

生漆和漆酚物理性质的研究

傅志东

(西北农业大学)

生漆是我国重要的林特产品和出口商品之一。生漆又名国漆、大漆,是一种天然漆。生漆具有良好的抗水性和抗油性,有较高的抗有机溶剂腐蚀能力和抗细菌侵蚀能力;生漆改性涂料还具有耐磨损、耐高压、耐放射性辐射等多种优点。所以生漆被称为涂料之王^[1]。早在六、七千年前,我国人民就把它作为涂料用于生产和生活。随着科学技术的发展,现在生漆涂料不仅在工艺美术品及家俱生产方面,而且在国防、化学工业和轻工业等方面均获得了广泛的应用。例如^[2],在轮船和舰艇底部涂以生漆改性涂料可以减少海洋生物附着,防止海水腐蚀;化学工业中的大量钢铁设备涂以生漆涂料可以抗多种化学腐蚀,从而大大延长设备的使用寿命,其中某些用不锈钢作材料的部件可以用涂以生漆涂料的木材代替,为国家节约大量不锈钢材;在石油工业中,老油井结蜡一直是原油开采中的一个大问题,它直接影响原油产量和生产自动化,用糠醛漆酚(生漆改性涂料)涂在管壁上有较好的防结蜡效果;在纺织工业中,各类木制纱管内涂以生漆配制的各种涂料,其表面光滑耐磨,防潮不变形,可以承受 16000—18000 r/min 的转速。此外,实验表明,生漆还具有较好的抗放射性辐射能力,在原子能工业中也可能有广泛的应用前景。

生漆是由漆酚(70%左右)、水分(20%左右)、漆酶和油质等组成。其中漆酚和漆酶是决定生漆质量的主要成分,前者主要由饱和漆酚、单烯漆酚、双烯漆酚和三烯漆酚等四种成分组成^[3]。过去,美国、日本等国的科学家对生漆作了许多研究工作,近十年来,我国湖北、陕西等地的科学家在生漆化学、漆树生理等方面的研究工作很活跃。由于生漆是我国的特产,采样

准确可靠,因而取得了外国科学家难以获得的研究成果。

但是,由于漆有毒,表面又容易氧化结膜,并且又具有特别大的粘滞性,因而给研究工作带来困难,使人们在生漆物理性质研究方面的工作极少,只有美国科学家曾测过漆酚的折射率,日本科学家做过有关生漆粘滞性的实验,我国某些工厂测过生漆膜的耐压性能。所以,迄今为止,已出版的有关物理常数的书籍中,都没有生漆和漆酚主要物理常数的记载。这给生漆的研究和应用均带来一定的影响,特别是对生漆质量的检验工作影响更大。目前,我国生漆主要产地大都因为缺乏科学的质量鉴定方法(近几年发展的化学方法虽然较准确,但局限性大,难以在产漆的山区推广),所以收购了大量的掺假生漆,造成库存积压,给国家带来严重经济损失,同时还影响我国生漆在国际市场上的声誉。

几年来,我们对生漆和漆酚的物理性质进行了反复研究,寻找它的主要物理特性及各种掺假对其产生的影响。本文将综合介绍我们对生漆和漆酚常用物理性质的研究和相应物理常数的测量结果,希望能为生漆的研究、应用和检验提供基本物理依据。

一、生漆的比重和粘滞系数

1. 生漆的比重

由于生漆不透明,有毒性,并有很大的粘滞性,因此,用普通方法很难精确测定它的比重。经反复试验,我们找到了图 1 所示的方法,可以克服上述困难,获得较精确的结果。我们称这种方法为间接法。物理上早就知道,如果生漆液的比重与某种同它互不相溶的液体的比重相

