

合 成 橡 胶

增訂第二版

Н. И. 斯米尔諾夫著

科

Н. И. 斯米尔諾夫著

合 成 橡 胶

增訂第二版

科 学 出 版 社

TQ333

2:2

合 成 橡 膠

(增訂第二版)

И. И. 斯米尔諾夫著

李仍元 孙家珍 刘国智 廖世健 黃繼雅 譯
沙人玉 陈 捷 吳 越 黃繼雅 (总) 校

科 学 出 版 社

1958

Н. И. СМЕРНОВ
СИНТЕТИЧЕСКИЕ
КАУЧУКИ
ГОСХИМИЗДАТ
1954

內 容 介 紹

本書系根据苏联国立化学科技書籍出版社出版的 Н. И. Смирнов 所著的“合成橡膠”(Синтетические каучуки) 1954年增訂第二版譯出。原書經苏联高等教育部高等化工学校总管理司审定为化工学院的教学参考書。

書中敘述了各种合成橡膠制造过程的最重要的化学、物理化学和工艺学的規律,以及描述了原材料、中間物和最終产物的性質。所有这些可以看作是了解各种工艺过程和制定这些过程的更完善的新方案之基础,以及看作是建立新的生产規程并进一步加以改善的基础。

本書供高等学校学生、工厂的工程师和科学研究工作者之用。

合 成 橡 膠

(增訂第二版)

Н. И. 斯米尔諾夫著

李仍元 孙家珍 刘国智 廖世健 黃繼雅譯
沙人玉 陈捷 吳越 黃繼雅 (总) 校

科学出版社出版 (北京朝陽門大街117号)

北京市書刊出版業營業許可證出字第061号

商务印书館上海印刷厂 新华书店总經售

1958年7月第二版

書号: 1235 字数: 390,000

1959年2月第二次印刷

开本: 787×1092 1/18

(編) 1,857—6,856

印張: 20 5/9

定价: (10) 3.20 元

給中国讀者

我很高兴地从中国朋友胡亞东处得知本書“合成橡膠”將譯成中文出版。苏联人們很热情地关注着兄弟般的偉大中国人民为爭取国家工業化、建立世界上最公正的社会制度而作的胜利的斗争。我尤其滿怀着这种感觉，因为几年来我接触到許多中国留学生和研究生，通过他們可以看出中国人民热爱劳动与知識的才能是極可讚揚的。

如果本書对于在中华人民共和国政府和中国共产党领导下建設新兴工業部門的中国青年們有所帮助的話，我將感到莫大的快慰。合成橡膠工業之所以重要还在于它是其他許多工業發展的基础和起源。中国合成橡膠工業的發展必將促进科学事業的發展、壯大与迈进，以及越来越多的化学家的成長。合成橡膠工業的發展就是在技术进步道路上的前进运动。

謹祝中国人民，特別是中国青年們在这項艰巨而崇高的事業中获得巨大的成就。

Н. И. Смирнов, 于列宁格勒, 1956 年 3 月 21 日

第二版序

苏联共产党第十九次代表大会在決議中指出合成橡膠工業进一步發展的規模,并指出必須更广泛的利用从石油出發的原料、天然气和其他非食用的材料来合成橡膠。所以本書第二版中將 1949 年出版的第一版重新改写,特别是原料的一章。書中包括許多关于超級吸附、乙烷的热裂、自乙烯制丁烯、借乙烯与甲醛縮合以制丁二烯等等新的材料。

此外,第二版中的緒論以及許多章都全部或部分重新写过。聚合和縮聚一章大量补充了新的較詳細的材料。甚至沒有增补材料的那些章节也加以改編,以期叙述得更加簡單、清楚和系統化。

書中插圖也增多。因此,虽然补充了很多材料,本書篇幅还不致过多,因为插圖有可能更簡明地說明某些过程并表明过程的技术手續的概念。

在本書改写中,以 С. В. Лебедев 院士命名的全苏合成橡膠科学研究所的同事們曾給予作者很大的帮助。作者在此致以衷心的謝意!

