

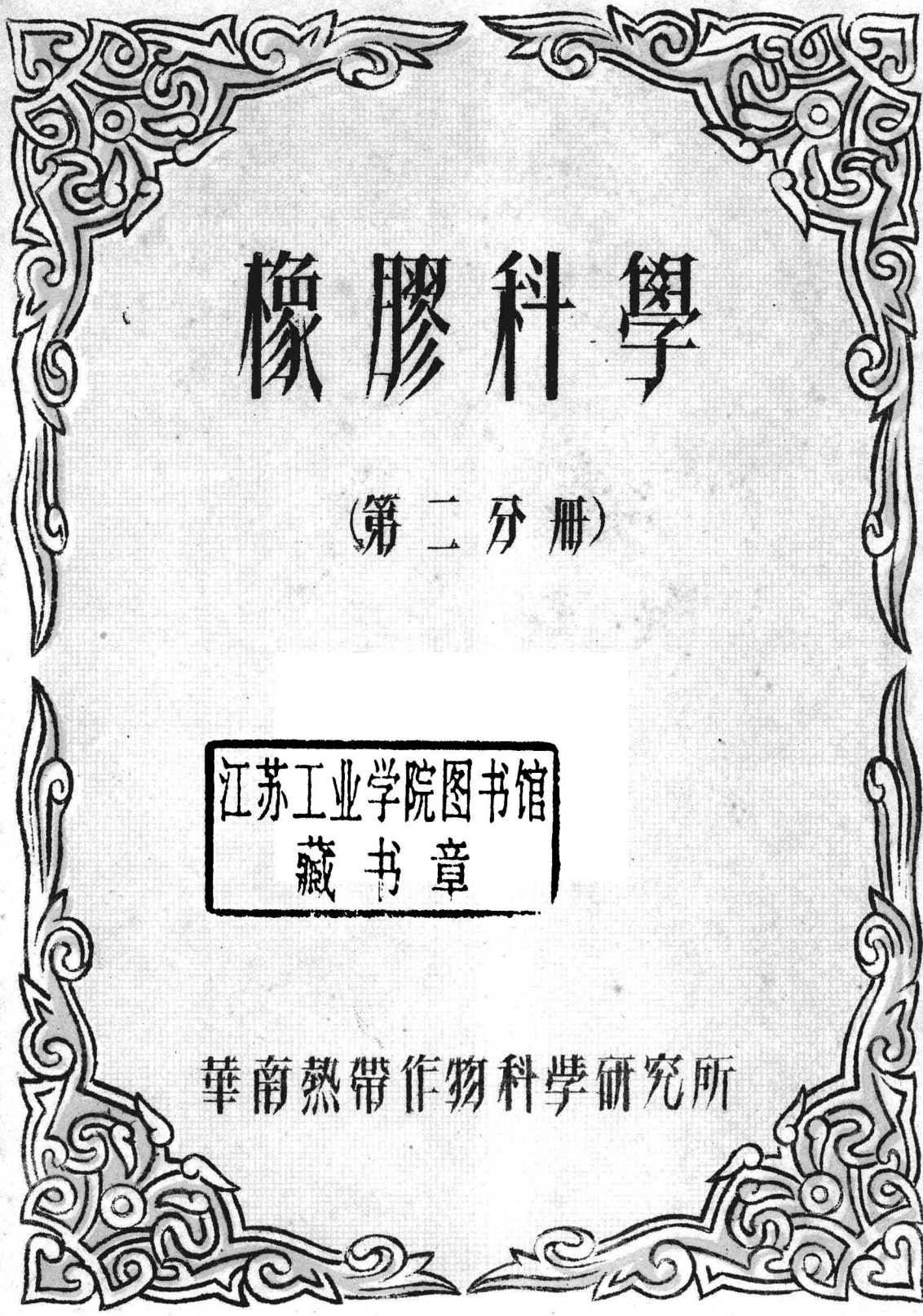
橡膠科學



(第二分冊)

未經審校 僅供參攷

華南熱帶作物科學研究所



橡膠科學

(第二分冊)

江苏工业学院图书馆
藏书章

華南熱帶作物科學研究所

一、概論

(一) 胶乳中的橡胶烃及其他物質

如前所述(頁)橡胶胶乳是一分散体, 糖類、樹脂、蛋白質的局部胶体溶液組成連續相, 而顯微鏡可見到的及顯微鏡的胶粒則形成了分散相。

雖然胶乳中橡胶烃是高分子量的化合物, 但威伯(C. O. Weber)(1)的試驗似乎与此相反, 他研究了剛由巴西美洲橡胶樹取得的胶乳, 得出結論說: 胶乳中橡胶烃是低分子量的化合物, 他用乙醚抽提新鮮胶乳, 成功地分離出像無色的油一樣的橡胶烃, 只在加入微量硝酸及把溫度升高至 61°C 後。油狀的橡胶烃才聚合成真正的橡胶分子。威伯認為此油狀物是分子式為 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ 的二萜烯(diterpene)。

現在一般所共認的意見是哈里士(Harries)(2)在西西里島研究了 *Ficus magnolii* Borci 和 *Ficus elastica* 二种胶乳後所提出的, 他用乙醚從新鮮胶乳中抽提橡胶, 並從乙醚抽出物中取得分子式為 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 相當的晶体, 剛抽出的橡胶經經摺置後的抽出橡胶僅溶解度不同而已, 如生成正常的亞氮氧化物而(nitrosite C)及具有橡胶的一切性質而與脂肪族的二萜烯毫無相似之處, 再者; 經短期放置後, 其溶解度與正常的橡胶一樣了。哈里士認為剛抽出的橡胶的溶解度所以較經摺置後的大是因爲二种橡胶的聚合度有所差異之故, 愛德瓦夫(Zduardoff)(3)對新鮮胶乳的試驗得到相似的結論。

亨奇加遜(Huinchsen)和金特顯(Kindscher)(4)直接測定胶乳的苯抽出物的分子量來研究胶乳中橡胶烃的分子大小, 根據橡胶渣中的非橡胶成份而作修正後, 他們得到3.170作為橡胶分子量的最低值, 用此法不大可能進行正確的測定。可是; 即使根據這些不精確的測定, 也說明沒有脂肪族的二萜烯的存在。羅森(van Rossem)(5)測量用苯抽提胶乳而取得的橡胶渣的粘度時也指出它是高分子量。

