抗張力頗強，且其硫化係數亦有相當高之值，已不溶於溶劑。但硫化之速度，則遠較固體之橡膠為遲，且愈增加溶劑之量，則硫化速度愈向下減低。是以橡膠溶液之硫化，實有使用適當之有機促進劑之必要。唯製造硫化橡膠之膠溶液，其困難點乃不易調節其濃度也。如欲提高膠質液之濃度，則又生出膠化凝膠 (gel)，既成凝膠之後，則又早已不適於製成防水布用之漿糊或接合劑，然若橡膠膠溶液之濃度過小，則在實用上又無何等之興味矣。

使硫化氫飽和於橡膠溶液中，加以亞硫酸氣之苯溶液時，亦可以製造硫化橡膠之膠溶液，然若提高其濃度，則此物仍有成凝膠之虞。現雖有添加吡啶 (pyridine)，藉以緩和凝膠化之特許，然仍屬不充分之調節方

法。苟能發見適當之條件，藉以製出高濃度硫化橡膠之膠溶液時，則不特便於利用之以製造防水布等，且其製品必遠較今日之冷硫化者為優也。

此問題在今日已轉化為乳漿之硫化，且已獲得相當之成功，關於此點，吾人已於硫化乳漿項述之矣。

第七節 橡膠製品之加工整理

橡膠製品多係在硫化之後，即已完結其製造工程者，如為模型製品，則切去其由模之接口所吐出之剩餘橡膠，或施以研磨等之工作，則為商品矣。若進為防止表面之龜裂起見，則在表面塗以龜裂防止劑，或其他之塗料。如係玩具等，則有時在表面着色或染色，以美化其外觀。此時所選用之色素，多係可溶於苯之物，始則將橡膠浸於媒染劑(mordant)中，然後施以色素，如此，則可獲得較良之製品矣。亦有時更在其上層，施以薄橡膠溶液或具有彈性之漆焉。

如係用苯胺色素之苯溶液印刷於橡膠製品之上時，則或在溶液中加以糊精(dextrine)，或加以混有 0.5% 明礬之硫酸錳等，橡膠製品之表面，用染料染色，雖多不適當之處，然若用藥品使橡膠製品之表面變為粗糙，而後施以染色時，則亦未嘗不可達到目的。然頗不乏人將可溶於苯之苯胺色素，混和於橡膠溶液以塗於表面，然後在表面施以冷式酸化者。此時色素務必具有耐酸性而後可。又亦有在製品上塗以橡膠糊，吹以鋁粉或其他金屬粉，而施以金屬色彩者。

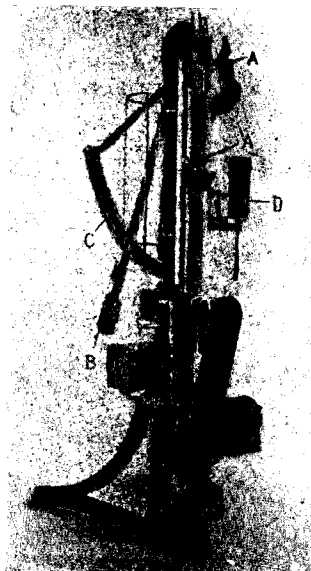
硬質橡膠因表面之研磨，而得表面之光澤，此種加工方法，吾人已於硬質橡膠之製法中述之矣。

第十章 製品之性能試驗

爲判斷橡膠製品之良否起見，同時並用化學試驗及物理試驗而檢驗之，此與其他工業毫無不同之處。化學試驗，係藉遊離硫量及結合硫量之測定，木酮之抽出，三氯甲烷之抽出，酒精鉀之抽出等，均係由硫化橡膠，以檢出各種之有機成分而行定量，最後則由灰分以測定無機物，而判斷橡膠之成分，此種試驗法頗形複雜，實爲工業分析之一重要項目，茲不加以記述，只就物理性之橡膠製品性能試驗之梗概，予以說明焉。

第一節 抗張力及伸長率試驗

欲判斷軟質橡膠之性質時，一般通行最廣之試驗法，爲試驗其抗張力及伸長率。先就測定機而言，美國採用最多者爲施可特 (Scott) 氏之抗張力試驗機，歐洲大陸則多用學巴爾 (Schopper) 氏試驗機及歐爾遜氏 (Olsen) 試驗機等。施可特氏試驗機，採用啞鈴形之物以作試驗片，而學巴爾氏試驗機雖用輪型 (ring test piece) 試驗片，然亦有可以併用啞鈴型之附屬設備，且有自動記錄應力曲線圖之補助設備焉。



根據美國規定而言時，測定係將試驗

第 73 圖 學巴爾氏 扯斷力試驗機

片放置於 82°F. (27.6°C.), 45% 濕度之器中一晝夜之久,而在 82°±2°F. 中測定其抗張力。溫度 1°C. (2°F.) 之變化,在抗張力或彈性係數上生出約 1% 之差。結果則在三枚以上之試驗片中,自最高扯斷力取其 5% 以內之數值之平均,以作平均之抗張力。

在實驗室中製成橡膠配合物而行試驗之時,必須使試驗用捏練機滾筒之速度、溫度、及捏和時間、兩滾筒間之距離等保持一定,且必須記錄未硫化配合物之可塑性。

第二節 可塑性(plasticity)

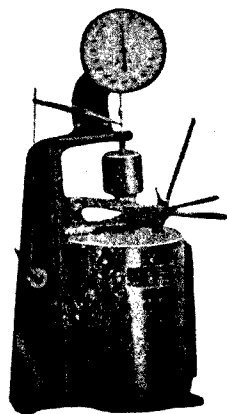
測定可塑性有壓出式(extrusion type)及平行板式(parallel plate type)二種,前者係使溫度及壓力一定,而自孔口(orifice)以壓出橡膠,然後由一定時間所壓出橡膠量之容積,以作比較之方法。[Marzetti, Giorn. Chem. Ind. Applicata, 5, 342—3(1933)]。

通行最廣之平行板式可塑計,為威廉氏及谷德立奇氏之可塑性表(plastic meter)。前者係取 2 c. c. 之小球以作試料,而挾之於二枚板片之間,掛以一定之荷重,而以其時間為 X , 試料之厚度為 Y , 如是則

$$K = YX^n (n = \text{常數})$$

K 為可塑性之指數, K 愈大則配合物愈硬(Williams, Ind. and Eng. Chem., 16, 362, 1924)。

谷德立奇氏之可塑計,係將高 1 cm. 面積



第 74 圖
谷德立奇氏之可塑表

1 cm.² 之小圓柱，將試料挾於恆溫槽內之板中，加以一定之荷重，而壓縮 30 秒鐘之久，然後除去荷重，在 30 秒鐘之後，由殘餘 (retained set) 與總變差 (total deflection) 之比，以定可塑性也 (Karrer, Daviss and Dietrich, Ind. and Eng. Chem. Anal., Ed. 2, No. 1, 96, 1930)。

第三節 變形 (set)

變形為在一定時間之內，與以一定之伸長後，所生之伸度。測定法有伸張板法 (stretching board method) 及試驗機法 (test machine method)。前者係將試料挾於伸張板 (stretching board) 之小槽中，引伸之至於指示一定之伸長定標 (bench mark) 為止，在一定時間之內，使其保持此伸長之位置不變，然後鬆之，而測其一定時間後之伸長，以求其對於原長之百分率，此之謂變形。

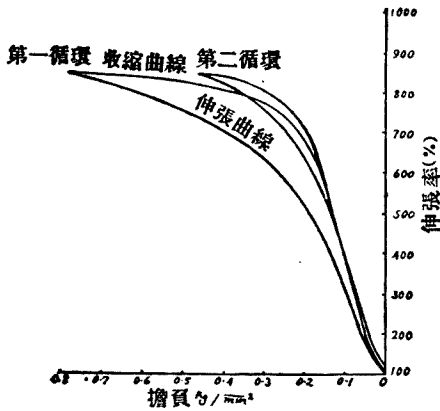
試驗機法係將試料挾於抗張力試驗機，將其兩端用 1 分鐘 20 英寸之速度，扯至達到一定之長為止，然後放開一方之鉗夾而任試料自行反撥，由小槽中脫出，在 1 分鐘之後，測其伸長而求其與原長之百分率。至於橡膠製品之變形試驗法，在實際上則因各製品之不同，而各有其一定之規格焉。

第四節 滯後現象試驗 (hysteresis test)

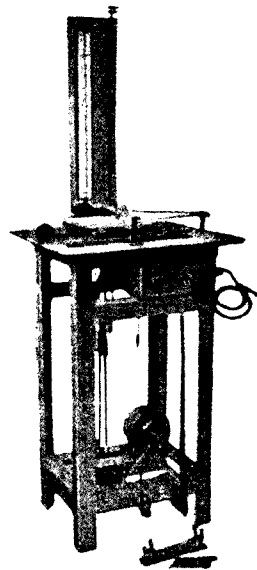
加外力於硫化橡膠之試料時，則其伸長度與所加之外力相應而增加。故如將外力及變形之值以圖表示時，則得特殊之曲線。此外力變形曲線與伸長軸所包圍之面積，即表示膨脹中所吸收之能率。今若弛其張

力，而任其自行收縮，由此畫出與伸張時不同之曲線時，則其包圍於此曲線與伸長軸之間之面積，較伸張曲線所有者為小。換言之，收縮時所發生之能較伸張時所吸收之能為小，此損失與兩曲線所包圍之面積相當。此種現象，稱之曰滯後現象。此種能之損失，稱之為滯後現象輪環 (hysteresis loop)。

如欲比較二種試料之滯後現象，則或對於截面加以一定之荷重，或將截面伸長至一定之伸長率，此時務宜使加力或弛力之速度一定不變。



第 75 圖 滯後現象輪環



第 76 圖 修瓦爾氏之滯後現象試驗機

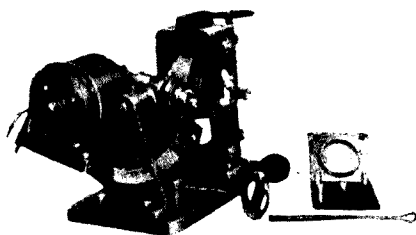
第 75 圖為表示伸長後之滯後現象輪環之典型曲線圖。描有伸張及收縮所生之二個連續的週輪 (consecutive cycles)。而第一之週輪則較第二之週輪為大。第三第四之週輪則生大體與第二之週輪略同一大之輪環 (loop)。而在各週輪間使試料休息之時間及伸長之長度，則有使其保持

一定之必要。關於滯後現象試驗機，請參觀修瓦爾氏之記錄(Schwartz, I. R. J., 1910)。

第五節 磨損試驗(abrasion test)

抵抗磨損之力對於車胎之胎面、鞋底及鞋跟橡膠、運搬用皮帶等之耐久力為重要之要素。本試驗機有種種式樣。(1) 加以一定之重量，而使靜止之橡膠試料與迴轉之磨削面相接觸，而比較其在一定時間內所被削去之橡膠之容積。例如西格拉夥爾特機 (Sigler Holt), Bureau of Standard machine 皆是也。(2) 為使移動之橡膠試料與回轉之磨削面相接觸，而比較其磨削容積者

(United States rubber abrasion testing machine)。(3) 為在回轉之圓板形之大桶中裝以摩擦面而使橡膠試料與之接觸者(New Jersey Zinc Co. machine)。(4) 用一定



第 77 圖 厄古隆姆爾德公司磨損試驗機

之力使試料與回轉之磨損車輪 (abrasive wheel) 之側面平板相接觸者(Du Pont abrader)。(5) 兩車輪各自向反對之方向回轉，其一方之輪上則有可撓金屬製之小槽，將橡膠試料貼於其上，他方之輪則為磨損車輪，橡膠與其表面相接觸，因而被其所磨削。(Kelly abrasion machine)。(6) 磨損車輪作水平之回轉時，在與此平面成直角之另一回轉車輪之上，貼以橡膠試驗片，而兩方回轉之，以磨削試料。此試驗機可因變更貼有橡膠之車輪之角度，而使試料對於磨削面起滑走現象。

(Dunlop machine, Vogt-Goodyear machine, Akron Standard Mould Co. machine, etc.)。(7)將切成圓板形之試料，置於充以碳化矽(carborundum)小粒之圓筒中回轉之，以行磨削者。用此種原理行試驗之設備，其器底常有設一細孔之篩，使碳化矽之粉可由篩而除去者(Sproul-Evans abrasion tester)。

以上各種方法之中，其一般使用最廣者，爲(3)及(6)，然無一不具有若干之缺點也。(參考 The Symposium on Abrasion Testing of Rubber:—American Society of Testing Material, Vol. 31, Part 2, 1931)。

第六節 扯裂試驗(resistance to tear)

對於扯裂之抵抗力，乃車胎之內胎等所必須受之試驗也。試驗法雖有秦墨滿氏(Zimmerman, 1922, Rubber Age) 答特爾氏(Tuttle, 1933, I. R. W.) 溫克爾滿氏(Winkelmann, 1927)之方法等，然今日用之最廣者，則爲來特氏法(Wright, Ind. Eng. Chem. Anal., Ed. 1, 17—20, 1929)。此方法係在矩形之試驗片之一端留其邊緣而切爲舌狀(tongue-shaped strip)。將此端與未切動之他端併合而挾於挾鉗，掛之於抗張力試驗機，而測定抗張力及伸長率，然後以最後伸長之百分率乘外力之半分，而以100除之，其商名之爲切變積(shear product)。

後來又有將來特氏法加以改良者。其法係將舌狀片之端挾於一方之挾鉗，而將其兩側之邊緣(margins)，則挾於另一挾鉗，而測量其至完全脫離爲止所加之外力。此等之試驗，頗易顯示突如其來之異常效

果 故務必求多數結果之平均也。

第七節 疲乏試驗 (fatigue test)

其法係將一定之外力加於橡膠之環狀試驗片，而使之扯至一定之伸長，一旦弛緩之後，再伸張之，如是反復行數十次之後，遂將一定之荷



第 78 圖 橡膠疲乏試驗機

重加於已起疲乏之試驗片而測其長，因此所得之伸長，再以伸長疲乏試驗前之同一荷重所生之伸長相比較，以定反復伸張所招致之疲乏度焉。

第八節 剝離試驗 (friction pull test)

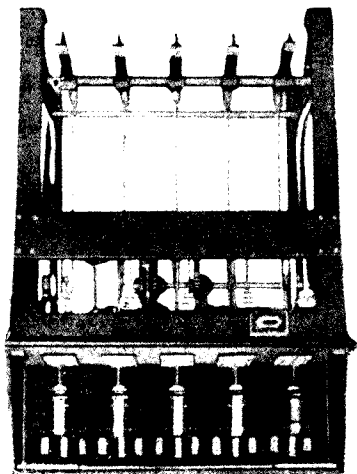
此為試驗刮有橡膠漿糊之布其橡膠與布之間之膠着力者，乃試驗車胎之襯裏之附着力或皮帶之布與布間之附着力等之方法。其試驗法有荷重法 (dead weight method) 與試驗機法 (test machine method) 二種。前者係將試料正確切為 1 英寸寬，用銳利之小刀將布之間以僅少之距離切離之，於是將一方之布結繫於堅牢之支柱，而於另一布 (ply) 上，則置以荷重 (dead weight)，然後以布與布之間在一分鐘 1 英寸之速度中引離所需之重量測定其膠着力。

後者則如前所述，係將已準備之試料一端，挾於另一挾鉗中，以 1 分鐘 2 英寸之速度，將挾鉗連同試料扯開，而記錄此時所表現之抗張力

之極大極小平均值，而由此值以比較膠着力。此時如使用自動記錄器，則更獲得便利不少。

第九節 屈曲試驗 (flexing test)

測定布之附着力之剝離試驗，雖久已使用為皮帶之試驗方法；然現已漸舍此而用屈曲試驗 (flexing test) 矣。試驗機之廣為一般所使用者，為美國橡膠公司所創製之屈曲試驗機 (flexing machine)。此機之構造，係將長 $8\frac{1}{2}$ in. 闊 1 in. 之試料，沿皮帶之長方向正確切取之，將其兩端挾於挾鉗。將試料之滑車接着面 (pulley side) 置於徑 $1\frac{1}{4}$ in. 之滑車 (hub) 之周圍，使其與此接觸之弧度保持約 135° ，如是以 100 lbs. 之張力，將試料在滑車之周圍前後伸張之，其向同一方向之運動為 $2\frac{1}{8}$ in.，全週圈之運動距離為 $5\frac{1}{4}$ in.，工作之速度為 1 分鐘 170 週圈。



第 79 圖 屈曲試驗機

在同一器械上裝有五個滑車，可以同時試驗五個試料，試驗一經開始，則連續工作至布與布之間起分離為止，俟布全部起分離時，則工作已告最後之終結。四層之優良皮帶之平均壽命為 40,000 週圈，試驗時間約為 4 小時。

本試驗至少須取試料十個以上之平均值，滑車之車徑雖以 $1\frac{1}{4}$ 英寸

爲標準直徑，然直徑愈小，則壽命亦愈短縮，皮帶之布數(plies)若增加，則屈曲試驗之壽命亦行短縮。此外并可使用動力表(dynamometer)以試驗皮帶之壽命。其法係使用球軸承(ball bearing)二個搖床型動力計(cradle type dynamometer)，使用小滑車而在高速度與大張力之下，行壽命試驗(life test)，其結果大體似與屈曲試驗之結果一致也。

第十節 硬度(hardness)及比重(sp. gravity)

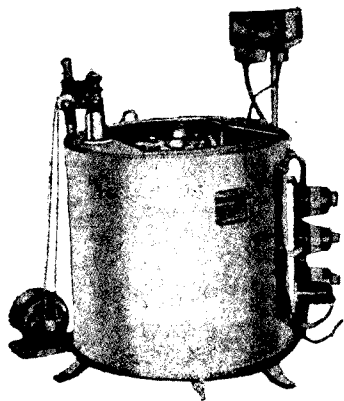
橡膠硬度之測定，雖屬極簡單之事，然今日尙無令人滿足之測定機。測定器一般所採用之方法，係將重量一定之鈍針(blunt point)壓於橡膠之表面，使針不刺破橡膠而往下沈，即用其下沈之長度以測定之。西可亞氏之硬度計(durometer)乃其簡單者。至於測定製紙用橡膠滾筒之硬度，則用卜西約翰之plasto-meter焉。

比重(specific gravity) 測橡膠配合物或硫化橡膠之比重，所用方法，爲浮力比重測量法(floatation)，螺旋天平測量法(Jolly balance)，及比重瓶法(pycnometer)。第一方法係預先準備具有種種比重之鹽類溶液，將橡膠浸於其中，以定比重之方法，此法在工業上最簡單。螺旋天平法亦爲比重之迅速測定法，多使用於橡膠工廠之統計焉。

第十一節 老化試驗(aging test)

欲預知橡膠製品之老化性時，可行促進老化試驗。今日使用最廣者爲紀爾氏(Geer, 1916)之開放老化法(oven aging)，及比拉及德威

(Bierer and Davis)之氧筒(oxygen bomb)之老化試驗法。紀爾法係在溫度 71°C . 之空氣恆溫槽中,懸垂多數之抗張力試驗片,在空氣流通之下加熱,自其中每日取出三個試料,而將其於常溫中放置一晝夜之久,然後試驗其抗張力及伸長率,一般認為在 71°C . 之空氣中放置一日之時,與天然老化約六個月相當。有人批評此種人工老化法與天然老化相較,其因熱所生之變質,較因氧化所生之變質稍嫌過大。比拉及德威兩氏遂將此法施以改良,而發明氧氣筒法焉。此方法係將硫化橡膠投入於具有 300 lbs./in.^2 壓力之氧氣



第 80 圖 比拉及德威氏老化試驗機

筒中,而在恆溫水槽中加以 50° — 700° . 之熱之方法。然通常一般所採用之溫度則為 60°C .。該法受氧氣及熱之共同作用,一般認為其十小時之試驗,與自然老化之一年相當,然須知以上二法,無一能獲得與天然老化全然一致之結果,要不過比較在貯藏中老化之傾向焉耳。以上之方法,係用以試驗不見陽光之貯藏橡膠製品,若橡膠製品而係受日光直射之物時,則一般認為須加以受光影響之設備,如製品係在伸張狀態中使用時,則必須在此伸張狀態中行促進老化試驗。

此外可稱為橡膠製品之性能試驗者,尚有壓縮試驗 (compression test),反撥試驗 (rebound test),介質本領試驗 (dielectric power test) 以及其他適於各製品之特殊試驗。例如試驗汽車車胎襯裏之分離或其

側壁之破裂時，所行之 drum test，以及對於實心車胎所行之 barbeque test 等種種之試驗法，然因其非一般所必須知之者，故從略焉。

皮 革 工 業

第一章 緒言

現代吾人之生活狀態，不過爲原人生活形態之延長而已。獸皮製之衣服及床褥、容器、武具等之大部分，乃原人之生活必需品，而爲今日吾人所仍在使用者也。其不同點，要不過在製革術、生產方法等之優劣，而其目的之所在，今固猶昔也。今日之革，雖因油漆之進步，所得製品有與自然之革相距甚遠之感，其濫味之日見減退，其與各種擬革之互相日趨接近，此固爲好新驚奇之時代所要求。然自有史以來，迄於今日之鞣製術，雖因各民族而有多少之出入，然就大體而言，則其製造工程，要皆有一貫之處，而其所用之方法亦頗近似，不過其一則用原始的手工作業方法，其他則於利用現代的機械力之外，尙採用化學的最新方法焉耳。

換言之，吾人今日在鞣製甫畢之後，爲謀長期保有革之柔軟性起見，雖尙施以加脂之手續，然今日加脂之應用膠質化學之學理，而謀油之乳化，則非原始方法所能夢見，此卽科學方法與原始方法大相逕庭之一例。雖然，時至今日，亦尙有因革之種類不同，而仍舊使用天然油脂無須乳化者，此則饒有興味之問題也。吾人今欲知鞣皮工業發達之跡，雖可由古墳墓之發掘物，古寺院之壁畫，及其他聖經等書物中，而察知其

一部分，而同時因在今日與原人生活營近似生活樣式之民族間，尙留存有原始鞣皮法，故吾人藉此亦得而觀察其一般也。

今日日本蝦夷之土人(矮奴)，尙用特殊之方法，使鮭魚之皮變爲柔軟之物，以供日常生活之用。基利亞克族擅於製造馴鹿毛皮之技術，以此製袋而以毛部爲裏，伏於其中以作安眠之具，愛斯其摩族(Eskimos)在鞣製毛皮之時，輒以齒嚼皮，利用口中所存之酵素等作用而得革焉。在中國北部，或利用明礬以製毛皮，或利用乾草之煙，藉其中所含有之蛋白凝固物質以製革。在南美紅印度族之間，則盛行利用動物性脂肪及腦漿之簡單鞣法，此法在日本今日亦尙爲鞣製鹿皮之一方法，吾人從其性質上而言，可稱之曰脂肪蛋白鞣法也。

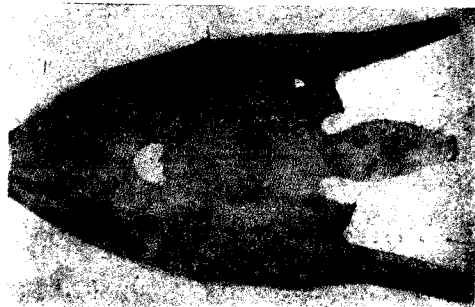
至於蒙古地方所特有之乳汁鞣法(Milchgerbung)，著者以爲須稱之爲乳酸法(Milchsäure Pickel)，方爲適切；此與今日鉻鞣法中所用之浸酸法(Pickel)，同屬一理。因酸敗之乳汁中，存有多量之乳酸，故此種乳酸，結果使皮組織發生膨脹作用(Quellung)，再加以防膨化劑(Entquellungsmittel)，皮則變薄，然後揉之，遂軟化矣。

日本所謂姬路白靛者，此乃極其幼稚之方法，其法乃將菜油作爲鞣皮工程中之軟化劑，不用手揉而代以足揉輭之，然後時時曝於日光之下，使其充分氧化而得所謂白色之白靛革焉。此種製法，竟知利用太陽光線中之紫外線之作用，以今日之學理而言，實令吾人不得不嘆服人智之偉大也。

著者昔日旅行上拜遏龍及智羅爾地方之時，曾見該地之住民經營半遊牧之生活，將其自己狩獵所獲之羚羊皮，用油鞣製法，製成若輩所

特有之短袴及上衣，以供一般服飾之用。夙負盛名之所謂俄羅斯革者，乃俄國所發明之特殊革，其法係用從密生小松樹皮所抽出之單寧以鞣皮成革，然後以從白樺所得之柏油膏處理之者，其防水性之偉大，著者亦驚嘆不置者也。次於油鞣法者，當為植物鞣法。此乃以樹木之葉、果皮、樹皮、樹根等所含有之單寧以鞣製之方法，是則利用單寧酸對於蛋白之凝固性者也。

至若植物鞣法中所使用之單寧，亦因地方之關係而各有不同，如在熱帶地方，則用檳榔膏 (gambier) 等，在意大利地方，則用鹽膚木 (sumach)，在德意志則用柏樹皮 (Eichenrinde)，在南美則用 quebracho，此皆得而推知之事也。脂肪鞣法 (Fettgerbung) 與植物鞣法 (Pflanzliche Gerbung)，似皆為相當遠古以來所用之方法，乃數千年以後之今日，尚仍舊貫而襲用之，此則殊堪驚歎之事也。爾後尚有所謂明礬鞣法 (Alaungerbung) (De la Lande, L'art du tanneur, Descriptions des Arts et Métiers, 1764) 者，說者謂係由 Sarazenen 輸入於西班牙之方法，并謂此種方法，後更由西班牙而擴張至全歐洲。而在中國則尚有自古沿用之所謂砒礬鞣法，此乃利用硫酸鈉及澱粉，或含有硫酸鈉之泥土以鞣革者，而此種泥土之成分，竊以為無妨認定含有明礬在其中也。是以東西兩洋，孰為礦物鞣法之先驅，尚



第1圖 青藍革(單寧鞣)

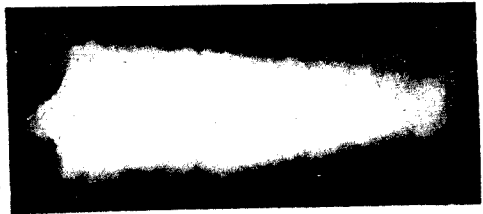
有疑問？然而此種鞣法，在歐洲之起源於十七世紀末葉，則似為確定之事實。

其後鉻鞣法(Chromgerbung)及鐵鞣法(Eisengerbung)之研究，盛極一時，鉻鞣法遂成為現代礦物鞣法之代表方法。而日新月異，後又有蟻醛鞣法(Formaldehydgerbung)，醌鞣法(Quinone Gerbung)等之研究，迨至一九一一年，斯梯阿斯尼(Prof. E. Stiasny)氏又發明所謂合成單寧(Neradol D)者，於是此方面之研究，爾後遂益趨旺盛矣。



第2圖 駝革(鉻鞣)

吾人如欲將鞣皮工業就時代而分類之，竊以為可將自太古時代至十七世紀末葉為止之期間作為第一期，而將爾後迄至現在之期間作為第二期。關於鞣皮理論雖尚多未明之事實，然因膠質化學等日有進化，故余信此種疑難，今後當可逐漸得其解決也。



第3圖 水禽類毛皮(油鞣)

今日尚有夥多之皮類，可用以為製革之主要原料，而卻為人所放棄，未得有相當之利用者，水產魚皮，水禽類羽毛皮，以及動物之胃等，即其例也。至若我國興安嶺山脈、陰山山脈、天山山脈附近之處所產之



第 4 圖 牛胃之內面(鉻鞣)

受蟲害侵犯之劣等牛馬皮，亦殊當研究其有效之利用法者也。(參觀第 1 圖—第 4 圖)

第二章 中國生皮之產銷狀況 及日本之畜產製革輸出入關係等

第一節 中國生皮之產銷狀況

(按此節爲原書所無係譯者增補)

關於中國之生皮產銷狀況，中國素缺詳密之調查，譯者之見聞亦復有限。本書對讀者無充分之貢獻，深感愧疚。然若僅就原書而逐譯，置本國之現狀於缺如，又似非宜。茲聊就譯者所知記述於下，文雖簡略，亦冀以明中國產皮之概況云耳。

中國之生皮，幾無處無之，唯以其飼畜之性質或爲食用，或爲耕用，或爲輓車之用，而飼料又因其土地氣候風俗習慣之不同，而千差萬別，故皮質殊無一定之標準。就其產地而言，乾皮以沿平漢，隴海，津浦鐵路一帶爲最多，即係河北，河南，山東，湖北，江蘇，安徽等省所產者。如河南之鄭州，開封，歸德，新鄉，洛陽，許昌，南陽；湖北之襄陽，樊城，老河口，安陸，孝感，黃陂及武漢一帶；安徽之亳州，蒙城；江蘇之徐州，蚌埠，南京；山東之青島，濟南；及河北之新集鎮一帶，均爲牛皮之主產地也。

就皮質而言，河南，河北，湖北等省所產者極爲優良，就中以河南之全部，河北之南部，湖北之北部爲最良；其他如四川之成都

附近，湖南之常德一帶，江西，廣東，廣西，雲南，貴州等省，雖亦產皮，然其品質則次矣。至於外蒙，察哈爾，綏遠，寧夏，甘肅，山西，及東四省等處，產量雖大，然以皮質粗鬆而多蟲傷，為一般製革者所鄙視也。山東牛皮，其質雖良，唯以頭板太厚，刀傷太多，脂肪亦多，是其缺點耳。

牛皮之集散地，北方為青島，天津，南方為漢口。漢口每年集散數達二十餘萬擔，其中以河南產者占其半數。至品質亦以集於漢口者為佳，故外商購皮者，均集中於漢口也。

第二節 日本之畜產狀況

日本內地之畜產，現尙呈如下述可悲觀之狀態，從今日之生活狀態考察之，此種生產量，無論如何，殊未能供給日人以充分之製革原料。

牛 生產地（鹿兒島，兵庫，廣島）

1931 年年底現有頭數	1,512,352 頭
{ 屠殺頭數 斃死頭數	399,984 頭
	13,765 頭
	<u>413,749 頭</u>

馬 生產地（北海道，岩手，鹿兒島）

1931 年年底現有匹數	1,477,271 匹
{ 屠殺匹數 斃死匹數	76,885 匹
	28,856 匹
	<u>105,741 匹</u>

豬 生產地（硫球，鹿兒島，茨城）

1931 年年底現有隻數	947,261 隻
--------------	-----------

{ 屠殺隻數 斃死隻數	695,385 隻
	108,347 隻
	803,732 隻

綿羊 生產地 (北海道, 福島, 宮城)

1931 年年底現有匹數	24,453 匹
{ 屠殺匹數 斃死匹數	1,140 匹
	2,597 匹
	3,737 匹

山羊 生產地 (硫球, 鹿兒島, 長野)

1931 年年底現有匹數	218,921 匹
{ 屠殺匹數 斃死匹數	27,687 匹
	8,620 匹
	36,307 匹

第三節 日本之製革狀況

1931 年年底所調查之日本製革狀態如次：

製革工廠 686 (大小共)

職工數 3,549 (職工數之所以少,其主要原因為機械力之使用也)

生產額 18,390,534 圓

次由種類別以觀察製品時,則牛革與馬革居其大宗,其價額之細別如次：

牛革	1,289,054 張(數量)
	15,536,023 圓(價額)
馬革	399,302 張(數量)
	1,876,290 圓(價額)
其他	978,221 圓(價額)

就生產價額而言，東京爲 9,648,636 圓，居於首位，其中又以牛馬革爲主，計牛革爲 8,196,677 圓，馬革爲 759,104 圓。其次爲大阪，計 3,215,068 圓，其次爲兵庫，計 3,186,841 圓，其次爲和歌山，計 1,769,195 圓。

再則，1931 年年底所調查之皮革製品加工工廠、職工廠、生產額如次：

製造廠	7,911 所
職工廠	18,276 人
生產額	27,916,023 圓

次就生產額之種類別而觀時，靴之生產額最多，占 19,415,647 圓，其次則爲調帶、馬具、袋物、皮包。次就地域別而言，則大阪之 7,524,144 圓爲最高，其次則爲東京之 7,104,845 圓，愛知之 1,982,341 圓，北海道之 1,275,066 圓，兵庫之 1,209,067 圓，要皆在 1,000,000 圓以上者也。

牛革、馬革等之生產數量已如上述，據此則牛革之生產數量爲 1,289,054 張，然牛在日本一年間之屠殺數及斃死數合計爲 413,749 頭，故結果有 875,305 張成爲原料不足之數。在馬革之中亦復如是，原料不足之數計有 293,561 張。

且此等原料皮之不足額，實際當在上記之數量以上。蓋在各種畜類之斃死者中殊不少，因所患係法定之傳染病等，以致其皮未得用以爲製革原料，而皆付諸焚化故也。

故結果日本之製革工業極感原料之不足，因此而其大部分亦不得不由外國輸入矣。原來革製品不特爲一般國民之生活必需品，即在軍需上亦爲萬不可少之物。今將革製品之原料供給地區別爲輸入國與移入

國時，則其情形如次：

輸入地 美國、南美、中國、英屬印度、海洋洲。

移入地 朝鮮、臺灣、關東州等。

(附) 日本較大之製革及毛皮工廠之所在地及該工廠中之鞣製法

製 革 廠 名 稱	所 在 地	鞣 製 法
日本皮革股份有限公司東京工廠	東 京	溢鞣法及鉻鞣法
日本皮革股份有限公司大阪工廠	大 阪	溢鞣法
新田皮革股份有限公司	大 阪	溢鞣法
山陽皮革股份有限公司	姬 路	鉻鞣法及溢鞣法
北中製革所	姬 路	鉻鞣法
秋元皮革股份有限公司	東 京	溢鞣法
朝鮮皮革股份有限公司	朝 鮮	溢鞣法及鉻鞣法
日本毛皮股份有限公司	東 京	鉻鞣法及明礬鞣法

此外在東京尚有大野、田中、山上製革所等，在和歌山地方、大阪地方、廣島地方尚有個人經營之大小工廠甚多。

第四節 日本皮革之輸出入關係

日本皮革之輸入輸出之關係如下：

輸 出 之 部		
1931 年末之調查	數 量	價 額
毛 皮	319,065 斤	1,633,479 圓
鞣 革	86,647 斤	179,305 圓
皮 帶	129,624 斤	304,780 圓
其他革製品	—	82,436 圓
		<u>2,200,000 圓</u>

輸 入 之 部

1931 年末之調查	數 量	價 額
毛 皮	145,799 斤	188,497 圓
皮 類	26,805,900 斤	7,260,435 圓
革 類	2,319,124 斤	4,347,562 圓
革 製 品	—	127,480 圓
		11,735,477 圓

故：

11,735,477 圓	輸入總額
2,200,000 圓	輸出總額
9,535,477 圓	輸入超過額

再從生產年額中減去輸出額時，則爲：

18,390,534 圓	生產年額
2,200,000 圓	輸出總額
16,190,534 圓	本國製品消費量

故一年間所真實消費之皮類及革類爲：

16,190,534 圓	本國製品消費量
9,535,477 圓	輸入超過額
25,726,011 圓	全消費量

且上文所引之統計，雖不無多少之差點，然通覽近年數年間之統計，除因匯兌行情所引起之價格變動，應作別論外，在使用數量上并無何等之差，故吾人由此等數值，可以窺見其大勢如何矣。

橡膠、紙、及其他擬革等之工業，雖云逐年發展，然今日皮革在吾人之生活上，尙占有重要之地位，此種事實，觀乎上述之數字可知也。

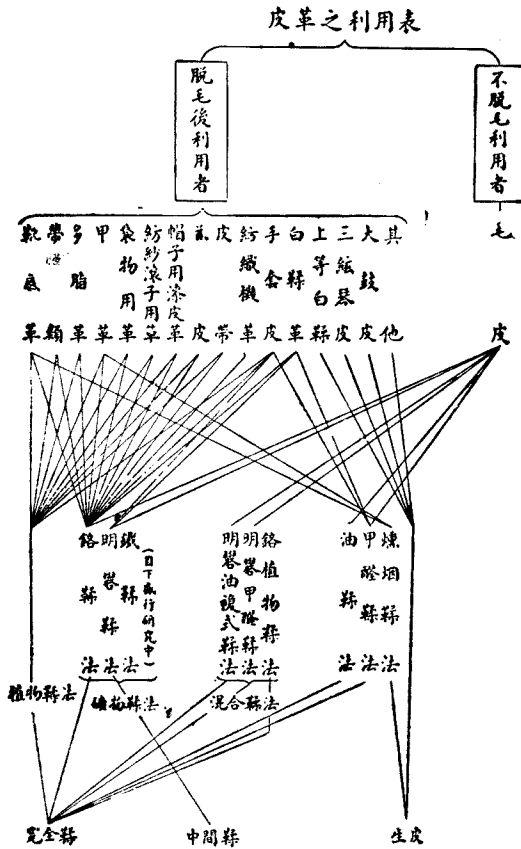
就日本而論，若欲防遏上記之 9,535,477 圓之輸入超過，則余深信除極力提倡有畜農業之外，尙須使朝鮮更成爲一大畜產之地云。

第三章 鞣皮(Dressing, Tanning, Gerbung)

之目的及其意義〔附皮革之利用表〕

鞣皮之目的，在將生皮施以理化學之作用，而除去其組織中所含有之大部分之水分，令其在微生物最易發育之條件下，再行吸收濕氣，亦無腐敗之虞；縱充分乾燥之，亦不似普通生皮在充分乾燥時有硬化之虞；且令其因各種用途之不同，而保有柔韌性、硬彈性、強韌性、通氣性及防水性等之一部，而使之變化為富於耐久力之物質，即所謂革也。換言之，所謂鞣皮者，乃使生皮變化，而為不腐敗之物之謂也。

而為謀達到此種目的起見，自須施行種種工程，如從生皮中除去其不能作為革用之成分。反之，又須賦與鞣製所不可或缺之鞣劑，皆此種工程中之事，此即所謂鞣皮法者是也。雖然，亦有施以一時的防腐，使之一見似革，而實則不能稱之為真革者。如將皮浸漬於硫酸與食鹽之混合水溶液中，而使之充分乾燥者，即其例也。若吾人將在該種溶液中所處理之皮，長時間浸漬於水中，使之再還原而為生皮之狀態，而在適溫適濕之下，受有一定時間之微生物或酵素作用時，此種貌似之革，遂發生腐敗之現象或起加水分解之作用。然苟果能鞣皮成革 (leather, Leder)，則無此事矣。換言之，苟將生皮用植物性單寧或鉻鹽等處理之時，則能得真正之鞣皮。生皮所含有之水分約為 72%，鞣製之革所含有之水分約不過 14% 而已。職是之故，皮與植物性單寧即陰性膠體之間，

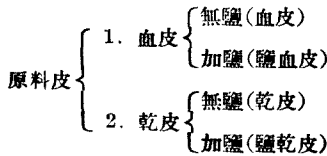


發生電的中和現象，而蛋白即行沈澱，其產物即革是也。此時皮與陽性膠體鉻鞣劑之間，雖呈與前者正相反對之現象，然其結果則同，仍能由此而得革，吾人姑稱此為離子 (ion) 說可也。

此外尚有氧化說焉。油鞣法及醃鞣法即其例也。惟此等鞣法，得視鞣劑之種類如何，而有種種之說明，今日尚無定說耳。

第四章 製革原料皮之貯藏法

製革原料，細別之雖有生皮、用水、鞣劑、油、染料、及光澤劑等多種，然其中尤其是皮為該種工業之主要原料，此種主要原料與副原料之用水及鞣劑等，實在該種工業中占極重要之地位焉。且因原料皮之主要生產地及消費地互相隔絕之故，原料皮之貯藏法 (Konservierung der Rohhaut)，遂成為當然發生之問題；為謀對於遠地輸送防止原料皮之腐化起見，從來諸家已發明種種不同之方法，今吾人由經濟的意義及鞣皮化學之見地觀之，實最饒興味之問題也。製革用原料皮之最良者，首當推剝皮後所隨即取來之最新鮮之生皮，此固無待贅言者；然即就日本國內之例而觀，吾人亦可知所謂本地皮之生產，每日不過得極其微小之量，故大工場之不能藉此而得滿足之消費量，亦彰彰易明之事也。且即欲從出產量之僅少且復大小不同之皮之中，必視其大小以分門別類，而供自己所希望之用途時，此處亦已發生貯藏法之知識之必要。唯在遠地輸送之時，則將生皮中所含有約 72—73% 之水分之大部分脫水後，再行包裝發送，乃屬必要之手續耳。為謀達到此種目的起見，宜在剝皮之後，隨即以削肉機械或以某種可代此用之手工，除去其日後成革時所不必要之肉塊、脂肪塊等，并宜以水洗去血液漿液等，儘量輕減腐敗之根源後，再用最經濟且最簡單之方法脫水而輸送之。其方法有二：其一為鹽藏法，其他為乾燥法。是以如將原料皮以表區別之時，則可得如下之分類焉：



如上所述，無論在何種情形之中，皆要求原料皮商人之商業道德，認爲原料皮商人應在剝皮後除去不必要之物質，并竭力設法斷絕微生物發育之根源，然後售之製革業者。然因皮革之買賣，原係以重量及面積（中國沿用歐制，以一英尺平方爲單位）爲標準，故彼輩圖小利之原料皮商人，爲恐削肉之結果，招致重量之減輕，及水洗去可溶性蛋白及所附着之污物等之結果，以招致重量之減少，遂不得不施行此等非實行不可之必要的作業，事實上在許多地方，且輒不惜出於奸計，故意塗抹土塊等於原料皮上，以圖增加重量，且隱蔽蟲害、剝傷、火傷等。是以吾人當極力排擊此等無道德之徒，而謀爲製革業者獲得容易鑑定原料皮之方法，斯則可期原皮之盡爲佳質物也。

第一節 血皮之處理法

將血皮(green hide)用流水洗滌數小時，而除去其血液污物等，然後施以打樁作業，而除去其肉塊脂肪塊等。於是遂將皮張於清潔之底板（木板或水泥製）上，將其肉面充分施加食鹽，而行脫水工事，此之謂頭次鹽。隨後又施以二次鹽，且於必要時，并施以三次鹽。然後將皮折疊堆積而貯藏於暗、冷、乾燥之室。此時各種可溶物質，遂溶解而去；所謂鹽藏皮者即此也。

第二節 乾皮之處理法

1. 無鹽乾皮 (Das Trocknen, dry hide and skin) 在南美、印度、爪哇、及中國等，便於乾燥之熱帶地方或其隣接地方，輒將生皮曝於日光之下，而行無鹽乾皮法。此種無鹽乾皮法，雖可節省食鹽及輸送費等，然亦有伴在乾燥中發生腐敗或生出焦皮等缺點。且在製革工程最初所當行之水漬作業之中，不特使其復歸於生皮 (green hide) 之狀態時，發生極大之困難，且在夏期濕度甚高之地，黴菌極易發育，貯藏中每易因此以招損害，此種損害，復益以因昆蟲所蒙之損失，實為一可懼之事也。

2. 加鹽乾皮 (Das Salzen, drysalted hide and skin) 凡皮之先行加鹽而貯藏，然後脫除水分而乾燥之者，謂之鹽乾皮。朝鮮所產之牛皮屬於此種，是乃優良之原料皮也。此外印度所產之牛皮中，亦有屬於此類者，唯因所使用者為下等之鹽，故其牛皮亦視朝鮮牛皮有遜色焉。而尙有一極可憾者，即在旅行該地之時，輒見牛體之全身施有裝飾之烙印是也，此等牛皮作為原料皮時之價值如何，固不俟論而彰彰明甚矣。

第三節 其他貯藏法 (Andere Konservierungsverfahren)

1. 浸酸法 (Das Pickeln) 此乃脫毛皮之貯藏所用之方法。其法係將裸皮用硫酸或鹽酸與食鹽之混合溶液處理之，如使用 1% H_2SO_4 + 10% NaCl 之溶液，即此種處理法之一例也。此種方法於貯藏綿羊裸皮

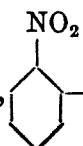
時多賞用之，此法能使原料皮易於鑑別，唯購入者之預知在脫毛等等工程之上，曾經施行何種事前處理一事，對於該皮購入後之鞣皮工程上，實有重大之關係，是以販賣者關於此事實有載明之必要也。

2. 蟻醛液法(Konservieren mit Formaldehyd) 以此處理生皮時，皮質蛋白發生凝固現象，於是遂施行所謂蟻醛液鞣法，其鞣皮程度之如何，乃與蟻醛用量之增加成正比例。故凡用此種方法處理之皮，雖施以石灰漬法或石灰還元作用，亦不能使皮還元而為生皮之狀態，故其為不足推許之方法，已屬甚明。然南美所產之牛皮，有使用此種極稀薄之溶液者，則又無可否定之事實也。考製革業者對於脾脫疽菌 (Bac. anthracis) 所招致之脾脫疽 (Milzbrand)，最為恐懼，意者蟻醛液法，其堪作此種防疫之一助歟？

3. 食鹽昇華物法(mit Kochsalz und Sublimat) 此乃將鹽藏皮更施以鉍 (Bismut) 處理之方法，其使用量為 1 kg. Sb/2500 kg. Häute。

4. 食鹽氟化鈉法(mit Kochsalz und Natriumfluorid) 此為羅馬那及巴爾德拉哥 (C. Romana and G. Baldracco) 兩氏研究之所得，由 15% NaCl+1% NaF 而成。

5. 其他如食鹽(NaCl)與二氧化硫(SO₂)溶液, Cu(NH₃)₄SO₄, HgJ₄K₂,

HgOHCN,  O·HgOH, **苯酚 (Phenol), 甲酚 (Kresol), 來蘇爾**

(Lysol, Kresol Seifenlösung), 次氯酸鈉, 砷酸等, 亦為人所利用焉。

6. 至於毛皮之貯藏，或則對於 100 kg. 之毛皮，用 1800 T 苯及 200 T 丁醇 (Butylalkohol) 中所溶解之 2% Borfluoridessigsäure，或以來蘇爾 (Lysol) 及硫酸鋅之等量混合溶液，或以氨基磺酸甲苯 (Toluol Sulfonamid) 及氯化鈣之混合物，或以 Paradichlorobenzol 等防止食毛蟲之蟲害，然因吾人務必力求原料皮蛋白之不變及其安全，故此等方法，在實行上均有相當困難焉。

第五章 原料皮之損傷

原料皮之損傷，可分為二種，其一為生存中所受之外傷，其二為死後所受之損傷。

1. 生存中之外傷

(a) 蟲害(別項記載) 參觀第 5 圖—第 7 圖。

(b) 牧畜時之外傷 牛馬等在牧畜時，因鐵條網等所受之傷。

(c) 烙印 牧場主為標明自己之家畜之所有權起見所印之烙印(參觀第 8 圖)。

(d) 鍼針痕 因治療之目的，所打之針痕(參觀第 9 圖)。

(e) 鞍傷及其他 因不良飼御所生之傷(參觀第 10 圖)。

(f) 皮膚病痕

(g) 外科的手術痕

(h) 糞斑 長時間附着於皮上之糞，日久發酵，而發生有機酸等，此等有機酸等侵入表皮細胞之一部，遂成糞斑(參觀第 11 圖)。

2. 死後之損傷

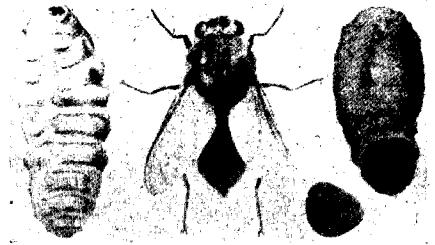
(a) 剝皮時之刀痕

(b) 鹽斑 以貯藏生皮之目的，而撒布多量之食鹽於皮之肉面時，生皮中之水分，遂大部分被吸收，其結果皮遂得到適度之脫水，但此時深深滲透於組織中之食鹽水，因毛管現象之故，在某時間後，成為結晶之最適狀態時，遂在真皮之上層結晶而出。此種結晶，漸次成長，遂破壞表皮層而現於外部。其因此所生之損傷稱為鹽斑。(參觀第 12 圖)。

據白斯勒(Prof. Pässler)氏之報告，謂如在食鹽之中，加用 3% 之無水碳酸鈉，則可防止鹽斑之生成。製革業者因鹽斑所蒙受之損失之甚大，實有非一般人所能想像者，生皮貯藏方法之改善統制，由國家經濟之見地觀之，殊有重大之意義也。

要而言之，一方面剝皮後，即行除去脂肪塊、肉塊等將來不能作為革用之不必要部分，然後更充分以水洗之，滌去血液、淋巴液、及其他附着於皮膚表面之污物，而極力減少貯藏中微生物損毀皮料之根源，一方面復依照白斯勒氏所主張之方法，則吾人可期獲得一種防止皮之損傷之最適當之鹽藏方法焉；雖然，此時吾人尚有一必要條件不可忽視者，即務必使用不含鐵鹽等之良質食鹽是也。

蟲害 生物之苦於蟲害乃顯著之事實，牛馬等亦不能例外，牛馬等之苦於蟲害，雖因地域之不同，而有甚大之差異，然其不能免於蟲害，則無殊也。Hypoderma bovis 及 Hypoderma lineatum 之二種虻蟲，乃其代表之物。（參觀第 5 圖）當其產卵於牛馬等毛間之後，



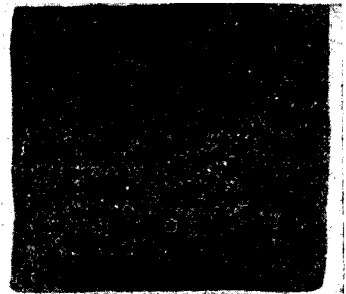
第 5 圖 Hypoderma bovis

卵即孵化，其幼蟲遂破皮而侵入組織之中（參觀第 6 圖），在上皮層之處，漸次成育之後，遂再將皮食破而出現於外界焉。如吾人將此種生皮用作原料，施行鞣製工程，則正如圖之所示，因製造工程之進展，遂出現無數之孔，其為革之價值，當然不免大形減低矣。



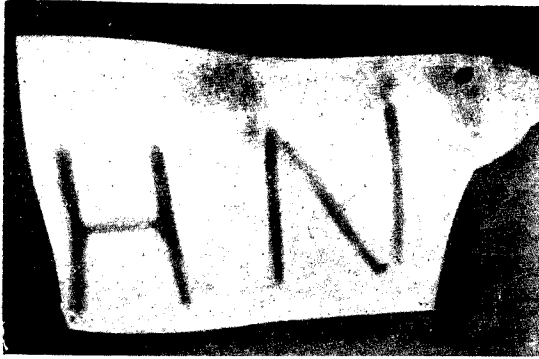
第 6 圖 虻幼蟲在表皮內成育之狀態

第 7 圖中之白點所示者為新孔，黑點所示者為去年度之舊孔。東三省之牛皮等，所以自古以來成為夙著盛名之劣等原料皮者，乃因其受有上述之蟲害之故也。唯此種劣點，決非東三省所產之皮所獨有，即就著者旅歐時所習見者言之，亦可知各國亦皆受有此種蟲害，特其受害之程度，不似東三省所受者之甚耳。吾人如欲解決此問題時，須改放牧為舍飼，且須施以適當之防虻方法。然驟將利用廣大原野之放牧變更而為舍飼，實有極大之經濟關係存焉，故

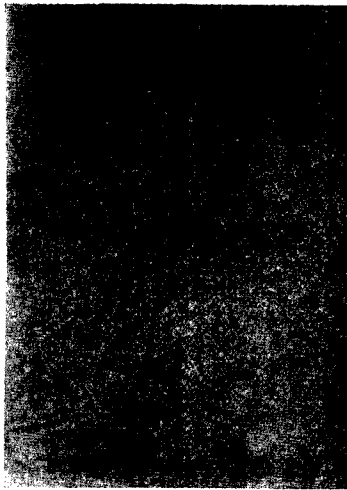


第 7 圖 曾受蟲害之牛皮，經鞣製後所現出之無數小孔。

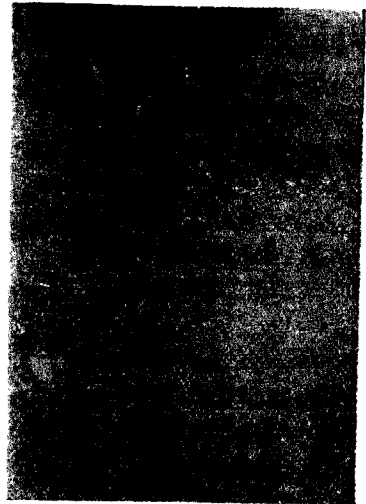
其實現頗非易事。是以就現存之劣等皮而研究其活用之途，乃目下之急務也。



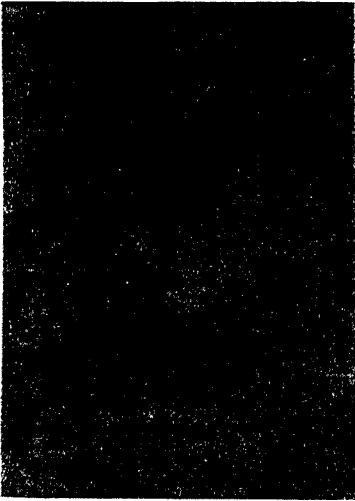
第8圖 烙印



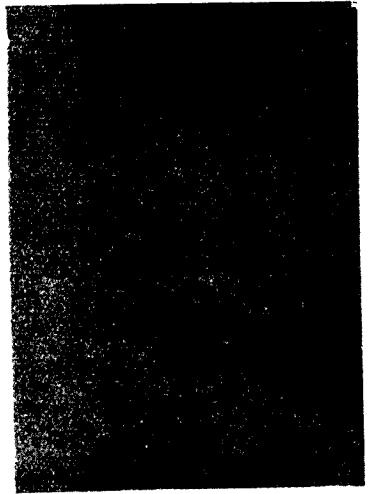
第9圖 絨針痕



第10圖 鞍傷



第11圖 黃斑

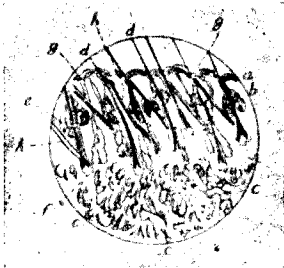


第12圖 鹽斑

第六章 皮之組織

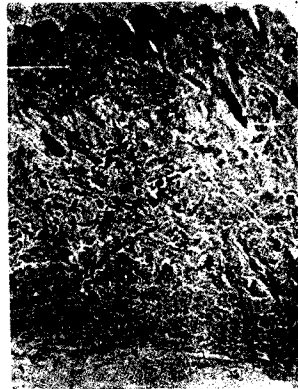
(Histology of Skin, Die Histologie der Haut)

包被於身體表面之皮膚，在解剖學上，大別為上皮層 (epidermis layer, epithelium, cuticle) 及真皮層 (corium layer, derma, cutis)，而其連結此二層所成之皮膚與肉之層，稱為皮下細胞層 (subcutis)，剝皮之時，即從此層施行剝皮工作。至在鞣皮之準備作業中，此層乃最初須除去之物，頗有對於製造皮革完全無用之部分存焉。(參觀第 13 圖至第 15 圖)。



第 13 圖 皮之截面

- a. 上層皮 (epidermis)
- b. 銀面 (grain or papillary layer)
- c. 真皮層即膠原質纖維層 (fibrous layer of skin)
- d. 毛 (hair)
- e. 脂肪腺 (fat-glands)
- f. 汗腺 (sweat-glands)
- g. 汗腺口 (opening of ducts of sweat-glands)
- h. 動毛筋 (hair-muscles)

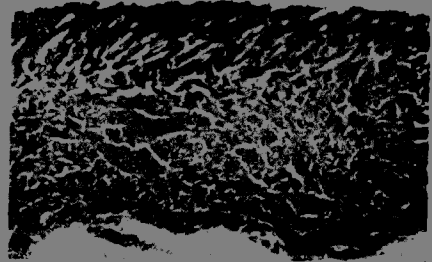


第 14 圖 牛皮截面

1. 四肢動物皮之截面數例 正如下所示，動物皮之截面及銀面，皆視其種類之不同而各異焉。（參觀第 16 圖至第 20 圖）



第 15 圖 ×示膠原質纖維之網狀組織



第 16 圖 馬皮

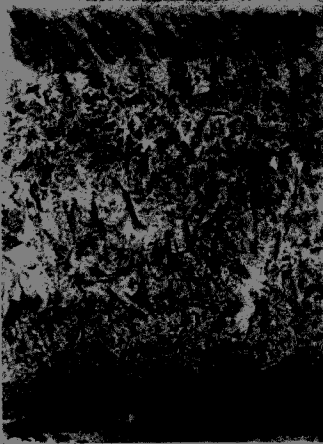


第 17 圖 綿羊皮



第 18 圖 山羊皮

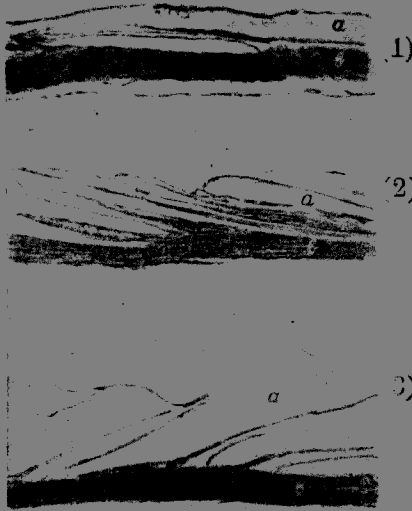
2. 魚皮之截面 魚皮之組織與哺乳類之動物皮有大差焉。吾人試觀第 21 圖及第 22 圖中之 *b*，則知纖維之束，皆累累爲層狀而相重疊也。



第19圖 馬皮



第20圖 豬皮



第21圖 魚皮之縱面

(1)比目魚, (2)鱈魚, (3)鮭魚, a 鱗, b 皮質

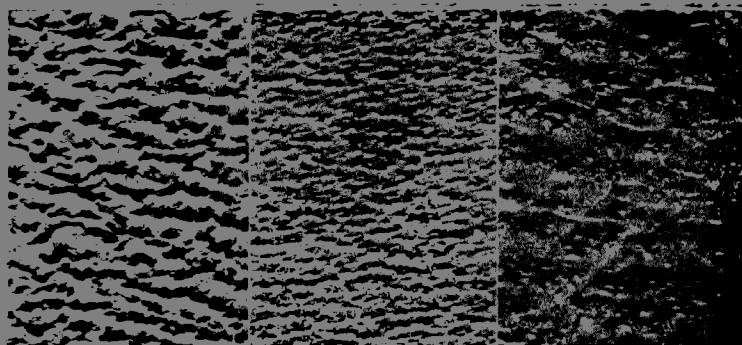


第22圖 鮭魚皮之縱面

3. 銀面之花紋 (grain surfaces) 銀面之花紋, 不特因動物之種類而各自不同, 即取同一之動物皮而觀之, 其銀面亦因各部位之不同而異

其花紋也。(參觀第 23 圖—第 42 圖)

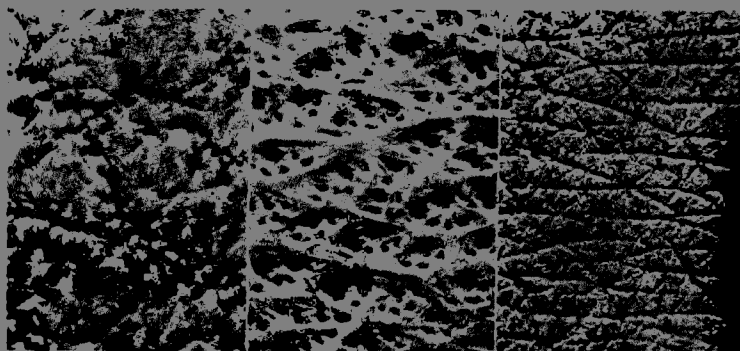
擬革銀面之花紋種種(放大十倍)



第 23 圖 鎳鞣牛革

第 24 圖 植物鞣攪革

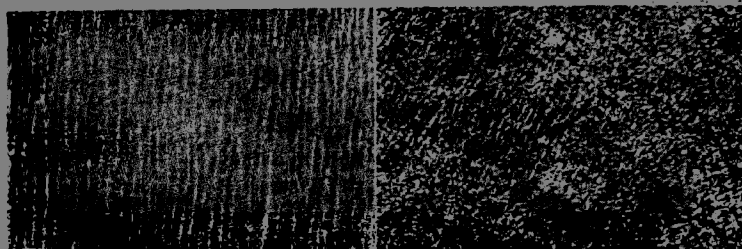
第 25 圖 植物鞣綿羊革



第 26 圖 植物鞣山羊革

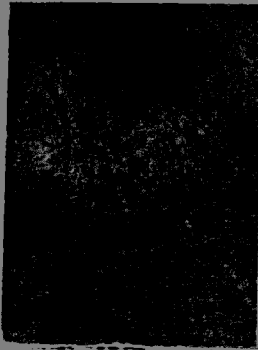
第 27 圖 鎳鞣馬皮

第 28 圖 植物鞣豬革

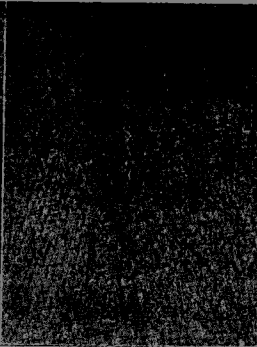


第 29 圖 鎳鞣牛革(實物大之銀面)

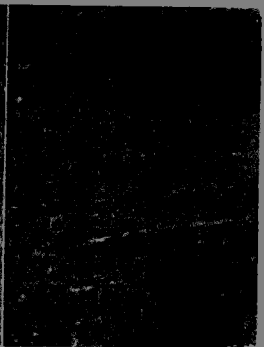
第 30 圖 鎳鞣豬革(實物大之銀面)



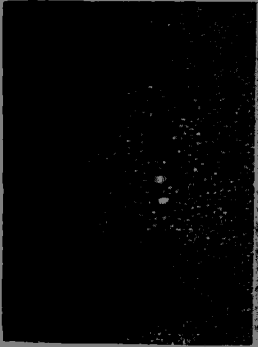
第 31 圖
鱗猴水牛革



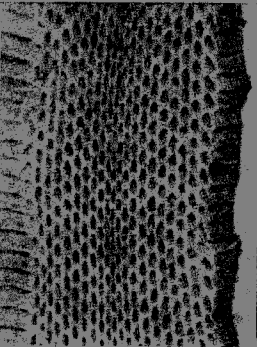
第 32 圖
植物鱗猴魚革 (腹部)



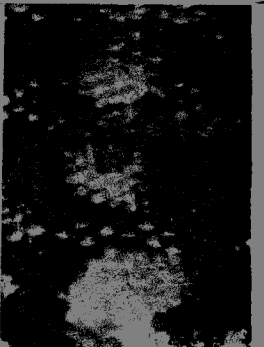
第 33 圖
植物鱗猴魚革 (背部)



第 34 圖
明鱗猴貓革



第 35 圖
鱗猴蛇革 (大青蛇)



第 36 圖
鱗猴蜥蜴革 (腹部)
(蜥蜴又名石龍子)



第 37 圖 同上 (尾部)



第 38 圖 鱗猴chameleon革



第 39 圖 同上



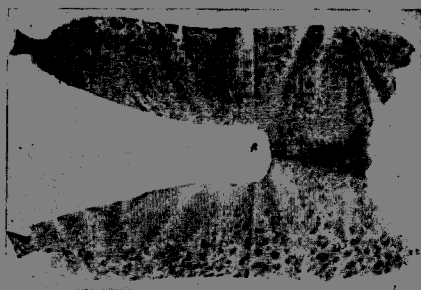
第40圖 鱷猴鱉魚革

第41圖 鱉猴蟾蛙

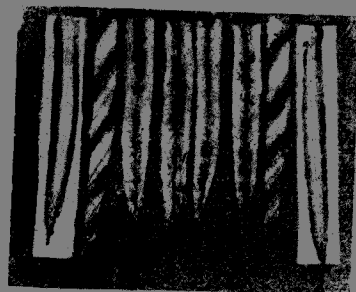
第42圖 鱉猴食用蛙



第43圖 a 沙魚(Seewolf)

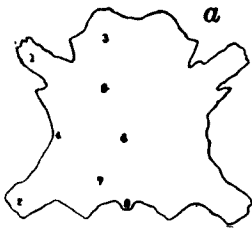


第43圖 b 鱉猴沙魚革

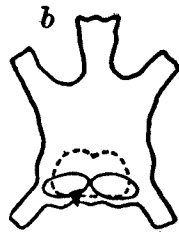


第44圖 鱉猴鱉革

4. 皮之各部位之名稱(diagram of hide or skin) 取皮一張而觀之,其抗張力及伸度,乃因其部位之不同而有差別,茲將牛皮等自腹線部與背線平行而剝皮展開之時,則呈下圖所示之形態,而得如下之各名稱焉。(參觀第45圖 a)



第 45 圖 a



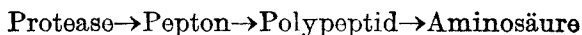
第 45 圖 b

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1. 前脚部 (fore shank) | 2. 後脚部 (hind shank) |
| 3. 頸部 (neck) | 4. 腹部 (belly) |
| 5. 背甲部 (shoulder) | 6. 背骨部 (back bone) |
| 7. 臀部 (butt) | 8. 尾部 (tail) |

尙有須予注意者，即馬皮及驢皮之臀部，其組織特別綿密，而一見即可與其他部分區別是也。吾人對此是以有特別之名稱焉。(參觀第 45 圖 b)

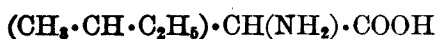
第七章 皮之化學的組成

形成皮固形態之大部分爲蛋白質。此種蛋白質構成而爲有機化合物之最重要且最複雜之一羣，欲將此等複雜之蛋白質羣——作定量的分離，乃極困難之事。此等物質爲 C, H, N, O, S, P 之化合體，悉呈兩性反應，具有可與酸或鹽基兩者相結合之性質，惟不溶於水，唯因吸水之結果，遂不免大形膨潤焉耳。此外吾人尚須注意此等物質在酸或鹼溶液中煮沸時，或在發生酵素作用時，皆起多少加水分解之現象，其加水分解之結果，則使複雜之物質變而爲簡單之物質矣。茲將其順序示之如下：



吾人屢次在各種蛋白質之加水分解生成物中，發現脛胺及氮，即由此種事實，亦可想像上述之分解之順序，乃至其最後之生成產物矣。以下所記者，乃從各種蛋白質之加水分解產物所分離之氨基酸類也。

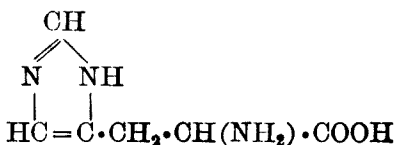
1. Glycine, aminoacetic acid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
2. Alanine, α -aminopropionic acid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
3. Valine, α -aminoisovalerianic acid, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
4. Leucine, α -aminoisocaproic acid, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
5. Isoleucine, α -amino- β -methyl- β -ethylpropionic acid,



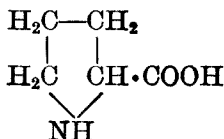
6. Phenylalanine, β -phenyl- α -aminopropionic acid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
7. Tyrosine, β -parahydroxyphenyl- α -aminopropionic acid, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
8. Serine, β -hydroxy- α -aminopropionic acid, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
9. Cystine, di-(β -thio- α -aminopropionic acid,) $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
10. Aspartic acid, aminosuccinic acid, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
11. Glutamic acid, α -aminoglutaric acid, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
12. Arginine, α -amino- δ -guanidinevalerianic acid, $\text{HN}:(\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
13. Lysine, α - ϵ -diaminocaproic acid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
14. Hydroxylysine, α - ϵ -amino- β -hydroxycaproic acid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
15. β -hydroxyglutamic acid, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$
16. Ornithine, α - δ -diaminovaleric acid, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot$



17. Histidine, β -iminazolyl- α -aminopropionic acid,

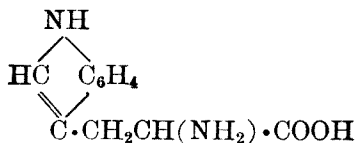


18. Proline, α -pyrrolidinecarboxylic acid,

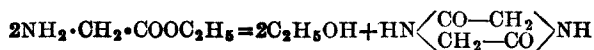


19. Oxyproline, Oxypyrrolidinecarboxylic acid, $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_3$,

20. Tryptophane, β -indole- α -aminopropionic acid.



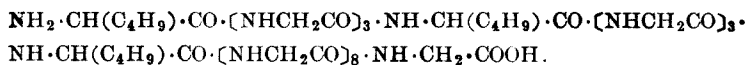
蛋白乃氨基酸類之縮合物，二種氨基酸因適當之處理結合而成之物名爲一縮貳氨基酸 (dipeptid)，三種結合而成之物名爲二縮叁氨基酸 (tripeptid)。費雪爾 (Emil Fischer) 氏則已合成蛋白狀之物質。根據費雪爾氏之研究，氨基酸類之酯類，乃變化而爲無水物者，苟加以熱，則二分子之酒精，起如下式之分離：



glycin ethyl ester

anhydrous glycin 卽 Diketopiperidin

且當 KOH 存在時，上述之無水物，則取一分子之水，而形成

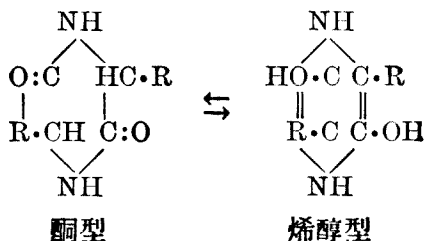


換言之，此物含有 glycine 十五個及 leucine 三個，有分子量 1213，而此種合成物之呈現，對於蛋白之式縮脲反應，以及遇單寧溶液而沈澱等作用，則與天然產之蛋白完全同一。

爾後阿勃德爾哈爾登 (Abderhalden) 及富德爾 (Fodor) 兩氏對於 glycine 十五個及 leucine 四個之合成，又告成功，其分子量為 1326。

爾後霍勒曼 (Hollemaun)，柯塞爾 (Kossel)，托羅思徹加德 (Troensegaard)，克拉曼 (Klarman) 等，雖又各有研究，然結局除知蛋白質受加水分解之結果，即發生上文所述由複雜之蛋白變為簡單之氨基酸類之現象外，並無若何偉大之發現。此等學說，皆屬於氨基酸說。其後阿勃德爾哈爾登及其共同研究者，對於由單純氨基酸類合成 dioxopiperazines 之事已告成功，此即 dioxopiperazines theory 之濫觴也。

此物乃蛋白受有適度之加水分解後，所得之階段的產物。此等物質之存在形態，有酮型(keto-form)及烯醇型(enolic form)兩種，兩者在適當方法之下，有可逆之性質焉。試以圖表示其關係如次：



此處 R 所示者，為一種氨基酸或多縮氨基酸羣。

上記之型，在表示蛋白之性質上甚為重要。然據瓦爾德士米特及斐爾 (Waldschmidt, Leitz Schaeffer) 兩氏從生理學上所發表之研究，則謂極其簡單之 dioxopiperazines，雖遇蛋白分解酵素或酸或鹼，亦不起加水分解之現象。其間真正之蛋白，則行加水分解。此種事實，使關於蛋白構成之 dioxopiperazines theory 發生動搖，而其結果，則使彼主張蛋白係由氨基酸類所成之所謂氨基酸說，益形確鑿有據焉。

然據柏格曼 (Bergmann) 及密克萊 (Miekeley) 兩氏所發表之研究，則謂某種異性型之 dioxopiperazines 構成蛋白質類似物質，此種物質能加水分解於氨基酸類之中。而斯梯阿斯尼 (Stiasny) 氏則謂為自說而提議，謂關於蛋白有如下之二種看法：最初氨基酸類為造成複雜之多縮氨基酸或消化蛋白質之故，此等氨基酸類相互間遂作一次之互相結合。而此時在此處所生之消化蛋白質，互相為造成更大之原子集團之故，遂由二次之力而相結合矣。

