

合成橡胶工业手册

A COMPREHENSIVE HANDBOOK OF
SYNTHETIC RUBBER TECHNOLOGY

第二版

赵旭涛 刘大华 主编



化学工业出版社

合成橡胶工业手册

A COMPREHENSIVE HANDBOOK OF
SYNTHETIC RUBBER TECHNOLOGY

第二版

赵旭涛 刘大华 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本手册共分 32 章, 其中基础理论部分 5 章, 品种专论 24 章, 加工应用 3 章。系统、完整地介绍了合成橡胶的化学原理、结构与性能、加工和改性技术、单体的生产、各种已经工业化的合成橡胶品种及其在轮胎工业、非轮胎制品中的应用, 以及回收利用等内容。

本手册涵盖基础知识、品种专论和加工应用三个板块。既注意充实基础, 拓展品种, 强化加工应用, 又注意各板块之间的有机联系, 特别是注重将橡胶的合成与加工应用紧密地结合起来, 并适当强化了后者。

本手册以生产技术为主题, 同时注重系统性、完整性、新颖性、简明性。本手册与第一版相比更多地反映了我国合成橡胶的生产技术情况, 对第一版中存在的一些问题已尽可能地做了改进, 更能满足广大读者的需求。

本手册除适用于从事合成橡胶生产、加工部门的工程技术人员、管理人员、大专院校师生外, 对有机化工、合成树脂、涂料、胶黏剂等相关行业的科技人员亦有参考价值。

图书在版编目 (CIP) 数据

合成橡胶工业手册/赵旭涛, 刘大华主编. —2 版.
北京: 化学工业出版社, 2006. 5
ISBN 7-5025-8704-7

I. 合… II. ①赵…②刘… III. 合成橡胶-橡胶
工业-技术手册 IV. TQ333-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 051820 号

ISBN 7-5025-8704-7



合成橡胶工业手册

第二版

赵旭涛 刘大华 主编

责任编辑: 宋向雁 李晓文 冯国庆

文字编辑: 王 琪

责任校对: 陶燕华

封面设计: 九九设计工作室

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

[http:// www. cip. com. cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 87 $\frac{3}{4}$ 字数 2346 千字

2006 年 9 月第 2 版 2006 年 9 月北京第 3 次印刷

ISBN 7-5025-8704-7

定 价: 220.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

《合成橡胶工业手册》（第二版）编委会

主任委员 王佛松

副主任委员（按姓氏笔画排序）

王玉庆	刘大华	杨继钢	李永经	李崇杰	吴棣华
张 勇	张新志	周伟斌	赵旭涛	胡 杰	胡徐腾
夏荣安					

委 员（按姓氏笔画排序）

王 勇	王兴亚	王建明	王钧周	火金三	叶 强
丛 煜	齐润通	李 杨	李 铁	李丕熠	李成国
李成贵	李锦山	吴 浩	吴妙麟	谷育生	张传贤
张阜东	武冠英	林 国	姜连升	曹振纲	龚光碧
梁爱民	焦书科	鲁建春	蔡小平		

[illegible]

金朝晖 张养泉 贾刚治 刘 川 赵玉中 武爱军

第二版序

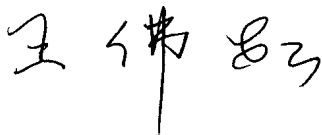
合成橡胶是重要的弹性材料，顾名思义，它是天然橡胶的延续、补充和发展。但实际上，如今的合成橡胶工业早已超越了它原本限定的范畴，涵盖了更加广泛的领域。15年前出版的《合成橡胶工业手册》全面而详尽地反映这个领域的工业技术，成为一部在国内橡胶界颇有影响力的大型工具书，受到广大读者的赞许。15年后的今天，主编单位又邀集全国数十位专家学者完成对这部书的修订，这是我国合成橡胶工业界的一件大事，值得祝贺。

近十余年来，世界合成橡胶工业虽然在总的生产规模上增长不算太快，但却发生了许多质的变化。而我国合成橡胶工业在此期间的迅速发展则凸现了世界生产格局的重大改变。2005年，我国（台湾地区未计在内）合成橡胶生产能力（合成胶乳和特种橡胶未计在内）已由1990年的35万吨猛增至130万吨，产量则由31万吨增至133万吨；二者均居世界第三位。而我国（未包括台湾地区）的合成橡胶年耗用量从2003年起就已位居世界第一。预计到2010年，我国合成橡胶的生产和消费水平还要登上一个新的台阶。《合成橡胶工业手册》适应了这种发展态势，适时进行修订，实乃明智之举。新版手册篇幅比原版增加了近五分之一，由原版的19章扩编为32章；除少数综合性的章节外，凡是在国内外已实现工业化的合成橡胶品种基本上均独立成章并作了系统论述，内容更加充实完善，既避免了“厚此薄彼”之嫌，也方便了读者的查阅。

