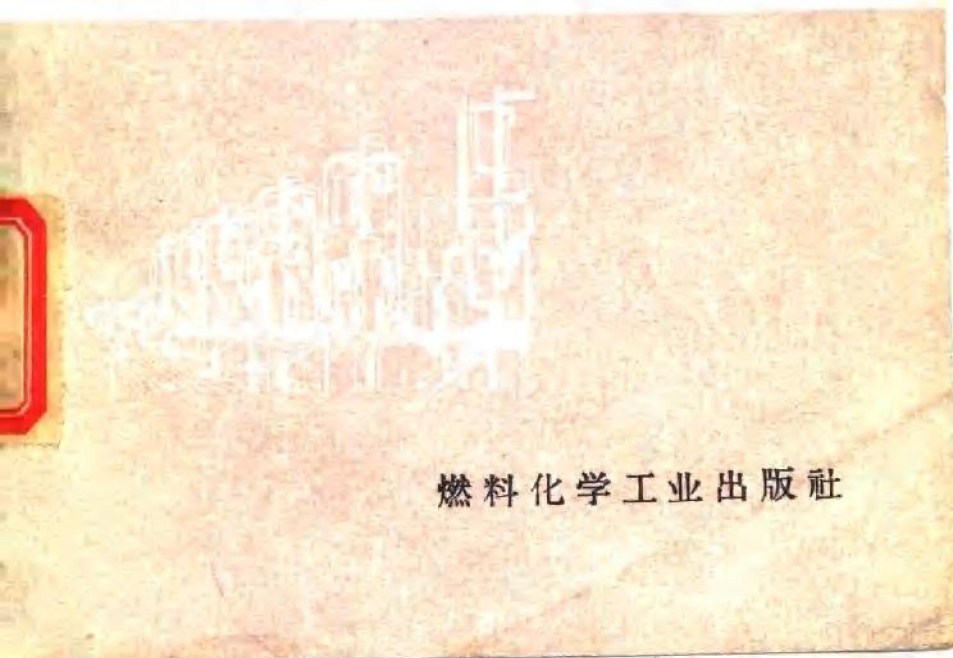




合成橡胶工业知识



燃料化学工业出版社

82.42
157

合成橡胶工业知识

兰州化学工业公司
北京化工学院 编

31127/05

燃料化学工业出版社

内 容 提 要

本书系《化学工业基础知识丛书》之一。书中主要介绍了合成橡胶的基本概念、分类、品种、性能、用途、生产方法及工艺。包括的内容有：概述；合成橡胶是怎样产生的；通用合成橡胶（计有丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶等九种）；特种合成橡胶（计有丁腈橡胶、硅橡胶、氟橡胶等十一种）；合成胶乳；液体橡胶。

本书主要供从事化学工业的领导干部、管理人员和新工人学习，也可供知识青年阅读及有关学校师生参考。

合成橡胶工业知识

兰州化学工业公司 编
北京化工学院

燃料化学工业出版社 出版

（北京安定门外和平北路16号）

北京印刷八厂印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $3^9/16$

字数71千字 印数1—52,000

1972年9月第1版 1972年9月第1次印刷

* * *

书号15063·2005（化-88）定价0.23元

毛主席語錄

我們能够学会我們原来不懂的东西。我們不但善于破坏一个旧世界，我們还将善于建設一个新世界。

自然科学是人們爭取自由的一种武装。人們为着要在社会上得到自由，就要用社会科学来了解社会，改造社会进行社会革命。人們为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然里得到自由。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

出版者的話

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，我国燃料化学工业战线广大革命职工，高举“**鞍钢宪法**”的光辉旗帜，深入开展了“**工业学大庆**”和技术革新的群众运动，掀起了“**抓革命，促生产，促工作，促战备**”的新的跃进高潮。石油化学工业、三大合成材料以及化肥、农药、酸、碱等工业得到了迅速的发展。为适应革命和生产战线上的大好形势，满足广大革命干部和新工人学习化学工业基础知识的要求，我们组织有关单位编写了《基本有机原料知识》、《塑料工业知识》、《合成橡胶工业知识》、《合成纤维工业知识》、《农药工业知识》、《化肥工业知识》、《硫酸工业知识》、《硝酸工业知识》、《纯碱工业知识》、《氯碱工业知识》、《无机盐工业知识》等一套化学工业基础知识丛书，由我社陆续出版。

这套丛书从最简单的化学原理谈起，联系我国化学工业发展情况，以通俗的语言，简明扼要地介绍了化工产品的性能和用途、原料路线、生产工艺过程等方面的基础知识。可供刚刚从事化学工业的领导干部、管理人员和新进厂的青年工人学习，也可供有关知识青年阅读及有关学校师生参考。

