

內部資料
注意保管

合成橡膠參考資料

化学工业出版社

合成橡胶参考资料

书号: (内)308 定价: 0.25元

化学工业出版社(北京安定门外和平北路)出版

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 内部发行

1960年第1版 1960年2月第1版 第1次印刷

开本: 787×1092·1/32 字数: 45千字

印张: 2 $\frac{2}{32}$

印数: 2000

这份資料主要是供做制訂合成橡胶发展规划参考用的。由于時間仓促，收集的資料，內容不够完善，錯誤之处也一定很多，請讀者們提出修正意見，以供再版时改正。

本資料由化工研究院、情報研究所、化工設計院、橡胶司、技术司、橡胶設計研究院、計劃司等单位共同編写的。

一九六〇年一月

puti / 41 / 01

目 录

引言

第一部分：合成橡胶概述

- 一、合成橡胶的分类及品种4
- 二、合成橡胶的主要原料来源4
- 三、几种主要合成橡胶的简要生产方法、特点及用途...5
- 四、有关合成橡胶主要原料的化学命名法简解.....10
- 五、合成橡胶主要原料及单体的制造方法概述和技术
经济分析.....12

第二部分：世界各国合成橡胶的发展概况.....40

- 一、合成橡胶的发展简史.....40
- 二、几种主要合成橡胶的发展情况.....43
- 三、制取原料的技术路线.....45

第三部分：建厂参考指标及主要原材料消耗定额.....47

- 一、年产50吨丁钠橡胶车间.....47
- 二、年产500吨丁钠橡胶车间48
- 三、年产4,000吨丁钠橡胶厂49
- 四、年产500吨丁苯橡胶车间50
- 五、年产5,000吨丁苯橡胶厂51
- 六、年产20,000吨丁苯橡胶厂.....53
- 七、年产2,500吨氯丁橡胶车间（配合年产2,400吨
乙炔发生站）.....55
- 八、年产20,000吨氯丁橡胶厂（配合年产18,000吨
乙炔发生站）.....57
- 九、年产25,000吨合成酒精厂.....59

第四部分：有关合成橡胶的若干资料

一、各种橡胶的主要物理机械性能·····	60
二、世界各国合成橡胶生产量·····	60
三、1958年主要国家天然橡胶产量·····	61
四、主要资本主义国家1958年橡胶消费量·····	61
五、各种合成橡胶产量的比重（以百分比表示）·····	61
六、世界主要国家生胶消耗与钢产量的比例·····	62
七、世界主要国家生胶消耗与发电量的比例·····	62
八、世界主要国家生胶消耗与煤产量的比例·····	63
九、各国生胶消耗水平及所占世界地位表·····	63
十、世界各国天然气利用情况·····	64
十一、美国主要石油化学工业产品的产量及比重·····	64
十二、各种气体成份分析表（%）·····	65
十三、各种合成橡胶的单位成本和投资比较·····	66

82.42

143-62

目 录

引言

第一部分：合成橡胶概述

- 一、合成橡胶的分类及品种4
- 二、合成橡胶的主要原料来源4
- 三、几种主要合成橡胶的简要生产方法、特点及用途...5
- 四、有关合成橡胶主要原料的化学命名法简解.....10
- 五、合成橡胶主要原料及单体的制造方法概述和技术
经济分析.....12

第二部分：世界各国合成橡胶的发展概况.....40

- 一、合成橡胶的发展简史.....40
- 二、几种主要合成橡胶的发展情况.....43
- 三、制取原料的技术路綫.....45

第三部分：建厂参考指标及主要原材料消耗定额.....47

- 一、年产50吨丁鈉橡胶車間.....47
- 二、年产500吨丁鈉橡胶車間48
- 三、年产4,000吨丁鈉橡胶厂49
- 四、年产500吨丁苯橡胶車間50
- 五、年产5,000吨丁苯橡胶厂51
- 六、年产20,000吨丁苯橡胶厂.....53
- 七、年产2,500吨氯丁橡胶車間（配合年产2,400吨
乙炔发生站）.....55
- 八、年产20,000吨氯丁橡胶厂（配合年产18,000吨
乙炔发生站）.....57
- 九、年产25,000吨合成酒精厂.....59

