

异戊橡胶加工技术

〔日〕 小室经治 上田明男 著
和久哲夫 和田克郎

34.9

化学工业出版社

异戊橡胶加工技术

〔日〕 小室经治 上田明男 著
和久哲夫 和田克郎
盛 德 修 译

化学工业出版社

内 容 提 要

本书译自日文版《合成ゴム加工技术全书》第一卷。书中系统地论述了异戊橡胶的性能、配方技术、加工技术（包括塑炼、并用、混炼、压延、压出和涂胶）、硫化和粘合。此外，对异戊橡胶的生产方法、品种牌号也作了简要介绍。本书可供从事合成橡胶生产、加工和应用的技术人员以及有关院校师生参考。

合成ゴム加工技术全书①

イソプレンゴム

小室经治 上田明男 著
和久哲夫 和田克郎

大成社 东京(昭和50年)

异戊橡胶加工技术

盛 德 修 译

*

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

一二〇一工厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 5 字数 104 千字印数 1—2,350

1980年11月北京第1版1980年11月北京第1次印刷

统一书号 15063·3204 定价 0.53 元

序 言

合成橡胶消耗量于 1966 年就突破了生胶总消耗量的一半，从此日本的橡胶工业也由以往天然胶时代跨入了合成胶时代。特别是工业制品及电线所用的合成橡胶，品种牌号，名目繁多；加工技术，各具特色。因此，要在本书中囊括这一切是极其困难的。

鉴于这种情况，人们自然就希望分别出版各种聚合物的加工技术专著。尽管在塑料方面出版的此类书籍不胜枚举，但在合成橡胶方面，除了一些特殊出版物之外，迄今未见成书，实属难以理解。当然，关于合成橡胶的技术书籍，包括惠特比(Whitby)的经典著作《合成橡胶》以及世界各国出版的许多优秀书刊，数量不少，但有关加工技术的问题，均不免使人有蜻蜓点水之感。因此，橡胶界多年来就渴望出版一套分别详述各种聚合物加工技术的专著。看来，在新型合成橡胶的开发告一段落的今天，编纂此类书籍乃是最恰当的时机。

此次将出版的《合成橡胶加工技术全书》(共 12 卷)，正是基于这种观点的最适宜计划。全书各卷都是以特定的聚合物为中心，采取便于初、中级技术人员理解的形式编写的。本计划的基本宗旨则是，加工技术的内容要由浅入深，既有基本的加工知识，又有较深的技术理论。因此，本书既可以作为企业技术人员的工作指南，又可以作为与聚合物有关的科技人员的参考书，而发挥有益的作用。

然而由于这种出版计划在日本仅是初次尝试，所以在

内容上，或者在各作者之间的统一协调方面，都还会有不足之处，这将有待于今后再版时修订。总之，本书如能成为工厂实际工作者的伴侣，而且作为开卷有益的读物对诸位的工作能够有所帮助的话，对于我——本计划参与者之一——来说，将是莫大的欣慰。

前田守一

目 录

第一章 总 论	1
1-1 异戊胶的历史	1
1-2 异戊二烯单体的制造	4
1-3 异戊胶的制造	7
1-4 异戊胶的种类	8
1-5 异戊胶的需要量	10
第二章 异戊胶的性能和特征	12
2-1 聚合物的分子结构	12
2-1-1 结合形式	12
2-1-2 分子量及分子量分布	14
2-1-3 支化及凝胶结构	17
2-2 聚合物的物理常数	19
2-3 未硫化胶的特性	20
2-3-1 优 点	20
2-3-2 缺 点	22
2-4 硫化胶的特性	25
2-4-1 硫化速度	25
2-4-2 硫化胶物性	28
2-5 小 结	44
第三章 配方技术	46
3-1 硫化体系	46
3-2 填充剂	47
3-3 其它配合剂	53
3-4 配方实例	53
第四章 异戊胶的加工技术	67

