

国外合成橡胶 生产现状

[苏] O. B. 李特文 著

化学工业出版社

目 录

前言

国外合成橡胶产品种类及生产规模	3
目前合成橡胶种类	3
生产规模及需要量	5
普通合成橡胶	10
丁二烯和苯乙烯乳液共聚合的组份	11
丁二烯和苯乙烯共聚配方及条件	16
低温聚合丁苯橡胶	17
聚合工艺过程	17
超速聚合作用	18
橡胶析出工艺	19
丁苯橡胶的种类及牌号	20
丁苯橡胶的性质	23
特种合成橡胶	28
特种丁苯橡胶	29
丁腈橡胶	29
氯丁橡胶	31
聚异丁烯	34
丁基橡胶	35
聚硫橡胶	37
有机硅橡胶	38
丙烯酸橡胶	40
聚氨基甲酸酯橡胶	41
乙烯基吡啶橡胶	43
含氟橡胶	44
氟磺化聚乙烯	46
合成胶乳	47
氯丁胶乳	48
丁苯胶乳	50
丁腈胶乳	54
聚硫胶乳	56
合成橡胶生产的发展远景	57
参考文献	64

前 言

苏联共产党第二十次代表大会关于苏联第六个五年计划的指示中规定化学工业最重要的任务之一是充分利用石油气、天然气及石油产品来生产合成橡胶、合成酒精及其它化工产品，以便在第六个五年计划内能完全利用合成材料代替工业用粮食。指示中规定合成橡胶产量将增加 1.2 倍，同时将增加和扩大机器制造业、无线电工程及其它国民经济部门用的各种合成材料的产量和品种。

就苏共二十次代表大会提出的许多重大的任务来看，研究国外合成橡胶工业生产的现状及其技术发展路线是很迫切的。着重地分析合成橡胶生产部门现代科学技术发展趋势，使我们能够了解并利用那些对我们有实用价值的国外合成橡胶工业生产经验。

编写本书时，除了其它资料以外，还参考了 1954—1956 年由作者领导的化学工业部技术委员会专家小组编写的关于分析国外合成橡胶生产部门的科学技术发展现状与趋势的评论。其中还利用了 H. A. 费尔莫尔和 A. E. 卡拉乌斯编写的关于乳液聚合方面的工艺学和 H. П. 阿普赫亨编写的关于特种合成橡胶的评论。

国外合成橡胶产品种类及生产规模

目前合成橡胶种类

橡胶是国民经济中具有重大意义的材料之一。它的用途极为广泛。目前所出产的橡胶制品名称达36,000种之多。这些橡胶制品应用于工业、交通运输、农业等各个部门，以及日常生活中。

合成橡胶的大规模工业生产是于1932年在苏联最先开始的，以后到1937年，即第二次世界大战开始之前在德国以及在第二次世界大战期间(1942—1944)在美国和加拿大才相继出现。至今情况仍然如故。合成橡胶工业比较发达的仍旧是苏联、美国、加拿大及民主德国。西德所生产的合成橡胶数量则很少。

目前合成橡胶的种类及类型众多。但根据它的应用范围大致可以分为两类：一类是用来制造汽车、飞机的轮胎和大型轮胎，以及其他大量橡胶制品；另一类是具有特殊性能的特种橡胶，它们用来制造特定条件下使用的橡胶制品。近十年来合成橡胶的种类有着迅速增加。

