

丁苯及丁腈橡胶



燃料化学工业出版社

丁 苯 及 丁 腈 橡 胶

高分子化学工业译丛

第 七 辑

原化学工业部兰州化工研究院 译

燃料化学工业出版社

本书汇集了国外有关丁苯、丁腈橡胶及其胶乳等生产和科研方面的譯文共十八篇。本书着重介紹乳化剂和氧化还原系统的生产改进以及合成橡胶的机械去水等方面的資料。

本书可供从事合成橡胶生产和加工工业部門的工人、技术人员参考。有关专业的高等院校师生和中等专业学校的教师，亦可作为教学参考資料和課外輔助讀物使用。

本书由化学工业部兰州化工研究院合成橡胶技术情报中心站組織譯出。

本书系前化工出版社于1966年排版，在文化大革命中停頓下来；經重新整理，感到内容还有点参考价值，而印制工作已接近成书，因此在拆版之前少量印刷，内部发行，供有关专业人员有批判地参考。

丁苯及丁腈橡胶 高分子化学工业译丛

第七輯

原化学工业部兰州化工研究院译

*

燃料化学工业出版社出版(北京安定門外和平里)

北京印刷一厂印刷

开本：850×1168 毫米 1/32

印张：6⁵/₈

印数：1—1000

字数：161 千字

定价：0.50 元

毛主席语录

学习有两种态度。一种是教条主义的态度，不管我国情况，适用的和不适用的，一起搬来。这种态度不好。另一种态度，学习的时候用脑筋想一下，学那些和我国情况相适合的东西，即吸取对我们有益的经验，我们需要的是这样一种态度。

我们一定要有无产阶级的雄心壮志，敢于走前人没有走的道路，敢于攀登前人没有攀登过的高峰。

外国有的，我们要有，外国没有的，我们也要有。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上超过世界先进水平。

FC04/33

目 录

松香改性制取生产丁苯橡胶用的乳化剂	1
用固定床催化剂歧化松香制取生产丁苯橡胶用的乳化剂	15
在氧化还原引发系统作用下苯乙烯的乳液聚合及丁二烯和苯乙 烯的乳液聚合	31
I、过氧化物的性质对聚合速度的影响	31
II、还原剂性质对聚合速度的影响	40
丁二烯和苯乙烯的共聚	49
杂质对工业低温聚合配方的影响	49
用松香皂于5°C下聚合的丁苯橡胶	60
丁二烯甲基苯乙烯(苯乙烯)橡胶生产的改进	72
低温聚合加油加炭黑的丁苯橡胶	82
羧基橡胶	90
含支链的合成羧酸皂在丁苯乳液聚合中的应用	109
国外丁腈橡胶的性能	126
在氧化还原系统中丁二烯和丙烯腈的聚合	134
软丁腈橡胶的制取	140
关于合成橡胶采用螺旋挤压机去水的问题	147
橡胶挤压/膨胀-干燥装置	154
合成橡胶的挤压干燥与包装	160
橡胶连续去水与干燥装置	164
丁苯胶乳	166
丁腈胶乳	184

松香改性制取生产丁苯橡胶用的乳化剂

М. С. Немцов, Ф. С. Шендерович

在生产丁苯橡胶使用的乳化剂中松香皂較其它优越, 这一点近年来已为众所公认, 而且已广泛用作为乳化剂; 但是, 采用普通松香是达不到这种效果的, 故世界各国在生产高效乳化剂时, 都利用經专门处理过的改性松香。

