

任 治 編

桐油合成橡胶

科技卫生出版社

內 容 提 要

橡胶的应用,现在愈来愈广,根据国内情况,合成橡胶迫切需要大量发展。本书介绍作者在中华油脂厂試驗成功的聚酯类合成橡胶,方法简单,容易制造。先从桐油水解或皂化后酸解,得到桐油脂肪酸,再在真空分馏中得到六个碳的环状二聚物(二元羧酸),再和乙二醇起酯化作用,并行縮合,即成橡胶,可以硫化。惟須用超速促进剂(T. M. T. D.)。本书可供合成橡胶厂、油脂厂、塑料厂技术人员及有机化学工学院师生参考之用。

桐 油 合 成 橡 胶

編 者 任 治

科技卫生出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业许可証出093号

上海市印刷五厂印刷 新华书店上海发行所总經售

开本787×1092 1/32 印张15/16 字数24,000

1959年1月第1版 1959年1月第1次印刷

印数1—4,000

統一書号: 15119·1097

定价:(十二)0.13元

目 录

(一) 緒言	1
(二) 桐油概述	3
(三) 桐油合成橡膠的理論根据	4
(四) 桐油合成橡膠的實驗室制法	8
(五) 桐油合成橡膠的工业制法	12
(六) 桐油合成橡膠的副产品及其利用	18
(七) 桐油合成橡膠的性能和国外同类型橡膠的比較	20
(八) 桐油合成橡膠的用途	25
(九) 桐油合成橡膠的成本估計	27
(十) 結語	28
参考文献	30

橡胶的应用，现在愈来愈广大，成为人类物质生活上不可或缺的资料。其制品种类，已超过三万种以上，我们每天生活中几乎都要接触到，象胶鞋、雨衣、车胎、电缆、笔杆等等。其他我们所不常见但密切关联着我们生活上的则更多，如轧米用的滚筒、印染用的滚筒，机器上的各种各样零件，不胜例举。非但如此，在国防上的应用，亦极为广大，一只 35,000 吨的兵舰，所需橡皮零件，要 68,000 公斤橡胶，一部 28 吨的坦克，需用 800 公斤的橡胶，而一部 2.5 吨的汽车，需用的零件，要 240 公斤的橡胶^[1]。

目前天然所产的橡胶，几乎都从东南亚群岛及马来亚半岛上所栽种的巴西橡胶树上所得。我国的海南岛上，虽经移植橡胶树，不久亦可有产品，并产有属于蒲公英属的橡胶草，但由于国内工业的跃进，橡胶的需要，也随着不断的增长。为了保证社会主义建设的物质基础，为了保证利用本国原料，以供应橡胶制品的需要，因此用化学合成方法，生产各种类型的人造橡胶成为目前努力的方向。苏联成为第一个建立大规模合成橡胶工业的国家，苏联的学者，在这一方面有着光辉的成就。同时由于合成橡胶的重要性和它的作用，世界各国的学者，也纷纷研究，并且都建立了合成橡胶工业。

现在已有的合成橡胶类型，是多种多样的，理论并不限制这种多样性，由实际来证明，许多合成的类似橡胶材料，能很有效地代替了天然橡胶制造各种橡皮制品，并且扩大了橡胶的应用

範圍。合成橡膠與天然橡膠在性能上的比較，一般地說來，硫化過的天然橡膠，在彈性以及在滯疲現象時，其能的消耗和發熱等方面，均較硫化過的合成橡膠為小，在伸長率，抗拉強度，耐磨強度和絕緣性方面，二者相差不多，但在耐陳化，耐光，耐火，不透氣，耐溶劑，油脂，化學品等作用的強度來講，則硫化過的合成橡膠，優於硫化過的天然橡膠^[2]。

