

化学工业知识丛书

合成橡胶工业

武冠英 吴文侯 等 编著

化学工业出版社

化学工业知识丛书

合成橡胶工业

武冠英 吳文侯等 編著

化学工业出版社

根据高揚部长的指示，为适应化学工业的迅速发展，为从事化学工业的各級领导干部和一般工作人員提供必要的化学工业生产技术知識，特組織有关单位和个人編写了这套“化学工业知識丛书”。

在这套丛书中，除編写了綜合介紹化学工业的“化学工业概論”外，还按化学工业各重点行业或某些重要品种組織編写了若干专业分册以及化工机械等方面的基本知識书，计划在1964~1966年陸續編輯出版。

本书是这套丛书中的一本。书中介紹了三部分內容：綜述、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、原料来源和国外生产概况，有关单体的基本常識，生产合成橡胶的反应及橡胶的性能与分子結構等。第二部分討論丁二烯、氯丁二烯、苯乙烯、丙烯腈、异丁烯和异戊二烯这几种主要单体的生产知識。第三部分介紹了各种通用合成橡胶和特种合成橡胶(計有丁苯、氯丁、丁腈、聚异戊二烯、聚丁二烯、乙丙橡胶、硅橡胶、氟橡胶、聚硫橡胶、聚亚氨基甲酸酯、聚丙烯酸酯橡胶、丁吡橡胶、氯磺化聚乙烯)的生产方法，有的还討論了工艺流程与操作。最后一章则为主要合成胶乳的介紹。

第1、2、5、6、7、8各章为吳文侯同志編写。第3、9、10、11、12、13各章系武冠英同志执笔。第4章为周彦豪同志写稿。全书在定稿过程中，北京化工学院有机系黃志芬、焦书科、張繁心諸同志提供了許多宝貴的意見。

本书主要供从事化学工业的一般工作人員和领导干部閱讀，也可供化工厂工人及化工专科学校师生参考。

化学工业知識丛书

合成橡胶工业

武冠英 吳文侯等 編著

化学工业出版社出版 (北京安定門外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第120号

一二〇一工厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本：787×1092毫米 1/32 1966年2月北京第1版
印張：7 1966年2月北京第1版第1次印刷
字数：142,000 印数：1—3,938
定价：(科二) 0.60元 书号：15063·1048

序

目前化学工业部門有些工作人員和领导干部由于缺乏必要的化工生产技术知識，而感到工作困难。“化学工业知識丛书”就是为帮助这些同志取得化工专业基本知識而編写的。

这部丛书着手編輯已經有一年多的時間了。編輯同志們在拟制編輯方案、邀請专家編写和联系出版方面，做了不少的工作。丛书作者在工作余暇，为搜集参考資料和执笔写作，付出了辛勤的劳动。这样，才使丛书有可能按计划陸續出版。在这里，我謹以編写本丛书的倡議人和本丛书最早讀者的身份向各位作者和参与編輯出版工作的同志們表示热誠的感謝。

我学习化工生产技术常識，“如渴思飲”，但是过去沒有找到适当的書籍，化学工业部門許多同志当与我有同感。本丛书內容的繁簡和深淺对有些同志也許算是适当的；但是有些同志可能还看不懂。我希望目前还看不懂这部丛书的同志，先下功夫，从化学常識学起，并且参加生产实践，爭取短期內在別人的帮助下能看懂其中的两三册。对参加化工生产較久，又注意学习的同志來說，讀讀本丛书的“化学工业概論”和与自己业务相近的几个专册，无疑也会增加一些知識。因此，我希望化学工业部門沒有化工技术知識或者知識还不丰富的同志們，把本丛书中的两三册或者三五册当做必讀的書籍。

本丛书編审工作稍嫌仓促，內容不妥之处，在所难免，切望丛书讀者和有机会翻閱本丛书的专家同志們批評指正。

高 揚 一九六四年二月廿一日

目 录

序

第一章 嶄新的合成彈性体	1
一、从十万个橡胶零部件談起	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、鳥瞰世界合成橡胶状况	16
第二章 制造合成橡胶的单体	18
一、主要单体和輔助单体	18
二、路綫多是单体生产的特点	20
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識	24
第三章 橡胶是怎样合成的	30
一、橡胶是一种高分子化合物	30
二、制造通用橡胶广泛使用的聚合反应	34
三、为制造特种橡胶服务的縮聚反应	41
四、实现聚合反应的工业方法	42
五、影响聚合反应的几項因素	47
六、生产合成橡胶的典型工艺步驟	48
第四章 橡胶的性能与分子結構	52
一、橡胶的結構是怎样的	52
二、橡胶的主要性能	56