第四部分：有关合成橡胶的若干資料

一、各种橡胶的主要物理机械性能·····	60
二、世界各国合成橡胶生产量·····	60
三、1958年主要国家天然橡胶产量·····	61
四、主要资本主义国家1958年橡胶消费量·····	61
五、各种合成橡胶产量的比重（以百分比表示）·····	61
六、世界主要国家生胶消耗与钢产量的比例·····	62
七、世界主要国家生胶消耗与发电量的比例·····	62
八、世界主要国家生胶消耗与煤产量的比例·····	63
九、各国生胶消耗水平及所占世界地位表·····	63
十、世界各国天然气利用情况·····	64
十一、美国主要石油化学工业产品的产量及比重·····	64
十二、各种气体成份分析表（%）·····	65
十三、各种合成橡胶的单位成本和投资比较·····	66

第一部分 合成橡胶概述

引 言

橡胶是国民經济中具有重大意义材料，是世界各国公認的战略物資。橡胶工业的发展直接影响整个国民經济和科学文化水平，也直接影响国防。橡胶的用途极为广泛，是国防工业、交通运输，机械电訊等工业必須的材料。例如：一辆載重汽車需生胶260公斤，一架噴气式飞机約需生胶560公斤，一般排水量3万吨輪船約需生胶70吨，一台中型机床約需生胶6—10公斤，一台10馬力排灌机約需生胶40公斤，一公里电綫約需生胶6.5公斤。各种国防設备和尖端技术如火箭，導彈，人造卫星等都需要許多橡胶。此外，日用品所需橡胶也极为广泛，仅每万双胶鞋需生胶1.5吨。

随着国民經济以及尖端科学技术的发展，橡胶的需要量越来越大，以鋼为鋼来計算，鋼和生胶的比例，大体是100比1~2；即每消耗100吨鋼需要消耗1~2吨的橡胶。生胶消耗量目前以苏联、美国、英国、西德，日本，法国用量最大，我国占第七位。按人口平均的消耗量，苏联平均每人2公斤，美国9公斤，英国5公斤，法国3公斤，日本1.5公斤，我国不到0.2公斤。

橡胶之所以重要主要是由于它有独特的弹性，高度的强韧性絕緣性及不滲水，不透气等优良性能。目前世界各国所生产的橡胶品种已达三万余种。随着新的科学，工业技术及国防工业的发展，对橡胶制品提出了更高的技术要求，如高度的耐油性，耐磨性，耐不透气性及耐热性等等特殊要求。这些性能天然橡胶是无法滿足的，只有合成橡胶才能担負起这一新的要求。因此，多品种地发展合成橡胶不但可以补足天然橡胶資源之不足，而且对

促进尖端科学和工业的发展有其特殊的重要意义。

一、合成橡胶的分类及品种

根据合成橡胶的应用范围，大致可分为两大类：一类是通用橡胶，主要是用来制造汽车飞机的轮胎，胶管，运输带等数量较大的一般工业制品。另一类是特种橡胶，主要是用来制造具有特殊性能（如耐油耐热，耐化学稳定性，高强度，耐透气性等）工业制品所需的橡胶。

（一）通用橡胶主要有以下几种：

- | | |
|---------|--------------------|
| 1. 丁钠橡胶 | 4. 丁甲基橡胶 |
| 2. 丁钾橡胶 | 5. 氯丁橡胶 |
| 3. 丁苯橡胶 | 6. 聚异戊二烯（合成“天然橡胶”） |
| | 7. 丁基橡胶 |