遺憾的是到目前为止, 有一些国家, 对于普通松香的各个组分对乳液聚合的作用机理及其不适于工业应用的真正原因, 都还没有发表过足以說明問題的論文。

根据現有有关文献的报导(表 1), 含共軛双键的树脂酸对丁

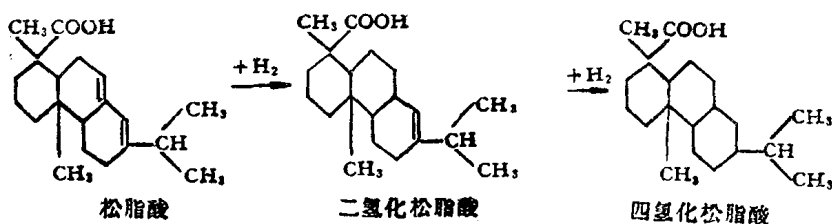
表 1 制取 GR-S 型丁苯橡胶时作为乳化剂的
各种松香鈉皂的活性比較

树 脂 酸	50° F / 4 小时內的聚合物产率, %		
	Hays 等 ^[1]	Azorlosa ^[2]	Carr 等 ^[3]
松脂酸	痕迹	8	—
新松脂酸	—	0	—
左旋海松酸	—	0	—
右旋海松酸	—	75	—
异右旋海松酸	—	66	—
四氫化松脂酸	82	83	83
脫氫松脂酸	80	79	78
二氫化松脂酸	71	71	58
Dresinate 271	—	—	65

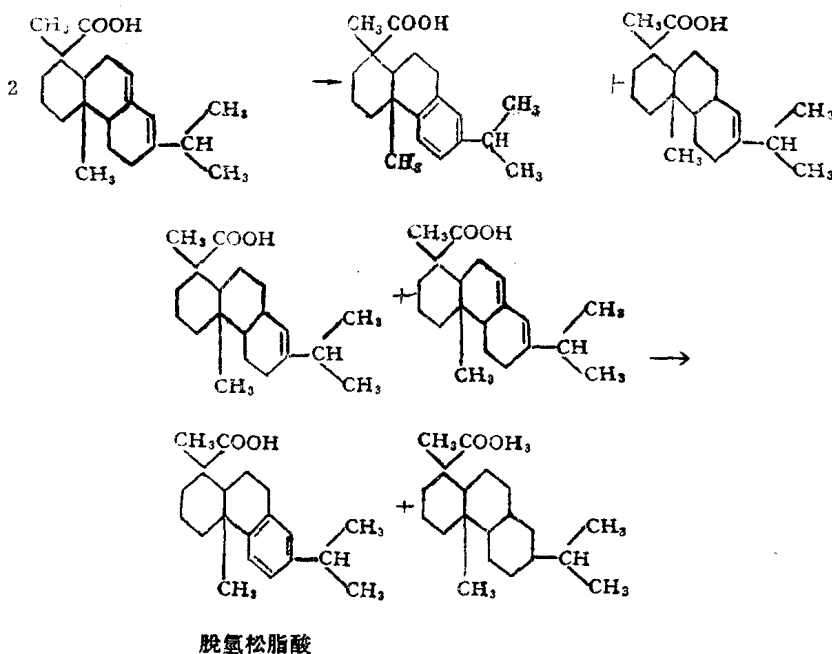
苯热法共聚过程起着极其强烈的抑制作用，看来，这类双键正是破坏聚合过程正常进行的最主要原因。

由此可知，松香改性处理的主要任务在于除去松香中含共轭双键的化合物。一般说来，借助于许多化学变化都可以做到这点。但到目前为止，只有氢化和歧化两个过程具有实际意义。现以构成松香主要部分的松脂酸的转化为例，将这两个过程的反应图示如下：

氢化反应



歧化反应



因此，这两个过程不論是加氢还是脱氢，归根到底都是除去共轭双键。歧化与氢化的区别在于所用的氢的来源不同，而且前者反应产物中含有带芳香核的化合物（脱氢树脂酸）。

近年来一些国家采用了这两个过程来生产各种牌号的氢化松香，特别是歧化松香。但是，在国外文献中不仅沒有报导制造改性松香的詳細情况，而且連实际采用方法的大致要点也沒有提及。因此，想为合成橡胶工业找出一种生产松香乳化剂的基本方法，不得不采用非常广泛的方案，从各种不同的途径进行了探討，首先是在氢化和歧化之間加以选择。