蛋白容易分解而為消化蛋白質，然消化蛋白質之更行分解而為氨基酸類，則為極難之事。至於消化素何以僅能將某種蛋白質分解而為消化蛋白質，而不能分解而為氨基酸之故，斯梯阿斯尼氏為之說明如次：斯氏謂胰液素 (trypsin) 及乳酵素 (erepsin) 因侵犯—CO—NH—鍵，故將消化蛋白質分解而為更低級之物，至彼不能侵犯—CO—NH—鍵之酵素類，則不能將消化蛋白質更行分解矣。斯氏此種說法，頗有功於使鞣製行程之一部，獲得理論的基礎也。

據海爾錯格及高納爾 (Herzoy, Gonell) 兩氏研究之結果，則謂較用 X 射線分光鏡試驗生膠質(或稱膠原質) (collagen) 所想像者更為簡

單，乃由約 700 分子量所成。此值與威爾遜(Wilson) 氏所發見之 750 甚相近似。然上述之數值，不過僅指示蛋白之分子量之大而已，今日尙未達到獲得可以確信之數值也。

在今日所作蛋白之分類法，乃以溶解度，加水分解之速度，沈澱度等爲標準。而今日所使用之角質蛋白質 (keratin)，清蛋白質 (albumin) 血球蛋白質 (globulin)，生膠質 (collagen)，彈性蛋白質 (elastin) 等名稱，雖爲相對的命名法，決非定量分類所得之名稱；然對不判明之蛋白而用此種名稱，便利殊不少也。今將構成皮之蛋白列舉如下：

- (1) 黏液質 (mucine)
- (2) 清蛋白質 (albumin)
- (3) 血球蛋白質 (globulin)
- (4) 動物體表色素
- (5) 角質蛋白質 (keratin)
- (6) 彈性蛋白質 (elastin)
- (7) 形成皮之銀面 (皮上生毛之表面) 之無名蛋白 (余——著者——稱之曰銀面被覆蛋白)
- (8) 生膠質 (collagen)

唯除毛皮另當別論外，在上記各種蛋白之中，自黏液質以至彈性蛋白質，皆爲革所不必要之蛋白，故此等蛋白，乃在鞣皮之前所務必最先除去之部分，此時宜注意者，須勿令損傷殘餘之蛋白，自屬不待贅言之事也。

此中清蛋白質可溶於純水，血球蛋白質可溶於稀薄鹽水，黏液質及

動物體表色素可溶於稀鹼溶液，而其殘餘之四種蛋白——即角質蛋白質，彈性蛋白質，銀面被覆蛋白及生膠質，則為一般所認為硬質蛋白質 (albuminoid) 之部分，在常溫之中不溶於酸，鹽基，鹽類之稀薄溶液中，或在此等溶液中為極其難溶之物。然此等物質如與酸或鹼之濃溶液同時煮沸，則起加水分解之作用而化為水溶性焉。

角質蛋白質之溶解於濃鹼溶液，乃在彈性蛋白質銀面被覆蛋白及生膠質之前，而彈性蛋白質之容易為胰液素所分解，又在其餘二種蛋白質即銀面被覆蛋白及生膠質之前。且在沸水中處理上記三者時，生膠質則變而為動物膠 (gelatin)，而銀面被覆蛋白及彈性蛋白質，則不生何等變化而留存焉。

此外，皮中尚含有非蛋白質，血液漿液及腺液中之鹽類，糖類，脂肪類，膽石醇 (cholesterol) 及鹼化物是也。

波格 (Bogue)，羅生達 (Rosenthal)，麥克勞林 (Mc Laughlin) 及 泰斯 (Theis) 諸氏，皆對於皮蛋白之組成素有研究之士也。

羅生達曾將新鮮之皮，以 55° — 60° C. 之溫度，乾燥於真空之中，然後切之為細片，製之為粗粉，而以之供分析用之試料，麥克勞林及泰斯兩氏曾將皮之毛，表皮細胞及脂肪層刮去，僅留得真皮 (corium)，用此方法遂獲得分析用之不乾燥生試料。用此種方法所獲得之真皮，約與皮全厚之 80% 相當也。

第一節 清蛋白質及血球蛋白質

此二種物質，存在於皮組織中之血液及漿液中（或在筋肉，神經中

之液體之中)。有見熱即行凝固之性質。清蛋白質可溶於純水，亦可溶於酸、鹼、及鹽類之稀薄溶液中；然若在濃厚之無機酸或弱酸液中而加以食鹽時，則生沈澱矣。

血球蛋白質在其為中性之時，雖不溶於水，然在中性鹽類之稀薄溶液中，仍屬可溶性之物，如將其更稀薄時，或以食鹽使其溶液成為飽和狀態時，則生沈澱。由此方法所得之沈澱物，遇酸或鹼即行溶解。其遇熱而凝固之性質，與清蛋白質無異。纖維母 (fibrinogen) 為構成血液之一要素，此種纖維母普通雖列入血球蛋白質之範圍中，然與血清血球質則非一物。蓋此物因極稀薄之中性鹽而起沈澱，且在低溫之中，亦行凝固故也。若將此放置於空中，則凝固而形成不溶於水之蛋白 fibrin。此時其反應之顯著程度。與加熱之度或攪拌之度成比例，且若使之冷卻，或加以酸、鹼、或濃厚之鹽類溶液時，此現象則變鈍。而其凝固之原因，大抵為一種酵素作用所致也。阿勃德爾哈爾登氏分析血清清蛋白質之元素，獲得如下之結果：

C	53.08%
H	6.96%
N	15.93%
S	1.90%
O	22.99%

至於血清血球蛋白質之分析結果則如下表：

C	52.71%
H	7.01%

N 15.85%

S 1.11%

O 及其他 23.32%

羅生達氏爲求從皮中抽出清蛋白質及血球蛋白質起見，曾以 NaCl 之10%溶液處理之，保持其溫度爲 37°C. 之後，又加以適量之醋酸稀薄溶液而煮沸之。彼且用溫水洗滌清蛋白質與血球蛋白質之凝固物後，再施以酒精之處理，然後更以醚 (ether) 洗滌而乾燥秤量之。彼曾就犬皮及犢皮使之成爲乾物，而獲得如下之結果焉：

	犬 皮	犢 皮
背 甲 部	11.0%	5.16%
腹 部	12.0%	4.30%
臀 部	9.6%	4.14%

麥克勞林及泰斯兩氏曾將真皮用5%之食鹽水抽出之後，遂得清蛋白質及血球蛋白質。其分析之結果，將乾物示之如次：

犢 5.1%

牝(成畜) 1.0%

中牛皮 1.9%

吾人由以上之結果，可知凝固性蛋白，實存在於一般真皮之中，其含有量乃與年齡之增加而俱減者也。

第二節 黏液質

此乃一般之所謂 glycoprotein, 屬接合蛋白之一種，由蛋白質及

碳水化合物所組成。此等物質雖不溶於純水，然在弱鹼溶液中，則呈黏液狀態焉。且此種物質，如加以酸則生沈澱。黏液質之大部分，存在於唾液腺之分泌物中，然在結締筋中亦有此物之存在。黏液質與類黏液質 (mucoid) 之間，并無判然之區別。韓馬斯登 (Hammarsten) 氏對此二者 則下如次之定義，謂：真正之黏液質，當其在自然之溶液狀態時，或使鹼之痕跡存在於其中時，則呈黏液質狀，有醋酸存在時，則生沈澱，如酸過多，則一般呈不溶性；至於類黏液質，則不呈此等性狀，而有另一種溶解度及沈澱性焉。

羅生達氏曾豫將凝固性蛋白除去之後，以半飽和石灰液處理之，然後將此等抽出物以酚酞 (phenolphthalein) 為指示藥而中和之，然後更加鹽酸之 10.2% 溶液，使為酸性。此時將沈澱物以 0.2% 之酸洗滌之，次復順次在水，酒精，醚之中加以洗滌，然後將所得之物乾燥而秤量之，而名之曰類黏液質。羅氏實驗之結果，獲得如下之百分率：

			犬	皮	犢	皮
背	甲	部	1.28%		2.29%	
腹		部	1.32%		1.24%	
臀		部	2.01%		4.81%	

麥克勞林及泰斯兩氏亦將彼等之試料，用半飽和石灰液抽出之後，更用醋酸使類黏液質沈澱。其為乾物之結果如次：

犢 皮 0.6%

牝 皮 0.4%

中牛皮 0.4%

如使鹼作用於表皮細胞之角質蛋白質，則生角質蛋白膠 keratose，吾人根據此種事實，遂對於黏液質及類黏液質，不免發生一種疑問。蓋角質蛋白膠雖亦可溶於中性之水或極弱之鹼性溶液之中，然正如威爾遜及梅李耳 (Wilson and Merrill) 兩氏之所實驗，在其等電位點 $\text{pH}=4.1$ 時，換言之，如為弱酸性時，則生沈澱故也。

湯勃生及阿德懇 (Thompson and Atkin) 兩氏，曾發表兩種事實，其一即毛及綿毛，有一部分溶解於石灰液中；其二即其所溶解之某一部分，因酸而沈澱是也。此外尚有一應加以注意者，即在由業已切去表皮之皮抽出黏液質時，麥克勞林及泰斯 兩氏所得之量，較羅生達 氏所得者更少是也。

喀特爾及基斯 (Cutter and Gies) 兩氏曾由臚作類黏液質元素分析，而獲得如下之結果：

C	47.47%
H	6.68%
N	12.58%
S	2.20%
O	31.07%

第三節 體表色素蛋白

此為強烈之着色蛋白，一般呈紅褐色乃至黑色，為形成毛色及表皮細胞色等之要素，不溶於水及稀薄酸，然溶解於稀薄之鹼溶液。故如欲抽出之，僅與稀薄之鹼同時煮沸即能成功。如欲沈澱之，亦僅用酸中和

之即能成功。此物含有鐵及硫黃。

阿伯爾(Abel)及大威斯(Davis)兩氏，曾由黑人之皮膚中抽出體表色素蛋白，而獲得如下之分析結果：

C	51.83%
H	3.86%
N	14.01%
S	3.60%
O	26.70%

將皮膚曝於強烈日光之下，色素之發育即行增進。換言之，若將皮膚長時間曝於強烈日光之下時，血液遂急流於皮膚之中，其結果遂生成色素，此種色素對於紫外線有濾光器之功用焉。至於色素發達之程度，則可由皮膚色之暗色化而知之，所謂曬焦(sunburning)或tanning者是也。血色素(haemoglobin)為血液之色素，此種物質一般稱之為染色態蛋白，亦屬於一種接合蛋白，其含有鐵與硫，一如體表色素蛋白然也。

就實際問題言之，當鞣皮之際，若不預先充分除去皮膚中所存在之血液，則此種血液，日後必成為斑點而留存於革中，他日欲由革中除去此種斑點，殊非易事。

第四節 角質蛋白

表皮系統之主成分，包含有上皮(epidermis)，毛(hair)，腺之表皮細胞，此等悉皆屬於所謂角質蛋白之蛋白質。吾人如欲從此等物製成試

料時，可將上記之毛等用水煮沸 而得一種抽出物。將此物先處理於酸性消化素溶液之中，次以鹼性胰液素溶液分解之，然後以水徐徐洗滌之，更用酒精醚處理之，最後遂獲得所需之試料矣。因加水分解之結果，吾人可由角質蛋白獲得 cystine，此為角質蛋白與其他蛋白質特別不同之處也。例如吾人用馬毛之角質蛋白，由加水分解之結果，可獲得一種氨基酸之 cystine 8.0%，而由羊毛之角質蛋白，則可獲得 7.3% 是也。如此得來之 cystine，對於稀薄酸、鹼、胃液素 (pepsin) 胰液素，及熱水，雖極穩定，然遇強鹼或在減壓之下，遇到 150°C. 之熱水時，則溶解矣。

且新形成之表皮細胞，最初尚非角質蛋白，至經過某個期間之後，始行變性而為角質蛋白者也。表皮中之馬氏層 (Malpighi's layer)，雖易因胰液素及鹼而受損傷，然當其有角質層 (corneous layer) 之中轉位時，則對於上記之酵素或藥物，發生極強之抵抗力。故吾人欲將各種蛋白從其性質上判然區別之，乃極困難之事也。

表皮細胞之原形質乾燥時，其細胞之內部 遂呈粒狀。瓦爾克爾 (Walker) 氏對此曾作兩個假定如下：即一，此種粒狀物質，含有 Keratohyalin 及 eleidin 二種物質，此物在油脂之中部，乃成為原形質之透明體而存在；二，表面角質層之細胞，同時復充滿於其中是也。

羅生達氏曾由皮中最初除去凝固性蛋白及類黏液質，次則使胰液素發生作用，然後更使胃液素發生作用，然後對其所獲得之不溶性餘渣，命名為角質蛋白。而由犬皮及犢皮所得之結果如次：

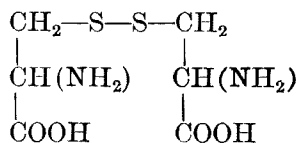
		由犬皮所得者 (乾物)	由犢皮所得者 (乾物)
背	甲部	5.28%	36.15%
腹	部	5.53%	25.73%
臀	部	6.41%	19.91%

關於角質蛋白之元素組成，凡拉爾 (Van Laar) 氏曾就人毛研究之，而蕭勒爾 (Schorer) 氏亦曾就羊毛研究之，今將其研究結果揭示如下：

	人毛	羊毛
C	50.55%	50.65%
H	6.36%	7.03%
N	17.14%	17.71%
S	5.00%	4.61%
O	20.95%	20.00%

角質蛋白與膠原質，其性質各自不同，故由化學方法，可以行脫毛工作焉。

Cystine 之構造式為



因其—S—S—鏈，容易為強鹼或硫化物所破壞，故在除去角質蛋白質之工程，可以應用此種方法；後章所述之石灰乳浸漬之目的，即在

是也。

據梅李爾氏之聲述，謂若角質蛋白在 25°C . 以下，與鹼溶液接觸時，則較生膠質更形多量起加水分解之作用。雖然，若生膠質與酸液接觸時，則又較角質蛋白更多量起加水分解之作用也。梅氏又謂：硫化物對於角質蛋白起反應，而形成新化合物，此種化合物遇鹼而起加水分解之程度，較角質蛋白本身容易甚多，然生膠質則全與此相反也云。

第五節 彈性蛋白(Elastin)

有一種蛋白乃交織於真皮外層之黃色彈性纖維，且包含神經與血管者，謂之彈性蛋白。體內所存之腱，為彈性蛋白之代表物。牡牛後頭部所存在之腱，雖特別稱之為 *Ligamentum nuchae*，然此亦由彈性蛋白所成者也。

西摩阿瓊斯(F. L. Seymour Jones)氏曾將截面約 1 cm.^2 之韌帶加以試驗，據稱其伸度為 150%，抗張力為 5 lbs. 以下云。西氏又謂腱徐徐溶解於石灰水中，此諒係受細菌之影響所致。如欲得彈性蛋白之試料，可先將腱浸漬處理於稀薄食鹽溶液中，然後以水洗滌，且以水煮沸之，然後置於 1% 氫氧化鉀之溶液中，於是再以水洗滌，而以醋酸處理之即得。次將其所剩之物，以鹽酸之 5% 冷溶液處理 24 小時之後，徐徐以水洗滌，再以水煮沸，而以酒精及醚洗滌乾燥之。經過此等手續所獲得之試料呈黃白色。此物雖既不為沸水所溶解，又不為冷酸及冷鹼溶液所溶解，然若置於濃無機酸中而加熱時，則溶解甚易。彈性蛋白因加水分解之結果，所生之氨基酸類，有如下表：

Glycine	25.8%
Alanine	6.6%
Valine	1.0%
Leucine	21.1%
Glutamic acid	0.8%
Phenylalanine	3.9%
Tyrosine	0.3%
Proline	1.7%
Arginine	0.3%

關於從 *Ligamentum nuchoe* 所得之彈性蛋白，齊騰登 (Chitenden) 及哈爾特 (Hart) 兩氏曾獲得：

C	54.24%
H	7.27%
N	16.70%
O	21.79%

至關於皮之彈性蛋白，若單恃上記之結果而判斷決定其一般，則又確非正當也。蓋若就由體軀之其他部分所得之彈性蛋白而比較之，則亦難免有多少之差異，然製造此等試料，卻非易事故也。

在製膠 (glue) 時，吾人可發見多量之彈性蛋白，在以水將皮煮沸之後，仍有殘存之事實。且皮中之彈性蛋白纖維，受酸及鹼之稀薄溶液所作用之速度雖極緩慢，然在中性之胰液素溶液中，則為極易溶解之物也。至於胰液素對於彈性蛋白之作用如何，容後述之。

據威爾遜 (Wilson) 及陶布 (Daub) 兩氏實驗之結果，據稱飽和石

灰溶液在 20°C. 之中，僅接觸三星期，遂開始對犢皮中之彈性蛋白發生作用，五星期後，遂完全將其分解無遺矣云。

此外，梅李爾 (Merrill) 及陶布 (Daub) 兩氏又曾試驗硫化物對於犢皮之彈性蛋白纖維之影響。二氏曾在 20°C. 中將皮放置於濃度各自不同之硫氫化鈣 $\text{Ca}(\text{SH})_2$ 之飽和溶液中，而時時用顯微鏡檢驗彈性蛋白被破壞之狀態，其結果謂當 $\text{Ca}(\text{SH})_2$ 之濃度在 0.01—0.09^{mol}/l. 時，其分解速度與純 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之情形全同。故由此結果，可知硫化物對於彈性蛋白，實無何等作用也。

羅生達氏在抽出彈性蛋白時所用之方法，係先行除去皮中之凝固物質及類黏液質，然後在 37°C. 藉鹼性胰液素之作用，使起加水分解而得之者也。經過 24 小時之後，將該液除去，然後用新鮮之胰酵素 (Pancreatin) 使與分解物作用 96 小時之久，於是將其濾液中之氮予以定量，以係數乘之，而以之為彈性蛋白焉。茲將犬皮犢皮中所含有之彈性蛋白之乾物百分率示之如次：

			犬 皮	犢 皮
背	甲	部	2.41%	16.74%
腹		部	5.49%	19.43%
臀		部	2.05%	12.31%

此外麥克勞林及泰斯兩氏又分析真皮中之彈性蛋白，而得犢皮為 0.05%，牝為 0.27%，去勢牛皮為 0.92%，此皆乾物百分率也。至於在上記之羅生達氏之分析結果中之所以表示高率者，乃因有角質蛋白之分解產物共存之故也。

第六節 網素組織 (Reticulin)

馬奇凱小姐(Miss Madge Kaye) 曾從皮中摘出網素 (reticulin) 組織, 據凱 (Kaye) 及洛伊德 (Lloyd) 兩氏之報告, 謂此種組織存在於生膠質之纖維間, 如以酸使生膠質膨脹時, 則可在顯微鏡下明白認出云。且謂此物雖以水、稀薄酸、或鹼煮沸, 亦不起何等作用, 即或使之冷凍, 或以濃酸或濃鹼處理之, 亦有長時間耐受之性質云。其新鮮者, 雖不受胰液素之作用, 然卻極易為胃液素所分解。皮中所存在之 reticulin 雖云極少, 然其所在, 則在結締組織等之中作細線網狀也。

第七節 銀面外表之蛋白質

此物對於普通之化學方法, 具極大之抵抗力, 雖生膠質或上皮或毛因強度之鹼溶液作用, 而至完全破壞, 然其覆蓋銀面表面之蛋白質煮沸時, 其構成雖起變化, 然尚依舊維持薄膜之原型, 至若生膠質則完全變為角質蛋白之溶液矣。且雖至彈性蛋白纖維一切皆完全為胰液素溶液所液化時, 獨有此物仍不受該酵素之影響。然對於 pH 6.5—8.0 之水, 則容易受腐敗菌之作用而液化, 然此時可以因添加酸、鹼、或鹽類而加減其影響也。而此種纖維, 對於皮之重量, 雖不過為極少之存在, 然在製革工業上, 實居極重要之地位。其理由一則因此種薄膜乃形成銀面本身之物, 而銀面本身乃賦與美觀之根本要素, 二則因此種銀面之形狀, 各因動物之種類而不同, 吾人可以一見而辨明其原皮之為何物, 故在鞣皮後, 鑑定其原皮時, 殊有重要之功效也(參觀第 20 圖—第 44 圖)。且此物

與生膠質對於鞣料及染料等之吸收量亦不同，故一觀革之截面，即可知其原皮之爲白也。且關於革之買賣價格之決定，雖有種種之係數，然此種銀面之破損與否，則常成爲其一大係數也。

第八節 生膠質

生膠質乃皮中存在最多之蛋白，在鞣皮時爲最重要之一部分，蓋此爲革之根本故也。此物由多量白色纖維之束所成，此白色纖維束，乃構成真皮之結締組織者也。如欲製之而爲試料時，祇須將皮之其他一切部分除去即可。詳言之，即將肉面之組織切除之後，將皮徐徐用水洗之，次以食鹽10%之溶液洗滌之，此時必須在液槽中施以迴轉器，而數次換以新鮮之溶液爲要。由皮所溶出之蛋白，因此種溶液之迴轉，遂經由皮之表面而除去，此種工作，須再三反復行之。次則在0.1%濃度之硫化鈉溶液中，使石灰充分飽和，而在其混合溶液中，將皮攪拌數日，直至毛容易從皮除去以爲度。如是則可以用小刀將毛及表皮細胞物質，從銀面除去矣。次則用剝皮機將銀面除去。其次爲除去皮中所含有之石灰起見，徐徐以水洗之，更將皮在40°C. 中浸漬於1 l. 中含有 U. S. P. Pancreatin 1 gr. 第一磷酸鈉 2.8 gr., 1 mol 濃度之 NaOH 18 c.c. 之混合溶液中5小時，如是則可以將皮中所含有之彈性蛋白纖維及角質蛋白分解除去矣。次則將皮切爲細片，而在有攪拌器之水槽中洗滌之。此時加以鹽酸，直至以甲基橙 (methyl orange) 爲指示藥呈弱酸性之程度，於是充分攪拌後，以流水洗滌一晝夜。如是翌日爲除去此中所含有之水分起見，用濃度各各不同之酒精，由濃度之低者以至高者，漸次提高脫水之度，

更浸漬於二甲苯(xylen)中而脫脂,更使之在空氣中乾燥,直至二甲苯之臭氣消失爲止,然後再以粉碎機(參觀第46圖)製成粉狀,此即一般所謂皮粉者是也。

麥克勞林氏對於上記之方法,謂宜用剝皮機(splitting machine, Spaltmaschin)脫毛。將此在水中用 70°C .加熱處理時,生膠質遂徐徐液化而



第46圖 皮革粉碎機

變爲動物膠。而此種機構,目下雖尙不明,然霍甫邁斯特(Hofmeister)氏則提出如下之暗示焉。

『生膠質乃動物膠之無水物 此兩者有可逆之關係,故如將動物膠在 130°C .乾燥時,吾人即可復得生膠質矣。』而此時動物膠之性質,因加熱而起變化,故其在水中較常態者稍形膨潤,且極難液化焉。關於霍甫邁斯特氏之工作,亞力山大(Alexander)氏評論之曰:『生膠質此種狀態之中,是否變化而爲動物膠,固乃極大之疑問,然若以下一事觀之,則余以爲實有可能焉:即構成動物膠之粒子,因除去水分之故,愈形接近不可逆性之凝膠(gel)之形,於是而此物遂變而爲不溶性物質矣。』

據斯密斯(C. R. Smith)氏之報告則謂:一、將動物膠在 100°C .乾燥之後,再加以 128°C .之熱時,則重量百分率,減少1.25%;二、此物極難膨化,在 $35-40^{\circ}\text{C}$.之中,溶解於水而完全復於軟膠狀。且斯密斯氏雖承認將動物膠在 128°C .之中乾燥時,可變爲生膠質,然彼謂:此生膠質保有動物膠之形,而爲不易分散之物。而恩默特(Emmeth)及基斯

(Gies) 兩氏則又暗示謂膠原質之變化而為動物膠，乃因其分子之再配列之故。

普林默 (Plimmer) 氏謂：對於胰液素之作用，不受何等影響之此等蛋白，在其受胃液素作用之前，其單位概有無水之核。動物膠容易因胃液素或胰液素而起加水分解，然生膠質雖因胃液素而起加水分解，卻不因胰液素而起分解作用也。吾人深信普林默氏之說，實已確證霍甫邁斯特氏生膠質之無水構造說矣。然其後托馬斯 (Thomas) 及西摩阿瓊斯 (Seymour-Jones) 兩氏，則謂膠原質在正當條件之下，因胰液素而起加水分解。據爾後庫翁 (Kuhne) 及愛華德 (Ewald) 兩氏之研究結果，則謂：生膠質如不豫先以酸或鹼膨化之，則不能因胰液素而分解云。然此說誤也，蓋彼僅歸因於定性的觀察而云然者也。至於胰液素對於生膠質之作用，另於別項說明之。

霍甫邁斯特氏又作生膠質之元素分析，其所得結果如下：

C 50.75%

H 6.47%

N 17.86%

O 24.33%

此外，克利 (Kelly) 氏又從皮粉獲得 N 17.88—18.06% 之結果，從新鮮牝牛真皮獲得 N 17.76—17.91% 之結果，吾人由此可知生膠質所含氮量之大體矣。

生膠質雖在常溫之中，因酸或鹼之濃溶液而起加水分解，然必需相當之長時間；但如加以熱，則加水分解便迅速矣。關於動物膠因酸、鹼、

胃液素及胰液素而起加水分解之研究，諾斯羅布氏 (Northrop) 謂在分解之初期，因鹼、胃液素、及胰液素而分解者，皆有類似的關係，唯獨因酸而分解者，則完全不同云。諾氏曾將種種之縮氨基酸 (peptides) 系蛋白之加水分解之速度，加以比較研究，而得如下之結果，謂：『可因胃液素而分解之，縮氨基酸核，雖亦可因胰液素而分解，然因胰液素所分解之核，則不能因胃液素而分解。』如是在此兩酵素所分解之蛋白中，其因胃液素所迅速分解者，僅能因胰液素而徐徐分解。其最易為胃液素或胰液素所剝脫之蛋白，不易為酸所分解，而易為鹼所分解。

托馬斯及福斯特兩氏曾將皮粉曝於約 1000 燭光之電弧 (Cooper-Hewitt arc quartz lamp) 數星期。在此期間內，時時將皮粉攪拌，俾其能充分與光線相接觸，而其因紫外線所發生之臭氧，則以唧筒隨時除去之。其受過此種處理之皮粉，呈淡黃色。此種皮粉含有 N 17.96 ± 0.05%，而普通所得之皮粉，則為 N 17.82%，兩者並無大差。且如將上記之在紫外線中曝過之皮粉 2 gr. 與水 200 c.c. 入於鼓形筒迴轉時，其皮粉之 27.8% 即行溶解於此水中。

且曾與紫外線接觸過之皮粉，與 Hemlock 單寧之結合量，遠較常態之皮粉減少。又如使醌 (quinone) 溶液作用於此種皮粉時，與常態之皮粉之醌吸着量相較，兩者間并無何等差異之存在。吾人由此種研究之結果，可斷言：紫外線所及於皮粉之影響，今日尚在未開拓之狀態也。

毛哀納 (Meunier) 及萊 (Rey) 兩氏，曾將羊毛曝於紫外線，而發見羊毛中所含有之硫已增加其活性度。詳言之，即在紫外線下曬曝過之羊毛對於甲基紅 (methyl red) 呈酸性反應，增加對於醌之結合力，而減

少對於 alloan 之結合力是也。

羅生達氏將皮除去凝固蛋白、類黏液質、及彈性蛋白之後，在 37°C. 之中，以胃液素使在 0.2% 鹽酸溶液中作用 24 小時，又更換新液，使作用 96 小時，而濾過之。如是羅氏就此濾液作氮之定量，而以 $N \times 5.58$ 定為生膠質。茲以乾物百分率，示羅氏之分析結果如次：

			犬 皮	犢 皮
背	甲	部	32.74%	39.66%
腹		部	21.13%	51.46%
臀		部	19.59%	58.83%

此外麥克勞林及泰斯兩氏又曾就最初業已除去上皮層及毛之試料，獲得如下之結果：

牡	皮	85.1%
牝	皮	87.2%
犢	皮	84.0%

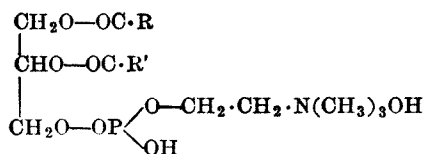
此皆乾物百分率也。

第九節 脂肪成分

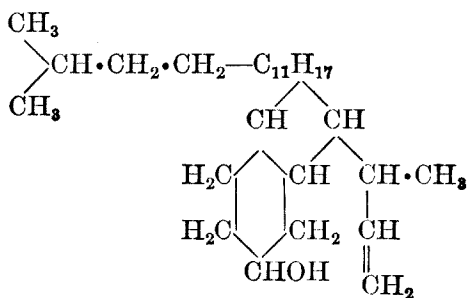
與蛋白共存於皮中之脂肪族，有類脂質 (lipoids) 及高級油脂 (lipins)，然此等脂肪乃成蠟及脂肪酸之形，而與蛋白相結合者也。lipins 在皮中，亦存在於脂肪腺，脂肪組織，真皮之脂肪層，血液及漿液之中。

在真正之脂肪以外，而存在於皮中之重要 lipins 為腦素 (leci-

thins) 及膽石醇 (cholesterols)。腦素乃可以脂肪酸之一根與磷酸及 choline(trimethyl oxyethyl ammonium hydroxide) 相置換者,茲可如次式表示之:



此處之 R 及 R' 與脂肪酸之根相當。膽石醇乃屬於萜 (terpane) 之第二醇, 文丹斯(Windans) 氏示之如次:



$\text{C}_{11}\text{H}_{17}$ 根之構造今尚不明也。

Lecithins 無須他力之助,而可在水中成乳濁液 (emulsion)。將大豆中所含有之 lecithins 使用於革之加脂工程時,則成為浸透於其他脂油之革組織中之補助劑,故德國在往昔即使用之,且有關於此之專利焉。

膽石醇自身在水中雖缺乏膠體性,然若加以 lecithins 時,此物則發生保護膠質之作用,故可獲得乳濁液之穩定也。此二者皆可溶於酒精及醚,兩者皆呈蠟狀,純膽石醇之熔點為 149°C 。

麥克勞林及泰斯兩氏將豫先業已除去上皮及毛之皮，初用丙酮，純酒精，最後用醚抽出之，其所得全脂肪質之結果如次：

牡 皮	0.76%
牝 皮	0.13%
犢 皮	0.45%

此等值皆為對於生皮重量之百分率而言，故如欲製為乾物百分率時，則應將此等值以三倍乘之。且麥、泰兩氏又附言謂：此等脂肪質在皮之外層則甚濃，其中層之濃厚則居中位云。如將經上記方法所抽出之皮，更用丙酮及酒精繼續抽出，且此時復添加種種分量之醋酸時，則脂肪質之抽出量，遂因酸之濃度增高，而隨之以俱增焉。而在醋酸 10% 時，與全然未添加酸時之抽出量相比，可以得到三倍量之抽出物，由此結果而觀之 因脂肪質與蛋白相結合之故，在其蛋白行加水分解之前，有機溶劑不能作用於脂肪質，故不能完成抽出工程也。此種加水分解，乃藉細菌之作用行之，而同時所抽出脂肪質之酸度復增高。如在剝皮後放置之，則所酸化之脂肪酸之分量亦增。此時若將皮鹽藏之，則可防止此種結果。

麥克勞林及泰斯兩氏曾由牝、犢及山羊之各真皮抽出脂肪而獲得如下之結果焉：

	牡 皮	犢 皮	山 羊 皮
碘 值	44—48	15.9	25.5
鹼 化 值	198.20	199.2	177.0
屈 折 率 25°C.	1.46	1.49	1.46

第十節 無機物

皮中所含有之血液及漿液中在非蛋白質——即脂肪質——之外，尚含有糖分及鹽類。磷酸鹽、碳酸鹽、硫酸鹽、鈉、鉀、鎂、及鈣之氯化物，皆為所含鹽類中之主成分也。鐵及硫黃，血液之血色素中含有之。茲將麥克勞林及泰斯兩氏分析生皮中所含無機物之結果，表示如次：

第1表 生真皮中所含有之礦物質分析百分率

	去勢牡皮	牝皮	犏皮	牡皮	山羊皮
灰 分	0.4530	0.3630	0.4950	0.4920	2.85
SiO ₂	—	0.0037	0.0048	—	—
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	0.0107	0.0190	0.0134	0.0124	0.5650
CaO	0.0101	0.0038	0.0095	0.0124	0.0190
MgO	0.0032	0.0036	0.0073	0.0039	0.0253
NaCl	0.4450	0.3530	0.4430	0.4825	—
Cl	0.2730	0.2130	0.2690	0.2930	—
SO ₂	0.0720	0.0614	0.0952	0.0689	1.0480
P ₂ O ₅	0.0318	0.0262	0.0829	0.0334	0.0956
MgO : CaO	1 : 3.20	1 : 0.14	1 : 0.11	1 : 0.37	—
P ₂ O ₅ : CaO	1 : 0.32	1 : 0.14	1 : 0.11	1 : 0.37	—

上記之試料，為已豫將上皮及毛部之各層除去後之生真皮，故在換算為乾物百分率時，須以三倍乘其值。

又據布朗 (Brown) 氏之研究，人皮，犬皮，及兔皮中之鈣、鎂、鈉及鉀含有量如下：

試料	皮之種類	乾皮 100 gr. 中所含有之平均 mg. 數			
		Ca	Mg	Na	K
10	人皮	46	30	360	239
10	犬皮	43	27	201	238
18	兔皮	74	35	181	148

上記之試料，乃以麥克勞林及泰斯兩氏之試料爲標準所造成者，其法係將此等物充分乾燥後，燒成灰分，然後就此灰分而分析上記之四元素者，至於因動物之習慣，性質，性別，年齡，飼料等而生大差，則又不待言也。

第八章 生膠質之等電位點

(以下所記之生膠質片粉之製造法及其等)
(電位點之決定法,皆著者研究之一端也。)

第一節 等電位點之意義

生膠質爲一種蛋白,故爲兩性帶電體 (ampholyte)。換言之,生膠質同時具有弱酸及弱鹽基之兩性質,然此兩性質原非平等。即由此而解離之 H^+ 及 OH^- 之濃度不同故也。爲生膠質之時,其鹽基性占優勢。而因此種蛋白難溶,故不似一般溶性蛋白,不能測定其滲透壓,導電度,黏度等,而發見其在一定之 pH 值之處,示急激低值之所謂該物之等電位點焉。然知其在 pH 值中之最小膨化度,及發見最適絮狀化點則皆不難,此時最適絮狀化點 (Flockungsoptimum Punkt) 則與等電位點相一致者也。換言之,製成任意一種保持氫離子濃度之緩衝液 (Pufferlösung),如在將此等蛋白投入其中之際,而發見蛋白最大絮狀沈澱之緩衝液,則可以此 pH 值視爲此蛋白之等電位點。而在此點之中,此種蛋白當然不能發生酸或鹽基之作用,卽以此時所示之 pH 值定義爲此蛋白之等電位點焉。

換言之,吾人可曰:『蛋白在此點之陽性及陰性電荷,有相互之關係,其總和與最大值相近。』鞣皮之以此點爲境界,而在上下行之事實,則尤爲饒有興味者也。

所謂生膠質之等電位點,現已能用種種方法決定之。

托馬斯及克利(A. W. Thomas and M. W. Kelly, J. Am. Ch. Soc. 44, 195 [1922]) 兩氏在決定生膠質之等電位點之際，曾使用酸性及鹽基性染料為補助劑，且復採用膨化法 (swelling method)，而發見其最小限度之點。其結果兩氏謂生膠質之等電位點存於 $\text{pH}=5$ 云。

頗特爾氏(E. C. Porter, J. I. S. L. T. C. 5, 259 [1921]; 6, 83 [1922]) 則依膨化法而主張生膠質之等電位點為 4.8 焉。

古斯達夫桑氏(K. H. Gustavson, J. I. S. L. T. C. 10, 203 [1926]) 在決定等電位點時，曾混合 formate 及 acetate，更對此加以一定量之硫酸鉻鞣液而以其 pH 值為 2—6，次則對於此等液各加以一定量之皮粉而攪拌放置之，更測定此等之 pH 值，彼發見關於等電位點，在鞣製之前後，其鞣液之 pH 值不變。換言之，彼謂 $\text{pH}=5.04$ 為等電位點焉。

毛哀納及勒巴德兩氏(L. Meunier and P. Chambard, Rev. Gen. Colloid 1926, 161) 曾為同樣之目的而從事研究，報告謂 $\text{pH}=5.6$ 焉。

換言之，以上諸氏之實驗結果，在大體上雖屬一致，然在嚴密之意義上，則尚有詳加研究之餘地也。

今吾人考察以上諸氏之結果，其相異點果何在，則竊以為與其謂在其決定方法之差異，毋寧謂在此種實驗所使用之皮粉 (Hauptpulver)。換言之，吾人可信彼等為將皮 (Haut) 行石灰乳浸漬法 (Ascher)，脫灰法 (Entäschierungs Prozess) 及浸酸法 (Pickel) 等起見，所製成之皮粉，與吾人所求之生膠質，實有幾分業已變質矣。

換言之，如斯獲得之等電位點，可以認為裸皮 (Blosse) 之等電位

點，故深信由上記之實驗結果，而決定生膠質之等電位點，殊屬不當。本實驗之生命，實存於斯也。

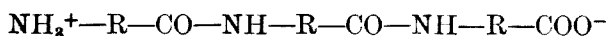
第二節 生膠質片末之製造

屠殺年約五歲之牝牛，剝去其皮，除去其所附着之肉塊及脂肪塊，依適當之大小而切斷之，在 13°C. 中以流水洗滌 10 小時，而除去其中所含有之血液。

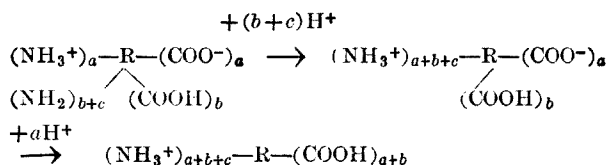
其次為獲得純度較高之生膠質起見，將上述之皮，剝割其銀面及有毛根組織存在之肉面，取之而以流水洗滌一小時，次在蒸餾水中洗滌二小時，然後懸垂之而使之乾燥於空氣中，最後切之為小片，而以石油醚脫其脂，次則令其在空氣中乾燥 10—12 小時，其次為更製成細片粉起見，將其用蒸餾水潤濕之後，投入於液體空氣中，使之冰結，然後用同上方法所得之乾皮，將此小片包裹而以鎚打擊之，而得片末焉。如用此法製造片粉時，較用常法所得之粉，無鐵粉等雜物混存其間，且深信此對於著者所行之以下所記之等電位點決定法，為適切之生膠質之粉片無疑也。

第三節 等電位點之決定

吾人承認生膠質乃由氨基酸類所成。且想像生膠質乃由此等氨基酸類之縮氨基酸類結合而為長鏈狀焉。例如：



而此種鏈在常識上，則認為乃如以下所示在生膠質互相結合者也。



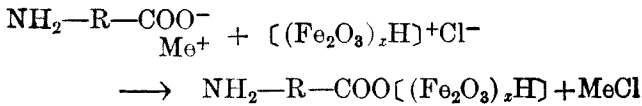
此時最初無電荷之氨基帶電，次則有電荷之酸性碳醯基放電，其結果則生膠質招致陽性電荷之增大。而生膠質因得帶電之酸或鹽基團之助，遂可向陽性及陰性之兩方自由變化。然在等電位狀態之中，則不與陰性或陽性物質呈反應也。

若生膠質與某種膠質物作用時，則吾人可將其狀態作如下所述之觀察。即此時在生膠質與所加用之膠體之間，其電位差發生主要之作用。換言之，在等電位點以上時，生膠質則單與陽性膠體起反應，反之，在等電位點以下時，生膠質則單與陰性膠體起反應，然若恰在等電位點時，生膠質則與陰性或陽性膠體皆不起反應，換言之，在等電位點時反對之帶電圈，遂無過剩之存在。是以吾人之決定等電位點，并非難事。換言之，吾人苟能在各自不同之 pH 值發見生膠質不與陰性膠體或陽性膠體相結合之點時，此點即吾人所求之等電位點也。今日在實驗時，對於陰性膠體所用者為膠態金，對於陽性膠體所用者為膠態鐵。此時之膠態金 (W. Ostwald, Die Welt der Vernachlässigten Dimensionen 7. u. 8. Aufl. S. 22.) 乃將單寧液為還元劑，作用於氯化金而得者也。

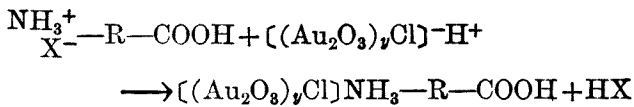
至於膠態鐵之製造，則係將氯化鐵加水分解於沸騰水之中而得者也。其次，此二種膠溶體宜各用棉膠 (collodium) 膜加以滲透分析，而與晶質 (Kristalloid) 相區別。膠體之電荷狀態，可以檢驗其電泳動而知之也。

此時為測知所需之膠體與生膠質反應所用之 pH 值，緩衝液乃以醋酸及醋酸钠混合溶液所製造者也。

陽性膠態鐵與陰性生膠質間之反應為：



至於膠態金與陽性生膠質間之反應，則可作次式觀之：



以下所記者，乃在各 pH 值指示生膠質片粉與膠體之相互沈澱現象之關係，吾人由其結果，可知等電位點之存於何處也。

第 2 表

試驗管 Nr.	醋 酸 鈉 0.1n (c.c.)	醋 酸 (c.c.)			生膠質 片末(g.)	膠態鐵 (c.c.)	pH	結果 *	
		1n	0.1n	0.01n					
A	1	1	1	0	0	0.2	10	3.74	-
	2	1	0	1	0	0.2	10	4.74	+
	3	1	0	0	1	0.2	10	5.74	+
B	1	1	1	0	0	0.5	10	3.74	-
	2	1	0	1	0	0.5	10	4.74	+
	3	1	0	0	1	0.5	10	5.74	+

* 上表中+表示生膠質片粉之吸着膠體，-表示生膠質片粉之不吸着膠體。

上記第 2 表表示等電位點存在於 3.74 與 4.74 之間。在 4.74 以上時，膠態鐵全部與生膠質作互相沈澱，餘留清澄液於試驗管之上部，而在 3.74 之時，則膠態鐵全無與生膠質相結合之現象矣。

是以著者更將 3.74—4.74 之間加以區分，而探求等電位點之所在（參觀第 3 表），而吾人由第 3 表得知等電位點存在於 pH 4.44—4.74 之間也。

第 3 表

試驗管 號碼	醋 酸 鈉 0.1n (c.c.)	醋 酸		蒸 餾 水 (c.c.)	生 膠 質 片末(g.)	膠 態 鐵 (c.c.)	pH	結 果
		1n	0.1n					
1	1	—	0.8	3.2	0.2	10	3.84	-
2	1	4.0	—	—	0.2	10	4.14	-
3	1	2.0	—	2.0	0.2	10	4.44	-
4	1	1.0	—	3.0	0.2	10	4.74	+
5	1	0.5	—	3.5	0.2	10	5.04	+
6	1	0.25	—	3.75	0.2	10	5.34	+

更將上記之值加以區別，而得第 4 表所示之結果焉。

第 4 表

試驗管 號碼 Nr.	醋 酸 鈉 0.1n (c.c.)	醋 酸 0.1n (c.c.)	水 (c.c.)	生 膠 質 片末(g.)	膠 態 鐵 (c.c.)	pH	結 果
1	1	2.00	2.00	0.2	5	4.44	-
2	1	1.80	2.20	0.2	5	4.49	-
3	1	1.62	2.38	0.2	5	4.54	-
4	1	1.46	2.54	0.2	5	4.59	-
5	1	1.31	2.69	0.2	5	4.64	-
6	1	1.18	2.82	0.2	5	4.69	-
7	1	1.06	2.94	0.2	5	4.74	+
8	1	0.97	3.03	0.2	5	4.79	+
9	1	0.87	3.13	0.2	5	4.84	+

吾人由上記之結果,可知生膠質之等電位點為 pH=4.69 也。

著者復依照與前記四表之實驗相同之方法,更以膠態金實驗之,
(參觀第 5、6、7 表)其結果如第 5 第 6 第 7 表。

第 5 表

試驗管 號碼 Nr.	醋酸鈉 0.1n (c.c.)	醋 酸 (c.c.)			生膠質 片末(g.)	膠態金 (c.c.)	pH	結果
		1n	0.1n	0.01n				
1	1	1	0	0	0.2	10	3.74	+
2	1	0	1	0	0.2	10	4.74	-
3	1	0	0	1	0.2	10	5.74	-

第 6 表

試驗管 號碼 Nr.	醋酸鈉 0.1n(c.c.)	醋 酸 (c.c.)		水 (c.c.)	生膠質 片末(g.)	膠態金 (c.c.)	pH	結果
		1n	0.1n					
1	1	0.80	—	3.2	0.2	10	3.84	+
2	1	—	4.0	—	0.2	10	4.14	+
3	1	—	2.0	2.0	0.2	10	4.44	+
4	1	—	1.0	3.0	0.2	10	4.74	-
5	1	—	0.5	3.5	0.2	10	5.04	-
6	1	—	0.25	3.75	0.2	10	5.34	-

第 7 表

試驗管 號 碼	醋 酸 鈉 0.1n (c.c.)	醋 酸 0.1n (c.c.)	水 (c.c.)	生膠質 片末(g.)	膠態金 (c.c.)	pH	結 果
1	1	2.00	2.00	0.2	5	4.41	+
2	1	1.80	2.20	0.2	5	4.49	+
3	1	1.62	2.38	0.2	5	4.54	+
4	1	1.46	2.54	0.2	5	4.59	+
5	1	1.31	2.69	0.2	5	4.64	+
6	1	1.18	2.82	0.2	5	4.69	+
7	1	1.06	2.94	0.2	5	4.74	-
8	1	0.97	3.03	0.2	5	4.79	-
9	1	0.87	3.13	0.2	5	4.84	-

吾人由上記第 7 表,得知生膠質之等電位點爲 $\text{pH}=4.69$ 也。

結論:

1. 現已用至今尙無人嘗試之方法製造生膠質片粉矣。
2. 當決定上記之生膠質片粉之等電位點時,假助於膠態鐵及膠態金,而結果獲得其值爲 $\text{pH}=4.69$ 焉。

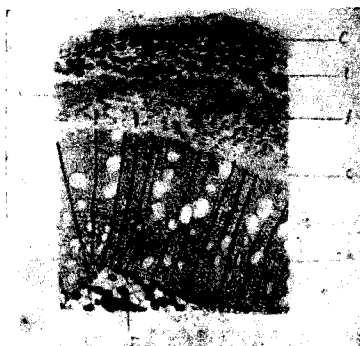
第九章 單寧(鞣質)之化學

水中浸以植物之樹皮，木質，根，葉，及果實等之後，其浸出液中，投以動物膠時，則膠便沈澱於其中，且與皮粉作用時，皮中之蛋白質即行收斂而變為不溶於水之物質。如在此浸漬液中將生皮浸漬，則與皮中之蛋白質作用而生成所謂革，以水洗之，則成為不容易復歸原皮之狀態矣。浸漬液中之具有此種性質者，謂之為單寧或稱鞣質 (tannin) 即普通所謂鞣酸 (tannic acid) 是也。單寧之水溶液有澀味，遇鐵鹽則呈黑藍色或黑綠色，且雖與生物鹼 (alkaloid) 相結合亦生沈澱。分離純粹之單寧，或研究其組織之構造，皆為極饒興味且極艱難之事也。

最有功於單寧之有機化學者，為故愛米爾費雪爾 (Emil Fischer) 氏，關於單寧之化學，由費氏及其門弟子等所開拓之處實多也。

第一節 單寧之生成及單寧原料數例

第 47 圖示柏樹幹之截面，*C* 為軟木層 (corky layer)，*t* 為單寧細胞 (tannin cells)，*f* 及 *St* 為硬質細胞 (stone cells) 及其他，*Ca* 為成形組織 (cambium)，*Mr* 為材質部 (medullary ray)，*P* 為樹脂 (pitch)。而單寧在樹皮中之作用，



第 47 圖

乃對於蟲害之抗劑，關於單寧之生成，雖尚多未明之點，然似係成形於成形組織層，而貯藏於軟木質中也。

可以為單寧原料之植物之種類，其數雖云甚多，然其產量既多，成長又速，所含單寧之量復多，且有經濟的價值者，則通全世界為數甚屬有限。以下所圖解者，其一部也。(參觀第 48 圖—第 52 圖)



第 48 圖 柏 (學名 *Quercus Pinus*)



第 49 圖 洋柯子 (*Terminalia chebula*)



第 50 圖 櫚 (*Nauclongambier*)



第 51 圖 *Acacia catechu*



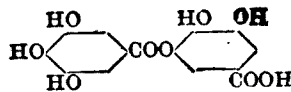
第 52 圖 a
Acacia Pycnantha



第 52 圖 b
Acacia decurrens

第二節 單寧之有機化學

一八五二年斯特勒克 (Strecker) 氏曾主張單寧爲葡萄糖 (glucose) 與沒食子酸之化合物。其後萬提根 (Van Tieghem) 氏又在單寧之加水分解產物中發見葡萄糖，而波特文 (Pottevin) 氏又發見單寧因 *Aspergillus Niger* 之酵素而受加水分解，且在其產物之中亦發見葡萄糖。其後西夫 (Schiff) 氏復認定單寧僅爲二沒食子酸 (digallic acid) 而表之以下式焉：



西夫 氏之此式，雖爲一般所引用，然邇後業已確認二沒食子酸，并非單寧本身矣。

華爾登 (Walden) 氏曾測定導電係數，光之吸收及對砷酸 (arsenic acid) 之影響，而證明西夫 氏之所謂二沒食子酸說，與天然之單寧相異

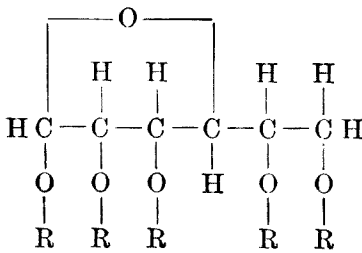
甚大也。

費雪爾氏及其共同研究者，曾思決定最初爲斯特勒克氏所發見之葡萄糖，抑果真爲單寧之一成分，抑僅爲單寧之不純物之問題。換言之，彼等假定單寧分子無酸性碳醯基，認爲單寧溶液呈弱鹼性，且單寧可與乙酸乙酯(ethyl acetate)同時抽出。故欲由酸之不純物將單寧分離之。其方法已由潘尼克(Paniker)氏及斯梯阿斯尼(Stiasny)氏各別發見。兩氏將單寧溶解於乙酸乙酯，而將沒食子酸鈉留存於其水溶液中，一如其所已豫想者然。兩氏爲更獲得證據證明單寧無遊離之酸性碳醯基起見，就市場販賣之數種不同之單寧，利用此種精製方法，遂獲得可以實際確認之成分焉。

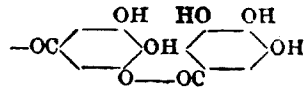
將已精製之單寧用硫酸施以加水分解之後，兩氏發見有葡萄糖7—8%存在於其中。而就最純粹之試料試驗之結果，業已確認單寧葡萄糖一分子與沒食子酸(gallic acid)十分子相結合之事實焉。而在單寧之中，除沒食子酸之外，即酚甲酸(phenol corboxylic acid)亦未能發見。且即在加水分解受鹼之影響時亦然。因鹼之過剩及排除空氣之故，沒食子酸之鹼鹽，遂可在比較的純粹狀態之下獲得其多量。

費雪爾氏以爲其最足以確實證明單寧構造之假說，其方法厥爲合成單寧也。費氏一方面認爲單寧無酸性碳醯基，因此而沒食子酸亦必全部結合而爲酯(ester)也無疑，他方又以爲單寧爲五乙醯化葡萄糖(penta. acetyl glucose)之形，即視爲葡萄糖之一分子與二沒食子酸之五分子成酯狀而結合。費氏即根據上述假想之條件，而開始其研究焉。氏於製造 pentametadigalloyl- β -glucose 已告成功；且彼復已知此乃

由中國產五倍子所採集單寧之異性體也。所謂 gallotannic acid 之構造式如次式書之：



此處之 R 示：

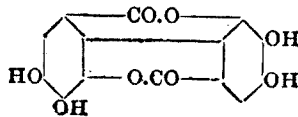


佛勞伊登柏格 (Freudenberg) 氏則以較 catechol, pyrogallol 式分類法，更為正確之形式將單寧分類，其一即起加水分解之單寧，其苯核因氧原子而結合為更複雜之物；其他即縮合單寧，此等之核，因碳原子鏈而互相結合，雙沒食子酸(ellagic acid)，即其例也。

屬於上記第一類者，更可以分為三種：(1) depside，即酚甲酸酯之結合，或與其他氧化物之結合，(2) 所謂單寧或高級醇及醣類與酚甲酸酯之結合，(3) 配醣物(glucosides)。配醣物可因 tannase 或乳濁液之氧作用起加水分解，而成為單純之組成；tannase 乃 *Aspergillus niger* 所具有之一種能（酵素）也。

屬於第二類者，與屬於第一類者不同，不能因氧而分解為單純之組成。屬於第二類之大多數，因溴素而生沈澱，又如以氧化劑或強酸處理時，則縮合不定形之單寧，即 red 是也。於此復視其是否含有 phloroglucin 而分為二種，而 catechines 乃屬於 phloroglucin 者，quebracho 之單寧乃其代表也。

於 quebracho 及檳榔膏精 (gambier extract) 之溶液中添加酸所生之沈澱物——即 red 或 phlobaphenes——乃 phloroglucin 之氧化產物，此可由此等單寧因氧化程度之增進，而增其量而知之。phlobaphenes 之構造今尚不明。而 ellagic acid 乃在焦沒食子酸系之單寧溶液中形成之物，其構造與 phlobaphenes 相較，甚為簡單；換言之，



乃格勒布 (Graeb) 氏所暗示之沒食子酸之構造。此外白爾金 (Perkin) 氏復將單寧作如下之分類，此種分類法乃製革工廠中所常用者也。

白爾金氏之分類法 白爾金 (Perkin) 氏將單寧分為三族：即 (α) 族中包含 depsides 或 gallotannins, (β) 族中包含 diphenylmethyloides 或 ellagitannins, (γ) 族中包含 phlobatannins 或 catechol-tannins。吾人由此等單寧各自所示之如下之反應，可以知其特徵焉。

1. FeCl_3 : α 為藍色, γ 為綠色。
2. 與稀硫酸煮沸: α 則生成 gallic acid。β 則沈澱 ellagic acid。γ 則沈澱 phlobaphen——即 red。
3. 溴素水: γ 起沈澱。
4. HCl 與木材: γ 則示 phloroglucinol 反應或 resorcinol 反應, α 及 β 則無反應。
5. 鹼溶液: α 則生 gallic acid 及少量之 pyrogallol。γ 則生 protocatechuic acid。
6. 在甘油中加熱: α 則生 pyrogallol, γ 則生 catechol。
7. 使 $\text{H}\cdot\text{CHO}$ 及 HCl 作用: γ 雖完全沈澱, 而其餘則不沈澱。
8. 在 $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ 中使 $\text{Pb}(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_2$ 作用: α 雖沈澱, 而 γ 則不沈澱。

第三節 天然單寧之分類

本分類係依據白爾金氏分類法之分類記載，1. 示原料，2. 示被遊離者之色及形，3. 示分子式，4. 示溶劑，5. 示比旋光度(光轉偏極係數)，6. 示第二鐵鹽之作用所成之色，7. 示關於組成之特徵。

Beech tannin. γ . 1. 赤櫟之樹皮。3. $C_{20}H_{22}O_9$ 。

Caffetannic acid. γ . 1. Ca 及 Mg 鹽類咖啡質; Chiococcabrachiata, Nux vomica; St. Ignatius beaus; 巴拉圭所產之茶, *Illex paraguensis*。2. 非結晶體之粉。4. H_2O , C_2H_5OH 。6. 暗綠色。

Carthanic acid. γ . 1. heath, *Calluna vulgaris*。2. 琥珀色粉。6. 暗綠色。

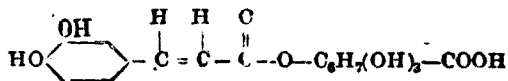
Carnaigre. γ . 1. 桑果之球根, *Rumex hymenosepalus*。2. 亮黃色粉。3. C, 58.10; H, 5.33。4. H_2O 及 C_2H_5OH 。6. 綠色。

訶子酸* (chebulinic acid), Eutannin. α . 1. *Myrobalans*, *Terminalia chebula* 之果實。2. 斜方晶形柱或無色針狀結晶。3. C, 50.60; H, 3.65; 恐係 $C_{34}H_{30}O_{23}$, 雖為空氣乾燥之物質, 縱在 100° 消失之結晶, 尚含水分 16.5%。在滴定或丙酮中之沸點上昇所得之分子量為 806。4. 溫水, 酒精, 丙酮, 乙酸乙酯。5. $\alpha_D = +61.7^\circ - 66.9^\circ (H_2O)$, $\alpha_D^{18} = +85^\circ \pm 4^\circ$ (純酒精), $\alpha_D^{23} = -60^\circ$ (1% 丙酮), $\alpha_D = +59^\circ - 67^\circ$ (1—2% 酒精)。6. 青黑色。7. digalloylglucose 與二鞣度酸 $C_{14}H_{14}O_{11}$ 之間, 一見呈均一狀。 $C_{14}H_{14}O_{11}$ 為除去 $2H_2O$ 者。

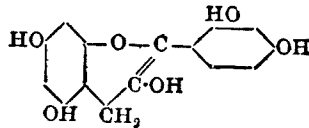
Cherry bark tannin. γ . 1. *Prunus cerasus* 之樹皮。3. $C_{21}H_{20}C_{10}\frac{1}{2}H_2O$ 。6. 綠色。

Chestnut tannin*. α . 1. 西班牙所產之栗之葉, 樹皮, 木質。 *Castanea vesca*。3. 精製單寧, C, 50.79; H, 3.32; 分子量 400。4. 水。6. 暗綠色乃至暗青色。7. 由葉, 樹皮, 木質所採集之單寧, 可與他種單寧區別。

咖啡鞣酸 (chlorogenic acid)。1. 在咖啡質中, 咖啡鹼 (caffeine) 之一分子與一鉀鹽相結合。2. 結晶體。3. $C_{16}H_{16}O_9 \frac{1}{2} H_2O$ 。4. 溫水, 酒精, 丙酮, 乙酸乙酯。5. $\alpha_D = -33.1^\circ (H_2O, 1-3\%)$ 。6. 綠色沈澱。7. 3,4 二羥基桂皮醯金雞納酸 (3,4-dihydroxy cinnamoyl quinic acid):

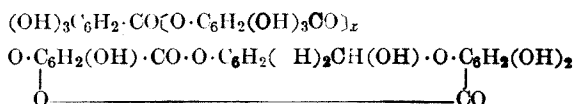


- Cinchona tannin, Quinotannic acid. γ . 1. 規那皮。2. 明黃色粉。3. $C_{14}H_{16}O_6$ 。
 4. 水,酒精。6. 綠色沈澱。7. 頗有吸濕性。
- Cocatannic acid. γ . 1. Erythroxyton coca 之葉。2. 黃色微細之結晶。3.
 $C_{17}H_{22}O_{10} \cdot 2H_2O$ 。6. 綠色。
- Colateine. γ . 1. Colanuts, Cola acuminata。4. 溫水,酒精,丙酮。6. 綠色。7.
 熔點 $257-258^\circ$ 。
- Colatin, Colatannin. γ . 1. Cola nuts, Cola acuminata。2. 結晶,明赤色非結
 晶體粉末。3. $C_{16}H_{20}O_8$ 。4. 酒精,丙酮,乙酸乙酯。5. 不活性體。6. 綠色。7. 熔
 點 148° 。
- Cortepinitannic acid. γ . 1. 蘇格蘭所產樅木之皮, Pinus Sylvestris。2. 明赤色
 粉。3. $C_{32}H_{34}O_{17}$ 。6. 強綠色。
- Cyanomachurin. 1. Artocarpus integrifolia 之木質。2. 結晶體。3. $C_{15}H_{12}O_6$ 。
 6. 紫色。7. 融點 290° 以上。有下之構造:



- m*-Digallic acid. α . 1. 在中國所產之單寧中,與葡萄糖同時化為酯。關於合成請參照
 次頁。
- Ellagic acid.* β . 1. 用稀硫酸煮沸法可由多數含有 ellagitannin 之單寧中採取
 之。Divi-divi, Myrobalan, 及 valonia 等為最良之原料。關於合成請參照次頁。
- Filitannin. γ . 1. 羊齒之根。Aspidium filix-mas。2. 赤褐色粉。3. $C_{41}H_{36}NO_{15}$ 。
 4. 水,酒精。5. 不活性體。6. 橄欖綠。7. 加以 125° 之熱,則水分喪失而成為不
 溶解性。
- Fraxitannic acid. γ . 1. 安列李可之葉。Fraxinus excelsior。2. 黃褐色潮鮮性
 粉。3. $C_{26}H_{32}O_{14}$ 。4. 水,酒精。6. 暗綠色沈澱。7. 加以 100° 之熱,則水分喪失,
 而成為不溶解性之物。因 $KMnO_4$ 之氧化而生 quinone。
- Gallotannin, gallotannic acid, tannin, tannic acid.* α . 1. 由各種櫟之葉
 及櫟之表面之沒食子而採集之。尤以 Quercus infectoria 及 Quercus lusitania
 (土耳其所產之單寧)係受 Cynips 種之昆蟲之刺截所製成。又由某種 Sumach 之葉
 或櫟之上之沒食子採取之。Rhus semialata (中國所產之單寧) 則由於 Aphis
 chinensis 昆蟲之開孔。2. 黃褐色粉。3. 五種類之平均, C, 52.50—53.70; H, 3.24
 —3.40. $C_{76}H_{52}O_{46}$ (E. Fischer), 分子量, 1247—1636 (用丙酮沸點上昇法而測定)。4
 水,酒精,乙酸乙酯。5. $\alpha_D^{20} = +58^\circ - +70^\circ$ (異種類, H_2O); $\alpha_D^{27} = +18^\circ$ (1 種類

C₂H₅OH)。α_D²²=+12.9°(丙酮)；α_D²²=+17.6°(精製品 C₂H₅OH)。6. 藍黑色。
7. 用稀硫酸所精製者，起加水分解而生 gallic acid 93.6% 及 glucose 6.8%。由
此考察之，可知至少為二種異物之混合物無疑。據 E. Fischer 之研究，彼謂單寧為
penta-*m*-digalloyl glucose。尼瀾斯坦 (Nierenstein) 氏則主張謂 gallotannin
恐係 polydigalloyl-leucodigallic acid 之無水物之 glucose(葡萄糖)，不然，則係
其遊離酸之 glucose。換言之，尼氏思之之見解如次式：



Gallitanic acid. γ. 1. Galium verum 之樹皮。3. C₁₄H₁₆O₁₀·H₂O。6. 綠色。

中國 Gallotannin(Gallotannin, Chinese tannin)。* α. 1. 請參照 Gallotannin

之項。2. 非結晶性黃色至明褐色粉。3. Penta-*m*-digalloylglucose。分子量 1700。

4. 參照 Gallotannin 之項。5. α_D²⁶=+73°(精製品, H₂O, 1%)；α_D=+45°—
53°(H₂O, 20%)，急激稀釋之 α_D=+135°—+140°(H₂O, 1.2%)；用 formamide
時，α_D=+13°；在丙酮中時 α_D=+14°；用 C₂H₅OH 時，+18°；用冰醋酸時，
+25°；用 pyridine 時，+40°。此等均係表示水分中之 α_D 之高低，與在有機溶
劑中之情形相類似，膠體狀之物質及不純物顯然在水分中予 α_D 以影響，所謂兩高低
部者，即 (a) α_D=+30°—+40°(H₂O)；α_D=+40°—+41°(pyridine)；(b) α_D=
+150°—+158°(H₂O)；α_D=+50°—+51°(pyridine)。將水分中之難溶性部分除
去之後，精製之單寧為 α_D=+13.9°(C₂H₅OH 3%)；α_D=+14.9°(C₂H₅OH
10%)；α_D=+13.1°(丙酮 10%)。含 10.2% K 之加里鹽為 α_D¹⁸=+46.3°(H₂O
1%)。6. 藍黑色。7. 如用稀硫酸行加水分解時，則得 88.6% 之 gallic acid 及
11.4% 之葡萄糖。此種單寧為每葡萄糖 1 分子平均有 8—9 gallic acid 根之 deka-
nona-，及 octagalloylglucose 之混合物。α_D 之低部分更含有類似 depsides 之
gallic acid。此外請參照 Gallotannin 之項。

土耳其 Gallotannin(Gallotannin, Turkish tannin)。α. 1. 參照 Gallotannin

之項。Aleppo gall nut。2. 非結晶性黃色乃至明褐色粉。3. C, 52.5；H, 3.5。4.

