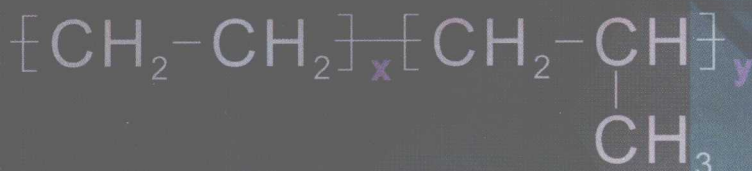


合成橡胶技术丛书

SYNTHETIC RUBBER TECHNOLOGY SERIES

主 编 曹湘洪

副主编 张爱民



第五分册

乳液聚合丁苯橡胶

Emulsion-Polymerized
Styrene-Butadiene Rubber

刘大华 龚光碧 刘吉平等 编著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

内 容 提 要

乳液聚合丁苯橡胶是合成橡胶众多品种中产量最大、品种最多、应用领域最为广泛的通用型胶种。全书共分9章,以近百年来的翔实文献资料和长期的生产、科研实践经验为依托,系统而扼要地介绍了它的合成理论、生产技术及加工应用。其中对乳液聚合丁苯橡胶技术进步中某些前沿性问题的探讨、聚合工艺设备的优化、新品种的开发以及环保化,尤有较深入的论述。

本书可供从事乳液聚合专业科研、生产、设计、教学及管理的人员借鉴参考。

图书在版编目(CIP)数据

乳液聚合丁苯橡胶. 第5分册/刘大华, 龚光碧, 刘吉平等编著.
—北京: 中国石化出版社, 2011. 10
(合成橡胶技术丛书/曹湘洪主编, 张爱民副主编)
ISBN 978-7-5114-1221-8

I. ①乳… II. ①刘… ②龚… ③刘… III. ①乳液聚合-丁苯橡胶 IV.
①TQ333.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 197381 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

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

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 16.25 印张 395 千字

2011 年 11 月第 1 版 2011 年 11 月第 1 次印刷

定价: 48.00 元

序

合成橡胶是一种极为重要的合成材料。尽管在三大合成材料产量中，它占有的比例最小，但是在经济和社会发展中的重要地位是无法由其他材料取代的。大到数吨重的巨型工程轮胎，小到不足一克的人工角膜，合成橡胶在汽车、建筑、机械、电器仪表、信息、航空航天、医疗卫生、生活用品等各个领域中都有极为广泛的应用，而且往往是不可或缺的重要材料，也被公认是一种重要的战略物资。

从 20 世纪初期开始用金属钠催化剂聚合二甲基丁二烯生产甲基橡胶至今，经过近百年的发展，世界已形成了丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁二烯橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶、异戊橡胶、苯乙烯类嵌段共聚物热塑性弹性体等生产规模较大的通用合成橡胶和以聚氨酯、氟橡胶、硅橡胶为代表的特种橡胶等种类齐全的合成橡胶研究开发和生产应用体系。2007 年世界合成橡胶的总产量已超过 1300 万吨。

我国合成橡胶工业的起步较晚，但是经过近 50 年的努力，合成橡胶的生产能力及总体技术水平已跃居世界前列。生产的品种也覆盖了除异戊橡胶外的所有胶种。2007 年我国合成橡胶的产量已达到 200 万吨以上，我国已成为名列世界第二位的合成橡胶生产大国和名列世界第一位的合成橡胶消费大国。

更为重要的是我国从事合成橡胶研究开发的科技人员经过半个多世纪的努力，相继实现了氯丁橡胶、镍系顺丁橡胶、稀土系顺丁橡胶、SBS、SIS、SEBS、溶聚丁苯橡胶、羧基丁苯胶乳和多种特种合成橡胶的工业化，并且形成了自主知识产权。同时对引进的乳聚丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶的生产技术在消化吸收的基础上进行了再创新，使生产技术水平不断提高。目前国产化技术生产的合成橡胶的生产能力已占我国合成橡胶总生产能力的 50% 以上，合成橡胶生产技术成为我国石油化工领域中自主研究开发并取得重大成就的范例，为我国炼油、石化及化工领域加强科技创新、实现科技成果产业化积累了宝贵的经验。

经济全球化的大趋势促使世界合成橡胶企业不断进行业务重组和整合，我国汽车工业的大发展为合成橡胶工业的发展提供了广阔的市场空间，汽车节能、环保和安全要求制造车用轮胎的合成橡胶具有更优异的综合性能，使我国合成橡胶工业面临新的发展机遇和严峻挑战。世界合成橡胶科学技术的重大进步，使具有特定几何结构的茂金属催化剂在合成弹性体中得到了应用，大幅度提高