因此植物合成了高分子量的橡胶烃, 除威伯以外再也沒有人能從胶乳中分離出用微量酸即能聚合的油狀物, 但迄今仍缺乏足以代替威伯的觀察的測定分子量的方法。產物的油狀性質不能証明其中的碳氢化合物是低分子量的, 从橡胶溶液中取得的不純橡胶時常呈油狀, 而且通常含有7—3%的水, 威伯所記錄的溫度(60°C)是非常重要的。

胶乳中除橡胶外還有糖類、樹脂、蛋白質及其他有機物質。

有關這些物質的文獻很多，在估計橡膠的傑作過程時這些物質極爲重要。

1. 糖類

雖然在鄰近產乳組織的細胞中含有大量澱粉，在其他各種乳內也時常有澱粉存在，但在最主要的幾種乳內都沒有發現澱粉，第倫 (L. R. Dillen) (6) 相信也存在着半乳糖 (galactose)，葡萄糖和果糖，它們不單獨存在而且量也不大 (0.3—0.4%)。三葉橡膠樹的乳中沒有發現蔗糖，徹底研究乳中的糖類是有價值的，因爲植物可能通過碳水化合物的某種同化作用而合成碳水化合物，亞山 (O. Aschan) (7) 認爲異戊二烯在植物中是由丙酮和乙醛形成的，這個非常可信的假設也支持了上述的意見，而且已經知道己糖磷酸鹽也能製得丙酮和乙醛。

吉拉特 (Girard) (8) 从乳中分離出一種結晶得很好的、無旋光的、帶糖相類的物質 (溶點爲 195°C)。其分子式爲 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6$ 。馬呂 (Maguene) (9) 後來仔細地研究此物質而證明它是二甲基—i—肌糖 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_2$ ，他 (10) 又在乳中發現了一甲基—d—肌糖而趙 (de Jong) (11) 則確定了—甲基—e—肌糖的存在，—甲基—e—肌糖也含在白堊木的樹皮內。福高德 (Forster) (12) 稱，此物在乳中的含量爲 1.45%，而斯屈 (Snoen) (13) 則認爲其比例是頗爲固定的。

2. 樹脂

這些物質構成乳中可溶於丙酮的部份，乳凝聚後，橡膠和乳清中都存有它們 (13a)，這是一系列植物甾醇 (phytosterin) 有關的醇類，其中大多數都已經從各種生乳的丙酮抽出物中分離出來了。歐倫 (Hillen) (14) 編輯的有關橡膠樹脂的有系統的材料指出上等橡膠中樹脂含量爲 1—3%，而來自東亞的劣等橡膠品種 (例如菲路頓膠) 可能含有 40% 或更多的樹脂。性質與旋光的植物甾醇相同的樹脂不皂化，乳中也有能皂化的樹脂，以及那些因橡膠烴的氧化而形成的樹脂，氧化的橡膠含有許多樹脂物質。

3. 蛋白質 (15)

乳含蛋白質 1.5—2% 當橡膠溶解時，蛋白却不溶解，其他結構尚不清楚。(16)

勃魯尼 (Bruni) 和萊薇 (Levi) (17) 從硫化熟成橡膠的丙酮抽出物中獲得 10% 的 α -氨基戊酸和 α -氨基己酸。

已經辨明的有機酸有：羧基酸，(18) 琥珀酸，檸檬酸，硬脂酸 (19)，以及少量的乙醯丙酸 (levulinic acid)，後者是熟知的

橡胶氧化生成物。

从三葉橡胶樹流出的胶乳，通常呈弱酸性反应（ $\text{pH} 6.0$ ），难得呈中性反应。（英译有註：根据何塞（Hauser）和許尔兹（Scholz）的最新作，新鮮胶乳的 pH 在 7.2 至 7.0 之間。此数值保持不灰悉数小时，然後突然下降至 6.9 至 6.7 ，胶乳就凝固了。見何塞所著“Latex”一書，由 W. J. Kelly 譯成英文，88頁，Chemical Catalog Co., Inc., New York，出版，1930年。加酸至 $\text{pH} 4.8$ 時胶乳開始凝固， $\text{pH} 4.5$ 時凝固完全。如果继续地加酸至 $\text{pH} 3$ ，則胶乳不凝固，继续加酸，又發生凝固。（20）毛立許（Molisch）（21）用石蕊試驗了42种不同橡胶同類的植物之乳汁，他發現大多數呈酸性反应，極少呈中性反应，絕無呈鹼性反应者。摩萊（Moulay）（22）称 Manihot Glaziovii，阿特里亚尼（Adriani）（23）和布吉士（Burgess）（24）称印度橡胶樹，洛克（Lock）（25）称美洲橡胶樹，以及史彭士（Spence）（26）稱称橡胶樹等的胶乳都呈酸性反应。

文献中記錄的測定三葉橡胶樹胶乳酸性反应的結果有很大的出入，這可能由於不同的作者使用不同的指示剂之故。奧德利士（O. de Vries）（27）称，新鮮的三葉橡胶樹的胶乳汁对酚酞總是呈酸性反应，对石蕊通常呈鹼性反应，雖然有時非常接近於顏色的改变，对甲基紅或甲基橙始終呈鹼性反应。弗萊特里赫（Freudlich）和何塞（Hauser）（28）称新鮮胶乳的 pH 值平均為 6.0 ，当放出二氧化碳後逐漸上升至 6.2 。波比里沃夫（Boliloff）（29）發現包围乳管的細胞總是強的酸性反应，時常割胶使这些細胞的酸度增加，胶乳的酸度也是如此。

已經發現的其他有机物质有乙醚（30）和甲酸，前者可由其气味断定，而且特別值得一提，因為如前所述乙醚和丙酮可能形成異戊二烯。

4. 有色物质

大多数胶乳从植物中流出時是白色的，但很早就有人注意到（31）某些三葉橡胶樹產生的胶乳帶有深淺不同的黄色，奧德利士（O. de Vries）（32）称当继续割胶時黄色就消失了，採用分級凝固（Fractional coagulation）能使这种仍未辨明的有色物质集中在一个級分中，使餘下的橡胶呈純白色，燒煙会产生紅棕色（如煙片的顏色），紅棕色存在於橡胶各級分中，故帶上述之黄色無碍，而丙酮或乙醚的抽提煙片，其紅棕色很快就除去，同時形成一种橙黄色的抽出物（33）。龐弟（H. J. Bondy）（33a）曾指出橡胶的丙酮抽出物中含有天然有色物质，在胶乳中此物质起着抗氧化剂的作用，它吸收促進橡胶自动氧化的比波長（Specific wave length）光線因而被認為是橡胶的保護剂。

