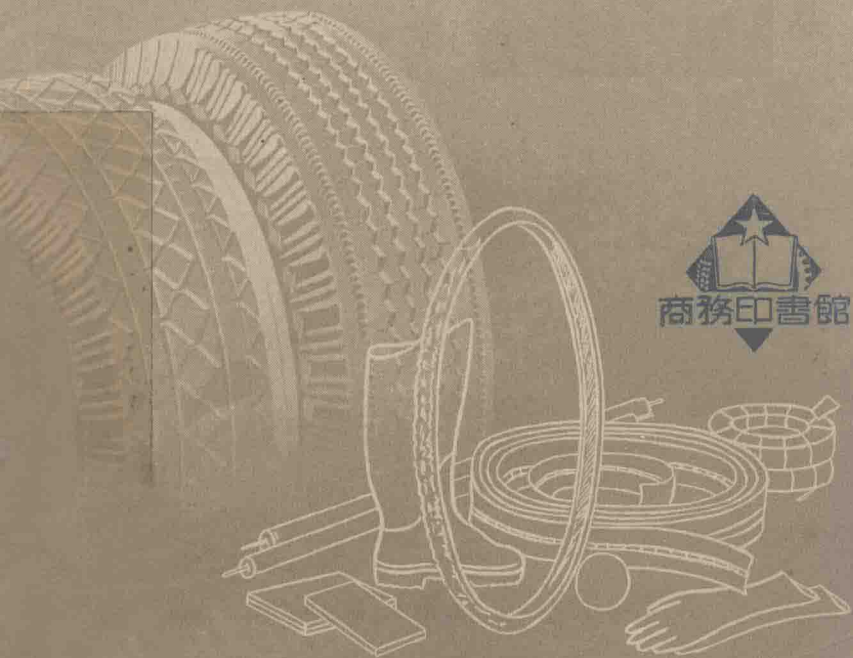


蘇聯大眾科學叢書

人造橡膠

A. II. 克留契可夫 著

董 德 沛 譯



蘇聯大眾科學叢書

人造橡膠

A. П. ПЮЧКОВ 原著

董沛譯述

蘇聯工業學院圖書館
藏書章

商務印書館出版

(368343.1)

蘇聯大眾
科學叢書 人造橡膠

ИСКУССТВЕННЫЙ КАУЧУК

★版權所有★

原 著 者 А. П. КРЮЧКОВ

譯 述 者 董 德 沛

出 版 者 商 務 印 書 館
上海河南中路二一號

三聯中華商務開明聯營聯合組織
發 行 者 中國圖書發行公司
北京絨線胡同六十六號

印 刷 者 商 務 印 書 館 印 刷 廠

1952年2月初版

定價 ¥2,600

(京)1-2500

目 次

引言.....	1
(一)人類是怎樣知道橡膠和學會利用它的？.....	2
(二)天然橡膠.....	5
(三)橡膠是什麼東西？.....	9
(四)蘇聯是人造橡膠工業的祖國.....	14
(五)用土豆(馬鈴薯)製造橡膠.....	20
(六)用木屑鋸末製造橡膠.....	24
(七)用石油製造橡膠.....	26
(八)用煤和石灰製造橡膠.....	29
(九)液體橡膠.....	31
(十)那一種橡膠最好？.....	34
尾語.....	38

引 言

這本小書的許多讀者們也許都看見過橡膠，很可能所有的人都聽到過它。

一提起“橡膠”這個字，我們就很容易聯想起一種柔軟而富於彈性的東西。人們有時把那些馬戲場裏的藝人叫做“橡皮性的人，”多少年的訓練使他們能玩出許多使觀眾驚奇的把戲。

然而，大多數的人不知道橡膠，而祇知道由橡膠製成的橡皮。

現代橡皮工業所能製造的各式各樣用品，總計在三萬種以上。汽車和飛機的膠輪、各種膠鞋、橡膠雨衣、電線絕緣物和許多其他日常的和工業上的用品和零件，都是用由橡膠製成的橡皮來製造的。