表1 所列为工业生产的几种主要合成橡胶⁽³⁾

此外，小规模，一般是实验性生产一些其他特殊用途的橡胶。

1. 聚氨基甲酸酯橡胶 其未填充胶料具有很高强度和很高的耐磨性，但应用温度范围较窄。

2. 氯硫代聚乙烯 该橡胶具有很高的化学稳定性，特别是耐臭氧和良好的耐热性。

3. 氟有机橡胶 它是一种耐油和耐热的特殊类型的橡胶。

4. 丙烯橡胶 它也属于耐油和耐热的橡胶。

5. 丁溴橡胶 它与丁基橡胶一样具有高气密性和化学稳定性，所不同的就是它能与其他类型的橡胶相结合并进行硫化。

合成橡胶主要种类

表 1

聚合物类型	橡胶名称	单 体	应用范围
丁二烯聚合物	聚丁二烯橡胶	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (丁二烯)	普通橡胶
丁二烯和苯乙烯共聚物	丁苯橡胶	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 +$ (丁二烯) $+ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ (苯乙烯)	普通橡胶
丁二烯和甲基苯乙烯共聚物	丁二烯甲基苯乙烯橡胶	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 +$ (丁二烯) $+ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_5$ (甲基苯乙烯)	普通橡胶
丁二烯和丙烯腈共聚物	丁腈橡胶	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 +$ (丁二烯) $+ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ (丙烯腈)	特种橡胶, 耐汽油及耐油性能较高
氯丁二烯聚合物	聚氯丁二烯橡胶	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\quad \quad \quad \text{Cl}$ (氯丁二烯)	特种橡胶, 亦可作普通橡胶用
异丁烯聚合物	聚异丁烯	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ (异丁烯)	特种橡胶, 化学稳定性较高
异丁烯和异戊二烯共聚物	丁基橡胶	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} + \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (异丁烯) (异戊二烯)	特种橡胶, 化学稳定性和气密性能较高
聚硫	聚硫橡胶	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_x$ (二氯乙烷) (多硫化物)	特种橡胶, 耐汽油和耐油性较高
硅氧烷聚合物	硅橡胶或硅醚橡胶	$\begin{matrix} \text{R} \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{matrix}$	特种橡胶, 耐热性能较高

6. 丁吡橡胶 它具有良好的化学稳定性、耐油性及耐高温等性能。

除各种固体橡胶外, 还生产各种不同品种的合成胶乳。

目前所生产的任何一种合成橡胶总的性能均与天然橡胶类似, 而且某些极其相近。然而每种合成橡胶的某种或若干种性能通常是优于天然橡胶, 这就是合成橡胶在各个使用部门中比天然橡胶优越所在。例如, 丁腈橡胶在耐油和耐汽油方面大大超过天然橡胶;

丁基橡胶在化学稳定性方面远远超过天然橡胶，硅橡胶在耐热性方面超过天然橡胶等等。

唯一的一种天然橡胶就能满足橡胶工业需要的时代已经一去不复返了。在现代技术发达，橡胶制品种类不断增加的情况下，天然橡胶是“万能”的论调早已过时了。而是必须研究并掌握在某种或若干种或全部性能超过天然橡胶的各种特殊性能的合成橡胶。院士C.B.列别捷夫在世时曾这样的形容过它：“合成橡胶是多彩无边的源泉。理论无法估及这源泉的边际。因为每一种新的橡胶都是独特性能的代表者，橡胶工业除利用天然橡胶外，同时利用合成橡胶在性能选择方面将获得它现在还达不到的自由”。

由于具有特殊性能合成橡胶的出现，解决了几十年来很多连最好的天然橡胶也解决不了的技术问题。例如，得到高度耐油、耐汽油及耐高温等的橡胶。

生产规模及需要量

1938至1956年间各主要资本主义国家橡胶(天然和合成)生产规模及需要量如表2、3、4所列数据所示^[163]。

各资本主义国家天然橡胶输入总量

表 2

(千吨)

年 份	美 国	加 拿 大	英 国	法 国	西 德	输入总量
1938*	440.0	25.0	109.0	59.0	100.0**	970.0
1943	35.0	20.1	68.5	0.4	7.1	365.8
1944	99.7	6.5	34.5	0.1	—	274.3
1945	1310.0	6.0	37.3	4.3	—	254.0
1946	402.7	11.8	238.3	57.5	2.0	840.8
1947	695.2	35.1	111.6	65.0	12.7	1249.7
1948	740.2	43.4	189.6	85.4	49.7	1529.1
1949	664.8	40.6	157.3	91.7	84.7	1536.7
1950	808.3	47.0	225.5	97.0	91.9	1821.2
1951	743.6	48.8	301.2	125.8	90.4	1930.5
1952	815.4	36.7	197.5	113.0	99.9	1841.5
1953	649.0	42.4	219.0	109.6	116.1	1755.2
1954	599.0	43.0	239.0	127.0	138.0	1783.0
1955	635.0	50.0	275.0	141.0	155.0	1933.0
1956	577.0	43.9	179.0	136.0	132.5	1910.0

