

火柴用膠的 檢驗方法

翁文漪著

輕工業出版社

火柴用膠的檢驗方法

翁 文 瀚 著

輕 工 業 出 版 社

內 容 介 紹

本書對火柴用膠的一般概念，製造方法，檢驗方法和規格要求等，從理論方面及實踐方面分別加以闡述，適合於火柴廠和製膠工廠技術員工和化工專業學校師生參考。

火柴用膠的檢驗方法

翁 文 漪 著

*

輕 工 業 出 版 社 出 版

(北京西單區皮庫胡同 52 號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 062 號

機 械 工 業 出 版 社 印 刷 廠 印 刷

新 華 書 店 發 行

*

書號：12·火1·787×1092 耗 $1/32 \cdot 2^{15/16}$ 印張·65千字

一九五五年五月北京第一版

一九五五年五月北京第一次印刷

印數：1—2,600 定價(九) 0.62 元

序

一九五二年冬即擬寫一篇關於火柴用膠的簡易檢驗方法的文字。寫作中需要經過實驗的過程，因此直到一九五三年底方才完成初稿，內容也已和最初的要求略有出入。

一九五四年底又再作修改，補充了火柴用膠的概說、製造和規格三章，其中關於骨膠的製造方法，係節譯自蘇聯史伯斯基（Н. А. Спасский）所著之「裝訂用膠」（Клей Для Переплётных Работ）一書。

在本書寫作的過程中，承上海熾昌新牛皮膠廠王師俊同志對皮膠的製造介紹了他的寶貴經驗和國內實際情況，又承李啓謙同志為本書進行實驗和繪圖，沈昌培和翁梨駒兩同志抄繕本書初稿，均在此誌謝。

翁文漪

一九五四年十二月

目 錄

第一章	火柴用膠概說	5	
第一節	膠合劑的結構	5	
第二節	膠合劑的分類	7	
第三節	火柴用膠的要求	13	
第四節	火柴用膠的分類	15	
第二章	火柴用膠的製造	18	
第一節	皮膠的製造	19	
	一、選料	二、浸洗	三、熬膠
	四、濃縮	五、乾燥	
第二節	骨膠的製造	32	
第三章	火柴用膠的檢驗方法	38	
第一節	採樣方法	38	
第二節	檢驗項目	40	
第三節	檢驗方法	42	
	一、外貌	二、水份	三、黏度
	四、泡沫試驗	五、膠凍力	六、結凍點或膠凍熔化點
	七、灰份及其氯化物	八、吸水試驗	九、貯藏試驗
	十、油脂試驗	十一、酸度試驗	十二、黏合力試驗
	十三、化學分析		
第四章	火柴用膠的規格要求	89	

第一章 火柴用膠概說

嚴格地說，火柴工業並不是一種化學工業，因在其全部製造過程中並不發生主要的化學變化，也極少需要控制化學作用的地方。火柴的製造只不過將幾種藥品適當混合，要等到消費者使用時才發生化學變化。但這並不是說，火柴在製造過程中不發生任何化學變化，或不需要控制任何化學作用。例如溶化膠液時，膠就不斷地進行水解作用，使膠液的質量不斷地變化着。

膠是製造火柴的重要原料之一，它的質量的優劣，不但嚴重地影響火柴的質量，而且和原料的消耗定額，也有密切關係。因此提高對使用膠的認識，對火柴廠的提高質量和降低成本是非常重要的。如果說膠的化學是火柴化學中最主要的一環，也並不過份。

第一節 膠合劑的結構

膠合劑大都是膠質體。膠質化學的發達還不過是近數十年的事，人們對膠體本質的認識還很不够。膠合劑是屬於高分子的物質，是由兩種作用把小的分子結合起來的：第一種是“聚合作用”，它把同類的小分子結合成大分子；這些大分子又經第二種“聯結作用”而聯成更巨大的分子。

聚合作用是同類的分子靠原子的共價鍵互相結合，其結合的力量很大，每一分子有 30~160 大卡路里。此種結合在分子結構中用實線表示。其主要的結合形式有下列數種：

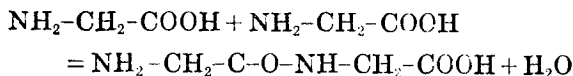
(1) 縮醛根的聚合作用 $^{-O} > CH-O-$, 如澱粉、纖維等;

