



当代石油和石化工业技术普及读本

# 合成橡胶

(第二版)

中国石油和石化工程研究会 组织编写

程曾越 执笔



中国石化出版社

当代石油和石化工业技术普及读本

## 合 成 橡 胶

(第二版)

中国石油和石化工程研究会 组织编写  
程曾越 执笔

中国石化出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

合成橡胶/中国石油和石化工程研究会 组织编写. —2版.  
—北京:中国石化出版社,2005  
(当代石油和石化工业技术普及读本)  
ISBN 7-80043-961-5

I.合… II.中… III.合成橡胶-普及读物  
IV.TQ333-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 115237 号

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: [press@sinopec.com.cn](mailto:press@sinopec.com.cn)

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

\*

850×1168 毫米 32 开本 3.625 印张 67 千字

2006 年 3 月第 2 版第 2 次印刷

定价:10.00 元

# 前 言

《当代石油和石化工业技术普及读本》(以下简称《普及读本》)第一版于1999年组织编写,2000年完成全部出版工作。第一版《普及读本》共出版了11个分册,其中上游4个分册,包括勘探、钻井和完井、开采、油气集输与储运系统;下游7个分册,包括石油炼制——燃料油品、石油炼制——润滑油和石蜡、乙烯、合成树脂、合成橡胶、合成纤维、合成氨和采素。

从一开始组织编写《普及读本》,成们就把这套书的读者对象定位在管理人员和非木专业技术人员,立足于帮助他们在较短的时间内对石油石化工业技术的概貌有一个整体了解。这套丛书列入了新闻出版总署“十五”国家科普著作重点出版规划;出版后在社分上,尤其是在石油石化行业和各级管理部门产生了良好影响;为了满足读者的需求,部分分册还多次重印。《普及读本》的出版发行,对于普及石油石化科技知识、提高技术人员和普理人员素质起到了积极作用,并荣获2000年发中国石化集团公司科技进步三等奖。

近年来,石油石化工业又有了快速发展,先进技术不断涌现;海洋石油勘探开发、天然气开发与利用在行业发展和国民经济中的地位越来越重要;随着时间推

移，原有分册中的一些数据已经过时，需要更新；各方面读者也反映，要求继续补充编写一些新的分册等。在征求各方面专家意见的基础上，我们决定对原先出版的11个分册进行修订，并补充编写9个新的分册，包括海洋石油勘探、海洋石油开发、天然气开采、天然气利用、石油沥青、炼油催化剂、炼油助剂、加油站、绿色石油化工。这9个分册分别邀请中海油、中石油、中石化以及中国石油和石化工程研究会相关领域的专家进行编写。原有分册的修订工作主要是补遗、更新、完善，不做大的结构性变动。

《普及读本》第二版修订、增补工作得到了中国石油化工股份有限公司的大力支持；各与丛书修订、编写工作的离退休专家、教授，勤勤恳恳、兢兢业业，其奉献和敬业精神令人感动。在此，谨向他们表示诚挚的敬意和衷心的感谢！

中国工程院院士

二〇〇五年八月八日

# 《当代石油和石化工业技术普及读本》

## 第二版

### 编 委 会

主任：曹湘洪

编委：(按姓氏笔画为序)

|     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|
| 王子康 | 王少春 | 王丙申 | 王协琴 |
| 王国良 | 王毓俊 | 尤德华 | 亢峻星 |
| 刘积文 | 刘镜远 | 孙梦兰 | 孙殿成 |
| 孙毓霜 | 陈宝万 | 陈宜焜 | 张广林 |
| 张玉贞 | 李润清 | 李维英 | 吴金林 |
| 吴明胜 | 法琪璞 | 庞名立 | 赵 怡 |
| 宫 敬 | 贺 伟 | 郭其孝 | 贾映萱 |
| 徐嘏东 | 秦瑞岐 | 翁维琬 | 龚旭辉 |
| 黄伯琴 | 梁朝林 | 董恩环 | 程曾越 |
| 廖谟圣 |     |     |     |

