

高等学校教学用书

橡胶化学与物理

Б. А. 多加德金著

高等教育出版社

高等学校教学用书



橡 膠 化 学 与 物 理

E. A. 多加德金著
廖捷祥等译

高等教育出版社



本書系根据苏联国立化学科技書籍出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 1947年出版的多加德金(В. А. Догадкин)著“橡膠化学与物理”(Химия и физика каучука)一書譯出。主要內容敘述天然橡膠及合成橡膠的化学性質和物理性質,以及橡膠和橡皮工艺所根据的各种物理-化学現象。原書經苏联高等教育部审定为高等工業学校的教科書。

本書除了供高等学校橡皮工學專業作为教学用書外,还可供橡膠工業的工程技術人員及研究人員参考。

本書大部分由华南工学院化学工程系橡皮專業教研組廖捷祥同志負責翻譯和校訂。第二章“天然橡膠的來源”則由中国科学院华南植物研究所何紹頤、陈德昭兩同志負責譯出。此外还有华南工学院橡皮等專業教研組的王孟鐘、刘鴻、宋清、楊洪業、魏詩榴等同志都曾譯过部分初稿。

橡 膠 化 学 与 物 理

В. А. 多加德金著

廖捷祥等譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

上海勞動印製廠印刷 新華書店總經售

統一書號 15010·447 開本 850×1168 1/32 印張 13 9/16 字數 330,000

一九五七年六月第一版

一九五七年六月上海第一次印刷

印數 1-8,200

定價(10) 2.00

庫

目次

原序.....	8
第一章 簡史.....	9
橡膠的發現.....	9
基本工藝方法的研究.....	10
橡膠的結構及其變化的研究.....	15
膠體化學的研究.....	18
物理性質的研究.....	19
合成橡膠.....	20
第二章 天然橡膠的來源.....	22
橡膠植物的分類和分布.....	22
橡膠植物按其含膠部位特點的分類.....	23
橡膠植物的工業價值.....	27
橡膠在植物中的生成.....	28
蘇聯橡膠植物.....	31
青膠蒲公英 山橡膠草 克里木橡膠草 銀色橡膠菊 粉苞苴 毛果馬利筋.....	
熱帶橡膠植物.....	44
巴西橡膠樹 友利橡膠樹 木薯膠樹 印度橡膠樹 非洲藤本植物 絲膠屬植物.....	
北美洲的橡膠植物.....	54
第三章 乳膠.....	55
乳膠在工業上的意義.....	55
乳膠的組成.....	56
乳膠是橡膠的水分散體.....	57
乳膠的非橡膠組分.....	61
蛋白質 樹脂 醣類 鹽 礦物質.....	
乳膠的物理性質.....	68
比重 粘度 表面張力 球粒的電荷.....	
乳膠的自動凝聚及其保存.....	65
乳膠的電解質凝聚法.....	67
乳膠的濃縮.....	68

离心力法 蒸發法 澄清法	
青膠蒲公英的乳膠	73
第四章 工業用天然橡膠的種類	75
工業用橡膠是乳膠的凝聚物	75
巴拉橡膠	75
栽培橡膠	77
烟膠片 糊片 USF 橡膠	
粉狀橡膠	80
苏联植物橡膠	82
第五章 天然橡膠的結構	84
橡膠的組成	84
橡膠的热分解	85
橡膠是異戊二烯的聚合體	88
異戊二烯聚合體的類型	89
橡膠环狀結構假說	90
橡膠的綫狀結構	97
橡膠的分子量	102
冰点降低測定法 滲透實驗 粘度計測定法	
关于橡膠結構的總結	110
第六章 天然橡膠的化学变化及其衍生物	112
变化的一般特性	112
物理因素的作用	116
加热的作用 無声放电作用 光的作用 催化劑存在下的热分解	
同鹵素的反应	120
溴的作用 氯的作用 碘和氟的作用	
氫的作用	127
同鹵化氫的反应	128
氯化氫的作用 溴化氫的作用	
硫化氫的作用	131
硫醇乙酸的作用	131
次氯酸的作用	132
氯甲苯的作用	133
同四硝基甲烷的反应	133
同亞硝基苯的反应	134
氮的氧化物的作用	135
硫酸、氯磺酸和有机磺酸的作用, 热異橡膠	136
硫酸的作用 氯磺酸和無水氯磺酸的作用 磺酸的作用 热異橡膠的物理化学性質 变化的本質	