橡膠和金屬、煤、石油等在國民經濟上具有同樣的價值。沒有橡膠製品，就沒有一個工業部門能够正常地工作。

事實上，如果缺少了橡膠，則因為沒有橡膠輪胎，汽車就不能開動，飛機也不能起飛和降落。同時由於沒有橡膠的絕緣包線、軟橡皮管、墊料等等，拖拉機也將停馳，工廠裏的工作也將會混亂起來。

在戰後第一次五年計劃裏，蘇聯應該建立五千九百個工廠、礦山、電力站、煉鋼爐等。每一項工程中都需要橡膠。在 1950 年僅載貨汽車一項，就必須出產四十二萬八千輛。而每一輛汽車都需要橡膠輪胎。

所需橡膠數量之大，祇要看一下下面的例子就够了：每一輛載貨汽車的橡膠零件共需橡膠 240 千克，每一架飛機共需 600 千克，每一輛坦克共需 800 千克，而每一艘大的戰艦則共需橡膠 68 噸之多！這裏要想

用別的材料來代替橡膠，事實上都是不可能的。

我們可以看到，橡膠具有多麼大的作用，而它對每一個國家來講，又是如何的重要。

使讀者們知道這種重要材料的性質，知道蘇聯化學和技術的卓越成就——用工業法製人造橡膠，就是這本小書的目的。

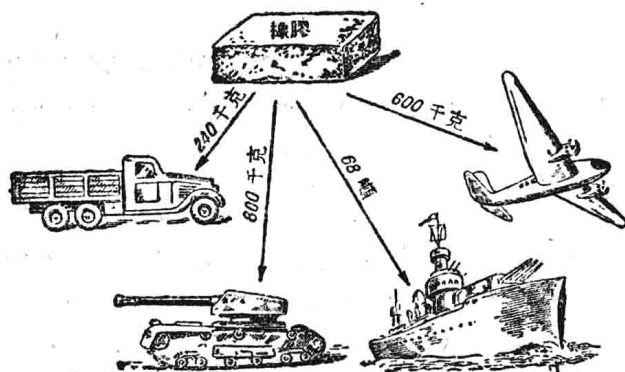


圖 1 一架飛機、一輛坦克、一輛汽車和一艘軍艦所需的橡膠數量。

一 人類是怎樣知道橡膠和學會利用它的？

在十五世紀末葉，哥倫布發現美洲的時候，歐洲人才開始知道天然橡膠。當著名航海家哥倫布的伙伴們停泊在海地島的海岸附近的時候，他們看到土人們在玩一種球，是用歐洲人所不知道的，黑而且重的材料做成的，這就是橡膠。

“橡膠”這個字，按照印地安原文是“樹的眼淚”的意思。它是一種白色乳狀的濃稠樹汁，就是橡漿。美洲亞馬遜河沿岸的居民們把一種含橡膠的熱帶產的樹——巴西橡膠樹的樹皮割開，來收集這種樹汁（圖 2）。

橡漿在空氣中凝結，變成黑色樹脂狀的東西。

在哥倫布從海外帶回歐洲的各種珍奇物品中，橡膠也是其中之一，然而當時沒有人注意到它。

又過了兩百多年。1735年巴黎科學院組成了一個赤道科學探險隊，其中有一位科學家康達明。他是俄國科學院的會員，這位研究家把全部採集的橡膠標本帶到歐洲，並且他第一次詳細地敘

述了怎樣由橡樹採得橡膠，和印地安人怎樣用它來製造橡膠瓶、雨鞋、雨衣等。

旅客們從海外帶來的土人的雨鞋和雨衣，越來越引起人們更大的注意。此外，大家開始知道了橡膠可以用作擦去字跡的橡皮塊（這是現在每一個小學生都熟悉的東西，在當時則是一大奇蹟，甚至於科學家也對它發生興趣）。但是當時要在歐洲製造橡膠雨衣和雨鞋是不可能的，因為自巴西採得的橡漿，在經過海洋的途中便會凝結；變成硬橡膠塊，人們還不會利用它。