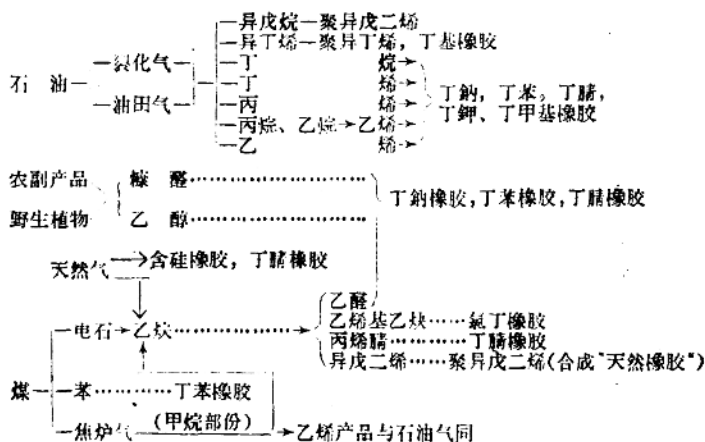
（二）特种橡胶主要有以下几种。

- | | |
|---------|---------|
| 1. 丁腈橡胶 | 3. 硅橡胶 |
| 2. 聚异丁烯 | 4. 聚硫橡胶 |
| | 5. 含氟橡胶 |

二、合成橡胶的主要原料来源

一般来说，合成橡胶主要原料为：石油气、天然气、煤，电石、木材、农副产品等。利用这些原料，经过一系列的加工处理后就可以得到制造各种不同橡胶的基本原料——单体。将单体经过聚合或缩聚就可以制成所需要的合成橡胶。所谓聚合就是由一种简单的单体经化学反应后变成复杂而巨大分子的过程。所谓缩聚就是用不同的单体进行反应，一方面生成复杂而巨大的分子，同时又有其它物质产生（如冰，盐，二氧化碳等）。

现将几种主要合成橡胶的品种和原料的关系介绍如下：



三、幾种主要合成橡胶的簡要生产方法、特点及用途

(一) 丁钠橡胶:

丁钠橡胶是用丁二烯以金属钠为触媒,在一定温度下,经过聚合而成。是一种通用橡胶,可以用来制造一般工业制品和胶鞋等日用品。其加工性能与天然橡胶大致相同,这种橡胶的优点是曲繞性能較好,因此可以做各种工业零件。其缺点是粘性小弹性低,其耐寒性和强力也較天然橡胶差。这种橡胶虽然一般物理机械性能較差,但这种橡胶生产过程和设备简单,易于用土法生产,可以迅速发展。

(二) 丁苯橡胶

丁苯橡胶是丁二烯和苯乙烯的共聚物。丁苯橡胶的聚合是采用乳液聚合的方法,有高温丁苯和低温丁苯之分。所谓高温丁苯是在 50°C 下聚合的,低温丁苯则在 5°C 下聚合。这二种聚合在各国都有生产。丁苯橡胶的粘度較天然橡胶小,耐热和弹性也較差,但强度較大,耐磨性,抗老性、电絕緣性等都較好。而且原料容易得到,因此它的生产量远比其他类型的合成橡胶为多。在

很多场合下都可以用它来代替天然橡胶。主要用途是做轮胎，也可以用来制造其他工业橡胶制品。

在加工方面丁苯橡胶不易压炼，因此为了改善加工性能，就必须经过热素炼。

最近六、七年来，有一种叫加油丁苯橡胶发展非常快，至1957年加油丁苯橡胶的产量已为丁苯橡胶产量的30%以上。这种橡胶是在聚合好的胶乳中加入乳化好的矿物油类。加入的油量为20~40%不等。这种橡胶优点很多，首先是成本低，并且在加工时可以用不用热塑化。把它制成轮胎后使用寿命也比较长。因此这种加油丁苯橡胶有着很大的前途。

(三) 丁腈橡胶

丁腈橡胶是丁二烯和丙烯腈的共聚物。制造丁腈橡胶的工艺流程和设备与制造丁苯橡胶没有什么差别，主要是以丙烯腈代替苯乙烯其聚合时间约25~30小时，聚合可以达到75%为止。

丁腈橡胶是一种具有特殊用途的橡胶，它的显著特点是能够耐汽油并且有较高的强度（不论是否加有炭黑）较高的不渗气性和对臭氧的稳定性。

丁腈橡胶可用来制造耐汽油和耐油的胶管、软的飞机油箱、衬垫、手套、密封填料和运输皮带等。并且还可以制造耐磨的内外轮胎，但由于制造和加工都较困难，在轮胎制造工业上，丁腈并没有丁苯应用得那样广泛。