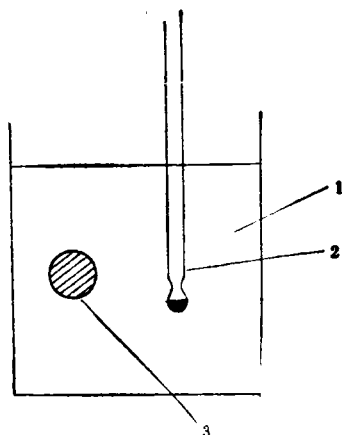


图1 间接法测生漆比重
1.透明液体; 2.比重计; 3.漆液小球

等,则生漆液滴在该溶液中应成球状,而且可在其中的任一位置稳定下来。这时测定的该溶液的比重值,也即是生漆的比重。我们采用与生漆互不相溶的、透明的、可任意调节比重值的液体作实验,测定了我国四川城口大木漆、湖北毛坝大木漆、陕西岚皋大木漆等六个主要产漆区

的生漆比重值,其值在 $1.081-1.094 \text{ g/cm}^3$ 之间。

2. 生漆的粘滞系数^[4,5]

人们早就知道生漆有很大的粘滞性,但用科学方法较准确地测定其粘滞系数的问题一直未能很好解决。我们利用斯托克斯原理设计了一个简单的专用装置:主要是用一直径 3.0 cm 左右的玻璃管,下部置以比重比生漆比重大的透明液体,中部是待测生漆液,上部为比重小于生漆比重的透明液体。因漆液是不透明的,上下部的透明液与漆液互不相溶,彼此有明确的分界面,既可避免由于生漆与空气接触而产生氧化结膜,又可精确记录小球通过漆液的时间。我们用这种方法测定了生漆的粘滞系数、温度变化和掺假对它的影响,详细内容见参考文献[4]。测量结果表明:

(1) 生漆具有非常大的粘滞系数。粘滞系数最小的四川城口大木漆,其值也比蓖麻油大 10 倍左右。陕西岚皋大木漆的粘滞系数最大,其值为 680 P ,见表 1。

表 1 生漆与其它几种液体粘滞系数比较 (20°C)

物质	水	乙醇	甘油	蓖麻油	城口大木漆	岚皋大木漆
$\eta(\times 10^{-5} \text{ P})$	1006	1192	83×10^4	986×10^5	113×10^6	680×10^6

(2) 不同产地的生漆的粘滞系数有很大差别,这与不同生漆中各种漆酚的含量不同有关,也与割漆条件不同导致的生漆中水分及油质的含量不同有关,后两者对生漆粘滞系数有较大影响。

此外,不同生漆的粘滞系数都随温度的增加很快地减小,这一点与其它液体有机高分子物质相吻合。

方法很难测定。我们采用漏电法对生漆和漆酚的电阻率进行了测定^[6],其原理如下:在图 2 所

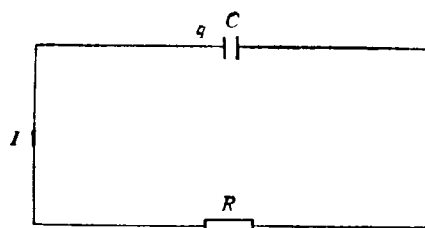


图 2

示的电容放电电路中,在某一时刻 t ,电容为 C 的电容器两板间的电势差为 V ,板上的电量为 q ,则有

$$I = \frac{V}{R} = \frac{q}{CR} \quad (1)$$

二、生漆和漆酚的电阻率及漆酚的介电常数

1. 生漆和漆酚的电阻率

生漆的重要特点之一是具有良好的绝缘性。因为它的电阻率很大,又是液体,故用一般

因为 $I = -\frac{dq}{dt}$, 所以 (1) 式可写为

$$\frac{dq}{q} = -\frac{1}{CR} dt. \quad (2)$$

积分 (2) 式, 可得其解为

$$\ln \frac{q_0}{q} = \frac{1}{CR} dt \quad (3)$$

或

$$q = q_0 \exp\left(-\frac{1}{CR} t\right). \quad (4)$$

由 (4) 式可见, 通过电阻 R 的电量 (漏电) 随时间指数衰减。但是, 如果时间常数 CR 很大, 衰减将缓慢地进行。对生漆和漆酚, R 很大, 所以选取 C 值为适当大小的电容器, 就可以控制放电的“快慢”, 获得准确的测量结果。由 (3)