作者于列宁格勒, 1954 年 7 月 3 日

目 录

給中国讀者	1
第二版序	ii
緒論	1
合成橡膠的意义	1
作为高分子化合物的合成橡膠的一般性質	2
合成橡膠的历史	11
生产合成橡膠的原料物質	20
文献	25
第一章 合成橡膠的原料	28
第一节 原料的主要类别	28
第二节 石油及其加工	28
第三节 天然氣及其加工	30
第四节 煤及其加工	32
第五节 合成橡膠生产中碳氫化合物气体的利用途徑	33
第六节 乙烷和丙烷的热解	36
第七节 气体的清淨	37
第八节 气体混合物之分离	43
一、在中度或深度冷却下精餾	43
二、吸收法	47
三、吸附法	48
第九节 乙炔	54
一、乙炔的制备	54
二、由碳化鈣生产乙炔	55
三、碳氫化合物之热分解	59
四、碳氫化合物在电弧内分解	60
五、甲烷的放电法分解	62
六、碳氫化合物的不完全燃燒	62
七、分解气体中乙炔的分离及清淨	63

第十节 合成乙醇	65
一、自乙烯經由硫酸氫乙酯制造乙醇	66
二、乙烯直接水化	71
三、經由乙醛制造乙醇	73
第十一节 农业原料	76
第十二节 木材	76
文献	78
第二章 由乙醇制造丁二烯-[1,3]	80
第一节 Лебедев 法的概述	80
第二节 丁二烯的生成历程	82
第三节 乙醇轉化成丁二烯的条件	87
一、催化剂的活度	88
二、反应温度	91
三、压力	92
四、接触时间	92
五、接触混合物的組份	93
六、接触器的材料	96
七、接触器的大小和形状	97
第四节 酒精分解为丁二烯的装置	98
第五节 接触气体的分离	101
第六节 粗丁二烯的精制	105
第七节 冷凝物的处理和副产品	109
第八节 Остро́мысленский 法的一般概述	112
一、第一步——由乙醇制造乙醛	114
二、第二步——乙醛~乙醇混合物的分解	117
文献	120
第三章 由乙炔合成丁二烯	123
第一节 Кучеров-Остро́мысленский 法的概述	123
第二节 乙炔的水化	124
一、反应历程	124
二、催化剂的活性	125
三、温度	127
四、接触时间	128
五、接触表面	128

六、乙炔的純度	129
七、乙炔水化裝置	129
八、乙炔在固体催化剂上的水化反应	134
第三节 乙醛的醇醛縮合	135
一、反应历程	135
二、反应催化剂	137
三、溫度	138
四、雜質的影响	139
五、醇醛化的裝置	139
第四节 丁醇醛的氫化	141
第五节 丁二醇-[1, 3] 的脫水	145
第六节 經由乙炔基乙炔合成丁二烯	148
第七节 由乙炔与甲醛合成丁二烯	150
文献	154
第四章 由丁烷及丁烯制造丁二烯	155
第一节 以丁烷及丁烯为基础的合成法之發展	155
第二节 丁烷的去氫	158
一、反应历程	158
二、催化剂	159
三、溫度的影响	161
四、压力的影响	162
五、接触時間的影响	163
六、丁烷中雜質的影响	163
七、接触器的材質和大小	164
八、丁烷去氫裝置	165
第三节 丁烯的去氫	167
一、反应历程	167
二、反应用催化剂	168
三、溫度的影响	170
四、压力的影响	171
五、接触時間的影响	172
六、雜質的影响	172
七、接触器的材質	172
八、丁烯去氫裝置	173
第四节 丁烷和丁烯去氫气体的分离	175