(四) 氯丁橡胶

氯丁橡胶是氯丁二烯的聚合物，制造氯丁二烯的主要原料是乙炔及氯化氢气体。第一步从乙炔开始先制造乙烯基乙炔，这个反应是用氯化亚铜（ Cu_2Cl_2 ）微酸性水溶液作催化剂，反应温度是80~85°C。反应后的气体经过冷凝或吸收分离出乙烯基乙炔，乙烯基乙炔再经冷凝蒸馏后，再与氯化氢气体进行反应，所用的催化剂和制备乙烯基乙炔时相同，但反应温度是40~50°C。

反应气体經冷凝、精餾后就可以得到氯丁二烯。

氯丁二烯的聚合是乳液聚合法，用松香皂做乳化剂，用硫黃做調剂，用过硫酸鉀做引发剂。聚合的温度是 40°C 。聚合反应是在搪瓷反应器中进行。为了得到合适的可塑性，聚合乳液还要放置一定的時間，以后将加过防老剂〔丁〕的胶乳經凝聚、洗滌、干燥等手續就得到氯丁橡胶。

氯丁橡胶的比重比一般橡胶都大，它有很多优良的性能如耐油性很好，在矿物油中膨胀也不大。耐酸和热都还稳定，粘性特别好，且可耐氧及臭氧。它的缺点主要是保存期較短，耐寒性較差。

由于氯丁橡胶有很多优良的性質，其原料来自乙炔，而我国天然气及煤的資源很丰富，建厂投資比較低，因此很有发展前途。它是一种通用物胶，可以做运输带、传动带、胶管等工业用品，也可以用于制造輪胎。

（五）丁基橡胶，

丁基橡胶是一种具有特殊用途的橡胶，它是由异戊二烯和异丁烯两种单体共聚而成的。

制造丁基橡胶是用少量的异戊二烯（約2~3%）和异丁烯在零下 100°C 时反应而成的，首先把这两种单体和溶剂（一般用氯乙烷）一起混合，混合物大約冷却到 -35°C 时就送入鋼制的反应器內，使与不断进入的氯化鋁（催化剂）的氯乙烷溶液在 -100°C 进行反应。这样生成的聚合物在 103°C 下进行干燥，即可得到白色块状物經压片后即为成品。

丁基橡胶的加工情况和天然橡胶差不多，它的特性是透气性特別小，因此适用于制造汽車內胎、探空气球等，其缺点是弹性小，粘性差，在加工性能上比較困难。

（六）聚异丁烯橡胶

系純异丁烯的聚合物，其聚合方法与丁基橡胶同，用氯化硼

作催化剂，反应时須加入稳定剂防止分解。

聚异丁烯不能硫化，它的缺点是在較冷的情况下，受負荷作用会流动变形，所以当产品放置时会形成深洞、折皺及裂口等，但是这种橡胶也有它的独特性能，具有很高的絕緣性，对强酸、碱与氧化剂的化学作用有极高的稳定性，所以适合于制造电綫絕緣物、耐热制品及耐酸設備衬里等。

(七) 聚硫橡胶

聚硫橡胶由于原料性质的不同而有很多的型式，简单的聚硫橡胶是由二氯乙烷和多硫化鈉反应而成。通常用的聚硫橡胶是由 β ， β' -二氯二乙醚（制造乙二醇的副产）所制得的。此外，尚有氯乙醇縮甲醛也可制造聚硫橡胶。

聚硫橡胶的加工与天然胶相同。其特点是对各种溶剂和油类的作用具有极高的稳定性。是一种具有特殊用途的橡胶。可用于制造汽油管、苯管、油箱衬里、水龙带、胶皮管、印刷板等，又可广泛应用于电气工业制造与油类接触的电綫絕緣物，并可做水底电綫以及各种化学貯器之衬里等。