5. 酶

在胶乳中也曾發現在微酸性溶液中特別活潑的过氧化酶和氧化酶，史彭士 (Spence) (34) 將三葉橡膠樹的胶乳煮至 100°C 時，其中的过氧化酶便停止活動，然而在 100°C 時加熱一小時並不能防止白拉胶的切口在空气中變暗。怀脱夏 (Whitby) (35) 沒有發覺氧化酶，但能証實过氧化酶的存在，這種过氧化酶能支持 70°C 的溫度，但不能支持 90°C 。不但如此，他認為胶乳中高有蛋白質分解酵素（蛋白酶），在不用酶酸或碱而自聚的自然凝固中可能起着一定的作用。

6. 無機物

匹特乐 (Beadle) 和 史蒂芬斯 (Stevens) 測定在胶乳中存有鉀、鈣、鎂、磷酸 (36)，以及硫酸，表 1 (37) 是他們分析三个胶乳樣品成份的結果。

表 1 —— 胶乳的成份

		對胶乳重量之%		
		A	B	C
原胶乳中的總固形物		30.0	22.0	25.8
溶析部仍中的總固形物		2.61	1.65	1.52
溶析液中	轉化糖	0.24	0.19	0.15
	氮 (能擴散的)	0.048	0.054	0.043
	氮 (蛋白質)	0.30	0.34	0.27
	硫酸 (SO_3)	0.008	0.009	0.008
	磷酸 (P_2O_5)	0.13	0.09	0.06
	石灰 (CaO)	0.013	0.014	0.004
	氧化鎂 (MgO)	0.02	0.019	0.008
鉀碱 (K_2O)		0.19	0.17	0.14
總灰分		0.41	0.29	0.24
未測定物質 (甲基—肌糖)		1.66	0.83	0.86

(二) 橡膠的溶解度及所謂「變體」 (Modification)

溶於有機溶劑中的橡膠是稠液膠體。氯仿，四氯化碳，以及二硫化碳是特別適宜的分散介體，然而也能用許多芳香族，氫化芳香族 (hydro-aromatic)，以及脂肪族的烴類。如果橡膠懸浮

於這些溶劑中，則多少發生膨潤，(38)，經攪拌後並形成混濁的分散體，實際上作爲刮膠用的非常濃的（比例高至 1:4）橡膠溶劑就是把橡膠在 Werner - Pfeleiderer 機中與溶劑一起攪拌而製成的，許多溶劑（例如乙醚或石油醚）只能溶解一部分橡膠（見“橡膠的分散溶解”一節）。未經添壓的白拉膠的白蠟溶解度極小，哈里士 (39) 稱一升苯在室溫下約可溶 1.2 至 1.4 克未經添壓的橡膠，可更在各方面欠缺精確的數據，橡膠的溶解度完全依靠其來源和歷史，例如；在液氮上對橡膠作機械處理能大大地影響其溶解度，在橡膠溶劑中加酒精而沉澱出來的新鮮橡膠能溶於乙醚，若將其攪置，其溶解度便降低了，橡膠不溶於酒精，而醚以及醋酸。

在紫外光的光線下，一切橡膠溶劑都呈顯著的丁鐸爾效應，在超顯微鏡下可以看到在作布朗運動的小而呈卵形的光亮的面體。(40) 由於分散相和分散介體的折光係數差不多是相同的，故用超顯微鏡來研究高度分散的橡膠時常是極困難的。斯塔頂格 (Itaudinger) (41) 認爲用超顯微鏡觀察橡膠溶劑時所看到的顆粒祇是其中的雜質，他能夠指出最純的合成異戊二烯的膠體顆粒即使用暗場照明 (dark-field illumination) 時仍不可見。

哈里士 (42) 企圖以假設所謂“灰體”來解釋不同的生膠樣品之間溶解度的差異。他區別一般的、不溶的、以及油狀的灰體，後者是使橡膠溶劑長期保持高濕而形成的，如果用酒精沉澱這種溶劑中的橡膠，則產生油狀物質而不再是半固體的物質了。(43) 經過一段時間，油狀物質便轉爲正常的狀態。不溶“灰體”是長期攪置沉澱橡膠而產生的，存放多年的巴面橡膠尤其顯著，添壓或與醋酸一起加熱，可使之後轉爲正常的狀態。

用硫酸處理橡膠而獲得之產物，哈里士稱之爲第四類“灰體”他相信這種不溶解的塊狀物是橡膠的高分子量聚合物。其後，克爾和夫 (Kirchhof) (44) 斯塔頂格 (Itaudinger) (45) 及裘雪 (Jisher) (45a) 也研究了硫酸對橡膠的作用，發現橡膠經硫酸處理後，其物理及化學性質完全變了，他們也指出新的產物比原來的橡膠少了幾個雙鍵，克爾和夫 認爲這是由於失去雙鍵而形成四氫甲基環 (tetramethylene ring) 之故。斯塔頂格稱此物爲環化橡膠 (cyclo-rubber)，並以舊甲橡膠加高溫時（約 300°C）的生成物有關。（見“環化”一節）。聚合和解聚作用與環化作用一起發生，但究竟達到什麼程度還不清楚，氫化錳似乎主要地能引起環化和聚合。

據哈里士稱在環化橡膠中存在着第五類“穩定灰體”。

現在已摒除了以“灰體”來稱各種不同形狀的橡膠，因爲我們知道我們僅是處理同一母體經 (parent hydrocarbon) 或各母體經的混合物之各種化學和膠體狀態而已。哈里士提議以“聚集” (aggregation) 一詞來稱真正的橡膠分子形成較大的聚合體時的可逆結合。在獲得有關此反應歷程的更充實的資料以前，必須認

將把“聚集”一詞稱呼不能和分子締合成膠體大小的顆粒的可逆反應嚴格清楚地區別於“聚合”。此乃稱呼異戊二烯分子通過主價結合成橡膠分子的过程。爲了不引起混亂，可把聚集的反應再稱爲“解聚係”(disaggregation)，而“解聚係”較之“溶解”(dissociation)一詞更爲適當。

哈里士假定基本的橡膠分子爲含有兩個異戊二烯基的環狀結構(dimethylcyclo-octadiene)二甲基環辛二烯，至1915年他認爲含有4至6個異戊二烯基的大環可能是橡膠的基本單位。哈里士的觀點沒有理由可被否定，相反地，現在看來似乎更爲可取，這一美以後還要談到，然而，橡膠的簡單分子式也曾詳細地被研究過，而且每單位分子中異戊二烯基的數目現在認爲比哈里士提出的爲多。石塔頂格的概念與此不同，他假定異戊二烯的聚合直接產生所謂“大分子”(Macro-molecule)。此乃膠體大小，分子重約100,000，而含有1,000多個異戊二烯基。石塔頂格(47)相信古塔液、聚甲醛，及聚苯乙烯中也存在着這些非常長的鏈，聚苯乙烯是橡膠很好的類似合成物，由此可研究橡膠的結構，正如合成的聚甲醛具有帚狀纖維素的分子相似的結構型式。(48)