三、橡胶的分子结构和性能的相互关系	71
第五章 合成橡胶最重要的单体——丁二烯	79
一、单体行列中的主力军	79
二、各种各样的制造方法	80
三、最早工业化的列别捷夫法	83
四、后来居上的正丁烯脱氢法	86
五、更有发展前途的正丁烷一步脱氢法	90
第六章 氯丁橡胶的专用单体——氯丁二烯	93
一、从氯丁二烯的原料(乙烯基乙炔)谈起	93
二、乙炔二聚是生产乙烯基乙炔的唯一方法	95
三、由乙烯基乙炔到氯丁二烯	98
第七章 最重要的辅助单体——苯乙烯	102
一、苯乙烯简介	102
二、两种工业制造方法	104
三、液相法制造乙苯	106
四、普遍采用的乙苯脱氢法	110
第八章 合成橡胶的另一一些重要单体	114
一、高分子工业的重要原料——丙烯腈	114
二、C ₄ 馏份的重要组份——异丁烯	121
三、制造“合成天然橡胶”的单体——异戊二烯	126
第九章 合成橡胶的先驱者—— <u>丁苯橡胶</u> 、氯丁 橡胶和丁腈橡胶	134
一、产量最大的丁苯橡胶	134
二、用途广泛的氯丁橡胶	147
三、耐油好手——丁腈橡胶	155
第十章 新近发展起来的聚异戊二烯、聚丁二烯及 乙丙橡胶	160
一、人工合成的天然橡胶——聚异戊二烯	160

VI

二、以嶄新姿出現的聚丁二烯	164
三、質輕色淺的乙丙橡膠	171
第十一章 聚異丁烯和丁基橡膠	176
一、可為液體可為固體的聚異丁烯	176
二、堪稱內胎上乘材料的丁基橡膠	181
第十二章 各有所長的特种橡膠	189
一、既耐高溫又耐嚴寒的硅橡膠	189
二、特种橡膠中的全能選手——含氟橡膠	192
三、耐油橡膠中的健將——聚硫橡膠	196
四、其他特种橡膠	200
第十三章 合成膠乳	205
一、膠乳直接利用好處多	205
二、天然膠乳與合成膠乳各有千秋	206
三、膠乳的濃縮	207
四、直接合成高濃度膠乳	210
五、丁苯膠乳	211
六、氯丁膠乳	214
七、丁腈膠乳	215
八、丁基膠乳	216
九、羧基膠乳及其他類型的膠乳	217

第一章 嶄新的合成彈性體

一、从十万个橡胶零部件談起

一架噴气式客机要用十万个橡胶零部件，乍听起来有些惊人，但确屬事实。由此我們不难想象，橡胶的用处有多大！用量該多少！

橡胶是具有高度彈性的材料，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。

国民經济以工业为主导，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、傳动带以及耐化学药品的橡胶制品，用以运输物料，傳递动力，以及防止設備腐蝕；总是需要電纜与电綫，用以輸送电能和照明通訊。

国民經济以农业为基础，要实行农业技术改造，就得提供很多橡胶制品。例如，拖拉机輪胎和排灌用胶管等，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。无论是陆地奔馳的汽車，空中疾駛的飞机，还是海洋航行的輪船，有很多零部件都是由橡胶制成的。可以这样說，沒有橡胶工业就不会有現代的交通运输业，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，同属于战略物资。

