

NIEXI SHUNDINGXIANGJIAO
SHENGCHAN JISHU

镍系顺丁橡胶 生产技术

黄 健 何连生 编著



化学工业出版社

镍系顺丁橡胶生产技术

黄 健 何连生 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书以我国镍系顺丁橡胶的发展历史和生产过程为线索,以总结研究成果、生产经验、生产技术为宗旨,以继承、发扬现有技术并推陈出新为目的而编写的。主要介绍了镍催化体系的确立与活性种制备;镍系顺丁橡胶生产过程,包括聚合、溶剂回收、凝聚与后处理方法;镍系顺丁橡胶产品结构与性能,生胶的老化及其防护等。其次,还对环境保护与安全生产等进行了简要介绍,包括三废治理技术及安全生产技术等。

本书可作为从事合成橡胶科研、设计、生产、加工的科技人员和高等院校师生的参考书,也可作为顺丁橡胶生产一线工人的培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

镍系顺丁橡胶生产技术/黄健,何连生编著. —北京:
化学工业出版社, 2008.1
ISBN 978-7-122-01512-9

I. 镍… II. ①黄…②何…③王… III. 镍化合物-
顺丁橡胶-生产工艺 IV. TQ333.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 177987 号

责任编辑:仇志刚 赵卫娟

装帧设计:潘 峰

责任校对:王素芹

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:北京市彩桥印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张7¼ 字数175千字

2008年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:26.00 元

版权所有 违者必究

本书由大庆石化公司化工三厂资助出版

撰稿人名单

顾问：姜连升 王 彬 万志强

主 编：黄 健 何连生

参编人员（按姓氏笔画排列）：

于进军	王明军	王艳秋	王景兴	邢震宇
刘为民	关国民	孙文盛	李义章	李永田
李树东	杨 平	何连生	张兴奎	赵万臣
赵永兵	姜 森	姜玉良	贺玉芝	黄 健

序 言

本书是参与我国顺丁橡胶生产技术开发并一直在北京燕山石化合成橡胶厂从事顺丁橡胶研究的工程技术人员献给读者的一本关于镍系顺丁橡胶的专著。作者是这个领域的专家，有着丰富的实践经验，他们将自己在顺丁橡胶战线奋斗多年所积累的科研与实践经验进行总结并无私地奉献于社会是难能可贵的，这种奉献精神值得称道。

顺丁橡胶是合成橡胶中的重大品种之一，它同丁苯橡胶、天然橡胶一起成为橡胶工业尤其是轮胎工业的重要原料。镍系顺丁橡胶是继钛系、钴系顺丁橡胶之后研发成功的新型 Ziegler-Natta 催化剂合成的顺丁橡胶。1965 年，日本合成橡胶公司首先用日本桥石轮胎公司的专利技术实现了工业化生产，产品 BR01 被公认为王牌顺丁橡胶。德国、美国、意大利、韩国等一些国家的公司先后购买了日本合成橡胶公司的镍系顺丁橡胶生产技术。前苏联则研制成功 π -烯丙基镍催化剂，并于 20 世纪 70 年代初实现了工业化生产，该镍胶具有高支化和宽分布，同样具有良好的加工性能和优异的物理机械性能。20 世纪 60 年代，我国几乎与日本同时研制成功高活性的镍催化体系，并于 1965 年分别在兰州、锦州开始了工业化放大试验。国家又组织全国有关 30 多个单位，先后在锦州、北京两地对镍系顺丁橡胶生产技术进行了攻关会战。

顺丁橡胶生产是 20 世纪 60 年代兴起的一种现代溶液聚合新型生产技术，生产工艺流程长，设备复杂，技术难度大。参加会战的工人、科技人员、干部奋发图强努力工作，克服了各种各样

的困难和阻力，打破了技术封锁，开发成功了镍系顺丁橡胶生产新技术。20 世纪 70 年代，我国镍系顺丁橡胶生产进入世界先进行列。我国自主开发的镍系顺丁橡胶生产技术是我国合成橡胶工业发展乃至工业发展史上最值得称赞的科技成就之一，1985 年荣获了国家建设进步特等奖。