多价金屬鹵化物的作用。普理阿仿	140
硫、氯化硫、重氮化合物和硝基化合物的作用	143
氧化剂的作用	143
氧的作用 臭氧的作用 高錳酸鹽的作用 硝酸的作用 过氧化物 的作用 拉本	
第七章 橡膠的物理性質	159
橡膠的大結構	159
根据 X 射綫和电子照象資料得到的橡膠的構造	160
橡膠比容与溫度的关系以及橡膠中的相变化	169
結晶橡膠的特点	174
無定形橡膠的特点	178
橡膠的物理常数	182
橡膠的光学性質	183
双折射	
橡膠的电学性質	186
介电常数 介电損失 容積比導电度 击穿強度 摩擦起电效应和 电彈性質	
橡膠的透水性和透气性	192
第八章 彈性理論的分子动力学和热力学基礎	194
彈性的概念	194
晶体的彈性 气体的彈性 虎克定律	
橡膠類似物彈性的特点	199
彈性变形的热力学	200
变形的热力学研究 彈性变形的統計学研究 眞实橡膠的彈性	
彈性的弛緩性質	211
弛緩現象的基本特征 高彈性变形的弛緩理論	
第九章 工業用橡膠及其硫化物的彈性	217
彈性变形的種類	217
測定橡膠和橡皮彈性的方法	218
橡膠彈性变形的等溫綫	221
滯后和弛緩現象	226
变形速度的影响	227
溫度的影响	230
硫化的影响	233
变形的热效应	234
变形和应力的溫度变化。眞实橡膠的热力学	237
压延效应	241
第十章 橡膠的膨脹	243

膨脹的意義	243
膨脹的动力学和最大膨脹	244
膨脹的收縮	247
膨脹压力	247
膨脹热	250
膨脹时橡膠机械性質的变化	251
第十一章 天然橡膠溶液	253
橡膠的溶解度	253
滲透性	257
粘度	259
粘度和濃度 結構粘度 物理和化学因素影响下的粘度变化	
表面張力	276
光学性質	278
橡膠在溶液中的状态	279
溶膠 橡膠和凝膠橡膠	284
第十二章 天然橡膠的素練	288
橡膠素練的效用和方法, 可塑性的測定	288
橡膠可塑性的測定	
可塑性的变化	291
粘度的变化	293
素練时橡膠变化的可逆性	294
素練的机理	294
机械作用 电学現象 热的作用 氧的作用	
几种有机化合物的作用	301
橡膠的热素練	302
第十三章 橡膠的硫化	304
橡膠硫化时的变化	304
机械性質的变化 温度和热稳定性的变化 比重的变化 膨脹性質	
和溶解度的变化 不飽和度的变化 其他变化	
随時間变化的特性, 最宜硫化	307
用硫黃硫化	309
过程的敘述 硫黃的加成 硫黃加成的动力学 强度变化的动力学	
温度系数和活化能 热效应 皮奇硫化法	
用氯化硫硫化	321
硫化理論	324
用硝基化合物硫化	338
用过氧化苯甲酰硫化	341
用重氮化合物硫化	344

用硒和碲硫化	345
用有机金属化合物硫化	346
第十四章 硫化促进剂	349
促进剂的功用	349
无机促进剂	350
有机促进剂	352
有机促进剂的分类	356
噻胺类 胍类 二硫代氨基甲酸酯类 秋兰姆类 黄原酸酯类 噻 唑类	
促进剂的作用机理	361
第十五章 合成橡胶	371
橡胶单体的制造	372
丁二烯 异戊二烯 二甲基丁二烯 氯丁二烯 异丁烯 苯乙烯 丙烯腈	
聚合作用	377
用贵金属聚合 乳液聚合 在氟化硼及其他多卤化合物存在下的低 温聚合	
工业合成橡胶的种类及其与天然橡胶的比较	388
丁钠橡胶	386
组成和结构 分子量 化学变化和结构变化 素練和硫化 物理性 质 溶液	
甲基橡胶	397
氯丁橡胶	399
氯丁二烯聚合物的种类及其结构 物理-化学性质	
丁苯橡胶	405
丁腈橡胶	408
丁基橡胶	410
合成乳聚	414
丁二烯乳聚 LMB 丁二烯乳聚 T-51 氯丁乳聚 丁苯乳聚(布纳 S)	
第十六章 固塔波胶	420
固塔波胶的来源及其采取	420
固塔波胶的组成	424
固塔波胶的结构和化学性质	425
固塔波胶的物理性质	426
中俄名词对照表	428
人名对照表	432

