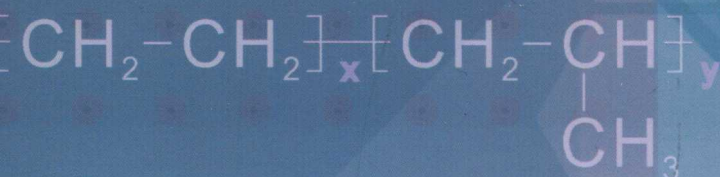


合成橡胶技术丛书

SYNTHETIC RUBBER TECHNOLOGY SERIES

主 编 曹湘洪
副主编 张爱民



第七分册

氯丁橡胶

Polychloroprene Rubber

焦书科 齐润通 马东柱 许建雄 等 编著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

合成橡胶技术丛书

主 编 曹湘洪

副主编 张爱民

第七分册

氯丁橡胶

焦书科 齐润通 马东柱 许建雄 等 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书遵照理论与生产技术密切相关的原则,全面系统地论述了氯丁橡胶自工业化以来所取得的技术成就、产品加工和物性、乃至目前全球氯丁橡胶产耗量及应用现状。本书共分10章。第1章概论,主要介绍了氯丁橡胶的结构、特性、国内外生产装置变迁、生产技术演进及产品应用发展过程和现状。第2~4章介绍单体和氯丁橡胶的合成原理和生产技术;第5章、第6章分别介绍氯丁橡胶硫化胶(制品)的生产配方、加工技术和应用;第7章介绍氯丁橡胶胶黏剂的配制和应用;第8章介绍氯丁橡胶的共聚、共混、并用改性和研发现状;第9章、第10章分别介绍生产过程中副产物和废弃物的回收利用和三废治理、安全生产技术。

本书可供合成橡胶生产企业的技术和供销人员、工人参考借鉴,也可作为高校相关专业师生的教学参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

氯丁橡胶.第7分册/焦书科等编著.
—北京:中国石化出版社,2015.10
(合成橡胶技术丛书/曹湘洪主编)
ISBN 978-7-5114-3571-2

I. ①氯… II. ①焦… III. ①氯丁橡胶 IV. ①TQ333.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第223781号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092毫米16开本19印张456千字

2016年1月第1版 2016年1月第1次印刷

定价:68.00元

《合成橡胶技术丛书》

编委会委员

主任委员：曹湘洪

副主任委员：张爱民

委员：（按姓氏笔画排序）

王玉庆	王德充	付志峰	刘大华	齐润通
华 炜	吴棣华	金关太	张 勇	张传贤
张学全	李成国	武冠英	赵 怡	姜连生
姜 森	梁爱民	龚光碧	焦书科	程曾越
葛蜀山	蔡小平			

编审组成员：（按姓氏笔画排序）

刘大华 齐润通 吴棣华 张爱民 程曾越

《氯丁橡胶》

分册编著人员

焦书科 齐润通 马东柱 许建雄 等 编著

各章编写人员：第1章 焦书科 张泗文

第2章 马东柱 甄玉如 周 建 齐润通

第3章 焦书科 王炳祥 张银亭 张志刚

第4章 郭顺先 张志刚 李占文

第5章 许建雄 焦书科

第6章 许建雄 焦书科

第7章 焦书科 邓成平

第8章 童身毅 焦书科 夏宇正

第9章 马东柱 周 建 张志刚

第10章 帖怀武 马东柱

序

合成橡胶是一种极为重要的合成材料。尽管在三大合成材料产量中，它占有的比例最小，但是在经济和社会发展中的重要地位是无法由其他材料取代的。大到数吨重的巨型工程轮胎，小到不足一克的人工角膜，合成橡胶在汽车、建筑、机械、电器仪表、信息、航空航天、医疗卫生、生活用品等各个领域中都有极为广泛的应用，而且往往是不可或缺的重要材料，也被公认是一种重要的战略物资。

从 20 世纪初期开始用金属钠催化剂聚合二甲基丁二烯生产甲基橡胶至今，经过近百年的发展，世界已形成了丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁二烯橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶、异戊橡胶、苯乙烯类嵌段共聚物热塑性弹性体等生产规模较大的通用合成橡胶和以聚氨酯、氟橡胶、硅橡胶为代表的特种橡胶等种类齐全的合成橡胶研究开发和生产应用体系。2007 年世界合成橡胶的总产量已超过 1300 万吨。