合成橡膠，各有各的特點，亦各有各的缺點，正如 H. И. 斯米爾諾夫在他的“合成橡膠”一書中所說的：“任何一種目前已有的合成橡膠，不可能完全類似天然橡膠那樣萬能的，在製造個別的橡皮製品時，合成橡膠的缺點，在很多情況下，可由準確的選擇橡膠（這里面有很大的範圍），建立所選用橡膠的規定合理的加工條件，及準確的挑選橡皮配合劑之拼料所彌補”。“如果任何合成橡膠，只要其性質之一能較優於天然橡膠時，則這種產物，在製造新的或改進以往製品性質方面，就可能擴大其在橡皮工業上的應用。合成橡膠的進步意義，就在這裡”。非但如此，作者並指出：“合成橡膠生產的進步，是不可能停止的，因之天然橡膠無論在價值上、性質上、甚至最有利的條件上，都還是不可能與合成橡膠相競爭的”。

●我國的有機化學工業，正在迅速發展，如丁二烯類，丁苯類，丁腈類等的合成橡膠均將建立工業生產。但這些產品的工藝過程比較複雜，設廠規模亦較巨大。我們曾試驗過一種屬於聚酯類的合成橡膠^[3]；在性能上雖然沒有象以上幾項的合成橡膠優越，但亦有它的長處，製造容易。在國外，亦有相當數量的生產。所採用的原料，在國外為豆油，亞麻仁油^[4]，而我們則利用我國的特產桐油。我們經過將近一年的摸索，獲得一些初步經驗，為特將各項資料加以整理，提供有關方面作為參考。

(二) 桐油概述

桐油产自桐油树，该树属大戟科的油桐属，为我国的特产，发现得甚早，其最初的历史已不可考。唐本草拾遗称为罌子桐，大致在唐朝时即有。桐油树俗称三年桐，因为生长极快，自播种三、四年后即能开花结实，结实最多为第五至第十二年间，过此渐少，至三十年后即自行衰老，桐油的来源即从桐树果实中得来。

桐油在我国的产域很广，中部地方，长江流域一带，以及广西、云南、贵州等地均有栽植，产量极大^[6]，以四川、湖南、湖北、浙江等为主要产区。桐油在国际上一般的规格为^[6]：

比重(15.5°C)	0.9400~0.9430
酸值(最高)	8
皂化值	190~195
不皂化物(最高)	0.75%
碘值(威支法、最低)	163
折光率(25°C)	1.5165~1.5200
热试验(白氏最高)	12分钟
(华氏最高)	8分钟

注：华氏试验法以直径6吋之金属锅1只，称取桐油100克，在四分钟内热至282°C，以后使温度不变，继续搅动，记录正确时间，纯粹桐油应在7 $\frac{1}{2}$ 分钟以内，凝成固体。

桐油中如掺入其他油类时，折光指数、碘值均受影响，尤其在热试验的胶化时间则将延长，例如：掺入10%豆油或其他干性油时，在白氏热试验中，胶化时间将延长2.5~3分钟，其胶化物亦将成为粘性，不如纯桐油为一干而不粘的胶体。又在华氏热试验中，如纯桐油凝成的固体，以刀割之，应不粘刀，压之应如面包之成粉碎状，如掺有其他油类，则凝成固体之时间加长，且割时粘刀，压之不成粉碎状。

桐油又有 α 及 β 二种类型, 天然所产的都是 α 型, 但如經日光照射或受硫、硒等作用即会慢慢地轉变为 β 型, α 型桐油在常温下为液体, 而 β 型則为白色固体, 融点为 62°C [7]。

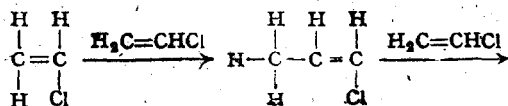
桐油的成分, 根据分析, 大致如下:

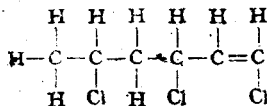
桐油成分%	(一)	(二)	(三)	(四)
軟脂酸	3.7	}	3.3	4.7
硬脂酸	1.2			4.7
油 酸	86.4	13.6	3.0	4.0
亞麻酸		}	9.7	8.7
桐 酸			72.8	74.5