4-1 塑 炼	67
4-1-1 塑炼机理	68
4-1-2 异戊胶的塑炼	71
4-2 聚合物的并用	76
4-2-1 聚合物并用的几个问题	77
4-2-2 混合方法	82
4-2-3 异戊胶与各种橡胶的并用	83
-3 混 炼	94
4-3-1 开炼机混炼	94
4-3-2 密炼机混炼	96
4-4 压 延	100
4-4-1 热炼(warming)	103
4-4-2 压片(sheeting)	105
4-4-3 贴合(doubling)	110
4-4-4 贴胶(topping)	111
4-4-5 擦胶(frictioning)	112
4-4-6 压型(profileing, embossing)	114
4-4-7 薄通(tailing)	115
4-5 压 出	116
4-5-1 异戊胶的压出	118
4-5-2 异戊胶的压出配方	125
4-6 涂 胶	125
4-6-1 异戊胶胶浆	126
4-6-2 涂胶(刮刀式)	129
第五章 异戊胶的硫化	132
5-1 加压硫化	132
5-1-1 压缩成型	132
5-1-2 注模成型	136
5-1-3 注压成型	136

5-2 硫化罐硫化	140
5-3 连续硫化	141
5-3-1 热空气硫化	141
5-3-2 热介质及高频硫化	142
第六章 粘 合	144
6-1 异戊胶与橡胶的粘合	144
6-2 异戊胶与纤维的粘合	145
6-3 异戊胶与金属的粘合	146
6-4 粘合剂(压敏性粘合剂)	148
结 语	151

第一章 总 论

1-1 异戊胶的历史

异戊胶的研究史起源于对天然胶的研究，而异戊胶（以下简称为 IR）的工业化则是在齐格勒型催化剂和单体得到确实保证之后才实现的。

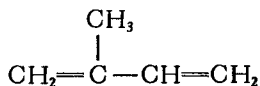
机械化程度的提高，增加了人类社会中的振动源，为了连接这些振动体，吸收振动及适度传递运动，就需要一种柔软而耐用的物质。“橡胶耗量与一个国家的现代化程度成正比”的说法，其原因可能就在于此。例如，一个小村庄发展成拥有数百万人口的大城市，就要配备与其供养人口数目相适应的运输能力（如车辆等）；现代战争也同样，主要是依靠那些一旦离开橡胶就会陷入瘫痪状态的飞机、坦克等武器。总之，倘若地球上没有橡胶，那么二十世纪的人类历史就会大大改观。

在合成胶工业发达之前，当时的橡胶，即天然胶，其产地都远离机械化程度较高的西欧各国，而集中于东南亚的殖民地国家。对这些国家所产天然胶的需求量，因汽车工业的发展而急剧增加，但由于天然胶是一种天然产物，其价格波动较大，不能指望其供应稳定。因此，出于国防及经济上的考虑，欧美各国必然要在合成胶的生产上付出极大努力。就技术的基本要素之一的“目的性”而言，这些欧美国家可以说是具备了充分条件。

既然有天然胶这样的“样板”存在，技术工作者的最初目标当然是研制与天然胶组份相同的合成胶。

1826年，法拉第(M. Faraday)进行了天然胶的元素分析，测得其组份为 C_5H_8 。1838年，杜马(J. Dumas)证实了法拉第的结论。作为有机化学的初期研究手段本来是采用分解、干馏等方法来研究复杂物质，但在1835年，希姆莱(F. K. Himly)等人将天然胶进行分解、蒸馏，却分离出低沸点和高沸点组份，并把高沸点组份称之为“Faradayine”，把低沸点组份称之为“Caoutchinc”。然而在当时并不知道是否能获得如今的异戊二烯。1860年威廉斯(G. Williams)成功地分离出了 C_5H_8 组份，并命名为异戊二烯(Isoprene)。他指出，该物质可变为白色海绵状弹性体，燃烧时放出的臭味与天然胶的一样。

1882年，蒂尔登(W. A. Tilden)提出异戊二烯结构为：



1910年前后，哈里斯(C. D. Harries)把天然胶进行臭氧分解，结果证明，天然胶分子是下述单元结构的重复：

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ :\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}: \end{array}$$
 这一发现证明了蒂尔登的异戊二烯是具有1,4头尾加成的结构。

以上只是有关天然胶结构研究发展的一个侧面。十九世纪以来，还不断进行着以异戊二烯为原料制造合成胶的研究。聚合方法包括加热、氧化和借助于钠及其它催化剂聚合等多种方法，但通过这些方法所获得的产物，性能非