原 序

本書根据 1938 年出版的本書著者所著“橡膠之研究”(Учение о каучуке) 一書寫成。該書曾于 1941 年間开始修改,旋被战事所攔阻。在此期間,有关橡膠的一般問題以及合成橡膠的化学和工藝学方面的研究都有特別廣泛而又卓著成效的進展,这就使得有可能用新的观点來討論橡膠的化学和物理方面的許多基本問題;也可能引入有关合成橡膠的特別章節;同时爭論問題的范围得以縮小,而我們認為橡膠是高分子化合物这一概念發展的基本趨向也可以更明确地表達出來了。

在編寫本書之际,曾引用过 1945 年初以前發表的各种文献。

本書第七章大部分为阿歷山大洛夫教授(проф. А. П. Александров)所寫;第八章則为史洛寧斯基(Г. Л. Слонимский)所寫。

С. И. 沙柯洛夫, В. В. 塔拉索夫, А. А. 普洛柯費也夫, Б. К. 加尔明和 Е. П. 海拉史可娃曾審閱手稿,并提出宝貴的指正,著者謹此致謝。

1945 年 6 月。

第一章 簡史

橡膠^①的發現

工業用天然橡膠的產地，都位于世界古代文化中心的範圍之外。這就是橡膠和橡皮制品的研究歷史比較短暫的主要原因。實際上這個歷史只包括最近兩個世紀。

橡膠应用的考古資料，可以追溯到十一世紀。在中美洲的洪都拉斯地方曾經發掘出來過一些用品，里面有橡皮做成的球，這種球就是十一世紀的東西。在更古老的文化發源地象埃及這樣的地方，則至今還沒有在考古搜查過程中發現過橡膠的制品，雖然尼羅河上游也是生長着某些橡膠植物的。

歐洲人第一次認識橡膠，是在他們發現美洲大陸的時候。當時哥倫布的旅伴在海地看到土人用“彈性樹脂”做成的球作遊戲（1493—1496）。十六世紀的自然歷史著作^②也曾提到過橡膠。但這些文獻的敘述都是極端貧乏的。而詳細地記述了橡膠的性質、它的採取方法、以及用它來制造物品的方法的，首先要算法國人康

① 俄文 каучук 一語，既用以表示化學成分單純的物質，也用以表示由於來源和制法不同而含有若干雜質的工業產品。我們在敘述當中，在有必要將這點分別開來的地方，我們就用純橡膠或橡膠經來表示化學成分單純的物質，而用工業橡膠一語表示工業的產品。但在多數情況下，如認為讀者能夠容易地從原文了解所指究系何種物品時，那就只用普通的術語橡膠兩字，而不另加特殊的限語。合成橡膠一語所含的意義，則在第十五章說明之。

俄文 резина 和 вулканизат 通常用來表示橡膠與其他配料配成的混合物經過硫化後的產物。

② P'etro Martyre d' Angiera 著：新世界，1521。

達明(Charles Maria de la Condamine),他参加了巴黎科学院派去观测横过南美子午綫弧度的考察隊^①。1735年5月16日,康達



康達明象 (1701—1774)

明离开法國海岸前往美洲,后来就在那里住了八年。在这悠長的旅行歲月中,康達明曾經有过許多極其重要的發現和有趣的观察,他把它們都記錄了下來。其間,他曾以暗色樹脂狀塊寄回巴黎,并在他寫給科学院的特別备忘录上寫道:“在爱斯美拉尔達地

區,生長着一種當地土人称为 Heve 的樹木,从这樹皮的切口分泌出來一種白色乳汁,在空气中很快变硬而成黑色。在奇托地區,人們把它塗在織物上面,使織物不透水;亞馬遜河岸也生長着同样的樹木,當地居民把采自这种樹木的產品叫做橡膠^②。他們利用这种產品的一個整塊做成不透水的鞋。也把它粘在各种瓶狀的模型上面,等到膠料变硬的时候,就把模型打碎,并把模型的碎塊从头部取出,这样就可以制得各种輕便的容器,極便于裝盛液体之用”。