一、提取	176
二、精餾	176
三、化学吸收	177
四、用糠醛的提取蒸餾法来分离 C_4 餾分	178
第五节 丁烷-丁烯混合物的去氢	183
文献	185
第五章 丁二烯鹵代衍生物之合成	187
第一节 氯丁二烯制法的概述	187
第二节 乙炔聚合的反应历程	188
第三节 乙炔聚合的反应条件	190
第四节 乙炔聚合过程的技术手續	193
第五节 乙烯基乙炔的加氯化氢反应	194
第六节 丁二烯的氯代衍生物	195
第七节 氯甲基丁二烯	196
文献	197
第六章 异丁烯	198
第一节 用异丁烯制造合成橡膠方法之發展	198
第二节 从石油加工气体的 C_4 餾份中分离异丁烯	199
第三节 异丁烷的脱氢和正丁烷异构化为异丁烷	202
第四节 正丁烯的异构化	206
文献	208
第七章 其他單基物以及縮聚原料之合成	210
第一节 借烯屬烴与醛縮合以制备二烯烴	210
第二节 异戊二烯与戊二烯	214
第三节 二甲基丁二烯	220
第四节 苯乙烯与 α -甲基苯乙烯	221
一、烴基苯的合成	221
二、烴基苯的脱氢	229
第五节 丙烯腈	234
第六节 二氯乙烷与二氯乙醚	237
第七节 氯乙烯与偏二氯乙烯	240
第八节 二烴基二氯代甲硅烷	248

文献	245
第八章 聚合和縮聚	247
第一节 聚合过程和縮聚过程的特性	247
第二节 聚合反应历程	251
一、逐步历程	251
二、Лебедев 的概念	252
三、連鎖历程	253
第三节 共聚合反应历程及动力学	260
第四节 各种因素对聚合过程的影响	263
一、溫度	263
二、压力	265
三、杂质	265
第五节 在鹼金屬存在下的聚合	267
第六节 乳液聚合	275
一、主要相	276
二、主要單基物	277
三、輔助單基物	277
四、乳化剂	278
五、引發剂	282
六、調剂(改进剂)	284
七、調剂聚合系統之 pH 的物質	286
八、活化剂	287
第七节 合成膠乳的形成历程	288
第八节 乳液聚合用的裝置	290
第九节 溶液聚合	295
第十节 于鹼金屬存在下制得的聚合物的加工	298
第十一节 合成膠乳的加工	300
一、膠乳的除气	301
二、在長網抄紙机上自膠乳中分离橡膠	302
三、在真空過濾机上自膠乳中分离橡膠	304
四、用冷冻法分离橡膠	305
第十二节 縮聚、历程及条件	306
第十三节 聚硫橡膠的制造	308
第十四节 硅質橡膠的制造	311

文献	313
第九章 合成橡膠的性質	316
第一节 合成橡膠性質概述	316
第二节 橡膠的結構、分子量和多分散性	319
第三节 各种橡膠的倫琴射綫研究	322
第四节 各种橡膠的强度及相对伸長率	324
第五节 橡膠的彈性	328
第六节 各种橡膠的易氧化性	329
第七节 各种橡膠的塑練	331
第八节 各种橡膠的硫化	333
第九节 橡膠的其他性質	336
第十节 合成橡膠的应用范围	337
第十一节 結語	338
文献	339
人名对照表	341
内容索引	343

緒 論

合成橡膠的意義

近十年來各種各樣的高分子化合物在人類生活及活動中取得了巨大的意義。許多工業部門完全是從事高分子化合物的製造及加工。這些工業包括橡膠、橡皮、塑膠、人造纖維、電影軟片以及噴漆等等。在我們的時代中，任何一個技術部門都是與各種高分子物質的應用相關聯着的。

每一種與高分子化合物的使用及加工有關的工業，在其產生的初期都是與天然物質發生關係的。但是隨着對高分子化合物需要的增加，以及對它們質量的要求和提高，日益顯示出創造相應的合成產物的必需性。因此，借合成方法製造高分子化合物的研究迅速發展起來了，並建立了許多新的工業，合成橡膠工業就是其中之一。

合成橡膠將各種不同化學組成的高分子合成產物聯合為一大類，這些產物的共同的且最重要的性質是高彈性。在合成橡膠出現之前，人們對於高彈性材料的全部要求，基本上是靠天然橡膠來滿足的。

天然橡膠的來源是植物的天然高分子物質。它可以从相當大量的各種不同的植物——橡膠樹(Каучуконос)中取得。在橡膠樹中具有工業意義的主要是巴西橡膠樹(Hevea Brasiliensis)。現代絕大多數的天然橡膠是采自主要分布於東南亞群島以及馬來亞半島的種植場。當割裂橡膠樹的樹皮時，乳狀汁水——膠乳向外流出，其中約含 35% 的橡膠物質。膠乳經凝結處理以分離出橡膠，為此，通常使用醋酸。借凝結而得到的橡膠，根據以後的處理可以得到各種不同的類型，其中最重要的是煙片及縐片。