參照 Gallotannin 之項。5. α_D¹⁷=2.5(H₂O, 7%)；α_D=+5°(H₂O, 7% 及其以
下)；α_D¹⁴=+23.2°—+24.2°(丙酮 10%)。6. 藍黑色。7. 用稀硫酸所精製者之加
水分解度，尚含 81.8—84.8% gallic acid；2.7—3.8% ellagic acid；11.5—13.8%
glucose 及單寧之餘渣 2.0—4.1%。用加水分解及分離法所得者，在酒精中有 α_D
=15.7°—43.7° 之增加之比率。同時復在 ellagic acid 含量中有減少，且在 gallic

acid 含量中亦有增加。ellagic acid 乃構成單寧分子之某一部分者，至少 gallic acid 之 25% 作 depside 之形，同時復間接與糖類作酯狀而相結合。

Gall nut tannin. α . 1. *Quercus robur* 及 *Quercus pedunculata* 之柏樹實之殼上部之沒食子。3. C, 52.0; H, 3.3。7. 可以確認為 Gallotannin 無誤。

Hamamelitannin. α . 1. *Hamamelis virginica* 之樹皮。2. 美麗之白色針狀結晶。3. C, 49.9; H, 4.0; 17.90% 之結晶水。其分子式與 $C_{20}H_{20}O_{14} \cdot 6H_2O$ 相近。4. 溫水，酒精，丙酮，乙酸乙酯。5. $\alpha_D^{23} = +29^\circ (H_2O, 2.35\%)$; $\alpha_D^{23} = +33^\circ (H_2O, 1.24\%)$; $\alpha_D^{20} = +35.6^\circ$ (他種類， $H_2O, 1.20\%$)。7. 無遊離之酸性碳醛基。其活性與 pyrogallol 之活性同為基因於 phenolic hydroxyl。用稀硫酸行加水分解時，則生 gallic acid 70% 及糖分 30%。如用單寧酸鹽行加水分解，則生 gallic acid 66% 及糖分 34%。熔點 $115^\circ - 117^\circ$ (真空乾燥) 或在 100° 乾燥之時，其熔點則為 203° 。

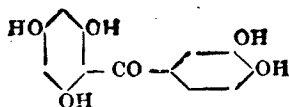
Hemlock tannin*. γ . 1. *Tsuga* 之木之樹皮。Tsuga (*Abies*) *canadensis*。3. $C_{20}H_{18}O_{10}$ ，恐與槲木之 quercitannic acid 有關係。

Horse-hestnut tannin. γ . 1. *Aesculus hippocastanum* 之幾乎全部或蘋果樹之樹皮及根之部分。2. 近於無色之粉。3. $C_{20}H_{24}O_{12}$ 。6. 綠色。

Ipecacuanhic acid. γ . 1. *Psychotria ipecacuanha* 之根。2. 赤褐色吸濕性物質。3. $C_{14}H_{18}O_7$ 。6. 綠色。

Larch tannin*. γ . 1. 落葉松之樹皮。Larix *europa*。6. 綠色。

Maclurin. 1. Old fustic 之木質部。Chlophora *tinctoria*。2. 黃色結晶，純粹之時則為無色針狀結晶。3. $C_{13}H_{10}O_6$ 。4. 14° ，水 190 分中一分。6. 綠色。7. 2,4,6,3',4'-pentahydroxybenzophenone, 熔點 200° (為無水物之形時)。



Malleo tannin*. γ . 1. *Eucalyptus occidentalis* 之樹皮及 *Eucalyptus* 之另一種類。2. 褐色粉。3. $(C_{19}H_{23}O_9)_n$ 。4. 水，純酒精(由此所得之物遇壓則生沈澱)。7. 與 Quebracho tannin 相類似。

Mangrova tannin. γ . 1. *Rhizophora mangle*, *R. mucronata*, *Ceriops candolleana*, *C. roxburghiana*。2. 非結晶性赤色粉。3. $C_{24}H_{26}O_{12}$ 。6. 綠色。7. 頗與 catechu tannin 類似。

Mimosa tannin*. γ . 1. 埃及產 *Acacia arabica* 類之 *Mimoseae* 之各種，及澳洲之 *Wattle* 之各種。6. 藍紫色。7. 除與鐵鹽之反應外，概示 phlobatannin 之普通反應。

- Oak tannin*. (a) 1. 德意志所產之槲葉及蕾。Quercus pendunculata。2. 非結晶性黃赤色粉。3. C, 49.9; H, 4.2。4. 水, 酒精, 丙酮。5. α Hg-yellow = $-39^{\circ} \pm 10^{\circ}$ (H₂O); $-30^{\circ} \pm 4^{\circ}$ (CH₃OH)。7. 由 Quercus sessiflora 之葉所採取之單寧可以確認之。含 18—25% 之分子與 ellagic acid 發生作用, 含 3—7% 之分子與葡萄糖相結合, 其餘為無定形之酸。Quercus acid 為 C, 50.2; H, 3.6, 滴定相當量約 400。
- Oak tannin, Quercitannic acid*. (b) γ . 1. Quercus 之各種之樹皮, Quercus rober 之樹皮。2. 赤白色粉, 明褐色粉。3. C₂₀H₂₀O₄; C, 59.79, H, 5.0; C, 56.8, H, 4.4; C, 55.4, H, 4.1。6. 綠色, 藍黑色。
- Oak tannin, Quercin, Quercic acid, Quercinic acid*. (c) γ . 1. Quercus 之各種之木質部。2. 明黃褐色。3. C₁₅H₁₂O₉·2H₂O。C, 48; H, 4.5。6. 藍色。
- Paullinio tannin, Guarana tannin, γ . 1. 由 Paullina cupana 之種所採取之 Guarana paste。2. 小無色結晶, 灰色針狀結晶。3. C₃₇H₃₆O₁₅COOH·2H₂O。4. H₂O, C₂H₅OH, 乙酸乙酯, 冰醋酸。5. $\alpha_D^{20} = -74.4^{\circ}$ (H₂O, 10%); $\alpha_D^{18} = -39.1^{\circ}$ (C₂H₅OH, 8%); -48.1° (丙酮 6%); $\alpha_D^{20} = -56.8^{\circ}$ (pyridine, 8%)。7. 熔點 199^a—201^b (基因於 CO₂ 之發熱)。在 130^a 喪失結晶水之 2 分子, 為無水物形時之熔點 259^a—261^b (基因於 CO₂ 之發熱), 乃由 Paullinio tannin 遊離而出之 Paullinio catechol。論在結晶之形上或在化學的性質上皆被確認為 aecatechin。即在化學上亦可確認為 Gambier-catechin 也。
- Pinicortannic acid. γ . 1. 蘇格蘭所產之樅樹之樹皮。Pinus sylvestris。2. 赤褐色粉。3. (C₁₆H₁₈O₁₁)₂·H₂O。6. 綠色。
- Pistachio tannin, γ . 1. 乳香樹之葉 Pistachia lentiscus。2. 薄白色之脆塊。4. H₂O, C₂H₅OH, 乙酸乙酯。6. 藍黑色。7. 有時亦作為 Sumach 販賣。
- Pomegranate tannin, Ellagitannin. β . 1. Punica granatum 之根之樹皮。2. 非結晶性黃綠色粉。3. C₂₀H₁₆O₁₃; 可溶於水者——C, 51; H, 3.4。不溶於水者——C, 52.4; H, 3.4。4. 可溶於水者, 溶解於 H₂O, C₂H₅OH, 乙酸乙酯。6. 藍黑色。7. ellagic acid 及 hexose 之 glucoside。
- Quebracho tannin*. γ . 1. Quebracho colorado 之木質部及 Schinopsis lorentzii 或 Balsanae 之木質部。2. 赤色粉。3. C, 62.5; H, 5.4。4. 溫水, C₂H₅OH, 乙酸乙酯, 丙酮。6. 綠色。7. 單寧為不溶於水之物質及難溶於冷水之物質之混合物。C, 73.0; H, 4.2 之苯甲醚基衍生物示約 2300 之分子量(用苯時)。
- Rhatany tannin. γ . 1. Rhatany 之根之皮。Krameria triandra。2. 明黃色粉。4. 水。6. 綠色。

Rheotannic acid, Rhubarb tannin. γ . 1. 大黃。2. 赤褐色粉。3. $C_{26}H_{26}O_{14}$ 。
4. 水。6. 綠黑色沈澱。7. 含二個 glucoside, glucogallin ($C_{13}H_{16}O_{10}$) 及 tetrarin
($C_{32}H_{32}O_{10}$), 其存在之 Catechin 恐又可確認為 Gambier-catechin 也。

Rubitannic acid. γ . 1. Rubia tinctoria 之葉。3. $C_{14}H_{22}O_{12} \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 。6. 綠色。

Sequitannic acid. γ . 1. Sequoia gigantea 之榿果。2. 赤褐色粉。3. $C_{21}H_{20}O_{10}$ 。
4. 水, 酒精。6. 黑褐色沈澱。

Spruce bark tannin. γ . 1. 虎尾樅之樹皮。3. $C_{21}H_{20}O_{10}$ 。

Sumach tannin.* α . 1. 採自 Rhus 之各種之葉, 或 Coriaria myrtifolia (法國),
Colpoon compressum, Arctostaphylos (俄國)。2. 黃色粉。3. C, 52.3; H, 3.5
(Rhus coriaria)。4. H_2O, C_2H_5OH , 乙酸乙酯。7. 與土耳其所產之單寧相類似。

Tannecortepinic acid. γ . 1. 春時蘇格蘭所產之嫩樅木之樹皮。3. $C_{26}H_{26}O_{12}$ 。6.
綠色。

單寧酸。參照 gallo-tannin 之項。

茶單寧(Tea tannin). γ . 1. 黑茶之葉。4. 水, 乙酸乙酯。5. $\alpha_D = -177.3^\circ$ 。7. 似
可確認為 Quercitannic acid。

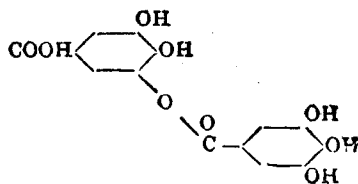
Tormentilla tannin. γ . 1. Potentilla tormentilla 之根。2. 非結晶性赤色粉
末。3. $C_{23}H_{22}O_{11}$ 。6. 綠藍色。

Willow bark tannin. γ . 1. Salix triandra 之樹皮。6. 綠色。7. glucoside
tannin。

附記: 上記各種單寧之中, 其附有 * 者, 為現在多供實用之單寧。

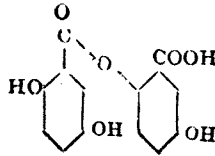
第四節 合成單寧之分類

m-Digallic acid: α . 2. 美麗之針狀結晶。3. 觀下記之構造式。4. CH_3OH, C_2H_5OH ,
及 $C_6H_{11}OH$ 均可溶, 23° 之水 950 分中可溶一分; 乙酸乙酯 350 分中可溶一分;
醚 2000 分中可溶一分。25° 水 1900 分中可溶一分。100° 水 50—60 分中可溶一
分。5. 不活性體。6. 藍黑色。7. 在中國所產之單寧中, 發見其化為葡萄糖及酯, 熱
溶液冷卻時則成膠粘體狀, 熔點為 $275^\circ C.$, 構造式為:



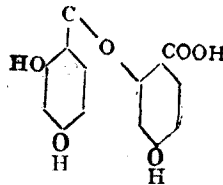
Digalloyl-levoglucosan: 2. 微細之針狀結晶。3. $C_{20}H_{18}O_{13}$ 。4. H_2O, C_2H_5OH , 丙酮。5. $\alpha_D^{18} = -27.9^\circ (C_2H_5OH, 18\%)$ 。6. $FeCl_3$ 生藍黑色沈澱 (用 C_2H_5OH 之溶液)。7. 在 220° 則分解, 在 270° 則炭化。

Digentisic acid: α . 2. 美麗之針狀結晶。3. 可觀下記之構造式。4. 0° 水 900 分中一分。5. 不活性體。6. 靛色性藍色之沈澱。7. 乾燥者在 $204^\circ - 205^\circ$ 則熔融。構造式爲:

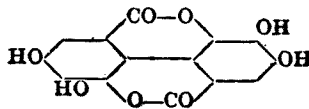


Diprotocatechuic acid: α . 2. 美麗之針狀結晶。3. $(OH)_2C_6H_3CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH$ 。4. 丙酮, CH_3OH ; 水 2500 分中一分。5. 不活性體。6. 藍綠色。7. 熔點 $237^\circ - 239^\circ$ 。

Di- β -resorecylic acid: α . 2. 微細之針狀結晶。3. 可觀下式, 與 digentisic acid 爲異性體。4. C_2H_5OH , 丙酮, 乙酸乙酯, 溫水, 醚。5. 不活性體。6. 紅紫色。7. 約在 210° 則起泡而分解, 構造式爲:



Ellagic acid: β . 2. 用酒精則變化而呈柱狀結晶, 因 pyridine 而結晶爲淡黃色之結晶性粉。3. $C_{14}H_6O_8 \cdot 2H_2O$ 。5. 不活性體。7. 因炭化之作用在 360° 以上則昇華, 此非真單寧。構造式爲:



- Hexagalloyl mannite: 2. 非結晶性褐色粉。3. $C_6H_8O_6(CO \cdot C_6H_2(OH)_3)_6$ 。4. H_2O , C_2H_5OH , 丙酮, 乙酸乙酯。5. $\alpha = 27.0^\circ$ (C_2H_5OH , 2%)。6. 暗藍色。
- Penta-*m*-digalloyl- α -glucose: 2. 明褐色非結晶性塊。3. $C_{76}H_{52}O_{43}$ 。4. 18° 之水 200 分中可溶一分。5. 將醋酸鹽之鹼溶液行加水分解而得。 $\alpha_D^{18} = +36^\circ$ (C_2H_5OH , 10%), $40^\circ - 41^\circ$ (丙酮, 10%), 43.8° (H_2O , 1%)。用 CH_3OH 與 HCl 由醋酸鹽而得者, 爲 $\alpha_D^{18} = 41.3^\circ$ (C_2H_5OH , 5%); 44.6° (丙酮, 5%), 51° (H_2O , 0.5%)。6. 藍黑色。7. 鉀鹽含 K 10.3%, $\alpha_D^{18} = 56.6^\circ$ (H_2O , 5%)。
- Penta-*m*-digalloyl- β -glucose: 2. 明褐色非結晶性塊。3. $C_{76}H_{52}O_{46}$ 。4. 20° 之水 1000 分中可溶一分。5. 將醋酸鹽之鹼溶液行加水分解而得者, 爲 $\alpha_D^{18} = 14.9^\circ$ (C_2H_5OH , 10%); 13.1° (丙酮 10%); 42.3° (水, 1%)。因 CH_3OH 及 HCl 由醋酸鹽而得者, 爲 $\alpha_D^{18} = 10.8^\circ$ (C_2H_5OH , 5%), 10.8° (丙酮, 5%), 21° (H_2O , 0.1%)。6. 青黑色。7. 一見即可確認爲中國所產之單寧, 鉀鹽含 K 10.3%, $\alpha_D^{18} = 33.7^\circ$ (水, 0.5%)。
- Pentagalloyl- β -glucose: 2. 黃色之塊。3. $[(OH)_3C_6H_2CO]_5C_6H_7O_6$ 。4. H_2O , C_2H_5OH , 醚。5. $\alpha_D^{18} = 13.1^\circ$ (H_2O , 1%), 13.6° (水 10%), 23.3° (C_2H_5OH , 2%)。 $\alpha_D^{18} = 15^\circ$ (水 1%), 24° (C_2H_5OH , 2%)。6. 藍黑色。7. 鉀鹽含 K 10.1%。
- Pentagalloyl- α -glucose: 2. 黃色之塊。3. $[(OH)_3C_6H_2CO]_5C_6H_7O_6$ 。4. H_2O , C_2H_5OH , 醚。5. $\alpha_D^{18} = 66.5^\circ$ (H_2O , 1%); $\alpha_D^{23} = 65.4^\circ$ (H_2O , 1%); $\alpha_D^{20} = 77.9^\circ$ (C_2H_5OH , 3%); $\alpha_D^{18} = 76.4^\circ$ (C_2H_5OH , 2%); $\alpha_D^{16} = 60^\circ$ (H_2O , 1%), 81.5° (C_2H_5OH , 2%)。6. 藍黑色。
- Pentapyrogallol-carboyl-glucose: 2. 非結晶性粉。3. $[(OH)_3C_6H_2CO]_5C_6H_7O_6$ 。4. 熱水, C_2H_5OH , 丙酮。5. $\alpha_D^{18} = 69^\circ$ (H_2O , 2.5%)。6. 暗藍色。7. 約在 200° 隨分解而熔融。
- Tetragalloyl-erythrite: 2. 結晶。3. $[(OH)_3C_6H_2CO]_4C_4H_6O_4$ 。4. 溫水, C_2H_5OH , 丙酮, 水與酒精之混合液。7. 約在 308° 分解。
- Tetragalloyl- α -methylglucoside: 3. $C_{36}H_{30}O_{22}$ 。5. $\alpha_D^{20} = 26.4^\circ$ (H_2O , 4%)。7. 熔點 $130^\circ - 140^\circ C$. (同時分解)。
- Trigalloyl-acetone-glucose: 2. 非結晶性明褐色之塊。3. $[C_6H_2(OH)_3CO]_3C_6H_7$

- $O_6 (C_2H_6)$ 。4. 溫水, CH_3OH , C_2H_5OH , 丙酮, 乙酸乙酯。5. $\alpha_D^{20} = -93^\circ$ (純丙酮 4%)。6. 藍紫色。
- Trigalloyl glycerol: 2. 非結晶性黃褐色之塊。3. $[C_6H_2(OH)_3CO]_3 C_3H_5O_3$ 。4. H_2O , 丙酮, 乙酸乙酯, 溫醚。6. 深藍色。
- Trigalloyl-glucose: 2. 非結晶性黃褐色之塊。3. $[C_6H_2(OH)_3CO]_3 C_6H_9O_6$ 。4. 冷水, CH_3OH , C_2H_5OH , 丙酮, 乙酸乙酯, pyridine。5. $\alpha_D^{20} = -118^\circ$ (純丙酮, 2.50%)。6. 深紫色。
- α -Trigalloyl-levoglucosan: 2. 細微之六方晶系之結晶。3. $C_{27}H_{22}O_{17}$ 。4. 溫丙酮。5. $\alpha_D^{18} = -18^\circ$ (C_2H_5OH , 19%)。6. $FeCl_3$ 在酒精溶液中生藍黑色沈澱。7. 在 $250^\circ C$ — $300^\circ C$ 。則分解, 在 $320^\circ C$ 。則炭化。
- β -Trigalloyl-levoglucosan: 2. 微細之針狀結晶。3. $C_{27}H_{22}O_{17}$ 。5. $\alpha_D^{18} = -21^\circ$ (酒精 1%)。6. 在 $FeCl_3$ 之酒精溶液中呈藍紫色。7. 在 $270^\circ C$ 。則分解, 在 $320^\circ C$ 。則炭化。

第五節 Catechol 或 Catechin 之分類

- d*-Catechol: 1. Acacia 及 gambia catechus。2. 薄針狀結晶。3. $C_{15}H_{14}O_6 \cdot 4H_2O$ 。4. C_2H_5OH , 乙酸乙酯, 純醚, 但無水物殆不溶於乙酸乙酯及純醚。5. $\alpha_{578} = 17^\circ$ (50% 丙酮, 9%), $\alpha_{578} = \pm 0^\circ$ (C_2H_5OH), $\alpha_D = -2^\circ$ (C_2H_5OH), $\alpha_D^{18} = -0.47^\circ \pm 0.03^\circ$ (C_2H_5OH , 9%); $3.7^\circ \pm 0.5^\circ$ (50% C_2H_5OH , 9%), $\alpha_D^{20} = 18.4^\circ \pm 0.9^\circ$, 溫度減少則增加顯著)。7. 熔點 93° — 95° , 在無水物則
- l*-Catechol: 1. 由 Acacia 及 gambia catechus 中遊離而出 $C_{15}H_{14}O_6 \cdot 4H_2O$ 。5. $\alpha_{578} = \pm 0^\circ$ (C_2H_5OH), $\alpha_{578} = -16^\circ$ 熔點 93° — $95^\circ C$., 在無水物則為 174° — $175^\circ C$ 。
- dl*-Catechol: 1. Catechol 之主要要素, 由 Acacia 針狀結晶。3. $C_{15}H_{14}O_6 \cdot 3H_2O$ 。7. acacatechin
- Catechol-A: 1. Acacia catechus。3. $C_{15}H_{14}O$ 甲烷基化之 acacatechin 有同樣之熔點, F 204° — $205^\circ C$ 。
- Catechol-B, 即 Gambier-catechol: 度, 構造組織皆與 *d*-catechol 不
- Catechol-C: 1. gambia catech' 而為 *d*-epicatechol, 熔

Chinese rhubarb catechol: 5. $\alpha_{578} = 18^\circ$ (50% 丙酮)。

Mahogany catechol: 5. $\alpha_D = 23^\circ$ (50% 丙酮), $\alpha_{578} = 16^\circ$ (50% 丙酮), 15° (C_2H_5OH)。

Paulinea catechol: 5. 在酒精中為不活性體。 $\alpha_D = 3.7^\circ$ (50% 丙酮)。

d-Epicatechol: 2. 厚三稜形體。3. $C_{15}H_{14}O_6 \cdot 4H_2O$ 。5. $\alpha_{578} = 68.9^\circ$ (C_2H_5OH , 7%), 59.9° (50% 丙酮, 4%)。7. 熔點 245° 。

l-Epicatechol: 1. gambia 及 acacia catechus。2. 厚三稜形體。3. $C_{15}H_{14}O_6 \cdot 4H_2O$ 。5. $\alpha_{578} = -68.2^\circ$ (C_2H_5OH , 6%), -59° (50% 丙酮, 4%)。7. 熔點 $245^\circ C$ 。

dl-Epicatechol: 1. gambia 及 acacia catechus。2. 亦有三稜形體, 亦有針狀結晶形。3. $C_{15}H_{14}O_6 \cdot 4H_2O$ 。7. 三稜形體結晶之熔點 $224^\circ - 226^\circ C$ 。

d- β -Gambier catechol-carboxylic acid: 2. 微小之針狀結晶。3. $C_{16}H_{14}O_8$ 。5. $\alpha_D^{20} = 12.6^\circ$ (H_2O , 5%), 17.6° (C_2H_5OH , 7%)。7. 熔點 $249^\circ - 251^\circ C$ 。(基因於 CO_2 之影響)。

l- β -Gambier catechol-carboxylic acid: 2. 大針狀結晶。3. $C_{16}H_{14}O_8$ 。5. $\alpha_D^{20} = -22.4^\circ$ (水 5%), $\alpha_D^{17} = -31.6^\circ$ (C_2H_5OH , 6%)。7. 熔點 $258^\circ - 261^\circ C$ 。(基因於 CO_2 之影響)。

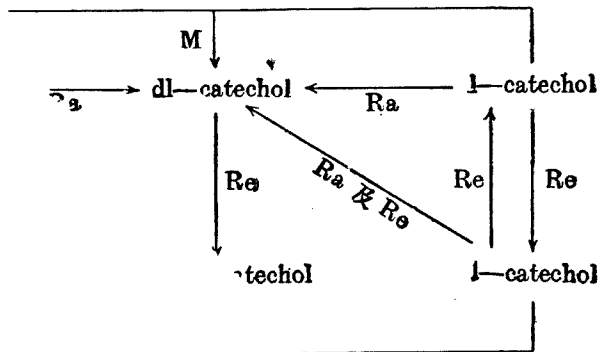
dl- β -Gambier catechol-carboxylic acid: 3. $C_{16}H_{14}O_8$ 。7. 熔點 $252^\circ - 253^\circ C$ 。(受 CO_2 之影響)。

Catechol 與 epicatechol 之關係如次:

M: 由於混合者。

Ra: 曾消旋化者(racemisation)者。

可配列者。



第六節 單寧之物理化學

關於單寧之有機化學的研究，成績雖遠較其物理化學為多，然自明瞭單寧之物理化學，更有助於其鞣法之理論之進步以來，此方面之研究，遂趨旺盛。其理由乃因蛋白質，單寧及非單寧類之有機化學異常複雜，其互相之化學反應，無令人滿足之理由。而在他方面則又因一般認為物理化學之比較的簡單理論，可以應用於鞣製反應故也。

1. 單寧溶液之電位差 托馬斯(Thomas)及福斯特(Foster)兩氏曾用柏爾登(Burton)氏之電泳法(the U-tube electrophoresis method),測定單寧溶液之電位差,而發見 gambier 之電位差最低,且其收斂性最弱,同時并發見收斂性最為強大之 quebracho, 示最高之電位差焉。又此等溶液之傳導度之減少,依次書之為 sumach, gambier, oak bark, larch bark, hemlock bark, chestnut wood, osage orange, quebracho。現已明瞭電位差非司掌傳導度之單純機能者,而為此處

第 8 表 就相異之原料所測定單寧之電位差

抽 出 劑 名 稱	1 l. 中之全可溶物質 g.	電 位 差 v
Gambier (cube)	18.7	-0.005
Oak bark	17.0	-0.009
Chestnut wood	17.8	-0.009
Hemlock bark	16.7	-0.010
Sumach	19.6	-0.014
Larch bark	19.5	-0.018
Osage orange	13.7	-0.018(?)
Quebracho	11.0	-0.028

所存在之電解質之量及種類所影響。若假定粒子之電荷之絕對值保持一定，則其表面之電位差必與電解質濃度之增加而俱減，且必與電解質濃度之減小而俱增。托馬斯及福斯特兩氏已發見 quebracho 抽出液之電位差與濃度之減小而俱增，正如第 9 表之所指示焉。而酸之添加，則為使電荷之絕對值低下，使電位差之值減少者也。此外尚有須加注意者，則此時一般概係成負荷電而分散是也（參觀第 10 表）。

第 9 表 Quebracho 抽出

溶液之電位差

濃 度 (1 升中之乾燥固體之克數)	電 位 差 v
32	-0.024
16	-0.028
8	-0.029
4	-0.030

第 10 表 添加酸之影響

(就 1 升中, 固體 Quebracho 抽出物之 16 克所行之試驗)

1 升中所添加之 HCl 之 0.01 規定液之 c.c. 數	電 位 差 v
0	-0.024
10	-0.014
15	-0.010
20	approx. 0

將單寧溶液透析, 其影響之所及, 遂使電解質之濃度低下, 此吾人不得不期待於電位差增加者也。第 11 表中之值之增加部分, 雖由於稀

釋所致，然亦示實際有此現象之發生矣。

第 11 表 透析之影響

抽 出 物	250 c.c. 中之 抽出數(g.)	透 析 時 間 (hr.)	最 後 之 容 積 (c.c.)	電 位 差 v
Quebracho	4.0	60	415	-0.033
Osage orange	4.0	24	370	-0.024
Sumach	4.0	24	460	-0.026
Gambier	8.2	24	390	-0.029
Hemlock	—	24	—	-0.024

2. 單寧之等電值點 托馬斯(Thomas)及福斯特(Foster)兩氏曾欲由相異之原料決定單寧之等電點。兩氏為謀達到此種目的起見，曾將各種單寧抽出物溶解於 pH 值為 2 之檸檬酸緩衝液，且更藉氫電極將此溶液，調節為任意之 pH 值。其調節液為除去或擴延其境界面之彌散，或抽出物之反應之變化，乃因電解質的副作用起見，雖屬必要，然雖有此副作用，而就迄今之實驗結果觀之，全不顯何等之價值也。

當 pH 值在 2.5 與 2.0 之間時，單寧粒子之移動方向，在 oak bark, hemlock bark, wattle bark, sumach 及 gambier 之抽出液中，遂由陽極變化而為陰極。如係 quebracho 時，在 U 字管中 pH 值為 3 或 2.5，則無何等之移動，然 pH 值為 2，則其移動為微陰極。

而托馬斯及福斯特兩氏則深信單寧之等電位點，至少就 hemlock bark, oak bark, wattle bark, sumach, 及 gambier 而言，pH 值乃存於 2.0 與 2.5 之間焉。

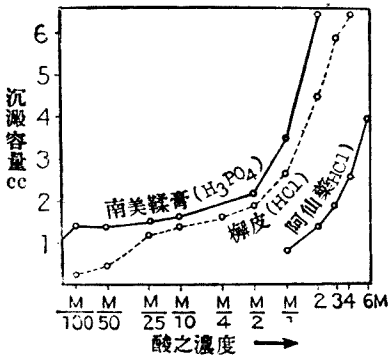
蛋白質之等電位點其 pH 值一般遠較 2.5 為高。例如 gelatine

及 collagen 之等電位點，其 pH 值為 4.7 是也。且蛋白呈兩性反應，無論為酸或鹼，皆行解離。在此點上酸性解離與鹽基性解離各相等也。雖然，吾人固無理由謂單寧為兩性物也。氫離子之濃度增加時，外觀上在粒子之表面，遂有氫離子之蓄積。此種蓄積者之正電荷，具有中和單寧之酸性解離之負電荷之傾向。如 pH 值為 2 以下，則氫之蓄積具有更加補償弱酸性解離之作用，且其粒子遂帶正電荷焉。

3. 單寧溶液之沈澱 托馬斯及福斯特兩氏曾研究在各種單寧溶液中添加各種電解質時之反應。而此時為使單寧溶液在水 100 c.c. 之中含有單寧固形物 4 克起見，最初在 85°C. 之溫度中，將單寧固形物溶解，次則在 25°C. 之溫度中冷卻之，而使其達到規定之容量。為謀將此單寧溶液保存為試驗之原液起見，則將其置於 5 分鐘 1000 迴轉之離心分離機，而將浮遊性物質沈澱除去焉。

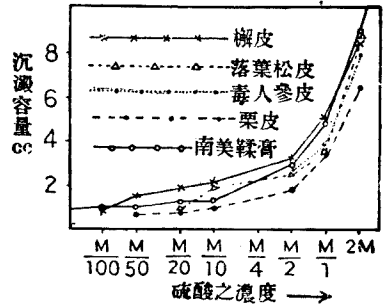
在將電解質 25 c.c. 注加於上記之原液 25 c.c.，而將其混合溶液放置 15—30 分鐘之後，用同上之迴轉數之離心分離機迴轉 15 分鐘，而記錄此時之沈澱物之容量。以下所記者，乃定量的表示單寧，因酸及鹽類之電解質，添加所生之沈澱者也。

(A) 一價之陽離子 鹽酸，磷酸，硫酸，皆在濃度上昇之際，增加其沈澱量，而此等酸類之添加濃度，如達到 $M/2$ 以上時，則單寧沈澱量之增加，尤為急激（參照第 53 圖—第 54 圖）。反之，如將蟻酸或乳酸添加於 quercitron 溶液，則在此等之濃度達到 $M/2$ 以前，此等之沈澱量與其濃度之上昇而俱增，至此等之濃度達到 $M/2$ 以上時，此等之沈澱量，遂急激減少，而呈與前者之酸類添加時全相反對之現象。此外



第 53 圖

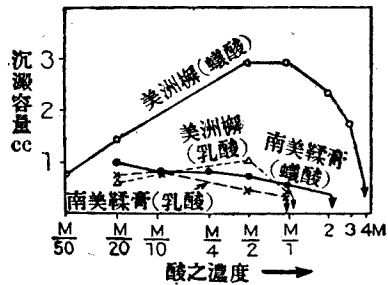
添加鹽酸及磷酸時所生之單寧沈澱量



第 54 圖

添加硫酸時所生之單寧沈澱量

在對於 querbracho 添加蟻酸及乳酸時，其添加量愈增加，則此等之沈澱量遂因之而呈愈益減少之現象焉(參照第 55 圖)。

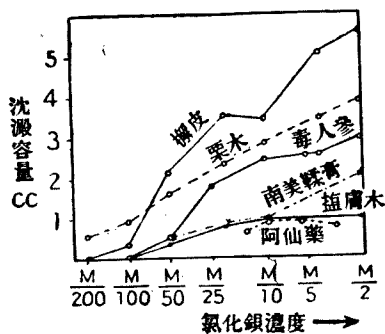


第 55 圖

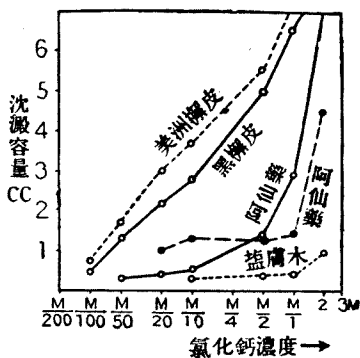
添加蟻酸及乳酸時所生之單寧沈澱量

(B) 二價之陽離子 氯化鋇，因有溶解度之限界，故此鹽唯在 0.5 mol 之處為止可以使用。鹽析之效果，如第 56 圖之所示焉。

氯化鈣，在 2 mol 之處為止，可以增高其濃度而使用之。此等沈澱量與濃度之上昇而俱增也，與氯化鋇無異(參照第 57 圖)。此等鹽類之同一濃度中之不同之單寧，有時則生少量之沈澱，有時則又生更多之沈澱。其理由蓋因 Ba⁺⁺ 或 Ca⁺⁺ 與單寧反應而生成相異之溶解度之化合物故也。



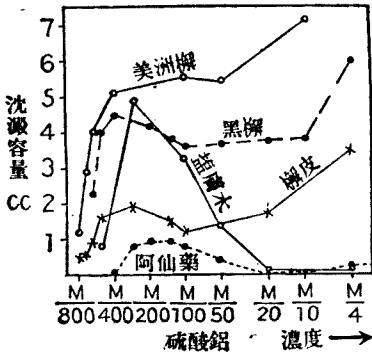
第 56 圖
因氯化銀所生之單寧沈澱量



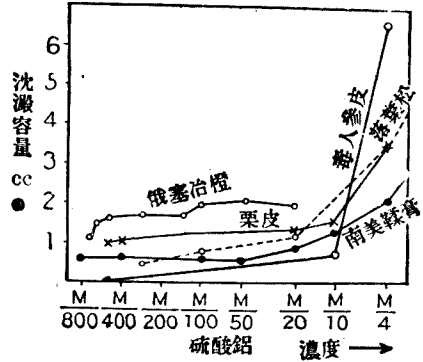
第 57 圖
因氯化鈣所生之單寧沈澱量

(C) 三價之陽離子 硫酸鋁，關於負荷電之膠質 (colloid) 分散之沈澱，硫酸鋁不特為有力之沈澱生成物，且生所謂不規則曲線或裕度界 (tolerance zone)。換言之，此皆為陽離子之弱鹽基性鹽與陰離子之強酸性鹽所作用者之代表例，而為柏克斯頓 (Buxton)，特格 (Teague) 兩氏及佛洛因德立舒 (Freundlich)，休希特 (Schucht) 兩氏所指示者也。此時所使用之硫酸鋁之濃度範圍，則為 0.00125—0.5 mol。至於不規則曲線，則可就 gambier, sumach, 檫樹皮，及 quercitron bark 以知之。至沈澱普通乃始於 0.00125 mol 之濃度，旋即急激向最大值上昇，入於裕度界而降下，從此再開始向上方上昇者也 (參照第 58 圖)。

鹽之濃度雖達 0.5 mol，而猶不生不規則曲線者，厥為 osage orange, quebracho, camelcutch, chestnut wood, chestnut oak bark, hemlock bark, 及 larch bark 焉 (參照第 59 圖)。此外尚有 Bengal cutch，似係屬別一種類，其理由蓋因其不受硫酸鋁之濃度增加所影響故也。

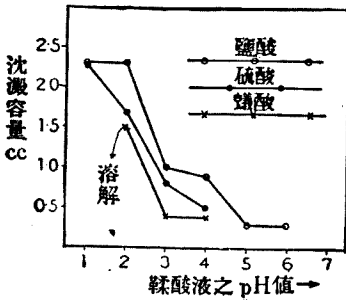


第 58 圖
因硫酸鋁所生之單寧沈澱量

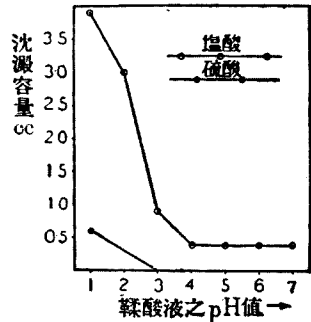


第 59 圖
因硫酸鋁所生之單寧沈澱量

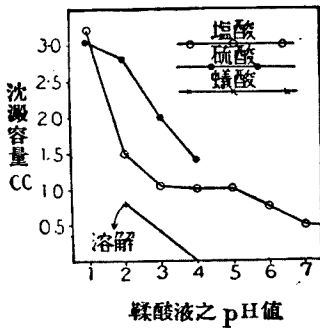
(D) 氫離子濃度之影響 硫酸，鹽酸，蟻酸所製之 quebracho, gambier, larch bark (落葉松樹皮) 及 oak bark (槲樹皮) 之溶液，即此等單寧之沈澱量，亦有影響於此等之氫離子之濃度 (參照第 60 圖，第 61 圖，第 62 圖及第 63 圖)。然 sumach, hemlock 及 wattle 之樹皮之溶液，直至達到 pH=1 為止，其酸度雖增加，然不因此等之酸而沈澱。其所生成之沈澱量之非僅為氫離子濃度之作用並無足怪，蓋此三種酸各自表示異形之曲線故也。



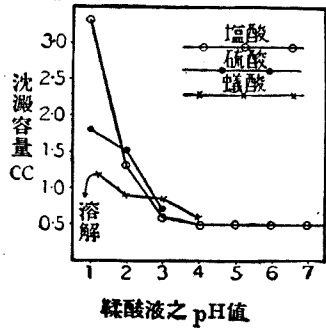
第 60 圖 quebracho extract
因酸所生之單寧沈澱量



第 61 圖 gambier extract
因酸所生之單寧沈澱量



第 62 圖 larch bark extract
因酸所生之單寧沈澱量

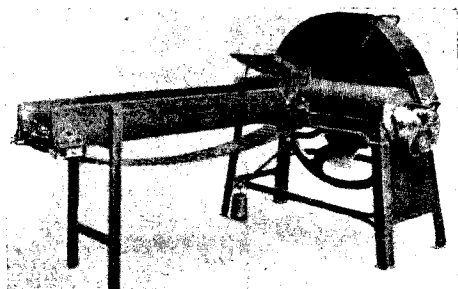


第 63 圖 oak bark extract
因酸所生之單寧沈澱量

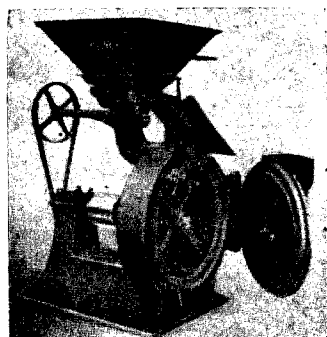
吾人觀上記之各圖表，知在添加鹽酸或硫酸之際，若此等各單寧溶液之氫離子濃度增加，則各增加其沈澱量。然在添加蟻酸之際，則全與此相反，如氫離子之濃度增加，則將懸濁質或沈澱物溶解矣。至於因鹽酸所得之沈澱物，則在強酒精或乳酸 9 mol 溶液中有可溶性。而若以水振盪之，此等沈澱物雖行分散，然在 24 小時以內，則徐徐起多少之沈澱。至若為 oak bark 或 quebracho，則在 pH 值 = 1 時沈澱原液中之固形物 2/3 之量。又若添加苛性鈉，則氫離子之濃度減少，在 pH = 8 時，各單寧溶液皆成透明之色焉。

第十章 單寧之抽出

將單寧含量不多之樹皮，材質，根，葉，莖，果殼等不加製造而作為鞣劑原料，輸送於遠地，乃極不經濟之事，在此種情形之下，固宜將單寧抽出作為精汁乃至固形膠而運輸也。至於抽出之方法，宜用樹皮切斷機 (bark cutter) (參照第 64 圖) 將樹皮等切斷，更以樹皮粉碎機 (bark mill) (參照第 65 圖) 而粉碎之，然後將其中所含有之單寧抽出，即在製革工廠之中，有時亦混用自家所抽出之單寧與上記之精汁或各別併用之。



第 64 圖 樹皮切斷機

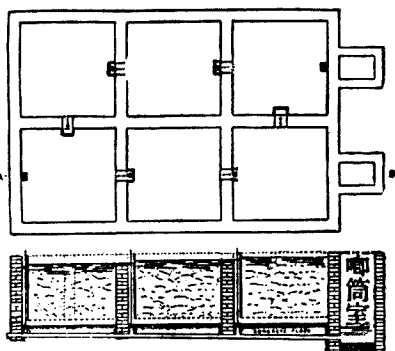


第 65 圖 樹皮粉碎機

為達到此種目的起見，雖採用種種之方法將單寧抽出，然各種方法要皆利用單寧之水溶性者，至於各種單寧之抽出量與溫度之關係，則如別項之所記載焉 (參照第 12 表)。

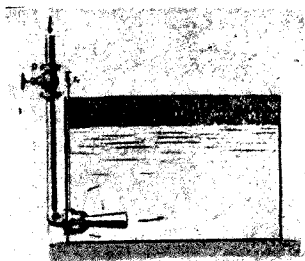
第一節 循環式抽出法

循環式抽出法，係將含單寧之原料置於第 66 圖所示之各缸 (butt) 中，將其——與水同時煎煮，此時因各缸中之溫度之差，遂致各缸內所抽出之單寧之濃度發生差異，因此等溶液之比重之差異，遂發生不斷之循環，而最後則將濃厚之抽出液集合之，此法即所謂 “the system of leaches” 是也。

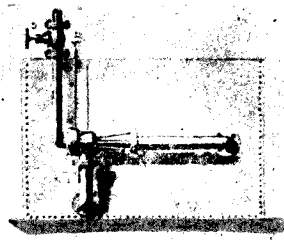


第 66 圖 循環式抽出設備

至於第 67 圖 a 及 b，乃示附於抽出槽蒸汽管 (steam pipe) 者，其用途乃在調節槽內之溫度，并攪拌槽內之溶液也。



第 67 圖 a

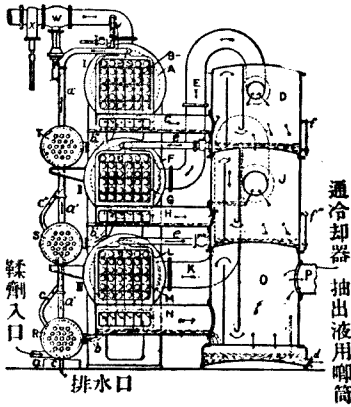


第 67 圖 b

第二節 真空式抽出機

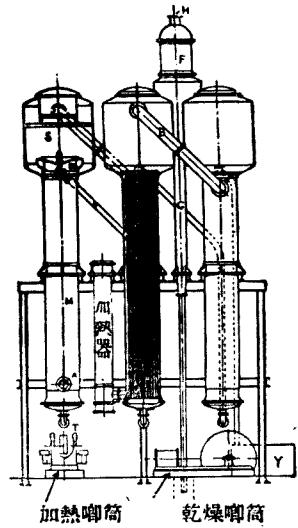
屬於此式之裝置中，有鴉楊式，刻斯特那式等。(參觀第 68 圖及

第 69 圖)。



第 68 圖

鴉楊式單寧抽出機之構造圖

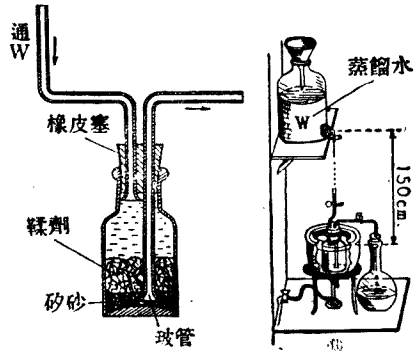


第 69 圖

刻斯特那式抽出機

第三節 單寧抽出量與溫度之關係

吾人觀以下之第 12 表，即可知單寧之最高抽出量，與當時之溫度雖因原料樹皮之種類而不必一致，然在大體上，苟在 80° — 85° C. 之間行之，則甚善矣。苟在過高之溫度中抽出時，則起分解而減少鞣皮性矣。至於一般實驗室用單寧抽出器之中，則有柯霍



第 70 圖 柯霍式單寧抽出器

(Koch)式單寧抽出器(參觀第70圖)。

第12表

單寧材料之種類	抽出溫度 °C.	皮之單寧吸着量%	水溶性非單寧%	最高抽出單寧量%	色 度 (液層 0.5 英寸溶液 濃度 0.5%)			最高色度百分率%
					紅(度)	黃(度)	藍(度)	
Belgian oak bark	15	5.9	5.1	61.9	8.6	23.1	—	57.4
	15—30	6.8	5.5	70.7	9.2	26.4	—	64.5
	30—40	8.0	5.5	83.5	11.6	30.4	—	76.1
	40—50	8.2	5.7	84.2	12.0	32.1	—	80.0
	50—60	8.5	5.8	87.6	12.5	36.0	—	84.0
	60—70	9.1	5.9	95.5	13.1	38.1	—	92.7
	70—80	9.2	6.0	95.7	14.7	38.9	—	98.7
	80—90	9.6	6.0	100.0	14.0	36.9	—	93.2
	90—100	9.6	6.1	100.0	14.0	41.2	—	94.6
	煮沸 ½ 小時	9.1	6.6	93.7	15.0	42.6	—	100.0
Myrobalans	15	28.5	12.8	79.2	1.09	4.9	—	97.4
	15—30	30.1	13.6	83.6	1.00	4.1	—	82.5
	30—40	32.3	14.3	89.8	1.03	4.1	—	82.7
	40—50	33.5	13.6	93.0	1.03	4.2	—	84.4
	50—60	34.7	14.4	96.4	1.03	4.4	—	87.6
	60—70	34.8	14.4	96.6	1.03	4.5	—	89.3
	70—80	34.9	14.9	96.8	1.10	4.7	—	84.1
	80—90	35.1	15.0	97.4	1.16	4.8	—	96.7
	90—100	36.0	14.9	100.0	1.12	4.9	—	97.0
	煮 沸	35.4	15.5	98.7	1.26	4.9	—	100.0

Smyrna Valonea	15	25.5	19.1	70.5	2.5	6.0	0.3	74.6
	15—30	29.1	18.3	74.5	2.5	6.4	0.3	78.0
	30—40	33.6	18.1	86.2	2.3	6.4	0.3	76.2
	40—50	35.5	18.1	86.2	2.3	6.5	0.3	74.6
	50—60	39.1	16.6	100.0	2.0	6.0	0.3	76.2
	60—70	38.6	17.0	99.0	2.0	6.8	0.3	84.7
	70—80	38.8	17.5	99.5	2.1	7.4	0.4	84.7
	80—90	36.9	17.2	95.0	2.2	7.6	0.4	84.7
	90—100	36.6	17.0	94.0	2.4	7.8	0.5	90.6
	煮 沸	35.4	17.6	90.6	3.0	8.2	0.6	100.0
Greek Valonea	15	16.0	13.0	64.0	2.9	6.3	0.3	67.3
	15—30	18.1	12.6	72.4	3.0	6.6	0.3	70.0
	30—40	21.1	12.0	84.4	2.8	6.5	0.3	68.0
	40—50	23.6	12.1	94.4	2.4	6.6	0.3	65.9
	50—60	24.8	12.4	99.2	2.7	7.0	0.4	71.6
	60—70	25.0	12.6	100.0	2.9	7.3	0.5	75.8
	70—80	24.6	12.5	98.4	3.1	7.9	0.6	82.3
	80—90	24.0	12.5	96.0	3.4	8.1	0.6	85.8
	90—100	23.6	12.6	94.4	3.5	8.8	0.7	92.0
	煮 沸	22.6	13.0	88.8	3.9	9.4	0.8	100.0
Natal Mimosa	15	21.2	11.6	66.2	2.6	4.1	—	51.1
	15—30	29.0	9.8	90.6	3.0	4.1	—	54.2
	30—40	30.1	9.8	94.0	3.0	4.4	—	56.5
	40—50	30.2	9.8	94.4	3.1	5.0	—	61.8
	50—60	30.4	10.4	95.0	3.9	6.5	—	79.9
	60—70	31.5	10.6	98.4	4.2	6.5	—	81.6
	70—80	32.0	10.8	100.0	4.2	7.0	—	85.5

	80—90	30.8	11.2	96.2	4.9	7.4	—	93.8
	90—100	30.1	11.8	94.0	5.3	7.8	—	100.0
	煮沸	29.4	12.0	91.8	5.7	7.2	—	98.4
Sumach	15	14.2	17.8	70.0	1.6	5.4	—	63.6
	15—30	17.6	18.1	86.7	1.4	4.3	—	51.8
	30—40	18.5	18.1	91.1	1.3	4.4	—	51.8
	40—50	20.1	18.5	99.0	1.4	4.4	—	52.9
	50—60	20.3	19.1	100.0	1.5	4.7	—	56.5
	60—70	19.0	19.4	93.6	1.7	5.6	—	66.6
	70—80	18.0	19.9	89.1	1.9	6.2	—	72.8
	80—90	16.9	21.1	83.2	2.3	6.8	—	82.7
	90—100	16.6	22.3	81.7	2.6	7.0	—	87.7
	煮沸	15.2	24.0	74.8	3.3	7.7	—	100.0
Quebracho Wood	15	7.6	2.2	35.0	8.9	14.1	—	71.3
	15—30	10.1	2.4	46.5	6.4	10.7	—	68.7
	30—40	11.8	2.4	54.4	5.9	9.6	—	65.2
	40—50	15.1	2.4	69.5	5.3	8.4	—	60.0
	50—60	16.5	2.4	76.0	5.4	8.5	—	60.4
	60—70	17.4	2.4	80.0	5.6	8.2	—	59.9
	70—80	19.1	2.7	88.0	6.4	8.6	—	67.4
	80—90	21.7	3.0	100.0	6.4	9.4	—	74.3
	90—100	19.5	3.0	89.8	6.6	9.8	—	100.0
Bark(Cerriops)	15	13.0	10.4	61.6	14.2	20.8	—	64.7
	15—30	16.1	10.4	76.3	16.1	21.7	—	69.8
	30—40	17.4	12.5	82.4	15.8	23.0	—	71.7
	40—50	18.5	11.4	87.7	16.5	33.5	—	73.8
	50—60	20.3	10.3	96.2	16.0	23.4	—	72.8

Mangrove	60—70	20.0	11.4	94.7	17.5	31.2	—	90.0
	70—80	20.4	11.2	96.7	16.5	28.3	—	82.8
	80—90	21.1	10.8	100.0	15.4	24.6	—	73.8
	90—100	20.2	11.4	95.7	23.0	34.1	—	100.0
Canaigre Root(三年生)	15	21.1	13.0	78.7	1.6	4.1	—	41.5
	15—30	26.2	12.5	85.6	1.6	3.8	—	38.0
	30—40	28.1	12.5	91.8	1.4	3.7	—	35.9
	40—50	30.5	13.1	99.6	2.1	4.2	—	44.3
	50—60	30.6	13.6	100.0	2.4	4.8	—	50.7
	60—70	27.2	14.1	88.8	2.5	5.0	—	52.7
	70—80	26.4	14.6	86.2	2.8	6.1	—	62.6
	80—90	23.2	14.8	75.8	3.1	6.9	—	70.4
	90—100	22.8	14.8	74.5	4.3	7.4	—	82.4
	煮沸½小時	16.2	12.3	62.7	5.6	8.6	—	100.0
Cube Gambier	15	46.8	21.8	78.0	2.5	7.8	—	57.2
	15—30	48.8	21.0	81.3	1.7	8.0	—	54.9
	30—40	50.2	22.0	83.7	1.7	8.6	—	57.2
	40—50	51.9	23.0	86.5	1.7	8.8	—	58.3
	50—60	51.1	20.3	91.9	1.7	8.9	—	58.8
	60—70	55.6	20.3	92.7	1.9	9.4	—	62.7
	70—80	55.7	20.3	92.8	2.2	10.1	—	68.3
	80—90	55.8	21.2	93.1	2.3	10.6	—	71.6
	90—100	56.1	22.0	93.3	2.8	11.6	—	80.0
	煮沸½小時	60.0	20.0	100.0	3.2	14.8	—	100.0
	15	30.1	27.4	50.1	2.6	8.1	—	33.5
	15—30	34.8	26.2	69.6	2.4	8.0	—	34.0
	30—40	40.8	27.2	81.6	2.0	9.0	—	55.0

Block Gambier	40—50	44.8	27.6	89.6	2.4	9.8	—	61.0
	50—60	46.8	27.8	93.6	2.4	10.1	—	62.5
	60—70	47.3	27.6	94.6	2.5	10.6	—	66.0
	70—80	47.4	27.6	94.7	2.8	10.9	—	63.5
	80—90	47.6	27.3	95.2	3.2	11.6	—	74.0
	90—100	48.2	27.1	86.4	3.8	12.8	—	83.0
	煮沸 $\frac{1}{2}$ 小時	50.2	26.4	100.0	5.0	15.0	—	100.0

第十一章 皮革工業用水

當水中含有鈣及鎂之鹽類時，一般稱之曰硬水，而以硬度示此等鹽類之含有量。硬度有三種：德國式硬度，法國式硬度，英國式硬度是也。所謂德國硬度，乃以 100 克之水中所含有之 CaO 之毫克數表示者，法國硬度乃以 100 克之水中所含有之 CaCO_3 之毫克數表示者，英國硬度乃以一加侖 (gallon) 之水中含有之 CaCO_3 之格令 (grain) 數表示者。要之，硬度過高之水，不適於製革，故宜加酸於此種水，而使之變為軟水，或煮沸之以謀達到同樣目的，使用由鍋爐 (boiler) 所生之廢氣 (exhausted steam) 為最適當。若水中含有鐵鹽時，因此種鹽在鞣皮後，亦與革以惡影響，故宜沈澱而分離之。第 13 表乃示德，英，法硬度之比較。

第 13 表 德，英，法硬度之比較表

德	英	法	德	英	法
0.5	0.62	0.9	5.6	7.00	10.00
0.56	0.7	1.0	6.0	7.5	10.74
0.7	0.87	1.26	6.16	7.68	11.00
0.8	1.0	1.43	6.5	8.13	11.64
1.0	1.25	1.79	6.72	8.38	12.00
1.12	1.41	2.0	7.0	8.75	12.55
1.5	1.88	2.69	7.28	9.10	13.0
1.68	2.10	3.0	7.84	9.8	14.00

2.0	2.5	3.58	8.0	10.0	14.30
2.24	2.8	4.0	8.4	10.5	15.0
2.4	3.0	4.3	8.5	10.63	15.18
2.5	3.13	4.48	8.8	11.0	15.75
2.8	3.5	5.0	8.96	11.20	16.00
3.0	3.7	5.37	9.0	11.25	16.08
3.2	4.0	5.73	9.5	11.88	17.0
3.36	4.2	6.0	10.0	12.50	17.9
3.5	4.38	6.27	10.08	12.6	18.0
3.92	4.9	7.0	10.4	13.0	18.6
4.0	5.0	7.17	10.5	13.13	18.78
4.48	5.60	8.00	10.64	13.3	19.0
4.5	5.63	8.06	11.0	13.75	19.68
4.8	6.00	8.60	11.2	14.00	20.0
5.0	6.25	8.95	11.5	14.38	20.59
5.04	6.30	9.00	11.76	14.07	21.0
5.5	6.88	9.85	12.0	15.0	21.5

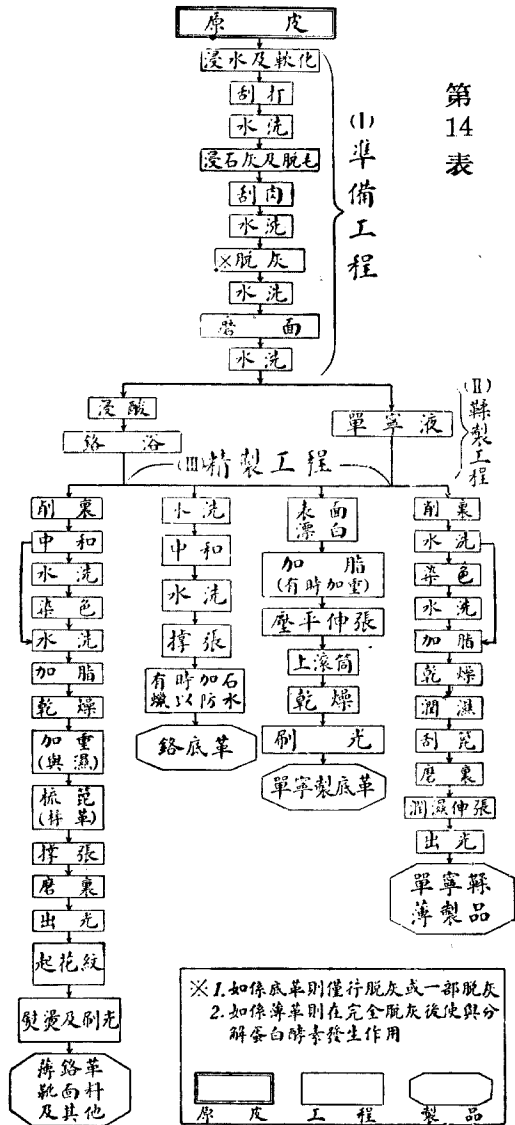
第十二章 鞣皮 (Tanning, Gerbung)

時至今已發明種
種之鞣法，以謀製出可
以適合各種用途之革。
而將鞣劑大別時，可分
為有機質及無機質之二
種：前者之代表者為植
物性單寧，後者之代表
者為鹽基性鉻鹽，今因
篇幅有限，故本書僅就
應用上計兩種鞣劑之鞣
法，加以記述焉。

在水溶性金屬鹽類
之中，其有鞣皮性者，原
來不少，而就中其鞣皮
性特稱強烈者，則為三
價金屬之硝酸，鹽酸及
硫酸鹽。

此外 Hg, Tl, Co,
Th, Cs, V, U, Pt 等，雖
云亦各具有鞣皮性，然

第 14 表



在實用上，則多僅用鉻及鋁之鹽類；所以然者，則正如上所述，蓋因此等鹽類之鞣皮性既屬強烈，而價復甚廉，故其為鞣劑之價值遂大，至於鐵鹽，其鞣皮性雖亦強大，然在今日尙未見諸實用，此實指示吾人以研究之餘地，吾人由專門之地位觀之，不失為一饒有興趣之問題也。且在有機質中，在前記之植物性單寧類以外，尙有酒精，醛(aldehyde)，醖，次甲基二萘酚(methylene dinaphthol)，油脂(主要為乾性脂)，以及諸種合成單寧類，姑并識之。

製革之順序則可大別為三如次：(I) 準備工程；(II) 鞣皮工程；(III) 精製工程 (參觀第 14 表)。

第十三章 皮之浸水(Soaking, Weichen)

浸水在鞣皮工程準備工程中，乃首先應作之極重要工程，蓋此種工程之優劣如何，對於將來所生產之革，具有極其重大之影響也。

至其目的之所在，有下列之四端：

1. 除去皮上所附着之血液及糞尿等污物；
2. 除去防腐防蟲劑；
3. 除去可溶性之蛋白質，即水溶性清蛋白質及食鹽水溶性之皮血球素；
4. 將皮軟化（此乃因皮受水之作用而膨化之故）。

在上記四項之中，1—3 在實際上雖為容易施行之工程，然若在乾皮時，則極其困難。苟為未製之乾皮，其工作則更難。且為欲達到上記之目的起見，生皮(green hides)，鹽皮(salted hides)，及乾皮(dry hides)之浸水工程，并不相同。而此時所宜使用之水溫，則既不宜在 10°C. 以下，復不可在 20°C. 以上，其適溫當在 15°—18°C. 之間也。且硬水亦不適當，若加以鹼或酸，則可以除去碳酸鹽所招致之硬度。在水溫 10°C. 以下時，皮之軟化，雖極緩慢，然細菌所與之影響則極少。反之，在 20°C. 以上時，軟化之速度，雖云甚大，然因細菌所生之影響，則亦隨之而大。職是之故，在夏季之浸水工程與冬季之浸水工程，對於此點，實有宜予以十分注意之必要也（參照第 15 表）。

將山羊皮 1 克浸漬於水 20 c.c. 之際，25°C. 時，在此浸水中所存在之細菌之數及其浸水液之 pH 值如下表：

第 15 表

原皮之種類	細菌數	Ng./100c.c.	NaCl g./100c.c.	pH	原皮水分 %
乾皮(日光)	91,000	0.00748	0.0283	7.21	12.00
鹽乾皮	4,763,000	0.00715	0.0465	7.44	12.40
鹽生皮	379,000	0.00439	1.2160	7.24	30.74
同上	130,000	0.04810	0.8095	8.65	31.09

是以必要時，宜將殺菌劑添加於浸漬液之中也。

安德勒亞舒 (Andreasch) 氏等，曾由皮之浸水中，分離如下之多種之桿狀菌 (bacillus) 等，吾人由此亦可想見在皮之浸水 (soak liquor) 中所存在之微生物等，其種類如何繁多矣。

Bacillus fluorescens liquefaciens (Flügge)

B. megaterium (de Bary)

B. subtilis

B. mesentericus vulgatus

B. mesentericus fuscus

B. mycoides (Flügge)

B. liquidus (Frankland)

B. gasoformans (Eisenberg)

White bacillus (Maschek)

Proteus Vulgaris

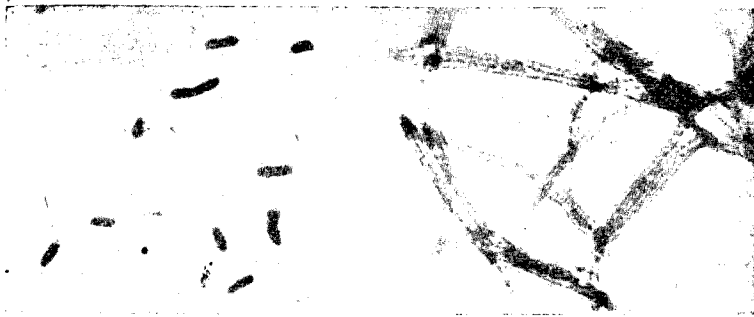
Proteus Mirabilis

B. butyricus (Hueppe)

White Streptococcus (Maschek)

Worm-Shaped Streptococcus (Maschek)

Grey coccus (Maschek)



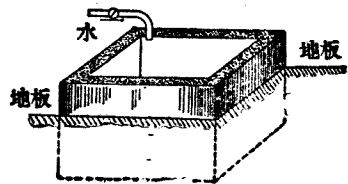
第 71 圖

第 72 圖

第 71 圖及第 72 圖，為在普通皮之浸水中所容易發見之微生物之代表者。

第一節 生皮之浸水 (Weichen grüner Häute und Felle)

如將由屠殺場運來之所謂生皮，單在 12° — 16°C . 之水中浸漬數小時，則皮組織中所存在之血液及皮表面所附着之污物，可以容易除去。此種工作，普通係將生皮浸漬於水槽〔木製或水泥製（參照第 73 圖）〕中之，如水槽中之水，因血液及其他污物之溶出而變為污濁時，則宜換以新鮮之水。至若在水溶性清蛋白質以外欲除去食鹽水溶性血球素時，則添加食鹽於水槽之中，但在此種工作之際，宜於處理數小時以後，將其溶液換以清水。而此等工作之所需時間，雖與水溫等大有關係，然以 12 小時為限度。又有時復有將上記之生皮，以水洗滌之後，施以刮打 (fleshing) 之工作 (藉手工或

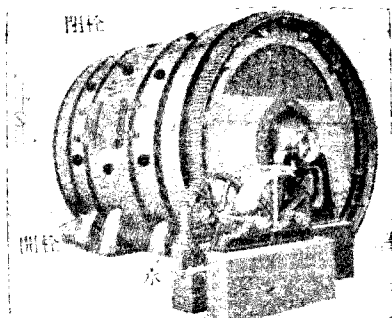


第 73 圖 水 槽

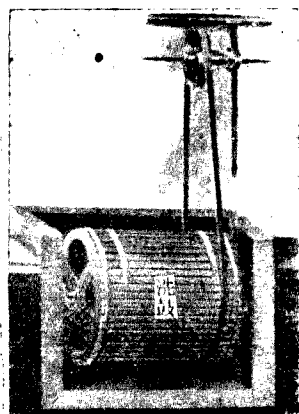
機械力),然後加鹽於其肉面,將其疊積,施行脫水,而貯藏若干期間之後,然後使用之者,此即所謂鹽藏生皮是也。有時施與加鹽一次二次甚至於三次。至於夏季,附着有多量之糞尿等於毛面者,及受有微生物之作用,而已入於脫毛之初期者,則宜加用氯化鋅($0.5-1 \text{ kg./m.}^2$),酸性亞硫酸鈉($1-2 \text{ kg./m.}^2$),來蘇爾(lysol) ($0.5-1 \text{ kg./m.}^2$)等,以防止因微生物所生之皮蛋白質之加水分解焉。

利用小河流等之流水以浸皮,雖稱經濟,然若水中含有砂礫時,則其細粉固着於皮上,當進行製造工程而迴轉於大鼓(drum),或經其他工程之際,此種細粉,遂深深侵入銀面,以致損傷皮革而減低製品之價值,凡此皆因含砂之水所致,不可不慎。如非萬不得已時,無庸使用此種水也。

在新鮮生皮之浸水工作中,動的工作雖非必要,然若欲在最短可能之時間內完成其工作時,則宜使用洗滌大鼓。洗滌大鼓有二種:其一



第74圖 洗滌大鼓



第75圖 簧子式洗滌大鼓

爲普通鞣皮，染色等所用之大鼓，其法係將大鼓之塞子(即栓) (plug) (參觀第 74 圖) 拔去，而由側面將流水注入，然後只須在此洗滌大鼓之中，將生皮迴轉處理，則在半小時至一小時之內，即可充分達到目的。至其程度，則可由其自塞子所流出之水之清濁以知之。大鼓之迴轉爲 5—6/min.，若加鹽以謀除去血球素時，則宜將大鼓之塞子閉塞而行之，此時雖亦宜於最後浸漬靜置於水槽中數小時，而使其因水而得充分之膨化，然此外別無添加何等膨化補助劑之必要也。其二爲簞子式大鼓 (參照第 75 圖)，此乃將皮置於其中，而在水槽中迴轉大鼓之方法，至其迴轉數則與前者無別也。此外尚有用橈板轉子槽 (poddle) 者。(參照第 96 圖)。

第二節 鹽皮之浸水 (Weichen gesalzener

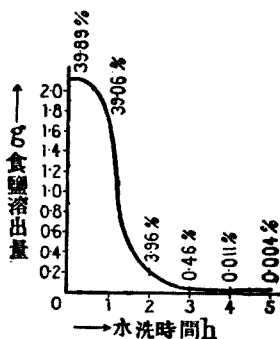
Häute und Felle)

1. 鹽生皮之浸水 鹽生皮之浸水時間，須較生皮之浸水時間爲長，鹽生皮宜長時間置於流水之中，施以處理，而將鹽分洗脫，然據著者就積鹽生皮所實驗之結果而言，在 15°C. 之中，將皮浸漬 5—6 小時之後，皮中所含有食鹽之約 99.85% 雖可以除去，然在此百分率以上之脫鹽，則殊感困難。其理由蓋因剩餘之食鹽，已與皮之實質作原子的結合故也 (參照第 76 圖)。然此浸水之結果，皮中之血液、污物、清蛋白質、及血球素等，得以完全除去，苟將此皮更用大鼓或橈板轉子槽洗水 1—2 小時，則可以使之復歸於所謂近似於生皮之狀態，然若欲其因水而大行膨化，則更宜浸漬靜置於清水中 12—24 小時。此時須使用水槽。

而若在夏季，則宜用適當之防腐劑等，若在冬季，則宜注意水溫之調節等。至於浸水所需之全部時間，則因皮之厚薄及性質等，而各自不同也。

2. 鹽乾皮之浸水 鹽乾皮浸水之時間，此較前者所需之時間更多。換言之，使之復歸於鹽生皮之狀態，乃最初所應取之手續。為達到此種目的起見，先將皮置於大鼓中，而注以與皮同量或約二倍量之清水，迴轉數小時。其次則有時檢查其膨潤之程度，而更在空大鼓中處理 1—2 小時，有時并重復行此種工作；然此皆因乾燥之程度，皮之厚度及種類等而不同。其次則更與清水同時在大鼓中迴轉 1—2 小時，次則由手工或機械力而行刮打工作或伸展工作，而助長其機械的軟化，且值必要時，有時並入空大鼓中而迴轉焉。

在迴轉大鼓時，始則將皮由塞子而向上方牽引，次則再將皮離開塞子而投下之，皮因此機械的行動，遂能在短時間內軟化。次則將皮浸漬靜置於水槽中 12—24 小時，甚或數日之久，使之充分吸收水分而完成膨化。此時應當注意者，唯此種浸液在 1% NaCl 溶液之狀態時，皮蛋白之溶出量，始示其最大值。在製造底革時，此點尤宜留意。而其經過上記之行程而入於所謂鹽生皮之狀態，乃至於鹽生皮已經一度浸水之狀態者，則用洗滌大鼓處理數小時，以謀充分除去皮中所含有之鹽分。至

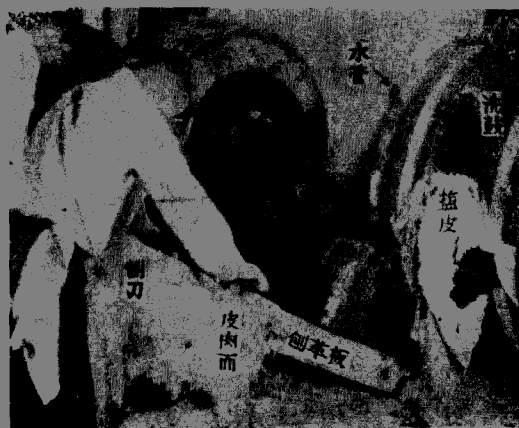


第 76 圖 鹽生皮中之食鹽
因洗水而溶出之曲線
%……對於皮之重量之 NaCl
含有量

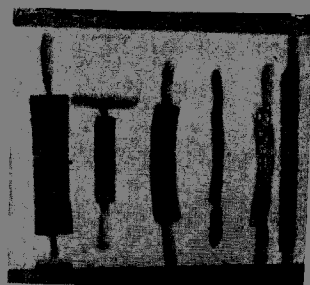
其程度則可就大鼓所流出之水，以硝酸銀溶液判斷之。如在上記之過程中，未能將食鹽充分除去，而即浸漬於石灰液時，銀面則生皺紋，此種皺紋稱之曰浮銀 (drawn grain)。而因此種皮尚未充分膨化，故在製造底革時，每成爲產出反於其目的之薄革之主因，故宜特別注意及之。以上所述，實不過應當實行之一種方法而已，故在實際上須有若干之變更。吾人最應注意者，乃將皮中所含有之食鹽，儘量除去至最少限度，而使之復歸於生皮之狀態也。

第三節 乾皮之浸水 (Weichen trockener Häute und Felle)

未製之乾皮，其軟化工作，最爲困難，單藉浸水而欲達到其目的，實不可能，須添加膨化劑始行膨化柔軟。爲謀達到此種目的起見，酸、鹼、或此等之鹽，皆在使用之列，然膨軟所需之時間，則因皮之種類，性質等而不一定。且如綿羊之毛皮類，因使用鹼劑時有損於



第 77 圖 東京工業大學皮革化學研究室附屬製革工廠之一部 手工刮打工作



第 78 圖 手工用各種刮打削肉刀

羊毛，故不可用。至普通所用之軟化劑，則為 0.1—0.3% 之硫化鈉(Na_2S) 或 0.1—0.2% 之苛性鈉(NaOH)，故結果為 1—3 kg. $\text{Na}_2\text{S}/\text{m}^3 \text{H}_2\text{O}$ 或 1—2 kg. $\text{NaOH}/\text{m}^3 \text{H}_2\text{O}$ 。因此苛性鈉溶液相當於 $n/40$ — $n/20$ ，故其 pH 值為 12.3—12.6。 NaOH 溶液浸漬，適於底革之製造， Na_2S 溶液浸漬，適於博古士靴面革等薄製品之製造。

1. 使用鹼之膨軟法 (1) 將乾皮浸漬於上記之鹼溶液之槽中，12—24 小時之後，為謀機械的助長皮之軟化起見，乃行刮打工作。(參照第 77 圖及第 78 圖)。

次則排除槽中之鹼溶液，充滿清水於其中(不添加鹼)，更浸漬 12—24 小時，如軟化已至所希望之程度，遂開始浸灰之工作。

(2) 後述之浸石灰法，亦可稱為三槽式，將皮按照舊液，中液，新液之順序，浸漬 12—24 小時之後，即行換槽，其在新液中浸漬完了者，即移入於浸石灰之工作。今以 I, II, III 示槽之號碼，以 a, m, f 示鹼之舊液，中液，新液，而將皮之進行表示如次：

換槽前：	I	II	III
(1)	a	m	f
	H_3	H_2	H_1
換槽後：	(2)	f	a
	H_2	H_4	H_3
換槽後：	(3)	m	f
(第三日)	H_4	H_3	H_5

各液使用之後，舊液即棄之而另換新液，而將新液變為中液，中液變為舊液。如是廢棄轉換而使用之，每換槽一次，即取出浸漬完了之皮一次，加入新皮一次。又(1)之 H_1 ，(2)之 H_2 ，(3)之 H_3 ，為浸漬完了

之皮。(1)之 H_3 , (2)之 H_4 , (3)之 H_5 , 爲換槽時新浸入之皮。

(3)此乃將皮在短時間浸漬於約 1% NaOH 即 0.25 n, pH=13.4 溶液中之後,再浸漬於水中之方法,乃極其危險之方法也。

因僅恃以上之方法,則膨軟皆不完全,是以將皮置入空大鼓中迴轉之,而使之受機械的軟化,大鼓之迴轉數爲 6—10/min., 而在迴轉 5—10 分鐘之後,即休息約 15 分鐘,而再三反復此種達到所期之膨軟度之工作焉。

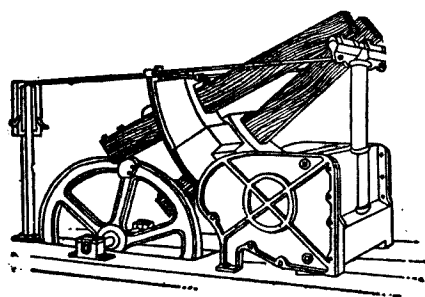
據哀特納(Eitner)氏之研究,則謂若將皮浸漬於淨水之中,則徒在軟化過程中耗費長久之時間,且皮蛋白質之溶出量,亦較在鹼溶液中爲多云(參觀第 16 表)。

第 16 表

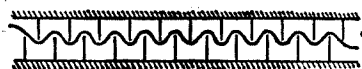
乾皮浸漬液	浸漬所需日數	皮質之溶出量
0.1% NaOH	2	0.6%
0.1% Na ₂ S	3	0.7%
H ₂ O	4	1.9%

至於在熱帶地方等經長時間乾燥於河灘之燒石等上者,則其皮之一部,業已膠化,殊不易使之復歸於生皮之狀態。此與動物膠之變性同屬一理,如將動物膠乾燥於 130°C. 之溫度中,則此物遂變性而入於一種特殊之狀態,在此狀態之中,動物膠僅能因酸之作用而再行溶解,或在水中加以 120°C. 之熱始行溶解,此種乾皮,亦同此理,其復歸於生皮之狀態,極爲困難,謂爲不可能,殆無不可也。

此外處理皮之最後手段為春打 (stocking)，此乃藉木臼而謀軟化之方法，恰如春米者然。春打機 (stocking machine) 即此方法中所用之機械也 (參觀第 79 圖)。然此種機械不能用於製造底革之脫灰工作，尚有軟揉機，亦係使用於同樣之目的者，其機構則如第 80 圖之所示焉。



第 79 圖 春打機



第 80 圖

總之，要訣乃在徐徐且充分將皮浸水，可溶性之蛋白質以外之蛋白質，在浸漬期內，因微生物之發育，受其作用而溶出，此時務求竭力減輕此種溶出量，而使復歸於所謂生皮之狀態焉。

為達到此種目的起見，亦有工廠將乾皮浸漬於比重 1.035 即 5% 食鹽水中數日，而行第 1 圖之浸水作業者，但因食鹽水本少防菌效果，且又呈防止膨化之作用，故不能謂為適當之方法。至於 0.1% 之石炭酸溶液，其防菌作用，雖云強大，然因其能使蛋白之一部凝固，且使清蛋白質變為不溶性，故妨礙皮蛋白之軟化，殊不適當。至於 1% 硼砂溶液，則因其有使皮蛋白軟化之功用，對於此種目的頗稱適切，然價格甚昂，故由工場經濟之立場觀之，亦一大問題也。

2. 使用酸之膨軟法 (1) 蟻酸(90%) 使用之比率為 1—5 kg. 蟻酸/m.³ 水。據拉姆 (M. C. Lamb) 氏之研究，則謂在第一槽中以 1 l./m.³ 之比率滿儲 40% 之蟻酸，在此溶液 (約 $n/100$) 中，將皮浸漬約 24 小

時，次則在空大鼓中迴轉處理約 1 小時，更浸漬於與第一槽同率之第二槽中。如是將此種操作反復行之，直至達到所期之目的為止云。

如此因酸而已經膨軟之皮，務必在清水中浸漬靜置 12—24 小時。皮因此始能充分吸收水分。而此時用硫化鈉溶液等以中和之，亦為一種方法焉。

據拔克爾(J. G. Parker)氏之研究，則謂先將皮浸漬於清水中 12 小時，次則在空大鼓中處理數小時，更在 $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ % (即約 $n/2$) 之蟻酸溶液中浸漬 18—24 小時，然後更作第二回之空大鼓處理 2 小時(迴轉數 8—10/min.)。次則浸漬於清水中 12 小時，然後添加食鹽，以期成為 5% 之溶液。

又羅揭爾(A. Roger)氏曾使用對於皮之重量為 5% 之蟻酸，混之以適當之食鹽，而作所謂浸酸(pickling)(1—5 日)，再用空大鼓處理之。

(2) 亞硫酸溶液 含有 0.12—0.24% 之 SO_2 之溶液，對於綿羊皮之浸酸膨軟工作，頗為有效，含有 2% 之 SO_2 之亞硫酸溶液，對於牛皮之浸酸膨軟工作亦有效。尙有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ $\frac{1}{2}$ % 之溶液，亦可達同上之目的焉。

〔附言〕 據威爾遜(J. A. Wilson)氏之研究，在 $\text{pH}=5.5—6.0$ 時，浸液中之細菌之活力甚為強大，在 $\text{pH}<3$ 及 $\text{pH}>12$ 時，則其活力小。此即表示酸及鹼溶液中之浸漬膨軟化之為正當。而浸漬於食鹽，氯化鈣及硫酸鎂溶液中時，細菌之活力，亦不見有何等之減少焉。

3. 酵素法 在德國之勒姆及哈斯(Röhm und Haas)之專利品

中，售有胰液酵素(tryptic enzyme)與硫氰化物(rhodanide)之混合物，而為有效之膨軟劑者。此外尚有 0.05% 胰臟酵素及 1% 苛性鈉之混合物，對於同上之目的亦有效，而可歸入於此種酵素劑焉。

第十四章 浸灰(Liming, Äscher)及脫毛 (Unhairing, Enthaarung)

將生皮 (green hide or skin, Rohhaut) 浸漬於鹼性溶液中，則皮起鹼膨化 (Alkalischer Quellung)，而變為極厚之物。然其全部並不因此而即行膠化，此時其最先膠化者，為表皮細胞角質蛋白。膠化之結果，此物遂溶於水。