我国合成橡胶工业的起步较晚，但是经过近 50 年的努力，合成橡胶的生产能力及总体技术水平已跃居世界前列。生产的品种也覆盖了除异戊橡胶外的所有胶种。2007 年我国合成橡胶的产量已达到 200 万吨以上，我国已成为名列世界第二位的合成橡胶生产大国和名列世界第一位的合成橡胶消费大国。

更为重要的是我国从事合成橡胶研究开发的科技人员经过半个多世纪的努力，相继实现了氯丁橡胶、镍系顺丁橡胶、稀土系顺丁橡胶、SBS、SIS、SEBS、溶聚丁苯橡胶、羧基丁苯胶乳和多种特种合成橡胶的工业化，并且形成了自主知识产权。同时对引进的乳聚丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶的生产技术在消化吸收的基础上进行了再创新，使生产技术水平不断提高。目前国产化技术生产的合成橡胶的生产能力已占我国合成橡胶总生产能力的 50% 以上，合成橡胶生产技术成为我国石油化工领域中自主研究开发并取得重大成就的范例，为我国炼油、石化及化工领域加强科技创新、实现科技成果产业化积累了宝贵的经验。

经济全球化的大趋势促使世界合成橡胶企业不断进行业务重组和整合，我国汽车工业的大发展为合成橡胶工业的发展提供了广阔的市场空间，汽车节能、环保和安全要求制造车用轮胎的合成橡胶具有更优异的综合性能，使我国合成橡胶工业面临新的发展机遇和严峻挑战。世界合成橡胶科学技术的重大进步，使具有特定几何结构的茂金属催化剂在合成弹性体中得到了应用，大幅度提高

了聚合活性位的可设定性和催化剂的生产效率，大大扩展了包括单烯烃在内的合成弹性体单体的种类，使橡塑合流技术的发展有了新的推动。双锂、多锂引发剂及载体催化剂气相聚合的研究开发，官能团、多官能团在活性负离子聚合物端基上的精确定位技术，实现了多种功能化、高性能化，大范围扩展了活性负离子聚合物的应用范围。质子阱技术的发现，大大提高了正离子聚合的可控性。离子聚合和茂金属催化剂等方面的进展使合成橡胶领域中的大分子设计，无论在研究开发，还是工业应用上都有了突破。钽系等新催化体系的发展和工业应用，显著提高了二烯烃类合成橡胶的性能。乙丙橡胶气相聚合工艺实现工业化、系列反应器或多元催化剂直接合成聚烯烃热塑性弹性体的新工艺，标志着合成橡胶生产技术取得了重大进展。而节约能源和资源，环境友好日益成为重要的技术发展要求。这些都是我国从事合成橡胶技术开发和产业化的科技人员必须面对和回应的课题。

为了适应世界合成橡胶工业依靠科技进步取得不断发展的形势，进一步推动我国合成橡胶领域科技创新和产业发展，中国石油化工集团公司和中国合成橡胶工业协会组织编写了这套《合成橡胶技术丛书》。全面系统收集和评估了国际合成橡胶的最新科学理论和技术成就，汇集总结了我国合成橡胶工业生产、科研开发各领域所取得的主要成果和成熟经验。“丛书”初选了《橡胶弹性物理及合成化学》《锂系合成橡胶及热塑性弹性体》《乙丙橡胶及聚烯烃类热塑性弹性体》《配位聚合双烯烃橡胶》《乳液聚合丁苯橡胶》《丁腈橡胶》和《氯丁橡胶》七个分册。其中第一分册是以橡胶的结构-性能为主线，从橡胶弹性原理、橡胶合成化学、聚合方法和加工技术等方面论述，并对合成橡胶发展前景进行了前瞻性的讨论。第二至第七分册基本上按合成橡胶胶种分卷，系统讨论各个胶种生产技术所涉及的合成化学、结构和性能、生产工艺技术原理、聚合反应工程、产品改性、加工应用技术、世界最新的技术和发展势态。《合成橡胶技术丛书》力求使读者对现有合成橡胶科学技术的有关基础理论、制约提高现有技术水平的实质问题和世界最新最先进技术及其发展趋势能有全面的了解和掌握，从而对引进技术的消化吸收和改进提高，对自主创新、研究开发具有自主知识产权的先进技术工作有所裨益。

参加本“丛书”编撰的有科研、高等院校和生产企业等二十多个单位的作者，他们都是合成橡胶技术领域的资深专家、教授。在编著过程中，他们查阅了大量文献资料，进行了浩繁的归纳整理；总结了自己从事和参与合成橡胶相关理论研究和技术开发成果。各分卷的稿件都经过“丛书”编审组和编著者认真讨论，反复修改和审查，力求使丛书具有较高的质量和学术水平。我发自肺腑地对他们为此书的成稿所付出的辛勤劳动表示敬佩和感谢。