本文旨在报导氢化过程及歧化过程这些試驗的主要結果以及拟定进一步改进过程的途径。

氢 化

对几种镍催化剂所作的試驗表明，其中活性最高的是石油工业中使用的工业“镍-硅藻土”。

根据用这种催化剂进行松香氢化时，所得的氢压对氢的吸收速度的影响曲綫，可以得出如下結論：

1. 被吸收的氢的饱和量，随氢压升高而增加（表2），显然这与反应的平衡状况有关。同时，只有当 $P_{H_2}=80$ 絕压时，才有一个氢分子被加成到树脂酸分子上，即在镍催化剂上多半生成二氢酸。

2. 氢化速度与氢压成正比增加（图1）。

3. 在 $P_{H_2}=12$ 絕压时的試驗中，松脂酸的剩余含量(2.4%)与被吸收的氢量（每1个克分子的酸为0.42克分子）在化学計算上不相吻合，因此，可以断定，当氢压降低时，用活性催化剂进行氢化的同时，还会十分迅速地产生歧化反应。

4. 用镍催化剂进行氢化反应的同时，还会以显著的速度产生羧基断键的有害反应，其比重随氢压上升而下降（見表2）。

后一现象是 P_{H_2} 增加时氢化速度增快以及脱羧基反应与这一因素无关的必然结果。

表 2 用镍催化剂时氢压对松香氢化的影响

(催化剂: “镍-硅藻土”, 占松香重量的 2%; 树脂松香;

松脂酸含量为 61.5%; 酸值——178 毫克 KOH/ 克)

氢压, 绝压	平均温度, °C	氢的饱和吸收量, 克分子 % (以加入的松香计算)	氢化松香的分析			树脂酸脱羧基, 占原数量的 % (根据酸值计算)
			松脂酸含量 (分光光度测定法), %	酸值, 毫克 KOH/ 克	溴值	
12	227	42	2.4	151	51	15
22	230	87	1.3	—	55	—
42	222	94	2.2	162	55	9
82	215	102	1.5	164	40	8

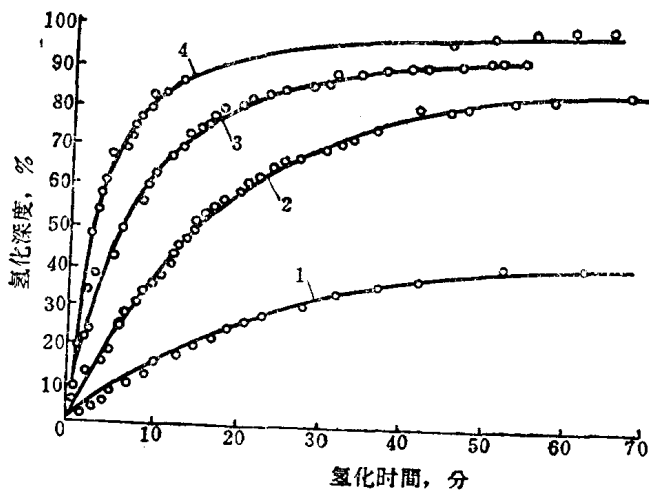


图 1 用“镍-硅藻土”催化时氢压对松香氢化速度的影响
(根据氢的吸收量计算)

1—12 绝压; 2—22 绝压; 3—42 绝压; 4—82 绝压

至于在氢化过程中，催化剂消耗量这一最重要的实际问题，已用两种镍催化剂以两种不同的控制转化深度的方法作过验证。

现将用“镍-硅藻土”在氢压为 20 绝压下氢化松香时的氢吸收动力学曲线示于图 2。图 3 所示系用“Ni-Cu”催化剂在大气压下氢化松香时松脂酸含量的改变状况（根据紫外光谱测定）。

