



全国工业交通展览会  
**技术资料**

机械工业出版社出版

机 械 馆

第 14 号

# 卡 丙 諾 胶

1. 关于卡丙諾胶使用的一些經驗
2. 卡丙諾用催化剂——过氧化二苯甲醯之  
制造經驗
3. 卡丙諾胶在生产上的应用
4. 用卡丙諾水泥固定冲头

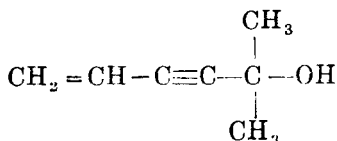
1958



# 1 关于卡丙諾胶使用的一些經驗

## 一 卡丙諾之特性簡介

卡丙諾是二甲基乙烯代乙炔基甲醇，其結構式為：



工業用卡丙諾是一種具有特殊氣味的淡褐色之流動液體，其比重( $d_4^{20}$ )在0.8780~0.8860 範圍內。

工業用卡丙諾的成分：

卡丙諾含量 ..... 不少於80%

雜質含量 ..... 不多於20%

在雜質中包括下列成分：

卡丙諾前體分 ..... 不多於5

水分 ..... 不多於1

揮發物 ..... 不多於14

殘渣 ..... 不多於4

純卡丙諾沸點與壓力的關係如下：

壓力（以公厘水銀柱計） 10   13   20   50

沸點（以 $^{\circ}\text{C}$ 計） 52   57   68   84

卡丙諾的反應能力很強，易於形成醚和酯。卡丙諾的所有反應中最重要的一種是聚合反應，該反應是經過變濃、形成糖漿狀、形成膠凍狀、硬化等諸階段。

在增高溫度、光亮和催化劑的影響下，可以使卡丙諾的聚合

加速。过氧化二苯甲醯和硝酸是濃縮作用最有效的催化劑。采用穩定劑 N—苯基—β—萘胺或其它阻氧化劑可以制止卡丙諾自行熱聚合。

由于卡丙諾的上述特性，已被廣大的技術及科學各部門所采用，如光學工業、工具製造工業。航空工業及汽車修理工業等。

卡丙諾对被要膠合的材料几乎是沒有選擇性的，它可用于金屬、玻璃、云母、塑料、大理石、硬橡膠、硬紙板及其他材料。

为了某种特殊目的，尚可在卡丙諾中添加各种填料，如水泥、鋅白等。

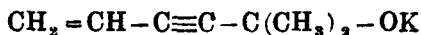
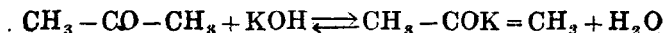
## 二 卡丙諾之製造簡介

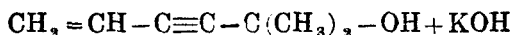
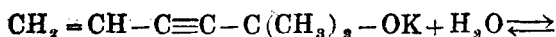
1. 將苛性鉀在鋼球磨機中隔絕碳酸氣輾碎成能通過6400孔/公分<sup>2</sup>的細粉末。

2. 借助于冷鹽水在反應器的水套內流動，使反應器保持在6~8°C的條件。用氮氣充滿反應器，然後將苯注入于反應器，預先稱好的苛性鉀粉末隨即加入，以造成苛性鉀在苯中的懸浮體。

3. 借助于冷鹽水在反應器的水套內流動，使反應器保持在0°C，在此反應器內把量好的丙酮注入，溫度同樣應保持在0°C。然後在不斷地攪拌下將量好的乙烯代乙炔于20~30分鐘內注入反應器內。混合液的溫度不應超過10°C。

4. 卡丙諾是由乙烯代乙炔和丙酮加上懸于苯介質中的等分子數量的粉狀苛性鉀反應生成的，其反應式如下：





即将乙烯代乙炔—丙酮混合液放入反应器内并与苯中的苛性钾浮液相混合。反应混合液的温度不得超过20°C，同时为了使反应作用完全，反应液应在18°C下搅拌8~10小时。

