



27

塑 料 工 業

附照相材料工業



商務印書館

增訂化學工業大全

(27)

塑 料 工 業

厚木勝基原著
舒維嶽原譯
呂克明補譯修訂

照 相 材 料 工 業

鈴木庸生原著
郝新吾原譯
呂克明補譯修訂

商 務 印 書 館 出 版

增訂版附言

本書總輯原名“最新化學工業大全”，是我館於1935年冬，根據日本新光社1933年版“最新化學工業大系”全書，約國內專家譯出，在一年半內陸續出版的。全書共十五冊，凡五十八篇，約六百萬字，包括化學工業應有的各部門，材料豐富，論述精審，在當時是一部介紹化工新技術的較大出版物，成為國內化學工業界的重要參考書。全書出齊以後，初版不久售完，其後曾重印四次，銷行很廣。但本書自從出版迄今，已歷十五六年，這一期間，化工方面不絕有新的發明和進步，所以必須加以增訂。查日文原書曾於1938年改訂一次，復於1943至44年間徹底修訂，加入了不少新材料。全書除第六、第十、第十五三冊，未見修訂外，其餘十二冊，都用“三訂增補版”的名稱發行。這“三訂增補版”自從出書以來，也有了六七年之久，未及將第二次世界大戰期間以及戰後的新材料列入，在今天看來，仍不能稱為最新，然供作我國工業家及化工技術人員參考，實際上有其相當的價值。茲因我館舊譯本早已全部售缺，國內還有不少讀者需求這書，為配合國家經濟建設高潮的來到，實有再出增訂版的必要。故自本年初起，即根據日文原書“三訂增補版”各冊及1938年改訂版第六、第十、第十五三冊，重行補譯修訂，稱為“增訂化學工業大全”；並為便利讀者購買起見，特將全書所含各篇，按照化學工業一般分類方法，另作適宜的配合，分成三十四冊，各冊均以主要內容的篇名為書名，陸續出版，以便選購。全書計畫編訂，由鄒尙熊先生主持，補譯校修，由張聲、呂克明兩先生擔任，閱稿整理，由舒重則先生負責。

商務印書館 1951年12月

目 次

第一篇 總說	1
第二篇 纖維素塑料	3
第一章 賽璐珞	9
第一節 硝酸纖維素之製造	10
1. 原料纖維素	10
2. 纖維素之硝化理論	15
3. 硝化操作	18
4. 硝酸纖維素之精製	26
5. 硝酸纖維素之除水	33
6. 低黏度硝酸纖維素之製造	38
7. 硝酸纖維素之性質及試驗法	40
第二節 賽璐珞之製造	48
1. 原料	49
2. 原料配合	56
3. 捏和	57
4. 濾過	58
5. 壓延	58
6. 壓榨	60
7. 切斷	61
8. 賽璐珞之着色及做造花樣	62
9. 乾燥	64
10. 上光	65
第三節 賽璐珞之性質	66
1. 組成	66
2. 透明性及色	66
3. 物理的常數	66
4. 對於試藥之作用及溶解性	66

5. 由熱所起之變化	67
6. 熱分解與發火燃燒	67
7. 自然分解與自然發火	68
8. 燃燒與燃燒生成物	70
9. 強伸度	71
第四節 賽璐珞之加工	72
第二章 難燃性或不燃性賽璐珞	74
第三章 醋酸纖維素塑料	76
第一節 醋酸纖維素之製造	77
第二節 醋酸纖維素塑料之製造	77
1. 溶劑、增塑劑、軟化劑	77
2. 塑料製造法	81
第三節 醋酸纖維素與橡膠混合之塑料	82
第四章 蟻酸纖維素及其纖維素酯之塑料	83
1. 蟻酸纖維素	83
2. 高級脂肪族纖維素	83
3. 苯甲酸纖維素	83
4. 混合酯	83
第五章 纖維素醚塑料	85
第一節 甲基纖維素	85
第二節 乙基纖維素	86
1. 製造	86
2. 性質	87
第三節 苄基纖維素	88
1. 製造	88
2. 性質	89
第四節 纖維素醚塑料	90
第六章 維絲膏	91
第七章 纖維素酯軟片	93
第一節 軟片之製造	93
1. 溶液之製造	93
2. 過濾	94

