

油漆

研究化學工業者之五勿五須

(1) 勿人云亦云。須詳究所以然。

(2) 勿奉書本講義爲聖經。須多看化學報。

(3) 勿鄙視土法工業。須按科學方法辨別若者爲優點。若者爲劣點。若者可以不必要。若者宜以機械代人工。

(4) 勿看輕勞働。須知同工人談一席話勝讀十年工業書。化學全部過來人之經驗而已。

(5) 勿以畢業爲業已畢。須利用已成基礎見習海外。以資深造。

本書首列參考線索。備學者自修尋味之用。次論油漆、油墨、油氈、漆布之製造法及油漆用法。卷末附圖。

民國十一年冬月作者識

參考線索

關於油漆油墨等工業參考書可讀者有

Lewkowitsch—Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats, and Waxes.

Battle—Handbook of Industrial Oil Engineering.

Laucks—The Commercial Oils.

Fryer—Weston—Oils Fats and Waxes.

Wright—Oils Fats Waxes and Their Manufactured Products.

Martin—Manufacture Refining and Analysis of Oils Fats and Waxes.

Southcomb—Chemistry of the Oil Industries.

Andes—Animal Fats and Oils.

Andes—Vegetable Fats and Oils.

Andes—Drying Oils, Boiled Oils etc.

Hibert—Chemistry of Cellulose.

Worden—Technology of Cellulose Esters.

Chalmers—The Production and Treatment of Vegetable Oils.

Gill—Oil Analysis.

Lewkowitsch-Laboratory Companion to Oil and Fat Industries.

Gardner-Schaeffer-Analysis of Paints and Painting Materials.

Sabin-Bottler-German and American Varnish Making.

Livache-McIntosh-Manufacture of Varnishes.

Sabin-Technology of Paint and Varnish.

Toch-How to Paint Permanent Pictures.

Toch-Chemistry and Technology of Paints.

Smith-Manufacture of Paints.

Gardner-Papers on Paint and Varnish.

Gardner-Paint Technology and Tests.

Seymour-Modern Printing Inks.

Underwood-Sullivan-Chemistry and Technology of Printing Inks.

Scherer-Salter-Casein.

下列係1909-1922關於油漆油墨等工業之事項及出處

金屬養化與油漆護膜之關係 J. Ind. Eng. Chem. (1)754(5)