(三) 橡膠烴的提純——結晶橡膠的問題

原材料的純潔度在精確的化學工作中是絕對重要的，因此曾致力於用各種方法製備純橡膠烴。蛋白質、樹脂，及其他帶橡膠相似性的有機物質都仍地吸附在橡膠上，因而在提純時仍強烈地被橡膠保持著。不但如此，橡膠在提純及漂白過程中灰得更易氧化，(49)故欲製得不含灰分，氧和氮的純，並不容易，提純橡膠烴有四种極不相同的方法，茲分述如下：

1. 丙酮抽提法：

這是哈里士(50)提出的第一個科學的提純方法，(我們只討論科學的方法)，其步驟如下：

將生膠懸浮在苯中，攪置一個時期，部份橡膠就溶解了，用虹吸管吸出溶液使其而不溶物分離，然後倒入等量的酒精，同時不斷攪拌，沉澱出來的橡膠在索氏抽提器中用丙酮抽提12小時以除去樹脂，從苯溶液中沉澱橡膠的目的在於除去大部份可溶的氧化產物，以及露出新鮮的橡膠表面以利於作進一步的抽提，沉澱及丙酮抽提的次數可視需要而定(至少需二次)，據哈里士稱，初次抽提後的元素分析指出有86.30%的碳，經三次重複沉澱後，此值提高至

$$C = 87.85\%$$

$$H = 12.28\%$$

$$\text{按 } (C_5H_8)_x \text{ 計算:}$$

$$C = 88.15\% \quad H = 11.85\%$$

哈里士用此法製得之橡膠略有顏色，同時卻從地衣去生膠所特有的彈性。

瓦格爾格 (51) 在其早期工作中也曾用類似的方法提純橡膠，他利用華德曼 (M. Wildermann) (52) 描述的方法，為了提純橡膠，用混合溶劑抽提生膠，混合溶劑乃是一類樹脂溶劑，但不是橡膠的溶劑而一份又是樹脂又是橡膠的溶劑混合而成。當用混合溶劑抽提橡膠時，橡膠微微膨脹，不再如此強烈地保持樹脂了。

瓦格爾格使用的混合溶劑由 40—80% 的丙酮和 60—20% 的氯仿組成，此法現已不再使用。

2. 分級沉澱 (Fractional precipitation) 法:

普本勒 (Pummerer) 和古赫 (Koch) (53) 使用了一種完全不同的提純方法，他們希望利用分級沉澱以分離可溶性較大的橡膠組分。用丙酮抽提徹底溶鍊的橡膠，然後將橡膠浸入苯中，攪置數星期以溶解之，从不溶物上傾出的溶渣中徐徐加入潤滑油或丙酮以便分級沉澱橡膠，第一級沉澱含有橡膠的氧化產物，無機成分，及 30—40% 的橡膠，當在剩餘的“基本”溶渣中繼續加沉澱劑時就獲得一高級產物（第二級沉澱），分析此物的結果，非常接近於按 $(C_5 H_8)_x$ 計算的數值。

按 $(C_5 H_8)_x$ 計算的數值： $C = 88.15\%$ $H = 11.85\%$

分析結果： $C = 88.1; 87.91; 88.2\%$ $H = 11.75; 11.77; 11.92\%$

雖然原材料因來源不同而顏色深淺不一，但最終產物却是無色的，不再散發任何無機物，而且含氮量極小，分級沉澱不但應用於橡膠的提純，而且也用以製得溶解度不同的純碳氫化合物的各種級分，提純橡膠的性質是否均一致是頗值得懷疑的，很可能我們處理的乃是一種烴系同系物的混合體，因實驗式 $(C_5 H_8)_x$ 中之 x 不同而彼此不同，而且它們的聚集狀態也各不相同。

普本勒和米台爾 (Miedel) (54) 進一步研究橡膠的提純以期改善分級沉澱法，為了製得結晶橡膠及使橡膠氫化，必須使樣品完全不含氮，將上述“基本”溶渣相似的溶渣繼續用各種溶劑加以分級沉澱，處理溶渣的方式如下：

(1) 用沉澱劑處理溶渣直至呈混濁為止，數小時後就分成二層，下層為濃的溶渣，上層為稀的溶渣。

(2) 在分離的二層溶渣中各加過量的沉澱劑，則每個溶渣仍能分離出沉澱物及母液。

按照此法將沉澱物再處理一遍。在此過程中能完成二件事：在第一步操作中，不溶的物質集中於下層；在第二步沉澱時，含

氯的物質剩留在母液中。

按照此法進行的一系列分級試驗中，使用的溶劑，沉澱劑，濃度及溫度各不相同，苯、大羥甲苯、石油醚，及乙醚作溶劑，而沉澱劑則為酒精和丙酮，通常用溶劑稀釋酒精以減輕其作用，分級沉澱，通常伴隨着過飽和現象，尤以使用苯時為甚，沉澱劑的數量稍有變動，將致全部橡膠含量分解成橡膠的泡相和苯，當以石油醚作溶劑及丙酮作沉澱劑時最易調節沉澱物的數量。

即使如此，此法仍不能產生理想的結果，雖能取得純潔度很高的產物（能溶於大羥甲苯及部份也溶於乙醚而形成清的溶液），但仍不能全部除去含氮化合物，這對橡膠衍生物是很重要的。

密特給基 (Midgeley)，海涅 (Henne) 和萊納爾 (Renoll) [J. Am. Chem. Soc., 53, 2733 (1931)] 成功地用使用苯和無水酒精的分級沉澱法得到了不含氮的橡膠。此分級法藉而應用於橡膠本身 [J. Am. Chem. Soc., 54, 3343 (1932)] 以期分析橡膠煙的不同組份。首先須測定橡膠溶液的“標準沉澱度”，此乃徐徐冷卻 0.85% 橡膠，28.55% 無水酒精及 70.60% 苯的溶液而溫度突然增加時的溫度。上述諸作者證明在橡膠煙中存在着一種單一組份，其量超過 50%，其標準沉澱度為 35°C。此法也指出橡膠煙中的橡膠中含有一系列不定的組份，其中沒有個別大量存在的組份 [J. Am. Chem. Soc., 54, 3381 (1931); J. Phys. Chem., 36, 2880 (1932); Rubber Chem. Tech., 6, 367 (1933)]。

