化工百科全书

17

无机聚合物——心血管疾病药物

wu—xin

TQ-62
152.3
7

化工百科全书

第 17 卷

无机聚合物—心血管疾病药物

wu—xin

中国科学院
化学工业出版社
·北京·
化工出版社

(京)新登字 039 号

图书在版编目（CIP）数据

化工百科全书（第 17 卷）/《化工百科全书》编辑委员会，化学工业出版社《化工百科全书》编辑部编. —北京：化学工业出版社，1998
ISBN 7-5025-0854-6

Ⅰ. 化… Ⅱ. ①化… ②化… Ⅲ. 化学工业-百科全书
Ⅳ. TQ-61

中国版本图书馆 CIP 数据核字（97）第 12292 号

化工百科全书
第 17 卷
《化工百科全书》编辑委员会
化学工业出版社《化工百科全书》编辑部 编
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029）
新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
化学工业出版社印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 77¹/₄ 字数 2789 千字
1998 年 4 月第 1 版 1998 年 4 月北京第 1 次印刷
印 数：1—5200
ISBN 7-5025-0854-6/TQ・499
定 价：138.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责调换

编 辑 委 员 会

主　任　陈冠荣

副主任　陈镒远　时　钧　朱亚杰

委　员　（以姓氏汉语拼音为序）

陈冠荣　化学工业部，中国科学院院士

陈镒远　化学工业部，中国科学院院士

陈敏恒　华东理工大学，中国科学院院士

成思危　中国民主建国会中央委员会

戴行义　中国科学院上海有机化学研究所

郭丰文　国家医药管理局科学技术信息研究所

蒋兰荪　前上海市化工局

林文新　化学工业部北京化工研究院

马福康　中国有色金属总公司

闵恩泽　中国石油化工总公司石油化工科学研究院，中国科学院院士，中国工程院院士

申葆诚　中国科学院生态环境研究中心

时　钧　南京化工大学，中国科学院院士

孙亦樑　北京大学

汪家鼎　清华大学，中国科学院院士

王　夔　北京医科大学，中国科学院院士

王梦蛟　化学工业部北京橡胶工业研究设计院

王　震　化学工业部沈阳化工研究院

魏文德　化学工业部北京化工研究院

许志宏　中国科学院化工冶金研究所

印德林　中国国际信托投资公司天津工业发展公司

余国琮　天津大学，中国科学院院士

俞福良　中国轻工总会

袁晴棠　中国石油化工总公司，中国工程院院士

44103

袁　一　大连理工大学
张建侯　天津大学
张建秋　中国石油化工总公司北京燕山石油化工公司研究院
张孝文　国家教育委员会　清华大学
周春晖　浙江大学
朱康福　中国石油化工总公司石油化工规划院
朱亚杰　石油大学（北京），中国科学院院士
朱曾惠　化学工业部中国化工信息中心

特　约　编　审

（以姓氏汉语拼音为序）

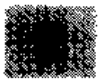
白庚辛　化学工业部北京化工研究院
蔡建新　化学工业部中国化工信息中心
陈士元　中国石油化工总公司发展部
陈五平　大连理工大学
戴元法　化学工业部上海化工研究院
傅积赉　化学工业部中国化工信息中心
高　榕　化学工业部沈阳化工研究院
郭寿源　前上海市化工局
贺英侃　化学工业部北京化工研究院
居滋善　化学工业部原化工司
李仁利　北京医科大学
李宗成　化学工业部沈阳化工研究院
李祖彭　北京合成纤维厂
林兆安　山西省化工研究所
吕百龄　化学工业部北京橡胶工业研究设计院
吕允文　清华大学
苏健民　清华大学

汪有明　北京有色金属研究总院
吴东棣　华东理工大学
夏求真　化学工业部化学肥料工业技术开发中心
萧成基　化学工业部北京化工研究院
熊尚彬　化学工业部天津化工研究院
徐昌运　化学工业部晨光化工研究院
许文思　国家医药管理局上海医药工业研究院，中国工程院院士
尹宗伦　中国食品发酵工业研究所
应圣康　华东理工大学
俞俊棠　华东理工大学
张椿年　国家医药管理局上海医药工业研究院
朱启亨　化学工业部化学肥料工业技术开发中心
朱惟雄　中国石油化工总公司石油化工科学研究院

参 见 条



无机耐火纤维　见耐火纤维
无机颜料　见颜料　1. 无机颜料
戊胺　见胺
戊二酸　见二元羧酸
戊烷　见烃



吸气剂　见真空技术
烯丙基氯　见烯丙基化合物
稀有气体　见氦系气体
洗涤剂　见表面活性剂和洗涤剂
纤维板　见木基复合材料
氙　见氦系气体
氙化合物　见氦系元素化合物
香茅醛　见萜和萜类化合物；香精和香料
香叶醇　见萜和萜类化合物
硝基呋喃　见合成抗菌药物
硝基甲苯　见硝基芳烃
硝酸铵　见铵化合物；肥料
硝酸磷肥　见复混肥料
泻药　见胃肠道用药
辛二酸　见二元羧酸
辛酸　见高级脂肪酸
辛烷值　见汽油
锌白铜　见铜合金

本 卷 撰 稿 人

（以姓氏汉语拼音为序）

白金花　天津大学（香豆素；香兰素）
蔡宏国　山西省化工研究院（橡胶配合剂）
蔡永源　天津市合成材料工业研究所（烯丙基单体和聚合物）
戴乐蓉　北京大学化学系（消泡剂）
范仁德　中联橡胶总公司（橡胶的回收利用）
冯志豪　北京燕山石油化工公司合成橡胶厂（橡胶　2. 合成橡胶）
高福成　无锡轻工大学食品工程系（消毒剂和防腐剂）
高孝恒　化学工业部桂林橡胶工业设计研究院（橡胶制品）
韩世钧　浙江大学化学系（相平衡）
韩学文　化学工业部锦西化工研究院聚硫橡胶厂（橡胶　2. 合成橡胶）
何仕新　兰州化学工业公司合成橡胶厂（橡胶　2. 合成橡胶）
胡幼学　化学工业部北京橡胶工业研究设计院（橡胶制品）
郇延军　无锡轻工大学食品工程系（消毒剂和防腐剂）
黄凤兴　化学工业部北京化工研究院（烯酮及其相关物）
黄良平　化学工业部乳胶工业研究所（橡胶制品）
黄致喜　中国轻工总会香料工业科学研究所（香精和香料）
纪奎江　青岛化工学院橡胶工程学院（橡胶配合）
江　清　中国五环化学工程总公司（硝酸）
焦书科　北京化工大学（橡胶　2. 合成橡胶）
乐嘉华　浙江大学化工系（物位检测）
李爱先　北京有色金属研究总院（锡化合物）
李宝莲　吉林化学工业公司研究院（橡胶　2. 合成橡胶）
李长源　中联橡胶总公司（橡胶制品）
李浩然　浙江大学化学系（相平衡）
梁星宇　上海橡胶制品研究所（橡胶制品）
林道兵　天津大学（香豆素；香兰素）
林立群　天津大学应用化学系（显色染料）
刘大华　兰州化学工业公司研究院（橡胶　2. 合成橡胶）
刘大众　化学工业部北京橡胶研究设计院（橡胶制品）
刘文玉　天津大学（香豆素；香兰素）
刘益群　国家医药管理局天津药物研究院（心血管疾病药物）
刘余九　中国有色金属工业总公司（稀土元素）
刘植榕　化学工业部北京橡胶工业研究设计院（橡胶测试）
娄成玉　化学工业部北京化工研究院（橡胶　2. 合成橡胶）
卢炳森　北京燕山石油化工公司情报处（橡胶　2. 合成橡胶）

鲁礼康　化学工业部沈阳橡胶研究设计院（橡胶制品）
吕百龄　化学工业部北京橡胶工业研究设计院（橡胶配合剂；橡胶制品）
麦本熙　天津大学化工系（吸收）
欧育湘　北京理工大学化工与材料学院（硝基芳烃；硝化）
彭司沅　国家医药管理局天津药物研究院（心血管疾病药物）
屈臻华　化学工业部乳胶工业研究所（橡胶制品）
任伟成　上海市有机氟材料研究所（橡胶 2. 合成橡胶）
时　钧　南京化工大学（吸收）
苏梅英　上海橡胶制品研究所（橡胶制品）
孙矶天　湖南橡胶厂（橡胶制品）
汤烈贵　中国科学院广州化学研究所（纤维素）
田桂久　兰州化学工业公司合成橡胶厂（橡胶　2. 合成橡胶）
屠耀元　华东理工大学（无损检测）
王柏琴　中国食品发酵工业研究所（消毒剂和防腐剂）
王德充　北京燕山石油化工公司研究院（橡胶　2. 合成橡胶）
王敏霞　无锡化工研究设计院（纤维素衍生物）
王明仁　化学工业部沈阳橡胶研究设计院（橡胶制品）
文秀澄　化学工业部北京橡胶工业研究设计院（橡胶制品）
吴宏仁　中国纺织科学研究院合成纤维研究所（纤维　2. 化学纤维）
吴平东　浙江大学化工系（吸附）
吴志伟　化学工业部北京化工研究院（戊醇）
谢洪泉　华中理工大学化学系（橡胶　2. 合成橡胶）
徐佩若　华东理工大学化工系（相转移催化）
许冬生　无锡化工研究设计院（纤维素醋酸酯；纤维素衍生物）
严　进　安徽省科技研究开发中心（橡胶　2. 合成橡胶）
严路彤　无锡化工研究设计院（纤维素衍生物）
杨英为　北京有色金属研究总院（硒和硒化合物）
杨祖芸　北京燕山石油化工公司合成橡胶厂（橡胶　2. 合成橡胶）
叶达恩　化学工业部西南化工研究院南通阳光科技研究所（硝基烷烃）
虞乐舜　烟台大学化学工程系（橡胶　2. 合成橡胶）
袁子成　华南热带作物学院（橡胶　3. 天然橡胶）
张爱民　北京燕山石油化工公司合成橡胶厂（橡胶　2. 合成橡胶）
张泗文　青岛化工厂研究所（橡胶　2. 合成橡胶）
张廷深　齐鲁石化公司信息中心（烯丙基化合物）
张宗礼　天津大学（香豆素；香兰素）
章增达　云南省个旧市化学工业局（锡化合物）
赵光贤　上海胶鞋研究所（橡胶制品）
郑福安　华东理工大学（无机聚合物）
郑亚丽　化学工业部标准化研究所（橡胶测试）
周启澄　中国纺织大学（纤维　1. 天然纤维）

周世元　沈阳胶带总厂（橡胶制品）
周彦豪　广东工学院材料科学工程系（橡胶加工）
周伊元　化学工业部北京橡胶工业研究设计院（橡胶制品）
朱行玲　北京燕山石油化工公司合成橡胶厂（橡胶　2. 合成橡胶）
朱　敏　华南理工大学（橡胶　1. 综述）
朱耀明　中南工业大学材料科学与工程系（锡和锡合金）

本 卷 审 稿 人

参加本卷审稿工作的除编委和特约编审外，还有：

（以姓氏汉语拼音为序）

巴君山	陈祥奎	杜 维	金其璋	李爱先
林其棱	刘仁孝	罗 永	马铭刚	舒毓璋
武冠英	余从煊	曾和平		

1～16卷总目录

主 词 条

第 1 卷

[redacted]

铜系元素和铜系后元素 …… 1
安眠药、镇静药 …… 23
氨基苯酚 …… 35
氨基磺酸和氨基磺酸盐 …… 45
氨基树脂与塑料 …… 57
氨基酸 …… 73
铵化合物 …… 105
胺 …… 121
胺化 …… 147
螯合剂 …… 171

[redacted]

版权 …… 187
半导体 …… 193
包装器材 …… 263
钡和钡化合物 …… 273
焙烤食品 …… 293
苯 …… 305
苯胺及其衍生物 …… 327
苯二胺和甲苯二胺 …… 339
苯二酚 …… 351
苯二甲酸及其他苯多羧酸 …… 369
苯二甲酸酯 …… 417
苯酚 …… 435
苯甲醇和β-苯乙醇 …… 447
苯甲醛 …… 457
苯甲酸 …… 467
苯乙烯及其衍生物 …… 479
苯乙烯系塑料 …… 497
泵 …… 547
吡啶及其衍生物 …… 577
吡咯及其衍生物 …… 599
吡唑、吡唑啉和吡唑啉酮 …… 613
铋和铋合金 …… 625
铋化合物 …… 633
蓖麻油 …… 649
表面分析 …… 659
表面活性剂和洗涤剂 …… 687
丙醇 …… 733
丙二酸及其衍生物 …… 745
丙醛 …… 761
丙酸 …… 767
丙酮 …… 775
丙烯 …… 787
丙烯腈 …… 805
丙烯腈系纤维 …… 821
丙烯醛及其衍生物 …… 843
丙烯酸及其衍生物 …… 857
丙烯酸系聚合物 …… 871
丙烯酰胺 …… 889
丙烯酰胺聚合物 …… 895

第 2 卷

玻璃 …… 1
玻璃层压材料 …… 45
稀有金属 …… 51
铂族金属 …… 65
铂族金属化合物 …… 83
薄膜沉积技术 …… 105

钚和钚化合物 …… 129

材料可靠性 …… 147
蚕丝 …… 183
草酸 …… 193
层压和增强塑料 …… 213
茶 …… 225
柴油 …… 247
产品标准化 …… 257
产品责任 …… 277
厂址选择 …… 287
超导材料 …… 295
超临界流体 …… 325
超声 …… 341
超细粉末 …… 361
称重和配料 …… 373
重氮化合物 …… 393
稠环芳烃 …… 405
臭氧 …… 421
除草剂 …… 439
传递过程 …… 521
醇 …… 535
醇燃料 …… 559
醇酸树脂 …… 585
磁带 …… 599
磁盘 …… 611
磁性材料 1. 综论 …… 627
磁性材料 2. 薄膜磁性材料 …… 637
磁性材料 3. 非晶态磁性材料 …… 651
磁性材料 4. 块状磁性材料 …… 661
醋 …… 693
醋酐 …… 701
醋酸及其衍生物 …… 713
醋酸乙烯 …… 747
催化和催化剂 …… 761
萃取 1. 固-液萃取 …… 793
萃取 2. 液-液萃取 …… 807

大气污染与防治 …… 833
单元操作 …… 869
胆碱 …… 877
胆碱酯酶抑制剂 …… 883
蛋白质 …… 889
蛋和蛋制品 …… 929
氮 …… 941
氮化物 …… 951

第 3 卷

刀具材料 …… 1
氘和氚 …… 19
导电聚合物 …… 41
等离子体技术 …… 71
地热能 …… 83
碲和碲化合物 …… 101
碘 …… 113
碘化合物 …… 119
电池 …… 133
电镀 …… 237
电发光材料及器件 …… 271
电化学生产过程 …… 295
电解机械加工 …… 345
电绝缘 …… 355
电连接器 …… 393
电炉 …… 407
电渗析 …… 429
电石 …… 439
电线电缆被覆层 …… 447
电子化工材料 …… 465
电子陶瓷材料 …… 515
淀粉和淀粉制品 …… 527
丁醇 …… 543
丁二醇类 …… 555
丁二烯 …… 573
γ-丁内酯 …… 591
丁醛 …… 599
丁烯 …… 621
丁烯醛 …… 64
丁烯酸 ……

豆和豆制品 …… 665
毒理学 …… 699
多甲基苯 …… 729
多肽 …… 741
多元醇 …… 759
多元酚 …… 779
多组分纤维 …… 789

噁唑类化合物 …… 805
蒽醌及其衍生物 …… 825
二甲苯和乙苯 …… 881
二甲苯聚合物 …… 901
二聚酸 …… 911
二硫化碳 …… 921
二醛 …… 933
二氧化硅 …… 941
二氧化碳 …… 1009
二元醇 …… 1021
二元羧酸 …… 1037

发电 …… 1069

第 4 卷

发光材料 …… 1
发酵 …… 41
法化学 …… 61
钒和钒合金 …… 73
钒化合物 …… 81
反渗透 …… 93
反应染料 …… 111
芳烃馏分加工 …… 135
芳香族聚酰胺纤维 …… 151
防冻液和除冰液 …… 195
防水剂和抗油/水剂 …… 207
仿革材料 …… 221
纺织品 …… 235
放射防护剂 …… 273
放射性（天然放射性） …… 287
放射性示踪物 …… 305
放射性药物 …… 313
非常规食品 …… 319
非织造布 …… 345
肥料 …… 383
肥皂 …… 447
废物焚烧 …… 463
分散和分散体系 …… 481
分散剂 …… 493
分散染料 …… 511
分析方法 …… 561
分子筛 …… 803
酚醛树脂 …… 845
酚醛纤维 …… 861
粉末冶金 …… 871
粉碎 …… 901
砜和环丁砜 …… 935
缝合线 …… 945
呋喃及其衍生物 …… 955
弗里德尔-克拉夫茨反应 …… 981
氟 …… 1013

第 5 卷

氟化合物 1. 无机氟化合物 …… 1
氟化合物 2. 有机氟化合物 …… 91
辐射交联 …… 181
腐蚀和防腐蚀 …… 195
复合材料 1. 纤维增强复合材料 …… 219
复合材料 2. 非纤维增强复合材料 …… 245
复混肥料 …… 261
复印 …… 289

钙和钙合金 …… 329
钙化合物 …… 339

干扰素 …… 355
干洗和湿洗 …… 381
干性油 …… 391
干燥 …… 405
干燥剂 …… 435
甘油 …… 457
感光性高分子 …… 471
钢 …… 511
高纯物质 …… 591
高级烯烃 …… 603
高级脂肪醇 …… 623
高级脂肪酸 …… 643
高温合金 …… 675
高温结构陶瓷 …… 715
高压技术 …… 735
锆和锆合金 …… 763
锆化合物 …… 777
格利雅反应 …… 789
隔热 …… 807
镉和镉合金 …… 815
镉化合物 …… 825
铬和铬合金 …… 849
铬化合物 …… 857
工厂安全 …… 881
工厂布置 …… 897
工程塑料 …… 911
工业防霉剂 …… 929
工业溶剂 …… 959

第 6 卷

功能性色素 …… 1
汞 …… 67
汞化合物 …… 77
钴和钴合金 …… 93
钴化合物 …… 103
固氮 …… 113
胍和胍基化合物 …… 127
管道系统及长输管道 …… 145
光导纤维及其制品 …… 187
光电检测材料和器件 …… 207
光化学技术 …… 235
光盘 …… 249
光气和双光气 …… 265
光稳定剂 …… 279
光学活性药物 …… 301
硅 …… 323
硅化合物 1. 无机硅化合物 …… 345
硅化合物 2. 有机硅化合物 …… 363
硅藻土 …… 417
过程成分分析和物性检测 …… 427
过程检测和控制 …… 455
过程节能 …… 483
过程控制系统 …… 535
过程控制仪表 …… 567
过程模拟与设计 …… 605
过程热力学分析 …… 619
过程研究和开发 …… 631
过氧化氢 …… 641
铪和铪化合物 …… 661
海水淡化 …… 671
海洋原料 …… 691
氦系气体 …… 707
氦系元素化合物 …… 731
含硫聚合物 …… 741
焊接 …… 793
合成氨 …… 819
合成浆 …… 913
合成抗菌药物 …… 927
合成毛皮 …… 973
合成气化学 …… 981

第 7 卷

核能技术 …… 1
痕量与残留物分析 …… 49

红外技术 …… 77
滑石 …… 103
化工单元控制 …… 109
化工基础数据 …… 173
化工计算 …… 217
化工热力学 …… 229
化工系统工程 …… 249
化学镀 …… 265
化学发光 …… 281
化学反应工程 …… 303
化学工程 …… 333
化学灌浆材料 …… 345
化学战剂 …… 353
化妆品 …… 373
还原染料 …… 393
环己醇和环己酮 …… 413
环境管理 …… 431
环境监测和分析 …… 447
环境污染 …… 475
环烷酸 …… 491
环戊二烯和双环戊二烯 …… 493
环辛二烯和环十二碳三烯 …… 503
环氧丙烷 …… 513
环氧化 …… 535
环氧氯丙烷 …… 551
环氧树脂 …… 567
环氧乙烷 …… 595
缓蚀剂 …… 615
黄原酸盐 …… 637
磺化与硫酸盐化 …… 645
磺酸 …… 671
混合 …… 681
火柴 …… 707

基

基因工程 …… 713
激素 …… 757
集成电路 …… 821
己二酸 …… 853
己内酰胺 …… 877
计划技术 …… 895
计划生育药物 …… 907
计算机辅助管理 …… 941
计算机辅助设计 …… 953
计算机技术 …… 973

第 8 卷

计算机控制系统 …… 1
计算机软件 …… 19
记忆增强剂和防衰老药 …… 37
技术服务 …… 45
技术经济评价 …… 51
技术预测 …… 63
季铵化合物 …… 69
寄生虫感染化疗药物 …… 83
加氢和脱氢 …… 111
镓和镓化合物 …… 121
甲苯 …… 135
甲醇 …… 153
甲基丙烯酸及其衍生物 …… 171
甲基丙烯酸系聚合物 …… 191
甲基叔丁基醚 …… 213
甲醛 …… 223
甲酸及其衍生物 …… 251
甲乙酮 …… 271
甲状腺和抗甲状腺制剂 …… 283
钾 …… 297
钾化合物 …… 303
建筑防水材料 …… 327
交联剂和固化剂 …… 353
胶 …… 385
胶粘剂 …… 391
胶乳 …… 417
胶乳配合 …… 451
胶体 …… 483
焦油砂 …… 495
酵母 …… 507
结晶 …… 531
金和金化合物 …… 561

金属表面处理 …… 581
金属基层压板材料 …… 611
金属加工 …… 623
金属涂层 …… 647
金属纤维 …… 679
金属阳极 …… 695
金属有机聚合物 …… 703
金属皂 …… 727
腈 …… 737
精神病治疗药物 …… 781
精细化学品 …… 817
肼及其衍生物 …… 839
静电复印 …… 861
聚氨酯 …… 897
聚醋酸乙烯 …… 921
聚电解质 …… 931
聚硅氧烷 …… 943

第 9 卷

聚合机理和方法 …… 1
聚合物 …… 23
聚合物测试 …… 55
聚合物共混物 …… 71
聚合用助剂 …… 95
聚甲醛树脂 …… 105
聚氯乙烯 …… 117
聚醚 …… 145
聚双环庚烯及相关聚合物 …… 199
聚四氟乙烯和其他含氟聚合物 …… 213
聚碳酸酯 …… 283
聚烯烃 …… 309
聚烯烃纤维 …… 393
聚酰胺 …… 407
聚酰胺纤维 …… 455
聚酰亚胺和其他芳杂环聚合物 …… 475
聚乙烯醇 …… 517
聚乙烯醇缩醛 …… 529
聚乙烯醇纤维 …… 545
聚酯 1. 饱和聚酯 …… 561
聚酯 2. 不饱和聚酯 …… 571
聚酯纤维 …… 585
决策技术 …… 597
[redacted]
咖啡 …… 611
抗病毒药物 …… 623
抗癫痫药 …… 655
抗静电剂 …… 667
抗生素 …… 691
抗氧剂和抗臭氧剂 …… 835
抗原虫药物 …… 865
抗真菌药和抗立克次氏体药 …… 893
抗肿瘤药 …… 903
颗粒技术 …… 939
空间化学 …… 965

第 10 卷

空气调节 …… 1
控释给药系统 …… 13
口腔卫生用品 …… 23
矿物分选 …… 29
矿物质营养素 …… 57
喹啉和异喹啉 …… 139
醌 …… 155
扩散分离 …… 169
[redacted]
蜡和蜡制品 …… 195
镧和镧化合物 …… 213
离子交换和离子交换树脂 …… 223
离子交联聚合物 …… 239
离子选择电极 …… 269
离子注入 …… 279
锂和锂化合物 …… 303
利尿药 …… 321
沥青 …… 351

联苯胺和其他联苯系二胺 …… 367
联苯和联三苯 …… 381
量纲分析 …… 389
量热法 …… 403
磷 …… 421
磷化合物 1. 无机磷化合物 …… 431
磷化合物 2. 有机磷化合物 …… 459
磷酸、磷酸盐和磷肥 …… 527
流变现象 …… 617
流量检测 …… 641
流态化 …… 661
流体力学 …… 699
硫 …… 719
硫醇 …… 739
硫代硫酸盐 …… 747
硫化合物 …… 757
硫化染料 …… 779
硫回收 …… 795
硫酸和三氧化硫 …… 815
笼合物和笼合作用 …… 855
铝 …… 869
铝合金 …… 891
铝化合物 1. 无机铝化合物 …… 937
铝化合物 2. 有机铝化合物 …… 971
氯 …… 983
氯苯和多氯苯 …… 1019
氯代醇 …… 1025

第 11 卷

氯代烃 …… 1
氯的含氧酸及其盐 …… 83
氯丁二烯 …… 131
氯酚 …… 151
氯化 …… 157
氯化氢和盐酸 …… 175
氯化石蜡 …… 189
氯磺化 …… 207
氯磺酸及其衍生物 …… 217
氯甲酸酯 …… 225
氯乙烯和多氯乙烯 …… 233
卵磷脂 …… 271
轮胎帘子线 …… 279
麻 …… 293
麻醉剂 …… 305
媒染染料 …… 329
煤 …… 349
煤的焦化 …… 373
煤的气化 …… 391
煤的液化 …… 415
煤焦油及其产品 …… 433
煤油 …… 465
酶 1. 综论 …… 471
酶 2. 工业酶 …… 477
酶 3. 固定化酶 …… 495
酶 4. 药用酶 …… 527
镁 …… 537
镁合金 …… 555
镁化合物 …… 563
锰和锰合金 …… 585
锰化合物 …… 605
醚 …… 629
咪唑及其衍生物 …… 679
密封件 …… 697
密封胶 …… 715
棉 …… 733
免疫药物 …… 741
灭火剂 …… 759
灭菌技术 …… 775
敏感材料 …… 785
明胶 …… 809
膜 1. 聚合物分离膜 …… 823
膜 2. 无机分离膜 …… 841
膜技术 …… 855
摩阻材料 …… 917
磨料 …… 933
模具 …… 959

第 12 卷

木材和林产化学品 …… 1
木基复合材料 …… 21
木质素 …… 43
钼和钼合金 …… 53
钼化合物 …… 67
钠和钠合金 …… 79
钠化合物 …… 89
耐火材料 …… 119
耐火纤维 …… 143
耐热聚合物 …… 151
萘 …… 191
萘衍生物 …… 207
内源性类阿片物质 …… 275
能源 …… 305
铌和铌合金 …… 333
铌化合物 …… 355
尿素 …… 367
尿酸 …… 391
镍和镍合金 …… 399
镍化合物 …… 423
柠檬酸 …… 437
农药 …… 451
农药的安全评价 …… 477
泡沫和发泡剂 …… 491
泡沫塑料 …… 511
配位化合物 …… 537
喷气燃料 …… 551
硼 …… 567
硼化合物 1. 无机硼化合物 …… 571
硼化合物 2. 有机硼化合物 …… 601
硼氢化反应 …… 661
皮革 …… 697
皮革化学品 …… 715
铍和铍合金 …… 727
铍化合物 …… 743
啤酒 …… 749
偏（二）氯乙烯及其聚合物 …… 775
漂白 …… 801
平喘药 …… 815
气固分离 …… 831
气相沉积技术 …… 849
气液传质设备 …… 867
汽油 …… 891
铅 …… 905
铅合金 …… 923
铅化合物 …… 935
前列腺素 …… 957

第 13 卷

羟基苯甲醛 …… 1
羟基羧酸及其衍生物 …… 15
巧克力和可可 …… 37
禽和禽制品 …… 45
氢 …… 49
氢化物 …… 73
氢离子活度 …… 85
氢能 …… 95
氰胺类化合物 …… 115
氰醇 …… 135
氰化物 …… 141
氰尿酸和异氰尿酸 …… 165
氰碳化合物 …… 175
氰乙基化 …… 185
巯基乙酸 …… 191
区域精炼 …… 203
祛痰、镇咳及有关药物 …… 217
取样 …… 239
全息照相术 …… 255
醛 …… 275

燃料油 …… 305
燃烧炉 …… 323
染料的应用和评价 …… 345
染料及染料中间体 …… 361
染料加工后处理 …… 397
热泵 …… 413
热电能转换 …… 433
热管 …… 449
热交换技术 …… 463
热量传递 …… 507
热稳定剂 …… 529
人工晶体 …… 551
人工器官与体内植入器件 …… 581
人工智能 …… 617
溶剂回收 …… 629
肉桂酸、肉桂醛和肉桂醇 …… 639
肉和肉制品 …… 651
铷和铷化合物 …… 663
乳和乳制品 …… 669
乳状液 …… 695
软饮料 …… 713
润滑和润滑剂 …… 753

S

噻吩与苯并噻吩 …… 813
铯和铯化合物 …… 829
杀虫剂 …… 837
杀菌剂 …… 893
杀鼠剂 …… 935
山梨酸 …… 951

第 14 卷

商标 …… 1
烧碱 …… 15
烧蚀材料 …… 25
烧嘴技术 …… 39
摄影 1. 综述 …… 65
摄影 2. 黑白摄影 …… 79
摄影 3. 彩色摄影 …… 93
摄影 4. 直接成像彩色摄影 …… 129
砷和砷合金 …… 141
砷化合物 …… 153
深冷技术 …… 189
神经调节剂 …… 231
肾上腺素及去甲肾上腺素 …… 259
生漆 …… 269
生色物质 …… 283
生物多聚体 …… 299
生物化学工程 …… 323
生物技术 …… 369
生物碱 …… 423
生物质化学品 …… 509
生物质能 …… 517
石膏 …… 563
石灰和石灰石 …… 575
石棉 …… 599
石油 …… 621
石油焦 …… 665
石油炼制 …… 671
食品包装 …… 763
食品保藏 …… 781
食品毒素 …… 795
食品加工 …… 811
食品添加剂 …… 825
食品污染 …… 913
食品、药品及化妆品用着色剂 …… 929
食用纤维 …… 951
食欲抑制剂 …… 959
试验设计 …… 979
兽药 …… 985
书写和绘画材料 …… 1009
蔬菜和蔬菜制品 …… 1021
树胶 …… 1031
数据库技术 …… 1055
双酚 A …… 1065
水 …… 1087

第 15 卷

水产养殖 …… 1
水处理 …… 9
水处理剂 …… 49
水果和水果制品 …… 61
水泥和混凝土 …… 73
水溶性树脂 …… 89
水污染及防治 …… 111
水资源及水资源管理 …… 151
顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐 …… 181
锶和锶化合物 …… 203
饲料和饲料添加剂 …… 215
塑料薄膜和片材 …… 241
塑料（可环境降解） …… 267
塑料测试 …… 289
塑料回收 …… 317
塑料加工 …… 325
塑料建筑用品 …… 353
酸性染料 …… 367
羧酸 …… 381



钽和钽化合物 …… 401
太阳能 …… 413
钛 …… 483
钛白粉 …… 493
钛合金 …… 521
钛化合物 1. 无机钛化合物 …… 539
钛化合物 2. 有机钛化合物 …… 551
弹性体纤维 …… 585
钽和钽合金 …… 609
钽化合物 …… 635
碳 1. 综论 …… 645
碳 2. 金刚石 …… 659
碳 3. 石墨 …… 671
碳 4. 炭黑 …… 699
碳 5. 活性炭 …… 723
碳 6. 球烯 …… 741
碳化物 …… 751
碳水化合物 …… 773
碳酸钠 …… 837
碳酸酯 …… 859
碳（石墨）纤维及其织物 …… 865
羰基合成 …… 875
搪瓷 …… 889
糖尿病药物 …… 901
陶瓷 1. 传统陶瓷 …… 917
陶瓷 2. 精细陶瓷 …… 935
陶瓷颜料 …… 953
陶土和瓷土 …… 971
特种动物毛 …… 987
锑和锑合金 …… 991
锑化合物 …… 999
提取冶金 …… 1015
天然气 …… 1033
天然染料 …… 1057
天然树脂 …… 1073

第 16 卷

天然药物 …… 1
填料 …… 51
调味料 …… 65
菇和菇类化合物 …… 135
铁 …… 157
铁化合物 …… 183
铁氧体 …… 201
烃 …… 215
烃类树脂 …… 267
烃氧化 …… 279
通风机和鼓风机 …… 311
同位素 …… 333
铜 …… 355
铜合金 …… 389
铜化合物 …… 439
酮 …… 451
涂层织物 …… 475
涂料 1. 综述 …… 483

涂料 2. 工业涂料 …… 501
涂料 3. 功能涂料 …… 519
涂料 4. 建筑和家用涂料 …… 543
涂装过程 …… 553
钛和钛化合物 …… 565
推进剂 …… 577
脱模剂和润滑剂 …… 619
烷醇胺 …… 629
烷基酚 …… 645
烷基化 …… 661
微晶玻璃 …… 675
微生物多糖 …… 687
微生物转化 …… 697
维生素 …… 707
胃肠道药物 …… 901
温度检测 …… 935
污染防治 …… 957
钨 …… 991
钨合金 …… 1007
钨化合物 …… 1033
无机过氧化物和过氧化合物 …… 1041

参 见 条

阿司匹林 见心血管疾病药物
阿托品 见平喘药
砹 见放射性（天然放射性）
安定 见安眠药、镇静药
安息香酸 见苯甲酸
氨合物 见配位化合物
氨基醇 见烷醇胺
氨基磺酸盐 见氨基磺酸和氨基磺酸盐
氨基萘酚 见萘衍生物
氨基乙酸 见氨基酸
氨解 见胺化
氨氧化 见丙烯腈
巴豆醛 见丁烯醛
巴豆酸 见丁烯酸
巴氏合金 见轴承材料
钯 见铂族金属
白铜 见铜合金
白钨矿 见钨
包合物 见笼合物和笼合作用
苯酚磺酸 见磺酸
苯酐 见苯二甲酸及其他苯多羧酸
苯磺酸 见磺酸
苯醌 见醌
β-苯乙醇 见苯甲醇和 β-苯乙醇
苯乙酸 见苯甲醇和 β-苯乙醇；香精和香料
苯乙酮 见酮
比色法 见颜色；分析方法
吡哆醇 见维生素
避孕药 见计划生育药物
苄基氯 见氯代烃
表面硬化 见金属表面处理
冰染染料 见显色染料
丙胺 见胺
丙醇胺 见烷醇胺
丙纶 见聚烯烃纤维
丙炔 见乙炔衍生物
丙烷 见烃
丙烯腈聚合物 见丙烯腈系纤维；苯乙烯系塑料
丙烯酸酯橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
玻璃陶瓷 见微晶玻璃
薄层色谱 见分析方法
不饱和醇 见乙炔衍生物
不饱和聚酯 见聚酯 2. 不饱和聚酯
测量仪表 见过程检测和控制
苯碱类药 见平喘药
掺混肥料 见复混肥料
超纯物质 见高纯物质

超级合金　见高温合金
超滤　见膜技术
沉降　见液固分离
赤铜矿　见铜
虫胶　见紫胶
除漆剂　见涂料
传热介质　见热交换技术
垂体激素　见激素
纯碱　见碳酸钠
醇醛缩合　见醛；酮
瓷　见陶瓷
磁泡存储器　见外部存储器
磁选　见颗粒技术
粗陶　见陶瓷
促排卵药物　见计划生育药物
醋酯纤维和三醋酯纤维　见纤维素醋酯纤维和三醋酯纤维
催干剂　见金属皂
催泪剂　见化学战剂

D

单糖　见碳水化合物
蛋氨酸　见氨基酸
氮肥　见肥料；铵化合物；尿素；氰胺类化合物
铞　见放射性药物；超导材料
德银　见铜合金
涤纶　见聚酯纤维
苊衍生物　见荧光增白剂
碘化氢　见碘化合物
碘值　见脂肪和脂油；羧酸
电工陶瓷材料　见陶瓷
电化学分析　见分析方法
电泳沉积　见涂装过程
电子探针　见分析方法
电子自旋共振谱　见分析方法
淀粉酶　见酶　2. 工业酶
淀粉酶制剂　见酶　2. 工业酶
丁苯橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
丁二酸　见二元羧酸
丁基橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
丁腈橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
丁酸　见羧酸
丁烷　见烃
铥　见稀土元素
氪　见氦系气体
毒杀芬　见杀虫剂
毒重石　见钡和钡化合物
独居石　见稀土元素；钍和钍化合物
短杆菌酪酥　见抗生素
对氨基苯磺酸　见磺化与硫酸盐化；苯胺及其衍生物
对苯二甲酸　见苯二甲酸及其他苯多羧酸
多粘菌素　见抗生素
多糖　见碳水化合物

E

锇　见铂族金属
蒽　见稠环芳烃
蒽醌染料　见蒽醌及其衍生物；还原染料；分散染料；酸性染料
儿茶酚　见苯二酚
二苯甲酮　见酮
二苯甲烷及三苯甲烷　见染料及染料中间体；阳离子染料及碱性染料
二苯醚　见醚
二芳基胺　见联苯胺和其他联苯系二胺
二甘醇　见乙二醇及缩乙二醇
二甲基甲酰胺　见甲酸及其衍生物；脂肪族酰胺
二氯甲苯　见氯代烃
二糖　见碳水化合物
二性霉素　见抗生素
二氧化硫　见硫化合物
二乙醇胺　见烷醇胺

F

发生炉煤气　见煤的气化
阀门　见管道系统及长输管道
钒钾铀矿　见铀和铀化合物
反应器　见化学反应工程
方铅矿　见铅
芳胺　见苯胺及其衍生物；苯二胺和甲苯二胺；联苯胺和其他联苯系二胺；萘衍生物
钫　见放射性（天然放射性）

防火与灭火　见工厂安全；阻燃剂
防老剂　见光稳定剂；聚合用助剂；抗氧剂和抗臭氧剂；热稳定剂；橡胶配合剂
防衰老药　见记忆增强剂和防衰老药
仿制食品　见非常规食品
放射化学分析　见分析方法
放射免疫测定　见放射性药物
废热回收　见能源
沸石　见分子筛
费-托合成　见合成气化学
吩嗪　见抗氧剂和抗臭氧剂；酸性染料；硫化染料
吩噻嗪　见酸性染料；精神病治疗药物
酚醚　见醚
粉末涂料　见涂料
氟硅酸镁　见氟化合物　1. 无机氟化合物
氟化氢　见氟化合物　1. 无机氟化合物
氟聚合物　见聚四氟乙烯和其他含氟聚合物
氟塑料　见聚四氟乙烯和其他含氟聚合物
浮选　见颗粒技术
复合肥料　见复混肥料
富马酸　见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺丁烯二酸酐
富营养化　见环境污染

G

钙镁磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥
干冰　见二氧化碳
甘露糖醇　见多元醇
甘露糖醇六硝酸酯　见炸药
甘油酯　见干性油；脂肪和脂油
感光材料　见摄影
刚玉　见磨料；铝化合物　1. 无机铝化合物
钢渣磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥
高碘酸和高碘酸盐　见碘化合物
高锰酸钾　见锰化合物
高温电池　见电池
工程食品　见非常规食品
工业炉　见燃烧炉；废物焚烧
功能流体　见液压流体
汞合金　见汞
汞齐　见汞
汞齐法　见汞；金和金化合物
共混　见混合；聚合物共混物
共聚物　见聚合物
古马隆-茚树脂　见烃类树脂
谷氨酸　见氨基酸
谷氨酸一钠　见氨基酸
固体废弃物污染及防治　见污染防治
寡糖　见碳水化合物
冠醚　见螯合剂；醚
光电化学　见太阳能
光电化学电池　见太阳能
光卤石　见钾化合物
光敏材料　见敏感材料
光能转换　见太阳能
光声光谱法　见分析方法
光致变色现象　见生色物质
硅树脂　见聚硅氧烷
硅酸盐　见硅化合物　1. 无机硅化合物
硅烷　见硅化合物　2. 有机硅化合物
硅烷醇　见硅化合物　2. 有机硅化合物
硅线石　见耐火材料
硅橡胶　见聚硅氧烷
硅油　见聚硅氧烷
硅砖　见耐火材料
癸酸　见羧酸
过硫酸盐　见无机过氧化物和过氧化合物
过滤　见气固分离；液固分离
过敏介质阻释药　见平喘药
过氧化苯甲酰　见有机过氧化物和过氧化合物
过氧化乙酰　见有机过氧化物和过氧化合物

H

焊条与焊剂　见焊接

航空煤油　见喷气燃料
核磁共振　见分析方法
核反应堆　见核能技术
核黄素　见维生素
褐煤　见煤
红丹　见铅化合物
红霉素　见抗生素
红外光谱　见分析方法
红外检测器　见光电检测材料和器件；红外技术
胡椒醛　见醛
琥珀　见天然树脂
化工陶瓷　见陶瓷
化工文献　见信息及检索系统；专利
化工原理　见单元操作；化学工程
化工自动化　见过程检测和控制
化学气相沉积　见气相沉积
化学清洗　见金属表面处理
环丁砜　见砜和环丁砜
环己烷　见烃
环境工程　见大气污染与防治；水污染及防治；污染防治
环境质量标准　见环境管理
环氧化物　见环氧丙烷；环氧乙烷
环氧聚合物　见聚醚；橡胶　2. 合成橡胶
缓释药物　见控释给药系统
缓效肥料　见肥料
换热器　见热交换技术
黄麻　见麻
黄蒽酸　见蒽衍生物
黄铜　见铜合金
黄原胶　见树胶；微生物多糖
磺胺类药　见合成抗菌药物
磺化　见磺化与硫酸盐化
磺烷基化　见磺化与硫酸盐化
混凝土　见水泥
活性染料　见反应染料
活性污泥　见水污染及防治；污染防治
火焰光度法　见分析方法
火焰喷射器　见化学战剂
钬　见稀土元素
己酸　见羧酸
己烷　见烃
季戊四醇　见多元醇
加氢精制　见石油炼制
加氢裂化　见石油炼制
甲胺　见胺
甲胺磷　见杀虫剂
甲苯二胺　见苯二胺和甲苯二胺
甲酚　见烷基酚
甲酚啶　见烷基酚
甲基对硫磷　见杀虫剂
甲基乙炔　见乙炔衍生物
甲基异丁基酮　见酮
甲硫氨酸　见氨基酸
甲烷　见烃
甲酰胺　见脂肪族酰胺
钾肥　见肥料；钾化合物
减湿　见增湿和减湿
碱性染料　见阳离子染料及碱性染料
间氨基苯磺酸　见苯胺及其衍生物
降胆固醇药物　见心血管疾病药物
降糖药　见糖尿病药物
降血脂药物　见心血管疾病药物
酱油　见调味料
胶带　见橡胶制品
胶管　见橡胶制品
胶合板　见木基复合材料
胶乳加工　见橡胶制品——乳胶制品
焦疃酚　见烷基酚
焦炉气　见煤的焦化
焦炭　见煤的焦化
蕉麻纤维　见纤维　1. 天然纤维
搅拌　见混合
解热消炎剂　见镇痛、退热、消炎剂
金刚石　见碳　2. 金刚石
金刚烷　见烃
金属π络合物　见有机金属化合物
金属茂　见有机金属化合物
金属切削　见金属加工
金属热处理　见金属加工
金属陶瓷　见复合材料　2. 非纤维增强复合材料

锦纶　见聚酰胺纤维
浸取　见萃取　1. 固-液萃取
着染料　见增感染料
腈纶　见丙烯腈系纤维
精馏　见蒸馏
精神兴奋剂　见兴奋剂
精神药物　见精神病治疗药物
精细陶瓷　见陶瓷
酒精　见乙醇
酒石酸　见羟基羧酸及其衍生物
聚苯硫醚　见含硫聚合物
聚苯醚　见聚醚
聚苯乙烯　见苯乙烯系塑料
聚丙烯　见聚烯烃
聚丙烯腈　见苯乙烯系塑料；丙烯腈系纤维
聚丙烯纤维　见聚烯烃纤维
聚丁二烯橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
聚对苯二甲酸丁二酯　见聚酯
聚对苯二甲酸乙二酯　见聚酯　1. 饱和聚酯
聚砜树脂　见含硫聚合物
聚环氧丙烷　见聚醚
聚降冰片烯　见聚双环庚烯及相关聚合物
聚硫橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
聚醚橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
聚乙烯　见聚烯烃
军用毒气　见化学战剂
军用化学品　见化学战剂



咖啡因　见兴奋剂
卡介苗　见免疫药物
康铜　见镍和镍合金
抗癌药　见抗肿瘤药
抗胆碱能药　见平喘药
抗动脉粥样硬化药物　见心血管疾病药物
抗高血压药物　见心血管疾病药物
抗坏血酸　见维生素
抗焦虑药　见精神病治疗药物
抗精神分裂症药　见精神病治疗药物
抗丝虫病药　见寄生虫感染化疗药物
抗绦虫病药　见寄生虫感染化疗药物
抗心绞痛药物　见心血管疾病药物
抗心率失常药　见心血管疾病药物
抗休克药　见心血管疾病药物
抗血栓药物　见心血管疾病药物
抗忧郁药　见精神病治疗药物；兴奋剂
钪　见稀土元素
苛性钠　见烧碱
颗粒分离　见颗粒技术；矿物分选
氪　见氦系气体
矿棉　见耐火纤维
奎宁　见生物碱



拉曼光谱测定法　见分析方法
镧　见稀土元素
铹　见锕系元素和铜系后元素
铑　见铂族金属
雷酸盐　见炸药
镭　见放射性（天然放射性）
类酯　见天然药物；脂肪和脂油；植物油
离合器材片　见摩阻材料
离心分离　见液固分离
利福平　见抗生素
联甲苯胺　见联苯胺和其他联苯系二胺
炼焦　见煤的焦化
链霉素　见抗生素
钌　见铂族金属
裂化　见石油炼制
邻氨基苯甲酸　见苯甲酸
磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥
磷光体　见发光材料；电池；光电检测材料和器件
磷矿　见磷酸、磷酸盐和磷肥
磷酸铵类肥料　见复混肥料；铵化合物；磷酸、磷酸盐和磷肥
硫化汞　见颜料　1. 无机颜料
硫化氢　见硫化合物

硫氰酸盐　见硫化合物
硫酸铵　见肥料；铵化合物
硫酸钾　见钾化合物
硫铁矿　见铁；硫；硫酸和三氧化硫
镥　见稀土元素
氯代酸　见醋酸及其衍生物
氯丁橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
氯化铵　见肥料；铵化合物
氯化钾　见钾化合物
氯化钠　见钠化合物
氯磺化聚乙烯橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
氯霉素　见抗生素
轮胎　见橡胶制品
络合剂　见螯合剂

麻黄碱　见平喘药
马来酸　见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺丁烯二酸酐
马氏体　见金属表面处理；钢
吗啡　见镇痛、退热、消炎剂
吗啉　见胺
牻牛儿醇　见萜和萜类化合物
煤气　见煤的焦化；煤的气化
镅　见锕系元素和锕系后元素
钔　见锕系元素和锕系后元素
苯　见多甲基苯
蜜胺　见氰胺类化合物
蜜胺树脂　见氨基树脂与塑料
灭螺药　见寄生虫感染化疗药物
木浆　见纸浆

镎　见锕系元素和锕系后元素
氖　见氦系气体
耐火泥　见耐火材料
耐火砖　见耐火材料
萘胺　见萘衍生物
萘啶酸及其他喹诺酮羧酸类　见合成抗菌药物
萘酚　见萘衍生物
萘羧酸　见萘衍生物
萘烷　见萘
β-内酰胺酶抑制剂　见抗生素
β-内酰胺类抗生素　见抗生素
尼龙　见聚酰胺纤维
拟交感神经药　见兴奋剂
粘胶　见人造丝
尿囊素　见尿酸
脲醛树脂　见氨基树脂与塑料
柠檬醛　见香精和香料；萜和萜类化合物
钕　见稀土元素
锘　见锕系元素和锕系后元素

偶氮染料　见染料及染料中间体；酸性染料；直接染料

哌啶　见吡啶及其衍生物
哌嗪　见胺
硼酐　见硼化合物　1. 无机硼化合物
硼砂　见硼化合物　1. 无机硼化合物
硼烷　见硼化合物　2. 有机硼化合物
膨润土　见陶土和瓷土
皮革染料　见染料的应用和评价
漂白剂　见漂白
钋　见放射性（天然放射性）
钜　见稀土元素
脯氨酸　见氨基酸
镁　见锕系元素和锕系后元素
普通过磷酸钙　见磷酸、磷酸盐和磷肥
镨　见稀土元素

齐格勒-纳塔催化剂　见催化和催化剂；聚烯烃
起爆药　见炸药
气溶胶　见分散和分散体系
气相色谱　见分析方法
汽车尾气净化　见大气污染与防治
汽液平衡　见相平衡
铅白　见颜料　1. 无机颜料

铅中毒和防治 见铅化合物
嵌缝密封料 见密封胶
强心药 见心血管疾病药物
羟胺 见烷醇胺
亲和色谱 见分析方法
青霉素 见抗生素
氢甲酰化 见羰基合成
氢醌 见苯二酚
氢溴酸 见溴化合物
氢氧化钠 见烧碱
清漆 见涂料 1. 综述
氰亚铁酸盐 见铁化合物
球蛋白 见血液 2. 血液分离
驱避剂 见杀虫剂
去甲肾上腺素 见神经调节剂
炔醇 见醇
炔属二醇 见醇

燃

燃料电池 见电池
热分析 见分析方法
热敏材料 见敏感材料
热塑性弹性体 见橡胶 2. 合成橡胶
热污染 见环境污染
人造宝石 见人工晶体
人造丝 见再生纤维素纤维
人造血管 见人工器官与体内植入器件
壬二酸 见二元羧酸
容量分析 见分析方法
容器 见包装器材；压力容器
溶剂抽提 见萃取 2. 液-液萃取；石油炼制
乳化和乳化剂 见乳状液
乳腈 见氰醇
乳酸 见羟基羧酸及其衍生物

三

三苯甲烷染料 见阳离子染料及碱性染料
三嗪烷 见甲醛
1,3,5-三甲苯 见多甲基苯
三聚氰胺 见氰胺类化合物
三聚氰酸 见氰尿酸和异氰尿酸
三聚乙醛 见乙醛
三氯甲苯 见氯代烃
三羟甲基丙烷 见多元醇
三羟甲基乙烷 见多元醇
三乙醇胺 见烷醇胺
扫描电子显微镜 见分析方法
色氨酸 见氨基酸
杀螟松 见杀虫剂
晒蓝图 见复印
山梨醇 见醇
肾上腺皮质激素 见激素
渗氮 见金属表面处理；金属涂层
渗铝 见金属表面处理；金属涂层
渗碳 见金属表面处理；金属涂层
渗析 见膜技术
升压药 见心血管疾病药物
生物降解聚合物 见塑料（可环境降解）
生育酚 见维生素
十二烷酸 见高级脂肪酸
十六烷值 见柴油
石灰氮 见钙化合物
石蜡 见石油炼制
石墨 见碳 3. 石墨
石英 见二氧化硅
石油树脂 见烃类树脂
食品杀菌 见消毒剂和防腐剂
铈和铈化合物 见稀土元素
水玻璃 见硅化合物 1. 无机硅化合物
水铝石 见铝化合物 1. 无机铝化合物
水压试验 见压力容器
顺酐 见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐
四聚乙醛 见乙醛
四氯乙烷 见氯代烃
松香及其衍生物 见萜和萜类化合物
松香酸 见萜和萜类化合物
松脂制品 见萜和萜类化合物
苏合香脂 见天然树脂
酸洗 见金属表面处理
蒜糖醇 见醇

肽

肽 见生物多聚体

钛铁矿 见钛
碳酸氢铵 见肥料；铵化合物；合成氨
碳一化学 见合成气化学
铽 见稀土元素
调节剂 见聚合用助剂
调节器 见过程控制仪表
萜烯树脂 见烃类树脂
桐油 见干性油
铜镍锌合金 见铜合金
头孢菌素 见抗生素
透射电子显微镜 见分析方法
涂层技术 见金属涂层；薄膜沉积技术
涂料印花 见染料的应用和评价
吐氏酸 见萘衍生物
脱氟磷肥 见磷酸、磷酸盐和磷肥
脱氢 见加氢和脱氢

烷基金属 见有机金属化合物
微量营养元素肥料 见肥料
维纶 见聚乙烯醇纤维
味精 见氨基酸；调味料
稳定性同位素 见同位素
乌头酸 见柠檬酸
污染物排放标准 见环境管理
无电镀 见化学镀

凡　例

1. 条目分主词条和参见条。按条目标题汉语拼音字母顺序排列。同音时，按四声（阴平一、阳平ノ、上声∨、去声丶）顺序排列；音调相同时，按笔画顺序排列；笔画相同时，按起笔笔形一（横）、丨（竖）、丿（撇）、丶（点）、乛（折，包括亅、㇆、乚、㇀等）顺序排列。首字相同时，按第二字，余类推。

2. 主词条由条目标题（上标汉语拼音并附常用英文名称）、目录、释文和文献组成。有下列情况之一者，设立参见条：(1) 其内容已在主词条中作了较详细阐述，但读者需要经常寻检者。例如“碳酸氢铵”已在主词条“铵化合物”中作了全面、详细的阐述，但鉴于碳酸氢铵是中国一个常用的肥料品种，读者检索频率较高，故另设“碳酸氢铵”参见条。(2) 同一产品、名词术语或概念的其他称谓。如“乙醇”列为主词条，“酒精”列为参见条。

3. 当主词条所述内容涉及其他条目内容并需其他条目释文补充时，采用文内“参见”方式。所参见的条目标题用楷体字排印，用圆括号加“见”或“另见”标出。

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

4. 本书采用中华人民共和国法定计量单位。表达量值时，图、表、公式及正文叙述中一律采用单位的国际符号。括号内的数据系原引用的非法定计量单位的量值，某些原引的非法定计量单位的图未换算，仅在图注中给出了换算系数。

5. 文献分参考文献和基本参考文献。参考文献指明释文引述的论点、方法、数据、图、表等的出处和根据，并可指引读者进一步查阅详细资料，用加方括号的阿拉伯数字顺序编号，与正文内容相呼应；基本参考文献为涉及主题的综合性基本文献，不与正文内容呼应，用不加括号的阿拉伯数字表示。

6. 作为主词条名称的化合物以及在释文中出现的该化合物的重要衍生物均用方括号注出 CAS 登录号，以便于用 CA 检索。

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1（CI 53050）[1326-49-4]

7. 化合物命名采用中国化学会 1980 年公布的《无机化学命名原则》和《有机化学命名原则》。其他专业名词术语按国家标准。没有国家标准的按行业标准称谓，力求全书统一。

用于构成十进倍数和分数单位的词头

词头符号	词头名称	所表示的因数	词头符号	词头名称	所表示的因数
E	艾［可萨］	10^{18}	d	分	10^{-1}
P	拍［它］	10^{15}	c	厘	10^{-2}
T	太［拉］	10^{12}	m	毫	10^{-3}
G	吉［咖］	10^{9}	μ	微	10^{-6}
M	兆	10^{6}	n	纳［诺］	10^{-9}
k	千	10^{3}	p	皮［可］	10^{-12}
h	百	10^{2}	f	飞［母托］	10^{-15}
da	十	10^{1}	a	阿［托］	10^{-18}

常见非法定计量单位和换算系数

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
长度			
英寸	in	0.025 4 m	
英尺	ft	0.304 8 m	12 in
英里	mile	1 609.344 m	1.609 km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6} m	10^{-3} in
埃	Å	10^{-10} m	0.1 nm
面积			
平方英寸	in^2	$6.451\ 6\times10^{-4}$ m^2	
平方英尺	ft^2	0.092 903 m^2	144 in^2
平方英里	$mile^2$	$2.589\ 99\times10^{6}$ m^2	2.590 km^2
体积			
立方英寸	in^3	$1.638\ 71\times10^{-5}$ m^3	
立方英尺	ft^3	0.028 316 8 m^3	1 728 in^3
英加仑	UK gal	4.546 09 dm^3	
美加仑	US gal	3.785 41 dm^3	
石油桶	bbl	158.987 dm^3	42 US gal
温度			
华氏度	°F	$x\,°F=\frac{5}{9}(x-32)\,℃$	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37 kg	
短吨		907.185 kg	2 000 lb
长吨		1 016.05 kg	2 240 lb
线密度			
旦尼尔，旦	(den)	1/9 tex	1 tex＝1 g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5} N	1 g·cm/s^2

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
千克力	kgf，kp	9.806 65 N	
磅达	pdl	0.138 255 N	1 lb·ft/s²
磅力	lbf	4.448 22 N	32.174 0 pdl
压力、应力			
达因每平方厘米	dyn/cm²	0.1 Pa	
巴	bar	10^5 Pa	10^6 dyn/cm²
千克力每平方厘米	kgf/cm²，kp/cm²	98.066 5 kPa	又称工程大气压 at
磅力每平方英寸	lbf/in² (psi)	6 894.76 Pa	144 lbf/ft²
工程大气压	at	98 066.5 Pa	1 kgf/cm²，1 kp/cm²
标准大气压	atm	101 325 Pa	760 mmHg
毫米汞柱	mmHg	133.322 Pa	1 Torr（在0℃）
毫米水柱	mmH_2O	9.806 65 Pa	1 kgf/m²，1 kp/m²
托	Torr	133.322 Pa	
表面张力			
达因每厘米	dyn/cm	10^{-3} N/m	10^{-3} J/m²
尔格每平方厘米	erg/cm²	10^{-3} N/m	10^{-3} J/m²
动力粘度			
泊	P	10^{-1} Pa·s	
厘泊	cP	10^{-3} Pa·s	1 mPa·s
运动粘度			
斯托克斯	St	10^{-4} m²/s	1 cm²/s
厘斯	cSt	10^{-6} m²/s	1 mm²/s
功、能、热			
尔格	erg	10^{-7} J	1 dyn·cm
千克力米	kgf·m，kp·m	9.806 65 J	
国际蒸汽表卡	cal，cal_{IT}	4.186 8 J	
热化学卡	cal_{th}	4.184 0 J	
英热单位	Btu，Btu_{IT}	1 055.06 J	
热化学英热单位	Btu_{th}	1 054.35 J	
功率			
尔格每秒	erg/s	10^{-7} W	1 dyn·cm/s
千克力米每秒	kgf·m/s	9.806 65 W	
英马力	hp	745.700 W	
千卡每小时	kcal/h	1.163 W	
米制马力		735.499 W	75 kgf·m/s
电工马力		746 W	
其他			
伦琴（röntgen）	R	2.58×10^{-4} C/kg	照射量
拉德（rad）	rad，rd	10 mGy	吸收剂量
雷姆（rem）	rem	10 mSv	剂量当量
居里（curie）	Ci	37 GBq	放射性活度
德拜（debye）	D	$3.335\ 64\times10^{-30}$ C·m	电偶极矩
麦克斯韦（maxwell）	Mx	10^{-8} Wb	磁通量

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
高斯 (gauss)	G，Gs	10^{-4} T	磁通密度
奥斯特 (oersted)	Oe	79.577 5 A/m	磁场强度
吉伯 (gilbert)	Gb	0.795 775 A	磁通势
尼特 (nit)	nt	1 cd/m^2	光亮度
辐透 (phot)	ph	10^4 lx	光照度

常见缩略语

ABS	acrylonitrile-butadiene-styrene 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
ACS	American Chemical Society 美国化学学会
Alk	alkyl 烷基
ANSI	American National Standard Institute 美国国家标准学会
APHA	American Public Health Association 美国公共卫生协会
aq	aqueous 水溶液
Ar	aryl 芳基
ASTM	American Society for Testing and Materials 美国材料和试验学会
Bé	Baume 波美度
BOD	biochemical (biological) oxygen demand 生化需氧量
BS	British Standard 英国标准
Bu	butyl 丁基
CA	Chemical Abstracts 化学文摘
CI	Colour Index 染料索引
cis-	顺（式）
COD	chemical oxygen demand 化学需氧量
d-	dextro-；dextrorotatory 右旋（的）
DIN	Deutsche Industrie-Norm (Federal Republic of Germany) 德国工业标准（联邦德国）
dl-；DL-	racemic 外消旋的
EDTA	ethylene diamine tetraacetic acid 乙二胺四乙酸
EPR	electron paramagnetic resonance 电子顺磁共振
ESR	electron-spin resonance 电子自旋共振
Et	ethyl 乙基
FAO	Food and Agriculture Organization (United Nations) 联合国粮农组织
FDA	Food and Drug Administration 食品和药物管理局（美国）
GLC	gas-liquid chromatography 气-液色谱
GPC	gel-permeation chromatography 凝胶渗透色谱
i-	iso- 异
ICT	International Critical Table 国际标准数据表
IR	infrared spectroscopy 红外（线）光谱
ISO	International Organization for Standardization 国际标准化组织
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯粹与应用化学联合会

JIS	Japanese Industrial Standard 日本工业标准
Kirk-Othmer	Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto Kirk-Othmer 化学工艺大全
l-	levo-, levorotatory 左旋（的）
LC_{50}	concentration lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死浓度
LD	lethal dose 致死剂量
LD_{50}	dose lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死量
m-	meta- 间（位）
max	maximum 最大
Me	methyl 甲基
MIC	minimum inhibiting concentration 最小抑制浓度
min	minimum 最小
MLD	minimum lethal dose 最小致死量
MS	mass spectrum 质谱
N	normal concentration 当量浓度
N-	表示与氮原子连接
n-	normal 正
NMR	nuclear magnetic resonance 核磁共振
O-	表示与氧原子连接
o-	ortho- 邻位
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries 欧佩克（石油输出国组织）
OSHA	Occupational Safety and Health Administration 劳工部职业安全卫生管理局（美国）
O/W	oil in water 水包油
p-	para- 对位
Ph	phenyl 苯基
PMR	proton mangnetic resonance 质子核磁共振
Pr	propyl 丙基
R	一价烃基
S-	表示与硫原子连接
sec-	secondary 仲
sym-	symmetric(al) 对称的，均
t-, *tert*-	tertiary 叔
TLG	thin layer chromatography 薄层色谱
TLV	threshold limit values 阈极限值，允许浓度
trans-	反式
Ullmann	Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft Ullmann 工业化学大全
UV	ultroviolet 紫外
WHO	World Health Organization (United Nations) 联合国世界卫生组织
W/O	water in oil 油包水

专利文献中的国家、地区和组织缩写

AT	Austria	奥地利
AU	Australia	澳大利亚
BE	Belgium	比利时
BG	Bulgaria	保加利亚
BR	Brazil	巴西
CA	Canada	加拿大
CH	Switzerland	瑞士
CN	China①	中国
CS	Czechoslovakia	前捷克斯洛伐克
DD	German Democratic Republic	前德意志民主共和国
DE	Federal Republic of Germany (and Germany Before 1949)②	前德意志联邦共和国（以及1949年前的德国）
DK	Denmark	丹麦
EP	European Patent Office②	欧洲专利组织
ES	Spain	西班牙
FI	Finland	芬兰
FR	France	法国
GB	United Kingdom	英国
GR	Greece	希腊
HU	Hungary	匈牙利
ID	Indonesia	印度尼西亚
IL	Israel	以色列
IN	India	印度
IT	Italy	意大利
JP	Japan③	日本
LU	Luxembourg	卢森堡
NL	Netherlands②	荷兰
NO	Norway	挪威
NZ	New Zealand	新西兰
PL	Poland	波兰
PT	Portugal	葡萄牙
RO	Romania	罗马尼亚
SE	Sweden	瑞典
SU	Soviet Union	前苏联
US	United States of America	美国
WO	World Intellectual Property Organization	世界知识产权组织
YU	Yugoslavia	南斯拉夫
ZA	South Africa	南非

① 中国发明和专利分为发明专利、实用新型专利和外观设计专利三种，其表示方法分别为CN-ZL（专利申请授权），CN-GK（专利申请公开），CN-SD（专利申请审定）和CN-GG（专利申请公告）。

② 欧洲、德国和荷兰专利的表示方法分别为：EP（专利），EP-A（申请）；DE（专利），DE-OS（公开），DE-AS（展出）；NL（专利），NL-A（申请）。

③ 西文中出现的日本专利的表示方法为：JP（特許公報）；JP-Kokai（公開特許公報）。

目　　录

主 词 条

无机聚合物 …… 1
无损检测 …… 17
戊醇 …… 39
物位检测 …… 51

吸附 …… 67
吸收 …… 83
硒和硒化合物 …… 109
烯丙基单体和聚合物 …… 127
烯丙基化合物 …… 135
烯酮及其相关物 …… 151
稀土元素 …… 167
锡和锡合金 …… 185
锡化合物 …… 209
纤维　1. 天然纤维 …… 239
纤维　2. 化学纤维 …… 245
纤维素 …… 259
纤维素醋酸酯 …… 275
纤维素衍生物 …… 287
显色染料 …… 317
香豆素 …… 337
香精和香料 …… 345
香兰素 …… 369
相平衡 …… 379
相转移催化 …… 403
橡胶　1. 综述 …… 413
橡胶　2. 合成橡胶 …… 457
橡胶　3. 天然橡胶 …… 695
橡胶测试 …… 719
橡胶的回收利用 …… 745
橡胶加工 …… 777
橡胶配合 …… 811
橡胶配合剂 …… 849
橡胶制品 …… 891
消毒剂和防腐剂 …… 1017
消泡剂 …… 1037
硝化 …… 1047
硝基芳烃 …… 1063
硝基烷烃 …… 1083
硝酸 …… 1105
心血管疾病药物 …… 1117

wuji juhewu

无机聚合物 Inorganic High Polymers

郑福安 华东理工大学

1. 异质链无机聚合物 …… 1
1.1. 聚硅氧烷 …… 2
1.2. 聚碳硼烷-硅氧烷 …… 2
1.2.1. 定义 …… 2
1.2.2. 性质 …… 2
1.2.3. 制备方法 …… 3
1.2.4. 弹性体的制造与加工 …… 4
1.3. 聚磷腈 …… 4
1.3.1. 定义 …… 4
1.3.2. 结构 …… 4
1.3.3. 性质 …… 5
1.3.4. 制备方法 …… 6
1.3.5. 用途 …… 9
1.4. 聚硫氮 …… 10
1.4.1. 结构 …… 10
1.4.2. 性质 …… 10
1.4.3. 制备方法 …… 10
1.4.4. 溴代聚硫氮 …… 10
2. 同质链无机聚合物 …… 10
2.1. 结构 …… 11
2.2. 性质 …… 11
2.3. 制备方法 …… 11
2.4. 用途 …… 11
3. 其他 …… 12
3.1. 其他含磷聚合物 …… 12
3.2. 其他含硅聚合物 …… 12
3.3. 聚硼氮 …… 13
3.4. 聚硫 …… 13
3.5. 聚硒 …… 13
3.6. 金属配位聚合物 …… 13
参考文献 …… 13

从广义而言，无机聚合物是一极为广泛的领域；它甚至包括固态金属、离子晶体、陶瓷、硅、硅酸盐等。这些无机物以三维网状或二维层状结构的固态形式存在[1]。

聚合物科学中论及的无机聚合物系指在主链上含有碳元素以外的其他元素的聚合物。这些元素包括B，N，P，S，Si，Se等，它们以共价键相连。无机聚合物一般具有有机聚合物的弹性和塑性。

根据主链中所含元素种类，可将无机聚合物分成同质（主链由相同元素构成）和异质（主链由两种或两种以上元素构成）无机聚合物。由于异质无机聚合物的键能高于以C—C键为主链的有机聚合物（C—C键能约320kJ/mol；B—C 370；Si—O 370；B—N 440；B—O 500），而呈现优异的热稳定性[2]。

单纯的无机聚合物因具有极性主链，所含元素带有孤电子对（如N，O）或外电子层缺乏电子（如B），易于遭受其他试剂进攻，化学稳定性差。为弥补这一缺陷，常常在这些无机元素上引入有机侧链。经过有机改性的无机聚合物，如聚硅氧烷、聚磷腈已成功地作为特种材料或功能性材料使用[3]。

在无机聚合物中，最早实现工业化的是有机硅聚合物。这类高分子材料具有优异的化学稳定性、热稳定性、低温弹性、生理惰性和力学强度，已广泛用作特种橡胶、涂料、人工脏器等。

有机磷腈聚合物是近20年来发展起来的新型无机高分子材料。它除具有有机硅聚合物的特性外，尚有优良的阻燃性。聚二氯磷腈是按照人们的意愿进行分子组装及合成各类功能材料的理想高分子骨架。俄、美、日、法等国已相继建立工业化装置。

其他无机聚合物尚处于实验室研究阶段。

1. 异质链无机聚合物

最重要的异质链无机聚合物（heterochain inorganic high polymer）包括：含Si—O键的硅酸盐（见硅化合物）和聚硅氧烷（另见聚硅氧烷），含P—O键的聚磷酸

(见磷酸、磷酸盐和磷肥)，含P═N键的聚磷腈。

1.1. 聚硅氧烷[4]

聚硅氧烷有如下结构：

$$\text{+Si(R)(R')—O+}_n \qquad \text{R,R'=烷基或芳基}$$

以单键相连的聚硅氧烷为液态或高粘度流体。Si—O键长0.164nm，比硅酸盐的略长，但比Pauling以共价半径总和计算的0.183nm，或Goldschmidt以离子半径计算的0.171nm要短。Si—O键具有较高的键能（见表1），因此热稳定性高。可作为传热介质和高性能弹性体。

表1 碳、硅系键能的比较，kJ/mol(键)

Si—Si	Si—C	Si—O	C—C	C—O
180	243	373	343	293

聚硅氧烷的性质尚取决于与Si相连的R或R'的结构。当R或R'为斥电子基团，如—CH_3时，将导致Si—O—Si键的进一步极化，使链易于水解。Si—O键的特性和取代基的化学特性赋予聚硅氧烷以低的表面自由能，因此可用作脱模剂、防水剂和生物医学材料。

聚硅氧烷链有其独特的结构特征，这些特征不仅给予聚合物以实用的物理性能，而且有重要的科学意义。如：取代的硅原子和未取代的氧原子在尺寸上的巨大差异导致链的不规则断面，它影响链在本体无定形状态的堆积方式，从而，链的状态方程（如压缩性）极不正常。另外，围绕氧的骨架键角远大于围绕硅的键角，使得聚合链呈近似封闭多边形的全反式结构，它使链呈现一系列独特的构象形式。

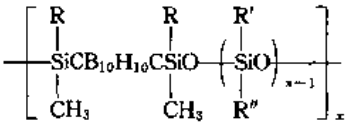
有关聚硅氧烷的性质，制造方法及用途详见聚硅氧烷。

1.2. 聚碳硼烷-硅氧烷

自60年代发现了多面体硼烷以来，人们一直致力于制备基于这种新型耐高温化合物的高分子材料。其中最有希望的就是聚碳硼烷-硅氧烷［poly (carborane-siloxanes)］。这些聚合物的出现是高弹性体研究中的重大突破[5]。

1.2.1. 定 义

聚碳硼烷-硅氧烷具有线型结构（1）。



(1)

其中，R可以是甲基、氟代烷氧基；R'，R″可以是甲基、氟代烷氧基和苯基。

碳硼烷系指分子呈多面体，含硼、氢、碳的化合物。有数族碳硼烷以一般分子式CB_nH_{n+2}，CB_nH_{n+4}，$C_2B_nH_{n+2}$存在。其中，中性的、闭合的多面体$C_2B_nH_{n+2}$（n=5和10）被用来制备碳硼烷-硅氧烷聚合物。由1,7-二碳代-闭式-十二硼烷（$C_2B_{10}H_{12}$）制备的，每个碳硼烷包含两个硅氧烷的聚合物的热稳定性和弹性综合性能俱佳，在该族聚合物中最具代表性。

这类聚合物的命名方法与硅化学所使用的方法类似。符号D代表硅原子为双官能度（即：它上面连有两个氧原子），下脚标标明硅氧烷部分的数目。

1.2.2. 性 质

(1) 转变温度 一些聚碳硼烷-硅氧烷的T_g，T_m列于表2［表中的n，R，R'及R″与（1）对应］[1,5]。

表2 碳硼烷-硅氧烷的热转变温度和稳定性

n	$CB_{10}H_{10}C$	R	R'	R″	T_g,℃	T_m,℃	700℃失重%(重量)
2	m-(85),p-(15)	CH_3	CH_3	CH_3		39.63	
2	m-(70),p-(30)	CH_3	CH_3	CH_3		47	
2	m-(15),p-(85)	CH_3	CH_3	CH_3		160～200	
2	p-(100)	CH_3	CH_3	CH_3		220	
1	m-(100)	CH_3	CH_3		25	260	20
2	m-(100)	CH_3	CH_3	CH_3	−42	90	32
2	m-(100)	CH_3	C_6H_5	CH_3	−12		5
2	m-(100)	CH_3	CH_3(33) C_6H_5(67)	CH_3	−22		5
2	m-(100)	CH_3	CH_3(67) C_6H_5(33)	CH_3	−37		5
3	m-(100)	CH_3	CH_3	CH_3	−68		45

续表

n	$CB_{10}H_{10}C$	R	R′	R″	T_g，℃	T_m，℃	700℃失重%（重量）
4	*m*-(100)	CH_3	CH_3	CH_3	−75		48
5	*m*-(100)	CH_3	CH_3	CH_3	−88		60
2	*m*-(100)	CH_3	CH_3(76)	CH_3(76)	−33	37～57	
			C_6H_5(24)	C_6H_5(24)			
2	*m*-(100)	CH_3	CH_3(67)	CH_3(67)	−25		
			C_6H_5(33)	C_6H_5(33)			
2	*m*-(100)	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	22		
1	*m*-(100)	$CH_2CH_2CF_3$			28		
2	*m*-(100)	CH_3	$CH_2CH_2CF_3$	CH_3	−29		25
2	*m*-(100)	$CH_2CH_2CF_3$	CH_3	CH_3	−12		59
2	*m*-(100)	$CH_2CH_2CF_3$	$CH_2CH_2CF_3$	CH_3	−3		69
3	*m*-(100)	$CH_2CH_2CF_3$	$CH_2CH_2CF_3$	$CH_2CH_2CF_3$	−15		78

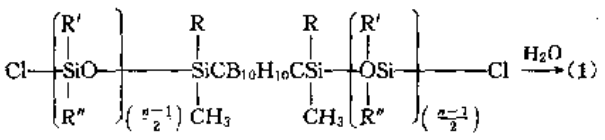
注：表中括号内数字均表示含量的摩尔百分数。

对于 R＝R′＝R″＝CH_3，*n*＝1～5 的同质系列的聚碳硼烷-二甲基硅氧烷，玻璃化温度随硅氧烷的增加而降低[6]。D_1，D_2 型聚合物有结晶熔点，在 D_2 情况下，结晶可以通过在聚合链中引入苯基来加以限制（即 R′＝C_6H_5）。这样，经苯基改性导致生成无定形体系，但 T_g 却由−42℃升至−12℃。部分苯基改性［R′为 CH_3（67），C_6H_5（33）］可调节 T_g 值处于所需要的范围[7]。D_3，D_4，D_5 型聚合物呈无定形状态，玻璃化温度分别为−68℃，−75℃和−88℃。三氟丙基改性聚合物也是无定形的，其 T_g 随 *n* 值增大而降低，随三氟丙基量增加而升高[8,9]。碳硼烷的结构对结晶温度的影响相当大，在硅氧烷部分完全相同的情况下，含 100%对位碳硼烷的聚合物结晶温度为 220℃，而含 30%对位，70%间位的结晶温度只有 47℃[5]。

（2）热稳定性　在惰性气氛中的热失重分析表明，在 400℃以上，聚碳硼烷-硅氧烷的热失重并不明显，而单纯的聚硅氧烷则急剧失重。随着硅氧烷组分的增加，聚合物热稳定性降低是可以预见的。聚合物链中苯基的存在可导致交联而减少热失重，三氟丙基则使失重加剧[5]。

1.2.3.　制备方法

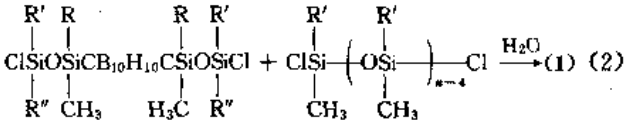
不同结构的碳硼烷聚合物可通过几条路线来制备。D_3，D_5 聚合物可由以硼烷为基础的含氯硅氧烷水解缩聚而得[10]，反应方程式如下（R，R′及 R″代表的基团同表 2）：



(2)　　(1)

试验室合成方法为：在附有搅拌器、滴液漏斗和温度计的 5L 三口瓶内加入 502.6g(1.052mol)(2)和 2100mL 乙醚。反应体系在冰浴上冷却。在搅拌条件下，于 30min 内滴加含 26.527g 水、400mL THF 的溶液。滴完后继续搅拌 30min，然后升温到 25℃，反应 30min。减压蒸除溶剂，得蜡状聚合物，mp＝30～40℃，产率为 95%。

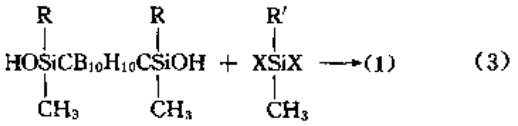
D_4，D_5，D_6 可经共水解缩聚合成[10]，反应方程式如下：



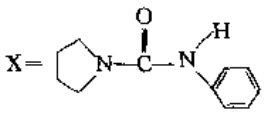
(3)　　(4)

合成方法同上所述。

D_2 可根据方程（3）制备[11]。



(5)　　(6)



方法为：将（5）在 0～10℃下，通过一固体加料管慢慢加到（6）的氯苯溶液中，至反应完全。

此外，D_2 还可由 1,7-碳硼烷直接合成。1,7-碳硼烷首先与正丁基锂反应，转变成双锂盐，然后在同一反应器中用 1,5-二氯三硅氧烷处理，即得聚合物（1）[12]，反应式如下。

$$HCB_{10}H_{10}CH+CH_3(CH_2)_3Li \longrightarrow LiCB_{10}H_{10}CLi+CH_3(CH_2)_3CH_3$$

$$LiCB_{10}H_{10}CLi+\underset{(7)}{\underset{\begin{matrix}H_3C & R & CH_3\\ | & | & |\\ ClSiOSiOSiCl\\ | & | & |\\ H_3C & R & CH_3\end{matrix}}{}}\longrightarrow\underset{(8)}{(1)} \quad (4)$$

试验室合成方法为：将硼烷和无水乙醚加入附有机械搅拌和氩气导入管的反应器内，将反应混合物冷却至冰浴温度，然后逐步滴加正丁基锂，待反应完全后，撤掉冷却浴，使反应物在室温下继续反应3h。继而将反应混合物冷却到(−10±5)℃，于2h内，滴加1,5-二氯三硅氧烷的干燥乙醚溶液，反应在−10℃，0℃各维持1h，而后在室温下反应4h。过滤反应物，聚合物用甲醇从滤液中沉淀。

方程（5）为氯化铁催化合成D_1的路线[13]：

$$\underset{(9)}{\begin{matrix}R & R\\ | & |\\ ClSiCB_{10}H_{10}CSiCl\\ | & |\\ CH_3 & CH_3\end{matrix}}+\underset{(10)}{\begin{matrix}R & R\\ | & |\\ CH_3OSiCB_{10}H_{10}CSiOCH_3\\ | & |\\ CH_3 & CH_3\end{matrix}}\xrightarrow[\triangle]{FeCl_3}(1) \quad (5)$$

典型的试验室方法为：将(9)，(10)和占反应瓶内，反应体系在油浴上加热使进行反应。聚合物粗品用二甲苯重结晶，并在150℃条件下真空干燥90min，聚合物产率为96.3%。

1.2.4. 弹性体的制造与加工[5]

（1）硫化 线形高分子量聚碳硼烷-硅氧烷胶料很容易和填料及其他添加剂一起用双辊磨或捏合机配制。在标准的二氧化硅-过氧化物配比下，它们容易被硫化。2,4,5-过氧化三甲基苯甲酸和α,α'-双特丁基过氧化二异丙基苯是较好的硫化剂。硫化反应在轻微压力下进行，后期加热至250～300℃进行辅助硫化。增强填料（如高比表面二氧化硅）和氧化稳定剂（如氧化铁）对增加力学性能和促进高温稳定性是必需的。然而，在老化研究中已表明，聚合物-二氧化硅间的相互作用对保留其性能有影响。用无定形的亲水性二氧化硅增强的样品在空气中315℃热老化150h后，延伸性迅速损失。当用三甲基硅烷将二氧化硅改性后(具疏水性)，在同样的热老化条件下，1000h后，弹性仍保持良好。

（2）性质 主要性质如下。

a. 燃烧性 碳硼烷-硅氧烷有卓越的阻燃性，氧指数很高。每百份树脂中添加30份二氧化硅的硫化胶料，其氧指数为62，而硅橡胶只有30～33。

b. 耐溶剂性 耐溶剂性能是评价高性能弹性体的重要指标。在各种溶剂中，室温下，浸泡7天，硫化碳硼烷-硅氧烷的力学性能只有微小变化，但在烃类溶剂中，溶胀严重。在骨架上引入三氟丙基可降低溶胀程度。

c. 耐水性 将硫化D_2型聚合物置于38℃，相对湿度91%的环境中14天，性能无变化。室温下，浸在水中数天和100℃下24h，拉伸强度和伸长率无明显变化。

d. 电性能 介电常数和损耗因子，对D_2和D_4硫化物体系来说，可与绝缘材料如聚硅氧烷或丁二烯-苯乙烯共聚物相比。

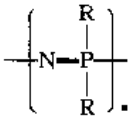
（3）用途 这类聚合物的高温性能使之可作为气相色谱中的液相。另外，可制成O型圈、密封垫以及超过300℃使用的电线包覆材料。

1.3. 聚磷腈

1897年，H. N. Stockes由六氯环三磷腈经高温聚合，首次合成了聚二氯磷腈（俗称“无机橡胶”）。这是一种非常柔顺的弹性体，但对水极不稳定，吸收潮气即可发生交联。由于其无法加工成可使用的材料而未受到重视。直至本世纪60年代，Allcock等人成功地对聚二氯磷腈中的活泼氯原子进行了有机基团全取代，解决了聚磷腈的耐水性不良的问题，这类聚合物才得到迅速发展。现已合成的具有不同化学与物理性质的有机取代聚磷腈已达三百多种，成了最大一类的无机高聚物。进入80年代，聚磷腈已由试验室研制阶段走向工业化阶段。费尔斯通(Firestone)轮胎与橡胶公司在1983年，将生产氟醇取代聚磷腈（PNF）的专利转让给乙基（Ethyl）公司，该公司以商品名“Eypel F”出售产品；除用做航天、航空及军用材料外，正推广用做一般工业材料。法国阿托化学(ATO Chimie)公司1993年建成年产数百吨的工业装置，采用缩聚方法制备聚磷腈。该公司除在其本国外，尚在包括中国在内的许多国家申请了该项技术专利。

1.3.1. 定 义

聚磷腈的骨架由交替排列的磷和氮原子组成，其分子结构通常表示为：



R可以是无机（F，Cl，Br）、有机（烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、脂肪氨基、芳香氨基）基团或有机金属单元，$n\approx15000$。但这种以隔离的单、双键表示的链结构和实际情况并不相符，结构测定表明，骨架上P，N间的键长是等长的或近似等长的[8]。

1.3.2. 结 构

与有机π共轭体系(如聚乙炔)不同的是，大多数聚

磷腈是无色的，不导电，并具有固有的骨架柔顺性。这些差异源于磷、氮原子间形成的 π 键的性质。磷腈骨架键结构可以看成是由磷用它的 $3d$ 轨道与氮用自己的 p 轨道构成 π 键，从而形成稳定激发态。这种 $d\pi-p\pi$ 键和有机 π 体系完全不同，它对分子的构型没有严格的限制。每个磷上的 5 个 $3d$ 轨道中的任一个都可以和氮的 p 轨道形成 π 键。这样，每个骨架键都可以任意旋转 360°而无能量代偿[14]。理论计算出的键的旋转位能小于 0.4kJ(0.1 kcal)[3]。

上述观点解释了磷腈聚合物的低玻璃化温度和高形变性，但不能解释其缺乏导电性和颜色。众所周知，颜色和导电性通常是和包括 π 轨道在内的低能电子的迁移相联系的，这样的迁移一般需要电子离域或贯穿许多原子的共轭，以降低 π 态的能量。但是在磷腈聚合物中，π 离域由于被每一个磷的轨道结所中断，而不能越过三个骨架原子。

磷、氮键的强极化效应使磷腈分子具有强偶极矩。磷氮单键的旋转位能很低。如聚双三氟乙醇取代磷腈的旋转位能为 3.38kJ/mol，聚二苯氧基取代磷腈为 21.8 kJ/mol[15]。

磷、氮骨架的柔顺性使得聚合物可在固态下发生结构转变。结晶聚磷腈为多晶型，并伴有介于结晶与熔体间的介晶。

1.3.3. 性　质

(1) 多重转变温度　玻璃化温度 T_g 和结晶温度 T_m 是描述聚合物热力学行为的重要参数。高分子的柔顺性通常用 T_g 来定义，它决定了在特定的使用温度下，材料是坚硬的固体还是弹性体。同时，它还是材料力学行为发生明显变化的温度标志。除了 T_g，T_m 外，许多聚磷腈还存在另一个一级转变温度 T_1，它代表着材料从晶态向介晶态转变的温度。

在已知的具有非常低 T_g 的聚合物中，聚磷腈是一类极不寻常的材料。例如：$(NPCl_2)_n$ 的 T_g 为 -66℃，$(NPF_2)_n$ 为 -96℃，以及 $[NP(OCH_3)_2]_n$ 为 -76℃，$[NP(OC_2H_5)_2]_n$ 为 -84℃，$[NP(OC_3H_7)_2]_n$ 为 -100℃，$[NP(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_2]_n$ 为 -84℃。一般来说，具有低 T_g 的聚磷腈其侧基较小（如 Cl，F，OCH_3 等），或侧基本身就非常柔顺（如 $OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ 等）[1,3]。

如果取代聚磷腈的侧基较大或不柔顺，主链的旋转运动将因空间位阻而受到限制，这时，T_g 增高。例如：$[NP(OC_6H_5)_2]_n$ 的 T_g 为 -8℃，$[NP(OC_6H_4C_6H_5\text{-}p)_2]_n$ 的 T_g 为 93℃。

芳氨基取代聚磷腈比芳氧基取代聚磷腈的 T_g 要高。如：$[NP(NHC_6H_5)_2]_n$ 的 T_g 为 91℃。比相应的 $[NP(OC_6H_5)_2]_n$ 高出近百度。

由于侧基可任意选择，因此聚磷腈构成了独立的，富有实用价值的聚合物体系。改变侧基，可以制得低温弹性体，柔顺的微晶薄膜与纤维以及高熔点玻璃。侧基的选择也影响到聚合物的溶解性、折射率、化学稳定性、导电性、非线性光学性质、疏水性和亲水性、生物医学活性等[3]。

有代表性的聚磷腈的 T_g，T_m，T_1 及其他性质列于表 3[1,3]。

(2) 热稳定性　聚磷腈的热稳定性高，能够长期经

表 3　一些磷腈聚合物的 T_g，T_m，T_1 及其他性质

分　子　式	性　　质	T_g ℃	T_1 ℃	T_m ℃
$[NP(OC_6H_4C_6H_5\text{-}p)_2]_n$	微晶，热塑性，高折射率	93		>350
$[NP(NHC_6H_5)_2]_n$	玻璃	91		
$[N_3P_3(OCH_2CF_3)_4C_5H_4FeC_5H_4]_n$①	琥珀色玻璃	61		
$[NP(OC_6H_5)(OC_6H_4C_6H_5\text{-}p)]_n$	玻璃	43		
$[NP(NHC_2H_5)_2]_n$	玻璃，溶于酸的水溶液	30		
$[NP(OC_6H_5)(OC_6H_4C_6H_5\text{-}o)]_n$	玻璃	24		
$[NP(NHCH_3)_2]_n$	玻璃，水溶性	14		
$[NP(OC_6H_4CH_3)(OC_6H_4CHO)]_n$	热塑性	11		
$[NP(OC_6H_4COOC_2H_5)_2]_n$	微晶，热塑性(膜)	7.5		127
$[NP(OC_6H_4COOH)_2]_n$	玻璃，溶于碱水	-4.7		
$[NP(OC_6H_5)_2]_n$	微晶，热塑性(膜、纤维)	-8	160	390
$[NP(OC_6H_5)(OC_6H_4C_2H_5)]_n$	弹性体	-10②		②
$[NPBr_2]_n$	坚韧材料，对水不稳定	-15		
$[NP(O(CH_2)_8CH_3)_2]_n$	弹性体	-56		
$\{NP(OCH_2CF_3)[OCH_2(CF_2)_xCF_2H]\}_n$	弹性体	-60②		
$[N_3P_3(OCH_2CF_3)_5(CH_2SiMe_3)]_n$	弹性体	-61		
$[N_3P_3(OCH_2CF_3)_5CH_3]_n$	弹性体	-63		
$[NP(OCH_2CF_3)_2]_n$	微晶，热塑性(膜、纤维)	-66	242	

续表

分子式	性质	T_g ℃	T_1 ℃	T_m ℃
$[NPCl_2]_n$	弹性体，对水不稳定	−66		−7.2 39①
$[NP(OCH_3)_2]_n$	弹性体	−76		
$[NP(OC_2H_5)_2]_n$	弹性体	−84		
$[NP(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_2]_n$	水溶性弹性体	−84		
$[NPF_2]_n$	弹性体，对水不稳定	−96		−40
$[NP(OC_3H_7)_2]_n$	弹性体	−100		
$[NP(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_2]_n$	弹性体	−105		

① 二茂铁聚合物。
② 随侧基比率变化。
③ 复杂的熔解现象。
④ 随 x 值和侧基比率变化。
⑤ 经拉伸处理的聚合物。

受150～250℃高温（随侧基结构而不同）。热重分析表明，在300℃以上才开始失重，有的聚磷腈可短时间经受540℃高温[16～18]。可以作为特种橡胶使用的一种聚膦腈$[NP(OCH_2CF_3)(OCH_2C_3F_7)]_n$在135℃和149℃加热老化1000h，其拉伸强度仍保持78%和76%[19]。几种聚磷腈的热分析结果列于表4[20]。

表4 一些磷腈聚合物的热分析结果

分子式	起始分解温度，℃
$\{NP[OC_6H_4C(CH_3)_3]_2\}_n$	364
$[NP(OC_6H_4CH_3)_2]_n$	345
$[NP(OC_{10}H_7)_2]_n$	338
$[NP(OC_6H_5)_2]_n$	334
$\{NP[OC_6H_4C(CH_3)_2C_2H_5]_2\}_n$	325
$[NP(OC_6H_4Br)_2]_n$	324
$[NP(OCH_2CF_3)(OCH_2C_3F_6CHF_2)]_n$	325

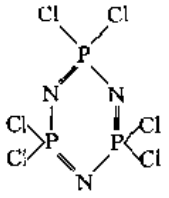
(3) 耐水和耐溶剂性 聚磷腈耐水、溶剂、油类和烃类，尤其是聚氟代烷氧基取代磷腈更为突出。例如，在125℃润滑油中，浸泡1000h后，仍能保持良好的力学性能，在温度100℃，相对湿度100%的湿气中暴露900h，其拉伸强度仍保持85%。

(4) 阻燃性 聚磷腈有优良的阻燃性，其氧指数根据侧基的不同，处于27～65，而聚氟代烷氧基取代磷腈则完全不燃烧。PVC的氧指数为47，聚苯乙烯为18。聚磷腈燃烧时发烟量低，放出的气体无腐蚀性，毒性小。因此，聚磷腈大部分为优良的阻燃剂和耐火材料。

1.3.4. 制备方法

(1) 由六氯代环三磷腈开环聚合制聚二氯磷腈。

a. 六氯代环三磷腈的合成 该化合物的结构式为：



所有制备六氯代环三磷腈的方法都包括五氯化磷的部分氨解，并生成一系列聚合度不等的环状或线型同系物。用于聚合反应的六氯代环三磷腈需经细致的分离和纯化。工业规模的制备方法是采用五氯化磷和氯化铵在惰性溶剂，如氯苯、四氯乙烷中反应，反应式如下：

$$PCl_5+NH_4Cl \xrightarrow[128\sim132℃]{C_2H_2Cl_4} (NPCl_2)_n+HCl$$

产物中$n=3\sim9$部分为环状物，$n\geqslant10$部分为线型低分子量聚合物。采用适当的反应条件，可以控制$n\geqslant10$部分的生成或将其减少到最小量。

较成熟的分离方法是将环状物和线型分子用石油醚溶解分离。环状物溶于石油醚而后者不溶。六氯环三磷腈可用减压蒸馏的方法直接分离，或先用浓硫酸将三聚体、四聚体从环体中提取出来，继而用减压蒸馏或水蒸气蒸馏分离[21～23]。

氯代磷腈的理化常数及溶解度列于表5[24]及表6。

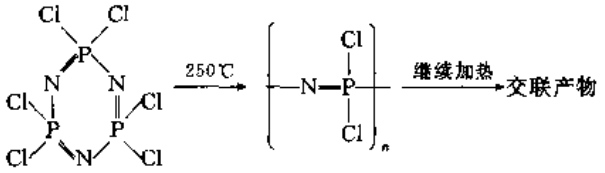
表5 氯代磷腈的理化常数

分子式	密度 g/cm³	熔点，℃	沸点，℃	
			1.7kPa (13mmHg)	101kPa (760mmHg)
$(NPCl_2)_3$	1.98	114	127	256
$(NPCl_2)_4$	2.18	123.5	188	328.5
$(NPCl_2)_5$		40.5～41	223～224.3	聚合
$(NPCl_2)_6$		90～91	261～263	聚合
$(NPCl_2)_7$		−18	289～294	聚合

表 6　氯代磷腈的溶解度，g/100g 溶剂

溶　剂	三聚体	四聚体
乙醚	46.37	12.4
二噁烷	29.55	8.23
苯	55.0	21.42
甲苯	47.3	17.8
二甲苯	38.85	13.85
石油醚	27.9	8.39
四氯化碳	38.88	16.55
二硫化碳	52.05	22.00

b. 聚合反应　六氯代环三磷腈在加热条件下开环聚合生成聚二氯磷腈。反应式为：



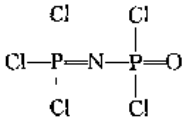
聚合反应在可加热的封闭装置中进行。试验室的聚合条件为 250℃，30h 左右。最初反应物是流动的，随着反应的进行，反应混合物变得粘稠，当反应物几乎不流动时，终止聚合反应。深度聚合将得到交联型无机橡胶。控制反应条件并使用高纯度单体，可以制得聚合度高达 15000 的线型聚合物。随条件的不同，单程转化率为 15%～70%。聚合物的纯化包括两个步骤，第一步是利用交联产物不溶于任何溶剂的性质，将线型聚合物与可能生成的交联产物用四氢呋喃、苯或甲苯等溶剂溶解分离；第二步是用戊烷、己烷或石油醚将聚合物从溶液中沉淀出来。未反应的单体和低分子量聚合物不被沉淀，易于除去。聚二氯磷腈对水和潮气不稳定[25～27]。

中等分子量的聚二氯磷腈也可由六氯代环三磷腈在三氯苯或 α-氯代萘中，经氨基磺酸或对甲苯磺酸催化聚合。含两个结晶水的硫酸钙对反应有明显促进作用。反应及后处理和前述本体聚合的操作无大区别[28,29]。

许多现象支持六氯代环三磷腈的聚合机理为阳离子开环聚合。聚合过程包括 P－Cl 键的离子化，继而形成环状或线型磷腈阳离子。这些阳离子作为阳离子引发剂进攻另外的 $(NPCl_2)_3$，导致环的开裂和链生长[3]。

(2) 由 *N*-二氯磷酰基三氯单磷腈自缩聚制聚二氯磷腈。

a. *N*-二氯磷酰基三氯单磷腈的合成　该化合物的结构式为 (11)。



(11)

其合成路线、反应条件和收率如下：

$$PCl_5+NH_2OH\cdot HCl \longrightarrow (11)(50\%)+HCl$$

$$PCl_5+PCl_3+NH_2OH\cdot HCl \xrightarrow{100℃,4h} (11)(60\%)+HCl$$

$$PCl_5+OP(OH)_2NH_2 \xrightarrow{80℃,1h} (11)(88\%)+HCl+POCl_3$$

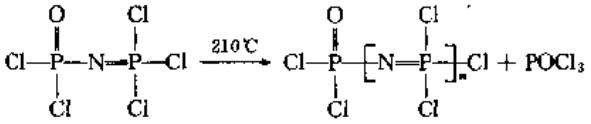
$$PCl_5+POCl_3+NH_4Cl \xrightarrow{80℃,6h} (11)(85\%)+HCl$$

$$PCl_3+N_2O_4 \xrightarrow{10℃,45min} (11)(20\%)+POCl_3+NOCl$$

$$PCl_5+(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{140℃,1h} (11)(100\%)+HCl+SO_2+Cl_2$$

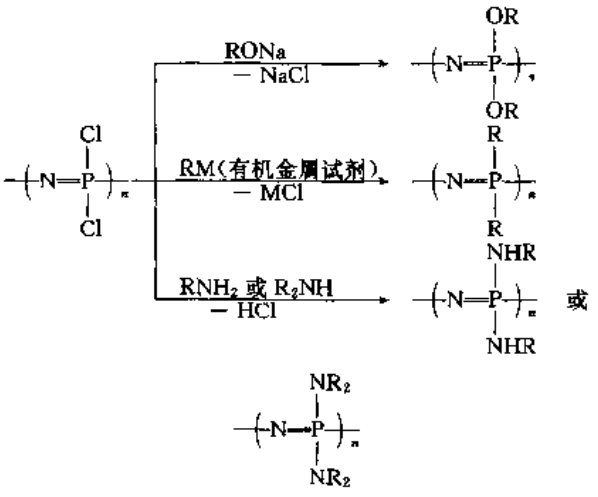
产物(11)通常是无色至金色的油状物，室温下缓慢结晶，熔点 32℃，溶于氯苯、四氯乙烷、α-氯代萘等有机溶剂，易于水解[30～32]。

b. 聚合反应　(11) 的自缩聚反应按下式进行。



可以采用本体或溶液法缩聚。以本体法为例，其方法为：在附有搅拌及蒸馏冷凝装置的反应器中加入适量单体，反应体系保持干燥，控制反应温度使生成的 $POCl_3$ 不断馏出。待反应物基本不流动时，停止反应。用四氢呋喃或其他溶剂溶解，供合成有机取代聚磷腈之用。所用反应装置要求搅拌系统有较大的功率并能产生较大的剪切力，以使后期反应体系能保持均匀状态[30～32]。

(3) 聚有机取代磷腈的合成　聚二氯磷腈中的氯极为活泼，可被各种亲核试剂取代，生成三大类品种繁多的聚有机取代磷腈。合成路线如下式[3]：



a. 聚烷氧基或芳氧基 (OR) 取代磷腈的合成 (以双 β-萘酚取代聚磷腈为例)[33]　在附有搅拌及回流冷凝装置的反应器中加入 β-萘酚、四氢呋喃，于搅拌下逐渐加入切碎的金属钠，回流反应 2h，制得 β-萘酚钠盐。然后将低于理论量 10%的聚二氯磷腈的四氢呋喃溶液在

60℃下缓慢加入β-萘酚钠的四氢呋喃悬浮液中，在回流状态下反应数小时。将反应物冷却、倾出，在搅拌下用水沉淀出聚合物。聚合物经水洗后再次溶于四氢呋喃中，反复沉淀操作，至无氯离子检出。最后将沉淀出的聚合物进行干燥。

b. 聚氨基取代磷腈的合成（以聚双苯氨基取代磷腈的试验室合成为例）[34] 将聚二氯磷腈溶于苯中，然后将其加到由苯胺和四氢呋喃配制的溶液中。该混合物在回流状态下反应48h，然后在25℃下放置7日。滤除生成的沉淀物，之后，将滤液逐渐加入无水乙醇中，沉淀出聚合物。得到的白色纤维状聚合物，再经反复溶解和沉淀处理以除去包含的氯化钠及其他杂质。

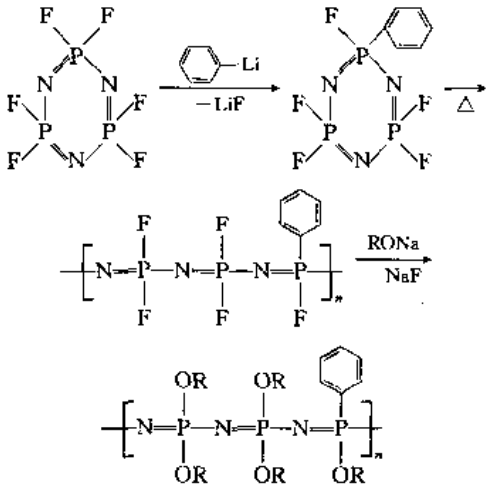
c. 聚烷基或芳基取代磷腈的合成（以聚苯基、三氟乙氧基混合取代磷腈的试验室合成为例）[35] 将新制备的苯基锂乙醚溶液滴加到聚二氯磷腈的甲苯溶液中，滴加温度维持在－20℃，滴完后在此温度下继续反应1h。然后将三氟乙醇加入反应体系，以破坏未反应的苯基锂。再缓慢加入三氟乙醇钠的四氢呋喃溶液，该反应混合物在回流状态下过夜。反应产物用稀盐酸沉淀，再将其溶于四氢呋喃中，然后用水和苯沉淀各两次，以纯化之。所得聚合物含有的苯基取代基为5%。过多的引入苯基取代基将导致主链断裂而降低聚合物分子量。

聚二氯磷腈在苯、甲苯或四氢呋喃中可以快速、完全地与诸如三氟乙醇钠这样的亲核试剂反应，从而制得聚有机取代磷腈。生成的氯化钠从反应液中沉淀促进了反应进程并使之完全。有空间位阻的烷氧基和芳氧基取代氯时需要强化反应条件，如提高温度和延长反应时间。但氯的取代程度也很难达到完全。氨基取代氯的反应和上述情况类似。如用二乙胺和 $(NPCl_2)_n$ 反应，即使前者过量，每一个磷上也只能有一个氯被取代。然而，剩下的氯却仍可以和一个空间位阻小的亲核试剂反应。这一原理可被用来制备在同一主链上带有不同取代基的聚合物。

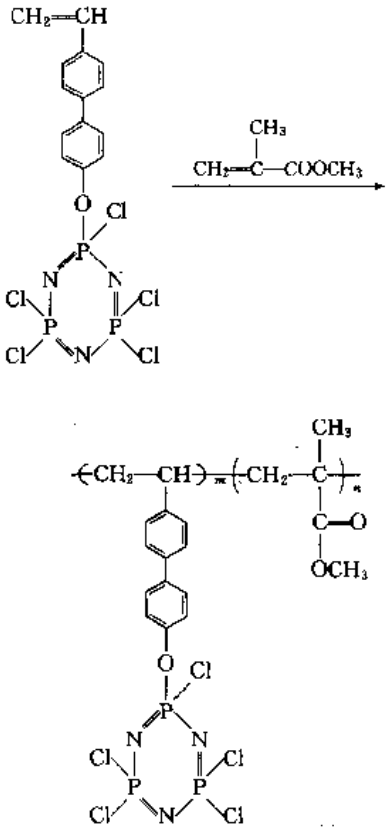
有机金属化合物，如格氏试剂或有机锂试剂，和聚二氯磷腈的反应是一个较为复杂的过程。例如：$(NPCl_2)_n$ 与 RLi 或 RMgX 反应通常沿循两个同时发生而又相互对立的路径，即：在R取代氯的同时，造成主链磷氮键的断裂。主链断裂反应依赖于有机金属分子对主链氮原子的配位作用，任何加强这种配位作用的聚合物结构都将促进骨架的断裂。当烷基或芳基取代 $\leftarrow N=PCl_2\rightarrow_n$ 上的氯原子后，使得氮原子上的电子云密度增加，配位作用加强，造成键的断裂。

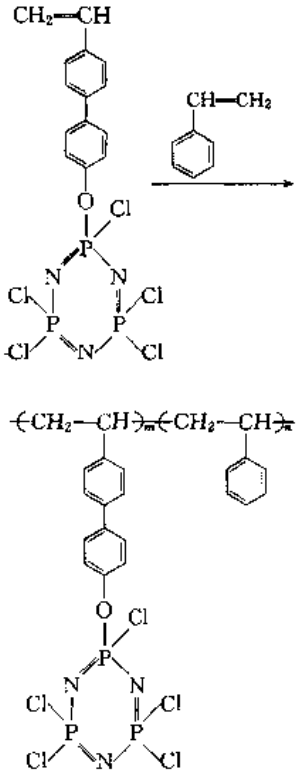
由于氟原子比氯原子有更强的拉电子效应，如果用 $\leftarrow N=PF_2\rightarrow_n$ 和苯基锂反应，在相当宽的取代范围内，链断裂反应都可被遏制。$\leftarrow N=PF_2\rightarrow_n$ 可由 $(NPF_2)_3$ 经开环聚合制备。单体 $(NPF_2)_3$ 由 $(NPCl_2)_3$ 与NaF反应获得。一项十分有用的用来合成聚混合取代磷腈的技术是先将具有强拉电子效应的有机基团，如三氟乙醇引入聚合链，剩余的氯或氟原子再被有机金属化合物取代，这样将不会导致主链断裂。

如果用有机金属化合物与之反应，以有机基团部分取代 $\leftarrow N=PCl_2\rightarrow_3$ 或 $\leftarrow N=PF_2\rightarrow_3$ 中的Cl或F原子，然后再经开环聚合制备聚烷基、芳基取代磷腈，可避免链的断裂。这一反应路线如下：



另有报道[36]，聚有机取代磷腈也可以在其单体已被有机基团部分取代后，再经聚合而制备另一类型的聚合物。但取代度一般不能大于3，否则难以聚合。这一方法对合成以氯代三聚磷腈为侧链，有机元素为主链的一类聚合物十分有用。例如：



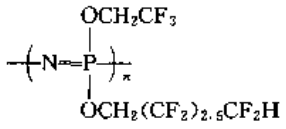


所得聚合物具有很好的阻燃性。单体由六氯代环三磷腈经芳氧基单取代制得。

1.3.5. 用　途

聚磷腈特种橡胶和阻燃材料已在工业上得到发展。研究工作主要致力于那些可制取体积小，附加值高，具有各种功能的器件的材料[34]。

（1）特种橡胶　聚烷氧基取代磷腈都有非常低的 T_g，但这些聚合物的热稳定性差，限制了它们的应用。60年代中期研制的聚氟醇取代磷腈，在玻璃化温度和热稳定性方面都能极好地满足特种橡胶的要求[35]。随着侧基结构的调整，其性能日臻完善。已经商品化的聚合物具有如下结构[36]：



取代基中尚含有约 1% 的邻烯丙基苯氧基，其双键可用过氧化物交联或用硫固化。该聚合物可在 −60～+175℃ 的范围内作为橡胶使用，耐溶剂、阻燃，可制成密封件、垫圈、输油软管和减震器[37,38]。

（2）阻燃材料　聚磷腈含有较高含量的磷和氮、有的还含有卤素，具有较高的氧指数，显示优良的不燃性和阻燃性，因而广泛用做各种防火材料和自熄性材料。如聚氟代烷氧基、溴代烷氧基取代磷腈，可用于塑料、纺织用纤维、纸张、木材的阻燃处理。

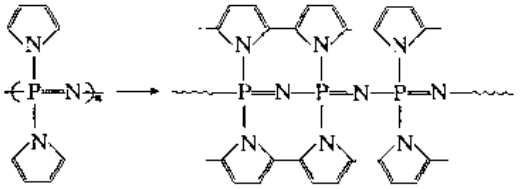
以聚二芳氧基取代磷腈为基料、加入填充剂、交联剂和发泡剂的混合组分，通过发泡和在 150～200℃ 下硫化 10～60min，可制得密度为 0.06～0.16g/cm³ 的耐火泡沫塑料。这类泡沫塑料具有耐水性，无毒，强度高，密度低，在飞行器和船舶上很有应用前途[39]。

（3）分离膜　根据尺寸大小和极性将不同分子进行分离的膜分离技术已变得越来越重要。工业上需要的分离膜要有好的耐溶剂性和耐化学药品性。聚氟代烷氧基、芳氧基取代磷腈是膜分离领域中特别符合需要的两种材料[40]，其主要用途是从空气中富集氧气[41]，净化酸气[42]分离醇的混合物[43]，以及各种有机化合物和离子[44]。

（4）聚合物导体　磷腈聚合物的导电能力来自取代侧基。

a. 离子导体　将聚乙二醇低聚物接枝到磷腈骨架上，可以得到 70℃ 时电导率达 10^{-3}S/cm 的离子导体，掺杂剂一般为银盐和锂盐，用于可充电电池，充放电循环达 1000 次。碘掺杂的聚二（*N*-二甲氨基-4-苯氧基）磷腈的室温电导率达 10^{-4}S/cm[45,46]。

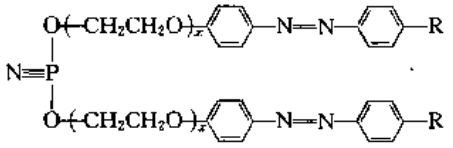
b. 半导体　聚二吡咯取代磷腈经电化学氧化，无需掺杂即可作为半导体材料[47]。反应式如下：



c. 光导体　聚 β-萘酚取代磷腈经三硝基芴酮掺杂，可制得光导性能最好的聚合物光导材料。这是因为在辐照条件下，磷腈结构有利于萘酚基团的取向[48]。

（5）液晶聚合物　P—N 骨架的柔顺性使侧基运动有较大的自由度。这有利于侧链液晶的合成。已经合成出有间隔基[49]和无间隔基侧链液晶[50]。

该种液晶聚合物的结构式示例如下：



$x=1\sim3$，R=OCH_3，n-C_4H_9

（6）高分子催化剂　由于 P—N 链的柔顺性，特别使之适用于制造催化剂载体，因为它很少损失侧基的催化活性。催化活性侧基或直接和主链相连，或中间引入一间隔基团。4-羟基二苯甲酮取代聚磷腈是一种不溶于任何溶剂的聚合物，将其粉末悬浮于反应体系中，可给出高的光引发活性[51,52]。

（7）生物医学材料　合成具有生物学惰性及水不溶性的磷腈聚合物，主要集中在聚氟代烷氧基磷腈和聚芳基磷腈，可用来制造人工心脏瓣膜、人造血管、假牙、人

工皮和其他代用器官[53]。

将磺胺嘧啶、止痛剂（2-氨基-4-皮考林）、利尿剂、抗菌剂、麻醉剂（普鲁卡因），以及多巴胺等连接在聚磷腈上，有利于药物进入体内特定位置及控制药物释放[54]。

1.4. 聚硫氮

聚硫氮［poly (sulfur nitride)，polythiazyl］由非金属元素硫和氮交替排列构成，其分子式通常表示为：

$$(SN)_x$$

S—N 键与 S═N 键基本等长，它相当于预期的单、双键长的中间值。

1910 年，F. P. Burt 首次合成了聚硫氮 $(SN)_x$。1950 年，M. B. Goehring 宣布聚硫氮是一种导体，其后，M. M. Labes 报道了在液氦温度下，聚硫氮是一种金属。1975 年，R. L. Geent 等发现在 0.26K 温度下，该聚合物为超导体。同年，A. J. Heeger 等制取了足以用 X 射线研究其结构的晶体，并提出了导电机制。

1.4.1. 结 构

聚硫氮是一种高度结晶的聚合物，这有利于结构分析，但却防碍了分子量测定。从构型上看，其分子链几乎为平面型曲轴状排列。S—N—S 键角为 119.9°，N—S—N 键角为 106.2°。电镜分析表明，其单晶是由平行于长轴方向的层状纤维组成，它们非常柔软并有延展性，具金色的金属光泽。结晶可机械分离，呈长纤维状，具有高度的各向异性并易沿长轴方向断裂。X 射线分析显示，每个聚硫氮单晶晶胞由 4 个 (SN) 单位构成，$a=0.4153$，$b=0.4439$，$c=0.7637$nm，$\beta=109.7°$，单晶密度 $d_c=2.30$ g/cm^3。内部链距为 $S(a)-N(a)=0.1593$，$S(a)-N(b)=0.1628$，$S(a)-S(b)=0.2789$，$N(a)-N(b)=0.2576$，$S(a)-N(c)=0.2864$nm[1]。

1.4.2. 性 质

（1）稳定性 聚硫氮在惰性气氛中稳定，但当温度高于 140℃时，也会分解成 S，N 和低分子量聚硫氮。它易被氧化，从而失去最重要的导电性质[55]。

（2）电性能 聚硫氮在室温下平行于纤维方向的电导率与汞相近，为 3700S/cm，50K 时，显示金属铁的导电性，0.26K 时变成超导体。聚硫氮的导电性是源于沿主链的电子离域和结晶状态下的高度有序链排列[56]。

1.4.3. 制备方法

聚硫氮由 S_4N_4 经热分解成 S_2N_2，继而由固态聚合反应而制得。S_4N_4 为八元环状四聚体（晶体），178℃升华，有爆炸倾向；由 NH_3 与 S，SF_2 或 SCl_2 反应制备。

纯 $(SN)_x$ 的制备 于 85℃，减压下，将固态 S_4N_4 变成蒸气并通过 220℃的银棉，生成的 S_2N_2 经液氮冷凝管冷凝为固体，然后再使之从冷凝管中慢慢升华到一个冷阱的矩形壁上，该冷阱浸于 0℃的冰水浴中。S_2N_2 形成结晶后，将冷阱温度升到室温。在聚合过程中，起始为无色单斜晶体的 S_2N_2 立即转变成深蓝黑色，并成为顺磁体。几小时后，变成明亮的金黄色反磁体。该晶体须在 75℃减压条件下保持 2 天，以除去未聚合的 S_2N_2。

反应机制被认为包括环的开裂，生成的两个原子团与近邻的两个同样的原子团相结合而并入晶体。由于升华步骤包括在聚合反应过程中，取向附生链增长过程已引起人们相当的重视，这里，聚合反应可以在已知或可控表面上进行。

$(SN)_x$ 的热裂解温度大约为 150℃，生成非常活泼的气态 S_4N_4 异构体。当该异构体与室温固体表面接触时，再自然聚合成金色的 $(SN)_x$ 膜[57]。

聚硫氮可在水中用做电极材料[58]。

1.4.4. 溴代聚硫氮

溴代聚硫氮的近似分子式为 $(SNBr_y)_x$，它为晶体结构，纤维状，密度为 2.67g/cm^3。X 射线研究表明晶体中有较大的结构缺陷。

溴代聚硫氮的平均电导率当平行于纤维方向时为 3.8×10^4S/cm，垂直于纤维方向为 4S/cm；4.2K 时的电导率是室温时的 90 倍。

溴代聚硫氮由 $(SN)_x$ 在室温条件下与 8kPa 的溴蒸气反应制备。起初生成带有光亮蓝紫色调的有光泽黑色结晶 $(SNBr_y)_x$，该结晶在减压条件下保持 30min 即得最后产品[3]。

类似聚磷腈结构的有机取代聚硫氮还在研制，主要目的在于解决聚硫氮合成中的爆炸危险性和使用中对空气的不稳定性。

2. 同质链无机聚合物

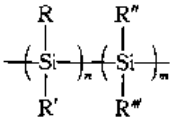
仅有少数元素能形成高分子量的同质链无机聚合物 (isochain inorganic high polymer)，它们是硅、硫、硒、磷等。本文以聚硅烷为例介绍如下。

1949 年，C. A. Burkhard 首次清楚地描述了硅烷聚合物，聚二甲基硅烷 $(Me_2Si)_n$。该聚合物高度结晶，不溶于任何溶剂而难于加工，因此在其后的相当长时间内没有受到重视。尽管如此，世界上仍有少数试验室在开展这方面的基础研究工作。1968 年，M. Kumada 等发现线型或环状聚硅烷有强的紫外吸收谱带，而且随着链中硅原子数的增加，其强度也增加，并向长波段移动。这一现象表明，在 Si—Si 键中有电子离域效应。1975 年，Yajima 发现在高温条件下，$(Me_2Si)_n$ 或它的环状体 $(Me_2Si)_6$ 可以转变为碳化硅。这一发现已由 Nippon Carbon 公司用

于生产碳化硅纤维。70 年代末，随着可溶性硅烷的出现，这一领域的研究工作得以快速发展。

聚硅烷（polysilane，polysilylene）的骨架完全由硅原子构成，在结构上与同质有机聚合物，如聚烯烃相似，而和其他无机高聚物，如聚硅氧烷、聚磷腈不同。由于聚硅烷的主链由 Si—Si 键连接，从而导致了大范围的电子离域现象发生。其结果是聚硅烷在电和光化学行为上有其独特的表现。许多技术上的应用都源于这种聚合物主链上的不寻常的 σ 电子运动。

聚硅烷主链具有如下结构：



其中侧基 R，R′，R″，R‴可以是 H，烷基，芳基，取代芳基，Me_3Si，二茂铁基等。它们可以是相同的或不同的基团。

2.1. 结　构

聚硅烷同质聚合物当所有侧基都相同时，由于可通过每一个硅原子形成平面对称结构，而不呈现空间立构效应；但当每一个硅上带有两个不同的基团时，则可形成空间立构中心。根据相邻侧基的相对位置，聚硅烷具有全同、间同、无规空间异构体。^{29}Si NMR 技术常用于聚硅烷空间异构的研究[59]。

聚硅烷共聚物存在序列分布问题。已合成出 AABAAB-和 ABAB-型全有序共聚物。

2.2. 性　质

聚硅烷的性质如同聚磷腈一样，极大地依赖于取代侧基，不同取代基的聚硅烷性质各异，它们可以是高度结晶的不溶体，也可以是半晶的柔顺固体，直至玻璃态无定形材料和橡胶弹性体。

（1）稳定性　烷基取代的聚硅烷在 300℃时是稳定的，常温时，对氧呈惰性，对水有中等程度的敏感性。氢取代聚硅烷对氧敏感，于室温下空气中可自燃。聚硅烷在紫外线照射下降解[60]。

（2）结晶性　某些聚硅烷高度结晶，以致不溶、不熔。结构对称性降低，可导致结晶性减弱。结晶度下降的另两项因素是取代基链增长和主链为共聚型[3]。

（3）溶解性　低分子量聚二甲基硅烷是可溶的，高分子量的不溶于普通溶剂，但在 200℃以上，变为可溶[61]。二甲基硅烷-甲基乙基硅烷共聚物不溶于辛烷，二甲基硅烷-甲基苯基硅烷共聚物依其序列分布的变化由部分溶解至全部溶解于辛烷[62]，聚二苯基硅烷在普通溶剂中不溶[63]。

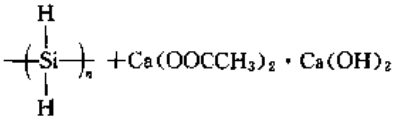
（4）导电性　纯聚硅烷是绝缘体，电导率$<10^{-12}$ S/cm。用氧化剂如 AsF_5，SbF_5 或 H_2SO_4 处理，可使其具导电性，电导率达半导体的上限[64]。聚硅烷还显示光导性，在电子照相中是优异的电荷转移材料。在典型的电荷转移试验中，电荷在聚合物膜表面的光活性层（如：硒）上生成，并在外电场作用下，通过聚合物膜[65,66]。

（5）液晶性质　带有不同烷基取代基的聚硅烷在一定温度下都显示类似介晶相的液晶性质。例如 $[(n\text{-Bu})Si(n\text{-Hex})]_n$，−30℃时，经历一部分结晶的转变，此后，至 200℃，具双折射性，X 光衍射显示出由柱状液晶相组成的六角晶格[67]。

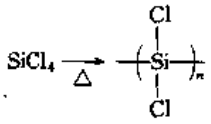
2.3. 制备方法

聚硅烷，Si_nH_{2n+2}，由酸和金属硅在惰性气氛中反应制备，收率很低。冰醋酸和硅化钙反应可制得高分子量聚硅烷[60]，反应式如下：

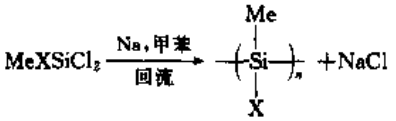
$$CH_3COOH+Ca_2Si \xrightarrow[H_2O]{O_2}$$



聚二氯硅烷由用惰性气体稀释的四氯化硅通过 1000～1100℃的热管制备[68]，反应式如下：



有机取代聚硅烷可由二卤代有机硅经缩聚反应制备，反应式如下：



X＝苯基，p-甲苯基，2-苯基乙基，正丙基，正丁基，正己基，正十二烷基，环己基

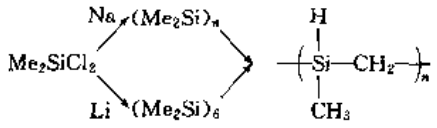
将新分馏过的二卤代硅烷单体和甲苯按 1∶4 重量比投入反应器，在回流状态下，缓慢加入分散钠（可得高分子量聚合物），至反应完全。反应中应避光。反应物用异丙醇沉淀（异丙醇∶甲苯＝10∶1），继而将沉淀物溶于甲苯，用水洗涤甲苯溶液以除去氯化钠。聚合物得率为 10%～60%。

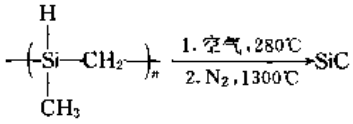
混合二甲基和乙基甲基二氯硅烷，二甲基和甲基丙基二氯硅烷，与分散在热辛烷中的金属钠反应，可制得相应的共聚物。$\overline{M}_n$ 的范围为 25000～50000[62]。

2.4. 用　途

（1）作为碳化硅陶瓷的母体　聚硅烷热裂解得碳化

硅[69]。在这一过程中，首先由 Me_2SiCl_2 合成 $(Me_2Si)_n$ 或环状低聚物 $(Me_2Si)_6$，然后加热到一定温度。反应式如下：





（2）作为感光树脂　聚硅烷是有用的感光材料，因为它们可为紫外光降解；消光系数和最大吸收波长均随曝光时间增长而减少。作为正型感光材料，二烷基聚硅烷一般比烷基、芳基取代或二芳基取代者好，因为前者在光解时不伴有交联发生[70]。聚硅烷在高能 X 射线区也具有作为感光材料的前景[71]。

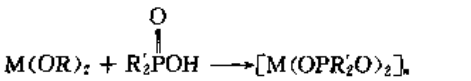
3. 其　他

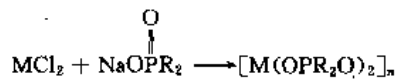
此处给出的无机聚合物一般均未商品化，尚处于基础研究阶段。

3.1. 其他含磷聚合物

元素磷自身存在于几种聚合物形式之中。在高压、高温条件下，白色的 P_4 四面体分子可以转变成其他的变形体，首先变成红色，继而紫色，然后黑色。这些现象对应着聚合度的增加。但是这些聚合物由于支化和环的形成而难于表征。它们的结构接近石墨，呈良好的导电性[72]。

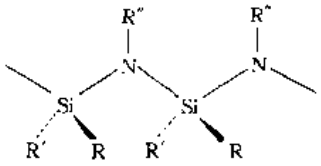
类似于其他重要的无机高聚物，磷主要以与其他元素结合的形式存在于聚合链中，如果其比例过大，则造价和对氧化水解的敏感性较高，极为不利。而较小量的磷却很有益处，它可赋予聚合物以阻燃性，对金属的粘合能力及粘合离子的特性。因此，它们广泛用于阻燃纤维、胶粘剂和离子交换树脂。具有这些用途的聚膦酸金属盐由相应的金属化合物与膦酸 [RR′P(O)OH] 反应制备，典型合成按下列方程式进行[73]：





3.2. 其他含硅聚合物

尚未被开发的最重要一类含硅聚合物是聚硅氮[74]，其结构如下（Si 处于正四面体的中心，R′…表示该基团在其后面，　R— 表示在其前面）：



这些聚合物或其母体，一般由有机取代氯硅烷与氨或胺反应制备，其反应式如下：

$$R_3SiCl + R'_2NH \longrightarrow R_3SiNR'_2 + R'_2NH_2^+Cl^-$$

也可由碱金属或过渡金属催化脱氢偶合反应制备，反应式为：

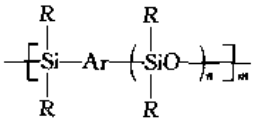
$$R_3SiH + R'_2NH \longrightarrow R_3SiNR'_2 + H_2$$

相应的聚合物可用以上反应原理制备，例如：

$$CH_3NH_2 + H_2SiCl_2 \longrightarrow \{H_2SiNCH_3\}_n + HCl$$

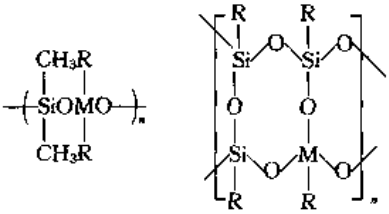
其分子量在 10^3 范围内。这种低聚物可用于过渡金属催化脱氢偶合反应制备高分子量聚合物。

聚亚芳基硅氧烷是具有下述结构的一类含硅聚合物[75]：

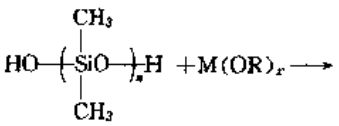


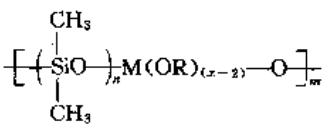
—R_2SiAr—引入硅氧烷骨架导致 T_g 的升高，并增加热稳定性和耐水解的能力。

骨架中含金属原子的聚硅氧烷结构以含四价金属原子为例，为[76,77]：

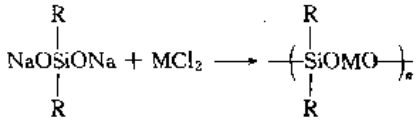


此外，M 还可以是 Mg，Al，Ti，Sn，B，Ni，As，Sb，Pb 等。一些反应可用于制备聚金属硅氧烷，例如，二羟基硅烷与金属烷氧化物反应，给出线型聚合物，反应式如下：





金属氯化物与二硅烷酸二钠反应，得金属硅氧烷聚合物：

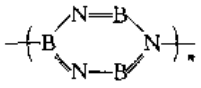


文献中报道的金属硅氧烷聚合物或者为线型，或者为交联型。某些聚合物易于表征，某些则较难。一般来说，这类聚合物的热稳定性和耐水解性不如通常的聚硅氧烷。

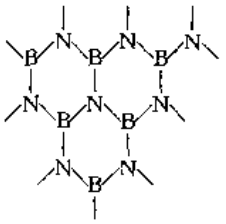
3.3. 聚硼氮

笼型十硼烷与二胺共聚给出高分子量聚合物。由此生成的纤维可以被裂解，产物大部为 BN。

聚硼氮是不稳定的非支化型聚合物。它由一种稳定的环状单体环三硼氮聚合而成。这类聚合物直到 500℃都是稳定的，但不耐水解。最大的用途是做硼氮陶瓷的母体[78]，一个相关的聚合物是聚环三硼氮(polyborazylene)，它的结构类似于聚亚苯基，结构式如下：

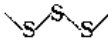


聚硼氮(borazon)可由硼砂($Na_2B_4O_7$)和氯化铵于1000℃下制备[72]。结构式如下：



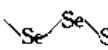
它有类似于石墨的平面结构，可转变成立方的，类金刚石结构。它耐水解和氧化，硬度可与金刚石相比[79]；可在2000℃高温下使用，主要用做难熔材料、磨料或绝缘体。

3.4. 聚硫

该聚合物是全无机的。它可由八元环正交型硫开环聚合制得。聚硫有最简单结构  ，所有的链原子都是等同的，且无取代侧基。S—S 键长 0.206nm(2.06Å)，键角 106°，分子内旋转位垒大约为 41.84kJ/mol(10kcal/mol)，硫原子的范德华半径为 0.18nm(1.8Å)，在结晶态中，硫链呈螺旋状[80]。

在任何情况下，如果聚合形式的元素硫被淬火，它将变成玻璃态固体，当温度超过它的玻璃化温度(−30℃)时，则变成高弹性体[79]。而将弹性体交联成网状结构的尝试尚未获得完全成功。该聚合物不稳定，逐渐结晶，最终完全逆转成八元硫环。

3.5. 聚硒

硒以环八聚体形式存在，它可以重排成长聚合链  ，键角为 104°，键长 0.234nm(2.34Å)，范德华半径 0.19nm(1.9Å)，链很柔顺，有较低的玻璃化温度。结晶中的聚合链呈螺旋状。分子内旋转位垒与聚硫大体相等[80]。

3.6. 金属配位聚合物

在这类聚合物中，配位存在于聚合链的有机基团与金属原子之间。这种配位能导致金属原子作为聚合物主链的侧基，或侧基的一部分，或骨架整体的一部分。一个简单的例子是聚乙烯基吡啶$+CH_2CHC_5H_4N+_n$，其中的氮原子上有可供配位的孤电子对。再一个例子是聚合物侧链为阴离子，它可以和金属阳离子配位。

对于以配位金属原子为部分骨架的聚合物研究较多。金属原子比较典型的有铜、镍、钴。与金属原子连接的氧、碳原子提供配位键所需要的电子。这种类型的聚合物通常是不稳定的。特别是具有中等分子量物种的不溶性为一大问题。另外，配位造成链的积聚，并且配位体与小分子，如溶剂分子的交换反应还使得链发生断裂。但是，在某些有利的情况下，分子内配位足可以提供聚合物进行通常的纺织和压膜过程所需要的强度[55]。

该类聚合物的详细介绍可参见金属有机聚合物。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 13, pp. 389～412, 1980.

[2] Elias, H. G., "Macromolecules", vol. 2, pp. 1113～1131, Plenum Press, New York, 1977.

[3] Mark, J. E., Allcock, H. R., West, R., "Inorganic Polymers", Prentice Hall, New Jersey, 1992.

[4] Clarson, S. J., Semlyen, J. A., "Siloxane Poly-mers", Prentice Hall, New Jersey, 1991.

[5] Peters, E. N., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 28 (1984).

[6] Roller, M. B., Giuham, J. K., *Polym. Eng. Sci.*, **8**, 567 (1974).

[7] Peters, E. N., Kawakami, J. H., Kwiatkoski, G. T., McNeil, D. W., Hedaya, E., *J. Polym. Sci., Polym. Phy, Ed.*, **15**, 723 (1977).

[8] Scott, R. N., Knollmueller, K. D., Hooks, H., Sieckbaus, J. F., *J. Polym. Sci., A-1*, **10**, 2303 (1972).

[9] Peters, E. N., Stewart, D. D., Bohan, J. J., Moffitt, R., Beard, C. D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 973 (1977).

[10] Knollmueller, K. O., Scott, R. N., Kwasmik, H., Sieckhaus, J. R., *J. Polym. Sci., A-1*, **9**, 1071 (1971).

[11] Peters, E. N., Hedaya, E., Kawakami, J. H., Kwiatkowski, G. T., McNeil, D. W., Tulis, R. W., *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 14 (1975).

[12] Peters, E. N., Stewart, D. D., *J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.*, **17**, 405 (1979).

[13] Papetti, S., Schaeffer, B. B., Gray, A. P., Heying, T. L., *J. Polym. Sci., A-1*, **4**, 1623 (1966).

[14] Allcock, H. R., *C & EN*, **22**, (1985).

[15] Allen, R. W., Allcock, H. R., *Macromolecules*, **9**, 956 (1976).

[16] Allcock, H. R., Moore, G. Y., Cook. W. J., *Macromolecules*, **7**, 571 (1974).

[17] Allcock, H. R., Cook, W. J., *Macromolecules*, **7**, 284 (1974).

[18] Allen, G., Lewis, G. J., Todd, S. M., *Polymer*, **11**, 44 (1970).

[19] Vicic, J. C., Reynard, K. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3185 (1977).

[20] 徐师兵、郑福安、杨永刚，高等学校化学学报，**15** (11)，1730 (1994)。

[21] 徐师兵、郑福安、杨永刚，吉林大学自然科学学报，**4**，104 (1994)。

[22] 藤肇秀、茂原鳴雪，工業化学雑誌，**66** (5)，96 (1963).

[23] Gimblett, F. G. R., *Plastics Inst. Trans.*, **28**, 65 (1960).

[24] 郑福安，吉林大学自然科学学报，2，119 (1992)。

[25] Audrieth, L. E., Steinman, R., Tay, A. D. F., *Chem. Rev.*, **43**, 109 (1943).

[26] Allcock, R. E., *Science*, **193**, 1214 (1976).

[27] Singler, R. E., Schneider, N. S., Hagnauer, G. L., *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 321 (1975).

[28] Mujumdar, A. N., Young, S. G., Merker, R. L., Magill, J. H., *Macromolecules*, **23**, 14 (1990).

[29] 郑福安、林志宏，高等学校化学学报，**13** (11)，1469 (1992)。

[30] Heloui, M., Jaeger, R. D., Puskaric, E., Heubel, J., *Macromol. Chem.*, **183**, 1137 (1982).

[31] FR Demand 9001690 (1990), Chambrette, J. P., Morin, D., Orozco, J. L., Potin, P..

[32] Emsley, J., Moore, J., Udy, P. B., *J. Chem. Soc.*, (A), 2863 (1971).

[33] Singler, R. E., Laliberte, B. L., Matton, R. W., *Inorg. Synth.*, **6**, 83 (1960).

[34] Allcock, H. R., Kugel, R. L., *Inorg. Chem.*, **5** (10), 1716 (1966).

[35] Allcock, H. R., Chu, C. T. W., *Macromolecules*, **12** (4), 551 (1979).

[36] Kenzo Inoue, Hajime Nakamura, Satoru Ariyoshi, Masataka Takagi, Teiichi Tanigaki, *Macromolecules*, **22**, 4466 (1989).

[37] Potin, P., Jaeger, R. D., *Eur. Polym. J.*, **27** (4/5), 341 (1991).

[38] Vicic, J. C., Reynard, K. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3185 (1977).

[39] Thompson, J. E., Wittmann, J. W., Reynard, K. A., "Open-cell Fire Resistant Foams", Contract no. NAS 9-14717, April 1976, NTIS N76-27424.

[40] US 4728345 (1988), Murphy, M. K..

[41] JP 63/256118 (1987), Kamo, J., Tomita, N., Uchida, M..

[42] US 4710204 (1987), Kraus, M. A., Murphy, M. K..

[43] US 4749487 (1988), Allen, C. A., McCaffrey, R. R., Cummings, D. G., Grey, A. E..

[44] US 4783202 (1988), Kraus, M. A..

[45] Abraham, K. M., Alamgir, M., Reynolds, R. K., *J. Electrochem.*, **136**, 3576 (1989).

[46] Yamada, S., *R & D*, **5** (Nov.), (1988).

[47] Bowmer, T. N., Chichester, S. V., Haddan, G. C. in "A. C. S. Symp. Ser.", vol. 360, p. 296, American Chem. Society, Washington, D. C., 1988.

[48] Marco, P. G. D., Giro, G., Lora, S., Gleria, M., *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **118**, 439 (1985).

[49] Kim, C., Allcock, H. R., *Macromolecules*, **20**, 1796, 2596 (1989).

[50] 林志宏、郑福安，《全国高分子年会论文集》，中国，长春，1992年。

[51] Allcock, H. R., Desorcie, J. L., Riding, G. H., *Polyhydron*, **6**, 119 (1987).

[52] Gleria, M., Minto, F., Flanigni, L., Bortolus, P., *Macromolecules*, **20**, 1766 (1987).

[53] Allcock, H. R., *Polym. Symp.*, **70**, 71 (1983).

[54] Allcock, H. R. et al., *Macromolecules*, **14**, 1616 (1981).

[55] Allcock, H. R., Lampe, F. W., "Contemporary Polymer Chemistry", 2nd ed., chapt. 9, Prentice Hall, NJ, 1990.

[56] Greene, R. L., Gill, W. D., Azevedo, L. T., Clark, W. G., Deutscher, G., *Lect. Notes Phys.*, **65**, 603 (1977).

[57] Labes, M. M., Love, P., Nichols, L. F., *Chem. Rev.*, **79**, 1 (1979).

[58] Nowak, R. J., Kutner, W., Mark, H. B., *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 232 (1978).

[59] Randall, J. C., "Polymer Sequence Determination", pp. 1～40, Academic Press, N. Y., 1977.

[60] Schwarz, R., Heinrich, P., *Z. Anorg. Chem.*, **221**, 277 (1935).

[61] Wesson. J. P., Williams, T. C., *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2833 (1979).

[62] Wesson, J. P., Williams, T. C., "U. S. N. T. I. S. AD/A Rep., No. 063075", National Technical Information Service, Springfield, Va., 1978.

[63] Winkler, H. J., Gilman, H., *J. Org. Chem.*, **27**, 254 (1962).

[64] West, R., David, L. D., Djurovich, P. I., Stearley, K. L., Srinivasan, K. S. V., Yo, H. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7352 (1981).

[65] Kepler, R. G., Zeigler, J. M., Harrah, L. A., Kurtz, S. R., *Phys. Rev., B*, **35**, 2818 (1982).

[66] Stolka, M., Yuh, H. J., McCrane, K., Dai, D. M., *J. Polym Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 823 (1987).

[67] White, B. A., Raybuck, S. A., Bettelheim, A., Pressprich, K., Murray, R. W., "Inorganic and Organometallic Polymers", in Zeldin, M., Wynne, K. J., Allcock, H. R. (eds), "A. C. S. Symposium Series", vol. 360, American Chemical Society, Washington, D. C., 1988.

[68] Pflugmacher, A., Rohrmann, I., *Z. Anorg. Chem.*, **290**, 101 (1957).

[69] Kumada, M., Tamao, K., *Adv. Organometal-chem.*, **6**, 19 (1968).

[70] Miller, R. D., Hofer, D., Fickes, G. N., Willson, C. G., Marinero, E., Trefonas, Z. P., West, R., *Polym. Engr. Sci.*, **26**, 1129 (1986).

[71] Zeigler, J. M., Harrah, L. A., Johnson, A. W., *SPIE, Advances in Resist Technology and Processing*, **539**, 166 (1985).

[72] Zeldin, M., *Polym. News*, **3**, 65 (1976).

[73] Block, B. P., *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 165 (1971).

[74] Laine, R. M., Blum, Y. D., Tse, D., Glaser, R., "Inorganic and Organometallic Polymers", in Zeldin, M., Wynne, K. J., Allcock, H. R., (eds), "A. C. S. Symposium Series", vol. 360, American Chemical Society, Washington, D. C., 1988.

[75] Dunnavant, W. R., *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 165 (1971).

[76] Andrianov, K. A., "Metalorganic Polymers", Interscience, N. Y. 1965.

[77] Andrianov, K. A., *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 33 (1970).

[78] Paciorek, K. J. L., Krone-Schmidt, W., Harris, D. H., Kratzer, R. H., Wynne, K. J., "Inorganic and Organometallic Polymers", in Zeldin, M., Wynne, K. J., Allcock, H. R. (eds), "A. C. S. Symposium Series", vol. 360, American Chemical Society, Washington DC., 1988.

[79] Elias, H. G., "Macromolecules", part 2, chapter 33, Plenum, N. Y., 1977.

[80] Flory, P. J., "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Wiley-Interscience, N. Y., 1969.

wuji naihuoxianwei

无机耐火纤维　Inorganic Refractory Fibers

见耐火纤维。

wuji yanliao

无机颜料　Inorganic Pigments

见颜料　1. 无机颜料。

wusun jiance

无损检测 Nondestructive Testing

屠耀元 华东理工大学

1. **概述** …… 18
1.1. 定义 …… 18
1.2. 方法和范围 …… 18
1.2.1. 方法 …… 18
1.2.2. 范围 …… 18
1.3. 局限性 …… 18
1.4. 人员资格鉴定与认证 …… 18
1.5. 在化学工程中的应用 …… 19
1.6. 无损评价 …… 19
1.7. 机构 …… 19
2. **原理** …… 19
2.1. 一般规律与特征 …… 19
2.2. 检测信号与换能器 …… 20
2.2.1. 外辐射信号 …… 20
2.2.2. 自辐射信号 …… 20
2.2.3. 运动介质 …… 20
2.2.4. 换能器 …… 20
2.3. 信号的接收和处理 …… 21
3. **声学检测** …… 21
3.1. 超声波检测 …… 21
3.2. 超声波测厚 …… 23
3.2.1. 共振法 …… 24
3.2.2. 脉冲反射法 …… 24
3.3. 声发射检测 …… 25
3.4. 超声全息检测 …… 25
3.5. 超声成象检测 …… 25
3.6. 声阻检测 …… 25
3.7. 声共振检测 …… 26
4. **射线检测** …… 26
4.1. X射线照相法 …… 26
4.2. γ射线检测 …… 28
4.3. 高能X射线照相法 …… 28
4.4. 中子射线检测 …… 28
4.5. 电子射线照相 …… 29
4.6. 工业电视技术 …… 29
4.6.1. 发展及类型 …… 29
4.6.2. 射线源 …… 30
4.7. 工业CT技术 …… 30
4.7.1. 原理 …… 30
4.7.2. 方法 …… 31
4.8. X射线高速电影与电视技术 …… 31
5. **电磁检测** …… 31
5.1. 磁粉检测 …… 31
5.2. 磁带检测 …… 32
5.3. 磁橡胶检测 …… 32
5.4. 磁痕电视扫查 …… 32
5.5. 磁痕飞点扫查 …… 32
5.6. 涡流检测 …… 33
5.7. 电磁分选 …… 33
5.8. 微波检测 …… 33
6. **光学和热学检测** …… 33
6.1. 激光全息照相 …… 33
6.2. 激光干涉计量 …… 34
6.3. 红外成像技术 …… 35
6.4. 红外热传导检测 …… 35
6.5. 液晶检测 …… 36
7. **介质运动检测** …… 36
7.1. 液体渗透检测 …… 36
7.1.1. 原理 …… 36
7.1.2. 荧光检测 …… 36
7.1.3. 着色检测 …… 36
7.2. 流体检漏技术 …… 36
7.2.1. 氦质谱检漏 …… 36
7.2.2. 卤素检漏 …… 36
7.2.3. 渗液检漏 …… 37
基本参考文献 …… 37

1. 概 述

1.1. 定 义

在不破坏被检物、不影响被检物使用性能的情况下，采用物理、化学、电子学等方法和手段，探测其内部和表面的状态和各种缺陷，或测量其理化性能的检测技术称为无损检测（nondestructive testing，NDT）。仅用于探测缺陷的技术又称为无损探伤，因为该技术主要基于物理学原理，故早期称之为物理探伤。无损检测广泛地应用于产品制造和使用过程中的质量检验，所以习惯上又称为无损检验（nondestructive inspection，NDI）。

无损检测的效果在于确定被检物的质量或状态。在制造过程中发现超标缺陷时，通常的处理是返修或报废。但有些工艺复杂，且制造成本昂贵的产品，或者在运行中的产品，返修或报废可能造成巨大的经济损失。因此要求对带"伤"产品的质量和使用寿命作出评估成为一项十分重要的工作，由此而发展了一门新的技术，即无损评价。

1.2 方法和范围

1.2.1. 方 法

无损检测方法种类很多，按技术原理分为5类。

（1）声学检测 有超声波探伤法；超声测厚法；声阻抗测量法；声共振测量法；声发射测量法等。

（2）射线检测 有X射线照相法；γ射线照相法；中子射线照相法；工业射线电视法（工业TV法）；工业射线断层扫描法（工业CT法）；高能X射线照相法等。

（3）电磁检测 有磁粉法；涡流法；电位差法；磁带法；磁橡胶法；微波法等。

（4）光学和热学检测 有激光全息照相法；激光干涉计量法；红外成像法；热传导法等。

（5）介质运动检测 有着色法；荧光法；示踪气体检漏法等。

目前工业应用中最常见的方法是射线照相法、超声波探伤法、磁粉法、渗透法和涡流法，统称为五大常规方法。随着科学技术的发展和对产品质量愈来愈高的要求，在航空航天、压力容器、核电等部门，激光全息、微波、声发射、红外、声振动检测方法得到愈来愈多的应用，这些方法统称为五大新技术。

1.2.2. 范 围

无损检测应用范围极广，主要表现在以下4个方面。

（1）材料方面 适用于所有金属材料（钢、铁、铜、铝、镁等）、非金属材料（木材、塑料、水泥、混凝土等）和复合材料（玻璃纤维、碳纤维等），以及上述材料的胶接材质。

（2）行业方面 适用于航空、航天、锅炉压力容器、水电交通、建筑、考古、打假辨伪等诸多行业。

（3）工程方面 适用于铸、锻、焊等金属加工及热处理过程；冷轧、切削磨等冷加工过程；金属结构紧固、安装工程；非金属材料的热压、注塑成型、胶接等工程。

（4）工序方面 在产品的设计、加工制造、成品检验和在役检查四个工序阶段都需应用无损检测。

无损检测能够检测的对象主要有以下几方面。

（1）材料的不连续和分离 有表面缺陷（发纹、划伤、粗糙度等）；表层缺陷（裂纹、折叠、夹杂物等）；内部缺陷（裂纹、分层、冷隔、气孔、疏松、未焊透、未熔合、夹渣、偏析等）。

（2）结构变化 晶格变形，应变、位错、空位等。

（3）尺寸和度量 厚度、密度、涂层、镀层、位置、取向、不平行度、外形形变等。

（4）物理和力学性能 电导率、磁导率、热导率、切变、拉伸强度、泊松比、声速、介电常数等。

（5）化学成分和性能 元素分析、浓度、合金成分、材料分选、含水量等。

（6）应力和动态响应 残余应力和应变、疲劳损伤、破损、腐蚀、相变、裂纹产生与扩展等。

（7）场分析 电场、磁场、声场、热场、辐射场的分布与强度分析；通过场分析进行频谱、模式识别、相位谱等信息处理。

1.3. 局限性

（1）无损检测的结果需用破坏性检测的结果来验证 无损检测是通过信号传递来反映被检物质量和状态的，检测的可靠性需通过试块或实物的解剖分析来验证。因此检测结果与被检物的真实状态视检测方法的不同而有不同程度的差异。

（2）检测结果与检测人员的素质有很大的关系 许多无损检测方法都是通过换能器与被检物接触，而多数又是通过手工操作来实现检测的，所以检测人员的技术水平与检测结果的正确程度有很大关系。

1.4. 人员资格鉴定与认证

无损检测结果受人为因素影响很大，根据ISO9000质量保证体系提出的要求，无损检测作为特殊工种其检测人员必须接受专业培训，并对其技能进行考核和鉴定，对合格者颁发相应的技术资格证书，上岗人员只能从事与其所持检测方法和技术等级相符的工作。国际标准化组织（ISO）无损检测技术委会员（TC135）无损检测人员资格鉴定分委员会（SC7）制定的"无损检测人员资格鉴定与认证"标准（ISO9712），已于1992年正式颁布执行。该标准规定无损检测人员技术资格按各种方法各分

为三个等级。Ⅰ级为初级，其主要岗位为操作仪器，记录结果，对所用的检测方法或技术的选择不负责任。Ⅱ级为中级，其主要职责是评定检测结果，签发检测报告。Ⅲ级为高级，主要职责是选择方法、确定技术、编制工艺、并对检测设备、人员、技术负全部责任。

中国无损检测人员的资格鉴定与认证工作归口于国家技术监督局，全国无损检测学会、各工业部门都有相应的鉴定和认证机构。

1.5. 在化学工程中的应用

无损检测在化学工程中主要应用在材料、机械和设备的质量检查与监控。

(1) 钢板和钢管（管道） 钢板和钢管是制造化工设备的主要原材料，检测项目有测厚、焊缝检查、泄漏等。常用的方法有射线检测、超声测厚、水浸超声探伤、磁粉和渗透表面探伤等。

(2) 锅炉压力容器 锅炉和压力容器是化学工程的主要设备，检测项目有焊缝、测厚、检漏、缺陷扩展等，常用的方法有射线、超声、磁粉、渗透、声发射等。

(3) 化工机械与化工设备安装 化工设备多数是大型的，都是实施现场安装，无损检测是化工设备安装质量检查的重要手段，检测的内容主要是焊缝，常用γ射线、磁粉、渗透等方法。

化学工程中无损检测的主要对象包括材料、机械、容器中的各种缺陷、材料分选、性能测试、尺寸度量、动态监控等。

1.6. 无损评价

无损检测的实施不仅对缺陷作出了定性、定量、定位的结论，而且依据规定的验收标准对被检物作出了质量等级的结论，从这个意义上说无损检测具有对被检物质量进行评价的职能，但这毕竟不是无损检测的主要职能。真正的无损评价是指在被检物的制造或运行过程中，发现某些危险缺陷（例如裂纹、未焊透等）时，通过一定的方式对被检物进行质量评定，作出能否使用或继续使用多久的结论。无损评价在化学工程中尤为重要，化工容器在运行中由于腐蚀、疲劳等原因会不断产生裂纹或使原有的缺陷扩展。化工容器在带"伤"的情况下能否安全使用?或者能够继续安全使用多久?这个问题成为人们所关注的课题，因为它具有极高的经济价值。

劳动部颁发的《压力容器安全监察规程》指出，如果压力容器中存在难以消除的严重裂纹，而又具有使用经济价值，企业应组织有关高等院校、科研单位的工程技术人员研究鉴定，并经断裂力学分析和计算，确认有足够的安全可靠性，可以继续使用。事实上压力容器存在缺陷是绝对的，而不存在缺陷则是相对的。如果简单地不允许裂纹或类裂纹缺陷存在，有时不但会造成不必要的返修，甚至有可能将合于使用的容器判为废品。无害缺陷如果返修不当，可能会变得更为有害。

由中国机械工业部科技司牵头，机械工业部合肥通用机械研究所等19个单位合作，经过近4年的研究，于1984年底颁布了《压力容器缺陷评定规范（CVDA-1984）》。该规范依据无损检测对缺陷性质、尺寸、位置所作的结论，运用断裂力学理论，计算缺陷部位的应力和应变以及最大允许缺陷尺寸，最终评定该缺陷是否允许。该规范以符合使用为原则，对带缺陷的钢制压力容器（容器壁厚$t\geqslant 10mm$，材料屈服强度$\sigma_s\leqslant 500N/mm^2$）进行安全评定。规范针对压力容器常见失效方式，对脆断、疲劳、泄漏、塑性失稳给出了较具体的评定方法；对应力腐蚀、腐蚀疲劳、蠕变和蠕变疲劳评定也给出了一般性的指导原则。

无损评价是无损检测和安全评定的综合技术，是化学工程中不可缺少的一项重要技术。在其他工业部门，相应的安全评定规范正在研究和制订中。

1.7. 机 构

中国机械工程学会无损检测分会是中国无损检测技术界的学术组织（NDT Institution of CMES，NDTI-CMES）。《无损检测》杂志是无损检测分会的会刊。NDTI-CMES属二级学会。中国航空学会、中国金属学会等一级学会也都有无损检测学会（或分会），但中国机械工程学会无损检测分会代表国家参加了国际无损检测学会及亚太地区无损检测学会及其活动。

NDTI-CMES称谓是中国无损检测学会。

2. 原 理

2.1. 一般规律与特征

无损检测实际上是信号处理技术，通常具有以下规律。

(1) 向被检物施加某种特定的信号，信号的选取必须根据被检物的特征。信号可以由信号源发出作用于被检物；也可由外界激励使被检物自身发出。

(2) 信号与物体相互作用，不同信号与不同物体产生不同的作用，如穿透、反射、折射等。信号本身是一种能量，在相互作用过程中，能量被吸收而衰减。当被检测物体内部或表面存在缺陷时，信号将有不同程度的变化。

(3) 采用一定手段获取与物体作用后的信号，通过对不同部位信号的方向、能量（或强度）变化等参数的分析，便可获得被检物状态的信息，然后给以显示。

各种无损检测方法具有以下共同特征。

(1) 通过换能器进行信号能量的转换。

(2) 通过试块模拟信号与被检物的相互作用。

(3) 通过象质指示计评定检测质量。

2.2. 检测信号与换能器

2.2.1. 外辐射信号

外辐射信号包括两个大类。

(1) 电磁波 电磁波是无损检测应用的主要信号源，图1是电磁波谱图。从波谱图可知，用于检测的信号有：微波、红外线、激光、紫外线、X射线、γ射线和高能X射线。几乎整个电磁波段都被利用。

由图可知，波长小于6nm（60Å）的电磁波用于射线检测；波长在300～3×10^5nm（3000Å～3×10^6Å）的电磁波用于激光检测；波长在760～3×10^5nm（7600Å～3×10^6Å）的电磁波用于红外检测；波长在1mm～1m的电磁波用于微波检测。可见光波长约为400～760nm（4000Å～7600Å）。

(2) 机械波 机械振动在弹性介质中传播的机械波也是无损检测的重要信号，机械波依据其振动频率可以分为三段。频率小于20Hz的为次声波；频率在20Hz～20kHz的为声波，声波为人耳可听见；频率在20kHz以上的为超声波。超声检测常用的频率段在500kHz～10MHz；声振动检测常用1kHz～1MHz。

2.2.2. 自辐射信号

自辐射信号通常是在外界激励下，被检物自发产生的信号。如声发射信号就是由于应力作用使缺陷扩展而发出超声信号，此外还有电磁声、激光声都是自辐射信号。

2.2.3. 运动介质

对于穿透性缺陷或表面开口缺陷常采用运动介质作为媒体进行检测，这些介质常用示踪气体或液体以及渗透能力极强的有机溶剂（渗透剂）。

2.2.4 换能器

将一种能量转换成另一种能量的器件称为换能器，换能器是无损检测信号的辐射源或接收器，常用的换能器有电-声换能器、电-磁换能器、磁-声换能器等。图2、图3、图4是三种不同类型的电-声换能器。换能器又称探头。

(1) 超声换能器 如图2所示，利用压电晶体产生的超声波折射入工件后，根据在缺陷上的反射信号来判断工件质量。图2a中，电脉冲通过电极作用于压电晶体，晶体产生振动发射超声波入射于二种介质的界面，进入第二种介质（即被检物）的超声波产生折射。图2b中，超声波在焊缝根部遇到缺陷反射，沿原路返回至压电晶体，压电晶体接收超声波后，将振动能转换为电能并在荧光屏上显示其波形。图2b将有机玻璃做成牛角形，是为了吸收反射声波。这种换能器主要传送超声波。

(2) 声阻检测换能器 如图3所示，主要作用是将发射晶片的振动通过传声杆传给工件，工件是胶接构件，胶接质量的好坏，反馈的振动状态不同。这种换能器主要

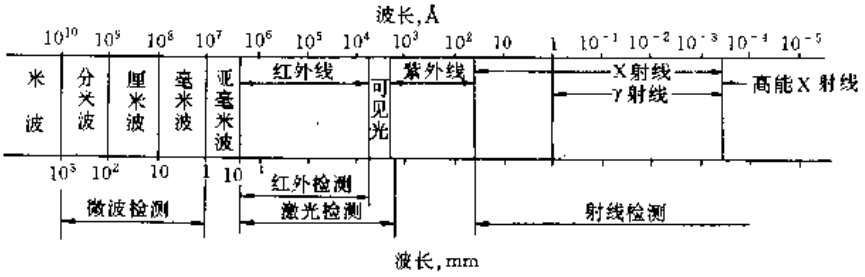


图1 电磁波谱图

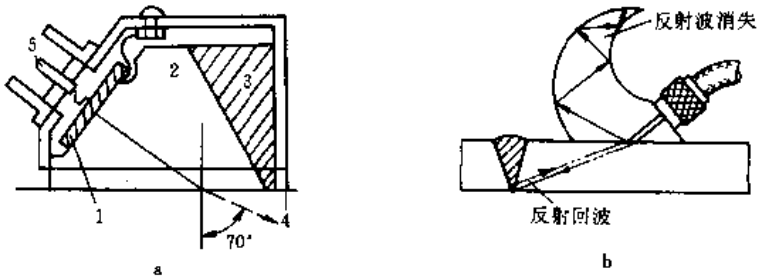


图2 超声换能器

1—压电晶体；2—有机玻璃（传声介质）；3—吸收块；4—外壳；5—电极

传递振动。

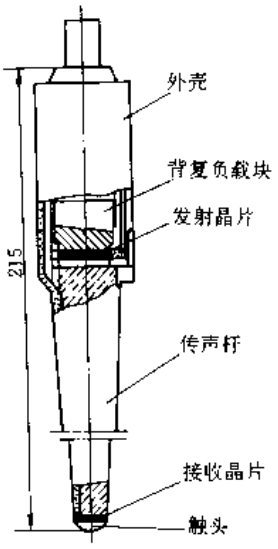


图 3　声阻检测换能器

(3) 声共振检测换能器　如图 4 所示，主要作用是产生一定共振频率的振动，换能器的压电晶体与工件接触，不同工件使换能器得到不同负载，负载将改变共振频率及其幅值。这种换能器传递的是共振频率和幅值的改变。

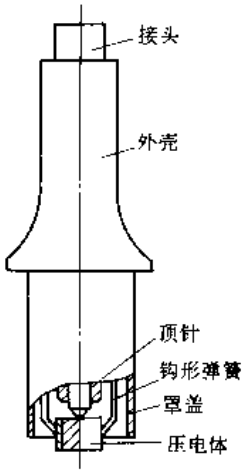


图 4　共振检测换能器

2.3.　信号的接收和处理

作为外辐射信号的电磁波和机械波与物体相互作用的结果将产生以下改变。

(1) 波的方向的改变　入射到被检物内的波将产生反射、折射等方向变化。

(2) 波的频率的改变　进入到被检物的波由于速度的变化引起频率的改变。

(3) 波的相位的改变。

(4) 波的幅值的改变　由于被检物对波的吸收，波的能量衰减而使幅值降低。

无论是外辐射信号或自辐射信号，都要通过换能器进行接收，接收到的声信号、光信号、磁信号都要转换为电信号。因接收信号极其微弱，故需要通过一系列的放大线路对信号放大，然后在荧光屏或数码管上显示。

运动介质通常是在穿过穿透性缺陷或被吸附到表面开口缺陷后，用敏感元件或色彩显示。

随着高科技和计算机技术的发展，接收信号进行数字处理后，使显示方式有了本质性的变化。模拟信号只能作波形显示和数码显示，数字信号则可实现图像显示，并使缺陷的定性、定量、定位更为准确。计算机信号处理通常由采样、数字处理和显示三部分组成。

3.　声学检测

3.1.　超声波检测

超声波检测是一种利用超声波在被检物中的传播特性来探测缺陷的无损检测方法，亦可称为超声波探伤。

(1) 穿透探伤法　图 5 是穿透法探伤原理和波形图。换能器 1 发射超声波，换能器 2 接收超声波，T 为发射波波形，B 为接收波波形。无缺陷时发射波被接收探头全部接收 (图 5a)；有小缺陷时发射波部分被缺陷反射，部分被探头接收，故波形 B 减小(图 5b)；如果缺陷较大，探头完全收不到发射声波，这时波形 B 消失 (图 5c)。

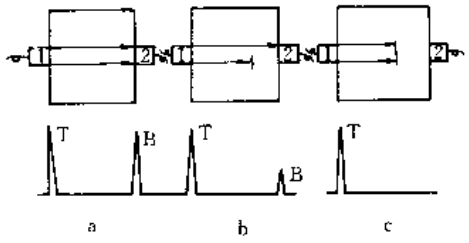


图 5　穿透法探伤原理和波形
a. 无缺陷；b. 有小缺陷；c. 有大缺陷

(2) 反射探伤法　图 6 是纵波 (直探头) 反射法探伤原理和波形图。换能器兼作发射和接收，声波分别在缺陷和底面反射，形成缺陷反射波和底波。图 7 是横波 (斜探头) 反射法探伤原理和波形图。

(3) 超声 A 扫描显示　A 扫描显示表示的是反射波幅度与时间的关系，荧光屏上可见到发射的始脉冲波、缺陷反射波和底面反射波 (图 8)。A 扫描可以探测缺陷亦可测量厚度。

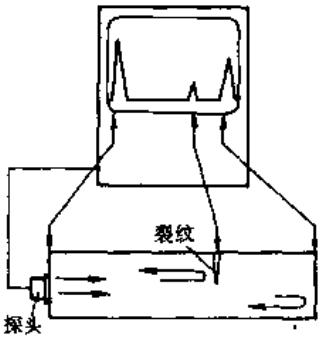


图6 纵波反射法

离与时间的关系，荧光屏上可见到被检物的横截面图，该图中显示了被检物上表面和下表面的轮廓以及物体中缺陷面的轮廓（图9）。

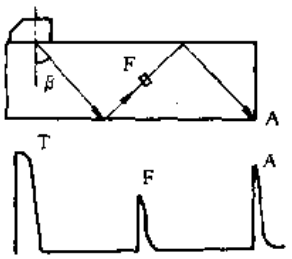


图7 横波反射法
T—始波；F—缺陷波；A—端角波

(4) 超声B扫描显示 B扫描显示的是声波行进距

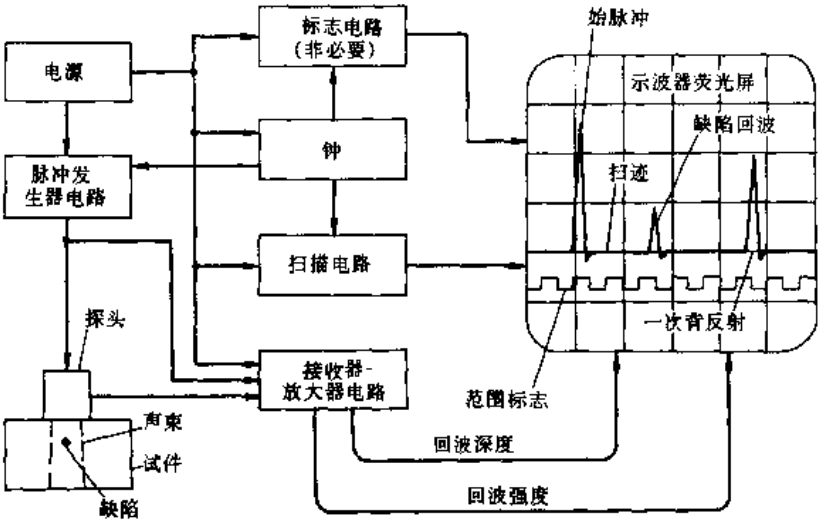


图8 超声A扫描

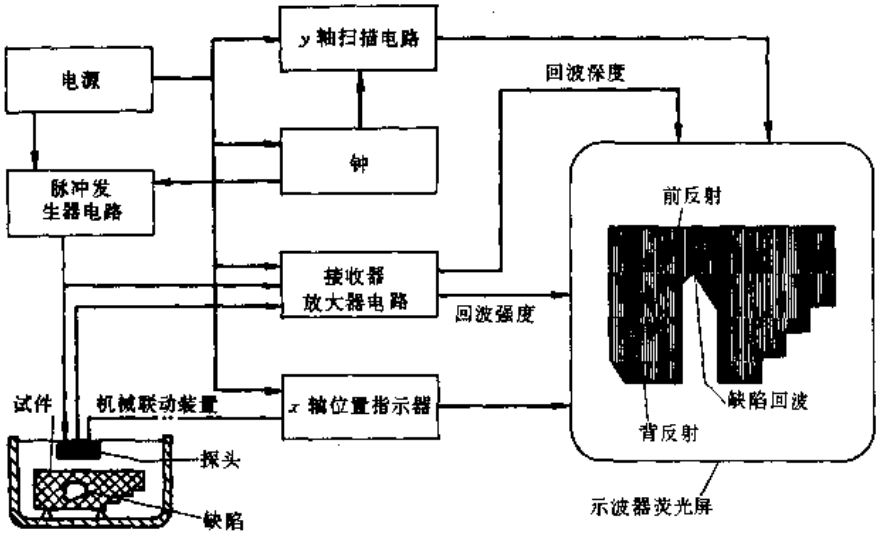


图9 超声B扫描

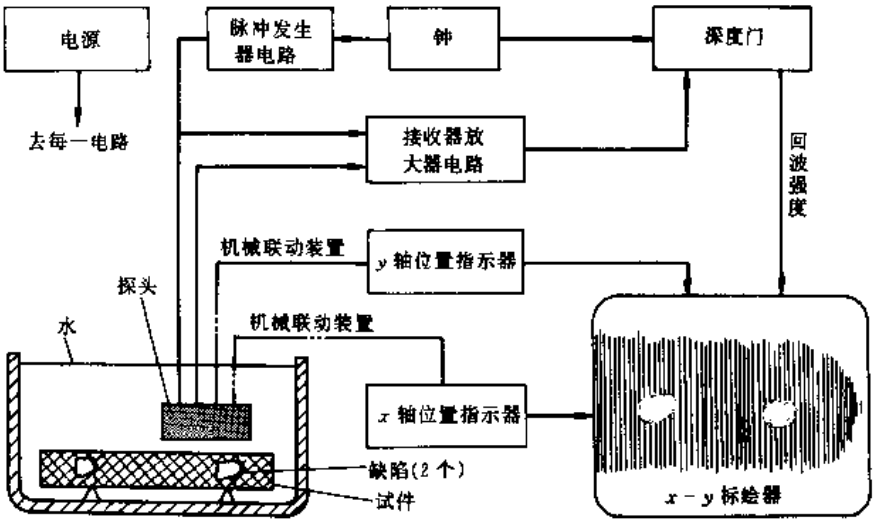


图 10　超声 C 扫描

(5) 超声 C 扫描显示　C 扫描显示的是被检物水平截面图，换能器在物体的水平面上逐点扫描，并记录每一个 (x, y) 点的超声反射波，由于内部状态不同，每点的反射辐度也不同，因此可用 x-y 扫绘器绘出被检物内部缺陷界面的位置和大小 (图 10)。

(6) 钢管的超声水浸探伤　化工设备中钢管的用量是很大的，钢管的质量常用超声水浸探伤来检验。为防止声束在水中的扩散，采用聚焦探头 (图 11a, b)，探头在水中与钢管相对移动 (图 11c)，聚焦水浸探伤易于实现自动化操作。

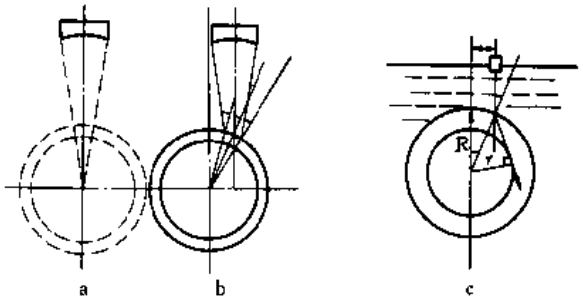


图 11　水浸探伤

a, b. 聚焦探头；c. 探头与钢管相对移动

(7) 焊缝超声横波探伤　容器中的纵缝与环缝、管座角焊缝等常用斜探头横波探伤。薄板焊缝可用单面双侧一次波或二次波扫查 (图 12a)；厚板焊缝可用双面双侧一次波扫查 (图 12b) 或用双斜头一收一发串列式扫查 (图 12c)。T 型焊缝和管座角焊缝的扫查方式如图 12d 和 e。

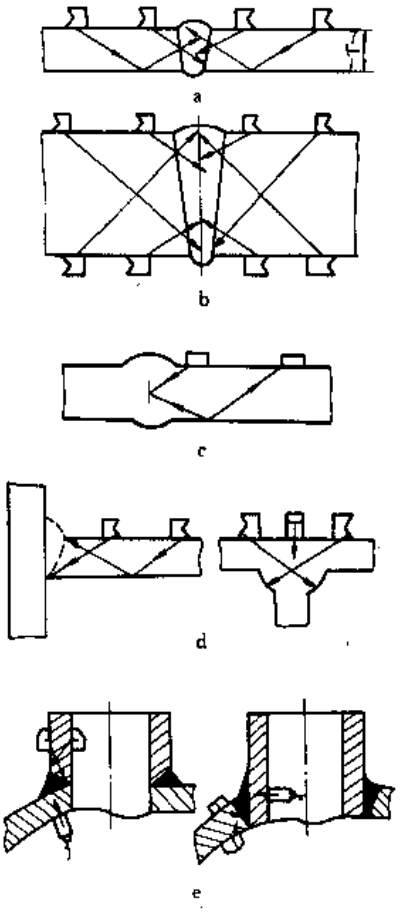


图 12　焊缝超声横波探伤

3.2.　超声波测厚

化工容器由于腐蚀严重等原因，内壁侵蚀壁厚变化

很大，测厚是在役设备定期检测的重要项目。超声测厚由于仪器体积小、测量速度快、精度高等优点得到了广泛应用。超声测厚常用两种方法：共振法和脉冲反射法。

3.2.1. 共振法

共振法测厚的原理如图13所示。用频率可调的纵波直探头发射纵波，垂直入射于被测物，入射波进入工件并在底面反射，入射波与反射波具有相同的振动特性，只是方向相反，因而产生波的叠加形成驻波，即在厚度

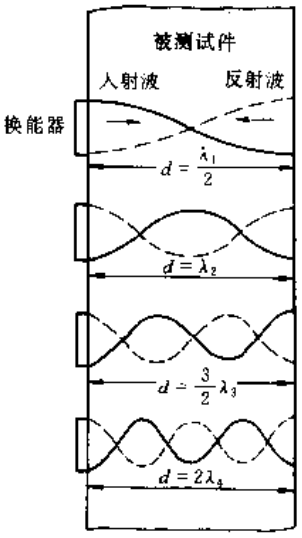


图13 共振测厚

方向引起共振，共振时换能器将具有最大幅值。根据驻波理论，共振时工件厚度 d 与声波波长 λ 间具有一定关系：

$$d=n\frac{\lambda_n}{2} \tag{1}$$

式中 n ——任一正整数，即共振次数；

λ_n ——n 次共振时的声波波长。

如果材料声速为 c，则发生 n 次共振的频率为：

$$f_n=\frac{c}{\lambda_n}=\frac{nc}{2d} \tag{2}$$

或

$$d=\frac{nc}{2f_n} \tag{3}$$

根据以上公式，如果测得两个相邻的共振频率 f_n，f_{n-1} 时，则可求得：

$$d=\frac{c}{2(f_n-f_{n-1})} \tag{4}$$

图14是共振式测厚仪的原理及波形图。图中可变频率振荡器与电源E之间串联了一个电流表，工件产生共振时，电流最大。由此可以测出两个相邻的共振频率，从而求出试件的厚度。

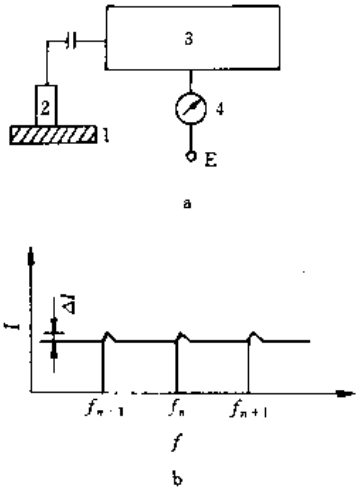


图14 共振测厚装置及波形

1—试样；2—探头；3—变频振荡器；4—电流表

3.2.2. 脉冲反射法

脉冲反射法测厚的原理就是测量超声脉冲在材料中的往返传播时间 t，即：

$$d=\frac{1}{2}ct \tag{5}$$

如果材料声速 c 已知，那么测得时间 t，就可求得材料厚度 d。图15所示的是脉冲反射式测厚仪的原理图。探头

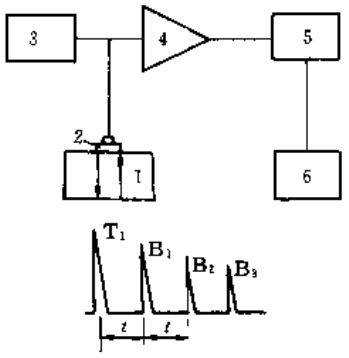


图15 脉冲反射式测厚仪原理框图

1—试件；2—换能器；3—发射电路；4—放大器；5—计时电路；6—厚度指示

发出的超声脉冲在工件上、下两面形成多次反射，计时电路可测出时间 t。

3.3. 声发射检测

声发射信号来自于金属内裂纹扩展时发出的声波，该声波的频域很宽，始于音频直至超音频。工业应用中，接收的频谱实际上是在超声频段，尤其是在 1MHz 以下的范围，因为音频段受外界干扰太大。

(1) 原理　材料或工件受力作用产生形变或断裂时以弹性波形式释放出应变能的现象称为声发射。从声发射源发出的信号经金属基体的传播后到达换能器，换能器将声能转变为电能（电信号），根据电信号对声发射源的强度和位置作出判断。换能器接收到的声发射信号包含了声发射源（即声能释放处）的某些特征信息，这些特征信息通常用声发射事件、振铃计数率等参数来表示。

(2) 定位　换能器获取声发射特征信息是为了对声发射源的强度、特征作出分析和判断。声发射源的位置则要用定位技术来确定，常用的定位技术有直线定位法、归一化正方阵定位法、平面正三角定位法等。

(3) 验证　对一个在役容器来说，可用多通道声发射仪进行定点监测，测得声发射定位源之后，用磁粉、超声等常规方法检测验证，探出缺陷并进行定性和定量，作出评价。

(4) 应用　声发射技术作为在役设备的动态检测已广泛地应用在锅炉压力容器行业。它也可以用在对长期停用设备的检验和评价上，但这时应通过水压或气压试验，使被检设备处于模拟运行状态，产生应力促使缺陷处的应变发生。

3.4. 超声全息检测

超声全息是利用两束超声波在液面相互作用产生干涉现象而形成全息像的技术。图 16 是超声全息成像原理图。图中所示系统是由两个水箱及超声换能器、光学系统、激光发生器等器件构成。全息成像的过程是：右侧水箱中换能器发射出超声波，通过水传播并穿过物体，声束经声透镜系统入射到左侧水箱中的声学镜面并向上反射至液面。此时左侧水箱中参考换能器与右侧水箱中的换能器同步发出一束参考超声波束，同时入射至液面，液面在两束超声波作用下产生干涉引起液面微振。激光束通过光学镜面入射到微振动的液面，液面将入射的激光束反射又通过反射镜并产生小孔成像，在观察屏上可看到物体的全息像。超声频率约为 3～9MHz。

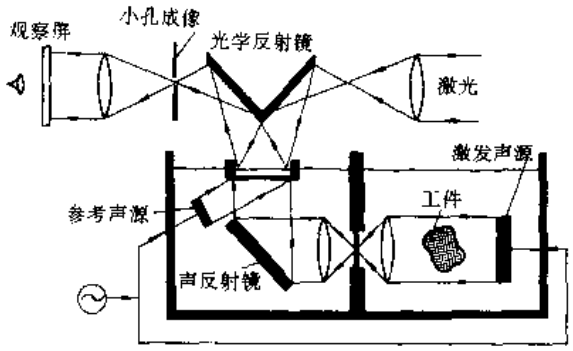


图 16　超声全息装置

3.5. 超声成像检测

超声波具有光波的几何特性，因此可以像光波那样成像。图 17 是一种新的超声成像原理图，换能器成凹透镜状，发射的超声束聚焦于一点并通过透镜成为平行束入射到工件，在工件内遇缺陷反射。反射声束通过同一声透镜在成像面上成像。成像面实际是一个声波接收器，它可以将声能转换成光能，便于人的观察。

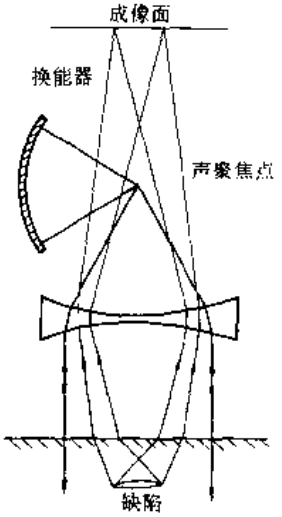


图 17　超声成像检测

3.6. 声阻检测

声阻法是通过对工件不同部位的力阻抗 Z 的测量，判断工件胶接质量的一种方法。换能器不接触工件时的状态称为空载，当它与工件接触时，工件的 Z 将反作用于换能器，即工件成为换能器的负载。因此 Z 值的变化直接反映出胶接质量的好坏，如胶接层脱开，相当于换能器空载。图 18 是声阻检测方法示意图，如用该装置检测飞机蒙皮-蜂窝结构。当蜂窝格子没粘好时，便记录出空白区域，如图 19 所示。

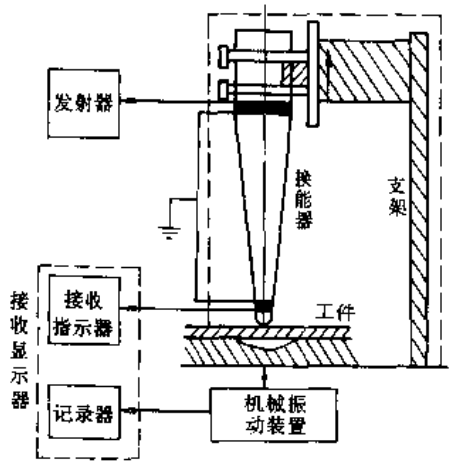


图 18 声阻检测方法



图 19 蒙皮与蜂窝的自动记录检测结果

3.7. 声共振检测

声共振是利用压电体与工件接触时共振频率的改变来检测胶接质量的。图 20 是共振法原理图，ω 为共振频率，ω_0 及 ω_{100} 表示胶接质量为 0 及胶接质量为 100% 时的共振频率，不同区域胶接质量不同其 ω 值也不同，从图中可以看出频率及波形的变化状态。

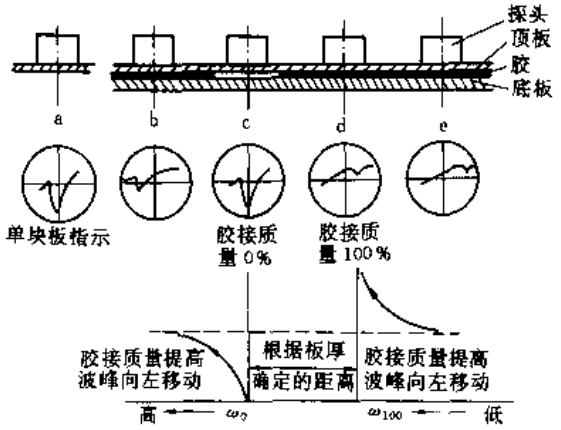


图 20 胶接质量的频率显示

4. 射线检测

4.1. X 射线照相法

X 射线照相法探测工件内缺陷是最广泛应用的无损检测方法。它的主要优点是灵敏度高；缺陷的定性、定量、定位准确可靠；检测结果可以长期保存。它的缺点是费用高，周期长，锅炉压力容器和化工行业中，X 射线照相法是最主要的检测手段。

(1) 成像原理 通过照相能得到物体内部状况的二维图像，根据这一图像能够直观地分析物体内部的缺陷和组织结构。物体二维图像的形成主要是由于 X 射线穿过物体后强度的衰减。但在照片上呈现的图像，与物体内部的实际结构并非完全相同。由于焦点、焦距和缺陷位置等因素的影响，在照片上产生的投影图像，有可能产生放大、畸变、重迭等情况。图 21 和图 22 分别是强度衰减和几何投影成像原理图，从图 21 可见工件加厚或内部有气孔、夹杂等缺陷，由于强度衰减不同，在照片上产生不同黑度的区域。图 22 表明由于投影关系，两个分离的缺陷

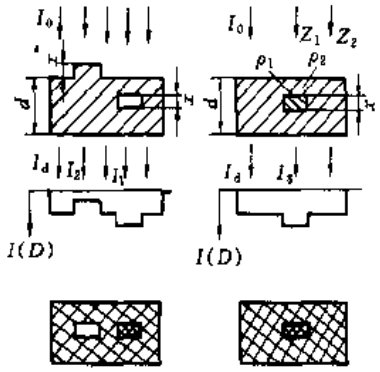


图 21 强度衰减成像原理

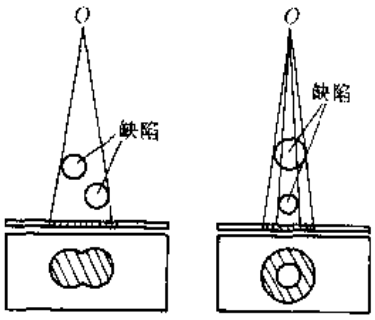


图 22 几何投影成像原理

在照片上可能连在一起，或套合在一起，而且可能产生放大和畸变。图 23 是焊缝的 X 射线照片图，图上缺陷清晰可见。

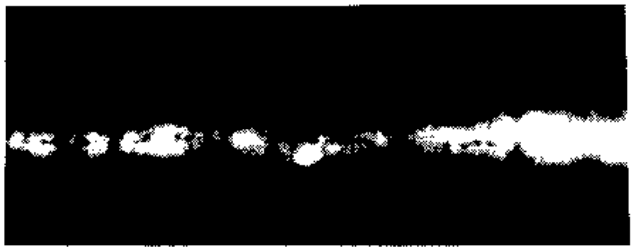
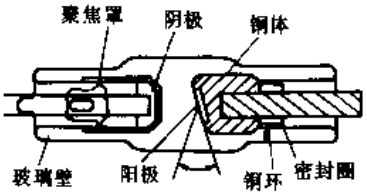
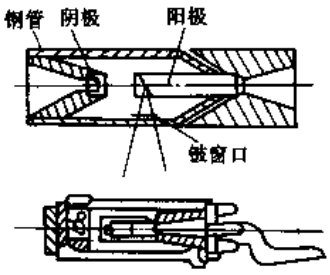


图 23　焊缝的 X 射线照片

(2) X 射线源　X 射线产生于 X 射线管，图 24a 是玻壳 X 射线管；图 24b 是金属陶瓷 X 射线管。金属管是由不锈钢外壳和 Al_2O_3 陶瓷制成，大大增强了管子的强度，降低了重量并缩小了尺寸。如 160kV 的金属陶瓷管重量为 8kg，直径 100mm，长度 300mm，而类似容量的 150kV 玻壳管连外壳（机头）重量为 35kg，直径 195mm，长度 600mm。X 射线管的焦点大小对检测质量有很大影响，目前常用焦点尺寸为 3～4mm，小焦点为 0.2～0.4mm，微焦点约为 10μm。



a



b

图 24　X 射线管
a. 玻壳管；b. 金属陶瓷管

(3) 照相方法　射线照相要调整好射线源-被照物-胶片三者关系，这是照相工艺的重要环节。化工设备中最常见的容器的纵缝和环缝、小口径管的对接焊缝以及 T 型角焊缝的照相方法，如图 25、图 26、图 27 和图 28 所示。

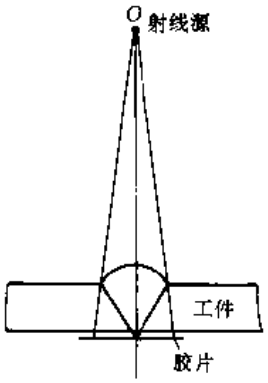


图 25　纵缝透照

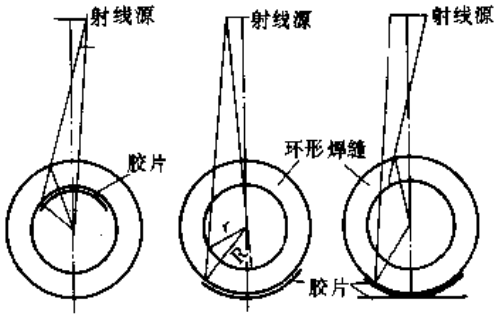


图 26　环缝透照

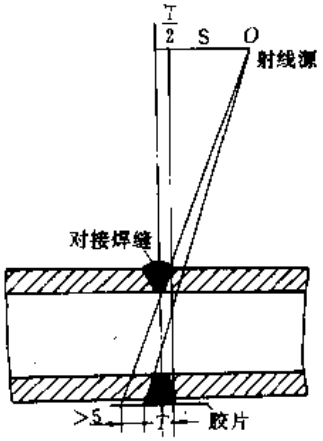


图 27　钢管对接焊缝透照

(4) 焊缝缺陷的评定　射线照相法在化工设备中主要检查焊缝的质量，在照片上发现缺陷后，依据标准进行缺陷评定，各个国家的评定标准大致相似，但也有区别。按目前惯例通常将缺陷分为三类。第一类为圆形缺陷；第二类为条形缺陷；第三类为裂纹缺陷。在制造工程中，第三类裂纹缺陷一概判为不合格；第一、第二类则根据缺陷性质、尺寸、数量和位置制定不同的分级标准，再根据验收规定进行评定合格与否。

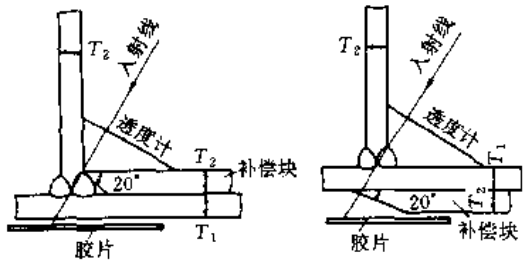


图 28 T 型焊缝透照

4.2. γ 射线检测

γ 射线检测与 X 射线检测的原理、工艺、缺陷评定等都是相同的，所不同的是射线源。γ 射线是由放射性同位素发射的，其能量和强度是不可调的。目前常用的 γ 源有 ^{60}Co（钴）、^{192}Ir（铱）和 ^{170}Tm（铥）。在 γ 射线仪中射线源用金属小盒密封贮存，并将小盒与传动机构相连，置于防护容器内。图 29 是 ^{60}Co γ 射线仪及其传动机构。γ 仪的传动机构通常是手动的，在蛇形软管内有一根钢丝绳，它的一端与射线源相连，另一端与手柄相连，构成传动机构。钢丝绳的牵动可改变射线源的固定位置。位置 a 是射线源非工作状态，由于铅衬和铸铁外壳的防护，射线不扩散；位置 b 是工作位置，源处于圆锥孔的顶部，因此向外辐射锥形射线束。位置 c 也是工作位置，可以进行周向曝光。

γ 射线照相适用于厚度较大的工件，以及现场检测。

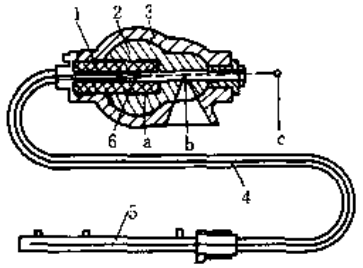


图 29 γ 射线机

1—射线源容器；2—容器铅衬；3—铸铁外壳；4—蛇形软管；5—软管手柄；6—射线源

4.3. 高能 X 射线照相法

大厚度工件必须用高能 X 射线照相，常用的高能 X 射线装置是加速器，图 30 是目前工业上使用较多的电子直线加速器。在空心的金属圆管中装有许多带中心孔的圆片，称为波导管。高频微波可通过波导管传递。微波的传播速度取决于圆片之间的距离和圆片上中心孔的大小。相邻圆片间存在不断升高的电场，电子在圆片间被不断加速。显然波导管愈长，电子获得的能量就愈高。电子源在一定的相位把电子送入波导管，电子随着高频微波在波导管内向前传播，并不断被圆片电场加速。具有高速高能的电子束射向靶时，便产生高能 X 射线。

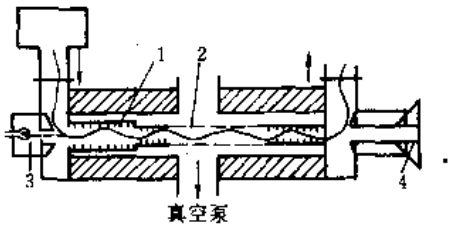


图 30 电子直线加速器

1—圆管；2—圆片（波导管）；3—电子源；4—靶

直线加速器可将电子加速到百亿电子伏的能量，工业上常用的直线加速器产生的 X 射线能量约在 20MeV 以内。

4.4. 中子射线检测

中子具有与 X 射线和 γ 射线完全不同的、独特的衰减规律，它弥补了 X 射线和 γ 射线照相的某些不足。例如 X 射线很容易穿透非金属（如含氢材料）而不容易穿透重金属材料（如铅、铁合金等）。一束能量固定的中子能够很容易地穿过很厚的铁或铅，却在穿透较轻的含氢材料时，能量受到极大的损失。用这种特性检查金属外壳内部为非金属填料的产品尤其有效（如炮弹、航天器药柱等）。

（1）中子的特性

a. 中子的选择吸收　早期的实验已经发现，材料对中子的吸收具有选择性，即某一种元素只强烈地吸收某一种特殊的中子组。这种性质造成某些轻元素对中子有很大的吸收；而某些重元素则吸收很小。它不像 X 射线光子那样，光子的吸收随着元素的原子序数的增加而增加。

b. 中子不能直接使胶片感光　中子必须采用某些类型的转换屏，中子照射转换屏，屏所发出的二次射线使胶片感光。

（2）中子源

a. 反应堆中子源　利用重核裂变，在反应堆内形成链式反应不断地产生大量中子。

b. 同位素中子源　某些自发裂变的放射性同位素如 ^{252}Cf（锎）能够产生高通量的中子。

产生的中子能量很大，速度很快，通常在用于检测前需进行慢化。

（3）检测方法　检测方法按照转换方式的不同，可以分为直接曝光和间接曝光（又称转换曝光）两种，如图

31 所示。

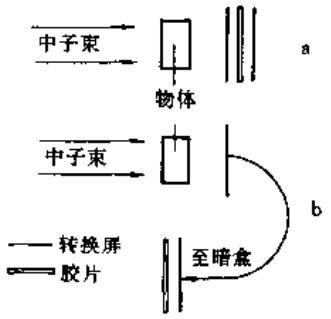


图 31　中子照相方法

4.5.　电子射线照相

X 射线与物体相互作用能发射出电子，这些电子有的在物体内部由于碰撞、湮没等作用消耗了能量，但有的电子仍具有一定的能量射出物体之外。利用这些电子进行的检测称为电子射线检测，用的也是照相方法。电子射线照相通常有两种方式，穿透式和反射式。

(1) 穿透式　穿透式电子射线照相用 X 射线照射铅箔，铅箔发射出电子。电子穿过零件各处时，由于吸收不同，穿过的电子数也不相同，因此在照片上记下了零件内部的图像，如图 32 所示。穿透式电子照相只能检测薄的、轻的物体，如纸、木质产品、塑料制品等，比较理想的电子源是厚度约 0.3mm 的铅前屏。射线源采用铜片滤波，以提高其硬度。

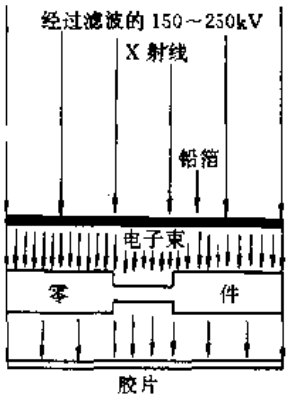


图 32　穿透式电子照相

(2) 反射式　图 33 是反射式电子照相示意图，其胶片位置与常规的射线照相不同，它放在射线源与零件之间，与零件紧贴。照相时射线首先穿过胶片，由于射线硬度大被胶片吸收很少。穿过胶片的射线落到零件上并击出电子，部分电子从零件表面反射至胶片使其感光。由于零件中不同成分具有不同的原子序数，因而受 X 射线照射后发出的电子数也不同，这一差别被记录在胶片上形成零件近表面图像。如果在低原子序数的工件表面有重元素的夹渣，这种电子射线照相是极其有效的。

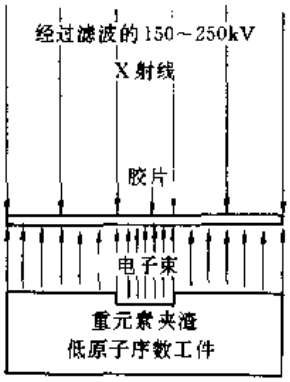


图 33　反射式电子照相

4.6.　工业电视技术

X 射线和 γ 射线照相虽然有灵敏度高、缺陷显示真实、定位准确等优点，但其操作周期长，每次只能透照一个部位，缺点也是十分明显的。随着企业生产的发展、自动化水平的提高，对检测的要求不仅仅是准确可靠而且要及时快速。一种实时检测技术便发展起来了，工业电视便是其中之一。工业电视的发展经历了四个阶段，目前已实现了计算机图像处理，多自由度工件传输及转动。并已广泛地用于压力容器、汽车等工业部门。

4.6.1.　发展及类型

(1) 荧光屏法　荧光屏观察是最早也是最简单的实时射线检测法，见图 34。低功率小剂量手提荧光屏观察式 X 射线机由于重量轻、操作方便，目前仍有生产并广泛地应用于现场救护、电子元件、塑料制品等领域。

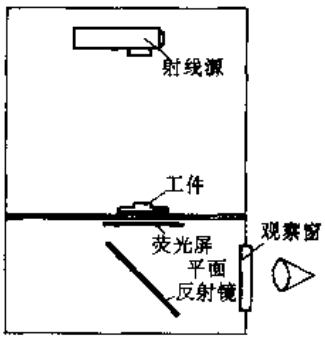


图 34　荧光屏法

(2) 荧光电视法　荧光屏观察法由于是人眼直接观

察，所以不够安全，不适宜大剂量操作。图35是配置电视后的荧光屏观察装置。

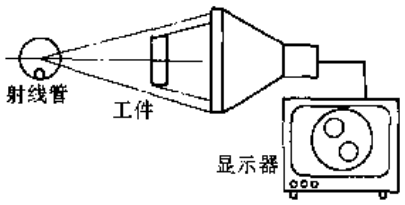


图35 荧光电视法

(3) 荧光图像增强电视法 荧光屏配置电视摄像系统后消除了人眼误差使灵敏度有所提高，但图像尚不够清晰。为此研究了图像增强器。图像增强器能将荧光屏上的图像通过聚焦形成一个亮度增强数百倍至数千倍的像，再由光学系统送至摄像机，并在监视器上显示（图36）。图像增强器结构和原理如图37所示，它是一个真空器件。当X射线入射到增强器的输入荧光屏时，发出荧光并射向光电阴极，使光子转换成电子。电子在高压聚焦电极作用下飞向阳极，激发输出荧光屏发光并供给摄像机（图37）。目前所说的工业电视是指荧光图像增强电视。荧光图像增强电视在锅炉压力容器和汽车压铸件行业得到了广泛的应用。

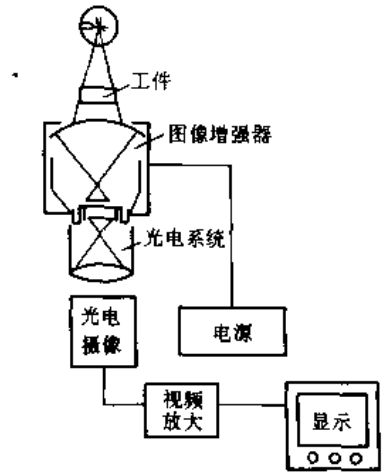


图36 荧光图像增强电视法

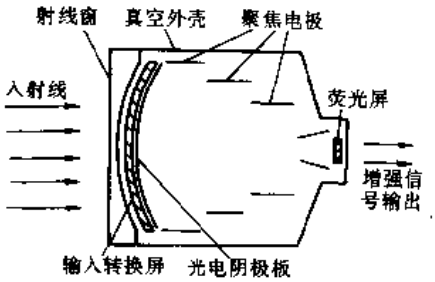


图37 图像增强器

(4) 计算机图像处理工业电视 图像增强使工业电视的质量有很大提高，但是由于工件真实图像经多次荧光屏转换，清晰度下降。图像增强主要是增强其亮度，对清晰度提高没有很大作用。为此对光电摄像机所得图像进行计算机图像处理，通过去噪提高清晰度和灵敏度。使灵敏度可达1%以下（金属丝灵敏度）。

4.6.2. 射线源

工业电视的射线源可为X射线、γ射线或高能X射线，目前用得较多的是X射线。

4.7. 工业CT技术

X射线和γ射线照相法的最大缺陷是将工件的三维分布投影在一个二维平面上，造成缺陷图像的不真实反映。美国物理学家A. M. Cormak教授和英国电子工程师G. N. Hounsfild分别研究了计算机层析摄影技术，这种技术利用计算机重建图像理论实现对被检物体进行分层摄影，这样便能真实地反映某一层上的组织特征与缺陷分布。因为它对每一个被检物体都是逐层摄影分析的，所以称为“层析摄影（Tomography）”，A. M. Cormak和G. N. Hounsfild因此获得了1979年度诺贝尔医学奖。他们的研究在医学上已经得到了广泛的应用。在工业方面，对某些特殊要求的材料或工件也已采用层析摄影技术了。

4.7.1. 原 理

早期的层析摄影是在胶片上直接成像的，见图38。通常让射线源和胶片反向线性移动或转动，工件静止不动。射线源与胶片相对工件某一层面运动，该面实际上是所要检测的面，通常称为焦平面（图38中的AB面）。根

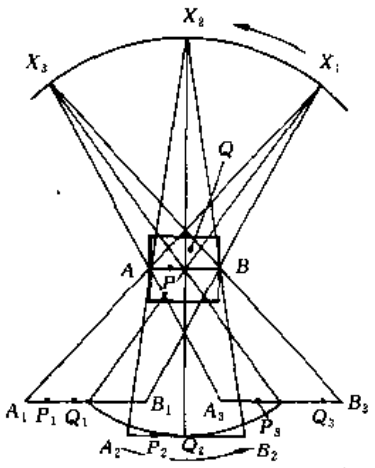


图38 层析摄影原理

据几何投影原理，如果焦平面上有一点 P，焦平面外有一点 Q，那么运动照相的最终结果，在照片上 P 点由于各次照相的投影位置相同而产生清晰的影像；而 Q 点则由于各次投影位置的不同，在照片上没有形成清晰的图像。所以照片上显示了焦平面的影像，即实现了层面摄影，改变焦平面的位置便可得到工件一系列的层面摄影照片。

上述层析摄影方法所得照片影像质量不高，清晰度差分辨率亦低。采用计算机图像处理的层析摄影（computed tomography，CT）技术提高了图像质量，实现了自动化。

4.7.2. 方　法

CT 技术有两种基本方法。

(1) 穿透法　利用穿透物体的射线进行层析摄影的称为穿透法，其原理见图 39，用穿透式 CT 技术对松树进行层析摄影，得到图 40 的年轮图。

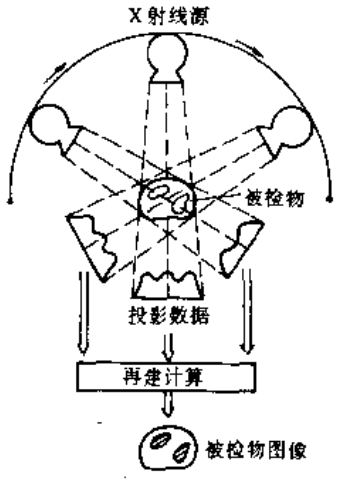


图 39　穿透法层析摄影

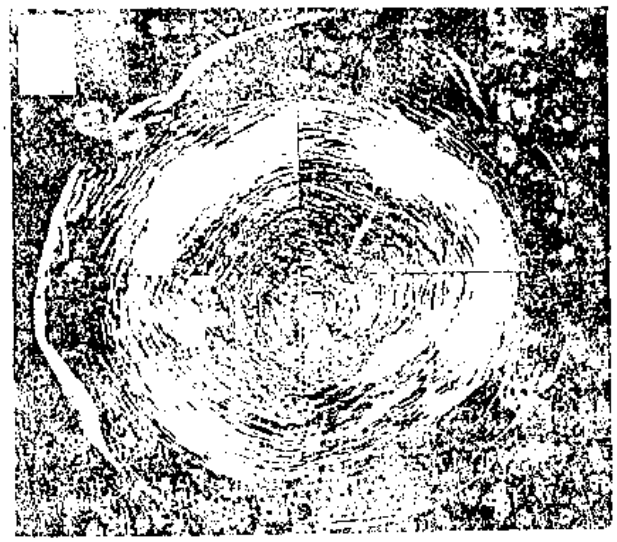


图 40　松树 CT 图

(2) 散射法　利用穿透射线引起的散射线进行层析摄影的称为散射法，其原理如图 41 所示。

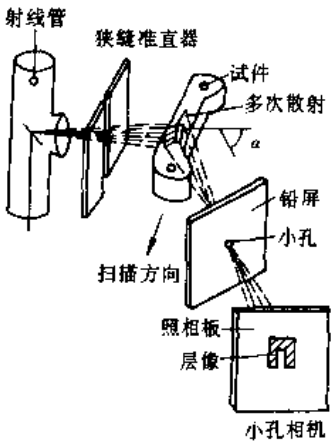


图 41　散射法层析摄影

4.8. X 射线高速电影与电视技术

X 射线照相法通常针对于静态物体的检测，如果将高速摄影技术运用于对动态物体的 X 射线摄影，便发展为 X 射线高速电影与电视技术。这种技术的检测对象为物体的动态变化过程，如子弹出膛、试片的拉伸断裂、材料疲劳开裂等。这些过程由于发生在物体的内部，当它们发生渐变时，难以用人眼观察到。X 射线穿透物体，并高速摄影便能记下整个变化过程。摄影或摄像速度可达 2000～10000 帧/s。

X 射线高速电视也是一种实时射线检测方法。

5. 电磁检测

5.1. 磁粉检测

磁粉检测可以发现铁磁材料表面和近表面的各种缺陷，如发纹、裂纹、气孔、夹杂、折叠等，当铁磁材料被磁化时，如果材料表面或近表面存在某些缺陷，那么这些缺陷将破坏材料磁性的连续性。在磁性不能连续存在的地方将产生漏磁场。具有高磁导率的三氧化二铁、四氧化三铁等强磁性粉末，能够吸附在漏磁场的位置上显示出缺陷所在，这种探测缺陷的方法称为磁粉检测（图 42）。磁粉又有荧光磁粉和非荧光磁粉之分，采用荧光磁粉时要用紫外线照射工件，在缺陷处由于聚集着荧光磁粉而发出黄绿色的荧光。磁粉检测是化工设备中常用的检测技术，用于钢板、钢管、焊缝等材料和工件的表面与近表面检测。

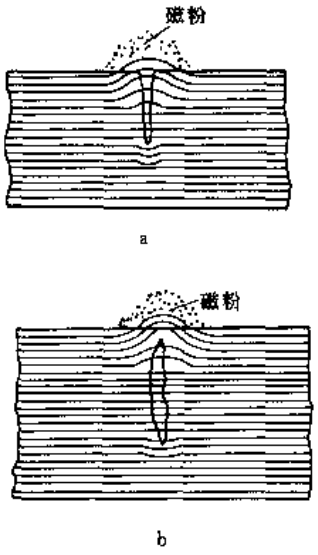


图 42 磁粉检测
a. 表面开口缺陷；b. 近表面缺陷

5.2. 磁带检测

将具有高剩磁磁粉的磁带（为适用于大型管道的焊缝检测，此类磁带可宽达 35mm），贴附于被检测焊缝上进行磁化，见图 43。在电磁铁中，磁力线从一极开始沿着被检查的工件，穿过焊缝到另一端形成闭合回路。焊缝中有缺陷存在时，形成的漏磁场便被“记录”在焊缝上面的磁带上。记录有漏磁场的磁带通过还原装置，漏磁信号转变为电信号反映在示波屏上。这种方法 50 年代由前苏联科学家发明，它适宜于野外石油、煤气管道的焊缝检测。

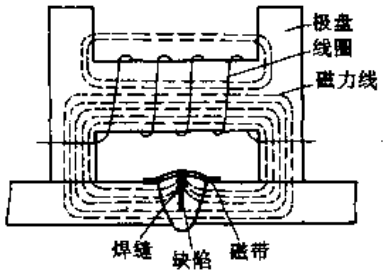


图 43 磁带检测

5.3. 磁橡胶检测

用磁粉、磁带等常规方法难以有效观察的区域，如螺栓孔、凹槽、空穴内的缺陷，用磁橡胶检测十分有效。磁橡胶是在橡胶基体中分散有适量磁粉的流动介质。在外加磁场作用下磁粉会向漏磁场流动而集聚形成磁痕，磁橡胶离开容器在室温下会固化而成为一个可剥落的带有缺陷磁痕的橡胶复制件。图 44 显示了磁橡胶检测的全部过程。图 44 中，a 为施加磁橡胶；b 为被检孔充满磁橡胶后的截面；c 为用电磁铁磁化；d 为磁粉向漏磁场处移动；e 为固化后磁橡胶被剥离成为记录了缺陷的橡胶复制件。

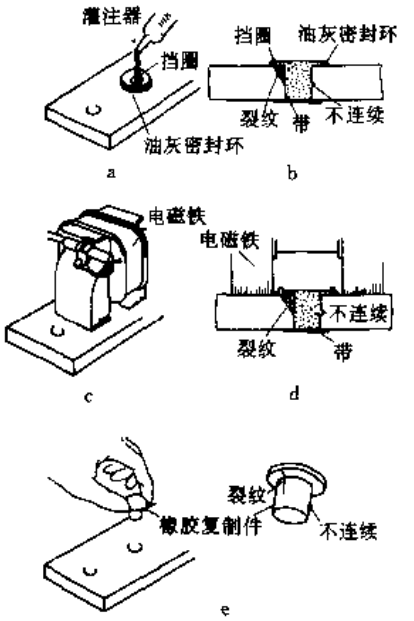


图 44 磁橡胶检测

5.4. 磁痕电视扫查

荧光磁粉形成的磁痕在紫外线照射下产生黄绿色的可见光，因此可用视频摄像机（对紫外光不敏感）使磁痕成像，并把磁痕信号送到计算机进行处理消除噪音。计算机通过程序控制，进行分选和标记。

5.5. 磁痕飞点扫查

荧光磁粉形成的磁痕在紫外线照射下产生黄绿色的可见光，也可用飞点扫查。飞点发生器为波长 441.6nm (4416Å)的可见光氦-镉激光器，它产生强而窄的深蓝色激光，能使荧光磁粉产生颜色。扫查过程中，激光束扫过试件，当扫到磁痕上时产生很强的荧光，荧光被光电管检出形成脉冲信号传输给计算机，处理后输出磁痕图像，如图 45 所示。

飞点扫查比电视扫查具有明显的优点是磁痕荧光强度大，易于检出；能检出十分细微的缺陷；飞点扫查不受距离限制。但电视扫查的价格比飞点扫查便宜得多。

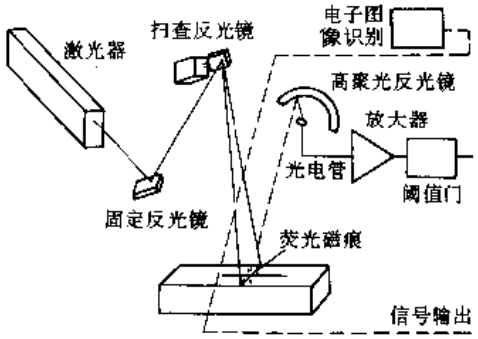


图 45　磁痕的飞点扫查

5.6.　涡流检测

金属在变动着的磁场中或相对于磁场运动时，体内会感应出涡旋状流动的电流，即涡流。当交变电流通过线圈时，线圈便产生方向不断改变的磁场，处于磁场中的导电工件便会产生涡流，涡流产生的磁场又反作用于线圈磁场。这种反作用取决感生涡流的变化。如果工件内存在缺陷，那么有缺陷处的涡流与无缺陷处的涡流显然不同，因而对线圈磁场的反作用也有所不同。因而只要测出线圈磁场的变化情况（通常由线圈阻抗表示），便能判断工件内是否有缺陷存在。

涡流是一种交变电流，因而具有趋肤效应，所以涡流只能达到一定深度，只能检测表面和近表面的缺陷。

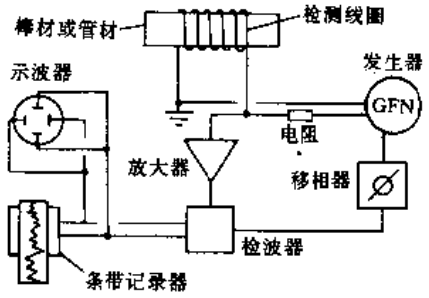


图 46　涡流检测

图 46 是涡流检测装置示意图。检测线圈是涡流检测的关键部件，它有三种基本型式。

（1）穿过式线圈　主要用于检测管材、棒材、丝材等能穿过线圈的工件，容易实现批量、高速自动检测，因而广泛应用于小口径管材（如锅炉用的各种无缝钢管）的涡流检测自动线。

（2）内插式线圈　适用于对组装好的管子进行检测，或对于大部件内直径小而深的钻孔、螺纹以及厚壁管内表面质量进行检测。如热交换器的在役检测等。

（3）探头式线圈　适用于各种板材、大直径（直径大于 75mm）的管、棒材的表面检测，特别是检测周向裂纹。

5.7.　电磁分选

电磁分选是通过对被检工件的磁特性进行分析，从而将被检材料分类的有效方法。铁磁材料基本特性（如化学成分、物理性能、冶金组织和热处理状态等）的变化会直接影响磁滞回线的形状，因此对磁滞回线的测定可以评价铁磁材料的各种性能。

5.8.　微波检测

微波是一种波长很短、频率很高的电磁波，频率通常从300MHz～300GHz，相应的波长从 1m～1mm。当波长远小于工件尺寸时，微波的特点与几何光学相似；当波长和工件尺寸有相同数量级时，微波又有与声学相似的特性。

微波具有能穿透声衰减很大的非金属材料的特性，因此用来检测大多数非金属和复合材料内部的缺陷，测量各种非电量。它适用于检测增强塑料、陶瓷、树脂、玻璃、橡胶、木材以及各种复合材料，也适宜于检测各种胶接结构和蜂窝结构中的分层、脱粘，金属加工件表面的粗糙度、裂纹、非金属材料的湿度、密度、混合物组分比、固化度、板材厚度等。微波不能检测金属或导电性能较好的复合材料，如碳纤维增强塑料等。

微波检测的基本原理是根据微波的反射、透射、衍射和干涉等性质在遇到缺陷时的改变来判定缺陷的存在、位置和大小的。图 47 是穿透法微波检测示意图。从接收喇叭探头取得的微波信号可以直接和微波源微波信号比较幅度和相位，从而判断工件的状态。

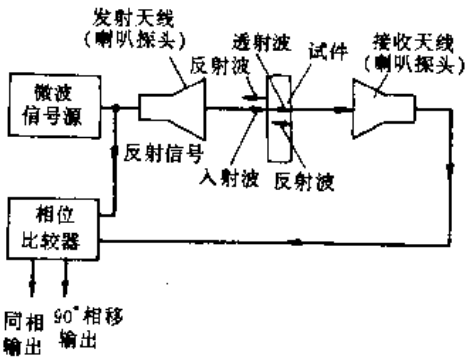


图 47　微波检测

6.　光学和热学检测

6.1.　激光全息照相

普通照相依据小孔成像原理，物体上每一点只有一

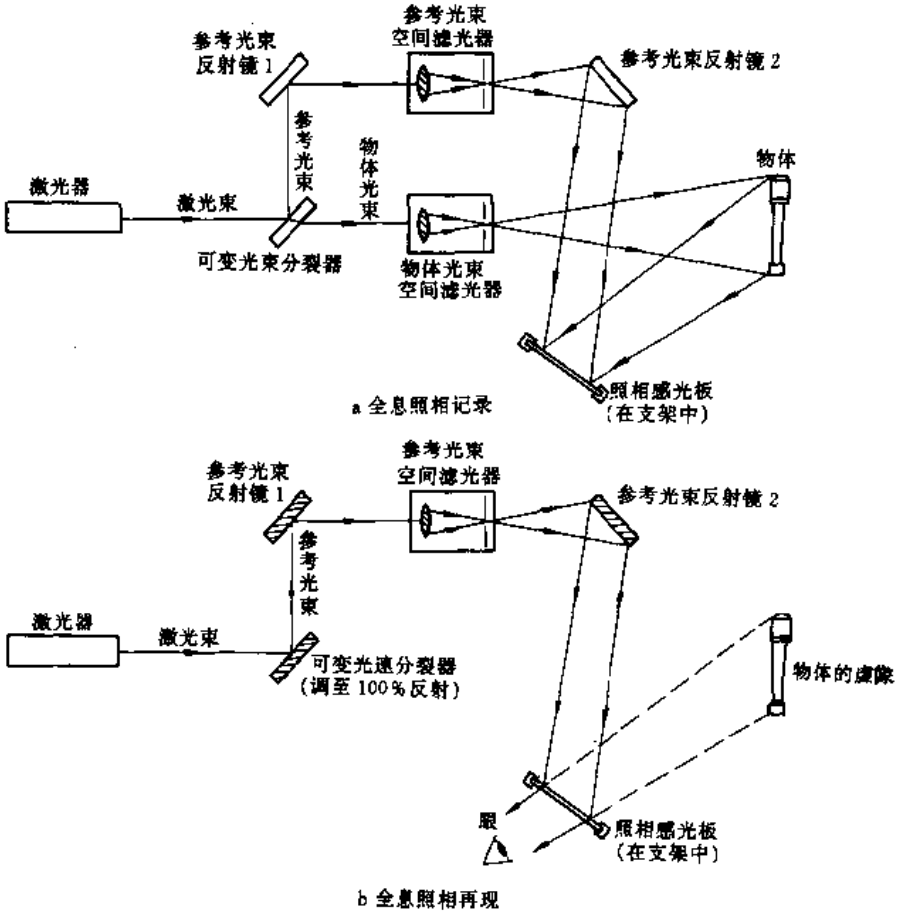


图 48 激光全息照相

束光线通过小孔使胶片上对应点感光，因此物体的像占据着整张胶片。胶片感光的程度只取决于物体上对应点反射光振幅的大小，所以生成的物像是二维的平面像。如果照相时不用小孔成像，让物体反射光照射整张胶片；而且再让一束与物体光频率相同的参考光同时照射胶片，这时胶片上各点感光的程度不仅取决于物光也取决于参考光；不仅取决于光的振幅而且取决于两束光的相位。但这时胶片上不呈现物体的像，而产生由物光和参考光干涉引起的明暗条纹。要使物体的像再现则要用一束同样的参考光照射存在干涉条纹的照相底板，此时便可观察到物体的具有立体感的虚像。这种照相利用了物光的全部信息（实际上只用了振幅和相位），故称全息照相。用激光作为光源，则称为激光全息照相。全息技术亦可用于声、微波等信号源，则称为声全息、微波全息等。

图 48 是激光全息照相的基本光路图。

6.2. 激光干涉计量

激光全息照相可以拍出物体外观的立体图像，但无损检测要求探测物体内部缺陷。为此目的，综合采用激光全息照相和激光干涉计量来实现无损检测。

激光全息照相时，照相底版上记录了物体表面反射物光的波阵面，表面形状不同波阵面也不同。物体内部如果有缺陷存在，那么通过外力作用，缺陷会使物面形状产生微差。如果采用二次激光全息照相，第一次在不加外力情况下进行；第二次在施加外力后进行。二次照相感光于同一张感光干板上（激光照相需采用不会变形的感光干板），产生光的叠加。如果二次感光叠加，物面相同则二次波阵面亦相同，干板上产生均匀的干涉条纹。如果施加外力后，物面因缺陷存在产生了微差变化，则第二次感光缺陷处的波阵面也有微差变化，因此干涉条纹在此处也发生变化，由此可推断缺陷的存在和大小。这种方法即称为激光干涉计量技术。图 49 为一个蜂窝夹层结构，面板为铝合金，芯子为蜂窝。面板与蜂窝间有一区域未结合，采用压力加载方式使未结合区表面产生微差。通过二次全息照相，干板上干涉条纹未结合区（墨水标记附近）变化显著。

干涉计量技术的加载方式有以下几种。

(1) 声加载 将压电换能器加在被检工件表面，施加激励信号后压电体振动产生声的行波或驻波，使工件振动而产生表面微差。

(2) 热加载　有赖于工件各处热膨胀不同，在加热时使工件表面产生微差。

(3) 压力或真空加载　增压或抽气(真空)是空腔型缺陷表面产生微差形变的最佳方法。

(4) 机械加载　对被检工件施加机械力或机械振动是一种广泛应用产生微差的方法。

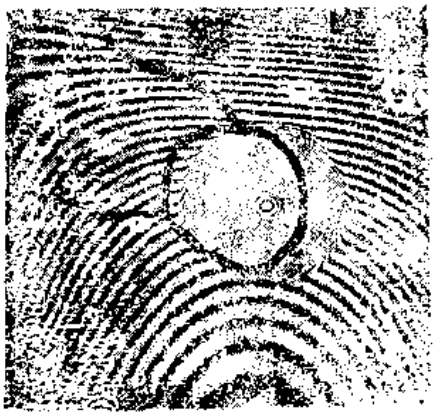


图 49　蜂窝夹层干涉图

6.3.　红外成像技术

太阳光是由红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等 7 种颜色组成，它们是可见光，其波长约为 400～760nm (4000～7600Å) 之间。小于 760nm (7600Å) 附近为可见的红光，而 760～3×10^5nm (7600～3×10^6Å) 这段是不可见的红光，统称为红外线，红外线按其波长还可划分为近红外、中红外和远红外。自然界中任何高于热力学温度零度 (−273℃)的物体都是红外辐射源。辐射能量的主波长都是温度的函数，并与表面状态有关。换句话说，任何一个物体其表面各点具有不同的温度，故可辐射出不同波长的红外线。

红外线辐射到光电敏感元件上，能将热能转换为电能形成电信号输出，通过处理显示在荧光屏或记录仪上，这种器件称为红外探测器。红外探测器将接收的红外线转变成电信号，进而通过成像装置转变成人眼可见的图像，这种技术称为红外成像技术。所成的像通常是用灰色色调方式表示的，能转换成温度的函数，温度分辨力约为 0.2℃，可得到用不同颜色 (从黑到白能小至 1℃) 表示的每一等温线的彩色照片。

红外成像技术已广泛地应用于电力、冶金、锅炉压力容器等行业的在役检测，根据物体自身红外辐射生成的热像图对在役设备进行检测。

6.4.　红外热传导检测

任何一个物体都是热导体，其导热性与物体的组织、成分和结构有关。如果物体内存在缺陷，有缺陷与无缺陷区域吸收热量与辐射热量就有明显的差别，辐射所生成的温度场就有变化。热传导检测便是利用外加热源在工件内的传导特性进行检测的，红外热传导检测法主要有两种。

(1) 主动检测　主动检测是对工件人为地注入热量，再通过探测设备测量热量通过工件的变化情况，由此确定出物体的内部状况。图 50 是主动检测过程，当热流注入不同材料时，产生的辐射也不相同。图 50a 表示没有缺陷的均质材料，当热流均匀地注入工件表面后，它能均匀地传入工件内部，并均匀地反射出来，其反射所形成的温度场是均匀的。图 50b 表示材料内有一导热性较弱的缺陷存在，表面热流进入时在缺陷处形成热量堆积，因而反射到表面的温度场在相应地方产生一热点。图 50c 则表示材料内存在的缺陷是导热性更强的，使注入热流在此处较其他地方更快地传导掉，因而反射到表面的温度场就形成一低温点。由此通过红外热传导所形成的温度场的测量便可检测材料内部的缺陷来。

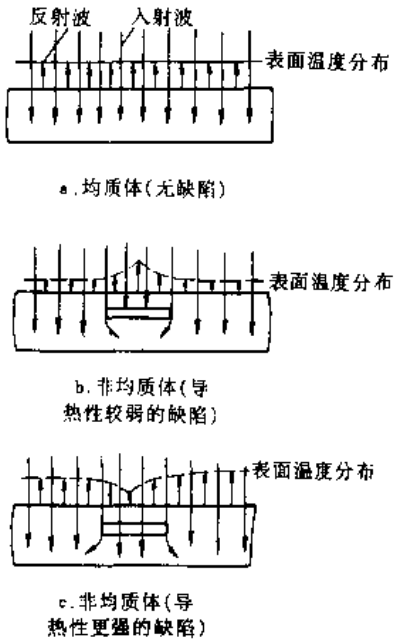


图 50　红外检测的主动测试

(2) 被动检测　将被检工件恒温一段时间后，再放入另一恒温环境。此时工件产生的热辐射在有缺陷处和无缺陷处是不相同的。如工件内有脱胶、裂纹等缺陷，内部热流向外流动时由于受裂纹阻挡，工件表面热辐射就会出现不均匀现象。当用红外线探测器扫描时，在记录纸上温度曲线出现一个凸或凹的尖峰，或在红外热像仪荧光屏上出现一个相应的暗影，这样就能找出缺陷的相应位置来。

6.5. 液晶检测

有一些结晶质的有机物质，它们在明确限定的温度范围内具有液体的流动性，但另一方面又保留很多晶体的分子序。这种状态被称为“液晶”态。这种性质具有可逆性，即当加热超过临界温度时，该有机物质变成真正的液体；而当冷却时，在结成真正的固体之前它再次通过液晶态。

液晶具有一个重要的性质，能将入射的白光散射成组成该白光的各种波长的有色光，从而形成彩虹的颜色。而所观察到的颜色又取决于具体的物质、反射角和入射的辐射能及温度。液晶在温度高于和低于液晶态范围时通常是无色的，即在真正的固体状态和液体状态时都是无色的。液晶态的颜色则与温度有关，与液晶的成分有关，可从红到绿、从绿到蓝或整个可见光谱进行变化。

因为液晶具有随温度改变颜色的本领，所以可用来显示物体的温度场，换句话说物体表面的温度梯度可用液晶的不同颜色显示来表现。工件内存在裂纹、未焊透等缺陷时，表面有明显的温度梯度，因而可用液晶来显示。

从－20℃到＋250℃之间的任何温度下展现彩色图样的液晶已能制备。这些液晶的变色范围从1℃到30℃，温度变化引起颜色变化的时间响应为0.1～0.2s。液晶检测对操作者的技能要求不高。

7. 介质运动检测

7.1. 液体渗透检测

液体渗透检测适用于表面开口缺陷，在化工及锅炉压力容器行业得到了广泛的应用。

7.1.1 原 理

液体介质在物体表面运动时，其表面层由于分子压强的作用而具有表面张力。表面张力使润湿液体在毛细管中上升，表面张力愈大，润湿作用愈强，毛细管半径愈小则液体在管里上升高度愈大。表面开口缺陷，无论是裂缝还是针孔，都具有毛细现象。当液体介质运动到缺陷处时，由于毛细作用便很快渗入到缺陷内。因为开口缺陷通常是十分细小的，所以在工件表面清洗残余液体介质时，缺陷内的液体仍能保留而不被洗去。清洗干净后的工件施加显像剂，显像剂能将残留在缺陷内的液体吸附至表面，由此可知此处存在缺陷。

液体渗透检测的基本流程包括4个阶段。

(1) 渗透过程 把被检零件的表面处理干净，让渗透剂渗入到表面开口缺陷中。

(2) 清洗过程 用水或溶剂清洗零件表面，将残留的渗透剂去除。

(3) 显像过程 清洗过的零件经干燥，然后施加显像剂，使渗入缺陷中的渗透剂吸附到零件的表面。

(4) 观察过程 被吸出的渗透剂在紫外灯下发出荧光，或在自然光下显出颜色，从而显示出缺陷的图像。

图51是4个基本流程示意图。

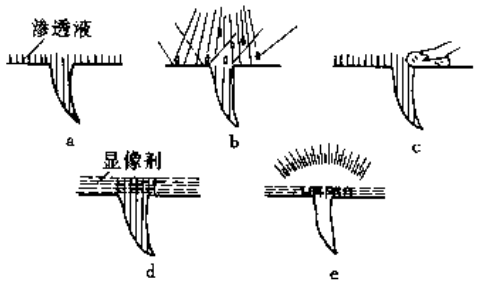


图51 渗透检测的基本流程

a. 渗透；b. 水清洗；c. 溶剂清洗；d. 显像；e. 观察

7.1.2. 荧光检测

荧光检测采用含有荧光物质的有机溶剂为渗透剂，显像剂可用白色干粉（常用氧化镁粉）、水悬浊液及水溶液三类。观察时需在暗室里的紫外灯下。荧光检测适宜于检查表面较粗糙的工件，且灵敏度较高，对中小件可进行批量探伤。

7.1.3. 着色检测

着色检测采用有颜色（多数是红色）的有机溶剂为渗透剂，显像剂可用白色干粉（常用氧化镁粉）或白色干粉的水悬浊液。缺陷为有颜色的显示。着色检测适宜于表面光洁工件，通常采用喷灌，适宜于现场和在役检测。

7.2. 流体检漏技术

容器检漏是无损检测的一种，对受压容器的制造和维修都是一种重要的手段。

7.2.1. 氦质谱检漏

氦质谱检漏是目前应用最广、灵敏度最高的一种检漏技术。工业氦检漏仪运用质谱原理制成，采用氦作为示踪气体。检漏时由被检件漏孔渗入的氦分子，通过节流阀进入质谱室电离成氦离子，调节加速电压可使氦离子通过质谱室狭缝到达收集极。由收集极形成的离子流经放大后在输出仪表或其他装置上显示，由此测出漏孔大小。

7.2.2. 卤素检漏

卤素检漏常采用氟里昂、氯仿、四氯化碳等卤化物作为示踪气体。常用三种方法检漏。

(1) 卤素检漏仪法 卤素检漏仪分为内探头和外探

头式两种。内探头式常用于真空容器的检漏，外探头式常用于压力容器的检漏。内探头式的探头固定在被检容器的内部，将被检容器抽真空到几百托至千托（Torr）（1Torr=133.322Pa）后，对待检部位施加卤素气体。如有漏孔，卤素气体将通过漏孔进入容器到达探头内，检漏仪即产生指示。外探头式检漏是将探头在待检部位外表面移动检查，被检容器内充以试验压力约 10%（体积）的卤素气体。

（2）卤素喷灯法　将被检件充入一定压力的卤素气体，然后用卤素喷灯在待检部位探查。由漏孔漏出的卤素气体，在被吸进喷灯燃烧室并与铜板接触后火焰将成绿色，大量的卤素气体使火焰变成紫色。根据颜色便可判断漏孔的存在。

（3）热传导检漏仪　这是利用示踪气体（氟里昂）与空气导热性不同的原理制成的一种检漏仪。由于二种气体导热系数不同，产生不同的温度场而使电桥上二个电阻的阻值不同而失去平衡，由此判断出漏孔的存在。

7.2.3. 渗液检漏

通过某种方法使示踪液体进入漏孔的方法称渗液检漏，常用以下三种方法。

（1）液（水）压法　压力容器常需作液（水）压试验，如有漏孔在试验过程中将有液体（水）渗出，这是一种灵敏度较低的方法。

（2）荧光或着色渗透法　荧光液或着色液有很强的渗透性，可用它们渗入漏孔，达到检漏目的。

（3）煤油检漏法　煤油渗透性较强，在被检部位先涂上白色显像剂，待干后于另一相对表面施加煤油，观察白色影剂上有否煤油痕迹便能推断出漏孔的存在与否。煤油检漏的灵敏度低于荧光或着色渗透法。

基本参考文献

1. 日本非破壊検査協会，“非破壊検査便覧”[新版]，新日本印刷株式会社，昭和 53 年 4 月 28 日，初版発行。
2. 姚培元等编，《无损检测技术》，航空工业出版社，北京，1983 年。
3. 李明轩，无损检测，**10**(1)，1(1988)。
4. 美国金属学会主编，李家伟等译，《金属手册》，第八卷，机械工业出版社，北京，1988 年。
5. 中国无损检测学会编，《无损检测概论》，机械工业出版社，北京，1993 年。
6. McGomnagle, W. J., “Nondestructive Testing”, McGraw-Hill Book Company, Inc., London, 1961.
7. ISO 9712—1992, Non-destructive Testing—— Qualification and Certification of Personnel.
8. 压力容器学会、化工机械与自动化学会，CVDA-1984，《压力容器缺陷评定规范》，国家标准总局，1984 年。
9. 美国无损检测学会主编，中国无损检测学会译，《美国无损检测手册》，射线卷，磁粉卷，渗透卷，世界图书出版公司出版，北京，1992 年。
10. 姚培元等编，《无损检测新技术》，航空工业出版社，北京，1989 年。
11. Шрайбер, Д. С. “Ультразьуковая Дефектоскопия”, Изватьство, 《Металлургия》, Москва 1965.
12. Szilard, J., “Ultrasonic Testing”, John Wiley and Sons, Ltd., 1972.
13. 中国无损检测学会编，《超声波探伤》，机械工业出版社，北京，1989年。
14. 蒋危平、方京编著，《超声检测学》，武汉测绘科技大学出版社，武汉，1991年。
15. J. 克劳特克洛默，H. 克劳特克洛默著，马羽宽等译，《超声检测技术》，广东科技出版社，广州，1984年。
16. 胡绍海、张树京，无损检测，**16**(6)，154(1994)。
17. 沈功田等，无损检测，**16**(11)301(1994)。
18. Wade, G., “Acoustical Imaging”, Pleum Press, 1976.
19. 屠耀元编著，《射线检测工艺学》，航空工业出版社，北京，1989年。
20. 范雄编著，《X 射线金属学》，机械工业出版社，北京，1981 年。
21. Richard, A. Q., “Radiography in Modern Industry”, Eastman Koclak Company, 1980.
22. Roesch, W. C., Attix, F. H., “Radiation Dosimetry”, vol. 1, New York, 1967.
23. Streker, H., *Materials Evaluation*, **40**(10), 1050(1982).
24. Arkhipov, G. A. et al., *Soviet Journal of Nondestructive Testing*, **12**(3), 272(1976).
25. Haraling, G., “Towards Improved Image Quality in Comptom Scatter Tomography”, Int. conf. on Medical Physics, 1979.
26. Pistolesi, M. et al., *Journal of Nuclear Medicine*, **19**(2), 94(1978).
27. Tsao, M. C., *Materials Evaluation*, **41**(11), 1248(1983).
28. GB 3323—87，钢熔化焊对接接头射线照相和质量分级。
29. 屠耀元、郑世才、李衍编著，《射线检测技术》，辽宁科技出版社，沈阳，1996年。
30. Isono, E. et al., “X-ray Computed Tomography in the Field of Environautal Assessment”, Proccedings of 5 PPCNDT, 1987.
31. 陈庆林，无损检测，**8**(8)，220(1986)。

wu'an

戊　胺　Amylamine

见胺。

wuchun

戊 醇 Pentanol

吴志伟 化学工业部北京化工研究院

1. 概述 …… 39
1.1. 命名和种类 …… 39
1.2. 重要作用及主要应用领域 …… 40
1.3. 现状及发展趋势 …… 40
2. 物理性质 …… 40
3. 化学性质 …… 42
3.1. 取代反应 …… 42
3.2. 脱水反应 …… 42
3.3. 氧化与脱氢 …… 42
3.4. 酯化反应 …… 42
4. 生产方法 …… 43
4.1. 天然来源 …… 43
4.2. 发酵法 …… 43
4.3. 羰基合成法 …… 43
4.4. 戊烷氯化法 …… 43
4.5. 乙炔-丙酮法 …… 44
4.6. 戊烯水合法 …… 44
4.7. 丙烯乙基化法 …… 44
4.8. 醛、酮、羧酸加氢还原法 …… 44
4.9. 格利雅合成法 …… 44
5. 产品标准 …… 45
6. 毒性与安全 …… 45
6.1. 毒性和防护措施 …… 45
6.2. 易燃性与安全措施 …… 46
7. 包装与贮运 …… 46
8. 经济概况 …… 46
9. 用途 …… 47
参考文献 …… 48
基本参考文献 …… 48

1. 概 述

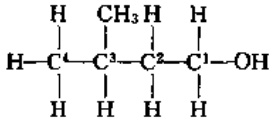
戊醇 [30899-19-5] 是脂肪族 C_5 饱和醇各种异构体的总称，可看作戊烷分子中氢原子被羟基（—OH）取代后生成的化合物。分子式为 $C_5H_{12}O$，分子量为 88.15。戊醇有 8 种异构体，除了新戊醇（2，2-二甲基-1-丙醇）是固体外，其余均系无色透明带有特殊气味的低粘度易燃液体，具有相当大的毒性和强烈的刺激性。戊醇又因分子中羟基所连的碳原子类别不同又分为伯戊醇（4 种）、仲戊醇（3 种）和叔戊醇（1 种）。

1.1. 命名和种类[1]

戊醇的命名法主要有两种：

（1）习惯命名法 又称根基官能命名法。该法是在戊基后加一"醇"字来命名。不带支链的戊醇称为正戊醇；带支链的戊醇则用异、仲、叔、新的字样加在戊醇的前面来表示。

（2）系统命名法 该法是将带羟基的最长链作为主链，把支链看作取代基，按照主链中所含碳原子的数目称为某醇，主链中碳原子的编号是从靠近羟基最近的一端开始，依次向另一端编号，各支链的位次、名称及羟基的位次均写在醇名称的前面。如：



命名为 3-甲基-1-丁醇。

根据结构理论，5 个碳的醇分子 $C_5H_{11}OH$ 有 8 种异构体，主要是碳链异构和羟基位置不同的异构。其中有三种戊醇可看作正戊烷的衍生物，四种是异戊烷的衍生物，一种是四甲基甲烷的衍生物。戊醇的 8 种异构体的名称和 CAS 登录号为 1-戊醇 [71-41-0]（又名正戊醇）、2-戊醇 [6032-29-7]（又名仲戊醇）、3-戊醇 [584-02-1]（又名 1-乙基-1-丙醇）、旋性戊醇 [137-32-6]（又名 2-甲基-1-丁醇）、异戊醇 [123-51-3]（又名 3-甲基-1-丁醇）、叔戊醇 [75-85-4]（又名 2-甲基-2-丁醇）、仲异戊醇

[598-75-4]（又名3-甲基-2-丁醇）、新戊醇[75-84-3]（又名2，2-二甲基-1-丙醇）。因2-甲基-1-丁醇具有旋光性，所以又名旋性戊醇。

1.2. 重要作用及主要应用领域

按用途分，戊醇属于精细化学品范畴，工艺设备不复杂，投入少，产值高。戊醇能溶解脂肪、油、各种天然树脂、合成树脂、石蜡等而用于涂料、印刷、油墨等行业；它又是有机合成的原料和中间体，用于合成香料、医药、农药等；还可用作浮选剂、麻醉剂、萃取剂、增塑剂、石油添加剂、润滑剂等而用于采矿、轻工、石油、塑料等工业。

由此看来，戊醇与国民经济的各个部门有着广泛而密切的关系。涉及建筑、印刷、食品、轻工、石油、采矿、塑料、皮革、纸张、木材制品、感光材料等各行各业，关系到人们的衣食住行。戊醇产量、质量的提高，可推动相关工业和部门的发展，促使戊醇应用范围的不断扩大；相关部门对戊醇需求量的增加，反过来又刺激着戊醇的发展。中国的涂料工业近十多年来发展迅速，1993年产量创历史最高纪录，预计1995年国内市场对涂料的总需求量可增加到1150kt[2]。涂料工业的发展，相应需要更多的戊醇，这就刺激了戊醇的发展。另外，相关工业和部门的合理有效地使用戊醇溶剂，可提高该部门的加工效率，改善加工性能，增加产品收率。

发展以戊醇为原料的香料、医药、新型农药等高附加值产品，对增加国民经济收入，减少进口，增加出口具有重要意义，因此戊醇的发展对推动国民经济发展有着重要作用。

1.3. 现状及发展趋势

戊醇有8种异构体，市场对它们的需求各不相同，最重要的戊醇有异戊醇、旋性戊醇、正戊醇和叔戊醇等。美国、日本、德国是戊醇的主要生产国。早在1976年美国戊醇的产量已达30kt，销售价约为0.75美元/kg[3]。日本1988年正戊醇的消费量为36kt。美国联合碳化物公司生产的10多种醇类产品中，戊醇产品有伯戊醇、正戊醇和旋性戊醇。日本大阪有机化学公司每年生产240t异戊醇。德国BASF公司有含量为99.7%的异戊醇产品，馏程为130.4～131.3℃。中国四川省天然气化工研究院生产三种规格（优级品、一级品、合格品）叔戊醇，年产量为200t，江苏如东县申联化工厂生产粮食级旋性戊醇，年产180t[4]。

中国戊醇产量不大，生产规模小，以前主要靠进口。六、七十年代主要生产各种品种的试剂戊醇和溶剂戊醇，试剂戊醇可用作色谱分析标准物质。生产厂主要分布在京、沪、津、粤、辽、陕、蜀等地，大多采用发酵法、杂醇油分馏法和戊烷馏分氯化水解法生产戊醇。近年来戊醇工业发展较快，建立了几个百吨级生产装置，其中异戊醇和叔戊醇的生产规模较大，仅两种产品的产量每年约大于3000t，是合成香料、医药、农药的重要原料和中间体。叔戊醇产量中2/3用于农药中间体，主要生产片呐酮，片呐酮是合成农药三唑酮的原料，三唑酮是一种低毒杀菌剂。随着这种新品种农药在农业上大面积推广使用，市场需求量大增，原来的生产能力已不能满足需求，90年代新建和扩建生产装置，使叔戊醇生产能力倍增。如在江苏、四川分别建成400t/a和450t/a叔戊醇生产装置，扩建了一个生产能力为150t/a的生产装置，其规模为600t/a(1992年)[5]。中国基本上采用乙炔-丙酮法生产叔戊醇，而国外大多采用成本低的异戊烯法。国外生产戊醇普遍采用羰基合成法，替代了1926年开发的戊烷氯化法。

最早的戊醇是从杂醇油中提取的，自从工业化生产戊醇的方法占主要地位以后，尽管杂醇油不再是戊醇的重要来源，但因石油资源紧缺，发酵戊醇在世界某些地区重新受到重视。另外，发酵异戊醇在香料、医药上用途尤为重要。中国吉林开发成功从生产食用酒精的副产物杂醇油中提取异戊醇的方法[6]，此法收率高，产品纯度在96%以上。哈尔滨石油化工八厂采用高新技术由杂醇油中提取分析纯级异戊醇[5]，建立了年生产能力为50t的生产装置，技术达到国际先进水平。

从一些资料和专利文献来看，目前未发现戊醇的新工业生产方法，仍普遍采用氢甲酰化法生产戊醇，主要通过改进催化剂和选择适宜的工艺条件来实现增加产物中正构戊醇的比例，以提高产量。另外，还有不少改进研究，并申请了专利。有工艺、设备的改进[7]、分离方法的改进[8]、催化剂的改进[9]以及新工艺新技术研究[10]等等。如异戊烯法生产叔戊醇的工艺改进研究；从旋性戊醇和正戊醇的混合戊醇溶剂中回收高纯度旋性戊醇的分离方法研究；制药工业用高纯度（99.7%）2-戊醇生产工艺中加氢催化剂的改进，采用由钯、镍两种载体催化剂组成的多层加氢催化剂后，可大大提高选择性和转化率。

为了求得发展，应采用高新技术，改进工艺路线，降低生产成本，扩大某些戊醇异构体的综合利用，开发高附加值的下游深加工产品，如油品抗氧剂、低温热载体、防老剂等，努力将产品打入国际市场，促进中国戊醇工业的迅速发展。

2. 物理性质

戊醇具有醇类特有的性质，与醇、醚、酮、酯及芳烃等许多有机溶剂混溶，也与矿物油和植物油相溶，微溶于水。戊醇各种异构体的物理性质见表1。戊醇各种异构体在水中的溶解度是不同的，叔醇大于仲醇，仲醇大于伯醇，并且，它们与水相混溶时，总体积缩小。戊醇的这种在水中溶解度的规律性，可以认为是分子中疏水基团所

表1 戊醇各种异构体的物理性质[3,11~18]

名 称	正戊醇	仲戊醇	3-戊醇	旋性戊醇	异戊醇	叔戊醇	仲异戊醇	新戊醇
英文名	1-pentanol	2-pentanol	3-pentanol	2-methyl-1-butanol	3-methyl-1-butanol	2-methyl-2-butanol	3-methyl-2-butanol	2,2-dimethyl-1-propanol
系统命名	1-戊醇	1-甲基-1-丁醇	1-乙基-1-丙醇	2-甲基-1-丁醇	3-甲基-1-丁醇	2-甲基-2-丁醇	3-甲基-2-丁醇	2,2-二甲基-1-丙醇
CAS登录号	[71-41-0]	[6032-29-7]	[584-02-1]	[137-32-6]	[123-51-3]	[75-85-4]	[598-75-4]	[75-84-3]
结构式	$CH_3(CH_2)_4OH$	$CH_3-(CH_2)_2-\underset{H}{\overset{CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}}}-OH$	$CH_3CH_2\underset{H}{\overset{OH}{\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}}}CH_2CH_3$	$CH_3CH_2\underset{H}{\overset{CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}}}CH_2OH$	$\overset{CH_3}{\underset{\vert}{\vert}}CH_3CH(CH_2)_2OH$	$CH_3CH_2\underset{OH}{\overset{CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}}}CH_3$	$H_3C\overset{OH}{\underset{\vert}{\vert}}CH\underset{H}{\overset{OH}{\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}}}CH_3$	CH_3CCH_2OH (CH₃ 在 C 上)
类别	伯醇	仲醇	仲醇	伯醇	伯醇	叔醇	仲醇	伯醇
外观	带有特殊气味的无色透明液体	有特殊气味的无色透明液体	有特殊气味的无色透明液体	带有特殊气味的无色透明液体	无色透明液体，带有令人不愉快的刺激臭味	无色挥发性液体，燃烧时具有类似樟脑的特殊气味	无色液体，有果香味	固体
分子量	88.15	88.15	88.15	88.15	88.15	88.15	88.15	88.15
密度(20℃) g/cm³	0.8150	0.8090	0.8218	0.816	0.812	0.809	0.819	0.812
沸点，℃	137.8	119.3	115.6	128.0	131.4	101.8	112.5	113.4
熔点，℃	−78.5		−75	<−70	−117.2	−11.9		53.0
折射率 n_D^{20}	1.4100	1.4053	1.4098	1.4098	1.4078	1.4052	1.4095	1.3915(50℃)
溶解度(20℃) %(重量)								
醇在水中	2.6	5.1	5.9	2.2	2.4	13.8	6.5	3.9
水在醇中	9.5	8.8(30℃)	9.1(30℃)	8.3	9.7	17.7(30℃)		
闪点，℃								
开杯	58	42	39	50	56	24	35	
闭杯	33	34	41		43	19	39.4	37
蒸气压(20℃) kPa	0.13	0.53	0.93	0.40	0.27	1.60	1.07	

占的相对体积减少的结果，即疏水基团所占的体积减小，则其在水中的溶解度增加。另外，戊醇的沸点比相应的戊烷的沸点要高得多；戊醇各种异构体的沸点，遵循伯醇>仲醇>叔醇的规律，支链越多，则沸点越低。

3. 化学性质

戊醇是5个碳原子的饱和醇，它和其他饱和一元醇一样，反应发生在羟基及与羟基相连的碳原子上。羟基上的反应、键的断裂方式有两种可能，一种是碳氧键断裂，脱掉羟基；另一种是氢氧键断裂，脱掉氢。常见的反应有取代、脱水、氧化、脱氢以及酸碱等反应。戊醇异构体中的伯醇、仲醇和叔醇是具有不同的反应活性，这和戊醇分子中与羟基相连的碳链有关，主链上分支的多少、支链的位次以及羟基的位次都影响着戊醇的化学性质。

3.1. 取代反应

取代反应是醇类最常见的一类反应。

(1) 和氢卤酸反应　戊醇和氢卤酸(HX)反应，官能团(X)能取代戊醇中羟基，生成相应的卤代戊烷。若HX是强酸，不再需要其他酸作催化剂；若HX是弱酸，则取代反应需要一种强无机酸作催化剂。氢卤酸的活泼顺序为HI>HBr>HCl。在卤代反应中，若以同种氢卤酸与不同结构的戊醇作用，其反应速度的大小顺序是叔醇>仲醇>伯醇。由于反应生成的卤代烃不溶于水，反应后呈现混浊现象，可以根据混浊产生的快慢来区分伯、仲、叔醇。通常用浓盐酸与无水$ZnCl_2$配制一种溶液(称为卢卡氏试剂)作为专门用来鉴别伯、仲、叔醇的试剂。

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH+HCl \xrightarrow[\text{加热}]{ZnCl_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl+H_2O$$

(2) 和三卤化磷等反应　戊醇与三卤化磷(PX_3=PBr_3，PI_3，PCl_3)反应生成卤代戊烷。

$$3CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2OH + PBr_3 \longrightarrow 3CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2Br + P(OH)_3$$

3.2. 脱水反应

戊醇和其他醇一样，脱水反应可以发生在分子内，也可以在分子间，主要取决于醇的结构和反应条件，如叔戊醇，主要是分子内脱水，生成戊烯。高温有利于分子内脱水，生成戊烯烃；低温有利于分子间脱水，生成戊醚。

(1) 分子内脱水　戊醇与浓硫酸共热发生分子内脱水反应，该反应属消去反应，符合查依切夫规则，即羟基和含氢较少的β-碳上的氢作用生成水和稳定的戊烯。

$$2CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\triangle]{\text{浓 } H_2SO_4} CH_3CH{=}CHCH_2CH_3 + H_2C{=}CHCH_2CH_2CH_3 + 2H_2O$$

2-戊烯　　1-戊烯

主要产物，产率85%

(2) 分子间脱水　戊醇分子间脱水反应属亲核取代反应，生成醚。

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2O\boxed{H+HO}-CH_2CH_2CH(CH_3)_2 \xrightarrow[\triangle]{\text{浓 } H_2SO_4} [(CH_3)_2CHCH_2CH_2]_2O$$

异戊醇　　异戊醚

3.3. 氧化与脱氢

戊醇在高锰酸钾或重铬酸钾(钠)等氧化剂作用下被氧化。在催化剂Cu作用下戊醇脱氢。戊醇的氧化与脱氢，主要取决于分子中α-碳原子上的氢原子。结构不同的戊醇，其氧化产物是不同的，伯醇氧化成醛或羧酸，仲醇氧化成酮，叔醇在同样条件下难以被氧化。常用此法来鉴别不同种类的醇。但要注意，选用高锰酸钾为氧化剂时，反应需在碱性介质中进行，选用重铬酸钾(或铬酸)时，则需在酸性介质中进行。

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[\substack{H_2SO_4,\ \text{丙酮}\\ 5\sim10℃}]{CrO_3,\ H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$$

必须把反应生成的戊醛不断地从反应液中蒸出，否则戊醛会进一步氧化成戊酸。

在金属铜催化剂作用下，戊醇进行脱氢反应。伯醇催化脱氢得到戊醛，仲醇脱氢得到戊酮。

$$CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HOH \xrightarrow[325℃]{Cu} CH_3CH_2CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}O + H_2$$

3.4. 酯化反应

戊醇与酸反应，失去水分子，生成戊酯。此酸包括无机酸和有机酸。

(1) 戊醇与含氧无机酸作用　醇脱去羟基，酸脱去氢，生成无机酸戊酯，如硝酸戊酯、亚硝酸戊酯、硫酸戊酯、酸性硫酸戊酯等。

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\boxed{OH+H}ONO_2\ (\text{过量}) \longrightarrow$$

正戊醇

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2ONO_2+H_2O$$
硝酸戊酯

(2) 戊醇与氢卤酸作用　失去水分子，得到卤代戊烷。

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\boxed{OH+H}Br \xrightarrow{\triangle}$$
$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br+H_2O$$

(3) 戊醇与有机酸作用　分子间脱水，生成羧酸戊酯，但反应需在少量强酸存在下进行。如异戊醇与丙酸在硫酸催化作用下直接酯化制得合成香料丙酸异戊酯。

$$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH + C_2H_5COOH \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}}$$
$$C_2H_5COOCH_2CH_2CH(CH_3)CH_3 + H_2O$$

该酯化反应是可逆反应。为了使平衡向着产物方向移动，可采用过量的酸或醇，以价廉、易得为选择过量物质的原则，同时将反应生成的水及时除去，则反应成为不可逆。该方法是工业上制备有机酸酯的重要方法之一。香料工业常用这种方法来合成香精。

4. 生产方法[3,15,18~23]

自然界某些植物中存在戊醇，发酵酒精的副产物杂醇油中也含有戊醇，通过提取、分离的方法可得到。早期生产戊醇是从杂醇油中分离得到的。目前工业上几乎普遍采用羰基合成的方法生产戊醇，羰基化过程又称为氢甲酰化反应。它是以丁烯为原料，钴盐为催化剂，在高温高压下，一氧化碳和氢加成到丁烯上，并形成戊醛，戊醛加氢便得到了戊醇。此外，还有戊烷氯化法、乙炔-丙酮法、戊烯硫酸水合法、丙烯乙基化法、醛酮羧酸加氢还原法、实验室常用的格利雅合成法等。

4.1. 天然来源

一些植物如薰衣草、草莓、法国薄荷、非洲留尼汪岛的老鹳草中存在异戊醇，香茅油、桉叶油和朗姆酒中，也可以提取异戊醇。异戊醇主要用作溶剂。中国云南种植桉树 100 万亩(1 亩＝666.7m²，下同)，可提供大量桉叶油。预计可再发展 300 万亩，建成优质高产的桉叶油基地，是香料工业用异戊醇的重要天然来源之一。

4.2. 发酵法

由淀粉、糖蜜发酵所得到的酒精溶液在进行分馏时，除得到大量酒精外，同时得到少量沸点较高的馏分，该副产物俗称杂醇油，是一种油状液体。杂醇油中含 45%异戊醇，10%异丁醇，5%旋性戊醇，1.2%丙醇，还含有乙醇、水及少量正构的丁醇、戊醇、己醇、庚醇和微量醛、酸、酯等。粗制杂醇油经化学处理和精馏，可得到戊醇，此产品中含 85%异戊醇和 15%旋性戊醇。再将这两种成分进行分离，可得到高纯度的异戊醇。

由于杂醇油数量有限，自合成方法工业化以后，杂醇油已不再是戊醇的重要来源。不过，在石油资源不足的地区仍采用此法。

4.3. 羰基合成法

羰基合成法又称氢甲酰化法，它的基本原理是 H_2 和 CO 催化加成到丁烯上，使链接长一个碳原子，生成戊醛，戊醛经加氢反应得到戊醇。该法于 1953 年工业化，工业上通常采用钴盐如羰基钴为催化剂，费用低，活性高。以碳四烯烃（1-丁烯和 2-丁烯的混合物）为原料，先用 65%硫酸处理，然后将气态烯烃与一氧化碳和氢气在钴盐催化剂作用下进行羰基化反应，脱去钴盐催化剂后，在普通加氢催化剂下进行加氢反应，得到正戊醇和旋性戊醇的混合物，两种产品比率约为 1∶1，再经精馏可分别得到所要的正戊醇（纯度 99%）、伯戊醇和旋性戊醇。羰基化反应条件为：温度 150～180℃，压力约为 34MPa；加氢反应时，氢气压为 18～20MPa，还原温度为 180～200℃。羰基钴催化剂系由金属钴与一氧化碳反应制得。

$$\left.\begin{matrix}CH_3CH_2CH{=}CH_2\\ 1\text{-丁烯}\\ CH_3CH{=}CHCH_3\\ 2\text{-丁烯}\end{matrix}\right\}+CO+H_2 \xrightarrow[\text{高温、高压}]{\text{钴盐催化剂}}$$

$$\left\{\begin{matrix}CH_3CH_2CH_2CH_2CHO\\ \text{正戊醛}\\ CH_3CH_2CHCHO\\ \quad\quad|\\ \quad\quad CH_3\\ \text{2-甲基-1-丁醛}\end{matrix}\right. \xrightarrow[\text{催化剂}]{H_2} \left\{\begin{matrix}CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH\\ \text{正戊醇，占 50\%}\\ CH_3CH_2CHCH_2OH\\ \quad\quad|\\ \quad\quad CH_3\\ \text{旋性戊醇，占 50\%}\end{matrix}\right.$$

若原料为异丁烯，则得到异戊醇。

$$CH_3C(CH_3){=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[\text{高温，高压}]{\text{钴盐催化剂}}$$

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3CHCH_2CHO\\ CH_3\\ CH_3-C-CHO\\ CH_3\end{matrix}\right. \xrightarrow[\text{催化剂}]{H_2} \left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3CHCH_2CH_2OH\\ \text{异戊醇，占 96\%}\\ CH_3\\ CH_3-C-CH_2OH\\ CH_3\\ \text{新戊醇，占 4\%}\end{matrix}\right.$$

4.4. 戊烷氯化法

这是世界上最早工业化生产合成戊醇的方法。1926

年，Sharples 化学品公司采用戊烷氯化法工业化生产戊醇。该法是以天然气中正戊烷和异戊烷的混合物为原料进行生产的，戊烷氯化法的基本方法是戊烷经氯化、水解反应而制得戊醇。原料戊烷先用无水氯化氢脱水、蒸发后，与氯气混合，进入反应器进行反应，生成物经精馏、分离得到氯代戊烷，反应温度为 250～300℃。然后，以油酸钠为催化剂，用 NaOH 水溶液使氯代戊烷水解得到粗戊醇。再将该粗戊醇与水分离、蒸馏，可得到含 59% 伯醇、36%仲醇和 5%叔醇的混合戊醇。

$$C_5H_{12}+Cl_2 \xrightarrow[250\sim300℃]{} C_5H_{11}Cl+HCl$$

$$C_5H_{11}Cl+NaOH \xrightarrow[\text{水解}]{\text{油酸钠催化剂}} C_5H_{11}OH+NaCl$$

该法的缺点是氯化时生成二氯和多氯化合物以及水解后生成各种戊醇异构体和戊烯醇副产物，需要分离，流程十分复杂。所以，工业上此法已被丁烯羰基合成法代替。该法可用来生产混合戊醇。

4.5. 乙炔-丙酮法

丙酮中通入乙炔，经炔酮化、加氢而得到叔戊醇。

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CH\equiv CH \xrightarrow{\text{催化剂}} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-C\equiv CH$$

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-C\equiv CH + 2H_2 \xrightarrow[90\sim120℃]{Ni} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_2-CH_3$$

将乙炔溶于液氨中，与丙酮、催化剂混合后进入炔酮化反应器进行炔酮化反应，生成甲基丁炔醇。反应液经闪蒸，分出未反应的乙炔和氨，蒸出未反应的丙酮。经分离后的甲基丁炔醇被送入加氢反应器进行加氢反应，制得叔戊醇，再经脱水、精制，则可得到纯度≥99%的产品。中国大多采用此法生产叔戊醇。

4.6. 戊烯水合法

该法的基本原理是在硫酸催化剂作用下，使水分子中带正电荷的氢加到双键上含氢较多的碳上，羟基加到含氢较少的碳上，得到的是仲戊醇。

$$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow[15\sim20℃]{82\sim90\%H_2SO_4} CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

若以 1-戊烯为原料，水合后基本上全部生成 2-戊醇；若用 2-戊烯为原料，则得到 65%2-戊醇和 35%3-戊醇的混合物。

此外，碳五烯烃在专用催化剂作用下与水反应生成仲醇或叔醇或两者均有[3]。如异戊烯在酸性离子交换树脂作用下与水作用，可得到叔戊醇[7]。

4.7. 丙烯乙基化法

丙烯乙基化法又名齐格勒法，它的基本原理是丙烯与三乙基铝反应，使烷基碳链增长，生成 2-甲基丁基铝；再用空气氧化，氧插入碳原子和铝原子之间，生成相应的 2-甲基丁氧基铝；再经水解生成 2-甲基-1-丁醇即旋性戊醇。三乙基铝系乙烯与铝和氢气反应的生成物。

$$CH_3CH=CH_2 + Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow$$

$$(C_2H_5-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2\rightarrow_3Al \xrightarrow{\text{空气氧化}}$$

$$(C_2H_5\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH_2-O\rightarrow_3Al \xrightarrow[\text{水解}]{3H_2O}$$

$$3CH_3CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH_2OH + Al(OH)_3$$

4.8. 醛、酮、羧酸加氢还原法[21,22]

(1) 醛、酮催化加氢制戊醇　该法的反应基本原理是将氢加到戊醛或酮的 C═O 键上，即得到戊醇。戊醛加氢得到伯戊醇，戊酮加氢则得到仲戊醇，但此法不能得到叔醇。加氢反应所使用的催化剂可采用普通加氢催化剂如铂、钯或镍。

(2) 三甲基乙酸还原制新戊醇[22]　$LiAlH_4$ 是一种广为应用而很有价值的还原剂，反应时，一般用无水乙醚作溶剂，它能很容易地使三甲基乙酸还原，在硫酸水溶液中水解得到新戊醇，产率 92%。

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-COOH \xrightarrow[\text{乙醚}]{LiAlH_4} \xrightarrow{H_3O^+} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2OH$$

4.9. 格利雅合成法

格利雅（Grignard）合成法在工业上应用并不广泛，但在实验室里常用来制备各种醇，尤其是制备不能买到的复杂的醇，这是唯一最简便的方法。同样，可用来制备戊醇。其方法是：先制备格氏试剂 RMgX，然后与甲醛反应，再进行水解，得到伯醇；若与甲醛以外的其他醛反应，得到仲醇；与酮反应，则得到叔醇。

(1) 制备伯醇　由溴丁烷制备格氏试剂。

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br+Mg \xrightarrow{\text{无水乙醚}} CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr$$

将格氏试剂与甲醛反应，经水解得到正戊醇，产率 68%。

$$CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr + H_2C{=}O \xrightarrow{\text{无水乙醚}}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OMgBr \xrightarrow[\text{水解}]{H_3O^+}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH+Mg^{2+}+Br^-$$

(2) 制备仲醇　由丙醇与三溴化磷和金属镁 Mg 反应制备格氏试剂。

$$3CH_3CH_2CH_2OH+PBr_3 \longrightarrow 3CH_3CH_2CH_2Br+H_3PO_3$$

$$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} CH_3CH_2CH_2MgBr$$

将格氏试剂与乙醛反应，经水解，得到 2-戊醇。

$$CH_3CH_2CH_2MgBr + CH_3-C(=O)-H \xrightarrow{\text{无水乙醚}}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)-OMgBr \xrightarrow[\text{水解}]{H_3O^+}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)OH + Mg^{2+} + Br^-$$

(3) 制备叔醇　由乙醇与溴化氢和金属镁反应制备格氏试剂。

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow{Mg} CH_3CH_2MgBr$$

再由异丙醇氧化得到丙酮。

$$CH_3-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[\text{浓 } H_2SO_4]{Na_2Cr_2O_7} CH_3-C(=O)-CH_3$$

将格氏试剂与丙酮反应，再水解制得叔戊醇。

$$CH_3CH_2MgBr + CH_3-C(=O)-CH_3 \xrightarrow{\text{无水乙醚}}$$

$$CH_3-C(CH_3)(OMgBr)-CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{水解}]{H_3O^+}$$

$$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_2CH_3 + Mg^{2+} + Br^-$$

5. 产品标准

目前戊醇的标准有美国材料试验标准 ASTM D319—90（见表 2）、日本工业标准 JIS K8051—1961（试剂）和中华人民共和国化学工业部专业标准 ZB/TG 63001　86（试剂异戊醇产品标准）以及其他国家的国家标准和企业标准。德国 BASF、英国 Buckton Scoutl 公司、中国四川省天然气化工研究院规定了叔戊醇（用于有机合成、溶剂）的产品规格企业标准（见表 3）[18,24]，BASF 还有有机合成用正戊醇的企业标准[25]。天津试剂二厂、沈阳试剂一厂等规定了试剂正戊醇企业标准[26,27]；北京油漆厂、沈阳油漆厂等规定了涂料工业用发酵戊醇产品规格和检验方法的企业标准[28]等等。

表 2　美国合成戊醇规格标准 ASTM D319—90[29]

项　目		指　标
表观密度，g/cm³		
20℃		0.812～0.820
25℃		0.809～0.817
色度，铂-钴标度	≤	15
蒸馏范围（101325Pa），℃		
初沸点	≥	127.5
干点	≤	139.0
气味		特殊，无残留
水分，%（重量）	≤	0.3
酸度（以醋酸计），%（重量）	≤	0.01

注：本标准适用于合成戊醇，这是一种戊醇异构体的混合物。

表 3　中国四川省天然气化工研究院叔戊醇企业标准

指标名称	优级品	一级品	合格品
含量，% ≥	99.0	98.0	95.0
水分，% ≤	1.0	2.0	5.0
杂质，% ≤	0.7	1.0	1.5

6. 毒性与安全[13,30]

6.1. 毒性和防护措施

戊醇的现有毒性数据表明，戊醇与其他醇一样，是一

种麻醉剂，具有相当大的毒性和强烈的刺激性，大剂量能使动物致死，也可引起慢性中毒，不可食入和吸入体内。

戊醇各种异构体的麻醉性按2-戊醇、叔戊醇、异戊醇的顺序依次减弱[14]；家兔经口的毒性（LD_{50}）按叔醇、仲醇、伯醇的顺序依次减弱[31]。

戊醇对眼睛和呼吸道有刺激性，急性中毒表现为头部充血、头痛、眩晕、恶心、呼吸困难，严重时造成死亡。体内吸收后造成血红蛋白病及糖尿病；慢性中毒造成多发性神经炎、精神、胃肠、心和肾脏等方面疾病，还有眼角膜炎、结膜炎、视功能障碍等疾病。规定空气中戊醇的最大允许浓度为100cm³/m³[12]，这里所说的戊醇包括正戊醇、2-戊醇、3-戊醇、叔戊醇和异戊醇等；正戊醇对人的致死量LD_{50}为3030mg/kg[12]。

戊醇的生产车间的设备和管理应加以密闭，保持局部或全面通风，保持空气中戊醇的浓度在允许范围以下，浓度高的车间，工人要使用过滤式防毒面具或隔离蛇管式防毒面具。操作人员应配戴气密式防护眼镜，戴聚乙烯手套，以防止戊醇对眼睛和皮肤的伤害。发生意外时，可用水洗眼，用肥皂和水洗涤身上受污染之处。

6.2. 易燃性与安全措施

戊醇是一种易挥发的可燃液体，属二级易燃液体，危规号为62018。戊醇遇氧化剂发生反应，遇高热、明火有爆炸危险，其蒸气能与空气形成爆炸性混合物。戊醇的爆炸极限为1.2%～9%[16]，其中正戊醇为1.2%～10%（100℃）。

7. 包装与贮运

戊醇对金属无腐蚀性，可以用普通钢制的设备贮存和运输，最好采用不锈钢或衬钢或铝等材质的设备。装料前，贮罐应当用干燥惰性气体吹洗，密封包装。搬运时，应注意轻装、轻卸。贮存时，应注意与氧化剂分开存放，宜存放在阴凉通风的仓库内，远离明火、热源，防止阳光直晒。一旦发生事故，可选用砂土、泡沫、二氧化碳、干粉、抗溶性泡沫等灭火剂灭火。

8. 经济概况

中国戊醇工业近年来有了较快的发展，改变了过去依赖进口的局面，产品除供应国内市场外，并有少量出口。据海关统计，1994年戊醇进口量为146.3t，花费外汇104万美元，出口量为58.2t，创汇12万美元[32]。与1992年的数字相比，减少年进口量178.5t，同时增加年出口量57.4t[33]。1995年上半年戊醇进口量为56t，出口量为14.6t，平均进口价为1.05美元/kg[32]。美国1995年纽约市场的伯戊醇（混合异构体）价格为0.465美元/lb（1lb＝0.456kg），异戊醇（含量95%）0.99美元/lb[32]；日本异戊醇的价格为650～750日元/kg[34]；中国1995年异戊醇的价格为7800～8000元/t（含量＞95%）和16500元/t（含量≥98.5%）[4]，叔戊醇（含量≥98%）为14000元/t（1994年初）[5]，戊醇试剂的参考价格约为15～25元/500mL（1990年）[35]。

中国生产的戊醇品种有异戊醇、叔戊醇、各种试剂戊醇和溶剂戊醇等。上海化学试剂总厂、上海香料厂、天津化学试剂二厂、北京油漆厂、沈阳油漆厂、沈阳市试剂一厂、江苏如东县申联化工厂、黑龙江油脂化学厂等均有戊醇产品。国内异戊醇年产量约为1400t，叔戊醇的生产能力达到1750t/a，表4列出中国异戊醇和叔戊醇的主要生产厂及其生产量[5,36]。中国生产叔戊醇采用的乙炔-丙酮法，其缺点是生产成本较高，一般需消耗1000余kg丙酮/1t叔戊醇。国内较先进的消耗定额是生产1t叔戊醇产品，需要消耗丙酮846 kg[18]，电石1300kg，氢气（99.5%）650m³标准状况，液氨135kg，碳酸钾340kg等。

表4 中国异戊醇和叔戊醇的主要生产厂及其产量[5,36]

异戊醇		叔戊醇	
生产厂	产量，t/a	生产厂	产量，t/a
青岛胶南溶剂厂	800	四川什邡县氮肥厂	600（1992年将原150t/a装置扩建成600t/a）
江苏高邮市运河化工福利厂	400		
安徽十七冶化工厂	50	四川省天然气化工研究院	200
湖北枣阳市教育化工厂	50	四川纳溪县长江化学工业公司	100
宜兴湖汶镇城泽化工厂	40	化工部西南化工研究院	450（1992年建成装置）
江苏新沂市化工研究所	30	江苏江都县化肥厂	400（1991年建成装置）
江苏邳州市有机化工厂	20		
哈尔滨石油化工八厂	10		
山东济宁市化工研究所试剂厂	10		

9. 用　途[18,38,39]

戊醇有多种用途，主要用于制药、有机合成的原料和中间体以及用作溶剂等。它能溶解多种树脂和胶料而用于涂料工业；异戊醇、叔戊醇、正戊醇、3-戊醇等作为有机合成的原料或中间体而用于香料、医药、农药等行业；含量≥99.9%的试剂戊醇可用作色谱分析标准物质；戊醇还能作为浮选剂、萃取剂、抑制剂、增塑剂、洗涤剂、成色剂等用于采矿、石油、塑料、轻工、感光等工业。表 5 为各种戊醇异构体的溶解性能和用途。

(1) 作有机合成的原料和中间体，生产香料、医药和农药　异戊醇是合成香料、医药的重要有机原料。异戊醇与各种有机酸作用，如与甲酸、冰醋酸、丙酸、丁酸、异戊酸等反应，分别得到甲酸异戊酯、乙酸异戊酯[37]、丙酸异戊酯、丁酸异戊酯和异戊酸异戊酯等戊酯，可用作食用果味香精、日用化妆品香料、溶剂和萃取剂；异戊醇与水杨酸反应生成柳酸异戊酯，用于配制香皂、日用化妆品的香精，也用作香精的调合剂和定香剂；异戊醇与亚硝酸钠作用制得亚硝酸异戊酯，这是一种作用最快的亚硝酸酯类短效血管扩张剂，也可用作氢氰酸及其盐类中毒的解毒剂。

叔戊醇被用来生产片呐酮、三唑酮、三唑醇等新型农药[15]，还可用来合成茚烷麝香。乙炔-丙酮法生产叔戊醇的中间产物甲基丁炔醇也是有用的医药中间体和萜烯类香料中间体。

旋性戊醇在有机合成中，可用来引入旋性戊基基团。

(2) 作油漆、油墨、涂料的溶剂　戊醇的 7 种异构体都能用作溶剂，通常用作油漆、油墨、涂料的溶剂。如 2-戊醇常用作硝基喷漆的溶剂，正戊醇、叔戊醇可用作它的助溶剂；叔戊醇是各种纤维素酯、纤维素醚、涂布漆、清漆的溶剂；碳四烯烃生产的正戊醇和旋性戊醇组成的伯戊醇大量用作涂料工业的溶剂。

(3) 其他用途　戊醇与其他有机酸如邻苯二甲酸、己二酸等反应生成的戊酯可用作增塑剂、溶剂等。用戊醇制得的黄原酸戊酯在采矿工业中可用作矿石收集剂。戊醇制成的二硫代磷酸二戊酯可用作腐蚀抑制剂与润滑油和液压油的抗氧剂。戊醇与醋酸作用得到的乙酸戊酯可用作青霉素生产中的萃取剂。

戊醇在石油工业中常用作润滑油、液压油和其他石油产品的添加剂。

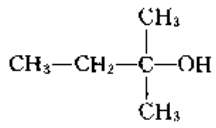
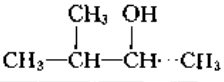
叔戊醇可作彩色胶片的成色剂；异戊醇可用作摄影药品，还可用作碱金属氯化物中分离氯化锂的萃取剂，也用于牛乳中脂肪的分离等。

表 5 为各种戊醇异构体的溶解性能与用途。

表 5　各种戊醇异构体的溶解性能与用途[12,14,18,37~39]

品　名	结　构　式	溶解性能	用　途
正戊醇	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	能与乙醇、乙醚、丙酮、四氯化碳、苯、庚烷等多种有机溶剂混溶。能溶解植物油、动物油、矿物油、乙基纤维素、松香、甘油三松香酸酯、虫胶等，微溶于水	主要用于制备乙酸戊酯。也用于制备亚硝酸戊酯和戊烯。可用作硝基喷漆的助溶剂；用于从木材中提取松脂；制造香料和药物。用于牛乳中脂肪的分离，氯化锂与其他碱金属氯化物的分离，硝酸钙、硝酸锶与硝酸铝、硝酸铵的分离，铑与其铂族金属的分离，钴、铁、铋、铜和钒等的分离。还可用作色谱分析标准物质
2-戊醇	$CH_3-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-OH$	微溶于水，能与乙醇、乙醚混溶	主要用作硝基喷漆、涂料的溶剂，也用作制药的化学中间体。色谱分析标准物质
3-戊醇	$CH_3CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$	微溶于水，能与乙醇、乙醚、苯、石油醚等混溶，能溶解乙基纤维素、亚麻仁油、乙烯树脂、甘油三松香酸酯、虫胶等	主要用作有色金属矿石的浮选剂和医药制造。用作溶剂和通用试剂。可作色谱分析标准物质
旋性戊醇	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2OH$	微溶于水，能与醇、醚混溶	用作溶剂、石油添加剂等。用于有机合成和涂料工业，在有机合成中用来引入旋性戊基
异戊醇	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$	微溶于水，能与乙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、酮、醚、苯、甲苯、汽油等混溶	用作有机合成中间体，摄影药品，用于医药制造，合成香料等。也是油漆的溶剂和掺合剂。作色谱分析标准物质。用于测定牛乳中的脂肪，测定铁、硅、钍、铀和杂醇油等，作为萃取剂

续表

品 名	结 构 式	溶解性能	用 途
叔戊醇		微溶于水，能溶解甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、油酸、硬脂酸和石蜡，也能与苯、氯仿、甘油和油类任意混合	用作各种纤维素酯、纤维素醚、涂布漆、清漆的溶剂，硝基喷漆的助溶剂。用作矿物浮选剂、干燥剂、彩色胶片的成色剂。还用作医药、农药制造的原料
仲异戊醇		溶于水和醇	用作照相化学药品、香精、分析试剂，也用于有机合成和制药工业

参考文献

[1] 张明哲编，《有机化学命名浅谈》，129～133页，化学工业出版社，北京，1991年。

[2] “我国涂料需求预测”，中国化工信息（北京），5，(1995.1.18)。

[3] “Kirk-Othmer”，3rd ed.，vol. 2，pp. 570～573，1978.