天然橡膠在經過塑練*、混入各種不同的填料及使之具有一定形狀的硫化後，就轉變成橡皮製品。從合成橡膠出現以來，橡皮製品的數目急劇地增加了。用天然橡膠及合成橡膠製成的近代橡皮產品的種類，有 30,000 種以上不同的名稱。

* 原字為 *пластификация*，本意是指橡膠在配練時，先在練膠機上捏練以增加塑性。我國橡膠廠中通常稱為素練，其意是指不加配合劑，單是捏練橡膠。這種命名法是不科學的。現在為了結合用機械方法來裂斷高分子化合物的分子鏈而達到增加塑性的效果的意思，試譯為塑練——譯者。

供水上、陆上及空中运输用的橡皮制品是極重要的。天然橡膠及合成橡膠主要是消耗于这些制品,而在这种場合下要用任何其他材料来代替橡膠是不可能的。保証各种仪器、机器、装备运转的極大量的多种多样的技术工业用的橡膠制品亦有極大的意义。橡膠制品广泛地深入到生活中(衣服、鞋子、衛生用品)。天然橡膠及合成橡膠对于軍事技术、运输、装备品的意义是特別巨大。如今橡膠制品已經完全深入到了人类生活及活动的所有范圍中。因为机械运输是现代經濟的基础,而工业的增長、农业經濟的發展以及国防的巩固,如今与对天然橡膠及合成橡膠的需要的增長紧密地联系着,所以这些材料取得了極其重要的意义。

在苏联,根据社会主义基本經濟法則,高速度地發展着强大的合成橡膠工业,由于橡膠在生活中的意义,所以解决日益增長着的苏維埃社会的物質和文化要求得到最高限度满足的任务时,沒有这些材料的不断增長以及生产的改善,是不可思議的。苏联共产党和政府对于發展合成橡膠工业的关怀,鮮明地反映在發展苏維埃社会主义共和国国民經济的五年計劃中。

作为高分子化合物的合成橡膠的一般性質

分子量为 10,000—15,000 以上的物質属于高分子化合物。天然橡膠及合成橡膠具有十分相似的性質。測定高分子化合物的分子量采用了一系列的方法。借不同方法測得的分子量有时彼此相差很大,例如从天然橡膠分子量的比較中,就可以看出这一点(表 1)。

表 1. 借各种方法測定的天然橡膠的分子量

方 法	分 子 量	附 註
冻点降低法.....	1500—8000	在苯溶液中 未校正 对溶剂化加以校正
渗透压法.....	346,000—378,000	
渗透压法.....	128,000	
倫琴射綫法.....	6,000	溶膠橡膠 純橡膠性物質
黏度法.....	180,000	
化学法.....	55,000	
沉降法.....	400,000	

測定結果的不一致性可用許多原因來說明。例如使用倫琴射綫时,測定的仅仅是那些参与構成晶体組成的分子部分的分子量。冻点降低法,由于分子量改变較大时降低值变化很小,实际上不适用于高分子化合物。但是各种方法的結果的不一致性的基本原因是在于它們得出的測定值实际上不是等量的。渗透压法測定

的数均分子量是微粒总重量被微粒数所除得的商值。黏度法测定的重均分子量是微粒总重量被微粒平均分子量所除得的商值。

黏度法及渗透压法曾广泛地用来测定天然橡胶及合成橡胶的分子量，以及测定其他许多别的高分子化合物的分子量。根据用这些方法所测得的数据知道，天然橡胶的分子量通常等于 200,000—300,000。个别的合成橡胶的分子量平均与天然橡胶分子量相差甚大，而在最极端的情况下，合成橡胶的分子量甚至超出上面所指出的表示高分子化合物特性的范围，即 10,000—15,000。