構成真皮之膠原質，雖在 $\text{pH}=12.4$ 時，在常溫仍極穩定，只吸收水分而膨化焉耳。毛為角質部之一，因毛根於上述容易膠化之角質蛋白之中，而維持其存在形態，故在角質蛋白穩定不變之時，毛雖極其穩固固着於組織之間，然若角質蛋白一旦膠化，則不能維持其上述之固着性；換言之，吾人此時即可使皮入於容易脫毛之形態。此蓋與土壤中之植物，同屬一理，因為地下出水之故，其填充於植物根間之土石，遂為水所沖洗，於是該種植於土壤中之植物，遂不免橫臥於地，此膠化所招致之脫毛作用，其理亦猶是歟。脫毛或則假助於手工，或則假助於機械力，然為使達到容易脫毛之狀態起見，或根據上述之理論，用化學之方法行之，或藉酵素作用行之亦可。

至於此時存在於組織中之脂肪，則與鹼呈鹼化作用，在除毛時，此種脂肪與毛同時被除去，是以浸石灰工作之目的如次：

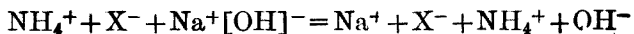
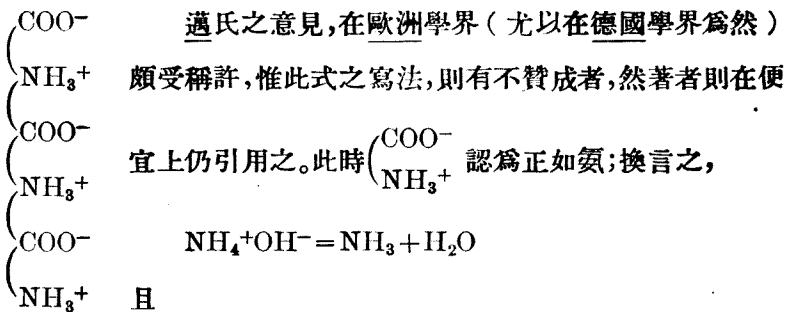
1. 使皮組織因鹼而膨化；

2. 其結果遂招致角質蛋白之除去；
3. 使脫毛容易；
4. 並脫組織間之脂肪；
5. 因 1. 及 4. 之結果，可以使多量之植物性單寧料浸透於業已膨化之組織間，故為可以製造厚而良之底革之一助；
6. 因 4. 之結果，鞣劑或附帶物質，遂容易被吸着而結合於組織之間，故形成使鞣製容易之一因。

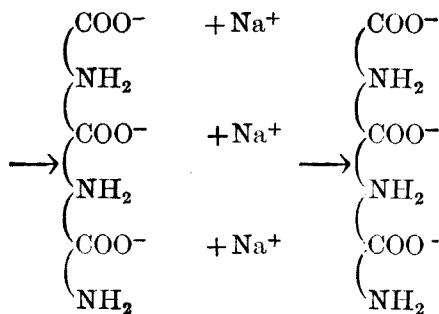
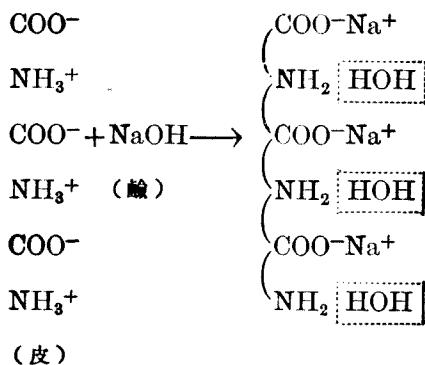
故此種工作之優劣如何，對於將來之製革，實有重大之意義也。

其次，吾人可將膨化之理論，考察述之如次：

庫爾特·哈·邁爾 (Kurt H. Meyer—Räumliche Vorstellungen über den Bauder Kohlenstoffverbindungen und ihre Verwendung in der Chemie der Hochpolymeren. Kolloid Zeitschrift 53 u. 54 Band. S.) 氏將等電位點中之蛋白鏈 (Eiweisskette)，示之如次：



吾人在此處可將 X^- 視為 COO^- ，換言之，



(鹼膨化狀態)

此時 NH_2 不解離，而 COO^- 則解離，膨化之理由，則因 COO^- 吸引水之故也。

就實際問題而言，所用者並非 NaOH ，而為 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，然此亦因將來所準備製造之革之種類或用途，而各自異其濃度或新陳之程度。新石灰液一般皆有 pH 值 12.2—12.4，其膨化力極為強大。換言之，引水力雖則甚大，然若業已使用一次之陳液再行使用時，則與此全然相反。其故無他，蓋在陳液之中，已有多量之角質蛋白，從生皮而溶出於此液中故也。此物因空中所落下微生物之作用，更行分解，其一部則生氨基

酸。此物不特使石灰液之 pH 值低下，而妨礙皮之膨化，該處所存在之某種細菌，有時且生出多量之酸，而使該石灰液甚至降低至 pH 9.4 左右；陳液之所以缺乏膨化性之原因，即在於此也。當著者遊德時，曾見德國之工廠，常常使用新鮮之石灰液，曾經用過一次之石灰液，輒隨時流棄弗用；此種辦法，正與上述理由相符；蓋常用新鮮之石灰液，則時常可以統制其 pH 值故也。德國製品之所以能保持均勻，此亦為其一理由。德人有云：“用過一次之石灰液，雖尚餘留有效之成分，然保持製造均勻之優良製品，則較流棄此種石灰廢液之眼前不經濟行為，實屬經濟遠甚。”余今附言曰：德國之所以能製出博古士靴面牛革 (Boxleder) 者，其理由之一即在此也。

若將製革工廠中之石灰工作，依實例而分類時，則有靜置法與動的方法二種。靜置法者，乃將皮及石灰溶液皆靜置不動之方法也，反之，此外復有攪動皮或石灰溶液之方法。為攪動石灰溶液起見，亦有在石灰液槽中，裝設攪拌器者，亦有時時灌入壓縮空氣而將溶液攪拌者。為搖動皮起見，或將皮繫於搖架 (rocher) 而轉動之，或置於簞子製之大鼓中

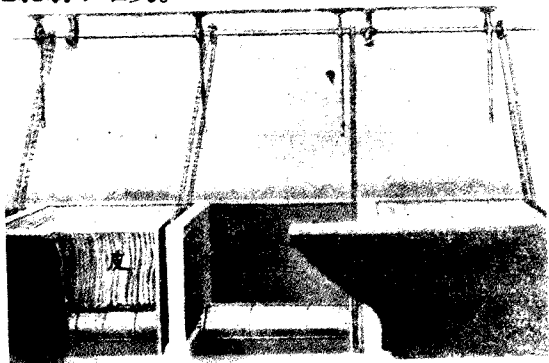
而在石灰溶液中迴轉此種大鼓焉（參照第 81 圖，第 82 圖）。

今示其實例如次。就余在德國所目擊者而言，近時德國由彼附有毛之毛皮脫毛時，最初必用脫毛劑塗抹法施行脫毛工作，然後浸漬於石灰液中，不特對於羊毛皮如是，甚至即對於牛馬皮亦如是。無論何種之

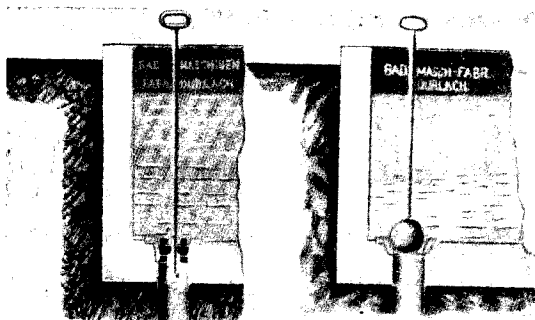


第 81 圖 迴轉式石灰浸漬槽

毛,在吾人之生活上皆為貴重之物。若將毛在鹼溶液中浸漬一次,則正如前所述,不特角質蛋白受侵害,且與毛中所存在之硫黃,造成硫化物,其結果遂使毛脆弱不堪矣。



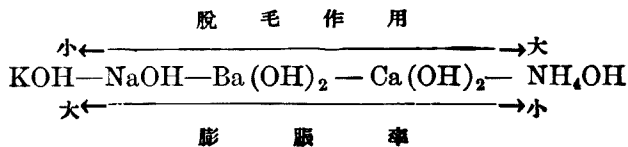
第 82 圖 石灰槽攪拌設備



第 83 圖 石灰槽排水口之活塞

至於各種鹼鹽之脫毛作用之強弱度及膨脹率之關係,則可示之如

次:



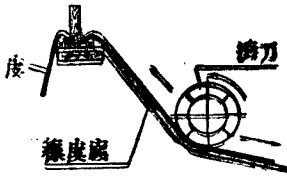
今將石灰液浸漬工作前所用之脫毛劑之比率，示之如次：

如欲製造博古士靴面革時，

(a) 脫毛劑塗抹法

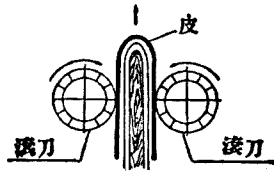
0.5—1%	硫化鈉	}	用以製成糊狀物質，將其塗於肉面而使之作用 6—12 小時。
4%	生石灰		
12%	水		

由此即可以脫毛。脫毛工作或以手工（使用半圓橈及脫毛刀），或以脫毛機械行之（參照第 77 圖，第 84 圖）。



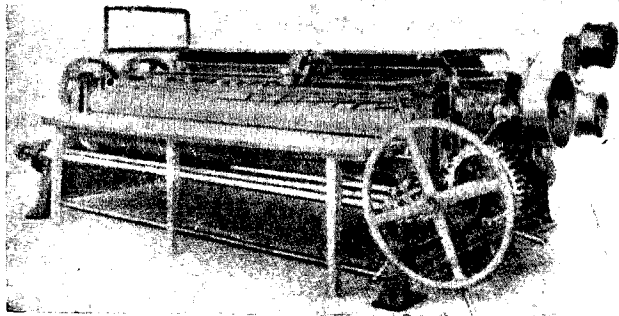
第 84 圖 a

來德式脫毛及裸皮平滑機



第 84 圖 b

立體式脫毛機(小皮用)



第 84 圖 c 脫毛機

本機之概以脫毛為目的，固不待言，然同時為謀裸皮之平滑起見，

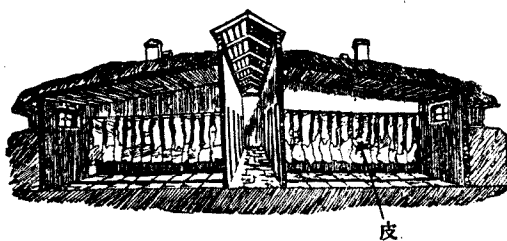
則於刀葉滾筒（即滾刀）（knife roll）之中央兩側，用一定之角度插置小刀。小刀一旦開始迴轉，皮遂伸展而行脫毛焉。此時因皮係如圖之所示，進行於橡膠底板與小滾刀之間，故因適度之彈力，而皮之伸展，更趨容易。

第 84 圖 a 乃表示來德式脫毛機之主要部分，所需動力為 4—5 馬力，滾刀迴轉數為 180/min.。第 84 圖 b 之主要用途為脫羊皮毛，所需動力為 1—1½ 馬力，滾刀之迴轉數為 0.75/min.。

(b) 次則將此裸皮浸漬於石灰溶液中，俗所謂浸灰（liming, Ascher）者是也。其比率如下：

6%	生石灰	} 在此中，夏季則浸漬 1—2 日，冬季則浸漬 4—5 日。
0.5—3%	硫化鈉	
400%	水	

當皮經過此種工程之後，更經過飽裏工作，於必要時，則更行刮打（bating）工作（參觀第 86 圖）。亦有僅經過飽裏及磨面兩種工作之後即行中和者。



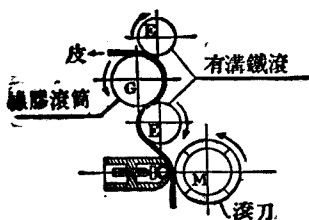
第 85 圖

如將生皮（附有毛者）懸於第 85 圖所示之室內，密閉之使保持

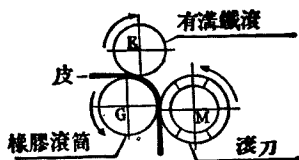
15°—20° C. 之溫度，且使室內之濕度，亦適於微生物之發育時，則脫毛之目的容易達到。或用手工脫毛，或用機器脫毛，此皆與塗抹脫毛劑(a)時相同，然若用此方法使毛根弛緩時，則因較最初即浸漬於石灰乳之方法所溶出之蛋白量較少，故可製出硬質之革。在美國即有實行此法者。例如綿羊皮苟能用此種方法而脫毛，則可不致損及貴重之毛，其法頗善。至於在脫毛後之將皮浸漬於石灰浴槽中，則與上述之方法無異也。

第十五章 削肉及伸展裸皮

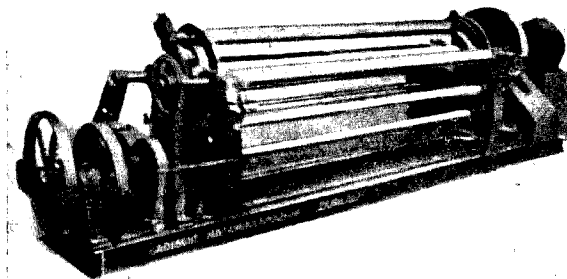
在脫毛工作之後，脫灰工作之前，所應行之工作，稱為削肉或飽裏 (fleshing, Entfleischung)。其飽裏之機器，稱為飽裏機或刮肉展皮機 (roller fleshing & scudding machine 或 Entfleisch und Streckmaschine)。此外亦有兼用脫毛機者 (參照第 86 圖)。其主要部分由橡膠滾筒與有溝之鐵滾筒及小滾刀所組成，正如圖之所示，皮在 G, E 之間， G 則壓之， E 則伸展之， M 則將肉刮去或由機器之作用將脂肪塊除去焉。



第 86 圖 a 大皮用



第 86 圖 b 小皮用



第 86 圖 c 削肉刮打脫毛機

且此種工作，亦可用手工行之，此時所必需之工具，則為削肉刀 (fleshing knife, Scheerdegen) 及半圓橈。所用之半圓橈，乃將直徑 40—50 cm. 之圓木材從其直徑劈之為二，而將其半圓之表面磨至平滑者，其長度約為 170—180 cm.，材料務以堅硬者為佳。先將此半圓橈設於水槽之前或石灰槽之前等自己認為適當之處。其角度對壁成 30 度，然後將皮展於其上，用鉋裏刀而行刮肉焉。

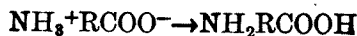


第 87 圖 a 手工削肉之狀態

此外日本今尚盛行將裸皮之肉面向上而鋪於平滑之板上，用手工以鉋皮用之削刀，將該裸皮鉋至所希望之厚度，然此種工作，非有極端之熟練莫辦也（參照第 87 圖 a 及 b）。

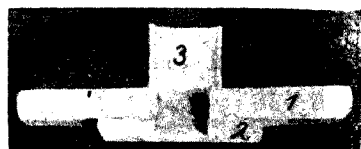
鉋裏之皮屑可為製動物膠之原料，所謂“膠膠材料”者即此也。

製膠之理論如下：



生膠質

動物膠

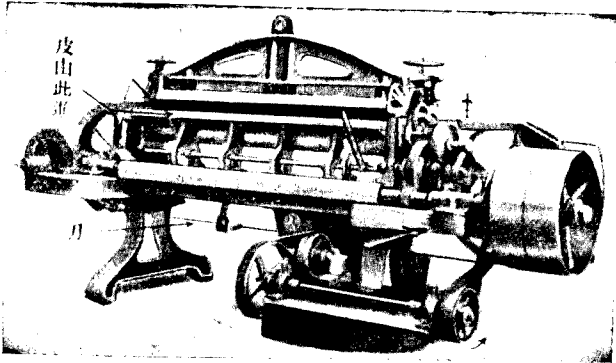


第 87 圖 b 削肉刀

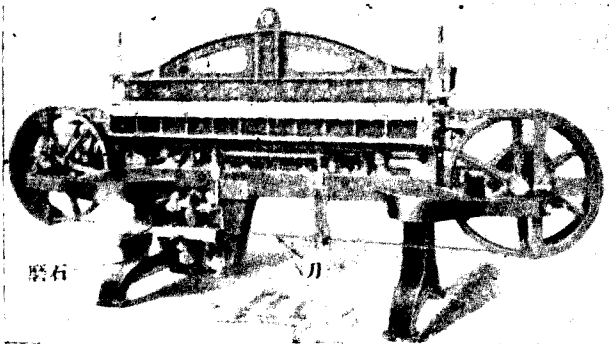
1.2. 木製柄及刀臺

3. 鋼刀

〔附記〕 博古士靴面革完成品之厚度，約爲 2 mm.，底革之完成品之厚度約爲 5 mm.。



第 88 圖 a 生皮割割機（前面）



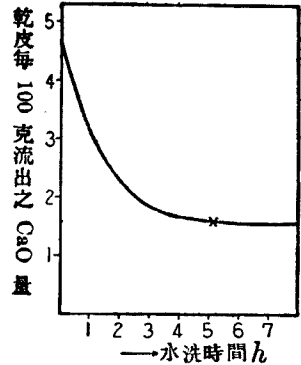
第 88 圖 b 生皮割割機（後面）

如欲將一張厚皮例如厚 4 mm. 者切爲二張，而以之供二重之用途時，則用生皮割割機焉（參觀第 88 圖）。使用此種機器時，必須有四個工人，此種切開之二張皮中，其肉面者稱爲板皮 (split)，板皮在鞣皮之後，有時用壓花機(embossing machine)藉人工之方法而壓印銀面。

其構成此種人工銀面之物，爲火棉漆 (pyroxylin lacquer)。因此板皮如用各種鞣法，可鞣成種種用途之革也。

第十六章 脫灰 (Deliming, Entkälken)

裸皮經過浸灰工作而完成脫毛工作之後，遂呈鹼性，故遇必要時，務須中和之，所謂脫灰者是也。若將上述之裸皮單以流水洗之，則在 5—6 小時之後，雖可將裸皮中所含 CaO 之約 65% 脫去，然所餘 35% 之 CaO，若僅用水洗，不特甚感困難，且招致工作時間之延長，及用水上之不經濟（參照第 89 圖）。是以又須用鹽酸、硫酸等無機酸，或乳酸等有機酸，或硫酸銨、氯化銨等銨鹽，而從裸皮除去上記之剩餘石灰。今試舉一



實例如下：

第 89 圖 裸皮中之 CaO 因洗水而流出之量

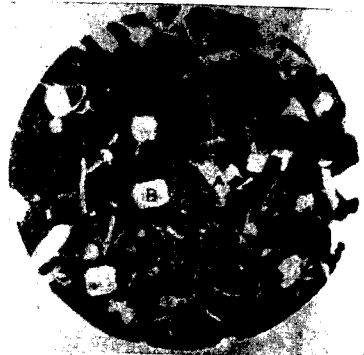


就實際問題言之，如裸皮中含有 1% 之 CaO 時，則對裸皮 100 kg.，而以硫酸銨為例時，需要 $x = 1 \times 132/56$ ，即需 2.35 kg.，若在經過上述鉋裏工作之後而行脫灰，則便利不少，蓋一則既可少用脫灰劑，而得經濟上的利益，二則在脫灰之前鉋裏時，其工作甚輕而易舉也。在必需製出硬質之革例如底革時，則僅用上記之脫灰，即僅用中和工作即已濟事。余曾目擊德國工廠中使用多量之硫酸銨，以期達到此目的。若不用硫酸銨而代以氯化銨，則能獲得較前者質料更輕之革焉。

且古來尚有一種方法，在脫灰作用以外，同時使彼存在於裸皮中而

將來不能構成革之成分之蛋白，即角質蛋白及彈性蛋白，因酵素之作用而行加水分解以除去之者。鳥糞脫灰法 (bating) (使用鷄鳩類之糞) 及犬糞脫灰法 (puering) (使用犬糞)，即屬於此類之方法也。此等糞中皆含有鈉、鉀、鈣、銨等之硫酸、碳酸、磷酸鹽及其氯化物等無機物，且含有有機酸及其為有機成分之纖維素、脂肪、及酵素細菌，故此等酸根之脫灰(中和)作用，及細菌自身所有之酵素力，當亦均被利用於上記之目的也。關於此方面之最初研究者為伍德 (J. T. Wood) 氏，伍氏分離大腸菌 (Bak. Coli) 而加以研究之後，生成一種有與胰液素相類似作用之酵素。至於使麩醱酵，而用其抽出液於脫灰之目的時，則名曰麩脫灰法 (drenching)。利用此等廉價之物，似屬極其經濟，然此種自然脫灰劑 (natural bates, Natürliche Beizmittel)，因其生活狀態之不同及飼料之關係等各異，故其成分乃至其酵素均無一定。是以利用此等自然脫灰劑時，則將來所製出之革亦不免缺乏均勻性。現今有所謂人工脫灰劑 (artificial bates, Künstliche Beizmittel)，既可除去上述各種之不便，復可使用僅少之分量而發揮偉大之酵素力。此種人工脫灰劑，最初創製於德國，爾後各國亦製造類似之物質，其所裨於實用者，殊非淺鮮 (參照第 90 圖)。市上所販售之歐羅粉即其代表者，其成分大體如次：

胰臟酵素含有物 5%



第 90 圖 顯微鏡下之歐羅粉

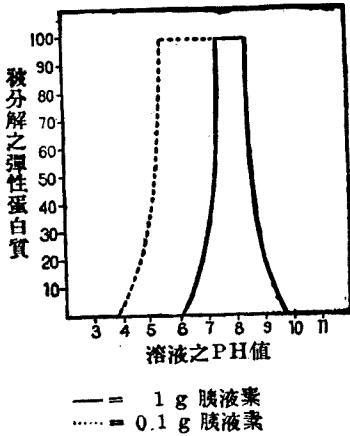
- A 木質鋸屑
- B 硫酸銨結晶

硫酸銨	65%
鋸 屑	30%

就實際問題言之，苟吾人能確知裸皮中所含有之石灰量，則吾人亦可以算出必需若干硫酸銨始能中和之。是以吾人可由其結果而決定所當使用之歐羅粉之量焉。而事實上在製造特別需要柔軟性之革，例如製造野羔皮時，其所需歐羅粉之量，必較製造博古士靴面革時為多，乃不待言者也。茲姑述工廠中實際施行脫灰工作之情形如次：先將皮之重量四倍量之水，注入於橈板轉子槽或大鼓中，使之保持 35°C.之溫度，將裸皮投入其中，次則添加 0.3—0.5% 之乳酸或與此當量之 NaHSO_3 ，而迴轉 20—30 分鐘，然後在同一之槽內對於種種不同之原料裸皮，加以 0.3—2% 之歐羅粉 R ，而更使之在 45 分至 1 小時之內保持同一之溫度而發生作用焉（以 2 小時為最長限度）。

此等水溶液之 pH 值以 7.8—8 為適度。其已完結脫灰工作之裸皮，在外觀上厚度大減，同時復成為極其柔軟之物，其表面亦遂容易餘留指斑矣。

1. 胰液素所招致之彈性蛋白質纖維之加水分解與 pH 值之關係
現在吾人已知多數之酵素類受溶媒之 pH 值之影響而增減其酵素力。今以氫離子之濃度為因素，而將彈性蛋白質纖維由其業已受過浸石灰作用之積皮中行加水分解之狀態示之如次。此時作用時間為 24 小時，其溫度為 40°C。胰液素所招致之彈性蛋白質纖維之分解作用，在 pH 值 7.5—8.5，即於弱鹼性溶液中示最大之強度。在 5.5—8.5 之間，彈性蛋白質纖維雖行分解，然若出此範圍而傾向於酸性或鹼性時，則如第



第 91 圖

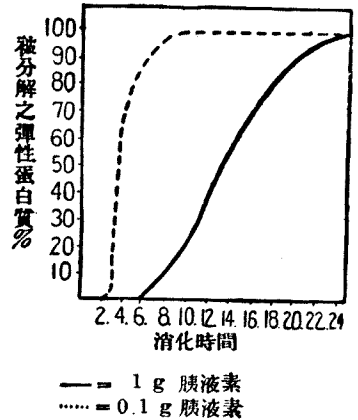
91 圖之所示，急激減少其酵素作用，此點實與其他酵素無以異也。

胰液素因 pH 值所受之酵素力之影響，因胰液素之濃度而大有不同。0.1% 之胰液素溶液在 pH 值為 5.5 時，發揮最大之酵素力，然 0.01% 溶液，則在 pH 值 7.8 時示最大之酵素力。pH 值在 7.5 以上時，濃度之影響，遂完全消失，而兩者示同一之曲線，然若同在 pH 值 3.0 以下時，生

膠質纖維遂因酸而起加水分解，生皮遂呈橡膠狀而膨脹，而彈性蛋白質纖維之消化，亦完全不起矣。

2. 時間之影響 胰液素對於彈性蛋白消化所需之時間，復與酵素之濃度有密切之關係焉。

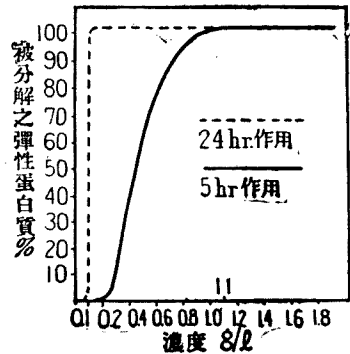
換言之，彈性蛋白質纖維在濃厚之酵素液中，僅需 6—8 小時，即完全分解，而在 0.01% 溶液中，則需經過 24 小時之後，始獲得同樣之結果也（參照第 92 圖）。



第 92 圖

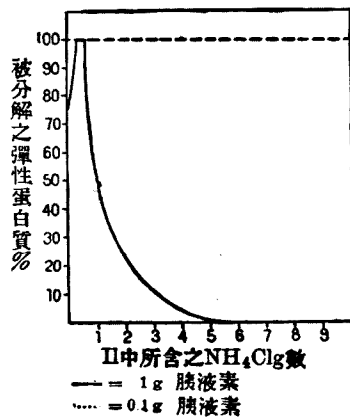
3. 濃度之影響 試觀第 93 圖之所示，吾人若於恆溫槽中，在同一條件之下，僅使酵素之濃度發生種種

之變化，而由時間上觀察彈性蛋白被消化之情形時，即知彈性蛋白在 0.1 g/l. 之胰液素之溶液中，須經 24 小時，始能完全分解，而在 1.1 g/l. 之同上溶液之中，則僅需 5 小時，即行完全分解矣。



第 93 圖

4. 氯化銨之影響 在市上所售之歐羅粉及其他酵素劑之中，皆於酵素之外，尚攙有多量之氯化銨，故觀察此種氯化銨之影響，實為必要條件之一也。在胰液素 0.01% 之溶液中，氯化銨之濃度為 0.05% 時，酵素力最大，過之則酵素力陡降，至 0.5% 則完全失其消化力，然在胰液素之 0.1% 之溶液中，則全然不能發見氯化銨之影響，上記氯化銨所示之特殊作用，頗類似於 0.0—0.1 mol/l. 所及於托馬斯 (Thomas) 氏所研究之糖化酵素 (amylase) 之作用。換言之，在 0.1 mol 以下之溴化鉀之溶液中，糖化酵素之酵素作用，雖受妨礙，而濃厚

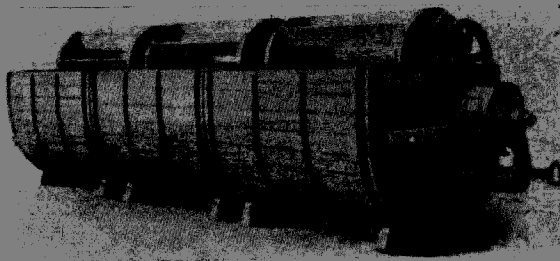
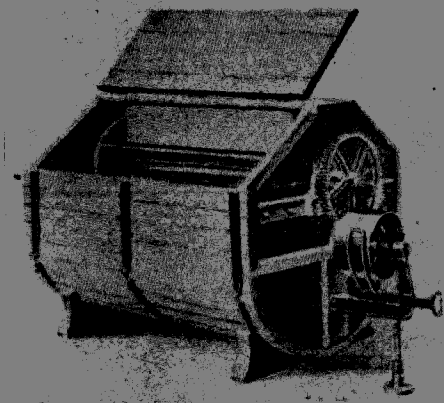


第 94 圖

溶液，則反具促進之功效也。氯化銨之濃度，如在 5% 以上時，則對於膠原質示甚大之消化力焉 (參照第 94 圖)。

5. 生膠質纖維之消化 胰液素不特消化彈性蛋白質，同時且復消

化生膠質蛋白質，此托馬斯 (Thomas) 氏等之說也。據威爾遜 (Wilson) 氏之說，則謂若將脫灰液之 pH 值調節於 7.5—8.0 之間，則非經過特別



第 95 圖 槓板轉子槽

別之長時間，其為胰液素所消化之生膠質蛋白質之量極少。製手套之革料，特別需要較大之柔軟性及伸度，而在製造此種革時，有時特別行長時間之浸灰工作，而促進生膠質纖維之加水分解，復用更長之時間，使用濃厚之酵素溶液以脫灰，

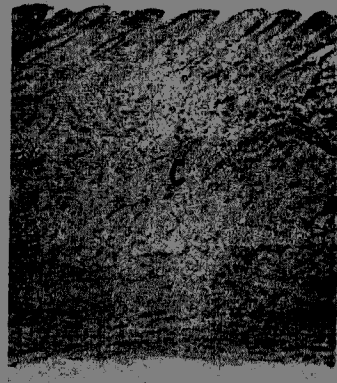
而故意使生膠質纖維起加水分解作用。普通對於原牛皮所使用之酵素，雖亦以 0.5% 為限度，然為此種目的起見，其濃度往往

數倍之。用此種方法所製成之革，雖亦能達到目的，然革質則極其粗糙，且缺乏耐久性及抗張力。至脫灰工作，則多用槓板轉子槽（參觀第 96 圖）。

6. 蛋白分解酵素作用前後之生皮組織之比較 今取一枚在浸灰後業已完成脫毛工作之裸皮之截面觀之，因尚未使蛋白分解酵素發生作用，故角質蛋白之一部，及彈性蛋白之全部，皆可明瞭看出 ($E = \text{Elastin}$)



第 96 圖 a



第 96 圖 b

(第 96 圖 a)。再取業已經過蛋白分解酵素作用之裸皮之截面觀察時，一與此蛋白分解酵素作用前之裸皮截面兩相比較，即知 *E* 之部分生出顯著之差異 (*C* 示生膠質) (參照第 96 圖 b)。

第 97 圖為研究室中實用的酵素力試驗設備。將本試驗機之外側覆以木製之罩，則裝有小型大鼓之箱內部，因電熱設備，故其中歐羅粉之最高酵素力能保持最適溫度 35°C 之恆溫，在一小時或必要之時間後，電流遂自動切斷，



第 97 圖

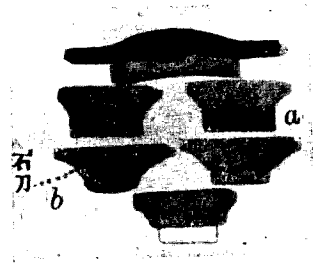
大鼓之迴轉亦停止，於是鈴鳴，報告工作時間業已完畢，其構造頗為巧

妙，在其作用時間內，實驗者尚可安心從事於他種工作焉。本試驗機乃德國邁斯納公司試驗機之加以大改良者，亦可用以作浸酸、鞣製、加油、染色等之實驗也。

第十七章 磨面 (Stoning and Scudding)

將業已脫灰之皮，置於傾斜之板上，用方形之石盤石，硬橡膠 (ebonite)，玻璃板等之稜磨擦其表面（銀面），以擠出皮組織中所存在之不潔物，及在石灰液浸漬中被鹼化之乳狀脂肪，且同時復以極大之注意，除去脫毛時所留存之幼毛及毛根（參照第 98 圖 a）。

此外亦可參照刮打工作手工所用之方法，在半圓橈上以鈍刀將上記之各種物質壓出，以謀達到同上之目的。有時復用銳刀或特殊之刮打及剗子（即圖上之石刀）（slacks）（參照第 98 圖 b），以剗去留存之幼毛，所謂滑擠（scudding）

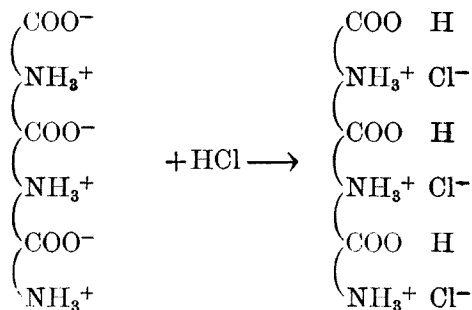


第 98 圖 手工削裏用剗子

者是也。在此等工作時，因銀面易受損傷，故宜加以特別之注意。而在此種工作之後，則宜將皮用水充分洗滌之。

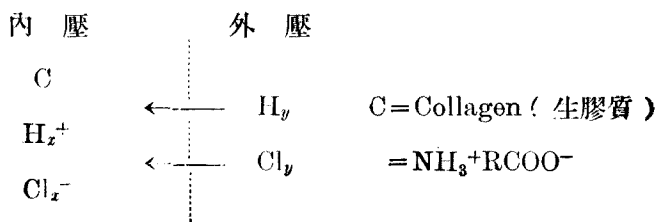
第十八章 酸膨化 (Säurescher Quellung) 及浸酸 (Pickel, Pickling)

蛋白質在酸性溶液中，雖因其濃度而異其膨化之程度，然就一般情形言之，則皆起因於酸膨化 (Säurescher Quellung) 之現象焉。今將其機構考察如下：

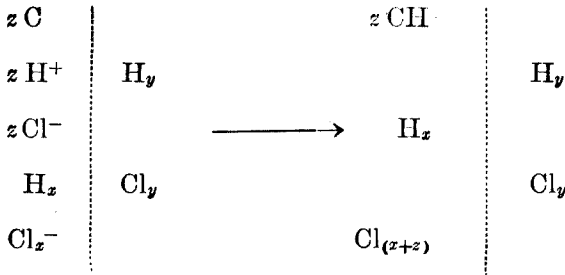


此時 COO H 不能解離，而 $\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$ 則行解離焉。膨化之理由，則在 NH_3^+ 也。

今以 C 示生膠質，而以黨南氏平衡 (Donnan's equilibrium) 考慮范托賀夫氏假說 (Van't Hoff's hypothesis) 中之滲透壓時，則酸通過隔膜由右向左滲透。

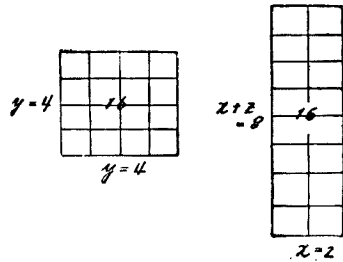


今假定 C 有 z mol, 則此 z C moles 與 z HCl moles 相結合, 故



換言之, 酸與生膠質相結合, 即造成氯化膠(collagen chloride)。吾人在此, 可作如下之思維。

即如圖所示:



$$y^2 = 4 \times 4 = 16;$$

$$x(x+z) = 2 \times 8 = 16。$$

換言之, $x(x+z) = y^2; \quad x + (x+z) > y + y$

$$\therefore 2x+z > 2y$$

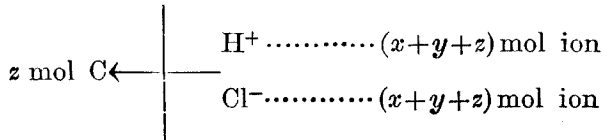
此即示存在之離子之滲透壓之總和, 其內壓較大於外壓。

若欲皮在酸性溶液中, 發生膨化作用, 則此式之存在, 殊屬必要也。

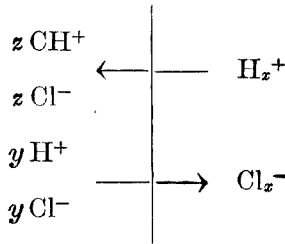
浸酸 (Pickel, pickling) 之理論 如上所述, 蛋白因酸而發生膨化作用, 而其理由則因 $2x+z > 2y$ 。吾人如加電解質 NaCl, 則可使成 $2x+z = 2y + e$ 。此與黨南氏之說相符合, 而行收縮 (Entquellung), 然

若 e 極小，則內壓亦小，今若假定 $e=0$ ，此時則內外兩者之滲透壓相等矣。

今若假定在 z mol 生膠質與 z mol HCl 相結合而造成 z mol 氯化膠時，HCl 有 $(x+y+z)$ mol 之離子，則 HCl 通過隔膜而向矢之方向進行， z HCl 與 z C 相結合而造成 z CH⁺。



且此平衡時之離子之濃度，更可改書如次：

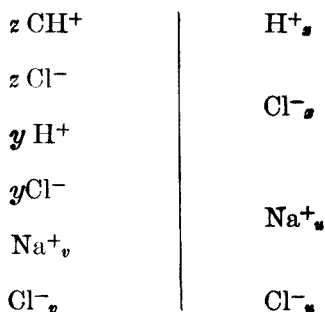


在此種情形之中，因平衡已藉透析而成立，故滲透之陰陽兩離子之濃度，在內隔外隔，皆非同一不可也（平衡之法則）。

今更進行而研究上述之平衡結果，則

$$\begin{aligned}
 y(z+y) &= x^2 \\
 y + (z+y) &> 2x \\
 \therefore 2y+z &= 2x+e
 \end{aligned}$$

換言之，其支配此膨化者，實即不外此 e 。而苟在此更添加 NaCl，則可想像如下之平衡時矣。



即

$$(y+v)(y+v+z) = (x+u)^2 \dots\dots\dots (1)$$

(Gleicht Gewicht)

$$2y+2v+z > 2(x+u) \dots\dots\dots (\text{Osmotischer Druck})$$

$$2y+2v+z = 2(x+u) + e$$

$$\therefore e = -2(x+u) + 2(y+v) + z \dots\dots\dots (2)$$

由(1)而得

$$y^2 + (2v+z)y + v^2 + vz - (x+u)^2 = 0 \dots\dots\dots (3)$$

故

$$\begin{aligned} y &= \frac{-(2v+z) \pm \sqrt{(2v+z)^2 - 4(v^2 + vz) + 4(x+u)^2}}{2} \\ &= \frac{-(2v+z) \pm \sqrt{4v^2 + 4vz + z^2 - 4v^2 - 4vz + 4(x+u)^2}}{2} \\ &= \frac{-(2v+z) \pm \sqrt{z^2 + 4(x+u)^2}}{2} \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

而由(2)得

$$e = -2(x+u) + 2y + 2v + z$$

若將(4)之 y 代入於此式, 則

$$e = -2(x+u) + 2 \times \frac{-(2v+z) + \sqrt{z^2 + 4(x+u)^2}}{2} + 2v+z$$

$$= -2(x+u) + \sqrt{z^2 + 4(x+u)^2} \dots\dots\dots (5)$$

若將多量之 NaCl 添加於酸性溶液中，上式 (5) 之 u 則變大，而 $2(x+u)$ 亦因之而大。故 $e = -(\text{大})$ 即小也。

換言之，此即示皮之內部之滲透壓較外部之滲透壓為小。亦即皮之膨化極度縮小，亦即皮變薄之謂也。吾人之所以將皮處理於酸與食鹽之混合溶液中，其目的即在此，皮並不因此種操作而縮小，其表面（銀面）仍舊保持自然之美觀而變薄，故一則既便於其第二工程之鞣液之滲透，一則成為可以得革之一係數焉（此種理論常應用於鉻浴法）。



第 99 圖 懸掛於木馬上之浸酸後之裸皮

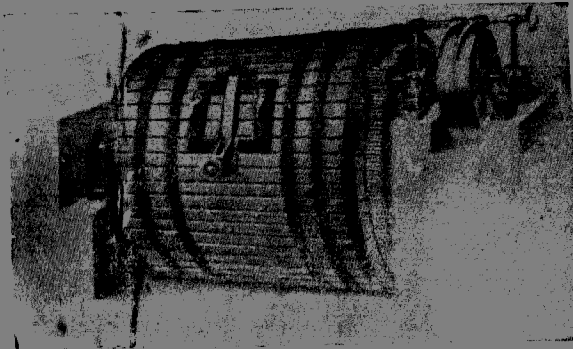
至於浸酸之目的，則在脫灰及裸皮之酸性化。若皮業已完全脫灰，則其浸酸時之比率為 $1/4$ — $1/2\%$ 之鹽酸，6% 之食鹽，100—120% 之水。亦可用硫酸或蟻酸等以代鹽酸。上述之百分率，即為對於裸皮重量之百分率也。

至於就實用上之情形言之，則德國某工廠曾用 0.5 至 2% 之硫酸，6—20% 之食鹽，80—200% 之水之混合液，實行浸酸工作，然採用 1% 之硫酸，6% 之食鹽，100% 之水之比率者亦復不少。要之，以上所舉者皆係在大鼓浸酸時所用之比率也(參觀第 101 圖)。

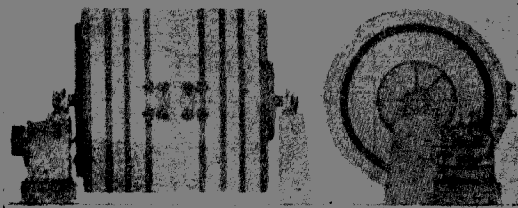


第 100 圖 實驗室用之工六式大鼓

第 100 圖為實驗用之小型大鼓，此大鼓乃用玻璃製成，其側板則用



第 101 圖 a 大鼓(溜下式)



第 101 圖 b 大鼓(地下式)

電木 (bakelite) 製成，故不特能在試驗時通過玻璃觀察鞣皮時時刻刻所發生之變化，且能在試驗之後，完全用水洗滌其內部，故在化學上毫無與下次之試驗結果相混同之事，是以能掃除此方面之不安，而進行研究焉。

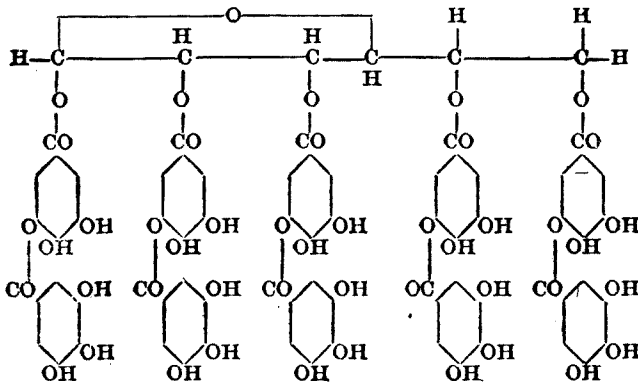
第十九章 單寧鞣革法

第一節 單寧鞣革法之理論

單寧爲帶負電之膠體，故呈兩性反應之皮與單寧相結合時帶陽電，而在此二者之間，呈所謂相互沉澱之現象，蛋白則凝固而脫水，隨之以達到鞣製之目的焉。

由化學之見地論之，則更可思之如次。

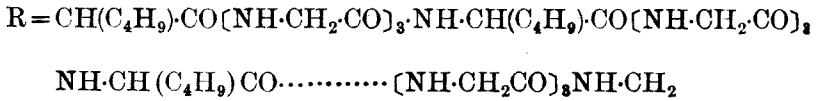
據愛米爾費雪爾 (Emile Fischer) 氏之研究，則謂單寧爲 *pentam-digalloyl-β-glucose*。彼將單寧示之如次：



至於皮之化學組成，尙屬不明，然據費雪爾氏之研究，則以爲係十七縮拾捌氨基乙酸 (octadeca peptide)，而其式則爲

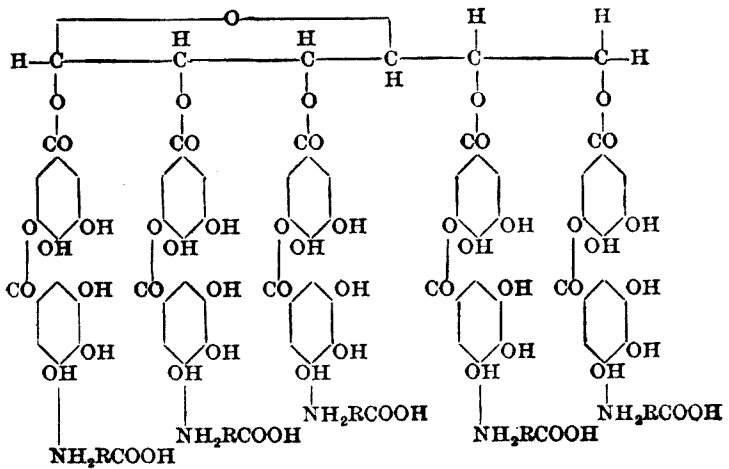


但



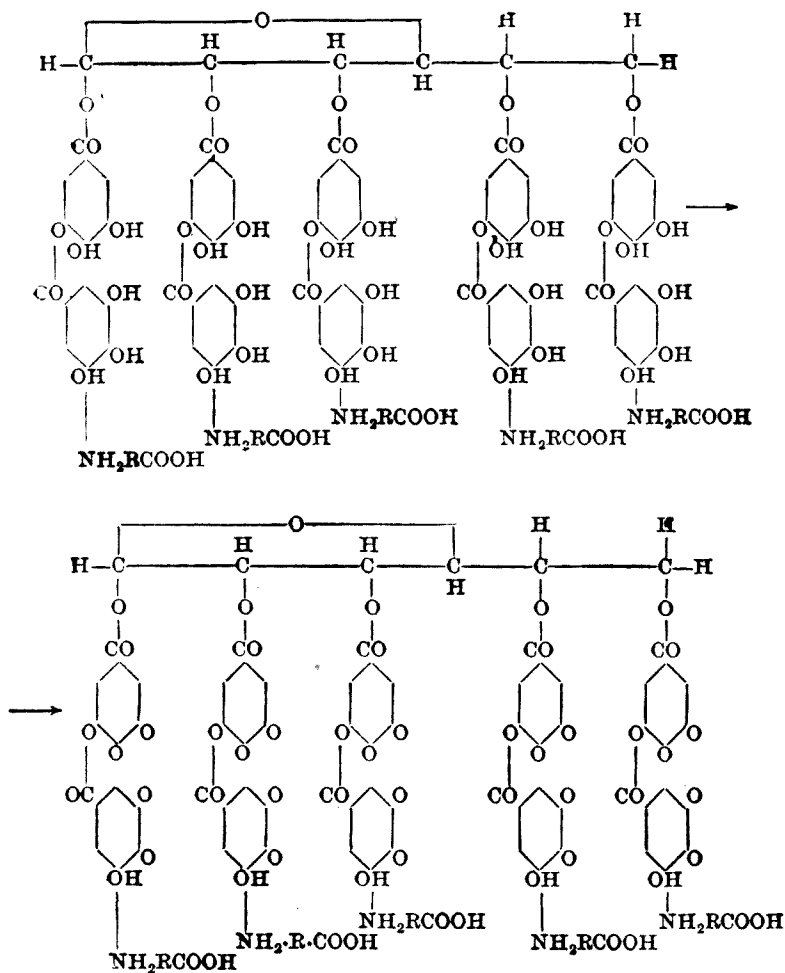
要而言之，吾人可認為皮之化學的組成，乃 NH_2 基及 COOH 基與某種複雜之脂肪族有機化合物相化合者也。

是以單寧鞣革，既由上兩者之化合而成，則其式諒必取如下之形也。



第二節 單寧革暗色化之理論

如將上述之單寧鞣革放置於空中之時，則此物氧化而如次式之所示， OH 變為 O 焉：



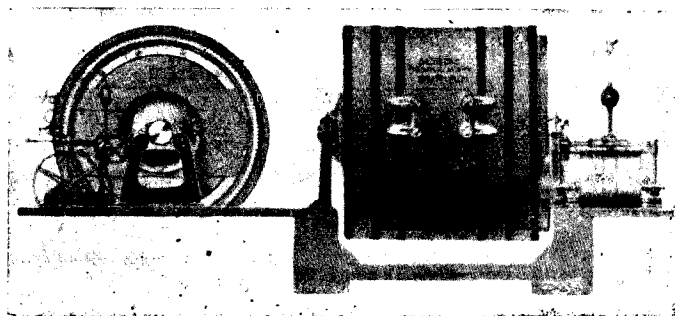
要而言之，如將由此種鞣法所製成之革，放置於空氣之中，則其暗色化程度之增加，與受太陽光線作用之時間成正比例，故吾人由此種事實，可以認為單寧鞣革之褐色化，乃由紫外線所致之氧化。且當此物潤濕之時，其作用更甚。且革變為暗色，不特有損於外觀，其實質亦因之而

變爲脆弱。故就實際問題言之，凡用單寧鞣法使革乾燥時，皆以陰乾爲宜，即務使不受紫外線之作用。至於精製之際，亦須塗以氧化防止劑始妥。

第三節 單寧鞣法

本鞣法在鉻鞣法尙未發達之前，自昔卽爲人所採用，此法在過去已製造各種用途之革，卽在今日亦仍爲人所樂用之方法，靴面革、及底革、皮帶料革、袋料革等，皆可由此製出。此種鞣法，不特在吾人之日常生活上，有深遠之意義，卽軍用革之大半，亦用此種鞣法，不可不注意也。今日雖能採用鉻鞣法以代上記諸革之一部，然若製造底革，則單寧鞣法有非其餘諸法所能望其項背之特點在焉。雖然，若就從來之單寧鞣法而言，則底革之製造所需之時日，失之過長，因此而所需之經費，亦較鉻鞣法爲鉅，此其缺點也。

1. 靴面革及袋料革之製造 製造此等薄製品之法，係將業已經過浸水、刮打、浸灰、脫毛、鉋裏、脫灰、磨面等所謂準備工作之裸皮，浸漬



第 102 圖 速鞣用大鼓

於單寧溶液中而處理之。鞣皮時雖係將上述之裸皮浸漬於各種單寧液之混合溶液或單獨溶液中，然因此時若將裸皮靜置於盛有單寧液之缸中，則鞣皮所耗之時間過長，殊不經濟，故現在所採用之方法，係將裸皮及單寧液，置入於第 102 圖所示之大鼓中而迴轉之，藉此以促進單寧之機械的滲透於皮中。此時大鼓之迴轉數為 17—19/min.，而單寧溶液之濃度，始則為巴可比重表 (Barko hydrometer) 4° ，漸次遞增，而最後至最高 10° 為止。且此種之革，在一般使用 pyrogallol 系之單寧時，因在單寧以外無須添加何等藥品，然若使用 catechol 系之單寧時，則此外尚必須添加適量之酸始濟於事也。

著者曾將日本北海道所產之赤蝦夷松 (Picea Grehni) 之樹皮抽出，而獲得良質之單寧，滴水之濃度，在鞣皮之當初，即定為巴可比重表 10° ，使其始終無增無減，按照每滴水 1 l. 添加醋酸 5 c.c.，然後將山羊皮與此液同置於大鼓中迴轉之，結果遂成品質優秀之革焉（巴可比重表 100 度與比重 1.100 相當，其 1 度與比重 1.001 相當）。

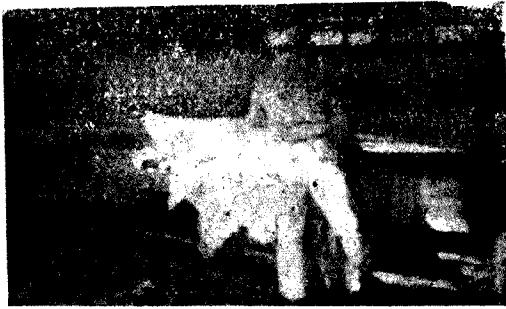
且余曾在德國某工廠中，目擊在用鹽膚木 (Sumach) 為鞣劑時，係使用速鞣用之大鼓，其滴水之濃度當為 0.5° Bé.，每經



第 103 圖 手工製革之削裏情形

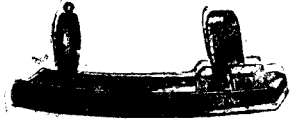
2—3 小時，將其濃度徐徐增高，直至 5° Bé. 而止，如是經過 48 小時，

而鞣製完全終結矣。無論係用何種方法，凡屬業已完全鞣製之物，經



第 104 圖 a 銀面起皺之情形

煮沸試驗之結果，最高約有 75°C . 之耐熱性，若加熱超過此溫度時，遂開始



第 104 圖 b 銀面起皺用具

膠化，至其膠化之程度，則可從其表面積之縮小以測知之，蓋一定之表面積之革，此時既經煮沸，其表面積遂行縮小故也。

鞣皮工程既已終了，吾人遂可將此革用手工（使用 Slacks 參觀第 103 圖）或削皮機（shaving machine）削之，使達到吾人所期之厚度。其次則施以染色、上油、加壓、乾燥、揉革（用手工或用 staking machine），伸張起皺紋（graining or boarding，參觀第 104 圖）及印花紋等完成工程，此等工程雖視革之用途不同，而有多少之差異，然大致則同也。

2. 多脂牛革之製造 將業已完結準備作業之裸皮，最初浸漬於巴可表 $4-5^{\circ}$ 之滷水中，於是順次增高其濃度至 $20-25^{\circ}$ 而止，其間所需之時日為十四日。此時所用之方法，並不一致，有初則行搖架式（rocher）鞣漬法（參觀第 105 圖），然後浸漬靜置（參觀第 106 圖）於滷水之槽中者，亦有僅使用迴轉大鼓以完成鞣皮之工作者，亦有最初則入迴轉大鼓，而後則採浸漬靜置法者，然吾人固不宜但知墨守陳法，而宜藉迴



第 105 圖 搖架式單寧槽及其中所浸之皮

轉大鼓之效能，以講求速鞣之方法也。若為軍用多脂革，則在鞣皮之後，須將革之表面所附着之單寧分等等，在極短之時間內，以水洗去，用壓

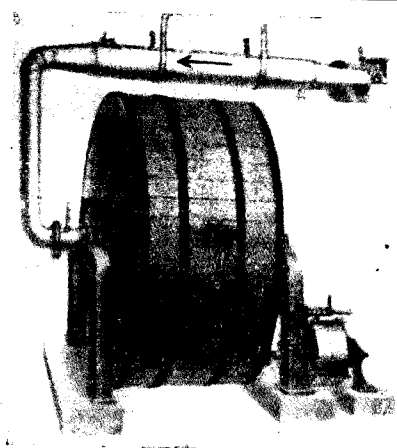


第 106 圖 由單寧槽所取出之革



第 107 圖 榨水機之皮革脫水情形

榨器或榨水機（參觀第 107 圖），除去過剩之水分，然後使用加脂大鼓（參觀第 108 圖），施行加脂工程，其加脂之百分率為 15—18%，此種油脂即所謂 stuffing 者是也。且乾燥宜於特別乾燥室行之，不宜在日光直射之下乾燥也。最後則在革之銀面上刮以油脂（參觀第 109 圖），



第 108 圖 加脂大鼓

使皮之防水性更形強大，然後再施以懸垂乾燥工程，而終結完成其工程焉。至於此種革之皮革保護油，係用羊毛脂（wool grease，俗稱牛油即此）100，革油（leather oil）100，石蠟 9，硝基苯 1 之混合物等。且為除去遊離脂肪酸起見，尚須添加必要量之氨焉。

其目的乃在使革保有適度之柔軟性、保護性、及防水性，此時宜保持一定之溫度，然後可以便利且充分施行加脂之工作焉。故此時則必須有特別之大鼓，始能達到目的（參觀第 108 圖）。此種特別大鼓，具有特別之設備，吾人可將蒸汽或熱空氣輸送於矢所表示之方向也。



第 109 圖 多脂牛革之手工加脂

3. 皮帶革製造 將業已經過準備工程之裸皮，置於下記之濃度之滷水中，以下述日數為標準，而繼續鞣皮工作焉。

(1) 8—30°..... 2—3 星期

(2) 30—40°..... 3—4 星期

(3) 50—55°..... 2—3 星期

如此雖即可完全達到鞣皮之目的，然例如在製造底革時，因某種之必要，亦有更施以疊漬醃鞣所謂醃漬之工作，使革更形吸收多量之單寧者。然余以爲此固無甚必要也。由(1)至(3)之工程，雖亦係在槽中之行，然並非此外別無方法也。大鼓之迴轉數，在(1)之時約爲 18/min.，在(2)之時約爲 10/min.，在(3)之時約爲 2—3/min.，或作講求使大鼓作半迴轉之方法，而在大鼓之內保持 20—25°C. 之溫度，藉以謀鞣皮能於更短之時間達到同一之目的。且若用滷水槽，則非用極多之槽，殊不易使滷水之濃度發生各種階段的變化，而若用大鼓，則可任意調節鞣液滷水之濃度及其溫度，此則使用大鼓之特點也。在製造皮帶時，吾人務須製出伸度最小而抗張力大，且不變形復富於屈曲性之革始可，爲欲達到上記之目的起見，最好用裸皮之在組織上最良質之部分，所謂脊臀部 (butt) 爲原料而鞣製，如是則所得之革爲高級品，惟因此種革售價過高，故亦有使用背部及肩部等者。

要而言之，四肢部、腹部等所具備之條件，不合於此種目的，苟非此等不合目的之部分，則皆可作此種製造之主原料矣。又鞣皮後之壓水，乾燥方法之良否等，無一不影響於製品，且在施以加脂、滾碾、出光等完成工作之外，於使用中亦須時時留意於保革油之塗搽及濕氣等，此皆必要條件也。且因此種革之短者須接合之，廣度既增加，則同時不得不貼合數張之革，而得所需之長，是以此處所生之問題，則爲接合劑之選擇矣。從來所用之接合劑爲牛膠，然此物之受濕氣，卽有自然脫落之虞，故現時所用者爲硝基纖維素 (nitrocellulose)，因溶劑而變成溶液者。其

濃度最初爲 5%，次則爲 10%，如是將此二種濃度之劑，塗搽兩次，即可以達到接着之目的。雖然，將來之傾向，則恐將用酪質（casein）漿糊以代之，亦未可知也。且在使用接合劑時，務必先以鐵線刷，搔括革之肉面，俾使其纖維起立。革纖維因此所發生之效用，正與泥壁之紙筋相似也。



第 110 圖

第 110 圖乃示皮帶製造速鞣法中之大鼓及醃浸工程者也。

4. 皮革之製造 皮革之製造，與其他薄製品相較，大有不同，爲其主原料之皮，如非 60 lbs. 以上之牡牛皮，則不能製出優良之製品。

先就準備工程之第一部而言，將上述鹽皮浸漬於約 $(3 \times 2 \times 1.5)$ m 之水泥製或木製水槽中，約 2—3 日（因四季而不同），在此 2—3 日中間，換水數次。此種工作可以除去鹽分、污穢物、血液、皮清蛋白質等，而皮遂因此歸復於生皮之狀態矣。次則將皮刮打而除去肉面之粗雜組織及肉片、脂肪塊，而行浸石灰工程，其 pH 爲 12.4。此時石灰乳之濃度，須保持 30%，此乃超越化學的溶解度之過飽和狀態也。此種工作，可以防止細菌之有害作用，而獲得所期之膨化（plumping），然在此種工程中，宜用攪拌機時時繼續攪拌石灰乳也。

至於石灰槽，若依從來之方法，則雖因其製造能力而各有不同，然大都為 12—15 個所組成，各槽中石灰液之新陳程度，各自不同，其由陳液至新液所需之日數，約為十二日左右；然現在德國某工廠所採之方法，則與此不同，初則將石灰與硫化鈉混合塗劑塗於肉面，而保持相當之溫度，如是經過 12 至 24 小時之後，遂上脫毛機而脫毛，次則在大鼓中加以對於皮之重量為 2.5% 之硫化鈉，3% 之生石灰，15% 之水之混合溶液，而在其中將裸皮處理五日至六日。其迴轉數為 2/min.，迴轉時間為每日一小時，其餘之時間，則懸垂於裝有攪拌機之石灰液槽中，其溫度為 18°C.，石灰液之濃度為 20—30%。此時石灰液槽之數，僅五至六個即已濟事。此種方法，能使裸皮極度膨脹，且富有彈性焉。

次則不行脫灰工作，僅將裸皮表面所附着之石灰輕輕用水洗去，更以硼酸、乳酸、醋酸、或蟻酸等之稀薄溶液處理約 20 分鐘，而行裸皮表面之脫灰焉耳。此種工作可以防止革之銀面，在鞣皮之後發生石灰斑。換言之，底革與他種革，在準備工程中之相異點，乃在浸灰及脫灰工程也。其已經過此種工程之裸皮，在洗水之後，遂可移入鞣皮工程，而鞣皮工程，則更可分為三段，即懸垂工程 (suspender)，淹漬工程 (layer) 及再鞣工程 (retanning) 是也。

(a) 懸垂工程 (suspender) 此乃將全張皮或半張皮懸垂於單寧溶液之槽中，而使單寧沉澱於裸皮組織之中，以期達到鞣皮之目的之方法，此時普通皆使皮或滷水發生動搖，以謀縮短鞣皮時間焉。為使滷水動搖起見，或在槽底或槽側附裝攪拌機（此時在攪拌機與懸垂之皮之間，以簍子區隔之），或則將壓榨空氣吸入槽底部，諸如此類，方法頗多。

而爲使皮動搖起見，則用搖架。其法即將半張之裸皮懸於木架之上，而使此等在充滿滷水槽中，徐徐作上下之運動，其滷水之濃度爲巴可表 13—25°，pH=4.8，所需之日數爲一星期，滷槽自頭號槽至三號槽共爲三個，各槽之濃度在上記之範圍內，而各不相同。

(b) 淹漬工程 (layer) 此種工程如下所述，係將業已經過第一工程之皮，使其銀面對銀面，肉面對肉面，一層一層積疊於充滿濃度各異之滷水槽中，且在該槽中將皮平平攤開，在此種工程之中，皮因其各自之重量，變爲平滑而失去其皺紋焉。此時滷槽甚多，普通有自第一號槽至第八號槽乃至第十號槽者，其滷水之濃度，係漸次增高。換言之，皮由第一號槽順次移行於濃度較高之滷槽，至最後之槽取出時，則已完全鞣製竣事，而成爲所謂革矣。其滷液之濃度爲 30—60°，所需之日數最短需九星期，有時竟需五個月左右。今將該液之濃度及該液中所浸漬之日數示之如次：

巴可表	30°	三星期
，，	40°	二星期
，，	50°	二星期
，，	60°	二星期

次則用壓榨器壓之，將水壓出，然後置於乾燥室乾燥之，而移於第三工程，此種乾燥，稱之曰頭乾。

(c) 再鞣工程 (retanning) 當皮業已經過上記之(a)及(b)之工程，而完全鞣製成革之後，爲欲更使此革吸收多量之滷，以謀增加革質之綿密度及重量起見，遂繼之以再鞣工程 (retanning) 焉。換言之，

先備一空槽，此槽之容積，宜使其可以將彼業已經過上次工程之革，容易平鋪而無摺皺，例如為 $3 \times 2 \times 3$ m. 為最適，然後將粉碎之單寧樹皮鋪在此空槽中之底部，次則將革平鋪於其上，而使其肉面向下，然後再在其上鋪以第二張革，而使此第二張革之肉面向上，故結局銀面與銀面相重合也。於是再將第三張革置於第二張革之上，而使其肉面向下，以與第二張革之肉面對，而在此第二張革與第三張革之中間，則撒布以同質之單寧樹皮粉，如是反復繼續此種工作，且更從槽之兩傍，將單寧樹皮之粉填充於革之空隙，其最上部則特別以充分之單寧樹皮粉蓋覆之，而在其上壓以重石焉。此即所謂醃浸是也。

如是在此種工程之後，遂由槽傍注入巴可表濃度 65° — 75° （有時且為 80° ）之滷水，以蓋覆於革之上，其所需之日數為三至四星期。當此種工程業已完畢之時，遂將革之表面所附着之樹皮粉凝塊（bloom）及斑點（red）等除去，而漂白其表面，然後再上之於壓水機，使成半乾燥之狀態（參觀第 107 圖及 111, 112, 113 圖），最後將油脂混合物等附於布片，而塗搽於銀面部，以行加脂工作，而同時亦即謀革之伸張焉。此時之加脂量以 3% 為限度。次則施以最初之滾碾。當革經過頭次滾碾之後，即獲得平滑、堅牢、耐水性等，然在其更加充分乾燥之後，而再加以第一次滾碾時，即生出自然之光澤，而獲得所謂底革矣（參觀第 114 圖）。

單寧製底革，在習慣上係以重量為標準而相買賣者，故鞣製者頗為此煞費苦心焉。姑舉一例言之，有人添加氯化鋇或硫酸鎂等之鹽類約 3%，以謀增加重量，而他方為防止單寧焦化起見，復加入葡萄糖約 4%，

而藉此亦謀兼行增加重量，且一般因爲 pyrogallol 系之單寧所製出之革，則與此相反，物薄而堅硬，是以在鞣皮之初期宜用前者，末期宜用後者。底革製造業者之優劣之相異點，乃在浸水、浸灰、滷水混合法之如何，及乾燥法等之如何也。其使用於同上之目的之單寧材爲 oak bark extract, quebracho extract, myrobalan, wattle bark, valonia, chestnut wood extract, hemlock 以及合成單寧等。

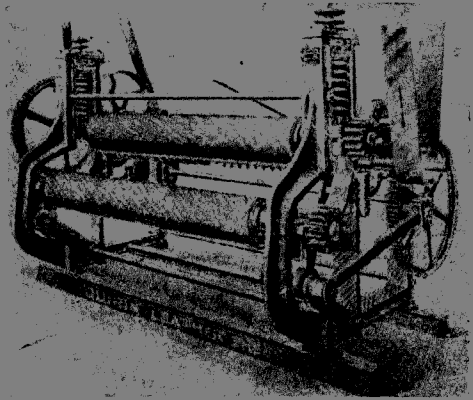
附記 從來所行之漂白法，係初將革浸漬於 40—50°C. 之溫水中約五分鐘，次則浸漬於 3—5% 之酸性碳酸鈉 (acid sodium carbonate) 之溶液中 3—5 分鐘，而使附着於皮革表面之單寧與碳酸鈉相結合，然後爲謀中和此種碳酸鈉起見，更以硫酸之 1—1.5% 溶液處理約 4—5 分鐘，此時因皮革表面所附着之單寧，容易在水中溶出而除去，故可將革之表面漂白。當革經過此種工程之後，遂以水洗而乾燥之可也。普通用酸處理單寧鞣製之革，則其色淡，然革則長時間蒙受此種酸之影響，而脆弱不牢矣。依著者之經驗而言，即 0.01% 之 H_2SO_4 ，既能使革之銀面色淡而美化，且即將貯藏數年，亦甚少不良之影響也。至於近時德國 I. G. 染料公司所製之塔乾，其成分雖尚不明，然對於單寧革之漂白，則有極大之效果。意者其主要材料或爲 β -naphthalene-sulphonic acid 乎。此外所謂合成單寧，亦使用於同樣之目的焉。

水壓機 在欲將業已經過鞣皮工程之所謂革，例如鉻鞣革，或植物鞣製之底革、靴面革、皮帶料革等乾燥之時，苟不施以相當之準備工作，而遽行乾燥之，則因所含水分過多，其乾燥時間遂致過長，然苟用水壓機壓之，則其所含水分之大部，皆可壓出，因之乾燥所需之時間能縮短

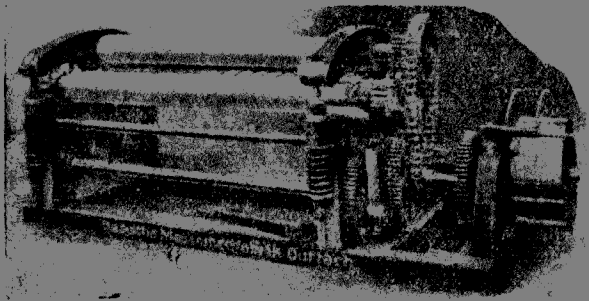
矣。爲達到此種目的起見，現已製出數種之機器，然皆大同而小異。今就其中舉出如下之二種機器之名，其一爲英國製之 *quirin leather press*，其一爲 *latest rotary sammying machine, Neueste rotierende Lederabwelkpresse “Conform”*。前者有壓榨滾筒二及滾刀一，當革通過此二種滾筒之間時，水被壓榨而出。後者亦可視爲前者之改良機，由二橡膠滾筒與一齒滾筒所組成，其結果與前者無異也。

且如用本機時，對於半張之牛革，則滾筒之長度爲 6 英尺或 7 英尺又 3 英寸，所需動力爲 4—5 馬力或 5—8 馬力，其能率爲每小時 20—30 張，滾筒之迴轉數各爲 200 *Revo. /min.* (參觀第 111 圖及 112 圖)。第 113 圖之水壓機，雖可提高至 400 atm.，然普通所使用者爲 300 atm. 左右。此外亦有手動式之壓水器焉。

第 114 圖乃普通所知之底革滾壓機 (*sole leather*



第 111 圖 *quirin leather press*



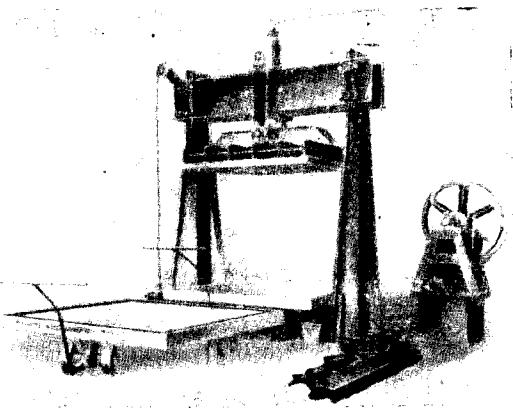
第 112 圖 *Conform press*

rolling machine, Neueste Lederwalzen “Kosmos”), 其特徵在使

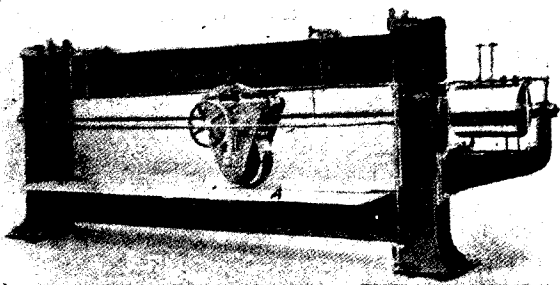
底革之銀面向上，而鋪之於 A 板上，以滾筒 B 滾碾之，於是革纖維遂被壓，而增加其綿密度即硬度。此時為欲達到同上之目的起見，有一必須履行之條件，即革之濕度須在 30—35% 左右是也。若為完全

乾燥之革，則縱滾碾之，為效亦渺矣。如此既經滾碾之革，至此遂送於乾燥室，乾燥之度既增，則可獲得纖維充實之

革矣。底革若僅有與石相似之硬度，則在供諸實用時，易於折斷，乏耐久性，斷非良革也。有時靴底革尚未至十分磨損，而其不着土之前方屈曲部反已折斷，其重要原因之一，即係因使用上述之性質不良之底革故也。是以滾筒之使用方法，亦為需要相當熟練之問題也。本機之體積為 (6450 × 1800 × 2400) mm.，滾筒之直徑為 4500 mm.，厚為 110 mm.，



第 113 圖 水壓式榨水機



第 114 圖 底革滾壓機

其迴轉數爲 300 Revo./min., 壓力爲 25—30 tons, 所需動力爲 2—5 H. P.。

速鞣法 用植物鞣法製造厚革之時, 如上所述, 若依照從來之方法, 則非經長久之時日, 不能完全達到鞣皮之目的, 故直至今日爲止, 頗不乏人講求種種之速鞣法焉。以下之諸法, 乃其中之有考慮餘地者也。

(1) 據克羅斯, 格林伍德及拉姆三氏之報告, 則謂將一種樹脂之溶液, 添加於單寧溶液, 而將厚皮鞣 2—3 日即可 (Colloidal Tannin Compounds and their Application, C. F. Cross, C. V. Greenwood, and M. C. Lamb, J. Soc. Dyers Colourists, [1910], 35, 62)。

(2) 探布爾及卡爾米卡愛爾兩氏, 曾將單寧劑溶解於膠狀之澱粉溶液中, 而獲得與 (1) 相類似之結果焉 (A. Turnbull and T. B. Carmichael, British Pat. 100, 470, Feb. 24, 1917)。

(3) 一般所謂南斯氏真空鞣皮法者, 據稱係將皮置於貯水槽之內, 使其內部成爲 0.5 lb./sq. inch 之真空狀態, 在此狀態之中, 使溫度上昇, 至內部之水沸騰後, 復放置之, 使其溫度漸次冷卻, 此時則單寧充分浸透於皮中, 而可以達到鞣皮之目的云 (C. W. Nance, The Vacuum Process, U. S. Pat. 1065, 168, June 17, 1913)。

(4) **電鞣法** 將皮置於兩碳素極之間, 而通以電流時, 則單寧向陽極泳動, 因之此時滲透而沉澱於皮之中心。李德亞爾及愛凡斯兩氏謂如欲由此方法而獲得良好之結果時, 宜使其溶液之導電係數小, 而以碳素爲其陰極, 以銅爲其陽極云 (Some Experiments on the Theory of Electro-Tanning, E. K. Rideal and U. R. Evans, J. Soc. Chem.