[4] 中国化工信息（北京），19，(1995.5.6)；(1995.2.15)；12，(1995.4.5)；12，(1995.5.31)。

[5] 有机化工原料通讯（内部资料），(9)，2 (1994)；(3)，11 (1994)；(1)，8 (1994)。

[6] 精细与专用化学品，(10)，29～32 (1993)。

[7] US 4982022 (1991)，Smith，L. A. et al. (Chem. Res. & Licensin).

[8] US 4969977 (1990)，(BERG L).

[9] SU 1397423 (1988)，(Smirnova N V).

[10] SU 1320205 (1987)，(Markevich V S).

[11] “Ullmann”，5th ed.，vol. A1，pp. 279～287，1985.

[12] 穆光照主编，《实用溶剂手册》，164～169页，上海科技出版社，上海，1990年。

[13] 艾伯特著，孔德琨等译，《工业溶剂手册》，271页，冶金工业出版社，北京，1981年。

[14] 程能林等编，《溶剂手册》，300～308页，化学工业出版社，北京，1986年。

[15] 章思规主编，《精细有机化学品技术手册》，上册，147页，科学出版社，北京，1991年。

[16] 《化学危险物品手册》，968～971页，979页，986页，上海科技出版社，上海，1983年。

[17] Mellon，I.，“Source Book of Industrial Solvents”，vol. 3，pp. 190～196，Van Nostrand Reinhold，1959.

[18] 《中国化工产品大全》，上卷，479页，558页，562～566页；下卷，283页，462页，化学工业出版社，北京，1994年。

[19] 辽宁省石油化工技术情报总站编，《有机化工原料及中间体便览》，83～85页，沈阳，1980年。

[20] Goldstein，R. F.，Waddams，A. L.，“The Petroleum Chemicals Industry”，3rd ed.，p. 150，Spon Ltd.，London，1967.

[21] Cram，J. M. et al.，“The Essence of Organic Chemistry”，pp. 113～121，pp. 406～407，Addison-Wesley，London，1978.

[22] Saul，S.，Newman，M. S.，*J. Am. Chem. Soc.*，**78** (5416)，(1956).

[23] Royston，M. R. et al.，“Modern Experimental Organic Chemistry”，4 th ed.，pp. 546～549，Philadelphia，1985.

[24] 《国外化工产品质量规格汇编》（内部资料），89～91页，化工部标准化研究所，北京，1986年。

[25] 《国外化工产品质量规格汇编》续集（一）（内部资料），63页，化学工业部标准化研究所，北京，1989年。

[26] 企业标准 津Q/HG 3 2489—85。

[27] 企业标准 辽Q 1317—84。

[28] 《涂料工业用原材料技术标准汇编》，521～522页，技术标准出版社，北京，1983年。

[29] ASTM D319—90.

[30] 邓健民等译，《科学图书大库·工业化学品安全手册》，43页，303页，徐氏基金会，台北，1978年。

[31] Patty，F. A，“Industrial Hygiene and Toxicology”，2nd ed.，vol. 2，p. 1454，Wiley，1963.

[32] 有机化工原料通讯（内部资料），(4)，6～8 (1995)；(17)，7～9 (1995)；(19)，6 (1995)。

[33] 有机化工原料通讯（内部资料），(5)，6～8 (1993)。

[34] “Specialty Chemical Handbook”，5th ed.，p. 106，The Chemical Daily Co.，1993.

[35] 奚若明等编著，《中国化工医药产品大全》，第一卷，547页，科学出版社，北京，1991年。

[36] 张宝琳、马德昌主编，《中国化工产供销大全》，392页，441～498页，609～757页，1026页，1261～1295页，化学工业出版社，北京，1994年。

[37] 现代化工，**14** (9)，26 (1994)。

[38] 北京日用化学工业学会编，《化工产品手册·日用化工产品》，第1版，287～318页，化学工业出版社，北京，1992年。

[39] 《全国化学试剂产品目录》，752，753页，化学工业出版社，北京，1979年。

基本参考文献

1. Sharp，D. W. A.，“Miall's Dictionary of Chemistry”，5th ed.，Longman Group，Harlow (UK)，1981.

2. Douglas, C. N. et al., "Organic Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1977.

3. Morrison, R. T. 等著，复旦大学有机化学教研室译，《有机化学》，第二版，上、下册，科学出版社，北京，1992年。

wu'ersuan

戊二酸 Glutaric Acid

见二元羧酸。

wuwan

戊烷 Pentanes

见烃。

wuwei jiance

物位检测 Level Measurement

乐嘉华 浙江大学化工系

1. **质量与液位的关系** …… 51
2. **浮力式液位计** …… 51
2.1. 带有钢丝绳（或钢带）的浮子式液位计 …… 51
2.2. 杠杆带浮球式液位计 …… 53
2.3. 依靠浮子电磁性能传递信号的液位计 …… 53
2.4. 用弹簧平衡的电动浮筒式液位变送器 …… 54
2.5. 用扭力管平衡的电动浮筒式液位变送器 …… 54
2.6. 用扭力管平衡的气动浮筒式液位变送器 …… 55
2.7. 力平衡浮筒式液位变送器 …… 55
3. **静压式液位计** …… 56
3.1. 用压力表测量 …… 56
3.2. 用差压计测量 …… 56
3.3. 吹气式液位计 …… 58
3.4. 称重式液位计 …… 58
3.5. 振筒式油罐计量仪 …… 58
4. **电导式液位计** …… 59
5. **电容式液位计** …… 60
6. **超声式液位计** …… 61
7. **放射式液位计** …… 62
8. **液体界面测量** …… 63
9. **固体物料计** …… 64
10. **料位探测器** …… 65
基本参考文献 …… 66

物位检测包括料位检测和液位检测两部分。测量块状、颗粒状和粉料等固体物料堆积高度或表面位置的仪表称为料位计。测量罐、塔和槽等容器内液体高度或液面位置的仪表称为液位计，又称液面计。测量容器中两种互不溶解液体或固体与液体相界面位置的仪表称为相界面计。

1. 质量与液位的关系

物位检测不外乎二种情况：一是用物位仪表对生产过程中有关参数进行监视或控制；二是利用物位仪表获知容器中所贮物质的质量，即进行计量。

如果容器是圆的，则只要知道此容器的直径和贮存高度，就可用下式计算该物质的质量。

$$m=\frac{\pi}{4}d^2\cdot h\cdot\rho$$

式中 ρ——物质的密度，kg/m^3；

d，h——容器的直径和高度，m；

m——物质的质量，kg。

2. 浮力式液位计

当一个物体放在液体中，液体对它有一个向上的浮力。浮力的大小，等于物体所排出那部分液体的重量。浮力式液位计（float level devices）就是基于这个原理工作的。

浮力式液位计可分为两种：一种是恒浮力式液位计，如浮子（也称浮标）、浮珠等检测元件在被测液体中随液位变化上、下浮动，发生位移；另一种是变浮力液位计，如浮筒（又称沉筒）在液体中不能自由浮动，但所受的浮力随液位改变而变化，可根据所受浮力的大小来求得被测液位的高低。

检测元件的位移或所受浮力的变化，再通过机械的、电气的或气动的装置转变为指针位移、电信号或气压信号，以实现对液位进行就地、远传测量，或报警及自动控制。

浮力式液位计有结构简单、工作可靠、测量范围大、产品种类多、维修较方便、不易受外界环境的影响等优点，在工业生产中得到广泛的应用。

2.1. 带有钢丝绳（或钢带）的浮子式液位计

它是一种恒浮力式液位计，是利用浮子本身的重量和所受的浮力均为定值，并使浮子始终漂浮在液面上，其位置随液面的变化而变化来测量液体的。

带有钢丝绳（或钢带）的浮子式液位计有二种结构形式。

（1）机械式就地指示浮子液位计 这种浮子式液位计又有滑轮式和鼓轮式。滑轮式如图1所示。浮子用钢丝绳连接并悬挂在滑轮上，钢丝绳的另一端挂有平衡锤，使浮子所受的重力和浮力之差与平衡锤的拉力相平衡，使浮子可以随动地停留在任一液面上。悬挂在钢丝绳上的指针在刻度标尺上指示出相应液位的变化。这种液位计指针的位移与被测液位的变化相同，当进行大量程测量时，标尺将很长，致使精度不高和使用不便。鼓轮式液位计用鼓轮把钢丝绳卷绕起来，再经齿轮传动，在刻度盘上指示出液位，如图2所示。这种液位计不仅克服了滑轮式的不足，而且通过改变齿轮传动比和重新组合平衡锤可以改变液位计的量程。

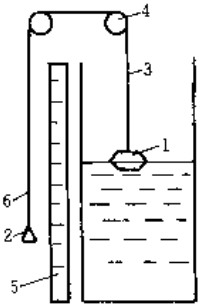


图1 滑轮式浮子液位计
1—浮子；2—平衡锤；3—钢丝绳；
4—滑轮；5—标尺；6—指针

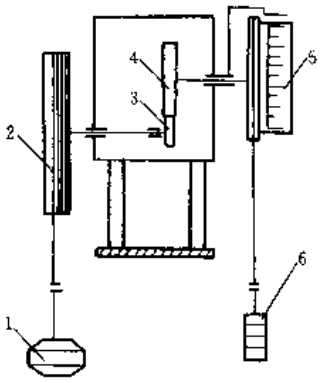


图2 鼓轮式浮子液位计
1—浮子；2—鼓轮；3，4—齿轮；
5—刻度盘；6—平衡锤

（2）带有自整角机运传的浮力式液位计 如UTZ-10型浮子式遥测液位计就是其中的一种。它和UTZX-10型液位指示器配套使用，适用于水电站水库水位及井口容器内0～40m的液位测量。液位信号可就地指示和运传，远传距离可达10km。另外，仪表还带有上、下限发讯装置。

这种液位计的工作原理如图3所示。当液位变化时浮子移动，通过钢丝绳和鼓轮使齿轮转动。一方面带动齿轮使计数器将读数显示出来，另一方面带动齿轮使自整角机转子转动，发出电信号。从液位计来的电信号带动液位指示器内的自整角机转子转动，通过齿轮传动机构在刻度盘上指示出被测液位的大小。

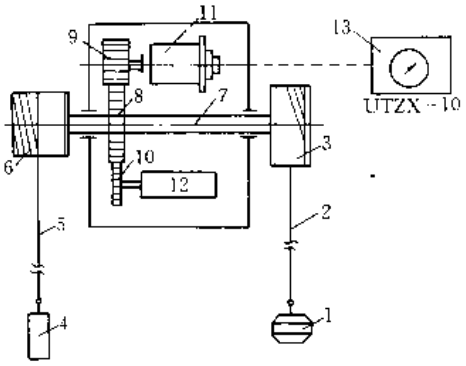


图3 UTZ-10型浮子式遥测液位计工作原理
1—浮子；2，5—钢丝绳；3，6—鼓轮；
4—平衡锤；7—轴；8，9，10—齿轮；
11—自整角机；12—计数器；13—液位指示器

（3）带有反馈自动跟踪式浮子液位计 前面二种液位计中的鼓轮或浮子的运动，主要靠液体对浮子的推动力，因此整个传动机构对仪表的性能影响很大，如支点间的摩擦、机构的间隙、都会引起仪表误差和不灵敏。

这种结构形式的液位计，采用反馈自动跟踪的方法，克服了上述缺点，提高了测量精度，UTZ-01型防爆浮子式液位计就采用了这种结构。其工作原理如图4所示。当被测液位未变化时，浮子本身重量、弹簧的弹性力与浮子所受浮力三者使比较杠杆平衡，差动变压器的铁芯刚好处于线圈中，输出电压 $\Delta U=0$，即没有输出，可逆电机静止。图中开关K处于a为测量、处于b指针回零。

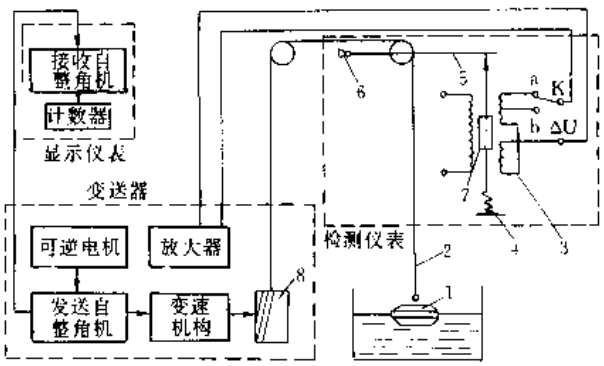


图4 UTZ-01型防爆浮子式液位计工作原理
1—浮子；2—钢丝绳；3—差动变压器；4—弹簧；
5—比较杠杆；6—支撑；7—变压器铁芯；8—鼓轮

如液位上升，则浮子所受浮力增大，它对杠杆的拉力减小，杠杆就逆时针方向转动，使铁芯偏离线圈的中间位置，差动变压器便输出一电压信号，经晶体管放大器放大后，驱动可逆电机转动。通过变速机构，一方面使鼓轮转动，浮子向上提起，因而浮子所受浮力减小，杠杆顺时针方向转动，铁芯逐渐回到差动变压器线圈中间位置，直到差动变压器输出 $\Delta U=0$ 为止，整个系统又重新平衡。这一过程实现了浮子对液面的自动跟踪。而另一方面，变速机构带动数字轮和自整角机转动，数字轮可以就地指示出液位的数值，自整角机则将液位信号转换成电信号送至显示仪表，显示仪表内的自整角机转动，带动计数器以显示液位。

2.2. 杠杆带浮球式液位计

它是恒浮力式液位计中第二种形式，适用于温度和粘度较高、而压力不太高的密闭容器内的液位测量。其结构是一机械杠杆系统。杠杆一端与浮球连接，另一端装有平衡锤。当浮球随液面变化时，通过杠杆支点在另一端产生位移，再通过机械装置或电、气装置将位移信号转换成指针指示或电、气信号，从而实现对液位的测量。

由于机械杠杆臂长的限制，仪表量程通常较小，所以该类形式的液位计多数制成开关信号器（或称控制器）。按信号分为电动浮球式信号器和气动浮球式信号器。

(1) 电动浮球式液位信号器　图 5 为 UQK-21 型液位控制器结构原理图。

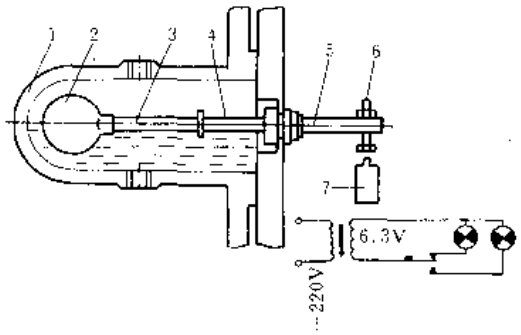


图 5　UQK-21 型液位控制器结构原理

1—浮球室；2—浮球；3—浮杆；4—弹性管；5—舌板；6—调节螺钉；7—微动开关

当浮球由于液位变化而产生位移时，经杠杆、弹性管使舌板绕支点转动，带动调节螺钉，推动微动开关，使电路接通或断开而发出报警信号。

此种液位计主要用于开口或密闭式压力容器内的水、石油或硫酸等介质、液位为 5～30mm 的发讯和双位调节。

UQK-01、UQK-02 等型浮球液位控制器是另一种结构形式的电动浮球式液位信号器，如图 6 所示。当被测液位变化时，浮球随之升降，使其端部的磁钢上下摆动，其另一端的动触头便在静触头 1-1 及 2-2 间接通或断开，随即在电路中的信号装置发出光或声的信号，开启或关闭电动泵，以供液或放液。这种结构的优点是浮球与触头是隔离的，避免了一般液位计易渗漏的缺点。

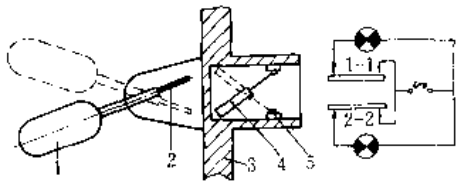


图 6　UQK-01、UQK-02 型浮球液位控制器结构原理

1—椭圆浮球；2—磁钢；3—外壳；4—外磁钢；5—触头

(2) 气动浮球式液位信号器　它与上述电动浮球式液位信号器的差别仅在于浮球的位移传递出来后，不是推动电接触点或电开关，而是推动气动挡板或针阀，打开或切断气路以发出 0.02～0.1MPa 的统一标准气压信号。图 7 为 UQK-51、UQK-52 等型气动浮球液位控制器的结构原理图。当被测液位升高或降低时，浮球随之升降，带动其端面磁钢上下摆动，同时以磁力推斥安装在壳体内同磁极的外磁钢上下摆动，使其另一端的挡板交替关闭或开启气门，使输出的气压信号也相应变换。

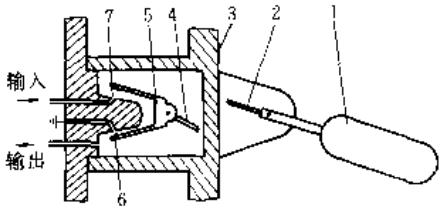


图 7　气动浮球液位控制器结构原理

1—椭圆浮球；2—磁钢；3—外壳；4—外磁钢；5—挡板；6，7—气门

2.3. 依靠浮子电磁性能传递信号的液位计

这类液位计与前面介绍的浮子式液位计不同，浮子既不用钢丝绳悬挂，也不用杠杆连接，而是自由地浮在液面上，依靠浮子本身具有的电磁性能带动指示或发讯装置以实现液位的测量。目前常用的有两种类型。

(1) 翻板（翻球）式液位计　图 8 为 UF-1 型翻板液位计的结构原理图。翻板用极轻而薄的导磁材料制成，翻板的两面分别涂以很醒目的不同颜色的漆。将若干翻板等距地垂直排列安装在摩擦很小的轴承上。从液位起点开始，在翻板上刻有液位高度的具体数字。使用时，液位计通过阀门与被测容器连通。当液位变化时，带有磁钢的浮子随之升降，吸动翻板翻转。因此从 A 方向看出浮子以下的翻板为一种颜色，浮子以上的翻板为另一种颜色。

如图中翻板 F_1、F_2、F_3 三块正在翻转中，因而很醒目的读出该容器中的液位。

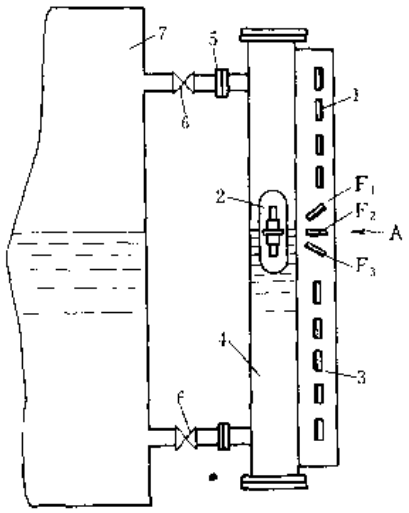


图8 UF-1型翻板液位计

1—翻板；2—内装磁钢的浮子；3—翻板支架；4—连通容器；5—连接法兰；6—阀门；7—被测容器

(2) 舌簧接触点信号器 图9为US型舌簧接点式液位信号器的结构原理图。它由导向管和外套管组成双套管的形式。通过阀门与被测容器连通。导向管内按一定尺寸排列放置多只干式舌簧管，舌簧管连接导线引至信号器上部接线盒中的接线柱上。当被测液位发生变化时，带有磁钢的浮子随之沿导管升降。当升到某只干式舌簧管位置时，舌簧管接点闭合，发出电信号以指示液位或发讯。

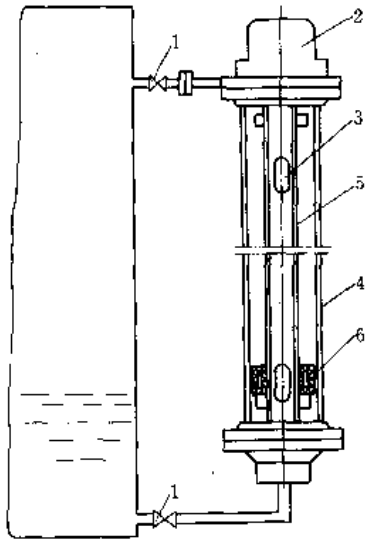


图9 US型舌簧接点式液位信号器结构原理

1—阀门；2—接线盒；3—干式舌簧接点；4—外套管；5—导向管；6—带磁钢浮子

2.4. 用弹簧平衡的电动浮筒式液位变送器

这是一类变浮力式液位计。

图10所示为UTD-22型电动浮筒式液位变送器结构原理图。它由传感器和UTF-01型浮筒液位转换器组成。在传感器中，浮筒被悬挂在弹簧上，浮筒的上端通过直杆与差动变压器的铁芯相连。因浮筒较重，不能浮起。但当容器中液位发生变化时，液体对浮筒产生的浮力随之变化。此浮力的变化使弹簧产生变形，直至与弹簧的反力达到重新平衡为止。与此同时，传感器差动变压器内的铁芯发生位移，差动变压器将输出一个与液位变化相对应的电压 ΔU。此电压信号传给UTF-01型转换器，将电压信号转换成0～10mA直流统一标准信号，作为液位变送器的输出。

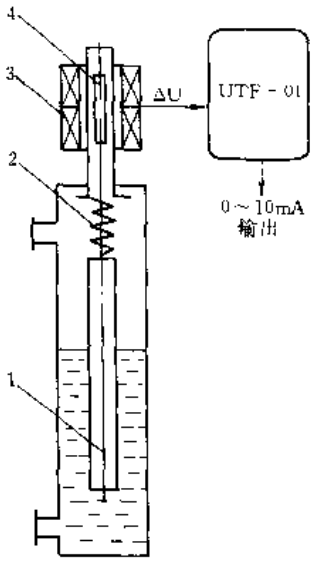


图10 UTD-22型电动液位变送器结构原理图

1—浮筒；2—弹簧；3—差动变压器；4—铁芯

2.5. 用扭力管平衡的电动浮筒式液位变送器

此种液位计也是一种变浮力式液位计。其测量原理如图11所示，用不锈钢制成的空心浮筒垂直地悬挂于杠杆的一端，杠杆的另一端与扭力管的自由端及芯轴的一端垂直地固接在一起，并由固定在外壳上的滚珠轴承所支撑。扭力管的另一端通过法兰固定在仪表外壳上。芯轴的另一端用来输出角位移。当液位低于浮筒时，浮筒的全部重量作用于杠杆上，因而作用在扭力管上的扭力矩最大，使扭力管的自由端朝逆时针方向扭转的角度也最大，从而带动芯轴朝同一方向转动一个相应角度（约7°），这一位置就是液位变送器的零位。当液面高于浮筒下端时，作用在杠杆上的力为浮筒重量与浮力之差。因此，随着液位的逐渐升高，扭力矩逐渐减小，扭力管所产生的扭角也

相应减小（即扭力管与芯轴朝顺时针方向转回了一个角度）。在最高液位时，扭角最小（约 2°）。当液位越高时，芯轴转回的角度越大，这样就把液位的变化转换成了芯轴的角位移。再将角位移转换为电压信号。图 12 是应用霍尔片的霍尔效应将芯轴的角位移转换成 10mV 的电压信号。当液位变化时，固定有推板的芯轴将发生转动，即推板也跟着转动，于是使推杆带动支撑绕轴转动。因而固定在支撑件另一端的霍尔片将以固定孤线移动，改变了在磁场中的位置。根据霍尔效应，将有一个霍尔电势输出，其大小可根据下式计算：

$$U_H = K_H \frac{IB}{d} f\left(\frac{L}{b}\right) = R_H BI, \quad \text{mV}$$

式中　K_H——霍尔系数，(mV·mm)/(mA·T)；

d——霍尔片厚度，mm；

L——霍尔片的电势导出端长度，mm；

b——霍尔片的电流通入端宽度，mm；

f——霍尔片的形状系数；

R_H——霍尔常数，mV/(mA·T)；

B——磁场强度，T；

I——电流，mA。

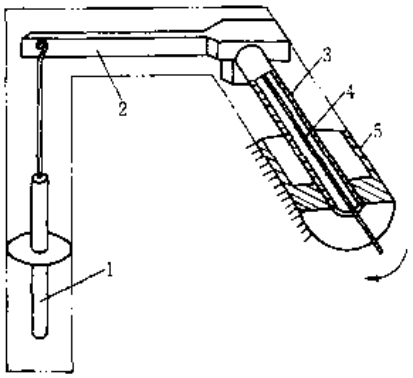


图 11　用扭力管平衡浮筒的测量原理
1—浮筒；2—杠杆；3—扭力管；
4—芯轴；5—仪表外壳

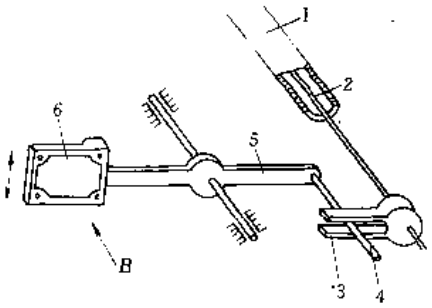


图 12　芯轴角位移转换成霍尔片在磁场中的位移
1—扭力管；2—芯轴；3—推板；
4—推杆；5—支撑件；6—霍尔片

当 R_H、I 一定时，U_H 随 B 的变化而变化，由于在结构上做成线性磁场，即液位增高引起芯轴转角增大，后又引起霍尔片进入磁场位置增加（即 B 增大）而导致 U_H 相应增大。

为了与 I 型电动单元组合仪表配套使用，变送器还需通过毫伏-毫安转换放大器将 0～10mV 左右的电压信号转换成 0～10mA 统一标准直流信号。此电流信号作为变送器的输出，再与显示仪器配套，显示出液位的变化值。

2.6.　用扭力管平衡的气动浮筒式液位变送器

图 13 所示的是 UTQ-001 型气动浮筒式液位变送器气动转换部分工作原理图。液位的变化通过浮筒、杠杆和扭力管使芯轴产生角位移，使固定在芯轴上的挡板转动，改变了挡板和喷嘴的相对位置，引起喷嘴的背压变化，从而改变了气动功率放大器的输出压力。此压力一路作为变送器输出，另一路进入反馈波纹管。当调零弹簧的变形力矩和反馈波纹管的反馈力矩相等时，喷嘴与挡板的相对位置不变，变送器的输出压力也不再变化。输出压力由压力表就地指示出来，同时远传至显示仪表。

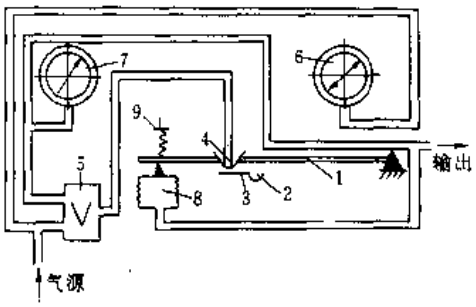


图 13　UTQ-001 型气动浮筒式液位变送器
气动转换部分工作原理
1—单臂杠杆；2—芯轴；3—挡板；
4—喷嘴；5—气动功率放大器；6—气源压力表；
7—输出压力表；8—反馈波纹管；9—调零弹簧

电动液位变送器与气动液位变送器的检测元件是相同的，只是转换部分有所不同。气动液位变送器是把液位的高度转换成统一的气压信号，而电动液位变送器则把液位的高度转换成统一的电流信号。

该类产品适用于生产过程中液位就地测量和远传指示、调节。测量范围有 0～300mm 至 0～2m 几种规格。

2.7.　力平衡浮筒式液位变送器

图 14 为这种液位变送器的原理示意图。当浮筒受被测液位变化的浮力时，主杠杆以密封膜片为支点，改变挡板的位置，使喷嘴背压发生变化，经气动放大器放大后，一方面经反馈波纹管推动副杠杆，使主杠杆回到接近原来平衡的位置；另一方面将液位变化转换成 0.02～

0.1MPa 统一标准的气压信号输出。

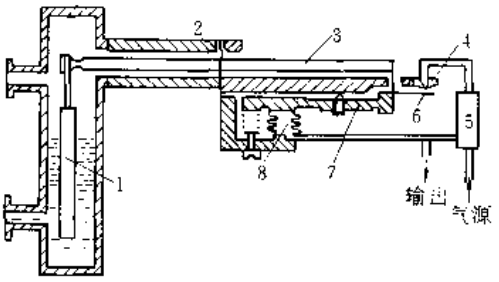


图 14 力平衡浮筒式液位变送器原理示意
1—浮筒；2—密封膜片；3—主杠杆；4—喷嘴；
5—放大器；6 挡板；7 副杠杆；8—波纹管

3. 静压式液位计

利用液柱的高度与液体的静压成比例关系的原理制成的液位计称为静压式液位计。如图15所示为敞口容器的液位测量。压力计指示压力与液位 H 之间存在如下关系：

$$H=\frac{P}{\gamma}=\frac{P}{\rho g}$$

式中 γ——液体的重度，N/m^3；
P——容器内取压平面的静压，Pa；
ρ——液体的密度，kg/m^3；
g——容器所处地的重力加速度，m/s^2；
H——液体的高度，m。

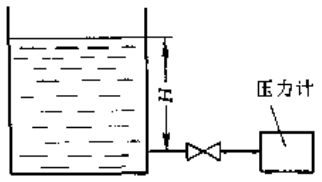


图 15 敞口容器的液位测量

3.1. 用压力表测量

这种方法比较简单，并且测量范围也不受限制，但仅适用于敞开容器。

3.2. 用差压计测量

图16为用差压计测量液位的原理图。差压计的一端接液相，另一端接气相。根据流体静力学的原理：

$$P_B=P_A+H\rho g$$

式中 H——液体的高度，m；
ρ——介质的密度，kg/m^3；
g——容器所处地的重力加速度，m/s^2；
P_A、P_B——A、B 处之压力；Pa。

$$\Delta P=P_B-P_A=H\rho g$$

用差压计测量液位时，容器的液相必须要用管线和差压计的正压室相连。在化工生产中，常遇到含有杂质、结晶颗粒或有凝聚可能的液体，用普通的差压变送器可能使连接管线堵塞。此时，需要采用法兰式差压变送器。

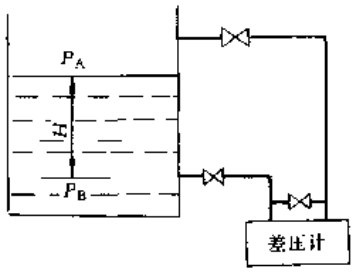


图 16 差压式液位计原理图

法兰式差压变送器是用法兰直接与容器上的法兰相连接，见图17。在毛细管内充有硅油，作为传压介质，以免被测介质进入毛细管与变送器引起堵塞。法兰式差压变送器按其结构形式可分为单法兰及双法兰式，法兰的构造又分平法兰和插入式法兰，其结构如图18、图19所示。

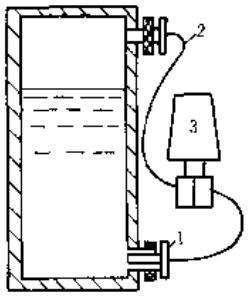


图 17 法兰式差压变送器测量液位示意图
1—法兰式测量头；2—毛细管；3—变送器

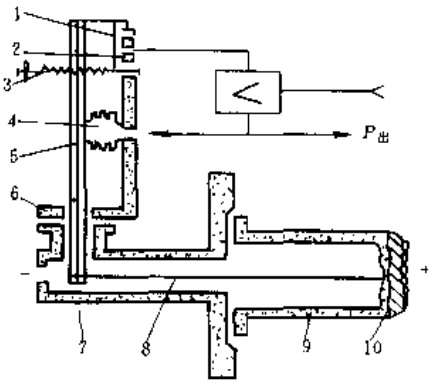


图 18 单法兰插入式差压变送器
1—挡板；2—喷嘴；3—弹簧；4—反馈波纹管；
5—主杠杆；6—密封片；7—壳体；8—连杆；
9—插入筒；10—膜盒

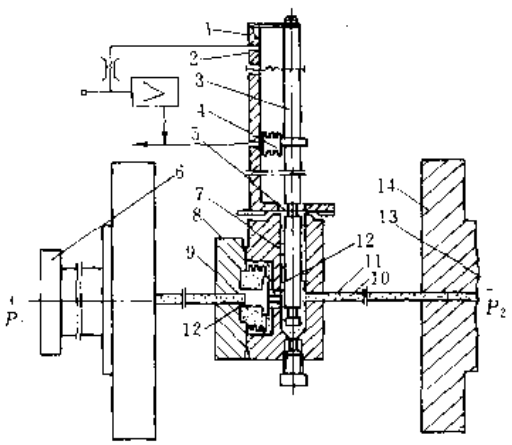


图 19　双法兰式差压变送器

1—挡板；2—喷嘴；3—杠杆；4—反馈波纹管；5—密封片；6—插入式法兰；7—负压室；8—测量波纹管；9—正压室；10—硅油；11—毛细管；12—密封环；13—膜片；14—平法兰

为了正确地指示液位的高度，差压变送器必须作一些技术处理，即迁移。迁移有无迁移、负迁移和正迁移三种情况，如图 20 所示。

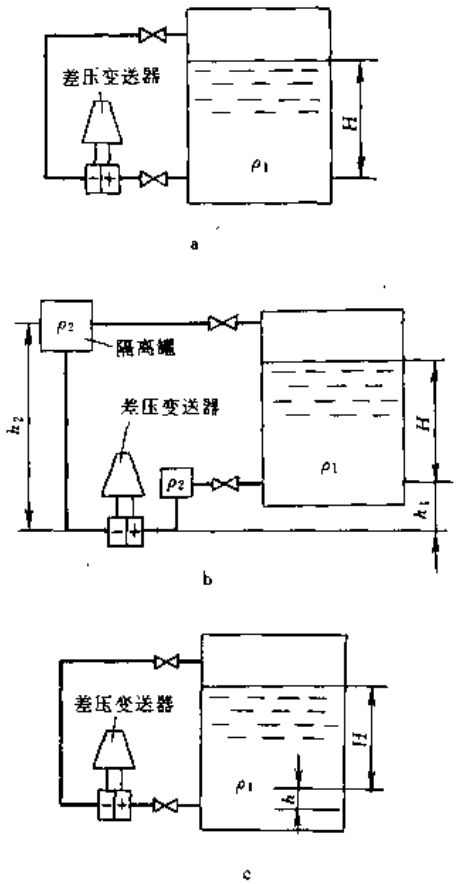


图 20　差压变送器测量液位原理

(1) 无迁移　如图 20a. 所示。将差压变送器的正、负压室分别与容器下部和上部的取压点相连。如果被测液体的密度为 ρ_1，容器所处的重力加速度为 g，液体的高度为 H，则作用于变送器正、负压室的差压 $\Delta P=H\rho_1 g$。

当液位由零变化到最高液位时，差压也由零变化到最大差压，变送器的输出从 0mA 变化到 10mA（电动单元组合仪表 I 型的统一信号）或 0.02MPa 变化到 0.1MPa(气动单元组合仪表的统一信号)。如对应液位变化所要求的仪表量程为 0～5kPa，则变送器的特性曲线如图 21a 曲线所示。

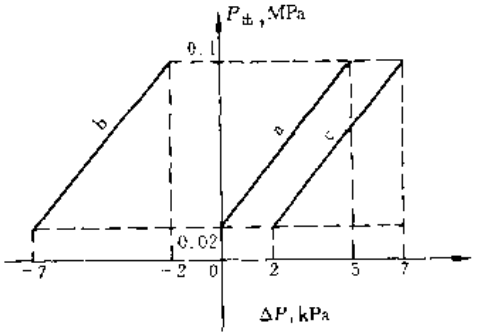


图 21　正负迁移示意图

(2) 负迁移　在实际应用中，为了防止容器内液体和气体进入变送器的取压室造成管线堵塞或腐蚀，以及保持负压室的液柱高度恒定，在变送器正、负压室与取压点之间分别装有隔离罐（如图 20b. 所示），并充以隔离液，它的密度为 ρ_2（通常 $\rho_2 \gg \rho_1$），这时正、负压室的压力分别为：

$$P_{正}=h_1\rho_2 g+H\rho_1 g+P_{气}$$

$$P_{负}=h_2\rho_2 g+P_{气}$$

正、负压室的压差为

$$\Delta P=P_{正}-P_{负}=H\rho_1 g+h_1\rho_2 g-h_2\rho_2 g$$

$$=H\rho_2 g-B$$

式中　$P_{正}$、$P_{负}$——正、负压室的压力，Pa；

ρ_1、ρ_2——被测液体及隔离液的密度，kg/m³；

h_1、h_2——最低液位及最高液位至变送器的高度，m；

$P_{气}$——容器中气相压力，Pa；

g——容器所在地的重力加速度，m/s²；

B——固定压差，Pa。

由上式可知，当 $H=0$ 时，$\Delta P=(h_2-h_1)\rho_2 g$，势必使差压变送器的输出值小于 0mA 或 0.02MPa。因实际工作中，往往 $\rho_2 \gg \rho_1$，故当最高液位时负压室的压力也要大于正压室的压力，使变送器的输出值仍小于统一信号的下限值。这就破坏了变送器输出与液位之间的比例关系。我们只要调整变送器上的迁移弹簧，使变送器在

$H=0$，$\Delta P=-(h_2-h_1)\rho_2 g$ 时，输出值为 0mA 或 0.02MPa。在变送器量程符合要求的条件下(如不符合可调变送器的量程弹簧)，当液位最高、压差最大时，变送器输出为统一信号的最大值，这样就实现了变送器输出与液位之间的比例关系。

如果 $-B=-(h_2-h_1)\rho_2 g=-7\text{kPa}$，对应液位变化范围所要求的仪表量程和无迁移时相同，为 5kPa。当 $H=0$，$\Delta P=-7\text{kPa}$ 时，变送器输出为 0.02MPa；当 $H=H_{max}$，$\Delta P_{max}=5\text{kPa}-7\text{kPa}=-2\text{kPa}$ 时，变送器输出为 0.1MPa，差压变送器的特性曲线如图 21b 曲线所示。

(3) 正迁移 在实际测量中，变送器的安装位置往往不和最低液位在同一水平面上，如图 20c.，变送器的位置比最低液位低。这时液位高度 H 与压差之间的关系式为：

$$\Delta P=H\rho_1 g+h\rho_1 g$$

从上式可知，当 $H=0$ 时，$\Delta P=h\rho_1 g$，变送器输出大于 0.02MPa；当 $H=H_{max}$ 时，最大压差 $\Delta P_{max}=H_{max}\rho_1 g+h\rho_1 g$，变送器输出大于 0.1MPa。调整变送器的迁移弹簧使变送器在 $H=0$，$\Delta P=h\rho_1 g$ 时，变送器输出为 0.02MPa。在变送器量程符合要求的条件下，当 $H=H_{max}$，$\Delta P_{max}=H_{max}\rho_1 g+h\rho_1 g$ 时，变送器输出为 0.1MPa，便实现了变送器输出与液位之间的正常关系。

如果 $h\rho_1 g=2\text{kPa}$，仪表的量程仍为 5kPa，则当 $H=0$ 时，$\Delta P=2\text{kPa}$，变送器输出为 0.02MPa；当 $H=H_{max}$ 时，$\Delta P=5\text{kPa}+2\text{kPa}=7\text{kPa}$，变送器输出为 0.1MPa。变送器的特性曲线如图 21c 曲线所示。

从上述可知，正负迁移的实质是通过迁移弹簧改变变送器的零点，即同时改变量程的上、下限，也就是改变仪表的测量范围，而量程的大小不变。

3.3. 吹气式液位计

吹气式液位计原理示意图如图 22。压缩空气通过管子，进入被测液位的容器。调整阀门使管口有少量气泡(约 150 个/min)逸出液面。由于逸出的气泡是微量的，所以管内的压力与容器液位的静压力近于相等，在压力表上的压力读数即可反映出被测液位的高度。当液位上升或下降时，液位静压力也相应变化，致使从导管中逸出的气泡也随之减少或增加。如提供的压缩空气量恒定不变，则导管内的压力将随着静压力而变化，因而压力计指出被测液位值。

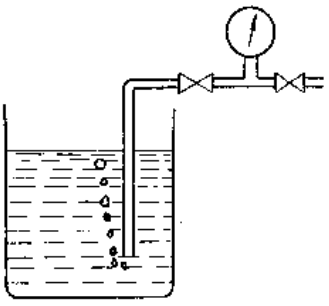


图 22 吹气式液位计原理示意图

3.4. 称重式液位计

各种大型的贮罐，由于高度与直径均很大，所以即使液位变化仅几毫米，也会有数百公斤到成吨物料的差别。同时液体的密度随温度变化也很大，而贮罐各处的温度场也不均匀，即使把液位测得很准，仍反映不了罐中贮量的真实值。而采用差压称重式计量仪就可以解决上述问题。

如图 23 所示，在有效面积相等的两个联接的波纹管中，罐顶压力由气相管引压到下波纹管、罐底压力由液相管引至上波纹管。由于贮罐液位变化而产生的压差，在波纹管上产生合力的力矩，借助反馈系统，并按天平原理随时与法码产生的力矩平衡。当杠杆失去平衡，与杠杆相连接的衔铁在差压发信器中的位置也随之改变。差动发信器桥路平衡被破坏，输出一定电压，通过放大器，控制可逆电机，带动丝杆，去驱动砝码，使杠杆系统逐渐趋于平衡。而在丝杆转动时，带动码盘转动，发生编码信号，输至显示仪表，指示出贮罐内单位面积液体的质量。将这个数乘以贮罐的面积，就可得到贮罐内全部液体的质量。

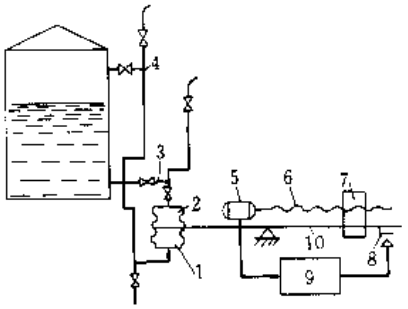


图 23 油罐计量仪工作原理示意图

1，2—波纹管；3，4—引压管；5—可逆电机；6—丝杆；7—砝码；8—衔铁；9—控制器；10—杠杆

3.5. 振筒式油罐计量仪

振筒式油罐计量仪是利用振筒的固有谐振频率随被测介质压力而变，而压力又随着液面的高低而变的关系。因而振筒的固有谐振频率与被测介质的液位高低成一定比例。由于振动属于微幅振动，最大振幅仅约 2μm，因而它没有通常测压仪表所固有的敏感元件变形和支承点摩擦等问题。同时由于振筒结构具有很高的品质因素，又在数据线性化处理逻辑上采用了中规模集成线路，对变送器输出进行数据处理，因此具有较大的优越性，特别对于电子计算机在罐区的应用创造了良好的条件。

振筒式油罐计量仪主要由振筒式压力变送单元和数

据线性化处理逻辑电路两大部分组成。压力变送单元又可分为振动筒组件和振荡电路两部分。图 24 为压力变送单元结构原理图。内振动筒是由温度系数很小的弹性合金材料加工而成，它的一端固定在基座上，另一端封闭。一个用环氧树脂浇制的支承架固定在底座上作为电磁体的支架。该支架上的激励线圈与检测线圈在空间互相垂直，以减少相互之间电磁耦合程度。当开机以后，由于电源的扰动脉冲，使振动筒的内壁由激励线圈产生的磁场所激励，引起薄壁的振动，检测线圈直接检测出感应电势，经振荡电路放大后引入正反馈，加强了激励信号，使振动筒维持振动。在零压（即液位为 0 时）下，振动的频率主要与振动筒的几何尺寸有关，是一个已知数。而当压力引入振筒内腔时，筒壁被作用压力所张紧，钢度改变，使筒的固有振荡频率随压力改变而变化。此变化由检测线圈测出，经放大器放大和相位补偿形成正反馈加强并整形输出。

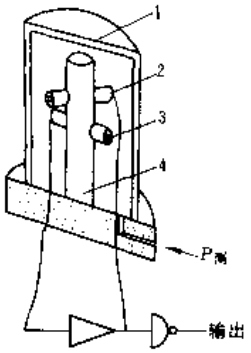


图 24　压力变送单元结构原理图

1—内振筒；2—激励线圈；3—检测线圈；4—电磁体

图 25 所示为振荡电路，它实际上是一个具有移相功能的放大器。它和电磁体、振动筒一起构成了一个自激振荡系统。它的第一级采用场效应管以提高放大器的输入阻抗，后两级是一般的双管直耦放大器，只是增加了 R、C 移相电路，使放大器具备移相功能。增加移相功能的目的主要是因为电磁架上两线圈在空间不能保持精确的垂直，以及由于放大器末级为电感性负载等原因，造成信号的相传移而采取的补偿措施。图中电位器 W 是用来调节放大器的工作点。

线性化处理逻辑电路主要是由运算器和控制器两部分构成。运算器的主要作用是线性化，即将检测元件测得的频率和压力之间是近似抛物线的关系变为线性，以满足仪表刻度的要求。控制器主要是产生工作节拍脉冲，使仪器正常工作。

4. 电导式液位计

电导式液位计（conductivity level devices）是一种简易的液位测量仪表。可以自制，也有许多定型产品可供选用。与发讯装置或控制线路配合使用，可以测量密闭容器内导电液体的液位。

如图 26 所示，在被测液位的金属容器上，根据要求的测量范围安装一组电极。各电极均用绝缘材料（常用聚四氟乙烯）与容器绝缘，并用导线与灯泡连接，接上安全电压（36V 或 24V），电源的另一端与容器相连接。当液位上升到某一支电极时，因被测介质是导电液体，电路接通，此电极上的灯泡亮，从而达到测量液位的目的。

电导式液位计的电极有多种结构形式。由于被测介质的结晶、结垢、氧化、腐蚀及极化等因素的影响，电极表面状态将发生变化而影响正常工作。因此，在使用时应采取一些方法来减轻或消除这些影响因素。

下面列出几种改进方法：

为了消除极化等影响，可用小电压交流供电。如果没有特殊的防爆要求，可在定点控制的电极外装加热器，以提高电极的温度，减少结晶。为防止电极腐蚀生锈，电极一般采用不锈钢制造，必要时还可以在不锈钢电极上镀银或镀金。增大电极对地的绝缘电阻（大于 20MΩ），使电极上虽有少量结晶或结垢，但当液体与电极接触时，电阻仍远较绝缘电阻为小，即仍会产生电阻突变，因而后面的电路仍能照常工作，但这只适宜定点发讯或控制液位的情况。

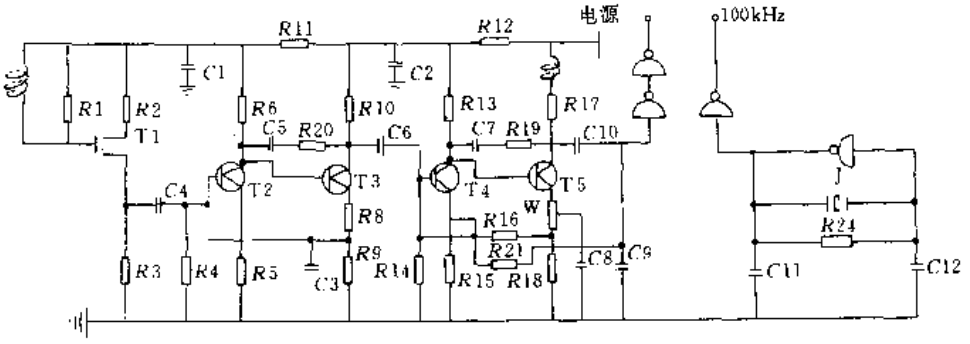


图 25　振荡电路

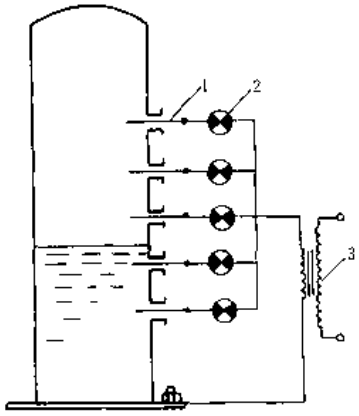


图 26 电导式液位计工作原理
1—电极；2- 灯泡；3—变压器

5. 电容式液位计

电容式液位计(copacitance probes)的工作原理是根据在两个平行的电极中间，充以不同的介质，就可构成电容器，如中间介质发生变化，则电容量也随着变化，因此通过测量电容量的变化，就可用来检测液位的变化。

电容式液位计有多种结构形式，图 27 所示为用于测导电性介质的简图。一般以紫铜或不锈钢制成电极，外套聚四氟乙烯塑料套管，或涂以搪瓷作为导电介质的绝缘层。套管外被测的导电液体，则形成电容器的另一个电极。当被测导电液体位置变化时，电容量也随之变化，经射频电缆传送到显示仪表，指出被测液位值或发出报警信号。

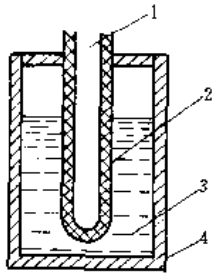


图 27 电容式液位计示意图
1—内电极；2—绝缘层；3—外电极；4—容器

用电容式液位器测量非导电性介质的情况，如图 28 所示。它由内电极和一个与它相绝缘的同轴金属套筒做的外电极所组成。外电极上开有许多小孔，使介质能流进两个电极之间，当容器中的被测介质液位为 0 时，电容两电极之间则充填空气。在液位上升时，两电极之间逐渐充填被测介质，利用被测介质的介电系数与空气介电系数不同的原理，被测液位的变化相应使两电极间的电容值发生变化，用显示仪表指示出电容量的变化即为被测液位值。

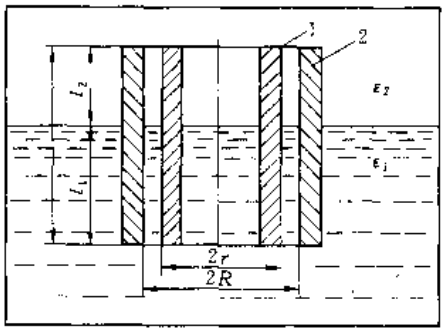


图 28 电容液位计原理图
1，2—同心圆柱状极板

在上图中设容器中液体浸没电极的高度为 l_1，这时总的电容量 c 等于气体介质间的电容量和液体介质间电容量之和。

气体介质间的电容量 c_1 为

$$c_1=\frac{2\pi l_2\varepsilon_2}{\ln\frac{R}{r}}=\frac{2\pi(l-l_1)\varepsilon_2}{\ln\frac{R}{r}}$$

液体介质间的电容量 c_2 为

$$c_2=\frac{2\pi l_1\varepsilon_1}{\ln\frac{R}{r}}$$

式中 ε_2——容器中气体介质的介电常数，F/m；

ε_1——容器中液体介质的介电常数；F/m；

l——电极总长度，m；

l_1，l_2——为液体介质、气体介质的高度，m；

R、r——外电极内径和内电极外径，m。

因此，总电容量 c 为

$$c=c_1+c_2=\frac{2\pi(l-l_1)\varepsilon_2}{\ln\frac{R}{r}}+\frac{2\pi l_1\varepsilon_1}{\ln\frac{R}{r}}$$

$$=\frac{2\pi l\varepsilon_2}{\ln\frac{R}{r}}+\frac{2\pi l_1}{\ln\frac{R}{r}}(\varepsilon_1-\varepsilon_2)$$

令

$$\frac{2\pi l\varepsilon_2}{\ln\frac{R}{r}}=A$$

$$\frac{2\pi(\varepsilon_1-\varepsilon_2)}{\ln\frac{R}{r}}=B$$

则 可写成：

$$c=A+Bl_1$$

可见，电容量 c 与液位高度 l_1 成比例关系，电容式液位计主要由电容探头和变送部分(包括显示的表)组成。图

29 为电容式物位变送器原理示意图。

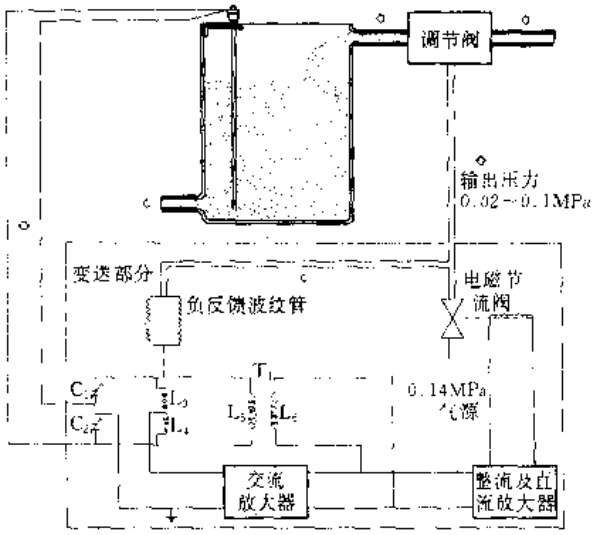


图 29　电容式物位变送器原理示意图

变送部分是基于交流自动平衡电桥原理工作的。它有交流放大器、变压器 T_1 和交流电桥（由 C_1，C_2，L_3 和 L_4 组成）组成一个可控正弦波振荡器，而初级绕组 L_5 却是这个可控正弦波振荡器的反馈元件。振荡频率为 80kHz。交流电桥的输出信号加于交流放大器，从而可改变这个正反馈的强度。当电容探头与容器壁之间的电容量随物位变化而变化时，交流电桥便失去平衡，使振荡幅度改变，并经整流滤波及直流功率放大后转换成直流输出信号。这个信号又使节流阀动作而改变了变送器输出气压的大小。负反馈波纹管（也称比例波纹管）便随之伸缩，并带动差动电感线圈（L_3，L_4）中的铁芯移动，使其两半部分的电感 L_3 和 L_4 产生相反变化，并力图使交流电桥恢复平衡。达到平衡时，输出气压的大小反映了物位的高低，而且两者成线性关系。

这里采取了把输出电流转换成气压信号，然后经比例反馈波纹管产生机械运动来实现整机的刚性负反馈。因此存在固有的滞后而将使变送器出现振荡现象。为了消除这一现象，变送部分附加了交流负反馈回路。

6.　超声式液位计

声波可以在气体，液体及固体中传播，并有一定的传播速度。声波在穿过介质时会被吸收而衰减，气体吸收最强而衰减最大，液体次之，固体吸收最少而衰减最小。声波在穿过不同密度的介质分界面处还将产生反射。超声式液位计（ultrasonic level detectors）就是根据声波从发射、接收到反射回波的时间间隔与物位高度成比例的关系来测量物位的。

一般把频率高于 20kHz 的声波称为超声波。声频越高，则发射的声束越尖锐，方向性也越强，但在介质中的衰减也越大。

在工业中应用的超声波物位仪表分为气介式、液介式和固介式三种。超声波物位仪表由声能转换器和显示仪表组成。声能转换器将电磁能转换成机械能，它又由产生高频电流或电压的电源与换能器组成。声能转换器的作用是将电磁振荡转换成机械振荡而产生超声波，如图 30 所示。

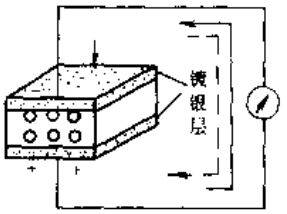


图 30　声能转换器结构

当外力作用于晶体端面时，在其相对的两个面上便产生异性电荷，形成电场。如果用导线将两端面上的电极连接起来，就有电流流过，这就是压电效应。当外力消失时，被中和的电荷又会立即分开，形成与原来方向相反的电流。如果作用于晶体端面上的外力是交变的，就可以产生交变电场。反之，将交变电压加在晶体两个端面的电极上，便会沿着晶体厚度方向产生与所加交变电压同频率的机械振动，向附近介质发射声波，这就是逆压电效应。

图 31a 所示是气介式超声波液位计，声换能器装在被测容器的顶部，声波经空气介质传播，在被测液面上反射后被吸收，声波从发射经液面反射至接收的时间间隔与液位的高度关系为：

$$H_2=L-H_1=L-\frac{c\Delta t}{2}$$

式中　L——声换能器到容器底部的距离，m；

H_1——声换能器到液面间距离，m；

H_2——被测液位高度，m；

c——声速，m/s；

Δt——测得的时间间隔，s。

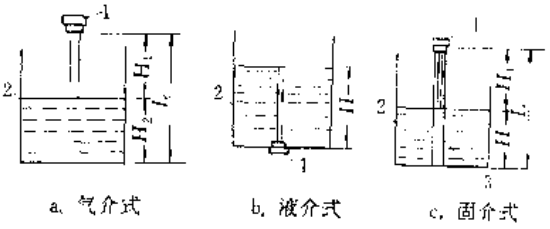


图 31　各种超声波液位计原理示意图

1--换能器；2—容器；3—波导棒

因声波在介质中的传播速度是一个常数，故所测得的时间间隔与被测液位成正比。

图 31b 是液介式超声波液位计。声能转换器装在容器的底部，声波在液体介质中传播，并从液面反射回来，由同一转换器接收，测出声波从发射到接收的时间间隔 Δt，即可获得液位的高度 H。

图 31c 是固介式超声液位计。为了防止容器中空气流动而影响测量精度，将传递声波的波导棒插入被测液体中。声能转换器装在波导棒的顶部，转换器中发射出的声波经波导管传出。当遇到液面时，声波向上反射并被接收，根据声波传递的时间间隔即可测出被测液位的高度。

以上三种超声式物位计主要技术性能列于表 1：

表 1 三种超声波式物位计主要技术性能

技术性能	气介式	液介式	固介式
测量范围，m	0.8～30	0.2～10	0.5～5
误差，mm	±5	±3	±0.2
声波频率，kHz	3	10^3	10^3
环境温度，℃	−40～50	−40～50	−40～50

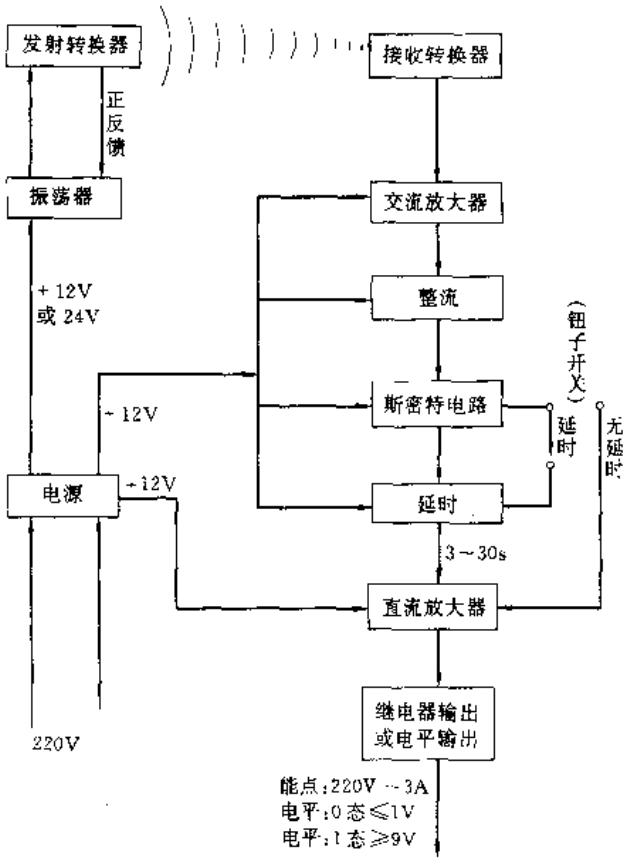


图 32 超声式物位计工作原理方框图

USK 系列超声式物位控制器是应用较广的物位仪表之一。它的型号为 USK-□□□，□表示数字，其含义为：第一个□为 0 时，表示换能器为法兰安装；为 1 时表示夹持安装。第二个□为 0 时，表示仪表输出形式为继电器触点输出（220V～3A）；为 1 时为电平输出（"0"态≤1V，"1"态≥9V）。第三个□为 1 时，表示最大工作距离 3m；为 2 时表示最大工作距离 6m；为 3 时代表最大工作距离 15m。

超声式物位计的工作原理方框图见图 32。

7. 放射式液位计

放射式液位计（radiation level sensors）测量液位的原理是利用同位素放射源所产生的 γ 射线（粒子流）能够穿透物质层，且其强度随物质的厚度而变化（即射线在穿透物质时，要被吸收掉一部分）的性质。射线强度与厚度的关系为：

$$I=I_0e^{-\mu H}$$

式中 I_0、I——射入介质前后的射线强度；

μ——介质对射线的吸收系数；

H——介质的厚度；

e——自然对数的底。

从上式可知，测出通过介质后的射线强度 I，便可求出被测介质的厚度 H。因而可以利用放射性同位素来测量液位。

放射式液位计有以下三种安装方式：

（1）图 33a 是对称安装式，是长放射源和长接收器式的核辐射液位仪表。测量液位范围就是放射源的长度。由于液体或固体吸收射线的能力远比气体为强，故液位发生变化时，接收到的射线的强度随液位变化，通过显示仪表，就可以在固定范围内实现连续测量液位。

（2）图 33b 是底部（或底侧部）安装式核辐射式液位仪表。放谢源安装在被测容器底部（或底侧部），接收器在顶部（或顶侧部）。当液位发生变化时，接收器中接收到的射线强度也随液位变化。一般常用作高度不大的容器液位的连续测量。

（3）图 33c 是随动式核辐射液位计。它是利用跟踪探测器实现随动来测量液位的。当被测液位升高时，接收器接收到的辐射剂量减少，经接收转换后，发出信号给随动机构，自动改变辐射源和接收器的位置，始终使其保持在液位水平处，同时指示出液位的位置。

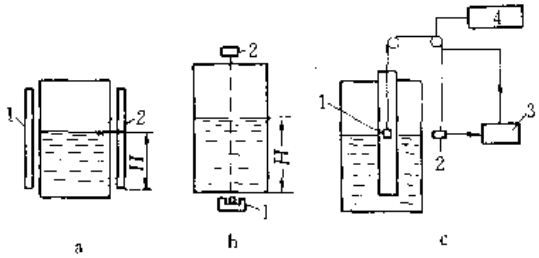


图 33 各种核辐射式液位计放射源安装示意

a. 对称安装式；b. 底部安装式；c. 随动式

1—放射源；2—接收器；3—随动系统；4—显示仪

由于核辐射有一定的穿透能力，以及放射源的衰变不受温度和压力等条件的影响，因此具有以下几方面的特点：

(1) 可以实现完全不接触式的测量。

(2) 在被测容器上不必开孔打洞，因而适用于高压、高温的工况。

(3) 由于仪表检测部分不与介质接触，可以适用于高粘度、爆炸性、腐蚀性及剧毒、易凝聚结晶和沸腾状介质。

(4) 可在强光、浓烟、尘埃环境下正常工作。

(5) 既可连续测量，又可以定点控制。

但是在应用放射式液位计时，必须注意防护，防止射线影响人体健康。

国产 FGL-2 型 γ 射线物位计是一种常用的物位计，它的工作示意图如图 34。

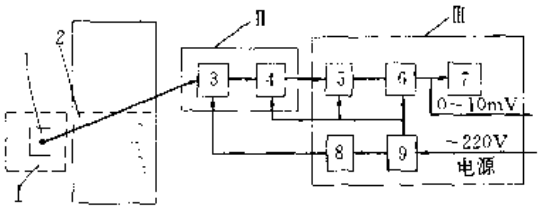


图 34　FGL-2 型射线物位计工作示意图

Ⅰ—放射源；Ⅱ—探测接收器；Ⅲ—显示仪表

1—放射源；2—被测对象；3—闪烁记数器；4—前置放大器；5—放大整形电路；6—积分输出单元；7—指示单元，8—高压单元；9—低压单元

放射源常用 Co^{60}、Cs^{137} 两种放射性同位素。Co^{60} 放射源发出的射线强度强，用于测量容器壁厚、高压、物料密度大的介质的物位；Cs^{137} 放射源强度较弱，用于检测物料密度较小、或设备容器壁较薄、直径较小、需较低穿透力的地方的物位。

闪烁记数器由荧光晶体和光电倍增管组成，它的工作原理如图 35 所示。荧光晶体放在靠近光电倍增管的阴极，当 γ 射线入射到闪烁晶体后，晶体中原子受到激发，发出闪烁荧光打在光电倍增管的阴极上，产生电子。电子在聚焦极的作用下并由电场加速打到第一打拿极上，打出 3～6 个次极电子。这 3～6 个次极电子又在电场加速作用下，打到第二打拿极上，产生 (3～6) × (3～6) 个再次极电子，如此逐级倍增下去，最后在阳极上的负载电阻 R 上形成放大的电压脉冲，送至前置放大器。前置放大器主要作用是将电压脉冲信号放大，提高输出功率，同时进行阻抗变换，与二次仪表阻抗匹配。

显示仪表的作用是将前置放大器输出的脉冲信号由信号电缆传到显示仪表中的放大整形电路。经电压放大后，由整形器将形状不一，大小不一的脉冲整定为幅度相同的方波，通过射极跟随器输出到积分输出单元。积分输出单元将交流方波信号转换为直流电压信号，由差动线路的射极输出 0～100μA 的电流，供指示单元指示。并从 100Ω 的线绕电阻上取出 0～10mV 的信号供记录仪表等用。高压单元采用晶体管直流电压变换器，由晶体管振荡成交流，将稳定的 +8V 由升压变压器升高至 350～600V，经倍压整流输出 700～1200V (可调) 直流高压，供闪烁计数器之用。低压单元采用供电，经变压器降压至 10V，全波整流、π 型滤波，并由晶体管串级稳压电路稳压，输出稳定的 +8V 直流电压。一方面供前置放大器、放大整形电路和积分输出单元之用，另一方面供高压单元之用。

8. 液体界面测量

在工业生产中，在某些条件下，由于液相和液相的分界线不固定，容器内的贮备量不能用一般的测量方法来解决。这种情况常发生在分界面变化显著、被测介质在沸腾状态、在测量过程中容器倾斜等。目前常用的检测方法采用电容法、放射性法和气动力学方法，这些在前面已经叙述。现介绍利用电极法测量界面的油水乳化层界面计。

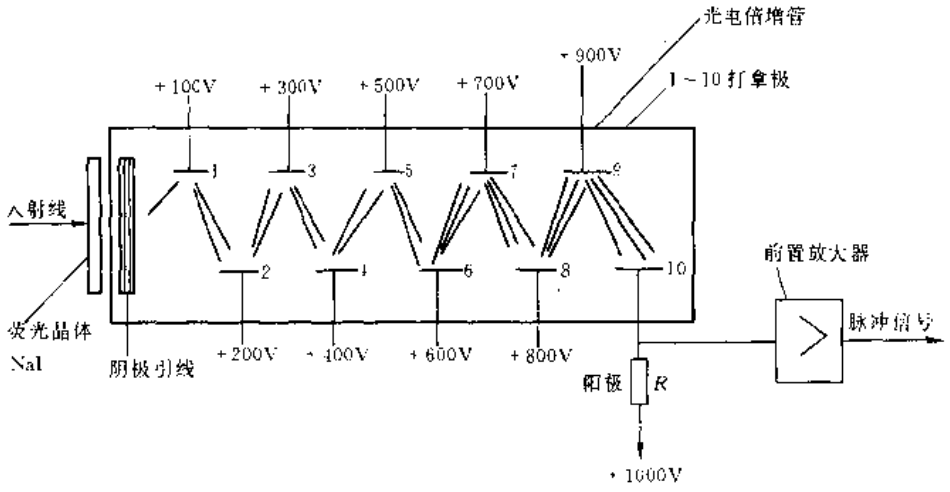


图 35　闪烁记数器的工作原理图

在炼油生产中，原油须先经脱盐、脱水。原油经过水、高压电场极化和沉降后，含盐水和油的混合液在罐内自下而上地分离为水、乳化层和油。油从上面进入下道工序，而含盐水就从下面排出。为使生产安全连续地进行，要求水油界面稳定在一定范围内，同时还要避免乳化层过高或过低。乳化层太厚，油水分离不好，油中带水影响生产安全，水中含油会减少收率。为此，应对盐水-乳化层界面进行检测、高低位报警，并对界面进行比例式控制。

油水乳化层界面指示调节仪的工作原理是利用盐水乳化层和油的导电性的不同，在被测介质中置入若干电极（可根据测量范围和精度要求决定数量和位置），例如选用十一个电极，测量范围为800mm，如图36所示。

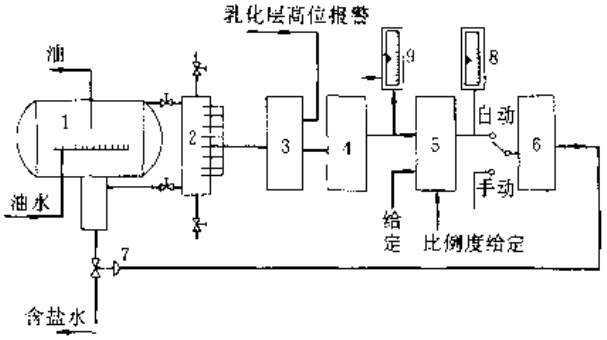


图36 油水乳化界面指示调节仪示意图
1—贮罐；2—测量罐；3—门电路；4—求和运算单元；5—比例调节器；6—电/气转换单元；7—调节阀；8—阀位指示；9—界面指示

由于界面的变化引起某些电极对地电阻的变化，若在每个电极上加上相同的电压，则通过每个电极对地的电流随着界面变化而变化，把此电流变化送入门电路。门电路便将运算电压输入求和运算电路中，而运算电路的输出表示被测介质界面的高度，将界面信号与给定信号比较后送入比例运算电路（比例调节器），以获得对偏差的比例运算。比例调节器输出经电气阀门定位器（或电/气转换器）去推动调节阀门，从而完成闭环比例式偏差调节。

水界面的高低报警信号可由求和运算（一次表）取出，乳化层超高报警信号可由门电路取出，经转换后送入装置上已有的晶体管报警器报警。

9. 固体物料计

固体介质的物料检测不外乎二个目的：一是正确计量，即正确了解容器内固体介质的贮量；二是知道容器内的贮量是否超过允许范围，即指导安全生产。鉴于第二个目的，在设计固体物料计（solid level measurement）时，多采用开关式。即料位到达上限时，物料计发出信号去控制送料，停止供应；物料低于上限则继续供料。固体物料计有许多类型，大致可以分为三类：机械式、电气式和放射线式，如表2所示。

表2 固体物料计类型

机械式	电气式	放射线式
旋转翼片式	静电容式	放射线式
活塞式	超声波式	
摇动式	音叉式	
振子式	电阻式	
压力式		
重量式		

（1）静电容式 它是根据固体物料料面的变化引起两电极间的电容量变化的原理而工作的。也就是说根据不同的物质具有不同的介电系数这一性质来设计仪表的。因此，在使用时要注意被测物质的种类、性质等物理、化学性能。特别要注意粉尘粘附对电容式料位计的影响。

（2）旋转翼片式 它是根据旋转翼片受阻力的大小来工作的。这种旋转翼片由一只小马达带动，当固体料位上升到翼片时，翼片受阻，小马达停转，便发出信号进行自动调节。

这种方法是比较古老的方法，常由于粉尘进入小马达轴心停转而产生误动作，因此目前不太采用。

（3）压力式 它是根据静压原理而制作的。其受压部分为一倾斜面，使固体介质对此产生静压，从而发出信号。这种形式的固体料位计多应用在粉状介质的检测，它的主要问题是倾斜面的薄膜经常产生永久变型而发生误动作。

（4）超声波式 它是根据不同物质对音波的吸收及反射不同而设计的。这种料位计没有可动部分，而且又不接触被测物质，这是它的优点。但是，如果是粉状介质，由于空气中的粉尘的密度变化，对它测量的正确性有很大的影响，这是使用时应值得注意的问题。

（5）重锤式 在容器上部设置一马达，马达转子上装一鼓轮并系一根绳子，绳子的另一头系一重锤。马达正反方向旋转带动绳子，使重锤上下移动。如马达正方向转动时，使重锤下降，一直到料面上，由于料面的阻力，使马达的反力矩减小，通过电子装置的作用，使马达停转。这样，绳子下降的长度与固体料面成比例关系，就可以测出料位的高度，并可以发讯远传。这里应注意的问题是马达转速要足够快，以防止重锤埋在固体介质内而使绳子切断。

图37所示为UZZ-01型重锤探测料位计，当重锤接触到物料后，钢丝绳张力迅速减小，执行器负荷重量信号消失，控制逻辑系统作出判断进行计数。这种料位计的优点是：测量范围大，达10～23m；被测介质温度高，短时

间可测 600℃的介质；当重锤卡住时有过载报警，当线路发生故障时，可转动安全限位，切断主回路；同时还可以输出统一的标准信号（0～10mA）。

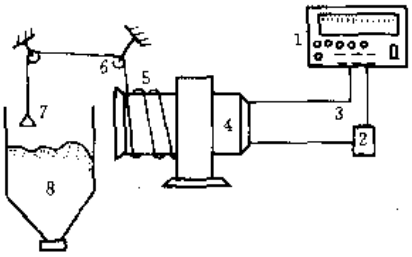


图 37　UZZ-01 型重锤探测料位计示意图
1—仪表；2—磁力起动器；3—电缆；4—执行器；
5—钢丝绳；6—滑轮；7—探头；8—物料

10. 料位探测器

料位探测器（solid level detectors）的工作原理与重锤式探测料位计基本相同，也可以分为电气式、机械式和核辐射式三大类。

图 38 所示为绳式电接触式料位探测器的工作原理图。在物料的正上方（必须高于最高料位）悬挂一个绝缘悬锤，以钢丝绳作测量电极，并在物料最低位与钢丝绳之间加一电压 U。当物料料位未接触钢丝绳时，由于中间空气的隔离，电压（或漏电流）保持不变。当料位上升碰到钢丝绳时，由于物料有一定的导电性能，使电压两端的负荷（即电阻值）发生变化，电压（或电流）也随之变化，通过电子放大器发出信号使输送泵停止工作。此种料位探测器要求被测介质有一定的导电性能。若导电性能不好，但具有一定水分的物料也可应用。在显示仪表上可以指示上、下两个料位，也可以指示多个料位，由用户自定。

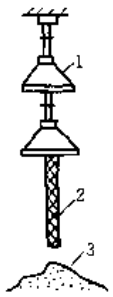


图 38　绳式电接触式料位探测器示意图
1—绝缘悬锤；2—钢丝绳；3—被测物料

图 39 是音叉式物位信号器，它是电气式料位探测器的另一种形式。它是根据物料对振动中的音叉有无阻力的原理来探测料位是否越限的。

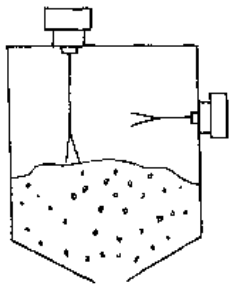


图 39　音叉式物位信号器

音叉由弹性良好的金属制成，本身具有确定的固有频率。如外加一交变力，此力之频率与音叉之固有频率一致时，则叉体处于共振状态。由于周围空气对振动的阻尼微弱，金属内部的能量损耗也很少，所以只需微小的驱动功率就能维持较强的振动。

当粉末或颗粒物料触及叉体之后，振动受到的阻尼显著增大，能量消耗在物料颗粒的摩擦上，迫使振幅急剧衰减而“停振”（严格地说是转入高频小振幅的状态）。

用适当的电路和音叉配合，不难根据叉体的振动与否控制继电器的吸合或释放，从而发出通断信号，此信号可用在报警、联锁保护、程序控制或料位调节系统之中。

音叉料位探测器的原理方框图如图 40 所示。

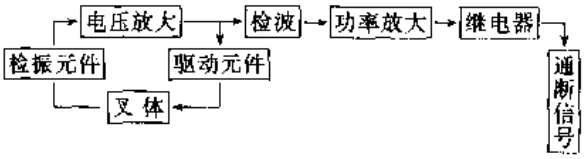


图 40　音叉料位探测器的原理方框图

为了给音叉提供交变的驱动力，首先要由电压放大线路产生一个频率与音叉固有频率一致的交变电压，利用压电陶瓷的反压电效应，将交变电压转变为交变力，作用在叉体上。这个压电元件所起的作用是将电能转换为机械能，在图中用“驱动元件”表示。

另一个压电元件是图中的“检振元件”，它把叉体的振动力通过正压电效应转变为交变电压，即从机械能转换为电能。

检振元件所提供的电压信号送至电压放大器的输入端，经过放大和适当的移相，作为驱动音叉的交变电压施加到驱动元件上。

由上图可知，两个压电陶瓷换能器将音叉振动的机械能和放大线路的电能联系起来，共同构成一个闭环系统。当检振元件供给放大线路的交变电压既满足正反馈的相位条件又满足振荡的幅值条件时，整个闭环就形成一个振荡器。它的特点是包含机械能和电能两种状态，而且振荡频率不是由放大电路所决定，而是取决于反馈通道中音叉的选频性。

为了发出通断信号，电压放大线路的输出端还接有检波及功率放大线路，以便控制继电器。当料位较低、物料不妨碍叉体振动时，上述闭环处于振荡状态，电压放大线路输出端有较大的交变电压。在这种情况下，继电器是吸合的。当物料的料位高于音叉的安装位置以后，音叉停振，交变电压消失，继电器随即释放。

和一般的振荡器一样，只要电压放大线路有足够的放大倍数，即可自行起振。一旦料位下降，叉体恢复自由，任何随机扰动都能促使音叉起振。

不难看出，音叉料位探测器与其他同类仪表比较，具有以下主要特点：广泛适用于多种物料；对安装使用条件无苛刻要求；比较简单可靠，容易维护。

基本参考文献

1. 杜维、乐嘉华，《化工检测技术及显示仪表》，浙江大学出版社，杭州，1991年。
2. 李良贺、张以民，《常用测量仪表实用指南》，中国计量出版社，北京，1988年。
3. 黄关祥，《工业自动化仪表》，机械工业出版社，北京，1982年。
4. 胡乔木等，《中国大百科全书机械工程Ⅰ》，中国大百科全书出版社，北京，1987年。
5. 王绍纯等，《自动检测技术》，冶金工业出版社，北京，1985年。
6. 石井保，《計装製御システム》，電気書院，昭和55年。
7. Jones，B. E.，"Instrumentation，Measurement and Feedback"，McGraw-Hill Book Company (UK)，Limited，1977.
8. 小泉製紫腾，《計量計測機器産業の動向》，vol. 21，日本計量機器工業連合会，1993.

xifu
吸 附 Adsorption

吴平东 浙江大学化工系

1. 吸附分离的物理原理 …… 67
1.1. 选择性吸附 …… 67
1.2. 分子筛效应 …… 68
1.3. 通过微孔的扩散 …… 68
1.4. 微孔中的凝聚 …… 68
1.5. 综合效应 …… 68
2. 吸附剂 …… 69
2.1. 物理性质 …… 69
2.1.1. 比表面积 …… 69
2.1.2. 孔容 …… 69
2.1.3. 孔径分布 …… 69
2.1.4. 颗粒尺寸和分布 …… 70
2.1.5. 密度 …… 70
2.1.6. 强度 …… 70
2.2. 常用的吸附剂 …… 70
2.2.1. 活性炭 …… 70
2.2.2. 硅胶 …… 70
2.2.3. 活性氧化铝 …… 70
2.2.4. 沸石 …… 70
2.2.5. 吸附树脂 …… 71
3. 吸附平衡 …… 71
3.1. 单组分吸附平衡 …… 71
3.1.1. Langmuir 等温线方程 …… 71
3.1.2. Freundlich 等温线方程 …… 71
3.1.3. Polanyi 吸附势理论 …… 71
3.1.4. Dubinin 微孔填充理论 …… 72
3.2. 混合物吸附平衡 …… 72
3.2.1. Langmuir 方程 …… 72
3.2.2. 吸附势理论 …… 72
3.2.3. 溶液理论 …… 72
4. 吸附动力学和质量传递 …… 72
5. 吸附分离的操作方式 …… 73
5.1. 槽式吸附操作 …… 73
5.1.1. 操作方法 …… 73
5.1.2. 物料平衡和吸附平衡 …… 73
5.1.3. 动态特性 …… 73
5.2. 固定床循环操作 …… 74
5.2.1. 变温循环 …… 74
5.2.2. 变压循环 …… 77
5.2.3. 置换或冲洗循环 …… 78
5.3. 连续式操作 …… 80
5.3.1. 移动床 …… 80
5.3.2. 多层流化床 …… 80
5.4. 模拟移动床 …… 80
5.4.1. 原理 …… 80
5.4.2. 应用实例 …… 81
参考文献 …… 81

1. 吸附分离的物理原理

当气体(或液体)混合物与固体接触时，在邻近表面处会形成一个吸附相，其纵深范围大约是几个分子大小。吸附相的组成与气(液)体主体相不同，某组分在吸附相中的浓度可能比其在主体相中的浓度高几倍至几千倍。利用这种性质分离混合物的方法称为吸附分离，其物理原理大体上可分为以下四种。

1.1. 选择性吸附

固体表面的原子(离子或基团)与外来分子间的引力称为吸附力，它的本质是范德华力。由范德华力的表达式可知，吸附力的大小与表面和分子两者的性质有关[1~3]。这些性质是：表面上原子(离子或基团)的电荷、偶极矩、四极矩和表面的几何特性，分子的偶极矩、四极矩、极化率和分子的形状及尺寸。各种表面和分子的这些性质的

差异引起了吸附力的差异，这就是选择性吸附。对同一表面而言，吸附力大的分子在吸附相的浓度高。

除了一些简单的体系（例如惰性气体在晶体上的吸附）外，目前还不能从范德华力的表达式直接计算吸附力。为了分离指定的混合物，只能靠实验来选择或研制所需的吸附剂。理论上可根据与范德华力有关的性质定性地推测吸附力的大小。文献中有一些实验数据关联的结果[4,5]。

选择性吸附应用的实例有：用硅胶、活性氧化铝或沸石脱除气(液)体中的水分，用活性炭脱除水中的有机物，用沸石分离空气以制氧气和氮气，用活性炭和5A沸石从含氢气体制取高纯氢，用X型沸石分离二甲苯异构体等。

1.2. 分子筛效应

有些多孔固体中的微孔孔径是均一的，而且与分子尺寸相当。尺寸小于微孔孔径的分子可以进入微孔而被吸附，比孔径大的分子则被排斥在外，这种现象称为分子筛效应，这种多孔固体则称为分子筛。分子筛效应并不象一个圆球通过一个圆孔那样简单，因为：(1)多原子分子的形状复杂，不能仅用一个尺寸来描述；(2)多孔固体中微孔的几何形状是不规则的；(3)分子通过微孔是分子与微孔周边原子（离子）相互作用的活化过程[6]。实际上，分子筛效应中表现出来的微孔尺寸和分子尺寸是一个表观值，而且与温度有关，不能简单地根据分子尺寸和微孔尺寸的数值去判断是否会发生吸附。例如，根据骨架结构得出ZSM5（一种沸石）孔道的椭圆截面尺寸为0.58×0.52nm；苯分子的动力直径伦纳德-琼斯势（Lennard Jones Potential）为0.585nm，Pauling尺寸（分子尺寸）为0.66nm；环己烷分子的动力直径为0.60nm，Pauling尺寸为0.67nm。实验结果表明，在20℃下苯能被ZSM5吸附，环己烷在20℃下不吸附，但在100℃下能吸附，而且吸附量与苯差不多[7]。

分子筛效应应用的实例有：用CaA沸石分离正构烷烃与其他烃类[8]，用NaA沸石脱除氟氯烷烃中的水，用KA沸石脱除烯烃中的水[9]等。

1.3. 通过微孔的扩散

气体在多孔固体中的扩散速率与气体的性质、多孔材料的性质以及微孔尺寸等因素有关。利用扩散速率的差别可以将气体混合物分离。

应用这种原理的实例是空气的分离。氧和氮的Pauling尺寸分别为0.39nm×0.28nm和0.41nm×0.35nm，动力直径分别为0.346nm和0.364nm。这两种气体在碳分子筛中扩散的D/R^2（D—扩散系数，R—颗粒半径）分别为1.7×10^{-4}和$7\times10^{-6}s^{-1}$，即氧的扩散系数大约是氮的24倍。其吸附量与时间的关系见图1。如果接触时间为数十秒，则氧的吸附量已相当可观，但氮的吸附量甚微。使空气通过碳分子筛的床层并控制其停留时间，就可将氧、氮分离。

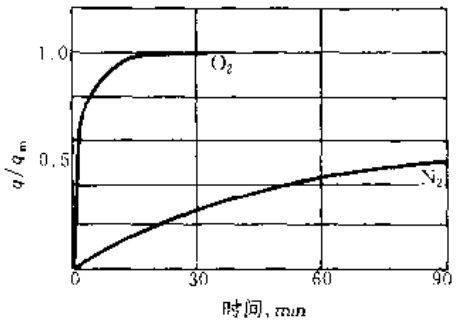


图1 碳分子筛吸附O_2和N_2的动力学曲线[10]

q—任一瞬间的吸附量，q_m—平衡吸附量

1.4. 微孔中的凝聚

毛细管中液体曲面上的蒸气压P与其正常蒸气压P_s的关系可用Kelvin方程描述[11]：

$$\ln\frac{P}{P_s}=-\frac{2V\sigma\cos\theta}{r_cRT} \qquad (1)$$

式中 V——液体的摩尔体积，cm^3/mol；

σ——液体的表面张力，mN/m (dyn/cm)；

θ——液面与管壁的接触角；

r_c——毛细管半径，cm；

R——气体常数，10^{-7} N·m/(mol/K) [erg/(mol·K)]；

T——热力学温度，K。

在大多数情况下，液面都是向下凹的，θ值均小于90°，所以由上式可知P是小于P_s的。换言之，毛细管上的可凝缩气体会在小于其正常蒸气压的压力下在毛细管中凝聚。在一定温度下，凝聚压力P与r_c有关。同理，多孔固体周围的可凝缩气体会在与其孔径对应的压力下在微孔中凝聚。通常说是在微孔中吸附，但实际上是像液体装在容器中一样。

微孔中凝聚效应常用于分离气体中的可凝缩气体，例如用活性炭回收加工工业气体中的有机化合物，在印刷、油漆、胶片和磁带等制造过程中回收空气中的有机溶剂以及除去工业废气中的有害化合物等。

1.5. 综合效应

上述四种物理原理中，表面吸附是普遍存在的、基本的，其他三种则是伴随发生的。换言之，没有表面吸附，就不会有其他三种效应。例如，氢分子比甲烷小，即使有一种孔径比氢大而比甲烷小的分子筛，但由于氢的吸附力很弱，虽能进入分子筛，却不能被吸附，还是不能达到分离目的。同理，也不能利用氢与其他气体在扩散速率上

的差别来分离。又如，活性炭是憎水的，所以在相当高的水分压下，水汽还不会在活性炭中凝聚。即使将活性炭浸饱了水，一旦与苯的汽相接触，其中的水还是会被苯置换出来。

2. 吸附剂

2.1. 物理性质

2.1.1. 比表面积[12]

单位重量吸附剂所具有的表面积称为比表面积（S_p），m^2/g。假定表面上吸附着一层分子，则吸附量

$$X_m=\left(\frac{S_p}{A_mN}\right)\cdot M \qquad (2)$$

式中　X_m——吸附量，g/g；

A_m——一个分子在表面上占据的面积，$10^{-9}m^2$；

N——Avagadro 常数；

M——分子量。

以苯的吸附为例，取 $A_m=0.4\times10^{-9}m^2$，$X_m=0.10g/g$，则由上式可得 $S_p=309m^2/g$。从技术经济的要求来衡量，吸附分离方法要有现实意义，X_m 的数量级应该是 0.1g/g。所以吸附剂的比表面积一般是数百～$1000m^2/g$，高者可达 $3000m^2/g$。要达到这样大的表面积，必须使用多孔材料。

吸附剂的孔结构大体可分为以下三种：(1)由微粒堆积而成，例如硅胶和活性氧化铝。微粒尺寸约为几个到几十纳米。这样小的粒子的单位体积的表面积很大（不难证明，直径为 20nm 的球体的表面积为 $300m^2/cm^3$）；(2)毛细管状的孔，例如活性炭。孔径可小到 nm 级，其孔壁的表面积也很大；(3)多孔晶体中的孔，例如沸石和层柱粘土。其微孔尺寸在 nm 以下。

目前还没有直接测定吸附剂表面积的方法。公认的方法是在沸点附近测定氮的单分子层吸附量，然后由式(2)计算表面积。但 X_m 和 A_m 并不是确切的物理量，所以得到的结果并不是表面积的真值，而是一种相对的指标。

2.1.2. 孔　容

孔容（V_p）是单位重量吸附剂中微孔的容积，mL/g。单位体积吸附剂的孔容则称为孔隙率。吸附剂的孔容大约是 0.1～1mL/g。

由微粒堆积而成的吸附剂中的孔是微粒与微粒之间的空隙，其孔容与微粒的形状和堆积的配位数有关。毛细管状的孔多为树枝状。多孔晶体的孔的尺寸、形状和孔容决定于晶体骨架的结构。在孔径相同的前提下，孔容大则比表面积也大。

在借凝聚作用回收可凝缩气体的场合，应选用孔容大的吸附剂。在借选择性吸附分离混合物时，则应选用表面积大的吸附剂。

孔容可用多种方法测定。最简便的方法是在可凝缩气体的沸点以下测定在吸附剂中凝聚的液体重量，然后除以液体的密度即得。

2.1.3. 孔径分布

除了多孔晶体以外，吸附剂中的孔径都是有分布的。孔径分布常用孔容与孔径之间的关系来表示。用累计孔容曲线表示的孔径分布如图 2 所示。图中曲线上任何一点的横坐标为孔径 d_i，而对应的纵坐标则是孔径等于和小于 d_i 的所有孔的孔容总和。将累积曲线微分可得到如图 3 所示的微分曲线（1～8），其峰所处的位置表明大部分孔的孔径。孔径分布的另一种表示方法是用累计表面积对孔径作图。

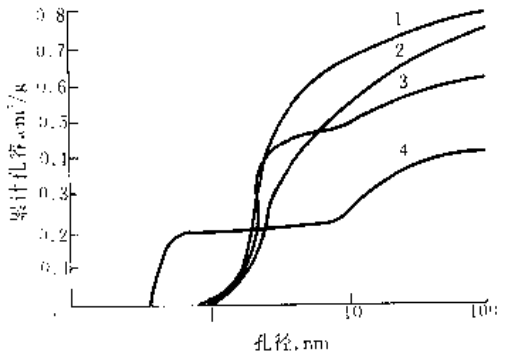


图 2　活性炭的累计孔容-孔径分布曲线[13]
1—Calgon RB 活性炭；2—ICI Americas hydrodarco 3000 活性炭；3—Calgon CAL 活性炭；4—Rohm and Haas XE-347 树脂

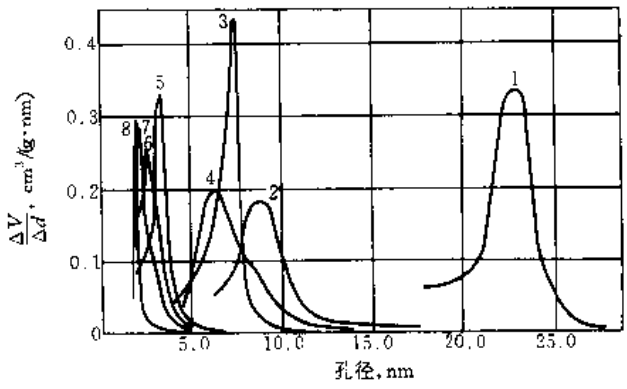


图 3　硅胶的孔径分布微分曲线[14]

吸附分离对孔径分布的要求主要有两点。(1)孔径不得小于所吸附的分子的尺寸；(2)吸附剂颗粒中的孔道应该有粗有细，而且比例恰当，犹如大街小巷那样，使外来

分子在粒内的扩散过程顺畅。

测定孔径分布的方法有二：(1)由氮在沸点下的吸附等温线根据某种模型计算而得[15]；(2)用压汞仪测定[16]。

2.1.4. 颗粒尺寸和分布

吸附剂的颗粒应尽可能小以增大外扩散传质表面，缩短粒内扩散的路程。在用固定床操作时，考虑到物料通过床层的流动阻力和动力消耗，处理液相物料以1～2mm为宜，处理气相物料以3～5mm为宜。在用流化床操作时，既要保持颗粒悬浮又要不流失，以0.5～2mm为宜。在用槽式操作时，可用数十至数百μm的细粉，太细则不易过滤。

在任何情况下，都要求颗粒尺寸均一。这样可使所有颗粒的粒内扩散时间相同，以达到颗粒群体的最大吸附效能。

2.1.5. 密 度

真密度（ρ_b）是吸附剂颗粒内固体部分的密度，等于颗粒重量除以固体部分的体积，g/mL。假密度（ρ_p）等于颗粒重量除以整个颗粒的体积（包含了孔的体积），g/mL。堆密度是颗粒群体在堆积情况下单位体积的重量。真密度和假密度与孔容（V_p）的关系为：

$$V_p=\frac{1}{\rho_b}-\frac{1}{\rho_p} \tag{3}$$

2.1.6. 强 度

对任何吸附剂都有抗压强度和耐磨强度的要求，以减少运输和使用过程中的损失。

2.2. 常用的吸附剂

化学工业中常用的吸附剂有活性炭、硅胶、活性氧化铝、沸石和吸附树脂等。

2.2.1. 活性炭[17,18]

活性炭是一类碳质吸附剂的总称，品种很多。几乎所有的有机物都可作为制造活性炭的原料，如泥炭、褐煤、烟煤、重质石油馏分、木材、果壳、纸浆废液等。将原料在隔绝空气的条件下加热至600℃左右（有时还加添加剂），使其热分解，得到的残炭再在800℃以上高温下与空气、水蒸汽或二氧化碳反应使其烧蚀，便生成多孔的活性炭。用特殊的工艺还可制造出碳纤维，再做成毡状材料。纤维直径为10μm级，故外表面积特别大，达2m²/g（粒状活性炭为0.01m²/g），内扩散路程也短，是优质吸附材料，但价格昂贵[19]。

活性炭的微观结构单元是类似石墨结构的平面微晶，其尺寸约为15～20nm，微晶之间借其周边上的含氧、氮或硫的基团相连。活性炭的主体是碳，表面上的官能团较少，极性也弱，对烃类及其衍生物的吸附力强，憎水。

活性炭的用途：回收气体中的有机气体，脱除废水中的有机物，饮水净化，脱除水溶液中的色素，填充防毒面具以及净化血液等。

用化学沉积法调整活性炭孔口的尺寸，可制成专用于空气分离的炭分子筛[20]。

2.2.2. 硅 胶[21,22]

硅胶的化学式是$SiO_2 \cdot nH_2O$。用Na_2SiO_3与无机酸反应生成H_2SiO_3，其水合物在适宜的条件（pH，温度）下会聚合、缩合而成为硅氧四面体的多聚物，在水溶液中呈微小的胶团状存在，胶团尺寸约为5～50nm。这种胶体称为硅溶胶。经过足够的时间以后胶团会互相粘连而聚集成三维的网状结构，其中包含着水和盐，这种体系称为凝胶。洗去凝胶中的盐，再进行脱水，胶团间的距离缩小，互相粘连，就成为干胶，也就是硅胶。由上述过程可见，硅胶是SiO_2微粒的堆积物。在制造过程中控制胶团的尺寸和堆积的配位数，可以控制硅胶的孔容、孔径和表面积。

硅胶的表面上保留着大约5%（重量）的羟基，是硅胶的吸附活性中心。在200℃以上羟基会脱去，所以硅胶应在200℃以下活化。极性化合物如水、醇、醚、酮、酚、胺、吡啶等能与羟基生成氢键，吸附力很强。极化率高的分子如芳香烃、不饱和烃等的吸附力次之。对饱和烃、环烷烃等只有色散力的作用，吸附力最弱。

硅胶的主要用途是脱除工业气体和空气中的水，也可用于分离烷烃与烯烃、烷烃与芳烃。在用色谱方法制备精细化学品时，硅胶是常用的色谱柱填充料（见二氧化硅）。

2.2.3. 活性氧化铝[23]

活性氧化铝的化学式是$Al_2O_3 \cdot nH_2O$。用无机酸的铝盐与碱反应生成氢氧化铝的溶胶，然后转变为凝胶。凝胶中的微粒是氢氧化铝的晶体，尺寸为60～400nm。将凝胶灼烧使之脱水即成活性氧化铝。在制造过程中控制晶粒尺寸和堆积的配位数可以控制氧化铝的孔容、孔径和表面积。将铝土矿加热脱水也可制备天然活性氧化铝。

活性氧化铝表面的活性中心是羟基和路易斯酸中心，极性强。它的吸附特性与硅胶相似。

活性氧化铝广泛应用于脱除气体中的水，也常用作色谱材料（见干燥剂）。

2.2.4. 沸 石

沸石的化学组成、性质和结构见分子筛中有关沸石

部分（见分子筛）。沸石的吸附作用有两个特点：(1) 表面上的路易斯中心极性很强；(2) 沸石中的笼（A、X、Y 型沸石）或通道（丝光沸石、ZSM5）的尺寸很小，为 0.5～1.3nm，使得其中的引力场很强。这两个特点使其对外来分子的吸附力远超过其他吸附剂。即使被吸附组分的分压（浓度）很低，吸附量仍很大。

所有的沸石都可用于脱除气体和液体中的微量水分，可达 0.1mg/kg。沸石中的阳离子种类对其吸附选择性有影响，为了分离特定的混合物体系，可以用含特定阳离子的沸石，例如用 BaX 沸石从混合二甲苯中分离对二甲苯[24]，用 CaX 和 CaA 型沸石分离空气[25]等。沸石的分子筛作用在前面已经述及。

2.2.5. 吸附树脂[26,27]

吸附树脂指的是一类高分子聚合物（见离子交换和离子交换树脂）。常用的有聚苯乙烯树脂和聚丙烯酸酯树脂。专用的吸附树脂品种很多，单体的变化和单体上官能团的变化可赋予树脂以各种特殊的性能。吸附树脂有非极性、中极性、极性及强极性 4 大类。

吸附树脂可用于除去废水中的有机物，糖液脱色，天然产物和生物化学制品的分离与精制等。

3. 吸附平衡

吸附平衡是主体相浓度、吸附相浓度和吸附量三者之间的关系。这种关系与物性有关，还与温度有关，是选择吸附剂的依据，也是工程设计的基础数据。

3.1. 单组分吸附平衡

当吸附剂对混合物中某一组分的吸附力远大于其他组分时，可将其他组分视为惰性物质，因而吸附平衡成为单组分问题，即吸附量与温度和压力（或浓度）的关系。工程上常用的表达式有以下 4 种。

3.1.1. Langmuir 等温线方程

Langmuir 基于他提出的单分子层吸附理论对气体吸附推导出了吸附平衡表达式[28]：

$$q=q_m\cdot\frac{bP}{1+bP} \tag{4}$$

式中 q——吸附量，g/g；

q_m——单分子层吸附量，g/g；

b——常数，与温度有关；

P——气体压力，MPa。

上式可变换为 (P/q) 与 P 之间的线性关系。将 (q, P) 实验数据用上式关联可得 q_m 和 b。在低压下，上式可简化为 $q=KP$ $(K=q_mb)$。用于液体时，可用浓度 C 代替 P。Langmuir 方程式是迄今应用最广的吸附平衡表达式，效果良好。

3.1.2. Freundlich 等温线方程

Freundlich 提出的是经验式[29]：

$$q=KC^{1/n} \tag{5}$$

式中 K 和 n 均为常数，$n>1$。这个方程虽然没有理论依据，但用于关联从溶液中吸附的实验数据时效果良好。

3.1.3. Polanyi 吸附势理论

Polanyi 提出的吸附势理论[30]的要点如下。

(1) 当气相的压力为 P 时，固体表面的吸附量为 q，吸附相的体积为 V_a。

(2) 吸附相的凝聚态为液态，因此 $V_a=q/\rho_L$（ρ_L 为吸附质液态的密度），而且其蒸气压为吸附质在该温度下的蒸气压 P_s。

(3) 吸附相的内缘是固体表面，外缘是一个等势面，该面上各点的“吸附势”相等。一个气相压力 P 有一个对应的吸附相体积，因而有一个对应的等势面，该面的吸附势 ε (kJ/mol) 为 1mol 气体从 P (MPa) 压缩至 P_s (MPa) 所需的功：

$$\varepsilon=RT\ln\frac{P_s}{P} \tag{6}$$

(4) q-P 的函数关系可用 V_a-ε 的关系来代替。实验表明，对指定的吸附剂-吸附质体系，所有温度下的 (V_a, ε) 标绘点都落在同一条“特征曲线”上（见图 4），即

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_{V_a}=0 \tag{7}$$

同一吸附剂吸附各种吸附质的特征曲线可以用一个亲和系数 β 来关联：

$$\beta_{12}=\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)_{V_a}=常数 \tag{8}$$

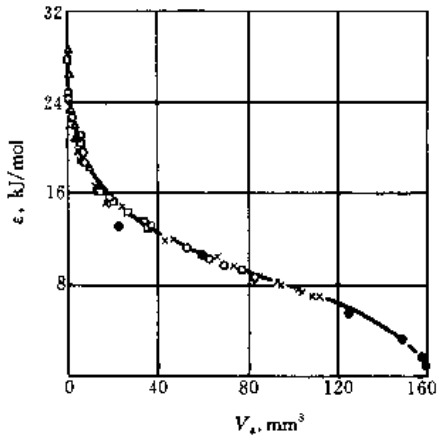


图 4　活性炭吸附 CO_2 的特征曲线[31]

Polanyi 理论在应用上的困难是没有解析表达式。但

它能将某一吸附剂在各个温度下吸附各种物质的数据归纳在一条普遍化的曲线上，仍不失为一种好方法。可以由很少的实验数据标绘出特征曲线，然后推算许多吸附平衡关系。实验结果表明，Polanyi 理论也适用于描述液相的吸附平衡。

3.1.4. Dubinin 微孔填充理论

Dubinin 将微孔的吸附表达为[32,33]：

$$\frac{q}{q_0}=\exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right] \tag{9}$$

式中　q ——在 T、P 下的吸附量，g/g；

q_0 ——微孔体积充满时的吸附量，g/g；

A ——$RT\ln(P/P_S)$，kJ/mol；

E ——吸附能，kJ/mol；

n ——常数。

由之，

$$\ln\frac{q}{q_0}=-\left(\frac{RT}{E}\right)^n\left(\ln\frac{P_S}{P}\right) \tag{10}$$

Dubinin 早期提出的方程中 $n=2$。由实验得到的 T、P、q 数据，用上式关联，可得到 q_0 和 E。Dubinin 方程用于均一的微孔材料（例如沸石、某些细孔的活性炭）的吸附时效果较好。

3.2. 混合物吸附平衡

3.2.1. Langmuir 方程

假定各组分互不影响，则可将 Langmuir 方程[34,35]用于含 n 个组分的混合物，每个组分的吸附量为：

$$q_i=\frac{q_{mi}b_iP_i}{1+\sum_{j=1}^{n}b_jP_j} \tag{11}$$

式中 q_{mi}、b_i 都是纯组分吸附时的对应值，P_i 为气相中组分 i 的分压。总吸附量为各组分吸附量之和。

3.2.2. 吸附势理论

假定各组分互不影响，将吸附势理论[36~38]用于混合物，可得总吸附量：

$$n_t=\Sigma n_i=\frac{W_0}{\Sigma x_iV_{mi}}\exp\left[-\frac{kT^2}{(\Sigma x_i\beta_i)^2}\left(\Sigma x_i\ln\frac{P_{Si}}{P_i}\right)^2\right] \tag{12}$$

式中　n_i ——组分 i 的吸附量，mol/g；

W_0 ——吸附剂微孔容积，mL/g；

x_i，V_{mi} ——吸附相中组分 i 的摩尔分率和摩尔体积，mL/mol；

β_i ——组分 i 亲和系数。

3.2.3. 溶液理论

溶液理论[39,40]将描述汽液平衡的方法移植于描述吸附平衡，从单组分到混合物自成体系，成为一种方法。该理论将吸附相视为一个两维的膜，其状态可用 Π（扩展压力）、A（表面积）和 n（吸附量，mol/g）表示。假定气相为理想气体，从热力学描述相平衡的基本关系式可导出：

$$\left(\frac{d\Pi}{d\ln P}\right)_T=\frac{n}{A}RT \tag{13}$$

其积分表达式为：

$$\frac{\Pi A}{RT}=\int_0^P n\,d\ln P \tag{14}$$

由单组分吸附实验数据可得到 $\Pi A/RT$ 与 P 的关系。对混合物可得到：

$$\frac{1}{n_t}=\Sigma\frac{x_i}{n_i^0}+\frac{RT}{A}\Sigma x_i\left(\frac{\partial\ln r_i}{\partial\Pi}\right)_{x_i} \tag{15}$$

$$n_i=n_tx_i$$

式中　n_i^0 ——在混合物的 Π、T 下纯组分 i 的吸附量；

r_i ——组分 i 的活度系数。

上式左端为每摩尔吸附的混合物所占的表面积，右端第一项为各组分所占的表面积之和，第二项为混合效应。活度系数可用 Wilson 或 UNIQUAC 方程关联实验数据求得。如果气相为非理想溶液，则用逸度代替压力。用上述方法可由单组分吸附平衡数据预测混合物的平衡关系。

类似的方法还有所谓空穴溶液理论（vancancy solution theory）[41,42]。

4. 吸附动力学和质量传递

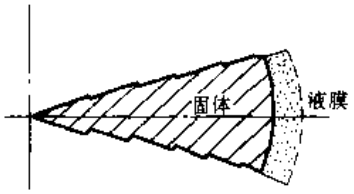
在吸附设备中吸附过程的历程[43]为：(1)外扩散，即分子通过吸附剂颗粒表面的气（液）膜扩散至颗粒表面，这是第一步。(2)内扩散，即分子在吸附剂孔中扩散和沿孔壁表面的扩散，方向都是指向颗粒中心，这是第二步。孔扩散和表面扩散是平行发生的。(3)分子被表面吸附。

实验结果和理论分析都表明，分子一旦与表面接触，吸附速率是很快的，在常温常压下所需的时间为 10^{-5}～10^{-7}s[44]。因此吸附本身不会成为速率控制步骤，吸附过程就成为一个传质问题。大部分吸附设备中的传质过程是非稳态的。在某一瞬间一个球形颗粒内部及其外表面气（液）膜中的浓度分布如图 5 所示。气（液）膜的外表面浓度是主体相浓度 C，颗粒表面浓度为 C^*。在颗粒与主体相接触后，其表面的吸附相浓度为 q^*，与 C^* 总是保持着吸附平衡。颗粒内部沿径向的浓度分布：在 $t=0$ 时，表面处为 q^*，内部全部为零；随着时间的推移，颗粒内部的 q 逐渐增大（例如 $t=t_1$，$t=t_2$），最后达到平衡时（$t=t_\infty$），整个颗粒都达到 q^*。

外扩散可用线性推动力速率方程描述，扩散通量（也就是吸附速率）：

$$\frac{\partial q}{\partial t}=k_L(C-C^*) \tag{16}$$

式中 k_L 为传质系数，m/s；q、C 和 C^* 的单位均为 kg/m³，t 的单位为 s。C 值决定于设备中主体相浓度 C 的起始值和随时间的变化特性，k_L 则决定于颗粒周围的流体力学情况。



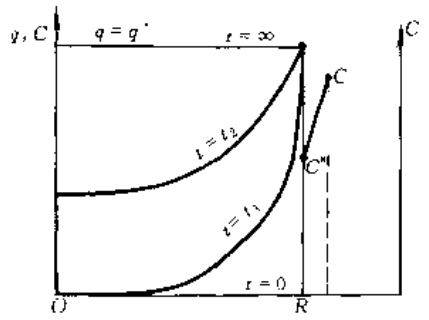


图 5　球形颗粒内的浓度分布

球形颗粒内孔扩散和吸附的数学表达式为：

$$\varepsilon_p\frac{\partial C_p}{\partial t}+\rho_p\frac{\partial q}{\partial t}=D_i\left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial C_p}{\partial r}\right) \tag{17}$$

式右端为扩散通量，左端第一项为孔中积累量，第二项为吸附相的积累量，

式中　ε_p —— 颗粒内孔隙率；

C_p —— 孔内浓度，kg/m³；

ρ_p —— 颗粒的视密度，kg/m³；

D_i —— 孔扩散系数，m²/s；

r —— 径向坐标，m。

如果同时考虑孔扩散与吸附相内的表面扩散，则其表达式为：

$$\begin{aligned}\varepsilon_p\frac{\partial C_p}{\partial t}&=D_p\left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial C_p}{\partial r}\right)\\ \rho_p\frac{\partial q}{\partial t}&=D_s\rho_p\left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial q}{\partial r}\right)\end{aligned} \tag{18}$$

式中　D_p —— 孔扩散系数，m²/s；

D_s —— 表面扩散系数，m²/s；

ρ_b —— 颗粒的真密度，kg/m³。

当吸附等温线为线性，$q=KC_p$，则式（17）和式（18）分别变为：

$$\frac{\partial C_p}{\partial t}=\frac{D_i}{\varepsilon_p+k\rho_p}\left[\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial C_p}{\partial r}\right] \tag{19}$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial t}=\frac{D_p+\rho_p k D_s}{\varepsilon_p+k\rho_b}\left[\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial C_p}{\partial r}\right] \tag{20}$$

以上两式形态是一样的，只是式右端的系数项不同。事实上很难区别和测定 D_i、D_p、D_s，工程上常用表观的 D_e 来代替，同时认为孔内持有的物料量与吸附量相比很小而可以忽略，则内扩散的简化表达式为：

$$\frac{\partial q}{\partial t}=D_e\left[\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial C_p}{\partial r}\right] \tag{21}$$

扩散系数与孔径、分子尺寸以及物性有关，常温下其范围为 $10^{-3}\sim10^{-8}$cm²/s。内扩散过程是活化过程，因此扩散系数与温度的关系为：

$$D=D_0e^{-E/RT} \tag{22}$$

5. 吸附分离的操作方式

5.1. 槽式吸附操作

5.1.1. 操作方法

槽式吸附操作[45]多用于液体的精制，如脱水、脱色、脱臭等，其操作过程如下。将吸附剂和要处理的液体在槽式设备中搅拌，使吸附剂悬浮在液体中，达到吸附平衡后用沉降、过滤或离心等方法使吸附剂与液体分离。吸附剂一般只用一次就废弃。

虽然从理论上分析，多级错流和多级逆流吸附操作比单级操作所用的吸附剂量要小，但多级操作的装置复杂，步骤繁多，得不偿失，实际上很少采用。

槽式操作的主要工程问题是确定吸附剂用量和吸附过程持续的时间。

5.1.2. 物料平衡和吸附平衡

吸附剂用量可由物料平衡和吸附平衡关系确定。令一批投入的液体量为 L，其中要吸附的物质的浓度为 C_0，要求达到的浓度为 C，投入的吸附剂量为 S，则可写出物料平衡式：

$$L(C_0-C)=SX \tag{23}$$

式中 X 为吸附结束时吸附剂上的吸附量。在吸附结束时，C 与 X 之间应达到吸附平衡，其表达式为：

$$C=f(X) \tag{24}$$

可由实验数据用适当的方程（例如 Langmuir）关联得到。在给定 L、C_0、C 的条件下，由上两式可得 X 和 S。

5.1.3. 动态特性

槽式设备中的吸附过程是非稳态的，其浓度随时间变化的典型曲线见图 5。在工程实践中，对特定的分离体

系，可用实验方法得到动态曲线，并由之确定达到吸附终点所需的时间。

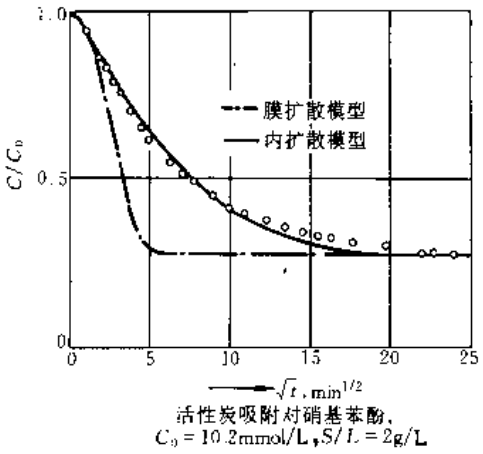


图6　槽式吸附的动力学曲线[46]

(1) 液膜扩散　当液膜扩散为速率控制步骤时，传质过程的表达式为：

$$-\frac{1}{a_p}\left(\frac{dC}{dt}\right)=k_L(C-C^*) \tag{25}$$

式中　a_p——单位液体体积中吸附剂颗粒外表面面积，m^2/m^3；

t——时间，s；

C——与 t 对应的浓度，kg/m^3；

k_L——传质系数，m/s；

C^*——与吸附剂吸附量 X 平衡的液相浓度，kg/m^3。

如吸附等温线为线性：

$$C^*=mX \tag{26}$$

则上式的分析解为：

$$\frac{C}{C_0}=\frac{1}{A}\exp(-Ak_La_pt)+\frac{mL}{AS} \tag{27}$$

式中

$$A=1+\frac{mL}{S} \tag{28}$$

液膜传质系数 k_L 与搅拌情况、颗粒尺寸、固液比以及液体的密度、粘度和被吸附组分的扩散系数等物性有关。

(2) 粒内扩散　当粒内扩散为速率控制步骤时，近似表达式为：

$$k_sa_p=\frac{60D_e}{d_p^2} \tag{29}$$

式中　k_s——粒内传质系数，m/s；

D_e——吸附组分在粒内的扩散系数，m^2/s；

d_p——吸附剂颗粒直径，m。

5.2. 固定床循环操作

固定床循环操作是应用最广的一种吸附分离操作方式。主要设备是装有颗粒状吸附剂的塔式设备。操作循环由两个主要阶段组成。在吸附阶段，物料不断地通过吸附塔，被吸附的组分留在床层中，其余组分从塔中流出。物料一直通到吸附剂吸附饱和为止。接下去是脱附（再生）阶段，用升温、减压或置换等方法将被吸附的组分脱附下来，使吸附剂再生。然后又转入吸附阶段，循环不已。为了维持工艺过程的连续性，可设置两个以上吸附塔，保持至少有一个塔处于吸附阶段。

5.2.1. 变温循环

(1) 循环过程　变温循环是借吸附量随温度变化的特性而实现的。下面以沸石脱除气体中的水为例描述其循环过程。a. 吸附阶段开始前，床层中沸石的吸水量为 q_d，温度为 T_a。其状态为点 I（图7）；b. 吸附阶段开始后通入湿气体，其含水量为 C_0，温度为 T_a。在床层中开始形成两个区域（图8），靠近入口处为饱和吸附区，气相含水量为 C_0，沸石吸水量为 q_0，其状态为点 A。在饱和区的前方，其状态仍为点 I。饱和区逐渐向前推移，直到整个床层吸水饱和为止。c. 在脱附阶段用温度为 T_d、含水量为 C_d 的热气体再生，其流向一般都与吸附阶段的流向相反。靠近热气体入口的区域先升温至 T_d，与之平衡的吸附量应为 q_d。因 $q_d<q_0$，所以沸石中的水脱附下来，直至达到 q_d 为止，其状态为 D。脱水过程逐渐向热气流前方推移，至床层全部脱水完毕时结束。d. 冷却阶段，可用自产的干气体冷却；其状态为 (C_i, T_a)，冷却结束时床层的状态又回到点 I (q_i, C_i)。整个循环在 I→A→D 三者间运行。

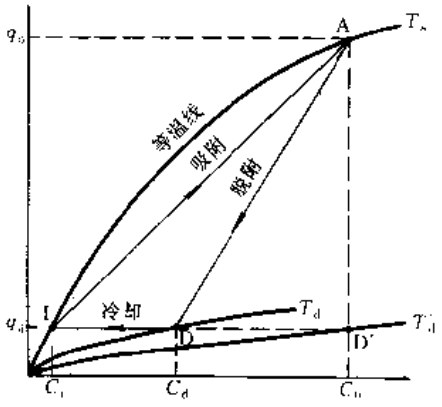


图7　变温循环的工作状态

(2) 操作条件　上述三个状态的配合关系是确定操作条件的依据。一般的命题是已知 C_0 和 C_i，吸附温度

T_s 一般为常温，要求选定 T_d 和 C_d。在 q-C 图上绘出 T_s 下的等温线，由 C_0 和 C_i 可分别确定点 A 和点 I。由点 I 可以得到与 C_i 平衡的 q_d。在脱附阶段，必须保证脱附结束时床层内沸石的吸水量小于或等于 q_d。否则吸附阶段出口气体含水量就达不到要求。为此，脱附温度 T_d 和再生气含水量 C_d 可以任意组合，但必须保证与 C_d 对应的 $q \leqslant q_d$。图中点 D 是用自产干气体在 T_d 下脱附，而 D′则是用湿空气在 T'_d 下脱附，$T'_d > T_s$。

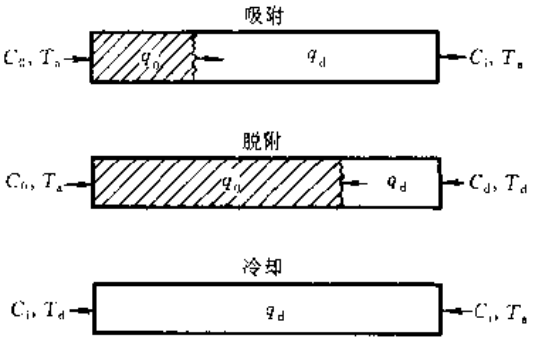


图 8　变温吸附循环过程

(3) 动态特性　在吸附阶段，由于传质阻力的影响，在吸附饱和区与未吸附区之间有一个过渡区，即传质区。区内的主体相浓度 C 和吸附剂的吸附量都是沿高度变化的，典型的曲线如图 9a 所示，该曲线称为吸附波。吸附波的形状在向前推移的过程中是变化的（图 9b）。在出口浓度达到容许值时（例如图 9b 中 $t=200$h 时），吸附阶段必须停止，这时传质区内的吸附量不能全部达到 q_0，而是 q-Z 曲线下的积分值。图中有阴影的部分则是未利用的吸附量。传质快，则吸附波陡峭，传质区短（见图 9a）。

床层高度一定，主体相浓度随时间的变化见图 9c。将混合物持续地通入一个床层（例如 $Z=10$cm），在出口处测定流出物的浓度随时间的变化，就可得到图中的曲线，该曲线称为穿透曲线。它与图 9b 一样，也反映了床层内传质的情况（传质快则穿透曲线陡峭），只是表示方法不同而已。

研究吸附过程动态特性（也就是床层内的浓度随时间和高度变化）的文献很多[47,48]，当等温线为线性，传质过程用线性推动力关系式描述，得出的表达式为：

$$\frac{C}{C_0}=\frac{1}{2}\left[1+\mathrm{erf}\left(\sqrt{T}-\sqrt{X}\right)\right] \tag{30}$$

$$T=k\left(t-\frac{Z}{W}\right) \tag{31}$$

$$X=\frac{k}{K}\left(\frac{Z}{W}\right)\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \tag{32}$$

式中　C ——时间为 t 时床层出口的浓度，kg/m³；

Z ——床层高度，m；

W ——气体线速度，m/s；

k ——传质系数，s^{-1}；

K ——吸附平衡常数；

ε ——床层空隙率。

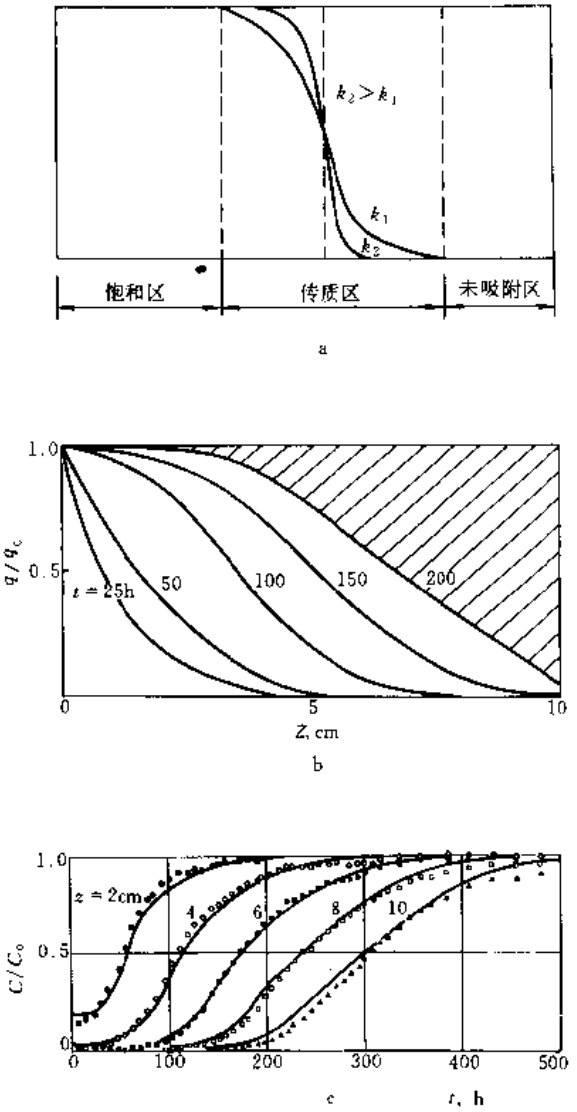


图 9　变温吸附吸附阶段的动态特性

a. 床层中的传质区；b. 吸附波随时间的变化；

c. 主体相浓度随时间的变化

由式（30）可导出穿透曲线所持续的时间的表达式：

$$t_1-t_2=4\alpha\sqrt{\left(\frac{K}{k}\right)\left(\frac{Z}{W}\right)\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)}$$

式中 α 为常数，由上式可直观地看出影响传质区高度的因素。

脱附阶段的动态特性包括传热和传质两个方面。床层内典型的温度动态过程如图10所示。再生气入口的

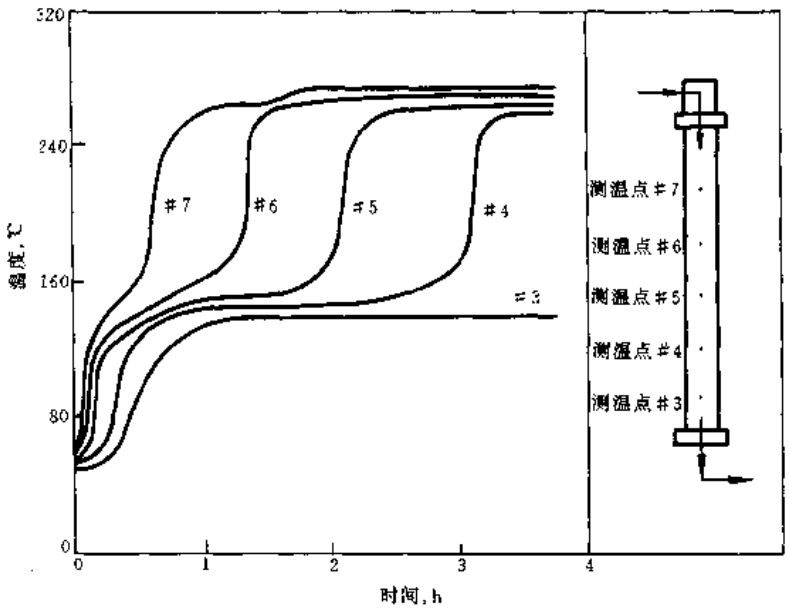


图 10 变温吸附脱附阶段的温度动态特性[49]

温度很快上升，脱附下来的水在前方遇到冷的吸附剂又会被吸附甚至冷凝，所以在床层中部和出口处的温度长期处于低温下，到某个时刻其中的水脱附完毕时，温度才迅速上升。床层出口处的温度和流出气体含水量的曲线如图 11 所示。

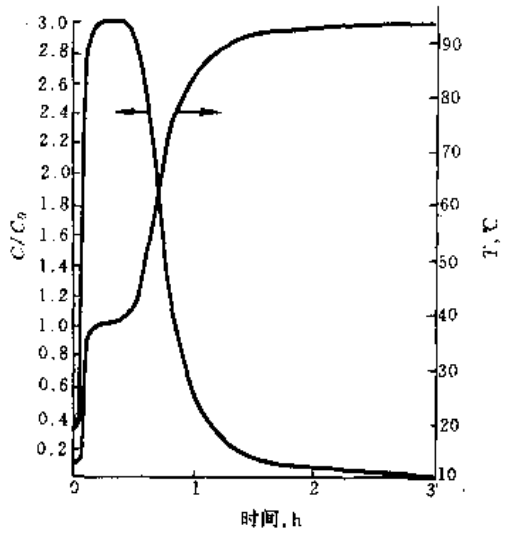


图 11 变温吸附脱附阶段的流出曲线[50]

(4) 应用实例

a. 沸石脱除天然气中的水和 CO_2 流程见图 12。天然气由管网进入第一吸附塔，其含水量为 140cm³/m³，CO_2 含量为 1%，流量为 48000m³/h。吸附塔出来的净化气体，其水含量为 0.1cm³/m³，CO^2 为 20cm³/m³。其中 2/3 作为成品，1/3 用于冷却刚再生完毕的塔。气体与第二塔床层热交换而被预热，再经加热炉加热后进入第三塔，使吸附剂再生。脱附水随再生气被冷凝冷却后分离、排出。饱和着水汽的再生气（含水 400cm³/m³）则返回管网循环。

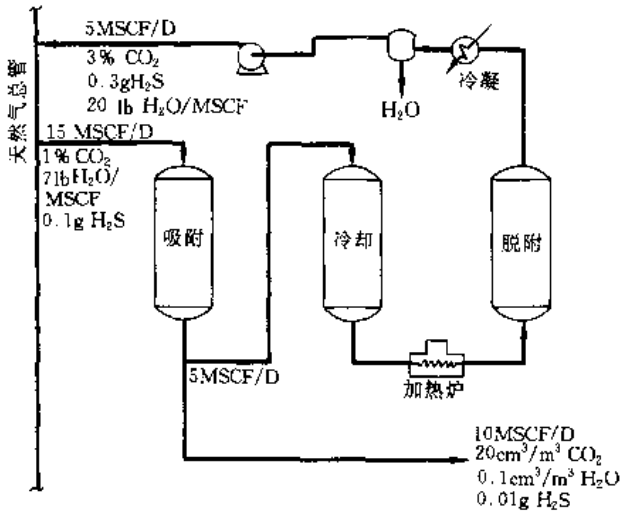


图 12 天然气脱水流程[51]

MSCF/D—标准状况下 $10^6 ft^3/d$

$1ft^3 = 0.0283168m^3$

b. 活性炭回收空气中的有机溶剂 流程见图 13。含有机溶剂的空气在常温下通入装有活性炭的吸附塔（左塔）以吸去其中的有机溶剂。将水蒸汽（100～105℃）送入另一塔（右塔），使床层升温，脱附下来的苯与水蒸气冷凝冷却后在分离器中分离。脱附完毕可用洁净的空气冷却，也可直接通入含有机溶剂的空气，一边冷却、一边

吸附。后一种方法在操作上比较简便。这种装置的处理能力可达 $1\times10^5 m^3/h$。如果溶剂与水互溶，还要用蒸馏或其他方法将溶剂与水分离。

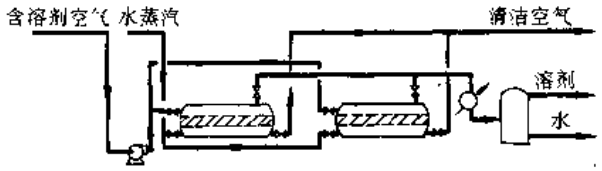


图 13　有机气体回收流程[52]

5.2.2.　变压循环[53~55]

(1) 循环过程　变压循环是在等温条件下借吸附量随压力的变化特性而实现的。下面以硅胶脱除空气中的水为例说明其循环过程。

循环由 4 步组成（见图 14）。

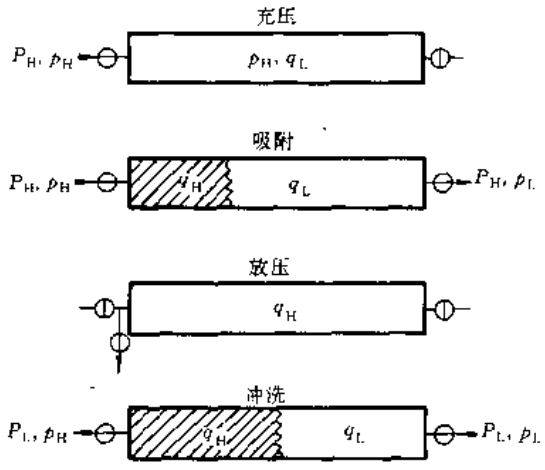


图 14　变压吸附的循环过程

a. 充压　充压前床层压力为 P_L。关出口阀，开进气阀，通入压力为 P_H 的湿空气，其水分压为 p_H，塔内压力升至 P_H。这一步时间很短，为秒级。虽然压力升高了，但传质时间短，硅胶吸水量仍为 q_L。状态为 R（图 15）。

b. 吸附　开出口阀，继续通入湿空气，出口得到干空气，其水分压为 p_L。至床层吸水饱和，停止送湿空气。这时床层中硅胶的吸水量为 q_H（图 15 点 H）。

c. 放压　关出口阀，开放空阀通大气，压力降至 P_L。这一步时间也很短。硅胶吸水量仍为 q_H（图 15 点 B）。

d. 冲洗　开出口阀，逆向通入干空气（一般用吸附阶段自产的干空气）冲洗，其水分压为 p_L，与 p_L 平衡的吸水量为 q_L。$q_L<q_H$，故硅胶中的水脱附下来，至床层中的硅胶吸水量全部达到 q_L 时结束（图 15 中点 L）。一个循环能利用的床层吸附容量是 q_H-q_L。

另有一种循环是在常压下吸附，然后在真空下脱附，靠真空泵将吸附质抽出。

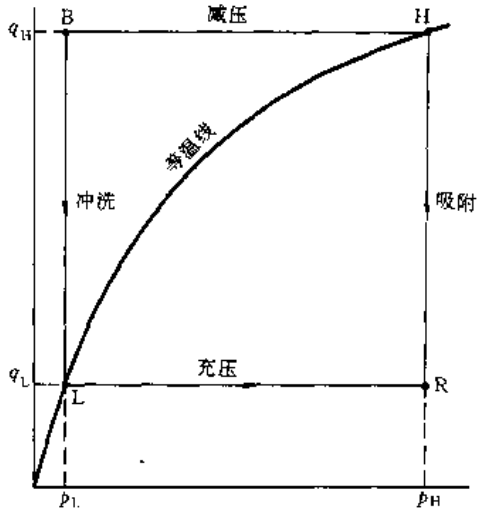


图 15　变压循环的工作状态

(2) 操作条件[56]　关键条件是操作压力 P_H、P_L 和冲洗气用量。令吸附阶段送入塔内的湿空气量为 F，mol；同时产出的干空气量为 D，mol；冲洗阶段用的干空气量为 L，mol；对应的水含量分别为 Y_F、Y_D 和 Y_H（摩尔分率），则出物料平衡：

$$F=D+L \tag{33}$$

由水平衡：

$$FY_F=DY_D+LY_L \tag{34}$$

由以上两式可得：

$$\frac{L}{F}=\frac{Y_F-Y_D}{Y_L-Y_D} \tag{35}$$

这里忽略了充压和放压时进出的物料量，因其量很少。上式中 Y_D 远小于 Y_F 和 Y_L，故可写成：

$$\frac{L}{F}=\frac{Y_F}{Y_L} \tag{36}$$

其物理意义是，冲洗阶段排出的水量 LY_L 等于吸附阶段空气带入的水量 FY_F。这就是变压吸附循环实现的条件。

吸附阶段湿空气的分压为 p_H，床层入口处硅胶的水含量 q_H 是与 p_H 平衡的。冲洗阶段冲洗气的出口就是吸附时湿空气的入口，因此在冲洗阶段出口气的分压 p'_L 也是与 q_H 平衡的。因此

$$p'_L=p_H \tag{37}$$

而

$$p_H=P_HY_F \tag{38}$$

$$p'_L=P_LY_Y \tag{39}$$

由以上三式可得：

$$\frac{P_H}{P_L}=\frac{Y_L}{Y_F} \tag{40}$$

可见 Y_L 与 Y_F 相比是增浓了，而且 P_H/P_L 愈高，则 Y_L 愈高。将上式代入式（36），可得：

$$\frac{L}{F}=\frac{P_L}{P_H} \tag{41}$$

即冲洗气量 L 与湿空气量 F 之比小于1，P_H/P_L 愈大，所用的冲洗气量愈小。干空气的收率：

$$R=\frac{D}{F}=1-\frac{P_L}{P_H} \tag{42}$$

P_H/P_L 愈大，收率 R 愈高。

综上所述，在给定 Y_F 和收率 R 的前提下，即可由上式确定 P_L 和 P_H，并由式（41）确定冲洗气量 L。

（3）动态特性　上一节说明了维持系统的水平衡是变压吸附稳定运行的前提。如果在装置启动阶段从系统排出的水量大于湿空气带入的水量，即：

$$FY_F<DY_D+LY_L \tag{43}$$

则即使在吸附塔中装入湿的硅胶，其持有的水量应该会逐渐减少。按前述推导方法，由上式可得：

$$\frac{L}{F}>\frac{Y_F}{Y_L}=\frac{P_L}{P_H} \tag{44}$$

就是说，只要在启动时使冲洗气量大于正常运行所需的量，即保持 L/F 值大于 P_L/P_H 值，吸附塔中硅胶持有的水会自动减少，经过若干循环后达到稳态。这种现象称为“自净效应”。图16是一个典型的空气干燥实验装置的启动（或自净）过程。吸附塔中的硅胶原是与大气平衡的，其操作条件为：P_L 为常压，$P_H/P_L=2.8$，吸附和冲洗阶段持续的时间均为3min，$Y_F=3800cm^3/m^3$，$L/F=0.5$（注意 $P_L/P_H=0.355<0.5$）。由图可见，启动后出口气的含水量很快下降到 $100cm^3/m^3$ 以下，经过5天以后，出口气水含量达到 $1cm^3/m^3$。这时如果将 L/F 调整至0.355，装置就能稳定运行。

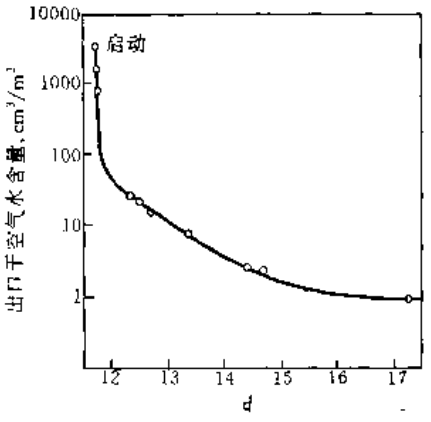


图16　变压吸附装置的启动特性[57]

（4）应用实例[55]

a. 制备干空气，其水含量可低达 cm^3/m^3 级，需要时也可同时除去空气中的 CO_2。吸附剂可用硅胶、活性氧化铝或沸石。

b. 小型空气分离装置，规模在 $1000m^3/h$ 以下时其技术经济指标优于深冷法空分装置。根据需要可提供高纯氮（99.99%）或纯度为95%的氧（氩不能分离）。吸附剂可用碳分子筛或沸石。很小的装置可提供医用氧气。

c. 从含氢气体（石油馏分蒸汽转化气、炼厂气、焦炉气、化工过程副产气等）制取高纯氢，纯度可达99.999%。吸附剂用活性炭和5A分子筛复合床。

d. 合成氨变换气脱除 CO_2 及其他杂质，提供精制的合成氨原料气。

e. 去除天然气中的 CO_2。

f. 从含CO气体（如转炉炼钢气）提取CO。

小型装置由两台吸附塔组成，处理量在5000～$100000m^3/h$ 的装置由4塔至10塔组成。塔数多则收率高。

5.2.3. 置换或冲洗循环

（1）循环过程　置换或冲洗循环是借一种物质（脱附剂）将被吸附组分取代下来而使吸附剂再生，其循环过程见图17。先使吸附塔充满脱附剂D，吸附阶段开始，通入A（强吸附组分）和B（弱吸附组分）的混合物，A被吸附，D脱附下来，塔出口流出的是D和不吸附的B的混合物，直至床层为A所饱和为止。这时床层空隙中是A+B的混合物。脱附阶段，通入D，首先将床层空隙中的A+B排出。然后A脱附下来，流出的是A+D的混合物，直到A脱附完毕为止。

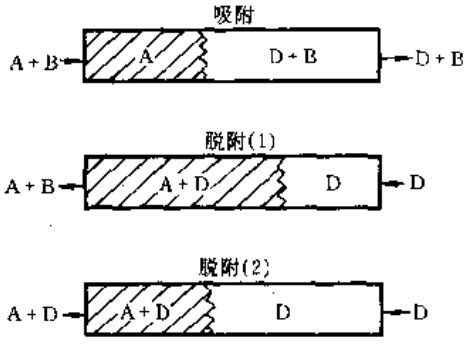


图17　置换循环过程

如果D的吸附力比A大很多，这种过程称为置换；如果D的吸附力比A小很多则称为冲洗。但是，D的吸附力太大，则在脱附后再通入A+B时，A就很难吸附；D的吸附力太小，脱附剂的用量很大，不经济。所以实际上D的吸附力都很接近A和B。这样，置换和冲洗就没有明显的差别，习惯上多称之为置换。

置换循环必须结合别的分离过程（如蒸馏）将 A＋D 和 B＋D 分离才能实现。

（2）操作条件　置换循环一般是等温的。在选择操作条件时所考虑的问题如下。

a. 温度　温度高则传质速率（特别是粒内扩散）高，但吸附剂的容量小，而且选择性差。

b. 物料相态　液相操作的优点是：原料不必汽化，吸附剂寿命长。汽相操作的优点是：床层死体积中滞留的物料的质量小，因此产生的中间馏分少；扩散速率高，传质快。

c. 脱附剂　其吸附力原则上应介于强吸附组分 A 和弱吸附组分 B 之间。同时还要易于用其他方法将其与 A 和 B 分离。

（3）动态特性　置换循环本质上是一个三组分（或三组分以上）体系的竞争吸附过程[58,59]。具体的动态特性取决于 A、D、B 三者与吸附剂的吸附力以及其传递特性。

a. 两组分相互置换　设床层中先充满 D，然后通入 A。床层内发生的过程可分为两步。第一步，床层空隙中的 D 被 A 所置换，这一步很快，所需时间等于床层死体积除以 A 的流量。第二步，吸附剂中的 D 被 A 所置换，在入口处形成 A 的饱和吸附区并逐渐向前推移，最后达到出口。上述过程在出口处表现出来的动态曲线（图 18）是一个 A 逐渐增长，D 逐渐消失的过程，曲线一般都有一个拐点。传质愈快、或者 A 的吸附力愈强，则曲线愈陡峭。图中 D 和 A_2 是 A_2 置换 D 的一组曲线，D 和 A_1 是 A_1 置换 D 的一组曲线。A_2 的吸附力大于 A_1 的吸附力，所以前一置换过程较快完成，曲线也比较陡峭。

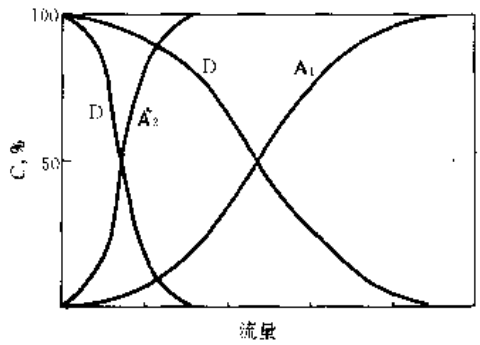


图 18　两组分置换的动态特性

b. 两个组分置换一个组分（A＋B 置换 D）　这是置换循环中吸附阶段的情况，其过程大体上可以看成是由 B 置换 D，然后再是 A 置换 D 两个阶段构成的。每一个阶段都是一个两组分的相互置换。当 A＋B 进入床层后，A 先在入口处吸附，B 很快充满并通过床层，所以在靠近床层出口处就发生 B 置换 D 的过程，而靠近进口处则发生 A 置换 D 的过程。随着时间的推移，在床层中段则发生 A 置换 B，B 再向前又置换 D 的过程。出口处的动态曲线如图 19 所示。初期是 B 置换 D，继之以 A 置换 D 的两个阶段。

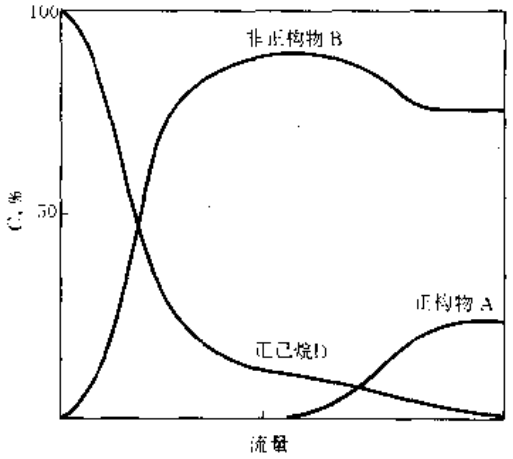


图 19　A＋B 置换 D 的动态特性（分子筛脱蜡）

c. 一个组分置换两个组分（D 置换 A＋B）　这是置换循环中脱附阶段的情况。当 D 进入床层后，首先将空隙中的 A 和 B 置换出来，然后置换吸附剂内的 A 和 B。其动态曲线如图 20 所示。

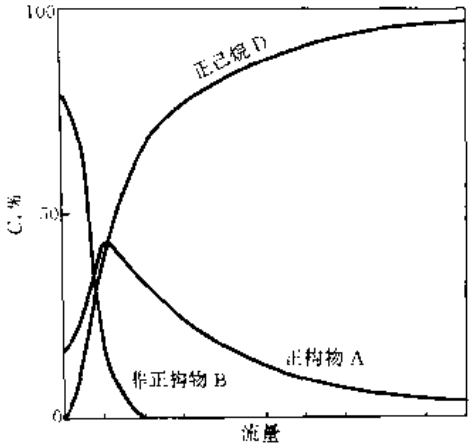


图 20　D 置换 A＋B 的动态特性（分子筛脱蜡）[60]

（4）应用实例

a. 在前面提到的用吸附树脂的吸附操作几乎都是采用置换循环的。例如废水脱酚装置，用 Amberlite 树脂作吸附剂，含酚 0.3%～2%的废水经处理后含酚量可降至 mg/kg 级。吸附饱和后，用溶剂（如丙酮）再生，丙酮、酚和水经蒸馏分离，丙酮重复使用。

b. 分子筛脱蜡[61~64]。用 5A 沸石作吸附剂，正己烷作脱附剂，汽相操作，常压，温度为 300～370℃。可将汽油、煤油或柴油中的正构烷烃与其他烃类分离。其动态特性见图 19 和图 20。经处理后汽油的辛烷值得以提高；

煤油和柴油的凝固点得以降低，同时可得到C_{10}～C_{18}的正构烷烃，作为化工原料。

5.3. 连续式操作

5.3.1. 移动床

移动床吸附分离装置的主体设备是一个带有内部构件的吸附塔。分为三段：上部为冷却段，中部为吸附段，下部为脱附段。吸附剂颗粒由塔顶进入冷却段。冷却段是管式冷却器，壳程走冷却水，吸附剂通过管程借重力向下移动，冷却至一定温度后进入吸附段。气体自下而上与吸附剂逆流而行，其中的易吸附组分被吸附，不被吸附的组分由吸附段上部流出。吸附饱和的吸附剂继续下行进入脱附段。脱附段是管式换热器，壳程用蒸汽加热，吸附剂在管程受热，被吸附的组分脱附下来，由脱附段上部流出。吸附剂得以再生，由底部排出，用提升设备送至塔顶循环使用。

在40至50年代，曾出现过移动床的试验装置[65]，用活性炭分离H_2和C_4以下的气态烃，这种装置称为超吸附(hypersorption)。其塔径为1.37m，高达25.9m。处理气量为2100m³/h，活性炭循环量为14500kg/h。由于种种技术上的困难，移动床后来未能向工业规模发展。

5.3.2. 多层流化床

多层流化床吸附分离装置的总体结构与移动床相似，分为冷却、吸附和脱附三个单元，可以自上而下排列，也可并排设置。在塔内设有多层筛板，吸附剂在板上呈浅层流化床，并通过下降管逐板向下流动，气体则自下而上通过筛孔流动。

在50至60年代，曾建过工业规模的多层流化床吸附分离装置。例如：(1) 空气脱水装置，处理量达37000m³/h，干空气露点可达－56.7℃。吸附剂为硅胶，循环量为2160kg/h。(2) 用活性炭回收粘胶纤维厂空气中的CS_2[66]，处理空气量达425,000m³/h，活性炭循环量为22,700kg/h，回收$CS_2$1200kg/h。以后很少再见到多层流化床用于吸附的报道。

5.4. 模拟移动床

5.4.1. 原 理

模拟移动床在结构上是固定床，在运行上则是拟稳态的移动床。它避免了移动床的技术困难，同时又基本上具备了移动床的长处。

先以A+B两组分混合物的分离来说明移动床运行的原理（见图21）。吸附剂S由吸附塔的顶部进入吸附塔，下行至塔底排出。脱附剂D由塔底进入，与S逆流而行，由塔顶流出。吸附塔按功能可分为4段。

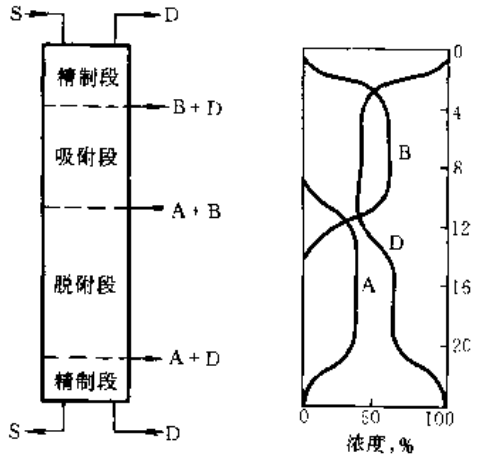


图21 移动床吸附分离的操作原理

(1) 进料(A+B)入口以上为吸附段 A+B在向上流动的过程中，A的吸附力较强，优先被向下流动的S吸附，浓度逐渐减小，最后消失。B的吸附力较弱，在A消失时，B的浓度仍相当高。从这个位置上可引出B+D的混合物。用其他方法(例如蒸馏)使B+D分离以得纯品B，D回到系统重复使用。

(2) 在B+D的出口以上为精制段 物料在向上流动的过程中，B被S吸附，至塔顶时B已被吸附完。一方面使塔顶流出的是纯净的D，可以重复使用。另一方面使B不从塔顶流出而全部由侧线引出。

(3) A+B入口以下为脱附段 下行的S所吸附的A+B与向上流动的D相遇，其中的B(吸附力较弱)首先被D置换下来，B的浓度逐渐减小，最后消失。A的吸附力较强，B消失时，A的浓度仍相当高。从这个位置上可引出A+D的混合物，用其他方法分离以得到纯品A，D回到系统重复使用。

(4) 在A+D出口以下是另一精制段 S继续下行的过程中，其中的A逐渐被D置换下来，至塔底正好置换完。充满D的S由塔底排出，回到塔顶循环使用。

模拟移动床采用的方法如下。将吸附塔分为若干个塔节(例如24节)。吸附剂固定不动。每个塔节上都有管口分别通向物料A+B、B+D、A+D和D的管路。在某一时刻，各物料管接通的塔节位置与移动床运行时的位置相同。每隔一定时间(例如2min)，所有的物料所接通的塔节都向上移动一节，例如A+B由原来接通第12节改为接通第11节，同时B+D由原来接通的第6节改为接通第5节等等。这样不断地步进，形成了流动相与吸附剂的相对运动，即成了“模拟移动床”。为了实现这种运动，可以在每个塔节的管口上设置电磁阀，按程序开关。也可将所有管口接至一个回转阀上，由回转阀按设定时间将各物料管口接到对应的塔节。模拟移动床在步进的时间间隔内，每个塔节内的浓度分布都是随时间而变化

的，是非稳态的。但整个塔内的浓度分布是拟稳态的，各物料进出口的相对位置和组成都是不随时间而变的。

模拟移动床的两个特点是：(1)它是一个多平衡级分离设备，因而可以将吸附力差别不大的两个组分分离成纯品；(2)它是连续操作的，单位容积吸附剂的处理量大，单套装置的生产能力也大，目前单套装置的处理量可达每年 60×10^4t。

5.4.2. 应用实例

模拟移动床是美国 UOP(Universal Oil Products)公司开发成功的技术，应用该技术的过程统称为 Sorbex[67~69]。

(1) 分离二甲苯异构体 (Parex process)　吸附剂曾用过KBaY、KY、BaX 型沸石等，脱附剂曾用过甲苯、对二甲苯、混二乙苯、对二乙苯等。液相操作，温度为 170℃左右。典型的数据见表 1。

表 1　Parex，应用实例数据， %（重量）

组　分	例 1		例 2	
	原　料	抽出液	原　料	抽出液
对二甲苯	17.4	99.2	26.7	99.4
乙苯	18.4	0.4	18.7	0.3
间二甲苯	39.7	0.3	53.4	0.3
邻二甲苯	15.9	0.1	1.0	
非芳香烃	8.6		0.2	
合　计	100.0	100.0	100.0	100.0
对二甲苯收率	92		96	

(2) 分离石油馏分中的正构烷烃(Molex process)　吸附剂为 5A 沸石。脱附剂为对二甲苯、正己烷等。液相操作，温度为 170℃左右。典型的数据见表 2。

表 2　Molex 应用实例数据， %（重量）

组　分	例 1			例 2		
	原料	提余液	抽出液	原料	提余液	抽出液
异构烷烃	29.2	33.8	0.4	51.5	88.2	1.1
环烷烃	46.5	53.9	0.7	5.7	10.8	0.1
芳香烃	8.1	9.3	0.5			
烷烃	16.2	3.0	98.4	42.8	1.0	98.8
合　计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

UOP 还报道过在模拟移动床中用钙型树脂或 CaX、CaY 沸石分离葡萄糖和果糖[70]，用聚苯乙烯树脂从发酵液中提纯乳酸和柠檬酸的情况[71]。

参考文献

[1] Barrer, R. M., "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", pp. 162~233, Academic Press, London, 1978.

[2] Breck, D. W., "Zeolite Molecular Sieves-Structure, Chemistry and Use", pp. 648~649, John Wiley & Sons, New York, 1974.

[3] Young, D. M., Crowell, A. D., "Physical Adsorption of Gases", pp. 6~63, Butterworth, London, 1962.

[4] Kiselev, A. V., Yashin, Ya. I., "Gas Adsorption Chromatography", pp. 10~103, Plenum, New York, 1969.

[5] 同 [2], pp. 664~671, 694~695.

[6] Kington, G. L., Liang, W., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 287 (1955).

[7] Wu, P., Debebe, A., Ma, Y. H., *Zeolite*, **3**, 118 (1983).

[8] Breck, D. W., Eversole, W. G., Milton, R. M., Reed, T. B., Thomas, L. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956).

[9] Collins, J. J., *Chem. Eng. Prog.*, **64**, 66 (1968).

[10] Knoblauch, K., *Chem. Eng.*, **87** (6), 87 (1978).

[11] Gregg, S. J., Sing, K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", pp. 135~156, Academic Press, London, 1967.

[12] 同 [3], pp. 182~276.

[13] Slejko, F. L., "Adsorption Technology", p. 47, Marcel Dekker, New York, 1985.

[14] Джигит, О. М., Киселев, А. В., Неймарк, И. Е., ЖФХ, **28**, 1804 (1954).

[15] 同 [11], pp. 160~182.

[16] Kolthorff, I. M., Elving, P. L., Stross, F. H. (eds), "Treatise on Analytical Chemistry", part III, vol. 4, pp. 321~402, John Wiley & Sons, New York, 1977.

[17] Hassler, J. W., "Purification with Activated Carbon", pp. 169~247, Chemical Publishing, New York, 1974.

[18] Cheremisinoff, P. N., Ellerbusch, F. (eds), "Carbon Adsorption Handbook", pp. 241~329, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1978.

[19] 化研リサチ・センター《新しい・高性能吸着剤》, pp. 687~708, 化研リサチ・センター出版部, 1978.

[20] Armor, J. N., in Vansant, E. F. (ed.), "Separation Technology", pp. 163~200, Elsevier, Amsterdam, 1994.

[21] Iler, R. K., "The Chemistry of Silica", pp. 462~599, John Wiley & Sons, New York, 1979.

[22] Комаров, В. С, Дубинская, И. Б., "Физикохимические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов", стр, 7~194, изд. «Наука и Техника», Минск, 1981.

[23] 同 [19], pp. 351~408.

[24] US 3997620 (1975), Neuzil, R. W. (UOP).

[25] US 4013429 (1977), Sircar, S., Zondlo, J. W. (Air Pro-ducts and Chemicals Inc.).

[26] 钱庭宝编著，《离子交换剂应用技术》，302~354页，天津科学技术出版社，天津，1984年。

[27] 钱庭宝、刘维琳编，《离子交换树脂应用手册》，574～610页，南开大学出版社，天津，1989年。
[28] Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2221 (1916), **40**, 1361 (1918).
[29] Brunauer, S., "The Adsorption of Gases and Vapors", pp. 15～16, Princeton University Press, Princeton, 1945.
[30] Polanyi, M., *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 316 (1932).
[31] Oscik, J., "Adsorption", p. 37, John Wiley & Sons, New York, 1982.
[32] Дубинин, М. М., ЖФХ, **21**, 1351 (1947); **22**, 1129 (1949); **39**, 1305 (1965).
[33] Дубинин, М. М., Астахов, В. А., изд. АН СССР, Серия Химия, (1) 5～17 (1971).
[34] Boroughton, D. B., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1506 (1948).
[35] Kemball, C., Rideal, E. K., Guggeheim, E. A., *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 948 (1948).
[36] Берин, В. Н., Серпинский, В. В., Суринова, С. И., изд. АН СССР, ОХН, 769 (1965).
[37] Lee, A. K. K. *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 688 (1973).
[38] Grant, R. J., Manes, M., *Ind. Eng, Chem. Fundam.*, **5**, 490 (1966).
[39] Myers, A. L., *AIChE J.*, **29**, 691 (1983).
[40] Myers, A. L., Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **11**, 121 (1965).
[41] Suwanayuen, S., Danner, R. P., *AIChE J.*, **26**, 68 (1980).
[42] Cochran, T. W., Kabel, R. L., Danner, D. P., *AIChE J.*, **31**, 268 (1985).
[43] Ruthven, D. M., "Principle of Adsorption and Adsorption Processes", pp. 124～205, John Wiley & Sons, New York, 1984.
[44] Тимофеев, Д. П., "Кинетика адсорбции", стр. 17～20, изд. АН СССР, Москва, 1962.
[45] Treybal, R. E., "Mass Transfer Operations", 3rd ed., pp. 585～608, Mc Graw Hill, New York, 1980.
[46] Friz, W., Merk, W., Schlunder, E. U., in Suffet, I. H., Mc Guire, M. J. (eds), "Activated Carbon Adsorption", vol. 1, p. 199, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1980.
[47] 同 [43], pp. 220～273.
[48] Yang, R. T., "Gas Separation by Adsorption Processes", pp. 141～161, Butterworths, Boston, 1987.
[49] Chi, C. W., *AIChE Symp. Ser.*, **74**, (179), 42 (1978).
[50] Carter, J. W., *AIChE J.*, **21**, 380 (1975).
[51] Thomas, T. L., Clark, E. L., *Oil Gas J.*, **65**, (12), 112 (1967).
[52] Kohl, A. L., Riesenfeld, F. C., "Gas Purification", 4th ed., p. 692, Gulf Publishing Co., Houston, 1985.
[53] 同 [48], pp. 237～338.
[54] 鈴木謙一郎，北川浩 "圧力スイング サイクルシステム"，48～155頁，講談社，1983.
[55] 川井利長，《圧力スイング吸着集成》，129～227頁，工業技術会，1986.
[56] Doshi, K. J., Katira, C. H., Stewart, H. A., *AIChE Symp. Ser.*, **67**, (117), 90～98 (1971).
[57] US 4024331 (1977), Neuzil, R. W., Priegnitz, J. W. (UOP).
[58] Helfferich, F., Klein, G., "Multicomponent Chromatography", pp. 148～272, Marcel Dekker, New York, 1970.
[59] Rhee, H. K., Heedt, E. D., Amundson, N. R., *Chem. Eng. J.*, **3**, 22 (1972).
[60] 魏锋，《用正己烷作解吸剂的分子筛脱蜡工艺》，浙江大学硕士学位论文，1988年。
[61] Кольцев, Н. В., "Основы Адсорбционной Техники", стр. 523～545, изд. 《Химия》, Москва, 1984.
[62] Stormont, D. H., *Brit. Chem. Eng.*, **10**, 85 (1965).
[63] Hoffman, H. L., *Hydrocarbon Processing*, 47 (9), 229 (1968).
[64] La Plante L. J., *Oil and Gas J.*, **68**, 55～57 (1970).
[65] Berg, C., *Chem, Eng. Prog.*, **47**, (11), 585 (1951).
[66] Anon, A., *Chem. Eng.*, **70**, (8), 92 (1963).
[67] Broughton, D. B., Neuzil, R. W., Pharic, J. M. Brearly, C. S., *Chem. Eng Prog.*, **66**, (9), 70 (1970).
[68] de Rossett, A. J., Neuzil, R. W., Korous, D. J., *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **15**, 261 (1978).
[69] 柏原剛，鈴木重昭，石油学会誌，**13**, 296 (1970).
[70] US 4024331 (1977), Neuzil, R. W., Priegnitz, J. W. (UOP).
[71] Kulprathipanja, S., Hobbs, S. H., Maher, G. F., Panner, D. W., Johson, J. A., in Vansant, E. F. (ed.), "Separation Technology", pp. 373～382, Elsevier, Amsterdam, 1994.

xiqiji
吸 气 剂 Getters 见真空技术。

xishou

吸 收 Absorption

麦本熙 天津大学化二系
时 钧 南京化工大学

1. 基础理论 …… 84
1.1. 气液平衡关系 …… 84
1.1.1. 气体溶解度 …… 84
1.1.2. 亨利定律 …… 84
1.2. 传质速率 …… 85
1.2.1. 基本关系 …… 85
1.2.2. 传质系数 …… 86
1.3. 物理吸收与化学吸收 …… 87
2. 吸收生产流程 …… 87
2.1. 不进行解吸的流程 …… 87
2.2. 进行解吸的流程 …… 88
3. 吸收设备 …… 88
3.1. 填料塔 …… 88
3.2. 板式塔 …… 88
3.3. 喷洒吸收器 …… 89
3.4. 膜式吸收器 …… 89
3.5. 鼓泡吸收器 …… 89
4. 吸收剂（溶剂） …… 89
4.1. 对吸收剂的要求 …… 89
4.2. 选择吸收剂 …… 89
5. 设计计算 …… 89
5.1. 设计要领 …… 89
5.1.1. 吸收剂用量 …… 90
5.1.2. 塔径 …… 90
5.1.3. 塔高 …… 90
5.2. 填料吸收塔计算 …… 91
5.2.1. 一般方法 …… 91
5.2.2. 低浓度气体吸收的简化计算 …… 91
5.2.3. 高浓度气体吸收的近似计算 …… 92
5.2.4. 传质系数估计 …… 92
5.3. 板式吸收塔计算 …… 93
5.3.1. 理论板数——图解法 …… 93
5.3.2. 理论板数 解析法 …… 94
5.3.3. 板效率估计 …… 95
6. 不等温吸收 …… 95
6.1. 吸收操作的热效应 …… 95
6.1.1. 热效应的种类与影响 …… 95
6.1.2. 三种不等温吸收模型的平衡曲线 …… 96
6.1.3. 克服热效应的对策 …… 96
6.2. 绝热吸收计算 …… 97
6.2.1. 简单绝热吸收计算 …… 97
6.2.2. 严格的绝热吸收计算 …… 97
7. 多组分吸收 …… 97
7.1. 理论板数与组分回收率 …… 97
7.2. 多组分传质 …… 98
8. 化学吸收 …… 98
8.1. 化学反应的影响与增强因数 …… 98
8.2. 化学吸收速率 …… 99
8.2.1. 二级不可逆反应 …… 99
8.2.2. 其他反应 …… 101
8.3. 设计问题 …… 101
8.3.1. 设备的选用 …… 101
8.3.2. 根据化学吸收速率计算 …… 102
8.3.3. 当作物理吸收计算 …… 102
8.4. 应用 …… 102
8.4.1. 用苛性碱溶液吸收 CO_2 …… 102
8.4.2. 用碳酸盐溶液吸收 CO_2 …… 103
8.4.3. 用乙醇胺溶液吸收 CO_2 …… 103
9. 解吸方法 …… 104
9.1. 降压 …… 104
9.2. 惰性气体吹扫 …… 104
9.3. 提馏 …… 104
9.4. 化学吸收的解吸 …… 105
10. 工业应用 …… 105
10.1. 制取溶液作产品或中间产品 …… 105
10.2. 分离混合气体 …… 105
参考文献 …… 106

吸收一般指气体吸收，即可溶气体进入液体中被溶解。若气相中全是可溶的纯气体，则气、液两相接触后，气体便直接通过界面进入液相并扩散到液相整体。在工业生产中，与液体相接触的往往是混合气体，只是其中可溶的组分才能进入液相。这种情况下，可溶组分先在气相中扩散到气、液两相彼此接触的界面上，然后越过界面而被溶解，再在液相中扩散而达到液相主体。从机理上看，吸收是物质由一相转入另一相的传递过程（传质）。从过程的后果来看，前述的第一种情况是吸收之后制成溶液，第二种情况是使得一个（或多个）组分与其他组分分开，前者进入液相，后者仍留在气相。根据第二种情况下的后果来考虑，吸收是一种分离过程。在化工生产中，吸收是组成化工工艺流程的重要单元操作之一。

混合气中能被吸收的组分称为吸收质或溶质；不能被吸收的组分称为惰性组分，有时也称为载体气；溶解气体用的液体称为吸收剂或溶剂；溶剂吸收了溶质之后便成为溶液。

进行吸收操作时要求两相密切接触。具体作法是，将气体分散成细小气泡，或将液体分散成细滴或铺开成膜，其目的在于扩大相接触面积，同时又提高气、液的湍动程度。进行这种操作的设备为吸收塔或吸收器。

溶于液体中的气体溶质在一定条件之下也可以释放出来，因此又可以从溶液制取气体物质。这种与吸收相反的过程称为解吸。要使气体解吸出来，可以将溶液简单地加热或降压，也可将溶液送入塔内用惰性气流（空气、水蒸汽……）吹扫，又可在塔底将流下的液体加热至沸，生成蒸气作吹扫之用，这最后一种方法又称提馏。吸收与解吸的不同，在于物质传递的方向相反。吸收时，气相中可溶组分的分压比液相中该组分的平衡气压大，在压力差的推动之下，该组分便从气相向液相转移。解吸时，上述两个压力的大小适相反，传递的方向也就相反。可见吸收与解吸的机理是一致的。

1. 基础理论

1.1. 气液平衡关系

1.1.1. 气体溶解度

气体在液体中的溶解度用气液平衡关系表示。吸收系统在一定条件（温度、总压）下，气液两相经过充分接触达到平衡后，气相中溶质分压（或浓度）与液相中溶质浓度之间所维持的固定关系称为气液平衡关系。对于在一定条件下进行的吸收操作，利用气液平衡关系可以定出所得溶液能够达到的最大浓度和混合气能够被吸收到的最低浓度。吸收操作中两相离平衡愈远，则传质的推动力愈大，传质速率愈大。

图1表示氨与二氧化碳分别在水溶液中的浓度与平衡气压的关系曲线。前者是易溶气体的代表，后者是难溶气体的代表。在同样的温度（20℃）与溶液浓度之下，氨溶液的平衡气压比二氧化碳溶液的平衡气压大得多（注意左侧与右侧纵座标分别为 CO_2 与氨的平衡气压）。

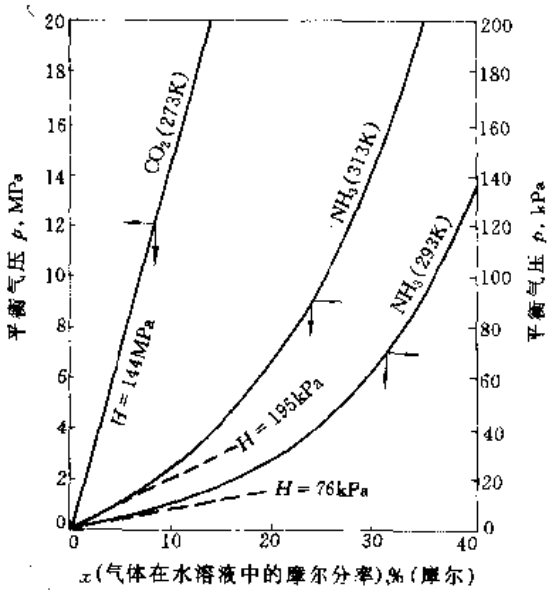


图1 典型的气液平衡曲线

在只有溶质与溶剂两个组分（$C=2$）的气液两相（$\phi=2$）系统中，自由度 $V=C-\phi+2=2$。故此，氨的平衡气压取决于两个参数：氨水浓度与系统温度。图1上的平衡曲线旁注有温度，由氨的两根曲线可以看出温度较高则同一浓度溶液的平衡气压较大。

若吸收系统中除溶质与溶剂各一个组分外还有一个惰性气体组分（$C=3$），则 $V=3-2+2=3$。这时平衡关系的条件还要加上一个总压。氨水的平衡气压要由它的浓度、系统的温度与总压力三个参数决定。实际数据表明，若总压在几个大气压以内，则压力变化的影响可以忽略。

1.1.2. 亨利定律

平衡时两相组成（浓度）之间的关系可用亨利定律表示，写成：

$$p=Hx \tag{1}$$

$$p=H'c \tag{2}$$

或

$$y=mx \tag{3}$$

上列各式之不同，只在于气、液两相组成的表示法不同，使得亨利系数有 H、H' 与 m 几种写法。

式中 p——气相中溶质的分压，kPa；

x——液相中溶质的摩尔分率，%（摩尔）；

c——液相中溶质的浓度，$kmol/m^3$；

y——气相中溶质的摩尔分率，%（摩尔）；

H——亨利系数，kPa/%（摩尔）；

H'——亨利系数，kPa·m³/kmol；

m——相平衡常数（无因次）。

各种形式的亨利系数之间的关系如下：

$$m=\frac{H}{P} \tag{4}$$

$$H=\frac{\rho_L H'}{Mx+M_s(1+x)}=CH' \tag{5}$$

$$\approx\frac{\rho_s H'}{M_s}\quad(\text{于 } x<0.05 \text{ 时用}) \tag{5a}$$

式中　P——系统总压，kPa；

M，M_s——分别为溶质与溶剂的摩尔质量，kg/kmol；

ρ_L，ρ_s——溶液、溶剂的密度，kg/kmol；

C——溶液（包括溶剂与其中溶质）的总浓度，kmol/m³。

亨利系数等于图 1 上的平衡曲线斜率。易溶气体的曲线的斜率小，即亨利系数小。氨的平衡曲线只在浓度低的一段成直线，故易溶气体只是在浓度低时亨利系数才恒定，或亨利定律才适用。二氧化碳的平衡曲线在浓度高得多的范围内都成直线，故难溶气体亨利定律适用的浓度范围大。

亨利系数的测定值，或平衡关系中两相组成的数据，可从各种手册、专业书籍[1~5]中查得。形成理想溶液时，可以用拉乌尔定律推算：

$$m=y/x=p_v/P$$

式中　p_v——溶质的饱和蒸气压，其他符号的意义同前。

对非理想溶液可通过活度系数来估计：

$$m=y/x=\gamma p_v/P$$

式中　γ——活度系数。

此外，文献中载有一些推算溶解度的方法，可以参考[6,7]。

若吸收剂为电解质的水溶液，因电解质离子的影响，它对气体的溶解度比水为低。吸收剂为水时的亨利系数与为电解质水溶液时的亨利系数之比，可根据电解质的离子强度以及随离子与被溶气体而定的溶解度降低系数来计算[8~10]。若吸收剂中溶有非电解质，气体在其中的溶解度亦受影响，亨利系数的变化，可根据非电解质的浓度与该非电解质的盐效应系数推算[9,10]。

气体溶解后若与溶剂或原已溶于其中的其他组分发生化学反应（化学吸收），亨利定律不能按溶液中被溶气体的总浓度使用，但是仍可按已溶解而未反应的那部分气体浓度使用。这种情况下，溶质在气相中的分压与在液相中的浓度的关系，同时决定于相平衡与化学平衡，要通过这两者的平衡常数来推算。对于一些工业上常用到的化学吸收系统，有专门测定的数据用图表表示出来，载于该系统的研究报告或论文，亦常为专著所引用。

1.2. 传质速率

1.2.1. 基本关系

气、液平衡关系所决定的是传质方向（吸收还是解吸）与极限（达到平衡的浓度）。若要决定传质设备的尺寸，便要求出它应包括的两相接触面积大小。这就必须知道传质速率。

吸收过程中，溶质先是从气相主体扩散到气、液界面，穿越界面，然后从界面扩散到液相主体。从一相主体到界面之间的阻力使得每一相主体与界面之间产生溶质的浓度差，在气相中亦表现为分压差。这个浓度差或分压差可视为驱使物质传递的推动力。传质速率是推动力与阻力之比。令吸收的传质速率为 N_A，以吸收质 A 在单位时间内通过单位气液接触面积的通量来表示；气相主体与界面上 A 的分压为 p 与 p_i，按摩尔分率计则为 y 与 y_i；液相主体与界面上 A 的浓度为 c 与 c_i，按摩尔分率计则为 x 与 x_i。界面上没有物质积存，稳态下，从气相主体到界面的传质量与从界面到液相主体的传质量相等。于是传质速率可写成：

$$N_A=k_G(p-p_i)=k_G P(y-y_i)=k_y(y-y_i) \tag{6}$$

$$N_A=k_L(c_i-c)=k_L C(x_i-x)=k_x(x_i-x) \tag{7}$$

式（6）中的 k_G 与 k_y 称为气相传质系数；式（7）中的 k_L 与 k_x 称为液相传质系数。传质系数在这里被当作一个比例系数，它的实质意义要从传质机理入手来分析。这方面的内容，可参见质量传递，这里只是结合吸收作简略的说明。

按照 Whitman 的双膜论[11]，相互接触的气、液两相的主体虽然都可能处于高度湍动状态，还是可以认为紧靠着相界面的两侧各有一极薄的膜-滞流层存在，如图 2。两相主体内各处溶质的浓度由于湍动而趋于一致，浓度差或分压差便集中在膜内。在这浓度差的推动下，物质借分子扩散从膜的一侧转移到另一侧。界面上没有浓度差，气、液两相处于平衡状态，即 p_i 与 c_i 符合平衡关系。按照这个理论，可以将物质自一相主体到界面的转移，设想为它通过一静止的或作滞流的流体薄层的分子扩散，此薄层厚度定为 Z_G（气膜）或 Z_L（液膜），溶质通过薄层的分子扩散阻力，相当于从流体主体到界面的对流扩散的阻力。这个厚度称为有效膜厚。

静止的或流动方向与扩散方向相垂直的滞流流体层内的分子扩散速率可用费克（Fick）定律表示：

$$J_A=-D_{AB}\frac{\partial C_A}{\partial Z}=-D_{AB}\frac{P}{RT}\frac{\partial y_A}{\partial Z} \tag{8}$$

式中　J_A——单位时间通过单位面积的扩散通量；

D_{AE}——A 与 B 彼此相向扩散的扩散系数。

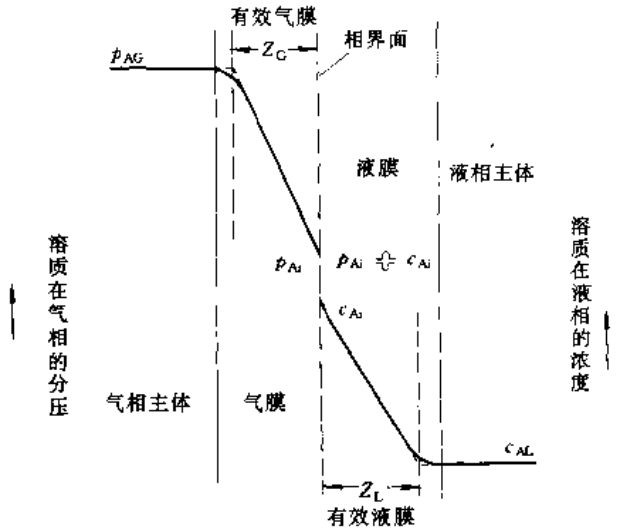


图 2 双膜论所设想的气液界面两侧的浓度变化

然而，吸收过程中，气相内溶质 A 与惰性气体 B（液相内则为 A 与溶剂 S）并不是相向扩散，而是 A 通过停滞的 B（或 S）而扩散。气相中的 A 扩散到界面进入液相后，并没有 B 从液相越过界面反方向逸出填补 A 原来占有的空间。一般可假设溶剂不挥发，故亦没有 S 逸出。这就使得全部气体都从主体向界面移动来填补这个空间。这称为总体流动。A 在总体流动中所占的份额等于它在气相中的摩尔分率。于是吸收过程中 A 的传递通量便包含两部分，即以费克定律表示的扩散通量和总体流动中 A 的通量：

$$N_A=J_A+y_A\sum_j N_j=-\frac{D_{AB}P}{RT}\frac{dy_A}{dZ}+y_AN_A \qquad (9)$$

上式经积分与整理后，可得以气相中溶质分压差表示推动力的传质速率方程式如下（以后下标 A 不写出）：

$$N_A=\frac{D_G}{RTZ_G}\frac{P}{p_{Bm}}(p-p_i) \qquad (10)$$

类似地可得以液相中溶质浓度差表示推动力的传质速率方程式：

$$N_A=\frac{D_L}{Z_L}\frac{C}{c_{sm}}(c_i-c) \qquad (11)$$

式中 N_A——A 的传递通量，kmol/（m^2·s）；

D_G，D_L——气相、液相中 A 的扩散系数，m^2/s；

p，p_i——气相主体中，界面上 A 的分压，kPa；

P——气相的总压，kPa；

p_{Bm}——B 在气相主体中的分压与在界面处的分压的对数平均值，kPa；

R——气体常数，kNm/（kmol·K）；

T——温度，K；

c_i，c——界面处与液相主体中 A 的浓度，$kmol/m^3$；

C——液相的总浓度，即溶质浓度与溶剂浓度之和，$kmol/m^3$；

c_{sm}——溶剂 s 在液相主体中与在界面处的浓度的对数平均值，$kmol/m^3$；

Z_G，Z_L——界面两侧的有效气膜与有效液膜厚度，m。

式（10）中的 P/p_{Bm} 称为漂流因数，反映总体流动的效应，其值恒大于 1，使得 A 的传递量比相向扩散时增大，它是个压力比，若表示成摩尔分率之比，就是 $1/y_{Bm}$，y_{Bm} 是 B 在气相主体中与在界面处的摩尔分率的对数平均值，式（11）中的 C/c_{Sm} 也称为漂流因数，以摩尔分率之比表示为 $1/X_{Sm}$。

1.2.2. 传质系数

将式（6）与（10），（7）与（11）相对比，可得：

$$k_G=\frac{D_G}{RTZ_G}\cdot\frac{P}{p_{Bm}}=k_G'\frac{P}{p_{Bm}} \qquad (12)$$

$$k_y=k_GP=\frac{D_GP}{RTZ_G}\cdot\frac{1}{y_{Bm}}=k_y'\cdot\frac{1}{y_{Bm}} \qquad (13)$$

$$k_L=\frac{D_L}{Z_L}\cdot\frac{C}{c_{Sm}}=k_L'\frac{C}{c_{Sm}} \qquad (14)$$

$$k_x=k_LC=\frac{D_L}{Z_L}\cdot\frac{1}{x_{Sm}}=k_x'\frac{1}{x_{Sm}} \qquad (15)$$

上面各式中的 k 都是传质系数。对气相来说，k_G 与 k_y 的区别在于推动力的单位不同；k_y 与 k_y' 的区别在于后者不包括漂流因数，适用于表示高浓度气体的吸收速率，因为这情况下漂流因数的变化很大，要单独分出来作为一个变量来处理。对于液相来说，各 k 的区别也类此。

显然，传质系数与扩散系数有关，又与反映传质阻力的有效膜厚度有关。有效膜厚度取决于流动状况与所涉及的物料的性质，直接估算或测量都比较困难。因此，传质系数一般都是直接在实际吸收系统中实验测出，然后整理成与各种参数的关系，供设计用。

使用气相或液相传质系数求传质速率都要知道界面上的组成。双膜论假定两相在界面处达于平衡，准此，界面上的状况可以用平衡曲线上的一点表示。又从式(6)与(7) 可得

$$\frac{y-y_i}{x-x_i}=-\frac{k_x}{k_y} \qquad (16)$$

利用这个关系决定界面组成的方法是：参考图 3，由气相组成 y 与液相组成 x 定出一点 P，从 P 作斜率等于 $-k_x/k_y$ 的线与平衡线 OE 交于一点 R，这 R 点即代表界面上

的状况，其坐标值为（x_i，y_i）。

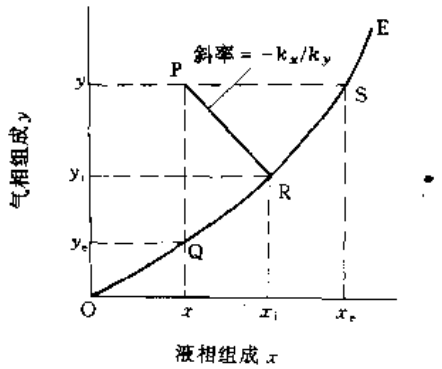


图 3　界面组成的决定

推动力也可以改用一相组成与另一相的平衡组成之差来表示，传质系数也相应改变，传质速率公式便可写成

$$N_A = K_y(y - y_e) \tag{17}$$

$$N_A = K_x(x_e - x) \tag{18}$$

式中　y_e——与液相组成 x 相平衡的气相组成（在图 3 上为平衡曲线上 Q 点的纵坐标值）；

x_e——与气相组成 y 相平衡的液相组成（S 点的横坐标值）；

K_y、K_x——分别称为气相总传质系数与液相总传质系数，单位都是 kmol/［m^2 · s · %（摩尔）］。

如果图 3 上的平衡线为直线，斜率 m 等于常数，则

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \tag{19}$$

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{mk_y} + \frac{1}{k_x} \tag{20}$$

比较严密地说，式（19）的成立需要图 3 的平衡线上 OR 段成直线，式（20）则要求 RS 段成直线。若不符合上述条件勉强使用这些关系，有时会造成相当大的误差。

按照“速率＝推动力/阻力”这个概念，传质系数可以视为传质阻力的倒数。式（19）等号右侧第一项代表气相阻力，第二项代表液相阻力，等号左侧便代表总阻力。同样的解释对式（20）自然也成立。相对地说，易溶气体的 m 值小，如果小到使式（19）右侧第二项的值可以忽略，则 $K_y \doteq k_y$，传质总阻力以气相阻力为主，称为气相阻力控制。反之，难溶气体的 m 值大，如果大到使式（20）右侧第一项的值可以忽略，$K_x \doteq k_x$，称为液相阻力控制。在上述情况下，式（19）或（20）中 m 的作用便不显，于是式（19）、（20）、以至（17）、（18）的应用，便不受平衡线为直线这个条件的限制。

1.3.　物理吸收与化学吸收

如被吸收的气体物质仅溶解在溶剂之中，并无化学反应发生，则所进行的是物理吸收，吸收过程所能达到的极限，是溶液浓度提高到其中溶质的平衡气压等于气相中溶质的分压。水吸收 CO_2，是物理吸收的一个例子。严格说，CO_2 与水可以生成 H^+ 与 HCO_3^-，只是这个反应的存在，对水溶液上方 CO_2 的平衡气压影响极小，可以忽略。严格合乎上述规定的物理吸收，工业上常见的是用烃油吸收同类轻烃气体。

多数吸收过程伴有化学反应。反应是在液相中进行的，发生于气体溶质与原已溶入溶剂的另一个组分之间，亦有气体溶质与溶剂本身起反应。所发生的化学反应有两种。一是可逆反应，所形成的溶液仍然呈现出溶质一定的平衡气压。

CO_2 用 Na_2CO_3 或 K_2CO_3 溶液吸收是一个例子，反应而得的 $NaHCO_3$ 或 $KHCO_3$ 可分解出 CO_2，使溶液上方呈现一定的 CO_2 平衡气压。这一点有利于从溶液中解吸出纯 CO_2 而加以回收。第二种是不可逆反应。CO_2 用 NaOH 溶液吸收可以归入其中，反应后得到 Na_2CO_3，溶液上方的 CO_2 平衡气压非常低。因此很难用解吸方法来回收溶质气体。

吸收的推动力是气相中溶质气体的分压与液相中该溶质的平衡气压之差，推动力大则吸收速率大。化学反应将溶质转变成其他物质，使它的平衡气压大为减小甚至消失，于是化学吸收的速率一般都比物理吸收的大，而且对溶质的吸收也比较彻底。这是工业上多用化学吸收的原因。物理吸收常用水或其他比较易得的液体作溶剂，溶质的回收也容易，因此物理吸收也常有使用。一种效果好而又经济的安排是，先用物理吸收方法从混合气中分离出可溶物的大部分，同时从所得溶液中将其回收成为纯净的气体；然后用化学吸收方法将残余的可溶物除净，而不加回收。

2.　吸收生产流程

2.1.　不进行解吸的流程

对于利用吸收法制取溶液产物或中间产物的过程，自然不需要解吸；气体净制或废气净化中若溶剂价廉易得或用量很少，生成的溶液排掉后不致污染环境，则吸收后也不进行解吸。这种吸收流程以吸收塔为主体，附有必要的气、液输送装置、贮罐、热交换器。

吸收剂用量小时，为了改善填料表面的润湿状况以提高传质效果，可采用吸收剂的部分循环。塔底流出的溶液只有一部分送到塔外，另一部分与新溶剂混在一起送回塔内（图 4）。运用此法也带来一个问题：入塔溶剂中已含有一些溶质，具有一定的平衡气压，无法令出口气体中溶质的浓度降得很低。然而，化学吸收系统中溶液上方的平衡气压可能非常低，采用部分循环也不致影响运转质量。

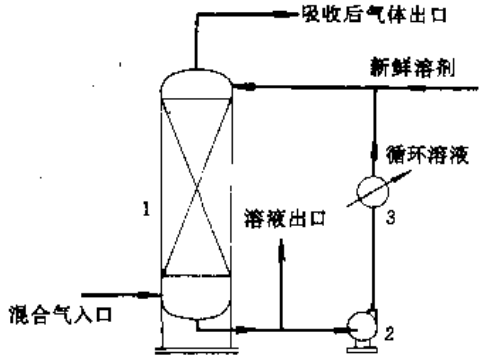


图4 吸收剂部分循环的流程
1—吸收塔；2—泵；3—冷却器

2.2. 进行解吸的流程

将溶液解吸，既可回收溶质，又可再生溶剂，在分离气体时经常使用。流程中包括吸收塔与解吸塔。若利用加热或降压进行解吸，则解吸塔是设有加热器或可以泄压的容器。若采用惰性气流吹扫或进行提馏，则解吸塔可为淋洒塔、填料塔或板式塔。图5所示流程中的解吸塔是惰性气流吹扫的塔。溶剂再生之后重新使用，但操作中总是有损耗，因此要补充小量新鲜溶剂。

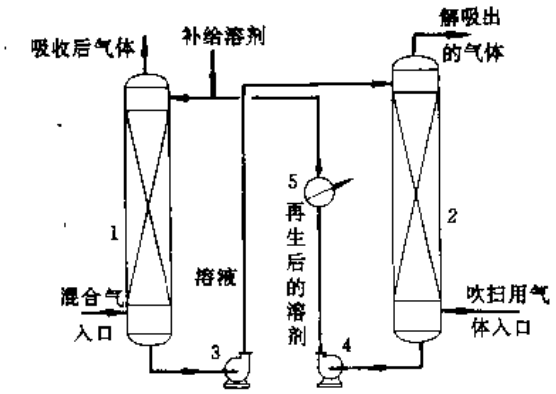


图5 吸收与解吸的流程
1—吸收塔；2—解吸塔；3，4—泵；5—冷却器

有一种采用吸收剂分流的流程如图6所示。从吸收塔底部送出的浓溶液分成两股。一股送到吸收塔顶，另一股送到吸收塔中部。流程图中的解吸塔为提馏塔，塔底处设再沸器，塔顶处设冷凝器。送入提馏塔顶部的溶液与上升蒸气作逆流流动，到达塔中部便送出，出口位置稍高于前述后一股吸收塔溶液进入提馏塔处。从提馏塔中部放出的溶液没有被提馏完全，不送到吸收塔顶而送到中部，以与吸收塔下半部较浓的上升气流相遇。于提馏塔中部进入的溶液往下流动，到达再沸器时其中的溶质被彻底蒸出，成为再生溶剂重新送入吸收塔顶。这个流程的特点是只有部分液体到达再沸器，加热蒸汽用量可节省一些[12,13]。

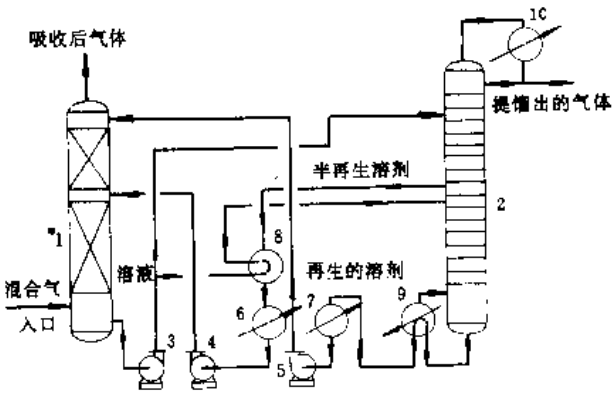


图6 吸收剂分流的吸收与解吸流程
1—吸收塔；2—提馏塔；3，4，5—泵；
6，7—冷却器；8—热交换器；9—再沸器；
10—冷凝器

3. 吸收设备

吸收设备属于气液传质设备。关于它们的分类、构造、特点等，参见气液传质设备。这里只着重讨论它们的各种型式对吸收操作的适用性。

3.1. 填料塔

填料塔内充填料，堆放在靠近塔底部的格栅上，高到塔顶附近。气体从塔底通入，穿过格栅进入填料层向上流动。液体在塔顶处从淋洒装置均匀地洒到填料层顶部，在向下流的过程中，沿填料表面成膜状铺开。吸收了溶质的液体自塔底排出，未被吸收的气体从塔顶排出。填料塔的优点是结构简单，气流阻力小，耐腐蚀。一般说，当吸收操作所处理的气体量大、淋洒的液体多、要求尽量减小气流的压力降和所处理的气、液常有腐蚀性时，适于采用填料塔。但要注意两点，一是操作时液体用量（液气比）不能太小，以免填料表面不能充分润湿，二是塔内每段填料层不能太高，以免更多的液体下流时贴近塔壁造成气液接触不充分。填料塔的一个缺点是易堵，物料中有固体悬浮物时不宜使用。填料塔结构笨重，以前多为中小型，放大效应显著。60年代以来，有了质轻的塑料和薄壁金属填料，以及气、液分布性能大大改善的散装开孔（槽）填料和规整波纹填料，上述缺点得到很大程度的克服，直径10m以上的填料塔也有使用。

3.2. 板式塔

板式塔内部用塔板分隔成许多层，板上有孔、缝或其他形式的开孔供气流逐层通过而上升，液体通过这些孔或另设的专用通道降到下一层板。气体穿越板上的液体层时分散成泡沫，使气、液接触面增大。每层板上都可以积存一定量液体，故液体量小（液气比小）时亦能提供足

够的传质表面。板上可装冷却管浸在液体内，放热量大的吸收操作使用它比用填料塔方便得多。因为每层板上都维持有一定高度的液层，气流通过时阻力比较大。一般说，板式塔对于干净、无腐蚀、起泡沫不严重的物料较为适宜。板式塔的直径可以很大，个别的可达30m。

3.3. 喷洒吸收器

喷洒吸收器是一个空的容器，液体通过喷头在器中分散成滴落下，与通入的气流相接触。这种吸收器阻力小、耐腐蚀，气流中有固体物也无妨，因此很适用于烟道气的净化、除尘。它的缺点是传质效能低，只相当于一两层甚至不到一层塔板。喷头也可以装在文丘里管内或旋风分离器内，使气、液接触强化，装置的体积缩小而效能提高，但动力消耗加大。

3.4. 膜式吸收器

膜式吸收器内装了许多垂直管，液体沿管的内壁面流下，气体在管里面通过，彼此接触。这种结构的特点是便于在管外通冷却剂，使放热量大的吸收过程在反应中及时冷却，因此它同时又是个列管热交换器。这是用水吸收HCl以制盐酸的一种典型装置。

3.5. 鼓泡吸收器

器内充液体，令气体自底部通入，鼓泡上升。这种设备适用于极易溶气体的吸收，又适于液体粘度大或有悬浮固体的场合，以及液、气比特别大的场合。在化学吸收中使用时，它实际上是一种气液反应器，器内一般都设有搅拌装置，器外壁装夹套，以助两相密切接触和散热。

4. 吸收剂（溶剂）

4.1. 对吸收剂的要求

良好的吸收剂应合乎下列条件。

(1) 对溶质的溶解度大。这样吸收剂的用量少，再生费用少，设备的尺寸也小。

(2) 对其他物质的溶解度小，即对指定溶质的选择性大。这可以减少其他气体的损失，也节省吸收剂。

(3) 再生容易。这点对价贵的吸收剂尤为重要。

(4) 蒸气压小。以免挥发多，耗损大。

(5) 粘度小。液相粘度小则流动阻力小，传热、传质系数高。

(6) 热及化学稳定性好。

(7) 腐蚀性小。

(8) 价廉易得。

4.2. 选择吸收剂

完全满足上述要求的吸收剂不易得，一般视具体情况着重其影响大者。第一选择往往是水，因为它对第(4)～(8)个条件都能满足，所以前3条便成为衡量它是否合用的依据。若要吸收的物质不溶或难溶于水而必须考虑其他吸收剂时，则首先按前面4个条件审查其可用性，然后用后面4条分析使用它是否有利，同时又要与其他吸收剂相比较。这种选择要结合工艺条件考虑，并注意到分离的目的与要求。例如：烟道气中的SO_2若用水来吸收，因SO_2在水中的溶解度只属中等，用水量大。70年代开始，国外多用石灰乳（$CaCO_3$悬浮液）来处理，由物理吸收改为化学吸收，生成的亚硫酸钙浆液经增稠成淤渣后排出，排出量大减，也可以不排掉而将其氧化成石膏使用；澄清后的水又可以重新使用以配制石灰乳。焙烧炉气中若含SO_2在3.5%以上，可采用二甲基苯胺[$C_6H_5N(CH_3)_2$]或二甲代苯胺[$C_6H_3(CH_3)_2NH_2$]溶液作吸收剂，溶解度比用水提高几十倍，用后加热便可再生。亚硫酸纸浆生产中用以消化木材或草的蒸煮液，是用碱性液吸收焙烧炉所送出的SO_2得来。过去采用价廉的CaO，后改用MgO代替，其吸收系统操作较简便，在设备内较CaO结块为轻，且MgO蒸煮液用后可煅烧而回收一部分SO_2与碱，而CaO用后则不能回收。

要为某种物质寻找比现有更好的吸收剂，或为新的工艺过程选定吸收剂时，要从大量候选物中筛选。传统的方法是先按原则，凭直觉推定若干对象，然后逐个进行实验检查。60年代初，Porter等[14]提出一种设计吸收剂分子结构使其具备所要求属性的方法。设计过程分两步，第一步是对吸收流程作经济评价，为合乎要求的吸收剂物性组合定出目标，第二步是设计出具有这种目标物性的吸收剂分子结构。上述步骤的实现，主要在于将一系列分子结构的物质，根据功能团在计算机上求出其气液平衡关系，按溶解度从中评比出合适的对象，若该物质是可以得到的，便再从蒸气压、沸点、粘度等方面考察其可用性，最后对比选定的物料进行实验确定其是否适用。由于实验对象大为减少，工作量也就大为节省。

5. 设计计算

5.1. 设计要领

在此侧重讨论吸收操作中使用比较多的填料塔与板式塔。从被吸收的组分只有一个、操作温度基本上恒定、没有化学反应的情况开始。

塔内气液两相的流动基本上都是逆流。气体在向上流动的过程中，所含的溶质A逐渐转移到向下流动的液体里。气体的摩尔流速G_M，kmol/（$m^2 \cdot s$）与其中溶质的浓度y都愈往上而愈减，液体的摩尔流速L_M，kmol/（$m^2 \cdot s$）与其中溶质的浓度x都愈往下而愈增。这种情况，以填料塔为例，示于图7。

若只计算气流中惰性气体的摩尔流速G'_M与液流中

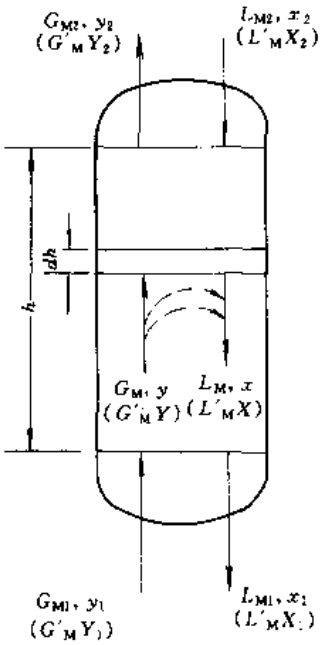


图7　填料吸收塔内物流量与组成的变化

纯吸收剂的摩尔流速 L'_M，则这两个量并不随位置的上下而变。与这两个量相配合，"气相的组成改为以A与B的摩尔比 Y 表示，$Y=y/1-y$；液相的组成改为以A与S的摩尔比 X 表示，$X=x/1-x$，X 与 Y 都是比率，无单位。

在塔中部某截面至塔顶的范围内作溶质A的物料衡算，得

$$G'_M(Y-y_2)=L'_M(X-x_2) \tag{21}$$

若仍旧按气、液的总量与其中A的摩尔分率，则为

$$G_M Y-G_{M2}y_2=L_M X-L_{M2}x_2 \tag{22}$$

物料衡算式在 $Y-X$（或 $y-x$）坐标上的标绘称为操作线。按式(21)标绘出的是直线，因为式中只有 x 与 y 是变量。按式(22)标绘出的不是直线，因为除 x 与 y 外，G_M 与 L_M 也是变量。

吸收塔设计，要将物料衡算、平衡关系与传质速率方程结合起来进行。吸收的热效应显著时还要进行热衡算。

5.1.1. 吸收剂用量

要将气体的组成自 Y_1 降到 Y_2，所用的吸收剂中含有小量溶质，其组成为 X_2。求合理的吸收剂用量。

作全塔的溶质A的物料衡算，即将式(21)中的 X 与 Y 分别改为 X_1 与 Y_1。由此可以得到通过塔的液气比：

$$\frac{L'_M}{G'_M}=\frac{Y_1-Y_2}{x_1-x_2} \tag{23}$$

在Y-X坐标上按上式标绘出的操作线为AB，位于平衡线OE的上方，见图8。若塔底送出的液体与送入的气体达于平衡，则操作线与平衡线交于平衡线上纵坐标值为 Y_1 的B'点。此点的横坐标值为 x_{1e}。这是极限状况下的操作线，它的斜率最小，反映 L'_M/G'_M 的值最小，即吸收剂用量最少。这种情况下塔内有一处的传质推动力为零，原则上要用无限高的塔才能达到所规定的吸收要求。适宜的吸收剂用量应比它多一些。决定的方法是：根据平衡关系定出与 Y_1 相平衡的 x_{1e}，用后者代替式(23)中的 x_1 求出 L'_M/G'_M 的最小值，合理的吸收剂用量按这个最小值的1.2～2倍中选定。

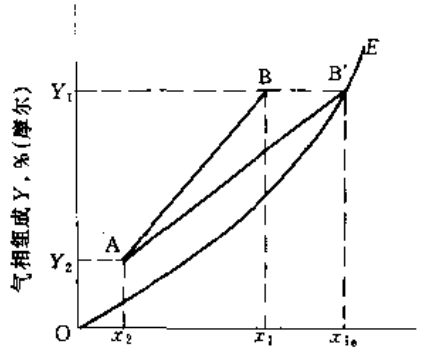


图8　决定吸收剂最小用量的标绘

5.1.2. 塔　径

气体的体积流率除以气流速度(空塔线速度)便得塔的截面积，由此便可算出塔径。

填料塔操作的气速以液泛速度为极限。气体向上流动的速度若高到一定程度，便会把液体托住使其不能往下流动。这时的气流速度就是液泛速度。操作气速应为液泛速度的0.5～0.7倍。若生产条件下所处理的混合气的表压力有限，全塔的压力降便不能超过一定值。压力降大致与气速的平方成正比，这时便要根据可容许的压力降来决定操作气速。有关填料层压力降与液泛速度的讨论与计算，详见气液传质设备。

板式塔所用的气流速度一般是按雾沫夹带率不能太高来决定。雾沫夹带率指气体从一层板进入上一层板时所夹带的液体雾沫质量与从上一层板流到这层板的液体质量之比。这个比值要限制在0.1以内，但亦不宜太低。过与不及时，塔板效率都低。同时气速还不能高于液泛气速的0.5～0.8倍(对易起泡沫的液体，取低限)。有关塔板上雾沫夹带与液泛速度的讨论与计算，参见气液传质设备。

5.1.3. 塔　高

吸收塔高度决定于要达到的分离程度与传质速率。

前者指进出口气体浓度的变化，后者则取决于相接触面积、传质推动力与传质系数的大小。

决定填料吸收塔高度的关键是确定所需填料层高度。填料层高度是按照分离要求，利用平衡关系与传质速率方程计算出来的。填料层高度加上气液进出口管道、进口液体淋洒装置与进口气体分布装置(或缓冲区)所占的高度，便是填料吸收塔的高度。决定板式吸收塔高度的关键是确定所需的理论板数。假设每层板上气液都达到平衡，利用平衡关系便可算出理论板数，再除以体现传质速率关系的塔板效率，便得到实际板数。实际板数与板间距离的乘积为塔板所占的高度，再加上上下两端应留出的高度，便是板式塔的总高。

5.2. 填料吸收塔计算

5.2.1. 一般方法

将图7填料层中高度为dh段内，气相浓度变化所相当的传质通量dNa代入传质速率公式(6)(式中的k_y用k_y'/y_{Bm}代替)，积分到全塔便得填料层高度的计算式如下：

$$h=G_M'\int_{y_2}^{y_1}\frac{y_{Bm}dy}{k_y'a(1-y)^2(y-y_i)} \tag{24}$$

式中 G_M'——惰性气体的摩尔流速，kmol/(m²·s)；

y_1，y_2——进、出塔气体中溶质的浓度，%(摩尔)；

y——填料层任一截面上气相主体中溶质的浓度，%(摩尔)；

y_i——填料层任一截面上气液介面处溶质的气相浓度，%(摩尔)；

y_{Bm}——填料层任一截面上气体主体与气液界面处惰性气体的平均浓度，%(摩尔)；

k_y'——气相传质系数，kmol/[m²·s·%(摩尔)]；

a——填料层的有效比表面积(即单位体积填料层中的有效气液接触面积，m²/m³。

实验研究中常常将传质系数与a合在一起测定出来，称为体积传质系数，例如k_ya就是气相体积传质系数，单位为kmol/[m³·s·%(摩尔)]。

求解式(24)要用图解积分法。

式(24)中的$G_M'(1-y)$等于G_M。塔内G_M改变时，k_y'(即$k_G'P$)大致也成比例地变化，所以可以将式(24)中的$G_M'/(1-y)k_y'a=G_M/k_y'a$当作基本上为常量(实用上可取塔顶与塔底的平均值)挪到积分号外，得

$$h=\frac{G_M}{k_y'a}\int_{y_2}^{y_1}\frac{y_{Bm}dy}{(1-y)(y-y_i)} \tag{25}$$

式中 $G_M/k_y'a$的量纲为长度，基本上为定值；积分值无量纲，其值愈大，填料层高度h便愈大。前者称传质单元高度，后者称传质单元数。即

$$H_G=\frac{G_M}{k_y'a} \tag{26}$$

$$N_G=\int_{y_2}^{y_1}\frac{y_{Bm}dy}{(1-y)(y-y_i)} \tag{27}$$

而

$$h=H_G\cdot N_G \tag{28}$$

5.2.2. 低浓度气体吸收的简化计算

对于低浓度系统(可权宜地定为以塔内任一位置上溶质的浓度都在0.1以下为准)，式(25)中的$y_{Bm}\doteq 1$，$(1-y)\doteq 1$，$k_y'a\doteq k_ya$，这式便可简化成

$$h=\frac{G}{k_ya}\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{y-y_i}=H_G\cdot N_G \tag{29}$$

若平衡线为直线，m=常数，则h亦可用K_ya计算(从式(17)出发)，推动力改为$y-y_e$，即

$$h=\frac{G_M}{K_ya}\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{y-y_e}=H_{OG}\cdot N_{OG} \tag{30}$$

同样，h的计算亦可采用下二式：

$$h=\frac{L_M}{k_xa}\int_{x_2}^{x_1}\frac{dx}{x_i-x}=H_L\cdot N_L \tag{31}$$

$$h=\frac{L_M}{K_xa}\int_{x_2}^{x_1}\frac{dx}{x_e-x}=H_{OL}\cdot N_{OL} \tag{32}$$

上列各式中，H_{OG}或H_{OL}称气相或液相总传质单元高度；N_{OG}或N_{OL}称气相或液相总传质单元数。传质单元高度的单位为m，传质单元数无单位。

总传质单元高度是由相传质单元高度合成的，关系如下：

$$H_{OG}=H_G+\frac{mG_M}{L_M}H_L \tag{33}$$

$$H_{OL}=H_L+\frac{L_M}{mG}H_G \tag{34}$$

m为常数时，以用式(30)计算为便，这时$N_{OG}=\int dy/(y-y_e)$中的y_e可以通过物料衡算与平衡关系表示成y的函数，这个积分便可以用解析法作出。Colburn得到[15]：

$$N_{OG}=\frac{1}{(1-mG_M/L_M)}-\ln\left[\left(1-\frac{mG_M}{L_M}\right)\left(\frac{y_1-mx_2}{y_2-mx_2}\right)+\frac{mG_M}{L_M}\right] \tag{35}$$

式中的 mG_M/L_M 称解吸因数，以符号 S 或 $1/A$ 代表。

图9的曲线组就是按式(35)标绘出来的。利用它可以直接读出 N_{OG}。

解吸塔的计算常按溶液浓度的变化来作，计算时以用式(32)为便。为此，导出了类似于式(35)的公式：

$$N_{OL}=\frac{1}{(1-L_M/mG_M)}\ln\left[\left(1-\frac{L_M}{mG_M}\right)\left(\frac{x_2-y_1/m}{x_1-y_1/m}\right)+\frac{L_M}{mG_M}\right] \tag{36}$$

上式中的下标1代表填料塔塔底，下标2代表塔顶。解吸与吸收相同，但浓度值的大小适相反。L_M/mG_M 称吸收因数，以符号 A 代表。其倒数为解吸因数。

利用图9的曲线组也可直接读出 N_{OL}，只是坐标上的参数与求 N_{OG} 时所用的不一样。

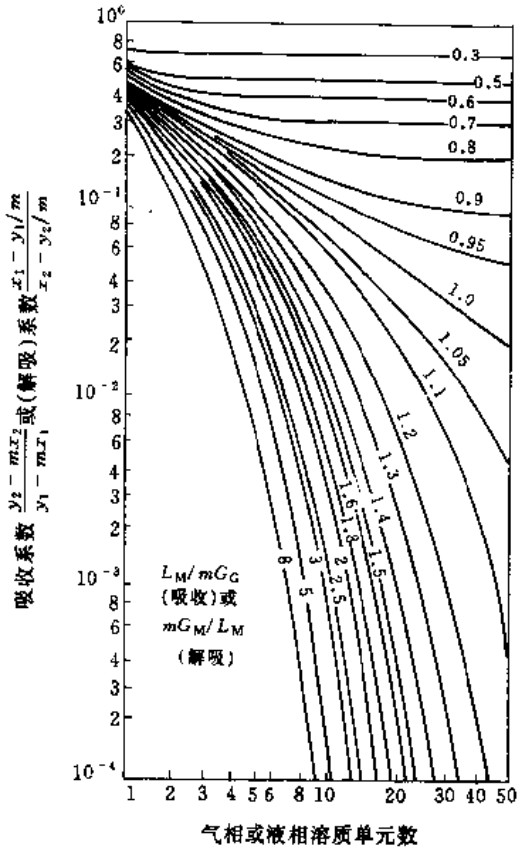


图9 吸收或解吸因数恒定时求传质单元数的曲线图
[注意纵坐标与参数的表示式与式(35)、(36)中所用的适成倒数]

5.2.3. 高浓度气体吸收的近似计算

一般方法的式(27)中的 y_{Bm}，原应采用 $(1-y)$ 与 $(1-y_i)$ 的对数平均值。Weigand[16]指出，若按算术平均值计算，多数情况下仍然足够准确。这样，N_G 的计算式便成为

$$N_G=\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{y-y_i}+\frac{1}{2}\ln\frac{1-y_2}{1-y_1} \tag{37}$$

N_{OG} 的计算式便成为

$$N_{OG}=\int_{y_2}^{1}\frac{dy}{y-y_e}+\ln\frac{1-y_2}{1-y_1} \tag{38}$$

式(37)或(38)等号右侧的第一项就是低浓度气体吸收简化计算式(29)或(30)中的 N_G(或 N_{OG})，实质上是无限稀释的气体吸收的 N_G(或 N_{OG})表示式；第二项反映漂流因数所造成的影响，也就是用于高浓度时对前一项的校正。

平衡线不为直线时，计算式(37)或(38)等号右侧的第一项还是要用图解积分法，只是简单一些。Sherwood等[17]提出一种求平均 m 值与平均 $R(=L_M/G_M)$ 值的方法，由此可得吸收因数或解吸因数的平均值，使式(35)，(36)及图9得以用于高浓度吸收或解吸的近似计算[17~19]。

5.2.4. 传质系数估计

传质系数是填料吸收塔设计不可缺的数据。早期的研究多针对某特定的气液系统进行，测得的传质系数数据用曲线、表格表示，或整理成经验公式，散见于很多期刊中的研究论文，一些手册、专著亦有摘要引述[18,20~23]。数据或经验公式只能用于一定的吸收系统，操作条件范围(气、液速，温度等)和填料类型也有一定。设计条件合乎它们的适用范围时，用以求得的结果比较可靠。

到了40年代，开始有适用于各种吸收体系和多种填料类型的公式出现，很多都整理成无因次群的关联式。表面上看，这些关联式似乎通用性很广，但是，所得结果可能误差比较大，用不同作者提出的公式算得的结果也常有颇大差别。主要原因是影响传质系数的因素很多，难以考虑周全[24,25]。这类公式迄今出现了不少，后面列出一种，作为举例。其他可于上列的手册、专著中查找[18,19,21,22,26,27]。

Onda等[28]除提出液相传质系数 k_L 与气相传质系数 k_G 的关联式外，还提出表示填料润湿表面积 a_w 的公式。对工业用的大填料来说，润湿表面积 a_w 与有效接触面积 a 相接近，使用时将 k_G 或 k_L 乘以 a_w 即可作为 k_Ga 或 k_La。

(1) 求润湿表面积的关联式

$$\frac{a_w}{a_t}=1-\exp\left[-1.45\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)^{0.75}Re_L^{0.1}Fr_L^{-0.05}We_L^{0.2}\right] \tag{39}$$

式中 a_w——单位体积填料层的润湿表面积，m^2/m^3；
a_t——单位体积填料层的总表面积，m^2/m^3；
σ——液体的表面张力，mN/m；

σ_c——填料材质的临界表面张力，mN/m，其值见表 1；

Re_L——$L/(a_t\mu_L)$，液体的雷诺数，无量纲；

Fr_L——$L^2a_t/(\rho^2 g)$，液体的 Froude 数，无量纲；

We_L——$L^2/(a_t\rho_L\sigma)$，液体的 Weber 数，无量纲；

L——液体的质量流速，$kg/m^2 \cdot s$；

ρ_L——液体的密度，kg/m^3；

μ_L——液体的粘度，$Pa \cdot s$；

g——重力加速度，m/s^2。

表 1　填料材质的临界表面张力

填料材质	σ_c，mN/m	填料材质	σ_c，mN/m
炭	56	聚氯乙烯	40
陶瓷	61	钢	75
玻璃	73	涂石蜡的表面	20
聚乙烯	33		

(2) 液相传质系数关联式

$$k_L\left(\frac{\rho_L}{\mu_L g}\right)^{1/3}=0.051\left(\frac{L}{a_w\mu_L}\right)^{2/3}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{-1/2}(a_t d_p)^{0.4} \tag{40}$$

(3) 气相传质系数关联式

$$\frac{k_G RT}{a_t D_G}=C_f\left(\frac{G}{a_t\mu_G}\right)^{0.7}\left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G}\right)^{1/3}(a_t d_p)^{-2.0} \tag{41}$$

式(40)与(41)都是量纲上一致的，因此其中各物理量取一致单位即可。各符号的意义，除已在式(39)后面说明的外，还有：

k_L，k_G——液相、气相传质系数；

D_L，D_G——液体、气体中的扩散系数；

μ_G，ρ_G——气体的粘度、密度；

μ_L，ρ_L——液体的粘度、密度；

R——通用气体常数；

T——温度；

C_f——填料常数，环形填料与鞍形填料取 5.23，小于 15mm 的填料或球、棒取 2.0；

d_p——填料的名义尺寸。

L，a_w 见式(39)后说明。

式中的 $a_t d_p$——根据填料特性计算，亦可按下列数字直接使用：圆球 3.4，圆棍 3.5，拉西环 4.7，贝尔鞍(弧鞍)5.6，鲍尔环(陶瓷)5.9。

Onda 模型的适用范围为，$0.04<Re_L<500$，$1.2\times10^{-8}<We_L<0.027$，$2.5\times10^{-9}<Fr_L<1.8\times10^{-2}$，与 $0.3<\sigma_c/\sigma<2$。

Onda 公式所关联的数据大部分是用不开孔(槽)的填料测得，用以计算开孔(槽)填料的传质系数，所得结果未免偏低。已有人用几种开孔(槽)填料的数据对这些公式核验后提出，由 Onda 公式求出的 k_L 应乘以 $\eta^{0.4}$，k_G 应乘以 $\eta^{1.1}$，η 的值，对鲍尔环、鞍环与阶梯环都可取 1.45。然而，阶梯环由于高与直径之比与 1.0 相差比较大，若求传质系数所用的名义尺寸按直径计，则求得的系数偏大，应再乘以 0.85[29,30]。

5.3.　板式吸收塔计算

5.3.1.　理论板数——图解法

板式塔设计的中心问题是求理论板数。塔内各层板所送出的气、液组成表示法示如图 10。板次自塔顶开始计数。从顶部第 1 板送出的气、液组成分别为 y_1、x_1，而送入第 1 板的用作溶剂的液体组成为 x_0，同理，送入塔底第 N 板的混合气组成则为 y_{N+1}。

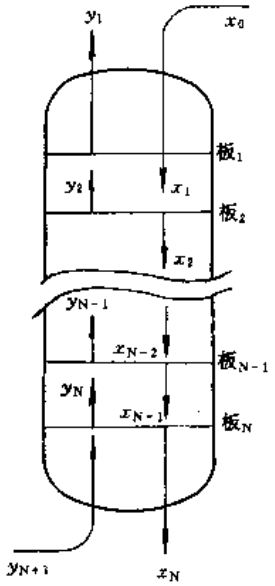


图 10　板式吸收塔内物流组成变化

由于假设从理论板上送出的气、液达到平衡，只需平衡关系便可定出理论板数。在 $y-x$ 坐标上绘出平衡线与操作线(图 11)。操作线的下端 A 反映图 10 上进塔液体与出塔气体的组成，它的坐标是(x_0，y_1)。由 A 作水平线与平衡线交于 B，B 点代表从第 1 层理论板上送出的气、液组成。由 B 作垂直线与操作线交于 C，由 C 作水平线与平衡线交于 D，D 点代表从第 2 层理论板上送出的气、液组成。由此得知每个梯级(例如 ABC)反映一层理论板的组成变化。这样继续作图，直到抵达或越过操作线的另一端点 F 为止。所作出的梯级数就是理论板数。

提馏塔的操作线在平衡线底下。按同一原则，自操作线的下端点开始向平衡线作线，但先作出的是垂直线。

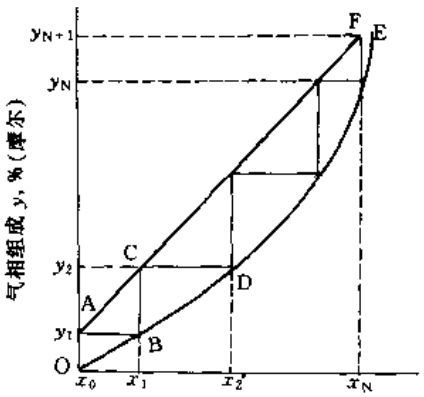


图 11　理论板数的图解

5.3.2.　理论板数——解析法

平衡线与操作线都为直线时，理论板数可以用由分析法导出的公式直接计算。这种公式有两种。

（1）Kremser 公式　由 Kremser 导出[31]，后经 Souders 及 Brown[32]在形式上改进了的公式：

$$\frac{y_{N+1}-y_1}{y_{N+1}-nx_0}=\frac{A^{N+1}-A}{A^{N+1}-1} \tag{42}$$

气液相组成 y，x 下标的规定法也是按图 10；N 为总理论板数，$A=L_M/mG_M$ 为吸收因数。上式等号左侧的分数代表溶质实际被吸收的量与可能被吸收的最大量之比，它是吸收程度的一个衡量准则。若入塔液体中不含溶质（$x_0=0$），这个分数便是入塔气体中溶质被吸收的分率。式(42)用来由理论板数 N 估计吸收程度（回收率）十分方便，但反过来用以计算理论板数却麻烦。将它标绘成曲线组，便可以由回收率与 A 直接读出 N（图 12）。

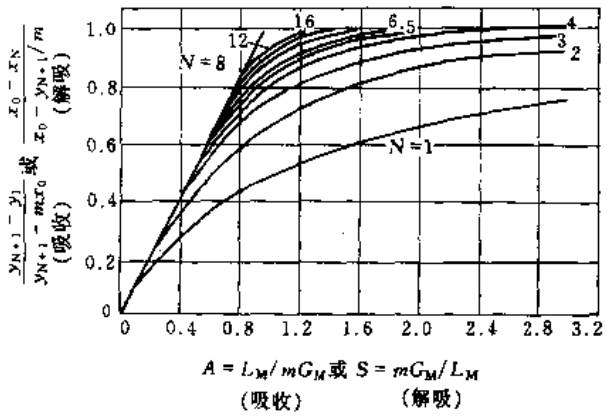


图 12　理论板数与回收率关系的曲线图（Kremser 图）

用于解吸时，Kremser 公式中的吸收因数 A 改为解吸因数 $S=mG_M/L_M$，公式形式如下：

$$\frac{x_0-x_N}{x_0-y_{N+1}/m}=\frac{S^{N+1}-S}{S^{N+1}-1} \tag{43}$$

这个公式同样可以用图 12 上的曲线来表示。

（2）Colburn 公式　求理论板数的公式的形式与求传质单元数的很相似[5]：

吸收：

$$N=\frac{-1}{\ln(mG_M/L_M)}\ln\left[\left(1-\frac{mG_M}{L_M}\right)\left(\frac{y_{N+1}-mx_0}{y_1-mx_0}\right)+\frac{mG_M}{L_M}\right] \tag{44}$$

解吸：

$$N=\frac{-1}{\ln(L_M/mG_M)}\ln\left[\left(1-\frac{L_M}{mG_M}\right)\left(\frac{x_0-y_{N+1}/m}{x_N-y_{N+1}/m}\right)-\frac{L_M}{mG_M}\right] \tag{45}$$

Colburn 公式便于直接算出 N，它们可以由 Kremser 公式转换而得。后者多用于多组分吸收的计算，因为它便于根据 N 算出各组分的回收率，见图 13。

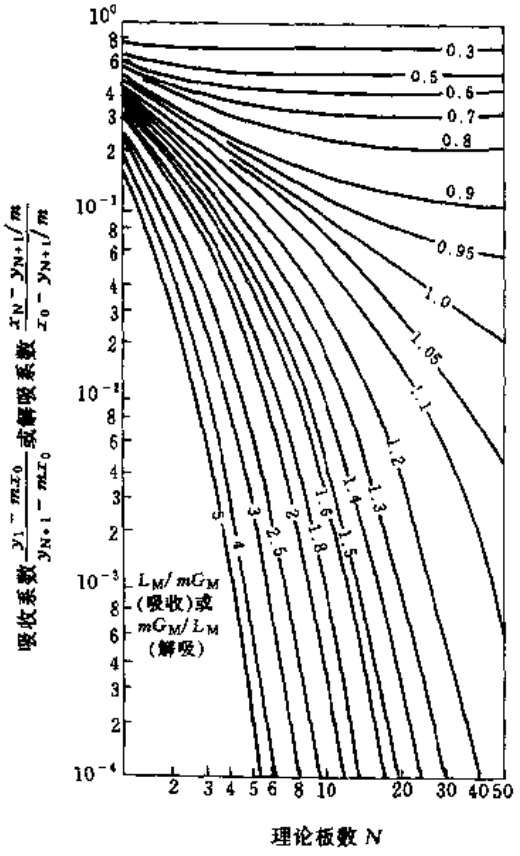


图 13　求理论板数的曲线图（Colburn 图）

5.3.3. 板效率估计

理论板数要通过板效率转换成实际板数。板效率的表示法有多种。理论上比较明确的是 Murphree 单板效率，它反映一层板上送出的气体与送出的液体接近于平衡的程度，定义是

$$E_{MG}=\frac{y_n-y_{n+1}}{y_{ne}-y_{n+1}} \tag{46}$$

板次自上而下计数。y_n 与 y_{n+1}分别代表从某位置上相邻的上下两板所送出气体平均组成，y_{ne}则代表与上板流到下板的液体相平衡的组成。

单板效率也可以上下两板液体组成的变化为准，符号为 E_{ML}。

应用比较方便但意义较为笼统的是全塔效率，这就是全塔的理论板数 N 与实际板数 N_{act}之比：

$$E_0=\frac{N}{N_{act}} \tag{47}$$

泡罩吸收塔的总效率可用 O'Connell[33]的曲线（图 14）粗略估计（它没有考虑塔板结构与气液流动状况）。

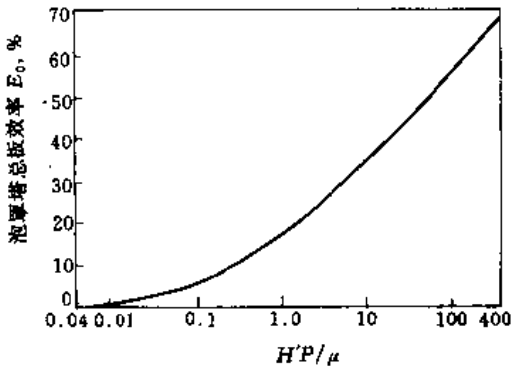


图 14　泡罩吸收塔效率曲线

H'—亨利系数，10kmol/（m^3 · MPa）；

P—总压力，0.1MPa；

μ—溶剂粘度，cP（1cP=10^{-3}Pa · s）

根据文献[33]，板效率是按操作温度下的亨利系数、总压与溶剂粘度来关联的。

筛板塔若设计得宜，它的效率比泡罩塔的稍高。Zuderweg[34]提出了一个估计板式塔 Murphree 单板效率的方法，先算出塔板上气、液两相的传质系数。然后再转换成板效率。详细步骤见有关文献[18]。

6. 不等温吸收

6.1. 吸收操作的热效应

6.1.1. 热效应的种类与影响

吸收过程中的热效应使塔内各处的温度发生变化。向下流动的液体，随着吸收量的增加，温度也就升高（解吸则液体温度降低）。物质的溶解度直接受温度的影响，与传质速率有关的物料性质也受温度影响。这是吸收塔操作与设计都要加以考虑的。

吸收过程中的热效应有下列四项：(a) 溶质的吸收热，包括冷凝潜热，混合热，化学吸收中还有反应热，这些都使液相温度提高；(b) 溶剂部分气化的气化潜热，可使液体的温度降低；(c) 气液两相互相接触而直接传热；(d) 流体体系与环境之间传热，即通过塔壁散热，或向冷却器传热。

处理这些热效应的方式有下列三种。

(1) 热效应忽略不计　以液体入塔时的温度作为全塔温度，按这个温度决定平衡关系。只有溶质浓度低、液气比（L_M/G_M）大、溶解量小的场合，塔内各处的温度变化才会小到可以忽略。这种情况下的吸收称为等温吸收。按等温吸收设计得的传质单元数或理论板数往往偏低，要采用适当的安全系数（增加 1～2 倍）予以补救。

(2) 仅考虑前述热效应的第一项　即吸收热，并假设全部热都变成溶液的显热而提高其温度。这种吸收称简单绝热吸收。液气比大时，吸收热是前述四项热效应中最主要的一项，简单绝热吸收模型大致可用，至少是可以作为粗略估计的根据。安全系数可以比前一模型低一些（增加 0.5 倍左右）。

(3) 吸收量大而液气比并非很大（按 5.1.1. 规定）时　上述四项热效应都要考虑，其中只有向外界散热一项，没有设冷却器时可以忽略。入塔溶剂在向下流过程中逐渐升温，到达塔的下部时，所形成的溶液温度会使溶剂剧烈气化。溶剂气化所耗的热若超过溶质吸收所放的热，溶液温度便下降。若进塔的气体温度低而且未被溶剂蒸气饱和，就更促进液体的冷却。这种情况下，塔内温度最高之处并不是位置最低处，而是在塔底以上若干距离处。这个地方称为热点。用水作溶剂在常压下操作时，溶剂气化所起的影响往往很显著。

图 15 为在一座有 5 层实际板的氨-空气-水系统吸收塔内实测得的气、液浓度与温度变化曲线[26]。各曲线的左端代表塔顶，右端代表塔底，各数据点旁所注数字为板次。图中上方的三段曲线表明：液相中溶质 A 的浓度愈往下而愈高；气相中 A 的浓度愈往下而愈低；气相中溶剂 S 的浓度在气体上升过程中，先增加后减小，即溶剂在塔下部气化到塔顶又复冷凝下来。图中下方的两段

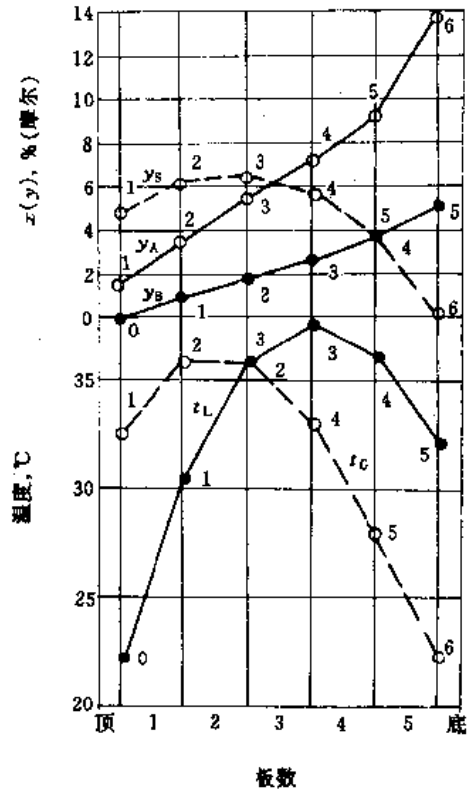


图 15 绝热吸收塔内的浓度分布与温度分布

曲线表明：液体从第3板流下时温度达到最高，再往下温度便降低；气体往上流时温度上升，在塔顶附近被入口溶剂冷却，温度有所下降。

6.1.2. 三种不等温吸收模型的平衡曲线

含 NH_3 约12%的混合气用水吸收，气体入口温度为22℃，出口为31℃，水温入口21.8℃，出口31.8℃（与图15一致）。液气比为2.2。按前述三个模型得到的平衡曲线如图16所示。a是当作等温吸收的平衡曲线，按液体入口温度21.8℃绘出，位于最底下。b是简单绝热吸收的平衡曲线，塔底部溶质浓度高，吸收量大，温度变化剧烈，所以相当于塔下部的曲线（上段）变得很陡，相当于塔顶的部分（下段）则稍平，与溶剂入塔温度相应。c为按塔内实际温度变化绘出的绝热吸收平衡曲线。这曲线向上凸出，表明塔内有温度最高的热点存在，在塔的上部，由于气体放出显热并有部分溶剂蒸气冷凝，温度升高得比只有吸收作用时为快，曲线c相应于塔上部的一段（左下部分）比曲线b的相应段便高一些。液气比愈低，这个作用愈大，最高温度点上移，最后可于塔顶达到最高温度。

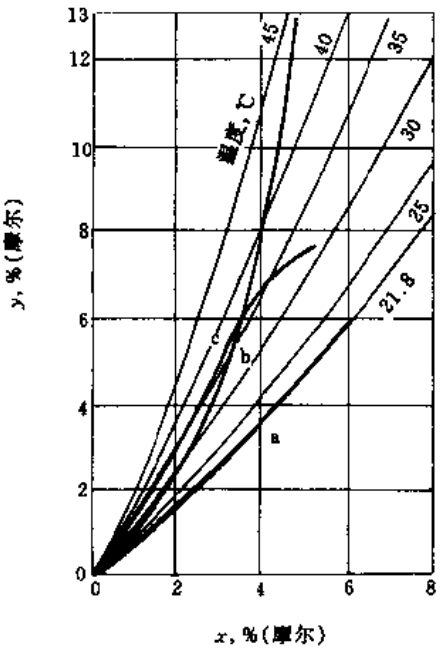


图 16 三种模型的平衡曲线
a. 等温吸收；b. 简单绝热吸收；c. 绝热吸收

表面上看，严格的绝热吸收模型比简单绝热吸收模型多考虑了溶剂的气化热和相间传热，这都是使溶液温度降低的因素，按简单绝热吸收来设计应保守一些。其实不然，因为溶剂在塔底部气化转移到气体中的气化潜热，到了塔顶部又成为溶剂蒸气冷凝潜热回到溶液中去，使上部液温升高，使曲线向上凸出明显。在液气比规定得不足的情况下，绝热吸收曲线凸出的地方有可能与操作线相碰，与此相应的部位称为夹紧区。

6.1.3. 克服热效应的对策

吸收过程的热效应若是比较大，工业生产中所采取的措施有下列几种。

（1）冷却 热效应大到在塔内出现或接近出现夹紧区时，增加塔板数或填充层高度几乎不起作用，比较有效的办法是设置冷却器以降低操作温度，使平衡曲线位置（图16）降低。

（2）提高液气比 提高液气比使操作线斜率增大，平衡线则由于溶液温度升高得小些而比较平坦，两者的距离加大而使推动力提高。吸收热效应大时，最小液气比是根据图16中平衡曲线C与操作线相切来决定的。

（3）将入塔气体冷却并减湿 这个措施有助于溶剂的气化从而减缓塔底部的温度升高。常压下用水作溶剂时这一方法值得考虑使用。

将入塔溶剂冷却所产生的效果轻微，因为液体原来所含的显热并非热效应的来源。

生产中热效应很大的例子有如下几种。用浓硫酸吸收焙烧炉气或空气中的水蒸气，用硫酸吸收三氧化硫作发烟硫酸，用水吸收HCl作盐酸，在氨碱法中用氨盐水吸收二氧化碳而生成重碳酸钠（化学吸收）。用硫酸作吸收剂的塔要耐腐蚀，多为填料塔，冷却器要设在塔外。碳酸化塔是由铸铁圈组成，构造类似于板式塔，便于所生成的晶粒在其中流动，冷却用的水箱装在塔的下部。HCl吸收常用膜式吸收器（3.4.），以提供足够的传热面进行冷

却，还有一种方式是使溶液在塔内沸腾，充分利用溶剂气化的吸热作用而不进行冷却。

6.2. 绝热吸收计算

6.2.1. 简单绝热吸收计算

假设塔内溶液温度的改变纯然是由吸收热引起，则溶液往下流到某截面时的温度 t_L，与它流到该截面时所含溶质浓度 x_A 的关系，可以用简单的焓衡算求得，如式(48)所示：

$$t_L = t_{L2} + \frac{(x_A - x_{A2})H_{os}}{x_A C_{pA} + (1-x_A)C_{ps}} \tag{48}$$

式中　t_{L2} 与 x_{A2}——分别为进塔液体的温度与其中溶质的摩尔分率；

C_{pA} 与 C_{ps}——分别为溶质与溶剂(都指液体)的摩尔热容；

H_{os}——溶质平均摩尔积分溶解热。

利用式(48)可算出溶液达到任一浓度 x_A 时它的温度 t_L，从而定出与它平衡的 y_{Ae} 值。据此便可绘出入塔液体浓度与温度各为一定时的平衡曲线，作为求塔高的根据。由于 t_L 指液体本体的温度，根据操作线与这样的平衡线所求得的推动力是 $y-y_e$，要用 $K_G a$ 和它相匹配。

6.2.2. 严格的绝热吸收计算

正规计算要建立物料衡算、考虑到全部热效应的焓衡算、传热与传质速率关系式的方程组来求解。由于关系复杂，许多变量要用迭代法来求，所以要在计算机上进行。

对于填料塔，von Stocker 及 Wilke[35,36]，Treybal[37]都提出过将填料层平分成许多薄层，从塔底逐段计算到塔顶条件的方法。后来 Feintuch 及 Treybal[38]将此法推广到多组分绝热吸收，朱长乐[39]又推广到有化学反应的绝热吸收。更晚一点，Hitch 等[40]又提出了用三对角矩阵解这方程组的新方法。

von Stocker 及 Wilke 从正规算法的结果中总结出一些经验关系，在此基础上发展出一套简捷算法[35]：先定出塔内温度分布的数学表达式，据以作出平衡曲线，将曲线分成向上弯与向下弯两段，分别求出它们的斜率 m 的平均值，然后按近似方法(5.2.3.)计算填料层高度。Sherwood 等的书[17]第 9 章载有一个简化的严格算法，用手算也可以作。

对于板式塔，Bowne 及 von Stocker[36]也提出过满足前面提到的方程组的逐板算法。

7. 多组分吸收

混合气中有几个组分同时被吸收的过程称为多组分吸收。最常遇到的多组分吸收是从天然气或炼厂气中回收轻烃，所用的溶剂是比较重的液态烃，所用的设备是板式塔。多组分吸收的分析研究是由此发展起来的。

7.1. 理论板数与组分回收率

液态烃吸收气态烃所形成的溶液是理想溶液，平衡关系符合拉乌尔定律，对于任一组分 j 式(49)的关系都成立：

$$y_j = K_j x_j \tag{49}$$

式中的 K_j 值随组分 j 的不同而不同，也受体系温度与压力的影响。在 x-y 坐标上绘出的各组分的平衡线是一簇从原点引出的直线。图 17 上的实线就是乙烷、丙烷、丁烷、戊烷的平衡线。各组分中乙烷最难溶，平衡线的斜率最大。

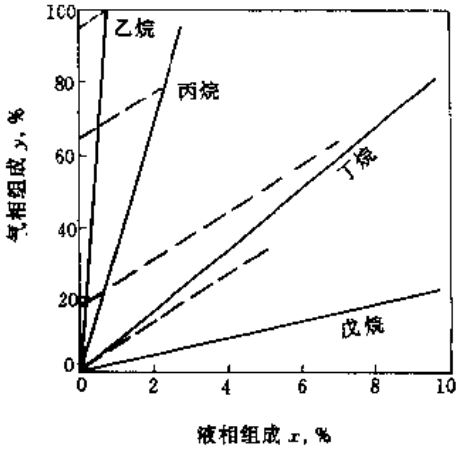


图 17　多组分贫气吸收的平衡线与操作线

在进出塔的气流与液流中，各组分浓度不同，每一组分各有一物料衡算式。然而，液气比是共同的，若所处理的是贫气(可吸收的各组分浓度都低)，L_M/G_M 可视为常数，于是各组分的操作线就是一组互相平衡的直线，斜率都等于 L_M/G_M。图 17 上的四根平行的虚线，分别是乙烷、丙烷、丁烷、戊烷吸收的操作线。

各组分之中，平衡线与操作线最接近于平行的一个，也就是它的 K 值与 L_M/G_M 最接近于相等的一个组分，称为关键组分。图 17 上的丁烷就是关键组分。戊烷比丁烷易溶，操作线斜率小于平衡线斜率，两线在塔顶趋于汇合，混合气出塔时其中戊烷的浓度已降到非常低，回收率最大。乙烷与丙烷都比丁烷难溶，操作线与平衡线都在塔底处趋于汇合，从塔底送出的溶液中乙烷与丙烷都接近于饱和，但它们在出塔气体中的浓度仍然相当高，表明它们的回收率都比较小。

设计时按关键组分的回收要求定出适宜的液气比与理论板数，其他组分如果 K 值为关键组分的 4～5 倍，可视为基本上不被吸收，如果 K 值为关键组分的 ¼～⅛，可认为基本上被吸收完全。

贫气吸收的计算可根据式（43）或图12。由对关键组分所要求的回收率及其吸收因数 A 直接求出理论板数 N；在此 N 值之下其他组分的回收率又可根据它们的 A 值求出。有了所有组分的回收率便可定出气与液出塔时的组成。

若混合气为富气，即其中可被吸收的组分浓度高，则吸收过程中 G_M 值与 L_M 值都在变，由于热效应 m 值也在变。各组分的吸收因数 A 都不能作为常数而代入式（43）。Souder 及 Brown[41]曾提出适应于各层板上的 A 值都改变的关系式。其后，Horton 及 Franklin[42]提出平均 A 值的求法，Admister[43]，Owen 及 Madox[44]提出有效 A 值的求法，使问题得到解决。

以上所述，属于简捷算法，严格算法是列出各层板上各个组分的物料衡算、平衡关系，以及各板的焓衡算，用专门的方法在计算机上求解[45,46]。

7.2. 多组分传质

多组分吸收属于多组分传质，前面只分析理论板数才没有考虑传质速率，问题的最终解决，必须涉及传质，而且，一个组分传递的速率会因其他组分同时在传递而受到影响。例如，若溶剂可挥发而气化的量可观，则气体中被吸收的组分与气化出的溶剂便以相反方向扩散；几个组分同时被吸收则它们以不同的通量沿一个方向扩散。多个组分的扩散可以使各自的传递受到干扰或促进。为了表达这种特点，Sherwood 等在其所著书[17]第九章中采用膜系数这个概念。

令 A，B，C……各组分被吸收的速率为 N，各组分的速率以相应下标注明，总速率采用下标 t。N 值在吸收时为正，解吸时为负。于是

$$N_t=N_A+N_B+N_C+\cdots \tag{50}$$

又令

$$\phi_A=\frac{N_A}{N_t} \tag{51}$$

其他组分类推。

利用组分 A 的物料衡算与速率关系式，可导出类似于式（26）与（27）的下列两式：

$$H_G=\frac{G_M}{k_y a\ (y_f)_A} \tag{52}$$

$$N_G=\int_{y_2}^{y_1}\frac{(y_f)_A}{1-y/\phi_A}\frac{dy}{y-y_i} \tag{53}$$

上二式中的 $(y_f)_A=(\phi_A-y)_{lm}/\phi_A$，此中的 $(\phi_A-y)_{lm}$ 是气流主体的 (ϕ_A-y) 与介面处的 $(\phi-y_i)$ 两者的对数平均值。$(y_f)_A$ 就是对于 A 的膜系数，相当于单组分吸收中的漂流因数。

又令

$$\phi_A=\frac{(\phi_A-y)_{lm}}{\phi_A-y} \tag{54}$$

则式（53）又可写成

$$N_G=\int_{y_2}^{y_1}\phi_A\frac{dy}{y-y_i} \tag{55}$$

式（55）中的 ϕ_A 相当于式（27）中的 $y_{Bm}/(1-y)$，反映 A 以外的组分的传递对 A 组分吸收所需传质单元数的影响。

8. 化学吸收

8.1. 化学反应的影响与增强因数

化工生产中的吸收过程常含有化学反应。利用化学反应的原因是它能促使传质速率提高，这主要在于下列两点。

（1）增大传质推动力　溶于液相中的溶质有一部分参予反应而被消耗，它的平衡气压便降低；若反应不可逆，溶质有可能全部变为反应产物，它的平衡气压便降到零。

（2）降低传质阻力　亦即提高传质系数。比较快的反应大部分或全部都是在液膜中进行完毕，物理吸收中溶质通过液膜扩散而需克服的阻力在化学吸收中便大为减少。

化学反应是在溶质与溶剂（或原已溶于液体中的反应物）之间进行的，所以直接受影响的是液相传质速率，气相传质速率不受影响。图18表示气液界面一侧的有效液膜内的浓度变化。若为物理吸收，则溶质 A 的浓度自界面由 c_{Ai} 成直线地下降到 c_{AL}，即循直线 AB。若有化学反应，则溶质通过膜扩散的过程中，因反应而逐渐被消耗，所以从 c_{Ai} 降到 c_{AL} 所沿的路线便成为向下凹的曲线 ACB。

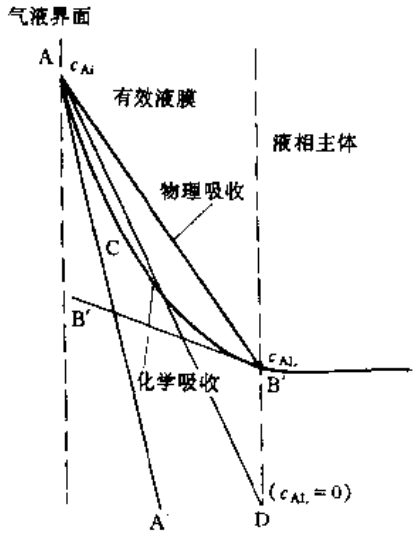


图18　化学吸收系统的液膜内的浓度梯度

按照膜模型，物质传递的速率可以用物质通过有效膜的分子扩散速率来表示，因而与有效膜内的浓度梯度成正比，这样，物理吸收速率便与直线 AB 的斜率成正比。化学吸收的速率应以溶质进入液膜处的扩散速率表示，这速率与曲线 ACB 在 A 点处的切线 AA′的斜率成正比（通过 B 点的切线 B′B 的斜率与膜内反应剩下的溶质的扩散速率成正比，不能反映全部溶质被吸收的速率）。AA′的斜率大于 AB 的斜率，表明化学吸收速率大于物理吸收速率。

物理吸收速率 N_A 以液相传质系数表示为

$$N_A a = k_L a\ (c_{Ai} - c_{AL}) \tag{56}$$

式中　a——单位体积设备内的有效气液接触面积；

c_{Ai} 与 c_{AL}——界面上与液相主体中溶质 A 的浓度。

化学吸收中的反应如果是不可逆的，且液相中的反应物 B 量够大，c_{AL}便降到零，化学吸收速率 R_A 可以表示成

$$R_A a = k_L^0 a\ c_{Ai} = E k_L a\ c_{Ai} \tag{57}$$

式中　k_L^0 ——化学吸收用的液相传质系数；

c_{Ai} ——代表溶解了而未起反应的溶质浓度；

E——增强因数，它反映化学反应对吸收速率的影响。

将式（57）改写成

$$E = \frac{k_L^0 a}{k_L a} = \frac{R_A a}{k_L a c_{Ai}} \tag{58}$$

可以引出 E 的意义是化学吸收速率与液相主体内溶质浓度为零时的物理吸收速率之比。参考图 18，有效液膜与液相主体相接的面上 $c_{AL}=0$，于代表此面的垂直线相应于浓度为零的位置上取 D 点，液相主体内浓度为零时物理吸收的速率便与直线 AD 的斜率成正比。于是得

$$E = \frac{\text{化学吸收速率}}{\text{液相主体中溶质浓度为零时的物理吸收速率}} = \frac{\text{AA′的斜率}}{\text{AD 的斜率}} \tag{59}$$

若反应进行得快，溶质 A 在液膜中便消耗干净，E 总是大于 1。若反应进行得慢，液相主体中溶质的浓度没有降到零，化学吸收速率按 $c_{AL}>0$ 计算，而 E 定义式中的物理吸收速率是按 $c_{AL}=0$ 计的，这样 E 便有可能小于 1，但并不反映这时化学吸收速率比物理吸收速率小。

表示化学吸收中的反应进行得快还是慢，可以将溶质在液膜中进行反应的量，与它通过膜扩散时未反应进入液相后才反应的量相比较而判定。前者愈大于后者则反应愈快。

8.2.　化学吸收速率

8.2.1.　二级不可逆反应

工业中化学吸收最常遇到的是二级不可逆反应，这就是溶质 A 与原来溶于液体中的反应物 B 进行不可逆反应，生成反应产物 P。反应式是

$$A + \nu B \longrightarrow P \tag{60}$$

反应速率为

$$r_A = k_2 c_A c_B \tag{61}$$

$$r_B = \nu r_A \tag{62}$$

式（60）～（62）中，ν 为化学计量比，r_A 与 r_B 分别为以 A 与 B 表示的反应速率，kmol/（m^3·s）；c_A 与 c_B 为 A 与 B 的浓度，kmol/m^3；k_2 为二级反应速率常数，m^3/(kmol·s)。

化学反应对吸收速率的影响，用膜模型、渗透模型、表面更新模型都可以进行分析。至于哪个模型与实际较为接近，并不怎么重要，比较重要的是一定情况下哪个模型用起来方便。用这三个模型求得的结果都很相近，其间的差别，还比不上所用物性数据可能有的误差。膜模型发展得早，许多不同情况下的化学反应机理都用它研究过而得到结论，所用的数学关系为常微分方程而不是偏微分方程，所引出的计算公式使用起来也就容易一些。因此之故，后面所列出的结果，绝大部分是根据膜模型求得的。

对于二级不可逆反应，显示反应快慢的比值可写成：

$$M = \frac{\text{在液膜中的反应量}}{\text{通过液膜的扩散量}} = \frac{k_2 c_{Ai} c_{BL} z_L}{D_A\ (c_{Ai} - o)\ / z_L}$$

$$= \frac{k_2 c_{BL} z_L^2}{D_A} = \frac{D_A k_2 c_{BL}}{k_L^2} = Ha^2 \tag{63}$$

符号 Ha（$=\sqrt{M}$）称为八田数（Hattanumber），无量纲，其值愈大，反应愈快。

增强因数与八田数有关，又与下列无量纲比值有关：

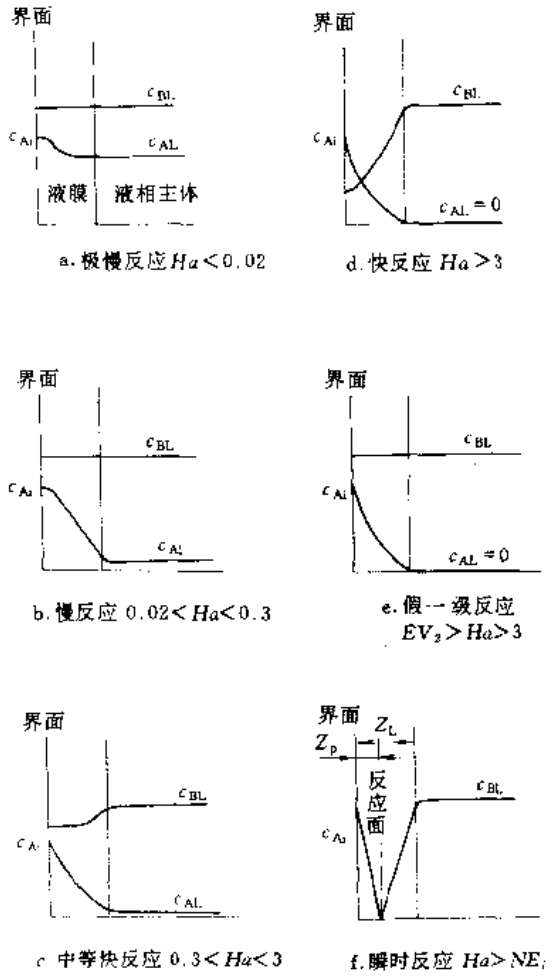
$$Z_D = \left(\frac{D_B}{\nu D_A}\right)\left(\frac{c_{BL}}{c_{Ai}}\right) \tag{64}$$

式中的 Z_D 除包括化学计量比 ν 以外，还包括 A 与 B 的扩散系数之比、液相主体内 A 与 B 的浓度之比，故称为浓度-扩散参数。

后面以八田数的范围为准，将二级不可逆反应分成若干快慢等级，分别说明每种反应中，液膜内 A 与 B 的浓度侧形，化学吸收过程的特点，传质速率公式与增强因数计算式[47,48]。

（1）极慢反应　$Ha<0.02$（图 20A 区）反应速率极小，液膜内无反应，只是液相主体里有极小量反应。所溶解的气体全部或绝大部分未经反应便随液体排到设备之外。A 在液相主体中的浓度 c_{Ai} 与在介面上的浓度 c_{AL} 很相近。浓度侧形见图 19a。吸收速率按化学吸收表示为[48]

$$R_A = E k_L c_{Ai} = \frac{c_{Ai}}{\dfrac{1}{k_L} + \dfrac{a}{l k_2 c_{BL}}} \tag{65}$$



a. 极慢反应 $Ha<0.02$　　d. 快反应 $Ha>3$

b. 慢反应 $0.02<Ha<0.3$　　e. 假一级反应 $EV_2>Ha>3$

c 中等快反应 $0.3<Ha<3$　　f. 瞬时反应 $Ha>NE_i$

图 19　化学吸收中不同的反应快慢等级液膜内的浓度侧形

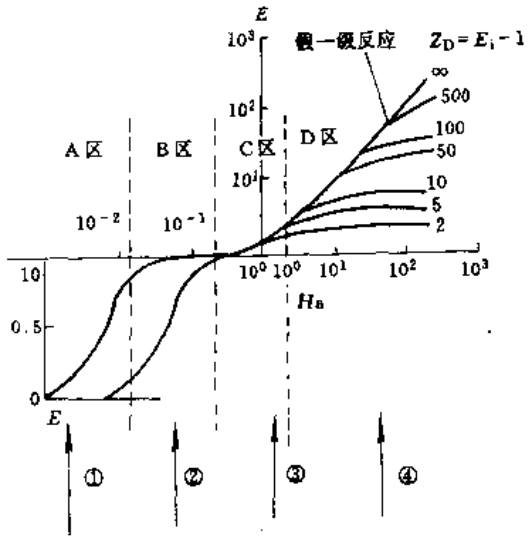


图 20　二级反应的增强因数 E 对八田数 Ha 与浓度扩散参数 Z_D 的标绘

①膜内无反应，主体内反应量极小(极慢反应)；
②膜内反应量远少于扩散量(慢反应)；
③膜内反应量与扩散量相当(中等快反应)；
④膜内反应量远大于扩散量(快反应)

故

$$E=\left(1+\frac{k_La}{k_2lc_{BL}}\right)<1 \tag{66}$$

式 (65) 与 (66) 中的 l 为设备的持液量，m^3/m^3。

这种情况下亦可按物理吸收考虑，即

$$N_A=k_L(c_{Ai}-c_{AL})=K_G(p_{AG}-p_{Ae}) \tag{67}$$

(2) 慢反应　$0.02<Ha<0.3$ (图 20B 区)。反应速率小，膜内的反应可忽略，但所溶解的气体在溶液离开设备之前都在液相中反应完毕。反应快到可使液相主体中 A 的浓度接近于零 (因无逆反应)，如图 19b。化学吸收过程基本上是膜内的扩散继之以主体内的反应。

化学吸收速率表示式与极慢反应的式 (65) 相同。增强因数的表示法与式 (66) 相同；这情况下的 E 值也小于 1 但比较接近于 1。

(3) 中等快反应　$0.3<Ha<3$ (图 20C 区)。反应速率比较快，溶解了的 A 大部分在膜内起了反应，图 19c 中所示的 A 的浓度侧形在膜内向下凹得很多；另有小部分 A 于到达主体后才起反应，c_{AL} 非常小。化学反应对吸收速率提高的作用显著。吸收速率按化学吸收表示为

$$R_A=Ek_Lc_{Ai} \tag{68}$$

增强因数表示式为

$$E=\frac{Ha}{\tanh Ha} \tag{69}$$

式 (69) 是根据后面的式 (70) 令 $E\approx1$ 简化得来。

(4) 快反应　$Ha>3$ (图 20D 区)。反应很快，A 在通过液膜扩散的过程中便全部反应完毕。$c_{AL}=0$，见图 19d。

van Krevelen and Hoftizjer[49]根据膜理论求得按化学吸收计算时 [用式 (68)] 增强因数的近似式为

$$E=\frac{Ha[(E_i-E)/(E_i-1)]^{1/2}}{\tanh\{Ha[(E_i-E)/(E_i-1)]^{1/2}\}} \tag{70}$$

式 (70) 中的 E_i 是瞬时反应 (见后) 的增强因数，可由浓度-扩散因数 Z_D 求得，其表示式如下

$$E_i=1+Z_D=1+\frac{D_Bc_{BL}}{\nu D_Ac_{Ai}} \tag{71}$$

式 (70) 所表示的 E、Ha、Z_D 三者之间的关系，在图 20 中用 D 区的一组曲线表示。Ha 增大时 E 增大，以 $E=E_i$ 为极限。

(5) 假一级反应　$E_i/2>Ha>3$。快反应中若 c_{BL} 比 c_{Ai} 大得多，则 B 向界面扩散的量足够补充它在膜内的消耗，它的浓度 c_{BL} 便基本上保持均匀不变，如图 19e，k_2c_{BL} 可用 k_1 代替 (k_1 为一级反应常数)。式 (63) 中的 Ha 表示法亦相应改为 $\sqrt{D_Ak_1}/k_L$。增强因数仍旧用快反应用

的式（70）表示，但在 $Ha<E_i/2$ 的情况下，这式可简化成

$$E=Ha \tag{72}$$

代表 E 值的点十分靠近于图 20D 区内作为极限的对角线。

(6) 瞬时反应　$Ha>10E_i$。反应极快，$k_2\to\infty$，A 在液膜内扩散到与气液界面相距 Z_r 之处，便全部反应完毕，A 与 B 的浓度在这反应面上都降到零，如图 19e。吸收速率由 A 与 B 各自扩散到反应面上的速率决定。这时

$$E=E_i \tag{73}$$

图 20D 区各曲线反映瞬时反应增强因数的各段是它们的水平部分。

化学吸收速率表示式是

$$R_A=\left(1+\frac{D_B c_{BL}}{\nu D_A c_{Ai}}\right)k_L c_{Ai} \tag{74}$$

这情况下只要 A 与 B 扩散到反应面，反应瞬即完成，化学吸收速率便为扩散所控制了。

除反应极快外，又若 c_{BL} 很大，则 B 的扩散可以快到使反应面移到气液界面上，液侧阻力降到零，吸收速率决定于气膜内 A 扩散到界面的速率，即为气膜控制。这时

$$E\doteq\infty \tag{75}$$

$$R_A=N_A=k_G p_A \tag{76}$$

液相中反应物的浓度 c_{BL} 达到下列临界值时，瞬时反应的反应面便与气液界面重合：

$$(c_{BL})_c=\frac{\nu D_A k_G}{D_B k_L}p_{AG} \tag{77}$$

8.2.2. 其他反应

(1) m，n 级不可逆反应　van Krevelen and Hoftizjer[49]的式（70）原来只是针对二级不可逆反应（对参与反应的 A 与 B 各为一级，即 1，1 级反应）提出的，后来对其他反应也能成功地应用。Hikita and Asai[50]曾证明，对于 m，n 级不可逆反应（$A+\nu B\xrightarrow{k_{m,n}}p$，$r_A=k_{m,n}c_A^m c_B^n$），与式（70）基本一样的下式概略地成立：

$$E=\frac{Ha[(E_i-E)/(E-1)]^{n/2}}{\tanh\{Ha[(E_i-E)/(E-1)]^{n/2}\}} \tag{78}$$

式（78）中的八田数表示法为

$$Ha=(1/k_L)\{[2/(m+1)]k_{m,n}D_A c_{Ai}^{m-1}c_{BL}^n\}^{1/2} \tag{79}$$

式（78）中的 $E_i=1+E_D$，与以前用的一样。

若为一级不可逆反应（$A\xrightarrow{k_1}p$，$r_A=k_1c_A$），则将 $m=1$ 与 $n=0$ 代入式（78），便得

$$E=\frac{Ha}{\tanh Ha} \tag{80}$$

代入式（79），得

$$Ha=\sqrt{D_A k_1}/k_L \tag{81}$$

式（81）中的 k_1 为一级反应常数，单位 1/s。

Hatta[51]最初针对一级反应导出的结果亦可简化成式（80）与（81）。

(2) 可逆反应　可逆反应最一般的情况是正反应 m，n 级，负反应 p，q 级，对此，Danskwerts 在其所著书[52]上提出过一般的处理方法；Onda 等[53]求得增强因数的近似解。

若反应为一级（$A\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}p$，$(p_A/c_A)_e=k_1/k_{-1}=K$），Danskwerts and Kenedy[54]曾根据膜模型导出：

$$R_A=\left[\frac{1+K}{1+\dfrac{K\tanh Ha\sqrt{(1+K)/K}}{Ha\sqrt{(1+K)/K}}}\right]k_L(c_{Ai}-c_{AL}) \tag{82}$$

因反应为可逆，液相主体中 A 的浓度 c_{AL}（只计算已溶解而未反应的部分，即与反应产物成化学平衡的部分）不为零。

在反应对 A 为 1 级，并且溶液中与 A 反应的另一物质的浓度基本上均匀一致，因而各点上逆反应的速率基本上均匀，则由表面更新模型导出的一级不可逆反应公式可修改而用于可逆反应[55]：

$$R=k_L(c_{Ai}-c_{AL})\sqrt{\left(1+\frac{D_A k_1}{k_L^2}\right)} \tag{83}$$

A 以外的物质浓度保持一致的判据是

$$(c_{Ai}-c_{AL})\sqrt{D_A k_1}\ll k_L c_{BL}/\nu \tag{84}$$

式(84)中的 c_{BL} 为反应物 B 在液相主体中的浓度，1molA 与 ν molB 起反应，或由 1molA 产生 ν 摩尔反应产物。

对于瞬时的可逆反应，Olander[56]曾提出吸收速率的解法，Danskwerts 在其所著书中对其结果加以引申为：若溶质 A 与反应物 B 的扩散系数相等，则

$$R_A=k_L(c_{Ai}^0-c_{AL}^0) \tag{85}$$

式中的 c_{Ai}^0 与 c_{AL}^0 分别为界面上与液相主体中 A 的总浓度，包括已反应的 A 与未反应的 A，即是说，传质速率的表示式与物理吸收相同，但是所用的推动力改为界面上与主体中 A 的总浓度之差。

(3) 其他　较为复杂的情况还有两种溶质同时进行反应的吸收，反应产物又再起反应的吸收等，详见专著及其中所引文献[47,48,57,58]。

8.3. 设计问题

8.3.1. 设备的选用

化学吸收设备的选用，要与所进行反应的快慢（指不可逆反应）结合起来考虑。快反应与瞬时反应都在液膜内进行，液相主体中并没有未经反应的溶质存在，因此设备

内存液量的大小并不重要，而两相的接触面要大。对此，填充塔、板式塔、文丘里管洗涤器等能满足要求。对于极慢反应，为了有利于它在液相主体中进行，设备内维持足够的持液量比提供相接触面积更为重要，鼓泡塔、鼓泡搅拌槽可满足这个要求。对于中间部分，即慢反应与中速反应，在液膜内与液相主体中都有进行，因此化学反应与扩散转移同样重要，要求设备的持液量与相接触面积都大，可满足要求的设备类型是搅拌槽、喷嘴反应器、板式塔等。

8.3.2. 根据化学吸收速率计算

在8.2.中所列的吸收速率公式是用液相传质系数 k_L 表示的，目的在于明确液相中化学反应的影响。若气相中只有纯溶质气体，则吸收时不存在气相阻力，这些公式可直接使用。各式中的 c_{Ai} 指界面上A的浓度，但这一情况下它是直接与气相中A的分压相平衡的。

若溶质气体只是气相的一部分，便要考虑溶质扩散到界面上所克服的气侧阻力，即 k_L 之外还要用到 k_G。

以液膜系数表示的化学吸收速率的公式是：

$$R_A=Ek_L(c_{Ai}-c_{AL}) \tag{86}$$

反应为不可逆时，式中的 $c_{AL}\doteq 0$。若用气膜系数表示，则化学吸收速率的公式与物理吸收速率的相同：

$$R_A=k_GP(y_{AG}-y_{Ai}) \tag{87}$$

若用总系数表示，则为：

$$R_A=K'_GP(y_A-y_{Ae}) \tag{88}$$

反应为不可逆时，式(88)中代表与液相主体中未反应的A相平衡的 $y_{Ae}\doteq 0$。式(88)中的 K'_G 为化学吸收用的气相总吸收系数，它与各膜吸收系数的关系为

$$\frac{1}{K'_G}=\frac{1}{k_G}+\frac{H'_e}{Ek_L} \tag{89}$$

它与物理吸收用的气相总吸收系数 k_G 的关系为

$$K'_G=\frac{1+F}{1+F/E}(K_G) \tag{90}$$

式中，

$$F=k_GH'_e/k_L \tag{91}$$

用气相总传质系数 K_G 计算填充塔填料层高度的公式是：

$$h=G_M\int_{y_2}^{y_1}\frac{(1-y)_{om}dy}{K_GaP(1-y)^2(y-y_e)[1+F/(1+F/E)]} \tag{92}$$

式(92)中的 y_{om} 为惰性气体在气相主体中的摩尔分率与在液相主体的平衡气相中的摩尔分率的对数平均值，即

$$y_{om}=\frac{(1-y)-(1-y_e)}{\ln\dfrac{(1-y)}{(1-y_e)}} \tag{93}$$

填料层高度亦可用化学吸收速率表示成

$$h=\frac{G_M}{a}\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{R_A} \tag{94}$$

上式只适用于低浓度。使用时先要根据塔内 y 值不同的若干截面上的情况，求出与各 y 对应的若干 R_A 值，以便进行图解积分。

8.3.3. 当作物理吸收计算

前段所述计算方法有时要遇到困难。除了化学反应机理复杂，增强因数难以确定外，计算时用到的物性数据、平衡常数、反应速率常数等也常常不齐全。工业中往往采用权宜办法，将化学吸收当作物理吸收计算。计算所用的公式是：

$$h=G'_M\int_{y_2}^{y_1}\frac{(1-y)_{om}dy}{K_GaP(1-y)^2(y-y_e)} \tag{95}$$

上式中的 K_Ga 必须是在相同条件下测得实际数据后按物理吸收公式整理出来的。这些条件中，除温度、压力、气液流速、设备类型而外，特别要紧的是溶质A与反应物B的浓度变化范围，反应产物所占的分量。

8.4. 应 用

以二氧化碳的化学吸收[59~62]为例，这是工业上最重要的吸收过程之一，其中所涉及的反应动力学一般来说比较简单，也已经研究得比较充分。

制氢、合成氨、处理天然气等过程中，都要分离出大量 CO_2。原料气中 CO_2 的分压为0.2～1.52MPa。天然气在管道中输送时，其中 CO_2 的浓度不应超过1%～2%。制 H_2 与合成 NH_3 时原料气中的 CO_2 要降到0.1%。这些分离一般都用化学吸收方法去作。不过，N_2 与 H_2 混合气送到合成反应装置时，其中总碳氧化物($CO+CO_2$)的含量要控制到 $10cm^3/m^3$ 以内，所以吸收之后还要经过甲烷化作最后的净制，即碳的氧化物与 H_2 进行气相催化反应，生成甲烷与水。

用于 CO_2 化学吸收的溶剂主要有：苛性碱溶液、碳酸盐溶液、乙醇胺溶液。

8.4.1. 用苛性碱溶液吸收 CO_2

在苛性碱，例如氢氧化钠溶液中吸收 CO_2 时，所起的反应是

$$CO_2+2OH^-\longrightarrow CO_3^{=}+H_2O$$

这是 CO_2 与 OH^- 之间的二级反应，化学计量比 ν 为2。如果溶液中2mol NaOH所吸收的 CO_2 不足1mol，则反应实际上是不可逆的。

由于溶液上方 CO_2 的平衡压力接近于零，不可能从

吸收得的溶液解吸出 CO_2 而将 NaOH 溶液再生，所以吸收剂只供一次性使用。然而，这种吸收剂可以使混合气中 CO_2 的分压降到非常低，因此，在用别的方法将混合气中大量 CO_2 分离出去之后，再用它来除掉残存下来的一点 CO_2（CO_2 分压 101Pa）。

工业过程中进行的反应为快反应，增强因数的数量级为 10 至 100，传质大体上属于液膜控制。

8.4.2. 用碳酸盐溶液吸收 CO_2

工业上使用碳酸钾而不用碳酸钠的溶液作吸收剂，原因是所形成的碳酸氢钾溶解度比较大，钾盐的浓度可以比较高。

当 CO_2 用碳酸钾溶液吸收时，反应物按化学计量比转变成碳酸氢根，但 CO_2 的局部反应速率却与 $[OH^-]$ 成正比，因而与 $[CO_3^=/HCO_3^-]$ 成正比，即主要反应是

$$CO_2+OH^- \rightleftharpoons HCO_3^-$$

反应是二级的，反应速率为

$$r=k_{OH}[OH^-]\{[CO_2]-[CO_2]_e\} \tag{96}$$

式中　r——反应速率，kmol/（m^3·s）；

k_{OH}——二级反应常数，m^3/（kmol·s）；

$[CO_2]$——界面上所溶解的 CO_2 的浓度，kmol/m^3；与界面上的气体 CO_2 达相平衡；

$[CO_2]_e$——液相主体中与 HCO_3^-、$CO_3^=$ 达于化学平衡的 CO_2 浓度，kmol/m^3。

反应常数与温度 T（K）的关系为

$$\lg k_{OH}=13635\frac{2895}{T} \tag{97}$$

k_{OH} 的值受溶液中离子强度的影响很大，可于上式右侧加 $0.08I_i$ 一项以作校正（用于 0～110℃），I_i 为离子强度，kg 离子/m^3。

吸收了 CO_2 的碳酸钾溶液中除含有 $CO_3^=$ 与 HCO_3^- 离子外，并有一定浓度的 OH^-。OH^- 离子的浓度由溶液中的离子反应平衡决定：

$$[OH]=\frac{K_W[CO_3^=]}{K_2[HCO_3^-]} \tag{98}$$

溶液达于化学平衡时，自由 CO_2 的浓度由下列关系决定：

$$[CO_2]_e=\frac{K_2[HCO_3^-]^2}{K_1[CO_3^=]} \tag{99}$$

式（98）与（99）中各平衡常数的值（在 20℃的无限稀溶液中）如下：

$$K_1=\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]}=4.16\times10^{-7}\text{kg 离子/m}^3$$

$$K_2=\frac{[H^+][CO_3^=]}{[HCO_3^-]}=4.2\times10^{-11}\text{kg 离子/m}^3$$

$$K_W=[H^+][OH^-]=0.68\times10^{-14}(\text{kg 离子/m}^3)^2$$

K_W/K_2 随温度而升高很快，根据式（98），若温度升高，$[OH^-]$ 将增大，根据式（96），反应常数亦增大。温度高时碳酸氢钾的溶解度也增大，可得到较浓的溶剂。因此，工业上用 K_2CO_3 溶液吸收 CO_2 多在比较高的温度（90～120℃）之下进行，称为热钾碱溶液吸收。反应属快反应。混合气中 CO_2 的分压不太高（0.2～0.3MPa）时，若溶液中 OH^- 的浓度改变不大，化学吸收速率可用下式表示。

$$R_A=(c_{CO_2,i}-c_{CO_2,L})\sqrt{k_L^2+D_Ak_{OH}c_{OH}} \tag{100}$$

式中的 $c_{CO_2,i}$，$c_{CO_2,L}$，c_{OH} 分别与式（96）中的 $[CO_2]$ $[CO_2]_e$，$[OH^-]$ 相同。

为了加速反应，可于溶液中加入催化剂，称为催化热钾碱吸收。常用的一种催化剂是亚砷酸盐，以亚砷酸钾（KH_2AsO_3）或溶于 K_2CO_3 溶液中的 As_2O_3 的形式加入。加入催化剂后，反应速率可用下式表示：

$$r=\{k_{OH}[OH^-]+k_{cat}[cat]\}\{[CO_2]-[CO_2]_e\} \tag{101}$$

式中　k_{cat}——催化剂的催化速率常数，m^3/（kmol·s）；

$[cat]$——催化剂的浓度，kmol/m^3；

其他与式（96）同。

20℃时，亚砷酸钾催化剂的 $k_{cat}=500m^3$/（kmol·s）。

若 HCO_3^- 与 $CO_3^=$ 的浓度在界面上与在主体中差别不很大，$[CO_2]_e$ 可视为基本上不变，则化学吸收速率可按一级反应而表示成：

$$R_A=(c_{CO_2,i}-c_{CO_2,L})\sqrt{k_L^2+D_A(k_{OH}c_{OH}+k_{cat}c_{cat})} \tag{102}$$

8.4.3. 用乙醇胺溶液吸收 CO_2

乙醇胺有许多种，工业上用得多的是一乙醇胺（简称 MEA，分子式 RNH_2，其中的 R 代表—CH_2CH_2OH）与二乙醇胺（简称 DEA，分子式 R_2NH）。CO_2 与乙醇胺的反应速率大致相当于与 OH^- 反应的速率，因此用乙醇胺吸收 CO_2 的吸收速率与用 NaOH 溶液的相近，比用碳酸钾溶液（不加催化剂）的为大。乙醇胺吸收 CO_2 后，溶液的 CO_2 平衡气压随温度而增加得很快，因此很易用加热方法将 CO_2 驱出而使溶剂再生。这是用 NaOH 溶液与用 K_2CO_3 溶液所作不到的。

以 DEA 为例，乙醇胺与 CO_2 的反应主要是

$$CO_2+2R_2NH \rightleftharpoons R_2NCOO^-+R_2NH_2^+$$

反应平衡常数在文献中常写成：

$$K_c=\frac{[CO_2][R_2NH]^2}{[R_2NCOO^-][R_2NH_2^+]} \tag{103}$$

20℃时 K_c 的值，对 DMA 为 2.3×10^{-4}kmol/m^3；对

MEA 则为 9.0×10^{-6}kmol/m³。

上述反应在未平衡时，向前进行的净速率为

$$r=r_f-r_r=k_{Am}[R_2NH]([CO_2]-[CO_2]_e)$$
$$=k_{Am}[R_2NH]([CO_2]-K_c[R_2NCOO^-][R_2NH_2^+]/[R_2NH]^2) \quad (104)$$

20℃时反应速率常数 k_{Am} 的值，对 DEA 为 1500m³/(kmol·s)；对 MEA则为 7600m³/(kmol·s)。

反应属于二级，但若在一定条件液相主体中 R_2NH、R_2NCOO^-与 R_2NH^+的局部浓度是均匀的，吸收速率可按假一级反应来决定：

$$R_A=(c_{CO_2,i}-c_{CO_2,L})\sqrt{k_L^2+D_Ak_{Am}c_{R_2NH}} \quad (105)$$

9. 解吸方法

9.1. 降 压

若吸收是在压力下进行的，可令溶液通入压力较低的容器，所溶解气体的一部分便放出。若溶液量大，压力降低得多，则将溶液通过水轮机或反转的水泵，还可回收一部分能量。降压可以分几次进行，以便在不同压力下分离不同种类的气体。这是使溶液中气体释放出来的最简单经济的方法，但若压力降得不多，则分离不彻底。

溶液解吸时，溶质气体的浓度在液相主体中大于液面处，溶质气体的平衡气压也是主体中大于液面，在一些情况下，甚至可能大于表面外气体的总压。例如，水可以吸收几 MPa 下的 CO_2 而达到饱和，然后令溶液上方的总压突然降到零，则与液相主体溶质浓度相平衡的溶质气压便比液面处的气体总压大得多，亦即溶液的过饱和程度很高，大量气泡便从液相主体涌向液面。等到溶质的平衡气压（若溶剂蒸气压力大，则还要加上这部分压力）等于液面以上的总压，气泡才消失。这之后溶质才靠扩散从主体转移到液面，这过程才是名符其实的解吸。

一次降压稳定后，释放出的气体与再生的溶剂便在新的总压下达到平衡。若在降压过程中与外界的热交换可忽略，这基本上就是个等焓过程（指不用水力机械回收能量的场合）。总压降到新的数值之后，溶质气体的释放量可用物料、焓衡算与平衡关系定出。若释放出的气体不止一种，或溶剂的气化量也大，计算便要用试差法，与绝热闪蒸计算同（见蒸馏）。

9.2. 惰性气体吹扫

这是与吸收刚好相反的解吸方法。优点是不用加热，也不用降压。缺点是所解吸得到的气体又被冲淡，只是溶剂得到再生。若采用水蒸汽作吹扫气体（相当于下段所述的提馏塔采用生蒸汽加热），而所解吸的气体又不溶于水，则将水冷凝亦可与气体分开。

解吸的计算完全根据吸收相同的原则。如图 21 所示（与图 8 相对照），OE 为平衡线；代表入塔溶液组成的 x_1、吹扫用气体组成的 Y_2（不含溶质则 $Y_2=0$）都在平衡线以下。若要求溶液解吸后的组成变成 x_2，要求所用的气液比，可自点 A（x_2，Y_2）向平衡线作切线 AB′，根据它的斜率定出气液比的最小值 $(V_M/L_M)_{min}$，增大 20%～100%作为实用的 V_M/L_M，这就是实际操作线 AB 的斜率。填充层高度或塔板数的计算，完全可以参考吸收塔所用的方法来作（5.2.，5.3.）。计算中某些值得注意之处，已在前面作了说明。

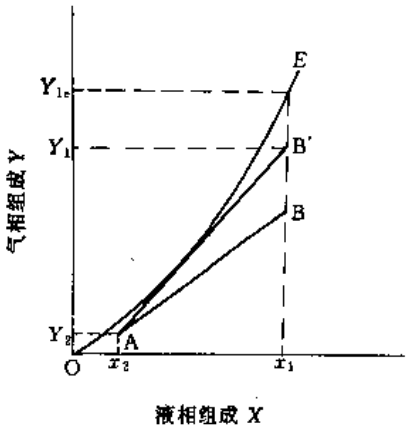


图 21 解吸塔的平衡线与操作线

9.3. 提 馏

于塔顶加入溶液，使其下降到塔底后被加热至沸，所产生的蒸汽可以代替前段所述的吹扫用气体。这种解吸塔相当于精馏塔的提馏段（见蒸馏），独立起来便叫提馏塔。提馏塔内最简单的体系只有溶质与溶剂两个组分，与解吸塔中还有惰性气体共三个组分不同，所以平衡线形状也有区别。图 22 所示的就是提馏塔的平衡曲线 OEF 与操作线 AB。若为板式塔，可以从操作线的端点 A 开始

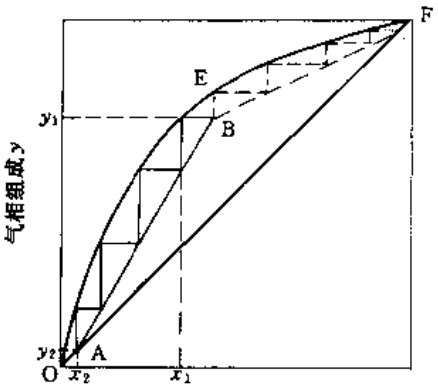


图 22 提馏塔的平衡线与操作线

向平衡线作梯级而求出理论板数。如图 22，从下数起第 1 级代表再沸器，以上各级为平衡级（理论板）。若干溶液入口以上再设若干理论板，并加一冷凝器产生回流，这个塔便成为正式的精馏塔，可以将溶质增浓到比 B 点处所代表的 y_1 值更高的浓度（C 点）。

用提馏塔可将溶质解吸得更为彻底，再生得的溶剂也比较纯，但能量（热）消耗也为各法之冠。

9.4. 化学吸收的解吸

化学吸收中使用过的溶剂，一般都希望能用解吸方法再生后重新使用。只有所涉及的反应是可逆的，解吸才有可能。解吸的方法一般采用提馏。若吸收是在压力下进行的，则第一步将是在减压罐内用闪蒸方法先解吸出一些蒸气压比较高易于除去的气体，也包括一部分主要的溶质气体。主要的分离是在填料塔或板式塔内进行的。塔底下有再沸器，通入直接蒸汽或间接蒸汽。要解吸的溶液自塔顶送入或塔顶以下几层板处送入（以防溶剂蒸气损失）。若只为再生溶剂而不回收溶质，也可以用惰性气体吹扫使溶液解吸。

解吸塔的设计因有化学反应而复杂化。传统方法是采用经验数据当作物理吸收处理，Kohl and Riesenfeld 书中有例[63]。按照原始理论采用增强因数来作的原则与方法，到 80 年代才开始有比较充分的研究[64~67]。

10. 工业应用

10.1. 制取溶液作产品或中间产品

有些产品是将气体直接吸收于液体中而制成的。例如：使氢与氯化合成氯化氢，再用水吸收成 31% 的溶液，便是盐酸。硫酸生产中反应得的三氧化硫，以用浓度为 98.5%～99% 的浓硫酸吸收效果最好，这样就先制成发烟硫酸，再用稀酸或水稀释成所需浓度的硫酸。由甲醇气相氧化而得的甲醛蒸气，要用水吸收成 37% 的溶液作为产品（商品名福尔马林），因为气态或液态甲醛都易聚合，难于贮存。

从化学反应器送出的物料，往往需进一步加工之后才成为最终产物。这些中间产物如果是气体，有时便用吸收或冷凝等方法先收集起来然后进入下一工序。例如，用空气对丙烯与氨进行催化氧化以制取丙烯腈时，从反应器送出的气体中还有由副反应得到的氰化氢、乙腈等，可先将它们全部用水吸收，所得溶液再用其他方法（蒸馏）分离出丙烯腈及其他副产物。又如，由正丁烷与空气反应制取丁二烯时，从反应器送出的混合气中只含 60% 左右的丁二烯，纯度远不足以作合成橡胶的原料。于是，将其送入以油作溶剂的吸收塔，然后从所得溶液解吸出丁二烯。如需用于聚合反应，此丁二烯还需进一步提纯到所含杂质只有百万分之几。

10.2. 分离混合气体

生产中所遇到的混合气体之中，有些组分是本生产系统的原料，有些组分则只能用于其他系统，有些气体的存在对后续工序还有不利影响：如稀释了原料浓度；对催化剂有毒；或对产品造成污染。废气中还会有些组分如直接排放到大气中会造成污染。吸收可将混合气中各组分按其溶解度的差别而加以分离。用吸收方法分离混合气体的情况按目的可分为下列几种。

（1）净制生产用气体　将混合气体中用不着的组分分离出去，取得一定纯净程度的气体以符合进一步加工的要求，一个很典型的事例是合成氨原料气的提纯。氨由氢与氮化合而成。氢可由天然气或轻油的转化气、煤或重油部分氧化而得的气体来提供。这些合成氨的原料气中，除氢与氮之外还有 CO_2、H_2S、CO 等不需要的成分。因原料气已处于压力之下（2～10MPa），脱除 CO_2 可用水或碳酸丙烯酯溶液作溶剂进行物理吸收使其浓度降到 1% 左右，所得溶液送到泄压罐中便解吸出 CO_2，可用于制尿素、碳酸钠等产品。为了将 CO_2 进一步脱除，再用碱液（NaOH，Na_2CO_3，K_2CO_3 等的溶液）或乙醇胺溶液进行化学吸收，可使其浓度再下降到 0.1% 左右。用这些溶剂吸收 CO_2 之时，H_2S 也被吸收干净，因为 H_2S 的含量比较少，在上述溶剂中的溶解度又比较大。用乙醇胺作溶剂时，它可通过加热溶液而再生，碱液则除热碳酸钾外，不再生。为了除去 CO（与 O_2），可用醋酸铜铵溶液作溶剂进行化学吸收，吸收后的溶液减压和加热即释出 CO。

（2）从气体混合物中回收有用物质　上段所述分离的目的主要是收取混合气中未被吸收的组分，这个组分得到提纯，所以称为净制。分离也有以收取溶液中被吸收组分为目的的，称为回收。例如，作燃料用的煤气、焦炉气中含有苯、甲苯等，在将其烧掉之前可用轻油将这些烃类物质吸收，然后用蒸馏方法将它们分离出来。又如，从醋酸纤维干燥设备所送出的气体中含有原先用作溶剂的蒸气（例如丙酮），必须用水加以吸收，然后从吸收得的溶液中将丙酮蒸馏出来，在生产中循环使用。

（3）净化废气　生产中所排出的废气中，有害物质的含量不能超过国家规定。吸收是从废气中分离出这些物质的重要方法之一。例如，锅炉烟道气中若含 SO_2 较多，就要将其净化以免污染大气。以前用碱液作吸收剂，后来改用石灰乳。此外，许多化工生产中所排出的废气，含有 Cl_2、NO_x、HCl、H_2S、HCN、HF、NH_3 等物质，也常用吸收方法移除后才排放到大气。这些物质的吸收剂常用可以大量取得的水，生成的溶液也稀，但作为废水排掉则要符合国家规定。有时也可以回收这些物质，如以硫酸吸收 NH_3 制成硫酸铵，对染料、制药行业中排放的 H_2S 可用蒽醌二磺酸钠的碳酸钠水溶液吸收，再从吸收

液中析出元素硫。

参考文献

[1] Astrata, G., Savage, D. W., Bisio, A., "Gas Treating with Chemical Solvents", p. 12-3～19, John Wiley and Sons Inc, New York, 1983.