麥克唐遜 (A. J. McPherson) [Bul. Standards of Research, 8, 751 (1932)] 發表了另一提純橡膠的方法，在 190°C 消化生膠或膠乳，然後用水及酒精加以抽提，最後在惰性氣體中乾燥之以製得提純的橡膠。用此法提純的橡膠約含 99.5% 的橡膠。

3. 結晶橡膠：

1924年普本勒和考赫 (55) 從橡膠分級沉澱的最後一批母液中成功地分離出結晶橡膠。在擱置數星期的曲狀沉澱物中形成了白色、強韌、不能粉碎的小球體，在溶吳管 (meltingnooist tube) 中晶体在 60°C—62°C 時變成透明及各向同性 (isotropic)，而在 90°C 溶化，晶体在冷乙醚中極難溶解，加溫時也僅略為溶解，應能從乙醚中重新結晶。

分析時獲得如下的結果：

$$C = 87.67\%$$

$$H = 12.07\%$$

$$\text{按 } (C_5H_8)_n \text{ 計算: } C = 88.15\% \quad H = 11.85\%$$

結晶橡膠極易氧化，蒸發其苯溶液時，表面皿上殘留着的許許多多小球體組成的固體物質，在偏光 (polarized light) 顯微鏡檢查下有明顯的雙折射，固體物雖破碎，其光學性質仍依舊着，此觀察証明了結晶聚集體的存在，目前，關於此晶体屬於何種晶系的問題知道得尚很少 (56)。如果我們能取得足夠數量的天然橡

胶煙的主要成分的晶体以便分析及確定其化学成分，則將大大地有利於橡胶的研究工作，可惜我們現在還不能做到這一點，進一步的試點是將已冷却橡胶溶渣以及用冷却原橡胶的分析溶解諸法以製得結晶橡胶。

Bureau of Standards, Washington, D. C. 曾分离出晶狀的橡胶。在 -65°C 時从含 0.05% 提純橡胶煙的純乾乙醚溶渣中製得晶体，其溶点在 $+9.5^{\circ}$ 至 11°C 之間。溶得的晶体的性質与橡胶相似，分析的結果指出其碳氢比為 5:8。在 -50°C 曾拍攝此晶体的照相。[Rubber Age (N.Y.), 28, 79 (1930); J. Franklin Inst., 210, 509 (1930); Physical Review, 38, 1790 (1931); Rubber Chem. Tech., 5, 119 (1932); Bur. Standards J. Research, 10, 479 (1933); Rubber Chem. Tech., 6, 351 (1933)]。普本勒和蓋特里遜 (Andriessen) [Kautschuk, 5, 133 (1929)] 也觀察到 1% 橡胶溶渣的乙醚溶渣在 -70°C 時固化，但他們不能以固体的橡胶溶渣攝得晶体的特性干涉。普本勒和蘇濟許 (V. Susich) 認為此固体相不是結晶橡胶，而是橡胶——乙醚的凝膠体 [Kautschuk, 7, 117 (1931); Rubber Chem. Tech., 5, 245 (1932)]。

普本勒和蓋赫的研究發表不久，卡瑟 (J. R. Katz) 和平 (K. Bing) (57) 又有一重要發現，指出所有的橡胶伸長 80% 或 100% 以上時都能攝得纖維結構型的 X 光繞射圖，此現象後為好克 (L. Hock) 証實，X 光圖上的干涉點的濃度說明在伸長 (約 80%) 的生胶中存在着許多晶狀的橡胶煙。喬去瑟尔 (Teuchter) (58) 發現撕裂的橡胶特別適用於此研究方法。何塞 (Hauser 和麥尔克 (Mark) (59) 以及梅育 (K. H. Meyer) 和麥尔克 (Mark) (60) 補充了上述的定性觀察，並以之作定量觀察，這些作者都不懷疑生胶中存在着一大部份的結晶橡胶煙。他們假定未伸長橡胶之所以沒有干涉是由於結晶部份膨脹於其餘橡胶中之故。此事實也可用橡胶是處於相當其在熔點溫度下相似的状态中來解釋之，(61) 根據何塞和麥尔克的測量，結晶橡胶的最簡單結構單位相當地小，他們假定其含有八个異戊二烯基。單位結構的大小和分子大小之間並不一定有關。

由橡胶分子 (不是結構單位) 的長度，梅育和麥尔克估計異戊二烯鏈的長度為 75 至 150 个異戊二烯基，即由主價相連的基的數目。普本勒和蓋赫認為 X 光法不能查出長度變動及含有少於 75 至 150 个異戊二烯基的主價鏈 (62)。他們附帶指出鏈端的剩餘价力 (valence forces) 不足以集合長分子成較大的主價鏈，但第三個分子却像鐵鏈一樣把二個分子集合在一起。

1

3

2

照這樣平行排列的異戊二烯鏈，其雙鏈具有定位效應，因此 1 和 3 及 2 和 3 上各對鄰近雙鏈的价力將使 1 和 2 集合在一起。

由主價鏈理論得出如下的結論：在伸長的橡胶中，以及在纖維

維素中可含有局部化學反應 (Topochemical reaction), 但其中的纖維結構及其 X 光圖差不多保持不變。麥爾克和亞丕許 (loc. cit) 以及 瓦爾和夫 在研究撕裂橡膠時都不曾察測局部化學反應。(63) 橡膠的溴化作用產生原纖維束的偽同晶物 (pseudomorph), 其外形雖不變, 但不再具有晶体結構, 硫酸作用於橡膠 (形成氯化橡膠) 所得的結果更不明確, 沒有局部化學反應的原因也可由由於雙鍵的飽和引起主價鍵結構發生極大的變化之故。