对本丛书的编写，我们力求高起点、高水平，既具有前瞻性、指导性，又具有实用性，但是由于内容多，涉及面广，又由于我们的水平有限和经验不足，书中可能会有错误和不妥之处，恳请读者指正。

郭树艺

前言

氯丁橡胶(CR)是工业化最早(1934年)、品种牌号最多、应用领域较广的老合成橡胶胶种。其生产技术有二:一是氯丁二烯单体的生产技术;二是单体的自由基乳聚生产技术。就生产单体的基础原料来看,其原料技术路线又分电石-乙炔法和丁二烯氯化法,目前这两条技术路线正在平行发展;从CR的生产(合成)方法和产品系列来看,氯丁二烯的自由基乳聚又分为硫调乳聚、非硫调乳聚和预交联型(或称易加工型)生产技术,这三种合成技术制得的中间产品(或终产品)是CR乳胶;要制得CR干胶,还需要把胶乳脱气并经过凝聚、洗涤、脱水、干燥等工序(总称胶乳后处理),因此,通常所说的CR生产技术理应也包括胶乳后处理技术在内。

美国杜邦(DuPont)公司是氯丁橡胶生产技术开发最早、生产规模最大的研发、生产企业。该公司继1931年开发出CR本体聚合技术(UV引发本体聚合),并在肯塔基州路易斯维尔建成7t/a试生产装置后,于1934年首次采用乳聚技术在Deepwater建成了产能为454t/a的试生产装置;随后相继在密执安州、英国爱尔兰等地建厂。1938年生产的CR主要是硫调型(即氯丁二烯高温乳液均聚法,称G型),商品名为Neoprene,产品几乎全部为军用(军机发动机点火线和油箱等),当时价格为天然橡胶(NR)的15倍。到2000年,杜邦公司的CR总产能(包括在英国、日本的CR装置)达153kt/a,约占全球CR产能的40%。

20世纪70~80年代是全球CR产能和产耗量迅猛发展期,产能迅速扩张的主要原因是:(1)杜邦公司依靠其专利技术相继在异国建厂(如英国和日本)或是在异国(如日本昭和电工)建立合资企业;(2)德国拜耳(Bayer)公司和日本昭和电气化学工业公司采用自主研发的生产技术分别在本国建设50kt/a以上的CR生产装置;(3)单体生产技术路线由电石-乙炔法迅速转向丁二烯氯化法;(4)CR应用领域迅速扩展(由早期的胶黏剂急剧扩展至汽车、船舶配件、地下矿坑电线、电缆等广阔领域)。

与发达国家相比,中国的CR产业化则始于1958年,到1979年全国三个生产厂的总产能一直徘徊在5~10kt/a,直到2004年,在改革开放政策指引下,通过技术引进、资产重组和建立合资企业,才迎来产能跨越式发展的大好局面。目前中国的CR生产技术不仅日趋成熟、完善,CR类型和品种牌号基本齐全。20世纪90年代以后,由于各生产国家的CR耗量分布发生了很大波动,CR产品的传统市场如各种胶管、运输带、胶辊、电线电缆、汽车、船舶密封条和制鞋、雨衣等应用领域正在或日益被特性更加突出、性/价比更优的新材料(如乙丙橡胶EPDM,氯化聚乙烯CPE,中高丁腈橡胶NBR,氯磺化聚乙烯CSM,各种热塑性弹性体TPE和NBR/PVC共混物等)取代,全球CR需求量有缩减的趋

势,例如西欧和美国的部分CR生产装置的开工率已降至70%和57.8%,有的生产厂或调整产品结构或已经停产。

到2013年,发达国家(主要包括美国、日本、西欧和亚美尼亚)的CR生产装置共有8套,总产能约为380kt/a,中国CR装置有2套,其总产能约为60kt/a。自2005年至2013年世界CR消费量增长缓慢,维持在320~360kt/a左右。2013年按地区分,北美消费量为86kt/a;拉美消费量为17kt/a,欧洲消费量为75kt/a,俄罗斯为14kt/a,中东及非洲消费量为6kt/a,亚洲消费量(不含中国)为101kt/a,中国近年来CR消费量为55~60kt/a。

为了全面系统地展现氯丁橡胶自工业化生产以来所取得的技术成就,并有效地应对全球CR产能过剩和CR产品传统应用领域正在被新材料所取代的新局面,中国石油化工集团公司和中国合成橡胶工业协会组织了生产企业和大专院校的专家编写了《氯丁橡胶》分册,以进一步推动CR生产和加工技术的技术创新、系列产品的优质化和产耗量的均衡发展。