5. 为了从反应混合液中分离出苛性钾，故往反应物质内注入比苛性钾重量多半倍的水，随后搅拌之，并静放任其沉淀1小时。在此过程中混合液的温度不得超过15~20°C。

然后将下层水—碱层与有机溶液层分离，用5%的盐酸精确地中和有机溶液层之残余碱。

6. 用真空分馏的办法将(5)所得之粗品提取之。

7. 将(6)所得之产物用烧过的氯化钙干燥之，并分离出氯化钙。

8. 将(7)所得之产物中加入0.5%的稳定剂——N苯基—β—萘胺，或0.1%的爱吉来特( $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ )即成商品卡丙诺。已稳定过之卡丙诺可保持一年左右

由于我厂的具体情况，用量少，要搞一套特制的制造设备，并需在整个制造过程中充满氮气，似觉不太经济；且限于我厂的人力及技术水平，因而截至目前为止，我厂尚不拟自己来合成它。我们现用的系苏联进口货。

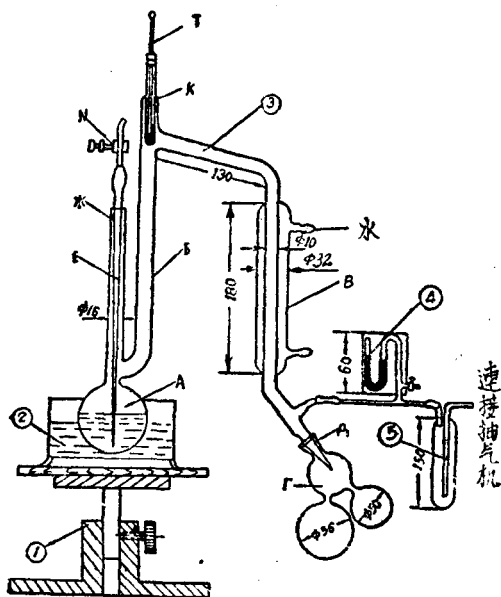
### 三 卡丙诺的蒸馏除去稳定剂的过程

由于市售之商品卡丙诺均含有一定量之稳定剂，在使用前必须：i) 分馏除去稳定剂，ii) 在除去稳定剂之纯卡丙诺中加入催化剂，然后始能使用。

卡丙诺之蒸馏除去稳定剂在特制的玻璃仪器内进行，仪器之

构造見附图（4頁）。蒸餾过程之步驟如下：

1. 首先取出毛細管（E），并通過漏斗往燒瓶（A）內倒含穩定剂之卡丙諾，其量約為燒瓶容積之三分之二，最多不得多于此量。
2. 放入毛細管（E），并擰紧夾子（N）。
3. 關閉真空計的开关，开动油閉式抽气机。
4. 調節毛細管（E）的夾子（N），以使单独的气泡通過卡丙諾进入燒瓶（A）內。
5. 往水浴內注入热水，連上电热器，并升高水浴以使燒瓶（A）沒入水中約三分之二处。



6. 往冷凝器 (B) 中放入冷水。

7. 收集 5~18 毫米水銀柱之間的壓力下、以每秒鐘 2~3 滴的速度餽出之純卡丙諾于接收器 (F) 的大燒瓶內。最初及最后之餽出液收集于小燒瓶內。這部分餽出液可以用來制造漆，及胶合次要之零件。