3. 製膜	95
4. 軟片之前處理	96
5. 感光乳劑之塗布	96
6. 軟片之整理	97
第八章 玻璃紙	98
第一節 玻璃紙之製造	98
1. 流出口及凝固液	98
2. 後段處理	99
第二節 玻璃紙之性質	100
第三篇 蛋白質塑料	101
第一章 酪素塑料	101
第一節 酪素之性質	102
第二節 酪素之製造	104
1. 酸法	104
2. 酵素法	105
第三節 酪素之膠化	105
第四節 酪素塑料之製造	106
1. 膠化成形	107
2. 硬化	108
3. 各種酪素塑料製造法	109
第五節 酪素塑料之性質	110
第二章 酪素以外之蛋白質塑料	111
第四篇 合成樹脂(縮合塑料)	113
第一章 樹脂化反應	114
第二章 酚醛樹脂(電木)	117
第一節 酚與甲醛之反應	117
第二節 原料	120
1. 酚類	120
2. 甲醛	121
3. 觸媒	121

第三節 縮合工程	121
1. 縮合	121
2. 精製	122
3. 硬化	122
第四節 成形用之酚樹脂	123
第五節 白氏塑膠之性質	124
第三章 氨基樹脂	125
第一節 尿素之縮合反應	125
第二節 縮合法	127
1. 不用縮合劑之法	127
2. 用酸性縮合劑之縮合法	127
3. 用鹼性縮合劑之縮合法	127
第三節 成型粉之製造	128
第四節 尿素縮合物之性質	128
第四章 乙烯樹脂	129
第五章 丙烯酸及甲基丙烯酸酯樹脂	133
第六章 苯乙烯樹脂	135
第七章 醇酸樹脂	136
第八章 苯駢呋喃及苯駢環丙烯樹脂	137

塑 料 工 業

第一篇 總說

塑料 (plastics 亦譯可塑物或受範物) 云者, 就廣義言之, 即有可塑性 (plasticity) 之物質也。可塑性 (又稱受範性) 之定義, 容後述之。然若就通俗的解釋, 以物質之可得塑造成形之性質為可塑性時, 則用水練成之黏土塊、地瀝青 (asphalt)、澱粉糊等, 亦應認為塑料。然一切物質, 幾乎多少皆有可塑性, 故通稱凡有可塑性者均為塑料, 則未可也。

在工業上特稱為塑料者, 乃指可以利用其可塑性以製作種種用品之物質也。其顯著之例, 如賽璐珞 (celluloid) 及電木 (或稱白氏塑膠) (bakelite) 是。賽璐珞在常溫為有彈性硬性之固體, 而在 $90 \sim 100^{\circ}\text{C}$. 之高溫, 則成可塑性之固體, 為純粹之塑料。如於此種狀態之下, 塑為一定之形而冷卻之, 則即取所塑之形而硬化, 變為彈性體。又電木為硬度頗大之彈性體, 而於其生成中間所得之製品, 為富於可塑性之半固體物質, 可自由塑造成形, 如將此成形物加熱時, 則就所塑之形體而硬化。賽璐珞及與其類似性質之物, 稱為熱塑料, 其可塑性為可逆。而電木及與其類似之物, 稱為熱硬化性塑料, 其可塑性為不可逆。然不拘其屬於何種, 得於某狀態或某條件或某時期發現其有充分之可塑性, 可用模型以成加工物者, 工業上通稱之為塑料。