了聚合活性位的可设定性和催化剂的生产效率,大大扩展了包括单烯烃在内的合成弹性体单体的种类,使橡塑合流技术的发展有了新的推动。双锂、多锂引发剂及载体催化剂气相聚合的研究开发,官能团、多官能团在活性负离子聚合物端基上的精确定位技术,实现了多种功能化、高性能化,大范围扩展了活性负离子聚合物的应用范围。质子阱技术的发现,大大提高了正离子聚合的可控性。离子聚合和茂金属催化剂等方面的进展使合成橡胶领域中的大分子设计,无论在研究开发,还是工业应用上都有了突破。钨系等新催化体系的发展和工业应用,显著提高了二烯烃类合成橡胶的性能。乙丙橡胶气相聚合工艺实现工业化、系列反应器或多元催化剂直接合成聚烯烃热塑性弹性体的新工艺,标志着合成橡胶生产技术取得了重大进展。而节约能源和资源,环境友好日益成为重要的技术发展要求。这些都是我国从事合成橡胶技术开发和产业化的科技人员必须面对和回应的课题。

为了适应世界合成橡胶工业依靠科技进步取得不断发展的形势,进一步推动我国合成橡胶领域科技创新和产业发展,中国石油化工集团公司和中国合成橡胶工业协会组织编写了这套《合成橡胶技术丛书》。全面系统收集和评估了国际合成橡胶的最新科学理论和技术成就,汇集总结了我国合成橡胶工业生产、科研开发各领域所取得的主要成果和成熟经验。“丛书”初选了《橡胶弹性物理及合成化学》《锂系合成橡胶及热塑性弹性体》《乙丙橡胶及聚烯烃类热塑性弹性体》《二烯烃合成橡胶》《乳液聚合丁苯橡胶》《丁腈橡胶》和《氯丁橡胶》七个分册。其中第一分册是以橡胶的结构-性能为主线,从橡胶弹性原理、橡胶合成化学、聚合方法和加工技术等方面论述,并对合成橡胶发展前景进行了前瞻性的讨论。第二至第七分册基本上按合成橡胶胶种分卷,系统讨论各个胶种生产技术所涉及的合成化学、结构和性能、生产工艺技术原理、聚合反应工程、产品改性、加工应用技术、世界最新的技术和发展势态。《合成橡胶技术丛书》力求使读者对现有合成橡胶科学技术的有关基础理论、制约提高现有技术水平的实质问题和世界最新最先进技术及其发展趋势能有全面的了解和掌握,从而对引进技术的消化吸收和改进提高,对自主创新、研究开发具有自主知识产权的先进技术工作有所裨益。

参加本“丛书”编撰的有科研、高等院校和生产企业等二十多个单位的作者,他们都是合成橡胶技术领域的资深专家、教授。在编著过程中,他们查阅了大量文献资料,进行了浩繁的归纳整理;总结了自己从事和参与合成橡胶相关理论研究和技术开发成果。各分卷的稿件都经过“丛书”编审组和编著者认真讨论,反复修改和审查,力求使丛书具有较高的质量和学术水平。我发自肺腑地对他们为此书的成稿所付出的辛勤劳动表示敬佩和感谢。

对本丛书的编写，我们力求高起点、高水平，既具有前瞻性、指导性，又具有实用性，但是由于内容多，涉及面广，又由于我们的水平有限和经验不足，书中可能会有错误和不妥之处，恳请读者指正。

前 言

乳液聚合丁苯橡胶(简称乳聚丁苯橡胶)于1937年实现工业化生产以来,一直是合成橡胶众多品种中产量最大、品种最多、用途最广的通用型胶种,它的问世开启了合成橡胶与天然橡胶相辅相成的新局面,在橡胶工业的发展过程具有里程碑的作用。近年来世界天然橡胶年消耗量在1000万吨左右,而据国际合成橡胶生产者协会统计,2009年的世界合成橡胶产能约1420万吨,其中乳聚丁苯橡胶419万吨,所占比例接近30%。

建国初期,中国的合成橡胶工业一片空白。1951年,中国科学院应用化学研究所在国内首先开展了热法合成乳聚丁苯橡胶的研究。1960年5月,由前苏联援助的我国第一个丁苯橡胶生产装置在兰州化学工业公司合成橡胶厂投产,随后于1962~1964年,依靠我们自己的研究成果,将引进时的热法聚合生产丁苯硬胶改造为低温聚合生产软胶工艺技术;20世纪70年代,又淘汰了落后的乙醇法制取丁二烯生产路线。80年代,吉林化学工业公司有机合成厂和齐鲁石化公司橡胶厂分别从国外引进大型丁苯橡胶生产装置,随后进行了大量的消化吸收、技术创新及数次扩能,生产技术迅速达到国际先进水平。在世纪之交的近10余年间,又有中华化学工业等5家公司新建了乳聚丁苯橡胶生产装置,从而大大提高了生产能力。与此同时,各厂全方位地革新生产技术,注重环保,扩大品种,显著提高了产品的国际竞争力。中国(未包括台湾地区)乳聚丁苯橡胶生产能力已从1960年的1.35万吨增至2000年的36万吨和2010年的100万吨,产能和产量均居世界各国第一位。国内天然橡胶生产远远不能满足需求的态势,也为乳聚丁苯橡胶增添了快速发展的空间。

