

# 合 成 橡 膠

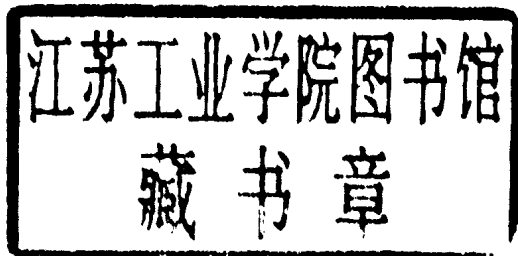
國立台灣大學化工系  
廖 明 隆 編 著

台灣文源書局有限公司印行

# 合 成 橡 膠

國立台灣大學化工系

廖 明 隆 編 著



文源書局有限公司印行

中華民國七十一年三月再版  
行政院新聞局局版台業字第一〇九九號

# 合成橡膠

定價新台幣  
精裝二〇〇元  
平裝一七〇元

編譯者：廖明隆

發行人：陳錦芳

發行者：台灣文源書局有限公司

台北市重慶南路一段七十八號  
郵政劃撥儲金戶第一八〇五號

印刷者：遠大印刷廠

經銷處：全省各大書局

版權所有  
翻印必究

# 合成橡膠的理論與加工之實際

## 目 錄

第1章 合成橡膠的歷史	1
第2章 合成橡膠各論	6
2.1 SBR 與布納 S 橡膠	6
2.1.1 丁二烯的製法	
2.1.2 苯乙烯的製法	10
2.1.3 聚合反應	12
2.1.4 丁二烯系橡膠的種類	21
2.1.5 SBR 的性質	38
2.1.6 SBR 的加工	45
2.1.7 加硫橡膠的性質	
2.2 丁二烯腈橡膠 (NBR)	62
2.2.1 丙烯腈的製法	62
2.2.2 丁二烯腈橡膠的製法	65
2.2.3 丁二烯腈橡膠的種類	66
2.2.4 丁二烯腈橡膠的加工	68
2.2.5 丁二烯腈橡膠的性質	79
2.3 Cis diene Rubber ( 順型二烯系橡膠 ) ( CBR, BR 及 CIR, IR )	81
2.3.1 順型二烯系橡膠的製法	81
2.3.2 順型二烯系橡膠的種類	85

## 2 合成橡膠的理論與加工之實際

2.3.3	順型二烯系橡膠的性質	85
2.3.4	Cis Isoprene Rubber ( 順型異戊間二烯橡膠 ) ( CIR, IR )	92
2.4	氯丁二烯橡膠	101
2.4.1	氯丁二烯單量體的製法	101
2.4.2	氯丁二烯的聚合反應	102
2.4.3	氯丁二烯橡膠 ( CR ) 的種類	104
2.4.4	氯丁二烯橡膠的加工	108
2.4.5	氯丁二烯橡膠的性質	116
2.5	Thiokol ( 聚硫橡膠 )	122
2.5.1	聚硫橡膠的製法	122
2.5.2	聚硫橡膠的種類	123
2.5.3	聚硫橡膠的加工	125
2.5.4	聚硫橡膠的性質	128
2.5.5	Poly alkylene Sulfide ( 聚烯化硫橡膠 )	134
2.6	丁基橡膠 ( IIR )	136
2.6.1	丁基橡膠的製法	137
2.6.2	丁基橡膠的種類	139
2.6.3	丁基橡膠的加工	140
2.6.4	丁基橡膠的性質	154
2.6.5	丁基橡膠的絕緣物之應用	160
2.6.6	變性丁基橡膠	161
2.7	矽橡膠	164
2.7.1	矽橡膠的製法	164
2.7.2	矽橡膠的種類	167
2.7.3	矽橡膠的加工	171
2.7.4	矽橡膠的性質	182
2.7.5	含氟素矽橡膠	190