(2) 氨基的聚合作用 $-CO-NH-$, 如動物膠、酪膠等;

(3) 複雜酯根的聚合作用 $-CO-O-$;

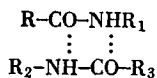
(4) 簡單酯根的聚合作用 $-O-$ 。

如兩分子的氨基乙酸聚合而成兩個分子的氨基乙酸, 亦稱脬或二縮氨酸,

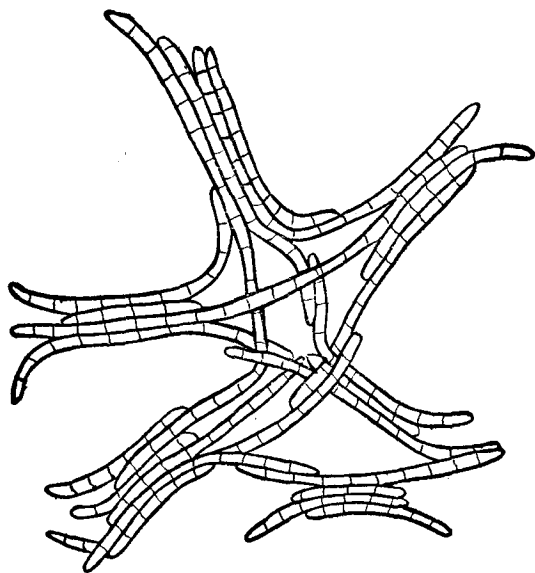


同樣再經聚合而成三縮、四縮或更高的氨酸。

上述所成的大分子聚合物, 復由副原子價的力量 (范德化耳 van der Waals 力量) 聯結而成更巨大的分子。這種結合在分子構造中用虛綫來表示, 是由分子的電性所造成。一個分子內的電荷應該是正負相等的, 但由於它們的位置不對稱, 形成兩個中心, 正電荷集中在一點, 負電荷集中在另一點, 結果使分子具有兩極性, 稱為“雙極分子”。它們的附近形成極場, 發生吸引作用, 互相聯合, 這便是聯結作用。但這種聯結的力量, 比共價鍵結合—聚合作用—的力量要弱得多, 每分子約有 0.02~2 大卡路里, 所以單單加熱即可使其分解。如蛋白質的大分子由 CO 根和 NH 根相聯結而成更複雜更巨大的分子, 像下列的方式:



分子經上述二種作用後, 變得極其巨大, 分子量增到極高, 用滲透、黏度、或光學方法測定, 其分子量可達 27,000。圖一表示巨大分子的結構。圖中每一小四方形是由同價原子鍵結合而成的聚合物分子又為副原子價的力量聯結起來, 結



圖一 生膠質的結構

果形成網狀的物體，或複雜交錯的結構。因此它具有高的黏度，高的黏力和可以利用作為膠合劑的種種性能。

第二節 膠合劑的分類

膠合劑，根據其製造的原料，可以分成四類：即動物膠、植物膠、礦物膠和合成膠。

第一類——以動物為原料的動物膠：

甲、膠質膠 由動物的皮或骨中的生膠質分解製造而成。

1. 明膠 又稱直拉丁，由動物皮製成，為最純粹的膠質，係無色透明的薄片或粉粒。最高級者用於製造照相材

料，較次的用於藥物及食品製造工業。

2. 皮膠 亦由動物皮製成，其品質較明膠為次。製造時不加漂白，所以顏色呈淡黃到棕色。主要用途為火柴工業及黏合劑。

3. 骨膠 由動物的骨製成，膠合力比皮膠差。主要用途為黏合劑，亦為火柴原料之一。

4. 魚膠 由鱈魚屬 *Accipenser nuso* 之鱔製成，係白色滑潤而堅韌之膜，可作藥用及樂器的黏合劑等。

5. 革膠 由皮革製品的藥品分解製成。因革料已經鞣化，所以製出之膠一般質量很差，黏度在 2°E 以下。

乙、蛋白質膠——血膠 由血凝聚分出血清而得，為棕色無定形粒子，可用製食料、黏合劑、印染的媒染劑等。

丙、酪膠 由脫脂牛奶加酸或用發酵方法沉澱製得，係白色至黃色之無定形粉粒，不溶於水，但能溶化於硼砂及其他鹼性溶液，為一種耐潮力頗強的黏合劑。三夾板和飛機木翼常用酪膠來黏合。酪膠亦為製造人造象牙的原料。