事業心很强的化學家 K. 馬肯托什的建議，在橡膠研究上是一個很大的進步。他在1819年建議把橡膠溶解在萘屬溶劑中。萘屬溶劑是從煤的乾餾中所得到的輕油。這種溶液與橡漿一樣，塗在織物上便不透水，



圖2 在熱帶橡膠園裏，收集橡膠樹的橡漿。

用塗過橡膠的布匹來製造雨衣。雨衣很快地風行一時，一直到現在還有人把雨衣叫做“馬肯托什”。

看起來，好像用橡膠製的雨衣、雨鞋、熱水袋和其他的用品，從那時候開始就應該被全世界廣泛採用了。但是，可惜得很，用過這些製品的人都失望了。因為橡膠品完全不能經受溫度變化，祇要天氣稍微變冷，膠鞋就會變得像木頭一樣硬。雨衣彎折在肩膀上，像是鐵片做的一樣。天氣一熱，橡膠品就變得又軟又黏。

因此，橡膠製品工業在剛要開始發展的時候，便陷入了絕境。但是橡膠時代已經來到了，需要大量橡膠的電力和機械運輸的世紀已經來到了。

、在十九世紀的四十年代裏，發現了把橡膠與硫磺在一起加熱，會突然改變橡膠的性質。它失去黏性，變得很牢，在伸長之後，立刻就很容易恢復原狀。而且最主要的就是能不受溫度變化的影響。這種新產品以後就叫做橡皮。而把生橡膠與硫磺在一起加熱變成橡皮的過程就叫做“橡膠硫化”。

使人驚奇的是：在這個發現的很久以前，巴西地方的土人已經知道硫化橡膠的巧妙方法了。他們把橡膠與一種已經知道含有硫磺的粉末混和在一起，放在太陽下曬乾，得到沒有黏性的，而具有彈性的橡膠塊，拉長以後很快地就能恢復原狀。

硫化橡膠法的發現，有力地推動了橡膠品生產的發展。

除了硫磺以外，還開始加其他的東西到橡膠裏：加煤煙以增加橡膠的強度，加顏料以染色，加白堊土以降低成品的價格等等。同時橡膠品的製造方法，也日趨完善。

橡膠工業很快地發達起來，這樣自然就引起天然橡膠開採業的迅

速發達，從生長在巴西森林的每棵樹上，用手工業方法來採取橡膠，已經不能滿足需要了。1876年英國用了欺騙方法從巴西運來七萬株橡樹苗，在它自己的熱帶殖民地上面用人工種植橡膠。

在以後的世界生產天然橡膠發展史中，充滿了資本主義國家間，特別是英美兩帝國主義間殘酷競爭的例子。

自哥倫布到過海地的時候起，經過了三百多年。以後歐洲人才學會了用橡膠製造各種優等質量的用具。

發現橡膠硫化法以後，僅僅經過一世紀，橡膠的需用量即增加了二千倍以上。

在二十世紀的二十年代裏，橡膠的需要量開始特別迅速地增長起來。這主要是與特殊需用橡膠的工業的發展——汽車工業的發展相聯系着的。它的需要量佔全部橡膠生產量的百分之八十。當時在東南亞（馬來半島、蘇門答臘、爪哇、婆羅洲、錫蘭、）和南美洲都建立了強大的橡膠園。在這些橡膠園裏土人的勞動成為最殘酷的剝削對象。“橡膠就是死亡，”這是剛果黑人的一句格言。

