

乙丙橡胶

北京化工研究院 编著
乙丙橡胶专题组

燃料化学工业出版社

乙 丙 橡 胶

北 京 化 工 研 究 院
乙 丙 橡 胶 专 题 组 编 著

燃 料 化 学 工 业 出 版 社

本书是以乙丙橡胶的试验研究结果为基础，结合工厂工艺设计，较全面地叙述了有关乙丙橡胶合成的基本原理、聚合方法、工艺流程、主要设备及产品的硫化加工等。

本书可作为培训工人教材、从事乙丙橡胶科研及生产工作人员参考，也可供中专及高等专科学校学生参考。

本书由北京化工研究院乙丙橡胶专题组编写，并得到兰州合成橡胶厂工人师傅的大力帮助。

本书在组织编写中，虽经审查由于我们水平有限，可能存在一些缺点错误，请读者看后提出宝贵意见，以便改进提高。

乙 丙 橡 胶

只限国内发行

*

燃料化学工业出版社 (北京安定门内和平北路16号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第120号

燃料化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：787×1092毫米^{1/32} 1970年11月北京第1版

印张：7^{1/8}

1970年11月北京第1版第1次印刷

字数：16万

印数：1—7,000

定价：0.60元

书号：15063·(内)418

序 言

乙丙橡胶是二十世纪五十年代中期出现的一种新型合成橡胶，它主要是由乙烯、丙烯共聚合而制得的一种高分子弹性体。乙丙橡胶按其分子结构不同，又可分为乙丙二元橡胶和乙丙三元橡胶，前者是一种完全饱和的橡胶，通常用过氧化物硫化；后者在其分子链侧链上引入了一定数量的双键，因此可用普通硫化方法硫化。

由于乙丙橡胶主链分子上没有双键，因此它具有耐老化、耐臭氧、耐高温、耐低温、耐酸、耐碱、耐化学药品及其它特殊介质等优点，同时它的电绝缘性能也非常好。

乙丙橡胶具有优良的物理机械性能、加之它特有的宝贵性能及比重小等优点，因此目前已广泛的应用于制造各种胶管（尤其耐热胶管）、垫片、三角带、输送带、电线、电缆、热水袋、汽车部件、橡胶水坝、屋顶料、力车胎等方面。在汽车轮胎制品方面国内外均在加紧研制中，并已取得很大进展，预计不久综合性能良好的全乙丙橡胶轮胎一定会制做出来。

乙丙橡胶的主要原料乙烯、丙烯来自石油裂解气，随着石油化工技术的发展，裂解与分离的新技术不断出现，这两种原料的来源也将更丰富，价格更便宜；它的聚合工艺简单，设备材质无特殊要求，易于推广。因此乙丙橡胶在我国有很大的发展前途。

我国自六十年代初进行乙丙橡胶的研究工作。文化大革命前由于叛徒、内奸、工贼刘少奇修正主义科研路线的干扰，研究工作进展缓慢，经过无产阶级文化大革命广大群众以毛泽东思想为武器对崇洋迷外，爬行主义、专家治院，脱离实际的修正主义科研路线进行了深刻批判。特别是党的九大以来，广大工人、革命知识分子在毛主席无产阶级革命路线指引下，在院军管会、革委会正确领导下，阶级斗争和路线斗争觉悟有了很大的提高，使乙丙橡胶科研、生产获得了飞速的发展。目前已完成了全部常压法与加压法的聚合工艺试验，并已研制出快速硫化新型三组份，从而把我国乙丙橡胶的研究工作提高到了一个新的水平。

本书以乙丙橡胶试验研究结果为基础，结合工厂的工艺设计，较全面地叙述了有关乙丙橡胶合成的基本原理、方法、设备及产品的硫化加工。本书写作完成以1968年以前资料为基础，在近二年国内外乙丙橡胶科研、生产又有新的发展，尤其国内已掌握了加压聚合工艺技术，这些新的成就等再版时加以补充。

毛主席教导我们：“人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。停止的论点，悲观的论点，无所作为和骄傲自满的论点，都是错误的”。

我们希望，本书能对从事研究、生产乙丙橡胶的同志们有所帮助。我们深信，通过科学研究和生产实践，对乙丙橡胶的认识会更加深刻、丰富，从而能总结出更新、更完整的经验来，以指导实践。