本书以我国镍系顺丁橡胶的生产过程为主线，其内容涵盖了我国镍系顺丁橡胶生产全过程，从催化剂制备、聚合过程、溶剂回收、凝聚与后处理、产品性能与应用到安全生产技术与环境保护等均进行了详细的讨论，并以大量数据为基础对镍系顺丁橡胶生产技术进行了系统而全面的论述，对镍系顺丁橡胶生产具有指导性和实用性。该书是一部实践与理论相结合的力作，可以作为从事合成橡胶研发与生产的科技人员、管理干部和高等院校师生的参考书，也可以作为顺丁橡胶生产一线工人的培训教材。

姜连升
2007 年 10 月

前 言

橡胶是重要的战略物资，人们的日常生活、交通运输、国防建设等离不开它。人类使用橡胶是从使用天然橡胶开始的，1839年，美国人发明了天然橡胶硫化技术，使其逐渐得到广泛应用。随着社会的发展，天然橡胶不能满足人类对橡胶材料的需要，20世纪30~40年代，人们研究成功并开始生产合成橡胶。随着石油化工技术的发展，合成橡胶技术得到迅速提高，目前，合成橡胶已有30余个类别，上千种牌号，重要的品种有丁苯橡胶、顺丁橡胶、聚异戊二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、硅橡胶、氟橡胶等。

顺丁橡胶在20世纪初已经出现，起初发展速度很慢，直到1953年Ziegler-Natta催化剂体系问世后，聚丁二烯橡胶技术才得到快速发展，先后出现了钛系、钴系、镍系、锂系、稀土体系的顺丁橡胶。

1960年，中国科学院长春应用化学研究所开展了聚丁二烯橡胶的研究。1962年，开展了镍催化体系顺丁橡胶的研究，1965年通过了小试鉴定，1966年进行了中试，并在锦州石油六厂千吨装置上进行了放大试验，为我国镍系顺丁橡胶工业化打下基础。1971年9月，北京燕化公司采用我国独立自主开发的镍系顺丁橡胶生产技术建成万吨级生产装置并投产，投产初期，聚合系统挂胶严重，生产周期短，产品质量差，不能满足用户需求。1973年，原燃化部组织了全国性顺丁橡胶生产技术攻关会战，1975年会战基本成功。此后，我国在锦州、齐鲁、上海、岳阳、新疆、大庆等地先后建成多套顺丁橡胶生产装置，2006

年，我国顺丁橡胶生产能力已达 400kt/a，成为世界顺丁橡胶生产大国。顺丁橡胶工作者历经 40 多年的不懈努力，使我国镍系顺丁橡胶生产技术在产品质量、原料消耗、反应器生产能力、工程配套等多方面达到世界先进水平，是我国通用高分子材料生产领域中成功地采用全系列国产化技术进行经济规模生产的项目。

编写本书的目的在于把我国顺丁橡胶战线成千上万工人、技术人员、管理干部奋斗了几十年所积累的科学技术和实践经验总结出来，服务于社会，以促进我国镍系顺丁橡胶工业持续发展。由于编者水平有限，书中难免存在疏漏之处，谨望专家与读者批评赐教。

编者
2007 年 10 月

目 录

绪论	1
第 1 章 镍催化体系的确立与活性种制备	7
1.1 镍催化体系的确立与特点	7
1.1.1 镍催化体系的确立	7
1.1.2 镍催化体系的特点	10
1.2 活性种制备技术	11
1.2.1 粒子碰撞理论与活性种制备	12
1.2.2 催化剂组分间的作用	14
1.2.3 催化剂陈化方式	16
1.2.4 催化剂用量及组分间配比	24
1.2.5 展望	26
参考文献	27
第 2 章 聚合	29
2.1 聚合原料及生产过程	31
2.1.1 聚合原料	31
2.1.2 聚合生产过程	38
2.2 聚合行为	44
2.2.1 聚合反应	44
2.2.2 聚合反应规律及反应动力学	46
2.2.3 聚合过程的链转移	51
2.2.4 聚合物的聚合度及分子量分布	52
2.2.5 聚合终止行为	53
2.3 杂质对聚合的影响	54