引入用各种物理解释来说明有关分子量概念的必需性是与高分子化合物的其他性质以及与其的多分散性有关的。高分子化合物通常是由结构相同而大小不同的大分子所构成。图 1 系表示天然橡胶及二种合成橡胶的分子量分布曲线^[1]。由图可见，天然橡胶除有分子量低于 100,000 的级份外，尚有分子量高于 700,000 的级份。合成橡胶与天然橡胶相似，亦是多分散性的，有人指出，合成橡胶的多分散性甚至还高于天然橡胶。

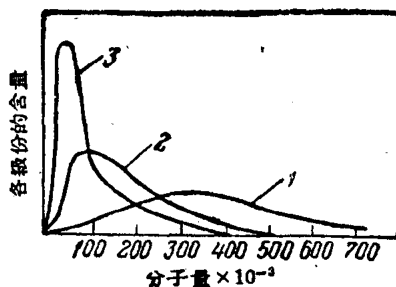


图 1. 橡胶分子量的分布曲线

1—天然橡胶；2—氯丁橡胶；3—丁苯橡胶。

天然高分子化合物的巨大分子是由许多分子量不大的、以化学键力彼此结合的同种分子所构成。例如，天然橡胶的化学组成远在前世纪就被确定，这是由于研究天然橡胶的干馏产物，并从其中分离出：烯类碳氢化合物——异戊二烯*的缘故。因此，认为天然橡胶具有分子式 $(C_5H_8)_n$ 。在以后较晚的研究中曾多次地验证了该式子的正确性。这种橡胶分子在植物中形成的历程迄今尚未完全确定。

合成橡胶亦是简单物质的聚合物。从低分子原料物质制造合成橡胶时采用两种方法：聚合及缩聚。在聚合时，原料单基物的许多简单分子彼此借主价键力结合，而构成与原料单基物组成相同的巨大分子的高分子化合物。而在缩聚的情况下，原料物质的分子互相结合，同时分离出简单的副产物如水、氯化钠等等。因此借缩聚反应而制得的高分子物质，在化学组成上是与原料物质不相同的。

现代主要的合成橡胶按照原料物质的性质可以区分为下列一些类型：(1)丁二烯橡胶**，(2)丁二烯***与苯乙烯的共聚物，(3)丁二烯与丙烯腈(或称乙

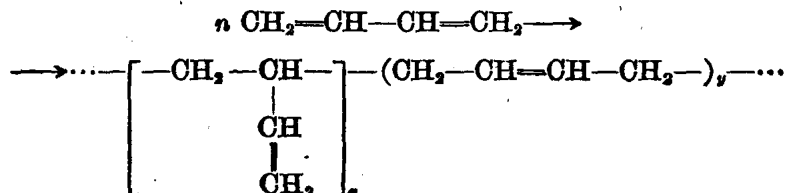
* 或称甲基丁二烯，都指 2-甲基丁二烯-[1, 3]而言——译者。

** 用金属钠聚合的丁二烯橡胶又称丁钠橡胶——译者。

*** 丁二烯都指丁二烯-[1, 3]而言——译者。

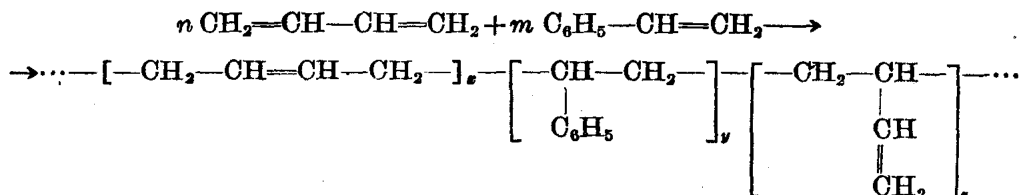
烯)的共聚物, (4)氯丁二烯*橡膠, (5)异丁橡膠, (6)异丁烯与二乙烯烴的共聚物, (7)氯乙烯橡膠, (8)聚硫橡膠, (9)硅質橡膠。借聚合或縮聚合成这些橡膠时, 簡單原料物質即以不同方式結合成橡膠的大分子, 并且生成不同的結構單元。

丁鈉橡膠 是借丁二烯在鹼金屬存在下聚合制得, 同时形成下列結構單元:



屬於丁鈉橡膠的有 CKB(苏), Buna-85, Buna-115(德)等等名称。

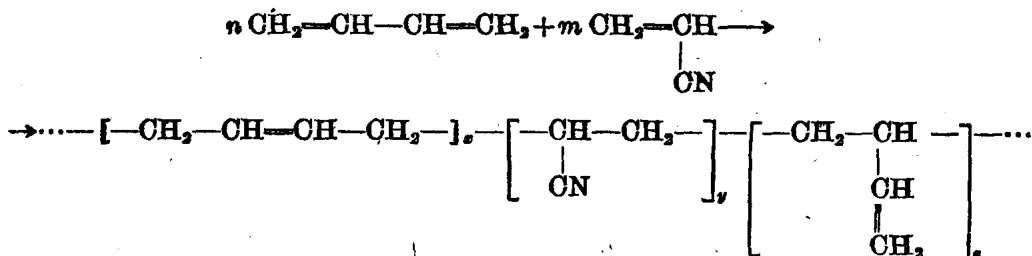
丁二烯与苯乙烯的共聚物 是借丁二烯与苯乙烯的乳液共聚而制得, 并且可由下列結構單元構成:



这类中的各种橡膠彼此不同之处在于苯乙烯的含量、上式結構單元的相互排列、依赖于制造条件的 x , y 及 z 的值、以及使其成为商品形式的加工方法等。

屬於这类的橡膠有: CKC(苏), Buna-S, Buna-SS, Buton-S(德), GR-S, Chemegum-IV, Hycar, Butaprene-S(美)等等。

丁二烯与丙烯腈的共聚物 是借丁二烯与丙烯腈的乳液共聚而制得, 并由下列結構單元構成:

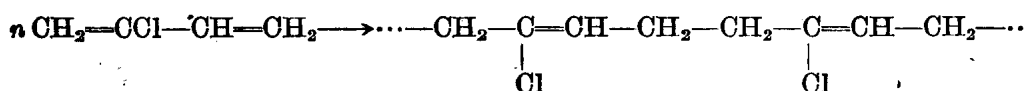


正如前述情况一样, 这类橡膠中的一些代表也是以丙烯腈的含量、結構單元的互相排列、 x , y , z 值、聚合的配方以及加工方法等而互相区别。应该指出, z 值可能

* 氯丁二烯都指 2-氯丁二烯-[1, 3]而言——譯者。

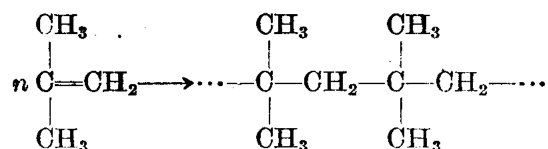
是不很大的。这类橡胶的商品有：CKH(苏)，Perbuna, Perbuna-Exira, Hycar OR, Butaprene NF, Thiokol RD (美)等等。

氯丁橡胶 是如下式聚合氯丁二烯而制得：



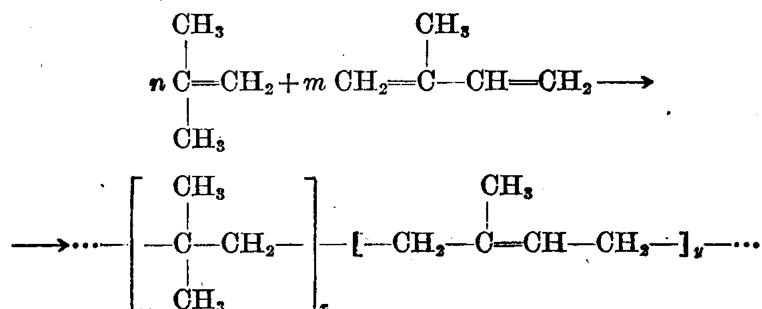
这类橡胶中熟知的类型有：Neoprene, GR-M, Duprene(美), Muston(日)等等。