*1938年——是需要量数据，不是输入量。

**全德国的。

为了鉴定各国掌握合成橡胶的水平可以引用下列的数据。1953年合成橡胶在橡胶总需要量(天然橡胶+合成橡胶)中的比重:美国53%; 加拿大49%; 法国10%; 西德10%; 英国2%; 日本2%(1963)。

各资本主义国家合成橡胶总产量
(千吨)

表 3

年 份	美 国	加拿大	德国 *	合 计
1938	1.0	—	0.5	6.0
1943	235.5	2.6	117.6	355.6
1944	776.3	35.4	103.3	915.0
1945	833.5	46.5	—	880.0
1946	751.9	51.8	5.7	809.4
1947	516.8	43.0	8.4	568.3
1948	496.2	41.1	3.4	540.7
1949	400.1	47.4	—	447.5
1950	483.8	59.4	—	543.2
1951	858.7	63.3	0.9	922.9
1952	811.4	75.5	5.0	891.9
1953	862.0	82.2	6.3	950.6
1954	633.0	88.0	7.0	728.0
1955	919.0	102.0	11.0	1065.0
1956	1079.6	120.7	10.7	1211.0

*1945年以后的数据是西德的。

目前合成橡胶的生产规模要算美国最大。1955年它的工厂的生产能力超过了127万吨。美国所生产的各种合成橡胶和胶乳的品种也较多(表5)。各种类的橡胶和胶乳是根据所采用的单体及其比例、聚合的方法和配方、填充剂之多寡、防老剂类型、塑性大小及其他技术指标来区别的。

产量最大的是乳液丁苯橡胶,它占合成橡胶总产量的80%以上。其次大量生产的是氯丁橡胶和丁基橡胶。

1954年美国生产了40种以GR-S命名的丁苯橡胶,它们是根据制造条件、填充剂之多寡、填充剂的成分等来加以区分的(表6)。

各资本主义国家合成橡胶需要总量
(千吨)

表 4

年 份	美 国	加 拿 大	英 国	法 国	德 国*	所有资本主义 国家合计数
1943	173.6	3.7	3.4	10.4	89.9	297.2
1944	575.7	25.1	42.4	5.5	81.2	749.3
1945	704.7	36.5	64.8	17.7	22.9	878.9
1946	773.9	30.1	30.6	29.2	12.0	927.1
1947	568.6	29.6	2.8	12.8	8.0	635.0
1948	443.2	20.8	2.6	7.5	4.5	487.7
1949	431.0	18.4	2.4	8.4	2.3	457.0
1950	546.9	22.9	2.8	7.5	3.4	589.3
1951	758.7	26.8	9.7	8.7	4.4	812.5
1952	807.0	34.1	5.0	11.4	9.2	884.7
1953	824.0	36.5	5.3	13.1	11.1	909.0
1954	647.0	30.0	9.0	14.0	17.0	752.0
1955	909.0	40.0	20.0	19.0	25.0	1080.0
1956	888.0	49.0	40.0	32.0	35.0	1151.0

* 1945年以后的数据是西德的。

1955年美国商品合成橡胶的品种

表 5

合 成 橡 胶 种 类	生产能力 (千吨)	生产量 (千吨)	%
丁苯橡胶(填充橡胶中的油量未计算在内)	930	737	80.2
丁基橡胶	91	56	6.1
氯丁橡胶	102	93	10.1
丁腈橡胶	41	33	3.6
总 计	1164	919	100.0

1955年美国生产了737,000吨丁苯橡胶,其中未填充的504,000吨,填充的(即加油、碳黑及碳黑和油混合的)233,000吨。前者299,000吨是低温聚合的,205,000吨是热聚合的。后者223,000吨是低温聚合的。

美国加油橡胶的产量一年比一年增长,1953年加油橡胶只生产了160,000吨,而1955年就生产了169,000吨,即占丁苯橡胶总产量的24%左右。为了生产加油橡胶改建了6个年产240,000吨的工