图 2 中的曲线表明，采用 1% “镍-硅藻土”催化剂时的氢化速度比催化剂用量较高时的氢化速度小得不成比例。产生这种结果的原因，可能是由于原料松香中含有催化剂毒素的关系。这种毒素阻塞了催化剂的活性表面，而且无法还原，致使所加入的一定量的催化剂失去活性，其量多少取决于松香中催化剂毒素的浓度。这种假设在几次采用

“Ni-Cu”催化剂的试验中已得到证实（见图 3）。在这种情况下，

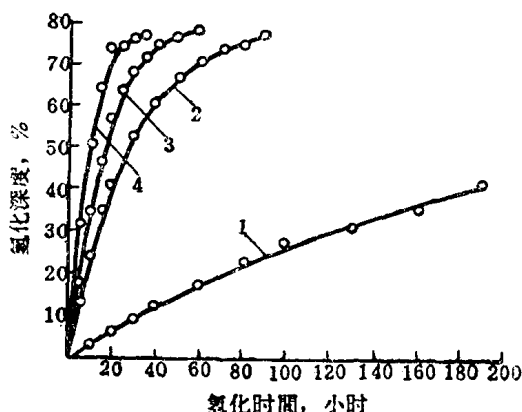


图 2 “镍-硅藻土”用量对松香氢化速度的影响
(根据氢的吸收量计算)

1—1%；2—2%；3—4%；4—8%

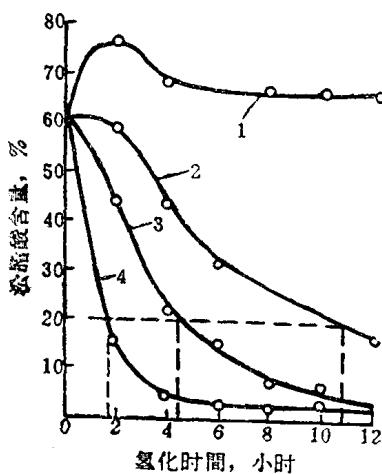


图 3 “Ni-Cu”催化剂用量对松香氢化速度的影响（根据松脂酸含量计算）

1—1%；2—2%；3—4%；4—8%

一般來說，1%的“Ni-Cu”催化剂实际上是不会降低松香中松脂酸的含量的。随着催化剂用量的增加（达到2%和2%以上时），反应速度就会加快，而且轉化深度也会增大。

图3中的曲线与图2中的普通动力学曲线在形式上有所不同。前者的各曲线都有着各自的“诱导期”。但催化剂为1%时的曲线特点则是：当松脂酸含量由61%增至76%时（即比原来的含量增加25%），在与之相应之处有一凸峰。显然，这种结果是由于其它树脂酸生成松脂酸的平行异构反应有所增加的緣故。因此在催化剂为1%时的試驗中，在头二小时内，反应产物中的松脂酸浓度就会急剧增加。而在催化剂用量較多的試驗中，当催化剂毒素还没有使催化剂完全失去活性时，由于氢化反应的进行，就会局部减少上述现象；同时催化剂的加入量愈大，这种状况也就愈加显著。从后一事实可以推断，镍催化剂是不能促进树脂酸的异构反应的，这就是說，看来是单相（热）反应。

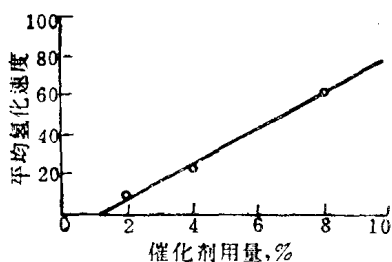


图4 在过程中中毒的镍催化剂量的测定

为了确定氢化速度与催化剂用量的关系，根据“Ni-Cu”催化剂为2%、4%和8%时的曲线，算出了平均反应速度（见图3中的直虚线）。图4中按試驗点繪成一直线，在横坐标軸上取一线段，其长度約相当于过程中完全