[2] 化学工程手册编辑委员会主编,《化学工程手册》,第一版,第3卷第12篇,3-101～103页,化学工业出版社,北京,1989年。

[3] Green, D. W., Melloney, J. O. (eds), "Perry's Chemical Engineers Handbook", 6th ed., McGraw-Hill Inc. New York, 1984.

[4] 谢端绥,骥定一,苏元复编,《化学工艺算图》,第一册,化学工业出版社,北京,1982年。

[5] 涂晋林,吴志泉编著,《化学工业中的吸收操作》,12～41页,华东理工大学出版社,上海,1994年。

[6] 上海医药设计院编,《化工工艺设计手册》,化学工业出版社,北京,1986年。

[7] Reid, R. C., Prausnitz, J. H., Poling, R. E., "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill Inc., New York, 1987.

[8] Houghson, R. V., *Chem Eng*, **93**(8), 63(1986).

[9] Danskwerts, P. V., "Gas-Liquid Reactions", pp. 6～21, McGraw-Hill, Inc. New York, 1970.

[10] 张成芳编,《化学反应和反应器》,1～19页,化学工业出版社,北京,1985年。

[11] Witman, W. G., *Chem. Met. Eng* **29**, 147(1923).

[12] Kohl, A. L., Riesenfeld, F. C., "Gas Purification", 3rd ed., p48, 49, Gulf Publishing Co. Houston, 1979.

[13] 同[1], p. 241, 242.

[14] Porter, K. E., Sitthiosoth, S., Jenkins, J, P., *Tran. Inst. Chem. Engrs.* **69** PartA, 229(1991).

[15] Colburn, A. P., *Tran. Am. Inst. Chem. Engrs.* **35**, 211 (1939), *Ind. Eng. Chem.* **33**, 111(1941).

[16] Wiegand, J. H., *Tran. Am. Inst. Chem. Engrs*, **36**, 679 (1940).

[17] Sherwood, T. K., Pigford, R. L., Wilke, C. R., "Mass Transfer", p. 392～541, McGraw-Hill Inc., New York. 1975.

[18] Roussean, R. W. ed., "Handbook of Separation Processes Technology", 3rd ed., p. 340～404, John Wiley and Sons, Inc New York, 1987.

[19] 同[2], 12-51～60页。

[20] 同[2], 12-103～126页。

[21] 同[3], p. 18-31～45.

[22] 拉默著,张震旦译,《化学工业中的吸收操作》, p. 228～327,高等教育出版社,北京,1955年。

[23] 同[5], 284～415页。

[24] 麦本熙,化学工业与工程,**10**(1), 16(1993)。

[25] 拉姆著,刘凤志等译,《气体吸收》,化学工业出版社,北京,1985年。

[26] 同[9], pp206～237.

[27] Norman, W. S., "Absorption, Distillation and Cooling Towers", pp. 170～218, Longmans, London, 1961.

[28] Onda, K., Takenchi, H., Okumoto, Y., *J. Chem. Eng. Jpn.* **1**, 56(1968).

[29] 李锡源,谈遒,李阿娜,化工学报,(4), 375(1980)。

[30] 麦本熙,化学工程,(4), 1(1986)。

[31] Kremser, A., *Petrol. News*, **22**(21), 48(1930).

[32] Souder, M., Brown, G. G., *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 519 (1931); *Oil and Gas J.*, **31**(5), 34(1932).

[33] O'connel, H, E., *Tran. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **42**, 741 (1946).

[34] Znderweg, F. J., *Chem. Eng. Sci.*, *Review Article*, No. 9, **37**, 1441(1982).

[35] von Stocker, U., Wilke, C. R., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **16**(1)86, 94(1977).

[36] Borune, J. R., von Stocker, U., Coggan, G. C., *Ind. Eng. Chem, Proc. Des. Dev.*, **13**(2), 115, 124(1969).

[37] Treybal, R. E., *Ind. Eng. Chem.*, **61**(7), 36(1969).

[38] Feintch, H. M., Treybel, R. E., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **17**(4), 505(1976).

[39] 朱长乐,张荣贤,蒋耿民,王庆智,化工学报(3), 312 (1986)。

[40] Hitch, D. M., Rousseau, R. W., Ferrell, L. K., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **25**(3), 699(1986).

[41] Souder, M., Brown, G. G., *Ind. Eng. Chem.*, **24**(5), 519 (1932).

[42] Horton, G., Franklin, W. B., *Ind. Eng. Chem.*, **32**(10), 1384(1940).

[43] Edmister, W. C., *Ind. Eng. Chem.*, **35**(8), 837(1943).

[44] Owen, W. R., Maddox, R. N., *Ind. Eng. Chem.*, **60**(12), 14(1968).

[45] Sujata, A. D., *Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner*, **40**(12), 137(1961).

[46] Burningham, D. W., Otto, F. D., *Hydrocarbon Processing*, **45**(8), 155(1966).

[47] Charpentier, J. C., *Tran. Inst. Chem. Eng.*, **60**, 131 (1982).

[48] Charpentier, J, C., "Advance in Chemical Engineering", **11**, 1～133(1981).

[49] van Krevelen, D. W., Hoftizjer, P. J., *Chem. Eng. Pror.*, **44**, 529(1948).

[50] Hikita, H., Asai, S., *Int. Chem. Eng.*, **4**, 5(1964).

[51] Hatta, S., *Technol, Rept*, (Toboku Imp. Univ.) **10**. 119 (1932).

[52] 同[9], pp59～61, 125.

[53] Onda, K., Sada, E., *Chem. Eng. Sci.*, **25**. 253(1970).

[54] Danskwerts, P. V., Kennedy, A. M., *Tran. Inst. Chem. Eng.*, **32**, S49(1954).

[55] 同[9], p. 127.

[56] Olander. D. R., *AIChE, J.*, **6**, 233(1960).

[57] 同[9],pp96～150.
[58] 同[10],pp78～110.
[59] 同[12],pp29～109,148～298.
[60] 同[1],pp201～244,266～292.
[61] 同[9],pp238～263.
[62] Danskwerts, P. V., Sharma, M. M., *Chem. Engrs.*, CE244(Oct. 1966).
[63] 同[12],pp26～109.
[64] Astarita, G., Savage, D. W., *Chem. Eng. Sci.* **35**, 649 (1980).
[65] Savage, D. W., Astarita. G., Joshi, S., *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 1513(1980).
[66] Weiland, R. H., Rawal. M., Rice, P. G., *AIChE. J.*, **28**, 963(1982).
[67] Pandy, J. D., *Chem. Eng. Commun.*, **19**, 343(1983).

xi he xihuahewu

硒和硒化合物 Selenium and Selenium Compounds

杨英岁 北京有色金属研究总院

1. **硒** …… 110
1.1. 资源 …… 110
1.2. 性质 …… 110
1.2.1. 物理性质 …… 110
1.2.2. 化学性质 …… 112
1.3. 提取 …… 112
1.3.1. 从铜电解阳极泥中 …… 113
1.3.2. 从硫酸工业酸泥中 …… 114
1.3.3. 含硒废料回收 …… 114
1.4. 精炼 …… 115
1.4.1. 化学提纯 …… 115
1.4.2. 物理提纯 …… 115
2. **含硒合金** …… 115
2.1. 铁合金 …… 115
2.2. 铜合金 …… 115
2.3. 镍和钴合金 …… 115
2.4. 铅合金 …… 115
2.5. 镁合金 …… 116
3. **硒化合物** …… 116
3.1. 无机化合物 …… 116
3.1.1. 硒化物 …… 116
3.1.2. 硒化合物 …… 118
3.2. 有机化合物 …… 119
4. **标准与规格** …… 119
5. **分析方法** …… 119
5.1. 定性分析 …… 119
5.2. 定量分析 …… 120
5.2.1. 重量法 …… 120
5.2.2. 滴定法 …… 120
5.2.3. 分光光度法 …… 120
5.3. 痕量分析 …… 120
5.3.1. 杂质的分离与富集 …… 120
5.3.2. 高纯硒中痕量杂质分析方法实例 …… 120
6. **毒性、安全防护与环境保护** …… 120
6.1. 生理作用与毒性 …… 120
6.2. 致死剂量 …… 121
6.3. 安全防护 …… 121
6.4. 环境保护 …… 121
7. **包装与贮运** …… 121
7.1. 包装 …… 121
7.2. 贮运 …… 121
8. **经济概况** …… 122
9. **应用** …… 122
9.1. 电子工业 …… 123
9.1.1. 静电复印 …… 123
9.1.2. 红外光学元件 …… 123
9.1.3. 蓝色发光二极管和激光器 …… 123
9.2. 玻璃、陶瓷工业 …… 123
9.3. 化学工业 …… 123
9.4. 冶金工业 …… 124
9.5. 医疗与保健 …… 124
9.6. 其他 …… 124
参考文献 …… 124
基本参考文献 …… 126

硒[7782-49-2]，元素符号Se，属元素周期表ⅥA族元素，原子序数34，原子量78.96。在自然界，硒有6种稳定同位素，其中^{74}Se[13981-33-4]占0.87%，^{76}Se[13981-32-3]占9.02%，^{77}Se[14681-72-2]占7.58%，^{78}Se[14833-16-0]占23.52%，^{80}Se[14681-54-0]占49.82%，^{82}Se[14687-58-2]占9.19%。在自然界不存在天然放射性同位素，数十种放射性硒同位素均为核子反应产物，其中^{75}Se[14365-71-5]是γ放射源（半衰期120.4d），通常用于医疗诊断。

硒在地壳中的丰度为5×10^{-6}%（重量），已发现的

硒矿物有64种之多，它们多与重金属矿伴生，硒的提炼主要靠综合回收，主要原料有铜、铅、镍的电解阳极泥，硫酸生产中的酸泥和纸浆生产中的洗涤泥。硒整流器和复印机硒鼓等的二次回收也是提炼硒的来源。

1817年著名瑞典化学家 J. J. Berzelius 在研究黄铁矿制酸产生的红色酸泥时发现了硒，并以希腊月亮女神 Selene 命名，硒的英文名称 Selenium 即由此得来[1]。1873年 W. Smith 发现了硒的光电导效应，并首先实现了硒的商业应用[1]。硒是最早应用的元素半导体材料，曾广泛应用于整流器、检波器等电子元器件。直至目前，硒仍是硒化锌(ZnSe)[1315-09-9]、硒化铅(PbSe)[12069-00-0]等化合物半导体的组成成分，并在静电复印技术中用作硒鼓原料。此外，硒在冶金、化工、玻璃、颜料、橡胶、医药等方面均有应用。

硒有多种晶体变型。红硒属单斜晶系、灰硒(又称金属硒)属三方晶系[2]，此外还有无定形硒(或称非晶态硒、玻璃态硒)[2]。在常温下，最稳定的同素异形体是灰硒。硒是典型的稀散元素。

1. 硒

1.1. 资 源

硒在地壳中的丰度(或称克拉克值)在文献中报道的数值比较一致，1935年 A. E. Ферсман 给出的数值为 8×10^{-5}%(重量)，但最新的数据一致认为是 5×10^{-6}%(重量)。

硒多与重金属硫化矿伴生，自然界尚未发现有经济价值的单独硒矿床。硒可与16种元素生成天然化合物，它们是39种矿物的主要成分，还是另外37种矿物的次要成分，其中以硫化矿为主。较著名的硒矿物有硒铊银铜矿 $(CuTlAg)_2Se$ 和硒铅矿 (PbSe)。在重金属矿中硒大多以 Cu_2Se、Ag_2Se、PbSe、HgSe 等硒化物形式存在。在黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿和辉钼矿中，都不同程度地含有一定量的硒。

全世界硒的储量为 $(13.0\sim62.88)\times10^4$t，远景储量 1001.1×10^4t[3]。电解铜的阳极泥和铜硫化矿的冶炼烟尘是当前世界提炼硒的主要来源[4]。

中国的硒资源见表1。城门山铜矿中的硒储量甚丰，占全国储量的7.6%。

表1 中国的最佳含硒工业矿床

矿产类别	含量范围，%	产 地	品位，%
硅卡岩铜及铜镍矿	0.0009～0.01①	江西城门山	0.0014
多金属矿	0.0008～0.0065①	广东大宝山	0.0009
铅锌矿	0.0011～0.012①	江西东乡	0.0016
黄铁矿	0.0063①	甘肃子铁山	0.0063
钼矿	0.0001～0.0057	辽宁杨家仗子	0.0057
锡矿	0.011	广西贺县	0.011

① 已开发利用。

1.2. 性 质

1.2.1. 物理性质

(1) 晶体结构 硒的晶体结构比较复杂，通常认为有三种同素异形体：灰硒、红硒和无定形硒，三者的部分物理性质列于表2。

表2 三种硒的物理性质对比[5]

晶型	颜色	密度 g/cm³	熔点，℃	沸点，℃
三方	黑灰色	4.81	217	684
单斜	红色	4.50	170～180℃(相变转为三方晶形)	684.8
无定形	红色	4.26	60～80℃(相变转为三方晶形)	684.8
玻璃态	黑色	4.28		

对于两种晶体硒，其晶格参数也有不完全相同的数据，列于表3。在文献中有时见到六角硒的叫法，由于六角硒在晶体结构中归属于三方晶系，所以表中概称之为三方硒。从表中可以看出，即使同一晶型的硒，其晶格参数也不一致，显然与样品制备条件有关。两种晶体硒中，以灰硒最为稳定，它存在于熔点以下的整个温度区间。无定形硒有红色粉末状、黑色玻璃状和胶体状等多种形态。三种形态的转化温度在文献中的数据也不尽一致，这是由于晶型转变本身也是一个过程，在不同温度转变速度也不相同之故。为了讲清硒的晶体形态，本文只采用灰硒(又称金属硒)、红硒(又称单斜硒)和无定形硒的名称，而不采用 α-Se、β-Se 和 γ-Se 的叫法，以免引起混乱。有关硒的形态的详细知识，请参阅基本参考文献2。灰硒是硒的最稳定晶态，图1、图2分别示出其晶体外形和晶格。

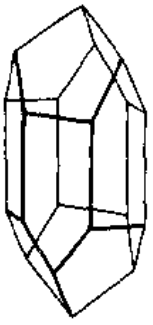


图1 灰硒晶体外形

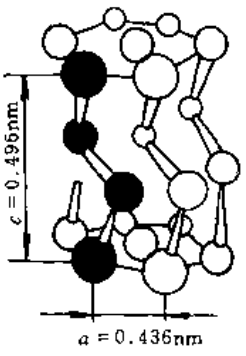


图2 灰硒的晶格

将硒加热至220℃以上，然后迅速冷却即可获得玻璃态硒，玻璃态硒在室温下相当稳定。在28℃玻璃态硒开始转化成单斜硒，在43℃开始转化成三方硒。

表 3　两种晶体硒的晶格参数

晶　形	晶格参数，nm				$a:b:c$
	a	b	c	a 角	
单斜 α-Se	0.8992	0.8980	1.150	90°57′	1 : 1 : 1.281
	0.8992	0.8973	1.152	91°34′	1.002 : 1 : 1.284
	1.477±0.070	0.8973	1.4464	104°2′	1.645 : 1 : 1.610
	1.477±0.080	0.899	1.462	104°38′	1.640 : 1 : 1.629
单斜 β-Se	1.274	0.804	0.925	93°4′	1.586 : 1 : 1.56
					空间群 D_4^1-$C3_12$（或 D_4^2-$C3_22$）
三方 γ-Se	0.435442①		0.494955①		
	0.4360②		0.4962②		
	0.4997③		0.4944③		

① 升华的纯晶体硒。
② 升华的针状晶体。
③ 纯硒。

单斜硒为红色针状晶体，也可以是暗红色透明晶体。

将红硒或玻璃态硒加热至 210～217℃，或熔融硒冷却至 180℃并长时间维持此温度即可获得灰硒。

硒可看作一种聚合物形态，因生成条件不同，可形成位于不同平面，以各种取向排列的螺旋体、环状体或链状体。研究发现，甚至在熔融态的硒中，除 Se_8 环以外还可观察到由 1000 多个分子组成的链状环。

硒分子由 8 个原子组成，可写为 Se_8。在气相中因温度、压力不同，硒可有 Se_2[12185-17-0]、Se_5[12597-28-3]、Se_6[12597-30-7]、Se_7[12597-32-9]和 Se_8[13494-81-0]等各种形态。在 900℃时气体分子以 Se_2 为主；在 2000℃以上硒蒸气均由单原子 Se 组成。硒的饱和蒸气压与温度的关系可用下式表达[6]。

$$\lg p = 7.2355 - 5010.7/T$$

（2）电学性质　硒是最早发现的元素半导体材料，也是应用最早的半导体材料。硒是 p 型半导体，受主能级距满带顶 0.15eV；对多晶硒还有另一个 0.27ev 的缺陷能级。因纯度不同，其载流子浓度在 10^{14}～$10^{16}cm^{-3}$之间。硒的电阻率 ρ 随温度变化的曲线见图 3。曲线 1 有一个最小值，右边的上升曲线代表杂质导电，左边的下降曲线代表本征导电。

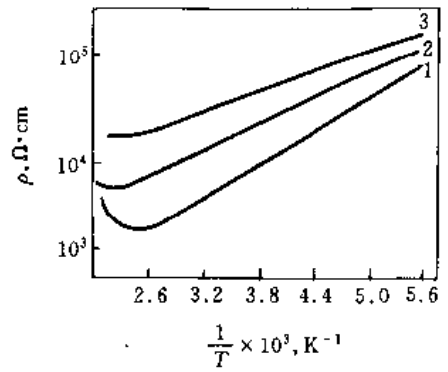


图 3　ρ-$1/T$ 曲线[7]
1—纯硒；2—含碲 0.018%；3—含碲 0.045%

图 4 用半对数坐标表示纯硒（多晶）的电导率与温度（$1/T$）之间的关系，在三个不同温区间可明显看出导电机制的转换。

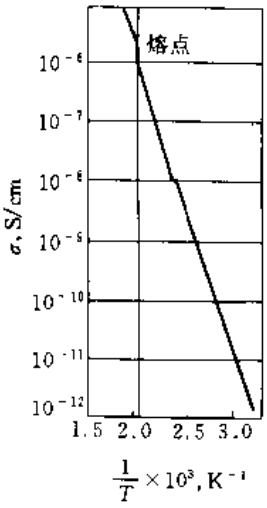


图 4　纯硒（多晶）电导率与温度的关系[8]

工业纯硒（98.5%）的电导率约为 10^{-5}S/cm，经严格提纯的多晶硒样品，其电导率在室温可达 10^{-12}S/cm。因纯度和热处理条件不同，硒的能隙 E_g=1.2～1.6eV。20℃时硒的空穴迁移率约 $1cm^2/(V\cdot s)$[8]。硒的电导率对光敏感，因此曾广泛用作光敏电阻或光生伏打电池。硒的光电导与暗电导的比值可达数百，图 5 示出灰硒薄膜的光敏特性。作为半导体材料，硒具有优良的整流特性，在本世纪前半期曾广泛用于整流器。硒的优良的光敏特性是使它成为复印机硒鼓原料的重要原因。

（3）其他　在对硒的晶体结构和电学性质作重点介绍之后，现将其他物理性质列于表 4。

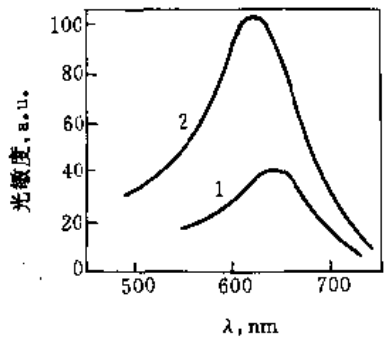


图5 灰硒光敏度的光谱分布[8]
1—22℃；2—170℃

表4 硒的部分物理参数[6]

性 质	数 值
熔融热，J/mol	6.224
蒸发热，J/mol	95.90
比热容，J/(g·K)	
灰硒	24.52
玻璃态硒	25.627
液态硒	29.288
热导率，W/(m·K)	248.1
热膨胀系数，K^{-1}	$(3.24\sim7.5)\times10^{-5}$（因晶型不同而异）
粘度，mPa·s	
220℃	221
360℃	70
硒熔体密度（490K），g/cm^3	3.975
标准还原电势，V	
$Se+2e\longrightarrow Se^{2-}$	−0.78
$Se+2H^++2e\longrightarrow H_2Se(aq)$	−0.36
表面张力（液态），mN/m	
220℃	105.5
310℃	95.2
电负性（鲍林制）	2.4
莫氏硬度	2

1.2.2. 化学性质

硒的原子外壳构型是 $4s^24p^4$，在化学反应中表现出的化合价有−2，如 Na_2Se [1313-85-5]；−1，如 Na_2Se_2 [39775-49-0]；0，如 Se_8；+1，如 Se_2Cl_2 [10025-68-0]；+2，如 $SeCl_2$ [14457-70-6]；+4，如 Na_2SeO_3 [10102-18-8] 和+6，如 Na_2SeO_4 [13410-01-0][6]。此外，还发现有硒的负离子存在，如 Se^-、Se_2^-、Se_3^- 和 Se_4^- 等，据认为可能是较复杂的不稳定分子型硒离子的分解产物。

硒经常表现出的化合价有−2、+4和+6三种价态，最稳定的是正四价硒。硒可与氢、氧、卤素、硫及大多数金属直接化合。硒与活泼金属生成离子型硒化物，而与大多数其他元素生成共价键型化合物；共价半径等于0.115nm，电子亲合力为−4.6eV[6]。

晶体硒甚至在150℃也不与水反应，而无定形硒则在100℃以下就缓慢与水作用，生成亚硒酸。水溶液可

$$3Se+3H_2O\longrightarrow H_2SeO_3+2H_2Se$$

显示荧光。硒略微溶于碱性溶液，与NaOH、KOH或NH_4OH（对后者需加温）反应如下式：

$$3Se+6OH^-\longrightarrow 2Se^{2-}+SeO_3^{2-}+3H_2O$$

Se^{2-}与Se^{4+}可相互反应生成红色胶体状硒。硒溶于硝酸、浓硫酸，但不溶于盐酸和稀硫酸。硒不溶于二硫化碳。

硒不与氟化氢或氯化氢作用，但可令碘化氢分解生成硒化氢 [7783-07-5] 并释放出碘[6]。硒可被臭氧氧化，也可被碱金属的重铬酸盐、高锰酸盐、氯酸盐和过氯酸钙的溶液氧化。硒可与硫或碲以任意比例混合，生成连续固溶体[6]。

硒有多种放射性同位素，其主要者列入表5。

表5 硒的部分放射性同位素[9]

同位素	半衰期	CAS登录号
^{69}Se	27.3s	[36819-33-7]
^{70}Se	44min	[19869-93-3]
^{71}Se	4.9min	[19869-92-2]
^{72}Se	8.4d	[14809-46-2]
^{73}Se	7.1h	[15422-57-8]
^{75}Se	120d	[14265-71-5]
^{79}Se	$\leqslant6.5\times10^4a$	[15758-45-9]
^{81}Se	18min	[15422-58-9]
^{83}Se	22.5min	[14687-60-6]
^{84}Se	3.3min	[22108-13-0]
^{85}Se	39s	[29675-36-3]
^{86}Se	16.7s	[36819-34-8]
^{87}Se	5.6s	[21245-25-0]
^{88}Se	1.52s	[26842-17-1]
^{89}Se	0.41s	[32587-24-9]

1.3. 提 取

在氧化焙烧过程中，铜精矿中的硒有20%～30%进入烟尘。利用焙烧烟气制造硫酸时，硒在洗涤泥中富集。在焙砂中残留70%～75%的初始硒。在反射炉中熔炼时，焙砂中60%～80%的硒进入冰铜，在25%的冰铜中硒含量可达100g/t。在吹炼法制铜时，冰铜中60%～90%的硒进入粗铜。因此，从精矿到粗铜的整个环节，精矿中的硒可有25%～50%提取出来。在电解精炼铜时，硒百分之百地进入阳极泥。一些厂家阳极泥的典型分析数据见表6。硫酸生产中产生的酸泥成分见表7。从表6、

表 6　铜阳极泥的组分分析[10]

元素，%									厂家（所属国家）
Cu	Ag①	Au①	Se	Te	As	Sb	Ni	Co	
40	93555	12758	21	1	0.8	1.5	0.5	0.02	Boliden Aktiebolag in Ronnckar（瑞典）
37.3	153990	10830	20.54	2.97	0.57	0.48	0.17		Canadian Copper Refiners，Ltd.（加拿大）
45.8	105335	19760	28.42	3.83	0.33	0.81	0.23		Noranda Mires，Ltd.（加拿大）
13.77	62852	16358	2.96	2.58	4.05	8.34	0.49		Electrolytic Smelting and Refining Company of Australia Pty（澳大利亚）
66.23	9412	1729	3.28	痕量	0.70	0.05	0.05		澳大利亚
11.02	73380	4535	4.33		0.70	0.04	45.2		Outokumpu Oy（芬兰）
43.55	51455	380	12.64	1.06	0.29	0.06	0.27	0.09	罗德西亚
29.27	10700	9275	5.60	2.49	1.41	5.54	2.19		日本

① 表中数单位是 g/t。

表 7　前苏联硫酸工业酸泥成分[10]

元素，%								厂家
Se	Te	As	Sb	Pb	S	Tl	Ge	
6～16	5～10	12～38	3～5	1.4～5	15～22	0.025	0.002	索里卡姆斯克
9～21	7～12	11～42		4～45	15～20	0.02～0.08	痕量	阿尔汉戈尔斯克
20～52	3～14	19～33	1.5～3	2～3	1～1.5	0.0045～0.007	0.002	切尔尼科夫斯克
0～42	1～18	5～32	0.2	4～6	1～1.5	0.001	0.002	苏姆斯克
3～6	0～0.2	0～0.2	0.2～0.3	8～10	2～3	0.004	痕量	沃斯克列先斯克
18～22	0.5～1.0	0.5～0.8	10～12	10～12		无	痕量	康斯坦丁诺夫斯克

表 7 看出，不同厂家由于原料来源不同、生产工艺不同，因而其阳极泥或酸泥的成分也不尽相同。硒提取工艺流程的选择既要考虑到有价元素（至少要考虑到 Cu、Ag、Au、Se、Te 5 种元素）的全面回收，又要考虑到原料特点和生产成本，因而各生产厂家的流程各有特色。现仅介绍应用最广的两种方法，在基本参考文献 1 和 2 中有更全面的介绍。

1.3.1.　从铜电解阳极泥中

（1）硫酸化焙烧法　目前全世界 50%的阳极泥均采用此法回收硒、碲或对此法略加改进。此法特点是：a. 在第一步就回收了硒，硒的回收率超过 93%，碲回收率也达 70%～85%；b. 工艺简单、经济；c. 可综合回收贵金属和重金属，其流程见图 6。

具体工艺过程如下：向含 Se、Te 的铜、铅或镍阳极泥配入料重 100%～110%的硫酸，投入回转窑。在 250～530℃下焙烧 4～5h，此时 95%以上的 SeO_2 挥发，SeO_2 立即与水作用生成 H_2SeO_3。生成的 H_2SeO_3，在＜70℃下为本过程产生的 SO_2 所还原，即可得到纯度为 95%～98%的单体硒，硒回收率≥93%。单体硒在 800℃左右蒸馏得到纯度为 99.5%的纯硒，再进一步提纯可获得 99.992%的高纯硒，其反应式可表达如下：

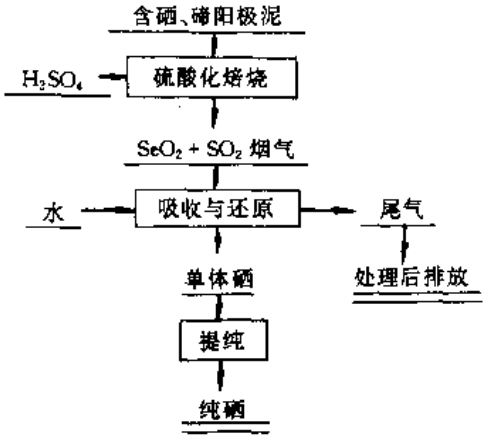


图 6　硫酸化焙烧法提取硒流程图[11～13]

$$Se+2H_2SO_4 \longrightarrow SeO_2+2SO_2+2H_2O \quad (1)$$

$$2MeSe+6H_2SO_4 \longrightarrow 2MeSO_4+2SeO_2+3SO_2+\frac{1}{2}S_2+6H_2O \quad (2)$$

$$Me_2Se+4H_2SO_4 \longrightarrow Me_2SO_4+SeO_2+3SO_2+4H_2O \quad (3)$$

$$SeO_2+H_2O \longrightarrow H_2SeO_3 \quad (4)$$

$$H_2SeO_3+2SO_2+H_2O \longrightarrow Se\downarrow+2H_2SO_4 \quad (5)$$

式（2）、（3）中的 Me＝Cu、Ag、Au、Pb……。由于 SO_2 可能带来大气污染，因而一些厂家更倾向于以铜的湿法硫酸化处理，继之以无酸脱硒的办法取代硫酸化焙烧。

（2）苏打法 此法的优越性如下：a. 在第一道工序就回收贵金属，因而贵金属回收率高；b. 易于获得高品质的硒；c. 可综合回收铜等有价金属；d. 苏打可回收，且设备无需防腐酸衬。其流程见图7。具体工艺过程是将

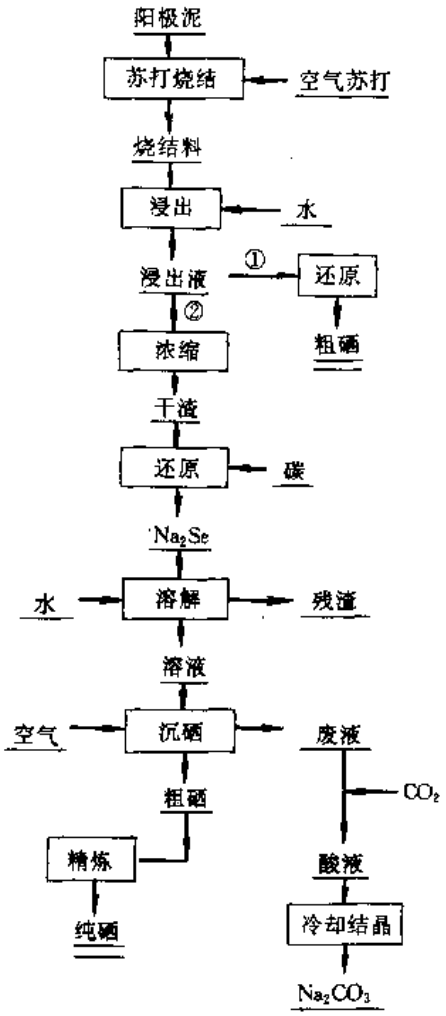


图7 苏打法提取硒工艺流程图[11,13,14]

含 Se、Te、Au、Ag 的铜、铅或镍阳极泥，经脱铜后，首先与苏打烧结（450℃以下配入 Na_2CO_3 后鼓风烧结），料中硒转为相应的 Na_2SeO_3 或 Na_2SeO_4，经水浸后，从浸出液可按①法转入 HCl 后，用 $FeSO_4$ 将 Se^{6+} 还原为 Se^{4+} 后，通入 SO_2 沉出硒；亦可按②法（①法和②法见图7）将其浓缩得干渣，于625℃下加碳还原得 Na_2Se，经溶解后通入空气并沉出粗硒；向沉硒废液通入 CO_2，冷却结晶后得 Na_2CO_3，返回苏打烧结用。其反应过程可表达如下：

$$Se+Na_2CO_3+O_2 \longrightarrow Na_2SeO_3+CO_2 \quad (6)$$

$$Se+Na_2CO_3+\frac{3}{2}O_2 \longrightarrow Na_2SeO_4+CO_2 \quad (7)$$

$$SeO_4^{2-}+2HCl \longrightarrow SeO_3^{2-}+Cl_2+H_2O \quad (8)$$

$$3H_2SeO_4+6HCl+6FeSO_4 \longrightarrow 3H_2SeO_3+2FeCl_3+2Fe_2(SO_4)_3+3H_2O \quad (9)$$

式（9）中的 H_2SeO_3 可按式（5）通入 SO_2 沉硒，亦可如下式进行：

$$Na_2SeO_3+3C \xrightarrow{625℃} Na_2Se+3CO \quad (10)$$

$$Na_2Se+\frac{1}{2}O_2+H_2O \longrightarrow 2NaOH+Se \quad (11)$$

用此法硒的回收率可达95%以上，但此法对含碲量较高的阳极泥不适用，因为 Se 和 Te 的化学行为很近似，高碲原料对制备高纯硒是不利的。

1.3.2. 从硫酸工业酸泥中[14]

当以天然硫或黄铁矿制取硫酸时，原料中的硒以单体硒或二氧化硒形式随二氧化硫进入烟气。烟气进入洗涤塔，硒随烟尘一起沉降，生成含硒酸泥。部分硒在随后的电收尘装置中被回收。

含硒酸泥因原料来源不同，其含硒量在很大范围内波动（1.5%～60%），为使回收工艺条件稳定，通常要进行配料，使含硒量在10%～12%之间。配料后进行氧化焙烧，反应如下：

$$Se+O_2 \longrightarrow SeO_2 \quad (12)$$

$$Te+O_2 \longrightarrow TeO_2 \quad (13)$$

$$S+O_2 \longrightarrow SO_2 \quad (14)$$

$$SeO_2+H_2O \longrightarrow H_2SeO_3 \quad (15)$$

生成的 H_2SeO_3 被 SO_2 还原，生成粗硒。

$$H_2SeO_3+2SO_2+H_2O \longrightarrow Se+2H_2SO_4 \quad (16)$$

为保证还原反应充分进行，必须使温度保持在70℃以上。

1.3.3. 含硒废料回收

现代工业产生大量含硒废料，其中包括半导体工业的切、磨、抛工艺废料，废旧整流器和废旧复印机硒鼓及光电摄影用的硒干板等。从这些废料中回收硒既可节约硒资源，而且还可避免对环境造成污染。美国每年大约出口含硒废料200t之多，据估计每年从含硒废料中回收硒达100t[16]。含硒废料可用锤式粉碎法、喷丸法或高压水喷射法剥离[16]，再以亚硫酸钠、硫化钠水溶液，聚硫化物、熔融苛性钠熔盐 NaOH-NaCl 或其他溶剂溶解。还可用二烃基乙二酸盐或三甲基六亚甲基胂的聚乙二醇溶液或月桂硫醇剥离或松动硒膜[16,17]。反电极中的锡、铋、镉和金属铝衬底可同时予以回收。

1.4. 精　炼

用一般冶金方法提取的硒。其纯度在95%～98%之间，粗硒经精馏后的纯度可达99.5%，是为商品硒[6]。为满足高科技需要，有时需要有4N高纯硒（含硒99.99%）甚至5N～6N超纯硒（含硒99.999%～99.9999%），因此要进一步提纯。

1.4.1. 化学提纯

(1) 亚硫酸钠法[16]　基本原理是利用硒在亚硫酸钠中溶解生成硒亚硫酸钠 [25468-09-1]，Na_2SeSO_3 的特性，反应式如下：

$$Na_2SO_3+Se \rightleftharpoons Na_2SeSO_3 \qquad (17)$$

式(17)是一个可逆反应，提高温度反应向右进行，提高亚硫酸钠浓度可取得相同效果。通过多次反复溶解-析出过程，即可达到提纯的目的。具体工艺如下：将粗硒投入煮沸的亚硫酸钠溶液，沸腾维持2h，硒全部溶解。热溶液过滤除去固体杂质后，令溶液冷却并析出硒。析出的硒与溶液分离，溶液可重复用于硒溶解，析出的硒则用热水清洗，除去附着的亚硫酸盐，然后在100～110℃干燥。溶解-析出过程可多次重复，直至纯度达到要求为止。提纯后的硒，再经蒸馏，最终纯度可达99.992%。

(2) 干式亚硫酸钠法[18]　当制备无碲硒时，采用此法（含碲≤0.0001%）。潮湿的硒粉在550～650℃下焙烧，硒被氧化成二氧化硒。升华出的二氧化硒以加热到500℃的固体苏打吸收，碲则留于残渣中。饱和了二氧化硒的苏打以碳或氢还原，产物用热至60～80℃的热水浸出。滤液以空气鼓吹，纯硒即可析出。

(3) 氢化法[19]　将工业硒熔化，以氢从熔体中鼓泡。提纯在石英器皿中进行，第一步在550℃吹氢，大多数杂质随氢挥发；杂质挥发后，将温度升至650℃，此时生成硒化氢。生成的硒化氢通过加热至1000℃的石英管，75%的硒化氢热解产生硒沉积。氢化法可使硒中杂质降至原有的10^{-4}～10^{-5}。此法的缺点是硒化氢是剧毒品，要求严格操作，确保安全。

此外还有多种化学提纯法。

1.4.2. 物理提纯

(1) 蒸馏法　由于硒的蒸气压很高，易于挥发，因而蒸馏法可易于除去Cu、Ag、Fe、Pb、Bi等重金属杂质，但对Te、As、S等杂质则不易除去。实践表明，一次蒸馏仅能使硒中的砷从0.1%降至0.02%；再次蒸馏可使砷降至0.005%，继续蒸馏则除砷效果不明显。蒸馏前预先以0.5～1mol/L浓度的NaOH或Na_2CO_3对硒粉进行处理，有助于除去硒中的砷。

(2) 区熔精炼[20,21]　区熔是制备高纯物质的有效手段之一，但硒的区熔由于其结晶中心的数目与熔区移动速度有关而带来某些困难。随着温度升高，在90℃成核中心数目达到最大值，温度继续升高则造成成核中心的减少。晶体生长速度在150℃达到最大，在190℃晶体生长速度接近于零；超过200℃时，生长速度再次上升。由于这一规律，为了保证区熔正常进行，装料舟整体必须保持130～210℃，而熔区温度则要略高于220℃，熔区移动速度可以达到40mm/h。区熔时，Fe、Cd、Co、Sn、Cu、Ag、Pb、Na、Bi、Mg、Hg、Si、Ni、Sb等杂质赶向尾端，而S、Te等则留在头部。区熔5～10遍，即可将硒纯度提至99.998%。最难清除的杂质是Cu、Te、Ag、Pb、B、Si等，其最终含量不会低于10^{-4}%。

(3) 吸附法[22,23]　将粗硒或二氧化硒溶解生成H_2SeO_3和SeO_3^{2-}，通过离子交换将杂质除去，提纯的H_2SeO_3以SO_2还原获得纯硒。例如，2kg SeO_2，以13L水溶解，加入NaCl 0.06kg/L水，放置一周后用阳离子树脂Zeollex-SB，Dowex-1（Amberlite IR-120）处理后，以SO_2还原，沉下的硒以盐酸清洗。

2. 含硒合金

2.1. 铁合金

向钢中添加少量硒可降低钢水的表面张力，其效果优于S、N、O、P及C。硒可减缓N的吸收，从而改进钢的抗冲击力。硒在钢中起脱氧剂及晶粒细化作用。硒可改进钢的锻造性能。硒还可减少高合金钢中的针孔形成，硒可改进碳钢、合金钢的加工性能。添加0.1%（重量）的硒可提高硅钢片的导磁率并降低磁能损耗。

2.2. 铜合金

添加0.25%～1%（重量）的硒可改进铜的加工性能，效果优于加S、Te、Bi，而且基本不影响铜的强度，但延展性和导电性能略有降低，不会带来热脆性或冷脆性。铜中掺硒，生成Cu-$CuSe_2$共晶体，从而起到消除加工过程中产生的缺口敏感作用。掺硒不影响铜的钎焊特性，但会降低它的可焊性。

2.3. 镍和钴合金

硒可改进镍铁和镍钴合金的加工性能，不会造成热脆性。添加0.4%～0.5%（重量）的硒可提高Co-Fe-Ti永磁合金的矫顽力。

2.4. 铅合金

硒可提高低锑合金（0.5%～3.5%（重量）Sb）的再结晶温度，改善其铸造和机械性能。由掺硒低锑合金制成的铅板，用于汽车蓄电池对气体逸出和自放电较易承受。

2.5. 镁合金

向镁合金中添加硒可提高其在海水中的抗腐蚀能力。

3. 硒化合物

3.1. 无机化合物

硒与同处周期表ⅥA族的硫、碲性质很接近，它们生成的无机化合物和有机化合物性质也很接近。硒最重要的无机化合物有硒化物、卤化物、氧化物和含氧酸。硒化物、硫化物、碲化物统称为硫属化物(chalcogenides)，硫属化物是一大类有特殊应用的材料。部分硒化合物的重要性质列入表8。

3.1.1. 硒化物

硒无机化合物中非常重要的一类物质，它们中很多具有半导体特性，在固体电子学和红外技术中有重要应用。重金属和贵金属的硒化物是硒在硫化矿中的主要赋存形式，是提取硒的主要原料。

(1) ⅡB族元素的硒化物 ZnSe、CdSe、HgSe是Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体中的重要成员，它们的重要性质列入表9。

Zn、Cd、Hg的硒化物本身就是优良的半导体材料，它们还可以彼此或和其他Ⅱ-Ⅵ族化合物生成固溶体，从而产生一些新的特性；它们可以单晶形式被使用，也可以制成薄膜用于功能器件。由于Ⅱ-Ⅵ族化合物都有很高的饱和蒸气压，因而生长单晶时必须使用高压单晶炉或利用垂直布里支曼法。这些化合物的薄膜，则可采用外延技术，如MOCVD、MBE等现代化薄膜生长技术。

硒化锌与硫化锌一样是8～12μm远红外光学系统的窗口材料[24,25]，可用作大功率CO_2激光器的窗口。硒化锌还可用于制造蓝色激光二极管和蓝色发光二极管[26,27]。硒化锌可与硫化锌[1314-98-3]、碲化锌[1315-11-3]组成固溶体薄膜材料，在固体发光技术中有重要应用，见表10。表中$ZnSe_{0.1}S_{0.9}$等固溶体的通式可写成$ZnSe_xS_{1-x}$，式中$0\leqslant x\leqslant 1$，$ZnSe_xS_{1-x}$等的许多物理性能与x值有关，其能隙值也是x的函数，因此x值也就决定了材料的发光波长与吸收性能。

硒化镉可用作光敏阳极[34,35]、双稳态开关[36]、γ-探测器[37]、红外元器件[38,39]、非线性光学材料[40]、光传感器[41]、薄膜晶体管[42]等。它还可与硫化镉[1306-23-6]、碲化镉[1306-25-8]等生成固溶体薄膜，应用情况见表11。

(2) ⅢA族元素的硒化物[51] 这类化合物比较复杂，概括起来有三个特点。a. 它们都生成两种或两种以上的不同化学组成的硒化物，即A_2B_3和AB(A是ⅢA族元素，B是ⅥA族元素)等，它们的结晶特点不同，物理性质也不同，b. 它们都表现有同质异构现象。c. 这类

表8 一些无机硒化合物的物理性质[6]

名 称	CAS登录号	分子式	分子量	密度,g/cm³	熔点,℃	沸点,℃
硒化氢	[7783-07-5]	H_2Se	80.98	3.664g/L(g)	−60.4	−41.5
二硒化碳	[506-80-9]	CSe_2			−40～−45	125
氯化硒	[10025-68-0]	Se_2Cl_2	228.83	2.77(25℃)	−85	130℃分解
溴化硒	[7789-52-8]	Se_2Br_2	317.73	3.604(15℃)		227℃分解
二氯化硒	[14457-70-6]	$SeCl_2$				
四氟化硒	[13465-66-2]	SeF_4	154.95		−13.8	>100
四氯化硒	[10026-03-6]	$SeCl_4$	220.77	3.78～3.85	205℃升华	288℃分解
四溴化硒	[7789-65-3]	$SeBr_4$	398.58		75℃分解	
六氟化硒	[7783-79-1]	SeF_6	192.95	3.28g/L(−28℃)	39℃升华	−34.5
二氧化硒	[7446-08-4]	SeO_2	110.96	3.95(15℃)	340～350℃升华	
三氧化硒	[13768-86-0]	SeO_3	126.96	3.6	118	180℃分解
亚硒酸	[7783-00-8]	H_2SeO_3	128.97	3.004(15℃)	70℃分解	
硒酸	[7783-08-6]	H_2SeO_4	144.97	3.004(15℃)	58	260℃分解
二氟氧化硒	[7783-43-9]	$SeOF_2$	132.96	2.67	4.6	125～126
二氟二氧化硒	[14984-81-7]	SeO_2F_2			−99.5	−8.4
六氟氧化硒	[27218-12-8]	$SeOF_6$			−54	−29
二氯氧化硒	[7791-23-3]	$SeOCl_2$	165.87	2.42(22℃)	10.8	177.6
二溴氧化硒	[7789-51-7]	$SeOBr_2$	254.77	3.38(50℃)	41.7	217

化合物均具半导体特性。以镓的硒化物为例，它生成 Ga_2Se_3 和 GaSe 两种硒化物，其物理性质分别列入表 12。

表 9　锌、镉、汞的硒化物部分性质

分子式	晶体结构	能隙 eV	透射波长 μm	CAS 登录号
ZnSe	闪锌矿型 $a=0.5661$nm	2.62	0.5～22	[1315-09-9]
CdSe	闪锌矿型 $a=0.6052$nm	2.74	25	[1306-24-7]
HgSe	闪锌矿型 $a=0.6082$nm	1.45		[20601-83-6]

表 10　硒化锌固溶体薄膜及应用

薄膜材料	CAS 登录号	应　用	参考文献
$ZnSe_{0.1}S_{0.9}$	[111418-44-1]	硅太阳能电池窗口	[28]
$ZnSe_{0.35}S_{0.65}$	[122610-26-8]	蓝、紫色激光器	[29]
$ZnSe_{0.5}S_{0.5}$	[109657-92-3]	蓝、紫色激光器	[29]
$ZnSe_{0.8}S_{0.2}$	[116678-68-3]	非线性光学材料	[30]
$ZnSe_{0.82}S_{0.18}$	[116157-48-3]	蓝色激光器	[31]
$ZnSe_{0.9}S_{0.1}$	[111446-62-9]	发光材料	[32]
Zn(Se,S,Te)	[111241-66-8]	蓝色发光器件	[33]

表 11　硒化镉固溶体薄膜及应用

薄膜材料	CAS 登录号	应　用	参考文献
$CdSe_{0.1}S_{0.9}$	[107103-13-9]	激光器	[43]
$CdSe_{0.4}S_{0.6}$	[112074-07-4]	薄膜光传感器	[44]
$CdSe_{0.9}S_{0.1}$	[117727-56-7]	非线性光学材料	[45]
Cd(Se,S)	[12626-36-7]	发光材料	[46]
		光开关	[47]
$CdSe_{0.65}Te_{0.35}$	[106390-40-3]	光敏阳极	[48]
Cd(Se,Te)	[106769-84-0]	光敏电极	[49]
		发光材料	[50]

表 12　硒化镓的物理性质

性　质	GaSe	Ga_2Se_3
熔点，℃	960	1020
密度，g/cm³	5.03	4.92
晶格常数	六方，$a=0.372$nm $c=1.595$nm	立方，$a=0.5429$nm
导电类型	p 型	p 型
电导率，S/cm	5×10^{-4}	10^{-8}～10^{-9}
迁移率，cm²/(V·s)	16	10
能隙，eV	2.01	1.85

ⅢA 族元素的硒化物在半导体材料中研究得还不够充分，因而应用领域有限，现归纳列入表 13。

表 13　镓、铟、铊的硒化物应用实例

化学式	CAS 登录号	应　用	参考文献
GaSe	[12024-11-2]	光开关	[47]，[52]
		太阳能电池	[53]
		X 射线探测器	[53]
		辐射探测器	[54]，[55]
Ga_2Se_3	[12024-24-7]	非线性光学材料	[56]
$GaAgSe_2$	[12002-67-4]	红外材料	[57]
		太阳能电池	[58]
		非线性光学材料	[59]，[60]
		滤波器	[61]
InSe	[1312-42-1]	电池阴极	[62]，[63]，[65]
		光记录介质	[64]
In_2Se_3	[12056-07-4]	非线性光学材料	[56]
		光记录介质	[66]
$InAgSe_2$	[12002-76-5]	光记录介质	[67]
TlSe	[12039-52-0]	记忆开关	[68]
		光电导	[69]
Tl_2Se	[15572-25-5]	光电导	[70]
Tl_2Se_3	[12039-58-6]	导电玻璃	[71]

(3) ⅣA 族元素的硒化物　这里主要涉及硒化锗、硒化锡和硒化铅。从应用角度考虑，PbSe 比较重要，而且它的一些固溶体，如 $PbSe_{0.2}S_{0.8}$ [123998-63-0]、$PbSe_{0.5}S_{0.5}$ [113464-30-5]、$PbSe_{0.9}S_{0.1}$ [110832-60-5]、$PbSe_{0.08}S_{0.92}$ [106699-89-2]、Pb(Se，Te) [108399-07-1]、Pb(Se，S) [106389-85-9] 均获得应用。现将部分应用实例列入表 14。

表 14　锗、锡、铅的硒化物应用实例

化学式	CAS 登录号	应　用	参考文献
GeSe	[12065-10-0]	光电导	[72]
$GeSe_2$	[12065-11-1]	光记忆元件	[73]
		光学双稳态器件	[74]
		非线性光学材料	[75]
Ge_2Se_3	[50644-89-8]	光记忆元件	[73]
SnSe	[1315-06-6]		[76]
$SnSe_2$	[20770-09-6]	可涂写光盘	[77]
Sn_2Se_3	[12510-32-6]	光记录材料	[78]
PbSe	[12069-00-0]	红外探测器	[79]
		热成像技术	[80]

(4) ⅤA 族元素的硒化物　重要的有砷、锑、铋的硒化物，这些化合物可以通过元素在密封、抽空的石英管中直接加热化合而成[81]。有关单晶可以由直拉法或区熔法生成（见半导体）。A_2B_3（A 是ⅤA 族元素，B 是ⅥA 族元素）化合物均具半导体特性，其中 As_2Se_3 是制备复印

机硒鼓的重要原料，其余的A_2B_3化合物很少作为半导体材料单独使用，它们往往是玻璃态半导体的主要成分[82]。砷、锑、铋的硒化物的物理性质见表15。

表15　A_2B_3化合物的物理性质

分子式	分子量	密度，g/cm³	熔点，℃	CAS登录号
As_2Se_3	386.72	4.75	360	[1303-36-2]
Sb_2Se_3	480.38		612	[1315-05-5]
Bi_2Se_3	654.84	6.82	706	[12068-69-8]

As_2Se_3和Tl_2Se、GeSe、Ag_2Se等生成的玻璃态半导体具有在红外区透明、低熔点和易于产生晶态-非晶态相变的特性，因而在红外技术和光存储技术方面有重要应用。它们是构成硫属化合物玻璃态半导体的重要成员，现将其部分应用列入表16。

表16　A_2B_3及其固溶体薄膜应用示例

组　分	CAS登录号	应用领域	参考文献
57Se43Sb	[124798-18-1]	可读-写光盘	[83]
AgSeTeTi	[123590-48-7]	光记录介质	[84]
46Bi27Au26Se	[118748-36-0]	相变光盘	[85]
65Bi30Se5.7As	[118748-41-7]	相变光盘	[85]
64Bi29Se7Au	[118780-89-5]	相变光盘	[85]
52Bi37Se11Cu	[118748-57-5]	相变光盘	[85]
61Bi34Se4.7Sb	[118747-78-7]	相变光盘	[85]

As-Se二元系还可用于电子印刷技术[86]、As_2Se_3可以制成声光元件（AO）工作于4.3μm的红外波段，用于大气污染监测[87]，As-Se的非晶薄膜还可用于光成像技术[88]。

3.1.2.　硒化合物

（1）硒化氢　无色、易燃、有恶臭的剧毒气体，可以下式制备。

$$Al_2Se_3+6H_2O\longrightarrow 2Al(OH)_3+3H_2Se$$

$$FeSe+2HCl\longrightarrow FeCl_2+H_2Se$$

$$H_2+Se\xrightarrow[浮石]{177℃}H_2Se$$

硒化氢在室温下不稳定，但分解非常缓慢；在高温下硒化氢极易分解，因而在半导体工艺中用于ZnSe、CdSe等的MOCVD生长或在GaAs等Ⅱ-Ⅴ族化合物制备中用作n型掺杂剂（见半导体）。半导体工艺中使用的硒化氢均为6N级高纯硒化氢，以5%（体积）或10%（体积）的浓度溶于高纯氢中，并装于内衬防腐蚀衬里的特制高压钢瓶中出售。硒化氢是还原剂。

（2）二氧化硒　为白色晶体，四方晶系，制备方法如下。

$$Se+O_2\longrightarrow SeO_2$$

$$Se\xrightarrow[加热]{空气}SeO_2$$

$$Se+2HNO_3\longrightarrow H_2SeO_3+NO+NO_2$$

$$H_2SeO_3\xrightarrow[蒸干]{脱水}SeO_2+H_2O$$

二氧化硒蒸气为黄绿色气体，带特有的霉臭味。二氧化硒易溶于水，亦可溶于丙酮、酒精、冰醋酸。二氧化硒为强氧化剂，易被SO_2、H_2、H_2S、NH_3、P、C所还原，在潮湿空气中亦可被有机微粒还原。SeO_2在有机化学中常用作氧化剂。

（3）亚硒酸及硒酸　亚硒酸为白色晶体、易溶于水，制备方法如下。

$$SeO_2+H_2O\longrightarrow H_2SeO_3$$

$$Se+O_2+H_2O\longrightarrow H_2SeO_3$$

亚硒酸是氧化剂，易被新生态氢、H_2S、SO_2、HCl、HBr和HI还原。亚硒酸可被F、Cl、Br、氯酸、臭氧、过氧化氢和高锰酸钾氧化成硒酸。

硒酸为无色晶体，可用下述法制备。

$$SeO_2+H_2O_2\longrightarrow H_2SeO_4$$

用此法可获得纯度为97%～98%的硒酸。亚硒酸电解可得到不含亚硒酸的纯硒酸。硒酸及硒酸盐的氧化性能优于硫酸及硫酸盐。

（4）卤氧化硒　可以下述方法制备。

$$Se+SeO_2+2Cl_2\longrightarrow 2SeOCl_2$$

$$SeOCl_2+2AgF\longrightarrow SeOF_2+2AgCl$$

氟氧化硒和氯氧化硒均为无色液体，具有刺鼻臭味。氟氧化硒易水解，遇潮湿空气产生白烟。它是强氧化剂和强氯化剂，与多种金属、非金属及有机物作用，甚至会产生爆炸。它可溶解多种金属氯化物、硫化物、硒化物，与SO_3的混合物可溶解氧化铝、氧化铬及稀有金属氧化物，因而被称为万能溶剂。溴氧化硒是橙黄色晶体、易水解，可用作溴化剂，其溶解性能与氯氧化硒相近。

（5）硒的卤化物　硒可直接与氟、氯、溴化合生成一卤化硒、二卤化硒、四卤化硒和六卤化硒，所有卤化物易挥发，其化学稳定性以氟化物最高、碘化物最低。SeF_6在电弧放电中可保持稳定，而SeI_2 [81256-76-0]和SeI_4 [13465-68-4]仅在溶液中存在。四价卤化物的稳定性高于二价卤化物，二价卤化物遇热分解，如$2SeCl_2\longrightarrow Se+SeCl_4$。氯化物和溴化物易于水解，四氟化硒水解缓慢。$SeF_4$是无色液体，在空气中冒烟。它是一种强氧化剂，可

与硅、磷、锑、铋作用，并可溶解硫、硒、溴、碘，与水反应强烈并可腐蚀玻璃。$SeCl_4$ 是白色或淡黄色晶体，与金属和非金属的氯化物、氨、硫脲和胺类生成加成化合物。它是一种强氯化剂，易水解，并可被硫、硒还原成一氯化硒。Se_2Cl_2 是棕红色油状物，可与多种金属、非金属反应，有时反应激烈，甚至爆炸。$SeBr_4$ 是桔红色晶体、易潮解和水解，在 CS_2 中与氨作用生成强爆炸剂 Se_4N_4。Se_2Br_2 是暗红色（接近黑色）有刺激性臭味的油状液体，易潮解和水解，与胺类和杂环碱类生成加成化合物。

3.2. 有机化合物

近 50 年来，硒的有机化合物日益受到重视，大量的有机硒化物，如对 COSe、CSSe、CSe_2、杂环化合物、配位化合物及聚合物等均有研究。有关有机硒化合物的化学性质及制备可参看文献 [89]。放射性同位素^{75}Se 经常在生物实验中用作示踪原子，甲硫基丁氨酸 ($CH_3S(CH_2)_2CH \cdot NH_2CO_2H$) 的$^{75}Se$ 盐在医学中用于放射性诊断[90]。

4. 标准与规格

在国际市场上没有通用的硒产品标准。一般商品硒（亦称精炼硒）含硒>99.5%（重量）；通常杂质为碲<0.2%（重量），铁<0.1%（重量），铅<0.005%（重量），铜<0.005%（重量），一般为粒度 74μm 的粉状物，有时也以较粗的颗粒或块状出售[6]。

高纯硒含硒>99.99%（重量），超纯硒为 5N 级或 6N 级。很多用户往往根据产品要求提出自己的标准，如限制汞、碲、铁、砷和一些有色金属的最高含量等，有些还对卤素、硫、氧等的含量提出要求。

前苏联的工业纯硒标准列于表 17，高纯硒标准列于表 18。

表 17　ГОСТ 10298—69 硒标准

牌号	硒含量%(重量)>	杂质含量,%(重量)						
		Fe	Cu	Pb	Hg	Te	As	S
CT0	99.4	0.005	0.003	0.003	0.001	0.05	0.003	0.005
CT1	99.0	0.015	0.005	0.005	0.005	0.1	0.005	0.02
CT2	97.5	0.5	0.05	0.05	0.05	0.5	0.05	0.5

表 18　ГОСТ 6613—55 高纯硒标准

牌号	硒含量%(重量)>	杂质含量,10^{-4}%(重量)<					
		Te	S	As	Fe	Pb	Cu
Cu1	99.99876	1	1	1	1	1	0.1
Cu2	99.992	10	1	10	5	1	1
Cp1	99.985	30	10		20	10	10
Cp2	99.905	300	100		50		

续表

牌号	硒含量%(重量)>	杂质含量,10^{-4}%(重量)<					
		Ni	Hg	Cd	Ag	Sn	Sb
Cu1	99.99876	1	1	1	0.1	1	1
Cu2	99.992	8	10	5	1	5	3
Cp1	99.985		10	10			
Cp2	99.905		500				

牌号	硒含量%(重量)>	杂质含量,10^{-4}%(重量)<			
		Bi	Si	Mg	Al
Cu1	99.99876	1	1	0.1	1
Cu2	99.992	3	3	1	5
Cp1	99.985		50		
Cp2	99.905		500		

中国的商品硒依据国家标准 GB 1477—79，列于表 19。中国的高纯硒无统一的国家标准；上海冶炼厂的牌号为 Se-05 的高纯硒执行地方标准；沪 Q/SYB06—79，含硒量要求≥99.999%，共分析 B、Bi、Hg、Co、Al、Mg、Te、Au、Fe、Ga、Cu、In、Pb、As、Ni、Ca、Si、Sb、Ag、Ti 等 20 个杂质，产品为 1～1.5kg 的锭。

表 19　GB 1477—79 硒标准

牌号	硒含量%(重量)≥	杂质含量,10^{-4}%(重量)≤						
		Cu	Ag	As	Sb	Te	Fe	Pb
Se-1	99.992	5	5	5	5	5	10	10
Se-2	99.9	10	200	30	10	70	400	300
Se-3	99							

牌号	硒含量%(重量)≥	杂质含量,10^{-4}%(重量)≤					
		Sn	Ni	Hg	Bi	Al	Si
Se-1	99.992	10	10	10	10	10	10
Se-2	99.9		20				
Se-3	99						

牌号	硒含量%(重量)≥	杂质含量,10^{-4}%(重量)≤					
		S	Cl	Mg	Cd	B	C
Se-1	99.992	10	10			10	
Se-2	99.9	200					200
Se-3	99						

注：1. Se-3 标准规定杂质总和<1.0%。

2. 产品规格均为粒径≤0.423mm（60 目）粉状。

5. 分析方法

5.1. 定性分析[91]

将样品溶于盐酸中，通入二氧化硫可使四价硒或六价硒生成红色沉淀。此沉淀为无定形硒，经加热可转化成

灰硒

$$H_2SeO_3+2SO_2+2H_2O\longrightarrow 2H_2SO_4+Se+H_2O$$

硫化氢可与亚硒酸作用生成柠檬黄色沉淀，此沉淀为硫化硒，经放置可分解成硫及红色无定形硒。

$$H_2SeO_3+2H_2S\longrightarrow 2S+Se+3H_2O$$

$$4H_2SeO_3+2H_2S\longrightarrow 2H_2SO_4+4Se+4H_2O$$

5.2. 定量分析

5.2.1. 重量法

将样品中的硒转换成 SeO_3^{2-}，以25%的盐酸肼加热沉淀，然后在110℃烘干、称重；或用异烟碱肼，在醋酸介质中将Se（Ⅳ）还原成单体。

5.2.2. 滴定法

当硒以 SeO_3^{2-} 形式存在时，可在酸性溶液中加过量KI，然后用 $Na_2S_2O_3$ 滴定；当以 SeO_4^{2-} 形式存在时，可向试液中加入HCl或HBr煮沸，将氯通入含有KI的溶液，再用 $Na_2S_2O_3$ 滴定，如样品中含有 TeO_4^{2-}，则测定结果为Se+Te之和。

5.2.3. 分光光度法

样品用 *N*-苯苄基羟肟酸显色，显色条件 7mol/L $HClO_4$，谱线波长345nm，测量线性范围 $(1.5\sim60)\times10^{-8}$。

此外，还可用催化比色法、荧光光谱法、极谱法、中子活化法等多种方法测定。

5.3. 痕量分析[92]

这里谈的痕量分析主要指的是高纯硒中的痕量杂质分析。根据中国国家标准，4N Se要求分析19种杂质元素（见表19）；对更高纯度或有特殊要求的产品，则所测元素种类还要多。测定精度一般要求达到 $10^{-4}\%\sim10^{-6}\%$（重量），或者更低。主要测定方法有AES（原子发射光谱法）、AAS（原子吸收光谱法）、FAAS（火焰原子吸收光谱法）、GFAAS（石墨炉原子吸收光谱法）、吸光光度法、极谱法以及NAA（中子活化分析法）等。

用AES直接测定硒中痕量杂质，测定限只能达到 $10^{-3}\%\sim10^{-5}\%$（重量）；为满足更高的分析标准，一般先对试样进行分离、富集，然后再用AES测定。其他分析方法也各有自己的适用范围。

5.3.1. 杂质的分离与富集

(1) 溶剂萃取法　在浓氢卤酸中，用三氯甲烷、四氯化碳、苯或甲苯将Se（Ⅳ）以 SeX_4 形式萃取，硒的萃取率>99%，而 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Bi^{3+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}、Sn（Ⅳ）、Te（Ⅳ）、Se^{2+}等则几乎不被萃取。

(2) 挥发法　试样用 $HNO_3+H_2SO_4$ 溶解，硒以 SeO_2 形式挥发分离，可与Al、As、Ba、Bi、Ca、Cd、Co、Cu、Ga、In、Ni、Pb、Te、Tl等达到满意的分离。

此外还有多种分离、富集方法。

5.3.2. 高纯硒中痕量杂质分析方法实例[93]

采用双硫腙-8-羟基喹啉作螯合剂，用三氯甲烷萃取杂质，以AES法测定，测定限达 $10^{-5}\%\sim10^{-6}\%$（重量），可用于测定Ag、Al、Au、Bi、Cd、Co、Cu、Fe、Ga、Hf、Hg、In、La、Mn、Mo、Ni、Pb、Pt、Sb、Sc、Sn、Th、Ti、Tl、V、U、Y、Zn、Zr等杂质。

6. 毒性、安全防护与环境保护

6.1. 生理作用与毒性

硒对人类及动、植物的生理作用具双重性。它一方面是人和牧畜必需的微量元素之一，人体摄入硒量不足会发生克山病及大骨节病，而牲畜饲料中缺硒则会造成白肌病；另一方面，在高硒地区的人群，往往产生硒中毒症状，表现为食欲不振、四肢乏力、头皮疼痛、头发及指甲脱落等。

由于硒在岩石圈、生物圈及大气层间的循环，人体摄入的硒主要来自食物（肉类、乳品、谷物、蔬菜等），而食品中的硒则与某一地区土壤中的含硒量有关。土壤中含硒高，该地区植物含硒也高；饲料中含硒高，牲畜肉类含硒也高。此外，通过地表水、地下水的循环，还间接影响水产品的含硒量。例如，美国南达科他州的高含硒地区，奶中含硒1.2mg/kg，鸡蛋含硒10mg/kg、洋白菜中含硒竟高达100mg/kg。对不同地区小麦的分析表明，含硒量在（0.1～1.9）mg/kg之间。美国部分食品含硒量列于表20。

表20　美国食品含硒量一览[90]

食　品	平均含硒量（湿品） mg/kg
蔬菜（鲜菜或罐头）	0.004～0.039
生蒜	0.249
蘑菇（鲜品或罐头）	0.118
水果（鲜品或罐头）	0.002～0.013
谷物	0.026～0.665
蛋白	0.051
蛋黄	0.183
红糖	0.11
白糖	0.003
全奶	0.012
肉类（肾脏除外）	0.116～0.432
海产品	0.337～0.658

金属硒和一些稳定的金属硒化物的毒性不大，对许多硒化合物则应小心对待，包括一些活泼的硒化物，气体、易挥发物或易溶物等，特别是硒化氢、卤化硒、卤氧化硒及一些有机硒。中毒途径包括呼吸、皮肤接触或经口摄入等。二氧化硒和亚硒酸侵蚀皮肤造成局部炎症或皮炎，其作用与氟氢酸类似。卤氧化硒起糜烂作用，水解成亚硒酸和卤氢酸，引起难以愈合的灼伤。硒化氢作用于上呼吸道及眼部的粘膜[6]。

6.2. 致死剂量

硒及其化合物的毒性与砷类似，唯一差别在于适量硒的摄入为人体正常代谢所必需。动物试验表明，大鼠腹腔注射硒酸盐的致死量为 5.25～5.7mg/kg，亚硒酸盐为 3.25～3.50mg/kg；狗的经口致死量为硒酸盐 6～8 mg/kg，亚硒酸盐 4mg/kg。在家兔皮肤上涂抹 0.01mL/4mg 二氯化硒，立刻出现水疱，并在 24h 内造成死亡。

动物皮下注射致死剂量的硒化合物 5min 后，或经口 15min 后，即可出现急性中毒症状：呕吐、流泪、呼吸困难、出气有蒜臭味、强直性抽搐，最后死于呼吸衰竭。

工作人员长期接触少量硒蒸气、粉尘或硒化合物会引起硒的慢性中毒。在有毒环境工作 2～3 年后可出现头晕、头痛、倦怠无力、口内有金属味、恶心、呕吐、腹泻、食欲不振、呼气和汗液有蒜臭味、肝大、肝功能异常及植物神经功能紊乱等。

6.3. 安全防护[94,95]

凡接触硒及其化合物的操作人员，在工作区要加强通风、除尘。车间内禁止吸烟、进食及饮水。要加强个人防护、穿工作服、工作完毕洗浴，并定期检查身体。正常人尿中含硒量为 0.005mg/L，当达到 0.1mg/L 时即可认为中毒，若达到 0.5mg/L 即应调换工作。

在发生中毒性肺水肿时，应立即加压吸氧、保持呼吸道畅通、吸入雾化酒精或 10%硅酮以消除泡沫、静脉注射高渗葡萄糖和氨茶碱、静脉滴注氢化可的松 200～300mg 或氟美松 5～10mg。可静脉注射快速脱水利尿剂，并用抗菌素防止继发性感染。

急性接触初期，可用 10%硫代硫酸钠溶液处理，使氧化硒或亚硒酸还原成元素硒。对于亚硒酸造成的烧伤，也应用 10%硫代硫酸钠溶液彻底冲洗 5min 以上，冲洗后敷以 10%硫代硫酸钠霜剂。如二氧化硒溅入眼睛，则用大量清水及 10%硫代硫酸钠溶液冲洗，也可以 10%硫代硫酸钠软膏敷涂眼睑，有助于止痛。

不提倡给接触硒的工人常规服用叶绿素和维生素 C，因为这将抑制硒中毒的早期症状，如呼气中的大蒜味，从而耽误防治。

6.4. 环境保护

中国、美国及前苏联均规定饮用水中的硒含量不得超过 0.01mg/L。农业灌溉用水最大容许含硒量，中国规定为 0.01mg/L，美国规定为 0.05mg/L。车间空气中的 SeO_2 最高容许浓度，中国规定为 0.1mg/m³，美国规定 8h 的平均值不得超过 0.2mg/m³。目前世界各国均未对硒的环境大气质量标准加以规定。

据美国 10 个城市的统计，飘尘含硒量为 0.05～10mg/kg。目前硒还不是大气中的重要污染物，对水体的硒污染也只是局部问题。根据美国 1969 年的一项统计，向大气中排放的工业废气中的硒，42%来自燃煤动力工业，23%来自玻璃工业，6%来自铜、铅、锌的冶炼工业[95]。

7. 包装与贮运

7.1. 包　装[96]

中国生产硒的单位有沈阳冶炼厂、白银有色金属公司、上海冶炼厂、太原电解铜厂和水口山矿务局。产品为锭状或粉状，用聚乙烯塑料袋包装，密封后装入木箱或铁桶，每箱净重按合同规定。

高纯硒的生产者为上海冶炼厂，产品为板状或锭状，塑料袋封装后置于瓦楞纸箱中，外套木箱，每箱净重按合同规定。

工业二氧化硒（执行地方标准湘 Q/YB862—84），生产厂家有株洲冶炼厂和白银有色金属公司。产品为针状结晶，铁皮桶装，内衬塑料袋，每桶 25kg。

化学试剂类硒产品包装、规格列入表 21。

表 21　硒化学试剂包装规格及价格[97]

名　称	分子式	包装规格	价格，元			
			分析纯	化学纯	实验试剂	99.99%
硒酸	H_2SeO_4	25mL	34.30			
亚硒酸	H_2SeO_3	25g	13.50	11.30		
硒粒	Se	25g	9.00			
硒粉	Se	25g	7.13			
氯化硒	Se_2Cl_2	5mL	136.00			
四氯化硒	$SeCl_4$	25g	6.54	5.50		
二氧化硒	SeO_2	10g				8.94
		25g	11.30	9.50		
氧氯化硒	$SeOCl_2$	10mL			13.20	
硫化硒	SeS_2	25g	240.00			
硒脲	NH_2CSeNH_2	100g			8.00	

7.2. 贮　运[98]

硒及其化合物均属剧毒品或有毒品。对它们的贮存和运输应遵循下列原则。

（1）贮存地点应远离明火、热源、氧化剂、酸类、食用品（如食品添加剂等）。库房应通风良好，要阴凉、干

燥、避免漏雨。

(2) 贮存过程中，包装容器应完好，如有破损应立即转移容器。

(3) 一般不得和其他种类物品共同贮存。

(4) 运输前要检查包装是否完好，包装破损者不予运输，必要时派专人押车。

(5) 运过有毒物品的车船必须彻底清洗，否则不得装运其他物品。

(6) 操作者应做好个人防护，工作完毕需洗澡、更衣，手套、口罩、工作服等必须清洗后方能再用。

(7) 船运时，配装位置应远离卧室、厨房，易燃性的毒品还应与机舱、电源、火源等部位隔离。卸货时，船边应挂安全网加帆布，防止货物落水，污染水源。

(8) 装卸时，应平稳轻放，不得肩扛、背负、摔碰、翻滚、严防包装容器破损；装卸机械工具应适当降低规定负载。

8. 经济概况

硒发现于1817年，直到1910年以后才开始工业规模的生产。当时美国硒的年产量约为405t，硒的价格为55美元/kg。其后随着硒的应用领域的扩大，生产规模也随之扩大，硒的价格也有所下降。供求关系决定着硒的市场价格，1970年以来硒的价格变动见表22。

表22 历年来硒价格变动情况，美元/kg

年份	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976
价格	19.8	19.8	19.8	20.4	36.4	29.7	29.7
年份	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983
价格	37.7	33.0	30.03	24.20	9.9	8.4	8.4
年份	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
价格	22.0	20.0	12.3	15.0	25.0	17.1	12.8
年份	1991	1992	1993[99]	1994[100]	1995[101]	1996[102]	
价格	12.0	11.0	10.3	9.9	8.73	8.18	

注：表内数字均为纯度99.5%(重量)的硒在欧洲的市场价格。

20世纪80年代以来，全世界的硒产量在1500～2000t间波动。1990年以来硒稀开发协会(STDA)会员国公布的历年产量列入表23。

表23 STDA会员国硒的年产量，t[100]

年份	1990	1991	1992	1993	1994
产量	1166	1266	1427	1497	1742

STDA是1963年由美国、加拿大的硒生产厂家发起组织的一个以促进硒、碲应用开发为目的的国际性组织。它的会员国是变动的，譬如在1992年它由9个会员国组成，到1994年已发展到12个，它们是[103]Asarco Inc.(美国)、Empresa Mineral Del Centro del Peru(秘鲁)、Inco Limited(加拿大)、Outokumpu Oy(芬兰)、Kennecott Corp.(美国)、Union Miniere Bu Hobboken(比利时)、Phelps Dodge Refining Corp.(美国)、Noranda Minerals Inc.(加拿大)、Mining & Chemical Products Ltd.(英国)、Norddeutsche Affinerie A.G.(德国)、Pacific Rare Metal Industries Inc.(菲律宾)、三菱マテリアル(日本)。STDA定期召开国际会议Symposium on Industrial Uses of Selenium and Tellurium并出版文集。1993年世界硒产量及消费量分别列入表24和表25。

表24 1993年世界各国硒产量，t[104]

国家	比利时	加拿大	智利	芬兰	德国	日本	韩国	墨西哥
产量	260	440	60	25	125	640	36	25
国家	秘鲁	菲律宾	瑞典	美国	赞比亚	其他	总计	
产量	20	120	30	250	30	130	2190	

表25 1993年世界硒消费情况，t[104]

国家或地区	美国	日本	欧洲	中国	其他	总计
产量	490	220	760	400	300	2170

参加STDA各国在1994年共消费硒1955t，其中美国约为500t、日本250t。在国际硒市场上，美国是进口大户，日本是出口大户，美国对硒产品免征关税[100]。

中国年产硒50t左右；根据有色金属年处理量推算，中国的硒产量还可望提高。中国年耗硒量超过300t，缺口较大，因而每年要进口硒，主要来自日本、加拿大和前苏联。中国硒的主要应用领域是玻璃和冶金工业[3]。中国硒产品的出厂价格列入表26。

表26 中国硒的出厂价格，元/kg[96]

名称	规格	出厂价格	备注
硒	含硒≥99.992%	50	Se-1
硒	含硒≥99.50%	22	
高纯硒	含硒≥99.999% 检验20项杂质	200	Se-05

9. 应用

硒的主要应用领域有电子、玻璃、陶瓷、化工、颜料、冶金、农业及食品、卫生及环保等部门。据统计资料，美国年硒消费量的35%用于电子工业(主要是复印机硒鼓，此外还包括红外光学元件、发光二极管、光电池等)[3]；日本每年消耗硒量的一半以上用于电子工业[100]。占硒消费量第二位的领域是玻璃工业，其他依次大致是颜料、冶金、农业等。

9.1. 电子工业

9.1.1. 静电复印[3]

从 50 年代开始，静电复印技术开始发展，至今由于办公自动化的日益普及，复印机已构成相当大的市场规模，而复印机中的核心部件则是硒鼓。在静电复印机中有一个圆筒形的感光部件称之为光感受器（photoreceptor）或称之为感光鼓，硒鼓就是用无定形硒、硒合金（Se-Te 或 Se-As）或 As_2Se_3 作光导层的感光鼓的简称。除硒鼓外，还有用非晶硅（α-Si）作光导层的硅鼓。硫化镉和一些有机光导材料统称之为 OPC 的材料也可用作感光鼓的光导层，但直至目前硒仍是复印机感光鼓的主要材料，主要原因是硒鼓的性能/价格比比较合理。OPC 由于成本较低，也有一定市场份额。各种感光鼓的性能/价格比列入表 27。美国每年仅从复印机硒鼓中回收的硒废渣就高达 100t 以上[1]。

表 27　各种光感受器的性能比较

感光材料	As_2Se_3	Se-Te	CdS	α-Si	OPC①
光感受器单价 万日元/台	5	1	1	17	0.5000
耐用次数，万次	75	5	5	75	2
平均费用 日元/次	0.07	0.2	0.2	0.22	0.25

①代表有机光导层感光材料。

9.1.2. 红外光学元件

硒化锌作为二氧化碳激光器的窗口材料受到重视。5kW 以上的大功率 CO_2 激光器在机械加工及材料表面改性方面有重要应用前景，而如此大功率的发射使激光器窗口局部受到高密度能量辐照，一般材料难以承受，或虽能承受却极易破损。ZnSe 具有优良的红外透射性能，它的透射波长范围在 0.5～18μm 区间，在 10.6μm 处的吸收系数仅为 $4.0\times10^{-4}cm^{-1}$，线膨胀系数为 $8.5\times10^{-3}K^{-1}$，抗张强度大，其综合指标远远优于其他红外窗口材料，原料成本也较低廉，因而具有较大竞争力。硒化锌多晶除用作大功率 CO_2 激光器红外窗口外，还有希望用作前视红外装置的窗口材料。此外，硒化锌还可用于导弹、飞机、坦克的热成像系统和医用激光手术器械等[25]。

9.1.3. 蓝色发光二极管和激光器

以硒化锌为基本组分的发光二极管（LED）和激光二极管（LD）一直是科技界的研究课题。长期以来在欧姆接触和 pn 结制备方面遇到了困难，进入 90 年代以来两个问题相继解决。最新报道的一个蓝色 LED 结构为 n-ZnSe：Cl/$Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se$/p-ZnSe：N/（100）ZnSe，其发光峰值位于 489nm，输出功率 327μW（10mA，3.2V），外量子效率为 1.3%；绿色 LED 在 512nm 处输出 1.3mW（10mA，3.2V），外量子效率 5.3%[105]。蓝色 LED 的成功尤其受到重视，在 GaN 系蓝色 LED 取得突破后，ZnSe 系蓝色 LED 也有了初步结果，这样就有可能在可见光发光方面完全实现 LED 化，其意义是非凡的[106]。目前 ZnSe 器件的致命弱点是使用寿命太短，蓝色 LED 只有 300h，而 LD 的寿命还不到 2h。但 ZnSe 材料有许多可贵优点，因而全世界许多实验室仍在致力于这方面的研究。一旦 ZnSe 蓝色 LED 或 LD 实用化，在计算机光存储、复印技术等诸多方面将会出现新的突破，届时半导体发光技术将成为 ZnSe 的一个重要应用领域。

9.2. 玻璃、陶瓷工业

硒广泛用于玻璃脱色，可以消除铁杂质给玻璃带来的绿色，每吨玻璃添加 30～50g 硒即可达到完全脱色[107]，而参考文献[6]给出的数据则为 10～15g/t 用于玻璃脱色，显然掺硒量与玻璃原料中的含铁量有关。硒通常以元素形态加入，也可以使用亚硒酸钠、亚硒酸钡等。硒作为玻璃脱色剂主要用于瓶、罐等器皿玻璃，在平板玻璃、照明用玻璃及工业玻璃方面用量较少[6]。硒还可用作玻璃着色剂，掺硒量不同可使玻璃呈玫瑰色、赤褐色、烟色以至暗褐色[6,108]。红宝石色玻璃可用作信号灯及装饰品，在还原气氛下熔化玻璃并加入硫化镉及硒，得到淡黄色的玻璃再次熔化即可获得红宝石色[6]。茶色玻璃可防止阳光照射，在广泛用于办公室窗玻璃。硒还可与其他着色剂联用生成黄色、琥珀色、黄玉色、翡翠绿和黑色等[6]。硒还可在陶瓷工业用作彩色瓷釉。

9.3. 化学工业

硫硒化镉[12626-36-7]颜料可因硒含量不同而呈桔黄、红色和栗色。这种颜料使用期长、色彩明亮，对热、日晒和化学作用性能稳定，因而在塑料、汽车制造业有广泛应用。黄褐色硒酸铬锌颜料具有抗腐蚀性。含有硒硫化铜铟的硫化锌是一种金黄色颜料[6]。

元素硒和二乙基二硫甲氨酸硒（selenac）在橡胶工业中用于天然橡胶和苯乙烯-聚丁橡胶以提高其硫化率，并可用于改善无硫或低硫胶料的老化及机械性能。selenac 还可用作丁基橡胶的促凝剂并可用作其他类型促凝剂（如噻唑）的激活剂。硒的化合物是良好的抗氧化剂、稳定剂、粘接剂、炭黑激活剂和聚合作用添加剂。selenac 可提高聚酯纤维与橡胶的附着力[6]。

硒及其化合物还是超高压润滑油脂的添加剂。二烷基硒可减缓润滑油的氧化。硒代亚磺酸 RSe(O)OH（其中 R 代表具 10～40 个碳原子的烷基或烷芳基）的钡、钙、锌盐可提高润滑油的净化能力。含有钨、钼、钽、铌硒化物的固体润滑剂用于高温和高真空场合[6]。

二氧化硒在有机化学及医药工业中是重要的氧化剂和催化剂，在可的松和尼古丁酸的生产中获得应用。硒及其化合物在有机反应中的氧化、加氨氧化、还原、氢化、脱氢、加成、缩合、异构化、裂解、卤化、脱卤素及聚合作用中均有重要应用[6]。

9.4. 冶金工业

硒除了是多种合金的组成成分或添加剂外，其化合物在冶金工业中也有应用。二氧化硒加入电解液中，可使镀锌铁皮、有色金属及其合金着色，并可在镁合金表面生成抗腐蚀保护层。在电镀时，硒化合物可用作抛光剂。亚硒酸可在电解锰时提高电流效率。钢铁在熔盐中经渗硒处理可提高其抗磨性能。用粉末冶金法制造刹车片时，向氧化铜中添加硒，可改进金属与非金属颗粒间的粘着力，并可使压制料坯强度提高30%。向铬电镀液中加入硒酸钠或硒酸，可明显提高其防腐能力，免于剥蚀、生锈及产生气泡，对电镀汽车零件有显著功效。电镀条件为：硒酸0.015～0.018g/L，铬酸250g/L，硫酸2.5g/L，阳极电流密度21A/m^2，43～44℃。硒酸根离子在1cm长度内造成约600个均匀分布的微裂纹。这些细小的、互相交叉的裂纹组成网状结构，使电池作用分布于整个表面，从而保护下面的金属免于腐蚀[6]。

9.5. 医疗与保健[3,90,109]

硒是人体发育、成长及健康所必需的微量元素之一。缺硒的危害作用不亚于缺铁。硒与维生素E的作用类似，有抗衰老、提高免疫机能、抵销致癌物的影响及促进伤口愈合等功效。在美国、新西兰、加拿大、土耳其的一些地区，由于土壤缺硒，造成家禽、家畜的白肌病。在中国东北、西北的一些缺硒地区，人们易患克山病（一种心肌坏死性疾病）。硒经土壤被植物（牧草、粮食作物、蔬菜、水果等）吸收，再被用作饲料或以粮食、肉类、乳制品形式为人食用。因而土壤含硒量的多少就会影响有关地区人群的健康。表28中列出这样一些化验结果。一些无机或有机硒化合物均可用于治疗人、畜的缺硒性疾病。人每天正常的硒摄入量为120～130μg，主要通过谷物摄取，大豆、鱼、蟹及海产品均属富硒食品[109]。

表28 土壤含硒量对人体含硒量影响，μg/g[110]

地区	土壤	粮食	头发	血液	尿
正常区	0.152	0.0139～0.0590	0.125～0.381	0.095±0.091	0.026±0.012
低硒区	0.086	0.009～0.012	0.050～0.080	0.021±0.010	0.007±0.001
高硒区	8.8～20.0	3.725～6.537	9.71～23.3	1.3～7.5	0.88～6.63

利用硒的循环规律，也可经向农作物喷洒亚硒酸钠，间接对缺硒人群补硒。中国学者在粮食作物孕穗期间向叶基施Na_2SeO_3水溶液（0.8～1g/亩，1亩＝666.7m^2），硒经叶面被作物吸收，从而提高谷物中的含硒量。人们食用了这些含硒量高的谷物，也就达到补硒的目的。在含有二氧化硒、亚硒酸、硒酸的培养基中繁育食用菌类也是补硒的一个途径。

9.6. 其 他

硒具有抗重金属中毒的作用，在环保上可防酸雨危害，还可用于治理湖泊中的汞、铅等污染。

在低压整流方面，由于硒整流器使用寿命长、可靠性高、价格低廉，因而仍有一定市场。此外，像光电池、太阳能电池、光敏电阻、红外探测器、夜视仪等均是硒的应用领域。用类似于硒鼓技术制成的硒干板可用于X射线医疗诊断，对乳腺癌诊断很灵敏。这种干板操作简单，且可多次反复使用。

参考文献

[1] Loebenstein, J. R., "Selenium", in "Mineral Facts and Problems" pp. 801～808, Bureau of Mines, United States Department of the Interior, Washington, D. C., 1980.

[2] Филянд, М. А., Семёнова, Е. И. 著，杨熙珍译，《稀有元素特性手册》，49页，商务印书馆，上海，1955年。

[3] 邹家炎、周令治，"稀有分散金属及其化合物"，《中国有色金属产品品种质量调查与研究》，437～468页，科学出版社，北京，1995年。

[4] Lide, D. R., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 71sted., p. 4-29, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston, 1990.

[5] 同[4], p. 4-98, 4-99.

[6] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 20, pp. 585～601, 1980.

[7] Henkels, H., Maczuk, J., *J. Appl. Phys.*, **25**(1), 11 (1954).

[8] У гай, Я. А., "Введение в химию полупроводников", стр. 130, изд. 《Высшаяшкола》, Москва, 1965.

[9] 《核素常用数据表》，85～90页，原子能出版社，北京，1977年。

[10] Юхтанов, Д. М., "Производство селена и теллура", изд 《Металлургиздат》, Москва, 1955.

[11] 周令治，《稀散金属冶金》，336～342页，冶金工业出版社，北京，1988年。

[12] 加藤光男等，日本鉱業会誌，(2)，252(1987).

[13] Hoffman, J. E., *J. of Metals*, (7), 33(1989).

[14] Кудрявцев, А. А., "Химия и Технолотия селена и теллура", 《Металлургия》, Москва, 1968.

[15] "Minerals Yearbook 1991", vol. 2, p. 33 Bureau of Mines, United states Department of the Interior, U. S. Government Printing Office, Washington, 1993.

[16] US 4047973(1977), Williams, J. K. (Xerox Corporation); *CA*, **88**, 14325p.

[17] Ger. Offen. 2723799(1978), Herrmann, H. (Hoechst A. G.); *CA*, **90**, 95447w.

[18] Грейвер, Т. Н., Канд. дисс., ЛГИ им. Г. В. Плеханова, 1959.

[19] Nielsen, S., Heritage, R., *J. Electrochem. Soc.*, **106** (1), 39(1959).

[20] Pfann, W., Olsen, K., *Phys. Rev.*, **89**, 322(1953).

[21] Ionny, D., Bube, R., *Phys. Rev.*, **96**, 1190(1954).

[22] JP 563108(1956), Imai, N., Endo, M. (Nippon Mining Co.); *CA*, **51**, 10858e.

[23] JP6014754(1960), Tsuji, Y, (Zeolite Industry Co., Ltd.); *CA*, **56**, 8371h.

[24] Savage, J. A., *Glass Technol.*, **32**(2), 35(1991); *CA*, **115**, 33968t.

[25] 杨遇春，稀有金属，**16**(5)，364(1992)。

[26] 范希武、吕有明，物理，**23**(7)，393(1994)。

[27] Ren, J. et al., *J. Cryst. Growth*, **111** (1～4), 829 (1991); *CA*, **115**, 102446k.

[28] Landis, G. A. et al., *IEEE Trans.*, **ED37** (2), 372 (1990); *CA*, **112**, 122171h.

[29] Nasibov, A. et al., *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1041(Met. Deep Blul, Ultrariolet Lasers), 242(1989); *CA*, **111**, 123196m.

[30] JP90135428(1990), Yokogawa, T. et al. (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.); *CA*, **113**, 162229k.

[31] Nakanishi, K. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **59**(12), 1401 (1991).

[32] JP 89251609(1989), Mihashi, H. et al. (Toshiba Corporation); *CA*, **112**, 66011r.

[33] JP 90291183(1990), Katsui, A. et al. (Nippon Telegraph and Telephone Corp.); *CA*, **114**, 174643z.

[34] Kainthla, R. C. et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **12** (1), 23(1987).

[35] Smotkin, E. S. et al., *J. Phys. Chem.*, **91**(1), 6(1987).

[36] Eichler, H. J. et al., *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1017(Nonlinear Opt. Mater.), 90(1989).

[37] Roth, M., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **A283**(2), 291(1989).

[38] Nagendra, C. I. et al., *Infrared Phys.*, **29**(2～4), 195 (1989).

[39] Liu, Zhien et al., *J. Non-cryst. Solids*, **112**(1～3), 180 (1988).

[40] JP 90101435(1990), Wasa, K. et al. (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.); *CA*, **113**, 68045a.

[41] JP 91165073(1991), Nishitani, M. et al. (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.); *CA*, **115**, 218441j.

[42] JP 9149237(1991), Kawase, R. et al. (Toppan Printing Co., Ltd.); *CA*, **115**, 148243v.

[43] Кручнов, В. Ю. идр., ТР. Физ. Инст. им. П. Н. Лебедева, АНСССР, (202), 152(1991).

[44] JP 9162966(1991), Nishitani, M. et al. (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.); *CA*, **115**, 219013h.

[45] Кулиш, Н. Р. и др, Квантвая Эиектрон. (Киев), (39), 88 (1990).

[46] Uhrig, A. et al., *J. phys, B: Condens Matter*, **81**(3), 385(1990).

[47] Wilhelmi, B. et al., *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, (1319)(Opt. Complex Syst.), 81(1990).

[48] Городыщкий, А. В. идр., Эиектрохимия, **23**(10), 1443 (1987).

[49] Ottova, A. et al., *Bull. Electrochem.*, 7(5)232(1991).

[50] Ермолович, И. Б. идр., Изв. АНСССР, Неорг. матер., **25** (7), 1089(1989).

[51] 同[8], СТР. 237～242.

[52] Brueckner, V. et al., *Proc. SPIE-Int. Soc., Opt. Eng.*, (1362)(Phys. Concepts Mater. Novel Optoelectron. Device Appl. 2, pt. 1), 510 (1991); *CA*, **115**, 195098m.

[53] Тусейнов, Г. Д. идр., Д окл. АН Азерб. ССР, **42**(7), 20 (1986).

[54] Yamazaki, T. et al., *Natl. Lab. High Energy Phys., KEK*, KEK-88-5, Radiat. Detect. Their Uses, 142 (1988); *CA*, **109**, 239011k.

[55] Арутьюнян, В. М. идр., Физ. Техн, Полупроводников, **23** (3), 505(1989).

[56] WO 9009885(1990), Herron, N., Wang, Ying(du Pont de Nemours, E. I., and Co.), PCT Int. Appl; *CA*, **114**, 153741q.

[57] Feigelson, R. S. et al., *Opt. Eng.*, **26**(2), 113(1987).

[58] Murthy, Y. et al., *Mater. Lett.*, **10** (11-12), 504 (1991).

[59] Bhar, G. C. et al., *Phys. Status Solidi A*, **106**(1), K93 (1988).

[60] Eckardt, R. C. et al., *Springer Ser. Opt. Sci.*, (55) (Laser Spectrosc. 8), 426(1987).

[61] Horinaka, H. et al., *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, (1319)(Opt. Complex Syst.), 592(1990); *CA*, **113**, 180964a.

[62] Balkanski, M. et al., *J. Power Sources*, **26**(3-4), 615 (1989).

[63] Samaras, I. et al., *Solid State Ionics*, **28-30**(Pt. 2), 1506(1987).

[64] Wu, Zhongjun et al., *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, (1230), 675(1990); *CA*, **113**, 241325s.

[65] JP 89124974(1989), Yamashita, T. et al. (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.); *CA*. **112**: 102117s.

[66] JP 87222443(1987), Fujimori, S. et al., (Nippon Telegraph and Telephone Public Corp.); *CA*, **110**: 85718c.

[67] JP 9116783 (1991), Yuzusu. K. et al. (Toshiba Corp.); *CA*, **115**: 82354y.
[68] Hussein, S. A., *Cryst. Res. Technol.*, **24** (4), 467 (1989).
[69] Hussein, S. A. et al., *Cryst. Res. Technol.*, **24** (7), 685 (1989).
[70] Majid, C. A., *J. Non-Cryst. Solids*, **50** (3), 379 (1982).
[71] Kudryavtsev, A. N. et al., "Proc. Int. Conf. Amorphous Semicond.", 82', p. 169, 1982. *CA*. **99**: 181666.
[72] Elkorashy, A. M., *Phys. Status Solidi B*, **152** (1), 249 (1989).
[73] JP 8826463 (1988), (Xerox Corp); *CA*, **110**, 105106g.
[74] Haro-Poniatowcki, E. et al., *Opt. Commun.*, **70** (1), 70 (1989).
[75] Poniatowcki, E. et al., *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, (1513) (Glasses Optoelectron. 2) 86 (1991); *CA*, **115**, 193554h.
[76] JP 8988936 (1989), Takada, H. et al. (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.); *CA*, **111**, 244452a.
[77] JP 87222443 (1987), Fujimori, S. et al. (Nippon Telegraph and Telephone Public Corp.); *CA*, **110**, 85718c.
[78] JP 90219687 (1990), Nakamura, N. (Toshiba Corp.); *CA*, **114**; 111968p.
[79] Campos, J. et al., *Opt. Pura Apl.*, **24** (2) 105 (1991); *CA*, **115**, 193650m.
[80] Kleider, J. F. et al., *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 1991, (1488) (Infrared Imaging Syst. Des., Anal, Model, Test 2), p. 376.
[81] 同[8], стр. 234.
[82] Мюллер. Р. Л., "Стеклообразное состояние", Стр. 61, Изд. АН СССР Москва, Ленинград, 1960.
[83] JP 8992937 (1989), Chiba, R. et al. (Nippon Telegraph and Telephone Corp); *CA*, **112**, 45789m.
[84] JP 90289932 (1990), Kon, M. et al. (Daicel Chem. Industries, Ltd.); *CA*, **115**, 244150h.
[85] JP 87222443 (1987), Fujimor, S. et al. (Nippon Telegraph and Telephone Public Corp.); *CA*, **110**, 85718c.
[86] Kina, H. et al., *Appl. Organomet. Chem.*, **2** (4), 399 (1988).
[87] Saito, M. et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **62** (9), 2105 (1991).
[88] Трунов, М. Л. и др, ж. Научн. прикл. фотогр. Кинематогр., **36** (5), 384 (1991).
[89] Klayman, D. L., Gunther, W. H. H. (eds.), "Organic Selehium Compounds: Their Chemisty and Biology", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.
[90] Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants (ed.), "Selenium", p. 1, National Academy of Science, Washington, D. C., 1976.
[91] Furman, N. H., "Standard Methods of Chemical Analysis", 6th ed., vol. 1, pp. 925 ~ 926, D. Van Nostrand Company, Inc., Toronto, New York, London, 1962.
[92] 蔡绍勤等,《高纯金属和半导体材料分析》,258～271页,冶金工业出版社,北京,1995年。
[93] 刘锦春,痕量分析,(2),58(1989)。
[94] 国际劳动局编,劳动人事部劳动保护科学研究所等译,《劳动保护百科全书》下册,1660～1662页,科学技术文献出版社,北京,1986年。
[95] 《中国大百科全书·环境科学》,421～422页,中国大百科全书出版社,北京,上海,1983年。
[96] 中国有色金属工业总公司编,《中国有色金属产品目录》下册,48～49页,94～95页,中国科学技术出版社,北京,1988年。
[97] 北京化学试剂公司编,《化学试剂目录手册》,614～615页,北京工业大学出版社,北京,1993年。
[98] 《防火检查手册》编辑委员会编,《化学危险物品手册》,773页,1010～1013页,1027页,上海科学技术出版社,上海,1983年。
[99] レアメタルニュース, №1688, 6 (1993).
[100] 坂井裕明, 工業レアメタル, (111), 140 (1995).
[101] レアメタルニュース, №1767, 1995. 04. 24, 8 (1995).
[102] レアメタルニュース, №1812, 7 (1996).
[103] 宮地卓哉, 工業レアメタル, (109), 146 (1994).
[104] Hoyne, E., "Metals & Minerals Annual Review", pp. 83～84, 1994.
[105] Eason, D. B. et al., *Appl. Phys Lett.*, **66** (2), 115 (1995).
[106] Morkoc, H. et al., *Science*, **267** (5194), 51 (1995).
[107] Ежовска-Тршебятовка и др., "Редкие Элементы", стр. 362, изд. 《Мир》, Москва, 1979.
[108] 郑国培,《有色光学玻璃及其应用》,149页,轻工业出版社,北京,1990年。
[109] 富田寛, 工業レアメタル, (106), 68 (1993).
[110] 陕西省医药卫生科技情报站等,陕西医药资料,(1),1～79页(1985).

基本参考文献

1. 周令治、邹家炎,《稀散金属手册》,中南工业大学出版社,长沙,1993年。
2. Чижиков, Д. М., Счастливый, В. П., "Селен и селениды", изд, 《Наука》, Москва, 1964.
3. 《稀有金属手册》下册,703～777页,冶金工业出版社,北京,1995年。

xibingjidanti he juhewu

烯丙基单体和聚合物 Allyl Monomers and Polymers

蔡永源 天津市合成材料工业研究所

1. **概述** …… 127
2. **邻苯二甲酸二烯丙酯树脂** …… 127
2.1. 邻苯二甲酸二烯丙酯 …… 127
2.1.1. 主要性能 …… 127
2.1.2. 制造方法 …… 127
2.2. 树脂 …… 128
2.3. 玻璃钢 …… 128
2.3.1. 性能 …… 128
2.3.2. 挤出工艺 …… 129
2.4. 装饰板 …… 130
2.4.1. 类型 …… 130
2.4.2. 性能 …… 130
2.4.3. 生产方法 …… 130
3. **间苯二甲酸二烯丙酯树脂** …… 131
3.1. 单体合成 …… 131
3.2. 聚合 …… 131
3.3. 压塑料、玻璃钢及浇铸料性能 …… 132
4. **自熄性 DAP-DAC 共聚树脂及其玻璃钢** … 132
4.1. DAC 单体 …… 132
4.2. DAP-DAC 共聚树脂 …… 133
4.3. 玻璃钢 …… 133
5. **碳酸二烯丙酯浇铸料** …… 133
5.1. CR-39 单体 …… 133
5.2. CR-39 的聚合反应 …… 133
6. **脂肪族二羧酸二烯丙酯** …… 134
参考文献 …… 134

1. 概 述

烯丙基类单体主要有邻苯二甲酸二烯丙酯（DAP）、间苯二甲酸二烯丙酯、氯茵酸二烯丙酯（DAC）、碳酸二烯丙酯及脂肪族二羧酸二烯丙酯等。

邻苯二甲酸二烯丙酯，是邻苯二甲酸与丙烯醇经酯化而制得的一种酯类化合物；经预聚合后，生成白色粉末状线形不饱和聚合物，称为 β-聚合物。这种 β-聚合物经交联后，即得到一种不溶不熔的 γ-聚合物，一般称为 DAP 树脂。

烯丙基单体及其聚合物，首先是由美国菲利浦公司于 20 世纪 40 年代末开发成功的，并于 50 年代初期实现工业化。60 年代后，被用于制造军用电子部件和民航电子工业品。国外人造地球卫星很多部件早期都是采用这种树脂为基础的混合物，经模塑成型制造的[1]。由于它具有良好的模塑性、尺寸稳定性和化学稳定性，所以被广泛用于制造大型精密设备。以此为基础的玻璃钢材料还可用来生产 260℃（500℉）以上具有特殊电性能的空中雷达罩、绝缘器材和其他食品加工部件及设备。70 年代末，中国少数厂家由于销量问题，均先后停产。80 年代以来，国外也逐步为其他性能更好的树脂制品所代替[2,3]。

2. 邻苯二甲酸二烯丙酯树脂

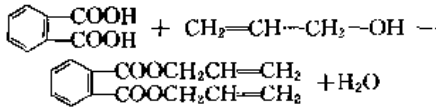
2.1. 邻苯二甲酸二烯丙酯

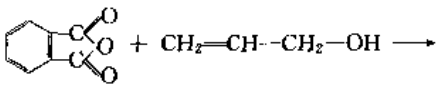
2.1.1. 主要性能

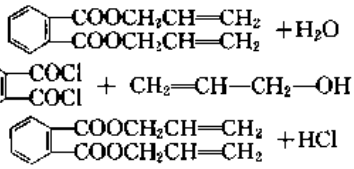
DAP 外观为无色或微黄色液体，碘值 205gI_2/100g，n_D^{25}=1.5170～1.5180，皂化值为 99.9mg KOH/g，密度 1.11g/cm^3，凝胶时间为 20～23min。

2.1.2. 制造方法

邻苯二甲酸二烯丙酯的合成可通过下列几种反应进行。

(1) 

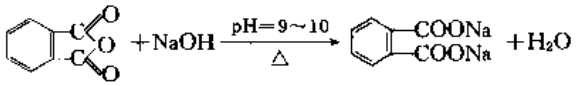
(2) 



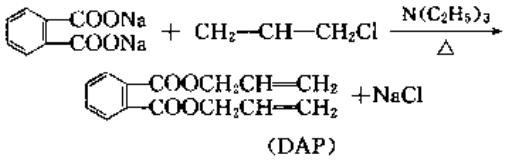
采用(1),(2)法时,需要用苯作溶剂,苯与水共沸,除去水。使用(3)法时,生成的氯化氢随着反应的进行而除去。(1),(2)法中,邻苯二甲酸比较容易进行反应,然而,对于间苯二甲酸或对苯二甲酸,由于没有适当的溶剂,所以反应需要时间很长。

据报道[4,5],一般工业上系采用邻苯二甲酸钠盐和氯丙烯为原料,以三乙胺为催化剂,在一定温度及压力下合成邻苯二甲酸二烯丙酯单体。其反应式如下。

(1) 邻苯二甲酸二钠盐制备



(2) 合成反应

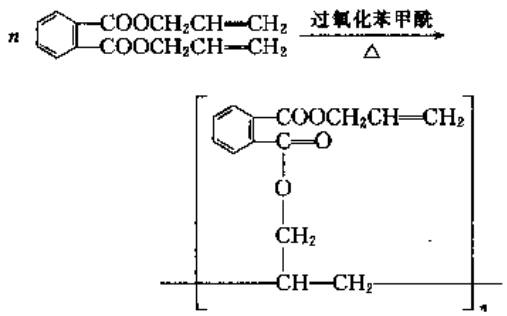


反应在一不锈钢反应釜中进行,以邻苯二甲酸钠:氯丙烯:三乙胺=1:2.5:0.01(摩尔)配比,将各种原料加入釜中,试压后,在(120±5)℃,0.3~1.0MPa(3~10kgf/cm²)压力下反应2.5h后,蒸出多余氯丙烯。加水搅拌后,经过滤、水洗、脱水及真空蒸馏,即制得精制的邻苯二甲酸二烯丙酯单体。

2.2. 树 脂

邻苯二甲酸二烯丙酯是四官能团单体,在聚合中,可以得到两种类型聚合物:(1)在聚合反应第一阶段,单体的一个双键打开,生成线形不饱和聚合物,称之为β-聚合物,为可熔可溶的白色粉末;(2)当聚合反应继续进行时,聚合体系中单体转化率达到25%,并由于交联反应而形成不熔不溶的聚合物,称之为γ-聚合物。

DAP的聚合一般可采用本体聚合法、溶液聚合法和乳液聚合法3种。其聚合反应可以下式表示:



聚合方法示例如下。

原料 DAP(经活性氧化铝处理,n_D^{25}=1.5188);过氧化苯甲酰(BPO)(重结晶,熔点=104~106℃);异丙醇(工业级);苯乙烯(纯度99%)。

配比 DAP:BPO:异丙醇=100:0.4:5。

聚合反应在不锈钢反应釜中进行,加料后,在7~10h内将温度升至106℃,进行反应。并采用测定反应液折射率变化的方法来控制反应进行情况。在接近聚合终点时,测定粘度,使在凝胶点之前终止聚合反应。然后进行分离、洗涤、干燥,即制得白色粉末状树脂(β-聚合物)。终点时,反应液的折射率n_D^{25}=1.5320~1.5335,动力粘度η^{25}=500~900mPa·s(cP)。

聚合制得的β-聚合物溶液,加苯乙烯后,涂敷于玻璃布上,再加温加压成型,即制成DAP玻璃钢材料。

在DAP聚合过程中,于恒定温度下,以不同引发剂(BPO)浓度对所得的β-聚合物产率作图,当产率低于25%时(即凝胶点以前),呈良好的线性关系。

在不同聚合温度下,以所得β-聚合物产率对相应聚合时间作图,当产率低于25%,即凝胶点前,呈现良好的线性关系。

DAP单体是一种具有两个非共轭双键的化合物,从理论上讲,聚合时,在引发剂存在下,一般是单体的一个双键打开,形成β-聚合物,而β-聚合物的不饱和度应与转化率无关。但实际上,聚合时,有环化现象,所以得到的聚合物的不饱和度比理论值为小,见表1。

表1 不同聚合条件所得β-聚合物的不饱和度

聚合条件	单体转化率 %	不饱和度 (溴值,$gBr_2/100g$)
BPO 1.5%,85℃,1h	9.25	36.7
BPO 1.5%,85℃,1.5h	13.6	35.2
BPO 1.5%,85℃,2.0h	18.5	33.4
BPO 1%,85℃,2.5h	16.2	34.2
BPO 1%,90℃,1.3h	19.09	33.3
BPO 1%,80℃,4.5h	17.2	34.4

由本体聚合法得到的β-聚合物的不饱和度和由悬浮法所得者相同。聚合物的不饱和度与催化剂浓度和聚合温度无关,而仅随转化率的升高而降低。

2.3. 玻璃钢

DAP玻璃钢自开发之后,由于较难加工,性能一般,因此已逐步为其他工程塑料所替代。故仅作一简略介绍。

2.3.1. 性 能

DAP玻璃钢的主要物理性能见表2[6]。

DAP 玻璃钢的耐腐蚀性能，见参考文献 [6]。

表 2　DAP 玻璃钢主要物理性能

项　目	玻璃钢类别	
	以 DAP 聚合反应液为基料①（接触成型）	以 DAP 单体与 301 聚酯共聚物为基料②（接触成型）
弯曲强度，MPa		
室温	322	387
沸水煮 2h	308	306
冲击强度，kJ/m²	53	55
压缩强度（平行于布层），MPa	227	205
体积电阻率，Ω·cm		
室温	2.2×10^{15}	1.9×10^{15}
150℃		3.2×10^{13}
180℃	2.8×10^{13}	
表面电阻率，Ω		
室温	1.4×10^{14}	1.3×10^{14}
150℃		3.5×10^{13}
180℃	1.2×10^{13}	
$\tan\delta(10^6Hz)$		
室温	1.3×10^{-2}	1.7×10^{-2}
150℃		2.4×10^{-2}
180℃	1.4×10^{-2}	
$\varepsilon(10^6Hz)$		
室温	4.1	4.5
150℃		4.1
180℃	4.2	
介电强度，kV/mm	29	30
吸水率（24h），%	0.14	0.20
密度，g/cm³	1.77	1.78
胶含量，%	40.5	40.8

① DAP 聚合反应液：BPO=100：3（重量）。

② 以 DAP 单体与 301 聚酯（普通不饱和聚酯）共聚，接触成型玻璃钢，301 聚酯：DAP 单体：BPO：二乙基苯胺=45：55：2：0.01～0.03（重量）。

2.3.2.　挤出工艺

DAP 塑料可用挤出法制造[7,8]。采用该法生产 DAP（或 DIAP）塑料，具有以下几个特点：(1) 生产可以连续化，并可提高劳动生产率；(2) 不用液体溶剂，可降低成本；(3) 设备简单，操作密闭，可大大改善劳动条件；(4) 调整配方，可使其力学性能在较大范围内变化。

挤出法的工艺流程如图 1 所示。

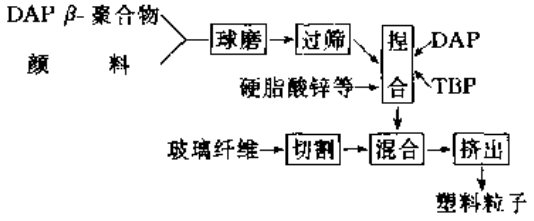


图 1　挤出法工艺流程图

所得塑料粒子经模压，即制成玻璃钢制品。

(1) 原料配比　原料配比示例如表 3。

表 3　原料配比示例

名　称	重量份
DAPβ-聚合物	90～100
DAP 单体	10～12
过氧化苯甲酰叔丁酯(TBP)	1～3
碳酸钙	0～20
硬脂酸锌	2～3
酞青蓝、钛白	1～2
玻璃纤维	50～66.7

(2) 混合　为了使物料分布均匀，先将 DAP β-聚合物经过球磨机粉碎，过筛，与颜料混匀，再与硬脂酸锌、碳酸钙等粉状物在捏合机中混合 30min，直到色彩混匀为止，然后加入 DAP 单体及 TBP（过氧化苯甲酰叔丁酯），混合 10min，经高速搅拌器混合 30s 后即制成预混料。

将上述预混料与短玻璃纤维进行混合。湿法工艺主要靠溶剂分散，干法则利用滚筒反复碾碎，混合均匀。送入挤出机挤出，得塑料粒子。只要混合均匀，其电性能则会很大提高。

(3) 挤出机各段温度和压缩比　由于引发剂 TBP 分解温度为 90～120℃，为防止物料在料筒内固化，其加热温度必须低于 90℃。又由于 DAP 聚合物软化温度为 80～105℃，所以挤出机各段温度应选择如下范围：机尾为 40～50℃，机身为 75～80℃，机头为 75～80℃。

此外，加工中，挤出机压缩比越大，挤出后，纤维就变得更短，因而，产品的力学强度越低；但加大压缩比却可提高物料的均匀性，所以产品的介电强度也就提高。工业上常用压缩比为 1：2.8。

(4) 挤出机螺杆转速　螺杆转速不同，会影响物料的均匀性、塑化程度及加工过程的生产率。但转速过大，树脂塑化不好，会影响制品外观及性能。实际转速以 7 r/min为好。

(5) 压制工艺　压制工艺条件为：压力 20～30MPa，温度 150～160℃，时间 1～1.5min/mm。

表4 DAP树脂浸渍纸装饰板性能

项目	试验方法	NEMA规范要求	试样性能
耐磨性	采用Taper式磨损试验法，记录磨损次数和物料损耗	最少400次，磨100次最大损耗量不超过0.08g	符合规定
耐水性	将沸水倒于试样上，20min后进行观察	表面不应有任何缺陷出现	无变化
耐热性	将100℃油壶放在试样上，20min后，观察其表面	表面不应有任何缺陷出现	无变化
耐烟烧	将6V香烟加热器置于离试样40mm处，观察表面变化所需时间	不少于110s	符合要求
耐光性能	在耐光试验仪内，曝晒49h	表面无缺陷，颜色无变化	符合要求
耐化学性能	将下列物质放在试样上16h后，观察试样有无变化		
	汽油、水、酒精、丙酮、杀虫剂、乳酸、四氯化碳、肥皂水、磷酸、橄榄油、10%柠檬酸水溶液、咖啡、6.6%尿素水溶液、鞋油	无变化	无变化
	红茶、浓醋、颜料、墨水、1%碘酒、2%红药水、5%苯酚溶液	微变色	无变化

2.4. 装饰板

DAP单体经预聚合，可制得一种β-聚合物溶液，为DAP合成树脂胶，以之浸渍纸后，与基材经压制成型，即可制成DAP树脂装饰板。该种装饰板是由美国FMC公司开发的，之后，日本住友公司等也相继生产。

DAP树脂浸渍纸装饰板有以下特点：(1)能在低温低压下压制成型，所用机械设备价格低廉；(2)压制时间短，可在高温下卸压，取出装饰板产品，所以生产效率高；(3)装饰板使用寿命长，耐候性好，具有一定的热稳定性（−40～+25℃），并能弯曲加工。

2.4.1. 类 型

按所用树脂的固化速度，可分为S型及G型两种类型。S型（特殊型）具有天然光泽，耐磨性极好。G型（快固化型）固化时间短（比S型少一半）。

按装饰板表面特性分可分为下列几种。

(1) 80 GSM (80g/m²) 装饰纸 经DAP树脂浸渍，此属S型。

(2) 60 GSM和80 GSM纸 经改性DAP树脂浸渍处理，价格较廉，适用于一般使用条件，属G型，又称为HIDAP。

(3) 装饰型 这种类型浸渍纸具有天然木纹立体感，为优质装饰纸。

(4) 透明覆盖型 可覆盖于任何人造板的表面，特别适用于覆盖木纹美观的表面。

(5) 有色覆盖型 具有不同花色，可用于覆盖各种板材表面。

根据使用部位，又可分为H型（用于平面）、HV型（用于平面和立面）和V型（用于立面）3种。

2.4.2. 性 能

DAP树脂浸渍纸装饰板性能如表4所示。

2.4.3. 生产方法

(1) 工艺条件 DAP浸渍纸装饰胶合板生产工艺条件如下（1′=0.3048m）：

浸渍纸（牛皮纸） 4′×8′或3′×6′

胶合板 4′×8′或3′×6′

压力 0.98～1.3MPa (10～13kgf/cm²)

温度 125～135℃

加压时间见表5。

表5 DAP装饰板加压时间，min

板的厚度	时 间	
	S型-80 GSM	G型-60 GSM
1/8″	6	4
3/16″	7	5
1/4″	8	5
1/2″	13	8
3/4″	14	12

注：1″=2.54cm。

浸渍纸装饰板生产流程见图2。

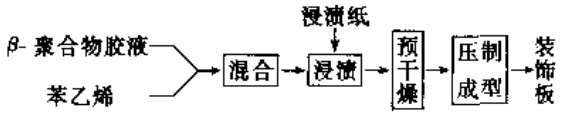


图2 浸渍纸装饰板生产流程图

(2) 基材 基材可为胶合板、纤维板、碎木板、薄铁板、铝板及石棉板等；表面必须平整，为避免鼓泡和胶合性能不良等现象，基材性能必须符合表6有关规定。

(3) 衬垫层 衬垫层的衬垫材料一般可用牛皮纸和耐热橡胶，其厚度为2～5mm。

表 6　对基材性能的要求

基　材	厚度,mm	最大含水率,%
单板贴面用	0.9	5
胶合板	3.0	8
硬质纤维板	3.5	2
碎木板	19.0	5

(4) 镜面板　不锈钢板、铝板或铝合金板都可以用作镜面板。为了使镜面板易于和板材分离，一般尚需使用隔离剂。

(5) 隔离剂一般使用硅树脂、硅酸和卵磷脂，其中以硅树脂作为隔离剂（即脱模剂）效果为最好。

3.　间苯二甲酸二烯丙酯树脂[9]

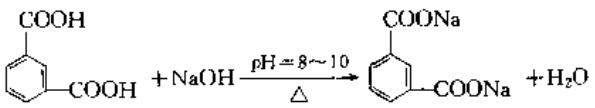
间苯二甲酸与邻苯二甲酸酐相似，与氯丙烯或丙烯醇在催化剂作用下，可以在常压或加压下合成间苯二甲酸二烯丙酯（DAIP）。DAIP 在引发剂作用下，也能进行预聚合反应，制得一种含部分线形预聚体的均相树脂溶液。经沉淀分离后，可得到一种性能较好的热固性树脂。DAIP 树脂与 DAP 树脂相比较，除尺寸稳定性、电气性能、防潮、防腐及力学性能均较良好外，DAIP 树脂耐热性更优异。以短玻璃纤维为填料的 DAIP 压塑料，可在 230～260℃下长期使用，在 350℃下可短期使用，而 DAP 树脂制品一般只能在 150～180℃下长期使用。国外已广泛用于空间高速航行器材的构件及耐高温精密电子部件，如喷气飞机的热风管道及雷达罩等部件。DAIP 树脂除可用来制作压塑料、层压板和浇铸料外，其单体还可用作不饱和聚酯树脂的交联剂，它具有挥发性小、无毒性、无臭味及贮存期长等优点。

3.1.　单体合成

DAIP 单体由氯丙烯与间苯二甲酸钠反应而得。

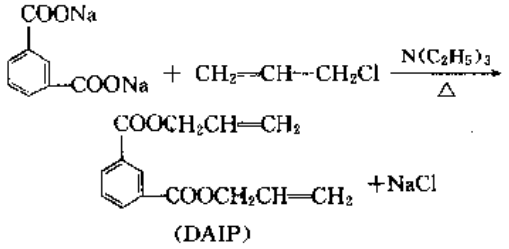
(1) 氯丙烯精制　将工业品氯丙烯经蒸馏精制，取得(44.5±0.5)℃馏分，再经干燥脱水。其折射率 n_D^{25}=1.4118～1.4123，纯度>97%。

(2) 间苯二甲酸钠的制备　间苯二甲酸钠根据下列反应式制备：



在搅拌下，把固体间苯二甲酸加入到 20%NaOH 溶液中，反应温度 60～90℃，反应液终点控制在 pH=9～10，当反应液蒸干后，在 160～170℃下烘干 4h，即制得白色粉末状钠盐。

(3) DAIP 单体合成　DAIP 单体合成的反应式如下：



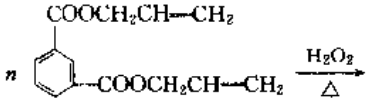
合成反应一般系在一定容积的不锈钢反应釜中进行，加料前，先把釜洗净烘干，降至室温后，把氯丙烯、间苯二甲酸的钠盐和三乙胺按规定配料比投入釜中。在搅拌下，按规定时间进行反应。反应结束后，降至 90～100℃，蒸出剩余氯丙烯，加入水，经搅拌后，将物料放出，经过滤、洗涤，再在蒸馏釜中进行减压脱水，后经减压蒸馏，即得到间苯二甲酸二烯丙酯单体。

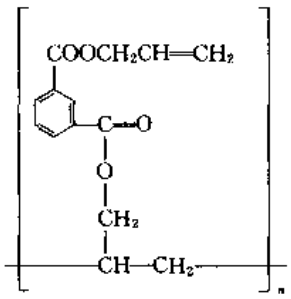
单体质量主要由外观、物理常数和凝胶时间控制。凝胶时间一般控制在 15min。

凝胶时间测定方法一般是取 2g 单体，加入 2% BPO，在搅匀后，加至 ϕ15mm×140mm 试管内，置于(100±0.5)℃甘油浴中，用玻棒搅至出现大气泡时即为终点。

3.2.　聚　合

间苯二甲酸二烯丙酯在引发剂存在下，可进行聚合而得间苯二甲酸二烯丙酯树脂。第一阶段进行预聚合时，仅有一个烯丙基参与反应，得到线形或带有轻微支链的 β-预聚体（β-聚合物）。可用下列反应式表示：





线形 β-预聚体

单体预聚合转化率为 30%左右，预聚体软化温度为 55～95℃，可溶于未聚合单体以及丙酮及苯等有机溶剂，而不溶于甲醇、乙醇及异丙醇等溶剂。在加入沉淀剂后，预聚体可自反应液中分出，得到白色粉状树脂。

线形 β-预聚体与间苯二甲酸二烯丙酯单体在引发剂作用下，进行第二阶段聚合反应，即得到不溶不熔的体型 γ-聚合物。

聚合反应液中，一般含预聚体30%左右。如在反应液内，补加适量对苯二酚，在抽去所含乙醇后，即可用作手糊法制备玻璃钢的胶粘剂。国外预聚体分离，一般系采用胶体磨或高速搅拌等方法。如采用齿轮泵及液哨式超声波装置，效果也很好。

此外，预聚体收率随反应时间及反应液粘度的增加而有适当提高。因此，反应液终点粘度可适当提高一些。但是，应该注意，反应后期的反应粘度增长颇为迅速，在凝胶点之前，应终止聚合反应，否则易造成胶凝事故。

3.3. 压塑料、玻璃钢及浇铸料性能

DAIP压塑料性能见表7。

表7 DAIP压塑料性能

项 目	指 标
弯曲强度,MPa	70
冲击强度,kJ/m²	26
成型收缩率,%	0.5～0.6
流动性,mm	160～180
体积电阻率(室温),Ω·cm	10^{14}
表面电阻率(室温),Ω	10^{14}
tanδ(室温,50Hz)	<0.05
ε(室温,10^6Hz)	5
介电强度,kV/mm	10～15
马丁耐热(24h),℃	230～280①
吸水率(24h),%	0.203①
密度,g/cm³	1.6①

① 为试样的测定数据。

以DAIP聚合反应液为基础，用接触成型法制得的玻璃钢性能见表8。

表8 DAIP玻璃钢性能

项 目	数 值
弯曲强度,MPa	
一般条件	299
沸水煮2h	291
230℃	139
拉伸强度,MPa	190
压缩强度,MPa	203
体积电阻率,Ω·cm	
室温	3×10^{15}
230℃	4.5×10^{11}
表面电阻率,Ω	
室温	1.2×10^{14}
230℃	4.7×10^{11}
tanδ(室温,10^6Hz)	1.2×10^{-2}
介电强度,kV/mm	30
冲击强度,kJ/m²	56
胶含量,%	40
密度,g/cm³	1.76
吸水率,%	0.18

DAIP浇铸料性能见表9。

表9 DAIP浇铸料性能

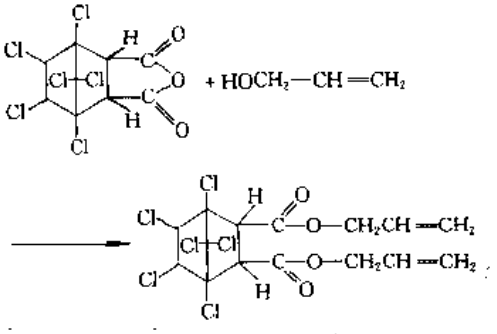
项 目	数 值
弯曲强度,MPa	69.1
马丁耐热,℃	267.5
体积电阻率,Ω·cm	
室温	9.4×10^{13}
230℃	8.3×10^{9}
表面电阻率(230℃),Ω	2.6×10^{11}
tanδ(10^6Hz)	
室温	1.4×10^{-2}
230℃	6.2×10^{-2}
ε(10^6Hz)	
室温	4.1
230℃	4.1
收缩率,%	1.7～200
吸水率(24h),%	0.1444
密度,g/cm³	1.80

4. 自熄性DAP-DAC共聚树脂及其玻璃钢

DAP-DAC（氯菌酸二烯丙酯）是一种阻燃性烯丙基共聚树脂。它不但阻燃性能优良，而且具有优良的耐热性、电性能和耐候性。国外已经商品化的树脂有美国杜邦公司的“Dupon FR”等。中国上海玻璃钢研究所和天津合成材料工业研究所等曾从事过这方面研究[10]。

4.1. DAC单体

DAC单体的合成和DAP单体合成方法类似，主要有丙烯醇法和氯丙烯法两种。中国主要用丙烯醇酯化的路线。其反应式如下：



所用配方示例见表 10。

表 10　DAC 单体合成配方

原　料	规　格	配比(摩尔份)
氯茵酸酐	熔点 230～236℃	1
丙烯醇	工业品	2.5
苯	工业品	4
硫酸	65%	0.03

在一反应器中，加入上述各组分，于搅拌下升温，并保持在 80～90℃，最后终点酸值控制在 6～8。

所得粗品经 5%NaOH 洗涤，并经水洗至中性，然后减压蒸馏，脱苯、脱水，最后在 267Pa（2mmHg）下收集 200℃左右馏分，即得到收率为 55%的单体。

DAC 单体外观微黄，折射率 n^{25}为 1.535～1.536，酸值 2 以下，氯含量 44%～46%，胶凝时间 18～21min。

4.2.　DAP-DAC 共聚树脂

自熄性 DAP-DAC 共聚树脂制备所用原料及配比见表 11。

表 11　自熄性 DAP-DAC 共聚树脂所用原料配方

原料	规格	配比(重量份)
DAP	n^{25}=1.517	8
DAC	n^{25}=1.535～1.536	2
BPO	纯度 98%	0.1

在一反应器中，先加入上述各种原料，通氮气，然后在 80℃温度下反应，反应终点以折射率控制（聚合液折射率为 1.5320 左右）。预聚物氯含量为 15%左右。

4.3.　玻 璃 钢

在上述预聚物中加入 4% BPO，于 50～60℃下使 BPO 溶解，涂敷在玻璃布上，经手糊成型，在接触压下于 80℃，6h；100℃，2h；120℃，4h 下固化成型，即得 DAP-DAC 玻璃钢。

DAP-DAC 玻璃钢性能见表 12。

表 12　DAP-DAC 玻璃钢性能

项　目	玻璃钢类型	
	DAP/DAC (80/20)	DAP/DAC (70/30)
拉伸强度,MPa	279.3	336.3
弯曲强度,MPa		
室温	392.4	494.1
150℃	179.8	162.0

续表

项　目	玻璃钢类型	
	DAP/DAC (80/20)	DAP/DAC (70/30)
冲击强度,kJ/m²	117	167
密度,g/cm³	1.80	1.87
吸水率(24h),%	<0.04	0.04
含胶量,%	45	45～50
相对介电常数(10^6Hz)	4.43	3.6～3.8
tanδ(10^6Hz)	1.2×10^{-2}	1.3×10^{-2}
体积电阻率,Ω·cm	2.54×10^{14}	3.4×10^{14}
表面电阻率,Ω	1.88×10^{14}	
介电强度,kV/mm	22.3	25～29
马丁耐热,℃	289	280
耐燃性(ASTM D 635—63)		
点燃次数	2	2
燃速,cm/min	0	0
自熄性	自熄	自熄

5.　碳酸二烯丙酯浇铸料[11]

二碳酸二烯丙酯属碳酸二烯丙酯类，通常称为 CR-39 单体 [25656-90-0]。它可以采用加入稍多的过氧化物的方法进行本体聚合。其均聚物耐热、耐磨、耐冲击，具有优良的光学性能，并能耐除氧化酸之外的一般溶剂，适用于生产浇铸片和透镜等。CR-39 单体与甲基丙烯酸甲酯或者异氰酸三烯丙酯共聚可以制取性能更好的共聚物，可用于加工一种表面很硬及高折射率的轻型透镜。

5.1.　CR-39 单体

由乙二醇和光气制得的二甘醇二氯代甲酸酯在碱存在下，与丙烯醇反应，即可制得 CR-39 单体，其反应式如下：

$$O(CH_2CH_2OCCl)_2 + CH_2{=}CHCH_2OH + NaOH \longrightarrow$$

$$O(CH_2CH_2OCOCH_2CH{=}CH_2)_2 + NaCl + H_2O$$

经过提纯的 CR-39 单体是无色液体，沸点 160℃，n_D^{20}=1.4503，密度（20℃）1.143g/cm³，在 25℃下，动力粘度为 9mPa·s。它可溶于高级醇、酮类、酯类、烃类、所有烯丙基卤及许多其他有机溶剂，但不溶于水、乙二醇和甘油。

5.2.　CR-39 的聚合反应

CR-39 单体和苯乙烯及许多丙烯酸单体不同，在加热而不加引发剂情况下，一般不易发生聚合反应。室温下即使不加抑制剂，也具有良好的贮存稳定性，而且含有

3%过氧化苯甲酰时，在10℃瞬时下，也能贮存。工业上较好的引发剂是过碳酸异丙酯。

图3是CR-39典型本体聚合反应的聚合速度示意图（以聚合体系20℃时的密度与引发剂消耗表示，聚合条件：45℃，引发剂过碳酸二异丙酯用量3.0%）。

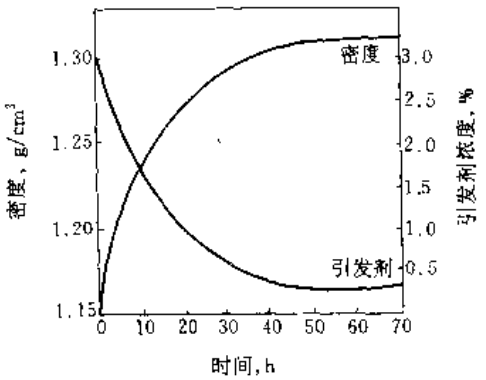


图3 CR-39典型聚合反应中，引发剂消耗、聚合体系密度与反应时间的关系

CR-39浇铸聚合物的典型性能如表13所示。

表13 CR-39浇铸聚合物性能

性 能	数 值
密度(25℃)，g/cm³	1.32
折射率 n_D^{20}	1.50
光透过率(0.62cm)，%	89～92
硬度(洛氏M)	95～100
拉伸强度，kPa	34500～41400
压缩强度，kPa	155000
Izod冲击强度(缺口)	0.2～0.4
最高使用温度，℃	100
间断使用温度(1h)，℃	150
比热容，J/(g·℃)	2.3
线胀系数，$℃^{-1}$	约11×10^{-5}
燃烧速度，cm/min	0.35
吸水率(24h，25℃)，%	0.2

CR-39浇铸件耐热性能及冲击强度比甲基丙烯酸甲酯浇铸件好。它耐一般溶剂，但容易被氧化酸所破坏。在γ射线照射下，CR-39聚合物比有机玻璃和许多无机玻璃变色程度小，并且便于进行机械加工。

6. 脂肪族二羧酸二烯丙酯

脂肪族二羧酸二烯丙酯，如琥珀酸二烯丙酯，己二酸二烯丙酯和癸二酸二烯丙酯，它们可用于制备可溶性、热塑性预共聚物，这些预共聚物主要用于制备耐热、耐溶剂的胶粘剂、塑料和涂料。

马来酸二烯丙酯和富马酸二烯丙酯，由于具有活性双键，所以容易与苯乙烯、乙烯醚和丙烯酸酯进行共聚，而活性较小的烯丙基，当加热时加入过氧化物引发剂，或者在高能射线照射下，也能发生交联作用。就饱和二烯丙酯来说，一般相应的单体混合物在过氧化物存在下，经过加热反应，也可制得一种可溶性的预共聚物。这种预聚物可用作浇铸料，模塑料和胶粘剂等。

参考文献

[1] DE-OS 2004471 (1970), Mathieu, A., Barberot, C. (Sovay).
[2] BE 791442(1973),(Solvay).
[3] DE-OS 2119149 (1971), Ermidis, N. P. (American Cyanamid Co.).
[4] JP-Kokai 7038735(1970),Mori,Y. et al. (Yunichik).
[5] JP-Kokai 75124986 (1975), Shoji, F. et al. (Hitachi Chem.).
[6] GB 1255493(1971),Penneck,R. J. (Raychem.).
[7] US 3539488(1970),Klopfer,O. E. et al. (Ethyl Corp.).
[8] Butih,G. B., Miles,M., *J. Polym. Sci.*, part A,(3), 1609(1975).
[9] Greenspan, F. P., "Encyclopedia of Modern Plast.", pp. 159～162,1965.
[10] 合成材料工业,(3),59～65(1973)。
[11] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol.2,pp. 111～113,1978.

xibingji huahewu

烯丙基化合物 Allyl Compounds

张廷深 齐鲁石化公司信息中心

1. **氯丙烯** …… 135
1.1. 物理性质 …… 136
1.2. 化学性质 …… 136
1.2.1. 双键上的反应 …… 136
1.2.2. 氯原子的反应 …… 137
1.2.3. 其他反应 …… 137
1.3. 生产方法 …… 138
1.3.1. 丙烯高温氯化法 …… 138
1.3.2. 氧氯化法 …… 138
1.3.3. 其他生产方法 …… 139
1.4. 经济概况 …… 139
1.5. 产品规格及分析方法 …… 139
1.6. 毒性与安全 …… 139
1.7. 贮存与运输 …… 141
1.8. 用途 …… 141
2. **烯丙醇** …… 141
2.1. 物理性质 …… 141
2.2. 化学性质 …… 141
2.3. 生产方法 …… 142
2.3.1. 氯丙烯水解法 …… 142
2.3.2. 环氧丙烷异构化法 …… 142
2.3.3. 醋酸烯丙酯法 …… 142
2.3.4. 丙烯醛加氢法 …… 142
2.4. 产品规格及分析方法 …… 143
2.5. 毒性与安全 …… 143
2.6. 用途 …… 143
3. **烯丙酯** …… 143
3.1. 物理性质 …… 143
3.2. 化学性质 …… 144
3.3. 生产方法 …… 144
3.3.1. 烯烃氧化法 …… 144
3.3.2. 酯化法 …… 144
3.3.3. 酯基转移法 …… 144
3.3.4. 其他生产方法 …… 145
3.4. 毒性与安全 …… 145
3.5. 用途 …… 145
3.5.1. 制备聚合物 …… 145
3.5.2. 其他用途 …… 146
4. **烯丙基醚** …… 146
4.1. 几种主要的烯丙基醚 …… 146
4.2. 生产方法 …… 147
4.3. 毒性与安全 …… 147
5. **烯丙胺** …… 147
5.1. 几种主要的烯丙胺 …… 147
5.2. 生产方法 …… 148
5.3. 毒性与安全 …… 148
参考文献 …… 148

烯丙基化合物是指含有 CH_2═CH—CH_2—基团的化合物。其中较重要的化合物有烯丙基氯（通常称氯丙烯）、烯丙醇、各种烯丙酯、烯丙基醚以及烯丙胺。它们均可用作丙烯的代用品，丙烯一般也是生产这类化合物的原料。烯丙基化合物中的氢易于交换的特点可充分地利用于有机合成中。因为它们都含有双键，所以都可发生加成和聚合反应。烯丙基化合物可生成以氯丙烯为基础的多种衍生产物，因此，它们在工业上的重要性日益突出。

1. 氯丙烯

氯丙烯 (allyl chloride) [107-05-1]，又称烯丙基氯、3-氯丙烯，CH_2═CH— CH_2Cl，C_3H_5Cl，分子量 76.53，是一种重要的有机原料中间体。

氯丙烯是美国人 A. Cahours 和 A. W. Hofmann 于 1857 年用氯化磷处理烯丙醇时首先制得的。1930 年底，

表 1 氯丙烯的物理性质

项 目	数 据	项 目	数 据
分子量	76.53	燃点,℃	392
密度,g/cm³		闪点(闭杯试验),℃	-31.7
15℃	0.9447	燃烧极限(空气中),%(体积)	3.28~11.15
20℃	0.9382	熔点,℃	-134.5
25℃	0.9316	沸点,℃	44.96
折射率		凝固点,℃	-134.5
n_D^{20}	1.4160	临界温度,℃	240.7
n_D^{25}	1.4130	临界压力,kPa	4700(46.5atm)
液体粘度,mPa·s		膨胀系数(0~30℃),K^{-1}	1.41
10℃	0.368	表面张力,10^{-3}N/m	
15℃	0.347	15℃	28.9
20℃	0.336	20℃	23.1
30℃	0.307	30℃	21.8
蒸发潜热(沸点 101.3kPa),kJ/mol	29.04(6.94kcal/mol)	蒸气压,kPa(T 单位为 K)	$\lg p=19.1403-2098.0/T$ $-4.2114\lg T$
燃烧热(蒸气),kJ/mol	1844.31(44.08kcal/mol)		
比热容		介电常数(液体,20℃)	8.2
蒸气(100℃),J/(g·℃)	0.962	溶解度(20℃),%(重量)	
液体,kJ/(kg·K)		氯丙烯/水	0.36
30℃	1.633	水/氯丙烯	0.08
40℃	1.654		

IG 法本和壳牌开发公司 (Shell Development Co.) 开发了丙烯高温氯化法[1]。1948 年，美国壳牌化学公司建起了第一个规模为 30kt/a，经氯丙烯、环氧氯丙烷生产合成甘油的工厂。之后，美国、荷兰、法国、联邦德国、日本等国也陆续采用丙烯高温氯化法建起了氯丙烯装置[2~4]。中国自 1968 年开始，也先后建起几套用丙烯高温氯化法生产氯丙烯以制取环氧氯丙烷的装置[5]。

1.1. 物理性质

氯丙烯是带有刺激性辛辣气味、无色易挥发的可燃液体。几乎不溶于水，易溶于醇类及其他有机溶剂。其物理性质见表 1。

氯丙烯共沸物的物性数据见表 2。

表 2 氯丙烯的共沸物

第二组分	沸点(101.3kPa),℃	氯丙烯含量,%(重量)
水	43	97.8
甲醇	40	90
乙醇	44	95
2-丙醇	45	98
乙酸	45	90
甲酸	44	92.5

1.2. 化学性质

氯丙烯化学性质活泼，在其双键上很易发生加成和聚合反应。它的氯原子又容易被其他基团所取代。因此，它可用来合成许多烯丙基衍生物。

1.2.1. 双键上的反应

(1) 加成反应 氯丙烯可与多种物质发生加成反应。

a. 与次氯酸反应 氯丙烯与次氯酸反应生成 1,3-二氯丙醇和 2,3-二氯丙醇，2,3-二氯丙醇皂化可生成重要的有机化工原料环氧氯丙烷 [106-89-8][6]。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HOCl \longrightarrow$$

$$CH_2(Cl){-}CH(Cl){-}CH_2(OH) + CH_2(Cl){-}CH(OH){-}CH_2(Cl) + HCl$$

$$CH_2(Cl){-}CH(Cl){-}CH_2(OH) + \frac{1}{2}Ca(OH)_2 \longrightarrow$$

$$CH_2(O){-}CH{-}CH_2Cl + \frac{1}{2}CaCl_2 + H_2O$$

b. 与水反应 在催化剂硫酸的作用下，氯丙烯与水加成生成 1-氯-2-丙醇。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + H_2O \xrightarrow{0℃} CH_3{-}CH(OH){-}CH_2Cl$$

c. 与卤素反应 氯丙烯可与卤素发生加成反应，与 Cl_2 加成生成 1,2,3-三氯丙烷 [96-18-4][7]。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + Cl_2 \xrightarrow{常温} CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2Cl$$

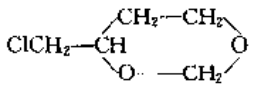
d. 与卤化氢反应　卤化氢可与氯丙烯反应生成1,2-二卤化物。在过氧化氢或氧存在下，氯丙烯与氢溴酸反应生成 1-溴-3-氯丙烷。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HX \longrightarrow CH_3{-}\underset{X}{CH}{-}\underset{Cl}{CH_2}$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HBr \xrightarrow{O_2} CH_2Br{-}CH_2{-}CH_2Cl$$

e. 与甲醛反应　在浓硫酸存在下，氯丙烯与甲醛反应生成 4-氯甲基-1,3-二噁烷，用作合成药物的原料。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + 2CH_2O \xrightarrow{浓\ H_2SO_4}$$



(2) 氧化反应　在液相中，并在醋酸盐或过氧化氢存在下，氯丙烯与氧反应生成甘油单氯醇。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + O_2 \xrightarrow{H_2O_2} CH_2OH{-}CH(OH){-}CH_2Cl$$

(3) 环氧化反应　氯丙烯与有机过氧化氢类在催化剂作用下反应生成环氧氯丙烷[7]。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + (CH_3)_3COOH \xrightarrow{100℃}$$

$$CH_2{-}CH{-}CH_2Cl + (CH_3)_3COH$$
$$\quad\ \backslash O /$$

(4) 聚合反应　在紫外线或日光照射下，在催化剂如过氧化物、氯化铝等存在下，氯丙烯能自动聚合或与其他单体共聚。

$$n CH_2{=}CH{-}CH_2Cl \longrightarrow \left[CH_2{-}\underset{CH_2Cl}{CH}\right]_n$$　（聚氯丙烯）

式中 n 为 5～25。

氯丙烯可与 SO_2 聚合生成聚砜。与氯乙烯聚合生成氯乙烯氯化树脂[8]，可改善树脂的溶解性能。

1.2.2. 氯原子的反应

(1) 水解反应　氯丙烯在碱性溶液中水解生成烯丙醇。

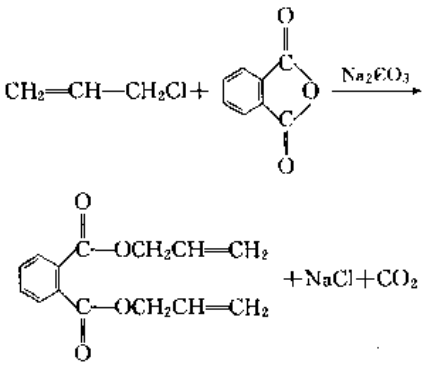
$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + NaOH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2OH + NaCl$$

(2) 与氨或胺反应　氯丙烯与氨或胺反应生成铵盐或烷基胺。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + NR_3 \longrightarrow (CH_2{=}CH{-}CH_2)_mNR_{4-m}Cl$$
$$\xrightarrow{OH^-} (CH_2{=}CH{-}CH_2)_nNR_{3-n}$$

式中 R 为氢或烷基；m 为 1～4；n 为 1～3。

(3) 与羧酸盐反应　氯丙烯与羧酸盐反应可生成各种烯丙酯。如与邻苯二甲酸酐反应可制得邻苯二甲酸二烯丙酯。



(4) 与硫化物反应　氯丙烯与硫化合物反应生成硫化物和砜。例如，与硫化钾反应生成烯丙基硫醚；与氯化硫反应生成 2,3-二氯丙基硫醚；与对甲苯亚磺酸钠反应生成烯丙基对甲苯砜。

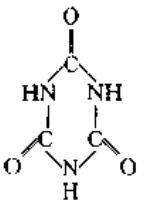
$$2CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + K_2S \longrightarrow (CH_2{=}CH{-}CH_2)_2S + 2KCl$$
$$2CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + S_2Cl_2 \longrightarrow (CH_2ClCHClCH_2)_2S + S$$
$$2CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + CH_3C_6H_4SO_2Na \longrightarrow$$
$$CH_2{=}CHCH_2SO_2C_6H_4CH_3 + NaCl$$

(5) 与亚硫酸氢钠反应　氯丙烯与亚硫酸氢钠反应生成烯丙基磺酸钠。

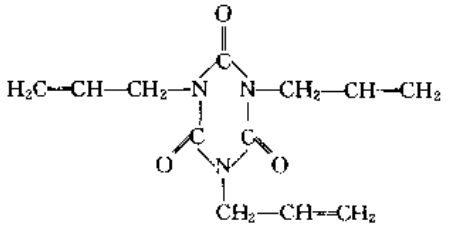
$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + NaHSO_3 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2SO_3Na + HCl$$

(6) 与氰化物反应　氯丙烯与多种氰化物反应生成不同的含氰化合物。如与氰化钾反应生成 2-丁烯腈，用作交联剂；与氰化亚铜反应生成烯丙基氰；与异氰脲酸反应生成异氰脲酸三烯丙酯 (TAIC)[9]，可用作交联剂，合成树脂、合成纤维的改性剂。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + KCN \longrightarrow CH_3CH{=}CHCN + KCl$$
$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + CuCN \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2CN + CuCl$$



$$+ 3CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + 3NaOH \longrightarrow$$



(7) 与多元醇反应　在碱性液存在下，氯丙烯可与多元醇反应生成相应的烯丙酯。

1.2.3. 其他反应

氯丙烯高温卤化生成 1,3-二氯丙烯和 3,3-二氯丙

烯等。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl+Cl_2 \xrightarrow{\text{约 500℃}} \begin{cases} CHCl{=}CHCH_2Cl \\ CH_2{=}CHCHCl_2 \end{cases} +HCl$$

氯丙烯在高温下热裂解，主要生成苯。

1.3. 生产方法

1.3.1. 丙烯高温氯化法

(1) 反应原理 丙烯高温氯化法是美国壳牌公司于1948年开发的，目前仍是世界上生产氯丙烯最主要的方法。

丙烯与氯气在470～500℃高温下反应，烯丙基上的氢原子被氯原子所取代而生成3-氯丙烯。

主反应

$$CH_2{=}CH{-}CH_3+Cl_2 \xrightarrow{470\sim500℃} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl+HCl$$

副反应

$$CH_2{=}CH{-}CH_3+Cl_2 \longrightarrow CH_2(Cl){-}CH(Cl){-}CH_3$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_3+2Cl_2 \longrightarrow CH(Cl){=}CH{-}CH_2Cl+2HCl$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_3+3Cl_2 \longrightarrow 3C+6HCl$$

另外，还会发生一些加成、聚合、取代等反应。

(2) 工艺流程 以日本鹿岛化学公司的高温氯化法为例，其工艺流程如图1所示。

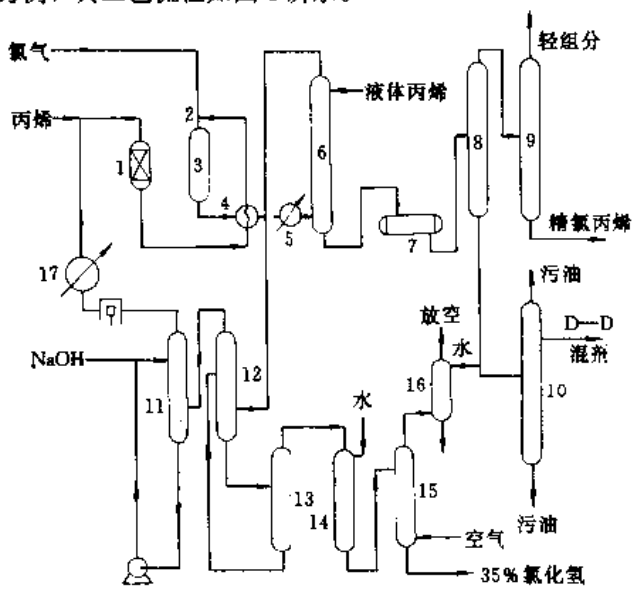


图1 高温氯化法生产氯丙烯流程示意图

1—丙烯干燥器；2—混合器；3—反应器；4—换热器；5，17—冷却器；6—预分馏塔；7—粗氯丙烯贮槽；8，9—第一、二蒸馏塔；10—回收塔；11—中和塔；12，14，16—吸收塔；13—蒸出塔；15—吹出塔

丙烯经干燥，预热到280℃，与氯气按摩尔比4∶1送入混合器，接着进入反应器。丙烯与氯气发生放热反应，反应放出的热量使反应温度维持在500℃左右。反应生成物为含氯丙烯的氯化物，过量丙烯和氯化氢等混合气体，经冷却器、丙烯蒸发器等多次冷却至 10℃，进入预分馏塔，塔顶用液态丙烯回流，控制温度为－44℃，使反应气中的氯化烃类几乎全部冷凝和分离出来。氯化氢和未反应的丙烯气体由塔顶出去送丙烯分离系统。气体中的氯化氢用水洗涤精制，得到35%的盐酸溶液。丙烯经碱洗、水洗，压缩至1.57MPa (16kgf/cm²) 后，冷却到10℃，通过丙烯干燥器干燥，使其含水量减少到5mg/kg，循环返回反应系统。预分馏塔底部的粗氯丙烯溶液经两个蒸馏塔除去轻组分 [主要是一氯化物，包括2-氯丙烯、1-氯丙烯 (顺式和反式)、异丙基氯等]、重组分 (主要是1,3-二氯丙烯和1,2-二氯丙烷的混合物，简称D-D混剂)，获得纯度＞98%的氯丙烯产品。

(3) 工艺条件的选择

a. 反应温度 丙烯氯化反应，300℃以下易发生加成反应，300℃以上主要生成3-氯丙烯。但温度超过500℃，会发生聚合、分解反应。实践证明，470～500℃时，氯丙烯收率几乎一定，因此，470℃为最佳控制温度。

b. 丙烯/氯气摩尔比 研究表明，摩尔比减小，氯丙烯生成量会减少，但摩尔比大于4，氯丙烯生成量也不会大幅度增加，并且丙烯的增加引起成本的提高，故此值以4为宜。

c. 反应压力和停留时间 反应压力超过98kPa (1kgf/cm²)，高、低沸物组分会增加，同时结炭严重，因此，反应压力应控制在98kPa以下。停留时间则控制在1～3s为宜。

1.3.2. 氧氯化法

1970年，联邦德国赫司特 (Hoechst) 公司开发了丙烯氧氯化法制取氯丙烯的生产工艺。此工艺利用廉价的氯化氢为原料以代替氯。

该工艺是使丙烯、氯化氢和氧在碲等催化剂作用下气相反应生成氯丙烯。工艺流程见图2。

$$CH_2{=}CH{-}CH_3+HCl+1/2O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl+H_2O$$

新鲜丙烯 (90%～98%)、氧、氯化氢和循环气 (二氯丙烷反应器产物) 按摩尔比 C_3H_6∶HCl∶O_2=2.5∶1∶1～1∶1∶0.2混合后，在反应温度为200～260℃ (最佳温度为240℃)，压力为0～196kPa (最佳为98kPa) 条件下，通过载有Te、V_2O_5、H_3PO_4组分的流化床催化剂层反应生成3-氯丙烯。该工艺转化率以丙烯计为88%～94%，以HCl计为90%～95%。

日本的一项专利也对此工艺进行了探讨[10]，采用碲-钴合金催化剂，丙烯的转化率为79.5%，氯丙烯的选择性为91.6%。

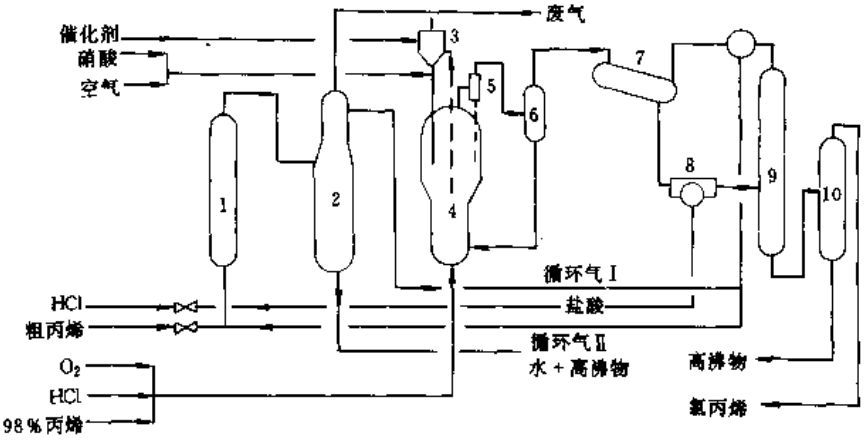


图 2　氧氯化法生产氯丙烯的流程

1—二氯丙烷反应器；2—分馏塔；3—再生器；4—反应器；5—旋风分离器；6—洗涤器；7—冷却器；8—分离器；9—第一蒸馏塔；10—第二蒸馏塔

1.3.3.　其他生产方法[11]

氯丙烯的生产还有其他工艺方法，但目前均无工业化。

(1) 丙烯催化氯化法　该工艺采用含碲催化剂，氯丙烯的产率为 82%，副产 17%的 2-氯丙烷，未反应的丙烯和氯化氢可以在第二步氧氯化反应中转化为氯丙烯。

(2) 二氯丙烷脱氯化氢法　1,2-二氯丙烷脱氯化氢，所得氯丙烯产率仅为 55%，并产生大量的 1-氯丙烯。

1.4.　经济概况

目前，世界氯丙烯生产能力约 900kt/a，美国和西欧均为 270kt/a 左右，日本约为 140kt/a，中国约 70kt/a (包括台湾省)。氯丙烯大部分用于生产环氧氯丙烷。一般生产环氧氯丙烷的厂家都有氯丙烯生产。氯丙烯的价格逐年增长，美国氯丙烯历年价格如表 3 所示[2,13]。

表 3　美国氯丙烯历年价格，美元/t

年份	1979 年 9 月	1981 年 9 月	1986 年 9 月	1991 年 9 月	1993 年 9 月	1994 年 9 月
价格	946	946	1430	1716	1716	1716

注：表中所列价格为罐装、离岸价。

中国生产氯丙烯的厂家及能力：齐鲁石化公司氯碱厂 32kt/a，岳阳石化总厂环氧树脂厂 12kt/a，永新-沈阳化工厂 3.5kt/a，无锡树脂厂 2kt/a，济南化工厂 1.5kt/a。中国 1990 年前后价格为 6000～6500 元/t，1993 年为 6500～7000 元/t，1994～1996 年为 8000 元/t 左右，1997 年为 7000 元/t 左右。

1.5.　产品规格及分析方法

工业氯丙烯纯度一般高于 98%。主要杂质为顺、反 1-氯丙烯、2-氯丙烯、少量 1-氯丙烷及微量 3,3-二氯丙烯。其产品规格如表 4 所示。

表 4　高温氯化法氯丙烯产品规格

项　目	规格	项　目	规格
氯丙烯，%>	98.00	1-氯丙烷，%<	0.50
顺式 1-氯丙烯，%<	0.50	密度(20℃)，g/cm³	0.935～0.939
反式 1-氯丙烯，%<	0.50	色泽	无色到淡黄色
2-氯丙烯，%<	0.50	精馏范围，℃	43～49

齐鲁石化公司是中国最大的氯丙烯生产厂家。该公司企业标准 Q/SH002.9.118—92 规定了氯丙烯的产品质量指标，见表 5。该标准自 1993 年 1 月 1 日起实施。

表 5　工业氯丙烯产品质量指标

指标名称	指　标	
	优级品	合格品
纯度，%(重量)≥	98.0	95.0
水分，mg/kg≤	100	200
酸度，mg/kg≤	80	100
色泽	无色至浅色	

氯丙烯及其杂质的分析方法常用气相色谱法。

1.6.　毒性与安全[14,15]

氯丙烯是具有刺激性恶臭气味的易燃液体。能放出剧毒蒸气，并经皮肤吸收很快侵入体内，引起组织严重破

坏甚至死亡。其蒸气可强烈刺激粘膜，会使人感到头痛、咽干、鼻子发呛、胸闷、目眩、全身无力。长期暴露于这种蒸气中，可引起人体组织器官（肝、肺、肾等）严重和永久的伤害，暴露在氯丙烯饱和环境中，可在数秒内致死。其毒性 LD_{50} 大鼠口服为 700mg/kg，兔经皮为 2066mg/kg。美国劳工部职业安全卫生管理局（OSHA）规定，空气中最高允许浓度为 3mg/m³。

氯丙烯为一级易燃液体（危规号 61067），其蒸气比空气重（38℃时对空气的相对密度为 2.2），能扩散很远，遇火源会燃烧，并将火焰沿气流相反方向引回，造成火灾。遇高热，容器内压增大，有开裂和爆炸的危险。其蒸气与空气形成爆炸性混合物，遇明火高热能引起燃烧爆炸。

其中毒急救方法及安全防护措施见文献 [14，15]。

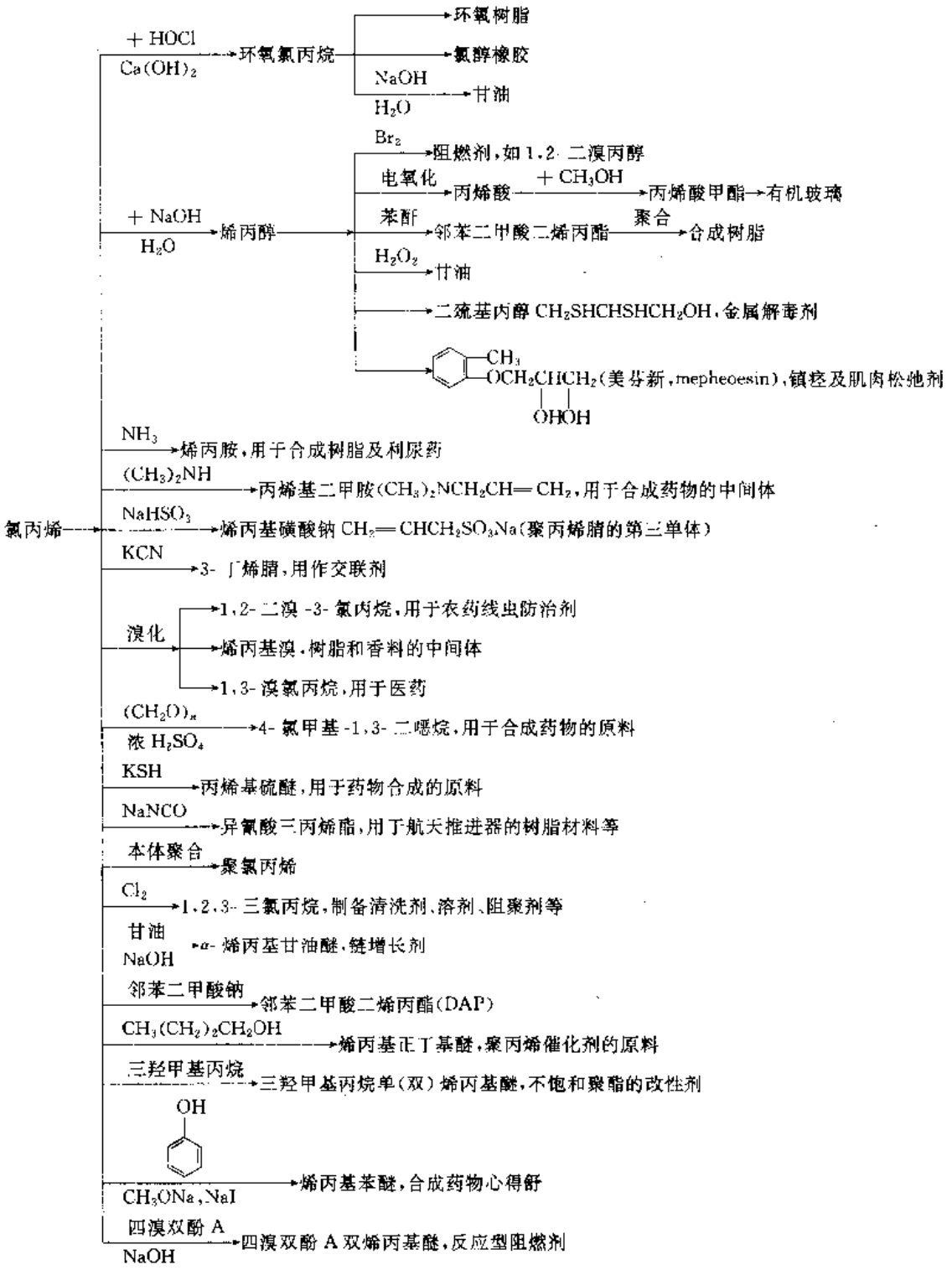


图 3 氯丙烯的主要用途

1.7. 贮存与运输

氯丙烯应贮存于阴凉、通风、干燥的库房内，远离火源和高温物体。库温不应超过 30℃。包装要密封。不得与空气接触，不宜大量或久存，应与氧化剂、酸类分开存放。库房内的照明、通风等设施应采用防爆型，开关设在仓外。充装要控制流速，注意防止静电积聚。搬运时要轻装轻卸，防止包装及容器损坏，运输中应避免碰撞和阳光曝晒。

1.8. 用　途

氯丙烯是一种重要的有机原料中间体，最主要的应用是生产环氧氯丙烷[106-89-8](见环氧氯丙烷)。其他应用是生产烯丙醇、甘油、烯丙胺、烯丙酯、烯丙基醚等。它广泛应用于合成树脂、香料、农药、医药、涂料、粘合剂及其他精细化工产品中。例如，氯丙烯与二甲胺反应可制取二甲基烯丙胺，该产品可作杀虫剂、季胺化合物等的中间体[16]。氯丙烯进一步与二甲基烯丙胺反应可制取二烯丙基二甲基氯化铵[17]，该产品可用作染色固定剂、纸张增强剂和水处理剂。以苯酐、烧碱为原料制得邻苯二甲酸钠，再与氯丙烯反应可制得邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)[131-17-9]，该产品的用途参见 3.5.。

氯丙烯的主要用途如图 3 所示。

2. 烯丙醇

烯丙醇[107-18-6](allyl alcohol)，又称丙烯醇，$CH_2{=}CH{-}CH_2OH$，C_3H_6O，分子量 58.08，无色、带有辛辣刺激性气味、易流动的液体。是一种重要的有机中间体。

烯丙醇是 1856 年 A. Cahours 和 A. W. Hofmann 用碘丙烯皂化的方法首先制取的。

2.1. 物理性质

烯丙醇主要物理性质见表 6。烯丙醇可与水及有机溶剂在 20℃以任意比例溶混。烯丙醇最重要的二元及三元共沸物分别见表 7、表 8。

表 6　烯丙醇的主要物理性质[1]

性　质	数值	性　质	数值
沸点，℃	96.9	折射率	
熔点，℃	−129	n_D^{20}	1.4133
闪点(闭杯)，℃	22.2	n_D^{25}	1.4111
密度，g/cm³		n_D^{30}	1.4090
20℃	0.8520	蒸气压，kPa	
25℃	0.8476	20℃	2.3
粘度，mPa·s(cP)		40℃	7.7
15℃	1.486	60℃	21.6
30℃	1.072	80℃	52.6

续表

性　质	数值	性　质	数值
表面张力，mN/m		燃烧热(恒压下)	1853.9
20℃	25.68	kJ/mol	
60.2℃	22.11	临界温度，℃	271.9
比热容，J/(kg·K)		在空气中的爆炸极	2.5～
蒸气(20℃)	2428	限(100℃)	18.0
液体(20～95.5℃)	2784	%(体积)	
气化热(0.133mPa)	39.984	介电常数(λ=	20.3
kJ/mol		60cm)(16.2℃)	

表 7　烯丙醇的二元共沸物

第二组分	共沸点，℃	烯丙醇含量，%(重量)
水	88.89	72.3
苯	76.75	17.3
二烯丙基醚	89.8	30.0
氯丙烯	79.9	18.0
三氯乙烯	80.95	16.0

表 8　烯丙醇的三元共沸物

第二组分	第三组分	共沸点，℃	含量，%(重量)	
			烯丙醇	第三组分
苯	水	68.2	9.1	83.6
二烯丙基醚	水	77.8	8.7	78.9

2.2. 化学性质

烯丙醇因含有双键和羟基两种官能团，因此可发生氧化、氢化、醚化、酯化、羟基化、加成、聚合等多种反应。

(1) 羟基化反应　在钨酸的催化作用下，烯丙醇可与过氧化氢反应生成甘油。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH \xrightarrow{H_2O_2} CH_2{-}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}{-}CH_2OH \xrightarrow{H_2O} CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH)$$

(2) 氧化反应　烯丙醇可被有机氢过氧化物氧化为缩水甘油[556-52-5]，与过酸反应也可得到缩水甘油。在钯催化作用下氧化为丙烯酸和丙烯醛[18]。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH \xrightarrow[Pd]{O_2} CH_2{=}CH{-}COOH + CH_2{=}CH{-}CHO$$

(3) 加氢反应　烯丙醇催化加氢可生成正丙醇[71-23-8]，加氢重整可生成 4-羟基丁醛[25714-71-0]。进一

步氢化可制得1,4-丁二醇。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH+H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH+H_2 \xrightarrow{\text{羰基钴}} CH_2OH{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$$

$$CH_2OH{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO \xrightarrow{H_2} HOCH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH$$

(4) 加成反应

a. 卤化反应 烯丙醇氯化生成二氯丙醇，进一步皂化制得环氧氯丙烷[19]。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH+Cl_2 \xrightarrow{HCl/H_2O} CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2OH$$

溴化生成阻燃剂2,3-二溴丙醇 [96-13-9]。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH+Br_2 \longrightarrow CH_2OH{-}CHBr{-}CH_2Br$$

b. 与次氯酸反应 烯丙醇与次氯酸加成生成一氯丙醇或二氯丙醇的混合物，进一步皂化生成甘油。

c. 与六氯环戊二烯反应 烯丙醇与六氯环戊二烯加成所得产物为有效的阻燃剂和农药。

d. 与四氯化碳反应 在过氧化物或γ射线存在下烯丙醇与四氯化碳反应生成氯醇，进一步脱氯化氢得环氧化物。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH+CCl_4 \longrightarrow CCl_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2OH \longrightarrow CCl_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\,\diagup}{CH}}{-}CH_2$$

(5) 醚化反应 烯丙醇与氯丙烯反应生成二烯丙基醚 [557-40-4]，与甲代烯丙基氯反应生成烯丙基甲代烯丙基醚 [14289-96-4]。

(6) 酯化反应 在酸催化剂作用下，烯丙醇以酸或酸酐直接酯化，或在碱催化剂作用下以低碳烷基酯进行酯交换，可合成烯丙酯。

$$RCOOH+CH_2{=}CH{-}CH_2OH \longrightarrow RCOOCH_2CH{=}CH_2+H_2O$$

(7) 羰基化反应 在醋酸溶液中羰基化生成3-丁烯酸[20]。

(8) 聚合反应 在氧存在下，可与苯乙烯发生共聚，与糖苷聚醚缩合生成阻燃聚酯泡沫塑料。

2.3. 生产方法[21]

2.3.1. 氯丙烯水解法

该法由美国壳牌公司开发。在5%～10%的NaOH水溶液（pH为10～12）和1.3～1.4MPa压力下，氯丙烯水解为烯丙醇，收率为85%～95%。反应在循环反应器中进行。副产物为二烯丙基醚、丙醛和高沸物。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl+NaOH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2OH+NaCl$$

其工艺流程如图4所示。

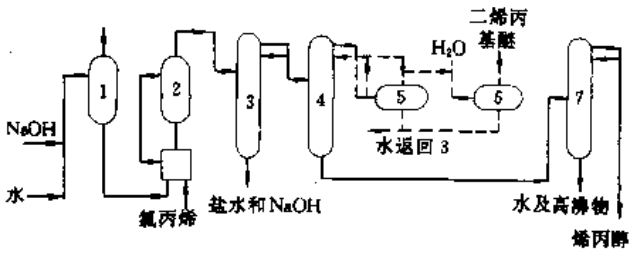


图4 氯丙烯水解法生产烯丙醇流程

1—预热器；2—水解反应器；3—汽提塔；4—分水塔；5—分离器；6—二烯丙基醚洗涤器；7—烯丙醇精馏塔

2.3.2. 环氧丙烷异构化法

该法是在催化剂的作用下，使环氧丙烷异构化，最常用的催化剂是Li_3PO_4，工艺简单，收率高，无腐蚀，近年日益受到人们的重视，已部分取代氯丙烯水解法。此工艺又分气相法和液相法。液相法由法国Progil公司开发，反应使用Li_3PO_4催化剂，将其均匀悬浮于高沸物溶剂中，在275～280℃时加进环氧丙烷，转化率60%左右，选择性92%左右。气相法如奥林马西森（Olin Mathieson）和许尔斯公司采用的方法，是在250～350℃，用有载体的Li_3PO_4催化剂进行与液相法同样的反应，转化率为70%～75%，选择性达97%。该法副产丙酮和丙醛。该法的反应式为：

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\,\diagup}{CH}}{-}CH_2 \xrightarrow{Li_3PO_4} CH_2{=}CH{-}CH_2OH$$

2.3.3. 醋酸烯丙酯法[22]

拜耳公司和日本昭和电工公司开发了利用醋酸烯丙酯液相水解制烯丙醇的生产方法。首先，将丙烯、氧气和醋酸在钯催化剂作用下发生乙酰氧基化反应，生成醋酸烯丙酯，然后在酸性离子交换树脂存在下水解为烯丙醇。生成醋酸烯丙酯的反应在160～180℃、压力480～980kPa（5～10kgf/cm²）下进行。制烯丙醇的反应在60～80℃缓和条件下进行。其反应式如下：

$$CH_2{=}CH{-}CH_3+CH_3COOH+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Pd}$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OCOCH_3+H_2O(\text{酯化})$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OCOCH_3+H_2O \xrightarrow{H^+}$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH+CH_3COOH(\text{水解})$$

2.3.4. 丙烯醛加氢法

本法是对丙烯醛中的醛基进行气相选择加氢，迪高沙法是采用Cd-Zn催化剂以大约70%的选择性制取烯丙醇。也可采取异丙醇中的氢转移的方法来代替用氢气加氢。

$$CH_2{=}CH{-}CHO+(CH_3)_2CHOH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2OH+CH_3COCH_3$$

此反应采用 MgO-ZnO 催化剂，反应温度 400℃，烯丙醇的选择性为 80%，该反应是丙烯醛法合成甘油的中间步骤。

2.4. 产品规格及分析方法

工业烯丙醇纯度在 98%（重量）以上，含水量小于 0.3%（重量），沸点范围 95～98℃，为无色液体。其纯度宜以气相色谱法或溴加成法等测定。含水量用卡尔-弗休法测定。表 9 列出日本大赛珞化学工业公司的烯丙醇产品标准[23]。

表 9　日本大赛珞化工公司的烯丙醇产品标准

指　标　名　称	指　　标
含量(以烯丙醇计)，%(重量)≥	98.0
色泽(APHA)，≤	15
水分，%(重量)≤	0.3

2.5. 毒性与安全[24]

烯丙醇属中等毒类化合物。对于皮肤和粘膜，特别是呼吸道和眼睛有强烈刺激作用。其蒸气可使眼睛引起结膜炎，眼直接沾染后，可致严重化学灼伤。皮肤接触可引起疼痛、接触性皮炎或轻度灼伤。口服可致死。烯丙醇易为皮肤吸收，并导致严重的肝、肾损害和内脏出血。反应宜在密闭系统中进行，以防吸入烯丙醇蒸气，生产区最高允许浓度为 2mg/m³。操作时应穿戴防护服、橡皮手套和防护眼镜，尽量防止与液体接触。本品为易燃物质。其急救及防护措施详见文献[15]。

烯丙醇可用铁桶包装，每桶净重 170kg。

2.6. 用　途

烯丙醇是生产香料、医药、甘油、缩水甘油、化妆品及农业化学品的重要中间体。可用来生产各种烯丙基醚和烯丙酯，如邻苯二甲酸二烯丙酯、癸二酸二烯丙酯、烷基烯丙醚等。以烯丙醇为起始剂，与环氧乙烷、环氧丙烷无规共聚可制得 GR-110E 不饱和聚醚，可适用于制备泡沫稳定剂及织物整理剂[25]。烯丙醇的硅烷衍生物和苯乙烯-烯丙醇共聚物在涂料工业、玻璃纤维工业中广泛应用。烯丙醇还可进行氢甲酰化反应生成 γ-羟基丁醛，进一步加氢生成 1,4-丁二醇 [110-63-4][26,27]。烯丙醇可与溴类化合物反应生成双（2,3-二溴丙基）反丁烯二酸酯，这是一种反应型阻燃剂，可用于 ABS、聚丙烯、不饱和聚酯和聚苯乙烯泡沫塑料中。烯丙醇用途详见图 5 所示。

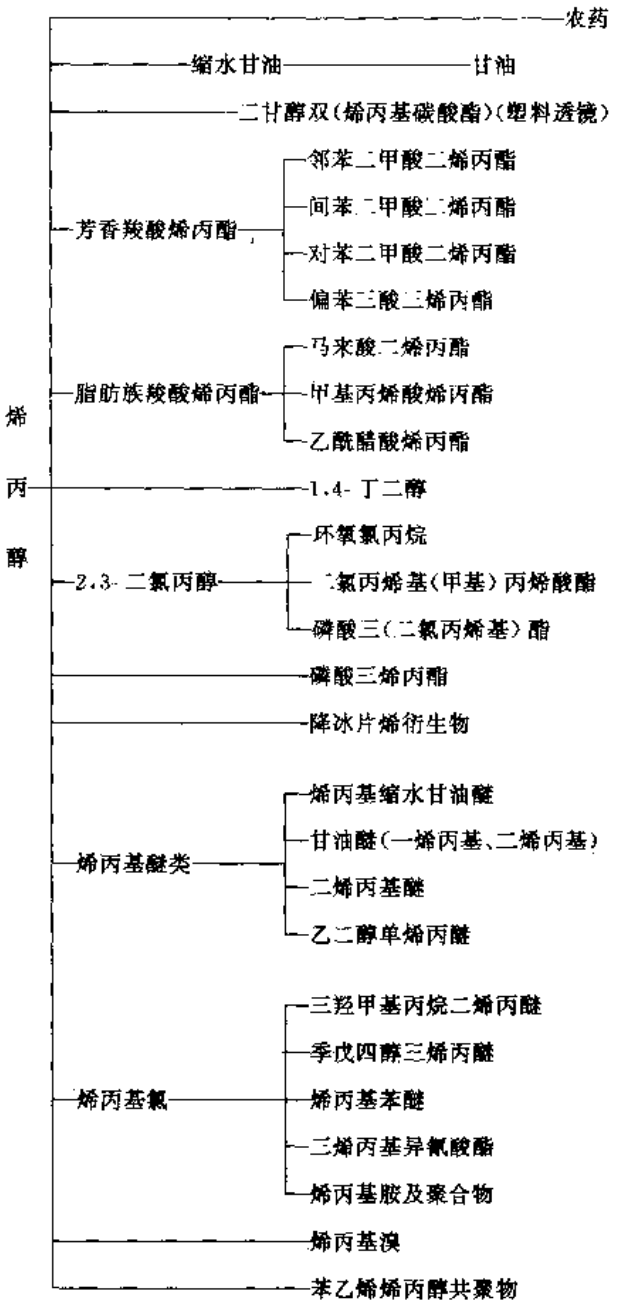


图 5　烯丙醇的用途

3. 烯丙酯

烯丙酯 (allyl esters) 是分子结构中含有一个或几个烯丙基 $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$ 的一类酯化合物，种类较多。

3.1. 物理性质

较低级的烯丙酯（含碳原子数较少），如丙烯酸烯丙酯是无色、低粘度易流动的液体，具有刺激性气味。高级的烯丙酯(含碳原子数较多)，如邻苯二甲酸二烯丙酯，具有较高的粘度和沸点，几乎没有气味。工业上最重要的烯丙酯的物理性质列于表 10。

表10 几种重要烯丙酯的物理性质

烯丙酯名称	CAS登录号	分子式	分子量	沸点(蒸气压)℃(kPa)	密度(20℃)g/cm³	折射率 n_D^{20}
醋酸烯丙酯	[591-87-7]	$C_5H_8O_2$	100.12	103.5～104.5(101.3)	0.9277	1.4050
醋酸甲基烯丙酯	[820-71-3]	$C_6H_{10}O_2$	114.14	124(101.3)	0.9239①	1.4050
丙烯酸烯丙酯	[999-55-3]	$C_6H_8O_2$	112.13	122(101.3)	0.9441	1.4320
甲基丙烯酸烯丙酯	[96-05-9]	$C_7H_{10}O_2$	126.12	67(6.7)	0.9335	1.4358
马来酸二烯丙酯	[999-21-3]	$C_{10}H_{12}O_4$	196.20	114～116(0.67) 109～110(0.4)	1.0773	1.4699
富马酸二烯丙酯	[2807-54-7]	$C_{10}H_{12}O_4$	196.20	142(3.7) 93(0.4)	1.0768	1.4675
丁二酸二烯丙酯	[925-16-6]	$C_{10}H_{14}O_4$	198.22	105(0.4)	1.0510	1.4517
己二酸二烯丙酯	[2998-04-1]	$C_{12}H_{18}O_4$	226.27	141～142(1.1)	1.0235	1.4540
癸二酸二烯丙酯	[3137-00-6]	$C_{16}H_{26}O_4$	282.38	163(0.4)	0.976	1.4551
邻苯二甲酸二烯丙酯	[131-17-9]	$C_{14}H_{14}O_4$	246.26	161(0.55) 150(0.15)	1.120	1.5190
邻苯二甲酸二异烯丙酯	[1087-21-4]	$C_{14}H_{14}O_4$	246.26	181(0.55)	1.124	1.521③
二甘醇二(烯丙基碳酸酯)	[142-22-3]	$C_{12}H_{18}O_7$	274.27	162(0.25)	1.143	1.4503
氰尿酸三烯丙基酯	[101-37-1]	$C_{12}H_{15}O_3N_3$	249.27	162(0.25)	1.1133②	1.540③
磷酸三烯丙基酯	[1623-19-4]	$C_9H_{15}O_4P$	218.19	108～110(1.0) 93～94(0.14)	1.0815	1.4500

① 为 d_{20}^{20}。

② 为30℃下数据。

③ 为25℃下数据。

3.2. 化学性质

(1) 聚合反应 烯丙酯最重要的化学性质是在氧化物或过氧化物的存在下可发生聚合反应。

(2) 水解反应 烯丙酯容易发生水解反应。

(3) 氧化反应 醋酸烯丙酯在钯催化剂作用下，被氧和醋酸氧化为2-丙烯-1，1-二醇二醋酸酯 [869-29-4][28]。

(4) 氯化反应 在过渡金属氯化物的催化作用下，醋酸烯丙酯可氯化生成2,3-二氯丙醇-1-醋酸酯 [589-96-8][29]。

(5) 取代反应 在液相状态下，盐酸可使醋酸烯丙酯转变为氯丙烯，反应温度为100℃。氯化亚铜和氯化铁溶于醋酸烯丙酯中作为催化剂可提高醋酸烯丙酯的转化率[30]。

(6) 醛化反应 醋酸烯丙酯醛化可生成醋酸基丁醛的混合物，主要产品是4-醋酸基丁醛 [6564-95-0]，它是生产1,4-丁二醇和丁内酯的中间体[31,32]。

(7) 易位反应 醋酸烯丙酯在七氧化二铼的催化作用下，可发生易位反应，而生成2-丁烯-1,4-二醇二醋酸酯（顺式和反式异构体）[18621-75-5] 和乙烯。

3.3. 生产方法

3.3.1. 烯烃氧化法

包括气相法和液相法两种。

(1) 气相氧化法 在醋酸、丙酸、丁酸存在下，丙烯可发生气相氧化反应，而生成相应的醋酸烯丙酯、丙酸烯丙酯和丁酸烯丙酯，采用类似的方法，异丁烯 [115-11-7] 氧化可以制得甲基烯丙酯。

醋酸烯丙酯的生产是在醋酸存在下，丙烯与氧在管式反应器中发生氧化反应，在金属钯、碱式醋酸盐的催化作用下（铁或铋的化合物作促进剂），反应在气相高压下进行，反应温度50～250℃。

(2) 液相氧化法 在含有氯化钯和氯化铜（redox系统）催化系统的作用下，烯烃可以在液相中氧化制得烯丙酯[33]。这一反应是非选择性反应，主要的副产物是1-丙烯-1-醇醋酸酯、1-丙烯-2-醇醋酸酯、丙醛和丙酮。

3.3.2. 酯化法

烯丙酯通常的制备方法是由烯丙醇和游离酸、酸酐或酰基氯反应而制得的。通常应用的催化剂是芳香族磺酸（对甲苯磺酸和萘-2-磺酸）。下列烯丙酯均可采用上述方法制备：邻苯二甲酸烯丙酯、异邻苯二甲酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯以及二甘醇双（烯丙基碳酸酯）等。

3.3.3. 酯基转移法

高级烯丙酯可由相应的甲基酯与烯丙醇发生酯基转移作用来制取，甲醇钠是最好的催化剂。邻苯二甲酸二烯丙酯和癸二酸二烯丙酯可用这种方法来制备。用醋酸烯

丙酯与甲酯或乙酯进行酯转移，也可制取高级烯丙酯[34,35]。

3.3.4. 其他生产方法

氯丙烯与单羧酸或二羧酸的碱金属盐反应，能生成相应的烯丙酯。如邻苯二甲酸二烯丙酯可由氯丙烯和邻苯二甲酸酐在 NaOH、Na_2CO_3、叔胺或季铵盐存在下反应而制得。

醋酸烯丙酯可由乳酸烯丙酯的热解来制备。制取磷酸三烯丙酯最好的方法是三氯化磷与烯丙醇缩合生成亚磷酸三烯丙酯 [102-84-1]，然后再用空气氧化。二甘醇双（碳酸烯丙酯）可通过在高压釜中加热氯丙烯、二甘醇和二氧化碳（在碳酸钠和三乙胺存在下）而制得。

3.4. 毒性与安全

烯丙酯的毒性作用与烯丙醇非常相似，对于皮肤和粘膜都具有强烈的刺激性。对于中枢神经系统和肝的局部刺激和损伤，主要是通过吸入而造成的。

醋酸烯丙酯的毒性：

大鼠经皮 LD_{50}：1000mg/kg

大鼠口服 LC_{50}：1000mg/kg

甲基丙烯酸烯丙酯的毒性：

大鼠口服 LD_{50}：430mg/kg

兔子经皮 LD_{50}：500mg/kg

异硫氰酸烯丙酯（人造芥子油）[57-06-7]的毒性[136]：

大鼠口服 LD_{50}：112mg/kg

兔子经皮 LD_{50}：88mg/kg

表 11 列出了简单烯丙酯与某些丙基酯肝毒性的比较。

表 11　烯丙基化合物和丙基化合物的肝毒性

化合物名称	剂量，mg/kg	致死程度
烯丙醇	25	1.5
富马酸烯丙酯	40	2
醋酸烯丙酯	45	2.5
丁酸烯丙酯	85	1.5
己酸烯丙酯	75	2.5
庚酸烯丙酯	165	3
1-丙醇	2160	0
富马酸丙酯	1330	0
醋酸丙酯	3120	0
丁酸丙酯	5000	0

注：肝毒性指连续 4 天口服 LD_{50}的 1/3 量之后，第 5 天宏观看到的致死程度。1 度：刚刚明显地看到死亡征象。3 度：急剧死亡。

3.5. 用　途

3.5.1. 制备聚合物

烯丙酯最重要的应用是制备聚合物，特别适于作共聚物的共聚单体。某些烯丙酯被用于烯烃的交联和固化（接枝共聚），最佳的交联可通过添加过氧化物或通过高能辐射来完成。由烯丙酯的交联聚合物和共聚物可得到性能良好的耐热固化产品。这些聚合物的其他应用包括制备铸塑片材、模塑材料、耐热电子和光学器材以及阻燃材料。

可用作聚合物共聚单体的烯丙酯及其应用，如下所述。

（1）二甘醇二（烯丙基碳酸酯）　一般称为 CR39 单体，添加相对大量（与类似的聚合相比）的过氧化物可进行本体聚合。工业上常用的过氧化物是异丙基过碳酸酯 [105-64-6]，其均聚物（CR39 聚合物）[25656-90-0] 适用于生产铸塑片材、透镜和其他抗磨损、抗冲、耐热以及光学性能优良的产品。CR39 单体与其他单体，例如甲基丙烯酸甲酯 [80-62-6] 或异氰尿酸三烯丙酯 [1025-15-6] 反应，可得到性能极好的产品。这些共聚物可用于生产表面硬度很高、折射率也很高的轻型镜片[137]。

（2）邻苯二甲酸二烯丙酯（DAP）　它是一种制造热固性模塑化合物的重要单体。在聚合时，最好是首先在溶液中制备预聚体或预共聚体。共聚单体可以是氰尿酸三烯丙酯、丙烯酸酯、乙烯基化合物、丙烯腈、苯乙烯或异邻苯二甲酸二烯丙酯。预聚物和预共聚物是通过本体聚合而制得的。含有 DAP 的共聚物具有优良的机械性能和电学性能。它们适用于专用涂料和灌封料，特别适用于制造电子装置。例如，用于光发射二极管（LED）显示器的湿敏环氧化合物可用稳定的邻苯二甲酸二烯丙酯环氧微胶囊树脂来代替。DAP 预聚物可用来制造玻璃钢材料、雷达罩、飞机、汽车和船舶部件、化工容器等。在 DAP 预聚组分中添加无机材料，可得到增强的热固性模塑料。模塑料可用来制造电器上的开关、整流子等，是应用于飞机、电子计算机、仪表通风和铁路信号等电子、电器系统的可靠绝缘材料，在湿热条件下特别适用。

（3）异邻苯二甲酸二烯丙酯（DAIP）　它比正异构体的优越性在于，它聚合得更快，并使聚合物更耐热。由 DAIP 单体-预聚体组分固化的模塑料比固化的邻苯二甲酸二烯丙酯更容易加工。含有 DAIP 预聚体的组分可用于生产硬质透明、耐磨损的涂料。

（4）脂肪族的二羧酸二烯丙酯　例如丁二酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯等，最好是先制备可溶的、热塑性预共聚体，这些预共聚体也可用于与预制的聚合物接枝共聚。用这种方法可生产耐热、耐溶剂的粘合剂、塑料和涂料。马来酸二烯丙酯和富马酸二烯丙酯很容易与苯乙烯、

乙烯酯和丙烯酸酯共聚。容易通过加热与过氧化物交联，或用高能辐射处理进行交联，最主要的应用是涂料、模塑料、塑料溶胶和粘合剂。

(5) 丙烯酸烯丙酯单体 其中最重要的是甲基丙烯酸烯丙酯，其次是丙烯酸烯丙酯。10%的甲基丙烯酸烯丙酯与90%的氯乙烯共聚物是一种聚丙烯的阻燃剂。丙烯酸烯丙酯可用于生产牙科塑料、光学镜片、增强塑料、粘合剂、涂料、橡胶以及印刷工艺中的组分，也可用于改善棉织品或尼龙6的性质。

(6) 氰尿酸三烯丙酯（TAC） 它主要用作共聚物的交联剂。将其加热，它会猛烈聚合，进而由于其烯丙基与氮原子接触发生异构化而生成异氰尿酸三烯丙酯。氰尿酸三烯丙酯可用于生产耐热和耐溶剂的涂料和模塑料、增强塑料、粘合剂等。将5%～10%的氰尿酸三烯丙酯添加到聚酯、苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯中，可制得机械性能和热稳定性良好的铸塑片材。将丙烯酸丁酯-氰尿酸三烯丙酯共聚物与苯乙烯-丙烯腈混合物接枝可以得到高抗冲塑料。

异氰尿酸三烯丙酯主要用作橡胶的过氧化物硫化剂，另外，可做阻燃剂的原料、合成树脂及合成纤维的改性剂等。

3.5.2. 其他用途

某些烯丙酯可用作增塑剂、纺织助剂和杀虫剂。肉桂酸烯丙酯是香料的组分之一。2,3-二溴丙基二烯丙基磷酸酯[33528-41-5]可作为聚乙烯对苯二酸酯纤维的阻燃剂。烯丙酯也可用作过氧化物的稀释剂以及颜料和填充剂的分散介质等。

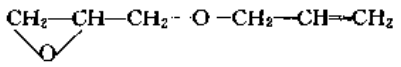
4. 烯丙基醚

烯丙基醚(allyl ethers)是指具有$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}R$结构的一类化合物。

4.1. 几种主要的烯丙基醚

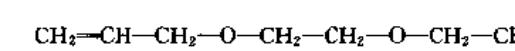
简单的烯丙基醚，例如二烯丙基醚[557-40-4]或烷基烯丙醚工业意义不大，有价值的烯丙基醚是多元醇烯丙醚和含有环氧基的烯丙基醚。

(1) 缩水甘油烯丙基醚 (allyl glycidyl ether) [106-92-3] 又称（烯丙基氧甲基）环氧乙烷 (1)，$C_6H_{10}O_2$，分子量114.14，沸点87.5～88℃(10.9kPa)，密度(20℃)0.9678g/cm³，折射率n_D^{20} 1.4345。它是一种有毒的液体，可用作环氧树脂的添加剂以及聚甘醇和聚烯烃的共聚单体。缩水甘油烯丙基醚与丙烯酰胺或*N*,*N*'-亚甲基二(丙烯酰胺)能生成含有环氧基的水溶性聚合物，它们可以与药理学上活泼的(可控释放的)化合物缩合形成药理活性的聚合物[38]。



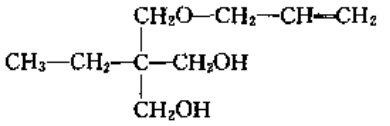
(1)

(2) 乙二醇二烯丙基醚 (ethyle glycol diallyl ether) [7529-27-3] 又称1,2-二（烯丙基氧）乙烷 (2)，$C_8H_{14}O_2$，分子量142.2，沸点35～37℃ (0.13kPa)，密度(20℃)0.8940g/cm³，折射率n_D^{20} 1.4340。它可以与醋酸钴和空气在滤纸表面上浸透的甲醇溶液中氧化聚合，其聚合产品对滤纸具有很高的亲水性。



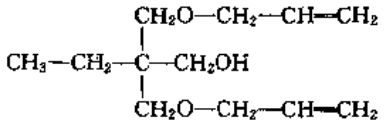
(2)

(3) 三羟甲基丙烷单（双）烯丙基醚 单醚 [trimethylol propane allyl ether, 1-butanol-2-(2-propenyloxy methyl)-2-hydroxy methyl] (3)，$C_9H_{18}O_3$。



(3)

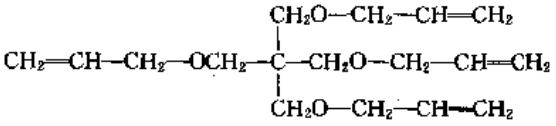
双醚 [trimethylol propane diallyl ether, 1-butanol-2,2-bis (2-propenyloxy methyl)] (4)，$C_{12}H_{20}O_3$。



(4)

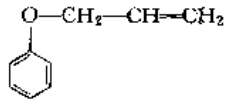
本品可由烯丙醇或氯丙烯与三羟甲基丙烷反应而制得。可作为不饱和聚酯的改性剂，可大大改善固化产物的硬度、透光性等，这种不饱和聚酯经进一步处理，可成为性能优异的聚酯漆。此外，本品可用于汽车的清洗剂和刹车油。

(4) 季戊四醇四烯丙基醚 季戊四醇四烯丙基醚 (tetra allyl pentaerythritol ether) [1471-18-7] (5)，$C_{17}H_{28}O_4$，分子量296.41，沸点124～125℃ (0.13kPa)，密度 (20℃) 0.9497g/cm³，折射率n_D^{20} 1.4595。将其添加到润滑油中可改善粘度指数（即减小温度对粘度的影响）。



(5)

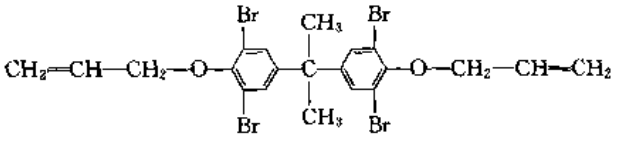
(5) 烯醛苯醚 烯丙基苯醚[39] (allyl phenyl ether) [1746-13-0] (6)，$C_9H_{10}O$，分子量134.18。无色液体，熔点80～84℃ (1.733kPa)，密度 (20℃) 0.9811g/cm³，闪点62℃，可溶于醇和醚，不溶于水，能随水蒸气蒸发。



(6)

本品可由苯酚、氯丙烯为原料，经醚化而得。可用作有机合成原料，合成药物心得舒。

(6) 四溴双酚A双(烯丙基醚)　四溴双酚A双(烯丙基醚)(tetrabromobisphenol A diallyl ether)(7)，$C_{21}H_{20}Br_4O_2$，分子量624.01，白色晶体，熔点118～120℃。可溶性好，含溴量51%。主要用于聚苯乙烯作反应型阻燃剂，应用于乙丙橡胶阻燃效果也很好。



(7)

(7) 碳水化合物的烯丙基醚(allyl ethers of carbohydrates)　蔗糖聚醚与丙烯酸共聚可生成带支链的水溶性聚合物。淀粉的烯丙基醚可用于防止涂料在空气中干燥，也可用于清漆，但由于其不稳定性和对水的敏感性，而在工业应用上受到一定限制。

4.2. 生产方法[40]

低分子量的烯丙基醚，例如二烯丙基醚和烷基烯丙醚是在无机酸的存在下，通过加热烯丙醇(或烯丙醇的混合物)与单链烷醇反应而制得的。烯丙醇和氯丙烯反应也可制得二烯丙基醚。可聚合的多元醇烯丙醚是由氯丙烯与多元醇在NaOH存在下反应而生成的。通过在两相系统中处理多元醇与氯丙烯的水溶液也可得到上述产品，在两相系统中要添加相转移催化剂。用溴化四丁铵[1643-19-2]作为相转移催化剂，可得到纯度为99.7%的季戊四醇四烯丙基醚。

4.3. 毒性与安全

烯丙基甘油醚[106-92-3]的毒性，老鼠(口服)LD_{50}为1600mg/kg，兔子(经皮)LD_{50}为2550mg/kg，老鼠LC_{50}为270mg/kg(吸入，8h)。

缩水甘油烯丙基醚对皮肤仅引起轻微的刺激，对眼睛能引起严重刺激和伤害。吸入后，可导致肺水肿、支气管肺炎、中枢神经系统失调和肝肾脾等组级的损伤。允许最高浓度为$10cm^3/m^3$。

二烯丙基醚对眼睛、皮肤和粘膜有强烈刺激，老鼠(口服)LD_{50}为270mg/kg，兔子(经皮)LD_{50}为540mg/kg。

乙二醇二烯丙基醚，老鼠(口服)LD_{50}为1020mg/kg，对皮肤和眼睛会引起伤害。

烯丙基乙基醚[557-31-3]和烯丙基乙烯基醚[3917-15-5]对皮肤、粘膜和眼睛都具有刺激性。对于烯丙基乙烯基醚，老鼠(口服)LD_{50}为450mg/kg。

5. 烯丙胺

烯丙胺(allyl amines)是具有CH_2═CH—CH_2—结构的一类含氮化合物。

5.1. 几种主要的烯丙胺

(1) 烯丙胺　烯丙胺[41](allyl amine)[107-11-9](8)，C_3H_7N，分子量57.10。是一种具有氨强烈气味的无色液体。熔点－88℃，沸点58℃，密度(20℃)0.7621g/cm^3，折射率1.4205，闪点－28℃，自燃温度370℃，能与水、醇、氯仿和醚相混溶。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2NH_2$$

(8)

烯丙胺与酯类、酸酐或酰基氯反应，可以转变为*N*-烯丙基酰胺或*N*-烯丙基酰亚胺。于400℃在钼酸铋催化作用下，烯丙胺可以被氧化，主要生成丙烯腈[107-13-1]和丙腈。

烯丙胺用于有机合成，制造树脂及利尿药等药物，与血浆聚合可生成用作反渗透膜的聚合物，这类膜可用于密闭的环境系统，例如载人宇宙飞船中。烯丙胺也用作钢酸洗时的腐蚀抑制剂。在铑催化剂作用下，与CO反应可生成*γ*-丁内酰胺[616-45-5]，用作增塑剂、杀虫剂等的溶剂。

烯丙胺类可由氯丙烯与氨反应来制取。

(2) 二烯丙胺　二烯丙胺(diallyl amine)[124-02-7](9)，$C_6H_{11}N$，分子量97.16，沸点111～112℃。有刺激性气味的无色液体。

$$(CH_2{=}CH{-}CH_2{\rightarrow}_2NH$$

(9)

二烯丙胺可被环化制取有机中间体吡啶[110-86-1]，吡啶可用于制造维生素、磺胺类药物、杀虫剂和塑料等。二烯丙胺可用于制备两性高分子聚合物[42]。

(3) 三烯丙胺　三烯丙胺(triallyl amine)[102-70-5](10)，$C_9H_{15}N$，分子量137.23，沸点150～151℃。有刺激性气味的无色液体。

$$(CH_2{=}CH{-}CH_2{\rightarrow}_3N$$

(10)

本品可作为生产聚酯的催化剂，也可作为丁二烯聚合的引发剂。

(4) 甲代烯丙基胺　甲代烯丙基胺(methallylamine)[2878-14-0](11)，C_4H_9N，分子量71.12，沸点78.8℃，密度(20℃)0.782g/cm^3。

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2NH_2$$

(11)

在银催化剂作用下，甲代烯丙基胺可脱氢生成甲基丙烯腈 [126-98-7]。甲代烯丙基胺与丙烯腈共聚可增加聚丙烯腈纤维对染料的亲合性。

5.2. 生产方法

氯丙烯与氨水在100℃左右反应，可生成烯丙胺、二烯丙胺和三烯丙胺的氢氯化物的混合物。蒸馏上述产物可得到纯的胺类，用相同的方法，可以生产甲代烯丙基胺。

通过异硫氰酸酯的水解、烯丙基二硫代氨基甲酸盐的热分解、氨基氰的水解或三烯丙胺的氨解，都可以制得纯净的烯丙胺。烯丙胺也可以通过丙烯腈在铅阴极上的电还原来制得。将聚丙烯腈通过雷尼镍(raney nickel)催化剂进行催化加氢，可以很容易地得到聚烯丙胺。

5.3. 毒性与安全

烯丙胺对皮肤、粘膜(上呼吸道)和眼睛有强烈刺激作用，蒸气可灼伤眼睛，严重者伴有恶心、眩晕、头痛等。很容易通过皮肤吸收，可引起变应性皮炎。兔(经皮)LD_{50}为35mg/kg，大鼠(口服)LD_{50}为102mg/kg，大鼠LC_{50}为178mg/kg(吸入，8h)。人对烯丙胺觉察到气味的最低浓度约为2.5cm³/m³，而最低毒性浓度为5cm³/m³(5min)。超过2.5cm³/m³，对神经系统就会引起不良影响，其浓度不允许超过14cm³/m³。

不同于其他烯丙基化合物，烯丙胺、二烯丙胺和三烯丙胺会引起心肌恶化以及肝肾的损伤。

烯丙胺的蒸气与空气可形成爆炸性混合物。爆炸下限为2.2%(体积)，上限为22.0%(体积)，遇明火、高热能引起燃烧爆炸，与氧化剂能发生强烈反应。蒸气比空气重，能在较低处扩散到很远的地方，遇火焰引着回燃。若遇高热，容器内压增大，有开裂和爆炸的危险，有腐蚀性。生产过程要密闭，加强通风。防护措施详见文献[15]。

参考文献

[1] "Ullmann", 5th ed., vol. A1, pp. 425～431, 1985.

[2] 山岸和夫，石油学会誌，**14**(4)，242～247(1971).

[3] *Chemical Marketing Reporter*，(2)，11(1973).

[4] *Hydrocarbon Processing*，**55**(11)，139(1976)；**57**(6)，160(1978).

[5] 石油化工规划参考资料，《基本有机原料》，149页，中国石油化工总公司发展部，北京，1985年10月。

[6] 张廷深，"环氧氯丙烷"，载于《二级基本有机原料》，464页，中国石油化工总公司科技情报研究所，北京，1991年5月。

[7] 几.A.奥森主编，刘其昌译，《工业有机氯产品手册》，293～294页，山东省石化工业厅科技情报总站，济南化工厂，1988年。

[8] JP 04114013(1992)；*CA*，**117**，92397v.

[9] JP 0449285(1992)；*CA*，**117**，10298b.

[10] EP 475355(1992)；*CA*，**116**，255160h.

[11] 同[1]，p. 429.

[12] 杨子江主编，《美国化工商品手册》，229页，天津科技翻译出版公司，1992年。

[13] *Chem. Mar. Rep.*，**244**(12)，34(1993)；**246**(12)，26(1994).

[14] 罗明泉、俞平编，《常见有毒和危险化学品手册》，377～378页，中国轻工业出版社，北京，1992年7月。

[15] 张维凡主编，《常用化学危险物品安全手册》，第二卷，1814～1815页，中国医药科技出版社，北京，1992年6月。

[16] CN 85102989(1985)，曹素芸，曾文湖，马世同(贵州省化工研究所).

[17] JP 03294250(1991)，(Daiso Co. Ltd.).

[18] US 4051151(1975)，Murib，J. H. (National Distillers and Chemical Corp).

[19] 同[6]，466页。

[20] US 4189608(1976)，Kurkov，V. P. (Chevron Research Co.).

[21] K. 韦瑟麦尔，H. J. 阿普著，白凤娥译，《工业有机化学——重要原料和中间体》，192～193页，化学工业出版社，北京，1986年。

[22] 张钟文译，国外石油化工快报，(6)，27～31(1988)。

[23] 黄瑞鑫、沈梅主编，《世界精细化工产品质量标准汇编》，239～240页，化工部标准化研究所，1989年12月。

[24] 同[15]，1579页。

[25] 郑银才，《硬质聚氨酯泡沫塑料稳定剂GSR-1小试研制》，上海高桥石化公司化工三厂，1989年10月。

[26] *Chem. Eng.*，**87**(4)，33(1980).

[27] *Chem. Eng. Econ. Rev.*，**12**(4)，32～33(1980).

[28] DE-AS 1904236 (1969)，Swodenk，W.，Scharfe，G.，Grolig，J. (Bayer).

[29] DE-OS 2121251 (1971)，Grolig，J.，Scharfe，G.，Swodenk，W. (Bayer).

[30] DE-OS 1768242 (1968)，Fernholz，H.，Wendt，H. (Hoechst).

[31] DE-OS 2425653(1974)，Swith，W. E. (General Electric Co.).

[32] DE-AS 2430082(1974)，Rasp，C.，Scharfe，G.，Grolig，J. (Bayer).

[33] FR 1370867(1963)，(Consortinm Co.).

[34] DE-OS 1933536 (1969)，Swodenk，W.，Scharfe，G.，Grolig，J. (Bayer).

[35] DE-OS 1568810(1966)，Steel，D. K. V. (ICI).

[36] 同[15]，1167页。

[37] JP 57023901(1980)，(Hoya Lens K. K.).

[38] Pitha, J., Zawadzki, S., Hughes, B. A., *Macromol. Chem.*, **183**(4), 781(1982).
[39] 章思规主编,《精细有机化学品技术手册》(上),73 页,科学出版社,北京,1991 年。
[40] 同[1],p. 429.
[41] 同[39],71 页。
[42] JP 03079610(1991),(Nitto Boseiki K. K.).

xibingjilü
烯丙基氯　Allyl Chloride

见烯丙基化合物。

xitong jiqi xiangguanwu

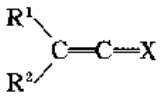
烯酮及其相关物 Ketens and Related Substances

黄凤兴 化学工业部北京化工研究院

1. **概述** …… 151
2. **单烯酮及其相关物** …… 152
2.1. 物理性质 …… 152
2.2. 化学性质 …… 152
2.2.1. 乙酰化反应 …… 152
2.2.2. 环化加成 …… 154
2.2.3. 乙烯酮的插入反应 …… 155
2.2.4. 聚合反应 …… 155
2.2.5. 酮式烯酮的氧化反应 …… 155
2.3. 生产 …… 155
2.3.1. 高温裂解法 …… 155
2.3.2. 消去法 …… 156
2.3.3. 其他方法 …… 157
2.4. 用途 …… 157
2.5. 分析方法 …… 158
2.6. 贮存和运输 …… 158
2.7. 毒性、安全与健康 …… 158
3. **烯酮的二聚物** …… 158
3.1. 物理性质 …… 158
3.2. 化学性质 …… 159
3.2.1. 开环加成反应 …… 159
3.2.2. C═C 双键的加成反应 …… 160
3.2.3. 裂解反应 …… 160
3.2.4. 聚合反应 …… 160
3.2.5. 1,3-二酮型双烯酮的反应 …… 160
3.3. 生产 …… 161
3.4. 用途 …… 161
3.5. 贮存和运输 …… 161
3.6. 安全与毒性 …… 162
4. **双乙烯酮的衍生物** …… 162
4.1. 乙酰乙酸酯 …… 162
4.2. 2-氯和4-氯乙酰乙酸酯 …… 163
4.3. 乙酰乙酰胺 …… 164
4.4. 双乙烯酮-丙酮加成物 …… 165
4.5. 6-甲基脲嘧啶 …… 165
4.6. 脱氢乙酸 …… 165
4.7. β-丁内酯 …… 165
参考文献 …… 165

1. 概 述

烯酮是不饱和酮。烯酮及同系化合物用含有杂原子的累积双键表示，见式（1）。



(1)

在此 R^1、R^2 可以是氢原子、烷基、芳基、酰基或卤素等取代基团。如果X是O、S或NR，那么这个化合物则分别是烯酮、硫烯酮或烯酮亚胺。对于烯酮，按取代基R的不同，分为醛式烯酮 RCH═C═O 和酮式烯酮 R_2C═C═O，二者在制法上差别较大。二氧化三碳也属于烯酮化合物。最简单的烯酮类化合物是乙烯酮（CH_2═C═O）。在工业上应用最多的烯酮是乙烯酮和它的二聚物双乙烯酮。

乙烯酮和它的同系物具有高反应活性，大多数烯酮稳定性较差，一般是过渡态化合物，因此也难于将其分离出来。

1905年，H. Staudiger 制得了乙烯酮[1]。1907年 Wilsmore 把灼热的铂丝浸没在乙酸酐中制得了乙烯酮[2]。目前工业上一般由乙酸裂解制乙烯酮。最初在工业上使用乙烯酮是1920年用于生产乙酸酐，当时生产乙酸纤维素需要大量的乙酸酐。

乙烯酮的主要用途是生产乙酸酐。目前双乙烯酮也是重要的有机合成中间体，是乙酰乙酸酯和乙酰乙酰苯胺的主要来源，后者用于制造精细化学品、药品、防疫药

和颜料等。

早期除了乙烯酮和双乙烯酮在工业上引起重视外，其他烯酮的应用研究较少，直到20世纪50年代后，其他烯酮和相关物才开始引起关注。

2. 单烯酮及其相关物

2.1. 物理性质[2~5]

单烯酮指单分子的烯酮。单烯酮取代基的类型和数目不同，它们的物理性质有明显的差异。乙烯酮和二氧化三碳是无色的气体。其他的醛式烯酮是无色液体。酮式烯酮中的二烷基烯酮是黄色液体，二芳基烯酮颜色略深，如二苯基烯酮和二硫化三碳都是深颜色的液体。

烯酮极易溶于惰性有机溶剂，如烃、氯代烃、醚、酯等。在乙腈、硝基苯、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜等极性溶剂中易二聚。

乙烯酮（ketene）[463-51-4]，$CH_2{=}C{=}O$，分子量42.02。易溶于乙醚、丙酮，微溶于烃和卤代烃。性质非常活泼，不易贮存，即使在低温下，与空气接触也能生成爆炸性过氧化物。

乙烯酮气体摩尔定压热容-温度关联式（298～1000K）为[5]：

$$C_{p,m}^{\ominus}=4.739727+0.03238036T-25.15675\times10^{-6}T^{2}+8.296552\times10^{-9}T^{3}$$

单位为cal/(mol·K)(1cal = 4.186J)，平均偏差0.0671%。

乙烯酮的一些重要物理性质见表1。

表1 乙烯酮的物理性质

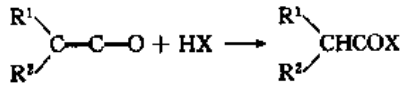
项 目	数 值
熔点，℃	−134.1
沸点（在101.3kPa），℃	−41
液体密度，g/cm³	0.7047
蒸气压，kPa	
−120℃	0.53
−71℃	19.5
20℃	1.9985×10^{3}
40℃	3.4137×10^{3}
90℃	10.0253×10^{3}
生成自由能 $\Delta G_f^{\ominus}$，kJ	−46.9±1.6
生成焓 $\Delta H_f^{\ominus}$，kJ	−47.7
偶极矩，D①	1.41

① $1D=3.33564\times10^{-30}C\cdot m$。

其他烯酮的中、英文名称、结构式、CAS登录号及主要物理性质见表2。

2.2. 化学性质

烯酮的化学性质主要是容易发生加成反应。与含有活泼氢的化合物（HX）加成时，在HX分子中引入酰基生成相应的羧酸衍生物。X可以是羟基、氨基、卤素、酰基等。

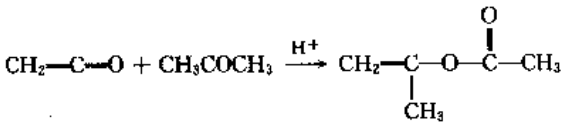


乙烯酮的主要活性中心是羰基碳原子，具有较强的亲电性，因此乙烯酮容易与亲核试剂反应。乙烯酮易与含有极性基团的物质发生加成反应，也容易使单键或重键极化。加成反应一般发生在乙烯酮的C=C双键上，如果没有其他反应试剂存在，乙烯酮加成到第二个乙烯酮分子上生成二乙烯酮。乙烯酮能进行的主要反应是乙酰化、环化加成、乙烯酮插入和聚合反应。

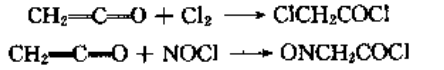
2.2.1. 乙酰化反应

与其他烯酮一样，乙烯酮与含有活泼氢的HX类化合物容易发生乙酰化反应。如与水生成乙酸，与脂肪醇生成乙酸烷基酯，与酚生成乙酸芳香酯，与羧酸生成乙酸酐，与烯醇生成乙酸烯醇酯，与过氧化氢生成二乙酰基过氧化物。酸性或碱性催化剂能强烈地加速反应。

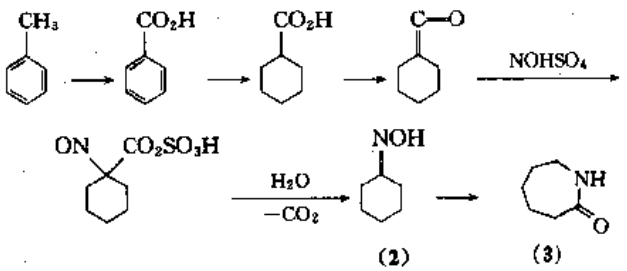
烯酮与其他具有活泼氢的羰基化合物也能发生加成反应，如乙烯酮与丙酮在酸性催化剂作用下发生反应生成乙酸异丙烯酯。



乙烯酮也能与卤素和亚硝酰氯发生加成反应。



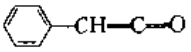
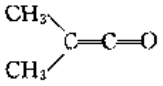
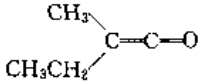
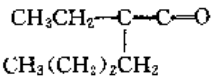
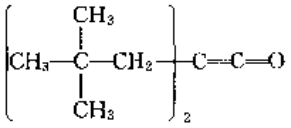
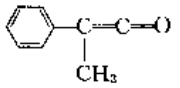
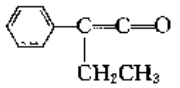
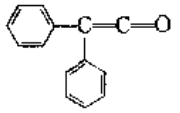
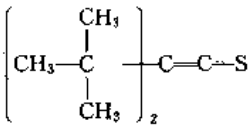
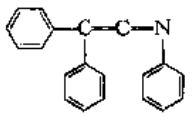
前一个反应是生产氯乙酰氯的一种重要方法。后一反应是从甲苯合成己内酰胺的一个关键步骤。在生产己内酰胺过程中，所用试剂是亚硝酰硫酸，反应中生成中间体亚硝酰化合物，再脱羰基生成环己酮肟（2），再经重排成己内酰胺（3）[6]。



在酸性催化剂作用下，烯酮与酰卤、缩醛、原酸酯等也能发生类似的加成反应。

乙烯酮与氨、伯胺、仲胺、酰胺、亚胺、肼、脲、脲和甲亚胺类化合物发生加成反应生成相应的单乙酸酯，

表 2　一些重要烯酮的主要物理性质

名　称	结　构　式	CAS 登录号	分子量	物理状态	熔点，℃	沸点，℃(kPa)
甲基乙烯酮 methylketene	$CH_3CH{=}C{=}O$	[6004-44-0]	56.06	无色气体	−6	−56(101.3)
乙基乙烯酮 ethylketene	$CH_3CH_2CH{=}C{=}O$	[20334-52-5]	70.09			36(101.3)
苯基乙烯酮 phenylketene		[3496-32-0]	118.14			
二甲基乙烯酮 dimethylketene		[598-26-5]	70.09	黄色液体		34(101.3)
甲基乙基乙烯酮 methylethylketene		[36854-53-2]	84.12			26(1.60)
二乙基乙烯酮 diethylketene	$(CH_3CH_2)C{=}C{=}O$	[24264-08-2]	98.15			91(101.3)
乙基丁基乙烯酮 ethylbutylketene		[17139-73-0]	126.20			145(101.3)
二正丙基乙烯酮 di-*n*-propylketene	$(CH_3CH_2CH_2)_2C{=}C{=}O$	[58844-38-5]	126.20			30(1.47)
二正丁基乙烯酮 di-*n*-butylketene	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2C{=}C{=}O$	[36638-69-4]	154.25			68(1.40)
二叔丁基乙烯酮 di-*t*-butylketene		[19824-34-1]	154.25			73(6.0)
甲基苯基乙烯酮 methylphenylketene		[3156-07-8]	132.16		−7	74(1.6)
乙基苯基乙烯酮 ethylphenylketene		[20452-67-9]	146.19			42(0.04)
二苯基乙烯酮 diphenylketene		[525-06-4]	194.23	桔黄色液体		119(0.47)
二氯代乙烯酮 dichloroketene	$Cl_2C{=}C{=}O$	[4591-28-0]	110.92	未分离出来		
二(三氟甲基)乙烯酮 bis(trifluromethyl)ketene	$(CF_3)_2C{=}C{=}O$	[684-22-0]	178.04	无色气体		5(101.3)
三甲基甲硅烷基乙烯酮 trimethylsilylketene	$(CH_3)_3SiCH{=}C{=}O$	[4071-85-6]	114.22	无色液体		81～82(101.3)
二氧化三碳 carbon suboxide	$O{=}C{=}C{=}C{=}O$	[504-64-3]	68.03	无色气体	−111	6.8(101.3)
二叔丁基硫烯酮 di-*t*-butylthioketene		[16797-75-4]	170.304	紫色液体		56～60(0.8)
二(三氟甲基)硫烯酮 bis(trifluoromethyl)thioketene	$(CF_3)_2C{=}C{=}S$	[7445-60-5]	194.10	红色或桔黄色液体		52～53(101.3)
二硫化三碳 carbon subsulfide	$S{=}C{=}C{=}C{=}S$	[627-34-9]	100.15	深红色液体		60～70(1.6)
三苯基烯酮亚胺 triphenylketenimine		[14181-84-1]	269.33	黄色结晶		54～56(101.3)

有时也能生成二乙酸酯和三乙酸酯。对于强碱性化合物，该反应是强烈的。对于弱碱性或带有 N—H 基团、酸性或酰胺类化合物，需要有催化剂存在才能反应。烯酮与胺的反应既迅速又能定量进行，常用作定量分析烯酮的方法。

乙烯酮与甲缩醛反应得到 3-甲氧基丙酸酯[7]。由该方法进一步生产丙烯酸酯，可以避免使用丙内酯。

$$CH_2(OCH_3)_2 + CH_2{=}C{=}O \longrightarrow CH_3OCH_2CH_2CO_2CH_3$$

乙烯酮与光气反应是合成柠檬酸(4)过程的第一步反应[8]。

$$COCl_2 + CH_2{=}C{=}O \longrightarrow CO(CH_2COCl)_2 \xrightarrow{ROH}$$

$$CO(CH_2CO_2R)_2 \xrightarrow{HCN}$$

$$NC\diagdown C(CH_2CO_2R)_2\diagup HO \xrightarrow[H^+]{H_2O}$$

$$HOOC\diagdown C(CH_2CO_2H)_2\diagup HO$$

(4)

乙烯酮与氰化氢进行气相加成生成丙酮腈，丙酮腈二聚或乙酰化生成 2-乙酸基丙烯腈。

$$CH_2{=}C{=}O + HCN \longrightarrow CH_3COCN$$

$$CH_3COCN \rightleftharpoons CH_2{=}C(OH)CN$$

$$CH_2{=}C(OH)CN + CH_2{=}C{=}O \longrightarrow CH_2{=}C(OOCCH_3)CN$$

乙烯酮与硫化氢进行乙酰化反应，经过硫代乙酸生成硫代乙酸酐。与脂肪族硫醇反应生成硫代乙酸烷基酯。

2.2.2. 环化加成

带有一个双键的化合物(如：C=C 、P=N 、C=X 或 N—X ，X 为 O、N 或 S)上的双键可以与乙烯酮的 C=C 双键经历[2+2]1,2-环化加成反应。在有机合成中通过这个反应可以得到有用的四元环化合物。

$$H_2C{=}C{=}O + X{-}Y \longrightarrow H_2C\text{—}C{=}O \quad (X{-}Y)$$

有很多含有上述双键(或叁键)的化合物能与乙烯酮发生这种反应，如：烯胺、乙烯基醚、烯烃、异氰酸酯、异氰化合物、偶氮化合物、亚硝基化合物、亚胺类化合物、乙炔、乙炔基醚、氨基乙烯基酮、邻醌类等。

乙烯酮与非极性烯烃的加成较难进行，但可以与共轭二烯烃进行反应。如二氯乙烯酮与环戊二烯加成得到用于合成草酚酮(6)的一种有用中间体二氯乙烯酮-环戊二烯加成物(5)。与直链的 1,3-丁二烯类加成则得到六元环化合物，

$$\bigcirc + Cl_2C{=}C{=}O \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[H_2O]{}$$

(5)　(6)

$$H_3C\diagdown C(CH_2)\diagup C\diagdown CH_3 + CH_2{=}C{=}O \longrightarrow$$

羰基化合物的 C=O 键与烯酮加成需要酸性催化剂。从前这个反应主要用于生产丙内酯，丙内酯是生产丙烯酸酯的中间体(见丙烯酸及其衍生物)。现在这个反应用于生产山梨酸[9,10]。在这些过程中，乙烯酮分别加成到甲醛上和 2-丁烯醛上生成 β-内酯，然后进一步转化成不饱和酸和酯。

$$CH_2{=}C{=}O + CH_2O \xrightarrow{H^+}$$

$$OCH_2CH_2CO \xrightarrow{ROH} CH_2{=}CHCOOR$$

$$CH_2{=}C{=}O + CH_3CH{=}CHCHO \longrightarrow$$

$$CH_3CH{=}CHCHCH_2COO \longrightarrow$$

$$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCOOH$$

烯酮与甲亚胺的反应不仅是通过 1∶1 摩尔比发生的加成反应生成 β-内酰胺(7)，也可以由 2mol 烯酮与 1mol 甲亚胺加成。

$$R_2C{=}C{=}O + ArN{=}CHAr \longrightarrow$$

(7)

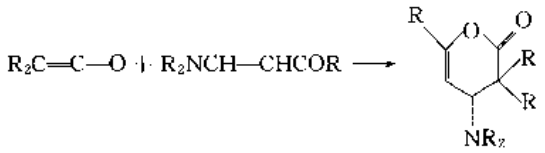
$$2R_2C{=}C{=}O + RN{=}CHAr \longrightarrow$$

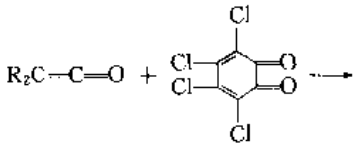
烯酮容易与顺式偶氮化合物发生加成反应，而与反式异构体则不反应[11]。

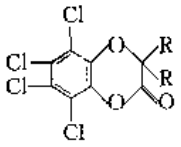
$$Ar{-}N{=}N{-}Ar + R_2C{=}C{=}O \longrightarrow ArN(Ar)\text{—}NCR_2CO$$

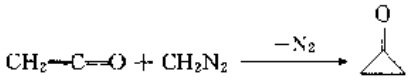
烯酮的有些加成反应不是按 1,2 加成进行的。如与氨基乙烯基酮和邻苯醌都是跨越式的 1,3 加成。与重氮甲烷反应生成三元环化合物。与异腈反应是以 2∶1 摩尔

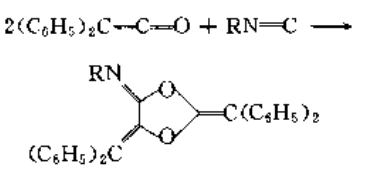
比加成到异腈的一个碳原子上。



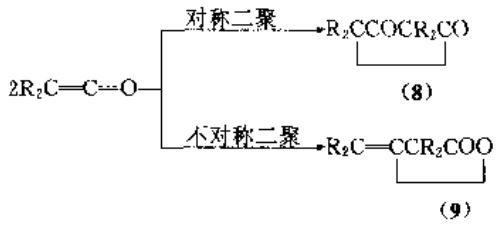






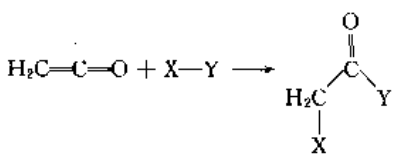


如果不存在上述含有活泼氢基团的化合物时，许多烯酮能发生自加成反应，生成二聚物、三聚物和多聚物。但一些空间位阻比较大的烯酮则不能发生加成反应，如二(三氟甲基)乙烯酮、二苯基烯酮、二叔丁基烯酮等。烯酮二聚有两种方式，一种是对称二聚生成 1,3-环丁烷二酮(**8**)，另一种是不对称二聚生成 β-内酯(**9**)。乙烯酮自聚主要生成内酯型二聚物，只含有少量的(一般低于 5%)1,3-环丁烷二酮。二聚物可以通过烯醇乙酰化进一步转化为三聚物。对于高级烯酮，如果没有酸性催化剂存在，一般都进行对称二聚。



2.2.3.　乙烯酮的插入反应

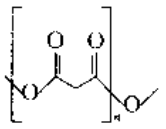
强极性物质或可极化的单键化合物能加成到乙烯酮的 C═C 双键中，这一反应称为乙烯酮的插入反应。



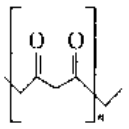
例如，带有吸电子基(如：—CCl_3 和—CF_3)的酰氯通过这一反应得到 3-酮酰氯。2mol 的光气(碳酰氯)插入乙烯酮，得到丙酮二羧酸二氯[12]，卤代醚则生成 3-氧杂取代内酰卤。乙烯酮也可以与氯(生成氯代乙酰氯)、溴、亚硫酰氯和无机酸发生插入反应。

2.2.4.　聚合反应

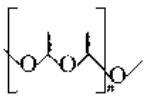
在多种催化剂作用下，乙烯酮发生聚合反应，得到聚酯(**10**)或聚酮(**11**)。高级烯酮也能得到聚缩醛(**12**)。



(**10**)

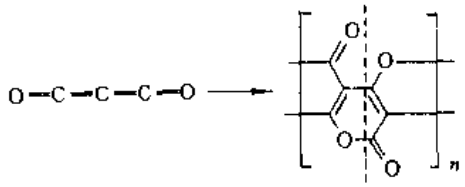


(**11**)



(**12**)

二氧化三碳聚合生成含有吡喃酮结构单元的高聚物，称为红碳(**13**)[13]。



(**13**)

2.2.5.　酮式烯酮的氧化反应

酮式烯酮与乙烯酮和醛式烯酮的一个主要区别是：酮式烯酮能在低温，甚至 0℃以下就可以被分子氧所氧化(有一些芳基烯酮在 −80℃就可以被氧化)，在这个反应中能生成危险性较大的过氧化物，这种过氧化物遇光会爆炸。因此，酮式烯酮必须在绝氧的条件下处理。

2.3.　生　产

2.3.1.　高温裂解法

烯酮可以看作是相应羧酸的内酐，可以通过排除这些酸中的 1mol 水来制得。一般采用高温裂解脱水把母体物转化为相应的烯酮[14]。

$$CH_3COOH \xrightarrow[\text{催化剂}]{700℃} CH_2{=}C{=}O + H_2O$$

乙酸热裂解制乙烯酮是吸热反应。一般在 700～800℃、减压(10～50kPa)条件下进行，使用磷酸三乙酯等酸性催化剂。主要工艺过程是：乙酸经汽化与催化剂一起连续通过一个辐射盘管的裂解炉，乙酸经裂解得到乙烯酮，同时生成的副产物是深度分解的甲烷、氢、一氧化碳、二氧化碳、乙烯等。在离开裂解炉的气相混合物中加入氨，可以有效地抑制乙烯酮与水再重新化合，并且用于中和酸性催化剂。加入氨后的气相混合物被急冷到 100℃

以下以排除生成的水、未转化的乙酸以及副产物乙酸酐，并用适当的介质吸收气相的乙烯酮。所用介质可以是液体化合物或是能与乙烯酮反应的化合物(如醇、胺、硫醇等)的溶液。若使用能与乙烯酮进行反应的溶液可使其进一步转化为所需的后续产品。如用乙酸和乙酸酐混合物作为介质，能直接用来生产乙酸酐。双乙烯酮也是一种理想的二聚体介质。若目的产物是双乙烯酮，可以在吸收前使乙烯酮二聚。

由乙酸裂解制乙烯酮在工业上是一种非常有效的生产乙烯酮的方法。但用高级羧酸热裂解为高级烯酮，其效率则较低。若通过相应的酸酐裂化则能得到较好的结果[15~17]。由乙酸酐热裂解能得到纯度大于99%的乙烯酮。由羧酸酯热裂解也可以得到烯酮[18]。用丙二酸二乙酯裂解脱乙醇能得到二氧化三碳[18]。

$$RCH_2COOR \longrightarrow RCH{=}C{=}O$$

$$C_2H_5OOCCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{-2C_2H_5OH} O{=}C{=}C{=}C{=}O$$

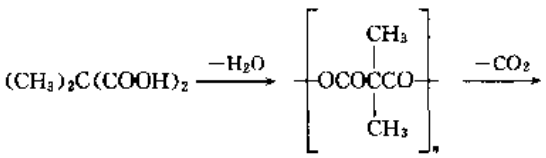
由丙酮高温裂解也是工业生产乙烯酮的一条路线[19,20]。

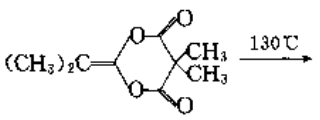
$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{700\sim850℃} CH_2{=}C{=}O + CH_3$$

甲基乙烯酮可以由丙酸热裂解得到[14]。

由异丁酸酐或四甲基-1,3-环丁二酮热裂解可制得二甲基乙烯酮。异丁酸酐在300～425℃、33.33kPa(250mm Hg)条件下热裂解就可以得到二甲基乙烯酮，用丁酸异丁酯作为溶剂吸收裂解气，然后进一步二聚成为2,2,4,4-四甲基环丁二酮，再加氢得到2,2,4,4-四甲基环丁二醇，这是生产聚合物的一种原料[21,22]。

大多数二烷基烯酮由二烷基丙二酸酐裂解得到。也可以由二烷基丙二酸与酸酐一起加热脱水，经分离制得。如二甲基丙二酸与乙酸酐一起加热，在减压下排除乙酸，分离出环状缩聚基酯的中间物，这个中间物在130℃裂解得到二甲基乙烯酮。





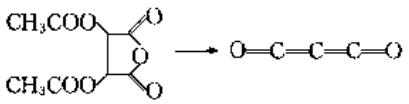
$$CO_2 + 2(CH_3)_2C{=}C{=}O$$

由乙炔基醚热裂解也能得到烯酮[23]。

$$(CH_3)_3SiCl + LiC{\equiv}COC_2H_5 \longrightarrow (CH_3)_2SiC{\equiv}COC_2H_5 \longrightarrow (CH_3)_3SiCH{=}C{=}O$$

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}COC_2H_5 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}C{=}O$$

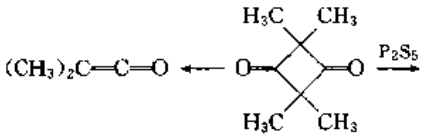
由二乙酰基酒石酸酐热裂解也可以得到二氧化三碳[24]。

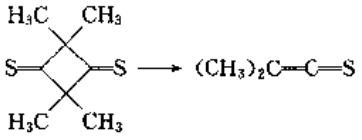


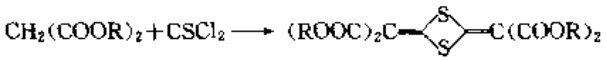
双烯酮裂解是生产高级烯酮的一种重要方法。不论是β-内酯型还是环丁烷-1,3-二酮型的二聚体，都能通过热裂解得到高收率的纯度较高的烯酮。如由双乙烯酮裂解得到的乙烯酮的纯度非常高，产品中基本不含甲醇、烃类和其他氧化物杂质。这种方法已经用于工业生产中。在工业装置上，把双乙烯酮蒸气通入一个加热到350～600℃的管式裂解反应器中进行裂解，得到乙烯酮的纯度能达到99%以上。

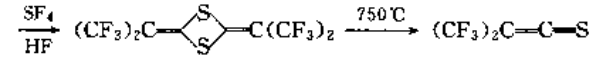
$$CH_2{=}CCH_2COO \longrightarrow 2H_2C{=}C{=}O$$

用类似的方法，由四甲基-1,3-环丁烷二硫烯酮热裂解制得二甲基硫代乙烯酮。同样，二(三氟甲基)硫代烯酮也可以由它的二聚物制得，而它的二聚物是由丙二酸酯、硫光气和四氟化硫合成得到的[25]。



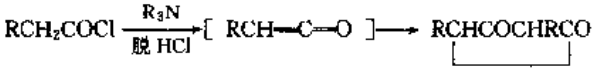


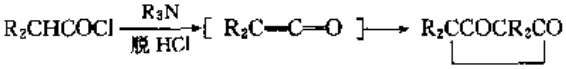




2.3.2. 消去法

高碳数烯酮和带有其他官能团的乙烯酮的衍生物可由消去反应制得。由该方法得到的单烯酮容易二聚，一般只能得到二聚物。如由酰氯消去氯化氢可以得到烯酮二聚体。

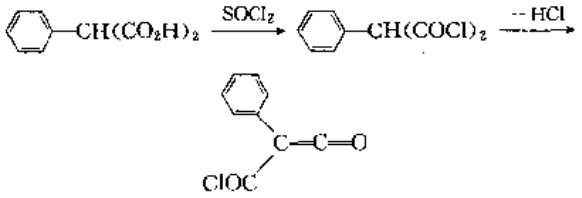




二苯基乙酰氯用三乙胺作为催化剂消去氯化氢制得二苯基烯酮。由于这种方法得到的单烯酮容易二聚，所以一般只限于用以生成单烯酮的反应非常迅速，而又不会生成太多的二聚体的情况，或采用特殊的收集方式，如与其他反应物继续反应生产后续产品。

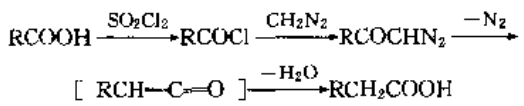
单取代丙二酸经酸性氯代后，较容易消去氯化氢得

到烯酮，这个反应即使在中等温度（约 100℃）的条件下也能进行。

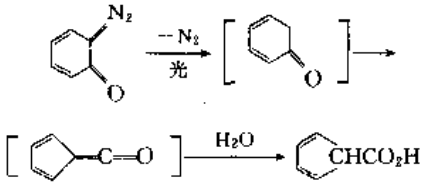


2.3.3. 其他方法

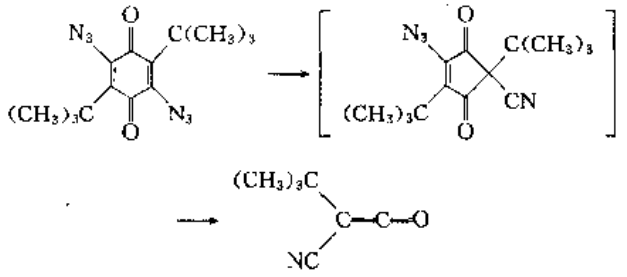
由重氮酮分解，不论是热分解还是光化学分解，都能得到酮基亚碳，经重排得到烯酮，这个反应称为 Wolff 重排，它是 Arndt-Eistert 合成中的一个关键步骤。由 Arndt-Eistert 合成能把羧酸转化成多一个亚甲基的同系物。



环状重氮酮经过类似分解反应得到环状烯酮，进一步水解生成相应的羧酸。

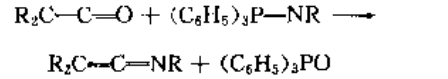


偶氮酮较少用于生产单体酮产品。但一些不常见的烯酮可以用这种方法制造。如由 2-偶氮-1,3-二酮可以得到酰基烯酮。从苯醌类的偶氮物能制得叔丁基氰基烯酮[26]。



二硫化三碳由二硫化碳经石墨电极的电弧处理制得[27]。

烯酮亚胺可以用与制烯酮类似的方法制得。如由亚氨基氯脱卤化氢、酰胺脱水等方法得到。也可以由烯酮与亚氨基三苯基膦经过交换反应得到[28]。

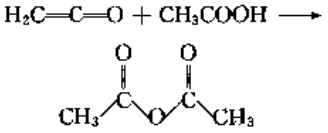


一些异噁唑盐与碱反应得到酰基烯酮亚胺类化合物，它们被称为 Woodward 试剂，用于把羧酸转化为烯醇酯，它在合成缩氨酸中是有价值的酰基化试剂。

2.4. 用　途

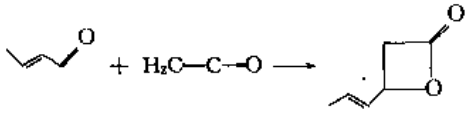
烯酮中最有工业应用价值的是乙烯酮，它是一种有用的乙酰化剂，其主要工业用途如下。

（1）生产乙酸酐　工业上得到的乙烯酮大部分用于生产乙酸酐。

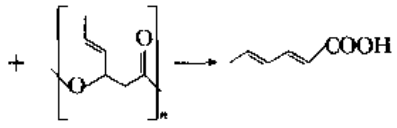


（2）生产双乙烯酮　乙烯酮在工业上的第二个主要用途是通过控制二聚制双乙烯酮。双乙烯酮与乙酰乙酸酯的混合物用于生产颜料、医药和农业化学品。双乙烯酮-丙酮加成物是一种无催泪作用的物质，可以在室温下安全地使用和处理。

（3）生产山梨酸　乙烯酮的第三个主要用途是生产山梨酸，但其用量与前两种用途相比要少得多。乙烯酮与丁烯醛在不同条件下反应分别生成 β-内酯型(**14**)或聚酯型(**15**)化合物，这两种化合物受热或在酸性催化剂作用下都可以转变成山梨酸(**16**)。山梨酸在食品工业中用作杀菌剂。

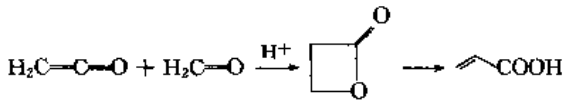


(**14**)



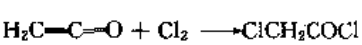
(**15**)　(**16**)

（4）生产 β-丙酸内酯和丙烯酸　乙烯酮与三聚甲醛反应生成 β-丙酸内酯(**17**)，用于进一步反应生产丙烯酸(**18**)和丙烯酸酯。



(**17**)　(**18**)

（5）生产氯乙酰氯　氯加成到乙烯酮上生成氯乙酰氯。



氯乙酰氯是一种重要的有机合成中间体，可以由此开发几十种系列精细化学品，在农药、医药、染料、助剂、除草剂等领域有着广泛的应用。

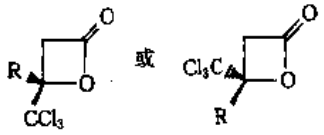
(6) 生产 4,4,4-三卤代乙酰乙酸酯 在强酸(如三氟化硼)存在下,三卤代的乙酰氯加成到乙烯酮上生成相应的三卤代乙酰乙酰氯,当与醇进一步反应时,转化为相应的三卤代乙酰乙酸酯。在工业上比较重要的是4,4,4-三氟乙酰乙酸乙酯,用于生产除草剂和抗疟疾药。另一个重要的产品是4,4,4-三氯乙酰乙酸乙酯,用于生产医药。

(7) 生产乙酸异丙烯酯 乙烯酮和丙酮在强酸催化剂作用下生成乙酸异丙烯酯,后者是生产乙酰丙酮的原料。

$$H_2C{=}C{=}O + CH_3COCH_3 \longrightarrow H_2C{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}COOCCH_3$$

(8) 生产手性内酯 乙烯酮与三氯乙醛和1,1,1-三氯丙酮反应生成3-(三氯甲基)氧杂环丁酮。在旋光活性催化剂存在下,得到手性内酯。

$$H_2C{-}C{-}O + Cl_3CCOCH_3 \xrightarrow{\text{旋光活性催化剂}}$$



(R = H, CH_3)

乙烯酮也用于生产维生素A、香料等。

长链的醛式烯酮和它们的内酯型聚合物(醛式烯酮的二聚物)一直被用于纸张上胶过程中的上胶剂中。这些上胶剂的乳液与纤维素的羟基在100℃以下形成共价键,使得纤维质表面有疏水性。

2.5. 分析方法

烯酮可以通过生成酰基苯胺或酯来进行定量分析,采用气相色谱可以很方便地确定这些生成的挥发性较强的衍生物。

2.6. 贮存和运输

烯酮的性质非常活泼,不易贮存,应作为有危险性的化合物处理。在贮存过程中,应加强通风,存于密闭容器内,置于凉爽、隔热、远离水和有机化合物的地方。

2.7. 毒性、安全与健康

乙烯酮是对呼吸系统有强烈刺激性的气体,有特殊的臭味,由于它的反应活性强,对羟基、氨基、羰基、巯基、酚基等都有很强烈的活性,可以导致蛋白质的乙酰基化,所以它的毒性较大,长时间吸入的危险性与光气类似。它像光气一样,能直接损害人的眼、鼻、咽喉、皮肤和肺部,引起呼吸系统的潜在危害(如肺水肿)。

乙烯酮的吸入毒性在文献中有不同的数值。一种原因是乙烯酮对不同生物的敏感性不同,另一原因是由于乙烯酮不稳定,难于在很长时间内维持和测定低浓度的乙烯酮。美国政府工业卫生会议(1980年)规定,在工作环境中,乙烯酮的最高允许浓度为0.5cm^3/m^3,短时间接触(15min)的允许浓度是1.5cm^3/m^3,瞬时致死浓度是25cm^3/m^3[5]。也有报道,在含有1cm^3/m^3浓度的乙烯酮的空气中每天曝露7h,连续55天,并没有发现毒性的影响。

乙烯酮的LD_{50}(大白鼠,经口)是1300mg/kg[2]。

已经有报道,乙烯酮没有致癌作用[2]。

到目前为止,尽管在工作场所的操作人员在未知浓度的乙烯酮气氛中暴露,引起呼吸系统和眼睛的刺激,但尚无引起人员死亡的报道。但乙烯酮的强烈刺激性应给予重视,即使是轻微的刺激后,在较长时间内仍使人感到一种特有的令人不愉快的感觉,对于吸烟者,这种现象更为明显。

对于高级烯酮没有毒物学数据的报道,但也应像处理乙烯酮一样小心地对待。

操作人员与烯酮接触时,必须戴安全眼镜、橡皮手套和安全防毒面具。

烯酮对于潮湿是敏感的。许多烯酮对空气也是敏感的。低级的二烷基烯酮与氧接触立即就能进行反应,生成危险的爆炸性过氧化物。醛式烯酮不容易进行这个反应。二芳基烯酮可以被氧化,但不生成危险性的过氧化物。

3. 烯酮的二聚物

烯酮二聚得到烯酮的二聚物。烯酮二聚有对称二聚和不对称二聚两种形式,对称二聚生成1,3-环丁烷二酮类化合物,不对称二聚生成β-内酯类化合物。最重要的烯酮二聚物是双乙烯酮。

3.1. 物理性质

最重要的烯酮二聚物是双乙烯酮(diketene)[674-82-8](19),$C_4H_4O_2$,分子量84.04。一般主要指不对称二聚的β-丁内酯。纯双乙烯酮是无色液体。能溶于乙酸酐、一些酮类和酯类(如丙酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯)、乙醚、四氢呋喃、氯代烃、乙腈和甲苯,微溶于脂肪烃,极微溶于水。在水中能缓慢地分解。双乙烯酮具有刺激性气味,具有强催泪性。人能感觉到气味的最低浓度是0.019mg/m^3[2]。

$$CH_2{=}CCH_2COO$$

(19)

从乙烯酮二聚得到的粗双乙烯酮一般不再进一步提纯而直接使用。它是深棕色的液体,并含有约10%的高聚物。

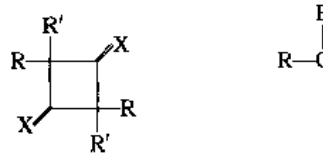
双乙烯酮的一些物理性质见表3。

表 3　双乙烯酮的物理性质[1~3]

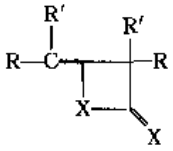
项　目	数值	项　目	数值
熔点，℃	−7.5	蒸气压(20℃)，kPa	1.07
沸点，℃		粘度，mPa·s	0.88
101.3kPa	127	闪点(开杯)，℃	33
13.3kPa	69～71	燃点(空气)，℃	291
5.5kPa	50.5	临界压力，MPa	5.47
3.1kPa	38.5	临界温度，℃	310
液体密度，g/cm³		在空气中的爆炸极	
20℃	1.09471	限，%(体积)	
25℃	1.088754	下限	2
折射率 n_D^{20}	1.4379	上限	11.7
表面张力，mN/m		标准生成焓 ΔG_f°，J	−233.41
20℃	31.82		
25℃	33.89		

其他常见的烯酮和硫烯酮的二聚体的主要物理性质见表 4。

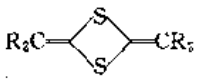
表 4　常见的烯酮二聚物及主要物理性质



(Ⅰ)



(Ⅱ)



(Ⅲ)

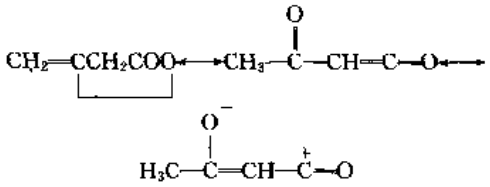
类型	R	R′	X	CAS登录号	熔点，℃	沸点，℃
(Ⅰ)	H	H	O	[15506-53-3]	119	
(Ⅰ)	CH_3	H	O	[20117-50-4]	141～143	
(Ⅱ)	CH_3	H	O	[5659-14-3]	约 49	48(1.7kPa)
(Ⅰ)	C_2H_5	H	O	[75379-05-4]	87～89	
(Ⅱ)	C_2H_5	H	O	[5659-15-4]		92～95 (4.1kPa)
(Ⅰ)	CH_3	CH_3	O	[933-52-8]	115～116	159～161
(Ⅰ)	CH_3	CH_3	S	[10181-56-3]	124～125	
(Ⅱ)	CH_3	CH_3	O	[3173-79-3]	约 18	83～85 (5.2kPa)
(Ⅱ)	CH_3	CH_3	S	[10181-61-0]		112～116 (2.6kPa)
(Ⅲ)	CH_3			[10181-64-3]	170～172	
(Ⅰ)	C_6H_5	C_6H_5	O	[3469-15-16]	247～248	
(Ⅱ)	C_6H_5	C_6H_5	O	[6925-23-1]	148	
(Ⅱ)	H	$C_{16}H_{33}$	O	[10126-68-8]	64	
(Ⅱ)	CF_3	CF_3	O	[10436-05-2]		93
(Ⅲ)	CF_3			[7445-61-6]	84	170

3.2.　化学性质

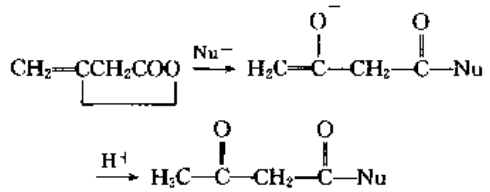
双乙烯酮是活泼、易反应的化合物。双乙烯酮所发生的反应主要是开环反应，这是一类强放热反应。微量的碱或强酸都会导致强烈的聚合，甚至爆炸。当处理双乙烯酮时，一定要非常小心。

3.2.1.　开环加成反应

在开环加成反应中，双乙烯酮分子中拉紧的 β-内酯环被打开，双乙烯酮以乙烯基乙烯酮或它的异构体形式进行反应。

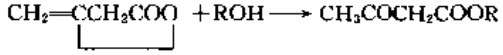


双乙烯酮与亲核试剂 (Nu^-) 反应，一般加成到酰基的 C═O 键而发生乙酰乙酰化反应。

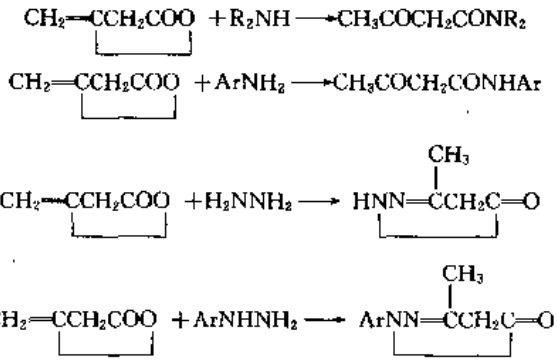


多种含有酸性氢原子的化合物按这种方式反应，如醇、酚、卤化氢、羧酸、胺、酰胺、脲、*N*-酰胺羟胺、亚硫酰胺等。反应需要一类活性不太高的催化剂。若与一些基团，如脲、硫脲、肼、羟胺、肼、烯胺、酰胺等，进行乙酰乙酰化反应，能生成闭环化合物。通过这种方法，能得到许多杂环化合物。

双乙烯酮与醇反应生成乙酰乙酸酯。

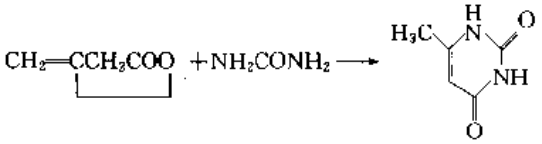


双乙烯酮与氨或胺反应生成乙酰乙酰胺。与芳胺反应较慢地生成乙酰乙酰苯胺。与芳基肼反应生成 3-甲基-1-芳基-5-吡唑酮。

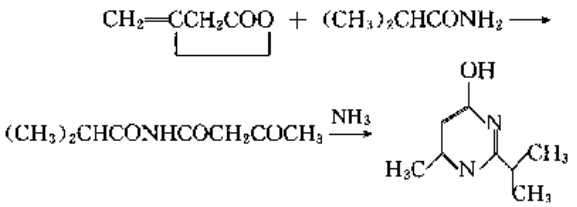


双乙烯酮与脲、硫脲、肼和胍反应生成嘧啶衍生物，

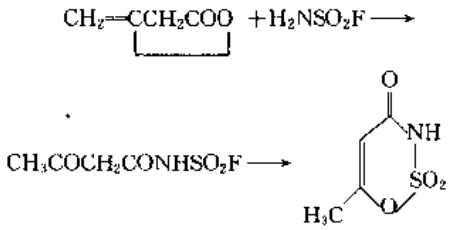
如与脲生成6-甲基脲嘧啶。



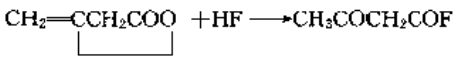
这类反应用于生产羟基嘧啶，这是生产杀虫剂二嗪农（dimpylate）的中间体[29]。



氟代磺胺与双乙烯酮进行的乙酰乙酰化反应是合成甜味剂过程中的第一步反应。

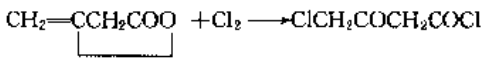


氯化氢加成到双乙烯酮上生成不稳定的乙酰乙酰氯。氟化氢加成得到的乙酰乙酰氟比乙酰乙酰氯相对稳定一些。

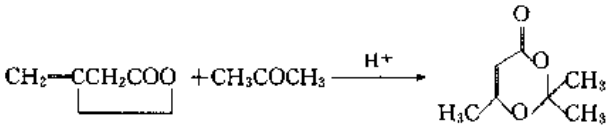


双乙烯酮与水加成是缓慢的水解反应，生成不稳定的乙酰乙酸，该化合物进一步分解成丙酮和二氧化碳。

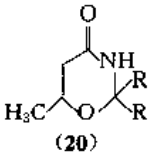
双乙烯酮的亲电加成，生成4-取代乙酰乙酸衍生物。例如与氯反应生成4-氯乙酰乙酰氯。



双乙烯酮与羰基化合物在酸性催化剂存在下反应生成2,2-二取代-6-甲基-4*H*-1,3-双噁嗪-4-酮。如双乙烯酮与丙酮的加成得以2,2,6-三甲基-4*H*-1,3-双噁嗪-4-酮。



同样具有C═N基团的化合物，如碳化二亚胺或亚胺，与双乙烯酮反应生成1,3-噁嗪类化合物（**20**）。



（**20**）

其他*β*-内酯型的双烯酮与双乙烯酮类似，与羟基和氨基化合物反应分别生成*β*-酮酯和酰胺。

3.2.2. C═C双键的加成反应

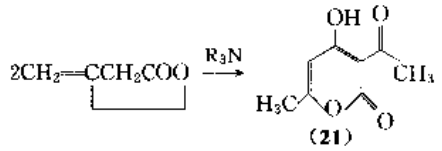
双乙烯酮环外的C═C双键可以发生加成反应。如进行催化加氢生成*β*-丁内酯（4-甲基-2-氧杂环丁酮）。带有其他官能团的化合物，如卤代物、仲醇、烷基硫醇、亚磷酸二烷基酯，加成到该C═C双键上生成4-取代-2-氧杂环丁酮。

3.2.3. 裂解反应

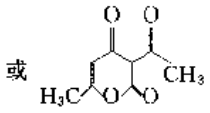
双乙烯酮在350～600℃裂解，分解成2个分子的乙烯酮。这是实验室取得乙烯酮的一种方便途径。在550℃，用铜材质的反应器，加入氮气作为添加剂，双乙烯酮分解成丙二烯和二氧化碳。

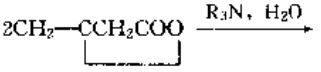
3.2.4. 聚合反应

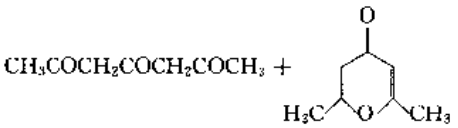
双乙烯酮与碱催化剂（如叔胺）一起加热时，二聚生成乙烯酮的四聚物脱氢乙酸（dehydroacetic acid）（**21**）。若有水存在时，得到的主要是1，3，5-庚三酮和2，6-二甲基-4-吡喃酮。

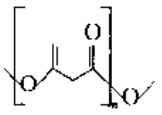
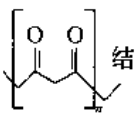


（**21**）





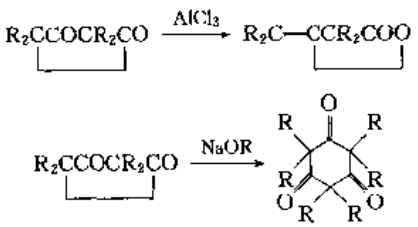


用$HgCl_2$、离子交换树脂或醇盐作催化剂，双乙烯酮聚合成高分子量的聚合物  。用BF_3为催化剂，生成  结构的聚酮。双乙烯酮与乙烯单体共聚能生成有用的聚合物。

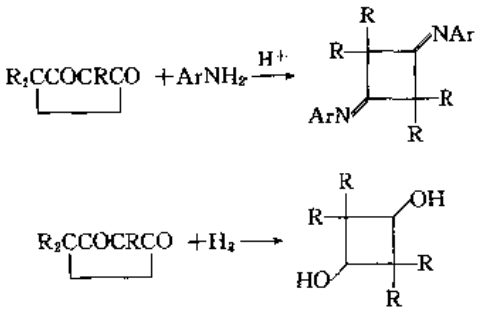
3.2.5. 1,3-二酮型双烯酮的反应

对称二聚的双烯酮是拉紧的环状1,3-二酮，在碱性试剂作用下容易开环。与醇或胺反应生成*β*-酮酯或*β*-酮胺，这与从异构体的*β*-内酯化合物得到的产物是一样的。

如果有含活泼氢的化合物存在，1，3-二酮类的双烯酮可以被异构化成 β-内酯型双烯酮，或歧化成三聚体，这取决于所使用的催化剂。

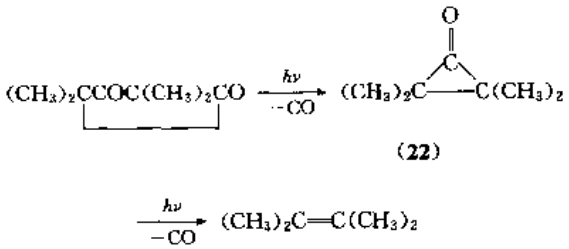


二酮类双烯酮能发生典型的羰基所能发生的反应，如生成缩苯胺或肟，还原成醇或亚甲基化合物。



用五硫化二磷处理 1,3-二酮类双烯酮得到相应的双硫烯酮。用五氯化磷处理则使羰基转化成二氯亚甲基。

1,3-二酮类双烯酮经过光分解能使环开裂并脱除一氧化碳。通过这个反应，提供了一种得到四甲基环丙酮（22）的一种方便路线。



(22)

3.3. 生　产

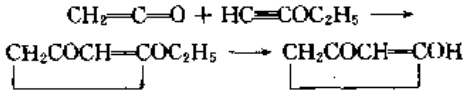
烯酮的二聚物一般由烯酮单体的自然二聚制得。

双乙烯酮是由乙烯酮在控制适宜条件和加入二聚介质进行二聚得到的。理想的二聚介质是双乙烯酮或双乙烯酮-丙酮加成物，也可以用双乙烯酮和乙酸酐、甲基吡咯烷酮的混合物[30,31]。气相乙烯酮在双乙烯酮中吸收并二聚，收率可以达到 85%以上（以乙酸计）；其余 15%是生成的乙酸酐以及乙烯酮的高级齐聚物。粗双乙烯酮中含有 3%～4%的乙酸酐、8%～10%的高聚物，是一种易流动的深棕色的液体，通过蒸馏可以得到纯度＞99.5%的双乙烯酮[32]。蒸馏法得到的双乙烯酮中含有少量的乙酸酐，再通过结晶法可以得到纯度为 99.99%的超纯双乙烯酮[33]。

由于双乙烯酮非常活泼，并有危险性，一般都在生产地很快用掉。在许多情况下，可以用双乙烯酮和丙酮的 1∶1加成物 2，2，6-三甲基-4*H*-1，3-双噁嗪-4-酮来代替双乙烯酮，以便于贮存和运输等处理过程。

其他容易二聚的烯酮一般生成 1,3-环丁烷二酮类型的二聚物。但在酸性或碱性试剂中，则有许多烯酮会生成 β-内酯型的二聚物。单烷基烯酮的 β-内酯型二聚物很容易通过用酰氯与三乙胺处理制得。这个过程在工业上用于制造长链烯酮的二聚体。

乙烯酮的 1,3-二酮类二聚物最早是由乙烯酮加成到乙氧基乙炔上，然后通过这个二聚烯醇醚的选择水解得到[34]。



3.4. 用　途

双乙烯酮是一个高反应活性的中间体，在染料、医药等方面都有比较重要的用途。它用于生产许多有价值的衍生物（见 4.）。双乙烯酮也用作强杀菌剂以及直接用于煤油中提高辛烷值。

长链的 β-内酯型双烯酮在造纸工业中是有较高使用价值的上胶剂，它们可以在碱性条件下使用，并通过与纤维素羟基反应，能长期保证纸张的质量。

3.5. 贮存和运输

纯双乙烯酮在没有酸或碱催化剂存在时，在室温以下是稳定的。液体双乙烯酮在 0℃时，在几个星期内是稳定的，在 15℃以上时能缓慢聚合。在更高温度时，双乙烯酮慢慢分解并褪色。加入某些试剂能使双乙烯酮稳定，如水、硫黄、醇、酚、硼酸盐、硫酸盐等，也可以用乳酸作为稳定剂。用 1%的无水硫酸铜稳定化处理的双乙烯酮在 25℃可以保存 1 年。

双乙烯酮用冷藏罐车并在氮气保护下运输。要保持低温（0～5℃），并且不能含有游离的酸性或碱性物质。要尽量减少运输时间并且保证到达目的地时立即被使用掉。双乙烯酮被划归为易燃液体，在装卸时必须具有足够的通风和保护性的安全设备。由于运输的潜在危险，美国已禁止运输该产品。

双乙烯酮的有关反应大多是强放热的，要防止双乙烯酮在设备中累积。双乙烯酮不能贮存在玻璃瓶中，因为玻璃有碱性，有助于其分解。可以用不锈钢或铝质容器贮存。

其他低级的 β-内酯型烯酮二聚物也有与双乙烯酮类似的性质，需要小心处理。所有类型的高级烯酮二聚物在处理时，一般不需要特殊的保护措施。乙烯酮的四聚物脱水乙酸也是一种危险物质。

3.6. 安全与毒性

尽管双乙烯酮的毒性比乙烯酮小，但它也是强刺激性和强催泪物质，也能伤害呼吸系统。暴露在含有双乙烯酮蒸气的空气中能引起肺水肿。空气中含有双乙烯酮对人的症状是眼睛、鼻子和咽喉有灼烧的感觉，咳嗽、呼吸困难，最后失去知觉。在吸入乙烯酮蒸气后，必须立即请医生治疗处理。液体双乙烯酮能被皮肤吸收，在接触部位引起发痒和灼烧。双乙烯酮没有长期的毒性作用。对老鼠皮肤涂敷或皮下注射，以及给大白鼠喂食都没有发现致癌作用[1]。

双乙烯酮毒性是 LD_{50} 560mg/kg（大白鼠，经口）和800mg/kg（老鼠，经口）。经皮试验毒性 LD_{50} 是 2.83 mL/kg（兔子）[2]。

4. 双乙烯酮的衍生物

双乙烯酮的主要一级衍生物见图1。相应的二级衍生物分别见图2、图3和图4。

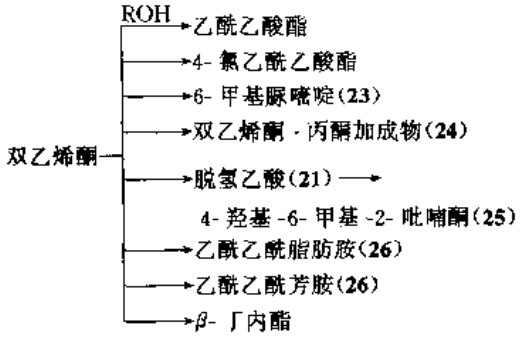


图1 双乙烯酮的一级衍生物



图2 乙酰乙酸酯的衍生物

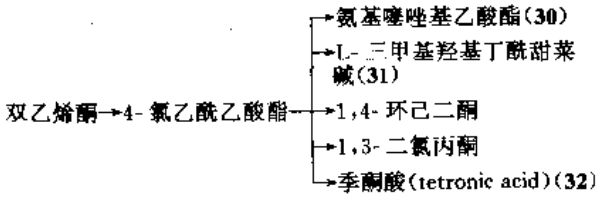


图3 4-氯乙酰乙酸酯的衍生物

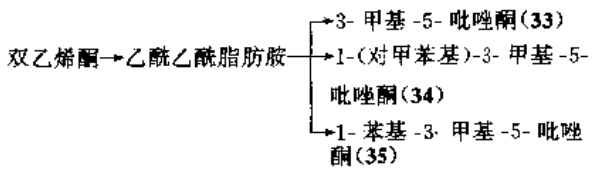
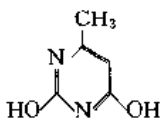
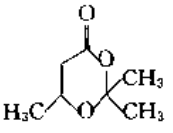


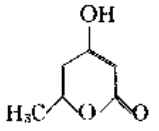
图4 乙酰乙酰脂肪胺的衍生物



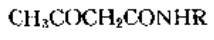
(23)



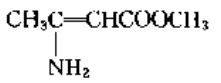
(24)



(25)



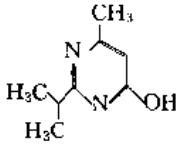
(26)



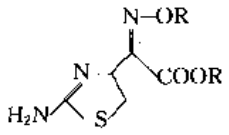
(27)



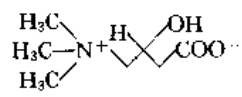
(28)



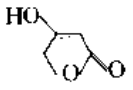
(29)



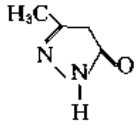
(30)



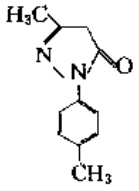
(31)



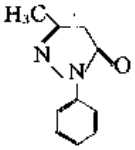
(32)



(33)



(34)



(35)

4.1. 乙酰乙酸酯

乙酰乙酸酯（acetoacetates）是高沸点液体，具有令人愉快的气味。

乙酰乙酸甲酯（methy acetoacetate）[105-45-3]，沸点169～170℃（101.3kPa）、73～74℃（1.6kPa）。

乙酰乙酸乙酯（ethyl acetoacetate）[141-97-9]，沸点181℃（101.3kPa）、74℃（1.9kPa）。

乙酰乙酸酯分子中的活泼亚甲基容易进行取代，如氯代生成2-氯乙酰乙酸酯，甲基化生成2-甲基乙酰乙酸酯。取代的产物容易进一步脱羧基和脱羰基。

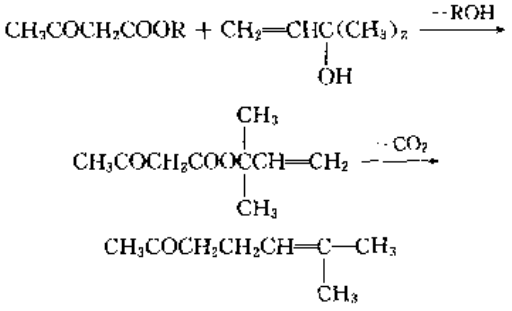
$$CH_3COCH_2COOR \xrightarrow{R'X} CH_3COCHR'COOR \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{\text{稀 NaOH}} CH_3COCH_2R'$$

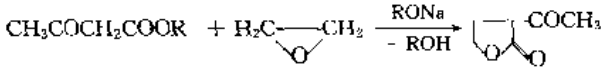
$$\xrightarrow{\text{浓 NaOH}} R'CH_2COOH$$

烯丙醇类化合物与乙酰乙酸酯通过酯交换反应能得到乙酰乙酸烯丙酯，然后经过热解和重排得到不饱和酮。例如由该路线生产甲基庚烯酮，后者是生产维生素A的

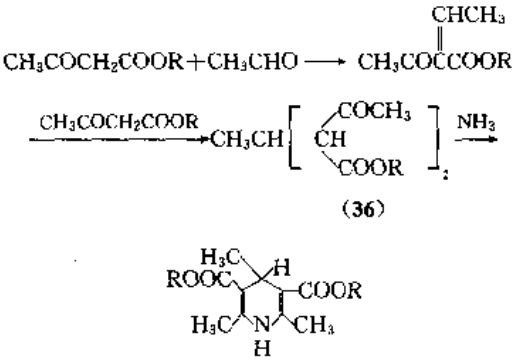
中间体。



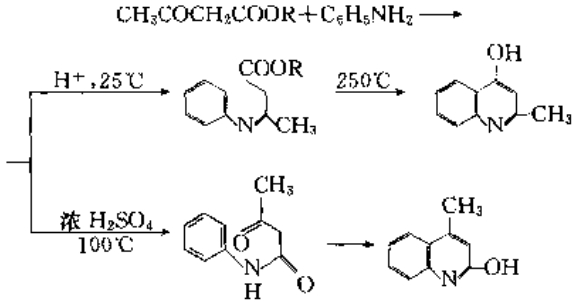
乙酰乙酸酯与环氧乙烷发生烷基化反应生成乙酰丁内酯，它是生产维生素 B 的中间体。



乙酰乙酸酯的活泼亚甲基与羰基化合物反应，乙酰乙酸酯能加成到不饱和的羰基系统中。在 Hantzsch 合成吡啶过程中，得到的 1,5-二酮（**36**）与氨反应转化为二氢吡啶（**37**），它很容易被氧化成相应的吡啶。



乙酰乙酸酯与芳胺能经历两种类型的缩合，由 Conrad-Limpach 缩合反应得到 4-羟基喹啉，由 Knorr 缩合反应得到 2-羟基喹啉。

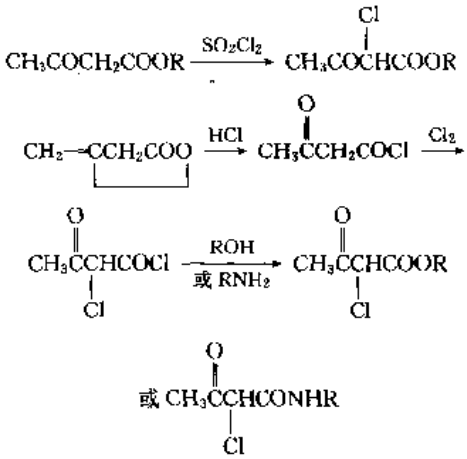


乙酰乙酸酯是由双乙烯酮与低碳醇（甲醇或乙醇）在酸或碱催化剂作用下制得[35]。工业上常用的碱性催化剂有：三甲胺、三乙胺、吡啶；酸性催化剂有硫酸、磺酸等。工业上生产乙酰乙酸乙酯是在一个环形反应器中连续进行的。在 50～80℃进行反应，不使用其他溶剂。

乙酰乙酸甲酯和乙酯在农业化学品、医药等领域有一定的应用。乙酰乙酸乙酯也是一种重要的有机合成中间体，用于生产偶氮黄色颜料，也用于制药，如生产维生素 B、退热剂、止痛剂、氨基比林等。乙酰乙酸酯与含水的氨反应得到 3-氨基巴豆酸酯，后者是生产医药的一种中间体。

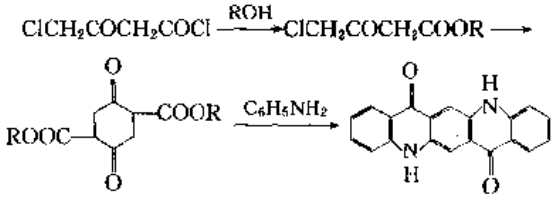
4.2.　2-氯和 4-氯乙酰乙酸酯

乙酰乙酸酯在 2-位被磺酰氯进行氯代得到 2-氯乙酰乙酸酯（2-chloroacetoacetates）。也可以直接由双乙烯酮与氯化氢在低温，并在氯代烃溶剂中反应得到乙酰乙酰氯，然后在 2-位氯代，以较好的收率得到 2-氯乙酰乙酰氯，后者进一步与醇、脂肪胺或芳胺反应得到相应的 2-氯乙酰乙酸酯类衍生物。



4-氯乙酰乙酸酯的工业生产方法是：首先由双乙烯酮气相氯代制得 4-氯乙酰乙酰氯，它可以进一步与氯反应生成 2,4-二氯乙酰乙酰氯。这两种氯代物在适当的条件下与醇反应分别生成相应的 4-氯乙酰乙酸酯和 2,4-二氯乙酰乙酸酯。

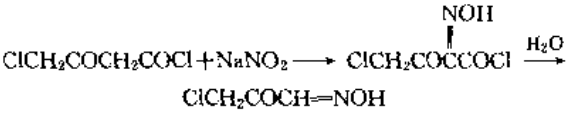
4-氯乙酰乙酸酯可以进行自缩合反应生成环己二酮型式的丁二酰丁二酸酯，它是合成喹吖啶系列颜料的中间体。



4-氯乙酰乙酸酯可以被转化成相应的 4-烷氧基乙酰乙酸酯，它是生产季酮酸的原料。

2-氯乙酰乙酰氯和 2,4-二氯乙酰乙酰氯在冷却条件下用水处理分别得到氯丙酮和 1,3-二氯丙酮。

4-氯乙酰乙酰氯是一种有用的中间体，例如用于制 2-氯丙酮肟，它是合成蝶啶的中间体。



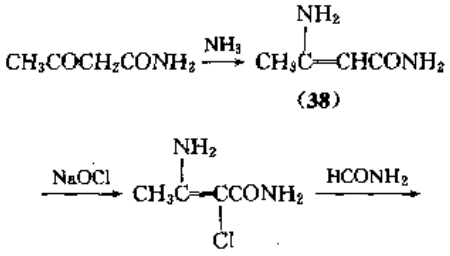
4.3. 乙酰乙酰胺

乙酰乙酰脂肪胺（acetoacetalkylamids and acetoacetarylamides）是低熔点的固体，而它们的低级的 *N*-烷基衍生物是液体。它们都溶于水。乙酰乙酰苯胺是具有较高熔点的固体。一些乙酰乙酰胺的 CAS 登录号和部分物理性质见表 5。

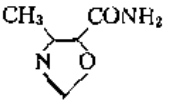
用氨或脂肪胺与双乙烯酮进行加成反应分别得到乙酰乙酰胺和乙酰乙酰脂肪胺。芳胺与双乙烯酮的反应较慢。芳肼与双乙烯酮反应生成 3-甲基-1-芳基-5-吡唑酮。

工业上使用的乙酰乙酰胺和脂肪胺一般都是水溶液。如 *N*-甲基和 *N*,*N*-二甲基乙酰乙酰胺通常以 60%～80%浓度的水溶液出售。

乙酰乙酰胺与氨加成生成烯胺，即 3-氨基丁烯酰胺（**38**），再用次氯酸盐氯代，用甲酰胺闭环得到噁唑（**39**），它是生产吡哆醇的中间体。

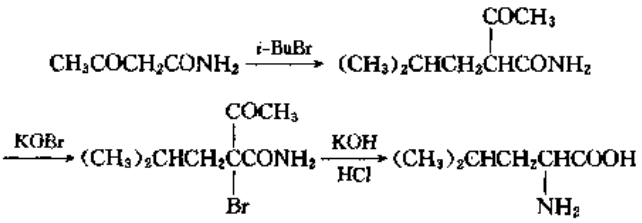


(38)



(39)

在合成亮氨酸（**40**）中也有类似的反应。



(40)

N,*N*-二甲基乙酰乙酰胺用于制造杀虫剂草氨酰（oxamyl）。

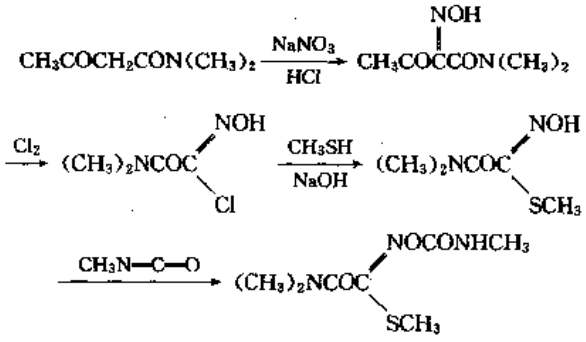
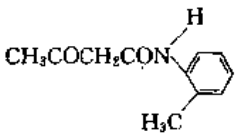
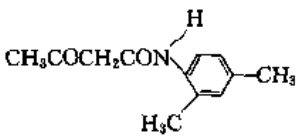
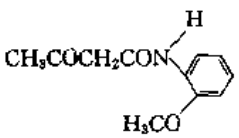
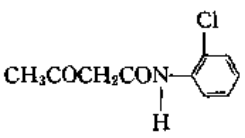
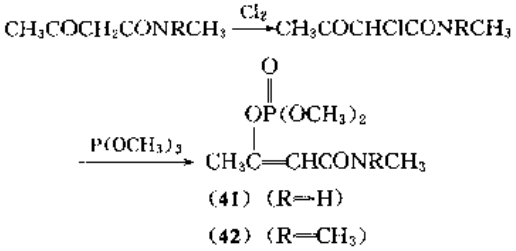


表 5 部分乙酰乙酰胺的物理性质

名 称	结 构 式	CAS 登录号	熔点，℃	沸点，℃(kPa)
乙酰乙酰胺	$CH_3COCH_2CONH_2$	[5977-14-0]	54	
N-甲基乙酰乙酰胺	$CH_3COCH_2CONHCH_3$	[20306-75-6]		100～102(0.1)
N,*N*-二甲基乙酰乙酰胺	$CH_3COCH_2CON(CH_3)_2$	[2044-64-6]		75～77(0.2)
N-苯基乙酰乙酰胺	$CH_3COCH_2CONHC_6H_5$	[102-01-2]	84～85	
N-(2-甲基苯基)乙酰乙酰胺		[93-68-5]	104	
N-(2,4-二甲基苯基)乙酰乙酰胺		[97-36-9]	89	
N-(2-甲氧基苯基)乙酰乙酰胺		[92-15-9]	87	
N-(2-氯苯基)乙酰乙酰胺		[93-70-9]	105	

N-甲基和*N*,*N*-二甲基乙酰乙酰胺也被用于合成许多不同结构的杀虫剂，如久效磷（monocrotophos）（**41**）和百治磷（dicrotophos）（**42**）。



（**41**）（R═H）

（**42**）（R═CH_3）

乙酰乙酰芳胺主要用于生产高质量的有机颜料，尤其是用于生产偶氮化合物，如生产各种黄色和桔黄色颜料。乙酰乙酰苯胺也用于生产杀菌剂萎锈灵和三甲基苯基呋喃羧酰胺。

4.4.　双乙烯酮-丙酮加成物

双乙烯酮-丙酮加成物（diketene-acetone adduct）[5394-63-8]可以认为是双乙烯酮的一种稳定存在形式。它能安全运输，也可以方便地用于许多反应中以代替双乙烯酮。例如，它与醇或胺反应分别生成乙酰乙酸酯和乙酰乙酰胺。

双乙烯酮-丙酮加成物在120℃以上的温度时，生成乙酰乙烯酮，然后再与异氰酸酯、芳基氰酸酯或取代的氰酰胺反应得到许多种1,3-噁嗪类的衍生物。双乙烯酮-丙酮加成物也用于制造不能由双乙烯酮直接制得的某些化合物。

4.5.　6-甲基脲嘧啶

6-甲基脲嘧啶（6-methyluracil）[626-48-2]是由双乙烯酮和尿素缩合制得。它被用于生产止痛药（mepirizole）。

4.6.　脱氢乙酸

脱氢乙酸（dehydroacetic acid）[771-03-9]，也称为3-乙酰基-4-羟基-6-甲基-2-吡喃酮，简称DHA。由双乙烯酮在叔胺的存在下二聚制得。许多其他的碱也可用作二聚催化剂，如乙酸钠、山梨酸钾、醇钠、酚钠等。双乙烯酮在室温下长期存放，就能缓慢地转化为DHA。在双乙烯酮参与的一些反应中，也经常发现有DHA。在大多数情况下，可以用碳酸氢盐萃取或用沉淀法从反应混合物中排除DHA。

DHA或它的钠盐用作食品或化妆品的防腐剂，也用于生产4-羟基-6-甲基-2-吡喃酮。

4.7.　β-丁内酯

β-丁内酯（β-butyrolactone）[3068-99-0]，也称为4-甲基-2-氧杂环丁酮。由双乙烯酮在乙酰乙酸酯中，在钯催化剂作用下，在0℃催化加氢得到。β-丁内酯用于生产镇痛药（bucetin）。

参考文献

[1] Staudinger, H., *Ber.*, **38**, 1735 (1905).