根据《合成橡胶技术丛书》主编的要求和总体安排,本书为丛书的第七分册。编纂思路要力求全面系统、取材新颖、概念术语务必清晰准确;编纂体例上要注意生产技术的理性分析和因果逻辑关系,在阐述方法和章节层次安排上要尽力遵循由浅入深、由点到面,章节层次务必要能承上启下、互联交融,避免编写方式落入橡胶行业惯用的程式化编书模式。

本书共分10章,第1章为概论,主要内容包括:(1)以氯丁橡胶的结构(分子链结构和聚集态结构)为基础,通过结构-性能相关性分析,论证了CR是一种集诸多特性[耐油、阻燃、耐热、耐化学品腐蚀等]的高强度、高(相对)密度、高气密性、高结晶性]于一体的极性特种橡胶;(2)氯丁橡胶的分类、分型和国内外相关品牌、符号标志;(3)CR的发现、发展简史(生产技术演进,装置变迁)和现状。第2章氯丁二烯合成原理和生产技术,主要介绍电石-乙炔法和丁二烯氯化法合成氯丁二烯(单体)的反应原理和生产技术及两种技术路线的技术经济对比。第3章为氯丁二烯的自由基乳聚原理和生产技术,主要内容包括:(1)氯丁二烯自由基聚合的活性和实施方法;(2)自由基乳液聚合原理和硫调、非硫调乳聚及预交联型氯丁橡胶的生产技术及相应的性能评价。第4章胶乳脱气及胶乳后处理,主要内容为:(1)釜式闪蒸和管式真空脱气流程、工艺条件和设备及胶乳脱气后的质量指标、检测方法;(2)胶乳后处理:两种凝聚(电解质和冷冻转鼓凝聚)-洗涤、脱水-干燥-造粒包装一体化联动生产线流程、设备和运转工艺条件及其技术经济对比;(3)红外线-热空气混合干燥法和挤压脱水干燥法简介。第5章氯丁橡胶的配合、加工和硫化。第6章氯丁橡胶在行业制品(或配件)中的应用。从第5章、第6章的总标题来看,似乎和其他橡胶别无二致,之所以以较大篇幅并附加诸多专用配方详细论述,主要在于:(1)氯丁橡胶是一种高结晶性、高强度、极性特种橡胶,其加工助剂和硫化配方(硫化点特殊)既不同于大多数无定形通用橡胶,又和非极性结晶橡胶有重大差别;(2)国

内生产的硫调型(经断链工序)和调节剂丁调节(非硫调节)型氯丁干胶中大都残存少量(未完全反应)的调节剂和链终止剂,这些物质又起着硫化剂的作用,导致硫化胶(制品)的性能难以准确控制和预期。所有这些因素都导致氯丁干胶的加工、混炼和硫化配方乃至应用场合都是依据操作者的实践经验随机制定的,也就是说氯丁橡胶的加工、混炼、硫化和应用是一项专门技术领域。第7章氯丁橡胶胶黏剂,它是氯丁橡胶产耗量最大、粘接强度最高、且适应面(底物)最广的品种。本章主要介绍了三种典型胶黏剂(即溶剂型、水基胶乳型和液体型)的组成、配制及其施工工艺。第8章氯丁橡胶的改性,主要论述了三类改性(共聚、共混和橡胶并用)反应、技术研发和相应产品的应用状况。第9章氯丁橡胶生产中副产物和废弃物的回收利用。第10章三废治理及安全生产技术。

本分册的编撰分工如下:

第1章 焦书科,张泗文

第2章 马东柱,甄玉如,周建,齐润通

第3章 焦书科,王炳祥,张银亭,张志刚

第4章 郭顺先,张志刚,李占文

第5章 许建雄,焦书科

第6章 许建雄,焦书科

第7章 焦书科,邓成平

第8章 童身毅,焦书科,夏宇正

第9章 马东柱,周建,张志刚

第10章 帖怀武,马东柱

本分册是在丛书主编和中国合成橡胶工业协会的直接指导和组织下,由诸多作者提供初稿或技术资料,责成并敦促焦书科、齐润通按丛书既定的“高起点、高水平、理-实融合并取”要求,统一编撰,修订全书初稿,经丛书编审组审查核订,最后再由焦书科统一核改校定。在编撰出版过程中又得到山西合成橡胶集团有限责任公司、重庆长寿化工有限责任公司、北京化工大学和中国石化出版社的协助和大力支持。作者谨向他们表示诚挚谢意。