丁、蟲膠——洋乾漆，蟲漆，由漆虫 *Laccifer lacca* 所分泌的樹脂精製而成，多產於印度、泰國、印度支那等地。商品為橘紅色薄片，不溶於水而溶於乙醇、甲醇、戊醇等。比重為 $1.08\sim 1.13$ ，皂化值 $194\sim 213$ ，酸值 $48\sim 64$ ，酯值 $137\sim 161$ 。主要用途為製成醇溶液作清漆塗料，亦可作留聲機唱片的膠合劑和其他黏合劑。

第二類——以植物為原料的植物膠：

甲、由樹幹或草莖等製造的。

1. 亞硫酸木質膠 此膠係 1948~49 年蘇聯技師 格里勃諾夫 (И. И. Грибанов) 研究成的一種新膠合劑，為由紙漿工業的廢液中提出的一種黑色稠厚液體，濃度很大，容易與水

混合，含乾燥的亞硫酸木質約 60%。因顏色尚無方法漂白，並因其在用作黏合劑時，久貯之後，黏膜會變成粉粒狀態，而失去黏合力，所以尚不能廣泛地應用。

這種膠與動物膠的混合物已在蘇聯多數火柴廠中試用。貝斯特洛夫 (Быстров) 更進一步將此膠與人造樹脂混合，並加接觸劑，用以代替火柴所用的全部動物膠，可使成本降低到 70.1~82%，而火柴的質量仍能符合蘇聯標準局所訂的規格。

2. 瓊脂，洋菜或石花菜 由各種海產植物，*aglgae* 和 *gelidium*，浸取製得，此種植物在太平洋和印度洋中普遍生產。為無色無定形固體，溶於熱水。遇冷，有很大的結凍能力。可用作食物和食物的增厚劑，並可作培養細菌的營養劑和絲綢或印染用的漿料。

3. 海藻膠，鷄脚菜、麒麟菜等 由海藻中提取，常為由海藻製碘的副產品，係白色乃至暗棕色固體，為海藻之蛋白質，有結凍能力，可用於纖維整理、凍膠等。漆匠用作塗底的膠料，亦屬海藻膠的一種。

乙、由樹汁製成的。

1. 橡膠 為非親水性膠體，不能溶於水，但在石油精中能膨脹，溶化，為製造汽車胎、膠鞋和其他橡膠製品的原料。

2. 山羊齒樹膠 即西黃蓍膠，由歐洲西南、希臘、敘利亞及小亞西亞等地豆科樹木 *Astragalus gummifera* 樹幹中滲出之樹汁所製成。最佳者為白色粉末，次為黃色粉末，亦有為淡黃色半透明的鱗片，或蝶形等片者。浸在水中能膨脹，即在 2~3% 之濃度，已成稠厚的漿，不能溶於醇。用途為在藥劑製造中作膠合劑，作化粧品、織物印染漿及膠化劑。蘇聯火柴的配方中亦用此膠。國產藤芋學名蒟蒻，粉碎後在火

柴配方中代山羊齒膠作增厚劑用，國內火柴廠已獲成功。

3. 阿拉伯樹膠 此膠係由產於各地的荳科金合歡屬灌木 *acacia verec* 的自然滲出或人工收集的樹汁所製成。商業上稱為阿拉伯樹膠，主要產地為非洲的蘇丹和摩洛哥，東印度、澳洲等。因產地不同，質量亦有差別。

阿拉伯樹膠是無色至微黃色的球圓形、長圓形的塊子，大的似胡桃，面上有龜裂或縐紋，破碎面有光澤似玻璃，粉碎以後成白色粉末，味淡而黏滑，比重 1.35 左右，其主要成分為阿拉伯酸 ($C_6H_{10}O_5 \cdot 2H_2O$) 之鈣、鎂及鉀鹽。普通含水 12~16% 及灰 3% 以下。