Ind., 32 (1913), 633)。

(5) 此外普通所謂 Syntans 之由斯梯亞斯尼 (Stiasny) 氏所創成之合成單寧，或由製紙工業之副產物亞硫酸纖維素 (cellulose sulphite) 所得之 lignosulfonic acid 等，添加於單寧溶液之中時，亦能減少其收斂性，頗有速進的效果也。

又因此等物質所有之分子量遠較單寧為小，故其滲透於皮中之速度更大，且與膠原質相結合焉。而單寧則恐係於其後發生滲透作用，而沉澱於生膠質纖維之外部。且因此等磺酸 (sulfonic acid) 化合物之 pH 值極低，故不特其溶液呈淡色，且其製品(革)亦呈淡色焉。且此等磺酸化合物與單寧係作化學的結合，其所造出之化合物，亦恐較單寧原液更不善沉澱也。

(6) 著者以為鉻植物複合鞣法，恐為最合理之速鞣法。其故無他，蓋因如採用鉻鞣法，則雖為底革類之厚皮，亦可以在數小時內達到鞣皮之目的，且復極易對此更作單寧鞣製，故若善為操縱大鼓之迴轉數等，則可兼有兩種鞣法之特長，而製出合理之製品故也。

第二十章 鉻鞣革法

第一節 鉻鞣法之沿革

鉻鞣法與他種鞣法相較，直至晚近始形發達，一八五八年那勃 (Knapp) 氏曾發表其關於鉻鐵及鋁等之鞣皮性研究，此為鉻鞣法之濫觴，一八八四年，紐約市有奧葛斯特斯休爾慈 (Augustus Schultz) 氏，曾作鉻鞣皮法之專利申請，至此而斯界始承認鉻鞣皮法之工業的價值焉。休爾慈氏之方法，為所謂二浴法 (two bath method) 之基礎，其法係將業已經過豫備工程之原料皮，最初浸漬於鹽酸酸性之重鉻酸鉀液中，俟其已發生充分之滲透作用時，將其取出，次則用還元劑硫代硫酸鈉 (sodium thiosulphate) 之鹽酸酸性溶液處理之，此時六價之重鉻酸還元，具有鞣皮性之三價鉻鹽生成於皮中，而鞣皮之目的，至是遂達到矣。

其後一八九三年，馬丁德民斯 (Martin Denis) 氏從上述那勃氏之研究，得到重大之暗示，遂用鹽基性鹽酸鉻，發明直接在其溶液中鞣皮之方法，而獲得專利，此與前者區別而稱為一浴法 (one bath method)。因其工作簡單，故不久即壓迫二浴法，結果除某種特殊革之外，遂大都採用一浴法矣。且即在製造特別製品之時，因技術者之研究結果，當然亦可用一浴法置換之也。又在發見鉻鞣皮法之當初所用之鹽酸鉻，因在種種之點上，皆不及硫酸鉻，故現今一般所用者，皆為廉價之硫

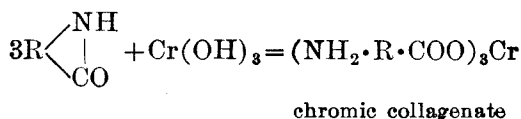
酸鉻也。換言之，在鉻製革工業之中，一浴法所用之鉻液，主要乃由鉻明礬或重鉻酸鹽之還元所造成者也。

其後關於鉻鞣法及鉻鞣液之研究及改良，不勝枚舉，當製造一浴鞣液時，羅依德包爾德斯登 (Lloyd Balderston) 氏，曾高唱使用二氧化硫 (SO_2) 爲還元劑，普羅克特 (H. R. Procter) 教授，復高唱使用葡萄糖爲還元劑，均在一浴鞣法中，惹起一時之注意。今日所用之一浴鞣液之還元劑，多爲硫代硫酸鈉及葡萄糖，著者所發明之新鉻鞣法，乃二浴法之一種改良方法，係將業已完結準備工程之皮，浸漬於硫酸酸性重鉻酸鈉液中，充分使此液滲透之後，再以二氧化硫處理之，皮在此還元室內，遂變爲革矣。

現今除軍用革之外，其他如靴面革等之薄革，製造之大部分，皆係採用鉻鞣法，然此鉻鞣法，因用途之不同，亦有種種之缺點，故在製造底革皮帶革等厚革時，此種鞣法，并不甚善，研究之餘地實在於此，將來技術者之研究如有進步，則此方面亦正可期待相當之發展也。

第二節 鉻鞣皮之理論

今將鉻鞣皮之理論，由化學說簡單研究時，則可謂生膠質與鉻相結合之結果，遂形成一種不溶於水之所謂鉻酸膠 (chromic collagenate) 之物。換言之，膠質性氧化鉻鹽，在皮纖維之表面，發生沈澱，其結果遂生所謂革。若鞣皮工作完成，則各纖維恰如綠色之玻璃棒，能以透過光線透視之，此點與用植物性單寧鞣皮之情形，頗相符合也。



若依據威爾遜 [J. A. Wilson, J. Am. Leather Chem. Assoc. 12(1917), 108.] 氏之實驗, 而將生膠質之分子量視為 750 時, 則生膠質 100 g. 形成鉻酸膠鹽所必需之氧化鉻 (Cr_2O_3) 之最少量, 為 $152 \times 100/6 \times 750 = 3.38$ g. 換言之, 一個之 Cr_2O_3 , 乃與 collagen 3.38% 相結合者也。又拉姆及哈威 [M. C. Lamb & A. Harvey, Collegium (London Edition) (1916), 201.] 兩氏曾將鉻革加以分析, 而在其乾物中, 發見含有 Cr_2O_3 2.8~3.0%。而當鉻鞣液之 $\text{pH} = 3.5$ 時, 據著者之實驗所得, Cr_2O_3 3.8% 與 collagen 相結合, 由此事實而通算之, $(2.9 + 3.8) \% / 2 = 3.35\%$ 適與上式之 3.38% 略相一致也。是以由此結果而考察時, 陽性帶電之鉻離子 [$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$], 分散於陰性電荷之生膠質之凝膠 (collagen gel) 中, 而呈所謂中和現象, 此時 OH^- 則從鉻鹽解離而出, H^+ 則從生膠質解離而出, 結局鉻離子之三個基皆與生膠質相結合, 實際上雖在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$. 之熱水中, 亦生出極其穩定之所謂鉻革焉。

第三節 鉻鞣法

1. 一浴法 一浴法或稱單鉻鞣液法, 今將製造靴料牛革之大要, 述之如次。先將主原料犢皮, 充分浸漬於水中, 將生皮狀態之皮, 施以刮打工作, 然後除去肉塊脂肪塊等, 而移於浸灰工作, 浸灰工作與原料皮之

性質，石灰浴之溫度，pH 值，石灰液之動或不動之設備等，均有關係。其浸漬所需之時間，自各不同普通之鞣皮時間，在 18°C. 之溫度中，為 3~4 日，從來之石灰浴，係在新中陳三種浴槽中，從陳液順序浸漬處理而移於新液，然若不加以特別之注意，則在其溶液之性質上，發生甚大之差別，是以採用此種方法時，頗難時常製出均勻之製品。據著者在德國所調查之結果，知其係分為二段行之，第一為將脫毛劑塗搯於肉面之工作，稱之曰 Schwede，其百分率，以對於生皮之重量而言，則硫化鈉為 0.5~1%，生石灰為 4%，水為 12%，俟上述混合塗劑冷至微溫時，遂將此塗搯於生皮之肉面上，然後使每二張之肉面與肉面相合而積疊，然後以草蓆等蓋覆之，且務須保持 17~18°C. 之溫度焉。此時雖亦與塗劑之溫度不無關係，然如塗以 18~20°C. 之物，則在 6~12 小時之後，即達到可以脫毛之狀態矣。次則將此裸皮，用對其重量之 6% 之生石灰，0.5~3% 之硫酸鈉 400% 之水溶液，入於大鼓而行迴轉之工作，約一日至二日（大鼓之迴轉數為 2 revo./min.）。次則行脫灰工作，此時使用撓板轉子槽，即用對裸皮重量之 400%，35°C. 之水注於槽中後，將裸皮投於其中，次則添加 0.3~0.5 之乳酸（或使用同量之酸性亞硫酸鈉），而徐徐迴轉 20~30 分鐘，次則在同一之撓板轉子槽中，加入 0.3% 之歐羅粉 R (Oropon R)，而在同一溫度之下，繼續迴轉 3/4~1 小時，當皮經過此種工程之後，遂喪失其重量約 15%。換言之，此時所減去之量，即蛋白質分解酵素所招致之消化量及脫灰量之和也。若此時而不能覓得市上所售之歐羅粉時，則可從屠殺場將新鮮之豬胰購來，用粉碎機搗之為細粉，以作代用品。其法即用皮之 400% 之 35°C. 之水，使之與皮

同時迴轉，約 5 分鐘之後，添加乳酸 0.5%；次則在 5 分鐘之後，再加入硫酸銨 1%，及粗製胰腺 0.25%，於是再令保持與同樣之 35°C. 之溫度而迴轉 1~2 小時，然後切斷皮之最厚部分，而滴下酚酞試液，以檢查其脫灰之程度焉，此時最適之 pH 值為 8，如不添加酸時，則 pH=9。

無論在何種情形之中，脫灰工作一經完成，吾人遂將此等裸皮投於盛有 25°C. 之水池中，浸十五分鐘後，以水充分洗滌之，次則將裸皮移入浸酸工程(pickling)焉。若為業已完全脫灰之皮，則可使之與皮重之 0.25~0.5% 之鹽酸，6% 之食鹽，100% 之水混合液，同時迴轉於大鼓中一小時，即已足矣。大鼓之迴轉數為 17~19 revo./min.，其不用鹽酸而用硫酸或蟻酸等者，亦大有人在也。

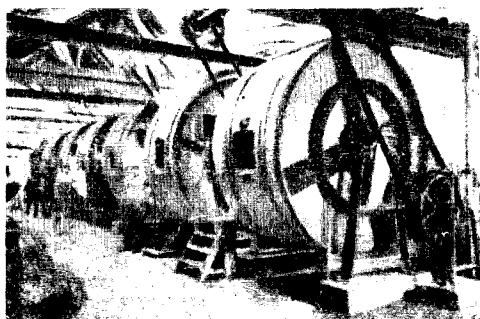
次則為鉻鞣皮之工程，用於一浴法之鞣液，皆為鹽基性鉻鹽之溶液，其製造方法，雖有種種，然其理論則皆同一。其法即將六價之鉻還元為三價之鉻，而使之供鞣皮之用，其還元劑則有有機物與無機物之二種，其屬於有機物者，有酒精、草酸、甘油、澱粉、葡萄糖等，其屬於無機物者，有硫代硫酸鈉、二氧化硫、過氧化氫等(參觀下述)。且德國染料公司所製之水溶性鉻鹽，皆直接適於鞣皮之目的。分析之結果如下：

			Cr ₂ O ₃ %	Na ₂ SO ₄ %	鹽 基 度
鉻	鹽	B	26	28	32%
鉻	鹽	SF	33.5	3	32%
鉻	凝 膠 鹽		36	3	50%

即將鹼加入於鉻明礬，亦可用作鞣液。至於能充分達到鞣皮目的之經濟的鉻之濃度，則為對已浸酸之裸皮重量之 2.5% 之 Cr₂O₃，此點已

在上文中述之矣。

今如引用鉻鹽B,則可將上記之已浸酸之裸皮,在裸皮重量之80%之水2~3%之食鹽溶液中,投入大鼓而迴轉十分鐘;另用8~9%之鉻鹽B溶解於25%之水中,



第 115 圖 鉻鞣用大鼓

分三次徐徐加入,即最初加入 $1/3$ 量,四十五分鐘後,再加 $1/3$ 量,如是更經四十五分鐘後,將所餘之 $1/3$ 量加入,共約二小時之後,以極少量之水,將蘇打灰(soda ash)溶解0.3%而徐徐加入,然後更繼續迴轉大鼓2小時,此時再行煮沸試驗,結果獲得可以耐 100°C .之革,然若煮沸試驗之結果而收縮度在全面積之15%以上時,則不合格矣。

次則舖掛於高木橈上,而放置約48小時(有時或24小時),施以削裏及撐張工作,而移於洗水及中和等工程。換言之,即將革置入於大鼓之中,拔去數處之塞子,而用流水洗滌之,次則加入革之重量之0.4%之氨與1.2%之氯化銨(或硫酸銨),而行中和工作約四十五分鐘。次則再行水洗工作約20分鐘,而除去由中和所生之中性鹽類,其次則行染色工作,此時直接使用酸性鹽基性等之染料。

今且示以染黑色之例,將革重量之0.25%之haematin與1.25%之chrome leather black,溶解於150%之水(60°C .)中,而用此液將革迴轉於大鼓中,或投入水池中,此時亦有人加硫化油7,礦油5,蓖麻子油5之比率之混合液(保持 60°C .之溫度),對革之重量之3~5%

於染色液中，而與染色同時行加脂工作。且在德國，亦有人按土耳其紅油 (Turkey red oil) 3%，滑石粉 (talkum) 3%，水 100% 之比率，使保持 60°C. 之溫度，入大鼓迴轉 45 分鐘，而完結加脂工作者。

染色後之順序，雖為用流水將革迴轉於大鼓，以水洗滌之，而後加脂，然若如上所述，同時染色同時加脂時，則宜考慮爾後水洗時所致油脂之流出也。水洗之時間，有 20 ~ 30 分鐘即已濟事。次則用水壓機將革中所含之水壓出，而移之於乾燥室。乾燥室內之最高溫度為 60°C.，已乾燥之革，又須加潮而滋潤之，其法係將此種革埋於含有 50 ~ 55% 之水分之鋸屑中，放置 24 小時，而予革以 32 ~ 35% 之水分。

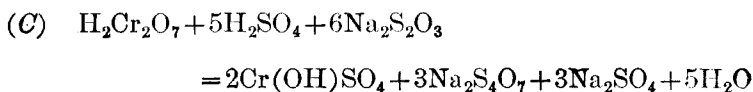
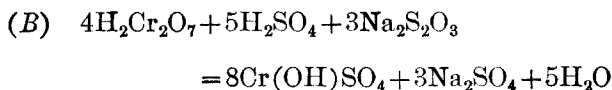
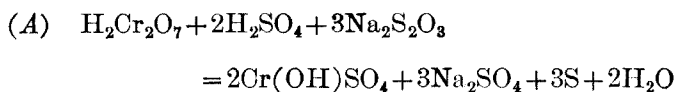
次則須行刮篋磨裏等工作，使銀面向外而張釘於平板之上，復以 1% 之乳酸或酒石酸、0.5% 之石炭酸、0.4% 之 Nigrosin 所成之混合液，拭抹銀面，而待革之乾燥，次則將光澤劑用布片或刷子塗於銀面，俟其乾燥後，用壓光機使生光澤，若其光澤不足時，則宜將此工作反復一二次。至光澤之所以不佳，多因光澤劑本身常有不合理之配合，及加脂之不當所致，如油劑 (fatliquor) 調製之不合理，或加脂量過多等，即其例也。此外將革置於別項所記之平板水壓機中，以使之平滑化，或在革面印以花紋 (boarding graining) 等等，以及染色加脂乾燥之後，用壓榨機使銀面平滑，而隨即用光漆 (lacquer) 再行精製等等。其方法實千差萬別，此處所記載者，要不過其中極有限之一端，是以藥品之配合，以及工作時間，等等一切，皆不可過事拘泥，而宜隨時選擇最經濟且最有效之方法為要也。

2. 二浴法 (two bath method, Zweibadgerbung) 所謂二浴銘

鞣法者，乃現今各種鉻鞣法之根源也，即在今日，其製造軟野羔皮等類之革者，仍樂用此法不懈。

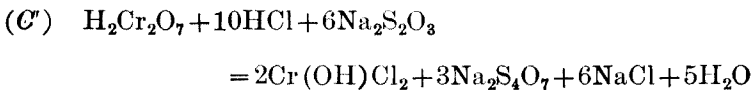
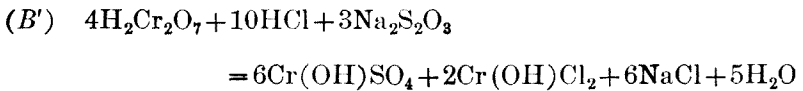
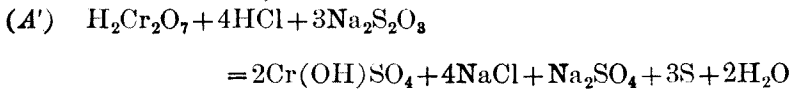
當皮由一浴法中所述之同樣工程，而終結其脫灰工作之後，在二浴法中，普通不行浸酸工作，（然亦有行浸酸工作者）隨即浸漬（或入大鼓迴轉或投入水槽）於盛有重鉻酸鹽與鹽酸混合溶液之第一浴槽中，第一浴槽中之重鉻酸鈉或重鉻酸鉀與鹽酸之比率，若就鉀鹽言之，所需鹽酸之分量，并非使 1 kg. 之重鉻酸鉀全部變成重鉻酸時所需之分量即 0.8 kg. (32% 之鹽酸)，而實際乃係 0.5 kg. 之鹽酸，故在第一浴槽中，重鉻酸乃與重鉻酸鉀及氯化鉀同時並存。皮在此浴槽中，一方面吸收重鉻酸及其鉀鹽，同時復因與重鉻酸並存之鹽類，而授與一浴法中之浸酸工作相同之作用，皮在業已充分吸收重鉻酸或其鉀鹽之後，遂浸漬於第二浴槽焉。

在此第二浴槽之中，則注入酸與硫代硫酸鈉，此中所起之反應式，恐係如下之諸反應同時並起：

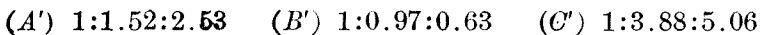


(A)(B)(C)之反應，按何種比率而起，此則因還元劑之硫酸與硫代硫酸鈉之調合比率及所用之量及濃度，而有變化，此時雖用鹽酸以代硫

酸，諒仍可生出大部分之鹽基性硫酸鉻也。



若依上式則 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{HCl}:\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 爲



實際所用者，爲皮之重量之 10~20% 之硫代硫酸鈉及 5~10% 之鹽酸，若假定在第一槽中有 4% 之重鉻酸鉀被吸收，則上記之比遂成爲 1:2:4，如加以過剩之酸及硫代硫酸鈉，則還元反應，可得適當之調節，故甚善也。又如反應過遲，則被吸收於皮中之重鉻酸，有滲出之虞，反應過急，則銀面收縮。在第二槽之實際工作中，最初將硫代硫酸鈉全部投入於水池中，次則加以 1/3 分之酸，次則將皮置入，更加以 1/3 分之酸，更繼續迴轉水池中之轉子，俟革最厚部分之截面，全部變藍，工作遂告終了。當酸與硫代硫酸鈉不足之時，皮中遂生二氧化鉻而鞣成褐色，宜用過剩之還元劑以防止之。

二溶法之優點不少，如鉻得以平均入於革中，即其優點之一；且因硫黃沈積於革之纖維中間，而成爲滑劑，故易製出柔軟之革，亦其優點也；至硫黃之檢出，可由硫化銀之反應以知之。

3. 魚白色鉻革之鞣法 在文獻上對此雖載有種種方法，然在實際

運用此種方法時，殊不少困難之處。以下所記之方法，係在東京工業大學經過數回試驗之結果，業已證明為確實可靠者。其法即對於已浸酸之皮 100 kg.，先在如下記比率之混合溶液中處理 2 小時。

食鹽	7.5 kg.
硫代硫酸鈉	0.5 kg.
水	100.0 kg.

次則用另一種之二浴法鞣製。在第一浴之時，則用如下比率之混合液處理 2 小時。

明礬	2.5 kg.
麥粉	10.0 kg.
食鹽	10.0 kg.
水	200.0 kg.

而在上記之混合液中，用大鼓將皮迴轉，更在其中加以 2.5 kg. 之明礬，而繼續迴轉 1 小時，然後更在此液中加入 2 kg. 之重鉻酸鉀（或重鉻酸鈉），大體迴轉 1 小時，鉻酸鹽即滲透於皮中，然在其時間之終了，務必切斷皮之最厚部分，以試驗鉻酸之滲透程度也。

次在第二浴時，則在下記比率之溶液中，將其業已經過上述工程之皮，處理 2 小時，然後更加以 1 kg. 之硫酸（比重 1.84），於此液中而繼續迴轉，以期還元之完結焉。

硫代硫酸鈉	10.0 kg.
水	200.0 kg.

此外更將其他方法記載一二如次：

(I) I. G. 德國顏料公司之方法 按照普通之方法，以鉻鹽 B 用一浴法鞣製之後，隨即將革用水洗之，次則用革之重量之 6% 硫代硫酸鈉，100% 水以使此革充分中和，然後按照如下之比率漂白 45 分鐘。

4%	Tanigan G. B. L.
1/2%	草 酸
100%	水

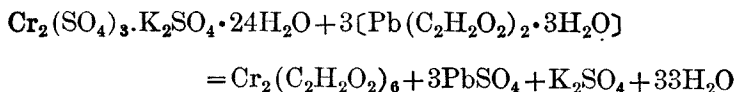
此時 Tanigan 之效力，係從革之表面將鉻溶出，且 Tanigan 更浸入於革之內部，此物乃專利品，雖尚不知其詳細成分，然似係以草酸為主劑，因之，其一部在革內變為草酸鉻也。

於是更以如下之溶液處理 1 小時，然後再注入 3% 之硫酸鈉，而此工程，遂告完結矣。

3%	氯化鉍
100%	水

若用此法尚不能充分達到目的時，則可再用氯化鉍溶液與硫酸鈉處理之。

(II) 若將已行鉻鞣製之革，用醋酸鉛硫酸鉛等溶液處理之，亦可得同樣目的之革，今示其反應之一例如次：



然就實際問題而言，若牛裸皮之重量為 100 kg. 時，則用鉻明礬 20 kg., 水 100 kg. 行轉鼓處理（入大鼓中迴轉）約 4~5 小時，然後在醋酸鉛 10 kg., 水 100 kg. 之溶液中，作轉鼓處理 1 小時，此時正如上

述反應式之所示， $PbSO_4$ 頗有功於革之白化也。

(III) 此外將皮最初行明礬鞣製(對於皮之重量之比率為明礬10% 食鹽5% 水100%)，次則在對皮重量之0.1% Cr_2O_3 ，100% 水之溶液中，行鉻複合鞣時，亦可得白色之革焉。

第四節 鉻鞣工程中所發生之諸障礙

在用機器力以行浸水工作時，往往因未能充分行此種浸水工作之故，致在行鉻鞣法之後，革面生出角質狀斑點。

用低鹽基度之鉻液鞣皮時，每易製出硬而薄之革。

浸酸工程中或鉻鞣皮工程中，其皮露出於液之外部而乾燥之部分，亦生出角質狀物，在由原料皮以至行鉻鞣之過程中，若將皮堆積甚高時，則墊在下層之皮，所製成之革，往往薄而平。不脫毛之皮或由還元浴槽所取出之皮，如不極力使其平坦堆積時，則所製出之革，或現折痕，或生皺紋，且若使原皮成爲鹽乾皮之後，保存過久，則食鹽在皮之內部結晶，此種食鹽之結晶，有時竟突破銀面結晶而出，其由此種原皮所得之革，在鞣皮之後，亦有斑點生於其銀面。迨至染色精製之後，其品質遂形惡劣，若使浸漬於鉻液之皮，無故露出於外部而曝之於日光中，則僅當陽光之部分有完成鞣製之虞，在浸酸工作時，或置於還元浴槽時，如直接加以濃硫酸，則所製出之革，易招硬而脆之弱點。且若自始即用鹽基度過高之鉻液以處理皮時，則有時僅皮之兩面及側面鞣到，而其內部則未能鞣到，此時宜加以適量之酸，以謀鹽基度之調節焉。

使用油脂時，往往生出結晶物；使用無機物，有時亦復如是。例如用

二浴法所製之革，往往易生出硫黃之水泡，且在鞣皮後之中和工作已畢，而革之洗水工作尚不充分時，經過相當之時間，中性鹽有時亦由革之內部結晶而露於外部，破壞革之銀面，在行壓光工作及燙熨工作時，此等弊害，更明瞭現出。有某種結晶露出物，拭之雖立即消除，然若放置之，又復再現。為謀防止生出結晶露出起見，必須加以多方之注意，如完全除去可溶性鹽，如注意行中和工作，如使用品質優良之油脂以加脂等是也。

在已施加脂之染黑靴面革上，往往有小油滴現於表面，此乃由於加脂 (fatliquoring) 時，其肥皂之一部行加水分解，而生脂肪酸，此種脂肪酸滲出於革之表面，遂成爲此種小油滴矣。同時因油脂之結晶露出物，又塞住革之孔，而成爲損傷革之光澤之一因子，故如必須製出有光澤之革時，則其加脂應以 3~3.5% (如係硫化油時) 爲最大之限度也。

次就一般之情形言之，在行壓光工作時，此等結晶露出物之存在，更形顯著，此即成爲革始終不能生出光彩之原因，此時宜用薄乳酸液，檸檬酸 (citric acid) 液，或酒石酸 (tartaric acid) 液等，豫行拭抹革之銀面，然後再行壓光工作焉。

如用羊毛脂所製之脂肪酸，在 40°C. 即行凝固，而其非鹼化性之部分，立即生塊故也。羊或山羊之原料皮中之油脂，亦易發生油脂水泡，且有時因菌類之作用，亦發生圓形之斑點，此乃將皮貯藏於多溼氣且有適溫之室中時，細菌發育之結果所生之現象，宜先用石炭酸或蟻醛液拭革以豫防之。

以老牛之皮爲原料所製之革，有時發見其銀面之弛緩及剝脫等現

象，此種現象，極易由不合理之膨化及長時間之強烈浸灰等所誘致，又若所用鉻液之鹽基度過高時，亦得同樣之結果，又若用過高之溫度將革乾燥，亦可使銀面弛緩。

染色加脂等工作，宜加以特別之注意，務使其均勻行之，不然，則所得之革，亦將不能保持均勻矣。

第五節 鉻鞣革之中和度對於加脂工程之影響

在加脂工程中，鉻鞣革之中和度，對於油脂之吸收速度所示之影響甚大。換言之，遊離之酸入於革中者愈多，則在一定時間及一定條件之下，被吸收油脂之量亦愈多。在加脂工程中，中和劑所及於油脂吸收量之影響，幾小至不能認出。又若將革長時間浸漬於油脂之中，則革之中和度所左右之油脂吸收量之變化，殆完全消滅，對酸性度甚大之革行加脂時，油脂多被吸收於革之外面，就中尤以被肉面之外層所吸收者為最多。

至於何以革之酸性度增加時，油脂之吸收速度亦增加，此種現象，可作如下之說明焉。加脂時所用油脂液中之小油粒子，在弱鹼性液中，帶負電，一方面又因革中含有鉻或與生膠質相結合之 SO_4^{--} ，而將 SO_4^{--} 吐出於液中（由於加水分解之作用），故革則帶陽電，若革之酸性度增加，則其 (+) 之帶電量亦增加，而與小油粒子間之電位差亦遂愈大，故吸收作用得以因此而被促進也。

第六節 鉻鞣革廢屑之利用法

鉻鞣革廢屑之利用法不一，其爲一般所採用之方法，係除去鉻鹽，而將所餘留之皮質，用作製膠之原料。

至於爲達到此種目的起見，所用方法之一，先用苦土（magnesia MgO）及水將革煮沸，次則濾過之，取其濾液，而再煎煮之以製膠，如是則可得色淡而臭氣少之上等膠，然此亦有缺點，即其中含有少量之鉻鹽，而黏度不大是也。

再則將該革與草酸鈉等鹽基性鹽同時煮沸，亦可除去此革中之鉻鹽，而作成膠之原料，此外亦有研究用作肥料者。

尙有意大利之一種專利品，係以削革時所得之鉻鞣革廢屑，紙漿（pulp），及橡膠（橡皮乳漿）爲主體，另行混合二三種物質，而充分加以熬煉，然後通過滾筒壓延機，而製成所謂擬革者。諸如此類用途，諒必甚多，且鉻鹽之收回，當然亦屬可能之事也。

第七節 鉻鞣法與單寧鞣法之比較

自從發見鉻鞣皮法以來，關於鉻鞣法與單寧鞣法二者間，優劣如何？議論紛紜。然論者每有一種傾向，即在品評此二方法之優劣時，每每取一方之最良品，與他方之最劣品，以作比較是也。革之爲革也，雖用同一之原料，由同一之方法所製成者，亦因精製工作之不同，而異其性質。例如革對於撕破之抵抗力，亦受革中所含之脂肪量水分等之影響，由此可知革之性質，既因製革工程之微小變化，而蒙受微妙之影響，則在比較鉻鞣法與單寧鞣法時，自亦有考慮其鞣製工程之必要也。

無論鉻鞣法或單寧鞣法，要皆各自有其得失，在用鉻鞣法鞣皮時，

對於 100 g. 之皮，大體吸着 7.2 g. 之 Cr_2O_3 ，在用植物鞣法時，則吸着 7.5 g. 之單寧，是以植物鞣法，可得內容充實之重革，鉻鞣法則可得多孔性之輕革焉。革之柔軟性，雖可為加脂時所吸收之油量及性質所左右，然單寧鞣革吸收油脂之能力，究較鉻鞣革為大；又鉻鞣革之中含有多量之硫酸基，而單寧鞣革之中則幾不含有此物也。

在鉻鞣革之中，硫酸基之大部分，與鉻及生膠質相結合，所餘之一部分，則遊離而出，如除去此種遊離之酸，則結合之酸亦立即因加水分解而被遊離焉。若按照此種方法，將酸全部除去，則革之強度減少，一般作長途旅行者，以穿單寧鞣革所製之靴為較舒適者，以其不生遊離酸故也。

鉻鞣革之優點，亦復不少，如鞣皮法簡單，在短時日之間，即可將鞣皮工程竣事，如抗張力及伸度均大，對於熱之抵抗力亦大等等，皆其優點也。至於鉻鞣革之最大缺點，則在鉻鞣革缺乏固體性。職是之故，若用之以製底革皮帶革等，則不能長久維持其原形也。

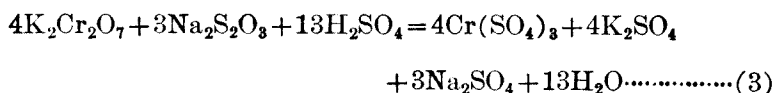
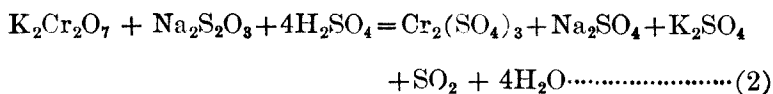
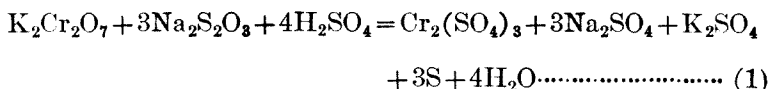
至就耐水度而言，則苟加以充填劑，兩者即無顯著之差異，惟因鉻鞣革之耐熱性強，故其充填工作較易為也。

今若綜合上記之諸性質而觀之，在製造靴面革等，并不特別注重固體性之薄革時，則以採用鉻鞣法為適當。在製造底革皮帶革等，需要適當之硬度及重量之革時，則以採用單寧鞣法為適當。然近來經技術家研究之結果，由此兩種鞣法所製物品之優劣差漸次減少，結局採用經濟的鉻鞣法者，有日益增加之傾向，是不可不加以注意者也。

第八節 一浴法所用鉻液之製造法

一般所用於一浴法中之鉻液，以鹽基性硫酸鉻為主，此種鹽基性硫酸鉻之製造法，大別為二種：其第一種方法，即在鉻明礬中加以碳酸鈉，而造出有適當鹽基度之鞣液。其第二種方法，即使重鉻酸鹽（價格視鉻明礬較廉之鉻鹽原料）還元為鹽基性硫酸鉻之方法，在工業上一般所樂用重鉻酸鹽之還元劑，為硫酸與硫代硫酸鈉，或硫酸與葡萄糖。著者關於此等還元劑之使用量，曾在實驗室加以研究，茲將研究結果示之如次：

1. 由硫酸與硫代硫酸鈉之作用所得重鉻酸鉀之還元 使硫酸與硫代硫酸鈉與重鉻酸鉀作用時，因其作用溫度與調合比率之不同，大體可得如下之諸反應。硫酸在此種反應系中之功效，并非直接與還元作用有關，不過增加重鉻酸之氧化作用與硫代硫酸鈉之還元作用之活性度。是以此時所加之硫酸量，即認為幾與促進作用之溫度等相同（嚴格言之固有不同者在）無不可也。



在上式之中，硫酸所加之量，皆適足以生成正硫酸鉻鹽，若所加之

硫酸量較此爲少時，則生成鹽基性硫酸鉻矣。在(1)式之中，硫代硫酸鈉作用而爲2價之還元劑，在(2)式之中作用而爲6價之還元劑，在(3)式之中作用而爲8價之還元劑；而其作用爲8價之還元劑，則乃普通情形中之硫代硫酸鈉表示最大還元能力之時也。今在便宜上，若假定發生上式所示之諸反應，則此時各藥品之調合比率，可示之如次。換言之，對於重鉻酸鉀 50 g.，在理論上有 32 g. 硫代硫酸鈉即不患不足矣。

在(1)式中 在(2)式中 在(3)式中

{	$K_2Cr_2O_7$	50 g.	50 g.	50 g.
	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	126 g.	42 g.	32 g.
	H_2SO_4	66 g.	66 g.	54 g.

據著者在研究室中之實驗結果而言，如欲使上述還元反應充分完了，則對於重鉻酸鉀 50 g.，須用硫代硫酸鈉 44 g.。然若將硫酸之使用量與還元設備適當安排之，則此值可令其近於 32。又與反應有關之硫酸量，從藥品之經濟而言，雖當然以少爲佳，然普通所用者，則與重鉻酸鉀同量，若改良還元設備，使其能得高溫(利用反應熱)，則硫酸之使用量，自可更少。如係在普通之玻璃製之試驗瓶中行反應時，則以依照下述之方法行之，爲最安全也。

於 50 g. 之重鉻酸鉀中，混入 50 g. 之硫代硫酸鈉之結晶，而裝入於 1 l. 之試驗瓶中，加以 300 c.c. 之水，加熱以溶解之，然後更加以熱，直至煮沸爲止。次則停止加熱，一方面徐徐加入 50 g. 之濃硫酸，而一方面攪拌之，俟全部之硫酸皆已裝入，且起泡現象亦已終止之後，遂再加熱而煮沸約 10 分鐘，還元工程，至此遂告完竣。至反應終了，遂加以水，使成

1. 之量，取其一部而分析之，以測鹽基度之大小，於是更加以必要量之碳酸鈉，而用之於鉻鞣焉。

2. 由糖蜜作用所得重鉻酸鉀之還元 廢糖蜜因其種類或生產地之不同，而異其成分，其還元力亦因之而不定，是以如用之為還元劑時，殊有隨時試驗其還元能力之必要。以下所記者，係著者就日本明治製糖有限公司清水工廠所出之甜菜廢糖蜜，及該公司川崎工廠所出之甘蔗廢糖蜜，加以分析之結果，所得之百分率，及對於鉻酸之還元力之實驗結果也。

廢糖蜜之成分表

	甜 菜 糖 蜜	甘 蔗 糖 蜜
水 分	18.58%	27.76%
灰 分	7.42	1.96
葡 萄 糖	2.34	19.88
蔗 糖	47.45	40.85
全 糖 分	49.79	60.43

廢糖蜜對於鉻酸之還元力 在此試驗中所使用之鉻酸液，係按照如下之比率而配合：

$K_2Cr_2O_7$	10 g.
H_2SO_4 (sp. gr. 1.84)	10 g.
H_2O	60 c.c.

由此種方法所得之鉻酸溶液，加以廢糖蜜（變化所加之量）而煮沸之，以測定至還元完結為止之時間，遂得如下之結果：

還元所用之廢糖蜜量		至煮沸還元完結為止之時間	
甜菜糖廢蜜 (克)	甘蔗糖廢蜜 (克)	甜菜糖廢蜜 (分)	甘蔗糖廢蜜 (分)
6.0	3.5	10	30
5.0	3.0	10	60
4.0	2.5	10	300(未完結)
3.5	2.0	60	300
2.5	1.5	300(未完結)	300

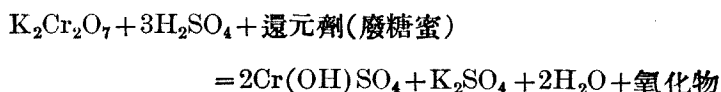
將此更作細別實驗時，獲得如下之結果：

即若使用甜菜糖廢蜜，則對於上記之鉻酸，須加以 3 g. 而煮沸 240 分鐘之後，還元始告完結。若使用甘蔗糖廢蜜，則對於同上之鉻酸，只須加以 2.9 g., 煮沸 120 分鐘，即可以完結還元作用是也。又還元時反應之最高溫度為 102°C.。

換言之，從實際問題之觀點，以綜合以上之諸研究時，則鉻鞣原液之製造，可用如下之比率也。

$K_2Cr_2O_7$	100 kg.
H_2SO_4 (sp. gr. 1.84)	100 kg.
甘蔗糖廢蜜	29 kg. (甜菜廢蜜 30 kg.)
水	600 kg.

至於廢糖蜜還元鉻酸之作用機構，則可作如次觀察之：



次則試由經濟方面，對此加以少許之觀察如下：從來製糖工業中之

廢糖蜜，利用方面，乃限於極少之範圍，其大部分不過用以製造酒精，或作為甜味原料，以供廉價之飲食料之用。或用以製造煤球，或用以固結磚瓦而已。是以其在市場之價亦廉，大體之價格，每百斤不過售5~6元，若以之為鉻酸之還元劑，而用以代硫代硫酸鈉時，則甚為經濟。且據著者之研究結果而言，用此而還元之鉻鞣劑，能製出品質極其優良之革，此外一般已實用化之葡萄糖還元劑，其機構，竊以為亦可由廢糖蜜之利用而聯想之也。

第九節 單鉻鞣液之計算

欲得單鉻鞣液時，可用種種不同之鉻鹽類作原料，以製造之。然就實際上之問題而言，則宜以此鞣液中所含有鉻之多少為基準，而計算之也。

今示二例以計算 1 kg. 之 Cr 之價格如次：

(1) 鉻明礬——鈉——食鹽鞣液

100 kg. 鉻明礬…………… a 圓

12 kg. 碳酸鈉(無水)……… b 圓

15 kg. 食 鹽…………… c 圓

上記之鞣液，含有 $104 \times 100 / 1000 = 10.4$ kg. Cr，其價格為 $(a + b + c)$ 圓。

故 1 kg. Cr 為 $a + b + c / 10.4$ 圓也。

(2) 重鉻酸鹽——硫酸——葡萄糖鞣液

100 kg. 重鉻酸鹽…………… a 圓

90 kg. 硫酸(比重1.84) b 圓

26 kg. 葡萄糖 c 圓

在上記之鞣液中,含有 $104 \times 100 / 294 = 35.4$ kg. Cr, 其價格為 $(a + b + c)$ 圓。

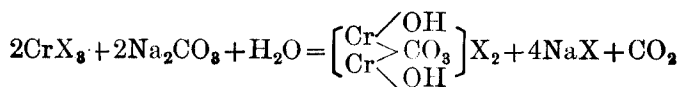
故 1 kg. Cr 為 $a + b + c / 35.4$ 圓也。

第十節 單鉻鞣液之鹽基度

現今所用鉻鹽之鹽基度 (Basisität, basicity) 之術語, 大都係根據蕭爾聯墨爾 (Schorlemmer) 氏之提案。蕭氏之提案, 係在三價之鉻鹽中, 將其三個原子價全部用酸根滿足時, 即無氫氧基進入時之鹽基度, 定為 0%; 將全部酸根用氫氧基取代時, 即三個原子價全部皆用氫氧基滿足時之鹽基度, 定為 100%; 而其中間則按照所導入氫氧基之數, 按百分比以決定之。今用 CrCl_3 為例, 示數例如次:

化學式	鹽基度
CrCl_3	0 %
$\text{Cr}(\text{OH})_{\frac{1}{2}}\text{Cl}_{\frac{5}{2}}$	16.6%
$\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$	33.3%
$\text{Cr}(\text{OH})_{\frac{3}{2}}\text{Cl}_{\frac{3}{2}}$	50 %
$\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$	66.6%
$\text{Cr}(\text{OH})_{\frac{5}{2}}\text{OH}_{\frac{1}{2}}$	83.3%
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	100 %

是以如欲獲得某種鹽基度之鉻鹽時, 自可將計算量之鹼加於一定量之鉻鹽, 然在用碳酸鈉作鹼時, 則真正之鹽基度與計算值不同, 而表示較低之值。此蓋因所加之碳酸鈉, 并未全部用於生成氫氧基型之鹽基性鉻鹽, 其一部正如次式之所示, 實消費於碳酸鉻錯鹽之生成故也。即

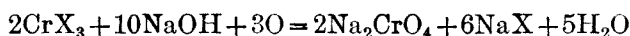


其存在之證明及定量法，容後述之。

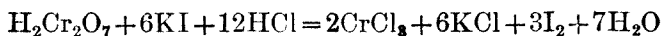
又因鹽基性鉻鹽在水溶液中起加水分解，而生成遊離酸，故存在於溶液中之鉻鹽，其真正鹽基度，宜較計算值為高，頗不乏人以定量此種遊離酸之目的，作如下之實驗，而將此結果定為遊離酸。其法即使試料稀薄而製成 1 l. 中含有 1 g. 鉻之溶液，用 1/10 N NaOH 以滴定之，而以此與此滴定所需之鹼量為當量之酸作遊離酸。然用此種方法以求遊離酸，殊不合理；縱假定可以求得，然使試料稀薄時，亦不能得到真正之值，苟將試料之 pH 測定而計算之，則真正之遊離酸之值，自不難求得也。至於酸度與鹽基度之關係，則可示之如次： 酸度 = 100 - 鹽基度

第十一節 鉻之定量法

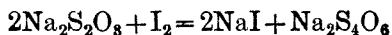
一切鉻鹽，如用鹼性溶液而加以強烈之氧化劑，則皆成為鉻酸之鹼鹽。



如以此為酸性，而加以碘化鉀液時，則與重鉻酸所有之氧化力當量之 I_2 ，即行遊離而出。



此處所生之碘，亦與一般之碘定量法相同，須以 1/10 N 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定之也。



鉻之定量最感困難者，為最初所行鉻鹽之氧化。所用之氧化劑為過

氧化鈉，苛性鈉與過氧化氫，或溴素水，或高錳酸鉀等，然在使用 Na_2O_2 ， H_2O_2 ， Br_2 等時，則不易驅逐其過剩之物，在使用 KMnO_4 時，則又不易除去所生之 MnO_2 ，在使用前三者時，如所加之量恰恰適當，則在普通情形之中，可以定量，茲示改良鉻定量法之二例如次：

1. 在鹼溶液中用溴素水行氧化而用硫氰化鉀以除去過剩之亞溴酸法 如檢液中含有多量之蛋白質時，則過剩之 Na_2O_2 ， H_2O_2 ， NaBrO 等，均特別不易分解，遇有此種困難情形，則用此法。

在含有 0.02~0.04 g. 之鉻之試料中，加以 20% NaOH 之溶液約 10 c.c.，然後再加以 25~30 c.c. 之溴素水，於是煮沸 5 分鐘，而使液變黃。然後再加以 2% KCNS 之液約 10 c.c.，而煮沸 1/2~1 小時。但不宜加以過多之 KCNS ，且行過長時間之煮沸。過剩之 NaBrO ，為次式所示之反應所破壞：



於是使之冷，而加以 10% KI 之溶液約 10 c.c.，然後再加以硫酸，此時若先加以硫酸，則因過剩之 KCNS 起還元作用，故宜避之。

依據同法而行革中之鉻定量法：將 0.3 g. 之革，用 35~40% 之 NaOH 20 c.c. 煮沸之，俟發生澄清液之後，再加以溴素水 100 c.c.，而煮沸 10 分鐘，然後再加以 10% KCNS 之液 8 c.c.，繼續煮沸 1/2~1 分鐘，於是冷之而行上述之工作，用此法所得之值，較用 Na_2O_2 法所得者為低。

2. 沈澱數 此為麥克康德立西 (Mc. Candlish) 氏最初所提案者。在一定量之鉻鹽溶液中，加一定濃度之鹼，以最初現出沈澱為止。所加

之驗量，表現其鉻液之沈澱性，而以稱為沈澱數之數字表示之。

沈澱數在鉻鞣皮上，頗為重要，不可不知也。當鹽基性鉻鹽在將欲生沈澱之狀態時，此種鹽基性鉻鹽，有在皮纖維上，迅速且容易沈澱不溶性鹽基性鹽之傾向；故沈澱數減少，即係鉻液對於皮質之收斂性加強。沈澱數主要係與鉻鹽之種類及其所形成之錯鹽之形，鹽基度，氫離子濃度等有關係者，然加以中性鹽或保護膠質，亦大有影響於沈澱數。沈澱數為鹽基性鉻鹽之錯鹽生成狀態所左右之事實，在鉻鞣皮化學上，殊屬饒有興味之問題，然不幸在某種液中之沈澱發生點，至今尚不明瞭，故沈澱數亦尚難確定也。

第十二節 鉻鹽之諸性質

在鉻鞣法之中，鉻液之濃度、溫度、氫離子濃度、鹽基度、沈澱數等，在使工作得以順暢進行上，皆為最重要之因子。次表係就氯化鉻、硫酸鉻之兩溶液指示鹼、酸及中性鹽之添加、加熱、成熟等，所及於此等特性之影響之傾向者。

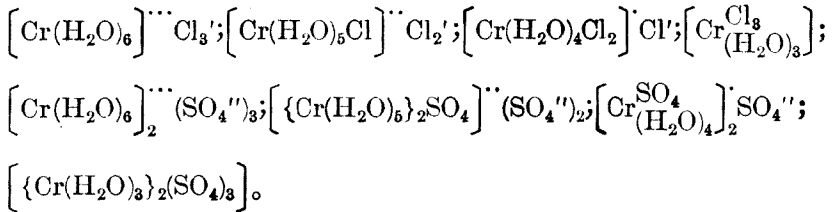
*標 示 徵 量	蕭爾聯滿氏(Schorlemmer)之鹽基度	已考慮到加水度之鹽基度	沈澱數	pH 值	歐爾現象(Olation)之程度與膠質性	收斂性	構成錯鹽之 SO_4^{--} 之比率
加 鹼	增	增	減	增	增	增	增
加 酸	減	減	增	減	減	減	減
加 食 鹽	不變	不變	增	減	/	減	/
加 芒 硝	CrCl_3	不變	不變	減	增	/	增
	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	不變	不變	增	增	/	減

加熱	CrCl_3	不變	增	增	減	增	增	/
	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	不變	增	減	減	增	增	增
成熟	冷時製造	不變	增*	增*	減	增	增	增
	熱時製造	不變	減*	減*	增	減	減	減

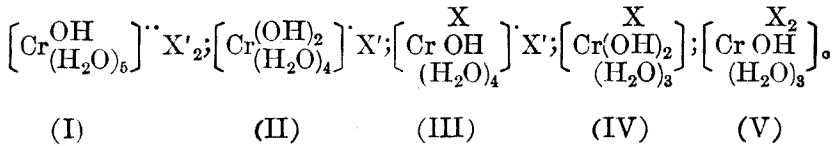
此處所示之一覽表，并不能將鉻鹽之全部性質，充分指示於吾人，然關於此種鉻液，有獲得更正確之知識之必要。從此意義言之，亦可知發見鉻液中鉻鹽之構造，乃屬目下之急務也。然此一方面雖有非常之重要性，而一方面實又為非常困難之問題。鉻液中鉻鹽之構造，因液之狀態變化，例如加熱、成熟、濃度、及化學藥品之添加等，而發生種種之變化，欲將此等現象，概予以滿足之說明，則吾人現今所有之知識，尙嫌過少。然幸而此處尙有研究此等現象之唯一路標，即韋爾納爾 (Werner) 氏及其一派人士之可貴研究結果是也。著者希望凡欲雄飛於新興皮革工業界之諸君，務必將韋爾納爾普懷斐爾 (Werner Pfeiffer) 之著作，及懷因蘭德 (Weinland) 之著作，詳細閱讀，讀者果能詳讀此兩人之著作，則關於鉻鹽之理解，必可深入。茲據韋爾納爾所倡金屬錯鹽之說，試將鉻鹽諸性質之一部說明如次：

現今便宜上所用鉻鹽之舊化學式，仍為 CrX_3 ，X 表示酸根，例如 CrCl_3 ； $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ； $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ； $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ 是也。然此等式，并不能關於鉻鹽之性質與以適當之概念，實際上鉻鹽之諸性質，微妙而複雜，殊非此等簡單化學式所得而表現者也。第一 $\text{CrX}_3 = \text{Cr}^{3+} + 3\text{X}'$ 之離子式，即已謬誤，此種簡單離子之存在與否，實屬疑問，鉻離子常構成被六個基所包圍之錯離子，構成錯鹽之基，亦可以有單原子基（例如 $-\text{Cl}$ ， $-\text{Br}$ ，

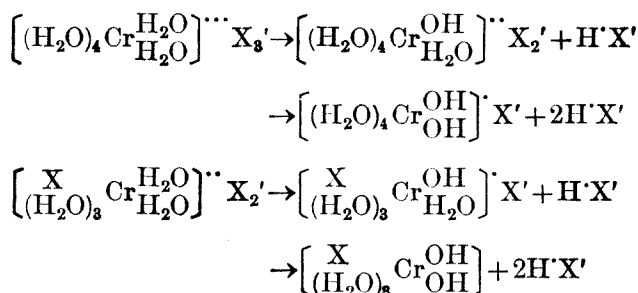
-I), 亦可以有原子基 (例如 $-\text{NO}_2, -\text{SO}_4, -\text{OH}$), 此等原子基, 如非由主原子價與鉻原子相結合, 則由複原子價與之相結合, 若據是說, 則氯化鉻及硫酸鉻可示之如次:



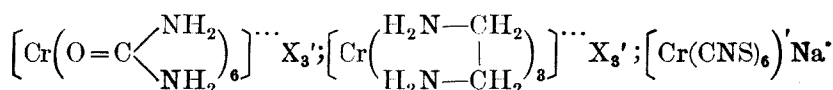
以下諸式所示者, 為鹽基度 100/3% 及 200/3% 之鹽基性鉻鹽, X 表示酸基。



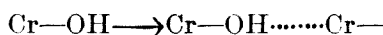
氯化鉻中所表現之種種變形, (灰藍色; 亮綠; 暗綠) 須由以上諸式始能說明之。唯有根據此種式, 然後可以想像後述氯化鉻及硫酸鉻之鹽基性鹽中之性質上之差異。此等式同時即示鹽基性氯化鉻與鹽基性硫酸鉻 (鹽基性溶液內之) 之重要特性之差異。吾人可以認為前者造出與 (I) (II) 相當之錯鹽, 因鹽基性鉻鹽, 乃鉻鞣法之根本, 故特別重要, 此等物質雖由正鹽 (normal salt) 之加水分解亦生出一部分, 然若加以鹼而除去, 因加水分解所生之酸, 則反應易於進行矣。根據韋爾納爾普懷裴爾之說, 則謂複鹽之加水分解, 係由結合於複鹽中之 H_2O 所反應而表現者也。



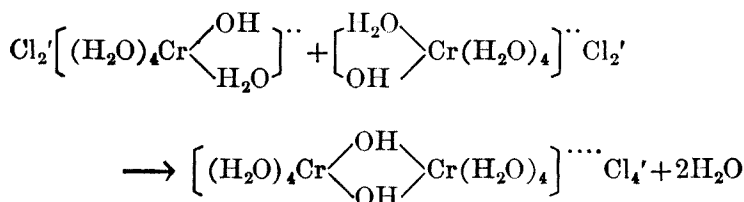
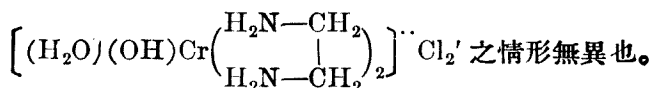
複鹽中不含水者，不起加水分解，故為中性。此種理論，可由此得到一種說明，例如下記之複鹽，皆為中性是也。



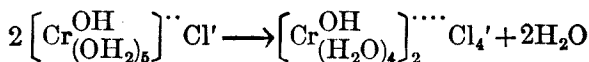
由加水分解或加鹼所生成之鹽基性鹽(OH-型鹽)，有逐次起如下述第二次反應之重要性質，此事漸由鉻液之酸度增加，及其對於酸之穩定度之增加以知之。若將新製之鹽基性鉻鹽放置之，則其 pH 值次第發生變化，又甚陳之鹽基性鉻液，雖加以 HCl，其與此作用之能力仍減，此種成熟期間所起之變化，大有影響於鉻鞣。此種變化，可由存在於鹽基性鉻之複鹽中之 OH-根之副原子價結合(olation, Olverbindung)而充分說明之，所謂副原子價結合，即以主原子價與鉻原子相結合之 OH 根，又以副原子價與其他鉻原子相結合之反應之意也。



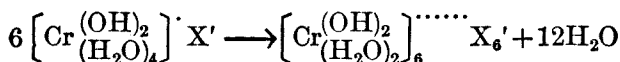
$\text{Cl}_2'[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrOH}]^{..}$ 之 olation 可如次式表現之，此乃與普懷裴爾氏所研究之



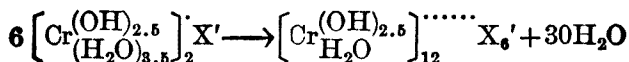
鹽基性氯化鉻與鹽基性硝酸鉻，乃構成所謂 pendo basic salt 之非常大分子量之化合物者也。其構造已爲維耶龍(N. Bjerrum)氏所發見，[Zeitschr. f. physik. Chem. 59, 336 und 581 (1907); 73, 724 (1910); 110, 656(1924)] 維耶龍氏謂鹽基度 33.3% 之鹽基性氯化鉻，因成熟或加熱而造成 2 副原子價結合狀之化合物，鹽基度 66.6% 之氯化鉻造成 6 副原子價結合狀之化合物，鹽基度 83.3% 之時，則造成 12 副原子價結合狀之化合物。



2 副原子價結合，分子量 282



6 副原子價結合，分子量 732



12 副原子價結合，分子量 1350

吾人一見即可知副原子價結合，乃由分離 H_2O 基而起，漸次構成多分子之鉻複鹽，其形狀漸次增大，而成爲半膠態或膠態之容積。此種多分子鉻錯鹽之生成，正指示鉻在鞣皮性理論上重要性之大。無論以結晶質爲核之鉻錯鹽，或最高級之多分子核之鉻錯鹽，苟無鞣皮性，則必有造成最大鞣皮性錯鹽之副原子價結合之性能無疑也。

在此指示最大鞣皮性之鉻錯鹽中，有起副原子價結合之 $-OH$ 基，與不起副原子價結合之 $-OH$ 基，此種不起副原子價結合之 $-OH$ 基，其不飽和之複原子價，當又在鉻鞣法之上，具有重要之作用，與此相類似之現象，亦存於植物鞣製之中，茲示其比較表如次下：

- | | | |
|---------------------------|---|---------------------------|
| (a) 一核鉻複鹽 | } | 結晶質，非鞣皮性。 |
| (b) 苯酚式非單寧 | | |
| (a) 一部分已起副原子價
結合之多核鉻複鹽 | } | 半膠態，有遊離副原子價之 OH 基，鞣皮性大。 |
| (b) 植物單寧 | | |
| (a) 已完全起副原子價結
合之多核鉻複鹽 | } | 膠態，無遊離副原子價之 OH 基，無鞣皮性。 |
| (b) 氧化鞣質 | | |

根據上記之推定，可知在變成鹽基性鉻明礬或重鉻酸鈉所造成之鹽基性鉻液中，含有副原子價結合之程度不同之種種氫氧基鉻鹽，且其比率發生不斷之變化，在冷時所造之鉻液中，副原子價結合式鉻鹽隨成熟之時間而俱增。反之，在加熱所造之鉻液中，副原子價結合之程度，隨成熟之時間而俱減，副原子價結合之程度，因加熱而增進，因鉻液爲加熱、加冷、成熟之時間等所左右而發生此種不斷之變化，故使用此種鉻

液之鞣皮法，在其技術上，確係複雜。故在實際行鞣皮工作時，務宜時加注意，必須常在同一狀態之下工作方可也。

且關於鉻液，吾人不特必須注意其使用量及濃度，且必須考慮液之成熟時間，與加鹼前後之加熱等液之經歷。而吾人由諸實例所示，亦已證明彼不因成熟而起何等變化之液，乃不適於用以鞣皮者也。

關於副原子價結合分解，可作如下之論述，即副原子價結合對於酸較氫氧基為穩定，此種物質與稀薄之冷無機酸經長時間作用時，亦起變化，副原子價結合之安定度，因鉻鹽之種類而不同。換言之，即入於錯鹽中之力愈大（即固結於複鹽中之酸基愈大）者，則副原子價結合愈易被此等酸破壞。

$\text{CrO}_2 > \text{H}-\text{COO} > \text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{NO}_3$ 。表示鉻複鹽中酸基之結合力之大小，同時亦即表示共同存在之副原子價結合之穩定度之順序，換言之，行副原子價結合之鹽基性草酸鉻，較同樣之硫酸鉻容易破壞副原子價結合。此現象可說明如次：即草酸基從鉻原子所要求之原子價，較其他酸基為多，是以行副原子價現象之複鹽中甚少，可以造成副原子價結合之副原子價，因之其分解亦易也。

鉻液除副原子價結合或分解之外，尚有重要之作用，即酸基出入於錯離子之內外是也。即從此點觀之，亦可明白理解不同之鉻鹽，有生成不同之錯鹽之傾向， $-\text{NO}_3-$ 基在其鉻錯鹽中，常作為離子而存在，而不構成錯離子。若係氯化鉻時，在未加鹼之前， $-\text{Cl}$ 基之一部，則存於鉻複離子之中，其他則成為 Cl 離子而在錯離子之外部，加鹼時，錯離子中之 Cl 基，即被押出於外部，如係鹽基性氯化鉻，則全部 Cl 基皆在外部，

故如係鹽基性氯酸鉻鹽時，固不必認爲 Cl 基係出入於錯離子之內外者也。硫酸鉻在此點與氯化鉻全然不同。若將 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2^{3+}(\text{SO}_4^{2-})_3$ 液放置時，則 SO_4 基遂入於相當量錯離之中；若加以熱，則其反應更有進無已。即加以 Na_2SO_4 ，其量亦增。又若使之成鹽基性酸，則其量愈益增加。此事與氯化鉻正相反對， SO_4 基入於複離子之中，則其加水分解度（即酸度）減少，再從另一方面言之， SO_4 基之入於複離子之中，其結果遂助成副原子價結合之作用。蓋以 SO_4 基爲中間而 2 個鉻核互相接近故也。硫酸鉻因鹼之添加，較氯化鉻容易起副原子價結合，且其程度亦大，此乃事實。而其饒有造成多分子所成之錯鹽即半膠態物質之性質，則硫酸鉻之所以示大韃皮性也。

今就前述之酸基與錯鹽之性質加以說明如次：在草酸鉻、酸基與鉻有異常大之結合力。故至今尙未發見草酸基而結合爲離子型者。如在有氯化鉻或硫酸鉻之中加以草酸鈉，則 Cl 及 SO_4 基之一部或其全部，皆可用草酸基取代。故草酸基在此等酸中，爲與鉻之結合力之最強大者。草酸基對於鉻之結合力，幾與 OH 基之結合力相等，OH 基亦毫無離子型之結合。—OH 基因副原子價，而使數個鉻核相結合，此事在蟻酸及醋酸鉻時亦可發見之。

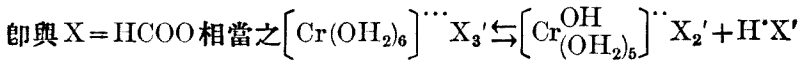
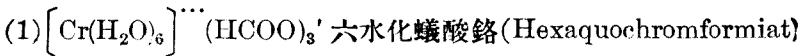
如係氯化鉻硝酸鉻時，則酸基無直接因副原子價而互相結合之事。然若係蟻酸及硫酸基，則有此種徵候。至於硫酸鉻之所以有多種多樣變形體，則又因在鉻複鹽之間，由酸基自身之主原子價及副原子價而發生種種結合故也。

吾人對於鉻鞣製法之實驗，雖大都限於使用硫酸鉻與氯化鉻，然關

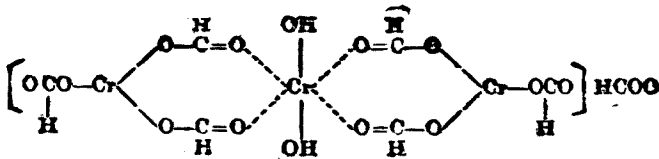
於其他鉻鹽之研究，固亦同屬必要也。

斯梯阿斯尼 (Stiasney) 氏對於此問題，曾加以研究，據謂如係使用亞硫酸鉻時，則在 1 分子之 $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ 中加以 1.5 分子量之 Na_2SO_3 ，即生一種錯鹽，此等鉻錯離子，係帶負電。即加以鹼亦不沈澱，在其與 NH_4OH 同時存在時，具有非常之穩定度，且示良好之鞣皮性，從比較實驗之結果而觀之，即知陰性亞硫酸鉻之為皮粉所吸着者，較 $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ 為多也。

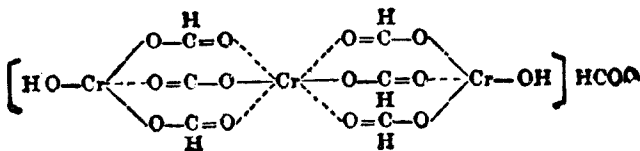
蟻酸鉻在其溶液中，示如下之三種變形：

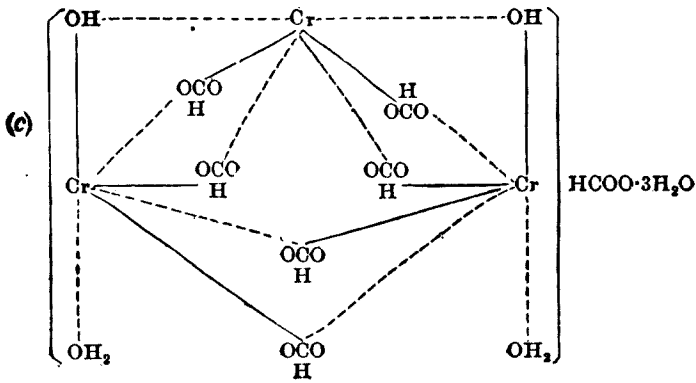


(a) 外因蘭德式 (Weinlands Formulierung)

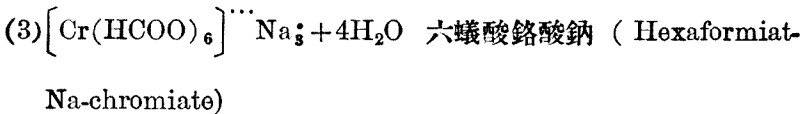


(b) 韋爾納式 (Werners Formulierung)





六蟻酸二氫氧化三鉻鹽 (Hexaformiatodihydroxotrichromsalze)



將鹼加於(1)及(3)而用以鞣得之革，在煮沸試驗中，雖屬合格，然(2)則縱加以鹼，其所示之鞣皮性，亦尚未至可以認出之程度。若放置之，則(1)(3)之式減少。以上三種錯鹽，在水溶液中異常不穩定，其色常生變化，pH 值亦行減少，若加以熱，則變化更速，換言之，如繼續煮沸 60 小時之久，則誘起高度之副原子價結合，雖可得不能透析而鹽基性極大之膠質液，但此中固毫無鞣皮性也。然若加以適當之熱，則起適度之副原子價結合現象，而可獲得具有最良之鞣皮性之錯鹽焉。

在草酸鉻鹽之中，一草酸鉻鹽雖因加鹼而表現鞣皮性，然若二及三草酸鉻鹽，則雖加以鹼，亦不示鞣皮性也。以下所示者，為此三種鹽及其加鹼後所得之化合物：

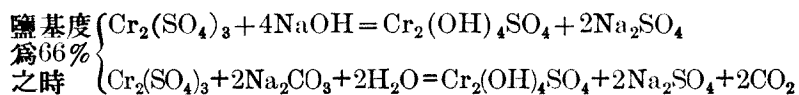
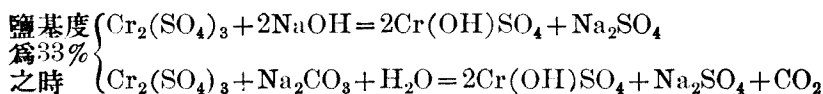
鹽基度	一草酸鉻鹽	二草酸鉻鹽	三草酸鉻鹽
0%	$\left[\text{Cr} \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_4 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{matrix} \right]' \text{X}'$	$\left[\text{Cr} \begin{matrix} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{matrix} \right]' \text{Na} \cdot$	$\left[\text{Cr} (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right]''' \text{Na}_3$
33%	$\left[\text{Cr} \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_4 \\ \text{OH} \\ (\text{OH}_2)_3 \end{matrix} \right]$	$\left[\text{Cr} \begin{matrix} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \\ \text{OH} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix} \right]'' \text{Na}_2$	
66%	$\left[\text{Cr} \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_4 \\ (\text{OH})_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{matrix} \right]' \text{Na} \cdot$	$\left[\text{Cr} \begin{matrix} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix} \right]''' \text{Na}_3$	

上述陰性複離子，與用氯化鉻或硫酸鉻時之陽性錯離子，有不同之性質。

換言之，後者有與鹽基度同時減少之一定沈澱數，若加以鹼，則鹽基度增加，對於皮蛋白之收斂性增加，陽電荷減少，而錯鹽則次第與氫氧化鉻相接近。然陰性複鹽，則有無限大之沈澱數，縱因複鹽之變化，而液發生雲霧狀態，亦屬不穩定而隨即消失。若加以鹼，則鹽基性增加，收斂性減少，陰電荷增加，而錯鹽則次第離開氫氧化鉻。是以鹽基度之術語，因陽性及陰性鹽而異其意義，不可不注意也。陰性鉻錯鹽，在實際之鞣皮工作中，實為貴重之豫備鞣液，在此等液中，pH 值縱無大變化，而液之收斂性，仍可任意調節之。在普通之鉻液中，收斂性因中性鹽或減少鹽基度而行減少。用高 pH 之陰性鹽輕輕行豫備鞣製之革，可以用相當高鹽基度之硫酸鉻以鞣製之。且在行此種豫備鞣製時，則無行浸酸工作之必要。古斯達夫桑(Gustavson)氏亦曾謂陰性鉻鹽，用以中和陽性鉻鹽所鞣製之革，亦獲得良好之結果。然若因有具良好鞣皮性之陰性鹽，遂謂在鉻鞣法中，陰性鉻鹽與皮蛋白相結合，則未免失之過當。革中之鉻錯鹽與液中之鉻錯鹽，各有不同之組成，例如革中所存在之 Cr_2O_3

與 S_3O 基之比率，與液中所存在者，其值各自不同，一般在成熟期間中，其在液中所起之變化，每因皮之存在或與皮發生作用而被促進。故若陰性鉻複鹽有充分長時間之成熟，則變化而為陽性鹽，然此種變化之發生，亦可視為在鞣皮作用之過程中有皮質成為促進劑故也。

最後更就碳酸鉻之複鹽述之如次：碳酸鉻之複鹽，在鞣皮作用中，雖有重要之功用，然其存在，則從來為人所忽視，此等複鹽，雖生於使單鉻鞣液用碳酸鈉變為鹽基性時，然就一般情形言之，若於鉻鹽中加以 Na_2CO_3 ，則與加以相當之 $NaOH$ 時，同樣發生如下之結果焉。



然此等式所示之反應，并不正確，在加以鉻液時，16 $NaOH$ 與 Na_2CO_3 當發生不同之作用，此事可由下列諸現象以知之。

- (1) 由 $NaOH$ 所生鹽基性鹽之液呈綠色，而由 Na_2CO_3 所生者，則呈紫色。
- (2) 由 Na_2CO_3 所生之鹽基性鹽，其沈澱數較大，由 $NaOH$ 所生者，其沈澱數較小。
- (3) 由 $NaOH$ 所生之液之雲霧狀態，可因放置而消失，而由 Na_2CO_3 所生者，則永不消失。

使用 Na_2CO_3 時，其沈澱數之所以較大，一般以為係由於遊離之 CO_2 餘留於液中，而此物增加酸度之所致，然此尚不足以成為充分之說

明。一則因起沈澱時之酸度較由 CO_2 所生之酸度頗高，二則因加以 Na_2CO_3 幾至起沈澱之點為止，然後使之成真空或灌入空氣而除去 CO_2 時，其結果仍不起沈澱故也。故從理論上言之，毋寧謂由 NaOH 所生之化合物，恐與由 Na_2CO_3 所生者不同也。加以 NaOH 時，最初即生出可溶性之氫氧化物（一氫氧化鉻），然此為綠色，若更加以氫氧化鈉，則生溶解度甚小之二氧化鉻鹽矣。

當液發生雲霧狀態時，若放置之，則溶解之氫氧化鉻，一部分起副原子價結合現象，故加水分解之平衡因此破壞，新酸亦因此而發生，此物復溶解沈澱之二氫氧化鉻，而雲霧狀態遂消失矣。此時若加以 Na_2CO_3 ，則生成氫氧基碳酸鉻。此物與其他碳化合物（例如蟻酸草酸醋酸）之鉻化合物，同為紫色。至於副原子價結合現象之反應，則氫氧基碳酸鉻鹽之進行，較氫氧化鉻鹽為速。此恐係因碳酸基結合兩個鉻原子，故易起副原子價結合現象之所致也。且因雖加以碳酸鈉，仍有高度副原子價結合現象之鹽基度甚高之碳酸鉻之錯鹽存在，故不生不溶性之二氫氧基硫酸鉻，而最後所沈澱者，乃高度之副原子價結合現象所生之物，對於酸為比較穩定。故此物在鉻鹽之一部分，因副原子價結合現象所生之酸中不行溶解，碳酸鉻鹽之生成，可由如下之實驗，直接證明之。用 Na_2CO_3 使鉻液成為鹽基性，然後或使之成真空，或灌入空氣以除去液中所溶解之 CO_2 ，次則加以硫酸而煮沸之，以分解碳酸鉻之錯鹽，此時即發生 CO_2 ，此可以定性及定量之方法測定之。例如用 Na_2CO_3 將含有 0.5 g. 鉻之硝酸鉻 2.5 c.c. 變為鹽基性時，則可以測定下表所示之量之（複鹽構成） CO_2 。

由碳酸鈉所得之鹽基度	16.6%	33.3%	66.6%
用 g. 表示 CO ₂ 之量	0.0112	0.0638	0.1426

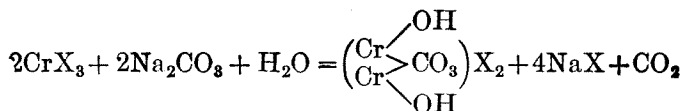
吾人由此結果，可以明瞭認出在用 Na₂CO₃，將鉻鹽變成鹽基性時，則 Na₂CO₃ 之一部，生成碳酸鉻化合物也。即用碳酸鈉以使鉻鹽變成鹽基性時，則所得之結果，常較計算量之鹽基度為少是也。據實驗值之所示，為欲獲得 33% 之鹽基度起見，所加入時之實際鹽基度為 22.3%，而在應得 66% 之鹽基度之時，實際則為 44.1% 之鹽基度也。

即在用碳酸鈉以作鹽基性時，苟用從來之分析方法，仍不能發見與用 NaOH 時有何等之差異，此在外表上一見雖似與上述之理論相反，然試一觀從來之分析方法，則此問題即可迎刃而解。從來之方法，係將異常稀薄之試液煮沸，用 Na₂CO₃ 之規定液以酚酞為指示藥而滴定之。使用此種方法，則結果為就碳酸鉻鹽之已分解液而滴定之，自無可以確定錯鹽中 CO₂ 之理。以下所示之諸例，即足以道破此中之奧妙也。

今試將加以 Na₂CO₃，而變成 66% 之鹽基度之鉻液，加以研究時，則此時之反應，自因生碳酸鉻與不生出碳酸鉻而不同，在完全不生出碳酸鹽時，則為



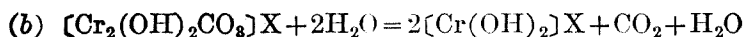
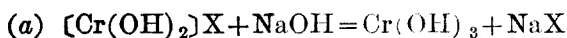
而若 Na₂CO₃ 之一半消費於碳酸鹽之生成時，則成為



在前者，則鹽基度為 66%，在後者，則為 33%。在實際上因實驗條

件之不同，當可生出種種比率之碳酸鉻。然若將液變稀薄，溫度變高，且將成熟期間延長時，則錯鹽中之碳酸基，與此成比例而減少。又若鉻鹽之鹽基度增高，則錯鹽中碳酸基之量亦增。以下試一檢視決定鹽基度之分析諸法，因 Na_2CO_3 而對於變成鹽基性液之分析結果，發生何種之影響。

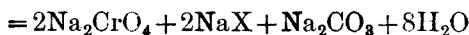
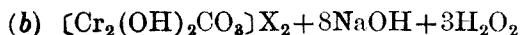
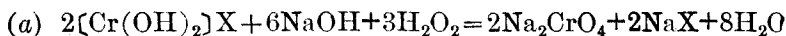
(1) 使 25 c.c. 之液稀薄為 400 c.c. (用 100°C . 之水) 而煮沸之，一方面復以酚酞為指示藥，用 $1/10\text{ N}$ NaOH 以滴定之。



故氫氧化碳酸鉻鹽，雖有若干之抵抗力，然結局則因煮沸而分解，終成為氧化鉻鹽也。

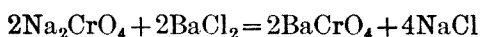
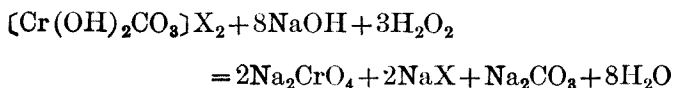
(2) (1) 之改良法 柏爾登 (Burton) 氏所提案者，將鉻液用 $1/10\text{ N}$ NaOH 與酚酞試液以行冷時滴定，而使之中和，次則使之稀薄為 400 c.c. 而煮沸之，同時行滴定，以發見中和點，因將液稀薄及煮沸之結果，碳酸基與前者同樣發生遊離現象，結局遂與 (1) 之方法無大別矣。

(3) 柏爾登 氏所發明之另一方法 在鉻液中和加以 H_2O_2 與鹼(一定之量)，使變為鉻酸，次則將過剩之鹼施行逆滴定，此時所起之反應如次：



此種方法，亦忽視 CO_2 基所生之酸度，故仍非完全之方法也。

(4) 正確鹽基度之決定，係用 NaOH 與 H_2O_2 氧化之後，再加以 BaCl_2 ，於是使 CO_3 基， CrO_4 基， SO_4 基發生沈澱而濾過之，再將此濾液行逆滴定，若是則完全矣。



換言之，對於 $[\text{Cr}(\text{OH})_2\text{CO}_3]X_2$ 所用之 NaOH ，全部為 8NaOH ，其中 4NaOH 則消費於 $2\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 之生成， 4NaOH 則消費於鹽基度之測定，此正與 33% 之鹽基度相當也。

以下所引用之表，一則可以指示上述說明之正確，一則可以明瞭用碳酸鈉使鉻鹽變為鹽基性時，可得較碳酸鈉之鹽基度低之鹽。

為變成鹽基性所用之鹼	認為碳酸基不導入錯鹽中時所計算之鹽基度	煮沸法	氧化法	用 BaCl_2 之氧化法	計算值
NaOH	33.3%	33.1%	33.8%	32.0%	33.0%
Na_2CO_3	33.3%	30.0%	33.5%	25.0%	23.3%
NaOH	66.6%	66.9%	66.8%	66.0%	66.0%
Na_2CO_3	66.6%	66.6%	66.3%	47.1%	44.1%

吾人由上表可知唯有最後之方法所得之結果，可以從鉻複鹽認出碳酸基之存在。因碳酸鉻鹽本來係不穩定之物，故上表中所示之程度之計算值與實驗值之差異，乃無法避免者也。

以上所述碳酸鉻錯鹽之例，雖為一見非常簡單，且每日在工廠中所

作之事，但若加以細心注意，而觀察之，往往得到可驚之結果。吾人務宜努力以期正確認識吾人之鉻液中鉻鹽之構造。吾人唯有作此種之努力，然後能賦予吾人之工業以確定性，而充分發揮鉻鞣製之特色也。

第十三節 鉻鹽之鹽基度及吸着量

在鉻液被皮質吸着時，其中所含鉻鹽之鹽基度，應與吸着量大有關係，乃極其明瞭之事實。鉻鹽被皮質吸着之量與鉻錯鹽分子集合之狀態，大有關係，吾人已在前文中論之，而此分子集合度，則係可為鉻鹽之鹽基度所左右者。換言之，如其他條件例如溫度，濃度等為一定時，則行鉻錯鹽分子之集合之副原子價結合現象，殆全為鉻鹽之鹽基度所支配也。

然在另一方面，則又與副原子價結合現象幾無關係。如達到某種鹽基度即生沈澱，而漸次減少可溶性鉻鹽之濃度也。又因正如前文所述硫酸鉻之錯鹽種類異常繁多，故縱鹽基度相同，而往往有甲為可溶性，乙為不溶性者。

關於副原子價結合現象之作用，亦復如是。換言之，同鹽基度之硫酸鉻，未必一定起同一程度之副原子價結合現象，其所示之值，因鉻液中錯鹽之式如何而大異也。

職是之故，吾人可謂鉻鹽之鹽基度，與鉻鹽為皮質所吸着量之關係，萬難以簡單之言詞表示之。此種關係，雖可行某一種實驗，而獲得某種結果，然亦不過謂就彼與試液為同一狀態下所製之液而言，有適應性而已，此外并不能發見何等意義也。雖然，鉻錯鹽之存在，亦非多至無

限，且發見此種種錯鹽之特性及生成條件等，亦未必為不可能之事，關於此等事實，如能多行實驗，而將其結果綜合統一之，則鉻鹽之鹽基度與吸着量之諸關係，自當釋然明白矣。

然不幸著者關於此等事實所作之實驗，尙未全部完了，故實驗結果之發表，唯有俟諸他日耳。

第十四節 溫度對於皮質吸鉻之影響

今吾人在此處所研究者，為在皮質吸着鉻鹽時，與鹽基度及時間發生關係之溫度之影響如何。

與鹽基度發生關係之溫度，其所及於吸着之影響，一般謂鹽基度為32%時為最大，例如在溫度25°C. 而有4.6%之 Cr_2O_3 被吸着之實驗中，若溫度為32°C.，則被吸着之量為6.6%，若為42°C.，則被吸着之量為8.8%；反之， $\text{SO}_4^{''}$ 之吸着，則因溫度之上昇而減少，在同一實驗之中，若溫度為25°C.，則為皮質所吸着之 $\text{SO}_4^{''}$ 量，常較32°C. 及42°C. 時所吸着之量為多也。

其次再觀察鉻液之吸着時間與溫度之關係時，吾人發見溫度對於鉻鹽為皮質所吸着之量之影響，因時間之經過而減少，推原其故，諒係因皮質接近於對鉻鹽之飽和點所致也。

在將溫度之影響應用於實際之鉻鞣時，竊以為為謀妥當起見，最初宜用25°C. 左右之溫度處理之，俟經過2~3小時之後，再使溫度上昇至42°C. 左右，苟最初即使發生過趨激烈之作用，則銀面將有收縮之虞矣。

第十五節 氫氧基酸鹽在鉻鞣中之影響

The action of salts of hydroxy acid upon chrome tanning, H. R. Procter and J. A. Wilson, J. Soc. Chem. Ind., 35 (1916), 156.