968(7)510

油漆車輛之手續 J.(2)130(7)803

油漆之科學製造法及應用 J(2)87

樹膠工業 Chem. Met. Eng. (22)792

亞麻仁油 J(3)84(4)14(5)129,282(7)202(11)637(14)222M

596

油類分析 J(3)66(11)69,1161(8)121(9)858, 136(10)632

油類精製法 J(3)957(8)118 M(19)384

油漆凝度之檢定器 J(3)737(4)901

油漆乾燥率試驗新法 J(3)670(5)535

油漆工業 J(4)387(7)938(12)547-9(14)775,781M(19)260,384

(21)767(23)469(25)444(27)108

美國海軍用油漆 J(4)547M(25)440,994

用含帶臭養氣之空氣促乾油漆法 J(4)687M(22)807

鋼鐵之油漆護膜試法 J(4)189

代油料製造法 J(4)861

石印工業之於化學 J(4)470

三 油墨用顏料試驗法 J(4)661

油墨製造法 M(27)304

鉛乾料 J(4)731

蘇子油 J(4)229

桐子油 J(4)496,497(9)806(8)5

桐油松脂漆 M(21)767

造油漆用生油料之乾燥率 J(5)630

用于(常着淡水及空氣)鋼料上之油漆 J(5)899

漆汽之成分 J(6)91(7)99,502

油漆配合式之進化 J(3)39

魚油 J(1)340(3)627(5)378(9)581

油氈 J(9)6,623

土耳其紅油 J(7)806,1084(9)850

油漆工作法之缺憾及預防法 J(7)136

防止混凝土建築物電解之油漆 J(5)504

顏料及油漆之物理性態 J(8)794

混成油所受之蓄藏影響 J(8)879,1076(11)759

松脂之浸收法 J(8)695,855

棉子油 J(9)599,624,909(10)930(11)950 M(19)652(21)661(22)
296,465,1129,1034(26)1219

油漆配色法 J(10)475

植物油成分與不飽足度 J(11)648

植物油工業 J(11)970(23)144

油漆分析法 J(11)767,121(12)552

漆片之精製法 J(5)879(12)778

松脂熔點增高法 M(25)473(26)294

植物油浸收法 J(14)809-10M(25)94(26)603

浸收法與細胞數之關係 J(9)866(12)493

荳油 J(12)572(13)689(14)530M(25)192,438

人工漆脂 J(12)549

工用油漆 J(5)366

煤黑油之防銹性 M(11)650

防銹假液 M(25)865

烘漆新法 M(22)946

多孔泥 M(22)981(26)177,602,1074

人工革 J(13)623M(23)487-8

硝化纖維製造法 J(12)380(13)296,623,893,1017 M(13)361
(25)281(26)11,1186

醋酸纖維製造法 J(13)831 M(23)533,581

纖維化學 J(13)256,334

五 夜光漆 M(16)418

人工脂肪酸 M(18)108,388-9(25)524

人工乾油 J(14)619

葶麻子油 M(22)833

油漆乾料 M(22)102,590

替氣爲生銹之媒介 M(23)23

日本之植物油工業 M(23)109

南滿油漆市況 M(23)75

木屬之防火漆 M(23)147,689

卷上 油漆油墨氈漆布

油質分二類。(一)可碱化類。(二)不可碱化類。屬於第一類者為油常溫為流體係脂肪亦係脂肪酸之甘油鹽。係脂肪酸與含一個輕養根之混合體惟常溫為實體蠟高級醇所成有機鹽混合體屬於第二類者為揮發油香料黑

油煤木兩種石油。

按分子之飽和程度可分油為三種。(一)乾油。如白魚油玉黍油桐油(二)半乾油。如棉子

麻等油是。(三)不乾油。如花生革又可分脂為三種。(一)乾脂。如白熊響尾(二)半乾脂。如野鴨

脂是。(二)不乾脂。如猪牛等脂是

乾油之不飽和部分特多。在空氣中能吸收養氣硬化成實體。半乾油之不飽和部分較少。

必藉乾料詳後之力乃能硬化。不乾油之吸養能力則甚微。不可為油墨之原料。然油墨乾燥

過速時得加不乾油以補救之。油之飽和程度與吸養量及吸碘量皆成反比例。故碘值愈

高乾性愈強。碘值云者即每瓦油所吸碘之輕重。測定法以油 0.2-0.25 瓦入 350 耗玻璃瓶。

具毛玻塞以 CHCl_3 溶化。加 Hanus 液碘 13.2 瓦以水醋酸 1000 耗溶化加臭三耗即得三十耗。塞好放定。不時搖和。歷一

時。加碘化鉀 10% 液二十耗水百五十耗。以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之標準液滴定。用澱粉為指示劑。

$\text{I}_2 + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{NaI} + \text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_4)$ 。所耗耗數與空白試驗所耗相較。以碘之常數乘。

化作。以油重除。得數即碘值。

左表載重要乾油之名稱、成分、定數、產率、提取法、精製法、及用途。

名稱	亞麻仁油	桐油	豆油	玉黍油	白魚油
成分	$C_{17}H_{33}O_2$ oleic $C_{17}H_{33}COOH$ 5.0 linoleic $C_{17}H_{31}COOH$ 48.3 linolenic $C_{17}H_{29}COOH$ 32.1 C_2H_5 4.6 100.0	olein elaeomargarin $C_{17}H_{33}(CO_2)$ 90-75 100	$C_{18}H_{35}O_2$ 之甘油鹽 不飽和酸 之甘油鹽內含： olein 70 linolein 24 linolenin 6 不可鹼化者 5 100	係palmitic $C_{17}H_{33}COOH$ arachidic $C_{19}H_{39}COOH$ oleic linoleic stearic $C_{17}H_{33}COOH$ 之甘油鹽混合體	係下列諸酸之甘油鹽混合體： acetic myristic $C_{13}H_{27}CO-OH$ linoleic aiellie $C_{16}H_{31}COOH$ 並含isocholesterol $C_{26}H_{47}OH$
定數	15.5°比重 0.936-0.932 25°比重 0.931-0.927 碘值 190-178 鹼化數 192-189	15.5°比重 0.9406-0.9440 碘值 150-176 鹼化數 190-197	15.5°比重 0.9260 碘值 134.5-131.9 鹼化數 193.8-193.5	15.5°比重 0.921-0.928 碘值 121-131 鹼化數 189-192	15.5°比重 0.928-0.931 碘值 150-165 鹼化數 188-193
產率	子百份出油三十至四十份	子百份出油三十至四十份	豆百份出油十八至二十三份	黍粒百份出油六至十份	魚以千爲本位容積22000立方英寸重666磅每千至多出油十五加侖