# 目 录

|                      |        |
|----------------------|--------|
| 第一章 概述.....          | ( 1 )  |
| 第一节 合成橡胶的基本概念.....   | ( 1 )  |
| 第二节 合成橡胶的地位与现状.....  | ( 13 ) |
| 第三节 合成橡胶的生产工艺技术..... | ( 25 ) |
| 第二章 通用合成橡胶.....      | ( 32 ) |
| 第一节 合成橡胶的主要原料.....   | ( 32 ) |
| 第二节 丁苯橡胶.....        | ( 33 ) |
| 第三节 顺丁橡胶.....        | ( 43 ) |
| 第四节 丁腈橡胶.....        | ( 49 ) |
| 第五节 氯丁橡胶.....        | ( 55 ) |
| 第六节 乙丙橡胶.....        | ( 61 ) |
| 第七节 丁基橡胶.....        | ( 69 ) |
| 第八节 异戊橡胶.....        | ( 74 ) |
| 第三章 特种合成橡胶.....      | ( 80 ) |
| 第一节 硅橡胶.....         | ( 81 ) |
| 第二节 氟橡胶.....         | ( 82 ) |
| 第三节 聚丙烯酸酯橡胶.....     | ( 83 ) |
| 第四节 聚硫橡胶.....        | ( 84 ) |
| 第五节 聚氨酯橡胶.....       | ( 86 ) |

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| <b>第四章 热塑性弹性体</b> .....    | ( 88 )  |
| 第一节 主要品种与分类.....           | ( 88 )  |
| 第二节 性能与用途.....             | ( 91 )  |
| 第三节 生产方法.....              | ( 93 )  |
| <b>第五章 合成胶乳与其他橡胶</b> ..... | ( 97 )  |
| 第一节 合成胶乳.....              | ( 97 )  |
| 第二节 液体橡胶.....              | ( 101 ) |
| 第三节 粉末橡胶.....              | ( 104 ) |
| <b>参考文献</b> .....          | ( 108 ) |



# 第一章 概 述

在现代科技领域中，人们将熟知的结构材料划分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和复合材料四大类。人工合成的有机高分子材料始于 20 世纪初期，它具有原料资源丰富易得、性能优异、品种众多、易于加工、应用广泛等特点，目前已成为整个科技领域和国民经济各行业发展不可缺少的重要物资和基础材料，与人民的衣、食、住、行、用的物质文化生活水平改善提高密切相关，并对人类社会进步作出了积极贡献。

当前在有机高分子合成材料产业中，从科学技术水平的飞速发展、推广应用范畴的不断扩大、社会需求消费量的日益增长等方面来衡量，名列前茅的应属三大合成材料——合成树脂、合成橡胶和合成纤维。

本书将重点介绍有关合成橡胶的地位、来源、分类、性能用途、制备方法以及生产现状和发展前景等知识，以飨读者。

## 第一节 合成橡胶的基本概念

橡胶是一种具有弹性和多种特性的有机高分子结构材料，按其来源可分为天然橡胶和合成橡胶两大类。

天然橡胶(简称 NR)来源于橡胶树。在种植生长的橡胶树干上,用刀割开一道切口,便流出奶白色树汁,这种树汁叫作胶乳,经过收集和凝聚脱水等加工后,便可制得具有弹性的固状橡胶。由于它是由橡胶树天然生成的,所以称天然橡胶。

合成橡胶(简称 SR)是人们采用化学方法人工合成的一种性能类似或超过天然橡胶的新型有机高分子弹性体。它是以石油、天然气、煤炭或农副产品为初始原料,通过多种化学方法先制取合成橡胶的基本原料(也叫单体),再经过聚合或缩合反应以及凝聚、洗涤、脱水、干燥、成型等工序,制得具有弹性的高分子均聚物或共聚物。

### 一、合成橡胶与天然橡胶的关系

合成橡胶与天然橡胶虽来源不同,但性能类似,用途同域,各具优势,都是国民经济发展、科学技术进步和人民日常生活中不可缺少的重要物资。

天然橡胶的生产与橡胶树的栽培种植密切相关。橡胶树只能生长在热带、亚热带的一些气候条件适宜的地方,受自然条件影响很大,或长周期长,年产胶量增长速度受到极大限制。据资料记载,从培植橡胶幼树到开始割胶,需要7~9年时间,且其生命周期仅30年左右。每年要割3000橡橡胶树,才能收集到1吨干橡胶;若年产1千吨天然橡胶,就要栽种300万株橡胶树,需占地3万亩(15亩=1公顷),几千个农业劳动力。全球生产天然橡胶的国家主要集中在马来西亚、泰国、印度