令人欣慰的是，修订版手册比较充分地反映了我国合成橡胶工业的发展状况，包括近年来我国在合成橡胶工业生产及加工应用技术方面的成就和创新；阅读本手册可以比较全面地认识中国对世界合成橡胶工业发展做出的贡献以及目前中国在世界合成橡胶工业中的地位。对于一部主要在国内发行的大型工具书，这是值得赞许的。

我还注意到，新版手册更加重视基础理论、合成技术及产品加工应用的结合。在原来的基础上，增加了合成橡胶在轮胎工业及非轮胎橡胶制品中的应用以及合成橡胶的改性技术等内容，并以合成橡胶的回收利用作为结尾，这也体现了编者对建设循环经济和环境保护型社会的心愿。合成橡胶的价值最终体现在应用上，我希望这本书有助于进一步加强合成与应用部门之间的联系、沟通和合作。

我国合成橡胶界素有团结进取的优良传统，本手册的修订过程也充分体现了这种精神。奋斗在这条战线上的新老朋友，包括不少毕生为合成橡胶科技事业奋斗的专家学者为手册的顺利出版付出了自己的心血，令人敬佩，我特向手册的全体编著人员致意和感谢。我谨祝愿手册的编著单位和主编同仁们立足中华，放眼世界，在今后的实践中进一步总结经验，不断提高手册的质量，赢得国内外更多读者的喜爱，使它在科技发展的历史长河中发挥更大的作用。



2006年8月

第二版前言

20 世纪 80 年代中后期编写、1991 年问世的《合成橡胶工业手册》，曾以其翔实的技术内涵和严谨的编撰风范得到广大读者的厚爱，1995 年荣获国家优秀科技图书二等奖。这部大型工具书在发展我国合成橡胶科学技术、培养专业人才方面，发挥了历史性的作用。

然而近 20 年来，情况发生了很大的变化。全世界合成橡胶工业生产持续稳定增长，2004 年，全世界合成橡胶的年生产能力已由 1985 年的 1000 万吨达到 1200 万吨左右；大规模的调整、重组，使大多数合成橡胶企业的面貌今非昔比。合成橡胶科学技术也有了重大进展，例如，活性聚合技术日臻成熟，使溶聚丁苯橡胶及某些新型热塑性弹性体有了迅速发展，成为合成橡胶领域的重要品种；单活性位催化剂的应用已从聚烯烃扩展到弹性体领域，涌现出一系列以烯烃为主要单体的、与合成树脂接壤的“边缘性”弹性体；合成橡胶的改性技术层出不穷，拓展了合成橡胶的应用范围。此外，合成橡胶生产技术在追求效率、环境友好和资源节约方面也迈上了新的征途。

透视近 20 年的变化，特别应该强调指出的是，我国的合成橡胶工业已从当年的初生状态迅速发展成为一个品种比较完整、结构比较合理、生产规模初步经济化、生产技术基本达到世界先进水平的工业体系。目前，我国已成为世界合成橡胶的生产和消费大国。2004 年，我国合成橡胶（包括苯乙烯类热塑性弹性体，不包括合成胶乳及特种橡胶）的年产量达 123 万吨，约为 1985 年的 7 倍；年生产能力和产量均居世界第 3 位，消费量则居世界第 1 位。

面对迅速变化的形势，我们深深感受到自己承担的历史责任和社会责任。作为一部大型有影响力的工具书必须适应时代的进步，努力发挥它在整个历史时期的长效作用。为此，从世纪交替之际开始，我们便着手酝酿《合成橡胶工业手册》的修订事宜，2002 年 5 月，中国石油兰州石化公司正式将该手册的修订工作列入公司科技开发计划，并由兰州石化公司石油化工研究院负责组成了手册编撰工作组，拟定了工作规划。随后，编撰组进行了必要的基础调研、提纲编制和编著者的遴选等工作；2002 年 9 月，在北京召开了首次编委会，手册的修订工作正式启动。

在审视当今合成橡胶工业发展现状的基础上，我们决定对原版手册进行全面扩编并将其设计为基础知识、品种专论和加工应用三个板块，在编撰过程，既注意充实基础，拓展品种，强化加工应用，又注意掌握各板块之间的有机联系。凡是已经工业化的合成橡胶品种，均单独列章，取消原手册中设立的综合性的“特种合成橡胶”一章；原“热塑性弹性体”一章中的苯乙烯类热塑性弹性体目前已发展成为生产规模较大的重要胶种，故也独辟为一章；而聚氨酯弹性体则是一个历史悠久、应用广泛的品种，故也从热塑性弹性体中分离出来，这样也避免了原版手册中将本属一个品种的聚氨酯分在热塑性弹性体和特种橡胶两章中叙述的不便。原版中“近期开发的与开发中的新品种”一章的内容，显然已随时代的变迁发生了很大的变化，故并入相关章节内叙述。