作为橡胶界的一员,我们亲身感受到这种快速发展的脉搏;出于深切的回忆和对中国合成橡胶工业更好前景的祝愿,在中国合成橡胶工业协会的组织领导下,于2007年8月开始承担了编写《合成橡胶技术丛书》分册之一的《乳液聚合丁苯橡胶》的任务。

对这样的老胶种,首先理应真实地反映它近80年来的全貌,完整地表述它在各个发展阶段的特点。为此我们用了较长时间进行了跨越近百年历史的系统文献检索,然后遴选并研读了其中数百篇原著。

其次,为了贯彻《丛书》主编提出的“高起点、高水平、前瞻性、指导性”的要求,我们力争比较深入地反映这个老胶种的技术内涵,特别是它近年来的技术进步和发展潜力,注意覆盖有关化学、工艺、工程等各个学科层面,重视典型的化学工程问题,关注乳聚丁苯橡胶加工应用中某些前沿性科研课题。为此特邀请浙江大学和北京橡胶研究设计院的教授、专家参加了本书的编写工作,并就此进行了多次研讨。

全书共分9章,第1章全面回顾了乳聚丁苯橡胶的诞生背景、发展历程及当前技术进步的热点;第2章扼要介绍了主要单体丁二烯和苯乙烯的理化性质、生产方法和最新技术进展;第3章结合乳聚丁苯橡胶的合成简要地解析了传统的 Harkins - Smith - Ewart 乳液聚合理论、自由基共聚机理及反应动力学;第4章系统总结了乳聚丁苯橡胶生胶及硫化胶的特性及性能测试方法、共聚物分子链结构、共聚物组成及聚合工艺条件对橡胶性能的影响,重点讨论了分子量调节剂的作用;第5章讨论了乳聚丁苯橡胶合成用的引发体系、乳化体系、分子量调节剂、聚合终止剂,详尽地叙述了其生产工艺及设备、过程控制、安全技术、生产过程废弃物回收处理;第6章从实践与理论的结合上论述了合成丁苯橡胶用主要设备——聚合反应器的工程设计,在综合国内外研究成果的基础上,描述了聚合过程的数学模型及其优化方案;第7章将目前已占乳聚丁苯橡胶产量一半以上的充油品种作为一个专题,就其生产技术特别是环保化的课题作了叙述;第8章对乳聚丁苯橡胶业已生产的其他品种,包括预交联丁苯橡胶、高苯乙烯橡胶、粉末丁苯橡胶、充炭黑母炼胶等进行了专论;第9章全面论述了乳聚丁苯橡胶加工应用技术的特点及其进展。

我们期望本书对从事橡胶科研、设计、生产、教学、管理的同行们有所裨益。

本书由刘大华、龚光碧、刘吉平等编著,刘大华负责全书的筹划、统编和修订。各章编写者如下:

第1章 刘大华(兰州石化公司),武爱军、魏绪玲(中国石油兰州化工研究中心)

第2章 赵玉中(中国石油兰州化工研究中心),陈东平(兰州石化公司合成橡胶厂),龚光碧(中国石油兰州化工研究中心)

第3章 刘大华

第4章 刘大华

第5章 秦传高(兰州石化公司合成橡胶厂),刘大华,刘吉平、杨会林(兰州石化公司合成橡胶厂),张洪林(齐鲁石化公司橡胶厂)

第6章 王凯、顾雪萍、冯连芳(浙江大学)

第7章 肖晔、刘吉平(兰州石化公司合成橡胶厂)

第8章 魏绪玲、赵志超、郑聚成、龚光碧(中国石油兰州化工研究中心)

第9章 李花婷(北京橡胶工业研究设计院)

在三年多的编写过程中,得到中国石油兰州化工研究中心、兰州石化公司合成橡胶厂等单位领导的大力支持和有关同志的多方协助;丛书编委会和编审组对本书的编写给予了许多具体指导和帮助,焦书科、张传贤和李迎同志具体参与了部分章节的审查和修订,在此一并表示衷心的感谢。

