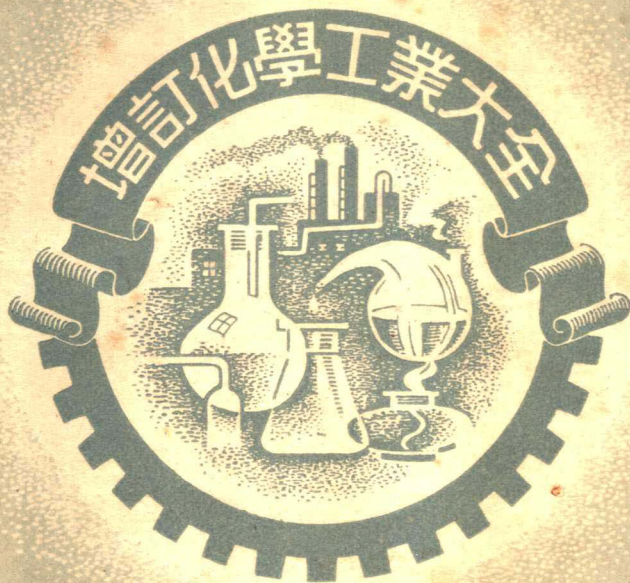




24

橡 膠 工 業

10. 46 v. 4
增訂化學工業大全

(24)

橡 膠 工 業

君島武雄原著
阮覺施原譯
呂克明補譯修訂

商務印書館出版

目 次

第一章 生橡膠	2
第一節 橡膠之發見	2
第二節 天然橡膠	3
第三節 橡膠樹之分類	5
第四節 天然橡膠之製造工程	6
第五節 栽培橡膠	7
第六節 橡膠樹之栽培及橡漿之採集	10
1. 栽培	10
2. 割皮方法及橡漿之採集	12
第七節 橡漿之性狀及凝固法	16
第八節 化學藥品凝固法	20
1. 煙膠片之製造	22
2. 白糊膠之製造	25
3. 棕色糊膠	28
第九節 特殊凝固法	30
第十節 生橡膠中之不純物	32
1. 樹脂	32
2. 橡膠蛋白質	34
3. 醣類	36
4. 礦物質	36
第二章 生橡膠之物理性質	38
第一節 普通物理性質	38
第二節 機械性質	39

1. 熱彈性之關係	40
2. 可塑性	42
第三節 光學性質	43
第四節 電的性質	44
第五節 氣體透過性	44
第六節 陳化性	45
第七節 橡膠對於溶劑之性質	46
第三章 生橡膠之化學性質	50
第一節 橡膠之組成與分子量	50
第二節 熱分解生成物	51
第三節 分子結構	53
1. 哈爾氏之研究	53
2. 不飽和環狀體說	54
3. 不飽和鏈狀體說	56
4. 不飽和螺旋型體說	56
5. X射線分析之結構研究	57
6. 飽和環狀體說	60
第四節 合成橡膠	61
1. 異戊二烯之合成	62
2. 異戊二烯之聚合方法	64
3. 合成橡膠之品質	67
4. 氯丁二烯橡膠	67
第五節 橡膠烴之衍生物	69
第四章 橡膠之硫化	78
第一節 硫化之理論	78
1. 總論	78
2. 硫化化學說	80

3. 硫化物理說(吸附說).....	84
4. 折衷說.....	85
5. 硫分子之形態與硫化之關係.....	87
第二節 硬橡膠之硫化.....	89
第三節 用氯化硫之硫化法.....	89
第四節 不用硫化物之硫化法.....	91
第五章 硫化橡膠之性質.....	93
第一節 硫化橡膠之物理性質.....	93
第二節 硫化橡膠之機械的性質.....	96
第三節 硫化橡膠對於溶劑之性質.....	101
第四節 硫化橡膠對於氣體透過性.....	102
第五節 陳化性.....	103
第六節 硫化係數與抗張強度及陳化性之關係.....	105
第七節 橡膠之電性.....	106
第六章 橡膠配合劑.....	110
1. 總說.....	110
2. 硫化劑.....	110
3. 着色劑.....	112
4. 補強劑.....	120
5. 增容劑.....	126
6. 軟化劑.....	128
7. 陳化防止劑.....	134
8. 硫化促進劑.....	139
第七章 橡膠製品之製造(其一)準備工程.....	163
第一節 製造工程序說.....	163
第二節 生橡膠之精製及捏練.....	163