[2] "Ullmann", vol. A15, pp. 63～75, 1990.

[3] "Kirk-Othmer", 3rd., vol. 13, pp. 874～893, 1981.

[4] "Kirk-Othmer", 4th., vol. 14, pp. 954～978, 1995.

[5] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第二卷，373～378页，化学工业出版社，北京，1989年。

[6] Sioli, G., Giuffre, L., *Hydrocarbon Process.*, **53** (7), 124 (1974).

[7] Spes, H., *Chem. Ing. Tech.*, **38** (9), 957 (1966).

[8] US 3963775 (1976), Heyber, N. (Akzona, Inc.).

[9] US 3759988 (1973), Künstle, G., Spes, H. (Wacker-Chemie GmbH).

[10] US 3574728 (1971), Takasu, T., Higuchi, M., Hijioka, Y. (Daicell, Ltd.).

[11] Kerber, R. C., Ryan, T. J., *Tetraahedron Lett.*, 703 (1970).

[12] CH 543474 (1970), Broussard, F. (Lonza AG).

[13] Sterk, H., Tritthart, P., Ziegler, E., *Monatsh. Chem.*, **101**, 1851 (1970).

[14] Libby, M. C., Watson, P. C., Barteau, M. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33** (12), 2904 (1994).

[15] Stage, H., *Chem. Ztg.*, **97**, 67 (1973).

[16] Pregaglia, G. P., Binaghi, M., *Macromol. Syn.*, **3**, 152 (1968).

[17] Sioli, G., Mattone, R., Giuffre, L., Trotta, R., Tempesti, E., *Chim. Ind. (Milan)*, **53**, 133 (1971).

[18] Efremov, D. A., Zavlin, P. M., Essentseva, N. S., Tebby, J. C., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, (**21**), 3163 (1994).

[19] SU 1728220 (23, Apr. 1992).

[20] SU 1735267 (23, May 1992).

[21] US 5169994 (1992), Sumner, C. E. Jr., Gruce L., Knight, J. R. (Eastman kodak Co.).

[22] US 5258556 (1993), Sumner, C. E. Jr., Gustafson, B. L., Knight, J. R. (Eastman Kodak Co.).

[23] Terlouw, J. K., Burgers, P. C., Holmes, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (2), 225 (1979).

[24] kappe, T., Ziegler, E., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **13** (8), 491 (1974).

[25] Raasch, M. S., *J. Org. Chem.*, **35** (10), 3470 (1970).

[26] Weyler, W. Jr., Duncan, W. G., Liewen, M. B., Moore, H. W., *Org. Synth.*, **55**, 32 (1976).

[27] Stadlbauer, W., Kappe, T., *Chem. Ztg.*, **101**, 137 (1977).

[28] Krow, G. R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **10** (7), 435 (1971).

[29] US 4018771 (1977), Gupton, J. T., Jelenevsky, A. M., Miyazaki, T. U., Petree, H. E. (Ciba-Geigy Corp.).
[30] DE 1043323 (1956), Lacey, R. N. (Distillers Co., Ltd.).
[31] JP 9359034 (1993).
[32] US 3865846 (1975), Schulz, G., Matthias, G., Kasper, W., Haarer, E. (BASF).
[33] CH 423754 (1967), Keller, H. (Lonza Ltd.).
[34] Wasserman, H. H., Dehmlow, E. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (19), 3786 (1962).
[35] US 3542855 (1970), Moschel, A. (Farbwerke Hoechst A G).

xitu yuansu

稀土元素 Rare-Earth Elements

刘余九 中国有色金属工业总公司

1. **概述** …… 167
2. **资源与储量** …… 170
3. **性质** …… 171
3.1. 物理性质 …… 171
3.2. 化学性质 …… 173
4. **生产工艺** …… 174
4.1. 稀土矿物原料 …… 174
4.2. 生产工艺 …… 175
4.2.1. 稀土精矿分解 …… 175
4.2.2. 单一稀土分离 …… 175
4.2.3. 稀土金属及其合金 …… 177
4.2.4. 纯稀土金属 …… 179
5. **毒性** …… 179
6. **经济状况** …… 180
7. **用途** …… 180
7.1. 冶金 …… 181
7.2. 石油化工 …… 182
7.3. 玻璃陶瓷 …… 182
7.4. 织物染色和皮革鞣制 …… 182
7.5. 在大农业上的应用 …… 182
7.6. 高技术新材料应用领域 …… 182
参考文献 …… 184
基本参考文献 …… 184

1. 概 述

稀土元素是指周期表中ⅢB族中的镧系元素（原子序数由57至71）以及钪和钇共17个元素的统称，一般用R或RE代表。这17个元素是钪（^{21}Sc）、钇（^{39}Y）、镧（^{57}La）、铈（^{58}Ce）、镨（^{59}Pr）、钕（^{60}Nd）、钷（^{61}Pm）、钐（^{62}Sm）、铕（^{63}Eu）、钆（^{64}Gd）、铽（^{65}Tb）、镝（^{66}Dg）、钬（^{67}Ho）、铒（^{68}Er）、铥（^{69}Tm）、镱（^{70}Yb）、镥（^{71}Lu）。镧至铕7个元素称为铈组稀土亦称轻稀土；钆及钆之后的元素和钇称为钇组稀土亦称重稀土。钇被列入重稀土组是因为它的离子半径在重稀土元素钬、铒之间，化学性质与其相似，在自然界中与其共存。周期表中第6周期镧以后的元素，即原子序数由58至71的元素，由于其性质与镧十分相似，而与镧在同一格内。两组稀土元素在自然界中都有相对应的矿物，如氟碳铈矿是以铈组稀土为主的矿物；磷钇矿是以钇组稀土为主的矿物。稀土界按稀土分组，分离工艺也常把稀土分为三组，即镧、铈、镨、钕为轻稀土组；钐、铕、钆为中稀土组和钪、镝、钬、钇、铒、铥、镱、镥为重稀土组。稀土元素有稳定同位素和天然放射性同位素，分别见表1和表2[1,2]。

表1 稀土元素稳定同位素及其相对丰度

元素名称	质量数	丰度，%
La	137	0.089
	139	99.911
Ce	136	0.190
	138	0.254
	140	88.5
	142	11.1
Pr	141	100
Nd	142	27.2
	143	12.2
	144	23.8
	145	8.3
	146	17.2
	148	5.7
	150	5.6
Sm	144	3.1
	145	$<2\times10^{-7}$
	146	15.1
	147	11.3

续表

元素名称	质量数	丰度，%
Sm	149	13.9
	150	7.4
	152	26.6
	154	22.6
Eu	151	47.9
	153	52.1
Gd	151	0.20
	154	2.1
	155	14.8
	156	20.6
	157	15.7
	158	24.8
	160	21.8
Tb	159	100
Dy	156	0.057
	158	0.100
	160	2.3
	161	19.0
	162	25.5
	163	24.9
	164	28.1
Ho	165	100
Er	162	0.14
	164	1.56
	166	33.4
	167	22.9
	168	27.1
	170	14.9
Tm	169	100
Yb	168	0.135
	170	3.1
	171	14.4
	172	21.9
	173	16.2
	174	31.6
	176	12.6
Lu	175	97.39
	176	2.61
Y	89	100

稀土元素的发现和确证经历了150多年。古希腊人认为所有自然界的物质是由大气、土、火和水4要素组成，并把不溶于水、受热不再变化的物质都称谓土。这种观点直到19世纪初对化学界仍有较大的影响，因此，那时把元素的氧化物如CaO、Al_2O_3等，当作钙土、铝土并认为就是元素。1787年瑞典人L. Arrhenius在斯德哥尔摩附近的Ytterty镇发现了一种异常的黑色矿物，这就是硅铍钇矿，由此开始了稀土元素的发现史。1794年芬兰化学家J. Godolin研究了这种矿物并从中分离出一种性质相似于氧化钙和氧化铝的土性化合物，其含量达38%。他根据矿石产地Yttertg，而将这种土性化合物称为“钇土”(yttria)。1803年德国化学家M. H. Klaptoth、瑞典化学家J. J. Berzelius和W. Hisinger同时在瑞典的另一种矿物中分离出一种新的浅黄色的土性化合物，其性质相似于“钇土”，命名为“铈土”(ceria)。当时认为钇土和铈土就是钇元素和铈元素。后来因为不同的研究者制得的这两种物质的性质各不相同，才认识到钇土及铈土组成的复杂性，开始了分离工作。1839年瑞典化学家G. G. Mosander将铈土的硝酸盐进行热分解，然后用稀硝酸浸取热分解产物，发现了在浸取液中新的土性化合物并定名为“镧土” (lanthana)。两年以后G. G. Mosander用稀硝酸处理镧土，浸取得到一种玫瑰色的新化合物定名为“镨土”(didymia)，实际是镨钕混合氧化物。上述对铈土浸取分离的成功，促使G. G. Mosander着手对钇土分离的研究。1843年，G. G. Mosander采用分级沉淀法将钇土分离成3种不同的氧化物，一种为白色仍称为钇土，另一种是黄色氧化物，但量最少，称为铒土 (erbia)，第3种是粉红色氧化物，称为铽土。G. G. Mosander的工作导致寻找稀土元素的兴盛时期。1878年瑞典化学家J. C. G. de Marignac将铒土少许加酸热分解，然后用水浸取，从获得的块渣中分出两种氧化物，一种为红色，仍保留铒土的旧名；另一种为白色定名为镱土(ytterbia)。1880年他对铽土进行了分离研究得到两种氧化物，一种为褐色，仍称为铽土；另一种为白色称为钆土(godolina)。1879年瑞典人L. F. Nilson，从硅铍钇矿和黑稀金矿中提取到铒土，并用Marignac的方法制成硝酸盐，分解后从得到的镱土中获得少量纯的氧化镱，另外，还得到了当时尚未知的一种土质氧化物，称为钪土(scandia)。1876年瑞典化学家P. T. Cleve在研究分离出镱土、钪土后的铒土的原子量不是恒定的，进一步分离得到3种成分：铒土、钬土(holmia)和铥土(thulia)。1886年法国人L. de Boisbaudran采用分步沉淀法从钬土中又分离出一种新的氧化物，称为镝土(dysprosia)。1907年法国人G. Vrbain将镱土分离成两种性质不同的氧化物，其一称为新镱土(neoytterbia)，现简称为镱(ytterbium)，另一种命名为镥土(lutelia)。

这样，钇土便分离成了氧化钇、氧化铽、氧化铒、氧化钬、氧化镝、氧化铥、氧化镱和氧化镥8种氧化物。

对铈土的分离研究是和钇土同时进行的。1879年L. de Boisbaudran将氢氧化铵加入到镨土溶液中，发现在镨土未沉淀之前已有另一种土质沉淀，称为钐土(samaria)。1885年奥地利化学家C. A. von Welsbach经过反复分离硝酸镨铵，分成两种土性氧化物，一种呈绿色，称为镨土(praseodimia)，另一种称为钕土

表 2　稀土元素天然放射性同位素及其性质

元素	同位素	同位素相对丰度,%	半衰期,a	比放射性,Bq/g	辐射种类	能量,MeV
镧	^{138}La	0.089	1.12×10^{11}	7.4×10^{-1}	EC	1.426
铈	^{136}Ce	0.193	$>2.9\times10^{11}$	6.29×10^{-1}		
	^{142}Ce	11.070	$>5\times10^{16}$			
钕	^{144}Nd	23.87	$>2.4\times10^{15}$	9.25×10^{-3}	α	1.83
	^{150}Nd	5.60	$>10^{16}$			
钐	^{147}Sm	15.07	$>1.05\times10^{11}$			
	^{148}Sm	11.27	$>2\times10^{14}$	1.26×10^{2}	α	2.23
	^{149}Sm	13.82	$>1\times10^{15}$			
镥	^{176}Lu	2.60	2.2×10^{10}	8.88×10^{1}	β	0.303

表 3　稀土元素发现史

元　素	发现年代	发　现　人
Y	1794	芬兰人　加多林(J. Gadolin)
La	1839	瑞典人　穆桑德尔(G. C. Mosander)
Tb,Er	1843	瑞典人　穆桑德尔(G. C. Mosander)
Yb	1878	瑞典人　马里纳克(J. C. G. de Marignac)
Sm	1879	法国人　布瓦博德朗(L. D. Boisbaudran)
Ho,Tm	1879	瑞典人　克利夫(P. T. Cleve)
Sc	1879	瑞典人　尼尔松(L. F. Nilson)
Ce	1803	瑞典人　贝采利乌斯(J. J. Berzelius)
Gd	1880	瑞典人　马里纳克(J. C. G. de Marignac)
Pr,Nd	1885	奥地利人　韦尔斯巴赫(C. A. V. Welsbach)
Dy	1886	法国人　布瓦博德朗(L. D. Boisbaudran)
Eu	1901	法国人　德马尔凯(E. A. Demarcay)
Lu	1907	法国人　乌尔班(G. Urbain)
Pm	1947	美国人　马林斯基(J. A. Marinsky)等人从铀裂变产物中得到钷

(neodgmia)。1901 年法国化学家 E. A. Demarcay 用分级沉淀法处理硝酸钐,并经过精密分析,发现了铕元素。这样,昔日的铈土终于分解成氧化铈、氧化镧、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化钆、氧化铕 7 种氧化物。

原子序为 61 号元素直到 1945 年被美国橡树岭国家实验所的科学 J. A. Marinsky, L. E. Glendenin 和 C. D. Coryell 证实其存在。他们从 ^{235}U 的人工裂变产物的离子交换柱上辨认出 $^{147}Pm^{3+}$ 所产生的淋洗带,定名为钷 (promethum)。稀土元素发现史见表 3。

稀土工业[8]是用工业生产手段提取稀土元素或(和)稀土化合物的工业,包括稀土矿山、选矿、冶炼和加工企业。稀土工业的发展紧密地与市场开发相联系。它的发展动力是冶金提取技术的进步和产品应用带来的经济和社会效益。1891 年奥地利科学家 C. A. 冯·威尔斯巴赫 (Carl. Auer. von Welsbach) 取得了用含 99%的 ThO_2、1%的 CeO_2 的硝酸溶液处理的白炽气灯纱罩的专利权,并于 1893 年从独居中提取了大量的钍用于气灯纱罩,同时稀土作为副产品也被分离出来。这就是稀土工业的开始。随着白炽气灯市场的扩大,产生了方便点火装置的需要。1903 年冯·威尔斯巴赫发明了打火石,1908 年建立了第一个电解混合稀土的车间。1910 年发明了稀土氟化物添加剂,用于弧光灯碳电极棒;1920 年稀土氧化物用于玻璃着色。上述的应用是稀土工业初始阶段的市场消费领域,直到 1930 年没有进一步扩大。1891～1930 年的 39 年间共消费稀土氧化物约 1300～1800t。1930～1950 年稀土氧化物用于玻璃抛光、玻璃脱色和纯氧化铈用于陶瓷釉料的乳浊剂,扩大了稀土应用市场。但是由于当时缺乏有效的单一稀土元素的分离技术,没有较纯的单一稀土元素,限制了对稀土性质和它的应用研究。第二次世界大战后美、英等国执行庞大的原子能计划,开展了离子交换和溶剂萃取法分离稀土技术、金属冶炼技术和稀土元素的物理化学性质的研究,获得成功,并积累了大量的数据,为进入 60 年代后,稀土工业的发展和用途开发奠定基础。60 年代以来稀土工业跨入蓬勃发展时期,产量年均增长率 4%～6%,自 1992 年以来年耗用稀土(按稀土氧化物 REO 计)达 35～40kt。在此阶段推动稀土工业

发展的主要应用开发如下。1960年美国首先把稀土用于石油催化裂化分子筛催化剂，提高了汽油的产率并在60年代中期大规模地在炼油工业中使用；1969年美国海军研究所研制成功各向异性很强的YCo_5、$SmCo_5$永磁体，并在1973年开始工业化生产；1970年稀土红色荧光粉替代矾酸盐荧光粉，显著地提高了显色指数，从而打开稀土彩电红色荧光粉的销路；1972年美国把稀土用于高强度低合金钢，生产铺设到阿拉斯加的石油管线，拓宽了稀土在钢上的应用；1972年稀土在农业上的应用有所开发，在解决农用的技术、机理和毒理以后，推广应用到大田、经济作物，畜牧和林业，开辟了稀土新的应用市场；1983年发明稀土钕铁硼系磁材料，1985年开始工业生产。

中国从1952年开始研究稀土冶金提取工艺，到1958年已经使用化学法、离子交换法、溶剂萃取法分离稀土元素和利用热还原法、熔盐电解法制备稀土金属及合金，并利用这些技术自60年代以来先后建设了稀土选矿厂、冶炼厂和稀土合金厂。中国自70年代初开始研制稀土永磁材料、稀土荧光材料、研磨材料，并随着应用市场的扩大，建成了相应的生产企业，同时不间断地开发稀土在玻陶、冶金机械、化工、农业、轻纺和新材料方面的应用。随着国内外市场的扩大和技术的完善，中国稀土工业产品品种、规格已达400多个，产量以大于10%的年增长率递增，现已形成采矿、选矿、冶炼和深加工以及应用市场的完整工业体系，到1995年底已建成66个稀土企业，综合生产能力和年产量居世界首位。

2. 资源与储量

依据16km地壳厚度计算稀土元素在此岩石圈中的丰度（每吨岩石中含稀土元素的重量以g或mg/kg计）为236.2mg/kg[5]，比常见金属铜、铅、锌、锡的丰度都大。铈组稀土元素的丰度为159.2mg/kg，钇组稀土为77.0mg/kg。各元素的丰度值见表4。

稀土元素在地壳的分布很不均匀。从镧到镥，丰度值呈波浪式下降；原子序数为偶数的元素较其相邻的两个原子序数为奇数的元素丰度大，则前者分布较为广泛。这是一般规律，在自然界，个别矿物中也有违反上述规律的分布。此外，稀土元素在海水及植物中亦有发现，但其含量甚微。近几年从月球、陨石采样分析及天文学家观察到星际光谱表明，月球及其他星体上也蕴藏着稀土元素。

从地球化学观点看，稀土元素是分散亲石元素。在地壳中主要以矿物的形式存在，除钪以外还没发现天然金属态的稀土元素和无水稀土硫化物，也没有发现在矿物中存在单一稀土元素的化合物。在各类岩石中，稀土元素的含量颇不均匀。它们主要富集在花岗岩、碱性岩、碱性基岩及其相关的矿床中。稀土元素或矿的这一特点对于地质找矿具有重要意义。稀土元素在矿物中的赋存状态主要有3种：(1)参加矿物晶格构成，形成稀土矿物，如独居石、氟碳铈矿；(2)以类质同象置换Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Mn^{2+}、Zr^{4+}、Th^{4+}等元素的形式，分散于许多造岩矿物和另外一些稀有矿物中，如萤石、磷灰石、钛铀矿等；(3)呈吸附状赋存于一些矿物的表面或(和)粒间。这类矿物主要有粘土矿物、云母类矿物。这种状态的稀土元素含量虽少，但极易回收，如中国南方的风化淋滤型稀土矿。上述(1)类矿物是世界稀土工业的主要矿物，而(3)类仅产于中国，成为中、重稀土的主要原料。

目前已知的含稀土的矿物在250种以上。它们按化学组成可分为9类：a. 氟化物类，如钇萤石、氟铈矿；b. 碳酸盐或氟碳酸盐，如氟碳铈矿、黄河矿；c. 磷酸盐，如独居石、磷钇矿；d. 硅酸盐，如硅铍钇矿、铈磷灰石；e. 氧化物矿，如褐钇铌矿、黑稀金矿；f. 砷酸盐，如砷钇矿、开来石；g. 硼酸盐，如水铈钙硼石；h. 硫酸盐，如水氟钙钇矾矿；i. 钒酸盐，如钒钇矿。稀土工业矿物多属于前5类。目前世界使用的稀土工业矿物主要有氟碳铈矿、独居石，中国的包头矿和风化淋滤型稀土矿。

铈组和钇组稀土元素在各类稀土矿中多为同时共存，但一般不是等量的。富铈组稀土矿物亦称轻稀土矿物，在这类矿物中铈组稀土元素含量远大于钇组稀土含量，工业矿物有氟碳铈矿、独居石、易解石等。钇组稀土矿物中钇组稀土含量亦超过铈组稀土含量，这类工业矿物有磷钇矿、风化淋滤型矿等。稀土配分不仅在不同矿种中差异极大，就是在同一矿种中亦不是固定不变的，而且随着生矿条件不同有些变化。目前稀土工业使用的矿物的典型稀土配分见表5。

目前世界稀土资源工业储量约为44891kt，主要分布在中国、美国。稀土资源储量及分布见表6。

近年在一些国家发现了新的稀土矿床，稀土实际储

表4 稀土元素在地壳中的丰度

元素名称	^{21}Sc	^{39}Y	^{57}La	^{58}Ce	^{59}Pr	^{60}Nd	^{61}Pm		^{62}Sm
地壳丰度，mg/kg	25	31	35	66	9.1	40	0.45		7.06
元素名称	^{63}Eu	^{64}Gd	^{65}Tb	^{66}Dy	^{67}Ho	^{68}Er	^{69}Tm	^{70}Yd	^{71}Lu
地壳丰度，mg/kg	2.1	6.1	1.2	4.5	1.3	1.3	0.5	3.1	0.8

表 5　典型稀土工业矿的稀土配分，%

稀土氧化物	氟碳铈矿		独居石		磷钇矿	风化淋滤型矿	
	中国包头	美　国	澳大利亚	美　国	马来西亚	中国寻乌轻稀土型	中国龙南重稀土型
La_2O_3	25.0	32.0	23.90	17.47	0.50	31～40	2～5
Ce_2O_3	50.0	49.0	46.03	43.73	5.00	3～7	0.3～2
Pr_6O_{11}	5.0	4.4	5.05	4.98	0.70	7～11	1～2
Nd_2O_3	15～19	13.5	17.38	17.47	2.20	26～35	3～5
Sm_2O_3	1.5	0.5	2.53	4.87	1.90	4～6	2～4
Eu_2O_3	0.2	0.1	0.05	0.16	0.20	0.5	0.12
Gd_2O_3	0.4	0.3	1.49	6.56	4.00	4.0	6.0
Tb_4O_7	<0.1	0.1	0.04	0.26	1.00	0.3～0.5	1.0～1.5
Dy_2O_3	0.1	0.3	0.69	0.90	8.70	2.0	5.0～7.0
Ho_2O_3		0.1	0.05	0.11	2.10	0.4	1.7
Er_2O_3	0.1	0.1	0.21	0.04	5.40	0.8～1.0	4.0～5.0
Tm_2O_3	<0.1	0.2	0.01	0.03	0.90	0.1～0.3	<1.0
Yb_2O_3		0.01	0.12	0.21	6.20	0.6	3.0～4.0
Lu_2O_3		0.01	0.04	0.03	0.40	0.13	0.4
Y_2O_3	0.3	0.10	2.41	3.18	60.80	9.0～11.0	64.0

表 6　世界稀土资源储量及分布（REO，kt）

洲别	国　别	工业储量	保有储量
北　美	美　国	5500	6471
	加拿大	164	200
	小　计	5664	6671
南　美	巴　西	20	93
欧　洲	芬兰、挪威、瑞典	450	500
	前苏联	50	55
	小　计	500	555
非　洲	布隆迪	1	1
	埃　及	100	110
	几内亚	13	13
	马达加斯加	50	55
	马拉维	297	330
	南　非	357	321
	小　计	818	830
亚　洲	中　国	36000	38000
	印　度	1800	1940
	韩　国	45	50
	马来西亚	30	35
	斯里兰卡	13	14
	泰　国	1	1
	小　计	37889	40040
澳　洲	澳大利亚	345	754
总　计		44891	48189

量超过表 6 的数字，但还没有权威的统计。表 6 的工业储量可供年消耗 200kt REO（1995 年世界消耗稀土 47kt REO），稀土产品可用 200 年以上。因此稀土资源是有保障的。

3.　性　质

3.1.　物理性质

稀土是典型的金属元素，具有可塑性。稀土性质指的是中性原子和氧化态离子的性质。它们都与稀土原子和离子的电子层构型及晶体结构密切相关。稀土元素的电子层构型见表 7。稀土元素从镧到镥的价电子构型为 $4f^{0\sim14}5d^{0\sim1}6s^2$。$f$ 层电子数由 0 至 14、d 层电子数由 0 至 1 变化，两者之和不大于 15。中性镧原子的基态构型为达到 Xe 的原子结构后，另三个电子在高能态的 $5d$ 及 $6p$ 轨道中，形成的基态构型为 $5d^16s^2$（即 $4f^0$ 的全空状态）；铈、钇的特征构型分别为 $3d^14s^2$、$4d^15s^2$。从铈 $4f^15d^16s^2$、钆的 $4f^75d^16s^2$（$4f^7$ 为半满状态）到镥 $4f^{14}5d^16s^2$（$4f^{14}$ 为全满状态）完成了 $4f$ 轨道中 14 个电子的充填。由此可看出稀土元素的外层电子构型基本相同，而 $4f$ 亚层被外层屏蔽，受晶体及配位场影响较小，这样的电子构型既决定了稀土元素具有相似的性质，又决定了与 $3d$ 过渡金属在物理性质方面的较大区别。稀土元素的基本物理性质见表 8。

（1）稀土元素的光学性质　除镧（$4f^0$）及镥（$4f^{14}$）外，镧系元素的 $4f$ 电子可在 7 个 $4f$ 轨道中任意排布，而产生各种光谱项和能级。因此，可吸收或发射

表7 稀土元素电子层构型及半径

原子序数	元素	符号	原子的电子层结构						金属原子半径，Å	三价离子结构	三价离子半径，Å
				4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	6*s*			
57	镧	La		0	2	6	1	2	1.877	[Xe] $4f^0$	1.061
58	铈	Ce	内	1	2	6	1	2	1.824	[Xe] $4f^1$	1.034
59	镨	Pr	部	3	2	6		2	1.828	[Xe] $4f^2$	1.013
60	钕	Nd	各	4	2	6		2	1.821	[Xe] $4f^3$	0.995
61	钷	Pm	层	5	2	6		2	(1.810)	[Xe] $4f^4$	(0.98)
62	钐	Sm	已	6	2	6		2	1.802	[Xe] $4f^5$	0.964
63	铕	Eu	填	7	2	6		2	2.042	[Xe] $4f^6$	0.950
64	钆	Gd	满	7	2	6	1	2	1.802	[Xe] $4f^7$	0.938
65	铽	Tb	，	9	2	6		2	1.782	[Xe] $4f^8$	0.923
66	镝	Dy	共	10	2	6		2	1.773	[Xe] $4f^9$	0.908
67	钬	Ho	46	11	2	6		2	1.766	[Xe] $4f^{10}$	0.894
68	铒	Er	个	12	2	6		2	1.757	[Xe] $4f^{11}$	0.881
69	铥	Tm	电	13	2	6		2	1.746	[Xe] $4f^{12}$	0.869
70	镱	Yb	子	14	2	6		2	1.940	[Xe] $4f^{13}$	0.858
71	镥	Lu		14	2	6	1	2	1.734	[Xe] $4f^{14}$	0.848
				3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	5*s*			
21	钪	Sc	内部填满	1	2				1.641	[Ar]	0.68
39	钇	Y	18	10	2	6	1	2	1.801	[Kr]	0.88

注：1Å＝0.1nm。

表8 稀土金属的物理性质

元素名称	原子序数	元素的相对原子质量	熔点 K	沸点 K	密度(25℃) kg/m³	熔化热 kJ/mol	气化热 kJ/mol	电阻率(25℃) Ω·cm	铁磁居里温度 K	逆磁居里温度 K	晶体结构
钪(scandium)	21	44.9559	1814	3104	2989	15.90	376.1	6.1×10^{-8}			密排立方
钇(yttrium)	39	88.9059	1975	3611	4469	17.20	357.4	57.0×10^{-8}			密排立方
镧(lanthanum)	57	138.9055	1194	3730	6145	10.04	402.1	57.0×10^{-8}			密排立方
铈(cerium)	58	140.1200	1072	3699	8240	8.87	398	73.0×10^{-8}		285.7	双Ⅱ C轴
镨(praseodymium)	59	140.9077	1204	3785	6773	11.30	357	68.0×10^{-8}			面心立方
钕(neodymium)	60	144.2400	1294	3341	7007	7.113	328	64.0×10^{-8}		293.2	双C轴密排立方
钷(promethium)	61	145.0000	1441	3000	7220	12.60	不详	50.0×10^{-8}计算值			双C轴密排立方
钐(samarium)	62	150.4000	1350	2064	7520	10.90	164.8	88.0×10^{-8}		288.2	菱形
铕(europium)	63	151.9000	1095	1870	5243	10.50	176	90.0×10^{-8}		363.2	体心立方
钆(gadolinium)	64	157.2500	1586	3539	7900	15.50	301	134.0×10^{-8}	293.2		密排立方
铽(terbium)	65	158.9254	1629	3396	8229	16.30	391	114.0×10^{-8}	221.2	466.2	密排立方
镝(dysprosium)	66	162.5000	1685	2835	8550	17.20	293	57.0×10^{-8}	87	452.2	密排立方
钬(holmium)	67	164.9304	1747	2968	8795	17.20	303	87.0×10^{-8}	20	405.2	密排立方
铒(erbium)	68	167.2600	1802	3136	9066	17.20	280	87.0×10^{-8}	20	358.2	密排立方
铥(thulium)	69	168.9342	1818	2220	9321	18.40	247	79.0×10^{-8}		330.2	密排立方
镱(ytterbium)	70	173.0400	1097	1466	6965	9.20	159	29.0×10^{-8}			面心立方
镥(lutetium)	71	174.9700	1936	3668	9840	19.20	428	79.0×10^{-8}			密排立方

从紫外、可见到红外光区的光波。此性质用于稀土元素的分析和稀土制成的发光材料。镧系元素的化合物的吸收光谱和自由离子的吸收光谱基本都是线状光谱，这与 d-过渡族元素的吸收光谱不同，后者在化合物或溶液中变为带状。稀土元素的吸收光谱决定了它们在溶液中的颜色。稀土元素的发射光谱则极其复杂，这是因为稀土元素的 $4f$，$5d$，$6s$ 有较多的电子轨道和较多的易激发的电子数。例如钆原子 $4f^7 5d^1 6s^2$ 有 3106 个能级，它的激发状态可多达 36000 个能级。通过光谱选律，对未充满的 $4f$ 亚层的稀土原子或离子可观察到的发射光谱线多达 30000 条，因此，用发射光谱测定稀土元素，需选用具有高色散率和高分辨率的大型光栅摄谱仪。稀土元素的能级多样，发射的光谱线波长范围接近太阳光。这一性质使稀土磷化物用于电光源，如气体放电灯。稀土离子除 La^{3+}、Gd^{3+} 和 Lu^{3+} 外，在 X 射线、电子射束和紫外线照射下，可从基态跃迁至激发态，然后再跃迁至较低的能级态，而放出不同波长的可见光，称谓荧光。稀土离子这种荧光性质已开发用于各种荧光粉如 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 彩电红色荧光粉。采用光泵激发稀土离子，使受激而处于高能态的离子数目多于处于低能级的离子数目，则产生强的受激发射，这就是激光，如 Nd^{3+} 激活的钇铝石榴石（$Y_3Fe_5O_{12}:Nd^{3+}$）晶体激光器放射出波长为 1.06μm 的激光。利用这一性质已开发出多种以稀土离子激活的激光器。

（2）稀土元素的磁学性质[6]　稀土元素除 La^{3+}、Lu^{3+}、Y^{3+}、Sc^{3+} 外，$4f$ 层都有未偶电子，并受 $5s^2 5p^6$ 电子层的屏蔽，因此 $4f$ 层电子的轨道矩及自旋矩都参加磁化，表现出较强的顺磁性。顺磁性物质的每个原子（离子、分子）磁矩都有平行外磁场排列的性质，从而降低势能，但原子的热运动又破坏这种取向，使其趋于无序。稀土元素的磁性与温度的关系服从 Curie-Weiss 定律：

$$\text{摩尔磁化率 } x_M = \frac{C}{T-\theta}$$

式中　C——居里常数；

θ——居里温度；

T——开氏温度。

稀土元素的居里温度都很低，钆的居里温度最高也只有 289K，因此，在常温下，表现为顺磁性，只有当 T 极低时，可表现出铁磁性。由于稀土元素居里温度低，常温下不能制成永磁材料（铁磁性物质），但稀土金属与 $3d$ 过渡族金属如 Co、Fe 按一定的化学成分制成合金如 $SmCo_5$、$Nd_2Fe_{14}B$ 具有很强的各向异性和较高的居里温度，因此，经制备永磁体工艺处理以后，制成磁性能很高的永磁材料。

稀土金属与多数金属能形成合金，这些合金依据稀土金属的原子在其晶体中的位置不同可能是弥散合金、固熔和金属间化合物。合金组元能提高或降低富含稀土金属合金的熔点，并可使稀土金属或成为发火合金或提高耐腐蚀性。稀土金属及合金可用制备单晶的方法制成单晶，这些单晶具有各向异性，此点对测试其物理常数及一些固态性质是不能忽略的。

3.2.　化学性质

稀土元素在化学反应中通常失去最外层两个电子（$6s^2$）和一个次外层电子或 $4f$ 层的一个电子而成三价阳离子（R^{3+}），这是稳定价态。但 $4f$ 层的电子数对价态也有影响。当 $4f$ 亚层处于 $4f^0$（La^{3+}）、$4f^7$（Gd^{3+}）和 $4f^{14}$（Lu^{3+}），三价离子最稳定，而它们的右侧元素（Ce^{3+}、Pr^{3+}、Nd^{3+}及 Tb^{3+}）$4f$ 亚层比稳定态多 1 或 2 个电子，易被氧化成四价，左侧元素（Sm^{3+}、Eu^{3+}、Yb^{3+}、Tm^{3+}）的 $4f$ 亚层比稳定态少 1 或 2 个电子，则易被还原成二价。这些四价及二价的稀土化合物虽然都能制备出来，但稳定性差，尤其在水溶液中，远比固态下不稳定。稀土元素的价态变化是氧化还原法分离单一稀土元素的依据，此外非三价稀土化合物还具有一些特殊的性质，可开发用作半导体、荧光材料、磁性材料等。

稀土元素的电极电势 E^0（R^{3+}/R）较小，因此稀土金属是较强的还原剂，化学活性较强，仅次于碱金属和碱土金属并由钪至镧递增，由镧至镥递减，镧系元素的电离势及标准电极电势见文献 [7, 8]。稀土金属在空气中易被氧化。原子半径最大的铕在空气中很快氧化燃烧变成 Eu_2O_3 粉末。铈、镨、钕的燃点也较低，分别为 438K、563K 和 543K。利用轻稀土金属这一性质制成发火合金，如打火石。在常温下稀土金属与水作用放出氢，与酸作用生成相应的稀土盐类，但不与碱作用。在高温下稀土金属与氢、氧、氮气体，硫、磷、碳、硼非金属，铁、钴、镍过渡族金属，氟、氯、溴、碘卤素反应生成相应的化合物。在钢铁及有色金属冶炼中利用稀土金属的这些化学活性脱氧、脱硫起到净化作用。同时，在铸铁及有色金属铸造中，起到球化剂和调质剂的作用，以提高铸件的机械性能。稀土金属在过渡族金属中的固溶度很小，因此，很难作为合金化组元使用，但可形成金属间化合物如稀土永磁材料 $Nd_2Fe_{14}B$、$SmCo_5$ 和储氢合金 $LaNi_5$。

三价稀土离子 R^{3+} 与弱碱性阴离子如 Cl^-，Br^-，I^-，NO_3^-，ClO_4^- 等所生成的盐在水中是强电解质，呈离子导电。三价稀土盐类的离子特性由 La^{3+} 至 Lu^{3+} 略有减小，而水溶液的水解趋势从 La^{3+} 至 Lu^{3+} 略有增加。一般稀土离子与体积大、配位能力弱的阴离子如 NO_3^-，ClO_4^-，Cl^-，Br^-，I^- 等形成的化合物是水溶性的；而与半径较小或电荷较高的阴离子如 F^-，OH^-，O^{2-}，CO_3^{2-}，$C_2O_4^{2-}$，CrO_4^{2-}，PO_4^{3-} 所生成的化合物是非水溶性的。铈组稀土与钇组稀土的盐类的溶解度有明显的不同，前者远小于后者。这种差别对稀土硫酸复盐最为明显。各稀土元素的硫酸钠复盐 [$R_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$] 的溶解度差异

较大，依此为根据的分级沉淀法分离稀土元素。

镧系元素的原子半径和离子半径，随原子序数的增大依次减少，称为镧系收缩。同时原子半径的收缩要比离子半径的收缩小。从 La^{3+} 至 Lu^{3+} 离子半径随原子序数依次减小的程度远比非过渡族金属和过渡族金属为小，而且镧系离子构型相似，电荷相等，离子半径相近。这导致三价稀土离子的化学性质极为相似，使逐个元素分离开相当困难。镧系元素的碱性随原子序数增加而减弱，形成氢氧化物沉淀的 pH 值降低，盐类溶解度增大，配位数减少，配合物的稳定性增强。这些化学性质的差异，是化学法、萃取法和离子交换法分离稀土元素的基本依据。

所有的稀土元素与氢作用都生成 RH_x 型氢化物（$x\leqslant 3$）。随着氢含量的增加，形成 RH_2 第二相。除 EuH_2 及 YbH_2 外，其余稀土二氢化物是具有萤石结构的金属型氢化物，可导电，但再增加氢含量，达到 RH_3 时，电导率增加，变成具有似盐性质的半导体。室温下稀土二氢化物较稳定，但三氢化物可自燃。稀土氢化物缓慢与水作用，与酸反应更加强烈。稀土氢化物中的氢可在真空加热时脱去，而稀土金属则变成粉末。这是氢化法制备稀土金属粉末的依据。钇的二氢化物（YH_2）单位体积中含氢的原子数，比液氢还要多。由于钇密度较小，中子俘获截面小，YH_2 可用作核反应堆的中子慢化剂。

稀土元素的三价离子半径与原子序数的关系决定了稀土离子的络合能力随原子序数的增加而增强。稀土元素同有机酸作用生成有机酸盐。稀土的羧酸盐，尤其是 α-羟基和 α-氨基多羧酸在离子交换法分离稀土元素中得到广泛应用。二羧酸类如草酸已用于稀土重量分析和分离。有些稀土有机化合物还有直接的用途，如环烷酸稀土用于油漆催干剂。

稀土同位素及核性质。稀土元素在自然界中存在稳定的同位素和天然放射性同位素。稀土元素的天然放射性同位素含量低、放射性比强度小，因此，对环境污染不构成威胁。稀土人工放射性同位素可通过铀或钍裂变反应产生和通过原子反应堆或加速器对稀土元素进行中子轰击产生。

4. 生产工艺

4.1. 稀土矿物原料

包头混合型稀土矿（亦称包头稀土矿）、氟碳铈矿、独居石、风化淋滤型稀土矿、磷钇矿是目前稀土工业使用的主要矿物原料。

包头稀土矿（$RFCO_3+RPO_4$）产于中国内蒙白云鄂博，是与铁矿物、萤石和铌矿物等共生的多金属矿物[9]。包头稀土矿主要是由稀土氟碳酸盐和磷酸盐（含量比为 6∶4～8∶2）组成。原矿一般含稀土（REO）为5%～6%。包头稀土矿属内生稀土矿，它是铁精矿选矿的副产品，因此，其精矿的生产工艺是由铁精矿选矿工艺决定的。工艺流程是用混合浮选-重选-浮选联合流程，由于不同矿物可浮性的差异使稀土矿物、重晶石、萤石等易浮矿物进入泡沫产品，浮选槽内矿物送入选铁作业。对泡沫产品进行重选，脱除矿泥和药剂并排出方解石、萤石等轻矿物而得到含稀土（REO）为25%～30%的稀土中矿。然后对此稀土中矿再进行浮选则得到含 REO 为 60%的高品位精矿，但是，随着选铁工艺的变化，回收稀土的工艺也有些变化。包头稀土精矿是中国北方稀土冶炼厂的主要原料。中国的氟碳铈矿（$RFCO_3$）主要产于山东微山和四川冕宁地区。伴生矿物主要有重晶石、长石、石英、方解石等。微山的氟碳铈矿由于风化严重，采用脱泥浮选工艺生产含 REO 60%的稀土精矿；冕宁氟碳铈矿采用重选-浮选工艺技术生产含 REO 为 60%的稀土精矿。此两种氟碳铈矿都已工业生产，主要供给四川、河南两省的稀土冶炼厂生产铈和富镧产品。美国的氟碳铈矿产于加利福尼亚州的芒特帕斯（Mountain Pass），其资源储量及精矿生产规模仅小于中国的包头矿，居世界第二位。该矿的组成有方解石、重晶石、石英石和氟碳铈矿。原矿稀土含量为 8%～10% REO。稀土精矿选矿工艺采用二段磨矿-加热搅拌的热浮选工艺，经一次粗选、4 次精选获得含 REO 60%的稀土精矿。进一步提高精矿品位是把 60% REO 的精矿用稀盐酸浸出把稀土富集到 70% REO，若再进行焙烧处理可获得含 REO 为 85%的稀土精矿。美国的这种稀土精矿主要供美国钼公司所属稀土冶炼厂生产稀土精细产品。

独居石是稀土的磷酸盐矿物（RPO_4），属轻稀土矿物，稀土（REO）含量可高达 70%，一般为 55%～65%，ThO_2 和 U_3O_8 的含量分别为 3%～12%和 0.2%～0.6%，具有经济开采价值的是外生矿独居石，尤其是海滨砂矿，主要分布在印度的西南海岸、巴西东海岸、中国的广东、海南沿海、澳大利亚西海岸、美国的爱达斯州。它由于长期海水冲刷和淘洗，使矿物呈均匀而圆滑的单体，不仅矿泥量小，且重矿物种类多，含量高。选矿前不需破碎、磨矿和分级等准备作业。含独居石的砂矿经过跳汰机、圆锥选矿机、螺旋选矿机、摇床等重选手段进行粗选，除去密度小的脉石矿物，然后对重选后的粗精矿进行精选。精选一般采用静电选，把非导电矿物锆石与导电矿物独居石、钛铁矿和金红石分开，然后再用重选和磁选分离出独居石精矿、磷钇矿和含钛矿物。此外，内生矿独居石主要产于南部非洲。独居石需经手选出废石后，进行筛分、破碎、磨矿后，采用重选-浮选联合流程或浮选工艺选出独居石精矿。

风化淋滤型稀土矿属外生矿床。原岩主要为花岗岩的风化壳矿床。稀土元素的赋存状态已不是稀土的单矿物，而是以离子吸附的形态存在于粘土矿物上。目前此类矿床只在中国的江西、福建、粤北一带发现并已工业开

采。该矿与岩矿不同，用一种特殊的工艺把矿体中的稀土元素提取出来。

磷钇矿属外生矿床，是稀土的磷酸盐与独居石、钛铁矿、锆英石、锡石等伴生矿物，为钇组稀土元素的主要矿种。磷钇矿中一般都含少量的铀和钍。磷钇矿在马来西亚、印尼、泰国主要是作为冲击型锡矿的副产品回收，而在澳大利亚、中国、印度的海滨砂矿的重砂矿，一般采用磁-电-重-浮选联合工艺得到钛铁矿、锆英石、金红石、独居石、磷钇矿，锡石等产品。磷钇矿精矿含稀土可达 60% 以上，氧化钇占稀土的含量 50% 以上。

提铀后的残渣和处理磷灰石过程的副产品也是稀土工业的矿物原料。

4.2. 生产工艺

稀土提取冶金是以稀土精矿为原料，经过矿石分解去除非稀土杂质、稀土元素的分离提纯及还原冶炼得到相应的稀土产品的过程。

4.2.1. 稀土精矿分解

目前工业上主要采用硫酸法和烧碱法分解稀土精矿。前者分解精矿，使精矿中稀土生成水溶性的稀土硫酸盐，而非稀土化合物则处理成非水溶性的，经过固液分离，得到较纯的混合稀土盐类；后者分解精矿，使精矿中的稀土生成氢氧化物，经过洗涤除去水溶性氢氧化物而非水溶性的稀土氢氧化物，再经过盐酸优先溶解使稀土氢氧化物转成氯化稀土，而其他不溶的氢氧化物（含氢氧化钍）作为废渣，亦可用作提钍的原料。硫酸法分解稀土精矿主要用于处理中国包头矿和氟碳铈矿，烧碱法分解稀土精矿主要用于处理独居石、磷钇矿。中国开发了硫酸高温焙烧-萃取法处理包头矿。该法在 450～500℃下，硫酸与精矿中金属化合物作用，稀土生成水溶性的硫酸盐，而非稀土元素如铁、钙、钍、磷等则生成不可溶性焦磷酸盐；硅和氟则生成硅氟酸随烟气排出，焙烧料经过水浸和固液分离得到较纯的稀土硫酸盐溶液，再经过萃取捞稀土，则得到混合稀土氯化物产品。除硫酸法和烧碱法外，处理稀土精矿的工业方法还有氯化法、氧化焙烧-酸浸法以及 HCl-NaOH 分解法。

（1）氯化法　是在氯化炉内于 1000～1100℃下通入氯气，使含有一定碳量的稀土精矿与氯气反应，则所有金属元素生成氯化物，碳则生成二氧化碳。依据各种氯化物的不同熔点、沸点，则可以把稀土氯化物与其他非稀土氯化物分离开，得到较纯的无水氯化稀土。

（2）氧化焙烧-稀硫酸浸法　用于氟碳铈矿以提取氧化铈。

该法是将稀土精矿于 450～500℃下在空气中进行焙烧，使精矿分解成氟氧化物及氧化物，三价铈（Ce^{3+}）被氧化为四价铈（Ce^{4+}），焙烧料经过硫酸浸出、过滤后得到稀土硫酸盐溶液。利用三价与四价稀土硫酸钠复盐溶度积的差异，向溶液中加入硫酸钠，三价稀土硫酸盐生成钠复盐沉淀，四价铈留在母液中，过滤后，复盐沉淀经过碱转化、盐酸溶解、中和除铁、钍等杂质得到少铈的混合氯化稀土；而含四价铈的母液，再经硫酸亚铁氧化四价铈，则生成三价铈的硫酸钠复盐沉淀，用处理三价稀土硫酸钠复盐的方法得到氯化铈（$CeCl_3$），再经草酸沉淀，煅烧即可得到氧化铈（CeO_2）。

（3）HCl-NaOH 分解法　分解氟碳铈精矿是美国钼公司采用的工业生产混合氯化稀土的方法。以含 REO 达 70%以上的氟碳铈矿为原料，先用过量的浓盐酸浸出，使稀土氟碳酸分解得到氯化稀土溶液和氟化稀土沉淀。

$$R_2(CO_3)_3 \cdot RF_3 + 6HCl \longrightarrow 2RCl_3 + RF_3\downarrow + 3H_2O + 3CO_2\uparrow$$

固液分离后的 RF_3 沉淀用烧碱液反应生成稀土氢氧化物沉淀。

$$RF_3 + 3NaOH \longrightarrow R(OH)_3\downarrow + 3NaF$$

然后用含有过量盐酸的氯化稀土溶液溶解稀土氢氧化物沉淀。

$$RCl_3 \cdot 6HCl + 2R(OH)_3\downarrow \longrightarrow 3RCl_3 \cdot 6H_2O$$
$$R(OH)_3\downarrow + 3HCl \longrightarrow RCl_3 + 3H_2O$$

再经过除杂、过滤和浓缩，得到含 6 个结晶水的混合氯化稀土产品。

4.2.2. 单一稀土分离

单一稀土分离是指利用稀土元素性质的差异从混合稀土中分离出单一的稀土元素的过程。

（1）分级结晶和分级沉淀法　是经典的化学方法。分级结晶法是根据各稀土元素的某些盐如硝酸铵复盐在溶解度上的差异，使在固液两相分配中溶解度小的稀土元素的复盐富集在固相（结晶），反之滞留在液相。经过逐级多次结晶处理，分离出溶解度小的稀土元素。稀土硝酸盐在硝酸介质中的溶解度由镧至钐递增，镧的溶解度最小，钇组稀土元素（除钷外）均不能生成硝酸盐结晶。利用该方法分离轻稀土元素如 La_2O_3 的纯度随分级结晶的次数增加而提高，回收率则降低。分级沉淀法分离稀土元素的原理与分级结晶法相同，只是固相的形态不同。稀土硫酸盐与碱金属硫酸盐生成稀土硫酸复盐如钠复盐，其溶解度随稀土元素的原子序数的增大而增大。全部稀土元素按其硫酸复盐溶解度可分为三组：难溶的铈组稀土复盐；可溶性钇组稀土复盐和微溶性稀土（Eu、Gd、Tb、Dy）复盐。这些复盐的溶解度随溶液温度的提高而降低。利用上述方法可制得稀土富集物及单一稀土化合物，但分离过程间断、效率低是其缺点，目前在工业生产

中已不用作单一稀土分离的方法。

(2) 离子交换法[10] 是第二次世界大战后发展起来的分离单一高纯稀土元素的有效方法之一。离子交换色层分为3种类型：前沿色层、淋洗色层和置换色层。

a. 前沿色层法 是不用淋洗剂，是依据被分离组分的交换选择性的大小进行分离的过程。稀土离子的性质极为相似，即其与交换剂的结合能力极为近似，因此很难达到分离的目的，故此法基本不适用于稀土分离。

b. 淋洗色层法 是采用络合能力较弱的淋洗剂，淋洗经与淋洗剂相同离子的电解质处理过且含样品离子较少的交换柱。因此，淋洗带不是致密的，能使优先被洗脱的离子与较难洗脱离子之间可达到完全分离，显然淋洗色层不适用生产，但很适用于定量分析。

c. 置换色层法 适用于生产单一稀土元素，它是利用两组交换柱，一组为饱和吸附柱即把被分离的离子(如稀土离子)饱和吸附在柱中树脂上，另一组为分离柱，即柱中树脂被延缓剂离子所饱和吸附，如用 Cu^{2+} 和 H^{+} 为延缓剂，则各稀土元素按其与淋洗剂生成的络合物稳定性不同，在分离柱中，占据不同的位置，如用 EDTA 淋洗，Lu^{3+} 做延缓剂，则分离柱色带自下而上为 Sm、Nd、Pr、La……。这样就把在吸附柱均匀分布的混合稀土分离为单一稀土元素。根据分离产品方案选择淋洗剂。常用的淋洗剂见表9。

表9 常用淋洗剂性能比较

淋洗剂	平均分离系数	温度 ℃	应用范围
α-羟基-α-甲基丁酸	1.71	室温	全部稀土元素的分离
α-羟基异丁酸	1.70	室温	全部稀土元素的分离
乳酸	1.47	87～95	全部稀土元素的分离
EDTA	1.76	室温 75～90	除Gd、Eu外的稀土元素的分离
HEDTA	1.50	室温或高温	La—Lu Tm—Lu
醋酸铵		室温或高温	从轧中富集某些稀土及轻稀土分离

离子交换法分离稀土元素过程主要受淋洗剂种类、浓度、酸度、流速、温度以及交换树脂的种类、粒度、交联度、孔隙度等因素的影响。离子交换法固然是分离高纯单一稀土元素的有效方法，但它的主要缺点，如生产周期长、处理量小和非连续操作，也限制了它在生产单一稀土元素中的广泛采用。克服这些缺点主要途径是提高交换反应速度，为此近几年发展了高温(70～85℃)高压离子交换法，显著地缩短了生产周期和提高了处理量。离子交换法可生产纯度为 4～7N 的单一稀土元素。

(3) 萃淋树脂色层法[11] 是将对金属离子有较好的分离效果的萃取剂引入到离子交换技术中的反相色层法。萃淋树脂由萃取剂加单体的聚乙烯基与单乙烯基化合物在水溶液中悬浮聚合而成。一般萃取剂在萃淋树脂中的含量在40%～75%(重量)。常用萃淋树脂性能见表10。

萃淋树脂色层法分离稀土是以萃淋树脂填充色层柱作为固定相，而以极性较大的无机酸或其盐的溶液作为移动相，利用各稀土离子在两相间的分配系数不同达到分离的目的。萃淋树脂色层法分离稀土元素包括3个连续的过程：将待分离的稀土料液加入到萃淋树脂色层柱作为固定相；以作为流动相的淋洗液淋经色层柱，各稀土元素的离子以不同的迁移率沿色层柱移动形成不同的色谱带，达到不同稀土元素间的分离；不同稀土元素组分流出色层柱。萃淋树脂法分离稀土元素的分离程度主要与稀土元素的分离因数、柱效率及萃取容量有关。采用萃淋树脂法能从混合稀土中分离出15种(除 Pm^{147}R Sc^{21})单一稀土氧化物，其纯度可达到99.99%以上。

(4) 溶剂萃取法[12,13] 近30年来，溶剂萃取法不断地完善、改进和提高，逐渐取代了经典的分级结晶和离子交换法而成为重要的生产高纯单一稀土元素的工业方法。溶剂萃取法分离稀土元素的基本原理是基于各稀土元素在萃取体系中的有机相与水相间的分配比(D)、分配常数(K_d)的差异，经过多级萃取实现稀土元素间的分离和提纯。萃取体系是由参加萃取过程的互不相溶的水相与有机相组成。可表示为：被分离物质(起始浓度范围)/水相组成/有机相组成。

表10 萃淋树脂及其物理性能

萃淋树脂代号	萃取剂名称	萃取剂含量,%	粒度 mm	堆密度 g/cm³	密度 g/cm³
OC1023	TBP	45	0.3～1.0	0.66	1.03
OC1026	HDEHP	25	0.3～1.0	0.60	0.97
CL—TBP	TBP	60	0.07～0.84	0.59	1.02
CL—P204	HDEHP	50	0.07～0.84	0.53	
CL—P507	HEH(EHP)	55	0.07～0.3	0.45	1.02

水相中除含待分离的物质外，还可含络合剂、盐析剂和无机酸。有机相则主要含萃取剂及用以改善有机相流动和分层性能的稀释剂和破乳剂等。可用于稀土萃取分离的萃取剂有百种之多，但满足稀土工业需要的萃取剂目前也只有 10 多种，这是因为稀土元素极难分离，萃取剂必须具有很高的选择性(分离系数大)、大的萃取容量、密度小、粘度低、化学稳定性好、无毒、易反萃且价格适中的较好。目前酸性磷萃取剂 2-乙基已基膦酸单酯(P_{507})在盐酸体系中分组分离 15 个稀土元素(除 Pm^{147}、Sc^{21})得到了广泛应用，此外，甲基膦酸二甲庚酯(P_{350})及二(2-乙基已基)磷酸酯(P_{204})分别在分离镧、铈族轻稀土上也应用较广，而羧酸类萃取剂如环烷酸在盐酸体系中分离提纯荧光级的氧化钇也得到工业应用。含氮萃取剂如氯代甲基三烷基铵盐(N_{263}国外商业名称为 Aliquot 336)也用于分离重稀土。

萃取分离是在萃取设备中实现的。它在设计上须使含待分离元素的水相与有机相充分地混合、接触以实现萃取反应，并得到澄清分层，这称谓一级萃取。为实现多级萃取以提高分离效果和产品的纯度，须把单级萃取器串联起来，构成串级萃取。串联的级数主要是由分离提纯的产品纯度等决定的，而单级柱体的容积主要是由分离处理量决定的。串级萃取按有机相与水相的流动方式的不同，可设计为错流萃取槽、逆流萃取槽、半逆流萃取槽和分馏萃取槽等。后者由于在分离因数不大的情况下，能得到 2～3 种纯产品，且收率较高，在生产中得到广泛应用。中国开发了三出口的串级分馏萃取技术，不仅从水相及有机相出口获得二种产品，还可在中间适当的级段出产品。

溶剂萃取法的工艺技术和设备不断完善。它不仅可以分离 15 种稀土元素，而且单一稀土元素的纯度可达到 99.999%(5N)。随着高效能的新萃取剂和萃取设备的出现，溶剂萃取法在分离稀土元素上的优越性还会进一步地显露出来。目前中国的稀土分离厂，主要采用混合澄清槽分馏串级萃取实现稀土元素的全分离。此外离心萃取在稀土分离上也有了应用。

4.2.3. 稀土金属及其合金

稀土金属的化学性质活泼，能与氧、氮、氢、碳、硅、硼、磷等气体及非金属生成稳定的化合物，与铁、锆、镍等金属生成金属间化合物或中间合金。而且其氧化物又很稳定，所以自 1794 年发现钇土，直到 1826 年才由 C. G. Mosander 用金属钠、钾还原无水氯化铈制得了杂质很多的金属铈。后来，在 1875 年 W. Hillebrand 和 T. Norton 又用稀土氯化物熔盐电解法制备了少量不纯的铈、镧和镨钕混合金属，这是在实验室里制备稀土金属的开始。目前工业生产稀土金属的方法是金属热还原法和熔融盐电解法，金属的工业纯度为 98%～99%。

a. 金属热还原法　其理论依据是化学热力学。在恒压等温的条件下，参加热还原反应物质的自由能变化值($\Delta G^{\ominus}$)为负值时，在理论上则该热还原反应才能进行。但在生产实践中还必须要提高反应的速度、生产效率以及减少杂质，尤其是坩埚杂质对所得金属的污染。用该法制备稀土金属时，除蒸气压较高的 Sm、Eu、Yb、Tm 外，都以稀土金属氟化物或氯化物为原料，还原剂可用金属钠、锂、钙。但在实际生产中都用金属钙为还原剂，因它易获得，便于操作和保存。钙热还原稀土卤化物的反应为：

$$2RF_3+3Ca \xrightarrow{1450\sim1750℃} 2R+3CaF_2$$

$$2RCl_3+3Ca \xrightarrow{1100℃} 2R+3CaCl_2$$

金属热还原反应，必须在金属和渣的熔点以上并在惰性气氛中进行。热还原使用的坩埚不仅需耐高温且需有较好的化学稳定性，不与卤化物和稀土金属作用。目前使用的坩埚材料有金属钽、钼、融熔氧化铝。

氟化物用钙还原制备钇组稀土金属时，需较高的还原温度(1450～1750℃)和钽坩埚材料。为降低还原温度可采用中间合金法。它是在钙热还原稀土氟化物过程中，添加熔点低而蒸气压高的合金化组元如金属镁和造渣剂如氯化钙。还原、合金化及造渣反应如下：

$$2RF_3(s)+3Ca(l) \xrightarrow{950\sim1120℃} 3CaF_2(s)+2R(s)$$

$$2R(s)+2Mg(l) \longrightarrow 2RMg(l)$$

$$3CaF_2(s)+3CaCl_2(l) \longrightarrow 3CaF_2\cdot CaCl_2(l)$$

还原产物经除渣后，得钇组稀土金属镁合金，后者再经过真空蒸馏除镁和残余的钙而获得海绵状工业纯的钇组稀土金属。

钷是人工放射性同位素，性质与铈组稀土相似，亦可用钙或锂还原 $PmCl_3$ 或 PmF_3，而得到致密的金属钷。文献[14]介绍了以碘为发热剂用钙还原无水 $PmCl_3$ 而制得了金属钷。

蒸气压较高的金属 Sm、Eu、Yb、Tm 可用其氧化物为原料，用金属铈或铈组混合稀土金属为还原剂，在高真空中直接还原，蒸馏得到。还原-蒸馏反应为：

$$2R_2O_3(s)+3Ce(l) \xrightarrow{1200\sim1400℃} 4R(g)+3CeO_2(s)$$

按上述反应还原出来的稀土金属在高真空中高温下呈气态被蒸馏出来并冷凝在上部的冷凝器上。金属回收率可达 90%以上。

稀土金属粉末与普通的金属粉末如铁、钨、钼等粉末的制备不同，由于稀土金属化学活性强，不能使用机械制粉法，也不能用氧化物或化合物碳还原的方法制备稀土金属粉末。目前工业采用的是氢化法制备稀土金属粉末。

稀土金属在300～350℃与氢强烈作用生成稀土氢化物同时体积增大。稀土氢化物质脆且易在真空中分解。粉碎过的稀土氢化物粉末，再经过高真空于其熔点以下进行蒸馏脱氢，而获得稀土金属粉末。

b. 熔融盐电解法　是制备铈组稀土金属的主要工业方法。电解稀土金属采用的两种熔融盐体系，一是氯化物体系 RCl_3-KCl；二是氟化物体系 RF_3-LiF-BaF_2。此两种熔融盐体系都是离子溶液，因此，具有良好的电导和离子迁移，因而能构成化学电池。在这样的熔盐体系中，放入惰性电极（如钨、钼阴极、石墨阳极）并通过直流电，将发生与化学电池相反的作用，即电解，在阴极上析出稀土金属，在阳极上则放出氯气（对氯化物熔盐体系）或放出一氧化碳和二氧化碳（对氟化物熔盐体系电解稀土氧化物）。稀土熔融盐电解的电极过程如下：

RCl_3-KCl 熔盐体系中，RCl_3 解离

$$2RCl_3 \rightleftharpoons 2R^{3+} + 6Cl^-$$

在阴极上稀土金属离子获得电子放电还原成中性稀土原子。

$$2R^{3+} + 6e \longrightarrow 2R \downarrow$$

而在阳极上氯离子放出电子氧化成氯分子，

$$6Cl^- - 6e \longrightarrow 3Cl_2 \uparrow$$

氟化物熔盐体系中，稀土氧化物的溶解度约为3%，R_2O_3 在该体系中解离成离子。

$$2R_2O_3 \rightleftharpoons 4R^{3+} + 6O^{2-}$$

在阴极上稀土金属离子获得电子还原成中性原子。

$$4R^{3+} + 12e \longrightarrow 4R \downarrow$$

而在阳极上氧离子放出电子氧化成中性氧分子。

$$6O^{2-} - 12e \longrightarrow 3O_2$$

在电解温度下，初生态的氧与阳极石墨作用生成二氧化碳和少量一氧化碳气体。

工业上采用 RCl_3-KCl 体系电解生产稀土金属多使用耐火砖砌筑的电解槽，上插石墨阳极，阴极是熔融的稀土金属。电解温度为850～900℃，电解槽通过的直流电流强度曾达到过50000A。电解混合稀土金属时，电流效率远低于电解铈、镧的电流效率，一般平均为30%，直流电耗22～24kW·h/kg，稀土回收率85%～90%。中国曾采用过3000A、6000A及10000A的耐火砖砌筑的电解槽生产铈组稀土混合金属。氯化物熔盐体系电解生产稀土金属的缺点主要是电耗高、环境污染较严重。

工业上采用 RF_3-LiF-BaF_2 体系电解稀土氧化物生产稀土金属的电解槽有两种槽型，一是石墨为阳极，盛熔盐的坩埚也是石墨的，上插钼棒为阴极。电解温度在980～1100℃，电解析出的金属由阴极滴淌到放置在槽底部的瓷坩埚内。电耗为15～17kW·h/kg，电流效率也可达到80%。目前中国金属钕都是采用这种方法生产的。二是电解槽用耐火砖砌筑，槽底放有钛制阴极，同时为稀土金属的容器，上插石墨阳极。通过直流电流强度为24000A，电解铈组混合稀土金属时的温度为900℃。直流电耗为10～12kW·h/kg金属，稀土回收率为93%，电流效率80%。这是目前稀土氧化物电解最大的槽型，经济技术指标也较先进。

稀土合金是稀土金属与其他金属元素化合生成的，

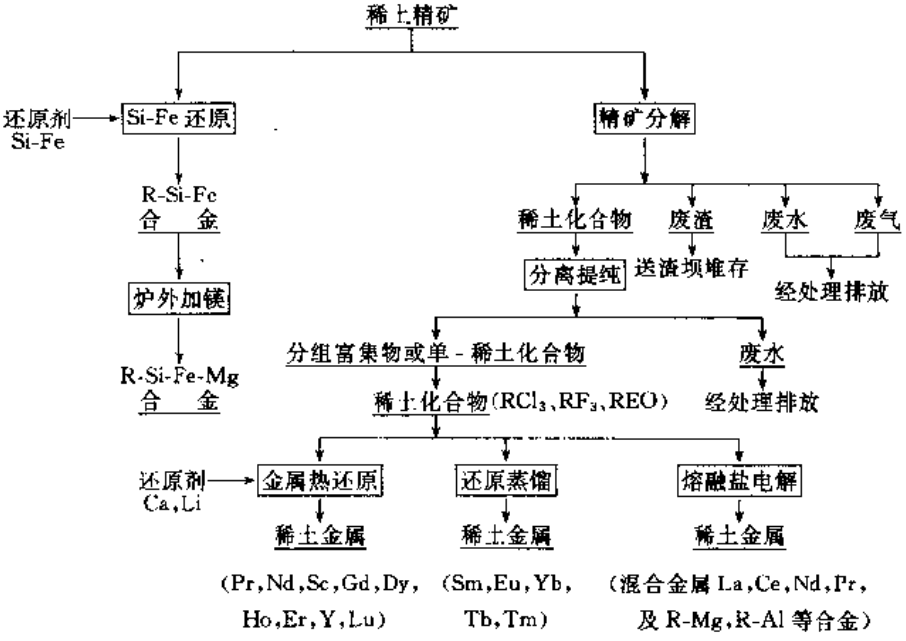


图1　稀土金属及合金工艺流程图

按不同用途稀土合金分为中间合金和金属间合物。前者主要用金属热还原法和熔盐电解法生产。目前工业用作冶金添加剂的稀土中间合金主要有 R-Si-Fe，R-Si-Fe-Mg，R-Si-Ca-Ba，R-Mg，R-Al 等；后者一般采用真空电弧炉或真空感应炉熔炼生产各合金组元。目前工业用作功能材料的稀土金属间化合物有稀土永磁合金如 $SmCo_5$、$Nd_2Fe_{14}B$、储氢合金如 $LaNi_5$、磁致伸缩合金如 TbDyFe 等。

从稀土精矿生产稀土金属及中间合金的原则流程如图 1 所示。

4.2.4. 纯稀土金属

是指工业纯稀土金属经过提纯，除去杂质而获得达到使用目的，合乎要求纯度的稀土金属。由于稀土金属化学性质活泼，不仅给提纯造成困难，而使工业纯金属的纯度只能达到 98%～99%。稀土金属中杂质分为两类，一是稀土杂质，即基体稀土金属以外的稀土元素，二是非稀土杂质，包括金属、非金属和气体。稀土杂质来源于稀土原料，是由于稀土元素间分离不完全造成的。因此，为获得较纯的单一稀土金属，需使用更纯的单一稀土化合物为原料生产稀土金属；非稀土杂质来源于工艺过程使用的原辅材料、坩埚和工具的污染。

目前使用的提纯稀土金属的方法如下。

(1) 高真空蒸馏提纯　该法是基于在蒸馏温度下，稀土金属的蒸气压与杂质元素的蒸气压的差异，当前者蒸气的数值达到数 10～100Pa 时，蒸馏效率已较显著，稀土金属由液态变为气态，并在冷凝器上变为固态。提纯效果和效率决定于杂质性质和含量、蒸馏温度与蒸馏炉内气体的残压和组成、挥发表面以及冷凝器的温度和结构。除 Sm、Eu、Yb 外，稀土金属的蒸馏提纯都在其熔点以上进行，常选用钽制坩埚盛稀土金属，而冷凝器可选用瓷质材料。该法对于去除蒸气压较低的过渡金属、碳、气体杂质、硅等都是有效的，但对去除蒸气压较高的碱金属和碱土金属如钙效果不明显。提纯沸点较低的稀土金属 (Sm、Eu、Yb 和 Tm) 可用升华法。由于它们在熔点温度下有较高的蒸气压，它们可以由固态直接变为气态，然后在冷凝器内被冷凝下来。提纯熔点较低而沸点很高的稀土金属 (La、Ce、Pr、Nd) 采用高真空蒸馏法提纯则需要大于 2000℃的温度，而采用高真空釜熔法，所需温度约 1300～1500℃，控制工艺条件可去除蒸气压较高的钙、镁等碱土金属、氟氧化物和钽 (坩埚杂质)。

(2) 电解精炼法提纯　把工业纯的稀土金属作阳极，选择适宜的电解质熔盐体系、阴极及电解工艺条件，使阳极中的稀土金属优先溶解在熔盐中呈离子态，而在阴极上放电沉积，这样达到提纯的目的。该法对去除金属杂质和氧、氮的效果比较明显。

(3) 固态电解法 (亦称固态电传输法) 提纯　利用溶解在稀土金属中的原子在直流电场中能够按其电性能顺序迁移，显然各种杂质原子的迁移率和方向是不同的，因此，采用高真空或纯惰性气氛保护，把稀土金属棒置于正负极之间并在其熔点以下通直流电加热。不同电性的原子则向试棒两端迁移，这样达到提纯稀土金属的目的。此法，对较难去除的氧、氮、氢和碳的效果是明显的，但需提纯时间长，可达七百小时，而且产率也较低。该法较适于蒸气压低的稀土金属提纯。

(4) 区域熔炼法提纯　它对半导体材料提纯是很成功的，也是成熟的方法。从区熔提纯理论上分析，该法对去除稀土金属中杂质也应是有效的。用该法提纯过镧、铈、钆和钇等稀土金属。结果表明，气体杂质如氧、氮和氢反熔区方向移动，而金属杂质的移动方向与熔区方向一致。稀土金属经过多次区熔提纯可得到较高纯度。

虽然有上述种种提纯方法，但每种方法只对某一些杂质有效，因此，提纯稀土金属应按用途对敏感性杂质的要求选择一种或一种以上的提纯方法，而不应无目的追求纯度。

纯稀土金属目前多用于更准确的研究其结构和物理化学性质以及制备晶体等新材料。

5. 毒　性

稀土是低毒物质[15]，到目前为止还未发现有稀土中毒的病例，但是进行了稀土对动物的毒性试验。稀土毒性大小还与化合物的性质、剂量、染毒途径、动物的种属和性别有关。稀土经静脉注入毒性最大，经口染毒其毒性最小，对雌性动物的毒性大于对雄性的毒性。经口染毒的氧化铈、轻稀土精矿的 LD_{50} 均大于 10000mg/kg (体重)，氯化铈、硝酸铈和混合硝酸稀土的 LD_{50} 分别为 4058mg/kg、1178mg/kg 和 1422mg/kg，均属微毒和低毒物质[15]。

经呼吸道吸入稀土粉尘是造成肺部伤害的危险途径。在发尘柜中进行铈组混合稀土粉尘自然吸入的动物实验，在粉尘浓度为 105±12mg/m³ 条件下，实验动物的体重降低、凝血时间延长、肺、肝、心、肾上腺的质量系数增大，肺内有化脓性支气管炎、纤维性胸膜炎和粉尘沉着的细胞灶。钇组稀土粉尘的吸入毒性大于铈组稀土粉尘的毒性。

稀土生产的主要职业危害是稀土粉尘，因长期吸入稀土粉尘而引起肺组织的纤维性病变称为稀土尘肺。自 1960 年以来，国外报道了 17 例稀土尘肺病例，国内稀土工矿企业亦有染稀尘肺的病例。稀土生产过程中，长时期地接触稀土，可使机体内稀土元素超量聚积，稀土生产工人肝中 La 含量比非职业接触者高 30～174 倍，脾中 La 的含量比非职业接触者高 2.6～218 倍，肾中 La 含量比非职业接触者高 6.6～23 倍。通过对稀土工矿企业 7000 例职工流行病史调查，表明稀土生产工人在自然流产率、死胎率、出生缺陷率与正常水平相当，未观察到稀土生产

对生育结局的影响。稀土生产场所存在多种职业危害因素，除稀土粉尘危害外，还有其他化学物质如酸雾、氨蒸气、氟化氢等有害气体、有机溶剂的挥发物以及放射性等。

稀土生产中职业卫生除需制定国家标准外，还须严格防护措施。卫生防护措施主要包括职业卫生教育、管理和安全防护工程技术等方面，而卫生防护的主要任务是防尘、降氡、排毒和清除放射性表面污染。在采取卫生防护措施中，成效的关键是生产者个人的防护意识和严格操作规程。

6. 经济状况

稀土原料结构近几年发生了很大变化，独居石精矿逐年减少，包头矿、氟碳铈矿和淋滤型稀土精矿逐年增加。1995年世界稀土精矿供应市场约88kt(REO计)，其中包头矿和氟碳铈矿约占75%，淋滤型稀矿约占11%，其余为独居石精矿。中国稀土精矿供应量约占世界的55%。世界及主要国家的稀土消费量见表11。

表11 世界稀土消费量及其预测(REO)，kt

年份 / 国别	1992	1995	2000
欧洲、北美	16.5	18.0	20～22
日本	5.722	7.654	9～11
中国	9.27	13.0	19～22
其他国家	6.0	8.5	9～11
合计	37.222	47.154	57～66

稀土市场要求旺盛，1992～1995年世界稀土消费增长率为8%，其中中国及日本分别为13%和10%。稀土产品价格由于供给充足，呈下降趋势，有利于稀土的推广应用。

稀土元素从发现至今经过了200年，但只到60年代以后，相继拓开稀土在石油催化裂化、低合金高强度钢、玻璃、彩电荧光粉、永磁材料、贮氢和镍氢电池等方面的工业应用，使稀土行业进入蓬勃发展时期。90年代以来，已开发成功并一直保持平稳发展的稀土消费市场如中国的冶金和石油化工分别保持5%和7.7%的年增长率，而正处于发展中的稀土新材料如永磁材料、荧光材料和稀土农用材料的平均年增长率分别为49%、50%和26%。本世纪末至下世纪初，一些与信息技术相关的如添加铒的光放大器、与新能源相关的稀土材料如稀土镍氢电池、与环境保护相关的稀土材料如稀土用于汽车尾气及工业废气的净化催化剂、及与提高人民生活质量和产业变革相关的稀土材料如稀土生物工程材料、高温超导体和功能陶瓷材料。这些高技术新材料将形成新型产业，成为稀土发展的新增长点并造福于社会。

7. 用途[16]

目前稀土应用开发的领域已达13个，涉及40多个行业，而且稀土的用途还在开发之中，随着基础研究与发展研究的深入进行，将不断开发出稀土的新用途，有助于提高人民生活质量和促进社会发展。

稀土主要应用领域见表12。

表12说明混合稀土和轻稀土在工业规模应用中较

表12 稀土应用开发程度

应用领域 \ 使用元素	MRE①	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1. 玻璃陶瓷																	
光学玻璃			D	I													
普色玻璃						D	I						D	D			
吸收紫外线玻璃					I												
陶瓷搂彩						I	I	I									
2. 电子																	
电容器			D	I													
热敏电阻	I			I													
热电子发射				I													
电热器件			I	I													
高温超导			D	D													
3. 冶金机械																	
钢铁添加剂	I	D	D	D													
耐热合金	D		I														
热镀合金	I																
有色金属调质剂	I																
有色合金	I		D				D										

续表

应用领域 \ 使用元素	MRE[①]	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4. 化学化工																	
石油催化裂化	I																
尾气净化				I	I												
玻璃脱色					I												
Ni/MH 电池	I			I													
燃料电池				D													
温差电池					D												
5. 轻纺工业																	
织物染色	I																
皮革鞣制	I																
6. 农业																	
粮食作物	I																
经济作物	I																
畜牧业	I																
7. 林业																	
经济林	I																
8. 原子能工业																	
控制棒								D		D		D	D				
结构材料			D														
9. 光学应用																	
弧光灯	I																
荧光灯			I		I				I		I						
激光器			I				I					I	I				
卤素灯		I										I	I				
10. 磁性材料																	
永磁体						I	I	I				I					
铁磁体			I														
超磁致伸缩											D	D					
磁致冷										D							
11. 光通讯材料																	
光开关				D													
光隔离器			D														
光放大器														D			
12. 精密陶瓷材料																	D
工程陶瓷				D													
功能陶瓷			D														
13. 医药生物工程	D				D												

① 混合稀土元素。

注：I为工业规模应用；D为应用开发阶段。

多，单一的中、重稀土在新材料中应用较多，同时说明重稀土的用途开发较少。稀土应用领域分为传统行业及高技术新材料。传统行业的应用领域主要包括以下几点。

7.1. 冶　金

在冶金领域中主要使用混合轻稀土金属、混合稀土硅铁合金处理白口铁，以改变铁中石墨形貌，生产球墨铸铁、蠕墨铁和可锻灰口铸铁。这些经过稀土处理的铸铁件由于提高了机械性能广泛地用于汽车与拖拉机的曲轴、底盘等零件，钢锭模、轧辊、铸铁管等机械部件。钢中添加混合稀土金属，起到脱氧、脱硫、控制硫化物夹杂物的形态和微合金化作用，改善钢的机械性能和提高耐蚀性。经混合稀土金属处理的纯铝或铝合金制成铝电线或铝合金电缆线，提高了电导率和抗张强度，已大批量生产投放市场；稀土-锌-铝和稀土-锌-铝-镁热镀合金的耐蚀性优于纯锌和 Galfan 合金；稀土添加剂同钴粉、硬质相 WC、TiC 一起球磨制成硬质合金原料粉，经过压型-烧结工艺过程，生产的硬质合金提高了抗弯强度和硬度，在中国已

形成RYG硬质合金牌号系列，此外，稀土金属添加在铸造和变形镁合金、铜合金、钛合金中都起到改善性能的作用。

7.2. 石油化工

混合氯化稀土用于制备沸石型石油催化裂化分子筛（稀土分子筛催化剂），处理原油二次加工。由于稀土分子筛催化剂有较高的活性和选择性，汽油的产率提高近一倍。

二氧化铈添加在氧化铝载体上制成Pt-Pd-Rh三元汽车尾气净化催化剂已广泛地用于汽车尾气净化，使尾气中的一氧化碳、碳氢化物及氮氧化物转化为二氧化碳、氮气和水以防止空气污染。二氧化铈起到助催化作用提高了转化率和抗毒性。ABO_3钙钛矿型稀土复合氧化物（A为稀土金属、碱金属和碱土金属，B为过渡族金属）催化剂亦可用于汽车尾气净化。

环烷酸铈、镧用于油漆催干剂替代传统的有机金属化合物催干剂并改善了性能。

7.3. 玻璃陶瓷

二氧化铈和混合轻稀土化合物用作玻璃抛光粉，代替传统的抛光粉不仅提高了抛光速度的二倍，而且改善了抛光质量和操作环境。氧化铈抛光粉主要用于光学玻璃抛光，混合轻稀土抛光粉主要用于平板玻璃和显像管玻壳抛光。二氧化铈还用于玻璃脱色，提高玻璃的透光率。含二氧化铈的玻璃可防止射线辐照致使玻璃变暗。在日用玻璃中添加CeO_2，如建筑和汽车玻璃，可减少紫外线的透射率。稀土元素除钇、镱和镧外，添加在玻璃中，在可见和紫外区的光谱都有较陡的吸收峰因而使玻璃具有一定的颜色，且色调柔和，常用钕、镨氧化物添加在玻璃料中，进行着色且色调随浓度和照射光源不同而改变。

氧化镧是光学玻璃的主要成分之一。添加大于99.99%的La_2O_3可提高光学玻璃的折射率、降低色散率，且化学稳定性好、热膨胀系数小。这种光学玻璃主要用于照相机、望远镜、潜望镜等镜头。近年来有些光学玻璃品种还添加纯度大于99.9%的Y_2O_3和Gd_2O_3。

稀土日用陶瓷应用开发主要是硅酸锆基的稀土陶瓷颜料如镨黄、镨绿等陶瓷颜料，其特点是色度纯正、淡雅美观。

7.4. 织物染色和皮革鞣制

稀土（主要是氯化稀土）添加在酸性染料中起到助染作用，提高了上染率、鲜艳度，增强了色牢度和均匀度并减少了红矾用量，从而有利于治理环境污染。稀土酸性染料已成功地用于纯毛染色并开发用于毛腈混纺、腈纶-涤纶等染色。

稀土助鞣剂（如$NdCl_3$）与铬鞣剂结合，鞣制皮革不仅使革的粒面平正细致、柔软丰满，得革率高，而且还减轻了铬对环境的污染[17]。

7.5. 在大农业上的应用

混合轻稀土的可溶性化合物以合适的浓度施用于植物能促进其根系生长，加强光合等作用，从而提高产量。稀土已用于农业的粮食作物和经济作物以及蔬菜，用于林业和畜牧业[18,19]。近年来，稀土添加在大化肥中制成复混肥如稀土碳铵复混肥、稀土尿素复混肥和稀土有机肥更便于施用。稀土还用于养殖业如养猪、养鸡等用含微量稀土的饲料进行喂养，可提高肉的产量。稀土元素的生物化学方面的机理正处于研究阶段，已发表了许多论文和专著。

7.6. 高技术新材料应用领域

（1）稀土永磁材料[20] 它是永磁材料中磁性能最好的。1966年K. Strnat发现YCo_5具有极高的磁晶各向异性常数导致第一代稀土永磁体$SmCo_5$的诞生，从此开始了稀土永磁材料的研究开发，相继研制成功Sm_2Co_{17}型第二代和$Nd_2Fe_{14}B$第三代稀土永磁材料并业已工业化生产。1995年日本、中国、美国和西欧的稀土永磁体产量达到5600t，并以大于20%的增长率递增。几种商用永磁体性能比较见表13。

表13 几种商用永磁体性能

磁 体	$(BH)_{max}$ kJ/m³	Br T	$_jHc$ kA/m	T_c ℃
铁氧体	25	0.35	320	450
$AlNiCo_5$	60	1.30	62	850
$FeCrCo_5$	60	1.30	62	850
$AlNiCo_8$	55	4.85	145	850
$SmCo_5$	200	0.90	2500	720
Sm_2Co_{17}	260	1.15	3000	820
$Nd_2Fe_{14}B$	400	1.25	2000	310

表13说明稀土永磁体的性能特点是最大磁能积$(BH)_{max}$、剩磁（Br）和内禀矫顽力（$_jHc$）值均很高，且退磁曲线是直线。由于这种综合磁性能均优，使其在电动机、步进马达、计算机的驱动器、音响设备、电器仪表、磁选机、磁力轴承以及磁疗机械等方面获得了广泛地应用。

（2）稀土发光材料及激光材料[21] 由于稀土4f电子层组态有极其丰富的能级态，4f电子接受外界能量受激产生4f组态的跃迁或f层至d层的跃迁。当4f电子从高能级态跃迁至低能级态时，则发出不同波长的光。在二价稀土离子的$4f^n$组态中，共有1639个能级，能级对之间可能跃迁数目高达199177个，由此可见，稀土元素是个巨大的发光材料宝库。按不同激发方式，稀土发光材

料又可分为阴极射线发光、光致发光、电致发光以及X射线发光。阴极射线发光是用电子束激发荧光体而发光如彩色电视用的$Y_2O_2S:Eu$的红色荧光粉、$Y_3(Al,Ga)_5O_{12}:Tb$绿色荧光粉；光致发光是用紫外光或其他波长的光激发荧光体而发光，如稀土节能灯就是用稀土三基色荧光体作为光源。$Y_2O_2S:Eu^{3+}$的红色荧光粉、$BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$绿色荧光粉及$Ce_{0.67}Tb_{0.33}Al_{11}O_{19}$蓝色荧光粉构成三基色荧光体，它发射出611nm波长的光，接近日光的波长。其他光致发光稀土荧光体有Eu^{2+}、Ce^{3+}、Gd^{3+}等激活的磷酸盐、硅酸盐和硼酸盐制成的黑光灯、保健灯和杀虫灯等；电致发光是电能直接转换为光能的发光。电致发光薄膜器件使用三价稀土离子激活的ZnS和ZnSe薄膜磷光体，发出橙黄色、绿色可见光。这类电致发光薄膜器件工作电压低，功耗小、体积小且显示平面性好，主要用于显示器；X射线发光是用X射线光子流激发稀土X射线荧光粉，使之发出可见光。这类荧光粉主要有$R_2O_2S:Tb$（R=Gd，La，Y），LaOX:R（R=Tb，Tm，Ce；X=Cl，Br），用这些荧光粉制成的X光增感屏提高了图像的清晰度，从而可减少X光的辐照量。此外，稀土用于荧光材料还有上转换材料、稀土热释发光材料及稀土有机化合物发光材料。

稀土金属碘化物如GdI_3、HoI_3、TmI_3、ScI_3用于气体放电灯，其光效和显色指数分别为高压汞灯的1.5倍和2倍。

激光是一种具有单色性、方向性和相干性的新光源并且可达到很高的亮度，因此激光广泛地用于工、农、医和国防等领域。目前激光晶体、激光玻璃、液体激光体及气体激光体都使用稀土或作为基质如YAG（$Y_3Al_5O_{12}$）石榴石型的激光晶体或作为激活元素如Nd^{3+}、Er^{3+}、Ho^{3+}、Tm^{3+}等。

(3) 稀土储氢材料[22]　许多金属和金属间化合物能在一定条件下吸、放氢。$LaNi_5$型金属间化合物与氢作用生成氢的固溶体，分子式为$LaNi_5H_6$。它是不稳氢化物，氢原子占据六方结构的四面体和八面体的间隙并使合金的晶格常数增大、体积增大。每立方厘米的$LaHi_5$合金可储$6\sim7\times10^{22}$个氢原子，比液态氢的密度还大。利用这一性质，可用于储运氢气。经活化和均匀化处理的$LaNi_5H_6$化合物在平衡状态下吸、放氢是可逆的，并伴随有热的释放或吸收和氢压的变化。利用这一些性质可制作化学热泵用于致冷。$LaNi_5$合金只与氢作用，后者进入晶格形成不稳定氢化，而其他气体则无此作用，用此性质提纯、分离氢气。金属氢化物可作为氢的载体参与电化学反应构成化学电池，目前已利用稀土储氢材料这一性质用作镍氢电池（二次电池）的阴极材料，其容量高于Ni/Cd电池，并没有污染，被称为绿色能源。$LaNi_5$金属间化合物中La和Ni可分别被部分其他稀土金属如混合稀土金属和过渡族金属如Mn、Co、Al等所取代，构成多元金属间化合物。

(4) 稀土磁光材料　它是指从紫外到红外光波段，具有磁光效率的磁性材料。稀土用于磁光材料主要有钇铁石榴石（$Y_3Fe_5O_{12}$）型单晶体、薄膜和稀土（RE）与过渡族金属（FTM）的非晶薄膜（RETM）。前者的Y可部分或全部被Gd、Yb、Tb、Dy等所取代，而RETM中RE可是Gd、Tb、Dy、Ho、Er；Tm可是Fe、Co、Ni。利用这些材料的磁光特性以及光、电、磁的相互作用已制成了各种光学器件如光调制器、光通讯中的光隔离器、磁光传感器、磁光盘等。

(5) 磁致伸缩材料　它是指铁磁材料在外加磁场作用下，其长度发生变化的磁性材料。这个长度（L）变化的大小用相对伸缩值$\lambda=\frac{\Delta L}{L}$表示。$\lambda$为正时，为正磁致伸缩，反之为负磁磁致伸缩。铁、钴、镍金属及其合金都可做成磁致伸缩材料，但其λ值很小只有$10^{-6}\sim10^{-5}$mm，而稀土如Tb、Dy、Ho、Er、Sm、Gd等与铁、钴的二元及三元合金则有巨大的磁致伸缩值，高于非稀土的100～1000倍，因此，称为超磁致伸缩材料。磁致伸缩性能与温度和磁场强度有关，并沿不同磁化方向的λ值也不同。稀土超磁致伸缩材料，具有随磁场产生长度的精确变化和大的应力及弹性模量、声速的变化的特性，它可开发用于声纳、换能器、超精密机加工控制，磁弹性波控制，无热膨胀器件和机器人用的功能器件等。

(6) 稀土在工程陶瓷中的应用　目前工程陶瓷主要是氮陶瓷（N_4Si_3）和氧化锆陶瓷。氮陶瓷是一种高温结构陶瓷，在高温下强度高、硬度高、蠕变小且抗氧化耐腐蚀和烧蚀。添加氧化钇、氧化镧改善了N_4Si_3的烧结性，提高了致密度和高温力学性能，一般Y_2O_3和La_2O_3的添加量为5%。氧化锆增韧陶瓷材料主要添加氧化钇来部分稳定ZrO_2的四方相，避免其向单斜相的转变，从而增加了室温韧性。氧化锆增韧陶瓷材料具有较高的室温抗弯强度和断裂韧性，可用于球磨介质、陶瓷轴承、挤压模具甚至内燃机零部件。此外，添加8%～16%的氧化钇于氧化锆中制成固体电解质陶瓷，作为氧传感器。

(7) 稀土在功能陶瓷上的应用　一定的晶体在受到应力作用时，产生极化现象，在其两端出现正、负电荷。这种现象称为压电效应。目前使用的压电陶瓷多是掺加稀土氧化物如Y_2O_3、La_2O_3、CeO_2、Sm_2O_3的锆钛酸铅$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$）陶瓷。稀土氧化物提高了这类陶瓷的机电耦合系数和压电系数，并可变更组分使电物理性能在较大范围内进行调正。压电陶瓷主要用于电声、水声、超声器件，还用于信号处理、计测、雷达、各种引燃、引爆及高压电源等方面。

氧化镧用于光电陶瓷，其组成是$PbZrO_3$、$PbTiO_3$和La_2O_3的固溶体，缩写为PLZT。氧化镧的加入显著地提高了PLZT的介电常数和机电耦合系数，尤其是提高了

PLZT 的透明度。它能透过红外和可见光，对紫外线能全部吸收。PLZT 的光学性能如光折射，随外加电场而改变。PLZT 的这些性质在军事及工业中用作护目镜、光记录的线性光阀。此外，氧化镧还用于半导性钛酸钡、钛酸锶半导型陶瓷，作为正温度系的热敏电阻。

(8) 高温超导材料　是指临界温度 T_c（电阻为零的温度）在液氮温区以上的超导体。这类超导体多是含稀土的复合氧化物如 $YBa_2Cu_3O_7$，这类超导体材料已制成量子干涉器用于磁测量。

参考文献

[1] 黄春辉、刘余九等，"钪·稀土元素"，载于《无机化学丛书》第七卷，156 页，科学出版社，北京，1992 年。

[2] 稀土编写组编著，《稀土》，上卷，511 页，冶金工业出版社，北京，1978 年。

[3] 徐光宪主编，《稀土》，上卷，51 页，冶金工业出版社，北京，1995 年。

[4] 中国有色金属产品品种、质量调查与研究编委会编，《中国有色金属产品品种质量调查与研究》，371～431 页，科学出版社，北京，1995 年。

[5] Xu Guang Xian, *Advances in Science of China*, (1), 75～105 (1985).

[6] 刘余九，"稀土金属材料"，载于曾汉民主编，《高技术新材料要览》，123 页，中国科学技术出版社，北京，1993 年。

[7] 同 [1]，189 页。

[8] Negent, L. J. et al., *The Journal of Physical Chemistry*, **77** (12), 1528 (1973).

[9] 同 [3]，275～277 页。

[10] 同 [1]，407～419 页。

[11] 同 [3]，759～777 页。

[12] 徐光宪、袁承业等，《稀土溶剂萃取》，329～479 页，科学出版社，北京，1991 年。

[13] 李标国，中国稀土学报，**4** (2)，15 (1986)。

[14] Wheelwright, "Prepartion of ^{147}Pm Metal and Determination of Densitg and Meeting Point", in Thomas, A., Henrie, A. E. (eds), "Proceeding of 8th Rare Earth Research Conference", vol. Ⅱ, pp. 557～567, 1970.

[15] 徐光宪主编，《稀土》，中卷，391～402 页，冶金工业出版社，北京，1995 年。

[16] 刘余九，"Rare Earth Applications and Their Market in China", *Materials Chemistry and Physics*, (31), 85～88 (1992).

[17] 曹鹤鸣，"在皮革鞣制新工艺中应用稀土后的环境效益"，稀土，**6**，60～64 (1992)。

[18] Edited by Yu Zongsen, Chen Minbo, "Rare Earth Utilization in Agriculture", in "Rare Earth Elements and Their Applications", pp. 168～179, Metallurgical Industry Press, Beijing, 1995.

[19] 连支钦、郑槐明、邓明金等，"林业应用稀土的技术与效果，林业科学"，**31** (5)，453～458 (1995)。

[20] 同 [6]，123 页。

[21] 徐光宪主编，《稀土》，下卷，124～271 页，冶金工业出版社，北京，1995 年。

[22] 大西敬三，"水素吸藏合金の术はなし"，pp. 63～99，(株) 广济堂，1993.

基本参考文献

1. Gschneidner, K. A. Jr., Eyring, L., "Hand book on the Physics and Chemistry of Rare Earth Metals", vol. 1, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1979.
2. Vickery, R. C., "Chemistry of the Lanthanous", London Butterworths Scientific Publication, 1953.
3. Gschneidner, K. A. Jr., Eyring, L., "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", vol. 4, Chapter 40, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1979.
4. 稀土在钢铁中应用编写组，《稀土在钢中应用》，冶金工业出版社，北京，1987 年。
5. 刘余九，"我国稀土在有色金属中应用的技术和成果"，世界有色金属，**1**，(1995)。
6. 倪嘉缵主编，《稀土生物无机化学》，科学出版社，北京，1995 年。

xiyou qiti

稀有气体　Noble Gases

见氦系气体。

xi he xihejin

锡和锡合金 Tin and Tin Alloys

朱耀明 中南工业大学材料科学与工程系

1. 概述 …… 185
2. 性质 …… 186
2.1. 物理性质 …… 186
2.2. 力学性质 …… 186
2.3. 化学性质 …… 186
2.4. 纯锡中的杂质及其对性质的影响 …… 187
3. 矿物资源和精矿 …… 187
3.1. 矿物资源 …… 187
3.2. 熔炼前锡矿的处理 …… 187
3.2.1. 精选处理 …… 188
3.2.2. 焙烧 …… 188
3.2.3. 浸出处理 …… 188
4. 冶炼 …… 188
4.1. 提取方法 …… 188
4.2. 还原熔炼及富渣处理 …… 189
4.2.1. 还原熔炼原理 …… 189
4.2.2. 反射炉熔炼 …… 190
4.2.3. 电炉熔炼 …… 190
4.2.4. 富渣的熔炼 …… 190
4.2.5. 硬头和烟尘处理 …… 191
4.3. 粗锡的精炼 …… 192
4.3.1. 火法精炼 …… 192
4.3.2. 电解精炼 …… 195
5. 锡合金 …… 196
5.1. 锡合金系及其分类 …… 197
5.2. 锡焊料 …… 198
5.3. 锡基轴承合金 …… 200
5.4. 白镴 …… 200
5.5. 易熔合金 …… 201
5.6. 锡合金的熔炼和铸造 …… 202
5.6.1. 熔炼 …… 202
5.6.2. 中间合金的制备 …… 202
5.6.3. 铸造 …… 202
5.7. 锡和锡合金涂料 …… 203
5.7.1. 马口铁 …… 203
5.7.2. 锡合金涂料 …… 203
5.7.3. 涂层的涂镀方法 …… 203
5.8. 锡在其他工程材料中的应用 …… 204
5.8.1. 锡青铜和锡黄铜 …… 204
5.8.2. 铝-锡合金 …… 204
5.8.3. 其他含锡合金 …… 206
6. 安全与环境保护 …… 206
6.1. 锡工业废气中的污染物及其防治 …… 206
6.2. 锡工业废水中的污染物及其防治措施 …… 207
基本参考文献 …… 207

1. 概 述

锡是一种银白色金属，元素符号Sn，位于元素周期表中第ⅣA族，原子序数50，原子量为118.69（平均值）；锡有10种稳定同位素（原子量从112到124）及20种不稳定同位素（原子量从108至132），其半衰期最长者是^{121}Sn，为76年；最短者^{132}Sn，仅2.2min。

锡的生产和应用历史相当悠久。公元前3000年左右，人类就已掌握了锡的冶炼方法，并用于实际。中国的夏朝（公元前2000多年）开始生产并使用锡（青铜器）。商代晚期生产的锡块和锡戈出土后证明了至迟在公元前12世纪，中国的锡冶金技术已相当成熟了。战国时期的著作《周礼·考工记》和明代的《天工开物·五金篇》都充分说明中国古代锡工业的发达盛况。现今，中国已有10家具有相当规模的炼锡工厂，年产精锡约32kt。中国的锡矿储量占世界总储量的1/4，居世界前列。除了中国之外，主要产锡国家和其储量是：马来西亚（储量约1.02Mt）、印度尼西亚（约620kt）、泰国（约1.14Mt）、俄罗斯（约640kt）、巴西（约100kt）、玻利维亚（约520kt）及尼日利亚（约140kt）。欧洲产锡国主要是英国

(储量约50kt)。欧洲古代产锡地有康沃尔(Cornuall)、波希米亚(Bohemia)、萨克森(Saxony)等。

锡的应用比较广泛，价格较贵，1990～1996年纯锡价格在5.0万元/t左右波动。锡合金的价格因所含元素及数量而定，高者达5.0万元/t以上，价廉者与纯锡相近。

2. 性 质

2.1. 物理性质

锡有3种同素异形体，即α-Sn、β-Sn和γ-Sn；日常所见者为β-Sn，又称白锡。其点阵结构为体心正方(a=0.58315nm，c=0.31815nm)结构；低温下易转变为α-Sn，又称灰锡，为面心立方结构(a=0.64912nm)；升高温度时白锡转变为γ-Sn，又称脆锡，斜方点阵结构。锡的原子结构中外层电子排布方式是$5s^25p^2$，与锗、硅、碳的外层电子结构相同；由于锡能带结构中能隙很小，表现出更强的金属性。锡同多种非金属元素形成化合物，化合价为+2和+4。

白锡的点阵结构是锡同素异形体中最致密者，密度为7.3g/cm³。13.2℃以下(剧冷)转变为灰锡后其密度减小到5.85g/cm³。在161℃以上，白锡转变为脆锡，密度为6.55g/cm³。灰锡为粉状，β-Sn转变为α-Sn称"锡疫"。白锡具有好的塑性，能经受压力加工。锡的塑性变形方式属孪晶变形，孪晶面是{301}。孪晶变形时发出响声，称为"锡鸣"。在232℃(熔点)以上，锡熔化为液体，密度为6.988g/cm³。锡的沸点为2625℃，沸腾前的一个温度区间内，锡的蒸气压非常低，例如，在727℃，1127℃及1527℃的蒸气压分别是9.87×10^{-4}Pa(7.4×10^{-6}mmHg)，5.87Pa(4.4×10^{-2}mmHg)及746.6Pa(5.60mmHg)。

锡的主要物理性质列于表1中。

表1 锡的物理性质

物 理 性 质	数 值
熔化潜热，J/g	19.65
蒸发潜热，J/g	2497
比热容(20℃)，J/(g·℃)	0.222
热导率(20℃)，J/(cm·s·℃)	0.65
线膨胀系数，℃⁻¹	
0℃	19.9×10^{-6}
100℃	23.8×10^{-6}
体积膨胀系数，℃⁻¹	
0℃	59.8×10^{-6}
232～400℃	106×10^{-6}
单晶体(c轴)膨胀系数(0℃)，℃⁻¹	28.4×10^{-6}
动力粘度(232℃)，Pa·s	0.00185
熔化时膨胀率，%	2.3

续表

物 理 性 质	数 值
电阻率，μΩ·cm	
β-Sn(20℃)	12.6
β-Sn(200℃)	23.0
β-Sn(300℃)	46.8
α-Sn(0℃)	300
超导转变温度(Nb_3Sn)，K	3.73
光电作用功，eV	4.64
表面张力(熔点)，N/cm	0.00544
电阻温度系数(0℃)，℃⁻¹	4.4×10^{-3}
磁化率，cm³/g	-0.40×10^{-6}

2.2. 力学性质

纯锡的强度、硬度均低，延展性很好。可制箔、丝材。表2中列出锡的力学性质。

表2 锡的力学性质

力 学 性 质	数 值
拉伸强度 σ_b[0.4mm/(mm·min)]	
N/mm²	
20℃	14.5
100℃	11.0
200℃	4.5
切变强度 σ_s(20℃)，N/mm²	12.3
杨氏模量(20℃)，N/mm²	49900
刚度模数(20℃)，N/mm²	18400
体积弹性模量(20℃)，N/mm²	58200
泊松比	0.357
疲劳应力(10^8转次，15℃)	±2.5
N/mm²	
蠕变(2.3N/mm²，15℃时寿命)，天	170(或2.448×10^6min)
硬度(20℃)(HB)	3.9

2.3. 化学性质

锡的10种稳定同位素是^{112}Sn，^{114}Sn，^{115}Sn，^{116}Sn，^{117}Sn，^{118}Sn，^{119}Sn，^{120}Sn，^{122}Sn和^{124}Sn，通常所指锡的原子量是这10种同位素原子量的加权平均值。10种同位素在天然产出锡中各占有的比例见表3。它们的稳定性极高，半衰期都在10^{16}～10^{17}年以上。除^{124}Sn具有弱放射性外，其余均无放射性。但是人工制成的20种同位素，均有放射性，可作示踪原子。

表3 锡的同位素在天然锡中所占比例

同位素	^{112}Sn	^{114}Sn	^{115}Sn	^{116}Sn	^{117}Sn
含量，%	0.96	0.66	0.35	14.30	7.61
同位素	^{118}Sn	^{119}Sn	^{120}Sn	^{122}Sn	^{124}Sn
含量，%	24.03	8.58	32.85	4.72	5.94

如前所述，锡原子核外电子排布特点是外层 4 个电子排于 s，p 亚层各两个。若失去外层两个电子，与非金属元素化合时显 +2 价。若再失去次外（亚）层的两个电子，则生成 +4 价化合物，+2 价化合物比 +4 价化合物的稳定性小，可作为还原剂。锡与氧、硫、碘、溴、氟以及 OH^-，SO_4^{2-} 等都能形成化合物，常见者有 SnO_2，SnO，$SnCl_4$，$SnCl_2$ 等。

常温下的空气中，锡表面形成比较致密的氧化膜，能阻止锡继续被氧化。当温度升至 150℃以上时，同时形成 SnO_2 及 SnO，使金属表面比较疏松、易剥落。液态锡表面生成黑灰色 SnO，密度为 6.446g/cm³，比 SnO_2 的密度（7.01g/cm³）小，疏松而易脱落，造成金属液面继续氧化。常温下，锡与水、水蒸气和二氧化碳不发生反应，但是升高温度（650℃以上）的情况下，锡同水蒸气或二氧化碳反应，也能生成 SnO_2。

$$Sn+2H_2O \rightleftharpoons SnO_2+2H_2+96.65kJ(23.1kcal)$$

$$Sn+2CO_2 \rightleftharpoons SnO_2+2CO$$

锡与卤族元素作用生成卤化物，如 $SnCl_4$。高温下锡同硫化氢或二氧化硫反应生成硫化物。

锡的标准电极电位为 −0.136V。氢对于锡的超电压是非常大的，因而锡只在热的浓硫酸中才有强烈的化学反应。

$$Sn+4H_2SO_4 \rightleftharpoons Sn(SO_4)_2+2SO_2+4H_2O$$

锡与热盐酸作用生成 $SnCl_2$ 和氯锡酸（H_2SnCl_4 及 $HSnCl_3$）。若是与氯反应，并不断地供给氯气，锡将全部变成 $SnCl_4$。锡溶于浓度低于 45% 的硝酸溶液中，但不溶于浓硝酸。锡能溶于碱，溶解速度极慢，生成物为亚锡酸钠（$NaHSnO_2$），有氧化剂存在的情况下，生成偏锡酸钠（Na_2SnO_3）或正锡酸钠（Na_4SnO_4）和过锡酸钠 [$Na_2Sn(OH)_6$]，它们都溶于水。

2.4. 纯锡中的杂质及其对性质的影响

工业纯锡中常见的杂质元素是锑、铜、铋、锌、铁、铝、镉、铅、砷等。按照这些元素的特点和它们在锡中的作用可分为 3 类。第一类元素是锑、铋和铅。它们的熔点比较低，与锡形成溶解度大的固溶体，对锡不产生有害影响，可作为重要锡合金的合金元素。在纯锡中有减缓或防止“锡疫”产生的作用。表 4 中列出 4 种元素对白锡转变为灰锡的影响。从表中数据可知，铋和锑减缓 β-Sn 转变为 α-Sn 的作用更为显著。含 0.5%Bi 即可防止“锡疫”发生。因而在纯锡中杂质锑铋的允许含量要高一些。第二类杂质是铝和锌。它们能促使“锡疫”发生，在纯锡中被视为有害杂质，含量控制在 0.005% 以下。从另外角度看，它们还有有利的一面。铝和锌都是提高锡抗氧化性的元素。含 0.01%Al 的纯锡在 425℃时，其氧化程度只有纯锡的 1/10。至于加速“锡疫”产生的作用也不是不可克服的，当它们与铅、锑、铋等元素共同存在于锡中时，此作用也会减弱或消失。如果锡中含有较多的铝和锌，则仍易发生“锡疫”。第三类杂质是铁、铜等高熔点金属。它们与锡形成中间金属化合物，在锡中的固溶度极小，因此它们会增大锡的粘度，降低流动性，也影响表面质量。此类元素的含量控制在 0.01%～0.08% 之间。

表 4　4 种杂质对 β-Sn→α-Sn 转变速度的影响（−10℃）

杂质元素及含量	不含杂质	1%Pb	2%Cd	0.1%Bi	0.1%Sb
β-Sn→α-Sn 转变速度，mm/h	0.02	0.00075	0.00095	0.0002	0.0001

溶于锡形成固溶体的杂质均有强化锡的物理性能的作用。所以杂质元素能提高纯锡的强度和硬度，增大电阻率，降低导电、导热性。

3. 矿物资源和精矿

3.1. 矿物资源

地壳中的锡含量约为 0.0006%，应属稀有元素。已经发现的含锡矿物有 20 余种，有工业开采价值的只有两三种，其中最主要的矿物是锡石（SnO_2），其次是黝锡矿（$Cu_2S \cdot FeS \cdot SnS_2$）。

锡矿床包括两大类，一类是脉锡矿，属原生矿床。在活性花岗岩浸入圈的内外层附近可以找到此种矿床，锡石-硫化物矿床和锡石-氧化物矿床属于此类，这是中国锡矿资源中占主要地位的矿床。中国的锡产量的 70% 是用脉锡矿制得。另一类是砂锡矿床，属次生矿床。常出现于脉锡矿床附近的沉积层中。世界上除中国外其他产锡国家中约 70% 的锡是用砂锡矿炼制而成的。

锡矿中除含锡外，伴生有其他金属矿和脉石。因此在锡矿中锡的品位通常很低。中国的脉锡矿含锡约为 0.15%～0.2%，砂锡矿的品位更低，为 0.01%～0.1%。锡矿石经过选矿后得到锡精矿，其品位在 30%～60% 之间。合理利用锡资源，提高矿石处理和冶炼技术的综合效益始终是锡工业部门重视的问题之一。

中国的锡资源比较丰富，云南个旧素有“锡都”之称，为中国主要锡产地之一。其次是广西北部新开采的矿区是另一主要锡产地。在湖南、江西、广东、四川、内蒙古等地也有锡矿可供开采。

从云南、广西、泰国、马来西亚、印尼到澳大利亚组成了著名的锡矿带。玻利维亚、尼日利亚、巴西、扎伊尔以及独联体的某些国家都是世界上可数的产锡国。在这些国家中，马来西亚的产量和储量列居首位。

3.2. 熔炼前锡矿的处理

熔炼前锡矿处理的目的在于除去有害杂质，提高锡

精矿的品位，综合回收其中有价值的金属。炼制前的处理通常采用3种方法，即精选、焙烧和浸出。现今的锡工业生产中大都采用前两者，浸出法已逐渐被淘汰。

3.2.1. 精选处理

用选矿方法除去杂质、提高精矿品位，精选作业所耗费用不高，设备也不复杂，因此在一些冶炼厂常设置精选车间。按照矿物组成成分，可选择精选方法和工艺流程。常用的精选方法有重选、浮选、磁选及静电选矿等。对于一种矿物而言，常采用数种选矿方法组成的工艺，如表5所示。

表5 各种锡矿物采用的精选工艺流程

矿物组成	精选工艺流程
含铁高的石英粗精矿（10%Sn）	磁选-重选
含黑钨矿较高的锡石精矿	磁选分离钨，台浮选-浮选
含白钨的锡精矿	静电选矿或浮选分离方法
锡石-钽铌钨粗精矿	重选-磁选-浮选
锡石-硫化物精矿（黄铁矿和砷黄铁矿）	浮选-台浮选
锡石（含方铅矿、辉铋矿）精矿	浮选-台浮选

3.2.2. 焙 烧

焙烧的目的是去除精矿中的硫、砷、锑等杂质，此三种杂质对锡的冶炼有不利作用。硫易形成SnS挥发物，增加Sn的损耗。砷和锑则在冶炼过程中进入粗锡中增加精炼的难度。因此，用氧化焙烧或氧化还原焙烧的方法去除硫、砷、锑。

硫、砷、锑在锡矿中以黄铁矿 FeS_2、磁黄铁矿 Fe_nS_{n+1}、砷黄铁矿 FeAsS、砷铁矿 $FeAs_2$、辉锑矿 Sb_2S_3、方铅矿 PbS、脆硫铅锑矿 $Pb_2Sb_2S_5$、闪锌矿 ZnS 和黝锡矿 Cu_2FeSnS_4 等形式存在。焙烧时硫化物先分解：

$$FeS_2 \longrightarrow FeS+\frac{1}{2}S_2$$

$$FeAsS \longrightarrow FeS+As$$

600℃时砷的蒸气压达76660Pa，极易挥发，其他硫化物在此温度条件下加速分解。因而去硫、砷的效果非常好。As_2S_3，As_2S_2 和 Sb_2S_5 的沸点分别为717℃，565℃和1080℃，在600～700℃时主要是去硫、砷，而锑则只除去一部分。焙烧时的氧化反应：

$$2FeS_2+5\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3+4SO_2$$

$$2FeS+3\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3+2SO_2$$

$$4FeAsS+10O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3+As_4O_6+4SO_2$$

$$4FeAs_2+9O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3+2As_4O_6$$

$$2Sb_2S_3+9O_2 \longrightarrow 2Sb_2O_3+6SO_2$$

反应生成的 As_4O_6，Sb_2O_3 具有强烈的挥发性，利于As，Sb的去除。如果在焙烧时生成不挥发的氧化物（高价的），则会妨碍硫、砷、锑的去除。提高焙烧温度，加入煤粉造成弱氧化气氛，可避免或减少上述现象。

对含硫高，含砷锑低的锡精矿，宜采用氧化焙烧法。而含砷、锑高的精矿则应采用氧化还原焙烧。其焙烧温度不超过900℃。还有些锡精矿是采用还原焙烧和氯化焙烧方法处理的。还原焙烧目的是使高价氧化铁改变成磁性氧化铁或氧化亚铁，利于磁选。此法应严格控制气氛，不致于使 SnO_2 还原成SnO或锡。氯化焙烧是加入NaCl或其他氯化剂形成铅、铋的氯化物易于挥发去除之。

焙烧炉有多种，如沸腾焙烧炉就是其中之一，床面积1.22m²，风帽风眼总面积约为炉底面积的0.9%，焙烧温度800～850℃。沸腾层高度750mm，线速5m/s。炉顶负压0～20Pa，床能力为15～18t/(m²·d)。锡的直收率在96%～99%之间。当配煤率为5.5%～6%时，脱硫率为84%～95.28%，脱砷、锑率分别为78%～85.45%和49.7%～57.12%。烟尘率7.8%。然后用蒸馏炉处理烟尘，回收白砷（As_2O_3）送回炼锡流程中处理。

国际上用多膛焙烧炉者为多（如玻利维亚用九层多膛炉）。也有采用回转窑进行锡精矿焙烧者（如马来西亚东方熔炼公司及日本生野厂等），都可经氧化焙烧去除S，As和Sb。如含钨矿，继续用碳酸钠焙烧去 WO_3。

3.2.3. 浸出处理

利用高温下盐酸不与锡石作用而能溶解许多杂质元素的特点来去除精矿中的某些杂质，其主要反应式如下：

$$Fe_2O_3+6HCl \longrightarrow 2FeCl_3+3H_2O$$

$$Fe_3O_4+8HCl \longrightarrow 2FeCl_3+FeCl_2+4H_2O$$

$$FeO+2HCl \longrightarrow FeCl_2+H_2O$$

如果先经焙烧使铁转变为+2价，则加快浸出速度且反应完全，耗酸亦较少。

铅和银在热的浓盐酸中以络合物形式溶解，其溶解度与温度和酸浓度有关，浓的盐酸升高温度可加大溶解度。锑、砷亦可被溶解。上述元素浸出时形成氯化物如 $PbCl_2$，$BiCl_3$，AgCl，$SbCl_3$，$SbCl_5$，$FeCl_2$，$CuCl_2$，(Fe，Mn)Cl_2 及 $CaCl_2$ 等。

浸出作业是一种较为昂贵的工艺过程，因此只有当矿物的杂质经焙烧难以去除时才用。

4. 冶 炼

4.1. 提取方法

锡的生产历史悠久，古代生产锡主要是用还原法，沿用至今，在技术上已发展到相当高的水平。

全世界年产150～180kt精锡中，有85%是用反射炉还原熔炼工艺产出的。另15%是用电炉、短窑、鼓风炉

和卡尔多转炉冶炼的。因此，火法冶炼流程是锡冶炼普遍采用的工艺。其完整的流程包括：炼前处理、还原熔炼、炉渣熔炼和粗锡精炼 4 个过程。还原熔炼也称一次熔炼，使锡的氧化物还原成比较纯净的粗锡，同时将铁的氧化物还原为 FeO 与脉石成分造渣。还原气氛不宜太强，温度不宜过高，可避免金属铁的生成。但锡的氧化物还原不充分，获高锡富渣，需进一步处理，称为二次熔炼（炼渣）。即在强的还原气氛条件下，加入氧化钙再进行熔炼。炼后得弃渣及硬头（铁锡合金）。后者返回一次熔炼中处理回收锡。也有用烟化挥发处理富渣和硬头，取代二次熔炼，可使金属回收率增高。

4.2. 还原熔炼及富渣处理

4.2.1. 还原熔炼原理

鉴于固体之间界面反应速度缓慢，还原熔炼虽用固体炭，但实际上是依赖反应生成的一氧化碳作为还原剂。

$$C+CO_2 \rightleftharpoons 2CO$$

$$SnO_2+2CO \rightleftharpoons Sn+2CO_2 \quad \Delta G=1310-1.19T$$

图 1 为锡和铁还原及炭气化反应的平衡曲线图。炭的气化反应为吸热反应，而氧化锡的还原反应为放热反应，两曲线交于 A 点（平衡存在的条件），该点温度约为 600℃，A 点即是 SnO_2 被还原的开始温度，低于此温度反应生成的 CO 浓度低于还原 SnO_2 所需的浓度，锡会被 CO_2 氧化，不可能出现 SnO_2 被 CO 还原的反应。只有当温度和 CO 浓度均高于还原 SnO_2 所需的值时，才出现 SnO_2 被还原。图 1 中 Ⅰ 区为金属锡能稳定存在的区域，Ⅱ 为锡被氧化为 SnO_2 的区域。铁的还原反应亦可按图 1 分析，只是锡和铁的分离难度相当大。这是由于 FeO 与 SnO_2 的标准生成自由焓非常接近之故。

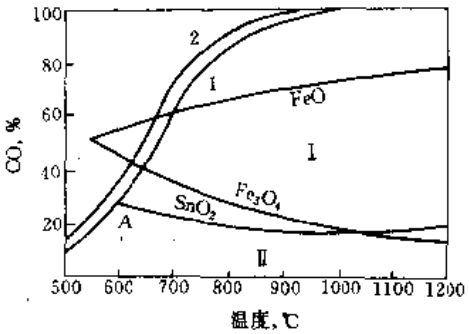


图 1　锡和铁还原及炭气化反应的平衡曲线图
（曲线 1，2 为反应 $C+CO_2 \longrightarrow 2CO$ 的平衡线，
其中曲线 1　$p_{CO+CO_2}=101325Pa$，
曲线 2　$p_{CO+CO_2}=50662.5Pa$）

锡和铁的还原顺序均系自高价到低价，即 $SnO_2 \rightarrow SnO \rightarrow Sn$，和 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$。图 2 给出了 SnO_2 和 SnO 的还原平衡曲线。SnO 是易挥发物质，从 SnO_2 还原成锡，必然要经过生成 SnO 阶段，SnO 的挥发是不可避免的。熔炼温度愈高，挥发损失也越大，因而熔炼温度也受到限制。

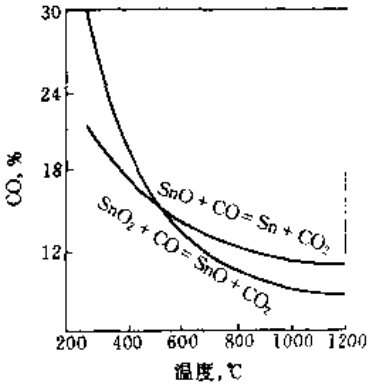


图 2　SnO_2 和 SnO 的还原平衡曲线

还原反应速度与锡精矿粒度、炉温及还原剂的数量均有直接关系。

锡矿石中伴生着多种金属氧化物，其中 Cu，Pb，Bi，As，Sb，Ag 的氧化物在还原条件下优先被还原进入精锡中或烟尘中。SiO_2，CaO，MgO，Al_2O_3，ZnO 及难熔金属 W，Nb，Ta 等氧化物则不易被还原，进入炉渣中。ZnO 易挥发，也会有一部分进入烟尘中。FeO 与上述诸多氧化物不同。FeO 与 SnO_2 的标准生成自由焓非常接近，它们共存的情况下，在还原条件下表现的行为与单独存在时不相同，按还原反应平衡时的表示式：

$$FeO+CO \rightleftharpoons Fe+CO_2$$

$$K_{Fe}=\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\cdot\frac{a_{Fe}}{a_{FeO}}, \quad 即 \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}=K_{Fe}\frac{a_{FeO}}{a_{Fe}}$$

$$SnO_2+CO \rightleftharpoons Sn+CO_2$$

$$K_{Sn}=\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\cdot\frac{a_{Sn}}{a_{SnO}}, \quad 即 \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}=K_{Sn}\frac{a_{SnO}}{a_{Sn}}$$

综合上两式，可得：

$$a_{SnO}=\frac{K_{Fe}}{K_{Sn}}\cdot\frac{a_{Sn}}{a_{Fe}}\cdot a_{FeO}$$

SnO 的活度与 FeO 的活度成正比关系，亦即渣中两种氧化物的含量成正比。换言之，造渣去除 FeO 的量多，带出的 SnO 也多。图 3 为粗锡含 Fe 与渣中含 SnO 及 FeO 的关系。

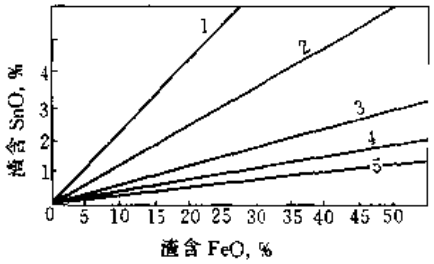


图 3　粗锡含铁与渣中含 SnO 和 FeO 的关系（1200℃）
1—粗锡中含铁 0.62%；2—含铁 1.24%；3—含铁 2.19%；
4—含铁 5.18%；5—含铁 20%或 47%

根据平衡常数与温度的关系，升高温度 K_{Fe}/K_{Sn} 值急剧减小，渣中含 Sn 也可降低。

由于 SnO 和 FeO 共存时还原条件相互制约的关系，还原 Sn 时常伴随 Fe 被还原。固态 Sn 几乎不溶解铁。但在熔点以上，尤其在 781℃以上的液态 Sn 中，能熔解一定数量的铁，还原条件下 1000℃以上还原出的 Sn 和 Fe 形成液态合金。当温度低时，铁以金属化合物 Fe_3Sn_2，FeSn 优先结晶而出，将析出的块状物（夹带 Sn）分离之，称为硬头，作二次熔炼处理。

4.2.2. 反射炉熔炼

图 4 是一种燃烧粉煤的炼锡反射炉结构图。炉长约为 4～12m，宽 2～4m，长宽比(2～4)：1，床面积 10～50m²。反射炉可用气体、液体或固体燃料，要求含硫及灰分应少，炉温约为 1200～1350℃。用固体或气体燃料时，通入炉内的空气应预热。以保证炉内气氛和降低燃料燃烧的空气过剩量。反射炉熔炼为周期作业，包括配料、混料、加料、翻料、放锡、放渣、控温等过程。

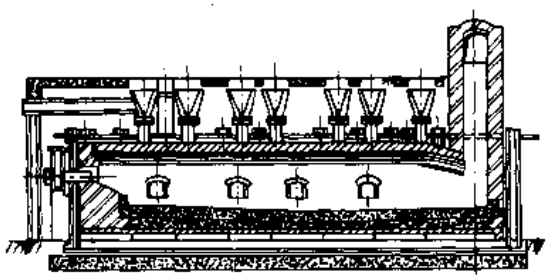


图 4 燃烧粉煤的炼锡反射炉

配料是将进厂的原料矿合理配比，再按冶金过程的物料平衡进行计算，确定还原剂和熔剂的用量。实际中，还原剂用量约为理论计算值的 110%～120%。熔剂用量以保证熔炼过程能完善的前提下，造渣量以少为准则。将各种物料称重之后，应混在一起，并使之均匀。混料可在圆筒、鼠笼或其他混料机中进行。物料粒度应在 5mm 以下，为防止粉尘飞扬，要在物料中加 5%的水分，但不应使物料结块。混好的物料运输到反射炉的加料仓，加料时顺炉膛侧墙进入形成两排料堆，这样受热面积大、熔化速度快。加料时应降低炉尾抽风，暂停烧火。加料后的炉温会降至 800～900℃，应立即烧火升温。待料堆熔化⅓～½时，进行翻料，加速炉料的熔化。提高炉温，燃料燃烧产生 CO 并与炉料反应。由于 SnO_2 呈酸性，SnO 呈碱性，无论选酸性或碱性造渣，都会有锡氧化物造渣出现，因此富渣重新处理是必要的。

熔炼过程接近完成的标志是熔池渐趋平静，气泡冒出的程度逐渐减弱，此时即可准备放锡、放渣。可采用一次放锡放渣，也可采用多次放锡一次放渣。锡流入贮锡锅，降温至 800～900℃，除去部分硬头，再降至 400～450℃，捞乙锡（夹带较多的锡的化合物结晶块），锅内甲锡含铁低于 1%，用锡泵送往精炼工段。熔渣送烟化炉处理。

反射炉的床能力为 0.7～1.8t/（m²·d），直收率在 80%～90%之间。烟尘带走锡为 6%～12%，用煤的消耗量为炉料的 40%～60%，用油的耗量为 20%～23%，当热风温度为 900～1000℃时，只有 10%耗量。反射炉的热利用率只有 20%。

由于高温下锡的渗透性大，炉渣的腐蚀性强，所以对炼锡反射炉结构和筑炉材料有特殊要求。炉基用大石块和混凝土（各厚 300～400mm）筑成，炉底和炉墙砌筑在铁壳之中，并用钢架将砖墙悬空，以保证炉底自然通风，防止漏锡。炉底用镁砖或铬镁砖砌成（或用镁砂捣固烧结），用 85% MgO 加氧化铁屑以 58∶42 配合，另加 8%水玻璃，拌匀捣紧，厚约 300～500mm。构筑炉底之前先用白胶泥和粘土粉（1∶2）外加 10%食盐水配成填料，筑 200～300mm。

炉墙用粘土砖或高铝砖砌 580mm 厚，内层渣线以下用镁砖或铬镁砖砌 360mm 厚，墙上留工作门，放锡口与放渣口放置于靠近炉尾的侧墙。炉顶用粘土砖或硅砖构筑，可为拱形也可为悬吊式平直顶，加料口的位置应便于操作和有利于熔炼，用生铁铸成的套管与料仓连接。烟道是出烟气的通道，置炉尾部，并与收尘系统相接。

4.2.3. 电炉熔炼

锡的电炉熔炼是 20 世纪 30 年代才开始的，电极插入炉内渣层中，由电极产生电弧放电加热，同时渣层的大电阻发热也加热，电极插入渣较浅时，以电弧为主，较深时渣层电阻发热的成分较大。熔炼过程中电流密度不均匀，电极之间渣温较高，电极附近的渣液温度更高，熔渣的对流激烈，冲刷固体物料使之熔化。熔渣表面覆盖 10～20mm 还原剂，过厚会造成表层电流短路、熔池温度上热下冷的弊病。

电炉熔炼更适宜于处理含铁低的锡精矿。采用多次进料、多次出锡、一次出渣的操作程序。

炉料的含水量应限制在 2%以下，以防止熔炼时发生冲爆现象。电极插入深度约为渣厚的⅓～½。放出渣温度为 1450～1500℃，炉膛内温度 900～1300℃，烟气温度 900～1100℃。电炉处理能力为 2.5～3.0t/（m²·d），直收率和总收率分别为 91%～97%和 97%～99%，渣中含锡 0.3%～0.6%，烟尘率 3%～4%。电耗 850～1100 kW·h/t 矿，电极消耗 14kg/t 矿，还原用煤耗 10%～14%。

4.2.4. 富渣的熔炼

富渣含有部分锡，炼渣的目的是回收这部分锡。炼渣方法有加石灰石再熔炼法、加硅铁再熔炼法和烟化炉硫

化挥发法等。

加石灰石(石灰)对富渣再熔炼的实质是增强还原性气氛，提高渣中 SnO 的活度，使之易于还原，反应式如下：

$$SnO \cdot SiO_2 + CaO = CaO \cdot SiO_2 + SnO$$

CaO 不仅能置换 SnO，也能置换 FeO。当 CaO 加入量多时，锡和铁有可能全部被还原。炉渣的熔化温度高，适于用电炉熔渣。也有用反射炉和鼓风炉再熔炼富渣的。

硅可作为富渣中 SnO 的还原剂；由于硅的消耗量大，价格昂贵，只限于处理铁锡合金。在液态下硅铁合金与锡不混溶，形成两种成分，液体金属分层存在，下层以锡为主，上层是以硅铁为主。加硅铁（硅）再熔炼时，亦可加大量的石灰石，可获得熔点高的 SiO_2-CaO-Al_2O_3 炉渣。用电炉熔炼富渣时炉料配比为：58%～64%粗锡，5%～15%弃渣和贫锡硅铁，12%～20%烟尘。床能率 4～4.2t/（m^2 · d），石灰耗 120kg/t，电极 9～10kg/t，电能 1100kW · h/t，渣含锡低于 0.1%～0.3%。

硫化亚锡在高温下的蒸气压力极大，易挥发。将粉煤硫化剂和空气混合物吹入烟化炉内的熔渣中，并搅拌，即生成硫化亚锡和氧化亚锡挥发而出。硫化亚锡在气流中被氧化，最后都以 SnO 烟尘被收集。送回一次熔炼中处理。烟化作业的前期，因 SnO 浓度高，其作用显著，但到后期 SnO 浓度渐低的情况下，作用效果就变差了。提高温度可使 SnS 的蒸气压力显著增大，SnS 尚能剧烈挥发。常用的硫化剂是黄铁矿，在高温下分解为 FeS 和 S_2，与锡反应。

$$Sn + FeS = Fe + SnS$$
$$SnO + FeS = FeO + SnS$$
$$3SnO_2 + 4FeS = 4FeO + 3SnS + SO_2$$
$$2Sn + S_2 = 2SnS$$
$$2SnO + \tfrac{3}{2}S_2 = 2SnS + SO_2$$
$$SnO_2 + S_2 = SnS + SO_2$$

以 FeS 为硫化剂，只在高温下才能使 SnO 硫化，而 Sn 和 SnO_2 几乎不能被硫化。当用 S_2 为硫化剂时，在熔炼温度条件下，Sn 和 SnO 均可硫化，对 SnO_2 则不起作用。由于 SnO_2 不易硫化，通常保持还原气氛可使 SnO_2 转变为 SnO 和 Sn。按照计算，炉内还原气氛在 $CO/CO_2 = 1/4$ 值以上即能达到 SnO_2 转变为 SnO 和 Sn 的目的，另一方面也应限制 FeO 的还原，只有在满足 $CO/CO_2 = 2.65 \sim 3.66$ 的条件下，FeO 才不会被还原成铁。

用黄铁矿作为硫化剂，其加入量应受到控制。过量的 FeS 能与 SnS 形成锡冰铜。锡冰铜能溶解部分锡，对 SnS 和锡的挥发都不利。生产实践中应避免锡冰铜的生成。

硫化挥发过程中，铅、镉、铟、锗、砷、锑等元素也随之挥发了，其他元素则留在弃渣中。

烟化炉亦属周期作业，一个周期 120～160min。周期中两个阶段的空气消耗系数 a 分别是：$a = 1.0 \sim 1.1$，还原期 $a = 0.6 \sim 0.9$。烟化炉处理能力为 20～30t/（m^2 · d），弃渣含锡为 0.07%～0.1%。金属挥发率：98%～99% Sn，>95% Pb，60%～65% Zn，>95% Cd，65%～82% As，86%～88% In，80%～90% Ge。得到的烟尘含 45%～52% Sn，1%～3% Fe，8%～10% SiO_2，1% CaO。

4.2.5. 硬头和烟尘处理

前已述及，锡精矿冶炼时形成以锡铁化合物为主的混合物料称硬头，砷可促使硬头的形成，砷含量大，产出的硬头也多。硬头成分见表 6。

从表 6 中可知，每个炼锡厂产出的硬头成分都不相同，一个共同的特点是锡和铁含量均高，有锡高于铁者，也有铁高于锡者。处理硬头的主要目的是回收其中的锡。处理硬头的方法有多种，常用以下几种方法。

（1）烟化炉吹炼法　硬头随同富渣进入烟化炉吹炼，铁被氧化成 FeO 进入渣中，锡形成 SnO 和 SnS 挥发。高砷硬头不宜用烟化炉吹炼。

（2）硬头焙烧后随同锡精矿熔炼　将硬头熔化经水中剧冷后焙烧，铁被氧化，Sn 亦被氧化（SnO 及 SnO_2），配入炉料中还原熔炼，锡进入粗锡。FeO 与 SiO_2 造渣。

（3）熔析法　利用 Fe-Sn 相图中富铁区（溶解有 Sn）熔点高，且溶解度随温度升高而减小的特点，将硬头置于斜底式反射炉中，升温过程中熔化液体含 Sn 高，通过炉底流出。而余下的固溶体含锡逐渐降低。用此法分离铁-锡合金和回收锡是不可能彻底的，只能作为烟化处理的补充。

（4）硅铁法　在 Si-Fe-Sn 三元系中，硅与锡不形成化合物，锡中能溶解较多的硅，铁与硅形成 FeSi（熔点 1410℃）及以 $FeSi_2$ 为基的固溶体（熔点 1220℃），铁与

表 6　硬头的成分，%

生产地序号	Sn	Fe	As	Sb	S	Cu	Pb
1	35～37	36.52	11.6	0.013	2.64	0.25	6.06
2	45.21	21.63	8.61	0.48		0.176	0.05
3	78.39	18.94	0.51	0.38	0.001	0.09	0.17
4	65.0	16.5	6.5	0.07		0.15	0.25
5	21.5～23	39～52	12.8～21	0.03～0.38	0.8～2.1	0.58～2.58	
6	30.59	61.5	1.45				

硅的原子间结合力比较强，将 Si-Fe-Sn 三元合金加热到1400℃以上，液态合金分层，其中一层几乎是纯锡，而另一层则是含 Sn 很少的硅铁合金。

反射炉还原熔炼的烟尘占炉料重量7%～10%，其组成为 Sn，Pb，Zn 及少量 Cd，Ge，Ga，In，As 等。先在反射炉中熔炼，使锡分离出并产出二次烟尘（含 Zn，Cd，In，Ga，Ge 等），再用氯化富集，然后用湿法处理。用硫酸浸出，所得渣再经熔炼回收锡和铅，浸出液可生产七水硫酸锌。若含 In，Cd，Ge，在硫酸锌结晶析出后，母液中加单宁酸沉淀锗，再用锌粉置换铟、镉，用蒸馏法分离镉。铟渣经盐酸溶解，二乙基己基磷酸萃取，可得粗铟。

4.3. 粗锡的精炼

锡精矿经过还原熔炼之后获得粗锡。其成分随生产厂家和熔炼方法而定。表7中列出了几家工厂生产粗锡的成分，从表中数据可知电炉熔炼产出的粗锡含杂质量比反射炉产出者要低一些。表中反射炉熔炼，国外几家工厂所产粗锡含杂质较少，中国产粗锡中均含有较多的铁和铅；因为冶金过程尚未终结，不能认为此种差别就表示中国的铁和铅冶金水平不及国外。

粗锡精炼有火法精炼和电解精炼两种方法。火法精炼可用两种途径来分离锡和杂质。其一是利用杂质元素及其化合物与锡的熔点的差别，在熔化或凝固过程中将锡和杂质分离。其二是在锡液中加入反应剂，与杂质作用形成浮渣以除之。电解精炼是利用锡能溶于某些溶剂（酸、碱）中，在直流电作用下，阳极粗锡被溶解，阴极上沉淀析出纯锡，杂质元素留在阳极泥或电解液中。

4.3.1 火法精炼

火法精炼的流程见图5。火法精炼过程中的每道工序只能除去一两种杂质。因此作业工序多、流程长，金属的直收率也低，出渣量大。但是这种流程对于回收多种杂质金属是有可取之处的，另一方面火法精炼的生产率高，生产装备易得而价廉，生产场地占地面积小，故而目前仍然是普遍应用的生产方法。

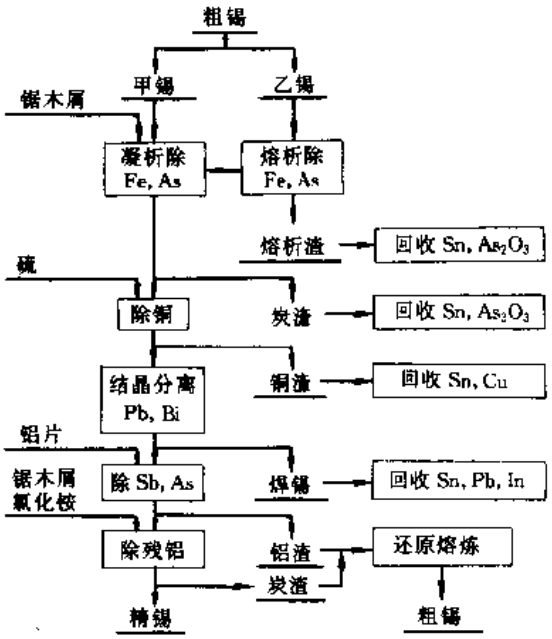


图5 锡的火法精炼流程图

（1）熔析和凝析除铁砷 固态锡溶解铁的数量极少，熔点附近约含 Fe0.001%，液态下能溶解较多的铁。固态下含铁高的 Sn-Fe 合金以 FeSn，Fe_3Sn_2 及 α-Fe(Sn) 的形式存在，它们的熔点均比锡熔点要高得多（均在740℃以上）。砷以 Sn_3As_2（熔点596℃），Fe_2As（熔点919℃），FeAs（熔点1030℃）形式存在。可利用熔析法或凝析法将锡同铁和砷分离开。

熔析法是将粗锡加热到锡的熔点至化合物的熔点之间，锡熔化后流出（倾斜底式反射炉或电炉中熔炼），当温度略高于232℃时，熔化得锡的纯度很高，随着温度升高，由于锡溶解铁的能力增大，而熔化后所得之锡含铁量也有所增加，500℃时约为0.082%Fe，760℃时约为1.3%Fe，含铁高的锡必须回炉重新熔析。当铁和砷同时存在的情况下，熔析温度可升至800～900℃，以便降低熔析渣中的含锡量。熔析法适用于处理熔点高流动性差的乙锡。

表7 粗锡的成分

生产地、熔炼方法和品级	元素含量，%						
	Sn	Fe	As	Sb	Cu	Pb	Bi
中国反射炉甲锡	92.44	1.24	0.84	0.31	0.17	2.2	0.02
中国反射炉甲锡	75～80	0.03～0.045	0.4～0.8	0.04～0.06	0.2～0.4	15～23	
中国反射炉乙锡	72～75	7～8	3.5～5.0	0.05～0.07	0.3～0.5	12～15	
中国电炉甲锡	98～99.12	0.03～0.12	0.15～0.25	0.01～0.02	0.07～1.18	0.33～1.20	0.17～0.39
中国电炉乙锡	88～92	3.25～7.60	0.70～2.70	0.02～0.10	0.05～0.60	0.8～2.3	0.18～0.70
玻利维亚文托反射炉	98.88	2.0	0.15	0.14	0.22	0.44	0.11
美国得克萨斯反射炉	93.32	0.24	0.91	3.07	0.52	1.94	0.15
前苏联新西伯利亚反射炉	97.0	0.35	0.17	0.2	0.35	0.75	0.06

凝析法则是利用液态粗锡降温过程中高熔点化合物先结晶析出的特点来分离锡与铁和砷，此法适宜于处理含铁较低的粗锡（甲锡）。随着液态金属的降温，铁和砷的化合物不断结晶析出，由于结晶体粒度小，难以从液体中分离。可用插木、吹风、加煤粉或锯木屑等措施，再用离心法分离。凝析生产方法获得的精锡能符合中国国标中任一品号的杂质含量。凝析法除铁砷的直收率为 94%～96%，产出炭渣率为 3%～4%，炭渣成分：60%～70%Sn，1%～3%Fe，0.2%～0.4%Cu，5%～8%Pb，4%～10%As，炭渣返回再熔炼，含砷高的炭渣熔炼前应脱砷。

粗锡中的硫以 SnS-FeS 形式的锡铁粒子出现，其熔点在 945℃以上，降温过程中，因其密度小而易进入乙锡中，在熔析时未发生反应，残留在熔析渣中，故而熔析期流出的锡液含极少的硫，不必再用别的方法脱硫。用熔析法单独除砷，熔析温度不宜过高（550℃以下）。熔析法和凝析法是除铁、砷及脱硫的有效方法，但不能除去粗锡中的铜和其他杂质。

（2）加硫除铜　硫与铜的亲和力比较大，形成 Cu_2S 的熔点高（1135℃），密度小，又不溶于锡，能浮在锡液面随渣除去。粗锡中加硫形成 Cu_2S 是经过多种反应的结果，其反应式：

$$2Sn+S_2 \rightleftharpoons 2SnS$$

$$2Cu+\frac{1}{2}S_2 \rightleftharpoons Cu_2S$$

$$2Cu+SnS \rightleftharpoons Cu_2S+Sn$$

反应生成的 Sn 为金属锡，Cu_2S 按上述造渣去除。

加硫除铜伴随除铁，其依据是，当温度低于 500℃，硫与铁的亲和力大于同铜的亲和力，除铁反应优先出现。在此温度下，超过极限溶解度（0.007%Fe）时过量铁形成硫化铁结晶析出，加硫除铜在凝析除铁后进行，但是，当含铜高于 0.5%时，应先加硫除铜再用凝析除铁、砷。加硫除铜的效果极佳，可达到精锡各个品级的含硫要求。除铜后锡的直收率 97%～99%，除铜效率大于 96%，铜渣率 2%～5%，耗时 1～2h。每吨粗锡耗硫 0.2～0.4kg。铜渣成分：55%～65%Sn，10%～22%Cu，0.5%～2%Fe，1%～2% As，3%～6% S。铜渣可用磨细筛分、浮选等法处理后再熔炼。

（3）结晶分离铅铋　Sn-Pb，Sn-Bi，Pb-Bi 二元相图均属共晶型相图，如图 6、图 7 及图 8 所示。按照 Sn-Pb，

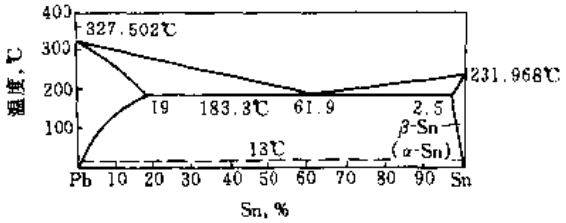


图 6　Sn-Pb 系相图

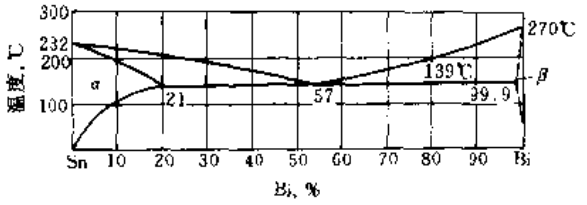


图 7　Sn-Bi 系相图

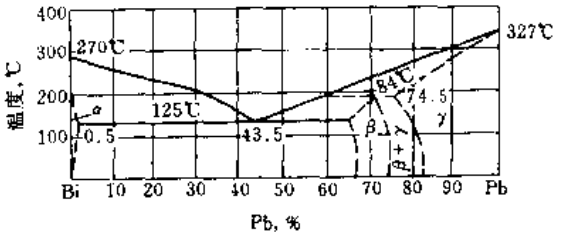


图 8　Pb-Bi 系相图

Sn-Bi 合金富 Sn 区，当温度降至液相以下时，结晶出锡固溶体，其成分按固相线改变，即先结晶的 Sn 固溶体含 Pb 或 Bi 量很低，后结晶的含溶质量多，至共晶温度时，残留液为共晶成分。结晶后的固态锡再加热时，含 Pb（或 Bi）高的先熔化，可控制到使含 Pb 高的熔化而含 Pb（Bi）很低的即是精锡，然后将熔体再冷却使之结晶出纯度高的锡。如此反复多次，即可获得精锡（含 0.03%～0.05% Pb 或 0.001%～0.002%Bi）。

当含铋比较高时，用结晶法从二元 Sn-Bi 合金中分离铋是困难的，需加入比铋多 6～10 倍的精铅才能有效地去除铋。由图 8 可知 Bi 在 Pb 中的溶解度相当大，表明此种固溶体易形成，形成后稳定性也较高。因此在三元系中 Bi 极易被铅夹带进入焊锡中。用结晶法除铅铋的同时，也可除去锡中的铟和银。因为 Sn-In 及 Sn-Ag 都有低熔共晶（分别为 117℃和 221℃），在 232℃结晶，可除至极低限含量。

结晶分离机的构造示意图如图 9 所示。

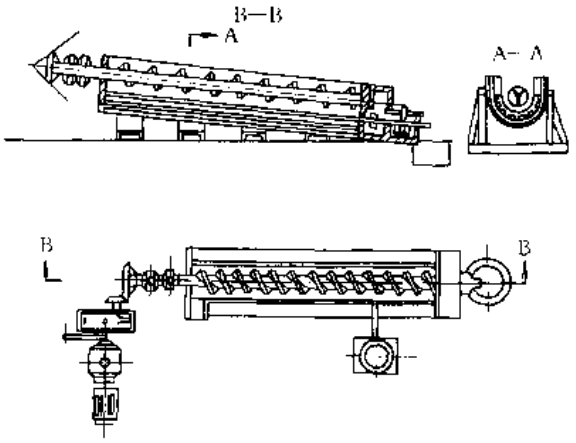


图 9　结晶分离机结构示意图

由钢板制成的双层U形槽，槽内装钢管螺旋杆、焊有间隔的螺旋叶片，槽体倾斜放置（5°～7°）头高尾低，槽头有排锡口，槽尾有共晶液流出口，螺杆旋转时将结晶体向槽头方向传送。液（熔）体向槽尾流动，槽头出精锡，槽尾放共晶锡铅合金。槽尾温度控制在183℃以下，槽头温度控制在232℃以上。产出的精锡含0.05%Pb，而焊锡含Pb大于30%。每台结晶分离机生产能力约为27t/d，电耗38.1kW·h/t。锡和铅的直收率分别为96.9%和97%。处理前粗锡含5%～20% Pb和0.03%～0.1% Bi，处理后精锡含0.02%～0.04% Pb和0.001%～0.002% Bi。

共晶Sn-Pb合金中含有铋、铟和银等元素，用电解法分离锡和铅并回收铋、铟及银。电解液由$SnCl_2$-HCl组成，加HCl可防止$SnCl_2$水解，提高电解液的导电性，并使阳极中的铅生成$PbCl_2$沉淀物。电解时多种杂质元素均呈离子态进入电解液。铅的少部分被溶解，大部分形成$PbCl_2$进入阳极泥，锑、铋离子水解成难溶的SbOCl和BiOCl，亦进入阳极泥，铜和砷可能在阴极上析出。

（4）氯化法除铅　共晶Sn-Pb合金经电解后含铅量仍超过国家标准，可用氯化法除去超标的铅含量。国际上也有氯化法精炼粗锡的。粗锡中加氯化亚锡时有以下反应：

$$Pb+SnCl_2 \rightleftharpoons PbCl_2+Sn$$
$$\Delta G=-1450+2T$$

上式为可逆反应，500℃为可逆反应的温度线，加入过量的液态$SnCl_2$有利于除铅反应。$SnCl_2$的价格高，且耗时间长，只限于含铅较低时的粗锡的精炼。实践中常用$SnCl_2\cdot 2H_2O$在精炼锅中于240～245℃温度下脱水。氯化亚锡分批加入，搅拌并捞渣，再加热到250～260℃，加入苏打或煤粉5～6kg，去除锡锅中残留的氯化物。

（5）加铝除锑砷　生产高品号精锡时要加铝除锑，附带也将砷除去。Al-Sb和Al-As共同特点是生成中间化合物，AlSb的熔点1050℃，AlAs熔点高于1600℃、它们的密度比锡小，在锡锅中结晶浮于面上，同渣一道除去。

加铝量计算时得理论值Sb：Al≈1：0.22，As：Al≈1：0.36，实践中除去1kg砷加铝0.36kg，除去1kg锑加铝1kg，锑和砷同时除去需加铝的比例大约是(As+Sb)：Al=(1.0～1.5)：1。

固态下锡在铝中的溶解度极小，但铝在锡中有略大的溶解度，二者不形成化合物，这些特点对于除去锡液中锑和砷是有利的。铝与铁、铜能生成高熔点化合物，如果粗锡中有铁和铜，会降低去锑砷效果或增大铝的消耗量，因此，在除锑、砷之前应先除去铁和铜。

加铝除Sb，As时，熔渣中常夹带部分锡珠。加入氯化铵可使浮渣更疏松（成粉状），并可破坏锡珠表面膜，而使之汇流入锡液中。

加铝除锑后，还应除去残铝，通常采用在300℃以上加锯木屑点燃，强烈搅拌使之氧化造渣除去。另一种方法是在300～310℃加氯化铵并搅拌，发生反应：

$$4Al+12NH_4Cl+3O_2 \rightleftharpoons 4AlCl_3+6H_2O+12NH_3$$

每吨锡消耗氯化铵1.8～2.5kg，另加0.5～0.8kg煤粉和0.15～0.2kg苏打，浓缩渣便于捞出。如此反复多次含铝量可降至0.002%。捞出的渣仍含有锡，其组成为70%～80% Sn，3%～4.5% As，2%～4% Sb，5%～8% Al，此渣遇水、水蒸气或潮湿空气生成剧毒AsH_3气体，反应式为：

$$AlAs+3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3+AsH_3$$

AsH_3无色无臭无味，不易被发觉，危害很大。故应严防此类现象出现。工作场地应经常检查AsH_3浓度，防止中毒。铝渣应随时氧化处理。

（6）加碱金属除铋　国际上粗锡除铋用此法。钙、镁与铋生成高熔点低密度化合物，形成浮渣除之。化合物的熔点如表8所示。

表8　加钙镁形成的化合物及其熔点

化合物	Mg_2Sn	Bi_2Mg_3	Bi_2Ca_3	Ca_2Sn	CaSn	$CaSn_3$	BiCa
熔点，℃	780	823	928	1122	987	527	507(分解)

同时加入钙和镁，生成三元化合物（$CaMg_2Bi_2$），在锡中的溶解度很小，稳定性小，除铋的效果更好，加镁钙也能除砷锑。但除砷锑应在加钙镁之前进行，否则也会使铋渣遇水生成剧毒的AsH_3。

加钙镁可将锡中铋含量降至0.05%以下。锡中残留的钙镁在280～300℃加氯化铵除之，反应式为：

$$2NH_4Cl+Ca \rightleftharpoons CaCl_2+2NH_3+H_2$$
$$2NH_4Cl+Mg \rightleftharpoons MgCl_2+2NH_3+H_2$$

加镁钠也可除去锡中的铋。

（7）真空蒸馏　利用粗锡中各元素挥发的难易，将粗锡置于真空容器（炉）内，加热至锡的沸点以下，即可将易挥发的杂质除去。除铁和铜之外，其余杂质均可在真空蒸馏时除去，几种元素的蒸气压曲线见图10。在真空状态下，即使温度较低也是可使铅、铋、锑、砷挥发，杂质与锡的分离系数（p_{imp}/p_{Sn}）同温度的关系示于图11

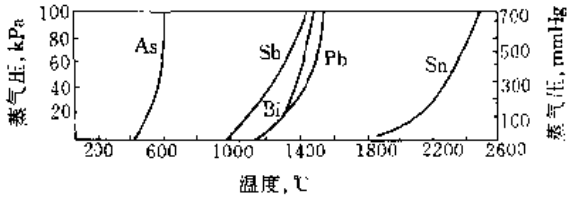


图10　锡中有关元素的蒸气压曲线

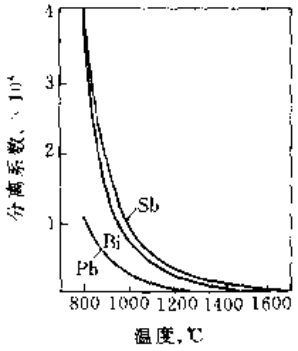


图 11　锡和杂质的分离系数与温度的关系

中。比较低的温度下，分离系数大，当高于1200℃时，分离系数减小到很小的值。可根据该曲线选择温度范围。

真空蒸馏除铅、铋是非常有效的，焊锡脱铅可采用真空蒸馏法。用此除粗锡中的砷和锑效果要差一些。因为它们易形成化合物。

4.3.2.　电解精炼

锡的电解精炼存在着许多未能克服的问题。如尚未找到理想的电解液、锡阳极必须经火法熔炼除铁、阳极处理工艺复杂等。因此锡电解精炼在工业生产中应用不普遍。但是，锡的电解精炼工业生产流程比较简单，锡的直收率高，精锡纯度也高一些。作为一种发展较晚的冶炼方法是有发展前途的。

实践中电解锡所用的电解液有多种，基本可归纳为两类，即酸性电解液和碱性电解液。酸性者包括硫酸盐、氯化物、硅氟酸盐、甲酚苯酚磺酸盐和氨基磺酸盐等。碱性电解液有硫代锡酸盐和锡酸盐。

（1）硫酸亚锡-硫酸-甲酚磺酸电解液电解　电解液组成为Sn^{2+} 20～28 g/L，Sn^{4+}＜4g/L，总酸90～95 g/L，游离硫酸 60～70g/L，甲酚磺酸 16～22g/L，NaCl 10g/L，$K_2Cr_2O_7$ 2.4～3g/L，β-萘酚 0.4～0.6g/L，乳酸 0.5～1g/L 及少量牛胶。电解时杂质的行为有三种情况。第一种是标准电位比锡高的元素，如 Sb，As，Bi，Cu，Ag 等，它们都不会进入电解液中，留在阳极泥中再作处理。第二种是标准电位与锡相近的元素，如 Pb 与锡一道被溶解并在阴极上沉积，但是在硫酸电解液中，形成硫酸铅沉淀物，避免了其在阴极上的沉积。第三种是铁、镉等标准电位更负的元素，它们能被溶解进入电解液中，但不会在阴极上沉积。在电解前应先除去铁，对保持高的电流效率是有益的。

电解时阳极反应是：

$$Sn-2e=\!=\!=Sn^{2+}$$

$$Sn^{2+}+SO_4^{2-}=\!=\!=SnSO_4$$

阴极反应是：

$$SnSO_4+2e=\!=\!=Sn+SO_4^{2-}$$

阳极含 Sn 为 98%，Pb＜1%，Bi＜0.5%，（Fe+As+Sb）＜0.5%。电解时的电流密度为 100～110A/m^2，槽电压为 0.2～0.3V，电极距离 100mm，阳极寿命 6 天，阴极 3 天。阴极和阳极上的电流效率不相同，电解过程中电解液里的Sn^{2+}逐渐贫化，因此要设隔膜，电解槽液补充，另外也要补充硫酸和添加剂。

电解时在阳极上铅生成$PbSO_4$，易在阳极上附着成阳极泥膜，出现阳极钝化现象。刷去阳极上阳极泥附着物，加 NaCl 及$K_2Cr_2O_7$可消除钝化。其反应式如下：

$$PbSO_4+4NaCl=\!=\!=Na_2SO_4+Na_2PbCl_4$$

$$Na_2PbCl_4+K_2Cr_2O_7=\!=\!=PbCr_2O_7+2NaCl+2KCl$$

NaCl 用量约为 3.6～5g/L，$K_2Cr_2O_7$用量为 2～3g/L。

甲酚磺酸的作用是稳定电解液中的Sn^{2+}（防止氧化成Sn^{4+}），磺酸又是表面活性剂，能使阴极沉积后表面平整，也促进阳极泥沉降。β-萘酚也是极强的表面活化剂，能使阴极结晶致密，表面平整，也能使阳极泥疏松，容易脱落。乳胶则是起抑制尖端放电，也有利于阴极表面平滑。上述添加剂均会增大电解液的电阻，因此用量不宜过多。

电解是在钢筋水泥槽中进行，槽内衬以沥青或塑料板防腐。电解后锡的回收率大于 99.5%，残极率 40%～50%，直收率 50%～55%，电流效率 70%～80%，直流电耗 140～180kW·h/t。其他物质耗损为硫酸 15～20kg/t，胶 0.5～1.0kg/t，甲苯酚 4～8kg/t，β-萘酚 0.2～0.4kg/t，NaCl 1.5～3.0kg/t，$K_2Cr_2O_7$ 0.8～2.0kg/t。

（2）硫酸-苯酚磺酸电解液电解　此种电解方法所用电解液为：H_2SO_4 60.6g/L，Sn^{2+} 24.8g/L，Sn^{4+} 0.2g/L，苯酚磺酸 47.8g/L，甲酚 2.2g/L，芦荟素 0.012g/L，HCl 0.05g/L，pH 值 1.05。电解液中的杂质含量应控制在 Fe 0.9g/L，Sb 0.03g/L，As 0.07g/L，Pb 0.02g/L，Bi＜0.01g/L，Cu＜0.01g/L，Zn 0.2g/L。

电解槽为混凝土砌成，内衬铅皮。电解液温度 40℃，按时加入硫酸、苯酚磺酸、甲酚和蒸馏水，使电解液保持一定组成。阳极上锑易生成海绵状物同阳极泥附着在阳极上。隔二日即需清刷一次阳极，否则槽压升高，电流效率下降。槽压升高时阴极上杂质量会增多，规定槽电压不允许超过 0.5V，以 0.325V 为生。阴极用电解锡制成，异极之间距离为 41.3mm，阴极电流密度为 94.5A/m^2，阴极寿命 6 天，阳极寿命 14 天。电解后精锡含 99.97%Sn，0.012%Pb，0.001%Bi，0.012%Sb，0.005%Cu，Fe＜0.001%，0.0003%Ag。每 1t 锡耗硫酸 21.9kg，甲酚 2.7kg，苯酚磺酸 22kg，芦荟素及动物胶 2.9kg，电能 213.67kW·h。此法生产精锡成本低，阴极锡致密，除杂质效果好。

（3）硫酸-氨基磺酸电解液电解　电解液成分为

Sn^{2+} 20～80g/L，NH_2SO_3 80g/L，H_2SO_4 30g/L，电流密度 300A/m²，电解液温度 20℃，阳极成分为 99.815% Sn，0.1% Pb，0.04%Cu，0.01% Fe，0.004% As，0.015% Sb，0.015% Bi，0.001%Zn。用铝作为阴极基板，电解沉积锡容易剥下，电解液不会受污染。电解时应同时加入胶（4g/L）和 β-萘酚（0.7g/L）作复合添加剂，否则电解沉积成针状沉积瘤。加添加剂后阴极电流密度达 800A/m²。此法生产出 1 号精锡和 2 号精锡，电能消耗 1500 kW·h/t。

（4）硫酸-硅氟酸电解液电解　硅氟酸锡易被酸溶解，成为电解锡的电解液，用此液电解，粗锡中的杂质 Cu，Bi，As，Sb 均不溶解转移到阳极泥中，铅被溶解也易在阴极上沉积，若在电解液中加入硫酸即可形成硫酸铅，沉淀进入阳极泥中，消除了上述弊病，硫酸还有使电解液导电性增大、减弱硅氟酸分解的作用。电解液组成 Sn^{2+} 20～30g/L，Sn^{4+} 1～5g/L，硅氟酸 35～40g/L，硫酸 40～45g/L，杂质含量 Fe 5～10g/L，Zn4～6g/L，In 18～22g/L。用隔膜电解槽造液补充 Sn^{2+}，保持 Sn^{2+} 在电解液中的浓度，也保证电解精锡的纯度。

用此方法电解粗锡，应预先经熔析除铁，使其成分在 96.91%～98.46%Sn，0.11%Sb，0.54%～0.88%Cu，0.63%～0.81%Pb，0.02%～0.04%Bi，0.19%～0.49% As，0.16%～0.29%Fe，0.01%Zn。电解槽为钢筋混凝土内衬沥青，电解液温度 29～33℃，同极距离 120mm，阳极周期 25 天，每 5 天清刷一次；阴极周期 5 天，电流密度 54～63A/m²，槽电压 0.20～0.28V。

电解阴极锡经洗涤再熔化铸锭，其成分是 99.99% Sn，0.0022%Fe，0.0025%Cu，0.0017%Pb，0.0006% Bi，0.0011%Sb，0.0006%As，0.0001%Al。电流效率 90%～94%，电能耗 180～220kW·h/t，硅氟酸消耗 7kg/t，添加剂消耗 β-萘酚 0.111kg/t，胶 2.20kg/t。

（5）碱性电解液电解　硫代锡酸钠溶于水，也易从水溶液中结晶析出。Cu，Fe，Bi，Pb 的硫化物不溶于水，因而可将锡同杂质元素分离。将锡阳极在 100g/L Na_2S 溶液中电化溶解，生成 SnS_2 与 Na_2S 结合生成硫代锡酸钠：

$$2Na_2S+SnS_2 \longrightarrow Na_4SnS_4$$

在溶液中通以 200A/m² 电流密度电解，按下式反应：

$$Sn+4Na_2S+2H_2O+O_2 \longrightarrow Na_4SnS_4+4NaOH$$
$$Sn+3Na_2S+2H_2O+O_2 \longrightarrow Na_2SnS_3+4NaOH$$

生成的 Na_2SnS_3 再同 Na_2S 作用：

$$Na_2SnS_3+Na_2S \longrightarrow Na_4SnS_4$$

在阴极上可能发生：

$$Sn^{4+}+4e \longrightarrow Sn$$
$$SnS_4^{4-}+4e \longrightarrow Sn+4S^{2-}$$

也可能出现：

$$Na_4SnS_4+4Na^++4e \longrightarrow Sn+4Na_2S$$

电解液为 10%Na_2S 溶液。阳极成分含 95%～97%Sn，2%～3%Bi，0.005%Fe，1%～2%Pb，0.5%Sb，阴极为 2～3mm 厚铁板，同极间距 80～100mm，电解液温度 80～90℃，电流密度在 50～100A/m² 之间，槽电压 0.1～0.3V。阳极寿命 12 天。该法电解锡时 Na_4SnS_4 浓度较高才能有高的电流效率，电解温度在 80～90℃时，能获得致密阴极。此法还有劳动条件差、电耗大等缺点。

5. 锡合金

纯锡的强度低，不宜制造受力结构件。但是纯锡熔点低、耐腐蚀、无毒性，延展性好，有足够的导热、导电性。可以轧制成极薄的（0.004mm 厚）锡箔，与绝缘纸复合制成交替层叠材料，用于高级电容器。锡箔也可用作包装食品如巧克力、乳制品等。用锡制成管材用作啤酒等饮料的输送管道。拉制成锡丝可作熔断器、保险丝等。前述诸多用途的消耗锡量是很有限的。大量锡被用来制造合金和化合物或生产马口铁，作为其他工程材料中的添加元素，应用也相当广泛，但消耗锡量并不太多。

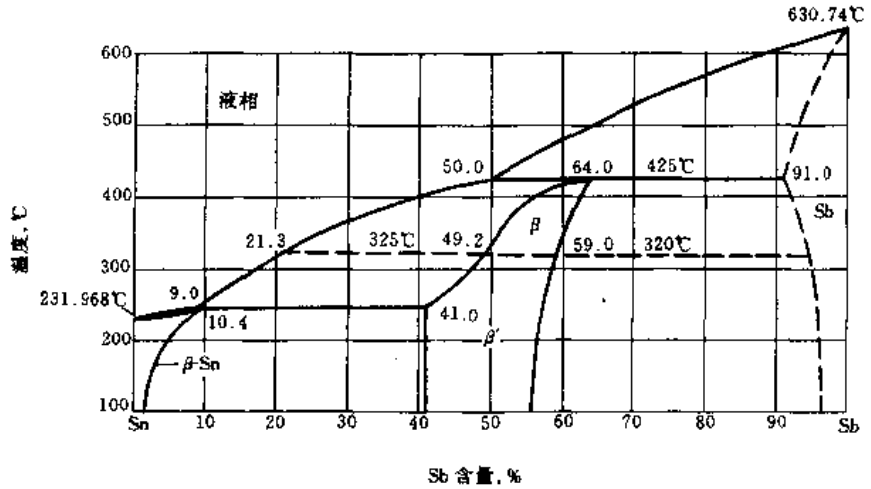


图 12　锡-锑二元相图

5.1.　锡合金系及其分类

锡合金有二元合金和多元合金；二元合金如锡-铅合金、锡-锑合金、锡-铋合金、锡-铜合金、锡-镉合金、锡-镓合金及锡-锌合金等。多元合金主要有锡-铅-锑、锡-铅-铋、锡-铅-银、锡-铅-镉、锡-锑-铜和锡-铋-铅-铟等。若按用途归类，则有焊锡、锡基轴承合金（即巴氏合金）、白镴、易熔合金、涂料等。焊料和巴氏合金是锡合金中应用最普遍、用锡量最多的材料，马口铁（镀锡铁皮）的耗锡量次之。

图 12 至图 16 给出了 5 种元素与锡形成的二元相图。其中 Sn-Ag，Sn In，Sn Cd，Sn Zn 与图 6 和图 7 中的 Sn-Pb，Sn-Bi 共属于一类（即共晶型）相图，共晶温度以 Sn-Ag 合金最高，为 221℃；以 Sn-In 合金最低，仅 120℃。

Sn Ga 二元系形成合金时最低熔化温度仅 20℃，是二元锡合金中熔点最低者。Sn-Sb 相图属包晶型，包晶转变温度略高于锡的熔点，仍属低熔点合金。

图 17 和图 18 是 Sn-Pb-Sb 和 Sn-Pb-Bi 三元相图。Sn Pb Sb 为包晶型，该系合金最低熔点是 183℃（Sn-Pb 二元共晶温度）。Sn-Pb-Bi 为共晶型，共晶点温度为 96℃，是三元锡合金中熔点较低者。

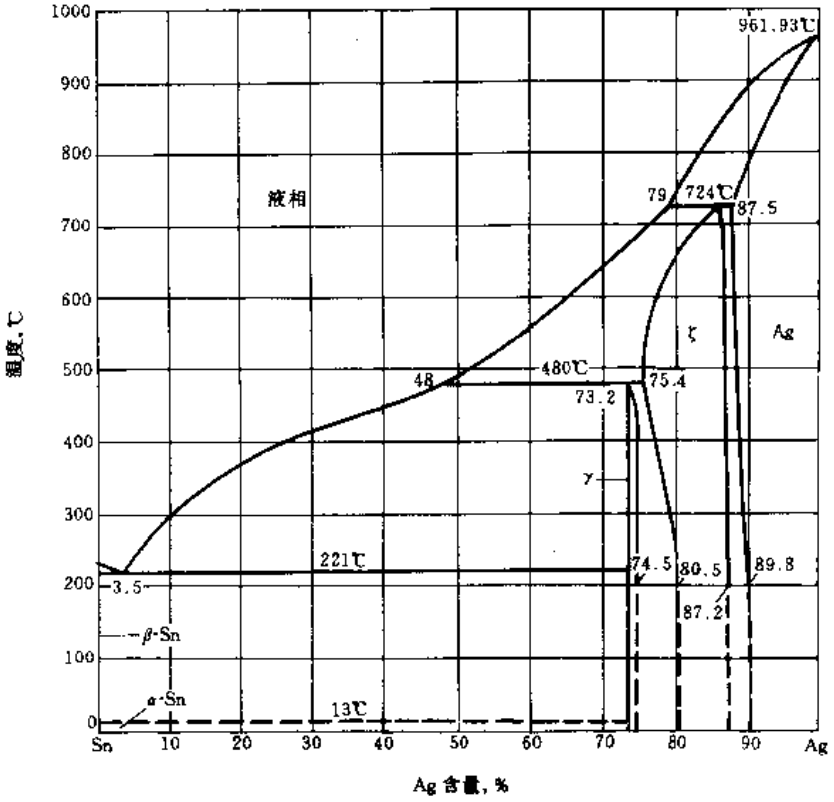


图 13　锡-银二元相图

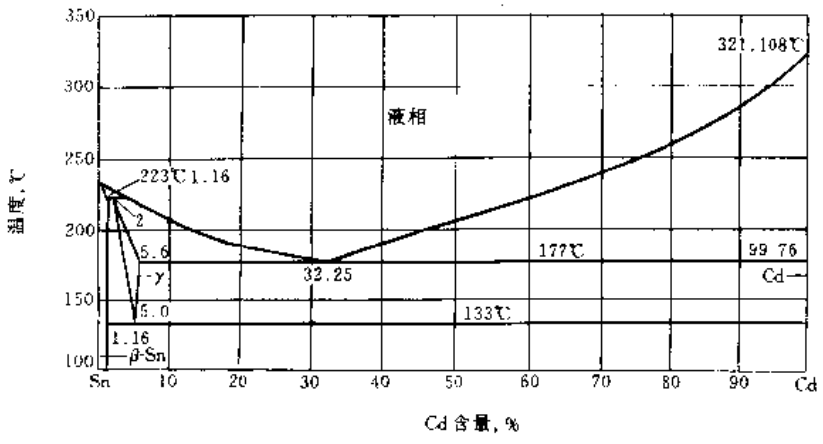


图 14　锡-镉二元相图

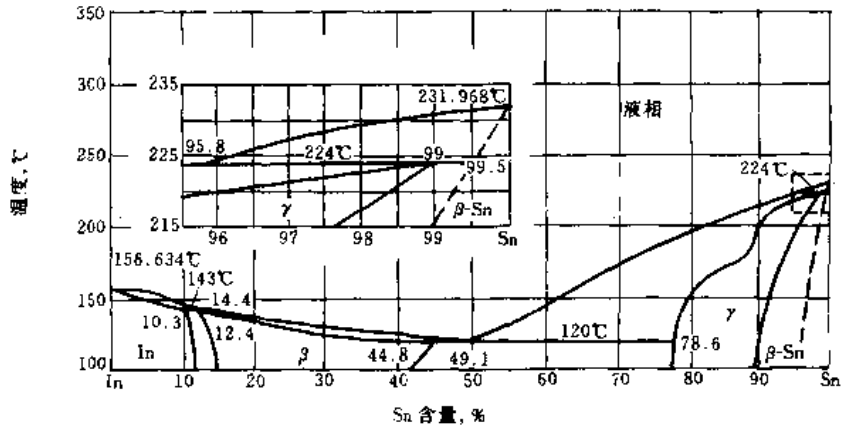


图 15 锡-铟二元相图

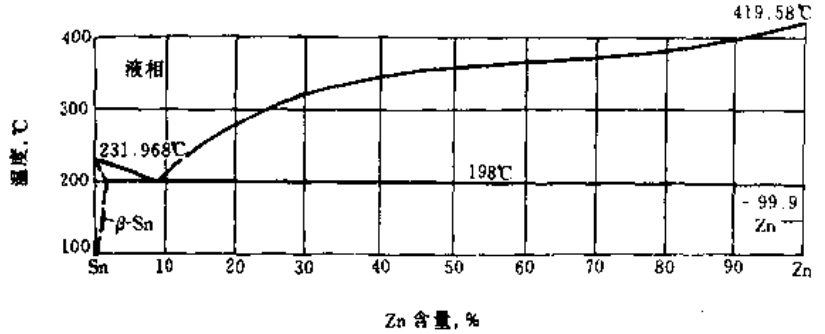


图 16 锡-锌二元相图

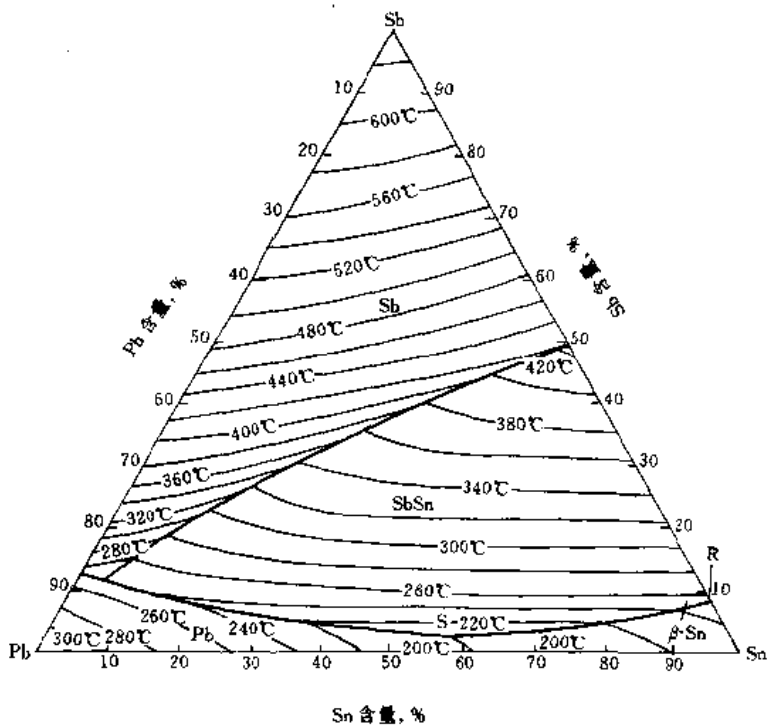


图 17 Sn-Pb-Sb 三元相图

5.2. 锡 焊 料

锡焊料是以锡为基的合金，亦称焊锡。现代焊锡包括所有的含锡焊料，例如含 2.5%Sn 的焊料也列入系列焊锡之中。焊料具有低的熔点，好的流布性和焊接性（浸润性、接合牢度等）和足够的导电性、导热性及耐腐蚀性。

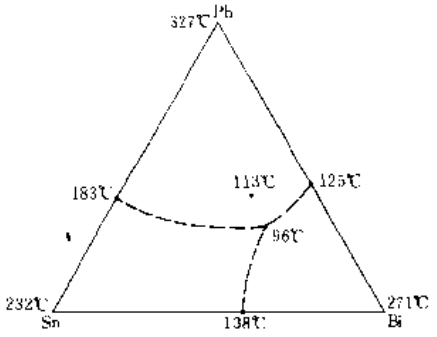


图 18　Sn-Pb-Bi 三元相图

焊锡主要作钎焊的连接材料，用于电子仪器元件的焊接及汽车水箱散热器的焊接等。

锡铅合金共晶中含 61.9%Sn，38.1%Pb，共晶温度为 183℃，共晶成分或接近共晶成分的锡焊料是最佳的焊料成分，二元锡铅焊料中的 60Sn（60/40）和 63Sn（63/37）均属此类焊料，实际上由于锡和铅的价格相差悬殊，纯铅价格约为纯锡价格的十分之一，为了降低焊料的成本，减少锡含量是一重要出路。因此，形成了系列锡铅焊料。然而在减少锡含量的情况下，会出现一些问题例如流布性变差，强度降低等性质上的变化。为了补救一部分性能方面的损失，通常在锡铅焊料中加入另外一些组元，如锑、镉、银等。加入微量元素如稀土、磷、铝等能改善焊料的抗氧化能力。其中有的元素（如稀土）也有改善流布性的作用，工业用焊锡（Sn-Pb）中锡含量最高者是 63Sn（含 Sn63%），最低者约 5%Sn。除了锡铅焊料之外，尚有锡锑、锡铟、锡锌等二元和多元焊料，见表 9。

锡锌焊料只用于焊接铝。锡铟焊料的熔点低，适宜于封接玻璃或陶瓷。锡-铅-镉三元焊料亦具有熔点低的特点，对于被封接件的绝缘部位因温度过高而损伤绝缘性能的元件是比较合适的。锡银和锡锑二元焊料熔点高，且有一定的抗蠕变能力，适于焊接在较高温度（如 200℃以下）工作件的焊接。纯锡也可作焊料用，其熔点与 Sn-Sb 焊料相近，抗蠕变能力亦好，且无毒，用途与 Sn-Sb，Sn-Ag 焊料相同。

表 9　锡基焊料的成分及熔点（或熔化温度）

成分，%					熔点 ℃	备注
Sn	Pb	Sb	Ag	其他元素		
63	余量	0.2～0.5			183～185	
60	余量	0.2～0.5			183～188	
50	余量	0.5			183～212	
40	余量	0.4			183～234	
30	余量	0.3			183～255	
20	余量	0.2			183～276	
10	余量	0.5			267～301	
50	余量	2.5～3.0			185～204	
40	余量	2.0～2.4			185～227	
30	余量	1.5～1.8			185～248	
62	余量	0.2	2		178～184	
95		5			236～243	用于焊接工作温度高、抗蠕变件
96.5			3.5		221	用于焊接工作温度高、抗蠕变件
5	93.5		1.5		296～301	
30	余量			Cd18	145	用于防止对绝缘的热损伤
80				Zn20	200～270	焊接铝
48				In52	117	焊接玻璃和陶瓷

焊料的密度与其合金成分有关，一般而言，含铅量较高的焊料密度要大一些。63Sn 的密度为 8.4g/cm³，95/5Sb 的密度为 7.3g/cm³，5Sn 的密度约为 10.8g/cm³。焊料的其他性能亦与成分有关。表 10 列出几种焊料的物理性质和力学性能。

焊料牌号用 60Sn(60/40)，63Sn(63/37)等表示锡铅焊料；加入第三组表示方法如 63/35.5/1.5Ag 及 40/59.7/0.3Sb 等。也有用牌号之后加"K"表示抗氧化者，不属国标范畴。

表 10　几种焊料的物理性质和力学性能

含锡量	密度 g/cm³	电导率，% (IACS)	热导率 W/(cm·℃)	线膨胀系数 $\alpha\times10^6$，℃$^{-1}$	表面张力 mN/m	抗拉强度 MPa	剪切强度 MPa	伸长率 %	硬度 HB
5Sn	10.8	8.1	0.352	28.4		28	14	45	8
10Sn	10.5	8.2	0.358	27.9		30	17	30	10
20Sn	10.04	8.7	0.374	26.6	467	33	20	20	11
30Sn	9.66	9.3	0.405	25.6	470	34	28	18	12
40Sn	9.28	10.1	0.436	24.7	474	37	32	25	12
50Sn	8.90	10.9	0.478	23.6	476	41	36	35	14
60Sn	8.52	11.5	0.498	21.6		52	39	40	16
63Sn	8.34	11.8	0.509	21.4	490	54	37	37	17

表 11 锡基轴承合金的成分和性能

序号	合金成分，%				强度 σ_b MPa	伸长率，%	硬度 HB	弹性模量 E MPa	线膨胀系数 $\alpha\times10^6$ ℃$^{-1}$	线性缩率，%	热导率 W/(cm·℃)	电阻率 mΩ·cm	熔点 ℃
	Sn	Sb	Cu	Pb									
1	余量	11.0～13.0	2.5～5.0	9.0～11.0			29						
2	余量	10.0～12.0	5.5～6.5		88	6	27	47040	23.0	0.65	0.336		240～370
3	余量	7.0～8.0	3.0～4.0		78	10.6	24	55860	23.2		0.387	1.50	241～387
4	余量	4.0～5.0	4.0～5.0		78	7.0	20						223

焊料的供应状态可以是铸块，也可以制成丝材(无芯或有芯焊丝)。

锡焊料中的杂质量的限制，应与纯锡有所区别。对焊料性能有害的杂质元素应严格限制其含量，对焊料的某些性能显然有一定害处但与其他元素共存时，有害作用可减弱者可以与纯锡中有所区别。

焊料在使用时表现出的质量好坏，除与本身的性能有关外，还与焊剂的配合有关。锡焊所用之焊剂种类很多，常用焊剂的组成物有松香、$ZnCl_2$、乙醇、丙酮、三氯甲烷等。其中应以松香、乙醇为主要配料，其他物品的加入量通常是百分之零点几到百分之几，或百分之十几。

焊料流布性的测试，常采用比较法测流布面积，即将标准焊料和被测焊料制成 ϕ3mm×3mm 或 ϕ5mm×1.5mm 圆柱试样，置于基板上在同一温度(如350℃)经过一定时间后，流布于基板上，冷却后测其面积进行对比，评价其流布性优劣。

5.3. 锡基轴承合金

锡基轴承合金应用广泛，历史也比较久。1839年 Isaac Babbitt 首先制成锡基轴承合金，并用于实际中，故称锡基合金为巴比特合金。锡基轴承合金具有好的咬合性能，能承受较大的负荷，用作汽车发动机、气体压缩机、冷冻机、船用低速柴油机及轧机的轴承材料。由于锡基轴承合金的抗疲劳性能不及铜基和铝基轴承合金，因而应用受到限制。

锡基轴承合金的主要合金元素是锑。从锡锑二元合金相图可知，合金组织中除了固溶体外，还有金属间化合物，β'相实质上是以化合物 SbSn 为基的固溶体。β'相呈块状分布于固溶体(Sn)的基体上，构成了轴承合金特有的软相和硬相组成的显微组织特征。由于 SbSn 相的密度比锡熔体的密度小，当轴承合金从熔融态冷却凝固时，结晶出的 SbSn 相上浮到液体的上部，后结晶的 Sn 固体下部含有的块状 SbSn 则很少，形成了严重的密度偏析，影响轴承合金的性能。若加入铜，形成 Cu_6Sn_5 化合物，呈星状或针状分布于合金中，能起到阻止 SbSn 块状物的上浮，防止偏析的产生。因此，典型的巴氏合金中含 11%Sb 及 6%Cu。表 11 列出锡基轴承合金的成分和主要性能。图 19 为巴氏合金的显微组织图。

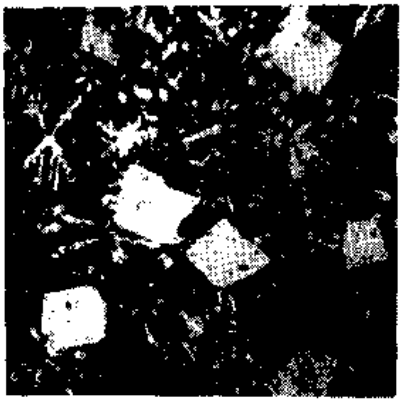


图 19 ZChSnSb11-6 轴承合金的显微组织 (×200)

中国的锡基轴承合金用 ZChSnSb 表示，如表 11 中典型轴承合金(2号合金的)牌号表示为 ZChSnSb11-6，1号合金 ZChSnSb12-4-10，该合金含 10%Pb。3号合金和4号合金的锑铜含量均比2号合金低，其牌号分别用 ZChSnSb8-4和 ZChSnSb4-4 表示。有些国家用数字表示牌号，也有用 B(或 σ)加数字表示的。如俄罗斯用 σ_{83} 表示2号合金。

5.4. 白 镴

白镴是以锡为基加入少量其他元素(常用合金元素有锑和铜，有的合金也加银或铋)形成的合金，用于制造工艺品和生活用具(如餐具、茶具、酒具等)。白镴制品经抛光及其他处理后可以得到表面非常美观和一定色泽的用品或观赏品。表 12 是两种 Sn-Sb-Cu 白镴合金的成分。

表 12 白镴合金的成分

合金元素，%			杂质元素，%	
Sn	Sb	Cu	Pb	Cd
≥91	5.0～7.0	1.0～2.5	<0.5	<0.05
≥93	3.0～5.0	1.0～2.5	<0.5	<0.05

白镴质软，铸态下硬度 HV23。经 90%变形量轧制后硬度值减小到 13HV，加入 0.1%Ag 或 2.0%Bi 硬度增高。经过轧制后，硬度略有降低，但是经 150℃以上温度

表13　白镴合金加工和热处理后的硬度

编　号	合金成分,%				硬　度 (HV)		
	Sn	Sb	Cu	其他	铸态	90%轧制	轧制后热处理(1h/200℃)
1	余量	6.0	1.5		23	13	19
2	余量	6.0	1.5	0.1Ag	26	13	24
3	余量	6.0	1.5	2.0Bi	30	15	28

条件下的热处理之后，其硬度可恢复到接近铸态的数值，表13列出此种变更。

白镴合金熔点低、流动性好，适宜于铸造图案复杂和薄壁容器或工艺品，家用装饰品和用具（如蜡烛台、匾以及花样繁多的饮料器皿等）。由于白镴合金比Sn-Pb合金更耐腐蚀，用白镴轧制材作仪器正面的装饰板，既美观又不生锈。

5.5. 易熔合金

易熔合金有两类，一类是以Sn-Bi-Pb三元共晶为主体的合金，其熔点在96℃上下，Rose合金即属于此类；第二类是基于Sn-Bi-Pb-Cd四元共晶的合金，熔点约为70℃，Wood合金是此类合金之典型。自20℃起至227℃这一温度区间内配制各种成分的易熔合金后，精选出铟是能降低熔点的有用元素。由于含铋的合金在凝固时发生体积膨胀现象，对于一些用途的合金而言铋是非常有益的元素。表14是易熔合金成分和熔点（熔化温度范围）。固相点与液相点完全相同者均为共晶合金。

易熔合金的强度和塑性随合金元素而变，且差别甚大，强度值最高者可达90MPa，低的仅30MPa。在低应变速率的情况下，延伸率最大值超过200%，最小值只有1%，表15列出几种易熔合金的力学性能值。

易熔合金用途比较广泛，主要有以下几方面。

（1）火警报器及保险丝　将装有用易熔合金元件制成的警报器或保险丝置于警报用水阀或门户操纵机构之上。火势达临界状况时，警报器动作而报警。Wood合金属于此种材料。

（2）温度指示器　如果用其他方法测量温度不能达

表14　易熔合金的成分和熔点

合金类型	合金成分,%					熔　点,℃	
	Sn	Bi	Pb	Cd	其他元素	固相点	液相点
二元共晶	62.0		38.0			183	183
二元共晶	67.0			33.0		176	176
三元共晶	51.2		30.6	18.2		145	145
三元共晶	48.8	10.2	41.0			142	166
二元共晶	43.0	57.0				138	138
工业合金	58.0				42.0In	117	145
二元共晶	48.0				59.0In	117	117
工业合金	14.5	48.0	28.5		9.0Sb	103	227
三元共晶	25.9	53.9		20.2		103	103
工业合金	33.0	39.0	33.0			96	143
Rose合金	22.0	50.0	28.0			96	110
Newton合金	18.8	50.0	31.2			96	97
三元共晶	15.5	52.5	32.0			96	96
三元共晶	17.0	57.0			26.0In	79	79
二元共晶		33.7			66.3In	72	72
四元共晶	15.4	38.4	30.8	15.4		70	97
工业合金	11.3	42.5	37.7	8.5		70	90
工业合金	13.0	42.0	35.0	10.0		70	80
Wood合金	12.5	50.0	25.0	12.5		70	72
四元共晶	13.1	49.5	27.3	10.1		70	70
三元共晶	12.0	49.0	18.0		21.0In	57	57
四元共晶	8.3	44.7	22.6	5.3	19.1In	47	47
二元共晶	8.0				92.0Ga	20	20

表15 几种易熔合金的力学性能

合金成分,%					抗拉强度 σ_b MPa	伸长率 %	硬度 (HBS)	最大安全应力 MPa
Sn	Bi	Pb	Sb	Cd				
43.0	57.0				55	200	22	3.4
14.5	48.0	28.5	9.0		90	1	19	2.1
13.0	49.5	27.5		10.0	41	6～220	9～20	2.1
12.5	50.0	25.0		12.5	31	3	25	
8.3	44.7	22.6		5.4+19.0In	37	1.5	12	

到温度指示的职责时，采用易熔合金元件装置于温度指示器上（可根据已知易熔合金的熔点制成一系列元件备用）。

（3）焊封 用易熔合金作焊料焊接精密仪器元件，不会损伤元件。常用的低熔点焊料有 Sn-10%Bi-41%Pb，Sn-50%In，Sn-28%Pb-27%Bi-1%Sb。

（4）其他 易熔合金用于制造冲压模具材料、铸造型模材料以及形状复杂的工作部件和支承件等。

5.6. 锡合金的熔炼和铸造

5.6.1. 熔 炼

锡合金熔点低，熔炼工艺比较容易实施。通常用坩埚炉熔炼锡合金，坩埚材料可以是铸铁或钢，也可以是粘土、石墨制成的。可用电阻加热，也可用煤或煤气加热，亦可用燃料油加热。使用前，坩埚内壁应清理干净，预热去除坩埚上的水分。金属坩埚在加料前应先加热坩埚并涂以涂料（如氧化锌），以防止金属液与铁直接接触而发生溶解，增加合金中杂质含量。熔炼使用的工具也应涂以涂料，方可伸入熔体中。

熔炼工艺流程包括：配料→熔化→精炼（去渣去气）→耙渣→搅拌等。配料是第一道关，是决定合金成分合格与否的关键操作之一。操作时应认真计算，准确称量。

熔炼合金之前先加热坩埚，然后进料（先加炉料总锡量的三分之一左右）并投入覆盖剂（如木炭粉等）。从锡开始熔化时起，覆盖剂一直处于液体金属之上，保护金属不被氧化。待锡熔化后略升高温度即可加合金元素（按合金元素或中间合金的熔点高低依次加入，先加难熔者）。加精炼剂（如 NH_4Cl 等，去水）。全部熔化后，投入余下的锡，调节温度，精炼后耙去渣，搅拌均匀后即可出炉，每炉料应作炉前分析。

焊锡的熔化温度通常在350℃左右。易熔合金在300℃即可达到熔炼的目的。锡基轴承合金的熔炼温度要高一些，如铜采用直接加入的方法，如果熔化温度过低，则不能保证铜的熔化。通常为500～600℃，在此温度条件下，铜不会直接熔化成液体金属，而是靠锡对铜的溶解作用达到熔化的目的。所以加入铜之后应经常搅拌并注意铜是否被溶解完了。熔化温度不可过高，否则熔体过热，浇铸后晶粒粗大，性能达不到要求。

5.6.2. 中间合金的制备

锡合金中的添加元素中有些是高熔点金属，如铜、银、稀土金属等，也有些是易挥发金属，如镉等。这些金属通常以中间合金的形式加入合金，制备中间合金时要根据二元相图选定成分，其原则是既保证足够的含量，又要易于熔化。

锡铜、锡银均为共晶型，共晶点靠近富锡区，例如 Sn-Cu 共晶温度为227℃，Sn-5%Cu 合金的液相点约为370℃，Sn-10%Cu 约为450℃，Sn-20%Cu 约为530℃，Sn-30%Cu 也仅590℃。在此温度条件下制取含30%Cu以下的中间合金是比较容易的。Sn-Ag 与 Sn-Cu 非常相似，共晶温度221℃，含20%Ag时，液相点为370℃；含30%Ag 时为420℃，比获得相同含量的 Sn-Cu 中间合金更容易。

锡与稀土金属形成包晶型合金，当稀土金属含量只有3%～5%时，液相点已达800～900℃，因此锡-稀土中间合金中稀土金属的含量不可能达10%。低熔点金属与锡形成中间合金成分可以在一个相当宽的成分范围内选定。

中间合金熔制方法有两种，一是直接配制法，采取的具体方法可以是：将两种金属都熔化后混掺到一起形成合金。也可以先熔化一种金属，然后将另一种金属加入熔体中熔化或溶解而成中间合金。

中间合金应浇铸成小块锭或细长条锭为宜，便于破碎配料。

中间合金应作化学成分分析。

5.6.3. 铸 造

锡合金用锭模铸锭为主，轴承合金用铜模，其他合金可用钢模。浇铸前模子应烘烤去除水分，以防止金属熔体的爆炸飞溅。模子要涂以隔离涂层，便于脱模。生产厂家为了宣传自身产品特征，常在模壁或底部刻有合金牌号和厂家名号。铸模制作考究，铸出的产品也非常美观。锡合金可加工成片材、丝材等，也可用其他方法（离心浇铸、压铸等）铸成相应的产品。

5.7. 锡和锡合金涂料

5.7.1. 马口铁

马口铁即镀锡铁皮，马口铁的应用历史比较久。早在1730年，John Hanbary 用轧制薄铁板热涂锡生产出最初的马口铁。到 1812 年在伦敦的 John Hall 和 Bryan Donkin 的工厂里正式生产出世界上第一批镀锡铁板。其后，马口铁的应用越来越广泛。现代世界上马口铁用锡量约占每年锡消耗总量的 40%。

马口铁生产中，锡实质上是以涂料形式出现的。其生产工艺流程如下，

轧制好的带卷→酸洗→经五或六联轧机轧制→电镀前清洗→批量退火→二或三联轧机轧制→带卷预处理→电镀锡→包装。

镀锡用薄铁板的成分列于表 16 中。

表 16　镀锡铁板化学成分

钢板型号	化学成分，% ≤				
	C	Mn	P	S	Si
D 型	0.12	0.6	0.020	0.05	0.020
L 型	0.13	0.6	0.015	0.05	0.010
MR 型	0.13	0.6	0.020	0.05	0.010

钢板型号	化学成分，% ≤				
	Cu	Ni	Cr	Mo	其他
D 型	0.20				
L 型	0.06	0.04	0.06	0.05	0.02
MR 型	0.20				

经过镀锡处理的铁板，镀层与铁板基体之间形成一过渡层，含有中间化合物 $FeSn_2$。此过渡层对制品的耐蚀性是极为有益的。

马口铁电镀是在 150000A 电流和 20V 电压条件下进行的。产品的镀层厚度标准列于表 17。

表 17　电镀涂锡层厚度和单位表面重量的标准

牌号		单位表面镀层重（两面），g/m^2	镀层厚度（两面），10^{-4}mm
ISO	ASTM		
E2.8/2.8	25	2.8+2.8	3.8+3.8
E5.6/5.6	50	5.6+5.6	7.7+7.7
E8.4/8.4	75	8.4+8.4	11.5+11.5
E11.2/11.2	100	11.2+11.2	15.4+15.4
D5.6/2.8	50/25	5.6+2.8	7.7+3.8
D8.4/2.8	75/25	8.4+2.8	11.5+3.8
D11.2/2.8	100/25	11.2+2.8	15.4+3.8
D11.2/5.6	100/50	11.2+5.6	15.4+7.7
D15.1/2.8	135/25	15.1+2.8	20.7+3.8

注：E 表示普通马口铁，D 表示有特殊用途的马口铁。

马口铁用作食品包装材料和食品容器、用具等。

5.7.2. 锡合金涂料

锡合金涂料有以下几种。

（1）锡铅合金涂料　Sn-Pb 共晶型合金（含亚共晶和过共晶）可用作涂料，用于印刷电路板印刷线、汽车水箱和其他电器装备件的表面涂覆。与食品接触的制件不可用 Sn-Pb 合金涂覆。用电解沉积（氟代硼酸盐作介质）方法形成涂层。

（2）锡镍合金涂料　65%Sn 及 35%Ni 的合金中含中间化合物 Ni_3Sn_2、Ni_3Sn_4 及 NiSn。涂层具有高的硬度（HV700）、耐腐蚀不生锈斑；抛光后表面非常光亮。镀 Sn-Ni 合金涂层用电解液为双水氯化亚锡和氟化铵，pH 值为 2～4，在 70℃ 260 A/m^2 电流密度和 6V 电压下进行电镀。锡镍涂层用于钟表件（用油保护）的表面覆层是适宜的。锡镍合金可以焊接，所以也常用于制造印刷电路板以及电子工业中小的元件和接触点的焊接。

（3）锡锌合金涂料　用电镀法可得到含 15%～20% Zn 的锡锌合金涂层。电镀溶液是锡酸钠（或锡酸钾）和锌的氰化物的混合溶液。锡锌涂层耐腐蚀、抗流动水的冲刷，用于制动装置部件、灭火器、某些机器的部件、工具以及电子仪器的零件等表面保护。

（4）锡镉合金涂料　电镀 Sn-Cd 合金可用氰化镉锡酸钠混合电镀液，可获得成分范围相当宽的 Sn-Cd 合金涂层。其性能与 Sn-Zn 涂层相近。含 25%～50%Cd 的合金适宜于钢制件的涂镀。

（5）锡铜合金涂料　用作涂料的 Sn-Cu 合金其含锡 7%～98%的范围内均适用。最重要的工业用 Sn-Cu 涂料合金是含 7%～20%Sn 的黄色青铜和含 40%Sn 的白色青铜。锡酸钠和氰化铜的混合溶液可作此种合金涂层的电镀液。该溶液使用时应当使溶液中无过量碱性氰化物或碱性氢氧化物。锡铜涂层具有良好的耐磨性和耐蚀性，应用广泛。

5.7.3. 涂层的涂镀方法

前节已经提及电镀是应用比较普遍的方法。此外，热涂或热浸涂也是常采用的涂覆方法。对于熔点比较低的共晶型合金而言，用热涂法更为适宜。热涂法可获得厚度在 5～15μm 范围内的涂层。在一定涂覆条件下，也可得到厚度大于 25μm 的涂层。就热涂工艺和设备来论，要比电镀法简便易行。在一熔融锡槽中即可实现热涂。低碳低合金钢、铜、黄铜和青铜制件表面涂覆均适于用热涂法。涂覆时工件应经必要处理手续，在 250～300℃的锡合金熔体停留一定时间之后，取出冷却即可。涂覆后为使涂层厚度均匀、致密和表面平整，要作如轧制、抛光等工艺处理。

除上所述外，还可以用抹涂法、喷射法及化学置换法等方法涂覆。它们的应用不及前两种方法那样普遍。喷射

法对于大型不易移动的工件或置于高处的部件的涂镀是比较方便易行的。由于其对环境的不利影响，平常不宜采用。

5.8. 锡在其他工程材料中的应用

5.8.1. 锡青铜和锡黄铜

青铜是应用最早的铜合金，主要是锡青铜，工业用锡青铜含锡最高约11%Sn。锡青铜中除含有锡之外，还有磷、锌和铅，它们组成了锡磷青铜、锡锌青铜和锡锌铅青铜以及少数锡铅青铜。

表18列出了常用锡青铜的化学成分，牌号前冠以Q表示青铜，冠以Z字者为铸造锡青铜，通常含有较多的合金元素，杂质的允许含量也稍高一些。有些锡青铜既可作铸件，又可加工成板带等材使用，如QSn4-3、QSn7-0.2、QSn6.5-0.4等。

锡青铜具有好的耐腐蚀和耐磨性，高的强度和弹性，良好的工艺性能（铸造性、焊接性和切削加工性）表19和表20列出了锡青铜的力学性能和物理性能。表19中状态一项铸造青铜标有S，J；S为砂型铸造，J为金属型铸造。

锡青铜中含锡量高于11%时，高温下（350℃以上）为单相固溶体（α），冷却到室温，非平衡结晶条件下，合金组织中不出现ϵ相，而以$\alpha+\delta$存在。含磷的合金组织中出现Cu_3P化合物。锡青铜在铸造过程中极易产生偏析。为了消除偏析，改善塑性加工性能，锡青铜铸锭应经过均匀化退火，再进行热轧或热挤压。热加工后也有用再结晶退火，以提高塑性，以便在进一步的冷轧过程中顺利进行。加工后的锡青铜材，在200～260℃低温退火，能增加锡青铜的弹性稳定性。

锡青铜中作加工材的都可制成板、带、管、棒、线材。用于作弹簧元件（弹簧片、螺旋弹簧等），耐腐蚀零件、抗磁零件和耐磨件（轴套、涡轮等），在汽车制造业、航空工业、仪器仪表业和化工工业中应用极广。铸造锡青铜制造轴承、轴套、齿轮、泵、叶轮、阀、螺母等耐磨件或耐腐蚀件。

在铜锌合金中加入锡，称为锡黄铜。锡的加入量只有1%左右。常用锡黄铜的牌号如：HSn90-1、HSn70-1、HSn62-1、HSn60-1等。锡黄铜中加入0.03%～0.05%砷，能提高耐蚀性。锡黄铜亦可制成板、带、管、棒、线等材料，管材主要作海船和海滨热电厂冷凝器的冷凝管，也可作汽车拖拉机的弹性套管及其他耐磨件、耐腐蚀件。HSn60-1可作焊条，用于船舶制造业。锡黄铜通常不作铸件用。

另见铜合金。

5.8.2. 铝-锡合金

铝锡合金是一种轴承材料，大约在1930年前后，这种材料才被用于实际。目前已成为应用比较广泛的轴承材料之一。

锡不溶于固态铝，在熔融状态下能够相互溶解，形成液态合金。当温度降低时，铝固溶体先结晶，锡则被排于固相之外，铝全部凝固之后，余下的锡分布于Al晶粒边界处。温度降至232℃以下，锡结晶成固体，呈粒状分布于晶界，锡为软相，固溶体为硬相，其显微组织特征是轴承合金必须具备的。

表18 锡青铜的化学成分

合金代号	合金元素,%					杂质元素,% ≤					
	Sn	Zn	Pb	P	Cu	Sb	Si	Al	Fe	Bi	总和
QSn4-3	3.5～4.5	2.7～3.3			余量	0.002	0.002	0.002	0.05	0.002	0.2
QSn4-4-2.5	3.0～5.0	3.0～5.0	1.5～3.5		余量	0.002		0.002	0.05	0.002	0.2
QSn4-4-4	3.5～5.0	3.0～5.0	3.5～4.5		余量	0.002		0.002	0.05	0.002	0.2
QSn6.5-0.1	6.0～7.0			0.1～0.25	余量	0.002	0.002	0.002	0.02	0.002	0.1
QSn6.5-0.4	6.0～7.0			0.3～0.4	余量	0.002	0.002	0.002	0.02	0.002	0.1
QSn7-0.2	6.0～8.0			0.1～0.25	余量	0.01	0.002	0.01	0.05	0.002	0.3
QSn4-0.3	3.5～4.5			0.2～0.3	余量	0.002	0.002	0.002	0.02	0.002	0.1
ZQSn3-12-5	2.0～4.0	9.0～13.0	3.0～6.0		余量	0.3	0.02	0.02	0.5		1.0
ZQSn3-7-5-1	2.0～4.0	6.0～9.0	4.0～7.0	Ni0.5～1.5	余量	0.3	0.02	0.02	0.4		1.0
ZQSn5-5-5	4.0～6.0	4.0～6.0	4.0～6.0		余量	0.3	0.05	0.05	0.4		1.0
ZQSn6-6-3	5.0～7.0	5.0～7.0	2.0～4.0		余量	0.3	0.05	0.05	0.4		1.0
ZQSn7-0.2	6.0～7.0			0.1～0.4	余量	0.3	0.02	0.02	0.2	0.005	0.75
ZQSn10-1	9.0～11.0			0.6～1.2	余量	0.3	0.02	0.02	0.2	0.005	0.75
ZQSn10-2-1	9.0～11.0		1.0～2.5	0.6～1.2	余量	0.3	0.02	0.02	0.2	0.005	0.75
ZQSn10-2	9.0～11.0	1.5～3.5			余量	0.3	0.02	0.02	0.2	0.005	1.5
ZQSn10-5	9.0～11.0		4.0～6.0		余量	0.3		0.02	0.3	Zn 1.0	1.5

表 19　锡青铜的力学性能

合金代号	状态或铸造方法	拉伸强度 σ_b MPa	比例极限① σ_p MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$② MPa	伸长率 δ %	断面收缩率 ψ %	冲击韧性 α_k kgf·m/cm²	布氏硬度 (HB)	弹性模量 E MPa	摩擦系数（有润滑）
QSn4-3	铸件	196～294		65	15	40	4	60～70	85000	
	软态	343			40		4	60		
	硬态	539			4			160	124000	
QSn4-4-2.5	铸件	186	50	100	11	13	2.5	67	75000	0.012
	软态	294～343	56	130	35～45	34	2	60		0.016
	硬态	539～637		280	2～4			160～180		0.016
QSn4-4-4	软态	294～343	56	130	46	34	3.65	62		0.016
	硬态	539～637		280	2～4			160～180		0.016
QSn6.5-0.1	软态	343～441		200～250	60～70			70～90		0.01
	硬态	686～784	450	590～650	7.5～12			160～200	124000	0.01
QSn6.5-0.4	铸件	245～343	100	140	15～30		5～6			0.01
	软态	343～441		200～250	60～70			70～90		0.01
	硬态	686～784	450	590～650	7.5～12			160～200	112000	0.01
QSn7-0.2	软态	353	85	230	64	50	17.8	75	108000	
	硬态	490			15	20	7	180		0.0125
QSn4-0.3	软态	333			52			55～70	100000	
	硬态	588	350	540	8			160～180		
ZQSn3-12-5	S	180		50	8			60		0.01
	J	220		80	10			60		
ZQSn3-7-5-1	S	180		100	8			60		0.013
	J	220		140	10			70		
ZQSn5-5-5	S	180		100	8			60		0.185～0.190
	J	200		140	10			65		
ZQSn6-6-3	S	180		80	8			60		0.009
	J	200		100	10			65		
ZQSn7-0.2	S	200			10			70		
	J	220			15			80		
ZQSn10-1	S	220		140	3			80		0.1
	J	250		200	5			90		
ZQSn10-2-1	S									
	J	250			5			75		
ZQSn10-2	S	200		180	10			70		0.16～0.20
	J	250		180	6			80		
ZQSn10-5	S	200		140	10			70		
	J	250		140	10			70		

① 从弹性变形到塑性变形的极限应力值。

② 产生 0.2%的永久变形（塑性变形）时的应力值。

最早的 Al-Sn 合金含 6%Sn，到 1950 年前后出现了 Al-20%Sn 的合金，继之又出现了 Al-30%Sn 及 Al-40% Sn 合金。含锡量增加后，合金的强度硬度都会降低（尤其疲劳强度降低较明显），但均匀性好，热膨胀系数也比低锡合金的小一些。在 Al-Sn 合金中加入少量铜、镍、硅或镁，施以热处理之后，强度显著提高。Al-Sn 轴承合金的疲劳性能、抗粘附性和嵌入性都是比较好的。

Al-20%Sn 合金和 40%Sn 合金铸造成型后，锡连续分布于铝基体晶界，合金的强度低。经过冷轧之后，连续分布的锡膜被破碎，随后施以 350℃ 1h 退火，形成锡粒

表20 锡青铜的物理性能

合金代号	密度 g/cm³	线膨胀系数 $\alpha_{20}\times10^6$, ℃⁻¹	电阻率 ρ Ω·mm²/m	导热系数 W/(cm·℃)	比热容 J/(g·℃)
QSn4-3	8.8	18.0	0.087	0.84	
QSn4-4-2.5	9.0	18.2	0.087	0.84	
QSn4-4-4	9.0	18.2	0.087	0.84	
QSn6.5-0.1	8.8	17.2	0.128	0.588	
QSn6.5 0.4	8.8	19.1	0.176	0.504	
QSn7-0.2	8.8	17.5		0.504	
QSn4-0.3	8.9	17.6	0.091	0.84	
ZQSn3-12-5	8.6	17.1	0.075	0.567	0.361
ZQSn3-7-5-1	8.8	20.7	0.0928	0.630	0.366
ZQSn5-5-5	8.7	19.1	0.080	0.941	0.378
ZQSn6-6-3	8.8	17.1	0.090	0.941	0.378
ZQSn7-0.2	8.8	17.5	0.123	0.756	
ZQSn10-1	8.76	18.5	0.213	0.365～0.492	0.397
ZQSn10-2-1					
ZQSn10-2	8.6	18.2	0.160	0.496	0.375

呈网状分布，改善了组织，亦提高了性能。为了提高Al-20%Sn等高锡合金的基体强度，通常加入1%Cu。

铝锡合金浇铸成锭块，再轧制成带，然后与钢带复合材料制造轴承。也可以采用直接浇铸Al-Sn合金于钢基带上，刮平后再轧制，以提高复合带的结合牢度和材料的致密度、均匀性和表面平直度。

5.8.3. 其他含锡合金

铅字合金（即印刷合金）中含锡，如Pb-3.8%Sn-11.8%Sb合金，其熔点为238℃，流动性很好，但硬度比较低（HB22）。含7%～9%Sn及15%～19%Sb的合金，硬度增高到HB27，熔点也比较高（在300℃以上），其流动性相应地低一些。

锡与铌形成金属间化合物Nb_3Sn，是重要的超导材料，其超导转变温度3.73K。

6. 安全与环境保护

冶金工业中的安全问题主要包括两方面，其一是生产操作中发生的事故，例如熔体飞溅或与人接触烧伤、酸碱的腐蚀、砸伤或其他伤害。第二种是冶金厂排出的有毒废气、废水、废渣对人体和环境的污染和伤害。因违犯安全操作规程发生的安全事故属于管理问题，只要是能遵守安全操作规程，此类事故是可以避免的。这里只讨论废气、废水等污染和防治的问题。

6.1. 锡工业废气中的污染物及其防治

锡冶炼厂排放出的废气是工业污染物的重要来源之一。废气中含多种有毒有害物质。其中数量最多危害最大的应数二氧化硫。二氧化硫溶于水成酸，遇空气中之水分形成酸雾，有腐蚀性，当其浓度为0.3～1cm³/m³时，人能感觉到刺鼻酸辣味。工业区二氧化硫的浓度均高于此值，最高时达13cm³/m³以上。二氧化硫引起人体呼吸道疾病和心血管疾病，严重者致人死亡。二氧化硫对植物的危害亦非常厉害，它破坏植物叶的生理功能，使植物中毒枯死。二氧化硫对金属材料和建筑材料、甚至油漆都有腐蚀破坏作用，因此，一些国家规定大气中的二氧化硫浓度不超过0.15cm³/m³。

氟化物、一氧化碳和烟尘也是废气的组成物，它们对人和环境都有程度不同的危害，如氟化物能引起人体患呼吸道、牙齿和皮肤疾病，能使植物枯死等。一氧化碳能使人中毒，严重者导致死亡等。烟尘中含金属氧化物粉尘，对人身体的危害比较大，也污染土壤，危害农作物。就数量而言，它们没有二氧化硫造成的后果严重。

二氧化硫是烟气中最主要的污染物。防治二氧化硫污染的积极措施是回收二氧化硫制硫酸或硫黄，由于生产技术难度大，投资大，产品销路不广，效益低，至今未能获得理想的效果。

许多工厂从改革冶炼工艺入手，以达到废气中二氧化硫排放量显著减少。另外辅以高空稀释二氧化硫浓度的方法减少其污染。

从高浓度烟尘中回收制酸的技术比较容易实施。但是用低浓度烟尘直接制硫酸的难度比较大。处理低浓度烟尘的技术尚在研究和发展阶段。如低浓度烟尘的干法制酸工艺：从锅炉引入510℃烟气（SO_2浓度约0.2%），通过高温高效静电除尘器，去掉99.5%烟尘；进入转化器，氧化成三氧化硫；在管式热交换器中使烟尘冷却到345℃再通过再生式空气预热器降温至230℃，在经过吸收塔时以酸为冷却剂冷却至107℃，冷凝酸，余下的烟尘排出。此法将烟尘中的二氧化硫除去约90%。还有如氨溶液吸收法、亚硫酸钠吸收法、氧化锌沉硫法、柠檬酸钠

吸收法等均可除去烟尘中大部分二氧化硫。可用石灰石粉浆洗涤烟尘，吸收二氧化硫经亚硫酸钙再制成石膏。用碱水洗涤可制芒硝（硫酸钠）。

6.2. 锡工业废水中的污染物及其防治措施

废水中污染物主要包括：重金属及其离子、酚、氰化物等。其中酚和氰化物都是毒性比较大的物质，对人体、水源、鱼类和环境产生非常严重的污染和危害。在工厂的工艺流程中就应设法去除它们，不应令其流入废水中，尤其氰化物（水中含量0.009mg/L鱼死亡，30mg/L致人死亡）应严加控制。酚的浓度也应限制在0.001mg/L水以下。

废水中含有铜、铅、锌、镉、铬、砷等重金属，对水源造成污染。人饮用此种水，日集月累，使人体中金属含量超过需要（如铜）产生中毒，有些金属（如镉、锌）的氧化物有毒性，它们对人体各部位都会产生危害，它们的危险性表现在有积储作用，造成慢性中毒，一旦发现，不可医治。它们能破坏人的肝脏和中枢神经系统。因此，对水中含有上述元素的量应严加控制。水中含Cu不得超过3.0mg/L，Pb0.05mg/L，Zn5mg/L，砷0.05mg/L，Cd0.01mg/L。

用被污染的水灌溉农田，会造成农作物产量减少，甚至颗粒无收。人畜食用被污染的农作物，亦会受到危害。用此种水养鱼，会使鱼中毒窒息死亡。养鱼池水中含Cu应控制在0.02～0.04mg/L，Zn，Cd，Pb，Al控制在0.1～0.5mg/L，Sn为1mg/L。

废水中还含有酸碱悬浮物，它们对环境造成极大危害。

通常采用中和法、还原法、氧化法、生物处理法、离子交换法、活性炭吸收法、离子浮选法、沉淀浮选法、蒸发浓缩法、电解法和电渗析法处理工业废水，回收金属。例如将中和剂投入废水中，生成氢氧化物，再用沉淀方法除去之。中和剂用石灰或石灰石均可。如果能够控制好废液的pH值，连续投放石灰，就可将废液中的金属按其与硫亲合力大小依次除去，这些金属与硫亲合力顺序是Cd>Ag>Ca>Bi>Cu>Sb>Sn>Pb>Zn>Fe>As，除去镉需要的pH值最高。

冶金企业的废渣亦有污染环境的作用，处理废渣常用捣碎掺焦粉、焙烧后再捣碎，然后分选利用，如生产铸石、渣砖等。

基本参考文献

1. 陈国发等，《重金属冶金学》，冶金工业出版社，北京，1992年。
2. Barry, B. T. K., Thwaites, G. J., "Tin and its Alloys and Compounds", First Published, Ellis Horwood Ltd., 1983.
3. 《铸工手册》编写组，《铸造有色金属手册》，机械工业出版社，北京，1979年。
4. 《重有色金属材料加工手册》，第1分册，冶金工业出版社，北京，1979年。
5. 王箴，《化工辞典》，化学工业出版社，北京，1979年。
6. 《锡冶金》编写组，《锡冶金》，冶金工业出版社，北京，1977年。
7. 费子文，《正在崛起的中国有色金属工业总公司》，人民出版社，北京，1990年。
8. 邓力群，《当代中国的有色金属工业》，中国社会科学出版社，北京，1990年。
9. 曾林全，《电解锡生产》，冶金工业出版社，北京，1981年。
10. 渡边元雄，《锡制錬》，锡制錬出片なまもろ会，1979.
11. 《中国大百科全书·矿冶卷》，中国大百科全书出版社，北京，1984年。
12. Donnld, R. Askeland, "The Science and Engineering of Materials", 1984.
13. 《世界有色金属》，No，24，p.21，1989。
14. B.M.艾伦著，金国樵译，《锡焊手册》，人民邮电出版社，北京，1979年。
15. 《冶金常识》编写组，《十种常用有色金属：锡锑汞》，冶金工业出版社，北京，1972年。
16. 《冶金工业污染及其防治》，石油化学工业出版社，北京，1975年。
17. 美国焊接学会钎焊委员会编，崔殿亨译，《软钎焊手册》，机械工业出版社，北京，1987年。

xihuahewu

锡化合物 Tin Compounds

李爱先 北京有色金属研究总院（1.，3.，4.）
章增达 云南省个旧市化学工业局（2.，5.）

1. 概述 …… 210
2. 无机锡化合物 …… 211
2.1. 卤化物 …… 211
2.1.1. 氯化亚锡 …… 211
2.1.2. 氯化锡 …… 213
2.1.3. 氟化物 …… 214
2.1.4. 溴化物 …… 214
2.1.5. 碘化物 …… 215
2.2. 氧化物 …… 216
2.2.1. 氧化亚锡 …… 216
2.2.2. 氧化锡 …… 216
2.3. 锡酸和锡酸盐 …… 217
2.3.1. 锡酸钾 …… 217
2.3.2. 锡酸钠 …… 218
2.3.3. 锡酸 …… 218
2.4. 硫化物 …… 219
2.4.1. 硫化锡 …… 219
2.4.2. 硫化亚锡 …… 219
2.5. 硫酸亚锡 …… 219
2.6. 氟硼酸亚锡 …… 220
2.7. 焦磷酸亚锡 …… 220
2.8. 其他 …… 220
3. 锡的羧酸盐 …… 220
3.1. 2-乙基己酸亚锡 …… 220
3.2. 草酸亚锡 …… 220
3.3. 乙酸亚锡 …… 221
4. 有机锡化合物 …… 221
4.1. 制备方法 …… 221
4.1.1. 四烃基锡 …… 221
4.1.2. 三烃基锡化合物 …… 223
4.1.3. 二烃基锡化合物 …… 225
4.1.4. 单烃基锡化合物 …… 225
4.1.5. 六烃基二锡 …… 225
4.2. 物理性质 …… 226
4.2.1. 四烃基锡 …… 226
4.2.2. 三烃基锡化合物 …… 226
4.2.3. 二烃基锡化合物 …… 226
4.2.4. 单烃基锡化合物 …… 227
4.2.5. 六烃基二锡 …… 227
4.3. 化学性质 …… 227
4.3.1. 四烃基锡 …… 227
4.3.2. 三烃基锡化合物 …… 228
4.3.3. 二烃基锡化合物 …… 229
4.3.4. 单烃基锡化合物 …… 230
4.3.5. 六烃基二锡 …… 230
4.4. 用途 …… 230
4.4.1. 四烃基锡 …… 230
4.4.2. 三烃基锡化合物 …… 230
4.4.3. 二烃基锡化合物 …… 232
4.4.4. 单烃基锡化合物 …… 233
4.5. 毒性 …… 233
5. 分析方法 …… 234
5.1. 试样处理和总锡的测定 …… 234
5.2. 二价锡的测定 …… 234
5.3. 杂质元素的测定 …… 235
参考文献 …… 235
基本参考文献 …… 237

1. 概 述

锡是人类最早使用的金属之一，用锡石炼锡是公元前3000年的事情。在中国用锡铸造青铜制品可追溯到夏末商初时代。战国时的著作《周礼·考工记》详述了各种用途的青铜制品中铜和锡的配比。明代《天工开物·五金篇》对锡的冶炼技术记述颇详。清乾隆年间(18世纪)已在云南个旧设矿[1]。个旧产锡闻名世界，素有锡都之称。

锡是较活泼的金属，在自然界中多以化合形态存在。锡约占地壳重量的0.004%。世界上已发现锡矿物达60多种[2,3]，有两种沉积形式，八大类型：主要是氧化物、硫化物、含硫锡酸盐、硅酸盐、硼酸盐、钽酸盐、钙铌钽矿和天然合金。最具工业意义的矿石为锡石 (cassiterite) [1317-45-9]，SnO_2；以及硫锡矿 (herzenbergite) [14752-27-3]，SnS 或 Sn_2S_3。此外还有同其他金属硫化物相结合的复合硫化矿，例如：硫锡铅矿 (teallite) [12294-02-9]，SnS·PbS 或 $PbSnS_2$；黝锡矿 (stannite) [12019-29-3]，$SnS_2 \cdot Cu_2S \cdot FeS$；辉锑锡铅矿 (franckeite) [12294-04-1]，$2SnS_2 \cdot Sb_2S_3 \cdot 5PbS$；圆柱锡石 (cylindrite) [12294-03-0] [59858-98-9]，$Sn_6Pb_6Sb_2S_{21}$；黑硫银锡矿 (canfieldite) [12250-27-0]，$4Ag_2S \cdot SnS_2$ 等。这些矿物资源主要集中在发展中国家，特别是亚洲，如中国、马来西亚、泰国、印度尼西亚，占世界储量的75%左右；其次是巴西、玻利维亚、尼日利亚、扎伊尔、澳大利亚、独联体等；发达的欧洲和北美洲储量很少。

中国是世界上主要产锡国之一[4]。近年来，中国的锡产量约占世界的20%，居世界第二位；现有锡矿资源储量约3Mt，居世界之首[5]。主要集中地分布在13个省区的大小214个矿区。其中云南、广西两地约占60%，而云南个旧和广西大厂矿区又占50%以上的储量。

锡除以固体矿物形态存在外，还存在于天然水体、石油、海洋有机物和生物及土壤中。哺乳动物的奶中、陨石中、动物的细胞组织中以及人体器官中均含有微量锡元素。

锡是周期表第ⅣA族元素[4]，它具有 Sn^{+2} 和 Sn^{+4} 两种化合价。锡可以生成 Sn (Ⅱ) 和 Sn (Ⅳ) 的化合物，亚锡酸盐 ($MSnX_3$) 和锡酸盐 (M_2SnX_6) 配位络合物，以及Sn原子直接键合到C原子上的有机锡化合物。

尽管有大量的专利文献报道了锡具有上千种化合物，但最具商业性意义的锡化合物主要包括二氧化锡、四氯化锡、锡酸钾、锡酸钠、氯化亚锡、氟化亚锡、氟硼酸亚锡、氧化亚锡、焦磷酸亚锡、硫酸亚锡等无机物；辛酸亚锡、草酸亚锡等羧酸盐以及二甲基、二丁基、三丁基、二辛基、三苯基、三环己基等有机锡化合物。

工业上用量较大的无机锡化合物是氯化亚锡、二氧化锡、锡酸钠等。在中国，其生产厂有上海冶炼厂、天津红星化工厂、沈阳化工四厂、广州立新化工厂、四川成都化工厂、西安延河化工厂等。有机锡化合物规模最大的生产厂是北京化工三厂[6]，自1969年开始生产有机锡稳定剂，于1985年从美国M&T化学公司获得了技术许可，新建生产装置于1991年开始投产。后来法国埃尔夫-阿托 (Elf-ATO) 化学公司购买了北京化工三厂的有机锡稳定剂设备，于1993年4月成立了北京埃尔夫-阿托化学综合稳定剂有限公司，简称BEAP。它主要生产塑料稳定剂，其规模3kt/a。其他生产厂规模较小。

无机锡化合物主要在玻璃和陶瓷工业中用作玻璃容器的加固剂、遮光剂和陶瓷釉料，还用作丝绸媒染剂，香味稳定剂，导电涂层。石油工业用作钻探泥浆添加剂。它也是牙科药剂的原料。化学工业中用作还原剂、催化剂及生产有机锡化合物的原料。具有广泛用途的有机锡化合物，最主要的是用作聚氯乙烯塑料的稳定剂；农业上用作杀螨剂、杀菌剂、杀霉剂、杀虫剂。用于木材防腐以及海洋船舶、港湾设施的防污油漆。塑料、橡胶工业用作催化剂。医药上用作抗癌药物，抑制癌细胞的生长。近年来，有机锡化合物用在有机合成方面，做为有机合成的重要试剂[7]，已取得较大进展。

国际锡业理事会的资料表明，1986年化学品的用锡量约为25kt，占世界锡的总消耗量的16%，其中有30%以上的锡用于制造聚氯乙烯稳定剂，11%用来制造杀虫剂，5%制造催化剂。电镀、玻璃、陶瓷工业也是锡化学制品的主要用户。1980～1991年，日本和西欧在聚氯乙烯工业中的用锡量从4.1kt增加到6kt。欧美和日本对各类锡化工产品的估计用量见表1、表2。

表1 有机锡化合物用量(估计)，t/a

化合物	用途	用量
单烃基和二烃基锡化合物	1. PVC稳定剂	
	美国	8000
	日本	5500
	英国和西欧	6500
	2. 催化剂	1000
三烃基锡化合物	3. 农用杀虫剂	1000
	4. 其他	8000

表2 无机锡化工产品用量(估计)，t/a

化合物	用量
二氧化锡	3000
四氯化锡	1000
硫酸亚锡，钠、钾的锡酸盐	500
氟化亚锡，锡的氟硼酸盐和焦磷酸盐	200
二氯化锡，氧化亚锡，辛酸亚锡	1000

无机锡化合物是合成有机锡化合物的中间体，在镀锡工业中作为电解质，所以很难准确计算出无机锡化合物的实际用量。在某种意义上耗锡量是一个国家发达程度的标志。1986 年化学制品耗锡占各种用途耗锡量之比(%)[8]，美国为 13.0，日本为 7.1，联邦德国为 28.2，法国为 8.1，意大利为 6.7。随化学制品应用领域的扩大，对精锡需求量所占比例（%），1982 年为 9，1987 年为 12，1992 年为 15。可见化学制品的用锡量一直保持高速增长的势头。随着锡价降低和化学产品本身应用范围的扩大，预计锡在这一领域中的用量将继续以较快的速度增长。

2. 无机锡化合物

锡具有＋4 价和＋2 价氧化态化合物，其中＋4 价锡比较稳定，而＋2 价锡化合物不稳定，有明显的还原性。锡生成的氢氧化物具有酸碱两性。金属锡呈现两性特性，可以同强酸、强碱反应，在中性溶液中保持相对稳定。在常温下锡暴露在氧气或干燥的空气中，能形成一层薄氧化膜，在加热条件下能加速这种氧化物形成。即使加热条件下锡也不受氢气的侵蚀。在常温下，氯、溴、碘能够与锡反应；而氟与锡在 100℃反应，形成相应的卤化锡。锡很容易被碘化氢、溴化氢侵蚀，但不容易被氯化氢侵蚀，与氟化氢气体发生弱的反应。由于锡与氢的标准电位差很小，锡与稀盐酸作用很慢，但容易溶于浓盐酸中形成二氯化锡。室温下锡同稀硫酸反应很慢，同高浓度热硫酸反应生成硫酸亚锡。锡同 H_2、N_2 和 CO_2 不能直接反应。

锡与硫在加热条件下发生剧烈反应，生成不同价态的硫化物。在 100～400℃锡同硫化氢反应生成硫化亚锡，而在常温下不反应。硫化亚锡也可由锡与二氧化硫水溶液反应得到。钠或钾的氢氧化物或碳酸盐的水溶液，尤其当温热时，能侵蚀锡。浓的氢氧化钠或氢氧化钾溶液同锡反应生成锡酸盐，在氧化剂（如硝酸或亚硝酸钠、钾）存在下，能防止亚锡酸盐形成，促进生成锡酸盐。

亚锡盐通常是由 $SnCl_2$，SnO 或 $Sn(OH)_2$ 与相应的试剂发生复分解反应制备。一般金属的锡酸盐可以直接通过复分解，或者通过氧化锡与目标金属的氢氧化物或碳酸盐共熔融制备。

据文献报道，锡的无机化合物有 100 余种，其中最有工业意义的化合物及其衍生关系见图 1。

2.1. 卤化物

在锡的卤化物中最有工业价值的是氯化锡、氯化亚锡和氟化亚锡，较少工业价值的是溴化锡、碘化锡。

2.1.1 氯化亚锡

氯化亚锡有两种形态：一种是无水氯化亚锡 [7772-99-8]，$SnCl_2$，分子量 189.60；另一种是含有两个结晶水的结晶氯化亚锡 [10025-69-1]，$SnCl_2 \cdot 2H_2O$，分子量 225.63。两种形式有时可以替换使用，替换时主要是考虑其稳定性、浓度及适用性。一般无水氯化亚锡是首选对象，因为即使在长期贮藏后，无水物中的亚锡含量变化是极小的。

氯化亚锡能溶于水，其水溶液的密度见表 3。

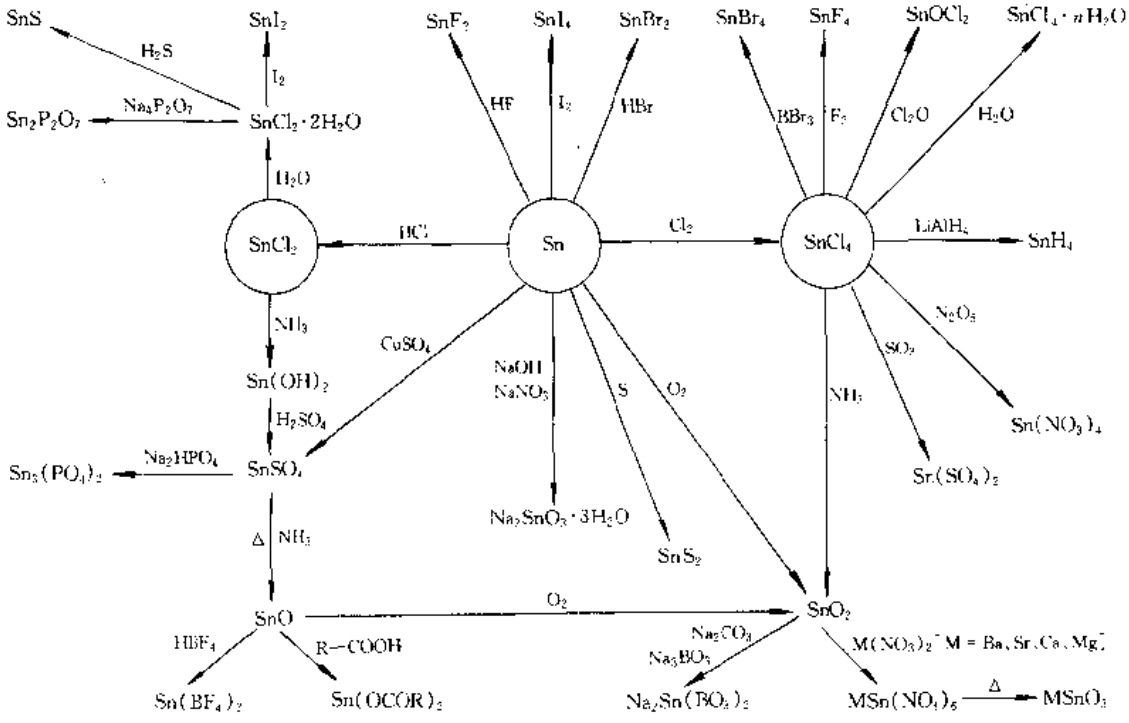


图 1　锡的主要无机化合物及其衍生关系

表3 氯化亚锡水溶液的密度(15℃)

$SnCl_2$,%	密度,g/cm³	$SnCl_2$,%	密度,g/cm³
1	1.0068	24	1.2159
2	1.0146	26	1.2377
4	1.0306	28	1.2603
6	1.0470	30	1.2873
8	1.0638	35	1.3461
10	1.0810	40	1.4145
12	1.0986	45	1.4897
14	1.1167	50	1.5729
16	1.1353	55	1.6656
18	1.1546	60	1.7695
20	1.1743	65	1.8685
22	1.1948		

结晶氯化亚锡热至100℃失去结晶水。无水物在246℃时熔融。氯化亚锡在0.1MPa (1atm) 下的蒸气压见表4。

表4 氯化亚锡在0.1MPa(1atm)下的蒸气压

温度,℃	蒸气压 kPa(mmHg)	温度,℃	蒸气压 kPa(mmHg)
316	0.133(1)	493	13.332(100)
366	0.667(5)	533	26.664(200)
391	1.333(10)	577	53.329(400)
420	2.666(20)	623	101.325(760)
467	7.999(60)		

(1) 结晶氯化亚锡 结晶氯化亚锡 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 是一种无色针状或片状结晶，15.5℃时密度2.71g/cm³，熔点37.7℃ (溶于自身的结晶水中)，在熔点下部分分解为盐酸和碱式盐，热至100℃时失去结晶水。它在水溶液中水解生成不溶性的碱式盐。为了防止水解，其稀溶液最好加适量盐酸使呈酸性。它能溶于稀或浓盐酸中，还能溶于自身等重的水中，有潮解性，亦有毒。它的水溶液中，其二价锡离子易被氧化，故可在溶液中加入小块金属锡保持还原气氛或在液面上放一点石油以隔绝氧气。它在空气中易被氧化成不溶性氯氧化物 $SnOCl_2$。它亦能溶于甲醇、乙醇、冰醋酸等有机溶剂中，在乙醚和醋酸乙酯中的溶解度见表5。

表5 氯化亚锡在有机溶剂中的溶解度

溶 质	溶 剂	温度,℃	溶解度,%(重量)
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	乙醚	16	11.38
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	醋酸乙酯	22	35.53

制造结晶氯化亚锡有盐酸溶锡法和氯化锡还原法两种方法。

a. 盐酸溶锡法 盐酸溶锡法制 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 是一种传统方法，工艺流程简单，原料易得，较易制取结晶氯化亚锡。由于盐酸含HCl仅31%～32%，制成的锡盐浓度较低，氯化亚锡溶液蒸发浓缩量大，能耗较高，且盐酸的杂质对产品的影响亦大。其工艺流程见图2。

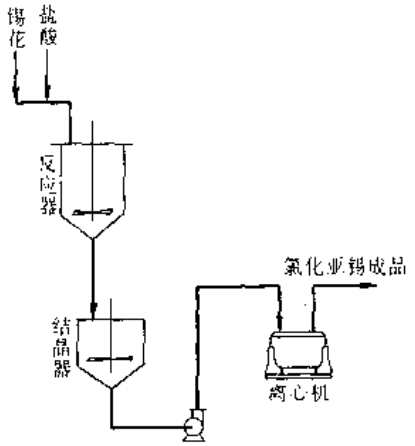


图2 盐酸溶锡法制取 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 工艺流程

将金属锡制成疏松多孔的锡花，在常温下投入盐酸反应器中，升温加热溶解，得到氯化亚锡溶液，蒸发浓缩后，再在结晶器中冷却结晶，经离心机分离得产品结晶氯化亚锡。主要原料单耗为：锡 (99.5%) 540kg/t；盐酸 (31%) 1150～1250kg/t。

该方法生产过程中有氢气产生，故生产现场严禁火种，以确保安全。

b. 氯化锡还原法[9] 为了克服盐酸溶锡法的缺点，云南省个旧市化工厂采用氯气与金属锡花在稀盐酸中制取高浓度氯化锡 ($SnCl_4$) 溶液，然后再加入金属锡花，使氯化锡再与锡反应，生成氯化亚锡的高浓度溶液。将此高浓度溶液冷却，投入晶种，制得结晶氯化亚锡产品，经少量含盐酸水洗涤，离心甩干即为成品。

结晶氯化亚锡的产品质量指标，化学试剂级者，见表6，工业品级者见表7。

表6 氯化亚锡化学试剂质量指标(GB 638—88),%

指 标 名 称		指 标	
		分析纯	化学纯
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	≥	98.0	97.0
盐酸不溶物	≤	0.005	0.01
硫酸盐(SO_4^{2-})	≤	0.003	0.01
铁(Fe)	≤	0.003	0.01
砷(As)	≤	0.0001	0.0002
碱金属及碱土金属	≤	0.02	0.1
碱性溶液中硫化氢沉淀物 (以Pb计)	≤	0.02	0.1

表7　氯化亚锡工业品质量指标(HG/T 1-1052--77),%

指标名称		指标
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	≥	97.0
碱性溶液中 H_2S 沉淀物(Pb)	≤	0.1
砷(As)	≤	0.005
硫酸盐(SO_4^{2-})	≤	0.1

结晶氯化亚锡主要用于制造化学品，它与烧碱反应能制成水合氧化亚锡和氧化亚锡，亦用于制取其他锡化合物。它有很强的还原性，通常在染料工业用作还原剂。染色时用作媒染剂，印花时用作拔染剂。它广泛用于电镀业，如机械零部件的镀锡、连续的带钢快速镀锡、镀铜锡合金以及绝缘表面镀银、玻璃镀银、各种塑料镀金属前的敏化处理。它亦用于各种有机合成反应及缩聚反应中的催化剂。

(2) 无水氯化亚锡　无水氯化亚锡是一种无色半透明的结晶物质(菱形晶系)，密度 3.95g/cm³，在 246℃时熔融，在 623℃时沸腾。它能溶于水、冰醋酸、酒精、醚、丙酮、吡啶及醋酸乙酯中。在 18℃时，在 1.8g 丙酮中可溶解 1g 无水氯化亚锡。它在空气中相当稳定。

制备无水氯化亚锡的方法如下。

a. 结晶氯化亚锡加热脱水。

b. 在干燥的氯化氢气体中，加热锡或硫化亚锡。

c. 结晶氯化亚锡用醋酐脱水。

d. 无水氯化锡用金属锡还原。

通常多采用 a 法，将结晶氯化亚锡在减压条件下加热脱水。先将结晶氯化亚锡放入加热器中，密封、减压(抽真空)，先加热到 40℃使其熔融，开动搅拌器后逐渐升温到 120～125℃，此时熔融物变稠，进而变成团状固体物质，逐步形成块状物质，在强力搅拌下将其粉碎，随即继续升温到 130℃，在此温度下继续脱水直至完全干燥为止。此时制得的即为无水氯化亚锡。

由于无水氯化亚锡在空气中的稳定性，它的用途远较结晶氯化亚锡广泛。无水氯化亚锡有很强的还原性，故广泛用作还原剂，使用在无机和有机化合物制造、印染工业及分析化学等诸多领域。无水氯化亚锡同样用于电镀工业，广泛用于浸锡过程和合金电镀。无水氯化亚锡亦用作有机合成催化剂、石油的去垢剂、钻探泥浆的添加剂等。无水氯化亚锡也被用于食品工业，如罐装汽水的防腐剂、罐装芦笋的保色剂。

2.1.2. 氯化锡

无水氯化锡[7646-78-8]，$SnCl_4$，分子量 260.50，是一种无色液体，在湿空气中发浓厚白烟，是非导体物质。在 0℃时密度为 2.278g/cm³，20℃时为 2.2328g/cm³，熔点－33℃，沸点(101.3kPa)为 112～116℃。它能溶于水并放热，生成各种水合物，见表 8。

表8　氯化锡的各种水合物存在温度

分子式	存在温度范围,℃
$SnCl_4 \cdot 3H_2O$	63～83
$SnCl_4 \cdot 4H_2O$	56～63
$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	19～56
$SnCl_4 \cdot 8H_2O$	<19
$SnCl_4 \cdot 9H_2O$	<19

在多种水合物中，五水合氯化锡[10025-06-9] $SnCl_4 \cdot 5H_2O$，分子量 350.58，是一种比较重要的化合物。它是一种白色单斜晶系的晶体，在19～56℃时稳定，熔点约为60℃，易潮解，可溶于水或甲醇中。当无需无水氯化锡时，它比发烟的无水氯化锡更便于使用。五水合物的制备是把无水氯化锡溶解于水中，在高于19℃的条件下冷却、结晶，块状物破碎后便成制成品。亦可以采用无水氯化锡加计量水或与湿空气相作用而制成五水合物。

氯化锡在低温下能吸收大量的氨气，同时体积膨胀和冰点下降。它还能与氨反应生成复盐。氯化锡与碱金属作用生成锡酸盐。但它不与硫酸作用。它能溶于醇、苯、石油烃、四氯化碳等有机溶剂中，能与醇、醚、醛、酮、羧酸、酯、不饱和烃、胺等有机化合物发生加成反应。如与乙醇相作用形成醚及氯氧化锡，继续与醚相作用则生成醚合物 $SnCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$，与汽油中的四乙基铅反应生成 $(C_2H_5)_2SnCl_2$ 沉淀。它还能与溴及 CS_2 互溶。

虽然氯化锡是一种理想的绝缘体，但痕量的水就能使它成为弱导体。氯化锡水溶液的密度见表 9。

氯化锡在完全无水的情况下对钢来说是惰性的，其储运容器可用普通钢来制造。然而，氯化锡的蒸气压在不同温度下变化较大(其蒸气压见表 10)，故储运钢瓶需要特别设计。

氯化锡的制备方法有三。

(1) 锡与氯气的直接反应法。

(2) 二氯化锡与氯气的直接反应法[10]。这一方法的特点可先通过制二氯化锡过程纯化原料以制取高纯产品。

(3) 锡与氯化银、硫酰氯反应法[11]。

锡与氯气的直接反应，又有两种工艺。

其一，将氯气通入熔融的锡中或者将熔融的锡喷溅到氯气中，生成气态的四氯化锡逸出反应区，经过冷凝收集，得到液态的四氯化锡。此反应要在 250℃以上进行，四氯化锡生成热较大，在高温下与氯气反应剧烈，且反应过程伴有火花和熔锡飞溅等现象，使生产和操作难于控制。

其二，将氯气通入金属锡粒或锡棒与液体四氯化锡

表9 15℃时氯化锡水溶液的密度，g/cm³

$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ %	$SnCl_4$ %	密度	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ %	$SnCl_4$ %	密度
2	1.49	1.012	50	37.16	1.366
4	2.98	1.024	52	38.65	1.386
6	4.46	1.036	54	40.14	1.406
8	5.95	1.048	56	41.62	1.426
10	7.43	1.059	58	43.11	1.447
12	8.91	1.072	60	44.60	1.468
14	10.40	1.084	62	46.09	1.491
16	11.88	1.097	64	47.58	1.514
18	13.87	1.110	66	49.06	1.538
20	14.86	1.1236	68	50.55	1.563
22	16.35	1.137	70	52.03	1.587
24	17.83	1.151	72	53.52	1.614
26	19.32	1.165	74	55.00	1.641
28	20.80	1.180	76	56.49	1.669
30	22.28	1.195	78	57.98	1.698
32	23.78	1.210	80	59.47	1.727
34	25.24	1.2268	82	60.95	1.759
36	26.76	1.242	84	62.44	1.791
38	28.22	1.259	86	63.92	1.824
40	29.74	1.2755	88	65.10	1.859
42	31.20	1.293	90	66.89	1.893
44	32.72	1.310	92	68.37	1.932
46	34.18	1.329	94	69.86	1.969
48	35.68	1.347	96	71.35	1.988

表10 氯化锡的蒸气压

低于沸点部分		高于沸点部分	
温度，℃	蒸气压 kPa(mmHg)	温度，℃	蒸气压 kPa(mmHg)
−10	0.37(2.78)	120	119.4(895.4)
0	0.74(5.53)	130	156.1(1171)
10	1.38(10.33)	150	252.6(1895)
20	2.48(18.58)	200	685.9(5145)
40	6.78(50.82)	250	1535(11514)
60	16.29(122.2)	280	2327(17454)
80	34.13(256.0)	310	3344(25079)
100	66.13(496.0)	319.35	3744(28079)

共存体系中，生成液态的四氯化锡自反应器中流出，其反应热通过反应器夹套内冷却水带走。这种工艺反应温度低，反应条件缓和，容易操作，易于实现连续化工业生产。所得产品含有少量游离氯，可采用金属锡花与游离氯进一步反应除去。

此法工艺简单，易操作，但需要高纯的金属锡作原料，产品成本高。

个旧市化工一厂为了降低产品成本，采用无水氯化亚锡替代金属锡。将普通的金属锡通过制氯化亚锡工艺过程除去杂质得到纯无水氯化亚锡，再与氯气直接反应得到氯化锡产品，产品的质量达到化学试剂级纯度，其指标见表11。

表11 无水氯化锡产品质量(HGB 3243—60)

指标名称		分析纯	化学纯
含氯化锡，%	≥	99.0	98.0
水溶解试验		符合检验	符合检验
游离氯		符合检验	符合检验
硫酸盐(SO_4^{2-})，%	≤	0.01	0.01
铁(Fe)，%	≤	0.001	0.002
砷(As)，%	≤	0.0005	0.001
锑(Sb)，%	≤	0.005	0.01
硫化氢不沉淀物(以硫酸盐计)，%	≤	0.05	0.1

氯化锡主要用作制造其他锡化合物及有机锡化合物的原料。它亦广泛用于玻璃工业和其他绝缘材料的表面处理剂，如飞机上的防冻挡风玻璃涂以氯化锡涂层，通过500～600℃的蒸气分解，在玻璃表面即沉积一层氧化锡膜，或通过有机锡溶液喷涂而成膜，使其有导电性和光学透明度，还增强了玻璃的强度。它还用于有机合成中烷基加成反应、卤化反应、酯化反应及聚合反应的催化剂，合成纤维的抗静电剂，丝绸的媒染剂和增重剂，肥皂中的颜色稳定剂等。氯化锡五水合物还用于羊毛的阻燃。

2.1.3. 氟化物

锡的氟化物有氟化亚锡和氟化锡两种，见氟化合物 1. 无机氟化合物。

2.1.4. 溴化物

(1) 溴化亚锡 溴化亚锡[10031-24-0]，$SnBr_2$，分子量278.50，在25℃时密度为4.923g/cm³，熔点215.5℃，沸点618℃，是一种黄色斜方晶体，溶于水。它的水溶液加热时部分水解，大部分变成一水合溴化亚锡$SnBr_2 \cdot H_2O$。它亦溶于吡啶。溴化亚锡的理化性质见表12。

表12 溴化亚锡的理化性质

理化性质名称	数值
饱和蒸气压，Pa(mmHg)	
284℃	13.332(0.1)
343℃	133.32(1)
413℃	1333.2(10)
516℃	13332(100)
标准摩尔熵($S^{\ominus}$)，J/(mol·K)	146.0
标准摩尔生成焓($\Delta H_f^{\ominus}$)，kJ/mol	−260.0
摩尔熔化焓(ΔH_{fus})，kJ/mol	7.1
摩尔蒸发焓(ΔH_{vap})，kJ/mol	97.5
标准摩尔吉布斯能($\Delta G^{\ominus}$)，kJ/mol	−252.3

溴化亚锡通常采用锡粉与氢溴酸来制备[12]。先将粉状锡加入反应器中，加浓氢溴酸后升温至氢气发生完毕止，过滤分离除去不溶的锡，滤液与少量锡花共同加热浓缩至少量结晶析出，取出锡花，冷却后析出黄色针状结晶，迅速过滤，将结晶移到真空干燥炉中，真空干燥后通入氮气，升温使溴化氢加合物分解，除去溴化氢，当气体停止产生时，残留物即为溴化亚锡产品。

溴化亚锡产品质量见表 13。

表 13　溴化亚锡产品质量标准(沪 Q/HG 12-679—65)

指标名称		指标
$SnBr_2$(以无水计)含量，%	≥	86.0
盐酸溶解试验		符合检验
硫酸盐(SO_4^{2-})，%	≤	0.01
铁(Fe)，%	≤	0.01
重金属(以 Pb 计)，%	≤	0.05
硫化氢不沉淀物，%	≤	0.2

(2) 溴化锡　溴化锡又称四溴化锡 [7789-67-5]，$SnBr_4$，分子量 438.31，在室温下为斜方晶系的无色晶体。39℃时密度为 3.322g/cm³，熔点 30℃，沸点 203℃，加热时比较稳定。在湿空气中与水反应，与有机物生成加合物。如它与乙醚反应生成 $SnBr_4 \cdot (C_2H_5)_2O$ 和 $SnBr_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$。它的理化性质见表 14。

表 14　溴化锡的理化性质

理化性质名称	数值
饱和蒸气压，Pa(mmHg)	
5.7℃	13.332(0.1)
32.8℃	133.32(1)
75.2℃	1333.2(10)
135.4℃	13332(100)
标准摩尔生成焓($\Delta H_f^\ominus$)，kJ/mol	−405.8
摩尔熔化焓(ΔH_{fus})，kJ/mol	11.3
摩尔蒸发焓(ΔH_{vap})，kJ/mol	36.8
标准摩尔吉布斯能($\Delta G^\ominus$)，kJ/mol	−321.7

将三溴化硼在低于室温条件下，慢慢加到氯化锡中便制得溴化锡，反应几乎定量进行[13]。反应中同时生成的三氯化硼在常压下沸点为 12℃，故以气体形态挥发，很易分离除尽。

2.1.5.　碘化物

(1) 碘化亚锡　碘化亚锡主要是无水物 [10294-70-9]，SnI_2，分子量 372.50，是一种斜方晶系或单斜晶系的红色晶体。25℃时密度为 5.28g/cm³，熔点 320℃，沸点 720℃，可溶于水。它在水中的溶解度见表 15。碘化亚锡还能溶于二硫化碳、热的氯仿及苯中。

表 15　碘化亚锡在水中的溶解度

温　度，℃	溶解度，g/100g 水
20	0.98
30	1.16
40	1.40
50	1.69
60	2.07
80	2.95
100	4.03

碘化亚锡的理化性质见表 16。

表 16　碘化亚锡的理化性质

理化性质名称	数值
饱和蒸气压，Pa(mmHg)	
383℃	133.32(1)
468℃	1333.2(10)
576℃	13332(100)
标准摩尔熵($S^\ominus$)，J/(mol·K)	168.6
标准摩尔生成焓($\Delta H_f^\ominus$)，kJ/mol	−145.2
摩尔蒸发焓(ΔH_{vap})，kJ/mol	100
标准摩尔吉布斯能($\Delta G^\ominus$)，kJ/mol	−146.0

制造碘化亚锡[14]通常采用氯化亚锡水溶液与碘反应，生成二水合碘化亚锡的沉淀 $SnI_2 \cdot 2H_2O$，然后将结晶物移入真空干燥炉中，经加热除去结晶水，并继续加热升华得到无水碘化亚锡产品。

亦有使碘溶于 2mol/L 的盐酸中，再往其中加入金属锡，通过加热回流后，慢慢冷却，制得红色针状结晶碘化亚锡。

(2) 碘化锡　碘化锡又称四碘化锡 [7790-47-8]，SnI_4，分子量 626.31，为橙红色结晶。26℃时密度为 4.50g/cm³，熔点 143.50℃，沸点 348℃，在 180℃以上升华。它遇水就分解；能溶于醇、醚、氯仿、苯、二硫化碳和四氯化碳中。在 100mL 四氯化碳中，22.4℃时可溶解 8.55g，50℃时溶解 20.47g。

碘化锡的理化性质见表 17。

表 17　碘化锡的理化性质

理化性质名称	数值
饱和蒸气压，Pa(mmHg)	
87℃	13.332(0.1)
123℃	133.32(1)
181℃	1333.2(10)
262℃	13332(100)
标准摩尔生成焓($\Delta H_f^\ominus$)，kJ/mol	−199.2
摩尔熔化焓(ΔH_{fus})，kJ/mol	19.2
摩尔蒸发焓(ΔH_{vap})，kJ/mol	50.2

碘化锡的制造[15] 将锡粉与碘按30∶100的重量配比置于反应釜中，加入四氯化碳后慢慢加热，在有回流冷凝器的条件下，待反应一旦发生，立即停止加热，反应中产生大量热能可自动维持进行反应。沸腾结束后，再加热直至碘的紫色消失，溶液变成橙红色为止。然后趁热将反应液过滤，除去过量的锡，锡渣用四氯化碳洗涤，将母液冷却、结晶，产出橙红色结晶碘化锡，离心甩干得成品。

碘化锡的产品质量见表18。

表18 碘化锡的产品质量(沪Q/HG 22-1142—72)

指标名称		指标
SnI_4 含量，%	≥	98.0
盐酸溶解试验		符合检验
氯化物(Cl^-)，%	≤	0.5
硫酸盐(SO_4^{2-})，%	≤	0.02
铁(Fe)，%	≤	0.005
砷(As)，%	≤	0.001
碱及碱土金属(硫酸盐)，%	≤	0.15

2.2. 氧化物

自然界最常见的氧化锡以锡石矿物形态存在。氧化亚锡和氧化锡都能生成水合物。其中氧化亚锡水合物 $SnO \cdot H_2O$ 有时被错误地称为氢氧化亚锡或亚锡酸。而二氧化锡的水合物 $Sn(OH)_4$ 称正锡酸则是正确的。

2.2.1. 氧化亚锡

氧化亚锡 [21651-19-4]，SnO，分子量134.69，是一种具有蓝黑色金属外观的四方晶体，密度6.32g/cm³。在220℃以上与空气共热，则转变成 SnO_2。在惰性气体中加热到400℃左右时，则变成Sn和 Sn_2O_4。它不溶于水和碱，可溶于酸并生成亚锡盐。它的理化性质见表19。

表19 氧化亚锡的理化性质

理化性质名称	数值
密度(0℃)，g/cm³	6.446
饱和蒸气压，kPa(mmHg)	
804℃	0.133(1)
962℃	1.333(10)
1174℃	13.33(100)
1430℃	101.3(760)
等压标准摩尔热容($C_p^\ominus$)，J/(mol·K)	44.4
标准摩尔熵($S^\ominus$)，J/(mol·K)	56.5
标准摩尔生成焓($\Delta H_f^\ominus$)，kJ/mol	−286.0
标准摩尔吉布斯能($\Delta G^\ominus$)，kJ/mol	−256.9

氧化亚锡的制造 将二水合氯化亚锡 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 用尽量少的热浓盐酸溶解，添加碳酸钠水溶液，直至混合液呈碱性反应(用酚酞试纸检测)。在加入碳酸钠溶液时生成大量二氧化碳，会产生泡沫，所以在添加时必须慢慢地加入并强力搅拌之。加完碳酸钠溶液后。加热2～3h，此时白色的水合氧化物定量地变成蓝黑色的有金属光泽的SnO。沉淀物用水洗涤干净(至无 Cl^- 离子反应)，离心甩干，最后在110℃下干燥，粉碎、包装即为成品。

氧化亚锡的主要用途是用于制造其他锡化合物的中间体，亦用于铜锡宝石和红玻璃的制造。

氧化亚锡的水合物 $SnO \cdot H_2O$ 是一种白色无定形晶体，它溶于碱溶液形成亚锡酸盐，并能极易氧化成碱金属锡酸盐。用氧化亚锡制取的亚锡酸盐也用于锡的浸镀。

2.2.2. 氧化锡

氧化锡又称二氧化锡 [18289-10-5]，SnO_2，分子量150.69，是一种白色或淡黄色的松散粉末，18℃时密度为7.06g/cm³，熔点2000℃。它不溶于水、稀酸和碱液中，能溶于浓硫酸，与碱熔融形成锡酸盐。它的理化性质见表20。

表20 氧化锡的理化性质

理化性质名称	数值
沸点，℃	2500
硬度(莫氏)	6～7
热膨胀系数(16～18℃)，K^{-1}	0.000004
体积膨胀系数(0～100℃)，K^{-1}	0.0000172
线膨胀系数(a 轴)，K^{-1}	0.000004526
压缩系数，Pa^{-1}	5.43×10^{12}
弹性系数，Pa	
C_{11}	2.167×10^{11}
C_{12}	1.906×10^{11}
C_{13}	1.345×10^{11}
C_{33}	3.128×10^{11}
C_{44}	0.555×10^{11}
C_{66}	1.942×10^{11}
离解压力(927℃)，Pa(mmHg)	596×10^{-15}(4.47×10^{-15})
晶格常数，nm	
a	0.47372
c	0.318638
折射率	1.9968
介电常数(10～50μm)	9.5
电导率，S/cm	
1360℃	3550
1060℃	50
摩尔热容，J/(mol·K)	
60K	9.50
80K	15.48
100K	20.48
150K	32.89
200K	42.26

续表

理化性质名称	数值
250K	49.08
298.15K	52.59
400K	64.42
500K	70.29
600K	73.93
800K	78.53
1000K	81.77
1500K	87.99
等压标准摩尔热容(C_p),J/(mol·K)	52.7
标准摩尔熵($S^{\ominus}$),J/(mol·K)	56.5
标准摩尔生成焓($\Delta H_f^{\ominus}$),kJ/mol	−286.0
标准摩尔吉布斯能($\Delta G^{\ominus}$),kJ/mol	−519.9

制取氧化锡通常先将金属锡锭洗刷干净后烘干，放入熔锡釜中使其熔化，除去表面杂质后，缓缓倒入冷水中爆成锡花。在反应器中，先加入 20°Bé 左右的稀硝酸，按锡花与稀硝酸之比 1∶1.48（重量）的配比，在不断搅拌下，缓缓加入锡花，反应过程中产生 NO_2 气体，待气体逸出停止时，反应即基本完全。澄清溶液，将上部清液吸出，返回循环使用。此时生成的是水合氧化锡 H_2SnO_3，先用 70～80℃热水反复洗涤至中性（用 1%刚果红试纸检验），然后在 300～400℃下烘干，再经粉碎即为氧化锡成品。主要原料单耗：金属锡（99%）810kg/t；硝酸（95%）1250kg/t。