在手册的修订中，我们更加注重将橡胶的合成与加工应用紧密地结合起来，并适当强化了后者，以便帮助读者更好地学以致用。为此，除将原版中与合成橡胶的结构与性能合编在一章的加工技术独立为一章外，还增加了合成橡胶的改性技术、合成橡胶在轮胎工业中的应用、合成橡胶在非轮胎橡胶制品中的应用以及合成橡胶的回收利用四章。

经过上述整编，新版《合成橡胶工业手册》由原来的 19 章扩充为 32 章，其中，基础理

论部分 5 章，品种专论 24 章，加工应用 3 章。全书总字数也有所增加。

在各品种篇章的编写中，我们仍遵循以下的指导思想，即以生产技术为主题，同时注重系统性、完整性、新颖性、简明性。另外，新版手册有别于原版的一个显著特点是更多地反映了我国合成橡胶的生产技术状况。对原版手册中存在的一些问题，我们已尽可能地做了改进。但因各章节完稿的时间不同，取材时限略有差异。另外，由于各种主客观原因，从时空观念剖析，章节之间仍难免存在一些不够平衡、不尽人意的地方，请读者能通过有关专著补偿这些不足。我们盼望本手册能紧随时代的进步继续不断地修订完善，也希望在不久的将来力争发行本手册的英文版本，以满足国际同行们的需要。

本手册的编撰工作得到了中国石油天然气股份有限公司、中国石油化工集团公司、中国合成橡胶工业协会等单位的大力支持。化学工业出版社的领导和编辑同志们一如既往，与我们亲密合作，并给予许多具体的指导和帮助。在编审过程，全国合成橡胶及橡胶加工界许多专家学者的热情帮助使我们深受感动，在此一并致谢。

《合成橡胶工业手册》(第一版)

主 编、副 主 编 及 编 著 人 员

主 编 刘大华

副 主 编 朱君尧 秦怀德 吴社龙 周伯先 陈士朝

执行统编 周伯先

各章编著人员

第一章(总论) 朱君尧 王得宁

第二章(合成橡胶的合成) 焦书科 武冠英 余鼎声

第三章(合成橡胶的结构与性能·合成橡胶的加工) 朱 敏 钱定中 周彦豪

第四章(单体的生产) 陈振京 吴棣华 林泰明 张泽光 伍治华 丁新三

吴文侯 吴光华

第五章(乳液聚合丁苯橡胶) 唐跃华 严素云 陈士朝

第六章(溶液聚合丁苯橡胶) 郑 力 顾永霞 王萍华 许春华

第七章(聚丁二烯橡胶) 谈钟俊 秦怀德 许春华

第八章(聚异戊二烯橡胶) 徐其芬 虞乐舜 王声乔

第九章(乙丙橡胶) 姜成玉 陈士朝

第十章(氯丁橡胶) 王 强 陈士朝

第十一章(丁腈橡胶) 薛蕃芙 陈根度 陈士朝

第十二章(丁基橡胶) 刘大华 方兆为 王声乔

第十三章(聚异丁烯) 董辅隆 胡宝媛

第十四章(热塑性弹性体) 秦怀德 刘兆威

第十五章(特种合成橡胶) 朱玉璘 吕绍良 张隐西 任伟成 陈根度 刘长祐

赵素清 张永玲 陈士朝 罗春樵 严 进 周循溪

第十六章(合成胶乳) 朱君尧

第十七章(液体橡胶) 秦怀德 赵素清

第十八章(粉末橡胶) 薛蕃芙 伍治华 陈士朝

第十九章(近期开发的与开发中的新品种) 吴社龙 周伯先

第一版序

合成橡胶是国民经济和人民生活不可缺少的重要材料，也是重要的战略物资。我国的合成橡胶工业经历了 30 多年的发展，在世界上已占有越来越显要的地位。

合成橡胶、天然橡胶和橡胶加工是一个紧密联系的整体。就橡胶这个行业的全局来看，我们国家已具有相当的实力和规模。目前，橡胶耗用量已居世界第四位，全国拥有数千个企业和几十万名职工，他们都关心着合成橡胶的生产与科技进步，都渴望了解更多有关合成橡胶的知识。因此，《合成橡胶工业手册》的出版是应运而生，是符合广大科技人员和职工的愿望的。

兰州化学工业公司是我国最早的合成橡胶工业生产和科研基地之一，为我国合成橡胶工业的创建和发展做出了贡献。这次在兰州化学工业公司主持下，由该公司化工研究院和中国石油化工总公司合成橡胶技术开发中心共同主编并聚集全国许多长期从事合成橡胶专业技术工作的专家编著的《合成橡胶工业手册》，内容全面丰富，有较高的理论指导意义和实践参考价值。可以预期，《合成橡胶工业手册》的出版，对促进我国橡胶工业的发展、提高专业技术人员的技术素质、加强合成材料与加工部门之间的交流和合作，必将发挥重要的作用。