欲徹底了解塑料工業, 須根本明瞭可塑性。然可塑性為極複雜之性

質，其定義及測定法尙無定說。

可塑性非單一之性質，至少由物質之柔軟性與永久的變形之二因子而成。卡老(Karrer: *Ind. Eng. Chem.*; 1929, 772)氏爲之定義曰：“Plasticity is the susceptibility to and the retentivity of deformation”即以物質之柔軟性與永久的變形表示可塑性也。蓋雖有同一之柔軟性，並由相同之壓力，使之成形而得之二個物質，其維持其塑成體之力或有不同，故變形之維持力爲可塑性之要件；反之其變形之維持力相等，而使其變形，亦有難易，故柔軟性又爲一要件。所謂可塑性大者，即得以小力變其形；換言之，十分柔軟，而且能永久維持其變形也。然則比較可塑性之大小，應如何而可？乃一問題也。

卡老氏規定單位可塑度 (unit plasticity)，下如次之定義：即於一定之標準條件下，以 1 仟克/平方釐米之力，作用 1 秒鐘，所生永久之一定變形，爲該物質之單位可塑度。例如以 F 仟克/平方釐米之力，作用於物質 1 秒鐘，設對於物質之原形，生 $D\%$ 之永久變形，則其可塑度 P 爲

$$P = c \frac{D}{F}$$

式中之 c 爲常數。

而 F 乃物質硬度之函數，故爲柔軟度之逆數，若以 s 表柔軟度之函數，則 P 又可改書如下式：

$$P = sD$$

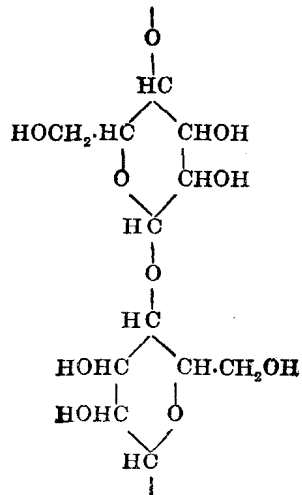
關於可塑性所由生成之原因，無正確之說明。塑料通常爲膠體 (colloid)，由高級分子而成。故可推想，可塑性乃基因於膠體性高級分子在牽引範圍內之轉位也。

第二篇 纖維素塑料

纖維素塑料者，以纖維素、纖維素酯、纖維素醚等爲主成分之具有熱可塑性之物質也。

纖維素自身本爲一種可塑性物，如棉、麻、亞麻等天然纖維，施以張力則伸長，而其伸長變形之大部分，皆屬於可塑性。人造絲則此性尤大。纖維如用爲紡織原料時，此可塑性與纖維之強度、彈性，同爲重要之性質。然纖維素雖爲可塑性物質，其供纖維用者，并非直接應用其可塑性。蓋纖維素之可塑性，不大顯著，若專利用此性，則尙不充分也。

纖維素塑料以由纖維素酯或纖維素醚構成者爲主。纖維分子中之 OH 基變爲酯或醚時，則可塑性大增。其原因雖未明瞭，據岑肯斯 (W. J. Jenkins: *J. Soc. Chem. Ind.* 1933, 241) 氏之說明則如次：纖維素係由葡萄糖之多數分子，在 (1) 及 (4) 之碳鏈上成配醣物結合之鏈狀分子所構成。而此鏈狀分子，乃由凡得瓦爾 (Van der Waal) 氏親和力互以側面相膠着。似其分子內之葡萄糖母體中之氫氧基與鄰接之他分子內葡萄糖母體之氫氧基互相吸引也。即以馬克、梅雅 (Mark und Meyer) 之式示之，則知次示之纖維素分子式中之 OH 基與鄰接之分子中之 OH 基互相吸引也。基因於氫氧基所生之膠着力，極爲強大，係與 27,000 卡/摩爾之熱量相當，然氫氧基



一成為酯或醚，則膠着力減少，尤其在酯基或醚基之分子大時，則膠着力愈形微弱。哈給同 (Hagedorn: *Celluloschemie*, 1930, 12) 氏測定各種纖維素酯及纖維素醚之強伸度，曾示其結果如次：