(三) 桐油合成橡胶的理論根据

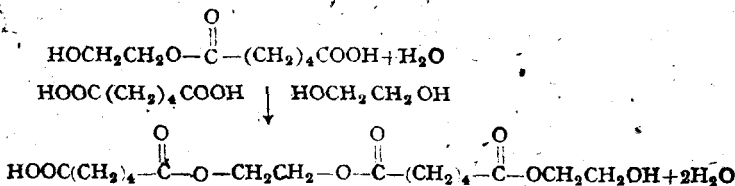
各种橡胶类似物的基本结构都需有长的、成直綫状的分子排列^[8]; 要得到上述的结构就非将各个单独分子互相連結組合不可, 这就是所謂聚合。而連結組合的状态, 又需是直綫状的, 所以在聚合的时候, 还要在各方面的条件上加以准确的控制。分子間如連結得不多, 成品的任何一方面的性能都差; 如連結得太多, 在将后的操作上将感极度困难; 排列的状态如成直綫的, 那末, 在扯断强度、彈性、伸度等均好; 如成交叉状, 或网状的, 那末扯断强度, 彈性, 伸度等均差。

聚合的进行有二种型式^[9], 一种称为添加聚合(簡称聚合), 另一种称为凝縮聚合(簡称縮合)。添加聚合发生在各个分子中含有不飽和双鍵間的互相連結, 如氯乙烯的聚合:





凝縮聚合則发生于各別分子中各含有二个或二个以上的作用团，因这些作用团之間的作用而縮合的，同时并能产生因作用而生出来的简单物质如水、盐、氯化氢等。如乙二醇和己二酸的縮合，一个分子中有二个OH的作用团，一个有二个COOH的作用团，縮合时生出来的是水：



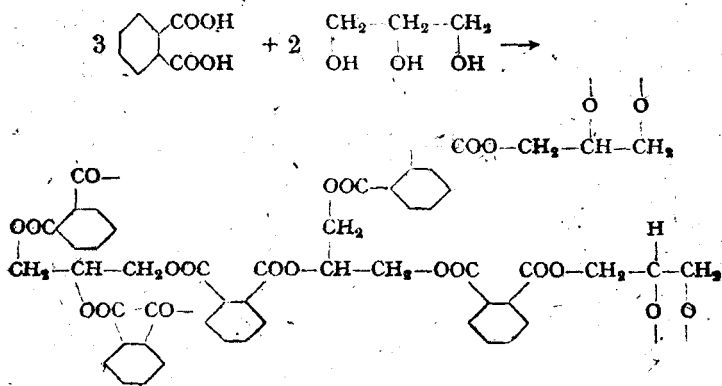
在凝縮聚合中如各別分子間各含有二个能互相作用的作用团时，根据聚合学说中作用团的理論^[10]，縮合时的排列应为直綫的，因为他們的平均作用团为2：如上述的乙二醇和己二酸：

$$\text{平均作用团} = \frac{\text{总共有作用团}}{\text{总共有作用分子}} = \frac{2+2}{1+1} = \frac{4}{2} = 2$$

若一个分子含有二个作用团，而另一个含有三个作用团时，則排列上应为网状的，因为它們的平均作用团大于2，如苯二甲酸和甘油的縮合根据方程式的平衡，要三个苯二甲酸的分子和二个甘油的分子才能使作用完成，所以，它們的平均作用团为：

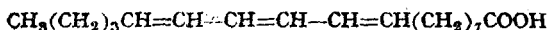
2.4

$$\text{平均作用团} = \frac{\text{总共有作用团}}{\text{总共有作用分子}} = \frac{2 \times 3 + 3 \times 2}{3 + 2} = \frac{6 + 6}{5} = 2.4$$