厂(86)。預計到1960年加油橡膠的比重將增加到50%。

並認為要使加油橡膠的比重達到50%只有在提高這些橡膠的質量同時更好地掌握橡膠生產工藝的條件下才能實現。

近幾年來美國加碳黑橡膠的產量(按純橡膠的碳氫化合物計)從1951年的74,000噸下降到1955年的44,000噸,而按橡膠銷售總量計則從101,000噸下降到67,000噸。

美國丁苯橡膠的產量(按純橡膠的碳氫化合物計) 表 6

橡 膠 類 型	年 份					%
	1951	1952	1953	1954	1955	
加碳黑的:						
低溫的	39	50	50	32	40	5.4
高溫的	35	28	14	4	4	0.6
加碳黑橡膠合計	74	78	64	36	44	6.0
加碳黑和油:						
低溫的	8	10	14	13	20	2.7
加油, 低溫的	15	47	105	107	169	22.9
合 計	97	135	183	156	233	31.6
未填充的:						
低溫的	205	191	230	145	299	40.6
高溫的	402	305	229	138	205	27.8
合 計	607	496	459	283	504	68.4
丁苯橡膠 總 計	704	631	642	439	737	100
其中: 低溫的 總 計	267	298	399	297	528	71.6

碳黑加油橡膠的產量(按純橡膠碳氫化合物計)從1951年的8,000噸增加到1955年的20,000噸,或按銷售橡膠總量計則從13,000噸增加到35,000噸。1955年銷售的碳黑橡膠和碳黑加油橡膠的總產量為102,000噸(包括油和碳黑的數量),即占該年度丁苯橡膠總產量的9%。

目前生產10種牌號的氯丁橡膠,它們主要的區別是配方、聚合條件及輔助单体類型有所不同。1955年生產了93,000噸氯丁橡膠。將來新建工廠投入生產後預計增加到110,000噸。

丁基橡膠的年產能力為90,000噸左右。但近年來對丁基橡膠的

需要减少了，因此它的产量也略有下降。1955年美国生产了56,000吨，加拿大生产了21,000吨。

丁腈橡胶的产量不断增长。1953年只生产了20,500吨，而1955年则生产了25,400吨；1960年預計将增加到72,000吨。

耐热硅橡胶及耐汽油聚硫橡胶的生产规模較小（缺乏正确的統計数字）。关于美国主要几种合成橡胶的应用部門数字列于表7和8。

美国各橡胶生产部門对橡胶需要量之比較(%) 表 7

	天 然 胶	天 然 乳	GR-S	丁 基 胶	氯 丁 胶	其 他	合 計
輪胎制品·····	34.3	0.8	55.8	8.9	0.2	—	100
工业橡胶制品·····	25.7	11.0	47.8	1.0	11.1	3.4	100
总需要量	31.6	1.0	53.2	6.4	3.7	1.1	100

美国各种橡胶的应用部門(%)

表 8

	天 然 胶	天 然 乳	GR-S	丁 基 胶	氯 丁 胶	其 他	合 計
輪胎制品·····	74.1	13.9	71.5	95.2	4.5	2.9	68.2
工业橡胶制品·····	25.9	86.1	28.5	4.8	95.5	97.1	31.8
总需要量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

加拿大合成橡胶工业年生产能力約为80,000吨。它所生产的有以《Polysar》命名的各种类型和牌号的丁苯橡胶、丁腈橡胶及丁基橡胶。

民主德国（什科堡 Buna 橡胶厂）合成橡胶生产规模也較大，該厂丁苯橡胶的年产量約为60,000吨。

1955年西德生产了11,000吨合成橡胶。預計新的丁苯橡胶厂投入生产后年产量将可达到45,000吨。

在其他国家还没有大规模生产合成橡胶。

普通合成橡膠

各資本主義國家主要的普通合成橡膠是丁苯橡膠，它是以水乳液共聚而得的。主要生產過程如下：即先制取单体混合物（丁二烯和苯乙烯）的水乳液，然後進行聚合；將未參加反應的单体驅除，把制得的膠乳進行凝聚析出聚合物。然後將聚合物進行洗滌和干燥。