尼西亚、印度和菲律宾等东南亚国家，产量累计占世界总产量的 85% 左右。1998 ~ 2004 年我国天然橡胶与合成橡胶发展情况详见表 1-1。

表 1-1 我国 1998 ~ 2004 年天然橡胶与合成橡胶  
产量、进口量及总消费量增长情况

| 年份/年                     |        | 1998  | 2000  | 2002  | 2004  | 1998 ~ 2004 年同<br>年均增长率/% |
|--------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|---------------------------|
| 天然橡胶                     | 产量/万吨  | 46.2  | 48.1  | 52.7  | 60.0  | +4.5                      |
|                          | 进口量/万吨 | 43.0  | 85.0  | 95.6  | 128.0 | +19.9                     |
| 合成橡胶                     | 产量/万吨  | 58.9  | 88.8  | 116.8 | 147.8 | +16.6                     |
|                          | 进口量/万吨 | 51.0  | 71.0  | 91.5  | 109.5 | +13.6                     |
| 全国橡胶(NR + SR)<br>总消费量/万吨 |        | 180.0 | 264.0 | 320.0 | 400.0 | +14.2                     |

我国生产天然橡胶受自然条件限制，最多年产量也只能在 70 ~ 80 万吨之间，满足不了我国橡胶制品生产发展的需求，这个缺量除了靠进口国外天然胶外，主要还应由合成橡胶的增长来弥补。加之天然橡胶性能单一，其应用性能虽可与合成橡胶优势互补和匹配使用，但在某种特定需求的应用领域里，其性能远不如合成橡胶。为此世界上各工业发达国家，除了能够部分自产或进口天然橡胶外，都在积极发展合成橡胶的生产。我国今后也应继续在有条件地区种植发展天然橡胶的同时，大力发展合成橡胶，才能满足我国国民经济各行业发展和市场需求。

## 二、合成橡胶的命名与品种分类

我国合成橡胶的命名与分类是依据中华人民共和国

国家标准 GB 5576—85《合成橡胶命名》规定执行的。该规定参照了国际标准 ISO 1629—1976《橡胶和胶乳命名法》。具体规定如下。

### (一) 合成橡胶的命名

按国际标准和我国国家标准，合成橡胶的命名通常按其主链化学组成为基础，进行分类并制订代号。共分为7类，即饱和碳—碳链橡胶(M类)，不饱和碳—碳链橡胶(R类)，聚合物含氮的橡胶(N类)，聚合物含氧的橡胶(O类)，聚合物含硅的橡胶(Q类)，聚合物含碳的橡胶(T类)和聚合物含碳、氧、氮的橡胶(U类)。平常惯用的方法多以聚合物的物理形态、结构组成和用途来命名与分类。

本书基本上按通用橡胶、特种橡胶、热塑性橡胶以及合成胶乳、液体橡胶、粉末橡胶的顺序分别在以后章节中介绍，其中以“M类”及“R类”的胶种居多(参见表1-2)，理举例如下。

“M类”包括具有聚亚甲基型饱和链的橡胶，如：

CM 氯化聚乙烯(英文名缩写也可写 CPE)

CSM 氯磺化聚乙烯(或 CSPE)

EPM 乙烯—丙烯共聚物(又称二元乙丙胶)

EPDM 乙烯、丙烯和二烯烃的三元共聚物  
(也称三元乙丙胶，但在其侧链中仍  
含有二烯烃的残余不饱和键)

“R类”中规定 R(Rubber 的首字母)一词前为一种或几种单体名，如：

BR 丁二烯橡胶[也称顺式聚丁二烯橡胶(PB)或简称顺丁橡胶]

CR 氯丁二烯橡胶(简称氯丁橡胶)

IR 异戊橡胶(即合或的天然橡胶)

IIR 丁基橡胶(异丁烯-异戊二烯共聚物)

NBR 丁腈橡胶(丙烯腈-丁二烯共聚物)

NR 天然橡胶(也可称为天然的异戊橡胶)

SBR 丁苯橡胶(苯乙烯-丁二烯共聚物)