提取	精製	用途
水力壓機 Anderson Exp- eller 浸收 (與測定產 率 Soxhlet Ext- ractor 意略同)	硫酸法 苛性鈉法 過氧化鈣 及硫酸 及硫磺 或鎂或鋅	油墨油漆油氈
壓榨	淀清	油漆
壓榨 (用螺旋壓 機) 浸收	酸鹼法均適時亦 用 Fuller's earth 漂白	油墨油漆油氈
附產 蔗糖製造廠之 壓榨 浸收	以蒸汽凝結所含 蛋白質使包裹雜 質下沉油乃得清	油漆 油氈
煮 榨 (用螺旋壓機)	濾清或以 Fuller's earth 漂白用骨炭亦 可	油漆 油墨

註。
比重用 Westphal Balance 測定。

碱化數定法以油 11 至 111 瓦入 200 c.c. Erlenmeyer 瓶。加 $\frac{N}{2}$ KOH 精酒液 11 十 耗
接回凝管。以汽灶熱 1 時。以 $\frac{N}{2}$ H₂SO₄ 滴定以 phenolphthalein 為指示劑。所耗
酸量與空白試驗所耗相較。以碱之當數乘。化作耗。以油重除。得數即碱化數。

Hehner 數定法以油 1 瓦入 Dewar Jacketed Vacuum Tube。加 CHCl₃ 十 耗溶
化。加同溫之臭一耗。用驗溫計拌和至溫度不復上升為止。升高度數即 Hehner 數。
以定數 $5\frac{1}{2}$ 乘。得數即碘值。以硫酸作精製劑是利用其吸水性。油內雜質含 C H

○者遇硫酸則H₂O被吸祇餘炭質。油五百份加硫酸一份拌勻。作用完成時全體呈黑色。放定。上層清油洗淨。便得精油。

油百份苛性鈉飽和液纖維質各二份以45—65°C.拌和。俟作用完竣。壓濾得清油。用須水洗去。濾器內實體即鈉皂。其所含帶之纖維質成天然之補充劑。

Fuller's earth 能與有色雜質成附着體。故用爲漂白劑。

乾油在空氣中受熱凝度逐漸增加。最後成實體 linoxyn。受熱愈高。凝度愈大。就用途言。用于油氈者凝度最高。油墨次之。人工漆又次之。混成油 Ready Mixed Paint 最低。

凝度定法以同溫之油與水各置一量管中。管下置受瓶。頸具刻度。通常作60°C.將活栓轉開。令油水下墜。倘油以二千秒達刻度。水以百秒達刻度。則謂油之凝度數爲二十。以凝度表代。觀表內成分可知乾油爲不飽和酸之甘油鹽混合體。以亞麻仁油

例 linolenic 根之結構式爲 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}$

$(\text{CH}_2)_7\text{COO}^\circ$ linoleic 根之結構式爲 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{C}$

OO° 。此種不飽和體經養化成 oxide, peroxide 或 ozonide 溫度愈高。養化愈烈。

受熱又能復化。復化之急緩亦依溫度之高下爲轉移。不飽和部分加養爲養化。自相加爲復化。統稱煉油之加化。提取法除通用之壓榨及浸收外尚有 Spindler 法及 Graham 法。皆簡捷。特誌於次。