在水乳液聚合過程中基本上消除了有關編制聚合工藝過程的困難。反應溫度比較容易調節，因為水介質的高熱容可以防止局部過熱，而反應物質的高度流動性則可以保證以最簡單的方法導出反應熱。由於溫度容易調節以及聚合時間較短，可以將乳液聚合過程編擬成機械連續操作，這樣對提高所得聚合物的化學均勻性有良好的影響。由於碳氫化合物的聚合是在水介質中進行的，因此在防火和防爆炸方面均很安全，這也是乳液聚合的優點之一。

目前乳液聚合都是採用兩種或兩種以上的不同化學結構的单体。目前大多數工業生產的合成橡膠是共聚物。因為加入另一種单体可以取得性能較好的合成橡膠。

各資本主義國家的普通丁苯橡膠可以分為下面幾類：

1. 約在 50°C 下聚合而得的高溫聚合（標準的）橡膠。
2. 約在 0°C （多半在 5°C ）下聚合而得的低溫（冷）聚合橡膠。
3. 高溫或低溫橡膠在乳化階段填加石油潤滑油而制得的含油橡膠。
4. 高溫或低溫橡膠在膠乳階段填加碳黑而制得的含碳黑橡膠。
5. 高溫或低溫橡膠在膠乳階段同時填加碳黑和石油潤滑油而制得的含碳黑-油橡膠。

除上述幾種一般用途的丁苯橡膠外，還生產各種類型的特種用途的丁苯橡膠，如耐寒、防水及制淺色橡皮用的及不退色橡膠等。

美国所生产的丁苯橡胶叫 GR-S, 德国叫 Buna-S, 加拿大叫 Polysar-S。

丁二烯和苯乙烯乳液共聚合的组份

所有乳液聚合系统的基本组份是：1) 由主要单体和辅助单体所组成的碳氢相（分散相）；2) 水相（分散相介质）；3) 乳化剂；4) 激发剂；5) 活化剂（在活化作用的氧化-还原系统中）；6) 调节剂；7) 中止剂；8) 防老剂；9) 防冻剂（在 0°C 以下聚合时用）。

单体 主要单体（即合成橡胶聚合链中，它的链节占大多数）至今仍是丁二烯。二烯烃中，如异戊二烯、二甲基丁二烯、甲基戊二烯，没有一种比最简单的二烯-丁二烯来得优越。因而至今它还是最便宜和最容易制得的单体。为了扩大原料基地，并试图制得性能较好的合成橡胶，曾进行用异戊二烯来代丁二烯的多次试验，但至今异戊二烯在乳液聚合过程中仍未被大量的作为主要单体使用。其主要原因是合成较复杂，成本也较高，而且在乳胶聚合中并没有比丁二烯有什么显著的优越性^[149, 60]。同时异戊二烯的聚合物和共聚物根据其总的性能也次于丁二烯的^[178]。由于异戊二烯-苯乙烯橡胶制的橡皮在多次变形时发热量降低及多次剪切强度的提高，因此它的抗拉强度和抗裂纹和切口性及相对伸长率均较高温聚合丁苯橡胶小。

第二种单体就是苯乙烯。在工业合成橡胶生产中苯乙烯被广泛的使用作配合剂。因为这种单体较便宜，而且容易制取纯的苯乙烯，它的共聚物的性能也较良好。

曾经有人介绍大量的其他乙烯化合物作为辅助单体，但并未证实有些什么优点可以有助于这些化合物的制造过程的简化。

以丁二烯和苯乙烯为主通过改变它们碳氢相的比例，并加入其他少量的单体可以制得各种性能的橡胶。根据美国合成橡胶工业经验证明，并根据它的发展趋向，生产这种橡胶是适合的，因为它能较充分地满足橡胶工业及其相近的工业部门的需要。

制造主要类型的普通橡胶时，丁二烯和苯乙烯的含量（按重量

計)相应为70—75%与30—25%。

如果将苯乙烯的比重提高(到50%)，则会改善热塑性和流度；提高抗拉强度、定伸强力和硬度以及橡胶在未硫化状况时的强度；改善在炼胶机上的加工性能。但是其耐寒性则比标准橡胶差。