中毒的催化剂的1%，这样就符合了催化剂为此种用量时的直接試驗数据（见图3）。

因此，未知的关系可以写成下式：

$$k = v(S - a)$$

式中 v ——反应速度；

k ——反应速度常数；

S ——加入的催化剂量，%（与松香的重量比）；

α ——永久中毒的催化剂量（在这种情况下，其值略超过松香重量的1%）。

根据用镍催化剂氢化松香时所得的规律，可以说明 Воронеж 油脂公司半工业氢化松香的生产指标较低而且不够稳定的原因^[6]。

因此，如果催化剂的用量过少（0.4~1.0%），当所使用的松香中的催化剂毒素含量较多时，整个活性表面实际上就会被堵塞，而且无法还原，这样严重地延滞反应的进行，甚至根本达不到必要的松香转化率。

在过程中“輕餾份”的蒸出量较多，而且制得的氢化松香的酸值也急剧下降，其原因是：由于当氢化的反应速度很小以及——誠如上述——当脱羧基反应相对地急剧增多时，使用的氢压接近于常压的关系。

最后，可以断定，松香的氢化在很大程度上都带有歧化反应，但只是当使用的催化剂对此有足够的活性时才可能发生。

歧 化

由于氢化反应和歧化反应的化学亲合性相近，从而可以假定，这两种过程都需要采用同样的催化剂。但是，如果说用 BAY-3 活性碳作载体的镍在氢化时的效力比“镍-硅藻土”要小一半（换算成镍的重量单位），那么，它对歧化反应实际上就完全没有活性（表3）。工业“镍-硅藻土”催化剂表明，它完全适用于工业生产，且反应产物中的松脂酸含量也较低。

为了将氢化松香和歧化松香的质量加以比较，曾使用这两种产物的试样，按特里龙-雕白粉配方在安瓿瓶中作过丁苯低温聚合过程的试验。

得到的数据表明，只要松脂酸的转化度足够深，无论是氢化松香还是歧化松香的钾皂，都能保证得到实际上相同的聚合速度；也就是说，粗看起来用两种方法都能制得同样良好的乳化剂。未经改性处理的原料松香则不适用于聚合过程（见表3）。

根据这些数据,同时考虑到氢化过程在工艺上比岐化过程复杂得多^①,故后来的試驗工作多半是研究岐化过程。

表 3 用氢化松香和岐化松香制成的乳化剂的活性比較

催 化 剂			改性处理条件			改性松 香規格		按№ 1 配方聚合	
类 型	活性金属量, % (重量)		溫度, °C	压力, 絕压	時間, 分	松脂 酸含 量, %	酸值, 毫克 KOH/克	8 小时內的聚合深 度, %	平均速 度, %/小时
	对催化 剂之比	对松香 的重量 比							
未經改性处理的松香									
—	—	—	—	—	—	67	168	5	1.0
氢 化									
工业用 “Ni-Cu”	100	8.0	220	20	200	4	164	52	6.5
用 Al 活性碳 作载体的鎳	10	0.8	220	20	210	18	166	50	6.3
用 BAY-3 活 性碳作载体的 鎳	30	2.4	220	20	180	2	152	58	7.3
用硅藻土作载 体的鎳 (工 业用)	50	4.0	220	20	35	4	158	45	5.6
同 上	50	4.0	220	20	60	7	164	43	5.4
同 上	50	4.0	220	20	90	5	160	45	5.6
同 上	50	1.0	220	40	150	9	160	38	4.8
歧 化									
用 BAY-3 活 性碳作载体的 鎳	30	2.4	250	4	30	66	158	16	2.0
同 上	30	2.4	250	4	120	64	153	20	2.5
用硅藻土作载 体的鎳	50	2.0	250	4	30	7	152	44	5.5
同 上	50	2.0	250	4	120	0	148	52	6.5
同 上	50	2.0	220	4	30	18	160	44	5.5

① 氢化过程之所以复杂,除因为需用氢气在高压下操作之外,更因为反应热效应大,需要采用特制的、散热面較大的反应设备。

表 4 “鎳-硅藻土”催化劑用量对松香歧化速度的影响
(溫度 235°C; 二氧化碳压力 5 絕压; 原料松香: 松脂酸含量
——67%, 酸值——168 毫克 KOH/克)