8. 待蒸餾完畢后，打開真空計之開關，停止油閉式抽氣機，并停止往冷凝器中放水。

9. 用易彎之移液管，將清潔之純卡丙諾自接收管 (F) 中移到已稱量過并完全干燥及清潔的試管或燒瓶內，以后即可用它來制配胶用。

10. 由 (9) 所得之清潔的純卡丙諾的折光率在 20°C 時應為 1.4755，若小于此數值，則需重蒸餾之。

11. 立刻小心的用酒精清洗蒸餾的儀器。

12. 將盛純卡丙諾之試管或燒瓶，用玻璃紙密封好后，置 0°C 之冰箱中貯存備用。

#### 四 使用卡丙諾之經驗

使用卡丙諾之前必須將由 (三) 節 (12) 條所得之清潔純淨的卡丙諾加入催化劑——過氧化二苯甲醯，以加速其聚合作用。

##### I. 加入催化劑之步驟如下

1. 事先須將過氧化二苯甲醯在磁乳鉢中研細 (注意！危險！謹防爆炸！) 并放在干燥器中干燥三天備用。

2. 按需要量稱取純卡丙諾于試管或瓶中，即向其中加入相當于卡丙諾重量百分之一的已研細并干燥的過氧化二苯甲醯。攪拌內容物，并在 60°C 的水浴上加熱幾分鐘以加速過氧化二苯甲醯之溶解。

3. 待催化剂溶解后，用滤纸經二次至三次过滤于一清洁、干燥的試管内，用玻璃紙封好，則可发往使用单位部分聚合后使用。

4. 为了加速过滤的过程，可以預先将滤紙用少量的醚或醇过滤几次，然后再于600°C的恒温干燥器內干燥之。

## II. 將加有催化剂之卡丙諾进行部分聚合

1. 將（四）章（I）节（3）条所得之加有过氧化二苯甲醯之卡丙諾在試管内于50~60°C之灯泡恒温器內进行部分聚合。試管应放在距灯泡6~7公分以外的地方。

2. 随时观察試管内之胶液的颜色变化，以掌握胶液至需要的粘滯度，也就是胶液呈淡黄色时，即已是可以进行胶合的表征了；或用米特歇尔粘度計精确地檢驗試管内胶之粘度。

3. 若胶之粘滯度小于所要求之粘度时，可繼續加热至需要的粘度为止；但加热的总共時間应不超过3小时。

4. 胶态之卡丙諾（即已部分聚合之卡丙諾）保存期限：在室温不能超过4小时；在有冰的冷却器內不能超过8小时。

## III. 待胶合零件之准备

1. 待胶合的表面应平，彼此須能紧密貼合。

2. 待胶合的两面用洁淨的脱脂棉蘸純淨的酒精、乙醚清洁去油。已清洁去油之表面不准用手摸。

3. 將已清洁之零件表面干燥之。

4. 將待胶合的已清洁而又干燥的零件放于水平台上。

## IV. 胶合实际

在准备胶合的清洁而又干燥的表面上，用玻棒蘸取已冷的合乎規定粘度的卡丙諾涂上一层胶汁。然后稍稍將零件彼此磨合以压挤气泡并使胶汁均匀地分布。最后彼此紧密的压合在需要的地

位（或位置），隨即把它們靜放于水平台上，直至膠汁完全凝固。必要時在零件的干燥過程中可以施以壓力，或夾在夾具中。在膠汁未凝固前不准移動零件。

膠汁凝固時間約需24小時或更長。

為達到最大的膠合強度應遵守下列的條件：

1. 待膠合的表面應絕對平，彼此能緊密貼合而無任何空隙；
2. 待膠合的表面應絕對清潔、干燥；
3. 使用膠汁的粘度應適當；
4. 膠層上不應有氣泡、空白點，膠汁應均勻地分布于膠合面上。

經驗證明，若能嚴遵上述各節，則膠合体將具優良之機械強度及其他許多優良性質，如能承受 $200\sim 250$ 公斤/公厘<sup>2</sup>之抗剪力， $200\sim 280$ 公斤/公厘<sup>2</sup>之抗拉力。對玻璃而言，膠合体可承受 $-60^{\circ}\text{C}$ 之寒度。