在第一次世界大戰之前，種植橡膠樹的橡膠園所佔的面積已經超過三百五十萬公頃，而那時候全世界人造橡膠的產量每年已經達到一百二十萬噸。

為什麼人造橡膠的製造和應用會這樣迅速增長呢？它成為一種特別成功的工業原料的原因又在那裏呢？

這些問題的答案，必須從這種天然產物的優良特性裏去找。

二 天然橡膠

假如取一滴用水稀釋過的巴西橡樹的橡漿，把它放在高度的顯微

鏡下面來觀察，就可以看到懸浮在水上的橡膠質點的小球(圖3)。它們呈現圓球狀或梨子狀的外形。

小球的大小是不一樣的，在平常放大兩千倍的顯微鏡下觀察，我們祇能看見所有的小球的十分之一。其平均直徑為 1.5 微米(1 微米是 1 毫米的千分之一)，其餘十分之九的小球平均直徑不超過 0.5 微米，在普通顯微鏡下面是看不見的，祇能用一種超顯微鏡來觀察它。

所有在橡漿中的橡膠質點都經常在活潑地運動着，運動的原因是由於水分子的撞擊，而水分子本身則經常保持着永恆的熱力運動。

不管懸浮在橡漿中用普通顯微鏡所能看見的橡膠小球是怎樣的小，然而科學家仍然能够用精巧靈敏的儀器剖開個別的小球，並研究它的構造。它的構造是很複雜的，小球的內部，在固體橡膠的薄膜裏面，

包含着半液體性的橡漿，而小球的外層，則是由蛋白質和另外幾種物質所組成的薄膜。

橡漿裏所含小球的數量是很大的。在一克的35%的橡樹橡漿中，所含小球的數目却在六千億以上！

雖然橡漿中的小球是非常小的，但是

與分子比較起來就顯得很大。蛋白質大分子的直徑約在一毫米的百萬

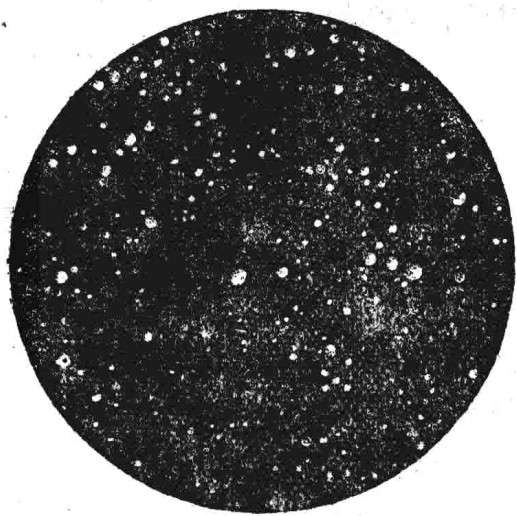


圖3 在顯微鏡高度放大下所看到的橡漿。

分之幾左右，而懸浮在橡漿中的橡膠球的直徑，像我們前面所說的，是一毫米的千分之幾，所以大約要比它大一千倍。假如再把橡膠球與一般的分子比較起來，譬如就同水的分子比較吧，要大過好幾萬倍。

橡漿與普通牛奶相似，但牛奶僅是懸浮在水中的極小的脂肪小滴（乳濁液），而在橡漿裏，懸浮在水中的則是橡膠質點（懸濁液）。在巴西橡樹的橡漿中約含35%的橡膠，餘下的是其餘的混合物和水。

把各種形狀的模型浸入橡漿中，然後使附在上面的橡膠乾燥，經過硫化作用，可以製得各種用品——醫用橡皮手套、皮球等等。也可以用橡漿來浸塗和黏合各種用品。因此橡漿被用來製造有微孔的硬橡皮、塗橡膠的石綿板、人造皮革、墊料等等。