借此机会，我谨向《合成橡胶工业手册》的编著者和读者致意，并祝愿我国的合成橡胶工业取得更大的进步。

陶涛

1990 年 10 月

第一版前言

从世界范围看,合成橡胶早已是国计民生不可缺少的重要原材料,也是国防工业的重要战略物资。作为与合成树脂、合成纤维并列为三大合成材料之一的合成橡胶工业的兴起,在一定程度上反映了近代人类物质文明和科学技术的发展水平。

合成橡胶工业建立于本世纪30年代后期。从那时起直至70年代中期,由于汽车工业的迅猛发展和石油化学工业的崛起,合成橡胶曾以年均9%的增长率超乎寻常地高速发展,而同期天然橡胶的年均增长率仅为3%左右。在科学技术方面,继40年代掌握自由基聚合技术之后,50年代以配位络合聚合和阴离子活性聚合物为代表的高分子合成技术的辉煌成就,促使合成橡胶在60年代迅速建立起品种齐全的工业体系,许多重要的品种,诸如乙丙橡胶、溶聚丁苯橡胶等先后在1961~1966年期间实现工业化。进入70年代以来,合成橡胶科技发展的重点,除了不断改进原有产品的质量和工艺技术外,主要是应用各种弹性体改性技术来开发一系列高性能的新产品。近20年来,以活性聚合物为基础的高分子设计技术、大分子链端控制技术以及弹性体的官能团化和热塑化技术等,已构成了当代合成橡胶科技进步的主旋律。采用这些技术,已能在工业规模合成出各种结构的均聚物、共聚物以及品种繁多的热塑性弹性体。当前,包括热塑性弹性体在内的改性弹性体的生产能力已近100万t/a,约占世界合成橡胶总生产能力的6%~8%,而且这种发展趋势还将继续下去。可以预期,90年代将是合成橡胶追逐高质量的年代。随着高分子合成和改性技术的综合运用,将产生品质更为精细的弹性体,其弹性、塑性和其它特性将在更高的水平上结合起来,而合成橡胶与天然橡胶在开拓新的改性技术的过程中,也将进一步相互渗透和补充,合成技术和加工技术的传统模式将受到冲击,在两者之间的某些方面将产生联动性的变革。从长远看,合成橡胶在橡胶总耗量中的使用比例,有可能从目前的相对稳定状态转向回升。

我国对世界合成橡胶工业的发展做出了积极的贡献。60年代,我国追踪合成橡胶科技发展的潮流,聚集国内的科技力量,先后对顺丁橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶和异戊橡胶进行了技术攻关,取得了许多重要的成果。1971年,我国采用自行开发的镍系引发技术开始生产顺丁橡胶,并迅速将其生产能力提高到10余万t/a,产品质量达到世界先进水平。此外,各种特种橡胶也大多于60~70年代期间问世。80年代,我国又大幅度地扩大了乳聚丁苯橡胶和合成胶乳的生产,对氯丁橡胶的后处理装置进行了技术改造,还采用自己的技术建设了热塑性丁苯橡胶的生产装置。30多年来,我国的合成橡胶工业从无到有,从小到大,生产能力已进入世界前八名,连同天然橡胶在内的橡胶耗用量已居世界第四位。

随着合成橡胶工业的发展,投身于这个领域的科技人员和职工的数量越来越多,同时还有更多的相关行业的职工关注着这个行业的技术进步,他们企求系统学习合成橡胶工业的基本理论,掌握它的基本生产技术,了解它的发展趋势,渴望手边能有一本得心应手、全面、翔实反映合成橡胶概貌的工具书,以便能更好地履行自己的职责;但却苦于这种夙愿久久未能实现。鉴于这种需要,化学工业出版社在1983年于昆明召开的全国化工科技图书出版工作会议上,由当时担任兰州化学工业公司主要领导工作的李恩德同志,接受了会议委托兰州化学工业公司主持编纂《合成橡胶工业手册》的任务。经该公司研究,决定由兰州化学工业

公司化工研究院承接主编单位并具体组织实施,随后,组成了由刘大华、朱君尧、秦怀德、王得宁、吴祉龙和周伯先等人参加的《合成橡胶工业手册》编纂工作小组。在化学工业出版社的指导下,主编单位先后于1984年5月和1985年12月分别在陕西咸阳和兰州召开了《合成橡胶工业手册》第一、二次编纂工作会议。经过主编单位以及全国各有关单位49位编著者的共同努力,历时七年多,终于完成了全书的编著任务。