## 五 卡丙諾之保存

由於卡丙諾之反應能力甚強，即使含有穩定劑之卡丙諾也應保存于陰暗低溫處（ $0^{\circ}\text{C}$ ），在此種情況下其有效期為一年。

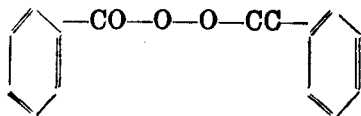
已除去穩定劑之純卡丙諾應保存于特制的冰箱中，冰箱溫度為 $0^{\circ}\text{C}$ 在此情況下可保存十晝夜。同時也必須用玻璃紙密封好，以免水氣侵入。在制造、蒸餾、使用、保管等諸過程中，所使用之儀器及器皿均應絕對清潔，空氣也應是非常清潔的，絕對不能含有亞硝酸、石碳酸，及氨的蒸氣，因為它們將會使卡丙諾失去其聚合能力。

硝酸將使卡丙諾的聚合作用加速，因此在上述諸過程中也應避免硝酸蒸氣，免致在存放過程中即已固化。

## 2 卡丙諾用催化劑——过氧化二苯 甲醯之製造經驗

### 成品的特性

过氧化二苯甲醯之結構式為:



分子量: 242.22

為無色菱狀結晶，熔點 (M.P)  $103.5^{\circ}\text{C}$ ，難溶於水，稍溶於乙醇及苯中，無味，無臭。

為強氧化劑，與有機物質及其它易氧化物質相遇時能引起燃燒甚或爆炸，在乾燥時易自燃。

乾燥之过氧化二苯甲醯遇機械的碰撞則可能爆炸。

(據 Chem. Engineering News 1949, 27, 46 所載，當打開盛此物之旋口瓶時曾發生爆炸，可能係由於保管不善，致使过氧化二苯甲醯與空氣中之灰塵混於螺紋中，在打開時由於摩擦而引起爆炸) 將此物加熱時，即使在溶液中也可能引起爆炸。

### 二 製造所需原料

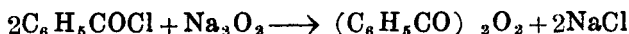
製造成品 150 克所需各種原料如下:

|                                                   |        |
|---------------------------------------------------|--------|
| 氯化苯甲醯 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ) ..... | 250 克  |
| 过氧化鈉 .....                                        | 100 克  |
| 三氯甲烷 (氯仿) .....                                   | 1000 克 |
| 甲 醇 .....                                         | 4000 克 |

若所采原料（包括所用之冰在內）系化学純者，則提純所用之三氯甲烷及甲醇可以不需要。

### 三 制造过程

1 原理 系利用过氧化鈉之水溶液与氯化苯甲酰反应，其反应式如下：



2 操作方法 将500毫升蒸馏水置于2公升的燒杯中，加入500克碎冰后，一面攪拌，一面徐徐地加入过氧化鈉，每次約加入1克左右，禁止加得过快，否則过氧化鈉水合物胶状化后不易液解，不能繼續进行反应。如此直至100克过氧化鈉加完为止。繼續攪拌半小时，以保証过氧化鈉完全地、均匀地、不呈胶状地溶解。此过程約需时2小时左右。然后将250克氯化苯甲酰从分液漏斗一滴一滴地滴入过氧化鈉的水溶液中。反应温度应保持在 $0\sim 3^\circ$ 之間，必要时燒杯外壁可用冰盐混合剂冷却，或直接加入碎冰冷却之。此时即有白色結晶析出。一面滴加，一面也应有效地攪拌。加完以后（約需时2~3小时）繼續攪拌 $1\frac{1}{2}$ 小时（仍应保持在 $0\sim 3^\circ$ 的范围）。在終結反应时，溶液仍应呈硷性反应，同时应无氯化苯甲酰的刺激臭味。

用减压过滤的方法将成品滤出，用无水酒精洗濯，在室温凉干（室温 $10^\circ$ 左右）。

若制造所用之原料及冰均很純，則照上法所制得之成品已很純淨。否則如上法制得之成品系粗制品，須按下述方法提純之。

将粗品在 $5^\circ$ 溶于氯仿中（小心！危險！！）。氯仿用量以能完全溶解为度（約1公斤）。溶液用滤紙过滤，滤液盛于有3~4倍甲醇之容器內。純粹之过氧化二苯甲酰即在甲醇溶液中

