



普通合成橡胶工艺学

A. П. 克留契柯夫 著

化学工业出版社

普通合成橡膠工艺学

克留契柯夫著

莫伯淦等譯

化学工業出版社

本書闡述近代合成橡膠的工業制法的基本知識，內容包括：
合成橡膠所用原料的主要製造過程；單體的聚合過程；從橡漿中
分離出聚合物以及聚合物的加工過程。書中還說明了合成橡膠廠
所用主要設備的特點，並插有許多工藝流程圖和設備構造簡圖。
本書也指出了合成橡膠的技術性能和应用範圍，最後討論了生產
檢驗和安全技术等問題。本書每章後都附有練習題。

本書可供化工中等專業學校合成橡膠專業的同學和合成橡膠
廠的工長及技術員學習參考之用。同時也可供欲全面了解合成橡
膠工業的讀者參考。

本書由鄧佩鑫、吳文晶、黃志芬、李厚剛、陳士元、江吉
甫、經楨軒、王育琪、胡長誠和莫伯淦等集體按俄文第一版譯
出，最後由莫伯淦按俄文第二版進行修訂及統一整理，並承武冠
英、关吉勳兩同志的協助。

А.П.КРЮЧКОВ
ОБЩАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ
СИНТЕТИЧЕСКИХ
НАУЧУКОВ

ГОСХИМИЗДАТ(Москва-1954)

普通合成橡膠工藝學

莫伯淦 等譯

化學工業出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市書刊出版業營業許可証出字第 092 號

北京市印刷一廠印刷 新華書店發行

開本：850×1468%	1957 年 12 月第 1 版
印張：9 張	1957 年 12 月第 1 次印刷
字數：254 千字	印數：1—1034
定價：(10) 1.90 元	書號：15033·0160

目 录

再版序言	3
緒 論	10
天然橡膠和橡皮・橡膠在国民經济中的意义	10
天然橡膠的性質	12
合成橡膠	14
C. B. 列別捷夫和他的貢獻	15
苏联是合成橡膠工業的祖國	17

第一篇 一般知識

第 一 章 有机化学概述	20
第 1 节 有机化合物	20
第 2 节 飽和碳氫化合物、烴基	20
第 3 节 異構現象・經驗式和結構式、碳鏈	22
第 4 节 不飽和碳氫化合物	23
第 5 节 聚合作用・催化的概念	25
第 二 章 液体和气体的輸送	28
第 6 节 管和管的连接	28
第 7 节 液流和氣流的調节	30
第 8 节 液体和气体在管内流动的基本規律	34
第 9 节 輸送液体和气体用的机械	36
第 三 章 控制計量仪器和調节仪器	43
第 10 节 控制計量仪器的种类・調节仪器	43
第 11 节 測量压力和真空的仪器	44
第 12 节 測量溫度的仪器	45
第 13 节 測量液体和气体流量的仪器（流量計）	48
第 14 节 自动調节	52

第二篇 原料（單体）的制造

第 四 章 从酒精制造丁二烯	60
概 論	60
第 15 节 从酒精制造丁二烯的概說	60

第 16 节 酒精的制法及其性質	62
接触作用	66
第 17 节 酒精的接收和發送・配料	66
第 18 节 酒精(配料液)的蒸發	68
第 19 节 配料液蒸气的过热	72
第 20 节 接触作用	73
冷 凝	84
第 21 节 接触气体的部分冷凝	84
第 22 节 冷凝液的收集和处理	88
丁二烯的分离和精制	96
第 23 节 吸收	96
第 24 节 解吸	104
第 25 节 洗滌	109
第 26 节 精餾	113
第 五 章 由丁烷和丁烯制造丁二烯	121
概 論	121
第 27 节 石油加工的方式和各种产品的产率	121
第 28 节 脫氫过程	122
脫氫作用	124
第 29 节 丁烷和丁烯脫氫的一般工艺流程	124
第 30 节 丁烷的脫氫作用(制备丁烯)	125
第 31 节 丁烯的脫氫作用(制备丁二烯)	126
第 32 节 从丁烷一步制造丁二烯	130
第 33 节 从丁烷兩步制造丁二烯	132
第 34 节 在流动催化剂的反应器中的脫氫过程	133
第 35 节 应用粉狀催化剂的脫氫过程	134
气体分离	135
第 36 节 脫氫作用生成气体的分离方法	135
第 六 章 由乙炔經丁醇醛制造丁二烯	140
概 論	140
第 37 节 本法的一般特点	140
第 38 节 电石的性質・乙炔	141
第 39 节 制造电石的生产流程	143