阿拉伯樹膠浸於水中，能吸水膨脹，逐漸溶化。以一份膠與二份水溶化能成為優良的膠水，遇冷不凝凍。它的主要用途是作黏合劑，用以製膠水、水彩顏料及墨汁，亦可用於絨物的印染漿、糖菓、醫藥等之中。又它和重鉻酸鉀混合後，曝於光綫之中能轉化為不溶物，故可用於印刷工業。火柴廠亦有採用阿拉伯樹膠作為部分的膠合劑者。

4. 桃膠 由我國南部植物樹幹上分泌的樹汁乾燥而成。它和阿拉伯樹膠性質相同，國內火柴廠有用以代替皮膠的。

5. 生漆

丙、由植物的果實或根莖製造的。

1. 澱粉——小粉，菱粉 澱粉普遍存於植物的根、地下莖、球根種子等內，主要由小麥、玉蜀黍、蕃薯等物提出，為白色粉末，無味無臭，含水 10~20%，不溶於冷水，在 50°C 時粒子破裂，70°C 時吸水膨脹，而成稠厚的澱粉糊。

主要用途為食品、調味、漿糊和漿衣劑，又為製造爆炸物、糊精和葡萄糖等的原料。

2. 糊精 亦稱英膠，為白色或黃色的粉末或細粒，由乾

燥的澱粉加熱至 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 後粉碎而製成，溶解於水，但不溶於乙醇或乙醚。其主要用途為製漿糊、啤酒、食品等；漂染整理及醫藥方面也常用。

3. 麵粉、米粉 由小麥或米粒磨細而成，主要成份為麩質和澱粉，不溶於冷水，加熱膨脹，成為漿糊。糯米粉黏力最強，可以代替一部分牛皮膠以製造火柴，在國內試驗已獲得相當的成功。

4. 植物酪膠 由荳餅或花生餅中提去油脂以後，用鹼液將蛋白質溶化，再加酸使其沉澱，乾燥後打成細粉。植物酪膠祇能溶於鹼性液中，其特性與酪膠相似。

第三類——以礦物為製造原料的礦物膠：

甲、矽酸鹽溶液，泡花鹼、水玻璃或稱礦物膠 將碳酸鉀或碳酸鈉和石英粉在一起加熱使之熔解，提清後，使溶解於水，即成不同濃度的水玻璃。用鉀鹽的為鉀水玻璃，用鈉鹽的為鈉水玻璃。

水玻璃通常為無色透明或渾濁的稠厚如飴糖的液體，呈鹼性反應，遇弱酸即分成矽酸而沉澱。放置地方應避免和有酸性的氣體接觸。用於織物工業、紙盒工業、肥皂工業及製造砂輪、人造石等等。

乙、水泥 由石灰石、泥土、長石等燒灼而成，和水硬化，為建築材料。

丙、煨石膏 由天然石膏煨燒後失去一個半分子的水而成，為白色粉末，加水硬化。

丁、柏油——松香柏油，地瀝青 由石油徐徐氧化而成，為褐色乃至黑色的塊狀，有樹脂光澤，溶點約在 100°C 左右，點火燃燒發生煙氣，並發出焦臭，可作柏油紙、假漆及建築材料之用。

第四類——合成膠或人造膠：

甲、人造松脂或合成塑膠 人造松脂是複雜而不定形的有機物，由人工聚合製成。製品的性質和天然松脂相似，有光滑的表面，性較脆，不溶於水，加熱即柔化而有可塑性。其物理特性，由於所用原料不同，差別很大。

合成松脂，可以分成兩大類型：

1. 脂化物質作用於不能脂化物質，如酚甲醛樹脂、甲駢呋喃型、甘油及苯二甲酸型、酮酯、乙烯基樹脂及尿素和硫脲所聚合的樹脂等。

2. 將化學物加入天然松脂中，製成新性質的合成樹脂。

乙、合成橡膠 係利用不飽和化合物如乙烯、乙炔或丁烯等，經聚合作用而成，有耐油、不耐油、塑料型等數種，其物理和化學性質與天然橡膠不完全相同。

丙、纖維質合成膠

1. 硝酸纖維 由廢棉、木漿等纖維和硝酸及硫酸作用所生成之產物，為帶黃色之無定形固體，含氮12.4~12.8%，能完全溶解於醇醚混合液中，比較難溶於甲醇、醋酸或酯等，不溶於水，可用以製造賽璐珞、照相軟片、噴漆和膠合劑。