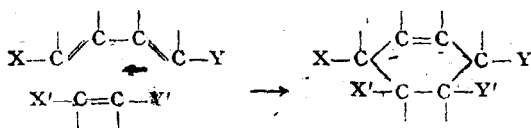


成直綫狀排列的聚合物，属于热塑型，而网状排列的，则为热固型。

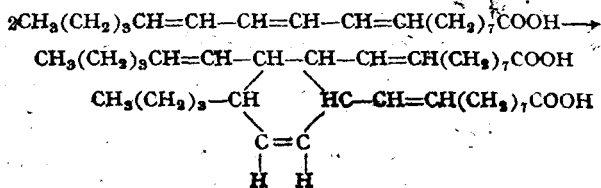
如将桐油水解或皂化后酸解以制得桐油脂肪酸，其中主要成分为桐酸。桐酸的结构式为：



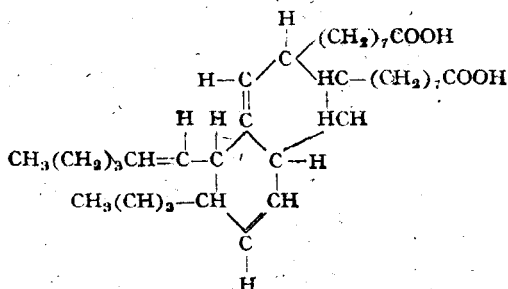
当其在加热的状况下，葛柏米欧(Kappelmeir)^[11]设想其为添加聚合，成为六个碳的环状体二聚物：



嗣后柏蓝特里(Bradley)^[12]经过了详细的分析，确定了葛氏的设想。桐酸在惰性气体下加热变成：

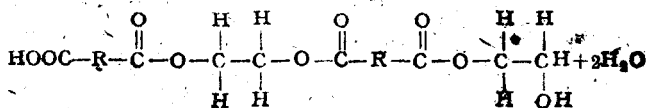
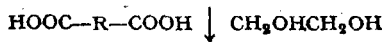
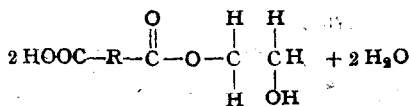
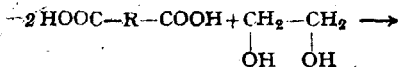


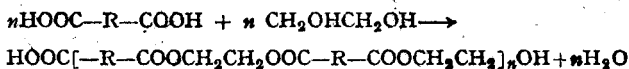
其中并有下列二聚物的存在:



至于加热时间的再延长,或温度过高时,就更有三聚物的出现,不过,在操作上控制完善,可以避免多量的三聚物,如在有水加压下的聚合等等^[13]。

如将上述的二聚物,和桐油中其他不可聚的脂肪酸,用真空分馏,以得纯种的二聚物,于是和乙二醇起酯化作用,并行缩合,其平均作用团应为2,根据前述的作用团理论,应成一直线状的排列,并应是属于热塑型的聚合物,其反应式如下(简便起见,将R代表桐酸二聚物的主要结构)





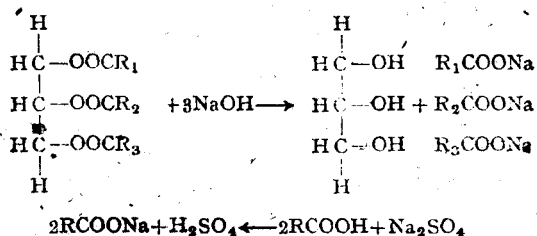
因此，在分子排列上与一般的合成橡胶相似，至于在二聚物中残留下来的不饱和双键^[14]，就可以和硫起作用，与一般橡胶的硫化一样。

(四) 桐油合成橡胶的实验室制法

一、桐油脂肪酸的制法

桐油 200 克，乙醇 350 毫升与固体苛性钠 44 克(溶于 160 毫升的水中)在圆底烧瓶中回流 1/2 小时，稍冷取出，用稀硫酸分解，即得桐油脂肪酸，冷却后为一黄色固体的结晶物。