第三節 混和操作	167
第四節 研光操作	174
第五節 切膠片	178
第六節 壓出操作	179
第七節 括膠操作	180
第八章 橡膠製品之製造(其二)成形工程	184
第一節 車胎類	184
1. 空心車胎	184
2. 內胎之成形	189
3. 硬胎	190
第二節 管類及皮帶	190
第三節 橡膠模製品玩具及海綿橡膠	192
1. 橡膠模製品	192
2. 空心橡膠製品	193
3. 海綿狀橡膠	194
第四節 橡膠鞋	195
第五節 橡膠包皮電線	196
第六節 防水布及其他	197
第七節 使用橡漿之橡膠製品	198
1. 硫化乳漿	200
2. 橡漿之保存及濃縮	200
3. 人造橡漿	201
第八節 硬橡膠製品	202
第九章 硫化工程	205
第一節 熱硫化法	205
1. 蒸汽硫化器	205

2. 平壓硫化機	208
3. 鍊型硫化機	209
4. 熱氣硫化室	210
第二節 冷硫化法	211
第三節 特殊硫化法	213
1. 辟奇氏氣體硫化法	213
2. 熱水硫化法	214
第四節 關於硫化之重要事項	215
1. 低溫硫化及後硫化	215
2. 硫化溫度與橡膠之強度及陳化性之關係	216
3. 促進劑之種類與必要之硫量	218
4. 原料橡膠種類與硫化速度	218
第五節 硫化中之熱變化	219
第六節 橡膠溶液之硫化	223
第七節 橡膠製品之加工整理	224
第十章 製品之性能試驗	226
第一節 抗張強度及伸長率試驗	226
第二節 可塑性	227
第三節 應變	228
第四節 滯後現象試驗	228
第五節 磨損試驗	229
第六節 扯裂試驗	231
第七節 疲乏試驗	231
第八節 剝離試驗	231
第九節 揉曲試驗	232
第十節 硬度及比重	233
第十一節 陳化試驗	233

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，其得成爲世界大工業之一，實有賴於汽車工業之發達者甚多。當十九世紀末葉，全世界一年間之橡膠消費量不過五萬餘噸，而今則每年消費超過八十萬噸，大半爲汽車工業所消費；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。今人常言，橡膠工業爲現代表示一國文化之指針，其說當無不妥之處也。

一八三九年古特伊雅（Goodyear）氏發見橡膠硫化法（vulcanization），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，如關於橡膠分子之結構，硫化之理論等重要問題，至今仍未獲得確可信據之定說。卽就配合劑言之，烏伊甘多氏（Wiegand）等補強作用之理論，以及現爲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，橡膠科學固已漸見端倪，然距徹底明瞭之狀態，則尙覺遼遠，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，亦復不少。故因研究之進步，而有待於將來訂正之處，勢所難免。

第一章 生橡膠

第一節 橡膠之發見

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 Hévé 之樹之漿液，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。迨後畿亞那 (Guiana) 及馬來半島等處，亦有橡膠樹之發見；南美之外，非洲及亞洲之熱帶地方，橡樹亦天然繁殖，其種類之多，業已明瞭。

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中；而英語之 rubber 一語，即係由「擦落」之意義轉化而來者也。是後由防水布、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，與同樣稱爲 gum 者之 Arabic gum (亞拉伯樹膠)，tragacanth gum (托拉甘樹膠)，copal gum (珀玢樹膠) 等完全不同。至若橡膠之歐文術語，英語則爲 caoutchouc (生橡膠)，德語則爲 Kautschuk，法語則爲 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，長江流域呼爲橡皮或橡膠，黃河流域呼爲膠皮，而學術語則以橡膠爲較當。