羅森 (d. van Rossem) 和 萊蒂希烏斯 (J. Lotichius) (64) 對冷凍的生膠所作的徹底物理研究在結晶橡膠問題上有着很大的意義。“冷凍”一詞是指橡膠在冷的地方靜置一段時間後變成硬而不透明的現象 (商業上早已察覺), 加熱時, 橡膠“融化”, 又變為柔軟及具有彈性。羅森和萊蒂希烏斯比較許多冷凍橡膠在融化溫度時比重, 硬度及光吸收度的變化, 並證明所有的橡膠都遭到了破裂變化, 他們也測量了溶化潛熱, 上述諸現象都可用冷凍橡膠含有結晶橡膠的假設來解釋之。橡膠融化時的溫度亦稱為溶失, 冷凍約十年的橡膠的溶失在 35° 至 37°C 間, 而冷凍數年的橡膠樣品的溶失則在 31° 至 33°C 之間。應當注意普本勒和若林製備的結晶橡膠的溶失頗高 (60° 至 62°C)。加溫融化的橡膠立即起悲地再加以冷卻, 就變為混濁了, 經這樣處理的樣品的溶失較低於長期冷凍的樣品, 而且更不固定, 在羅森研究工作之前數年, 卡茲 (J. R. Katz) (65) 證明在伸長狀態下的冷凍橡膠顯出 Debye-Scherrer X 光圖, 橡膠融化時即行消失, 最近卡茲 (66) 更証實及補充了他過去的結論, 並推動了他和羅森二人工作。從大型得完全結晶的橡膠, 因在一切樣品的 X 光圖中概顯出無定形物質的特性線。

在這方面, 卡茲 (67) 研究油類和伸長的橡膠之 X 光圖上無定形線的直徑, 這是值得我們注意的, 利用 X 光繞射圖可以區別由庚戌二烯, 甲基庚戌二烯, 以及丁二烯製成的合成橡膠。

4. 碱法提純:

為了製得純膠, 普本勒和考赫以另外一種方法與分級沉澱法一起應用, 提純過的橡膠“基本”級分 (“principal” fraction of rubber) 的石油醚溶渣與氫氧化鉀的甲醇溶渣一起在水浴中緩緩加熱數日 (68)。此法與將冷的橡膠溶渣和氫氧化鉀的甲醇溶渣一起攪拌的方法 (冷處理是使橡膠質量不發生分解) 一樣。能除去最後一些蛋白質和鹼性物質, 然而; 從石油醚溶渣或乳濁液中全部除去碱, 以及隨之發生的橡膠損失, 使此法似乎只適用於提取相當少量的提純橡膠。

普本勒和派耳 (Pahl) 亦提出另一純法, 其原理與上法相似, 而操作程序則相異, 首先用碱的水溶渣處理保存膠乳以除去蛋白質, 由此製得的提純橡膠乃進行分級沉澱, 此法雖不適用於商

業生胶，但能溶解吸附在颗粒外壳的蛋白質，加之不溶於碱的樹脂能因而兩除去，故不用性質變化很大而難於控制的商業生胶，而用胶乳作原材料，希望能製得十分一致的提純橡胶，使用的胶乳已保存了一至二年，來自芬蘭芬蘭的巴西三葉橡胶種植園。

冷的碱僅緩慢地侵蝕加氨保存胶乳的蛋白質，蒂基特里赫和何塞 (69) 曾試用胰凝乳酶 (Trypsin) 的除去蛋白質，但沒有定量地進行，他們發現 37°C 最爲適合。{ 原註：史密斯 (Smith) 賽洛埃 (Saylor) 和 威因 (Wing) [*Bur. Standards J. Research*, 10, 479 (1933); *Rubber chem. Tech.*, 6, 351 (1933)] 從事於溶於乙醚的純橡胶煙的結晶，他們利用胰凝乳酶從橡胶中定量地除去蛋白質，添加加氨保存胶乳以除氨，在 3% 的碳酸氢鈉溶液於 38°C 用胰凝乳酶除去蛋白質，加入氢氧化鈉使產生 2% 的溶液能在室溫下引起膏化，反復膏化，隨着進行添加除碱酶產生含氮量少於 0.02% 的全橡胶 (total rubber) }。普本勒和派耳在 37°C 或 45°C 時都不能使碱破壞蛋白質，僅在 50°C 時經數日之碱處理後蛋白質反應才消失，碱法提純之所以可能，只是因爲胶乳在 50°C 時以碱處理時有膏化的傾向之故，橡胶煙層早至表面而棕色的碱水溶液 (反復進行時灰爲黃色) 和什質一起留在下面，除去此水溶液，用氢氧化鈉提純橡胶煙層數次，直至縮式脲 (biuret) 和茚三酮 (ninhydrin) 反應幾乎同時消失爲止，當在橡胶膏中的大部分碱可用水洗去，餘下的一些碱可用添加法除去，然後將橡胶凝固，在索氏抽提器中用丙酮進行抽提以除去水份及樹脂，由此製得之成品稱爲碱法提純胶乳，作爲以後試驗用的原材料。

橡胶的難溶部份是真正的純橡胶抑是其中尚含有氨，這是很重要的問題，故整個提純過程又在充滿氮氣的圓底燒瓶中進行一次。如此獲得的產品十分純粹，但仍含除脂除蛋白質之外的橡胶全部難溶部份，這些難溶部份究竟是否是真正的橡胶還值得討論，此提純產品將稱爲“全橡胶” (total rubber) 以別於橡胶的個別組份，拉威利士 (O. de Vries) 和 (N. Beumée-Nieuwland) 牛島蘭德 (70) 用新鮮胶乳作同樣的試驗。據說新鮮胶乳即使不用冷碱處理時也會膏化，但普本勒和派耳用冷碱處理保存胶乳時却不能使之膏化。試驗時溫度即從 50°C 降至 45°C 也會阻碍蛋白質的分解。普本勒 (71) 从保存胶乳狀得的結果和拉威利士和牛島蘭德从新鮮胶乳狀得的結果已作了精確的比較。拉威利士和牛島蘭德研究橡胶對氢氧化鈉的性質的目的在於保存橡胶而非爲製得十分純粹的樣品。他們製得非常粘或極度似溼青的橡胶，如用添加法徹底地除去碱，或至少將橡胶保存在二氧化碳氣中，則橡胶的性態不受損害，他們在利用粗提的添加法進行的一個試驗中製得了穩定的、實際上不含氮的產物 (含 0.02% 的氮)。

依照普本勒和派耳 (72) 的指示，从保存胶乳或熱濃胶乳中製得的真空乾燥的全橡胶即使塗層數層亦是透明的，略帶黃色，

但不發粘，良好的樣品中的灰分含量約為0.077%，全橡膠的硫化性能亦是正常的(73)，製成的硬橡膠的絕緣性能特別優良，沒有理由可以相信2%的氫氧化鈉溶液在50°C時對橡膠經全無影響，何塞和魯絲保 (Ros baud) 甚至以全橡膠攝得橡膠所特有的X光干涉，另一方面，以鹼處理新鮮膠乳及加氨使保存膠乳時所顯出的不同效應說明在用氨保存膠乳時會引起某種變化，保存的時間和方法是最重要的因素。