在本丛书的编写过程中，各编写单位领导非常重视，坚持无产阶级政治挂帅，积极组织三结合写作小组，充分发挥工人和技术人员的积极作用，大力支持出版工作。在这里，我们谨表示衷心的感谢。

由于我们水平有限，缺点错误在所难免，切望读者批评指正。

30287

目 录

第一章 概述	1
一、由天然橡胶到合成橡胶	1
二、合成橡胶的分类	2
三、合成橡胶工业的发展	3
四、发展合成橡胶的意义	6
第二章 合成橡胶是怎样生产的	8
一、由天然橡胶得到的启发	8
二、合成橡胶的基本原料——单体	9
三、聚合反应和聚合设备	13
四、聚合方法和聚合步骤	16
1. 溶液聚合	16
2. 乳液聚合	18
3. 气相聚合	23
五、衡量橡胶质量的主要指标	23
1. 物理机械性能	23
2. 加工性能	24
3. 使用性能	25
第三章 通用合成橡胶	28
一、丁苯橡胶	28
1. 简史和现状	28
2. 丁苯橡胶的品种	29
3. 丁苯橡胶的合成	31
4. 丁苯橡胶的主要性能和用途	36

5. 丁苯橡胶的新进展	36
二、顺丁橡胶	37
1. 顺丁橡胶的结构和性能	37
2. 顺丁橡胶的品种和用途	42
3. 顺丁橡胶的生产过程	43
4. 安全注意事项	46
5. 乳液法聚丁二烯	46
三、异戊橡胶	47
1. 性能和用途	48
2. 异戊二烯的制备	49
3. 异戊橡胶的生产	50
4. 反式聚异戊二烯橡胶	52
四、氯丁橡胶	53
1. 概述	53
2. 性能和用途	54
3. 生产方法	55
4. 今后展望	58
五、乙丙橡胶	59
1. 一般情况	59
2. 三元共聚乙丙橡胶	61
3. 乙丙橡胶的用途	61
4. 乙丙橡胶的生产	62
5. 乙丙橡胶的改进	65
六、丁基橡胶	65
1. 丁基橡胶的结构、性能和用途	66
2. 丁基橡胶的生产方法及工艺流程	68
3. 卤化丁基橡胶的制备	69
七、聚异丁烯橡胶	71

八、丁钠橡胶和丁锂橡胶	73
1. 丁钠橡胶	73
2. 丁锂橡胶	75
第四章 特种合成橡胶	77
一、对特种合成橡胶的要求	78
二、丁腈橡胶	80
1. 性能和用途	80
2. 生产方法	81
3. 丁腈橡胶的改进	83
三、硅橡胶	83
四、氟橡胶	86
五、氯醇橡胶	89
六、其他特种橡胶	90
第五章 合成胶乳	93
一、生产合成胶乳的意义	93
二、生产方法	94
1. 乳液聚合法	95
2. 溶剂溶解法	95
3. 机械悬浮法	95
4. 胶乳的浓缩	98
三、合成胶乳的种类和性能	99
四、合成胶乳的主要用途	100
第六章 液体橡胶	102
一、引人注目的液体橡胶	102
二、有着广泛用途的胶粘剂	103
三、几种液体橡胶的介绍	103
四、变革橡胶加工技术	104

第一章 概 述

一、由天然橡胶到合成橡胶

当你从电影上看到绮丽的海南风光和西双版纳的热带风物的时候，你一定会赞赏着茂盛的、奇特的、常年碧绿的热带植物。如果你细心地观察，就会发现这些热带植物中有一种高大的橡胶树，用刀割开一个口子，便流出象牛奶一样的白色树汁。这种树汁叫做橡胶的胶乳。它经过凝聚、脱水等加工步骤，便得到固体橡胶。由于它是由橡胶树天然生成的，所以叫做天然橡胶。我国远在五十多年前，便已经有人在海南岛种植橡胶树，但由于我国长期遭受帝国主义侵略和国民党的反动统治，一直未能得到发展。解放后，在党和毛主席的英明领导下，几年内便建立起我们自己的橡胶园，天然橡胶得到了发展。人类开始使用橡胶的年代，已无从查考；远在15世纪就有人发现用橡胶来制造玩具。由于天然橡胶具有优良的弹性，因此，在人类生产和生活中便逐步扩大应用。