反应方程式：



$\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 代表桐油所含的各种不同脂肪酸。

需用材料：

圆底烧瓶、回流管、酒精灯、桐油、乙醇、苛性钠、硫酸。

注意事项：

(甲) 桐油钠皂的乙醇溶液，必须冷到 40~50°C，方可加入稀硫酸，否则极易沸溅。

(乙) 必须用稀的硫酸，约 10% 左右，否则容易破坏制品。

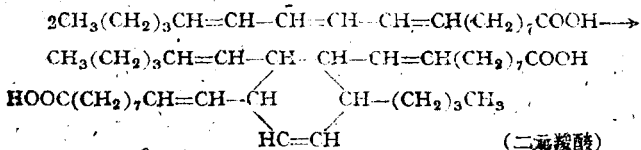
(丙) 硫酸分解后所得的脂肪酸須用热水洗濯数次, 以洗去残余的硫酸, 因为在以后的高温聚合下, 稀酸成为浓酸, 容易生破坏作用。

(丁) 乙醇为易燃物, 操作时需注意安全問題, 最妥为在水浴鍋上操作。

二、桐油脂肪酸的初步聚合(即二元羧酸的制法)

桐油脂肪酸在三口燒瓶內通入二氧化碳气体, 排除瓶中空
气, 并繼續通入, 阻止空气入內二氧化碳以大理石加盐酸即得,
但需要經過干燥管以去除其中水分, 否則在以后的高温下, 易起
爆濺。于是逐渐加热到 300°C , 維持半小时, 此时桐油脂肪酸中可
聚合的已大部聚合为二元羧酸, 但因其中仍包含有不能聚合的
脂肪酸, 故称之为粗制二元羧酸, 为一綠褐色的液体。

反应方程式:



需用材料:

三口燒瓶, 溫度計, 三角燒瓶, 安全漏斗, 干燥管, 酒精噴灯,
盐酸, 大理石, 玻璃管。

注意事項:

(甲) 桐油脂肪酸內主要成分为桐酸含有三个不飽和的双
鍵, 所以在高温下很易与空气中的氧起作用, 因此需用
二氧化碳将空气排出。

(乙) 二氧化碳的出口应通入有水的燒杯內, 以免空气进入,
但宜再装一真空过滤瓶, 以防止万一燒瓶中的水因三

口瓶中的溫度下降而发生倒吸，因为高溫的液体突然遇到冷水容易发生危險。

三、粗制二元羧酸的精制

将上述綠褐色的液体，放入蒸餾瓶內，用真空泵抽出空气，至 10 毫米，加热到 240°C 左右，未聚合物即逐步餾出，剩在瓶內的即为精制之二元羧酸。餾出物的重量約为加入物的 40% 左右。此項步驟为整个制造步驟中的主要关键之一。倘不能分餾淨純，以后的制品即成一軟而粘的聚合物，在橡胶工业中的混合車上不容易操作，硫化物的性能很为低劣。精制的二元羧酸，为一褐色极粘的厚液体，可拉成絲。

需用材料：

真空泵，蒸餾瓶，溫度計，空气冷凝管，玻璃管，真空过滤瓶，丁字管，真空表，酒精噴灯。

注意事項：

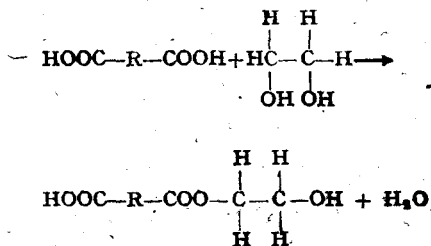
- (甲) 在實驗室中因为不能蒸餾瓶內通入过热蒸气，所以在蒸餾时很易沸溢，此处的控制較为困难。
- (乙) 真空表的装置，一方面可以記錄真空度，一方面可以檢查蒸餾瓶系統內有无漏气地方。

四、二元羧酸的酯化及聚合

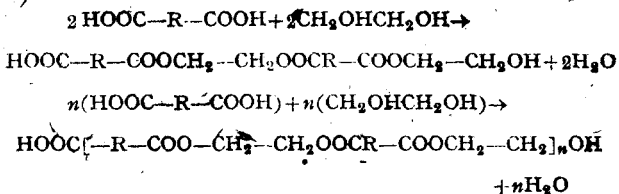
二元羧酸在蒸餾瓶中加入其重量 11% 的乙二醇及 1% 的氯化鋅，通入二氧化碳气体，排除空气，加热至 175°C 开始酯化，酯化时有水分析出，維持約四小时酯化完成。将蒸餾瓶装入油浴鍋內，油温为 $200\sim 220^{\circ}\text{C}$ ，进行聚合，并用真空泵以抽出其中因聚合而生的水，聚合至瓶內的聚合物干而不粘手为止，聚合時間的长短主要視真空度的高低及水分抽出的完全而定，真空度为 5 毫米时約 8 小时可以完成。