(1) Spindler 法子實用食鹽 5% 液煮後壓榨。得油及鹽液。放定。清油上浮。下層鹽液可再用。子餅含鹽用作飼料尤適。

(1) Graham 法原料熱至 150°C. 入拌和器。加 55°C. 水。油即上浮。加 1 份水可得一份油。

煉油方法參看圖 C 至 F 凡三種 (一) 直接火煉法。 (二) 重溫蒸汽煉法。 (三) 空氣煉法。用第一種或第二種方法煉得者稱熱凝油。用第三種方法煉得者稱氣凝油。先用氣繼用熱者稱複凝油。煉鍋小者以生鐵製。大者以鋼板製。更有熟鐵搪磁。或銅製搪錫。亦有以鋁製者。熱凝煉鍋之直徑與高常作 4 : 3。用於直接火者鍋與熱源須隨時可以移開。小鍋常位於輪架上。移動頗便。大鍋多係固定式。上方有鐵蓋緊急時可放下。沿鍋邊有槽。並有緊急出管。俾沸溢之油不至損失或流往熱源致起火患。熱源之下有水池。爐條爲籠式。可隨時支起或放落。生火時支起狀與尋常爐條無異。緊急時放落則全部燃料墜入水池立

即消滅。重溫煉鍋具夾層。煉鍋汽源之間置劇熱器。燒熱鐵管溫度節制較易。氣凝煉鍋之直徑

與高常作 3 : 4。亦具夾層可進汽以授熱或進水以收熱。底部具多孔管。孔向為空氣入

口。通常冷油用熱氣熱油用冷氣煉鍋鼓氣機之間常有劇熱器之裝置。煉油時逸出之揮發體可于鍋罩通管引入煙突放

出。或通入爐內作一部分之燃料。或以噴水冷凝管 Water Jet Condenser 將氣體流質

分別收集。熱凝油氣凝油外。尚有硫凝油。榮子草麻子玉黍豆花生芝麻或亞麻仁油五十

又稱代硝凝油。亞麻仁或草麻油以濃硝酸起硝化凝度增橡皮。三份拌勻放定十時以飽和鹽液洗淨以鋁水中和加顏料拌勻可充油印墨硃凝油又稱土耳其紅油為染色及染法代顏料之助染劑皆為重要商品。

熱凝油氣凝油除用于印墨者不含乾料外餘皆含乾料。蓋因印墨之膜最薄。倘乾燥過速。

則不及落紙逕乾于版上不能適用。至于混成油人工漆等均為較厚之膜。倘不加乾料。則

不能于二十四小時內完全結實。複價金屬如鈷鐵銻鉛錳等之無機酸鹽有機酸鹽及養

化物皆為乾料。又稱傳養劑。能與空氣中養氣化合物合成高價化合物。遇油則授以養復作低

價化合物。再與養化。如是循環。至油完全乾燥成堅膜空氣不復透過為止。乾料之功用在

令乾油乾燥加速。且能使半乾油乾燥。中國日本用之最早。熬桐油加蜜佗僧 PbO 土子

MnO₂, Mn₂O₃, Mn₂O₄, 即促乾之意。PbO + O → PbO₂, PbO + 油 → 養化油 + PbO

$PbO + O \rightarrow PbO_2 \dots\dots\dots$ 或作 $XPb + O_2 \rightarrow XPbO_2$ $XPbO_2 + 油 \rightarrow$ 養化油 $+ XPb$ XPb

$b + O_2 \rightarrow X PbO_2 \dots\dots\dots$ 乾料之用量約佔油重千份之五或百份之一。以易溶于油者爲

上品。通用者爲普棕、華藍、硼酸鉛、硼酸錳及鉛錳銛之松脂皂、亞麻仁皂及桐油皂。普棕爲華藍和石灰水加碱煮沸製成。無一定之色澤。惟富促乾力。爲磁光釉之乾料。華藍之製法及用途見前。硼酸鉛製法以水十加侖溶醋酸鉛十磅爲甲液。以同積水溶硼砂六磅半爲乙液。以甲入乙。沉澱洗淨。過濾。乾燥。即得。按上法用硫酸錳十磅、硼砂八磅即得硼酸錳。以輕養化鈉碱化亞麻仁油所得鈉皂水溶。注入醋酸鉛液中。沉澱即亞麻仁鉛皂。以硫酸錳代醋酸鉛。可得亞麻仁錳皂。以松脂或桐油代亞麻仁油。以三價銛鉛錳之可溶鹽分別沉澱。則得銛鉛或錳之松脂皂及桐油皂。洗淨過濾乾燥。稱實體乾料。溶於油加松節油亦具養力對稀稱流體乾料。一種皂獨熔或數種皂合熔稱溶化乾料。此外有醋酸銛、醋酸鉛、黃丹、紅丹、養化錳、鉛白、鎔黃、硫酸錳、醋酸錳、硫酸二價鐵、黃土等皆具促乾性。惟難溶於油。非達高溫效力不顯。故用途不廣。大半用爲製造可熔性乾料之原料。以不溶性乾料熬油結果色恒太深。不適於淺色顏料。因金屬須於高溫先與油內游離酸成皂。始能溶解於油而促之乾。倘以乾油四又什五加侖熱至 $240^{\circ}F$ 徐加黃丹五磅、紅丹十五磅養化錳一磅拌和。