二十世纪以来，随着工业的发展和橡胶在国民经济、军事和日常生活中的广泛应用，天然橡胶不仅在数量上，而且在性能上都满足不了日益增长的需要。除部分热带和亚热带地区生长橡胶树外，其他地区就没有办法种植，因此，不生长橡胶树的国家（如德国和苏联）在几十年前便模仿着天然橡胶，试做橡胶。人们通过对天然橡胶结构和性质的研究，

终于在1914年第一次人工制成了具有弹性的材料，叫做甲基橡胶。这种材料和天然橡胶有相似的性能。因为它是人工合成制得的，所以叫做合成橡胶。人们习惯上，把合成橡胶和天然橡胶统称为生胶，这是因为它还没有进一步加工制成橡胶制品。

从第一种合成橡胶问世以来，在短短的几十年中，合成橡胶品种和数量有了很大的发展。到目前为止，世界上已经生产的合成橡胶品种主要有：丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、聚异丁烯橡胶、硅橡胶、氟橡胶、氯醇橡胶、丁钠橡胶、丁锂橡胶、聚氨酯橡胶等。目前世界合成橡胶产量已达 600 万吨左右，大大超过了天然橡胶的产量。

二、合成橡胶的分类

合成橡胶的品种繁多，但习惯上，根据合成橡胶的主要用途不同而大致分为二类：一类为通用合成橡胶，一类为特种合成橡胶。二者之间并没有严格的界限，在一定条件下，要互为转化的。通用橡胶主要用来生产各种轮胎、各种工业用品（如运输带、传动带、胶管、垫片、胶辊、密封装置、减震装置、潜水服、宇宙航行员的密封衣等）和日常生活用品（如胶鞋、暖水袋等）及医疗卫生用品。特种橡胶专门用来制造在特殊条件下（如高温、低温、酸、碱、油、辐射等介质与条件）使用的橡胶制品。

图 1—1 表示了合成橡胶的类别和主要品种。

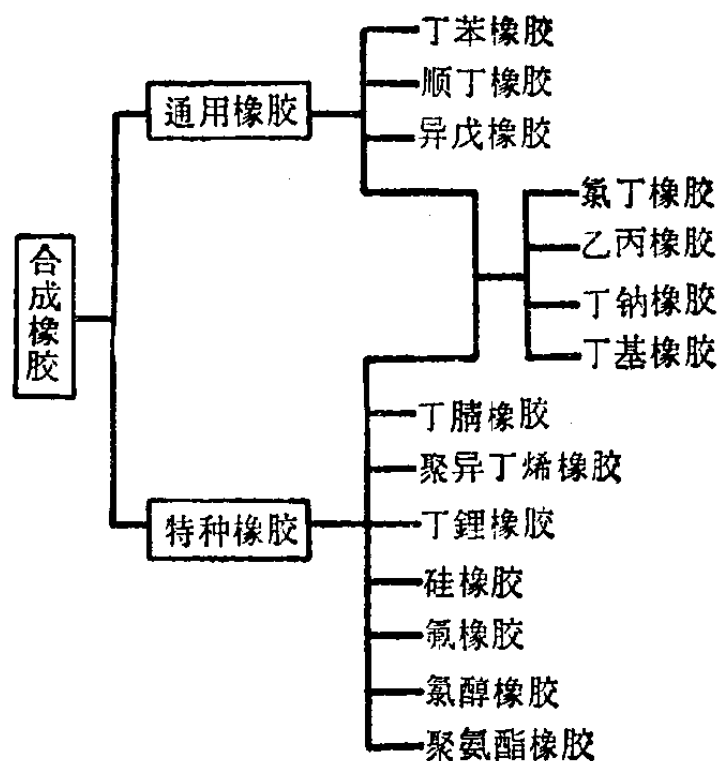


图 1—1 合成橡胶主要品种的分类

三、合成橡胶工业的发展

最早，合成橡胶是以煤和农副产品为主要原料的。近十几年来，随着石油化工的发展，开辟了新的丰富而廉价的原料途径。当前，国外生产合成橡胶最基本的原料几乎全部来自石油。石油加工时可获得大量的气体和液体产品，通过进一步加工、提纯便可获得直接生产合成橡胶的原料。以煤或农副业产品为原料生产合成橡胶的路线已经逐步被淘汰。我国石油资源丰富，这是我国合成橡胶工业能大力发展的有利条件。我国工人阶级和革命知识分子，近几年来以石油为原料，进行了大量的科学研究和生产实践工作，对一些主要橡胶品种取得了较大成绩，为我国发展合成橡胶工业提供了技术保证。

合成橡胶工业已成为目前世界上发展最快的工业之一。合成橡胶工业发展情况，也可以用每个时期橡胶的世界产量来说明。如在1940年世界合成橡胶产量只有4.3万吨，到1964年则发展到310万吨，而1971年就已达635万吨左右。可是，天然橡胶的发展却相形见绌。