2.8	丙烯橡膠	191
2.8.1	丙烯橡膠的製法及種類	191
2.8.2	丙烯橡膠的加工	192
2.8.3	丙烯橡膠的性質	193
2.9	氟素橡膠	197
2.9.1	Kel F 橡膠	197
2.9.2	Poly FBA 橡膠	198
2.9.3	Viton 橡膠	199
2.9.4	氟素橡膠的加工	201
2.9.5	氟素橡膠的性質	206
2.10	Hypalon 橡膠	211
2.10.1	Hypalon 的製法與種類	211
2.10.2	Hypalon 的加工	213
2.10.3	Hypalon 的性質	216
2.11	EPR 與 EPT 橡膠	218
2.11.1	Poly olefine ( 聚烯烴 ) 橡膠	218
2.11.2	EPR, EPT 的製法	219
2.11.3	EPR, EPT 的種類	220
2.11.4	EPR, EPT 的加工	220
2.11.5	EPR, EPT 的性質	230
2.12	聚氨酯橡膠	248
2.12.1	聚氨酯橡膠的製法與種類	
2.12.2	聚氨酯橡膠的性質	251
2.13	Oppanol, Vistanax	264
2.13.1	聚異丁烯的製法	264
2.13.2	聚異丁烯橡膠的種類	267
2.13.3	聚異丁烯橡膠的加工與性質	268

## 4 合成橡膠的理論與加工之實際

第3章 合成橡膠的加工	271
3.1 素練	271
3.2 橡膠的彈性與可塑性質之關係	275
3.3 油 Master batch (橡膠母體混合物)	277
3.4 熱彈性	280
3.5 配合與配合劑	281
3.5.1 加硫材料	282
3.5.2 保護材料	285
3.6 加硫	349
3.6.1 加硫理論	349
3.6.2 加硫理論的發展	349
3.6.3 加硫反應與作用因子	351
3.6.4 橡膠與硫的反應	352
3.6.5 不含硫的加硫方法	367
3.7 加硫與分子構造	367
3.8 補強劑與充填劑的作用	372
3.8.1 充填劑的補強理論	372
3.8.2 各種充填劑的作用	381
第4章 合成橡膠的一般性質	393
4.1 各種合成橡膠的分子構造	393
4.2 各種合成橡膠的比重	397
4.3 各種合成橡膠的光學性質	398
4.4 合成橡膠的加工性	403
4.5 機械的性質	405
4.5.1 強度	409
4.5.2 耐摩耗性	416

4.5.3	應力緩和	420
4.5.4	Creep (蠕變) 與永久變形	428
4.6	熱的性質	432
4.6.1	2次轉移點與脆化溫度	435
4.6.2	結晶化	440
4.7	耐油性	442
4.8	對於氣體與濕氣的透過性	449
4.8.1	氣體的透過性	449
4.8.2	濕氣的透過性	456
4.8.3	吸水性	458
4.9	合成橡膠的耐劣化性	462
4.9.1	氧化劣化性	
4.9.2	熱劣化性	477
4.9.3	臭氧劣化	
4.9.4	光劣化	499
4.9.5	機械的疲勞所引起的劣化	504
第5章	合成橡膠的識別法	507
5.1	Burchfield法	507
5.2	Parker法	508
5.3	紅外線分析法	509
5.4	紫外線分析法	510
5.5	Gas Chromatography (氣體色譜分析法)	510
5.6	山田法	510
第6章	合成橡膠的電氣性質表	513



## 第1章 合成橡膠的歷史

自發現天然橡膠以來，橡膠所具有各種性質，對人類文化有相當廣泛的貢獻。另一方面，此種物質也逐漸變成生活上的必需資材。又由於橡膠的軍事價值逐漸增大，因而促使人們企盼由人工的方法製造出此種物品。合成橡膠的發展經過可由下列加以說明。