限于作者的学术水平和实践经验,又是多渠道、多专家供稿合编,致使全书在内容选取、处理方式、行文格调和文字表达等方面,可能会有不确、不当、不妥甚至错误之处,敬请读者指正。

编者于北京,2015年3月

目 录

第1章 概 论	(1)
1.1 氯丁橡胶的结构、特性和用途	(1)
1.1.1 结构和物性	(1)
1.1.2 特性	(4)
1.1.3 用途	(9)
1.2 氯丁橡胶的命名和分类	(10)
1.2.1 合成橡胶的命名	(10)
1.2.2 合成橡胶的分类	(11)
1.2.3 氯丁橡胶的分类	(12)
1.3 氯丁橡胶品牌划分及其符号标志	(16)
1.3.1 中国氯丁橡胶品牌和符号标志	(16)
1.3.2 全球主要氯丁橡胶生产公司的品牌和符号标志	(17)
1.4 氯丁橡胶的发展简史和现状	(20)
1.4.1 发现和产业化	(20)
1.4.2 国外氯丁橡胶生产装置变迁	(20)
1.4.3 中国氯丁橡胶发展简史和现状	(22)
1.4.4 发展趋势和展望	(27)
参考文献	(29)
第2章 氯丁二烯的合成原理和生产技术	(30)
2.1 电石-乙炔法	(30)
2.1.1 乙炔二聚反应原理	(30)
2.1.2 乙烯基乙炔生产技术	(38)
2.1.3 乙烯基乙炔与 HCl 催化加成合成原理和生产技术	(46)
2.2 丁二烯氯化法	(59)
2.2.1 丁二烯氯化反应、氯化产物异构化和脱氯化氢反应	(59)
2.2.2 丁二烯氯化生产工艺	(59)
2.3 电石-乙炔法 CR 和丁二烯氯化法 CR 的技术经济对比	(60)
参考文献	(61)
第3章 氯丁二烯自由基聚合原理和氯丁橡胶生产技术	(62)
3.1 氯丁二烯自由基聚合原理	(62)
3.1.1 氯丁二烯分子结构及其自由基聚合活性	(62)
3.1.2 氯丁二烯自由基聚合的基元反应及其速率方程	(63)
3.1.3 自由基聚合实施方法	(68)
3.2 自由基乳液聚合原理	(69)
3.2.1 乳液聚合体系	(69)

3.2.2	自由基乳聚体系中各组分作用及其对生产效率和产品质量的影响	(69)
3.2.3	乳聚条件对聚合速率和聚合物微观结构的影响	(87)
3.2.4	丁二烯和氯丁二烯乳聚技术的演进和对比	(90)
3.3	氯丁二烯乳聚生产技术	(98)
3.3.1	连续乳聚和间歇乳聚	(98)
3.3.2	氯丁二烯间歇乳聚生产技术	(102)
3.3.3	预交联型氯丁橡胶	(121)
	参考文献	(130)
第4章	胶乳脱气及胶乳后处理	(133)
4.1	胶乳脱气与单体回收	(133)
4.1.1	塔式闪蒸脱气	(133)
4.1.2	管式真空脱气	(134)
4.1.3	胶乳质量分析检测	(135)
4.2	胶乳凝聚	(135)
4.2.1	电解质凝聚	(136)
4.2.2	冷冻转鼓凝聚	(141)
4.3	两种凝聚、干燥方法的技术经济评价	(146)
4.3.1	电解质凝聚法	(146)
4.3.2	冷冻凝聚法	(147)
4.4	其他干燥方法	(147)
4.4.1	红外线和热空气混合干燥法	(147)
4.4.2	挤压脱水干燥法	(147)
	参考文献	(148)
第5章	氯丁橡胶的配合、加工和硫化	(149)
5.1	氯丁橡胶结构与特性	(149)
5.2	氯丁橡胶的配合和配方设计	(151)
5.2.1	配合剂种类及其作用	(151)
5.2.2	配方设计原则	(166)
5.2.3	特性配方	(167)
5.3	加工和硫化	(172)
5.3.1	加工程序和方法	(173)
5.3.2	硫化设备和硫化方法	(179)
	参考文献	(183)
第6章	氯丁橡胶在行业制品(或配件)中的应用	(186)
6.1	氯丁橡胶在电线电缆行业中的应用	(186)
6.1.1	电缆结构	(186)
6.1.2	电缆品种规格和用途	(186)
6.1.3	在电线电缆护套中的应用	(187)
6.2	在输送带和传动带中的应用	(192)
6.2.1	输送带	(192)
6.2.2	传动带	(193)