基本工藝方法的研究

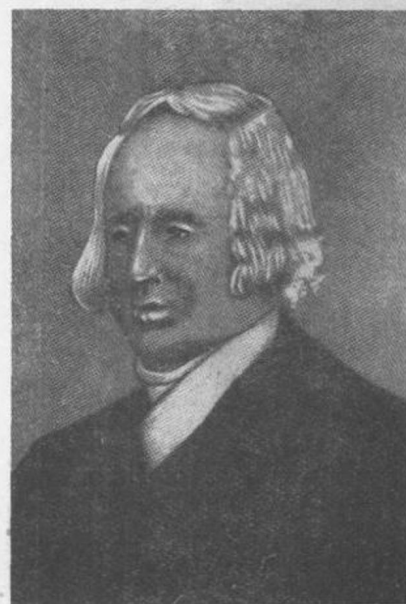
應該指出:康達明本人既未能看到橡膠樹,也沒有观察过由橡

① de la Condamine 曾經是俄罗斯科学院的一个成員。

② 根据 Johnson 的意見,“каучу”这个字系由“kaa”和“о-чу”兩字合併而成。kaa 的意思是木头,о-чу 的意思則是漏水或流淚。因此这个字和現代的尤語“каучук”(“橡膠”)一样,十分恰当地說明了这种產物的來源。

膠樹採取橡膠的過程。这些工作都是他的友人法蘭諾(Fresneau)所做的。法蘭諾認為可以利用乳汁在歐洲製造不透水的織物，橡膠浸物和手套等等。但这种想法实际上并未实现，首先就因为当时还没有很好的方法保存乳汁，以使其不致早期凝聚。因此，想把乳汁原样不变地送到歐洲的企圖，始終都沒有成功。为了这个原因，想要在歐洲大陸利用橡膠，就不能应用象南美土人製造橡皮物品那样的方法，而要尋找另外的工藝方法。

由乳汁凝固而得的固体橡膠，它的溶解方法被發現了，这就是橡膠工藝方法發展的第一階段。当时这种橡膠是以制成品的形式由南美运入歐洲的。1761年馬克(Mac-



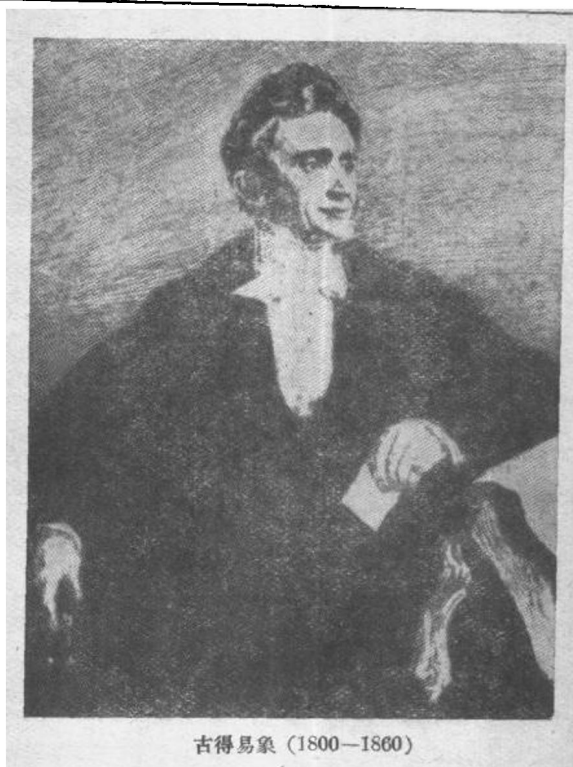
韓可克象 (1786—1865)

quer) 和赫立生(Herissant)証明了：橡膠可以在松節油中溶解，而在乙醚中溶解更易。不久馬克把他应用橡膠溶液製造橡膠用品的方法寫了出來，他的方法就是把橡膠溶液塗在模型或織物上面，然後將溶剂蒸發(馬克法)。这个方法在麥京托士(Mac Intosh)的研究工作中獲得了更大的發展，因为他發現了煤炭干餾生成的苯和其他產品都是極便当而又廉价的橡膠溶剂。1823年麥京托士首先在格拉茲哥建立了工厂，製造防水衣用的膠布。十年后(1832年)俄國也建立了同样的企業(即在彼得堡的吉斯德建立了“橡膠工厂”)。

韓可克 (Hancock) 對於橡膠應用的進一步發展起了很大的作用。他發現橡膠塊可以在新的割口處彼此非常牢固地結合起來。這個發現就成為應用粘合方法製造各種物品的基礎，也就是利用南美運入的橡膠瓶，軍用水壺和類似物品切開的大小不同之塊粘合而成各種制品。韓可克又製造了一種由空筒組成的機器，筒內有旋轉的軸，在軸上和筒的內表面上有齒，用以切開器內所盛的橡膠。第一次用這機器試驗時，所得結果剛剛相反。即橡膠並沒有切成小塊，卻集成一整團——具有可塑性的而又均勻的整團。因而就發現了 (1826) 橡膠素練 這個極為重要而又有趣的現象，也就是橡膠由彈性狀態變為可塑狀態的現象。素練過的橡膠比較容易溶解，更主要的則是很易把它做成任意的形狀。因此，更加完善的方法——壓延、壓出、成型 便代替了粘合的方法，而成為現代橡皮物品製造方法的基礎。