熟至 400°F 歷二小時。溶樹脂十磅。放溫。以松節油十二加侖對稀。則得流體乾料。溶於油甚易。又可和顏料作車軸。易乾堅實。蓋黃丹紅丹之鉛及養化錳之錳已成鉛錳之混合皂。可知以不溶性乾料煉油是併乾料製造與煉油手續爲一步。舊法煉油色澤不佳正坐不諳可溶性乾料之製造。但一步製成。手續較簡。故製深色油漆舊法現仍沿用。

印墨油漆油氈均以凝油及顏料爲基本原料。茲按各乾油之特性分論其功用如左。

亞麻仁油

以全體原料百分之十熱至 100°C 。溶鉛錳之混合熔化皂適量。加入餘份混

勻。淀清。得淺色凝油。將油熱至 140°C 歷四時。加鉛錳皂。亦得凝油。將油熱至 270°C 放冷。

淀清。重復加熱達 130°C 。加硼酸錳。拌溶。亦得淺色凝油。將油熱至 270°C 。歷四時。放冷。俟

降至 140°C 。加乾料。得凝油。以水七份溶醋酸鉛一份以寬 10cm 。之錘條多根懸其中。至

沉澱完成爲度。得鉛粉洗淨乾燥殘液蒸發可得實體之醋酸鋅爲附產。油百份熱至 270°C 。

淀清。加鉛粉一份。拌和二十四時。淀清得淺色凝油。能於二十四時內乾燥。按上法拌和

後。入淺盤深 10cm 許。加玻璃或帆布罩。曝陽光下。使充分養化。歷十四日得潔白凝油。

5cm 薄層 入日即得油千份熱至 270°C 。淀清。加鉛粉五份松脂錳皂十五份拌和二十四時。淀清得

凝油。能於十二時內乾燥。油千份鉛粉錳皂各七份半同法製造九時可乾。油百份鉛粉錳

皂各一份同法製造五時可乾。以凝度論。低溫製得者凝度低。高溫製得者凝度高。薄層曝晒者最凝。凝油和顏料成混成油。凝油溶樹脂成油脂。人工漆。酒精或松節油溶樹脂成揮發人工漆。人工漆和顏料成磁光油。

混成油 製法(圖1)凡一二宜於重性顏料。先將顏料加生亞麻仁油拌成濃漿過磨。研

至用手指塗玻璃片上不覺塊粒為度。繼加稀薄劑。為生亞麻仁油三份松節油三份凝油三份之混合液。附特用乾料製法以亞麻仁油三十五份蜜佗僧十五份樹脂七份養化四價錳六份格全熬取出少量冷後顯脆性為度于250°C加入松節油二百份拌勻稱Japan Drier

清裝桶。設備由上而下為拌和器漿磨。鋼鐵製研磨器數年前尚盛行現時則改用石製因顏儲藏桶。四周為薄鐵板製底部為厚鋼板製具拌和機出口張鋼絲網防止阻塞拌色。和機中軸之下部繫鐵絲刷。隨軸迴轉每旋一周將鋼絲網掃除一過。稀薄

格清均於桶中行之。原料用量舉例如左。

鉛	稀薄劑	生油	料份色
125	150	58	白
42	55	23	戶外白
25	27	12	淡黃
250	265	115	乳白
40	52	23	黃
40	57	28	草黃
200	260	115	肉色
45	45	27	蘋果綠
200	280	120	墨綠
—	285	115	綠
45	60	23	亮藍
40	60	23	暗藍
250	260	116	海藍
200	280	110	機械灰
45	60	23	瓦灰
212	240	110	鉛青
—	345	135	青灰
—	543	240	紅