

合成橡胶

及其在国民經济中的应用

[苏] 中. 雅雄斯卡娅 著

化学工业出版社



合 成 橡 胶

及

其在國民經濟中的应用

Φ.雅雄斯卡婭 著
李 成 林 譯

化学工业出版社

本书通俗而简要地介绍了合成橡胶及其单体的制备和聚合方法，以及合成橡胶的品种和性能等。同时本书还介绍了合成橡胶生产轮胎、工业橡胶制品、日用品及医疗卫生等橡胶制品及其在国民经济中的应用情况。

本书可供有关专业的一般工程技术人员、工人及管理干部，以及合成橡胶爱好者参考。

Ф. ЯПОНСКАЯ
**СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК
И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ
В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ**

— ГОСХИМИЗДАТ (МОСКВА · 1958)

合成橡胶及其在国民经济中的应用

李成林 译

化学工业出版社出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092毫米1/32 1960年3月第1版

印张：2 $\frac{12}{32}$

1960年3月第1版第1次印刷

字数：68千字

印数：1—2500

定价：(10) 0.30元

书号：15063·0633

目 录

序言	5
合成橡胶	11
什么是橡胶	11
橡胶的合成	13
单体的制备	15
聚合作用	21
合成橡胶的品种	26
丁二烯橡胶	27
丁苯橡胶	27
丁腈橡胶	29
氯丁橡胶	29
异戊二烯合成橡胶	30
异丁橡胶	31
硅橡胶	32
聚硫橡胶	33
戊二烯橡胶	33
氟橡胶	34
丙烯酸橡胶	34
丁吡橡胶	34
聚氨基甲酸酯橡胶	35
聚乙烯醋酸酯橡胶	36
接枝橡胶	36
合成胶乳	38
高苯乙烯橡胶和聚异丁二烯	38

橡皮和橡胶制品	41
什么是橡皮	41
橡胶制品中的化学纤维和金属	44
怎样制造橡胶制品	46
轮胎的生产	52
汽车轮胎的构造怎样	52
轮胎的种类	55
轮胎质量	59
工业橡胶制品	65
传动带和运输带	67
胶管	70
模型及非模型橡胶零件	70
设备及机器零件的衬胶、汽油槽	72
电气绝缘橡皮	72
微孔橡胶制品	73
硬质橡胶制品	74
涂胶布	74
日用品及医疗卫生橡胶制品	74
参考文献	77

序 言

合成橡胶是现代工业中最重要的聚合物材料之一。用它可以大量地生产出国民经济各部门所用的品种极为繁多的橡胶制品，以及日用品。轮胎工业是橡胶最大的用户。

汽车轮胎生产所消耗的橡胶量约占全部橡胶的60%。其他橡胶制品、胶布制品及橡胶金属制品在现代技术中的价值也是不小的。单以传动带、运输带、胶管、减震器、密封垫片、各种橡胶零件来说就可以明显地看出，工业、机械化农业和运输业的一切部门都要广泛地接触橡胶的情况。

橡胶也用来制造满足居民需要的多种橡胶制品：胶底、胶鞋、自行车轮胎、家庭用品、儿童玩具、医疗卫生用品及其他许多制品。

所有这些都说明，橡胶在技术进步及日用品生产方面所起的最重要的作用。

从热带植物——三叶橡胶树的乳液中制得的天然橡胶远在十五世纪末期就已开始为欧洲人所熟悉。但是，仅在十九世纪，当发现了通过橡胶与硫黄加热硫化而改进橡胶性能的方法以后，天然橡胶才以较小的规模开始在工业上得到应用。硫化的橡胶称为橡皮；硫化橡胶的制品具有很大的强力和弹性，这就决定了这种制品生产的发展。在俄罗斯，第一个巨大的橡胶制品的企业（“三角”工厂）是于1860年在彼得格勒（列宁格勒）创建的。

汽车工业的飞跃发展，对于天然橡胶开采量的增长是一个

巨大的推动；不难理解，没有輪胎和橡胶零件，汽車运输的广泛推广和改善是不可能的。

革命前的俄国橡胶工业是专门靠进口原料(天然橡胶)进行生产的，因为俄罗斯没有自己的原料产地。在苏維埃政权建立的最初年代里，在资本主义包围和经济封锁的条件下，我們的橡胶工业因缺乏原料曾处于非常困难的境地，并且几乎縮减了自己的生产。曾經迫切地需要以自产的橡胶原料供給国家。

