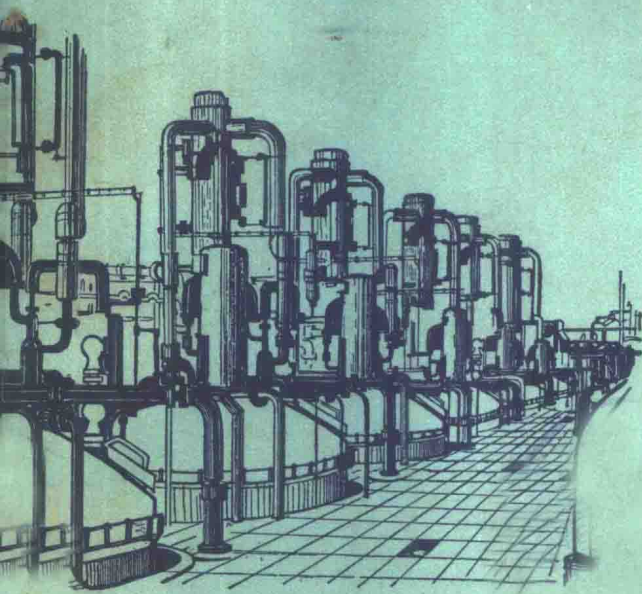


合成橡胶工业

兰州化工研究院 编



燃料化学工业出版社

合成橡胶工业

兰州化工研究院 编

燃料化学工业出版社

内 容 提 要

书中介绍了三部分内容：综述、单体的制造、橡胶的合成。第一部分包括橡胶的用途、合成橡胶的品种和原料来源、有关单体的基本常识、生产合成橡胶的反应及橡胶的性能与分子结构等。第二部分讨论丁二烯、氯丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、丙烯腈、异丁烯这几种主要单体的生产知识。第三部分介绍了各种通用合成橡胶和特种合成橡胶的生产方法，有的还讨论了工艺流程与操作。最后一章则为主要合成胶乳的介绍。

本书主要供从事化学工业的一般工作人员、领导干部阅读，也可供化工厂工人及有关学校师生参考。

合 成 橡 胶 工 业

兰州化工研究院 编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

北京印刷八厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本：787×1092¹/₃₂ 印张：8⁷/₈

字数：194千字 印数：1—30200

1972年7月第1版 1972年7月第1次印刷

* * *

书号：15063·1048(化-61) 定价：0.64元

毛主席語录

有工作經驗的人，要向理論方面学习，要認真讀書，然后才可以使經驗帶上条理性、綜合性，上升成为理論，然后才可以不把局部經驗誤认为即是普遍真理，才可不犯經驗主义的錯誤。

备战、备荒、为人民。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

目 录

第一章 概论	1
一、橡胶在国民经济中的作用	1
二、终于制得了合成橡胶	3
三、生产合成橡胶的巨大意义	5
四、品种繁多的合成橡胶	6
五、石油和天然气是合成橡胶工业的主要原料资源	8
六、合成橡胶工业基本原料的由来	11
七、世界合成橡胶发展状况	15
第二章 制造合成橡胶的单体	18
一、主要单体和辅助单体	18
二、路线多是单体生产的特点	19
三、量大质高价廉是单体生产的要求	22
四、有关单体的一般化学常识	24
第三章 橡胶是怎样合成的	29
一、橡胶是一种高分子化合物	29
二、制造通用橡胶广泛使用的聚合反应	33
三、为制造特种橡胶服务的缩聚反应	42
四、实现聚合反应的工业方法	42
五、影响聚合反应的几项因素	47
六、生产合成橡胶的典型工艺步骤	50
第四章 橡胶的性能与分子结构	53
一、橡胶的结构是怎样的	53
二、橡胶的主要性能	57
三、橡胶的分子结构和性能的相互关系	72
第五章 合成橡胶最重要的单体——丁二烯	80