由于编著者的水平有限,书中如有不当和错误,恳请各界人士批评指正。

编著者于北京

目 录

第1章 乳液聚合丁苯橡胶生产技术的发展	(1)
1.1 乳液聚合技术的出现和乳聚丁苯橡胶的诞生	(1)
1.2 20 世纪 40 ~ 50 年代的乳聚丁苯橡胶生产技术	(4)
1.2.1 从 Buna S 到 GR - S	(4)
1.2.2 GR - S 生产的连续化	(5)
1.2.3 低温聚合“冷胶”的开发和氧化还原引发体系的应用	(6)
1.2.4 无糖配方及新型活化剂的应用	(8)
1.2.5 低温聚合工艺的改进	(9)
1.3 乳聚丁苯橡胶生产的持续发展	(10)
1.4 乳聚丁苯橡胶新工艺技术的开发	(12)
1.4.1 充油橡胶及充炭黑母炼胶	(12)
1.4.2 高苯乙烯橡胶及树脂	(13)
1.4.3 热塑性乳聚丁苯橡胶	(14)
1.4.4 含可聚合胺组分的抗氧化乳聚丁苯橡胶	(17)
1.4.5 乳聚丁苯橡胶的原位增强和白炭黑的应用	(18)
1.4.6 分段加料聚合工艺	(19)
1.4.7 复合型丁苯橡胶	(19)
1.4.8 乳聚丁苯橡胶的环保化	(21)
1.4.9 乳聚丁苯橡胶的粉末化技术	(22)
参考文献	(23)
第2章 乳液聚合丁苯橡胶合成用主要单体	(27)
2.1 丁二烯	(27)
2.1.1 性质、用途及技术规格	(27)
2.1.2 生产现状	(28)
2.1.3 丁二烯制备工艺	(30)
2.1.4 丁二烯过氧化物、聚合物的形成及防控	(34)
2.1.5 丁二烯常用阻聚剂	(35)
2.2 苯乙烯	(37)
2.2.1 苯乙烯的性质、用途、技术规格及质量检验方法	(37)
2.2.2 国内外生产及供需概况	(39)
2.2.3 苯乙烯生产工艺	(40)
2.2.4 缓蚀剂及阻聚剂的应用	(50)
2.2.5 苯乙烯生产的安全卫生	(51)

参考文献	(51)
第3章 丁二烯-苯乙烯自由基乳液共聚合基本原理	(53)
3.1 自由基聚合反应	(53)
3.1.1 基本概念	(53)
3.1.2 自由基聚合的基元反应	(53)
3.1.3 聚合速率	(56)
3.1.4 共聚单体竞聚率与共聚物组成	(57)
3.2 乳液聚合基本原理	(60)
3.2.1 概述	(60)
3.2.2 胶束的形成及其对单体的增溶作用	(60)
3.2.3 胶束成核	(63)
3.2.4 乳液聚合的三阶段	(64)
3.3 乳液聚合动力学	(66)
3.3.1 聚合速率	(66)
3.3.2 聚合度	(68)
3.3.3 胶乳粒子数	(68)
参考文献	(70)
第4章 乳液聚合丁苯橡胶的结构与性能	(72)
4.1 综述	(72)
4.2 共聚物分子链节结构及影响因素	(74)
4.3 共聚物组成及其对橡胶性能的影响	(74)
4.4 乳聚丁苯橡胶的分子量及其分布	(78)
4.4.1 大分子链的支化和交联以及凝胶的形成	(79)
4.4.2 分子量及其分布的调节	(81)
4.5 聚合温度对橡胶性能的影响	(86)
4.6 乳聚丁苯橡胶的分类及其特性	(87)
4.6.1 分类	(87)
4.6.2 典型乳聚丁苯橡胶产品牌号的特性	(87)
4.7 乳聚丁苯橡胶产品的性能测定方法及指标	(88)
4.7.1 性能测定方法	(88)
4.7.2 典型ESBR产品性能指标	(91)
参考文献	(91)
第5章 乳液聚合丁苯橡胶的合成及生产工艺	(94)
5.1 聚合反应体系	(94)
5.1.1 引发剂	(94)
5.1.2 乳化剂	(98)
5.1.3 分子量调节剂	(103)

5.1.4 聚合终止剂	(108)
5.2 聚合用单体与主要化学品技术规格及配制	(109)
5.2.1 单体技术规格	(109)
5.2.2 单体储存及配制	(110)
5.2.3 主要化学品技术规格	(110)
5.2.4 主要化学品储存与配制	(114)
5.3 聚合工艺	(115)
5.3.1 聚合配方	(115)
5.3.2 聚合工艺流程	(116)
5.3.3 聚合反应器	(116)
5.3.4 聚合反应条件的控制	(117)
5.3.5 聚合过程的集散控制系统	(118)
5.3.6 提高单体转化率的研究	(119)
5.4 单体回收工艺	(119)
5.4.1 丁二烯回收及闪蒸槽	(119)
5.4.2 苯乙烯回收及脱气塔	(121)
5.4.3 单体回收过程凝胶的控制	(122)
5.4.4 单体回收过程阻聚剂的应用	(123)
5.5 胶乳掺混与凝聚工艺	(123)
5.5.1 胶乳掺混	(123)
5.5.2 凝聚机理	(124)
5.5.3 传统凝聚体系的改进及高分子凝聚剂的应用	(124)
5.5.4 防老剂的应用	(125)
5.5.5 凝聚工艺流程	(126)
5.5.6 凝聚工艺条件的控制	(127)
5.6 脱水干燥及压块包装工艺	(127)
5.6.1 脱水工艺	(127)
5.6.2 干燥工艺	(128)
5.6.3 挤压脱水机和干燥箱	(128)
5.6.4 影响干燥效果的因素	(129)
5.6.5 橡胶压块与包装	(130)
5.7 乳聚丁苯橡胶生产过程的安全技术	(130)
5.7.1 主要危险化学品的特性及卫生标准	(130)
5.7.2 防止火灾爆炸事故的基本措施	(131)
5.8 乳聚丁苯橡胶生产过程“三废”的处理	(131)
5.8.1 废水处理	(132)
5.8.2 废气处理	(133)
5.8.3 废渣处理	(134)
参考文献	(134)