纖維素酯及醚之強伸度

纖 維 素 酯 及 醚	強度 kg./mm. ²	伸 度 %
醋酸纖維素(cellulose acetate)	8~12	15~25
丙酸纖維素(cellulose propionate)	6~7	10~15
丁酸纖維素(cellulose butyrate)	5~6	8~10
戊酸纖維素(cellulose valerate)	4~5	18~25
己酸纖維素(cellulose caproate)	2~3	60
壬酸纖維素(cellulose pelargonate)	3.5~4.0	20~30
十二酸纖維素(cellulose laurate)	0.8~1.0	100~130
硬脂酸纖維素(cellulose stearate)	0.5	140
六氯化苯甲酸纖維素(cell. naphthenate)	0.3	110
乙醚丙酸纖維素(cell. acetopropionate)	9.7	12
乙醚丁酸纖維素(cell. acetobutyrate)	7.3~8.5	20~25
乙醚丁十二酸纖維素(cell. acetobutyl laurate)	3.5	85
乙醚苯甲酸纖維素(cell. acetobenzoate)	8.3	12
乙醚十二酸纖維素(cell. acetolaurate)	2~3	60~85
丁十二酸纖維素(cell. butyl laurate)	3.5~5.0	60~70
丁苯甲酸纖維素(cell. butylbenzoate)	7.0	35
六氯化苯甲酸 } 十二酸纖維素 }	(cell. naphthenelaurate)	1.2
乙基纖維素(ethyl cellulose)	5.5~6.5	25~30
丙基纖維素(propyl cellulose)	5.5~6.0	25~30
丁基纖維素(butyl cellulose)	3.0	27
苄基纖維素(benzyl cellulose)	5.0~6.0	25~30
乙丁基纖維素(ethyl butyl cellulose)	6.0~6.5	30
乙苄基纖維素(ethyl benzyl cellulose)	6.0~6.5	12
丙苄基纖維素(propyl benzyl cellulose)	5.0	18
丁苄基纖維素(butyl benzyl cellulose)	4.5	28

由上表觀之，其強度：醋酸纖維素雖為 8~12 仟克/平方毫米，而脂肪酸之愈為高級者則愈減少。如硬脂酸纖維素之強度，不過為 0.5 仟克/平方毫米耳。然其伸度：醋酸纖維素為 25%，而硬脂酸纖維素則在

140% 以上。即纖維素分子中之氫氧基以酯基或醚基取代者，則其吸引力變弱，而此酯基或醚基之分子愈大，則其吸引力愈弱。此種事實，可用極性吸着力與極性度為比例之推論以說明之。

然當製高級之酯時，其酯化，須用激烈之處理，故纖維素分子必起斷裂，強度之低下，想由於此結果也。

纖維素酯或醚，能溶於有機溶劑，其溶液為膠體溶液，詳言之，即親有機溶劑之懸膠體 (organophilic sol) 也。此或由於纖維素酯或醚成為分子或胞粒 (micelle) 狀態而分散故也。完全之纖維素分子，其大小約為長 5000 Å，寬 5 Å，而其分散於溶液中者，因崩壞分裂，或較此為小。然無論如何，分散粒子必較大而且含多量溶劑，即所謂起膨脹者也。

纖維素酯或醚之溶液，為模範之親液懸膠體 (lyophilic sol)，黏度極大。若約含 7% 以上之濃度，即顯示可塑性。此溶液不滲析 (dialysis)，且無滲透壓，即有亦甚小，呈丁鐸爾現象 (Tyndall phenomena)。