据统计，现在世界上已有30多个国家生产合成橡胶，总生产能力已达 700 余万吨。

表 1—1 是各个时期世界合成橡胶的产量。

表 1—1 在各时期世界合成橡胶的产量

单位：万吨

年 份	1940	1950	1960	1970
合 成 橡 胶	4.3	54.3	190.2	600
天 然 橡 胶	143.7	190.0	202.9	228
总 计	148.0	244.3	393.1	828

在合成橡胶中，目前以丁苯橡胶产量为最大，其次为顺丁橡胶、氯丁橡胶和丁基橡胶。但从发展速度来看，目前发展比较快的是顺丁橡胶和异戊橡胶。发展较早的橡胶品种，如丁腈橡胶、氯丁橡胶也因性能不断改进使用范围不断扩大，产量也在增长。许多新品种（如氯醇橡胶等）也有迅速发展的希望。但总起来说，通用橡胶中有规立构^①的橡胶品

① 原料的分子在橡胶（或塑料、纤维）分子中从排列次序（有规则结构）到空间方位（立体构型）都按某种统一的规律相互连结叫有规立构。如顺丁橡胶（或聚丙烯纤维）等即是。

种发展得快；特种橡胶中性能优异的发展得快；用在国防工业和尖端技术的发展得快。

表 1—2 是1970年世界上几个国家合成橡胶的生产能力和产量。

表 1—2 世界几个国家的合成橡胶的产量和生产能力

单位：万吨

国 别	美	日	意	西 德	英	法	苏 联
生产能力，总计	278.7	74.2	17.3	34.6	38.6	33.8	89.0*
其中 丁苯橡胶	169.3	48.1	13.1	22.7	21.7	17.9	7.5
顺丁橡胶	38.6	15.0	2.0	5.4	8.0	7.3	5.0
异戊橡胶	14.0	—	—	—	—	—	10.0
乙丙橡胶	10.7	1.4	1.0	—	0.3	—	3.0
氯丁橡胶	18.0	4.4	—	4.0	3.0	2.5	7.5
丁基橡胶	16.4	3.0	—	—	3.6	4.0	3.0
丁腈橡胶	11.7	2.3	1.2	3.5	2.0	2.1	3.0
总 产 量	223.0	67.7	16.0	30.2	30.8	31.2	—

* 包括丁钠橡胶50.0万吨在内。

在合成橡胶的研究工作中，除了一方面努力寻求性能更加优良的新品种之外，对于已有品种的性能改进和降低合成橡胶的生产成本也是今后重要工作之一。当前，合成橡胶的基本原料（习惯上称为单体）的生产方法已经有了很大的发展，但是人们还在不断地寻找和改进催化剂，摸索生产条件的改变供以获得性能优异的橡胶。

合成橡胶单体的纯度，一般要求很高。很难想象用质量低劣的砖头会搭砌出高质量的建筑物来。这一点一定要引起人们十分重视。当然，单体的提纯是复杂而又费事，这就使

成本提高了。据估计，单体费用占合成橡胶成本约55%。如果使用低纯度单体预先进行选择聚合后分离，则成本可大大地降低。

我国燃料化工战线的工人阶级遵照毛主席“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平”的教导，正在大力发展石油化工和三大合成材料工业，合成橡胶工业已从无到有，从小到大，取得了大的进展。不久将来，我国合成橡胶工业，在马克思主义、列宁主义、毛泽东思想光辉照耀下，一定能以最快的速度赶上和超过世界先进水平。

四、发展合成橡胶的意义

橡胶是一种重要的经济物资和战略物资。它与国家的工业建设、国防建设、交通运输和民用需要都有着十分密切的关系，因此，世界各国都非常重视它的发展。随着生产和现代科学技术的发展，对橡胶的需求量也与日俱增。据统计，世界合成橡胶总需要量每年约增加5~8%，而天然橡胶的产量每年只增加1%左右。由于合成橡胶生产不受地理气候等条件限制、投产快、生产能力大，因此世界各国都在积极发展合成橡胶工业。

据统计，橡胶制品已有几万种之多。大约合成橡胶总量的一半以上用来制做轮胎，供汽车、飞机、拖拉机、自行车等使用。除做轮胎外，飞机、各种车辆、轮船还大量采用橡胶制做零部件。在工厂和矿山，橡胶可做成运输带、胶管、传动带、机械设备的配件。在化工厂可以做设备和管道的衬里来防止腐蚀，或者做运送物料的管道。在近代交通工具中，