常低劣，一点也不象天然橡胶。将这些合成胶进行臭氧分解之后证明，它们是一种在 1,4 加成极少的聚合物。1928 年前后，对以异戊二烯和丁二烯为原料制造合成胶进行了对比研究。结果发现：由两者制成的合成胶的性能虽无多大差别，而在经济效果上用丁二烯比用异戊二烯要合算得多。尽管如此，在此以前，除了甲基橡胶的研究之外，丁二烯的主要用途还是用于合成异戊胶的研究。

由上可知，直到五十年代末期，合成胶的主流还是丁二烯系合成胶，其原因是：第一，用异戊二烯制得的合成胶质量远不如天然胶；第二，用异戊二烯单体为原料，在经济上不合算。

第一个原因显然是由于聚合物微观结构的差异所致。如后所述，天然胶主要是顺式-1,4 加成的聚异戊二烯，而用加热等其它方法制得的聚异戊二烯，其结构的主体规整性非常低。仅举乳液聚合的异戊胶为例，即可看出其性能远不如天然胶(见表 1-1)。

表 1-1 无规聚合异戊胶特性

凝胶含量(%)	0.4~19
稀溶液粘度(DSV)	1.0, 1.4, 2.1
300%定伸强度(公斤/厘米 ²)	70
伸长率(%)	540~895
抗张强度(公斤/厘米 ²)	134~149
硬度(邵氏 A)	60
滞后(温度上升°C)	30

立体规整性问题是由于齐格勒-纳塔型催化剂的出现才得以解决。这种催化剂是由美国古德里奇化学公司于 1954 年首先制成，并公布于众。

关于第二个原因——单体的经济性问题，目前也不能说完全解决了。然而，在搞清了有规立构橡胶也可以聚合之后，固特异公司便开始采用了在后边我们将要谈到的“丙烯二聚法”生产异戊胶。另外，壳牌公司则是采用烷基锂系催化剂生产了立体规整性稍差的异戊胶。人们还研究了包括从石脑油裂解的 C_5 馏份中进行抽提、合成法等多种异戊二烯单体的制造方法，目前各公司正在有效地利用各自的特点进行单体生产。

1-2 异戊二烯单体的制造

异戊胶的性质和结构与天然胶非常相似。但由于天然胶的价格因行情而变，其生产方法尽管不断改善，但仍有很多不稳定的因素。因此，在自由竞争的社会中，要实现异戊胶生产的工业化，其关键就在于能否采用有力手段经济地得到异戊二烯。各国各公司都是在研究了多种制造方法的基础上才选用各自认为最有利的生产方法。

a. 抽提法 生产乙烯时，副产品 C_5 馏份约占乙烯产量的 3%， C_5 馏份中异戊二烯含量为 15~20%。要从 C_5 馏份中抽提异戊二烯，乙烯工厂就要集中于比较狭小的区域之内，这一地理条件对抽提法生产的工业化是十分必要的。然而满足这样条件的地区，在世界范围内也为数不多。日本因其大规模的石油化学工业是在狭小的国土上发展起来的，所以对发展抽提法非常有利。

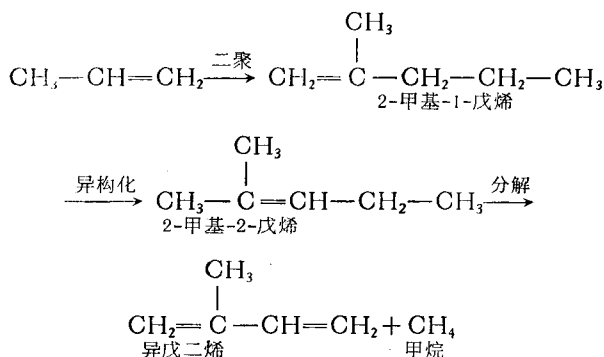
抽提可用 DMF(日本瑞翁公司生产)，NMP(西德巴登苯胺碱公司生产，该公司简称为 BASF)和乙腈等作溶剂。