乙炔的制造	146
第 40 节 电石和水的作用	146
第 41 节 湿法制造乙炔的工艺流程	147
第 42 节 干法制造乙炔的工艺流程	149
第 43 节 乙炔的净化	151
乙醛的制造(乙炔的水化)	153
第 44 节 乙炔的水化过程	153
第 45 节 制造乙醛的工艺流程	154
丁醇醛的制造(乙醛的丁醇醛化)	158
第 46 节 丁醇醛化作用	158
第 47 节 制造丁醇醛的工艺流程	159
丁二醇的制造(丁醇醛的加氢作用)	163
第 48 节 丁醇醛的加氢过程	163
第 49 节 制造丁二醇的工艺流程	164
丁二烯的制造(丁二醇的脱水作用)	168
第 50 节 丁二醇脱水过程	168
第 51 节 丁二醇脱水的工艺流程	169
第七章 其它单体的制造	173
苯乙烯的制造	173
第 52 节 苯乙烯的性质和制法	173
第 53 节 苯的烷化过程	174
第 54 节 制造乙苯的工艺流程	175
第 55 节 乙苯的脱氢过程	178
第 56 节 制造苯乙烯的工艺流程	178
丙烯腈的制造	181
第 57 节 丙烯腈的性质和制法	181
异丁烯的制造	182
第 58 节 异丁烯的性质和来源	182
第 59 节 用异丁醇经脱水处理制造异丁烯的工艺流程	183
第 60 节 由石油裂化和热裂的气体中分离异丁烯	185
第 61 节 分离异丁烯的工艺流程	186
甲基丁二烯、二氯乙烷和二氯乙醚的制造	188
第 62 节 甲基丁二烯的性质和制法	188

第 63 节	二氯乙烷	189
第 64 节	二氯二乙醚	190

第三篇 聚合作用

第 八 章	聚合过程的理論	192
第 65 节	聚合过程的實質	192
第 66 节	聚合催化剂(激發剂)的影响	195
第 67 节	溫度、压力和原料單体純度的影响	202
第 68 节	聚合过程的技术措施	203
第 九 章	乳液聚合法	206
第 69 节	几个基本概念	206
第 70 节	乳液聚合过程	212
第 71 节	制造丁苯橡膠的聚合工艺流程	214
第 72 节	制造丁腈橡膠的聚合工艺流程	220
第 十 章	塊狀聚合法	222
第 73 节	本法的要点	222
第 74 节	丁二烯塊狀聚合法的工艺流程	223
第 75 节	丁二烯塊狀聚合法所需設備的構造和操作	225
第十一章	溶液聚合法·縮聚作用	229
第 76 节	異丁烯的聚合·本法的要点	229
第 77 节	制造聚異丁烯的工艺流程	231
第 78 节	異丁烯和甲基丁二烯的共聚(制造丁基橡膠)	234
第 79 节	制造異丁橡膠的工艺流程	235
第 80 节	縮聚作用	237

第四篇 聚合物的分离和加工

第十二章	从橡漿中分离出聚合物	242
第 81 节	总論·凝聚过程的實質·凝聚的种类	242
第 82 节	在長綑机上分离出聚合物的工艺流程	245
第 83 节	在真空过滤机上分离橡膠的工艺流程	248
第 84 节	用冷冻法分离橡膠的工艺流程	250
第十三章	丁鈉橡膠的加工	253

第 85 节	鈉-丁二烯聚合物的性質	253
第 86 节	丁鈉聚合物加工的一般工艺流程	253
第 87 节	聚合物塊的分割	254
第 88 节	聚合物在真空捏拌机中的处理	255
第 89 节	橡膠的精煉和包裝	257

第五篇 生产檢驗

第十四章	丁鈉橡膠生产的分析檢驗	260
第 90 节	生产分析檢驗的意义	260
第 91 节	分析檢驗的系統	261
第十五章	合成橡膠和橡漿的試驗方法和質量指标	266
第 92 节	生橡膠塑性的測定	266
第 93 节	硫化橡膠物理机械性質的測定	267
第 94 节	合成橡漿質量的測定	270