2.3.1	聚合体系中的杂质及其影响	54
2.3.2	杂质的影响与粒子碰撞	57
2.4	聚合挂胶	57
2.4.1	对挂胶问题的认识	58
2.4.2	减轻聚合挂胶的途径	60
2.5	聚合加水技术	62
2.5.1	水作用的认识	63
2.5.2	水作用的研究	64
2.5.3	加水方式的进步	65
2.5.4	加水技术的应用	65
2.5.5	B、H ₂ O单加与B-H ₂ O陈化	66
2.6	聚合终止技术	72
2.6.1	聚合反应自行停止现象	72
2.6.2	聚合终止行为研究	73
2.6.3	不加终止剂技术的应用	75
2.7	聚合过程控制	76
2.7.1	聚合进料量的控制	76
2.7.2	聚合反应温度的控制	77
2.7.3	聚合物门尼黏度的控制	79
2.8	聚合转化率	83
2.8.1	聚合转化率的测定	83
2.8.2	提高聚合转化率的途径	85
2.9	溶剂回收	87
2.9.1	精馏	88
2.9.2	溶剂回收与精制	91
2.9.3	丁二烯回收与精制	92
2.9.4	溶剂回收节能与降耗	94
	参考文献	96
第3章 凝聚与后处理		97
3.1	凝聚	97

3.1.1	凝聚分离方法	97
3.1.2	凝聚工艺	101
3.1.3	凝聚用分散剂	103
3.1.4	加碱技术与杂色胶	108
3.2	凝聚节能与降耗	111
3.2.1	凝聚节能降耗理论研究	111
3.2.2	凝聚节能降耗技术	121
3.3	后处理	124
3.3.1	工艺流程	124
3.3.2	关键设备及其影响因素	124
	参考文献	129
第4章	镍系顺丁橡胶产品	131
4.1	镍系顺丁橡胶的结构与性能	132
4.1.1	镍系顺丁橡胶的结构	132
4.1.2	镍系顺丁橡胶的性能	133
4.1.3	顺丁橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶的性能比较	134
4.2	普通顺丁橡胶	135
4.2.1	顺丁橡胶的质量	136
4.2.2	顺丁橡胶物性的影响因素	137
4.2.3	顺丁橡胶内在质量表征	139
4.2.4	顺丁橡胶的加工工艺及加工行为	141
4.2.5	聚合物门尼升值问题	144
4.3	充油顺丁橡胶	149
4.3.1	充油顺丁橡胶的特性	150
4.3.2	高门尼黏度基础胶制备技术	150
4.3.3	填充油及充油量	156
4.3.4	充油顺丁橡胶的生产过程	160
4.3.5	充油顺丁橡胶的质量	162
4.3.6	充油顺丁橡胶的耐湿滑性能和抗老化性能	163

4.3.7	充油顺丁橡胶的加工	164
4.3.8	充油顺丁橡胶的应用	165
4.4	高抗冲聚苯乙烯用顺丁橡胶	166
4.4.1	聚苯乙烯改性用橡胶的发展	166
4.4.2	HIPS用顺丁橡胶的主要技术指标	168
4.4.3	HIPS用镍系顺丁橡胶生产技术	169
4.4.4	HIPS用镍系顺丁橡胶的牌号	171
4.4.5	HIPS用镍系顺丁橡胶的内在质量	172
4.4.6	HIPS用镍系顺丁橡胶的应用	173
	参考文献	174
第5章	顺丁橡胶的老化及其防护	175
5.1	橡胶的老化	176
5.1.1	橡胶的老化作用	176
5.1.2	顺丁橡胶的老化	178
5.2	橡胶的热氧老化	180
5.2.1	橡胶热氧老化的机理	180
5.2.2	影响橡胶氧化的因素	182
5.3	橡胶热氧老化的防护	183
5.3.1	自由基终止型抗氧化剂	184
5.3.2	分解过氧化氢物型抗氧化剂	185
5.3.3	自由基终止型抗氧化剂的结构与防护效能	185
5.3.4	抗氧化剂的并用效应	186
5.4	顺丁橡胶的防护	188
5.4.1	顺丁橡胶生产对防老剂的要求	189
5.4.2	顺丁橡胶生产用防老剂	189
	参考文献	193
第6章	环境保护与安全生产	195
6.1	三废治理	195
6.1.1	废气处理	195

6.1.2	废水处理	196
6.1.3	废渣处理	199
6.1.4	三废处理实例	199
6.2	安全生产	200
6.2.1	主要原材料的安全性质及毒性	200
6.2.2	对有毒有害物料的防护	202
6.2.3	安全生产技术	203
附录		207
附表 1	顺丁橡胶生产主要控制项目及分析方法	207
附表 2	丁二烯的物理性质	208
附表 3	液体丁二烯的蒸气压、汽化热、密度	208
附表 4	液体丁二烯与水的互溶度	209
附表 5	顺丁橡胶生产常用溶剂的性质	209
附表 6	水在某些烃类溶剂中的溶解度	210
附表 7	常用溶剂的饱和蒸气压 (绝压)	210
附表 8	大港炼油厂芳烃填充油技术规格	211
附表 9	部分顺丁橡胶产品质量标准	212
附表 10	前苏联顺丁橡胶 CK 的产品规格	213
附表 11	日本 JSR BR-31 质量标准	213
附表 12	水的饱和蒸汽压 (绝压)	213
编后		215