操作過程：將一定數量（例如750克）含40%橡膠煙（按重量計）的和加氨保存膠乳相同量的8%氫氧化鈉溶液在氫氣中一起攪拌，然後用蒸餾水（1250毫升）稀釋至懸濁液中含鹼量達2%為止，將此混合物在50°C攪拌二天，每天八至十小時，在室溫下靜至凝結，在第二度發生凝固，吸去下面的鹼性層，將上層的橡膠膏照上述手續再加鹼處理一天，在頂上又發生凝固，再吸去鹼性層，雖然蛋白質這時和氨基酸的反應通常已消失了，但全部操作過程還要重複三次，鹼性層的高鹽酸基反應最後必須非常之小，因而鹽酸基的綠色在很稀的溶液中能保持數分鐘之久，為了達到及保證此試驗，必需非常徹底地把懸浮的碳氫化合物從鹼性層中分離出去，如要很仔細地注意操作過程的各個節，要縮短整個操作過程的時間是可能的，為了保護不大穩定的碳氫化合物，最好不用高溫或強鹼，如果遵守上述手續，則保存膠乳中的橡膠能完全保持不變。

提純後接着用水洗去鹼，按上述法製得的橡膠膏用2300毫升蒸餾水加以稀釋，在50°C攪拌八小時，然後使其凝固，再分離下層的溶液，及屢進行此過程時，有時會不再發生凝固，此時就需將其放入帶有羊皮紙薄膜、面積為一英寸的滲析器中（例如futhieris滲析器 [Mineralchemie A. G., Oslau (Coburg)]），加以滲析，為了避免凝固，不攪拌橡膠膏，而使羊皮紙袋緩緩轉動，滲析器內的蒸餾水每隔三至五小時換一次，共換六次，使用首種20%的橡膠膏時，滲析液積至羊皮紙薄膜內一英寸的溶液恰好被0.1毫升的0.02N鹽酸所中和時為止，如欲定量地除去鹼，則橡膠膏必須稀釋至含10%的橡膠煙。

滲析後加入丙酮或醋酸以凝固橡膠，丙酮並不定量地凝固橡膠，但如延於用未製造某些用途的橡膠，例如製造作為學測定的橡膠，其中不應有氫過氧的存在，然而用醋酸凝固的橡膠，其性能亦並無改變，將凝固的橡膠割成小塊在索內抽提器中進行熱丙酮抽提，其目的主要是作為乾燥過程，因丙酮抽出物中難得含有樹脂，由此可見，樹脂和蛋白質主要是從乳清中吸附在胶性表面(74)，存在於膠粒內部的樹脂會向表面擴散而溶解，蛋白質的擴散則較為困難。

如上述所述，只有當加氨保存膠乳在50°C時用鹼處理時，其中的蛋白質才會分解，而新鮮膠乳則在冷處理時也會發生此反應，另一個不同點在於加氨保存膠乳製得的鹼液提純橡膠始終只從新

膠乳或蒸濃膠乳以碱法提純而得的

橡膠的含氮性質——上述製得的全橡膠內，因膠乳橡膠的質量和存放的久暫而含有 0.1—0.4% 的氮，無論用哪種方法仍不能將它除去，起初沒有發覺其中含氮，因用 *Lassaigne* 定性試驗法並不能發現某些橡膠中含有氮，又因為用燃燒法（沒有使用还原銅絲捲）測定全橡膠橡膠中的碳和氮時，其總數恰為 100%。當燃燒管中放入还原銅絲捲時，則碳氮值的總數略少於 100%。可用杜馬 (*Duma*) 法（樣品重 0.3 至 0.4 克）或凱內 (*Kjeldahl*) 法（樣品重 0.5 克）直接定氮，後法獲得的數值最低，在許多情況下，即使含氮量僅 0.05%，二法的結果也能恰好一致，通常杜馬法所得之數值較凱內法略高 0.05% 左右，有時此差額還要大些。杜馬法以大型燃燒管空氣，當然，使用微量氮素計能得到最好的結果。

非常值得注意的是當使用还原銅絲捲時用杜馬法分析含氮 0.4% 的橡膠時，以 100 減去測得的碳和氮的含量總不會超過 0.4，但若一橡膠含 0.4% 的蛋白質——氮，則蛋白質中含有氧，故此差額約等於 1。這些事實以及碱法提純時蛋白質，反應很快就消失使我們得出結論：以碱法製得的全橡膠實際上或差不多完全不含蛋白質，其含氮量是由於在保存期間氮作用於膠乳而形成胺之故，將全橡膠的苯溶液和水或氫氧化鈉溶液一起不斷煮沸後，在水溶液中不再發現呈縮式脲或第三脲反應的物質了。

以氮保存膠乳會增加由其製得之全橡膠的含氮量的假設，因對未經加氮保存的濃縮膠乳進行碱法提純而証實了，從 *Hetzelgesellschaft* 廠板橋何塞法生產的蒸濃膠乳中，或更好從蒸濃膠乳 S（以溶析法除去碱後並不凝固）中製得的全橡膠僅含 0.036% 的氮。至於這些氮是來自吸收在小粒粒上未受侵蝕的蛋白質抑是屬於一種高分子量的胺，我們还不知道。用蒸濃膠乳作的這些實驗的結果完全符合上列打威利士和牛島蘭德的结果，他們用冷的氫氧化鈉溶液能提純新膠乳至含氮量僅為 0.02%。{原註：孔默士 (*Cummings*) 和舍不勒尔 (*Sebrell*) [*Ind. Eng. Chem.*, 21, 554 (1929)] 擴充了普末勒和冰耳的方法（以 2% 氫氧化鈉溶液處理），他們使用 30% 的加氮保存膠乳，但換了六次碱液，由此製得的提純橡膠只含 0.004 至 0.009% 的氮，再用兩脲抽提提純橡膠後，其含氮量減少到用 *Nessler* 溶液作比色法也不能正確地加以測定了}。

(四) 生膠之分級溶解

尚未發現使用有機溶劑作分級沉澱時，能從生膠中除去含氮性質的可靠方法，然而，使用此法相反的方法卻能達到此目的（生膠的分級溶解）。威伯 (*C. O. Weber*) (75) 作橡膠溶解度的試驗時，注意到在橡膠的氯仿溶液中有着兩相。加皮奧里 (*Cay-*

ari) (76) 更徹底地研究了橡膠在各種溶劑中的狀態，証明在看起來澄清的溶液內（例如在苯溶液內），仍含有一些不溶的懸浮物，哈里斯 (Harries) 稱，用他的方法提純橡膠時（見 頁），將溶液攪置數星期以使苯中的不溶部份作初步的沉澱是極爲重要的，加史里 認爲不溶的物質與橡膠相似，因而說橡膠不是一致的物質，在苯中的不溶部份是透明的，故極難將其認出，但加入石油醚時，苯溶液就變混濁了。史蒂芬斯 (77) 不同意加史里的意見，他以爲這僅是溶解速度較遲而已，除了蛋白質以外的一切不溶物質最後都會溶解的。