VI

一、单体行列中的主力军	80
二、各种各样的制造方法	81
三、最早工业化的以乙醇为原料的方法	83
四、后来居上的正丁烯催化脱氢法	86
五、正丁烷一步催化脱氢法	90
六、颇有前途的氧化脱氢法	92
七、用二甲基甲酰胺回收副产丁二烯	95
第六章 氯丁橡胶的专用单体——氯丁二烯	99
一、用途单一的合成橡胶单体	99
二、用乙炔和氯化氢制造氯丁二烯	100
三、新近发展的以丁二烯为原料的方法	107
四、混合 C ₄ 制造氯丁二烯简介	111
第七章 制造“合成天然橡胶”的单体——异戊二烯	115
一、异戊二烯的性质、用途和制法	115
二、从丙烯出发制造异戊二烯	118
三、由异丁烯和甲醛制造异戊二烯	120
四、异戊烷制造异戊二烯的催化脱氢法	126
五、由乙炔和丙酮制造异戊二烯	127
第八章 最重要的辅助单体——苯乙烯	133
一、用途广泛的苯乙烯	133
二、工业制造方法	135
三、液相法制造乙苯	139
四、普遍采用的乙苯催化脱氢法	142
第九章 合成橡胶的另一些重要单体	146
一、合成材料工业的重要原料——丙烯腈	146
二、C ₄ 馏份的重要组份——异丁烯	152
第十章 合成橡胶的先驱者——丁苯橡胶、氯丁橡胶 和丁腈橡胶	162
一、产量最大的丁苯橡胶	162

二、用途广泛的氯丁橡胶	183
三、耐油好手——丁腈橡胶	192
第十一章 新近发展起来的聚异戊二烯、聚丁二烯 及乙丙橡胶	200
一、人工合成的天然橡胶——聚异戊二烯橡胶	200
二、以崭新姿态出现的聚丁二烯橡胶	205
三、价廉物美的乙丙橡胶	214
第十二章 聚异丁烯和丁基橡胶	222
一、可为液体可为固体的聚异丁烯	222
二、气密性优良的丁基橡胶	226
第十三章 各有所长的特种橡胶	237
一、既耐高温又耐严寒的硅橡胶	237
二、特种橡胶中的全能选手——含氟橡胶	243
三、耐油橡胶中的健将——聚硫橡胶	249
四、其他特种橡胶	253
第十四章 合成胶乳	264
一、胶乳直接利用好处多	264
二、天然胶乳与合成胶乳各有千秋	265
三、胶乳的浓缩	266
四、直接合成高浓度胶乳	269
五、丁苯胶乳	269
六、氯丁胶乳	272
七、丁腈胶乳	273
八、丁基胶乳	274
九、羧基胶乳、丁吡胶乳及其他类型的胶乳	275

第一章 概 論

一、橡胶在国民经济中的作用

一架喷气式客机要用十万个橡胶零部件，乍听起来有些惊人，但确属事实。由此我们不难想象，橡胶的用处有多大！用量该多少！

橡胶是具有高度弹性的材料，它受力就改变形状，外力解除很快又恢复原状。就是因为橡胶具有这一性质，使它在促进工业、农业、交通运输业和国防的发展以及提高人民的物质生活方面，起着很大的作用。在这些方面，橡胶制品的应用非常广泛，目前已达数万种之多。

无产阶级专政的基本任务之一，就是努力发展社会主义经济。必须在以农业为基础、工业为主导的发展国民经济总方针的指导下，逐步实现工业、农业、科学技术和国防的现代化。

国民经济以工业为主导。要发展工业，橡胶是重要的材料。无论是工厂还是矿山，总是需要各种各样的运输带、胶管、传动带以及耐化学药品的橡胶制品，用以运输物料，传递动力，以防止设备腐蚀；总是需要电缆与电线，用以输送电能和照明通讯。