上述硝酸氧化法生产氧化锡流程见图 3。产品质量标准见表 21。

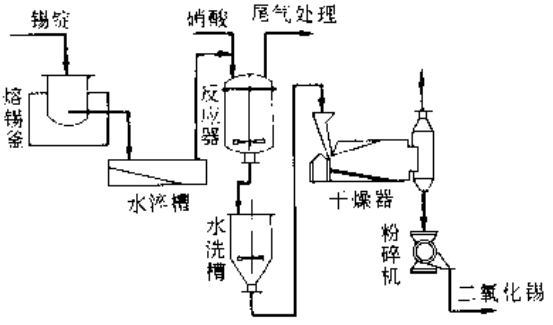


图 3　硝酸氧化法生产氧化锡工艺流程

表 21　氧化锡的产品质量（企业标准）

指标名称		指标
氧化锡(SnO_2),%	≥	96.0
酸溶杂质,%	≤	0.5
重金属(以 Pb,Sb 计),%	≤	0.1
灼烧减量,%	≤	0.5
铁(Fe),%	≤	0.01
硫酸盐		检验不混浊

氧化锡主要用作搪瓷、陶瓷、玻璃和电瓷材料：在搪瓷、陶瓷工业上用于生产浴盆、洗涤盆、瓷砖及其他卫生陶瓷上用作瓷釉颜色的底色，例如铬-锡粉红色、钒-锡黄色、锑-锡蓝色；在玻璃工业上用作生产不透明玻璃的不透明剂；电瓷工业上用作生产陶瓷电容器的绝缘材料。它也用作加工大理石、花岗岩材料的磨光剂，在制玻璃和塑料透镜时的油灰粉，在有机合成上作催化剂以及制造锡盐的原料，用作织物的媒染剂和增重剂等用途。

2.3.　锡酸和锡酸盐

在广义上讲，锡酸是氧化锡的水合物。其中正锡酸 $Sn(OH)_4$ 可谓氧化锡的二水合物 $SnO_2 \cdot 2H_2O$。当正锡酸失掉一部分水，即变成偏锡酸 $SnO(OH)_2$。

锡酸盐的种类很多，其中工业上最常用的是碱金属锡酸盐，见表 22。

表 22　各种锡酸盐化合物

锡酸盐化合物	CAS 登录号	分子式
锡酸钾	[12142-33-5]	$K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$
锡酸钠	[12058-66-1]	$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$
锡酸钙	[12013-46-6]	$CaSnO_3$
锡酸镁	[12032-29-0]	$MgSnO_3$
锡酸锶	[12143-34-9]	$SrSnO_3$
锡酸钡	[12009-18-6]	$BaSnO_3$
锡酸铋	[12777-45-6]	$Bi_2(SnO_3)_3 \cdot 5H_2O$

此外，二价锡还能形成亚锡酸盐，如亚锡酸钾[16]。

2.3.1.　锡酸钾

锡酸钾，$K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ 或 $K_2Sn(OH)_6$，分子量 298.93，通常是白色粉末，易溶于水，不溶于醇、丙酮。在潮湿的空气中易吸收空气中的二氧化碳而迅速变质，从而导致它难溶于水。锡酸钾在水中的溶解度，当 15℃时为 110.5g/100g 水，而且其溶解度随温度的升高而增加。然而它在水中的溶解度又随着相应的游离碱的增加而减少。

锡酸钾在水溶液中的水解产物为水合锡氧化物。为了增加锡酸钾的化学稳定性，在市售商品锡酸钾中通常含适量的游离碱——苛性钾，因此商品的锡酸钾化合物含锡小于纯化合物 39.7%Sn 的理论值。

工业上制造锡酸钾的方法是将锡花、苛性钾、硝酸钾和水加入反应釜中，加热使物料开始反应后立即停止加热，其反应热使温度持续升高，直至温度恒定。然后继续加热并充分搅拌，待物料发火后，停止加热，然搅拌尚须继续进行，经过约半小时的发火时间，慢慢冷却出料，即得粗锡酸钾。其反应式为：

$$2Sn+3KOH+KNO_3+6H_2O \longrightarrow 2[K_2SnO_3 \cdot 3H_2O]+NH_3\uparrow$$

将粗锡酸钾用水溶解后，加适量硫化钠除铅并加热至沸，取澄清的净化液移入除铁槽，加入过氧化氢除铁，沉淀过滤后，经浓缩、结晶、离心脱水、干燥、粉碎，即得成品锡酸钾。其产品质量见表23。

表23 锡酸钾的产品质量(企业标准)[17]

杂质含量		指标
不溶物，%	≤	0.25
铅，%	≤	0.025
锑，%	≤	0.05
砷，%	≤	0.01
硝酸盐(以 KNO_3 计)，%	≤	0.25
氯化物(以 KCl 计)，%	≤	1.0
钠，%	≤	0.01

锡酸钾产品主要用于电镀工业。

2.3.2. 锡酸钠

锡酸钠呈无色六方结晶或白色粉末，分子量266.70，不溶于乙醇和丙酮，易溶于水，其水溶液呈碱性。加热锡酸钠至140℃时失去结晶水，遇酸则分解。露置空气中易吸收水分及二氧化碳而生成氢氧化锡及碳酸钠。为了保持产品的化学稳定性，成品中必须含有一定量的游离碱。纯锡酸钠含锡为44.5%，市售商品一般含锡为42%和37%两种，都小于理论值。

锡酸钠的制造方法有碱解法、脱锡法和电炉法三种。

(1) 碱解法 和锡酸钾类似，将锡花、烧碱、硝酸钠和水一起反应制得粗锡酸钠，再经净化制得精制锡酸钠。主要原料单耗为：锡(99.5%) 446kg/t；烧碱(90%) 320kg/t；硝酸钠(95%) 105kg/t。其工艺流程见图4，产品质量见表24。

(2) 脱锡法 工业上通常把镀锡渣和镀锡钢材再生回收锡称之谓脱锡。用氢氧化钠、硝酸钠、亚硝酸钠或者混合氧化剂处理脱锡液，再加入硫化物除去可溶性杂质，然后结晶制得锡酸钠精品。

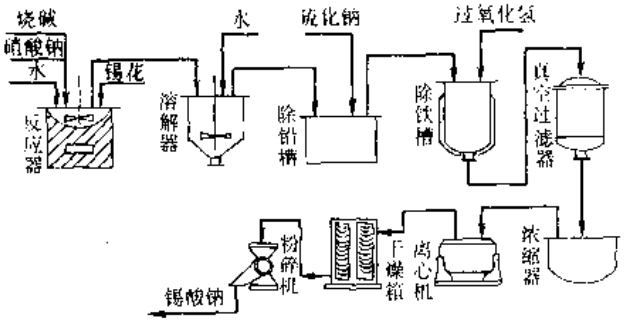


图4 碱解法生产锡酸钠工艺流程

表24 锡酸钠产品质量(企业标准)

指标名称		一级品	二级品
锡(Sn)含量，%	≥	42	37
游离碱(以 NaOH 计)，%	≤	3～5	4.5
铅(Pb)，%	≤	0.001	0.001
砷(As)，%	≤	0.01	0.01
锑(Sb)，%	≤	0.005	0.005
铜(Cu)，%	≤	0.03	0.03
铁(Fe)，%	≤	0.02	0.02
水不溶物，%	≤	0.2	0.2
硝酸根(NO_3^-)，%	≤	0.2	0.2
亚锡(Sn^{2+})		符合试验	符合试验

(3) 电炉法 将锡石煅烧后的粉末与固体烧碱在电炉中共熔15min，生成物溶解于水，煮沸，结晶，并重结晶进行精制而得。

锡酸钠主要用于镀锡和锡合金，媒染剂，陶瓷，玻璃及阻燃织物。电镀工业上与氰化亚铜或氰化锌配套用作碱性镀液，镀铜锡合金及锌锡合金等。在纺织工业上用作织物的增重剂及阻燃剂。在印染工业用作沉淀色素的媒染剂。在玻搪工业用于制作搪瓷色素。

2.3.3. 锡酸

锡酸具有既可与酸起反应，又可与碱起反应的能力。其中正锡酸[$Sn(OH)_4$]主要呈碱性；偏锡酸[$SnO(OH)_2$或H_2SnO_3]主要呈酸性。这两种能溶于酸及碱的锡酸即α-锡酸。除此之外，还存在另一类锡酸，它们是前者的聚合物，其成分为$(H_2SnO_3)_5$或$(SnO)_5(OH)_{10}$，即所谓β-锡酸。β-锡酸既不溶于酸液，也不溶于碱液中。

将α-锡酸持续加热煮沸，可以转变为相应的β-锡酸。α-锡酸在其母液中长期保存时，也能渐渐地转变成β-锡酸。

(1) α-锡酸 α-锡酸是一种无色明胶状的沉淀，将其干燥后，则成为玻璃状物质。

制取α-锡酸[18]通常先向$SnCl_4 \cdot 5H_2O$水溶液中添加数滴浓盐酸使之透明，再加稍过量的氨水，此时生成明胶状无色沉淀，然后用水反复洗涤干净，直至无Cl^-(用硝酸银检验)，最后在空气中以常温干燥成为粉末。

(2) β-锡酸 β-锡酸是无色结晶状粉末。加热时显著失水；灼热后则变成二氧化锡SnO_2。它不溶于硫酸、浓盐酸、硝酸和浓氢氧化钠水溶液中，但与碱共熔可以生成能溶于水的锡酸盐[19]。如果用少量的浓盐酸处理β-锡酸，然后加入大量的水，则β-锡酸好像溶解，实际上是得到β-锡酸的胶体溶液(溶胶)。若再以浓盐酸加入溶液，将引起溶胶的凝聚。这就是β-锡酸的特性。

制取β-锡酸[18]通常将锡花置于反应器中，加入过量的浓硝酸(密度1.41g/cm³)，加热使锡花与浓硝酸反应

便生成 β-锡酸沉淀，其反应式为：

$$Sn+4HNO_3 \longrightarrow H_2SnO_3+4NO_2\uparrow+H_2O$$

然后用倾析法将大部分硝酸移去，再用水反复洗涤，直至洗液与二苯胺无反应为止。将 β-锡酸离心过滤，最后在空气中常温下干燥即为成品。

2.4. 硫化物

2.4.1. 硫化锡

硫化锡又称二硫化锡 [1305-01-1]，SnS_2，分子量 182.81，密度为 4.51g/cm³，具有金黄色光泽的片状或鳞片状结晶（六方晶系）。质软触之有脂肪感，似石墨。加热时，经暗红色变为深红色，有时几乎变成黑色，但冷却后又重新变为金黄色，此种变化是可逆性的。硫化锡在 520℃时转变为 Sn_2S_3，在 600℃以上时分解为 SnS 与 S。它在空气中稳定，不溶于水，在王水中分解。硫化锡的理化性质见表 25。

表 25　硫化锡的理化性质

理化性质名称	数值
等压标准摩尔热容($C_p^\ominus$)，J/(mol·K)	70.12
标准摩尔生成焓($\Delta H_f^\ominus$)，kJ/mol	−82.4
标准摩尔吉布斯能($\Delta G^\ominus$)，kJ/mol	−74.1

硫化锡通常是向四价锡盐溶液中通入硫化氢生成沉淀来制取。也有用锡、氧化锡或氯化亚锡等与硫黄反应的干式法制取硫化锡，所谓“彩色金”(mosaic gold) 的一种金黄色硫化锡，就是用这样的方法制取粗硫化锡，经高温升华提纯的产物。

另一制取硫化锡的方法是用锡汞齐与升华硫及氯化铵于 400℃左右加热合成。先取 12 份纯锡加 6 份汞制成锡汞齐。在此锡汞齐中加入 7 份硫华及 6 份 NH_4Cl 混合之，然后在排风下将混合物加热数小时，开始时温度不要太高。当蒸汽不再排出后，提高温度到暗红色，首先是 NH_4Cl 挥发，继之 HgS 及少量的 $SnCl_2$ 升华，而 SnS_2 则仍然遗留于反应器中。此法可直接制得金黄色硫化锡产品。

硫化锡主要用于颜料工业，着青铜色调。

2.4.2. 硫化亚锡

硫化亚锡 [1314-95-0]，SnS，分子量 150.75，密度 5.08g/cm³，熔点 875℃，是有光泽的铅色软固体物质，属斜方晶体。它不溶于水、稀酸，能与硝酸、$(NH_4)_2S$、浓盐酸及碱反应。硫化亚锡在 100g18℃的水中仅溶解 13.6μg。其他理化性质见表 26。

表 26　硫化亚锡的理化性质

理化性质名称	数值
沸点(在 N_2 气氛中)，℃	1276
等压标准摩尔热容($C_p^\ominus$)，J/(mol·K)	49.24
标准摩尔熵($S^\ominus$)，J/(mol·K)	77.0
标准摩尔生成焓($\Delta H_f^\ominus$)，kJ/mol	−110.2
摩尔熔化焓(ΔH_{fus})，kJ/mol	31.6
摩尔蒸发焓(ΔH_{vap})，kJ/mol	156.5
标准摩尔吉布斯能($\Delta G^\ominus$)，kJ/mol	−108.2

制备硫化亚锡通常采用氯化亚锡溶液在排风条件下通入硫化氢气使之饱和，待沉淀沉降后，经离心甩干，洗净烘干，粉碎后包装即为成品。

此外，也可用锡与硫直接反应的方法来制取，也可以用氧化锡与硫氰酸钾反应来制备[21]。

硫化亚锡主要用在涂料工业的颜料及化学制剂、药品等。

2.5. 硫酸亚锡

硫酸亚锡 [7488-55-3]，$SnSO_4$，分子量 214.75，是一种白色细小的斜方晶体，为针状或片状结晶，质重有珠光。能溶于水，在 19℃时 100g 水中溶解 18.8g，在 100℃时 100g 水中溶解 18.1g。它的水溶液静置存放易析出碱式盐的沉淀。它在空气中数日内是稳定的，产品越纯越稳定。若长期在空气中存放，先是在靠近器壁的硫酸亚锡生成黄色物，然后扩及全体。它在 360℃时分解而失去 SO_2。它的标准摩尔生成焓 ($\Delta H_f^\ominus$) 为 −887kJ/mol。晶格常数 $a=0.881nm$，$b=0.717nm$，$c=0.535nm$。

硫酸亚锡的制造方法有以下五种：

(1) 氧化亚锡、硫酸合成法。

(2) 萃取法　将粒状锡与过量稀硫酸在 100℃以上作用，然后用水萃取，在真空中蒸发结晶而得。

(3) 沉淀法　将氯化亚锡溶液加硫酸沉淀而得。

(4) 混酸法　用浓硫酸、浓硝酸与水的混合物溶解锡片而制得。

(5) 硫酸铜与锡置换法。

主要制备方法是合成法。先将氯化亚锡溶于盐酸中，并加水稀释，在不断搅拌下缓缓加入浓度为 15%～20% 的经过过滤的碳酸钠溶液，至溶液呈碱性为止，生成氧化亚锡沉淀。加热反应器中之悬浮液，至白色沉淀完全转变为黑色有光泽的沉淀。冷却后过滤，并用水漂洗至无氯离子反应。在溶解器中加热，使黑色沉淀溶于 10%～15% 的硫酸中，将黄色不溶物滤去，然后蒸发浓缩，并及时过滤生成的硫酸亚锡结晶，滤液弃去，滤饼用乙醇洗涤，再经低温干燥即为成品。乙醇洗涤液可回收利用。主要原料单耗为：氯化亚锡 1321kg/t；纯碱 1000kg/t；硫酸 575kg/t。

合成法制硫酸亚锡的工艺流程见图5，其产品质量标准见表27。

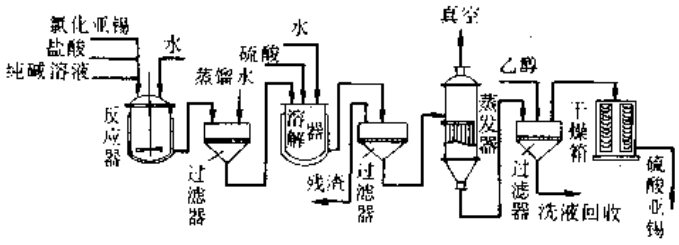


图5 合成法生产硫酸亚锡工艺流程

表27 硫酸亚锡的产品质量参考标准[22]

指标名称		指标
硫酸亚锡含量，%	≥	90.4
水不溶物，%	≤	0.5
氯化物(Cl^-)，%	≤	0.5
锑(Sb)，%	≤	0.1
砷(As)，%	≤	0.01
游离硫酸，%	≤	2

硫酸亚锡主要用于电镀及化学试剂。

2.6. 氟硼酸亚锡

见氟化合物 1. 无机氟化合物。

2.7. 焦磷酸亚锡

焦磷酸亚锡[15578-26-4]，$Sn_2P_2O_7$，分子量411.36，是一种白色结晶或无定形粉末，密度4.009g/cm³，能溶于浓酸，不溶于水。

焦磷酸亚锡产品通常采用氯化亚锡与焦磷酸钠反应来制得[23]。先将氯化亚锡溶于经盐酸酸化的水中，将制备好的焦磷酸钠溶液在不断搅拌下缓缓加入，反应物经加热凝聚沉降，用水漂洗干净，经离心过滤甩干，滤饼经干燥后，粉碎、包装即为成品。主要原料单耗为：氯化亚锡（97%）1250kg/t；焦磷酸钠（95%）750kg/t。焦磷酸亚锡的质量标准见表28。

表28 焦磷酸亚锡的质量参考标准

指标名称		指标
锡(Sn)含量，%	≥	57.0
铁(Fe)，%	≤	0.01
硫酸盐(SO_4^{2-})，%	≤	0.01
重金属(Pb)，%	≤	0.01
酸不溶物，%	≤	0.02

焦磷酸亚锡主要用于无毒电镀及牙膏的填充剂，亦用于医疗上的放射性骨科扫描及血红细胞加标记的诊断辅助剂等。

2.8. 其 他

锡的其他无机化合物还有钒酸锡[66185 22 5]，用于氧化反应的催化剂和陶瓷工业上的颜料；钼酸锡[34782-17-7]，用于光谱的X射线源；砷酸锡[35568-59-3]，用于除虫药剂；磷酸锡[15142-98-0]，用于制取凝胶的离子交换剂等等。

3. 锡的羧酸盐

锡的羧酸盐常常通过锡的氧化物或者氯化物与相应的酸反应制得。工业上最重要的羧酸盐是2-乙基己酸亚锡（又名辛酸亚锡）和草酸亚锡。几种主要的羧酸锡盐列于表29。

表29 主要的羧酸锡盐品种

品种名称	CAS登录号	熔点，℃	密度 g/cm³	用途
甲酸亚锡	[2879-85-8]	>100分解		液态燃料氢化催化剂
乙酸亚锡	[638-39-1]	182.5～183	2.31	促进织物吸收染料
油酸亚锡	[1912-84-1]		1.06	硅烷催化剂
硬脂酸亚锡	[6994-59-8]	90,340分解	1.05	催化剂
酒石酸亚锡	[815-85-0]	280分解	2.6	纺织品印染
葡糖酸亚锡	[35984-19-1]		1.35	硅烷催化剂
草酸亚锡	[814-94-8]	280分解	3.56	酯化催化剂
辛酸亚锡	[301-10-0]		1.26	聚氨酯催化剂

3.1. 2-乙基己酸亚锡

2-乙基己酸亚锡又称辛酸亚锡，$Sn(C_8H_{15}O_2)_2$，分子量405.1，是纯净透明的淡黄色粘稠液体，可溶于大多数有机溶剂及硅油中。

2-乙基己酸亚锡主要用作一步法醚型聚氨酯泡沫塑料的催化剂，使生产出的泡沫塑料显示出良好的干热稳定性，有食品级的辛酸亚锡用于食品包装的高聚物和树脂上。其次，常温硫化硅橡胶、硅油乳剂以及在环氧树脂、各种聚氨酯涂料和密封胶中，也可用辛酸亚锡做催化剂。

3.2. 草酸亚锡

草酸亚锡，$Sn(C_2O_4)$，分子量206.71，为白色结晶性粉末，可溶于热浓盐酸和草酸与草酸铵的混合溶液中，不溶于水、甲苯、乙酸乙酯、邻苯二甲酸二辛酯、四氢呋喃、庚烷和丙酮中。

草酸亚锡由二氯化锡在草酸水溶液中沉淀法制备。产物具有长期稳定性。

它是制备醇酸树脂、酯类和聚酯的酯化和酯交换催化剂。在酯化反应中它能限制在制备温度下由酯降解引起的不希望的副反应。

3.3. 乙酸亚锡

乙酸亚锡 $Sn(CH_3COO)_2$，分子量 236.78，为无色结晶，可溶于水。将 10g 乙酸亚锡溶于 100mL 冰醋酸中，在氮气流中将溶液蒸发浓缩至 70mL，经冷却即可得 $Sn(CH_3COO)_2 \cdot 2CH_3COOH$ 的白色结晶。

它是先由硫酸亚锡同氢氧化钠水溶液反应，生成氧化亚锡蓝黑色沉淀，再与乙酸溶液加热回流来制备[24]。

乙酸亚锡主要用于促进织物吸收染料。

4. 有机锡化合物

在化合物分子中至少有一个 Sn—C 键存在者被称为有机锡化合物。早在 19 世纪中叶 Lowig 和 Frankland 最先合成出二乙基二碘化锡 [2767-55-7]，$(C_2H_5)_2SnI_2$，但真正认识到有机锡化合物的商业价值是 20 世纪 40 年代。当时首先发现了二烃基锡可作为聚氯乙烯稳定剂；三烃基锡具有高生物杀伤活性，这使得它意外地在工业上得到应用并迅速发展。随着有机锡品种不断增加其用途越来越具有广谱性，除作塑料稳定剂外，还可用作农用杀虫剂、木材防腐剂、海洋防污涂料、塑料和橡胶合成催化剂、医用消毒剂、抗癌药剂、玻璃表面处理剂。近几年来，在有机合成中进行区域选择和立体选择性反应中有机锡化合物尤其初露头角，找到了大量令人激动的新的应用实例，为今日之有机化学开拓一条“分子设计”的新路[7]。

锡具有 $5s^25p^2$ 电子结构，通常锡以 sp^3 杂化形成四面体，在有机锡化合物中以四价态存在比较稳定。虽知有有机锡（Ⅱ）化合物，但它们不能单独的稳定存在，很容易转变成四价锡的齐聚物，一些低烷基的 R_2Sn 实际上是四价锡的开链 Sn—Sn 键合物和闭环的 Sn—Sn 键合物。在锡电子层 d 轨道有利于形成配位络合物，以路易斯碱同有机锡卤化物形成 sp^3d 杂化的五配位双锥体或 sp^3d^2 杂化的六配位八面体络合物。这些络合物可以是分子间或以固体或在液体中自行结合为二元或多元聚合物。

锡主要以共价键同其他元素键合，锡的电负性小于碳原子，锡碳键是极性共价键，它容易极化，呈现出高度的离子化特性 $\diagup Sn^{\delta+}-Y^{\delta-}\diagdown$，这导致不同于碳键的化学性质。例如，三烃基羟基锡不像醇，尽管强碱能移去某些三烃基羟基锡上的质子，因为锡是两性的，它更像无机碱。氧化双三烃基锡 $(R_3Sn)_2O$ 是强碱，同无机酸或有机酸形成不导电、不溶于水的类盐化合物；它们也丝毫不像醚，虽然它们偶尔能生成过氧化物。锡以双键结合到氧原子上，类似酮的形式是不存在的。二烃基氧化锡 R_2SnO 常常是通过分子间 $\frac{}{}Sn-O\frac{}{}$ 键高度交联形成聚合物 $\frac{}{}Sn(R_2)O\frac{}{}_n$。有机锡卤化物具有颇强的化学活性，不像 C—X 键，由于它们的离子特性，容易参与类似无机金属卤化物的置换取代反应。锡氢键虽是共价键，也不像碳氢键，由于局部电离性，使它们形成真正的氢化物，以氢作为正规的电负性伙伴。有机锡氢化物类似于氢化锂铝，是强的还原剂，大多数可溶于有机溶剂且易于蒸馏，在有机合成中越来越多地得到应用。锡也不像碳，很少显示出 Sn—Sn 键相互连接形式。虽然已知有 Sn—Sn 键化合物，但很容易被氧、卤素和酸分解，较少应用价值。

有机锡化合物中 Sn—C 键的离解能通常比 C—C 键的离解能低。一般情况下，$\overline{D}_{Sn-C}=188\sim230kJ/mol(45\sim55kcal/mol)$，而 $\overline{D}_{C-C}=335\sim380kJ/mol(80\sim90kcal/mol)$，但这种差别不足以说明 Sn—C 键具有很大活性。在常温下，有机锡化合物对大气中的水和氧是稳定的，能够长期贮存。即使在加热条件下也是稳定的，甚至在减压蒸馏过程中很少伴随分解。尽管有机锡化合物不会像格利雅试剂和有机锂试剂某些反应那样，将金属—碳键加到羰基上，也不能同醇反应，但强酸、卤素和其他亲电试剂却容易裂解 Sn—C 键。

有机锡化合物可以设想是 SnH_4 的衍生物。由于 Sn—C 键比 Sn—H 键更类似 C—C 键，又可以认为有机锡化合物是由 R_4Sn 被其他基团，如卤素，—OH，—OR′，—SH，—SR′，$-NR'_2$，—COOR′等基团取代了其中一个或几个 R 基团而衍生的一系列化合物。尽管如此，人们还是习惯于以 Sn—C 键数目将有机锡化合物划分成通式为 R_4Sn，R_3SnX，R_2SnX_2，$RSnX_3$，R_6Sn_2 的几种类型。在工业上重要的有机锡化合物，其通式中的 R 为甲基、丁基、辛基、环己基、苯基和 β，β-二甲基苯乙基；无碳键的阴离子 X 通常为卤素、氧化基团、羟基、氨基、羧酸根和硫醇基等官能团。这种划分适合于实用目的，也可以说明四烃基锡是制备三、二、单烃基锡化合物的原料，且能体现化合物性质变化规律。

4.1. 制备方法

有机锡化合物随品种和结构的不同，制备方法也各具特色[25]，最具商业意义的一些有机锡化合物其工业制备方法主要有图 6 中的几条路线。

4.1.1. 四烃基锡

四烃基锡通式为 R_4Sn，R 可以是相同或不同的烷基和芳基，因而又可分为对称或不对称的四烃基锡。它本身用途不大，但它是合成具有重要商业价值的单、二、三烃基锡化合物的重要的中间体。它有多种制备方法：

(1) 格利雅法(Grignard method)　到目前为止，无论在实验室或在工业上大规模制备重要的有机锡化合物，仍然使用这一传统方法。利用格利雅试剂和氯化锡反

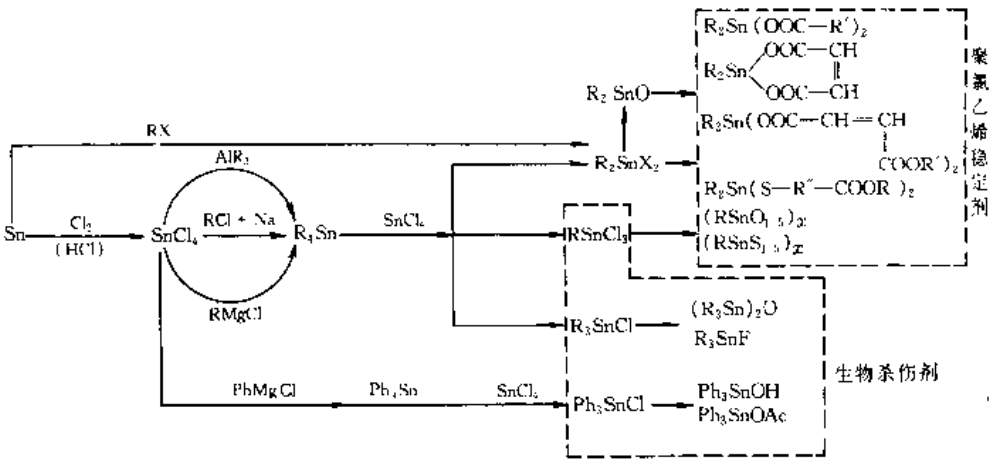


图6 工业上制备有机锡化合物的主要路线

应，得到四烃基锡化合物。

$$4Mg+4RCl \longrightarrow 4RMgCl \qquad (R=烷基,芳基)$$

$$4RMgCl+SnCl_4 \longrightarrow R_4Sn+4MgCl_2$$

$$4Mg+4RCl+SnCl_4 \longrightarrow R_4Sn+4MgCl_2$$

此法有很好的产率，但反应过程急剧放热，有产生烷烃(R—R)或使溶剂烷基化等副反应。为使反应平稳进行，常需要以甲苯、丁醚、四氢呋喃、甲苯和四氢呋喃的混合物做溶剂，温度不高于80℃，并用过量的烃基化试剂来提高反应产率。尽管如此，总会有少量氯化物(R_2SnCl_2、R_3SnCl)生成。为除去痕量的氯化物，在实验室采用氟化钾的醇溶液同粗产品一起振荡，使一氯或二氯化物与氟化钾作用，生成不溶性氟化物；也可用干燥氨通入粗产品的醚溶液中，使一氯化物转变成不溶性的氨合物($R_3SnCl \cdot 2NH_3$)[26]。也可用重复蒸馏方法纯化产品。

(2) 孚兹法(Wurtz method) 孚兹法类似格氏法，它是用金属钠代替镁，同氯代烷和四氯化锡反应。

$$8Na+4RCl+SnCl_4 \longrightarrow R_4Sn+8NaCl$$

此反应也需要大量溶剂，使金属钠粉分散在像苯之类惰性溶剂中，使反应在较缓和条件下进行。因为金属钠很活泼，能还原 $SnCl_4$ 为 $SnCl_2$ 和金属锡，降低了四烃基锡的产率。进一步发展了的孚兹法是用烃基锡氯化物代替四氯化锡。金属钠不能还原烃基锡氯化物，因而它能有效地转变成四烃基锡。例如

$$Bu_2SnCl_2+2BuCl+4Na \longrightarrow Bu_4Sn+4NaCl$$

$$Bu_4Sn+SnCl_4 \longrightarrow 2Bu_2SnCl_2$$

利用四烃基锡同四氯化锡反应，生成两倍的二烃基二氯化锡，利用其中的一半制成四烃基锡成品，另外一半循环使用，这样可以避免生成二氯化锡，提高了反应产率，在工业上已得到有限量规模的应用[27]。

孚兹法仍需大量溶剂，使用高沸点的烃类、石油醚、含醚甲苯、四氢呋喃[28]、四丁基锡做溶剂[29]，都具有较好的产率。

(3) 烷基铝法 以三烷基铝同四氯化锡反应生成四烷基锡。

$$4R_3Al+3SnCl_4 \longrightarrow 3R_4Sn+4AlCl_3$$

事实上，这个反应得不到单一的产物，也不是单、二、三烷基锡的混合物。这是因为在反应过程中生成中间物 R_2SnCl_2 和 R_3SnCl 同三氯化铝形成了络合物，终止了进一步烷基化反应。若在反应物料中存在对 $AlCl_3$ 有较强络合能力的物质，像叔胺、醚、氯化钠等，就可使反应平稳地向上述反应式的右侧进行，生成较高产率的四烷基锡化合物。

$$4R_3Al+3SnCl_4+4R'_3N \longrightarrow 3R_4Sn+4AlCl_3 \cdot NR'_3$$

此法不需要大体积溶剂，仅需较小的反应空间，能够实现连续化操作。依据烷基基团的性质具有多方面适应性，在工业上用之大规模地制备四丁基和四辛基锡。

更进一步发展，亦可应用有机锡氢化物和烷基铝反应制备四烷基锡。

$$R_{4-n}SnH_n+nR'_3Al \longrightarrow R_{4-n}SnR'_n+nR'_2AlH$$

(4) 其他方法 有机金属化合物(锂、钠、镁、铝)同四氯化锡或有机锡卤化物反应，生成四烃基锡。

$$4RNa+SnCl_4 \longrightarrow R_4Sn+4NaCl$$

$$4RLi+SnCl_4 \longrightarrow R_4Sn+4LiCl$$

有机锂是一个重要的试剂，有机二锂化合物同氯化锡或二烃基二氯化锡反应，能形成一系列具有螺旋环化合物。

有机金属试剂同单、二、三烃基锡卤化物生成不对称

的四烃基锡。

$$RSnCl_3+3R'MgX\longrightarrow RR'_3Sn+3MgXCl$$

$$R_2SnCl_2+2R'MgX\longrightarrow R_2R'_2Sn+2MgXCl$$

$$R_3SnCl+R'MgX\longrightarrow R_3R'Sn+MgXCl$$

$$R_2SnCl_2+2R'Li\longrightarrow R_2R'_2Sn+2LiCl$$

上述反应，R 可以是烷基或芳基。用醚、甲苯、四氢呋喃作溶剂，可得到满意的反应结果。

有机锡氧化物同格利雅试剂反应，得到不对称的四烃基锡化合物。

$$R_2SnO+2R'MgX\longrightarrow R_2SnR'_2+MgX_2+MgO$$

利用含有活泼金属的有机金属试剂，像格利雅试剂或有机锂试剂，仅限于制备在分子上没有易和烃基化试剂起反应的官能团化合物。若在四烃基锡分子上键合有像羟基、氨基、氰基等官能团，就不能利用有机金属试剂制备。因为这些官能团很容易和烃基化试剂反应，制备这样的化合物须要特殊方法。首先选用一种不同活泼的有机金属试剂起反应的惰性基团，将官能团封闭起来，待 Sn—C 键形成之后，再缓缓解封，便得到含有官能团的四烃基锡。

采用有机锡碱金属衍生物(R_xSnM_y)是制备四烃基锡的又一重要途径[30]。其中 M 通常是 Li，Na，Mg，Cu 等。这种含有锡阴离子(R_xSn^-)的试剂，具有较强的亲核性，能同各种正碳中心反应，与烃基卤化物、醛、酮、氧烷等形成新的 Sn—C 键。

$$R_3SnLi+R'X\xrightarrow{\text{醚}}R_3SnR'+LiX$$

$$R_xSnM_y+yR'X\xrightarrow{\text{液氨}}R_xSnR'_y+yMX$$

$$R_3SnM\xrightarrow[②EY]{①A—B}R_3SnA—BE+MY$$

此法可在四烃基锡分子上引入与上述有机金属试剂相干扰的官能团取代基化合物。

金属锡同钠、镁、锌或其他金属合金在叔胺或膦催化剂存在下[31,32]，同烷基和芳基卤化物反应，是制备四烃(丁、辛)基锡[33,34]具有潜力的经济方法。

有机锡氢化物容易加到脂肪族不饱和的双键和三键上，形成 Sn—C 键。

$$R_3SnH+R'CH=CHR''\longrightarrow R_3SnCHR'CH_2R''$$

$$R_3SnH+CH_2=CHX\longrightarrow R_3SnCH_2CH_2X$$

这样可以得到含有不对称官能团的有机金属试剂，是成功地合成出在四烃基锡分子上带有各种官能团取代基的又一重要方法。能够进行这类反应的典型化合物包括三丁基锡氢化物和三苯基锡氢化物。能同锡的氢化物反应的物质有丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯丙醇、乙烯基醚、苯乙烯和其他烯烃类，即使含有活泼卤素的化合物，如烯丙基氯也可以反应。上式中的 R_3SnH 可以是单烃基、二烃基锡，甚至是锡烷[2406-52-2]SnH_4 也能进行类似反应，生成一系列四烃基化合物。

用电解法也能制备四烃基锡。在早期发展中，用锡作阳极，电解在酯中的烷基氯化物和溴化锌电解质；或者四烷基硼钠、四烷基铝钾[35]；或者以二乙基硫酸酯同锌阴极和锡阳极之间的电解也能制备四烃基锡。如四氯乙基锡[15961-16-7]就是以金属锡和丙烯腈的独特电化学反应而制得，具有较好的产率。

4.1.2.　三烃基锡化合物[36]

三烃基锡化合物通式 R_3SnX，其中 R 为烷基或芳基；X 为卤素、羟基、烷氧基、氨基、氢、巯基等。三烃基锡具有高的生物活性，也是制备其他重要的三烃基锡化合物的基本原料。

(1) 三烃基卤化锡　主要有下列几种合成路线。

a. 利用酸、卤素或卤化氢分解四烃基锡制备三烃基卤化锡　只在实验室偶尔使用，在工业规模上离解 Sn—C 键是不经济的。

b. 科切什科夫(Kocheshkov)法　以粗品四烃基锡同四卤化锡互成比例反应，转化成三、二、单烃基卤化锡。实际上得到的是各种产品的平衡混合物，工业上采用真空蒸馏方法进行提纯分离。三苯基氯化锡可用同样方法制备。

$$Ph_4Sn+SnCl_4\longrightarrow Ph_3SnCl+PhSnCl_3$$

其中苯基三氯化锡能被分离出来，也可用孚兹法再转化成四苯基锡[37]。

$$PhSnCl_3+6Na+3PhCl\longrightarrow Ph_4Sn+6NaCl$$

然而此法不适宜制备三环己基氯化锡，因为在正常的重分配温度范围内，氯化锡的存在容易使四环己基锡分解。

c. 直接合成　三苯甲基氯化锡[3151-4-5]是由烃基氯化物直接和金属锡反应生成，这是直接合成三烃卤化锡的唯一例子。

$$3C_6H_5CH_2Cl+2Sn\xrightarrow[\text{回流}]{H_2O}(C_6H_5CH_2)_3SnCl+SnCl_2$$

这个反应只在水中发生。在无溶剂条件下，仅产生氯化苯甲基的有机缩合产物以及联二苯甲基。在甲苯中，二苯甲基二氯化锡 [3002-01-5] 是主要的反应产物。

d. 其他方法　格利雅试剂或烷基铝试剂同氯化锡以化学计量反应，常常得到几种烃基氯化锡的混合物。仅在少数情况下，如果烃基基团是大体积的，直接对四氯化锡烃基化时，因为空间位阻的影响，有利于这类三烃基锡化合物的生成。例如三环己基氯化锡 [3091-32-5] 就是由环己基氯化镁和四氯化锡以 3∶1 的摩尔比[38]，在严

格控制反应条件下反应，得到希望的产品，且有好的收率。也可以分两步合成：首先用丁基三氯化锡 [1118-46-3] 同 3mol 环己基氯化镁反应，生成丁基三环己基锡 [7067-44-9]；然后将这种四烃基锡同四氯化锡于惰性溶剂中在温和条件下反应，生成三环己基氯化锡和丁基三氯化锡。后者回收后再循环使用。

$$C_4H_9SnCl_3+3C_6H_{11}MgCl\longrightarrow(C_6H_{11})_3SnC_4H_9+3MgCl_2$$

$$(C_6H_{11})_3SnC_4H_9+SnCl_4\xrightarrow{溶剂}(C_6H_{11})_3SnCl+C_4H_9SnCl_3$$

有机锡卤化物虽是有机氧化锡的基本原料，但有机氧化锡也能方便地转化成烃基卤化锡。

(2) 含锡氧键化合物　含 Sn—O 键的化合物有：有机锡氢氧化物、氧化物、烷氧化物、羧酸酯等。

有机锡氢氧化物和氧化物是相应的有机锡卤化物的水解产物。

$$R_3SnX+MOH\longrightarrow R_3SnOH+MX\quad (M=Na,K)$$

例如，三环己基羟基锡，是由三环己基氯化锡水解而得到；双 [三 (苯叔丁基) 锡] 氧化物 [13356-08-6] 是以三 (苯叔丁基) 氯化锡水解生成氢氧化物，在 100℃脱水而得。三 (苯叔丁基) 氯化锡则由 3mol 苯叔丁基氯化镁同四氯化锡反应；或者以丁基三 (苯叔丁基) 锡和四氯化锡之间丁基的转移来制备。

在大多数情况下，有机锡氢氧化物容易脱水(在常压下加热或在减压下加热干燥)形成氧化物。也可用有机锡卤化物在碱水溶液中水解得氧化双三烃基锡[39]。

$$R_3SnCl\xrightarrow{HO^-}R_3SnOH\text{ 或 }(R_3Sn)_2O\quad (R=烷基、芳基)$$

制备有机锡烷氧基化合物的方法很多，其中最简便的方法是用有机锡氧化物或氢氧化物同过量的醇在沸腾的苯或甲苯中进行共沸蒸馏除去生成的水。

有机锡烷氧基化合物也可由有机锡卤化物、氧化物与醇钠反应；或以羧酸酯与醇反应制得。

$$R_3SnCl+R'ONa\longrightarrow R_3SnOR'+NaCl$$

$$R_3SnOOCR'+R''OH\longrightarrow R_3SnOR''+R'COOH$$

有机锡氧化物同碳酸酯共热，得到高产率的烷氧基锡化合物。

$$(R_3Sn)_2O+(R'O)_2CO\xrightarrow{\triangle}2R_3SnOR'+CO_2$$

含有 α 取代基的有机锡化合物，加成到醛或酮的羰基上，得到含有取代基的烷氧基锡衍生物[40]。

$$Bu_3SnCH_2CN+PhCHO\longrightarrow Bu_3SnOCHPhCH_2CN$$

制备有机锡羧酸酯 ($R_3SnOCOR'$)，最常用的方法是由有机锡氧化物、氢氧化物或卤化物同羧酸或酸酐反应。

$$(R_3Sn)_2O+2R'COOH\longrightarrow 2R_3SnOCOR'+H_2O$$

$$(R_3Sn)_2O+(R'CO)_2O\longrightarrow 2R_3SnOCOR'$$

其次是用有机锡氢化物同羧酸反应以及用羧酸分解有机锡基团 (通常是乙基或苯基)。

$$R_3SnH+R'COOH\longrightarrow R_3SnOCOR'+H_2$$

$$R_4Sn+R'COOH\longrightarrow R_3SnOCOR'+RH$$

三苯基醋酸锡可直接由三苯基氯化锡和醋酸钠反应生成。

(3) 三烃基氢化锡　一般是用烃基锡卤化物或烷氧基锡化合物以氢化锂铝、硼氢化钠还原制备。

$$4R_nSnCl_{4-n}+(4-n)LiAlH_4\longrightarrow$$

$$4R_nSnH_{4-n}+(4-n)LiAlCl_4\quad (n=0\sim3)$$

一个相当普遍使用的方法是氢从单或聚硅氧烷上转移到有机锡氧化物或烷氧基化合物的锡原子上[41]。

$$0.5n(Bu_3Sn)_2O+(MeSiHO)_n\longrightarrow nBu_3SnH+(MeSiO_{1.5})_n$$

生成的硅氧烷树脂不挥发，所以可将氢化三丁基锡直接从反应混合物中蒸馏出来。

(4) 有机锡氮化合物　主要由亲核的强氮试剂进攻锡中心原子，得到含 Sn—N 键的化合物。

$$R_nSnCl_{4-n}+(4-n)LiNR'_2\longrightarrow R_nSn(NR'_2)_{4-n}+(4-n)LiCl$$

有机锡氧化物或烷氧基化合物同亚胺反应，可用苯以恒沸蒸馏法除去反应中产生的水以提高产率。如反应在丙酮中进行，则产物可沉淀出来。例如三环己基三唑锡，由三环己基氯化锡同氢氧化钠 (或钾) 和 1,2,4-三唑反应制得。

有机锡假卤化物中，叠氮化物由有机锡氯化物同碱金属或碱土金属叠氮化物反应生成[42]。

$$R_3SnCl+NaN_3\longrightarrow R_3SnN_3+NaCl$$

而有机锡氧化物或烷氧基化合物同脲或氨基甲酸酯 (或它们的硫代物) 反应，产生有机锡异氰酸酯及硫代异氰酸酯。

$$(Bu_3Sn)_2O+2NH_2CONH_2\xrightarrow{140℃}2Bu_3SnNCO+2NH_3+H_2O$$

$$(Bu_3Sn)_2O+2NH_2CSNH_2\xrightarrow{170℃}2Bu_3SnNCS+2NH_3+H_2O$$

(5) 有机锡硫化合物　制备 Sn—S 键化合物的方法很多。较广泛使用的方法，以有机锡卤化物、氧化物、氢氧化物，同硫化氢、硫醇以及二硫化碳等反应得到。

$$2R_3SnX+H_2S\longrightarrow(R_3Sn)_2S+2HX$$

$$(R_3Sn)_2O+2R'SH\longrightarrow 2R_3SnSR'+H_2O$$

$$Pr_4Sn+PhCH_2SH\longrightarrow Pr_3SnSCH_2Ph+PrH$$

$$(R_3Sn)_2O+2R'_2NH+2CS_2\longrightarrow 2R_3SnSCSNR'_2+H_2O$$

有机锡氢化物同硫醇反应，也得到锡硫键化合物。

$$Ph_3SnH+PhSH \longrightarrow Ph_3SnSPh+H_2$$

4.1.3. 二烃基锡化合物

二烃基锡氯化物也是制备其他二烃基锡化合物的重要中间体，其制备方法和三烃基氯化锡相似，由粗品四烃基锡和四氯化锡通过互成比例反应，又称科切什科夫(Kocheshkov)再分配反应制取。常用小于1%的三氯化铝做催化剂，产量几乎是定量的，产品纯度好，仅伴有微量的单和三烃基锡化合物副产物。

直接合成是制备二烃基氯化锡的主要方法。许多有机锡卤化物，尤其是溴化物和碘化物，在温度超过150℃时，直接同金属锡反应。氯甲烷则同熔融金属反应，得到二甲基二氯化锡 [753-73-1]，且有好的产率。使用的锡中含有像铜和锌的杂质也起催化作用，有利于提高产率。

$$2CH_3Cl+Sn \xrightarrow[Cu]{235℃} (CH_3)_2SnCl_2$$

高碳链的烷基氯化物同熔融锡的反应是不现实的，因为反应产品在移出反应区之前便出现热分解现象。倘若使用像季铵和鏻的碘化物做催化剂，就能使二甲基二氯化锡的生成在150～160℃进行。用这种经过改进的催化剂生产的二甲基二氯化锡，其中仅含有少于0.1%（重量）的三甲基氯化锡，且得到好的产率[43]。工业上制备二甲基二氯化锡，是在压力下直接催化制得。

除碘代烷烃外，金属锡可高碳卤代烷烃直接反应时，甚至在使用催化剂的情况下也不能令人满意。在日本，工业上制备二丁基二碘化锡应用金属锡同丁基碘化物直接反应。用碱水解二丁基二碘化锡得到二丁基氧化锡[818-08-6]。

$$2C_4H_9I+Sn \longrightarrow (C_4H_9)_2SnI_2 \xrightarrow{OH^-} (C_4H_9)_2SnO+2I^-$$

该工艺路线的经济性，取决于碘的几乎是定量地回收和再循环到丁基碘的制备。

金属锡也直接同一些含有活性基团有机卤化物反应，包括烯丙基溴、氯苄、氯代甲基醚、β-卤代羧酸酯和腈类化合物，得到相当高收率的二烃基二卤化锡[44]。

在氯化氢存在下，金属锡同丙烯酸酯很容易反应[45]，得到高产率的双β-烷氧基羰乙基锡二氯化物，工业上已实现在常温常压下进行反应。

有机锡氟化物用有机锡氯化物在氟化钠的水溶液中置换得到[46]。

以锡为阳极，镁为阴极，电解卤代烷、醋酸乙酯、溴化锌和溴的混合液，可得高产率的二烷基二卤化锡。

二烃基锡卤化物、氧化物、烷氧化物与H_2S，RSH作用，生成Sn—S键化合物。

4.1.4. 单烃基锡化合物

单烃基锡卤化物是制造其他单烃基锡化合物的基本原料。其制备方法同三、二烃基锡化合物类似，通过科切什科夫的再分配反应获得。

$$R_4Sn+3SnCl_4 \longrightarrow 4RSnCl_3$$

$$R_2SnCl_2+SnCl_4 \longrightarrow 2RSnCl_3$$

脂肪族有机卤化物氧化加成到二卤化锡上，久已用于制备单烃基卤化锡。

$$SnX_2+RX \longrightarrow RSnX_3 \quad (X=Cl, Br, I)$$

使用季铵或鏻做催化剂，利用这个反应可得到产率相当好的单烃基三溴化锡或三氯化锡[37]，溴化物具有更好的产率。这个反应用三烷基锑化合物作催化剂，在100～160℃，溴化物比氯化物具有更大活性。有机锑化合物能催化促使α,ω-二氯代烷转化成ω-氯代烷基三氯化锡。

用氯化亚锡、氯化氢和α,β-不饱和羰基化合物，如丙烯酸酯，在通常溶剂中，室温和常压下反应制备β-取代的乙基三氯化锡，具有较高的产率。这可能是通过溶剂和二氯锡烷络合为中间体完成这个反应。

$$SnCl_2+HCl \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} HSnCl_3 \cdot 2(C_2H_5)O$$

$$\xrightarrow{CH_2=CHCOOR} Cl_3SnCH_2CH_2COOR$$

这个反应推广到不饱和的腈（如丙烯腈），通过对溶剂和反应条件的选择，能够得到含有羧酸、酯和酰胺基官能团的三卤代烷基锡化合物[47]。

4.1.5. 六烃基二锡[48]

在分子中含有Sn—Sn键的化合物，由三烃基卤化锡同钠在有机溶剂或液氨中，或者有机锡氢氧化物同钠在液氨中反应，得到六烃基二锡。

$$2R_3SnCl+2Na \xrightarrow{NH_3(l)} R_3SnSnR_3+2NaCl$$

此反应先形成有机锡钠中间体，进而转化成二锡化合物。

$$R_3SnCl+2Na \longrightarrow R_3SnNa+NaCl$$

$$R_3SnNa+R_3SnCl \longrightarrow R_3SnSnR_3+NaCl$$

在四氢呋喃中，金属锂也能通过形成有机锡锂中间体起偶联作用。不对称的有机二锡化合物也能按上式制备。

利用氢锡化合物，也可以制备二锡化合物。

$$R_3SnH+R'_3SnA \longrightarrow R_3SnSnR'_3+HA \quad (A=NR_2, O_{0.5})$$

如六苯基二锡，就是以三苯基氢化锡和三苯基锡氧化物制备的。

$$(Ph_3Sn)_2O+2Ph_3SnH \longrightarrow 2Ph_3SnSnPh_3+H_2O$$

4.2. 物理性质

4.2.1. 四烃基锡

四烃基锡的通式是 R_4Sn（R 是烷基或芳基）。这类化合物是无色的，具有相当高的化学稳定性和热稳定性。对称的四芳基锡化合物是高结晶度的固体，不易溶于有机溶剂。低分子量的四烃基锡是液体，有较高的稳定性，能在常压蒸馏而不分解。所有四烃基锡不溶于水。典型的四烃基锡化合物的物理性质见表 30。

4.2.2. 三烃基锡化合物

三烃基锡化合物 R_3SnX，X 代表各种取代基团，它除了影响溶解性和挥发性外，不直接影响生物杀伤活性。三烃基锡卤化物中，除三甲基锡卤化物是完全溶解于水外；其他三烃基卤化锡不溶于水，而溶于大多数有机溶剂；但氟化物则相反，因为 SnF……Sn 之间有很强的相互作用力，使它们紧紧结合在一起，而不溶解。

除氟化物外，脂肪族三烃基卤化锡是液体，或是低熔点的固体，芳基化合物是固体。所有三烃基氟化锡是固体，在 200℃以上熔融或分解。低分子量的化合物具有较高的挥发性。三烃基卤化锡具有强烈的刺激气味，有强烈的起泡、糜烂和催泪作用。各种三烃基锡化合物的物理性质见表 31。

4.2.3. 二烃基锡化合物

二烃基锡化合物 R_2SnX_2，包括氯化物、溴化物、碘化物的二烃基锡可溶于多数有机溶剂。除二甲基二氯化锡外，都不溶于水。一些典型的二烃基锡化合物的物理性质列于表 32。

表 30 四烃基锡物理性质

分子式	CAS 登录号	熔点，℃	沸点，℃	n_D^{20}	密度(20℃) g/cm³	参考文献
$(CH_3)_4Sn$	[594-27-4]	−54	78	1.4415	1.2905(25℃)	
$(C_3H_7)_4Sn$	[2176-98-9]	−109	228	1.4726	1.107	[49]
			112(10mmHg)	1.4736		
$(C_4H_9)_4Sn$	[1461-25-2]	−97	127(1.7mmHg)	1.4727	1.0541	
$(C_6H_5)_4Sn$	[595-90-4]	228			1.521	
$(C_6H_{11})_4Sn$	[1449-55-4]	261				
$(CH_2=CH)_4Sn$	[1112-56-7]		70(0.59kPa)	1.4914		
$(C_2H_5)_2(C_4H_9)_2Sn$	[20525-62-6]	112		1.4734		[49]
$(C_4H_9)_3(CH_2=CH)Sn$	[7486-35-3]	114	88(0.8mmHg)			[49]

注：1mmHg=133.322Pa。

表 31 三烃基锡化合物物理性质

分子式	CAS 登录号	熔点，℃	沸点，℃	n_D^{20}	密度(20℃) g/cm³	参考文献
$(CH_3)_3SnCl$	[1066-45-1]	37.5	154～156			
$(CH_3)_3SnBr$	[1066-44-0]	26～27	163～165			
$(CH_3)_3SnF$	[420-60-0]	375 分解				[49]
$(C_4H_9)_3SnCl$	[1461-22-9]		152～156(14mmHg②)	1.4930	1.2105	
$(C_6H_5)_3SnCl$	[639-58-7]	106				[50]
$(C_6H_5)_3SnF$	[379-52-2]	357 分解				[50]
$(C_6H_5)_3SnOH$	[76-87-9]	118～120 分解				[49]
$[(C_4H_9)_3Sn]_2O$	[56-35-9]	<−45	210～214(10mmHg②)	1.4880	1.1715	
$(C_6H_5)_3SnOCOCH_3$	[900-95-8]	119～120				
$(CH_3)_3SnOCH_3$	[1066-58-6]	45～75，>45 分解				[49]
$(C_6H_{11})_3Sn(N_3C_2H_2)$①	[41083-11-8]	218.8				[49]
$(CH_3)_3SbNCS$	[15597-43-0]	108.5				[49]
$[(CH_3)_3Sn]_2S$	[1070-91-3]		118(18mmHg②)			[49]
$(CH_3)_3SnS(C_6H_5)$	[1007-27-8]		69(0.01mmHg②)	1.5934	1.418	[49]
$(C_6H_5)_3SnH$	[892-20-6]	29～29.5	177.5～178.5(2mmHg②)			

① 三环己基（三唑）锡。

② 1mmHg=133.322Pa。

表 32　二烃基锡化合物的物理性质

分　子　式	CAS 登录号	熔点，℃	沸点，℃	n_D^{20}	密度(20℃) g/cm³
$(CH_3)_2SnCl_2$	[753-73-1]	107～108	185～190		
$(C_4H_9)_2SnBr_2$	[996-08-7]	21～22	90～92(0.04kPa)	1.5400	1.3913(25℃)
$(C_4H_9)_2SnI_2$	[2865-19-2]		145(0.8kPa)	1.6042	1.996(25℃)
$(C_4H_9)_2SnCl_2$	[683-18-1]	41～42	140～143(10mmHg)		
$[(C_4H_9)_2SnS]_3$	[15220-82-3]	63～69			
$(CH_3)_2Sn(SC_4H_9)_2$	[1000-40-4]		81(0.013kPa)	1.5400	1.280
$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	[1067-55-6]		126～128(7Pa)	1.4880	
$(C_4H_9)_2Sn(OOCCH_3)_2$	[1067-33-0]	8.5～10	142～145(1.3kPa)	1.4706	
$[C_4H_9(C_2H_5)CHCOO]_2Sn(C_4H_9)_2$	[2781-10-4]	54～60	215～220(0.3kPa)	1.4653	1.70(25℃)
$[(C_2H_5O)_2PSS]_2Sn(C_6H_5)_2$	[74097-03-3]	149.5			
$[CH_3OC(O)CH_2CH_2]_2SnCl_2$	[10175-01-6]	132			

注：1mmHg＝133.322Pa。

表 33　单烃基锡化合物的物理性质

分　子　式	CAS 登录号	熔点，℃	沸点，℃	n_D^{20}	参考文献
CH_3SnCl_3	[993-16-8]	45～46			
CH_3SnBr_3	[993-15-7]	53	211		[49]
$C_2H_5SnCl_3$	[1066-57-5]	−10	196～198	1.5408	
$C_6H_5SnCl_3$	[1124-19-2]		142～143(3.3kPa)	1.5871	
$C_2H_5SnF_3$	[51105-29-4]	269～272			[49]
$(n\text{-}C_3H_7SnF_3)_n$	[53170-55-1]	296～305			[49]
$C_6H_5SnH_3$	[2406-68-0]		57～64(105mmHg)		[49]

注：1mmHg＝133.322Pa。

4.2.4.　单烃基锡化合物

典型的单烃基锡化合物的物理性质列于表 33。单烃基三卤化锡是低熔点的固体或液体，有吸水性，在水中或潮湿空气中不同程度地水解，释放出卤化氢；若在水中含有足够的酸时能阻止水解。它们能溶于大多数有机溶剂和水中。

4.2.5.　六烃基二锡

六烃基二锡的通式为 R_3SnSnR_3。六芳基二锡是对氧稳定的晶体。低分子量的六烷基二锡是无色液体，可在减压下蒸馏。高分子量的衍生物是固体，在大多数情况下，有确定的熔点。它们的可溶性差别不大，通常能溶解在除甲醇和乙醇之外的常用溶剂，而不溶解在水中。典型的六烃基二锡的物理性质见表 34。

表 34　六烃基二锡化合物的物理性质

分　子　式	CAS 登录号	熔点 ℃	沸点，℃
$(CH_3)_3SnSn(CH_3)_3$	[661-69-8]	28	182 85～88 (4.5mmHg)
$(C_4H_9)_3SnSn(C_4H_9)_3$	[813-19-4]		158 (0.02mmHg)
$(C_3H_7)_3SnSn(C_3H_7)_3$	[6028-85-9]		143.6 (15mmHg)
$(C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3$	[1064-10-4]		229.5～231

注：1mmHg＝133.322Pa。

4.3.　化学性质

4.3.1.　四烃基锡

四烃基锡最重要的反应是易受亲电、亲核试剂的进攻，使 Sn—C 键断裂和 Kocheshkov 的再分配反应。卤素和氢卤酸能与四烃基锡反应而得有机锡卤化物。

$$R_4Sn+Br_2\longrightarrow R_3SnBr+RBr$$

$$R_3SnBr+Br_2\longrightarrow R_2SnBr_2+RBr$$

$$R_4Sn+HCl\longrightarrow R_3SnCl+RH$$

$$R_3SnCl+HCl\longrightarrow R_2SnCl_2+RH$$

对于芳基锡化合物，还能进一步生成芳基锡三卤化物。

$$(C_6H_5)_2SnBr_2+Br_2\longrightarrow C_6H_5SnBr_3+C_6H_5Br$$

$$(C_6H_5)_2SnCl_2+HCl\longrightarrow C_6H_5SnCl_3+C_6H_5$$

实际上这些反应很难控制，甚至用化学计量的试剂配比，生成的产物仍然是混合物。在较低的温度、采用较高的稀释比，在极性溶剂如吡啶中反应，选择性能够得以改进。这种方法仅在实验室内使用。

不对称的四烃基锡化合物同一分子的卤素反应，如果烷基和芳基同时存在，芳基总是优先被取代；当烷基被取代时，小的烷基优先被取代。如果是混合四芳基锡化合物，断掉基团的容易程度以下列次序递增：苯基<1-萘基<*O*-甲氧苯基<2-噻吩基。四烃基锡同卤素反应是通过自由基链式反应进行的。

四烃基锡和卤化锡以科切什科夫再分配反应，制得三、二、单烃基锡化合物。

$$R_4Sn+SnCl_4\longrightarrow 2R_2SnCl_2$$

$$R_2SnCl_2+R_4Sn\longrightarrow 2R_3SnCl$$

$$3R_4Sn+SnCl_4\longrightarrow 4R_3SnCl$$

$$R_4Sn+3SnCl_4\longrightarrow 4RSnCl_3$$

这个反应大约在200℃很快得到单烷基或单苯基锡化合物，产率也较好。如果使用无水氯化铝（$AlCl_3$）作为催化剂，反应可在较低温度下进行。

如果用低沸点的溶剂或其他方法控制反应温度，四烷基锡和四氯化锡以1∶1的摩尔比进行反应，能够分离出等摩尔的单烷基三氯化锡和三烷基氯化锡。

$$R_4Sn+SnCl_4\xrightarrow{<106℃}R_3SnCl+RSnCl_3$$

当R是低碳烷基时，烷基三氯化锡能够用稀盐酸从混合物中萃取出来，因为它可溶在盐酸水溶液中。这个方法也适合于制备不对称的四烃基锡，并且已经在工业上得到应用。

硫醇能与四烃基锡反应，生成结构为R_3SnSR'的衍生物。乙硫醇的活性特别大。

$$R_4Sn+R'SH\longrightarrow R_3SnSR'+RH$$

在液氨中，金属钠、钾能断裂Sn—C键，生成有机锡金属化合物。

$$R_4Sn+2Na+NH_3\longrightarrow R_3SnNa+RH+NaNH_2$$

一些有机锡官能团衍生物，像$(R_3Sn)_2SO_4$，$R_3SnOOSR$，R_2SnSO_4，R_2SnSO_3以及R_3SnNO_3，$R_2Sn(NO_3)_2$，$R_3SnOOCR'$，是四烃基锡分别与SO_2、硝酸汞（Ⅰ）或羧酸等试剂反应的产物[51,52]。

$$(CH_3)_2Sn(CHCH_2)_2+2RCOOH\longrightarrow$$

$$(CH_3)_2Sn(OOCR)_2+2CH_2=CH_2$$

$$(n\text{-}C_3H_7)_3SnCHCH_2+RCOOH\longrightarrow$$

$$(n\text{-}C_3H_7)_3SnOOCR+C_2H_4$$

4.3.2. 三烃基锡化合物

(1) 三烃基锡卤化物　三烃基锡化合物分子中包含的Sn—X键有颇强的化学活性，容易通过亲核取代反应制备其他三烃基锡化合物，X可为卤素，OR，NR_2，SR等。另外，Sn—X键可被还原为Sn—H键化合物。如图7所示。

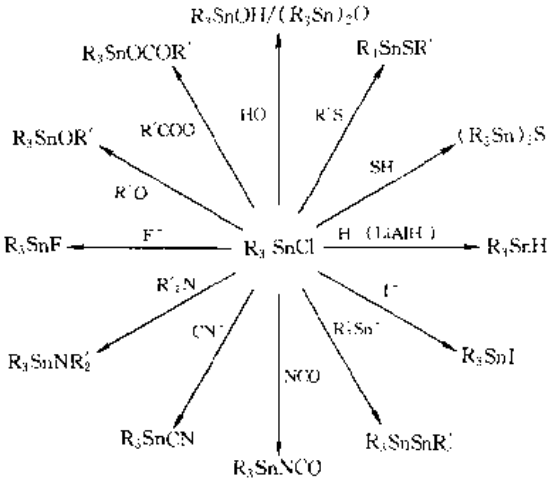


图7　三烃基氯化锡的反应

三烃基卤化锡是相当强的路易斯酸，能和含氮含氧的电子授体形成络合物，与路易斯碱络合的牢固程度以下列次序递减：F>Cl>Br>I。在R_nSnX_{4-n}通式中，当R基团体积不大，X体积较小且电负性较强时，能自相缔合，缔合物一般为固体。如Me_3SnF为固体，在大约360℃未经熔化而分解。

强酸性三烃基锡化合物，在中性条件下对水十分稳定；在碱性条件下形成氢氧化物或氧化物。强酸、卤素和其他亲核试剂能引起锡碳键断裂而生成二烃基锡化合物。

(2) 三烃基锡氧化物或氢氧化物　三烃基锡卤化物或含氧酸盐的水解，形成双三烃基锡氧化物。因为在室温下除带有三甲基者外，其氢氧化物是不稳定的，向着脱水方向进行。带有芳基、芳烷基和环烷基的锡化合物，它们的氢氧化物能游离存在。虽然它们十分稳定，但在氢氧化物和水之间存在着动态平衡，也很容易脱去水。

三烃基锡氧化物和氢氧化物具有中等程度的碱性，容易同各种不同的酸性化合物反应。

$$R_3SnOH+HX\longrightarrow R_3SnX+H_2O$$

$$(R_3Sn)_2O+2HX\longrightarrow 2R_3SnX+H_2O$$

如果能用共沸蒸馏法除去反应中生成的水，即使弱酸性

的苯酚、硫醇和环氮化合物，也能够与三烃基羟基锡或氧化双三烃基锡反应。图 8 列举了由双三丁基锡氧化物制备其他化合物的途径[45]。这是一个用亲核取代路线不能得到令人满意的结果时，由相应的氧化物制备某些阴离子衍生物的又一个重要方法。

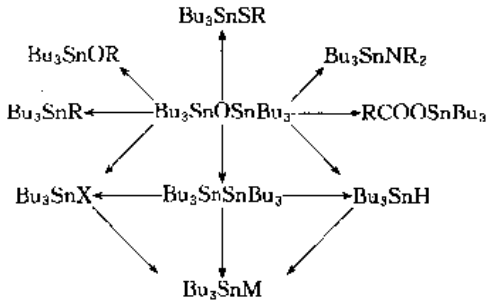


图 8　由双三丁基锡氧化物制备其他化合物

低碳烷基(C_1～C_4)的三烃基锡氧化物有相当强的碱性，与空气中的二氧化碳反应产生三烃基锡碳酸盐。

有机锡烷氧基化合物 R_3SnOR'的性质比醚活泼，Sn—O 键容易断裂，发生对极性重键加成。在有机合成中，异氰酸酯、醇和羧酸的缩聚反应，就是通过这种加成起催化作用。

(3) 三烃基锡氢化物　烃基锡氢化物的稳定性随氢基数目的增加而降低，$R_3SnH > R_2SnH_2 > RSnH_3 > SnH_4$。烷基化合物比相对应的芳基化合物更稳定。

三烃基锡氢化物与极性或非极性重键如 C—C，C═C，C—O，C═S 和 N═N 键等发生自由基之类加成，是合成含官能团有机锡化合物的重要方法。一般通过 AIBN 或紫外光作自由基引发剂，也可在加热条件下进行。但在对含硫重键的加成，如硫代异氰酸酯，锡总是加在硫的一端。

三烃基锡氢化物具有高选择还原性[53]，是有机合成重要的还原剂。如对同位二、三卤化物的分步还原；在溴氯化合物中对溴选择取代等。

有机或无机酸能迅速定量地与三烃基氢化锡反应。

$$R_3SnH + CH_3COOH \longrightarrow R_3SnOOCCH_3 + H_2$$

在胺催化下，三烃基锡氢化物能发生偶联反应。

$$2R_3SnH \xrightarrow{胺} R_3SnSnR_3 + H_2$$

它也可与锡氮化合物反应，生成双锡化合物[54]。

$$R_3SnH + R_3SnNR'_2 \longrightarrow R_3SnSnR_3 + HNR'_2$$

由上看出，Sn—H 键极性较弱，对不同试剂呈现出不同的反应方式。

$$R_3SnH \begin{cases} \xrightarrow[E]{亲电试剂} R_3Sn^{\delta+}\cdots H^{\delta-}\cdots E(如酸解反应) \\ \xrightarrow{自由基\ R\cdot} R_3Sn\cdot + RH \quad (如锡氢化反应) \\ \xrightarrow[N]{亲核试剂} R_3Sn^{\delta-}\cdots H^{\delta+}\cdots N(与锡胺反应) \end{cases}$$

(4) 三烃基锡氮化合物　烃基锡含氮化合物一般对湿气和 CO_2 敏感，必须避免和大气接触。这类化合物主要发生下列反应。

a. 三烃基锡氮化合物能发生质子迁移反应，使锡氮键断裂。其中包括醇解、酸解、水解反应等，如图 9 所示。

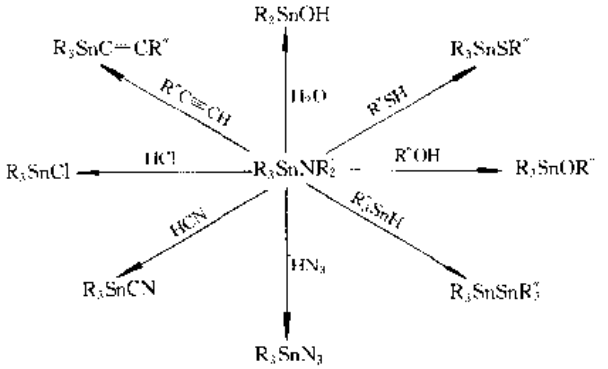


图 9　由三烃基锡氮化合物制备其他锡化合物

b. 三烃基锡氮化合物能对诸如异氰酸酯、二氧化碳、二硫化碳、丙烯腈等极性双键发生加成反应，得到一系列含氮的三烃基锡衍生物。

$$R_3SnNR'_2 + A{=}B \longrightarrow R_3SnA{-}BNR'_2$$

c. 它还可以做为氨基化试剂，氨基从锡原子上转移到其他元素上，生成相应的氨基化合物。这一反应是合成许多含氨基衍生物的重要合成路线[55,56]。

$$R_3SnNR'_2 + A{-}B \longrightarrow R_3SnA + BNR'_2$$

式中 A 必须具有亲核特性，最普通的是卤素。

4.3.3.　二烃基锡化合物

二烃基锡卤化物类似于三烃基化合物，可通过二烃基卤化锡的亲核取代反应制备其他二烃基锡衍生物。工业上重要的二烃基锡化合物主要是氧化物、羧酸酯及巯基羧酸酯。

二烃基二卤化锡是中等强度的路易斯酸，同氨或胺形成稳定的络合物；它的碱性水解得到高产率的二烃基氧化锡 (R_2SnO)。二羟基二烃基锡是未知的，因为它能迅速失水成聚合氧化物。有时应用二烃基锡氧化物作为中间体，无论与强或弱酸作用，都能得到相应的衍生物[57]。

$$R_2SnO + 2HX \longrightarrow R_2SnX_2 + H_2O$$

二烃基氧化锡 R_2SnO 中 R 若是大型基团，如 $C_{12}H_{25}$—，则化合物是单体形式；若 R 基团比较小，则是无定形的聚合物，或者是环状三聚体，或者是高分子量的线状聚合体。它们是不熔融不溶解的固体，具有中等程度碱性，容易同各种强的或弱的酸性化合物反应。但由于它们在所

有惰性溶剂中的不溶性，中和反应要想达到最佳产率，必须选择适合的反应条件。

在中性条件下，强酸的二烃基锡盐对水解是相当稳定的。但是，通常二烃基锡离子比三烃基锡离子的化学活性更强，弱酸的二烃基锡盐甚至在中性条件下，对水解也稍有敏感，但这种反应活性随着它们的疏水性而稍有缓和。

二烃基卤化锡和羧酸盐部分水解，可以形成相当复杂结构的碱式盐。

$$2R_2SnY_2+2OH^- \longrightarrow \underset{\underset{Y}{|}\quad\underset{Y}{|}}{R_2SnOSnR_2}+2Y^-+H_2O$$

二烃基锡硫化物类似氧化物，或类似硫醚的形式，也有多硫锡杂环形式。它们是结晶体，有确定的熔点，在许多有机溶剂中溶解，且耐水解，大多是环状三聚体。

二烃基二烷氧基锡，加到不饱和的杂链化合物上，如异氰酸酯（RN═C═O），反应可按下式分阶段进行。

$$Bu_2Sn(OCH_3)_2 \xrightarrow{RN=C=O} Bu_2SnOCH_3 \quad (RNCOCH_3 \text{ 为 } O=C(R)-OCH_3)$$

$$\xrightarrow{RN=C=O} Bu_2Sn(NCOCH_3)_2 \quad (R \text{ 为 } O=C(R)-N(Bu_2Sn)-C(=O)CH_3)$$

4.3.4. 单烃基锡化合物

单烃基三卤化锡是强的路易斯酸，能够同氨、胺和许多含氧有机化合物，如醚，形成络合物。在许多方面，它们类似酰基氯，其分子中的卤素很容易被各种亲核试剂取代，使这些三卤化物常用作制取其他单烃基化合物的中间体。这种取代反应易于形成的典型化合物包括三烷氧基、三羧酸盐、三硫醇盐、三巯基羧酸酯。这些化合物比类似的二烃基锡容易水解。

由丁基三氯化锡用碱水解，形成不熔融不溶解的无定形白色粉末状的单丁基锡氧化物 [51590-67-1]，它是倍半氧化物（$C_4H_9SnO_{1.5}$），从它上面脱去痕量水是困难的。当使用过量碱水解烃基三氯化锡时能生成碱金属烃基锡酸盐。

$$RSnCl_3+4NaOH \longrightarrow RSnOONa+3NaCl+2H_2O$$

部分脱水的丁基锡酸 [2273-43-0] 呈微酸性，也能与碱反应形成碱金属盐。

以化学式 $RSn(OH)_2Cl$ 为代表的局部水解产品，在大多数情况下是混合物。

单烃基三氯化锡同碱金属硫化物反应，生成倍半硫化物。

$$2RSnCl_3+3Na_2S \longrightarrow 2RSnS_{1.5}+6NaCl$$

在R为丁基情况下，它在苯溶液中以四聚体形式存在。

4.3.5. 六烃基二锡

六烃基二锡在空气中被缓缓氧化，在湿空气中再转变成羟基锡化合物。

$$2R_3SnSnR_3+O_2 \longrightarrow 2(R_3Sn)_2O$$

$$(R_3Sn)_2O+H_2O \longrightarrow 2R_3SnOH$$

六烃基二锡能与碱金属（锂、钠、钾）在液氨中或者在醚、四氢呋喃等溶剂中作用。

$$R_3SnSnR_3+2Na \xrightarrow{NH_3} 2R_3SnNa$$

$$Ph_3SnSnPh_3+2Li \xrightarrow{THF} 2Ph_3SnLi$$

它也容易被其他试剂，如甲基或乙基碘化物、有机锂、氯化汞等分解。

4.4. 用 途[58,59]

有机锡化合物依分子结构的不同，呈现出不同的性质和应用领域。四烃基锡是合成其他锡化合物的重要原料。三烃基锡化合物具有强的生物杀伤活性，可以防霉、灭菌、杀虫，应用于木材保护、船舶防污涂料、农用杀虫剂等领域。二烃基锡化合物作为PVC塑料稳定剂，是有机锡最大的应用市场。单烃基锡化合物被认为是无毒的PVC塑料稳定剂，广泛用于食品包装膜。有机锡化合物是有机金属化合物中用量最大的品种之一。

4.4.1. 四烃基锡

四烃基锡本身商业意义不大，但它是合成工业上重要的三烃基、二烃基、单烃基锡化合物的起始原料。

有专利报道，四烃基锡可作为乙烯或其他烯烃低压聚合用齐格勒-纳塔（Ziegler-Natta）催化剂的一种组分。

4.4.2. 三烃基锡化合物

三烃基锡化合物具有高的生物杀伤活性，广泛用作杀虫剂、木材防腐剂、农业化学药品、海洋防污涂料等。

从三甲基到三正戊基，这些低烷基锡化合物显示出高的生物杀伤活性[60]：三甲基具有高的杀虫活性；三丙基、三丁基和三苯甲基锡化合物具有高度的杀真菌和杀细菌活性；三丁基锡化合物，特别是氧化物和苯甲酸盐，应用于工业循环水防微生物分泌粘液的附着，也可用来阻止水基乳胶漆膜发生霉变。若用季铵化合物来增进有机锡的活性，对于格兰氏（Gram）阳性细菌的杀伤非常有效。

尽管低碳烃基锡显示出高的杀伤活性，但因它们对

许多植物的高毒性，而未能作为农用杀虫剂的候选品种。到了 20 世纪 60 年代，人们对三烃基锡化合物的活性研究结果[61]，使三苯基醋酸锡（$Ph_3SnOOCCH_3$）[62]以商品名 Brestan 被 Hoechst AG 最先推入欧洲市场，用作杀真菌剂，防止马铃薯晚疫病、甜菜褐斑病、稻瘟病、芹菜斑点病、豆类炭疽病和角斑病、葡萄白粉病、柑桔疮痂病，尤其对甜菜病有特效。距此后不久，三苯基氢氧化锡（商品名 Du-Ter）被 Philips-Duphar，N. V. 推向市场，它类似三苯基醋酸锡，具有类似的活性和病害控制谱，为美国环境保护局登录为土豆、甜菜、美洲山核桃和栗子的杀真菌剂。这两种产品对一些昆虫显示出强的抑食效果，在药毒量尚不致死的浓度下，能抑制蝇虫的繁殖。

1968 年美国 Dow 化学公司推出三环己基羟基锡（商品名 Plictran），可以防治多种植食性螨类，曾用于苹果、梨、柑桔果树等[63]，对各时期的螨都有效。不幸的是，其后在动物身上试验表明，它对雌性动物的怀孕有致畸效应。尽管它已广泛应用于多种农作物，但也不得不停止使用[64]。

1978 年以后，联邦德国 Bayer 公司的 Peropel［三环己基（三唑）锡］、美国 Shell 公司的 Vendex（又名 Torque，$[(PhMe_2CCH_2)_3Sn]_2O$）、美国 M&T 化学公司的丁蜗锡 $[(C_4H_9)_3Sn]_2O$、日本农药株式会社的氯丙锡 $(C_3H_7)_3SnCl$ 等，已陆续进入农药市场。这些化合物最大的优点是它们对非目标的生物低毒，对一些害虫不产生抗药性，低浓度高效益，在环境条件下容易变成低烃基锡衍生物，进一步变为无毒的无机锡化合物。

中国是农业大国，虽有小规模的有机锡农药生产，更多的仍处于研究开发阶段。南开大学研制的三［（三甲基硅基）亚甲基］锡芳香酸酯[65,66]，具有与杀螨剂 Vendex 类似的高效杀螨活性。东北师范大学开发的三苯基锡芳氧乙酸酯[67]，具有高于三苯基醋酸锡和三苯基羟基锡的生物活性。

双三丁基锡氧化物［56-35-9］[68,69]，简称 TBTO，在欧洲广泛用作木材、木制品（如门、窗框架）的防腐[68~70]。TBTO 以 3%的浓度溶解在高沸点烃类中，如煤油之类，用喷刷、浸渍、真空浸渍方法对木材进行处理，防治木材被真菌、昆虫的腐蚀。但 TBTO 不适合在地下应用。它本身是无色液体，不会改变木材的本色，不干扰其后的喷漆和装饰着色；在使用浓度范围内，不会危害操作人员的健康。其他三丁基锡化合物，如三丁基锡磷酸盐、亚油酸盐、环烷酸盐及磺酸盐[64]等也能有效地防御木材的白腐病、褐腐病及真菌霉病的侵蚀。

长期浸没在海洋里的物体，如船只的船体、海港设施表面，容易受到海洋生物的附着，造成船体表面腐蚀，增加了航行阻力和燃料的消耗。早期以氧化亚铜为主组分的无机防污涂料来抑制海洋生物的粘附。此类涂料防污期短，且存在氧化亚铜对船体的铁或铝壳的电化腐蚀。60 年代后，发现三烃基锡化合物具有比氧化亚铜更高的生物杀伤活性[71~74]，其中有三丁基氧化锡[70]（TBTO）、三丁基氟化锡（TBTF）、三丁基硫化锡（TBTS）、三苯基氟化锡（TPTF）等。这些化合物或单独或与 Cu_2O 混合一起掺入以树脂为基料的油漆中作为防污涂料[75~77]，防污效果可达 2～3 年之久，比以氧化亚铜为基料的防污性能好。这些化合物以机械方式与油漆混合，其混溶性差，有机锡毒料慢慢地从漆膜中扩散到油漆表面。有机锡单体化合物具有较高的毒性和蒸气压、强的渗毒率，使得操作时易引起人员皮肤过敏和人体中毒。

1974 年英国国际涂料公司最先推出 SPC 防污涂料。它是用有机锡毒料的化学键结合到高分子树脂上制成的有机金属高聚物作为活性物质的[78,79]。最常用的是以三丁基丙烯酸锡［13331-52-7］和甲基丙烯酸酯［2155-70-6］以及同各种丙烯酸酯的共聚物作为漆的基料树脂，兼具成膜性和粘附性。它们在海水环境中，涂膜中的有机锡聚合物将缓慢水解，其水解碎片化合物从丙烯酸聚合物骨架的侧链上慢慢地释放到海水中，就可以防止海洋生物的附着。残留的聚合物含有大量的亲水的羧酸基，易吸水而溶胀，在海水的冲蚀下溶于流动的海水中，便露出新的聚合物表面层。这种水解和冲蚀过程长期重复进行，保持释放毒料的速度与时间呈线性关系，防污效果可达 3～5年之久。这样维持住光滑的表面，在船舶航行中起减阻作用，也减少燃料的消耗。这种涂料称之为自抛光涂料，简称 SPC 涂料[80~82]。也有研究以三烃基锡键合到聚硅氧烷，具有三维交联结构，比线型的丙烯酸聚合物有更多优点。

在 SPC 中有机锡含量高达 30%～50%，对海洋污染严重，特别是在近海和修船厂的附近水域。已有研究报道，有机锡含量高于 0.1mg/L 的海水就影响海洋生态环境，严重影响海生物的生长繁殖，还使得海生物发生遗传变异。随着环境保护呼声日益高涨，各国加强了 SPC 的管理，并制定了一些法规，限制有机锡防污涂料的使用范围[83,84]，对市售的 SPC 进行注册管理。美国海军在 1986 年 5 月就停止使用有机锡防污涂料。美国国会于 1988 年 5 月通过了控制使用有机锡防污涂料的法案，即著名的 OAPCA 法案。日本在 1989 年禁止在防污涂料中使用三苯基氧化锡，环境厅又将 7 种有机锡化合物列为第二类特定化合物，限制其生产及进口。1987 年，12 个欧洲共同体国家已同意禁止有机锡防污涂料用于长度为 25m 以下的船舶。从发展的趋势看，完全禁止使用仍有困难，但迫于环境的压力，有机锡防污涂料的市场将日益缩小。

三烃基锡化合物还用作纺织品和纸张的防菌、防霉剂[70]；作电线、电缆涂层，防啮齿动物的破坏；在医院和公共场所用于消灭葡萄球菌；在静止水域中消灭孑孓和寄生血吸虫的钉螺，防热带血吸虫病。

表35 工业上重要的PVC稳定剂

名 称	分 子 式	CAS登录号
二丁基锡硫化物	$(C_4H_9)_2SnS$	[4253-22-9]
二丁基锡马来酸盐	$(C_4H_9)_2Sn(OOCCH{=}CHCOO)$	[32076-99-6]
丁基硫锡酸酐	$(C_4H_9SnS)_2S$	[15666-29-2]
二丁基锡二月桂酸盐	$(C_4H_9)_2Sn(OOCC_{11}H_{23})_2$	[77-58-7]
二甲基锡双(巯基乙酸异辛酯)	$(CH_3)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}\text{-}i)_2$	[26636-01-1]
二辛基锡双(巯基乙酸异辛酯)	$(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}\text{-}i)_2$	[26401-97-8]
二丁基锡双(巯基乙酸异辛酯)	$(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}\text{-}i)_2$	[25168-24 5]
二(丁基丙酸酯)锡双(巯基乙酸异辛酯)	$(C_4H_9OCOCH_2CH_2)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}\text{-}i)_2$	[63397-60-4]
二丁基锡双十二硫醇	$(C_4H_9)_2Sn(SC_{12}H_{25})_2$	[1185-81-5]
二丁基锡 β-巯丙酸盐	$(C_4H_9)_2Sn(SCH_2CH_2COO)$	[27380-35-4]
二辛基锡马来酸盐	$(C_8H_{17})_2Sn(OOCCH{=}CHCOO)$	[16091-18-2]

4.4.3. 二烃基锡化合物

二烃基锡化合物在有机锡中数量最大，在有机锡总产量中约占70%，用作PVC塑料稳定剂[85]。因为PVC是极性化合物，分子间亲和力很强，在PVC塑料成型加工中，必须加热到160℃以上才能塑化成型。然而它在120～130℃就开始分解放出HCl，只要有0.1%的聚合物分解，就会使制品变色发黄，物理和力学性能降低变坏[86]。若在PVC中加入0.5%～3%的二烃基锡衍生物，就能起到抑制分解作用，并且抗可见光和紫外光的老化。工业上一些重要的PVC塑料稳定剂见表35[87]。这类化合物是PVC塑料常用的稳定剂。通常认为二烷基锡的脂肪酸盐耐热性、耐候性较差，但润滑性好；马来酸盐和单酯盐耐热性和耐候性较优，但有较大刺激性；含硫的有机锡稳定剂耐热性最佳[88]，但有臭味。

中国生产有机锡稳定剂规模最大的企业是北京化工三厂。该厂于1993年和法国埃尔夫阿托（Elf-ATO）化学公司共同合作，成立了北京埃尔夫阿托化学综合稳定剂有限公司，简称BEAP。该公司生产能力为3000t/a，包括月桂酸、马来酸单酯、硫醇三大类的丁基和辛基锡十几个品种，其商品代号、化学类型和用途见表36。

其次有山西省化工研究所的酯基锡（RWS-784）[89]，生产能力300t/a。其他生产单位规模更小。

尽管有机锡稳定剂已广泛用于PVC塑料中，但寻求低毒、无毒的热稳定剂的工作，一直仍在进行。利用有机锡聚合物作稳定剂的试验认为[90]。聚合物与小分子量的有机锡相比，其毒性低，与PVC相溶性好，原材料成本低，具有潜在的应用前景。

二烃基锡化合物还是氨基甲酸酯的聚合催化剂[91]。二异氰酸酯与羟基化合物在催化剂的存在下反应形成预聚物，当加入水时，含有端异氰酸基的预聚体便与之发生反应，放出二氧化碳气体，在聚合物内产生均匀气泡，形成刚性或弹性泡沫塑料。早期聚合反应必须采用两步合成，在引入有机锡催化剂后可使反应一步完成，并可使用聚醚代替早期使用的昂贵的聚酯。二丁基锡二乙酸盐[1067-33-0]、二月桂酸盐[77-58-7]和二(2-乙基己酸)盐[2781-10-4]等除催化乙二醇和异氰酸反应也催

表36 BEAP公司有机锡稳定剂产品

商品代号	化学类型	用 途
京锡 C-101	月桂酸丁基锡	软质透明PVC膜、合成革、透明管、聚氨酯用催化剂
京锡 C-102	月桂酸丁基锡与环氧化合物的复合物	同上
防热灵 108	硫醇丁基锡化合物	非食品包装瓶、片材、板材、透明PVC制品、硬质PVC制品
防热灵 133	含硫桥丁基锡化合物	硬质PVC注射管件、PVC制品
防热灵 137	硫醇丁基锡	挤出型材、注射管件、外墙板
防热灵 175	硫醇丁基锡	挤出管材
京锡 4432	硫醇丁基锡与环氧化合物的复合物	硬质PVC透明片材、板材、非食品包装瓶
京锡 M-828	马来酸辛基锡化合物	糖果包装、收缩膜
防热灵 890	硫醇辛基锡化合物	食品包装瓶、压延膜、片材
防热灵 892	硫醇辛基锡化合物	食品包装瓶、压延片材
京锡 8831	硫醇辛基锡化合物	食品包装瓶、压延片材
京锡 C-103	马来酸丁基锡化合物	PVC透明板、彩色板、波纹板、工业级硬膜

化氨基甲酸酯缩合反应。硬质泡沫塑料大多使用二丁基锡化合物。

二烃基锡巯基羧酸酯和硫醇化合物作为高弹性泡沫的催化剂，改进某些关键的物理性质。二烃基锡化合物又是硅橡胶重要的硫化剂。聚硅氧烷通常是在过氧化物存在下，在升温中固化。二丁基和二辛基月桂酸锡能使反应在室温下进行，且使它们的加工产品有高的抗氧化性。

用二甲基二氯化锡处理玻璃表面，能增加玻璃表面的耐摩擦力和耐烧蚀力。在玻璃加工中，有机锡蒸气通过过热的玻璃表面，锡化合物分解生成 SnO_2，沉积在玻璃表面上形成一层透明的薄膜，增进了玻璃的强度和化学性能，这层膜还具有导电性。

在用某些酯类作增塑剂和润滑剂时，它们往往以二烃基锡化合物作为酯化催化剂[92]。尽管使用烃基锡催化剂时，酯化反应温度在 200～230℃，比用对苯磺酸催化剂反应温度高，但副反应少，且产品不需要大规模的精制以除去催化剂残余的酸根。此外，因为几乎无副产品形成，产品的颜色和气味较好，对设备的腐蚀性也小。通常催化剂用量为总反应物重量的 0.05%～0.3%。在食品包装用聚酯和涂料用醇酸树脂生产中，二丁基锡化合物作为酯交换和缩聚反应的催化剂。

二丁基锡月桂酸盐和马来酸盐也能成功地用于控制家禽肠道内寄生蠕虫的传播。

1980 年 Crowe 等报道了一些二烃基锡化合物具有较好的抗癌活性[93～97]，并认为二烃基锡衍生物比其相应的单烃基、三烃基及四烃基锡衍生物在抗 P388 白血病方面更具活性，因此引起了人们极大兴趣。

4.4.4. 单烃基锡化合物

单烃基锡衍生物虽有建议作为环氧树脂的固化剂或疏水剂，但实际意义不大；而以单烃基氧化锡和硫化锡作为 PVC 塑料热和光的稳定剂[98]是它的重要应用领域。具有 n-$C_4H_9SnO_{1.5}$ 和 n-$C_4H_9SnS_{1.5}$ 组成者是比较好的，若将二者混用，则效果更好。单烃基锡以 5%～20%重量加到二烃基锡衍生物中，能发挥协同稳定效果，防止早期发黄。单烃基比二烃基锡化合物反应更快，在 PVC 加工早期，较低温度下就能发挥作用，而二烃基锡化合物则对阻止 PVC 加工后期的热降解更有效。单烃基锡化合物被认为是无毒的，主要用于食品包装膜用 PVC 的稳定剂。

其次，他们还用于纤维织物的阻燃剂，水的防腐剂。

4.5. 毒　性

1954 年在法国，含有二乙基二碘化锡的医药引起中毒事件，使人们对有机锡的安全使用感到担心和怀疑。

实际上，仅少数有机锡化合物是高毒的，其余仅有中等、较低或很低的毒性。和其他重金属汞、铅相比，锡的无机化合物几乎是无毒的；有机锡化合物依据键合到锡原子上的有机基团性质，其对生物的毒性不同[84]。通常三烃基锡化合物是高毒的，其中低碳的三甲基和三乙基锡化合物对哺乳动物，包括人体在内最毒。其毒性随键合到锡原子上直链碳原子数目的增加而递减，从高毒的甲基到低毒或几乎是无毒的辛基或庚基锡化合物。典型的三烃基锡化合物对哺乳动物的经口毒性列于表 37。在相同的烃基系列中(R_3SnX)，不同 X 基团对毒性影响不大。烃基 R 不同对各种生物的毒性差别见表 38。

表 37　三烃基锡化合物对哺乳动物的经口毒性

化合物分子式	CAS 登录号	LD_{50} mg/kg	试验动物
$(CH_3)_3SnOCOCH_3$	[1118-14-5]	9	大鼠
$(C_2H_5)_3SnOCOCH_3$	[1907-13-7]	4	大鼠
$(C_4H_9)_3SnOCOCH_3$	[56-36-0]	380	大鼠
$(C_5H_5)_3SnCl$	[3151-41-5]	130～136	大白鼠
		80	小白鼠
$(C_5H_5)_3SnOCOCH_3$	[900-95-8]	125	大白鼠
		93.3	小白鼠
$(C_5H_5)_3SnOH$	[76-87-9]	540	小鼠
		780	豚鼠
$(C_6H_{11})_3SnN_3C_2H_2$	[41083-11-8]	453	雄小白鼠
		417	雌小白鼠
$(C_6H_{13})_3SnOCOCH_3$	[2897-46-3]	1000	大鼠
$(C_8H_{17})_3SnOCOCH_3$	[919-28-8]	>1000	大鼠

表 38　不同烃基对生物的毒性

烃基化合物	中毒的生物
Me_3SnX	昆虫和哺乳动物
Et_3SnX	哺乳动物
Bu_3SnX	格兰氏阳性细菌、鱼、真菌、软体动物
Pr_3SnX	格兰氏阴性细菌
Ph_3SnX	鱼、真菌和软体动物
$(CyHex)_3SnOH$	螨类和鱼

在工业上广泛应用的三烃基锡化合物对眼睛和皮肤有刺激作用。尤其是三丁基和三苯基锡化合物，若和眼睛接触会引起永久性角膜损伤；长期和皮肤接触，能引起严重的化学烧伤、搔痒、轻微水肿、脓疱等皮肤病。用三丁基碘化物、溴化物、氯化物以及双（三丁基锡）氧化物对兔子进行皮试，产生典型的三烃基锡化合物皮肤反应，说明它们可以通过皮肤被吸收。

三苯基锡化合物作为农业化学药剂，对哺乳动物的毒性比三丁基锡化合物低，但也可引起肝、肾和中枢神经系统反应。三苯基羟基锡严重刺激兔子眼睛，但不刺激干燥的兔皮。三苯基氯化锡能引起兔子皮肤水肿，产生红斑，损伤细胞组织。

二烃基锡化合物在工业上大量用作 PVC 塑料的热

稳定剂，用于食品包装膜和饮水管道，所以人们对它的毒性问题极为重视。研究表明，相对三烃基锡化合物来说它属于低毒，其乙基化合物毒性最大，随R基团中碳原子数的递增，毒性逐渐减小。典型的二烃基锡化合物的毒性见表39。低碳二烷基锡化合物的毒性，一般认为是由于它们能在特定的立体化学构相中，同含有两个—SH基的酶相结合，抑制了细胞中α-酮酸的氧化作用。2,3-二巯基-1-丙醇 $HSCH_2CH(SH)CH_2OH$ 是由低碳二烷基锡引起中毒的有效解毒剂。低碳二烷基和同系的三烷基锡化合物相比，对皮肤的刺激性稍低，但也应尽量避免同皮肤接触。

表39　二烃基锡化合物的急性经口毒性(对大鼠)

化合物分子式	CAS登录号	LD_{50} mg/kg
$(CH_3)_2SnCl_2$	[753-73-1]	74
$(C_4H_9)_2SnCl_2$	[683-18-1]	126
$(C_8H_{17})_2SnCl_2$	[3542-36-7]	5500
$(C_4H_9)_2SnO$	[818-08-6]	600～800
$(C_8H_{17})_2SnO$	[870-08-6]	2500
$(CH_3)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}\text{-}i)_2$	[26636-01-1]	1380
$(C_4H_9)_2Sn(OOCC_{11}H_{23})_2$	[77-58-7]	175
$(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}\text{-}i)_2$	[25168-24-5]	500
$(C_8H_{17})_2Sn(OOCC_{11}H_{23})_2$	[3648-18-8]	6450
$(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}\text{-}i)_2$	[26401-97-8]	2000

单烃基锡化合物对哺乳动物有中等毒性或低毒，其毒性亦随烷基碳原子数目的增加而降低。毒性最大的仍然是乙基锡衍生物，如乙基三氯化锡 LD_{50} 为200mg/kg。低碳单烃基三氯化锡容易同湿气反应，释放出刺激性的HCl气体。典型的单烷基锡化合物的毒性见表40。

表40　典型的单烷基锡化合物的毒性(对小白鼠)

化合物分子式	CAS登录号	LD_{50} mg/kg
$C_4H_9SnCl_3$	[1118-46-3]	2200
$(C_4H_9SnS_{1.5})_n$	[15566-29-2]	>20000
$CH_3Sn(SCH_2COOC_8H_{17}\text{-}i)_3$	[56255-49-1]	920
$C_4H_9Sn(SCH_2COOC_8H_{17}\text{-}i)_3$	[25168-24-5]	1063

四丁基锡和较高碳四烃基锡对哺乳动物经口毒性比三烃基锡化合物低。对于四乙基锡，LD_{50} 为9～16mg/kg。这是由于在肝脏内通过代谢很快转变成三乙基锡化合物，明显出现高毒。

二甲基二氯化锡、单甲基三氯化锡和二丁基二氯化锡对大鼠的吸入毒性 LC_{50}，是1070，600和73mg/(L·h)。

有机锡化合物对人体的毒害视化合物的结构而异[99,100]，三乙基锡化合物可致脑白质水肿，三和二丁基锡化合物主要引起肝和胆道损伤，三苯基锡化合物引起肝、胃和中枢神经系统反应。因此在与有机锡接触时要佩带好防护用品，尽量避免与皮肤直接接触，操作中应特别细心，注意安全。美国职业安全及健康管理局（OSHA）规定在8h工作期间，所有有机锡化合物泄漏到空气中的平均允许浓度为0.1mgSn/m³。而美国国家职业安全及健康研究所（NIOSH）建议，在每天10h，每周40h工作期间空气中允许极限浓度亦为0.1mgSn/m³。

5. 分析方法

5.1. 试样处理和总锡的测定

锡的化合物分为无机锡化合物和有机锡化合物两大类，不同种类的锡化合物其试样的处理方法也不同。通过处理后的试样制成的测试总锡的溶液均成为无机锡化合物溶液，故测定总锡的分析方法都是相同的。

锡的有机化合物无论是液态或固态，都经过盐酸-氯酸钾或硝酸-高氯酸及硫酸处理，使有机锡化合物氧化成为无机锡化合物的盐酸或硫酸溶液，然后用于测定总锡。

锡的无机化合物通常多能溶于含有盐酸的水中，故凡能溶于水的无机锡化合物的试样，都将其先溶解后，再测定总锡。某些不溶于盐酸的无机锡化合物样品，如二氧化锡则采用锌粉和苛性钠为熔剂，在瓷坩埚中高温熔融分解，然后再用盐酸溶液制成无机锡化合物溶液来测定总锡含量。

测定总锡量时，先将经处理过的试样溶液调整盐酸浓度为1+1，然后在锡（Ⅳ）还原装置[101]中在惰性气体保护下，以金属铝片还原锡（Ⅳ）为锡（Ⅱ），再用淀粉为指示剂，用碘酸钾标准液滴定。

总锡量的计算公式为：

$$Sn\% = \frac{T \cdot V}{G} \times 100$$

式中　T——碘酸钾标准溶液对锡的滴定度，gSn/mL；

V——滴定时碘酸钾标准溶液之用量，mL；

G——样品重量，g。

5.2. 二价锡的测定

不同的锡化合物测二价锡的方法亦不同，下面介绍几种主要无机锡化合物的二价锡测定方法。

（1）氯化亚锡的锡（Ⅱ）采用HG 1-1052--77产品分析方法测定。

（2）二氧化锡的锡（Ⅱ）采用QJ/YX02·020·1～12—92云南锡业公司技术标准QB方法测定[102]。

（3）锡酸钠的锡（Ⅱ）采用云南省地方标准DB/5300G04001·1—88（滇Q82·1—88）方法测定[103]。

（4）氟硼酸亚锡的锡（Ⅱ）采用英国标准BS 2657

(电镀用氟硼酸和金属氟硼酸盐)的分析方法测定[104]。

(5) 结晶四氯化锡采用HG 3-1286—80分析标准进行测定。

5.3. 杂质元素的测定[105]

锡化合物中最主要的是氯化亚锡，故杂质元素的测定方法以氯化亚锡产品的指标为例。

(1) 砷含量的测定　在定砷器中加1g碘化钾和0.2mL氯化亚锡试液，摇匀放置10min，然后加5g无砷金属锌，于暗处在25～30℃条件下放1～1.5h，用溴化汞试纸测试，所呈棕黄色不得深于标准。

(2) 硫酸盐含量的测定　在100mL比色管中加试液及1mL 6mol/L盐酸和40mL水后，于30～35℃水浴上保温10min，再加3mL 25%氯化钡溶液，用水稀释到100mL摇匀后20min所呈混浊度不得大于标准。

(3) 碱性溶液中硫化氢沉淀物(以Pb计)含量的测定　取试样1g，溶于2mL盐酸，加3mL硝酸，放置5min，稀释至50mL，摇匀。取10mL，置于100mL比色管中，加3mL 50%柠檬酸溶液，用10%氢氧化钠溶液中和成中性，并过量10mL，加水50mL，加2mL 5%硫化钠溶液，稀至刻度，摇匀，放置10min后所呈暗色不得深于标准。

参考文献

[1] 《中国大百科全书·化学(Ⅰ)》，1037页，中国大百科全书出版社，北京，1989年。

[2] 《选矿手册》，第8卷，第2分册，3～15页，冶金工业出版社，北京，1990年。

[3] 田忠诚，《锡石浮选》，8～9页，冶金工业出版社，北京，1989年。

[4] 《中国大百科全书·矿冶》，683页；839页，中国大百科全书出版社，北京，1984年。

[5] 徐其仁，世界有色金属，(12)，3～14 (1994)。

[6] 王庆华，现代塑料加工和应用，(2)，56 (1993)。

[7] Baeson, J. H., Mitchell, M. B., "Organometallic Reagents in Organic Synthesis", pp. 129～159, Great Britain Hartnells Ltd., Bodmin, 1994.

[8] 张国全，云锡科技，**19** (1)，53 (1992)。

[9] CN—GK 851 06332 (1987年4月7日)，章增达(云南省个旧市化学工业局)。

[10] CN—GK 851 08523 (1990年5月2日)，章增达(云南省个旧市化学工业局)。

[11] 日本化学会编，安家驹、陈之川译，《无机化合物合成手册》，第2卷，227～229页，化学工业出版社，北京，1986年。

[12] Pande, K. C., Mehrotra, R. C., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **286**, 291 (1966).

[13] "Inorg. Synth.," vol. Ⅳ, p. 45.

[14] Schmidt, G., Blohm, C., Jander, G., *Angew. Chem.*, **59**, 235 (1947).

[15] Donaldson, J. D., Moser, W., Simpsom, W. B., *J. Chem. Soc.*, 5942 (1964).

[16] 陈寿椿编，《重要无机化学反应》，第二版，188页，上海科学技术出版社，上海，1984年。

[17] 化学工业部天津化工研究院标准化室编译，《无机盐产品国外标准译文集》，620页，技术标准出版社，北京，1982年。

[18] Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 2., Aufl., S. 809.

[19] Н. Л. Глинка著，哈尔滨工业大学化学教研室译，《普通化学》，第四册，656页，高等教育出版社，北京，1955年。

[20] Samsonov, G. V., Drozdova, S. V., "硫化物便覧", p. 259, 日ソ通社, 1972.

[21] Brauer, "Präp. Anorg. Chem.," 1., Aufl., S. 556.

[22] 化学工业部天津化工研究院编，《无机盐工业手册》，下册，299页，化学工业出版社，北京，1987年。

[23] 商业部五金交电化工局编，《化工原料商品手册》，750页，中国财政经济出版社，北京，1981年。

[24] 日本化学会编，曹惠民、陈之川译，《无机化合物合成手册》，第2卷，578页，化学工业出版社，北京，1989年。

[25] Davies, A. G., Smith, P. J., in Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W. (eds), "Comprehensive Organometallic Chemisty", pp. 519～614, Pergamon Press, Oxford, 1982.

[26] Ingham, R. R., Rosenberry, S. D., Ghman, H., *Chem. Rev.*, **60** (5), 459～525 (1960).

[27] Thust, V., *Tin and Its Uses*, **122**, 3～5 (1979).

[28] US 2675398 (1954), Ramsden, H. E., Davidson, H. (Metal & Thermit Corp.).

[29] US 3059012 (1960), Hechenbleikner, I., Molt, K. (Carlisle Chemical Works, Inc.).

[30] Schlosser, M., "Organometallics in Synthesis, A Manual", pp. 536～558, John Wiley & Sons Ltd., England, 1994.

[31] GB 1548365 (1979), Jones, T. E. (Albright & Wilson Limited).

[32] GB 1580792 (1980), Jones, T. E. (Albright & Wilson Limited).

[33] DE 2821705 (1978), Müller, H. J., Berendt, T., Leyh, H. (Tenneco Chemicals Inc.).

[34] DE—AS 2701146 (1977), Müller, H. J., Berendt, T., Leyh, H. (Tenneco Chemicals Inc.).

[35] US 3372097 (1968), Herbert, Z. K. L.,

[36] Rewtov, O. A., "Advances in Organometallic Chemistry", pp. 196～215, USSR Acad. Sci., Moscow, 1984.

[37] GB 1070942 (1967), Oakes, V. (Pure Chemicals Ltd.).

[38] US 3355468 (1967), Hirshman, J. L., Matoli, J. G. (M & T Chemical, Inc.).

[39] US 3466311 (1969), Mizuno, Y. (Nitto Kasei Co., Ltd.).

[40] Noltes, J. G. et al., *J. Organometallic Chem.*, **11**, 21 (1968).

[41] 孔垂华、谷文祥，化学世界，**37** (2)，57 (1996)。

[42] US 3232958 (1966)， (American Potash & Chemical Corp.).

[43] US 3519665 (1970), Molt, K. R., Hechenbleikner, I. (Carlisle Chemical Works, Inc.).

[44] US 3440255 (1969), Matsuda, S., Kikkawa, S..

[45] Pereyra, M., Quintard, J. P. et al., "Tin in Organic Synthesis", p. 9, Butter Worth, London, 1987.

[46] JP-Kokai 80 102590 (1980), Burley, J. W., Hope, P., Hutton, R. E., Gronenboom, C. J.; *CA*, **93**, 204853 (1980).

[47] US 4195029 (1980), Otto, E., Wehner, W. et al. (Ciba-Geigy Corporation).

[48] US 3082230 (1963), Burghausen et al. (Melster Luclus & Brimlug).

[49] Harrison, P. G., "Dictionary of Organometallic Compounds", vol. 2, pp. 2152～2219, Chapman and Hall Ltd., London, New York, Toronto, 1984.

[50] Kaufman, H. C., "Handbook of Organometallic Compounds", pp. 748～834, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, London, Toronto, 1961.

[51] 王积涛，宋礼成，《金属有机化学》，118～127 页，高等教育出版社，北京，1987 年。

[52] Zeiss, H., "Organometallic Chemistry", pp. 121～126, Chapman & Hall Ltd., London, 1960.

[53] Parking, A. W., Poller, R. C., "An Introduction to Organometallic Chemistry", pp. 182～185, MacMillan Publishers Ltd., London, 1986.

[54] Seyferth, D., King, R. B., "Organometallic Chemistry Reviews, Annual Surveys, Silicon-Germanium-Tin-Lead", pp. 372～403, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford, 1978.

[55] 黄耀曾、钱长寿等，《金属有机化合物在合成中的应用》，248～249 页，上海科学技术出版社，上海，1986 年。

[56] Smith, M. B., "Organic Synthesis", pp, 470～472, Mc Graw-Hill, Inc., New York, 1994.

[57] US 4282165(1981), Fisch, M. H. et al. (Argus Chemical Corporation).

[58] Evans, C. J., Karpel, S. "Organotin Compounds in Modern Technology", Elsevier Science Publishing Company Inc., 1985.

[59] Evans, C. J., *Tin and Its Uses*, **130**, 5 (1981).

[60] Blunden, S. J., Hobbs, L. A., Smith, P. J., "The Environmental Chemistry of Organotin Compounds", in Bowen, H. J. (ed.), "Environmental Chemistry," pp. 49～77, Royal Soc. Chem., London, 1984.

[61] Crown, A. J., *Appl. Organomet. Chem.*, 1, 331～346 (1987).

[62] 林郁，《农药应用大全》，55，395，404，405，789，833 页，农业出版社，北京，1986 年。

[63] Evans, C. J., *Tin and Its Uses*, **86**, 7 (1970).

[64] Evans, C. J., "Industrial Uses of Tin Chemicals", in Harrison, P. G. (ed.), "Chemisty of Tin", p. 439, Chapman and Hall, New York, 1989.

[65] 谢庆兰、林森，高等化学学报，**15** (10)，1477 (1994)。

[66] 谢庆兰、李树正等，化学学报，**49**，723～728 (1991)。

[67] 刘包殿、包明等，高等化学学报，(8)，1178～1184 (1994)。

[68] Nishimoto, K., Fuse, G., *Tin and Its Uses*, **70**, 3～5 (1966).

[69] Schweinfurth, H., *Tin and Its Uses*, **143**, 9～12 (1985).

[70] GB 2020289 (1978), Chopdekar, V. M., Davis, W. R. et al. (M & T Chem. Inc.).

[71] 顾根福，涂料工业，(1)，50～53 (1993)。

[72] US 3417117 (1968), Davies, A. G. (M & T Chem. Inc.).

[73] US 4211566 (1980), Osaka, Samio Matsude; Shiga, Hajime Kudara (Chugoku Marine Paints Ltd.).

[74] US 4098971 (1978), Phillips, A. T. et al. (Commonwealth of Australia, Parkes).

[75] US 4021392 (1977), Jesmond, A. M., Whickham, G. H. (The International Paint Company, Ltd., London).

[76] US 4082709 (1978), Dyckman, E. J., Montemoreno, J. A. et al. (The United States of America as Represented by the Secretary of the Navy, Washington, D. C.).

[77] US 3167473 (1965), Leebrick, J. R., Roselle, P. N. J. (M & T Chem. Inc.).

[78] 公開特許公報 昭 51—12049 (1976)，今崎秀之，北野吉一，村上正三 (日東化成株式会社)。

[79] 公開特許公報 昭 50—23069 (1975)，村上正三，土井浩等 (日本油脂株式会社)。

[80] 韩哲文，石油化工，(4)，313～317 (1987)。

[81] 甘景镐，涂料工业，(4)，51 (1978)。

[82] 谢天禄、孙祖信，涂料工业，(2)，38～42 (1993)。

[83] 桂登江，刘登良，涂料工业，(5)，36～38 (1994)。

[84] Cooney, Joseph J., Wuertz, Stefan, *Journal of Industrial Microbiology*, (4), 375～402 (1989).

[85] 合成材料助剂手册编辑组，《合成材料助剂手册》，第二版，357～369 页，化学工业出版社，北京，1985 年。

[86] 杨国文，《塑料助剂作用原理》，51～69 页，成都科技大学出版社，成都，1991 年。

[87] 区冀鸿主编，《塑料手册》，1185 页，兵器工业出版社，北京，1991 年。

[88] Burley, J. W., *Tin and Its Uses*, **111**, 10～12 (1977).

[89] 徐淑英，现代塑料加工和应用，(5)，13 (1992)。

[90] 魏宝荣、梁娅等，高分子学报，(5)，541 (1994)。

[91] GB 1173466 (1969), Reifenberg, G. H., Considine, W. J. (M & T Chem. Inc.).
[92] US 3492327(1970), Davies, A. G. (M&T Chem. Inc.).
[93] Gielen, M., "Tin-Based Antitumour Drugs", pp. 201～216, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
[94] 杨志强、宋雪清、谢庆兰，有机化学，(16)，111～120 (1996)。
[95] Guli, G., Gennaro, G., Pellerito, L., Stocco, G. G., *Appl. Organomet. Chem.*, **7**, 407 (1993).
[96] Donoghue, N., Tiekink, E. R. T., Webster, L., *Appl. Organomet. Chem.*, **7**, 109 (1993).
[97] Gielen, M., Boualam, M., Mahieu, B., Tiekink, E. R. T., *Appl. Organomet. Chem.*, **8**, 19 (1994).
[98] US 4379878 (1983), Lakkin, W. A., Morristown, N. J. (M & T Chem. Inc.).
[99] 张德荣、卿素华、陈以彬、朱敏等，《金属毒理手册》，476～487 页，四川科学技术出版社，成都，1985 年.
[100] 劳动人事部劳动保护科学研究所编，《劳动保护百科全书》，下册，1803～1806 页，科学技术文献出版社，北京，1986 年。
[101] 周显康、林庆权、魏怡若主编，《中国锡分析》，云南锡业公司研究所，1990 年（内部资料）。
[102] 云南锡业公司技术标准 QB，QJ/YX02・020・1～12—92，云南锡业公司 1992 年 5 月 1 日发布，1992 年 7 月 1 日实施。
[103] 云南省地方标准 DB/5300G04001・1—88（滇 Q82・1—88），1988 年 6 月 29 日发布，1988 年 7 月 5 日实施。
[104] 化学工业部天津化工研究院标准化室编译，《无机盐产品国外标准译文集》，技术标准出版社，北京，1980 年。
[105] 王才良主编，《中国化工产品分析方法手册》，1056 页，农业出版社，北京，1992 年。

基本参考文献

1. Harrison, P. G., "Chemistry of Tin", Chapman and Hall, New York, 1989.
2. Poller, R. C., "The Chemistry of Organotin Compounds", Academic Press Ltd., London, 1970.

xidiji

洗涤剂　Detergent

见表面活性剂和洗涤剂。

xianwei 1. tianranxianwei

纤 维 1. 天然纤维 Fibers 1. Natural

周启澄 中国纺织大学

1. **概述** …… 239
2. **分类** …… 240
3. **天然纤维素纤维** …… 240
3.1. 结构 …… 240
3.2. 物理力学性能 …… 240
3.3. 化学性能 …… 241
4. **天然蛋白质纤维** …… 242
4.1. 结构 …… 242
4.2. 物理力学性能 …… 243
4.3. 化学性质 …… 243
5. **矿物纤维** …… 244
参考文献 …… 244
基本参考文献 …… 244

1. 概 述

自然界存在和生长的细长而柔软的丝状体，大都可供纺织或其他工业用。早在史前已逐渐被用作纺织原料。江苏吴县草鞋山出土公元前约4000年的葛织物、河南郑州青台村出土公元前约3500年的丝织物、浙江吴兴钱山漾出土公元前2700年的丝帛和苎布[1,2]，都是实物证据。公元前3400年亚麻纺织在埃及已有发展；公元前3000年印度已将棉花用于纺织；在中亚两河流域很早利用羊毛纺织[3]。各地利用纤维的技术向周围地区传布，并互相交流，天然纤维新品种、新用途不断被发现。从公元前5世纪开始，中国在纤维纺织方面运用手工机器，推动了纤维生产和加工技术的进一步发展。到18～19世纪工业革命期间，各种天然纤维加工的动力机器相继出现，纤维产量有了急剧增长。

19世纪末化学纤维开始出现，到20世纪下半叶，迅猛发展起来，使天然纤维受到激烈的竞争，从而引起人们对天然纤维的深入研究，包括高产良种的培育、加工技术与设备的革新、纱线织物变性加工的开发等，来加强天然纤维的地位。由于天然纤维有比化学纤维更好的卫生性，其产量仍在逐年增加。但由于化学纤维价格低，原料供应充足，无与粮争地的矛盾，加工耗劳动较少，产品使用方便，其所占份额缓慢上升，至20世纪90年代初已接近天然纤维（见表1）。

表1 世界纤维产量，10^4t（%）

年 份	天然纤维					合成纤维		人造纤维		总 计
	棉	麻	丝	毛	合 计	长丝	短纤	长丝	短纤	
1950	664.7 (67)	50 (5)	1.9	105.7 (10.7)	822.3 (82.7)	6.9 (0.7)		161.2 (16.3)		990.4 (100)
1960	1011.3 (65.6)	50 (3.2)	3.1	146.3 (9.5)	1210.7 (78.3)	70.2 (4.6)		260.8 (16.9)		1541.7 (100)
1971	1293.8 (53)	61.5 (3)	4.1	183.6 (7)	1523.0 (63)	288.1 (23)	274.4	140.0 (14)	204.7	2428.2 (100)
1981	1499.5 (48)	61.1 (2)	5.7	167.2 (5)	1734.5 (55)	480.9 (35)	601.8	110.4 (10)	210.0	3136.6 (100)
1991	2080.6 (51)	71.6 (2)	6.7	176.3 (4)	2337.2 (57)	726.4 (37)	801.8	81.1 (6)	159.9	4104.4 (100)
1993	1661.8 (44)	70.5 (2)	6.8	165.3 (4)	1965.6 (50)	789.9 (43)	819.3	67.4 (6)	157.2	3747.2 (100)

2. 分 类

天然纤维可分为植物纤维、动物纤维和矿物纤维3类。前两种能在大气中吸收大量水分，故特别适用于衣着。还能吸收液态水而膨胀，有利于染色。棉易燃烧，毛则难燃。石棉可作防火服。在日光和湿气作用下，动、植物纤维会发黄，并损失强度，还会受微生物侵袭而腐烂，毛且易被虫蛀。这些弱点已可用化学变性处理加以克服。

植物纤维主成分为纤维素，又称天然纤维素纤维。又可分为种果纤维、叶纤维、茎纤维3种。种果纤维有的附于种子表面，如棉；有的附于果壳内壁，如椰子绒等。叶纤维生长在叶鞘或叶身内，如剑麻、蕉麻、菠萝麻等。茎纤维存在于茎的韧皮内层，如大麻、亚麻、苎麻、苘麻、罗布麻等。动物纤维主成分是蛋白质，又称天然蛋白质纤维。又可分为毛发、羽绒和腺分泌物。毛发有绵羊毛、山羊毛绒、骆驼毛绒、牦牛毛绒、兔毛、马海毛、驼羊毛等。羽绒有鸭绒等。腺分泌物有桑蚕丝、柞蚕丝、蓖麻蚕丝、木薯蚕丝等。矿物纤维存在于岩石内，如石棉。

3. 天然纤维素纤维

天然纤维素纤维存在于众多植物之中，但多数难于分离，能用于纺织的，只有上述数种。其中以棉为最重要。棉为温带一年生灌木，在亚热带也有多年生的。成熟后摘下带纤维的棉籽叫做籽棉，其中含纤维约1/3。去籽后叫做皮棉，其品质由纤维长度和品级（含色泽、杂质和轧工）评定。棉纤维含纤维素约95%。去除纤维后的籽上尚有短绒，可作填充料及纤维素酯及炸药等的原料。木棉又叫英雄树，与棉不是同种植物，其果壳内壁有短绒，腔管粗，不吸水，可用作救生衣等的填充物，脆而少弹性，不能纺纱。麻茎韧皮内层在水中溶解脱胶，可分离出纤维。黄麻含纤维素约72%，大都用作包装料、绳索和地毯背衬。亚麻纤维较细，含纤维素71%～88%，可作台布、床单、花边、服装面料、绳索、缝纫线、帆布、水龙带等。苎麻用宿根繁殖，每年可割2～4次。韧皮经脱胶清洗后可切短纺纱，含纤维素81%～84%，可作服装面料、台布、手帕、蚊帐、帆布等。纤维用大麻茎高、不分枝、籽少。药用大麻茎矮、分枝多。产于热带，纤维较粗，含纤维素约67%，不易漂白，多用作绳索。茎、叶和花的树脂状液可作麻醉剂。罗布麻制作内衣，有活血、降血压等保健的作用。叶纤维柔曲性差，只能用于制绳。蕉麻纤维含纤维素70%～74%，强度大、耐湿，用于作缆绳，造纸币。剑麻纤维含纤维素73%～82%，制绳易断。

3.1. 结 构

(1) 形态结构 见棉；麻。

(2) 分子和超分子结构 天然纤维素纤维的基本物质是纤维素。由多个葡萄糖残基联成线性大分子构成(1)，其分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$。

纤维素的结构特性如下：① 除两端外，葡萄糖残基中有3个羟基，具有醇基特性；② 左端残基有4个羟基，右端残基有一潜在醛基，但所占比率低，还原性不显著。但如分子量变小，则比率会变大，还原性渐变显著。

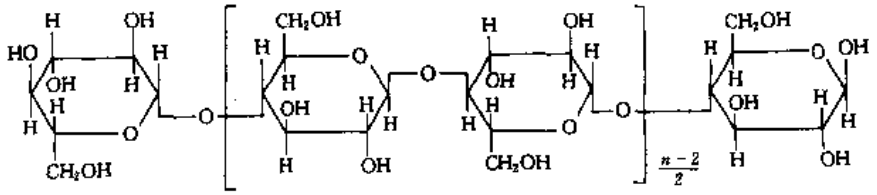
纤维素的聚合度在1万左右，大分子在纤维中未发现有折叠现象。成熟的棉纤维截面呈腰子形，其屈曲内侧较松弛，屈曲的两端则较紧张，形成区域性反应性能差异，其松弛区反应比紧张区灵敏。棉纤维中存在晶区，结晶度约70%(无张力丝光棉降为50%)，其晶轴有一定取向度。原纤和微晶体长轴与纤维轴间的螺旋角约20°～35°。麻纤维也相类似，但螺旋角为6°～8°（蕉麻、剑麻约20°）。麻纤维除苎麻外均含木质素，手感糙硬，较脆。黄麻、大麻等单细胞太短，纺织生产中只能用未全脱胶而由许多单细胞粘结成的较长的“工艺纤维”，故手感更粗硬。棉纤维中贯穿着许多大小不等的空穴。经碱处理后大直径空穴减少，直径趋于均匀化。

3.2. 物理力学性能

(1) 强伸性 一般湿强比干强大，其应力-应变曲线无明显屈服点。断裂主要由于超分子结构中有弱点和缺口，在受拉伸时应力集中，缺口扩大而断裂。潮湿时可部分消除弱点，故强度增大。麻纤维分子取向度比棉纤维高，故强度大于棉，断裂伸长率小于棉。图1为标准状态(20℃，65%相对湿度）下天然纤维应力-应变曲线。

(2) 弹性 指从形变中回复原状的能力。弹性好的纤维制成服装挺括，不易起皱，也较耐用。棉、麻纤维被拉伸少许，放松时会回复原长。但拉伸到一定程度，放松后只能回复一部分。其回复部分在总形变中的比率称为形变回复度。不同应力和不同形变下，天然纤维的形变回复度见图2。

纤维素分子主链上糖环存在羟基，大分子间可形成



(1)

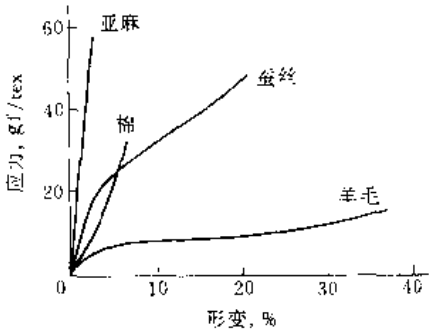


图 1　标准状态（20℃，65%相对湿度）下天然纤维应力-应变曲线

1gf=9.80665mN

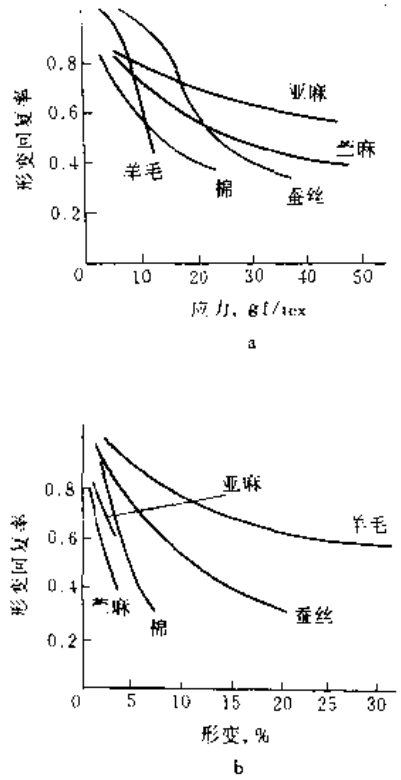


图 2　天然纤维形变回复率

1gf=9.80665mN

a. 不同应力下的形变回收率；

b. 不同形变下的形变回收率

大量氢键，内旋困难，较为僵硬，一般处于玻璃态。棉、麻纤维都有硬弹特性。但当应力超过其弹性极限后，氢键、晶体被拆散，形成新的氢键和取向，然后再结晶。放松后，未断的交键虽有促进复原的作用，但受新键的阻碍，只能部分缓慢回缩，留下某些不可回复的形变。但还不是整个大分子链的塑性流动，一旦温度和湿度等条件改变，有利于分子热运动和交键的松弛，形变会减小，甚至基本消除。

（3）蠕变　纤维受外力作用会产生瞬时伸长，以后如外力保持不变，伸长会随时间延长而增大，直至平衡。外力松开后，短时间即能回复的称为急弹性形变；过一定时间能回复的称缓弹性形变；剩下的为永久形变。天然纤维都具有这种性能，与所制织物的弹性，伸长率、缩水率、耐用性等都有关系。

（4）耐用性　纤维制品的耐用性有磨损、变质及霉蛀等。磨损与纤维耐疲劳性有关。纤维在受到小于断裂强力的外力反复作用下，部分缓弹性形变和永久形变逐步积累，使纤维结构渐被破坏。断裂延伸度大、急弹性形变大的纤维耐疲劳性较好。

棉、麻的具体物理、力学指标见棉；麻。

3.3.　化学性能

（1）反应特征　纤维素可看作多元醇，具有醇的反应特征。有两类反应：a. 与联结葡萄糖残基的甙键有关（如强无机酸的作用）；b. 与残基上的羟基有关（如吸附、氧化、酯化、醚化、交链、接枝等）。由于纤维形态和超分子结构不均一，反应有不均一性。试剂性能与分子大小、介质性能等也影响反应的不均一性。纤维素纤维中存在侧序度高低不同的区域。不同试剂在不同介质中，只能深入到某个侧序度以下的可及区，而不能到达侧序度更高的不可及区，这是反应不均一的根本原因。

（2）吸湿和溶胀　吸湿主要发生在晶区表面和无定形区。羟基是吸湿中心，可直接、间接吸着水分子。吸湿时纤维溶胀，又增加新的吸湿中心。间接吸着的水较易除去。溶胀时，纤维直径膨大的程度远高于长度伸长率。溶胀只发生在无定形区，结晶部分不仅不溶胀，反而起抑制作用，溶胀是可逆的。溶胀后，微隙增大，有利于染整加工，但溶胀也带来纤维制品缩水等问题。

（3）酸的作用　酸对甙键的水解起催化作用，且 H^+ 的浓度不因反应程度加深而降低，故水解会一直进行下去，纤维聚合度降低，潜在醛基增加。聚合度与还原性的测定可以推断纤维素受酸损伤的程度。强无机酸作用强烈，磷酸作用较弱，有机酸则作用和缓。

（4）氧化作用　纤维素经缓和氧化后会产生 7 种产物[5]。剧烈氧化后则产生 CO_2 和水。氧化作用和水解一样发生在晶区表面和无定形区。不发生分子链的断裂，故纤维强度下降不多。但如再经碱处理，强力会大幅度下降，表明氧化使纤维受到潜在损伤。

（5）碱的作用　纤维素一般对碱稳定。但当氧化后葡萄糖环上产生醛基或酮基，则在碱中不稳定，环会断裂，碱会催化大气中氧对纤维素的氧化作用。碱的侵蚀从逐步降解分子链中带还原基的残基开始，使甙键断裂，分裂出一个葡萄糖分子，在大分子末端又产生一个新的还原基，这样降解持续进行。

浓烧碱处理纤维素可提高其化学活泼性，改善其光泽，提高制品尺寸稳定性。这称为丝光。纤维素受浓碱作用生成碱纤维素，洗去剩碱后即成水合纤维素。浓碱能深

入晶区，使晶格产生某些溶胀和拆散。水洗后纤维形态与超分子结构产生不可逆的变化，结晶度降低。

$$R_{cell}OH+NaOH \rightleftharpoons R_{cell}ONa+H_2O$$

钠离子周围可固定大量水分子，将大量水分带入纤维内部，产生剧烈溶胀。碱液度过大，每个 Na^+ 能结合的水分子数将减少，加入 NaCl，将与纤维上的 Na^+ 争夺水分子，这两者都会使溶胀程度减小。提高处理温度会促进纤维素水解，不利于溶胀。降低温度，同时降低碱浓度，可使结合碱量接近不变。高度溶胀的纤维有较大的可塑性。丝光后无定形区增大，大分子主链发生某些旋转，使原来不可及的羟基变为可及，使纤维吸湿、吸附能力提高，对酸和氧化剂的敏感性也提高。丝光纤维的断裂延伸率随处理时所加张力增大而减小，呈线性关系，这是大分子取向度提高的结果。此时，纤维强度也相应提高，光泽改善，缩水率减小，尺寸稳定。除金属氢氧化物外，能拆散大分子间结合力的其他试剂如尿素、硫氰化钾(KCNS)、无水乙胺、液氨等都有类似的作用。

液氨在其沸点(−33.4℃)以上约−30℃处理纤维素时，产生氨纤维素 I，即 $C_6H_9O_5NH_3$，其作用可渗透到无定形区和晶区或原纤内，引起溶胀和纤维长度收缩。但程度比碱处理小。烧碱溶液的粘度比液氨大，因此渗透性和作用均匀性都比液氨低，处理高粘度纱和紧密织物时更为明显。液氨可用于非水染整。

(6) 其他化学反应　纤维素的酯醚化反应可用于制造炸药、防火整理剂、防水整理剂、防皱整理剂、浆料、再生纤维等。纤维素与含环氧或环氮乙烷基的化合物反应可用于制造防皱整理剂、防火整理剂、浆料等。纤维素与活化乙烯化合物的加成反应可用于制造防腐整理剂、防皱整理剂和活性染料染色。纤维素经接枝聚合后，其共聚体有不同于纤维素的特性，可达到防水、防火、防腐、改变染色性、改善力学性等目的。

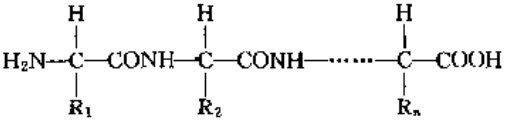
4. 天然蛋白质纤维

天然蛋白质纤维存在于野兽、家畜的毛被、禽类的毛羽以及蚕类的分泌物中。人类利用羊毛的历史早于植物纤维，最先用于制毡，后来用于纺织。公元前传入西班牙后育成的美利奴种绵羊已成为全球广泛饲养的细毛羊种。羊毛按纤维粗细、长度、卷曲、净毛率和植物杂质含量分级。羊毛纤维的伸长能力大，在形变很大时也能恢复，弹性好。吸水性为天然纤维中最好的，吸湿时放热，放湿时吸热。羊毛制品的服用性和卫生性特好，用作高档服装面料、针织内衣和外衣、礼帽、毡靴、各种毯、地毯等。马海毛是安哥拉山羊毛，纤维特长，有光泽，无卷曲，不收缩。山羊绒为高寒地区绒山羊的内层毛，纤维特细。骆驼绒是双峰驼的绒毛。长毛兔的毛轻柔有丝光。马海毛、山羊绒、骆驼绒、兔毛、牦牛绒、羊驼毛等产量远小于绵羊毛，统称为特种动物毛。一般用于生产高档、华贵的花色服饰产品。蚕丝光泽明亮，强韧而富弹性。桑蚕丝自古为中国特色纺织原料，6世纪后传入西方。古代东西方丝绸运销的通道被后人称为“丝绸之路”。柞蚕、木薯蚕、蓖麻蚕等有时被统称为野蚕。是放养于树(草)上的。结茧后采摘加工。因缫丝比桑蚕茧困难，故开发较晚。丝织品可以轻薄如纱，也可以厚实如呢。可作华贵衣料，还可制工艺品和装饰品。柞蚕丝湿强比干强大4%，耐水，用于制造有耐水要求的用品。桑蚕丝不耐晒，柞蚕丝则比桑蚕丝耐晒。

4.1. 结　构

(1) 形态结构　见蚕丝；特种动物毛；羊毛。

(2) 分子和超分子结构　蛋白质由C、H、O、N和少量的S、P等元素构成。基本单元是 α-氨基酸残基。以肽键  联接成大分子的主链，见(2)。



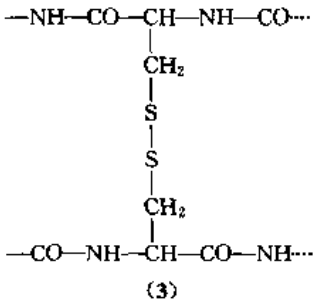
(2)

侧基R，决定着纤维的性质。主链一端为氨基，另一端为羧基。其间氨基酸残基按一定顺序排列，并以一定几何形态卷曲叠置。结构通过主链与侧链上各基团间的键联系如下：

a. 氢键　极性基团(—OH、$—NH_2$、···COOH、—CONH—等)间的静电引力产生。

b. 盐式键　某些基团间产生能级跃迁原子转移而形成，如—COOH与$—NH_2$接近时，形成 COO^- 和 NH_3^+。

c. 二硫键　存在于不同肽链间或同一肽链的不同段落间，见(3)。



(3)

d. 疏水键　存在于非极性疏水基侧链之间。肽链除氨基与羧基外，侧链中尚存在许多酸性和碱性基团，因此蛋白质是两性电解质，见式(1)。

$$H_3N^+PCOOH \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} H_3N^+PCOO^- \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} H_2NPCOO^- \quad (1)$$

式中P为肽链。调节溶液的pH值，使分子上正负离子数

相等时的 pH 值称为等电点。羊毛为 4.2～4.8，蚕丝为 3.5～5.2。在等电点时，溶胀、溶解度、渗透压、电泳、电导率都最低。在一定 pH 值时蛋白质开始结合酸或碱。在特定 pH 值时其结合量为极大。羊毛与丝在盐酸溶液中，开始结合酸的 pH 分别为 5 和 3，而最大结合量出现在 pH 为 1.3～1.8 时。

在不同 pH 值的介质中，纤维内部与其外部溶液的 pH 值会发生差异，即 H^+ 或 OH^- 在纤维内部和外部分布不均匀，且受电解质浓度的影响，这表明纤维表面有类似半透膜的性质。与蛋白质离子电荷相同的可迁移离子浓度，纤维内低于纤维外；与此相反电荷的可迁移离子浓度，则纤维内高于纤维外。

蚕丝含丝素、丝胶、(两者占总重 90%以上) 少量无机物、脂蜡、色素和碳水化合物。丝素由 18 种氨基酸残基组成，乙氨酸和丙氨酸最多，丝氨酸、酪氨酸次之，含硫的氨基酸含量极少。每个大分子约含 400～500 个氨基酸残基，分子量约为 5.5～15 万。桑蚕丝丝素的分子链由两部分嵌接：a. 侧链较小的乙氨酸、丙氨酸、丝氨酸等残基组成晶区；b. 侧链较大的复杂氨基酸残基组成无定形区。丝素的肽链近于伸直。结晶度约 50%。每根单丝由 100 根左右原纤构成，每根原纤又由多根微原纤组成，每根微原纤又由若干基原纤组成，基原纤是线型曲折的大分子链束。

羊毛的主成分为角朊，与丝素相比，二羧基氨基酸和二氨基氨基酸残基含量较高，等电点偏酸性。含硫的胱氨酸等残基含量比丝素高得多，分子链呈螺旋卷曲，其螺旋体也呈螺旋状。高硫蛋白的分子链则呈无规则卷曲。含水羊毛拉伸超过 20%时，螺旋开始改变，伸率达 35%时，改变明显，伸率 70%时，分子链近于伸直。放松后产生可逆变化。羊毛皮质细胞由高硫量蛋白质构成基质，低硫量蛋白质构成包埋在其中的原纤。原纤由多根微原纤组成，微原纤由 11 根基原纤组成，基原纤则由 3 根螺旋状大分子构成。

4.2. 物理力学性能

(1) 强伸性　丝和毛吸湿性都好。在大气相对湿度增大时，纤维的杨氏模量、屈服点、强力都下降，延伸率则增大。温度提高也有类似的影响。具体指标见羊毛；蚕丝。

丝的分子链较直，取向度较高，分子链排列较整齐，故比羊毛有较高的断裂强度和较低的断裂延伸率。羊毛分子链卷曲，链间还有二硫键等交键，受拉时可伸直，故延伸性和弹性都较好 (见图 1、图 2)。

(2) 热和湿的影响　羊毛在热水或蒸汽中拉伸 20%以下时，晶区和肽链未受伸展，无定形区肽链则被拉伸，因而螺旋构象不变。拉伸超过 20%后，螺旋逐步被伸直。当热水或蒸汽作用于拉伸状态下的羊毛时，原来受张力的交键逐渐被拆散。如时间延长，被拆交键会在新位置重组，使受拉形态稳定下来，即产生永久定形。如处理时间短，重组未及完全完成，则为暂时定形，遇到适合回缩的条件会回缩。处理时间很短，并立即卸去负荷。被拆交键来不及重建，肽链可以自由收缩，产生“过缩”现象。此时纤维长度可缩至拉伸前原长的 2/3。

4.3. 化学性质

(1) 水的作用　丝和毛一般不溶于水。标准状态下的回潮率分别为 10%和 14%。在高温水或蒸汽中长时间处理会发生部分水解。

(2) 酸的作用　丝和毛对酸稳定。可在酸性条件下染色。但随着酸浓度、作用温度、作用时间及电解质总浓度的提高，肽链会发生水解。丝在室温用浓无机酸处理 1～2min，立即水洗脱酸，长度会明显收缩，叫做“酸缩”。此时纤维并无明显损伤。故可用以制造皱缩丝织物。弱酸稀溶液常温下处理可增进丝的光泽、手感，还可使丝具有“丝鸣”特性。丝能吸收 25%单宁酸而不明显改变性质，且不易洗除。故单宁酸可用于丝绸的增重和媒染。传世名品“香云纱”也用此原理制成。毛只能吸收少量单宁酸。溶液中电解质总浓度愈高，酸对丝、毛纤维的损伤愈严重。

(3) 碱的作用　丝、毛都对碱敏感。碱会催化肽链水解，苛性碱作用最强烈，弱碱则作用缓和。室温下，丝对弱碱稳定，温度升高则损伤加剧。加中性盐使电解质总浓度升高。也会使丝的损伤加剧。毛在 NaOH 溶液中，随作用时间和碱浓度的增加，溶解率也增大。受过损伤的毛比正常毛更为剧烈。故毛的碱溶解度可用来判定损伤程度。毛纱经 NaOH 短时间处理，浓度低于 15%时，强力随浓度提高而降低；浓度超过 15%时，则纱强力会随浓度提高而增大；浓度达 38%时强力最大 (比原强力大 30%)。这是因为作用只及于纱表面，水解后呈胶态的表面纤维使纤维粘结。

(4) 盐的作用　盐水溶液有促进丝、毛纤维溶胀或溶解的作用。浓的 $CaCl_2$ 溶液会使丝急剧收缩，称为“盐缩”。$CaCl_2$ 溶液密度超过 1.3g/cm³ 时，收缩剧增，当接近 1.36g/cm³ 时缩率可达 90%。碱式氯化锌等溶液易使丝溶解和溶胀。

(5) 还原剂的作用　还原剂对丝的作用较弱。保险粉 (连二亚硫酸钠)、亚硫酸盐等不会明显损伤蚕丝。对于羊毛，还原剂只与二硫键反应，在碱性条件下更为剧烈。亚硫酸盐可用于羊毛漂白、卤素防缩后的脱氯、纤维定形、高锰酸盐防缩后去二氧化锰等。条件缓和时可不明显破坏二硫键，条件剧烈时则二硫键会被还原。

(6) 氧化剂的作用　丝和毛都对氧化剂敏感，强氧化剂在高温下作用更剧烈。次氯酸盐和氯易与丝和毛作用生成黄色氯胺类化合物，破坏作用大。过氧化氢则影响

较小，可用于漂白。卤素可用于羊毛防缩，但处理后纤维表面形态发生变化。氯在水中随pH值不同可生成Cl_2、HClO及ClO^-等，前两者可使全部胱氨酸氧化成为磺基丙氨酸；ClO^-则只能氧化1/4的胱氨酸。

(7) 光的作用　丝耐光性极差，主要是紫外线使丝素分子降解。硫脲、硫氰酸盐和单宁酸等有阻止光氧化的作用。铜、铁、锡、铅等盐则有催化光氧化的作用。光氧化会改变羊毛尖的组成和结构，称为"风蚀"。毛尖与毛体对染化药剂会产生接受性能的差异，引起染色困难。

(8) 其他化学剂的作用　硝酸对丝、毛有硝基取代作用。可使丝变软，弹性提高，但强力稍降低。酰化可提高丝的弹性和绝缘性，并降低吸湿性。甲基化可防止丝因光氧化而发黄。对毛的影响也相类似。

5. 矿物纤维

石棉是纤维型结晶性硅酸盐，为完全结晶体。有蛇纹石石棉（温石棉）、青石棉、铁石棉、直闪石石棉、透闪石石棉、阳起石石棉等（见石棉）。全世界年产约6Mt中，只1%～2%供纺织用。

石棉耐高温，温石棉加热至550℃才分解。可用于制造消防服。但因生产加工时产生有害健康的飞屑，故已逐渐为耐高温合成纤维所代替。

参考文献

[1] 陈维稷主编，《中国纺织科学技术史(古代部分)》，7～11页，科学出版社，北京，1984年。

[2] 陈维稷主编，《中国大百科全书·纺织》，343页，中国大百科全书出版社，北京，上海，1984年。

[3] 《简明不列颠百科全书》，第7卷，775页，中国大百科全书出版社，北京，1986年。

[4] "Wool Facts 1994", Table 2, Wool Development International Ltd., Ilkley, West Yorkshire, U.K., 1995.

[5] 王菊生等，《染整工艺原理》，第一册，154页，纺织工业出版社，北京，1982年。

基本参考文献

1. 王菊生等，《染整工艺原理》，第一册，纺织工业出版社，北京，1982年。
2. 严灏景，《纤维材料学导论》，纺织工业出版社，北京，1990年。
3. 纺织材料学编写组，《纺织材料学》，第三版，中国纺织出版社，北京，1995年。
4. 周启澄等，《纺织染概说》，纺织工业出版社，北京，1985年。
5. Happey, F., "Applied Fibre Science", Academic Press, London, 1979.
6. Meredith, R., "The Mechanical Properties of Textile Fibres", North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1956.
7. Morton W. E. et al., "Physical Properties of Textile Fibres", 2nd ed., London, The Textile Institute, 1975.
8. "Феликс, И др., "химическая Технология Текемилтьных Мамериалов", Москва, "Легкая Индусмрия", 1965.

xianwei 2. huaxuexianwei

纤 维 2. 化学纤维 Fibers 2. Chemical

吴宏仁 中国纺织科学研究院合成纤维研究所

1. **概述** …… 245
2. **制备方法** …… 247
2.1. 原料的制备 …… 247
2.1.1. 成纤用天然高聚物的提纯 …… 247
2.1.2. 成纤用合成高聚物的制备 …… 247
2.1.3. 对成纤高聚物的要求 …… 248
2.2. 纺丝方法 …… 248
2.2.1. 熔体纺丝法 …… 248
2.2.2. 溶液纺丝法 …… 249
2.2.3. 其他纺丝法 …… 249
2.2.4. 特种纺丝技术 …… 249
2.3. 化纤生产中的后加工 …… 250
2.3.1. 短纤维生产中的后加工 …… 250
2.3.2. 长丝生产中的后加工 …… 250
2.3.3. 特种后加工技术 …… 250
3. **品种** …… 251
3.1. 人造纤维 …… 251
3.1.1. 再生纤维素纤维 …… 251
3.1.2. 纤维素衍生物纤维 …… 251
3.1.3. 由其他天然高聚物制得的纤维 …… 251
3.2. 合成纤维 …… 252
3.2.1. 聚酯纤维 …… 252
3.2.2. 聚酰胺纤维 …… 252
3.2.3. 丙烯腈系纤维 …… 252
3.2.4. 聚烯烃纤维 …… 253
3.2.5. 聚乙烯醇纤维 …… 253
3.2.6. 含氯纤维 …… 254
3.2.7. 含氟纤维 …… 254
3.2.8. 聚氨酯及其他弹性纤维 …… 254
3.3. 高技术、高性能化学纤维 …… 254
3.3.1. 芳香族聚酰胺纤维 …… 254
3.3.2. 聚杂环类纤维 …… 255
3.3.3. 全芳族共聚酯纤维 …… 256
3.3.4. 其他高技术、高性能化学纤维 …… 256
3.4. 无机纤维 …… 257
3.4.1. 玻璃纤维 …… 257
3.4.2. 碳素纤维与石墨纤维 …… 257
3.4.3. 金属纤维 …… 257
参考文献 …… 258

1. 概 述

化学纤维属纺织纤维中的一个大类，常指用天然的或合成的高聚物做原料加工制得的各种纤维的总称，纤维形式包括单丝、复丝、短纤维和纤维束。化学纤维工业是一个有关国计民生的、重要的产业部门。60年代以来，它的迅猛发展是和石油化工工业的快速发展分不开的。

化学纤维也被称作是由人工制备成的纤维（manufactured fibre），其中一类为人造纤维（artificial fibre），是指用提纯的天然高聚物为原料经纺丝加工制得的；另一类为合成纤维（synthetic fibre），是取用合成高聚物为原料经纺丝加工制得的；第三类为无机纤维（inorganic fibre），它是由经再加工的无机物构成的纤维[1~3]。

化学纤维发展史上第一个专利是1855年由法国人G. Audemars获得的，他用硝酸处理桑树枝的韧皮纤维，随后将其溶于溶剂中制得粘液，继而又将它拉成丝。1883年，英国人J. W. Swan通过对纤维素进行硝化后，并使之溶于醋酸中制得了连续的细丝，且第一个赋于了它人造丝（artificial silk）的称号。翌年，法国人Chardonnet则获得了由硝酸法制取人造丝的制造专利，因而他成为以工业规模生产纺织用人造丝的创始者，后来人们又把用硝酸法制得的人造丝叫“Chardonnet silk”。现在世界上生产的大部分人造纤维——粘胶纤维是在1892年由英国人C. F. Cross，E. J. Bevan和C. Beadle发明的。

第一家生产粘胶丝的工厂是在1905年建成投产的。在第一次世界大战开始之前，所有生产的人造纤维都是连续的长丝(filament)。大战中由于受战争的破坏，德国严重缺乏棉花和羊毛，于是开始了把连续的长丝切成类似棉花和羊毛的短段，出现了人造短纤维(Staple fibre)。进入20世纪的20年代后，高分子化学学科有了巨大的发展。1925年高分子化学的奠基人施陶丁格(H. Staudinger)发表了有关高分子结构的学说，指出线型高聚物可用于制作纤维，为化学纤维中合成纤维的问世奠定了理论基础。1928年，美国人W. H. Carothers发表了他通过缩聚获得线型高聚物质的研究报告。1935年春，他研究成功了用己二胺和己二酸制得聚酰胺66，翌年又用以纺制成细丝，1938年纺制纤维的试验工厂建成，产品被命名为"Nylon"，1939年开始了工业化生产。差不多同时，德国的P. Schlack由己内酰胺聚合制取聚酰胺6也获得成功，1940年用它纺得了蚕丝状的细丝，并命名为"Perlon L"，1942年Perlon L被正式投入工业生产。随后大量商品化的合成纤维竞相涌现(见表1)。

今天，化学纤维不仅已成为纺织工业不可缺少的纤维原料，随着科学技术的迅速发展，化学纤维在产业应用方面也不断获得拓宽，耗用的化学纤维数量快速增长，它在纺织纤维中的地位日趋重要，近百年来世界纺织纤维的产量及其构成变化见表2。随着世界人口的增长和人民生活水平的提高以及产业用途的不断扩大，人类对纺织纤维的需求将不断增长，相应化学纤维对天然纤维的构成比必将随着总需求量的提高，呈现不断增大的趋势。

中国的化学纤维生产是从1949年以后起步的，第一家生产粘胶纤维的工厂建于1957年，第一家生产锦纶的合成纤维工厂于1959年建成投产。在不到40年的时间里，中国的化学纤维工业经历了起步、奠基和大发展的不同年代，产量发生了巨大的变化(见表3)。中国属发展中国家，虽然化学纤维的产量增长迅速，由于人口众多和发展外贸产品的需要，至今每年仍需进口。由此可见，中国发展化学纤维的前景是十分宽广的。

在化学纤维生产中，对环境污染比较严重的品种，如粘胶纤维的生产，世界范围内的生产规模自进入70年代以后不断趋于减小，相应服用性能比较好，工业污染小的涤纶生产取得了迅猛的发展。有些常见的化学纤维品种(如腈纶)，虽然生产中存在有一定程度的环境污染，通过采取有效的安全卫生措施，无论是气相的或是液相的污染物均可得到有效的控制。尽管如此，在选择新建腈纶厂的厂址时，应严格按照国家颁布的规定慎重确定。一般来说，熔融法生产化学纤维时产生的工业污染比较小，溶液纺丝法所产生的污染相对要大些，所以在新建湿纺法或干纺法的化学纤维工厂时，在工厂设计中必须采用有效的安全卫生措施。

表1 一些合成纤维的发明年代及实现工业化生产的时间[4,5]，a

商品名称	中国的商品名称	所属品种	化学组成	发明年代	工业化时间
PCU	氯纶	含氯纤维	聚氯乙烯	1931	1946
Synthofil		聚乙烯醇纤维	聚乙烯醇	1931	1939
Pe Ce	过氯纶	含氯纤维	聚氯乙烯	1934	1939
Vinyon	醋氯纶	含氯纤维	氯乙烯-醋酸乙烯共聚	1936	1939
Nylon	尼龙-66	聚酰胺纤维	聚己二酸己二胺	1935	1939
Saran	偏氯纶	含氯纤维	氯乙烯-偏氯乙烯共聚	1937	1940
Perlon L	锦纶	聚酰胺纤维	聚己内酰胺	1940	1942
Vinylon	维纶	聚乙烯醇纤维	经后缩醛的聚乙烯醇	1939	1950
Rhovyl	氯纶	含氯纤维	聚氯乙烯	1941	1950
Orlon	腈纶	聚丙烯腈纤维	聚丙烯腈	1942	1950
Dynel	腈氯纶	聚丙烯腈系纤维	丙烯腈-氯乙烯共聚	1946	1951
Terylene	涤纶	聚酯纤维	聚对苯二甲酸乙二酯	1941	1953
Teflon	氟纶	含氟纤维	聚四氟乙烯	1953	1954
Moplen	丙纶	聚烯烃纤维	等规聚丙烯	1955	1957
Lycra	氨纶	弹性聚氨酯纤维	含醚键的聚氨基甲酸酯	1954	1958
Nomex	芳纶1313	芳香聚酰胺纤维	聚间苯二甲酸间苯二胺	1961	1965

表 2　世界纺织纤维产量和构成变化情况[6~8]

年　份	纺织纤维总量 10^4t	天然纤维						化学纤维			
		棉		毛		丝		人造纤维		合成纤维	
		10^4t	%	10^4t	%	10^4t	%	10^4t	%	10^4t	%
1890	344.4	270.6	70.57	72.6	21.08	1.20	0.35	0			
1900	391.0	316.2	80.87	73.0	18.67	1.70	0.43	0.1	0.03	0	
1920	547.2	462.9	84.64	80.7	14.75	2.10	0.39	1.5	0.27	0	
1940	929.6	697.1	75.00	113.4	12.20	5.90	0.63	112.7	12.12	0.5	0.05
1950	940.0	664.7	70.69	105.7	11.24	1.90	0.20	161.2	17.14	6.9	0.73
1960	1441.7	1011.3	67.80	146.3	9.61	3.10	0.20	260.8	17.48	70.2	4.71
1970	2156.4	1178.2	54.65	160.2	7.43	4.10	0.19	343.6	15.93	470.0	21.80
1975	2365.4	1175.7	49.70	153.8	6.50	4.70	0.20	295.9	12.51	735.3	31.09
1980	2950.5	1413.7	47.91	158.1	5.36	5.60	0.19	324.4	11.00	1048.7	35.54
1985	3374.3	1657.8	49.14	167.8	4.97	6.90	0.17	292.8	8.67	1250.0	37.05
1990	3845.9	1871.4	48.66	196.4	5.10	6.60	0.17	284.6	7.40	1486.9	38.66
1940~1990年间增幅	2916.3	1174.3		83.0		0.7		171.9		1486.4	
50年间平均增长率,%	2.88	1.99		1.10		0.22		1.87		17.34	

表 3　不同年代中国化学纤维产量的变化情况[9]，10^4t

纤维品种	1960年	1970年	1980年	1990年	1991年	1992年
粘胶纤维	1.03	6.47	13.62	21.00	24.01	25.50
合成纤维	0.03	3.62	31.41	135.70	167.02	185.90
涤纶	0	0.13	11.83	101.00	121.62	136.80
锦纶	0.03	0.74	3.18	10.70	14.86	18.50
腈纶	0	0.51	5.80	11.70	13.24	14.50
维纶	0	1.90	9.67	5.30	5.99	6.14
丙纶	0		0.33	7.00	10.77	9.70
合计	1.06	10.09	45.03	156.70	191.03	211.40

2.　制备方法

2.1.　原料的制备

2.1.1.　成纤用天然高聚物的提纯

20世纪初，所生产的化学纤维只是人造纤维，制备人造纤维所用的原料——天然高聚物主要为纤维素，它取自各种农、林副产物，如木材、棉短绒、甘蔗渣等。

(1) 从木材中提取成纤用纤维素　用于制取成纤用纤维素的木材主要为针叶树，因为针叶树木所含的纤维素量较多，含杂相对较少，制成浆粕的得率较高。由针叶树制取纯净的木浆粕常用亚硫酸盐法，其制浆过程包括：原木加工、制浆、蒸煮、浆料的洗涤和精选、漂白和二次精选、抄浆。

(2) 从棉短绒中提取成纤用纤维素　棉短绒为带籽棉花经剥去皮棉后残留于棉籽上的短绒，平均长度在2~6mm之间。由棉短绒制取纯净的棉浆粕均用碱法，其制浆过程包括：棉短绒的选择、开包除尘、蒸煮、打浆、漂洗、抄浆。

(3) 从甘蔗渣中提取成纤用纤维素　甘蔗渣是制糖业的副产品，是提取成纤用草浆粕的主要原料。提纯方法采用预水解碱法，其制浆过程包括：备料、预水解、碱蒸煮、筛选、多段漂洗、抄浆。

(4) 成纤用纤维素浆粕的质量指标　由不同农、林副产物所制得成纤用浆粕的质量指标见表4。

表 4　成纤用浆粕的质量指标[10]

项　目	木浆		棉浆		甘蔗浆
	一等	二等	一等	二等	
α-纤维素 % ≥	92	89	98	95	92
聚合度					800~900
动力粘度 mPa·s(cP)	19~22	19~23	17±1.5	17±2.0	
灰分,% ≤	0.08	0.10	0.07	0.09	0.12
含铁量 mg/kg ≤	15	25	15	20	25
膨润度(厚度),% ≥	300~450	300~450	160	<160	
白度,% ≥	90	85	82	80	85
尘埃度①	7	10	2	4	
水分,%	9±2	9±2	9.5±1.5		6~8

① 指500g浆粕中所含颗粒度>3mm² 尘埃粒子的个数。

2.1.2.　成纤用合成高聚物的制备

化学纤维中的另一类叫合成纤维，制取合成纤维的原料为合成的高聚物，制备成纤用合成高聚物的合成反应类型如下。

(1) 缩合聚合 凡参加缩合聚合的单体，必须带有两个或两个以上的能起缩合反应的官能团。成纤用的缩合高聚物属线性高聚物，它们是由带两个官能团的单体经缩合聚合制得的，如聚酯纤维纺丝用的原料。

(2) 开环聚合 系指环状结构的单体，经开环和聚合而被转变成线型高聚物。合成纤维中的聚己内酰胺纤维就是由己内酰胺经开环聚合得到的聚酰胺6经纺丝制得的。

(3) 加成聚合 凡参加合成反应的单体必须能被激化生成自由基，而后参加合成反应，所以又称自由基聚合。整个反应需经历链引发、链增长和链终止3个步骤。合成纤维中的聚丙烯腈纤维、聚乙烯醇纤维、聚氯乙烯纤维等的成纤高聚物，都是由上述聚合反应制得的。

(4) 定向聚合 在特定的催化剂作用下，使所得高聚物大分子链的立体结构具有规则性(全同立构或间同立构)。合成纤维中的聚丙烯纤维就是用上述聚合方法制得的全同立构型聚丙烯经纺丝制得的。

(5) 共聚聚合 凡高聚物的大分子链中含有两种或两种以上单体链节的产物叫共聚物，生成这种共聚物的反应叫共聚合反应。

a. 无规共聚 高聚物大分子链上的各种单体链节呈无规排列的，该高聚物叫无规共聚物，其合成反应便叫无规共聚。许多经化学改性的合成纤维大都是用上述合成反应制备的共聚物经纺丝制得的，如改性的聚丙烯腈纤维、改性的聚氯乙烯纤维等。

b. 嵌段共聚 凡高聚物大分子链上单体的分布呈现有相对的集中性，如：

~AAAAAABBBBBBBAAAAABBBBB~

该产物即叫嵌段共聚物，合成这种聚合物的反应叫嵌段共聚。化学纤维中的氨纶——聚氨酯弹性纤维就是用嵌段共聚反应合成的成纤用高聚物经纺丝制得的。

c. 接技共聚 凡由一种单元链节所组成的高聚物大分子主链上，接有另一种链节支链的共聚物叫接枝共聚物，合成这种高聚物的反应叫接枝共聚。化学纤维中的改性聚乙烯醇纤维——聚乙烯醇-氯乙烯接枝共聚物纤维用的部分高聚物即是由接枝共聚反应制得的。

2.1.3. 对成纤高聚物的要求[11]

为了保证所获得的化学纤维具有优良的物理机械性能，所有成纤用的天然或合成高聚物必须满足下列基本要求：①它必须是不具支链或很少具有支链的能伸展的线型高聚物；②具有适当的分子量(聚合度)和分子量分布；③能被加热熔融而不分解；或该高聚物或其衍生物经溶剂溶解后能形成稳定的溶液以供纺丝；④成纤后纤维中的大分子经后加工能达到所要求的超分子结构(如具有一定的取向度和结晶度)。

2.2. 纺丝方法

2.2.1. 熔体纺丝法

熔体纺丝法是化纤生产中最为常见的一种纺丝方法。该法利用成纤高聚物的熔体为纺丝液，经由计量泵，纺丝组件后使形成成纤高聚物的熔体细流，受风冷固化后转变为细丝，随后经上油并使之卷绕成筒(用于化纤长丝的生产)或被集束后落在盛丝桶中(用于化纤短纤维的生产)，少数情况下也有用水冷使之固化成丝的(专用于纤度较粗鬃丝的生产)，使之成为化纤生产中的初生纤维(as-spunyarn)，再经后加工即得成品纤维。

熔体纺丝法用于工业生产有两种实施方法：一是将本体聚合所制得的高聚物熔体直接送去纺丝，此法叫"直接纺丝法"；另一种是将聚合所得的高聚物熔体经铸带、切粒后制成切片(chip)，纺丝时需先将切片加热熔融，然后再使之形成细流后转变成细丝，此法叫"切片纺丝法"。该法主要用于聚酯纤维、聚酰胺纤维和聚烯烃纤维的生产。

随着70年代聚酯纤维的快速发展，推动着对熔体纺丝技术的研究和开发，再加之机械制造技术的进步，因此不断有新的熔纺技术被开发出来，现仅就熔纺法生产长丝的技术发展简述于下。

(1) 高速纺丝技术 该纺丝技术的问世，是与纺丝流变学研究的深化和高速卷绕头的诞生分不开的。运用该技术可使熔纺长丝每个位的生产能力大幅度提高，如原有熔纺长丝技术的纺速一般只为700～1300m/min；高速纺丝技术纺聚酯纤维时的纺速可取3200～3700m/min；纺聚酰胺纤维时可取4200～4800m/min；纺聚丙烯纤维时可取2500～3000m/min。由高速纺丝所获得的卷绕丝为"部分取向丝(partially oriented yarn，POY)"，其分子结构的稳定性较好，可在常温下贮存3～6个月再行后加工(包括牵伸、变形等)，因此POY丝可直接出厂进入市场交易。

(2) 超高速纺丝技术 该技术是指在高速纺丝的基础上再进一步提高其纺丝速度，目前该技术只用在聚酯纤维的生产中，纺丝速度可达到6000～6500m/min。为了尽量减小成形中丝条在纺程中的张力，纺丝机的箱体和卷绕头呈平行排列。由于该技术所获得的卷绕丝具有比POY丝更高的取向度，故被叫作"高取向丝"(high-oriented yarn，HOY)，该产品的伸长率约为35%～45%，可不经后加工直接供织造业使用。

(3) 一步法纺丝-牵伸联合加工技术 在传统的长丝生产过程中，熔体纺丝和后加工都是分步进行的。随着纺丝技术的不断进步，一步法纺丝-牵伸联合加工技术便应运而生，牵伸后丝条的卷取速度达4500～6000m/min。由该技术所获得的卷绕丝为已经牵伸，可直接供后续织

造加工的光复丝(flat yarn)，习称"全牵伸丝"(fully drawn yarn，FDY)或"全取向丝(fully oriented yarn，FOY)"。为生产这一产品，具体可采用以下各种方法：①热辊牵伸法(HGDS)；②冷辊牵伸蒸汽定型法(HAS)；③热管牵伸法(TCS)；④水幕牵伸法(HDS)。

2.2.2. 溶液纺丝法

溶液纺丝法也是化纤生产中常见的一种纺丝方法，它专用于熔融温度高于该高聚物裂解温度的那些成纤用高聚物的纺丝。溶液纺丝时首先用适当的溶剂将拟纺丝的成纤高聚物溶解，制成浓度适当的溶液为纺丝液，经过滤、脱泡后即可送去纺丝。由于使之固化成丝的方法不同，溶液纺丝被分为两类。

(1) 湿法纺丝　该法是借助液相的凝固浴使压出喷丝孔的纺丝液细流固化并转变成细丝，随后直接牵引着已固化了的初生丝，集束后经进一步的后加工而成为成品纤维；也有将初生纤维或稍经水洗的初生纤维引入离心罐里形成丝饼，而后再集中送去后处理加工而成为成品纤维。该法主要用于粘胶纤维、铜氨纤维、部分醋酯纤维和聚丙烯腈系纤维以及聚乙烯醇纤维等的生产。

(2) 干法纺丝　该法是借助热空气使压出喷丝孔纺丝液细流中的溶剂受热蒸发而固化时被转化成细丝，随后直接牵引着已被固化了的初生丝，集束后经进一步后加工而成为成品纤维。该法主要用于部分醋酯纤维、聚丙烯腈系纤维等的生产。

2.2.3. 其他纺丝法[12]

(1) 乳液纺丝法　又称载体纺丝法，本法系将难以溶解和熔融的细粉状成纤高聚物，均匀悬浮在某个纺丝载体中，经用湿纺法纺成丝后，在后处理加工时再把载体除去，进而获得该成纤高聚物的纤维。含氟纤维中的聚四氟乙烯纤维可以用该法纺成。

(2) 冻胶纺丝法　也称凝胶纺丝法，本法系将成纤高聚物，添加适当溶剂捏合，制备成具有一定流动性的冻胶液，经过滤后在适当温度下送去纺丝，随后在凝固浴中使之固化成形而得初生态冻胶纤维；经脱溶剂后进行超倍热拉伸，随即得到成品纤维。该法一般用于超高分子量聚乙烯、超高分子量聚丙烯腈和超高分子量聚乙烯醇等柔性高聚物的高技术纤维的纺丝。

(3) 干-湿法纺丝　又称干喷-湿纺法纺丝。本法常用于其纺丝溶液能形成液晶的纺丝液的纺丝。为了使刚压出喷孔的液晶细流迅速取向，使刚出喷丝孔的纺丝液细流先经历一段气相的间隙，使之实现较大的喷丝头拉伸，随后再引入液相的凝固浴中使之固化成丝，此后初生纤维一般只经水洗、干燥及热定型即得成品纤维。该法一般只用于聚对苯二甲酰对苯二胺(美国商品名为Kevlar，中国称为芳纶1414的成纤高聚物)等的纺丝。

(4) 相分离纺丝法　本法适用于那些既不能用熔体纺丝法纺丝，在采用冻胶纺丝法纺丝也有困难的热敏性高聚物的纺丝。纺丝前与溶液纺丝法相同，也是配制成一定浓度的纺丝溶液，只是所选溶剂必须具有如下特性：即在较高温度下它能溶解成纤高聚物，当纺丝液被冷却下来时，又可迅速分离出纤维相和第二相溶剂，使原来较稀的纺丝溶液浓缩为固相含量相当高的纤维，再经后处理加工即得成品纤维。该法专用于特种聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氯乙烯等纤维的生产。

(5) 膜裂纺丝法　本法专供那些可经熔融纺丝的成纤高聚物纺制非服用纤维时所应用。生产中首先将成纤高聚物制成薄膜(用铸膜法或吹塑法)，随后平行地割成窄条，再经拉伸卷绕而得切膜纤维(slit fibre)；或在拉伸后再经微纤化处理，使之自行分裂成为更细的纤条而得裂膜纤维(split fibre)。该法一般专用于生产聚烯烃纤维的扁丝。其他成纤高聚物如聚酯、聚酰胺等在原则上也能应用。

(6) 闪蒸纺丝法　也称瞬时纺丝法，本法首先将成纤高聚物制备成纺丝溶液，在加热下将高温高压的纺丝液均匀地压过喷丝孔而进入较低温度和压力的介质中，此时纺丝液中的溶剂突然蒸发并逸出，使纺丝液细流固化成细丝，随后在静电场引导下受丝机构使之铺成不同厚度的纤维网而得成品。该法常用于使某些可供溶液纺丝的高聚物制取极细纤度短纤维的无纺布。

(7) 喷射纺丝法　本法适用于使可供熔纺的成纤高聚物，其熔融后在高压下从喷丝头中喷出后在空气介质中被冷却固化而成细丝，随后再用连续移动的金属网使固化的细丝和空气分离而被收集成卷。该法可供能熔融纺丝的成纤高聚物制取极细纤度短纤维的无纺布。

2.2.4. 特种纺丝技术

上述各种纺丝方法所制得的纤维都为由单一组分构成的，纤维截面大都为圆形，只有少数溶液纺丝法制得的纤维，截面呈非设计要求的不规则形状(如锯齿形、犬骨形、马蹄形、豆形等)。下面将要述及的特种纺丝技术可得到按设计要求的异形纤维截面和复合组分纤维。

(1) 异形纤维的纺丝技术　纺丝过程中，使用特殊设计的异形孔喷丝板(帽)，相应可纺得按设计要求的异形截面纤维，如三角形、三叶形、十字形、T形、H形等。与圆形截面相比，异形纤维具有光泽优雅、手感刚柔并济、织物的覆盖性能好、不易被玷污。实施这一技术的关键是根据要求设计和制造特定孔形的喷丝板(帽)，调整纤维的固化条件和后加工工艺。用于表征异形喷丝孔的参数如下。

a. 异形度 D　系指异形喷丝孔截面外接圆周长 L_1 与内接圆周长 L_2 之差对外接圆周长 L_1 之比。

$$D=(L_1-L_2)/L_1$$

b. 形状系数 SH 系指异形喷丝孔截面周边长度 L 的平方对相应形状面积 A 之比。

$$SH=L^2/A$$

该系数的值大，表征由该喷丝孔纺成的异形纤维丝束间的空隙率较大，所得织物的透气性好。

c. 周长系数 CI 系指异形喷丝孔截面积 A 对与其周长相等的圆面积 A' 之比。

$$CI=A/A'$$

该系数的值越小，表征由该喷丝孔纺成的异形纤维的表面积越大，所得织物的覆盖性、抗起毛起球性、抗玷污性均较好。

(2) 中空纤维的纺丝技术 中空纤维也可看成是异形纤维的一种，关键技术也在于纺丝用喷丝板(帽)孔形的设计和制造，所以纺中空纤维必须使用专用的喷丝板(帽)，生产工艺的调整与异形纤维同。

(3) 双组分纤维的纺丝技术 双组分纤维专指由两种成纤组分借助于两根螺杆从同一喷丝头中挤出所纺得的纤维，其具体纺丝技术有：

a. 复合纺丝法(conjugated spinning) 也称共轭纺丝法，专指纺丝时从同一个喷丝孔中，同时分别引入和合拼挤出两种成纤高聚物纺丝液的纺丝过程。当然，为使多孔喷丝板(帽)的每一个孔中，能同时送入两种严格分配好的纺丝液，必须借助于设计精确的分配系统，成重叠状与喷丝板(帽)安装在一起进行纺丝。复合方式有：并列复合、皮芯复合等多种型式。

b. 共混纺丝法(blended spinning) 也称混合纺丝法，专指纺丝时从同一个喷丝孔中，引入事先已经混合好的两种成纤高聚物的纺丝过程。所得共混纤维也称海岛型复合纤维。

c. 共纺丝法(co-spinning) 在实施该纺丝法时，送入同一纺丝组件的纺丝液仍为两种不同的成纤高聚物，只是它们各自分别流经不同的喷丝孔，纺得的丝束就单根纤维而言是同一组分，但就整束丝而言，是由两种不同组分构成的。

(4) 超细纤维的纺丝技术 这里所指的超细纤维是指单纤维纤度小于 0.3dtex 的纤维产品。虽然上述其他纺丝法中的喷雾纺丝法和闪蒸纺丝法也能生产该纤维，但只能纺短纤维，不能纺长丝。要纺超细纤维长丝，必须采用复合剥离法或复合溶出法。

a. 复合剥离法 两种不相容的成纤高聚物纺丝液，通过分配系统引入每一个喷丝孔时，使之再分成若干个彼此被间隔，但又相邻的部分；纺成丝后，在后加工、织造和染整加工过程中，再逐步剥离成为超细纤维。

b. 复合溶出法 两种溶解性能不同的成纤高聚物的纺丝液，如上法一样，引入喷丝孔使分成若干个彼此被间隔，但又相邻的部份；纺成丝经后加工、织造后，在染整过程中将一部分高聚物溶去，剩下的就是超细纤维制品。

2.3. 化纤生产中的后加工

2.3.1. 短纤维生产中的后加工

短纤维后加工，通常在一条相当长的流水作业线上完成。它包括集束、拉伸、水洗、上油、干燥、热定型、卷曲、切断、打包等一系列工序，根据纤维具体品种的不同，后加工工序的内容和顺序可能有所变化。

(1) 熔纺法短纤维的后加工 该法的纺丝速度一般都比较高，故需将熔纺法所纺得的初生纤维丝条首先收集至盛丝桶中，随后把它送至集束架前排列成行，通过集束架把各盛丝桶中的丝条引出并加以集中，再经各后处理工序，最后经打包而得成品；也有少数熔纺法生产的短纤维，中间不用盛丝桶，将纺得的初生纤维经集束直接送去后加工而得成品。

(2) 湿纺法短纤维的后加工 该法的纺丝速度一般都比较低，故可将整台纺丝机上各部位所得到的丝条，不经盛丝桶的收集，直接进行集束并引着通过后加工的各个工序，最后经打包而得成品。

2.3.2. 长丝生产中的后加工

长丝后加工的工艺及设备都比较复杂，因为它不能通过集束后进行后加工，它必须使每一束丝条各自平行地通过各个后加工工序。

(1) 熔纺法长丝的后加工 由熔纺法纺得的初生纤维，一般都为纯净度很高的纤维，通常可不经水洗去杂，只要使每一束丝条平行地依次通过拉伸、加捻、热定型、络丝、分级、包装等工序即得成品可供出厂。

(2) 湿纺法长丝的后加工 由于湿纺法纺丝得到的初生纤维，常常沾有许多成品上不允许沾附的杂质，所以必须先经水洗去杂，随后再进行干燥、加捻、络丝等后加工工序，事实上除了粘胶纤维、铜氨纤维及一些高性能纤维外，很少有化纤长丝用湿纺法生产的。

2.3.3. 特种后加工技术

(1) 膨体短纤维纱的后加工技术 膨体短纤维纱的后加工专用于某些聚丙烯腈短纤维纱的生产。所谓膨体短纤维纱的后加工技术，乃指在后加工的末尾，未经切断的短纤维丝束，在经牵切以后，一部分进行热处理使其应力松弛，一部分则不经热处理，随后将这两种具不同内应力的并经牵切的丝束合股混梳成一股均匀的牵切纱，经纺纱即得膨体短纤维纱，简称膨体纱。

(2) 长丝的变形加工技术

a. 假捻变形加工技术 所谓假捻变形，是指由热塑

性成纤高聚物纺成的纤维，在受热的情况下通过加捻和退捻，使长丝产生卷缩，由此可得到弹性伸长率＞100%的高弹丝（常用于聚酰胺长丝的后加工）；也可在经退捻后再经一次热定型，以此可得到弹性伸长率＜50%的低弹丝（常用于聚酯长丝的后加工）。

b. 空气喷射变形技术　已经拉伸的长丝，送入一特制的空气喷嘴，在其中接受高速气流的作用，这时丝条中的每一根丝便产生程度不同的弯曲或相互缠绕，随之再从喷嘴中引出，长丝的膨松度则大大提高。由此得到的产品，称为空气变形纱（air texturing yarn），简称ATY。

3. 品　种

3.1. 人造纤维

人造纤维是化学纤维中的一个大类，系以提纯的天然高聚物为原料所制得的化学纤维的总称，具体品种如下。

3.1.1. 再生纤维素纤维

以提纯的纤维素为原料，通过制备成衍生物或直接溶解在溶剂中得到纺丝液，经纺丝获得纤维化学结构仍为纤维素的细丝，再经后处理加工所得的产品即为再生纤维素纤维（见再生纤维素纤维）。

（1）粘胶纤维　该纤维属再生纤维素纤维中的一个大类，系指用提纯的纤维素（浆粕）为原料，经碱处理、压榨、粉碎、老化后，与CS_2发生黄原酸化反应制得纤维素黄原酸酯，随后将其溶解在稀碱液中制得粘胶纺丝液，再经过滤、脱泡后送去纺丝，纺丝采用湿纺法，以一定浓度的硫酸、硫酸钠和硫酸锌的水溶液为凝固浴，成丝后再经后处理加工即得成品。产品形式有长丝和短纤维，根据其产品用途的不同和加工工艺的变化，相应可得不同的粘胶纤维产品，如普通粘胶长丝、强力粘胶长丝、普通粘胶短纤维、高湿模量粘胶短纤维、永久卷曲粘胶短纤维等。

粘胶纤维大量供纺织应用，主要用于与其他纤维混纺和交织，制取各种仿毛、仿丝绸服装面料和里子布等，其强力粘胶长丝于50～60年代曾一度成为制取轮胎帘子布和其他产业用丝的上好原料，但随着合成纤维强力丝的开发，它的使用范围已大大缩小。近年来，虽然粘胶纤维在纺织应用领域的使用仍受到欢迎，但由于粘胶纤维生产中的工业污染严重，世界产量逐年下降，然而该纤维的市场价格近期却呈上扬趋势。

（2）铜氨纤维　它是在19世纪末就已经开始生产的一种再生纤维素纤维，由于生产成本较高，生产耗用的铜和氨又都属紧俏原料，故其生产规模一直很小。具体制造方法是：取用提纯的纤维素为原料，用复合配制的铜氨溶液为溶剂，将纤维素原料直接溶于其中而制得纺丝溶液，经过滤、脱泡后送去纺丝，纺丝用湿纺法，即水浴漏斗纺丝法。目前只有铜氨纤维的长丝仍有少量生产，由于铜氨纤维应用水浴漏斗法生产，单纤维纤度可在1dtex以下，再加之纤维结构均匀，纤维表面没有定向层圈，因此在同样染色条件下不仅得色较深，且织物手感柔软，酷似蚕丝，属高档的再生纤维素纤维。

（3）新一代的再生纤维素纤维[13]进入70年代以来，由于粘胶纤维生产的工业污染比较严重，产量不断减少，但是消费市场仍有需求，于是引发了许多科技工作者去研究新的、工业污染比较小的生产技术，期望能开发出新一代性能良好的再生纤维素纤维。研究的方向有两个方面：①寻找能直接溶解纤维素的新溶剂；②寻找能形成纺丝液的新的纤维素酯（非黄原酸酯）。实践中遇到了不少困难，其中最主要的是所得到的再生纤维素纤维物理-机械性能常常欠佳。近几年，英国Courtaulds公司提出用*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物为直接溶解纤维素的新溶剂，并成功地制得了纤维性能可被接受的再生纤维素纤维，新建工厂已在1992年秋投入生产，商品名叫“Tencel”，它是在粘胶纤维诞生100年后问世的“新一代再生纤维素纤维”。

3.1.2. 纤维素衍生物纤维

纤维素衍生物纤维也属人造纤维一类，因为它也是用天然高聚物——纤维素为原料制得的，只是构成这类纤维的已不再是原来的纤维素，而是它的衍生物——纤维素醋酸酯，常见产品有醋酯纤维和三醋酯纤维（见纤维素醋酸酯）。

（1）醋酯纤维　又称醋酸纤维，系指用提纯的纤维素（浆粕）为原料，与酯酸酐反应生成纤维素三醋酸酯，又称初级纤维素醋酸酯（primary cellulose acetate），经部分皂化得到酯化度达240～260的二级纤维素醋酸酯（secondary cellulose acetate），随后用丙酮为溶剂溶解该二级纤维素醋酸酯制得纺丝液，经过滤后用干法纺丝制得纤维，再经后处理加工即得成品。目前该纤维主要用于制做香烟的过滤嘴，少量长丝供纺织应用领域制做里子布等。

（2）三醋酯纤维　也称三醋酸纤维，系指用提纯的纤维素（浆粕）为原料，经与醋酸酐反应制得的初级纤维素醋酸酯，不经部分皂化直接溶于含有10%～15%乙醇的二氯甲烷内而制得纺丝液，用湿纺法纺成纤维，再经后处理加工即得成品。由于三醋酯纤维经受热处理时能诱导结晶，所以热处理能提高该纤维尺寸和赋形的稳定性。该产品主要用于服装业领域。

3.1.3. 由其他天然高聚物制得的纤维

（1）海藻纤维　该纤维由从海洋中一种棕色的藻类植物中提取得到的海藻酸钠为原料，用水溶解得到的水溶液为纺丝液，随后经过滤、脱泡，用湿纺法纺成纤维，再

经适当的后处理加工即得海藻纤维。该纤维具有高的吸水性、生物相容性、止血性、生物可降解和可吸收性，故其可用于制备医用止血敷料；利用它的水溶性可制做镂花织物和军用方面的伪装用品等。

(2) 甲壳素纤维 该纤维由从甲壳纲动物的外壳(如蟹壳、虾壳、蚕蛹壳)中提取得到的甲壳素为原料，利用二甲基乙酰胺-氯化锂或三氯醋酸-二氯甲烷为溶剂，经溶解制得纺丝液，采用湿纺法纺得纤维，再经后处理加工而得到甲壳素纤维。该纤维兼有高等动物组织中的胶原和纤维素两者的生物功能，借酶的作用可被分解，有促进伤口愈合的功能，故用以制做医用"人造皮肤"和"可吸收缝合线"等。

3.2. 合成纤维

合成纤维是化学纤维中的一个大类，系以合成高聚物为原料所制得的化学纤维的总称，具体品种如下。

3.2.1. 聚酯纤维

凡主大分子长链结构中含有以酯基为桥键的成纤高聚物为原料所制得的合成纤维均属聚酯纤维(见聚酯纤维)。

(1) 聚对苯二甲酸乙二酯纤维(PET 纤维) 习称聚酯纤维，它由对苯二甲酸或其酯类与乙二醇作用生成的聚对苯二甲酸乙二酯为成纤高聚物，经熔纺法纺丝制得的纤维。中国的商品名叫涤纶。具体产品形式有复丝、变形丝、强力丝以及短纤维，该纤维是目前世界上产量最大的化学纤维品种，可供制做服用纺织品、装饰用品和产业用品等。

(2) 聚对苯二甲酸丁二酯纤维(PBT 纤维) 该纤维系由对苯二甲酸或其酯类与1,4-丁二醇反应生成的聚对苯二甲酸丁二酯为成纤高聚物，经熔纺法纺丝制得的纤维。PBT 纤维的基本性能大致和 PET 纤维相同，但由于 PBT 纤维的结晶在不同应力作用下有 α、β 两种晶型，两者结晶体的 C 轴长度有一定差异，因此 PBT 纤维的伸缩弹性较 PET 纤维好，所以可用以加工成具有一定弹性的纺织制品。

(3) 聚醚酯纤维 该纤维在日本叫"荣辉"，又名 A-Tell，为日本兴国人绢公司所研制成功，它是以对羟基苯甲酸与乙二醇反应生成的成纤高聚物为原料，经熔纺法纺丝制得的纤维。由于该纤维具有丝一般的光泽，染色性能好，不起毛起球，弹性恢复好，曾一度呼声很高，可能是由于综合技术和经济等方面，无法与 PET 纤维相竞争，所以未能获得进一步开发。

3.2.2. 聚酰胺纤维

凡由大分子长链结构中含有以酰胺基为桥键的成纤高聚物为原料所制得的合成纤维，如果长链中所含芳香环的构成比<85%者，为"尼龙型"聚酰胺纤维，习称聚酰胺纤维，如果所含芳香环的构成比>85%者，为芳香族聚酰胺纤维(见3.3.)。

(1) 聚己二酰己二胺纤维 该纤维的最早美国商品名为"尼龙"(Nylon)，习称尼龙66，是美国杜邦公司首创开发的。中国的商品名为锦纶66。成纤用高聚物系己二酸与己二胺缩聚生成的产物，纺丝采用熔纺法，产品形式有复丝、变形丝、强力丝、鬃丝和短纤维，其中复丝和短纤维主要供制做纺织服用品，变形丝可供织造地毯和弹力袜，强力丝供制做轮胎帘子布和其他产业用品，鬃丝可供织造渔网(见聚酰胺纤维)。

(2) 聚己内酰胺纤维 该纤维的最早德国商品名为"Perlon L"，习称尼龙6，是由德国人 P. Schlack 研制开发的。中国的商品名为锦纶6。成纤用的高聚物是以己内酰胺为原料经开环聚合制得的，纺丝采用熔纺法，产品形式与聚己二酰己二胺纤维相同，应用领域也差不多(见聚酰胺纤维)。

(3) 聚丁内酰胺纤维 该纤维习称尼龙4，是由 α-吡咯烷酮经开环聚合生成的成纤高聚物制得的，纺丝既可用熔纺法，也可用干纺法或湿纺法。该纤维的特点是吸湿性好，与棉花大致相同；另外染色性能也好，是一种很好的衣着用纺织原料；但由于纺丝中降解严重，技术上尚难控制，故至今未获进一步开发。

(4) 脂环族聚酰胺纤维 商品名为"凯纳"(Qiana)，其成纤高聚物是由含环烷基的二胺和带不同碳原子数的二元酸经缩聚制得的，最典型的脂环族聚酰胺纤维是由双-对氨基环己基甲烷(简称 PACM)和二羟酸缩聚制得的，已经有的品种为 PACM-6、PACM-9、PACM-10、PACM-12 和 PACM-TPA 等，其中以 PACM-12 的性能最好，纺丝采用熔纺法。由于 PACM 具有反-反，顺-反，顺-顺等多种异构体，各种异构体的含量多少会影响到所得纤维的性能，所以成纤高聚物合成所用的 PACM 的反-反异构体应不少于70%，这样制成的纤维其结晶性才比较好。与尼龙66或尼龙6比较，该纤维的强度、吸湿性稍低，但其初始模量较高，耐光性也优于尼龙66和尼龙6，尺寸稳定性和"洗可穿"性能方面都好，成品纤维可与蚕丝媲美，可能是由于经济方面的原因，问世后未见有进一步开发应用。

3.2.3. 丙烯腈系纤维

在丙烯腈系纤维中，凡由含丙烯腈链节不少于85%的成纤高聚物纺得的纤维叫聚丙烯腈纤维(acrylic fibre)；凡由含丙烯腈链节不足85%，但又>35%的成纤高聚物纺得的纤维叫改性聚丙烯腈纤维(modacrylic fibre)。

(1) 聚丙烯腈纤维 中国的商品名为腈纶。通常用于制取聚丙烯腈纤维的成纤高聚物是三元共聚物，其中

所用的共聚组分都为乙烯基衍生物，第二组分用于调节纤维的刚性，第三组分则为调节纤维的染色性。纺丝采用溶液纺丝法，常用于溶解聚丙烯腈成纤维高聚物的纺丝溶剂有：二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砜(DMSO)、碳酸乙二酯(EC)、硫氰酸钠水溶液、硝酸水溶液和氯化锌水溶液等。产品主要为短纤维，有"人造羊毛"的美誉。聚丙烯腈纤维主要用于制取毯子等床上用品，纺织服装面料以女士呢为主，产业应用不很广泛，其长丝可用作生产碳纤维的原丝(见丙烯腈系纤维)。

(2) 改性聚丙烯腈纤维　是指含丙烯腈链节不足85%，但又大于35%的成纤高聚物所制得纤维的总称，其中所含的共聚组分为其他乙烯基衍生物，如氯乙烯、偏二氯乙烯、醋酸乙烯等。

a. 丙烯腈与氯乙烯共聚物纤维　该纤维中国商品名为腈氯纶和氯丙纶，前者系由60%丙烯腈和40%氯乙烯共聚制得的，纺丝溶剂采用乙腈，纺丝采用湿法，日本同类产品的商品名为"卡耐卡纶 N"；后者系由40%丙烯腈和60%氯乙烯共聚制得的，纺丝溶剂采用丙酮，纺丝方法采用干法或湿法，同类产品日本的商品名为"卡耐卡纶 K"，美国的商品名为"代涅尔"(Dynel)。这两种改性聚丙烯腈纤维最大优点是阻燃，纺丝溶剂价廉而易得，但热稳定性稍差，因而它们的使用受到一定限制(见丙烯腈系纤维)。

b. 丙烯腈与偏二氯乙烯共聚物纤维　该纤维是由60%丙烯腈和40%偏二氯乙烯共聚制得的，纺丝溶剂采用丙酮，纺丝方法采用湿法。属于这一品种的产品在美国有"维列尔"(Verel)、英国有"泰克纶"(Taklan)、前苏联有"萨尼夫"(САНИВ)。这一品种纤维的最大特点是不燃烧，故特别适用于制作窗帘、篷帐、帷幕等装饰用织物(见丙烯腈系纤维)。

c. 偏二腈乙烯与醋酸乙烯共聚物纤维　严格地说，这一品种不应属于改性聚丙烯腈纤维，但习常仍把它归入丙烯腈系纤维，故此也把它列入改性的聚丙烯腈纤维类。这一产品美国的商品名为"达兰"(Darlan)。均聚的偏二腈乙烯由于其热稳定性很低而用途很小，但当50%偏二腈乙烯与50%醋酸乙烯共聚所制的高聚物其玻璃化温度竟高达160～170℃，纺丝采用湿法，以二甲基甲酰胺为溶剂。该纤维产品不仅热稳定性极好，纤维的尺寸稳定性也很好，即使长时间浸泡于热水中，其形状稳定性仍然非常好，只是纤维的染色非常困难(见丙烯腈系纤维)。

3.2.4. 聚烯烃纤维

在聚烯烃中，目前只有等规聚丙烯和线型或少支链的聚乙烯才可作为成纤高聚物纺制纤维。

(1) 聚丙烯纤维　该纤维系由具等规结构的聚丙烯为成纤高聚物制得的纤维，中国的商品名叫丙纶，其成纤高聚物中只允许含有<5%的无规物。因为只有等规聚丙烯才能部分结晶，才具有成纤性；无规的聚丙烯呈现为橡胶态，且不具有成纤性。纺丝采用熔纺法，产品形式有复丝、变形丝、强力丝、单丝、膜裂丝和短纤维等。产品大部分供产业用和装饰织物用，供制做纺织服用品的只是其中极小一部分(见聚烯烃纤维)。

(2) 聚乙烯纤维　原则上不论高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)都可纺制纤维，但是由于高密度聚乙烯结晶性好，熔点高，不论从加工，还是从成品性能的角度来评价，用于加工纤维HDPE优于LDPE。纺丝采用熔纺法，产品形式有复丝、单丝和短纤维，主要用于制取各种产业用织物和编织带(见聚烯烃纤维)。

3.2.5. 聚乙烯醇纤维

凡用聚乙烯醇为成纤高聚物所制得的纤维均属聚乙烯醇纤维(见聚乙烯醇纤维)。

(1) 聚乙烯醇缩甲醛纤维　该纤维是聚乙烯醇纤维中的大宗产品，中国的商品名为维纶。它以聚乙烯醇为成纤高聚物，使之溶解于水中制得纺丝液，采用湿法或干法纺丝，随后在后处理加工时用甲醛进行缩醛化处理，于是产品便不再具水溶性。产品的主要形式是长丝和短纤维。聚乙烯醇缩醛纤维的创始者是日本人樱田一郎，早期的商品名为"维尼纶"(Vinylon)。该纤维性能比较接近棉花，制作的服用品外观效果较差，目前它的产品供产业用的已居多数。

(2) 改性聚乙烯醇纤维　凡用聚乙烯醇为成纤高聚物所制得的纤维，除了聚乙烯醇缩甲醛纤维外，均属改性聚乙烯醇纤维。

a. 高强高模聚乙烯醇纤维　通过在聚乙烯醇纺丝液中加入少量添加剂以增进纺得初生纤维的可拉伸性，随后增大初生纤维在后拉伸过程中的总拉伸倍数，以此可获得强度>8.5cN/dtex、模量>200cN/dtex的高强高模纤维。该产品目前主要供建筑材料业用于替代石棉制做水泥制品的补强材料。

b. 水溶性聚乙烯醇纤维　虽然未经缩醛化的聚乙烯醇能溶解于水，但必须在较高的温度下才能实现。这里所说的水溶性聚乙烯醇纤维是指在一般温度下能溶于水的纤维，为此所用原料聚乙烯醇的残剩醋酸根含量可适当高一些，大分子中乙二醇结构的含量也可稍高些；另外也有采用乙烯醇和丙烯醇的共聚物为原料的，纺丝一般采用干纺法。

c. 聚乙烯醇-氯乙烯接枝共聚物纤维　该纤维60年代在日本被试制成功，1968年正式设厂生产，商品取名为"柯特纶"，中国命名它为"维氯纶"。制备该纤维时，在低分子量聚乙烯醇的溶液中，加入氯乙烯单体和引发剂，

使氯乙烯和低分子量的聚乙烯醇发生接枝共聚，反应终了后再混以适量的常规聚乙烯醇水溶液进行增粘，随后用湿纺法纺丝，得到的初生纤维经后处理加工(包括缩醛化)即得成品纤维。该纤维具有良好的阻燃性。

3.2.6. 含氯纤维

(1) 聚氯乙烯纤维 该纤维用聚氯乙烯为成纤高聚物，用丙酮或以丙酮为主体的混合溶剂制得纺丝液，随后用湿纺法或干纺法纺得纤维，再经后处理加工即得成品。中国的商品名为"氯纶"，德国称"配采U"(PCU)，法国称"罗维尔"(Rhovyl)，日本称"天美纶"。该纤维具有良好的阻燃性，但耐热性差，故产量一直很小，产品形式主要有短纤维和鬃丝。短纤维经混纺用于制做针织内衣、毯子等，鬃丝用于制做窗纱、筛网和绳子等。由于该纤维具有阻燃性和对无机药品和稳定性，工业上可用于制做滤布、工作服、安全帐幕以及矿井用的防尘口罩等。

(2) 氯化聚氯乙烯纤维 该纤维用氯化聚氯乙烯(含氯量由56.5%增至63%～65%)为原料，以单一组分的丙酮为溶剂制得该成纤高聚物的纺丝液，纺丝主要用湿纺法，有时也用干纺法，得到的初生纤维经后处理加工即为成品。中国的商品名为"过氯纶"，前苏联称"赫氯林"(Хлорин)。该纤维的基本性能和用途与聚氯乙烯纤维类同。

(3) 氯乙烯-醋酸乙烯共聚物纤维 该纤维所用的成纤高聚物是由85%～88%氯乙烯和12%～15%醋酸乙烯制得的共聚物，用丙酮溶解后制得纺丝液，由干纺法纺得纤维，经后处理加工即得成品。美国的商品名为"维荣"(Vinyon)。该纤维除了对酸、碱的稳定性稍差外，其余与一般含氯纤维类同。

(4) 聚偏二氯乙烯纤维 该纤维所用的成纤高聚物，是以偏二氯乙烯为主体与氯乙烯和少量丙烯腈进行共聚得到的三元共聚物，由于它的溶解性极差，通常只能用热塑挤压法进行纺丝，所得纤维为粗旦鬃丝，主要用于制做滤布、窗纱、防火帘等。美国的商品名为"沙纶"(Saran)。

3.2.7. 含氟纤维

(1) 聚四氟乙烯纤维 该纤维成纤用的原料为聚四氟乙烯，由于该原料不能被一般溶剂所溶解，故不能进行溶液纺丝；又因其大分子间具有极强的分子间力，加热至熔点以上不能发生粘流，所以也不能采用熔纺法进行纺丝。为获得聚四氟乙烯纤维，可采用的纺丝方法有乳液纺丝法、膜裂纺丝法和糊状挤压纺丝法。中国的商品名为"氟纶"，美国和日本称"特氟纶"(Teflon)。该纤维具有非常优良的化学稳定性、耐候性、抗辐射性、高低温使用性(－180～260℃)和阻燃性等，是一种对尖端科学技术、国防工业等具有重要意义的纤维材料。

(2) 偏二氟乙烯-氟乙烯共聚物纤维 该纤维成纤用高聚物是由偏二氟乙烯与氟乙烯制得的共聚产物，它能溶解在丙酮中制得纺丝液，随后用湿纺法进行纺丝制得纤维。该纤维只有前苏联有生产，纤维的商品名叫"氟托纶"(Фторлон)。由于该纤维由共聚物所构成，结晶性能稍差，故耐热性也稍差，但强度比聚四氟乙烯纤维高，其他性能与聚四氟乙烯纤维类同。

(3) 全氟乙丙烯共聚物纤维 该纤维成纤用高聚物是由四氟乙烯和六氟丙烯制得的共聚产物，它可在较高温度下(300～350℃)进行热塑加工纺丝。它除了耐热性比聚四氟乙烯纤维稍低外，其他性能酷似聚四氟乙烯纤维。

3.2.8. 聚氨酯及其他弹性纤维

(1) 聚氨酯弹性纤维 该纤维系由具一定分子量的聚醚或聚酯与聚氨酯链段嵌段共聚的产物制得的，其中聚氨酯链段的含量不少于85%。上述嵌段共聚物可溶解在二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基乙酰胺(DMAc)中制得纺丝液，随后用湿纺法或干纺法纺得纤维。该纤维早在60年代已有生产，最早的商品名为"丝般缎"(spandex)，中国的商品名为"氨纶"。该纤维具有极佳的弹性，伸长大于500%～600%时的弹性恢复率可达96%～98%，是目前应用最广的弹性纤维(见弹性体纤维)。

(2) 聚醚酯弹性纤维 该纤维系由具一定分子量的聚醚与聚酯链段嵌段共聚的产物制得的，纤维制备采用熔纺法。该纤维的强度比氨纶稍高，回弹性能比氨纶差些，目前尚处在试制开发阶段。

(3) 聚丙烯弹性纤维[14] 丙烯纤维一般不具有良好的弹性恢复能力，加工中使纤维具有特定的取向和结晶结构，可得到恢复能力大于85%、弹性伸长率不大于100%的聚丙烯弹性纤维。该纤维具有弹性主要不在于构成纤维的大分子长链中具有软、硬两种不同的链段，而在于构成该纤维的同一大分子在不同区段所具的物理状态不同，为了有所区别，故又称它为硬弹性纤维。

3.3. 高技术、高性能化学纤维

3.3.1. 芳香族聚酰胺纤维

凡由酰胺桥键连接芳香环所构成的线型高聚物，其中酰胺键与芳香环直接结合的含量不少于85%，由该成纤高聚物所纺得的纤维均属芳香族聚酰胺纤维；另外如果有50%以下的酰胺键为亚胺键等所取代者也被认为是属芳香族聚酰胺纤维[15]。

(1) 聚间苯二甲酰间苯二胺纤维 该纤维是美国杜邦公司于60年代研制成功的耐高温纤维，原名"HT-1纤维"，问世时的商品名为"诺曼克斯"(Nomex)。生产该纤维的成纤高聚物是聚间苯二甲酰间苯二胺，由于该成纤

高聚物具有高熔点(370℃)，一般取溶液纺丝法制备纤维，类同产品还有日本的“康纳克斯”(Conex)和前苏联的“费尼纶”(Финилон)，中国命名它为“芳纶 1313”。

(2) 聚对苯二甲酰对苯二胺纤维　该纤维也是由美国杜邦公司首先研制成功的，70 年代初开始工业化，商品取名为“凯芙拉”(Kevlar)，旧名为“纤维 B”(Fibre B)。它具有比聚间苯二甲酰间苯二胺纤维更高的熔点和分解温度(约 550℃)，目前都将其溶解在浓硫酸中制得液晶态纺丝液，随后用干-湿法纺丝得到纤维。该纤维具有极高的强度和模量，且有良好的耐疲劳强度和尺寸稳定性，所以是上好的轮胎帘子线材料，也可用于制做高要求的绳索、安全带和防弹背心等。此外荷兰的阿克苏(Akzo)公司和前苏联也有类同产品推出，中国命名它为“芳纶 1414”。

(3) 聚对苯甲酰胺纤维　生产该纤维的单体是对氨基苯甲酸，在聚合前需先将它转化为对亚硫酰胺苯甲酰氯或对氨基苯甲酰氯的盐酸盐，然后将它溶解在六甲基磷酰胺或四甲基脲中，于低温下进行缩聚以制得成纤高聚物；纺丝取用该成纤高聚物的溶液为纺丝液，随后用湿纺法或干纺法纺得纤维，再经后处理加工即得成品。该纤维中国命名为“芳纶 14”，前苏联称“ПВА”。它的性能与芳纶 1414 大致相同，强度比芳纶 1414 稍差，但模量比芳纶 1414 更高，能达 885cN/dtex 以上，主要用作复合材料的增强用纤维和高强力缆绳等。

(4) 聚对苯二甲酰对氨基苯甲酰肼纤维　该纤维是美国孟山都公司于 70 年代研制成功的，商品名为“X-500”。与凯芙拉的大分子结构相比，X-500 链节中只是多了一个酰胺基，因为后者聚合时取用对氨基苯甲酰肼代替对苯二胺。X-500 的生产成本较凯芙拉低，可是纤维的物性不如凯芙拉，但仍不失为是一种高强高模纤维。

(5) 聚苯砜酰胺纤维　该纤维成纤用的高聚物，是由对苯二甲酰氯与 4,4′-二氨基对苯砜通过低温溶液缩聚制得的，然后将它溶于二甲基乙酰胺中用干纺法或湿纺法制成纤维。它在前苏联的商品名为“苏尔丰-T”(Сульфон-т)，中国称它为“芳砜纶”。该纤维不仅具有良好的热稳定性，还具有较高的含湿率、良好的耐光性和对辐射有较好的稳定性。主要用于作高温滤材、耐高温工作服和电绝缘材料。

3.3.2.　聚杂环类纤维

(1) 聚酰亚胺纤维　该纤维成纤用的高聚物，是由均苯四甲酸酐和芳香二胺类在二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中反应制得的。随后将该均相聚合物溶液直接送去按干纺法纺制成纤维，最后在后处理过程中再完成闭环反应而得成品。它在美国的商品名为“PRD-14”，类似产品在前苏联称“阿里米特”(Аримил)。该纤维不仅有良好的耐热性，而且还有良好的耐辐射性。

(2) 聚酰胺-酰亚胺纤维　该纤维系由法国 Rhône-Poulenc 公司首先研制成功的一类耐高温纤维，商品名为“凯美尔”(Kermel)。目前产品有 4 种型号，201，203，233 为长丝；234 为短纤维。成纤用高聚物系由偏苯三酸酐和相应的芳香族二异氰酸酯在极性溶液中反应而制得，随后将该制得的成纤高聚物溶解在 *N*-甲基吡咯烷酮中配制成纺丝液，经干法纺丝制得纤维。据称它是目前为数较少的几种生产成本较低的耐高温纤维之一，主要用于制做阻燃工作服和军用防护用品等。

(3) 聚亚苯基噁二唑纤维　该纤维属芳香族杂环类聚酰胺纤维，简称 PODZ 纤维。纺丝用的成纤高聚物，系由间苯二甲酰肼和对苯二甲酰氯或间/对位混合二甲酰氯在六甲基磷酰胺或 30% 发烟硫酸中缩聚而得，随后将该成纤高聚物溶于二甲基亚砜或浓硫酸中用湿纺法纺得纤维，经一系列后处理后，最后使它在高温下脱水环化，即得聚亚苯基噁二唑纤维。该纤维在前苏联命名为“奥克萨纶”(Оксалон)，是一种用作轮胎帘子线的比较廉价的耐高温纤维。

(4) 聚喹唑啉二酮纤维　该纤维简称 ATF-2000 纤维，纺丝用成纤高聚物系由 3-(对氨基苯)-7-氨基-2,4-喹唑啉二酮与间苯二甲酰氯在二甲基乙酰胺中反应制得的，随后用湿纺法或干纺法可以纺得纤维，其后处理过程与聚间苯二甲酰间苯二胺纤维类同。该纤维的耐热性和阻燃性可与 Nomex 媲美，但它具有棉花般的吸湿性，所以特别适用于制做防护服。

(5) 聚苯并咪唑纤维　该纤维简称 PBI 纤维。制备 PBI 纤维所用的单体是间苯二甲酸二苯酯和 3,3′,4,4′-四氨基联苯，两种单体的聚合反应可采用在氮的保护下分两阶段进行，第一阶段为预缩聚，脱出苯酚与水；第二阶段是在真空中进行固相缩聚，即得该纤维的成纤高聚物。纺丝时需先将上述成纤高聚物制成粉末，然后溶解在含有少量氯化锂的二甲基乙酰胺中，经干纺法或湿纺法纺得纤维，再经后处理加工即得成品。该纤维在绝氧的情况下具有良好的热稳定性和抗化学腐蚀性，它的难燃性比芳纶 1313 好，只是耐光性和耐磨性稍差。可用于做防热服、高温过滤材料和石棉代用品等。PBI 纤维的工厂 1983 年初已在美国投产。

(6) 聚双-苯并咪唑-苯并菲绕啉纤维　该纤维简称 BBB 纤维，属梯形聚合物纤维，是由美国空军材料实验室研制开发的。它的成纤高分子物系由 1,4,5,8-萘四甲酸与 3,3′-二氨基联苯胺在多磷酸中进行缩聚制得的，随后将所得成纤高聚物溶于浓硫酸中制得纺丝液，用湿纺法纺得纤维，再经后处理加工而得成品。该纤维具有可与芳纶 1313 相媲美的热稳定性，对紫外线的稳定性则比芳纶 1313 好。可能由于经济方面的原因，该纤维至今未见进一步开发。

3.3.3. 全芳族共聚酯纤维

由于受到芳纶1414应用液晶纺丝取得高强高模的启发，人们由溶致液晶想到了应用热致液晶获得高强高模纤维的可能性，于是就推出了全芳族热致液晶共聚酯纤维。该纤维系由对苯二甲酸、对羟基苯甲酸、对苯二酚、间苯二酚、双酚A、4,4′-联苯二酚等合理配伍，经聚合制得全芳族的共聚酯，随后通过控制熔纺纺丝温度，以获得在液晶态时进行纺丝而制得全芳族共聚酯高强高模纤维。1984年美国Dartco公司先行开发出了由对苯二甲酸、对羟基苯甲酸和4,4′-联苯二酚的三元全芳族共聚酯，进而在受控的热致液晶状态下纺丝制得纤维，即为全芳族共聚酯纤维，商品取名为“赛兜”(Xyder)。日本可乐丽公司的类同产品取名为“维克特纶”(Vectran)，该纤维的耐高温性能虽不如芳纶，但尚称优良，它在200℃下的强度能达13cN/dtex，模量能达250cN/dtex，也可说是耐高温的高强高模纤维，同时它的低温性能也很好，即使在−45℃下，它仍能保持与室温状态下一样的强韧性和尺寸稳定性。

3.3.4. 其他高技术、高性能化学纤维

(1) 经阻燃处理的芳香聚酰胺纤维 该纤维成纤用的高聚物也是聚间苯二甲酰间苯二胺，只是在制得纤维后经用氯、氯化硫或氯氧化硫进行后处理，使纤维含有9%～10%的氯，借以提高纤维的难燃性和尺寸稳定性。商品名为“杜莱特”(Durette)。它是一种具有良好阻燃性的高性能纤维，其织物在600～700℃的火焰中放置几分钟不发生明显变化，可用于制做军工用的阻燃和防护用品。

(2) 酚醛纤维 该纤维是一种三维交联型纤维，交联度约为85%，是由美国金刚砂公司研制开发的，商品名为“科诺尔”(Kynol)。生产方法有两种：①采用热塑性的线型酚醛树脂为成纤高聚物，用熔纺法纺制成纤维后，再用甲醛交联而得成品；②采用热固性酚醛树脂为成纤高聚物，以聚乙烯醇水溶液为纺丝载体进行乳液纺丝，再经后处理加工即得改性的科诺尔。该纤维的最大优点是阻燃性好，在2500℃的高温下不发生延燃，移出火焰后立即熄灭。由上述两种方法生产的产品，后者的性能比前者要稍差一些，但仍不失为是一种较好的阻燃纤维(见酚醛纤维)。

(3) 聚对苯二甲酰草酰双脒腙纤维 该纤维是由荷兰阿克苏公司研制开发的，商品名为“恩卡特姆”(Enkatherm)，以难燃和绝热著称，主要供制作各种防火用品。纺制该纤维的成纤高聚物是由对苯二甲酰氯和草酰双脒腙通过界面缩聚制得的，随后将该成纤高聚物溶于碱水中制得纺丝液，应用湿纺法纺得纤维，最后在拉伸过程中用各种金属离子进行螯合，即可得带有各种颜色的成品纤维。该纤维能耐温度高达1000～1500℃火焰作用而不熔融或熔结，它虽然炭化，却仍保持原来的形状，但在不隔绝氧的情况下，它的热稳定性很低。

(4) 聚2,6-二苯基对苯醚纤维 该纤维是一种既能耐高温又具有良好电性能的高性能纤维，国外的商品名为“泰纳克斯”(Tenax)。生产这种纤维的基本原料是环己酮，经脱水可得到2,6-苯基酚，再经聚合即得制备该纤维的成纤高聚物——聚2,6-二苯基对苯醚，将它溶解后用干纺法纺成纤维。该纤维的熔点高达480℃，在20～180℃范围内的介电常数ε为2.76，介电损耗$\tan\delta<2\times10^{-4}$，用以抄成纸是强电工业良好的绝缘材料。

(5) 聚苯硫醚纤维 该纤维简称PPS纤维，系由美国菲利浦石油公司研制开发的，1983年已有批量生产，商品名为“兰通”(Ryton)。成纤用的聚苯硫醚为浅黄色粉末，用熔纺法纺成纤维，经后处理加工即得成品，目前只有PPS的短纤维进入市场。该纤维的纺织加工性能良好，不仅具有极佳的阻燃性，还具有良好的热稳定性，是很好的工业用过滤烟道气的滤材。

(6) 聚醚醚酮纤维[16] 该纤维是近些年来极被关注的高性能纤维，简称PEEK纤维。纺丝用的成纤高聚物系由4,4′-二氟二苯酮和对苯二酚在加有碳酸钾的溶剂中聚合而得，随后用熔纺法纺成纤维(参见氟化合物 2. 有机氟化合物)。由于该成纤高聚物的熔点比较高(334℃)，纺丝时应加入某种添加剂。PEEK成品纤维具有一定的结晶度，有极高的强度(>30cN/dtex)，能在250℃下长期使用；它具有良好的化学稳定性，也不溶于普通的溶剂中；它还具有良好的电绝缘性，只是对紫外线作用的稳定性稍差。通常该纤维被用于制做通热水的波纹管，通水蒸汽或化学液体的软管，特种场合下用的缝纫线与复合材料的增强用纤维等。

(7) 超高分子量聚乙烯纤维 该纤维也称超高强聚乙烯纤维，系由荷兰国家矿业公司(DSM)开发并最早投入工业生产，商品名为“达尼玛”(Dyneema)；日本三井公司命名它为“蒂克米纶”(Tekmilon)；美国Alied公司命名为“斯般克特”(Spectra)。生产该纤维用成纤高聚物为超高分子量的聚乙烯($M\approx10^6$)，经与适合的溶剂捏合形成冻胶体，然后以缓慢的纺速用冻胶纺丝法制得冻胶纤维，经脱溶剂后，再经特殊的多段高倍热拉伸，即可获得强度达25cN/dtex以上的超高强聚乙烯纤维。该纤维除了耐热性稍差外，其力学性能可与芳纶1414媲美。可用于制作光导纤维的加强筋、海洋工业用的特殊缆绳、渔业用的绳索和防弹背心等。

(8) 离子交换纤维 该纤维有阳离子型、阴离子型和两性离子型之分。由于离子交换纤维的表面积比粒状离子交换树脂大得多，其吸着和解吸速度比后者大几十倍，离子交换效率高。另外，它还可被做成各种形状，能适应各种形式的离子交换过程。该纤维的成纤高聚物为

能被引入相应离子交换基团的一般线型高聚物，如聚乙烯醇、聚丙烯腈等，具体制备方法有：①用置换的方法把离子交换基团引入纤维的分子链；②把所需的单体接枝共聚到已有的纤维或织物上去；③合成含有离子交换基团并能成形为纤维的成纤高聚物，然后纺成纤维。

离子交换纤维可分为一次性使用和多次使用的两种，一次性使用的主要用于回收贵重金属与放射性元素，可多次使用的离子交换纤维大量用于水处理方面。

3.4. 无机纤维

这里所要述及的无机纤维是属化学纤维中的一类，专指由人工制造的无机纤维，但不包括天然的无机纤维——石棉。顾名思义，构成该纤维的组成物为无机物，这绝不意味着制做无机纤维用的原料必须为无机物。无机纤维和有机纤维的区别在于：无机纤维都显示极高的热稳定性和不燃性；在可作比较的温度下只有极小的蠕变；且都不会腐烂。按其制造方法的不同，产品形式有长丝和短纤维两种；商品形式有散毛、长丝、单丝、线绳、毡、纸、织物等。无机纤维除了下述的玻璃纤维、碳纤维和金属纤维外，还包括其他氧化物和非氧化物纤维(见耐火纤维)。

3.4.1. 玻璃纤维

工业上具有意义的玻璃纤维都是由硅酸盐熔体制得的，系由无规则（X 射线衍射属无定形）的 SiO_2 网络所组成，其间杂有少量碱金属的氧化物和碱土金属的氧化物，根据其原料所具组成的不同，又可细分为：玻璃纤维、岩石纤维、矿渣纤维、陶瓷纤维等。

该纤维的成纤化过程都是先将原料在槽炉、圆顶鼓风炉或电弧炉中熔化，一般纺制玻璃纤维使用槽炉，纺制岩石纤维和矿渣纤维使用圆顶鼓风炉，纺制陶瓷纤维时由于其原料的熔化温度高，需使用电弧炉或电阻炉加热。除了一些高要求的情况，如制造纺织玻璃纤维和石英玻璃纤维，需先将原料熔化后制备成小的粒状物，而后再经熔化而成纤化；其他情况下，原料的熔化物可被直接送去成纤化；即所谓的两步法和一步法之分。具体的成纤化技术可分拉丝法、离心法和喷丝法 3 种，在得到成纤的初生玻璃纤维之后，长丝类产品在卷绕前先要上浆，短纤维类产品于收集前要上润滑剂，当产品用于制做增强塑料时，为改善玻璃纤维和塑料间的粘着性，还必须对玻璃纤维表面施以胶粘剂，只有经过这样处理的玻璃纤维，才适合于直接与合成树脂加工。

玻璃纤维的长丝产品主要用于制做增强塑料，某些装饰材料和隔热、防火工作服等；短纤维大部分被用于作隔热或防火用的充填材料。

3.4.2. 碳素纤维与石墨纤维

碳素纤维与石墨纤维被统称为碳纤维，它们间的差别只是由于最后经受热处理时的温度互有不同。碳纤维是以有机高分子物为原料制做的无机纤维，它的问世，可被追溯到 1879 年爱迪生（T. Edison）将棉丝炭化所制得的纤维，但当时只是用于制做白炽灯的灯丝。进入 20 世纪 50 年代后，英国皇家航空研究所为碳纤维的发展作出了重大的贡献，他们以聚丙烯腈纤维为原丝，采用先行预氧化、再行炭化的制备方法，使制得碳纤维的抗拉强度和模量有了很大的提高，开发出了高强高模的碳纤维，为拓宽碳纤维的应用领域迈出了十分可喜的一步。

目前生产的碳纤维，大致可分为 3 个类型：高强型、高模型和普通型。前二类的主要产品形式为长丝，专供用于制做航空航天工业的某些机件，民用方面则用于制做轻质复合材料中的增强材料；后一类的产品形式为短纤维，主要用于作耐火和隔热材料。目前可用于制做碳纤维的原丝有 3 种：粘胶纤维、聚丙烯腈纤维和沥青纤维，其中以用聚丙烯腈纤维为原丝的碳纤维品质较好，用沥青纤维为原丝的碳纤维以普通型居多。

不管用哪一种原丝制取碳纤维，都必须使原丝经受分阶段地升温以获得炭化。由于粘胶纤维原丝的含碳量低，故炭化后的得率也低，一般只有 10%～20%，故目前只有少数几家工厂还采用粘胶纤维做原丝制取碳纤维。大多数高强高模碳纤维都是用聚丙烯腈纤维为原丝经炭化制得的，其时需先对聚丙烯腈原丝进行预氧化（200～300℃），由此所得的丝叫预氧化丝，也称难燃腈纶，能在 300℃以下的温度环境中长期使用；将上述预氧化丝进一步分阶段升温加以炭化（600～700℃；1200～1400℃），即得碳纤维，严格地说它应是碳素纤维；如果碳素纤维再经受温度高达 2000～2500℃的石墨化处理，碳纤维进一步获得择优取向，强度和模量也有进一步提高，成为石墨纤维；以沥青纤维为原丝制取碳纤维需先经不熔化处理，而后再在氮气流中升温炭化制得碳纤维[见碳（石墨）纤维及其织物]。

3.4.3. 金属纤维

基于纤维的定义，它是一种形状细长的物体，其长度对其最大的平均横向尺寸比至少为 10∶1，其截面积应小于 0.5mm²，宽度小于 0.25mm。按此，凡用金属材料加工的制品，符合上述定义的产品，即为金属纤维。就纤维的结构而言，金属纤维属于多晶类无机纤维，因为他们都是由许多连在一起生长的微晶所组成，但其中钨纤维例外，它是由较大的单晶所构成。

制取金属纤维可用喷头拉丝法、熔纺法、薄膜切割法、粉末冶金法等多种技术，产品形式有长丝、短纤维、切膜条等，品种有钢丝（包括不锈钢丝）、铝丝、钨丝、铍丝等。其中钢丝主要用于轮胎工业作帘子线；不锈钢丝用于混在纺织制品中起消除静电的作用；钨丝用于制做白炽灯的灯丝；铝丝在纺织工业中用以制做带金属光泽的

装饰线；烧结的金属纤维毡可用作液相或气相的过滤材料。

参考文献

[1] "化繊ハンドブック" p. 8，日本化学繊維協会，東京，1972.

[2] "Dictionary of Fiber and Textile Technology"，p. 94，Hoechst-Celanese Co.，Charotte，1987.

[3] B. V. 法凯等著，张书绅等译，《合成纤维·上册》，6页，纺织工业出版社，北京，1987年。

[4] Moncrieff，R. W.，"Man-Made Fibres"，6th ed.，Newnes Butterworths，London，1975.

[5] 《化学纤维知识》，5页，科学出版社，北京，1987年。

[6] 《中国纺织工业年鉴(1981年)》，纺织工业出版社，北京，1982年。

[7] *Fiber Organon*，**60** (7)，1991.

[8] 吴宏仁，纺织科学研究，(4)，20 (1992)。

[9] 《中国纺织工业年鉴(1982/1991)》，纺织工业出版社，北京，1983年。

[10] 徐义林，《粘胶纤维手册》，39，69，80页，纺织工业出版社，北京，1981年。

[11] Роговин，З. А.，"Основы химии и технологии производства химических волокон"，т. 1，стр. 31，Москва，1964.

[12] 《国外合成纤维动向》，22～35页，上海科技情报研究所，上海，1977年。

[13] 中国化纤信息（技术专辑），1，5 (北京) (1994)。

[14] M. 阿迈德著，吴宏仁等译，《聚丙烯纤维的科学与工艺》，下册，50～60页，纺织工业出版社，北京，1987年。

[15] B. V. 法凯等著，张书绅等译，《合成纤维》，上册，447页，纺织工业出版社，北京，1987年。

[16] *Chemifasern und Textilindustrie*，7/8，E101 (1993).

xianweiban

纤维板 Fiberboard

见木基复合材料。

xianweisu
纤维素 Cellulose

汤烈贵 中国科学院广州化学研究所

1. **概述** …… 259
2. **结构** …… 260
2.1. 宏观结构 …… 260
2.1.1. 分子结构 …… 260
2.1.2. 纤维素伴生物 …… 261
2.2. 微观结构 …… 261
2.2.1. 结晶结构 …… 261
2.2.2. 超分子结构 …… 261
3. **纤维素的制备** …… 262
3.1. 制浆 …… 262
3.1.1. 亚硫酸盐法 …… 262
3.1.2. 碱法 …… 263
3.1.3. 蒸汽爆炸法 …… 263
3.1.4. 非木材纤维制浆 …… 263
3.2. 浆粕的纯化 …… 263
3.3. 世界浆粕产量 …… 264
3.4. 环境保护 …… 264
3.4.1. 排放标准 …… 264
3.4.2. 控制污染工艺 …… 264
4. **纤维素衍生化** …… 265
4.1. 纤维素羟基的选择及控制氧化作用 …… 265
4.2. 纤维素的酯化与醚化作用 …… 265
5. **纤维素的化学改性** …… 266
5.1. 纤维素的微粉化 …… 266
5.1.1. 微粉(晶)化纤维素的制备 …… 266
5.1.2. 微粉(晶)化纤维素的应用 …… 267
5.2. 纤维素的接枝共聚 …… 267
5.2.1. 缩合与开环聚合作用 …… 267
5.2.2. 自由基聚合作用 …… 267
5.2.3. 离子型共聚合作用 …… 268
5.3. 纤维素的交联反应 …… 269
5.3.1. 交联反应 …… 269
5.3.2. 交联纤维素的应用 …… 270
6. **纤维素功能材料** …… 270
6.1. 超吸水材料 …… 270
6.2. 重金属离子螯合材料 …… 270
6.3. 吸油材料 …… 270
6.4. 塑化和液化材料 …… 270
6.5. 生物活性材料 …… 271
参考文献 …… 271

1. 概 述

早在1838年，法国植物学家Payen便从绿色植物中分离出一种白色的物质，将其命名为纤维素，意为细胞破裂后所得到的物质[1]。此后纤维素经由漫长和曲折的历程而渐趋成熟，迄今已成为一门颇有特色的天然高分子科学[2,3]。

纤维素衍生物是以Braconnot所合成的纤维素硝酸酯（cellulose nitrate）为起始。第一种纤维素有机酸酯——纤维素醋酸酯（cellulose acetate）则生产于1870年。这两者便是现代纤维素工业重要酯类产品。1905年，参考文献[4]首次报道纤维素醚的合成，但作为工业产品，如甲基纤维素、乙基纤维素、苯甲基纤维素则是到20世纪30年代才问世。羧甲基纤维素（carboxymethyl cellulose，CMC）是最重要的纤维素醚产品，先由德国科学家Jenson取得专利，后于1924年实现工业化生产，并很快地应用于工业和科学研究的各个领域。纤维素醚工业，尤其是水溶性的甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素，以及混合醚类，自20世纪60年代以来，发展极为迅速，在食品、医药、石油、涂料、粘合剂等工业上得到广泛应用。作为可再生资源，纤维素的开发与利用，目前仍然是相当诱人的课题，并日益引起世界各国科学和工业界人士的极大关注[5]。

纤维素是世界上最为丰富的有机可再生资源，它来源于绿色的陆生和海底植物，是植物纤维细胞壁的主要成分。除少量动物细菌与海底生物外，纤维素主要存在于

绿色植物王国。通过光合作用，植物每年可合成15.5Gt纤维素，其中150Mt来自高等植物，木浆纤维素约100Mt；棉花纤维素12Mt；化学（级）纤维素7Mt，而大量木材（约含500Mt纤维素）仍然用作燃料或木料[6]。

天然纤维素的纯度各有不同，如表1所示。棉花是自然界中，纤维素含量最高的植物纤维，其纤维素含量通常为95%以上。棉长纤维传统上用于生产纺织品。而其短纤维称为棉绒（linter）浆，则是工业上制备纤维素衍生物的重要原料。

表1 天然资源纤维素

来 源	纤维素含量，%
甘蔗渣（bagasse）	35～45
稻草（straw）	40～50
木材（wood）	40～50
竹子（bamboo）	40～55
黄麻（jute）	60～65
亚麻（flax）	70～75
苎麻（ramie）	70～75
木棉（kapok）	70～75
大麻（hemp）	70～80
棉花（cotton）	90～95

木材中含有40%～50%纤维素，20%～30%木质素（lignin），10%～30%半纤维素（hemicelluloses）以及少量的无机盐和可抽提物质。

木棉（kapok）则为棉葵同木棉科，其主要成分为：纤维素64%；木质素13%；杂质（果胶、脂肪酸等）2%。

棉花与木材是现代工业纤维素的主要来源。

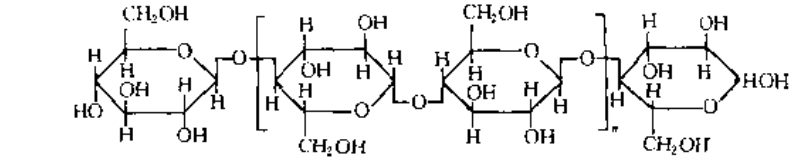
2. 结 构

2.1. 宏观结构

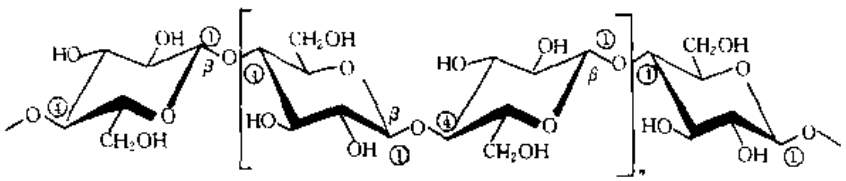
2.1.1. 分子结构

早期的系统研究已证实，纤维素是高等植物细胞壁的主要成分，其分子结构为由许多D-吡喃葡萄糖酐，彼此以β-1.4苷键连接而成的线型巨分子。纤维素的分子结构见图1，通常以分子结构式（a）、椅式构象（b）和投影结构（c）等加以表示。

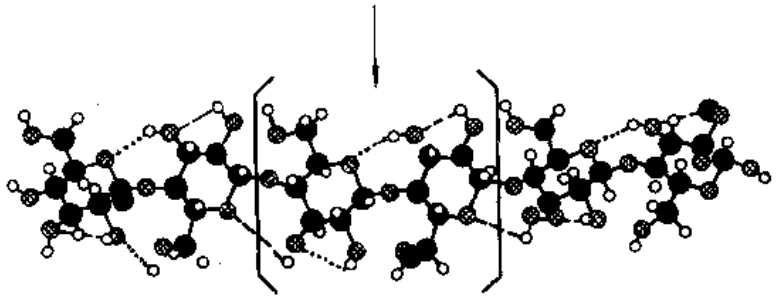
纤维素的化学结构式为n个聚合脱水葡萄糖$(C_6H_{10}O_5)_n$，其中n为聚合度（DP），它表示葡萄糖基团



a



b



c

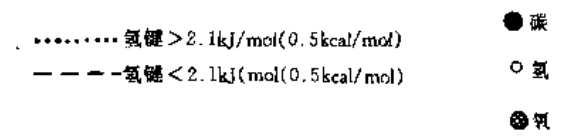


图1 纤维素分子结构

a. 结构式；b. 椅式构象；c. 投影结构

的重复数目，是纤维素分子量大小的标志。表 2 为各种纤维素的聚合度和分子量。

表 2　各种纤维素聚合度与分子量

种　类	聚合度	分子量
天然纤维素	3500～10000	600000～1500000
化学(级)棉花	500～3000	80000～500000
木浆	500～2100	80000～340000
人造丝		57000～73000

尽管不同来源的纤维素，在结构形态和分子链的长度上有所差异，但纤维素细胞壁的组成，却十分相似。棉花和木材的细胞壁构成如图 2 所示。

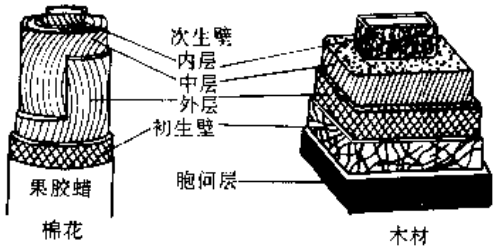


图 2　棉花与木材的细胞壁结构

2.1.2.　纤维素伴生物

纤维素是构成高等植物细胞壁的主要成分，但它却不同程度地含有低序态（lower orders）伴生物，如半纤维素、木质素、果胶（pectin）以及其他可抽提物质。

半纤维素是一种杂聚物(heteropolymers)。它可以经碱液抽提法，从植物中制取。通常半纤维素为各种糖类和糖醛酸的支链聚合物，而非均一性的聚糖。其中有些半纤维素，如落叶松的阿拉伯半乳聚糖（arabingalactans）则为水溶性。

木质素简称木素，则是木质纤维的另一重要成分，其真实结构至今仍在研究之中，但普遍认为，木质素是一种具有三维堆砌、高度支链化的芳香聚合物的配合体。其基本结构是苯丙烷单元（phenyl propane units）[7]。

果胶是由一组以半乳糖醛酸（D-galacturonic acid）为主要成分的多糖类配合体所组成。它存在于细胞的初生壁和胞间层之中，是一种使细胞成为细胞结合体的胶结物质。

2.2.　微观结构

2.2.1.　结晶结构

在固态纤维素中，高序态的微晶结构（结晶区）与那些明显的低序态（非结晶区或称无定形区）共存。而且，纤维素是一种多晶型物（polymorph），取决于不同来源或处理条件，纤维素可以以纤维素 I、纤维素 II、纤维素 III 和纤维素 IV 等不同晶格结构出现。

天然纤维素的晶格属纤维素 I，若用＞14%氢氧化钠溶液处理时，便可以得到纤维素 II；纤维素 III 是天然纤维素纤维，经由液氨的消晶作用而成；用热浴法处理再生纤维素（纤维素 II），便获得纤维素 IV。纤维素的不同晶格结构，主要是由纤维素分子间和分子内的氢键（见图 1c）和范德华力所引起，其结果是使纤维素多晶型体的单胞（unit cell）、晶格参数，尤其是 a、c 轴与倾斜角 β 发生变化（见表 3）[8]。

表 3　纤维素多晶型体单胞的晶格参数

种类	来源	晶格尺寸，nm			倾斜角
		a	*b*	*c*	β,(°)
纤维素 I	棉花	0.821	1.030	0.790	83.3
纤维素 II	丝光化棉花	0.802	1.036	0.903	62.8
	粘胶丝	0.801	1.036	0.904	62.9
纤维素 III		0.774	1.030	0.990	58.0
纤维素 IV		0.812	1.030	0.799	90.0

2.2.2.　超分子结构

纤维素的超分子结构（supermolecular structure）是指在电子显微镜下，所观察到的微细结构（fine structure），又称织态结构（texture structure）。如图 3 所示，从电子显微镜所观察，纤维素的基本结构单元为基元

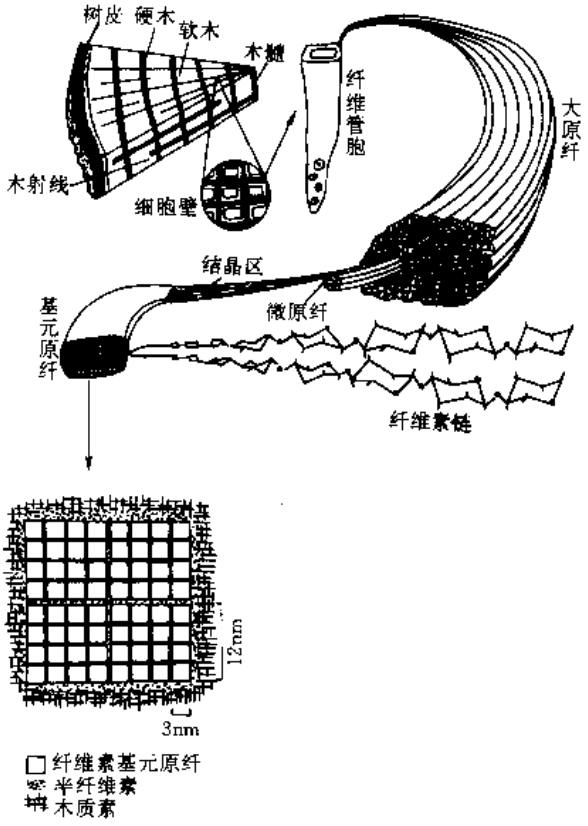


图 3　植物细胞壁的组成

原纤(elementary fibrils)，它是由长的纤维素分子链连接起来的（基）元晶（elementary crystals）束；若干基元原纤彼此聚集，并相继成为微原纤（microfibrils）和大原纤（macrofibrils）。

研究表明，植物的初生壁（primary wall）是由无规则的纤维素微原纤所组成。而次生壁（secondary wall）则由一定方向、宽窄不均的纤维素大原纤所构成，它们之间的空隙则由半纤维素、木质素所填充。

合成纤维，如粘胶纤维则没有天然纤维的形态，其超分子结构，可以认为是任意缔结的基元原纤的网络(network)结构，或被称为缨状原纤（fringe fibrillar）结构。

通常认为纤维素是一种具有高微晶区和无定形区的半晶态（semi-crystalline）的物质。也就是说，纤维素是一个两相——结晶和无定形共存的缨状胶束结构(fringe micellar structure)（见图4）。这便是纤维素织态结构中，目前最为流行的学说。该学说较好地解答了聚合物的聚合度与晶粒大小的差别和纤维素中不同的反应能力等问题。

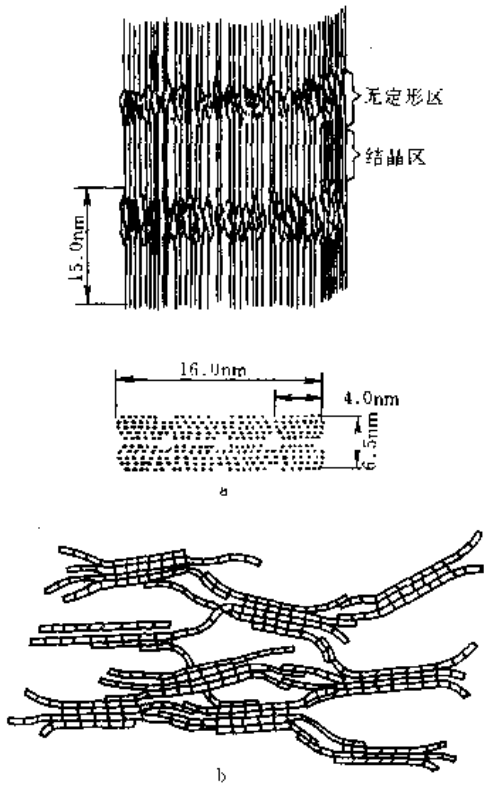


图4 纤维素结构

a. 结晶和无定形共存结构；b. 缨状胶束结构

目前有关纤维素结晶结构的两个问题仍在争论之中。纤维素分子链在结构中究竟以平行排列模式（parallel packing mode）还是反平行排列模式（antiparallel packing mode)？从现有资料看来，普遍认为，纤维素I和丝光化天然纤维素（II）分子链，均为平行排列模式，而再生纤维素则以反平行链排列模式[8~10]。然而近来有研究指出，纤维素I为反平行分子结构模式[11]。另一个问题是，纤维素折叠链（folded chains）是否存在？对此问题，早在70年代便引起人们的质疑[12,13]。后来的研究，多数持否定的态度，因而自80年代以来，有关纤维素结构的论述中，不再出现折叠链结构专题。新近，Philipp的WAXS分析结果进一步确证，在天然纤维素中，不存在着折叠链结构的任何证据[14]。

3. 纤维素的制备

纤维素的制备，实际上是如何将纤维素从木质素、半纤维素中分离开来，并以浆粕（pulps）形式，再经纯化、干燥等步骤，制成各种规格的纤维素样品。

3.1. 制 浆

化学制浆的目的是溶解和除去木材中的木质素，以释放出纤维。而且除去木质素还需打开纤维孔状细胞壁体系，以达到完全消除木质素的目的。

木材和棉花是生产工业纤维素的主要来源。棉花纤维及棉短绒中，含少量（约5%）蛋白质、蜡、果胶和无机杂质。经热碱处理，以及其后的次氯酸盐、过氧化物等的漂白纯化，便可制得95%以上纯度的纤维素[15]。

由木材制取纤维素，则需经一系列的处理步骤，将其制成浆粕。目前工业制浆采用化学法、半化学法、化学机械法和机械法等，其得率（以木材计）分别为35%~65%，70%~85%，85%~95%，93%~97%[16]。根据所用药剂的性质以及对纤维释放的影响情况，目前，工业上大规模的化学制浆主要有：亚硫酸盐法（sulfite processes）和碱法（kraft processes）。这主要是由于前者可以产生高纯度的纤维素——溶解浆(dissolving pulp)；而后者则具有化学回收、产品性能好和适应性广(各种木材均合适）等优点。然而，由于易发生纤维素的降解作用，亚硫酸盐法制浆的产量逐年有所减少，但近年来却有回升的趋势。

3.1.1. 亚硫酸盐法

尽管后来引进了几种技术措施，亚硫酸盐法制浆仍然以早期发明为基础，即以钠和镁代替药液中的钙，以便得到更为灵活的蒸煮条件。一般情况在低pH值的条件下，木质素、半纤维素的消除更加完全，但却引起纤维素的降解，故此这种方法适宜于制备溶解浆。

当pH=2~6时，亚硫酸氢盐法（bisulfite pulping）所制得的浆粕易于漂白。在更为温和条件下，药液循环利用。硫基的亚硫酸氢盐则可以制得高得率、高白度的浆粕。

当 pH=7～9 时，中性亚硫酸钠法，脱木质素与半纤维素的速度较缓慢。此法主要用于硬材制波纹纸板（corrugated board）。甚至 pH=9～11 时，仍可制得强度类似碱法，而没有碱法臭味的浆粕。

目前碱性亚硫酸钠 — 蒽醌制浆法，由于浆色浅、易漂白、得率高和强度好的优点，得到大力发展[17]。

3.1.2. 碱　法

古老的碱法制浆为苏打法（soda process），其主要原理是以氢氧化钠作为制浆剂。由于所制浆粕质量较差，故此，这一古老方法现今已为碱法制浆所代替。碱法制浆具有优越的脱木质素选择性以及高得率，产生非常高强度的纸浆。而且该法简单，化学品回收经济。因而自 60 年代以来，该法产量提高相当明显，目前世界上约 65%的化学浆粕，是由碱法（kraft processes）制得。

在碱法中，最具有意义的是硫酸盐（碱法）制浆，它以硫酸钠（盐饼）作为碱源，碱液包括苛性钠和硫化钠。硫化钠可以增强脱木质素能力和增加浆粕的强度。多硫化钠则可以提高蒸煮得率[18]。

两步法预水解（two-stage prehydrolysis）碱法蒸煮也适应于由硬材制备溶解浆，它包括酸化液液相蒸煮或高压蒸汽处理[19]。醋酸的加入，有助于半纤维素的水解和部分纤维素链的断裂，以降低其粘度，从而转化为溶解性纤维素衍生物。若适当延长碱煮时间，便可以促进木质素的溶解，最终获得高质量的溶解浆，用于生产粘胶丝和纤维素醋酸酯等纯度高、链长均匀分布的产品。

现在工业碱法制浆的最大缺点是放出恶臭气体，消耗大量漂白药剂和巨额投资。但从近来发展趋向看，为满足环境法规要求，新的碱法制浆极具挑战性，其中氧-碱法制浆（oxygen-alkali pulping）便是一个较好的例子，它避免使用硫化物，而不产生恶臭气体，且具有高白度等优点。其他“非硫”制浆工艺，包括有机酸制浆、有机溶剂制浆、催化制浆和乙醇法制浆等，在不同程度上实现了工业化[20]。

近年来，其他新法制浆的尝试也相当活跃，微波（炉）法有机溶剂制浆和生物制浆是颇具特色和有发展前景的制浆工艺[21,22]。

3.1.3. 蒸汽爆炸法

蒸汽爆炸（steam explosion）法是 60 多年前制造纤维板的 Masonite 工艺[23]，加以改进而成为今天的制浆爆炸法。其基本做法是，将木屑进行高温（210～230℃）、高压［2.03～2.84MPa（20～28 atm）］蒸汽处理 1～20min，接着骤然减压至常压，木质素溶解、脱纤成为深棕色的浆[24～26]。由此，蒸汽爆炸法又称为水热爆炸法（hydrothermal explosion process）和爆炸减压法（explosive decompressurization process）。

事实上，爆炸法是一种物理和化学作用，木材物理结构完全被降解而成为纤维或纤维束，这是由蒸汽温度和弱酸（由半纤维素降解所产生的醋酸）共同作用的结果。因为爆炸法的处理温度大大高于水饱和木质素的软化温度（60～80℃）和接近纤维素的软化温度（231～253℃）。这些熔融的木质素彼此聚集，并随后脱离纤维素，这便是硬材脱木质素的原理，再经水抽提和分离，便可获得纯纤维素[27]，如图 5 所示。

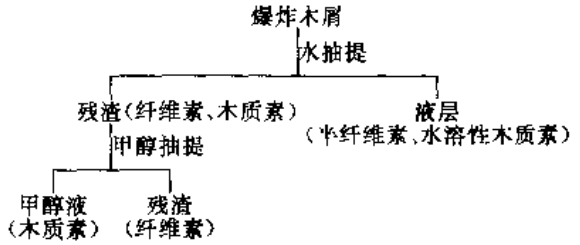


图 5　爆炸法制纤维素示意图

参考文献［28］指出，爆炸法所获得的纤维素，其结晶度不变。但在严酷的爆炸条件下，纤维素的结晶度和微胞宽度（micelle width）则有所提高，这大概是纤维素无定形区的部分水解和重结晶的缘故。新近研究表明，蒸汽爆炸法创生更多的孔状形态，提高溶剂的可及度和达到完全脱木质素的目的[29]。

3.1.4. 非木材纤维制浆

除棉花与木材外，麦草、稻草、芦苇和甘蔗渣等草类纤维，以及竹子等非木材纤维，是不可忽视的纤维素资源。中国森林覆盖面积为 12%，木浆约占 16%。整个制浆工业仍以草类纤维为主。中国草类纤维制浆产量为世界第一，1990 年产量占世界草类制浆总量的 86%，竹子、蔗渣制浆也居世界第二位[30]。

现在麦草制浆多数采用硫酸盐法和烧碱法蒸煮脱木质素。与木材比较，草类原料易于蒸煮成浆，这主要是草类纤维的 3 个部位（细胞壁、胞间层和细胞角）的脱木质素速率基本相同，而且较快。值得注意的是，草类蒸煮可以取消高压保温时间，有利于提高浆粕的质量和产量，也符合蒸煮脱木质素历程的基本规律。实践证实，碱法蒸煮稻草，前两个阶段脱木质素已高达 90%，而且蒸煮温度从 170℃降至 150℃同样可制得高得率和高质量的浆粕[31]。

研究又指出，麦草浆粕具有较大的可折叠性，而稻草浆粕则具有较强的撕裂强度[32]。

3.2. 浆粕的纯化

纤维素浆粕的纯化，主要指浆粕的漂白（bleaching），以除去由木质素和其他杂质所产生的颜色，提高浆粕的白度。诚然，半纤维素及其他树脂也同时会被除去。为进

一步纯化和增强产品的白度，浆粕粗产品需经多阶段的精炼，其中包括在氧化剂存在下的碱处理步骤。

工业上的漂白技术包括引入氯、二氧化氯和次氯酸盐等化学试剂，以便获得高白度产品。然而，这样处理却在不同程度上引起纤维素的解聚（depolymerization）和纤维强度损失。更为严重的是在污水中，甚至在氯漂白的浆粕中，均发现高毒性的二噁烯（dioxins）[15,33]。

目前，非氯漂白工艺，如氧、过氧化氢和臭氧等[34,35]，正日益得以应用。其他无氯药剂，如木质酶（ligninases）、木聚糖酶以及某些生物催化剂[36,37]，正在大力发掘之中，因为这些酶能够断裂木质素与多糖之间的键链，充分除去木质素。

3.3. 世界浆粕产量

根据PPI（pulp and paper international）的报道[37]，1992年世界浆粕产量为16.4Gt，其分布如表4所示。其中中国浆粕产量约为12.0Mt，超过生产能力10%左右，居亚洲首位。

表4 1992年世界浆粕产量及分布

地区	西欧	东欧	北美	亚洲	拉丁美洲	澳大利亚	南美洲	世界总产量
生产能力 kt	36502	15200	89692	33179	10784	2440	3298	191095
实际产量 kt	31640	9035	82123	27310	8785	2270	2896	164059

3.4. 环境保护

纤维素制备，即制浆过程中所造成环境污染，正日益引起公众的重视。如果说，60年代是制浆工业面临竞争——新材料的出现和顾客的需求，而处于空前的工艺改革时代，那么20世纪末的需求则是“环境保护”，并逐渐成为制浆工业的重要议事日程，提出所谓“绿色投资（green investment）”。1992～1995年环境保护的投资为年均32亿美元[38]。

3.4.1. 排放标准

众所周知，制浆过程中所排出的三废——废气、废水和废渣，是一极为严重的环境污染难题。为此，世界各国各自制订了排放标准或环境质量标准，以便对各制浆造纸厂的三废排放加以管制。其中，主要控制排放指标有：悬浮粒子或悬浮固体总量（TSS）、二氧化硫（SO_2）、硫化氢（H_2S）、一氧化碳（CO）、可吸收有机卤化物（AOX）、生物需氧量（BOD）和化学需氧量（COD）。有些国家则将后两项指标合并为生化需氧量（BOD_5）。此外，氮化氮（NO_x）和空气中毒素，如含氯化合物含量，也日益引起人们的重视。

尽管所采用的控制项目的内容基本相同，但其排放标准在不同国家、不同地区，甚至不同类型和不同规模的生产厂都差别极大。其中，澳大利亚、德国、瑞典和法国等制订了颇为严格的排放标准。表5与表6分别为澳大利亚与美国的造纸厂的排放标准[39,40]。

表5 澳大利亚漂白桉树牛皮纸厂排放标准

项目	数值
排放（物）不透明度（暗度），%	
回收锅炉	35
其他锅炉	20
石灰窑（旋转式）	10
其他石灰窑	20
最后排放粒子，mg/m^3	
回收锅炉（12% CO_2）	150
石灰窑（10% CO_2）	150
电力锅炉（12% CO_2）	225
硫酸酸雾和 SO_3 含量（以 SO_3 测定）①，mg/m^3	200
总硫分降低，H_2S 含量①，mg/m^3	
回收锅炉（8% O_2）	5
石灰窑（10% O_2）	10
氯化氢①，mg/m^3	400
氯气和其他含氯化合物①，mg/m^3	200
TSS，kg/t 气干浆	8
BOD_5，kg/t 气干浆	7
AOX，kg/t 气干浆	
年均不同点试验平均值	1
任意点试验	2.5

① 均为标准状态。

表6 美国环保局规定各纸浆厂排放标准

纸厂类型	BOD_5 kg/t 气干浆	TSS kg/t 气干浆	pH 值
非漂白最实用技术碱法纸厂	2.8	6.0	6～9
新能源功能标准衬板厂	1.8	3.0	5～9
最实用技术半化学制浆厂	4.4	5.5	6～9
溶解（浆）碱法纸厂	12.3	20.0	5～9

注：以上数字为30天平均值。

3.4.2. 控制污染工艺

传统上控制污染工艺分为内部法与外部法两大类，各种精选控制污染工艺如表7所示[38]。

表 7　精选控制污染工艺

项目	内部工艺 (internal technologies)	外部工艺 (external technologies)
废气	提高黑液中固含量；使用低硫分燃料；回收恶臭气中的硫；最佳煅烧、产生能量	用静电沉降器除去粒子；烟气除尘
废水	强化脱木质素；关闭水循环系统；高效泄漏收集系统；漂白中取代二氧化氯；氧脱木质素；除去冷凝物	活化污泥；厌氧处理；膜技术；风化污泥池；三元处理
废渣	废物再回收	污泥脱水；废渣掩埋

现在总的趋势是，工业制备纤维素浆粕将朝基本无氯或完全无氯方向发展，以满足环境保护法规的要求。总体设想是，将木材制浆的废液浓缩至 50%固含量，其中的有机物质可作为燃料，转化为电能。而其无机物，如钠、镁、铵根和二氧化硫等，则可以回收利用。这样，便可以在很大程度上解决长期以来的环境污染的难题。

4.　纤维素衍生化

纤维素衍生化的历史，可以追溯到 Brocannot 首次成功合成的第一种纤维素衍生物——纤维素硝酸酯。自那之后，纤维素衍生物的研制与发展已取得巨大的进展。

纤维素的衍生化是指其脱水葡萄糖单元中 3 个羟基的部分或全部发生的酯化、醚化以及氧化等化学反应，从而产生一系列纤维素衍生物[39,40]（见纤维素衍生物）。

4.1.　纤维素羟基的选择及控制氧化作用

当纤维素被氧化时，大多数情况产生纤维素链的断裂，但也可能发生纤维素分子环的断裂。然而某些选择性氧化，如 C-6 位上伯羟基的氧化生成醛基、或羧基；C-2 位和 C-3 位上仲羟基的氧化生成酮基；以及氧化开环生成双醛或羧基等，则不影响纤维素链的长度（见图 6）。

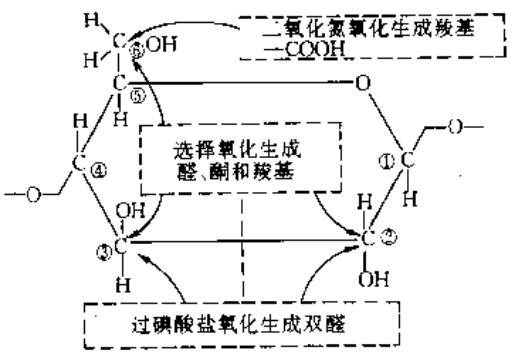


图 6　纤维素控制氧化示意图

由图可以看出，纤维素的选择或控制性氧化，可以产生各种纤维素的功能化产物[41]。

4.2.　纤维素的酯化与醚化作用

纤维素的酯化通常是将纤维素与有机酸（醋酸、酯酐或酰氯），或与无机酸（硝酸、硫酸、磷酸）的化学反应，生成相应的纤维素有机酸酯或无机酸酯，即：

$$\text{纤维素}+\text{酸}\xrightarrow{\text{催化剂}}\text{纤维素酯}+\text{水}$$

纤维素醚则是纤维素（通常为碱纤维素）与烷基化剂（alkylating reagents）于多相介质中反应而成。它可以通过有机卤化物和硫酸盐的加成反应，以及甲氧基化合物的脱氢等途径，制取纤维素醚，即：

$$\text{纤维素}+\text{氢氧化钠}\longrightarrow\text{碱纤维素}$$
$$\text{碱纤维素}+\text{烷基卤化物}\longrightarrow\text{纤维素醚}$$

在纤维素醚类中，水溶性醚，如甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等非离子醚[42]、羧甲基纤维素；混合醚（mixed ethers）；混合酯醚均是工业上极为重要的纤维素衍生物（见表 8）[43]。

表 8　纤维素主要酯、醚及其混合产品

A. 酯类	混合酯
纤维素硝酸酯(CN)	纤维素醋酸丁酸酯(CAB)
纤维素醋酸酯(CA)	纤维素醋酸丙酸酯(CAPr)
纤维素三醋酸酯(CTA)	纤维素醋酸邻苯二甲酸酯(CAP)
B. 醚类	混合醚
甲基纤维素(MC)	甲基乙基纤维素(MEC)
乙基纤维素(EC)	甲基羟乙基纤维素(MHEC)
羟乙基纤维素(HEC)	羟丙基甲基纤维素(HPMC)
羟丙基纤维素(HPC)	羟丁基甲基纤维素(HBMC)
羧甲基纤维素(CMC)	乙基羟乙基纤维素(EHEC)
羧甲基纤维素钙盐(CaCMC)	羟甲基乙基纤维素(CMEC)
	羧甲基羟乙基纤维素钠盐(NaCMHEC)
C. 混合醚酯类	
羟丙基纤维素醋酸酯(HPCA)	
羟丙基甲基纤维素邻苯二甲酸酯(HPMCP)	
羟丙基甲基纤维素醋酸琥珀酸酯(HPMCAS)	
羟乙基纤维素与氯化二丙烯二甲铵盐酯类(polyguaternium-4)	
羟乙基纤维素与氯化 2-羟丙基三甲铵盐酯类(polyguaternium-10)	
羟乙基纤维素与十二月桂烯(基)二甲铵过氧化物酯类(polyguaternium-24)	

尽管纤维素衍生化反应的发明至今已有 150 余年的历史，但其酯化、醚化工艺革新探索却从未间断。尤其近年来纤维素新溶剂的发现，进一步促进了纤维素均相衍

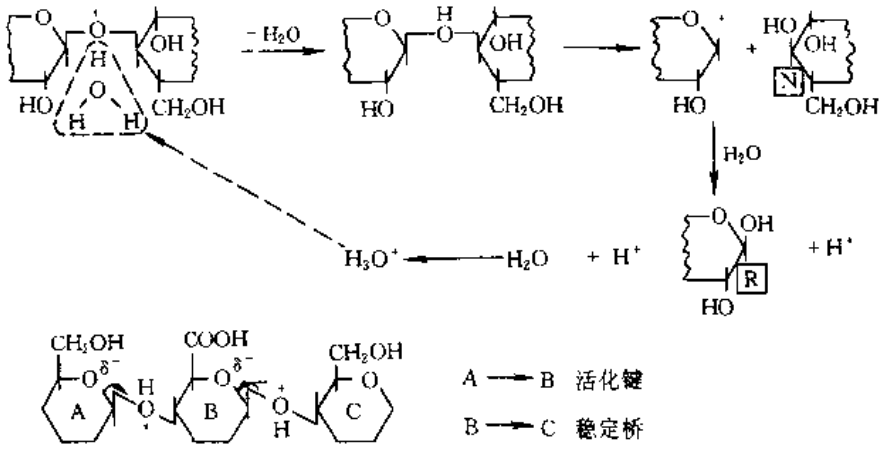


图 7 纤维素化学解构机理

生化的研究与开发[44~47]。纤维素某些独特的衍生物，如脱氧衍生物[48,49]，含氯化还原部分 (viologen moisty) 以及纤维素与有机金属的共价键合[50~55]，仍然是衍生化的热门课题，因为这些衍生物，在医药或其他工业应用方面，有其独特的功能而颇受人们的青睐。

5. 纤维素的化学改性

实践证明，化学改性是纤维素及其衍生物转化为功能材料，迎接合成高分子材料新挑战并占有市场的好方法[56]。从现有资料分析，除酯、醚化改性外，纤维素及其衍生物的化学改性较为突出的有：纤维素的微粉（晶）化、接枝共聚和交联等技术。

5.1. 纤维素的微粉化

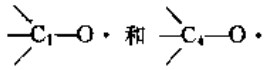
由于理论与实用上的重要意义，微粉化纤维素日益引起广泛地关注。所谓微粉化，是指微米级尺寸颗粒的纤维素粉末[57,58]。从直观说来，就是通过适当方法，将具有原纤结构 (fibrillar structure) 的纤维素转化为微米大小的细粉末，即降低纤维素的几何尺寸至微米级。其结果如下：a. 消除纤维素无定形区，将纤维状的物质分散而成为微粉。b. 大分子具有极限聚合度 (LODP) 和高序态结构。

实际上，微粉化包括纤维素的微粉 (microfine) 和微晶 (microcrystalline)，因此，文献上一般统称为微粉（晶）化纤维素 [micronized (and microcrystalline) celluloses]。

5.1.1. 微粉（晶）化纤维素的制备

(1) 机械化学解构法 该法主要是采用机械应力（如振动磨、球磨等），使纤维素主链发生化学键均裂，从而降低聚合度。干磨破坏其原纤结构，成为高分散度、微米级的颗粒[59]。

机械化学解构 (mechanochemical destruction) 的机理是，首先在 C-2 位和 C-3 位上产生碳自由基 (carbon radicals)，并发生 C-1 位和 C-4 位键的均裂，生成相应的机械（力学）自由基 (mechanoradicals)[60]：



降低聚合度，产生高分散、平均粒度小于100μm 的颗粒，通称为微粉纤维素 (micronized celluloses)。而且这种机械化学解构速率随材料分子量的增加而加速[61]。

(2) 化学解构法 该法实质上为酸水解法，它采用具有解构能力的化学试剂，如 HCl、H_2SO_4、HNO_3 等，扩散到纤维素无定形区，断裂其化学键，降低其聚合度，释放出降解产物，提高结晶指数。这些变化至某一程度而趋于极限，如极限聚合度。因此，化学解构 (chemical destruction) 不单是微粉化，更主要的是微晶化 (microcrystallization)，事实上化学解构也是一种水解解构 (hydrolytic destruction)，其中有化学、物理化学和物理的作用[62~65]。其解构机理包括酸对葡萄糖苷键的攻击，发生非均裂，当 H^+ 加入时，使纤维素发生反应（见图 7）。

纤维素微粉(晶)化生产流程如图 8 所示[66]。

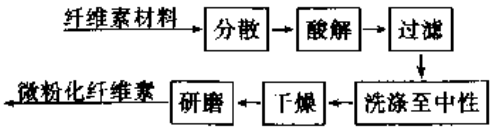


图 8 纤维素微粉(晶)化生产流程

当然，不同原料、不同水解试剂以及不同反应条件，将产生不同形态结构特征的微晶纤维素[67,68]。

(3) 复合解构法 为了扩大微粉化纤维素的用途，有时要采用复合解构法 (combined destruction)，即机械化学法和化学解构法相结合。该法先用酸将纤维素湿润，然后于 105℃迅速干燥，最后再以球磨或气(流)磨[69,70]，以制备不同几何尺寸的微晶和微粉纤维素。

5.1.2. 微粉(晶)化纤维素的应用

目前微粉(晶)化纤维素已在不同国家实现工业化生产，并广泛应用于各个领域（见表9）。

表9 微粉(晶)化纤维的应用

工业部门	应　　用
机械工业	电镀槽滤材；制造电焊电极辅助材料；非纤维素材料注膜辅助材料
电机与电化学工艺	冷凝物质滤材和电镀管成型辅助材料
冶金工业	贵重金属工业悬浮液滤材
提炼工业	钻井作业辅助材料
塑料工业	填料
食品工业	酒、啤酒、油、水果汁等的滤材；水果保鲜、营养品、饼干、调料的低热量填料；固酶载体
摄影	摄影乳液吸附材料
医药工业	药片赋形剂；阻药载体抗菌材料；放射技术中不透明材料

5.2. 纤维素的接枝共聚

接枝共聚是改善纤维素及其衍生物的性质，开拓其新用途的有效途径。它可赋予纤维素某些独特的性能，但又不改变纤维素的原有特征。

接枝共聚改性是以纤维素为主链，合成高分子为侧链的梳型聚合物。第一种纤维素接枝共聚物于1943年由前苏联 Ushakov 制得[71]。20世纪50年代开始了乙烯类单体与纤维素的接枝共聚研究，60年代该领域的研究则更为广泛。时至今日，尽管其工业应用的实例尚为不多，但有关的研究仍然十分活跃，相继发表不少论著[72~77]。

纤维素的接枝共聚主要分为：缩合与开环聚合作用、自由基引发聚合和离子(型)聚合3种方法。在可聚合单体的存在下，于聚合物分子上创生活性中心（reactive center），进而生成接枝共聚物。

5.2.1. 缩合与开环聚合作用

缩合与开环聚合接枝方法目前研究较少。对于某些复杂共聚物，如 α,α-二氯全氟庚基丙烯酸酯-*N*-甲氧基-间丙烯酰胺共聚[78]、多肽类化合物[79]，则可以直接缩合共聚 (polycondensation)。纤维素与己内酰胺的接枝，便属此例[80]：

$$R_{cell}—OCH_2COCl + \overbrace{NaN(CH_2)_5CO} \longrightarrow$$

$$R_{cell}—OCH_2CO\overbrace{N(CH_2)_5CO} \xrightarrow{\varepsilon\text{-己内酰胺}}$$

$$R_{cell}—OCH_2CO[NH(CH_2)_5CO]_{n-1}\overbrace{N(CH_2)_5O}$$

$n=6\sim10$

此外，对于某些环状单体：如环氧乙烷、环乙亚胺和2-噁唑啉等的开环聚合 (Ring-opening polymerization)[81~83]，无疑是一种好方法。

5.2.2. 自由基聚合作用

自由基聚合 (free radical polymerization) 是纤维素接枝共聚普遍采用的方法。其主要原理是在纤维素大分子或引发剂上生成自由基，进而引发单体与纤维素的接枝共聚。产生自由基的方法有：化学法、物理法以及链转移反应法 (chain transfer reaction)。

化学法中氧化还原体系 (redox systems) 是最常用的方法。该体系中有氧化态的过渡金属离子，如 Ce^{4+}、Co^{3+}、Cr^{6+}、Fe^{3+}、Mn^{3+}等。其中两个引发体系较为重要。

HNO_3-$Ce(NO_3)_4$ 体系，+4价铈盐 (Ce^{4+}) 能够氧化纤维素 ($R_{cell}—OH$)，产生纤维素大分子自由基 ($R_{cell}—O\cdot$)，然后与单体 (M) 反应而成：

$$R_{cell}—OH + Ce^{4+} \longrightarrow [\text{纤维素与铈盐配合物}] \longrightarrow$$

$$R_{cell}—O\cdot + Ce^{3+} + H^+$$

$$R_{cell}—O\cdot + nM \longrightarrow \text{接枝共聚物}$$

H_2O_2-Fe^{2+}体系，则为过氧化氢和亚铁离子所组成的混合溶液。该溶液具有氧化与还原双重性，即过氧化氢分解产生OH自由基，此自由基与纤维素作用夺取质子，从而产生纤维素大分子自由基，

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO\cdot$$

$$R_{cell}—OH + \cdot OH \longrightarrow R_{cell}—O\cdot + H_2O$$

$$R_{cell}—O\cdot + nM \longrightarrow \text{接枝共聚物}$$

虽然早在50年代，便开始进行以上氧化还原体系的接枝共聚，但由于各具优点，新近仍被应用于不同目的的接枝共聚反应之中[84,85]。

链转移反应则是效率较高的方法，它借助于引发剂(I)，形成生长链自由基 ($P_n\cdot$)，并产生纤维素大分子自由基 ($R_{cell}—O\cdot$)：

$$I \longrightarrow 2I\cdot \quad I\cdot + M \longrightarrow IM\cdot \quad IM\cdot + nM \longrightarrow P_n\cdot$$

$$P_n\cdot + R_{cell}—OH \longrightarrow P_nH + R_{cell}—O\cdot$$

$$R_{cell}—O\cdot + M \xrightarrow{nM} \text{接枝物}$$

同理，反应也可能产生均聚物：

$$M\cdot + nM\cdot \longrightarrow M_n$$

除化学方法外，物理方法，如高能辐射 (γ射线，X射线，电子射线)、紫外光辐射 (UV)、低温等离子体以及机械方法，同样可以产生自由基[86~88]。

高能与紫外光辐射所产生的自由基的原理极为相似，即经由纤维素的均裂，产生自由基：

$$R_{cell}—OH \xrightarrow[\text{或 UV}]{\gamma\text{射线}} R_{cell}—O\cdot + H\cdot$$

$$R_{cell}—O\cdot + nM \longrightarrow \text{接枝共聚物}$$

低温等离子体(包括电晕与辉光放电)的纤维素接枝共聚,是80年代新兴的改性手段,它利用高能量的电子,使纤维素的部分化学键发生断裂,从而产生自由基,诱发单体与纤维素的接枝共聚[89,90]。等离子体与紫外光接枝属于纤维素表面接枝改性,而高能辐射则为整体接枝共聚。

机械方法所创生的自由基是通过切变或应力,使纤维素产生机械自由基(mechanoradicals)。据说与光接枝比较,这种机械诱发自由基接枝,产生较少的均聚物[91]。

5.2.3. 离子型共聚合作用

研究表明,上述自由基接枝共聚反应,存在着均聚物多、反应难控制,以及重复性差等缺点。而离子型接枝共聚不仅可以克服上述缺点,而且可控制侧链分子量和分子量分布,以及侧链聚合物与纤维素的键合形式。因而近年来开展了不少阴离子型接枝共聚(ionic copolymerization)[92,93]。

理论上离子接枝可以用辐射或化学手段进行引发。当离子射线与纤维素作用时,便可以产生离子、自由基和电激发分子,这样所产生的正、负离子便可能引发接枝共聚。然而,目前离子型接枝共聚,多数仍采用化学方法,如部分水解甲基丙烯酸甲酯(HPMMA)在甲磺酰化纤维素醋酸酯(MCA)上的接枝共聚,便是很好的例子(见图9)[92]。

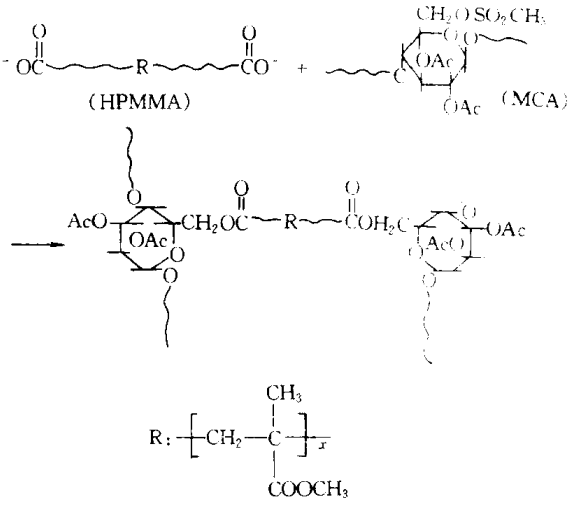


图9 部分水解聚甲基丙烯酸甲酯与甲磺酰化纤维素醋酸酯的接枝

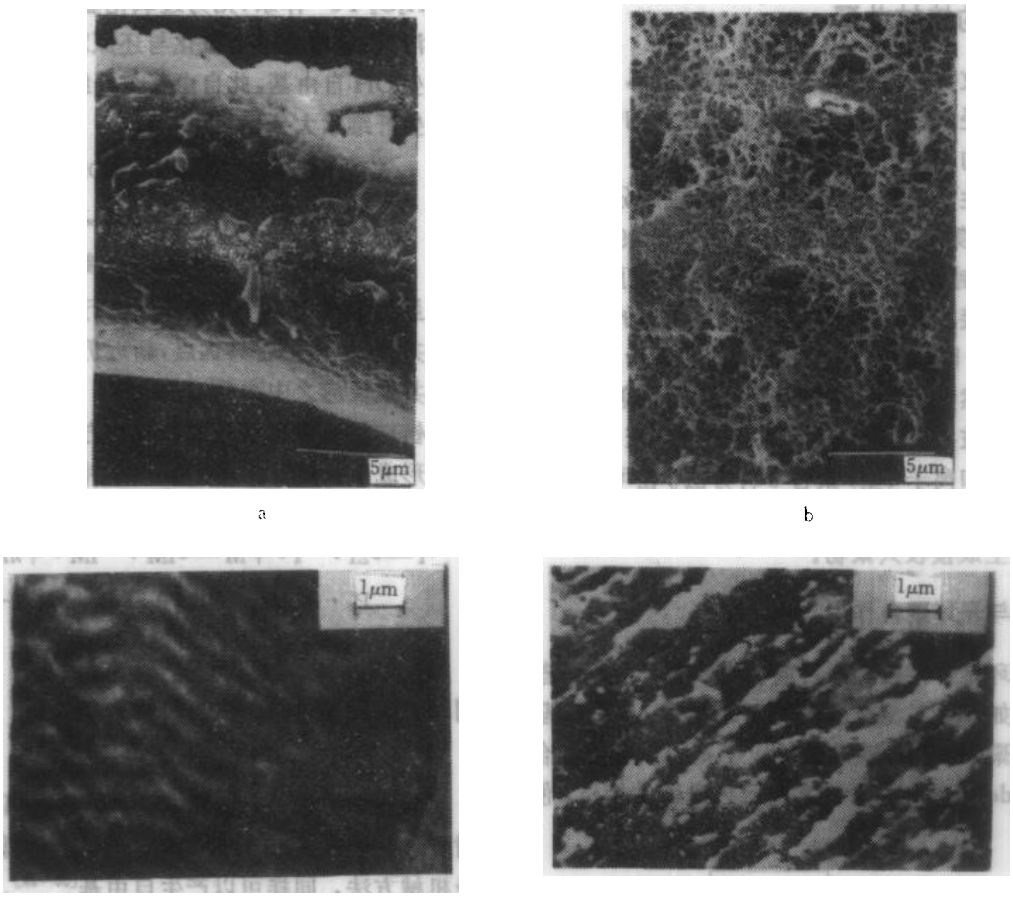


图10 纤维素硝酸与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物电子显微图
表面形态(SEM):a. 多相接枝率77%;b. 均相接枝率77%
内部形态(TEM):c. 多相接枝率77%;d. 均相接枝率77%

另一种离子型接枝则是纤维素的碱氧化物——纤维素钠盐，与乙烯基单体的反应[94]：

$$R_{cell}—ONa + CH_2═CH—CONH_2 \longrightarrow$$

$$R_{cell}—OCH_2CH_2CONH_2 \longrightarrow$$

$$R_{cell}—OCH_2CH_2CONH_2 \longrightarrow$$

$$R_{cell}—O(CH_2CH_2CONH)_nCH_2CH_2CONH_2$$

上述纤维素的接枝共聚反应，是在多相体系中（heterogeneous systems）进行，所得的接枝产物多数倾向于接枝链长而链数目少，并且侧链的分布也不甚均匀[95,96]。近年来进行的纤维素均相接枝共聚，可以克服这一缺陷，取得侧链短而数目多，且均匀分布的接枝共聚物[97~100]。高分辨的电子显微镜研究还进一步证实，均相、多相纤维素接枝物，其形态结构上有很大的区别（见图 10），而且，均相接枝反应可能发生于纤维素的无定形区及结晶区[101]。

5.3. 纤维素的交联反应

交联反应是纤维素化学改性的一种重要方法。原先，纤维素的交联改性只是为了改善纺织品的防缩（crease-resistance）和抗皱（wrinkle-recovery）能力。现在，纤维素及其衍生物的交联产物则已发展成为工业的功能化材料[102]，而广泛应用于不同领域。

5.3.1. 交联反应

凡含有氢氧基团的聚合物，如纤维素醚，甚至酯等，可以与许多具有单、多官能团的活性物质共价键合，而生成不溶性的稳定网络结构化合物[103]。

（1）纤维素（ $R_{cell}—OH$ ）缩醛与单（功能）醛类的反应：

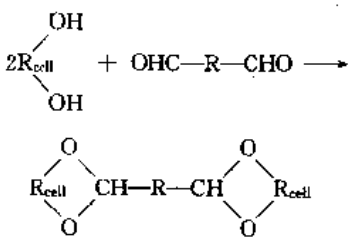
$$2\ R_{cell}—OH + RCHO \longrightarrow R_{cell}—O—CH(R)—O—R_{cell}$$

（2）纤维素半缩醛（hemiacetals）与二醛的反应：

$$2R_{cell}—OH + OHC—R—CHO \longrightarrow$$

$$R_{cell}—O—CH(OH)R—CH(OH)—O—R_{cell}$$

（3）纤维素缩醛与二醛的反应：

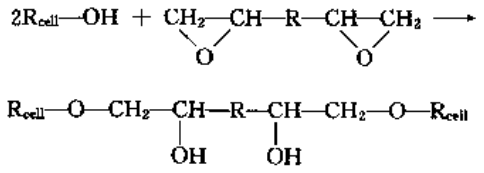


（4）纤维素醚或亚甲基与含甲氧基试剂的键合：

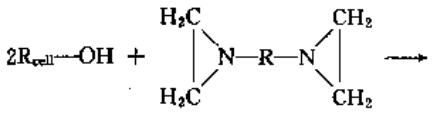
$$2R_{cell}—OH + 2HOH_2C—R—CH_2OH \longrightarrow$$

$$R_{cell}—O—CH_2—R—CH_2—O—CH_2—R—CH_2—O—R_{cell}$$

（5）纤维素醚与环氧化物的键合：



（6）纤维素醚与吡嗪衍生物的键合：



$$R_{cell}—O—CH_2—CH_2—NH—R—NH—CH_2—CH_2—O—R_{cell}$$

（7）纤维素与砜的键合：

$$2R_{cell}—OH + HOCH_2—CH_2—SO_2—CH_2CH_2OH \longrightarrow$$

$$R_{cell}—O—CH_2—CH_2—SO_2—CH_2—CH_2—O—R_{cell}$$

（8）纤维素与不稳定氯化物的键合：

$$2R_{cell}—OH + Cl—R—Cl \longrightarrow R_{cell}—O—R—O—R_{cell}$$

诚然，在某一特定条件下，如在较低 pH 值下，羧甲基纤维素的酯化交联也是可以实现的（见图 11）[102]。

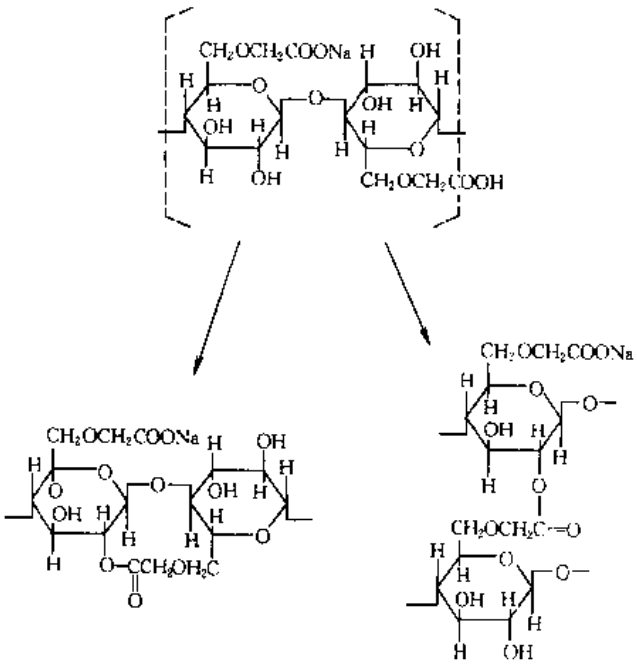


图 11　羧甲基纤维素的酯化交联

在交联反应中，交联剂的选择相当重要。鉴于环境保护和安全法规的要求，现在纤维素交联剂倾向于使用不含甲醛的交联剂和含特别官能团的交联剂。如新近报道的多羧酸[104~106]含金属离子的化合物[107,108]、*N*-甲氧基丙烯酰胺[109]、*N*,*N*-次甲基双丙烯酰胺[110]，以及双丙烯酰胺醋酸等交联剂[111]，它们在不同类型的交联反应中，

得到广泛地应用。

5.3.2. 交联纤维素的应用

交联纤维素主要是作为纺织品的尺寸稳定材料（dimensional stability）。80年代以来某些交联的纤维素衍生物，如交联CMC等衍生物，则可作为超吸水材料而应用于农业，作干旱地区的保水剂，一次性高级卫生材料，以及医药工业的药片崩解剂，与传统淀粉崩解剂比较，交联CMC降低崩解速率，却增加溶解速度[102]。

新近资料报道，交联的纤维素接枝物和多价金属的交联纤维素醚[77,108]，业已应用于塑料和石油工业，而且这种交联纤维素，具有可控制的确定结构，颇具学术研究的意义。

6. 纤维素功能材料

纤维素化学改性的结果，是一批以纤维素、纤维素衍生物和木质纤维素（lignocellulose）为基料的功能化材料，涌现于新材料市场之中。今天不同用途的纤维素功能材料，已在不少工业化国家研制成功或商业化[56]。这里仅对80年代以来的主要功能化材料，作一简介。

6.1. 超吸水材料

通常，材料的吸水能力是以水保留值（WRV）为标准。木浆与纸张的水保留值约为50%；再生纤维素为130%。而纤维素超吸水材料的WRV值范围则在200%～7000%[112]。

早在60年代，美国Hercules公司便创制了吸水量达1000%的羧甲基纤维素产品[113]，现在控制其交联度，这种产品的水保留值可高达8000%[114]。

超吸水材料中，较为突出的是纤维素接枝共聚物，如纤维素-聚丙烯腈，纤维素-聚丙烯酰胺等接枝物，经由部分水解，便制得高吸水的材料。然而，水解步聚则使部分纤维素发生降解而流失[76]，为此，后来的接枝共聚物吸水材料多以丙烯酸、多羧酸类的亲水性单体[86,115]，直接接枝于纤维素。显然这种吸水材料无需经由水解便能吸取大量水。而且接枝期间，侧链上羧基也可能彼此交联而形成网络结构，从而提高吸水量。当然也可以加入适当交联剂，促进网络的形成[116]。

由于这些功能材料可以吸收自身重量成百倍、甚至上千倍的液体（水、汗、血液、尿等），现已应用于医疗保健。可作为一次性高级卫生材料、药片崩解剂、干旱地区的保水剂、植物花卉的保鲜剂等。

6.2. 重金属离子螯合材料

重金属离子螯合材料的问世，与纤维素吸水材料几乎是同一时间，因为人们发现相似的改性材料，如共混、接枝和交联的纤维素材料[109,117～121]，均具有螯合Cu^{2+}、Ni^{2+}、Mn^{2+}、Zn^{2+}和Pb^{2+}等离子的能力。

近来研究表明，含有亚氨基乙酸酯[122]、二羧酸的纤维素[119]，同样也有吸附Ni^{2+}、Mn^{2+}、Zn^{2+}和Cu^{2+}等的能力。日本科学工作者发现，改性木屑、谷壳是理想的吸铀离子的材料[123]，这便为充分利用森林和农产品废料，制备功能化新材料提供了良机。这些重金属离子的螯合材料，将能较好地解决工业城市污水所造成的环境污染问题。

6.3. 吸油材料

工业的迅速发展，使江、湖、海水面上油污日益严重，为此70年代便开发了玉米芯粉、蔗渣纤维和谷壳之类的多孔物质吸油材料。而某些共混物，如活性炭、脱乙酰甲壳素与纤维素的共混产物，也被证实为乳化油的良好吸附剂[124]。

现在纤维素的吸油材料，还包括在纤维上喷涂或沉积某些高分子化合物，以提高纤维的亲油性，达到除净油污的目的。然而，实践表明，材料的亲油性不是唯一的决定因素，由于油和吸油剂均漂浮于水面上，因此平衡吸油材料的亲油性和亲水性极为重要。只有这样，才能将水中的各种纤维溶胀隔开，从而增加材料与油污的接触，提高吸油效果[125]。如含有正十六烷基三甲基铵的纤维素-丙烯酸（见图12a），以及纤维素-（2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸）（见图12b）的接枝物便是很好的例子。

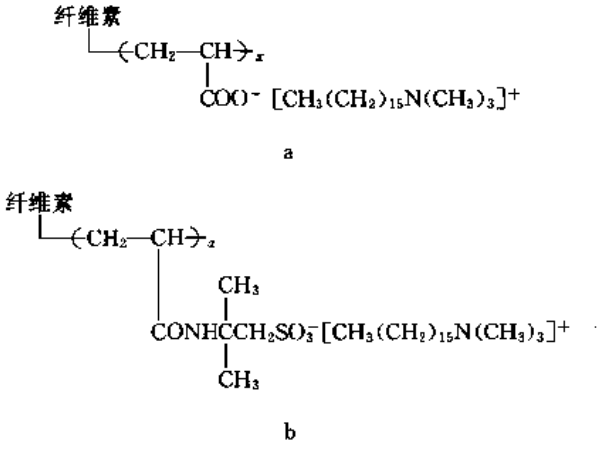


图12 纤维素吸油材料侧链结构

由于接枝物的侧链中，既含有亲水基团，又含有亲油基团，因而是理想的吸油材料。

6.4. 塑化和液化材料

早在60年代，人们便企图以再生资源材料代替合成高分子塑料、金属和玻璃。从早期加拿大Goring研究木质纤维素的软化温度[126]，到现在日本Shiraishi等人成功制备一系列塑化产品[127]，充分体现木质纤维素改性的巨大进步。值得一提的是木质纤维素的塑化既可选用木

片，也可以利用木屑、锯木粉等废料作原料，将其转化为新材料，其经济和社会意义非同小可。

初期的塑化研究是引入月桂酰基［lauroyl，CH_3—$(CH_2)_{10}CO$— ］和苄基（ C_6H_5—CH_2— ）之类的大体积取代基的衍生化作用，赋予木材塑性[128]，这便是所谓的内部塑化作用。由于大基团的引入颇为困难，因此某些小体积的取代基，如乙酰基、羟丙基、氰乙基等的化学改性也得到重视[129]。现在研究进一步证实，经由混合酯化、接枝与交联[130]，同样可将木质纤维素塑化，并达到应用的程度，如制成三维固化的似塑料木板和高延压性能的硬板；表面镀塑木材与密集拷花材料；以及建筑用改性木材[131]。

木质纤维素改性的另一重大成果，是化学改性木材在水、有机溶剂或溶液中的溶解或液化（liquefaction）。木质纤维素的液化基于较为严酷的溶解条件，如在二苄醚和氧化苯乙烯中 200～270℃下液化。

另一液化方法是加工过程中，溶剂分解（solvolysis）。在催化剂作用下，木质素发生部分酚解（phenolysis），然后在温和条件（约 80℃，30min）下处理，木质纤维素便液化为酚类。采用上述工艺，同样可将丙烯基、甲基、乙基、羟丙基、乙酰基和羧甲基化等的改性木材，成功地液化成为木溶质浓度高达 70%的糊状液[132]。而且淀粉的加入还可以进一步降低非液化残渣成分[133]。新近又有报道，不用催化剂，将木材直接与酚类加热，同样可以得到溶于二噁烷的液化纤维素材料[134]。

液化纤维材料可以制成不同类型的木基粘合剂、树脂化木材，木质纤维并进而转化为碳纤维。这便大大地提高了木质纤维素的利用灵活性和广泛性。促进产品高值化。

6.5. 生物活性材料

生物活性材料（bioactive materials）是目前世界性较为有趣的前沿课题。纤维素及其衍生物由于具有可降解生物相容性以及无毒等特点，可作为生物医药材料（biomedical celluloses）和生物相容材料（biocompatible celluloses）。

作为生物医药材料，纤维素衍生物可以提高药物治疗的专一性和持久性。例如多数抗癌药物为小分子化合物，既可以进入癌细胞，也可以进入健康细胞，故其药效专一性差。具有侧链的纤维素醋酸酯，则表现较为专一的抗癌能力[135]。另外纤维素可以与药物发生偶合反应（coupling reactions），以延长药物的药效时间。偶合反应是基于纤维素载体上的 —COOH 、 —COCl 、 —C_6H_4COOH 与药物的 —NH_2 基团的反应。其中较为常用的有氯代羧甲基纤维素、羧苯基氨基甲酰甲基纤维素[136]。根据此原理，某些抗菌药维他命等可以与纤维素膜、微晶纤维素等偶合。近来研究指出，交联、接枝物同样可以提高药物的专一性和延长药效[137]。

作为生物相容材料，主要是纤维素聚电解质的配合物——一种由正、负电荷的纤维素衍生物所组成的配合体（PECS）。由于它具有与血液的生物相容性以及抗血液凝结而防止血栓的生成等功能，经临床试验，是伤口缝线的好材料[138]。因为这种材料为生物可降解物质，当伤口愈合时，无需拆线便被身体组织所吸收。

纤维素与多肽类的接枝共聚，如聚（γ-苄苯-谷氨酶）和聚 N^5-2-羟乙基-L-谷氨酰胺的接枝共聚物，则是血液与人体组织的相容物，可以克服肠内和血-脑传递障碍。由于可降解性，故可通过排泄或新陈代谢作用而除去。显然这种材料比相应的合成高分子材料优越得多。

鉴于纤维素价廉、可降解、能再生、易于转化为不同用途的功能材料等特点，因此在现代科技中为学术界和工业界人士所关注。研究队伍日益扩大，科学论著不断增多。目前纤维素功能材料业已扩展到化工、农业、食品、生物、医药卫生以及科学研究的各个领域与部门。

总之，纤维素科学业已远远超出其原先的研究范畴。近年来纤维素新溶剂的发现，更进一步开拓其改性和应用的新途径。

参考文献

[1] Payen, A., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **7**, 1052(1838).