6.3 在胶管中的应用	(194)
6.3.1 概况	(194)
6.3.2 在普通胶管中的应用	(195)
6.3.3 在特种性能胶管中的应用	(195)
6.4 在汽车配件行业中的应用	(197)
6.4.1 汽车橡胶零件原材料的变化	(197)
6.4.2 橡胶软管	(197)
6.4.3 汽车用皮套	(197)
6.5 密封件	(198)
6.5.1 概况	(198)
6.5.2 密封条和断面垫圈	(199)
6.5.3 氯丁橡胶腻子配制和应用	(199)
6.6 橡胶减震制品	(199)
6.6.1 橡胶减震器	(200)
6.6.2 建筑隔(防)震支座	(200)
6.7 化工设备衬里和橡胶海绵制品	(201)
6.7.1 化工设备衬里	(201)
6.7.2 橡胶海绵制品	(202)
6.8 胶布和胶布制品	(203)
6.8.1 胶布	(203)
6.8.2 胶布制品	(204)
6.8.3 橡胶水坝	(204)
6.9 在重型基础设施中的应用	(206)
6.9.1 桥梁支座和桥梁伸缩装置	(206)
6.9.2 桥梁橡胶伸缩装置	(207)
6.9.3 桥梁减震橡胶挡块	(208)
6.10 在水工、地铁工程中的应用——橡胶止水带	(208)
6.11 氯丁橡胶胶黏剂及其应用	(209)
6.11.1 概述	(209)
6.11.2 溶剂型胶黏剂	(210)
6.11.3 特性胶黏剂的制造方法	(212)
6.11.4 特种氯丁橡胶胶黏剂	(214)
6.12 氯丁胶乳及其应用	(215)
6.12.1 用于浸渍制品	(215)
6.12.2 胶乳海绵	(216)
6.12.3 胶黏剂与粘接剂	(216)
6.12.4 氯丁胶乳水泥和氯丁胶乳沥青	(217)
6.12.5 涂料及其他应用	(218)
6.12.6 氯丁胶乳与其他胶乳并用	(218)
参考文献	(219)
第7章 氯丁橡胶胶黏剂	(220)

7.1 胶乳型胶黏剂	(221)
7.1.1 分类和品种	(221)
7.1.2 生产和配制技术	(221)
7.1.3 胶黏剂的配合和应用	(222)
7.1.4 胶乳型胶黏剂配方实例	(222)
7.2 溶剂型氯丁橡胶胶黏剂	(224)
7.2.1 溶剂型混配胶黏剂特性	(224)
7.2.2 溶剂型氯丁橡胶胶黏剂的组成	(224)
7.2.3 溶剂对胶黏剂物性的影响	(226)
7.3 氯丁胶黏剂的配制方法	(228)
7.3.1 混炼法	(228)
7.3.2 直接溶解法	(229)
7.3.3 高剪切溶解法	(229)
7.4 粘接基材和施工工艺	(229)
7.4.1 粘接基材	(229)
7.4.2 施工工艺	(229)
7.5 氯丁胶黏剂的应用	(230)
参考文献	(230)
第8章 氯丁橡胶改性	(231)
8.1 共聚改性	(231)
8.1.1 共聚合反应和共聚物类型 ^[1]	(231)
8.1.2 共聚物组成微分(或组成比)方程	(232)
8.1.3 无规共聚改性实例	(234)
8.2 接枝共聚改性	(239)
8.2.1 接枝共聚反应	(239)
8.2.2 接枝改性实例	(239)
8.3 氯丁橡胶与塑料共混改性	(245)
8.3.1 氯丁橡胶与聚氯乙烯共混	(245)
8.3.2 氯丁橡胶与丙烯酸共聚物共混	(248)
8.4 氯丁橡胶与其他橡胶并用	(251)
8.4.1 氯丁橡胶与天然橡胶并用	(251)
8.4.2 氯丁橡胶与顺丁橡胶并用	(253)
8.4.3 氯丁橡胶与丁腈橡胶并用	(254)
8.4.4 氯丁橡胶与丁苯橡胶、异戊橡胶及乙丙橡胶并用	(257)
8.4.5 氯丁橡胶与氯化丁基橡胶、氯化聚乙烯并用	(259)
参考文献	(260)
第9章 氯丁橡胶生产中副产物、废弃物的回收利用	(262)
9.1 尾气中乙炔和乙烯基乙炔的回收	(262)
9.1.1 乙炔的回收和利用	(262)
9.1.2 乙烯基乙炔的回收和利用	(263)
9.2 胶乳脱气回收单体和苯	(263)