为了完成这个任务，曾在橡胶合成方面开展了研究工作，也組織了对我国植物——含橡胶植物的勘察工作。曾以相当大的规模培植了所找到的含橡胶的青橡胶草的野生植物。但是，青橡胶草的培植在经济上是不合算的，因而后来又停止了培植。主要的力量集中在研究橡胶的工业合成方面。

在1926年，最高国民经济會議曾悬赏征求最好的制取合成橡胶的工业方法。当时这是一个特別困难的任务。然而，经过两年，C. B. 列別捷夫用酒精合成了第一批两公斤的丁鈉橡胶，而在1932年，我国第一批大型的合成橡胶工厂就投入了生产。就这样，苏联成了橡胶的大规模工业合成的祖国。经过5~6年以后，德国*才开始建立自己的合成橡胶工业。在1942~1943年，美国着手解决类似的問題，并且仅仅在最近几年，英国、意大利及其他国家才开始兴建合成橡胶工厂。

在苏联及其他某些国家，橡胶的合成得到了很大的发展。大大地扩大了具有宝贵技术性能的橡胶品种。现代的技术用合成橡胶制得了一般用天然橡胶所不能制得的一些橡胶制品。就可以在汽油和石油潤滑油中能耐膨胀的制品，在高温及低温下能

* 1915年德国开始合成二甲基丁二烯聚合物(甲基橡胶)，但不是大规模的，到第一次世界大战末就停工了，无论在技术上，或经济上均未获得利潤，1929年美国合成了聚硫橡胶，1931年合成了氯丁橡胶，但也是小规模的，当时只能用于特种橡胶制品生产的需要。

保持原有机械性能的制品，以及具有特殊不透气性、化学稳定性等的制品作为例子。

目前，已經不用天然橡胶制造不透气的气囊，因为制造这种产品天然橡胶要比合成橡胶，如丁基橡胶，或氯丁橡胶差得多。

就在不久以前，还有人認為天然橡胶制的橡皮，就它的耐寒性，即在低溫下保持柔性和强力的能力来看是不可比拟的。但是，自从飞机升入了同溫层，汽車和牵引拖拉机越来越多地通过冬季溫度达 -70°C 的严寒的北极地带及南极地带以后，天然橡胶的耐寒性已經显得不够了。在这样的溫度下，完全用天然橡胶制的橡皮急剧地硬化，并象玻璃一样容易被打碎。只有用合成橡胶，才可以制造不怕冻，同时不会因汽油和潤滑油作用而遭受破坏的橡胶制品。

但是，为了生产某些制品，仍然需要天然橡胶。譬如，用合成橡胶制的大型多层的(工业类型)載重汽車輪胎、公共汽車輪胎，或飞机輪胎，特别是在高速行駛的情况下要比用天然橡胶制的同类型輪胎强烈地过热。内部发热量高会逐渐使合成橡胶的外胎受到破坏，并且这种外胎往往要比天然橡胶的外胎报废得早。新試驗的合成橡胶也能在重型載重汽車輪胎的生产中代替天然橡胶。

目前，在資本主义国家，天然橡胶的世界开采量还高于合成橡胶的产量。天然橡胶和合成橡胶工业部門发展的动态表明(见图1)，天然橡胶的开采是停滞的，并且很多年都是保持在同一的水平上——每年約1900000吨，而合成橡胶的产量却急剧地增加着，从1950年的544000吨增加到1955年的1100000吨，而且在1960年預計可增长到2300000吨。

就在1958年，美国、加拿大、英国、德意志联邦共和国和法国合成橡胶的实际生产能力約为2000000吨，并且近年

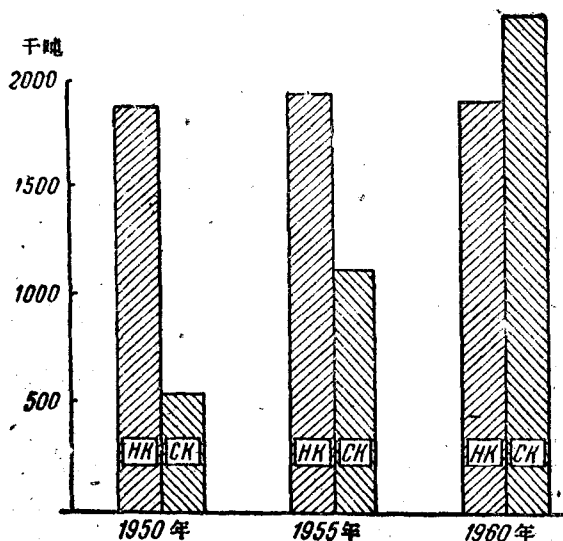


图 1 在资本主义国家中天然橡胶和合成橡胶的产量

HK—天然橡胶，CK—合成橡胶

来合成橡胶的产量将会超过天然橡胶的开采量。

特别应当指出，像英国这样的国家本身合成橡胶工业的建立，到最近为止，在橡胶制品的生产上所采用的合成橡胶量是很小的。在不久以前，仍仅采用天然橡胶的其他资本主义国家里也在建立，或拟建立合成橡胶工厂。