式可知, $\ln \frac{q_0}{q}$ 与时间 t 的关系是一条直线, 其

斜率为 $\frac{1}{CR}$, 固定 C 值, 测定斜率, 即可决定 R

并导出电阻率来。按照这一原理, 我们设计了一个测量装置。为了使测量准确, 需要选用漏电极小的高质量的电容器和高绝缘材料支承架, 需要在干燥条件下进行测量, 电量需要用灵敏电流计测定, 测量结果如下:

(1) 生漆电阻率在 $4.9 \times 10^7 - 1.8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间; 漆酚的电阻率比生漆约大一个数量级; 而凝聚态漆酚的电阻率高达 $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。所以, 生漆和漆酚是液态绝缘体, 而凝聚态漆酚则是一种高性能绝缘体。由表 2 可见, 漆酚的性能可与硅油、凡士林等相媲美。

表 2 漆酚与其它几种物质电阻率比较

物 质	石英玻璃	硅 油	凡士林	蜂 蜡	漆 酚	凝聚态漆酚
电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.0×10^8	$1.0 \times 10^{13-14}$	$1.0 \times 10^{11-12}$	$1.0 \times 10^{13-14}$	1.0×10^8	1.0×10^{14}

不同产地的生漆和漆酚, 其电阻率有差别, 这可能与生漆中各种漆酚的含量不同有关。

(2) 生漆的电阻率主要由漆酚决定, 漆酚中含量较多的对电阻率可以产生较大影响的是水分。因为在漆液中水分是以“油包水”的状态存在^[4], 所以它只使生漆的电阻率比纯漆酚的电阻率降低一个数量级。

2. 漆酚的介电常数.

我们用交流电桥 (1000Hz) 和特制的柱形电容器测量了漆酚的介电常数, 其值在 5.40—9.76 之间, 与一般碳氢化合物绝缘材料的介电常数的数量级相同, 比水的介电常数小八倍左右。可见, 漆酚是一种非极性有机大分子。

四、漆酚的某些光学性质

漆酚是棕黄色的胶状物, 有较好的透明度。我们用一般方法测定了漆酚的折射率, 结果均近似为 1.52, 这和 Z. Kate 与 Z. Kemanolang 教授等的测定结果一致^[7]。但不同的是, 我们的样品是来自我国不同地区, 所以这一结果还

说明, 总漆酚的折射率与其中各类漆酚含量多少无关, 它们均有几乎相同的折射率。

此外, 为了弄清漆酚的特性与它的分子结构的关系, 我们还作了下面几项实验:

1. 用旋光仪较仔细地测定了不同浓度酒精漆酚液的旋光率, 结果都近似为零, 这表明漆酚与糖类有机分子不同, 不具有空间结构。

2. 把夹在玻璃片间的纯漆酚薄层, 放在两偏振片中间, 在 10—80°C 范围内缓慢变温, 用白光观察, 不论升温或降温, 均未发现色偏现象, 可以定性地说, 在 10—80°C 范围内, 纯漆酚没有液晶态存在。

3. 我们请北京农业大学李崇慈教授用该校的圆二色分光光度计测定了巫溪大木漆和陕西岚皋大木漆漆酚的 DC, CD, MCD 谱, 结果表明漆酚的圆二色性和磁圆二色性均不明显。

以上几个实验结果表明, 漆酚是一种线性大分子聚合物, 不存在螺旋结构或其它结晶结构。

概括上述工作, 从物理的角度, 我们可以对

生漆和漆酚得出如下两点重要结论:

1. 生漆漆酚是一种无极性的有机大分子聚合物,不具有螺旋结构和其它结晶结构。

2. 生漆和漆酚有非常大的粘滞系数和良好的绝缘性能。这两点是生漆和漆酚最重要的物理特性。

生漆作为涂料所具有的一系列的独特优点,如前面所介绍的抗化学腐蚀、抗微生物侵蚀、耐压、耐磨损等均与上面两个结论密切相关。而为了检验生漆质量,从第二个结论中提到的两个特性出发,设计相应的传感器和检测仪器可能是最恰当的。