數年前普默勒 (Pummerer) 和考赫 (78) 指出必須分離橡膠以測定它是部份地均勻抑是異戊二烯各種聚合體和不同組成的各種聚合的聚戊二烯 (polymer) 之混合物。他們繼續分析純粹橡膠的溶解度在不同的溶劑中差異極大，例如：在苯中形成清澈溶液的橡膠在大氣甲苯中即形成混濁的溶液，但乙醚又能將其提純而使其清澈地溶解於大氣甲苯中，更進一步提純後，橡膠溶於乙醚而形成清澈的溶液，溶解度的差異不能歸因於含氧物質的存在。因爲全部橡膠分析的結果始終是一致的。因此，“提純”一詞不再適用於從橡膠的主要部份中分離不溶的碳氫化合物了，因爲這些碳氫化合物都是橡膠的內部組份，而分析數據也不再能表示純橡膠的特性，而必須以橡膠的來源、不飽和度（碳或氧測定值），形態和粘度加以補充。

福克瑟爾 (Fuechter) (79) 研究了橡膠的分離和重複了加史里的工作，他証明了用各種溶劑，尤其是乙醚和石油醚，處理橡膠後，都留下橡膠的難溶部份。福克瑟爾分離了 78% 至 80% 左右的他稱爲“分散橡膠”的主要可溶部份，同時指出它具有橡膠的最重要的各種性質，他把含有全部物質，蛋白質、糖類等等的難溶部份稱爲“凝膠核” (gel-skeleton) 而認爲它是毫無彈性的東西，由於不溶部份的不純，故尚未測定其化學性質，那些物質使不溶部份看起來好像是吸附着一些橡膠的外來物質，此意見與史彭士 (Spence) 和福克瑟爾的意見一樣，但他們沒有確定含在主要可溶部份中的碳氫化合物的性質。

如果遵守某些固定的預防工作，以及用乙醚或石油醚作溶劑，就可能以福克瑟爾法製得差不多不含氮的“分散橡膠”。使用原膠乳或提純膠乳未經液壓的凝滯所得的結果最好，使用煙片時結果較差，膠片和橡膠在液面內或多或少受到液壓（見 頁），因此膠粒的結構部份也被破壞了，故分離不溶部份較爲困難，因德弗萊特里赫 (Deuendlich) 和何塞 (80) 稱，此不溶部份可祇是膠粒的堅固的“外殼”。使用煙片時，凝膠核已破裂，並以細密纖維的形式分散於溶液中，因此要分離溶液內不溶部份就很困難，遭遇到困難後橡膠分析沉澱時所遇到的困難相似。

為了從橡膠中除去水溶物，糖類、碳水化合物等，最好先滲透保存的原膠乳或稀釋的蒸濃膠乳 S (Revertex S) 然後再加以凝

固 將凝塊放在索氏抽提器中用丙酮抽提以除去樹脂，當此橡膠乾涸後將它切成小塊，它就溶於乙醚而取得極純的、分散橡膠。的溶液，依照下述的方法用乙醚不斷地抽提，也能從成片和粉狀取得非常純粹的橡膠級分，然而此法不能把全部物質提純，特別不能提純不溶於醚的部份（它的類似橡膠的性質仍是有問題的），因為橡膠的全部物質，尤其是蛋白質，都集中在這一部份，可溶於醚的部份可能含有其重量四分之一的非木質物質，普本勒和派耳將碱法提純的全橡膠等級溶解而獲得於上並不溶於醚的部份相似的不溶部份。

1. 橡溶膠和橡凝膠

(Sol-and gel-Rubber) —— 弗萊特里林和何塞 (81) 在蒸帶首先用顯微鏡証明了膠乳中的膠粒是由固體彈性的外殼包圍着粘的內在物所組成，當刺穿外殼時，粘的內含物就流出。他們的工作肯定地指出橡膠有着兩相相，當然；這除非外層也是真正的橡膠而不是橡膠、樹脂和蛋白質的混合物，他們假定外殼是橡膠組成的，但卻沒有作進一步的分析以証明之。兩相理論的這個重要証明對有志於製造橡膠衍生物的化學家說來，則橡膠的提純和分解必須認為是最重要的問題了。在現階段的橡膠研究工作中，不會想到要去與氧化橡生膠那樣的混合物，或者想測定其結構，當然，也不能否定哈里士將橡膠臭氧化以期測定橡膠分子結構的工作的重要意義。即使在生膠的臭氧化作用中，也很難解說為什麼原材料會損失 20% 以上。

普本勒和派耳在其實驗中使用全橡膠來直接研究橡膠兩相的基本膠體化學問題。當稱為“橡溶膠” (82) 的可溶於乙醚的部份從所得很細的橡膠中抽提出來後，仍殘留着 20% 至 45% (依靠事前的處理方法而定) 呈膠膜狀的較難溶的部份，乾燥後，這些小塊証明是含有微量灰分 (約 0.2%) 和一些氮的橡膠 (C_5H_8)_x，但認為此氮不是蛋白質氮，因為在作此實驗前可能把含氮量降低至約 0.017%，近來使用蒸凝膠乳 S (Revertex S) 中未經沉澱的凝膠時，含氮量可低至 0.004%。

此不溶於乙醚的組份我們稱之為“橡凝膠”。整個橡膠的不溶部份無疑地含有以前由弗萊特里林和何塞從膠粒中分離出來的“外殼”，此外，橡凝膠也含有大量遊離在內部液體（極大部份是橡溶膠）中的“外殼”組份。橡溶膠和橡凝膠的主要區別在於前者是純白色及富於彈性，而橡凝膠在再溶解之前則是棕色及很硬的物質。橡溶膠的軟化溫度在 115° 及 130°C 之間，橡凝膠的軟化溫度在 145° 及 160°C 之間，而全橡膠（提純後的原材料）則在 130° 至 145°C 時軟化。當將上述三類橡膠在試管中加熱至上述它們的第一個溫度時，個別橡膠纖維的外形就開始消失，當達到第二個溫度時，這些纖維已不再能辨認了。