反应方程式

(甲)酯化：为简便起见，以R代表二元羧酸中的主要结构。



(乙)聚合的进行：



需用材料：

蒸餾瓶，溫度計，油浴鍋，空氣冷凝管，真空過濾瓶，T字管，真空表，真空泵，安全漏斗，三角燒瓶，乾燥管，燒杯，鹽酸，大理石，乙二醇，氯化鋅，酒精噴燈。

注意事項：

- (甲)無論進行酯化或聚合，裝置時必須注意：讓反應瓶內的水分可以很快地流出，這樣反應就快。
- (乙)油浴鍋內的用油因為溫度較高，宜用過熱汽缸油，一般油類在 200°C 以上容易生煙。
- (丙)聚合完成後不能在熱的時候取出，因為在高溫下和空氣接觸時，表面容易起氧化，發生焦黑。

(丁)真空度越高越合理，在150毫米的真空度下制品往往粘而发生焦黑现象。

(五) 桐油合成橡胶的工业制法

桐油合成橡胶的工业制造，我們曾利用厂中现有设备，进行试制，结果尚为满意，其情况亦与化驗室所制得者，无大差别，經过程序为明瞭起见，列图如左。

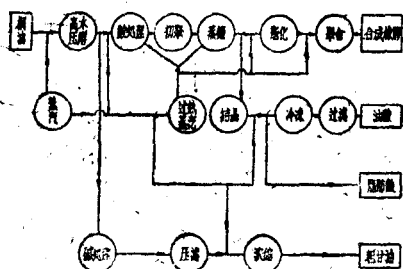


图1 桐油合成橡胶經过程序

过程序为明瞭起见，列图如左。

图1表示主要操作过程。高压水解、蒸餾、酯化聚合之操作詳細情况，以及制造过程中某些中間物之测定方法，均分別加以說明。

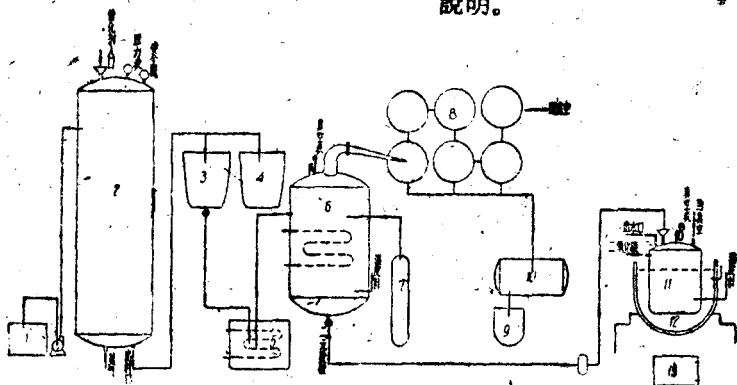


图2 桐油合成橡胶流程

1. 原料儲桶 2. 水解桶 3. 桐酸洗滌 4. 甘油水儲桶 5. 桐酸貯桶
6. 真空蒸餾鍋 7. 二氧化碳貯瓶 8. 空气冷凝器 9. 脂肪酸貯桶
10. 脂肪酸貯桶 11. 脂化聚合鍋 12. 油浴鍋 13. 加熱炉

一、高压水解

桐油由泵打入高压水解锅，锅盖上有加入催化剂的进口，由此口加入氧化锌。氧化锌的量为桐油重量的1%。然后通入蒸气，锅内的冷空气被蒸气所排挤，亦由此口逸出，至蒸气逸出时，将阀闭紧。我厂高压锅在7个大气压条件下操作，经二十四小时，分解完成。将蒸气进口阀闭紧，待锅内压力降低为3个大气压时，放出甘油水和桐油脂肪酸。