2. 纖維素乙酸脂 或稱醋酸纖維，係纖維素當硫酸存在時與乙酸化合而得，為帶黃色之無定形固體，溶於乙醇而不溶於水，能溶於冰醋酸及硝基苯。性質和硝酸纖維很相似，但比較耐火。用製清漆，耐火照相底片及電絕緣料等。

3. 乙基纖維素 為白色細粒，標準產品含有47~48%乙氧基，比重1.14，吸水份2%，對加熱穩定，係纖維素用濃氫氧化鈉作用後，與氯化乙烷或硫酸乙脂起乙烷化作用而成。作黏合劑、電絕緣料及軟片塑料之用。

由此可見，膠合劑的種類是非常複雜的。膠合劑大都屬於親液體——分散體和分散媒之間有密切的影響，但却有親水性和非親水性（即親油性）之別。膠有屬於親水性的，像皮膠、澱粉等等，能吸水膨脹，終於溶化；屬於非親水性的，像橡膠、柏油、多數人造樹脂等，祇能在石油精或其他有機溶劑中膨脹或溶化，而不能在水中溶成膠液。

親水性膠合劑中，各個特性又不相同，並有極大差別。像山羊齒樹膠有很大的膨脹能力但缺乏結凍力；瓊脂有很大的結凍力但缺乏膠合力；水泥有膠合力但缺乏黏合力。總之，各種不同的膠具有各種不同的性能，以適應不同工業的要求。

第三節 火柴用膠的要求

火柴工業對膠合劑的要求有下列幾點：

1. 火柴用膠要有較強的膠合能力和機械力量。乾燥後能耐壓抗拉，使火柴頭堅固，不致一擦即破裂，尤其在黃霉季節，此點更屬重要。

2. 火柴用膠需要有結凍能力，即在低溫度時凝結成凍。火柴頭是由幾種比重不同的化學藥品混合而成的，有氧化劑，有還原劑，必須混合均勻，使用時方能和緩地發火。若火柴藥漿不能迅速凝固成凍，而保持其液體狀態，經過相當時間後，重的藥品往往沉澱下降，輕的藥品浮游在上，更輕的空氣泡則向表面逃逸，情況輕微時，能使火柴頭髮毛，情況嚴重時，會使藥品混合不均勻，成分不一致，在氧化劑過多的地方有發火太快的現象，甚至發生爆炸。

又在火柴蘸頭之後，若不能凝結成凍，最外層表面的膠

液首先蒸發，藥頭中央部分的膠液向外移動，水份蒸發後又留下一層膠膜，這樣繼續進行，至大部分膠份均集中在表面，形成一層堅實的膠膜，而中間藥品則失去膠的成分，形成強力的燃燒物，結果好比一隻小型手榴彈，中間是火藥，外面是一層堅殼，炸起來特別厲害。若使用能結凍的膠合劑，則情況完全不同，火柴頭在結凍之後，表面層的水首先蒸發，而內部膠份因已成固體，不再向外轉移，祇是膠液中的水份經滲透作用向外逸出。這樣便不會形成包頭，也不會使頭藥成分發生變化。

3. 火柴用膠需要有乳化能力。火柴藥漿中除固體化學品和液體膠液之外，還存在着相當大體積的氣體。這種氣體的存在能使火柴發火溫和，藥漿體積增大，用料減低，又能使藥頭成爲一種海棉狀結構，不致過於堅實，在擦劃時更爲靈敏，並不致擦損磷面。要保持這一組織複雜的乳化體並使其穩定，則非靠一種富有乳化能力的乳化劑不可。火柴藥漿便是以膠液爲乳化劑的。倘它的乳化能力不强，藥漿的體積便不能增加，甚至使藥漿的使用壽命縮短，容易發泡損壞。