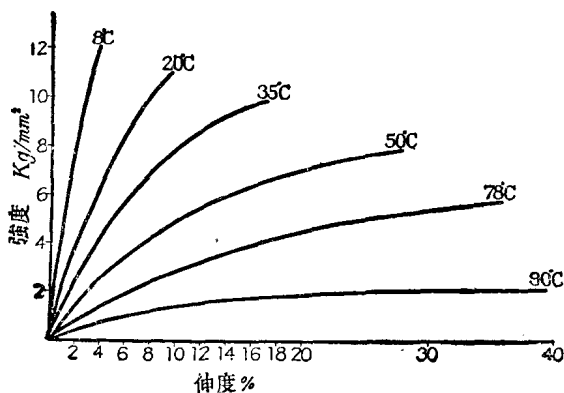
加水或非溶劑於纖維素酯或醚之懸膠體時，則起凝聚，而使纖維素酯或醚沈澱析出。惟由是而得之凝膠體 (gel)，易陷於不連續性之組織，故製塑料時，通常蒸發膠體溶液，使纖維素酯或醚固化而成凝膠體。

將溶纖維素酯或醚於有機溶劑而得之膠體溶液，流布於玻璃板或平滑之金屬板上，使溶劑蒸發，則得表面平滑而富其光澤之纖維素酯或醚之透明膜。於此膜中，纖維素酯或醚之分子或胞粒，雖皆取雜亂之方向而排列，然在製膜時，若加特別之張力於一方，則可循此方向，排列長軸，而取定位。分子或胞粒之取定位者，其膜之強度增大，而伸度則減小。

薄膜之製法，已如上述：將纖維素酯或醚之溶液，流布平板上，蒸發其溶劑即得。至如賽璐珞，Cellon 等之厚板，則用比較少量之溶劑與纖維素酯共同捏和成形，然後蒸發溶劑以製造之。但無論何種方法，其根本原理：則溶解纖維素酯或醚於溶劑，使胞粒分散，然後蒸發溶劑，同時

使胞粒凝結成一定之組織。

單純之纖維素酯或醚已有相當大之可塑性，溫度上昇，則其可塑性隨之增大，卒至彈性全失，而變為純可塑性。著者曾製就硝酸纖維素之皮膜而測定其強伸度曲線，實驗之結果如第 1 圖所示。



第 1 圖 硝酸纖維素皮膜之強伸度

觀第 1 圖，可知硝酸纖維素在低溫時，強度大而伸度小，且其伸度示有相當之彈性伸長；然溫度上昇，則強度隨之減小，伸度隨之增大，而其伸度之大部分，則屬可塑性之伸長。

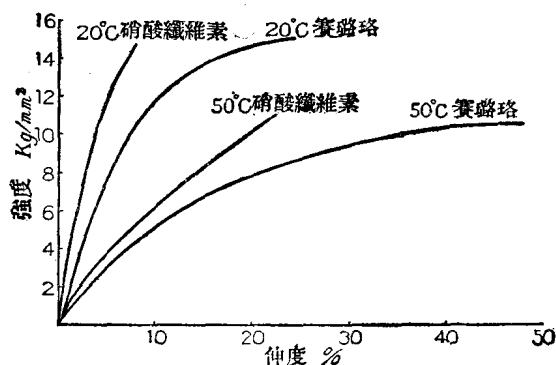
纖維素酯及醚之可塑性，在實用上尚認為不充分，故為增大其可塑性起見，特添加增塑劑 (plasticizer)。如是則可塑性大增，而熱可塑性更著。

例如添加樟腦 25% 於硝酸纖維素而成之賽璐珞，可得如第 2 圖所示之強伸度性。

增塑劑乃纖維素酯或醚之溶劑，通常為固體，或沸點極高之液體。關於增塑劑之作用，僅知其能使纖維素酯或醚之可塑性增大而已，至其作用之機構，則尚未明。但增塑劑之添加量有適當之值，用得其適量時，則纖維素酯或醚之強伸度，可得最大。謝巴德 (Sheppard: *J. Physical*

Chem., 1931, 35, 2498) 氏加一定應力於賽璐珞膜, 研究伸長對於時間

之關係曲線, 謂賽璐珞中之樟腦量, 在 35% 以下時, 其賽璐珞由硝酸纖維素與硝酸纖維素樟腦複合體而成; 若為 50% 以上時, 則該賽璐珞由樟腦與硝酸纖維素樟腦複合體而成云。又卡芝、德