《合成橡胶工业手册》是一部综合性的工具书。它以工业技术为背景,较全面、系统、完整地阐述了合成橡胶及其单体的合成工艺和加工应用技术。主要内容包括:通用合成橡胶、特种合成橡胶、热塑性弹性体、液体橡胶、粉末橡胶以及合成胶乳的结构、特性、合成工艺及其加工应用,并相应附有各种基础性资料。同时,有若干章节专门叙述了聚合化学与工艺、橡胶结构与性能以及加工应用工程等方面的基本原理,还介绍了近期开发的和正在开发的新品种。各章末附有参考文献,共1900余篇。

在本手册的编著过程中,我们主要遵循了以下指导思想。其一是在尽可能充实生产技术内容的前提下,注重全书的系统性、完整性,以及理论与实践的紧密结合。这可从本书大致包容了基础篇、品种篇和发展篇的章节排布框架中得到体现。其二是在注重取材实用性的前提下,同时注重新颖性。由于作者均系多年从事科研、生产的高级专业技术人员,因此,在编著内容中凝聚了他们丰富的实践经验和专业知识。与此同时,还注意在科学技术进展中引入新概念、新趋势,力求赋予本书以较强的时代感,发挥科学技术对工业生产的先导作用。读者纵览全书特别是有关生产技术部分,即可明显地发现其深度、广度已远远超过同类出版物。其三是注重全书的简明性,在行文格调和文字表达上力求符合手册的规范,做到层次分明,言简意赅。对某些专门性的问题,仅以提示为度,不予展开,有意深入研读者,可借助参考文献追踪检索。

根据编纂工作进程,本手册的取材时限一般为80年代中后期,而在此以后的一段时间里,世界各国的合成橡胶工业在产业结构等方面进行了大量的调整兼并,因而手册中所列的有关资料可能已有变化。由于各个合成橡胶品种的工业化进程不同,有关科研和技术开发工作公开报道的程度有别,这自然带来各章节内容在广度和深度上的不尽平衡。此外,本手册大致仍沿用习惯的合成橡胶传统分类,而当代合成橡胶的概念,已逾越了固有的相对狭窄的界区,进入了含义更为广阔、也更为确切的弹性体范畴。再则,对70年代以来层出不穷的弹性体改性技术,囿于取材时限,亦未及作为一个较完整的体系充分展现。这些都是需向读者说明并提请注意的。

本手册采用中华人民共和国法定计量单位。凡引用文献资料中的非法定计量单位以及取自仪表改制前生产实际数据中的非法定计量单位,均换算为法定计量单位,并列出现单位以资对照。图中的非法定计量单位,则采用图题下加注的方式,标明其换算关系。

本手册的主要读者对象是从事合成橡胶工业生产、科学研究、技术开发、规划设计以及有关管理部门的工程技术人员,也可作为高等院校高分子合成和橡胶专业的教学参考书。当然,我们更希望本手册能在合成与加工应用部门之间发挥有益的桥梁纽带作用。还期待着能有机会与各国同行进行交流和作。

在编纂本手册的过程中,我们得到了兰州化学工业公司郭锡廉经理以及公司所属各部门的全面关心和支持;而具体组织实施的主编单位兰州化学工业公司化工研究院和中国石油化工总公司合成橡胶技术开发中心则给予了多方面的帮助,先后有10余位同志参加了辅助工作。此外,各作者所在单位也积极为编著工作提供了必要的条件,在此一并致谢。