(1) 1875年 Bouchardat 由熱分解天然橡膠得到 Isoprene 的分餾物。又進一步促使這種分餾物在 $280\sim 290^{\circ}\text{C}$  的密閉管中與二氧化碳( $\text{CO}_2$ )氣體進行置換反應，經過8小時的加熱聚合作用，得到黏稠狀的液體。

(2) 1881年 Hoffmann 成功地合成(1-Methyl-1,3 Butadiene Piperylene) 製得合成橡膠。

(3) 1900年 Kondakov 在醇化溶液內聚合 2,3 dimethyl-1,3 Butadiene 而獲得橡膠狀物質。這種製造方法，在第一次世界大戰中由德國 Bayer 公司加以工業化。

(4) 1910~1913年 Lebedav, Harries 由 1,3-Butadiene 的聚合反應，得到橡膠狀物質。

(5) 此後，有關 Butadiene 的製造上的努力擴大發展，則針對 Ethylalcohol, Amylakohol 及 Butylalcohol 和石油分餾物為材料進行 Butadiene 的製造研究。

(6) 1925年左右，德國 I.G. Farb. Akt Gesellschaft 企盼能將 Vinyl 化合物聚合，使這種化合物與 Butadiene 共聚合反應，結果成功地製出合成橡膠。同時，美國 E. I. du Pont de Nemours 公司也企盼對 Acetylene 實施聚合，對於聚合鹵化的 Butadiene 所生成的 Duprene，成功地製造出 Neoprene。

(7) 此後，逐漸有新的合成橡膠出現，配合第二次世界大戰時期內急速地發展。當時美、英等國均感到天然橡膠的不敷應用。為了

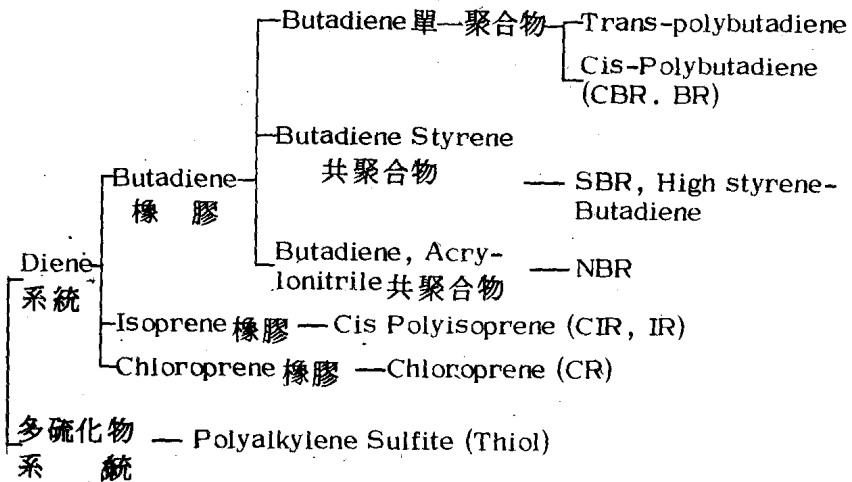
## 2 合成橡膠的理論與加工之實際

要彌補這個不足，因而大量生產合成橡膠，使得合成橡膠的生產量凌駕於天然橡膠之上。逐漸變成天然橡膠的代替品，並成為新的工業材料。

(8) 1950 年初期，西德 Karl Ziegler 發現在有機金屬化合物觸媒內的離子聚合作用之後，緊接着在 Olefin 聚合技術下製出低壓的 Poly Ethylene ( PE )；並且在同一系統的觸媒內也發現了 Diolefin 的聚的技術。此後，又發現全 Cis-Polybutadiene 與天然橡膠具有完全相同的構造，促成全 Cis-isoprene 的出現。由以上的階段發展出 EP, EDT 橡膠。可以說自 1875 年 Bouchardat 檢驗出天然橡膠的分子單位為 isoprene 以來，約 100 年的時間，人類有這樣輝煌的成果。