雖然當時的橡膠制品也具有許多非常珍貴的性質，但還有它一定的缺點，特別是氣味濃濁而又對熱不穩定：冷則變硬，熱則變粘。

在韓可克的時代，為了消滅上述那些缺點，人們曾經想過許多辦法，經過許多研究者努力的研究，結果就發現了所謂硫化過程。這個過程的要點，在留德爾斯多夫 (Ludersdorf) 的實驗中 (1832) 就已經包括了。當時他把硫黃和橡膠的混合物放在松節油中共熱，當溶劑除去之後，就得到了極為穩定而又不帶粘性的薄膜。但就硫化兩字的完全意義來說，發現硫化過程的榮譽，是應該屬於美國人古得易 (Goodyear) 和上面所說的韓可克兩人的。古得易為了消除橡膠的粘性曾用各種粉狀物質和橡膠混合進行實驗，其中也包括硫黃和橡膠混合的實驗。其中的一個混合膠料曾在太陽光下曝曬而完全失去了粘性。古得易繼續進行試驗，並於 1839 年確定：橡膠和硫黃共熱後，特別是在鉛的化合物存在之下和硫黃共熱之



古得易象 (1800—1860)

后,就会变成坚实而帶彈性的物質,不复变粘而又对热穩定。不久,韓可克也得到了相似的結果,他于1843年11月21日將他的硫化方法申請專利,他的方法就是以橡膠和硫黃的混合物置于蒸汽压热釜中共热以進行硫化,或將橡膠浸入溶融的硫黃中硫化。韓可克根据其友人布洛克頓的建議,采用了“硫化”这个術語,此語虽然只有象征的意义^①,但很快就在技术文献中流行起來。韓可克氏还指出:以橡膠和大量的硫黃長時間共热,可以制得硬質膠。到了今天,世界上开採出來的全部橡膠,除了極少数量之外,都要用不同的方法加以硫化,这就足以說明古得易和韓可克兩人所發現的

① Vulkan (硫化) 源出意大利文 Vulcan, 即火神之意。

过程在工業上的重要性了。

在硫化过程的進一步發展的歷史中，还应该指出下面的事实。这就是派克 (Parkes) 曾于 1846 年發現用氯化硫溶液或者它的蒸汽進行硫化的方法。这个方法即所謂冷硫化法，它曾被極廣泛地应用于制造薄型的橡膠制品，但現代已被更加完善的方法即元素硫和促進剂共用的方法所代替了。促進剂到本世紀的二十年代才被实际应用到硫化操作中^①。促進剂的作用不僅在于能夠加速硫化过程，同时还可以大大地改善橡膠的品質。現代已知的硫化促進剂的種類很多，其中有些能使我們在室溫下用元素硫來進行硫化。

奧斯托罗梅斯連斯基 (Остромысленский) 的有趣研究 (1912)，証明了橡膠用有机过氧化物和芳香族硝基化合物处理时，其所起的变化同用硫黃硫化时是一样的。不久之前，列維 (Levi) 根据貝佐夫 (Бызов) 的觀察，証明了用重氮化合物也可以進行硫化。

用硫黃硫化的普通方法又有了一个新的形式，这就是所謂皮奇过程 (Peachey, 1921)。在这过程中，橡膠要受到二氧化硫同硫化氫的联合作用。毫無疑問，上述各种方法都是不会使橡膠具有我們所希望的各种技术性能的。特別是因为使用了合成橡膠，硫化方法同硫化剂名目的範圍也就大大地擴大了。

硫化过程的發現，有力地推進了橡膠工業的發展。由于硫化橡膠的性能比橡膠更加完美，因此所有工藝品和日用品都廣泛地应用到它。在硫化方法發現之前 (1839 年)，世界上橡膠的消費量不过 388 噸左右，然而到 1937 年就增加到了一百万噸。因此，在一个世紀之間，橡膠消費量就增加了二千倍以上，在天然產品的利用歷史中，象这样的情况是十分少見的，生膠消費量的增長情形有如