第6章 聚合反应器工程研究与聚合过程模拟及优化	(138)
6.1 聚合反应器的工程研究	(138)
6.1.1 前言	(138)
6.1.2 乳液聚合反应器设计的工程分析	(139)
6.1.3 聚合反应器的设计和计算方法	(145)
6.2 合成乳聚丁苯橡胶聚合过程的数学模拟及优化	(152)
6.2.1 概述	(152)
6.2.2 基于反应机理的工业生产建模	(153)
6.2.3 聚丁苯橡胶工业生产聚合过程的模拟	(153)
6.2.4 连续聚合过程的优化	(157)
6.2.5 基于神经网络用于在线监测的模型	(161)
6.3 结语	(162)
参考文献	(163)
第7章 充油乳液聚合丁苯橡胶	(165)
7.1 发展概况	(165)
7.2 充油乳聚丁苯橡胶的生产技术	(165)
7.2.1 高分子量基础橡胶胶乳的合成	(166)
7.2.2 填充油的油效应	(166)
7.2.3 填充用油乳液的制备及其与基础胶乳的掺混	(166)
7.2.4 充油乳聚丁苯橡胶胶乳的后处理	(167)
7.3 乳聚丁苯橡胶用填充油	(168)
7.3.1 填充油分类及分析方法	(168)
7.3.2 填充油生产技术简介	(170)
7.3.3 填充油对橡胶性能的影响	(170)
7.3.4 乳聚丁苯橡胶用填充油概况及质量规格	(172)
7.4 充油乳聚丁苯橡胶主要品种牌号	(174)
7.4.1 SBR1712	(174)
7.4.2 SBR1721	(175)
7.4.3 SBR1778	(176)
7.4.4 SBR1714	(177)
7.4.5 其他牌号	(177)
7.5 充油乳聚丁苯橡胶生产的环保化	(177)
7.5.1 填充油的毒性及相应法规	(177)
7.5.2 高芳烃填充油的环保化	(178)
7.5.3 环保填充油的性能	(179)
7.5.4 环保型充油乳聚丁苯橡胶的生产及其性能	(180)
参考文献	(182)

第8章 乳液聚合丁苯橡胶的其他品种	(184)
8.1 高苯乙烯橡胶及树脂	(184)
8.1.1 特性	(184)
8.1.2 制备工艺	(185)
8.1.3 高苯乙烯橡胶的加工应用	(188)
8.2 预交联丁苯橡胶	(190)
8.2.1 特性	(190)
8.2.2 交联剂	(190)
8.2.3 应用性能	(191)
8.3 粉末丁苯橡胶	(192)
8.3.1 概述	(192)
8.3.2 品种牌号	(192)
8.3.3 生产方法	(194)
8.3.4 加工应用	(199)
8.4 充炭黑丁苯母炼胶	(200)
8.4.1 特性及应用	(200)
8.4.2 制备工艺	(201)
8.5 丁(甲)苯橡胶	(203)
8.5.1 特性	(203)
8.5.2 合成工艺	(204)
8.6 食品级用丁苯橡胶	(204)
8.6.1 特性及应用	(204)
8.6.2 制备工艺	(206)
参考文献	(207)
第9章 乳液聚合丁苯橡胶加工应用技术	(209)
9.1 乳聚丁苯橡胶加工应用技术特点	(209)
9.1.1 生胶性能	(209)
9.1.2 配合技术	(210)
9.1.3 加工技术	(215)
9.2 高性能轮胎用乳聚丁苯橡胶的配方设计及加工工艺	(217)
9.2.1 胶种的选择	(218)
9.2.2 补强体系的选择	(219)
9.2.3 其他配合剂的选择	(220)
9.3 乳聚丁苯橡胶新品种的加工应用	(221)
9.3.1 高苯乙烯乳聚丁苯橡胶	(221)
9.3.2 粉末丁苯橡胶	(225)
9.3.3 三元共聚及改性乳聚丁苯橡胶	(228)
9.3.4 原位补强乳聚丁苯橡胶	(229)
9.3.5 较低分子量的乳聚丁苯橡胶	(230)

9.3.6 充油乳聚丁苯橡胶	(232)
9.4 乳聚丁苯橡胶滞后性能的改进	(236)
9.4.1 配方设计	(236)
9.4.2 改性技术	(237)
9.5 乳聚丁苯橡胶与其他橡塑材料的共混改性	(238)
9.5.1 树脂/ESBR 共混物	(238)
9.5.2 橡胶/ESBR 共混物	(239)
参考文献	(239)