現在一般人們所熟知的合成橡膠可分類如表 1-1 上列出各項。

表 1-1 合成橡膠的分類



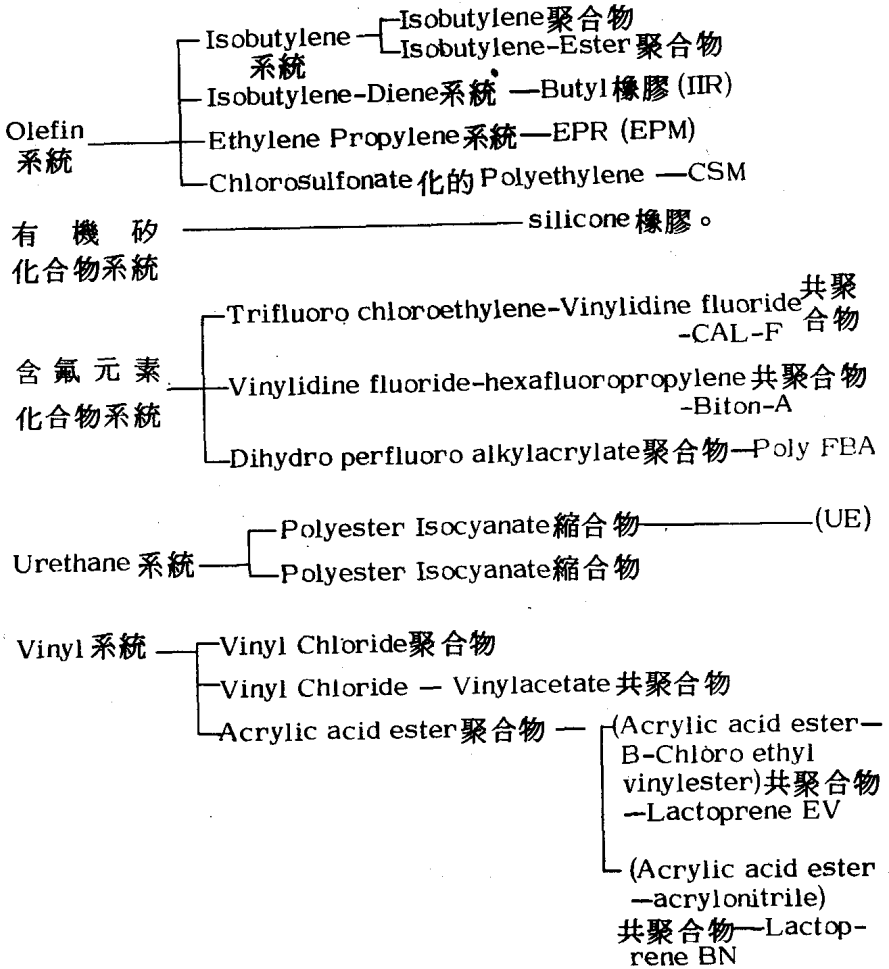


表 1-2 世界的橡膠需求統計

(單位：千公噸)

年次	天然橡膠		合成橡膠		合計	
	生產	消費	生產	消費	生產	消費
1959	2,040	2,115	1,632	1,582	3,672	3,697
1960	1,985	2,065	1,880	1,797	3,865	3,862
1961	2,087	2,132	1,975	1,920	4,062	4,052
1962	2,117	2,192	2,240	2,170	4,357	4,360
1963	2,055	2,222	2,440	2,340	4,495	4,562
1964	2,135	2,193	2,700	2,605	4,835	4,798
1965	2,200	2,270		2,800		5,070
1970 (推定)		2,300		3,650		5,950
1975 (推定)		2,500		4,700		7,200