第 2 圖 賽璐珞之強伸度

爾克曾 (Katz: Z. Phys. Chem., 1930, 151, 145) 諸氏製就不含增塑劑之賽璐珞, 及含有樟腦、二苯基二乙脲 (centralit)、小茴香酮 (fenchone)、薄荷酮 (menthone)、烯萵酮 (carvone)、環己酮 (cyclohexanone), 及其他增塑劑之各種含量之賽璐珞, 得此等賽璐珞之 X 射線干涉圖而比較之, 謂硝酸纖維素與增塑劑, 起局部的化合, 造成複合體云。要之, 增塑劑與纖維素酯或醚, 得視為分子的結合或吸附者也。其結合或吸附作用, 想或由於二者之極性基所致。纖維素酯或醚, 當其吸附增塑劑於其分子之周圍, 或實際上胞粒之周圍, 則分子或胞粒相互之吸引力, 因而微弱, 易起變位, 因其變位為恆久性, 故發見其有較大之可塑性也。增塑劑之為液體者, 易起分子或胞粒之轉位, 尤以液體有介在多分子層間之性質, 故更增大其可塑性。

有似增塑劑而實非之軟化劑, 例如蓖麻子油是也。若添加此物, 則此物於分子或胞粒之間成獨立相而存在, 或纖維素酯或醚之可塑性甚增大, 但強度則極減小。

纖維素塑料之特長: 在常溫有較大之彈性, 硬度亦高, 惟加熱則彈

性、硬度均減，多數當熱至 $90 \sim 100^{\circ}\text{C}$. 時，則失其彈性，而成純粹塑料，可隨意塑造，及其冷後，即成所塑造之形態，而復具彈性與硬度。故纖維素塑料之加工，簡單容易，而且具有使用上必要之彈性、硬度、強度等性質，此實細工材料之最適當者也。

纖維素塑料，在理論上，凡纖維素酯或醚，均可使用。但其中有因製法之缺點，致纖維素起激劇之分解者；或因製造費過高，而不能實行者。現今實際可用者，僅

硝酸纖維素之塑料——賽璐珞及其他

硝酸纖維素之塑料——Cellone 及其他

而已。苧基纖維素塑料，已近工業製造之時期，惟尚未達成功之域耳。

纖維素塑料中發見最早而現又多量製造者，賽璐珞是也。惟因其有可燃性之一大缺點，於是充此代用品之醋酸纖維素塑料，遂漸次發達。但醋酸纖維素自身之強度、彈性、可塑性，均較劣於硝酸纖維素，且無適當增塑劑，因是欲製成如賽璐珞之有優良之機械性質者，不可得也。然若更闡明醋酸纖維素之化學，以之推知其適當增塑劑之化學結構，則或可由合成法，得發見完全之增塑劑焉。

纖維素醚之如苧基纖維素者，於工業方面尚在萌芽時期，其真正性質亦尚未明。故欲其在工業的塑料界中佔重要之地位，尚需多大之研究。至其具有不燃性及抵抗酸鹼等性質，則其將來之希望正無窮也。

纖維素塑料之製造：由（1）纖維素酯或醚之製造，（2）纖維素酯或醚之膠化於溶劑，（3）膠化物之捏和、壓延、壓榨、切斷等造形工作，（4）着色及其他加工等工程而成。此等工程，固可以科學管理之，然實際操作上，有賴於經驗者亦至多。蓋纖維素之性質，複雜難明，加之其膠體變化之真相，在今日吾人之知識，尚難充分明悉，自不獲已也。

第一章 賽璐珞

賽璐珞 (celluloid) 乃美人海耶特 (John Wesley Hyatt) 氏及英人巴克斯 (Alexander Parkes) 氏於 1869 年各自單獨發明之物。