普羅克特 (Procter) 及威爾遜 (Wilson) 氏，曾欲用某種鉻液以鞣製犢皮而失敗，於是進而研究其失敗之原因，結果發見如下之事實：即謂若將氫氧基酸鹽添加於鉻液之中，則不特該液喪失其鞣皮性，且發生逆反應。所謂逆反應者，即業已為皮所吸着之鉻鹽，復行溶出之作用也。

將洛瑟爾鹽 (Rochelle salt) 加入於鉻液時，若在加入之後，隨即加以鹼，則生沈澱。然若放置之，則又溶解。且若加以洛瑟爾鹽而放置數小時，則鉻液由綠色變化為紫色，於是縱加以鹼，亦不發生沈澱矣。吾人由上述之結果，可知鉻鹽與洛瑟爾鹽發生某種化學反應，須經相當之時間，此反應始能完結。

用碳酸鈉將鉻明礬變成鹽基性以製鉻液，而適當稀薄之，使成為 1.3% 濃度之 Cr_2O_3 ，然後再加以洛瑟爾鹽，使成為 0~5% 之液，用此等液以處理犢皮 24 小時之後，再行觀察此皮片時，如洛瑟爾鹽之含有量在 1% 以下，則皮之鞣製尚屬完全，如在此以上，則不完全。

洛瑟爾鹽之含有量在 1% 以下之液，因鹼之作用，起完全之沈澱，在 2.5% 之時，則沈澱甚少，在 5% 以上時，則完全不生沈澱，故在含有 2.5% 之洛瑟爾鹽時，雖因加鹼而示鞣皮性，然若為 5.0% 以上之液，則不問鹼之有無，皆無鞣皮性矣。此外檸檬酸鈉、乳酸鈉、鞣酸鈉、水楊酸

鈉 (sodium saticylate) 及草酸鈉等鹽類，亦有同樣之影響。其原因已如前述，蓋因此等酸基有侵入於鉻錯鹽中而造成穩定之錯鹽化合物之性質故也。若將業已充分鞣製之鉻鞣革，浸漬於上述氫氧基酸鹽之溶液中，則革中之鉻，溶出其一部或全部，而革遂至不能耐受煮沸試驗矣。如將此革洗之，而再浸漬於鉻液中，則得到充分之鞣製。此種事實，即指示鉻鞣製乃屬可逆反應者也。

第十六節 鉻吸着量與時間之關係

The time factor in the adsorption of the constituents of chrome liquor by hide substance: A. W. Thomas, M. E. Baldwin and M. W. Kelly, Am. Leather Chem. Assoc. 1920. 147.

The time factor in the adsorption of chromic sulfate by hide substance: A. W. Thomas and M. W. Kelly, Ibid., 15 (1920)487.

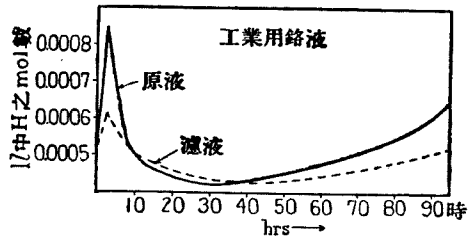
用鉻液處理皮質時，處理時間與 Cr_2O_3 及 SO_3 吸着量之關係如何，早已成爲托馬斯(Thomas)，鮑爾溫(Baldwin)及克利(Kelly)諸氏所研究之問題，茲略述以上諸氏之實驗方法及其結果如次：

(1)最初用工業用鉻液以行皮粉之吸着實驗。實驗所用之鉻液之組成爲 Cr_2O_3 , 14.3%； Fe_2O_3 , 1.9%； Al_2O_3 , 0.2%； SO_4 , 23.5%；Cl, 0.2%；其鹽基度爲 40%。用此種組成之鉻液，作爲 Cr_2O_3 而製成 1.7%之液，以供本實驗之用。

在盛有皮粉 5 g.之玻璃瓶中，加入 200 c.c.之鉻液，以塞子塞其口，

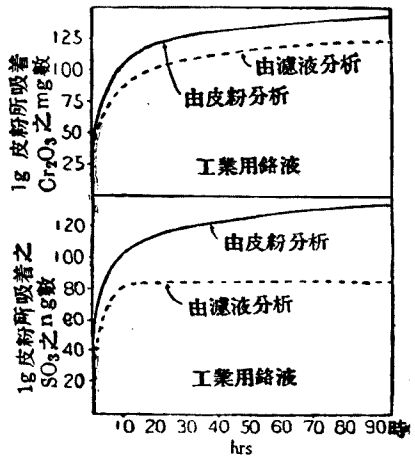
而在溫室中時時振盪之，在各經過 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 24, 48, 及 96 小時之後，使用乾燥濾紙，吸濾漏斗 (suction funnel) 濾過之，濾液則取之以備分析之用，革粉則充分以水洗之，次則於 40°C. 之溫度乾燥之，最後於 100°C. 之溫度，使之完全乾燥。關於濾液，三氏曾行氫離子濃度、酸度及氧化鉻之定量分析，而計算液之濃度，關於革粉，并行 SO_3 , Cr_2O_3 , 灰分及皮質之定量分析。

在濾過工作之後，隨即行氫離子濃度之測定，且為比較起見，三氏使未用皮粉處理原液之氫離子濃度與前者平行而測定之，其實驗結果，如第 116 圖之所示焉。



第 116 圖 鉻液之氫離子濃度與時間之關係

第 117 圖所示者，為各小時被 1 g. 之皮粉所吸着之 Cr_2O_3 及 SO_3 之量。實線示革粉之分析之結果，點線示濾液分析之結果，但由濾液分析之結果而計算吸着量時，雖假定在鞣皮工程中，液之濃度各處同一，然實際并不如是，為皮質所吸着之液，其濃度實較外部為小也。圖中濾液分析之結果所得之值，較革粉分析之結果所

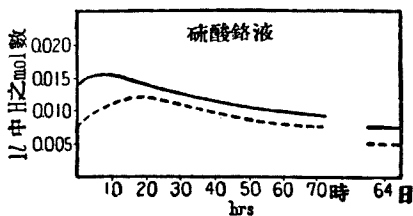


第 117 圖 鉻液中皮粉之 Cr_2O_3 及 SO_3 之吸着量與處理時間之關係

得之值爲小。其故卽在此也。托馬斯及克利兩氏能注意此種事實，一般雖因此方法以測定溶液中之吸着量，而兩氏則已證明此爲錯誤矣。此二種方法之結果之差，如係 SO_3 時更大。

其次彼等曾用同樣之工作，以研究純粹硫酸鉻之作用而失敗，然因此發見此時有將皮粉豫行浸水之必要，此諒係因硫酸鉻之酸性度較大之故也。將皮粉各 5 g. 置於各瓶之中，次則加以 50 c.c. 之水而行浸水一晝夜，次則加以 150 c.c. 之硫酸鉻，而使全液成爲 200 c.c.，此時液之濃度爲 1.64% 之 Cr_2O_3 。以後之工作，與前記之工業所用之鉻液之情形相同，唯處理時間之長度不同耳。

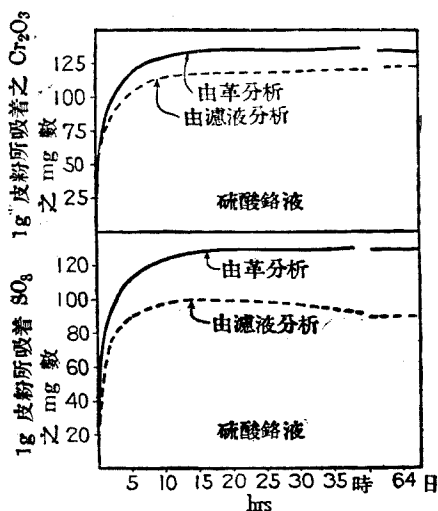
第 118 圖示氫離子濃度因硫酸鉻液之放置時間所生之變化，然變化之傾向，固與第 121 圖不同也。爲 1 g. 之皮粉所吸着之 Cr_2O_3 及 SO_3 之量，與處理時間之關係，可從第 119 圖以知之，濾液之分析與革之分析之兩結果之差異，與工業所用之鉻鹽之情形相同。



第 118 圖 硫酸鉻液之氫離子濃度
與放置時間之關係

在此實驗之中，爲 100 g. 之皮粉所吸着之氧化鉻之量，大體近似於威爾遜氏之說所主張之 4 chrome collagen 之氧化鉻之值 13.8 g.。威爾遜氏謂與 100 g. 之皮質相結合之 Cr_2O_3 之最少量爲 3.38 g.，因此實驗中，所得之結果，大體相當於其四倍，故托馬斯及克利兩氏稱之爲 4 chrome collagen。

今綜合以上之結果，吾人結局獲得如下之結論焉。即工業所用鉻液之 pH，遠較硫酸鉻液之 pH 為大，且 Cr_2O_3 之吸着量亦大。由此可知鉻鹽之鹽基度，對於鉻液之鞣皮性，實有甚大之影響。且知在實際作鉻鞣時，肆意將皮長久浸漬於鉻液之中，實屬無益之舉也。



第 119 圖 皮粉之硫酸鉻吸着量與處理時間之關係

第十七節 鉻液濃度對於鉻吸着之影響

The effect of the concentration of a chrome liquor upon adsorption by hide substance: M. E. Baldwin, J. Am. Leather Chem. Assoc. 1919, 433.

Equilibria between tetrachrome collagen and chrome liquors; the formation of octachrome collagen: Ibid., 14(1922)621.

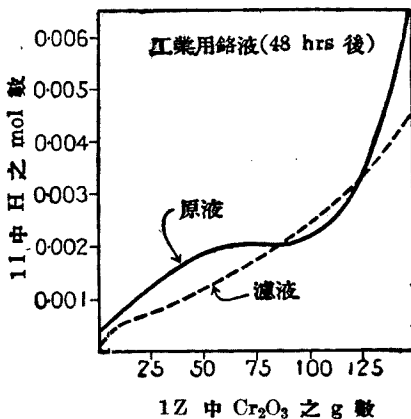
The effect of concentration of chrome liquor upon the adsorption of its constituents by hide substance: A. W. Thomas and M. W. Kelly, J. Ind. Eng. Chem. 1921, 31.

為皮質所吸着鉻液之諸成分，其吸着量與所用鉻液濃度之關係，因所用鉻液之狀態變化，例如鹽基度、成熟度、及中性鹽之添加等，而示

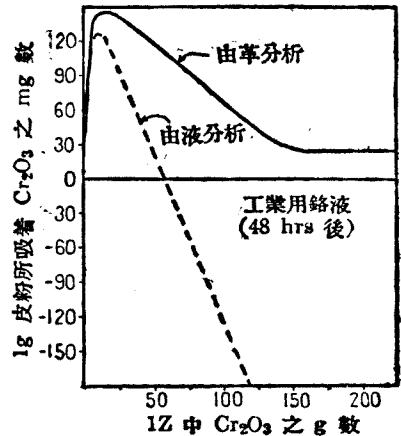
不同之傾向，伐爾德文托馬斯及克利氏等關於此問題，曾用下記之實驗方法，獲得如下之結果。

用在前項所述工業用鉻鹽，以製成 20.2% 之氧化鉻液，而以種種比率下稀薄之，以供實驗之用。在各瓶中，盛入換算為無水時之皮粉 5 g.，而在此皮粉上，各加以種種稀釋度之鉻液 200 c.c.。各液之餘部，在放置 48 小時之後，測定其 pH 值，其加有鉻液之瓶，時時攪拌之，經 48 小時之後，即行抽吸濾過，至關於此種濾液與革粉行分析之事，則完全與前項中對於鉻吸着及時間之影響，行分析者相同。

第 120 圖示濾液及原液氫離子濃度受鉻液濃度所影響之情形。當鉻液之濃度大時，則液中之副原子價結合現象之程度亦隨之而增。且酸性度亦急行增加。第 121 圖即指示被 1 g. 之皮質吸着 48 小時之 Cr_2O_3 之量，與所處理之鉻液濃度之關係如何者也。在此圖中，分析濾液之結



第 120 圖 鉻液濃度與其
氫離子之關係

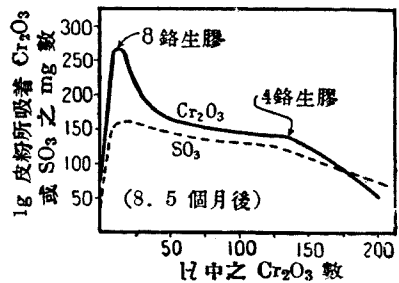


第 121 圖 鉻液濃度與皮粉
之 Cr_2O_3 之吸着量之關係

果,示由革將 Cr_2O_3 放出於液中之驚人之值,在由濾液之分析,以計算被吸着之 Cr_2O_3 之量時,原係由原液與處理皮後剩液之濃度差以計算之,然在將皮粉投入於濃度極大之鉻液中時,則鉻液之濃度與原液相較,反行增加。即求其故,恐係因皮粉由 Cr_2O_3 吸收多量之水分所致也。根據此種實驗,則最大吸着點,乃在鉻液之濃度為 1.5% 之時,然此自當因液之鹽基度製造方法等而不同也。何以鉻液之濃度愈大,則 Cr_2O_3 之吸着量愈減,其原因不一而足。即第一因鉻液之濃度增加,而氫離子之濃度亦與之同時增加。第二,中性鹽之濃度增加。第三,因副原子價結合現象之作用,而造成高級多分子集合化合物等是也。在以上各種原因之中,一般認為最後之原因相當有力。故在使用副原子價結合現象之影響較小之鉻液時,即使用鹽基度較低之鉻液時,一般認為 Cr_2O_3 之最大吸着點,當更向大濃度之點移動也。

諸氏更將上記之實驗,作為長時間之實驗,而將皮用鉻液處理八個半月之久。第 122 圖即示此種實驗之結果者也。

此時之最大吸着量,約為威爾遜氏所計算之可與 100 g. 之皮質相結合之最少量 3.38 g. 之八倍。且在吸着曲線上,恰於指示吸着量之一半之值之處,有彎曲點。托馬斯及克利兩氏曾將前者假定為 8 鉻生膠(chrome collagen),而將其與鉻一分子相結合之膠原質量計算為 94。此數字之大小,與構

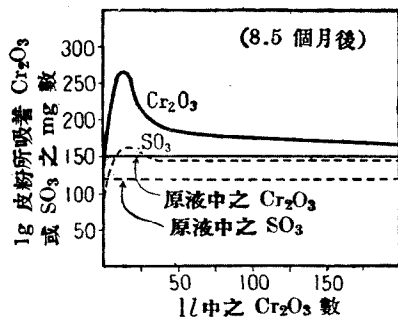


第 122 圖 皮粉之 Cr_2O_3 及 SO_3 之吸着量及於鉻液濃度之影響

成生膠質之各氨基酸大體，在同一水準之上。此種高度之鉻生膠，乃托馬斯及克利兩氏所最初發見者，在使用硫酸鉻液之時，雖將皮處理 64 日之久，亦不過獲得 4 鉻生膠，然在使用鹽基性之工業用鉻液時，則能獲得 8 鉻生膠。推原其故，諒係鹽基度之關係。即多分子之鉻錯鹽生成之狀態有以使然也。

托馬斯及克利兩氏又曾研究 4 鉻生膠之生成反應之可逆性。

將恰含 5 g. 皮質之 4 鉻生膠，各盛於 12 個瓶中，各加以濃度各自不同之鉻液 200 c.c.，為防止水分之蒸發起見，以塞子塞之，而每一星期將其攪拌一次，在 8.5 月之後，將其濾過，於是將革粉完全洗滌之，乾燥之，分析之，其結果如何，由第 123 圖以知之。由此結果觀之，鉻生膠及硫酸生膠之分解，直至此二物在水及稀薄鉻液之中，因加水分解而達到平衡為止。如鉻液之濃度增加，則漸次吸着 Cr_2O_3 及 SO_3 ，而漸次接近於 8 鉻生膠之生成。然若更將濃度增加時，則 Cr_2O_3 之吸着量，雖行減少，然仍不降至 4 鉻生膠之下，此種事實，當足以證明彼之主張在鉻之濃溶液中，生成鞣皮作用遲緩之多分子鉻錯鹽之說，為不謬也。



第 123 圖 四鉻化膠原質之 Cr_2O_3 及 SO_3 吸着量及於鉻液濃度之影響

第十八節 中性鹽對於皮質吸着鉻鹽之影響

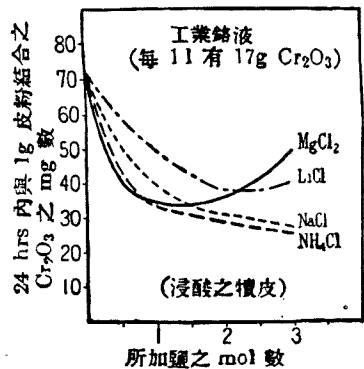
The retardation of chrome tanning by neutral salts: J. A.

Wilson and E. A. Gallun, J. Am. Leather Chem. Assoc. 15(1920), 273.

關於中性鹽及於鉻鞣之影響一問題，威爾遜 (J. A. Wilson) 及 加龍 (E. A. Gallun) 兩氏早有研究，兩氏關於硫酸鈉、氯化鈉、氯化銨、氯化鋰 (lithium chloride)、氯化鎂等之影響，曾將濃度施以種種之變更而研究之。此等鹽在水溶液中，示不同之加水度。兩氏所用之鉻鹽之組成，為 $\text{Cr}_2\text{O}_3, 24.2\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3, 0.6\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3, 2.7\%$; $\text{SO}_3, 39.5\%$; $\text{Cl}, 0.4\%$; 其鹽基度與 $\text{Cr}(\text{OH})_{1.4}(\text{SO}_4)_{0.9}$ 之式相當，用此鉻鹽以製鉻液，使之與一定濃度之中性鹽溶液相混，而期液中有 1.7% 之 Cr_2O_3 及一定量之中性鹽，在各實驗之中，將經過浸酸工程 16 平方英寸之積皮，使與 200 c.c. 之鉻液，同時盛於瓶中，每小時振盪一次，經過 24 小時之後，將液抽出，次第加以新鮮之水，充分洗滌之，由業已經過水洗之各試料革，如切取面積相同之一片，而行煮沸試驗，殘餘者，均切斷為細片而乾燥之，分析之，以發見 Cr_2O_3 之含有量即吸着量。第 124 圖即所以示鉍，鈉，鋰，及鎂之諸氯化物及於 Cr_2O_3 之吸着量之影響者也。

第 125 圖示將各試片行煮沸試驗 5 分鐘之後之試片之大小。

此等試片之收縮度，大體與第 124 圖之曲線平衡。換言之， Cr_2O_3 之吸着量最小之革，示最大之收縮度。其次用 Cr_2O_3 1% 之鉻液，以觀察上述諸氯化



第 124 圖 各種濃度之中性鹽所生之鞣皮性之妨害

物及硫酸鈉之影響時，正如圖之所示，僅發見用食鹽時之最少點，向 2 mol 濃度之處移動，至 3 mol 濃度時，則若干曲線表示上昇，此外別無何等之變化。如係 Na_2SO_4 ，則因增加而 Cr_2O_3 之吸着量漸次減少，在絲毫不加硫酸鈉，對於 100 g. 之皮質，雖有 10.09 g. 之 Cr_2O_3 被吸收，然如用芒硝使之飽和時，則在同一實驗中，僅有 3.57% 之 Cr_2O_3 被吸收而已。

威爾遜及加龍兩氏認為中性氯化物之作用，一部係基因於此等鹽之加水作用。換言之，鉻液中之水，因此等鹽類之加水作用，而減弱其作為溶媒之力，故實際所示之性質，與鉻液之濃度增高無異。生膠質與 Cr_2O_3 之間之吸着量，因濃度之增大而減少，此事上文已言及之，而自由溶媒中鉻鹽之濃度，係與氯化物添加量之大小同時增加者，此事即由 pH 值之減少亦可認出。然添加之鹽之量如增加時，則鉻之吸着量與豫期相反，而再行

鹽之種類	1L 中鹽類之 mol 數					
	0	1/2	1	2	3	
NH_4Cl						
NaCl						
LiCl						
MgCl_2						

第 125 圖 最初為同一面積之鉻鞣革行煮沸試驗五分鐘，乾燥後之狀態。

漸次增多。此種現象，如不承認下記之事實，即不足以說明之，即鉻液之濃度非常增大時，則 Cr_2O_3 之吸着量亦與濃度同時增加是也。

在加硫酸鹽時，則與加氯化物者不同，鉻液之 pH 值表示增加，威爾遜及加龍兩氏認為 Na_2SO_4 之所以妨害鉻鞣作用，係因此物與鉻鹽造成鞣皮性甚少之附加化合物，此與 Na_2SO_4 之加水性互相為用，而形

成極其複雜之關係。

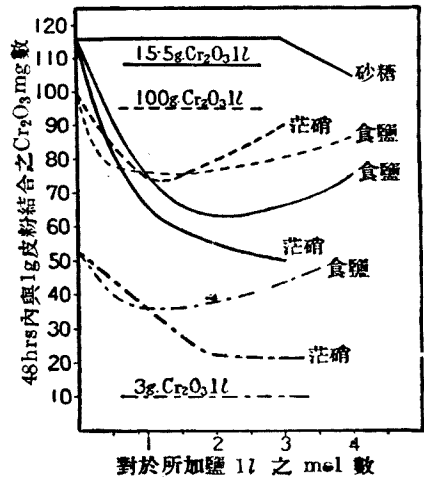
爲明瞭此種錯雜之作用起見，托馬斯(Thomas)及福斯特(Foster)兩氏曾研究砂糖食鹽及芒硝對於鉻鞣之影響。兩氏在此實驗之中，係使用由重鉻酸鉀所製純粹之鉻液，將與 5 g. 之皮質相當之皮粉盛之於各瓶，加以 50 c.c. 之水而放置一晚。加以砂糖或鹽類，其量以能達到必要之濃度爲限。其次加以鉻液，液之量全部均爲 200 c.c.，而分量則各自不同，爲 0.3% ; 1.55% 及 10% 之 Cr_2O_3 。於是將此種混合物掛於迴轉機迴轉 48 小時。然後再用棉紗布所製之袋濾過之，以水充分洗滌之，乾燥之，分析之。茲將其實驗之結果，

示之於第 126 圖。

今據圖觀之，可知如用食鹽，則常保持最低點。如用芒硝，則唯有當鉻液非常濃厚時，始有最低點。

砂糖之濃度，如在 4 mol 以下，則砂糖對於吸着作用無影響。因砂糖雖有加水作用，而仍不妨害鉻鞣之作用。故托馬斯及福斯

特兩氏得到結論。謂中性鹽對於鉻吸着之影響，并非由於加水作用，兩氏以爲氯化物及硫酸鹽亦與鉻鹽同樣造成附加化合物。此等化合物少解離性，其與皮蛋白之結合力亦小，兩氏以爲此等物間之反應，與羅納(Rona)及米黑里斯(Michelis) 兩氏所說明之食鹽與昇汞之情形，居於



第 126 圖 由中性鹽及砂糖所生之鉻鞣作用之妨害作用與其濃度之關係

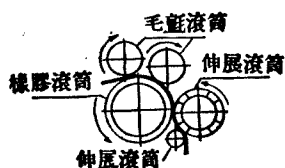
同一之關係。換言之，即謂將食鹽加於昇汞時，兩者起反應而生 HgCl_2 及 HgCl_4^{2-} 之少毒性錯鹽，且若更加以多量之鹽類時，則鉻離子之自由溶媒中之濃度，因加水作用而上昇，故鉻離子之活性度增加，而與前記之妨害作用保持均勢，曲線向上方前進。然吾人無論對於以上何說，皆不能安心服膺而無疑。吾人更要求明確之說明，始能滿足，雖云自由溶媒中鉻鹽之濃度增大，然究竟增大至何種程度，且濃度縱係增大，然此與普通之濃度增大之情形，是否有發生同樣作用之性質，凡此諸端，皆尙甚曖昧不明也。

欲對於中性鹽及於鉻鞣之影響加以說明，雖嫌實驗數值過少，然中性鹽之添加，恐鉻液中之鉻錯鹽之形發生相當之變化，此則不可不加以注意者也。然因此等實驗數值，對於決定所生錯鹽之構造，實過於不充分，故有俟於他日之研究者，尙不少也。

第二十一章 乾燥及整理工程

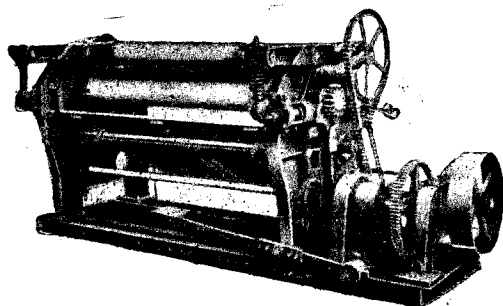
因業已經過染色及加脂工程之革，尚係濕而未乾，故使之乾燥至某種程度，用展皮機將革之皺紋伸張，一方面使銀面呈美觀之狀，一方面復藉此以期面積之增加（參觀第128圖）。當製者已完結此種工程時，則更掛之於乾燥室，以使之完全乾燥焉。

第127圖示展皮機之主要部分。革通過於橡膠滾筒與毛氈滾筒之間，得以擴伸，於是再通過伸展滾筒，遂更得以勻整矣。今將其所需之馬力及迴轉數等，記之如下：



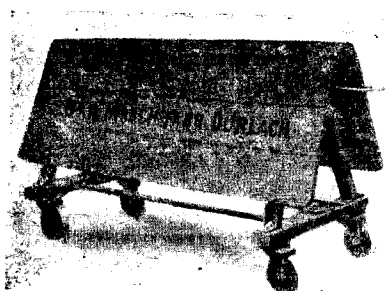
第 127 圖

革 之 種 類	十小時可以伸 張之張數	動 力 H.P.	迴 轉 數	
			D	E
綿羊,山羊,猪革等	1200—1500	5—6	80	1000
犢 革	800—1000	8—12	80	1000
成 牛 革	350—500	12—20	80	1000



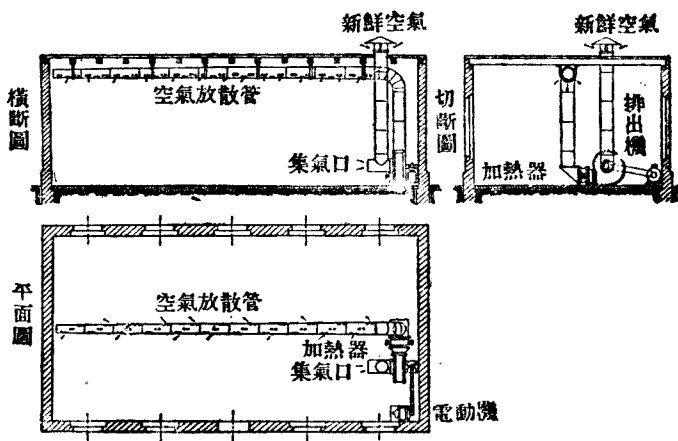
第 128 圖 列可德伸皺機

當革業已被伸展之後，即掛之於第 129 圖所示之皮革搬運車之上，而運之於其次之工業場所。



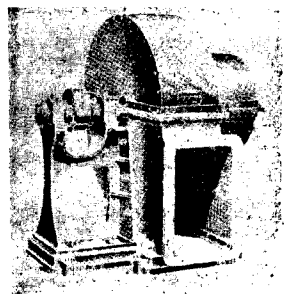
第 129 圖 皮革搬運車

乾燥時普通用 (I) 隧道式乾燥室。其法即用唧筒吸引外氣，而在乾燥室之入口之處，加之以熱，然後通過輸送管，將此熱汽送至室之上方，



第 130 圖 a 乾燥室

而在此處放散之，於是其業已由濕革奪取水分之所謂重空氣，遂下降於室之下方，再將此濕空氣放逸於室外，而由外部吸入新鮮空氣，如是反復行之，即可使革乾燥至任意之程度焉（參觀第 130 圖）。



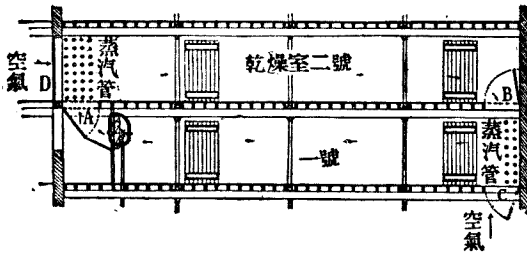
第 130 圖 b 乾燥室附屬送風機

此外尚有 Blackman 式及 Maar 式

乾燥室,茲并圖解如次:

(II) 布拉滿 (Blackman) 式乾燥室 此乾燥室由第一號室及第二號室之二室所構成,如兩室并用時,則空氣係由 C 門而入,於是用蒸汽管使此空氣變熱,然後用第 131 圖 b 所示之風扇,將此熱空氣送於矢示之方向,經 A 門而入第二室,以達到 B 門,然後再又反復行之。

若僅使用一室時,則將 A 門及 B 門概行關閉,對於第二號室則由 D 送入空氣,對於第一號室則由 C 送入空氣,各各使之變熱,然後送風以達到乾燥之目的焉。



第 131 圖 a 布拉滿式乾燥室

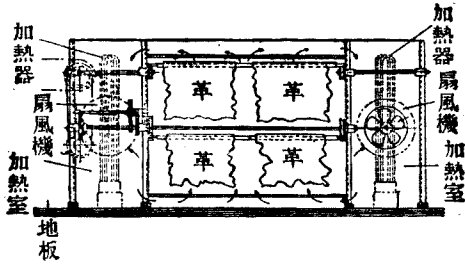
上記之風扇,頗有助於空氣之攪拌也。

(III) 馬爾 (Maar) 式乾燥室 第 132 圖 a 為馬爾式之皮革乾燥室之斷面圖。熱風因風扇而向矢之方向流去。第 132 圖 b 為同上乾燥室之側面圖。第 132 圖 c 為同上乾燥室之平面圖。

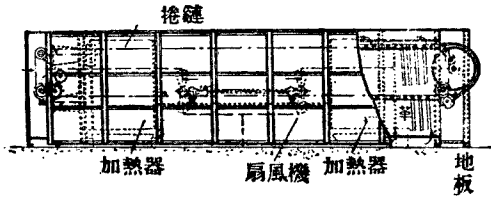


第 131 圖 b 布拉滿式乾燥室用送風機

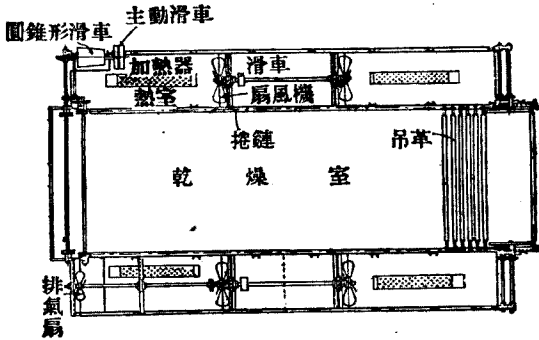
而空氣之吸水量,則因其溫度而大有差



第 132 圖 a



第 132 圖 b



第 132 圖 c

別,詳如下表:

第 17 表 空氣一立方米在各溫度中之吸水量

溫 度 °C.	水 g./cbm.	溫 度 °C.	水 g./cbm.
0	4.9	30	30.1
2	5.6	32	33.5
4	6.4	34	37.3
6	7.3	36	41.4
8	8.3	38	45.9
10	9.3	40	50.8
12	10.6	42	56.1
14	12.0	44	61.9
16	13.6	46	68.2
18	15.3	48	75.0
20	17.2	50	82.4
22	19.3	52	90.4
24	21.6	54	99.1
25	22.9	56	108.4
26	24.2	58	118.5
28	27.0	60	129.3

空氣一立方米之實際乾燥力(T)則可由次式表之。 $T = \text{maximum } F - \text{absolute } F$ 。且吾人并可由奧古斯特氏乾濕泡濕度計(August'sche Psychrometer)以 0.64 乘兩溫度計之溫度差,而即刻知 T 之值。今假定一方之溫度指數為 20° , 而他方之溫度指數為 15° 時,則 $T = (20 - 15) \times 0.64$ 即 $T = 3.2$ g. $\text{H}_2\text{O}/\text{c.cm.}$ 之空氣是也。由前表知其

max. F 在 20° 爲 $17.2 \text{ g. H}_2\text{O/cbm.}$ 之空氣，故此時之 abs. $F = \text{max.}$

$F - T = 17.2 - 3.2 = 14.0 \text{ g. H}_2\text{O/cbm.}$ 之空氣。

再則如將此空氣昇至 40° ，則由前表可以算出此時之 max. $F = 50.8 \text{ g. 水/cbm.}$ 之空氣。

故 $T = \text{max. } F - \text{abs. } F = 50.8 - 14.0$

$$= 36.8 \text{ g. H}_2\text{O/cbm. 之空氣}$$

若在實際問題上使用上述 T 之 20%，則所餘之 T 成爲 $36.8 \times 80/100 = 29.4 \text{ g. H}_2\text{O/cbm.}$ 。故在此種狀態之下，爲謀除去濕度起見，所必需之空氣爲 $100:29.4 = 34 \text{ cbm.}$ 。

今假定有單寧鞣革 $10,000 \text{ kg.}$ ，且假定此革所含 50% 之水分有 12% 業已乾燥時，則所餘水分之情形如次：

$$5,000 - 5,000 \times 12/100 = 4,400 \text{ kg.},$$

故欲使此乾燥時所必需之空氣量爲 $4,400 \times 34 \text{ cbm.} = \text{約 } 150,000 \text{ cbm.}$ 。

如欲使 1 cbm. 之空氣之溫度增高 1° C. ，則需要 0.3 calorie 之熱，故 $150,000 \times 0.3 \times (40 - 20) = 900,000 \text{ cal.}$ ，而爲欲使水蒸發起見，則每 $1 \text{ kg. H}_2\text{O}$ 約需 600 cal. 之熱，故 $4,400 \times 600 = 2,640,000 \text{ cal.}$ 。

而此 calorie 之合計，則爲 $3,540,000 \text{ cal.}$ 。

如假定 1 kg. 之石炭有 $6,000 \text{ cal.}$ 之熱，則爲獲得上記之熱量起見，所需之石炭爲 $3,540,000/6,000 = 590 \text{ kg.}$ 。如假定此種工作需 n 小時完成之，則每小時所需之石炭量爲 $590/n \text{ kg.}$ 。

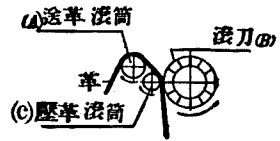
且在乾燥室所已乾燥之革，尙有使其冷却之必要。爲達到此種目的起見，將此革貯藏於稍有濕氣之室 1—2 星期，且使革再行潤濕，務須使

達到次述刮篋工程所必要之程度。爲達到此種目的起見，使用鋸屑爲加潮之媒介，唯此鋸屑亦有必須具備之條件，即（一）清潔而不含有他種污物；（二）樹脂須完全除去；（三）鋸屑各部之溫度須均一是也。且如係鉻製博古士靴面革時，則鋸屑以含有 35% 之水分時，爲其最適之濕度。就實際問題言之，則係在木箱或水泥所製箱之底部，全面鋪以上記之鋸屑，而將一張之革置於其上，且使其肉面與此鋸屑相接觸，於是更將另一張之革置於此革之上，而使該另一張革之銀面與此最初一張革之銀面相合，此時該第二張革之肉面自然向上，於是在此肉面之上，更行平均撒布鋸屑，其次則將第三張革置於第二張之上，而使該第三張革之肉面與第二張革之肉面相合，是以結果銀面與銀面肉面與肉面互相重合，其間撒布同質之鋸屑，而將此等革完全用鋸屑埋藏之，箱上當然必須加蓋。如是經過 12—48 小時之後，將其取出而行刮革工作，且遇有必要時，並用展皮機或刷子將鋸屑除去，且將皺紋伸張焉。

第二十二章 削革之目的及削皮機

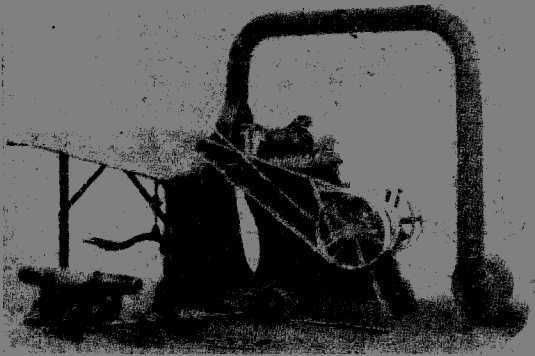
在鞣皮之後，爲使革(製品)之厚度一定，且使其平均起見，須將革之裏面(肉面)削平之，此稱削革或削裏(shaving)。爲達此目的所用之機械，則爲削革機。此機之構造，如第133圖

a 之所示，革由送革滾筒(A)而開始前進，然後再通過刀葉滾筒(即滾刀)(B)以削之，此時爲欲獲得平均之厚度起見，則繼續壓滾筒(C)，則(B)與(C)間之問隔，成爲



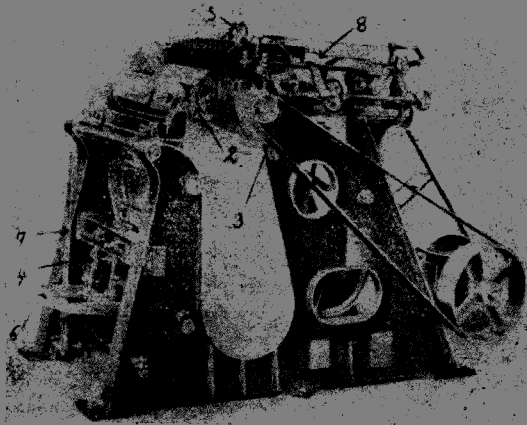
第 133 圖 a 削裏機主要部

一定，革因滾筒(B)而得以伸張，同時亦遂削至一定之厚度矣。且如不用此種機器時，亦可用手工以代之，此時所必需之工具，爲張有玻璃或鐵之平板(例如 $200 \times 50 \times 7$ cm., 木質則堅硬者)及削裏所用之皮剷(slaker), 此外并特別需要熟練職工之技術，與皮之削肉工作無異。蓋若職工之工作拙劣時，則不特將使他日所完成之革之厚度，失其均勻之美觀，且時時在革上生出洞穴，而革之價值亦將因此而減低故也。如革係用植物性單寧以鞣製者時，其削裏工作，尙不十分困難，然若係用鉻以鞣製者，則用手工以完成削裏工作，實爲極其困難之事。蓋皮剷之刃，稍經使用，即行鈍化故也。是以如係鉻鞣製之革，則爲達到同一目的起見，特別有用機器力之必要也。若無此種機器時，則在浸灰及脫毛工程終了之後，隨即行精細之削肉工作，如是亦極易達到與削革近似之目的。削皮機有二種之用途，其一爲用以在脫灰後之削肉，其他爲用以在



第 133 圖 b

鞣皮之後削裏。然就一般之情形言之，革之削裏乃此種機器之本來目的也。此種機器亦甚多，故其所需之動力亦大有差別，然平均則為 5 馬力，其迴轉數為 365/min.。且無論在何種情形之中，革之水分以在 25—30% 之時為最適於工作。此外尚有一種機器，其部分品能掉換，以便兼施 buffing and whitening 之工作，而謀在削裏之後，使革之裏面



第 133 圖 o 削裏機

平滑，此種機器名之爲 combined whitening shaving and buffing machine (參觀第 133 圖 b)。

今將第 133 圖 c 削皮機 (shaving machine, Falzmaschine) 解說如下：

1. counterpressure roll。革在此滾筒上前進。

2. shaving cutter roll。用此葉刀以削革。

3. 磨刀石用以磨 2 之刀口。

4. 1 之調節機。

5. 2 之調節機。

6. 起動 1 之運動即所謂開關器。

7. 起動 2 之運動。

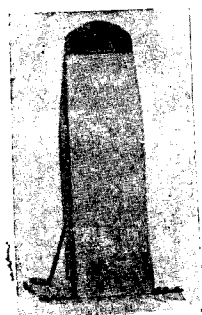
8. 使 3 向左右運動而順次以磨 2 之刀口。



第 133 圖 d
削裏工作之情形

第二十三章 刮革之目的及刮革機(Staking)

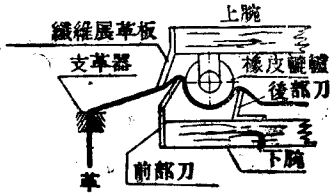
刮革又稱刮篋，其目的係在賦與柔軟性於鞣皮後之（以製品有時亦多用於半厚製品）革，革之纖維，由此可以得到機械的揉製，其結果遂使革變柔軟。刮篋之程度，因原皮之種類及革之用途等而不同。換言之，羊革與牛革之柔軟性及強弱性，自原皮時起即大有差別，故不可用同一程度之方法處理之。且縱係同一之牛革，在製靴面革所用之博古士靴面革與製皮包所用之銘鞣製革之間，亦大有差別。故吾人對前者刮篋之程度宜較後者為大。若吾人對於後者之刮篋程度與前者同樣時，則後者將過於軟化，在製成皮包之後，將有不能保持其原形之虞矣。且刮篋之程度，又因脫灰劑中之酵素力之如何，鞣皮法之如何，及加脂工程之如何而生不同。凡此種種，皆宜置於考慮之中，以期此種工作之萬全也。刮篋工作，亦可用手工行之，此時刮篋機（第 134 圖 a）之高度，約為工作者之身長之半。將鈍刀裝接於厚板之頂點，而與地面垂直。刀之厚度約為 5 mm.，至刀口而漸薄，約為 3 mm.，最頂點則為 1 mm.，幅為 10—15 cm.，高度約在 15 cm. 之內。約有半截穩牢裝於底板之中（參觀第 134 圖 a）。工作者將革垂直置在上記之刀上，用兩掌強力握住，而在兩腕可以左右伸到之範圍內，將此革上下移動刮之。此種工作，亦需要相當之熟練，此時當然必須遍揉革之各處，



第 134 圖 a

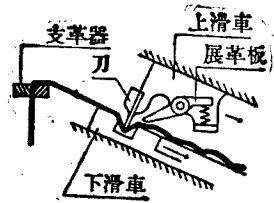
手工刮革機

然吾人對臀部等刮筺之數，較腹部須多數倍，如是則可以期待一張革之各部位皆有略相類似之柔軟性矣。



第 134 圖 b 刮革機之主要部

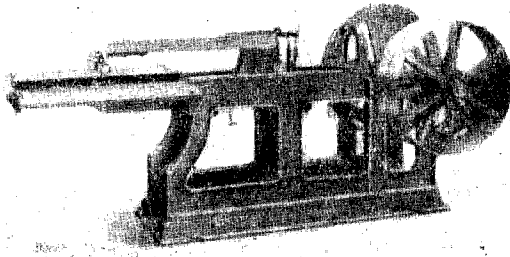
(用於薄製品)



第 134 圖 c 刮革機之主要部

(半厚製品用)

且無論在何種情形之中，為謀此種工作之進行順手起見，宜將在前工程中所以乾燥之革，埋藏於濕鋸屑中約 12—48 小時，而使革潤濕，此時鋸屑所含有之水分以 35% 為適宜。

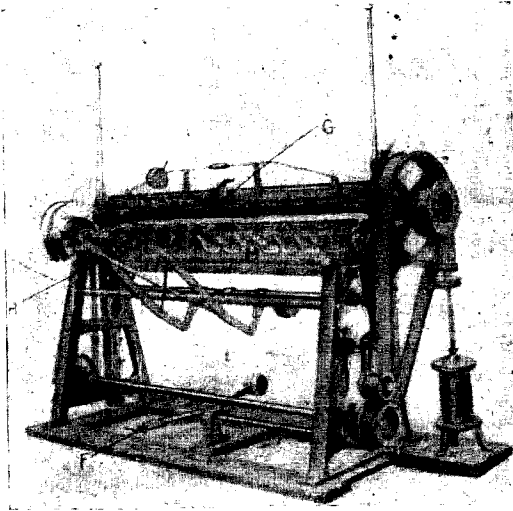


第 135 圖 斯米特式刮革機 (馬力: 1—2 H.P., R. p. M. 60—70)

萬能刮革機 (第 136 圖) 雖有萬能之稱，然實際上毋寧以刮革機及斯米特式 (“Schmidt’s” system) 刮革機遠較此萬能刮革機為優良也。

今姑舉出此種機械之主要部分而說明之。在 G 之部分，有橡膠製

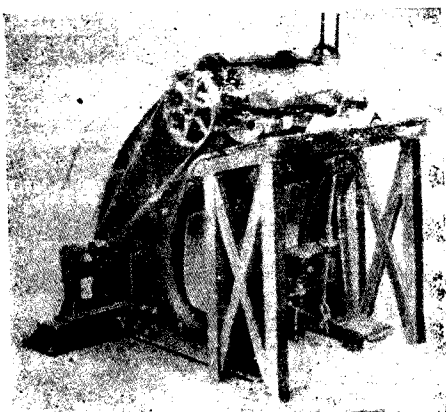
厚板兩枚，革即夾於其間，此革則由鈍刀（筓） M 以揉之，由 B 以使革與 M 接觸，由 F 以使革上下移動，而變更其刮揉部位焉。



第 136 圖 萬能刮革機（馬力：1—2 H.P.，滾子回轉數 R. p. M. 85）

第二十四章 厄波(Epoche)式磨裏及刷革機

當革已完結刮革工程時，在使此革擦光之前，用第 137 圖所示之厄波式磨裏及刷革機 (buffing, fluffing and brushing machine, Leder-Schleif-und Bürstmaschine “Epoche”)，將革之裏面即肉面精製之。用帖有砂布 (sand paper) 之轉子 *B* 以磨擦之，革在 *A* 臺上向矢號所指之方向進行，此時因磨擦而飛起之革粉，則用風扇以吸出之於室外焉。



第 137 圖 厄波式磨裏及刷革機

此種工作終了後，革之裏面即變為平滑而美麗可觀，但為使此革更行增加美觀起見，則可將 *B* 取出，而附以毛刷或棕刷滾子代之，以除去其附着於肉面之微細革粉也。

本機之大小為 $(5' 1\frac{9''}{16} \times 4' 3\frac{5''}{16} \times 4' 1\frac{3''}{4})$ ，滾子之大小為徑 $7\frac{7''}{8}$ ，厚 4"，其迴轉數為 420/min.，所需之動力為 1—2 馬力，能率為積革 500—600 張/10 hrs.。至於所使用之砂布，其砂粒之粗細，則因革之性質而不同焉。

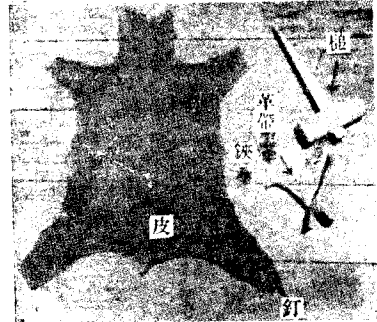
第二十五章 撐張, 揸光澤劑, 及擦光工程

當革因刮篋而被揉, 且被伸張至所需之程度時, 即可使銀面向外, 而將革撐張於板上, 於其週用釘以釘之(參觀第 138 圖)。此時務必將革充分扯開, 而全無縐起之處。另有一種方法, 係不用板而代之以彎鈎者, 將用此彎鈎所夾之革, 懸張於鐵絲網之上, 當革經過此種手續之後, 然後在其銀面, 揸以光澤劑, 於 30—35°C. 之溫度中乾燥之。

茲示光澤劑之數例如次:

(1) 5 g. 蛋白, 0.1 l. 牛乳及
5 g. 苯胺染料。

(2) 30 g. 血液清蛋白, 3 g.
甘油, 3 g. 硫化油, 10 g. 血紅素
(haematin), 及 5 g. gulosin (製
造黑色博古士靴面革時用之)。

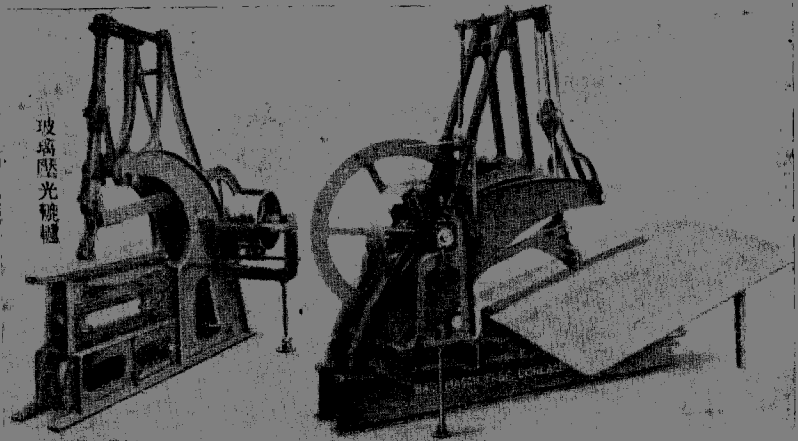


第 138 圖 撐張後之革及其工具

(3) 100 g. 新鮮之牛血液, 3 g. 甘油, 10 g. 由亞麻子煮出之汁,
及 5 g. 苯胺染料, 將此等物質加以水, 使成爲 1 l.。

將此等光澤劑之任何一種, 用布片或刷毛揸於張釘在板上之革之銀面上, 然在行此種工作之前, 必須用蟻酸乳酸或醋酸之 1% 之溶液以拭革之銀面, 而除去附着於銀面之污物塵埃, 由加脂所生之鹼鹽之結晶露出物, 以及其他有害於出光之物質。此時光澤現出之情形, 因革之各部位而不同, 此係因革之各部位在組織學上各自不同所致, 實屬莫可如

何之事。然如臀部等容易生出光澤之部分，則與腹部等處相較，必須在揸光澤劑時注意其各自所需之不同之分量，在揸過一回而業已乾燥之後，則用擦光機使光澤現出。其法即將革從板上取下，而循各釘穴以切斷其最外側之邊緣，使獲得雅觀之形式，然後將此革展張於擦光機 (glazing machine, Glanzstotzmaschine) 之板上，先沿背筋以摩擦尾部及頸部，次則由背筋而摩擦四肢部，次則由背筋而至腹部，如是對於各部全部加以摩擦，此時用玻璃製或瑪瑙製之滾筒以摩擦革之銀面，復用附於擦光機上之調節機，以調節革之銀面，與玻璃面之間隔，使用本機器之際，如僅摩擦革之一處時，則將發生多量之熱而破損銀面，故在工作時，必須加以充分之注意，而繼續移動之方可。本機器有二種，一為水平式，一為傾斜式 (參觀第 139 圖)。所需之動力為 1—2 馬力，摩擦速度為 120—140 Revo/min.，或動力為 2—3 馬力，摩擦速度



第 139 圖 a 水平式擦光機

120—140 R/min.

第 139 圖 b 傾斜式擦光機

90 R/min.

爲 90 Revo/min., 能率爲犢革 50—60 張/小時。

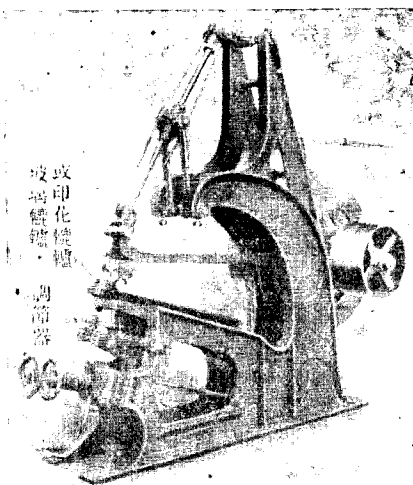
此外又有一機而兼用作擦光滾碾及印花者。如第 140 圖所示，即係此種機器。在印花時，則取下玻璃滾筒，而換以金屬製刻有花紋之滾筒，且減少其速度焉。

當革業已擦光之後，遇有必要時，更施以所謂起縐紋之工作 (boarding, graining, Narbung)。

其法即將革展張於板上，而使其銀面向上，將其一部折轉，即將革

之銀面與銀面折疊，而向一定之方向用手緊握壓板壓滾之，即將板前後移動，而革亦隨之移動，而生縐紋。此時如起與背筋成直角之皺時，則稱之曰橫紋，起與此成平行之皺時，則稱之曰縱紋，其起縱橫兩種皺者，稱之曰角紋，有若干種類之革，竟因此種起縐紋工作，而生一種高雅之紋理，且遇有必要時，復在銀面以熨斗燙之，而再又輕輕起紋一次。此外又有在施行擦光之後，隨即燙以熨斗，而完結精製工程者。又有更施以光漆以精製之者，光漆之主體爲硝化纖維，將此用有機溶劑溶解之，且更添加柔軟劑及顏料者，爲 coating colour 或 Deckfarbe (不透明之顏料)。

使此種混合物藉壓榨空氣之力，從噴壺之極細口成噴霧狀而出，使之被覆於銀面之上，以使革受精製工作，用此種方法所得之革，俗



第 140 圖 擦光壓花兼用機

稱之曰漆皮，頗有遠離於革之本體，因看法之不同，竟令人生出油氈 (linoleum) 式之感也。革之先天的或後天的傷痕，雖可藉此獲得某種程度之隱蔽，然革之通氣性，則因此而喪失矣。此種精製法，乃近代之一種流行方法，靴料革，皮包料革，皮袋料革等，多用此種方法以製之。此外如欲在單寧鞣製之肉面革 (splits, Spalt) 之上，造出人工銀面時，則可如後章所述擬革之製法，塗以薄膜，即將硝化纖維溶解之後，將軟化劑顏料等適當混合於其中，然後用手或機器將此塗於革之一面，最後用噴壺加噴一薄層，或平板用壓力機以壓之，或用印花機而製出各種之所謂人工銀面焉。

更將黑色光漆之精製方法，示之如次：此時吾人所用之革，係將鉻鞣製之革，豫先在 60°C . 之溫度中，用大鼓染色 45 分鐘之後，再施以加脂者。

- | | | | |
|--------------|---|----------------------|--------|
| (1) 染色時用此為染料 | { | chrome leather black | 0.6% |
| | | 水 | 100.0% |

(2) 頭次塗底 以棉布將下列之混合物塗於革之銀面，以待其乾燥。

100 分	Glanzlack E	}
3 分	tricrysilphosphate c. II S. (潤滑油)	
12 分	蓖麻子油	
50 分	methylanone	
250 分	酒精	

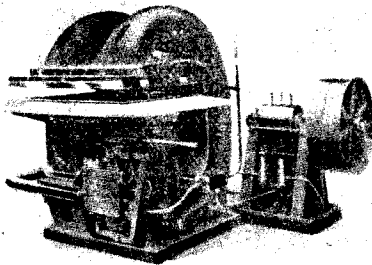
(3) 吹上精製 將如下之比率之混合物，吹上革之銀面。

50 分	Korial Schwarze E	}
50 分	Schwarzlack E	
50 分	Glanzlack EX	
3 分	蓖麻子油	
1 分	Triecrysilphosphate c. II S.	
50 分	methylanone	
150 分	酒精	

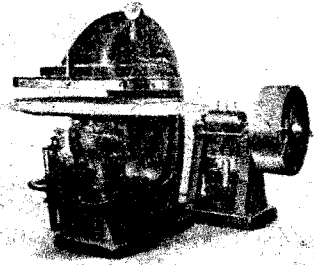
此時受壓空氣之壓力，雖亦與革及噴壺之距離等有關係，然大約之數可以定為 5 氣壓，而距離為 25—30 厘米。

第二十六章 水壓式壓花及熨燙精製機

論及革之最後精製時，若為鉻革，則有燙以熨斗而使銀面更形平滑而美麗；若為單寧鞣革，則有時更壓以花紋。此種機器雖亦有多少不同者，然要而言之，如係熨燙時，則係將革置於平坦之熱板上，而用大力以壓榨革之銀面，如將花紋模夾於其中，則起花矣。行鉻革之壓榨時，則用 30—36 kg./cm.² 之壓力，以行水壓。壓花時則用 52 kg./cm.² 之壓力，以行水壓（參觀第 141 圖 A 型, B 型, C 型, D 型, a, b, c, d）。

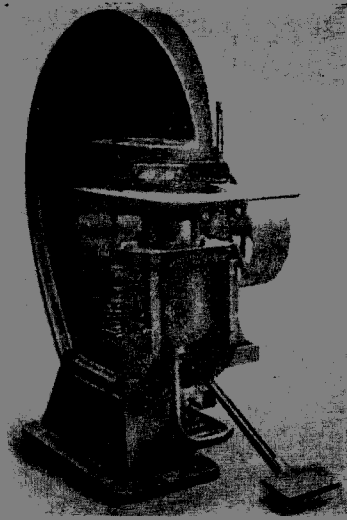


第 141 圖 a 壓板：39"×51"；全壓力：
600 tons；動力：18 H.P.；加於革之壓
力：670 lbs./sq. inch；能率：犏革, 600
—2,000 張, 牛革, 150—400 張（每十小時）

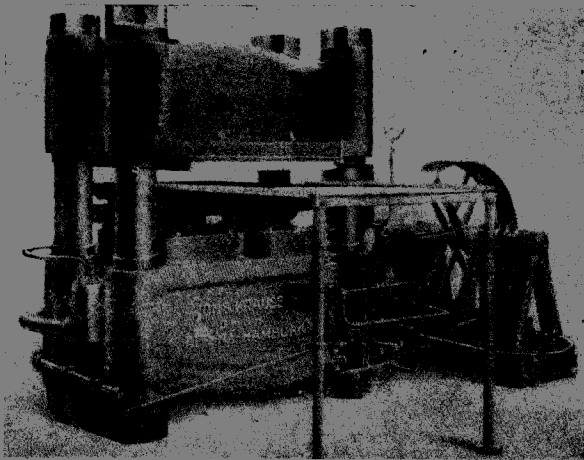


第 141 圖 b 壓板：29½"×47"；
全壓：300 tons；加革之壓力：
470 lbs./sq. inch；動力：18 H.P.；
能力：與 A 型同

至於第 142 圖及第 143 圖則為用動力之舊式壓花機，然其原則仍與前無殊也。

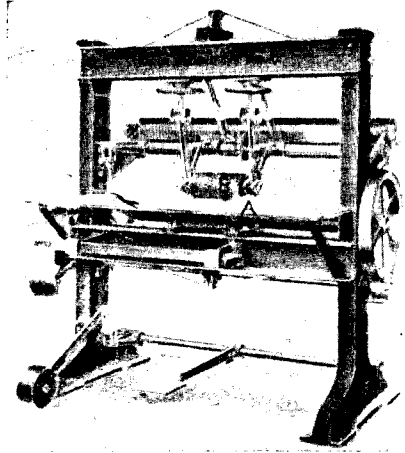


第 141 圖 *c* 壓板: 16'×23½"; 全壓: 100 tons;
加於革之壓力: 7855 lbs./sq. inch; 動力: 8-9 H.P.