国民经济以农业为基础。要实行农业技术改造，就得提供很多橡胶制品。例如，拖拉机轮胎和排灌用胶管等，就是农业机械化、水利化所不可缺少的。

至于橡胶制品在交通运输业中的重要性，已是人人皆知

的了。无论是陆地奔驰的汽车，空中疾驶的飞机，还是海洋航行的轮船，有很多零部件都是由橡胶制成的。可以这样说，没有橡胶工业就不会有现代的交通运输业，这是毫不夸张的。

国防工业的发展离不开橡胶，这从图 1-1 可以看出一个梗概。因此，它和石油一样，同属于重要的战略物资。

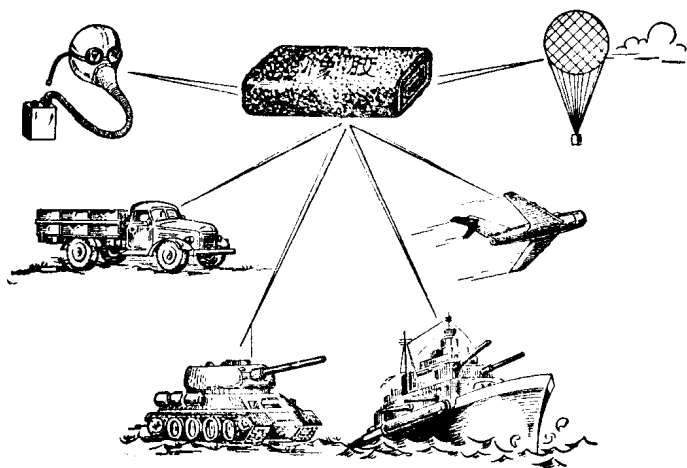


图 1-1 橡胶和国防

橡胶工业对于发展尖端技术也有很大意义。火箭、人造卫星和宇宙飞船等都需要有特殊性能的橡胶制品。

在建筑和城市建设方面，橡胶亦有相当用途。水坝防水层、橡胶混凝土马路、橡胶地板和自动扶梯的扶手等就是用橡胶制成的。

橡胶工业还提供多种多样的生活用品，诸如胶鞋、雨衣、各种球类和儿童玩具等，种类繁多。它以轻巧美观、舒

适耐用为特点，深受人民群众的喜爱。此外，在医疗卫生事业中也要使用很多橡胶制品，如医用手套、输血管、避孕套等。

综上所述，不难看出橡胶工业对于促进国民经济的发展和巩固国防起着很大的作用。

二、终于制得了合成橡胶

二十世纪初，世界上只有天然橡胶。什么是天然橡胶呢！根据资料记载，远在1496年以前，美洲海蒂岛上的居民就玩着一种球戏。这种球落在地面上能回跳很高。在南美森林里有一种高大的树木，树高达40米，树围约2米，树上刈开裂口，从中有像牛奶一样的白色树汁流出，当地居民叫这种树汁为“树的眼泪”。而海蒂岛上居民游戏的球，就是用这种“树的眼泪”制成的。

现在我们知道，能流出像牛奶一样的白色树汁的树就是橡胶树，而“树的眼泪”就是胶乳。胶乳经过适当加工，即成为橡胶。因为这种橡胶是天然生长的胶乳制成的，故称为天然橡胶。

天然橡胶究竟是什么东西呢？这曾引起化学工作者的浓厚兴趣。经研究确定：它除了含有少量水分和矿物质等外，约有90%的组分是由碳（C）和氢（H）组成的碳氢化合物。

随着对天然橡胶的认识逐步深入，人们在搞清天然橡胶的结构以后，就试图用化学合成方法来制造橡胶。当然，人工制得的橡胶就不应再叫天然橡胶了。实际上，用合成方法制得的不是和天然橡胶一样的物质，而不过是具有弹性的、类似橡胶的物质罢了。用人工制得的这种物质，严格说来，显

然不能称为合成橡胶，如果叫做橡胶类似物那倒是相当确切的；不过，习惯上一般仍然把它称为合成橡胶。

人们很早就有人工方法制造与天然橡胶一样的物质的愿望。经过广泛的探索和深入的研究，这个想法在十多年前终于实现了。1954年，世界上第一次出现的无论是组成、结构，还是性能都与天然橡胶非常近似的合成橡胶，即所谓“合成天然橡胶”，就是人们不断努力所获得的结果。

众所周知，生产天然橡胶要受到很多限制。首先，橡胶树只有在特定的地区（热带、亚热带）才能种植。其次，培植橡胶树需要等待相当长的时间（6~8年）才能割胶，且要使用较多的劳力。此外，橡胶树的种植要占用大量的土地。由于橡胶是一种重要的战略物资，因此，生产天然橡胶受到限制的国家，往往力求从化学合成方面谋出路。第一次世界大战期间，当时的德国受到海上封锁，天然橡胶来源断绝，于是就研究成功了一种叫甲基橡胶的合成橡胶，并小量生产了2500吨。战争结束后，这种合成橡胶因质量低劣而被淘汰。尽管甲基橡胶的生产很快就夭折，但必须指出，在合成橡胶中，它是最先问世的。

苏联十月革命胜利以后，为了适应国民经济建设和巩固国防的需要，就开展了合成橡胶的试制工作，并于1932年开始了丁钠橡胶的大规模生产。

几乎与丁钠橡胶发展的同时，美国就实现了氯丁橡胶的工业化。随后不久，当时的德国也进行了丁苯橡胶的大量制造。

第二次世界大战期间，天然橡胶的主要产地——东南亚为日本帝国主义所占领，因战争需要，一些国家积极进行了合成橡胶的试制与生产。例如美帝国主义便是在四十年代

初期，利用金钱从德国法西斯手中搞到了苯橡胶合成技术，开始投产并迅速扩大的。战后二十多年来，很多国家也相继生产了合成橡胶。当然，不同社会制度的国家，发展合成橡胶的目的也是不同的。