[2] Hon, David N. S., *Cellulose*, **1**(1), 1～26(1994).

[3] 高洁、汤烈贵主编，《高分子科学丛书·纤维素科学》，科学出版社，北京，1996 年。

[4] Suida, W., *Montash. Chem.*, **26**, 413(1905).

[5] 汤烈贵、朱玉琴，化工进展，**5**, 17(1994).

[6] Hon, David N. S., *Polymer News*, **13**, 134～140(1988).

[7] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 5, p. 73, 1979.

[8] "Ullmann", 5th ed., vol. 5, p. 380, 1985.

[9] Okamura, K., in Hon, David N. S., Shiraishi, N. (eds), "Wood and Cellulosic Chemistry", pp. 89～112, Marcel Dekker Inc., New York, 1991.

[10] Atalla, R. H., "The Structure of Cellulose", ACS Series 340, pp. 1～14, Washington D. C., 1987.

[11] Mikelsaar R. H, Aabloo, Alro, in Kennedy J. F. et al. (eds), "Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects", pp. 57～60, Ellis Horwood, London, 1993.

[12] Watonabe, S., Hayashi, J., Akahor, T., *J. Polym. Sci.*, **12**, 1065(1974).

[13] Wanley, R. S., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **9**, 1025 (1971).

[14] Philipp, B., in Kennedy, J. F. et al. (eds), "Lignocellulosics: Science, Technology, Development and Use", pp. 467～477, Ellis Horwood, London, 1992.

[15] 同[8], p. 390.

[16] Sjostrom, Eero, "Wood Chemistry, Fundamentals and Applications", p. 155, Academic Press, Inc., New York, 1993.
[17] 陈嘉翔编著,《制浆化学》,245页,轻工业出版社,北京,1990年。
[18] Hartler, N. et al., *Svensk Papperstid*, **75**, 673(1972).
[19] Casebier, R. L. et al., *Tappi*, **52**, 2369(1969).
[20] Godsay, M. P., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **75**, 71～80(1993).
[21] Abramovitch, R. A., Iyanar, K., *Holzforchung*, **48**, 349～354(1994).
[22] Fischer, K. et al., *Holzforschung*, **48**, 285～290(1994).
[23] US 1655618(1928); Mason, W. H., *Paper Trade J.*, **55**, 131(1927).
[24] Phillips, G. O. et al., in kennedy, J. F. et al. (eds), "Wood Processing and Utilization", pp. 3～28, Ellis Horwood, Chichester, UK, 1989.
[25] Overend, R. P., Chornet, E., 同[24], pp. 395～400.
[26] US 4947743(1990), Brown, D. B., Malps, H..
[27] Tanahashi, M., *Wood Res. Technol. Notes*, **18**, 34(1983).
[28] Marchessaut, R. H. et al., *Pulp Pap. Mag. Can. Trans.*, **6**, TR52～TR56(1980).
[29] Samaranayake, G. et al., *Holzforschung*, **48**, 67～71(1994).
[30] NLK Consultants, *Pulp & Paper International*, **34**(10), 46～48(1992).
[31] 同[17], 168页。
[32] Jim, B. et al., *Mokuzai Gakkaishi*, **34**(1), 923～928(1988).
[33] Odendahl, S., *Pulp & Paper Canada*, **95**(4), 30～34(1994).
[34] Chirat, C., Lachenal, D., *Holzforschung*, **48**, 133～139(1994).
[35] Koncel, J. A., *International Papermaker*, **55**, 34～35(1992).
[36] Suurnakki, A. et al., *Holzforschung*, **48**(4), 291～296(1994).
[37] PPI Official Report, *Pulp & Paper International*, **35**(7), 26(1993).
[38] Krogerus, M., *Pulp & Paper International*, **34**(5), 114～118(1992).
[39] PPI Report, *Pulp & Paper International*, **32**(3), 49(1990).
[40] Biermann, Christopher J., "Handbook of Pulping and Papermaking", 2nd ed, p. 294, Academic Press, San Diego, 1996.
[41] Hebeish, A., Cuthrie, J. T., "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", p. 8, Springer-Verlage, New York, 1981.
[42] Donges, R., *British Polymer J.*, **23**, 315～326(1990).
[43] Doelker, E., in Peppas, N. A., Langer, R. S. (eds), "Advances in polymer Science", vol. 107, pp. 200～265, Springer-Verlage, New York, 1993.
[44] McCormick, C. L., Callais, A., *Polymer*, **28**, 2317～2323(1987).
[45] Oilvrira, W. De., Glasser, W. G., *Cellulose*, **1**(1), 76～86(1994).
[46] Sato, T., Minoda, M., et al., in Kennedy, J. F. et al. (eds), "Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects", pp. 403～408, Eillis Horwood, London, 1993.
[47] Heinze, Th., et al., 同[46], pp. 349～354.
[48] Shizu, A., in Hon, David N. S., Shiraishi, N. (eds), "Wood and Cellulosic Chemistry", pp. 757～800, Marcel Dekker Inc., New York, 1991.
[49] Furuhata, K., Aoki, N. et al., *Sen'i Gakkaishi*, **49**, 563(1993).
[50] Sato, A. et al., in Schuerch, C. (ed.), "Cellulose and Wood: Chemistry and Technology", p. 1119, John Wiley & Sons, New York, 1988.
[51] Vigo, T. L., Danna, G. F. et al., *Carbohydr. Res.*, **44**, 45(1975).
[52] Klemm, D., Geschwend, G., Hartman, M., *Makromol. Chem.*, **126**, 59～65(1984).
[53] Lapicque, F., Dellacherie, E. J., *Contr. Release*, **4**, 39～45(1986).
[54] Carraher, C. E. Jr. et al., *Polymer Material Science and Engineering*, **66**, 352～353(1992).
[55] Khare, P. K., Chandok, R. S. et al., *Polymer International*, **35**(2), 153～159(1994).
[56] 汤烈贵、朱玉琴,功能材料,**2**,28(1995)。
[57] Battista, O. A., "Microcrystal Polymer Science", Mc Graw-Hill, New York, 1975.
[58] Rozmarin, Gh., "Fundamentari Macromolecular ale Chimiei Lemmului", Editura Technica, Bucuresti, 1984.
[59] Simionescu, Cr. I., Vasiliu-Oprea, CI., *Cellulose Chem. Technol.*, **2**, 155(1968); **4**, 361(1969).
[60] Hon, David N. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, *Appl. Polym. Symp.* **37**, 461(1983).
[61] Podczeck, F., Re' vesz, P., *Internal. J. Pharm.*, **91**, 183～193(1993).
[62] Scucher, H., Kunze, J., *Acta Polymerica*, **39**(1/2), 43(1988).
[63] 侯永发等,林产化学与工业,**10**,59～69(1990)。
[64] 朱玉琴、汤烈贵、潘松汉,广州化工,**3**,8～12(1993)。
[65] Zhorin, V. A., Beluza, Y. M., Ivanov, V. V., *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**(2), 677(1987).
[66] RO 93943(1987), Vasiliu-Oprea, CI., Popa, M. et al..
[67] Vasiliu-Oprea, CI., Badiu, St. et al., *Polymer-Plast. Technol. Eng.*, **33**(6), 755～767(1994).
[68] Tang, Lie-Gui, Hon, David N. S., Pan, Song-Han, Zhu, Yu-Qin, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 483～488(1996).

[69] Anasov, V. A., Popov, V. A., *Bum Prom' st*, **10**, 11 (1979).
[70] RO 88492(1986), Gogan, S., Marutoiu, C-tin, et al..
[71] Ushakov, S. N., *Fiz-Mat. Nauk(USSR)*, **1**, 35(1943).
[72] Hebeish, A., Cuthrie, J. T., "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Springer-Verlage, New York, 1981.
[73] Hon, David N. S., "Graft Copolymerization of Lignocellulosic Fibers", ACS Symp. Series 187, Washington D. C., 1982.
[74] Morin, B. P., Breusova, I. P., Rogovin, Z. A., *Adv. Polym. Sci.*, **42**, 139(1982).
[75] Authur, J. C. Jr., in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 3, A Wiley-Interscience, New York, 1985.
[76] Stannet, V. T., Doan, W. M., Fanta, G., in Chatterjee, P. K. (ed.), "Absorbency", pp. 257～279, Elservies Science Pub., New York, 1985.
[77] Narayan, R., in Schuerch, C. (ed.), "Cellulose and Wood: Chemistry and Technology", pp. 945～961, John Wiley & Sons, New York, 1988.
[78] Zhdanova, Y. P., Rogovin, Z. A. et al., *Cellulose Chem. Technol.*, **14**, 623(1980).
[79] Miyamoto, T. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2303 (1986)。
[80] Rogovin, Z. A., *J. Polym. Sci. Part C*, **37**, 221(1972).
[81] Cohen, S. G., Haas, H. C., *J. Amer. Chem. Sici.*, **72**, 3954(1950).
[82] Cooper, W., Smith, R. K., *Makromol. Chem.*, **40**, 148 (1960).
[83] Kobatashi, S., Kaku, M., Saegusa, T., *Macromolecules*, **21**, 1921(1988).
[84] Yoshinobu, M., Morita, M. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1203～1209(1994).
[85] Gupta, B. S., Mcdowall, D. J., Stannett, V. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1221～1236(1994).
[86] Dworjianyn, P. A., Fields, B. J., Garnett, J. L., "The Effect of Monomer Structures on Concurrent Grafting During Radiation Curing", in ACS Symp. Series 381, p. 112, 1989.
[87] Zhao, Q., Yao, Y. G. et al., *Cellulose Chem. Technol.*, **26** 191～198(1992).
[88] Tran, Q. K. et al., *Adv. Chem. Ser.*, **225**, 217(1988).
[89] Simionescu, Cr. et al., *Cellulose Chem. Technol.*, **14**, 869 (1980).
[90] Belgacem, M. N., Batailie, P., Sapieha, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 379～385(1994).
[91] Hon, David N. S., "Mechanochemically Initiated Copolymerization Reactions in Cotton Cellulose", in Bailey, F. E. Jr. (ed.), "Initiation of Polymerization", ACS Symp. Series 212, Washington D. C., 1983.
[92] Biermann, C. J., Narayan, R., *Polymer*, **28**, 2176 (1987).
[93] Biermann, C. J., Chung, J. B., Narayan, R., *Macromol.*, **28**, 240(1987).
[94] Suzuki, K., Ikeda, I., Takamoto, S., *Sen' i Gakkaishi*, **36**, *T*-343(1980).
[95] Taga, T., Ingaki, I., *Angew. Makromol. Chem.*, **23**, 129 (1973).
[96] Moze, A., Lapanje, S., *Makromol. Chem.*, **180**, 1599 (1979).
[97] Tsuzuki, M. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2721 (1980).
[98] Nishika, N., Kokai, K., *Polym. J.*, **13**, 1125(1981).
[99] Nishika, N., Minami, K. et al., *Polym. J.*, **15**, 591 (1983).
[100] Tang, Lie-Gui, Zhu, Yu-Qin, *J. Macromol. Sci. Pure and Applied Chemistry*, **9**, 1259～1269(1994).
[101] Tang, lie-Gui, Zhu, Yu-Qin, Kennedy, J. F., *Carbohydrate Polymers*, **19**(3), 191～197(1992).
[102] Young, R. A., *Textile Science and Technology*, **7**, 217～255(1985).
[103] Finch, C. A., "Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers", p. 93, Plenum, New York, 1983.
[104] Welch, C. M., *Text. Res. J.*, **58**(8), 480～486(1988).
[105] Choi, H., *Text. Res. J.*, **62**(10), 614～618(1992).
[106] Choi, H. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 375～381 (1995).
[107] Prasad, M. P., Kalganasunderam, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 2071～2079(1993).
[108] Wang, En-Pu, Xu, Kai, in Kennedy, J. F. et al. (eds), "Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects", pp. 343～348, Eillis Horwood, London, 1993.
[109] Lbrahin, N. A., Abo-Shosha, M. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 291～298(1993).
[110] Yoshinobu, M., Morita, M. et al., *Sen' i Gakkaishi*, **47**, 102(1991).
[111] Po'. R., *J. M. S. Rev Macromol. Chem. Phys.*, **C34**(4), 607～662(1994).
[112] Holst, Arno., *Angew. Makromol. Chem.*, **76/77**, 77～90 (1979).
[113] US 3379720(1968), Reid, A. R..
[114] Holst, A., *Das. Papier*, **V7**, 32(1978).
[115] EP 427316(1991), Herron, C. M., Cooper, D. J.; EP 429112(1991).
[116] Yoshinobu, M., Morita, M. et al., *Sen' i Gakkaishi*, **49** (5), 223～231(1993).
[117] Brandao, M. B., *Colloid Surface*, **48**(4), 351(1990).
[118] Okieimen, F. E. et al., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **32** (1), 23(1988).
[119] Maekawa, E., Kosh, I. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2289～2297(1984).

[120] Okieimen, F. E. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**(5) 497 (1986).

[121] Kahovec, J. et al., *Polym. Bull.*, **3**, 13(1980).

[122] Chan, W. H., Lam-Leung, S. Y. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 921～930(1992).

[123] Morta, M. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1013(1987).

[124] JP 80-51435(1980), Hirata, T. et al.,

[125] Fanta, G. F., Burr, R. C. et al., in Carraher, C. E. Jr., Sperling, L. H. (eds), "Renewable-Resources Materials: New Polymer Sources", p. 107, Plenum Press, New York, 1986.

[126] Goring, D. A. I., *Pulp and Paper Mag. Can.*, **64**, T-517 (1963).

[127] Shiraishi, N., in Hon, David N. S., Shiraishi, N. (eds), "Wood and Cellulosic Chemistry", pp. 861～906, Marcel Dekker, Inc., New York, 1991.

[128] Shiraishi, N., et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2361 (1979).

[129] Hon, David N. S., Ou, N. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27** (7), 2457(1989).

[130] Ohkoshi, M., *Mokuzai Gakkaishi*, **37** (10), 917～923 (1991).

[131] Shirashi, N., in Inagaki, H., Phillips, G. O. (eds), "Cellulosic Utilization. Research & Rewards in Cellulosics", p. 97, Elservier Applied Science, London, 1989.

[132] Yoshioka, M. et al., in Hon, David N. S. (ed.), "Chemical Modification of Lignocellulosic Materials", pp. 185～196, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.

[133] Yao, Yao-Guang et al., *Mokuzai Gakkaishi*, **39** (8), 930～938(1993).

[134] Pu, S., Shirashi, N., *Mokuzai Gakkaishi*, **39**(4), 453～459(1993).

[135] Matsuzaki, K., Yamamoto, I. et al., *Makromol. Chem.*, **1**, 86(1985).

[136] Dumitriu, S., Popa, M. I., *Cellulose Chem. Technol.*, **19**, 609～613(1985).

[137] Heinze, T., Klemm, D. et al., *Die Angeuandte Makromol. Chem.*, **169**, 69～82(1989).

[138] Ito, H., Miyamoto, T. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3143～3421(1986).

xianweisucusuanzhi

纤维素醋酸酯 Cellulose Acetates

许冬生 无锡化工研究设计院

1. **概述** …… 275
2. **性质** …… 277
2.1. 一般性质 …… 277
2.2. 溶解度 …… 278
2.3. 粘度 …… 278
3. **原料** …… 279
3.1. 纤维素 …… 279
3.2. 醋酸 …… 279
3.3. 醋酐 …… 279
3.4. 二氯甲烷 …… 280
3.5. 软水 …… 280
4. **制造方法** …… 280
4.1. 预处理 …… 280
4.1.1. 纤维素的梳松撕碎 …… 280
4.1.2. 纤维素的干燥 …… 280
4.1.3. 活化及处理 …… 280
4.2. 醋化（酯化） …… 281
4.2.1. 原理 …… 281
4.2.2. 催化剂 …… 281
4.2.3. 醋化温度及时间 …… 281
4.2.4. 酯化机 …… 281
4.2.5. 凝胶化 …… 282
4.3. 水解（成熟） …… 282
4.4. 沉淀和提纯 …… 282
4.5. 回收 …… 282
4.6. 制造方法 …… 283
4.6.1. 捏合式醋化机法 …… 283
4.6.2. 圆筒形醋化机法 …… 284
5. **分析和质量控制** …… 285
5.1. 醋酸值 …… 285
5.2. 粘度 …… 285
6. **用途** …… 286
基本参考文献 …… 286

1. 概 述

纤维素醋酸酯也称醋酸纤维素，它是属于有机纤维素酯类高分子聚合物。

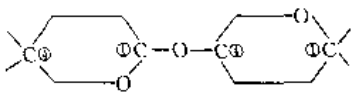
纤维素的基本化学分子式是 $C_6H_{10}O_5$，它的高聚体可用分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示。

纤维素能溶解于40%盐酸或72%硫酸中，经过放置、加水稀释及煮沸后，由于水解作用而得葡萄糖。反之，由两个葡萄糖分子，各以其C-1位及C-4位碳链互相结合，同时在C-1及C-4位上两个羟基（－OH）脱去一个水分子就生成—O—桥，以形成β-纤维二糖。

$$C_6H_{10}O_5+H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6$$

$$C_6H_{12}O_6-H_2O \longrightarrow C_6H_{10}O_5$$

或 $C_6H_7O(OH)_5-H_2O \longrightarrow C_6H_7O_2(OH)_3$



β-纤维二糖进一步以其C-1位及C-4位碳与另一纤维二糖结合，这样多数的葡萄糖分子或纤维二糖以C-1及C-4位碳原子相结合而成纤维素分子，故纤维素分子是由葡萄糖结合而成的线形高聚物（图1）。

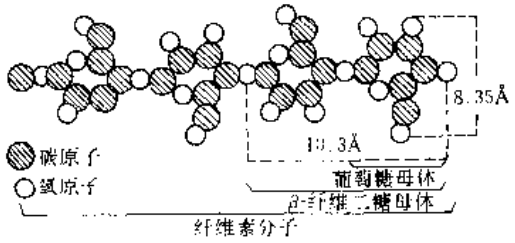


图1 纤维素结构

1Å＝0.1nm

纤维素最小的分子由300个葡萄糖残基组成，最大的由3000个以上组成，它是一种高聚合度聚多元醇类，

每一个葡萄糖残基中含有3个羟基，因此它具有醇类所特有的一系列反应，能生成醚类，如甲基纤维素、乙基纤维素、苄基纤维素等，也能生成酯类，如硝酸纤维素、醋酸纤维素等纤维素酯类或醚类衍生物。

当纤维素用醋酐处理时，能生成醋酸纤维素酯。它的组成可以用普通化学反应方程式表示：

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n+3n(CH_3CO)_2O\longrightarrow$$
$$[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n+3n\ CH_3COOH$$

这个反应过程在化学上称为乙酰化、酯化或醋化，生成的醋酸酯叫做三醋酸纤维素，就是一个葡萄糖核上有3个羟基被酯化，或称酯化度为3.0。由于三醋酸纤维素在许多溶剂内不溶解，又缺乏可塑性，所以在工业上用途不大，必须经过部分水解（又称成熟）的过程，使它成为酯化度2～3的醋酸纤维素，这样的组成，在丙酮内可以全部溶解。

水解的化学反应方程式表示如下：

$$[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n+n(3-x)H_2O\longrightarrow$$
$$[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_x(OH)_{3-x}]_n+n(3-x)CH_3COOH$$

式中 x 为酯化度。

在水解过程中，可以产生各种不同酯化度的醋酸纤维素。酯化度也用乙酰基（CH_3CO—）或醋酸（CH_3COOH）含量表示，表1为酯化度和醋酸含量的对照。

乙酰基的分子量是43，醋酸的分子量是60，所以乙酰基值＝43/60×醋酸值，或醋酸值＝60/43×乙酰基值。图2为乙酰基与醋酸含量的对比。图3是酯化度和醋酸含量的对照图，它的右上角放大如图4所示。

醋酸纤维素是一个总的名称，包括它的酯化度在1～3之间的一切品种。图4同时也表明了各种用途类型。

纤维素的长链结构经过酯化后，聚合度虽有所降低，

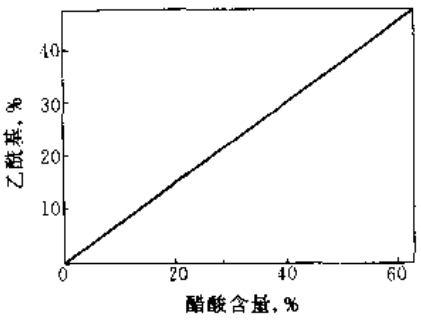


图2 乙酰基与醋酸含量的对比

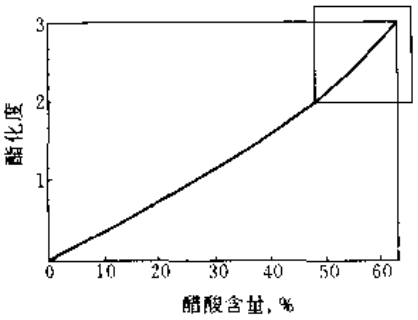


图3 酯化度与醋酸含量的对照

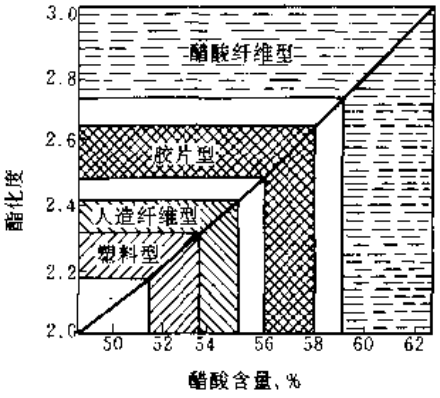


图4 酯化度与醋酸含量对照的放大图

表1 酯化度和醋酸含量的对照

名 称	化学分子式	分子量	酯化度	醋酸含量，%
纤维素	$C_6H_{10}O_5$	162.0	0	0
一醋酸纤维素	$C_6H_9O_4(OCOCH_3)$	204.0	1.0	29.4
二醋酸纤维素	$C_6H_8O_3(OCOCH_3)_2$	246.0	2.0	48.8
2.1醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(OCOCH_3)_{2.1}(OH)_{0.9}$	250.2	2.1	50.4
2.2醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(OCOCH_3)_{2.2}(OH)_{0.8}$	254.4	2.2	52.0
2.3醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(OCOCH_3)_{2.3}(OH)_{0.7}$	258.6	2.3	53.4
2.4醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(OCOCH_3)_{2.4}(OH)_{0.6}$	262.8	2.4	54.8
2.5醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(OCOCH_3)_{2.5}(OH)_{0.5}$	267.0	2.5	56.2
2.6醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(OCOCH_3)_{2.6}(OH)_{0.4}$	271.2	2.6	57.6
2.7醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(OCOCH_3)_{2.7}(OH)_{0.3}$	275.4	2.7	58.8
2.8醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(OCOCH_3)_{2.8}(OH)_{0.2}$	279.6	2.8	60.1
2.9醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(OCOCH_3)_{2.9}(OH)_{0.1}$	283.8	2.9	61.2
三醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3$	288.0	3.0	62.5

但仍能保持相当高的程度（200～350）。

纤维素大分子的葡环中含有 3 个游离的醇羟基，其中以在C-6 位上的羟基最活泼，在酯化时首先发生反应，其次为C-2 位，再次为C-3 位的羟基。C-6 位羟基也称作伯羟基，C-2 及C-3 位羟基称作仲羟基。伯羟基的酯化速度比仲羟基的酯化速度要快 4～5 倍，而 C-2 位仲羟基的酯化速度略快于 C-3 位的仲羟基酯化速度。

2. 性　质

2.1. 一般性质

醋酸纤维素是白色固体，由于制造及沉析的方法不同，外观形状也不同。市售商品是白色小片状，常夹有尘粉，档次较高的是白色细粒无尘粉。

表 2　醋酸纤维素的一般性质

项　目	醋酸纤维素的醋酸含量					
	51%	53%	55%	56%	59%	62%
物理性质						
密度(25℃) g/cm³	1.365	1.357	1.355	1.361	1.332	1.329
折射率	1.4700	1.4780	1.4780	1.4770	1.4785	1.4718
渗透熔融点，℃		194	188	200	202	226
热可塑性	好	极好	好	好	不好	无
透光性(0.002in 膜)	波长 290.0nm(2900Å)以上的太阳辐射可以透过					
电气性质						
导电强度(0.0009in 膜)，mV		1520		1203		982
综合动力系数(0.005in 膜)%						
干燥在 30℃						
60Hz		2.0		1.1		1.1
10^3Hz		1.4		1.3		1.3
10^4Hz		2.0		1.9		2.0
10^6Hz		2.8		2.9		2.1
在 100℃						
60Hz		3.5		4.6		5.0
10^3Hz		3.2		1.9		2.6
10^4Hz		1.1		1.2		1.5

项　目	醋酸纤维素的醋酸含量					
	51%	53%	55%	56%	59%	62%
湿度 75%，5 天后						
在 30℃						
60Hz				5.1		1.5
10^3Hz		5.6		2.1		1.5
10^4Hz		2.6		2.8		2.1
10^6Hz		3.7		3.4		2.4
导电常数(0.005in 膜)						
干燥在 30℃						
60Hz		3.9		3.8		3.6
10^3Hz		3.8		3.8		3.7
10^4Hz		3.6		3.6		3.6
10^6Hz		3.4		3.2		3.1
在 100℃						
60Hz		3.1		3.1		3.3
10^3Hz		3.0		2.9		3.0
10^4Hz		2.9		2.8		3.0
湿度 70%，5 天后						
在 30℃						
60Hz		7.0		5.0		3.7
10^3Hz		5.7		4.9		3.8
10^4Hz		5.4		4.5		3.7
10^6Hz		5.0		4.1		3.2
抗水性(在 25℃，湿度 97%～100% 吸收水分)，%	17.7	16.5		14.8		11
抗化学品性	能抗弱酸及油脂，不能抗碱(高酯化度物除外)，低酯化度物能抗氯代烃溶剂					

注：1in＝2.54cm。

表 3　醋酸纤维素的类型和规格

类型名称	类型标记	醋酸含量，%	粘度范围，s	类型名称	类型标记	醋酸含量，%	粘度范围，s
塑胶	PL-1	52.5～53.5	12～20	抗水	WH-1	56.5～57.5	150～250
	PM-2	52.5～53.5	20～30		WH-2	58.4～59.0	150～200
	PM-3	52.5～53.5	30～60	喷漆	LL-1	55.0～56	2～4
	PH-1	62.0～53.5	85～120		LM-1	54.0～55	26～50
	PV-1	52.0～54.0	500 以上		LH-1	54.0～55	60～80
人造纤维	R	53.5～55	50～100				
胶片	FM-3	56.1～56.6	20～25	三醋酸纤维	TL-1	60.6～62.1	3/4～2
	FM-6	55.5～56.2	35～55		TL-2	61.5～62.5	15～30

注：1. 检定粘度系参照落球式方法，钢球 5/16″在 25℃，20%溶液（丙酮：酒精＝90：10），沉落距离 10″。

2. 溶液（二氯甲烷：酒精＝90：10）。

醋酸纤维素无臭、无味、无毒，加热后软化，如果要简单地区别其品质，可将它溶解在丙酮内，观察其稳定度。耐热度可影响其塑料及人造纤维的颜色，若醋酸纤维素所含的结合硫酸或游离酸较多，耐热度就会降低。质量好的醋酸纤维素至少在180℃维持1h不变色。软化点因醋酸纤维素的醋酸含量及粘度的不同，也有所差异，普通约在180～240℃之间。如果将醋酸纤维素与酸或碱接触，很容易还原至纤维素。

各级酯化度的醋酸纤维素各有不同的性质，如表2所示。表3为醋酸纤维素的类型和规格。表4为醋酸纤维素胶片的性质。

表4 醋酸纤维素胶片（无增塑剂）的性质

类型	醋酸含量 %	粘度 s	拉伸强度 kgf/cm²	伸长率 %	可挠性	软化点 ℃
PM-2	53.2	24	935	12.7	10	224
PM-3	53.2	40	872	8.5	25	244
PH-1	52.6	112	992	8.6	19	250
LL-1	55.4	2.8	635	3.0	6.	226
LM-1	54.6	46	920	12.2	20	231
LH-1	54.3	91	945	8.2	22	247
FM-3	56.1	22	866	5.0	20	239
FM-6	55.9	41	880	6.4	25	234
TM	57.9	92	970	7.0	15	240

注：1. 试验用的胶片厚度0.076mm（0.003in）用丙酮：酒精＝90：10的溶剂溶解，浇在玻璃面上，在70℉及65%湿度下干燥3d。$x℉=\frac{5}{9}(x-32)℃$。

2. 可挠性是用Schopper Double Folds方法。

3. 粘度用落球法测定。

4. $1kgf/cm^2=98.0665kPa$。

2.2. 溶解度

醋酸纤维素的溶解度主要取决于它的聚合度、物理形状、酯化度和溶剂的性质。

三醋酸纤维素能溶解于氯仿、四氯乙烷、二氯甲烷、苯胺、苯酚、冰醋酸、液体二氧化硫等，但不溶解于丙酮。

各种溶剂对于各种酯化度的醋酸纤维素则有不同的溶解度，如图5所示。

制备醋酸纤维素液通常使用溶剂、助溶剂及稀释剂的混合物。助溶剂对醋酸纤维素有膨胀及分布而无溶解作用，当它和溶剂同时使用时，能使其溶解度增高。如三醋酸纤维素在丙酮中不溶解，但在丙酮和酒精的混合溶液内即可溶解。溶剂和助溶剂应有一定的比例才能达到最高溶解度。

水也是一种助溶剂，对醋酸纤维素有膨胀及分布作用。

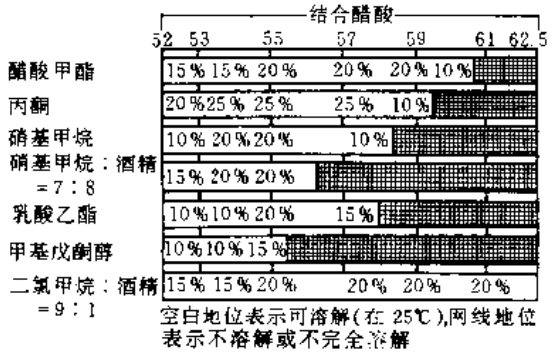


图5 醋酸纤维素（低粘度）的溶解度

2.3. 粘 度

醋酸纤维素的粘度决定于聚合度，而醋酸纤维素溶液的粘度决定于聚合度、溶剂及浓度。

粘度与溶剂的溶解度也有关系，溶剂的溶解度愈高，则所得溶液的粘度愈低。如表5中用若干种溶剂制备9%醋酸纤维素溶液，其中以丙酮：甲醇＝9：1的粘度为最低，同时也说明它的溶解度最高。

表5 各种溶剂对醋酸纤维素溶液粘度的比较

溶剂名称	9%溶液的粘度，mPa·s(cP)
丙酮：甲醇＝9：1	40
丙酮：酒精＝9：1	42
丙酮	46
醋酸甲酯	62
二氯甲烷：酒精＝9：1	84
二氯甲烷：酒精＝8：2	109
一氯甲烷：酒精＝9：1	120
一氯甲烷：酒精＝8：2	185
甲基戊酮醇	650
乳酸乙酯	720

醋酸纤维素的丙酮溶液内含有水分也可降低溶液的粘度，故在实际应用中通常制备溶液的水含量不超过5%。

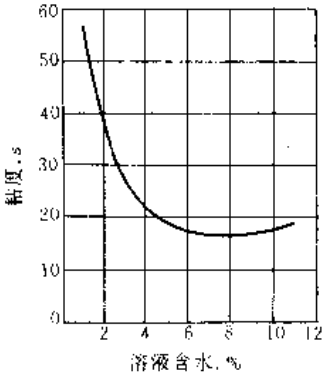


图6 含水量对醋酸纤维素丙酮溶液（20%）粘度的影响

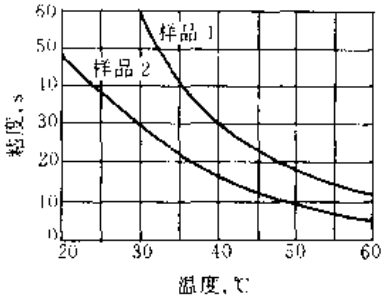


图 7　温度对醋酸纤维素溶液（30%）粘度的影响

图 6 为水对醋酸纤维素溶液粘度的影响。图 7 为温度对醋酸纤维素溶液粘度的影响。温度对醋酸纤维素溶液的粘度影响甚大，温度愈高，则粘度愈低。

醋酸纤维素的灰分对溶液性质有较大影响。钙盐的存在严重地提高了醋酸纤维素丙酮溶液的粘度。0.2%钙盐就可提高其粘度 5～10 倍。

3. 原　料

3.1. 纤维素

纤维素种类很多，有棉纤维素、木材纤维素，动物与细菌纤维素，草类纤维素（见纤维素）。

棉纤维的性质，依据棉花品种、土壤性质、气候、成熟度等而各不同，即使同一种子上的纤维，纤维愈短愈成熟。短棉绒比长纤维成熟，而次短绒又比短棉绒成熟。

短棉绒经机械加工，然后加以化学处理，其方法为：用棉花量 6.5 倍的 3%～5%烧碱溶液，在高压锅内于 135～170℃煮 2～6h，以除去棉纤维内的木质素、脂肪、果胶、蛋白质等进行脱脂。脱脂后的棉花用水洗净，然后用次氯酸钠或次氯酸钙溶液（含氯量约为棉纤维量的 1%）进行处理，漂去色泽，降低纤维素粘度，减少纤维素内含氮物的含量及增进毛细管性能（提高浸润性能），洗净后以稀硫酸或盐酸处理（用量为棉纤维量的 1.5%～5%）以除去灰分，用水洗净，脱水，在 60～80℃烘干。如此处理后的净棉纤维素称为化学棉或称为精制棉。表 6 和表 7 分别为化学棉 OCT 40106 的品号和技术规格。

表 6　化学棉 OCT 40106 的品号

品号	粘度比	粘度 mPa·s(cP)	品号	粘度比	粘度 mPa·s(cP)
8	6～9	10.3～15.5	50	41～65	75.5～111.8
12	10～15	17.2～25.8	80	66～100	113.5～172
20	16～25	27.5～43	100	101～250	173.7～430
30	26～40	44.7～68.8	400	251～500	431.7～860

表 7　化学棉 OCT 40106 的技术规格

项目名称	规格	
	甲种	乙种
外观	梳松棉完全没有硬或紧的块状	
纯洁度	没有肉眼能看得见的杂质	
颜色	纯白	
粘度	在标准品号规定的范围内	
平均湿度	不大于 10%	
个别包湿度	不大于 11%	
甲种纤维含量	不小于 98%	
吸湿度	不小于 135%	不小于 100%
硫酸不溶物	不大于 0.3%	不大于 0.5%
灰分	不大于 0.2%	不大于 0.4%
均一性	批内任何一包的均一性试验都应合格	
纤维含量	未确定规格，但必须测定	
在硫酸中的溶液透明度	未确定规格，但必须测定	

3.2. 醋　酸

醋酸是无色液体，有刺激性气味，可溶于水，沸点 118℃，凝固点 16.7℃，密度（20℃）1.0492g/cm³。97%～100%冰醋酸的凝固点见表 8。

表 8　冰醋酸的凝固点

醋酸纯度，%	凝固点，℃	醋酸纯度，%	凝固点，℃
100	16.7	98.5	14.0
99.5	15.7	98.0	13.3
99	14.8	97	12.0

制造醋酸的方法，主要有发酵法、木材干馏法和合成法。合成法生产醋酸方法主要是采用乙醛氧化法。乙醛是由电石或酒精制得的。

$$CaC_2+H_2O \longrightarrow CaO+HC{\equiv}CH$$

$$HC{\equiv}CH+H_2O \longrightarrow CH_3CHO$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow[450℃]{\text{加空气经银网}} CH_3CHO$$

$$CH_3CHO \xrightarrow[65℃]{\text{醋酸锰}} CH_3COOH$$

要求规格：纯度在 99%以上，不含氯离子、硫酸根离子和乙醛。

3.3. 醋　酐

醋酐是有强烈刺激性的无色液体。沸点 139.5℃，熔点 -73.1℃，密度（20℃）1.0838g/cm³。

制造醋酐的方法有氯化硫法、乙醛法、二醋酸亚乙酯法和裂化法等。

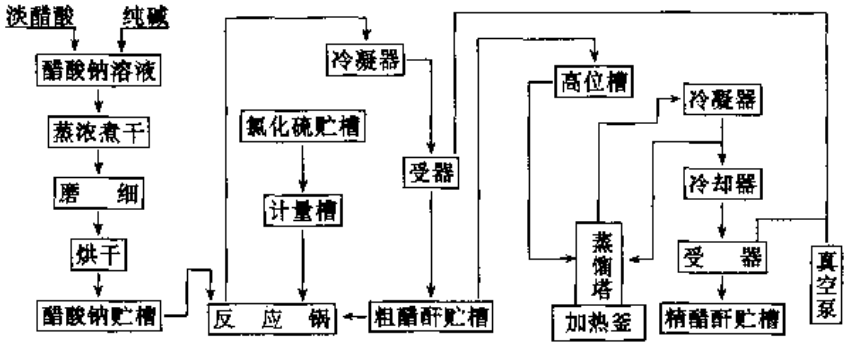


图8 氯化硫法制造醋酐生产流程

氯化硫法的化学反应如下：

$$4CH_3COONa+SO_2Cl_2 \longrightarrow 2(CH_3CO)_2O+2NaCl+Na_2SO_4$$

$$8CH_3COONa+3S_2Cl_2 \longrightarrow 4(CH_3CO)_2O+6NaCl+Na_2SO_4+5S$$

$$8CH_3COONa+SCl_2+2Cl_2 \longrightarrow 4(CH_3CO)_2O+6NaCl+Na_2SO_4$$

图8为氯化硫法制造醋酐生产流程。

3.4. 二氯甲烷

要求二氯甲烷的规格为无色液体，蒸发后无剩余物，加硫酸不变色。沸点范围39～41℃。密度（20℃）1.3361g/cm³。二氯甲烷无燃烧性，有毒，与水蒸气反应能生成盐酸、甲酸、一氯甲烷、甲醇、一氧化碳等。

制造二氯甲烷通常用甲醇或甲烷作原料和氯反应得到。

3.5. 软 水

用于洗涤醋酸纤维素的软水要求规格：无色、透明、无臭。硬度不大于0.1mmol/L，含氯化物不大于25mg/L。不含铁质，碱性不大于12.5mmol/L。

4. 制造方法

4.1. 预处理

4.1.1. 纤维素的梳松撕碎

市售精制棉先经拉碎机拉松，或切成屑，以利醋化液容易渗透至纤维素内部，否则会造成醋化不均匀，以致产品有较多剩余纤维。

4.1.2. 纤维素的干燥

精制棉通常含有7%～10%水分，应放于干燥器内60～80℃烘干，但必须注意避免高温及局部烘得过热。

纤维素烘至含水量2%～6%，含水量过高，增加反应热，导致降解，若部分发生过热而致部分过度醋化，与烘得过干的纤维素一样，则醋化不均匀。目前大都采用含水量较多的纤维素来醋化，冰醋酸法一般采用含3%～5%水分的纤维素，二氯甲烷法采用含水5%～6%的纤维素。纤维素含水较多，促使毛细管膨胀，带有活化作用，反应比较活泼，可以缩短醋化时间，所得产品的粘度亦较高。图9为棉纤维含水量与醋化速度的关系。

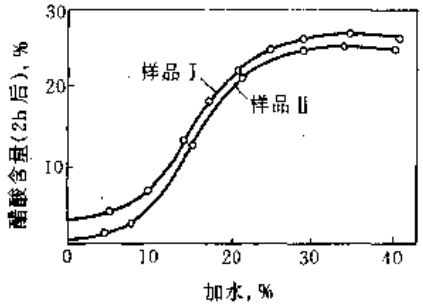


图9 棉纤维含水量与醋化速度的关系

4.1.3. 活化及处理

活化作用是使纤维素膨胀而反应活泼，缩短醋化时间，增加醋化的均匀度，另外经过活化处理的纤维素体积缩小，参加反应时所占设备容积较少。

活化剂的种类很多，有甲酸、盐酸、硝酸等，一般采用冰醋酸。冰醋酸的用量为纤维素量的25%～50%，依照各种制造方法而不同。

活化温度一般在50℃以下。活化时间20min至3h，主要取决于活化机的效能，棉纤维素的形状及活化温度等条件。醋酸的用量和活化的温度都不会影响纤维素的品质。

活化剂与纤维素混合均匀时，即为活化完毕。

活化和处理基本上没有什么大的区别，都是使纤维素反应活泼。所不同的是处理剂用量较大。如在处理工序中使用大量的醋酸或醋酐或醋酸与醋酐的混合液，其用量约为纤维素量的100%～400%。在二氯甲烷法中，棉纤维素先用醋酸活化，然后用醋酐处理。冰醋酸法通常采用醋酸处理。

活化后的纤维素较未活化的反应速度快，醋化均匀。处理后的纤维素较活化后的活泼性更强。活化后所得产

品的粘度较未活化的为高，处理后产品的粘度较活化后的更高。

4.2. 酯化（酯化）

4.2.1. 原　理

目前工业上生产醋酸纤维素主要采用以冰醋酸为溶剂及以二氯甲烷为溶剂的两种主要制造方法，由于纤维素与醋酸不会发生酯化反应或反应非常微弱，故反应过程中必须加入催化剂。

其化学反应方程式如下：

$$C_6H_7O_2(OH)_3+3(CH_3CO)_2O \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_7O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3+3CH_3COOH$$

$$C_6H_7O_2(OH)_3+3H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{硫酸纤维素}}{C_6H_7O_2(SO_4H)_3}+3H_2O$$

$$(CH_3CO)_2O+H_2SO_4 \rightleftharpoons \underset{\text{乙酰基硫酸}}{CH_3CO\cdot SO_4H}+CH_3COOH$$

$$C_6H_7O_2(OH)_3+3CH_3CO\cdot SO_4H \longrightarrow C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3+3H_2SO_4$$

$$C_6H_7O_2(OH)_3+3CH_3CO\cdot SO_4H \longrightarrow C_6H_7O_2(SO_4H)_3+3CH_3COOH$$

$$C_6H_7O_2(SO_4H)_3+3CH_3COOH \longrightarrow C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3+3H_2SO_4$$

$$CH_3CO\cdot SO_4H \xrightarrow{\text{高温度}} \underset{\text{磺化醋酸}}{HSO_3\cdot CH_2COOH}$$

由于纤维素与硫酸或乙酰基硫酸的作用而产生的硫酸纤维素并不稳定，它与醋酸反应而得醋酸纤维素及硫酸，如此循环反应完成酯化。

醋酐、醋酸（或二氯甲烷）、硫酸组成醋化液，而醋化液与纤维素的比称液固比。液固比愈大，醋化愈均匀，一般在 5.3～10.6。

4.2.2. 催 化 剂

醋化催化剂的种类很多，它们的催化强度依次为：高氯酸（$HClO_4$）＞硫酸＞盐酸＞硝酸＞磷酸。其中以硫酸为最重要的催化剂。

催化剂的用量决定于醋化温度、醋酸的用量及纤维素的粘度。如果醋酸用量较少，或纤维素的粘度较高，就要多用催化剂，并且还要提高醋化温度，使醋化浆液稀薄。

在冰醋酸法中，如催化剂为硫酸，则用量为 5%～15%。

溶剂的性质与硫酸用量也有很大的关系，如在二氯甲烷法中，硫酸用量仅为 1%，因为二氯甲烷的溶解性强，并且醋化温度高。

4.2.3. 醋化温度及时间

醋化温度决定于配方、工艺及产品要求规格，冰醋酸法一般为 30～37℃，二氯甲烷法为 45～55℃。温度愈低，所得产品的品质愈好，但需用较多溶剂及较长的醋化时间。

（1）醋化温度的控制　醋化时温度上升的原因为①纤维素和醋酐反应而放热；②在纤维素及醋酸内含有水分与醋酐反应而放热。因此各种制造方法都是分期加硫酸以控制醋化温度，即大部分醋酸及醋酐与纤维素在醋化机内先经处理过程，同时纤维素及醋酸内的水分先与醋酐取得反应，然后将硫酸及一部分醋酸与醋酐的混合液分期加入。

（2）醋化时间　自加棉开始醋化到没有纤维或仅有纤维痕量，并且醋化浆的粘度达到规定要求所耗费的时间，称为醋化时间。醋化时间的长短决定于配方及工艺。

4.2.4. 醋 化 机

醋化机有 WP-捏合式及横圆筒形式两种。捏合式醋化机主要用于冰醋酸法，机身用青铜（铜 96%，锡 4%）或不锈钢制成，外有夹套可通冷盐水或热水，机内有 S 或 Z 形搅拌叶两只，转速 15～20r/min，底部有阀可以出料，机身可转动，因而亦便于自上部出料，醋化机容积最大为 $25m^3$。横式圆筒形醋化机主要用在二氯甲烷法，机身用青铜或含钼不锈钢制，内有可变速的搅拌叶，外有夹套，底有阀，醋化机容积最大为 $60m^3$。图 10 为两种不同形式的醋化机。

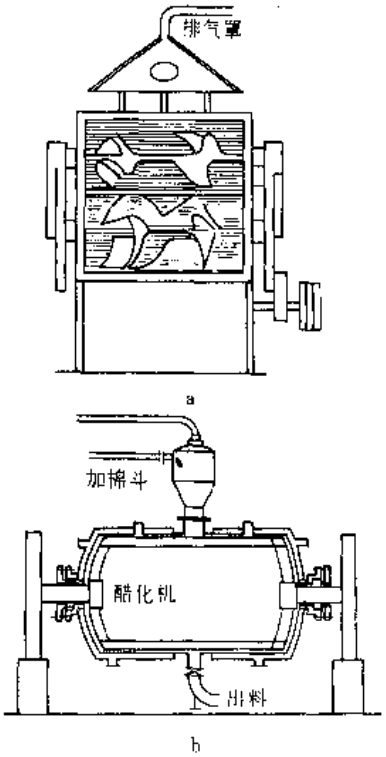


图 10　醋化机

a. WP-捏合式；b. 横圆筒形式

4.2.5. 凝胶化

醋化过程中有时醋化浆液略带不透明白色或浆液突然变粘稠，严重时成为硬块，此种情况叫做凝胶化。

凝胶化的原因：①硫酸用量太少；②溶剂用量不足；③醋化时间太长；④机内温度太低；⑤醋化不匀或不完全。凝胶化的醋化浆缺乏粘性，沉析后成较硬粉状，在产品内有一部分白色或透明质地的物体，在丙酮内不溶解或成胶冻状。

醋化初期是不会发生凝胶化的，主要发生在后期，因为在初期主要产生含硫酸根很高的醋酸纤维素，容易溶解在醋化液内，在后期则大部分硫酸根已被乙酰基代替，溶解度低，因而发生凝胶化现象。

如果醋化时已发现凝胶化现象，可加入少许强溶剂（如二乙酸亚乙酯）加以挽救。在开始发现凝胶化的时候，可从速加快搅拌速度，提高醋化温度或另加冰醋酸溶剂。

4.3. 水解（成熟）

当纤维素醋化时，完全处在无水状态，醋化过程不是可逆的化学反应，因此只能直接醋化到三醋酸纤维素。欲制酯化度较低的产品，需要使已成为的三醋酸纤维素进行局部水解。

通常水解在90%～95%醋酸浆液进行，加水数量的计算，根据配方中的液固比，液固比愈大用水量愈多。

（1）加水速度及温度　水解液应当慢慢地加入，约在1h内加完。水解液的温度在40℃左右。若加入速度太快或温度过低，在醋酸纤维素内的硫酸根含量不易降低。

（2）水解的温度和时间　水解的温度愈高，则水解的时间愈短，所得产品的粘度就愈低而透明度也愈差。

（3）水解方法　水解方法有均相水解法和非均相水解法两种。前者在醋化完毕后，用醋酸钠中和浆液内存在的硫酸，加水使浆液的醋酸浓度到94%～97%加热到100℃水解。后者为三醋酸纤维素从醋化浆内沉析出来，放在另外一种对醋酸纤维素不能溶解的溶液内进行水解，如：三醋酸纤维素在10%～40%硝酸中水解；三醋酸纤维素在10%柠檬酸、酒石酸或草酸溶液内水解等。

（4）水解终点的检验　检验方法较多，但各种方法的基本原理是根据各种不同酯化度的醋酸纤维素在各种溶剂中的不同溶解度。一般采用的方法有丙酮试验法、氯仿试验法、苯/酒精混合液试验法和水值试验法等。

4.4. 沉淀和提纯

水解完毕后，应即刻加入28%～32%醋酸钠溶液以中和在浆内的硫酸，并且中止水解作用。经中和处理后的浆液，即可用水或稀醋酸将醋酸纤维素自浆液内沉析出来。

沉淀用的水或稀醋酸温度约在15～25℃，温度过低则沉析物呈透明硬质状态。

沉析液稀醋酸的浓度一般采用4%～5%。沉析液的用量主要依据醋化配方及经加入稀醋酸沉淀后要得到多少成分的稀醋酸（普通标准在30%左右）。在配方中所用的醋酐及醋酸愈多，就需用较多数量的稀醋酸来沉淀。

沉析设备可采用立式的圆形桶。材质方面，冰醋酸法可用硬木，二氯甲烷法用不锈钢。

经分离及醋酸纤维素颗粒磨细后，应立即加以精制提纯，精制包括两个工序，即洗涤以除去游离醋酸；稳定处理或称精煮以除去结合硫酸。

4.5. 回收

在制造醋酸纤维素的配方中，所用大量的醋酐及冰醋酸，实际消耗仅10%～20%，其余的80%～90%都变成稀醋酸，必须浓缩成为99%以上的冰醋酸循环使用，稀醋酸浓缩是与醋酸纤维素生产不可分离的环节。浓缩方法的经济合理将直接影响到生产成本。目前一般采用

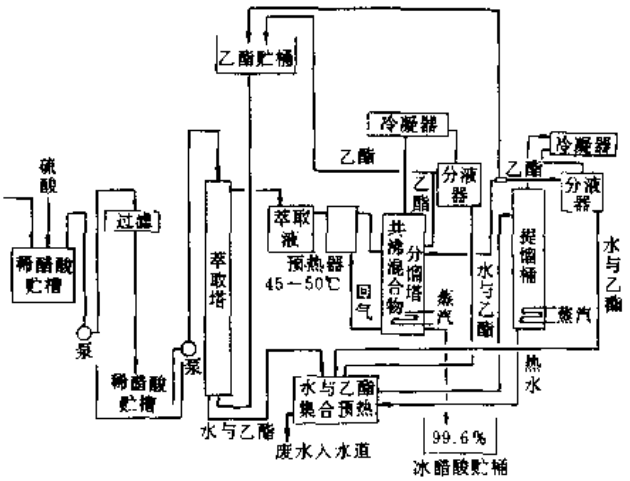


图11　醋酸乙酯法

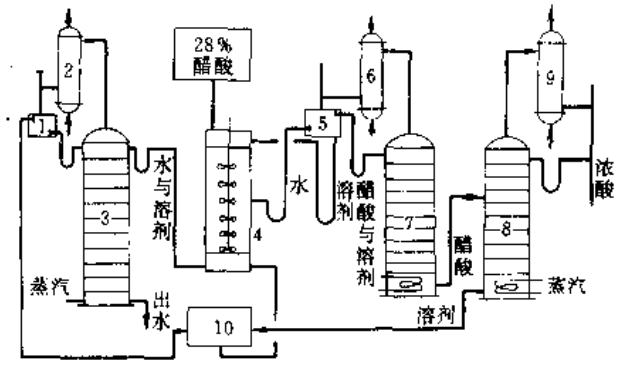


图12　醋酸丁酯法

1—分液器；2，6，9—冷凝器；3—提馏塔；4—萃取塔；5—分液器；7—共沸混合物分馏塔；8—精馏塔；10—溶剂贮槽

的是醋酸乙酯或醋酸丁酯脱水方法，其原理如下：①对醋酸有极好的溶解性，而对水仅有极微的溶解性，即与水不能混溶，可自动分离；②蒸发潜热及比热容的系数要小，即用很少的热量或蒸汽量可完成浓缩任务；③在蒸馏时溶剂与水成共沸物。

稀醋酸浓缩的两种方法的流程分别见图 11 和图 12。

4.6. 制造方法

制造方法主要有捏合式醋化机法和圆筒式醋化机法两种。前者以冰醋酸为溶剂；后者以二氯甲烷或较多数量的冰醋酸为溶剂。

4.6.1. 捏合式醋化机法

纤维素与醋化液的混合宜采用捏合式搅拌设备。自工业化生产以来，捏合式醋化机最为广泛使用。图 13 为捏合式醋化机法生产流程。图 14 为醋化反应温度的变化。

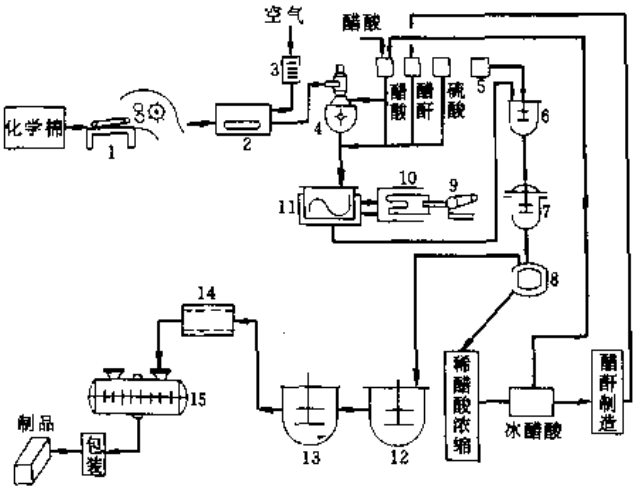


图 13　捏合式醋化机法生产流程

1—梳松机；2—干燥器；3—加热器；4—活化机；5—水槽；6—水解机；7—沉淀机；8—离心机；9—压缩机；10—冷却机；11—醋化机；12—洗涤机；13—稳定处理器；14—脱水机；15—真空干燥机

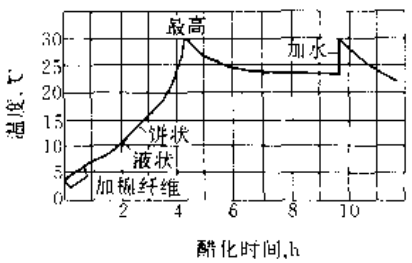


图 14　醋化反应温度的变化

由于配方及工艺操作的不同，而有各种方法，如德国 Lonza、美国 Celanese 和 Eastman 公司的龙泽法。图15为龙泽法生产流程。表9为龙泽法及罗纳法的工艺规程。表10为美国 Eastman 公司卖姆(Malm)法的工艺规程。表11为孟克利夫(Moncrief)法的工艺规程。表12为 Celanese 公司所采用的古典法工艺操作规程。

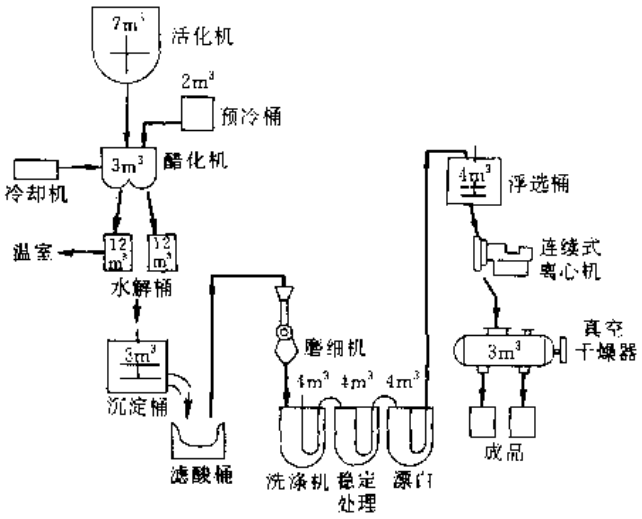


图 15　龙泽法生产流程

表 9　龙泽法及罗纳法的工艺规程

项　目	龙　泽　法	罗　纳　法
纤维素(含水 5%)，kg	200(100)	700(100)
醋化机容积，m^3	3	30
醋化机式样	WP-捏合式	横式圆筒形
活化		
90%以上醋酸，kg	50(25)	2100(300)
温度，℃	40	常温
时间，h	3	1～1.5
醋化		
95%醋酐，kg	560(280)	1890(270)
99%以上醋酸，kg	900(450)	3360(480)
98%硫酸，kg	26.6(13.3)	49(7)
最高温度，℃	35	30
时间，h	4	12
水解		
加水量，kg	60(30)	350(50)
加 98%硫酸量，kg	4.4(2.2)	42(6)
加水时间，h	1	
温度，℃	25	50
时间，h	60	10～14
操作规程	醋酸及醋酐的混合液在预冷桶内先冷至 8℃，然后加入硫酸，再冷却至 5～10℃。在活化机内活化后的棉纤维先加入醋化机中，然后将混合液渐渐加入	棉纤维700kg 先加入醋化机内，用醋酸 2100kg 喷入活化。醋酐1890kg，醋酸 3360kg，硫酸 49kg 的混合液在 8h 内分 4 批加入

注：括号内的数字是以纤维素 100 作为配方标准。

表 10 奎姆法的工艺规程

工序	材料名称	配方比率	操作规程
活化	95%纤维素	100	在醋化机内，37.8℃(100℉)，搅拌1h
	醋酸	240	
处理	混液(1)		在37.8℃搅拌45 min，然后降低温度到18.3℃，加入醋酐
	醋酸	400	
	硫酸	0.88	
	醋酐	270	醋酐加完后，机内温度降到15.6℃，开始加混液(2)
醋化	混液(2)		在1.5～2h内分期加入机内，温度渐渐升到32～35℃，此时浆呈粘胶状态，纤维消失
	硫酸	6.12	
	醋酸	6.12	
水解	水	100	水解液在1h内加完，机内温度调整到37.8℃
	醋酸	200	

表 11 孟克利夫法的工艺规程

工序	材料名称	配方比率	操作规程
活化	棉纤维	100	
	醋酸	50	
处理	混液(1)		混液(1)先加入机内，然后将活化棉加入，搅拌均匀，机内温度保持在20℃左右
	醋酸	500	
	醋酐	300	
醋化	混液(2)		混液(2)慢慢地加入，在开始1～2h内温度保持在20℃以下，此后渐渐上升到25～30℃，酯化总时间约3h
	硫酸	8～10	
	醋酸	60～80	

表 12 古典法工艺操作规程

工序	材料名称	用量比率	操作规程
活化	纤维素	200	在23～25℃处理90min
	醋酸	50	
醋化	醋酐	240	加纤维素时间7min，酯化开始温度0℃，酯化最高温度36～37℃，最高温度到达时间46～60min，酯化时间110min
	醋酸	280	
	硫酸	13.5	
水解	水	35	水的温度28～30℃，加水时间40min，水解温度85℃，水解时间15h

4.6.2. 圆筒形醋化机法

目前圆筒形醋化机法有3种方式：

(1) 以冰醋酸为溶剂的罗纳法 图16为罗纳法生产流程。

(2) 二氯甲烷法 以二氯甲烷为溶剂的方法其基本原理和以冰醋酸为溶剂方法没有什么区别，不过在制造设备及工艺操作方面，有所不同。

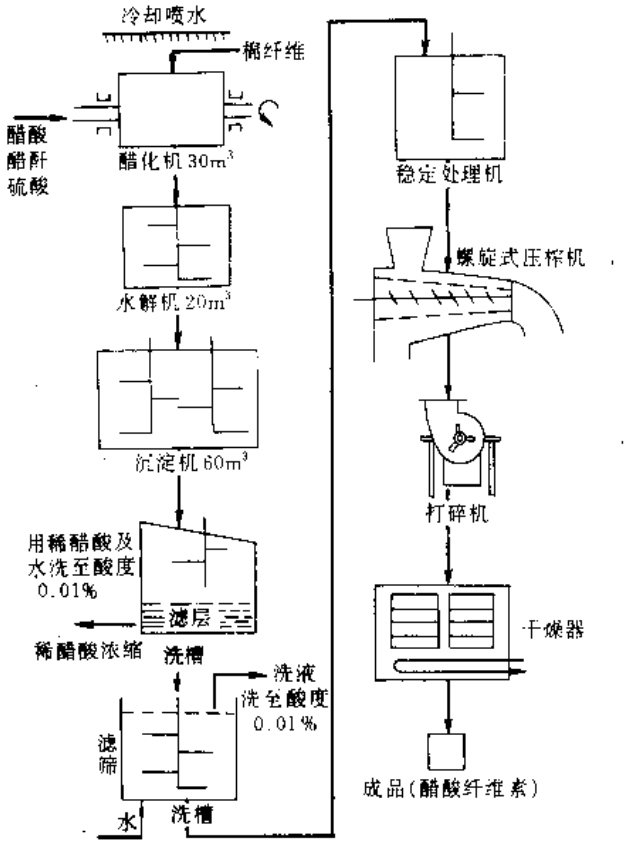


图 16 罗纳法生产流程

此法对设备材料的要求较高，因为二氯甲烷的腐蚀性较冰醋酸强，一般使用青铜或含钼不锈钢，最好采用含钼钛金属的不锈钢，因为二氯甲烷在反应过程中可以产生微量的盐酸。

二氯甲烷对于纤维素的膨胀作用及三醋酸纤维素的溶解性都较冰醋酸要强，所以仅用1%(按纤维素量)硫酸作为催化剂已能完成醋化作用。由于所用硫酸量极少，故醋化温度可以提高，并且产品不必经过稳定处理。

二氯甲烷的沸点较低(38～41℃)，因此水解完毕

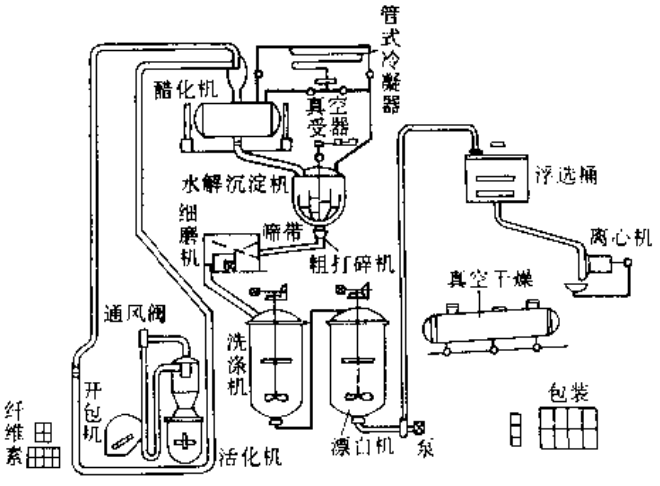


图 17 二氯甲烷法生产流程

表 13　二氯甲烷法的工艺操作规程

序号	工序	原料名称	配方重量比	时间 h	温度 ℃	压力	操作规程
1	活化	纤维素 醋酸	100 40	1/3	60	常压	醋酸在 110℃喷入活化机内搅拌
2	处理	醋酐	180	1/2	20～22	常压	活化棉输入醋化机后，就加醋酐处理
3	醋化	混液(1) 醋酐 二氯甲烷 硫酸	 40 180 0.2	2	36	常压	 搅拌 4r/min 在加入混液(2)之前，机内温度降低到 20℃
		混液(2) 醋酐 二氯甲烷 硫酸	 40 160 0.2	1	22	常压	 搅拌 5r/min 保持温度最高不超过 26℃
		混液(3) 醋酐 二氯甲烷 硫酸	 40 120 0.6	到醋化完毕为止	45～50	常压	 搅拌 7～9r/min 在醋化终期取样试验剩余纤维及醋化浆粘度
4	水解	第一批加水 硫酸 第二批加水	70 7.2 60	3 1/2 不规定	50～60 50～58	0.5～1 表压 常压	水的温度 70℃，加入时间 30min，经 3.5h 水解后，将水液输入水解沉淀机内，用二氯甲烷及醋酸混液(9∶1)洗醋化机，洗液打入水解机内。第二批加水的温度 20℃，水解 1h 后开始取样，搅拌 40r/min
5	中和	32%醋酸钠溶液	50	1/4	55	常压	醋酸钠加完后搅拌 15min，开始提高温度
6	蒸馏	二氯甲烷		3 1	75～80 75	常压 减压	 在 200～400mmHg
7	沉淀	8%～12%醋化液	1000	约 2/3	不规定	常压	开始沉淀时，搅拌较慢约 10r/min，渐次加快，最后 50r/min
8	粉碎						凭数量及粉碎机能力而定
9	洗涤			10～20	30 以下		
10	脱水			4～5	不规定		
11	干燥			10	40～45	30～15 mmHg	水分干到 5%以下

注：1mmHg＝133.322Pa。

后，可在机内进行回收，所以稀醋酸量仅为冰醋酸法的⅓～½。

醋化温度及粘度较冰醋酸法容易控制，因为冷凝回流的二氯甲烷有自动调节温度的作用。

二氯甲烷法的生产流程及工艺操作规程分别见图 17 和表 13。

5. 分析和质量控制

5.1. 醋酸值

醋化度是决定醋酸纤维素性质的一个重要因素，如前述，可由乙酰基含量以及结合醋酸含量来表示。其测定方法有碱凝胶化法、酸凝胶化法和其他改良方法。

以下推荐国际标准测定醋酸纤维素的醋酸值的方法，此方法适用于具有任何醋酸值的醋酸纤维素(不含增塑剂、添加剂、染料等)。

醋酸值表示醋酸含量，定义为 100g 干醋酸纤维素中所含的以克计的醋酸量，由醋酸纤维素完全水解所需的氢氧化钠量计算。

(1) A 法　使细粉状的醋酸纤维素与丙酮和氢氧化钠水溶液混合接触。用滴定方法测定水解醋酸纤维素所消耗的碱量。

(2) B 法　将醋酸纤维素溶解于二甲基亚砜中，再加入氢氧化钠水溶液。用滴定方法测定水解醋酸纤维素所消耗的碱量。

测试方法参照塑料工业国际标准 ISO 1597—1975 (E)。

5.2. 粘　度

测定粘度的方法有两种，即毛细管法和落球法，前者适宜于稀溶液粘度的测定，后者为测定浓溶液的粘度所用。

本文推荐国际标准，即醋酸纤维素在二氯甲烷和甲醇的混合液中的稀溶液粘数和粘度比的测定方法。测定原理为：在25℃下按常规方法测定溶剂和浓度为0.005g/mL的醋酸纤维素溶液的流出时间，由这些测量值和已知的溶液浓度计算粘数和粘度比。

测试方法参照塑料工业国际标准ISO 1157—1975(E)。

本试验中采用的乌氏粘度计如图18所示。

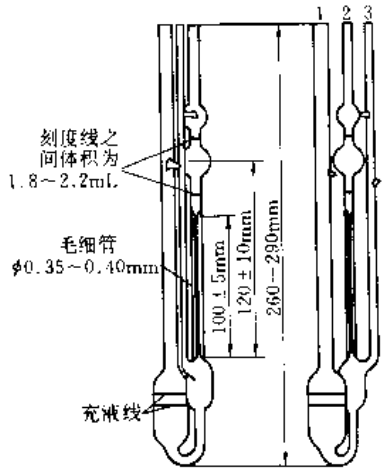


图18 乌氏粘度计

6. 用 途

醋酸纤维素是目前纤维素塑料中应用最广泛的一种。根据不同的使用要求，应选不同的醋酸纤维素和助剂配方。至今在汽车、飞机、建筑、机械、工具、办公和制图用品、电气部件、包装材料、家庭用品，化妆品器具、照相、印刷、电影胶卷等领域都有广泛的用途。

三醋酸纤维素广泛用作电影胶片片基、X射线片片基、绝缘薄膜隔膜、高压电机的扁电线绝缘等。二醋酸纤维素可作录音胶带、海水淡化膜、净水过滤膜；经抽丝，大量用作香烟过滤嘴，以及用作纺织材料。二醋酸纤维素塑料用作工具手柄、自行车把、笔杆、眼镜框架，以及油类、苯、汽油的容器，保温绝缘材料，板、管、棒等型材和包装薄膜等。

基本参考文献

1. 3.A. 罗果文等著，中国科学院应用化学所《纤维素及其衍生物化学》译校小组译，《纤维素及其衍生物化学》，科学出版社，北京，1958年。
2. 厚木勝基，“繊維素化学及工業”，丸善株式会社，東京，1956.
3. 毛毅著，《醋酸纤维》，上海科学技术出版社，上海，1959年。

xianweisu yanshengwu

纤维素衍生物 Cellulose Derivatives

严路彤　无锡化工研究设计院
许冬生　无锡化工研究设计院
王敏霞　无锡化工研究设计院

1. 概述 …… 288
2. 分类 …… 288
3. 无机纤维素酯类 …… 288
3.1. 硝酸纤维素 …… 289
3.1.1. 性质 …… 289
3.1.2. 原料 …… 290
3.1.3. 制造方法 …… 290
3.1.4. 商品类型和生产厂商 …… 292
3.1.5. 分析方法 …… 292
3.2. 其他无机纤维素酯类 …… 292
3.2.1. 硫酸纤维素 …… 292
3.2.2. 磷酸纤维素和亚磷酸纤维素 …… 292
3.2.3. 卤化纤维素 …… 292
3.2.4. 硼酸纤维素 …… 292
3.2.5. 钛酸纤维素 …… 292
3.2.6. 亚硝酸纤维素 …… 292
3.2.7. 黄原酸纤维素 …… 292
4. 有机纤维素酯类 …… 293
4.1. 醋酸纤维素 …… 293
4.2. 纤维素混合酯类 …… 293
4.2.1. 醋酸丙酸纤维素 …… 293
4.2.2. 醋酸丁酸纤维素 …… 293
4.2.3. 醋酸琥珀酸纤维素 …… 293
4.2.4. 醋酸邻苯二甲酸纤维素 …… 293
4.3. 纤维素塑料 …… 293
4.3.1. 性质 …… 293
4.3.2. 原料 …… 294
4.3.3. 制造方法 …… 297
4.3.4. 用途 …… 298
5. 离子型纤维素醚 …… 299
5.1. 羧甲基纤维素 …… 300
5.1.1. 性质 …… 300
5.1.2. 制造方法 …… 301
5.1.3. 用途 …… 303
5.2. 带羧甲基基团的混合醚类 …… 305
6. 非离子型纤维素醚类 …… 305
6.1. 甲基纤维素类 …… 305
6.1.1. 性质 …… 305
6.1.2. 制造方法 …… 306
6.1.3. 纯化 …… 306
6.1.4. 分析方法 …… 306
6.1.5. 羟丙基甲基纤维素 …… 306
6.1.6. 羟丁基甲基纤维素 …… 307
6.1.7. 羟乙基甲基纤维素 …… 307
6.2. 乙基纤维素类 …… 307
6.2.1. 性质 …… 307
6.2.2. 制造方法 …… 308
6.2.3. 用途 …… 308
6.2.4. 乙基纤维素混合醚 …… 308
6.3. 羟乙基纤维素 …… 309
6.3.1. 性质 …… 309
6.3.2. 制造方法 …… 309
6.3.3. 用途 …… 310
6.4. 羟丙基纤维素 …… 310
6.5. 混合醚类 …… 310
7. 其他纤维素醚类 …… 310
7.1. 酯醚类 …… 310
7.2. 2-(*N*,*N*-二乙基氨基)乙基纤维素 …… 310
7.3. 乙基 2-羟乙基纤维素 …… 310
7.4. 氰乙基纤维素 …… 311
8. 纤维素醚类的用途 …… 311
8.1. 涂料工业 …… 311
8.2. 塑料工业 …… 311
8.3. 石油开采 …… 311
8.4. 建筑材料 …… 311
8.5. 轻工业 …… 312

8.6. 合成树脂…… 312
8.7. 纺织工业…… 312
8.8. 医药工业…… 313
8.9. 其他方面…… 313
9. 纤维素酯、醚类产品的生产厂商和注册商标…… 313
参考文献…… 315

1. 概 述

纤维素衍生物是人类开发最早的天然高分子材料，在纤维素酯类中，硝酸纤维素和醋酸纤维素的问世可追溯到19世纪。硝酸纤维素的工业应用始于1846年，1869年制得赛璐珞塑料，1885年纺出硝纤人造丝，1886年制得无烟火药，1888年发明了硝纤胶片。随着醋酸纤维素的出现，醋酸纤维的发明取代了硝纤人造丝，而赛璐珞由于易燃，其相当部分已被难燃的醋纤塑料所代替，但硝酸纤维素作为无烟火药、硝基漆等使用，迄今仍在大规模工业化生产。醋酸纤维素是1869年发现的，但由于反应温度高，易使纤维素分解，因此直到1879年用硫酸，1894年用氯化锌、醋酸钠等作催化剂，在常温下醋化，才成功地制得了不发生纤维素分解的三醋酸纤维素。1905年经过三醋酸纤维素皂化，溶于丙酮中，成功地制得了二醋酸纤维素，并开始用它制成塑料、膜、涂料、纤维等等。随之而发展起来的纤维素混合酯类，较为典型的是醋酸丙酸纤维素和醋酸丁酸纤维素，由于它们有优良的树脂相容性、耐光性及耐寒性而广泛用于高档汽车涂料及印刷油墨。纤维素醚的应用研究始于1905年，1934年首先在德国、美国开始了乙基、甲基及苄基纤维素和羧甲基纤维素的工业生产。20世纪以来，国内外先后开发了许多诸如羟乙基、羟丙基甲基等纤维素衍生物的塑料和树脂品种，新的应用领域不断开拓，并涉及到各工业部门，逐渐形成了一个纤维素塑料和树脂的工业体系。

据统计，90年代初世界纤维素酯产量约在800kt以上。其中纺织用占40%、过滤器用占35%、热塑性塑料占15%、其他为10%。纤维素醚的生产能力为400kt，其中离子型纤维素醚270kt，非离子型纤维素醚为130kt。虽然50年代以来，随着石油化工的兴起，各种新的合成高分子材料的研制成功和大规模工业生产，使纤维素衍生物的塑料和树脂在高分子材料领域中所占的比例逐年减少，世界纤维素酯类产品的生产处于缓慢下降态势，纤维素醚类产品80年代后处于平衡且略有增长态势，然而纤维素塑料和树脂在一些方面仍处于不可取代或不能完全取代的地位，如硝酸纤维素作为无烟火药，二醋酸纤维素作香烟过滤嘴用，胶片用三醋酸纤维素。纤维素醚类自80年代起平均增长速度为2%，基于纤维素本身来源于自身不断得到补充的自然界，每年地球上植物构成的纤维素量为50Gt。纤维素塑料和树脂本身又具有一些优于石油类树脂的特点，如加工性好、耐油性优良、透明、色泽鲜艳、丰满等；纤维素醚被誉为"工业味精"，已广泛用于油田、建筑、表面涂料、聚合反应、食品、医药等方面。另外再从石油资源的有限性考虑，自70年代以来，国内外纷纷加强了对纤维素衍生物的开发和研究工作，例如，纤维素及其衍生物与有机单体的接枝改性研究；纤维素功能化研究等。目前已用醋酸纤维素的接枝共聚体制成了生物可降解性包装材料，尽管它达到大量商品化生产还有一个过程，然而它的制造成功对人类生态和环境保护有着重要意义。

2. 分 类[1~3]

纤维素衍生物是纤维素的羟基基团部分或全部酯化或醚化形成的一系列化合物。纤维素酯类根据与其反应的酸种类可分为无机酸酯和有机酸酯两大类，在纤维素无机酯类中，最重要和唯一工业化生产的是硝酸纤维素酯（cellulose nitrate），而纤维素有机酯中由于酯化剂（有机酸及其酸酐）来源的限制，有实用价值并已大规模工业化生产的是醋酸纤维素（cellulose acetate）、醋酸丙酸纤维素（cellulose acetate propionate）以及醋酸丁酸纤维素（cellulose acetate butyrate）。纤维素醚类是根据其醚取代基的化学结构来分类的，可分为阴离子、阳离子和非离子型醚类。非离子型醚类可进一步分成水溶性和有机可溶性产品，只有单一种类取代基的被称为单一取代醚类，而在聚合物链上有两个或两个以上取代基的被称为混合醚类。

3. 无机纤维素酯类

以无机酸，如硫酸、硝酸、二硫碳酸等与纤维素所含的3个羟基作用，即能得到相应的纤维素硫酸酯、纤维素硝酸酯及纤维素黄原酸酯等无机纤维素酯类。制备此类无机纤维素酯类一般采用下列方法[4]。①无机酸和纤维素直接作用，如制造硝化纤维素。②在催化剂存在下，酸酐和纤维素作用。③反应中产生的氯化氢相结合的叔碱（如吡啶类）存在时，酰氯和纤维素作用。

无机纤维素酯类与低级醇类和单糖类的酯类相似，对于酸和碱的作用，均不十分稳定，如纤维素黄原酸酯在水的作用下即可发生皂化。纤维素酯类的应用条件和范围，大部分由这种性质决定。

3.1. 硝酸纤维素

硝酸纤维素（cellulose nitrate，CN）是用途最广的纤维素酯类之一，硝酸纤维素的工业生产较纤维素的其他酯类为早，1832 年就利用浓硝酸处理棉花、木材、纸张等制得纤维素硝酸酯，在 1845 年就已采用含硝酸和硫酸的硝化混合物处理纤维素，从 1869 年起硝酸纤维素被应用在塑料（赛璐珞）生产中，从 1886 年开始就制造无烟火药，在 1884～1890 年间，最早的制造人造丝的方法创立了，而硝酸纤维素就被用作原料。

3.1.1. 性　质

硝酸纤维素是一种白色、无臭、无味的物质，其特性取决于取代度。

（1）密度　硝酸纤维素的密度取决于它的含氮量和取代度（表 1）。

表 1　硝酸纤维素的密度与其含氮量、取代度的关系

含氮量，%	取代度（DS）	密度（20℃） g/cm³
11.5	2.1	1.54
12.6	2.45	1.65
13.3	2.7	1.71

作为商品可用的硝酸纤维素类型的体积密度，如是湿润的硝化棉在 0.25～0.60kg/L 之间，而成为干的块状时为 0.15～0.40kg/L。

硝酸纤维素片在硝酸纤维素中至少添加了 18%的邻苯二甲酸二丁酯，它所具有的密度（20℃）为 1.45g/cm³，其体积密度（堆密度）为 0.3～0.65kg/L。

（2）比表面积　S. Rossin 用实验室装置描述了最适宜测定硝酸纤维素比表面积的方法[5]，其结果为 1850～4700cm²/g，取决于硝酸纤维素的细度。

用 BET 方法测定其内表面，其显示取决于分子的摩尔质量，即 1.44m²/g 的内表面积相当于摩尔质量为 180000g 的分子，241m²/g 的内表面积相当于摩尔质量为 400000g 的分子。

（3）热力学性质　硝酸纤维素最重要的热力学性质如表 2 所示[6]。

（4）电性能　表 3 为硝酸纤维素（赛璐珞）在含30%（重量）樟脑中测定的电性能[4]。

（5）力学性能[9]　硝酸纤维素膜的应力-应变曲线显示延伸率和拉伸强度取决于分子的大小。表 4 为硝酸纤维素蜡克膜的力学性能。

较高分子量的 CN 制成的膜有较大的弹性，降低分子量，膜会变脆，它们的拉伸强度会下降。

（6）光学性能　因为它们的微晶结构，硝酸纤维素膜是光学各向异性的。在偏振光中的颜色变化是与CN

表 2　硝酸纤维素的热力学性质

项　目	品　种	数　值
生成热，kJ/g	三硝酸酯	−2.19
	二硝酸酯	−2.99
	纤维素	−5.95
燃烧热，kJ/g	三硝酸酯	−9.13
	二硝酸酯	−10.91
	纤维素	−17.43
比热容，J/（g·K）	赛璐珞片（70% CN 和 30%樟脑）	1.26～1.76
热导率，kJ/（m·h·K）	赛璐珞片（70% CN 和 30%樟脑）	0.84
在丙酮中的溶解热，J/g	用 11.5% N 含量的 CN	−73.25
	用 14.0% N 含量的 CN	−81.64

表 3　硝酸纤维素（赛璐珞）的电性能

项　目	数　据
介电常数	
50～60Hz	7.0～7.5
10^6Hz	6.0～6.5
介质损耗角 tanδ	
50～60Hz	0.09～0.12
10^6Hz	0.06～0.09
电阻率，Ω·cm	10^{11}～10^{12}

表 4　硝酸纤维素蜡克膜的力学性能

类　型	延伸率，%	拉伸强度，MPa
E4	24～30	98～103
E6	23～28	98～103
E9	23～28	88～98
E13	20～25	88～98
E15	18～23	78～98
E21	12～18	78～88
E22	10～15	74～84
E24	8～12	69～78
E27	5～10	59～69
E32	<5	39～49
E34	<3	29～49

注：根据 DIN 53179，E 型命名规定是在丙酮中 CN 的浓度（在干燥情况下的%），它所给出的粘度是(400±25)mPa·s。

的氮含量有关：

含氮 11.4%	暗红色
含氮 11.5%～11.8%	黄色
含氮 12.0%～12.6%	蓝到绿色

折射率为 1.51，最大光透射达到 313nm。

(7) 光稳定性 暴露在太阳光，尤其是紫外光下，对硝纤膜有不利影响，会使它发黄、变脆。溶剂、软化剂和树脂可加速或阻止发黄。

(8) 取代度、含氮量和溶解性能 纤维素的 3 个羟基可全部或部分被硝酸酯化，不同的硝化度与下列理论含氮量有关：

一硝酸纤维素[$C_6H_7O_2(OH)_2(ONO_2)$]含氮量：6.75%

二硝酸纤维素[$C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2$]含氮量：11.11%

三硝酸纤维素[$C_6H_7O_2(ONO_2)_3$]含氮量：14.14%

含氮量为 10.8%～12.6%的硝酸纤维素适合作为蜡克的原料，含氮量大于 12.3%的，只适合作为炸药。

取代度可以由不同类型的 CN 含氮量来计算（见图 1），取代度确定了硝酸纤维素在有机溶剂中的溶解性质。根据其在有机溶剂中的溶解性能可将蜡克用 CN 分类如下：

a. 醇溶性 CN（A 型）

含氮量：约 10.9%～11.3%

在醇类、酯类和酮类中迅速溶解。

b. 中等溶度 CN（AM 型）

含氮量：约 11.4%～11.7%

在酯类、酮类中溶解，与醇有优异的掺合性或可混性。

c. 酯溶性 CN（E 型）

含氮量：11.8%～12.2%（作为蜡克棉用）

>13.7%（作为火棉用）

能迅速溶于酯类、酮类和乙二醇醚类中。

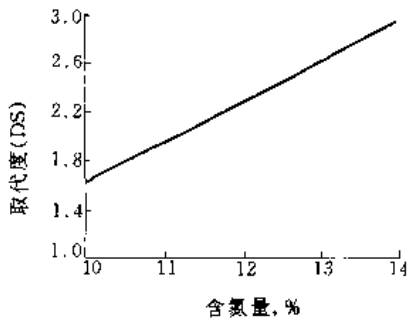


图 1 硝酸纤维素含氮量与取代度的关系

(9) 特性粘数、聚合度[7] 在硝酸纤维素分子中葡萄糖单元的平均数被定义为平均聚合度(DP)。溶液的粘度(在相同溶剂、相同浓度下)被认为是与分子量的测定相对应。分子量可用特性粘数函数表达式（Staudinger-Mark-Houwink 方程）计算。

(10) 化学相容性 硝酸纤维素常用作硝基蜡克，这时它不溶于有机溶剂。硝酸纤维素与蜡克配方中的基础物质如醇酸树脂、马来酸树脂、酮酸树脂、氨基树脂和聚丙烯酸酯有极好的相容性。许多软化剂(已二酸酯、邻苯二甲酸酯等）与硝酸纤维素是相容的。

3.1.2. 原 料

(1) 纤维素 硝酸纤维素的生产开始主要用棉短绒形式的棉花，以后发展到用木纤维素来生产火药，蜡克类型的也可以用木纤维素来制取，特别是用硬木，进而发展了用热和冷的碱精制的高纯化学级木浆作为原材料。目前国外仅在特殊的和高粘度 CN 类型的生产时才采用棉短绒。每年在世界范围内生产的 4.4Mt 化学级浆粕中有约 150kt（占 3.4%）是用于生产 CN 的。

(2) 工业硝化剂[8] 纤维素的硝化可用硝酸或硝酸酐（N_2O_5），它与纤维素用有机酸或其酸酐的酯化不同，即不需用任何催化剂。在硝化混合物中加进硝酸以外的其他种类的酸，只是为了技术上和经济上的需要(如提高溶胀度、降低硝化混合物的成本等)，从技术角度讲硝化剂的组成为：硝酸 15%～100%，硫酸 0～80%，水 0～20%。但工业上实际采用的范围为：硝酸 20%～30%，硫酸 55%～65%，水 8%～20%。生产各种类型 CN 所用硝化剂的组成如表 5 所示。

表 5 硝化剂组成

CN 类型	硝化剂			N 含量 %	DS
	HNO_3,%	H_2SO_4,%	H_2O,%		
蜡克棉 A	25	55.7	19.3	10.75	1.90
赛璐珞棉	25	55.8	19.2	10.90	1.95
蜡克棉 AM	25	56.6	18.4	11.30	2.05
硝化棉	25	59.0	16.0	12.10	2.30
蜡克棉 E	25	59.5	15.5	12.30	2.35
火药棉	25	59.8	15.2	12.60	2.45
硝棉	25	66.5	8.5	13.40	2.70

3.1.3. 制造方法

(1) 纤维素制备[9] 作为制造硝酸纤维素主原料的纤维素，是指纯纤维素，即高聚合度 α-纤维素，最早是使用纺织落棉、白织布碎片等，用 1%～3% NaOH 溶液在 120～130℃下蒸煮，然后漂白，即可得到 α-纤维素含量在 98%以上、聚合度为 1500 以上的优质原料。工业制造硝酸纤维素所用的纤维素一般采用精制棉和木浆粕。

精制棉是将粗棉绒用开松机开松，加入弱碱等进行水洗，以去除固体杂质，再放入蒸煮釜中，加入40%左右的苛性钠溶液，在回流状态下，在140～150℃密闭蒸煮4h，再用液氯漂白，Na_2CO_3中和，水洗后即可得到α-纤维素含量为99%～99.8%、灰分为0.05%～0.1%、半纤维素含量为0.2%～0.8%、聚合度为1000～2000的精制棉。木浆是通过加入氯、苛性钠等精制，可得到α-纤维素含量为95%以上、半纤维素（β-及γ-纤维素）含量为5%以下的精制木浆。

（2）硝化反应　硝酸纤维素是纤维素大分子上的羟基被 ONO_2 所取代的酯，其反应如下[10]：

一取代度 $C_6H_7O_2(OH)_3+HONO_2 \rightleftharpoons C_6H_7O_2(OH)_2(ONO_2)+H_2O$

二取代度 $C_6H_7O_2(OH)_3+2HONO_2 \rightleftharpoons C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2+2H_2O$

三取代度 $C_6H_7O_2(OH)_3+3HONO_2 \rightleftharpoons C_6H_7O_2(ONO_2)_3+3H_2O$

硝酸纤维素的酯化度可用取代度或含氮量（%），或NO体积（mL/g）表示。取代度x与含氮量%之间的关系可用下式表示：

$$N\%=\frac{1400x}{162+45x}\%$$

工业规模的硝化，一般采用Du Pont公司在1922年发表的工艺发展而来的一种间歇工艺。装置采用不锈钢构造，用HNO_3、H_2SO_4和H_2O配成的混酸作硝化剂。纤维素硝化过程的长短，决定于混酸向纤维内部扩散所需时间。混酸的硝酸含量愈高、温度愈高硝化就越快。一般制备品质均匀的产品，硝化时间约需30～90min。提高温度，会使硝化速度加快，但同时也使副反应（如氧化、水解反应）的速度加快，所以硝化温度一般控制在25～30℃，制造低氮产物可采用35～47℃。硝酸纤维素生产的工艺流程如图2所示[11]。

1960年以来发展了一种更经济的连续硝化工艺[12]，产品的质量更均匀，处理更安全。较典型的Hercules公司的连续工艺如图3所示。

（3）稳定性和粘度调节　由硝-硫混酸制得的硝酸纤维素产品有易燃的性质，且不稳定，易引起火灾。它不稳定的原因主要是有不纯物质的存在，如硫酸酯、吸附混酸、游离混酸、低级硝化纤维、氧化或水解纤维素、非纤维素物质等。生产稳定硝化纤维的方法，采用如下程序[13]：①冷水洗，以除去游离混酸；②水煮或磨碎与水煮，或用稀H_2SO_4煮，以除去硫酸及其他水解、氧化纤维素；③用浓度为0.01%～0.03%的苏打煮，使难除去的酸中和，并除去聚糖类硝化物；④最后用清水洗。

硝酸纤维素最终粘度是用下列工艺来调节，在130～150℃、6%～8%稠度中通过高压蒸煮，利用这种专门降低聚合度的方法来进行。例如用这种方法在132℃下3h

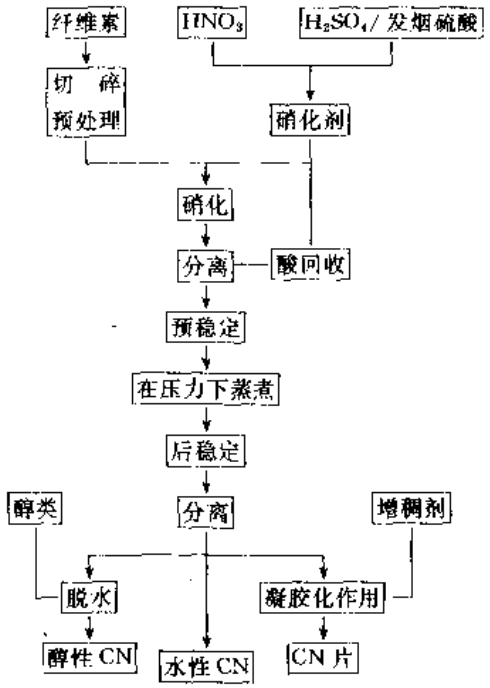


图2　硝酸纤维素生产工艺流程

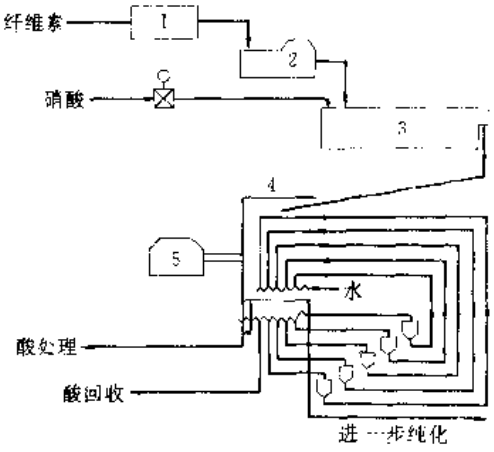


图3　Hercules连续生产硝酸纤维素工艺
1—预处理；2—自动称量；3—反应器；
4—洗涤区；5—离心机

可使特性粘数下降十分之一。这种工艺使高固含量涂料和安全硝基蜡克的发展成为可能。若加入少量的氢氧化钙或其他碱土金属的氢氧化物（为硝酸纤维素重量的0.2%～0.5%），则硝酸纤维素浓溶液的粘度可提高5～10倍。

（4）其他硝化体系[14]　在美国发展了一种用硝酸镁代替硫酸作为脱水剂的工艺，硝酸镁能结合水成为它的六水合物。硝化混合物的组成为：硝酸45%～94%、硝酸镁3.3%～34%、水2.7%～21%，其中硝酸镁与水的比例为（1.2～2.2）：1。如当制造含氮量为11.9%的CN时，其硝化剂的组成HNO_3为64.5%、$Mg(NO_3)_2$ 19.5%、H_2O 16%，这种硝化体系可用于连续化工艺，废

液和洗涤酸可在离子交换树脂中再生，硝酸镁可回用，因此没有酸和硫化物的污水处理问题。

3.1.4. 商品类型和生产厂商

硝酸纤维素因为其绒毛结构和像棉花一样的外形，所以又称“硝化棉”。硝酸纤维素的工业用途是根据含氮量和粘度这两个参数来划分的。表6为不同含氮量的硝酸纤维素类型[15]。

表6 硝酸纤维素的类型

类 型	含氮量，%	取代度（DS）
赛璐珞棉	10.5～11.0	1.82～1.97
醇溶性蜡克棉	10.9～11.3	1.94～2.06
中度溶于乙醇的蜡克棉	11.4～11.7	2.08～2.17
酯溶性蜡克棉	11.8～12.2	2.20～2.32
火药棉	12.3～12.9	2.55～2.57
硝化棉	13.0～13.6	2.58～2.76

出于安全原因，商品可用的硝化棉必须至少用25%（重量）的水或脂肪醇浸湿。世界较大的CN制造厂商有美国 Hercules Inc.；德国 Wolff Walsrode AG，Hagedorn，WNC，Nitrochemie GmbH；法国 Societé Nationale des Poudres et Explosifs（SNPE）；英国 ICI；意大利 S. I. P. E. Nobel S. p. A.；西班牙 Bofors 和日本 Aschi Daicel Chemical Industries，Ltd.。南美、亚洲和欧洲的许多国家保留着一些小的CN生产装置。据估计世界总的生产能力为150kt/a[16]。

3.1.5. 分析方法[17]

硝酸纤维素最重要的特性分析涉及到含氮量、平均取代度，以及溶液粘度的确定。含氮量的确定根据下列反应所得的NO收集在Du Pont测氮管中来测定：

$$NO_3^- + 3FeCl_2 + 4HCl \longrightarrow 3FeCl_3 + Cl^- + 2H_2O + NO$$

或 $$2NO_3^- + 4H_2SO_4 + 3Hg \longrightarrow 3HgSO_4 + SO_3^{2-} + 4H_2O + 2NO$$

粘度的测定可采用DIN 53179的方法或ASTM D1343—69的落球法进行。

3.2. 其他无机纤维素酯类[18]

3.2.1. 硫酸纤维素[19]

硫酸纤维素（cellulose sulfates）是纤维素无机酸酯类中的一种纤维素酯化衍生物。制备方法有多种，其中利用原料精制棉的制备方法如下：将精制棉浸渍于水中，30min后经压榨脱水，再经冰醋酸处理，然后在醋酐、醋酸、硫酸的混酸中进行酯化，得硫酸醋酸纤维素，再用50%酒精溶解，而硫酸纤维素则不溶于酒精，沉淀析出。

红藻类粘质物就是具有强酸根（硫酸根）和弱酸根（羧基）的高分子电解质。

3.2.2. 磷酸纤维素和亚磷酸纤维素

磷酸纤维素（cellulose phosphate）是纤维素无机酯中的一种纤维素酯化衍生物。在催化剂存在下用磷酸和亚磷酸处理纤维素即得磷酸纤维素和亚磷酸纤维素（cellulose phosphite），也可通过在吡啶存在下，在氯仿中用五氧化二磷来处理经酰化的纤维素而得到在水中不溶解的磷酸纤维素。其具有耐燃性质，广泛用于织物。

3.2.3. 卤化纤维素

卤化纤维素（halogenated cellulose）可通过纤维素酯（如甲苯磺酸酯、硝酸酯和硫酸酯）与氢卤酸的酯基转移作用来制备。其亲核取代的反应在均相体系中要比非均相体系中快。

纤维素的卤化可改善它的耐水性和耐燃性。轻度的氯化，可提高纤维素织物的耐油性和降低其玷污的可能性。

3.2.4. 硼酸纤维素

硼酸纤维素（cellulose borates）的制备是通过甲基和正丙基酯与纤维素的酯基转移作用获得的。产品具有DS=2.88的最大取代值，对水解和醇解非常敏感。

3.2.5. 钛酸纤维素

纤维素可以在均相反应体系中，如通过在DMF中与四氯化钛反应可得到钛酸纤维素（cellulose titanate）。

钛含量在3%～5%的钛酸纤维素具有不会被燃烧的特性。它们在中性和弱碱性的介质中具有相当好的水解稳定性，但在低pH值情况下容易水解。

3.2.6. 亚硝酸纤维素

纤维素可与亚硝酸作用生成亚硝酸纤维素（cellulose nitrite）。粉状亚硝酸酯在湿润状态下呈灰色凝胶状。含氮量在2.5%以下的亚硝酸纤维素，不溶于大多数溶剂中，是极不稳定的。

3.2.7. 黄原酸纤维素

纤维素与二硫化碳形成的酸性酯即黄原酸纤维素（cellulose xanthate）。高酯化度的黄原酸纤维素可以由下列方法制得：

① 用大量二硫化碳进行纤维素黄原酸化。

② 将纤维素先溶于碱或有机碱类中而后进行黄原酸化。

③ 将低酯化度的黄原酸酯溶于碱溶液，而后进行补充黄原酸化。

黄原酸纤维素在稀碱中的溶液即为粘胶溶液，用它可制成粘胶人造丝及粘胶膜片。

4. 有机纤维素酯类

4.1. 醋酸纤维素

见纤维素醋酸酯。

4.2. 纤维素混合酯类[20~22]

在纤维素大分子组成中，引入各种酸基后所制得的产品称为纤维素混合酯（cellulose mixed ester）。其制备方法是当两种或几种酯化剂同时作用于纤维素或以一种酯化剂接连作用于反应第一阶段所形成的纤维素酯时，均可制得纤维素混合酯。

纤维素混合酯的制得建立了进一步广泛地改变纤维素酯性质的可能性，如纤维素酯的溶解度、机械性质、可燃性等。

4.2.1. 醋酸丙酸纤维素

将纤维素用丙酸处理后，再用丙酸、丙酸酐和醋酸、醋酸酐混合液在硫酸存在下，进行酯化，然后再经水解、沉析、洗涤、干燥等工序，所得到某一取代度的醋酸丙酸纤维素。

醋酸丙酸纤维素（cellulose acetate propionate，CAP）具有较好的抗湿、耐寒、柔韧、透明、电绝缘等性能，并能与高沸点增塑剂有较好的混溶性。其混溶性优于醋酸纤维素而次于醋酸丁酸纤维素。不耐无机酸、碱、醇、酮、烃、氯代烃，而耐脂和油。

由于CAP制成塑料质坚韧，尺寸稳定性好，模塑性好，表面光泽好，非常适宜用于制做汽车零件、工具柄、收音机及电视机部件、方向盘、无线电晶体管、玩具等。

4.2.2. 醋酸丁酸纤维素

醋酸经高温裂解法制成醋酐，醋酐与丁酸以酸酐交换法制成丁酐，利用精制棉短绒以硫酸为催化剂，醋酸、丁酸为溶剂，与醋酐、丁酐进行均相酯化反应即得粗制品，再经水解、中和、沉析、水洗、蒸煮、干燥得不同丁烯基值、粘度的最终成品，即醋酸丁酸纤维素（cellulose acetate butyrate，CAB）。

CAB的分子中除羟基、乙酰基外还含有丁酰基，其性能与3种基团的含量有关。熔点和拉伸强度随乙酰基含量增高而变大，与增塑剂的相溶性和薄膜的柔性在一定范围内随乙酰基含量降低而增加，羟基含量增加促进其在极性溶剂中的溶解度。丁酰基含量增加则使其密度降低、溶解范围扩大。CAB具有优良抗湿、耐紫外光、耐寒、柔韧、透明、电绝缘等性能，并能与树脂和高沸点增塑剂有较好的相溶性。可制电影片基、空中摄影片基、薄膜、油田天然气等输送管道、工具手柄、汽车飞机的玻璃灯、地下电话线和电缆管、方向盘、标牌面、闪光反射器等，此外还能做可剥涂料、绝缘漆、耐候高档漆和人造纤维。

4.2.3. 醋酸琥珀酸纤维素

将纤维素先制成碱纤维素，然后以醋酸中和，再与琥珀酸酐和醋酸共热进行反应，即得醋酸琥珀酸纤维素（cellulose acetate succinate），或将一醋酸纤维素与琥珀酸酐在催化剂存在下反应即得。醋酸琥珀酸纤维素在碱性溶液中能溶解，在光照下能与不饱和聚酯树脂生成网状结构。本品在印刷工业上制光聚板代替铝板，作为一种光敏塑料。

4.2.4. 醋酸邻苯二甲酸纤维素

以醋酸为溶剂，醋酸钠为催化剂，将一醋酸纤维素与邻苯二甲酸酐反应制得醋酸邻苯二甲酸纤维素（cellulose acetate phthalate，CAP）。CAP在酸性溶液中不溶，而在微碱性溶液中或中性溶液中溶解，在紫外光作用下能与不饱和聚酯交联生成网状结构。

本品可用作肠溶性片剂的包衣材料，亦可用于作感光树脂的添加剂及印刷制版。

4.3. 纤维素塑料[23,24]

纤维素塑料有别于其他合成塑料的是，树脂原料取自构成植物机体的纤维素。将纤维素这种天然高分子化合物，通过酯化或醚化等化学处理，即可得到各种纤维素的衍生物。在衍生物中加入增塑剂、稳定剂、润滑剂、填充剂、着色剂等助剂，通过压延、流涎、挤出、注射等成型加工就能得到各种纤维素塑料。

重要的纤维素塑料有：酯化衍生物制成的塑料（硝酸纤维素、醋酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、醋酸丁酸纤维素）；醚化衍生物制成的塑料（乙基纤维素及氰乙基纤维素）。除上述6种以外，还有很多种纤维素的衍生物。主要用作涂料、增稠剂、乳化剂、粘合剂，如代替淀粉的羧甲基纤维素钠（CMC）已成为普遍使用的合成浆糊等。

4.3.1. 性 质

未增塑的纤维素衍生物的性能主要取决于取代基的种类、取代度（即醚化或酯化的程度）、粘度（聚合物），而纤维素塑料则还受所用增塑剂等其他助剂的种类和数量的影响。

（1）物理性能

a. 光学性 有良好的光泽、透明度好，各种纤维素塑料折射率基本相同。

b. 透气性 醋酸纤维素塑料膜是纤维素塑料中透水蒸气最大的一种，对CO_2、O_2、N_2等也有较大透过率。

透气性依次递减的顺序是醋酸纤维素(CA)、醋酸丙酸纤维素(CAP)、乙基纤维素(EC)、三醋酸纤维素(CA_3)、醋酸丁酸纤维素(CAB)。透气性大小还与增塑剂、填充剂、温湿度等有关。

(2) 力学性能

a. 强韧性 纤维素塑料是热塑性塑料中最为强韧的塑料之一。多数纤维素塑料在低温5℃以下仍有很强韧性，在40℃以上则难以冲坏。在纤维素塑料中EC有低温下特别高的冲击强度，CAB和CAP一般均比CA的冲击强度大，同一种纤维素塑料的强韧性则受增塑剂种类、数量、温湿度等的影响。

b. 强度 纤维素塑料的拉伸、压缩、弯曲强度随流动温度的降低而变小，其中强度最大的是CA，强度大小受温湿度变化的影响。

c. 表面硬度 不同的纤维素衍生物硬度相差不大，流动性越差的纤维素塑料其硬度越大，当然表面硬度还与所用增塑剂的数量有很大关系。

d. 尺寸稳定性 纤维素塑料的尺寸稳定性除了与温度、增塑剂挥发程度等有关外，还受本身吸湿性的影响，在吸湿和脱湿过程中，必然因成型物伸缩而造成尺寸变化。吸湿性与纤维素衍生物的取代基种类、取代度、塑料配方及增塑剂种类、数量有关。通常CAB、CAP、EC比CA的吸湿性小，增塑剂量也少，故尺寸稳定性好，在CA中则以乙酰度最高的CA_3其尺寸稳定性最好。

(3) 热性能 各种纤维素的热膨胀系数、比热容、热导率、燃烧性(硝酸纤维素除外)等热性能基本上是相同的。CN有极大的燃烧性。

a. 耐热性 纤维素塑料，随温度上升其硬度和强度降低而强韧性增大，引起变形。一般纤维素塑料的使用温度上限为：CN 60℃以下，CA 55～75℃，其他为65～80℃。

b. 流动温度 纤维素塑料按流动温度的大小分成若干等级，由增塑剂的种类和数量所决定，实际成型时的最低温度普遍采用的是比流动温度高15～30℃的温度。表7为纤维素塑料流动等级和温度的对照。

表7 纤维素塑料流动等级和温度的对照

流动等级	流动温度，℃	流动等级	流动温度，℃
H_8	190±5	M	145±5
H_7	185±5	MS	140±5
…H_2	…160±5	S	135±5
H	155±5	S_2	130±5
MH	150±5	…S_5	…115±5

(4) 电性能 纤维素塑料中的电绝缘性能以EC最优，依次下降的顺序是CA_3、CAB、CAP，而以普通的CA为最差。由于纤维素塑料具有吸湿性，故它的电绝缘性能不能与聚乙烯、聚苯乙烯等烃类塑料相比，但它仍有一定的电绝缘性，故也可制作某些电器零件。

(5) 环境性能

a. 耐候性 纤维素塑料的耐候性在一般塑料之上，递减次序为CAB、CAP、EC、CA、CN，以CN的耐候性为最差，CN遇日光变色且易脆化。纤维素塑料耐候性差的主要原因是增塑剂迁移，紫外线使纤维素分子裂解，对CN则是紫外线使—NO_2基脱离。

b. 化学性 纤维素塑料的耐化学性不佳，在醇、酸、酯、氯代烃等溶剂中膨润或溶胀、溶解。长期与化学药品接触会使增塑剂迁出，在纤维素塑料与其他塑料接触使用的场合，要注意其增塑剂向外迁移的问题，特别是增塑剂含量多的软质CA(流动等级为S_2)，不能与聚苯乙烯和CN等接触，CAB和CAP也应避免与软质聚氯乙烯制品相接触。

表8为各种纤维素塑料的性能。

4.3.2. 原 料

纤维素塑料是纤维素的衍生物和各种助剂以一定比例配合加工而成的制品，因此制造纤维素塑料的原材料是纤维素衍生物和由增塑剂、稳定剂、润滑剂、填充剂及溶剂等组成的助剂构成。

(1) 纤维素衍生物 纤维素衍生物一般呈白色纤维状、粒状或片状。各种纤维素衍生物是高纯度纤维素通过以下的不同方法制得的。

a. 硝酸纤维素 纤维素用硝酸和硫酸的混合物硝化后，除酸、预洗、煮沸、洗净、脱水、以醇除水后就得到含醇的硝酸纤维素。

b. 醋酸纤维素 纤维素经醋酸预处理后，以硫酸作催化剂用醋酐和醋酸乙酰化，沉淀稳定化以后(即得三醋酸纤维素)进行适当的加水分解，再经沉淀稳定，就可得到所需乙酰化度的醋酸纤维素。

c. 醋酸丙酸纤维素 简称丙酸纤维素。由纤维素用硫酸作催化剂经醋酸，丙酸、醋酸酐、丙酸酐酯化后的产物。

d. 醋酸丁酸纤维素 由纤维素用硫酸作催化剂经醋酸、丁酸、醋酸酐、丁酸酐酯化后的产物。

e. 乙基纤维素 纤维素经浓苛性钠溶液处理后生成碱纤维素，再用氯乙烷醚化而成。

f. 氰乙基纤维素(cyanoethyl cellulose，CEC) 纤维素经苛性钠溶液处理后生成碱纤维素，再用丙烯腈醚化而成。

各种纤维素衍生物溶液的特性粘数[η]和聚合度(D_p)的关系如下：

$$[\eta]=K(D_p)^a$$

表9为纤维素衍生物溶液参数。表10为塑料用纤维素衍生物的性状。

表 8　各种纤维素塑料的性能

性　　能	纤维素塑料				
	CN	CA	CAB	CAP	EC
加工性能					
模压温度，℉	185～250	340～370	250～360	280～380	320～360
模压压力，lbf/in²	2000～5000	2500～5000	1500～5000	1500～5000	3000～6000
注射温度，℉	不能	370～440	310～410	360～430	380～450
注射压力，lbf/in²		3000～30000	8000～30000	14000～30000	3000～30000
成型收缩率，%		0.2～0.4	0.2～0.4	0.2～0.3	0.4～0.7
压缩比		1.8～2.4	1.8～2.4	1.8～2.4	1.8～2.5
力学性能					
密度，g/cm³	1.35～1.40	1.27～1.34	1.15～1.22	1.19～1.23	1.10～1.16
拉伸强度（断裂），lbf/in²					
73℉	7000～8000	1900～8500	2000～7500	2000～7500	3000～7000
158℉	3000～4000	800～6000	1200～5700	1000～6500	
拉伸强度（屈服，73℉），lbf/in²	6000～7000	2000～7000	1500～7000	1500～7000	3000～5000
断裂伸长率，%	45～40	50～6	74～38	50～35	35～5
弯曲强度（屈服），lbf/in²	9750～11500	2000～16000	1500～9300	3000～11000	5000～10000
压缩强度（屈服），lbf/in²	6000～11000	1900～9300	1100～7600	3100～10000	2500～9000
载荷下变形，%					
2000 lbf/in²	55～40	40～1	40～1	35～1	
1000 lbf/in²		15～1	15～1	5～1	
弯曲弹性模量，10^5lbf/in²	2.3～2.5	0.9～2.6	0.7～2.0	1.0～2.8	1.0～5.0
洛氏硬度 R	95～115	39～120	29～117	20～120	80～120
光学性能					
折射率（25℃）	1.49～1.51	1.46～1.50	1.46～1.49	1.46～1.48	1.47
热学性能					
流动温度，℉	290～305	266～356	266～347	311～374	212～305
热导率，10^{-4}cal/（cm·s·℃）	3.1～5.1	4.0～8.0	4.0～8.0	4.0～8.0	3.8～7.0
比热容，cal/（g·℃）	0.3～0.4	0.3～0.4	0.3～0.4	0.3～0.4	0.3～0.7
热膨胀系数，10^{-5}℃$^{-1}$	12～16	11～16	11～16	12～16	10～14
热变形温度，℉					
66lbf/in²	200～220	131～245	139～233	160～250	160～220
264lbf/in²	140～160	111～235	121～210	120～230	125～160
燃烧速度，in/min	快速	0.5～2.0	0.5～1.5	1.0～1.5	0.5～1.5
电学性能					
介电强度（1/8in 厚），V/mil	300～600	250～365	250～400	300～450	350～500
电阻率，Ω·cm	10^{10}	10^{10}～10^{13}	10^{10}～10^{12}	10^{12}～10^{15}	10^{12}～10^{14}
环境性能					
吸水性（24h），%	1.0～2.0	2.0～6.5	1.0～4.0	1.0～3.0	0.8～2.0
溶解损耗，%	0.4～0.0	2.8～0.0	0.8～0.0	0.2～0.0	0.2～0.0
加速老化（180℉，72h）					
失重，%		12.0～0.4	4.0～0.1	2.0～0.1	

注：$x℉=\frac{5}{9}(x-32)℃$；1lbf/in²=6894.76Pa；1cal=4.1840J；1in=0.025m；1mil=0.0254mm。

表9 纤维素衍生物溶液参数

纤维素衍生物	—OH基取代度	溶剂	K	a
纤维素	0.0	铜氨溶液	0.0319	0.657
三硝酸纤维素	3.0	丙酮	0.0412	0.933
三硝酸纤维素	3.0	醋酸正丁酯	0.0141	0.969
硝酸纤维素	2.3	丙酮	0.0590	1.0
三醋酸纤维素	3.0	二氯甲烷-乙醇（4∶1）	0.0156	0.834
醋酸纤维素	2.5	丙酮	0.0244	0.760
乙基纤维素	2.5	醋酸乙酯	0.0159	0.87
乙基纤维素	2.5	苯	0.0237	0.81

表10 塑料用纤维素衍生物的性状

用途	纤维素衍生物	组成	—OH基取代度	粘度
塑料	CN	含氮量（11.0±0.2）%	1.92～2.04	30～150s
	CA	乙酰度 52.0%～53.5%	2.20～2.31	30～60s
		乙酰度 55.2%～56.4%	2.48～2.50	30～60s
	CAB	丁酰度37%，乙酰度13%	1.7，1.0	20～40s
	CAP	丙酰度30%～34%，乙酰度13%～15%	1.6～1.8，0.8～1.1	300mPa·s
	EC	乙氧基 45.5%～46.8%	2.29～2.37	50，70，100mPa·s
		乙氧基 47.5%～49.0%	2.42～2.53	70，100mPa·s
薄膜	CA	乙酰度 52.8%～53.5%	2.26～2.31	30～60s
		乙酰度 54.0%～56.0%	2.34～2.53	30～60s
	CA_3	乙酰度60%～62.0%	2.80～2.95	[η] 1.8以上
	CAB	乙酰度29.5%，丁酰度17.5%	2.1，0.7	20～40s
	CAP	丙酰度32%，乙酰度14%	1.65，0.95	300mPa·s以下
	EC	乙氧基45.5%～46.8%	2.29～2.37	50～100mPa·s

（2）助剂 纤维素塑料制品由纤维素衍生物加入一系列助剂后加工而成，常用的助剂如下。

a. 增塑剂 与其他塑料一样，纤维素塑料的流动性和制品的性能决定于所选增塑剂的种类及其用量，各类纤维素衍生物适用的增塑剂见表11。

b. 稳定剂 纤维素衍生物在加工过程中为了预防

表11 纤维素衍生物的增塑剂选用表

增塑剂	CN	CA	CAP	CAB	EC	增塑剂	CN	CA	CAP	CAB	EC
邻苯二甲酸酯类						其他二元酸酯类					
邻苯二甲酸二甲酯	良	良	良	良	良	癸二酸二丁酯①	良	劣	良	良	良
邻苯二甲酸二乙酯①	良	良	良	良	良	癸二酸二异辛酯	可	劣	可	良	良
邻苯二甲酸二丁酯	良	可	良	良	良	磷酸酯类					
邻苯二甲酸二戊酯	良	劣	良	良	良	磷酸三乙酯	良	良	良	良	良
邻苯二甲酸二异辛酯①	良	劣	良	良	良	磷酸三异辛酯	良	劣	劣	良	良
邻苯二甲酸二壬酯	良	劣	可	良	良	磷酸三甲酚酯	良	可	良	良	良
邻苯二甲酸二(2-甲氧乙基)酯	良	良	良	良	良	磷酸三苯酯	良	良	良	良	良
其他二元酸酯类						其他酯类					
己二酸二丁酯	良	劣	良	良	良	柠檬酸乙酰基三乙酯①	良	良	良	良	良
己二酸二己酯	良	劣	良	良	良	柠檬酸乙酰基三丁酯①	良	劣	良	良	良
己二酸二异辛酯	可	劣	可	良	良	硬脂酸丁酯①	劣	劣	可	良	良
壬二酸二丁酯	良	劣	良	良	良	三醋酸甘油酯	良	良	良	良	良
壬二酸二异辛酯	可	劣	可	良	良	三丙酸甘油酯	良	良	良	良	良

① 为美国FDA所允许作为食品包装材料用之增塑剂。

其热降解、变色和其他光化学反应，要相应地加入耐热、耐候和防氧化稳定剂。通常，弱有机酸作为热稳定剂、紫外线吸收剂，水杨酸苯酯作耐候稳定剂，取代酚类（二苯基胺）等作抗氧化剂。

c. 润滑剂　为脱模和成型的方便，要加少量的润滑剂：石蜡、矿物油、硬脂酸、硬脂酸锌、有机硅等。用量约为塑料重量的 0.1%～3%，可以提高熔融物料流经锐孔时的流动性能及从模具中快速脱模。

d. 填充剂　纤维素塑料中使用的填充剂应不影响其原有的性能，而且还要耐水性好，价格低。通常使用的有机或无机填充剂量为 15%～25%。有时为了特殊的色彩效果，使用铝、铜、锌、青铜等粉末，具有提高耐候性的优点。为了改善纤维素塑料的表面硬度、成型性能、吸湿性和降低价格，可以添加 5%～10%酚醛树脂、醇酸树脂等。

e. 着色剂　由于纤维素衍生物是无色透明的，添加适当的着色剂后可获得五彩缤纷的从透明到不透明的各色塑料制品。作为着色剂的要求是耐热、耐光、无扩散性、无毒等。染料的用量通常在 1%以下，而颜料却要多达 5%～10%。纤维素塑料常用的着色剂见表 12。

表 12　纤维素塑料常用的着色剂

着色剂	类　型	耐热性	耐光性	扩散性
蒽醌染料	有机染料	良	可	有
偶氮红	有机染料	可	劣	有
偶氮黄	有机染料	良	良	有
镉红和镉黄	无机颜料	良	良	无
炭黑	有机颜料	良	良	无
铬黄和铬红	无机颜料	劣	良	无
氧化铁	无机颜料	良	良	无
油溶性红	有机染料	劣	劣	有
油溶性黄	有机染料	良	劣	有
酞菁蓝	有机颜料	可	良	无
酞菁绿	有机颜料	良	良	无
三苯基甲烷	有机染料	可	劣	有
群青蓝	无机颜料	可	良	无
羊毛用染料	有机染料	可	可	有

f. 溶剂　纤维素塑料在流涎法、压块法等所谓湿式法的加工过程中要使用溶剂，而且多为混合溶剂（见表 13）。

表 13　制造纤维素塑料所用的溶剂

纤维素衍生物	成型法	溶　剂
CN	流涎	醚：醇为 7：3
CN	压块	乙醇、甲醇、异丙醇等
CA	流涎	丙酮：甲醇为 9：1
CA	压块	丙酮：变性醇：苯为 5：1：1
CA_3	流涎	二氯甲烷：甲醇为 9：1；二氯甲烷：乙醇为 6：1
CAB	流涎	丙酮：甲醇为 8：1
EC	流涎	甲苯：甲醇为 8：2；苯：甲醇为 7：3

4.3.3.　制造方法

（1）注射　注射成型纤维素塑料通常选用的流动温度等级：对 CA、CAB 为 H～S_2 级，对 CAP 为 H_3～MH 级，其中 CAB 和 CAP 较 CA 容易注射成型。

可选用标准的注射成型机加工，加工前物料需在 70～90℃预干燥 1～5h，使含水量为 0.2%～0.5%。

注射成型的工艺条件：

a. 机筒温度　机筒温度与流动温度有关，见表 14。

表 14　纤维素塑料流动温度与注射机筒温度的关系

流动温度 ℃	机筒温度，℃	流动温度 ℃	机筒温度，℃
H_4（170）	250	MS（140）	205
H_3（165）	240	S（135）	200
H_2（160）	230	S_2（130）	190
H（155）	225	S_3（125）	180
MH（145）	215	S_4（120）	175

b. 注射压力　68.6～147.1MPa（700～1500kgf/cm²）。

c. 模温　一般为 40～70℃，对流动性差的薄壁制品提高到 85℃以上。

d. 流道和浇口　一般采用圆形的流道，直径为 6～8mm。

e. 成型收缩率　成型时收缩率通常为 0.2%～0.7%，与配方、成品形状和成型条件有关。成型后的收缩率与制品厚度有关：厚 2.54cm（1in）制品收缩率 0.8%，厚 1.27cm（0.5in）的为 0.2%，而 CA 的成型收缩率较 CAB、CAP 大。

（2）挤出　纤维素塑料的挤出成型分湿法和干法两种，湿法仅适用于 CN 和一部分 CA 片，其余均采用干法挤出法。

干法挤出的工艺要求如下。

a. 预干燥　挤出前粒料需在 70～90℃干燥 2～6h，使水分在 0.1%以下。

b. 挤出机 通常采用螺杆式挤出机，螺杆的长径比20∶1，压缩比2∶1～3∶1（由物料松密度决定）。

c. 挤出条件 注射成型通常只能加工流动度等级为H_3以下的纤维素塑料，而挤出成型可加工H_6以下的塑料。

挤出压力在口模处通常为4.9MPa（50kgf/cm²），挤出温度与流动温度有关（见表15）。为了保持挤出物的形状，不论是管、棒及其他型材需入冷却槽内冷却，按成品厚度、挤出速度来选用冷却介质——空气、温水或冷水。

表15 纤维素塑料流动温度与挤出温度关系

挤出条件	流动温度			
	MH (150℃)	H_3 (165℃)	H_4 (170℃)	H_6 (180℃)
机筒温度，℃				
后部	182	199	204	227
中部	193	204	210	232
前部	204	210	216	238
口模温度，℃	199	204	210	227
加料部位	水冷	水冷	水冷	水冷
熔融温度，℃	199	204	210	227

（3）模压 大型制品通常采用模压，先将预热过的纤维素塑料粒料充入加热过的模具，加压后冷却模具至一定时间脱模。模压时的温度和压力见表16。

表16 纤维素塑料模压条件

纤维素塑料	温度，℃	压力，kgf/cm²
CA	125～215	7～350
CAB	130～200	7～350
CAP	160～230	7～350
EC	120～200	35～350

注：1kgf/cm²=98.0665kPa。

（4）吹塑 吹塑成型制中空容器，主要是CA塑料。先挤出型坯，入模具内通压缩空气吹胀而成。

吹塑CA的条件：机筒温度170～180℃，模具温度35～40℃。压缩空气压力，对小型薄壁制品为196～294kPa（2～3kgf/cm²）；对大型厚壁制品为490～981kPa（5～10kgf/cm²）。

另一种中空成型法是把裁剪成一定大小的纤维素塑料片放入溶液中几分钟，待浸润后软化，再入热水中预热，把此片夹在热板上加热的两个阴模之间，向片中通入约98kPa（1kgf/cm²）的蒸汽，模具以2452kPa（25kgf/cm²）的压力闭模，片材就按模具的凹状成型为制品。对CN采用30%～50%甲醇的水溶液；对CA则采用5%～10%丙酮的水溶液。

（5）其他加工

a. 接合 纤维素塑料相互接合的方法有熔接、粘合、熔接和机械接合等几种。CA和CAB所选用的溶剂见表17，遇熔接面不平时，可将纤维素塑料的碎屑溶成5%～10%的溶液敷于表面而相互熔接起来。

表17 熔接CA、CAB塑料的溶剂组成

CA		
I	II	III
70%丙酮 30%乳酸乙酯	30%醋酸乙酯 40%丙酮 30%乳酸乙酯	70%丙酮 30%甲氧基乙醇醋酸酯
CAB		
I	II	III
70%丙酮 30%甲氧基乙醇醋酸酯	80%醋酸丁酯 20%乳酸丁酯	30%丙酮 50%醋酸丁酯 20%甲氧基乙醇醋酸酯

高频加热或超声波加热的方法，能熔融纤维素塑料而达到熔接目的。纤维素塑料的粘合剂有硝酸纤维素、乙烯基聚合物、天然和合成橡胶、环氧树脂等。

b. 机械加工 纤维素塑料的强韧性使它有良好的机械加工性能，可采用加工木材和金属的机械工具和方法，进行截断、穿孔、切削、研磨、雕刻等加工。

纤维素塑料制品还可进行电镀、上色等装饰加工，使其获得美观。

4.3.4. 用 途

（1）赛璐珞 硝酸纤维素加入增塑剂（主要是樟脑）等助剂后制成的塑料称为赛璐珞。赛璐珞塑料除了有易燃、受光变色、脆化和不能干法成型的缺点外，是一种具有纤维素塑料特性的优良塑料。特别是它的耐冲击性，使其在制作眼镜架、乒乓球等方面几乎全部为它所垄断，还有优雅、艳色、手感良好等优点，故适宜制作玩具、日用品、化妆品盒、伞柄、自行车手柄、小刀柄、盛乐器的器具等。

（2）醋酸纤维素塑料 是目前纤维素塑料中应用最广泛的一种。根据不同的使用要求来选用不同的醋酸纤维素和助剂配方。至今在汽车、飞机、建筑用品、机械和机械工具、办公和制图用品、电气部件、包装材料、家庭用品、化妆品器具、照相、印刷、电影胶片等各个领域都有其广泛的用途。例如：很好的强韧性，使它放入金属插件也不会开裂，并有在低温情况下冲击和拉伸强度降低

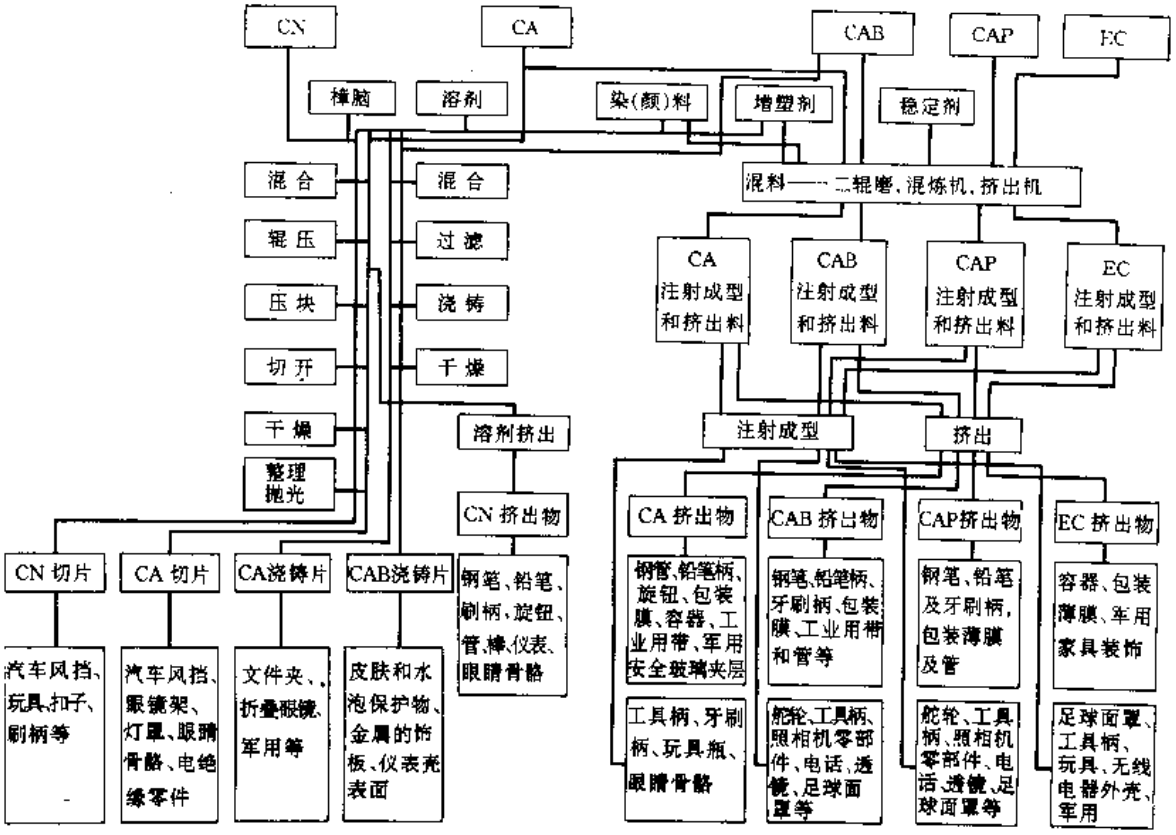


图 4　各种纤维素塑料的加工及用途

的优点，故适宜制作火车车辆上的扶手、有色眼镜、球棒柄、鞋拔子等；因其具有光泽、透明、手感好的优点，宜作头发梳子、牙刷等；其耐油、耐汽油性好，可制作汽油过滤器、油浴除垢器、油罐、轴承座、汽油容器盖、油壶等；由于尺寸稳定性好，可制作电视机壳、各种箱、盒、半导体收音机外壳、纺织用的纱羽管等；因容易涂饰、染色、粘合、切削，可用来制成钮扣等。此外还广泛地用作眼镜架、玩具、钢笔和圆珠笔芯等，用流涎法制成的 CA 片材用作感光片料、录音带、层压品、印刷或广告的电绝缘材料等。一般的 CA 流涎薄膜可用作新鲜食品包装材料等。

(3) CAB　CAB 比 CA 有更好的冲击强度、耐水性、尺寸稳定性、电绝缘性、成型性、耐候性，而拉伸强度、硬度、软化温度比 CA 低。它的用途基本与 CA 相仿。主要制作电话机和汽车上的手柄和扶手等制品。利用其耐候性优良的特点，美国用 CAB 制气体、水道、油田及工厂中用的管道和地下电缆用保护管。其薄膜和片材用作各种包装材料和户外广告牌等，CAB 的粉料可用流动床喷涂和旋转成型等方法制取防腐蚀涂层和容器。

(4) CAP　CAP 的性状与 CAB 基本相仿，主要用途有眼镜架、闪光灯、安全眼镜、各种箱盒、钢笔柄、工具柄等。

(5) 乙基纤维素塑料　呈微棕色，故难得到透明制品。通常用来制造足球面罩、无线电外壳、玩具、工具柄、箱盒、汽车扶手、冷藏库和灭火器零件以及某些需耐硝化甘油的军事应用等。

图 4 为各种纤维素塑料的加工及用途。

5. 离子型纤维素醚

纤维素醚类是天然纤维素经化学改性得到的纤维素衍生物，是工业上最重要的水溶性聚合物之一，目前正在迅速发展。纤维素醚的生产原料丰富，品种繁多，具有许多独特的优良性质，在建筑、水泥、石油、食品、纺织、洗涤剂、涂料、医药、造纸以及电子元件等工业生产中得到广泛的应用，已成为世界范围内生产的工业品。

纤维素醚的品种繁多，现有品种已近千种，且还在不断增加，可按下列 5 种不同的方法进行分类[2]：①按标准水溶液的粘度；②按取代基的类型；③按取代度；④按物理结构；⑤按溶解性能。

按照取代基的类型，纤维素醚可分为单一醚和混合醚，单一醚中只有一种类型的取代基，如：甲基纤维素 (MC)、乙基纤维素 (EC)、羟甲基纤维素 (HMC)、羟

乙基纤维素（HEC）、羟丙基纤维素（HPC）、羧甲基纤维素（CMC）和氰乙基纤维素（CEC）等。混合醚中，纤维素醚分子链上可以有两种或两种以上的取代基，主要品种有：乙基羟乙基纤维素（EHEC）、乙基甲基纤维素（EMC）、羟乙基甲基纤维素（HEMC）、羟丙基甲基纤维素（HPMC）、羟丁基甲基纤维素（HBMC）、羟丙基羟丁基纤维素（HPHBC）、羟乙基羟甲基纤维素（HEHMC）、羧甲基羟甲基纤维素（CMHMC）、羧甲基羟乙基纤维素（CMHEC）、羧甲基羟丙基纤维素（CMHPC）、羧甲基羟丁基纤维素（CMHBC）、羧甲基甲基纤维素（CMMC）和羧甲基乙基纤维素等。

按电离性可分为：①离子型醚，如CMC；②非离子型醚，如MC、HEC、HPMC等；③离子型与非离子型混合醚，如CMHEC、CMHPC等。

按溶解性能可分为：①水溶性纤维素醚，如CMC、MC、HEC、HEMC、HPC、HPMC等；②有机溶性纤维素醚，如EC、CEC等。

5.1. 羧甲基纤维素

5.1.1. 性 质[25,26]

（1）构造 羧甲基纤维素是最具代表性的离子型纤维素醚，通常所使用的是它的钠盐。此外，还有它的铵盐、铝盐等。有时也可生产CMC酸。取代度为1时（即对每一个无水葡萄糖单体的置换体，与之反应的羟基的平均数值），它的结构式为$[C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COONa]_n$，分子量6400±1000，经105℃干燥恒重后，钠含量为6.98%～8.5%。

（2）外观及溶解性 纯净的CMC系白色或乳白色纤维状粉末或颗粒，无臭无味，不溶于酸和甲醇、乙醇、乙醚、丙酮、氯仿及苯等有机溶剂，而溶于水。取代度是对其水溶性影响的重要因素，CMC的粘度对水溶性的影响也很大，通常粘度在25～50Pa·s之间，取代度在0.3左右，逐渐呈碱溶性。取代度大于0.4即为水溶性。随着取代度的上升，溶液的透明度也相应改善。另外，置换的均一性对溶解性能也有较大的影响。

（3）吸湿性 CMC的平衡水分，随空气湿度的升高而增加，随温度的升高而减少，在室温和平均湿度80%～85%时，平衡水分在26%以上，而产品中水分约10%，比平衡水分低。从它的形态来看，即使含水在15%左右，外观也看不出差别。但当含水率达到20%以上时，就能看出部分粒子间的相互粘附，粘度越高越明显。像CMC那样有极性的高分子化合物支配其吸湿程度的除相对湿度外，还有极性基的数目。取代度高，即极性基数目多，其吸湿性就大，还有就是结晶度的影响，结晶度高的吸湿性就小。

（4）相容性 CMC与其他水溶性胶、软化剂及树脂均有相容性。如与动物胶、二甲氧基二甲脲凝胶、阿拉伯胶、果胶、黄蓍胶及乙二醇、山梨醇、丙三醇、转化糖、可溶性淀粉、海藻酸钠等均能相容。与乳酪素、三聚氰胺甲醛树脂与己二醇的化合物、脲甲醛己二醇树脂、甲基纤维素聚乙烯醇、磷酸三己酯和水玻璃亦能相容，但程度稍差。无机盐与1% CMC溶液的相容性大。

（5）解离常数 在CMC的巨大高分子基体中，有许多电解基（羧甲基），其解离常数为5×10^{-5}。此解离强度对CMC的电气性质有极大影响。

（6）溶液粘度 CMC的重要特性，是溶解于水后形成一定粘度的胶体溶液。其稀溶液、浓溶液的粘度及影响粘度的因素如下。

a. 稀溶液的粘度 CMC稀溶液的粘度与一般高分子电解质相类似，遵循下列公式：

$$\frac{\eta_{sp}}{C}=\frac{A}{1+B\sqrt{C}}+D$$

式中A、B、D均为常数；C为溶液粘度。

高粘度产品采用上述公式不太适合，而低粘度及中粘度产品即使浓度范围较广也适合，但还是要控制在小于0.1g/100mL。否则D就不是常数。考虑到这一点，日本学者松村将D改为KC^2，设立了下式：

$$\frac{\eta_{sp}}{C}=\frac{A}{1+B\sqrt{C}}+KC^2$$

式中的常数A、B及K见表18。

表18 CMC及其他高分子电介质常数

高分子电介质	溶 媒	温度 ℃	A	B	K
CMC	水	30	136.1	9.71	70.0
	20%丙二醇	30	104.7	6.83	81.0
	40%丙二醇	30	83.4	4.73	100.0
	60%丙二醇	30	61.4	3.08	192.5
	20%乙二醇	30	98.0	6.20	78.0
	40%乙二醇	30	71.4	3.80	96.0
	60%乙二醇	30	62.5	2.78	125.0
	80%乙二醇	30	60.0	3.07	240.0
	25.5%甘油	30	74.0	4.38	66.0
	59.5%甘油	30	44.5	1.30	94.0
	76.5%甘油	30	26.4	−0.26	106.0
海藻酸钠	水	30	94.3	3.22	82.0
琼 脂	水	30	22.2	9.21	34.30

b. 浓溶液的粘度 随着溶液浓度的增大，粘度急剧地上升，浓度在2%～3%时，溶液差不多呈现透明冻胶状。溶液的粘度除与纤维素的聚合度及其分布有关外，还随着溶液浓度、pH值、温度、流速梯度、取代度不同而

改变。

c. 影响粘度的因素。

(a) 溶液浓度的影响　无论高、中、低粘度的 CMC，其粘度均随溶液浓度的增加而上升，溶液浓度与粘度的对数值近似直线关系。高粘度者更为明显。

(b) pH 值的影响　1% CMC 溶液的粘度在 pH=6.5～9.0 时最大，且最稳定。一般说 pH 值在 9.0～11.0 的范围内粘度变化不太大。但当 pH<6 时，粘度就迅速下降，并开始形成 CMC 酸，后者于 pH≈2.5 时即达完全；若 pH>9 时，粘度亦会下降，起初比较缓慢；但当 pH>11.5 时，开始急剧下降。这是因为未取代的羟基与碱分子结合，促进纤维素分散的结果。

(c) 温度的影响　CMC 溶液的粘度随温度的升高而下降。冷却时，粘度即行回升，但当温度升至一定程度时，将发生永久性的粘度降低。一般认为此温度极限为 50℃。但需指出，粘度降低和 CMC 取代度有密切关系，取代度愈高，粘度受温度影响愈小，取代度在 1.2 以上时，就极为稳定。

(d) 加热时间的影响　1% CMC 溶液以各种温度加热 20min 时，粘度随即逐渐下降，尤其是大于 50℃比较明显。

(e) 盐类的影响　各种无机盐等离子的存在会降低 CMC 溶液的粘度。盐类对粘度的影响几乎取决于阳离子的价数。一般是+1 价阳离子盐时呈水溶性，遇+3 价阳离子盐时呈不溶性盐，遇+2 价阳离子盐时，则介于+1 价和+3 价之间。

(f) 流速梯度的影响　因 CMC 溶液系非牛顿型流体，而是属于假塑性流体。其流动性质不能用简单的牛顿公式描述，但溶液的表观粘度仍是测定时流速梯度的函数。

CMC 溶液的粘度随聚合度的增加而上升，粘度的提高率因取代度的不同而异，故单纯控制聚合度不行。

(g) 放置时间的影响　无论高、中、低粘度的 CMC 溶液，在放置时粘度都要产生变化，影响放置时粘度变化的因素很多，如取代度、聚合度、温度、pH 值等。一般高取代度、低聚合度的 CMC 粘度变化小些。

(7) CMC 的反应性能　CMC 与各种试剂的反应和纤维素有很多类似之处。如果单独以醇类的羟基去考虑，则可视为聚醇。在化学上虽然认为与低分子醇在本质上并无差异，但在反应时，所参与的活性基是受到其复杂的高分子结构限制的。和试剂的反应实际上成为不均一的状态。

(8) 生化性质　CMC 溶液虽然比天然胶类难以腐败，可是在一定条件下，某些微生物也会使它引起腐败。特别是受到纤维素酶、高峰淀粉酶等的作用，导致溶液粘度的下降。CMC 取代度愈高，受酶的影响愈小，这是由于葡萄糖残基联结的侧链阻止酶分解的原因。由于酶的作用引起 CMC 主链的断裂，生成还原糖，这样聚合度就下降，溶液粘度随着降低。人体中的消化酶可对 CMC 不起分解作用，CMC 在酸或碱性消化液中亦不起分解作用。

5.1.2. 制造方法[27,28]

在制造 CMC 过程中，主要的化学反应为：①纤维素与碱水溶液反应生成碱纤维素；②碱纤维素与一氯醋酸钠（或一氯醋酸）的醚化反应。综合的化学反应式如下：

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n+n\mathrm{ClCH_2COOH}+2n\mathrm{NaOH}\longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2\mathrm{OCH_2COONa}]_n+n\mathrm{NaCl}+2n\mathrm{H_2O}$$

反应体系为碱性，水的存在使一氯醋酸（钠）发生如下的水解副反应：

$$\mathrm{ClCH_2COOH}+2\mathrm{NaOH}\xrightarrow{\mathrm{H_2O}}\mathrm{HOCH_2COONa}+\mathrm{NaCl}+\mathrm{H_2O}$$

$$\mathrm{ClCH_2COONa}+\mathrm{NaOH}\xrightarrow{\mathrm{H_2O}}\mathrm{HOCH_2COONa}+\mathrm{NaCl}$$

$$\mathrm{ClCH_2COONa}+\mathrm{H_2O}\longrightarrow\mathrm{HOCH_2COOH}+\mathrm{NaCl}$$

由于上述这些副反应，一方面消耗了碱和醚化剂，降低醚效；另一方面导致产物中含有羟乙酸钠、乙醇酸和更多的盐类杂质，影响纯度，造成产物纯化的困难。

CMC 的制造方法可分为两大类，即以水为反应介质的水媒法和以有机溶剂为反应介质的溶媒法。水媒法与溶媒法又分几种方法，见表 19。

表 19　CMC 的制造方法及分类

生产方法	主　要　特　征
水媒法	
丝光化法	首先制成碱纤维素，再与氯乙酸或者其钠盐进行反应
直接法	先将氯乙酸钠溶液与纤维素一起混合搅拌之，再加苛性钠进行反应
溶媒法	
a 型	使用与水及碱溶液均没有相溶性的溶剂（如苯、氯甲烷）
b 型	使用与水有相溶性的，但与碱溶液是不相溶的溶剂（如丙酮、异丙醇）
c 型	使用与水及碱溶液均有相溶性的溶剂（如乙醇、甲醇）
混合型	对 a、b、c 3 种方法进行组合（如苯-丙酮-异丙醇、苯-甲醇-乙醇）

CMC 各种制造方法相图如图 5 所示。



图 5　CMC 各种制造方法相图

在水媒法中，碱纤维素的外围被水溶液包围，苛性钠、氯乙酸钠呈溶解状态，与内部的碱纤维素进行反应。在a型或b型溶媒法中，以水媒法的型式又在其外围被苛性钠溶液与非相溶性的溶媒呈包围状态，而溶媒中的氯乙酸与苛性钠接触时，生成氯乙酸钠，如同水媒法一样进行醚化反应。而c型溶媒法则介于水媒法和a、b型溶媒法之间，但有根本区别的不同形态。主要是在没有水相的状态下，苛性钠与醚化剂接触，形成氯乙酸钠，再与碱纤维素反应。由于反应类型不同，反应特征也不同，生成物也就有差异。

(1) 水媒法 水媒法 (aqueous medium process) 是早期生产CMC的一种工艺方法，它是将碱纤维素与醚化剂在游离碱和水的存在条件下进行反应，碱化和醚化过程中，体系中不存在醇等有机溶剂作反应介质。水媒法设备比较简单、投资少、成本低，可制取中、低档产品，用于洗涤剂、纺织上浆、粘结剂和石油工业等。经精心的工艺设计，还可制出适用于牙膏的高档CMC产品，该种工艺至今仍被一些工厂使用，具代表性的间歇式和连续式水媒法生产工艺如下[29]：

a. 间歇式 水媒法制造CMC的基本过程如图6所示。

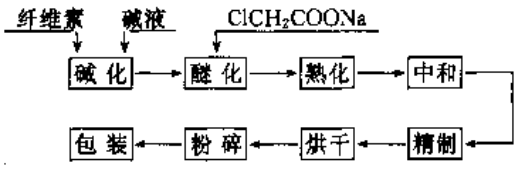


图6 水媒法制造CMC的基本过程

经典的间歇式水媒法于1940年在德国I.G.法本公司的Kalle工厂使用，推出了称为Tylose HBR的产品，其工艺流程如图7所示。

后来为解决产品质量、使用性能和运输等问题，增加了甲醇洗涤和干燥工序，并改用酸中和过量的碱，与目前使用的工艺相近。

b. 连续式 美国的Wyandotte化学公司于1947年完成了用一氯醋酸生产CMC的连续式工艺研究和中试，生产出商品名为Carbose的CMC产品投入市场，该工艺的生产流程如图8所示。

c. 水媒法CMC粗制品的精制 为了提高水媒法制造CMC产品的纯度和质量，在上述基本工艺方法的基础上，可增加精制工序，以大大提高产品的质量。CMC粗制品的精制主要有硫酸酸洗精制法和甲醇水溶液洗涤精制法。甲醇水溶液洗涤精制法是将CMC粗品用70%～80%的甲醇水溶液，在室温条件下洗涤，洗涤次数视产品档级要求而定，操作方法与溶媒法生产CMC的

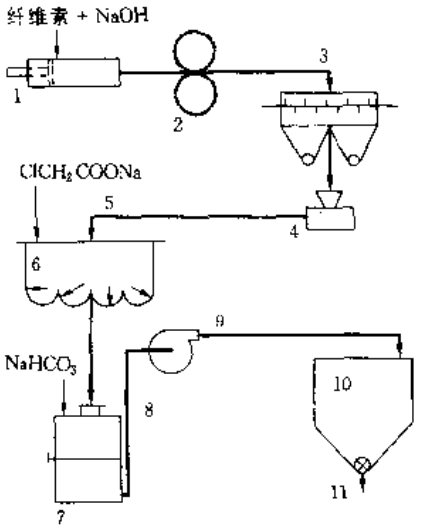


图7 水媒法（间歇式）CMC流程
1—浸渍压榨机；2—齿形轧辊；3—粗粉碎机；4—水平盘式粉碎机；5—碱纤；6—捏合机；7—转鼓；8—艾里希粉碎机；9—CMC；10—木贮仓；11—包装

精制相同。硫酸酸洗精制法是用一定浓度的硫酸水溶液浸渍CMC粗品，将水溶性的Na-CMC转变为水不溶的酸性H-CMC，除去多余废酸液后，用净水充分洗涤以除去其中的盐类杂质，然后用碳酸钠中和，将H-CMC重新还原为Na-CMC。主要生产工序是酸化、水洗和中和。

(2) 溶媒法 溶媒法 (solvent process) 也称有机溶剂法，它是在有机溶剂作反应介质（稀释剂）条件下进行碱化和醚化反应的工艺方法。按反应稀释剂用量的多少又分为捏合法（又称面团法，dough process）和淤浆法 (slurry process)。捏合法所用有机稀释剂量为纤维素量的2.0～3.0倍（体积/重量）。淤浆法所用有机稀释剂量为纤维素量的10～30倍，反应固体物在体系中成浆粥或悬浮状态，故又称悬浮法。

溶媒法以有机溶剂为反应介质，反应过程传热、传质迅速并均匀，主反应加快，副反应减少，醚化剂利用率（醚效）可较水媒法提高10%～20%，反应稳定性、均匀性提高，使产品取代度、取代均匀性和使用性能大大提高。

溶媒法与传统水媒法比较可省去纤维素碱浸渍、压榨、粉碎、老化等工序，生产周期缩短，但溶媒法使用大量有机溶剂，物耗提高，并需增加有机溶剂的分离、回收装置，成本较高。由于CMC的品级多，质量要求不同，应用范围广泛，所以至今国内外CMC的制造仍处于水媒法和溶媒法并存的局面。

溶媒法制造CMC的过程如图9所示。

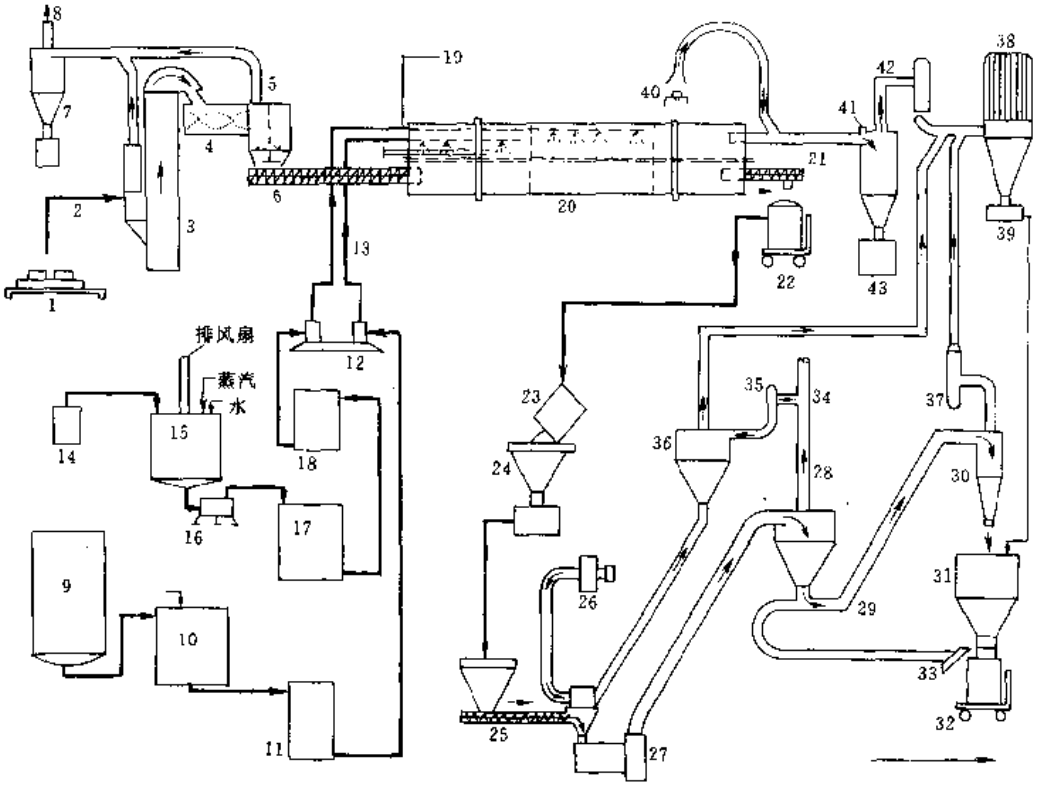


图 8　Wyandotte 化学公司连续式 Na-CMC 生产流程

1—粉碎的纤维素；2—纤维素料箱；3—斗式提升机；4—螺旋叶片式混合器；5—搅拌混合箱；6—螺旋输送器；7—除尘旋风分离器；8—排风道；9—碱液贮槽；10—碱液稀释槽；11—碱液计量桶；12—分配泵；13—转子流量计；14—一氯醋酸贮槽；15—一氯乙酸溶解罐；16—过滤器；17—酸溶液贮槽；18—酸溶液计量桶；19—雾化喷嘴用空气；20—旋转反应器；21—出料螺旋输送器；22—湿 CMC 称量桶（去贮放熟成）；23—熟成后湿 CMC；24—撕碎机；25—螺旋输送器；26—气体燃烧室；27—闪蒸干燥器；28—初级旋风分离器；29—冷却风道；30—末级旋风分离器；31—包装料仓；32—干 CMC（去包装工序）；33—尘罩；34—通大气安全排风管；35—风机；36—二级旋风分离器；37—风机；38—集尘器；39—细粉尘；40—气体燃烧室；41—流出粉尘旋风分离器；42—风机（兼用于冷却反应器）；43—粉尘

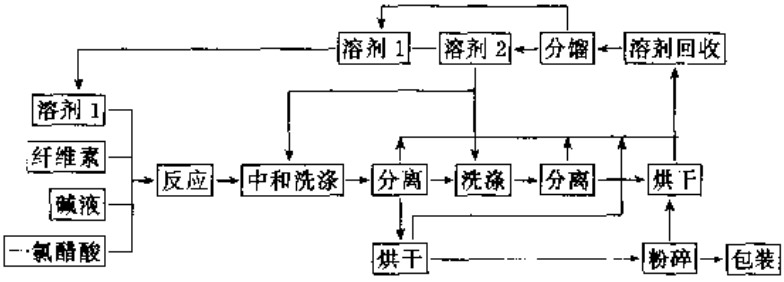


图 9　溶媒法制造 CMC 的过程

典型的以乙醇作为反应介质的溶媒法工艺流程如图 10 所示。

5.1.3.　用　途[30]

（1）用于合成洗涤剂及制皂工业　合成洗涤剂是最早使用 CMC 的领域。因 CMC 具有乳化及保护胶体的性质，所以它是合成洗涤剂最好的活性助剂之一。CMC 在洗涤过程中所起的作用是防止污垢的再附着。

在制造肥皂时，加入适量的 CMC，可大大提高肥皂的质量，其机理和优点除与应用于合成洗涤剂相同外，还可使肥皂柔韧，便于加工压制。

（2）用于石油、天然气的钻探和掘井等工程　在石油、天然气的钻探和掘井等工程中，深井井壁易于失水，引起缩径、崩塌等现象，使钻机常受阻碍，影响工程的顺利进行，甚至半途而废。因此，必须配制具有适宜密度、粘度、触变性、失水量等数值的泥浆，以保证钻机的正常

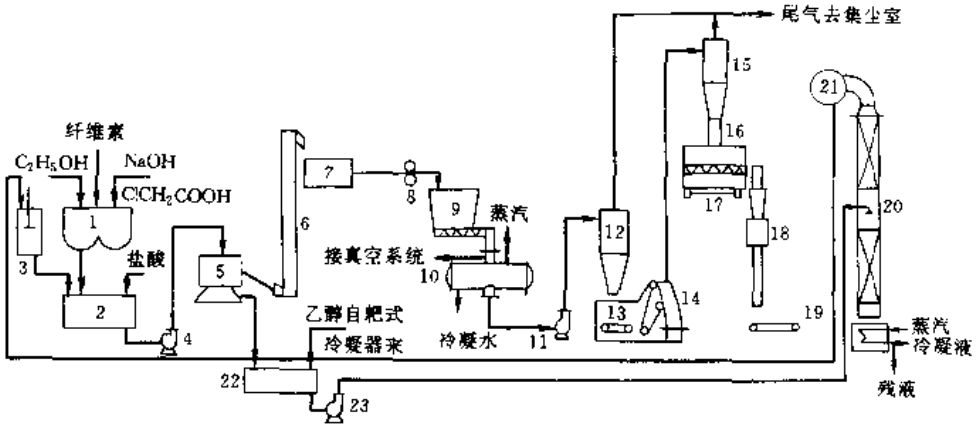


图10 溶媒法CMC生产工艺流程图

1—捏合机；2—中和洗涤器；3—配醇槽；4—浆粥泵；5—离心机；6—提升机；7—贮料斗；8—拉碎机；9—螺旋加料器；10—耙式真空干燥器；11—吸料机；12—旋风分离器；13—双链带加料器；14—锤式粉碎机；15—旋风分离器；16—星形加料器；17—混合筒；18—包装机；19—输送带；20—乙醇蒸馏塔；21—乙醇冷凝器；22—乙醇回收槽；23—离心泵

运转。而钻井泥浆的上述参数又随着地区、井深、泥浆类型等条件而变化。而泥浆中使用CMC能调节这些物理参数，使之更适合于各工程的需要。其主要作用是：①含CMC的泥浆能使井壁形成薄而坚、渗透性低的滤饼，使失水量降低。②在泥浆中加入CMC后，能使钻机得到低的初切力，使泥浆易于放出裹在里面的气体，同时把切碎物很快弃于泥坑中。③钻井泥浆和其他悬浮分散体一样，具有一定的存在期，加入CMC后能使它稳定而延长存在期。④含有CMC的泥浆，很少受霉菌影响，因此，无须维持很高的pH值，也不必使用防腐剂。⑤含CMC的泥浆，稳定性良好，即使温度在150℃以上仍能降低失水。⑥用CMC作钻井泥浆洗井液处理剂，可抗各种可溶性盐类的污染。

高粘度、高取代度的CMC适用于密度较小的泥浆，低粘度、高取代度的CMC适用于密度大的泥浆。选用CMC应根据泥浆种类、地区、井深等不同条件来决定。

(3) 用于纺织、印染工业 纺织行业将CMC作为上浆剂，用于棉、丝、毛、化学纤维、混纺等织物的经纱上浆。在人造纤维织物的印花色浆中，一般含有高沸点溶剂、染料、水及足够的增稠剂，CMC既是增稠剂又是乳化剂，它可使染料和高沸点溶剂及水均匀混合，还可稳定染料悬浮体，防止贮存时发生沉降和形成泡沫。CMC还可应用作为织物的整理剂。

(4) 用于造纸工业 CMC在造纸工业中可作纸面平滑剂、施胶剂。在纸浆中加入0.1%～0.3%的CMC能使纸张增强抗张力40%～50%，抗压破裂度增加50%，揉性增大4～5倍。可代替乳酪素，使纸质均匀，印刷时油墨容易渗入，使边缘清晰。在使用CMC水溶液处理过的纸上，涂上铁、铅等金属盐的溶液，可制成防水防油纸、离子交换树脂纸等，供特殊用途。

(5) 用于硅酸盐工业 CMC在陶瓷工业中，可作毛坯的粘结剂、可塑剂，釉药的悬浮剂、固色剂等。将CMC应用于建筑工程上，如在混凝土施工时，加入CMC后可减少失水，起缓凝作用，既便于大规模施工，又能提高建筑物强度。

(6) 用于食品工业 CMC无臭、无味、无毒，易于溶解，能长期保存不腐败，粘度高，保形力强，所以在食品工业中得到广泛应用。如在加工果酱、糖汁、果子露及辣酱油时作为粘性剂和增量剂。用于点心食品可使组织均匀、细致、外形美观。用于制造冰淇淋时作为稳定剂。用于制造柠檬、葡萄等饮料及半流体状态的易酸败的食用油脂时作为固形剂。还可作为薄膜形成剂，用于蔬菜、水果、蛋及茶叶的表面处理，使之长期保持原色泽及风味。

(7) 用于医药工业 CMC在医药工业中可作各种针药，如青、链霉素的乳化稳定剂。各种软膏的基料，片剂的粘结剂，X射线透视用硫酸钡、氧化钛的分散剂，还可用于修补牙齿，制作轻泻剂、止血剂、贴粘剂及避孕药等。

(8) 用于日用化学品工业及其他工业 在牙膏、护肤膏、洗发香波中CMC可作为稳定剂、乳化剂，起调节粘度、稳定泡沫、增强去污能力的作用，并使品质细腻。CMC又是蚊香、鞋帮、纸盒、铅笔、烟草薄片制作的理想粘合剂。

另外，CMC还可用作皮革的上光剂、着色剂；电影胶片及照相底片的表面处理剂；橡胶浆稳定剂；泡沫灭火剂的泡沫稳定剂；农药及塑料工业的分散剂、稳定剂、乳化剂；在涂料工业中可作上胶剂或用于粘度调节；在甲醛生产与贮存中可用作阻聚剂。此外，在船舶、电子管、浮游选矿、电焊条、水产冷藏及金属加工等部门都可使用CMC。民用中CMC可作糊料。

总之，CMC 用途广，适应性强，是许多工业部门不可缺少的原料和辅助材料，同时，又是工业用粮的代用品，因此，在国民经济中占相当地位。

5.2. 带羧甲基基团的混合醚类[31]

羧甲基羟乙基纤维素（CMHEC）综合了 HEC 作为表面保护的优异盐相容性和 CMC 悬浮稳定性，尤其是高粘度类型，与 CMC 相比较，CMHEC 在酸性或强碱性介质中的稳定性有很大的改善。

羧甲基羟乙基纤维素可用 HEC 或 CMC 浆法工艺的一段或二段反应模拟装置来生产。二取代基的 DS 值可按任意需要的比例调节，甚至在低羧甲基 DS 值（0.3）和低羟乙基 MS 值（0.4）时，产品也能完全溶于水。CMHEC 相对于 CMC 而言，对酸和电解液的稳定性提高了，这是因为其羟乙基基团作为隔离基团的作用和含有一种可溶性氢氧化物结构，因此，不会被铝盐所凝结，但由于铝离子的强交联作用在中性溶液中产生强凝胶，凝胶可通过加酸或碱消除。所有这些性质使 CMHEC 在石油生产中非常有用，例如，在钻井泥浆或完井液中使用。CMHEC 在工业中的重要性被认为将日益提高。

羧甲基甲基纤维素（CMMC）是一种含低羧甲基 DS 值的混合醚，它主要起粘合剂作用，可用于烟草薄片的粘合。

6. 非离子型纤维素醚类

6.1. 甲基纤维素类

甲基纤维素（methyl cellulose，MC）是纤维素醚类中带有起支配作用的甲基取代基的最简单的形式。它包括甲基纤维素本身及其混合醚羟乙基甲基纤维素（HEMC）、羟丙基甲基纤维素（HPMC）、羟丁基甲基纤维素（HBMC）、乙基甲基纤维素（EMC）和羧甲基甲基纤维素（CMMC）。混合醚类所具有的性质与 MC 类似，在 100℃下水中的热凝胶作用与水溶性 MC 相同，在有机溶剂中的溶解性与 DS>2.4 的高取代度 MC 相同。

商品 MC 有两种类型：①取代度在 1.4～2.0 的产品，在冷水中溶解；②取代度在 0.25～1.0 范围的产品呈碱溶性。2%～8% NaOH 水溶液完全可以溶解第二种类型的 MC。较高浓度的 NaOH 需要较低的 DS 值。

6.1.1. 性　质

（1）溶解性能　工业上甲基纤维素的取代度为 1.5～2.0，随着取代度的增加，MC 可顺次溶解于碱水稀溶液、水、醇，最后溶于芳香烃溶剂中，MC 的溶解性能见表 20。

MC 在水中的溶解度取决于取代度、分子量和溶解温度等。相同 DS 的 MC，分子量越高，溶解度越低；温度升高，溶解度下降，呈现出特有的热凝胶化性质。

表 20　甲基纤维素的溶解性能

取代度（DS）	溶　解　行　为
0.1～0.4	溶于 4%～8% NaOH 溶液（冷却）
0.4～0.6	溶于 4%～8% NaOH 溶液（室温）
1.3～2.6	溶于冷水
2.1～2.6	溶于醇类
2.4～2.7	溶于有机溶剂
2.6～2.8	溶于烃类

（2）取代基及其分布　在多相醚化制取低 DS 的 MC 时（DS<0.5，甲氧基含量 5%～9%），取代首先在 C-2 位上的羟基进行，然后再在伯醇羟基上反应。在均相介质中，通常伯醇羟基反应速度大于仲羟基。Lee 和 Perlin 用核磁共振谱测定结果认为，C-2 和 C-6 位上的取代反应速度相近，但都大于 C-3 位上羟基。

不同取代度的 MC，其甲氧基含量为：一甲基纤维素含 17.61%；二甲基纤维素含 32.63%；三甲基纤维素含 45.59%。用二醋酸纤维素的丙酮溶液在 NaOH 和硫酸二甲酯存在时，于 55℃下醚化，可得到 DS=3 的 MC。

（3）凝胶化和粘度　MC 的粘度和分子量的关系见表 21[32]。MC 的凝胶点（gel point）和粘度范围见表 22[33]。

表 21　MC 的粘度和分子量的关系

表观粘度（2%，20℃）mPa·s	特性粘数 $[\eta]$，dL/g	平均分子量 $\overline{M}$①	平均聚合度 $\overline{DP}$①
10	1.4	13000	70
40	2.05	20000	110
100	2.65	26000	140
400	3.90	41000	220
1500	5.7	63000	340
4000	7.5	86000	460
8000	9.3	110000	580
15000	11.0	120000	650
19000	12.0	140000	750

① 渗透法测定。

表 22　甲基纤维素的凝胶点和粘度范围

商品名称	取代度（甲氧基%）	凝胶点 ℃	粘　度（2%溶液，20℃）mPa·s
Methocel A	26～33	50～55	15～4000
Metolose SM			5～8000
Celacol M & MM			20～100000
Cuminal			25～4000
Tylosel		约 65	30～15000

（4）其他性质　甲基纤维素水溶液经长期贮存亦很

稳定，并能抗霉菌生长。浓的过氧化物加入其溶液中，可使MC分解。MC水溶液的表面张力低于水。MC与各种水溶性物质有良好的混合性。

6.1.2. 制造方法[34]

MC的制造是将纤维素与碱液作用生成碱纤维素，在一定的压力下与氯甲烷反应得到粗MC，经分离、洗涤、干燥、粉碎、包装即得成品。MC的制造方法有气相法、液相法和均相法3种。

(1) 气相法 (gaseous methyl chloride process) 经粉碎、老化的碱纤维素与循环的氯甲烷气反应，反应压力较低 (490kPa左右)，由于是气-固相反应，反应不均匀，取代度和醚效低。

(2) 液相法 (liquid methyl chloride process) 将碱纤维素悬浮于液态氯甲烷中反应，由于氯甲烷沸点低(常压下，23.6℃)，为使其在反应中保持液态，反应压力高(如70℃下反应压力为1.7MPa)，使醚化过程处于液-固相反应状态，反应较均匀，取代度和醚效都较高。

(3) 均相法 先将纤维素在DMSO/PF非水溶剂系统中溶解，生成羟甲基纤维素，然后以NaH和碘仿(CH_3I)作醚化剂，使羟甲基侧链上的羟基甲基化，该种方法处在实验室试验阶段，如能实现均相法醚化，产品均一性和其他性能将会大大提高。

工业上较典型的工艺是德国Kalle公司的液相二步法和美国Dow化学公司的方法。

6.1.3. 纯 化

甲基化反应后的粗MC，由于制备过程发生的副反应，含有多余的碱、氯化钠、甲醇、甲醚等副产物，可利用MC的溶解性能，采用絮凝纯化的方法来提纯。也可使用多元无机酸、多元羧酸、硫酸钠水溶液等除去MC中的副产物。

6.1.4. 分析方法

甲基纤维素的常规分析项目有：甲氧基含量、粘度、水分、灰分(以硫酸盐计)、氯化物(以NaCl计)、碱度、铁、重金属(以Pb计)、酸值和密度等。在ASTM中有"甲基纤维素测定的标准方法"可作参考[35]。

6.1.5. 羟丙基甲基纤维素

羟丙基甲基纤维素 (hydroxypropyl methyl cellulose，HPMC) 是一种重要的混合醚，属非离子型水溶性聚合物，无臭、无味、无毒，可在食品、医药、日用化工、涂料、聚合反应和建筑等方面，作为分散悬浮、增稠、乳化、稳定和胶粘剂用。

(1) 化学反应原理 将氯甲烷和环氧丙烷混合醚化剂与碱纤维素反应得到：

$$R_{cell}-OH+NaOH+CH_3Cl \longrightarrow R_{cell}-OCH_3+NaCl+H_2O$$

$$R_{cell}-OH+ \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CHCH_3} \xrightarrow{NaOH} R_{cell}-O-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3 +NaOH$$

$$R_{cell}-OCH_3+ \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CHCH_3} \longrightarrow R_{cell}\begin{matrix}OCH_3\\ \diagdown\\ \diagup\\ OCH_2-CHOH-CH_3\end{matrix}$$

在纤维素分子链上同时兼具有甲氧基和羟丙氧基，甲基和羟丙氧基的相对比例由两种醚化剂的重量比、NaOH的浓度和重量、每单位重量纤维素的氯甲烷/环氧丙烷重量比所控制。

(2) 制备工艺[36] 制造HPMC的技术路线有间歇式和连续式两种。间歇式是将纤维素经碱化处理后，再经压榨、粉碎、熟成，而后在高压釜中与醚化剂进行醚化反应得到粗制品。连续式是连续碱化处理过程，纤维素不需进行压榨、粉碎、熟成，而是在一套连续设备中进行，并于高压管道反应器中进行醚化反应，连续进、出料。粗制品经中和除铁、蒸煮洗涤等纯化工序得成品。

液相溶媒法制备HPMC是将纤维素在有机溶剂条件下碱化，然后加入氯甲烷和环氧丙烷醚化得到。实验室制备的方法为：将粉末状纤维素 (80g)、NaOH (26g)、甲醇 (15g) 放入甲苯 (950g) 一起制成浆粥，然后加入106g 50% NaOH水溶液，加热30min后，将水和甲醇蒸馏除去，再加入氯甲烷 (120g) 和环氧丙烷 (10g)，在60～120℃下醚化1.5h，得到的HPMC其甲氧基取代度DS=2.0，羟丙氧基的取代度MS=0.1，可溶于水。

(3) 取代度及其分布 工业上的HPMC产品呈白色粉末状或白色疏松纤维状，具有与MC相类似的冷水溶解、热水不溶的特性。其甲氧基取代度为1.3～2.0，羟丙氧基的摩尔取代度(MS)为0.1～1.0。当DS<1.4时，在水中的溶解度下降，但可溶于2%～8%的NaOH溶液中；当MS>2.0时，可溶于极性有机溶剂中。调整醚化剂中氯甲烷与环氧丙烷的量，可改变取代度及其比例。经测定，C-2、C-6位上羟基的取代大于C-3位上羟基的取代。

如同MC一样，HPMC有热凝胶效应，HPMC的胶凝性质与取代度及两种取代基的比例有关(见表23)。通常，DS增加，胶凝温度下降。

表23 MC和HPMC的胶凝温度和DS关系

品 种	甲氧基DS	羟丙氧基MS	凝胶温度，℃
MC	1.6～2.0		48
HPMC	1.8～2.0	0.1～0.3	56
HPMC	1.1～1.6	0.1～0.3	70

HPMC 依甲氧基和羟丙氧基取代百分含量的不同有很宽的粘度范围（见表 24）。

表 24　HPMC 的粘度范围[37]

商品名称	取代基含量		胶凝点 ℃	粘度范围(20%溶液,20℃) mPa·s
	甲氧基 %	羟丙基氧 %		
Methocel E	28～30	7～12	60	15～4000
Metolose 60 SH				
Methocel F	27～30	4～7.5	65	50～4000
Metolose 65 SH				
Celacol HPM	23	10	65	10～400
Methocel K	19～24	7～12	75	35～15000
Metolose 90 SH				
Methocel J	16.5～20	23～32	约 70	5000～75000

(4) HPMC 的纯化　由于 HPMC 有热凝胶化性质，所以纯化方法类似 MC。HPMC 的凝胶温度一般为 50～85℃，所以，可用 90℃以上的热水进行洗涤纯化。另一种方法是采用二乙醛微量交联的方法，在 HPMC 溶液中，加入少量的二乙醛，形成半缩醛的交联。当 pH<7 时，这种产物不溶于冷水，所以可用水进行洗涤纯化，除去盐等水溶性杂质。当体系的 pH>8.5 时，这种交联立刻被水解而消灭，这样经纯化的 HPMC 又可正常溶于冷水中。用第二种方法纯化的产品，通常不用于食品、医药和化妆品方面。

6.1.6.　羟丁基甲基纤维素

羟丁基甲基纤维素（hydroxybutyral methyl cellulose，HBMC）是一种甲基纤维素混合醚，它与甲基纤维素（MC）具有类似的性质，如在 100℃下，在水中与水溶性 MC 一样具有热凝胶性，与高取代度（DS>2.4）的 MC 一样在有机溶剂中有溶解性。用氧化丁烯羟丁基形成羟丁基甲基纤维素，羟丁氧基 MS=0.1，便可产生作为常规甲基化水平（DS=1.8）的有机可溶性。

HBMC 的制造需用大量的碱，碱化使用 35%～60% 的碱水溶液。NaOH 对葡萄糖单元的摩尔比必须在 3～4，这样便能获得甲氧基 DS=1.4～2.0 之间的水溶性 HBMC。

6.1.7.　羟乙基甲基纤维素

羟乙基甲基纤维素（hydroxyethyl methyl cellulose，HEMC）能耐大部分盐类。甲基基团的存在在中间体甲基纤维素和羟乙基纤维素上产生表面活性。

HEMC 在沸腾水中没有热凝胶特性。商业产品的取代度范围是羟乙氧基 MS=1.8～2.0，甲氧基 DS=0.8～1.2。在 260℃开始分解。

HEMC 的制造工艺可参照美国专利（US 3709876）的描述。羟乙基甲基纤维素可在日用化妆品中作为添加剂，亦可用于乳胶涂料和需贮存较长期限的高耐酶化学侵蚀的配方组分中，还可用于醋酸乙烯的聚合。

6.2.　乙基纤维素类[38,39]

乙基纤维素（EC）和乙基纤维素混合醚类的乙基基团比甲基基团具有更大的疏水性，因此乙基纤维素的工业产品是典型的有机可溶性的，通常不溶于水。乙基羟乙基纤维素（EHEC）和乙基甲基纤维素（EMC）是典型的商品混合醚类，这种类型的醚在含有少量的乙基基团时可在水中溶解。

6.2.1.　性　质

乙基纤维素的乙基 DS=0.7～1.7 时可溶于水，DS>1.5时呈有机可溶性。在美国制造的商用 EC 其 DS=2.2～2.6。这些类型的 EC 可混于烃类和低级醇类的混合物酯类、酮类或低分子量的醚类中。EC 为白色或微黄色的粉末，是一种热塑性聚合物，有较小的密度（约 1.14g/cm³）和较高的机械强度，对化学药品稳定，耐酸、耐碱、耐盐，吸湿少，有抗热性和耐寒性。

不同取代度的 EC 可溶于不同溶剂中，见表 25。

表 25　乙基纤维素醚化度对在各种溶剂中溶解性的影响

醚化度（r）	溶　解　性　质
40～70	溶于 4%～8% NaOH
100～150	溶于冷水
160～180	不溶于水，在非极性溶剂中润胀
200～240	溶于乙醇和非极性溶剂
220～250	溶于各种有机溶剂
250～300	不溶于乙醇，只溶于非极性溶剂

EC 的软化点也受到取代度的影响，随着取代度的提高，软化点下降，乙氧基含量为 48%（DS 在 2.5 左右）时，软化点最低，DS 继续增加，软化点再次升高，见图 11。

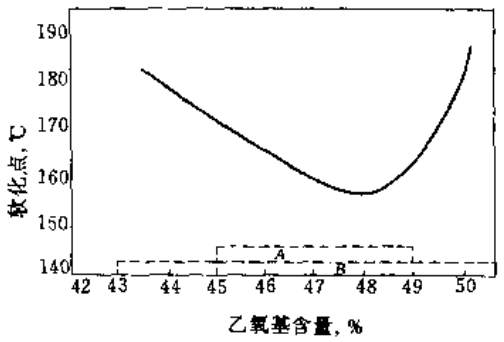


图 11　不同取代度的乙基纤维素（59-CP 型）的溶解性和软化点

A—乙醇溶解范围；B—甲苯/乙醇（80/20）溶解范围

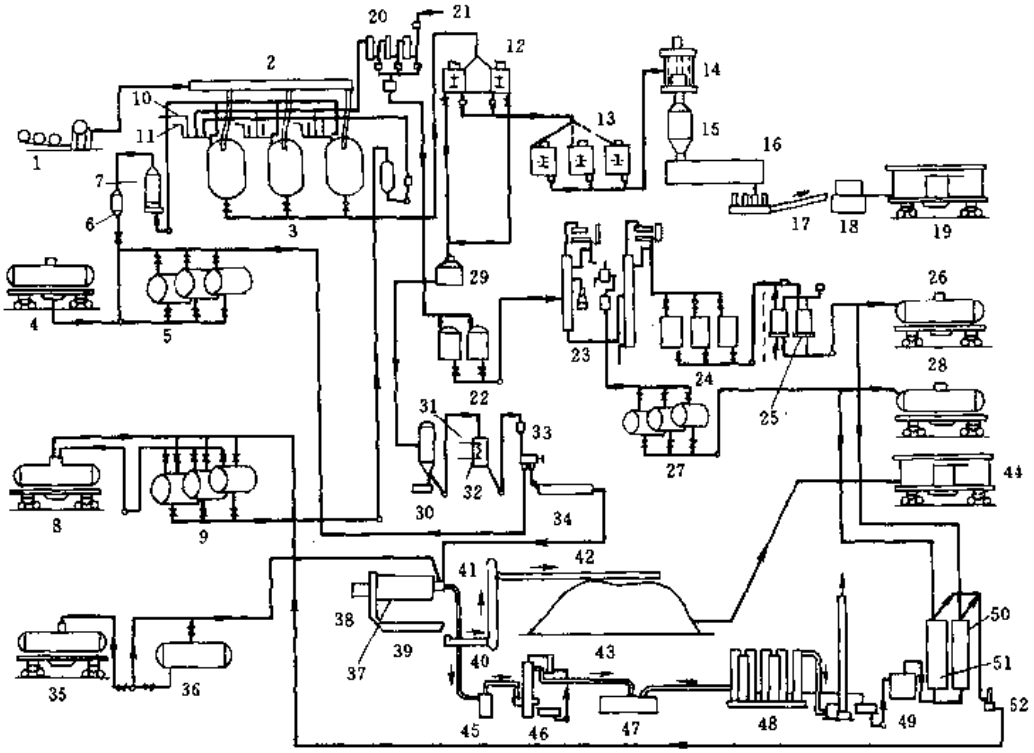


图12 乙基纤维素生产流程

1—棉短绒撕碎机；2—输送带；3—反应釜；4—烧碱罐车；5—碱液调配罐；6—过滤器；7—计量器；8—氯乙烷罐车；9—氯乙烷贮罐；10—水；11—空气；12—沥滤罐；13—洗涤罐；14—离心机；15—中间罐；16—干燥器；17—输送带；18—包装；19—乙基纤维素；20—蒸汽回收；21—放空；22—低度酒精；23—溶剂回收；24—贮液罐；25—变性酒精计量罐；26—乙醇罐车；27—乙醚罐；28—乙醚罐车；29—废碱液；30—烧碱回收；31—水；32—冷凝器；33—过滤器；34—盐干燥器；35—硫酸罐车；36—酸调配罐；37—盐酸炉；38—油燃烧室；39—冷却器；40—螺旋推进器；41—提升机；42—输送带；43—盐饼贮存；44—盐饼；45—粉尘分离器；46—蒸汽冷凝器；47—焦炭箱；48—吸收系统；49—HCl 制备；50—乙醇转换器；51—乙醚转换器；52—干燥器

EC 最常用的混合溶剂为芳烃和醇，芳烃可用苯、甲苯、乙苯、二甲苯等，用量为 60%～80%，醇可用甲醇、乙醇等，用量为 20%～40%。

6.2.2. 制造方法

EC 的制造方法与 MC 相似，由于硫酸二乙酯有毒，工业上只使用氯乙烷作为醚化剂制造 EC。纤维素用 40%～50% NaOH 溶液处理生成碱纤维素，压去过量的碱液，然后与氯乙烷在高温、高压下反应。由于氯乙烷的沸点低（常压下 13℃），高温下反应压力很高，反应温度为 110～140℃时，压力为 1.01～1.52MPa，反应时间为 8～18h，工业上反应温度可达 176～204℃。物料配比、反应温度、压力、时间都会影响 EC 中乙氧基含量和产物性质。

纤维素的粉碎（粒度 40～60μm）、加入有机稀释剂（如甲苯、异丙醇）、隔氧措施等都有利于提高醚效和产品的均一性。

乙基纤维素的生产流程见图 12。

6.2.3. 用 途

EC 主要用作耐寒涂料，还可用于耐寒塑料，在 −60℃仍能正常使用。也可用作耐熔涂层（如涂齿轮、轴承等）、电容器中涂层、可剥塑料等，尤其在航空工业方面应用较多。

6.2.4. 乙基纤维素混合醚[38]

瑞典 Beral 生产的各种粘度水溶性乙基羟乙基纤维素（EHEC），其乙基 DS=0.9，羟乙基 MS 值为 0.8 或 2.0。这些产品中的乙基基团直接与纤维素的羟基联接，而不是与羟乙基的羟基末端或相近的齐聚物醚结构联接。EHEC 产品的性质类似于 HEMC 或 HPMC。它们在 60～70℃中性的水溶液中变成热凝胶体。所有高取代度产品呈高抗微生物性。另外一些较高乙基 DS 值和较低羟乙基 MS 值类型作为类似于 EC 的有机可溶性产品在

美国生产。

6.3. 羟乙基纤维素[40,41]

羟乙基纤维素（hydroxyethyl cellulose，HEC）是世界范围内生产的一种水溶性纤维素醚，是一种产量仅次于CMC、发展迅速的重要非离子型纤维素醚。生产规模较大的几家公司在美国、英国、荷兰和德国，如Hercules、Union Carb和Hoechst。

6.3.1. 性　质

HEC可溶于冷、热水中，使它具有大范围的溶解性和粘度特性。由于HEC在水溶液中是非离子型的，不与带正、负电的离子作用，活性小，所以可与大范围内的其他水溶性聚合物、表面活性剂、盐等共存。

工业上制备的HEC的取代度（DS）在0.8～1.8之间，摩尔取代度（MS）在1.8～3.5之间。低取代度的HEC，DS＝0.2～0.3，MS＝0.3～0.5，可溶于稀碱液中；较高取代度的HEC，DS＝0.85～1.35，MS＝1.5～3.0（最好为1.8～2.5），即可溶于水中，而且将溶液进行冷冻、融化、加热至沸都无凝胶或沉淀发生，十分稳定。

当提高HEC的取代度及其沿纤维素链骨架均一分布时，可以减少连续未被取代的失水葡萄糖单元数，因为酶对纤维素的攻击位于未取代的失水葡萄糖单元的苷键上，所以高的取代度和取代均一性将提高HEC的抗酶解能力。

HEC可在有限的有机溶剂中溶解，如二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、苯酚、乙二胺、二亚乙基三胺、*N*-乙酰基乙醇胺、2-氯乙酸、甲酸等。

HEC在水中的粘度范围很宽，例如在水中浓度为2%的溶液，随其品级不同，粘度可低至2～3mPa·s，也可高达10^5mPa·s，分子量可由6.8×10^4（低粘度级）～8×10^5（最高粘度级）。美国联合碳化物公司HEC产品粘度如表26所示。

表26　联合碳化物公司HEC产品粘度

粘度级	重量浓度（干量），%	粘度，mPa·s	
		低范围	高范围
0.9	5	75～112	113～150
3	5	215～282	283～350
40	2	80～112	113～145
300	2	250～324	325～400
4400	2		4801～5600
10000	2		6000～7000
15000	1		1100～1450
30000	1		1500～1900
52000	1		2400～3000
100×10^5	1		4400～5600

6.3.2. 制造方法

（1）化学反应原理　在有机溶剂（如异丙醇或叔丁醇）作为稀释剂的条件下，在密闭反应器中加入氢氧化钠水溶液，与纤维素生成碱纤维素，并与环氧乙烷（醚化剂）反应得到羟乙基纤维素：

$$R_{cell}-OH\cdot NaOH+x\underset{\diagdown\diagup}{H_2C(O)CH_2}\longrightarrow R_{cell}\text{-}(OCH_2CH_2)_x\text{-}OH+NaOH$$

$$R_{cell}\text{-}(OCH_2CH_2)_x\text{-}OH+NaOH\xrightarrow{H^+}R_{cell}\text{-}(OCH_2CH_2)_x\text{-}OH+Na^++H_2O$$

（2）制备工艺

a. 溶媒法　溶媒法生产羟乙基纤维素的工艺流程与制备CMC相类似，将精制木浆或棉短绒与高浓度碱液混合生成碱纤维素，然后加入环氧乙烷醚化，碱化和醚化过程在存在有机溶剂的介质中进行。慎重选择NaOH的浓度和用量、惰性稀释剂类型、反应温度、时间等，以提高产物质量。反应后残留的碱可用酸中和，用含少量水的溶剂抽提去盐和副反应产物，经干燥、磨碎，最后包装。中和NaOH的酸可用丙酸、苯甲酸或硝酸以及这些酸的混合物。HEC必须用水-有机溶剂混合液纯化，纯化时的抽提溶剂可用含少量水的甲醇和酮混合液。

工业上制备的HEC（DS＝0.8～1.5）是水溶性的，造成纯化过程的困难，由于羟乙基纤维素上存在羟基，易于用醛缩合，交联成不溶于水的物质进行水洗纯化，其方法是在某一酸值和提高温度（50～70℃）下加入乙二醛使其在羟乙基纤维素分子间发生交联，然后用冷水（0～20℃）在pH＝3～5条件下反复洗去盐和其他副产物。干燥后产物呈弱酸性，如需中和，可将其悬浮于某种有机溶剂中，加入NaOH、碳酸钠或氨，中和处理后的HEC溶解速度较酸性HEC快。

b. 水媒法（气相法）　碱纤维素在没有有机稀释剂存在的条件下，与环氧乙烷反应制备羟乙基纤维素的方法，通常用于制备低取代度，可以溶于稀碱溶液而不溶于水的HEC（DS＝0.2～0.3）。

环氧乙烷与碱纤维素的反应速度，在较高温度下（49℃）与环氧乙烷的浓度成正比，并由环氧乙烷对碱纤维素的扩散速度所控制。当碱液浓度在0.4～1.5mol/L范围内，随碱液浓度提高，扩散速度提高，因而环氧乙烷的反应速率也提高，碱浓度达到2.5mol/L以上，已发生原纤内的醚化反应。在水媒法制备HEC时，反应不均一，而且气相下的羟乙基化温度的影响很大，一般使用较低的反应温度（33～36℃）。

与溶媒法相比较，水媒法工艺设备较简单，但副反应多，醚化不均匀，取代度和醚效低。

6.3.3. 用 途

HEC是一种非离子型的水溶性胶体，因它具有增稠、悬浮、粘合、乳化、成膜稳定、分散、保水及提供保护胶体作用等性能，因此可用作表面活性剂、胶体保护剂、分散剂、分散稳定剂等。广泛用于涂料、纤维、染色、造纸、化妆品、医药、农药等方面。此外，还可用于石油工业及选矿中。

6.4. 羟丙基纤维素[42]

羟丙基纤维素（hydroxypropyl cellulose，HPC）是一种非离子型纤维素醚，通常可溶于40℃以下的水和大量极性溶剂中。其性能与摩尔取代度（MS）有关，MS越高，可溶解HPC的水温越低；具有高的表面活性；有塑性流动性（热塑性，100℃以上），可制成模压和挤压产品；浓溶液可形成液晶；有低的平衡湿含量等。羟丙基纤维素有粘合、增稠、悬浮、乳化、成膜、赋型、热塑等性质，得到广泛的应用（如粘合剂、陶瓷、化妆品、医药、食品、清漆、油墨等）。

美国Hercules公司生产的商品牌号为Klucel，MS为4左右，其商业分级见表27。

表27 羟丙基纤维素的商业分级

商品级	浓度，%	粘度，mPa·s	大约分子量 $\bar{M}_w$
H	1	1500～2500	1000000
M	2	4000～6500	800000
G	2	150～400	300000
J	5	150～400	150000
L	5	75～150	100000
E	10	300～700	60000

羟丙基纤维素的制备原理与HEC相似，将碱纤维素与环氧丙烷在有机稀释剂存在的条件下反应得到，理论上不消耗碱，但是，碱起润胀纤维素和催化作用。

$$R_{cell}-OH+\ CH_2\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}CH-CH_3 \xrightarrow{NaOH} R_{cell}-OCH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3$$

HPC的基本工艺过程是：将纤维素与碱液在惰性稀释剂存在的条件下碱化，然后加入环氧丙烷，在70～100℃下醚化5～20h，醚化后用酸中和多余的碱，分离去反应液后，用热水（70～90℃）除去钠盐、丙二醇等杂质，经干燥、粉碎，最后包装。

HPC的纯化方法较简便，可将脱液后的粗HPC放入85～95℃热水中，这时HPC沉淀，盐和杂质溶出，残留的有机物质挥发回收，反复进行这样的浸洗、倾析而达到纯化目的。

中和操作可在粗制HPC中进行，也可在已沉淀出的HPC中进行，磷酸、醋酸、盐酸、硫酸都可使用，前二者由于较易控制pH值，使用效果较好。

工业上羟丙基纤维素的摩尔取代度MS＝3～4.5，DS＝2.2～2.8。聚合度为150～3000，分子量6×10^4～120×10^4。

6.5. 混合醚类

羟乙基羟丙基纤维素（HEHPC）作为一种类似于HPC材料的以羟丙基取代基为主的醚在美国生产。其在水溶液中的热凝胶性质与甲基纤维素相似，凝胶温度比HPC高[43]。

另一种重要的商品混合醚是在HPC上引入第二种取代基氨乙基基团（DS≈0.2），这种醚的热凝胶性质与从碱性到中性水溶液中的HPC相似，在pH≤6时，凝胶温度可提高到约95℃[44]。

7. 其他纤维素醚类

7.1. 酯 醚 类[45]

除醚化外，纤维素的—OH基团也可用羧酸或二羧酸酯化，因此可用纤维素的醚类进行酯化或用纤维素的酯类进行醚化形成纤维素酯醚类。较典型的品种是醋酸羧甲基纤维素和邻苯二甲酸羟丙基甲基纤维素。一些纤维素的酯醚类衍生物可在医药工业中作为片剂粘结剂、片剂崩解剂或片剂涂层材料。一些含游离酸基团的酯醚涂层产品，不溶于中性或酸性溶液介质中，但可溶于带有盐结构的微碱性溶液中。这种性质对于药物释放是很有用的。

7.2. 2-(*N*,*N*-二乙基氨基)乙基纤维素[46]

2-(*N*,*N*-二乙基氨基)乙基纤维素[2-(*N*,*N*-diethyl amino) ethyl cellulose，DEAEC]是通过碱纤维素与2-氯化乙基胺的氢氧化物威廉逊氏反应（Williamson reaction）生成的。在较低DS值（0.10～0.15）下，产品是不溶于水的。它可作为一种弱碱性色谱材料或作为一种从溶液中去除酸的阴离子交换剂。在碱性介质中的膨胀可通过在合成期间与表氯醇交联来防止。商业上应用的DEAEC产品有一种约0.7mmol/g的离子交换能力。非离子叔胺基团可在酸中可逆变换成为相应的铵盐。DEAEC在NaOH的存在下烷基化可导致形成季铵基团，在强碱中引起离子交换。

7.3. 乙基2-羟乙基纤维素

乙基2-羟乙基纤维素（ethyl 2-hydroxyethyl cellulose）像甲基纤维素产品一样是一种非离子型纤维素醚，溶于冷水而不溶于热水。水溶性乙基2-羟乙基纤维素进入工业化生产始于1945年。

典型产品的性质如表 28 所示。

表 28　乙基-2-羟乙基纤维素的性质

性　质	数　值	
乙基 DS	0.9	0.8
羟乙基 MS	1.4	0.5
外观	颗粒；粉末	纤维；颗粒
体积密度，g/L	400～600	100～200
	300～500	400～600
薄膜密度，g/cm^3	1.33	1.24
薄膜折射率	1.49	1.49
薄膜拉伸强度(相对湿度 65%，20℃)，MPa	44.1～53.9	24.5～34.3

7.4.　氰乙基纤维素

氰乙基纤维素（cyanoethyl cellulose，CEC）是以丙烯腈为醚化剂，采用均相两步法工艺，使纤维素与丙烯腈在稀碱存在下，进行氰乙基化反应，然后把物料经沉析、过滤、洗涤、蒸煮、脱灰、干燥等工序即得成品。随着氰乙基取代度的不同，性质有异。取代度为 0.2～0.3 具有碱溶性，有良好的耐热降解性。取代度为 0.7～1.0 具有水溶性，比纯纤维素有更高的耐微生物、热和酸的降解性以及有更好的着色性和耐磨性。取代度为 2.6～2.8 时具有特殊的电性能，它既不溶于水也不溶于碱，而溶于有机溶剂中；高取代度的 CEC 具有高介电常数 $\varepsilon=12\sim15$ 和较低的介质损耗角正切 $\tan\delta=0.015$。用于高介电常数、低损耗电气材料作为高介电漆膜和高介电薄膜电容器的主要介质。此外还应用于特种光源中，作为电发光材料代替磷光体以及在军用塑料软灯中作介质；侦察雷达中的高介电塑料套管等。

8.　纤维素醚类的用途[47]

纤维素醚类的许多重要性质确定了它们的用途，可概括如下：①溶液或有机溶液的增稠作用；②悬浮或乳胶的稳定性；③保水性；④耦合作用；⑤保护胶体作用；⑥成膜性；⑦粘合性。另外一些特殊作用包括热凝胶作用、表面活性作用、泡沫稳定性、触变性、离子活性和添加凝胶作用。

8.1.　涂料工业

根据成膜物质来分类，涂料可划分为 18 大类，纤维素漆类是其中之一。纤维素漆类的品种包括硝酸纤维素漆、醋酸丁酸纤维素漆、乙基纤维素漆、苄基纤维素漆等。其中乙基、苄基纤维素是属于纤维素醚类。此外，纤维素醚中的甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素，也应用在涂料中或作为添加剂使用，如乙基纤维素可较大量地用作为胶冻漆、热融漆及可剥性涂料。

乙基纤维素的应用，除上述可剥涂料外，重要的尚有用于耐碱漆、金粉漆、记录纸、图纸、复写纸；用于织物、布品的传热印刷；用于照相凹版及挠曲快速印刷的油墨，筛网印刷油墨，织物的印墨和涂料，电器的涂料，金属的油墨等。由于乙基纤维素的热稳定性好，常可用它与有机硅树脂并用，制成常温干燥的有机硅耐热漆。

8.2.　塑料工业

由于乙基纤维素具有的优良性质，特别是 $\overline{DS}$ 为 2.24～2.34 的 EC 具有优良的热塑性，因此它可用于热塑性塑料。如其作为耐寒塑料，在极冷的严寒下，仍能保持机械强度和柔韧性。既可用作软质塑料，也可用作硬质塑料。EC 制成的薄片、薄膜可用粘合剂粘封，也可用电热焊封。由于 EC 有优良的电绝缘性，故其薄膜可作为电绝缘包装材料或无线电工业的薄膜电容的绝缘材料。碱溶性的 CMC 也可制成薄膜，作为食品包装材料。

8.3.　石油开采

在石油勘探的开发过程中，从钻井所用的钻井液开始，到固井阶段用的水泥，完井、修井阶段所用的完井液和修井液，增产所用的压裂液，直到二次采油三次采油所用的提高石油回化等，都离不开大量的化学剂类。随着石油产量的增加，对油田化学剂类的数量要求也随之增加。

根据国外用量和各类耗量所占的比例来看，油田化学中以钻井液的化学剂用量为最多，占 40%～60%。固井所用的化学剂量为第二位，其次为压裂液所用的化学剂。详见油田化学剂。

（1）钻井液　CMC、PAC（聚阴离子纤维素）、HEC、HECMC等纤维素醚类，已大量用作钻井液的降滤失剂和控粘剂。

（2）固井液　CMC、HEC 在固井液中作为降滤失剂和控粘剂。

（3）压裂液　当油井对原油或气的渗透性降低时，要考虑对油井进行压裂，在压裂液的组成中，HEC、CMC、CMHEC 可作为凝胶聚合物、防止流体损失剂和减摩擦剂。

此外，为提高石油开采量，可使用 HEC 或 HECMC 作为化学试剂驱油法中的聚合物驱油剂。

纤维素醚除在陆上石油开采中应用，而且在海上钻井上得到应用。

8.4.　建筑材料

水溶性醚类所具有的优良性能，适用于建筑材料中作为缓凝剂、保水剂、增稠剂和粘结剂。例如，HEC 已在石膏、水泥、石灰、有机灰浆、瓦、沙浆等中得到应用。在水泥配比中，它的作用就是作缓凝剂和保水剂。在混凝土组

分及沙浆中，对改善粘度和收缩率，加强粘结力，控制结构水泥的凝结时间，提高起始强度和挠曲强度起重要作用。因为它具有保持水分作用，可减少混凝土表面水分的损失，可避免边缘发生裂缝，并可改善粘附性和施工性能。在制造墙纸板中，HEC是表面处理的乳化液的一种成分，可使表面增加油漆或涂料的粘结力，也可用作墙纸胶的增稠剂。

CMC在建筑材料中的使用，也是较多的，如日本1979年CMC总消费19850t，其中用于建筑工业占20%左右。

非离子型醚，如甲基纤维素，也广泛用于建筑材料，如美国Dow化学公司生产的Methocel MC系列产品，其主要消费去向，建筑材料占40%，乳胶涂料占20%，其他则消费于聚合反应、农业、食品、日用化学品、医药等工业部门。

所以，纤维素醚类在建筑材料方面的具体应用日益扩大。

8.5. 轻工业

纤维素醚在轻工业的一些行业中，几乎是必不可少的。

(1) 洗涤品工业　合成洗涤剂、洗衣粉、肥皂是人们日常生活中不可缺少的清洁用品，在洗涤过程中，由于污垢的再沉积，使得洗物去垢不彻底，使用CMC后，这种现象得到了克服。此外，在生产洗涤剂中添加CMC还能使洗涤的料浆或皂液有效地增稠和组成物结构稳定。所以CMC在洗涤剂工业中的消费量，将随着洗涤剂产量的增长而增加。

用羧甲基羟乙基纤维素作洗涤剂的组分，有增加去垢的能力。

(2) 化妆品工业　纤维素醚在化妆品中起增稠、分散、悬浮、稳定等作用。在含有固体成分的膏状产品中起分散、悬浮、稳定的作用；在液体或乳化产品中起增稠、分散、匀质的作用。在这方面使用的醚有MC、CMC、HEC、HPC、CMHEC、HPMC、HEMC等，这些水溶性纤维素醚有利于化妆品的增稠、发泡、稳定乳化、分散、粘合、成膜和保水等性能的发挥。

(3) 牙膏工业　牙膏是大宗口腔用品，目前全国消费量已在12亿支以上。牙膏中添加纤维素醚，能使膏体成型粘合，因此，CMC在牙膏业中已得到重要的使用，随着口腔卫生用品向着预防治疗型方向发展，除阴离子型的CMC外，非离子型纤维素醚将逐渐在该行业中扩大使用。

(4) 食品工业　CMC通过联合国粮农组织和世界卫生组织确认为安全，人的一日允许摄取量（ADI）为0～30mg/kg，因此CMC广泛用于食品工业。日本和美国每年分别约有800t和2000t CMC用于食品工业，中国在这方面的应用还有待于大力开发。

经3-氯-1,2-环氧丙烷处理的羧甲基纤维素，可用作食品的增稠剂。水溶性的羧甲基纤维素钠盐可用作冰淇淋、冰冻的各种甜食以及巧克力奶和某些干酪的稳定剂。由羧甲基纤维素制造的膜可作冷冻食品的软包装。由水溶性羧甲基纤维素为涂层的纸可用作油质食品的包装。

(5) 造纸工业　羧甲基纤维素很早就应用于造纸工业作施胶和涂料的成分。如用硼酸处理的羧甲基纤维素作纸的施胶；用羧甲基纤维素作打浆或表面施胶制防油纸，用作食品的包装；用羧甲基纤维素铝盐溶液作纸的施胶和制作防油纸；CMC作为涂料的成分，可制作半透明的图纸；用HEC对纸和纸板上光和上油漆。

(6) 其他　在陶瓷、墨水、油墨、胶料、电池、再造烟草、感光材料等行业中都可使用纤维素醚。在油墨制造中，HEC可用作水基复印油墨，它的优点是干燥快、不渗出。在陶瓷制品成型中甲基纤维素可作为粘结剂用。

8.6. 合成树脂

非离子型纤维素醚在PVC树脂生产中已获得重要的应用。它的主要作用是作聚合或共聚的分散剂。它可以改善PVC树脂的颗粒形状、颗粒度大小及其分布，使PVC树脂呈疏松型，容易加工，制品质量提高。过去使用明胶作分散剂生产的PVC树脂呈玻璃球状态、紧密型，加工性能不好。因此现在PVC的分散剂都使用MC、HPMC系列产品。

在合成高分子材料的悬浮聚合所用的分散剂，由有机溶性的EC和水溶性的聚合物配合使用常会收到很好的效果，如EC用于某些丙烯酸酯（如二乙基氨基烷基丙烯酸酯）的悬浮聚合，可制得粒度均匀的珠状颗粒树脂产品，反应产物不会粘附在聚合釜设备上，不仅质量好，而且便于出料，物料损失减少。

另外在制造PVC时，若采用适当的水溶性HPMC和有机溶性的EC组成的分散剂能够制备出易于排除残留氯乙烯单体的高档的无毒PVC树脂，如果配方中没有EC，则残留的氯乙烯单体就相对较高，难以达到无毒的要求。

8.7. 纺织工业

纤维素醚类在纺织工业中很早就用作印浆、浆液整理和润滑剂，在这些应用上除已知的水溶性羧甲基纤维素外，还有水不溶性而碱溶性的羧甲基纤维素，碱溶性羧甲基纤维素也可作织物的印浆料。对棉织物进行部分羧甲基化处理（取代度0.01～0.1），羧甲基化棉具有抗污性能、阳离子交换性能以及硬挺手感的实用性能，可作为耐水洗上浆棉布使用。

对印花色浆若要求高的弹性、坚实性时，则采用乙基纤维素作胶粘剂为佳，因为乙基纤维素有广泛的配伍时，

对选择无腐蚀性溶剂有利，从而可节省印花设备材料，而颜料的色彩不会受到破坏。

8.8. 医药工业

纤维素醚类在医药方面的应用，可在配制各种药物剂型中作成膜剂、粘合剂、分散剂、稳定剂、保水剂、缓释剂等。它可避免使用有毒溶剂来配制药物涂料和微粒包封药物（使药物缓释长效）。例如，在医药中 EC 常作为成膜物质和保护涂层而广泛用于制药技术，同时它还可以用作粘合剂和填充剂。作为药片的保护涂层，它可以降低药片对湿度的敏感性，防止药品受潮变色变质。它可形成缓释胶层，微囊包封聚合物，使药效持续释放，微型胶囊能使进入口内的药片在胃或肠中适当时候发生最佳疗效，避免一些水溶性药物进口后过早发生作用。EC 和 HPMC 配合使用，在医药中应用愈来愈广泛。

8.9. 其他方面

纤维素醚在其他方面的应用是很广泛的，如 CMC 用在浮选铜-锌矿中，使用 CMC 代替氰化物对保护环境有十分重要的意义。在用作粘合剂方面，纤维素醚也有实用的意义，例如，CMC 与丙烯酸酯共聚物组成的粘合剂，适用作家具、混凝土、陶瓷、含石灰质材料等的粘合。

由于 EC 具有许多突出的优良性质，它被广泛用作粘合剂和树脂、涂料等的改性剂。例如：①用作荧光灯管的暂时涂料，可以防止某些金属有机化合物在加热前的水解作用；②用于木材着色剂配方中，可以不用底漆、不用颜料，EC 作为配方中的粘合剂，能使着色均匀而无迁移泛花现象；③用于许多种集成电路基片上使用的导电性印刷油墨的配方中，EC 是组合粘合剂中的主要成分；④用于火箭推进剂或火炮发射药，EC 是火药组分的优良粘合剂。

由此可见，纤维素醚在各方面的应用是很广泛的，大有发展前途。

9. 纤维素酯、醚类产品的生产厂商和注册商标[48]

表 29 列出了纤维素酯、醚类产品的主要生产厂商和注册商标。

表 29　纤维素酯、醚类产品的主要生产厂商和注册商标

产品名称	注册商标	生产厂商	所在国
醋酸纤维素（CA）	Acety	Daicel	日　本
	Cellidor S	Bayer AG	德　国
	Dexel	Courtaulds Chem. and Plastics	英　国
	Saxetat	VEB Eilenburg	德　国
	Setilithe	Tubize Plastics	比利时
	Tenite Acetate	Eastman Chem. Products, Inc.	美　国
醋酸丙酸纤维素（CAP）	Cellidor CP	Bayer AG	德　国
	Tenite Propionate	Eastman Chem. Products, Inc.	美　国
醋酸丁酸纤维素（CAB）	Cellidor B	Bayer AG	德　国
	Tenite Butyrate	Eastman Chem. Products, Inc.	美　国
甲基纤维素（MC）	Celacol	Brit Celanese	英　国
	Methocel	Dow	美　国
	Culminal	Henkel	
	Tylose M	Hoechst	
	Metolose	Shin-Etsu	日　本
	Walocel M	Wolff-Walsrode	
	Marpolose	Matsumoto Yushi Seiyako	日　本
羟乙基甲基纤维素（HEMC）	Celacol	Celanese	
	Culminal	Henkel	
	Tylose MH	Hoechst	
	Walocel M	Wolff-Walsrode	
	Marpolose	Matsumoto	日　本
羟丁基甲基纤维素（HBMC）	Methocel HB	Dow	美　国

续表

产品名称	注册商标	生产厂商	所在国
羟丙基甲基纤维素（HPMC）	Celacol	Celanese	
	Methocel（除A或HB之外）	Dow	美国
	Culminal	Henkel	
	Metolose SH	Shin-Etsu	日本
	Marpolose	Matsumoto	日本
	Methofas	ICI	
	Walocel M	Wolff-Walsrode	
羧甲基甲基纤维素（CMMC）	Culminal	Henkel	
乙基羟乙基纤维素（EHEC）	Bermocoll E（水溶性）	Berol	瑞典
	（有机可溶性）	Hercules	美国
		Hercules	法国
乙基纤维素（EC）	Ethocel	Dow	美国
		Hercules	
乙基甲基纤维素（EMC）	Edifas A	ICI	
羟丙基纤维素（HPC）	Klucel	Hercules	
胺乙基改性HPC	Klucel 6	Hercules	
羟乙基羟丙基纤维素（HEHPC）	Natrovis WSPD	Hercules	
甲基羟丙基纤维素邻苯二甲酸酯		Shin-Etsu	日本
羟乙基纤维素（HEC）	Natrosol	Hercules	
	Cellozise	UCC	美国
	Celtobond	BP	荷兰和巴西
	Tylose	Hoechst	
	Celacol	Celanese	美国
		Fuji	日本
阳离子改性HEC	Ucar Polymer	UCC	
羧甲基纤维素（CMC）	Blanose	Hercules	欧洲
	Hercopac	Hercules	美国
	Courlose	Celanese	美国
	Cellofas 和 Edifas	ICI	
	Aku-CMC	Enka	荷兰
	Cellogen	Dai-Ichi	日本
	Tylose C	Hoechst	
	Relatin	Henkel	
	Walocel C	Wolff-Walsrode	
	Finnfix	Metsäliiton	芬兰
	Gabrosa	Montedison	意大利
	Nymcel	Nyma	荷兰
	Cellufix	Svenska Cellulosa	瑞典
	Cekol	Billerud Uddeholm	瑞典
		Du-Icel	日本
		Du Pont	美国

参考文献

[1] 3. A. 罗果文等著，中国科学院应用化学所《纤维素及其衍生物化学》译校小组译，《纤维素及其衍生物化学》，248～324页，科学出版社，北京，1958 年。

[2] 杨之礼、苏茂尧、高洗编著，《纤维素醚基础与应用》，55 页，华南理工大学出版社，广州，1990 年。

[3] "Ullmann", 5th ed., vol. A5, pp. 419～420, p. 462, 1986.

[4] 同[1]，249 页。

[5] Rossin, S., *Mémorial des Poudres*, **40**, 457～471 (1958).

[6] Temming, H., Grunert, H., "Temming-Linters", 2nd ed., Peter Temming AG, Glückstadt, 1973.

[7] 同[6]，pp. 85～121.

[8] 同[3]，pp. 425～426.

[9] 厚木勝基著，"繊維素化学及工業"，pp. 322～323，丸善株式会社，東京，1956.

[10] 杨之礼等编著，《纤维素与粘胶纤维》，192～196 页，纺织工业出版社，北京，1985 年。

[11] 同[3]，p. 427.

[12] US 2776965 (1957); US 3063981 (1962).

[13] 同[10]，196 页。

[14] 同[3]，p. 426.

[15] ASTM D 1343—69.

[16] 同[3]，p. 431.

[17] ASTM D 301—72.

[18] 同[3]，pp. 435～438.

[19] US 2753337 (1953).

[20] 同[3]，pp. 445～447.

[21] 同[9]，p. 457.

[22] 同[1]，318～320 页。

[23] 钱知勉编，《塑料性能应用手册》，301～322 页，上海科技文献出版社，上海，1980 年。

[24] 区英鸿主编，《塑料手册》，436～453 页，兵器工业出版社，北京，1991 年。

[25] 楼益明编著，《羧甲基纤维素生产及应用》，1～32 页，上海科技出版社，上海，1991 年。

[26] 同[2]，109～141 页。

[27] 同[25]，93～41 页。

[28] 同[2]，62～74 页。

[29] Naik, S. C., Lee, J. C., Richardson, J. F., *the Canadian J. of Chem. Eng.*, **55** (Feb.), (1977).

[30] 同[25]，32～44 页。

[31] Mark, H. F., Gaylord, N. G., Bikales, N. M. (eds), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 3, pp. 520～540, Wiley-Interscience, New York, London, 1965.

[32] Bikales, N., Segal, L., "High Polymers", vol. 5, part V, pp. 785～809, Wiley-Interscience, New York, London, Sidney, Toronto, 1971.

[33] 楼益明、陈松茂译，纤维素醚工业，**2**(2)，40(1987)。

[34] 同[2]，100页。

[35] ASTM 1347—56.

[36] 同[2]，104页，105页。

[37] 同[2]，106页。

[38] 同[2]，102～104页。

[39] 同[3]，pp. 473～474.

[40] 同[2]，93～96页。

[41] 同[3]，pp. 474～475.

[42] 同[2]，96～98页。

[43] US 3278521 (1966), Klug, E. D. (Hercules).

[44] US 3431254 (1969), Klug, E. D. (Hercules).

[45] List, P. H., Hörhammer, L., "Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis", 4th ed., vol. 7b, pp. 111～154, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977.

[46] 同[32]，pp. 1277～1291.

[47] 同[2]，142～155页.

[48] 同[3]，pp. 455～466.

xian

氙　Xenon

见氮系气体。

xianhuahewu

氙化合物　Xenon Compounds

见氮系元素化合物。

xianseranliao

显色染料 Ingrain Dyes

林立群 天津大学应用化学系

1. **冰染染料** …… 317
1.1. 色酚 …… 317
1.2. 色基与色盐 …… 321
1.2.1. 色基 …… 321
1.2.2. 色盐 …… 322
1.3. 快色素 …… 325
1.3.1. 快色素 …… 325
1.3.2. 快色素S …… 325
1.3.3. 快色素A和快色素N …… 326
1.4. 液态冰染染料 …… 327
1.5. 冰染染料在其他纺织纤维染色中的应用 …… 327
2. **酞菁素** …… 327
2.1. 1,3-二亚氨基异吲哚啉类酞菁素 …… 327
2.2. 脱氢酞菁金属络合物类酞菁素 …… 329
3. **氧化染料** …… 330
3.1. 苯胺黑 …… 330
3.2. 毛皮染色用氧化染料 …… 331
3.3. 染发用氧化染料 …… 335
参考文献 …… 336

显色染料是由一种或几种中间体在被染品纤维中发生化学反应生成的水不溶性染料，包括冰染染料、酞菁素染料和氧化染料。它们在化学分类和应用分类中都属于三类不同的染料，需对它们分别予以介绍。

1. 冰染染料[1,2]

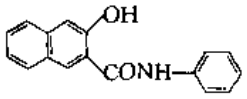
冰染染料（azoic dyes）是由偶合组分和芳胺的重氮盐在被染品纤维上发生偶合反应而生成的水不溶性偶氮染料。冰染染料的偶合组分称为色酚，重氮组分称为色基。

1880年出现了第一个冰染染料的专利。它以2-萘酚为偶合组分，以苯胺、甲苯胺为重氮组分，在棉布上生成了单偶氮染料。2-萘酚与棉纤维无亲和力，使染色操作复杂，染色效果欠佳。1912年在德国使用2-羟基-3-萘甲酰苯胺代替2-萘酚，使染色工艺简化，染色效果显著提高。冰染染料从此迅速发展，到30年代，已发展成为除艳绿色以外色谱齐全、不少品种牢度可与还原染料相比的一大类染料，成为棉布印染的主要染料类别之一。由于冰染染料价格低廉、牢度好、适用于各种印染工艺等优点，至今在棉织品印染中的用量仍较大。

冰染染料的商品有色酚、色基、色基的稳定重氮盐——色盐、色酚与色基的稳定重氮化合物的混合配制剂——快色素。

1.1. 色 酚

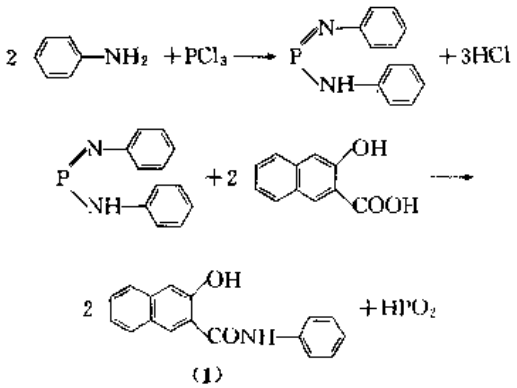
冰染染料中第一个有实用价值的偶合组分2-羟基-3-萘甲酰苯胺（1）的商品名称是色酚AS（C. I. Azoic Coupling Components，Naphtol AS），后来所有的偶合组分都以色酚AS命名。



（C. I. 冰染偶合组分2）

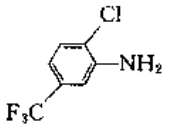
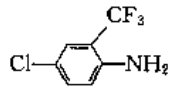
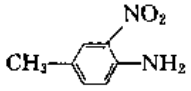
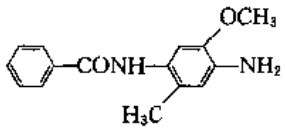
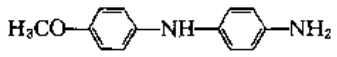
（1）

色酚AS是由2-羟基-3-萘甲酸在有机溶剂如氯苯、甲苯或二甲苯中，在三氯化磷存在下与苯胺在沸腾温度反应生成。反应式如下[3]：



（1）

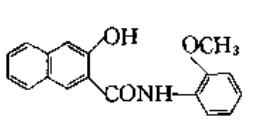
表1 由色酚AS生成的染料举例

色基			生成染料颜色	牢度[4]		
商品名称	化学结构及编号			日光	皂洗	氯漂
橙色基RD		(2)	艳红光橙	6～7	4	4～5
大红色基VD		(3)	鲜艳大红	6～7	4	4
红色基GL		(4)	艳红	6	5	4～5
紫色基B		(5)	紫	5	4～5	4～5
蓝色基VB		(6)	艳蓝	6	4～5	3

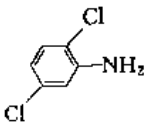
色酚AS的钠盐可溶于水，并与棉纤维有亲和力，被吸附于棉纤维中以后可与重氮盐反应生成不溶于水的染料。这三者是任何色酚都必须具备的性质。

色酚AS可与不同色基生成由橙到蓝色的牢度优良的染料，其中有鲜艳的橙色、大红色及红色品种，见表1。

在色酚AS分子中的苯环上引入取代基可以得到一系列的色酚。由这些色酚可以得到不同颜色的性能优良的染料[3,5]。例如由色酚AS-OL（7）与大红色基GGS（8）可得到耐光牢度为6～7级的鲜艳大红色染料。

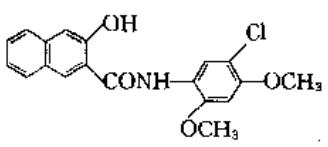


(7)

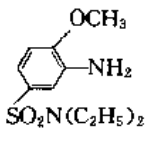


(8)

由色酚AS-ITR（9）与红色基ITR（10）可得到色光和牢度都可与土耳其红油相比的染料。

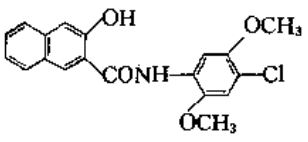


(9)

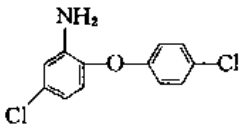


(10)

色酚AS-LC（11）与棉纤维有很高的亲和力。它适用于染色。由它与红色基FR(12)可得到耐光牢度为6～7级、湿处理牢度很好的红色染料。

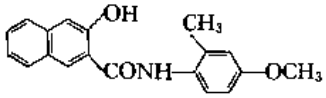


(11)



(12)

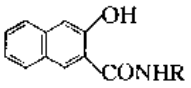
由色酚AS-LT（13）与紫色基B（5）可生成鲜艳的紫色染料，这是冰染染料中唯一的鲜艳紫色品种。

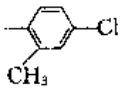
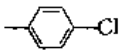
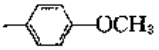
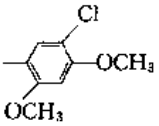
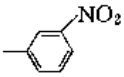
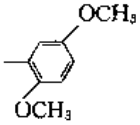
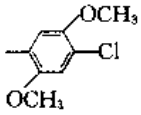
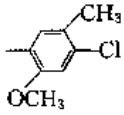
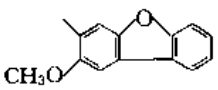


(13)

在色酚分子中的苯环上引入烷氧基可提高染料的耐光牢度。如在苯环的2、4、5三个位置上都引入甲基、烷氧基和氯原子，染料的耐光牢度和耐洗牢度都有显著提高。在色酚的苯环上多引入取代基，或以萘环和稠环代替苯环，色酚与棉纤维的亲和力将增大。表2列出2-羟基-3-萘甲酰胺系列的常用色酚，并给出它们的直接性

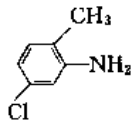
表 2　2-羟基-3-萘甲酰胺系列的色酚



色酚名称	C.I.冰染偶合组分号/C.I.化学结构号	R 化学结构及编号	CAS 登录号	直接性,%
AS	2/37505	 (1)	[92-77-3]	11.6[5],10[6]
AS-TR	8/37525	 (14)	[92-76-2]	19.0[5],20[6]
AS-E	10/37510	 (15)	[92-78-4]	22.8[5]
AS-RL	11/37535	 (16)	[92-79-5]	16.0[5]
AS-ITR	12/37550	 (9)	[92-22-8]	19.0[5],20[6]
AS-PH	14/37558	 (17)	[92-74-0]	12[6]
AS-BS	17/37515	 (18)	[135-65-9]	17.6[5]
AS-D	18/37520	 (19)	[135-61-5]	11.6[2],10[6]
AS-BG	19/37545	 (20)	[92-73-9]	16.0[2]
AS-OL	20/37530	 (7)	[135-62-6]	13.6[2],12[6]
AS-LC	23/37555	 (11)	[4273-92-1]	38[2]
AS-RS	28/37541	 (21)	[5165-81-1]	
AS-BO	4/37560	 (22)	[132-68-3]	20.4[2]
AS-S	32/37580	 (23)	[2672-81-3]	75[4]

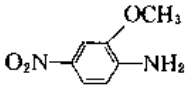
(亲和力的数值表示)。

由稠环和稠杂环的邻羟基羧酰芳胺类色酚可以获得性能优良的深色染料。色酚 AS-BT(**24**)与红色基 ITR(**10**)生成深棕色染料;色酚 AS-LB(**25**)与红色基 KB(**26**)生成棕色染料。它们的耐光牢度都是 6～7 级,耐洗



(**26**)

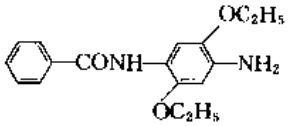
牢度分别为4级和4~5级。色酚AS-SG(**27**)和色酚AS-SR(**28**)与红色基B(**29**)都生成牢度优良的黑色染料。由色酚AS-SR(**28**)所生成的染料耐光牢度为6~7级，耐洗牢度为5级。



(**29**)

稠环及稠杂环类色酚列于表3中。

色酚AS-GR(**30**)是可生成绿色染料的品种，它与蓝色基BB(**32**)生成暗绿色染料，牢度为中等。



(**32**)

50年代出现了色酚AS-FGGR(C.I.冰染偶合组分108)，由它可得到鲜艳坚牢的绿色染料。它可能是含有4个氯磺酰基的镍酞菁与3-甲基-1-(对氨基苯基)-5-吡唑啉酮或乙酰基乙酰对苯二胺的缩合产物[7]。这个色酚与棉纤维无亲和力，只适用于轧染及印染。

表3 稠环及稠杂环邻羟基羧酰芳胺类色酚

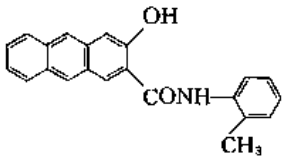
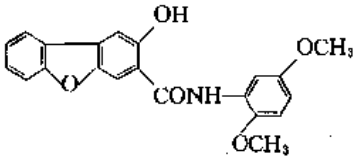
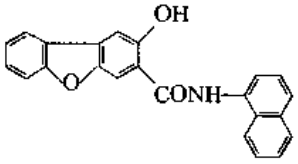
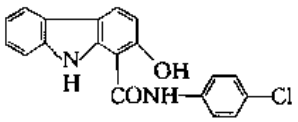
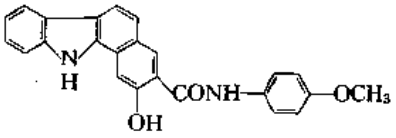
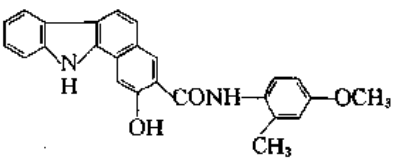
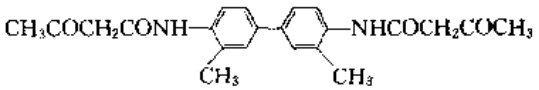
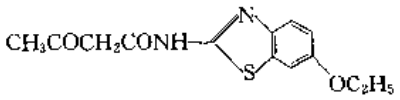
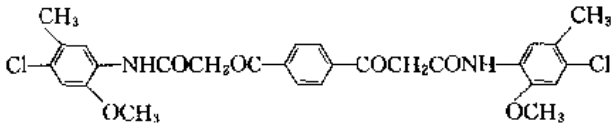
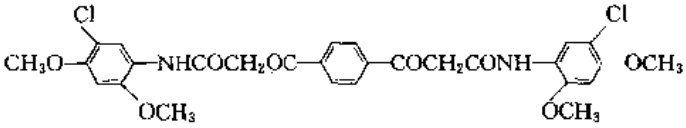
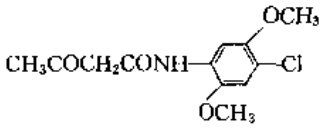
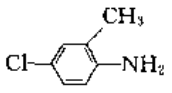
色酚名称	C.I.冰染偶合组分号/C.I.化学结构号	化学结构及编号	CAS登录号	直接性[2]，%
AS-GR	36/37585	 (**30**)	[1830-77-9]	76.0
AS-BT	16/37605	 (**24**)	[132-62-7]	44.4
AS-KN	37/37608	 (**31**)	[4444-48-8]	
AS-LB	15/37600	 (**25**)	[23077-61-4]	44.4 (60)[6]
AS-SG	13/37595	 (**27**)	[86-19-1]	87.0
AS-SR	25/37590	 (**28**)	[5840-22-2]	87.0

表 4　羧酰基乙酰芳胺类色酚

色酚名称	C. I. 冰染偶合组分号 / C. I. 化学结构号	化学结构及编号	CAS 登录号	直接性[2] %
AS-G	5/37610	 (33)	[91-96-3]	19.0① (25)[6]
AS-L4G	9/37625	 (34)	[4273-88-5]	24.3①
AS-L3G	33/37620	 (35)	[6492-81-5]	41.5
AS-LG	35/37615	 (36)	[92-21-7]	46.8 (50)[6]
AS-IRG	44/37613	 (37)	[4433-79-8]	

① 获得此数值实验条件与其他色酚有差异[2]。

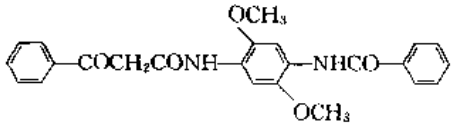
由 2-羟基-3-萘甲酰苯胺类色酚得不到黄色染料。生成黄色染料的色酚都是乙酰基乙酰芳胺及苯甲酰基乙酰芳胺类。它们的分子结构见表 4。色酚 AS-L4G(**34**)与红色基 KB(**26**)生成鲜艳的橄黄色染料，耐色牢度 6～7 级，耐洗牢度 4～5 级。色酚 AS-IRG(**37**)与红色基 TR(C. I. 重氮组分 11，C. I. 37085)[3165-93-3](**38**)生成耐光牢度为 7 级、耐洗牢度为 4～5 级的绿光黄色染料。目前已确定红色基 TR 对人体有致癌性，有些国家如德国已禁止使用[8,9]。



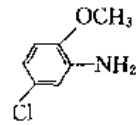
(**38**)

AS-L3G(**35**)和色酚 AS-LG(**36**)具有较大直接性，不适用染色，仅用于印花。

色酚AS-IFG(C. I. 37614)[6369-23-9](**39**)是专用于快色素 N 金黄的品种。它与红色基 RC(**40**)生成牢度优良的艳丽的金黄色染料。



(**39**)



(**40**)

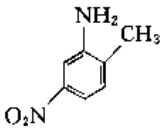
1.2.　色基与色盐

1.2.1.　色　基

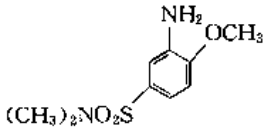
色基(azoic diazo components，fast colour bases)是冰染染料的重氮组分，绝大多数是苯胺的衍生物，它们分子中不含有磺酸基、羧酸基和羟基。

色基的分子结构对生成染料的色光和坚牢度有很大影响。为了使染料具有所希望的色光和优良的坚牢度，在色基的苯环上引入各种取代基，如甲基、甲氧基、乙氧基等供电子基；氯原子、硝基、氰基、三氟甲基等受电子基。在色基苯环上引入受电子基可提高染料的耐光牢度，如引入三氟甲基可使染料的耐光牢度达到 6～7 级[10]。在苯胺分子的 2 位引入供电子基，同时在 5 位引入受电子基，便可以得到一系列有价值的色基，如橙色基 RD(**2**)、

红色基ITR(10)、红色基FR(12)。这类色基还有大红色基G(41)、红色基SL(42)等。大红色基G是用量很大的品种，现已确证它对动物有致癌性，已被禁止用作冰染重氮组分[8,9]，仍可用于生产偶氮颜料。

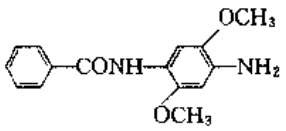


(41)



(42)

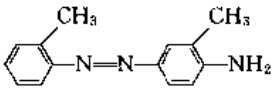
往对苯二胺衍生物的一个氨基上引入苯甲酰基便得到生成紫色染料和蓝色染料的色基。例如紫色基B(5)、蓝色基RR(43)。



(43)

对氨基二苯胺和它的甲氧基衍生物是著名的蓝色基，被称为凡拉明蓝色基。

氨基单偶氮衍生物构成一系列色基，由它们可生成酱红色、海蓝色、橄榄色、棕色及黑色染料。其中酱红色基GBC(44)也是一个用量较大、被证实对动物有致癌性的品种[8]。



(44)

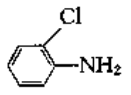
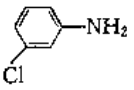
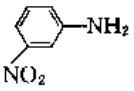
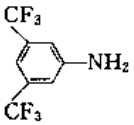
表5列出了常用的色基。

1.2.2. 色 盐

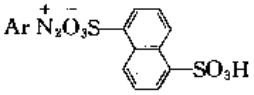
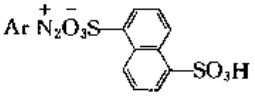
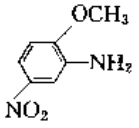
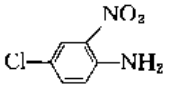
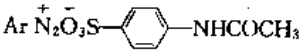
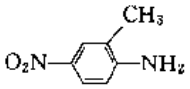
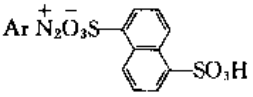
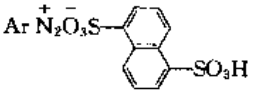
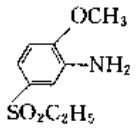
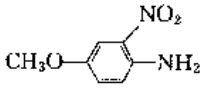
色盐(fast colour salts)是色基的稳定重氮盐。它们在正常条件下稳定，可以贮存和运输。在水溶液中它们电离而释放出重氮阳离子，与棉纤维上的色酚发生偶合反应。

大多数色盐是色基的重氮盐与氯化锌生成的复盐$\{[\ ArN{\equiv}N\ ]^+\}_2ZnCl_4^{2-}$。这种复盐的生产很简单。当色基重氮化反应完全后，往反应液中加入氯化锌和氯化钠，复盐即结晶析出。加入稀释剂如无水硫酸钠以后，可在40～50℃干燥而不分解。这种复盐易溶于水，使用很方便。

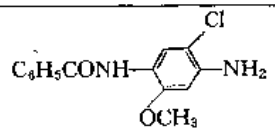
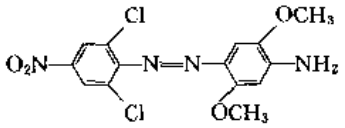
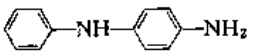
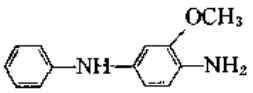
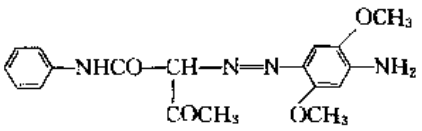
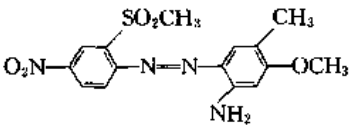
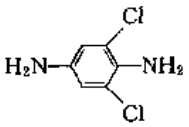
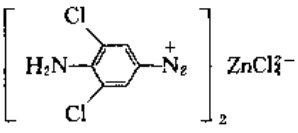
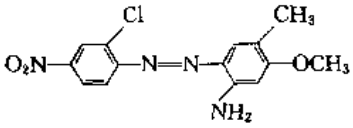
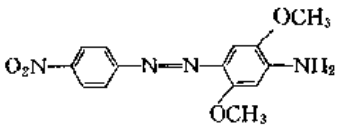
表5 常用色基及其色盐[2,11]

名 称	C.I.冰染重氮组分号/C.I.化学结构号	色基化学结构及编号	CAS登录号	色 盐 结 构
黄色基GC 黄色盐GC	44/37000	 (45)	[95-51-2]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
橙色基GC 橙色盐GC	2/37005	 (46)	[108-42-9]	$Ar\overset{+}{N}_2BF_4^-$
橙R	7/37030	 (47)	[99-09-2]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
橙GGD	16/37045	 (48)	[328-74-5]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
橙RD	49/37050	(2)	[121-50-6]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
金橙GR	19/37065	 (49)	[382-85-4]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
大红GGS	3/37010	(8)	[95-82-9]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$

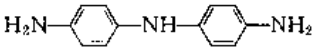
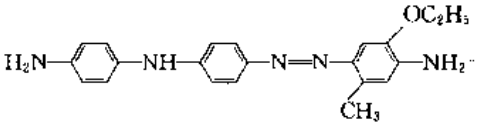
续表

名　称	C.I.冰染重氮组分号/C.I.化学结构号	色基化学结构及编号	CAS登录号	色　盐　结　构
大红 VD	17/37055	(3)	[445 03-4]	
大红 G	12/37105	(41)	[99-55-8]	
大红 R	13/37130	 (50)	[99-59-2]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
红 3GL	9/37040	 (51)	[89-63-4]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
红 FR	33/37075	(12)	[121-27-7]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2CoCl_4^{2-}$
红 KB	32/37090	(26)	[95-79-4]	
红 RL	34/37100	 (52)	[99-52-5]	$Ar\overset{+}{N}_2BF_4^-$
红 GL	8/37110	(4)	[89-62-3]	
红 RC	10/37120	(40)	[4274-03-7]①	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
红 B	5/37125	(29)	[97-52-9]	
红 ITR	42/37150	(10)	[97 35-8]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
红 SL	132/37111	(42)	[2216-87-4]	
红 GTR	29/37140	 (53)	[5339-62-8]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
酱红 GBC	4/37210	(44)	[97-56-3]	$[Ar\overset{+}{N}_2]SO_4H^-$
紫红 GP	1/37135	 (54)	[96-96-8]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$

续表

名 称	C.I.冰染重氮组分号/C.I.化学结构号	色基化学结构及编号	CAS登录号	色 盐 结 构
红紫 LB	43/37160	 (55)	[6368-90-7]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
紫 B	41/37165	(5)	[27761-27-9]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
蓝 RR	24/37155	(43)	[6268-05-9]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
蓝 BB	20/37175	(32)	[120-00-3]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
海蓝 RA	51/37195	 (56)	[6368-96-3]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
蓝色基 VRT（凡拉明蓝 RT）	22/37240	 (57)	[101-54-2]	$Ar\overset{+}{N}_2Cl^-$
蓝色基 VFG（凡拉明蓝 FG）	47/37250	 (58)	[5840-10-8]	$Ar\overset{+}{N}_2Cl^-$
蓝色基 VB（凡拉明蓝 B）	35/37255	(6)	[6254-98-4]	$Ar\overset{+}{N}_2Cl^-$
蓝绿 B	118/37222	 (59)	[12235-36-8]①	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
橄榄 BR	125	 (60)	[47500-64-1]①	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
棕 RR	117/37020	 (61)	[609-20-1]	
棕 VA	21/37200	 (62)	[4274-06-0]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$
黑 K	38/37190	 (63)	[27766-47-8]	$[Ar\overset{+}{N}_2]_2ZnCl_4^{2-}$

续表

名　称	C.I.冰染重氮组分号/C.I.化学结构号	色基化学结构及编号	CAS登录号	色　盐　结　构
黑 B	109/37245	 (64)	[6369-04-6]	$[\overset{+}{N}_2Ar\overset{+}{N}_2]ZnCl_4^{2-}$
黑 G	45/37260	 (65)	[6369-07-9]	$[\overset{+}{N}_2Ar\overset{+}{N}_2]ZnCl_4^{2-}$

① 此 CAS 登录号是此色基的色盐的重氮阳离子的登录号。

个别色基的重氮盐与氯化锌的复盐水溶性太大，难从溶液中析出，需制成氯化钴复盐，如色盐红 FR (12)(见表 5)。

有些色基的重氮盐制成氟硼酸盐后稳定，结晶容易从溶液中析出。这些色基的稳定重氮盐即制成氟硼酸盐，$[ArN_2]^+BF_4^-$。

有些色基的重氮盐必须制成磺酸盐才有足够的稳定性。为了使磺酸盐容易从溶液中分离，使用 1,5-萘二磺酸与重氮化合物成盐。生产磺酸重氮盐时须注意避免双重氮盐生成。后者在水中很难溶解，无法使用。为了避免双重氮盐的生成，使用 1,5-萘二磺酸与重氮化合物反应，而且磺酸用量大于理论量。

对氨基二苯胺类色基(凡拉明蓝色基)的重氮化合物的盐酸盐和硫酸盐具有很好的稳定性，不需再转变为其他盐类。

色盐中含有大量的无机盐，主要是无水硫酸钠和无水硫酸铝，称为稀释剂。当色盐局部发生分解反应而放热时，稀释即可抑止热量传递和阻止分解反应蔓延。无水硫酸铝还可发挥干燥剂和 pH 缓冲剂的作用。它可调节溶液 pH 值为 5～6。大多数色盐是在 pH 为 5～6 的介质中进行偶合反应的。

对氨基苯甲酰苯胺结构的色盐如紫色盐 B 和蓝色盐 BB 宜在 pH 值为 6～7 的介质中染色；凡拉明蓝色盐在 pH 为 7 的介质中染色。在这些色盐中需另加 pH 缓冲剂。对于前者加硫酸锌，对于后者加硫酸镁。

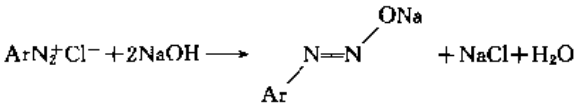
表 5 给出各个色基的色盐。

1.3. 快色素

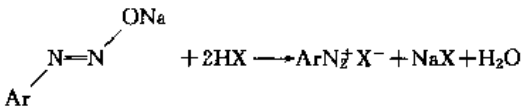
快色素是色酚与色基的稳定的重氮化合物的混合物，专用于印花。国外称为冰染印花配制剂 (azoic printing combinations)。这里所使用的稳定的重氮化合物与色盐不同，它们在水溶液中不能与色酚发生偶合反应。当条件适当时，它们可转化为能与色酚偶合的活泼形式。冰染印花配制剂因使用的稳定重氮化合物不同而分为三类，在中国统称它们为快色素。

1.3.1. 快色素

快色素 (rapid fast colors) 是色酚与色基的反式重氮酸钠盐或钾盐的混合物。反式重氮酸盐是由重氮盐在浓碱液中于 100℃左右发生转位反应生成的。



反式重氮酸盐不能与色酚发生偶合反应。当它遇酸时，即转变为重氮盐。

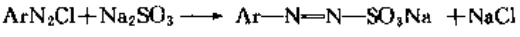


并非全部色基的重氮盐都可顺利地转化为反重氮酸盐。只有苯环上含有受电子基的色基才容易制得反重氮酸盐。

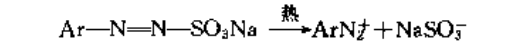
快色素的优点是价格低廉；缺点是稳定性较差，在贮存过程中易受空气中二氧化碳的作用。印花中显色需醋酸或甲酸蒸气，操作比较复杂。表 6 为常用的快色素及其组成。

1.3.2. 快色素 S

快色素 S (rapidazol colors) 旧称快磺素，它是色酚与由色基生成的重氮磺酸钠的混合物。重氮磺酸钠是由重氮盐与亚硫酸钠反应生成。



重氮磺酸钠不能与色酚反应。当它受热时即分解而释放出重氮阳离子。重氮阳离子便与色酚反应生成染料。



快色素 S 价格低廉，印花显色只需汽蒸，操作简单。但

表6 常用的快色素及其组成[2,12]

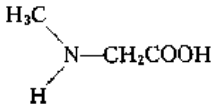
快色素名称	色 酚	色 基	快色素名称	色 酚	色 基
黄 I3GH	AS-IRG	红 TR	红 FGH	AS-D	红 KB
嫩黄 GGH	AS-G	红 RC	红 RH	AS-OL	红 RC
黄 R	AS-G	大红 GG	红 ILB	AS-RL	红 RL
金黄 2G	AS-G	红 B	红酱 RH	AS-BS	红 RC
橙 RH	AS-PH	大红 GG	紫酱 IB	AS-BO	红 B
大红 ILH	AS-OL	大红 GG	枣红 GG	AS-RL	红 B
大红 IRH	AS-OL	红 KB	棕 IRH	AS-BG	大红 GG
桃红 FGH	AS	红 KB	深棕 IBH	AS-LB	红 RC
朱红 4B	AS	大红 GG+红 KB	深棕 G	AS-BT	红 RC
红 IRH	AS-LT	红 TR	黑	AS-SG	红 RC

它稳定性差，在室温下即发生分解反应，光照更促使它分解。

目前有应用的重氮磺酸钠仅一个品种即由凡拉明蓝色基B生成的重氮磺酸钠。它与色酚AS组成快色素蓝S；与色酚AS-D组成快色素藏青S；与由88%色酚AS-OL及12%色酚AS-G的混合物组成快色素黑S。这三个中性素S在中国仍有应用[12]。

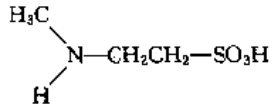
1.3.3. 快色素A和快色素N

快色素A和快色素N（rapidogen colors）中的稳定的重氮化合物是由重氮盐和胺反应生成的重氮氨基化合物。所使用的胺称为稳定剂。稳定剂不能与重氮盐发生偶合反应。当它是苯胺衍生物时，在氨基的邻、对位都应已被取代基占据。稳定剂多为仲胺，以避免发生重氮基转移反应。此外，稳定剂分子中必须有磺酸基或羧酸基，使重氮氨基化合物具有水溶性。常用的稳定剂有以下几种：



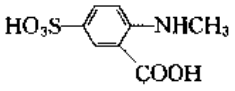
N-甲基甘氨酸（肌氨酸）

(66)

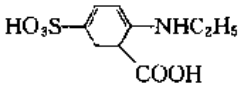


N-甲基牛磺酸

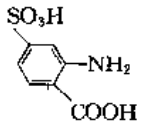
(67)



(68)



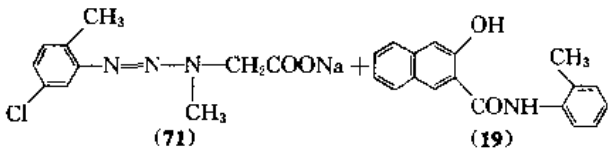
(69)



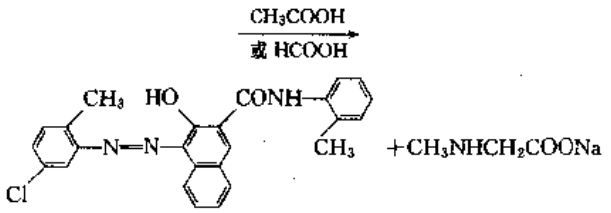
(70)

由这些稳定剂生成的重氮氨基化合物在贮存中及配成印花浆料后都很稳定。在甲酸或醋酸蒸气与水蒸气的作用下，它们分解而释放重氮盐，与色酚偶合。这种需酸性汽蒸才能显色的印花配制剂在中国称为快色素A。

快色素红A-GS便是由色酚AS-D(19)和红色基KB(26)与肌氨酸(66)生成的重氮氨基化合物(71)混配而成。在印花时发生下述反应：

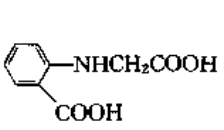


(71) (19)

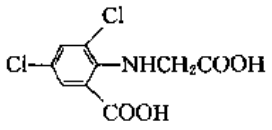


(72)

显色必须酸性汽蒸是快色素A的缺点。为了克服这个缺点，可使用下述的稳定剂：



(73)



(74)

这类快色素印花显色时只需水蒸汽汽蒸。在中国称这类快色素为快色素N，或称为中性素(Neutrogen)。快色素N的稳定性比快色素A稍差。表7为中国常用的快色素N品种。

表7 中国常用的快色素N品种[11]

快色素名称	色 酚	色 基
金黄 N-IFG	AS-IFG	红 RC
橙 N-IGR	AS-PH	红 GR
红 N-R	AS-OL	红 RC
红 N-ITR	AS-ITR	红 ITR
红酱 N-R	AS-D	红 RL
红莲 N-B	AS	紫 B
青莲 N-B	AS-LB	红 RL

注：稳定剂为邻甲胺苯甲酸。

1.4.　液态冰染染料[13]

色酚和色基的商品形态一般都是粉状。它们在使用时必须溶解，不仅会在加料时产生粉尘造成对环境的污染，还会因难于完全溶解而给染色造成疵点。色酚和色基的液态商品克服了粉状商品的缺点。

色酚的液态商品是它的钠盐或钾盐与一种沸点高、不挥发、可与水互溶的溶剂配制成的溶液。可使用的溶剂有乙二醇、二聚乙二醇等。如果将二种溶剂混用可产生增效作用。为了配制高浓度的色酚溶液，需在有机溶剂中加入适量水。色酚的钾盐溶解度比钠盐高。因此液态商品中经常是钾盐，其含量可达到 45%。使用液态的色酚商品，配制打底液简单、迅速，不会出现溶解不完全的现象。同时也避免了粉尘污染问题。

色基的液态商品是由游离胺与溶剂如多聚乙二醇的单烷基醚配制而成。当色基的熔点高于 100℃时，它们的液态商品是悬浮液。因为这些色基的溶解度不大，为了得到高含量的液态商品，只得配成悬浮液。熔点低于 80℃的色基的液态商品只有溶液，因为这些色基的悬浮液不稳定。常用的溶剂为二聚或三聚乙二醇的单甲醚。为了使悬浮液有高的稳定性，色基颗粒应很细，平均粒径约为 1μm 左右，粒度分布狭窄。

在色基的液态商品中需加入表面活性剂。当商品为溶液时，表面活性剂用以防止溶液加入酸性水溶液(进行重氮化反应)时有色基或它的盐析出而生成沉淀，同时也防止重氮化反应中生成的副反应产物从溶液中析出。当商品为悬浮液时，表面活性剂是为了防止色基颗粒的凝聚和重结晶，同样也防止重氮化副反应产物的析出。表面活性剂的最重要的作用是使重氮化反应后的溶液中不含固体颗粒，排除使染色产生疵点的隐患。对于溶液商品，羟乙基化的蓖麻油是常用的表面活性剂。也可用烷基苯聚乙基醚和脂肪醇聚乙基醚的混合物。悬浮液商品可使用苯酚及苯酚-聚乙二醇醚与甲醛的缩合物。

在悬浮商品中除表面活性剂外还需加其他助剂，如防冻剂、杀菌剂、粘度调节剂等。

应用色基的液态商品可使重氮化工艺条件显著改善。反应可在甲酸、羟乙酸、乳酸中进行而不需盐酸或硫酸，反应温度不超过 20℃即可，而不需将温度控制过低，亚硝酸钠不需过量太多，反应过程中无氧化氮气体排出。总之，色基液态商品的主要优点是使重氮化反应更迅速，重氮化操作简化，并使污染减少，操作环境改善。

1.5.　冰染染料在其他纺织纤维染色中的应用

冰染染料除用于棉纤维的印染外，还可用于蚕丝、聚酰胺纤维及聚酯纤维。

碱对蚕丝及尼龙纤维的损伤远比对羊毛纤维小，因此冰染染料不能用于羊毛纤维，却可用于蚕丝和尼龙。可用于染蚕丝的冰染染料品种不少，例如色酚 AS 与橙色基 RD 可染得鲜艳的橙色；与大红色基 GG 可染得艳丽的大红色。

冰染染料染尼龙是用色酚及色基的稳定重氮氨基化合物实现的。这里所使用的稳定剂与快色素 A 及快色素 N 所用的不同，分子中不含磺酸基及羧酸基。因此生成的重氮氨基化合物不溶于水。配制染液时使色基的重氮氨基化合物分散于溶解了色酚的碱性溶液中。尼龙纤维经过浸染后再在酸性液中显色。这时重氮氨基化合物分解释放出重氮阳离子，它在纤维上与色酚偶合生成染料。C.I. 冰染重氮组分 127 (ofna-perl salt BOA)、128 (ofna-perl salt BBA)、130 (ofna-perl salt SBR) 等都是曾在市场上出现过的用于聚酰胺染色的重氮氨基化合物。

在涤纶染色中使用冰染染料的仅是黑色品种。分散染料染涤纶，不易染深。使用分散黑染料往往只得到灰色。使用冰染染料可以将涤纶染成深黑色，而且染色成本比用分散染料低。

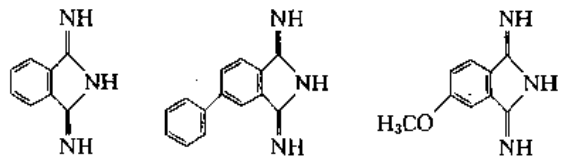
2.　酞菁素[14]

酞菁素 (phthalogen) 是能够在棉纤维上发生化学反应生成酞菁颜料的化合物。酞菁颜料一向以色光艳丽、牢度全面优异而受到普遍重视。使酞菁颜料在棉纤维上生成是染料工业及印染工业的重要成果。因此，酞菁素自 50 年代初问世以来便被广泛使用。尽管酞菁颜料的色谱限于蓝、绿等深色，却弥补了棉布印染用的其他类别染料的不足。应用酞菁素染色需使用特定的助剂，价格较昂贵。这个缺点限制了酞菁素的应用。

按照化学结构，酞菁素可分为两类。一类是 1，3-二亚氨基异吲哚啉及其衍生物，一类是脱氢酞菁的金属络合物。这二类化合物在棉纤维上通过不同的化学反应生成酞菁颜料。这两类化合物又被称为酞菁的前体 (precursor)。

2.1.　1,3-二亚氨基异吲哚啉类酞菁素

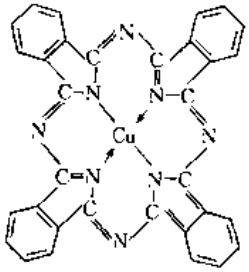
这类酞菁素包括三个主要品种：酞菁素艳蓝 IF3G (C.I. 显色蓝 2、C.I. 74160) [3468-11-9] (**75**) 酞菁素艳绿 IFFB (C.I. 显色绿 3) [32654-83-4] (**76**) 和酞菁素艳绿 IF2B (C.I. 显色绿 5) [32654-82-3] (**77**)。



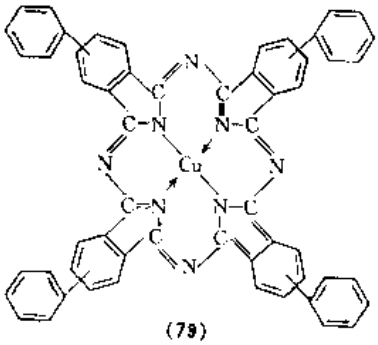
(**75**)　　(**76**)　　(**77**)

这三个品种在棉纤维上分别生成颜料酞菁蓝 (C.I. 颜料蓝 15，C.I. 74160) [147-14-8] (**78**)、艳绿色酞菁颜料

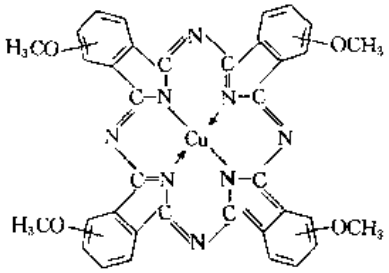
(C.I. 74280) [1330-40-1] (**79**) 和 [16092-63-0] (**80**)。



(**78**)

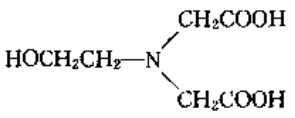


(**79**)



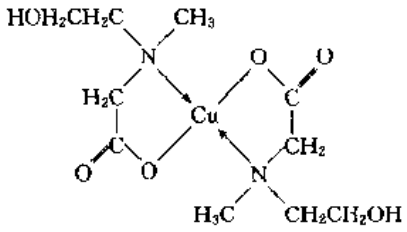
(**80**)

应用酞菁素染色和印花时，染液和印花浆料中都必需加入高沸点有机溶剂[15,16]。它既可溶解酞菁素，又可携带酞菁素向棉纤维内部扩散，同时又是在纤维上发生化学反应的介质。可采用的溶剂有乙二醇、硫代双乙醇[$S(CH_2CH_2OH)_2$]、乙基乙二醇（$HOCH_2CH_2OC_2H_5$）、一缩乙二醇（二甘醇，$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$）、一缩乙二醇乙醚（$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_2H_5$）、丙二醇（$CH_3CHOHCH_2OH$）等[16,17]。溶剂沸点高，在印染过程中不易挥发，可保障印染良好效果。在染浴和印花浆料中必须加入无机铜盐或铜络合物。无机铜盐以氯化铜效果较好[25]。使用无机铜盐时，染液中还需加金属络合剂如乙醇胺二乙酸(**81**)[17]。加金属络合剂的目的是使无机



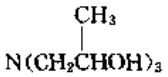
(**81**)

铜盐先与它反应生成铜络合物，使棉纤维上生成铜酞菁的反应容易进行。也可直接使用铜络合物，酞菁素K (**82**) 便是专用于酞菁素印染的络合物[14]。

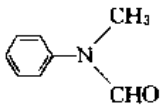


(**82**)

为了加速棉纤维上的反应，染液和印花浆料中含有催化剂，如甲酰胺、二甲基甲酰胺、三异丙醇胺(**83**)、*N*-甲基甲酰苯胺 (**84**) 等[17]。市场上销售的专供酞菁素印染用的溶剂则是由上述各种化合物所组成。



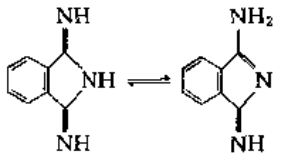
(**83**)



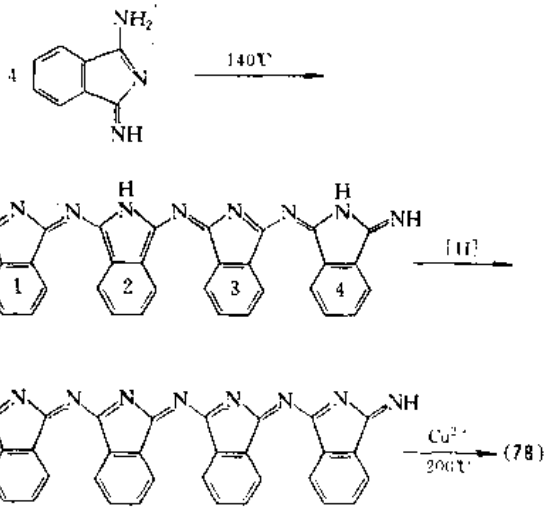
(**84**)

染色时，先使棉布在pH值为9～10、温度为15℃的染液中浸轧，然后均匀而缓慢地烘干，再进行烘焙。先在140℃烘焙5～6min，再在200℃烘焙40s。这时在棉纤维上已经生成酞菁颜料。最后用亚硝酸钠及硫酸处理，使发色充分并除去杂质。充分水洗、凉干[18]。

酞菁素、艳蓝IF3G (**75**) 在棉纤维上生成铜酞菁的反应可表示如下：

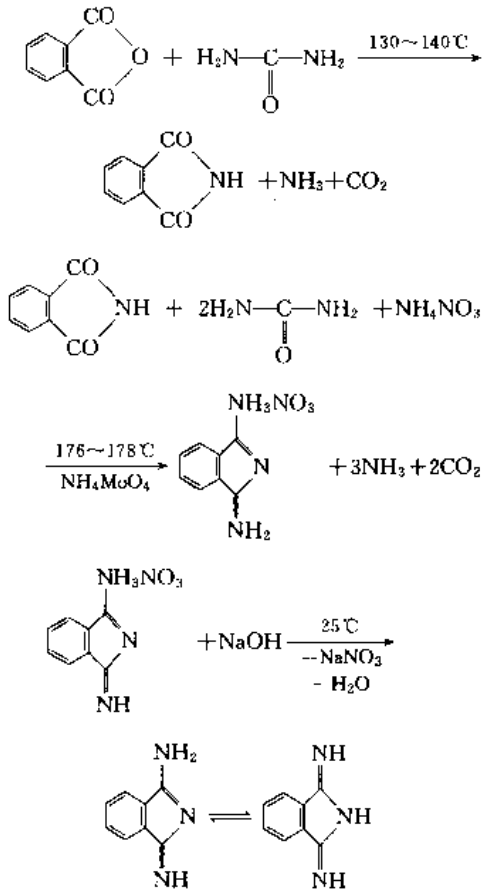


(**75**)



酞菁素艳蓝IF3G是由邻苯二甲酸酐、尿素和硝酸

铵在催化剂钼酸铵存在下反应生成的。



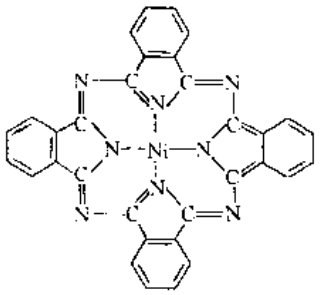
(75)

中国生产的酞菁素艳蓝 IF3G 商品是 1，4-二亚氨基异吲哚啉的硝酸盐。

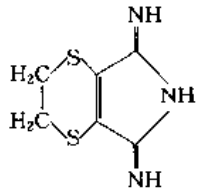
以 4-苯基邻苯二甲酸酐和 4-甲氧基邻苯二酸酐为原料，采用与生产酞菁素艳蓝 IF3G 相近的工艺条件可分别制得酞菁素艳绿 IFFB (**76**)[14]和酞菁素艳绿 IF2B (**77**)[19]。

将酞菁素艳蓝 IF3G、艳绿 IFFB 和艳绿 IF2B 分别与酞菁素 K 混合，便分别成为酞菁素艳蓝 IF3GM(C.I. 显色蓝 2：1，C.I. 74160)、艳绿 IFFBM (C.I. 显色绿 3：1，C.I. 74280)和艳绿 IF2BM(C.I. 显色绿 5：1)。酞菁素艳蓝 IF3G 与酞菁素 NI 混合则得到酞菁素翠蓝 IFBM(C.I. 显色蓝 15，C.I. 74160：1)[7,14]。酞菁素 NI [14055-02-8]的化学结构式与酞菁素 K(**82**)相同，只不过将分子中铜原子换为镍原子。酞菁素翠蓝 IFBM 在棉纤维上生成的颜料是镍酞菁[14055-02-8](**85**)。

在 M 系列商品中有一个专用于拼色的酞菁素，1，3-二亚氨基-4，7-二硫-4，5，6，7-四氢异吲哚啉 [3169-26-4] (**86**)。它与酞菁素艳蓝 IF3GM 按不同比例相拼混，可将棉布染成三种不同的蓝色，从而出现三种不同的商品。酞菁素艳蓝 IFGM、酞菁素蓝 IRM 和酞菁素海蓝 IRRM。它与酞菁素 IFBM 拼混则得到商品酞菁素蓝黑 IVM。



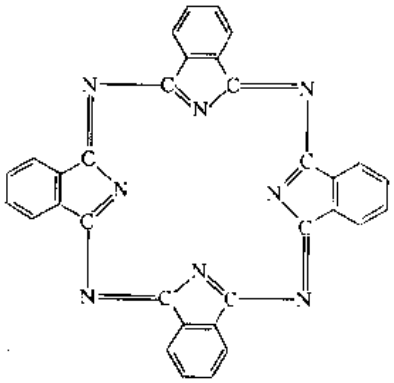
(85)



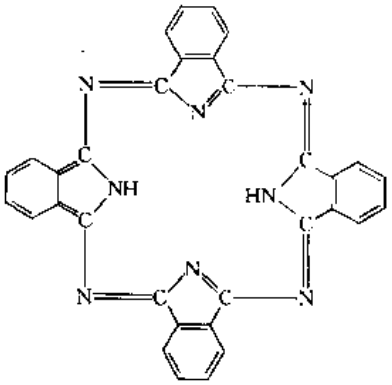
(86)

2.2.　脱氢酞菁金属络合物类酞菁素

脱氢酞菁 (**87**) 经还原反应便转变为酞菁 (**88**)。



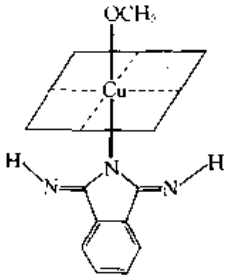
(87)



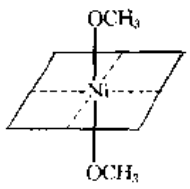
(88)

脱氢酞菁铜络合物的分子结构与铜酞菁不同。在铜酞菁分子中铜原子通过二个电价键和二个配价键与酞菁分子的四个中央氮原子相连。在脱氢酞菁铜络合物分子中，铜原子与脱氢酞菁的四个中央氮原子都以配价键相连，铜原子的二个电价键需与另外两个配位体之间形成。因此，在脱氢酞菁铜络合物分子中的铜原子的配位数是 6。在镍和钴的脱氢酞菁络合物分子中，金属原子的配位数都与铜原子相同。

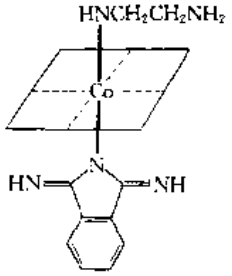
脱氢酞菁金属络合物作为酞菁素染料的有三个品种，它们的分子结构分别为 (**89**)、(**90**) 和 (**91**)。



(89)



(90)



(91)

式中 ▱ 表示脱氢酞菁分子，虚线表示配价键。

化合物 (89) 商品名称是酞菁素艳蓝 IF3GK (C.I. 显色蓝 13，C.I. 74161)、(90) 是酞菁素翠蓝 IFBK (C.I. 显色蓝 14，C.I. 74160：1)，(91) 是酞菁素蓝 IB [37370-33-5]。

这类酞菁素印染时也需高沸点溶剂[7]，以乙二醇和丙二醇为主[17]。它们在棉纤维上经过还原剂如亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠（俗名保险粉，$Na_2S_2O_4$）等处理后即转变为相应的金属酞菁。这类酞菁素价格昂贵，多用于印花。中国很少使用这类品种。

3. 氧化染料

氧化染料 (oxidation dyes，oxidative dyes) 是由芳胺、氨基酚和酚类中间体在纤维上与氧化剂反应生成的水不溶性染料。可生成氧化染料的中间体称为氧化色基 (oxidation bases)。它们大多数是苯系中间体，少数是萘系衍生物。氧化染料的商品就是这些氧化色基以及它们的混合物。胺类氧化色基多以游离胺的形式出售，少数也以盐的形式出售，如盐酸盐、硫酸盐，个别品种制成草酸盐。

氧化染料是合成染料中历史最悠久的类别之一，早在1863年便有了利用苯胺 (C.I. 氧化色基 1) 和铬酸钠在棉布上生成苯胺黑而获得黑色棉布的染色工艺。直到现在苯胺黑在棉布染色及印花中仍被广泛利用。1888年出现了氧化染料染毛皮和人发的专利。至今氧化染料在毛皮及人发染色中仍占据重要地位。

3.1. 苯胺黑[20]

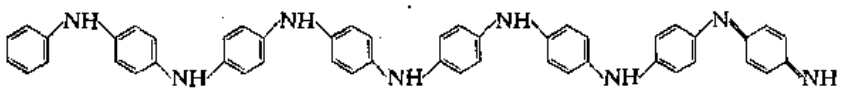
苯胺黑 (aniline black) [13007-86-8] 是氧化染料中广泛用于棉布染色及印花的唯一品种。

将苯胺盐酸盐、氯酸钠和硫酸铜配成染液。棉布在温度低于35℃的染液中经过浸轧，使苯胺盐、氧化剂和氧化催化剂 (铜盐) 扩散到棉纤维内部。棉布经过低温干燥并在温度为60℃、相对湿度为45%的室内悬挂5～6min。这时棉纤维中的苯胺盐与氯酸钠在铜盐的催化作用下发生反应。然后被染棉布再在含有苯胺盐的重铬酸盐溶液中于40℃浸轧，于95～100℃汽蒸，再在80～85℃堆放，棉布即染成黑色。染色后充分洗涤除去棉布上的铜盐及浮色[21]。

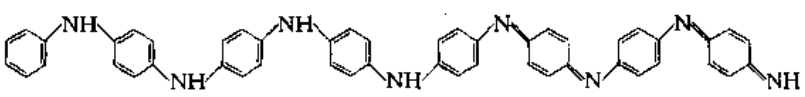
上述仅是苯胺黑染色工艺的一个例子。

苯胺黑的各项牢度都是最高级，乌黑度也最高。迄今为止尚没有任何黑色染料品种可与它相比。但是当染色过程中氧化反应进行不够充分时，棉布上生成的黑色染料会出现泛绿现象。只有当氧化反应进行充分时才能生成不泛绿的黑色染料。人们通常称为不泛绿苯胺黑。

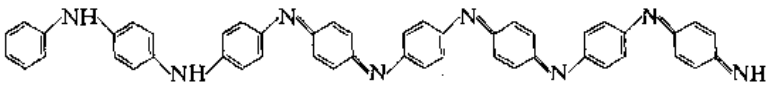
苯胺黑的化学结构至今尚无确切结论。1909年 Willstätter 提出苯胺黑是由八个苯胺分子经过氧化缩合反应生成的线性分子。分子中有几个苯核是苯醌结构。由于氧化程度不同，生成四个不同的化合物：原翠绿亚胺 (protoemeraldine) (92)、翠绿亚胺 (emeraldine) (93)、苯胺黑 (nigraniline) (94) 和过苯胺黑 (pernigraniline) (95) 随着苯醌结构数目增加，分子的颜色变深。Willstätter 认为这些具有醌型结构的分子组成泛绿的苯胺黑，不泛绿的苯胺黑则是它们的聚合物。



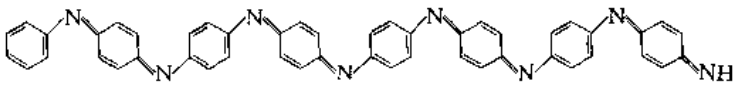
(92)



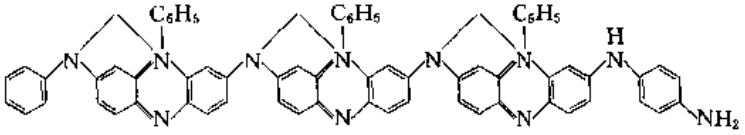
(93)



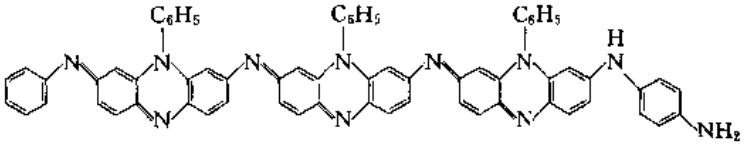
(94)



(95)



(96)



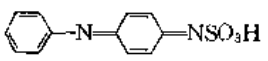
(97)

Green 认为，由苯胺聚合生成的线型具有醌构的分子易被还原，不泛绿苯胺黑的分子则很稳定。他认为苯胺黑分子中应存在吩嗪结构。1913 年他提出了不泛绿苯胺黑的结构 (96)。这个结构被后人写作 (97)。

Green 提出的苯胺黑结构式尚无直接的证明。有人分离苯胺黑的降解产物，仅得到对苯二胺和 4，4-二氨基二苯胺，未得到吩嗪或它的衍生物。此外，苯胺黑的光谱与苯醌亚胺相似，与吩嗪不同。因此苯胺黑的化学结构还有待于进一步研究。

国外还使用邻甲苯胺、间甲苯胺、对苯二胺 (C. I. 氧化色基 10) 或对氨基二苯胺 (C. I. 氧化色基 2) 染棉。它们在棉纤维上都生成黑色染料。这些染料统称为苯胺黑。显然，这些染料的分子结构是不同的。

20 世纪 60 年代出现了暂溶性氧化色基[22]，如 (C. I. 氧化色基 3，C. I. 76088 (98)。



(98)

使用这个色基染色时不需加无机酸，用冰醋酸即可。因此避免了使用无机酸染色时容易发生的棉纤维脆损现象。

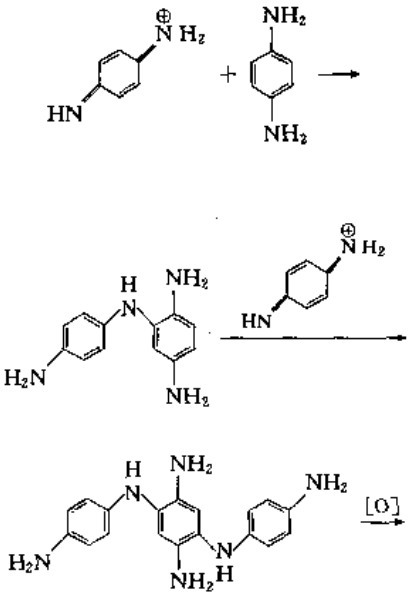
3. 2.　毛皮染色用氧化染料[23]

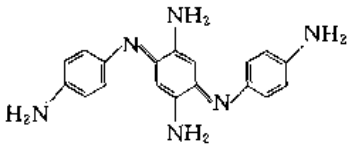
氧化染料是用于毛皮染色的重要染料类别。

毛皮在高于 40℃的热水中会产生皱缩现象，因此染色多在 25～40℃进行。这就需要染料分子具有很好的扩散性能，在低温下能进入毛皮纤维内部。氧化色基大多是苯系或萘系的简单的衍生物，分子小，在染色温度下能扩散到纤维中，经氧化剂处理后即在纤维内部生成氧化染料，染色均匀深透，耐光牢度和贮存稳定性都很好。这是氧化染料在毛皮染色中长期占据重要位置的原因。

毛皮染色一般都在微碱性介质中进行，用过氧化氢作氧化剂。为了获得浓色，染色前先经过媒染。媒染剂通常是硫酸铁、硫酸铜或重铬酸钠。

氧化色基中用于毛皮染色的最重要的品种是对苯二胺 (C. I. 氧化色基 10，它的盐酸盐是氧化色基 10a)。它可将经过铜媒的毛皮染成深黑色。生成的染料结构尚未确知，化学反应如下所示。

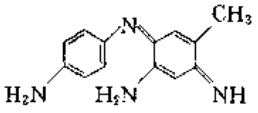




(99)

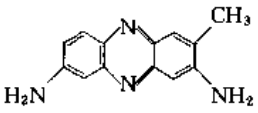
经过三步反应得到中间体（99），这个中间体被称为bandrowsky色基，由它再经氧化反应便生成吩嗪染料[24]。

对苯二胺不仅可以单独使用，还可与其他氧化色基拼混。对苯二胺与2,4-二氨基甲苯（C.I. 氧化色基20）拼混，染色可得到蓝黑色染料（100）。



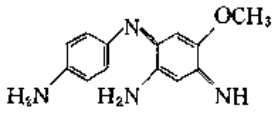
(100)

它不稳定，存放数月后即变为下述红色染料（101）。



(101)

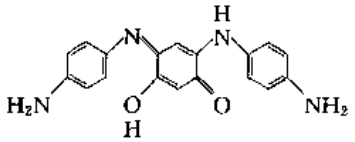
以2,4-二氨基苯甲醚（C.I. 氧化色基12）代替2,4-二氨基甲苯，可得到贮存稳定性好的染料（102）。



(102)

这是一个很有用的品种。近年发现2,4-二氨基甲苯和2,4-二氨基苯甲醚对动物有致癌性，不久将被禁止使用。这个品种可能被对苯二胺与2,4-二氨基苯乙醚（C.I. 氧化色基14）所代替。

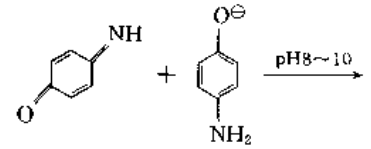
对苯二胺与间苯二酚（C.I. 氧化色基31）拼混可生成绿棕色染料，它是由棕色的聚合物和化学结构如式（103）的绿色染料所组成[25]。

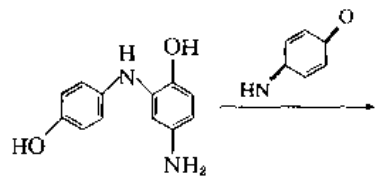


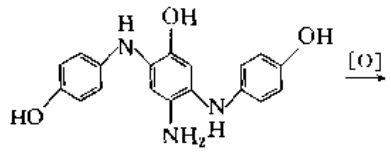
(103)

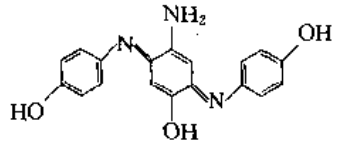
对苯二胺与邻苯二酚（C.I. 氧化色基26）拼混可生成灰色染料；与1,5-二羟基萘拼混可得到黑色染料。

对氨基苯酚（C.I. 氧化色基6）也是毛皮染色用的重要品种，它在毛皮上生成棕色染料，反应过程和对苯二胺相似[26]。









(104)

然后再由（104）氧化生成嗯嗪染料。

邻氨基苯酚（C.I. 氧化色基17）和它的铜盐（C.I. 氧化色基11）都是生成黄棕色染料的品种。

间氨基苯酚（C.I. 氧化色基7）不单独使用。它与对苯二胺拼混可生成亮棕色染料；与对氨基苯酚相拼混则得到红棕色染料。

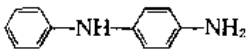
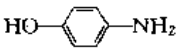
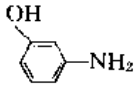
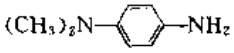
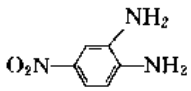
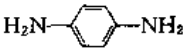
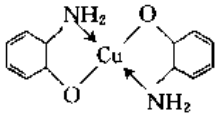
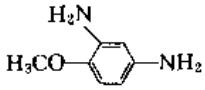
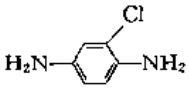
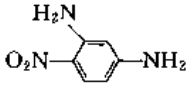
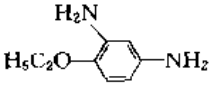
酚类的氧化色基也都不宜单独使用。由它们作为拼混的组分可生产出有价值的商品。例如1,5-二羟基萘分别与2-氯对苯二胺、4-硝基间苯二胺和2,4-二氨基甲苯相拼混得到可生成紫色、黄棕色和棕色染料的三个常用商品。间苯二酚与4-氯间苯二酚拼混可得到能生成橄榄色的产品。

苯胺黑是毛皮染色用的重要染料之一。它的染色需在强酸介质中在强氧化剂存在下进行。这将使毛皮受到严重损害。因此苯胺黑染毛皮不能浸染，只能采用刷色的方法。将苯胺盐酸盐溶液与含有铬酸钠、硫酸铜及钒酸铵的溶液在染浴中相混，用毛刷将此混合液刷于毛皮上。然后在35～40℃干燥。重复刷色多次，直到获得光亮的黑色。这时颜色在毛的上部，毛的根部还需用通常的氧化色基进行染色。

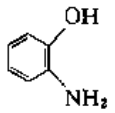
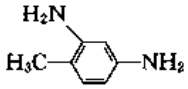
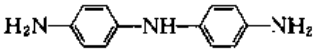
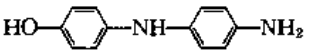
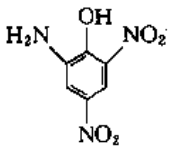
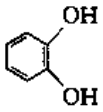
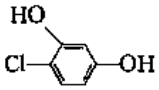
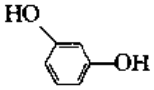
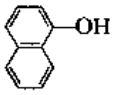
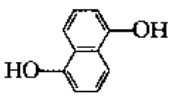
表8列出较常用于毛皮染色的氧化色基。

表9列出部分毛皮染色用的氧化染料商品。

表 8　毛皮染色常用的氧化色基

C.I. 氧化色基序号 (C.I. 氧化染料显色剂号) /C.I. 化学结构号	化合物名称	化学结构及编号	CAS 登录号
2 (15) /76085	*N*-苯基对苯二胺	 (105)	[101-54-2]
2A/76086	(106) 盐酸盐		
6/76550	对氨基苯酚	 (106)	[123-30-8]
6A/76551	(107) 盐酸盐		
7/76545	间氨基苯酚	 (107)	[591-27-5]
8/76075	*N*,*N*-二甲基对苯二胺	 (108)	[6219-73-4]
/76020	4-硝基邻苯二胺[①]	 (109)	[99-56-9]
9A/76021	(110) 双盐酸盐		
10(13)/76060	对苯二胺	 (110)	[106-50-3]
10A/76061	(111)双盐酸盐		
11/76521	邻氨基苯酚铜盐	 (111)	[18347-30-3]
12/76050	4-甲氧基间苯二胺[②]	 (112)	[32114-60-5]
12A/76051	(113)硫酸盐		
/76065	2-氯对苯二胺	 (113)	[615-66-7]
13A/76066	(114)硫酸盐		[6219-71-2]
/76030	4-硝基间苯二胺	 (114)	[32114-57-1]
14/76055	4-乙氧基间苯二胺	 (115)	[5862-77-1]

续表

C.I.氧化色基序号(C.I.氧化染料显色剂号)/C.I.化学结构号	化合物名称	化学结构及编号	CAS登录号
14A/76056	(115)硫酸盐		
17/76520	邻氨基苯酚	 (116)	[95-55-6]
20(14)/76035	4-甲基间苯二胺②	 (117)	[95-80-7]
/76120	4,4′-二氨基二苯胺	 (118)	
/76560	4-羟基-4′-氨基二苯胺	 (119)	[6358-03-8]
21/76540	氨基苦味酸	 (120)	[96-91-3]
26/76500	邻苯二酚	 (121)	[120-80-9]
/76510	4-氯间苯二酚	 (122)	[95-88-5]
31(4)/76505	间苯二酚	 (123)	[108-46-3]
33/76605	1-萘酚	 (124)	[90-15-3]
/76625	1,5-二羟基萘	 (125)	[83-56-3]

① 西欧有些国家禁用。

② 对动物有致癌性,不久将禁用。

表 9　毛皮染色用氧化染料部分商品

商品名称	氧化色基及编号	染色结果	商品名称	氧化色基及编号	染色结果
Ursol D①	C. I. 76060(110)	黑	Ursol EWG①	C. I. 76505(123)	黄棕
Ursol P①	C. I. 76551(106)盐酸盐	棕		+	
Ursol EG①	C. I. 76545(107)	浅黄褐		C. I. 76510(122)	
Ursol GG	C. I. 76521(111)	黄棕	Ursatin 棕	C. I. 76035(117)	
Ursol 4G①	C. I. 76020(109)	黄		+	
Ursol 4R①	C. I. 76540(120)	橙		C. I. 76625(125)	
Ursol 灰 BR	C. I. 76086(105)盐酸盐		Ursatin 紫	C. I. 76065(113)	
Ursol 灰 R	C. I. 76121(118)盐酸盐			+	
Ursol 蓝灰 O	C. I. 76560(119)			C. I. 76625(125)	
Ursol 棕 SO	C. I. 76066(113)硫酸盐		Ursatin 黄棕	C. I. 76625(125)	
Ursol 灰 BC	C. I. 76060(110)			+	
	+			C. I. 76030(114)	
	C. I. 76500(121)		Nako 暗蓝 AN	C. I. 76060(110)	
Ursol 黑 DB	C. I. 76060(110)			+	
	+			C. I. 76505(123)	
	C. I. 76035(117)		Durafur 黑 6B	C. I. 76061(110)双盐酸盐	
Ursol RHG①	C. I. 76060(110)	黄棕		+	
	+			C. I. 76051(112)硫酸盐	
	C. I. 76505(123)			+	
				C. I. 76076(108)硫酸盐	

① 也广泛用于染发。

3.3.　染发用氧化染料[27~29]

染发用染料中最重要的一类便是氧化染料，即通常所说的永固型染发精 (permanent hair colorants)。人发经氧化染料染色后虽经多次洗烫，头发颜色保持不变。

永固型染发精一般都包含三种主要成分，一种是生成氧化染料的主要中间体，例如对苯二胺、对氨基苯酚、2,5-二氨基甲苯等。另一种成分可与主要中间体发生反应生成不同色光的染料，例如间苯二酚、间氨基苯酚、间苯二胺等，这种成分被称为偶联成分 (couplers)。第三种成分则是氧化剂，最常用的是过氧化氢。有时也用固体氧化剂如过硼酸钠、过碳酸钠等。除上述三种主要成分外，染发精中还需多种添加剂，如表面活性剂、pH 调节剂、稳定剂、溶剂、香精等配成液体或膏状商品。氧化剂必须与主要中间体及偶联成分分别包装。使用前进行混合，这便是通称二剂型的染发精。

作为主要中间体的氧化色基包括对苯二胺、2,5-二氨基甲苯、对氨基苯酚、四氨基嘧啶等，其中对苯二胺应用最广泛。

常用的偶联成分有间苯二胺、2,6-二氨基吡啶、1,5-二羟基萘，它们与对苯二胺生成蓝色染料；5-氨基-2-甲基苯酚、5-(β-羟乙氨基)-2-甲基苯酚，它们与对氨基苯酚生成橙红色染料；间苯二酚、4-氯间苯二酚，它们与对苯二胺和对氨基苯酚都生成绿色或棕色染料；邻苯二酚、对苯二酚、1,2,3-苯三酚，与对苯二胺生成棕色染料。

氧化色基在染发时所发生的化学反应与它们在毛皮染色中所发生的反应是相同的。

在中国应用最多的是黑色染发精。主要成分包括对苯二胺、间苯二酚和邻氨基苯酚。前者是主要中间体，后二者是偶联成分。

为了避免过氧化氢对人发、皮肤的损伤，文献中报道了大量可在空气中氧的作用下生成氧化染料的中间体。它们主要是苯系[30]、萘系[28~30]和杂环系[30]的多羟基和多氨基衍生物。例如间甲氧基对氨基苯酚、5,8-二羟基-1,4-萘醌、2,3,6-三氨基吡啶等。由于它们都很不稳定，在贮存过程中即与氧发生反应，使它们不易商品化。

由对苯二胺生成的 Bandrowsky 色基 (**100**) 对人发、皮肤有刺激作用。为了避免这个中间体在人发中生成，在染发精配方中使对苯二胺与偶联成分为等分子比。也可使它们预先初步氧化生成染料前体，再用染料前体进行染色。对苯二胺或取代的对苯二胺可与间苯二胺、间苯二酚及间氨基苯酚等的衍生物反应生成吲达胺 (indamine)、靛苯胺 (indoaniline)、靛苯酚 (indophenol) 以及它们的稳色体。这些化合物也可用于染发[31]。它们也容易与氧发生反应生成染料。用它们配制染发精也不需过氧化氢。

氧化染料的主要中间体都是苯胺衍生物，它对人体

在不同程度上都有害。一般易引起皮肤炎症，有的则可能有致癌性。欧洲共同体已宣告不久将禁止使用对动物有致癌性的2，4-二氨基甲苯和2，4-二氨基苯甲醚[8,9]。有的国家已禁止使用2-硝基对苯二胺和4-硝基邻苯二胺，甚至禁止使用间苯二胺[32]。毒性问题是永固型染发精需克服的问题。

参考文献

[1] "Ullmann",5th ed. ,vol. A3,pp. 303～319,1985.