海耶特氏稱硝酸纖維素與樟腦之膠化物爲賽璐珞。最初欲以此製印刷滾子、打彈子之球等。巴克斯氏不名之爲 celluloid，而稱之爲 zylonite。但現今此原係商標名之賽璐珞，已普遍使用之矣。

賽璐珞由硝酸纖維素約 75%，與樟腦約 25% 而成。此外尚含有顏料、染料、填充劑、穩定劑等第二類成分。此等第二類成分，大半成膠體狀而分散存在於賽璐珞中。

賽璐珞之製造，分爲 (1) 硝酸纖維素之製造、精製、乾燥，(2) 硝酸纖維素之膠化於樟腦酒精液，(3) 膠化物即賽璐珞原質之捏和、壓延、壓榨、切斷、乾燥、上光等工程。賽璐珞，無論大小規模，均得製造之。但同時製造硝酸纖維素時，則以大規模爲安全，而且於經濟上爲有利。

賽璐珞之製法有多種，然大別之可分二派，即 (1) 依據海耶特氏所發明之乾式法，(2) 以巴克斯氏方法爲基礎之溼式法是也。乾式法發達於美國，溼式法完成於德國。乾式法爲賽璐珞製造之專用法，而溼式法則與硝酸纖維素、無煙火藥即發射藥等製造時所用之法，大體相同。故製造賽璐珞之溼式法工廠，可以隨時改爲發射藥之製造廠。就此點論之，則賽璐珞工廠，對於國防方面，實有重大之意義在焉。

賽璐珞之製造工程，自製造硝酸纖維素起，至精製止，乾式、溼式皆同。但自硝酸纖維素用離心法，或其他方法除水，使成爲含水量約 30 ~ 35% 之溼潤棉藥以後，其餘處理則各異。在乾式法，即先混合溼潤硝酸纖維素與樟腦，次行壓榨除水，最後添加酒精於其中；而溼式法，則先以

酒精處理溼潤硝酸纖維素，以除水分，同時成為含酒精之硝酸纖維素，然後加樟腦於其中。是乾溼二法之差異，即在硝酸纖維素之除水法耳。至若硝酸纖維素、樟腦、酒精等配合物之處理法，則皆同。

第一節 硝酸纖維素之製造

當工業上製造硝酸纖維素時，對於次列條件：(1)原料纖維素，(2)混酸，(3)硝化器等，必須加以考究。

1. 原料纖維素 供硝酸纖維素原料用之纖維素，就理論而言，但求純粹已耳，無論其為棉纖維、韌皮纖維、木材纖維之任何纖維，均無不可。然實際則不然，蓋原料之植物不同，則提取之纖維素，性質亦隨之而稍異。例如棉纖維，本以比較純粹之狀態而產出，易於精製，故棉纖維素可成純粹而且不變質之狀態以得之。然木材纖維之提取，須經較激烈之化學處理，因是纖維素起變質，且不純分不易完全除去，往往殘留於其中。通常由棉纖維素而得之賽璐珞，富於彈性，幾呈無色透明、安定度高，而由木纖維素所得之賽璐珞，其可塑性大，稍帶黃色，安定度低。然若將木纖維素預先加以特別之精製，亦能除去賽璐珞之帶色，增高其安定度。惟當精製之時，有種種不易處理之問題，隨之發生耳。

又棉纖維素與木纖維素之化學結構雖同，然其分子之大小，胞粒之大小，是否與其本質相異，亦屬疑問。設分子或胞粒之大小有差異，則膠體性必不同，如斯勢將影響及於賽璐珞之機械性質矣。

又棉纖維與木纖維之形態及組織之差異，亦為誘起硝化反應不同之一原因。

韌皮纖維雖間或用之而已，然由其精製纖維素而得之硝化物之性質，似位於棉纖維素與木纖維素之硝化物之中間。至若蕁類之纖維素，因難於精製，尤以該纖維之性質，在硝化作用時易起膠化，故不能供作