第六篇 合成橡膠的性質及其用途

第十六章	合成橡膠的种类·丁二烯橡膠	272
第 95 节	合成橡膠的种类	272
第 96 节	丁鈉橡膠	274
第十七章	共聚橡膠·異丁烯聚合物·聚硫橡膠和硅質橡膠	277
第 97 节	丁苯橡膠	277
第 98 节	丁腈橡膠	278
第 99 节	聚異丁烯	279
第 100 节	丁基橡膠	280
第 101 节	聚硫橡膠	281
第 102 节	硅質橡膠	281

第七篇 安全技术和防火規程

第十八章	安全技术	284
第 103 节	总則	284
第 104 节	合成橡膠生产中的毒害及其防护	287
第 105 节	合成橡膠生产中的危險和防止方法	293

第 106 节 爆炸的預防法	299
第十九章 防火規程	307
第 107 节 总則	307
第 108 节 灭火剂	308
第 109 节 生产合成橡膠所用的各种物料發生火災的危險性 ...	309
第 110 节 合成橡膠工厂中的規則	310
第 111 节 各个車間的防火規程	311
参考文献	317

再 版 序 言

苏联共产党第十九次代表大会关于 1951—1955 年苏联發展第五个五年计划的指示,决定更进一步大規模發展苏联的国民經济。在化学工業方面,合成橡膠的生产同样是必須以最快的速度發展的生产之一。1932 年全世界首先在苏联出現合成橡膠的生产。与新的合成橡膠厂投入生产的同时,还采取把現有的合成橡膠生产企業加以改建、扩建、使工艺过程机械化和强化的方法来提高生产能力。

目前,正在扩大合成橡膠工業的原料基地,發掘这种生产所需要的原料資源。更特別重視的是利用石油气体和其他各种非食用的原料尽一切可能來發展橡膠生产。

由于我国合成橡膠工業的迅速增長、新工艺流程的应用和掌握复杂化学过程的必要性,迫切要求培养和重新培养大量具有高度技术熟練程度的工長、操作工和工人。他們不仅要掌握技术,而且要能把在受技术訓練时所获得的必要理論知識与实际生产經驗結合起来。

現代合成橡膠工業的特点是工艺过程和流程的多样化。这就决定了本書的內容,在本書內將簡明地敘述了制造橡膠的各种主要工業方法。其中特別注意到作为我国合成橡膠主要生产流程的列別捷夫丁鈉橡膠制造流程。

当然,本書中仅能講到生产橡膠的各种工業方法的主要数据和說明。生产技术訓練班的專業工艺学教师在准备講授每一車間的工作情况时,应补充一些該車間設備的構造、操作条件和設備看管規則等方面的資料。

根据批准的合成橡膠厂生产技术訓練班的教学大綱,本書中也講到有机化学的一般知識和这一类企業所經常遇到的化学过程。本書还述及控制計量仪器和生产檢驗方面的知識。

著者在敘述生产过程和設備时,尽可能想办法解釋清楚技术術語。并附上最易懂的插圖。本書只列举了一些最簡單的化学式和求主要工艺数据的計算式。

再版本中作了必要的修改和补充;增加了“生产檢驗”一章。在修訂再版时也考虑了收集到的反映和意見。

本書初版本的迅速銷售使著者深信再版本也会对我国合成橡膠厂生产技术熟練干部的培養有所幫助。

著 者

緒 論

天然橡膠和橡皮·橡膠在國民經濟中的意義

橡膠(каучук)這個名詞是由兩個印地安詞組成的，即 каа(樹)和 о-чу(流淚)，就是樹的眼淚的意思。居住在南美洲亞馬遜河畔的土人稱從橡膠樹干上割出白色乳狀漿液——**橡漿**，經過濃化後所得到的黑色樹脂狀物質。天然橡膠(俄文簡寫 НК)就是從這樣的乳液制取出來的。

著名探險家哥倫布和他的伙伴們，在十五世紀末葉，航海尋找“奇異的國度”——印度時，在無意中發現了亞美利加洲，歐洲人在海地島上初次看到了當地土人玩着一種自己用橡膠做成的球。