[2] Maynard,C. W. Jr. "Azoic Dyes",in Lubs,H. A. (ed.), "The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments",pp. 184～192,Robert E. Krieger Publishing Co. ,New York, 1977.

[3] Zitscher,A. ,*J. S. D. C.* ,**70**,530～538(1954).

[4] "Colour Index",3rd ed. ,vol. 1,p. 1571,p. 1574,p. 1576, p. 1579,p. 1592,Bradford,1971.

[5] Adams,D. A. W. ,*J. S. D. C.* ,**67**,223～235(1951).

[6] Mcore,B. ,*Am. Dyestuff Rep.* ,**68**(8),57～59(1979).

[7] Gund,F. ,*J. S. D. C.* ,**76**,151～158(1960).

[8] Ram Asrey Lal,"Colourage",No. 5,pp. 39～42,1995.

[9] Shenai,V. A. ,"Colourage",No. 1,pp. 21～29,1995.

[10] Evans,N. A. ,Stapleton,I. W. ,"Structural Factors Affecting the Lightfastness of Dyed Fibers",in Venkataraman,K. (ed.),"The Chemistry of Synthetic Dyes",vol. 8,pp. 233～236,Academic Press,New York,1978.

[11] 細田 豊"新染料化学"，第二版，pp. 169～173，技報堂，東京，1964.

[12] 上海市印染工业公司编，《印染手册》，上册，275页，纺织工业出版社，北京，1993年。

[13] Frey,P. ,Hartel,H. ,*J. S. D. C.* ,**99**,286～289(1983).

[14] Vollmann,H. ,"Phthalogen Dyestuffs",in Venkataraman(ed.),"The Chemistry of Synthetic Dyes",vol. 5, pp. 283～311,Academic,New York,1971.

[15] Gund,F. ,*J. S. D. C.* ,**69**,671～682(1953).

[16] Eibl,J. ,*Melliand Texfilberichte.* (7),789～796(1964).

[17] 刘正超，《染化药剂(下)》，修订本，212～216页，中国纺织出版社，北京，1994年。

[18] 同[12]，190页。

[19] "Beilstein Handbuch der Organischen Chemie",**21** E Ⅱ/Ⅳ,S. 6462,Springer-Verlag,Berlin. 1979.

[20] Swan. G. A. ,Felton,D. G. ,"The Chemistry of Heterocyclic Compounds",vol. 11,Phenazines,pp. 165～173, Interscience,New York,London,1957.

[21] 同[12]，193～194页。

[22] Allen,R. L. M. ,"Colour Chemistry",p. 268,Nelson, Bath,1971.

[23] Stoves,J. L. ,*J. S. D. C.* ,**92**,213～226(1976).

[24] "Ullmann",5th ed. ,vol. A3,p. 223,1985.

[25] Corbett,J. F. ,*J. S. D. C.* ,**92**,293(1976).

[26] Brown,K. C. ,Corbett,J. F. ,*J. Chem. Soc.* ,*Perkin Trans.* ,**2**,308～311(1979).

[27] Corbett,J. F. ,*Rev. Prog. Coloration*,**15**,52(1985).

[28] 菊地正志，松岡吕弘，中野幹清，繊維学会誌，**43**，144～147(1987).

[29] 菊地正志，中野幹清，繊維学会誌，**43**，602～607(1987).

[30] Corbett,J. F. ,"Hair Dyes",in Venkataraman,K. (ed.), "The Chemistry of Synthetic Dyes",vol. 5,pp. 497～499,Academic,New York,1971.

[31] 同[23]，p. 224.

[32] "Ullmann",5th ed. ,vol. 12,p. 595,1989.

xiangdousu

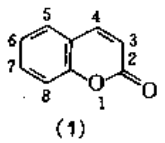
香豆素 Coumarin

刘文玉 天津大学
张宗礼 天津大学
林道兵 天津大学
白金花 天津大学

1. 概述 …… 337
2. 物理性质 …… 337
3. 化学性质 …… 338
3.1. 卤化反应 …… 338
3.2. 磺化反应 …… 338
3.3. 硝化反应 …… 338
3.4. 与氢加成反应 …… 338
3.5. 还原反应 …… 338
3.6. 氧化反应 …… 338
3.7. 水解反应 …… 338
3.8. 与亚硫酸氢盐的反应 …… 339
4. 生产方法 …… 339
4.1. 以水杨醛为原料的合成法 …… 339
4.2. 以邻甲酚为原料的合成法 …… 339
4.3. 由苯酚直接合成 …… 340
4.3.1. 佩奇曼（Pechmann）缩合 …… 340
4.3.2. 乙烯化法（Vinylation） …… 340
4.4. 二氢香豆素脱氢法 …… 340
4.5. 环己酮合成法 …… 340
5. 经济概况 …… 340
6. 包装和贮运 …… 341
7. 产品规格和分析测试方法 …… 341
8. 毒性与安全 …… 341
9. 用途 …… 341
10. 衍生物 …… 341
10.1. 3,4-二氢香豆素 …… 341
10.2. 6-甲基香豆素 …… 341
10.3. 7-羟基香豆素伞形酮 …… 342
10.4. 4-羟基香豆素 …… 342
10.5. 香豆酮 …… 342
参考文献 …… 342

1. 概 述

香豆素（coumarin，1,2-benzopyrone）[91-64-5]（1），$C_9H_6O_2$，分子量146.15。又名邻羟基肉桂酸内酯、1,2-苯并吡喃酮或氧杂萘邻酮。



(1)

香豆素在自然界中广泛存在于熏衣草油、肉桂皮油、柑桔油、秘鲁香脂以及香车叶草、野香荚兰等一些植物中。是以葡萄糖苷的形式存在，这种糖苷化合物能在酸性、酶或紫外光照射下而分解，产生新鲜干草气味。

香豆素早在1820年[1]从含1.5%香豆素的黑香豆中用酒精提取得到的。其后Perkin在1868年[2]用水杨醛与醋酐在无水醋酸钠存在下缩合而成。

香豆素在烟草香精和日化香精中占有很重要的地位，可与香兰素一起作为食品的香料调味剂，还可在工业上用作橡胶塑料制品的除臭剂和电镀工业的光亮剂。

2. 物理性质

香豆素是一种具有黑香豆的浓重香味的无色叶片状或斜方结晶固体，味苦。其物理性质见表1。

表1 香豆素的物理性质[3]

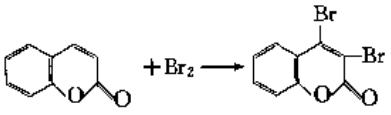
性 质	数 据
熔点,℃	70.6
沸点,℃	
101kPa	303
1.3kPa	154
0.67kPa	139
闪点,℃	151
升华温度,℃	100
密度(20℃),g/cm³	0.935
在水中溶解度,g/100mL	
25℃	0.25
100℃	2.0
在乙醇-水溶液中溶解度[4]	
g/100mL 溶液	
乙醇的%(体积)	20℃ 40℃
25	0.50 1.39
50	3.71 19.02
70	10.04 47.0
在乙醇、醚、氯仿中的溶解度	可互溶
紫外吸收光谱[5](溶于酒精),nm	265～275

3. 化学性质

香豆素是顺式邻位羟基肉桂酸的内酯。能发生卤化、硝化、磺化、氢化反应等。易溶于碱。

3.1. 卤化反应

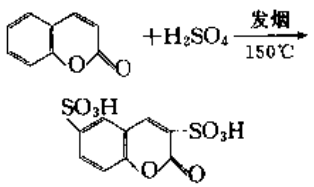
在室温下，香豆素在三氯甲烷溶剂中与溴发生卤化反应，生成3,4-二溴代香豆素(2)[6]，如果在较激烈的反应条件下，将会生成3-溴香豆素和3,6-二溴香豆素[7]。



(2)

3.2. 磺化反应

在水溶加热条件下，香豆素与发烟硫酸发生磺化反应生成香豆素-6-磺酸。在150℃下，生成香豆素-3,6-二磺酸(3)。



(3)

3.3. 硝化反应

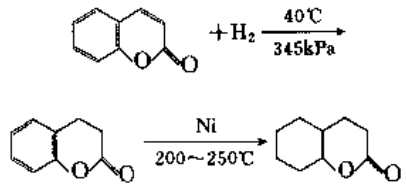
香豆素与发烟硝酸反应，主要生成6-硝基香豆素(4)[7]，还有少量的8-硝基香豆素(5)。



(4) (5)

3.4. 与氢加成反应

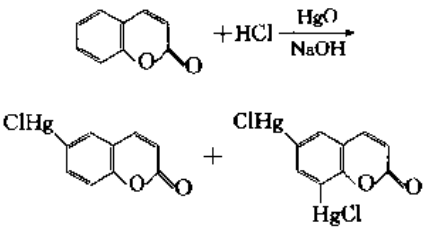
香豆素与氢在活性雷尼镍催化剂作用下发生3,4-双键的加成，生成3,4-二氢香豆素(6)[8]，连续氢化反应可生成八氢香豆素(7)。



(6) (7)

3.5. 还原反应

在加热条件下，在稀碱和HgO溶液中，香豆素可生成一氯化汞香豆素(8)和二氯化汞香豆素(9)[9]。如果6位被取代，将会被还原生成邻羟基肉桂酸。



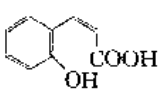
(8) (9)

3.6. 氧化反应

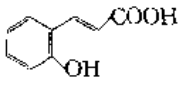
香豆素不易发生氧化反应，在铬酸溶液中是稳定的[10]。通常在7位发生生化氧化反应。

3.7. 水解反应

内酯在碱性条件下易水解生成相应的盐。香豆素用稀的碱液处理或用碳酸钾溶液煮沸，生成香豆酸盐，即顺式邻羟基肉桂酸盐(10)。在浓的氢氧化钾中，加热水解成顺式邻羟基肉桂酸盐和反式邻羟基肉桂酸盐(11)[11]。



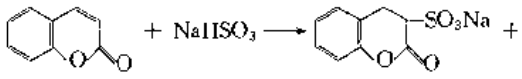
(10)



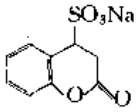
(11)

3.8. 与亚硫酸氢盐的反应

香豆素在亚硫酸氢钠溶液中，3，4 位的双键打开易生成稳定的可溶性的盐。即 3-亚磺酸钠盐（12）或 4-亚磺酸钠盐（13）[12]。



(12)



(13)

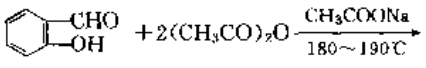
由于香豆素可以用酸来再生，因此这一反应可用于香豆素的提纯[11]。

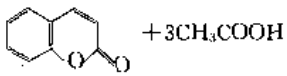
4. 生产方法

香豆素的生产大致可分为水杨醛为原料合成法、邻甲酚为原料合成法、苯酚为原料合成法及二氢香豆素脱氢合成法。

4.1. 以水杨醛为原料的合成法

1868 年，Perkin 首先发现水杨醛与醋酐在醋酸钠的作用下能够生成香豆素。以后，该法一直是工业生产香豆素的主要方法。





长期以来，人们对这一方法做了许多研究与改进[13~22]，催化剂由原来的醋酸钠发展到氟化钠、氟化钾、无水碳酸钾等。香豆素的收率也从原来的 26%逐渐提高到 80%。反应条件和配料比也几经改善。表 2 是使用醋酸钠做催化剂时不同反应条件下香豆素的收率。表 3 是水杨醛法合成香豆素的几种方法比较。

中国生产香豆素的方法均采用水杨醛路线，分间歇和连续两种方式。间歇式操作方法是先将无水碳酸钾投入搪瓷反应锅内，随后将水杨醛和 2/3 量醋酐加入，加热升温，反应生成的醋酸由分馏塔顶蒸出，塔顶温度控制在醋酸的沸点 118℃。当醋酸蒸出的同时，陆续加入剩下的

表 2　不同反应条件下香豆素的收率

水杨醛：醋酐（摩尔比）	水杨醛：醋酸钠（摩尔比）	其他催化剂	温度，℃	收率 %
1：1.6	1：2.4		180～195	27
1：1.6	1：2.4	痕量碘	180～195	70
1：2.0	1：2.0	$CoCl_2$	180～195	64
1：1.92	1：0.3		160～180	52
1：3.2	1：0.8 (K_2CO_3)		180～200	75
1：1.9	痕量醋酸钠		160～190	60

表 3　几种合成香豆素结果比较

配料比（摩尔比）	水杨醛：醋酸钠：醋酐＝1.0：1.5：2.2	水杨醛：醋酸钠：醋酸：醋酐＝3.0：1.0：1.1：6.0	水杨醛：氟水钠：醋酐＝1.0：1.6：3.1
反应时间，h	8～9	8～9	5～6
反应温度，℃	180～190	180～190	178～182
产率，%	50	80	76
操作状况	较方便	较繁	方便

1/3 醋酐，在不再有醋酸蒸出后，逐步提高反应锅内温度，最后在 200℃下维持一定时间。冷却后放入等量的清水中，搅拌洗涤，然后以纯碱液中和，静置分层。油层即为香豆素粗料。连续法设备和间歇法区别只在于用反应精馏塔代替反应釜，在塔的上部加入水杨醛和乙酸苯酚酯，在塔的下部加入醋酐，塔顶蒸出醋酸，塔底流出粗香豆素。连续法的优点是可提高设备的生产能力，回收纯净醋酸，减少副产。收率可提高 10%～15%。

制得的粗品香豆素还要减压分馏，前馏分为乙酸苯酚酯，然后是香豆素。取凝固点大于 65℃的香豆素馏分用 95%的乙醇进行结晶精制，慢速冷却到 20℃，离心分离出乙醇，结晶香豆素烘干，可得到大于 69℃的白色香豆素晶体。

中国常州第二化工厂采用连续工艺生产，消耗定额如下：

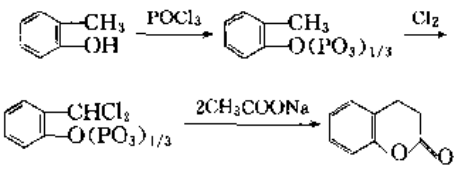
水杨醛　1.130t/t

醋　酐　2.280t/t

4.2. 以邻甲酚为原料的合成法

该法是拉西格 1909 年发现的[17,23]。他发现香豆素可由邻甲酚的酯氯化后与无水醋酸钠一起加热直接得到。其邻甲酚酯可以是碳酸酯、磷酸酯或醋酸酯。碳酸酯是以光气（$COCl_2$）在 60℃和 152kPa（1.5atm）压下通入邻甲酚中而制得。磷酸酯是以三氯氧磷（$POCl_3$）和邻甲酚

反应而得，然后在180～185℃下对酯进行氯化，再在160～180℃下与醋酸钠作用，使之环化[24～27]，最后经过萃取，分馏，结晶获得调香用的香豆素。



该法收率较高。但因要使用光气（或氧氯化磷）和氯气，生产条件苛刻。

另外，还有一种方法是醋酸邻甲苯酯氧化法[28]。在醋酸介质中，在催化剂存在下，用含氧气体氧化醋酸邻甲苯酯得到乙酰水杨醛，同时，联产乙酰水杨酸。乙酰水杨醛在醋酸钠存在下，再缩合环化成香豆素。

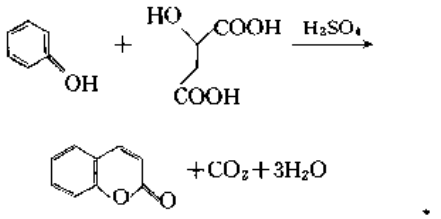
现在生产香豆素的邻甲酚路线更多的是使用从煤焦油中分馏而得到的邻甲酚与三氯氧磷反应制成磷酸酯，然后经过氯化和水解制取水杨醛，再用水杨醛制取香豆素。收率按邻甲酚计为55%～60%。

4.3. 由苯酚直接合成

为使合成香豆素的方法更简单，许多人探索苯酚与各种试剂反应生成呋喃环而直接制取香豆素的方法。

4.3.1. 佩奇曼（Pechmann）缩合

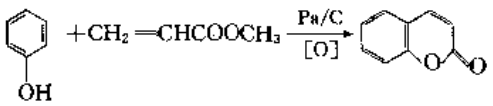
苯酚与苹果酸在浓H_2SO_4存在下，加热反应制取香豆素[29]。



马来酸和富马酸也可用来代替苹果酸。

4.3.2. 乙烯化法（Vinylation）

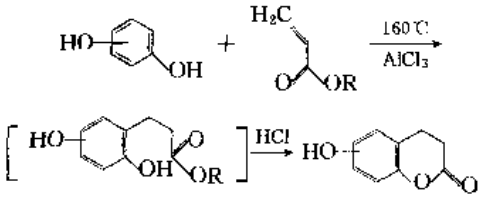
70年代，美国环球油品公司（UOP）发现利用苯酚制取香豆素的新方法[30～38]。苯酚与丙烯酸甲酯在低碳脂肪酸（如醋酸）中，在金属催化剂存在下，通入含氧气体进行乙烯化反应，一步也得到香豆素。



乙烯化法合成香豆素工艺路线的优点是原料多而价廉，是很值得注意的新方法，但是如何回收利用催化剂和进一步提高转化率是工业化生产中必须解决的问题。

4.4. 二氢香豆素脱氢法

苯酚（或取代苯酚）与丙烯酸甲酯（或与丙烯腈）在无水三氯化铝存在下，得到3,4-二氢香豆素。它在钯催化剂下于200～350℃脱氢得到香豆素[39,40]。这一方法仅适用于二元酚类制备羟基取代的香豆素。



4.5. 环己酮合成法

用环己酮与丙烯腈缩合，并经过水解合成β-（2-氧代环己基）丙酸，而它在磷酸催化下环化成3,4,5,6,7,8-六氢香豆素。也可在钯催化下得到二氢香豆素和香豆素[41,42]。

5. 经济概况

1954年，美国食品和药物管理局（FDA）将香豆素列为有毒物品，禁止在食品中使用，影响了香豆素的产量。表4是美国市场香豆素价格情况。

表4 美国市场香豆素价格[43]，美元/kg

时 间	1988年中期	1989年底	1992年底	1993年中期
价 格	13.20	16.61	17.60	13.20～14.40

1992年，日本香豆素的产量和消费量均为150t，欧共体进口量为333t，出口量为47t。世界的总消费量为2500t左右。

中国是世界上最大的香豆素出口国，出口情况见表5。

表5 中国香豆素的出口情况[44]

年 份	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
数量,t	312	370	397	389	760	861	1068
金额,万美元	301	420	575	551	849	996	1236

中国的主要生产厂家有常州化工二厂、上海香料厂、天津香料厂等。中国生产的60%用于出口。目前世界上总产量超过2000t。

日本采用邻甲酚路线，消耗定额及成本见表6[24]。

表6　200t/a香豆素原料、动力消耗及成本

项　目	收率,%	消耗定额	单价 日元/kg	成本 日元/kg	比率,%
原料费					
邻甲酚	75	0.99	500	495	
三氯氧磷	75	0.47	345	162	
氯气	80	1.215	65	79	
醋酸钠	90	0.63	200	126	
氯化氢		0.96	40	38	
小计				824～825	43
动力费					
水,m^3/kg		2			
电,kW·h/kg		1.4		250	13
蒸汽,kg/kg		30			
固定费				850	44
总成本				1925	100
附加费				600	
出厂价				2525	

6. 包装和贮运

香豆素用内衬聚乙烯袋、外用纤维板桶包装，贮运中应注意干燥、通风、防晒、防潮、隔热。中国包装净重50kg/桶。

7. 产品规格和分析测试方法

中国生产的香豆素质量指标为GB 8798—88，见表7。

表7　中国产香豆素质量指标

指　标	规　格
品级	合格品
外观	白色晶体
香气	似黑香豆香气
熔点,℃　≥	69
结晶点,℃	68.1
闪点,℃	151
密度(20℃),g/cm^3	0.935
溶解度	全溶于95%的乙醇中,1g/15mL

香豆素的检测一般通过气味检测，品香师可以在空气中含量约为0.01cm^3/m^3中分辨香豆素的气味。也可用标准的红外光谱图检测[45]。

8. 毒性与安全

有关香豆素的毒性，长期以来不断地有文献发表[46]，报道了关于香豆素毒性问题的探讨试验的结果。一般大鼠经口LD_{50} 293mg/kg，小鼠经口LD_{50} 196mg/kg，小鼠腹腔注射LD_{50} 220mg/kg。实际上许多国家对香豆素的致癌问题与毒性有不同意见。1954年，FDA认定香豆素致癌，禁止其在食品中的使用，在烟草香精中也限量使用。

1978年10月，联合国世界卫生组织与粮农组织在荷兰海牙召开的食品规格委员会第12次食品添加剂规格委员会规定：

在食品中最高用量是5mg/kg食品；

在含酒精饮料中是10mg/kg饮料。

美国酒精、烟草、武器管理局(BATF)1974年规定：在酒类中限制香豆素含量不得超过5mg/kg[46]。

9. 用　途

香豆素是一种广泛用于合成香料的化学品。

(1) 在香料中，作为定香剂提高香料的特性。

(2) 用于化妆品、洗涤剂、滑石粉及特殊的肥皂中。

(3) 用于烟草中增加自然香味。

(4) 作为掩盖药剂，用于涂料、墨水、塑料及合成橡胶中改善这些产品的气味。

(5) 用于电镀工业中，引起金属特别是镍、锌及镉沉淀，增加光亮度。

10. 衍生物

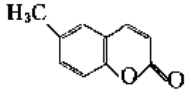
香豆素有许多衍生物分布在植物中，也有许多合成衍生物，其中一些具有商业价值。

10.1. 3,4-二氢香豆素[47]

3,4-二氢香豆素(6)，$C_9H_8O_2$，分子量148.16，熔点25℃，密度(15℃)1.955～1.980g/cm^3，折射率n_D^{20} 1.556～1.5575，沸点272℃，闪点130℃，凝固点23～23.6℃。在室温下类似于香豆素气味，高温时有硝基苯气味，味辣。微溶于水，溶于醇、乙醚、氯仿。可由香豆素在镍的存在下于160～200℃下还原制得，也可通过在乙醇溶液中，在Pd-$BaSO_4$存在下还原制备。一般认为，它是安全的，允许用于人造香料中，可用于加强香草、奶油、甜酒及焦糖的风味。1976年美国年产量14t，单价为15.72美元/kg。

10.2. 6-甲基香豆素

6-甲基香豆素(14)，可由富马酸和对甲酚在硫酸钠作用下获得。可用作香料调节剂。



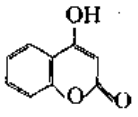
(14)

10.3. 7-羟基香豆素伞形酮

7-羟基香豆素伞形酮由间苯二酚及马来酸或富马酸合成，用于遮阳涂剂及雪花膏中，也用作荧光增白剂。

10.4. 4-羟基香豆素

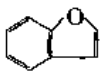
4-羟基香豆素(15)由乙酰甲基水杨酸酯与金属钠合成。具有明显的止痛作用，可抑制维生素K的凝血性。它的二聚物可作为治疗血栓的反凝血剂药物。它与苯亚甲基乙酰缩合后可制得高效灭鼠药(灭鼠灵，3-α-乙酰甲基苯基-4-羟基香豆素)。



(15)

10.5. 香豆酮

香豆酮(cumarone，benzofuran)(16)，可由香豆素蒸气在800℃下通过铁管而获得。和茚一起大量存在于烟煤焦油馏分中。在硫酸或$AlCl_3$催化下，该混合物可制成香豆酮-茚树脂，而广泛地应用地板砖及复合橡胶中。



(16)

参考文献

[1] Vogel, *Gilberts Annalen der Physik*, **64**, 163 (1820).

[2] Perkin, W. H. *J. Chem. Soc.*, **21**, 53 (1868); **31**, 388 (1877).

[3] Kosmann, *Ann. Chem. Soc.*, **52**, 387 (1844).

[4] Seidell, A., "Solubilities of Organic Compounds", vol. 2, p. 623, Van Nostrand Co., Inc., New York.

[5] Cingolani, E., *Gazz. Chim. Ital.*, **84**, 825 (1954).

[6] Fuson, R. C. et al., "Organic Syntheses Collective", vol. 3, p. 209, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1955.

[7] Sethna, S. M. et al., *Chem. Rev.*, 36, 27 (1945).

[8] Peter, L. De. Benneville, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 283 (1940).

[9] Suresh, S. M. et al., *Chem. Rev.*, **36**, 27 (1945).

[10] Parikh, R. et al., *J. Org. Chem. Soc.*, **62**, 283 (1940).

[11] US 1945182; 1945184 (Jan. 30, 1934), Clemmerser, E. (Monsanto Chemical Company).

[12] Dodge, F. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 446 (1916).

[13] Yanagisawa, H. et al., *J. Chem. Soc. Abstr. I*, **120**, 682 (1921).

[14] US 2204008 (June 11, 1940), Britton, E. C. et al., (Dow Chemical Company).

[15] US 3631067 (Dec. 28, 1971), Nankee, R. J. et al. (Dow Chemical Company).

[16] Isaguliants, V. I. et al., *J. Appl. Chem.* (*U. S. S. R.*), **11**, 946 (1938).

[17] Bogacheva, K. I., *Chem. Abstr*, **57**, 9800 (1962).

[18] 上海轻工业，**34**，3 (1992)。

[19] 周成栋、胡继文，湘潭大学自然科学学报，**12** (2)，79 (1990)。

[20] 周成栋、谢国龙等，应用化学，**9** (3)，79 (1992)。

[21] 谢国龙、周成栋，精细化工，**12**，40 (1995)。

[22] 周成栋、谢国龙，湘潭大学自然科学学报，**15** (3)，87 (1993)。

[23] Fuson, R. C. et al., "Organic Syntheses Collective", vol. 3, p. 165, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1955.

[24] 《世界精细化工技术经济手册》，科学出版社，北京，1992年。

[25] US 1920494 (Aug. 1, 1933), Britton, E. C., Reed, W. R. (Dow Chemical Company).

[26] US 2062364 (Dec. 1, 1936), Krotchman, G., Collaud, C. (Civundan Company).

[27] Bedoukian, "Perfumery and Flavoring Synthetics", pp. 131～140, 1967.

[28] GB 1403873(Aug. 28, 1975), Bashkirov, A. N. (Institute of Petrochemical Synthesis).

[29] 谷运璀、梁体彪等，香料与香精，**1**，34 (1981)。

[30] DE-OS 2041563(Mar. 11, 1971), Louvur, J. J. (Universal Oil Products Company).

[31] US 3707481. (Dec. 26, 1972), Arrigo, J. T. (Universal Oil Products Company).

[32] US 3803175 (Apr. 9, 1974), Sparks, A. K. (Universal Oil Products Company).

[33] US 3859311 (Jan. 5, 1975), Symon, J. (Universal Oil Products Company).

[34] US 3878074 (Apr. 5, 1975), Reichenbacher, P. H. (Universal Oil Products Company).

[35] US 3888883(June 10, 1975), Christensen, N. J. (Universal Oil Products Company).

[36] US 3935234 (Jan. 27, 1976), Reichenbacher, P. H. (Universal Oil Products Company).

[37] US 3936473 (Feb. 3, 1976), Symon, T. (Universal Oil Products Company).

[38] US 3998851 (Dec. 21, 1976), Reichenbacher, P. H. (Universal Oil Products Company).

[39] Das Gupta, A. K., *J. Chem. Soc. C*, 29 (1969).

[40] NL-A 7208529 (Dec. 27, 1973), (Stamicarbon B. V.).

[41] US 3925422 (Dec. 9, 1975), Schaafsma, S. E. (Stamicarbon B. V.).

[42] NL-A 7211839 (Mar. 4, 1974), Egidius, Verheijen (Stami-Carbon B. V.).

[43] Chemical Economics Handbook-SRI International, 1994.

[44] 《中国化工年鉴（1989～1994）》，化学工业部科技情报所。

[45] Pouchert, J. Charles., *The Aldrich Library*, *Infrare. depectra*, **1044**, (1981).

[46] 上海香料厂技术组，"关于香豆素的毒性问题"，香料与香精，**1**，1 (1982)。

[47] 《合成实用香料手册》，轻工业出版社，北京，1985 年。

xiangjing he xiangliao

香精和香料 Perfume Compounds and Flavor Materials

黄致喜 中国轻工总会香料工业科学研究所

1. 概述 …… 346
2. 天然香料 …… 347
2.1. 精油 …… 347
2.1.1. 八角茴香油 …… 347
2.1.2. 甜罗勒油 …… 348
2.1.3. 卡南加油和依兰油 …… 348
2.1.4. 肉桂油 …… 348
2.1.5. 香茅油 …… 348
2.1.6. 丁香油 …… 348
2.1.7. 桉叶油 …… 349
2.1.8. 香叶油 …… 349
2.1.9. 熏衣草油 …… 349
2.1.10. 甜橙油 …… 349
2.1.11. 香柠檬油 …… 350
2.1.12. 柠檬油 …… 350
2.1.13. 白柠檬油 …… 350
2.1.14. 薄荷油 …… 350
2.1.15. 樟油 …… 350
2.1.16. 广藿香油 …… 351
2.1.17. 橙叶油 …… 351
2.1.18. 柏木油 …… 351
2.1.19. 鼠尾草油 …… 351
2.1.20. 檀香油 …… 351
2.1.21. 留兰香油 …… 352
2.1.22. 岩兰草油 …… 352
2.1.23. 冬青油 …… 352
2.1.24. 山苍子油 …… 352
2.1.25. 玫瑰油 …… 352
2.2. 浸膏和净油 …… 352
2.2.1. 茉莉浸膏和净油 …… 352
2.2.2. 橡苔和树苔浸膏 …… 353
2.2.3. 岩蔷薇浸膏 …… 353
2.2.4. 白兰浸膏 …… 353
2.2.5. 桂花浸膏 …… 353
2.3. 香膏 …… 353
2.3.1. 吐鲁香膏 …… 353
2.3.2. 秘鲁香膏 …… 354
2.4. 油树脂 …… 354
2.4.1. 辣椒油树脂 …… 354
2.4.2. 胡椒油树脂 …… 354
2.5. 动物香料 …… 354
2.6. 加工方法 …… 355
3. 合成香料 …… 355
3.1. 醇 …… 356
3.1.1. 香叶醇和橙花醇 …… 356
3.1.2. 芳樟醇 …… 356
3.1.3. 香茅醇 …… 357
3.1.4. α-松油醇 …… 358
3.1.5. 苯甲醇 …… 358
3.1.6. β-苯乙醇 …… 358
3.1.7. 二氢月桂烯醇 …… 358
3.2. 醛和酮 …… 359
3.2.1. 柠檬醛 …… 359
3.2.2. 洋茉莉醛 …… 359
3.2.3. 大茴香醛 …… 360
3.2.4. 香兰素 …… 360
3.2.5. α-戊基桂醛 …… 360
3.2.6. 香茅醛 …… 361
3.2.7. 紫罗兰酮 …… 361
3.2.8. α-突厥酮 …… 361
3.3. 酯和内酯 …… 362
3.3.1. 乙酸苄酯 …… 362
3.3.2. 二氢茉莉酮酸甲酯 …… 362
3.3.3. 烷基γ-内酯 …… 363
3.3.4. 香豆素 …… 363
3.4. 麝香香料 …… 363
3.4.1. 硝基麝香 …… 363
3.4.2. 大环麝香 …… 364
3.4.3. 多环麝香 …… 365
4. 香精 …… 365
4.1. 日用化妆香精 …… 365
4.2. 食用香精 …… 366

4.3. 烟用香精 …… 366
5. 安全法规 …… 366
参考文献 …… 367
基本参考文献 …… 368

1. 概 述

香料是在常温下具有愉快的香气和香味的有机物质；香精是用各种香料调合成的具有特定优美香气或香味的混合物，用于各种加香产品。香料按来源有天然香料和合成香料之分；香精因其用途不同有日用化妆香精和食用香精之分，前者用于香皂、香波、洗衣粉、柔软剂、牙膏、香水、花露水、膏霜、香粉、唇膏等各种化妆、护肤、护发和美容品等，后者用于饮料、糖果、饼干、糕点、冷饮、方便食品、卷烟等。

香料的应用有久远的历史。古代主要用于祭祀敬神或防腐祛邪，如古埃及人向太阳神祈祷、巴比伦人和亚述人举行驱魔仪式时都要焚灼桂皮、没药、乳香等香料，古希腊和古罗马用香料供奉神明亦颇为普遍。英文的 Perfume 一词出自拉丁文 Per fumum，意即熏灼生香，《诗经·大雅》中"燔炙芬芬"以及《阿房宫赋》中"烟斜雾横，焚椒兰也"之句亦属此意。芬香物质在医药和浸酒中的应用，当以中国最早；古埃及人利用橄榄油浸渍鲜花，然后涂敷于身体上，这些都是对天然芳香物质使用的进步。至于用蒸馏原理提取芳香成分也起源于东方，公元9～10世纪时阿拉伯人发明了蒸馏和冷凝技术，随后发展成为目前从芳香植物中提取香料（精油）的最常用的方法。有关精油或挥发油最早的描述者是13世纪加泰隆（Catalan）的一位医生。到16世纪，精油的生产和应用变得普遍起来。当时，在法国斯特拉司堡的一位医生撰写了两册有关蒸馏技术的书，其中提到柏木油、松节油、迷迭香油和穗薰衣草油等。1551年在德国法兰克福出版的"Kräuterbuch"（草本植物）被认为是人们对精油性质及其重要性认识的转折点。但当时各种精油主要在医药方面较受重视，所以后来还是由一些药师对蒸馏方法作了改进，并对精油的性质做了重要的研究，与此同时利用精油配制的香水也开始出现。随着科学技术的进步，从天然芳香物质中提取香成分的技术有了显著的发展，对其中主要成分直至微量成分的分离和结构鉴定也取得了很大的成就，不但使人们对天然香料的认识更加深入，而且也推动了香料工业的发展。19世纪，香豆素、香兰素、硝基麝香、紫罗兰酮等的合成成功，是合成香料发展史上的里程碑；到20世纪，进入到更加蓬勃发展的阶段，尤其是50年代以来，新的醛类香料、麝香型香料、龙涎香型香料、木香型香料以及各种新颖的花香、青香、果香等日化用香料和各式各样使用安全的食用香料琳琅满目，为香精生产提供了更丰富的原料基础，使香精质量更精美而臻自然，各种加香产品已成为人们日常生活中不可缺少的消费品。

香精香料在国民经济中的地位越来越受到重视，国际上的总贸易额平均每年以7%的速度增长。中国的香精香料工业也在稳步发展，自1980年以来年平均增长率为7%，除了基本满足国内各方面的需要外，每年还有一定数量的出口，如1991年出口总额约2.6亿美元，其中天然香料占57.6%，合成香料占40.6%。

中国1989年和1990年主要精油和浸膏产量见表1，主要合成香料产量见表2。

表1 1989年和1990年中国主要精油和浸膏产量

品 名	产 量	
	1989年	1990年
薄荷油，t	6000	8000
薄荷素油，t	2100	2800
薄荷脑结晶，t	3480	4640
留兰香油，t	380	500
茉莉浸膏，kg	1422	1072
大花茉莉浸膏，kg	300	300
白兰浸膏，kg	445	440
白兰花油，kg	234	224
白兰叶油，kg	500	500
广藿香油，kg	2000	1800
薰衣草油，t	15	18
玫瑰净油，kg	220	150
墨红玫瑰浸膏，kg	700	538
香叶油，t	140	80
柠檬油，t	18	12
桂花浸膏，kg	590	300
岩蔷薇浸膏，kg	3150	2560
香根油，kg	3760	2257
大茴香油，t	97	70

注：引自 *Perf. and Flavorist*，**16** (5)，51 (1991).

表2 1989年和1990年中国主要合成香料产量

香料名称	CAS登录号	产量，t	
		1989年	1990年
二甲苯麝香 (musk xylene)	[81-15-2]	384	465
酮麝香 (musk ketone)	[81-14-1]	221	240

续表

香料名称	CAS 登录号	产量,t	
		1989 年	1990 年
葵子麝香 (musk ambrette)	[83-66-9]	154	151
香豆素 (coumarin)	[91-64-5]	496	519
己酸乙酯 (ethyl hexanoate)	[123-66-0]	318	506
丁酸乙酯 (ethyl butyrate)	[105-54-4]	580	256
洋茉莉醛 (heliotropin)	[120-57-0]	198	212
苯乙醇 (phenylethyl alcohol)	[60-12-8]	466	475
香兰素 (vanillin)	[121-33-5]	988	1106
羟基香茅醛 (hydroxycitronellal)	[107-75-5]	28	56
香叶醇 (geraniol)	[106-24-1]	10	15

注：引自 *Perf. and Flavorist*, **16** (5), 51 (1991).

2. 天然香料

天然香料是从芳香植物的不同部位和泌香动物的分泌物中用蒸馏、浸提或压榨等不同物理方法提取得到的具有特征香气或香味的成分复杂的化学物质。不同芳香植物中的香成分存在于不同的部位，如叶（薄荷）、果皮（甜橙）、树皮（桂皮）、根（香根）、木（檀香）、花朵（玫瑰）、籽（葛缕）、香膏（吐鲁香膏）、酱果（众香子）、花蕾（丁香）、树胶（没药）等中，所得的产品大多数为油状液体，也有呈半固态和固态的。

天然香料往往因其来源或加工方法不同而有不同形式的产品。

（1）精油（essential oils）　从芳香植物中用水蒸馏、水蒸汽蒸馏或压榨等方法提取出的挥发性芳香物质。在常温下大多数为油状液体。

（2）浸膏（concretes）　从植物原料如茉莉花、岩蔷薇叶等中用挥发性溶剂(包括液体二氧化碳)浸出其中香成分后去除溶剂而得到的产品。在室温下大多数为蜡状固体，除含有挥发性香成分外，还有蜡质、甘油脂和二萜、三萜化合物等，所以在乙醇中的溶解度较差。

（3）净油（absolutes）　将浸膏加入纯净乙醇中，冷却后滤去不溶解的蜡质等，然后减压低温蒸去乙醇而得到的透明液体。净油的溶解度、色泽和香气强度均较浸膏为佳，但价格也高，常用于高级香水香精中。

（4）香膏（balsams）　是植物的生理或病理的树脂样渗出物，呈半固态或粘液状，不溶于水，但能溶于乙醇。香膏的特点是富含苯甲酸及其酯类、桂酸及其酯类，具有浓甜辛香。代表性香膏有秘鲁香膏和吐鲁香膏。

（5）树胶（gums）　在香料中树胶的名称常用于树脂类。为了把它们区分开来，应着重指出树胶可形成中性或微酸性溶液，或同水形成溶胶；而树脂则不溶于水，有明显的酸性，在碱存在下则成为水溶性的形成皂。树胶实际上是无臭的，在调香时并不用作香原料，阿拉伯树胶便是一例。

（6）树胶-树脂(gum-resins)　是从植物中得到的天然渗出物，其中含有树胶和树脂，还常伴有少量精油，这时更正确的名称应是油-树胶-树脂(oleo-gum-resins)，没药就是其典型的例子。

（7）油树脂(oleoresins)　天然的油树脂是树干、树皮等的渗出物；制备的油树脂是从植物尤指辛香料中用溶剂提取的油状物，其中除含精油外，还有对味感有作用或可增强精油香味的不挥发成分，如辣椒油树脂中所含的辣椒素。

（8）香树脂（resinoids）　是从香膏、树胶或树脂及某些产物如鸢尾根中得到的浸出物，含部分或全部树脂物质。常用作定香剂。有时可用苯甲酸苄酯、邻苯二甲酸二乙酯或缩丙二醇等中性溶剂改善其流动性和溶解度后使用。

（9）浸剂（infusions）和酊剂（tinctures）　是从天然物质中用溶剂如乙醇处理得到的浸出液，处理时溶剂保持在室温或温热得到的称为酊剂，在 60℃以上或沸腾处理得到的称为浸剂。

为了保证天然香料的质量，国际标准化组织（ISO）对精油的命名、包装、规格、测试方法等到 1991 年已制订了 93 项标准。中国标准总局领导下的全国香料标准化中心也相应地制订了一批标准。

2.1. 精　油

2.1.1. 八角茴香油

八角茴香油（oil of star anise）[8007-70-3]，是从木兰科的八角茴香（*Illicium verum*）果实和枝叶用水蒸汽蒸馏法得到的精油。鲜果得油率为 1.78%～5%，干果为 8%～12%，鲜枝叶为 0.3%～0.5%。主要产于中国和越南。

八角茴香油主要含反式大茴香脑（anethole）（>80%）和大茴香醛、甲基黑椒酚等。从伞形科的茴芹（*Pimpinella anisum*）所得精油称为茴香精油（oil of anise），虽然也主要含大茴香脑，但和前者不是同一种精油。在贸易上以八角茴香油更为重要。八角茴香油具有清甜辛香的大茴香香气，主要用于酒类、饮料、糖果、烘烤食品、药品、口香糖和卷烟的加香，从油中提取的大茴香

脑可合成大茴香醛、大茴香醇等香料。

2.1.2. 甜罗勒油

甜罗勒油 (oil of basil, sweet) [8015-73-4]，是从唇形科的罗勒的叶和顶部花朵用水蒸汽蒸馏法得到的精油。其特征因产地而异，主要有以下3种。

(1) 真正的甜罗勒油 主要含桉叶素、芳樟醇及甲基黑椒酚，产于埃及、南斯拉夫、摩洛哥、保加利亚、美国、意大利、西班牙和法国。

(2) 留尼汪 (Reunion) 型 主要成分有α-蒎烯、桉叶素、右旋樟脑和甲基黑椒酚，主要产地是科摩罗、留尼汪、马达加斯加。

(3) 中间型 主要含桂酸甲酯、丁香酚或百里香酚，东欧、埃及、南亚、东南亚和中国均有生产。

以上3种都是罗勒属 *Ocimum basilicum* 的各个变种。其中以第一种油香气最细腻，主要用于法国薰麻酒、高档香精和调料；留尼汪型香气属粗的草香型，有较强的甲基黑椒酚甜气；中间型用于低档香水和皂用香精。

丁香罗勒油是从另一种罗勒 (*Ocimum gratissimum*) (丁香酚型) 的花、茎、叶用水蒸汽蒸馏法得到的精油，主要成分是丁香酚，其他为芳樟醇、罗勒烯等。主要产地是印度尼西亚、乌克兰、中国、科摩罗、马达加斯加等。除了用来提取丁香酚外，也可直接用于化妆、香皂、牙膏和食用香精。

2.1.3. 卡南加油和依兰油

卡南加油 (oil of canaga) [68606-83-7] 和依兰油 (oil of ylang ylang) [8006-81-3]，是从番荔枝科的卡南加 (*Canaga odorata*, *forma macrophylla*) 和依兰 (*Canaga odorata*, *forma genuina*) 的花朵用水蒸汽蒸馏法得到的精油。得油率为1%～1.5%。主要产于科摩罗岛、马达加斯加、留尼汪、印度尼西亚、菲律宾和马来西亚等地。

依兰油蒸馏时可依次收集4个馏段，第一段约占30%～40%，称特级油，以下分别为一级、二级、三级油。依兰油的香气质量优于卡南加油。油中主要含对甲酚甲醚、芳樟醇、松油醇、丁香酚、石竹烯、乙酸苄酯、苯甲酸酯类及倍半萜烯等。依兰油的含酯量较高。依兰油具有清鲜浓甜的花香，卡南加油的花香较差而偏木香、膏香。卡南加油价较廉，在皂用香精中使用较多，而依兰油常用于花香型的化妆香精。

2.1.4. 肉桂油

肉桂油 (oil of cassia) [8007-80-5]，是从樟科的肉桂 (*Cinnamomum cassia*) 的枝叶、树皮用水蒸汽蒸馏法得到的精油。得油率同所用原料有关，碎桂皮为1%～2%，鲜枝叶为0.2%～0.4%，干枝叶为2%。主要产于中国，所以也称为中国肉桂油，以有别于斯里兰卡产的锡兰肉桂 (*Cinnamomum zeylanicum*) 油，虽然两者有密切关系。从后者的叶子用水蒸汽蒸馏法得到的油称为桂叶油 [608007-80-5]，主要含丁香酚；而桂皮油则主要含肉桂醛，中国产油中含量达80%～95%。

肉桂油为红棕色液体，有明显的肉桂醛香气，从老树皮蒸得的油 (桂皮油) 香气偏甜，少辛烈，大多用于可乐型饮料香精，小部分用于酒和沙司、烟草等。由于它对皮肤有刺激作用，在日化香精中的应用受到一定限制。斯里兰卡的桂皮大部制成管状小卷，作为辛香调料出口，因此就精油的产量而言桂叶油要比桂皮油大得多。

2.1.5. 香茅油

香茅油 (oil of citronella) [8000-29-1]，是从禾本科的香茅草叶鞘以上2～3cm处割下的叶片用水蒸汽蒸馏法得到的精油。得油率为0.4%～1.2%。香茅有两个种：一是爪哇香茅 (*Cymbopogon winterianus*)，主要产于中国、印度尼西亚、印度和危地马拉，其中中国和印度尼西亚的产品在世界总贸易量中分别占50%和40%；另一种是锡兰香茅 (*Cymbopogon nardus*)，产于斯里兰卡。前者的产量比后者大得多。

香茅精油为浅黄至棕黄色液体，但两种油的组分不同。爪哇香茅精油含有香茅醛、香叶醇、香茅醇等主要成分，含醛量 (以香茅醛计) 在35%以上，总醇量 (以香叶醇计) 大于85%；而锡兰香茅精油的羰值和乙酰化后的酯值均明显低于前者。香茅油是一种大宗商品，价较廉，原油可用于多种低档家庭用品的加香，爪哇香茅精油还是提取香茅醛和香叶醇的重要原料，由此可制取包括羟基香茅醛在内的一系列重要香料。不过这些香料目前正面临着用其他更廉价原料如松节油来合成的挑战，从而影响香茅油的地位。

2.1.6. 丁香油

丁香油 (oil of clove) [8000-34-8]，是从桃金娘科的丁香 (*Eugenia caryophyllata*) 树的叶、花蕾或花梗用水蒸汽蒸馏法得到的精油，分别称为丁香叶油、丁香花蕾油和丁香花梗油。得油率分别为2%～3%、15%～20%、5%～6%。质量以花蕾油居首，叶油最次但产量最大。

丁香花蕾油的主要生产国是马达加斯加，其次为斯里兰卡、巴西、印度尼西亚；丁香花梗油曾是坦桑尼亚的主要产品，目前产量不大；丁香叶油主要产于印度尼西亚和马达加斯加。丁香叶油在国际贸易中占3种油总量的90%～95%。

3种油外观均呈黄色至浅棕色液体，主要成分均以丁香酚为主，但香气以花蕾油为佳，辛香而有花香清甜韵；叶油香气较冲；花梗油少典型的丁香油香韵。丁香油广泛用于日化、食用香精和药物，同时也是提取丁香酚的重要原料。

2.1.7. 桉叶油

桉叶油（oil of eucalyptus）[8000-48-4]，是从桃金娘科桉属的桉树提取的。桃金娘科桉属的桉树有很多种，就精油生产而言只有商业上称为“桉油”的 3 种精油是重要的，它们是完全不同的精油。

（1）蓝桉油　含桉叶素（cineole）较多（70%以上），有樟脑型香气特征，从蓝桉（*Eucalyptus globulus*）的枝叶用水蒸汽蒸馏法提取。鲜叶得油率为 0.5%～1.1%，干叶得油率为 1.5%～3.9%。主要产地为葡萄牙、南非、西班牙、中国、巴西、澳大利亚、印度、巴拉圭等国。油呈无色至苍黄色澄清液体，除含桉叶素外还有蒎烯、松油烯和莰烯等。

（2）柠檬桉叶油　从柠檬桉（*Eucalyptus citriodora*）的枝叶用水蒸汽蒸馏法制得。鲜枝叶得油率为 0.5%～2.0%。主要生产国有巴西、中国、摩洛哥等，产量远不及蓝桉油。油呈几乎无色、苍黄色或绿黄色液体，主要成分为香茅醛（约 65%～85%）。

（3）含水芹烯或胡椒酮较多的桉叶油　它们是从阔叶桉（*Eucalyptus dives* “Type”）、阔叶桉变种 A（*E. dives* variety “A”）和澳洲桉变种 B（*E. australina variety* “B”）的枝叶用水蒸汽蒸馏法制得。平均得油率分别为 3.0%～4.0%、1.5%～5.1%和 3.0%～4.5%。这类油主要产于澳大利亚和南非，产量比柠檬桉叶油还要少。主要成分分别为 *l*-胡椒酮 40%～52%，*l*-α-水芹烯 20%～30%；*l*-α-水芹烯 60%～80%，胡椒酮 2%～8%；*l*-α-水芹烯 35%～40%，桉叶素 20%～50%。

以上 3 种桉叶油的主要成分不同，它们的用途也不相同。蓝桉油主要用于医药用品、咳嗽糖浆、漱口水、牙膏、牙粉、爽身粉、药皂等，在日用香精中也有提香作用。柠檬桉叶油可用于低档日化香精，但更重要的是用于提取其中的香茅醛以合成羟基香茅醛等重要香料。富含水芹烯和胡椒酮的桉叶油主要用于提取这两种成分，可少量用于香精，也可用于合成一些萜类香料。据市场研究，蓝桉叶油的前景要比另两种桉叶油为好。

2.1.8. 香叶油

香叶油（oil of geranium）[8000-46-2]，是指从牻牛儿苗科天竺葵属的香叶天竺葵（*Pelargonium graveolens*）、菊叶天竺葵（*Pelargonium radula*）和玫瑰香叶（*Pelargonium roseum*）的绿色枝叶用水蒸汽蒸馏法得到的精油的统称。得油率同气候、土壤、植龄等多种因素有关，一般为 0.1%～0.15%。主要产地为留尼汪、埃及、中国，阿尔及利亚、摩洛哥、印度、独联体等有少量生产。留尼汪油质量最佳，在贸易中普遍称为波旁香叶油。中国香叶油由于质量提高、价格便宜，已引起国际市场的关注。

香叶油为琥珀黄色至绿黄色的澄清液体，它的玫瑰特征香气主要是由于 *dl*-和 *l*-香茅醇和香叶醇的存在，富集部分常被称为“玫瑰醇馏分”。香叶油广泛用于日用化妆香精和食用香精，如香皂香精、化妆品香精和热带水果香精等，“玫瑰醇馏分”常用于高级香水香精。

2.1.9. 薰衣草油

薰衣草油（oil of lavender）[8000-28-0]，是从唇形科的薰衣草（*Lavandula officinalis*，亦名 *L. angustifolia*）的新鲜花序和梗用水蒸汽蒸馏法得到的精油，得油率为 0.7%～2.3%，主要产于保加利亚、独联体、法国、西班牙和中国。从 *Lavandula latifolia* 的花序蒸得的油叫穗薰衣草油（oil of lavender spike）[8016-78-2]，得油率为 0.5%～1.1%，主要产于西班牙和法国。从上述两个种的杂交品种蒸馏得到的油叫杂薰衣草油（oil of lavandin）[8022-15-9]，得油率为 1%～1.8%，主要产于法国、意大利、西班牙、匈牙利等国。

薰衣草油主要含有乙酸芳樟酯、芳樟醇、香叶醇、薰衣草醇、乙酸龙脑酯等；穗薰衣草油除含主要成分芳樟醇外，还有较多的桉叶素、樟脑、龙脑等，而含酯较少，所以凉气较重；杂薰衣草油主要以芳樟醇和它的乙酸酯为主，而桉叶素、龙脑、樟脑的含量明显低于穗薰衣草油。以上 3 种油均呈黄色至淡琥珀色的液体。香气以薰衣草油最为清甜花香，清爽舒适而透发；杂薰衣草油香气接近薰衣草油而花香稍逊；穗薰衣草油的香气偏于樟脑等的凉味，用途受到限制。目前世界上各种薰衣草油的产量在 1kt/a 以上，其中极大部分是杂薰衣草油，薰衣草油次之，而穗薰衣草油约占 5%左右。

2.1.10. 甜橙油

甜橙油（oil of orange，sweet）[8008-57-9]，是从芸香科柑桔属的甜橙（*Citrus sinensis*）的果皮中用压榨或冷磨等机械方法或水蒸汽蒸馏法得到的精油。冷榨法得油率为 0.3%～0.5%，冷磨法为 0.1%左右，蒸馏法为 0.5%左右。工业上极大部分甜橙油是用冷榨法生产的。巴西是最大的生产国，其次为美国，其他有中美和加勒比海地区、地中海地区国家以及中国和非洲的几内亚等。甜橙油是各种精油生产中的大品种之一，目前全世界的产量在 15kt/a 以上。

甜橙油的色泽同提油方法有关，用压榨和冷磨法得到的为黄色至红黄色，而用蒸馏法得到的颜色要淡得多。油的组成中 90%以上是右旋苎烯；含量较少而具有甜橙香气特征的是一些含氧化合物，尤其是醛类，如辛醛、2-十二烯醛、2-癸烯醛、甜橙醛（sinensal）等。甜橙油的香气质量除了同加工方法有关（压榨法或冷磨法因不加热，香气远比蒸馏法为优）外，也同不同变种的果子成熟期有关，商业上有“早季油”“中季油”和“晚季油”之

分，其中以“晚季油”最佳，称为“巴仑西亚油”(valencia oil)。甜橙油主要用于饮料、糖果等食用香精；在日化香精中也常使用，以增加果香。甜橙油商品除原油外，也有除去部分萜烯的增倍油(folded oil)和无萜油之分，以增加香气强度或改善油在某些介质中的溶解度。分出的萜烯部分主要是右旋苧烯，可用于合成左旋香芹酮等香料，也有用作溶剂的。

2.1.11. 香柠檬油

香柠檬油(oil of bergamot)[8007-75-8]，是从芸香科柑桔属的香柠檬树(*Citrus bergamia*)果的果皮压榨得到的精油。得油率为0.3%～0.5%。主要生产国是意大利和科特迪瓦。

香柠檬油呈黄绿色澄清液体，主要成分为乙酸芳樟酯、芳樟醇、橙花醇、松油醇、香叶醇等。此外，油中还有一种称为香柠檬脑(bergaptene)的成分，它是一种香豆素衍生物，分子式为$C_{12}H_8O_4$。这一成分对皮肤有光敏作用，因此有些商品必须先将它去除。香柠檬油具有愉快的新鲜香柠檬果皮香，虽然乙酸芳樟酯是油的主要成分，但不能代表油的特征香气。香柠檬油几乎能同任何合成香料配伍，用途广泛，如各种香型的香水，尤其是古龙水、素心兰和馥奇型香水，有时也用于糖果甚至烟草加香。

2.1.12. 柠檬油

柠檬油(oil of lemon)[8008-56-8]，是从芸香科柑桔属的柠檬(*Citrus limon*)全果或果皮用冷磨法或压榨法得到的精油。得油率约0.35%。柠檬油是柑桔类中精油产量仅次于甜橙油的天然香料，主要生产国有美国、阿根廷、意大利(西西里)、巴西、澳大利亚、塞浦路斯、西班牙和中国等。

意大利冷榨法得到的柠檬油呈苍黄色至绿黄色澄清液体，低温时可能变混浊；中国产冷磨法柠檬油呈绿黄色或黄色澄清液体，低温下亦会变混浊。柠檬油主要成分为右旋和消旋苎烯，含氧成分主要为柠檬醛，其余为少量的辛醛、壬醛、十二醛、芳樟醇和香叶醇等。市售柠檬油的不同特征主要是由于产地、气候和生产技术不同所致。香气质量，从地区来说以意大利西西里产的最佳；从加工方法来说不受热的冷磨法或压榨法所得的精油优于水蒸汽蒸馏法得到的，前者有清鲜的柠檬果香，后者虽有一种新鲜空气样的头香，但缺乏鲜果的香气，因而不太需要。柠檬油在使用时也可去除其中部分萜烯而得到浓缩的增倍油。如将萜烯类除尽，则得到无萜柠檬油，可大大增强油的香气，并改善它在稀乙醇中的溶解度。柠檬油用途广泛，除了用于饮料、糖果、馅饼和牙膏等香精外，在各种日化用香精中也经常使用，以赋予果香。

2.1.13. 白柠檬油

白柠檬油(oil of lime)[8008-26-2]，是从芸香科柑桔属的白柠檬的果皮或不完全成熟的果实通过水蒸汽蒸馏或压榨得到的精油。其中以蒸馏油更为重要，蒸馏得油率约0.3%。国际市场上的白柠檬油主要从两种酸白柠檬制得：一种是西印度白柠檬(*Citrus aurantifolia*, *Swingle*)；另一种是塔希提岛的无籽白柠檬(*Citrus latifolia*, Tan)。它们的特征很不相同，就世界产量而言前者更加重要。主要生产国是墨西哥、海地、秘鲁、科特迪瓦、加纳、冈比亚和牙买加。

蒸馏的白柠檬油呈浅黄至无色液体，主要成分有苧烯、柠檬醛、芳樟醇、香叶醇、龙脑、C_3～C_{10}脂肪醛、桉叶素等。白柠檬油具有清甜果香，主要用于饮料、糖果及某些食品，也有一部分用于日化香精。

2.1.14. 薄荷油

薄荷油(mint oils)，是从唇形科薄荷属植物得到的精油。主要有两种：一种得自亚洲薄荷(*Mentha arvensis*)，也称为mint oil、cornmint oil或Japanese peppermint oil [68917-18-0]；另一种得自椒样薄荷(*Mentha piperita*)，也称为peppermint oil [8006-90-4]。它们都是用植物的茎叶(鲜的或阴干的)通过水蒸汽蒸馏而得，前者得油率为1.2%～1.6%(按干料计)，后者要低得多。亚洲薄荷油是各种精油中产量和贸易量较大的品种，主要产于中国、巴西、巴拉圭、阿根廷、朝鲜、印度等。椒样薄荷油生产国以美国为主，约占75%以上，其他为法国、摩洛哥、印度等。

这两种油的薄荷脑含量不同，亚洲薄荷油总含醇量(以薄荷脑计)可达78%～85%，因此原油在冬季因有薄荷脑结晶而呈半固体状。亚洲薄荷油主要用于提取左旋薄荷脑。提脑后余下的尚含45%～55%总醇(以薄荷脑计)的油称为脱脑油或薄荷素油(dementholized oil)，其凉感不及原油，但整个香气较原油舒适，可用于烟草、牙膏、胶姆糖香精。椒样薄荷油的香气非其他薄荷油所能比拟，是最受欢迎的香味剂。它在商业上有3种规格：原油；精炼或二蒸油(即将原油重蒸去除沸点最高的部分)；复炼或三蒸油(即经二次精馏分别弃去5%～10%低沸部分和2%～5%高沸残脚)。这种油的香味和溶解度更佳，适用于法国薄荷酒等。但在多数情况下用一次精馏油，这也是FCC(“Food Chemicals Codex”, 1981)中所载述的一种，且在多数药典中引为法定的。椒样薄荷油主要用于食用香精，在日化香精中使用很少。另外椒样薄荷油所含的薄荷呋喃(menthofuran, $C_{10}H_{14}O$)不存在于亚洲薄荷油中，由于薄荷呋喃存在而产生的色泽也足使在椒样薄荷油用量少到15%的调合油中显示出来。

2.1.15. 樟油

樟油(oil of camphor)[8008-51-3]，是从樟科的樟树(*Cinnamomum camphora*)的树干、枝、叶用水蒸汽蒸

馏法得到的精油。出油率同树龄、野生或栽种、生长疏密以及所利用植物的部位等因素有关，根部含油最多，枝叶含油较少。樟油是天然精油中的大品种之一，也是国际贸易中的重要商品。主要产于中国和日本。

樟油中含有丰富的樟脑，将樟脑分出后剩下的约一半多些的油可以经分馏得到一系列用途不同的馏分。但从不同品种的樟树所得油的组分也不相同。例如从本樟（*Honsho*）蒸得的油，可先滤去结晶樟脑，滤出的油经真空分馏，除可再得部分樟脑外，还可得 3 个主要馏段：①白樟油，主要含桉叶素、双戊烯、蒎烯、莰烯等，这段馏分可用于制备桉叶油，也可用作溶剂、油漆增稠剂和杀菌剂等；②棕樟油，主要含重要香原料黄樟素和松油醇，前者是制洋茉莉醛的原料；③蓝樟油，为含有倍半萜化合物的高沸部分。本樟是提取天然樟脑最重要的樟树品种。从芳樟（*Cinnamomum camphora* Sieb. var. *linaloolifera*, Fujita）蒸得的油称为芳油（ho oil 或 shiu oil），油中除含有本樟所有的成分外，主要成分为芳樟醇，是提取天然芳樟醇的重要资源，但所得芳樟醇中如有极少量樟脑存在将影响它的香气质量。从芳樟叶蒸得的油亦富含芳樟醇，香气较佳。从油樟（*Yu-Sho*）得到的精油亦称为中国樟脑油，只含少量樟脑，但桉叶素含量较高。

2.1.16. 广藿香油

广藿香油（oil of patchouli）[8014-09-3]，也称为派超力油，是从唇形科的广藿香（*Pogostemon cablin*）的枝叶经采收、曝晒、后熟、发酵后用水蒸汽蒸馏法得到的精油。得油率为 3%～4%。主要生产国为印度尼西亚和中国，巴西、马来西亚和印度等国也有少量生产。

广藿香油中主要含倍半萜类化合物，如广藿香醇占 25%～55%，其他如 α-和 β-广藿香烯等，微量成分降广藿香烯醇（norpatchoulenol）对油的香气有重要作用。广藿香油呈红棕色至绿棕色液体，具有木香、壤香和樟脑样的香气，有良好的定香性能，是调配东方型、木香型、香薇型等多种香精不可缺少的天然香料，至今尚无适当的合成品可以代替。这种油的最大市场是美国，其次为西欧和日本。

2.1.17. 橙叶油

橙叶油（oil of petitgrain）[8014-17-3]，是从芸香科柑桔属的苦橙（*Citrus aurantium* subsp. *amara*）的枝叶用水蒸汽蒸馏法得到的精油。得油率 0.2%～0.3%。主要产于巴拉圭、地中海沿岸和北非国家，但质量有差异，产量以巴拉圭油最大。中国从玳玳树（酸橙的变种）的枝叶蒸得的油称为玳玳叶油，可部分代替橙叶油。

橙叶油主要含有左旋芳樟醇及其乙酸酯、橙花醇、香叶醇、松油醇等。橙叶油具有强烈的清香带甜的叶子香气，巴拉圭油香气更强烈，大部分用于皂用和洗涤剂香精。法国及北非所产油质较优，常用于高档香精。

2.1.18. 柏木油

柏木油（oil of cedarwood），是从柏科和松科某些种的树干、树根用水蒸汽蒸馏法得到的精油的统称。主要生产国是美国和中国。美国柏木油有两种：一种得自墨西哥柏（*Juniperus mexicana*），习惯称为得克萨斯柏；另一种得自弗吉尼亚柏（*Juniperus virginiana*）。中国主要得自噘咯柏，或称香扁柏（*Cupressus funebris*）。

各种柏木油的主要成分基本相似，但所占比例差异很大，其中主要有柏木脑、α-和 β-柏木烯、罗汉柏烯、羽毛柏醇等倍半萜化合物。得克萨斯柏木油 [66990-83-0] 含醇量（以柏木脑计）为 35%～48%；弗吉尼亚柏木油含柏木脑最高时为 14%；中国柏木油 [8000-27-9] 含柏木脑为 30%～40%；柏木油在香精中用途较广，不但能赋予香精良好的木香，而且具有定香性能。柏木油也是倍半萜醇柏木脑的主要来源，从柏木脑制成的乙酸柏木酯和甲基柏木醚以及从油中的倍半萜烯柏木烯、罗汉柏烯制得的甲基柏木酮都是新香型香精中的重要组分。

2.1.19. 鼠尾草油

鼠尾草油（oil of sage）[8016-64-6]，是从唇形科的鼠尾草（*Salvia officinalis*）的叶片用水蒸汽蒸馏法得到的精油。得油率随收割期由开始到结束而减少，平均约 1.4%。主要产地是前南斯拉夫的达尔马提亚（Dalmatia）。

鼠尾草油呈无色至浅黄色，油中主要组分除苧酮外还有桉叶素、樟油、龙脑和倍半萜类。鼠尾草油具有强烈的芳香、辛香，油的质量依苧酮的含量而定，即苧酮含量高表明是优质品。精油主要用于食品调味，如餐用沙司、罐头食品、香肠、腌肉等的加香。

2.1.20. 檀香油

檀香油（oil of sandalwood）[8006-87-9]，是从檀香科的白檀（*Santalum album*，或称为东印度檀香树）的干木心片、木屑和根用水蒸汽蒸馏法得到的精油。得油率 4.5%～6.0%。主要产于印度和印度尼西亚。这种油同澳大利亚檀香（*Santalum spicatum*）油不完全相同，与属于芸香科的西印度檀香（*Amyris balsamifera*）油（亦称为脂檀油）[8015-65-4] 更不可混淆。

东印度檀香油呈无色或暗黄色稠厚液体，具有柔和、温暖而甜的木香，又微带玫瑰香、膏香和动物香，香气匀致持久，是檀香油中的上品，化学组分主要是 α-和 β-檀香醇。檀香油属重要的木香型香料，有良好的定香作用。目前由于檀香油产量不足，价格昂贵，已有一系列合成的代用品问世，并广泛用于香精。檀香油也是一种药用油，如治疗淋病。

2.1.21. 留兰香油

留兰香油 (oil of spearmint) [8008-79-5]，是从唇形科薄荷属的留兰香 (*Mentha spicata*) 的地上部分包括枝、叶、花序用水蒸汽蒸馏法得到的精油，按鲜叶计得油率为0.3%～0.4%。从另一品种 *Mentha cardiaca* 的地上部分蒸得的精油称为苏格兰留兰香油。留兰香油主要产于美国和中国、英国等。

精油中主要成分为左旋香芹酮，其次为左旋苧烯及少量的二氢香芹酮、乙酸香芹酯等。留兰香油具有清甜、柔和、微凉的香气，大部分用于牙膏、胶姆糖和药品等。它同亚洲薄荷油、椒样薄荷油是薄荷属的3种最重要的精油。

2.1.22. 岩兰草油

岩兰草油 (oil of vetiver) [8016-96-4]，亦称香根油，是从禾本科的岩兰草 (*Vetiveria zizanioides*) 的须根用加压水蒸汽蒸馏法得到的精油。得油率1%～4%。主要产于留尼汪、海地、印度尼西亚和中国等地，但不同地区所产油的质量由于自然条件和蒸馏技术的差异而有所不同，一般以留尼汪的油质量较佳。

岩兰草油主要含 α-和 β-岩兰草酮和一些倍半萜醇类，商业上所谓的岩兰草醇是这类醇的混合物。岩兰草油具有浓郁的木香-壤香特征，香气持久，有良好的定香作用，在东方型、檀香型、苔香型、玫瑰型等香精中尤为适用。有时将精油直接乙酰化，使其中的醇类转为乙酸酯，即所谓的“乙酸岩兰草酯”，香气更为轻扬而鲜甜，常用于高档香精。

2.1.23. 冬青油

冬青油 (oil of wintergreen) [60917-75-9]，是用杜鹃花科的冬青 (*Gaultheria procumbens*) 枝叶先在蒸馏锅中用水浸渍几小时，使所含的苷经发酵而释出游离的水杨酸甲酯，然后进行水中蒸馏得到的精油。平均得油率约0.7%。主要产于美国和加拿大，中国的地檀 (*G. forrestii*) 和滇白珠 (*G. yunnanensis*) 所产精油亦属相同产品。

冬青油是无色或淡黄色液体，富含水杨酸甲酯，因此油的香气近似于水杨酸甲酯，属青涩草药气。主要用于牙膏香精及口腔清洁剂等，在食品香精中也用于根啤型、可乐型、胶姆糖等香精，在医药及驱风油等卫生用品中也常用之。

2.1.24. 山苍子油

山苍子油 (oil of litsea cubeba) [68855-99-2]，是从樟科木姜子属山苍子果实用水蒸汽蒸馏法得到的精油。得油率2%～8%，视果实采收时期和干湿程度而异。中国是主要生产国。

精油中含柠檬醛50%～80%，工业上常用来代替柠檬草油作为柠檬醛的主要来源以合成紫罗兰酮和甲基紫罗兰酮类等重要香料。由于国际上合成柠檬醛的生产已有很大规模，山苍子油的生产将面临严峻的挑战。

2.1.25. 玫瑰油

玫瑰油 (oil of rose) [8007-01-0]、[99999-25-5]，是从蔷薇科的新鲜玫瑰花瓣用水蒸汽蒸馏法得到的油状物质，由于其中含有玫瑰蜡，在温度稍低时即呈半固态蜡状物。也有用溶剂浸提法，则可得玫瑰浸膏。鲜花采集后不宜久放，以保证产品的香气质量。玫瑰品种较多，香料工业中最著名的是突厥玫瑰 (*Rosa damascena*)，主要产于保加利亚、土耳其和摩洛哥；其他如法国的百叶玫瑰 (*Rosa centifolia*)，乌克兰、格鲁吉亚等的红玫瑰 (*Rosa gallica*)，中国的皱叶玫瑰 (*Rosa rugosa*)、墨红玫瑰 (*Rosa chinensis* Jacq“Crimson Glory”) 和苦水玫瑰 (*Rosa sertata* X *Rosa rugosa*) 也是天然香料中的重要品种，从它们制得的精油和浸膏等在香精中各有用途。

各种玫瑰油的成分及含量有所差异，其中主要成分是香叶醇、橙花醇、左旋香茅醇、苯乙醇等。保加利亚玫瑰油中的微量成分如玫瑰醚、突厥烯酮、突厥酮等对油的香气质量有重要作用。玫瑰油中的玫瑰蜡是没有香气的，因此脱蜡后得到的净油香气更浓，在乙醇中的溶解度也好。玫瑰油是天然香料中极贵重的品种，香气甜醇宜人，是高档日化香精中不可缺少的原料，在食用香精中也常有应用。

2.2. 浸膏和净油

2.2.1. 茉莉浸膏和净油

茉莉浸膏 (concrete of jasmin)，是从木犀科的新鲜茉莉花朵用石油醚浸提后再蒸去溶剂得到的浓缩物；如将浸膏用乙醇萃取使其中的蜡质分出，经过滤后将乙醇溶液在减压下蒸除乙醇，即获得透明的茉莉净油 (absolute of jasmin)。由于茉莉花采摘后不宜久放，故一般就在产花区附近加工成浸膏，然后根据需要可在其他地方制成净油。这类产品可得自大花茉莉 (*Jasminum officinale* var. *grandiflorum*) 或小花茉莉 (*Jasminum sambac*)，前者主要产于埃及、摩洛哥以及印度、法国和中国等，后者产于中国。大花茉莉浸膏得率为0.33%～0.36%，小花茉莉为0.24%～0.26%。

大花茉莉净油 [8024-43-9] 的主要成分有乙酸苄酯、芳樟醇、乙酸芳樟酯、吲哚、顺式茉莉酮、茉莉酮酸甲酯、茉莉内酯、邻氨基苯甲酸甲酯等，小花茉莉净油的主要成分有芳樟醇、乙酸苄酯、石竹烯、苄醇、苯甲酸顺式3-己烯酯、乙酸顺式3-己烯酯等。由于两者成分不同，香

气也有差异，大花茉莉香气较浓郁持久而偏浊，小花茉莉则较清灵雅淡。国际上虽习用大花茉莉的制品，但中国的小花茉莉产品也越来越受到重视。茉莉浸膏和净油是天然香料中又一名贵鲜花制品，可赋予香精天然感和清鲜感，为高档花香型香精不可缺少的品种。

2.2.2. 橡苔和树苔浸膏

橡苔和树苔浸膏（concrete of oak moss and tree moss），是从附生在栎、松、枞、杉或桃、杏等树的树干或树枝上的松罗科地衣用苯或石油醚提取得到的浸膏。最重要和正宗的地衣是栎扁地衣（*Evernia prunastri*），习称为橡苔；其他如粉屑扁枝衣（*Evernia furfuracea*）等统称为树苔。主要产地为南欧、中欧和北非。中国云南省有一种属树花科的丛生树花（*Ramalina fastigiata*），从它制取的产品商品名为树苔浸膏。将地衣用热乙醇处理可制得橡苔香树脂；从浸膏用乙醇溶解、冷却、过滤、脱醇后得橡苔净油。

橡苔浸膏［9000-50-4］中主要成分有扁枝衣二酸（evernic acid）、苔黑酚（orcinol）等以及同香气有关的挥发性化合物如苧酮、樟脑、龙脑、桉叶素、有机酸类等，商业橡苔经常是几种地衣的混合物。香气质量以从栎树采集的真正橡苔最突出细腻。浸提物的得率和质量同原料生长的地域、种源以及所用溶剂、温度等有关。橡苔浸膏和其他各种加工制品不但具有良好的定香作用，而且赋予加香成品一种独特的壤香和苔青香气，在素心兰型和馥奇型香精中是不可缺少的成分。树苔制品香气较次，但价格较廉，适用于皂用香精等。

2.2.3. 岩蔷薇浸膏

岩蔷薇浸膏（concrete of labdanum）［8016-26-0］，或称为赖百当浸膏，是从半日花科的岩蔷薇（*Cistus ladaniferus*）的干枝叶用挥发性溶剂（通常用苯）进行浸提，再将浸提液蒸去溶剂后得到的黄绿色至褐黄色的产品。得率为 4%～7%。这种浸膏经脱色精制可得色较浅的金黄色明膏。也可自浸膏制成净油。在岩蔷薇叶子下部覆盖着的含腺茸毛会分泌树脂，因此如将叶片和嫩枝用沸水处理，可得到深色的岩蔷薇树胶（gum of labdanum），它具有深沉的膏香，有点像龙涎香。如要改善其溶解度，可将这种树胶用乙醇处理，再经过滤和浓缩，可得醇溶性的色深质粘的岩蔷薇香树脂（resinoid of labdanum）。如将粗制树胶用水蒸汽蒸馏，可得金黄色挥发性的岩蔷薇精油，它有代表树胶主香成分的强烈香气，是最珍贵的岩蔷薇制品，一般用于高级香水。从干的或新鲜的枝叶用水蒸汽蒸馏法得到的精油具有萜烯样的香气，和植物渗出物的香气相差很大，在调香中使用不多。以上各种制品以浸膏的产量最大，主要生产国是西班牙、塞浦路斯、法国和中国。

岩蔷薇的挥发性成分中含有苯乙酮、2,6,6-三甲基环己酮、丁香酚和多种萜烯类等。岩蔷薇各种制品是重要的膏香品种，又具有良好的定香性能，在各种日用化妆香精中应用较广。

2.2.4. 白兰浸膏

从木兰科的白兰鲜花用水蒸汽蒸馏法可得到精油，得率约 0.22%～0.26%，如用石油醚等挥发性溶剂浸提，再从浸提液蒸去溶剂，可得白兰浸膏（concrete of *Michelia alba*）。如用低温浸提，浸膏香气质量较优，近似于鲜花，而颜色较浅，但得率较低。浸提后的花渣用水蒸汽蒸馏，可得白兰花芯油，质量较次。

精油中主要成分有芳樟醇、氧化芳樟醇、月桂烯、苧烯、β-松油醇、2-甲基丁酸甲酯、石竹烯等。白兰花油是浅黄色液体，浸膏为棕红至深棕色膏状物。白兰花制品是中国独有的天然香料，在有些花香香精中可增加清新感。从白兰叶蒸得的精油也是有用的香料，香气似芳樟醇而带花香。

2.2.5. 桂花浸膏

桂花浸膏（concrete of *Osmanthus fraqrans*）［68917-05-5］，是从新鲜采集或经腌制贮存的桂花花朵用石油醚浸提后，再将浸提液蒸去石油醚得到的膏状物。浸膏得率为 0.13%～0.2%。常见的桂花有金桂、银桂和丹桂、四季桂，浸膏香气质量以金桂最佳，银桂次之。

从桂花浸膏也可制得净油，其中主要成分有 α-和 β-紫罗兰酮、二氢 β-紫罗兰酮、芳樟醇、氧化芳樟醇、茶螺烷及其衍生物等。桂花浸膏及净油是中国独有的产品，香气清甜浓郁，可用于花香型香精和食用香精。

2.3. 香　膏

2.3.1. 吐鲁香膏

吐鲁香膏（tolu balsam）［9000-64-0］，是从豆科的吐鲁香脂树（*Myroxylon balsamum*）树身切口中渗流出的一种棕色或黄棕色的半固体状物质，具有愉快而持久的芳香甜香，香气有一点像香兰素。主要生产国是哥伦比亚。

吐鲁香膏的外观同膏龄和温度有关，久放后转成塑料状固体，在 30℃时软化，60～65℃时融化，时间太久会变脆。香膏中含有 75%～80%的树脂状物和苯甲酸苄酯、桂酸苄酯、少量精油和痕量香兰素。如将香膏用水蒸汽蒸馏，可得 1.5%～7%略带粘性的挥发油，具有持久的甜香，香气同风信子香气有些类似。如果将香膏用浓酒精多次抽提，滤去不溶性杂质后浓缩，即得吐鲁香脂，为深色而质粘的物质，有愉快的香气和良好的定香作用。吐鲁香膏和香脂常用于日化香精，香膏也是重要的烟用香

精原料。从香膏所得的挥发油能和某些花香香精尤其是东方型香精良好调合。吐鲁香膏在医药上也有祛痰功效。

2.3.2. 秘鲁香膏

秘鲁香膏 (Peru balsam) [8007-00-9]，是从豆科的秘鲁香脂树 (*Myroxylon pereirae*) 的树干上剥去部分树皮后收集的渗泌物。收集方法有两种：一种是树皮法 (bark 或 cascara process)，即将树皮局部烧伤，约经 8 天后树皮变软再剥下，然后将树皮浸于沸水中，所含香膏因密度大而沉于水底，再分去水分收集；第二种方法是布吸法 (cloth 或 trapo process)，是在树皮剥去的部位用布裹住以吸收渗出的香膏，待包布被香膏饱和后取下，在水中煮沸约 1h，粗膏下沉到水底，排除水分收集，这种方法实际上是上述树皮法的接续。秘鲁香膏主要产地是萨尔瓦多，而不是秘鲁，它的名称是以前殖民地时代误用至今。

秘鲁香膏是粘性深棕色透明液体，其中含 25%～30%树脂和 60%～65%挥发油。如将香膏中的游离酸中和，再用石油醚或苯等挥发性溶剂抽提，可得红棕色稍粘稠的液体，称为秘鲁香膏油，其中主要含苯甲酸苄酯和桂酸苄酯。如将秘鲁香膏用挥发性溶剂反复抽提，除去不溶物并经浓缩，可得秘鲁香树脂，这是一种很粘稠的深棕色液体，有极强的定香作用。秘鲁香膏在医药中应用较多，其挥发油和香树脂主要用于香精。

2.4. 油树脂

2.4.1. 辣椒油树脂

茄科辣椒属有许多种和变种是重要的餐桌调料，从中可提取出辣椒油树脂 (oleoresin of capsicum) [8023-77-6]。其中主要的有甜辣椒 (*Capsicum annuun*，习称 paprika)，其荚果色泽鲜明，缺少辣味，从它制得的油树脂主要取其深红色泽，其品质用色值 (color value，FFC 法) 表示，主要作为天然色素用于食品加工，如肉类、汤类、沙司、小吃食品等。它在商业上比胡椒油树脂更重要。主要生产国为美国和西班牙。

在商业上称为 Capsicum oleoresin 的是由辣度更强的品种 *Capsicum frutescens* 和相关品种提取制得，这种油树脂有各种辣度不同的产品，可用两种或两种以上不同的辣椒果一起加工而得。它们的辛辣成分主要是辣椒素 (capsaicin，$C_{18}H_{27}NO_3$)，价值因辣的程度而异，辣度用 Scoville 热辣值 (Scoville heat value) 表示，至少要达到 480000。主要生产国是美国。这种油树脂使用前常分散于食盐、面包粉或其他基质上，以便在食品加工中取代磨碎的辛香料。最辣的油树脂用于 Tabsco 型辣酱油。

2.4.2. 胡椒油树脂

胡椒油树脂 (oleoresin of pepper) [8006-82-4]，是从胡椒科的胡椒 (*Piper nigrum*) 藤上的未成熟浆果干燥所得的黑胡椒用溶剂萃取，之后再将它回收到一定残留许可量得到的树脂。一般甲醇、异丙醇的残留许可量应不超过 50mg/kg，其余均不超过 30mg/kg。目前主要生产国有印度、英国、新加坡等，主要市场为美国和英国。

油树脂中一般含挥发油 23～30mL/100g，含胡椒碱 53%～57% (按 Kjeldahl 法的总氮量计)。胡椒油树脂通常在油层下部有结晶，主要为胡椒碱 (piperine，$C_{17}H_{19}NO_3$)。胡椒油树脂麻有胡椒的辛香和辣味，而其精油则无辣味。白胡椒是用完全成熟的果实经干燥并去除外果皮后而得，因此缺乏黑胡椒所有的香气和香味。黑胡椒油树脂根据使用要求可以进行脱色，脱色后呈淡黄绿色半固体，而未脱色的呈深绿色半固体。用途广泛，仅次于辣椒油树脂。

2.5. 动物香料

动物香料(fragrant materials of animalic origins)，是从泌香动物的分泌物中提取得到的芳香制品，如酊剂、香树脂、浸膏和净油。主要有龙涎香、海狸香、灵猫香和麝香的各种制品。

(1) 龙涎香 [8038-65-1] 是抹香鲸 (*Physeter macrocephalus*) 胃肠中的病理代谢产物，排出后在海上飘浮至岸边被捞获，古人喻为“蛟龙之涎沫”而得名。它的主要成分是三萜化合物龙涎素 (ambrein，$C_{30}H_{52}O$)，本身并无香气，但在空气中经自氧化降解而生成一系列有香气的化合物。龙涎香加工前必须放置数月，待香气成熟后再用乙醇制成酊剂或进一步做成浸膏。龙涎香具有柔润的麝香样动物香气，并微带壤香、檀香、海草和烟草等气息，在香精中有提扬和圆和作用，并有良好的定香作用，常用于高级香水香精。由于天然龙涎香价贵，目前已有一些合成的代用品问世。

(2) 海狸香 [8023-83-4] 是把从海狸 (*Castor fiber*) 的香囊中取出的分泌物制成香树脂、净油或酊剂后使用。海狸主要生长于加拿大和俄罗斯。海狸香中主要含有海狸香素 (castorin)、苯甲酸和多种含氮化合物等。海狸香有动物的腥臭，稀释后有些像龙涎香的温暖香气，并略带焦糖气息。它在香精中也有良好的协调和定香作用，但用途不及其他动物香料。

(3) 灵猫香 [68916-26-7] 是大灵猫 (*Viverra zibetha*) 和小灵猫 (*Viverra civetta*) 的香腺分泌物，可制成酊剂或再加工制成浸膏和净油。大灵猫主要产于埃塞俄比亚、几内亚和塞内加尔等国；小灵猫产于印度和中国。灵猫香中主要香成分是灵猫酮 (civetone，$C_{17}H_{30}O$)、环十五烷酮和吲哚类等。灵猫香原物有强烈的令人厌恶的动物腥臭，但经极度稀释后有温暖的动物浊鲜气和灵猫酮的香气。它是重要的价贵的动物香料，在高级香水中广泛使用。

(4) 麝香 [8001-04-5] 是从雄性麝鹿 (*Moschus moschiferus*) 腹部的香腺中得到的分泌物，呈微红褐色的颗粒状或胶状物。用乙醇提取可制成酊剂。用石油醚浸提后脱除溶剂可得香树脂，后者再用乙醇处理可得净油。麝香主要产于中国、印度和尼泊尔等国。麝香中主要香成分为麝香酮 (muscone, $C_{15}H_{30}O$)。它的香气温和、少腥臭、扩散力强，在香精中有提扬、圆和和平衡香气的作用，且留香持久，常用于高级香水中。由于麝香价贵，目前已有多种不同类型的合成代用品在香精中广泛使用。

2.6. 加工方法

天然芳香植物的加工方法主要有以下几种。

(1) 蒸馏 利用水、湿蒸汽或干蒸汽的蒸汽蒸馏或水蒸馏法是生产精油的常用方法。水蒸馏时植物同沸水直接接触，蒸馏过程中蒸出的精油和水蒸汽通过冷凝器后油水两相分开。水蒸馏法是水蒸汽蒸馏的原始方式。最常用的是湿蒸汽蒸馏，是将植物原料放在蒸馏锅的多孔隔板上，下方盛水，水蒸汽从外部通入锅中下方水中进行蒸馏。干蒸汽蒸馏时除通入直接蒸汽外，蒸馏锅外还配有蒸汽夹套，并以蒸汽通入保温，以防止锅中有水凝结。干蒸汽蒸馏法适用于檀香木、芹菜籽和姜等含倍半萜等较多的精油。另一种水蒸汽蒸馏的改变形式叫水扩散，其原理是利用低压蒸汽对植物细胞的渗透作用，它同通常的水蒸汽蒸馏的主要区别是从蒸馏锅的顶部而不是从其底部通入水蒸汽，油水混合物在锅内支撑物料的筛板下冷凝。水扩散法的优点是蒸汽耗量低，加工时间短，出油率高，但所得精油成分及其含量同水蒸汽蒸馏所得不尽相同。

(2) 浸提 是用溶剂如石油醚、乙醇、苯、丙酮、二氯乙烷等从芳香原料中提取其香成分的方法。例如，鲜花常用石油醚为溶剂进行浸提，待浸提过程完成后将溶剂蒸除，所得的浓缩物即为浸膏。为了保持鲜花浸膏的新鲜香气，所用溶剂沸点要低，除石油醚外也有用丁烷作溶剂的。辛香料如胡椒、辣椒、桂皮等经常用适当的溶剂进行浸提，然后在减压下蒸去溶剂而得到油树脂产品，主要用于食品加工。酊剂的制备也是一种浸提，不过浸提后只将固体原物滤去而不需将溶剂（乙醇）蒸去。除了应用有机溶剂进行浸提外，近年来利用亚临界和超临界二氧化碳的浸提（萃取）方法越来越受到重视，这种方法能保持产品的新鲜感且无残留溶剂，但产品的组成同用常规溶剂得到的也有差异。

(3) 压榨 主要用于柑桔类果皮或整果的提油，是用专门设计的机械如螺旋压榨机挤压物料，使精油和水分或果汁流出，再将它们分离。例如，白柠檬经压榨后，将所得的油和果汁分离而得到压榨白柠檬油，其油和果汁间的乳化层静置后可经蒸馏得到另一部分油，但这种油的质量比直接压榨得到的要差得多。冷磨法亦是压榨法的一种，就是将柑桔果在具有针尖的冷磨机中旋转滚动，使果皮油囊被刺破而流出精油，经水喷淋、过滤、沉降和离心分离而得到精油产品。

通过上面各种方法从芳香植物中提取的天然香料，有时根据需要还要经过精馏、浓缩、单离、脱色等加工过程，以获得符合要求的产品。例如，桉叶油可用精馏法以提高桉叶素的含量，柑桔油可用溶剂萃取或分馏以完全或部分除去其中的萜烯化合物而得到无萜油或增倍油，桂皮油可通过真空水蒸汽蒸馏脱色，山苍子油可用分馏法或化学法单离其中的主成分柠檬醛。

3. 合成香料

合成香料是指具有特征香味、可用于配制日用化妆香精及食用香精的较纯或主要含某一成分的有机化合物。它们可以从某些精油用物理的（如分馏、结晶等）或化学的（如通过亚硫酸氢钠的加成来分离羰基化合物）方法单离而得，如从山苍子油提取柠檬醛；或从天然产物中的某些成分经化学反应衍生而得，如从松节油中的蒎烯制得松油醇；也可从一些基本有机化工原料合成制得，如从甲苯制得乙酸苄酯。因此，作为合成香料的原料是多方面的，包括精油（如松节油、香茅油、山苍子油等）、植物油（如菜籽油、蓖麻油、椰子油等）、石油焦化工业原料（如芳烃类、烯烃类、酚类等），此外某些香料和它们生产中的副产物以及其他相关工业中的中间体等也可以通过结构改造而成为有用的香料。

合成香料通常按有机化合物官能团分类，主要有烃类、醇类、醚类、酚类、酸类、酯类（包括内酯类）、醛类、酮类、缩醛缩酮类、杂环类、含氮含硫化合物等。实际上有不少合成香料是双官能团化合物，如羟基香茅醛按习惯列入醛类，二氢茉莉酮酸甲酯列入酯类。也有按香气类型分类的，这主要是为了便于调香师参考。合成香料品种繁多，但年产量大小不一，有的可达千吨以上，有的只有几十公斤，但小品种在香精中的微量应用常起着重要的作用，因此相互之间配套性很强。

合成香料的生产属精细有机化工范畴，合成方法涉及许多有机反应，其中主要有氧化、还原、缩合、酯化、环化、加成、异构、裂解、水合等等，产物的精制主要采用减压分馏和结晶等单元操作。产品质量除密度、折射率、熔点、比旋光度、凝固点、溶解度等指标外，还应有香气质量要求，不论是食用香精还是日用化妆香精，其中所用的香料均有安全使用的质量要求。

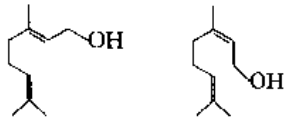
合成香料的品种远比天然香料（精油、浸膏、香膏等）多，目前国际上使用的品种至少有2000种，其中有的属天然等同物（nature identical），即它们的分子结构同自然界中存在的是一样的，如玫瑰油中的苯乙醇、香荚兰豆中的香兰素；有的则是在自然界尚未发现，如硝基麝香、乙基香兰素等。合成香料新品种的开发为创造新香型香精

提供了物质基础，至今仍极受重视，新品种层出不穷。

3.1. 醇

3.1.1. 香叶醇和橙花醇

香叶醇（geraniol）[106-24-1]（1）和橙花醇（nerol）[106-25-2]（2），$C_{10}H_{18}O$，分子量154.24。化学名为反（或顺）-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇。是重要的萜类香料，两者互为几何异构体。

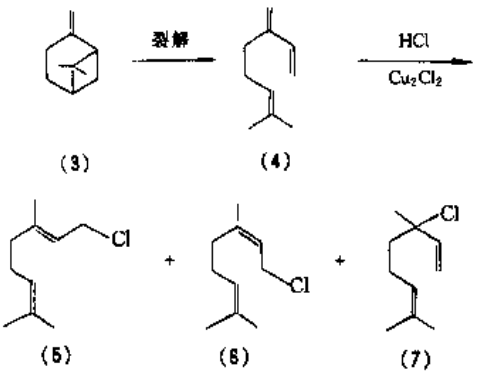


（1） （2）

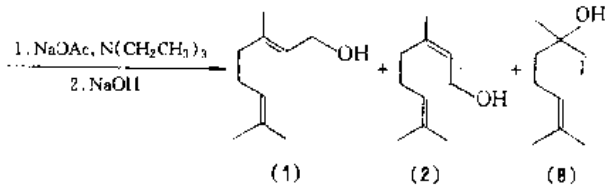
反式体香叶醇主要存在于香叶油、玫瑰油、香茅油、玫瑰草油等多种精油中，具有玫瑰花样的甜香。顺式体橙花醇主要存在于橙花油、玫瑰草油、白叶腊菊等多种精油中，香气偏清淡，略带柠檬样气息。它们的化学性质不仅表现在伯醇的特点，更重要的在于有 α，β-不饱和键，因此对酸和碱的反应要比其相应的 α，β-饱和醇即香茅醇更为敏感，例如受无机强酸作用即易环化成单环萜烯类。香叶醇在醇铝作用下于高温时可转变成橙花醇。香叶醇还能同氯化钙加成形成晶状固体，再加水分解得到香叶醇，这可作为它提纯的方法。

香叶醇可从某些精油中提取，如从香茅油（含香叶醇30%～35%）分馏，除得到香茅醛外，还可获得不同规格的香叶醇。从玫瑰草油中提取的香叶醇质量更佳，但价格较高。天然精油的产量、质量和价格不稳定，而香叶醇等萜类香料需量较大，因此从资源充沛的松节油合成香叶醇已成为当前工业生产的重要途径。

香叶醇的合成方法主要有两种。第一种方法是利用松节油中的 β-蒎烯（3）的裂解产物月桂烯（4），在氯化亚铜催化下用氯化氢加成，得到以香叶基氯（5）、橙花基氯（6）和芳樟基氯（7）为主的混合物，然后在胺类如三乙胺存在下同醋酸钠反应得相应的醋酸酯，再经分馏和皂化得相应的醇[1]，反应式如下：



（3） （4） （5） （6） （7）



（1） （2） （8）

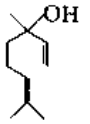
中间体（5）、（6）、（7）的比例同反应条件有关，例如用等摩尔（4）和氯化氢在有氯化亚铜和少量季铵盐如氯化四丁铵存在下，在二氯甲烷中于40℃反应195min，所得反应产物中（5）和（6）的含量可达85.4%[2]。

第二种方法是将从 α-蒎烯得到的芳樟醇（8）通过其硼酸酯在偏钒酸铵催化下异构成香叶醇和橙花醇[3,4]。美国SCM-Glidco公司利用本法生产香叶醇的规模相当大。此外，也有利用柠檬醛的还原或选择氢化来制取香叶醇和橙花醇的[5~7]。

香叶醇和橙花醇在日化香精和食用香精中用途广泛。香叶醇是玫瑰型香精的基本原料，也可用于晚香玉、金合欢、紫罗兰、桂花等花香香精，在苹果、杏、草莓等食用香精中可限量应用；橙花醇是配制橙花、玫瑰、玉兰香精的主要原料。这两种醇的酯类也是常用的香原料。

3.1.2. 芳樟醇

芳樟醇（linalool）[78-70-6]（8），$C_{10}H_{18}O$，分子量154。化学名为3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇。是重要的萜类香料之一。



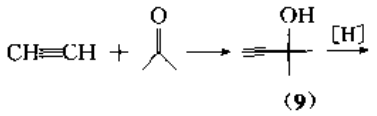
（8）

芳樟醇在自然界广泛存在于芳樟油、玫瑰木油、芫荽子油、香柠檬油、熏衣草油、白兰叶油等精油中。它的分子中有一个不对称碳原子，所以有左旋和右旋两种光学异构体。芳樟醇具有清甜的铃兰花香，性较稳定，但遇酸易发生重排、环化、脱水等反应。

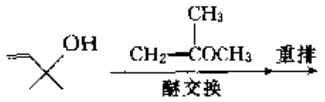
芳樟油和芫荽子油是工业上用分馏方法单离芳樟醇的主要原料。从玫瑰木油中提取的芳樟醇香气质量最好，但价格较高。由于香料工业和医药工业生产维生素E对芳樟醇的需求增长很快，从天然精油生产的芳樟醇已远不能满足需要，因此用合成方法生产芳樟醇的不同工艺相继出现，规模相当庞大。

芳樟醇的合成主要有以下几条路线。

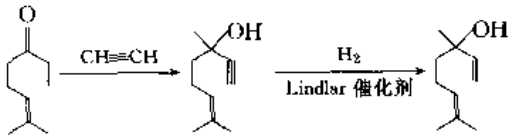
（1）以乙炔、丙酮为起始原料的Hoffmann La Roche法[8,9] 首先由乙炔和丙酮反应生成甲基丁炔醇（9），经部分加氢得甲基丁烯醇（10），然后同甲基异丙烯基醚进行醚交换，重排得中间体甲基庚烯酮（11），再经乙炔化得脱氢芳樟醇（12），最后用Lindlar催化剂进行部分加氢得到芳樟醇[10]。反应式如下：



(9)



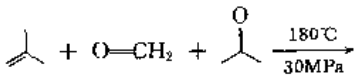
(10)

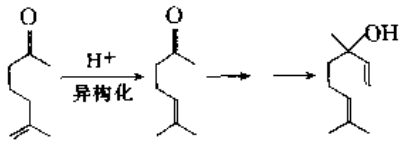


(11)　(12)　(8)

这一方法在 50 年代已工业化。产品质量同最后脱氢芳樟醇的加氢条件控制很有关系。

(2) 以异丁烯、甲醛和丙酮为起始原料的 BASF 法[11~13]　异丁烯、甲醛和丙酮在 30MPa 压力下于 180℃ 反应，可生成 α-甲基庚烯酮 (13)，经酸催化异构为 β-甲基庚烯酮(11)，然后按上述相似方法得到芳樟醇(8)。反应式如下：

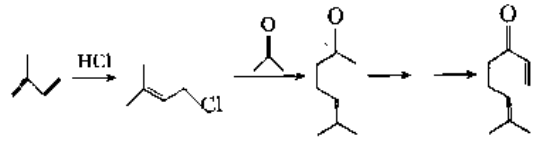




(13)　(11)　(8)

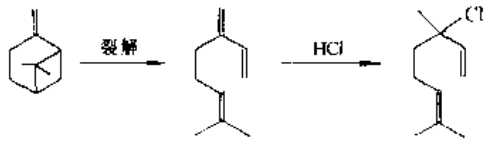
(3) 以异戊二烯为原料的 Rhodia-kuraray 法[14~16]

利用石油化工 C_5 馏分中的异戊二烯，同氯化氢加成得到异戊烯氯 (14)，在相转移催化剂存在下同丙酮反应生成甲基庚烯酮 (11)，再按上述方法制得芳樟醇 (8)。反应式如下：

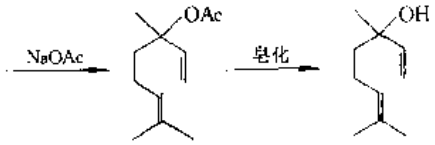


(14)　(11)　(8)

(4) 以松节油中的蒎烯为起始原料　蒎烯有 α-和 β-两种异构体。工业上先是以 β-蒎烯为原料，方法是先将 β-蒎烯 (3) 裂解得月桂烯 (4)，然后通氯化氢加成，通过芳樟基氯 (7) 和乙酸芳樟酯 (15) 而得到芳樟醇 (8)。例如，使月桂烯的氯化氢加成产物(同时生成香叶基氯和橙花基氯等) 和醋酸钠在胺和亚铜盐存在下于醋酸溶液中反应，可得以乙酸芳樟酯为主的产物，皂化后即得芳樟醇，总收率为 60%[17~20]。反应式如下：

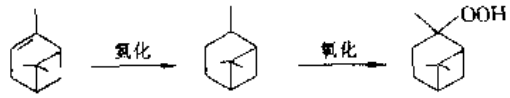


(3)　(4)　(7)

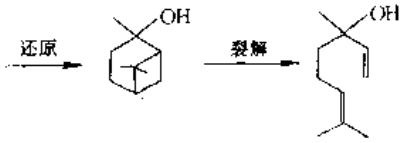


(15)　(8)

由于 β-蒎烯的资源不及 α-蒎烯丰富，因此近年来已开发了自后者生产芳樟醇的工艺。本方法是先将 α-蒎烯 (16) 氢化得顺式蒎烷 (17)，再氧化得蒎烷氢过氧化物 (18)，还原后得蒎烷醇 (19)，最后裂解成芳樟醇 (8)[21]。反应式如下：



(16)　(17)　(18)



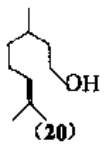
(19)　(8)

目前美国 SCM Glidco 公司就利用这一工艺生产，其生产能力达 8000t/a[22]。该公司还将由此方法得到的芳樟醇通过烯丙基重排反应先生成香叶醇，由后者同高沸醇如月桂醇的硼酸酯在正钒酸酯催化下反应，先转成硼酸香叶酯，然后异构为硼酸芳樟酯，高沸醇接着又置换出芳樟醇。这样，只要连续投入香叶醇便可连续生产高纯度的芳樟醇[3]。

芳樟醇用途十分广泛，常用于各种花香型、果香型、青香型、东方型等日化香精以及多种食用香精，它的酯类如乙酸芳樟酯等也是用量较大的香原料。1988 年合成芳樟醇及其酯类在香料工业中的消费量约 5900t[22]。

3.1.3.　香茅醇

香茅醇 (citronellol) [106-22-9] (20)，$C_{10}H_{20}O$，分子量 156.26。化学名为 3,7-二甲基-6-辛烯醇，是重要的萜类香料之一。



(20)

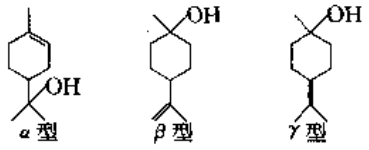
香茅醇有左旋和右旋两种光学异构体，左旋体存在于玫瑰油、香叶油、柠檬桉叶油等精油中，右旋体存在于香叶油、柠檬波罗尼油、香茅油等精油中。香茅醇具有比香叶醇更柔和的玫瑰甜香，而左旋体的香气更为细腻，所以也有称之为玫瑰醇（rhodinol）的，但市售的玫瑰醇一般是指从香叶油制取的香茅醇和香叶醇的混合物。香茅醇由于没有α，β-不饱和双键，因此要比香叶醇稳定，酯化反应也较容易。

从香茅油或柠檬桉叶油中的香茅醛通过羰基的加氢或还原是制造香茅醇的重要途径，如用铬促进的骨架镍为催化剂进行加氢[23]，或用醇铝为催化剂的 Meerwein-Ponndorf 还原法。利用香叶醇和橙花醇为原料的加氢[24]和柠檬醛的加氢[25,26]也是另外的重要途径，但加氢过程要严格控制，以免有3，7-二甲基辛醇生成。加氢所得产品是消旋体。

香茅醇是玫瑰香精的基本原料，同时也是多种重型和花香型香精以及浆果、鲜果等食用香精的常用原料。

3.1.4. α-松油醇

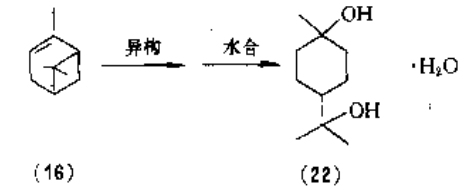
α-松油醇（α-terpineol）[98-55-5]（**21**），$C_{10}H_{18}O$，分子量 154.24。



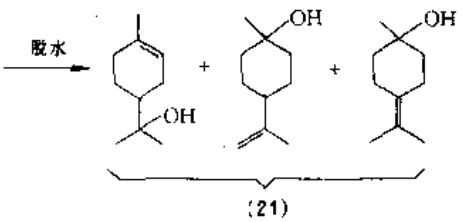
（21）

松油醇有α型、β型和γ型3种异构体。其中α-松油醇的左旋、右旋和消旋体在精油中分布最广，也是商品松油醇中的主要成分，有紫丁香、铃兰的香气，以右旋体较左旋体为佳。

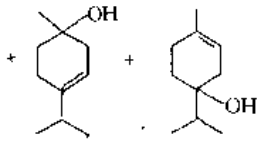
工业上生产松油醇的主要方法是，以松节油中的α蒎烯（**16**）为原料，在稀酸催化下使之异构、水合得中间体水合萜二醇（**22**），然后再脱水而得[27]。这种方法通常称为两步法。反应式如下：

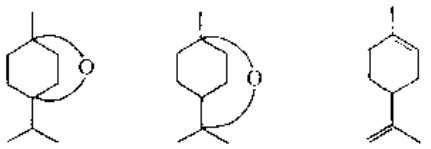


（16） （22）

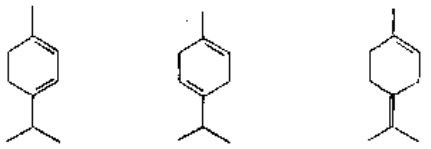


（21）





（23） （24） （25）



（26） （27） （28）

中间体水合萜二醇是结晶体，易于提纯和分离。但脱水后除了生成以α-松油醇为主的异构醇外，还有副产物1,4-桉叶素（**23**）、1,8-桉叶素（**24**）、双戊烯（**25**）、α-松油烯（**26**）、γ-松油烯（**27**）和异松油烯（**28**）生成。

水合催化剂常用硫酸[28,29]，也有用对甲苯磺酸-硫酸混合酸[30]。水合萜二醇脱水可用稀硫酸进行，但酸的浓度、反应温度和对间等条件对醇的收率有影响。另外也有一步反应法，如在含12%～18%硫酸和50%～60%丙酮的水溶液中一面搅拌一面加入α-蒎烯，反应在50～55℃下进行0.5～3h，静置后放出水层，有机层中和后分出丙酮，得到粗松油醇[31]。松油醇的精制均用减压分馏法，但由于副产物的混入会影响松油醇的香气质量，必须严格控制分馏操作。

松油醇是价格比较便宜的香料，可广泛用于各种用途的香精如百合、紫丁香、铃兰、莲花、玉兰、栀子、水仙等香精，在食用香精中也可用于白柠檬、柠檬、橙子、桃子及辛香香精等。它的乙酸酯也是很重要的香料，曾被列为20种使用最广泛的香料之一[32]。

3.1.5. 苯甲醇

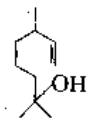
苯甲醇（benzyl alcohol），见苯甲醇和β-苯乙醇。

3.1.6. β-苯乙醇

β-苯乙醇（β-phenylethyl alcohol），见苯甲醇和β-苯乙醇。

3.1.7. 二氢月桂烯醇

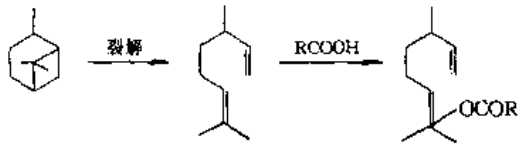
二氢月桂烯醇（dihydromyrcenol）（**29**），$C_{10}H_{20}O$，分子量 156.26。化学名为2，6-二甲基-7-辛烯-2-醇。



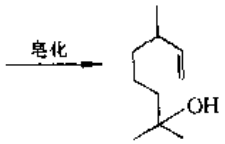
(29)

二氢月桂烯醇是近代松节油开发利用中极为成功的新产品。具有新鲜花香和白柠檬样的果香，1978 年因在名牌香水 Azzaro Pour Homme 中使用而受到注意，到 1982 年在 Drakkar Noir 香水香精中用量近 10%而出名，成为当今产量较大的重要品种之一。

二氢月桂烯醇的原料是二氢月桂烯 (30)，后者是从蒎烯的加氢产物蒎烷 (17) 裂解而得。二氢月桂烯在酸催化下同甲酸或乙酸反应再皂化即得二氢月桂烯醇[33]，反应式如下：



(17)　　(30)



(29)

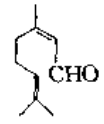
也可直接水合而得[26]。

二氢月桂烯醇用途较广，尤其适用于柑桔型、古龙型香精，在铃兰、紫丁香、风信子等花香香精中使用时可赋予扩散性好的新鲜感。

3.2. 醛和酮

3.2.1. 柠檬醛

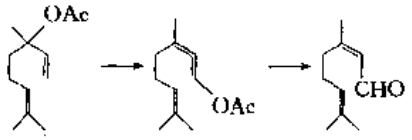
柠檬醛 (citral) [5392-40-5] (31)，$C_{10}H_{16}O$，分子量 152.128。化学名为 3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛。



(31)

柠檬醛主要存在于柠檬草油、山苍子油、防臭木油、柠檬油等多种精油中，并以顺、反式异构体共存。具有清鲜的柑桔果香和生姜的辛香。性不稳定，易氧化聚合。与其他香料如邻氨基苯甲酸甲酯、吲哚等同用时易引起变色。

在工业上柠檬醛可从柠檬草油或山苍子油用减压分馏提取；或用重亚硫酸钠加成法提取，用此法处理时必须注意加成反应的条件，以避免生成稳定的柠檬醛磺酸盐而降低柠檬醛的收率。此外，可利用合成芳樟醇的中间体脱氢芳樟醇或它的乙酸酯 (32)，经钒催化剂作用异构成柠檬醛，或转成联二烯醇乙酸酯 (33)，再经皂化得柠檬醛[34,35]，如下式所示：



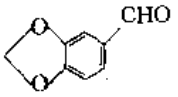
(32)　　(33)　　(31)

芳樟醇的氧化和香叶醇的脱氢也是制取柠檬醛的途径。

柠檬醛可用于食用香精和日用化妆香精，是柠檬型、防臭木型香精以及配制柠檬油、香柠檬油的重要原料。但由于柠檬醛对酸、碱介质稳定性较差，对人皮肤也有致敏作用，因而限制了它在日化香精中的应用。为此常制成缩醛使用。柠檬醛还是制取紫罗兰酮、香叶醇等重要香料以及维生素 A 的重要原料。

3.2.2. 洋茉莉醛

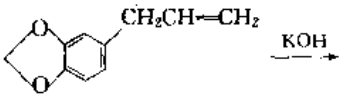
洋茉莉醛 (heliotropin，piperonal)　[120-57-0] (34)，$C_8H_6O_3$，分子量 150.13。化学名为 3，4-亚甲基二氧苯甲醛。在 19 世纪曾从胡椒素制得，所以也称为胡椒醛。



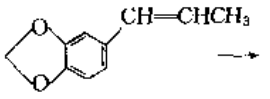
(34)

洋茉莉醛仅在少数精油如刺槐、榆绣线菊油中有少量存在。在常温下为白色结晶体，熔点 35.5～37℃。具有清甜的豆香和葵花香气，不应含有黄樟素的杂味。纯净的洋茉莉醛用于肥皂中并不变色。

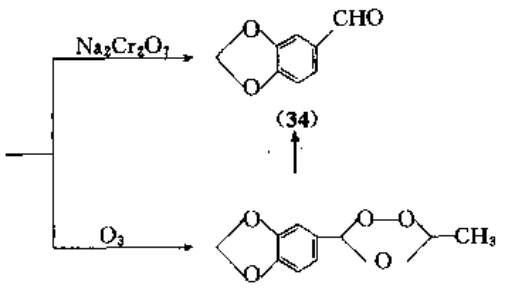
洋茉莉醛生产的最主要的方法是以黄樟素(35)为原料，在钾碱醇溶液中加热回流，使黄樟素的烯丙基异构成丙烯基而得到异黄樟素(36)，然后氧化得到洋茉莉醛。氧化剂原来大多用红矾钠-硫酸混合物，但反应后有大量含铬废液，需妥善处理，以免污染环境。因此现在大多已改用臭氧氧化工艺[36,37]。反应式如下：



(35)

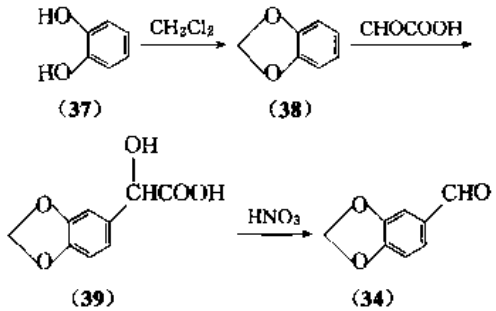


(36)



上述反应得到的粗制洋茉莉醛经减压蒸馏后在乙醇中结晶，必要时可先将乙醇溶液用活性炭脱色过滤，再冷却使结晶。

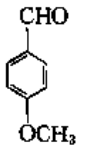
由于黄樟素资源不足，推动了利用化工原料合成洋茉莉醛的工作。主要是以儿茶酚（37）为原料，先同二氯甲烷在碱性条件下反应生成1，3-苯并二氧杂环戊烷（38），然后通过多种途径引进醛基而制得洋茉莉醛。Möelleken和Bauer等利用乙醛酸在浓硫酸存在下同1，3-苯并二氧杂环戊烷反应得3，4-亚甲基二氧苦杏仁酸（39），后者用稀硝酸氧化而得洋茉莉醛的方法也有报道[38]。反应式如下：



洋茉莉醛常用于花香型香精，如葵花、紫罗兰、金合欢、含羞花、紫丁香等香精，可赋予花香和辛甜香；有定香性能，并能同香豆素、香兰素、丁香酚协调配合；在食用香精中对香兰素有增效作用。洋茉莉醛同丙醛或丙酮缩合再经选择加氢分别得到的侧链饱和的醛和酮——α-甲基胡椒基丙醛和胡椒基丙酮都是香气优美的新香料。另外，在医药和电镀工业中也有用途。

3.2.3. 大茴香醛

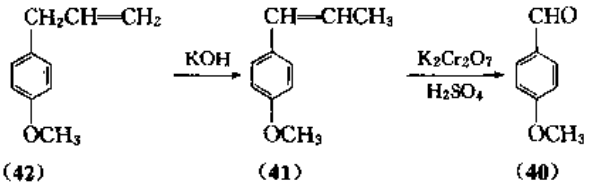
大茴香醛（anisic aldehyde，aubepine）[123-11-5]（40），$C_8H_8O_2$，分子量136.15。化学名为对甲氧基苯甲醛。



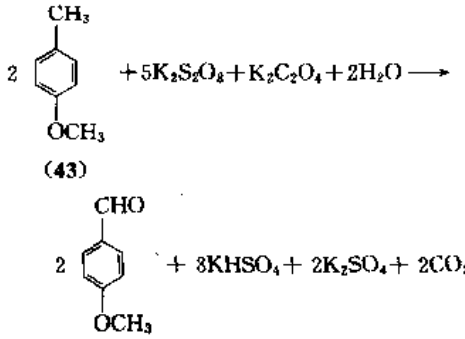
(40)

大茴香醛在自然界仅少量存在于八角茴香、小茴香、塔希提香荚兰豆、覆盆子、金合欢等植物中。具有茴青香气，有似山楂花的花香和香荚兰豆的豆香，香气强烈而留长。在一般情况下性尚稳定，但在空气中曝露久后易氧化成相应的酸，在碱性介质中亦不太稳定。

工业上生产大茴香醛的主要原料是茴香脑（41），它是八角茴香油的主成分，可通过分馏和冷冻提取。甲基黑椒酚（42）存在于美国松油和硫酸盐纸浆松节油中，可通过碱处理使其烯丙基异构为丙烯基而转化成茴香脑。将茴香脑以重铬酸钠-硫酸为氧化剂进行反应即生成大茴香醛，氧化反应中如加有少量邻氨基苯磺酸可提高反应收率。反应式如下：



用Reimer-Tiemann法生产水杨醛时得到的副产物对羟基苯甲醛的甲基化反应也是生产大茴香醛的另一途径。对甲酚甲醚（43）也是生产大茴香醛的另一重要原料，可将它的甲基用二氧化锰氧化，但收率不高，三废量大。Андреева等用过硫酸钾为氧化剂，并加有草酸钾，提高了产物的收率[39]。反应式如下：



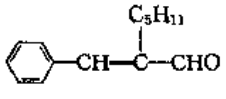
大茴香醛是调配山楂花型香精的主体香料，也可用于紫丁香、兰花、葵花、金合欢、含羞花、刺槐、玉兰、香罗兰、甜豆花等花香型或香薇、醛香等香精，在食用香精中也可用于茴香、杏子、樱桃、胡桃、巧克力等香精。大茴香醛也是制取大茴香醇和大茴香腈等香料的原料。

3.2.4. 香兰素

见香兰素。

3.2.5. α-戊基桂醛

α-戊基桂醛（α-amyl cinnamic aldehyde）[122-40-7]（44），$C_{14}H_{18}O$，分子量202.29。化学名为α-正戊基-β-苯基烯丙醛。

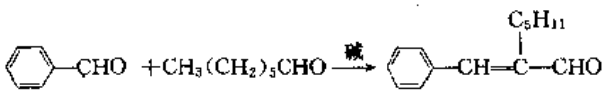


(44)

α-戊基桂醛在自然界未有发现。具有茉莉型花香，清

甜透发。呈淡黄色液体，在空气中易氧化生成 1-苯基-2-庚酮而影响其香气，为此可加入少量抗氧剂如 BHT 或二苯胺。

α-戊基桂醛在工业上是以苯甲醛和庚醛为原料，在碱催化下进行醇醛缩合反应而得到，反应式如下：



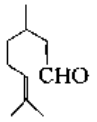
(44)

在反应中常因庚醛的自身缩合生成 α-戊基-2-壬烯醛，这一化合物具有不愉快的油脂腐败气味，如果在产品分馏时不能将它分去，将影响 α-戊基桂醛细腻的花香。

α-戊基桂醛的同系物 α-己基桂醛 [101-86-0] 的香气是更为新鲜的花香。它们都是配制茉莉、栀子等花香型香精的重要原料。α-戊基桂醛有时也可制成缩醛使用。

3.2.6. 香茅醛

香茅醛 (citronellal) [106-23-0] (45)，$C_{10}H_{18}O$，分子量 154.24。化学名为 3,7-二甲基-6-辛烯醛。



(45)

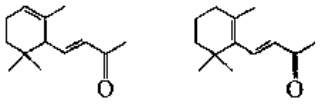
香茅醛存在于爪哇香茅油和柠檬桉叶油中，前者含量约 30%～40%，后者可达 80%～90%。香茅醛具有光学异构体，但大多以 *d*-和 *l*-型的混合物存在而以 *d*-型为主。香茅醛呈无色液体，具有蜜蜂草样香气。同柠檬醛比要稳定得多，但遇酸则易于环化；同重亚硫酸钠的加成反应常作为提纯香茅醛的手段。

工业上常以香茅油或柠檬桉叶油为原料，用减压分馏提取香茅醛。但由于合成柠檬醛也已有大量生产，因此利用柠檬醛的选择加氢也是制取香茅醛的重要途径，加氢时大多采用钯炭催化剂[40]。

香茅醛本身在香精中的用途有限，主要用于制造香茅醇、羟基香茅醛、香茅腈、薄荷脑、甲氧基香茅醛、香柠檬醛等重要香料。

3.2.7. 紫罗兰酮

紫罗兰酮 (ionone) [127-41-3] [14901-07-6] (46)，$C_{13}H_{20}O$，分子量 192.29。化学名为 4-[2,6,6-三甲基-2(或 1)-环己烯-1-基]-3-丁烯-2-酮。

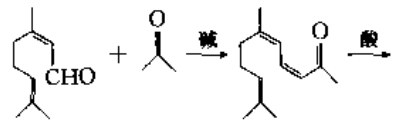


α型　　β型

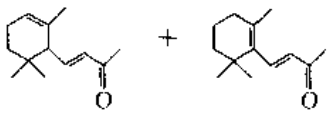
(46)

紫罗兰酮在 19 世纪末的合成成功是合成香料发展史上的重要里程碑。之后才发现在一些精油如大柱波罗尼亚浸膏、广木香油、金合欢油、桂花浸膏、覆盆子油等中有其存在。主要有 α 和 β 两种异构体，前者具有紫罗兰花和鸢尾的甜香，后者有较重的木香气。

紫罗兰酮在工业上是用柠檬草油或山苍子油中的柠檬醛 (31) 和丙酮为原料，在碱性条件下缩合得到假性紫罗兰酮 (47)，反应时氢氧化钠、氢氧化钾、烷氧基钠或氢氧化钡是常用的碱性催化剂。将假性紫罗兰酮在酸催化下环化，即得紫罗兰酮。利用硫酸 (60%～62%)、磷酸 (85%) 或三氟化硼作为环化剂时得到的产物以 α-紫罗兰酮为主，而用浓硫酸时产物以 β-紫罗兰酮为主。反应式如下：



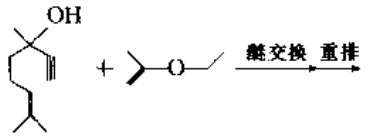
(31)　　(47)



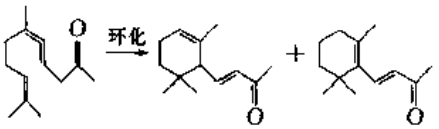
(46)

利用合成柠檬醛也可制取紫罗兰酮。但调香师欣赏得自天然的柠檬醛，因为它所含有的微量成分使成品的香气更有天然感和充实感。

脱氢芳樟醇 (12) 是制取紫罗兰酮的另一重要原料。脱氢芳樟醇和乙基异丙烯基醚进行醚交换后，再重排和环化而得紫罗兰酮[41]，反应式如下：



(12)



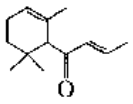
(46)

紫罗兰酮的同系物甲基或异甲基紫罗兰酮的香气比紫罗兰酮更柔和而接近鸢尾香气，其中尤以 α-异甲基紫罗兰酮为佳。它们可从柠檬醛和丁酮缩合后再环化而得。

紫罗兰酮性较稳定，在加香产品中不导致变色。在各种香精中有修饰、圆和及增加花香、甜香的作用，使其香气浓郁而有深度。在食用、烟用和酒用香精中均可使用。β-紫罗兰酮也是生产维生素 A 的基本原料。

3.2.8. α-突厥酮

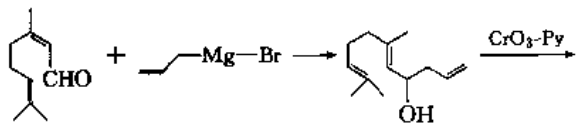
α-突厥酮 (α-damascone) [24720-09-0] (48)，$C_{13}H_{20}O$，分子量 192.29。化学名为 2,6,6-三甲基-1-巴豆酰基-2-环己烯。



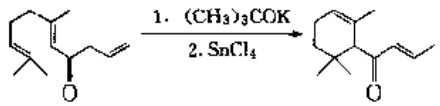
(48)

20 世纪 70 年代初，在保加利亚玫瑰油、烟叶、红茶、覆盆子油等中相继发现了 β-突厥烯酮 [23726-93-4]、α-和 β-突厥酮 [23726-91-2]，由于它们具有优异的花果香气，立即引起了化学家的兴趣，不久以后便以崭新的合成香料问世。β-突厥烯酮具有浓甜的花香，并有良好的扩散性能，用于香精中可赋予成熟的果香底韵，但生产工艺较为复杂，价格昂贵，用量受到一定限制。α-和 β-突厥酮均有青香、果香，而 α-型更为花香而留长，在香精中用途较广。突厥酮是紫罗兰酮的异构体，性较稳定，在香精中不引起变色现象。

关于 α-突厥酮的合成方法已有不少专利和文献报道[42]。其中有以资源较多的柠檬醛 (31) 为原料，例如将柠檬醛同烯丙基溴化镁反应得中间体 6,10-二甲基-1,5,9-十一碳三烯-4-醇 (49)，再经氧化、双键移位和环化而成[43]，反应式如下：



(31) (49)



(48)

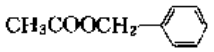
如用环柠檬醛为起始原料，利用相似反应也可得到所需产物[44]。但要先将柠檬醛同胺类如二甲胺制成席夫碱 (Schiff base)，再用硫酸环化和水解得到环柠檬醛。

α-突厥酮通常以 10% 溶液使用，以产生独特的效果。可同醛香、木香、花香、草香、柑桔和果香和合而获得优异的香气。

3.3. 酯和内酯

3.3.1. 乙酸苄酯

乙酸苄酯即乙酸苯甲酯 (benzyl acetate) [140-11-4] (50)，$C_9H_{10}O_2$，分子量 150.17。



(50)

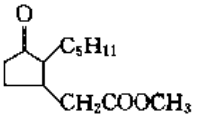
乙酸苄酯是苄醇即苯甲醇 (见苯甲醇和 β-苯乙醇) 酯类中最重要的一种。在自然界存在于茉莉、风信子、栀子等花的净油中。为无色液体，性稳定，不变色；香气清甜，有强烈的茉莉、栀子、铃兰花香气息，也有些果香香气。

乙酸苄酯可以方便地用苄醇和乙酐或乙酸在无机酸存在下进行酯化反应得到，如产物中有苄醇残留，必须利用化学方法处理 (如用硼酸结合成高沸的硼酸苄酯) 后进行蒸馏分离，以保证乙酸苄酯的质量。利用氯化苄同乙酸钠的反应也是制取乙酸苄酯的另一途径，如利用等摩尔的氯化苄和 $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 加少量苯基二甲胺在 108～115℃反应 6h，乙酸苄酯收率可达 92.8%[45]。高质量的产品应该无氯。

乙酸苄酯由于价格低廉，香气清甜，用途十分广泛。它是花香型如茉莉、栀子、白兰、风信子香型中的主要香料；在玫瑰、橙花、紫丁香、金合欢等香精中可用作协调剂；在食用香精中也常用于苹果、葡萄、香蕉、草莓、樱桃、生梨等香精。

3.3.2. 二氢茉莉酮酸甲酯

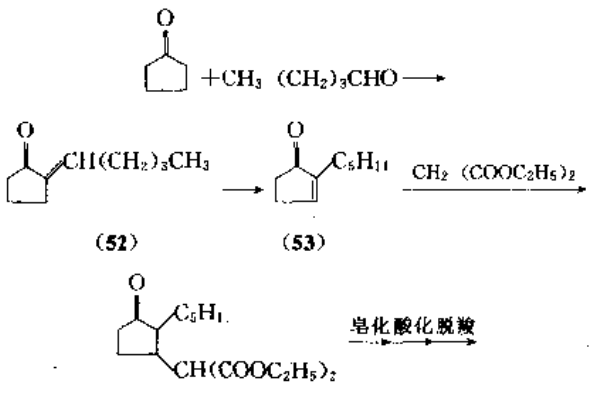
二氢茉莉酮酸甲酯 (methyl dihydrojasmonate) [24851-98-7] (51)，$C_{13}H_{22}O_3$，分子量 226.32。化学名为 2-正戊基-3-氧代环戊基乙酸甲酯。



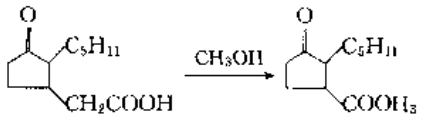
(51)

二氢茉莉酮酸甲酯在自然界曾在红茶和素馨花中发现，但作为商品问世却在此之前。它具有优美清鲜似茉莉的香韵，透发持久，单独嗅之香气不强，但在香精中却能使香气圆和而更具花香。20 世纪 60 年代初刚出现在市场上时，产量只有千克级，到 80 年代已增加到数百吨，成为当今不可缺少的香料。产品呈无色液体，性稳定，不导致变色。

二氢茉莉酮酸甲酯作为商品问世以后，出现了许多关于它合成的文献和专利。工业上应用的主要方法是以环戊酮和正戊醛为原料，通过醇醛缩合反应得 2-亚正戊基环戊酮 (52)，再经双键转移得关键中间体 2-正戊基-2-环戊烯酮 (53)，然后用丙二酸二甲酯进行 Michael 加成，并相继皂化、酸化、脱羧和酯化得到二氢茉莉酮酸甲酯[46]，反应式如下：



(52) (53)



(51)

二氢茉莉酮酸甲酯常以较稳定的反式异构体存在；在常温下常为顺式和反式异构体的平衡混合物，其比例为 1∶19。

二氢茉莉酮酸甲酯在香精中的用途极为广泛，除了茉莉和花香类外，在素心兰、东方型和现代古龙型香精中也能产生特异效果，而且同木香型香料也可良好和合协调。

3.3.3. 烷基 γ-内酯

内酯类是香料中重要的一类。烷基 γ-内酯 (alkyl γ-lactones) 的通式如下：



式中 R 基不同时化合物的香气也不相同，其中有一些的香气是很悦人的，但由于有关的合成原料来之不易，因此只有下面两种化合物在香料工业中较为重要。

(1) γ-壬内酯 (γ-nonalactone)，或称为椰子醛 (cocoanut aldehyde) 或 C_{18}醛 (aldehydeC_{18}) [104-61-0] (**54**)，$C_9H_{16}O_2$，分子量 156.22。

(2) γ-十一内酯 (γ-undecalactone)，或称为桃醛 (peach aldehyde) 或 C_{14}醛 (aldehyde C_{14}) [104-67-6] (**55**)，$C_{11}H_{20}O_2$，分子量 184.27。



(54)　　(55)

γ-壬内酯学名为 γ-正戊基丁内酯，具有强的椰子香味，故商品名为椰子醛，正如 γ-十一内酯 (γ-庚基丁内酯)因有桃子香味而用桃醛这一名称，事实上它们是内酯而不是醛，但这种名称仍沿用到现在。它们具有酯类的一般化学性质。

制取 γ-壬内酯的原料正 2-壬烯酸 (**56**) 可以利用正庚醛同丙二酸在吡啶催化下的反应制得：

$$CH_3(CH_2)_5CHO+CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{\text{吡啶}} CH_3(CH_2)_5CH=CHCOOH+CO_2\uparrow+H_2O$$

(56)

然后将正 2-壬烯酸用 80%硫酸在 80～90℃时处理进行内酯化，反应物洗至中性。减压蒸馏后得到成品。内酯化也可利用分子筛为催化剂[47]。

γ-十一内酯的合成，只要将蓖麻油裂解所得的 10-十一烯酸 (**57**) 同 80%硫酸 [重量比 1∶ (0.8～1.1)] 加热数小时，温度为 80℃，之后分去酸性水层，有机层洗至中性，分馏后即得成品。10-十一烯酸在内酯化反应时其端末双键将先移至 γ，δ-或 β，γ-位后再内酯化。反应式如下：

$$CH_2=CH(CH_2)_8COOH \longrightarrow$$

(57)

$$CH_3(CH_2)_6CH=CHCH_2COOH \longrightarrow C_7H_{15}-\text{环}=O$$

(55)

γ-壬内酯用途甚广，常用于栀子、晚香玉、玉兰、茉莉、百合等花香型香精，也可用于东方型、现代幻想型香精，在食用香精中是椰子香味的必用原料，也常用于奶油、杏仁、杏子、浆果和坚果香香精。γ-十一内酯可用于桂花、木樨草、紫丁香、茉莉、栀子等香精，也可用于晚香玉、白玫瑰、金合欢、铃兰、橙花、素心兰等型的香精，用量适当时可透发出清新的花香和果香，在食用香精中主要用于配制桃子、梅子、杏子、樱桃、桂花等香精。

3.3.4. 香豆素

香豆素 (coumarin)，见香豆素。

3.4. 麝香香料

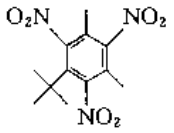
麝香型香料是极其重要的一类香原料。曾有这样的说法：不应用麝香就不可能调配出一个真正成功的香精。早先调香师只能依靠天然的麝香，但在 19 世纪 80 年代，德国化学家 Albert Baur 发明了第一个具有麝香香气的化合物——2,4,6-三硝基-3-叔丁基甲苯后，接连又出现了几个结构相近的硝基麝香，成为有实用价值而便宜的天然麝香代用品。

虽然天然麝香所含的麝香酮的结构早已在 20 年代确定，但是同它相关的大环麝香类合成的进展还是在二次大战后，当时有一些从石油化工得到的新原料为它们的合成提供了条件。尽管大环麝香的香气和在香精中的优异作用是众所公认的，但其应用却因价格昂贵而受到限制。而在无硝基苯系麝香的研究中，在 2,4-二叔丁基-5-甲氧基苯甲醛之后出现的一种新颖的二氢茚衍生物——6-乙酰基-1,1,2,3,3,5-六甲基二氢茚，商品名芬檀麝香 (Phantolid)，成为后来一类重要的香料即多环麝香的先驱。这类麝香的香气和定香性能优越，对碱和光十分稳定，而且价格适中，因此目前它们在所有麝香型产品中的产量占 60%以上，大环类只占 3%～4%，而硝基麝香则呈下降趋势。

3.4.1. 硝基麝香

硝基麝香中最有代表性的品种如下。

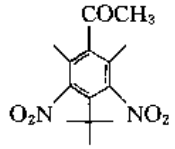
(1) 二甲苯麝香　二甲苯麝香(musk xylene)(**58**)，化学名为 2,4,6-三硝基-1,3-二甲基-5-叔丁基苯。为微黄色晶体，熔点 113～114.5℃。



(58)

二甲苯麝香的制法是，以间二甲苯为原料，经叔丁基化后再硝化，并经重结晶提纯而成。它的麝香香气虽较粗糙，但由于价廉，性亦较稳定，因此在皂用香精和一般的日化香精中使用较多。有定香作用，但与具有氨基的香料同时使用易呈现红色。

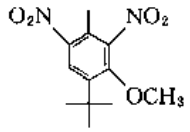
(2) 酮麝香　酮麝香 (musk ketone) (59)，化学名为 3,5-二硝基-2,6-二甲基-4-叔丁基苯乙酮。为淡黄色片状结晶，熔点 134.5～136.5℃。



(59)

酮麝香的制法是，以间二甲苯为原料，先后经叔丁基化、乙酰化和硝化反应，并经重结晶精制而成。它具有柔和的麝香香气，是最重要的硝基麝香。在重香型香精中应用较广，同甲基紫罗兰酮、桂醇、水杨酸苄酯合用可赋予粉香。在食用香精中也有少量应用。

(3) 葵子麝香　葵子麝香 (musk ambrette) (60)，化学名为 2,6-二硝基-3-甲氧基-4-叔丁基甲苯。为黄色粒状结晶，熔点 84～86℃。

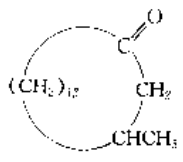


(60)

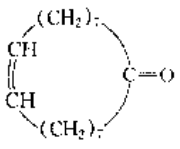
葵子麝香的制法是以间甲酚为原料，经甲基化、叔丁基化和硝化反应，并经重结晶精制而成。它的麝香香气兼有黄蜀葵子的气息，并有花香格调，同洋茉莉醛、香豆素合用可产生粉香效果，并有良好的定香作用。但葵子麝香已由 IFRA 规定在非洗涤用品香精中用量不宜超过 0.5%。

3.4.2. 大环麝香

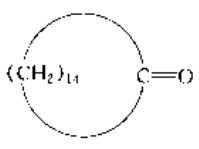
大环麝香 (macrocyclic musks) 的环的大小为 15～17 元。在自然界已发现有一系列此类化合物存在于动植物中，最有代表性的有麝香酮 (61)、灵猫酮 (62)、环十五酮 (63)、十五内酯 (64) 和黄蜀葵内酯 (65)。



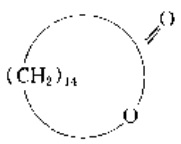
(61)



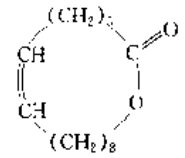
(62)



(63)

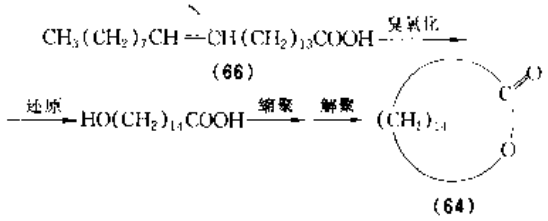


(64)



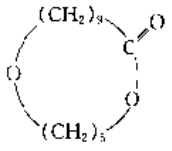
(65)

在这一系列化合物中以内酯类最令人感兴趣，而香气则以十五内酯为最佳。有关十五内酯的合成曾有很多报道，但步骤均较长而复杂。中国化学家不久前曾报道从蒜头 (*Malania oleifera*, Chun et Leé) 果油皂化得到的 15-廿四烯酸 (66) 为原料，通过臭氧化-还原和缩聚-解聚而得到十五内酯，收率 68.25%[48]。反应式如下：

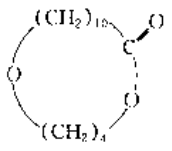


(66)　(64)

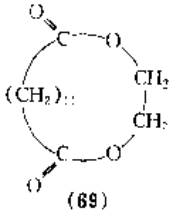
在大环麝香中还有两类较有意义，一是氧杂内酯，另一是大环双内酯。最有代表性的是 11-氧杂十六内酯 (67) (商品名 Musk R-1)、12-氧杂十六内酯 (68) (商品名 Cervolide)、十三烷二酸环乙二酯 (69) (商品名 Musk T)、十二烷二酸环乙二酯 (70) (商品名 Musk C 14)，其中以 (67) 和 (69) 更为重要。



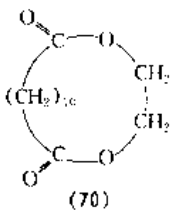
(67)



(68)



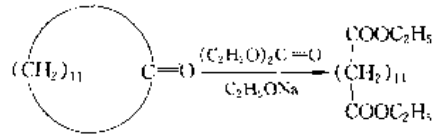
(69)



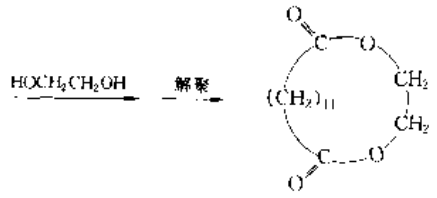
(70)

十一氧杂十六内酯(67)是氧杂内酯中麝香香气最佳的代表，未曾在自然界发现。为白色针状结晶，熔点 35℃。性稳定，不导致变色。可从溴代十一烷酸甲酯和 1,5-戊二醇单钠出发，通过缩合、聚合、解聚而得到。它的香气近似十五内酯，在香精中起良好的提升和定香作用。

十三烷二酸环乙二酯 (69) 价格较廉，用量较大。过去曾以芥酸为原料通过氧化得十三烷二酸，再同乙二醇聚合、解聚而得到。现在可用环十二酮 (71) 按下列反应合成[49]：



(71)

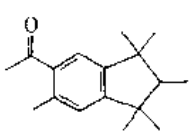


(69)

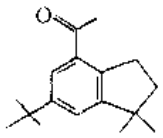
它具有甜的麝香气，香气持久，有增强花香、甜香的效果，适用性较广，并常用作定香剂。

3.4.3. 多环麝香

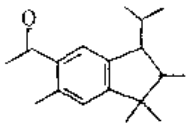
多环麝香（polycyclic musks）主要有二氢茚系、四氢萘系和三环异色满系。它们具有同大环麝香很相似的香气品质和定香性能，对光和碱比较稳定，而且价格适中，已成为麝香型香料的重要门类。最有代表性的有：5-乙酰基-1,1,2,3,3,6-六甲基二氢茚(72)，或称为芬檀麝香，商品名 Phantolid；4-乙酰基-6-叔丁基-1,1-二甲基二氢茚（73），或称为萨利麝香，商品名 Celestolide、Crysolide；5-乙酰基-3-异丙基-1,1,2,6-四甲基二氢茚（74），商品名 Traseolide；6-乙酰基-1,1,2,4,4,7-六甲基-1,2,3,4-四氢萘（75），或称为吐纳麝香，商品名 Tonalid、Fixolide；4,5,5,6,7,7-六甲基-1*H*-二氢茚并[2,3-C]吡喃(76)，或称为佳乐麝香，商品名 Galaxolide、Abbalide 和 Pearlide。其中以(75)和(76)产量最大。



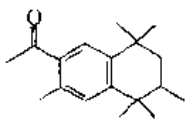
(72)



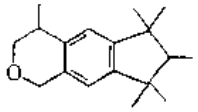
(73)



(74)

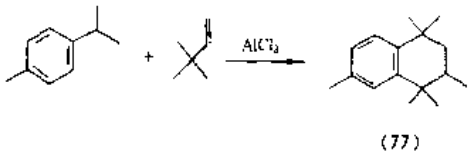


(75)

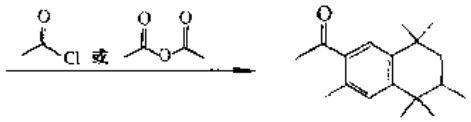


(76)

(75)的合成方法是，先用对异丙基甲苯和新己烯在三氯化铝催化下发生环烷基化反应生成中间体 HMT (77)[50]，然后再用氯乙酰或醋酐通过乙酰化反应而得到(75)。反应式如下：



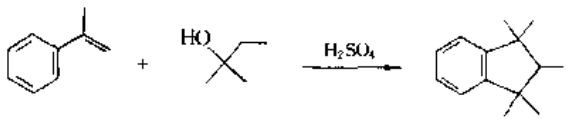
(77)



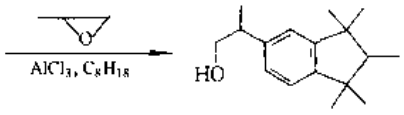
(75)

(75)是白色结晶，熔点 52℃。性稳定，不导致变色。香气强而持久，可用于各种香精，在洗涤用品香精中效果更佳。

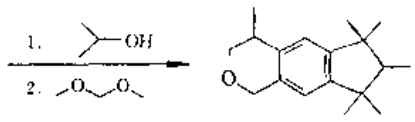
佳乐麝香（76）的制造是，先用 α-甲基苯乙烯和叔戊醇在硫酸催化下发生环烷基化反应生成五甲基二氢茚(78)，后者在三氯化铝存在下同环氧丙烷反应得中间体(79)，接着可加入异丙醇使三氯化铝钝化，然后再加入二甲氧基甲烷作为甲醛前驱体进行反应，即可生成所需产物（76）[51]。反应式如下：



(78)



(79)



(76)

(76)是无色粘性液体，常用苯甲酸苄酯、肉豆蔻酸异丙酯等稀释后出售。香气强，性稳定，不导致变色。在日用化妆香精中用途广泛。

4. 香　精

4.1. 日用化妆香精

日用化妆香精（fragrances），简称日化香精，是用天然和合成香料调和成的具有愉快香气的混合物，主要用于香水、古龙水、花露水、盥洗水、各类美容护肤化妆品、香皂、洗涤剂、发用品、浴用品以及其他个人和环境卫生用品等。香精本身不是一种直接消费品。

各种香精的香气均有其特有的基本香型特征，如花香型、果香型、青香型、醛香型、馥奇型以及具幻想特色的素心兰型和更适用于男性的烟香-皮革香型等。调配香

精时，要根据所确定的香型选用决定其主调的主香成分，如玫瑰型香精用玫瑰油、香叶油、香叶醇、苯乙醇等；再加入能调和主体香料使之达到和谐的调和剂，如芳樟醇、甲基紫罗兰酮等；又为了使主体香气格调显得有个性，可使用某些原料作为修饰剂，这里可用松油醇、桂醇等；最后加入挥发性小的麝香型香料、香兰素等作为定香剂，使香精香气持久。

整个香精的香气由于所用的香原料挥发性不一而可分析为3个层次：头香（top note），即一开始就闻到的愉快而清新的香气，主要以柑桔型果香、青香、花香、草香、醛香为主；体香（body note），是继头香后代表着主体丰盈的基本特征的香气，以轻型花香和轻型木香为主；底香（end note），可使用一系列挥发性低、能使整个香精香气圆和而持久的原料，如合成麝香类、香豆素、香兰素、香树脂类、檀香油、香根油等。优质的香精香气前后连贯平衡，既有层次而又浑成一体。

各时期香型的演变常以名牌香水为主导，而它本身往往受时代、地域、时尚和消费者的喜爱等因素影响。新香型的创造有赖于新香料品种的出现，同时要靠调香师丰富的经验、对数以千计的香料性能的掌握，更重要的是还得有丰富的想象力和艺术创造才能，才足以像画家利用不同颜色画出美丽的图画般利用香料来塑造自然之美。

4.2. 食用香精

食用香精（flavors），是用各种食用香料调和成的用以模仿天然瓜果和各种食品香味的混合物，主要用于工业生产的食品如糖果、饼干、饮料、冷制食品、果冻、方便食品等。对食用香精的要求是仿真性强而为消费者所接受和喜爱。

食用香精根据加香产品的不同要求有不同剂型，如水溶性香精用于透明饮料，乳化香精用于果汁或果味的混浊型饮料，油质香精用于糖果、糕点等需经热加工的食品，粉末香精（包括微胶囊型香精）可以减少香精损失并防止变质。不同剂型所用的溶剂和载体也不相同，如水溶性香精通常使用乙醇和蒸馏水，油溶性香精常用精炼植物油、丙二醇、三乙酸甘油酯和柠檬酸三乙酯等，乳化香精则需要用乳化剂（如阿拉伯树胶和蔗糖酯等）、稳定剂（糖类）、防腐剂、色素、抗氧剂等，粉末型香精载体和包囊剂包括糖类、食盐、可溶性淀粉、环糊精等，食品香精的香味类型主要有鲜果型、坚果型、乳品型、蜜饯型、禽肉型、海鲜型、蔬菜型等人们日常生活中熟悉的各种食品风味。

食用香精中所用的香原料有天然的和合成的，但都必须对人体健康是安全卫生的，这就要求对各种原料根据安全法规加以控制。这些原料包括：①从天然香味原料用物理方法制成的产品如精油、油树脂等，用物理方法从天然原料单离得到的产品如从薄荷油中提制的薄荷脑；②用人工合成或用化学方法从天然原料单离得到的但在化学结构上同自然间存在的相一致的化合物，称为天然等同物（nature identicals），如合成香兰素；③人工合成但在自然界尚未发现而被认为可安全使用的化合物，称为人造香料，如乙基香兰素。此外还有溶剂和载体等。

由于分析技术的发展，人们对各种食品中香味物质的认识正不断加深，但要配制出一种在香味上几可乱真的食用香精还需要有长期的实践经验和对大量安全可用的香原料理化性质和感官特性的透彻了解，同时也要对加香产品如焙烤食品、糖果、饼干、软饮料等生产时可能遇到的加工参数有充分的了解，这样才能使所用的香精在产品中能完善、恰当地发挥其作用。

4.3. 烟用香精

烟用香精（tobacco flavors），是用各种香料调和成的用于各种烟草制品的香精。卷烟用香精有烤烟型、混合型、东方型和褐烟型4大类，以前两者为主。不论是烤烟型卷烟还是混合型卷烟，加香的目的主要是在卷烟点燃抽吸时起到矫正香味、调整和改善抽吸时的风味和抑制辛辣气息、抵消某些不良气息等。

烟用香精用的原料有得自烟草和其他植物如茅香、胡芦巴、缬草等的浸提物、香膏和精油，也有香豆素、香兰素、麦芽酚等一系列合成香料。它们对烟叶所起的作用也各不相同，有的可作为甜味剂和保润剂，如枣子酊、甘草浸膏等；有的可作为矫味剂，如胡芦巴酊、咖啡酊等；用缬草、香紫苏等精油可以衬托烟香烟味；用老姆醚、草莓酸、脂肪酸酯等可以增添酒香、果香和烟香风味；用酒花酊、叶醇及其酯类可以增补烟叶青香；麦芽酚、β-突厥酮等可作增效剂等。

烟用香精按加料方法不同，又可分为加料香精（casing flavor）、表香香精（top dressing flavor）和滤嘴用香精（cigarette filter flavor）。加料香精能改善烟叶的湿度和柔软性，并能提高烟叶香味品质，抑制辛辣刺激味和杂味；表香香精用于喷洒经加料处理的烟丝，以增进制成卷烟的香气和抽吸时的烟香风味；滤嘴用香精则因主流烟气经过滤和吸附而使有些香味损失，因此除增加加料香精和表香香精外，需另加入起增补作用的香精。

5. 安全法规

日化用和食用香料都有十分严格的安全使用法规。美国1965年建立的RIFM（the Research Institute of Fragrance Materials，日用香料研究所）专门研究香精中所用的各种原料的安全使用性能，包括急性口服毒性、对皮肤和眼的刺激作用、过敏性、光毒性和光敏试验等；研究结果以个别原料的专论形式发表在 *Food and Chemical Toxicology* 杂志（前身为 *Food and Cosmetic Toxico-*

logy）上，至1992年共出版了8个专论集，约1000种日用香料。1973年由比利时、巴西、法国、联邦德国、印度、意大利、日本、墨西哥、荷兰、西班牙、瑞士、英国和美国组成的IFRA（International Fragrance Association，国际日用香料协会）建立了一套实践法规（Code of Practice of IFRA），发布对限制性使用香原料的指导原则，提出在何种情况下会产生有害效应的用法，并自1980年以来经常公布一系列修正意见。IFRA同RIFM有着紧密的联系和合作，它所提出的各种建议均以最新的数据和资料为基础。

各国都有自己的法规和管理机构对食品香料的安全使用进行管理。国际上有影响的有美国的食品和药物管理局（简称FDA），是政府级主管食品香料的机构。而FEMA（Flavor and Extract Manufacturer Association，香味料和萃取物制造商协会）是一个民间组织，它的专家组负责对各种食品香料进行综合评价，提出一般认为安全（generally recognized as safe，简称GRAS）的食品香料名单，并各给一编号，经FDA认可加以公布，至今已有1700多种。欧洲理事会（Council of Europe，简称COE）是由欧洲和中近东一些国家组成的国际组织，发表了一份不危及人体健康的食品香料表，并各有编号，数量亦达1700多种。由澳大利亚、奥地利、巴西、加拿大、哥伦比亚、丹麦、法国、德国、意大利、日本、墨西哥、荷兰、挪威、南非、西班牙、瑞典、瑞士、英国、美国等20个国家香味料生产者协会组成的IOFI（International Organization of Flavor Industry，香味料工业国际组织）是一个从事食用香料法规和安全评价特别活跃的国际组织，曾出版一套实践法规（Code of Practice of IOFI），其中包括一份天然和天然等同香味料的限制表及一份人造香味料的肯定表，其内容正有规律地更新，有较高的参考价值。

中国对食品香料安全卫生的管理，曾于1977年由国家标准总局发布将香味料分成3类：①允许使用的食用香料；②暂时允许使用的食用香料；③禁止使用的食用香料。1979年成立"全国食品添加剂标准化技术委员会"负责这方面的工作，到1985年批准使用的已达516个品种。1985年该委员会下另立香料分会，并审查通过了98种食用香料，包括单体香料、精油、浸膏和净油等。全国食品添加剂标准化技术委员会每年都在根据生产者申报的资料审查通过新的食用香料名单，再由中国政府卫生部审批后公布执行。

参考文献

[1] Ansari, H. R., *Flavor Ind.*, **1**, 252～262(1970).

[2] FR 2570371(1984), (Rhone Poulenc).

[3] US 4254291(1981), Kane, B. J. (SCM Corp.).

[4] FR 2175772(1973), Ninagawa, Y. et al. (Kuraray Co., Ltd.).

[5] Paulose, M. M. et al., *Res. Ind.*, **17**(1), 11～12(1973).

[6] Poulose, M. M. et al., *J. Oil Technol. Assoc. India*, **6**(4), 88～91(1974); *CA*, **83**, 10440(1975).

[7] JP 75011(1976), Ichikawa, Y. (Teijin Ltd.).

[8] Delou, R., *France et ses Parfums*, (No. 10), 3 (1959).

[9] DE 1073476(1960), DE 1068696(1959), DE 1081883 (1960), Pasedach, H. et al. (BASF).

[10] Pak, A. M. et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **253**(1), 170 (1980); Pak, A. M. et al., *Z. Prikl. Khim.*, **53**(9), 2065 (1980).

[11] Hoffmann, W., *Chemiker Zeitung*, **97**, 23～28(1973).

[12] Hoffmann, W., *Seifen, Oele, Fette, Wachse*, **101**, 89～94 (1975).

[13] DE 1259876(1968); DE 1268135(1968); DE 1277848 (1968), Pommer, H. et al. (BASF); DE 1618098(1971), Muller, H. et al. (BASF).

[14] Muely, W. C., *Riechst. Aromen, Koerperpflegem.*, 191～198(1972).

[15] FR 1548516(1968), Pichou, M. (Rhone Poulenc); CA 766787 (1967), Meuly, W. C. et al. (Rhodia); FR 1384137(1965), Meuly, W. C. et al. (Rhône Poulenc).

[16] FR 1573026(1969), Monrier, E. (Rhône Poulenc).

[17] US 3076839(1963), Webb, R. L. (Glidden).

[18] Derfer, J. M., *TAPPI*, **46**, 513～517(1963).

[19] Dudley Sully, B., *Chem. Ind.* (*London*), 263～267 (1964).

[20] Teiseire, P., Corbier, B., *France et ses Parfums*, (No. 8), 233～250(1965).

[21] Ohloff, G., Klein, E., *Tetrahedron*, **18**, 37～42(1962).

[22] Clark, G. S., *Perfumer & Flavorist*, **13** (No. 4), 40 (1988).

[23] US 4029709(1977), De Simone, R. S. (Rhodia).

[24] US 3346650(1968), Kane, B. J. (Glidden).

[25] CS 252922(1989), Cerveny, L. et al.; *CA*, **111**, 214767 (1989).

[26] FR 2597861(1986), Ibarcq, J. et al. (Derives Resiniques et Terpeniques).

[27] Oladden, G. W. et al., *Perf. Essent. Oil Record*, 793 (1964).

[28] Rybinski, S., *Zesz. Nauk Politech. Gdansk. Chem.*, (**18**), 3～13, 15～48(1968); *CA*, **72**, 32042(1970).

[29] Bardyshev, I. et al., *Vesti Akad. Nauk BSSR, Ser. Khim. Nauk*, 66～70(1975); *CA*, **83**, 97583(1975).

[30] Rozmc, Z. et al., *Folia For. Pol.*, *Ser. B*, **12**, 15(1975); *CA*, **85**, 7526(1976).

[31] Бибичева, А. И. и др., Жировая Пром., (1984. 11. 24).

[32] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 16, p. 955, 1981.

[33] US 3487118(1969), Blumenthal, J. H. (IFF).

[34] SU 662542(1979), Erman, M. B. et al. (VNIISNDV); *CA*, **91**, 74747(1979).

[35] FR 1554805 (1968), Chabardes, P. et al. (Rhône Poulenc).
[36] Indo, M., *Nippon Kagaku Zasshi*, **81**, 1106(1960); JP 4771(1979), Funabashi(Takasago).
[37] 李丽华,化学世界,199(1983)。
[38] Cerveny, L. et al., *Perfumer and Flavorist*, **14**(No. 2), 13(1989).
[39] Андреева, П. К. и др., Масло-Жир. Пром., (1975. 8. 25).
[40] US 3971880(1976), Rhodia; FR 2314911(1977), Gradeff, P. S. (Rhône Poulenc).
[41] Saucy, G. et al., *Chimia*, **14**, 362(1962).
[42] 乌居滋等,香料,(No. 125),47(1979).
[43] Nakatani, Y. et al. *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 1351(1974).
[44] JP—Kokai 69047(1975), Takagi, Y. (Hasegawa).
[45] JP—Kokai 65725(1976), Hattori, R. (Hodogaya Chem. Co.).
[46] Demole, E. et al., *Helv. Chim. Acta*, **45**, 685(1962).
[47] 黄自明等,化学世界,396(1986)。
[48] 郭茂道等,化学学报,**45**,1217(1987)。
[49] CA 807193(1969), Sheenhan, D. et al..
[50] US 3856875(1974), Wood, T. F. et al. (Givaudan).
[51] US 4162256(1979), Sprecker, M. A. et al. (IFF).

基本参考文献

1. Guenther, E., "The Essential Oils", vols. 3～6, D. Van Nostrand Co., Ltd., New York, 1949～1952.
2. Bedoukian, P. Z., "Perfumery and Flavoring Synthetics", 3rd ed., Allured Publishing Corp., Wheaton, USA 1985.
3. Theimer, E. I., "Fragrance Chemistry, The Science of the Sense and Smell", Academic Press, USA, 1982.
4. 天然香料手册编委会,《天然香料手册》,轻工业出版社,北京,1989 年。
5. Arctander, S., "Perfume and Flavor Materials of Natural Origin", 1969.

xianglansu

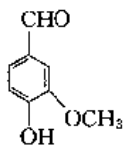
香兰素 Vanillin

刘文玉 天津大学
张宗礼 天津大学
林道兵 天津大学
白金花 天津大学

1. 概述 …… 369
2. 物理性质 …… 370
3. 化学性质 …… 370
3.1. 缩合反应 …… 370
3.2. 还原反应 …… 370
3.3. 氧化反应 …… 371
3.4. 醚化和酯化反应 …… 371
3.5. 取代反应 …… 371
3.6. 其他反应 …… 371
4. 生产方法 …… 371
4.1. 天然提取法 …… 371
4.2. 半合成法 …… 371
4.2.1. 松柏苷水解法 …… 371
4.2.2. 丁香酚法 …… 371
4.2.3. 黄樟油法 …… 372
4.2.4. 木质素法 …… 372
4.3. 化学合成法 …… 373
4.3.1. 亚硝基法 …… 373
4.3.2. 三氯乙醛法 …… 373
4.3.3. 乙醛酸法 …… 373
4.3.4. 氯仿法 …… 374
4.3.5. 氢氰酸法 …… 374
4.3.6. 醋酐法 …… 374
4.3.7. 空气氧化法 …… 374
4.3.8. 对羟基苯甲醛法 …… 374
5. 经济概况 …… 374
6. 产品规格及分析测试方法 …… 375
6.1. 规格 …… 375
6.2. 分析测试方法 …… 375
6.2.1. 鉴别 …… 375
6.2.2. 含量分析 …… 375
7. 安全、卫生、贮存及运输 …… 375
8. 用途 …… 376
参考文献 …… 376

1. 概 述

香兰素（vanillin，vanillic aldehyde）[121-33-5]（1），$C_8H_8O_3$，分子量152.14，3-甲氧基-4-羟基苯甲醛，又名香兰醛、香荚兰素、香荚兰醛、4-羟基间大茴香醛和凡尼林等。



(1)

香兰素广泛存在于自然界中，其中天然品存在于香荚兰豆、丁子香芽油、香茅油、安息香膏、秘鲁香膏、吐鲁香膏等之中。天然香兰素自古以来就被人们当香味料使用，植物香荚兰豆于16世纪被西班牙统治者从墨西哥印第安人那里带到欧洲。香荚兰豆广泛生长于墨西哥、马达加斯加、印度尼西亚、海地及中国海南岛。

香兰素是最大的一种醛类香料，广泛地用于肥皂、烟草、食品及调和香料中。主要用作定香剂、协调剂及调变剂，是三色冰淇淋、奶油蛋糕、香草型饼干的正品香料，也是配制各种高档糖果、点心、酒、清凉饮料、化妆品、卫生品等不可缺少的定香剂。此外合成香兰素纯品也是有机合成药物的原料或中间体，还可以用作电镀光亮剂[1~4]。

2. 物理性质

香兰素是白色至微黄色针状结晶或结晶性粉末[5]。呈香荚兰豆特有的香气，微甜，易受光的影响。在潮湿的空气中缓慢氧化为香兰酸。遇碱或碱性物质易变色，可升华，微溶于水，溶于乙醇、乙醚、氯仿、冰醋酸、二硫化碳、碱溶剂和吡啶等有机溶剂中[6~8]。根据结晶用溶剂的不同，存在 α-、β-、γ-、δ-体四种不同晶体[9]，在水、水-醇等有机溶剂中形成单斜方晶体[5]。

香兰素的物理常数见表1。

表1 香兰素的物理性质[4,8]

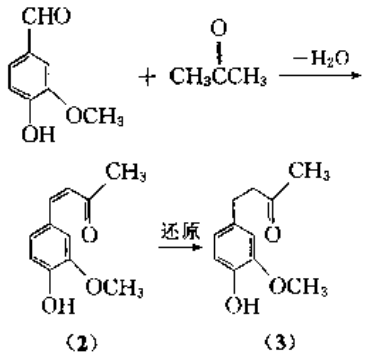
性　质	数　据
熔点，℃	81～83
沸点，℃	284(分解，101.3kPa 即 760mmHg)
	170(2.0kPa 即 15mmHg)
	162(1.333kPa 即 10mmHg)
	146(533.2Pa 即 4mmHg)
	127(133.3Pa 即 1mmHg)
密度(20℃)，g/cm³	1.056
水中溶解热，J/mol	21.76
中和热，J/mol	38.74
燃烧热，J/mol	3.83
溶解度(重量)，%	
水(14℃)	1
水(75℃)	5
甘油(25℃)	4.5
丙二醇(25℃)	23.0

3. 化学性质[4,8]

香兰素既是芳醚、芳醛，也是酚类。可以进行醛基反应、酚羟基反应、芳环反应。由于各官能团的相互制约，存在一些特殊性能。与大多数醛基物质相比，香兰素比较稳定。

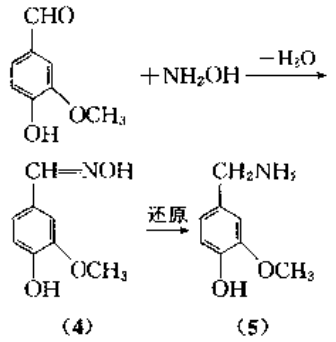
3.1. 缩合反应

(1) 与丙酮反应　香兰素在碱性条件下与丙酮反应生成香兰亚丙酮(2)，然后还原可生成姜油酮(3)，姜油酮是姜味的主要成分。



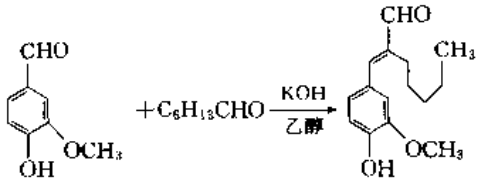
(2)　(3)

(2) 与羟胺反应　香兰素与羟胺缩合生成香兰肟(4)，在钠汞齐和醋酸的作用下可还原成香兰胺(5)。香兰胺酰化可得辣椒素。



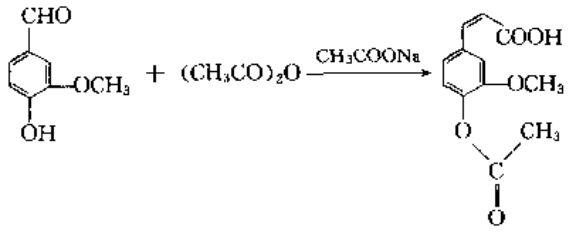
(4)　(5)

(3) 与苯肼反应　香兰素与苯肼反应生成腙。在稀乙醇的氢氧化钾溶液中得到3-甲氧基-4-羟基-2-正戊基肉桂醛(6)，是较茉莉醛香味更浓郁的一种常用香料。



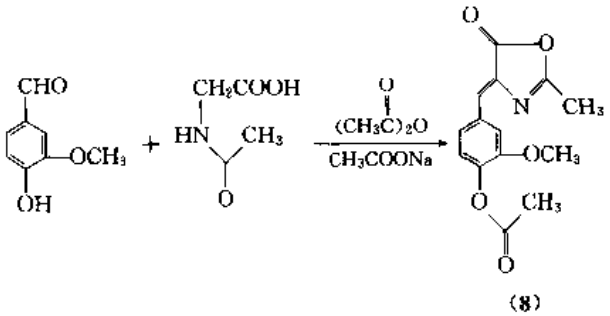
(6)

(4) 与醋酐反应　香兰素在醋酸钠的作用下和醋酐发生 Perkin 缩合生成3-甲氧基-4-乙酰氧肉桂醛酸(7)。



(7)

(5) 与甘氨酸的酰基衍生物反应　此反应得到2-甲基-5 (4*H*)] -噁唑酮(8)，又称吖内酯，是治疗帕金森氏症的合成药物 L-多巴（3,4-二羟基苯基-α-氨基丙酸）的重要中间体[10]。

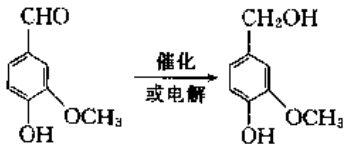


(8)

3.2. 还原反应

香兰素在铂黑和氧化铁存在下还原为香兰醇(9)。也可在钠汞齐的作用下还原为香兰醇。用电解还原方法的

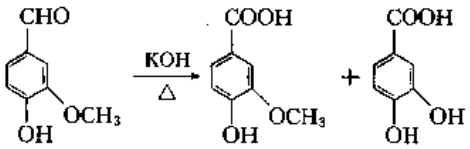
收率最高[11]。



(9)

3.3. 氧化反应

香兰素与碱共熔时，将发生氧化及脱甲基化作用，生成香草酸（10）及原儿茶酸（11）。长期暴露于空气之中，香兰素缓慢地氧化成香草酸。置于醇溶液中，暴露在阳光下，发生缓慢二聚，生成脱氢二香兰素。抗氧剂甲氧基氢醌，即是香兰素和碱性过氧化氢作用而得。

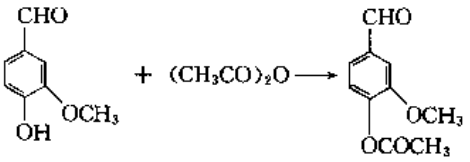


(10)　　(11)

3.4. 醚化和酯化反应

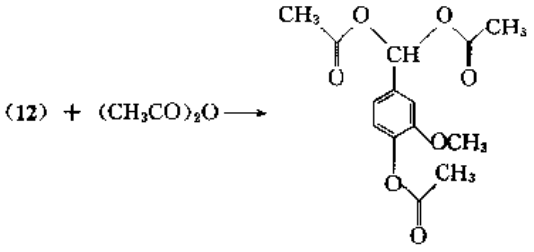
在碱性条件下，香兰素与硫酸二甲酯、氯甲烷等甲基化试剂作用，可得到 3,4-二甲氧基苯甲醛。其他乙醚、丙醚、异丙醚、苯醚均可同样制得。

在酸性条件下，与醋酐作用可以得到乙酰香兰素（12）。



(12)

继续与醋酐作用可生成香兰素三乙酸酯（13）。



(13)

3.5. 取代反应

香兰素的苯环上可以发生卤代、硝化等亲电取代反应，一般取代位置是 5 位。若羟基被醚化或酯化而保护起来，则取代反应发生在 2-，6-位[12]。

3.6. 其他反应

香兰素还可以和格利雅试剂反应生成异丁香酚和乙醛。在碱性条件下生成松柏醛。还可以和其他脂肪醛发生缩聚反应。

4. 生产方法

从发现和使用香兰素以来，香兰素的生产采用过许多方法。天然提取法得到的香兰素香味纯正，无有害杂质，但成本高。目前生产香兰素的方法主要是合成法。生产的基本原料和路线也集中在木质素和愈创木酚这两种。以上两种方法都存在工序复杂、投资大、收率低、污染严重的问题。近 20 多年来，人们对香兰素生产的各个环节都进行了广泛的研究，发表许多专利和文章[13~28]，解决香兰素工业生产中的很多问题。

4.1. 天然提取法

香兰素存在于植物香荚兰豆中，干豆中约含有 2% 的香兰素。古老的办法是用溶剂将其萃取出来，这种方法提取的香兰素香味纯正，安全可靠，不含杂质。但由于使用天然植物费力费时，成本高。此法停产已有几十年。近几年开发的以二氧化碳为溶剂的萃取工艺，又使天然萃取法获得新的生机，使香荚兰豆成为一种十分有前途的农业经济作物。

4.2. 半合成法

半合成法是以天然精油的成分为起始原料，再经过化学合成法来制造香兰素。该法是 19 世纪生产香兰素的主要方法，目前仍有一半左右的香兰素采用半合成法进行生产。

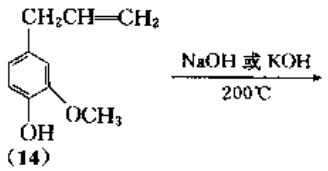
4.2.1. 松柏苷水解法[29]

该法 1874 年工业化，是最早使用过的生产方法。松柏苷在无机酸和酶的存在下，水解成松柏醇和葡萄糖，再经氧化变成香兰素。

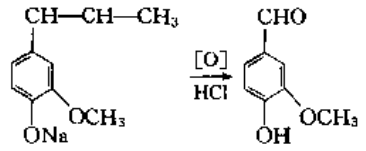
4.2.2. 丁香酚法[91]

丁香酚（14）是丁香油的主要成分，约占 85%～89%。丁香酚法有两条合成路线。

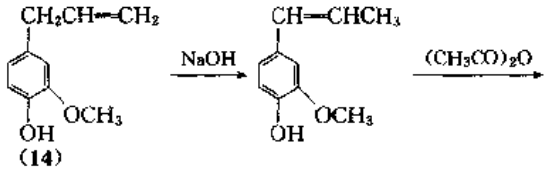
路线 1



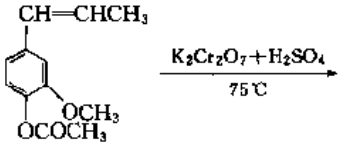
(14)



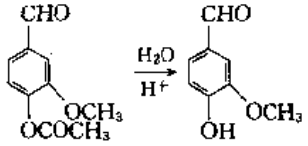
路线 2



(14)



(15)

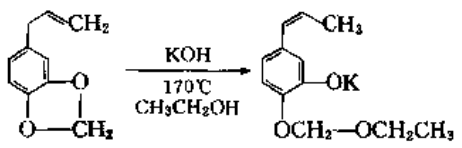


(12)

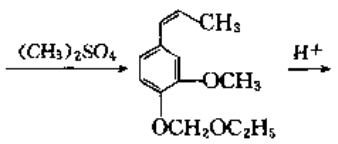
该法于1875年提出。路线2与路线1的不同仅是将丁香酚异构化后，又与醋酐作用生成异丁香酚醋酸酯(15)，经氧化后在酸性介质的存在下水解生成香兰素。这样做的目的是用乙酰基保护羟基以提高收率。氧化剂有过氧化氢、臭氧、红钒钠、硫酸、高锰酸钾等。1978年，日本 Tsuda 用高铁酸钾做氧化剂在室温下氧化，反应时间 27min，收率 90%[2]，美国 Drago 探索用[双(邻羟基-1,1-亚苯基-γ-亚氨基丙基)甲胺]钴(Ⅰ)[3]作催化剂，用纯氧催化氧化，室温下反应时间 24h 收率 50%，此法生产香兰素，香味最好，成本最高。

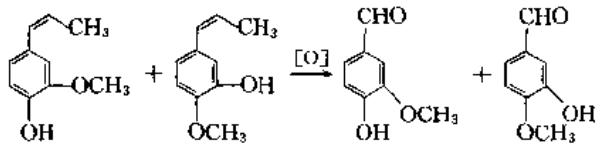
4.2.3. 黄樟油法[31]

黄樟油是中国一种大叶樟树的精油，含有90%以上的黄樟油素。黄樟油素首先在碱性条件下异构化制得异黄樟油素(16)，继而与氢氧化钾乙醇溶液共热破坏亚甲基二氧环，再经烷基化，然后水解，得到异丁香酚及其异构体，最后氧化得到香兰素和异香兰素。最终利用它们在碱中的溶解度不同来分离。

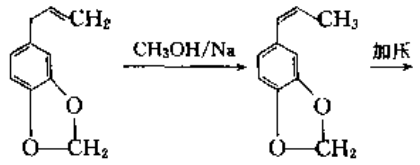


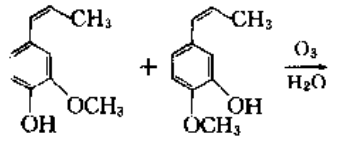
(16)

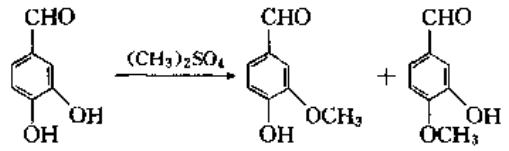




日本以黄樟油素为原料生产过程为：



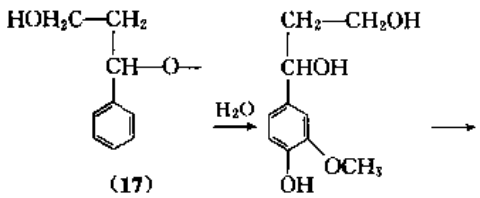




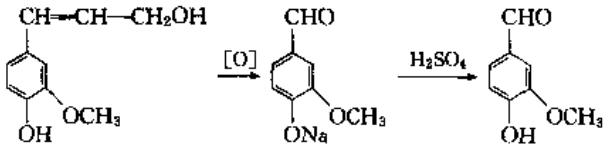
中国黄樟素资源丰富，但此法路线长，工艺复杂。

4.2.4. 木质素法[13~20,32,33]

在所有的木材中含有20%以上的木质素(17)。造纸厂亚硫酸法废液中含有木材中50%的木质素。另外废木材禾秸、泥炭和酒糟浓缩物中都有很多木质素。一般生产方法是造纸废液先经发酵提取乙醇后，进行适当浓缩使废液中的木质素含量达40%左右，在碱性下水解以压缩空气加压氧化就得到粗的香兰素。



(17)



氧化过程中需要大量的液碱，可以采用纯碱和石灰浆来生产液碱的浆料来替代液碱。反应温度 160～175℃，压力 1.1～1.2MPa，时间约 2h。

精制的方法各家不尽相同。加拿大安大略(Ontario)造纸厂是先滤去碳酸钙供回用，然后酸化到 pH4～4.5，用甲苯萃取后，再用苛性碱溶液反萃取，粗品香兰素钠盐通入 SO_2，滤去乙酰香兰素酮和其他酚类杂质再酸化析出香兰素，甩滤后在真空下蒸馏，最后结晶

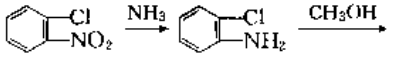
得到成品。美国孟山都（Monsanto）公司和国际电话和电报公司（ITT）用异丙醇或丁醇做萃取剂。用丁醇时后处理过程和 Ontario 基本相同。用异丙醇时通过抽提，酸化，甲苯萃取，再脱除溶剂，然后精馏结晶。挪威 Borregaard 公司应用超滤技术[34]，滤去在发酵过程中产生的不能氧化成香兰素的低分子量化合物，此技术可以提高 25%的生产能力，并能减少碱液的用量。木质素法利用造纸废液，$1m^3$ 废液中含有木质磺酸盐 60g，每生产 1t 纸浆排出亚硫酸废液 5～$8m^3$。造纸工业为香兰素生产提供了大量廉价原料。但该法需用大量的酸和碱，工艺较长。工程方面的问题不少，必须要有一定的经济规模才有经济上的竞争力，目前世界上有一半的香兰素是用木质素为原料生产的。

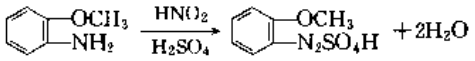
4.3. 化学合成法

化学合成法是全部采用化学原料进行香兰素的合成。目前，化学合成法生产香兰素基本上全是以愈创木酚为基本原料的，产量占总产量的一半左右。

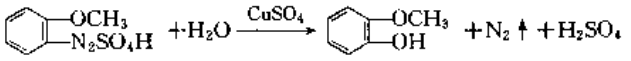
4.3.1. 亚硝基法[35]

该法是中国目前广泛采用的方法，先由邻硝基氯苯生产邻氨基苯甲醚，经过重氮化反应制取愈创木酚（18）。反应过程如下：





$$2NaNO_2+H_2SO_4 \longrightarrow 2HNO_2+Na_2SO_4$$

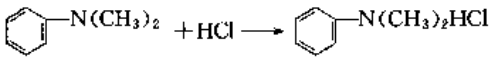


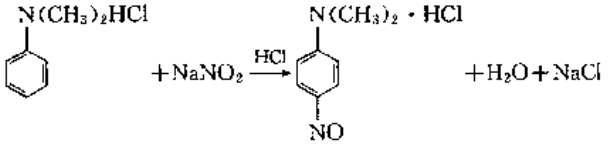
（18）

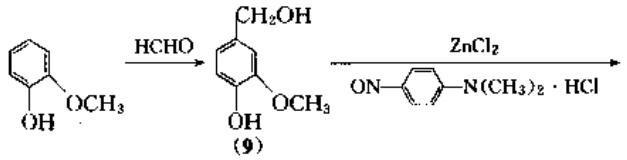
然后由愈创木酚与刚从乌洛托品（19）生成的甲醛反应得到香兰醇（9），再同经过亚硝基反应制得的对亚硝基（*N*，*N*-二甲基）苯胺盐酸盐缩合成香兰素。

$$(CH_2)_6N_4-HCl+6H_2O \longrightarrow 6HCHO+4NH_4Cl$$

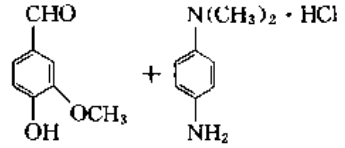
（19）



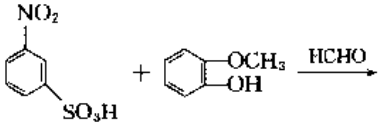


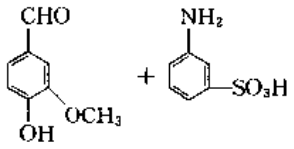


（9）



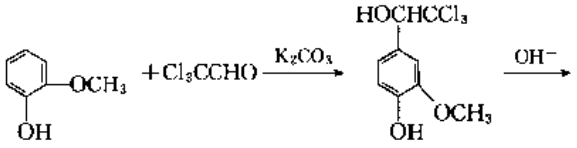
也可用间磺酸基硝基苯代替对亚硝基苯胺进行缩合反应，然后经过萃取、水洗、精馏、结晶等工序获得纯品。

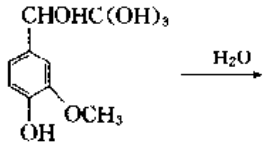


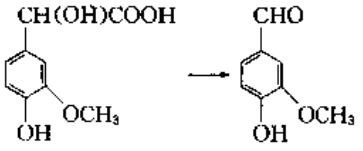


4.3.2. 三氯乙醛法[36,37]

愈创木酚同三氯乙醛（或水合三氯乙醛）在 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 溶液中加热 27℃进行反应，未参加反应的愈创木酚用水蒸汽蒸馏除去。在纯碱和苛性钠的存在下，加热 3-甲氧基-4-羟基苯基三氯甲基甲醇至 150℃，氧化制得香兰素。氧化剂可用硝基苯、氢氧化铜或空气。最后用苯萃取香兰素，通过减压蒸馏和重结晶加以提纯。





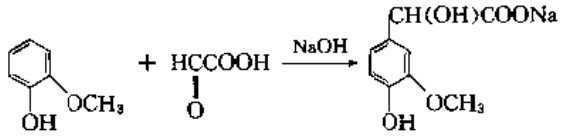


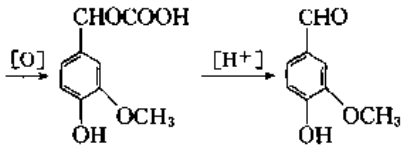
4.3.3. 乙醛酸法[38,39]

先往乙醛酸溶液中加 Na_2CO_3，再加 NaOH 溶液和

愈创木酚。在 30～33℃下缩合，将缩合产物酸化，用溶剂萃取出未参加反应的愈创木酚，向缩合产物中加入 NaOH 溶液，在氢氧化钙和间硝基苯磺酸存在下，加热至 100℃进行氧化裂解，将氧化产物中和，用 CH_3CH_2Cl 萃取香兰素，粗制品经减压蒸馏和重结晶提纯。

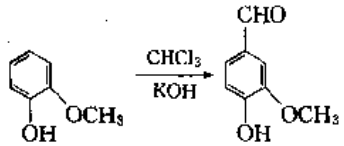
法国罗纳-普朗克 (Rhône-Poulenc) 公司依靠生产苯酚的有利条件，用双氧水氧化苯酚，再用硫酸二甲酯甲基化制愈创木酚，用上述方法生产香兰素，避免了亚硝基法使用乌洛托品、二甲基苯胺和亚硝酸钠等化学品，简化了三废处理手续，降低了成本。在法国和美国大量生产，在香兰素工业中占据主导地位。





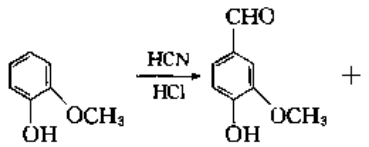
4.3.4. 氯仿法

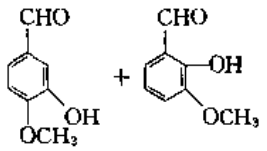
在 KOH 存在条件下，使氯仿与愈创木酚反应把醛基引入苯环，但此法易产生树脂。



4.3.5. 氢氰酸法

反应过程如下：

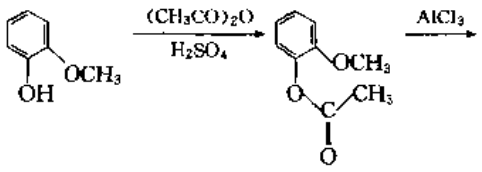


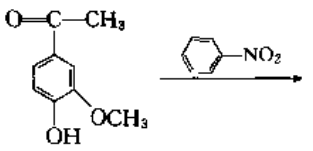


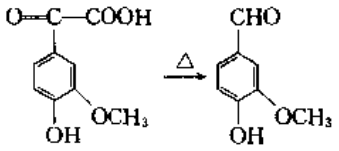
此法的缺点是使用了剧毒物质氢氰酸且副产物较多。

4.3.6. 醋酐法[40]

在硫酸作用下，醋酐与愈创木酚生成醋酸酯，然后重排得到乙酰基香兰酮，再用硝基苯氧化得到香兰酰甲酸，再加热氧化脱羧基得到香兰素。





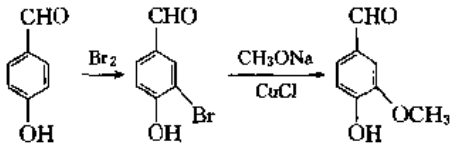


4.3.7. 空气氧化法[41,42]

此法是国外近年来开发的新工艺。美国 Gradeff 等报道了愈创木酚钠盐与甲醛反应生成 4-羟甲基愈创木酚混合物，再加入 5%的 Pt/C 和 $Bi_2(SO_4)_3$ 催化剂，通入纯氧，在 50℃时反应，羟甲基被氧化成甲醛。联邦德国开发了在铂族催化剂下，碱性溶液中用空气氧化 4-羟甲基愈创木酚制造香兰素。美国 Fung 等研究了空气代替硝基苯氧化乙酰基香兰酮制取香兰素。

4.3.8. 对羟基苯甲醛法[43]

该法是中国目前正在开发的方法，合成法中不使用愈创木酚，对羟基苯甲醛由苯酚的 Reimer-Tiemann 反应或对甲酚氧化制取，然后通过溴化和甲氧基化制成香兰素。



以上两步的收率都在 90%左右，香兰素的收率可达 80%。

5. 经济概况

世界上生产香兰素的主要厂家有加拿大 Ontario 造纸厂、美国孟山都公司和 ITT 公司、挪威 Borregaard 公司、法国罗纳-普朗克公司、日本的高砂香料、宇部兴产、山阳国策纸浆公司、中国吉林化学工业公司、天津香料厂、洛阳化工四厂、上海新华香料、成都化学制药厂、天津静海化工集团等[4,44,6]。总生产能力超过 10kt/a，1993 年的实际产量约 6000t。1992 年世界消费香兰素

5500t[45]。1992 年，日本香兰素的产量为 550t，消费为 300t。欧共体共进口 1918t，金额达 23.85 百万美元，出口 126t，金额为 1.98 百万美元。中国香兰素近年来生产与出口情况见表 2[46]

表 2　中国近年香兰素生产与出口情况表

年份	产量,t	出口量,t	金额,万美元
1986		470	453
1987		539	540
1988		302	470
1989	896	715	977
1990	1300	1071	1324
1991	1325	982	1106
1992		1367	1507

美国 1992 年底香兰素市场的价格为 14.40 美元/kg[45]，中国香兰素的价格为 10～13 万元/t。

6.　产品规格及分析测试方法

6.1.　规　格

作为食品添加剂的香兰素产品规格见表 3、表 4[7]。

表 3　中国及美国香兰素质量指标

指　标		GB3861—83	FCC1981
含量(以干基计)			97.0～103.0
熔程,℃		81～83	81～83
干燥失重,%	≤	0.5	0.5(硅胶 4h)
灼烧残渣,%	≤		0.05
砷(以 As 计),	≤	0.0003%	3mg/kg
重金属(以 Pb 计),	≤	0.001%	10mg/kg
醇中溶解度			
70%乙醇		1mg/3mL	
95%乙醇		1mg/2mL	

表 4　联合国香兰素质量指标

指　标		FAO/WHO(1982)
含量,%	≥	
油溶性制品(按红檬汁的类胡萝卜素含量)		0.2
水溶性制品(按降红檬汁的类胡萝卜素总含量)		0.2
砷(以 As 计),mg/kg	≤	3
铅,mg/kg	≤	10

续表

指　标		FAO/WHO(1982)
重金属(以 Pb 计),mg/kg	≤	40
残留溶剂		
二氯甲烷或三氯乙烯,mg/kg	≤	30
丙酮,mg/kg	≤	30
2-丙醇,mg/kg	≤	50
甲醇,mg/kg	≤	50
己烷,mg/kg	≤	25

6.2.　分析测试方法[7]

6.2.1.　鉴　别

(1) 在 10mL 冷的饱和试样液中，加入氯化铁试液 5 滴，呈蓝色。在 80℃下加热数分钟后，变成棕色，并产生灰白色沉淀。

(2) 在上述溶液中的香兰素，加入乙醚和饱和的亚硫酸氢钠溶液并摇荡后，可完全被乙醚萃取，如在乙醚中加酸，则可被沉淀出来。

(3) 在 5mL 饱和试样水溶液中，加碱或醋酸铅试液 (TS-129) 1mL，应产生白色至淡黄色沉淀，再加入醋酸 1mL，则沉淀溶解。

(4) 应符合标准红外光谱，见文献 [56]。

6.2.2.　含量分析

用紫外吸收分光光度法分析。

(1) 标准溶液的制备　准确称取药用参化香兰素约 100mg 放入 250mL 容量瓶中，用甲醇定容，混合，取该溶液 2.0mL 放入 100mL 容量瓶内，用甲醇定容后混匀。

(2) 试样的制备　准确称取试样约 100mg，制备方法与上述相同。

(3) 操作　称取上述各溶液分别放入 1cm 石英池中，在最大吸收波长约 308nm 处测定吸光度，按下式计算试样中香兰素的含量 (x，mg)。

$$x=12.5c\ (A_t/A_s)$$

式中　c——标准溶液中药用级参化标准香兰素的浓度，μg/mL；

A_t——试样溶液的吸光度；

A_s——标准液的吸光度。

7.　安全、卫生、贮存及运输

香兰素是一种无毒化合物。对田鼠的 LD_{100} 为 4333mg/kg，对大鼠的 LD_{100} 为 4730mg/kg，对大鼠的 LD_{50} 为 1580mg/kg，ADI (每日允许摄入量) 为 0～10

mg/kg[46]。但香兰素接触到皮肤会引起局部刺痛，而且会导致血液指标、神经系统、心血管系统、肾及肾上腺的变化。香兰素具有较低的累积效果[47]。

香兰素用内衬塑料袋的镀锌铁桶包装，贮存于干燥库房中，避光，避氧，避免受潮。

8. 用 途

(1) 香兰素广泛用作食品添加剂，用于香精、香皂、香烟、糖果、糕点、巧克力、饮料等行业中，是应用最广泛的香料之一。作为定香剂时，用量可达10%以上。

(2) 香兰素可作为检验蛋白质、氮杂茚、间苯二酚及单宁酸的试剂[48]。

(3) 香兰素可抑制润滑油发泡，作镀锌槽的增白剂[49]、锌电渡的活性剂[50]、亚麻子油的氧化助剂及杀虫药的引诱剂[51]，还可以防止吸烟引起的嘴唇干燥[52]。

(4) 香兰素可以作为一种催熟剂，在甘蔗收割前几周对其进行处理可以大大提高蔗糖产量[53]，还可以用作维生素 B_2 的增溶剂和甲基异丁烯聚合的催化剂[54]。

(5) 香兰素也是重要的化学中间体。用作药物中生产L-多巴和L-甲基多巴、罂粟碱的基础原料[10,48]。香兰素的其他衍生物，如香兰素脒具有除草作用[55]。乙基香兰素、香草酸乙酯、姜油酮等都是重要的香料。

参考文献

[1] 夏铮南，上海轻化工，1，38 (1991)。

[2] 袁履冰，现代化工，1，33 (1990)。

[3] 岳金钟，现代化工，8，34 (1994)。

[4] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 23, p. 704, 1983.

[5] Jacobs, M. B., *Am. Perfum. Essent. Oils Rev.*, **57**, 45 (1952).

[6] 奚若明，张明国主编，《中国化工医药产品大全》，第二卷，239页，科学出版社，北京，1990年。

[7] 凌美庭等，《食品添加剂手册》，上册，224页，化学工业出版社，北京，1989年。

[8] 贺旻，精细化工，6，16 (1989)。

[9] Mecrone, W. C., *Anal. Chem.*, **22**, 500 (1950).

[10] US 4005127 (1977), Knowles, W. S. et al., Monstanto Co..

[11] Sharma, P. L. et al., *J. Appl. Electrochem.*, **1**, (2), 173 (1981).

[12] Raifort, L. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4576 (1930).

[13] Jp-Kokai 7425934 (1974), (Soda Sangyo Co.).

[14] Kawakami, H., Kanda, T., *Kami Pa Gikyoshi.*, **30** (3), 65 (1976).

[15] Kovolenko, E. I., et al, *Nov. Electrokhim. Org. Soedin*, **8**, 24 (1973).

[16] Mileshkevidc, Y. G. et al., *Khim. Der.*, **12**, 21 (1972).

[17] SU 497281 (1975), Mikhailov, N. V. et al..

[18] Jp-Kokai 7310035 (1973), (Takasago Perfumery).

[19] SU 335231 (1972), Viseleva, E. N. et al..

[20] Kagawa, S., Rokugawa, M., *Kami Pa Gikyoshi*, **25** (10), 506 (1971).

[21] US 3600422 (1971), Diddums, D. G., Hoffmann, C. A. (American Can Co.).

[22] US 3790637 (1974), Yang, C. T. (American Cyanamid).

[23] US 3920750 (1975), Ralpkatzin, V. B. et al. (Canadian International Paper).

[24] US 4021493 (1977), Major, F. W., Nicolle, F. M. A. (Canadian International Paper).

[25] US 4075248 (1978), Marshall, H. B., Vincent, D. L. (Domtar).

[26] US 4090922 (1978), Bauer, K., Brandt, E. T. Jr. (Bayer).

[27] US 4277626 (1981), Foss, K. G. et al..

[28] 秦玉楠，精细化工，4，14 (1987)。

[29] Harmann, W., *D. R. P.*, 576 (1877).

[30] Melang, J., *Chem. Trade J.*, **17**, 3 (1925).

[31] Bach C. T. M., Taenius, B. M., *Rev. Cent. Ciene. Sande*, (1~2), 137 (1979).

[32] GB 319747 (1928).

[33] Leger, F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 565 (1928).

[34] US 4151207 (1979), (Borregaard).

[35] GB 161679 (1920).

[36] GB 219 676 (1924).

[37] IN 156301 (1985).

[38] GB 401 562 (1933).

[39] BE 849860 (1975).

[40] Mottern, H. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2107 (1934).

[41] US 4351962 (1984).

[42] US 4691061 (1987).

[43] 韩伟等，化学工程师，1，(52)，5 (1996)。

[44] 《精细化学品辞典》，831页，化学工业出版社，北京，1989年。

[45] "CEH Product Review", p. 503, 1994.

[46] 《中国化工年鉴 (1989~1994年)》，中国化工信息中心。

[47] 《现代化学试剂手册》，第一分册，447页，化学工业出版社，北京，1986年。

[48] Makurak, M. I., *Gig Sanit.*, **6**, 78 (1980); *Chem. Abstr.*, **93**, 108350y (1980).

[49] Ohkubo, K., Suyama, G., Toriba, S., *Nagamo Ken Seimitsu, Kogyo Shikenjo Jigyo Gaiyo*, **86**, (1976);.

[50] FR. 2278798 (1976).

[51] DE-OS 2547874 (1977).

[52] DE-OS 2400512 (1975).
[53] US 3994715 (1976).
[54] Imoto, M., Maeda, T., *Chem. Lett.*, (2), 153 (1978).
[55] Read, H. S. et al., *Comp. Rend.*, **230**, 2317 (1950).
[56] Pouchert, J., "The Aldrich Library Infrare dspectra", p. 926, 1981.

xiangmaoquan
香茅醛 Citronellal
见萜和萜类化合物；香精和香料。

xiangyechun
香叶醇 Geraniol
见萜和萜类化合物。

xiang pingheng

相平衡 Phase Equilibrium

韩世钧 浙江大学化学系
李浩然 浙江大学化学系

1. 相平衡的热力学基础 …… 380
1.1. 熵与平衡 …… 380
1.2. 吉布斯自由能与平衡 …… 380
1.3. 化学位 …… 381
1.4. 相平衡数据的热力学一致性判据 …… 382
1.4.1. 二元体系恒温汽液平衡数据的热力学一致性检验 …… 383
1.4.2. 二元体系恒压汽液平衡数据的热力学一致性检验 …… 384
1.4.3. 多元体系汽液平衡数据的热力学一致性逐点检验 …… 384
2. 相平衡的分类 …… 386
2.1. 气-液平衡 …… 386
2.2. 汽-液平衡 …… 386
2.3. 液-液平衡 …… 387
2.4. 液-固平衡 …… 388
3. 相平衡数据的实验测定方法 …… 388
3.1. 汽液平衡数据的测定 …… 389
3.1.1. 蒸馏法 …… 389
3.1.2. 循环法 …… 389
3.1.3. 流动法 …… 389
3.1.4. 露点泡点法 …… 390
3.1.5. 静态法 …… 390
3.1.6. 拟静态法 …… 390
3.2. 液液平衡数据的测定 …… 390
3.3. 液固平衡数据的测定 …… 390
3.3.1. 热分析法 …… 390
3.3.2. 差热分析 …… 390
3.3.3. 差分扫描量热法 …… 391
3.4. 共沸数据的测定 …… 391
3.5. 无限稀释活度系数的测定 …… 391
3.5.1. 沸点计法 …… 392
3.5.2. 静态法 …… 392
3.5.3. 气相色谱的保留时间法 …… 392
3.5.4. 色谱的顶空分析法 …… 392
3.5.5. 气提法 …… 392
4. 相平衡数据的计算 …… 393
4.1. 相平衡的计算方法 …… 393
4.2. 逸度与状态方程 …… 393
4.2.1. 维里方程 …… 393
4.2.2. 立方型状态方程 …… 394
4.2.3. 多参数状态方程 …… 395
4.3. 过量吉布斯自由能与活度系数 …… 396
4.3.1. Wohl 型过量函数模型 …… 396
4.3.2. Wilson 方程 …… 397
4.3.3. NRTL 方程 …… 397
4.3.4. UNIQUAC 方程 …… 397
5. 相平衡数据的预测 …… 398
5.1. 基团贡献法 …… 398
5.1.1. ASOG 法 …… 398
5.1.2. UNIFAC 法 …… 398
5.2. 基于基团贡献的状态方程法 …… 399
参考文献 …… 400

"相"是指体系中的一个均匀空间部分，它的性质和其余部分有区别。当两个或两个以上的相接触时在相间发生物质交换，直至各相的性质如温度、压力和组成等不再随时间而变。当达到这种状态时称为两相或两个以上的相处于相平衡。在相平衡条件下，各相间有些性质完全相同，如压力和温度等，有些性质如密度、组成等相差悬殊，各种分离过程正是利用各相间平衡组成的差异来进行的。例如气-液两相平衡组成之间的差异是化工吸收过

程的基础，蒸汽-液相平衡是化工生产中最常见的精馏塔设备的设计中必不可少的基础数据，液-液平衡则是液-液萃取单元操作的主要依据等等。因此研究相平衡条件下各相组成之间的变化规律对实际的生产过程具有重要意义和指导作用。

1. 相平衡的热力学基础

1.1. 熵与平衡

用热力学普遍原理来判断相平衡的普遍准则是相平衡的重要理论基础，从热力学第二定律可得到下列重要关系式

$$dS \geqslant \frac{\delta Q}{T} \tag{1}$$

式中 S——熵；

Q——热量；

T——温度。

式中不等式表示不可逆过程，等式表示可逆过程。

要用熵函数来作为平衡判断的准则，必须注意体系的条件，体系可按照与环境之间的相互关系分为三类。

(1) 敞开体系（简称开系，open system） 这类体系与环境之间既有物质交换又有能量交换。

(2) 封闭体系 (closed system) 这类体系与环境之间无物质交换，但有能量交换。

(3) 孤立体系或隔离体系 (isolated system) 这类体系与环境之间既无物质交换又无能量交换。

在孤立体系的条件下进行的过程必然是封闭的，根据封闭体系的热力学第一定律有

$$dU = \delta Q - \delta W \tag{2}$$

式中 U——能量；

W——功。

在孤立体系的条件下无能量交换，则 $\delta Q = 0$，$\delta W = 0$，故根据式 (1，2) 必然有 $dU = 0$，又体系决非处于真空之中故 $\delta W = 0$ 的条件还应有 $dV = 0$，因此孤立体系条件下进行的过程为等容等内能的过程，将式 (1) 应用于孤立体系则可得

$$(dS)_{U,V} \geqslant 0 \tag{3}$$

根据孤立体系的定义，在孤立体系中所进行的可逆过程的含义只可能是平衡态，而进行的一切不可逆过程则必然是自发进行的过程，故式 (3) 的含义可明确为

$$(dS)_{U,V} > 0 \quad \text{自发过程}$$
$$(dS)_{U,V} = 0 \quad \text{平衡态}$$

在孤立体系中，随着自发过程的进行，熵值不断增加，当达到过程的极限即平衡状态时熵值应为极大，这就是著名的熵增原理 (principle of entropy increase)。用数学式表示平衡态即为：

$$(dS)_{U,V} = 0$$
$$(d^2S)_{U,V} < 0 \tag{4}$$

以上所讨论的是在孤立体系的条件下熵和平衡的关系，如果对于具体碰到的实际封闭体系即有能量交换的体系，则可以将环境的熵变和体系的熵变合并起来用总熵变来进行判断。

$$dS_t = dS_{sys} + dS_{env} \geqslant 0 \tag{5}$$

用总熵变来判断自发过程还是平衡态，必须注意环境与体系有没有发生除体积膨胀功以外的其他功效应，例如电功等，如果环境的作用只是一个热源 (heat reservoir) 则可用总熵变式 (5) 进行判断。

1.2. 吉布斯自由能与平衡

在热力学中定义一个函数吉布斯自由能 G 即

$$G = H - TS = U + PV - TS \tag{6}$$

式中 H——焓；

P——压力；

V——体积；

U——内能。

G 是个十分重要的热力学函数，因为在封闭体系中在恒温恒压不做其他功的条件下进行的过程，可用 G 来作为判断平衡的准则。

对于封闭体系，体系与环境只有能量的交换，如果环境的作用只是热源，与体系没有发生除体积膨胀功以外的其他功效应，则体系的吸热即相当于环境的放热，即 $\delta Q_{sys} = -\delta Q_{env}$，根据封闭体系热力学第一定律

$$dU = \delta Q_{sys} - \delta W$$

现除体积膨胀功以外无其他功效应

故可得 $$dU = \delta Q_{sys} - PdV$$

$$dS_t = dS_{sys} + dS_{env} = dS_{sys} + \frac{\delta Q_{env}}{T_{env}}$$

$$= dS_{sys} - \frac{dU + PdV}{T_{env}}$$

现过程的条件是恒温恒压，故 $T_{env} = T_{sys}$

$$TdS = d(TS) \qquad PdV = d(PV)$$

故得 $$dS_t = dS - \frac{dU + PdV}{T}$$

因所有的性质都是指体系的，故可省去角标

$$TdS_t = TdS - dU - PdV$$
$$= -d(U + PV - TS) \tag{7}$$

将吉布斯自由能 G 的定义式 (6) 代入式 (7) 得

$$T\mathrm{d}S_i=-\mathrm{d}G \tag{8}$$

根据用总熵变进行判断的式（5）可得

$$dG\leqslant 0 \tag{9}$$

式（9）可用文字表达如下，即：在封闭体系恒温恒压不做其他功的条件下，$dG<0$ 表示自发过程，$dG=0$ 表示平衡状态，即体系达到平衡的条件为吉布斯自由能达到极小值的状态，用数学式表示为

$$\begin{aligned}(\mathrm{d}G)_{T,P}&=0\\(\mathrm{d}^2G)_{T,P}&>0\end{aligned} \tag{10}$$

1.3. 化学位

相平衡是相与相之间物质的转移达到平衡的状态，如果以一个相作为体系，则另一相便为环境，因此这是一个体系与环境之间不但有能量的交换而且还有物质交换的敞开体系，对于一个多组分的敞开体系，每一个组分的量的变化都将引起体系的状态的变化，因此体系的性质除决定于 T，P 以外，还将决定于每个组分 n 的物质的量，mol。现以吉布斯自由能 G 为例说明如下：

$$\begin{aligned}&G=G\ (T,\ P,\ n_1,\ n_2,\ \cdots,\ n_i)\\&\mathrm{d}G=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j}\mathrm{d}P+\\&\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_j(j\neq 1)}\mathrm{d}n_1+\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_j(j\neq 2)}\mathrm{d}n_2+\\&\cdots+\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j\neq i)}\mathrm{d}n_i\end{aligned} \tag{11}$$

$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j\neq i)}$ ——偏摩尔量，又称偏摩尔吉布斯自由能，通常用 $\overline{G}_i$ 表示，化学位的定义就是偏摩尔吉布斯自由能，令 μ_i 代表多组分体系中某组分 i 的化学位，则

$$\mu_i=\overline{G}_i \tag{12}$$

现讨论多组分多相体系中任意两个相 α 相和 β 相之间任意一个组分 i 达到平衡的条件，因为相平衡的条件首先必须是各相的温度相等压力相等，所以 α 相和 β 相具有相同的温度和压力，设 α 相中有极微量的第 i 种组分 $\mathrm{d}n_i$ 转移到 β 相中去，如图 1 所示。

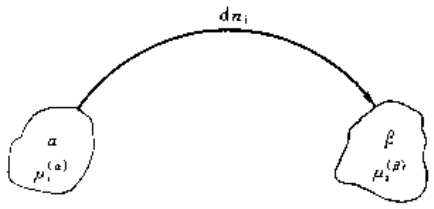


图 1　组分 i 在 α 相与 β 相中的转移图

先以 α 相作为体系，β 相作为环境

则　$\mathrm{d}G^{(\alpha)}=-S^{(\alpha)}\mathrm{d}T+V^{(\alpha)}\mathrm{d}P+\mu_1^{(\alpha)}\mathrm{d}n_1+\cdots+\mu_i^{(\alpha)}\mathrm{d}n_i$

现　$\mathrm{d}T=0$　$\mathrm{d}P=0$　$\mathrm{d}n_1=0$　$\mathrm{d}n_2=0\cdots\mathrm{d}n_{i-1}=0$

故得

$$\mathrm{d}G^{(\alpha)}=\mu_i^{(\alpha)}\ (-\mathrm{d}n_i)\ \text{（因物质转移出去为负）}$$

再以 β 相作为体系，此时 α 相为环境

则得

$$\mathrm{d}G^{(\beta)}=\mu_i^{(\beta)}\ (\mathrm{d}n_i)\ \text{（因物质转移进体系为正）}$$

将 α 相和 β 相合起来考虑成一个总体系，则此体系为封闭体系，所进行的过程是在等温等压不做其他功的条件下，在过程中吉布斯自由能的变化为

$$\mathrm{d}G=[\mu_i^{(\beta)}-\mu_i^{(\alpha)}]\mathrm{d}n_i \tag{13}$$

根据式（9）的判断可得

$$\mu_i^{(\beta)}\cdot\mu_i^{(\alpha)}\leqslant 0 \tag{14}$$

或

$$\mu_i^{(\alpha)}\geqslant\mu_i^{(\beta)} \tag{15}$$

式（15）可说明，在恒温恒压的条件下，任何一种组分 i 必能从 μ_i 大的相自动地往 μ_i 小的相转移，直至物质 i 在两相中的 μ_i 相等为止，这就是物质 i 在两相中达到平衡的条件，化学位必须相等。从这里便可清楚地看到为什么称 μ_i 为化学位的理由所在。

推而广之，不论体系由多少个相和多少个组分所构成，要使其中任意一个组分在各相中达到平衡，则该组分在各相中的化学位必须彼此相等，故对由 P 个相（α，β，γ，…，P）和 C 个组分（1，2，3…，C）则达到相平衡必须满足以下一系列方程

$$\begin{aligned}\mu_1^{(\alpha)}&=\mu_1^{(\beta)}=\mu_1^{(\gamma)}=\cdots=\mu_1^{(P)}\\\mu_2^{(\alpha)}&=\mu_2^{(\beta)}=\mu_2^{(\gamma)}=\cdots=\mu_2^{(P)}\\&\vdots\quad\vdots\quad\vdots\qquad\vdots\\\mu_C^{(\alpha)}&=\mu_C^{(\beta)}=\mu_C^{(\gamma)}=\cdots=\mu_C^{(P)}\end{aligned} \tag{16}$$

式（16）是推导相律的主要依据，现体系有 C 个组分和 P 个相所构成，要确定整个体系的状态，必须确定每个相的温度压力，以及各个组分在每个相中的组成，由于处于平衡的各相其温度以及压力都必须彼此相等，因此温度和压力都分别只有一个变量，确定组成的变量数则有很多，每个相可以有 $C-1$ 个变量，因有一个组成可以通过规一化的条件由其余（$C-1$）个组成计算得到，故 P 个相的组成变量数有 $P(C-1)$ 个，即确定体系状态的总的变量数为 $P(C-1)+2$。然而这些变量之间并非毫无关系而相互独立的，根据式（16），对于每一个组分在 P 个相的相与相之间达到平衡必须满足的条件方程有（$P-1$）个，现有 C 组分，则方程有 $C(P-1)$ 个，体系真正独立可变的变量数 f 为

$$f=P(C-1)+2-C(P-1)$$

即
$$f=C-P+2 \tag{17}$$

式(17)即为著名的相律，应该指出的是式(17)只考虑各物质在相与相之间达到平衡的条件，如尚有化学反应达到平衡等其他条件的存在，则只要将组分数C的定义理解为独立组分数，则式(17)仍然成立。

在具体计算中用化学位是不太方便的，在热力学中定义出一个十分重要的函数f，称为逸度(fugacity)，其定义式如下

$$\mu_i=\mu_i^{+}+RT\ln f_i \tag{18}$$

根据逸度的定义式，其标准态的选择对各个相都是相同的，因此化学位判断相平衡条件的关系式(16)

$$\mu_i^{(\alpha)}=\mu_i^{(\beta)}=\mu_i^{(\gamma)}=\cdots=\mu_i^{(P)}$$

可写成

$$f_i^{(\alpha)}=f_i^{(\beta)}=f_i^{(\gamma)}=\cdots=f_i^{(P)} \tag{19}$$

式(19)必须有等温等压的条件，这就是解决相平衡的最实用的公式，称为等逸度的相平衡判据。逸度与压力之间的关系可通过逸度系数表示

即 $f=\varphi P$ φ称为逸度系数

对纯组分体系

$$f=\varphi P \tag{20}$$

对多组分体系

$$f_i=\hat{\varphi}P \tag{21}$$

从式(20)、(21)可以知道逸度系数的计算在解决相平衡关系中的重要性。

在热力学中还根据与组成的校正定义出另一个十分重要的函数a，称为活度(activity)，其定义式如下

$$\mu_i=\mu_i^{\ominus}+RT\ln a_i \tag{22}$$

活度与组成之间的关系可通过活度系数表示

即 $a_i=\gamma_i x_i$ γ_i称为活度系数

由于活度通常总是应用于混合体系，因此不用$\hat{a}_i$和$\hat{\gamma}_i$的符号。

活度与逸度之间有着密切的关系。

如化学位用逸度表示，则根据式(18)可得

$$\mu_i=\mu_i^{+}+RT\ln \hat{f}_i$$
$$\mu_i^{0}=\mu_i^{+}+RT\ln f_i^{0}$$

因μ_i^{+}彼此相同，故将上两式相减可得

$$\mu_i=\mu_i^{0}+RT\ln\frac{f_i}{f_i^{0}} \tag{23}$$

将式(23)与式(22)相对比，可得出

$$a_i=\frac{f_i}{f_i^{\ominus}} \tag{24}$$

故活度又称为相对逸度，即组分i在该状态下的逸度与组分i在标准状态下的逸度之比。定义活度时选择的标准态可以是不同的，例如可以选择符合理想溶液的拉乌尔(Raoult)定律作为极限，则标准态的逸度$f_i^{\ominus}$便是纯组分i的逸度(或简化为纯组分i液体的饱和蒸气压$P_i^{\ominus}$)。亦可以选择符合稀溶液中溶质的亨利(Henry)定律极限，则标准态的逸度$f_i^{\ominus}$便等于亨利常数H的数值，因此如采用活度来判断相平衡就不一定具有式(19)类似的简单关系式，只有在对该组分的标准态取得相同的情况下，才具有与式(19)相类似的等活度的相平衡判据。

1.4. 相平衡数据的热力学一致性判据

在国内外发表的有关相平衡数据的研究论文中，常可看到所测数据已通过热力学一致性的检验，说明数据是可靠的，足见热力学一致性判据的权威性。热力学一致性对汽液平衡数据的检验用得最为普遍，即用热力学普遍规律所得到的关系式来校验实验测定的汽液平衡数据，如果能符合，则该套数据符合热力学一致性，是比较合理的、是可信的。

吉布斯自由能G是一个重要的热力学性质，是与热力学体系的量有关的容量性质，容量性质有偏摩尔量，如偏摩尔吉布斯自由能即为化学位，见式(12)。由于容量性质是各组分的摩尔数的一次齐次函数，根据齐次函数必须符合的欧拉(Euler)定理可推导得

$$G=n_1\bar{G}_1+n_2\bar{G}_2+\cdots+n_i\bar{G}_i=\sum_i n_i\bar{G}_i \tag{25}$$

式(25)称为集合公式。

偏摩尔吉布斯自由能$\bar{G}_i$也是一个重要的热力学性质，但是是与热力学体系的量无关的强度性质，是各组分的摩尔数的零次齐次函数，根据欧拉定理可得

$$\sum_i n_i\left(\frac{\partial\bar{G}_i}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_j(j\neq k)}=0 \tag{26}$$

式(26)称为吉布斯-杜亥姆公式(Gibbs-Duhem equation)，用来检验汽液平衡数据是否符合热力学一致性的是过量热力学函数的吉布斯-杜亥姆公式。

过量热力学性质是指形成实际的非理想溶液时，该性质的变化值与形成理想溶液时该性质的变化值之差，以吉布斯自由能G为例则得

$$G^{E}=\Delta G-\Delta G^{id} \tag{27}$$

G^{E}称为过量吉布斯自由能(上标id表示理想溶液)。将活度的定义代入式(27)可得

$$G^{E}=\sum_i n_iRT\ln a_i-\sum_i n_iRT\ln x_i$$
$$=\sum_i n_iRT\ln\gamma_i \tag{28}$$

将式(28)对某一组分的物质的量 n_k，mol 求导可得

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_j(j\neq k)} = RT\ln\gamma_k + \sum_i n_i RT\left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_j(j\neq k)}$$

应用吉布斯 - 杜亥姆公式可以证明

$$\sum_i n_i RT\left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_j(j\neq k)} = 0$$

故得

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_j(j\neq k)} = RT\ln\gamma_k \qquad (29)$$

式(29)十分重要，几乎所有的活度系数组成关系式都从此式出发导得。

以 G^E/RT 作为一个函数，通常称 $\frac{\overline{G^E}}{RT}$ 为 Q 函数，根据集合公式有

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i n_i \frac{\overline{G_i^E}}{RT} \qquad (30)$$

将式(30)求导得

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \sum_i \frac{\overline{G_i^E}}{RT} dn_i + \sum_i n_i d\left(\frac{\overline{G_i^E}}{RT}\right) \qquad (31)$$

将 Q 函数作为是 $T, P, n_1, n_2, \cdots, n_i$ 的函数

则

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T}\right]_{P,n} dT + \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial P}\right]_{T,n_j} + \sum_i \frac{\overline{G_i^E}}{RT} dn_i \qquad (32)$$

对比式(31)和式(32)可得

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T}\right]_{P,n_j} dT + \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial P}\right]_{T,n_j} dP = \sum_i n_i d\left(\frac{\overline{G_i^E}}{RT}\right) \qquad (33)$$

将一些基本热力学关系式包括式(29)代入式(33)可得

$$-\frac{H^E}{RT^2}dT + \frac{V^E}{RT}dP = \sum_i n_i d\ln\gamma_i \qquad (34)$$

对于理想溶液　$\Delta H^{id} = 0$　$\Delta V^{id} = 0$

故　　$H^E = \Delta H$　$V^E = \Delta V$

对于 1mol 溶液式(34)可写成

$$-\frac{\Delta H_m}{RT^2}dT + \frac{\Delta V_m}{RT}dP = \sum_i x_i d\ln\gamma_i \qquad (35)$$

式中 ΔH_m 为形成 1mol 溶液的混合热，ΔV_m 为形成 1mol 溶液的体积变化。式(35)即为检验汽液平衡数据是否符合热力学一致性的基本关系式。

1.4.1. 二元体系恒温汽液平衡数据的热力学一致性检验

将二元恒温的条件代入基本热力学公式(35)可得

$$\frac{\Delta V_m}{RT}dP = x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 \qquad (36)$$

因 ΔV_m 实际上是一个很小的值，如压力的变化不太大，可以合理地忽略 $\frac{\Delta V_m}{RT}dP$ 这一项的数值，则得

$$x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 = 0 \qquad (37)$$

对于汽液平衡数据，液相活度的标准态选择往往对各组分都是相同的，即选择符合理想溶液的拉乌尔定律作为极限，即当 $x_i=1$ 时 $\gamma_i=1$，$x_i=0$ 时 $\gamma_i=\gamma_i^\infty$，γ_i^∞ 称为无限稀释活度系数。

根据微分定理　$d(x_1\ln\gamma_1) = x_1 d\ln\gamma_1 + \ln\gamma_1 dx_1$

将上式在全浓度范围内积分

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} d(x_1\ln\gamma_1) = \int_{x_1=0}^{x_1=1} x_1 d\ln\gamma_1 + \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln\gamma_1 dx_1$$

因为

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} d(x_1\ln\gamma_1) = x_1\ln\gamma_1 \Big|_{\substack{x_1=1,\gamma_1=1\\ x_1=0,\gamma_1=\gamma_1^\infty}} = 0$$

故得

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} x_1 d\ln\gamma_1 = -\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln\gamma_1 dx_1$$

同理可得

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} x_2 d\ln\gamma_2 = -\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln\gamma_2 dx_2$$

将式(37)在全浓度范围内积分得

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln\gamma_1 dx_1 + \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln\gamma_2 dx_2 = 0$$

因为 $x_1+x_2=1$　　$dx_1 = -dx_2$

故得

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right) dx_1 = 0 \qquad (38)$$

式(38)即为校验二元体系恒温汽液平衡数据是否符合热力学一致性的重要关系式。

根据式(38)以 $\ln(\gamma_2/\gamma_1)$ 对 x_1 作图，见图 2 所示。用图解积分法如果是符合热力学一致性的数据则图 2 中的两块面积 A 与 B 必须彼此相等，当然不能要求必须严格相等，但只能有一个较小的误差允许范围。

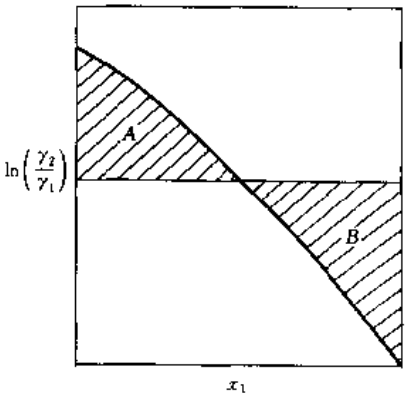


图 2　恒温汽液平衡数据校验图

1.4.2. 二元体系恒压汽液平衡数据的热力学一致性检验

将二元恒压的条件代入基本热力学公式(35)可得

$$-\frac{\Delta H_m}{RT^2}dT=x_1 d\ln\gamma_1+x_2 d\ln\gamma_2 \qquad (39)$$

将式(39)用与前面完全相似的办法在全浓度范围内积分可得

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1}\ln\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)dx_1=-\int_{x_1=0}^{x_1=1}\frac{\Delta H_m}{RT^2}dT \qquad (40)$$

式(40)即为恒压汽液平衡数据热力学一致性检验的重要关系式。

用式(40)进行热力学一致性的校验需要有不同温度、不同组成下的 ΔH_m 数据，可以采用测定混合热的实验装置直接测定 ΔH_m 数据，亦可采用测定至少三套不同温度下的恒温汽液平衡数据或三套以上不同压力下的恒压汽液平衡数据来求出所需要的不同温度不同组成下的 ΔH_m 值。Herington[1]提出了一种在实际工作中常用的经验方法，这种方法并不需要求出 $\int_{x_1=0}^{x_1=1}\frac{\Delta H_m}{RT^2}dT$ 的值，仍根据实验数据以 $\ln\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)$ 对 x_1 作图，如图 3 所示。

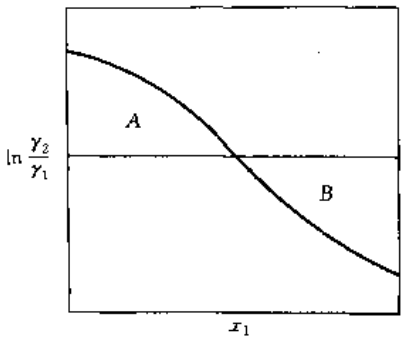


图 3 $\ln\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)$ 对 x_1 作图

令 $$\int_{x_1=0}^{x_1=1}\ln\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)dx_1=|I|$$

$|I|$ 为图 3 中面积 A 和面积 B 之差的绝对值

令 $$\int_{x_1=0}^{x_1=1}\left|\ln\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)\right|dx_1=\Sigma$$

Σ 为图 3 中面积 A 和面积 B 之和

令 $$D=\frac{|I|}{\Sigma}\times 100 \qquad J=\frac{150\theta}{T_m}$$

式中 θ——该二元体系的温度差；

T_m——体系中的最低温度，K。

如 $D<J$ 则说明该套恒压汽液平衡数据通过热力学一致性的检验。这一方法虽然比较粗糙，但方便可行。

D. B. Broughton 和 C. S. Brearley[2]提出另一种检验恒压汽液平衡数据符合热力学一致性的方法，该法是将不同温度下的恒压汽液平衡数据所求的活度系数值，将其转化至同一温度变成恒温条件下的活度系数值，即以 $T\ln\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)$ 对 x_1 作图，如符合热力学一致性则应得面积 A 和面积 B 相等，见图 4 所示。

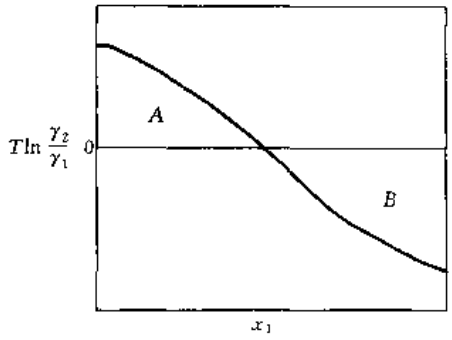


图 4 $T\ln\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)$ 与 x_1 的关系

注意用这种作图法作为热力学一致性的检验，必须是溶液符合 $S^E=0$，或至少 S^E 值很小的条件，才是合适的。

1.4.3. 多元体系汽液平衡数据的热力学一致性逐点检验

对于多元体系不能像二元体系那样用直观的图形法来进行汽液平衡热力学一致性检验，但随着计算技术的发展，人们把 Van Ness，Byer 和 Gibbs[3]提出的 y 校验法用于多元检验，即利用无模型法由 T、P、x_i 计算 y_i，然后与实测的 y_i 值比较，误差控制在一定范围。又分直接法和间接法[4]，一般来说，间接法对多元更适用。间接法主要又有曲面样条法[5]和最小二乘法[6]，例如 $\Delta y_i=0.01$。这种方法称为热力学一致性的逐点检验法。下面分别进行阐述。

间接法首先计算各实验点的 Q 函数，然后间接求得汽相组成。

Q 函数定义如下

$$Q=\frac{\bar{G}^E}{RT} \qquad (41)$$

式中 $\bar{G}^E$——摩尔过量吉布斯自由能。

根据吉布斯-杜亥姆公式可以导得 C 个组分体系的如下关系式

$$\ln\gamma_i=Q+\left(\frac{\partial Q}{\partial x_i}\right)_{T,P,x[i,C]}-\sum_{j=1}^{C-1}x_j\left(\frac{\partial Q}{\partial x_j}\right)_{T,P,x[j,C]} \qquad (42)$$

$$i=1,2,\cdots,C-1$$

$$\ln\gamma_C = Q - \sum_{j=1}^{C-1} x_j \left(\frac{\partial Q}{\partial x_j}\right)_{T,P,x[j,C]} \tag{43}$$

根据热力学关系又有

$$dQ = -\frac{H^E}{RT^2}dT + \frac{V^E}{RT}dP + \sum_{j=1}^{C-1}\left(\frac{\partial Q}{\partial x_j}\right)_{T,P,x[j,C]} dx_j \tag{44}$$

如果将 Q 仅看成是 $x_j(j=1,2,\cdots,k-1)$ 的函数，根据式(44)可导出

$$\frac{\partial Q}{\partial x_j} = -\frac{H^E}{RT^2}\frac{\partial T}{\partial x_j} + \frac{V^E}{RT}\frac{\partial P}{\partial x_j} + \left(\frac{\partial Q}{\partial x_j}\right)_{T,P,x[j,C]} \tag{45}$$

以式(45)代入式(42)和式(43)可得

$$\ln\gamma_i = Q + \left(\frac{\partial Q}{\partial x_i} + \frac{H^E}{RT^2}\frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{V^E}{RT}\frac{\partial P}{\partial x_i}\right) - \sum_{j=1}^{C-1} x_j\left(\frac{\partial Q}{\partial x_i} + \frac{H^E}{RT^2}\frac{\partial T}{\partial x_j} - \frac{V^E}{RT}\frac{\partial P}{\partial x_j}\right) \tag{46}$$

$$i = 1,2,\cdots,C-1$$

$$\ln\gamma_C = Q - \sum_{j=1}^{C-1} x_j\left(\frac{\partial Q}{\partial x_j} + \frac{H^E}{RT^2}\frac{\partial T}{\partial x_j} - \frac{V^E}{RT}\frac{\partial P}{\partial x_j}\right) \tag{47}$$

汽液平衡时，根据式(19)有

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (i=1,2,\cdots,C)$$

即

$$Py_i\hat{\varphi}_i = P_i^{\ominus}\varphi_i^{\ominus} x_i\gamma_i \exp[\bar{V}_i^L(P-P_i^{\ominus})/RT] \tag{48}$$

有

$$P = \sum_{i=1}^{C} \frac{P_i^{\ominus}\varphi_i^{\ominus} x_i\gamma_i}{\hat{\varphi}_i}\exp[\bar{V}_i^L(P-P_i^{\ominus})/RT] \tag{49}$$

记

$$F = P - P_{exp} \tag{50}$$

故多元体系汽相组成推算的偏微分方程为

$$F\left(Q,\frac{\partial Q}{\partial x_1},\cdots,\frac{\partial Q}{\partial x_{C-1}},x_1,x_2,\cdots,x_{C-1},y_1,y_2,\cdots,y_{C-1},T,P\right) = 0 \tag{51}$$

边界条件为

$$Q|_{x_i=1} = 0 \quad (i=1,2,\cdots,C) \tag{52}$$

曲面样条法即用曲面样条拟合 Q 函数，以三元系为例，设有 k 个结点，为构作曲面样条函数 $S(x_1,x_2)$，要求在每个结点上 $S(x_{1(i)},x_{2(i)}) = Q_i$，曲面样条函数可表达为：

$$S(x_1,x_2) = \sum_{i=1}^{k}[d_i R_i^2 \ln(R_i^2+\varepsilon)] + d_{k+1}x_1 + d_{k+2}x_2 + d_{k+3} + C(x_1,x_2) \tag{53}$$

式中

$$R_i^2 = (x_1 - x_{1(i)})^2 + (x_2 - x_{2(i)})^2 \tag{54}$$

ε 是个很小的量，可取 $\varepsilon = 1 \sim 10^{-2}$。$d_i$ 是未定系数，应满足以下三个条件。

$$G_1 = \sum_{i=1}^{k} x_{1(i)}d_i = 0 \tag{55}$$

$$G_2 = \sum_{i=1}^{k} x_{2(i)}d_i = 0 \tag{56}$$

$$G_3 = \sum_{i=1}^{k} d_i = 0 \tag{57}$$

在 k 个结点上则有：

$$S(x_{1(j)},x_{2(j)}) = Q_j = \sum_{i=1}^{k} d_i R_{ij}^2 \ln(R_{ij}^2+\varepsilon) + d_{k+1}x_{1(j)} + d_{k+2}x_{2(j)} + d_{k+3} + C_j \tag{58}$$

式中

$$R_{ij} = (x_{1(i)} - x_{1(j)})^2 + (x_{2(i)} - x_{2(j)})^2 \tag{59}$$

C_j 是对曲面光顺要求所加的权重。求解由式(55)、(56)、(57)和(58)组成的 $k+3$ 个线性方程组，可以解得 $k+3$ 个 d_i。以式(58)代入多元系的偏微分方程式(51)有

$$F_j = F_j(d_1,d_2,\cdots,d_{k+3}) = 0 \tag{60}$$

$$j = 1,2,\cdots,k-3$$

对于纯点应用边界条件有

$$F_{k-2} = S(1,0) = 0; F_{k-1} = S(0,1) = 0;$$

$$F_k = S(0,0) = 0$$

此外，d_i 之间还应满足 $G_1 = G_2 = G_3 = 0$，这样就有 $k+3$ 维非线性方程组，未知数为 $k+3$ 个 d_i，用 Newton-Raphson-Broyden 方法即可求解。得到所有的 d_i 后，即可计算每个结点上的 Q_j 及其偏导数，由此可得活度系数，并计算汽相组成。

最小二乘法是加权残差法的特例，加权残差法的原理是将未知解展成一些已知函数的线性组合，然后适当选择组合系数，使之逼近原解。

最小二乘法的具体步骤为：

(1) 选择一组基函数 $\{Q_i\}$。

(2) 设近似解为

$$Q = Q_0 + \sum_{i=1}^{N} a_i Q_i \tag{61}$$

式中 Q_0 是满足边界条件的已知函数。

(3) 求系数 a_i 使 $\int_V R^2 dV$ 极小，其中 R 是残差，定

义如下：

$$R(a_1,a_2,\cdots,a_N,x_1,x_2,\cdots,x_{C-1})$$
$$=F\left[Q_0+\sum_{i=1}^{N}a_iQ_i(x_1,x_2,\cdots,x_{C-1})\right] \quad (62)$$

如果实验是离散数据点，积分可近似变成求和，即求 a_i 使 $\sum_{i=1}^{M}R^2$ 极小，式中 M 为实验点数，点集可在定义域上按均匀配置构造，在近似条件下，可用实验数据，这样求解多维非线性偏微分方程组的边界问题变成了参数 a_i 的无约束优化问题。可用 Powell 优化方法求解。以四元体系为例，Q 可看成是 x_1,x_2,x_3 的函数，试解函数可构成如下形式

$$Q=\left[\prod_{i=1}^{4}(1-x_i)\right]\sum_{i=1}^{N_3}a_iQ_i(x_1,x_2,x_3) \quad (63)$$

式中 $Q_i(x_1,x_2,x_3)$ 为基函数，可取如下形式

$$Q_i(x_1,x_2,x_3)=x_1^{k-l}x_2^{l-m}x_3^l$$

式中 $k=0,1,\cdots,n;l=0,1,\cdots,k;m=0,1,\cdots,l$。

用优化方法求得 a_i，也就得到了 Q 函数，便可计算汽相组成。

以上两种对多元体系的热力学一致性逐点检验法已得到了实验的验证。

2. 相平衡的分类

通常应用最广泛和常见的相平衡可分为气-液平衡、汽-液平衡、液-液平衡、液-固平衡四大类，当然还有其间交差结合的多相平衡如汽-液-液、汽-液-固、液-液-固、液-固-固等。现分别进行说明。

2.1. 气-液平衡

气-液平衡是指气体溶质溶解于液态溶剂中所组成的液体与气体之间的平衡，必须特别强调气体的意义是指在气-液平衡的温度、压力下，该气体是不可能被液化的，即是超临界气体。在此情况下，活度表示中的标准态选择法必须采用不对称的方法。即对液态溶剂 1 可采用选择符合理想溶液的拉乌尔定律作为极限的方法，即标准态的逸度 $f_1^{\ominus}$ 便是纯组分液体的逸度 f_1，γ_1 的极限条件为当 $x_1=1,\gamma_1=1$。但对溶质 2 无法采用这种方法，因 f_2 不存在，只能选择符合稀溶液中溶质的亨利定律作为极限即标准态的逸度 $f_2^{\ominus}$ 便等于亨利常数 H 的数值，γ_2 的极限条件为当 $x_2=0,\gamma_2=1$，为区分起见对后者的标准态选择法所得的标准态化学位、活度、活度系数的符号分别用 μ_2^*、a_2^*、γ_2^* 表示。

气体在溶剂中的溶解度一般不会很大，在这样的溶液浓度范围内可采用最简单的对称型单参数方程来表达溶剂的活度系数与组成之间的关系，即

$$\ln\gamma_1=\frac{A}{RT}x_2^2 \quad (64)$$

根据吉布斯-杜亥姆方程

$$x_1d\mu_1+x_2d\mu_2=0$$

现 $$\mu_1=\mu_1^{\ominus}+RT\ln a_1$$

$$\mu_2=\mu_2^*+RT\ln a_2^*$$

故得 $$x_1d\ln a_1+x_2d\ln a_2^*=0$$

$$d\ln a_2^*=-\frac{x_1}{x_2}d\ln a_1$$

或 $$d\ln\gamma_2^*=-\frac{x_1}{x_2}d\ln\gamma_1$$

定积分得

$$\int_{x_2=0}^{x_2=x_2}d\ln\gamma_2^*=\int_{x_1=1}^{x_1=x_1}-\frac{x_1}{x_2}d\ln\gamma_1 \quad (65)$$

从式(64)可得

$$d\ln\gamma_1=\frac{2A}{RT}x_2dx_1$$

代入式(65)得

$$\int_{x_2=0}^{x_2=x}d\ln\gamma_2^*=\int_{x_1=1}^{x_1=x_1}-\frac{2A}{RT}x_1dx_1$$

根据 γ_2^* 的极限条件：当 $x_2=0$ $\gamma_2^*=1$ $\ln\gamma_2^*=0$，故上式积分得

$$\ln\gamma_2^*=\frac{A}{RT}(x_1^2-1) \quad (66)$$

经验参数 A 可以从气液平衡实验数据即处理气体压力对溶解度的实验数据中求得。

2.2. 汽-液平衡

汽-液平衡是指蒸汽相与液态溶液相之间的平衡，组成体系的组分 1,2 都是挥发性的，这类平衡在化工生产中应用最为普遍，如精馏塔的设计就必须具有需分离组分的汽液平衡数据的规律作为基础。

这一类体系，在汽液平衡的温度、压力下都存在各纯组分的液态，因此采用对称的标准态选择法，即活度系数的极限条件为 $x_1=1,\gamma_1=1;x_2=1,\gamma_2=1;x_1=0,\gamma_1=\gamma_1^{\infty};x_2=0,\gamma_2=\gamma_2^{\infty}$。可以导出非理想的多元体系中对任一组分都能无条件普遍适用的汽液平衡表达式

$$\gamma_i^L x_iP_i^{\ominus}\exp\left\{\frac{1}{RT}\int_{P_i^{\ominus}}^{P}\bar{V}_i^L\,dP\right\}$$
$$=\gamma_i^V y_iP_i\exp\left\{\frac{1}{RT}\int_{P_i^{\ominus}}^{P}\left(\bar{V}_i^V-\frac{RT}{P}\right)dP\right\} \quad (67)$$

式中 x_i,y_i ——组分 i 在液相和汽相中的摩尔分数；

γ_i^L,γ_i^V ——组分 i 在液相和汽相中的活度系数；

$P_i^\ominus$ ——组分 i 的纯液相的饱和蒸气压；

$\bar{V}_i^L$,$\bar{V}_i^V$ ——纯组分 i 的液相和汽相的摩尔体积。

如果上式(67)中加入以下三个简化条件：

(1) γ_i^V 不随汽相组成的变化而变化，其值恒等于 1，即汽相在全浓度范围内都符合逸度法则

$$\hat{f}_i^V = f_i^V y_i$$

(2) $\bar{V}_i^L$ 的值不随压力的变化而变化，即

$$\int_{P_i^\ominus}^{P_i} \bar{V}_i^L \mathrm{d}P = \bar{V}_i^L (P_i - P_i^\ominus)$$

(3) 汽相所符合的状态方程为 $P\bar{V}_i^V = RT + B_i P$，即仅含第二维里系数的维里方程。

则式(67)可简化成如下关系式

$$\gamma_i x_i P_i^\ominus = P y_i \exp\left\{\frac{(\bar{V}_i^L - B_i)(P_i^\ominus - P)}{RT}\right\} \tag{68}$$

令

$$z_i = \exp\left\{\frac{(\bar{V}_i^L - B_i)(P_i^\ominus - P)}{RT}\right\} \tag{69}$$

则得最常用的活度系数计算式

$$z_i P y_i = \gamma_i P_i^\ominus x_i \tag{70}$$

z_i 通常称为汽相的非理想校正因子，可通过式(69)求得。第二维里系数 B_i 的获得方法很多，目前最常用的是 Tsonopoulos 提供的经验关联方法[7]。式(70)是汽液平衡最重要的关系式，可以通过实测的汽液平衡数据求得活度系数，用热力学一致性的方法检验数据的可靠性。也可由各种活度系数模型求得活度系数值，进一步从 P，T，x_i 值计算 y_i 值。

汽液平衡相图可用 P＝常数时的 T x,y 曲线，或 T＝常数时的 P-x,y 曲线表示，有时直接作出所测条件下的 x-y 曲线。对于液相完全互溶的汽液平衡相图，大致有三种类型。第一类是整个溶液组成范围内的沸点都在两个纯组分液相沸点的中间。第二类是具有最低共沸温度的体系。第三类是具有最高共沸温度的体系。凡是在该条件下具有共沸点的体系则通过通常的精馏方法不可能同时分离得两个纯组分液体。

2.3. 液-液平衡

两个纯组分液体并不总是能以任何比例完全互溶成溶液，实际上尚有液相不互溶和部分不互溶的体系。如果溶液的非理想性较大，且同分子之间的吸引力大大超过了异分子之间的吸引力，在这种情况下，当液态溶液的组成达到某一定的范围内，便会自动地出现相的分裂，发生分层现象而产生相互平衡的两个液相，而达到液-液平衡。

液-液平衡同样由于都存在各纯组分的液态，因此亦采用对称的标准态选择法，于是在等温等压下，各组分在相平衡的两个液相中的化学位必须相等。这一判据条件具体地可用各组分在各相中的活度必须相等来判断。用 α,β 分别表示两个互呈平衡的液相，则平衡条件为

$$a_1^{(\alpha)} = a_1^{(\beta)}$$

$$a_2^{(\alpha)} = a_2^{(\beta)}$$

或

$$\gamma_1^{(\alpha)} x_1^{(\alpha)} = \gamma_1^{(\beta)} x_1^{(\beta)}$$

$$\gamma_2^{(\alpha)} x_2^{(\alpha)} = \gamma_2^{(\beta)} x_2^{(\beta)} \tag{71}$$

要测定液-液平衡的组成 $x_1^{(\alpha)}$,$x_1^{(\beta)}$ 比较方便，这样便可根据各种能适合于液-液分层体系的活度系数模型从 $x_1^{(\alpha)}$,$x_1^{(\beta)}$ 求得模型方程中的参数，可达到计算该体系液体互溶部分的汽液平衡关系。

如果与液液平衡体系平衡共存的汽相也只具有该两组分，则成为二组分的汽-液-液三相共存体系，可用逸度相等来表示各相平衡共存的条件。

$$\hat{f}_1^V = \hat{f}_1^{(\alpha)} = \hat{f}_1^{(\beta)}$$

$$\hat{f}_2^V = \hat{f}_2^{(\alpha)} = \hat{f}_2^{(\beta)}$$

因

$$\hat{f}_1^{(\alpha)} = f_1^L a_1^{(\alpha)} = f_1^L \gamma_1^{(\alpha)} x_1^{(\alpha)}$$

故得

$$\hat{f}_1^V = f_1^L \gamma_1^{(\alpha)} x_1^{(\alpha)} = f_1^L \gamma_1^{(\beta)} x_1^{(\beta)}$$

$$\hat{f}_2^V = f_2^L \gamma_2^{(\alpha)} x_2^{(\alpha)} = f_2^L \gamma_2^{(\beta)} x_2^{(\beta)} \tag{72}$$

如果汽相的压力较小，可近似地认为符合理想气体条件，则可得

$$\hat{f}_1^V = \hat{P}_1 = P y_1$$

$$\hat{f}_2^V = \hat{P}_2 = P y_2$$

$$f_1^L = P_1^\ominus$$

$$f_2^L = P_2^\ominus$$

如果液态 α 相中的 $x_1^{(\alpha)}$ 值很大，$x_2^{(\alpha)}$ 值很小，则根据标准态的选择法可得：$x_1^{(\alpha)} \to 1$，$\gamma_1^{(\alpha)} = 1$；如果液态 β 相中的 $x_1^{(\beta)}$ 值很小，$x_2^{(\beta)}$ 值很大，则 $x_2^{(\beta)} \to 1$，$\gamma_2^{(\beta)} = 1$。

在这种情况下式(72)可写为

$$\begin{aligned} \hat{P}_1 &= P_1^\ominus x_1^{(\alpha)} = P_1^\ominus \gamma_1^{(\beta)} x_1^{(\beta)} \\ \hat{P}_2 &= P_2^\ominus \gamma_2^{(\alpha)} x_2^{(\alpha)} = P_2^\ominus x_2^{(\beta)} \end{aligned} \tag{73}$$

根据式(73)可求得

$$P = \hat{P}_1 + \hat{P}_2 = P_1^\ominus x_1^{(\alpha)} + P_2^\ominus x_2^{(\beta)} \tag{74}$$

式(74)的结果表明对这种情况下的汽-液-液三相平衡的计算会变得十分简单，事实上对液液分层体系而言，这种情况会通常存在，因此这种计算方法是有现实意义的。

液相不互溶体系是部分互溶体系的互溶度小到极限的情况，严格地讲液相完全不互溶的情况是不存在的，只是互溶度极小而已，如将式(74)中的 $x_1^{(\alpha)}$,$x_2^{(\beta)}$ 都等于 1 代入，则得：

$$P=P_1^{\ominus}+P_2^{\ominus} \quad (75)$$

式(75)就是在有机合成中常用的水汽蒸馏表达式。有机的烃类液体常被认为与水是完全不互溶体系，事实上还是有极小的相互溶解度，随着高新技术的快速发展，聚合级的烃类严格要求其中的含水量，因此要求测定这种"不互溶体系"中的互溶度，并进一步用精馏的方法进一步除去其中的含水量，以达到符合聚合级的要求，便成为迫切需要解决的课题。

液-液平衡是化工过程的液液萃取单元操作中的重要基础。

2.4. 液-固平衡

液-固平衡的情况较前几类相平衡要更为复杂，例如液相可能分层而呈有限的液-液互溶度，而固态可能完全互溶成固态溶液，也可能是具有有限溶解度的固态溶液而呈两个固态溶液共存，在固态中还可能形成或多或少的稳定的分子间化合物等。

当纯物质之间在液相和固相中都能完全互溶时，其相图与汽相及完全互溶的液相的相图相类似，但应该指出固相中能完全互溶的条件是甚为苛刻的，因为固相是质点有规则的排列，不但质点的大小要基本相同，而且相应纯物质固相的排列结构也要类似，这样不同组分的点才能互相置换达到完全互溶的程度，因此在固相中部分互溶的情况是常见的，而且亦常出现完全不互溶的情况。

具有部分互溶或不互溶的固相的液-固平衡相图的主要类型见图5和图6所示。

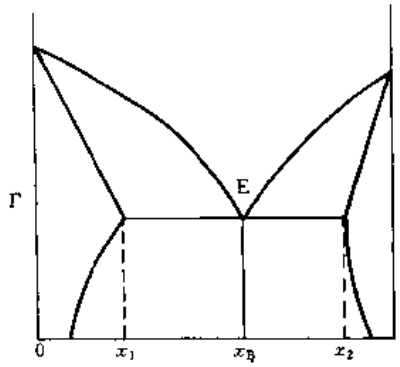


图5 液相完全互溶固相部分互溶体系的相图

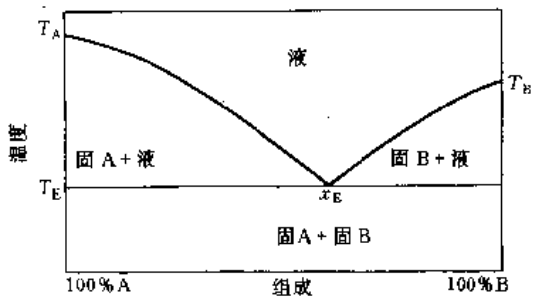


图6 液相完全互溶固相不互溶体系的相图

这种二元体系相图的特征行为是每一种物质的加入将会降低另一种物质的熔点，在T-x图上的两个熔点曲线(或称凝固点曲线)在一个最低点相遇称为低共熔点，也许极大多数普通的有机物质从熔化液体结晶出来的是纯物质，但是在金属体系中部分互溶的情况则是相当普遍的，从外表上看，低共熔混合物是一种很细的结晶的紧密混合物，然而应该明确这是一个两相体系。

在固态中形成稳定的分子间化合物是十分普通的现象，具有稳定的熔点的化合物称为同成分熔化，如图7所示，而具有不稳定熔点的化合物则称为异成分熔化，如图8所示。

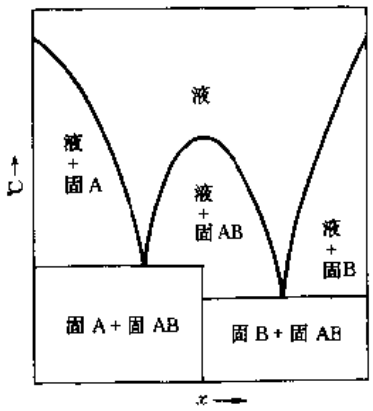


图7 固相中具有稳定熔点化合物的相图

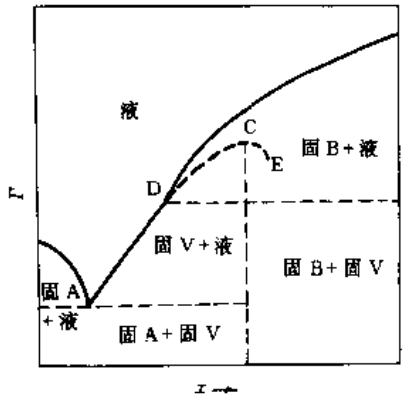


图8 固相中具有不稳定熔点化合物的相图

相图是表示平衡的条件，但在较低的温度下固相中趋向平衡态的自发变化可能是特别缓慢的，这是由于固态变化的速率主要是扩散控制，只有时间和温度的控制才能有效地使之趋近于平衡状态。

3. 相平衡数据的实验测定方法

从概念上讲，相平衡测定的内容是简单的，无非是压力、温度、各相的组成以及相的数目。但是要获得准确的相平衡数据并不是那么容易的。如在测定温度及压力时，必须谨慎地确保它是处在真正的平衡状态，并且在取样分析时不能对平衡产生扰动。在考虑上述问题的基础上，

人们已积累了大量的测定仪器和测定方法，下面将分段阐述一些典型的测定仪器及测定方法，其中包括相平衡的奇异点，如共沸点及无限稀释活度系数的测定。

3.1. 汽液平衡数据的测定

汽液平衡数据包括温度 T、压力 P、汽相组成 y_i 及液相组成 x_i。这些数据之间存在着一定的内在联系，因此，对部分数据集可以通过吉布斯-杜亥姆方程来推算；对完整数据集则可用吉布斯-杜亥姆方程来检验其热力学一致性。

汽液平衡的测定的研究开始于 20 世纪初，60 年代 Hala 在他著名的“Vapor-Liquid Equilibrium”一书中较为详细地综述了各种测定仪器和测定方法[8]，迄今这本书仍作为科研工作者改进测定仪器和测试方法的指南。传统的汽液平衡测定方法有蒸馏法、循环法和流动法，此外还有非分析的露点法、泡点法和静态法。至今，汽液平衡数据的测定方法形成了两大流派[9]，一类是用动态循环釜(dynamic circulation still)；一类是用静态平衡釜(static equilibrium cell)。

3.1.1. 蒸馏法

这是一种最古老的汽液平衡数据测定方法，是从装有相对大量混合物的蒸馏釜中取少量馏出液体，用于进行组成分析。本方法的实验装置和操作都非常简单，但测定时需要大量的液体，以保证在蒸馏过程中液相组成不变，蒸汽在较冷的蒸馏器壁上的冷凝和沸腾液体的过热，都会带来相当大的误差。由于上述缺点，该方法现在已很少采用。

3.1.2. 循环法

循环法是汽相在循环条件下，达到稳定后分别从汽相和液相两相取样分析。循环法有汽相单循环法和汽液两相双循环法。汽相单循环法的基本原理是将试样置于平衡釜中，在恒温下进行强制性的汽相循环，使汽液两相密切接触，加速达到平衡。平衡后，同时采集平衡的汽相和液相样品，进行气相色谱分析，并记录平衡压力。在汽相循环釜中，由于循环是依靠加热蒸馏来维持的，因而沸腾的液体是过热的，在液体或在蒸气中测得的温度与真实的泡点不相符，造成平衡温度测定的不准确。再者，返回的冷凝液中易挥发组分含量高于沸腾液，这时不充分的混合会产生浓度梯度，并导致低沸点的冷凝液非平衡化，影响组成测定的准确性。因此 Gillespie 将提升管(Cottrell pump)原理用于汽液平衡的测定[10]。原理是将沸腾器中沸腾产生的气泡夹着液体一起经提升管，喷于平衡室中的温度计套管上，非均相的汽液混合物借重力分成汽液两相，汽相经冷凝后，与液相重新混合返回沸腾器进行循环，这就是汽液双循环法。汽液双循环法能准确地测得平衡温度，部分冷凝现象很少，浓度梯度也基本消除，并能方便地用于低压及中压范围，因此被认为是比较合理的方法。

动态循环釜的代表当推 Rogalski 和 Malanowski 在 1980 年改进的 Swietoslawski 沸点计[11]，它是汽液相双循环釜。液体装在电加热器的容器中沸腾，连续产生的蒸汽和过热液体通过 Cottrell 提升管升入一个带有测温热阱的平衡室，在此进行汽液相分离，液体直接进入混合室，汽相则经过冷凝器冷凝后回到混合室与上述液体汇合，混合室的液体再回到带有电加热器的容器中，完成一个循环(见图 9)。Rogalski 和 Malanowski 开发了分析和非分析两种釜，非分析的釜要准确地估计回流比。对不同的体系这个值稍许不同，它与温度及压力的关系也不是很强。Gierycz 等人很好地完成了验证工作[12]，他们测定了 13 个二元系的 21 套恒温数据。