PSBR 丁苯吡橡胶(吡啶-苯乙烯-丁二烯三元共聚物)

XSBR 羧基丁苯橡胶(基中“X”代表羧基-COOH)

CIIR 氯化丁基橡胶(其中“C”代表卤素中的氯-Cl)

合成胶乳的统一命名是依据中华人民共和国专业标准 ZBG34001—87《合或胶乳命名及牌号规定》中的编制规则,也是按其化学组或用英文词头字母表示。为丁把合或胶乳与合或橡胶区别开,在表示化学组或的英文词头字母后再附缀英文字母。“L”(即 Latex 的首字母),若前冠字母“X”则表示“羧基”。具体命名如下:

|       |                 |       |        |
|-------|-----------------|-------|--------|
| ABRL  | 丙烯酸-丁二烯胶乳       | EPML  | 二元乙丙胶乳 |
|       |                 | IIRL  | 丁基胶乳   |
| BRL   | 聚丁二烯胶乳          | IRL   | 异戊胶乳   |
| CRL   | 氯丁胶乳            | NBRL  | 丁腈胶乳   |
| EPDML | 乙烯-丙烯-二烯烃三元乙丙胶乳 | PBRL  | 丁吡胶乳   |
|       |                 | PSBRL | 丁苯吡胶乳  |
|       |                 | SBRL  | 丁苯胶乳   |

|       |         |       |         |
|-------|---------|-------|---------|
| SCRL  | 苯乙烯-氯丁二 | XSBRL | 羧基丁苯胶乳  |
|       | 烯胶乳     | XBRL  | 羧基丁二烯胶乳 |
| XNBRL | 羧基丁腈胶乳  | XCRL  | 羧基氯丁胶乳  |

其他合成橡胶如热塑性橡胶(TPR)、粉末橡胶(PR)和液体橡胶(LR),目前我国尚未制定统一命名法,一般也就参照合成橡胶的命名,以其化学组成的英文首字母来表示。

## (二) 合成橡胶的分类与品种

合成橡胶的分类除执行国标 GB 5576—85 的规定外,人们惯用以其化学组成和主要用途来分类。

### 1. 按合成橡胶分子链结构的化学组成分类

一般分为不饱和碳链橡胶、饱和碳链橡胶、杂链橡胶和元素高分子橡胶等四类。具体的橡胶名称及组成结构可参考表 1-2。

### 2. 按合成橡胶的主要用途分类

一般分为通用合成橡胶、特种合成橡胶及其他橡胶三大类。通用合成橡胶主要是指其综合性能全、产量大、用途广。特种合成橡胶则是指它具有某种特异的优良性能与专用的应用领域。当然其中有些橡胶较难严格划分,也可在特定的情况下兼称。其他类橡胶主要包括热塑性橡胶、合成胶乳、粉末橡胶和液体橡胶,它们的用途也属兼有。图 1-1 中汇列了合成橡胶按用途分类的主要品种。

表 1-2 合成橡胶的化学组成及特性

| 名 称         | 分子链结构组成                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 化学特性                        |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 不饱和<br>碳链橡胶 | $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---C---CH---CH}_2\text{---} \end{array} \right\}_n$                                                                                                                                                                                                                | 双键处易发生反应, 如氧化、硫化等           |
|             | $\text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_3\text{---}$                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 双键处易发生反应, 如氧化、硫化等           |
|             | $\text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---} \left[ \text{CH}_2\text{---CH} \right]_y$ <div style="text-align: center; margin-left: 150px;"> <math>\downarrow</math><br/> <math>\text{C}_6\text{H}_5</math> </div>                                                                                                                | 比天然橡胶对氧稍稳定, 耐磨耗             |
|             | $\text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_3\text{---} \left[ \text{CH}_2\text{---CH} \right]_y$ <div style="text-align: center; margin-left: 150px;"> <math>\downarrow</math><br/> <math>\text{CN}</math> </div>                                                                                                                           | 比天然橡胶对氧稍稳定, 且耐烃类油           |
|             | $\left\{ \begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---CH=C---CH}_3\text{---} \end{array} \right\}_n$                                                                                                                                                                                                                    | 较天然橡胶对氧稳定、耐臭氧、难燃, 可用金属氧化物交联 |
|             | $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---C---CH}_2\text{---} \end{array} \right]_x \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---C---CH---CH}_2\text{---} \end{array} \right]_y$ <div style="text-align: center; margin-left: 50px;"> <math>\downarrow</math><br/> <math>\text{CH}_3</math> </div> | 比天然橡胶对氧稳定性好, 气密性好, 耐热老化     |
| 饱和<br>碳链橡胶  | $\text{---CH}_2\text{---CH}_3\text{---} \left[ \text{CH}_2\text{---CH} \right]_y$ <div style="text-align: center; margin-left: 150px;"> <math>\downarrow</math><br/> <math>\text{CH}_3</math> </div>                                                                                                                                 | 相对密度小, 耐臭氧                  |