遠在歐洲人開始研究橡膠前三百多年，就有人實際應用橡膠這種新物質的特性，並逐漸學會了用橡膠製造各種日用品。

起初，生橡膠的製品並沒有得到廣泛的應用，因為它發黏，不強韌，同時，溫度變化時它也不夠穩定。

1839年有了極重要的發現：橡膠和硫黃一起加熱，橡膠本身的性質會發生顯著的變化——失去黏性變為強韌有彈性的物質，對溫度變化也很穩定。

後來，這種新產品就被稱為**橡皮**，由生橡膠轉化成橡皮的过程就稱為**硫化**。

硫化作用的發現有力地推動了優質橡皮製品生產的發展。這類製品的使用者也不再抱怨天一冷套鞋就變硬，天一熱膠雨衣就發黏了。

要改進橡皮的質量和使它具有所需要的性質，在膠料中除了橡膠和硫黃外，還可加入各種填充料：加入炭黑增加強度；加入顏料着成各種顏色；加入白堊降低製品價格。

過了一段時期，製造橡皮製品的工藝方法也有了改進。橡膠

工業的飞速發展，也促进了天然橡膠采集的迅速發展。

仅仅經過了一个世紀，橡膠的需要量就比剛發現硫化时增加了2000多倍。在南美洲、馬來亞羣島和一些其他熱帶国家里，都开辟了廣闊的橡膠園。圖1所示为从橡膠樹上采集天然橡膠的情形。在橡膠園里，土人的劳动一直受着殘酷的剝削。“橡膠埋葬了人的生命”成为剛果土人的一句俗語。

橡膠广泛地应用在近代工業中。沒有一种工業部門是不需要橡皮制品的。目前，橡皮制品的数目（种类）已超过30000多种，并且还在日益增多。

因此，作为橡皮的基礎的橡膠就成为工業發展上具有特殊意义的最重要的材料。

在本世紀初期，由于汽車工業的發展，促使橡膠產量有了特別显著的增加，汽車工業所消耗的橡膠达全部產量的80%。

圖2中指出了每一載重汽車、坦克、軍艦和飞机的橡膠大致使用量。

同样，对于生产工業用橡皮制品、膠鞋、橡皮衣服、衛生用品和电气絕緣制品等的工業來講，橡膠的价值也是非常重大的。

因此完全可以理解，作为橡皮制品的原料的橡膠在國民經濟中的需要量必將逐年增加。

苏联不生長橡膠樹，也曾多次在苏联南部作过种植橡膠植物



圖1 从橡膠樹采集天然橡膠

的試驗，可是並沒有得到滿意的結果。

对于苏联來說，取得橡膠的可靠办法便是合成法。

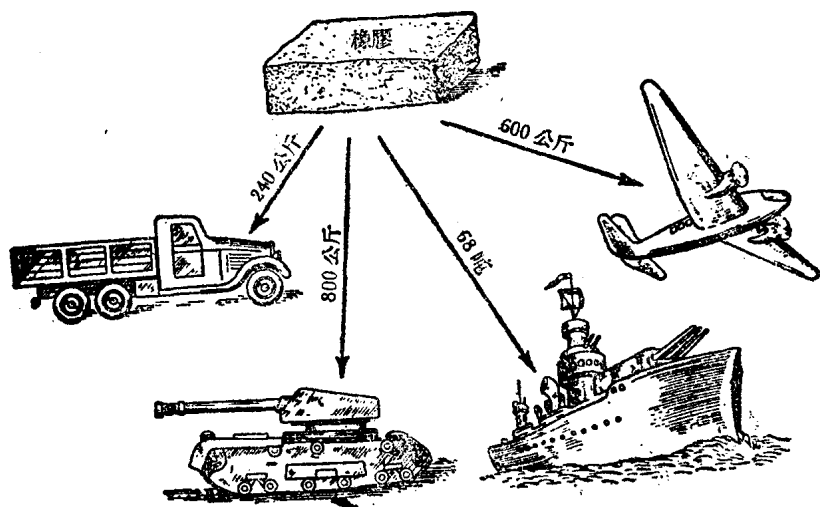


圖 2 每个飞机、坦克、汽車都需要几百公斤橡膠，而一艘軍艦則需要几十吨橡膠。

天然橡膠的性質

割破橡膠树皮收集的乳汁——橡漿，是一种外觀像牛奶的液体。橡漿的顏色，白色微黃。我們知道，牛奶中含有悬浮在水中的脂肪滴；同样，橡漿也是細小的橡膠微粒在水介質中的悬浮液。