如果增加聚合配料中丁二烯的比重，则可提高聚合物的耐寒性，但其加工性能和物理机械性能则较差。

乳化剂 曾进行很多种表面活性剂作乳化剂的试验。

在硷性介质中进行乳液聚合时，乳化剂是用脂肪酸、松香、特殊处理的松香、环烷酸、硫乙醇及各种脂肪族和芳香族磺酸的硷式盐或铵盐。

德国生产Buna-s型丁苯橡胶时，乳化剂是采用混有少量脂肪酸皂的拉开粉BX和BX-J。拉开粉是丁基萘磺酸钠盐的混合物，主要是二丁基萘磺酸与由硫酸钠(BX中约40%，而BX-J中约20%)所组成的无机酸盐的混合物。选用拉开粉大概是由于合成其他乳化剂原料缺乏的缘故。

美国乳化剂主要是采用脂肪酸皂和松香皂及其混合物。

美国工业上所采用的脂肪酸皂的主要类型是混合脂肪酸的钾皂(171)。为了专门的目的，如为加速聚合和制取某些种类的胶乳也可采其他皂：油酸钾、桂酸钾(Neophate 12)及蔻酸钾(Neophate 14)等(14, 81, 126, 127)。

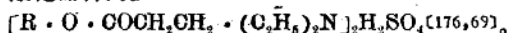
由于目前倾向于降温聚合，因此可以预料，今后对溶度较高的皂类采用将会增多。如富有蔻酸或再结晶油酸的酸盐以及溶度较钠皂高的钾皂。

松香皂中松香酸盐和苯酚衍生物对聚合会起缓化作用，因此在制造松香皂为主的乳化剂时必须预先借歧化作用(即松香内分子的加氢和脱氢作用)除去松香酸，并除去其中的酚类。

松香的歧化作用通常用钨催化剂进行，这样松香酸就变成脱氢松香酸和加氢松香酸。

在酸介质中制造丁苯橡胶时(一般称酸聚合橡胶)，以酯胺硫酸盐作为乳化剂，酯胺是二乙基乙醇胺和烷烃脂肪酸(含10—14个

碳原子) 酯化而得的。



制得的橡胶具有很高的弹性，这是由于橡胶中存在酯胺的影响或因生成的聚合物其 1,2 位上的丁二烯键节量减少的缘故（由 21—23% 降为 14—15%）。

必须指出，在采用拉开粉时，为了改善橡胶的性能必须将其全部除净。脂肪酸皂和松香皂在酸性介质中或用二价金属盐凝聚时变成相应的酸或不溶盐，并成为橡胶的成分，这样提高了橡胶的产率。保留在橡胶中的这些酸和盐的数量可以通过凝聚条件的变化（主要是以介质的 pH 值，二价盐的使用和数量）来调节。橡胶中松香的数量可以比脂肪酸大一些，这样不但不会降低橡胶的性能，相反可以提高某些指标。例如，橡胶中多添加松香（占橡胶总量 25%）可以提高橡皮的抗拉强度、抗裂强度及耐磨强度，并减少多次变形时热生成量，但它的弹性下降。由于这些情况在硷性介质中聚合时采用脂肪酸皂和松香皂作为主要乳化剂是比较适合的。此外，脂肪酸皂可以加快聚合速度。采用经歧化作用的松香皂可以保证聚合的正常速度，即相当于用脂肪酸皂的通常聚合速度。

激发剂 德国和美国为了在高温下（50°C）制造乳液聚合橡胶所采用的激发剂过去和现在基本上都还是过硫酸钾，因为它是一种最便宜、最方便而且没有危险的过氧化物 [14、171、178、81]。目前由于聚合温度的下降，美国开始将氢过氧化物和活化剂合用 [197、96、186]。现在采用最普遍的是苯基异丙过醇。而且在广泛地研究用各种原料合成激发剂并进行各种试验，因而又提供了很多品种 [81、25、83、147、82、64]。