(八) 合成天然橡胶（聚异戊二烯橡胶），

这种橡胶的性能和天然橡胶差不多，因此可以代替天然橡胶，能够更广泛地用于各种橡胶制品中。使用这种橡胶制成的輪胎，其行駛里程比普通丁苯橡胶所做的輪胎要高一格。根据試驗結果，可以行駛五万公里以上。

合成天然橡胶是用异戊二烯聚合而成的。在苯溶液中用三乙基鋁和四氯化鈦作催化剂进行聚合。反应溫度 50°C ，反应時間約 5~6 小时。

(九) 含硅橡胶：

这种橡胶是最近六、七年来才发展的，它的制造方法是把氯甲烷通过加热到 360°C 的硅与銅的細粉上（銅作催化剂）。这样生成甲基氯硅烷，然后水解生成硅烷二醇，这种硅烷二醇是不稳

定的，它本身就縮聚成为橡胶。

硅橡胶的特点是在高温时有很大的稳定性，为目前最耐高温的一种橡胶。使用温度范围很广（ $-55^{\circ}\text{C} \sim +300^{\circ}\text{C}$ ），它有很好的抗化学药品、臭氧、抗电等性能。可用在和润滑油、动、植物油、乙醇等接触的地方。由于价格较贵，因此作特殊用途之用。可用于飞机的喷射引擎上以及飞机导管和垫圈等。

（十）含氟橡胶：

最近一、二十年来，含氟的化合物发展很快，含氟橡胶的发展，解决了喷气式飞机、火箭和工业生产上高温和溶剂腐蚀方面的问题。在含氟橡胶方面，目前已有几种比较好的品种。如七氟丁醇和丙烯酸的共聚物，对燃料、油类等在 200°C 时还稳定；三氟氯乙烯和1, 1-二氟乙烯的共聚物的抗氧化性能很好，在 200°C 时对芳香族的溶剂和燃料是稳定的；六氟丙烯和1, 1-二氟乙烯在催化剂作用下并用全氟代辛酸胺作乳化剂在 100°C 下反应而生成的橡胶，短时间在 $250^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 还是稳定的，能耐化学药品、溶剂、氧气等。

（十一）其他合成橡胶：

1. 聚酯橡胶：由乙二醇和己二酸得到的聚酯和二异氰酸酯类反应而生成。这种橡胶的耐磨性特别好，抗臭氧、抗老化、透气性也低，但不耐酸碱。用作鞋后跟，与汽油接触的胶粘剂、油漆，并可作垫圈、管子等。如在制造时加入少量水，就可以起泡沫作聚酯海绵橡胶，可做飞机的座垫、衣服衬里等。

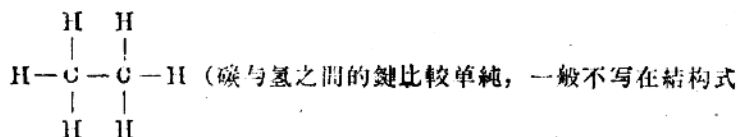
2. 丙烯酸橡胶是在第二次世界大战末出现的一种橡胶，它主要是丙烯酸乙酯或是和一种醚类的共聚物。它有较好的抗热油性，抗水性等。且对氢、氮、二氧化碳等的透气性特别小。

3. 丁吡橡胶是丁二烯和乙烯基吡啶的聚合物，目前在轮胎工业中已广泛地采用这种胶乳浸渍帘子布。

四、有关合成橡胶主要原料的化学命名法简解

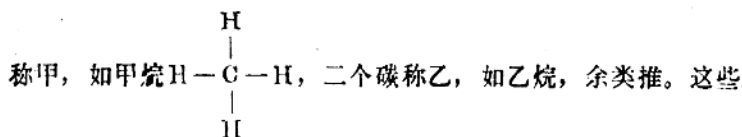
合成橡胶用的基本有机原料都是由碳、氢、氧、氮等元素组成的化合物；其中以碳和氢组成的“烃类”、为最重要的原料。这些化合物的结构，是以碳原子之间彼此用化学“键”互相联结起来的碳链为骨干，再与其他元素如氢，结合而成。这些碳链含碳原子数不同，各个碳原子起化学反应的程度也不同，碳原子的排列也不同，结构式是用来表示这几种特性的化学名词就是用来概括这些化合物的结构式的。在结构式中用〔C〕代表碳，〔H〕代表氢，〔O〕代表氧〔N〕代表氮〔—〕代表化学键等。