催化劑用量, % (与松香的重量比)	歧化時間, 小时	松脂酸剩余含量, %	酸值, 毫克 KOH/克
1	4	26	168
2	3	24	160
4	1	20	156

表 4 內所列关于鎳催化劑用量对松香歧化过程的影响数据表明, 即使是在歧化过程中也与氢化时一样: 当催化劑的用量少时, 反应速度就会小得不成比例; 这就是說, 即使在歧化时, 也必然会发生局部中毒的現象。正因为如此, 故在用鎳催化劑歧化的过程中亦会出现二氧化碳大量断裂的現象。

为了从数量上探討这一副反应的規律 (副反应是否进展在很大程度上决定着过程的工业效率), 曾进行过多次試驗 (加催化劑和不加催化劑)。試驗数据如图 5 所示。所得的結果首先証明了上述关于树脂酸异构化是单相反应的結論 (在不加催化劑的試驗中松脂酸的含量增加, 加催化劑时試驗曲綫有一凸峯)。

催化劑对脫羧基反应的作用很明显。如果在不加鎳的情况下酸值在 5 小时內比原来的值总共降低 2 % 的話, 那么, 在加催化劑时酸值就会增加 4 倍。因此, 鎳对于有害的脫羧基反应也是活泼的。

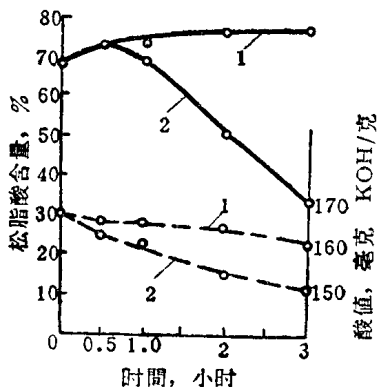


图 5 鎳催化劑对松香树脂酸脫羧基反应和异构反应的影响
—— 松脂酸含量;
--- 酸值;
1—不加催化劑; 2—加催化劑

对于是否可用降低温度的方法来减小脱羧基反应的相对速度,曾作过多次试验。其结果如表5所示。

表5 松脂酸剩余含量对歧化松香活性的影响

催化剂:“镍-硅藻土”用量——4%(对松香的重量比);

原料松香:松脂酸含量——67%;酸值——168毫克KOH/克

操作条件		歧化松香规格		按№5特里龙- 雕白粉配方聚合	
二氧化碳压力, 绝压	时间, 分	酸值, 毫克KOH/克	松脂酸含量, %	5小时内的聚合深度, %	平均聚合速度, %/小时
温度 235°C					
5	5	168	64	24	5.0
5	30	164	59	31	6.0
5	60	156	20	—	—
5	120	158	14	42	8.5
5	180	154	3	57	11.5
50	180	155	5	57	11.5
温度 220°C					
5	100	167	54	34	7.0
5	200	164	22	46	9.0
5	300	160	18	60*	10.0
5	500	158	2	66*	11.0

* 6小时的聚合深度。

如果在过程起始时松脂酸的剩余含量相等,那末,歧化松香在220°C时的酸值比在235°C时稍高一些。但是,在这种情况下,脱羧基反应会达到松脂酸的6%,而过程的反应时间也会拖得很长。

从热力学上来看,使 $\text{RCOOH} \rightleftharpoons \text{RH} + \text{CO}_2$ 反应的平衡向左移动,是减少脱羧基反应比重的另一个原则上可行的途径。实现这一途径可依靠提高二氧化碳的分压来完成。

但是,在二氧化碳为50绝压的试验中所得到的结果,与二氧化碳压力小90%时的试验实际相同(见表5)。显而易见,在松香歧化过程的温度下所需之二氧化碳的平衡分压非常大,因而在