由于我们政治水平和业务水平有限，书中一定会有不少缺点错误，希同志们阅后能给我们提出，以便改正。

本书编写过程中得到兄弟合成橡胶厂工人师傅的大力协助，在此表示感谢。

北京化工研究院乙丙橡胶专题研究组

1970年9月18日

毛主席语录

中国将变为一个强大的社会主义工业国。中国应当这样。因为中国是一个具有九百六十万平方公里土地和六万万人口的国家，中国应当对于人类有较大的贡献。

无产阶级文化大革命是使我国社会生产力发展的一个强大的推动力。

要抓革命促生产，促工作，促战备，把各方面的工作做得更好，把无产阶级文化大革命进行到底。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

目 录

第一章 原 理	(1)
第一节 共聚原理	(1)
第二节 乙丙橡胶性能与结构的关系	(10)
第二章 聚合方法	(21)
第三章 原 料	(31)
第一节 乙烯与丙烯	(31)
第二节 双环戊二烯	(37)
第三节 催化剂	(45)
第四节 溶剂	(53)
第五节 防老剂及表面活性剂	(65)
第四章 聚 合	(68)
第一节 原料纯度	(68)
第二节 单体比例对聚合反应的影响	(70)
第三节 第三单体对聚合反应的影响	(73)
第四节 催化剂对聚合反应的影响	(82)
第五节 溶剂对聚合反应的影响	(100)
第六节 分子量的调节	(107)
第七节 聚合过程中的热现象	(109)
第八节 结胶现象	(115)
第九节 聚合设备	(123)
第五章 后处理	(126)
第一节 未反应单体的回收——闪蒸	(126)
第二节 残余催化剂的脱除	(129)

第三节	胶液凝聚与溶剂回收	(132)
第四节	脱水干燥	(138)
第五节	压块和包装	(148)
第六章	分析	(150)
第一节	原料分析	(150)
第二节	成品分析	(164)
第七章	制品的加工及应用	(171)
第一节	制品的加工过程	(171)
第二节	乙丙橡胶与其它橡胶的并用	(180)
第三节	乙丙橡胶的特性及其应用	(181)
第四节	乙丙橡胶的改性	(184)
符号说明		(192)
附录		(194)

第一章 原 理

第一节 共 聚 原 理

一、共聚反应

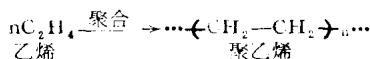
在我们日常生活中经常接触到一些塑料、橡胶、纤维的制品；它们在化学中均属于高分子化合物。顾名思义，高分子化合物是一类分子量很大的化合物；因而在许多性能上和低分子化合物（如乙烯、丙烯等）有很大质的区别。

高分子化合物有天然形成的，如羊毛、天然橡胶等；也有用化学方法人工合成的，如聚氯乙烯、聚乙烯、乙丙橡胶等。由于科学的发展和人民生活的需要，人工合成高分子化合物的应用越来越广泛，发展也越来越迅速。

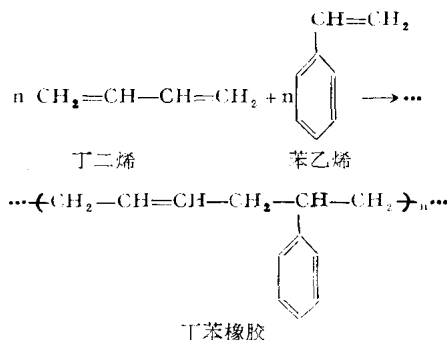
合成高分子化合物的原料，通常都是一些低分子化合物；而这些低分子化合物至少都带有一个可参加聚合反应的官能基（例如乙烯、丙烯、氯乙烯中的双键官能基，己二胺中的氨基 $-NH_2$ ，己二酸中的羧基 $-COOH$ 等等），这类有聚合能力的低分子化合物在分子化学中统称为单体。由单体在一定条件下合成高分子化合物的过程就称为聚合。

按参加聚合的单体种类的数量不同，聚合反应又可分为两种情况：

（1）仅只一种单体参加的聚合反应称为均聚反应，所得高聚物就称为均聚物。例如乙烯能均聚成聚乙烯：



(2) 有两种或两种以上单体参加的聚合反应称为共聚反应, 所得高聚物称为共聚物。例如丁二烯和苯乙烯共聚生成丁苯橡胶:



乙丙橡胶也是一种共聚物。当仅由乙烯与丙烯共聚得到的, 通常称为二元乙丙橡胶; 而由乙烯、丙烯及一种非共轭二烯烃共聚得到的, 则称为三元乙丙橡胶。

由于共聚物的分子链通常是由两种或两种以上的链节构成, 因此它与由同一种单体构成的均聚物在性质上往往有本质的差别。例如, 在通常条件制得的乙丙共聚物一般都是有弹性的橡胶, 而仅由乙烯或丙烯制得的均聚物却是塑料(聚乙烯、聚丙烯塑料)或纤维(如聚丙烯纤维)。