目前最有效的氢过氧化物有以下几种：苯基二异丙过醇、苯基三异丙过醇、苯基环己烷过醇及苯基叔丁基异丙过醇等 [64、126、188]。

采用有效的激发剂可以大大加速聚合过程、减少激发剂以及其他配合剂的消耗，降低聚合温度，采用浓度较低的单体，也就是说，可以降低橡胶及胶乳的成本并提高质量。

活化剂 丁二烯和苯乙烯混合物在低温下（5—10°C）聚合时。

采用活化剂可以使反应速度达到工业上可以采纳的程度。

活化剂(通常是还原剂)的作用是当它们被聚合激发剂所氧化时,便伴随产生游离基。在零下温度时,这些反应的速度就很明显。在采用过氧化氢异丙苯使激发剂的最初氧化还原系统中所用活性基,是由二价硫酸铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)——焦磷酸钠的活化剂、加速二价铁氧化反应的络离子形成体及大量糖(用来回收活化剂,即使生成的三价铁重新变成二价铁)所组成[172、62、131]。

这些配方的特点是用大量的葡萄糖或转化糖(果糖和葡萄糖的混合物)。今后如使用更有效的配合剂(以焦磷酸钾作为络离子形成体,以经歧化处理的松香钾皂作为乳化剂)时,可以大大减少糖的用量[185、131、14、83、30]。用糖的主要缺点是:1)消耗大量的糖;2)配制活性基的技术复杂;3)为了中止反应必须采用不溶于水的化合物,因此使过程复杂化,并提高了成本;4)由于糖的氧化作用,胶乳在保存时的稳定性不够好。

不用糖所制取的胶乳较为稳定;反应可以在一定的条件下用对苯二酚和其他水溶抑制剂中止[63、62、82、131、83]。但是活化剂溶液对空气较敏感,若没有再生剂,氧化亚铁的氧化则是不可逆的。因此使用较多的铁盐会给橡胶在保存时的稳定性起不良的影响[14、131、25]。

为了减少铁盐的浓度曾建议采用硫化钠(Na_2S),它可以同时起再生剂和络离子形成体的作用[107、173]。无糖系统成本低,含铁盐少,聚合反应可以用水溶抑制剂中止。在提高激发剂和活化剂浓度以保持良好的聚合速度的条件下,反应不仅可以采用脂肪酸皂,而且也可采用经歧化处理的松香皂。这一系统在合成橡胶和胶乳中得到了广泛的推广[81]。亦曾介绍过另一种系统,即用乙烯二胺四乙酸氧化铁盐与还原剂——肼或硫化钠配合作为络离子形成体[147、127]。用乙烯二胺四乙酸铁络合物与雕白粉(甲醛亚硫酸氢钠)配合作为再生剂时所得的结果特别良好。这一配方使得在脂肪酸皂和松香皂参加下的聚合反应获得良好的速度、节省了过氧化氢和铁的消耗量、减少了系统对空气氧的敏感性,可以制得老化时稳定性较高的橡胶,并可以采用不会使橡胶着色的水溶抑制剂中止聚合。这些

系統由于具有很多优点，因而获得相当广泛的应用〔25、83〕。

近年来采用聚烯烃聚胺作为活化剂的系統也得到广泛的推广〔193、175、14〕。其中最好的要算聚乙烯聚胺和聚丙烯聚胺。但实际上二乙烯三胺采用得最多，虽然它的活性较三乙烯四胺和四乙烯戊胺小，但它较便宜而且均匀。当用脂肪酸皂做乳化剂时，把它作为活化剂所得的结果十分令人满意。

采用松香皂时，一般均用较活泼的聚胺，即四乙烯五胺或三乙烯四胺来代替二乙烯三胺，或加入补充还原剂，如亚硫酸钾(K_2SO_3)。采用聚胺的系統较简单，而且成本较低，对氧的敏感性也较小，反应速度良好而且均匀。用它制成的橡胶和胶乳可以制造白色和浅色的制品。因此用聚胺的配方在生产低温橡胶时已被实际采用〔131、83、45〕。值得指出的，四乙烯戊胺和脂肪酸皂的配方是在制訂丁二烯和苯乙烯在 $+5^{\circ}C$ 下超速共聚过程时使用的，因为它可以保证在30—60分钟内使单体转化率到达60%。