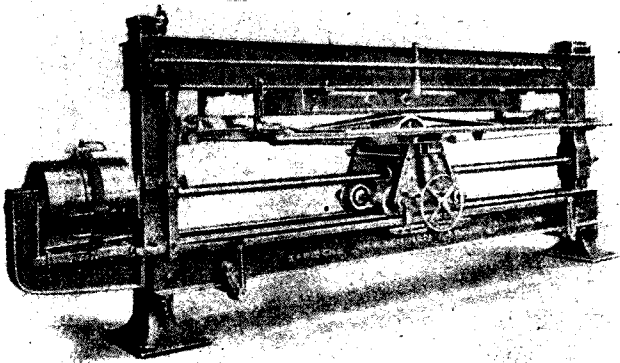
第 141 圖 *d* 壓板: 43'×51"; 全壓: 1500 tons; 動力: 25 H.P.;
加於革之全壓: 1500 lbs./sq. inch; 能率: 續革, 3,500 張 (每十小時)

第 142 圖爲壓花機 (embossing-machine, Chagrinier-Walzenpresse "Minerva", $11' 10'' \frac{1}{8} \times 4' 9'' \frac{7}{8} \times 6' 8'' \frac{1}{8}$), Minerva 式壓花機, 所需之動力爲 $\frac{1}{2}$ 馬力, 滾筒迴轉數爲 75 Revo/min., 能率爲牛革 90—120 張 /10 hrs.。革置於 A 之上, 由 B (花紋模) 以起花。

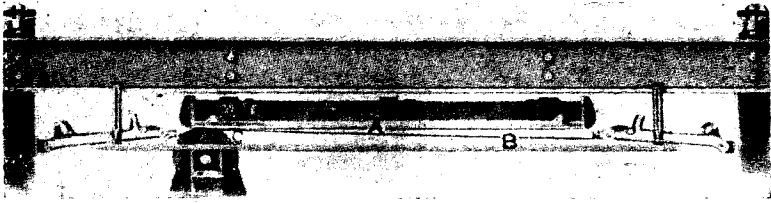


第 142 圖 壓花機

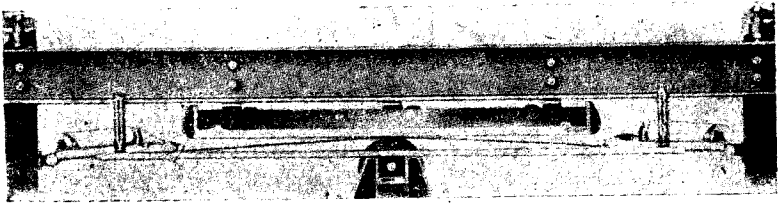
第 143 圖(a)爲 Gloria 式壓花機 (embossing and ironing machine, Chagrinier-und Bügelmaschine "Gloria", $15' 5'' \frac{1}{2} \times 3' 11'' \frac{3}{8} \times 6' 8'' \frac{1}{2}$), 其所需之動力爲 1.5—2.5 馬力, 滾子之徑爲 $1' 5'' \frac{3}{4}$, 幅爲 $4'' \frac{3}{8}$, 迴轉數爲 160 Revo/min.。能率爲每 10 hrs., 犢革 400—600 張, 牛革 100—160 張。



第 143 圖 a 壓花整理機



第 143 圖 b 整理前之狀態, A. 模型, B. 帶, C. 壓滾, 革即置於 B 之上

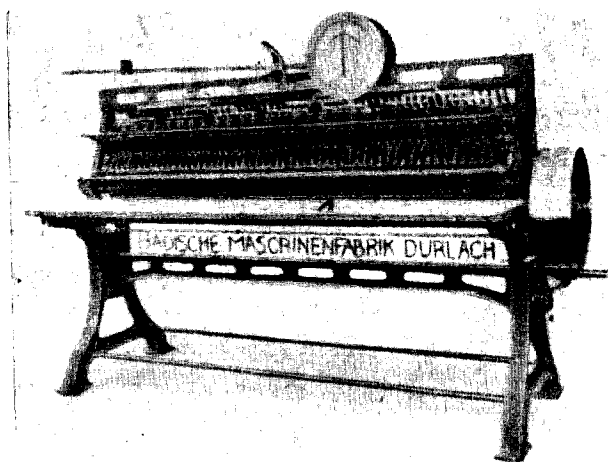


第 143 圖 c 同上, 壓滾行至中央之情形

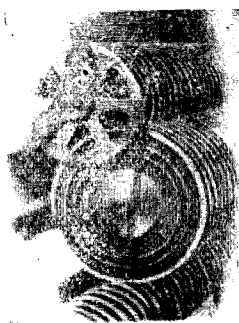
第二十七章 革之平面積測定機

〔附〕 革之厚度測定法

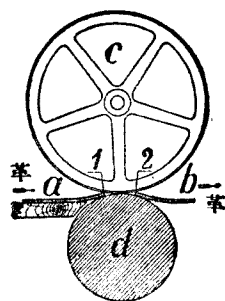
(Boarding and Measuring, Lederflächen-Messmaschine)



第 144 圖 a



第 144 圖 b

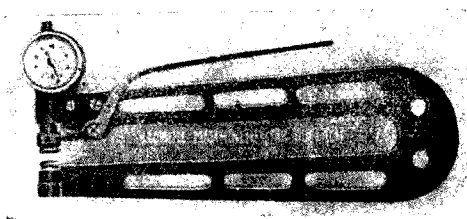


第 144 圖 c 本機之重要部分

上記之機器，可以使吾人極其正確測定革之面積。在測定時，先開始機器之運轉，然後從 A 板上將所欲測定之革插入，於是檢查測量計 (gauge) 之指數，即可以知其面積。在日本革之一坪爲一平方日尺，在泰西諸國，則以 sq. ft. 爲其單位，中國則仿用西法之計算法。此種機器所需之動力，爲 1 馬力，迴轉數爲 60/min.，能測定之革之幅爲 3,050 mm.，能率爲積革 2,000—2,500 張 /10 hrs. (參觀第 144 圖)。

(附記) 革之厚度測定法

此係用 145 圖所示之測定機以測定之，此種機器，可以測定之範圍，爲 $1/10$ — $1/100$ mm.。



第 145 圖 測革厚器 (Lederdickenmesser)

第二十八章 市販革之分析結果

(by John Arthur Wilson and George O. Linee)

就以下之內容所示之各種革加以分析，獲得如下之結果，列表表示之
如次：

內容：

1. 犢皮，植物鞣製，褐色。
2. 犢皮，鉻鹽鞣製，褐色。
3. 山羊皮，鉻鞣製，黑色。
4. 袋鼠皮，鉻鞣製，黑色。
5. 馬皮，脊臀皮，植物鞣製，黑色。
6. 牝牛肉面皮（僅去銀面者），鉻鞣製，褐色。
7. 牝牛肉面皮（剖剝者），鉻鞣製，褐色。
8. 犢皮（肉面革），鉻鞣製，黑色。
9. 犢皮（鞣），植物鞣製，無色。
10. 羊皮，植物鞣製，無色。
11. 沙魚皮，植物鞣製，黑色。
12. 牝牛肉面皮，鉻鞣製（專利革）。
13. 山羊皮，鉻鞣製（專利革）。
14. 仔馬皮，鉻鞣製（專利革）。
15. 牝牛皮，鉻鞣製厚製品，黑色。

16. 牝牛皮, 鉻複合鞣製, 軍用靴面革。

17. 去勢牡牛皮, 植物鞣製, 靴底革。

18. 去勢牡牛皮, 鉻鞣製, 靴底革。

1. 水分	13.6%	脂肪	6.6%
皮蛋白質生膠質(N × 5.62)	41.0%	H ₂ SO ₄	1.0%
脂肪	12.0%	Na ₂ SO ₄	0.9%
H ₂ SO ₄	0.3%	HCl	0.5%
Al ₂ O ₃	0.4%	NaCl	0.2%
Fe ₂ O ₃	0.1%	CaO	0.2%
可溶性有機物	9.1%	Al ₂ O ₃	0.2%
單寧	23.5%	Fe ₂ O ₃	0.3%
2. 水分	16.3%	Cr ₂ O ₃	4.5%
生膠質	62.6%	其他有機物	6.6%
脂肪	4.6%	4. 水分	12.0%
H ₂ SO ₄	3.4%	生膠質	62.7%
Na ₂ SO ₃	0.4%	脂肪	11.3%
HCl	0.5%	H ₂ SO ₄	1.8%
NaCl	0.3%	Na ₂ SO ₄	0.2%
Al ₂ O ₃	1.2%	HCl	0.3%
Fe ₂ O ₃	0.3%	NaCl	0.1%
Cr ₂ O ₃	5.4%	CaO	0.3%
其他之有機物質	5.0%	Al ₂ O ₃	0.1%
3. 水分	18.7%	Fe ₂ O ₃	0.1%
生膠質	65.3%	Cr ₂ O ₃	6.0%

其他有機物	5.1%	CaO	0.1%
5. 水分	10.0%	Al ₂ O ₃	0.2%
生膠質	40.1%	Fe ₂ O ₃	0.2%
脂肪	18.6%	Cr ₂ O ₃	3.6%
H ₂ SO ₄	0.6%	其他有機物	2.1%
CaO	0.1%	8. 水分	12.7%
Fe ₂ O ₃	0.1%	生膠質	55.1%
其他有機物	8.7%	脂肪	7.1%
單寧	21.8%	H ₂ SO ₄	0.8%
6. 水分	14.1%	Na ₂ SO ₄	0.4%
生膠質	69.6%	HCl	0.2%
脂肪	2.1%	NaCl	0.1%
H ₂ SO ₄	3.2%	CaO	0.2%
Na ₂ SO ₄	0.3%	Al ₂ O ₃	1.0%
CaO	0.2%	Fe ₂ O ₃	1.2%
Al ₂ O ₃	1.0%	Cr ₂ O ₃	5.4%
Fe ₂ O ₃	0.6%	其他有機物	15.8%
Cr ₂ O ₃	5.3%	9. 水分	11.9%
其他有機物	3.6%	生膠質	46.0%
7. 水分	16.3%	脂肪	7.6%
生膠質	66.8%	H ₂ SO ₄	0.1%
脂肪	5.8%	CaO	0.2%
H ₂ SO ₄	3.6%	Al ₂ O ₃	0.1%
Na ₂ SO ₄	1.0%	水溶性有機物	12.3%
NaCl	0.3%	單寧	21.8%

10. 水分	10.9%	Al ₂ O ₃	0.1%
生膠質	50.0%	Fe ₂ O ₃	0.4%
脂肪	6.1%	Cr ₂ O ₃	2.9%
H ₂ SO ₄	1.7%	棉膠	9.0%
HCl	0.6%	其他有機物	14.4%
CaO	0.1%	13. 水分	11.8%
Al ₂ O ₃	0.1%	生膠質	54.0%
Fe ₂ O ₃	0.1%	脂肪	6.6%
水溶性有機物	13.0%	H ₂ SO ₄	2.1%
單寧	17.4%	Na ₂ SO ₄	0.3%
11. 水分	12.2%	CaO	0.2%
生膠質	45.4%	Al ₂ O ₃	0.2%
脂肪	6.9%	Fe ₂ O ₃	0.6%
H ₂ SO ₄	1.5%	Cr ₂ O ₃	3.6%
CaO	0.1%	棉膠	8.4%
Fe ₂ O ₃	0.1%	其他有機物	12.2%
水溶性有機物	5.4%	14. 水分	12.0%
單寧	28.4%	生膠質	60.4%
12 水分	10.1%	脂肪	5.1%
生膠質	50.5%	H ₂ SO ₄	2.3%
脂肪	10.0%	Na ₂ SO ₄	0.5%
H ₂ SO ₄	1.8%	HCl	0.1%
Na ₂ SO ₄	0.0%	NaCl	0.1%
HCl	0.1%	CaO	0.3%
CaO	0.1%	Al ₂ O ₃	0.1%

Fe_2O_3	0.3%	其他有機物	15.2%
Cr_2O_3	3.6%	17. 水分	14.6%
棉膠	6.1%	生膠質	29.7%
其他有機物	9.1%	脂肪	3.2%
15. 水分	14.4%	H_2SO_4	0.8%
生膠質	57.0%	Fe_2O_3	0.7%
脂肪	14.2%	MgSO_4	0.8%
H_2SO_4	4.4%	水溶性有機物	35.6%
Na_2SO_4	0.4%	單寧	14.6%
HCl	0.1%	18. 水分	16.3%
NaCl	0.4%	生膠質	29.4%
Fe_2O_3	0.7%	脂肪	25.4%
Cr_2O_3	5.5%	H_2SO_4	5.9%
其他有機物	2.9%	Na_2SO_4	12.3%
16. 水分	15.1%	HCl	0.8%
生膠質	44.6%	NaCl	0.9%
脂肪	20.4%	CaSO_4	2.3%
H_2SO_4	1.1%	MgSO_4	0.5%
Na_2SO_4	0.3%	Al_2O_3	2.6%
NaCl	0.4%	Fe_2O_3	0.5%
Al_2O_3	0.3%	Cr_2O_3	1.7%
Fe_2O_3	0.2%	其他有機物	1.4%
Cr_2O_3	2.4%		

附記：在上記之 18 例之實驗中所必須注意之事項如次：

(1) 試料之面積, 20" × 4"。

(2) 生膠質(皮蛋白), N × 5.62。

(3) 脂肪抽出溶劑, 三氯甲烷或石油醚。

(4) 棉膠抽出劑, 將專利革用三氯甲烷抽出之後, 更用乙酸乙酯與丙酮之混合溶劑行抽出, 繼續數日之久, 其殘渣稱之曰棉膠。

(5) 水溶性物質。

將業已抽出脂肪之所謂無脂肪革, 用蒸餾水煮沸, 取其抽出物之一部, 以氯化鐵之溶液試驗之, 在其反應尙未呈藍色或綠色之前, 即停止抽出工作而乾燥之, 以使其革達到恆量, 然後以其與同一試料之試驗前之重量之差, 決定水溶性物質之重量。

第二十九章 革之物理性質

與此有關之重要項目爲比重，吸濕性，通氣性，伸度，抗張力，彈力，耐磨性，耐熱性，耐寒性，耐水性等。

革本爲具有極富於強韌性之動物性纖維，且比重亦較小，又復有獨特之通氣性。故其在日常生活之應用範圍亦因之甚廣。然因橡膠之出現，與硝棉漆(pyroxyline lacquer)之發明，於是在補足革所獨有之此等特性之意義上，遂施以防水性，而使革所特具之通氣性因之喪失，且復因使用塗料，僅使其外觀美，而革本來銀面之美觀，亦每因之埋沒。要之，其間互有短長，固當然之事也。今日之製革者，競相使用塗料，以圖隱蔽銀面之缺點等，此亦係與現代之世態一致之點也歟。

且此處所當大筆特書者，厥爲富於耐寒性而復強韌之革之製法。當今之世，航空事業，日見發達，故其在國際上軍事上最有深刻之意義者，實爲絕對耐寒性革之研究。革在常溫常壓之中，大體含有水分 14%，如此種水之含量增加，則其伸度亦行增加；是以在此種情形之下，僅行考慮革之防水性，即已濟事。然若溫度一旦下降，則革中所含有之水分即行凍結，故此時革之纖維，即因之而被破壞，於是革遂不免變成脆弱矣。從此點而言，橡膠所招致之結果，較革更爲惡劣。吾人如欲在實驗上明瞭此二者程度之差，可將革片與橡膠片，同時投入液體空氣中，經過同時間之後，將兩者取出而行破壞試驗以知之。

1. 比重 革之比重，因試料之部位而大相懸殊，固不待言，以下姑

示其一例焉：

單寧鞣牛革	1.17—1.19
鉻鞣牛革	0.89—0.93

2. 通氣性

植物鞣革	9.0—10.0 min.
鉻鞣革	6.0—7.0 min.

但其所示之時間 (min.) 係在 1 in. 之減壓之下, 由 3.1416 cm.² 之面積通過空氣 1 升者。

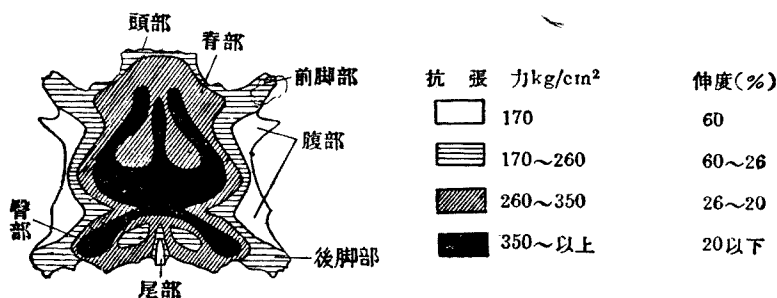
3. 耐熱性 革之耐熱性, 視其鞣皮時所使用鞣劑之種類如何而各有強弱之不同。今將革之小片置於燒杯 (beaker) 中, 而使此等小片由冷水徐徐昇高其溫度時, 則試料在下記之溫度中, 減少約 12% 之表面積。

生牛皮	50°C.
明礬鞣牛革	55°C.
單寧鞣牛革 (Quebracho, oak 混合鞣劑)	75°C.
鐵鞣 (鹽基性鐵明礬) 牛革	85°C.
蟻醛鞣牛革	95°C.
油鞣 (鹽基性肝油) 牛革	100°C.
鉻鞣牛革	95°—120°C.

〔附言〕 美國製造之底革, 著者在實驗室行煮沸試驗之結果, 知其耐熱為 90°C., 在實用上固無須努力使其提高至 120°C. 也。

4. 抗張力 革之抗張力, 視原料皮之種類, 鞣法如何而大有不同。就著者之實驗結果而言, 如假定生皮之抗張力為 100, 則鉻鞣革為 66,

單寧鞣革爲 33。今將威爾遜氏 (Wilson, Ind. Eng. Chem., 17, S. 829, 1925, u. Collegium, S. 592, 1925) 研究革之抗張力及伸度之關係, 圖解如次: (參照第 146 圖)



第 146 圖 革之部位與抗張力及伸度之關係

今將著者所研究猪革及沙魚革之抗張力及伸度表示之如次:

(I) 猪革張力及伸度試驗表 (一浴鉻鞣法)

實 驗 例	平 均 抗 張 力 (kg/cm^2)	平 均 伸 度 (%)	備 考
1	198.20	43.46	試驗片 15
2	214.33	46.00	15
3	141.36	52.72	11
4	133.00	56.54	11
5	108.80	53.80	27
6	188.65	50.61	26
7	201.14	45.38	21
8	198.95	46.28	21

(II) 沙魚皮及沙魚革張力及伸度試驗表(實驗例各 50 之平均值)

皮 之 種 類	抗張力(kg./cm. ²)	伸 度 (%)
生 皮	303.37	24.67
植物鞣製(Quebracho, minosa 混合)	93.33	41.53
鉻鞣製	152.76	41.97
鉻,植物混合鞣	150.00	41.60

第三十章 毛皮製造法

第一節 鞣毛皮法

初則將生毛皮充分浸於水中(soaking),次則輕輕刮打,而除去附着於毛皮肉面之肉塊及脂肪塊等。次則更用弱鹼溶液(約0.01*n*NaOH)處理之,俟附着於表面及組織中所含有脂肪完全除去,即止。其溫度為20—25°C。脫脂之目的完全達到後,即以水洗滌之,浸酸後乾燥之。浸酸時用12—13°Bé. NaCl 及 2—3°Bé. H₂SO₄ 之混合液以行之。且此時如併用 Leonil S,則所得結果更佳。當生毛皮經過此種工程之後,遂可用明礬或鉻鹽或其他鞣劑以鞣製之。今如假定行鉻鞣製時,則將此生毛皮浸於下記之鞣液中,處理數小時之久。

50 gr.	鉻明礬	} 以水將此諸物溶解混合之使成爲 1 升。
50 gr.	食鹽	
0.6 gr.	蘇打灰	

次則從上記之鞣液中,將毛革取出,而以酸性碳酸鈉及其他之鹼中和(其程度以 litmus 試驗紙檢驗之)之後,充分以水洗之,俟其乾燥後,充分揉之,使其帶柔軟性,且遇有必要時,並在此以前行加脂工作。加脂時用硫化油等。如係行明礬鞣製之時,則不用鉻鞣液而用如下之混合液以代之:

50 gr.	明礬	} 以水將此二物溶解混合,使成爲 1 升。
25 gr.	食鹽	

有時則施以油鞣製，此時一般使用乾性油。將肝油(Tran) 200 gr. 及氨 20 c.c. 混合，而加以熱，再以 degreas 400 gr. 混合之，然後再加以水，使全量為 1.5—2 升，如是遂得鞣液。此外尚有美龍合成劑以供油鞣製之用。此係由 20% 羊脂，40% 肝油，10% 礦油，5% 牛脂，5% 椰子油，20% 水所成。此外又有所謂 Primadegreas 者，係由 30% 羊脂，30% 肝油，15% 礦油，5% 硬化魚油，20% 水所成。又有所謂 degreas 者，係由 40% 羊脂，15% 肝油，20% 礦油，25% 水所成。degreas 之比重為 0.916—0.984。

在製造毛皮時，其最重要之工作為揉捏。此種工作，雖亦可以金屬製之刮刀，月形刮刀，刮打刀等以行之，然仍為極其困難之工作。此外即將毛皮置於袋中而以足踏之，亦可以達到同樣之目的。當毛皮業已終結揉捏工作之後，遂將此與鋸屑(松材)同時置於大鼓中迴轉數小時，此時之毛遂發生光澤。於是再將此毛皮移置於鐵網所製之大鼓中而更行迴轉，處理數小時，此時則毛間所附着之鋸屑，可以因之而除去(此種網製大鼓，在鞣皮後由皮除去過剩之水分時亦用之)。其次則將此毛皮撐釘於板上，使其肉面向外以調整皮皺，而修飾其外觀。此時以使肉面帶若干濕氣為較便於工作。

次則以梳輕輕梳之，而使生毛之部分美化。且遇有必要時，亦有在鞣皮之後，隨即施以染色者。此時有二種不同之方法，其一為直接將毛部染色者，其一用刈毛機 (sharing machine) 將毛剃短之後，再行染色，以謀製造擬毛皮等者。由前者之方法，則可以擬造山兔毛皮，乃至狐毛皮，黑貂毛皮等，由後者之方法，則可以擬造家兔毛皮乃至鼯鼠毛

皮,天鵝絨毛皮等。

第二節 毛皮染色前之工程

毛皮之染色有二種不同方法:其一爲刷毛染法,其一爲浸染法;然在行此二種工程之前,概有行豫備工程之必要。所謂豫備工程,即係指宜用苛性鈉,蘇打灰,氨,石灰,或雙氧水之溶液,以洗淨毛部是也。然此亦有刷毛法及浸漬法之二種方法焉。

1. 刷毛法 (Streichtötungen)

(a) 將雙氧水 (3% 溶液) 500 c. cm. 與氨水 (1:10) 4000 c. cm. 混合,以之處理毛部而鞣製之 (killing, Töten)。如是放置數小時後,取去而乾燥之,此時如有必要,亦併用苛性鈉,蘇打灰等。

(b) 在用苛性鈉溶液時,以 0.5—5 Bé. 爲適度。此時宜視毛質之剛柔度而增減其濃度焉。

無論採用 (a) 或 (b),在工作終了後,概有加以充分洗滌之必要。

2. 浸漬法 (Tunktötungen)

其法係在鹼溶液中浸漬處理 1—2 小時,然後取出而以水洗滌之,更以醋酸或蟻酸中和之,然後再水洗一次。當初雖係用碳酸鈉及氨以處理之,然其濃度則可因毛皮之種類而增減。就一般情形而言,澳洲產之兔毛皮,其所需之鹼,較中國產之兔毛皮所需者爲少。

(a) 如係使用碳酸鈉溶液之時 (Sodatötung),則在水 1 l. 中溶解蘇打灰 5—10 gr.,而在其中浸漬 2 小時 (25°C.)。

(b) 如係使用氨之時 (Ammoniakötung),則在水 1 l. 中溶解濃

氨 5—10 c. cm. 而處理 2 小時 (25°C.)。此等無論係用 *a* 或 *b* 之方法，苟添加 Leonil S 0.5—1 gr./l.，則脫脂的效力更行增加。

第三節 毛皮之媒染

當毛皮業已鞣製 (killing) 之後，雖未嘗不可即行染色，然若對此再施以媒染處理 (Beizen) 時，則所得之製品，更行優良。媒染之目的如次：

1. 染色之速進及色彩之調勻。
2. 增加對日光的堅牢性。
3. 防止變化。

以下所記者，為一般所用之媒染劑。

(a) 鉻媒染 (Chrombeize)

1—2 gr. 重鉻酸鉀	}	將此溶解，使之為 1 l.
0.1—1 gr. 酒石酸		
0.1—0.25 gr. 硫酸銅		

又可不用 1 gr. 酒石酸而代之以 2 c. cm. 之醋酸 (30%)。

(b) 銅媒染 (Kupferbeize)

將 1—4 gr. 硫酸銅以水溶解之而使之為 1 l.，然後加以 0.5—2 c. cm. 之醋酸 (30%)。

(c) 鐵媒染 (Eisenbeize)

將硫酸鐵 1—4 gr. 及醋酸 0.5—2 c. cm. 以水溶解之而使之為 1 l.，或將醋酸鐵 (30°Bé.) 5—20 gr. 以水溶解之而使之為 1 l.

(d) 明礬媒染(Alaunbeize)

將 10—20 gr. 鉀明礬以水溶解之，而使之爲 1 l。

(e) 鉻明礬媒染(Chrom-Alaunbeize)

將 5—10 gr. 之鉻明礬以水溶解之，而使之爲 1 l。

(f) 鉻銅媒染(Chrom-Kupferbeize)

2 gr.	重鉻酸鉀	} 將此等物質溶於水中而使之爲 1 l。
2 gr.	硫酸銅	
2 c.cm.	醋酸(30%)	

(g) 銅鐵媒染(Kupfer-Eisenbeize)

2 gr.	硫酸銅	} 將此等物質溶於水中，而使之爲 1 l。
2 gr.	硫酸亞鐵	
2 c.cm.	醋酸(30%)	

〔註〕 鉻與鐵之混合媒染，其結果將沈澱物附着於毛之表面，而使染色後，生出不良之現象，故無實用。至媒染浴之溫度，則爲 25—30°C.，其媒染時間，則因所希望之染色度之不同而在 3—12 小時之間。且在媒染後，尚須以冷水將毛皮充分洗淨，然後再施以染色處理焉。

第四節 毛皮肉面之染色

1. 如係低溫染色則照以下之方法行之 先用肥皂，蘇打灰，氨或硫代硫酸鈉，將革洗滌而除去其所附着之脂肪分等，次則在 0.18—0.36° Tw. 之 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 之溶液中，處理 20 分鐘，次則以濃度 2/100 之鹽酸

加 10 倍之水，以處理 10 分鐘，然後更在 3—5 g. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /l. 中處理 10—15 分鐘，而除去革中之 Cl_2 。最後則以水充分洗滌之而染色焉。如係用鹽基性染料，則醋酸 (3%) 用之亦可。如係酸性染料，則加用 3—5% 之醋酸或 1.5—2.5% 之蟻酸。此外亦可加用適量之 monopol 肥皂或土耳其紅油。

2. 如係加熱染色 用碳酸鈉將革充分洗滌而以 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 處理之，此與上述無異。次則用 10—15 g. 鉻明礬/l. 浸漬處理 24 小時，復以碳酸鈉中和之。碳酸鈉之用量為鉻明礬之用量之 12—15%。鞣皮之完否，宜用煮沸試驗以檢驗之。如鞣皮尙未完全時，則宜更加碳酸鈉而調節其鹽基度。次則將此毛革掛於木馬上以滴乾其水，然後在 10—20% 之硫酸鈉，3—5% 之醋酸或 1.5—2.5% 之蟻酸之中，加以適量之染料，於 60—70°C. 之溫度中施以染色。其所需之時間為 45—60 分鐘。在染色完結之後，施以加脂，其分量與低溫染色相同，大體為革之 1—2% 即已濟事。

第五節 毛皮染料 (Ursol) 與酸性或鹽基性 染料並用時之情形

此時之染色方法，係用低溫染液，雖係與酸性染料共用，亦不加酸。今此種目的所用代表之染料列表舉示如次：

色 相	染 料 名	a. 鹽基性染料(basic colours)
黃	Auramine O	
	Thioflavine T	

紅	Rhodamine B Magenta powder AB
綠	Leaf green Malachite green conc.
藍	Methylene blue 2B extra Victoria blue B
紫	Crystal violet 6B powder Methyl violet B bluish conc.
褐	Bismarck brown G Bismark brown R

色 相	染 料 名 ⅵ. 酸性染料 (acid colours)
黃	Fast light yellow 3G Chinoline S yellow S extra Fast yellow SA
橙	Amido yellow E Orange II Scarlet 4GB
紅	Acid Rosamine A Acid Magenta S Scarlet EC Fast red A
綠	Alkali fast green 3G Guinea green G
藍	Brilliant sky blue G Alizarine direct blue A Anthra cyanine FLA

紫	Victoria violet 4BS Guinea fast violet 10LB Alizarine direct violet ER
褐	Amido fast brown 3R Radio brown B
灰	Silver grey P Silver grey 25720 Acid alizarine grey G
黑	Azo mirino black BN Radio black ST

第六節 萊布暨希地方之毛皮工廠

著者曾參觀萊布暨希 (Leipzig) 地方之毛皮工廠, 今將參觀之一端, 誌之如下:

(1) 毛皮之鞣法有二種: 即一般知名之萊布暨希式鞣法之油鞣法及單鉻法是也。

(2) 此處之各工廠, 概在德國顏料公司 (I. G.) 之最新式指導之下, 採用同公司試製之最新藥品及染料等。

例如 (a) 使用 Leonil, 使已行空氣乾燥之皮, 回復至生皮之狀態; (b) 在染色之前, 使用毛氈, 將毛洗滌漂白之; (c) 在漂白之後, 鞣皮之前, 使用 Lavendin, 以將毛洗濯; (d) 鞣毛皮時, 則使用鉻鹽等是也。

(3) 復用氧化染料之毛皮染料 (Ursol) 以染色。

(4) 染色後用 Eulan 以防蟲害。其法即將毛革浸漬於 Eulan 之水溶液中約 1 小時之久，然後取出而輕輕將此毛革絞之而使之乾燥於空氣中。

(5) 在染白色毛皮時，將已經過前記(2)之各工程之毛皮，或則在已行鉻媒染或鐵媒染等之後，用氧化染料以染色，或則不施媒染而直接染色。而在用毛皮染料以染色時，其色彩視媒染之種類濃度等而有不同，今將染黑褐色(I)，淡褐色(II)，及灰色(III)時之情形示之如次：

(I)	{	Ursol D	0.2 g.
		雙氧水 (3%)	3 c.cm.
		水	1000 c.cm.
		溫度	30°C.
		染色時間	3 hrs.
(II)	{	Ursol P	0.4 g.
		濃氨水	0.2 c.cm.
		雙氧水(3%)	4.0 c.cm.
		水	1000 c.cm.
		溫度	30°C.
		染色時間	3 hrs.
(III)	{	Ursol L	0.4 g.
		同 上	

第三十一章 充革(人造革——Kunstleder)

天然產之動物皮,在其大小,厚薄,形狀等方面均屬有限,故其用途自亦因之而有限。且吾人試取一張皮而檢視之,即可發見其伸度抗張力,亦因其各部位之不同,而有強弱之差別,故其以此作原料所製成之革,亦當然不免具有同樣之情形。且天然產之動物皮,其產出量有限,故其價格亦昂。此等事實,一方面雖為革之優點所在,一方面即其缺點也。職是之故,希望製出某種可以代替動物性革之充革,即所謂擬革之物,遂成為時代之要求,所謂充革者,即指此而言也。充革與天然革相較,其形狀大小等,皆可照吾人之所希望者以製之,其伸度及抗張力亦能一定,且復能用廉價以生產多量之物,復有富於防水性之特長也。

代表的充革,係以適當之方法將 pyroxyline lacquer, 塗抹於布面,而用壓花機在其表面壓出與天然革銀面相類似之人工銀面者,然此外亦有用橡膠為主要藥料而將其塗抹於布面者。若係用橡膠作原料,則亦有混用植物性或動物性之纖維者。且此方面之利用乳漿,亦當為饒有興味之問題也。

此外尚有所謂意大利專利人造革(Salpa Kunstleder)。此種人造革,一見之下,雖殆與革無異,然抗張力弱,乃其大缺點。據著者分析結果言之,此物之成分為水分 10.80%, 苯溶出物(油脂及橡膠質) 22.50%, 蛋白質(植物鞣及鉻鞣屑革) $N \times 5.65 = 42.38\%$, 單寧及鋸屑 24.70%, 此外尚有灰分 4.2%, 其中有 1.70% 為 Cr。而據此物之物

理試驗所得之結果而言，其抗張力為 0.75—1 kg./mm.²。

第一節 充革工業上所用硝化纖維之溶劑

(Lösungsmittel für die Kunstlederfabrikation)

硝化纖維之溶劑，如次表所示，種類甚多，就著者在德國自行研究之結果而言，其比率如次：

乙酸丁酯(butyl acetate) (100%)	35%	}.....A
丁醇(butanol)	25%	
酒精(alcohol) (94%)	20%	}.....B
甲苯(toluol)	20%	

先以(A)溶解硝化纖維，次加以(B)稀薄其濃度。其所以使用(B)之理由，因若僅用溶劑(A)則價過昂，故為謀溶劑之經濟化起見，不得不併用(B)也。

硝化纖維溶劑表

名	稱	沸 點	發 火 點	揮發速度
* Äthyl äther		35.6°C.	0°C.以下	1.0
Aceton		56.5°C.	-17°C.	2.1
Lösungsmittel E 13		55—63°C.	-10°C.	2.5
Methylacetat		56—62°C.	-13°C.	2.2
Disolvan CA		60—80°C.	0°C.以下	5.8
Methanol		64—65°C.	+6.5°C.	6.3
Aethylacetat		74—75°C.	-2°C.	2.9
Aethyl alkohol		78°C.	+11°C.	8.3
Benzin		80—81°C.	-8°C.	3.0

Isopropylacetat	84—93°C.	0°C.以下	4.2
Normalpropylacetat	97—101°C.	+12°C.	6.1
Isobutyl alkohol	104—107°C.	+22°C.	24.0
Tamazol J	106—116°C.	+18°C.	7.7
Toluol	109—110°C.	+7°C.	6.1
Butylacetat 85%	110—132°C.	+24°C.	12.5
Butanol (85% Butylacetat 15% Butylalkohol)	114—118°C.	+34°C.	33.0
Methylglykol	118—130°C.	+36°C.	34.5
Diaethylearbonat	120—130°C.	+30.5°C.	14.0
Butylacetat	121—127°C.	+25°C.	11.8
Aethylglykol	126—138°C.	+40°C.	43.0
Amylacetat	135—140°C.	+23°C.	13.0
Aethylbutylcarbonat	135—175°C.	+50°C.	68.0
Methylglykolacetat	138—152°C.	-44°C.	35.0
Aethylglykolacetat	149—160°C.	+47°C.	52.0
Anon (Cyclohexanon)	150—156°C.	+44°C.	40.4
Pyranon	150—165°C.	+45°C.	147.0
Anol(-Cyclohexanol)	159—162°C.	+59°C.	403.0
Methylanon	165—171°C.	+50°C.	47.0
Adrinolacetat	170—177°C.	+57°C.	77.0

*爲不能單用而須與酒精共用者。

第二節 充革所用之硝化纖維柔軟劑

(Weichmachungsmittel)

充革工業之初期，所使用硝化纖維之軟化劑中，有蓖麻子油 (Rizinusöl)，亞麻仁油 (Leinöl)，Casterol 之單用或複用及樟腦等，現今

德國又有 Trikresylphosphat, Triphenylphosphat, “Palatinol C” 即 O-Phtalsäuredibutylester 及 Butylstearat 等。

今將柔軟劑及溶劑(前述)對於硝化纖維之比率示其一例如次:

試驗號碼	硝化纖維(g.)	柔 軟 劑 (g.)	溶劑(g.)
1	7	Dibutylphthalat 2.5 + Casterol 2.3	88.0
2	7	Palatinol C 3.5	89.5
3	7	Rizinusöl 9.1	89.9
4	7	Rizinusöl 5 + Trikresylphosphat 2	86.0
5	7	Triphenylphosphat 4	89.0

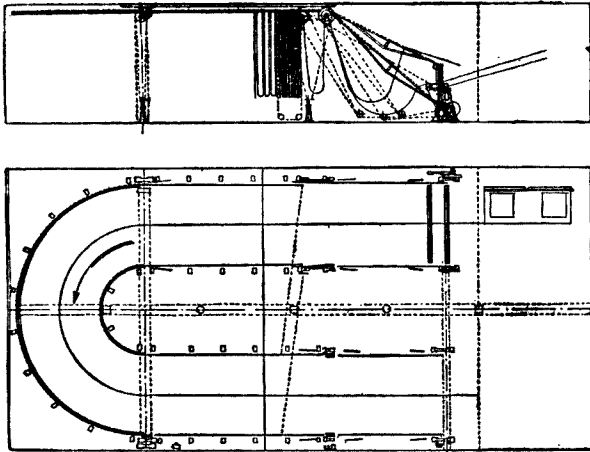
此外德國之充革製造廠中,所盛行採用之柔軟劑,尙含有 Dibutylphthalat 與 Casterol 之混合物 (Dibutylphthalat 50% + Casterol 50%)。亦有不用 Casterol 而代以蓖麻子油及亞麻仁油者。

第三節 充革製造工程

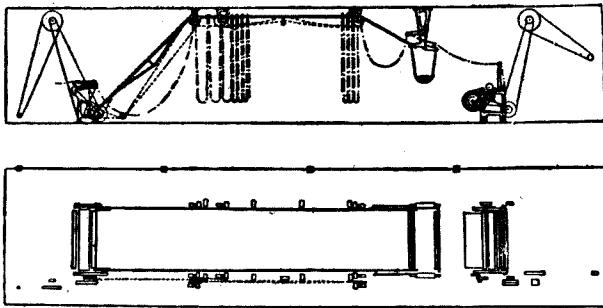
(1) 第一之必要條件,爲用平板槌 (beater) 將底布充分錘打,使帶柔軟性,同時并使底布之表面起毛。此種工作之如何,與將來充革之柔軟度大有關係。其所以使革起毛者,係爲謀加強其與塗料之結合力,如牆壁之紙筋然也。次則使底布充分乾燥。

(2) 繼則在底布之表面,塗以基礎塗料 (Grundmasse, oder Grundstriche) (參觀第 149 圖), 而使其塗料完全乾燥 (參觀第 148

圖)。乾燥溫度，最初為 50—60°C.，最後為 78—85°C.。於是底布遂因捲運器(conveyor)而向前漸次移動(參觀第 147 圖 a,b)。此種基礎

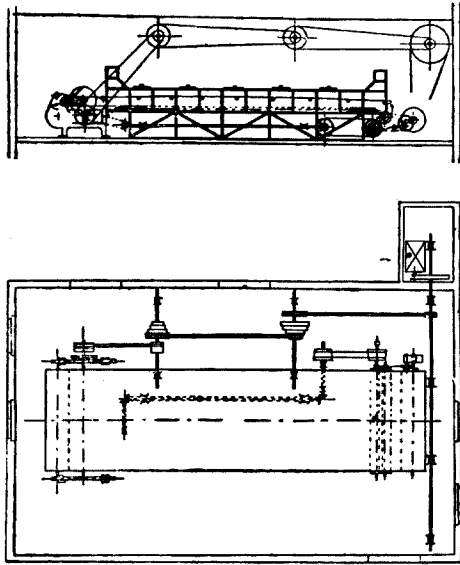


第 147 圖 a 人造革懸掛移動之設備

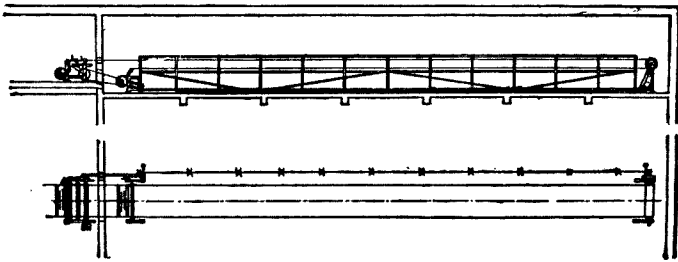


第 147 圖 b 同上

塗料,有重大之作用,蓋此物不特填滿基布經緯紗間之小孔,更使與二次塗料之結合,更形完全故也。塗料之厚度,由調節底布與括刀間之距



第 148 圖 a 長洞式人造革乾燥設備

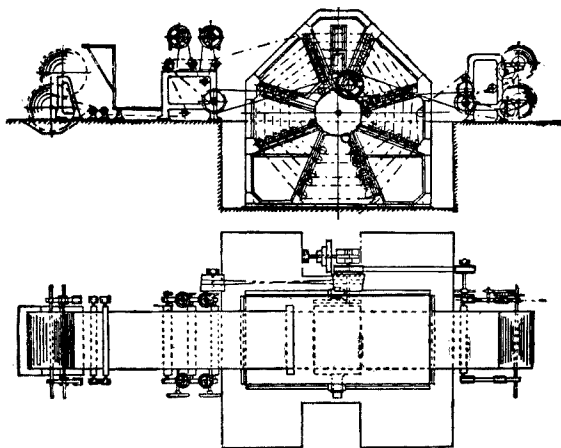


第 148 圖 b 同上

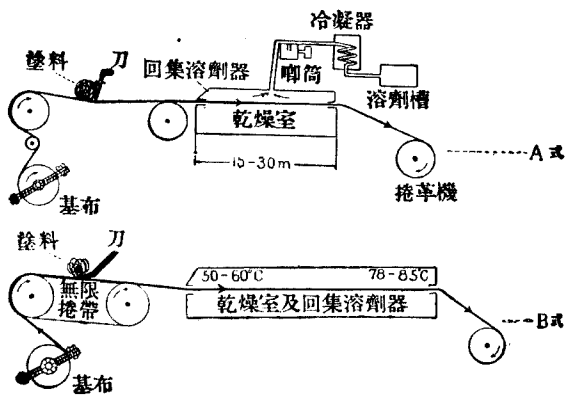
離以決定之。此時塗料之主要成分為硝化纖維溶液，油顏料(oil colour, Ölfarbe) 及硝化纖維柔軟劑之混合物，但其與二次塗料之差異，則必須注意將柔軟劑與多量之硝化纖維混用，而少用油顏料是也。至關於

硝化纖維溶劑及柔軟劑則已於另項述之矣。

由此工程而移於次一工程之間，須將溶劑收回之，此亦已於別項述之矣。



第 148 圖 c 螺旋式人造革乾燥設備



第 149 圖 塗布機原理略圖

〔附記〕

此外在製造厚物品時，尚採用橡膠（溶劑為苯）、漿糊、澱粉、甘油（柔軟劑）及硝化纖維溶液與其柔軟劑之混合物等，以作基礎塗料與表面塗料之接合劑。近時德國採用乳漿者甚多。今示其一處方如次：

乳漿(70—75%橡膠質)	10 kg.
氧化鋅	800 g.
硫黃	160 g.
Vulkecit 774	16 g.
Nekal BX	160 g.

在實際應用時，係將 Nekal 溶解於水 2 l. 之中，而以此等混合物徐徐添加於乳漿。將此種混合物塗抹於底布面之方法，係使其通過兩滾筒之壓光機(calender)。要之，富於防水性，柔軟性及結合力，乃人造革之必要條件也。

(3) 次則施以正式塗抹。正式塗抹所用之塗料，遠較前者為濃厚。且顏料及柔軟劑之分量，略與所使用之硝化纖維相等。且此時亦係一方面將溶劑收回，而一方面使之乾燥也（參觀第 147 圖，148 圖）。此外亦有將(2)(3)之工程同一之塗料以行之者，此時表面薄膜(film)之厚度，為全膜厚度之 %。至其塗料之比率，則如次列數字之所示焉。

	重量百分率
15%硝化纖維溶液	40%
顏料(以 Casterol 摻鍊)	9%
Casterol	3%
Dibutylphthalat	3%

充革所用之硝化纖維，必須含有 N 11%，其具有之可溶性，在丙酮、乙酸乙酯(acetone, ethyl acetate)之中，應為 100%，在醚醇液之中，應為 30—100%，在純酒精之中，應為 40%。

(4) 次則施以上面塗抹(Die Lackstriche, Egalisiertmasse)。此時所用之顏料及柔軟劑之量，遠較前者為少。今示其一例如次：

	重量百分率
15%硝化纖維溶液	10%
顏料	2%
Casterol	0.55%
Dibutylphthalat	0.35%

(5) (4)之塗抹工作，至少須有自四次至十次而後可。當塗抹第三次之後，取之通過壓光機一次，以謀塗抹面全體呈均勻之厚度及光澤。

(6) 次則用壓花機(embossing machine)壓出牛革、鱗革、石龍子(Chameleon)革等種種真革所有之銀面之花紋等，以應各種之需要，於是全行程遂告終結，而完成一種商品矣。

第四節 硝化纖維溶劑之收回

在充革工業中，使用硝化纖維溶劑之量甚多，若坐令其放逸於空中，則由工廠經濟上言之，既屬不經濟之行爲，而由工廠衛生上言之，亦為殊堪加以考慮之問題也。

而今日所可施行之收回方法，則可區分為以下之三種焉。

1. 凝縮法：(細別之則有二種：一為混合凝縮蒸汽之方法，一為不混合凝縮蒸汽之方法。)

2. 吸收法：

- (a) 無機法 (使用硫酸)
- (b) 有機法 (使用甲酚)

3. 吸着法：

- (a) 無機法 (使用矽化物)
- (b) 有機法 (使用活性炭)

在以上諸方法之中，今日實際上所採用者，則為如下之三法焉。

1. Boecler 式凝縮法 (Martini & Hüneke G. m. b. H., Berlin)。
2. Brégeat 式甲酚吸收法 (同上)。
3. 使用活性炭之吸着法 (Norit-Carbo-Union in Frankfurt a. M.)。

茲因篇幅有限，關於以上諸物之詳情，則不及細述。

第五節 對於充革之物理的試驗

現在所流行之方法，可大別如次：

1. 1 m.² 之重量測定。
2. 捻粘試驗 (將充革以手捻之之後，隨即放鬆，於是底布與硝化纖維之脫離程度，可以擦出矣)。
3. 底布組織之絲之外觀的觀察。
4. 抗張力及伸度試驗 (用 Schopper 試驗機)。
5. 用釘之尖端以接觸充革之裏面，然後用指頭由其表面用力抵觸其尖端點而拉此釘，於是視其表面之裂開與否，可以判明底布與硝化纖

維之密着度。

6. 耐寒耐熱試驗（即試驗硝化纖維在低溫度中是否生出裂痕，在暑熱時是否增加粘稠性）。

7. 試驗柔軟度及臭氣之程度。

墨水工業

緒言

墨水 (ink, Tinte) 本係一切用以表現文字或記號之液體之總稱，其種類甚多，因其目的之不同而具備各自不同之性能，且在化學上亦係由各種之物質所成者也。即就最普通且重要之筆記墨水而言，亦有鞣酸鐵筆記墨水，鞣酸鐵自來水筆墨水，蘇枋墨水 (logwood ink)，各種顏色墨水等，其與壓印有關係者，有打印墨水 (stamp ink)，複寫墨水，打字機墨水等，更有特殊目的之安全墨水，洗滌墨水，製圖墨水，金屬墨水等，此外尚有祕密通信墨水之類。印刷墨水在工業上特別重要，另行形成一獨立之部門，然其主旨則與打印墨水無異也。

今由化學之見地，以觀察墨水之主成分時，大體可發見其有三個系統。其一係使不溶性顏料成爲極其微細之粉狀，使其懸濁於其他之液體中，以作成墨水者；使用煤卽碳素之方式卽其代表。此種墨水在墨水之歷史中，一般認爲係屬最古。中國在西曆紀元前 2700 年前後，卽已用墨，此墨卽係一種固形墨水，現今製造安全墨水及其他黑色墨水時，亦尙屢有使用碳素爲顏料者。以此種不溶性之顏料（特別是以碳素）爲主成分之墨水，有一最大之特徵，卽對於化學藥品絕對堅牢是也。從此點言之，

今日無論其他何種墨水原料，皆尙未有能及之者。然由他方面而言，因此種墨水係使其不溶性成分懸濁於液中，故必須加以相當之動物膠，阿拉伯樹膠（白樹膠），蟲膠（shellac）等粘稠劑，因之而流動性不良，於日常使用殊感不便，且不溶性之粒子，每每僅能停留於紙及其他纖維之表面，而缺乏浸透於組織內部之力，故若加以機械的摩擦，墨痕即比較的容易消失，此則其缺點也。

第二種類係用水溶性煤焦油染料（coal-tar dyes）之水溶液以製墨水者，此種方法自十九世紀末葉以來，始行發達。此等染料墨水，優點甚多，能深深浸透於纖維組織之內部，雖受摩擦亦不容易除去，且具有輕快之流動性，大抵皆無腐蝕筆尖之弊，且復富於各種鮮麗的色彩，諸如此類，皆其特長也。然一方面亦復有其缺點，即因其色素係屬可溶性之物質，故結果不特其筆跡因水，酒精，以及其他之溶劑而滲出，且比較的容易為化學藥品所抹消，且其對日光等之抵抗力即堅牢度亦甚劣，不適於書寫重要之文書是也。

第三種類係用某種最初為可溶性，俟後由空氣氧化而徐徐成為不溶性之色素以製墨水者：通常之鞣酸鐵墨水，即其代表。蘇枋墨水亦有同樣之性質。此種墨水，在使用時富於流動性，且為可以濾過之澄清液體，不特吸着於纖維之表面，且能直浸於其組織之內部。迨與空氣相接觸之後，遂徐徐發生氧化，而在纖維之表面及內部析出不溶性暗色之沈澱色素，對於水，酒精等皆甚堅牢，且復能抵抗日光空氣等之作用，其筆跡殆具有永久之耐久力，此其特長也。是以現行之含有煤焦油染料之鞣酸鐵墨水，所具備之性質，一般認為在常用墨水之中，係屬最優者。然即

此種墨水亦尙有多數缺點，尤以因其對於空氣殊稱敏感之故，往往使用之時日未久，卽已在容器中生出沈澱，又因其通常含有遊離酸，故不免腐蝕鋼筆尖或銅筆尖，且其筆跡亦易爲化學藥品所抹消，此皆其笨笨大者也。

至於從筆記墨水之特殊形狀而言時，偶然亦有使用泥狀墨水，固形墨水等者；然用此等特殊墨水之目的，要不過在謀其攜帶之便，在化學上及工業上皆無若何顯著之功能，姑並誌之於此。

吾人由此可知今日雖有種種墨水之存在，然無一爲完全無缺者，故吾人在實際上不得不視其目的之不同，選擇其中最適當者而使用之，吾人所最爲企望不已者，厥惟由今後研究之進步，而製出理想之新式墨水焉耳。

第一章 鞣酸鐵墨水

第一節 鞣酸鐵墨水之構成成分

在鞣酸鐵墨水之中，以鞣酸亞鐵爲最主要之成分，使用鞣酸及鐵鹽以製墨水之舉，由來甚久，一般謂遠自十一世紀之時即已有之，邇來在其製法上及其構成成分上，皆經過幾多之變遷及改良，始有今日之成績。現今所用之鞣酸鐵墨水，在原則上，係由適宜混合下列六種物質所製成者。即 (1) 鞣酸，(2) 沒食子酸，(3) 硫酸亞鐵（或其他之亞鐵鹽），(4) 無機酸，(5) 煤焦油染料，(6) 防腐劑是也。

以上之中，鞣酸與亞鐵鹽作用而首先生出鞣酸亞鐵，鞣酸亞鐵本爲無色之物質，而具有可溶於水之性質，然一與空氣接觸，遂行氧化而生成鞣酸鐵錯鹽，呈暗青色而爲不溶性之沈澱色素焉。換言之，鞣酸支配墨水所具有之黑藍色及其堅牢性，且無論在分量上或價格上，皆可視爲最主要之墨水成分也。

沒食子酸亦具有類似於鞣酸之性能，與亞鐵鹽作用，而最初生出無色水溶性之沒食子酸亞鐵，迨後則因空氣氧化，而成爲黑色不溶性之鐵錯鹽。換言之，沒食子酸支配墨水之黑色調度而爲墨水中之重要有機成分之一，但沒食子酸之使用量，則常常遠較鞣酸爲少（參觀第五節）。

第四成分之無機酸，通常係用硫酸或鹽酸以充之，此物在其支配墨水之穩定性上，具有意外重大之功能。換言之，鞣酸亞鐵爲墨水之主成

分，沒食子酸亞鐵亦與之有類似之性質，二者對於空氣皆有敏感之性質。不特在使用之後其筆迹於紙面起氧化作用，即在貯藏時苟其液面與空氣接觸，則亦漸次生出鐵錯鹽，而有在容器內生出不溶性之沈澱之傾向。爲防止此種沈澱之生成起見，無機酸能發生有效之作用。至於無機酸何故有防止沈澱之效果一問題，從來對此實無何等明確之解說，就著者自身之見地以言之，竊以爲可由如下之方法以作滿足之說明也。

卽鞣酸與硫酸亞鐵之反應可用



之可逆反應以表示之，如無機酸之存在量多，則反應向左移動，溶液之中多遊離之鞣酸及亞鐵鹽，而鞣酸亞鐵則少。是以可以謂在貯藏之時亦少在容器之內生成鞣酸鐵錯鹽之傾向，換言之，防止起沈澱之目的，即因此而達到也。而無機酸之量愈少，則墨水之筆迹之變黑亦愈速，無機酸之量愈多，則其筆迹之變黑亦愈緩。蓋因須至無機酸之大部分由紙面揮發之後，或爲空氣中之鹼分所中和之後，始行生出鞣酸亞鐵，然後更氧化而爲鐵錯鹽，故其間自需相當之時日也。然從另一方面觀之，則無機酸之量愈大時，其溶解金屬之力亦隨之而大，因之而其腐蝕鋼筆尖或銅筆尖之速度亦必隨之而大，此則其缺點也。故切不可徒事增大無機酸之量，以謀保持墨水之穩定性，在實際上過分之無機酸，決不能製出良好之墨水也。故可知墨水之穩定性與其腐蝕性，乃全然相反之事項，鞣酸鐵墨水中之最大之難題，實亦在此也。

第五成分之煤焦油染料，係用以謀在使用墨水之當時，賦與明快之色調者。蓋正如前文所述，墨水之主成分鞣酸亞鐵，及沒食子酸亞鐵，本

爲無色之物，通常在硫酸亞鐵中含有微量之鐵鹽，故僅有暗色，而僅此則在實用上尙感不便故也。故通常之新鮮澄明之鞣酸鐵墨水，在使用當時所生之青色，全係來自藍色酸性染料，而非墨水本來之色也。

第六成分之防腐劑，普通概用石炭酸以充之，此物防止鞣酸及其他有機物中發生微生物（即黴），因之亦具有避免墨水成分之分解，沈澱之發生等效果，而苟用作墨水成分者，非精製鞣酸，而爲簡單使用不純之鞣酸原料之抽出液時，則防腐劑之添加，尤爲極其必要之事也。

此外亦有時添加白樹膠等粘稠劑，而賦與墨水以適當之膠體性，乃至粘度，以期在溶液中縱生出鐵錯鹽之沈澱，亦使之浮遊而防止其急激沈降於器底，然此在優良之墨水中并非必要之構成成分也。

以上已對鞣酸鐵墨水之製造所必需之諸成分，及其主要效果，予以一般之說明。至關於此中最重要之有機成分鞣酸，及沒食子酸，則容下文更稍詳論之。

第二節 鞣酸

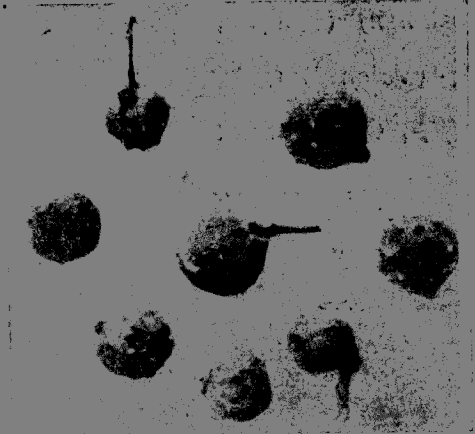
1. 製造墨水之鞣酸原料 墨水所用之鞣酸（俗稱單寧）原料，宜儘量使用其多含由鐵鹽而生出黑藍色錯鹽之所謂鞣酸（tannic acid），而少含有害無益之樹膠類，及其他水溶性之有機無機物質者。其最有世界的重要性者，爲沒食子（Gallapfel, Aleppogalle），中國之湖南，四川，雲南，貴州等省，及中央亞細亞均產之，而尤以中央亞細亞之敘利亞所產者爲多。外觀如第 1 圖之所示，稍作不規則之小球狀，徑長 8—15 mm.，其色相有黃綠，綠黑，黃褐等種種之不同，其生因係基於植物體之

變態的發育，詳言之，即由於沒食子蜂 (*Cynips gal-lae tinctoriae*)，產卵於檉樹 (*Quercus infectoria*) 類之枝葉及根，而產生者也。沒食子含有之鞣酸量，通常在 60—70% 之間，可謂為產量豐富，可供繼續使用之唯一工業原料也。

其與沒食子相類似之物中，有五倍子 (*Galle*, *Sackgalle*) 焉。五倍子如第 2 圖之所示，呈不規則之小袋狀，其生因為由 *Aphis* 蚜蟲類之作用而發生於 *Rhus* 屬之植物，例如鹽膚木之類者，其出產地為北部印度及極東。其含有之鞣酸量雖有時甚高而達到 75—80% 之多，然其品位不定，且生產量亦不多也。

此外尚有柯子 *Myro-*

第 1 圖
沒食子



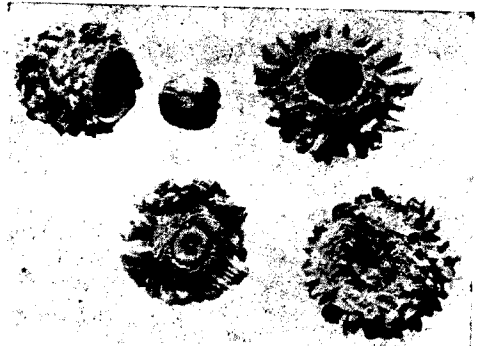
第 2 圖
五倍子



第 3 圖
柯子



balanen) (第3圖), 洋櫟子 (Valonea) (頗似中國之櫟子, *Quercus serata* BL) (第4圖), Divi-Divi 等, 亦偶然有人用之以為製造墨水之鞣酸原料。



第4圖 洋櫟子

Myrobalanen 為印度及東印度諸島所產之 *Ter-*

minalia chebula Retzius 植物之乾燥果實, *Valonea* 為在小亞細亞及希臘所生育之某種櫟實之殼斗部, *Divi-Divi* 為南美所產之 *Caesalpinia coriaria Willd.* 灌木之實曾經乾燥者。其含有之鞣酸量皆頗低, 不過為 30—40% 之程度焉耳。

2. 鞣酸之抽出及精製 使用鞣酸為墨水成分時, 通常有二種形式。其一即係用冷水或熱水以施抽出粗碎鞣酸原料, 對此抽出液中之鞣酸含有量, 施行定量 (關於定量法可參觀 *Allen's Commercial Org. Analysis*, 5. Ed. Vol. V. 106; *Lunge-Berl, Chem-techn. Untersuchungsmethoden*, 7. Aufl. IV 388 等), 然後隨即用此水溶液以製造墨水者, 然採用此種方法時, 不特溶液中含有鞣酸以外之樹膠物質, 及其他不必要之成分, 且鞣酸之濃度亦未必常能保持一定, 大都適用於小工廠, 或廉價之墨水。其次之方法, 即係將鞣酸加以純粹之分離精製, 而將此精製鞣酸, 與其他之必要成分, 作適宜之配合, 以製造墨水者。此種方法, 則適於製造優良之墨水焉。

精製鞣酸時，在原則上須經過如下之二階段：

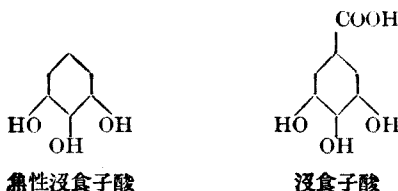
(1) **水溶性鞣酸** (Wassertannin) 將鞣酸原料粗碎之後，用水以抽出之，而製之爲 10° Bé. 之鞣酸液，稱之曰原液。此種工作，通常用連續式抽出裝置以行之。如欲製出固形之溶性鞣酸，則可將此原液，更在真空中濃縮之，而使之成 32° Bé.，然後用毛氈及其他之脫色劑以行濾過脫色，然後於真空中乾燥之，而製爲粉末。然其質不純，非優良之墨水原料也。

(2) **醇溶性鞣酸** (Alkoholtannin) 若將上記之 10° Bé. 之鞣酸原液冷卻，而使其溫度降至 -3°C . 時，此液即分爲上下二層，上層之色鮮明而富於鞣酸，下層之色暗澹，而其鞣酸之含有量甚低。於是取出其上層液，而在真空中濃縮之，使成爲 32° Bé.，然後用酒精 70—80% 與醚 30—20% 所成之混液，以振盪抽出之。於是一面將溶劑蒸餾驅出之，而一面最後加以水，而使之成爲 30° Bé. 之鞣酸液，次則在真空中蒸發而乾固之。其形態雖因粉碎法之不同，而生出粉狀，鱗片狀，粒狀，針狀等種種之差別，然決無結晶性者。醇溶性鞣酸，又有時稱之爲醚溶性鞣酸，精製鞣酸等。

3. 鞣酸之性質及構造 所謂鞣酸，通常在狹義之說法上，係指沒食子鞣酸 (Gallusgerbsäure) 而言。然普通則廣汎的用鞣酸或鞣質 (tannin 俗呼單寧) 一語，以總括類似之物質焉。

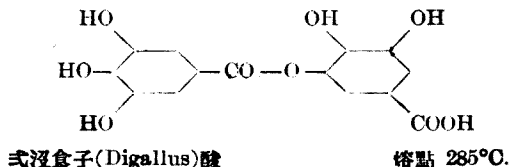
鞣酸爲無色無定形之物質，在常溫之中，對於 100 分之水可溶解鞣酸 253 分，若加以熱，則可溶解 300 分左右。若在濃厚之水溶液中，加以酸或鹽類，鞣酸即行凝固而沈澱。鞣酸有光學之活性，其最大旋光，通常

爲 $[\alpha]_D + 7.65^\circ$ ，然間或亦有示更大旋光之時。(Iljin, Ber., 1906, 42, 1731; Rosenheim and Schidrowitz, Trans. Chem. Soc., 1898, 73, 878.)



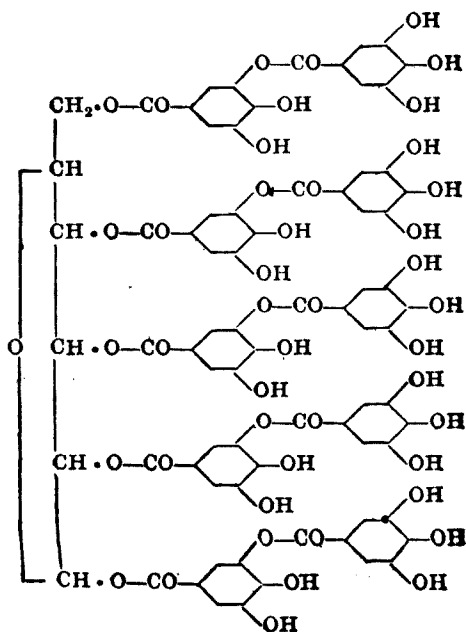
如將鞣酸加以強熱，則分解而生出焦性沒食子酸，又如與濃度10%之稀硫酸或稀鹽酸同時加熱，則成爲沒食子酸。如使鞣酸水溶液成爲弱鹼性，而加以碘，則變爲濃厚之赤色。由鐵鹽雖可生藍黑色沉澱，然由完全純粹之亞鐵鹽，則僅析出無色膠狀沉澱而已。例如若在使各種重金屬鹽類起沉澱之外，尙在蛋白質，膠，澱粉等水溶液中添加鞣酸時，則皆行凝固析出。鞣酸不特生出鹽基性染料及不溶性之沉澱色素，而用作媒染劑，並又有重要之鞣皮作用，此皆周知之事實也。

鞣酸之構造在學界素以爲係式沒食子酸 $C_{14}H_{10}O_9$ (Digallussäure)，即沒食子酸之 Depsid，〔普通所謂 Depsid 者，乃指苯酚甲酸與酸性碳醯基及氫氧基所結合之酯 (ester) 而言。〕然據愛米爾費雪爾 (Emil



Fischer) 及其共同研究者之顯著的研究結果而言 (E. Fischer u. K.

Freudenberg, Ber., 1912, 45, 915), 則殆已確實明瞭鞣質乃爲葡萄糖分子與式沒食子酸 5 分子所成之酯。即 pentadigalloyl-glucose $C_{76}H_{52}O_{46}$ (分子量 1700.4), 而具有如下之構造式。吾人須依據此式,



始能知對於鞣酸所具有之種種性質，尤以對於其旋光性，膠體性等，予以滿足之說明，且費雪爾氏等 (E. Fischer u. M. Bergmann, Ber., 1918, 51, 1760; Ber., 1912, 52, 829) 更能用式沒食子酸及葡萄糖以合成酷似天然鞣質之物質矣。

第三節 沒食子酸

沒食子酸 (Gallussäure) 由鞣酸之加水分解而生成。除如上所述用

無機酸以作加水分解劑外，亦可用鹼以行之，且亦可藉筆狀菌 (tannase) 酵素之作用以行之。

沒食子酸爲無色針狀結晶，當其由水析出時，雖有一分子之結晶水，但在 100°C . 時行脫水，在 $239-240^{\circ}\text{C}$. 則行熔融。因加水分解之結果， CO_2 即行消失，而焦沒食子酸即由此而生出。沒食子酸對於水之溶解度，與鞣酸相較則極其小，在 20°C . 之中，而欲溶解一分沒食子酸時，需要 85 分水，在 12.5°C . 之中竟需要 132 分水。此在將沒食子酸使用爲墨水原料時，所宜加以注意者也。

於沒食子酸之水溶液中，加以三氯化鐵時，最初則生黑藍色沉澱，於是更因過剩之三氯化鐵，經暗綠色而呈綠褐色焉。如加以純粹之亞鐵鹽，雖則不呈何等之色，然若將其放置於空氣之中，則因氧化而成藍色，次則析出藍黑色之沉澱，如加以碘化鉀則呈紅紫色。在膠之稀薄水溶液中，雖加以沒食子酸，亦不析出凝固物。此乃與鞣酸大有差別之點也。但即在此種情形之中，有食鹽或白樹膠共存之時，則仍起沉澱也。

第四節 關於鞣酸鐵之本性問題

墨水在紙面所表現之藍黑色（即鞣酸鐵鹽），係由何種成分所構造而成？從來雖已有多少學者作種種實驗，以求明瞭其本性，然至今尙爲一懸而未決之難問題也。蓋其情形，與一般媒染染料之沉澱色素（即金屬錯鹽）完全同樣，如欲純粹單獨分離主成分鞣酸鐵鹽，頗屬困難故也。

今雖使鞣酸亞鐵氧化於水溶液中，而使之生成鞣酸鐵鹽之沉澱，但因係將膠體性高之鞣酸作為反應成分處理，且反應正如前所述（參照第一節），為可逆反應，故在硫酸亞鐵之存在中，自不免相當量之遊離鞣酸吸着而來，此種情形與通常毫無異也。在此種情形之中，沉澱中之鐵分，遂生較實際大形減少之結果矣。又如同用醋酸鐵等弱酸鹽，以作亞鐵鹽，則氫氧化鐵，難免吸着於鞣酸鐵之沉澱中矣。此時沉澱中之鐵之含有量，遂表現為異常過大之狀態。從來在文獻上所表現之分析結果之所以千差萬別，而全無統一者，竊以為實基於此等理由也。

且更從近代的學說之見地以觀之，亦可知此種媒染染料之沉澱色素，決非由通常之原子價所簡單結合而成之正鹽 (Normalsalz)，而不得不為可以適用韋爾納爾 (Werner) 氏配位說 (Koordinationsstheorie) 之錯鹽。然從來此方面之研究者，則每欲將鞣酸鐵視為鐵之正鹽而說明之，此乃時代之不同所致，誠屬不得已也。且正如前所述，鞣酸自身之構造，亦係愛米爾費雪爾氏之研究，始大白於今日，乃屬比較近年之事，而從來之研究者，則無不係以之為式沒食子酸而行計算。凡此種種，當然非加以訂正不可也。以下為供讀者之參考起見，擬將文獻上所載之鞣酸鐵之鐵分含有量，以例示之，且將著者從近代之見地所得其構造之私見，亦附誌於茲焉。

1. 文獻之摘要 白魯茲氏 (Pelouze, Ann. de Chim. et Phys., 1833, 54, 337) 曾將在鞣酸溶液中，加以硫酸鐵所生之沉澱，施以濾別，洗滌，且在 120°C . 之中乾燥而分析之，結果獲得 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 12.0\%$ ，即 $\text{Fe} = 8.4\%$ 。維特斯坦氏 (Wittstein, Jahresber. der Chem., 1848,

28, 221) 曾經(1) 將鞣酸與硫酸亞鐵 = 1.5:1 之溶液曝露於空氣中, 一個月之後, 而將所生出之沉澱加以分析, 結果獲得 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 8.40\%$, 即 $\text{Fe} = 5.88\%$ 之值。(2) 維特斯坦氏又分析鞣酸與醋酸鐵之比率為 3:1 時之沉澱, 而獲得 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 20.15\%$, $\text{Fe} = 14.11\%$ 之結果, 關於在醋酸鐵中滴下鞣酸溶液時之沉澱, 獲得 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 50\%$, $\text{Fe} = 35\%$ 之結果, 在將醋酸鐵滴下於鞣酸溶液中時, 則獲得 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 25\%$, $\text{Fe} = 17.5\%$ 之結果。

魯斯氏 (Rouss, Z. f. Analyt. Chem., 1902, 41, 715) 曾將下記之溶液混合, 而使之生成不溶於水及醋酸 (N.) 之藍黑色沉澱, 而名之曰標準鞣酸鐵 (Normales Ferritannat) 焉。

第 1 表

鞣酸(0.5%水溶液)	20 c.c.
碳酸鈉(1.59%水溶液)	10 c.c.
硫酸鐵(2.64%水溶液)	10 c.c.
醋酸(N.水溶液)	25 c.c.
酒石酸鈉(0.4%水溶液)	10 c.c.

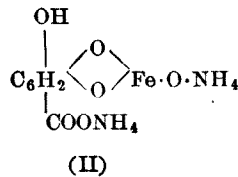
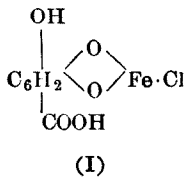
而魯斯氏復將此沉澱乾燥於 $100-120^\circ\text{C}$. 之中, 而將其鐵施以定量, 遂發見常係 $\text{Fe} = 15.0\%$, 且提倡此種反應, 可以應用於鞣酸定量法焉。又米采爾氏 (Mitchell, Analyst., 1920, 45, 247) 曾就二, 三種鐵鹽, 變更其與鞣酸之比率, 而求沉澱中之鐵分, 其所得之結果, 一部分雖與維特斯坦氏所得之結果大略相同, 然在二氧化二氫之存在中, 則認定鐵分特別大。今將其結果例示如次:

第 2 表

硫酸亞鐵	:	鞣酸	沉澱中之鐵分 (Fe%)
3		2	5.49
3		2	5.75
3		1	5.38
3		2(H ₂ O ₂ 少量添加)	14.18
3		2(H ₂ O ₂ 過剩添加)	24.29
硫酸亞鐵 鞣	:	鞣酸	
2			5.08
3		2	5.38
硫酸鐵	:	鞣酸	
2		2	6.18
4		3	15.70

而米采爾氏且指出謂氧化作用愈進行時，則鐵之含有量亦隨之而愈增大焉。

至於關於沒食子酸鐵之構造，則從來之研究，尙頗感不足，但據齊爾伯爾曼氏 (Silbermann u. Ozorovitz, Chem. Zentr., 1908, II, 1024) 之報告，則謂由沒食子酸及三氯化鐵所生之初期藍色沉澱，恐係如次式 (I) 所示之沒食子酸三氯化鐵，而此物則有在水溶液中解離之性質，且不因氨而生沉澱，卻成爲 (II) 式所示之深紫色水溶性物質，且後者更在



空氣中迅速氧化，而成爲黑色不溶性焉。

2. 鞣酸鐵之構造 今就費雪爾氏之鞣酸式 C₆H₇O₆[C₁₄H₉O₉]₅，而

想定其所有之五個沒食子酸分子，漸次形成正式之鐵鹽，而計算其鐵分含有量時，則得如下之結果焉：

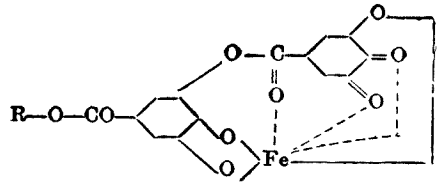
第 3 表

	分子量	Fe%
(1) $C_6H_7O_6 \cdot (C_{14}H_6O_8Fe)(C_{14}H_9O_8)_4$	1753.2	3.19
(2) $C_6H_7O_6 \cdot (C_{14}H_6O_8Fe)_2(C_{14}H_9O_8)_3$	1806.0	6.19
(3) $C_6H_7O_6 \cdot (C_{14}H_6O_8Fe)_3(C_{14}H_9O_8)_2$	1858.9	9.22
(4) $C_6H_7O_6 \cdot (C_{14}H_6O_8Fe)_4(C_{14}H_9O_8)$	1911.7	11.68
(5) $C_6H_7O_6 \cdot (C_{14}H_6O_8Fe)_5$	1964.5	14.21

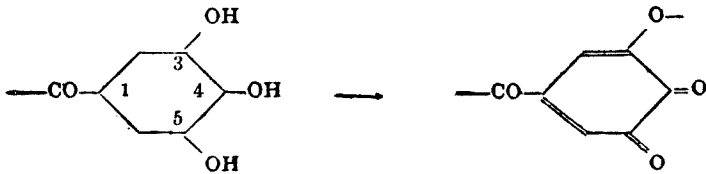
今若以此計算值為基礎，而觀察上記文獻之結果，則可知維特斯坦，米采爾等氏所得之鞣酸鐵之沉澱，略與第三表 (2) 式，即對於鞣酸 1 分子，而有鐵 2 原子結合者相當，鞣酸鐵在此階梯 (Fe=6.19%) 之中，即已成為不溶於水之沉澱矣。然若此物起氧化作用，則鐵之造鹽作用，亦更與之同時進行，若以著者之見解觀之，則竊以為結局成為第 3 表 (5) 式，即對於鞣酸 1 分子，竟可有鐵 5 原子結合也。即在白魯茲，米采爾等氏之實驗結果之中，亦不乏足以證明此種見解之處也。至於按鞣酸一分子之比率，而含有鐵五原子以上之高價鐵分之事實，其至當之解釋，莫若認為係專由於氫氧化鐵之吸着沉澱使然也。如維特斯坦氏之使用醋酸鐵，又如魯斯氏之實驗，竊以為皆係此種之吸着作用使然也。

鐵鹽之生成，與鞣酸分子之部分的氧化相伴而進行，此種現象，吾人由以下二種事實之一，即可以知之。其一即在添加鐵鹽於鞣酸溶液中時，該鐵鹽，即還元而為亞鐵鹽，其二即米采爾氏之由二氧化二氮所得之實驗結果是也。而若由近代之原子價說，就中由配位說之觀點以考察時，則鞣酸鐵所具之深藍黑色，決難視為鐵之正鹽以說明之，而不得不認為

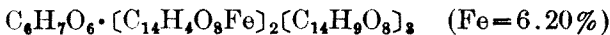
係由於副原子價 (Nebenvalenz) 生成錯鹽之所致也。而為欲生成此種錯鹽時,其所必要者,則為鞣酸分子一部分氧化所招致之醜型(Quiniod)之形成。今若立脚於此等理論上,而推定鞣酸分子內之沒食子酸與鐵之混合狀態時,竊以為略具右式所示之構造,惟此乃著者一人之私見耳。



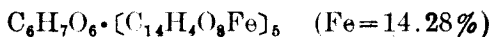
換言之,鐵之配位數 (Koordinations-Zahl) 為 6, 此時係由 3 個主原子價 (Hauptvalenz), 與 3 個副原子價結合而成者也。R 示鞣酸分子之殘基。在各種酚性物質之中, 惟有可以取鞣酸, 沒食子酸及似沒食子酸之形者, 始可以與鐵鹽發生作用, 而生成黑藍乃至黑色之不溶性沉澱色素。此種事實, 亦可由此種解釋以獲得適當之說明也。



故前記鞣酸鐵之初期沉澱, 即第 3 表 (2) 式更可合理的以



表示之, 而認為係具有在鞣酸分子內之兩處, 以鐵為中心元素之錯鹽形也。而此初期沉澱, 若漸次在纖維上行空氣氧化, 且此時有充分之鐵鹽共存時, 則結局為最暗色, 而為不溶性穩定之形進行至



換言之，吾人可認為鞣酸分子內之 5 個沒食子酸，各各皆形成鐵錯鹽也。

即在沒食子酸，亦為與此相類似之機構，吾人可以推定不溶性黑色之沒食子酸鐵，決非如齊爾伯爾曼等氏（見前）所推定之僅由主原子價所成鐵之正鹽，而為複雜之錯鹽，且其沒食子酸分子必行氧化而形成一醌型。而此時在原則上吾人可以認為對於沒食子酸一分子，有鐵一原子化合也。

關於鞣酸鐵構造之此等情形，不特在構造化學上為饒有興趣，且與墨水之主要成分鞣酸及鐵鹽之配合比率相關聯，而為在製造上最宜注意之事項也。

第五節 鞣酸鐵墨水成分之配合

構成鞣酸鐵墨水之各成分之配合，尤其主要成分之鞣酸，及亞鐵鹽之量及其比率，不特支配墨水筆蹟之變黑性，不溶性，堅牢性及耐久力，且與此成為溶液之穩定性，即沉澱生成之多少有關聯，而成為可以決定墨水價值之重要因素。而在此等情形之中，雖同為鞣酸鐵墨水，然其用於自來水筆之墨水，與用於普通鋼筆之筆記用墨水，自不得不各有其不同之條件。換言之，自來水筆墨水，雖以溶液之穩定性大及流出性之良好為必要條件，然筆尖則幾無因酸而腐蝕之虞。且自來水筆墨水，大抵不要求變黑性之特別大。故今日在原則上，一般概將自來水筆墨水，與鋼筆墨水，加以完全之區別，而不混用。而此兩種鞣酸鐵墨水成分比率之詳細差異，則為各工廠之所祕，而不願告人者也。

遠在 1890 年前後，即已有德國人許魯迪希及諾依曼 (Schluttig u.