结 论

橡胶是重要的高分子材料，人类使用橡胶是从天然橡胶开始的，使用历史可以追溯到 11 世纪，直到 1839 年，美国人发明了天然橡胶硫化技术，使其逐渐得到广泛应用。高分子科学始于 20 世纪 20 年代。1920 年，德国科学家 Staudinger 提出了高分子的长链结构，形成了高分子的概念。从此开始了采用化学方法合成高分子的时代。20 世纪 30~40 年代，人们研究成功并开始生产天然橡胶的代用品——人工合成橡胶。

随着石油化工技术的发展，合成橡胶技术得到迅速提高。目前，合成橡胶已有 30 余个类别，上千种产品牌号，重要的品种有丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚丁二烯橡胶、聚异戊二烯橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、聚丙烯酸酯橡胶、聚氨基甲酸酯橡胶、聚硫橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、硅橡胶、氟橡胶等。其中丁苯橡胶在 20 世纪 40~50 年代、聚丁二烯橡胶在 20 世纪 60~70 年代发展速度最快。

聚丁二烯橡胶在 20 世纪初已经出现，自 1928 年前苏联以分散的金属钠为催化剂引发丁二烯聚合生产丁钠橡胶以来，由于其性能差，发展很慢。直到 1953 年，德国学者 K. Ziegler 和意大利学者 G. Natta 发现了 Ziegler-Natta 催化剂体系以后，丁二烯立体定向聚合技术才得到迅速发展。能引发丁二烯聚合的催化剂较多，已经实现工业化生产的有 Li、Ti、Co、Ni 和稀土等催化体系。表 0-1 列出了五种催化体系制得的聚丁二烯橡胶的主要性能。

表 0-1 五种催化体系聚丁二烯橡胶的主要性能^①

催化体系	Li 系	Ti 系	Co 系	Ni 系	稀土
顺式 1,4 含量/%	34~40	90~91	94~95	95~97	>98
玻璃化温度/℃	-93	-105	-107	-107	-109
压缩永久变形/%	32	25	17	17	—
冷流(50℃)/(g/min)	14	4	6	4	10
分子量分布指数($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	1.9~2.0	2.1~2.4	2.8~3.5	3.0~5.0	7.5
加工性能	不包辊	不易包辊	好	好	好

① 表中数据来自中国石化合成橡胶技术开发中心, 国内外镍系聚丁二烯橡胶生产技术对比及需求前景预测 (1996)。

由于顺丁橡胶结构规整、不含侧链基团, 弹性比天然橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶都高, 且玻璃化温度低, 是一种耐低温性能最好的橡胶。它具有优异的耐磨性能, 即使加入大量的填充油和炭黑, 其耐磨性能仍然较高。在动态条件下, 顺丁橡胶的耐老化性能比天然橡胶优良, 具有滞后损失小, 生热低, 容易与天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶等多种橡胶互混, 便于加工等优点。在合成橡胶品种中, 其产量仅次于丁苯橡胶, 居第二位。

Li 催化体系聚丁二烯橡胶的顺式含量较低, 故称低顺式顺丁橡胶。其优点是催化剂为单一的丁基锂组分, 聚合活性高, 丁基锂用量可以有效地调节聚合物分子量, 聚合反应温度易控制; 其缺点是聚合物分子量分布窄, 力学性能差, 加工比较困难。

Ti 催化体系聚丁二烯橡胶的顺式含量在 90% 左右, 加工行为差, 生产成本低, 性能不如 Co、Ni 体系顺丁橡胶。目前, Ti 系聚丁二烯橡胶生产装置基本停产或转产。

Co 催化体系聚丁二烯橡胶的顺式含量在 95% 左右, 溶剂对聚合反应速度、聚合物的微观结构和分子量都有很大影响, 聚合反应要求在较低温度下进行, 聚合物的微观结构受聚合温度影响较大, 必须严格控制, 且产品的支化度较高, 凝胶生成量大。