4. 火柴用膠要有適宜的黏度，不宜太低，太低便要減少其乳化能力，但也不能太高，太高則在拌成藥漿時，流動會發生困難，大大減少其表面張力，使蘸成的火柴頭不成梨形。若多加水份，則蘸成火柴乾燥之後又要變形。所以像酪膠和山羊齒膠等膨脹力很强的膠是不能單獨用作火柴膠的。

5. 火柴用膠要有相當強的抗潮力，在潮濕的大氣中不吸收水份。

6. 火柴用膠須屬於親水膠體，可用水來做溶媒，以降低成本。

在上節所述各膠合劑中，以動物膠中的皮膠和骨膠最能

符合火柴工業所需膠合劑的要求。它們的膠合力量相當大並有結凍和乳化能力。和鉻鹽化合後，它們的吸水作用也大大減弱。它們又是親水性膠體，可用水來溶化，使成本不致過高。因此，火柴廠都採用中級的皮膠或高級的骨膠作為主要膠合劑，這些膠我們稱之為火柴用膠。

其他膠類亦有用作火柴膠的，像麵粉、糯米粉、阿拉伯樹膠、桃膠、山羊齒樹膠、亞硫酸木質膠、合成樹脂等，但它們或是祇能代替一部分膠合劑，或尚在試用的階段，因此祇能視為輔助材料而不是主要火柴用膠。

第四節 火柴用膠的分類

火柴用膠可按照其形狀、原料、製造方法和膠力的高下予以分類：

1. 按照形狀來說，火柴用膠有作厚塊狀的，有作薄片狀的，有作帶條狀的，有作粉粒狀的，有作細粉狀的，也有作凍狀的。此外還有作珠粒狀的或碎片狀的，在國內不常見。膠的形狀對於質量沒有大的關係，但在使用時，溶解的難易有所不同。

凍狀膠，俗稱水膠，係用木箱或鐵桶包裝，通常為33%的水溶液。火柴廠直接使用，不必另經溶化手續，使用這一形狀的膠有下列優點：

(1) 製造時，皮料或骨料經水解作用的溶液，祇經過濃縮即成成品，不像普通乾膠，尚須經過乾燥程序，所以成本比較低廉，因為在膠的製造過程中，乾燥是很費力費時的。在夏季，膠廠因乾燥困難而停工，但對凍狀膠仍能維持生產。

(3)凍狀膠在膠廠中未經過乾燥手續，在火柴廠應用時也無須經過浸漬和溶化手續，因此它比乾膠可以少受到由於這兩種手續所引起的膠力損失，它的膠力，包括黏度或膠漿力，一般的比較高。

火柴廠使用凍狀膠時，手續非常簡便，只須略一加熱，便很快地溶成膠水，不像溶化乾膠時，須用冷水浸漬，溶化時又須不斷地攪動並須經過相當的時間。

凍狀膠雖具有以上各優點，也有下列一些缺點：

(1)凍狀膠的濃度一般是用比重表來測定的，用這種方法測定濃度不够準確，因此它含膠的成分，很難掌握。而且各批膠的成分也很難使其均勻，這樣對使用者有很大的不便。

(2)凍狀膠含有為乾膠兩倍的水分，所以體積比較大，重量亦大了二倍；包裝費用和運輸費用大大地超過乾膠。若膠廠和火柴廠同在一個城市或地區，凍狀膠還有其存在的價值，和膠廠不在一地的火柴廠是不適宜採用這一種膠的。

(3)膠凍或膠液很容易受空氣中微生物的作用而分解腐敗，在夏季尤為迅速，所以凍狀膠不易久貯。雖然可以加入防腐劑以防止腐蝕，但加入太多了，會影響成本，太少了，效力又不大，這也是使用凍狀膠的缺點。

粒狀或珠狀膠佔地位較小，對運輸包裝和貯藏都很有利，使用也很方便，尤其在溶化時，比其他形狀的膠為容易。薄片或帶條狀的膠溶化也不太困難，不過貯藏和運輸時體積較大。厚塊膠溶化最困難，因此在溶化時又要損失一部分膠力。

2.按照製造所用的原料來說，火柴用膠，又可分為皮膠和骨膠二種：皮膠是由牛皮做成，目前我國提倡豬皮製革之