但是絕大部分的橡漿是用來製造硬橡膠的，這種加工的可能是靠着橡漿的一個極有趣味的性質——能够凝結。

純橡漿放在清潔的玻璃容器中，雖然經過長時期，仍然不會變質，祇是看到在表面上浮起一些小球（牛奶也會發生同樣現象：脂肪的小滴聚在表面，生成乳脂）。但是在橡漿裏加入即使是很少量的酸，例如就是醋酸吧，橡漿就馬上凝結，首先是個別的小球聯結起來，在橡漿裏出現了個別的凝塊，然後就出現大的橡膠薄塊。這種過程叫做凝結作用。情形與牛奶的凝結十分相似：在分離出橡膠後剩下液體，就像牛奶分離出乳酪後剩下乳漿一樣。

爲什麼在起凝結作用的時候，橡膠質點就自己聯結起來了呢？

橡漿裏的每一個小球都帶有一定量的負電荷。因此，所有的微粒都帶有相同性質的電，不能够彼此結合起來（同性質的電相斥）。

要使橡膠質點結合起來，必須把電中和，就是說要失去這些電荷。當在橡漿裏加入某種酸以後，就能發生這種作用。酸的分子在水溶液中

分解成帶電的離子：帶正電的氫離子和帶負電的酸根離子（它的成分隨各種酸而有所不同）。氫離子吸收了小球，把它所帶的電中和了。失去電荷的小球，很容易互相結合起來。

這就是凝結作用的真相。它在天然橡膠的生產上，以及在以後我們看到的人造橡膠的生產上，都具有重大的意義。

從橡漿裏分離出來的橡膠，脫出液體以後，經過洗滌、乾燥、壓成捆捲以後送到橡膠工廠裏去。

天然橡膠是一種天生的膠體。

天然橡膠具有許多寶貴的性質。純橡膠比水輕，因此能在水裏飄浮。橡膠不溶於水，但能溶於汽油、苯、乙醚以及其他揮發性液體中。這些溶劑在橡膠工業中廣泛地用作膠黏劑，在溶劑蒸發後，橡膠就形成了硬塊。

橡膠不導電，因此用它來製造電線絕緣，是非常重要的。

橡膠是柔軟而能伸長的物質。此外，橡膠還不透氣體。這些性質使我們能用它來製造各種膠皮袋、外帶、防毒面具、通用軟皮管以及類似的製品，用來處理大壓力下的氣體。

橡膠能完全不透水，是用來製造防水用品（雨衣、外套）的極珍貴的材料。

橡膠非常柔軟又很牢固：橡膠板能經過千百次的彎曲、伸直或捻扭，都不會弄壞。

橡膠能很好地抵抗磨損作用，只要拿橡膠鞋底的使用期間來說，就足以證明這一點。它比皮的要耐久得多。橡膠很堅固並且富於彈性，因此它成爲製造各種防水用品——手套、套鞋等——不可缺少的材料。

橡膠最重要的性質是它的彈性，就是說引起橡膠變形的作用力量

停止以後，它能很快地恢復原狀。假如你取一根橡膠細條，拉長以後，然後把手鬆開，它差不多可以恢復到原來的大小。

現在所有已知的物質，沒有一種能跟天然橡膠的彈性相比。甚至於最好的塑膠體、人造纖維、其他天然或人造的產品都不能像橡膠這樣能夠任意伸長、縮短。

、硫化後的橡膠——橡皮，還要比生橡膠更牢些，更具有彈性些。特種橡皮抵抗磨損的強度，比鋼還要強。在個別情形裏，截面一平方厘米的橡皮繩竟能夠支持 350 千克的重量！橡皮能夠拉長十倍，然後很快地差不多可以縮到原來的長度。

橡膠令人驚異的和可貴的特性，是在於它能很容易地把許多重要的機械性質結合在一起。事實上，我們不管看鋼鐵或木料，石材或塑膠體，或其他任何材料，都不能找到像在橡膠裏所有的這許多結合在一起的特性。因此在各種應用橡膠的製品裏，不管是汽車或飛機的膠輪、氣球、彈性墊料、套鞋或潛水服等，橡膠都是不能用別的東西來代替的。