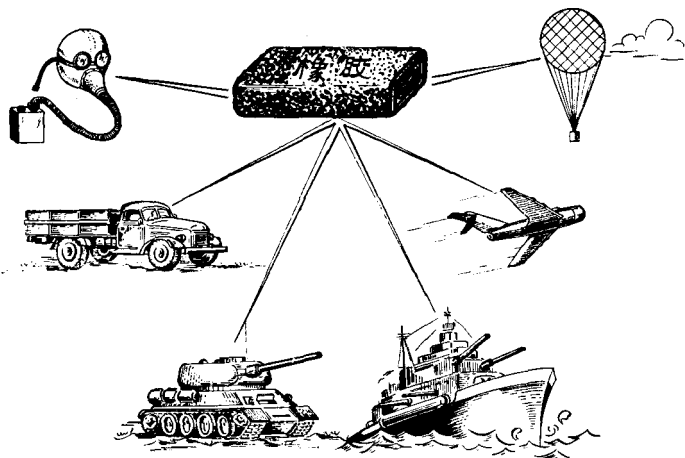


图 1-1 橡胶和国防

橡胶工业对发展尖端技术亦有很大意义。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。例如，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。

橡胶工业还供应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、輸血管等。

綜上所述，不难看出橡胶工业对促进国民經济的发展起着多大的作用！无怪乎有人认为，除了金屬、石油和煤炭外，橡胶具有头等重要的意义了。

二、終于制得了合成橡胶

二十世紀初，世界上只生产天然橡胶。什么是天然橡胶呢？根据資料記載，远在 1496 年以前，美洲海蒂島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，树圍約 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”，而海蒂島上居民游戏的球，就是用这种“树的眼泪”制成的。

現在我們知道，能流出像牛奶一样的白色树汁的就是橡胶树，而“树的眼泪”就是胶乳，胶乳經過加工即得橡胶。因为这种橡胶是天然生成的，故称为天然橡胶。

生产天然橡胶受到很多限制。首先，橡胶树只有在特定的地区才能种植。其次，培植橡胶树需要等待相当长的時間才能割胶，且要使用較多的劳力。此外，橡胶树的种植要占用大量的土地。正是由于这些限制，所以天然橡胶的增产速度相当慢，远远跟不上日益增长的需要。

天然橡胶究竟是什么东西呢？这曾引起过化学家的濃厚兴趣。經研究确定：它除了含有少量水分和矿物质等外，約有 90% 的組份是由碳(C)和氢(H)組成的碳氢化合物。

随着对天然橡胶的認識逐步深入，人們在揭露天然橡胶的結構以后，就試圖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，用合成方法得到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。

人们很早就有用人工方法制造与天然橡胶一样的物质的愿望。诚如俗语所说：“世上无难事，只怕有心人”。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，还是性质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。

由于橡胶是一种重要的战略物资，没有天然橡胶资源的国家，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，乃研究成功了一种叫甲基橡胶的合成橡胶，并少量生产了2500吨。战争结束后，这种合成橡胶因质量低劣而寿终正寝。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，就开展了合成橡胶的试制工作，并于1932年开始进行了丁钠橡胶的大规模生产。

第二次世界大战期间，天然橡胶的主要产地——东南亚为日本侵略者所占，因战争需要，一些国家积极地进行合成橡胶的研究与生产，战后二十年来，很多国家也相继生产了合成橡胶。

三、生产合成橡胶的巨大意义

1951年，世界天然橡胶和合成橡胶的总消费量约为257万吨，而到1961年，则约为457万吨，即增加了78%左右；在此期间，世界天然橡胶仅增加10%，而合成橡胶却增长了一倍以上。这些数字表明，世界橡胶消费量的增加，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，不能依赖于人。尤其对缺乏天然橡胶资源的国家和地区来说，为发展和巩固国防，生产合成橡胶的意义，更是不言而喻了。

2. 合成橡胶生产的经济效果卓著。据国外资料介绍，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时间仅为建设橡胶园（从栽种到能够采集）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，其收回所需时间很短，只要两年左右。

3. 合成橡胶生产可采用价廉易得的原料，资源丰富。因而在很多地区，都可以广泛建设合成橡胶企业。但天然橡胶的生产，则对气候条件有特殊要求，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