在资本主义国家里合成橡胶产量的增长主要是由于下列因素。

1. 力图拥有最主要的战略性材料之一——橡胶的私有资源，以及不受天然橡胶市价涨落的影响来发展合成橡胶工业。
2. 合成橡胶生产的投资较建造种植场及制取天然橡胶所花费的费用少得多，并且成本回收较快。
3. 有可能进一步提高合成橡胶的质量，扩大其品种和制

造在性能上接近天然橡胶，或超过天然橡胶的新型橡胶。

4. 合成橡胶工厂的劳动生产率高得多，一个工人每年的生产量超过 100 吨橡胶。然而，在天然橡胶种植场内一个工人每年的生产量低于 0.5 吨，即降低 200 倍。

对于世界上第一个建立强大的合成橡胶工业的苏联来说，这种发展橡胶生产的方法曾经有过，而且是基本的和有决定意义的。自第一批工厂开工以来的这些年代里，苏联的合成橡胶工业取得了巨大的成就，并且就生产量来说超过了除美国以外的所有资本主义国家的总和。但是，这个生产量在目前还不能完全满足国民经济增长的需要。此外，我国合成橡胶工业所生产的合成橡胶品种还是不够多的。

苏共中央全会根据 H. C. 赫鲁晓夫同志“关于为了满足居民及国民经济的需要加速发展化学工业，特别是合成材料及其制品的生产”的报告，于 1958 年 5 月 7 日所通过的决议计划要大量增加塑料、人造纤维、合成纤维及合成橡胶的生产量。到 1965 年末，合成橡胶的生产能力应比 1957 年增长 2.4 倍。在化学工业及其有关的部门中，拟建立和改建 257 个企业，并且基本建设的资金总额将超过 100 亿卢布。

这一宏伟的计划的完成，在 1959~1965 年将可以使最重要的化学产品的生产量增加 1~2 倍，使人造纤维、合成纤维和塑料的生产量增加 3.5~7 倍，同时将使合成橡胶的生产量增加 1.5 倍多。在发展合成材料生产的基础上，为了满足居民的需要，将急剧地增加各种布料、针织制品和鞋的产量。用轻便微孔鞋底（我们橡胶工业应当供给）制的鞋的生产量在 1965 年将达到 233000000 双，即比 1957 年增加 39 倍。

正如苏共中央全会的决议中指出的那样，化学工业的快速发展应成为全民的事业，它对于国民经济各个部门进一步的技术进步、国家生产力的发展及满足居民对日用品的需要具有重

大的意义。

合成橡胶及其多种多样的橡胶制品的生产在技术上是很复杂的，要求化学工业及化工机械制造业的其他部门具有高度的发展水平。所拟定的这种生产的增长计划只有在各种专家——化学专家、建筑专家、动力专家、机械制造专家及其他许多专家的紧张努力下才可能完成。所提出的任务对于苏联的全体劳动人民也都具有重大的意义。

本小册子的目的在于以简短而又尽量通俗的形式向读者介绍主要几种合成橡胶的生产、它的性能，以及在制造各种橡胶制品方面的应用。在小册子中也研究了创造新型合成橡胶及提高橡胶制品质量的远景。

合成橡胶

什么是橡胶

在叙述合成橡胶的制造方法、性质及用途之前，必须先回答一个问题：什么是橡胶？

橡胶是一种高分子聚合物，即由非常大的分子组成的物质。无怪乎都把高分子聚合物的化学称为大分子化学。

在低分子物质中，如在水或铁、甲烷或乙醇中每个分子含有数目不多的原子。在高分子物质中，例如在蛋白质、纤维、塑料、橡胶中，分子本身是很大的原子聚积体，并且原子在分子中的排列各有不同。在橡胶中，原子是呈长的柔性直链，或支链排列的。

大多数的合成橡胶，也和天然橡胶一样，是由碳氢化合物组成的，但这些碳氢化合物的组成和结构在天然橡胶和合成橡胶中并不是一样的。

有些合成橡胶含有在天然橡胶主要的碳氢化合物中所没有的一些化学元素，如氯、氮、硫、氧等。此外，还有些合成橡胶在组成上与天然橡胶有极大差别，例如硅橡胶，其分子链不是由碳氢化合物，而是由掺杂的硅及氧原子构成的（碳氢化合物的链只形成侧链的基）。