三 橡膠是什麼東西

人們長期地用着橡膠，但是不知道它是由什麼東西組成的。然而橡膠的不平常的特性和它的極高的實用價值，使得科學家們一步一步深入地研究它。

、橡膠是由什麼東西組成的？它的化學性質是怎樣的？我們可能想像：橡膠具有複雜的成分和結構，但是這些成分和結構又是怎樣的呢？

在十九世紀的三十年代裏已經證明了：橡膠是由許多碳氫化合物組成的，這類化合物是由碳和氫所組成的。然而人們還是長期不知道，在

橡膠的組成中究竟有那些碳氫化合物。要知道，碳和氫所組成的化合物是非常多的。

要回答這樣的問題，於是科學家們決定用乾餾橡膠的方法，就是說，在橡膠加熱的時候不讓空氣進去。乾餾的時候，灼熱的固體物分解成爲原來組成的部分。橡膠乾餾能不能告訴我們，橡膠是由什麼東西組成的呢？

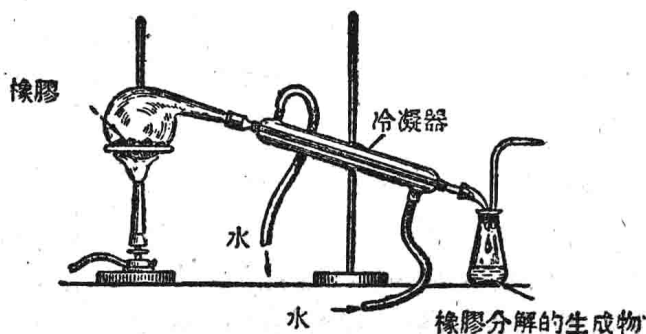


圖4 在高溫下乾餾，橡膠便分解了。

把天然橡膠在曲頸甌內(圖4)逐漸加熱。溫度到 120°C 的時候，橡膠軟化，在 250°C 的時候開始分解，在曲頸甌內有白色蒸氣出現。以後再增高溫度，橡膠就變成褐色的重油的形狀。到曲頸甌停止放出蒸氣的時候，即認爲乾餾完畢了。乾餾以後，甌底剩下黑色的硬塊。

從曲頸甌裏放出來的蒸氣，經過冷凝器(圖4)以後凝成液體。它是乾餾後所得到的各種碳氫化合物的混合物。用一種叫做分段蒸餾的方法把它們分開。把液體慢慢加熱，它的組成部分，就逐步地接連地揮發出來了。首先蒸發出來的是一些具有低沸點的化合物，接着是高沸點的化合物。分餾出來的各部分在冷凝器裏凝成液體以後，收集在清潔的容器裏，然後再來測定它們的成分。

上面已經說過，按照乾餾時的情況，橡膠能分解成各種原來的組成部分。但是不管所取的是什麼樣的橡膠樣品，不管乾餾時的情況怎樣，但是經常發現有一部分，是在 $34-35^{\circ}\text{C}$ 的溫度下沸騰。這一部分是由一種碳氫化合物叫做“甲基丁二烯”組成的。

甲基丁二烯分子的化學式是 C_5H_8 。這個分子式表明它的分子是由五個碳原子和八個氫原子所組成的。

不久科學家們就注意到，甲基丁二烯這種無色易燃的液體，放在空氣中能够變稠。當然，這樣製成的化學品，沒有任何工業上的價值，而且一般說來，與橡膠並無相似的地方。雖然如此，還有人這樣推測，認為甲基丁二烯就是那種碳氫化合物，在自然條件下，由於某種複雜作用的影響，從它得到天然橡膠。這種觀念遠在十九世紀七十年代就已經出現了。當時的許多科學家們開始認為甲基丁二烯是天然橡膠的始祖。