日本生产异戊二烯的厂家有日本瑞翁公司(瑞翁异戊

二烯)和日本合成胶(鹿岛异戊二烯),两家公司分别于1971年和1973年秋天投产。

b. 丙烯二聚法 固特异公司在对比研究了二十多种制造方法之后,实现了丙烯二聚法的工业化,它是作为异戊胶 NATSYN 单体的制造方法而投产的。由于该法是固特异公司和科学设计公司共同开发的,故又称之为 GY-SD 法。

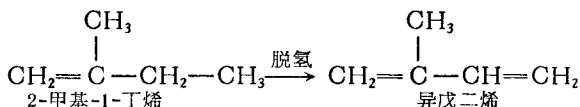
将丙烯与三异丙基铝催化剂一起在加压、加热下进行反应,从反应生成物中分离出 2-甲基-1-戊烯。然后再在有酸性固体催化剂存在的条件下加热,使其异构化,生成 2-甲基-2-戊烯。接着以溴化氢为催化剂,通入水蒸汽,使之在 600~800℃ 的温度下分解成异戊二烯和甲烷,再经过精制,即得到异戊二烯。由于该法原料费用高、工艺过程多,所以未必很有利。据说固特异公司最近已用抽提法或精馏法取而代之。



c. 异戊烯脱氢法 该法系壳牌公司和古德里奇化学公司所采用的方法。

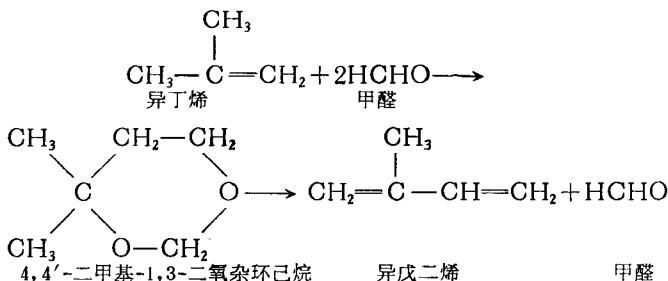
异戊烯(2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯)在有催化剂

存在下，于 600℃ 左右经脱氢、精制，即制得异戊二烯。这种方法仍然存在原料费用高及固定投资大的问题，因此并不是很合算的方法。



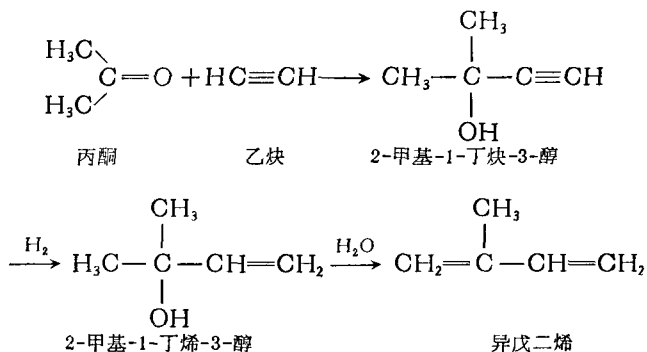
d. 异丁烯-甲醛法 该法由法国的石油研究院 (IFP) 发明，后由苏联及日本可乐丽公司加以发展。可乐丽公司 (クラレ异戊二烯) 是于 1973 年春投产的。

将异丁烯和甲醛共同加压，用硫酸作催化剂，经反应制成 4,4'-二甲基-1,3-二氧杂环己烷，再用磷酸铝作催化剂，在 300~400℃ 温度下使之分解，经精制即得到异戊二烯。



e. 丙酮-乙炔法 该法由意大利的斯纳姆公司 (SNAM) 开发，由埃尼 (ANIC-碳化氢燃料公司) 公司于 1972 年开始工业化生产。

在加压下，使丙酮和乙炔在溶剂氨中进行反应，生成 2-甲基-1-丁炔-3-醇，再加氢生成 2-甲基-1-丁烯-3-醇，再用三氧化二铝脱水，便制得异戊二烯。



这种方法只有在以其它产品的副产品为原料而能够廉价得到时，才有实现工业化的可能，可以说埃尼公司已具备了这种条件。

1-3 异戊胶的制造

1-3-1 聚合催化剂

目前正在生产的或计划将要生产的异戊胶，基本上是采用三种催化剂进行聚合的。

日本生产的瑞翁异戊胶、可乐丽异戊胶和日本聚异戊二烯胶均系采用齐格勒型催化剂生产的。其催化剂的主要成分为三烷基铝和四氯化钛，铝与钛之比约为1时，活性最强。第三组份中已知有醚、胺等。用齐格勒型催化剂生产异戊胶的公司还有古德里奇化学公司、固特异公司、法国的CPS公司和苏联等。