Neumann, Die Eisengallustinten, Dresden, 1890) 二人, 將下記之配合, 認為適當之標準墨水 (Normaltinte):

第 4 表

鞣酸	23.4 g.
沒食子酸(結晶)	7.7 g.
碱酸亞鐵	30.0 g.
白樹膠	10.0 g.
鹽酸(作為 100% HCl)	2.5 g.
石炭酸	1.0 g.
水	1000 c.c.

[鞣酸與沒食子酸之和為 31.1 g., HCl 使用通常之濃鹽酸 (33% HCl) 7.5 g.]

此種處方為極其濃厚之鞣酸鐵墨水, 且不含煤焦油染料, 不適於製為現今之常用墨水, 然其各種成分之比率關係, 大體得當, 即至今日亦尚以此處方為鞣酸鐵墨水之基礎, 此則足以引人注意之點也。德國政府以許魯迪希及諾依曼兩氏之意見為主要之準據, 對於使用鞣酸鐵之記錄墨水 (Urkudentinte), 及 A 級筆記墨水 (Schreibtinte, Gruppe A), 設有一定之標準。今將一九一二年五月二十二日所改正發表之標準, 示之如次:

(1) 記錄墨水 鞣酸鐵墨水, 將其筆蹟在空氣中自然乾燥八日之後, 須呈深暗色; 在 1 l. 中, 至少須含有鞣酸及沒食子酸合計 27 g. 以上, 鐵(作為 Fe) 4 g. 以上, 且在鞣酸, 沒食子酸合計為 27 g. 時, 鐵(作為 Fe) 不得超過 6 g., 換言之, Fe 對於鞣酸, 沒食子酸之比, 須在 4.5:1 與 6.75:1 之間, 在玻璃圓筒中之穩定度試驗(參觀第六節「試驗法」之項)中, 至少

須能耐十四日以上；八日後縱以水及酒精（85% 及 50%）洗滌筆蹟，須不失其深暗色；且自筆尖流出時，須輕快無阻，且即在筆蹟方始乾燥之後，亦須不帶粘稠性等是也。

換言之，此種記錄墨水，即係以上記之許魯迪希及諾依曼兩氏之標準墨水為基礎者也。

(2) **A 級筆記墨水** 鞣酸鐵墨水，在八日之後，用水及酒精（85% 及 50%）洗滌其筆迹時，須不失其深暗色；在 1 l. 中至少須含有鞣酸，沒食子酸合計 18 g. 以上，鐵（作為 Fe）2.6 g. 以上，且在鞣酸，沒食子酸合計為 18 g. 之時，鐵（作為 Fe）不得超過 4 g.，換言之，Fe 對於鞣酸與沒食子酸總和之比，須在 4.5:1 與 6.75:1 之間，在玻璃圓筒中之安定度試驗中，至少須能耐十四日以上；自筆尖流出時，須輕快無阻，且即在筆蹟方始乾燥之後，亦不帶粘稠性等是也。

換言之，根據此種標準所製之 A 級筆記墨水，在鞣酸，沒食子酸，及鐵之量上，恰與前記之許魯迪希及諾依曼兩氏之標準墨水，即記錄墨水之 $\frac{2}{3}$ 相當，而係以次表之配合為基礎者。

第 5 表

鞣 酸	15.6 g.
沒食子酸	5.1 g.
硫酸亞鐵	20.0 g.
鹽酸(作為 100% HCl)	2.5 g.
石炭酸	1.0 g.
白樹膠	—
煤焦油染料	—
水	1000 c.c.
(鞣酸與沒食子酸合計為 20.7 g.)	

因 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : \text{Fe} = 278.0 : 55.84 = 4.98 : 1$,

故上記之德國標準所示之鞣酸與沒食子酸之總和與硫酸亞鐵之比，乃在 0.90:1 與 1.36:1 之間。

著者關於鞣酸鐵錯鹽之構造之意見，係認為墨水在紙面行乾燥氧化時，按鞣酸一分子之比率有 Fe 五原子結合之可能性，今若以著者此種意見為根據時，則按鞣酸一分子（分子量 1700）之比率，應使硫酸亞鐵有五分子（分子量 $\times 5 = 1390$ ）之存在。又對沒食子酸，則按其一分子（分子量與結晶水共為 188.1）之比率，應使用硫酸亞鐵一分子（分子量 278.0）。而若係如前記之標準墨水，按鞣酸一分子之比率而使用沒食子酸約三分子時，則鞣酸與沒食子酸之和，與硫酸亞鐵之比為 2264:2224 即 1.02 : 1，且縱僅使用鞣酸，其與硫酸亞鐵之比亦為 $1700 : 1390 = 1.22 : 1$ ，而完全在前記之德國標準之範圍以內，此實饒有興趣之符合也。換言之，若僅就鞣酸與沒食子酸之和與鐵之比率而言，則德意志標準可以認為得當者也。

德意志標準之 A 級筆記墨水，對於從來之普通筆記墨水，雖如上述，尚屬適當，然其對於近年來之自來水筆墨水，則竊以為尚有應加以若干變更之點。例如一般自來水筆墨水所要求之變黑之程度，不若筆記墨水所要求之甚，因此而所用之沒食子酸之量，宜較鞣酸大形減少，或全然僅用鞣酸等等，皆非加以考慮不可之點也。

此外亦有人用硫酸亞鐵以外之鐵鹽，例如二氯化鐵，或硫酸氯化鐵 (Ferrisulfatchlorid, $\text{FeSO}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，在硫酸亞鐵之水溶液中，通過氫氣而製造之 (Röhm, Chem. Zentr., 1921, IV, 615, 694, 1014) 等。

一九二一年瓦爾特爾(B. Walther, Chem. Ztg., 1921, 45, 431) 氏，曾將使用二氯化鐵之各種配合分類，爲下記之0—IV之種類以公於世。其各成分之分量比率，雖未必爲最適之物，然深信其可以爲一種參考資料也。

第 6 表

(數量 g.)	級				
	0	I	II	III	IV
鞣酸(80%)	28	19	15	12	10
沒食子酸(結晶)	7	5	3	3	2
二氯化鐵溶液(15% Fe)	30	20	15	12	10
鹽酸(20—22° Bé.)	8	8	8	7	7
煤焦油染料	3—6	3—6	3—6	3—6	3—6
石炭酸	1	1	1	1	1
水	1000	1000	1000	1000	1000

在上表之中，0 級爲與德國標準之記錄墨水相適合之種類，I 級爲與 A 級筆記墨水相適合之種類。

且瓦爾特爾(Chem. Ztg., 1921, 45, 844) 氏，又用硫酸氯化鐵而發表下記之處方：

第 7 表

(數量 g.)	級				
	0	I	II	III	IV
鞣酸(80%)	27	17	14	12	10
沒食子酸(結晶)	6	6	5	5	3
FeSO ₄ Cl·6H ₂ O (18.9% Fe)	30	18	16	14	10
草酸	3	3	—	—	—
鹽酸(20—22° Bé.)	—	—	7	7	6
煤焦油染料	3	3	3	2.5	2.5
石炭酸	1	1	1	1	1
水	1000	1000	1000	1000	1000

在上表之中，0 級與德國標準之記錄墨水相適合，I 級與其 A 級筆記墨水相適合。

此外關於其他之墨水成分，例如酸，煤焦油染料，防腐劑，保護膠質等之種類，分量等亦尚餘有應加以考究之點，關於酸之使用，通常雖係用鹽酸或硫酸等無機酸，然吾人認為揮發性之鹽酸較不揮發性之硫酸為佳，蓋因前者更能維持墨水之耐久力故也。而酸之為物，正如上文所述及者然，乃與墨水之穩定性與腐蝕性之兩種互相對之性質有關聯者，至其分量之多寡，乃製造者所最應加以考慮之點也。

關於煤焦油染料之使用，如係水溶性大之酸性染料，則無論用何種皆可，然因習慣上及嗜好上之關係，從來專用藍色染料，而天藍 (water blue, Wasserblau) 一名 soluble blue，則尤為現今所使用最普通者，而昔日之 Indigocarmin 則漸次減少矣。此外如 cyanol, acid green B (Säuregrün B), naphthol blue black (Naphtholblauschwarz), naphthol black B (Naphtholschwarz B) 等亦間或在使用之列。

第六節 鞣酸鐵墨水之試驗法

1. 定性反應 鞣酸鐵墨水，正如前文所述及，乃可用濾紙濾過之澄明液體，通常呈藍色，其筆蹟因時間之經過而行空氣氧化，漸次變化而呈暗色；且成為不溶性，此其特徵也。今將含有藍色煤焦油染料之正式鞣酸鐵墨水筆蹟，對於各種試藥之反應例示如次：

第 8 表

	反應後未久	24 小時後
苛性鈉 (2.5% NaOH)	褐	褐
硫酸 (5% H ₂ SO ₄)	淡藍	灰藍
草酸 (1.5% C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O)	淡藍	淡藍
碳酸鈉 (5% Na ₂ CO ₃)	褐藍	褐
酸性硫酸鈉 (5% NaHSO ₄)	藍	藍
亞硫酸鈉 (5% Na ₂ SO ₃)	帶赤灰	褐
草酸鉀 (5% C ₂ O ₄ K ₂ ·H ₂ O)	不變	褐
二氯化錫 (5% SnCl ₂ ·2H ₂ O)	藍	灰藍
鹽酸 (5% HCl)		(周邊綠)

如欲完全抹消鞣酸鐵墨水所留之筆蹟時，可以交互使用草酸溶液及漂白粉溶液。吾人由上記之定性反應亦可明瞭，草酸分解鞣酸鐵，使之成爲無色可溶性，而剩下煤焦油染料；漂白粉則使此染料脫色。又如用氯水，則鞣酸鐵及染料雖行分解，而三氯化鐵乃至氧化鐵之黃褐色痕跡，則不易除去。雙氧水亦與此有同樣之作用焉。

鞣酸鐵墨水之筆蹟，在理論上殆應永久不變，然在長久歲月之間，其筆蹟往往變褐者，一則係由於空氣之氧化作用及日光之漂白作用，一則亦係由於紙質使然。換言之，在紙纖維漂白時，所使用氯之痕跡，尚吸着留存於其間，而此物逐漸次惹起墨水之分解也。當鐵分之分量過多時，此等變褐現象尤易發生也。

當鞣酸鐵墨水之筆蹟如此起自然或人爲之變化，或被抹殺時，若吾人欲將此筆蹟再檢出之，則通常採用二種方法：其一即利用餘存之鐵分，搗以黃血鹽 (yellow prussiate of potash) 溶液，而使之生成藍色 (感度 1:100000)，其一即用硫氰化鉀 (potassium sulphocyanate) 溶液，

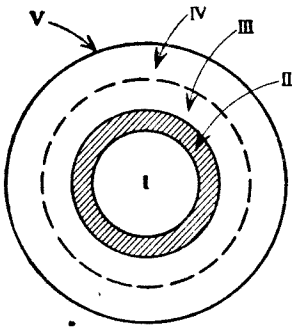
以使之現出紅色(感度 1:2000000)是也。

2. 毛細現象試驗 利用鞣酸鐵墨水所含有各成分之毛細作用之差異，可以簡單且相當正確檢查墨水之性狀。毛細現象試驗之方法有二，其一係在角度成 45° 傾斜之良質硬紙上，流下一定量之墨水，而比較其流痕圖之方法，名曰許魯迪希及諾依曼氏之線條法 (Streifenmethode)。其一係在水平靜置之良質吸墨紙上，滴下一定量之墨水，而比較點滴之毛細現象圖 (Kapillarbild) 之式 (參觀 W. Leonhardi, Kolloidchemische Technologie von R. E. Liesegang, 2. Aufl. 1932, 342-354)。著者以為後一方法較為容易且較正確也。

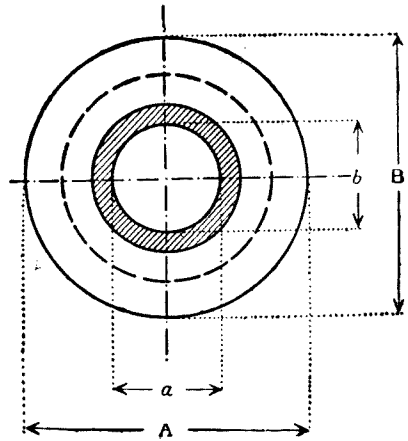
著者在便宜上，將毛細現象圖製作如次：其法即將白色厚吸墨紙，置於水平之棹上，另取墨水試料注於滴定管 (burette) 中，使滴定管之尖端與紙面之距離為 15 mm.，且用鐵臺及夾子 (stand) 以使滴定管完全固定於垂直之位置，然後靜靜滴下墨水三滴，即 0.1 c.c. 焉。

俟其自然乾燥之後，取此毛細現象圖而觀察之，如係良好之標準鞣酸鐵墨水時，則在原則上當表現為第 5 圖所示之環。事實上環之各境界線，稍有不規則之小出入，并非如圖所示呈完全平滑之狀，固不待言。全體之形因紙質之不同，而作圓形或與圓相近似之橢圓形。因製紙工程之如何，而紙纖維縱橫之差別易顯著者，其毛細作用亦因之而不同，而現出橢圓形之點滴圖，是誠當然之事也。

第 5 圖中之中央 I 之部分名曰酸核 (Säure-kern)，因在此處最初遊離酸之濃度甚高，故鞣酸與鐵幾不起結合作用，而所表現之色則以煤焦油染料之色為主。酸分如行揮發或中和，則 I 之部分亦漸次變為暗色



第 5 圖



第 6 圖

焉。在 I 之外即 II 之部分，有藍黑色之環。在此部分之中，因遊離酸不多之故，鞣酸鐵之生成特別顯著。此鞣酸鐵環之外部周邊，為鞣酸之毛細作用最終點，因鞣酸之膠性甚高，故不表示更高之上升。煤焦油染料浸出於其次 III 之部分。因其為墨水成分之染料，如上文所述，通常為藍色酸性染料，故其毛細作用之力，視鞣酸為大，此乃點滴圖中所能明白認出者也。更在其外 IV 之部分，則鐵鹽乃至氧化鐵之褐色，通常有極其微弱之顯現，而一部分與染料相重。最後 V 之部份，以水為主要成分，普通不易認出也。

苟墨水成分之含有量不同，則此毛細現象圖亦生出差異。例如 I 之酸核因遊離酸之量少而與之俱小，因遊離酸之增加而與之俱大，其尤甚者，至使其次之鞣酸鐵帶退化而為細線狀而占毛細現象圖之大部分之面積。是以正如第 6 圖之所示，在一般情形之中，若以毛細現象圖之兩內軸為 a, b (mm.) 而以其與此相對應之兩外軸為 A, B (mm.) 時，則求得

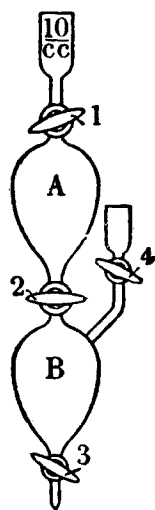
ab/AB 即殆可以定量而比較遊離酸之多少矣。換言之，酸之量愈多，則 ab/AB 之價亦隨之而愈大是也。勒蓋哈爾提氏（見前）曾就自己之所調製之酸性度（HCl 之規定度）已知之墨水，實地測驗 ab/AB 之價，而製作以此值及酸性度為兩軸之曲線。

其不含鞣酸鐵者，則亦全無 II 之藍黑色環或其痕跡。故鞣酸鐵墨水與顏色墨水，即染料墨水之區別，一見即可判別。且其鐵分過多者，在外方 IV 之附近，表現特別濃厚之黃褐色，其與藍色煤焦油染料相重之部份，則呈綠色。此種墨水可目之為不良品。吾人由此可知，構成墨水之各重要成分之比率關係，可以因簡單之毛細現象圖而得近於定量之表示，是亦饒有興味之事也。

3. 定量試驗 上記之毛細現象試驗，雖對於墨水之品位檢定，可作甚大之參考，然在墨水之正式試驗之中，則除比重，粘度，全固形分，灰分等普通液體之試驗所共通者之外，鞣酸及沒食子酸之含有量及鐵分之兩者，更特別有第一義之重要性，且酸性度因與墨水之金屬腐蝕性有關聯，亦不可置之不問。以下特就墨水所固有之定量試驗，述其代表之方法焉：

(1) **鞣酸及沒食子酸之定量** 在墨水試料 10 c.c. 之中，加以鹽酸(20% HCl) 10 c.c. 與每回 50 c.c. 之乙酸乙酯相合，而充分振盪四回，抽出可溶分。羅特 (Roth) 氏之抽出器，對於此種目的，特稱便利焉(第 7 圖)。

將乙酸乙酯抽出液，集於容量 250—300 c.c. 之



第 7 圖
羅特抽出器

分液漏斗中，數回與 10 c.c. 之氯化鉀水溶液(約 15% KCl)相和而振盪，洗滌之，至在水溶液中不發見鐵之反應時，即行停止。在乙酸乙酯之中，因有鞣酸及沒食子酸溶液存在之故，將此置於約 300 c.c. 之蒸餾瓶中，用減壓在最低可能之低溫之下，將溶劑蒸餾驅散之（乙酸乙酯 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ 之沸點，在常壓之下為 $77^\circ\text{C}.$ ），加熱當然以用水鍋法為佳。將餘渣溶解於少量之水，移於預先已經計量之坩堝中，最初注意在熱水鍋上蒸發乾固之，次則在 $105-110^\circ\text{C}.$ 之溫度中乾燥而秤量之。最後增加實測重量之 $\frac{1}{9}$ 補正之，而表示具有結晶水之鞣酸物質之量 (F. W. Hinrichsen, Die Untersuchung von Eisengallustinten, Stuttgart, 1909)。

在本定量法之中，係應用墨水中之鞣酸最初過剩之鹽酸，而成遊離狀態及其可溶於乙酸乙酯之性質。此時鞣酸因強酸之作用，大部分起加水分解，而變形為沒食子酸。故抽出物中之鞣酸與沒食子酸之比率，與最初者決非同一之物。然鞣酸雖起此種加水分解，而對於其重量分析則不生何等巨大之誤差也。

至於若欲將鞣酸及沒食子酸，各各行單獨之測定，則伴有種種之困難，迄今尚無入行之也。

(2) 鐵之定量 墨水中之鐵分，當然可用各種之常法施行定量，然其中尤以羅特氏及奧立希全氏 (Rothe and Hinrichsen, Mitteil. d. kgl. Materialprüfungsamtes, 1906, 24, 285) 之碘滴定法為最便利焉。

取墨水試料 10 c.c. 置於容量 50 c.c. 之瓷坩堝中，最初在熱水鍋上蒸發乾固之，次則注意用本生燈(burner)加熱，最後則用窯皿(muffle)

以赤熱之，而將一切碳素物質盡行燃燒驅逐。此時在實際上幾全無損失，或蒸發氯化鐵等之事。其次俟其冷卻之後，將鹽酸(比重 1.124) 1—2 c.c. 添加於餘渣之中，以錶面玻璃覆之，在砂皿上加熱，而使鹽酸靜靜煮沸。如鐵分業已盡行溶解，則加以氯水 1—2 c.c. 而行氧化，使之生成鐵鹽溶液，然後在熱水鍋上蒸發乾固之，完全驅除其氯焉。

在由於此方法所獲得之乾燥餘渣中，尚有含有多少鹽基性鐵之虞，故加以鹽酸(比重 1.124) 0.5 c.c. 用錶皿玻璃覆之，在熱水鍋上加熱片刻，俟其冷卻後，加以 20 c.c. 左右之水而溶解之，於此再添加 1 g. 左右之碘化鉀；再用溫度計輕輕攪拌之，施用 $N/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 以滴定所析出之碘。在滴定时，最初滴下硫代硫酸鹽，使液在常溫中，殆將脫色，而僅帶少許之黃色，然後為謀使碘完全遊離起見，再在熱水鍋上加熱，使液之溫度上升至 55°C 。此時所析出之碘，宜速用硫代硫酸鹽以滴定之。為謀使滴定之終點更加明瞭起見，使在 55°C 之溫度中成為微黃色之液冷卻，而為常溫(因碘化澱粉之藍色在 30°C 以上即行消滅之故)，然後按照通常之方法，以澱粉液為指示藥而滴定之。

$N/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 c.c. 相當於 0.005584 g. 之 Fe 。

(3) 遊離酸之定量 墨水中之遊離酸，主要為作為穩定劑所添加之鹽酸或硫酸，及硫酸亞鐵與鞣酸或沒食子酸造鹽之結果所生成之硫酸。遊離酸之量愈多，則墨水之變黑愈緩慢，且筆尖被腐蝕之程度亦愈甚，此已在上文中述之矣。

墨水中遊離酸之定量，苟欲正確行之，決非易事。因墨水中不特含有鞣酸鐵，且含有煤焦油色素，故僅添加指示藥之通常方法，不能適用。

從來對此雖曾發明種種之方法，然概不免伴有某種之困難，且因所用方法之不同，而其結果亦難免不生出若干之差異也。

a. 其方法之一，即係用多量之水以稀釋墨水，以酚酞為指示藥，而以規定之鹼液滴定之 (Mitchell and Hepworth, Inks Composition and Manufacture, 1904, 123)。此種方法對於終點之決定，當然令人感到困難。據著者之實驗而言，係取墨水試料 10 c.c. 加水而稀釋之為 250 c.c.，盛之於大蒸發皿中，使液層淺而不深，然後以酚酞為指示藥，用 $N \cdot \text{NaOH}$ 以滴定之。在滴定之時，為謀比較易於工作起見，可另取墨水試料 10 c.c.，稀釋為 250 c.c. 之物，而將此盛於同樣之蒸發皿中，使之與試驗液並置，且將色之變化作比較觀察而進行滴定也。

b. 正如富理登達爾及查爾姆 (Friedenthal u. Salm) 氏等之發表 (Z. f. Elektr. Chem., 1904, 10, 115; Z. f. Physik. Chem., 1907, 57, 456)，亦有準備因各種氫離子濃度，而異其呈色之色素，將用此色素染色之濾紙片之下端插入墨水中，利用毛細作用，而檢驗試驗紙之變色方法 (Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7 Aufl., IV, 489-491)，然用此種方法，則不過能測知大體之酸性度而已。

著者以為可變更此毛細作用分析而行滴定，其法即取墨水試料 25 c.c. 置於小燒杯中，添加食鹽 25 g. 左右而攪拌之，儘量停止煤焦油染料及鞣酸鐵之毛細作用，而用剛果紅 (Congo-red) 試驗紙以 NaOH 滴定之。即時將試驗紙 (寬約 5 mm.，長約 50 mm.) 之下端插於液中，觀察毛細上昇液最高部之色，而將鹼滴下，直至其呈紅色乃止。

c. 在測定酸性度時，從來亦常有從實際使用上之立場着眼，由鋼筆

之腐蝕作用，即其溶解減量以作比較者，此種方法不無相當之效果；但亦有二式，其一為特別曝露於空氣中行之者，其一為放置於密閉器中者，然竊以為下述之方法最為簡便。

用醚洗滌市上所售之鋼筆，去其油脂分，使之乾燥而預先秤量之。次則起墨水試料 25 c.c.，盛於容量約 50 c.c. 之燒杯中，而將上述鋼筆浸漬於其中。然後定出一定時間上之間隔（例如每隔數日），將筆尖靜靜取出，以水洗之，待其乾燥而秤量之。就普通情形而言，經過約 2—4 星期之試驗，即可以測定比較相當顯著之腐蝕減量。此種試驗如欲達到其腐蝕作用，將筆尖崩壞分裂而後已，乃屬煩難之事，且事實上亦無此必要也。

4. 玻璃圓筒中之穩定度試驗 穩定度或保存性 (Haltbarkeit)，為墨水之重要事項之一。將良質之墨水貯藏於密閉器中時，普通至少在一年以上，不至在液面器壁乃至器底析出何等不溶性物質。如在貯藏之期間，遇氣溫特別減低時，當然不在此限。然在使用墨水之時，因有空氣流通所惹起之氧化，塵垢之混入，鋼筆之溶解，所惹起之遊離酸之損失等特別情形，故其析出不溶性物質相當迅速也。

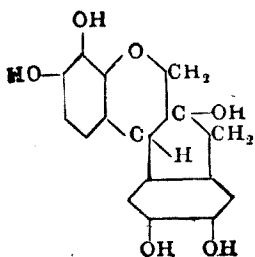
墨水之穩定度，通常以如下之方法比較之。其法即將試料墨水最初密閉之，在溫度 10—15°C. 之室內，靜置三日之後，用量管 (pipette) 由液之中央部採取 50 c.c.，而用清潔良質之濾紙以濾過之，此時為謀極力避免空氣之氧化起見，則將漏斗之下端插入於濾液之中。次則由此濾液更取出 25 c.c. 之試料而盛之於玻璃圓筒中。此種玻璃圓筒為平底，其內徑為 72 mm.，高為 185 mm.，換言之，能容 500 c.c. 即已濟事，至其為

無色玻璃，則不待言也。故試料墨水之深度爲 12 mm. 左右。爲謀防塵埃之混入起見，則用吸墨紙作成帽子形鬆鬆覆於圓筒之上口，在空氣清淨之室內避免日光之直射，而靜置於柔和光下。每日於一定時刻靜靜使圓筒傾斜，而檢驗器壁及器底是否有不溶性物質析出。如係良質墨水，則至少在 14 日以上，決不至析出此等不溶性物質也。

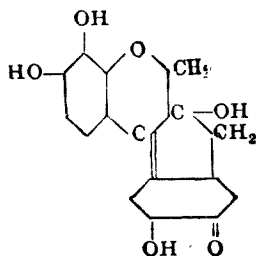
第二章 鞣酸鐵以外之筆記墨水

第一節 蘇枋墨水

1. 蘇枋色素 蘇枋 (Blauholz) 爲墨西哥, 中亞美利加等大西洋岸所產高 10—15 m. 之喬木, 其木質中含有色素。將此色素用水抽出, 使之濃縮固化; 而販賣於市場者, 稱之曰蘇枋精 (Blauholzextrakt)。此物古來即爲著名之堅牢黑色媒染染料, 即在今日尙有用之以染羊毛, 絹等者。



Haematoxylin



Haematein

蘇枋色素, 爲所謂 Haematein 之暗紫色物質, 其木質中所含有者, 爲與其白色素鹼 (leuco-compound) 相當無色之 Haematoxylin。Haematoxylin 因空氣之氧化作用, 變爲 Haematein。市上所售之蘇枋精, 其大部分係由 Haematoxylin 所成, 至於 Haematein 則可謂其量概不多也。

吾人由蘇枋之構造，即可知蘇枋色素與鞣酸有若干類似之性質，而與鉻，鐵或銅等金屬形成錯鹽。而其白色素鹼之 Haematoxylin 之錯鹽，雖一般以為係屬水溶性，且為淡色，然此物一旦在空氣中氧化，成為 Haematein 錯鹽時，則變為暗色，且氧化之程度愈深，則黑色色調亦愈增大；同時遂成為不溶性之物；製造墨水，即係利用此種性質。通常之蘇枋墨水所含有之若干 Haematein 錯鹽，係初與 Haematoxylin 錯鹽起氧化者。職是之故，此種墨水對於空氣及氧化劑殊不穩定，終至起沉澱而不堪使用也。

茲將二，三金屬鹽類所生之蘇枋精之呈色，列舉如下：

第 9 表

	(溶 液)	(筆 蹟)
(1) 鉻酸鹽	紫 藍	藍 黑
(2) 亞鐵鹽	藍 紫	褐 黑
(3) 鐵鹽	藍 黑	褐 黑
(4) 銅鹽	紫黑——藍黑	黑 褐
(5) 亞錫鹽	紫	暗 紫

在以上五種之中，其具有氧化作用之 (1) (3) (4) 等之鹽類之量，如添加稍多，即立刻起沉澱焉。

2. 蘇枋墨水之製法 關於蘇枋墨水之製造，從來所發表之處方頗多，今將其代表者誌其一二於次：

(1) 維特氏 (Viedt, Dingler, 1875, 217, 73) 之蘇枋鉻墨水：

其法係將蘇枋精 15 g. 溶解於 900 c.c. 之水中，傾瀉之以去其不溶分，然後煮沸之，而加以碳酸鈉(結晶) 4 g.，次則一面攪拌，一面滴下由黃色鉻酸鉀 (K_2CrO_4) 1 g.，水 100 c.c. 所成之溶液，當鉻酸鹽稍形過剩

之時，則隨即起沉澱，故宜加以注意。此種墨水不含遊離酸，且甚少腐蝕鋼筆之虞，乃爲其特長；然其對於紙，纖維之浸透性則不良，又爲其缺點也。筆蹟最初爲暗紫色，經氧化之後，遂變爲灰黑色焉。

(2) 瓦爾特爾氏 (Walther, Chem. Ztg., 1921, 45, 431) 之蘇枋鉻墨水：

其法係將蘇枋精 24 g. 溶解於 900 c.c. 之熱水中，而在此中加以由重鉻酸鉀 3 g. 水 100 c.c. 所成之溶液，經過十五分鐘之煮沸後，加以鹽酸 (20—22°Bé.) 15 g.，石炭酸 1 g.，靜置八日之久。

蘇枋墨水近來被含有煤焦油染料之鞣酸鐵墨水所壓倒，其實用日趨減少。蓋一般認爲蘇枋墨水在色調，浸透性，穩定度等方面，皆不足以與近代之鞣酸鐵墨水相頡頏故也。

第二節 顏色墨水

顏色墨水 (Farbige Tinte, Bunte Tinte) 係指通常之紅墨水，或其他帶有黃，橙，紫，藍，綠，褐，黑等各種色彩之墨水。古來所用之原料爲天然色素或顏料，然頗感不充分之苦；迨至十九世紀末葉以來，合成染料逐漸發達，於是現今所用之一切顏色墨水，遂幾乎概以煤焦油染料爲其主成分矣。職是之故，亦有人稱此種顏色墨水爲染料墨水 (Teerfarbstofftinte) 或苯胺墨水 (Anilintinte) 焉。

在顏色墨水中所使用之煤焦油染料，須具備如下之條件，即：(1) 水溶性大，易調製成濃厚溶液；(2) 色調鮮麗；(3) 具有良好之流出性等是也。實際上，多數之酸性染料及鹽基性染料，皆具備此等性質，其種類，

色調亦頗豐富。然自他方面言之，因水溶性大之結果，遂使筆跡即在乾燥之後，亦易因水，酒精等而滲出，且對於日光，藥品等之抵抗力，即堅牢度亦多微弱者，且不免伴有易變色，褪色之缺點也。

通常之顏色墨水，為謀防其在紙面之瀰散起見，在染料之外，並含有適當之白樹膠，甘油，有時或含有糊精或沙糖等，且復添加少許之水楊酸 (salicylic acid) 或酚，以作防腐之用。因顏色墨水係由此種成分所構成，故顏色墨水與鞣酸鐵墨水及蘇枋墨水不同，即與空氣接觸亦無起沉澱之虞，且其腐蝕鋼筆之性質亦極少。但若在原料染料中含有多量之食鹽，硫酸鈉等夾雜物時，則鋼筆亦未嘗無意外受損傷之事也。

1. 紅墨水 在顏色墨水之中，其使用最為頻繁者，厥為紅墨水。昔日係將銀硃，代赭石等顏料之微粒，用動物膠，樹膠等粘稠劑以浮游於水中而用之者。又一時曾為人所競相採用之天然色素 carmine (洋紅)，係 Cochenille (Koschenille, cochineal, 胭脂蟲) 之色素，若使用鋼筆，則有漸次生成鐵鹽，而變為暗色之缺點，且其售價亦甚昂也。

用作煤焦油染料者有 (1) ponceau 2R (大紅) (酸性)，(2) eosin (弱酸性)，(3) phloxine (桃紅) (弱酸性)，(4) rhodamine B (鹽基性)，(5) fuchsin (鹽基性) 等。

茲示其處方之一例如次：

水	1000 c.c.
染料	12—20 g.
白樹膠	4—5 g.
水楊酸(10%酒精溶液)	5 c.c.

溶解後遇有必要時，則加以濾過而去其不溶分。至於染料，亦有僅

僅使用一種者，亦有混合二種以上而使用之者。但在混合時，須注意選用在染色上屬於同種之染料，例如同為酸性染料或同為鹽基性染料，在原則上始可作穩全之混合。如將異種染料例如酸性染料與鹽基性染料施行混合時，則往往起沉澱，不宜用也。且墨水之濃度，因染料之種類而不同，即屬同一染料，亦因製品之純度而異其趣，故其作為墨水成分之使用量之多寡，惟有視具體之情形如何，以作適宜之決定也。

至於檢定染料濃度之方法，則係最初將試料 1 g. 溶解於蒸餾水 1 l.，在 15°C. 取其 10 c.c.，於是又稀釋為 1 l.，以下順次為有系統之稀釋，使成極其稀薄之溶液，然後再用比色器以比較之。此外亦可在適當之濃度中行吸墨紙上之毛細現象之試驗（參照第一章第六節 2.）

2. 綠墨水 製綠墨水時，通常係專將黃色之 auramine（鹽基性），配合於 (1) malachite green, (2) brilliant green, (3) methyl green 等鹽基性染料。又亦有使用 (4) light green SF 酸性染料者。如係使用鹽基性染料時，則為使易於溶解起見，每有添加少許之酒精者。例如：

(a) auramine	3 g.
酒精(95%)	2 g.
醋酸	3 g.
水(50°C.)	42 c.c.
(b) malachite green	6 g.
水(50°C.)	94 c.c.

混合 (a) (b) 兩液而放置 24 小時之後，即加水而稀釋之為 1 l.。醋酸對於鹽基性染料，除有助於溶解之外，尚有防止瀰散，且使色調穩定化等種種效果。

3. 其他顏色墨水 今將其他顏色墨水所使用之合成染料概括而示

例如次：

黃 (1) acid yellow (酸性), (2) tartarazine (酸性), (3) metanol yellow (酸性), (4) auramine (鹽基性) 等。

橙 (1) acridine orange (鹽基性), (2) saframine 與 auramine 之混合物等。

紫 (1) methyl violet (鹽基性), (2) crystal violet (鹽基性), (3) acid violet 4B (酸性), (4) saframine 與 methylene blue 之混合物 (鹽基性) 等。

青 (1) water blue (酸性), (2) indigo carmine (酸性), (3) saiserol (酸性), (4) patent blue (酸性), (5) water soluble induline (酸性), (6) methylene blue (鹽基性) 等。

褐 (1) Bismarck brown (鹽基性), (2) fast brown N (酸性) 等。

黑 (1) crystal violet, Victoria green 與 Bismarck brown (均鹽基性) 之混合物中添加醋酸。(2) water soluble nigrosine 與 metanol yellow 之混合物(均酸性)。(3) diamine black 或 benzo black (均直接染料) 中添加碳酸鈉及硫酸鈉等。

使用染料之墨水，對於機械的摩擦，雖云堅牢，然對於化學藥品，則易被侵犯而變色也。真正不變色之墨水，於安全墨水之項敘述之。依著者之實驗，一般之顏色墨水，均可用由苛性鈉變成鹼性後之硫氫酸鹽之水溶液 (5%) 以抹消之，且不致稍留痕跡也。至此時之溫度以 50°C. 上下為最適宜。

第三章 打印複寫墨水

第一節 打印墨水

打印墨水 (stamp ink, Stempelfarbe, Stempelkissentinte) 爲使用於橡膠印等之墨水, 需要特殊之物理性質。換言之, 一般皆知使用打印墨水之順序, 係先使含蓄在印綿 (ink cushion, Stempelkissen) 中之墨水附着於印面, 然後藉壓印作用, 再將此墨水轉印於紙面等之上。此等打印墨水所必須具備之條件如下: 即第一, 最必要者爲無局部的濃淡且能印出無瀰散而且明瞭之印蹟; 第二, 有適當之乾燥速度; 第三, 不致腐蝕印材等是也。

打印墨水大別爲水性及油性二種。水性打印墨水, 以水爲主要之溶媒, 通常使用水溶性煤焦油染料以作色素, 且配合白樹膠, 甘油, 或糊精等粘稠劑, 以使其保持適當之粘度。此種水性打印墨水, 適於橡膠印及木印等字面比較粗糙之印。

油性打印墨水, 以乾性油爲主要之溶媒, 故其所用之色素, 亦爲油溶性之煤焦油染料或無機顏料。此種油性打印墨水適於金屬印等滑面之印材。而因油有徐徐浸蝕橡膠材料之虞, 故橡膠印不可使用此種油性打印墨水; 而常用之橡膠印所用之打印墨水, 概屬水性打印墨水也。此等水性打印墨水, 既便於使用, 且印蹟復明瞭而美麗, 是乃其優點, 然水性打印墨水多易因水而滲出; 就堅牢度而言, 油性打印墨水一般固優於

水性打印墨水也。

印刷油墨及古來之銀朱印泥，亦無非一種油性打印墨水耳。

1. 用於橡膠印或木印之打印墨水 今將以煤焦油染料爲主成分之處方，就其最普通之紫色墨水示例於次：

(1) 甲基紫(methyl violet)	2 g.
糊 精(dextrin)	15 g.
水	15 c.c.
甘 油(glycerin)	70 g.

或

(2) 甲基紫	2 g.
酒 精	10 g.
醋 酸	10 g.
水	10 c.c.
甘 油	70 g.

在上述(1)例中，如不用甲基紫而代以曙紅 (eosin) 3 g. 則得緋紅色之打印墨水，若用玫瑰紅 (fuchsin) 2 g. 則得帶紫紅色之打印墨水；又在(2)例之中，如不用甲基紫而代以可溶性藍 (water blue, 一名 soluble blue) 3 g. 則得藍打印墨水，若以 nigrosine 4 g. 則得藍黑色打印墨水，若代以 Nippon black (混合鹽基性染料) 3 g. 則得黑色打印墨水。若欲得堅牢之黑色，可以用煤煙顏料以調製之。

(3) 水	15 c.c.
白樹膠	20 g.
甘 油	20 g.
煤 煙	45 g.

如係用不溶性顏料如碳黑時，則務必用壓榨機 (calender), 藉機器之力，以充分混和之。且近來亦有提倡不用甘油而代以乙二醇 (ethy-

lene glycol) $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 者。一般認為乙二醇之吸濕性較甘油為大，且用比較的少量，即可以適當調節乾燥速度。例如：

(4) 孔雀石綠(malachite green)	6 g.
水	50 c.c.
乙二醇	30 g.
酒精(95%)	10 c.c.

2. 金屬印用之印墨 在合成染料之中，其不溶於水而可溶於油脂之所謂油溶性染料 (Oelfarbstoff)，近來特別發達，各種色調之油性印墨，因此等油溶性染料之發達，遂有製造之可能。使用油溶性染料，較使用無機顏料浮游於油中者，為更能浸透於紙纖維之內部。今將其處方之一例就藍色油性印墨示之如次：

油溶性苯胺藍(aniline blue)	3 g.
油 酸(oleic acid)	5 g.
蓖麻子油	95 g.

先將油溶性染料與油酸充分混和之後，熱之至 40°C . 溫度，然後加蓖麻子油。至於一般之印刷墨，係用壓榨機將燈煙 (lamp black) 或煤煙 30—20 分與油性假漆 (varnish) 70—80 分，細密混合者。

第二節 複寫墨水

複寫墨水 (Hektographentinte, Kopiertinte) 係指使用於膠版 (gelatin board) 及其他複寫版之墨水。論其主要成分時，從來之天然色素業已屏諸實用範圍之外，現在所使用者，亦如顏色墨水，完全使用合成染料矣。且此時在其性能上，必需溶液特別濃厚，因之而所用之染料，亦以具有極大之水溶性為條件。鹽基性染料最適於製造此種複寫墨

水,而某種酸性染料亦屬可用。至於此等物質之堅牢性,吾人固不能期待其有若何之強大也。

爲謀增大染料之溶解度,及其複寫能力,且防止灑散起見,通常并添加甘油,酒精,或醋酸以作補助劑。今示其二,三之例如次:

(1)紫	甲基紫	100 g.
	醋酸(20%)	80 g.
	水	820 c.c.
(2)藍	可溶性藍	100 g.
	水	800 c.c.
	甘油	100 g.
(3)紅	金剛石玫瑰紅(diamond fuchsine)	100 g.
	酒精	100 g.
	水	700 c.c.
	甘油	100 g.

酒精有在使用期間漸次揮發而致墨水變爲粘稠之缺點,近有提倡不用酒精而代之以 Acetin 者。

第三節 打字機墨水

打字機墨水(Schreibmaschinenfarbe)爲含浸於打字機條子(type-writer ribbon)中之墨水,可視爲一種打印墨水。此種打字機墨水所必須具備之主要性能,爲(1)能常以一定之色調濃度壓印明瞭之文字記號;(2)能盡量反復使用多次;(3)條子則雖經長久時間亦不乾涸,而紙面印蹟之乾燥則愈速愈妙等。

至於打字機墨水之色素,則除混用燈煙(lamp black)以現出黑色之外,餘皆全用煤焦油染料,此中當然發生溶媒之問題,打字機墨水亦

大別爲二系統；其一爲水性墨水，此乃以水，酒精，甘油等爲液體成分者；其他爲油性墨水，此乃以蓖麻子油，油酸，礦脂 (vaseline) 等爲液體成分者。在耐水性，耐久性，及其他諸點上，皆以油性墨水爲較佳，通常實際上所用者概屬於此種。茲示其一，二例如次：

(1)紫	甲基紫	30 g.
	油 酸	45 g.
	蓖麻子油	500 g.

對於油酸及染料加以約 50°C. 之熱而使之溶解 (此時染料遂成爲油酸鹽之形)，然後加以蓖麻子油，而充分混和之。即不用蓖麻子油而代以礦脂亦可。又若不用甲基紫而代以 safranin 鹽基性染料時，則得紅色墨水焉。

(2)黑	燈 煙	100 g.
	礦 脂	400 g.
	油溶性 nigrosine 1. }	50 g.
	油 酸 2. }	

先將品質優良之燈煙及礦脂，用壓榨機捏之，然後加以 nigrosine 之油酸溶液，而充分混合之。

第四章 具有特殊堅牢性之墨水

第一節 安全墨水

安全墨水(Sicherheitstinte)又名不滅墨水(Unzerstörbare Tinte),或證券墨水(Schecktinte)等。通常之鞣酸鐵墨水,或顏色墨水,有因各種之化學藥品,例如草酸,硫酸,硝酸等酸類,或氯水,漂白粉溶液,雙氧水等氧化劑,或氯化亞錫,硫化氫等還元劑,而變色乃至消滅之虞。故對於證券及其他極重要之文書,有時不得不忍耐多少使用上之不便,而要求極其堅牢而安全之墨水也。

欲製造具備此種性能之墨水,即在現今仍有相當之困難,縱謂目前尙無一種完全無缺之物存在,亦非過甚其辭。換言之,對於各種化學藥品堪稱絕對安全者,厥惟碳素,即各種碳黑。此物對於此種目的,殆為唯一有力之原料,但吾人在緒言中已曾言及,因碳素質原料自身係不溶性之微粒子,故其浸透於紙纖維內部之力,殊嫌不足,動輒停留於紙之表面,故一經機械的摩擦即易除去。且如欲使微粒子浮游,而固着在紙面之上,則勢必使用相當分量之粘稠劑,始足濟事,然結果當其從筆尖流出時,又不免發生障礙,此亦為碳素墨水之一缺點也。

從來以燈煙(俗所謂油煙)為主成分之安全墨水,曾發表種種之製法,然問題實存於此種粘稠劑,白樹膠,蟲膠(shellac),動物膠,松脂(Kolophonium),水玻璃等種種物質,皆曾有人試用之。

茲舉其代表者二，三例如次：

(1)	燈煙(油煙)	150 g.
}	白樹膠	150 g.
	水	1000 c.c.
}	草酸	100 g.
	水	1000 c.c.

先用壓榨機將油煙與適量之白樹膠溶液捏和為均勻之泥狀物，然後以所剩之白樹膠溶液及草酸溶液稀釋之。此時之所以添加草酸，其目的係為謀助長墨水之浸透性故也。

(2)	蟲膠	150 g.
	硼砂	80 g.
	白樹膠	80 g.
	油煙	100 g.
	水	1300 c.c.

將蟲膠，硼砂，及白樹膠和以水，加以熱，而使之溶解，用此溶液之一部，將油煙仿照上記 (1) 之方法捏和為泥狀，然後用所餘之溶液以稀釋之。

(3)	松脂(樹脂)	100 g.
	碳酸鈉(無水)	100 g.
	白樹膠	40 g.
	水	1000 c.c.
	油煙	50 g.

製法與 (2) 同。

第二節 洗濯墨水

洗濯墨水 (Wäschetinte) 之主要用途，係用以在洗濯物上標識記號，亦有時稱之為記號墨水 (Merktinte, Zeichentinte) 者。當洗濯衣類

(特別是木棉,麻等)之常用植物性纖維時,普通不免受到相當過激之加熱,摩擦,或漂白作用,故記號墨水亦不得不為能耐受此等作用之物。

對於化學藥品最為堅牢之物,乃以油煙即碳素為主體,此點吾人已於打印墨水,安全墨水等項述之矣。當然採用此種碳素墨水,以作植物性織物之記號時,其稀薄者則瀰散性大,而不易得明瞭之筆蹟,其濃厚者,則又過於粘稠不便於實用。又古來曾有人採用種種天然色素,然無一堪稱為盡美之物。現在所主要流行者,大體有二種類。其一,即以銀鹽為原料所製成不穩定碳酸銀之氨溶液。此種溶液能浸透於纖維內部,而因纖維自身所具之還元性及光線,熱等之作用,析出微細之金屬銀,於是遂現出灰黑色而不易剝脫。除銀之外,即銅,金,白金等之鹽類亦可用也。

另一方式,即利用不溶性黑色素苯胺黑之生成者。若用鹽酸苯胺與適當氧化劑之混合溶液,於布上書記號時,因加熱及空氣之氧化作用,遂漸次變為黑色,而有抵抗洗濯之力。惟此法亦有缺點,即黑色因漂白粉而變褐是也。

茲示其一,二例如次:

(1) 用銀鹽者

a.	硝酸銀(粉)	14 g.
	氨水(20%)	25 c.c.
b.	碳酸鈉(結晶)	28 g.
	白樹膠	25 g.
	水(80°C.)	100 c.c.

將 a, b 兩液混合而熱之,待其呈暗褐色之後,放冷之,遇有必要時,更加水而稀釋為適當之濃度。因此種墨水腐蝕金屬鋼筆,故使用羽毛所

製之筆焉。

(2) 用銀及銅鹽者

a. 硝酸銀(粉)	15 g.
氨水(20%)	40 c.c.
b. 碳酸鈉(結晶)	20 g.
白樹膠	18 g.
水	100 c.c.
c. 硫酸銅(粉)	30 g.

將 a, b 兩液混合, 一面加熱, 一面添加 c 之硫酸銅粉, 而使之溶解。

用法與上記(1)相同。

(3) 苯胺黑(aniline black)之生成者

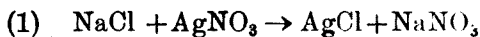
a. 氯化銅	17 g.
氯酸鈉(sodium chlorate)	21 g.
氯化銻	7 g.
水	120 c.c.
b. 鹽酸苯胺	40 g.
水	60 c.c.
白樹膠水溶液(1:2)	40 g.
甘油	適量

將 a, b 兩液各別貯藏, 於使用之當時, 始將 a 液 1 容與 b 液 4 容相混和而使用之。筆蹟最初為綠色, 以後因空氣氧化之作用, 而變為黑色, 且此種變黑現象, 因加熱而愈益促進焉。

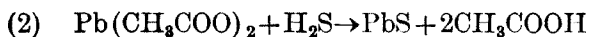
第五章 祕密墨水

祕密墨水 (Sympathetische Tinte, Geheimtinte) 俗亦稱為魔術墨水或顯隱墨水，其筆跡不易為第三者所認出，驟見之下，似為無字之白紙，然一旦應用特殊之化學或物理學的作用，則外觀似無字跡之白紙，頓現出斑斑可辨之字跡矣。此種墨水，小之用於小兒之遊戲，大之則利用於軍事，政治，乃至思想之重要祕密通信；諸如此類，其方法不一而足。而此種墨水，如為從來世人所周知者，則其價值在實用上概屬低微；愈係新發明之新方法，其效愈大。是以此處實需要化學者之獨特發明也。茲在無機及有機化合物之兩部門中，舉出各種實例如次：

第一節 無機化學反應之祕密墨水



用食鹽溶液以寫文書，俟其乾燥後，浸於硝酸銀之稀薄溶液中，而使之生出 AgCl ，然後以水輕輕洗之，曝之於日光之下，於是銀遂還元而現出灰黑色之筆跡焉。此種反應之所需者，不僅限於純粹之食鹽，苟係外見無色而含有食鹽之物，即飲食物排泄物等，亦可應用，在世界大戰時，此法常被俘虜用作祕密通信之方法焉。



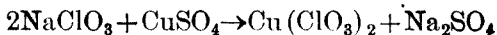
用醋酸鉛之水溶液以寫字，然後或使之與硫化氫接觸，或塗以硫化銨溶液，而使其現出 PbS 之黑色。在祕密墨水中，此種方法乃流行最

古者。

(3) 用硝酸亞汞之 10% 水溶液以寫字，於是使之與氮氣相接觸，即呈黑色焉。其反應如下：



(4) 用氯酸鈉之水溶液以作書，而以硫酸銅水溶液現像之，則得綠色之筆跡；換言之，此乃氯酸銅之生成者也。



(5) 用鐵鹽之稀薄溶液以作書，用黃血鹽水溶液以顯色，此為普魯士藍 (Prussian blue) 生成反應，乃世人皆知者也。

(6) 用明礬或硫酸鋁之水溶液以作書，然後浮於水上，則現出白色不透明之筆跡，兒戲多用之，蓋因 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 經加水分解之後，即生成 $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ 故也。

(7) 氯化鈷之結晶，雖為 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 而呈紅色，然以此物之稀薄水溶液書成筆蹟，則其色極淡，幾至不易認出。此時若以火烘之，則行脫水作用，而成為無水之 CoCl_2 ，現出鮮明之藍綠色焉。

(8) 用硫酸錳 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之水溶液以作書，然後以漂白粉水溶液塗之，遂生 MnO_2 而呈褐色焉。

除此以外，吾人并可利用種種無機分析化學之反應，以創製各種祕密墨水。有時亦可利用照相化學之反應焉。例如：

(9) 將印畫在溴化紙上之物，浸漬於昇汞水 (HgCl_2) 中，則畫像消失而變成空白。以後可用硫代硫酸鈉溶液 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 以使之再現。此即應用照相加濃之作用者也。

第二節 有機化學反應之祕密墨水

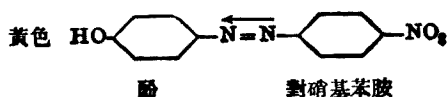
(1) 將濃硫酸 1 容以水 47 容稀釋之而得稀硫酸，用此稀硫酸以作書時，一見即完全空白，不現痕跡，然若以火烘之，則得黑色之筆跡焉。蓋因硫酸受加熱之作用，即行變濃，紙纖維遂分解而炭化故也。

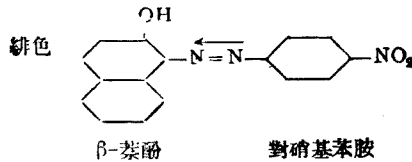
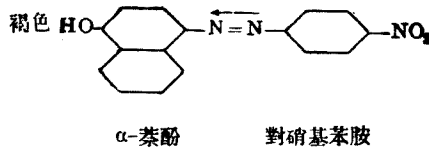
(2) 用牛奶作書，然後以火烘之，於是牛奶中之有機物質，遂先行熱分解而現出黃褐色焉。

(3) 澱粉與碘之呈色反應，常有利用者。用澱粉溶液以作書之後，或則使之與碘汽接觸，或則浸之於碘與碘化鉀之稀薄溶液中，皆可使筆跡現出。至其呈色，如有水存在，則為暗藍色，如水分不足時，則為暗紫色乃至褐色。至於所用之澱粉，則當然除純粹澱粉之外，并可使用米，麵包，馬鈴薯等澱粉質食料也。

(4) 用單寧之稀薄水溶液以作書，其筆跡一見幾完全不能認出，此時若浸之於三氯化鐵或硫酸鐵之水溶液中，則生成所謂鞣酸鐵，而呈黑藍色焉。

(5) 重氮化合物與芳香族酚類或脛胺類行適當之配合，即生出不溶性偶氮色素。祕密墨水亦可以利用此種反應。例如用無色酚類之極稀薄弱鹼性水溶液以作書，俟其乾燥後，再浸之於對硝基苯胺 (*p*-nitro-aniline) 所生之重氮化合物溶液中以現像，此乃普通所慣用之方法也。而此時因成分之選擇法不同，其現出之色調亦不一；例如：





(6) 用某種螢光物質，例如硫酸規那鹽水溶液以作書，而將其筆跡曝露於紫外線之時，則筆跡遂因其螢光之作用而現出焉。

除此以外，竊以為尚有甚多未發表之方法，係利用有機化學反應者。根據著者之經驗而言時，則深信窺破祕密墨水之最簡便方法，乃將可疑之物，置於附有鍍製黑玻璃濾光板之水銀燈下，而曝之於紫外線。蓋雖屬不易鑑識其存在之無色物質，一經紫外線之照射，即各自發出其特有之螢光故也。

最新化學工業大全索引說明

本索引按照王雲五氏發明之「四角號碼檢字法」排列體例如下：

(1) 單字注四角號碼及附角之號碼於本字之左；

(例) 1061₈ 硫

(2) 名詞除第一字四角號碼已見該名詞上面單字用~記號代表外，
第二字取上二角之號碼於本條之上；

(例) 1061₈ 硫

24~化劑

(3) 名詞之第三字仍依號碼順序排列，但不注號碼；

(例) 1061₈ 硫

24~化劑

~化工作

(4) 名詞之下所注數字代表頁數；

(例) 硫化劑 124 即第一百二十四頁。

(5) 每頁版心所列之數字，爲本頁起訖號碼。

(6) 四角號碼檢字法詳見次頁。

第二次改訂 四角號碼檢字法

王雲五發明

第一條 筆畫分為十種，各以號碼代表之如下：

號碼	筆名	筆形	舉例	說明	注意
0	頭	一	言 主 产 产	獨立之點與獨立之橫相結合	0 4 5 6 7 8 9 各
1	橫	一 八 八	天 土 地 江 元 風	包括橫勾與右鉤	種均由數筆合為一
2	垂	丨 丨 丨	山 月 千 則	包括直撇與左鉤	複筆·檢查時過單
3	點	丶 丶	六 不 一 么 之 衣	包括點與捺	筆與複筆並列，應
4	叉	十 义	草 杏 皮 刈 大 葑	兩筆相交	儘量取複筆；如山
5	插	才	才 戈 申 史	一筆通過兩筆以上	作0不作3，寸作
6	方	口	國 鳴 囧 四 甲 由	四邊齊整之形	4 不作 2，厂 作 7
7	角	丿 丨 丨 丨 丨 丨	羽 門 仄 陰 雪 衣 學 罕	橫與垂相接之處	不作 2，ㄇ 作 8 不
8	八	八 ㄨ 人 人	分 頁 羊 余 災 余 疋 午	八字形與其變形	作 3 2，ㄩ 作 9 不
9	小	小 小 小 小 小	尖 糸 孛 呆 惟	小字形與其變形	作 3 3·

第二條 每字祇取四角之筆，其順序：

(一)左上角 (二)右上角 (三)左下角 (四)右下角

(例) (一)左上角..... (二)右上角
(三)左下角..... (四)右下角

檢查時按四角之筆形及順序，每字得四碼：

(例) 顏 = 0123 截 = 4325 驟 = 0789

第三條 字之上部或下部，祇有一筆或一複筆時，無論在何地位，均作左角，其右角作 0。

(例) 宣 直 首 冬 軍 宗 母

每筆用過後，如再充他角，亦作 0。

(例) 干 之 持 掛 火 十 車 時

第四條 由整個口門門所成之字，其下角取內部之筆，但上下左右有他筆時，不在此例。

(例) 囹 = 6043 閉 = 7724 鬪 = 7713

茵 = 4460 瀾 = 3712

0021₃ 充	1010₀ 二	~化乳漿 223	~飽和螺旋形體說 63
44~革 521	38~浴法 429	~化化學說 90	~飽和鏈狀體說 62
~革工業所用之溶劑 522	1010₁ 正	~化物理說 95	
~革製造工程 524	10~硫化 112	~化進劑 155	
~革之物理的試驗 530	1010₇ 亞	~化之理論 88	
~革所用之硝化纖維柔軟劑 523	19~硝酸及硝酸與橡膠之化合物 79	~化之重要事項 241	
魔	~硝基苯及柔酚與橡膠之化合物 83	~化溫度與橡膠之強度之老化性之關係 242	1164₆ 硬
21~術墨水 580	1021₂ 死	~化橡膠之物理性質 105	72~質橡膠製品 225
0022₇ 市	22~後之損傷 281	~化橡膠之機械的性質 108	~質橡膠之硫化 101
61~販革之分析結果 502	1040₉ 平	~化橡膠之性質 105	73~胎 212
0023₁ 應	41~板壓榨化機 232	~化橡膠對於溶劑之性質 113	1223₀ 水
40~力與伸長率之關係 109	1043₀ 天	~化橡膠對於氣體透過性 115	33~溶性羧酸 541
0024₂ 底	23~然橡膠 4	~化中之熱變化 245	71~壓式壓花 496
44~革 414	~然橡膠之製造工程 7	~化反應機構 171	1268₆ 碳
0025₂ 摩	~然單寧之分類 335	44~黃分子之形態與硫化之關係 99	60~黑為主成分之胎面橡膠 192
53~擦橡膠 191	1044₇ 再	~黃分子量因溫度所起之變化 246	1364₇ 酸
0026₁ 磨	25~牛橡膠 141	1064₇ 醇	72~膨化 398
10~面 367	47~鞣工程 416	33~溶性羧酸 541	95~性或鹽基性 517
0041₄ 離	1061₃ 硫	1071₆ 電	1466₁ 醋
38~心分離法 35	13~酸製再生橡膠法 143	47~鞣法 421	13~酸凝固法 26
0128₆ 顏	~酸對於橡膠之作用 84	1090₀ 不	1625₆ 彈
27~色墨水 567, 569	24~化劑 124	77~用硫化物之硫化法 1 2	95~性蛋白 307
0761₇ 記	~化工作 229	87~飽和環狀體說 61	1962₇ 硝
87~綠墨水 551	~化系數與老化性 116		24~化纖維溶劑之收回 529
1000₀ 一	~化係數與抗張力及老化性之關係 118		~化纖維溶劑表 522
38~浴法 425			2010₄ 重
~浴法所用溶液之製造法 439			80~合 197

~皮染料 517	2273₂ 製	~橡膠之氣體透過性 50	~進劑之臨界溫度 170
~皮肉面之染色 516	34~造工程序 181	~橡膠之光學性質 49	~進劑之氧化防止性 178
2116. 黏	~造墨水之鞣酸原料 538	~橡膠之精製及捏練 181	2640. 卑
30~液質 301	44~革原料皮之貯藏法 278	~橡膠機械性質 44	10~爾納法 35
2121₁ 能	2373₂ 袋	~橡膠中之醃類 41	2710. 血
40~力吸說 152	94~料革 408	~橡膠中之礦物質 42	13~球蛋白質 299,300
2191₀ 紅	2421. 化	~橡膠中之不純物 36	40~皮之處理法 277
27~色顏料 132	77~學藥品凝固法 24	~橡膠中之樹脂 37	2720₇ 多
60~墨水 568	2423₁ 德	~橡膠中之氮素及蛋白質含有量白 41	71~脂牛革 410
2224₀ 低	~英,法,硬度之比較表 361	77~膠質 311	2722₇ 角
36~溫硫化及後硫化 241	2454₁ 特	~膠質片粉之製造 322	72~質蛋白 304
71~壓乾燥法 182	15~殊硫化法 238	~膠質纖維之消化 393	2725₇ 伊
2224₇ 變	~殊配合劑 180	~膠質之等電位點 320	10~爾肯打翁法 36
12~形廢橡膠層 144	~殊凝固法 35	2520. 伸	2733₀ 魚
2226₄ 循	~殊堅牢性之墨水 576	77~展裸皮 385	26~白色鉻革之鞣法 431
16~環式抽出法 354	2510. 生	2600₀ 白	40~皮之截面 288
2241₀ 乳	40~存中之外傷 281	27~綑片之製造 29	2760₄ 各
27~漿之化學成分 21	47~橡膠 3	2622₇ 觸	22~種碳黑之比較 132
~漿之保存及濃縮 224	~橡膠產出地方表 11	94~煤毒素說 151	~種生橡膠成分之比較 32
~漿之凝固 21	~橡膠商品名與其植物名表 5	2628₁ 促	60~國橡膠消費量 12
~漿之橡膠製品 222	~橡膠之可塑性 47	30~進劑之種類與必要之硫黃量 244	2792. 網
~漿之性狀及凝固法 19	~橡膠之種類與硫化速度 245	~進劑之活性度 169	50~素組織 310
~漿中之灰分 42	~橡膠之化學性質 56	~進劑之選擇 178	2793₂ 綠
~漿採集 15	~橡膠之樹脂含有量 37		27~色顏料 134
2260. 刮	~橡膠之普通物理性質 43		60~墨水 569
27~漿工作 201			
44~革之目的及刮革機 487			
77~膠及貼裏 195			

2868₀ 鹼	3516₀ 油	3830₄ 遊	4439₄ 蘇
22~製再生橡膠法 142	00~膏 144	00~離酸之定量 561	40~枋色素 565
3010₁ 空	22~製再生橡膠法 143	4022₇ 內	~枋墨水 565
33~心橡膠製品 215	3530₉ 速	73~胎之成形 211	~枋墨水之製法 566
~心車胎 205	47~鞣法 421	布	4450₆ 革
3040₄ 安	3611₁ 混	50~拉滿式乾燥室 479	30~之耐熱性 509
30~全墨水 576	26~和工作 186	有	~之平面積測定機 500
3077₂ 密	3611₇ 溫	42~機化學反應之祕 582	~之比重 508
77~閉式混合機 189	00~度對於皮質吸銘 464	密墨水 582	~之物理性質 508
3112₇ 瀰	之影響 464	~機促進劑一覽表 158	~之乾燥及整理工 477
48~散說 97	3622₇ 褐	~機性硫化促進劑 157	~之抗張力 509
3260₀ 割	27~色鋼片 32	4024₇ 皮	~之厚度測定法 500
40~皮方法 15	3714₇ 沒	30~之化學的組成 292	~之氣性 509
3316₈ 溶	80~食子酸 548	~之組織 285	4451₀ 靴
02~劑之橡膠膨潤度 115	浸	~之浸水 385	10~面革 408
3320₀ 祕	13~酸 398	44~帶革 412	4451₄ 鞋
30~密墨水 560	~酸之理論 399	~革工業 263	00~底用橡膠 191
3322₇ 補	~酸法 278	~革工業用水 361	4471₁ 老
13~強劑 135	35~漬法 514	~革之利用表 275	24~化上之機構 151
3411₁ 洗	71~灰 377	50~中之無機物 318	~化防止劑 150
37~濯墨水 577	3730₂ 過	4080₁ 眞	~化防止劑一覽表 148
3411₂ 沈	80~氧化物破壞說 151	30~空式抽出機 354	~化防止劑使用效 163
37~澱數 446	3813₇ 冷	4395₀ 栽	果之實例 153
3411₆ 淹	35~凍法 35	40~培橡膠 9	~化性 51,116
35~漬工程 416	43~式硫化法 386	4410₇ 藍	4471₇ 世
3490₄ 染	3815₇ 海	27~色顏料 134	60~界之生橡膠生產 額 10
94~料並用時之情形 517	26~綿狀橡膠 216	4433₁ 熱	4480₆ 黃
3512₇ 清	~綿橡膠 214	10~硫化法 229	27~色顏料 134
1~蛋白質 299	3824₇ 複	16~彈性之關係 45	
	30~寫墨水 573	80~氣硫化室 235	

4490. 樹
 28~齡與橡膠產量 18
 40~皮消費量與滲出乳漿量 17
4490₄ 藥
 60~品凝固法 26
4490. 萊
 40~布暨希地方之毛皮工廠 519
4493₄ 模
 12~型橡膠製品 214
 ~型橡膠玩具 214
4600. 加
 78~鹽乾皮 278
4680. 賀
 44~芝滿氏 70
4759₄ 鞣
 13~酸 538
 ~酸及沒食子酸之定量 559
 ~酸之抽出及精製 540
 ~酸之性質及構造 541
 ~酸鐵以外之筆記墨水 565
 ~酸鐵之構造 547
 ~酸鐵之本性問題 544
 ~酸鐵墨水 536
 ~酸鐵墨水之試驗法 555
 ~酸鐵墨水之成分 536

~酸鐵墨水成分之配合 550
 20~毛皮法 512
 40~皮 363
 ~皮之目的及其意義 274
4793₂ 橡
 77~膠工業 1
 ~膠碳氫化合物之衍生物 78
 ~膠蛋白質 39
 ~膠配合劑 124
 ~膠製品之製造 205
 ~膠製品之製造準備工程 181
 ~膠製品之加工整理 251
 ~膠製品之性能試驗 252
 ~膠包皮電線 219
 ~膠之疲乏試驗 258
 ~膠之磨損試驗 256
 ~膠之硫化 88
 ~膠之可塑性 253
 ~膠之電性 119
 ~膠之硬度及比重 260
 ~膠之發見 3
 ~膠之碘化物 79
 ~膠之鹵素氫化合物 79
 ~膠之剝離試驗 258
 ~膠之變形 254
 ~膠之臭氧化物 82

~膠之組成及分子量 56
 ~膠之滯後現象試驗 254
 ~膠之溴化物 78
 ~膠之熱分解生成物 57
 ~膠之抗張力及伸率試驗 252
 ~膠之扯裂試驗 257
 ~膠之風曲試驗 259
 ~膠之氯化物 78
 ~膠之氫添加物 82
 ~膠之分子構造 59
 ~膠之氧化物 80
 ~膠溶液之硫化 250
 ~膠對於電之性質 50
 ~膠對於溶劑之性質 52
 ~膠皮帶 214
 ~膠鞋 27
 ~膠老化試驗 260
 ~膠樹之栽培及乳漿之採取 12
 ~膠樹之分類 6
 ~膠與硫及硫化物之作用 87
 ~膠與鹵之作用 85
 ~膠與金屬及金屬鹽類之作用 86
 ~膠與氯化銻等之附加化合物 83

~膠着色劑 123
4816. 增
 30~容劑 141
4841₇ 乾
 40~皮之處理法 278
 ~皮之浸水 371
5000. 中
 60~國生皮之產銷狀況 268
 95~性鹽對於皮質吸着銻鹽之影響 472
車
 58~輪胎面被覆橡膠 192
 73~胎表面橡膠 191
 ~胎類 205
5102. 打
 10~可士他法 35
 30~字機墨水 574
 77~印複寫墨水 571
 ~印墨水 571
5202₁ 折
 00~裏說 98
5303₄ 挨
 47~姆卡法 38
5309₁ 擦
 90~光工程 491
5320. 威
 12~形工程 205
威
 21~卡姆法 35

5401₆ 搯	~寧之有機化學 331	7121₄ 壓	7823₃ 隧
90~光澤劑 491	~寧之抽出 353	12~延工作 193	38~道式乾燥室 478
5601₄ 捏	~寧之等電值點 347	22~出工作 199	7829₄ 除
25~練工程 184	~寧溶液之電位差 345	41~坏工作 197	40~去過剩之亞溴酸法 446
~練機 184	~寧溶液之沈澱 348	7126₁ 脂	8000₀ 人
5708₂ 軟	~寧革暗色化之理論 406	70~肪成分 315	34~造乳漿 224
02~劑之效果一覽表 145	~寧鞣法 408	7129₆ 原	~造革 521
24~化劑 144	~寧鞣革法 405	94~料橡膠種類與硫化速度 244	8011₇ 氯
5815₃ 蟻	~寧鞣革法之理論 405	~料皮之損傷 281	10~丁二烯橡膠 76
14~醛液法 279	~寧抽出量與溫度之關係 355	7132₇ 馬	24~化硫之硫化法 101
5905₂ 撐	~寧原料 329	10~爾式乾燥室 479	~化鉍之影響 398
11~張 491	87~鉻鞣液之計算 443	7220₀ 刷	氫
6010₀ 日	~鉻鞣液之鹽基度 444	20~毛法 514	80~氧基酸鹽在鉻鞣中之影響 465
50~本之畜製革輸出入關 268	6704₇ 吸	7480₉ 髮	8022₇ 分
6010₄ 墨	80~着說 95	36~燙精製機 496	17~子化合物生成說 151
12~水工業 533	6806₁ 哈	7521₈ 體	8033₁ 無
6021₀ 四	10~爾氏 70	50~表色素蛋白 303	42~機化學反應之祕密墨水 580
74~肢動皮物之截面 286	~爾氏之研究 60	7523₂ 胰	~機促進劑 155
6033₁ 黑	7022₇ 防	30~液素水解彈性蛋白質纖維與PH值之關係 391	78~鹽乾皮 278
27~色顏料 131	12~水布 220	7744₁ 開	80~氮磺化促進劑 164
6138₆ 顯	7064₁ 辟	08~放捏和機與密閉捏和機之比較 191	8060₁ 合
72~隱墨水 580	40~奇氏氣體硫化法 238	7810₇ 鹽	53~成橡膠 69
6233₉ 懸	7121₂ 厄	25~生皮之浸水 369	~成橡膠之品質 75
20~垂工程 415	34~波式磨裏及刷革機 490	40~皮之浸水 363	~成單寧之分類 240
6650₆ 單		48~乾皮之浸水 370	8060₇ 含
30~寧(鞣質)之化學 329		7821₆ 脫	80~氮磺化促進劑 164
~寧之生成 329		20~毛 377	
~寧之物理化學 345		71~灰 389	

8073₂ 食	8771₂ 飽
78~鹽昇華物法 279	26~和環狀體說 68
~鹽與二氧化硫溶 液法 279	8834₁ 等
~鹽氯化鈉法 279	10~電位點之意義 320
8315₀ 鐵	~電位點之決定 322
30~之定量 560	8850₇ 筆
8513₂ 錶	07~記墨水 552
12~型磷化機 234	8877₇ 管
8713₂ 銀	91~類 212
10~面外表之蛋白質 310	~類及皮帶 212
~面之花紋 237	9181₄ 煙
8716₄ 鉻	22~片之製造 26
30~液濃度對於鉻吸 着之影響 469	~片之摺練 192
~之定量法 445	9220₀ 削
47~糕工程中所發生 之諸障礙 434	22~製板 198
~糕法 425	40~肉 385
~糕法之沿革 423	44~革之目的及削皮 機 484
~糕法與單寧糕法 之比較 437	(I.G.)德國顏料公司 之方法 433
~糕皮之理論 424	X射線分析之構造研 究 64
~糕革廢屑之利用 法 436	
~糕革之中和度對 於加脂工程之 影響 436	
~糕革法 423	
67~吸着量與時間之 關係 466	
78~鹽之鹽基度及吸 着量 463	
~鹽之性質 447	