9.3 反应气中二乙烯基乙炔的回收利用	(264)
9.3.1 二乙烯基乙炔的形成及其物化特性	(264)
9.3.2 反应气中二乙烯基乙炔的回收利用	(265)
9.3.3 二乙烯基乙炔聚合及油漆生产技术	(266)
9.4 废液中乙醛和二氯丁烯的回收利用	(267)
9.4.1 乙醛回收工艺和利用	(267)
9.4.2 二氯丁烯的生成及其物化特性	(268)
9.4.3 二氯丁烯的回收利用	(269)
9.5 废催化剂残渣中铜的回收利用	(272)
9.5.1 催化剂的再生	(272)
9.5.2 废催化剂的回收作用	(272)
9.5.3 从其他废液中回收铜	(272)
参考文献	(273)
第10章 三废治理及安全生产技术	(274)
10.1 氯丁污水及其对环境的污染	(274)
10.2 污水处理的要求和方法	(274)
10.2.1 一级处理	(274)
10.2.2 二级处理	(274)
10.2.3 三级处理	(275)
10.2.4 生化处理法	(275)
10.3 生化处理技术	(275)
10.3.1 活性污泥的培养和驯化	(275)
10.3.2 处理过程	(276)
10.3.3 曝气方法和主要设备	(276)
10.4 污水处理的安全生产技术	(277)
10.4.1 防毒	(277)
10.4.2 防火防爆	(277)
10.4.3 防溺水和高空坠落	(278)
10.5 氯丁橡胶安全生产技术	(278)
10.5.1 防毒	(278)
10.5.2 防火	(279)
10.5.3 防爆	(281)
参考文献	(285)

第 1 章 概 论

氯丁橡胶(chloroprene rubber 或 neoprene rubber , 简称 CR)是以 2-氯-1,3-丁二烯为主要单体,经均聚或共聚制得的氯丁二烯均聚物或共聚物。目前国内外普遍采用的生产方法,几乎都是自由基乳液均聚与共聚。其中,产能和产量最大、品种牌号最多、但生产技术却变动不大的产品,当属由自由基乳聚制得的氯丁二烯均聚物。

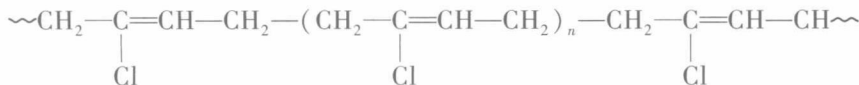
在合成橡胶发展历史上它是工业化最早、应用领域广泛的结晶性橡胶。目前全球产耗量一直稳定在 300kt/a 左右,其中中国的耗量大致为 55~60kt/a。美国杜邦公司仍是全球产能和产量最大的公司。

1.1 氯丁橡胶的结构、特性和用途

1.1.1 结构和物性

1. 分子链结构

(1) 典型的氯丁二烯均聚物(或称 CR 生胶)为线型长链分子,分子链的示意表达通式为:

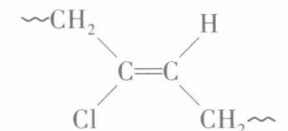


式中, n 为平均聚合度; $-(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2)-$ 为重复链节或称 1,4 结构单元;

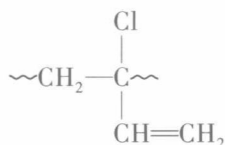
而两端的 $\sim$ 表示带有引发剂残基的长链。

上述示意表达式的含意是指氯丁二烯经引发后,全部发生 1,4 加成聚合,不发生任何支化的理想聚合过程。这对二烯烃类单体的自由基乳液聚合是不可能实现的,但对氯丁二烯的自由基乳液均聚,形成以反式 1,4 构型为主的立构规整链却是其独特性质。

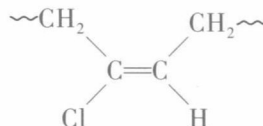
分子链结构的另一层含意是指 1,4 链节和 1,2、3,4 链节的键接顺序及其立体几何构型。波谱(如 IR 和 NMR)分析已经证明,氯丁二烯均聚物分子主链主要有以下四种结构:



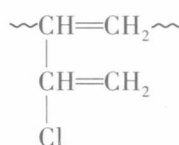
反式 1,4 链节(约 85%)



1,2 链节(约 1.5%)