聚异丁烯橡胶 是借低温溶液聚合异丁烯而制得：



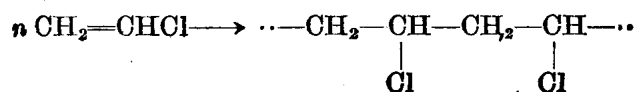
这类橡胶中最著名的为 II-200, II-155, II-118, II-85 (苏), Oppanol (德), Vistanex(美)等。

异丁烯与二乙烯烃的共聚物 亦是借低温溶液聚合制得。采用丁二烯、异戊二烯、戊二烯-[1, 3]、二甲基丁二烯(二异丙烯基)作为辅助单基物。例如与异戊二烯反应的简式表示如下：



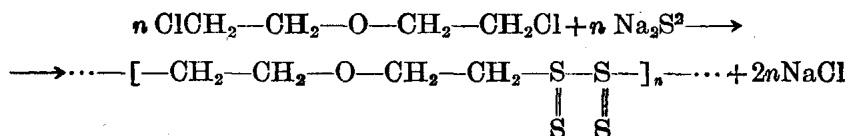
所有这类的各种橡胶总称为异丁橡胶，依辅助单基物的性质及其相对含量而区分为各种类型。通常在“异丁橡胶”一字后添加表示辅助单基物的性质及其含量的不同的号码。

氯乙烯橡胶 是用各种方法聚合氯乙烯，随后进行增塑而制得。其聚合反应表示如下：

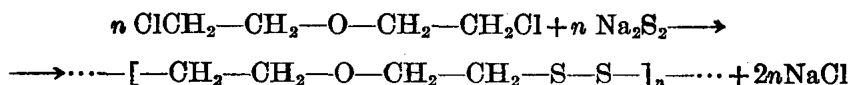


这类橡胶中著名的有：Koroseal, Korogel, Flamenol(美)。

聚硫橡胶 是缩聚二氯衍生物与四硫化钠或二硫化钠而制得。二氯乙醚与四硫化钠的缩聚反应表示如下：

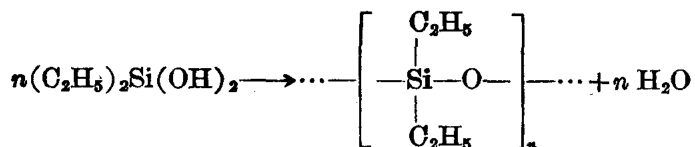


而与二硫化钠的反应则为：



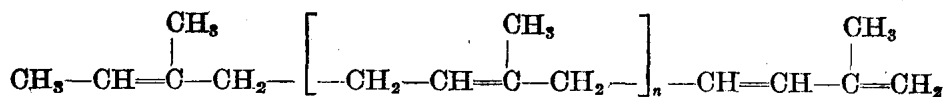
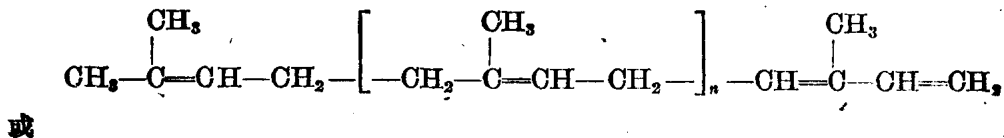
这类橡胶多半称为聚硫橡胶 (Thiokol)。但有时亦采用别的名称：Резинит (苏), Vulcaplas(英), Tionit(日)等等。

硅质橡胶 是缩聚 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 型有机硅化合物制得。如二乙基硅二醇的缩聚反应可以下列式子来表示：



这样看来，不同合成橡胶的开链线型大分子系按不同方式构成的。有时它们是由同一种型式的同样结构单元所构成。在另外一些情况下，大分子是由几种不同型式的结构单元所构成。结构单元本身的排列可以是规则有序的，如氯丁橡胶，它是在 1,4 位置结合氯丁二烯分子而成；而亦可以是不规则的，如丁钠橡胶，它不仅 1,4 位，亦可在 1,2 位同时结合丁二烯分子而构成。

天然橡胶 正如详细地研究其臭氧化产物所确定的，亦具有下列结构式子之一的开链结构：



至今还不能确定天然橡胶究竟符合于上列结构式子的哪一种。同样假想存在上列式子中所示的端基团，则橡胶分子中应存有一个多余双键，然而多余双键的