三、生产合成橡胶的巨大意义

1950年，世界天然橡胶和合成橡胶的总消耗量大约为229万吨，而到1965年，则大约为536万吨，即增加了134%左右；在此期间，世界天然橡胶产量仅增加10%，而合成橡胶产量却增长了4倍以上。这些数字表明，世界橡胶消费量的增长部分，绝大部分是靠合成橡胶的增产来弥补的。只此一点，就足以看出合成橡胶生产的重要性了。

合成橡胶生产之所以获得如此迅速的发展，是有许多重要因素促成的，其中最主要的是：

1. 橡胶是重要的战略物资。帝国主义国家出于侵略政策和战争政策的需要，故对合成橡胶进行了积极的研究与大力的发展。社会主义国家为了发展生产和巩固国防，亦大规模建设合成橡胶工业并加速合成橡胶工业的发展。

2. 合成橡胶生产的经济效果卓著。据较早的国外资料介绍，每生产1000吨天然橡胶要栽培300万株橡胶树，每年要有5500人从事这项工作，但是生产同量的合成橡胶，每年所需劳动力只要15人。此外，建设合成橡胶厂所需要的时间仅为建设橡胶园（从栽培到能够采集）所需时间的 $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{4}$ ，且建设现代橡胶园的基本投资，每吨橡胶要1300美元以上，需时七、八年才能收回；而合成橡胶厂的基本投资每吨仅为500~860美元，其收回时间很短，只要两年左右。

3. 合成橡胶生产可采用廉价易得的原料，资源丰富。

因而在很多地区，都可以广泛建设合成橡胶企业。近年来，石油化学工业的发展大大促进了合成橡胶工业的发展。但天然橡胶的生产，则对气候有特殊要求，只能立足于热带和亚热带地区。

4. 合成橡胶质量提高的可能性大于天然橡胶。随着采用不同的制造方法、不同的原料配方、不同的操作条件等等，不仅能逐步改进合成橡胶的质量，而且还能制造出各种各样具有特殊性能的新品种橡胶。天然橡胶的质量固然也有改善的可能，但其潜在趋势终究不大。

由于天然橡胶的物理机械性能和加工性能较好，所以它获得了广泛的应用。但是，随着科学技术的飞跃发展，对橡胶也就提出了更新和更高的要求。如高度的耐油性、耐化学腐蚀性、耐磨性、不透气性、耐高温及耐严寒等性能，天然橡胶是无法满足这些要求的，只有合成橡胶才能胜任。因此，大规模地和多品种地发展合成橡胶的生产，其目的不仅仅在于补充天然橡胶之不足，而且对于促进尖端科学和工业技术的发展，有其特别重要的意义。

四、品种繁多的合成橡胶

从1914~1918年德国生产小量甲基橡胶以来，到目前为止，合成橡胶出现了很多品种，如丁苯橡胶、顺式-1,4-聚丁二烯橡胶、顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶、乙丙橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、聚异丁烯橡胶、硅橡胶、氟橡胶、聚硫橡胶、聚亚氨基甲酸酯橡胶、丙烯酸酯橡胶、丁吡橡胶、氯醇橡胶等等。至于丁钠橡胶它是一个老品种，由于性能不佳，故而产量锐减，目前已不受人们所重视了。

合成橡胶因用途不同而分为两类：一类为通用合成橡

胶，用以制造汽车、飞机、拖拉机等轮胎及其他一般橡胶制品；另一类为特种合成橡胶，专门制造在特殊条件下，例如高温、低温、某些溶剂中、酸性和碱性介质下使用的橡胶制品。

对个别合成橡胶品种来说，究竟是属于通用型还是特种型；并没有严格的界限，但一般可作图 1-2 的区分。

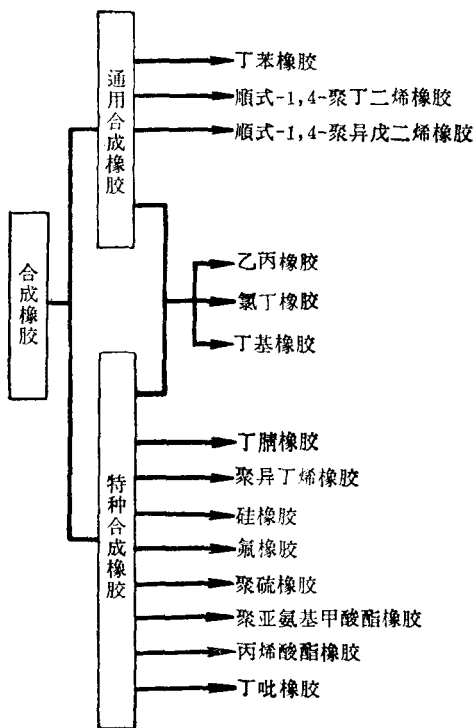


图 1-2 合成橡胶的类型及主要品种

通用型合成橡胶包括丁苯橡胶、顺式-1,4-聚丁二烯橡

胶、顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶、乙丙橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶等。