碳和氢组成的烃化合物中，又按碳原子反应程度的不同分为烷烃，烯烃，和炔烃三大类。每个碳原子有四个可以起反应的“键”，在碳链中如果每个碳原子的键全部与氢及其他碳原子相结合而碳原子之间只用一个键彼此联结的烃就叫烷烃，如乙烷



中；如乙烷就写 CH_3-CH_3 。烷烃又叫饱和的碳氢化合物，因为碳原子的化学键都起了反应。碳链中有一对碳原子有两个键相联结的，叫烯烃如乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。有二对碳原子用双键相联结的叫二烯烃，如丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。有一对碳原子之间用三个键相联结的叫炔烃如乙炔 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 。显然，碳原子之间存在二个以上的键就表示碳的反应能力尚未充分发挥，所以烯烃和炔烃又叫不饱和化合物；炔烃的不饱和程度大于烯烃。

结构式中碳链的碳原子数用甲，乙，丙，丁来表示。一个碳



碳原子以直鏈狀彼此相連時就為正構，如正丁烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ；以枝鏈狀相連時為異構，如異丁烷 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ 。
阿拉伯數字用來表示某些指定的組成部份在碳鏈上的相對位置，
如2-氯丁二烯 $\text{CH}_3=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的碳鏈中，氯結合在四個碳
原子中的第二位置上故用“2”表示氯的位置，有時用 α, β, γ 代表
不飽和碳鏈的相對位置如第一個碳鏈為不飽和時用 α ，如 α -丁烯
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 。

某些比較複雜的化合物在命名時可以看成是某一烴類在除去
一個氫原子後所得到的烴基與另一碳原子較多的烴的化合物。當
然這只是為了命名方便，實際的合成法並不如此，因為這些烴基
在普通條件下並不存在。這些烴基的命名即在烴的原名詞尾後添

一基字就可。如乙烯基乙炔 $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 就可看成是乙

烯基 $\text{H}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-$ 加在乙炔基 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 上的產物；前述的異丁烷
 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ 也可命名為2-甲基丙烷。也有些化合物的命名不

加基字的，如苯乙烯 ，烷烴所成的基往往直接以甲基，乙

基稱呼而把烷字略去如乙基苯  而不叫乙烷基苯。

按照上述命名原則，還有以下這些橡膠原料的定名為：

丙烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 丙烯 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$

异丁烯 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$, 正戊烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$,

异戊烷 (2 甲基丁烷) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

异戊二烯 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

五、合成橡胶主要原料及单体的制造方法概述和技术经济分析。

合成橡胶的品种很多, 它的发展往往又取决于其原料来源及单体制造方法的经济合理性, 因为所制得橡胶的成本与单体价格的高低有很大的关系, 以丁甲苯橡胶为例, 若丁二烯以酒精为原料制造, 则每吨丁甲苯橡胶的投资为 1.14 万卢布, 成本为 4700~5300 卢布; 若以正丁烷为原料制丁二烯, 则每吨丁甲苯橡胶的投资为 8000 卢布, 成本为 4600~4900 卢布 (两者均包括异丙苯及甲基苯乙烯的费用)。由上面例子可以看出, 若单体生产选择得较经济合理的方法, 则可大大降低产品的成本, 但在考虑其经济合理性的同时, 也必须根据当地资源来考虑。

为了供制订合成橡胶发展规划参考, 本文将上述品种橡胶的主要单体和原料, 如丁二烯、苯乙烯、甲基苯乙烯、氯丁二烯、异丁烯、异戊二烯、丙烯腈、乙炔、乙烯、酒精等制造方法进行了简单的介绍, 并根据国外资料进行初步的技术经济比较。

丁 二 烯

丁二烯是合成橡胶重要原料之一。由它可制得丁苯、丁甲苯、丁腈、丁腈橡胶等品种。近年来, 由于合成橡胶的飞跃发