現在有關世界的橡膠需求可由表 1-2 上明顯地看出來，1962 年以來，合成橡膠的生產量凌駕於天然橡膠之上；對於各國的新橡膠消費狀況下，合成橡膠的消費量比例逐漸地增加。以美國為例，自 1960 年的 69.3% 變化至 1964 年內的 75%；日本方面則自 26.8% 增加至 45%。

表 1-3 美國的新橡膠消費量

	1963	1964	1965	1970(推定)	1975(推定)
SBR	968,000	1,030,000	1,057,000	1,075,000	1,130,000
IIR	71,200	75,000	75,000	65,000	70,000
CR	92,400	100,800	100,000	90,000	100,000
NBR	38,900	46,800	43,000	50,000	60,000
CBR	92,000	130,000	150,000	275,000	400,000
CIR	20,000	25,000	35,000	100,000	200,000
EPR (含 EPT)	4,000	8,000	10,000	50,000	100,000
Silicone 橡膠	4,200	6,500	6,700	} 25,000	40,000
Urethane 橡膠	2,500	3,500	5,000		
Acryl 橡膠	1,500	4,000	5,000		
Polysulfite	5,000	6,000	6,000		
橡 膠					
合成橡膠合計	1,299,700	1,435,600	1,492,700	1,730,000	2,100,000
天然橡膠	457,000	478,000	467,300	420,000	400,000
全新橡膠消費	1,756,700	1,913,600	1,960,000	2,150,000	2,500,000
合成橡膠比率	74	75	76	81	84

## 第2章 合成橡膠各論

### 2.1 SBR與Buna S

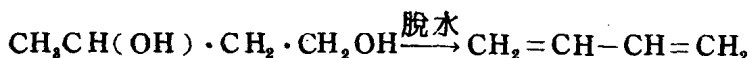
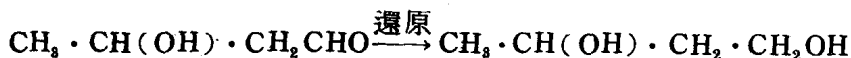
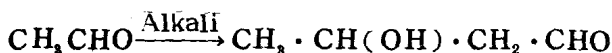
Butadiene ; ( $C_4H_6$ ) 的沸點為  $0.5 \sim 1^\circ C$  ; 凡是  $-5^\circ C$  以上的溫度狀況下以氣體狀存在的化合物如 Alcohol, Acetylene , 天然氣, 石油分解氣體等等均可作為製造  $C_4H_6$  之原料 ; 現在幾乎都依賴石油分解氣體為製造原料。

(1)由Alcohol 製造Butadiene 的製法

通常都以合成或發酵的方法製造 Alcohol , 所採用的發酵原料以甜菜糖①, 甘蔗糖②, 馬鈴薯④, 甘薯⑤, 玉蜀黍⑧, 葡萄⑦, 小麥, 蘋果⑥, 糖蜜, 蘆草③等等為原料, (括弧內的數字, 表示同一耕作面積內作物內可獲得 Alcohol 的收穫量之大小順序)。

關於自Alcohol 製造Butadiene 的製法上, 則有許多各式各樣的方法, 但以 Aldol 法及直接法較多使用。

以 Aldol 法為例, 由氧化 Alcohol 可得到 Acetaldehyde , 在少量的 Alkali 鹼性溶液存在下, 由 2 分子 Acetaldehyde 可得到 1 分子 Aldol , 再由還原 Aldol , 經過脫水反應, 可得到產物 Butadiene 。這個方法乃是 1912 年 Perkin 所發現。有關反應過程可由下列方程式加以表出。



至於直接方面，為蘇聯 Lebedev 所發明，乃是應用  $Al_2O_3$  (礬土) 或鋅粉為觸媒，在  $400^\circ C$  的溫度狀況下同時進行脫水反應與脫氫反應，可得到 34 % 的產物收率。此後，Petrenko 對這個方法加以改良，使得產特收率達到 41 % (為理論量的 70%)。目前在美國工業界所採用的直接法，如 Carbide and Carbon Process, Publicker Process (Szukiewicz) 等等都是大家所熟知的方法。有關 Publicker Process, 則使用 Uranium 鹽，在  $400^\circ C$  溫度狀況下，可得到 Butadiene 的收率為直接理論量的 75 % 高收率。