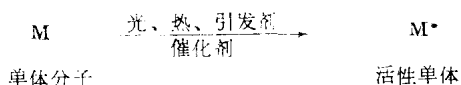
二、聚合反应历程

这儿所讲的共聚反应是指不同单体的加聚反应, 因此又可叫共加聚反应, 它的反应历程和一般的加聚反应过程基本相同。对于加聚反应来说, 反应过程大致都经历下面三个阶段: 即链的引发、链的增长及链的终止。按链引发的方式不同, 加聚及共加聚反应又可粗略地分为游离基型聚合及离子型聚合, 前者一般是通过光、热、辐射及某些引发剂而引发, 后者则

通过催化剂进行引发。通常的丁苯橡胶就是通过游离基型聚合而得，而乙丙橡胶、顺丁橡胶等则是由离子型聚合制得。

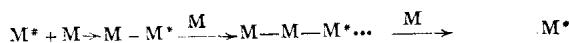
由于游离基型聚合与离子型聚合链引发的方式不同，因此两种聚合历程除有一定的共性而外又各有其自身的特点。

对于游离基型聚合，其链的引发是通过外加某种活性较大的化合物在热或辐射的激发下分解成游离基（称为初级游离基），然后作用于单体分子使得到单体游离基，或单体分子本身受外加能量激发直接生成单体游离基，从而开始链的增长。对于离子型聚合则是借助于催化剂分解为阳离子或阴离子，然后去引发单体进行聚合（因此前者又称阳离子型聚合，后者又称阴离子型聚合）。总起来看，两种机构的链引发过程都是单体在引发剂作用下形成活性中心的过程：



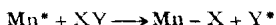
但是离子型聚合反应链引发的活化能较低，催化剂的作用即在于降低生成活性分子的活化能，因此反应可在较低温度下进行；并且催化剂不象游离基引发剂那样参加到聚合物中作为末端的组成部分，因此每个催化剂分子能够重复连续发挥作用。

由链引发过程生成的活性单体能和其它单体分子继续反应，逐渐增长为大分子链，此反应为链增长过程：



一般链增长反应的活化能比链引发小，因此链增长速率比链引发速率要快得多；对于离子型聚合链增长速率更快，在极短的时间内即可生成分子量很大的高聚物，因此链增长反应

由上述三个过程来看,关键在于生成活性中心,活性中心一旦形成即能和单体连续反应而得到一大分子链。由上面的叙述也可看出有时在链增长过程中,活性链不再增长,而把它的活性中心转移给其它分子



(XY可为单体分子、催化剂分子、溶剂分子等)

这种情况下对整个聚合反应速率(严格讲即链增长速率)影响往往不是很大,因实际上活性中心并未消失,只是转移到别的分子上而已。新的活性分子同样能进行链的增长反应,但聚合物的平均分子量却因此大为降低,这就是上面所提到的链转移过程,因此如要控制某高聚物的分子量,就可以有意识地加进一种分子量调节剂来促使链转移的发生。

乙烯与丙烯的共聚是通过一类新型的特殊催化剂——齐格勒-纳塔催化剂实现的,因此可以认为它是离子型聚合的一种特例。这类新型催化剂是由Ⅵ_b—Ⅷ族过渡金属化合物及Ⅰ—Ⅲ族金属有机化合物所组成的配位络合物,例如 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{VOCl}_3\text{-}\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, $\text{VAc}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 等等,其中 TiCl_3 等过渡金属化合物称为主催化剂, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 等金属有机化合物称为助催化剂。这类催化剂能使许多 α -烯烃进行聚合或共聚。使用不同类型的催化体系可以得到不同类型的高聚物,例如以 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 可使 α -烯烃制得排列规整的高聚物(如图1之A, B),运用另一些催化剂又可得到无规则排列的高聚物(如图1之C)。乙丙橡胶就是以 $\text{VOCl}_3\text{-}\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, $\text{VAc}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 等为催化剂制得的无规立构高聚物。通常合成等规立构高聚物的催化剂其过