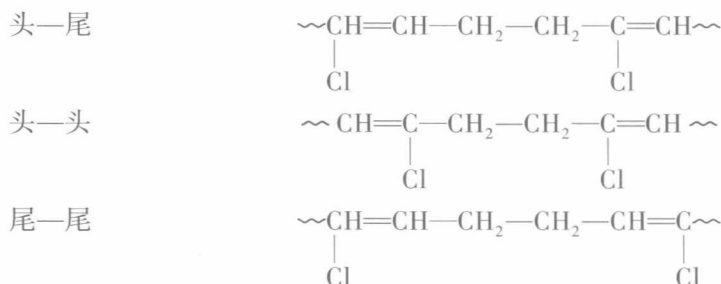


顺式 1,4 链节(约 10%)



3,4 链节(约 1.0%)

1,4 链节的键接方式有头-尾键接、头-头键接和尾-尾键接三种形式:

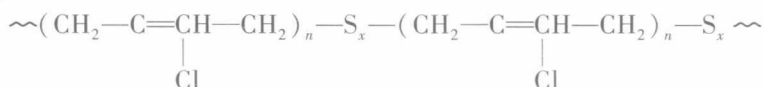


其中, 头-头和尾-尾链接约占 10%~15%, 其余 85%~90% 均为正常的头-尾链接。

以上的微观结构分析数据表明: ①典型氯丁二烯均聚物分子链的规整性(反式 1,4 构型含量)和序列规整性(1,4 链节链接顺序)都非常高, 二者都在 85% 以上, 这种立构规整性预示着它们均容易规整排列形成三维有序结晶, 使之成为结晶性聚合物; ②无论 1,4 链接顺序, 还是 1,2 和 3,4 链节的链接顺序都不会和二取代烯类单体聚合链的偶合终止那样形成分子内结构缺陷(即 2,2'-二取代烯类单体的自由基聚合, 当发生偶合终止时, 两个尾对尾链接偶合, 会形成空间位阻大, 从而导致分子链内张力大的弱键)。

(2) 实际产品(氯丁二烯均聚物生胶)的分子链结构

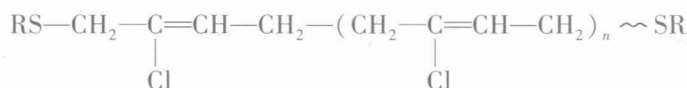
如所周知, 目前生产的均聚物生胶有两类, 一类是用硫黄和二硫化秋兰姆作调节剂的氯丁二烯均聚橡胶, 其分子链也为线型长链分子, 其示意表达式为:



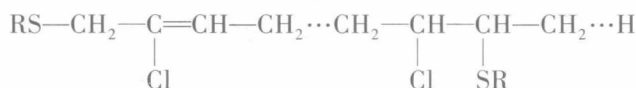
式中, n 约为 80~100, x 约为 2~6。该分子链与上述典型分子链不同之处是, 分子链中存在多硫键(弱键) $\sim\text{S}_x-$ 的氯丁二烯共聚物。

另一类是用硫醇作调节剂制得的所谓非硫调 CR, 其分子链的示意表达式为:

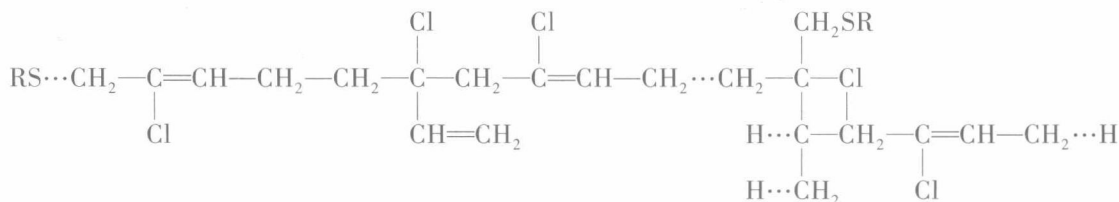
① 链末端为硫醇残基($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}-$ 或 $\text{RS}-$), 1,4 单体单元为重复链节的线型长链分子:



② 链端和侧基均为硫醇残基($\text{RS}-$)的 1,4-聚氯丁二烯。



③ 链端和侧基均存在硫醇残基($\text{RS}-$), 且存在 1,2 和 3,4 结构乙烯基导致支化的长链分子:



用硫醇作调节剂制得的 CR, 实际上是含上述①、②、③长链分子的混合物。其中虽只有③表达出长链分子中存在 1,2 和 3,4 链节及其侧乙烯基导致的支链, 但实际产品中①、②分子链中也可能存在 1,2 或 3,4 结构(测得的 1,2 和 3,4 结构含量实际上是它们的平均值)。

尽管实际产品的分子链结构和(1)表达的典型聚氯丁二烯有些差别, 但对产品微观结构的
此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com