在巴西橡树的橡漿中，含有約 35% 的橡膠及 60% 的水，其余是一些雜質（蛋白質，树脂，糖和灰分等）。

固体微粒悬浮在液体介質中称为悬浮液。所以，橡漿就是橡膠的水悬浮液。橡漿中的橡膠微粒或所謂的球粒，多数成球狀或梨狀（圖 3）。橡漿中的球粒是很小的，悬浮在橡漿中的橡膠球粒的平均直徑仅約 1.5 微公尺（1 微公尺等于 1 公厘的千分之一）。1 公分重的 35% 的橡漿內，質点的数目要以数十亿計。

在高倍的显微镜下观察橡漿，可以看見悬浮在水中的橡膠微粒（球粒）（圖 4）。

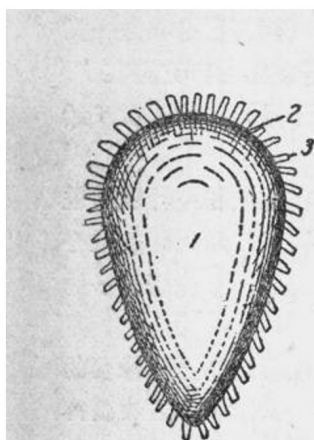


圖 3 橡膠球粒的結構圖

1—液體橡膠；2—彈性橡膠；
3—保護層。

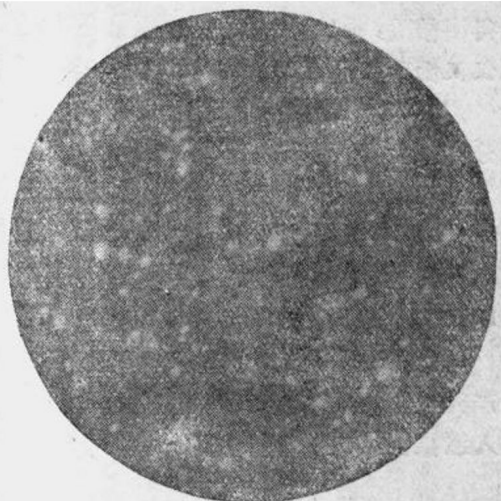


圖 4 橡膠樹的橡漿的显微照片

植物性的天然橡膠就是从橡膠樹的橡漿中用凝聚法分离出来的。凝聚时單个的橡膠微粒彼此结合起来形成大的固体橡膠塊。通常加入凝聚物質即凝聚剂使橡漿凝聚，醋酸就是一种主要的凝聚剂。

凝聚好的橡膠塊从廢水（乳清）中分离出来，放到滾筒上用水洗滌并加以干燥。

干橡膠片压疊成捆后便作为商品橡膠出售。

天然橡膠是強韌的固体，比重 0.92—0.93（比水輕）。它不导电，不透气，也不透水；可溶于多种液体（汽油和醚等）中。

彈性和塑性是橡膠最主要的性質。彈性就是引起它变形的力消除后迅速恢复原狀的能力；天然橡膠于加入染料（“着色”）前，在开放式煉膠机上压煉（素煉）后便具有了塑性。

在所有熟悉的材料中，从未遇到能把上述这两种性質結合在一起的物質，这也說明橡膠的特殊重要价值。

人們利用橡膠虽然已經很久了，但仍不知道它的組成。

第一个进行天然橡膠成分分析的是著名的科学家法拉第。他

得出結論，認為橡膠是由碳氫化合物組成的（碳氫化合物是一类仅仅由碳和氫組成的化合物）。这个結論被后来很多研究証實了。

不与空气接触將橡膠加热到 250°C 时（干餾），橡膠便开始分解，生成气态和液态的生成物。

对橡膠在干餾分解产物所进行的研究（在前世紀中叶就已进行），确定了純天然橡膠是由許多个称做甲基丁二烯的碳氫化合物的質点（分子）彼此联結在一起形成的。構成一个橡膠分子的甲基丁二烯的質点数目达 3000 多个。