第 1 章 乳液聚合丁苯橡胶生产技术的发展

乳液聚合丁苯橡胶 (Emulsion - polymerized Styrene - Butadiene Rubber) 是在乳液体系中丁二烯和苯乙烯的共聚橡胶, 简称乳聚丁苯橡胶 (ESBR)。

乳聚丁苯橡胶于 1937 年初在德国实现工业化生产, 迄今, 它仍然是物理机械性能和使用性能最接近天然橡胶, 而且是合成橡胶中生产规模最大、品种牌号最多、适用性最广的胶种。它大量应用于制造轮胎及其他各种橡胶制品。2009 年, 包括溶液聚合丁苯橡胶在内的丁苯橡胶世界生产能力及消费量均占整个合成橡胶的 30% 左右, 而乳聚丁苯橡胶约占丁苯橡胶总生产能力的 80%。

虽然在乳聚丁苯橡胶问世前便有以二甲基丁二烯为单体通过热聚合的甲基橡胶^[1,2]和以金属钠为催化剂的丁钠橡胶^[3~7]先后于 1915 年和 1931 年投入生产, 但这两种橡胶都是当时特定历史条件特别是战争需要的产物, 在性能上存在一些根本缺陷, 不能充当通用橡胶使用, 故而在合成橡胶的发展历史上来去匆匆。只有乳聚丁苯橡胶的诞生, 才开启了合成橡胶与天然橡胶一并用于制造轮胎而且成为橡胶原材料主力军的历史, 乳聚丁苯橡胶生产技术的开发过程代表合成橡胶科学技术发展的一个重要时期。

1.1 乳液聚合技术的出现和乳聚丁苯橡胶的诞生

在合成橡胶领域, 乳液聚合的初始实践显然与模拟原生态的天然橡胶胶乳有关。第一个关于乳液聚合制取类橡胶 (rubber - like) 物质的专利是 1912 年 Bayer 公司发表的在蛋清、淀粉或明胶水溶液中的异戊二烯聚合^[8]; 次年, 又有类似的丁二烯聚合的专利发布^[9]。

直至 20 世纪 20 年代, 以 Staudinger 为代表的有关合成橡胶链状大分子基本结构理论的建立, 合成橡胶研究工作才逐步走上理性发展的轨道。1925 年后, 乳液聚合的研究工作迅速增多。1927 年, 德国 Martin Luther 等人发现丁二烯或异戊二烯可在磺酸盐、油酸盐等皂类物质的水乳液中和某些缓冲剂 (如磷酸钠) 存在下并于一定 pH 值 (4 ~ 8.5) 的条件下聚合, 其中缓冲剂的存在可使聚合系统保持一定的氢离子浓度, 既可促进聚合, 又可防止乳液系统的早期凝聚。这些基本方法至今仍在应用。另外, 当时认为聚合不仅需要一定的温度, 而且还会受到光或其他试剂的影响^[10]。后来, 德国在相关的研究中逐渐引入烷基萘磺酸钠盐 (Nekal) 为乳化剂。从天然胶乳的发现到人工合成胶乳, 差不多花费了 100 年的时间, 而合成胶乳发展至今又经历了将近百年。

对于何种物质能引发聚合, 最初仍然认为是空气中的氧。人们在自由基聚合实践中, 最早付诸实施的是利用氧和热的途径, 即热氧聚合。俄国科学家列别捷夫曾对二烯烃热聚合过程进行了研究, 发现室温下, 液态丁二烯完全聚合需要 1.5 年, 异戊二烯需要 3.5 年, 二甲基丁二烯需要 7 个月。1926 年, 德国 I. G. Farbenindustrie 公司的 Bock 考察了异戊二烯在有氧或无氧存在下的乳液聚合情况, 得出的结论是采用能释出氧的物质为引发剂, 或在某些金属氧化物、电解质的作用下可促进聚合, 而降低聚合温度或单体转化率可得到质量较好的橡胶。随后不少研究工作逐渐应用过氧化氢促进聚合, 以求缩短聚合时间, 但当时多数人还沿

袭制取甲基橡胶的理念,认为乳液聚合无须加入专门的引发剂,所以早期采用乳液聚合方法制备弹性物质往往需要长达数天乃至数周时间。

为了改进聚合物的性能,人们还广泛探索共聚途径。1929年,Bock和Tschunkur开始试探丁二烯和苯乙烯的乳液共聚,他们发现加入适量苯乙烯(15~40份)可得类似橡胶的物质,而且硫化后橡胶的物理机械性能较好;另外发现用100份丁二烯和50份苯乙烯共聚,只能得到可填充炭黑硫化而且易于在辊筒上加工的塑性物质(编著者注:这也许是最早发现的高苯乙烯橡胶)。次年,他们在实验室内首次制出当时称之为混合聚合物(mixed polymerizates)的乳聚丁苯橡胶(Buna S)样品,随后分别在德国和美国申请了专利^[11,12]。Bock曾在他的实验室日记中记录了当时的制取方法:

将101g丁二烯和50g苯乙烯及15g Nekal(二异丁基萘磺酸钠)和150g水及少量过氧化物置于一机械式摇混器中加热至60℃,维持2天,3天后反应混合物完全乳化,8天后用丙酮凝聚,产物收率为32%。将其混炼加工成胶片后测试其性能,拉伸强度为264kg/cm²,扯断伸长率为450%,回弹为39%。

实际上,1930年由Kleiner,Korad和Tschunker在Leverkusen以过硫酸钾为催化剂开发成功并于1934年投产的丁腈橡胶对乳聚丁苯橡胶的研究开发起到了很大的推动作用。

1931年后,Bock将实验室研制的10余公斤乳聚丁苯橡胶制取乘用轮胎并进行了实用性试验,证明有良好的耐磨性。1937年春,新建月产200t的丁苯橡胶生产装置投产。最初所用的聚合配方与Bock的设想极为近似,只是在配方中加入了亚油酸,减轻了聚合物在乳液中的沉淀现象,改善了橡胶的加工性能,这很可能是由于这种不饱和脂肪酸产生弱链转移效应的缘故^[13]。

稍后,德国Hans Murke试验了以二异丁基萘磺酸钠为乳化剂、过硫酸铵为引发剂,在聚合配方中加入少量二苄基-β-萘胺,改进了橡胶的塑性;这实际上是采用防老剂的前身^[14]。

20世纪50年代初,美国Illinois大学的Carl Marvel研究小组曾设想用其他单体取代苯乙烯以求得到性能更好的共聚橡胶,经过10年努力,采用了150种新单体,结果证明,苯乙烯和丙烯腈仍然是丁二烯最好的共聚单体^[15]。

乳聚丁苯橡胶的综合性能明显优于聚丁二烯,更适宜于轮胎制造。但当时由于聚合用原料的价格较高,生产成本难于和天然橡胶竞争,故I.G.公司曾一度搁置了这个项目的建设。1935年,随着德国政局的变化,在政府的推动下,I.G.才决定加快Buna S的工业化进程,决定在其中试装置(月产橡胶25t)的基础上,在Schkopau建设第一个生产能力为2400t/a的Buna S生产装置,1936年将其扩大至12000t/a,数周后决定在Huls兴建第二个同样规模的装置;1940年,又决定在Ludwigshafen建设第三个Buna S装置。于是Buna S的产量由1937年投产时的2400t迅速增至1938年的14000t和1939年的20600t,1943年达到109000t,但仍然从未达到设计能力。

当时乳聚法生产Buna S的配方及工艺条件见表1-1。

表1-1 Buna S的聚合配方及工艺条件

聚合配方及工艺条件	Buna S1	Buna S2	Buna S3	Buna S4
聚合配方/质量份				
丁二烯	75	70	68	68

续表

聚合配方及工艺条件	Buna S1	Buna S2	Buna S3	Buna S4
苯乙烯	25	30	32	32
乳化剂（二异丁基萘磺酸钠）	2.85	2.85	3.1	3.1
脂肪酸	2.0	2.0	0.5	0.5
苛性钠	0.7	0.7	0.4	0.4
引发剂（过硫酸钾）	0.3	0.45	0.25	0.25
分子量调节剂（二异丙基黄原酸二硫化物）			0.09	0.2
硫酸镁	—	—	0.07	0.07
稳定剂（苯基-β-萘胺）	2	2	2	2
水	200 ~ 400	200 ~ 400	200 ~ 400	200 ~ 400
工艺条件				
聚合温度/℃	48	48	50	50
聚合时间/h	50	50	50	50
单体转化率/%	55 ~ 60	55	60	72

德国最初生产的乳聚丁苯橡胶，耐磨性优良，但加工性能不好，所得橡胶加工成制品前需在 1 ~ 3 个大气压和 130 ~ 150℃ 下进行热氧增塑。

德国当时生产 Buna S 一直采用复合型乳化剂，最初用的乳化剂为拉开粉（Nekal）并结合使用少量亚油酸兼作乳化剂和调节剂。第二次世界大战后期，由于亚油酸短缺，I. G. 公司一方面研究用脂肪烃氧化得到的 C₁₂，C₁₃，C₁₄ 混合脂肪酸予以取代，另一方面开发了以二异丙基黄原酸二硫化物（Diproxid，即调节剂丁）为调节剂的新配方，生产较软的 Buna S3 和 Buna S4 橡胶。德国当时未采用烷基硫醇的原因，一是来源问题，二是当时认为调节剂丁的效果比硫醇及其他调节剂好。在 I. G. 公司的 Ludwigshafen 厂，曾广泛研究了不用调节剂的可能性，他们发现不加入调节剂时，单体转化率 35% ~ 40% 是一个临界点，此时所得聚合物系分子量约为 300000、主要呈链状结构的可溶性聚合物，而超过此点后，聚合物变得更像树脂，不溶，分子量仅为 100000 ~ 150000。于是他们采取在该临界转化率后，每增加 10% 补加一次调节剂的方法，这样可使橡胶在单体转化率达 60% 乃至 90% 仍能保持良好的性能，这种橡胶的德弗（Defo）值（一种表示塑性的单位）为 1800 ~ 2000，不需热塑炼即可加工，而 Buna S3 则必须先加热至 Defo 值降为 1000 后才能加工。