甘油水中，须加入1%左右消石灰，以去除其中夹杂的脂肪酸，未处理前之甘油水为米白色的混浊液，处理后即变为清淨的淡黄色液体，其下有白色沉淀物，即为未作用的消石灰和脂肪酸的钙皂。将上层甘油水移入蒸发桶中，以蒸去水分至 26°Bé 时，即为粗制甘油。

桐油脂肪酸中，因加入氧化锌关系，内中含有锌皂，故需用稀硫酸中和，以分出脂肪酸，用热水洗去硫酸后，即行初聚。

二、桐酸初聚

桐酸的初步聚合成二元羧酸，即在蒸馏釜中进行，先通入二氧化碳，然后加热至 300°C ，维持半小时，遂行蒸馏。

三、蒸馏

蒸馏目的，为去除桐油脂肪酸中不能聚合的部分，我厂采用的蒸馏方式为减压下的蒸气蒸馏。蒸馏锅及空气冷凝部分均系不锈钢制。加热以过热蒸气通入锅内的盘管中加热。操作时真空度为60毫米左右，至 250°C 时即逐步馏出，在 $260\sim 270^{\circ}\text{C}$ 时馏出最快，至 280°C 时馏出物即大行减少。如将温度继续提高至 300°C 时馏出物亦少，而颜色则极深。一方面真空泵的排气口中则逸出刺激强烈的辣味。锅内所存的二元羧酸已被裂化。故操作温度以至 $280\sim 285^{\circ}\text{C}$ 为止，馏出物约为加入物的40%。至锅

內溫度冷降至 100°C 即應停止真空抽吸，將二元羧酸放出，否則過冷時，二元羧酸的粘度太大，不能放出。

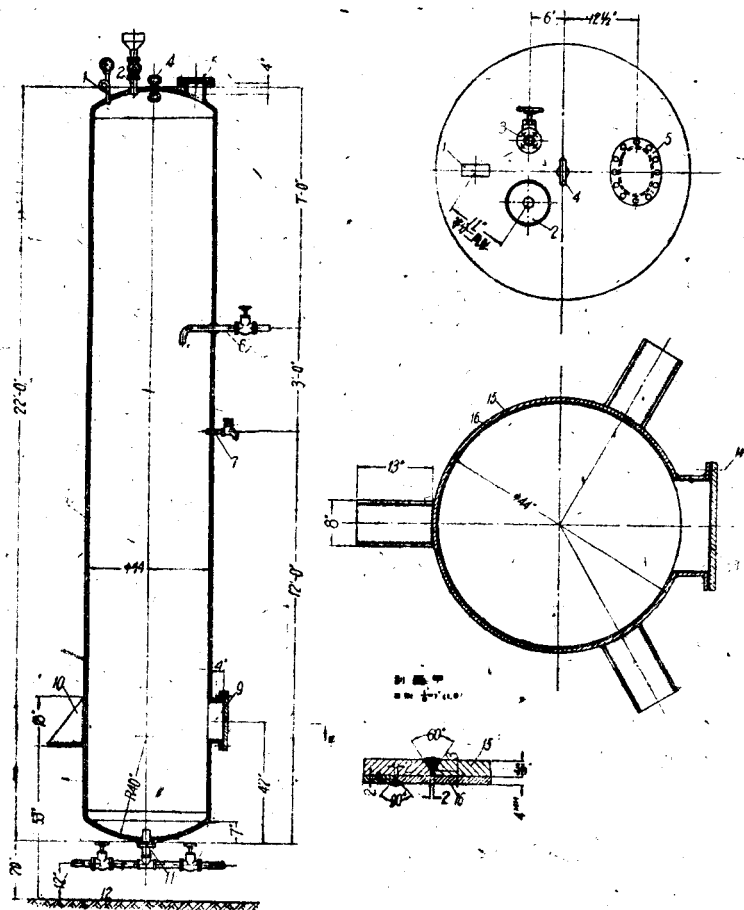


圖3 油脂分解爐