稀土催化体系聚丁二烯橡胶的顺式含量高达 98% 以上, 有较好的拉伸结晶性能, 可以制备高性能轮胎。由于稀土聚丁二烯橡胶研究起步晚, 生产成本较高, 目前世界范围内生产能力较小。

Ni 催化体系活性高, 催化剂用量少, 聚合温度适应范围宽, 生产过程容易控制, 聚丁二烯顺式含量一般为 96%~98%, 其微观结构受聚合工艺条件影响小。该催化体系单体浓度大、生产能力高、凝胶生成量少、聚合物分子量分布较宽, 具有良好的加工行为和综合使用性能。在聚丁二烯橡胶生产中, 镍系顺丁橡胶已成为产量大、发展快、质量较好的聚丁二烯橡胶品种。

Ni 催化体系已经历了 50 多年的发展与进步历程。1958 年, 松本毅、植田贤一等人发现, 新生态镍添加 Lewis 酸能使丁二烯聚合, 得到顺式 1,4-聚丁二烯橡胶。从此, 世界各国先后展开了镍催化体系聚丁二烯橡胶的研究。1959 年, 日本桥石轮胎公司开发了镍催化体系。1965 年, 日本 JSR 公司采用环烷酸镍 ($\text{Ni}(\text{naph})_2$)-三乙基铝 (AlEt_3)-三氟化硼乙醚络合物 ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) 催化体系, 用庚烷/甲苯为 7:3 (体积比) 的混合溶剂生产顺丁橡胶。美国 Goodyear 公司引进日本 JSR 公司技术, 并对该技术进行了改进, 成为世界上较大的镍系顺丁橡胶生产公司之一。

中国的高分子研究起步于 20 世纪 50 年代初, 镍系顺丁橡胶研究始于 1959 年, 合成顺丁橡胶生产技术经历了三个发展阶段: 丁二烯定向聚合催化剂研究和镍催化体系的确立阶段, 中试放大及镍系顺丁橡胶工业生产技术的开发阶段和顺丁橡胶生产技术持续发展阶段。至今, 我国已成为世界上顺丁橡胶生产大国。

1960 年, 中国科学院长春应用化学研究所开展了聚丁二烯橡胶的研究, 曾探索过 110 多种催化剂, 对五种催化体系进行了系统研究 (表 0-2), 并对各催化体系合成胶料的老化性能、力学性能及其测试方法等进行了大量的研究。

表 0-2 五种催化剂体系

催化体系代号	催化体系	溶剂
顺丁-1	$\text{TiI}_4\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$	苯
顺丁-2	$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Py}^\text{①}\text{-AlEt}_2\text{Cl-H}_2\text{O}$	苯; 苯+加氢汽油
顺丁-3	$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Py}\cdot\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-AlEt}_2\text{Cl}$	苯; 苯+加氢汽油
顺丁-4	$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Py}\cdot\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$	苯
顺丁-5	$\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2^\text{②}$	加氢汽油

① 表中 Py 代表吡啶。

② $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 采用苯作溶剂。

1962 年, 中国科学院长春应用化学研究所开展了以加氢汽油为溶剂, $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (简称 Ni-Al-B) 为催化体系聚丁二烯橡胶的研究, 取得较大进展。1965 年, 小试工作基本结束, 共编写技术资料、实验报告及科技论文近百篇, 并通过了小试鉴定。

1966 年 5 月, 在兰州化工研究院和锦州石油六厂两套中试装置上对 Ni-Al-B 催化体系进行实验, 并在锦州石油六厂千吨装置上进行了工业放大。在锦州石油六厂, 以加氢汽油为溶剂, 采用 Al-Ni、Al-B 双二元陈化方式 (简称双二元陈化方式) 的丁二烯溶液聚合中试及工业放大实验, 为我国镍系顺丁橡胶工业生产提供了设计依据。1969 年, 由原化工部北京第一设计院完成万吨级顺丁橡胶生产装置的设计。

1970 年 4 月, 在北京燕山石化公司, 采用我国自行研究设计的顺丁橡胶生产技术开始建设第一套 1.5 万吨/a 顺丁橡胶生产装置, 1971 年 9 月建成投产。北京燕山石化公司合成顺丁橡胶生产装置用来自炼油厂铂重整芳烃抽提抽余油代替加氢汽油作聚合溶剂, 去掉了加氢装置, 简化了工艺。在万吨级生产装置投产初期, 聚合系统挂胶严重, 生产周期短, 产品质量差, 不能满足用户需求。

1973 年, 原燃化部组织全国八省市十三家科研、设计、生