调节剂 调节剂或变性剂乃是包含在聚合混合物中为数很少的物质，但它可以显著地提高共聚物的可塑性，以及在苯中的溶解度，这对改善橡胶的加工性能是有很大意义的。

采用合适的调节剂和适当的配量可以在很大范围内调节橡胶的可塑性。调节剂的浓度和所得聚合物的可塑性成直线关系。

为了调节聚合物的性能最好用以下化合物：硫醇、二硫化秋兰姆(二烷基氨基硫甲酰)、黄原酸二硫化物、多元酚、硫、硒、磷、四氯化碳及各种亚硝基化合物，如，胂、胺、Schiff's 碱、硝基化合物及重氮氨基衍生物。

德国工业上聚合丁二烯和苯乙烯时，采用最普遍的调节剂是调节剂丁(二烷基黄原酸二硫化物)〔110〕，而在美国——高分子(C_{10} — C_{16})硫醇。采用得最普遍的是伯十二基硫醇和叔十二基硫醇、叔十四基硫醇和叔十六基硫醇及平均分子量接近于十二基硫醇 $CH_3(CH_2)_{11}SH$ 分子量的叔硫醇或伯硫醇混合物〔61、106、109〕。在一定的条件下(如在 $50^{\circ}C$ 下制造GR-S系统的丁苯橡胶时)硫醇除起调节作用外还起聚合促进剂的作用〔14〕。

中止剂及防老剂 由于聚合的深度将决定聚合物的性质，因此

必須根据預定的单体轉化程度对聚合反应加以中止。为此而使用的專門物質叫中止剂。中止剂使剩余活化剂分介并使形成的自由基变成稳定的不能繼續反应的化合物。

德国在合成 Buna-S-3 橡胶时，对中止在 50°C 下以过硫酸鉀作激发剂所进行的反应，曾經采用苯基- β -萘胺（防老剂丁），而美国在 50° 下制造 GR-S 时則采用对-苯二酚〔171〕。

根据糖配方制造低温聚合橡胶时，对-苯二酚并不是十分有效的中止剂。就是将对-苯二酚的数量增加三倍也不能完全中止反应〔82、172〕。在这些情况下必須采用水相不溶的或油溶的中止剂。对-叔丁基邻苯二酚和二叔丁基对-苯二酚的效果很好〔72、75、94〕。

丁二烯和苯乙烯共聚时的最好中止剂是硫黃，它溶于适当的有机溶剂，特别是与能促进活化剂分解的物質（如，二甲氨基二硫代甲酸盐、保险粉（連三亚硫酸鈉）、二硫化四甲基秋兰姆（TMTD）相配合加入胶乳中。使用能溶于水的二甲氨基二硫代甲酸盐最为簡便〔9、45〕。硫黃可以用去硫的水溶多硫化鈉代替。二甲氨基二硫代甲酸钾和它与多硫化鈉的混合物极为有效，且便宜，同时不会使聚合物着色〔26、82、83〕。

防老剂或防氧化剂是用来保护胶乳中聚合物和从胶乳中析出的橡胶不受氧化，并便于保存和加工。

橡胶防老剂采用最多的是防老剂丁。由于防老剂丁在光和氧的作用下会使橡胶变成褐色，而不能用来制造白色和采色的橡皮。因此就要采用不会变色的防老剂，叔戊基硫化酚、叔丁基硫化酚、4,4'-联苯二酚、羟化的苯酚和萘酚（如，苯乙烯和苯酚的縮合物、异丁酚、二异丁基間苯二酚、己基萘酚等〔102、45、126、122〕）。

丁二烯和苯乙烯共聚配方及条件

制造 Buna-S 和 GR-S 型丁苯橡胶的聚合配方和条件的主要区别是在于所采用的乳化剂、各相的比例及聚合程度之不同。在制造 GR-S 时水相和碳氢相比比例較大，其原因是由于加入脂肪皂和松香皂后聚合系統的粘度較高的关系，因此就需要大量的水来稀释。此外也是由于单位時間的热負荷所引起的，因为 GR-S 的聚合速度