此外,在研究中还发现一些有趣现象:如生漆能“吃掉”比自身体积大 2.1 倍的水分^[4],很象“液体海绵”;又如漆酚酒精液的“乳化”现象

等。这些都有待进一步解决。

作者衷心感谢北京农业大学李崇慈教授、西北林学院王性炎副教授多方面的热情帮助。

- [1] 王性炎,植物杂志, No.6 (1980), 25.
- [2] 王性炎,陕西林业科技 No.2 (1980), 24.
- [3] C. R. Dawson and S. V. Sunthomker, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954), 5070.
- [4] 傅志东,西北农学院学报, No.1 (1983), 27.
- [5] 甘利武司、熊野裕德,色材, **53**(1980), 629.
- [6] F. Tylev, *A Laboratory Manual of physics*, 1977.3
- [7] Z. Kate and Z. Kemanolang, *J. Polymer Sci. Part A-1*, **17**(1969), 1455.
- [8] 飯田修一等编,张质贤等译,物理学常用数表,科学出版社, (1979).
- [9] 松井悦造,漆化学,日刊工业新闻社, (1963).

全国第三届《科学和工业中温度测量及控制》学术讨论会简介

全国第三届科学和工业中温度测量及控制学术讨论会,于 1987 年 10 月 8 日至 14 日在湖南省娄底市召开。

来自全国 18 个省市 62 个单位的 86 名代表出席了会议。大会收到综述性文章以及涉及接触式测温、非接触式测温、温度控制、低温技术等方面论文共 103 篇,会上报告了 62 篇。

报告内容反映了近年来温度测量和控制技术的进步及其在科学及工业中的广泛应用。

中国科学院力学研究所赵裕铃研制的加热炉内钢坯温度单支高温计在线红外测试新技术,首次成功地在济南钢铁厂得到应用。它由红外高温计测量炉内钢坯的表面温度,利用光谱滤波技术将炉内介质分子光谱干扰滤去,并限制碳微粒连续谱的干扰。应用微机自相关测量技术,实时判断处理随机干扰影响。通过现场绝对标定技术及具体测试系统,实现了在线测量实时数据处理和温度数字显示。这项国内首创的新技术使钢坯成材率提高了 0.45%。

西北电讯工程学院沈忠尧等研制的医用光纤温度传感微波治癌测温仪,解决了微波辐射治癌的一个关键技术。在治疗过程中,该测温仪能连续正确地测量和控制加温温度,既能达到全部杀死癌细胞又能保存正常细胞生存的目的,达到了临床应用的要求。

北京工业大学涂象初提出的变结构自适应控温系统,利用智能软件来实现在线的控制目的。他所研制的高精度智能控制低温恒温系统,恒温效果优于

0.00016K/h。

上海自动化仪表六厂的论文,报告他们正在试制一种新型调节器——自整定调节器。它能自整定 PID 参数,以代替目前大量使用的 DWT-702 调节器。

南京大学应昭敏研制成功单板机控温测温用于高 T_c 零电阻自动检测系统,使高 T_c 超导材料的测试工作十分方便。

中国科学院物理研究所郭树权、刘贵荣等在高 T_c 氧化物材料的测温中,研制成功漆包线做的铜电阻温度计,以代替价格昂贵的铂电阻。测量表明,其灵敏度和重复性完全能满足液氮温区超导临界温度的测量要求,现已推广使用。

会议论文还首次涉及细胞生理、罐头杀菌密封、冷藏车、气象、水产、家用电器等方面的内容,说明温度测控技术已引起国民经济各部门的普遍重视。

由中国物理学会领导的科学和工业中温度测量及控制学术讨论会迄今已举行了三届。通过学术讨论,密切了科研单位、高等院校和工业部门之间的联系,推动了温度测量和控制这门学科的发展。在本届会议胜利闭幕时成立了第四届筹委会,一致推举中国科学院学部委员李林研究员为筹委会主任,上海科学技术大学物理系主任金汴骏教授和中国科学院物理研究所高级工程师冉启泽为副主任。第四届科学和工业中温度测量及控制学术讨论会将在 1989 年举行。

(沈云野)