結晶析出，同上法用减压過濾，在室溫涼干，即得成品。

成品之熔點為 $103\sim 105^{\circ}$ 。

#### 四 成品之包裝及保存

將成品盛入磨口瓶中，磨口處應不允許有過氧化二苯甲醯之粉末存在。然後將蓋輕輕地蓋上。貼上標籤，其上應有明顯地標明危險性物質之標誌，並指定專人保管之。

過氧化二苯甲醯之保存應遠離其它可能發生燃燒等事故之物質，同時應置於低溫、陰暗及較潮濕的地方。

#### 五 安全措施

1. 操作者本人應使用防護工具，如手套、工作服、眼鏡等。
2. 操作時，在反應物與工作人員之間應有一定之防護板加以隔離。
3. 操作及保管環境應清潔，空氣中不能有有機物或易被氧化之氣體及灰塵。
4. 操作及保管均應在低溫（ $0^{\circ}$ 左右）進行。
5. 操作及保管均應隔離火源及其它有機物質。
6. 操作時攪拌應激烈有效，若採用攪拌器應嚴防其油脂進入反應物或產品內，同時也應嚴防火花。
7. 加入過氧化鈉或氯化苯甲醯時常易生成膠狀物，此系由於攪拌不夠及加入速度太快的緣故，如發現此時應立刻停止加入，激烈攪拌到過氧化鈉溶解，或產物變成結晶時為止；否則是很危險的。
8. 在任何情況下都絕對禁止加熱母液以回收粗品。
9. 廢液及濾紙不准隨處擱置，應立時倒入流水中燒掉（危

險! )，或埋于地下。此类工作均应由专人在指定处所进行之。

10. 本品之制造、取用、保管均应由专人负责。

附注：1. 我們的經驗証明：若严遵上述各节之操作，将不难获致滿意的結果。精制品产量約为理論产品之75%左右。

2. 为了避免事故于万一，我們建議操作最好在室外进行。

3. 本报告仅供参考之用。

### 参 考 文 献

1. 北京化学试剂研究所：过氧化二苯甲醚試制报告。
3. 中国科学院长春研究所：过氧化二苯甲醚研究报告。
3. A.H.Blatt: Organic Reaction.
4. O.Kamm & C.S.Marvel: Organic Chemical Reagent.

## 3 卡丙諾胶在生产上的应用

最近几年来，在工业中开始广泛采用苏联那礼罗夫教授(И. Н. Назаров)所发明的卡丙諾胶，尤其是在光学工业、工具制造及机器制造等工业，以及修理工作中，这种胶的应用极广。在航空工业方面，汽車修理工作上也有很广泛的应用。

卡丙諾胶可以用来胶合金屬、玻璃、云母、塑胶、大理石、硬橡胶、硬紙板、磁器及其他材料。此外用来填塞鑄件中的砂眼和裂縫，胶合并补强金屬切削机床零件上的裂縫时，效果也都良好。

我們工厂用卡丙諾胶胶合光学玻璃已有2~3年历史，效果很好，从56年起又开始应用到工具制造上(量具制造)，断断续续試驗十几次，终于成功了。开始試驗时胶合强度很差，掉在地上就脫开。其原因主要是我們沒有学习好有关資料，是运用胶合玻璃的經驗来胶合鋼件及样板，同时又沒有組織一定的人力，坚持試驗。1957年1月，吸取了以前的教訓，組織了有关技术人

員，老師付進行試驗，並邀請理化室工程師講解卡丙諾膠的配製、膠合及化學知識等，同時再進一步的消化資料。經過數次失敗，終於在2月份基本上試驗成功。應用在量具膠合上，效果令人滿意。到目前已應用了大大小小几百余件（包括定位銷）。