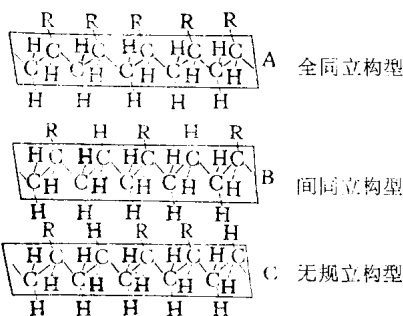


图 1 聚合物的几种空间构型

体系很多，表 2 只列出了其中的一部分。

α -烯烃聚合的空间异构

表 1

过渡金属的起始化合物类型	聚合物中得到的主要空间异构类型
具有较低金属价态的结晶化合物，不溶于烃类溶剂，并有离子层晶格： TiCl_2 , TiCl_3 , VCl_3 等	等规立构
具有较高价态的化合物，能溶于烃类溶剂： TiCl_4 , VCl_4 等	无规立构，等规立构或兼而有之
含氧化合物： $\text{TiCl}(\text{OR})_3$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 附于无定型载体	无规立构

由金属烷基化合物 (LiR 、 ZnR_2 、 AlR_3 、 BeR_2) 与一过渡金属化合物组成之催化剂体系在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 下制得。

齐格勒-纳塔型催化剂所引发的反应，其机理有多种假设，意见尚不一致，纳塔认为是属于配位阴离子型机构，它与典型的阴离子型聚合不尽相同，在后者的情况下，具有排电子基-R的 α -烯烃 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$) 是不易反应的，但却能为

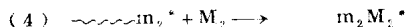
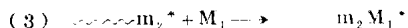
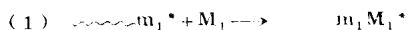
过渡金属的价态多数较低，且其化合物一般不溶于烃类溶剂，而价态较高的可溶性络合催化剂则往往不能生成空间规整的聚合物(表 1)。乙丙橡胶所用的催化剂基本上属于后者，曾经用于乙丙共聚的催化剂

齐格勒-纳塔催化剂顺利催化聚合。

由齐格勒-纳塔型催化剂合成乙内橡胶等无规立构聚合物的微观机构还不是太清楚的，但在反应过程中表现出来的一些特点，与上述离子型机构中阴离子型反应有基本的相似之处。

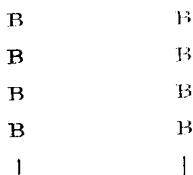
三、共聚物的组成

共聚反应虽是聚合反应的一种，但因它又是聚合反应中的一种特殊形式，因此它的反应历程又有其特殊性。对于均聚反应而言，其链增长过程一般只有一种形式，由此得到的聚合物，除在分子量上有大、小的区别外，在组成上是均一的，即都是由同一种单体构成的大分子链；但对共聚反应而言，情况要复杂得多，由于至少有两种不同的单体参加反应，因此其链增长过程就有多种形式，仅以最简单的二元共聚来说就有以下四种方式：



(其中, M_1 、 M_2 分别表示两种单体分子, $\sim m_1^*$ 、 $\sim m_2^*$ 分别表示大分子末端为 M_1 及 M_2 的活性链) 由此得到的聚合物不仅在分子量的大小上可以有差别, 并且在其组成上还可有不同。因此对于一个共聚反应还存在着一个共聚物组成的问题, 通俗来讲也就是还存在着一个各种单体在生成的聚合物中的排列形式及所占比例的问题, 以二元共聚物为例, 其两种单体 (为明了起见, 分别以 A、B 表示) 的排列一般有以下四种形式:

- (1) —ABABABABAB—交替共聚物
 (2) —ABBBAABAAAABBBABBBAB—无规共聚物
 (3) —AAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBB—嵌段共聚物
 (4) —AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA—接枝共聚物



乙丙橡胶分子中—CH₂CH₂—与—CH₂CH—单位的排列

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

是无规的，因此乙丙橡胶是一种无规共聚体。至于各种单体在聚合物中所占的比例与参加反应的单体比例以及这些单体参加聚合的能力有关，例如对于二元共聚反应就有如下式所示的组成方程式：

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (1)$$

式中： $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ ——共聚物中两种单体链节瞬时组成的比例；

$[M_1]$ 、 $[M_2]$ ——当时的单体浓度；

r_1, r_2 ——分别叫做单体 M_1 及 M_2 的竞聚率，它是一种相对活度的比值。反映了两种单体进入共聚物分子链能力的大小。

由式1即可看出人们可以通过控制单体比例及控制竞聚率数值的方法而有意识地控制共聚物的组成。在共聚反应中，不仅同一单体与不同的第二单体共聚时其竞聚率有不同的数值（如，苯乙烯与丁二烯共聚时， $r_{\text{苯乙烯}} = 0.078$ ，苯乙烯与丙烯腈共聚时， $r_{\text{苯乙烯}} = 0.37$ ），即使相同组合的单体