不言而喻,本手册的全部编著工作都是在化学工业出版社的指导下完成的。其间,我们

深为化学工业出版社始终如一的热情支持所鼓舞，并在齐心协力的岁月中与责任编辑结下了深厚的友谊。

由于编著者的水平所限，加之编著过程又正处于技术飞跃发展的时期，本手册定有一些不足或不实不妥之处，敬请读者批评指正，以便再版时修订。

刘大华

1990年8月于兰州

目 录

第 1 章 总论	1	70 年代	11
1.1 合成橡胶的定义、分类和命名	1	1.3.5.2 经历第二次波折的 20 世纪	
1.1.1 定义	1	80 年代	12
1.1.2 橡胶与弹性体	1	1.3.5.3 20 世纪 90 年代初的合成	
1.1.3 分类与命名	1	橡胶工业	14
1.1.3.1 分类	1	1.4 合成橡胶工业近况及其主要特点	15
1.1.3.2 命名	1	1.4.1 近况	15
1.2 合成橡胶在国民经济中的地位和作用	2	1.4.2 合成橡胶工业发展的主要特点	16
1.2.1 合成橡胶与汽车工业	2	1.5 中国合成橡胶工业的发展历史与展望	19
1.2.2 合成橡胶在其他部门和人类生活中的广泛应用	3	1.5.1 中国合成橡胶工业发展的几个阶段	19
1.2.3 合成橡胶与天然橡胶的互补和协调发展	3	1.5.2 中国合成橡胶工业的现状	20
1.2.4 合成橡胶工业与石油化学工业同步发展	4	1.5.3 中国合成橡胶工业发展前景展望	21
1.3 世界合成橡胶工业发展史	5	参考文献	21
1.3.1 萌芽期	5	第 2 章 橡胶合成化学	23
1.3.2 创立期	5	2.1 聚合反应类型概述	23
1.3.2.1 甲基橡胶和丁钠橡胶的诞生	5	2.2 加成聚合	25
1.3.2.2 前苏联合成橡胶工业的起步	6	2.2.1 自由基聚合	26
1.3.2.3 丁苯橡胶和丁腈橡胶的诞生	6	2.2.1.1 聚合机理及动力学	27
1.3.2.4 聚硫橡胶的问世	6	2.2.1.2 引发剂类型和选择原则	31
1.3.2.5 氯丁橡胶的诞生	6	2.2.1.3 活性自由基聚合	35
1.3.2.6 聚异丁烯和丁基橡胶的问世	6	2.2.1.4 自由基聚合在合成橡胶中的应用	36
1.3.3 迅速发展期	7	2.2.2 离子聚合	38
1.3.3.1 第二次世界大战中的合成橡胶工业	7	2.2.2.1 负离子聚合	39
1.3.3.2 第二次世界大战后至 20 世纪 50 年代末的合成橡胶工业	8	2.2.2.2 正离子聚合	50
1.3.4 成熟期	9	2.2.3 配位聚合	57
1.3.4.1 合成橡胶重要新品种的诞生	9	2.2.3.1 单体和催化剂	57
1.3.4.2 合成橡胶工业生产继续快速增长	10	2.2.3.2 聚合机理和动力学	60
1.3.5 波折中的发展期	11	2.2.3.3 活性配位聚合	63
1.3.5.1 经历第一次波折的 20 世纪		2.2.3.4 配位聚合在合成橡胶中的应用	64
		2.2.4 共聚合反应	65
		2.2.4.1 无规共聚	65
		2.2.4.2 交替共聚	66
		2.2.4.3 嵌段共聚	68
		2.2.4.4 接枝共聚	69
		2.3 缩合聚合反应	72
		2.4 开环聚合	73

2.4.1 环状单体的聚合能力	73	3.3 合成橡胶性能与结构的关系	116
2.4.2 开环聚合的特点及类型	73	3.3.1 力学性能	116
2.4.3 碳-杂环的开环聚合	74	3.3.1.1 黏弹性	117
2.4.3.1 正离子开环聚合	74	3.3.1.2 应力-应变性能	119
2.4.3.2 负离子开环聚合	74	3.3.1.3 动态力学性能	120
2.4.3.3 配位负离子开环聚合	74	3.3.1.4 磨耗性能	122
2.4.4 环烯烃的开环聚合	75	3.3.1.5 滞后性能	123
2.4.4.1 开环聚合催化剂	75	3.3.1.6 阻尼性质	124
2.4.4.2 开环易位机理	75	3.3.1.7 胎面胶滚动阻力和抗湿滑性	124
2.4.4.3 环烯烃开环易位聚合在合成橡胶中的应用	77	3.3.1.8 动态力学性能的测试方法	127
2.5 聚合物的交联(硫化)反应	78	3.3.2 流变性能	127
2.5.1 化学交联与物理交联	78	3.3.2.1 牛顿流体、非牛顿流体与橡胶的流动性	127
2.5.2 二烯烃类橡胶的硫化	79	3.3.2.2 橡胶熔体的切变性能	129
2.5.3 饱和橡胶的硫化	81	3.3.2.3 橡胶熔体的弹性效应	130
2.5.4 互穿聚合物网络	82	3.3.2.4 橡胶流变性能的分析测试方法	131
2.6 聚合反应实施方法和聚合工艺	83	3.3.3 合成橡胶溶液的性质	132
2.6.1 本体聚合	83	3.3.3.1 橡胶的溶解和溶胀	132
2.6.2 悬浮聚合	84	3.3.3.2 稀溶液中橡胶的形态	134
2.6.3 乳液聚合	84	3.3.3.3 利用稀溶液的特性测定平均分子量	134
2.6.3.1 乳化剂及其作用	84	3.3.3.4 高分子溶液黏度与分子结构的关系	134
2.6.3.2 乳液聚合机理及动力学	86	3.3.3.5 高分子溶液的光散射性质	135
2.6.3.3 乳液聚合新技术	88	3.4 合成橡胶的其他物理性质	136
2.6.4 溶液聚合	94	3.4.1 电学性质	136
2.6.4.1 自由基溶液聚合	94	3.4.1.1 橡胶的极化	136
2.6.4.2 离子型溶液聚合	94	3.4.1.2 介电常数	136
2.6.4.3 配位型溶液聚合	95	3.4.1.3 介电损耗	137
参考文献	95	3.4.1.4 其他电学性质	137
第3章 合成橡胶的结构与性能	99	3.4.2 光学性质	138
3.1 概述	99	3.4.2.1 橡胶的折射率	138
3.2 合成橡胶的结构和基本特征	99	3.4.2.2 橡胶分子的光学各向异性	139
3.2.1 大分子链结构	100	3.4.3 热学性质	139
3.2.1.1 化学组成	100	3.4.3.1 橡胶的热膨胀性	139
3.2.1.2 结构单元的链接方式	100	3.4.3.2 橡胶的热传导	140
3.2.1.3 立体构型	102	3.4.3.3 橡胶的导温系数	140
3.2.1.4 分子的大小与形状	103	3.4.4 声学性质	140
3.2.1.5 分子链的内旋转及其构象	104	3.4.5 气体扩散性质	141
3.2.1.6 分子链的柔顺性	104	3.5 合成橡胶的交联网络结构	141
3.2.1.7 合成橡胶分子链结构特征的影响因素	105	3.5.1 交联机理及结构	141
3.2.1.8 分子链结构的分析方法	109	3.5.1.1 交联反应过程	141
3.2.2 聚集态结构和物理状态	110	3.5.1.2 橡胶的交联机理类型	142
3.2.2.1 大分子间的作用力	111		
3.2.2.2 橡胶的拉伸取向与结晶	112		
3.2.2.3 分子运动与橡胶的物理状态	113		
3.2.2.4 聚集态结构的分析方法	115		