### 卡丙諾膠一般的性質

卡丙諾膠是用乙烯基乙炔與丙酮在粉末狀苛性鉀的作用下凝縮成的。純粹的卡丙諾是一種無色透明的中性液體，它的沸點在10公厘水銀柱的壓力時為 $51\sim 52^{\circ}\text{C}$ ，比重為0.8945。

卡丙諾是無色液體，在保存過程中會逐漸變濃，繼而凝聚成濃甘油狀漿體，其粘度為恩氏40~60秒或按НИИЛК漏斗為20~25秒鐘。

最後，變成淡黃色透明固體。在室溫及不用催化劑等普通條件下，這種變化（聚合作用）約須二個月。在催化劑的影響下，卡丙諾的聚合作用可以加速。當加入1~3%過氧化二苯甲醯時，卡丙諾膠可在1~2晝夜內結硬，而當加入1~2%濃硝酸時（比重 $1.38\sim 1.40$ ）可在3~5小時結硬。後者作為催化劑用得並不廣，因為不適合膠合金屬和大理石。凝固的卡丙諾膠有很好的耐熱性，但當溫度高於 $70^{\circ}\text{C}$ 時會變軟。膠合的零件雖然可以加熱至 $120\sim 130^{\circ}\text{C}$ ，但此時機械強度大為降低。

用卡丙諾膠膠合時，可以採用純粹卡丙諾膠，也可以摻各種填料，如水泥。摻用填料的卡丙諾膠在凝固後，為與填料同一顏色的不透明固體。

### 卡丙諾膠膠合試驗

#### 1. 試驗前的準備工作

(1) 試件准备——材料是Ct.50鋼，尺寸是 $\phi 30 \times 50$ ，淬火硬度 $R_c 58 \sim 60$ ，胶合端面磨削加工，自由端面按不同光洁度加工。为了胶合时可以使压力均匀，两端留有頂尖孔，以备胶合后鋼珠放入頂尖孔內，再用平行夹头夹紧，使所受压力均匀，胶的分布也就均匀（图1）。

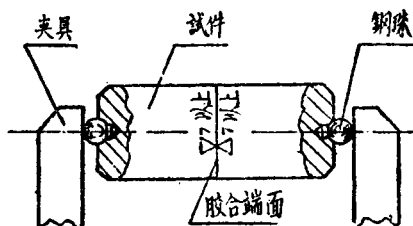


图1 試件胶合略图

(2) 經過磨

削加工好的試件，端面勿使生銹。用棉花蘸少許酒精仔細擦洗胶合端面，然后換棉花蘸少許乙醚擦洗。

(3) 卡丙諾

胶准备——預先配制好卡丙諾漿，然后，在应用前3~4小时加入催化剂，攪拌均匀，过滤除去纖維和尘埃，放在烘箱（温度为 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ ）內烘，加速其聚合作用。經過3~4小时的加烘，卡丙諾已聚合成漿狀的液体（半固体），其濃度必須根据不同材料，不同要求在实际操作中确定；同时，必須使卡丙諾胶很均匀。

(4) 要求比較清洁的环境，有条件时可以專門隔一小房間。我們是在理化室进行的。

**2. 胶合过程** 在比較清洁的地方，把准备好的試件、胶溶剂、烘箱（或电灯泡）等安排好。用脫脂棉蘸酒精和乙醚擦淨試件的胶合端面，要完全保証表面沒有油脂、水分、微粒等。待其干燥后（最好烘干），用玻璃棒蘸少許准备好的卡丙諾胶，均匀地涂在光洁度相同的两胶合面上，并进行相对磨合，使胶合面上胶层均匀分布并可稍加少許压力使胶合件保持很好密合，避免滑动