^① 关于誰先發明硫化促進剂的問題曾引起很大的爭論。但在最先用各种物質去促進硫化的研究家中，翁士列加 (Oenslager) 應該是其中一位了。

表1所示。由表中数据可以看出，橡膠消費量在本世紀的二十年代中增加得特別迅速，這是因為汽車運輸發展了的關係。世界上生產出來的橡膠，差不多80%都用來製造汽車輪胎。但這並不是說，橡膠在其他國民經濟部門所起的作用就是次要的了。

表 1. 世界橡膠產量和消費量

年 代	產 量(噸)	消費量(噸)	年 代	產 量(噸)	消費量(噸)
1890	28 867	26 975	1920	370 000	310 000
1895	34 277	33 952	1925	608 000	546 000
1900	52 931	49 181	1930	815 478	684 000
1906	67 918	71 671	1935	873 130	947 600
1909	69 372	70 075	1937	1 159 000	955 356
1919	108 440	110 000	1941	1 550 000	1 159 000

橡膠除用來製造膠鞋、家庭用品、衛生醫藥用品之外，也廣泛應用於製造工業用品如橡皮帶、傳送帶、手套、機械零件和化學器械、軍用品等。在目前橡皮工廠的出品中，有着標準名稱的物品就有一萬五千種以上，這就足以說明橡膠的應用範圍是如何的廣泛了。

橡膠的結構及其變化的研究

橡膠的實用價值，促進了研究工作的發展——研究橡膠的性質，化學變化和結構。關於研究工作的規模，可以從下面的情況加以判斷。那就是：歐洲有四個研究橡膠和橡皮的專門研究所，其中兩個在莫斯科，一個在得爾夫特（荷蘭），另一個則在倫敦。倫敦的研究所還帶有科學協會的性質。除了專門的研究所和很多工廠實驗室外，各科學研究機構也都參加了橡膠的研究工作，同時還有很多的化學家和物理學家也都注意到了橡膠的問題。另外還有橡膠

的專刊：發表有關橡膠和橡皮問題的著名雜誌二十種^①。

法拉第 (Faraday) 做了第一個橡膠組成的分析。根據法拉第和以後分析的結果，肯定了純橡膠是實驗式相當於 C_5H_8 的一種烴類化合物。很快又弄清楚了：上式並不能表示出橡膠分子的真實結構，而真實的橡膠分子，乃是組成為 $(C_5H_8)_n$ 的聚合體。在十九世紀的後半期，一方面根據橡膠熱分解的實驗 (Williams, 1860)、另一方面根據異戊二烯聚合的實驗 (Bouchardat, 1879 和 Tilden, 1892)，橡膠和異戊二烯之間的原始關係也確定了。從此橡膠就被視為異戊二烯的聚合體，而往後研究者的努力方向，也就轉到了闡明聚合問題和研究聚合體結構的方面去了。

在研究橡膠結構方面，正確地說，哈里斯 (Harries) 的研究工作是應該享有最高榮譽的。哈里斯一生中以二十多年從事了橡膠的研究工作 (1900—1922)，他於擬訂並應用了臭氧化法去研究橡膠之後，就創造了橡膠環形結構理論。在橡膠性質方面，哈里斯認為絡合現象以及聚集和解聚集的膠體化學過程具有重大的意義，他認為在嚴格意義上說，橡膠並不是高分子化合物。因為哈里斯沒有顧到認真的實驗根據，所以現代研究家們多數都不同意他的見解。

代替環形結構理論而提出來的是橡膠鏈狀結構理論 (Weber,

① 1. Каучук и резина (ранее Журнал резиновой промышленности). 2. Rubber Chemistry and Technology (журнал Американского химического общества). 3. Transactions of the Institution of the Rubber Industry (London). 4. Rubber Age (London). 5. Rubber Age (N. Y.). 6. India Rubber Journal. 7. India Rubber World. 8. Le Caoutchouc et la Gutta-Percha. 9. Revue générale du Caoutchouc. 10. Kautschuk. 11. Gummi-Zeitung. 12. Gummi und Asbest-Zeitung. 13. La Goma. 14. Journal of the Society of the Rubber Industry (Tokyo). 15. Bulletin of the Rubber Grower's Association (London). 16. Research Association of British Rubber Manufacturers Journal. 17. Tires (N. Y.). 18. India Rubber and Tire Review (Akron, OHIO). 19. The World Rubber Position (London). 20. Statistical Bulletin of the International Rubber Regulation Committee (London).