3.5.2 交联方式	143	4.3.3.3 挤出工艺及其影响因素	172
3.5.2.1 硫黄的交联方式	143	4.3.3.4 各种橡胶的挤出特性	173
3.5.2.2 其他类型的交联方式	144	4.3.3.5 挤出技术的新进展	174
3.5.3 交联网络结构与性能的关系	146	4.3.4 压延	174
3.6 橡胶的老化	147	4.3.4.1 工艺和设备	174
3.6.1 老化机理	147	4.3.4.2 压延原理	175
3.6.1.1 橡胶的自动氧化机理	147	4.3.4.3 压延工艺及其特点	176
3.6.1.2 臭氧老化机理	148	4.3.4.4 压延技术的新进展	179
3.6.2 橡胶的热降解	148	4.3.5 注射	179
3.6.3 橡胶的化学降解	148	4.3.5.1 注射过程与原理及其技术 要求	180
3.6.4 橡胶结构对氧化的影响	150	4.3.5.2 典型的注射设备	180
3.6.4.1 橡胶生胶结构对氧化的 影响	150	4.3.5.3 注射工艺	181
3.6.4.2 硫化胶结构对氧化的影响	150	4.3.5.4 注射技术的新进展	185
3.6.5 橡胶的机械疲劳	151	4.3.6 硫化和交联	185
参考文献	151	4.3.6.1 硫化(交联)体系的选择	185
第4章 合成橡胶的加工技术	154	4.3.6.2 硫化历程及工艺条件	189
4.1 概述	154	4.3.6.3 硫化特性的测定	191
4.2 合成橡胶的流变性能与加工行为	154	4.3.6.4 硫化方法和典型的硫化设备	193
4.2.1 冷流	155	4.3.6.5 硫化技术的新进展	195
4.2.2 在开炼机辊筒上的行为	155	4.4 橡胶配方设计基础	196
4.2.2.1 包辊行为	155	4.4.1 橡胶配合体系	196
4.2.2.2 断裂特性	155	4.4.1.1 硫化体系	197
4.2.2.3 分子结构参数、加工条件对 断裂特性、包辊行为的影响	156	4.4.1.2 补强-填充体系	198
4.2.3 在密炼机中的行为	157	4.4.1.3 软化-增塑体系	200
4.2.3.1 与开炼机辊筒上行为的相 似性及高速混炼对橡胶分 子结构的要求	157	4.4.1.4 防护体系	200
4.2.3.2 在密炼机中的炼胶状态	157	4.4.2 配方设计原则与方法	201
4.2.4 挤出膨胀与挤出破裂	158	4.4.2.1 配方设计的基本概念	201
4.2.4.1 挤出物胀大	158	4.4.2.2 配方的组成和表达形式	201
4.2.4.2 挤出破裂	159	4.4.2.3 配方设计的技术原则	202
4.3 合成橡胶的基本加工工艺	160	4.4.2.4 配方设计的程序与方法	202
4.3.1 塑炼	160	参考文献	203
4.3.1.1 塑炼与橡胶的可塑性	160	第5章 合成橡胶的改性技术	206
4.3.1.2 塑炼方法	161	5.1 合成橡胶的配合改性	206
4.3.1.3 塑炼设备	161	5.1.1 概述	206
4.3.1.4 合成橡胶的塑炼特性	162	5.1.2 力学性能的改进	206
4.3.2 混炼	163	5.1.2.1 模量、强度和补强	206
4.3.2.1 混炼原理	163	5.1.2.2 磨耗性能和抗磨	207
4.3.2.2 混炼工艺及其影响因素	164	5.1.2.3 疲劳破坏性能和抗疲劳	207
4.3.2.3 混炼技术的新进展	169	5.1.2.4 动态生热性能和降低生热	208
4.3.3 挤出	169	5.1.2.5 补强剂类别及应用	209
4.3.3.1 挤出设备和挤出工艺	169	5.1.2.6 橡胶的纳米增强技术	209
4.3.3.2 挤出过程原理	171	5.1.3 特种性能和功能性性能的改进	211
		5.1.3.1 耐热和耐热老化性能	211
		5.1.3.2 导电或高绝缘性能	212