如地下铁道和管道运输都更少不了橡胶制品。此外，橡胶还大量做电线、电缆和电子设备零部件。在建筑方面橡胶可以做地板、公路面、橡胶混凝土和地下铁道的防水层等。

除在工业、农业、交通运输业的应用外，橡胶还可制多种多样的日常生活用品，医药卫生用品、劳动防护用品，如胶鞋、雨鞋、各种球类、围裙、手套、输血管等。

特别指出的是，橡胶是一种战略物资，在飞机、坦克、军舰、潜水设备等都需要大量橡胶制品。在国防尖端技术中也迫切需要具有特殊性能的橡胶。

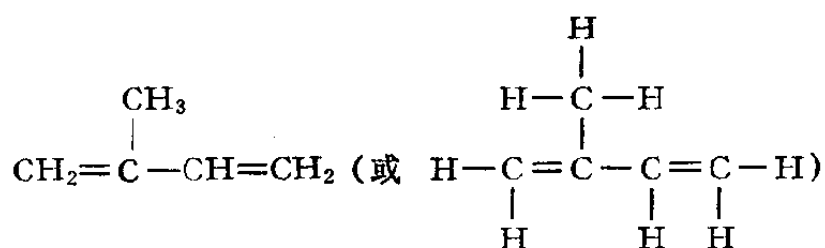
从合成橡胶工业的特征及其使用范围，我们可以很清楚地看出，它在国民经济中的意义是多么重大。

最近几年，主要帝国主义和社会帝国主义国家为了称霸世界、扩军备战，一直在大力发展合成橡胶工业，并进行了大量橡胶物资贮备。因此，快速发展我国合成橡胶工业对加速社会主义建设和巩固国防，支援世界革命，防止帝修反的突然袭击有着极其重要的意义，是落实毛主席“**备战、备荒、为人民**”伟大号召的重要措施之一。

第二章 合成橡胶是怎样生产的

一、由天然橡胶得到的启发

人们要想合成“天然橡胶”，就得变革天然橡胶。于是，便把天然橡胶进行解剖，了解到天然橡胶的分子量很大。经过分析，主要是异戊二烯组成的。我们把天然橡胶拟形为一所建筑物，异戊二烯就好比砌起这个建筑物的砖头。在分子化学上，人们给这样的砖头起个名字，叫做单体。异戊二烯就是一种合成橡胶单体，它是由五个碳原子和八个氢原子所构成，连接的方式是这样的：



这种书写的样子叫做化学结构式。

在几十年前，异戊二烯只能从松节油中制得，大规模生产很有困难。后来人们换了个想法：难道只有这种单体吗？除异戊二烯外，还有哪些物质能用来生产橡胶呢？后来果然找到了异戊二烯的弟弟丁二烯，因为异戊二烯和丁二烯是属于同一族的。到今天，丁二烯仍然是合成橡胶中的主要原料。随着科学技术的发展，单体的队伍就逐渐扩大了。

二、合成橡胶的基本原料——单体

目前，使用的单体主要有：丁二烯-1,3（简称丁二烯）、 α -甲基丁二烯-1,3（简称异戊二烯）、苯乙烯、异丁烯、 α -氯丁二烯-1,3、丙烯腈、丙烯、乙烯等（它们的结构式见表2—2）。这些原料有的是气体，有的是液体，经过化学变化才能制得有很大弹性的合成橡胶。由这些原料生产的合成橡胶在数量上占合成橡胶总产量的绝大部分。其余少量的往往是特种橡胶，它们是由一些化学结构较为复杂的单体来生产的。合成橡胶的单体有些又是塑料和合成纤维的单体，譬如丙烯腈它既可以做丁腈橡胶，又可以做聚丙烯腈纤维（腈纶），还可用来做ABS树脂。所以，三大合成材料工业的联系是密切的。

这些单体是从哪里来的呢？它们来源于煤、天然气、电石、石油和农副业产品。

煤在我国分布广、蕴藏多，它经过干馏后可得焦炉气、煤焦油、轻油和焦炭。在过去苯的唯一来源便是煤。天然气的储地几乎遍布整个地球表面，我国也是天然气储量丰富的国家。天然气可制合成气和乙炔。石油在开采过程中伴生气体和原油经过加工所得炼厂气都可制取化工原料。轻油、重油、汽油等也是重要化工原料。电石曾是合成工业的基础，在现时也是制取乙炔不可缺少的原料。农副产品可制取酒精，也可制取特种合成橡胶所需的各种单体。

它们的加工和制单体的过程在“基本有机原料知识”小册子中已做了介绍，这里就不重复了。为了帮助理解把它们之间的关系用图谱表示出来。