过去日本进口最多的是壳牌公司的异戊胶，它是用烷基锂作催化剂生产的。在世界范围内，采用这种方式实现工业化生产的仅限于那些与壳牌公司有关的公司。

据说埃尼公司准备采用斯纳姆公司发明的催化剂。在

这种催化剂中，用 $\text{H}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{HAIClB}(\text{CH}_3)_2$ 等代替了齐格勒型催化剂中的三烷基铝。

据了解，目前世界上使用这类催化剂进行工业化生产的公司，也只有埃尼公司一家。

1-3-2 制造工艺

异戊胶生产工艺流程例示于图 1-1。

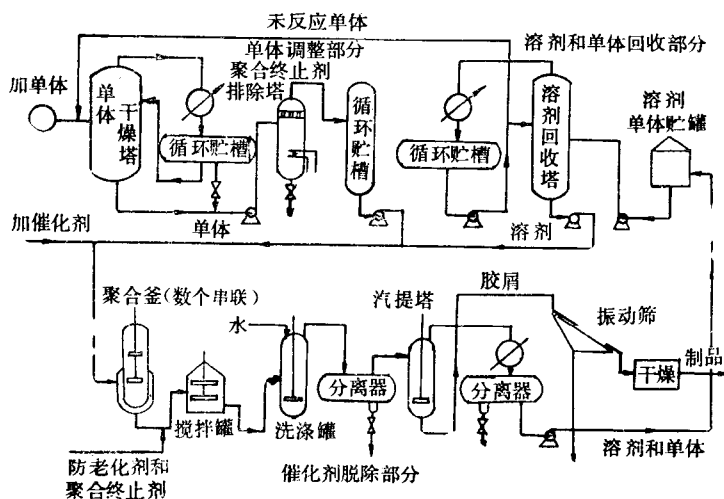


图 1-1 异戊胶生产工艺流程图

异戊二烯单体经过精制、脱水并脱除聚合终止剂之后，与溶剂、聚合催化剂一起送至聚合釜。经数小时反应至完成聚合之后，添加聚合终止剂和防老剂。回收未反应单体 and 溶剂等后，再经过洗涤、脱水、干燥，即可得到异戊二烯橡胶。

1-4 异戊胶的种类

目前市售的各种牌号的异戊胶，其品种、催化剂及微

观结构情况如表 1-2 所示。

表 1-2 商 品 异 戊 胶

制 造 公 司	催 化 剂	商 品 名	门尼 粘度	充油量 (份)	聚 合 物 微 观 结 构 ^①
日本瑞翁	齐格勒型	ニポ-ル IR			
		2200	82	—	98,—,1
		2205	82	—	98,—,1
日本聚异戊二烯	齐格勒型	JSR IR			
		2200	82	—	98,—,1
		2205	82	—	98,—,1
可乐丽异戊二烯	齐格勒型	クラブレン			
		IR-10	83	—	98,—,1
F. 古德里奇 化学公 司	齐格勒型	Ameripol			
		SN-600	82	—	98,—,1
		SN-606	82	—	98,—,1
固特异轮胎和橡胶公 司	齐格勒型	NATSYN			
		2200	82	—	98,—,1
		205	82	—	98,—,1
		200	82	—	98,—,1
		400	82	—	98,—,1
		405	82	—	98,—,1
		410	60	—	98,—,1
合成异戊二烯公司 埃尼公司	齐格勒型 SNAM	2200	82	—	98,—,1
		EUROPRE- NE			
		IP80	80	—	97,—,1
荷兰壳牌化学公司	锂 型	IP80	60	—	97,—,1
		CARIFLEX			
		IR305	78	—	92,—,1
		IR307	78	—	92,—,1
		IR309	45	—	91.5,—,1
		IR500	45	环烷烃类 油 25 份	92,—,1