采用不同的原料配方、不同的制造方法、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合成橡胶。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、耐热性及耐寒性等，天然橡胶是无法满足的，而在这方面能起作用的非合成橡胶莫属。因此，大规模地和多品种地发展合成橡胶的生产，其意义不仅仅在于补充天然橡胶之不足，而且对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 年德国小量生产甲基橡胶以来，1932 年苏联开始大量制造丁钠橡胶，到目前为止，合成橡胶出现了许多品种，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、聚氨基甲酸酯橡胶、丙烯酸酯橡胶、丁吡橡胶等等。

合成橡胶因用途不同而分为两类（见图 1-2）：一类为通用合成橡胶，用以制造汽车、飞机、拖拉机等的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，例如在高温、低温、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：

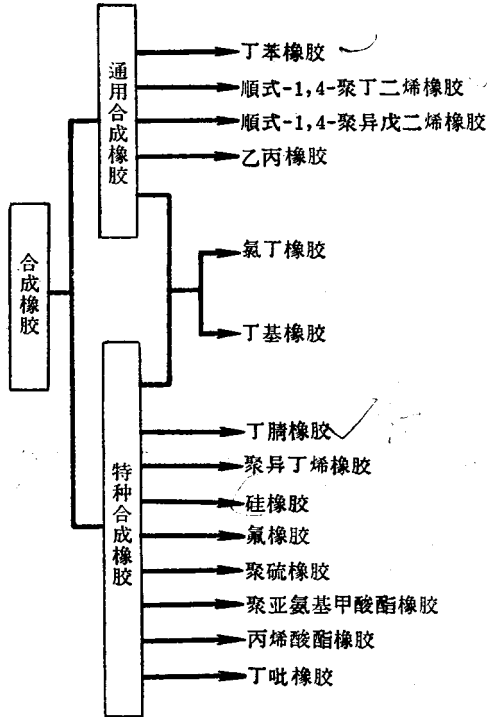


图 1-2 合成橡胶的类别及主要品种

通用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。

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，以及較好的耐热性，故主要用于特种橡胶制品的生产。

硅橡胶能耐 300°C 的高温及 -100°C 的低温，且有优异的电絕緣性能。

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輪胎，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，順式-1,4-聚丁二烯居第二位，再次是丁基橡胶、氯丁橡胶和丁腈橡胶。順式-1,4-聚异戊二烯橡胶和乙丙橡胶，目前产量虽然不多，但其潜在发展趋势很大。至于其他橡胶品种，其产量則較小。

五、石油和天然气是合成橡胶工业的主要原料资源

前面我們談到，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，非常重要。因为如果原料资源存在问题，要发展一个强大的工业部門是难以想像的。

假若把合成橡胶的制造过程粗略分一下的话，則一般可以看做由下列两步組成：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，像丁二烯、苯乙烯、氯丁二烯、丙烯腈、异丁烯、异戊二烯等等便是。在这些单体中，很大一部分，如丁二烯、苯乙烯、异丁烯、异戊二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、丁烯(正丁烯和异丁烯)、丁烷、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富或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，主要研究和解决的是前面讲的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和基本有机合成工业的事情。

很多国家之所以把石油和天然气作为主要原料资源，乃是不无理由的：石油和天然气的蕴藏丰富，基础雄厚，供应不成问题；石油通过适当加工过程能获得乙炔、乙烯、丙烯、丁二烯、氢、苯、甲苯等用途很广的产品，可以进行全面综合利用；天然气在制取乙炔的同时还可得到价值很高的生产合成氨等的原料气；石油和天然气是流体，输送

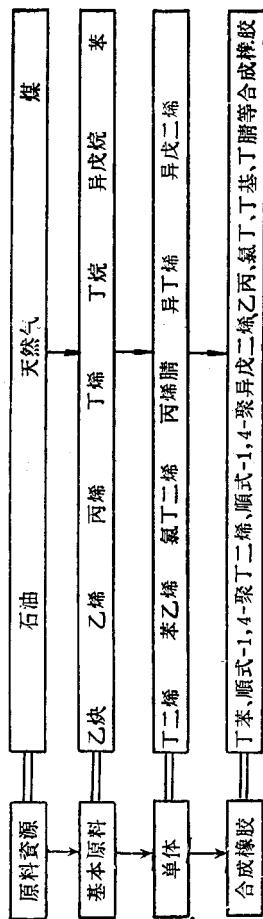


图 1-3 从原料资源到合成橡胶的过程