这样一来，天然橡胶及合成橡胶的化学组成和结构可能有很大差异。

天然橡胶及合成橡胶与其他材料的性质有什么不同呢？

橡胶具有不透水性。它的这种性质在日常生活中人们都是很了解的。但是现在用聚氯乙烯，或聚乙烯做的漂亮的雨衣比用橡胶制的要多。假如对橡皮艇或套鞋的要求仅限于不透水性的话，那么不用橡胶也是可以的。

橡胶具有电气绝缘性能，但这种性能比塑料差，而不透水性更差。

橡胶有很大的伸张性，可作为一种优良的冲击和振动的减震器。但是难道汽车的钢弹簧及其水力减震器不能起到类似的作用吗？

钢和其他很多材料一样，其伸张性很小，同时象橡胶和橡皮容易拉长4~9倍。如使钢试料伸长一倍，就得需要消耗比橡胶试料伸长同样数值大到100000倍的力。

橡胶，因其特别善于在较小负荷的作用下使形状发生很大变化（变形），并在去掉负荷后能迅速而自然地恢复原来的状态，如作结构材料用，是什么也比不上的。能在相当宽的温度范围内表现出高度的弹性 这也是橡胶的主要特点。因为橡胶有这些性质，它在工业上是不能用其他材料代替的。

汽车弹簧可以减轻汽车在坑洼处行驶时的冲击和颠簸，但避免不了因路面微小之不平处所引起的颠簸。这种颠簸只有靠弹性橡胶轮胎加以消除。

橡皮对减轻冲击的能力（缓冲）比铸铁、钢、青铜和铝大几千倍。

橡胶只能在一定的条件下具有弹性。在极冷的情况下，橡胶会变成脆而易碎的、玻璃状的物体，或者会结晶。某些橡胶，其中包括天然橡胶和氯丁橡胶，在长期储存时都会结晶，甚至在室温下发生硬化，但这些过程都是可逆的。

在高温作用下，有些橡胶硬化变脆，特别是其他有些橡胶在强烈的机械加工的条件下会变软而流动（高度可塑性）。

为什么橡胶可以拉长到10倍而能还原，而鋼或石头不能呢？

橡胶的弹性并不决定于它的化学組成中所含的元素，而决定于它的分子結構。橡胶分子是由数万以上的原子組成的很长的柔性小鏈。在室溫下，当处于无应力状态时，橡胶的分子卷成乱团。在受拉伸的情况下，小鏈分子的这些乱团就要大大地伸直。在去掉拉力負荷的同时，柔性分子鏈随着在橡胶分子所固有的热运动的作用下重新卷成团。这些过程需要一定的时间。某些非常小的、因变形所花費的部分机械能消耗在內摩擦上面，同时变成热。这些损失愈小，橡胶亦愈有弹性。

因为橡胶具有高度的弹性，这对于作为制造橡胶輪胎、传动皮帶、套鞋及其他橡胶制品的結構材料來說是最重大的特点。

橡胶仅具有高度的弹性是不够的。必須使高度的弹性与良好的扯断强力及抗冲击强力結合起来，使橡皮不致因在多次弯曲、拉伸、压縮、剪切等过程中因疲劳而受损坏，使橡皮具有良好的疲劳强力，或耐久性。最后必須使橡皮还具有其他重要的工业特性：不透水性、不透气性、耐氧化、耐高低温破坏作用等。所有这些都是鉴定橡胶质量及其在制品中的工作能力所依据的性質——使用性能。

但是这还不够。橡胶会具有极好的机械性能，同时会不适于用橡胶厂的設備加工。必須使橡胶能适于加工，正如橡胶工作者所說的那样，橡胶的工艺性能也得良好。

橡 膠 的 合 成

如何合成方法，即用最简单的化合物进行化学反应的方法来生成柔性分子鏈呢？

为了制取橡胶，应先制取較简单的、能在进一步化学轉化后相互化合而生成橡胶大分子的原始物質——单体。

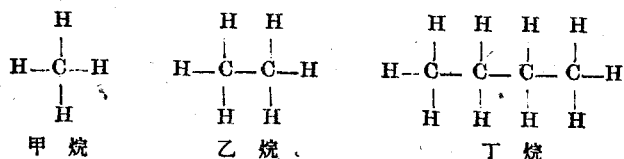
按照这一点，橡胶的合成可分两个主要阶段：

第一阶段——制取单体 所谓单体即指由不大的，能相互化合成一个长分子链的分子组成的原始化学物质。“单体”（Мономер）一词来自于两个希腊字：“mono”意为“一个”，“meros”意为“部分”。换言之，单体就是与其他类似颗粒化合而生成分子链的一个颗粒。