(2)自 Acetylene 製出 Butadiene 的製法

第 2 次大戰中，德國境內有關 Butadiene 系統橡膠的大部分都是以 Acetylene 為原料製造出來的，這種方法也成為 Buna 橡膠的主要製造方法。使 Acetylene 通過含有水銀鹽觸媒的稀硫酸溶液，可得到 Acetaldehyde 產物。其次再使這種產物通過含有  $KClO_4$  (過氯酸鉀) 的稀鹼溶液，可得到 Aldol 產物；再運用  $Ni \cdot Al_2O_3$  觸媒，在  $100^\circ C$  的溫度狀況下對 Aldol 進行脫氫反應，幾乎可定量地轉變成 Butylene glycol。

再由使用磷酸鉀及 Na 觸媒或  $CaCO_3$ ，在  $200^\circ C$  溫度狀況下進行脫水反應，可促使 Butylene glycol 轉變成 Butadiene。自得到 Acetaldehyde 以後的主要反應與上面所記 Aldol 法的場合大體上是一樣的。

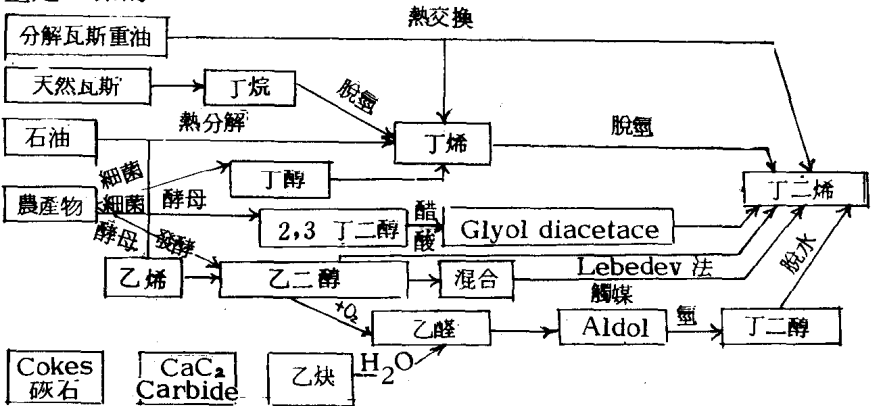
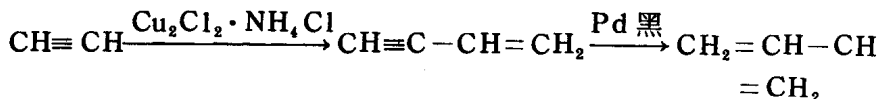


圖 2-1 Butadiene 製造方法的 Flow sheet

經由 Mono-Vinyl Acetylene 製得 Butadiene 的方法則是大家所熟知的 MVA 法。對於這個方法的應用上，則是促使 Acetylene 通過氯化亞銅 ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ )，氯化銨 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 溶液，以得到 Monovinylacetylene 產物。再使該種產物的 Acetone (丙酮) 溶液在 Pd (鈀) 黑或 Pd 矽藻土的存在下進行脫氫反應，可得到 Butadiene 最終產物。