1897 年，化学家們用鹽酸处理甲基丁二烯得到了类似橡膠的产物，它的性質和天然橡膠相似。这就是第一次用化学方法制得人造橡膠。

合成橡膠

橡膠也像工業上的其他宝貴物資一样，引起了研究者从事寻找人工制造方法的莫大兴趣。

确定了橡膠的化学成分并在实验室內由甲基丁二烯制得了类似橡膠的产物以后，就清楚地理解到，若能找到簡單的方法制取甲基丁二烯，是可以大規模制造橡膠的。当然，如果由干餾天然橡膠获得甲基丁二烯，再由甲基丁二烯重新合成橡膠是沒有意义的。新的方法應該是由較容易得到的原料来制造甲基丁二烯。因此要求去發現廉价的、容易得到的新碳氫化合物，用聚合法制成橡膠。

許多化学研究者都想設法解决这个問題。在合成橡膠方面，即由較簡單的物質用化学方法制造橡膠，进行了許多工作。这些工作不但涉及到制造原料（單体），也涉及將原料轉变成类似橡膠的产物（聚合物）。

在合成橡膠研究工作上有着卓越貢獻的有俄国科学家 A.M. 布特列洛夫，A. E. 法伏尔斯基，C. B. 列別捷夫，B. B. 貝佐夫等人。

俄国的化学家証實，除甲基丁二烯外，还有其他物質具有能

生成类似橡胶产物的性质。这个发现具有非常重要的意义，因为在这以后就可能在工厂规模下制造橡胶了。

卓越的化学家亚历山大·米哈依洛维奇·布特列洛夫的工作为以后所有的研究工作奠定了基础，他确定了化合物构造的一般定律，并发现了合成的类似橡胶产物的制造。A.M.布特列洛夫的学生A.E.法伏尔斯基继续了他的工作，后来，A.E.法伏尔斯基的学生C.B.列别捷夫，由于在合成橡胶研究工作方面具有重要的贡献，后面将单独讲述。

前一个世纪末叶就开始从事研究工作的俄国科学家们努力的结果，发现了制造新碳氢化合物——丁二烯的方法，它很快就被公认为制造合成橡胶的许多单体中最重要的一种碳氢化合物了。

在苏联，合成橡胶（简称CK）工业是以C.B.列别捷夫院士的研究和发明为基础的。

目前世界各国制造合成橡胶和类似橡胶产物所采用的方法大部分都以俄国化学家的成就为基础。

C. B. 列别捷夫和他的贡献

C. B. 列别捷夫生于1874年。进入彼得堡大学学习后，在他的老师著名的有机化学家，A. E. 法伏尔斯基的实验室内，完成了自己的毕业论文。

在1899年，由于参加了学生运动，C. B. 列别捷夫被捕并被彼得堡大学开除。在1900年，他终于从大学毕业了，后来便在大学里从事科学研究工作。

1909年C. B. 列别捷夫发表了自己在丁二烯及一些与丁二烯相近似的碳氢化合物的聚合作用方面的成就，并首次说明了类似橡胶的丁二烯聚合物。

1911年C. B. 列别捷夫通过了学位考试，在1913年出色地答辩了题为“二烯系碳氢化合物聚合的研究”的学位论文。

但是，在革命前落后的俄国，C. B. 列别捷夫的不平凡的工

作并没有得到应有的评价，也未能在实际上得以实现。沙皇政府很少对科学家工作感到兴趣。化学工业，尤其是有有机合成化学工业发展得很慢。

只有在苏维埃制度下，才使得 C. B. 列别捷夫有可能去发挥他的研究者的天才，扩大他的科学研究工作和将它的研究成果应用到实际上。

伟大的十月社会主义革命后，C. B. 列别捷夫和他的学生们研究出用酒精制取丁二烯的方法。这一研究工作在1925年得出有实用价值的重要结果，因为证明了在一个步骤内用酒精直接制取丁二烯是可能的。

1925年，C. B. 列别捷夫建议在列宁格勒大学内建立石油加工试验室；在此试验室内进行用石油制取丁二烯和甲基丁二烯的许多研究工作。从1928年起，这个试验室被改造成合成橡胶试验室，并成为研究苏联的合成橡胶制造方法的第一个基地。



谢尔盖·华西里耶维奇·列别捷夫
(生于1874年，逝世于1934年)

除了聚合作用的研究外，C. B. 列别捷夫的主要功绩是研究出由酒精制造丁二烯所用的催化剂^①。

1926年，C. B. 列别捷夫参加了苏联政府所倡议的合成橡胶工业优秀制造方法国际评选大会。

1927年12月30日列别捷夫

① 凡能使得化学反应向着生成所要制得的产品方向进行，并能加快反应速度的物质均称为催化剂。