5.1.3.3 导热性能	213	6.1.4 裂解 C ₄ 抽提 (萃取精馏) 制取 丁二烯生产工艺	241
5.1.3.4 阻燃性能	214	6.1.4.1 基本原理	241
5.2 合成橡胶的共混改性	215	6.1.4.2 二甲基甲酰胺抽提工艺	243
5.2.1 橡胶/塑料共混改性	215	6.1.4.3 N-甲基吡咯烷酮抽提工艺	244
5.2.1.1 共混的热力学和动力学 原理	215	6.1.4.4 乙腈抽提工艺	246
5.2.1.2 橡胶/塑料共混的增容	216	6.1.4.5 三种萃取精馏方法的技术 经济比较	249
5.2.1.3 橡胶/塑料共混物的制备与 相结构	216	6.1.5 正丁烯氧化脱氢法制丁二烯	249
5.2.1.4 橡胶/塑料共混体系及性能	217	6.1.5.1 反应机理	249
5.2.2 橡胶/橡胶共混改性	220	6.1.5.2 Petro-Tex OXO-D 法	250
5.2.2.1 概述	220	6.1.5.3 中国的丁烯氧化脱氢法 制丁二烯工艺技术	250
5.2.2.2 配合剂的分配和相间迁移	220	6.1.6 阻聚剂及其应用	252
5.2.2.3 橡胶/橡胶共硫化	221	6.1.6.1 DMF 抽提工艺的阻聚剂 使用方案	252
5.2.2.4 橡胶/橡胶共混体系与性能	221	6.1.6.2 NMP 抽提工艺的阻聚剂 使用方案	252
5.2.3 橡胶的互穿网络改性技术	225	6.1.6.3 ACN 抽提工艺的阻聚剂 使用方案	253
5.2.3.1 基本原理	225	6.1.6.4 阻聚剂 TBC 和二乙基羟胺 的比较	253
5.2.3.2 类别及应用	225	6.1.7 安全技术	253
5.3 合成橡胶的化学改性	226	6.1.7.1 丁二烯处理过程的安全技术	253
5.3.1 概述	226	6.1.7.2 丁二烯过氧化物的形成及 处理	253
5.3.2 活性端基改性	227	6.1.7.3 丁二烯端聚物的形成与 防止及处理方法	254
5.3.3 加氢改性	227	6.1.7.4 炔烃	254
5.3.3.1 氢化丁腈橡胶	228	6.1.7.5 溶剂毒性	254
5.3.3.2 SBS (SIS) 的氢化	228	6.1.8 废弃物治理	255
5.3.4 卤化改性	229	6.1.9 技术进展	255
5.3.4.1 丁二烯橡胶的氯化	229	6.2 异戊二烯	256
5.3.4.2 乙丙橡胶的卤化	229	6.2.1 概述	256
5.3.5 环氧化改性	230	6.2.2 性质及用途	258
5.3.5.1 丁二烯橡胶的环氧化	230	6.2.2.1 化学性质	258
5.3.5.2 SBS 的环氧化	230	6.2.2.2 物理性质	258
5.3.6 丙烯酸金属盐/橡胶纳米复合 材料	230	6.2.2.3 用途及需求	259
参考文献	231	6.2.3 工业生产方法	260
第 6 章 单体的生产	235	6.2.3.1 历史上采用过的方法	261
6.1 丁二烯	235	6.2.3.2 裂解汽油抽提法	265
6.1.1 概述	235	6.2.3.3 烯醛合成法	270
6.1.2 生产现状	235	6.2.3.4 各种合成方法的技术经济 性比较	273
6.1.2.1 生产能力及产量	235	6.2.4 阻聚剂	275
6.1.2.2 中国丁二烯生产技术发展 概况	237	6.2.5 贮运及安全技术	275
6.1.3 性质、用途及技术规格	238		
6.1.3.1 物理性质	238		
6.1.3.2 化学性质	238		
6.1.3.3 用途	239		
6.1.3.4 技术规格	240		