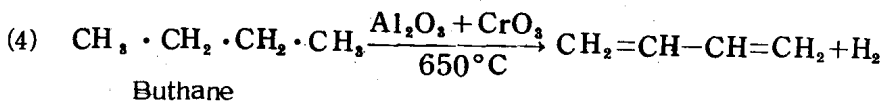
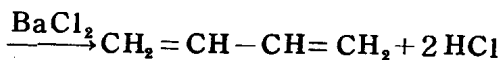
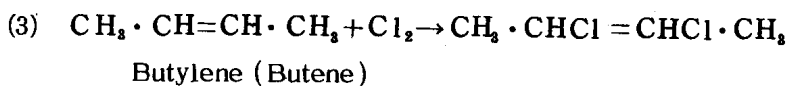
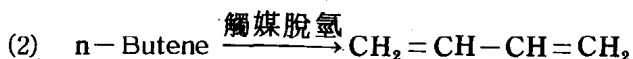
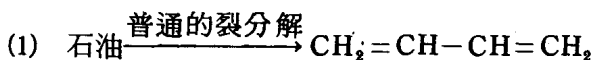


再者由 Acetylene (乙炔) 與 Ethylene (乙烯)，使用鹼金屬氧化物，在 50 大氣壓， $500^\circ\text{C}$  的狀況下進行反應，可直接製出 Butadiene (丁二烯)。

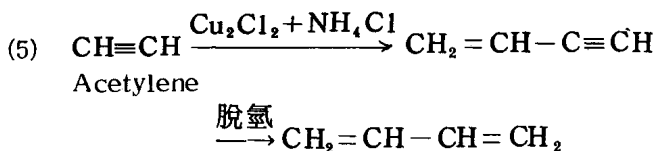
(3) 由石油系氣體製造 Butadiene (丁二烯) 的製法

通常，由於石油的出產伴同天然氣的發生，可出現多量的分解氣體。這種氣體都是複雜的混合物，經過分離，精製及異性化處理之後，可製出丁二烯。

以美國為例，在 1962 年內丁二烯生產量約為 100 萬公噸以上是經由石油原料製造出來的。美國方面，由石油系氣體製造丁二烯的反應方式可由下列加以表示出來。







美國的丁二烯製造廠商有十數家，有關各公司對應各方面所採用的方法上，有許許多多各式各樣的方法。如 Dow Chemical, Enjay, Mobil, Monsanto, Union Carbide 等等都以上面(1)中 Naphthalene 的熱分解副產物為原料；至於 Copolymer Rubber & Chemical, Neches Butane Products, Petroleum Chemicals, Enjay 的一部分主要採用上面(2)中 Butene 脫氫反應的生產方法。另一方面，以 Butane (丁烷) 進行脫氫反應的生產方法，加以採用的公司有 Phillips Petroleum, Sinclair Petrochemicals, Firestone, El Paso Natural Gas 等等。所採用的 Process 為 Phillips Process 及 Houdry process。關於丁烷脫氫反應的生產方法也逐漸成為美國國內最近丁二烯的製造方法之中心。由於丁烯的供給不足，為了要採用安足的原料，及降低丁二烯的生產成本的因素促成這種狀況。

現在，美國的丁二烯生產能力約 120 萬公噸，其中採用 Butene, Butane 法的約有 105 萬公噸，這個數量的 60% 都是經由丁烷及丁烯、丁烯混合物的脫氫反應所得到的產物。

圖 2-2 代表丁二烯製造方法的流程圖 (Flow Sheet)。製造法的原理有 Phillips 法，Houdry 法，都是應用  $(\text{CrO}_3 \cdot r \text{Al}_2\text{O}_3)$  系的觸媒，進行 2 段或 1 段的反應方法，轉化率為 10~30%，選擇率為 50~70%，最後可達到 70% 的產物收率。最近由改良 Houdry Process，開發出 Catadiene Process，對於產物的收率在一段反應中能夠增高，成功地促使生產成本降低。

N-Butene (正丁烯) 的脫氫反應，都是採用  $\text{CrO}_3 \cdot r \text{Al}_2\text{O}_3$  系， $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{K}_2\text{O}$  系， $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CrO}_3 - \text{K}_2\text{O}$  系， $\text{Ca Ni}(\text{PO}_4)_6$  系觸媒等等，在低溫狀況下進行反應，轉化率為 20~