歪斜，最好放在夾具中。如此，繼續在一定的溫度下（50℃）保持一定的時間（8～10小時），或在室溫中保持17～24小時，待其凝固，然後取出即成。

3. 試驗結果 我們共進行了六付試件的膠合，試驗了不同光潔度和不同保溫時間。看其抗拉強度是否達到資料上理論要求，具體數據見表。

從表中試驗數據看來，只有兩次是超過資料要求數據的，而其他幾次均未達到。這里面我們找出了一點原因：

表 1 抗拉強度試驗比較表

| 順序 | 光 潔 度              | 保持的溫度<br>°C | 保溫時間<br>(小時) | 常溫時間<br>(小時) | 最大抗拉強度公斤/公分 <sup>2</sup> |       |
|----|--------------------|-------------|--------------|--------------|--------------------------|-------|
|    |                    |             |              |              | 理論數據                     | 試驗數據  |
| 1  | ▽▽▽ <sup>7</sup>   | 50          | 8            | 17           | 230~240                  | 291.6 |
| 1  | ▽▽▽ <sup>9</sup>   | 50          | 8            | 19           | 230~240                  | 144.4 |
| 1  | ▽▽▽▽ <sub>11</sub> | 50          | 8            | 19           | 230~240                  | 400.8 |
| 2  | ▽▽▽ <sup>7</sup>   | 50~80       | 16           | 61           | 230~240                  | 203.9 |
| 2  | ▽▽▽ <sup>9</sup>   | 50~80       | 16           | 61           | 230~240                  | 127.4 |
| 2  | ▽▽▽▽ <sub>11</sub> | 50~80       | 16           | 61           | 230~240                  | 151.5 |

(1) 卡丙諾膠液中有雜質，不夠均勻；環境亦不夠清潔。如第一次▽▽▽<sup>9</sup>的試件，拉開後發現膠合表面上有硬點（微粒），致使這部分沒有膠，因此影響了強度。

(2) 膠合後不得加過大的壓力。壓力過大往往會把卡丙諾膠擠出或擠到單邊，象第2次▽▽▽▽<sub>11</sub>打開後，膠合面上發現有大塊空白點。

(3) 保持的溫度不得太高，我們在第二次試驗中就犯這個毛病。超過70℃，強度則大大降低。

**4. 試驗小結** 根据我們几个月来的摸索和在生产上的实际应用,如欲进一步增加其机械强度,我們認為可从以下几点加以注意,着手改进。

(1) 工作环境要清洁——这是很重要的因素,任何細小灰尘,微粒杂质进入卡丙諾胶內或附着在胶合面上,都会大大影响胶合后的强度。

(2) 卡丙諾胶的清洁——所有为制造卡丙諾胶用的容器,必須很清洁和干燥。配制好的卡丙諾浆,須經過过滤(用醚醇洗过的滤紙)才可使用。

(3) 卡丙諾胶层应薄而均匀,这样才能获得高的机械强度。

根据試驗情况,对于提高胶合質量的其它因素,我們也得出一些經驗:

(1) 胶合面的光洁度愈高,机械强度也愈高,但是一般在生产上的应用,有 $\nabla\nabla\nabla 7$ 已經足够了。因此,在平磨后不必再进行其他加工,即可进行胶合。

(2) 一般資料上介紹,胶合后放24小时即已凝固。時間愈长,通常凝固愈好。但根据我們的經驗,時間增加沒有显著的效果。在一般量具制造上,胶合后在 $50^{\circ}\text{C}$ 烘箱內烘十小时以上就可以了。如在常温下保持24小时以上也可以,不必加温(在沒有烘箱条件下)。

(3) 胶合后其尺寸上应沒有大的变化,用分厘卡測量不出。如果在分厘卡上有讀数时,則証明胶层太厚,同时会大大影响机械强度。

**5. 剪切試驗** 工具手冊上介紹,卡丙諾胶抗拉强度与剪切强度是大致相同的,我們又做了6件进行剪切試驗(图2)。根据以上的討論,我們注意了各方面的因素,因对光洁度也要求不