特种合成橡胶包括丁腈橡胶、硅橡胶、氟橡胶、聚硫橡胶、聚亚氨基甲酸酯橡胶、丁吡橡胶等。

乙丙橡胶、氯丁橡胶和丁基橡胶，本来是作为特种橡胶使用的，随着使用范围和规模的扩大，目前既可看作特种橡胶，又可当作通用橡胶使用。

丁腈橡胶具有高度的耐油和耐汽油性，以及较好的耐热性，故主要用于特种橡胶制品生产。

硅橡胶能耐 300°C 的高温及 -100°C 的低温，且具有优异的电绝缘性能。

氟橡胶在近代航空工业中是很重要的材料，它的耐热性极好，耐化学药品性超过了目前所有的橡胶品种。

聚亚氨基甲酸酯橡胶很耐磨，可用以制造起飞和降落时磨损程度极大的飞机轮胎，以及耐磨要求特高的其他制品。

在合成橡胶中，以丁苯橡胶的世界产量为最大，1968年的世界生产能力已达384万吨左右，顺式-1,4-聚丁二烯橡胶居第二位，再次是氯丁橡胶和丁基橡胶。顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶目前产量虽还略逊于丁腈橡胶，然而其潜在发展趋势很大。乙丙橡胶现在仅有少数国家进行生产，但很多国家都在规划建设大厂。至于其他橡胶品种，其产量则较少。

五、石油和天然气是合成橡胶工业的主要原料资源

前面我们谈到，合成橡胶的品种多，产量大，那么，合成橡胶是怎样制成的呢？它的原料资源又是什么呢？特别是

后面这个问题，就物质条件来说，非常重要。因为如果原料资源存在问题，要发展一种强大的工业是难以想象的。没有原料，光搞加工工业，就叫做只搞“无米之炊”。

假若把合成橡胶的制造过程粗略分一下的话，则一般可以看做由下列两步组成：首先将基本原料制成单体，而后将单体合成为橡胶。

作为制造合成橡胶的单体，种类很多，象丁二烯、苯乙烯、氯丁二烯、异戊二烯、丙烯腈、异丁烯等等便是。在这些单体中，很大一部分，如丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、异丁烯等是由碳元素和氢元素组成的，而较少的几个，如氯丁二烯、丙烯腈等则含有氯(Cl)、氮(N)等元素。有些特种橡胶的单体还含有硅(Si)、氟(F)、硫(S)、氧(O)等元素。

已经知道，制造丁二烯、苯乙烯、氯丁二烯等单体的基本原料是乙炔、乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、正丁烷、异戊烯、异戊烷、苯等；从世界范围说，它们都主要来源于石油和天然气。对于石油和天然气蕴藏不丰富特别是石油化学工业基础比较薄弱的国家，乙炔和苯的主要来源还是煤。

综上所述，可以看出，从原料资源到合成橡胶的过程，实际上是首先将原料资源制成基本原料，其次将基本原料制成单体，最后将单体制成橡胶（见图1-3）。

对合成橡胶工业本身来说，主要研究和解决的问题是如何将基本原料经过单体制成橡胶的问题。至于由原料资源制取基本原料，一般说来那是石油加工工业、石油化学工业和基本有机合成工业的事情。

石油和天然气之所以成为主要原料资源，是因为：石油和天然气的蕴藏丰富，基础雄厚，供应不成问题；石油通过

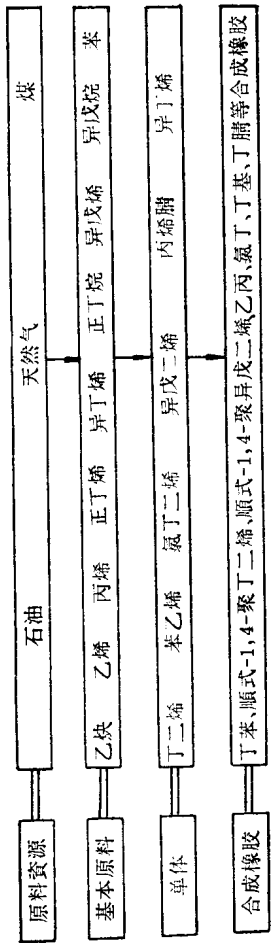


图 1-3 从原料资源到合成橡胶的过程