除拉开粉外，德国还研究了一系列新的乳化剂，其中比较重要的是 Mersolate，系由 Fischer - Tropsh 法合成的 C₁₄ ~ C₁₇ 馏分经加工处理而得^[16]。1948 年，美国 Firestone 公司鉴于 Buna S3 橡胶的耐磨性优异，也曾用一种代号为 SA - 178 的乳化剂代替 Nekal BX 研制过类似的产品，发现其抗切割增长性能突出，所制胎面胶的耐磨性显著优于通用的丁苯橡胶^[17]。

在德国的 Huls 工厂，当时还进行了连续法生产 Buna S 的实践，拥有 8 条由 6 个 20m³ 聚合釜串联组成的生产线，其中 5 个釜运转，物料在其中的停留时间约 30h。调节剂则等量地分批加入到转化率分别为 14%、25% 和 43% 的三个聚合釜内；从最后一个聚合釜出来的聚合物料经过滤后，加入 3 份苯基 - β - 萘胺防老剂，未反应的单体采用真空汽提法予以回收。

I. G. 公司除了生产通用型牌号 Buna S 外，还生产一些特殊牌号的产品，如高苯乙烯结含量、低味、无铁、耐油、非污染品种^[3]。

Buna S 的一个共同特征是分子量较高, 加工时需要塑炼, 这是由于当时德国侧重顾及橡胶的强度所致。

1.2 20 世纪 40 ~ 50 年代的乳聚丁苯橡胶生产技术

1.2.1 从 Buna S 到 GR - S

20 世纪 30 年代后期, 战争的阴影迫使美国开始重视作为战略物资——天然橡胶的供给和通用型合成橡胶的发展。同时, 与德国 I. G. 公司谋求合作无果的美国 Goodrich 和 Goodyear 公司也开始致力于独立开发合成橡胶。为了获得可靠的单体来源, Goodrich 与 Phillips 石油公司合作, Goodyear 与 Shell 石油及 Dow 化学公司合作。随后, Firestone 和 U. S. Rubber 公司也投入合成橡胶的研究开发。

1940 年 6 月 28 日, 美国总统罗斯福宣布成立橡胶储备公司 (Rubber Reserve Company, 简称 RRC), 负责规划美国合成橡胶工业的发展, 批准政府投资。该公司动员了 8 个公司和 14 所院校参与合成橡胶的开发。最初规划的 4 个丁苯橡胶生产装置于 1942 年投产, 另外 13 个生产装置则均于 1943 年 11 月前正常运转^[15]。由于当时乳聚丁苯橡胶的生产在很大程度上由政府控制并给予财政资助, 所以称为 Government Rubber - S (简称 GR - S)。美国政府为此投资达 1.64 亿美元^[15,18]。表 1 - 2 列出了二次世界大战期间美国 GR - S 的生产装置情况^[19]。

表 1 - 2 二次世界大战期间美国 GR - S 生产装置

生产公司	厂 址	额定能力/ (t/a)	1942 年 产量/t	1943 年 产量/t	1944 年 产量/t	1945 年 产量/t
Firestone	Akron, OH	30000	944	24196	39389	30976
Firestone	Lake Charles, LA	60000	—	5466	46326	66306
Firestone	Port Neches, TX	60000	—	668	50596	63505
Goodrich	Louisville, KY	60000	102	29695	57952	62213
Goodrich	Borger, TX	45000	—	6735	39633	48524
Goodrich	Port Neches, TX	60000	—	5667	50245	63430
Goodyear	Akron, OH	30000	868	17040	37158	29697
Goodyear	Houston, TX	60000	—	1581	455696	63997
Goodyear	Los Angeles	60000	—	7047	29305	29730
US Rubber	Naugatuck, CT	30000	327	11720	27611	30357
US Rubber	Institute, WV	90000	—	36816	112970	97845
US Rubber	Los Angeles, CA	30000	—	1303	21399	33805
Copolymer	Baton Rouge, LA	30000	—	19741	38090	32849
General	Baytown, TX	30000	—	8367	37124	32660
NSR	Louisville, KY	30000	—	5438	35512	31794
合计		705000	2241	181470	668879	717688

1945 年 5 月, GR - S 产量达到峰值的 72306t, 相当于年产 860kt 的水平。

在上述时期, 美国经历了单体丁二烯来源由乙醇向石油的过渡, 1945 年初, 由乙醇制