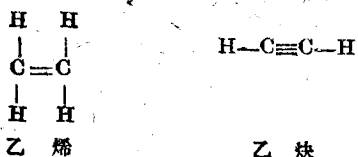
然而在详细叙述单体的制取之前，我们来回忆一下碳化学中某些最简单的知识。

每个碳原子能与4个氢原子化合。它有4个键。如果所有的键都饱和，即都被其他原子占满，就意味着碳已经再不能向任何补充的原子化合。由此得出饱和碳氢化合物这个名称。

下面就是这类饱和碳氢化合物的实例：



谁都知道还有不饱和碳氢化合物，例如乙烯和乙炔：



从这些结构式可以看出，在1个乙烯的分子中有两个碳原子用双键相互化合，而在乙炔的分子中则用叁键相互化合。

不饱和化合物其所以很有趣是因为在这些分子中第2和第3个键会容易断裂，同时这些颗粒还能与其他原子，或分子化合。

这样一来，不饱和化合物就能用各个分子来构成长链，用单体制取聚合物（полимер——“поли”按希腊语为“多”之

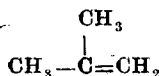
意)。

某种物质(或各种不同物质)的各个分子化合成分子链的这种过程也就是聚合作用。

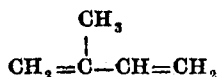
聚合作用——橡胶合成的第二阶段。

单体的制备

能变成橡胶的单体可以是含有一个双键的单体，例如异丁烯，



通常用含有两个双键的单体(二烯属烃，或二烯类)来合成橡胶，例如异戊二烯，



我們可以看出，这种双键是与单键交替的。这就是橡胶合成所用的大多数单体的特点。

在十九世紀的橡胶合成的最初嘗試中，化学家曾假定自然界所生成的天然橡胶的复制便是唯一的橡胶合成的方法。远在上世紀，科学家們就确定了天然橡胶是异戊二烯的聚合物。1879年法国科学家格·布薩尔达最先观察到了异戊二烯的聚合过程。这曾是一个宝贵的科学发现，但布薩尔达用天然橡胶分解的产物制得了异戊二烯的合成聚合物。不过，的确这种方法是沒有实际意义的。

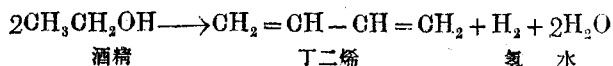
在二十世紀的头二十五年，异戊二烯本身的合成遇到的困难比能聚合成橡胶的其他不饱和碳氢化合物的合成还要大得多。

1909年，C. B. 列別捷夫用丁二烯 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 聚

合的方法制取了最初几克类似橡胶的物质。

这一工作具有特殊的意义，因为它在原则上为工业规模掌握橡胶合成方法开辟了新的途径。在三十年代里，苏联根据列别捷夫的方法建立了世界上第一批巨型的聚丁二烯橡胶工厂。现在在苏联及其他国家约有90%的合成橡胶是利用丁二烯本身，或与其他单体结合起来进行生产的。

C. B. 列别捷夫用从酒精中除去氢（脱氢）及水（脱水）的办法制得了丁二烯：



C. B. 列别捷夫能够在一个过程内实现脱氢和脱水的反应。这是苏联科学家的一个非常有价值的发现，现在还没有谁超越它。

如何在工业上来实现这个过程呢？

在合成橡胶工厂中，粗酒精从高位槽送入酒精蒸发器（管式设备），在这里面使它加热到沸腾的程度。酒精的蒸气进入钢容器（蒸馏罐）内，此容器内充填有特种加速化学反应的物质（催化剂）。蒸馏罐安置在加热炉内。加热炉燃烧室的温度超过1000°C。

酒精蒸气在高温和催化剂的影响下进行复杂的转化。转化结果生成所谓的由气体混合物组成的接触气体；丁二烯就是这类气体混合物的一种。

在C. B. 列别捷夫所进行的第一次的丁二烯合成中，用粮食（谷物或薯类）为原料制得的酒精作为原料产品。

当然，由于橡胶生产规模很大，用非粮食原料来代替粮食原料是迫切需要的。

科学家们早已注意到用石油和石油气作为橡胶合成的原料，同时俄罗斯科学在这方面起了很大的作用。C. B. 列别捷夫