現在擺在科學家面前的是另一種任務：能不能製造合成橡膠呢？也就是說，能不能用人造的方法從簡單的甲基丁二烯分子來製造這種複雜的東西呢？

能不能用更快的化學合成方法，來代替在橡樹裏進行緩慢的橡膠的自然合成作用呢？

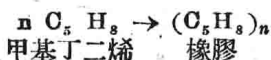
在十九世紀末，這個問題已經得到解決。科學家們把橡膠乾餾所分出的甲基丁二烯，與強鹽酸在一起加熱，結果得到一種與天然橡膠相似的產物。把這種新產物乾餾，又得到甲基丁二烯。這個實驗，從一方面說，完全證實了橡膠是由甲基丁二烯組成的，而從另一方面說，也證明了橡膠能够用化學方法製得。

這是一個很著名的發現。當然，從橡膠分解成的甲基丁二烯再來製成橡膠，是沒有任何實際意義的。但是這個發現具有極大的科學上與理

論上的意義。它指出了以後在研究人造橡膠的製造的時候所應該遵循的方向。

科學家們開始把天然橡膠當作許多甲基丁二烯分子結合在一起的產物來研究，換句話說，把它當作甲基丁二烯的“疊合體”來研究。

、在進行化學研究工作時，如果沒有化學公式，會遇到許多困難。用化學公式可以很簡明地、一目了然地和精確地表達化學作用。從甲基丁二烯變成橡膠，或者叫作甲基丁二烯的疊合作用，可以寫成這樣：



這個公式表明了，很多的甲基丁二烯分子經過疊合作用後，變成了一個大的複雜的橡膠分子。

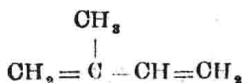
變成一個橡膠分子所含的甲基丁二烯分子的數目，可能超過三千。橡膠分子在所有的分子中要算是很大的，一個橡膠分子差不多有水的分子十萬——二十萬倍那樣重。雖然如此，在顯微鏡下還是不能看見橡膠分子，即使是最靈敏的化學天平上也不能稱出它的重量。

、甲基丁二烯分子互相用什麼樣的方式結合成為橡膠分子的？橡膠分子又是怎樣構造的呢？

化學家也找到了這些問題的答案。

當我們須要說明不同的原子在分子裏是怎樣結合的時候，就要應用化學上所謂的構造式。

甲基丁二烯分子 C_5H_8 的構造式是這樣的：

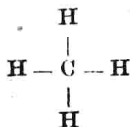


這個化學公式說明了，它具有兩個所謂“雙鍵”。雙鍵用兩條橫線來

表示。

在分子中這些雙鍵表示什麼意思呢？

我們知道，每一個碳原子能够跟四個氫原子結合，（這叫做四價的碳）。假如每一個碳原子的四價都被別的原子佔滿了，這樣的化合物叫做飽和化合物。沼氣（甲烷） CH_4 可以作這種化合物的最普通的例子：

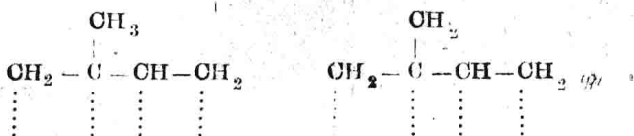


但是還有另一類化合物，其中兩個相鄰的碳原子的價並沒有完全飽和，在這種情形下，兩個碳原子之間就形成了雙鍵，不飽和的碳氫化合物甲基丁二烯即可作為它的例子。

不飽和的化合物很容易與別的物質起作用，因為在雙鍵中，有一個鍵是不穩定的，它很容易斷開，在斷開處能和別的原子結合。由於在甲基丁二烯分子中有雙鍵存在，才能互相連結成橡膠分子的長鏈。

關於甲基丁二烯的分子在疊合作用進行時，怎樣互相連結的問題，科學家直到現在都還在研究。簡單地可以用下面的方法，來想像這種作用。

兩個甲基丁二烯分子的不穩定的雙鍵斷開後，成為暫時價鍵（用虛線表示）：



每個分子裏中間的價鍵自行連結起來，成為雙鍵，而在兩端的價鍵就使兩個分子結合在一起了：