工业上应用是否适宜还成問題。

利用制成的歧化松香試样在聚合过程中进行了試驗（按改进后的冷法特里龙-雕白粉配方）。所得的数据表明，松脂酸剩余含量等于 5 % 或小于 5 % 时的聚合速度最快（見表 5）。因而，成品中松脂酸含量不得大于 5 %，已定为工业歧化松香过程的暂行技术条件。至于歧化松香的酸值，則規定不小于 150 毫克 KOH/克。

全苏合成橡胶科学研究院曾使用“鎳-硅藻土”成批生产的歧化松香，在丁苯橡胶的試驗生产中作过試驗^①。試驗結果証实了制得的松香乳化剂的质量是合格的。

然而，用鎳催化剂的歧化过程在工业上并不是很有前途的。例如，这种催化剂除能促进主要反应外，还会加速有害的二氧化碳断裂反应，以致損失掉 10 % 或 10 % 以上的树脂酸，这也是生产上实现此过程的主要障碍。

因此，檢驗工业上能否采用鈹作松香歧化的催化剂，是一个很有意义的問題。根据 Fleck 和 Palkin 的数据^[12]，鈹对树脂酸脱羧基反应的活性比鎳小。

表 6 中所列出的試驗結果表明，当鈹用量比鎳用量减少 99 % 时，在 220 °C 时的反应速度反而比用鎳在 235 °C 时还要高。同时，用鈹催化剂时的酸值比用鎳时要低好几倍。

在二氧化碳的压力为大气压和 220 °C 时，鈹催化剂用量对歧化过程的影响（图 6）証明，0.5 % 的催化剂（鈹用量为松香重量的 0.009 %）不但不能够保証足够的反应速度，而且还不能保証松脂酸的必要轉化率；然而，催化剂的用量只要增加一倍，实际上在 3—4 小时内即可結束反应。这些数据实质上与用鎳催化剂試驗时所取得的結果（見表 3）相同。因此，可以得出結論：松香中所含的“毒素”在过程中也会使鈹中毒；但是，因此而失去的鈹量总共只占松香重量的 0.02 % 左右。

技术經濟計算表明，廢鈹催化剂再生后所得鈹的回收量即使

① 在 Ярослав 合成橡胶单体科学研究院的試驗裝置上进行。

表 6 松香歧化时催化剂的活性比較
(二氧化碳压力——大气压; 原料松香: 松脂酸含量——
68%, 酸值——170 毫克 KOH/克)

催 化 剂			試驗条件		产 品 分 析	
类 型	数量, % (对松 香的重量比)		溫度,	時間,	松脂酸含 量, %	酸 值, 毫克KOH/克
	对催化 剂之比	对活性金 属之比	°C	小时		
鎳-硅藻土	4	2.0	235	1	57	154
				3	33	147
				5	8	144
用 BAY-3 活性碳作载体 的鈀	1	0.018	220	1	21	166
				3	11	165
				5	4	161
用 BAY-3 活性碳作载体 的鈀	2	0.036	200	1	25	169
				2	14	168
				3	10	160
				4	8	159
				5	5	158
用 AP-3 活性碳作载体 的鈀	2	0.036	200	1	13	164
				2	12	163
				3	9	162
				4	7	162

只有催化剂中原有含量的 35%, 那么, 尽管采用的是高价的鈀, 而每吨松香所用去的鈀催化剂費用仍然与使用鎳催化剂时相等。事实上鈀的回收率應該比上述数字要多得多。

因此, 以鈀催化剂代替鎳催化剂不仅是由于避免了脫羧基反应而大大减少了原料的損耗, 而且还能降低催化剂本身的成本。

用悬浮床鈀催化剂的歧化过程, 已由全苏合成橡胶科学研究院作了扩大試驗, 并制得了聚合試驗所用的松香試样(一吨)。如果将所得的数据与在同样設備、同样溫度 (220°C) 下用鎳催化剂歧化的結果相比較, 証明用鈀催化剂的反应速度要高 7 倍, 而鈀