续表

| 名 称            |               | 分子链结构组成                                                                                                                                                                                                                       | 化学特性            |
|----------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 饱和<br>碳链<br>橡胶 | 三元乙丙橡胶        | $\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_x \left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_y \left[ \text{二烯烃} \right]$                                                                                       | 性能同上, 但可用硫磺硫化   |
|                | 氯化聚乙烯         | $\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_x \left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_y \left[ \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_z$                                | 耐臭氧、耐油、耐热、难燃    |
|                | 氯磺化聚乙烯        | $\left[ (\text{CH}_2)_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - (\text{CH}_2)_3 - \underset{\text{SO}_2}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}} \right]_n$                                                                              | 对氧稳定, 可用金属氧化物交联 |
|                | 丙烯酸酯橡胶        | $\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{COR}}{\text{CH}} \right]_x \text{ 或 } \left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{COR}}{\text{CH}} \right]_x \left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_y$ | 对氧稳定, 耐油, 用胺交联  |
|                | 六氟丙烯与偏氟乙烯共聚物  | $\left[ \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CF}_3}{\text{CF}} - \text{CF}_2 \right]_n$                                                                                                                                | 耐热、耐氧、耐油、耐燃、耐腐蚀 |
|                | 丙烯酸二氯全氟烷酯     | $\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_7}{\text{CH}} \right]_n$                                                                                                                    |                 |
|                | 三氟氯乙烯与偏氟乙烯共聚物 | $\left[ \text{CF} - \text{CF}_2 \right]_x \left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CF}} \right]_y$                                                                                                                     |                 |



续表

| 名 称     | 分子链结构组成                                                                                                                                                                                                               | 化学特性                       |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| 杂链橡胶    | 聚硫橡胶<br>$[-R-S_x-]_n$ (R 为 1, 2-亚乙基或其衍生物)                                                                                                                                                                             | 耐油、耐烃类溶剂, 可利用末端进行反应, 黏接性好  |
|         | 聚酯橡胶<br>$[-O-R-O-\underset{\text{O}}{\underset{  }{C}}-R'-\underset{\text{O}}{\underset{  }{C}}-O-R''-O-]_n$                                                                                                          | 对水反应活泼, 耐氧化                |
|         | 聚氨酯橡胶<br>聚酯型<br>$[-R-COOR'-O-CO-NH-R''-NHCOO-]_n$<br>聚醚型<br>$[-ROR'-OROCO-NR-R''-NHCOO-]_n$                                                                                                                           | 对氧稳定                       |
|         | 氯醚橡胶                                                                                                                                                                                                                  | 对氧稳定, 用过氧化物交联              |
|         | 均聚物<br>$[-CH_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\underset{ }{CH}}-O-]_n$                                                                                                                                               |                            |
|         | 共聚物<br>$[-CH_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\underset{ }{CH}}-O-]_x [-CH_2-CH_2-O-]_y$                                                                                                                             |                            |
| 元素高分子橡胶 | 硅橡胶 (MQ)(包括甲基、苯基、乙烯基硅橡胶, 腈硅橡胶, 氟硅橡胶)<br>$\begin{array}{c} R \\   \\ [-Si-O-]_n \\   \\ R \end{array}$<br>(R 为 $-CH_3$ , $-C_6H_5$ , $-CH_2-CH_3$ , $-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}-CH$ 或 $-CH_2CH_2CF_3$ ) | 对氧稳定, 用过氧化物交联, 电性能优异, 耐热性好 |