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，乃採集野生橡樹之橡漿(latex)凝固而成，故名之曰野生橡膠，又曰天然橡膠。天然橡膠之產地，其最著者爲亞馬遜河谷，自古產生良質之生橡膠，因其皆係由亞馬遜河口之白拉港輸出，故有白拉膠(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* 種樹木之白拉膠品質尤爲最佳。然即同一之白拉膠，因其製造工程中燻烟法之不同，而品質亦有差異，計分硬製白拉膠(hard cure para)及軟製白拉膠(soft cure para)二種；又視其精選之程度，而有上等白拉(fine para)、中等白拉(medium fine para)及粗白拉(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，有採自蓴蕨科 *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*。

非洲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。其他東非地方尚有取自 *Funtumia*

elastica 種植物之天然橡膠。亞洲方面所產之天然橡膠：有採自緬甸、爪哇、印度東北部，亞山姆州及馬來半島等處之蕁麻科 *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	<i>Manihot glagiovii</i>	巴 西
Centrals	,,	5	<i>Castilloa elastica</i>	中部美洲
Accra flake	—	—	<i>Hirsutus</i>	非 洲
Niger flake	093	28		,,
Benguella	,,	6		西部非洲
Congo (Cameroon)	,,	8	<i>Funtumia elastica</i> or <i>Landolphia</i>	剛 果
Kassai (Upper Congo)	—	—	<i>Landolphia</i>	中部非洲
Laphon (Lapon)	—	—	,,	,,
Massai	—	—		,,
Assam	094	6	<i>Ficus elastica</i>	東 印 度
Panang	094	8	<i>Ficus elastica</i>	,,
Pantianac (Jelutong)	100	8	<i>Dyera costulata</i>	婆 羅 洲
Gutta percha	—	—	<i>Dichopis gutta</i>	爪 哇

由上述之天然橡膠生產區域觀之，橡膠之生產地爲南北緯 30 度以內之常夏地，尤以 20 度以內之熱帶地方爲最宜。其必要之條件，爲平均溫度在 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 *Hancornia* 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) 蓴蕨科(*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，厥唯南美之白拉膠；而非洲及東亞之天然橡膠雖曾有相當之產額，但近來已爲栽培橡膠所壓倒，市場已不見其影迹矣。

第四節 天然橡膠之製造工程

由野生橡膠樹採集橡漿而凝固之，其方法固因產地之不同，千差萬別，然在今日已無詳述之必要。茲就其代表的白拉膠簡述之。

以特製小刀割破橡樹之皮，則橡漿漸次流出，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。關於橡漿之性質，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，浸入橡漿中，使其上滿敷橡漿之薄層，再取至椰子殼所生之煙上燻之。橡漿因熱而失其水分，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，腕力幾不能取入橡漿中浸漬時，則將棒之一端，繫懸於屋樑，執其他端而旋轉之，同時將橡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，不獨含有橡膠原漿之一切成分，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。惟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(plantation rubber，亦譯種植橡膠)，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%之馬來亞橡膠樹之母體樹也。

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；然因其橡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	
	噸	噸	噸	噸
1900	4	26,750	27,136	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	201,508
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	517,500
1926	585,000	25,000	9,000	619,000
1927	567,000	29,000	10,000	606,300
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，即白拉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，馬來半島居首位，印尼（以蘇門答臘為主）次之，錫蘭又次之，此外則順次為婆羅洲、薩拉瓦克、緬甸、越南等處。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	印 尼	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	39,000	16,000	316,000
1925	210,000	189,000	45,700	34,300	479,000
1926	286,000	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。

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 國	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	53,000
中 國	9,300	9,800
其 他	32,312	46,357
總 共	668,660	670,240

第六節 橡膠樹之栽培及橡漿之採集

1. 栽培 今日栽培橡膠之最盛區域，爲馬來半島、印尼、錫蘭、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、濕度等爲必要；此外尚須有便利之交通，及低廉而豐富之勞力，尤以係無風帶爲重要之條件。此今日南洋之所以爲栽培橡膠主產地，而他處望塵莫及也。栽培方法，亦已由其過去之粗笨經營，漸變爲集體的方法，而面目爲之一新矣。

種苗秧之方法有二，一爲先播種子於苗田，以造苗秧，待稍生長後，再移植於正式栽培地；一爲直接播種子於栽培地是也。栽培時係選取多產橡漿之優良種子，以造苗秧，固爲當然之事實；然就既成栽培橡膠林