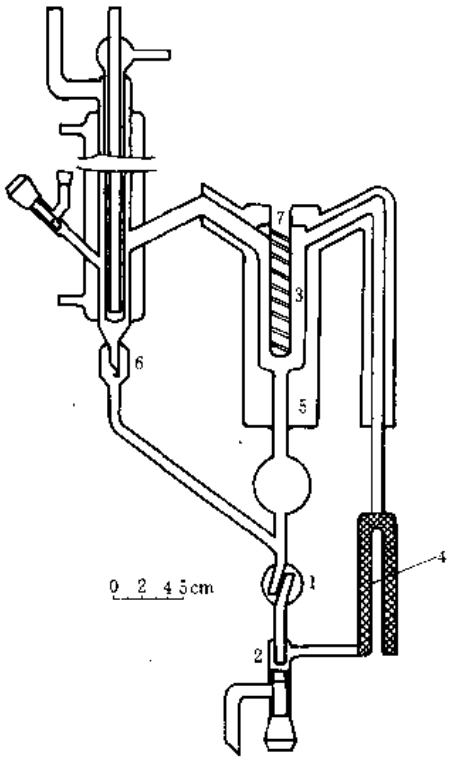


图 9　动态循环釜

1,2—混合装置；3—平衡池；4—Cottrell 泵；5—真空夹套；6—计滴数点；7—测温阱

3.1.3. 流动法[13]

流动法的特点是在混合物的流动过程中建立两相平衡，有较大的接触表面，可缩短平衡时间，且操作简单。原理是将恒定组成的液态或汽态，或汽液两相共存的物料以稳定的流量注入平衡池中，待温度、压力等整个操作过程稳定后，在汽液相线中取样分析组成。但流动法要求保持恒定的进料组成，操作严格，消耗物料大。流动法特别

适用于高温高压热力学体系的研究，也常用于部分互溶和含超临界组分体系的相平衡测定。

3.1.4. 露点泡点法[14]

露点泡点法是测不同组成下的露点及泡点，并分别将泡点与露点联结成汽相线与液相线。这种方法的最大优点是不需要从汽液两相取样分析组成来获得平衡线，而且物料消耗很少。缺点是装置制作要求高，操作复杂，且一般不能用于测定多元体系，限制了它的应用范围。

3.1.5. 静态法

早期的高压相平衡测定大多采用该方法。原理是将混合物装入恒温密封的平衡釜中，经真空脱气，汽液两相达到平衡后，从两相分别取样分析。该法的优点是设备制造容易，而压力密封等问题比较容易解决。但缺点是平衡釜体积大，试剂消耗量大，平衡时间长。从汽相中取样可能会导致困难。在低压下，即使在中压下，用以分析的蒸气量与平衡池中汽相的总量在同一数量级，在取样时会破坏平衡。由于这个原因，早期静态法一般不宜用于低压和中压条件。70年代提出了一种测定低压汽液平衡数据的静态法，该法的特点是加入了一种计量泵，同时汽相经过一个六通阀用气相色谱法进行测定，液相组成是由计量泵读数求取，总压可以直接读取，恒温时的温度即为平衡温度。

静态平衡釜的范例当属 Maher 和 Smith 在 1979 年设计的装置[15]，他们的装置有 15 个小釜，每个大约 25cm^3，其中两个装两个纯组分，其他 13 个配好不同浓度的溶液，其组成通过配制得到，装完样后，用冷冻的方法对 15 个小釜一起脱气，15 个小釜通过阀门与测压装置联系在一起，脱气通常需要 7～9h，恒温可控制到 ±0.003K，打开不同的阀门可以测不同釜的压力。自 1979 年以来，Smith 的小组在 *J. Chem. Eng. Data* 杂志上发表了大量的数据，有力地说明了他们的釜在测量方面的优势。

3.1.6. 拟静态法

拟静态法是一种非分析的沸点计法，沸点计法最早被用于测定无限稀释的活度系数，后来人们把这一方法用于全浓度范围的汽液平衡测定。非分析方法的关键取决于汽液平衡时液相浓度是否充分接近配制溶液的浓度，而通常情况下，由于汽相空间的存在和汽相回流液的存在，总使这两个浓度有一定的偏差。对此人们在设计沸点计时进行了各种校正。如 Eckert[16]、Ochi[17]、Lobien[18] 及张秉坚等[19]进行了滞液量校正，Malanowski 等[20]进行了回流比校正，Dohnal 等[21]同时考虑了汽相滞留量、汽液回流比的影响，蔡志亮等[22]在分析了配制浓度与平衡汽相组成的函数的关系后，得出了应最大程度地减少回流比和汽相空间的结论，并提出了斜式沸点计。在此基础上周星凤和韩世钧提出了拟静态法[23]，李浩然和韩世钧对该法误差进行了定量分析，并将之广泛用于多元体系汽-液平衡的测定[24～26]。

3.2. 液液平衡数据的测定

液液平衡数据的实验测定通常有两种途径，一是分析法，二是滴定法。这两种方法都是在等温条件下实现的。分析法是当混合物达到相平衡时，通过分析两相中各组分的含量来确定组成，分析的方法可以是化学分析、色谱分析，以及已知折射率或密度与组成的关系时测定样品的折射率或密度。滴定法也称浊点法，常用于三元系液液平衡曲线的测定，即先配制一定量一定组成的二元溶液，在恒温下逐渐滴加第三组分至出现混浊即达终点，称重滴加第三组分的量，即可计算出三者的组成，获得液液平衡曲线上的一点。浊点法可以测得完整的液液平衡曲线。以上两种方法往往可以互为补充，用分析法较难测准的接近液液层临界点的曲线部分，恰好是滴定法最易测准的部分，而滴定法无法测得的一对对结线又是分析法能够直接测得的，因此这两种方法常平行交叉进行，可以互相取长补短。

3.3. 液固平衡数据的测定

液固相平衡数据的测定一般采用热方法，常见有下述几种[27]。

3.3.1. 热分析法

热分析法(TA)如图 10 所示，样品大约 5～100mg，放在一个程序升温的炉子里，温度变化速率一般在 2～10℃/min，样品的温度随时间变化作图得到的曲线即为加热或冷却曲线，该法又称加热或冷却曲线法。

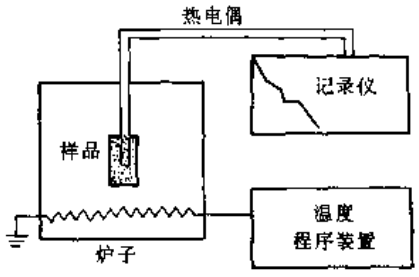


图 10 常规的热分析。记录随着以一定速率变化的炉温而变化的样品温度

3.3.2. 差热分析

差热分析(DTA)如图 11 所示，DTA 装置是测量试样的温度与在试验温度范围内无相变的参考样品的温度之间的差值。数据是以温度差值对参考样品的温度进行

作图，当相变产生，这种曲线有一个脉冲产生。

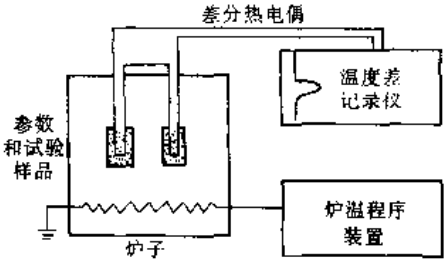


图 11　差热分析装置

3.3.3.　差分扫描量热法

差分扫描量热法(DSC)如图 12 所示，试验样品和参考样品具有不同的热输入，参考样品是用程序升温，施加于试验样品的热输入量是可变的，以使两种样品之间保持温度差为零。这样，所需的能量输入速率作为样品温度的函数就被记录下来。

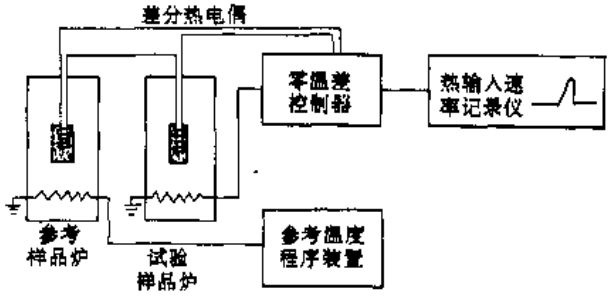


图 12　差分扫描量热法装置

3.4.　共沸数据的测定

共沸点是汽液平衡的奇异点，它在相平衡研究中具有重要地位。

早期的研究者认为[28]，当混合物形成共沸时，是由于形成了有一定组成的化合物。随着研究的深入，Roscoe 和 Dittmer 发现这些“化合物”的组成随着压力而变化，这与化合物是一种稳定分子这一结论矛盾。Chaneel，Thorpe，Friedel 等把共沸物解释成为 AB，AB_2，A_2B，AB_3，……等分子，并且随着压力的变化，分子的组成也发生变化，但上述分子其组成是不连续的，而压力变化是连续的，因此上述解释也免为其难。一种较为现代的说法是假设存在一定比例的作为自由分子的溶剂分子，其量随温度而变化，Cawidzki 用这个理论解释了共沸组成随压力变化的现象。Tamir 等基于晶格理论对共沸的形成做了解释[29]。

共沸数据主要应用于共沸物的分离、提纯、共沸精馏等，如果体系存在最低共沸点，则塔顶是共沸物，反之塔底为共沸物，达不到分离的目的。但也可利用共沸点来进行分离，如在乙醇与水的混合物中加入苯，从而得到无水乙醇。

人们对共沸物数据的测定与收集已做了大量的工作。Lecat 1919 年在他的专著中列有 1000 多个共沸物，包括大量二元、三元共沸体系。Horsely 三次收集数据并汇编成册[30]、“CRC Handbook of Chemistry and Physics”第 71 版收集了 1900 多个共沸数据[31]。

共沸点的测定往往与汽液平衡数据的测定方法相联系，很多二元共沸数据是从汽液平衡数据中通过插值得来的。专门用以测定共沸的装置的报道并不多。Tochigi，Inoue 和 Kojima 发表了一种专门用于测定二元共沸点的汽液平衡釜[32]，该釜增加了一级汽相蒸馏部分，使得最终的汽相温度与液相温度差距加大，并通过组成和温度的变化来判断共沸点。Hiaki，Tochigi 和 Kojima 于 1986 年又报道了一个专门用于测定二元共沸点的汽液平衡釜[33]，曹正华等报道了用差分沸点计测定二元共沸点的新方法[34]。廖永忠等建立了一套基于精馏原理的可测定多元体系的常减压共沸测定仪[35]，严新焕等将之推广到加压条件下共沸点的测定[36]。

3.5.　无限稀释活度系数的测定

无限稀释活度系数 γ^∞ 在相平衡和溶液热力学研究中非常重要，它表现在下列几个方面。

(1) 由 γ^∞ 推算全浓度范围的相平衡性质、过量热力学性质等　许多研究者[16,37,38]认为无限稀释活度系数往往是求取活度系数关联式中的二元参数最好的方法，它比之于经典的汽液相平衡研究更为有效。Eckert 等人[39]认为只要用中等精度的 γ^∞ 数据求得参数来预测二元或多元体系汽液平衡数据就可以和全浓度二元数据求得参数推算的结果相比拟。

(2) 对于部分互溶体系(一般 $\gamma^\infty>50$)，从 γ^∞ 可以估算互溶度　Prausnitz[18]，Mukhopadhyay 等[40]对部分互溶体系 γ^∞ 的测定在某种程度上为扩大过量吉布斯自由能表达式的应用范围提供了一定的条件。

(3) 从二元 γ^∞ 可以预测共沸点存在与否　如果

$$\gamma_1^\infty<\frac{P_2^\ominus}{P_1^\ominus}<\frac{1}{\gamma_2^\infty} \tag{76}$$

或

$$\gamma_1^\infty>\frac{P_2^\ominus}{P_1^\ominus}>\frac{1}{\gamma_2^\infty} \tag{77}$$

则必存在一个共沸点，依据活度系数关联式可估算其组成和压力。

(4) 将 $\ln\gamma^\infty$ 值对温度的倒数线性回归，从其斜率可求得无限稀释过量偏摩尔焓或无限稀释溶解热[41~43]

$$\left(\frac{\mathrm{d}\ln\gamma_i^\infty}{\mathrm{d}T}\right)_{P,x_j\neq i}=-\frac{H_i^{E,\infty}}{RT^2}=-\frac{\Delta\bar{H}_i^{M,\infty}}{RT^2} \tag{78}$$

(5) Bastos 通过建立 γ^{∞} 的数据库[44]，用 γ^{∞} 值来选择萃取蒸馏的溶剂，定义了表征萃取效率的灵敏度：

$$S=\frac{\gamma_i^{\infty}}{\gamma_j^{\infty}} \tag{79}$$

γ_i^{∞}、γ_j^{∞} 分别为需分离的 i、j 组分在萃取溶剂中的无限稀释活度系数。

(6) 根据 γ^{∞} 实验值进行理论模型的研究 Makhopadhyay[40]、Dohnal[21,45]、汪绍崑和时钧[46,47]测定了一些特殊体系的 γ^{∞} 值，利用 ASOG、UNIFAC、SUPERFAC等基团贡献模型，进行了基团相互作用参数的估计，扩大了这些模型预测体系的范围。Thomas 和 Eckert[39]还提出了仅从纯组分参数预测 γ^{∞} 的 MOSCED 模型，该模型可以应用于较大的温度范围内的极性、缔合溶液。关联了 357 个 γ^{∞} 值，获得了平均偏差为 9.1% 的良好精度。

鉴于 γ^{∞} 的重要性[48]，γ^{∞} 的实验测定的研究得到了很快的发展。原始的求取 γ^{∞} 的方法是外推法，即由汽液平衡数据得到活度系数或过量吉布斯自由能表达式再外推得到，该法任意性很大，误差达到 30%。后来发展的直接测定 γ^{∞} 方法有沸点计法、静态法、色谱保留时间法、色谱顶空分析法及气提法。

3.5.1. 沸点计法

沸点计法是通过测定稀溶液沸点随溶质浓度的变化关系得到 $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p^{\infty}$，从而求取 γ^{∞}。它一般不作组成分析，采用配制浓度，但由于存在汽相、液相滞液，平衡液相浓度必然偏离了配制浓度。Eckert 等人在作了滞液量校正的基础上，用差分沸点计测定了大量的 γ^{∞} 值，并认为在沸点差 50℃以内，或组分挥发度相近及 γ^{∞} 值 40 以内的体系，其校正误差不超过 10%[49]。蔡志亮[22]、何卓立[50]、周星凤[51]采用了斜式沸点计，通过用拟静态条件降低回流比及滞液量因子，从而在很大程度上改善了 γ^{∞} 的测定。

3.5.2. 静态法

与沸点计法相对应，静态法通过测定在等温条件下体系的总压随溶液浓度的变化关系得到 $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_T^{\infty}$ 而计算 γ^{∞}[52]。Carta 等[53]通过与沸点计法比较，认为从 $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_T^{\infty}$ 推算 γ^{∞} 的误差一般比从 $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p$ 计算 γ^{∞} 要小。不过该法要求控温十分地准确，要使 γ^{∞} 达到满意的精度(<20%)，控温稳定性必须达到 0.0005K[54]。

3.5.3. 气相色谱的保留时间法

把溶剂作为色谱固定相涂布在担体上，以少量的溶质作探针进样，由其出峰的保留时间求算 γ^{∞}[55]。该法要求溶剂的沸点比溶质的沸点高得多，适合于大分子量、高分子聚合物等高沸点溶剂体系的测定(仅测一个端质)，对于由沸点相近组分组成的体系该法较困难。不过时钧等[47,56,57]采用色谱斜率法，在测定 γ^{∞} 的同时，用修正的 Kikic-Renon 公式和 Valentin-Guiochon 公式测定得到 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x}\right)_{x=0}$，这样就可以求取两参数的过量吉布斯自由能模型参数，从而在很大程度上弥补了这种方法的不足。

3.5.4. 色谱的顶空分析法

该法使用气相色谱检测稀溶液(x_i 为 $10^{-3}\sim10^{-2}$)液面上汽相中平衡的溶质浓度，液相使用配制组成，求得的活度系数 γ_i 作线性外推。

$$\gamma_i=\gamma_i^{\infty}+ax_i \tag{80}$$

从而得到 γ_i^{∞} 值。只要组成体系的二元组分都有一定的蒸气压，这种方法可以测定两端的 γ^{∞} 值。

3.5.5. 气提法

将稀溶液恒温，通入恒定流速的惰性气流时，溶液组分被气提到汽相，如果此时汽相与液相达到平衡，则通过测定其汽相溶质组成随着惰性气流通入递变的速率可以求得 γ^{∞}，这种方法称为气提法[58]。该法与顶空分析法有某种的类似之处，都是用色谱来分析汽相组成，但在求算 γ^{∞} 时不需要液相的组成，测得递变速率算 γ^{∞} 比顶空分析法的逐点测定更加精确、快速，所需溶质浓度更稀(一般 $x<10^{-3}$)，因而更加接近于“无限稀释状态”。

自 1977 年 Leroi 和 Renon[58]提出气提法以来，目前有了很快的发展。

首先是计算式的修正。对于 γ^{∞} 值较大的体系，由于加入釜中溶质在汽相中出现可观的量，因此 Duhem 和 Vidal[59]提出必须考虑溶质在汽液两相中的分配，对釜内汽相空间进行校正。

第二是作为气提法核心的气提釜的改进，Loroi 和 Renon[58]提出气提法时最初采用融结玻璃隔膜作为鼓泡口，鼓出的汽泡较大，易于合并。平衡效果不够好。Richon 和 Renon[60,61]随后用毛细管代替隔膜作了改进，汽化平衡效率有了很大的提高，不过气泡在釜内停留时间太短，溶液上下均匀性不够好。Richon[62]等还针对高粘度体系专门设计了带有碎泡装置的平衡釜，田方田[63]设计了另一种釜，比之于 Leroi 釜，喷口朝上并增加了钟形罩与螺旋升举管以强化传质，不过使用融结玻璃鼓泡难以避免气泡合并。鲍坚斌等则提出了一个更为合理的平衡釜[64]。图 13 为气提平衡釜的结构示意。

第三是在平衡釜之前加连一个预饱和釜，使已饱和了溶剂的载气通入到平衡釜，保证釜内溶剂量一定，这将更适用于易挥发性溶剂的测定[63,65]。鲍坚斌等将之用于

多组分体系 γ^{∞} 的测定及含电解质体系 γ^{∞} 的测定[64,66]。

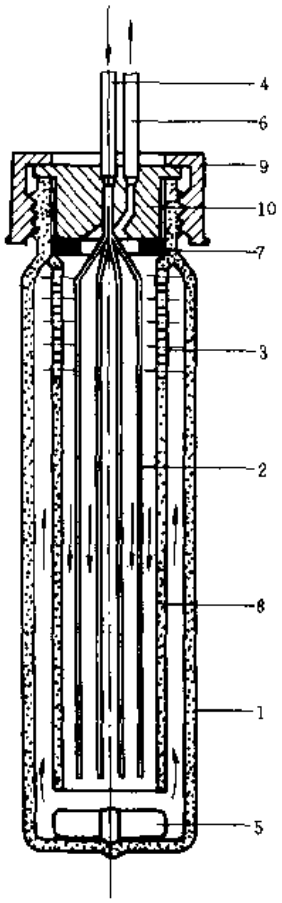


图 13　气提平衡釜

1—釜体；2—毛细管；3—小孔；4—惰性气体入口；5—磁搅拌子；6—气相出口；7—聚四氟乙烯 O 形圈；8—导液管；9—密封塞；10—垫片

4. 相平衡数据的计算

4.1. 相平衡的计算方法

相平衡计算通常有两类方法，其一为活度系数-逸度系数法即 γ-φ 方法。液相的非理想性由活度系数来校正，而汽相则用逸度系数来考虑其非理想行为。对汽液平衡，当选择以体系所在的温度和压力下的纯组分液体作标准态时，则有下述方程。

$$x_i\gamma_i\varphi_i^{L}P_i^{\ominus}\exp\int_{P_i^{\ominus}}^{P_i}\frac{\bar{V}_i^{L}}{RT}dP=y_i\hat{\varphi}_i^{V}P \tag{81}$$

对通常压力下的非缔合溶液，上式可简化为

$$x_i\gamma_iP_i^{\ominus}=y_iP \tag{82}$$

其二为逸度系数法，又称状态方程法，即汽液相均采用逸度系数，根据相平衡的逸度相等判据，其符合的方程应为

$$x_i\hat{\varphi}_i^{L}=y_i\hat{\varphi}_i^{V}$$

采用此法需要具有能同时描述汽相和液相的状态方程。

两类方法共同的优点是对非电解质溶液都能由二元参数推算多元汽液平衡。但用状态方程法，它不仅可以计算相平衡，还可以比较方便地计算其他重要的热力学性质如焓、熵及给定温度、压力及组成下的密度。此外，状态方程法不需选择标准态，也不像活度系数-逸度系数法只限于远离临界态时方可适用。状态方程法的缺点是传统的混合规则只适用于非极性或弱极性流体，但近年来发展起来的新的混合规则克服了上述缺陷。

4.2. 逸度与状态方程

由热力学的基本关系，可以导出逸度系数 φ 的函数式如下

$$RT\ln\hat{\varphi}_i=RT\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{y_iP}\right)=\int_0^P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j(j\neq i)}}-\frac{RT}{P}\right]dP \tag{83}$$

或

$$RT\ln\hat{\varphi}_i=\int_V^{\infty}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j(j\neq i)}}-\frac{RT}{V}\right]dV-RT\ln Z \tag{84}$$

由式（82）和式（83）可知，为求 $\hat{\varphi}_i$，前式需要 $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j(j\neq i)}}$ 可由状态方程 $V=V(T,P,x_i)$ 对 n_i 求导而得，后式需要 $\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j(j\neq i)}}$，可由状态方程 $P=P(T,V,x_i)$ 对 n_i 求导而得。

可见不论用式（83）还是式（84），都需要混合物的状态方程。除了个别的理论方程如维里方程外，多数状态方程都是首先按纯物质建立，然后将混合物看作一个虚拟的纯物质，其特征参数则由纯物质的参数和混合物的组成按一定的混合规则求得。

4.2.1. 维里方程

维里方程通常采用下列形式，

$$Z=\frac{P\bar{V}}{RT}=1+\frac{B}{\bar{V}}+\frac{C}{\bar{V}^2}+\frac{D}{\bar{V}^3}+\cdots \tag{85}$$

式中 B、C、D、……称为第二、第三、第四……维里系数，它们是温度的函数，分别对应于二分子、三分子、四分子……间的相互作用。对于混合物，维里系数按下式计算

$$B=\sum_{i=1}^{C}\sum_{j=1}^{C}y_iy_jB_{ij} \tag{86}$$

$$C=\sum_{i=1}^{C}\sum_{j=1}^{C}\sum_{i=1}^{C}y_iy_jy_iC_{ijk} \tag{87}$$

B_{ij}、C_{ijk}对应于 i-j 和 i-j-k 分子间的相互作用。维里方程也可展开为压力 P 的多项式，其系数和 B、C、……等可以相互换算。

以维里状态方程代入式（84），得 φ_i 计算式如下：

$$\ln\varphi_i = -\ln Z + \frac{2}{V}\sum_{j=1}^{C} y_i B_{ij} + \frac{3}{2V^2}\sum_{j=1}^{C}\sum_{l=1}^{C} y_i y_j y_l C_{ijk} + \cdots \quad (88)$$

对于纯物质和混合物的第二维里系数，已积累了大量的实验数据[67]，Tsonopoulos[68]根据对应状态原理，将 B 关联成对比温度 T/T_C 以及偏心因子 ω 的普适性函数。第三维里系数的实验数据很少，Chueh 和 Prausnitz[68]曾提出一普遍化的计算方法。

4.2.2. 立方型状态方程

立方型状态方程的一般形式为

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a(T)}{f} \quad (89)$$

式中 f ——$\bar{V}$ 的函数即 $f(\bar{V})$。

对 SRK 方程有：

$$f(\bar{V}) = \bar{V}(\bar{V}+b) \quad (90)$$

对 PR 方程有：

$$f(\bar{V}) = \bar{V}(\bar{V}+b)+b(\bar{V}-b) \quad (91)$$

对 PT 方程有：

$$f(\bar{V}) = \bar{V}(\bar{V}+b)+c(\bar{V}-b) \quad (92)$$

上述三个方程是最常见的立方型状态方程，下面以 SRK 方程为例说明如下[69,70]：

对纯组分 i 的参数，如下式

$$a_i(T) = a_{Ci}\alpha_i(T) \quad (93)$$

$$a_{Ci} = 0.42748\frac{R^2T_{Ci}^2}{P_{Ci}} \quad (94)$$

$$\alpha_i(T) = \alpha_i^{0.5} = 1+(1-T_{Ri}^{0.5})(0.480+1.574\omega_i-0.176\omega_i^2) \quad (95)$$

$$b_i = 0.08664\frac{RT_{Ci}}{P_{Ci}} \quad (96)$$

上式中 ω_i 为偏心因子，见下式

$$\omega_i = -\ln\left(\frac{P_i^{\ominus}}{P_{Ci}}\right)_{T_{Ri}} - 1.000 \quad (97)$$

令

$$A^* = 0.42748\alpha_i(T)\frac{P_{Ri}}{T_{Ri}^2} \quad (98)$$

$$B^* = 0.08664\frac{P_{Ri}}{T_{Ri}} \quad (99)$$

则可得到压缩因子 Z 的计算式：

$$Z^3 - Z^2 - Z(A^* - B^* - B^{*2}) - A^*B^* = 0 \quad (100)$$

及纯组分的逸度计算式：

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = (Z-1) - \ln(Z-B^*) - \frac{A^*}{B^*}\ln\left(1+\frac{B^*}{Z}\right) \quad (101)$$

对混合物，SRK 方程的参数 A^*、B^* 需服从下列混合规则

$$a = \left(\sum_{i=1}^{C} x_i a_i^{0.5}\right)^2 \quad (102)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (103)$$

$$A^* = 0.42748\left(\sum x_i \frac{P_{Ri}^{0.5}\alpha_i^{0.5}}{T_{Ri}}\right)^2 \quad (104)$$

$$B^* = 0.08664\left(\sum x_i \frac{P_{Ri}}{T_{Ri}}\right) \quad (105)$$

式中 P_{Ri}、T_{Ri}——分别表示 i 组分的对比压力及对比温度；

x_i ——i 组分的摩尔分数（对汽相为 y_i）。

SRK 方程对非极性组分一般均获得较满意的结果，但对二氧化碳和硫化氢则有显著的偏差。为此，Soave 建议在参数 a 的混合规则中引入经验校正因子 k_{ij}，即

$$a = \sum_{i=1}^{C}\sum_{j=1}^{C} x_i x_j a_{ij} \quad (106)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2}(1-k_{ij}) \quad (107)$$

k_{ij}的数值需由混合物中各对二元系统中的汽-液平衡数据来确定[71]。

对于含氢系统及极性溶液，则 SRK 方程的系数 $a(T)$的表达式修改为[70]

$$\alpha_i(T) = 1+\left(1-\frac{T}{T_C}\right)\left(m+n\frac{T_C}{T}\right) \quad (108)$$

$$m = 0.480+1.574\omega-0.176\omega^2 \quad (109)$$

n 要根据物质的饱和蒸气压数据来确定。同时对 a_{ij}，b_{ij}的混合规则也要作如下修正：

$$a_m = \sum_i\sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (110)$$

$$b_m = \sum_i\sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (111)$$

$$a_{ij} = (1-C_{ij})(a_i+a_j)/2 \quad (112)$$

$$b_{ij} = (1-d_{ij})(b_i+b_j)/2 \quad (113)$$

上述校正系数 C_{ij}，d_{ij}可由二元汽液平衡数据关联得到[70]，对混合物逸度系数为

$$\ln\frac{\hat{f}_i^L}{P_{s_i}}=\left(\frac{P\tilde{V}}{RT}-1\right)\left[\frac{2\sum_j x_j b_{ij}}{b_m}-1\right]-\ln\left[(\tilde{V}-b)\frac{P}{RT}\right]-\left(\frac{a_m}{RTb_m}\right)\left[1+\frac{2\sum_j x_j a_{ij}}{a_m}-\frac{2\sum_j x_j b_{ij}}{b_m}\right]\ln\left(1+\frac{b}{\tilde{V}}\right)\tag{114}$$

对于 $\hat{f}_i^V$ 则在上述方程式中用 y_i 代替 x_i。

SRK 方程近来得到更多的关注，Twu[72]细致地研究了 $a(T)$ 的函数形式，指出它应在任何温度下为正值，在温度趋向于无穷时为零，应能关联自三相点直至临界点的饱和蒸气压。他为 SRK 方程提出：

$$a(T)=a(T_C)\left[\frac{1+n\exp(-l)}{1+n\exp(-lT_r^{2m})}\right]^2\times T_r^{2(m-1)}\exp(1-T_r^{2m})^l\tag{115}$$

式中 l、m、n 由饱和蒸气压数据拟合确定，l、m 为正值，n 大于 -1，当 $n=0$ 上式还原为

$$a(T)=a(T_C)T_r^{2(m-1)}\exp(1-T_r^{2m-1})^l\tag{116}$$

以上两式的拟合准确度比式 (95) 及式 (108) 有明显改善。

Panagiotopoulos 和 Reid 提出了与组成有关的混合规则，即

$$a_{ij}=(a_i a_j)^{1/2}[1-k_{ij}+(k_{ij}-k_{ji})x_i]\tag{117}$$

$k_{ij}\neq k_{ji}$，在混合规则方面是一个进步。

发展最快的混合规则是 Vidal 和 Huron 提出的把 $\tilde{G}^E$ 模型与状态方程结合起来的混合规则[73,74]。对混合物通过热力学推导有

$$\frac{\tilde{G}^E}{RT}=\ln\varphi_{mix}-\sum_i x_i\ln\varphi_i^*\tag{118}$$

式中 φ_{mix} 是混合物作为整体的逸度系数，决定于混合物作为整体时的状态方程参数 a 和 b，φ_i^* 是纯组分的逸度系数，决定于纯组分的状态方程参数 a_i 和 b_i，当 G^E 采用一定的过量函数模型，这个方程就提供了由 a_i、b_i 计算 a、b 的方法，也就是混合规则。

不难证明，对于各种立方型方程

$$a=\left(\sum_i x_i a_i/b_i-\tilde{G}^{E\infty}/\lambda\right)b\tag{119}$$

式中 $\tilde{G}^{E\infty}$——压力为∞时的摩尔过量吉布斯自由能；

λ——对 SRK 方程为 ln2，对 PR 方程为

$$\frac{\ln\left[\frac{2+\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}}\right]}{2\sqrt{2}}。$$

4.2.3. 多参数状态方程

多参数状态方程的代表是 BWR 方程，它是 Bennedich-Webb-Rubin 提出的[75]，能同时适用于汽相和液相。BWR 方程的形式如下：

$$P=RT\rho+\left(RTB_0-A_0-\frac{C_0}{T^2}\right)\rho^2+(RTb-a)\rho^3+a\alpha\rho^6+\frac{C\rho^3}{T^2}(1-\gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2)\tag{120}$$

式中 P——系统压力，atm(1atm=101kPa)；

T——温度，K；

ρ——汽相或液相的密度，kmol/m³；

R——气体常数，$R=0.082\text{atm}\cdot\text{m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{K})$。

式中的 A_0，B_0，C_0，a，b，c，γ，α 等为 i 组分的8个 BWR 常数。

BWR 方程用于混合物时，常数需服从以下混合规则：

$$A_0=\left(\sum x_i(A_{0i})^{1/2}\right)^2\tag{121}$$

$$B_0=\sum(x_i B_{0i})\tag{122}$$

$$C_0=\left(\sum x_i(C_{0i})^{1/2}\right)^2\tag{123}$$

$$a=\left(\sum x_i(a_i)^{1/3}\right)^3\tag{124}$$

$$b=\left(\sum x_i(b_i)^{1/3}\right)^3\tag{125}$$

$$C=\left(\sum x_i(c_i)^{1/3}\right)^3\tag{126}$$

$$\gamma=\left(\sum x_i(\gamma_i)^{1/2}\right)^2\tag{127}$$

$$\alpha=\left(\sum x_i(\alpha_i)^{1/3}\right)^3\tag{128}$$

以上诸式当用于汽相时，将式中的 x_i 用 y_i 代替。

BWR 方程对纯组分的逸度为

$$RT\ln\hat{f}=RT\ln(RT\rho)+2\left(B_0RT-A_0-\frac{C_0}{T^2}\right)\rho+\frac{3}{2}(bRT-a)\rho^2+\frac{6}{5}a\alpha\rho^5+\frac{C\rho^2}{T^2}\times\left[\frac{1-\exp(-\gamma\rho^2)}{\gamma\rho^2}+\left(\frac{1}{2}+\gamma\rho^2\right)\exp(-\gamma\rho^2)\right]\tag{129}$$

对于混合物中 i 组分的逸度为

$$RT\ln\frac{\hat{f}_i}{y_i}=RT\ln(RT\rho)+\left[(B_0+B_{0i})RT-2(A_0A_{0i})^{1/2}-\frac{2(C_0C_{0i})^{1/2}}{T^2}\right]\rho+\frac{3}{2}[RT(b^2b_i)^{1/3}-(a^2-a_i)^{1/3}]\rho^2+\frac{3}{5}[a(a^2a_i)^{1/3}+\alpha(a^2a_i)^{1/3}]\rho^5+\frac{3\rho^2(C^2C_i)^{1/3}}{T^2}\times\left[\frac{1-\exp(-\gamma\rho^2)}{\gamma\rho^2}-\frac{1}{2}\exp(-\gamma\rho^2)\right]-\frac{2\rho^2C}{T^2}\left(\frac{\gamma_i}{\gamma}\right)^{1/2}\times\left[\frac{1-\exp(-\gamma\rho^2)}{\gamma\rho^2}-\exp(-\gamma\rho^2)-\frac{1}{2}\gamma\rho^2\exp(-\gamma\rho^2)\right]\tag{130}$$

4.3. 过量吉布斯自由能与活度系数

过量吉布斯自由能是描述非理想热力学性质的过量函数之一，其定义为：

$$G^E=\Delta G-\Delta G^{id} \tag{131}$$

式中 ΔG——在一定的 T、P、x 下由纯液体混成实际溶液的吉布斯自由能变化；

ΔG^{id}——在同样 T、P、x 下按照理想溶液公式 $\left(\Delta G^{id}=\sum_{i=1}^{C}x_iRT\ln x_i\right)$ 求得的吉布斯自由能变化。

对于理想溶液，$G^E=0$。对实际溶液有

$$G^E=\Delta G-\Delta G^{id}=\sum_{i=1}^{C}n_iRT\ln\gamma_i \tag{132}$$

或

$$\bar{G}^E=\frac{G^E}{n}=\sum_{i=1}^{C}x_iRT\ln\gamma_i \tag{133}$$

将式（131）对任一组分 k 的物质的量 n_k 进行偏微分可得到

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_j(j\neq k)}=RT\ln\gamma_k \tag{134}$$

可见，$\ln\gamma_k$ 是 $\frac{G^E}{RT}$ 的偏摩尔量。定义 Q 函数为

$$Q=\frac{G^E}{nRT}=\frac{\bar{G}^E}{RT} \tag{135}$$

于是有

$$Q=\sum_{i=1}^{C}x_i\ln\gamma_i \tag{136}$$

及

$$\ln\gamma_i=Q+\left(\frac{\partial Q}{\partial x_i}\right)_{T,P,x[i,C]}-\sum_{j=1}^{C-1}x_j\left(\frac{\partial Q}{\partial x_j}\right)_{T,P,x[j,C]} \tag{137}$$

$$\ln\gamma_C=Q-\sum_{j=1}^{C-1}x_i\left(\frac{\partial Q}{\partial x_i}\right)_{T,P,x[j,C]} \tag{138}$$

又按 Gibbs-Duhem 方程可得

$$\ln\gamma_i=Q+\left(\frac{\partial Q}{\partial x_i}\right)_{x[i,C]}-\sum_{j=1}^{C-1}x_j\left(\frac{\partial Q}{\partial x_j}\right)_{x[j,C]}+\frac{\bar{H}^E}{RT^2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)_{x[i,C]}-\sum_{j=1}^{C-1}x_j\left(\frac{\partial T}{\partial x_j}\right)_{x[j,C]}\right]-\frac{\bar{V}^E}{RT}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial x_i}\right)_{x[i,C]}-\sum_{j=1}^{C-1}x_j\left(\frac{\partial P}{\partial x_j}\right)_{x[j,C]}\right] \tag{139}$$

$$\ln\gamma_C=Q-\sum_{j=1}^{C-1}x_i\left(\frac{\partial Q}{\partial x_j}\right)_{x[j,C]}-\frac{\bar{H}^E}{RT^2}\sum_{j=1}^{C-1}x_j\left(\frac{\partial T}{\partial x_j}\right)_{x[j,C]}+\frac{\bar{V}^E}{RT}\sum_{j=1}^{C-1}x_j\left(\frac{\partial P}{\partial x_j}\right)_{x[j,C]} \tag{140}$$

这些式子即为过量吉布斯自由能与活度系数之间的基本关系式。

4.3.1. Wohl 型过量函数模型

1946年 Wohl[76]提出了过量吉布斯自由能 $\bar{G}^E$ 模型

$$\frac{\bar{G}^E}{RT}=\sum_{i=1}^{C}q_ix_i\left[\sum_{i=1}^{C}\sum_{j=1}^{C}Z_iZ_ja_{ij}+\sum_{i=1}^{C}\sum_{j=1}^{C}\sum_{k=1}^{C}Z_iZ_jZ_ka_{ijk}+\sum_{i=1}^{C}\sum_{j=1}^{C}\sum_{k=1}^{C}\sum_{l=1}^{C}Z_iZ_jZ_kZ_la_{ijkl}+\cdots\right] \tag{141}$$

式中 Z_i——混合物中 i 组分的有效体积分数；

$$Z_i=q_ix_i\Big/\sum_{j=1}^{C}q_jx_j \tag{142}$$

x_i——i 组分的摩尔分数；

q_i——i 组分的有效摩尔体积；

a_{ij}——i-j 两组分之间的交互作用参数，称为二尾标交互作用参数；

a_{ijk}——i-j-k 三组分之间的交互作用参数，称为三尾标交互作用参数；

a_{ijkl}——i-j-k-l 四组分之间的交互作用参数，称为四尾标交互作用参数。

在交互作用参数中，$a_{ij}=a_{ji}$，$a_{ii}=0$，$a_{ijk}=a_{ikj}=a_{jki}=a_{jik}=a_{kij}=a_{kji}$，$a_{iii}=0$，…。

（1）二尾标对称型方程 以二元体系为例，对 Wohl 型方程中的二尾标以后的各项略去，只考虑两分子之间的相互作用，则有：

$$\frac{\bar{G}^E}{RT}=(x_1q_1+x_2q_2)[2Z_1Z_2a_{12}] \tag{143}$$

由式(133)可得到

$$\ln\gamma_1=\frac{A'}{\left[1+\frac{A'}{B'}\frac{x_1}{x_2}\right]^2}$$

$$\ln\gamma_2=\frac{B'}{\left[1+\frac{B'}{A'}\frac{x_2}{x_1}\right]^2} \tag{144}$$

式中 $A'=2q_1a_{12}$；

$B'=2q_2a_{12}$。

在上式中再假设 $q_1=q_2$，则 $A'=B'$，方程即变成二尾标对称型方程

$$\ln\gamma_1=A'x_2^2$$

$$\ln\gamma_2=A'x_1^2 \tag{145}$$

（2）三尾标的 Wohl 型方程及 Van Laar、Margules 方程 若将方程式（140）中 a_{ijk} 以后的各项忽略，则可得

$$\frac{\bar{G}^E}{RT}=(x_1q_1+x_2q_2)(2Z_1Z_2a_{12}+3Z_1^2Z_2a_{112}+3Z_1Z_2^2a_{122}) \tag{146}$$

将式（133）代入

$$\ln\gamma_1=Z_2^2\left[A+2Z_1\left(B\frac{q_1}{q_2}-A\right)\right]$$
$$\ln\gamma_2=Z_1^2\left[B+2Z_1\left(A\frac{q_2}{q_1}-B\right)\right] \tag{147}$$

上式中设$\frac{q_1}{q_2}=\frac{A}{B}$，可得到 Van Laar 方程。

$$\ln\gamma_1=\frac{A}{\left[1+\frac{A}{B}\frac{x_1}{x_2}\right]^2}$$
$$\ln\gamma_2=\frac{B}{\left[1+\frac{B}{A}\frac{x_2}{x_1}\right]^2} \tag{148}$$

如果式(145)中假设$q_1=q_2$，代入式(133)，可得到 Margules 方程：

$$\ln\gamma_1=x_2^2[A+2x_1(B-A)]$$
$$\ln\gamma_2=x_2^2[B+2x_2(A-B)] \tag{149}$$

4.3.2. Wilson 方程

Wilson[77]于1964年提出将局部组成概念和 Flory-Huggin 模型结合，得出 $\bar{G}^E$ 模型为：

$$\frac{\bar{G}^E}{RT}=-\sum_{i=1}^{C}x_i\ln\left(\sum_{j=1}^{C}\Lambda_{ij}x_j\right) \tag{150}$$

式中　Λ_{ij}——Wilson 参数；

$$\Lambda_{ij}=\left(\frac{V_j^L}{V_i^L}\right)\exp[-(\lambda_{ij}-\lambda_{ii})/RT]_j \tag{151}$$

$\Lambda_{ii}=\Lambda_{jj}=1$，$\Lambda_{ij}\neq\Lambda_{ji}$

λ_{ij}，λ_{ii}——i-j 及 i-i 分子间交互作用能量函数，且 $\lambda_{ij}=\lambda_{ji}$；

V_i^L——i 组分的饱和液态摩尔体积。

由上式可得活度系数方程

$$\ln\gamma_i=1-\ln\left(\sum_{j=1}^{C}\Lambda_{ij}x_j\right)-\sum_{k=1}^{C}\frac{\Lambda_{kj}x_k}{\sum_{j=1}^{C}\Lambda_{kj}x_j} \tag{152}$$

Λ_{ij}可由 i 组分与 j 组分所构成的二元体系的汽液平衡数据确定，亦可由该二元体系的无限稀释活度系数求得。

Wilson 方程的优点是可以用二元体系的参数推算多元体系的活度系数，缺点是不能用于部分互溶体系。

4.3.3. NRTL 方程

Renon[78]于1968年提出了“有规双液”(NRTL)模型(non random two liquid)。NRTL 的 G^E 模型为

$$\frac{\bar{G}^E}{RT}=\sum_{i=1}^{C}x_i\frac{\sum_{j=1}^{C}\tau_{ji}G_{ji}x_j}{\sum_{k=1}^{C}G_{ki}x_k} \tag{153}$$

相应的活度系数方程为

$$\ln\gamma_i=\frac{\sum_{j=1}^{C}\tau_{ji}G_{ji}x_j}{\sum_{k=1}^{C}G_{ki}x_k}+\sum_{j=1}^{C}\frac{x_jG_{ij}}{\sum_{k=1}^{C}G_{kj}x_k}\left[\tau_{ij}-\frac{\sum_{l=1}^{C}x_l\tau_{lj}G_{lj}}{\sum_{k=1}^{C}G_{kj}x_k}\right] \tag{154}$$

式中　$G_{ij}=\exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$　(155)

$\tau_{ij}=(g_{ij}-g_{jj})/RT$　(156)

g_{ij}，g_{jj}——i-j 及 j-i 分子间的交互作用能量函数，且 $g_{ij}=g_{ji}$。

对二元体系，NRTL 方程为三参数方程，三参数为 τ_{12}，τ_{21} 及 α_{12}，其中 $\alpha_{12}=\alpha_{21}$。三个参数的值可由二元汽液平衡数据确定。对 α_{12}的值作了一些近似的规定，根据溶液的不同类型选取不同值则 NRTL 方程可化成二参数方程，此时 NRTL 方程的参数也可由无限稀释活度系数求得。

4.3.4. UNIQUAC 方程

Abrams 和 Prausnitz[79]于1975年提出“通用拟化学模型”(universal quasi-chemical model)，简称 UNIQUAC 模型。

UNIQUAC 模型中将过量吉布斯自由能 G^E 分解成组合部分及剩余部分

$$\bar{G}^E=\bar{G}^E(\text{组合})+\bar{G}^E(\text{剩余}) \tag{157}$$

$$\frac{\bar{G}^E(\text{组合})}{RT}=\sum_{i=1}^{C}x_i\ln\frac{\varphi_i}{x_i}+\frac{Z}{2}\sum_{i=1}^{C}q_ix_i\ln\frac{\theta_i}{\varphi_i} \tag{158}$$

$$\frac{\bar{G}^E(\text{剩余})}{RT}=-\sum_{i=1}^{C}q_ix_i\ln\left(\sum_{j=1}^{C}\theta_j\tau_{ji}\right) \tag{159}$$

式中　q_i——i 组分的分子表面积参数；

θ_i——i 组分的表面积分数；

φ_i——i 组分的体积分数；

Z——配位数(一般取 $Z=10$)；

$$\theta_i=\frac{q_ix_i}{\sum_{i=1}^{C}q_ix_i} \tag{160}$$

$$\varphi_i=\frac{r_ix_i}{\sum_{i=1}^{C}r_ix_i} \tag{161}$$

r_i——i 组分的 Van der Waals 体积参数；

$$\tau_{ji}=\exp\left(\frac{U_{ii}-U_{ji}}{RT}\right) \tag{162}$$

U_{ii}，U_{ji}——二元交互作用参数，cal/(g·mol)(1Cal=4.1868J)。

相应的活度系数也分组合部分 γ_i^C 及剩余部分 γ_i^R

$$\ln\gamma_i=\ln\gamma_i^C+\ln\gamma_i^R \tag{163}$$

$$\ln\gamma_i^C=\ln\frac{\varphi_i}{x_i}+\frac{Z}{2}q_i\ln\frac{\theta_i}{\varphi_i}+l_i-\frac{\varphi_i}{x_i}\sum_{j=1}^{C}x_jl_j \tag{164}$$

$$\ln\gamma^R=q_i\left[1-\ln\left(\sum_{j=1}^{C}\theta_j\tau_{ji}\right)-\sum_{j=1}^{C}\frac{\theta_j\tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{C}\theta_k\tau_{kj}}\right] \tag{165}$$

$$l_i=(Z/2)(r_i-q_i)-(r_i-1) \tag{166}$$

r_i，q_i 从结晶学测量中得到。

5. 相平衡数据的预测

在没有相平衡数据时，可用基团贡献法预测，Pierotti、Deal 和 Derr 最早将基团贡献法用于预测无限稀释的溶质的活度系数[80]，后来，Derr、Deal 和 Wilson 等人又把它发展成 ASOG (analytical solutions of groups)法[81]，可以估算汽液平衡，现在 UNIFAC (universal quasichemical activity coefficient) 法得到了广泛的应用[82]，由于状态方程法混合规则的突破，基于基团贡献的状态方程法成了预测高压相平衡的有力手段[83]，分别予以介绍。

5.1. 基团贡献法

基团贡献法的特点是认为混合物不仅可以是由分子构成，而且也可以由基团构成。这样做的最大好处是基团的数目远远小于化合物的数目，从而可以由有限的基团相互作用参数预测大量的感兴趣的体系，例如可以由正丙醇-正己烷体系的相平衡数据预测其他醇烃体系的相平衡。基团贡献法有 ASOG 和 UNIFAC 方法。

5.1.1. ASOG 法

ASOG 法最早由 Wilson 和 Deal[84] 以及 Derr 和 Deal[84]提出，最新的数据表是 Kojima 和 Tochigi 1990年提供的[85]。ASOG 方法的具体步骤如下。

(1) 假设活度系数可由两部分贡献所组成，一个是与基团大小的差别相关联，另一个与构成分子的基团之间相互作用有关。因此对分子 i 有

$$\ln\gamma_i=\ln\gamma_i^{FH}+\ln\gamma_i^G \tag{167}$$

(2) 由基团大小的差别对活度系数的贡献 γ_i^{FH} 为

$$\ln\gamma_i^{FH}=1+\ln\gamma_i-\gamma_i \tag{168}$$

$$\gamma_i=\frac{\nu_i^{FH}}{\sum_j x_j\nu_j^{FH}} \tag{169}$$

式中 ν_i^{FH} ——分子 j 中除氢以外的其他原子数；

x_i ——分子 j 的摩尔分数。

(3) 当考虑基团的相互作用对活度系数的贡献时，体系的组成是根据基团的分数 (X_k)，而不是根据组分的摩尔分数。

$$X_k=\sum_{i=1}^{C}x_i\nu_{k,i}\Big/\left(\sum_{l}\sum_{j=1}^{C}x_j\nu_{l,j}\right) \tag{170}$$

式中 $\nu_{k,i}$ 是在分子 i 中基团 k 的数目，但也有一些特殊值如 $\nu_{OH,H_2O}=1.6$。

在一个纯物质 i 中基团 k 的基团分数可通过上式代入 $x_i=1$ 得到

$$X_k^{(i)}=\nu_{k,i}\Big/\sum_l\nu_{l,i} \tag{171}$$

(4) 混合物中基团 k 和 l 的相互作用参数用 $a_{k,l}$ 表示，$a_{k,l}$ 是温度的函数，用下式表示

$$a_{k,l}=\exp\ (m_k+n_{k,l}/T) \tag{172}$$

其中 $a_{k,l}\neq a_{l,k}$，$a_{k,k}=1$。

(5) 基团 k 对活度系数的贡献又称基团 k 的基团活度系数，可以用 Wilson 方程表示，即

$$\ln\Gamma_k=1-\ln\left(\sum_l X_la_{k,l}\right)-\sum_l\left[X_la_{l,k}\Big/\left(\sum_m X_la_{l,m}\right)\right] \tag{173}$$

在纯物质 i 中，基团 k 的贡献为

$$\ln\Gamma_k^{(i)}=1-\ln\left(\sum_l X_l^{(i)}a_{k,l}\right)-\sum_l\left[X_l^{(i)}a_{l,k}\Big/\left(\sum_m X_l^{(i)}a_{l,m}\right)\right] \tag{174}$$

式中 Γ_k ——基团 k 的活度系数。

所有的基团相互作用对分子 i 的活度系数的贡献是

$$\ln\gamma^G=\sum_k\nu_{k,i}(\ln\Gamma_k-\ln\Gamma_k^{(i)}) \tag{175}$$

最新的 ASOG 参数是由文献[85]给出的。

5.1.2. UNIFAC 法

UNIFAC 法最早由 Fredenslund 等人提出[82]，后经多次改进，下面介绍的是最新改进的 UNIFAC 方法[86]。

与最早的 UNIFAC 法一样，改进的 UNIFAC 法仍然是将活度系数看成是由两部分贡献所组成，即组合部分 (γ_i^C) 和剩余部分 (γ_i^R)。

$$\ln\gamma_i=\ln\gamma_i^C+\ln\gamma_i^R \tag{176}$$

但组合部分的活度系数是用经验公式，表达式如下：

$$\ln\gamma_i^C=1-V'_i+\ln V'_i-5q_i\left[1-\frac{V_i}{F_i}+\ln\left(\frac{V_i}{F_i}\right)\right] \tag{177}$$

式中 V'_i 可由下式求得

$$V'_i=\frac{r_i^{\frac{3}{4}}}{\sum_{j=1}x_jr_j^{3/4}} \tag{178}$$

其他参数的定义与原始的 UNIFAC 法相同，如

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_{j=1} x_j r_j} \tag{179}$$

$$r_i = \sum \nu_k^{(i)} R_k \tag{180}$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \tag{181}$$

$$q_i = \sum \nu_k^{(i)} Q_k \tag{182}$$

式中　$\nu_k^{(i)}$ ——分子 i 中基团 k 的数目；

R_k ——基团 k 的体积参数；

Q_k ——基团 k 的面积参数；

q_i ——分子 i 的面积参数；

r_i ——分子 i 的体积参数。

剩余部分的活度系数由下式计算

$$\ln\gamma_i^R = \sum \nu_k^{(i)} \left(\ln\Gamma_k - \ln\Gamma_k^{(i)}\right) \tag{183}$$

$$\ln\Gamma_k = Q_k\left(1 - \ln\sum_m \theta_m\psi_{mk}\right) - \sum \frac{\theta_m\psi_{km}}{\sum_n \theta_n\psi_{nm}} \tag{184}$$

式中　θ_m ——基团 m 的面积分数；

ψ_{nm} ——基团 n 和基团 m 间相互作用参数。

基团面积分数 θ_m 和基团摩尔分数 X_m 可由下式得到

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \tag{185}$$

$$X_m = \frac{\sum_j \nu_m^{(i)} X_j}{\sum_j \sum_n \nu_n^{(i)} X_j} \tag{186}$$

与原始 UNIFAC 法不同的是改进的 UNIFAC 将基团相互作用参数看成是温度的函数，即

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right) \tag{187}$$

最新的参数 R_k，Q_k，a_{nm}，b_{nm}，c_{nm} 见参考文献[86]。

5.2. 基于基团贡献的状态方程法

自从1979年 Huron 和 Vidal[74]开发了一个 G^E 模型与状态方程结合的混合规则以来，状态方程法得到了快速的发展，人们不难想到把 ASOG 及 UNIFAC 基团贡献法通过 G^E 模型引入到状态方程，从而可以利用ASOG 和 UNIFAC 庞大的中低压数据库预测高压汽液平衡。由于所用的状态方程不同，以及推导过程一些假定不同，近来发展了许多基于基团贡献型的状态方程，如 Holderbaum和 Gmehling 的 PSRK[87]，Dahl 和 Michelsen 的 MHV2[88]，Boukouvalas 等的 LCVM[89]，Wong 等的混合规则[90]，Gupte 等人的 UNIWAALS[91]和 Skjold-Jorgensen的 GCEOS[92]，现以 PSRK 为例进行介绍[93]。

对 Soave-Redlich-Kwong 方程有

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V}+b)} \tag{188}$$

摩尔剩余亥姆霍兹自由能可由下式得到

$$\tilde{A}^R = \tilde{A} - \tilde{A}^{id} = \int_{\bar{V}=\infty}^{\bar{V}} -PdV + \int_{\bar{V}=\infty}^{\bar{V}} \frac{RT}{V}dV$$

$$= RT\left(\ln\frac{\bar{V}}{\bar{V}-b} - \frac{a}{bRT}\ln\frac{\bar{V}+b}{\bar{V}}\right) \tag{189}$$

定义辅助函数 u 为

$$u = \frac{\bar{V}}{b} \tag{190}$$

有

$$\frac{\tilde{A}^R}{RT} = \ln\frac{u}{u-1} - \frac{a}{bRT}\ln\frac{u+1}{u} \tag{191}$$

过量摩尔剩余亥姆霍兹自由能为

$$\tilde{A}^E = \tilde{A}^R - \sum x_i \tilde{A}_i^R \tag{192}$$

纯物质 i 的 $\tilde{A}_i^R$ 及混合物的 $\tilde{A}^R$ 由式(191)得到，有

$$\frac{\tilde{A}^E}{RT} = \ln\frac{u}{u-1} - \frac{a}{bRT}\ln\frac{u+1}{u} \times \sum x_i\left(\ln\frac{u_i}{u_i-1} - \frac{a_i}{b_iRT}\ln\frac{u_i+1}{u_i}\right) \tag{193}$$

假定

$$u = u_i = \frac{\bar{V}^L}{b} = \frac{\bar{V}_i^L}{b_i}$$

是常数，则有

$$\frac{a}{bRT} = \sum x_i \frac{a_{ii}}{b_iRT} + \frac{\frac{\tilde{A}^E}{RT}}{\ln\frac{u}{u+1}} \tag{194}$$

式中 b 参数用线性混合规则，即 $b = \sum x_i b_i$。Fischer 和 Gmehling 通过考察大量的物质，发现 u 可近似地取为 1.1[93]，对 $\tilde{G}^E$ 如（195）式

$$\tilde{G}^E = \tilde{G}^R - \sum x_i \tilde{G}_i^R \tag{195}$$

而

$$\tilde{G}^R = \tilde{G} - \tilde{G}^{id} = RT\left(\frac{PV}{RT} - 1 - \ln\frac{PV}{RT}\right) + \tilde{A}^R \tag{196}$$

将式（196）代入式（195）则有

$$\frac{\tilde{G}^E}{RT} = \frac{PV}{RT} - 1 - \ln\frac{P\bar{V}}{RT} - \sum x_i\left(\frac{P\bar{V}_i^L}{RT} - 1 - \ln\frac{P\bar{V}_i^L}{RT}\right) + \frac{\tilde{A}^E}{RT} \tag{197}$$

恒温恒压下上式可简化为

$$\frac{\tilde{G}^E}{RT}=\frac{\tilde{A}^E}{RT}=\frac{P\tilde{V}-\sum x_i\tilde{V}_i^L}{RT}-\sum x_i\ln\frac{\tilde{V}}{\tilde{V}_i^L}$$

$$=\frac{P\tilde{V}^E}{RT}-\sum x_i\ln\frac{\tilde{V}}{\tilde{V}_i^L} \quad (198)$$

忽略 $\tilde{V}^E$，以 $u=u_i=1.1$ 代入

$$\frac{\tilde{G}_0^E}{RT}-\frac{\tilde{A}^E}{RT}=-\sum x_i\ln\frac{b}{b_i} \quad (199)$$

于是

$$\frac{a}{bRT}=\sum x_i\frac{a_i}{RTb_i}+\frac{\frac{\tilde{G}_0^E}{RT}-\sum x_i\ln\frac{b}{b_i}}{\ln\frac{1.1}{2.1}} \quad (200)$$

这就是 G^E 型的混合规则，$\tilde{G}_0^E$ 可以用 UNIFAC 方法计算得到，这样的方法称为基于基团贡献型的状态方程方法，它可以计算高压等其他热力学性质，是基团贡献法的重要发展[83][93]。

参考文献

[1] Herington, E. F. G., *J. Inst. Petro.*, **37**, 457(1951).

[2] Broughton, D. B., Brearly, C. S., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 838(1955).

[3] Van Ness, H. C., Byer, S. M., Gibbs, R. E., *AIChE J.*, **19**, 238(1973).

[4] 胡英，《流体的分子热力学》，68页，高等教育出版社，北京，1983年。

[5] 刘洪来，英徐根，胡英，化工学报，**42**，393(1991)。

[6] 李浩然，韩世钧，化工学报，**45**，236(1994)。

[7] Tsnopoulos, C., *AIChE J.*, **20**, 236 (1974); **21**, 827 (1975); **24**, 1112(1978).

[8] Hala, E. J. et al., "Vapor-Liquid Equilibrium", p. 147, Pergamon Press, London, 1967.

[9] Abbott, M. M., *Fluid Phase Equilibria*, **29**, 193(1986).

[10] Gillespie, D. T. C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 575 (1946).

[11] Rogalski, M., Malanowski, S., *Fluid Phase Equilibria*, **5**, 97(1980).

[12] Gierycz, P., Rogalski, M., Malanowski, S., *Fluid Phase Equilibria*, **22**, 107(1985).

[13] Colburn, A. P. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 1250(1943).

[14] Zeininger, H., *Chem. Eng. Techn.*, **26**, 327(1954).

[15] Maher, P. J., Smith, B. D., *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 16 (1979).

[16] Eckert, C. A. et al., *AIChE J.*, **27**, 33(1981).

[17] Ochi, K., Lu, B. C. Y., *Fluid Phase Equilibria*, **1**, 187 (1977).

[18] Lobein, G. M., Prausnitz, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 109(1982).

[19] 张秉坚，韩世钧，化学工程，**14**(2)，64～68(1986)。

[20] Malanowski, S., *Chem. Eng. Commun.*, **18**, 63(1982).

[21] Dohnal, V. et al., *Fluid Phase Equilibria*, **27**, 373 (1986).

[22] 蔡志亮，周星凤，洪瑞槎，化工学报，**2**，172(1986)。

[23] 周星凤，倪良，韩世钧，化工学报，**47**(1)，122(1990)。

[24] Li, H., Han, S., "Proceedings International Sypmosium on Thermodynamics in Chemical Enginnering and Industry", p. 513, Beijing, 1994.

[25] Li, H., Teng, Y., Han, S., *Chinese J. Chem. Eng.*, **3**, 51 (1995).

[26] Li, H., Han, S., Teng, Y., *Fluid Phase Equilibria*, **113**, 185(1995).

[27] 韩世钧等译，《化工相平衡》，611页，中国石化出版社，北京，1991年。

[28] Malesinski, W., "Azeotropy and Other Theoritical Problem of Vapor-Liquid Equilibrium", Interscience Publishers, 1965.

[29] Tamir, A., *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 37(1981).

[30] Horsley, L. E., "Azeotropic Data", I ～ Ⅱ, American Chemical Socicty, 1953, 1962, 1973.

[31] Lide, D. R., Frederikse, H. P. R. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 74th ed., p6 ～ 158, 1993 ～ 1994.

[32] Tochigi, K., Inoue, H., Kojima, K., *Fluid Phase Equilibria*, **22**, 343(1985).

[33] Hiaki, T., Tochigi, K., Kojima, K., *Fluid Phase Equilibria*, **26**, 83(1986).

[34] 陈庚华，曹正华，韩世钧，石油学报(石油加工版)，**10**(2)，100～107(1994)。

[35] 廖永忠，鲍坚斌，韩世钧，石油化工，**2**(3)，171～175 (1991)。

[36] 严新焕，王琦，陈庚华，韩世钧，化工学报，**47**(1)，106～109(1996)。

[37] Schreiber, L. B. et al., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **10**, 512(1971).

[38] Nicolaides, G. L. et al., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **17**, 331(1978).

[39] Thomas, E. R., Eckert, C. A., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 194(1984).

[40] Mukhopahyay, M., Pathak, A. S., *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 148(1986).

[41] Lebert, A. et al., *J. Food Sci.*, **49**, 1301(1984).

[42] Cori, L., Delogu, P., *Fluid Phase Equilibria*, **27**, 103 (1986).

[43] 沈树宝，汪绍崑，张菊珍，时钧，化工学报，**39**，501(1988)。

[44] Bastos, J. C. et al., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 420(1985).

[45] Dohnal, V., Novotna, M., *Fluid Phase Fquilibria*, **23**, 303(1985).

[46] 刘洪勤，汪绍崑，田维民，时钧，化工学报，**37**，287(1986)。

[47] Wang, S. et al., "Proceedings ISTCEI, CIESC", vol. I, p. 666, Beijing, 1988.

[48] Gautreaux, M., Coutes, J., *AIChE J.*, **1**, 496(1955).
[49] Thomas, E. R., Eckert, C. A., *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 233(1982).
[50] 何卓立，付慧，周星凤，韩世钧，燃料化学学报，**17**(4)，344(1989)。
[51] 周星凤，韩世钧，物理化学学报，**3**(3)，227(1987)。
[52] Alessi, P. et al., *Fluid Phase Equilibria*, **29**, 249(1986).
[53] Carta, R. et al., *Chem. Eng. Commun.*, **33**, 231(1985).
[54] Alessi, P. et al., *Fluid Phase Equilibria*, **43**, 355(1988).
[55] Young, C. L., *Chromatog. Rev.*, **10**, 129(1968).
[56] 沈树宝，汪绍崑，张菊珍，时钧，化工学报，**37**，140(1986)。
[57] 李建国，汪绍崑，时钧，化工学报，**39**，257(1988)。
[58] Leroi, J. C. et al, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**, 139(1977).
[59] Duhem, P., Vidal, J., *Fluid Phase Equilibria*, **2**, 231 (1978).
[60] Richon, D., Antoine, P., Renon, H., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 144(1980).
[61] Richon, E., Renon, H., *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 59 (1980).
[62] Richon, D., Sorrentino, F., Voilley, A., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 1160(1985).
[63] 山方田等，色谱，**4**，235(1986)。
[64] 鲍竖斌，刘维屏，韩世钧，浙江大学学报，**24**(3)，374(1990)。
[65] Doleal, B. et al., *J. Chromatography*, **207**, 193(1981).
[66] Bao, J., Han, S., *Fluid Phase Equilibria*, **112**, 307 (1995).
[67] Dymond, J. H., Smith, E. B., "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures", Oxford, Clarendon Press, 1980.
[68] Chueh, P. L., Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **13**, 896 (1967).
[69] Soave, G., *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197(1972).
[70] Soave, G., "Distillation", I. Chem. Eng. Symposium Series, No. 56, 1. 2/1, 1979.
[71] 郭天民，《多元汽-液平衡和精馏》，255页，化学工业出版社，北京，1983年。
[72] Twu, C. H., "Proceedings ISTCEI", 1-148, Beijing, 1988.
[73] Vidal, J., *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 787(1978).
[74] Huron, M. J., Vidal, J., *Fluid Phase Equilibria*, **3**, 255 (1979).
[75] Bennedict, M., Webb, G. B., Rubin, L. C., *J. Chem. Phys.*, **8**, 334(1940).
[76] Wohl, K., *Trans. AIChE.*, **42**, 215(1946).
[77] Wilson, G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).
[78] Renon, H., Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **14**, 135(1968).
[79] Abrams, D. S., Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **21**, 116 (1975).
[80] Pierotti, G. J., Deal, C. H., Derr, E. L., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 59(1959).
[81] Wilson, G. M., Deal, C. H., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1**, 20(1962).
[82] Fredenslund, A., Jones, R. L., Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **21**, 1086(1975).
[83] Gmehling, J., *Fluid Phase Equilibria*, **107**, 1(1995).
[84] Derr, E. L., Deal, C. H., *J. Chem. E. Symposium Series*, **32**(3), 40(1969).
[85] Tochigi, K. et al., *J. Chem. Eng. Japn.*, **23**, 453(1990).
[86] Gmehling, J., Li, J., Schiller, M., *Ind. Eng. Chem. Res. Rev.*, **32**, 178(1993).
[87] Holderbaum, T., Gmehling, J., *Fluid Phase Equilibria*, **70**, 251(1991).
[88] Dahl, S., Michelsen, M. L., *AIChE J.*, **36**, 1829(1990).
[89] Boukouvalas, C. et al., *Fluid Phase Equilibria*, **92**, 75 (1994).
[90] Wong, D. S. H. et al., *AIChE J.*, **38**, 671(1992).
[91] Gupte, P. A., Rasmussen, P., Fredenslund, A., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 636(1986).
[92] Skjold-Jorgensen, S., *Fluid Phase Equilibria*, **16**, 317 (1984).
[93] Fischer, K., Gmehling, J., *Fluid Phase Equilibria*, **112**, 1 (1995).

xiangzhuanyi cuihua

相转移催化 Phase Transfer Catalysis

徐佩若 华东理工大学化工系

1. 主要步骤 …… 404
2. 机理 …… 404
2.1. 阴离子在水相和有机相中的分配 …… 404
2.2. 阳离子在水相和有机相中的分配 …… 404
2.3. 液-液相转移催化 …… 404
2.4. 固-液相转移催化 …… 405
3. 影响因素 …… 405
3.1. 催化剂结构和用量 …… 405
3.2. 有机相溶剂 …… 405
3.3. 搅拌 …… 405
3.4. 无机试剂的类型和浓度及加入水量的影响 …… 406
4. 相转移催化剂 …… 406
4.1. 镓盐类相转移催化剂 …… 406
4.2. 冠醚、穴醚类相转移催化剂 …… 406
4.3. 聚乙二醇相转移催化剂（PEGs） …… 407
4.4. 不溶性相转移催化剂 …… 407
4.4.1. 键合在不溶性树脂上 …… 407
4.4.2. 键合在无机固体上 …… 407
4.4.3. 在第三液相中存在的相转移催化剂 …… 407
4.5. 其他相转移催化剂 …… 407
4.6. 助催化剂 …… 407
4.7. 催化剂的分离和回收 …… 408
5. 应用 …… 408
5.1. 置换反应 …… 408
5.1.1. 氰离子置换反应 …… 408
5.1.2. 卤素离子的置换与交换 …… 408
5.2. 烷基化反应 …… 408
5.2.1. 碳烷基化 …… 408
5.2.2. 氮烷基化 …… 408
5.2.3. 氧烷基化 …… 409
5.2.4. 硫烷基化 …… 409
5.3. 二氯碳烯反应 …… 409
5.3.1. 二氯碳烯的生成 …… 409
5.3.2. 二氯碳烯的加成 …… 409
5.3.3. 二氯碳烯的插入反应 …… 409
5.4. 氧化反应 …… 409
5.4.1. 高锰酸盐的氧化 …… 409
5.4.2. 次氯酸盐的氧化 …… 409
5.4.3. 过氧化氢的氧化 …… 409
5.5. 还原反应 …… 409
5.5.1. 硼氢化物的还原 …… 409
5.5.2. 加氢还原 …… 409
5.6. 缩合反应 …… 410
5.6.1. Michael 加成 …… 410
5.6.2. 安息香缩合 …… 410
5.6.3. Wittig 缩合 …… 410
5.7. 聚合反应 …… 410
5.8. 羰基化反应 …… 410
5.9. 脱卤化氢的消除反应 …… 410
5.10. 环化反应 …… 410
参考文献 …… 410
基本参考文献 …… 412

当系统中存在两相或两相以上时，在两种或两种以上的反应物之间碰撞机会很少，反应不易发生，但当加入少量试剂后，可使一种反应物从一相转移到另一相，且转移的物种处于活化状态，与另一种反应物迅速发生反应，这种现象称为相转移催化，具有此功能的试剂称为相转移催化剂。

相转移催化作为一种合成技术，在20世纪40年代已被发现和应用[1]。此后，不少学者相继发表各种见解和文章，其中，值得提出的二位早期先驱者是波兰的M. Makosza[2]、美国的C. M. Starks[3]和瑞典的A.

Brändström[4]。1971年，C. M. Starks[5]在美国化学会志上发表论文，首次提出相转移催化这一名词，简称PTC，现已被化学界公认。

相转移催化具有一系列优点：原料和溶剂易得、价廉；反应条件温和，操作方便；产品分离简单，收率高等。因而，广泛用于有机合成的各个领域，用于合成药物、农业化学品、香料、染料等；用于特殊的聚合反应和聚合物改性；用于控制污染和环境保护；用于微量有机、无机化合物分析等。

1. 主要步骤

系统中两相，一相为盐、酸、碱的水溶液或其固体，另一相为有机相。如1-氯辛烷与氰化钠水溶液（不加入有机溶剂）在长时间加热、搅拌下不发生反应，当加入极性非质子溶剂二甲基亚砜（DMSO）时，能产生良好的反应效果，但这些溶剂价格较贵，且难以回收，然而，当加入少量试剂，如季铵盐等，搅拌不到2h，反应迅速发生，生成1-氰基辛烷，转化率达100%。反应简化模型如图1。

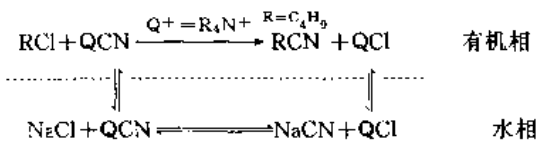


图1 PTC反应简图

季铵盐催化剂Q^+Cl^-能溶于水，Q^+具有亲油性，它通过静电引力吸引水相中CN^-阴离子，结合成离子对Q^+CN^-，把CN^-阴离子从水相萃取到有机相，由于CN^-是裸露的，具有很大活性，在有机相中与RCl迅速发生亲核取代反应，生成产物RCN和季铵盐Q^+Cl^-，Q^+Cl^-又转移回到水相，如此循环反复，直到反应结束。

以上述卤代烷的置换反应为例，包括两个主要步骤：

(1) 转移步 将一种物质从一相转移到另一相，涉及到三个平衡过程，一是在水相中季铵氯化物阴离子置换成氰化物阴离子；二是季铵氰化物从水相转移到有机相；三是季铵氯化物从有机相转移回到水相。

(2) 本征反应或有机相反应步 季铵氰化物和1-氯辛烷发生亲核取代反应生成产物1-氰基辛烷。

总的相转移催化反应速度取决于上述两步的速度，哪一步慢即为整个反应的控制步骤。

2. 机 理

2.1. 阴离子在水相和有机相中的分配

表1列出了卤素阴离子从水相转移到乙腈和DMSO中的自由能，随着离子半径的增大，电荷/体积值减小，转移自由能降低，卤素阴离子转移能力的顺序为$I^- > Br^- > Cl^-$。

表1 卤素离子从水相转移到有机相的自由能[6~7]

阴离子	离子半径，nm	ΔG，kJ/mol $H_2O \rightarrow CH_3CN$	ΔG，kJ/mol $H_2O \rightarrow DMSO$
Cl^-	0.181	48.5	41.9
Br^-	0.195	33.9	28.9
I^-	0.216	20.1	12.1

在相转移催化反应中，存在着下列萃取平衡，萃取平衡常数$K_{Y\rightarrow X}$值反映了系统中两种阴离子的竞争萃取能力。

$$(Q^+X^-)_{org}+(Y^-)_w \rightleftharpoons (Q^+Y^-)_{org}+(X^-)_w \quad (1)$$

$$K_{Y\rightarrow X}=\frac{(Q^+Y^-)_{org}(X^-)_w}{(Q^+X^-)_{org}(Y^-)_w} \quad (2)$$

式中 $(Q^+X^-)_{org}$、$(Q^+Y^-)_{org}$

——分别表示有机相中Q^+X^-和Q^+Y^-离子对；

X_w^-、Y_w^-——分别表示水相中X^-和Y^-阴离子。

2.2. 阳离子在水相和有机相中的分配

催化剂阳离子中烷基的变化，显著地影响它在水相和有机相中的分配比，在同系列中，每增加一个CH_2基团，其分配比$\left(\alpha=\frac{(Q^+Y^-)_{org}}{(Q^+Y^-)_w}\right)$约增加一倍，通常，阳离子的碳原子数多，转移能力大。

2.3. 液-液相转移催化

当一相为水相，另一相为有机相时发生的相转移催化属液-液相转移催化。以简单置换反应为例，图2和图3分别描述了Starks萃取机理[8~10]和Brandstrom-Montanari修正机理[11~12]。

在萃取机理中，相转移催化剂具有亲油性和亲水性，它分配在有机相和水相中，反应物和生成物阴离子均以阴阳离子对形式穿过界面层到达有机相。在修正机理中，催化剂具有高度亲油性，它只存在于有机相中，最初的阴离子交换是在界面相中进行的。在这两种机理中，相转移的阴阳离子对是有机相中的活性物种。上述机理的动力学描述可表示为式(3)、式(4)。

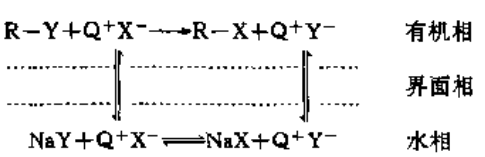


图2 液-液相转移催化

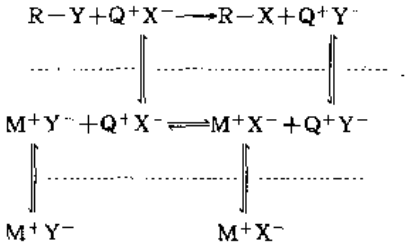


图 3　液-液相转移催化

$$(Q^+Y^-)_{org}+(X^-)_W \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (Q^+X^-)_{org}+(Y^-)_W \qquad (3)$$

$$(Q^+X^-)_{org}+(RY)_{org} \xrightarrow{k_2} (Q^+Y^-)_{org}+(RX)_{org} \qquad (4)$$

式(3)步是反应物和产物阴离子在水相和有机相中的分配，k_1、k_{-1}分别为正逆反应速度常数。式(4)步是有机相中发生的不可逆取代反应，k_2 为反应速度常数。产物的生成速度可表示为：

$$\frac{d(RX)_{org}}{dt}=\frac{k_1k_2(Q_{org})(X^-)_W(RY)_{org}}{k_1(X^-)_W+k_{-1}(Y^-)_W+k_2(RY)_{org}} \qquad (5)$$

式中 Q_{org}——相转移催化剂在有机相中的总浓度，$Q_{org}=(Q^+X^-)_{org}+(Q^+Y^-)_{org}$。

当反应物阴离子转移到有机相后，所形成的季铵盐活性亲核物种以下列各种聚集态存在：

$$Q^+ + X^- \rightleftharpoons Q^+X^- \rightleftharpoons$$

自由离子　离子对

$$(Q_2X)^+X^-/Q^+(QX_2)^- \rightleftharpoons (Q^+X^-)_2 \rightleftharpoons \cdots\cdots$$

三重离子　四极离子

上述任何一种聚集态都是相转移催化反应的活性物种，可用电化学电导测定来研究季铵盐的各种聚集状态。

2.4. 固-液相转移催化

固-液相转移催化是指固体（通常为一种盐）中的阴离子试剂与相邻有机相中一反应物之间的反应。

冠醚、穴醚和聚乙二醇等和固相中金属阳离子络合成亲有机的物种，将阴离子转移并达到活化状态。

研究了苄基溴化铵和氰化钾系统的反应动力学[13]，用 18-冠醚-6 为催化剂，甲苯作溶剂，采用不加水和加入微量水二种条件，反应机理可表示为：

$$(K^+—C—CN^- \cdot nH_2O)_\omega+(K^+—C—X^- \cdot mH_2O)_{org} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (K^+—C—CN^- \cdot nH_2O)_{org}+(K^+—C—X^- \cdot mH_2O)_\omega \qquad (6)$$

$$(K^+—C—CN^- \cdot nH_2O)_{org}+(PhCH_2X)_{org} \xrightarrow{k_2} (PhCH_2CN)_{org}+(K^+—C—X^- \cdot nH_2O)_{org} \qquad (7)$$

式中　C——冠醚；

ω——由水、金属盐粒子和冠醚形成的新反应区域，称为 ω 相；

n、m——当不加水时，n 和 m 为零，当加水时，n 和 m 为整数。

式(6)表示冠醚钾盐络合物在 ω 相和有机相中的分配，式(7)表示在有机相中发生的亲核取代反应。

当系统达平衡时，产物生成速度可表示为：

$$\frac{d(RY)_{org}}{dt}=\frac{k_1k_2[c_T-c_F-c_\omega][K^+—C—CN^- \cdot nH_2O]_\omega[PhCH_2Br]_{org}}{[K^+—C—CN^- \cdot nH_2O]_\omega[k_1-k_{-1}]+k_{-1}c_\omega+k_2[PhCH_2Br]_{org}} \qquad (8)$$

式中　c_T——冠醚（络合物和非络合物）在有机相中总浓度；

c_F——未络合冠醚在有机相中浓度；

c_ω——冠醚在 ω 相中总浓度。

实验结果与式（8）相符。

3. 影响因素

3.1. 催化剂结构和用量

催化剂的种类是最重要的影响因素，要求催化剂阳离子容易分配在有机相，并能活化阴离子。

不同催化剂对不同控制步的相转移催化有不同的作用，A. W. Herriott[14]测定在苯-水系统中，溴代正辛烷与苯硫酚盐反应，不同的催化剂具有不同的反应速率，差值甚至高达 2 万倍。

在季铵盐中，氮原子与体积大的取代基相连，有利提高催化性能。

催化剂的用量与反应类型有关，增加用量，通常有利提高反应速度。一般为反应物的 1%～5%（摩尔）。

3.2. 有机相溶剂

在大多数的相转移催化中加入有机溶剂，溶剂的作用主要是增加离子对的溶解度和减少从水相转移到有机相的阴离子溶剂化。表 2 列出了四正丁基溴化铵在水和各种溶剂之间的表观萃取常数 $E_{QX}=\frac{[QX]_{org}}{[Q^+]_W\ [X^-]_W}$，在此，$Q^+=Bu_4N^+$，$X^-=Br^-$。通常应采用对离子对萃取能力强的溶剂，使离子对容易转移到有机相，同时也要求溶剂有一定稳定性。

用冠醚作催化剂时，常用溶剂是二氯甲烷、氯仿和乙腈等。在液-液相转移催化中，不能选用与水互溶的溶剂，常用的是烃类、卤代烃等。

3.3. 搅　拌

搅拌能增加有机相与水相接触，加快离子对的转移，对于转移步控制的反应，增大搅拌速度有利提高反应速

表 2 四正丁基溴化铵从水相到有机相的表观萃取常数[15]

溶剂	E_{QX}	溶剂	E_{QX}	溶剂	E_{QX}
CH_2Cl_2	35		很小	$(C_2H_5)_2O$	<0.1
$CHCl_3$	47			$C_2H_5COC_2H_5$	1.1
CCl_4	<0.1	C_6H_5Cl	<0.1	n-$C_3H_7COCH_3$	1.7
CH_3CHCl_2	0.5	o-$C_6H_4Cl_2$	<0.1	n-C_4H_9OH	69
$ClCH_2CHCl_2$	8.6	$CH_2{=}CCl_2$	<0.1	CH_3NO_2	168
$Cl_2CHCHCl_2$	145	$CHCl{=}CCl_2$	0.2		

度。超声波是一种有效的搅拌方式。

3.4. 无机试剂的类型和浓度及加入水量的影响

在相转移催化中，阴离子转移到有机相的难易与阴离子种类有关，也即与无机试剂类型有关，如 OH^-、OCl^-、F^- 是较难转移的，I^-、MnO_4^-、ClO_4^- 是较易转移的，Cl^-、Br^-、CN^-、NO_3^- 处于中间状态。无机试剂的阳离子种类有时也有影响。

在水溶液中无机试剂的浓度也会影响相转移过程。

水在相转移过程中可能起着重要作用，水量的多少与加入反应物的浓度有关，对反应介质碱溶液也有一定影响，一般，加入少量水是需要的，但水量过多会降低反应速度。

温度、助催化剂也会影响相转移过程。

4. 相转移催化剂

不同类型相转移催化剂大致如表 3 所示。

表 3 相转移催化剂

可溶性相转移催化剂		不溶性相转移催化剂
油溶性相转移催化剂	水溶性相转移催化剂	
鎓盐：N，P，As，Sb	逆向相转移催化剂：环糊精	树脂键合的相转移催化剂
冠醚，穴醚		无机固体键合的相转移催化剂
可溶性聚合物 聚乙二醇及其衍生物其他含偶极质子惰性基团的聚合物		第三液相相转移催化剂

4.1. 鎓盐类相转移催化剂[15~20]

鎓盐类相转移催化剂由周期表中第 V 族元素组成，通式表示为 Q^+X^-，其中常用的是季铵盐，如十六烷基三甲基氯化铵 $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Cl^-$、四丁基溴化铵 $Bu_4N^+Br^-$、苄基三乙基氯化铵 $C_6H_5CH_2N^+Et_3Cl^-$ 等；季鏻盐，如四苯基溴化鏻 $(C_6H_5)_4P^+Br^-$ 等。

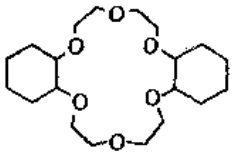
鎓盐催化剂要溶于水，以便与水相中阴离子进行反应，鎓盐中 Q^+ 阳离子的体积不能太大，以免降低在水中的溶解度，影响阴离子的转移，但也不能太小，以免降低在有机相中的溶解度。季铵盐制备方便，操作简单，收率高，价格便宜且毒性小，因而使用广泛，但季铵盐对热不稳定，在强碱条件下易分解。季鏻盐对碱和热的稳定性好，制备也较简单，但价格稍高。鎓盐相转移催化剂回收比较困难。

4.2. 冠醚、穴醚类相转移催化剂[21~24]

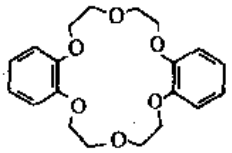
冠醚是一种大环多醚化合物，亦称环聚醚，常见的冠醚有 18-冠-6 (1)、二环己基-18-冠-6 (2)、二苯并-18-冠-6(3)。



(1)



(2)



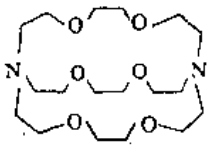
(3)

冠醚常用于固-液相转移反应，冠醚通过与碱金属离子的络合作用可与一些无机盐如氢氧化钾、高锰酸钾等生成络合物，并使其溶于有机溶剂，钾离子被冠醚环络合，使 OH^-、MnO_4^- 阴离子裸露而活化，在固-液相转移反应中，使用冠醚时要加入微量水以克服冠醚与固体试剂生成络合物时所需克服的晶格能。

冠醚的亲油性愈大，催化效果愈好。

冠醚的结构与孔穴大小、电荷分布及所带官能团对反应表现出不同作用。

穴醚是指一系列的氮杂大环醚、硫杂大环醚以及衍生物，其作用与冠醚相似，能与金属阳离子络合，多环穴醚的空间结构性强，比冠醚活性高。常用的穴醚有[2,2,2]-穴醚(4)。穴醚的制备麻烦，价格昂贵。



(4)

4.3. 聚乙二醇相转移催化剂 (PEGs)[25~29]

聚乙二醇及其衍生物具有价廉、无毒、易生物降解、易除去和回收，在不存在强酸条件下热稳定性好等优点，对于涉及到氢氧离子转移的反应，其催化性能比冠醚好，适用于使用钾盐的固-液相反应。

PEGs 是水溶性的，与冠醚相似，PEGs 链与阳离子形成络合物，使阴离子转移到有机相并被活化，通常选用分子量大的 PEGs，在液-液相转移催化中选用钾盐，加入少量水。在固-液相转移中，选择优良的极性溶剂（芳烃、氯代烃、乙腈等）是很重要的。

4.4. 不溶性相转移催化剂[30~38]

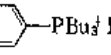
不溶性相转移催化剂具有产品分离简单、纯度高、催化剂回收方便和减少环境污染等一系列优点。

4.4.1. 键合在不溶性树脂上

与可溶性相转移催化剂不同，树脂键合的不溶性相转移催化剂在系统中要求两种反应物都扩散到催化剂表面或内部的活性点上进行反应。

如对于下面的反应：

$$1\text{-}C_8H_{17}Br + NaCN\ (水溶液) \longrightarrow 1\text{-}C_8H_{17}CN + NaBr$$

用树脂  作催化剂，其反应步骤为：

(1) 水溶液中 NaCN 扩散到树脂的活性点上。

(2) 在树脂活性点上，CN^- 和 Br^- 阴离子变换达平衡。

(3) Br^- 扩散到水溶液中。

(4) $1\text{-}C_8H_{17}Br$ 扩散到树脂活性点上。

(5) 在活性点上 $1\text{-}C_8H_{17}Br$ 与树脂  反应生成 $1\text{-}C_8H_{17}CN$。

(6) $1\text{-}C_8H_{17}CN$ 扩散到有机相中。

在树脂上可键合季铵盐、季鏻盐、冠醚、穴醚、聚乙二醇等，得到各种树脂键合催化剂。

4.4.2. 键合在无机固体上

可溶性的相转移催化剂以简单吸附和化学键合二种形式负载在无机固体载体上。

长链季铵盐阳离子吸附在蒙脱土上所得到的催化剂具有效率高、价廉、性能稳定等优点，能提供高表面积吸附的无机载体有 SiO_2、Al_2O_3、金属氧化物、微孔玻璃和粘土等。

可溶性相转移催化剂化学附着在无机固体载体上与负载在树脂上相类似，但无机固体材料要具有较好的机械强度和抗磨性。

4.4.3. 在第三液相中存在的相转移催化剂

在有第三液相的系统中，相转移催化剂既不在有机相中，也不在水相中，而存在于自身形成的第三液相中，因此可以方便地回收和重复使用。过程可描述如图 4 所示。

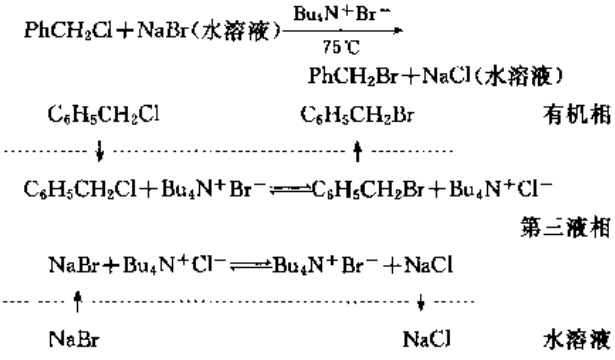


图 4　第三液相催化剂的反应简图

4.5. 其他相转移催化剂[39~42]

叔胺是不带电荷的催化剂，叔胺的催化作用大多是在系统内生成季盐离子或是可用生成季盐离子来解释。

在相转移催化中，与通常情况相反，发生一种反应物（有机试剂）从有机相转移到水相，与水相中另一反应物作用生成产物，称为逆向相转化催化，所使用的催化剂称为逆向相转移催化剂，如环糊精及其衍生物、金属盐及其络合物、吡啶-*N*-氧化物和四甲基铵盐及相应的化合物等。

环糊精是碳水化合物结构，在水溶液中生成类似圆筒形结构，内层是亲油的，外层是亲水的，借助于溶剂化作用在内层生成络合物，将有机试剂转移到水相中，与反应物作用生成产物。

4.6. 助催化剂[43~45]

助催化剂的作用主要是提高反应速度，改善产物的选择性，减少水相中试剂的用量等。

助催化剂有以下不同类型：二元相转移催化剂；醇和

相应化合物作为助催化剂；金属化合物作为助催化剂；碘化物作为助催化剂。

在相转移催化系统中，当转移步和有机反应步都是慢步骤时，可利用加入两种相转移催化剂来提高反应速度，其中一种使阴离子转移速度达到最大，另一种则使有机反应速度达到最大，此即二元相转移催化剂。

在相转移催化中，氢氧离子是较难从水相转移到有机相的阴离子，但它又是常用的阴离子，当在系统中加入少量醇后，会使反应速度显著增加，这是由于生成的醇盐阴离子 RO^- 易于转移，此外，醇和氢氧化物相溶，使氢氧离子更亲油而易转移。

4.7. 催化剂的分离和回收[46~49]

催化剂的分离和回收是相转移催化在工业上应用所需解决的技术之一。在使用不溶性催化剂时，可通过过滤、离心等方法达到分离和回收目的。在使用可溶性催化剂时，有萃取法、蒸馏法、吸附法和膜法。

(1) 萃取法 用水或水溶液可对季铵盐进行萃取，以达到从有机相产品中进行分离的目的。可用稀盐酸来萃取穴醚、含吡啶的亚砜聚合物，然后中和萃取液来回收催化剂。

(2) 蒸馏法 当产品是低沸点化合物时，可用蒸馏法将产品先蒸出，这样残留下来的是催化剂。季铵盐在温度达 100～200℃以上时，会发生部分或完全分解，生成三烷基胺等，因此利用季铵盐的热分解，然后用稀酸来萃取三烷基胺，达到除去催化剂目的。

(3) 吸附法 用硅胶或离子交换树脂来吸附极性化合物季铵盐，然后选择一种极性溶剂将吸附的季铵盐洗涤下来。

(4) 膜法 利用膜反应器进行相转移催化反应，水相和有机相分别在膜的二侧平行方向通过，当催化剂是水溶性时，膜反应器有利于催化剂的分离。

5. 应 用

5.1. 置换反应

5.1.1. 氰离子置换反应[50~52]

相转移催化最早应用在氰离子置换反应中，可制取各种烷基腈、酰基腈、氰基甲酸酯、氰醇等。

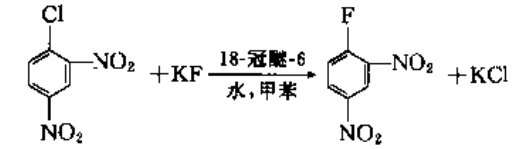
大多数的相转移催化剂都可用于氰离子置换反应，在液-液相催化中，四烷基铵盐或鏻盐(烷基数大于4，如丁基、戊基、己基等)，在温和条件下可达高收率。冠醚用于固-液相转移催化时，用乙腈或二氯甲烷作溶剂。

5.1.2. 卤素离子的置换与交换[53~56]

卤化物、甲基磺酸酯、对溴苯磺酸酯和对甲苯磺酸酯可与卤化物进行置换和交换反应。使用的催化剂有季铵盐、季鏻盐、冠醚、树脂键合的季铵盐或冠醚等。

卤素之间交换反应是由卤素负离子的亲核能力来定的，而其亲核能力与所用溶剂有关，在极性非质子溶剂(DMF、DMSO 等)中，其亲核能力为 F>Cl>Br>I。

对下面的卤素交换反应，冠醚作催化剂，甲苯为溶剂，K^+ 被冠醚络合，使 F^- 裸露在介质中而活化，并被转移到有机相发生交换反应。





利用卤素交换相转移反应，可用来分析水溶液中痕量的卤素阴离子和其他阴离子。

5.2. 烷基化反应

相转移催化可以使烷基化反应避免使用强碱而能在氢氧化钠水溶液中进行。

5.2.1. 碳烷基化[56~58]

用季铵盐为相转移催化剂，在水溶液中与氢氧化钠形成季铵碱，季铵碱与含有活泼氢的化合物(NuH)结合形成离子对，离子对转移到有机相中与卤代烷($R'X$)反应生成碳烷基化产物，再生的季铵盐回到水相。过程表示如下：

$$R_4N^+X^- + NaOH \rightleftharpoons R_4N^+OH^- + NaX \qquad \text{水相}$$

$$R_4N^+OH^- + NuH \rightleftharpoons R_4N^+{-}Nu^- + H_2O \qquad \text{水相或界面相}$$

$$R_4N^+Nu^- + R'X \longrightarrow R'{-}Nu + R_4N^+X^- \qquad \text{有机相}$$

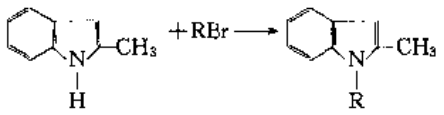
醛、酮、酯、羧酸、腈、砜、亚胺、烃等含有活泼氢原子的化合物通过与烷基化剂进行碳烷基化反应得到一系列不同的产物。

5.2.2. 氮烷基化[59~61]

一些含氮的五元、六元杂环化合物如吡咯、咪唑、苯并吡咯、吡唑、噻吩嗪、酰胺、氢化吡啶衍生物、肼等可利用相转移催化使氮原子上的氢被烷基取代生成烷基化产物。烷基化剂除卤代烷外，还可用硫酸二甲酯或对甲苯磺酸丁酯等。

2-甲基吲哚的氮烷基化生成 *N*-烷基-2-甲基吲哚[62~64]，用三乙基苄基氯化铵为催化剂，溴代烷为烷基

化剂，苯作溶剂，加入氢氧化钾水溶液。



5.2.3. 氧烷基化[65~67]

氧烷基化是利用烷氧负离子与卤代烃、硫酸二甲酯反应，醇或酚的氧烷基化生成醚，酸的氧烷基化生成酯。

醇的氧烷基化反应机理可表示为：

$$ROH+NaOH \rightleftharpoons RO^-Na^+ + H_2O \qquad \text{水相}$$

$$RO^-Na^+ + Q^+Cl^- \rightleftharpoons Q^+OR^- + NaCl \qquad \text{水相}$$

$$(Q^+OR^-)_w \rightleftharpoons (Q^+OR^-)_{org}$$

$$Q^+OR^- + R'Cl \rightleftharpoons ROR' + Q^+Cl^- \qquad \text{有机相}$$

间甲基苯酚与硫酸二甲酯反应生成间甲基苯甲醚，用四丁基溴化铵为催化剂，在氢氧化钠水溶液中，反应可在温和条件下完成[68]。

5.2.4. 硫烷基化[69,70]

硫化钠、硫醇、硫酚等在鎓盐、冠醚等催化剂作用下与卤代烷反应生成硫醚，在甲苯亚磺酸、硫氰化物、环状含硫化合物与卤代烷反应中，用鎓盐、冠醚作催化剂得到烷基化产物。

5.3. 二氯碳烯反应

5.3.1. 二氯碳烯的生成

二氯碳烯（$:CCl_2$）又称二氯卡宾。在水-有机二相系统中，季铵盐在氢氧化钠溶液中使三氯甲烷生成二氯碳烯是有机化学领域中一个新的开端。其反应机理可表示为：

$$Q^+Cl^- + NaOH \rightleftharpoons Q^+OH^- + NaOH \qquad \text{水相}$$

$$CHCl_3 + Q^+OH^- \rightleftharpoons Q^+CCl_3^- + H_2O \qquad \text{界面相}$$

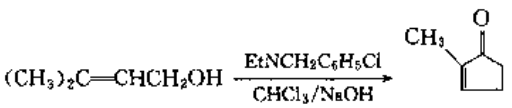
$$Q^+Cl^- + :CCl_2 \leftarrow Q^+CCl_3^- \qquad \text{有机相}$$

在系统中，反应物即溶剂三氯甲烷，生成的二氯碳烯纯度高，且较稳定。

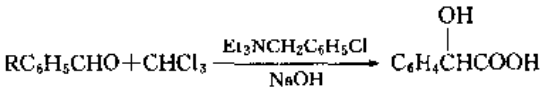
5.3.2. 二氯碳烯的加成[71~73]

由三氯甲烷相转移催化生成的二氯碳烯可与各种烯烃、烯胺、含共轭键的化合物、带取代基的烯醇、醇、胺、醛、酮等进行加成反应。

与烯烃加成生成环状化合物，与带有双键的胺加成得到环丙烷化产物，与烯醇或烯酚加成得到环酮化合物，是合成环戊酮的有价值方法。



苯甲醛与三氯甲烷在氢氧化钠水溶液中可直接得到扁桃酸，不仅减少操作步骤、避免使用剧毒物，还能提高产率。



5.3.3. 二氯碳烯的插入反应[74]

二氯碳烯在碳氢键上的插入反应生成二氯甲基取代的烷烃，利用相转移催化比其他方法经济，由于溶剂本身就是产生$:CCl_2$的三氯甲烷，避免了$:CCl_2$和溶剂的反应，且用此法产生的$:CCl_2$进行插入可以使产物保持原构型。此外，$:CCl_2$还可插入到碳氮键、碳硫键等。

5.4. 氧化反应

5.4.1. 高锰酸盐的氧化[75~77]

采用季铵盐为催化剂，在液-液相系统中，催化剂阳离子与高锰酸根阴离子形成离子对后转移到有机相，与烯烃发生氧化生成醇或酸。如在苯-水两相介质中，采用三辛基甲基氯化铵为催化剂，用高锰酸钾氧化 1-辛烯得到 1-庚酸。

用冠醚作催化剂，可以直接使用固体高锰酸盐，用二氯甲烷作溶剂。

5.4.2. 次氯酸盐的氧化[78~80]

在相转移催化中，次氯酸离子 OCl^- 对许多物质是有效的氧化剂，如对硝基甲苯氧化为对硝基苯甲酸可采用 NaClO 为氧化剂，$(C_4H_9)_4NBr + RuO_4$ 为催化剂，$C_2H_4Cl_2$ 为溶剂，在温和条件下完成反应[81]。

5.4.3. 过氧化氢的氧化

在季铵盐催化作用下，使烯烃氧化要加入助催化剂（如 RuO_4、OsO_4 等），在 30% 的 H_2O_2 溶液中烯烃氧化为二醇化合物。

5.5. 还原反应

5.5.1. 硼氢化物的还原[82,83]

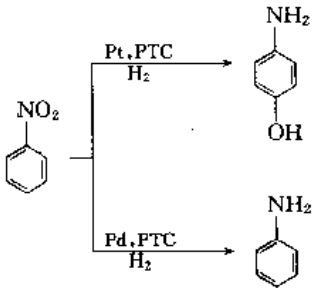
$NaBH_4$、KBH_4 是相转移催化还原中主要还原剂，在水溶液中季铵盐阳离子和硼氢阴离子（BH_4^-）结合成离子对，转移到有机相使醛、酮、腈、酰氯、羧酸等化合物发生还原反应，离子对作用与所用溶剂有关。

也可用冠醚、穴醚作催化剂。

5.5.2. 加氢还原[84]

相转移加氢还原大多要加入金属助催化剂，硝基苯

在相转移催化剂和 Pt 的作用下加氢还原为对氨基苯酚，在 Pd 作用下生成苯胺[85]。



5.6. 缩合反应

5.6.1. Michael 加成[86,87]

在相转移催化条件下，含有 α、β 不饱和键的醛、酮、酯等化合物与硫醇发生 Michael 加成得到硫原子的 β 位上带有羰基的不对称硫醚，也可与含有 α 氢原子的丙二酸酯进行加成生成不饱和酸酯化合物。

5.6.2. 安息香缩合[88,89]

在季铵盐、冠醚等作用下，芳香醛、杂环醛和一些不含 α 氢原子的脂肪醛，用 KCN 作缩合剂，在乙醇-水中进行双分子缩合，生成安息香及其衍生物。在反应过程中，季铵盐与 KCN 形成离子对，然后与醛缩合。

5.6.3. Wittig 缩合[90,91]

Wittig 试剂 [如 $(C_6H_5)_3PCH_3X$] 本身也是一种相转移催化剂，在 CH_2Cl_2 作溶剂，NaOH 水溶液中，Wittig 试剂可与醛、酮缩合得到相应的烯烃。以冠醚作催化剂，可用固体碳酸钾来代替 NaOH 溶液进行 Wittig 缩合，且收率高。

5.7. 聚合反应[92,93]

用四甲基溴化铵为催化剂，苯作溶剂，在 50% 的 NaOH 溶液中，利用相转移催化一步合成聚 2,5-二丁基对苯乙炔[94]，这是一种具有电致发光性能的 PPV 聚苯乙炔大聚合物。

利用相转移催化可以改善聚合物的聚合方式，如得到百分之百的头-头相接聚合物。

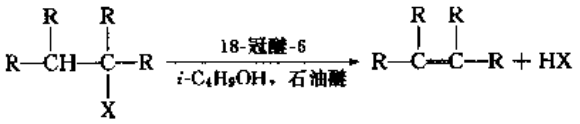
5.8. 羰基化反应[95,96]

在相转移催化剂作用下，卤化苄、卤代烷、卤代烯烃等与羰基化剂如羰基钴、羰基铁等作用，得到增加一个碳原子数的化合物。

$$C_6H_5CH_2Br+Co_2(CO)_8 \xrightarrow[\text{苯/NaOH}]{Et_3NCH_2C_6H_5Cl} C_6H_5CH_2COOH$$

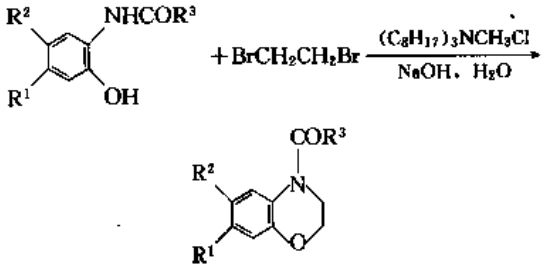
5.9. 脱卤化氢的消除反应[97,98]

在铵盐、冠醚等相转移催化剂作用下，卤代烃、卤代烯烃进行分子内脱卤化氢反应，得到不饱和烃化合物。



5.10. 环化反应[99,100]

利用相转移催化环化反应可生成多种杂环化合物，且能提高收率和改善反应条件。邻羟基苯胺衍生物和二溴乙烷缩合，用三辛基甲基氯化铵为催化剂，在氢氧化钠溶液中脱除溴化氢生成含氧环化合物。



另外，相转移催化在其他方面也有应用[100~103]，如手性相转移催化，金属有机化合物的合成，在分析化学中的应用等。

参考文献

[1] Wittig, G., Heintzeler, M., Wetterling, M., *Ann.*, **557**, 201(1947).

[2] Makosza, M., Serafin, B., *Rocz. Chem.*, **39**, 1223(1965).

[3] It 832967(1968), Sterks, C. M., Napier, D. R..

[4] Brändström, A., Gustavii, K., *Acta Chem. Scand.*, **23**, 1215(1969).

[5] Starks, C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 195(1971).

[6] Pauling, L., "The Naure of the Chemical Bond", Appendix 3-1, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1940.

[7] Alexander, R., Parker, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5549(1967).

[8] Searks, C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 195(1971).

[9] US 3992432(1976), Starks, C. M., Napier, D. R..

[10] Starks, C. M., Owens, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3613(1973).

[11] Brändström, A., "Principles of Phase Transfer Catalysis by Quaternary Ammonium Salts, in Advances in Physical Organic Chemistry", Academic Press, London, New York, 1977.

[12] Landini, D., Maia, A., Montanari, F., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (4), **112**(1977).

[13] Liotta, C. L., Burgess, E. M., Black, E. D., *Polymer Preprints*, **31**, 65(1990).

[14] 刘增勋编著,《相转移催化剂在有机化学和农药合成中的应用》,45 页,科学出版社,北京,1987 年。

[15] Makosza, M., Serafin, B., *Rocz. Chem.*, **39**, 1223(1965).

[16] Moss, R. A., Sanders, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5247(1978).

[17] Mason, D., Magdassi, S., Sasson, Y., *J. Org. Chem.*, **55**, 2714(1990).

[18] Bhalerao, U. T., Mathur, S. N., Rao, S. N., *Synth. Commun.*, **22**, 1645(1992).

[19] Huang, J., Yuang, Y., *J. Organomet. Chem.*, **414**, 49 (1991).

[20] 郑旭明,应必廉,中国医药工业杂志,**27**(1),36～37(1996)。

[21] 黄枢,化学试剂,(2),9(1980)。

[22] US 3997563(1976), Dale, J., Daasvath, K..

[23] Dale, J., Daasvath, J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (8), 295(1976).

[24] Kyba, E. P., Koga, K., Sousa, L. R., Siegel, M. G., Cram, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2692(1973).

[25] 吴明觉,彭存尧,张想竹,精细石油化工,(2),35～36(1996)。

[26] 汪月生,吴浩宇,郑铁年,徐文英,精细石油化工,(3),24～27(1988)。

[27] Bartsch, R. A., Cason, C. V., Czech, B. P., *J. Org. Chem.*, **54**, 857(1989).

[28] Neumann, R., Sasson, Y., *J. Mol. Catal.*, **31**, 81(1985).

[29] Kimura Y., Regen, S. L., *J. Org. Chem.*, **48**, 195(1983).

[30] Marques, C. A., Selva, M., Tundo, P., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (4), 529(1993).

[31] Kumar, S. M., *Synth Commun.*, **21** (21), 2121～2127 (1991).

[32] Ruckenstein, E., Hong, L., *J. Catal.*, **136**, 378(1992).

[33] Hong, L., Ruckenstein, E., *Polymer*, **33**, 1968(1992).

[34] Jones, R. C., Matsubayashi, Y., *Polymer*, **33**, 1069 (1992).

[35] Ballini, R., Petrini, M., *Synthesis*, (12), **1024**(1986).

[36] 冼美明,仇家宝,精细石油化工,(3),51～52(1992)。

[37] Mason, D., Magdassi, S., Sasson, Y., *J. Org. Chem.*, **56**, 7229(1991).

[38] Correia, J., *J. Org. Chem.*, **57**, 4555(1992).

[39] 刘永军,丁养军,刘英,精细石油化工,(4),22～23(1995)。

[40] 邬国英,精细石油化工,(2),18～21(1990)。

[41] Mathias, L. J., Vaidya, R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1093(1986).

[42] Shimizu, S., Sasaki, Y., Hirai, C., *Bull. Chem. Soc., Japan*, **63**, 176(1990).

[43] Makosza. M., Lasek, W., *Tetrahedron*, **47**, 2843(1991).

[44] Jeffery, T., *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2225(1989).

[45] Dehmlow, E. V., Thieser, R., Sasson, Y., Pross, E., *Tetrahedron*, **41**, 2927(1985).

[46] keana, J. F. W., Ward, D. D., *Synth. Comm.*, **13**, 729 (1983).

[47] Jaeger, D., Ward, M. D., Dutta, A. K., *J. Org. Chem.*, **53**, 1577(1988).

[48] Stanley, T., Quinn, J., *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2313 (1987).

[49] Okahata, Y., Origa, K., *J. Org. Chem.*, **51**, 5064(1986).

[50] Jursic, B., Branko, J., *Chem. Res. Synop.*, (4), 104～105 (1989).

[51] Jannes, G., Vanderwegen, P., Elsen, L., Carette, F., *J. Mol. Catal.*, **62**, 255～263(1990).

[52] 刘化远,精细石油化工,(3),49～50(1992)。

[53] Yufit, S. S., Esikova, I. A., *J. Phys. Org. Chem.*, **4**, 336～340(1991).

[54] 袁云程,高大彬,冯苏宁,染料工业,**28**(2),14(1991)。

[55] Mason, D., Magdasi, S., Sasson, Y., *J. Org. Chem.*, **55**, 2714(1990).

[57] Dehmlow, E., Bollmann, C., *Tetrahedron Lett.*, **32**(11), 5773(1991).

[58] 毛培坤,精细石油化工,(3),3(1988)。

[59] Landini, D., Penso, M., *J. Org. Chem.*, **56**, 420(1991).

[60] 罗惠萍,程萌,郑秉恒,白智敏,精细化工,**11**,(1),48～50(1994)。

[61] US 4962212(1990), Smith, L. (Monsanto).

[62] 邱满,张强,祁国珍,华东理工大学学报,**20**(5),631～635(1994)。

[63] 齐建江,张强,祁国珍,染料工业,**32**(3),22～25(1995)。

[64] 张强,邱满,祁国珍,染料工业,**32**(5),20～25(1995)。

[65] Yuan, Y., Gao, D., Jiang, Y., *Synth. Commun.*, **22**, 2117 (1992).

[66] Hopken, J., Moller., M., *Macromolecules*, **25**, 1461 (1992).

[67] Dahan, E., Biali, S., *J. Org. Chem.*, **56**, 7269(1991).

[68] 赵硕,罗惠萍,精细化工,**10**,(1),53～55(1993)。

[69] US 5071992 (1991), Janoski, M., Pulwer, M. (Monsanto).

[70] Majumdar, K., Khan, A., Saha, S., *Synth. Commun.*, **22**, 901(1992).

[71] Kondo, S., Takeda, Y., Tsuda, K., *Synthesis*, (11), 862 (1989).

[72] Ellison, R., *J. Org. Chem.*, **45**, 2509(1980).

[73] 林启君,陈鸿宅,医药工业,(11),44(1983)。

[74] Shah, J. N., Mehta, Y. P., *J. Org. Chem.*, **43**, 2078 (1978).

[75] Mason, D., Magdassi, S., Sasson, Y., *J. Org. Chem.*, **55**, 2714(1990).

[76] Glass, R. S., Broeker, J. L., *Tetrahedron*, **47**, 5477 (1991).

[77] 尹国卿,医药工业,(1),30(1984)。

[78] Halterman. R. L., Jan, S. t., *J Org. Chem.*, **56**, 5253 (1991).
[79] Montanari, F., Banfi, S., Pozzi, G., Quiti, S., *Rev. Heteroat. Chem.*, **6**, 94(1992).
[80] Halterman, R. L., Jan, S. T., *J. Org. Chem.*, **56**, 5253 (1991).
[81] 姚蒙正，夏少青，精细石油化工，(3)，31～34(1992)。
[82] Pochapsky, T. C., Stone, P. M., Pochapsky, S. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1460(1991).
[83] Sakar, A., Rao, B. R., *Tetrahedron Lett.*, **32**, 1247～1250(1991).
[84] Hothimong, K., Vaneheesan, S., *J. Mol. Catal.*, **52**, 301 (1989).
[85] Juang, T. M., Hwang, J. C., Ho, H. O., Chen, C. Y., *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, **35**(2), 135(1988).
[86] Dryanska, V., Tasheva, D., *Synth. Comm.*, **22**, 63 (1992).
[87] Lawrence, R., Perlmutter, P., *Chem. Lett.*, **242**(2), 305 (1992).
[88] Akabori, S., Ohtom, M., *Bull. Chem. Soc.*, Japan, **49**, 746(1976).
[89] Gasparski, C., Miller, M., *Tetrahedron*, **47**, 5367(1991).
[90] Billeret, D., Blondeau, D., Sliwa, H., *Tetrahedron Lett.*, **32**(5), 627(1991).
[91] Minsky, A., Rabinovitz, M., *Synthesis*, (6), 497(1983).
[92] Tagle, L. H., Diaz, F. R., Margozzini, C., *Polym. Bull.*, **25**, 319(1991).
[93] Wang, J. H., Percec, V., *Polym. Bull.*, **25**, 25(1991).
[94] 刘承美，廖春花，过俊石，谢洪泉，高等学校化学学报，**16** (7)，1124～1128(1995)。
[95] Okano, T., Harada, N., Kiji, J., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **65**(6), 1741(1992).
[96] Iee, J. T., Alper, H., *Tetrahedron Lett.*, **32**, 1769～1770(1991).
[97] Mason, D., Magdasi, S., Sasson, Y., *J. Org. Chem.*, **56**, 7229(1991).
[98] Kulinski, T., Jonozyk, A., *Synthesis*, (8), 757(1992).
[99] Michael, L., *Synthesis*, (7), 582(1982).
[100] Scrimin, P., *Synthesis*, (7), 586(1982).
[101] Tundo, P., *Tetrahedron Lett.*, **21**(26), 2580(1980).
[102] Lee, T. B. K., Wong, G. S. K., *J. Org. Chem.*, **56**, 872 (1991).
[103] Sarkar, A., Rao, B., *Tetrahedron Lett.*, **32**, 1274 (1991).

基本参考文献

1. Starks, C. M., Liotta, C. L., Halpern, M. E., "Phase Transfer Catalysis", Chapman & Hall, Inc. New York, 1994.
2. Starks, C. M., Liotta, C. L., "Phase Transfer Catalysis: Principles & Techniques", Academic Press, New York, 1978.
3. Weber, W. P., Gokel, G. W., "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer Varlag, New York, 1977.
4. E. V. 戴姆洛夫，S. S. 戴姆洛夫编，贺贤璋、胡振民译，《相转移催化作用》，化学工业出版社，北京，1988年。
5. 刘增勋编著，《相转移催化剂在有机化学和农药合成中的应用》，科学出版社，北京，1987年。
6. 范如霖，徐传宁编译，《有机合成中相转移催化作用》，上海科学技术出版社，上海，1982年。
7. W. P. Weber, G. W. Gokel 著，卞觉新译，《相转移催化剂》，安徽省化工研究院，安徽，1980年。
8. 黎明，马桂芝，陈艳琴编，《相转移催化及其在有机合成中的应用》，东北师范大学出版社，长春，1987年。

xiangjiao 1. zongshu

橡 胶 1. 综述 Rubber 1. Survey

朱 敏 华南理工大学

1. 概述 …… 414
1.1. 定义 …… 414
1.2. 橡胶工业在国民经济中的地位 …… 414
1.3. 橡胶工业发展简史 …… 415
2. 结构与性能 …… 415
2.1. 分子链的单体和链节结构 …… 416
2.2. 分子的内旋转、分子链柔性表征、构型与构象 …… 417
2.3. 分子量和分子量分布 …… 418
2.4. 聚集态 …… 419
2.5. 结构模型 …… 420
2.6. 分子链的取向 …… 420
2.7. 橡胶的物理状态 …… 420
3. 高弹性 …… 421
3.1. 高弹性的一般特征 …… 421
3.2. 弹性网络的表征方法 …… 421
3.3. 弹性的分子理论(统计理论) …… 422
3.4. 弹性的唯象理论 …… 422
3.5. 分子理论的进展 …… 423
4. 粘弹性质 …… 423
4.1. 形变行为 …… 423
4.2. 应力松弛 …… 423
4.3. 蠕变 …… 424
4.4. 恢复与永久变形 …… 424
4.5. 波尔兹曼(Boltzman)叠加原理 …… 426
4.6. 往复变形 …… 426
4.7. 动态力学性质 …… 426
4.8. 粘弹性力学模型的新进展 …… 427
4.9. 流变行为 …… 428
4.9.1. 流动性 …… 428
4.9.2. 流动性的影响因素 …… 429
5. 橡胶加工的基本工艺过程 …… 429
5.1. 塑炼工艺 …… 429
5.2. 混炼工艺 …… 430
5.3. 压延工艺 …… 430
5.4. 压出工艺 …… 430
5.5. 硫化工艺 …… 430
6. 橡胶的补强体系和补强理论 …… 430
6.1. 炭黑的微观结构 …… 431
6.2. 炭黑的粒径 …… 431
6.3. 炭黑的结构和形态 …… 431
6.4. 炭黑的比表面积和孔隙度 …… 432
6.5. 炭黑的化学性质 …… 432
6.6. 结合橡胶和炭黑补强机理 …… 433
7. 硫化理论 …… 434
7.1. 双用硫黄的硫化反应机理 …… 434
7.2. 促进剂-硫黄硫化反应机理 …… 435
7.3. 次磺酰胺类促进剂的硫化反应 …… 437
7.4. 硫载体类促进剂的硫化反应 …… 437
7.5. 促进剂的并用 …… 438
7.6. 防焦剂的作用机理 …… 438
7.7. 有机过氧化物的硫化机理 …… 439
7.8. 硫化胶的结构与性能 …… 439
8. 共混理论 …… 441
8.1. 混溶性理论 …… 441
8.2. 相容性概念 …… 442
8.3. 增容技术 …… 442
8.4. 橡胶与橡胶共混胶的结构形态 …… 443
8.5. 橡胶与塑料共混胶的结构形态 …… 444
8.6. 反应性共混合金的结构形态 …… 445
9. 橡胶的老化与防护理论 …… 446
9.1. 橡胶的热氧老化 …… 446
9.2. 天然橡胶和顺式聚丁二烯橡胶的氧化 …… 446
9.3. 硫化胶结构对氧化的影响 …… 447
9.4. 抗氧剂及其防护机理 …… 448
9.5. 防老剂的协同效应 …… 448
9.6. 臭氧老化与防护 …… 448
10. 粘合理论 …… 450
10.1. 胶接接头的形成 …… 450
10.2. 粘合机理 …… 450
10.2.1. 机械结合理论 …… 450
10.2.2. 吸附理论 …… 450

10.2.3. 扩散理论 …… 451
10.2.4. 静电理论 …… 451
10.2.5. 化学键结合学说 …… 451
10.2.6. 胶粘接头破坏类型及其影响因素 …… 451
10.2.7. 橡胶与镀铜钢丝的粘合机理 …… 452
11. 橡胶科学与技术的发展趋势 …… 453
参考文献 …… 454

1. 概 述

1.1. 定 义[1]

国际标准化组织在 ISO 1382—1982 (E/F/R) 中将橡胶定义为“橡胶是可以或者已经被改性成实质上不溶解于（但可以溶胀于）苯、甲乙酮、乙醇-甲苯共沸物等溶剂的弹性体；已经改性的橡胶不易借加热和施加中等压力而再度成型和定型；常温下 (18～29℃) 将已经改性的橡胶（不含稀释剂）拉伸到原始长度的 200%并保持 1min，然后撤除拉力，橡胶可以在 1min 内回复到其原始长度的 150%以下”。美国材料和试验协会标准 ASTM D1566—82 对橡胶的定义与上述 ISO 的定义相似，其他各国标准的定义亦与之大同小异。

“弹性体”(elastomer) 一词常用来指橡胶。但“弹性体”的含义应比“橡胶”更广泛。在各国标准中，两词的定义并无明确区别。国际标准化组织将“弹性体”定义为：“在弱应力下形变显著、应力松弛后能迅速恢复到接近原有状态和尺寸的高分子材料”，并将它排列在“橡胶”一词之先，从而在定义“橡胶”时可使用“弹性体”一词。但也有不同的看法，如有人认为二者应有不同的概念[2]。认为在极其通常的条件下处于橡胶态的原料为橡胶，而以实施某种设置为前提赋有橡胶弹性的材料称为弹性体。而日本工业标准 (JIS) 却用橡胶一词来定义弹性体，即“弹性体”是在“常温下具有橡胶态弹性的高分子材料”。从各种标准来看，这二个名词在相当大的程度上可互相通用。

由于热塑性弹性体、高分子合金、复合材料互穿聚合物网络、可逆交联弹性体等许多新型材料的出现，橡胶与其他聚合物材料的概念越来越重叠交叉。所以严格地讲，“橡胶”一词的定义尚在发展变化，尚未被精确定义。但通常认为，“橡胶”应归属于材料范畴用词，以其主要力学性能“高弹性”来区别诸如纤维、塑料、陶瓷、木材等材料。即在较小外力作用下，能显示出高度变形能力，而在外力除去后可迅速复原。橡胶[3]的最大伸长率通常在 500%～1000%范围内，张力和拉伸变形曲线是非线性的，不服从虎克定律（如图 1 所示）。除在小变形区外，没有固定杨氏模量。小变形区杨氏模量（用曲线在原点处的正切表示）的数量级为 1.0MPa。这种低模量高延伸的性能，是金属、玻璃、纤维及一般塑料等材料所不具备的。如钢的杨氏模量为 2.0×10^5MPa，而相应最大弹性（即可逆的）伸长率仅为 10%以下。

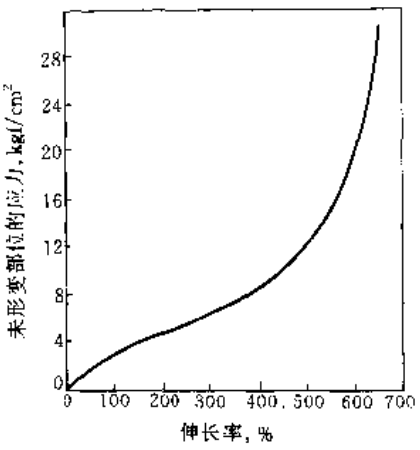


图 1 硫化橡胶的典型应力-伸长曲线[4]
1kgf/cm²=98.0665kPa

1.2. 橡胶工业在国民经济中的地位

随着橡胶合成技术的进展（如定向聚合、嵌段、接技共聚），现有橡胶品种改性技术的日新月异，如动态交联、互穿网络、化学改性等的发展，已经生产出大批各种化学、物理结构各种性能的新品种橡胶，以适应国民经济各领域发展的需求。除传统的力学性能较全面的天然橡胶外，仿天然橡胶化学结构的异戊橡胶，赋予天然橡胶以耐油性和气密性的环氧化天然橡胶也相继问世；各类合成橡胶也不断出现：如弹性、耐磨性好的顺丁橡胶、耐磨耐老化的丁苯橡胶、特别耐老化的乙丙橡胶、耐油的氯丁橡胶、丁腈橡胶；气密性优异的丁基橡胶等 8 大类 (170 多个品种牌号) 通用型橡胶，具有一些特殊性能的特种橡胶，如耐高低温的硅橡胶、耐高低温又耐油的氟橡胶等，此外还有聚硫橡胶、聚丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、氯磺化聚乙烯、聚醚橡胶、氯化聚乙烯等等。这些橡胶中有许多品种，并能以乳液状或液体或粉末状态出现。另一大类的各种热塑性橡胶（如丁二烯-苯乙烯嵌段共聚的苯乙烯类、动态共混型的聚烯烃类以及聚氨酯类、热塑性天然胶、聚硅氧烷类、聚丁二烯类、离聚体类等等），既具备橡胶的特性，又有着热塑性塑料的易加工性。各种更新型的橡胶也仍在不断研制中。众多品种、诸多性能的橡胶材

料，给橡胶产品开阔了广阔的应用前途。

橡胶制品品种约达5万种之多，几乎在所有的国民经济领域都用有橡胶制品，大的如巨型工程轮胎，小的如小小密封圈。除各种轮胎外，还有胶管、胶带、胶鞋、电缆、工业制品、防水建材、人工心脏膜瓣等等。因为橡胶的多品种，它们除高弹性外，有的还兼具特殊性能，如吸收冲击震动、耐高低温、耐辐射、耐化学腐蚀、绝缘、导电、耐燃、生物相容等特性。因此交通运输、机械工业、轻工、化工、农业、食品卫生、文化教育、医疗保健、军工、航空、航天各部门，都需用各种橡胶制品。因此橡胶工业是国民经济的配套产业，是极为重要的一环。橡胶是与钢铁、石油、煤炭等一样被列为世界性主要的战略物资。因此世界银行从50年代起[5]，已在研讨统计橡胶消耗量与国民经济发展水平的关系、人均耗胶量与表征人均收入水平的人均国内生产总值的相互关系。

1.3. 橡胶工业发展简史[3,6,7]

早在1493年哥伦布发现南美居民用橡胶球游戏，这种橡胶球是从巴西三叶橡胶树的白色乳状树脂凝固而成，它被称为“树的眼泪”(Caoutchouc)，这是玛雅印第安语，该词为法语所延用，并音译为其他欧洲语言，如俄语的каучук等。英语中rubber系化学家Joseph Priestey 1770年发现可擦去铅笔字迹即“擦了”的意思，而延用至今。1736年南美居民用乳胶制成套鞋和容器；1923年Charles Macintosh of Manchester发现用煤焦油、石脑油可溶解橡胶涂覆于织物制成防水制品；1920年英国Thoms Hancock制造了简易密炼机初型；1930年得悉塑炼取得塑性，使橡胶较易流动可制成多层制品，不需溶剂可涂覆织物。这是橡胶工业一大进展。但此时橡胶制品仍具热塑性，夏软冬硬。直到1839年美国固特异等发现用硫黄混入橡胶加热，可克服上述缺点成为弹性物质称之为“硫化”。这是橡胶科学与技术的一大突破，推动了橡胶工业的发展。虽然一百多年来也有许多其他硫化剂应用，但硫黄硫化一直作为主要硫化剂延用至今。1840年Alexander Parks又发现用氯化硫处理橡胶可不需加热橡胶的“冷硫化”。1839年世界耗胶量仅为388t，1880年已达10kt，1900年剧增到50kt。1905年南美的三叶橡胶树在东南亚马来西亚一带栽培种植成功正式采集，到1937年则突破1Mt。第一次世界大战时期，由于天然橡胶受到限制，各国竞相研制合成橡胶，如德国研制二甲基丁二烯橡胶，前苏联研制丁钠橡胶等。1934年德国开发了Buna S丁苯橡胶、Buna N丁腈橡胶，前苏联于1932年生产了丁钠橡胶，美国1930年开发了聚硫橡胶，1931年开发了氯丁橡胶等。1942年B. S. Biggs发表了聚氨酯橡胶成果。1944年M. C. Agens申请了硅橡胶发明专利，同年丙烯酸酯橡胶也研制成功。1954年Goodrich公司合成顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶研制成功，Aries及Philips Petroleum公司则合成顺式-1,4-聚丁二烯橡胶成功。Natta于1955～1956年间合成了乙丙橡胶，其后又合成出聚异戊二烯、聚丁二烯的各种有规立构异构体。至此合成橡胶的发展可谓已基本完成最重要的开发研究阶段。

50、60年代为改进橡胶性能，大量采用了不同品种橡胶之间和橡胶与塑料的共混并用，并展开理论与应用研究，推动了共混改性的发展。60、70年代，利用机械共混法制备出热塑性橡胶，如1972年美国Uniroyl公司用动态硫化共混开发出部分交联的乙丙胶/聚丙烯热塑性橡胶，70年代末马来西亚开发出天然胶/聚丙烯的热塑性天然胶。1981年Mansanto开发出全交联三元乙丙胶/聚丙烯热塑性硫化胶。随后动态硫化共混技术利用各种增容剂开发出了一系列各种类型的热塑性弹性体，成为一大类橡胶新品种。

与此同时，橡胶工业的各种助剂与骨架材料也不断发展，自1906年首次用苯胺、二苯硫脲衍生物等有机硫化促进剂后，推动了硫化促进剂的发展；1930～1935年用对苯二胺、萘酚等作防老剂，推动了防老剂的发展。1912～1915年用炭黑补强橡胶成功，英、美分别用槽法炭黑补强橡胶，使橡胶制品强度大为提高，1928年美国开发了炉法炭黑作补强剂。时至今日各种促进剂、补强填充剂、增塑剂、防老剂等各类助剂已达2000多个品种，大大改善了橡胶的加工和使用性能。

跨入20世纪后，汽车工业发展迅速。为适应需求，1938年汽车轮胎用帘线除棉纤维外，首次应用了强力高的人造丝，1942年又用尼龙帘线，1938年米西林成功制造了钢丝斜交胎，1946年又制备出钢丝子午线轮胎，一直到90年代初期，钢丝子午胎已推广到世界各主要国家。

橡胶工业蓬勃发展至今日，由于它在国民经济中的重要性，必将继续蓬勃发展，根据国际合成橡胶生产者协会对世界1991～1997年世界橡胶消耗预测[8]：全球橡胶的需求呈现出增长势头，1997年全世界橡胶需求量将达16880kt。年均增长率将为2.6%。其中合成橡胶可达10870kt，将以年均2.4%的速度增长；天然橡胶将为60.1kt，以年均3.0%速度增长。而热塑性弹性体需求量将从1992年的726kt增至1997年的982kt，其平均增长率为6.2%。

2. 结构与性能

橡胶是一种高分子材料，高分子材料的主要特征是分子量很大，并且不均一，只能用平均分子量表示。分子多为长链型，分子链如由化学结构相同的结构单元连接而成者为均聚物，由2或3种以上化学结构不同的链节组成者称为共聚物。而且化学结构相同的链节可以有不同的主体异构体。这些分子链再以不同几何排列聚集起

来。Vollmert[9]将聚合物结构分为3个层次，如图2所示。一次结构是指一个分子链所含结构单元的种类和相邻结构单元的空间排列，即构型。二次结构是指单个分子范围内高聚物链的排列，即各大分子的构象。三次结构是指大分子之间的几何排列，即高分子聚集态结构。Elias[10]将聚合物结构分为分子结构和超分子结构两个层次：前者指单个高分子的化学结构、立体化学结构以及高分子链的大小和形态；后者是指单位体积内许多分子链之间的几何排列，即高分子的聚集态结构。

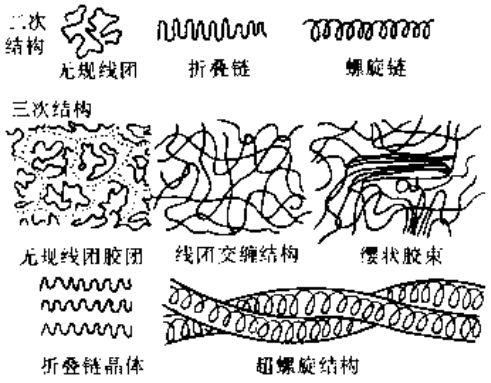


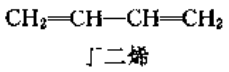
图2 聚合物的结构层次

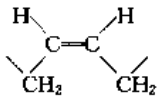
橡胶在室温上下、在大变形时能迅速而有力地恢复其变形，而且橡胶一般要进行交联才能使用。橡胶的分子结构具有着分子链柔顺性好、玻璃化温度低、在室温和未拉伸状态下为无定形态且能适度交联等特点。

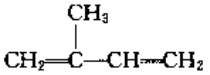
2.1. 分子链的单体和链节结构

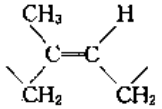
橡胶的分子链由链节组成，链节结构取决于单体的结构如后：

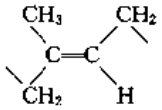
单体 链节结构

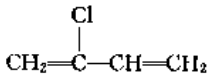

丁二烯

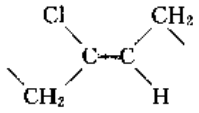

顺式聚丁二烯
（顺丁橡胶）


异戊二烯


顺式聚异戊二烯
（天然橡胶）


反式-聚异戊二烯
（杜仲橡胶）


氯丁二烯


反式聚氯丁二烯
（氯丁橡胶）

如链节结构对称，则相互间只有一种连接方式。但大多数橡胶链节均为不对称者，有头和尾之分。因此链节的连接，就有全部或绝大部分是头-尾连接，全部或绝大部是头-头、尾-尾连接及二种连接方式机会均等且随意出现等三种连接方式。绝大多数碳链橡胶都是头-尾连接结构。这是由聚合过程的机理所决定的。单烯类单体即使基于头-尾连接方式所形成的聚合物，也可能有三种立体异构物，即全同立构、间同立构和无规立构。二烯类单体加聚时，链节连接方式及立体构型更为复杂。若在第二或第三碳原子上有取代基的二烯烃如异戊二烯进行聚合，则会有四种连接方式，即1，2-、顺式1，4-、反式1，4-和3，4-连接。除1，4-连接的分子在空间位置上具有立体规整性外，1，2-连接和3，4-连接也同样可构成全同立构和间同立构等高度规整的聚合物。

不同的催化体系，将得到不同的微观结构，见表1[11]。

表1 顺式-1，4-聚丁二烯和顺式-1，4-聚异戊二烯的微观结构[11]

催化剂	微观结构，%①		
	顺式-1，4-	反式-1，4-	1，2-(3，4-)②
聚丁二烯			
TiI_4-$Al(i\text{-}Bu)_3$	94	2	4
$CoCl_2/Py_2$-$AlEt_2Cl$	98	1	1
环烷酸 Ni/$AlEt_3/BF_3Et_2O$	98.4	1	1
$U(\pi\text{-}C_3H_5)_3Cl$-$AlEtCl_2$	99	0.7	0.3
$NdCl_3$-EtOH/$Al(i\text{-}Bu)_3$	98.6	1.1	0.3
聚异戊二烯			
Li	93.8	0	6.1
$TiCl_4$-$AlEt_3$	96.9	0	3.1
	97	1	2
$NdCl_3$/2THF-$AlEt_3$	96.0	0	4.0
$NdCl_3$/EtOH-$Al(i\text{-}Bu)_3$	97.2	0	2.8

① 用红外和^{1}H-NMR测定的微观结构。

② 1，2-结构为聚丁二烯，3，4-结构为聚异戊二烯。

合成的顺式-1，4-聚异戊二烯和天然橡胶商品用^{1}H-NMR、^{13}C-NMR、DSC量度的冷冻结晶，所测得的微观结构见表2[12]。

表 2　合成顺式-1,4-聚异戊二烯和天然橡胶的微观结构和结晶[12]

聚异戊二烯试样	微观结构，%①				ΔH_m，J/g③		
	顺式-1,4-	反式-1,4-	3,4	(顺式)②	A	B	C
DPNR④	100	0	0		15.9	7.5	24.7
Ameripol SN	99.1	0.6	0.3 (0.5)	110	2.5	2.5	14.7
Nipol IR	98.9	0.6	0.3 (0.8)	90	7.5	15.9	21.8
Kuraprenc IR	98.8	1.0	0.2 (0.7)	82	4.1	4.6	18.9
CPS-IR	98.9	0.8	0.4 (0.6)	82	1.8		13.8
JSR-IR	98.5	1.2	0.3 (1.0)	66	1.8		14.7
SKI-3	98.4	1.4	0.4 (0.7)	62	2.6	7.1	18.4
Natsyn 2200	98.3	1.4	0.3 (0.8)	58	2.6		12.6
Cariflex	90.3	5.6	4.1 (4.4)	10	ND		0

① 用^{13}C-NMR 和^{1}H-NMR(括弧内)测定的微观结构。

② 顺式 1,4-单元的序列平均长度。

③ 熔化热：A. 在 248K 结晶 16h；B. 含有硬脂酸，在 248K 结晶 7h；C. 在 243K 结晶 41h。

④ 脱除蛋白质的天然橡胶。

链节的连接方式和几何异构对玻璃化温度 T_g 和熔点 T_m 有重要影响（见表 3）。

表 3　有规立构聚丁二烯烃类的熔点、玻璃化温度和恒等周期

聚合物构型	T_m，℃	恒等周期，nm	T_g，℃
聚丁二烯			
顺式 1,4-链节	3	0.86	−107
反式 1,4-链节	145	0.47～0.485	−106
全同 1,2-构型	128	0.65	−15
间同 1,2-构型	156	0.51	
聚异戊二烯			
顺式 1,4-链节	20～30	0.81	−73
反式 1,4-链节	65	0.477/0.875/0.92	−60
3,4-链节	无定形		

共聚物能改进单一高聚物性能，因此工业上生产的高分子材料多为共聚物。如丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶以及乙丙橡胶等以及如 SBS 嵌段共聚的热塑性橡胶等。二元共聚物分子链上不同链节的排列方式称为序列结构。二元共聚物有以下几种序列结构。

(1) 无规共聚物　～A—B—B—A—B—A—A—A—B—A—A～

(2) 交替共聚物　～A—B—A—B—A—B—A～

(3) 嵌段和接枝共聚物

嵌段　～A—A—A—B—B—B—A—A～

接枝　～A—A—A—A—A—A～
　　　　|　　|
　　　　B　　B
　　　　|　　|
　　　　B　　B
　　　　≀　　|
　　　　　　B
　　　　　　≀

从加聚反应得到的共聚物，可以从单体竞聚率去判断其序列结构：

$r_1 \cdot r_2 = 1$ 无规序列　$r_1 \cdot r_2 < 1$ 趋向于交替排列

$r_1 \cdot r_2 = 0$ 交替序列　$r_1 \cdot r_2 > 1$ 嵌段序列

各种橡胶结构的测定方法及其结构特征，在最近的综述报道中有较系统、全面的介绍[12]。

2.2.　分子的内旋转、分子链柔性表征、构型与构象

在有机化合物中，一个键可绕邻近单键旋转而构成许多几何形状不同的内旋转异构物体称为构象，且只有键处于交错位置所构成的构象才稳定。绕碳-碳双键旋转的位垒极高，因而可有稳定异构体，即链节的反式和顺式立体构型。

(1) 无规线团构象　橡胶等无规聚合物，在研究它们熔体或溶液中大分子的无规构象时，其平均形状决定

着熔体与溶液的许多性能，如粘度和扩散性能等。橡胶分子的分子量很大，由于链节的热运动，双键本身不能旋转，但能使相邻单键内旋转时受阻减少更加容易，加之碳原子上所接基团体积不大、极性不强，所以分子链不断蠕动，并卷曲成线团。这种链节转动的速度非常迅速。如天然橡胶的异戊二烯链节在室温下转动时间只为 10^{-6}s 左右。所以分子链的形状时刻在改变。这就使橡胶分子链表现得非常柔顺，属柔性链。碳原子上仅键接氢原子的顺丁橡胶的柔性，远高于侧基有苯环的丁苯橡胶。这种分子链的构象多种多样，只有统计性，分子链长度有一平均值。这个平均值随外界条件如温度、外力不同而异。因此这种结构是动态结构，只有统计性质。

(2) 分子链柔性表征　分子链卷曲成线团后，它的两端距离称为末端距，较之它的伸展长度小得多，线团扩张时末端距要大，收缩时要小。因此末端距可作为表征线团结构的参数。分子链末端距越小，可能的构象数目就越多，分子链就显得更加柔顺，因此末端距也是橡胶分子链柔性的表征。由于末端距随时间不断改变，故问题归结为计算如下参数：a. 末端距的分布，即末端距取值在 r 与 $r+dr$ 之间的概率。b. 末端距的平均值用均方末端距 $(r^2)^{1/2}$来表示。大分子链的末端距如图 3 所示。

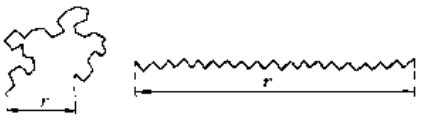


图 3　卷曲和伸直的大分子链的末端距

(3) 橡胶分子链在结晶状态下的构象　橡胶分子链多为不饱和碳链，绕碳-碳双键旋转的位垒极高，因而可有稳定的异构体，即链节的反式和顺式立构型。顺式链节只构成扭折分子链；反式链节一般构成伸展分子链，但也可构成扭折分子链；不饱和碳链没有螺旋构象。

根据在橡胶晶态时构象的研究，模拟分子链的投影构象，要大致符合 X 射线照片的亮度。根据研究双键上有取代基的天然橡胶、β-杜仲胶和氯丁橡胶的分子链都采取非平面式构象，因为等同周期的测定值小于按平面式构象的计算值。天然橡胶非平面式构象见图 4。表 4 表明了不饱和碳链橡胶分子链的等同周期和物理性质。

由表 4 可见 β-杜仲胶的分子链接近于伸展，熔点较高，很易结晶。天然橡胶分子链是扭折的，熔点较低，结晶较难。同理，反式聚丁二烯分子链伸展，熔点很高，很易结晶。而顺丁橡胶由于链扭折而不易结晶。在结晶时，分子链需要紧密靠拢，故伸展分子链要较扭折分子链易于结晶。聚乙烯是锯齿状的伸展链，所以最容易结晶。

(4) 构象与构型　构象是由绕单键内旋转所产生的分子链几何形状，即分子链中原子的空间排列，可通过物理方法，或在物理变化过程中改变。构型是由化学键所固定的链节的立体构型。如聚二烯烃的反式和顺式异构体、全同和间同聚合物的 D 和 L 链节。链节的构型决定分子链的构型。构型不能用物理方法改变，而同一种构型的分子链，可以采取不同的构象。

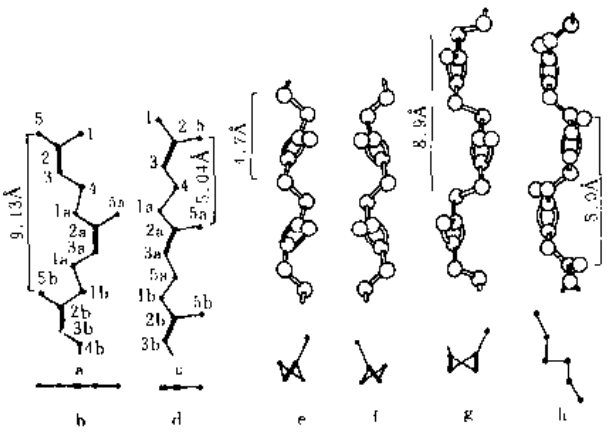


图 4　杜仲胶和天然橡胶在结晶状态下分子链的构象[13]
平面式构象：a.，b. 天然橡胶；c.，d. β-杜仲胶
非平面式构象：e.，f. β-杜仲胶（两种镜体）；
g. α-杜仲胶；h. 天然橡胶
1Å＝0.1nm

表 4　不饱和碳链橡胶分子链的等同周期和物理性质

橡　胶	链节构型	一等同周期链节数	等同周期，Å		T_g ℃	T_m ℃	结晶
			按平面式构象	X 射线测定			
β-杜仲胶	反式	1	5.04	4.72	−53	74	易
氯丁橡胶	反式	1	5.04	4.79			易
反式聚丁二烯	反式	1	5.04	5.1	−48	145	易
δ-杜仲胶	反式	<2		8.7～8.8			
天然橡胶	顺式	2	9.13	8.1	−70	26	难
顺丁橡胶	顺式	2	9.13		−114	−4	难

注：1Å＝0.1nm。

2.3. 分子量和分子量分布[14]

聚合过程中，断链反应是一个随机过程，因而生成大小不等的分子链，为多分散的，只能由平均分子量和分子量分布来表征。平均分子量由统计方法计算，不同统计方法得到不同的平均分子量。

常用的平均分子量有数均分子量 $\bar{M}_n$、重量平均分子量（习惯称重均分子量）$\bar{M}_w$、Z 均分子量 $\bar{M}_z$ 和粘均分子量 $\bar{M}_v$。

几种平均分子量大小顺序为：

$$\bar{M}_n<\bar{M}_v<\bar{M}_w<\bar{M}_z$$

由图 5 的分子量分布曲线上的位置，可知 $\bar{M}_v$ 比较接近 M_w。

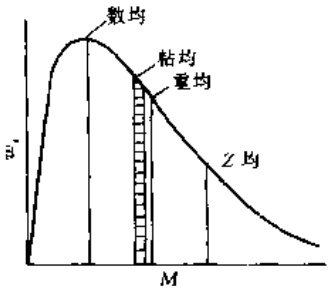


图 5　各种平均分子量在分布曲线上的位置

2.4. 聚集态[15]

聚集态结构是指高聚物本体内部的几何排列。高分子链在空间排列上具有长程和短程有序性。如形成三维规整的结晶聚合物，这种聚集态结构为结晶态。如仅有近似的短程有序性，而无长程有序性的高聚物，则为非晶态聚合物，或称无定形态聚合物。但可以有纯粹是无定形态的聚合物，而没有纯粹是晶态的聚合物，因结晶聚合物总是晶区和无定形区共存。

(1) 无定形态　橡胶均为长链分子，如聚丁二烯其分子链长度与厚度之比为 5×10^4，即长度为其粗细的 5 万倍，这么细长的分子，又由于仅有近似的短程有序性而没有长程有序性，由于内旋转热运动不可能保持直线状态，而是很柔曲弯成团好比一团乱丝的无规线团。一块橡胶由于分子间和分子内作用力及热运动关系，各分子链就无序地聚集在一起，在无外力作用下，在室温上下，橡胶分子可视为卷曲的、错综杂乱的、运动的无规线团，亦即为无定形态。如丁苯橡胶、丁腈橡胶等即属无定形聚合物。

(2) 结晶态[15,19]　像天然橡胶虽然它们基本结构也是无定形态，但在冷冻或拉伸状态下又能结晶，前者称为冷冻结晶，后者称为伸长结晶。由于结晶的关系，未经补强的天然胶硫化胶的拉伸强度可达 19.6～29.4MPa (200～300kgf/cm²)，而丁苯胶只有 1.37～2.06MPa (14～21kgf/cm²)。聚合物的结晶可用潜热和比容的变化来研究。如图 6 所示，当橡胶冷却到 B 点并保持较长时间，橡胶比容因生成部分结晶而沿 BC 线急剧下降，如在 C 点进一步冷却，则比容将沿 CF 线下降。F 为转折点，与 E 对应的温度一样，即为 T_g。橡胶在 B 点的比容变化速率比在 E 或 F 点的大。B 点称为“一级转变”形成结晶，而 E 和 F 点的转折称为“二级转变”即玻璃态转变。由 C 点缓慢升温至 D 点 (6℃) 晶体开始熔解，至 A 点 (16℃)，晶体才完全熔解，反映出冷冻结晶的一些特点。

天然橡胶结晶的速度与温度关系密切，一定温度下结晶速度初时缓慢、中期变快、后又缓慢无一定平衡点或

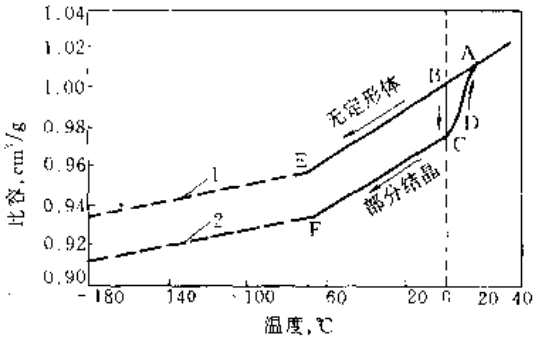


图 6　天然橡胶的比容-温度曲线[19]
1—无定形橡胶；2—部分结晶橡胶

终点。故常取半晶期来衡量。伍德 (Wood) 试验证明天然橡胶在 26℃结晶速度最大，几小时就可完成，而在 −50℃或 15℃以上结晶度几乎为零。

结晶不完全也是聚合物结晶的特点。大部分橡胶在最宜结晶条件下，无定形部分仍占 70%～80%，所以结晶聚合物中晶区和无定形区共存。

结晶过程是分子链由无序转变为有序，结晶必要条件是分子链结构规整。由于分子链很长易缠结故结晶缓慢，且不完整。聚合物结晶温度低于熔点：$T_c<T_m$。即需要一定过冷度 $\Delta T=T_m-T_c$。天然橡胶结晶速率与温度的关系见图 7。

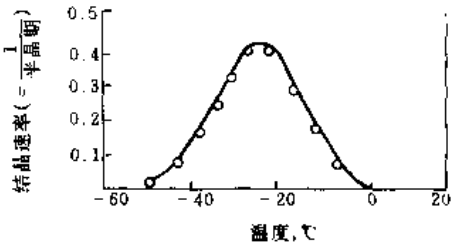


图 7　天然橡胶结晶速率与温度的关系[16]

伸长能帮助结晶聚合物结晶，伸长结晶在 X 射线照片中显示出亮点，而不是光环。这表明内部有晶体排列。伸长结晶只与伸长率有关 (与温度关系不大)，结晶速率较快。如天然胶在室温下伸长 100%，可在几秒钟内生成结晶。如在 60℃下则要伸长 700%才能迅速结晶。伸长结晶的熔点比冷冻结晶的高，伸长率越大熔点越高。一旦应力解除，晶体很快就熔解。结晶时的熵总是减少的，因要从无序到有序过程，自由能必须减少。$\Delta F=F_{晶}-F<0$，在一定温度条件下，结晶条件为 $\Delta F=\Delta H-T\Delta S<0$，熵减少 ΔS 为负值，故 $-T\Delta S$ 一项总为正值。所以结晶时 $\Delta H<0$，且 $|\Delta H|>|T\Delta S|$。拉伸过程使非晶相分子链伸展，即 $S_{晶}$ 比未拉伸时小，使 ΔS 减小而满足结晶条件。除去外力时，结晶立即熔化。在熔点 T_m 时，晶相与非晶相

平衡，即 $\Delta F=0$，$|\Delta H|=|T\Delta S|$。熔点定义为 $T_m=\left|\frac{\Delta H}{\Delta S}\right|$。拉伸时 ΔS 减小，所以 T_m 增加。

一般认为，许多聚合物熔体结晶时生成折叠链的片晶。60年代观察到球晶普遍存在于结晶聚合物（如聚乙烯、聚丙烯和天然橡胶等）。折叠链构成晶核区，然后长成晶束区，其中片晶的折叠链再往外岔开，径向增长生成宽约100nm（1000Å）、厚约10nm（100Å）的晶带，可以扭转又可以分岔，使整体采取球状故称球晶。

2.5. 结构模型[16,17]

对于聚合物结晶结构的研究，认为又有能迅速构成折叠的结晶区，又有无规线团互穿。结构模型必须满足上述情况。目前引用较普遍的结构模型如霍瑟曼（Hosemann）的单相次晶模型[16]（见图8）和耶赫（Yeh）的非晶聚合物结构两相模型[17]（见图9）。

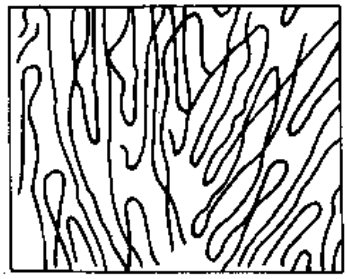


图8 霍瑟曼单相次晶模型[16]

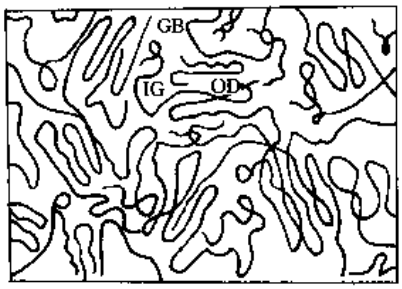


图9 耶赫非晶态聚合物结构模型[17]
OD—有序区；GB—粒状物边界；IG—粒间区

霍瑟曼采用X射线小角衍射测试技术。研究提出的单相次晶模型，认为结晶聚合物熔体的结构是由分子链折叠平行排列构成的粒状物，与粒间的分子链排列较不规整的区域交替地镶嵌而成。

Yeh于1972年提出的结构模型是根据高分辨的暗场衍射电镜等近代测试技术对一些结晶聚合物和非晶聚合物的结构进行研究，在天然橡胶中也观察到类似结构和有序情况，所以该模型也可应用于聚合物的橡胶态。该模型全名为带折叠链的缨状微细胞粒状物两相模型，也称为两相球粒模型。由二个主要单元组成，即粒状物和粒间区。粒状物有明显边界，其内部为彼此几乎按一定间距或多少平行排列的折叠分子链段的有序区组成。多粒状物由连接分子相互连接成串。粒间区则由真正无规排列的分子组成，它们是分子链末端、粒状物的连接分子和一些低分子量分子等。

2.6. 分子链的取向

聚合物在外力作用下形变时，分子链不同程度沿作用力方向排列，称为取向。橡胶等柔性分子链取向时，有二种结构单元转动，小链段可很快取向，大的取向较慢，整个大分子链就更慢。有一系列取向速度不同的取向过程。取向快的小链段，它的转动相当于高弹性，而慢的大链段或整个分子链的取向，就相当于粘性流动。获得很快取向的，解取向也快，反之亦然。橡胶分子链的取向有着各向异性，而且与取向不是单值关系。例如，对整个分子链来说是取向的，但链的小结构单元并没有很快取向，因此双折射不大，如图10a所示。图10b为整个大分子链并未取向，而小结构单元取向较好。

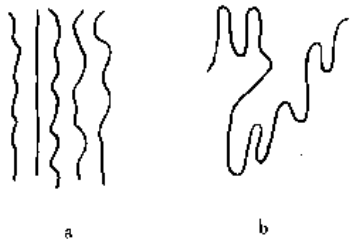


图10 高分子链的两种取向状态
a. 高分子链取向，分子链段未取向；
b. 高分子链未取向，分子链段取向

取向后各物理性能包括力学、光学、电和热也发生变化。由各相同性转变为各相异性。如与分子链平行方向的强度比取向前大，而垂直方向则减小。因前者需克服牢固的化学键键能使橡胶破裂，而后者只要克服范德华力即可。橡胶工艺上的压延效应即为橡胶分子链取向结果。纵向强度增加，而解取向后，又使得长宽厚各方向收缩不一样，长度减少而厚度增加。

2.7. 橡胶的物理状态[18]

高聚物分子链运动的特点是有多重性，根据不同条件分子运动单元有侧基、支链链节、链段以及整个分子链运动等。即链段运动的弹性形变过程和整个分子链运动的流动形变不可逆过程。因之随着温度的不同，就形成了橡胶的三种物理状态。

(1) 玻璃态 橡胶在很低温度下（如4～150K），分

子运动已不能激发起链段运动，分子链处于"冻结"状态，大分子链已不能实现从一种构象到另一种构象的转变，出现力学性能与无机玻璃相似，称为玻璃态。

(2) 高弹态　温度升高时，达到某一温度，链段受到激发即可通过绕主链的单键内旋转，不断改变构象，甚至部分链段可产生滑移，但整个分子链仍处于冻结状态。外力作用时分子链被拉直，外力解除后分子链通过内旋转和链段运动，又回复到原来卷曲状态。由卷曲状态到拉直形变很大，但又能回复的力学性质称为高弹态。

(3) 粘流态　温度升高到不仅链段能运动，而且使得整个分子链都能运动，大分子链将相互位移，未硫化的橡胶分子链间没有交联，受外力作用便呈现出粘流性质，这种流动形变是不可逆的，外力消除后，形变不能恢复，这一状态称为粘流态。

对于橡胶来说，玻璃化温度为最低工作温度，是耐寒性的一个指标。许多物理性能也与玻璃化温度有关。某些橡胶的玻璃化温度如表5所示。随玻璃化温度的降低，橡胶分子链的柔顺性增大，耐磨和弹性等也明显提高，但抗湿滑性和摩擦系数将有所下降。在玻璃化温度以上和以下范围内，密度、比容和热膨胀系数等的变化，与温度的函数关系是不同的。因而在玻璃化温度时会出现转折。如图6所示，曲线1为无定形橡胶，拐折处的温度(－70℃)即玻璃化温度。曲线2为部分结晶橡胶，－70℃拐折不变，但在＋10℃处又出现垂直下降，表明比容有个突跃，该点即为结晶熔点。玻璃化转变与热力学相变不同，不伴随性能突跃。

表5为常见各橡胶的玻璃化温度。

表5　天然橡胶与某些合成橡胶的玻璃化温度

橡　胶	T_g，℃
天然橡胶	－73
丁苯橡胶	－53
聚丁二烯橡胶	－90
丁苯橡胶	－61
氯丁橡胶	－40
丁腈橡胶	－36
聚硫橡胶	－28
乙丙橡胶	－59
聚异丁烯	－70
硅橡胶	－123

3. 高弹性[19～22]

3.1. 高弹性的一般特征

橡胶一般都是以网络结构形式即硫化橡胶作为制品使用的。在较小外力作用下，有高度变形(伸长率可达500%～1000%)能力，外力除去后，又能恢复原来形状，几乎没有永久变形。除小变形区(杨氏模量仅约0.78MPa)外，无固定杨氏模量。橡胶弹性模量随温度升高而升高。伸长时放热。橡胶弹性与气体颇为相似。橡胶变形量小于50%时是理想弹性体；变形较大时，便兼具固体和粘性液体性质。

橡胶受力形变是其力学性能，橡胶的应用取决于它的力学性能。橡胶受力时，其抵抗形变的内力密度称为应力。内力与外力方向相反、量值相等。而形变则用相对形变(与原始形状尺寸之比)，这一比值称为应变。外力使橡胶分子运动，使其离开势能较低或熵值较大的平衡状态，而到达势能较高或熵值较小的状态。因此内力产生的本质，可用势能与熵的变化来解释。

根据热力学第一、第二定律，可得到橡胶弹性状态方程：

$$f=\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T+T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_L \text{ 和 } \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T=-\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L$$

运用这两式可直接根据实验求出形变时(固定长度L)所测定张力f时对热力学温度的关系，从而得出形变时熵S的变化和内能U的变化。橡胶的高弹性来源于橡胶分子链构象熵值的变化。伸长到100%以上时，力的成分占统治地位的是熵项，伸长降低，内能项将趋重要，到0%～10%的低伸长区，内能即成为主要因素。

3.2 弹性网络的表征方法

表征网络结构可用有效网链数，对回复力有贡献的链段为有效网链，分子链端对回复力无贡献。目前有效网链的定义方法有二种。

Flory用网络中的环路来定义有效网链，设有N个原始分子，一个接一个地交联生成$N-1$个交联点，如图11中的a，因未构成网络，各部分链的运动是独立的；当第N个交联点(如图11中的b)生成后就成为一个环路，网络开始形成，形变后各部分链段的变动互相牵连，而趋于回复到原来平衡位置，产生弹性回复力。

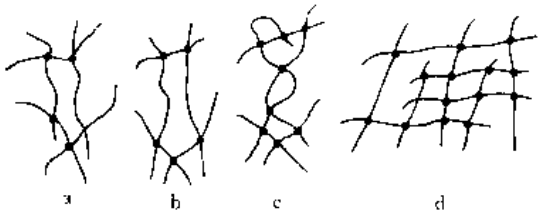


图11　环路和有效网链示意图[19]

	a	b	c	d
N	5	5	5	90
ν	8	10	16	30
环路	0	1	4	7
μ	0	2	8	14

ν 为交联链节数＝网链数，即两个相邻交联链节间链段，链端看作半个网链。$\nu/2$＝交联点数，$\nu_e/2$＝有效交联点数。$\nu_e/2$ 个有效交联点数，就有 $\nu_e/2$ 个环路，故有效网链数为 ν_e，令 M_c＝网链的平均分子量（链端作为半个网链），即推算出：

$$\nu_e=\nu(1-2M_c/M)$$

如 $M\to\infty$，则 $\nu_e=\nu$，全部网链均有效，这种网链称为完整的网络。

Scanlan 提出另一定义有效网链的方法，从交联点的官能度来计算有效网链数。

$$\nu_e=[4(\nu/2)_4+3(\nu/2)_3]/2$$

$(\nu/2)_4$ 和 $(\nu/2)_3$ 分别为4官能度和3官能度的交联点的数目，由图11中的d算出 $\nu_e=15$，接于两个端链的交联点视作无效。

表征橡胶交联程度的参数可以用：(1)有效网链密度 ν_e/ν_0（ν_0 为橡胶体积），或有效交联点密度；(2) 网链的平均分子量。虽然这二种参数可以从弹性拉伸比和应力的关系来计算，但所得数据应是达到平衡后的数据，平衡不一定能顺利达到，且必须在拉伸比很小时才能运用这一公式。此外还应考虑分子链的缠结对应力的贡献。甚至有人认为分子链间相互作用力对应力也有贡献，即能量因素不能忽视。故上述只能得到表观的有效网络密度。因 ν_e/ν_0 近似地和硫化胶的300%定伸应力成直线关系，故常用 $M_{300\%}$ 代替 ν_e/ν_0 作横坐标来研究同一种橡胶的不同硫化程度对力学性质的影响。例如顺丁橡胶的 $M_{300\%}$ 和 ν_e/ν_0 有以下关系[23]：

$$M_{300\%}=17+3.61\times10^5\times\nu_e/\nu_0$$

3.3. 弹性的分子理论（统计理论）

该理论描述平衡回复力和应变的关系，以及有效网链密度对回复力的影响。由于热运动，长链分子的构象不断变化，因而只能采用统计学或某种平衡值来描述体系的这一通性。

Treloar 设定单位体积中只有 n 条链（指两横键间的分子链为 M_c）且均等长，形变前各分子链末端距均方值与相应单根自由链一样；形变前后的容积不变；形变时，分子链末端距矢量分量的变化，与该方向上橡胶宏观尺寸的变化比例相同；分子网的熵是各条分子链熵的和，可得出分子网形变时的熵；再进而算出分子网形变式得到橡胶弹性储能方程。最后可得到下列方程：

$$G=NKT=\frac{\rho RT}{M_c}$$

式中，G 为弹性常数；N 为分子链数；K 为波尔兹曼常数；T 为热力学温度；ρ 为橡胶密度；R 为气体常数。

根据上式计算分子网形变时应力-应变关系。Flory 得到修正后的理想橡胶弹性方程式：

$$\sigma=\frac{\rho RT}{M_c}\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right)\left(1-\frac{2\bar{M}_c}{M}\right)$$

式中，λ 为拉伸比；$\left(1-\frac{2\bar{M}_c}{M}\right)$ 为修正因子；$\frac{2\bar{M}_c}{M}$ 比值为无用的自由末端数。

该方程式将弹力分解为三个部分。

(1) 热力（RT）部分　弹力由长链分子热运动所产生，与热力学温度成正比。

(2) 网状结构部分　表明弹力与橡胶中有效分子链数有关，即与交联程度有关。

(3) 形变部分$\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right)$　即弹力与形变量有关。

这种理论论证有其普遍性，但与实际仍有偏差，因(1)公式推导系由热力学出发，假设分子间无吸引力，无粘性阻碍，且应力与应变处于平衡状态；(2)由于利用高斯分布函数，而该函数只适合伸长率在300%以下的情况；(3) 未考虑网络中的其他缺陷。

3.4. 弹性的唯象理论

这是根据橡胶的一般通性由现象分析得到的两个常数经验式，即 Mooney-Rivlin 方程式：

$$\sigma=2C_1\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right)+2C_2\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^3}\right)$$

式中，C_1 和 C_2 为经验常数；$2C_1=NKT$；C_2 的物理意义尚不明确。为便于整理实验数据，可改为：

$$\frac{\sigma}{2\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right)}=C_1+\frac{C_2}{\lambda}$$

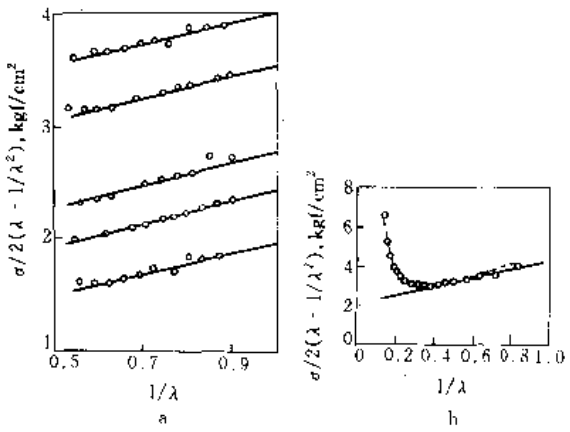


图12　天然橡胶硫化胶的简单拉伸[23]

a. 不同硫化程度的硫化胶；b. 拉伸比较大的结果

1kgf/cm²＝98.0665kPa

将$\frac{\sigma}{2}\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right)$对$\frac{1}{\lambda}$作图，应得到截距为$C_1$、斜率为$C_2$的直线。由图 12a 可看到拉伸比不超过 2($1/\lambda=0.5$)时，理论和实验相符。不同硫化程度的硫化胶的$C_1$值不同。图 12b 表明若拉伸比超过 3 时，则理论和实验结果偏离。

Mooney-Rivlin 经验公式比较能够在较宽形变范围内描述实验结果，但没有分子结构基础。

3.5. 分子理论的进展

早在 40 年代 James 和 Guth 就对把交联点看作固定的仿射网络看作不真实，认为交联点也应和网络中任何链段一样处于布朗运动中；后来 Flory[24]提出幻象网络(Phantom network)模型，认为交联点位置不断波动，但假设网链不占有空间，未排除体积效应，可彼此横切，而完全不受链缠结约束。但实际上由于分子链互穿，大量相互缠结。近来 Flory 探讨网链缠结对交联点波动的约束作用；约束的程度依赖于形变的大小。当应变小时，缠结起主导作用，交联点位置接近于固定，表现出仿射网络性质；当应变大时缠结松散，交联点位置波动表现出幻象网络性质。因此时一个真正的网络为：

$$f=f_{幻}+f_{约}=f_{幻}\ (1+f_{约}/f_{幻})$$

式中$f_{约}$为缠结及空间阻碍所影响的平衡回复力。

最近 Xu 和 Mark[25]用聚(二甲基)硅氧烷即 PDMS $[-Si(CH_3)_2—O—]_x$制成网状结构的圆环状试样，进行单轴拉伸及压缩验证试验及橡胶的弹性分子理论应力-应变等温试验，表明 Flory-Erman[26]的橡胶弹性理论可从伸长到压缩(λ^{-1}：0.3～13)范围，而 Mooney-Rivlin 的关系式仅在一定伸长范围内(λ^{-1}：0.3～0.8)才适用。因此根据试验结果，强力支持了 Flory-Erman 理论比幻象网络和仿射网络更加较正确些。

宋名实[27a]则提出了一种新的交联-缠结网大形变弹性分子理论的“链组理论”。该理论将缠结区和缠结中心点等等约束效应，作为交联链组和缠结链组的特征直接引入交联缠结网。网中的两种链组分别作为独立形变单元参加整体大形变。用统计力学方法分别计算两种网和交联-缠结网的弹性形变自由能，而得到总网弹性自由能计算式。综合考虑了理想网和偏离网的弹性行为及体积效应。该理论应用于炭黑硫化胶也取得了较好效果[27b]。

R. S. Rivlin[28]最近综评提出了在实际橡胶中有关滞后功问题，建议在动力学理论上模拟硫化胶时，必须导入未形变的交联网，它们在形变时断开和当橡胶回复到未曾形变的构象时又再生成，近乎可逆的。但数学处理的发展目前尚不能满足这一设想。

弹性理论的研究仍在深入完善中。

4. 粘弹性质[29～32]

4.1. 形变行为

形变由外力产生，形变时物体抵抗形变能力可用应力对应变之比来衡量，称为弹性模量。橡胶在应变很小时，形变服从虎克定律。即应力和应变成正比，此时弹性模量是常数，但橡胶应变较大时，即不服从虎克定律。

物体形变有三种基本类型，每种变形相应的弹性模量是：单轴拉伸(或压缩)为杨氏模量，流体静压缩(或膨胀)为本体模量，简单切变为切变模量(刚性模量)。橡胶测试一般用单轴拉伸。拉伸应力$\sigma=F/A_0$，拉伸应变(伸长率)$\varepsilon=(l-l_0)/l_0=\Delta l/l_0$。$A_0$为试样原始横截面积，$l_0$和$l$分别为试样拉伸前后长度。泊松比$\mu$为拉伸过程中试样沿横向应变与纵向(轴向)应变之比值。

$$\mu=\frac{\text{横向应变}}{\text{纵向应变}}=\frac{-\varepsilon_1}{\varepsilon}=\frac{\Delta d/d_0}{\Delta l/l_0}$$

橡胶弹性统计理论是以分子间无相互作用力，分子链可自由转动的理想分子为对象。橡胶弹力完全由卷曲分子构象的变化产生。应力与应变处于平衡，且与橡胶分子的化学组成无关。但真实橡胶分子间有吸引力，其大小视化学组成与结构而不同。以致应力与应变往往处于不平衡状态。由于橡胶分子上的力一部分用于克服分子间的粘性阻力，另一部分才使分子链变形，此二者乃构成橡胶的粘弹性质。它们主要表现在应力松弛、蠕变和动态力学性质方面。

4.2. 应力松弛

在一定温度、恒定应变下，试样的内应力随时间延长而逐渐减弱的现象称为应力松弛。应力随时间的变化如图 13 所示。如为硫化胶则应力松弛到一恒定值不再变化(图中虚线)；如为未交联的生胶，则应力将松弛到零。

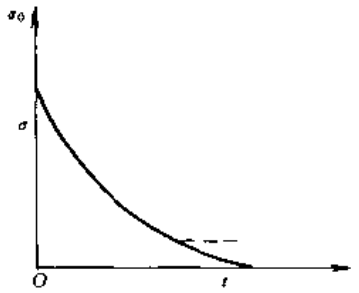


图 13　橡胶的应力松弛曲线

应力松弛原因是基于试样所承受的应力逐渐消耗于链段运动时克服粘性阻碍的内摩擦力。开始时应力减弱很快，后来逐渐减慢。

应力松弛时，应力呈指数函数变化：

$$\sigma=\sigma_0 e^{-t/\tau}$$

式中，σ_0 为起始应力；τ 为松弛时间（表示形变后橡胶中的结构单元进行重排使应力消散的时间）；t 为施加应变到观测应力所经的时间。

上式系以弹簧代表弹性 E、粘壶代表粘性 η 串联而成的 Maxwell 模型推导出来的。令 $\frac{\eta}{E}=\tau$，因对于一个指定的橡胶 η 和 E 为常数，故 τ 亦为常数。当 $t=\tau$ 时，$\sigma=\sigma_0 e^{-t/\tau}$ 式可得 $\frac{\sigma}{\sigma_0}=\frac{1}{e}$。$\tau$ 为应力减至起始应力 σ_0 之 e^{-1}（或 36.79%）的时间。它可理解为分子链的流动、定向以至达到平衡状态的时间。τ 值小时应力松弛快，分子链的流动定向变化快。当 E 一定时 τ 与 η 成正比，表示粘度越高，达到平衡时间越长。具有一定 τ 值的橡胶，随作用力时间的不同，反映出不同性质的表现。作用力时间很短，远小于 τ 值时，则橡胶的分子链段等结构单元，尚来不及克服其粘性阻碍而流动定向，故表现出犹如有机玻璃那样的坚硬性质。如作用力时间很长，远大于 τ 时，则表现出像粘软流体那样的性质。

由于橡胶分子呈多分散性，每一结构单元各有其松弛时间，因而有松弛时间分布。可假定每一结构单元用一个弹簧和一个粘壶串联的力学模型来描述。则第 i 个结构单元用弹性模量 E_i 和松弛时间 $\tau_i=\eta_i/E_i$ 来表征。

(1) 时间-温度原则　由于应力松弛时升高温度与缩短时间是等效的，降低温度与延长时间也是等效的，所以对应力松弛实验为便于测试，常固定一个适当测量时间尺度，而在不同温度下测定应力。测试结果作适当的时间尺度位移，即可得到在选定温度下的时间尺度很宽的主曲线。图 14 的一组曲线是聚异丁烯在 −80℃，8～50℃ 等不同温度下，作用时间从 10^{-2} 到 10^{9}h 范围的应力松弛数据。参考温度为 25℃（$a_{25℃}=1$）。图中右上方是 $\lg a_T$ 对温度的关系。图中示出作用时间为 1h 前后的不同温度下的曲线的横向位移，叠加起来便构成在 25℃ 下的时间为尺度的主曲线，其时间尺度从 10^{-14} 到 200h 左右。从主曲线的平坦区可看到玻璃化转变的作用时间是 10^{-6}h。

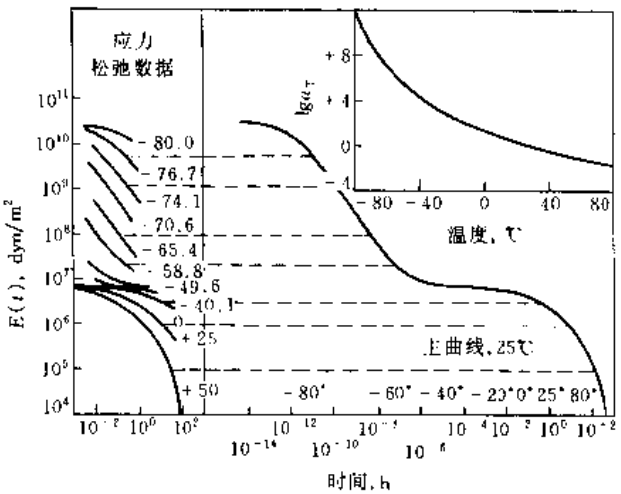


图 14　时-温换算叠加原理（聚异丁烯）[33]

1dyn/m² = 10^{-5}Pa

时-温等效数据处理必须算出横向移动因子 a_T。a_T 是由 WLF 方程算出

$$\lg a_T=\lg\frac{t_T}{t_{T_g}}=\frac{-17.4(T-T_0)}{51.6+(T-T_0)}$$

即在 T_g 和时间尺度 t_{T_g} 测定的数据，只要沿时间轴 ($\lg t$) 平移 $\lg a_T$，即等于在温度 T，时间尺度为 t_T 的数据。

(2) 标准线性固体模型　研究聚合物粘弹行为的力学模型，首先假定聚合物各向同性，并且由均一的结构单元组成，然后分别用理想弹簧和理想粘壶代表所研究固体的弹性和粘性。常用的简单力学模型如弹簧和粘壶串联的 Maxwell 模型、并联的 Voigt 模型等如图 15 所示。

4.3. 蠕　变

在一定温度和恒定应力（拉伸力、剪切力和压缩力）作用下，橡胶的形变随时间的增加逐渐增大的现象称为蠕变。

如图 16 中的 Y_1 (OA) 为应力作用下瞬间产生的形变相当于键长键角的变化。以后的形变为链段运动逐渐克服粘性阻碍所致。链分子由卷曲趋向伸展 (APF) 过程中，若在 P 点 (t_1) 除去外力，则理想弹性形变将迅速恢复 PB ($=OA=r_1$) 段。从而推迟弹性形变并逐渐克服粘性阻碍，沿曲线 BC 缓慢恢复（蠕变回复曲线），而生胶则留下永久变形 CE，硫化胶则随时间延长逐渐接近定值 (APD)，形变逐渐回复到零。

蠕变可用 Voigt 并联模型来描述（参见图 15）。蠕变现象说明拉伸模量 E 或柔量 $J\left(J=\frac{1}{E}\right)$ 是时间的函数，即 $r=J_i\cdot\sigma$，式中 σ 值恒定。J 可分解为三部分：$J=J_1+J_2+J_3$，其中 J_1 不随时间变化，相当于理想弹性柔量 $\left(J_1=\frac{1}{E_1}\right)$；$J_3$ 是粘流形变的贡献，$J_3=\frac{t}{\eta_3}$；J_2 是橡胶粘弹行为在蠕变时的主要表现，与时间呈指数关系，$J_2=\frac{1}{E_2}(1-e^{-t/\tau})$。因此 J_1+J_2 代表可回复的弹性形变，J_3 代表不可回复的粘流形变。蠕变和应力松弛一样，对温度有很强的依赖性。

4.4. 恢复与永久变形

在蠕变实验过程中，将外力除去后橡胶逐渐地恢复（见图 17）。ABC 为蠕变曲线，在 t_2 时间除去负荷，橡胶将依 CD 曲线恢复。如为伸长变形，恢复的数量以原长的

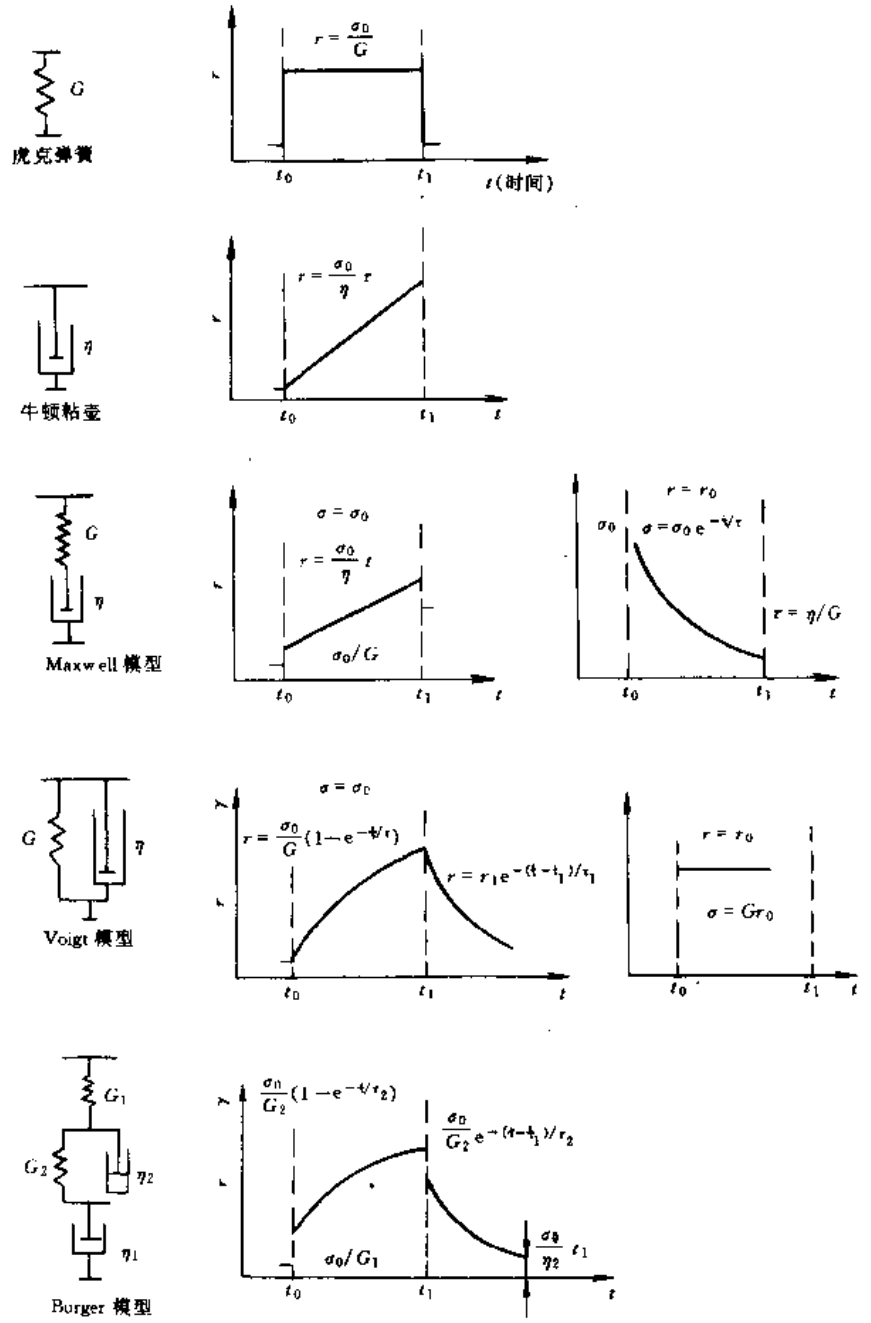


图 15　各种力学模型

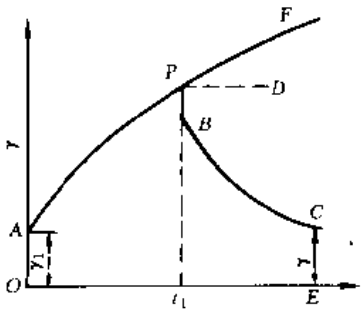


图 16　橡胶的蠕变曲线

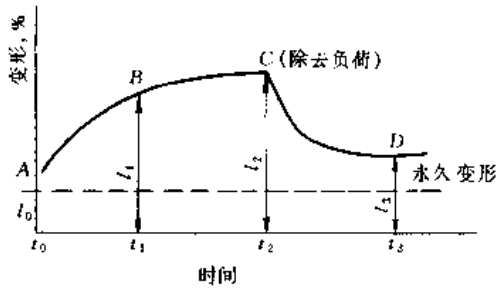


图 17　橡胶的恢复曲线

百分率表示，即：

$$恢复\%=\frac{l_2-l_3}{l_0}\times 100\%$$

式中 l_0——试样原长；

l_2——试样开始恢复的长度；

l_3——试样恢复终了的长度，

橡胶变形后，不能恢复的部分，称为永久变形。研究人员试验过几种硫化良好的硫化胶，证明变形后均可恢复到原来长度。一般所谓永久变形，只不过是试样停放时间不够长，温度不够高，还未完全恢复原长而已。这是在同一观测时间里试样尚未恢复的部分，称作永久变形，此时永久变形大的，表示恢复得很慢而已，表示粘度大或松弛时间较长。但未达到正硫化的硫化胶，往往有较大的永久变形，因有部分塑性流动。

图15的Burger四单元粘阻模型，可较满意地说明生胶的蠕变、恢复和永久变形。伸长变形的总变形量可由下式表示。

$$\varepsilon_{总}=\varepsilon_{晶体变形}+\varepsilon_{\infty}(1-e^{-t/\tau})+\frac{\sigma}{\eta_2}t$$

4.5. 波尔兹曼（Boltzman）叠加原理

粘弹行为的特征是力学性能依赖于时间，故材料受过去历史影响。这个原理指出在不同时间施于橡胶的力，由它们引起的变形，虽是各自独立的，但总的变形量又是各独立变形的总和。如图18所示，如果

$$\varepsilon_{(t)}=\sum_{i=0}^{n}\sigma_i J(t-t_i)$$

$t=0$时加应力σ_0，蠕变曲线按A进行；在t_1时又加应力σ_1，如σ_1单独使用则蠕变曲线如B，t_1时间后总的应力为$\sigma_0+\sigma_1$，则总应变为$A+B$，如在t_2时将此二力除去，恢复曲线也是二力各自恢复曲线的加和。如在t_3时再加应力σ_3，则总的变形量是σ_3引起的蠕变再加上上述恢复过程的剩余变形。因此有人将此称之为记忆效应。

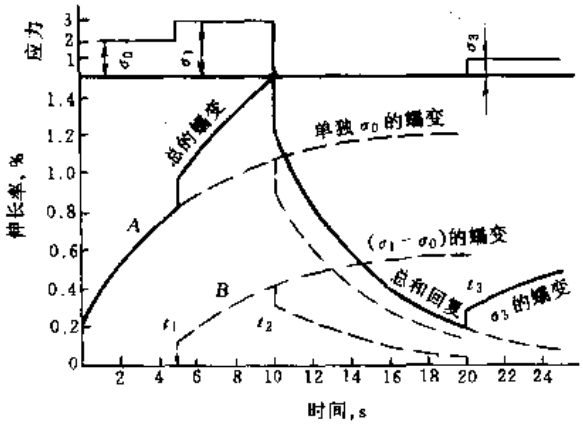


图18 波尔兹曼叠加原理在蠕变与恢复过程中的应用

4.6. 往复变形

当橡胶试样在拉力机上拉伸后，以相同速度使其回缩，拉伸与回缩的应力-应变曲线并不重合（如图19所示），图中OA为伸长，AC为回缩曲线；OAB所包括的面积是使橡胶伸长时外界对其所作的机械功；而CAB面积为橡胶回缩时对外界所作的机械功。二个面积之差OAC面积为试样在伸缩一周所损耗的机械功，它们化为热量，使橡胶本身温度升高。所损失的机械功称为滞后损耗。这是由于粘阻力关系，使变形落后于作用力。如试样单位面积上作用力为P，平衡变形为l_0时（见图20），试样变形只能达到l_1，回缩时应力减至P，试样又不能恢复到l_0，只能恢复到l_2，在一伸一缩的一个循环里，应力-应变关系便构成一个能量损耗圈，称为滞后圈。

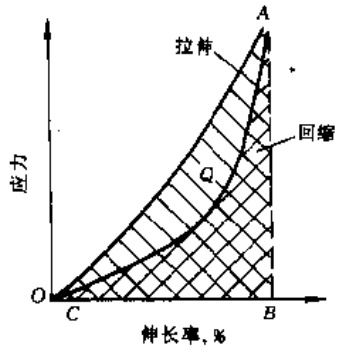


图19 橡胶被拉伸与回缩时输入与输出的机械功

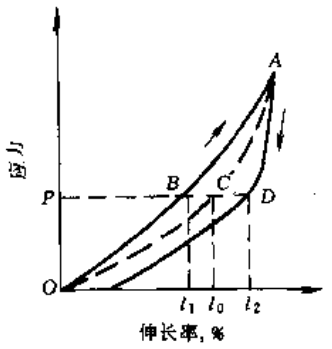


图20 理想橡胶的往复平衡变形与实际橡胶的往复变形

滞后圈是橡胶变形时的粘阻性质所致。在拉力机上伸缩速度一定，而橡胶分子有一系列松弛机构，松弛时间比往返周期短时，已自行松弛，松弛时间很长的来不及松弛，均无滞后损耗。只与往返周期相当的松弛机构起主要粘阻作用。因此硫化胶的滞后损耗与橡胶种类、硫化程度及配合剂等有关，也与变形的速度及温度有关。

4.7. 动态力学性质

动态力学性质是橡胶在周期性外力作用下产生的周

期性形变。如轮胎、传动带等橡胶制品都是在动态下使用的。这些动态的特点一般是变形量小（不大于 10%）而频率则很高。动态力学性质是该胶在远未被破坏时的使用性质。

(1) 动态变形下橡胶应力-应变的正弦波的周期变化　橡胶承受周期变形，其应变（应力）与时间关系符合正弦曲线变化。图 21 为将圆周运动转换为直线运动，主动轴转动一周，橡胶拉伸压缩各一次。如拉伸力 σ 和变形 ε 为正值，则压缩力及变形为负值。因橡胶存在粘阻力，变形常落在应力后，应力的正弦波与应变的正弦波之间有相位差（见图 22）。若以应力的振幅作为时间起点，则应力-应变与时间关系可用下列函数表示：

$$\sigma=\sigma_0\sin\omega t$$

$$\varepsilon=\varepsilon_0\sin(\omega t-\delta)$$

式中　σ_0——应力振幅最大值；

ε_0——应变振幅最大值；

σ，ε——分别为应力、应变的瞬时值；

t——时间，s；

ω——周期变形角频率，以每秒若干弧度表示；

δ——应力-应变间相位差。

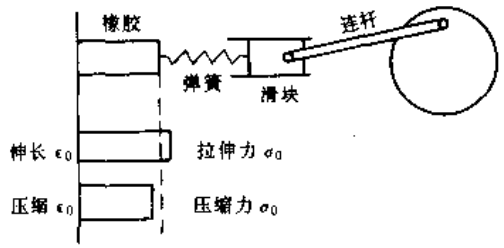


图 21　橡胶受正弦波作用力示意图

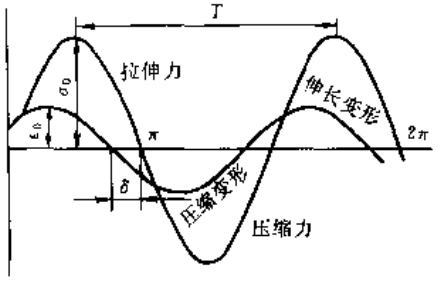


图 22　应力-应变间的相位差

变形量或应力的一个峰的高度称振幅，在动态变形中，5%变形量以上称高振幅，高振幅有较大实用价值。

(2) 动态变形中的阻尼与模量　动态变形时，由于粘阻作用，应变落在应力后面，其落后程度用损耗角或滞后角表示，如图 23 中的 δ 角。橡胶粘阻作用（阻尼）大的，损耗角也大。

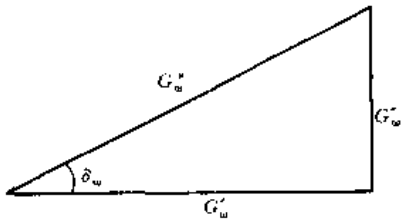


图 23　G_m'、G_m'' 和 G_m^* 三者的矢量关系

动态变形时，其应力或动态模量可分解为两部分，即实数 G'，这部分力用于克服理想橡胶的收缩力（相当于静态弹性模量），与变形同相位。所承受应变能不损耗，在往复变形中交替储存和释放，故也称储能模量。另一部分为虚数 G''，用于克服粘性，将完全损耗并化为热量，为内耗模量。图 23 中 G_m^* 表示复数模量，按正弦波变化。复数应力比作用力的正弦波落后一个 δ 角。G'_m 和 G''_m 互不影响。两部分力在矢量关系上互相垂直。

在任何指定温度下可写作 $G_m^*=G_m'+G_m''$，脚注 ω 表示该关系式随频率而变。在数值上 G_m^* 为

$$G_m^*=\sqrt{G_m'^2+G_m''^2}$$

图 23 中夹角为相位差角 δ，夹角正切

$$\mathrm{tg}\delta=\frac{G_m''}{G_m'}$$

$\mathrm{tg}\delta$ 称为阻尼因子或损耗因子。如 $\delta=0$ 则作用力完全有效地用于橡胶分子变形，如 $\delta=\frac{\pi}{2}$ 则作用力完全用于克服橡胶粘性阻力。损耗角的大小代表能量损耗的大小。

橡胶在动态变形时，一是要使分子变形，而又要克服分子间的内摩擦力。所以动态模量常大于静态模量，这也是动态下胶料显得较坚硬的原因。

损耗模量 G_m'' 表示胶料粘阻力的大小，可用粘性流体流动时的阻力来表示，即用流体粘度来表示。

$$G_m''=\omega\cdot\eta_m$$

式中，η_m 为动力粘度，是剪切力与剪切速度的比例常数，η_m 比 η（静态粘度）小得多，因动力粘度只有分子链段的往复运动，而不涉及整个大分子链的流动，所以阻力较小。

4.8.　粘弹性力学模型的新进展

最近 A. R. Johnson 和 C. J. Quigley[34] 设计了一种新的橡胶粘弹模型，称之为粘性-超弹性马氏模型（visco-hyperelastic Maxwell model）。它与原马氏模型相似，只是其中所有固体部件均为超弹性。该模型的关键特征是在极大变形情况下，也能精确预测级增形变（step-

strain）时的松弛实验数据。这是由于减震和储能装置中的橡胶形变速率依赖于其特性。也是因为橡胶的长链分子的形变行为和填料等影响所致。要预测橡胶件形变速率特性，就要考虑到损耗各效应用非线性连续机构及新的数据分析处理技术。该模型的单向超弹性部件如图 24 所示。

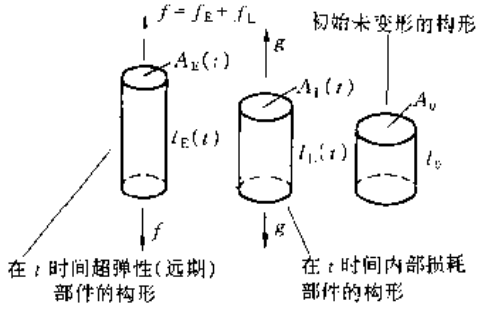


图 24 单向超弹性部件[34]

4.9. 流变行为[35,36]

聚合物熔体的流动行为直接影响其加工性能，流动行为由粘度来表征。聚合物熔体的粘度不仅依赖于温度，还依赖于切变速率。粘流态橡胶的流动是大分子链的分段移动。即通过链段相继移动，导致分子链重心沿外力（如切应力）方向移动。其流动特点不仅在于粘度甚高，并随外界因素的改变而变化，而且由于分子链构象不断发生变化，流动过程中，既有真实流动的塑性形变，又伴有非真实流动的高弹形变。所以橡胶的流变行为甚为复杂。由图 25 可见，在聚合物流变行为的各种测试仪器中，毛细管流变仪所包括的切变速率范围较广，但切速很低时，毛细管流变仪也有不便之处。

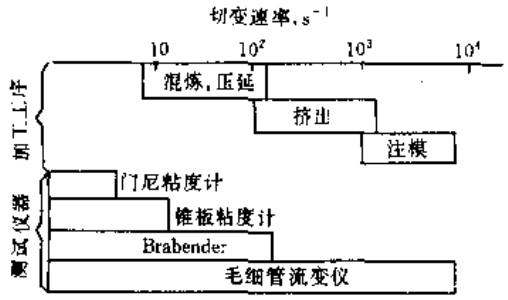


图 25 橡胶在各加工工序和测试仪器中的切变速率

4.9.1. 流动性

橡胶加工中的流动通常保持层流，如切应力过大出现湍流，则胶料将破裂不规则。橡胶流动其粘度随切变应力、切变速率而变化属非牛顿流动。而在非牛顿流动的宾汉塑性流动、假塑性流动和胀塑性流动三种类型中，又基本属于假塑性流动。如图 26 所示，其特征为表观粘度随切变速率的增大而减小，称为稀化流动。胀塑性流动特征和假塑性流动相反，而宾汉塑性流动则是切应力达到一定程度才开始流动。

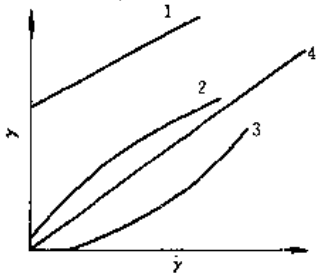


图 26 几种流体的流动曲线
1—宾汉塑性流体；2—假塑性流体；
3—胀塑性流体；4—牛顿流体

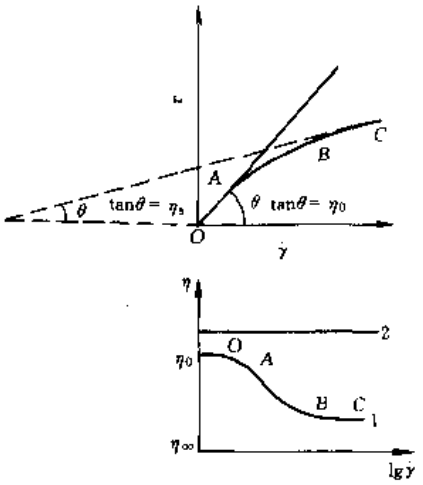


图 27 假塑性流体的流动曲线和粘度与切变速率的关系
1—假塑性流体；2—牛顿流体

图 27 为假塑性流体的流动曲线，通常曲线上某一点的 τ（切应力）与 $\dot{\gamma}$（切变速率）的比值表示该 $\dot{\gamma}$ 值的粘度。称为表观粘度。表观粘度以 η_a 表示。$\eta_a=\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$，因其中包括可逆和不可逆两种形态，故比真实粘度小，当 $\dot{\gamma}$ 很小时（OA 段）粘度较大且为定值。以 η_0 表示。它是生胶最大松弛时间的反映。当 $\dot{\gamma}$ 很高时（BC 段）粘度较小且趋于极限值，以 η_∞ 表示。而 AB 段为非牛顿流动区，橡胶加工时的流动属此区域。随 $\dot{\gamma}$ 的增大呈向横轴弯曲的曲线。在一般切变速率范围内服从指数定律：

$$\tau=K\cdot\dot{\gamma}^m$$

$$\eta_a=K\cdot\dot{\gamma}^{m-1}$$

式中 K 为流体稠度，m 为流变指数，二者均为材料系数。压出时 $\dot{\gamma}$ 在 $10^2\sim10^3$s 范围内，lgτ 对 lg$\dot{\gamma}$ 可作直线关系；

$\dot{\gamma}$ 变化范围在 1～2 个数量级时，上述定律能较好描述生胶和含填料胶料的流动行为。

流变指数 m 表示非牛顿流体与牛顿流体之间的差异程度。当 $m=1$ 时是牛顿流体，$m<1$ 时为假塑性流体，$m>1$ 时为胀塑性流体。m 值越小，偏离牛顿流体越远，粘度随 $\dot{\gamma}$ 增大的降值也越大。流变指数 m 与填充剂及软化剂有关。填充胶料的 m 值比无填充者小，加入软化剂则可使 m 值稍微增大。

4.9.2. 流动性的影响因素

(1) 橡胶结构的影响　凡影响分子链柔顺性和分子间相互作用力的结构因素，均影响橡胶的流动性。如顺丁橡胶的玻璃化温度较低，流动性就很好。因链柔顺的橡胶，流动活化能较低、粘度较低易于流动，甚至在常温下因自重而出现"冷流"。而极性橡胶的分子间作用力大，则流动性较差。

分子量、分子量分布及支化等影响因素中，分子量最重要。当分子量低于或高于临界值 M_c 时，粘度 η 和 $\bar{M}_w$ 的关系如下式[37]所示。

$$\eta \approx K_1 \bar{M}_w^{3.4} \quad (\bar{M}_w > M_c)$$

$$\eta \approx K_1 \bar{M}_w^{1\sim1.6} \quad (\bar{M}_w < M_c)$$

M_c 称为缠结分子量，一般为 $(1\sim4)\times10^4$。当分子量大于 M_c 时，缠结开始起作用，流动就显困难，粘度陡增。而通常塑炼胶分子量均高于 10×10^4，故符合前式。

分子量分布宽时，使非牛顿行为向低切变速率方向移动。在较低切速下 $\lg\eta_0\sim\lg\dot{\gamma}$ 曲线开始下弯，而在高切速下粘度要小些，这有利于压出、模压等加工过程。其间也有低分子量级分的内增塑作用。短支化链无影响；长支化链如小于 M_c 时则会降低粘度。

(2) 温度和切变速率　当 $T>T_g+100$℃时可近似地用 Arrhenius 方程描述：

$$\eta \approx A \cdot e^{E/RT}$$

在给定切应力下，A 表征橡胶常数，E 为流动活化能。E 是分子链流动时克服分子间作用力的能量，表征粘度对温度的依赖性。E 越大则对温度依赖性越大。温度升高则粘度下降大，如顺丁橡胶的 E 约为 19.69～33.5kJ/mol (4.7～8.0kcal/mol)。E 随分子链刚性增加而增加。当 $T<T_g+100$℃时，可使用 WLF 方程来描述温度对粘度的影响。

$$\lg\frac{\eta}{\eta_g}=\frac{-17.44(T-T_g)}{51.6+T-T_g}$$

式中 η_g 是 T_g 和低切速下的粘度，切速增大时粘度降低，因流动时缠结点脱开，因而粘度下降。

(3) 弹性记忆效应　胶料经过压出机口型后，压出物尺寸和断面形状与口型不一致，而离口型后产生膨胀和收缩现象，该现象称为记忆效应。这是由于流动中除真实流动的塑性形变外，还有来不及松弛的可逆弹性形变，胶料形变后其弹性形变将完全松弛至平衡值之故。粘性流动所需松弛时间称为最大松弛时间 τ_{max}。当胶料的 τ_{max} 长时，则胶料口型膨胀收缩厉害，如胶料在口型内停留时间达到 τ_{max} 时流动性最好，弹性低，膨胀收缩也小。

最大松弛时间与胶料种类、温度、分子量等有关：温度高时，τ_{max} 变小；分子量大时，τ_{max} 则长。τ_{max} 与 η_0 二者的影响因素相似。由图 28 中可见，丁苯橡胶和顺丁橡胶的 τ_{max} 分别为 5.04×10^5s 和 2.63×10^3s。

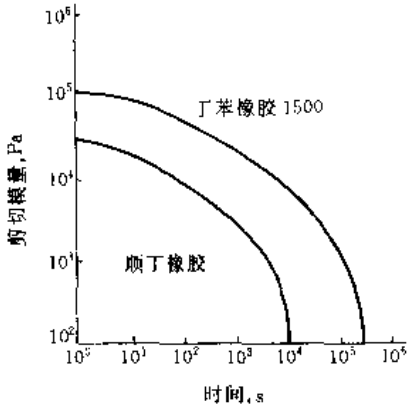


图 28　丁苯橡胶和顺丁橡胶的剪切模量与松弛时间的关系[38]

5. 橡胶加工的基本工艺过程[39,40]

橡胶制品种类繁多，达数万种，大致可分为轮胎类、胶管胶带类、胶布类、胶鞋类及各种制品类。制品类依其用途各异类别最多，如工业制品的胶板、胶辊、密封件、减震制品等等，此外还有医疗卫生、文教、生活各类用品；高性能高功能化的电子、信息、宇航、生物工程各个方面。

橡胶加工是指以橡胶为主体材料，以各种配合剂、骨架材料为辅，通过各加工设备，加工制造成各类橡胶制品的工艺过程。它主要包括制品的结构设计、配方设计和加工工艺。基本加工工艺为塑炼、混炼、压延、压出、成型和硫化（另见橡胶配合；橡胶加工；橡胶制品）。

5.1. 塑炼工艺

对门尼粘度较低的原料橡胶可不需塑炼，而直接去混炼。塑炼的目的在于降低橡胶粘度、增加塑性以利后续加工。塑炼是靠机械力及热氧作用使橡胶分子量降低，以降低粘度取得塑性。但由于分子量的降低也会使得硫化胶的力学性能下降，所以应尽量少塑炼或不塑炼。一般讲门尼粘度小于 50%左右的生胶可不必塑炼。

(1) 开炼机塑炼　塑炼原理为辊筒速比及逐渐缩小的辊距，所引起的剪切撕拉和碾压作用，将使分子链断裂，降低橡胶分子量而增加塑性。开炼机塑炼的主要影响

因素为：辊温、辊距、转速和速比、塑炼时间、容量、辊筒工作长度和操作方式等等。

(2) 密炼机塑炼 这是在高温、快速和加压条件下进行，由于摩擦生热温度可达120～140℃，很快取得可塑性。这是由于强烈的热氧化裂解和机械作用所致，因此塑炼温度、时间、容量和上顶栓压力等均影响塑炼效果。

(3) 塑解剂塑炼[41] 塑炼过程中加入的能增强塑炼效果的助剂叫塑解剂，不同胶种有各自最适用的塑解剂。如丁苯胶用2-萘硫酚，丁腈胶用五氯硫酚，天然胶可用促进剂M、DM等。塑解原理主要是塑解剂受热、氧作用分解生成自由基，使橡胶分子链发生氧化降解。有些塑解剂自由基则起到封闭接受断裂的橡胶分子链端基，使其稳定下来。一般塑解剂可看作氧化催化剂。

5.2. 混炼工艺

混炼目的是将各种配合剂经机械作用均匀混合分散于橡胶中，以保证混炼胶具有良好工艺性能和硫化胶物理机械性能良好。整个混炼过程大致分为混入(机械剪切力将配料粉碎并为橡胶浸润而混入)、分散(配合剂浸润混入后得以进一步均匀分散在橡胶相中)和最后的单纯混合阶段(橡胶分子链断裂塑性增高、配合剂均匀程度进一步改善)。混炼一般在密炼机中进行。最近White[42]对密炼机的发展做了较全面的综述。由于混炼温度较高，故硫黄和促进剂通常在混炼完毕，另在开炼机上加进。

5.3. 压延工艺

橡胶制品多由多部件组成。因此需要一定厚度的胶片，或需一定形状和表面带花纹的胶片，或需在骨架材料如纺织材料的帘布、帆布和金属材料上，通过贴胶或擦胶覆盖上一层薄的胶层，完成这些工作的工序称为压延。它是比较精细的工艺，而且生产速度高、产品质量好、生产连续化自动化程度高。所用主设备为压延机，按辊筒数量可分为二辊、三辊、四辊和五辊压延机，辊筒又有多种排列形式。

压延机是极为重要的多功能设备，复杂而又要求高度精确。多年来压延设备一直不断改进完善，如最近报道[43]的用伽马背反射量厚仪(Gamma backscatter thickness measurement)用有单面传感器及大功率微型电子计算机，以精确测定并控制压延胶片厚度。又如报道[44]最新式(ultramodern calender lines)压延生产线的四辊压延机，可生产纺织运输带芯宽度可达2300mm的帘布双面挂胶等。

5.4. 压出工艺

压出(亦称为挤出)工序是利用胶料可塑性，在挤出机螺杆挤压推进作用下，通过一定形状口型进行造型的过程。它可压出成型用的胎面胶、胶条、胶片、胶管、垫带以及不同轮廓的部件。也可压出后直接去硫化的内胎、密封条、中空纯胶管、实心胶条等等。利用T型或Y型挤出机头，则可进行钢丝包胶、纤维绳包胶、电线及电缆包胶等作业。此外还可进行滤胶、造粒和螺杆机塑炼及连续混炼各作业。它有操作简单、经济、设备占地面积小、造价低和生产能力大等优点。

挤出机不仅在设备方面不断研究改进如对机头口型[45]、对螺杆等的改进；而且对胶料在压出机的润滑[46]及流变性能[47]方面也在不断探索。

5.5. 硫化工艺

除热塑性橡胶外，大多数橡胶经塑炼后分子量降低、流动性增加利于加工成型，但此时弹性极小且为溶剂溶解，无力学性能使用价值。故必须经过硫化工序。用硫化剂在一定温度和压力下，使各分子链通过交联化学反应，生成空间网络结构的硫化橡胶。此时弹性比原料胶更加完善、力学性能增加且不再为溶剂溶解。

硫化剂品种很多，如硫黄、金属氧化物、树脂等等，但大量应用的通用橡胶一般都用硫黄硫化体系。

硫化历程可分为以下几个阶段。(1)诱导期(焦烧时间)。在硫化升温后，胶料尚未交联仍处于流动状态，生产上称为操作安全期或焦烧时间。(2)热硫化期。这是交联阶段，随着交联生成逐渐形成网络结构，胶料失去流动性，力学性能增加，热硫化时间的长短即为硫化快或慢。(3)正硫化期(平坦硫化期)。交联网络已形成、硫化胶物理机械性能达到最佳值的时间范围称为平坦期。未到正硫化者称为欠硫，超过平坦期后网络结构继续变化，力学性能下降称为过硫。

快速测定硫化全过程，通常采用振动圆盘式流变仪测定硫化粘度变化曲线。

除辐射硫化、室温硫化和冷硫化等外，一般均为加热硫化，所用加热介质有饱和蒸汽、热空气、热水、过热水等。硫化条件以硫化温度、压力和时间为主要参数。硫化压力主要使制品密实和防止产生气泡。软质模制品最宜压力约为1.5～2.0MPa。硫化温度视胶种而定，天然胶一般低于143℃，丁苯胶、丁腈胶约低于180℃，顺丁胶、氯丁胶低于151℃，丁基胶低于170℃。通过调整配方及采用新原材料，硫化温度可提高到220℃甚至250℃以上水平。

围绕硫化各方面如理论、新材料、设备及工艺的都在不断研究开发更新。

6. 橡胶的补强体系和补强理论

能够改善硫化胶的模量和破裂性能(拉伸强度、撕裂强度和耐磨耗)的填充剂叫做补强剂[48]。常用的补强剂有炭黑、白炭黑、树脂等。对于非结晶丁苯橡胶来说，纯硫化胶的拉伸强度不大于2.2MPa，而加有50重量份的

补强炭黑的硫化胶，其拉伸强度可高达 25MPa。但对于结晶橡胶天然胶来说，由乳胶制成的纯硫化胶的拉伸强度，在伸长 700%时可达 45MPa，而超耐磨炉黑（SAF）填充的天然胶硫化胶，其拉伸强度在伸长 550%时为 35MPa。因此单一的拉伸强度指标不能作为补强的标准。许多惰性填充剂虽能改善模量，但却不能改善破裂性能。

最简单的判断补强标准是 Weigand（1920 年）提出的用作为"回弹能量"的断裂能量来衡量。断裂能量是根据应力-应变曲线与伸长变化的轴线之间的面积来确定的（见图 29）。

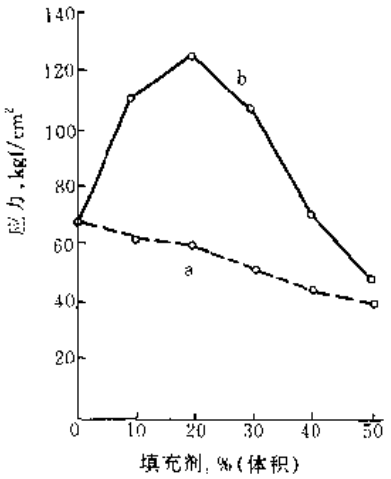


图 29　填加硫酸钡（a）和易混槽黑（EPC）炭黑（b）时，断裂能量的变化[48]

$1kgf/cm^2=98.0665kPa$

自 1904 年 S. C. Mote，F. C. Mathews[48]等发现炭黑以来，炭黑逐步得到发展，由早先的槽法炭黑单一品种，发展成为有相当规模、有许许多多炭黑品种的炭黑工业。炭黑品种中槽黑粒径较小，补强性大，但难分散。按补强性可分为难混槽黑 HPC、可混槽黑 MPC 和易混槽黑 EPC。槽黑由于天然气原料供应不足、价格上升且对合成橡胶不如炉法炭黑适应，所占比例下降。而油炉法炭黑已经占有绝对优势，占总产量的 90%。

油炉法炭黑是目前橡胶工业应用最广的高补强性炭黑。粒子最细的为超耐磨炉黑 SAF，但在橡胶中较难分散。粒径稍大者为中超耐磨炉黑 ISAF，适用于顺丁橡胶。最常用的为高耐磨炉黑 HAF，粒子稍大在合成橡胶中易于分散。用天然气作原料的半补强炉黑 SRF，补强性不大，但弹性好，生热低。而通用炉黑则结构性较高。细粒子热裂炉黑 FT 则粒径大、补强性很弱，但胶料门尼粘度小、硬度低，为大量优质填料。

6.1.　炭黑的微观结构

石墨为高度结晶的物质，从 X 射线衍射可看到它的晶体结构，其中碳原子按一定空间秩序排列成六角形的网状平面，一层一层的平面互相平行，碳原子垂直相对。这种排列是重复的，称为完整的或高度的结晶性。层面上碳原子以三个共价键相结合，而剩下一个游离电子，因此石墨是电和热的良导体。而炭黑的结晶性（即碳原子排列的对称性）很不完整，只是半结晶性的。但炭黑的补强活性即是来自其不完整的结晶性，炭黑中每个层面可有 100 个碳原子，层面尺寸比石墨的小得多，各层面虽也相互平行但距离较大。层面间碳原子也没有像石墨那样垂直相对的关系。炭黑是由三层、四层层面叠成一个微晶体，上千个这样的微晶体构成一个炭黑粒子（另见碳　4. 炭黑）。

6.2.　炭黑的粒径

炭黑在不完全燃烧的火焰中生成的同时，炭黑粒子烧结和增长成为链状"结合体"。但其基本粒子的大小仍与炭黑补强有关联的炭黑活性有着直接关系。填充量一定时，粒子越小则数目越大，总表面积也越大，炭黑活性就表现得越好。

炭黑粒子大小可用电子显微镜测定，因粒子接近于球形，可量度其直径，但粒子大小不全一致，需测定一定数量的粒径取其平均值。也可测定粒子的表面面积，然后计算粒径，也可作出粒径分布曲线。

6.3.　炭黑的结构和形态

结构性是炭黑极为重要的性质。增大炭黑结构程度时，最显著的影响是增大了混炼胶的粘度、减少口型膨胀率，使压出物表面光滑和尺寸稳定；增大了硫化胶的模量和硬度，影响了强度和滞后损耗，在苛刻条件下还能增加胎面胶的耐磨耗性能。

炭黑粒子在烧结增长过程中，粒子间的层面相连成链状的"结合体"，其形态特征在混炼胶加工时，大部分不被剪切力破坏而保留了下来，这种结合体算作炭黑的稳定结构或一次结构或初级结构，它们是在橡胶中不可再分散的个体（如图 30 所示）。

炭黑尚有互相凝聚的趋向，特别是炭黑结合体易于通过近程范德华力而凝聚在一起。这种互相凝聚现象，在干燥的炭黑结合体之间表现得更为显著。它们凝聚成疏松的结构，但能抵抗很大的压力，不过在炼胶混炼时可被剪切力再度分散。这种结构称为炭黑的凝聚结构或二次结构。

关于炭黑粒子结构形态的研究有助于对炭黑补强作用的了解，及其对硫化胶性能的影响。因此这种研究在不断广泛和深入。由于结合体结合程度高时多有分枝出现，在其间就有孔隙。所以通常可用压缩法来测定其结合程度高低即结构性。但多用吸油值来衡量较为方便明确。近来用透射电镜（TEM）与自动图像分析（AIA）相结合，

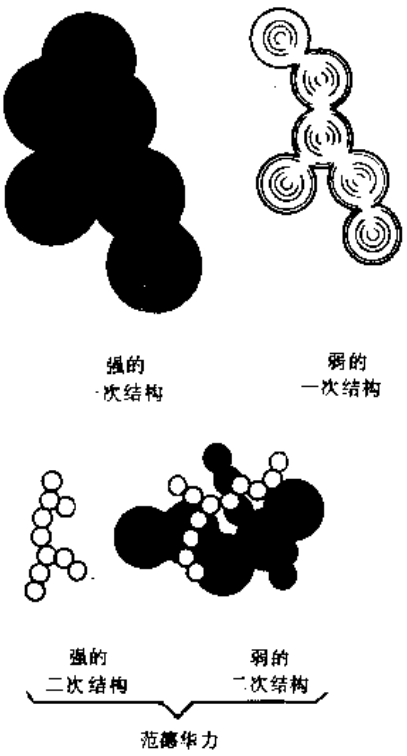


图 30 炭黑中的各种结构类型[49]

它能直观地研究炭黑的形态结构，而又能结合图像量度结合体的面积、边界、投影长度以及炭黑结合体的基本粒子平均直径等主要参数。S. R. Charle 等人[49,50]用 TEM/AIA 技术研究了 19 种橡胶用炭黑，从 N-100 到 N-900 结合体的各种有关参数及与性能的关系。并确定了炭黑结合体可分为四类，即球形、椭圆形、线形和枝状。最近一种新的特殊的图像分析烧蚀技术称为构架化(skeletonization) 得到发展。这种技术可界定对象的中线，并能定量地确定分枝的数量。Herd，Charle 等人应用这种新技术及量纲 1 形状参数等分析，鉴定了炭黑结合体上述四种分类的形状。

各种炭黑所含不同形状炭黑结合体的情况见表 6。

表 6 各种炭黑品种（干态）的四种结合体形状[50]类别的质量分数

炭黑品种	DBDA mL/100g	NSA m^2/g	质量分数，%			
			Ⅰ类	Ⅱ类	Ⅲ类	Ⅳ类
C. D. 2001	174	120	0.1	0.4	17.8	77.3
N-121	134	132	0.4	8.8	28.7	62.1
N-550	120	39	0.6	13.8	45.3	40.3
N-110	115	133	0.3	8.7	31.1	59.9
N-220	115	113	0.6	11.9	34.0	53.5
EPC	110	109	0.1	6.8	48.1	45.0
N-330	100	83	0.2	10.2	44.1	45.5
N-660	91	36	0.4	15.4	52.5	31.7
N-762	67	26	2.5	22.4	47.7	27.4
N-990	35	9	44.9	34.8	14.4	5.9

由表 6 可见高补强性能的炭黑（N-100～N-300，C. D. 2001）中不规整度甚小的Ⅰ、Ⅱ结构含量很小，而含不规整度高的Ⅲ和Ⅳ结构则甚多，而热裂炭黑 N-990 则反之，N-500～N-700 等半补强炭黑的情况则处于二者之间。

6.4. 炭黑的比表面积和孔隙度[51]

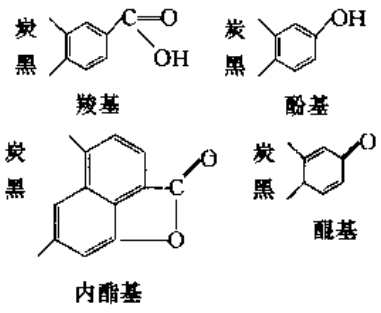
炭黑比表面积的常用测定方法为低温氮吸附法(BET 法)，碘吸附法在生产上广泛使用。此外也可用电子显微镜等法求得比表面积。经过氧化的炭黑表面常有孔隙，孔隙虽小，但氮分子能渗进被吸附。用 BET 法所测得的比表面积常大于电镜所测，二种面积之比表示炭黑表面孔隙度。用大分子吸附法亦可测定炭黑表面积，因它们不能进入炭黑表面微孔隙内，故可测出橡胶分子可接近的光滑表面。这类大分子通常用阴离子型表面活性剂 OT（磺化琥珀酸二（2-乙基己醇）酯的钠盐，或阳离子表面活性剂 CTAB（溴化十六烷基三甲基铵）。采用 OT 或 CTAB 吸附法比碘吸附法优良，因它不受炭黑表面含氧量等的影响。

6.5. 炭黑的化学性质[51]

炭黑主要含 92%～99%的碳元素和氢氧元素，有时有小量从原料油中得来的硫。氧则完全存在于表面，在生产过程中氧化而生成氧化物。炭黑还含有灰分和沥青杂质。灰分多系生产过程冷却水中得来的无机盐类。沥青是炭黑生成时不完全裂解的遗留物质。

炭黑粒子表面是由正六角形网状平面层面构成，层面的化学性质应同多苯环的共轭双键效应类似，因此增加了 π 电子的能量稳定性。这类化合物的化学活性集中在这类大分子的边缘上。炭黑由于 H 的数量不足，层面边缘常缺欠氢原子，因此有许多不饱和的原子价。因炭黑表面有上千个层面，可以看作是很大的和稳定的自由基集合体。

炭黑表面的含氧基团主要有：



纯净炭黑应为碱性，因层面边缘缺氢原子为电子供给体（路易斯碱），在水中吸收氢离子，使氢氧离子呈游离态，故炭黑的悬浮液呈碱性反应。炉法炭黑还因从冷却水中吸附碱性无机盐而呈碱性，会加速硫化。槽法炭黑因

受氧化之后表面弱酸基团较多，掩盖了基本的碱性，而为酸性炭黑，会迟延硫化和吸附碱性促进剂。

Seog-Jun Kim 等[52]用最新的扫描隧道显微镜（STM）对 HAF 和 MT 进行研究，并与 TEM、SEM 研究结果对照，TEM 图像系透射图像，而 STM 图像则是炭黑粒子表面的三维空间的图像形貌。

研究结果表明补强性较好的 HAF 炭黑的表面图貌包含有结晶区域、活性无定形区、化学活性台阶、小的孔洞和小的凸缘。而补强性比 HAF 小的 MT 炭黑则表面更似较长链的结构

6.6. 结合橡胶和炭黑补强机理

炭黑与橡胶经过混合炼胶会产生凝胶即结合胶。这种炭黑凝胶是炭黑与橡胶结合形成网状结构，它可提高硫化胶的力学性能。所以补强作用主要问题在于炭黑与橡胶之间的结合作用。但由于这种结合胶的分离研究较为困难，所以迄今仍是重点研究对象。曾有人认为炭黑对氮的吸附表明炭黑表面有吸附能力。不同炭黑表面活性点的吸附能力不同。也有认为结合胶的生成有物理原因也有化学原因。物理原因是许多橡胶链段被吸附于炭黑表面，要解脱这些被吸附链段不容易而成为结合胶。化学原因认为被吸附于炭黑表面的橡胶链段，可能与炭黑表面自由基结合成化学键而成为结合胶。而且生产过程中的混炼和硫化均能产生大量橡胶自由基，后者可能与炭黑发生化学吸附。

J. A. Ayala 等人[53]用次级离子质谱法（SIMS）、X 射线光电子能谱法（XPS/ESCA）、反气相色谱法（IGC）、氢气和氧气的分析以及水分的吸收等等测试技术对炭黑的表面性质做了详尽的分析研究。并结合 SBR、IIR 等胶种研究了炭黑结合胶。认为在炭黑表面的氢的综合官能度支配着炭黑与橡胶相互反应的水平。而且炭黑每平方米表面的氧含量是与炭黑的氢含量成正比。而且发现 σ/η 值与炭黑的 H 含量及结合胶（SBR）非常吻合。σ/η 值（$\lambda=2\sim3$）和氧/m^2 数值是炭黑与橡胶反应的最佳鉴别。

A. I. Medalia[54,55]曾提出吸留橡胶的假说，并认为炭黑结构之所以影响橡胶性能，如硫化胶的粘度和口型膨胀、硫化胶的定伸、动态模量、发热、耐磨等，并不在于炭黑结合体本身，而因结合体形态不规则，则有空隙。炼胶时，这些空隙为橡胶所填充，填充在炭黑孔隙中的橡胶，在橡胶变形时因受到不同程度的限制，就只能不变形或少变形。这一部分存留于炭黑结合体空隙中的橡胶称为“吸留橡胶”。它的意义不同于结合胶。结合胶是指少数橡胶分子链段与炭黑表面活性点生成强固结合。这种结合使橡胶伸长很大时都不致脱离，当然吸附的橡胶也是吸留橡胶的一部分。

关于结合胶与吸留胶的比较及其补强作用有不少报道和讨论[56]。J. J. Scobbo[57]等测定了结合胶浓度及模量，结果表明伸长变形增加时，结合胶浓度下降。在 0 伸长时的结合胶浓度约与炭黑浓度相等，在极低伸长时，结合胶的模量要比未填充胶模量大 2～3 倍。

近来 Meng Jiao Wang 等人对填料与橡胶的结合有一系列研究报道[58～60]。他们用反气相色谱对白炭黑及各种炭黑的研究，认为填料表面的高活性点起着主要补强作用，并随粒径的减小，比表面活性增加。并认为填料与橡胶的作用，不仅取决于填料的表面特性，也取决于橡胶的极性。例如白炭黑在天然胶中填料与填料之间易集结，而在丁腈胶中则能与 ACN 相互作用。对白炭黑/SBR 体系的研究还发现，结合胶量随温度等因素而变化。因而认为这种结合胶的形成是物理作用等等。

对于补强机理的假设虽有数种，但一般认为分子滑动学说比较全面，但也尚缺乏实验证明。分子滑动模型（见图 31）表明不同长度的三条橡胶分子链在炭黑粒子之间。a. 拉伸不大时，粒子间最短的链完全伸直承担应力。b. 伸长增加时，该短链链端在炭黑表面滑动伸长，此时应力由少数伸长链承担，是应力均匀作用为补强的一个重要因素。c. 如此类推直到三条链均伸直到最大值，以承担最大应力。这是补强的另一重要因素。由于滑动摩擦，使胶料有高的滞后损耗，消除部分外力化为热量。这也是橡胶不受破坏的又一因素。d. 为收缩后的状况，各条分子链长度近似。如再度伸长时，分子链就不需再行滑动，所需应力下降。即为应力软化效应。经过长时间后，由于橡胶分子链的热运动，吸附和解吸附的动态平衡，使得粒子间分子链长度重新分布，又恢复到接近原来状态。

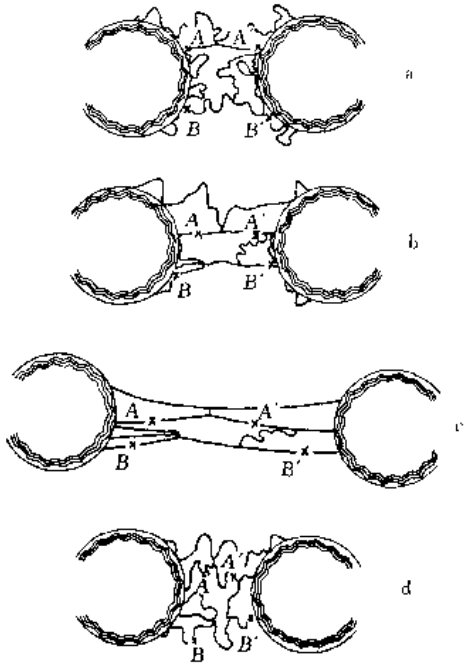


图 31　补强机理的分子滑动模型[61]

a. 原始状态；b. 中间伸长，最短链 AA' 滑动；

c. 所有链充分伸直；d. 收缩后所有链在粒子间链长近似

各种研究最后归结到炭黑各因素对橡胶补强性能的影响。J. B. Horn[62]在1969年就综合了炭黑粒径大小及结构性高低对胶料和硫化胶性能的影响（见表7）。

表7 炭黑粒径及结构性变化对橡胶性能的影响[62]

加工操作性能	粒径减小	结构性增大	硫化胶性能	粒径减小	结构性增大
填充量	减少	减少	硫化速度	减少	很小
混入时间	增加	增加	拉伸强度	增加	减少
油胀倾向	很小	增加	模量	增加到最大然后减少	增加
分散性	下降	增加	硬度	增加	增加
脱辊情况	增加	增加	伸长率	减少到最小然后增加	减少
粘度	增加	增加	耐磨耗	增加	增加
焦烧时间	减少	减少	抗撕裂	增加	很小
压出收缩	减少	减少	抗切口增长	增加	减少
压出平滑性	增加	增加	耐曲挠	增加	减少
压出速率	减少	很小	回弹性	减少	很小
			生热	增加	轻微增加
			压缩永久变形	很小	很小
			导电	增加	很小

7. 硫化理论[63,64]

早期使用的天然橡胶未经硫化，它天热时变软发粘，但寒冷时又成为硬韧物质，因而限制了它的用途。直到约1839年美国的Goodyear和1843年英国的Hancock[63]申请专利，同时发现在橡胶中加进少量硫黄后再加热可以改进性能。此后橡胶工业即得到迅速发展，但橡胶制品性能仍不理想。约在1910年左右，德国的Oenslanger[65]发现再加进苯胺，则不仅极大地加快了硫化速度，而且也大为改善了制品性能。这就是最早的硫化剂-促进剂体系。目前一系列的促进剂已得到开发应用，它们不仅能够调整硫化速度、焦烧时间，还能通过控制硫化胶的结构而取得所需性能。

多年来人们认为"硫化"是指橡胶的线型分子链通过化学交联而构成三维网状结构的化学变化[64,66]。近年来对硫化理论的研究，主要集中在硫化机理、硫化胶结构及硫化胶结构与性能之间的关系等方面。

关于硫化过程的整个变化机理如图32所示。

由图32可见到橡胶的促进剂-硫黄硫化反应，包括诱导期（或焦烧期）、初始交联期和后期交联期。诱导期或焦烧期，此时主要是促进剂的化学变化，形成络合物和活性硫化剂甚至侧挂基团；其次为初始交联期，此时生成交联形成初始网络结构；接着是后期交联，这是交联网络结构的继续变化。

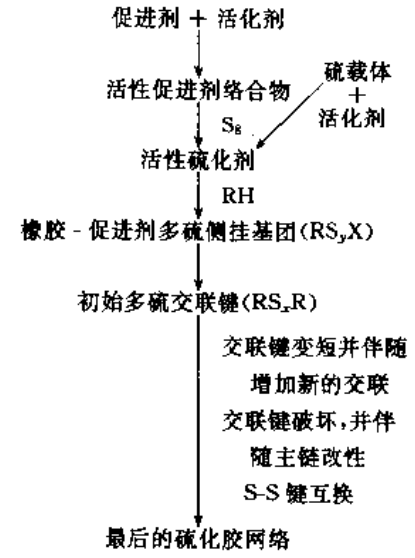


图32 二烯类橡胶硫黄硫化反应总示意图
R代表橡胶分子链；H为烯丙基氢原子；X为促进剂残基

7.1. 仅用硫黄的硫化反应机理

尽管仅用硫黄硫化已无实用价值，但对其机理研究，有助于对较复杂的促进剂-硫黄硫化体系硫化机理的了解。虽然对无促进剂的硫黄硫化机理有不同的看法，但总的结论仍倾向于无促进剂的硫黄硫化是离子型反应机理[67]，即由于橡胶的给电子作用，硫黄环异裂成离子型多硫化合物，$S_8 \rightarrow S_x^+ + S_y^-$；它们与橡胶分子反应生成

，接着进行如图33所示的仅用硫黄硫化的离子型反应[67]。

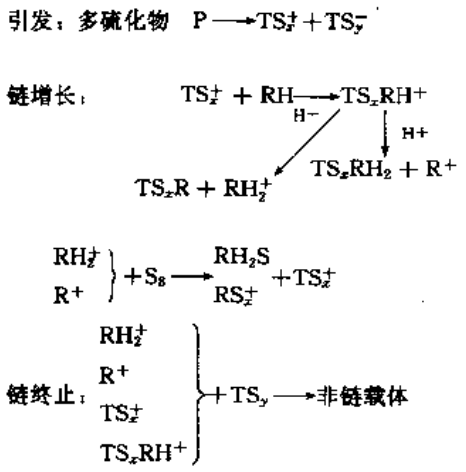


图33 仅用硫黄硫化的离子型反应机理总体方案
（可以传递质子或氢负离子）[6]

通过模拟化合物2-甲基-2-戊烯及天然橡胶的研究，

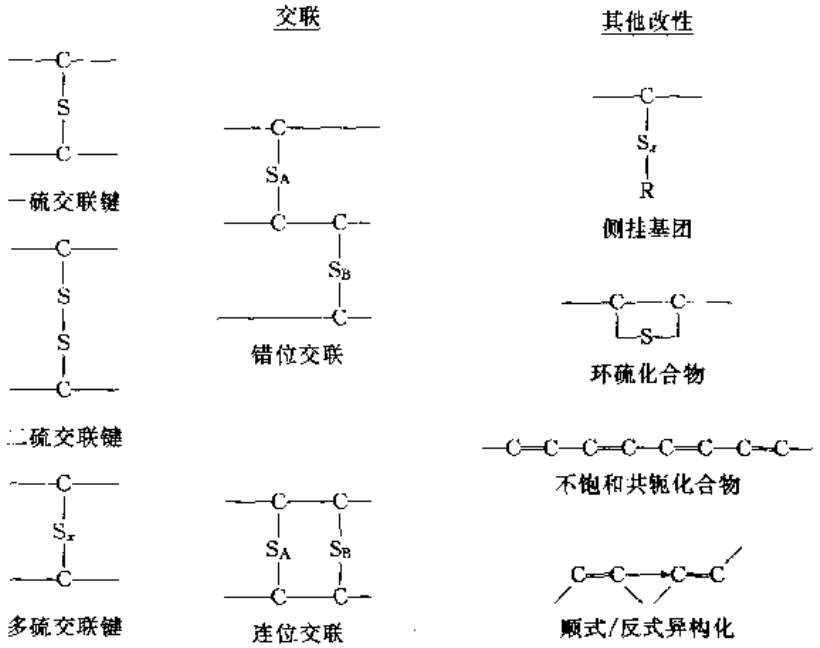
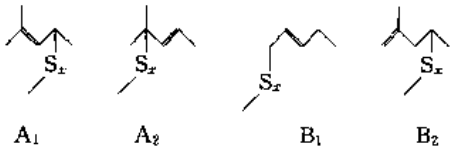


图 34　硫黄硫化天然橡胶各种结构单元示意图[70]

发现硫黄对烯烃的连接点主要有下列四种不同类型[3,6~8]。



A_1　A_2　B_1　B_2

各种测试分析一般都认为仅用硫黄硫化的天然橡胶硫化胶的网络结构如图 34[68~71]所示。而且是随着硫化时间的增加，结合硫量、交联密度和交联效率都随着增加，且多硫交联键中的硫原子数目减少，环状硫化物增多，其结合硫比例也增高。无促进剂时，硫黄硫化橡胶的效率很低，在硫化初期生成一个交联键需要 53 个硫原子，在硫化后期也仍需 44 个硫原子才能生成一个交联键，并生成有大量一硫环化物。

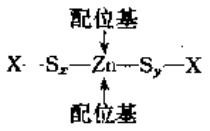
最近用固态^{13}C-NMR 检测表征单用硫黄硫化，所生成的网络中，也有各类似结构的许多报道[65,72]。

7.2.　促进剂-硫黄硫化反应机理[64,65]

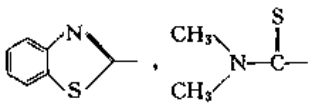
在诱导期（焦烧期）基本是促进剂的化学变化。曾用过化学分析、模型化合物、红外光谱、紫外光谱、拉曼光谱、各种化学试剂、动力学以及近年来用 DSC、ESR、^{13}C-NMR和 HPLC 等先进技术来研究硫化的化学变化，使得对硫化的认识不断深入和明确。

当前应用最广泛的促进剂为噻唑类如 MBT 和 MBTS、苯并噻唑次磺酰胺类如 CBS、MBS、TBBS、DCBS 等；二硫代氨基甲酸盐类如 ZDEt、TMTM、TMTD 和胺类如 DPG、DOTG 等。各类促进剂中，它们的诱导期差异很大，TMTD 促进剂诱导期极短，MBT 诱导期也较短，而 MBT 与胺的缩合物即磺酰胺类却有着甚长的诱导期，因而得到广泛应用。

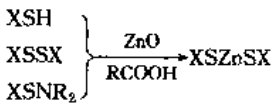
胶料中各组分间三分子反应可能性极小，而双分子间各种反应虽较多，但主反应当无活性剂时多为促进剂与硫黄反应，生成促—S_x—H 及促—S_x—促的促进剂有机多硫化物。在有活化剂时则主要生成如下的络合物：



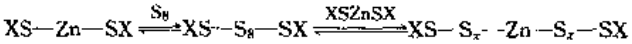
式中配位基如各种胺类，X 为促进剂的一部分，例如：



这种络合物在硫化中起着真实的硫化剂作用。它们的反应通式表示为：



这种络合物有些是内络合物，它们不仅溶解性好，而且活性比原来促进剂要高许多，认为因有亲核硫原子和由胺形成的不牢固的 Zn—S 键，使得络合物易使 S_8 环裂解并活化参与反应：



这些多硫化物随后即和橡胶反应结合于橡胶分子链

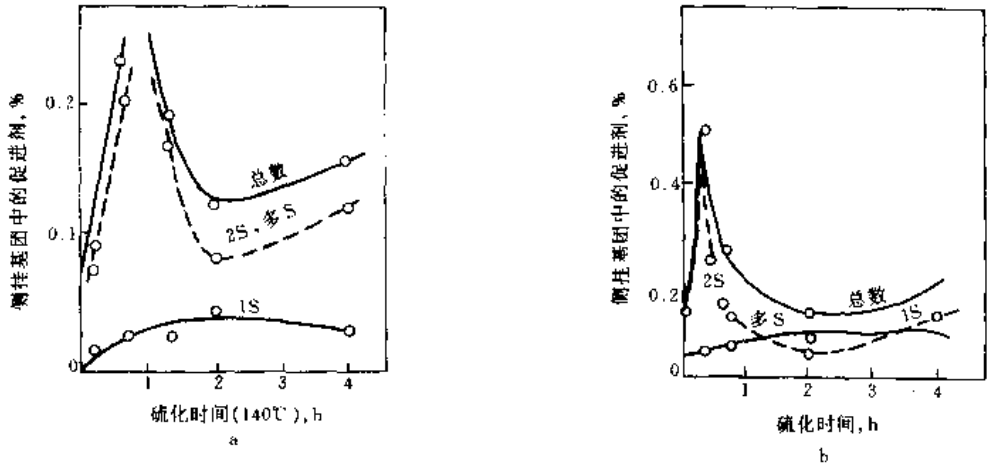


图 35 硫化时促进剂侧挂基团的变化[73]

a. 天然橡胶 100 份，硫黄 0.5 份，促进剂 MBT 0.5 份，ZnO 5 份，硬脂酸 3 份，正硫化 140℃×80min；

b. 天然橡胶 100 份，硫黄 0.5 份，促进剂 NOBS 3.5 份，ZnO 5 份，硬脂酸 3 份，正硫化 140℃×80min

而成为橡胶 $-S_x \cdot X$ 形式的活性侧挂基团。这些活性侧挂基团就是橡胶分子交联的前驱。其反应通式为：

$$RH + XSS_xZnS_xSX \longrightarrow RS_xSX + XS_xH$$

侧挂基团中的硫黄有—S—、$-S_2-$和$-S_x-$几种形式。它们对硫化胶的老化性能也有一定影响。硫化早期迅速生成促进剂侧挂基团，达到最大值后，即下降而转化成交联键。

由图 35 可见单硫侧挂基团的数量，在生成一定数量后变化即不显著。表明单硫侧挂基团不参与或很少参与转化成交联键的变化。

多硫侧挂基团转化成为交联键途径如下：

$$2RS_yX \longrightarrow RS_xR(+XS_xX)和$$

$$RS_yX + RH \longrightarrow RS_yR$$

这二种转化途径反应极为缓慢，但在有氧化锌、硬脂酸锌等锌化合物存在时，转化显著加快，且交联数量增加。

侧挂基团在转化为交联键的同时，还需经受分解和解硫化二种反应的竞争（如图 36[74]所示）。

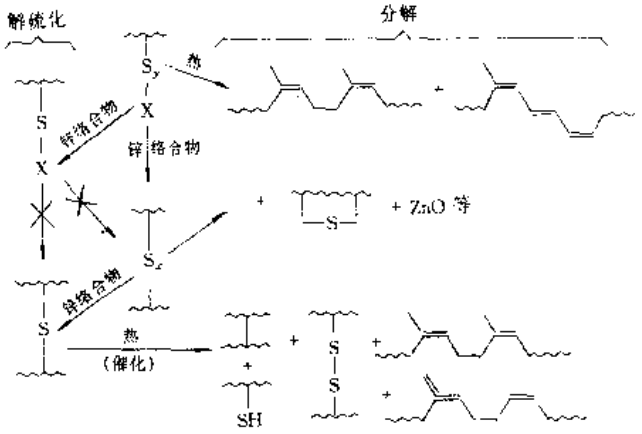


图 36 聚异戊二烯的侧挂基团和交联键的解硫化和分解[74]

表 8 Mank，Banerjee 等对离子型/自由基型反应机理的研究结果[65]

自由基机理	参考文献	离子型机理	参考文献	自由基/离子型混合机理	参考文献
NR/TMTD	[78]	NR/TMTD/S/ZnO/硬脂酸	[78]	NR/CBS/S/ZnO/硬脂酸	[85]
NR/TMTD/S	[78]	NR/MBT/TMTD/ZnO/硬脂酸	[77]	SBR/DPG/S/ZnO/硬脂酸	[83]
NR/CBS/S	[85]	NR/MBT/DPG/S/ZnO/硬脂酸	[76]	NR/MBT/TMTD/S	[77]
SBR/MBT/S	[81]	NR/DPG/S	[84]	SBR/CBS/S	[80]
NR/MBT/S	[82]	SBR/DPG/S	[83]	SBR/CBS/S/ZnO/硬脂酸	[80]
NR/MBT/S 加有炭黑	[82]	NR/MBT/ZnO/硬脂酸	[82]	NR/MBT/DPG/S	[76]
NR/MDB/S/TMTD	[75]	NR/MBT/ZnO/S/硬脂酸/炭黑	[79]	NR/DPG/S/ZnO/硬脂酸	[84]
		SBR/MBT/S/ZnO/硬脂酸	[81]	NR/MDB/S/TMTD/ZnO/硬脂酸	[75]
		NR/TMTD/ZnO	[78]		

由图 36 可见上述三种反应将影响到硫化胶的交联程度、交联结构和主链改性等。因之影响到硫化胶的各项性能。一种反应为多硫侧挂基团转化成交联键。而解硫化反应则使其转化为一硫侧挂基团，将其他硫黄转移到交联键中去。分解反应则使它们分解时，在橡胶主链上生成环硫化物、共轭二烯、三烯和顺-反异构等主链变性。在温度高于 160℃左右时，一硫交联键和一硫侧挂基团还可能产生热降解。

促进剂-锌盐络合物起着重要的作用，它能调整控制各种反应间的平衡；它不仅促进橡胶多硫促进剂侧挂基团的生成，而且也促使它们转化为交联键，也能促使二个侧挂基团通过解硫化生成交联，并能促使交联键之间进行交换。但锌络合物也能加速交联键的分解。此外，反应温度、橡胶分子链上硫的连接点的类型等也将对反应的如何进行产生影响。

关于不同促进剂各硫化体系硫化时属离子型还是自由基型反应机理，有许多研究者进行了研究，他们的研究结果如表 8 所示。

7.3. 次磺酰胺类促进剂的硫化反应

次磺酰胺类促进剂有着很长的诱导时间，早先即曾对促进剂 NOBS 胶料硫化反应全过程进行研究，解释诱导时间长的原因。最近 Sullian[86]等人用高效液相色谱法（HPLC）等技术，对 *N*-叔丁基苯并噻唑次磺酰胺（TBBS）的各种胶料如 TBBS 的高促低硫、半有效及常硫各硫化体系的胶料，在硫化反应中所生成的各中间产物进行了分析鉴定（见图 37）。并计算了侧挂基团在硫化过程的浓度变化（如图 38 所示）。

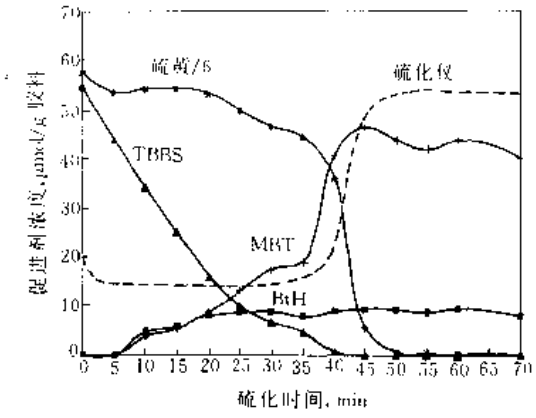


图 37　半有效硫化体系 140℃硫化时各主要组分浓度的变化[86]
TBBS 1.5 份，即 57μmol/g 胶料；
S 1.5 份，即 422μmol/g 胶料

由图 37 和图 38 可以看到加热后 TBBS 迅速消失，在有效交联开始前，TBBS 实际完全参加了反应，生成了

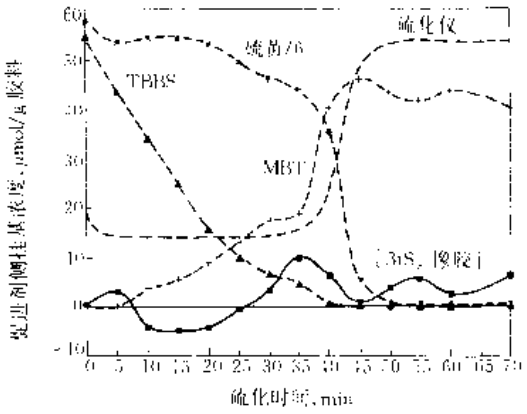


图 38　半有效硫化体系 140℃硫化时计算出的促进剂侧挂基团浓度的变化[86]
TBBS 1.5 份，即 57μmol/g 胶料；
S 1.5 份，即 422μmol/g 胶料

各种促进剂-硫黄等多硫化物，其生成曲线有峰值。当有效交联开始时，侧挂基团等各多硫化物消失。在有效交联生成的同时，伴随产生大量的 MBT。这一事实表明这类促进剂之所以有较长诱导时间，是由于促进剂首先是参与生成各种多硫化合物，包括与橡胶反应生成侧挂基团，由于各中间化合物分解的自由基及促进剂分解的自由基的反应速度远大于橡胶-促进剂多硫侧挂基团转化生成橡胶交联的反应速度，直到它们各自反应完毕才能产生交联反应的缘故。

7.4. 硫载体类促进剂的硫化反应

至于硫载体类促进剂如 TMTD 或 MBDS 的硫化反应机理究竟是自由基反应还是离子型反应，目前尚无一致意见。Oleman[65,87]等人则认为生成硫化物的前期是离子型反应，而真实的交联反应则是以自由基反应形式进行。

硫载体通式以 $X = Me_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-$ 表示

(1) XSSX
XSSX+S_8 $\xrightarrow[145℃]{\text{自由基}}$ XS·+XS_x·

(2) XSSX
XSSX+ZnO
XSSX+ZnO+S_8 $\xrightarrow[125℃]{\text{离子型}}$ XS_xX $\xrightarrow{\text{热裂解}}$ XS·+XS_x·

(3) XS_x·+(XS·)+RH ⟶ R·+XS_2H(XSH) $\xrightarrow{ZnO}$ ZnDMDC

(4) R·+XS_xX ⟶ RS_yX+XS_{x-y}·

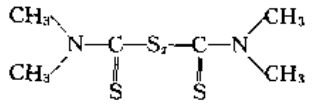
(5) R·+XS_x·+(XS·) ⟶ RS_xX(RSX)

促进剂的化学反应复杂，研究甚为困难。有的研究工作认为 Zn 离子仅与 MBT 生成络合物但与 MBTS 却没有反应[65]。而且 Zn 也不和硬脂酸生成硬脂酸锌。用 DSC

对TMTD进行分析，认为Zn也不和TMTD或TMTM产生反应。F. W. Kruger等人[88]的研究认为TMTM和TMTD与TMTP的关系为：

$$2TMTM+\frac{1}{4}S_8 \rightleftharpoons 2TMTD \rightleftharpoons TMTP+TMTM$$

TMTP的结构式为



因此认为真实的硫化剂应是TMTP，而不是ZnDMDC。

而Layer W. Robert[89]研究比较许多无硫硫化机理时，认为TMTD无硫硫化应是2个TMTD分子与4个二硫代氨基甲酸基团，形成一个一硫交联键。

7.5. 促进剂的并用

二种或二种以上促进剂并用，不仅能提高硫化速度、增加焦烧时间，还能改善硫化效率。早期即广泛应用促进剂M/D及DM/D的并用体系。近来发展到次磺酰胺类与秋兰姆类并用。其效果更加显著。如DM/D（质量比为0.75/0.3）并用时，硫化时间（140℃）为12min，焦烧时间（110℃）为15min，300%定伸应力为15.2MPa（155kgf/cm²）；用NOBS/TT（质量比为0.4/0.15）体系并用时，各相应条件下硫化时间为8min，焦烧时间延长到29min，定伸应力增加到16.08MPa（164kgf/cm²）。Layer W. Robert[90]仔细研究了OTOS/OBTS并用体系的协同效应，认为物理-机械性能的量度是并用比例的函数。在天然胶中并用比例的效果见表9。

表9 在天然橡胶中OTOS/OBTS并用比的效果[90]

配合剂①	1	2	3	4	5
OTOS	1.44	1.08	0.96	0.72	
OBTS		0.36	0.48	0.72	1.44
硫黄	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
孟山都流变仪，150℃					
焦烧时间 t_2，min	4.8	6.5	7.2	7.4	7.3
硫化时间 t_{90}，min	8.1	9.9	10.9	11.0	12.3
应力-应变②					
拉伸强度，MPa	24.7	27.9	28.9	28.8	26.4
伸长率，%	450	430	435	430	475
300%定伸应力，MPa	15.4	19.1	19.7	20.0	15.7

① 在天然橡胶母胶中加到166.25份。

② 在正硫化时间，t_{90}在150℃。

图39表示OTOS/OBTS比例对天然胶300%定伸应力的影响。由图39可见，当OTOS/OBTS比例增加时则定伸应力增大；当比例达到2∶1时，再增大比例，则定伸应力反而下降。因而认为在一定并用比例时生成了特定的络合物（见图40）。这些特定络合物才是真实的硫化络合物。该并用体系适用于天然橡胶、三元乙丙橡胶和丁基橡胶等胶种。

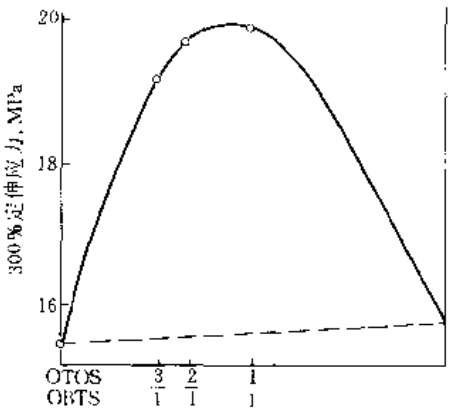


图39 OTOS/OBTS比例对天然胶300%定伸应力的影响[90]
促进剂1.44份；S 1.0份

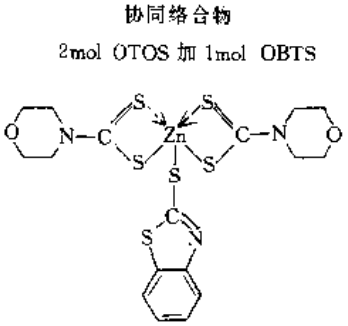


图40 阴离子锌络合物[90]

7.6. 防焦剂的作用机理

防焦剂（CTP）能防止胶料在操作期间产生早期硫化，但又不妨碍硫化温度下促进剂-硫黄体系的正常交联作用。所以防焦剂能提高胶料操作的安全性，增加胶料贮存寿命。早先曾用过多类防焦剂如水杨酸、邻苯二甲酸酐、*N*-三氯甲基硫代邻苯二甲酰亚胺、亚硝基二苯胺等等。但这些防焦剂有的作用较弱，而作用强的亚硝基二苯胺又有较强的变色作用。60年代大量使用后效性的次磺酰胺类促进剂。同时也开发出性能优异，又特别适用于含次磺酰胺类促进剂的新型防焦剂*N*-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺（CTP），孟山都的商品名为PVI。关于CTP在次磺酰胺类促进剂硫化时的防止早期硫化的作用机理，Leib，Sullivan和Trivette[91]于1970年发表的认为CTP的主要作用，是CTP能截取硫化进程中有效交联开始前生成的MBT，从而推迟了次磺酰胺类促进剂自动催化转

化成交联前驱和转向交联反应。这一机理得到了众多的支持。但 A. B. Sullivan[92,93]等人也对这一机理提出了自己的看法，他们认为防焦剂与 MBT 的反应能力在复杂的硫化反应竞争中应存在一种最佳条件。由图 41 和图 42 可见在有或无防焦剂 CTP 的硫化各化学反应中，交联反应大为推迟，同时生成了化合物 CDB。CDB 的生成是由于 CTP 截取了硫化反应中生成的 MBT 与之化合而成。

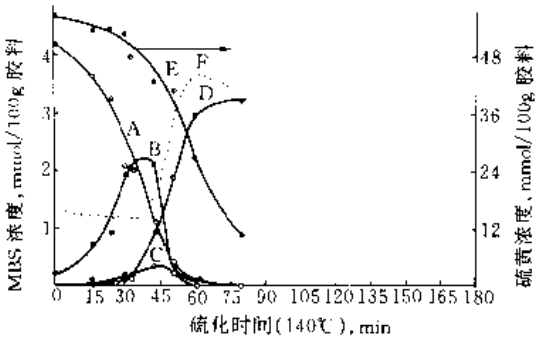


图 41　未添加防焦剂的促进剂 MBS 硫化反应变化[91]
A—MBS 和 BTS_xNR；B—MBTS 和 BTS_xBT；
C—RS_xBT；D—MBT；E—硫黄；F—硫化曲线

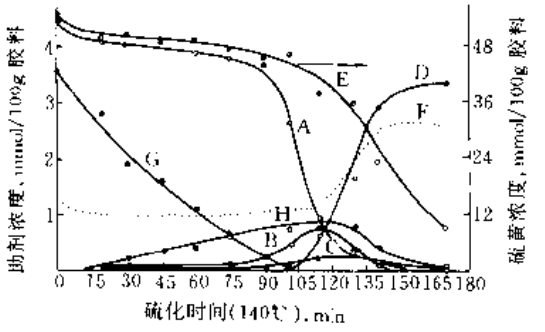


图 42　添加有防焦剂的促进剂 MBS 硫化反应变化[91]
A—MBS 和 BTS_xNR；B—MBTS 和 BTS_xBT；C—RS_xBT；
D—MBT；E—硫黄；F—硫化曲线；G—PVI；H—CDB

7.7。有机过氧化物的硫化机理[94]

常用的有机过氧化物有过氧化二苯甲酰、二叔丁基过氧化物、过氧化二异丙苯等。多年来常用于硫化饱和橡胶如硅橡胶、乙丙橡胶及橡塑并用胶等。以乙丙橡胶 EPM 为例，有机过氧化物对饱和橡胶的硫化机理如图 43 所示。

首先过氧化物分解产生 2 个自由基，这是交联过程的主反应，它们从橡胶主链上夺取 H 原子，使其生成二个大分子自由基，然后产生交联。主要的副反应是主链断裂，副反应经常发生在所形成的叔碳自由基处。为了提高过氧化物的交联效率和硫化速率，在 EPM 和 PE 的硫化

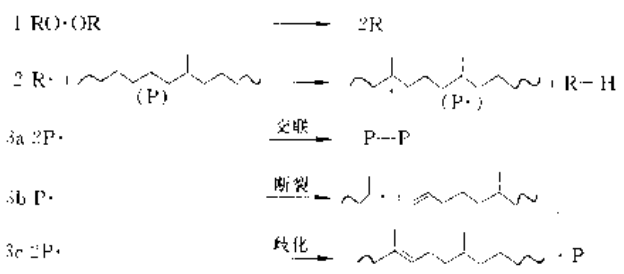


图 43　EPM 的过氧化物交联示意图[94]

过程中广泛应用了称为“共建桥剂”(coagent bridge)的多功能分子如两个烯丙基邻苯二甲酸(DAP)、两个烯丙基间苯二甲酸酯（DAIP）和两个烯丙基对苯二甲酸酯(DATP)等（如图 44 所示）。

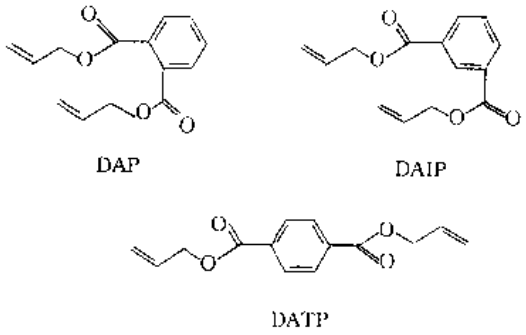


图 44　DAP、DAIP 和 DATP 的结构[94]

经 FI-IR 光谱分析，表明烯丙基片段在硫化早期通过加聚参加反应。共交联剂在网络中以非均相交联区域存在于网络中。硫化反应较复杂，先是橡胶基与 DAP 等结合，后者聚合成带有烯丙基侧挂基团的较长链，最后橡胶基与侧挂基团反应进行共交联（如图 45 所示）。

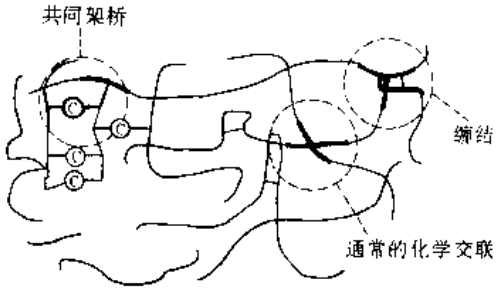


图 45　过氧化物-双(烯丙基)酯在 EPM 硫化胶中的交联结构[94]

7.8。硫化胶的结构与性能

硫化胶的各项性能取决于硫化胶的结构，亦即取决于硫化胶各结构组成的数量与类型。后者又与硫化体系及其数量配比以及硫化条件相关联。对硫化胶结构与性

能关系的了解，有助于制备所需性能的硫化胶。表10～表12为硫化胶网络结构对性能的影响。

表10 交联程度对硫化胶物理-机械性能的影响[74]

性 能	交联程度增加时的变化
定伸应力	增加
硬度	增加
部分取决于交联程度的性能	
断裂伸长率	减少
回弹性	增加
生热	减少
溶剂溶胀	减少
蠕变，应力松弛	减少
永久变形	减少
耐磨耗	增加
疲劳断裂	增加
低温结晶	速率增加
拉伸强度，撕裂强度	增加然后减少

表11 二硫和多硫交联键对性能的影响[74]

性 能	二硫和多硫的比例增加时的变化
蠕变，应力松弛	增加
永久变形	增加
溶胀增加	增加
拉伸强度，撕裂强度	增加
回弹性	增加
疲劳破裂	减少
耐热	减少
耐热老化	减少

表12 主链变性对性能的影响[74]

性 能	变性程度增加时的变化		
	烯烃①	环硫化物	侧挂基团
回弹性	减少	减少	小影响?
强度②	减少	减少	小影响?
疲劳破裂	减少?	减少?	小影响?
在碳氢油中溶胀	减少?	减少	减少?
耐氧老化性	减少	减少	减少?
低温结晶性	速率减少	速率减少	小影响

① 包括共轭二烯、三烯和顺反异构。

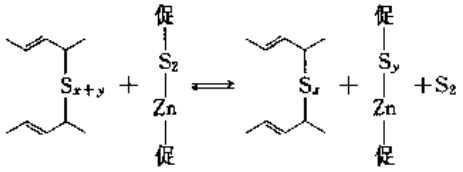
② 特别是高温强度。

对交联类型的影响主要是硫化体系，高促低硫硫化体系的交联结构中有大多数的—S_1—、—S_2—交联键和极少量共轭三烯，因之耐热氧老化，老化后具有较高性能保持率；但起始耐疲劳性等强度性能较差。但半有效硫化体系的硫化胶结构中，含有少量或接近于常硫体系的—S_x—数量，主链变性程度小，所以其综合性能较好（见表13）。

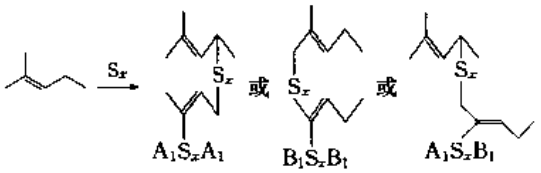
表13 半有效硫化体系硫化胶的结构分析[64]

硫 化 体 系	常用	给硫体	半有效
S	2.5	1.5	1.5
NOBS	0.6	0.6	1.5
DMDS		0.6	
交联密度 $(2M_c)^{-1}\times10^{-5}$	5.01	5.74	5.28
—S_1—，%	0	0	26
—S_2—，%	52	53	44
—S_x—，%	48	47	30
主链变性交联的结合硫数	5.6	4.7	3.1
共轭三烯含量，$\times10^{-5}$mol/g 胶	2.6	1.0	0.9

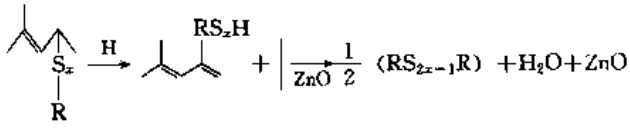
已生成的多硫交联键数量，而且交联键中的硫原子数量对疲劳等性能也有一定影响，已知硫原子数量多一些时，起始疲劳寿命也较好。此外 Layer W. Robert[95] 的研究表明多硫交联键还可能与促进剂锌络合物产生硫原子交换，控制多硫交联键的长度。



交联结构中，除交联键数量与类型影响性能外，硫黄与烯烃连接的类型也有很大影响。最初生成的—S_x—常为如下的 A_1 型和 B_1 型：



这些—S_x—都能转变为—S_1—，或—S_2—。BS—与AS—型的比例随促进剂类型或用量的不同而不同，硫化体系中有能与硫醇锌等络合的胺类等物质时，BS—/AS—比例就会增加。N. J. Morrion[96]发现B型比A型多硫交联键在向—S_1—或—S_2—变化过程中反应速度和程度都要快得多。因多硫交联键的短化过程常与热裂解反应同时发生，B型短化过程快，所以只有少量B型经受下列热裂解反应。



因这种裂解过程伴生有共轭二烯或三烯，对老化性能不利。A型短化反应较慢，较多经受热裂解反应，生成较多共轭烯烃和硫黄环化物。因此BS/AS比例影响到交联网

络性能。常硫配合中 AS—型占优势，有较多—S_x—经受热破坏，伴生较多主链变性，而高促低硫体系 BS—型占优势，—S_x—迅速短化成—S_1—；甚少—S_x—经受热破坏，主链变性较少。

G. P. McSweeney 等人[97]研究表明，即使热稳定性较好的—S_1—，其热稳定性也因与烯烃连接点类型不同而不同，结论是一硫交联键的热稳定性顺序为：

$$A_1SA_1>A_1SA_2>B_1SB_1>B_1SB_2$$

关于硫化胶网络结构与性能的研究仍在不断深入和发展。

8. 共混理论[98,99]

橡胶共混一词是生产部门常用的通俗的橡胶并用术语。从聚合物学科来看，橡胶并用是整个聚合物并用（亦称共混）的一个组成部分。目前随着科学技术的突飞猛进，对材料性能的要求愈来愈高，使得人们从原有的聚合物合成与改性中探寻新的途径。产生了共混改性、聚合物合金各名词，聚合物合金是由两种或两种以上的聚合物组合而成，广义讲它既包括了用合成技术制得的嵌段和接枝共聚物，也包括由共混方法得到的共混物。这些共混物中，既有物理混合如机械共混、粉末共混、胶乳共混等，也包括机械化学法（如动态硫化）共混，以及各种方法制备的互穿聚合物网络（另见聚合物共混物）。就橡胶而言，研究最多最常用的是橡胶与橡胶及橡胶与塑料的共混。

有关共混理论问题，由于橡胶和塑料的品种多，结构、极性及各种性能均差异甚大，但有的又极相近似，这就使得共混技术和共混条件各异。所应用的共混理论也不全一样。但大致可分为混溶性理论、相容性概念和增容技术等。但在许多情况下是这些理论的综合应用。

8.1. 混溶性理论[99,100]

从热力学观点来看，可运用两液体混合时所遵从的规律，因此所谓热力学混溶性，其定义为在任何比例时都能形成稳定的均相体系的能力。按照此理论，共混的橡胶在恒容积下混合时的自由能变化为 $\Delta F<0$，这同样决定于混合时焓（ΔH）和熵（ΔS）的变化，以及混合时的温度，其关系式为：

$$\Delta F=\Delta H-T\Delta S$$

如橡胶共混时，体系自由能为负值，就有自动混合能力，混合后不会相分离而为热力学混溶。这只有当二种橡胶共混时，分子的柔顺性不发生降低，体系的熵将增大（$\Delta S>0$）；而两种橡胶分子之间的相互作用能又大于各自分子间的相互作用能，即共混时将放出热量（$\Delta H<0$），因 $T\Delta S>0$、$\Delta H<0$ 所以 $\Delta F<0$，因此共混体系是热力学完全混溶。但此种体系极少见。绝大多数聚合物混合时是吸热或热效应接近于零的。这种体系要构成热力学混溶，必须满足下式：

$$T\Delta S>\Delta H\ （此时\ \Delta H>0）$$

ΔS 与组分大分子柔顺性及分子量有关。共混后柔顺性未降低，表示混合熵略有增加即 $\Delta S>0$；分子量越大，ΔS 就越小，混合后无序变化越小。ΔH 表示混溶过程是放热还是吸热，如为放热即 $\Delta H>0$ 就能满足 $\Delta F<0$ 的要求。

最简单判断混溶性的办法是比较各组分的溶解度参数 δ 差异。δ 的定义为内聚能密度的平方根 $\delta=\sqrt{\frac{\Delta\delta}{V}}$，$V$ 为摩尔体积。共混体系各组分的内聚能及二者内聚能差值（$\beta=\delta_A-\delta_B$）与混溶性有关。β 值越小越易混溶，它们与混合热焓的关系[101]如下：

$$\Delta H=V(\delta_A-\delta_B)^2\varphi_A\varphi_B$$

式中 V 为混合物总体积，φ_A 及 φ_B 分别为二组分在共混物中的体积分数。

当 $\delta_A=\delta_B$ 时则 $\Delta H=0$，表明二组分易混溶，而相差大时则 $\Delta H>0$，表明难混溶需吸收热量。

如假定橡胶摩尔体积为 100000cm³，共混温度为 25℃（298K）时计算后，$T\Delta S>\Delta H$ 的条件是 β 应小于 0.016cal/cm³（1cal=4.1868J）二组分才易混溶（参见表 14）。

表 14　几种橡胶共混时的热力学混溶性

共混体系	β 值	热力学混溶性
聚异戊二烯＋天然橡胶	0.00	完全混溶
聚异戊二烯＋聚丁烯	0.017	混溶
聚异戊二烯＋丁苯胶-30A	0.068	不混溶
聚异戊二烯＋丁腈胶-20	1.038	不混溶

注：共混条件为总共混体积 100000cm³；共混比 50/50，温度 25℃。

但溶解度参数 δ 只考虑大分子间的色散力，因此只运用于非极性聚合物。如有强极性基团或氢键的聚合物，则 δ 值有偏差。如要精确计算，Hansen[102]认为对极性聚合物应用三维溶解度参数，即色散力 d、偶极力 p 和氢键力 h：

$$\Delta H=V(\delta_{dA}-\delta_{dB})^2+(\delta_{pA}-\delta_{pB})^2+(\delta_{hA}-\delta_{hB})^2\varphi_A\varphi_B$$

只有在三者的差值都很小时，才具有良好的混溶性。

混溶条件下 $T\Delta S>\Delta H$，其中混合熵与聚合物分子量有关，分子量大，摩尔体积也大，混合熵愈小。但共混时一组分浓度较小时，混合熵的增量稍大于焓的增量。因此共混时如其他条件相同，共混比不是 1∶1，而是有一组分含量较少对相互混溶有利。

由温度和组分浓度所表示的共混物混溶性变化曲线图，称为聚合物混溶相图[103]。它直观地描述了混溶行为。

图46为BR/SBR 1500在90℃时混溶性随SBR浓度变化情况。当SBR为20～80份时为不混溶的两相体系。而当SBR为0～20份或80～100份时，又成为混溶的均相体系。

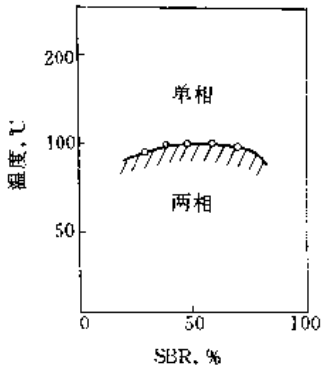


图46 BR/SBR共混物的UCST型混溶性相图[103]
（光散射法测定）

如增大二组分平均分子量[104]能使温度曲线移向高温范围。此为非晶聚合物相图。形状可分为具上限临界混溶温度（UCST）或具下限临界混溶温度（LCST），或同时具有二者。

8.2. 相容性概念[105,106]

由于各橡胶间的溶解度参数有较大差别，共混后必然存在不均相状态，从热力学角度看属不混溶体系。橡胶与塑料共混更是大都如此，能完全混溶的极少。但生产上却大量应用了上述热力学不混溶体系的共混胶。这是由于即使是不溶混的一对聚合物，但相容性较好的缘故。相容性是一个加工工艺要求的概念，即能够满足工艺过程要求和使用过程要求的概念。相容性是不过多考虑热力学混溶与否，而只是考虑共混物能否相互容纳，它们虽是热力学不稳定状态，但只要能满足动力学相对稳定，以满足加工工艺和使用的要求即能成立，这是由于以下原因。

（1）橡胶及塑料等聚合物分子的粘度特别大，机械混合后，虽体系为热力学不混溶易产生相分离，但由于粘度大、分子链移动困难，分相极为缓慢以至极长时间难以分成二个宏观的相，宏观上还是保持完整性和均一性，仅在微观区域内分成二个相而构成微观多相结构。

（2）在两相界面上有二种聚合物分子可能相互扩散相互作用而生成过渡层，这也增加了共混体系的稳定性。

（3）不排除机械共混时的力化学作用生成新的接枝或嵌段共聚物，后者能起到两组分间的桥梁作用，从而改善共混体系的混溶性。

（4）在实用橡胶共混体系中，都用有填充剂和硫化剂等。填充剂在混炼时能使并用胶结构细小，易生成微观多相结构。硫化剂又可能使两相界面产生共交联，而使得这些界面处不再产生相分离，更能保证使用性能。因此早期曾用过工艺混溶性和使用混溶性这一术语[107]。

由于这种共混体系存在两相和过渡层，各种配合剂由于在各相溶解度等的差异，分布往往不均匀，两相的硫化速度也可能不相同。因此，混炼及硫化技术对制品性能常产生影响。成品性能是否均一，在很大程度上取决于所采用工艺正确与否。这种微观多相性并不妨碍制取具有较高综合物理-机械性能和使用性能的共混物制品。处于分散相的聚合物还可起到填充剂作用，相界面的过渡层还有助于提高体系的力学性能。

8.3. 增容技术[108～110]

对非均质聚合物共混时，虽然不少共混体系借助相容性，制备出了能满足使用要求的产品。但更大量的是溶解度参数和结构等差异甚大的共混体系，虽有时能勉强得到宏观均相的共混物，但力学性能很低下，而达不到使用要求。C. D. Han等[111]指出了非均质共混物的结构、性能和形态等的内在相互关系；认为共混物的共混方法和混合强度控制了共混物的形态和分散状态、微区尺寸及分布状态等。而形态又控制了共混物的流变性能，后者又限制了加工条件的选择如温度、剪切应力等；加工条件反过来又影响形态，最终又影响物理-机械性能。换句话说，不同的共混体系，相容性也好，混溶性也好，大多数均相差很大，不能得到良好性能的制品。近年来大力研究发展了增容技术，使得这一难点得到较好的进展。如有的先将共混组分官能化。D. Curto[112]将聚乙烯先进行光氧化，然后与聚酰胺-6共混，使羰基与氨基发生反应形成接枝共聚物，因而稳定了共混物，使其具有良好的物理-机械性能。增容技术发展最快、应用最多的是在共混组分中添加能改善共混体系相容性的添加剂，从而提高了共混物的性能。由于增容剂的发展，更加扩宽了共混体系的范围。

增容剂可分为反应性和非反应性两大类。非反应性增容剂多为共聚物，其链节能与共混物每一组分有比较好的混溶性，而反应性共聚物中链节至少可与共混物的一个组分形成较强的共价键或离子键。

非反应性增容剂多为A-B或A-C型接枝或嵌段共聚物，可对不混溶的聚合物A和B起增容作用（假定C与B至少部分能混溶）。共聚物对相间粘合力、分散程度、形态和力学性能的影响，依赖于嵌段分子量、嵌段形式及共混方法等。EPM即A-B型，可用作PE/PP的增容剂。A-C型接枝嵌段共聚物，在结构上不必与聚合物A和B一致，而是要求C和B能相容即可。如顺丁胶与聚甲基丙烯酸甲酯（BR-PMMA）嵌段共聚物，可用作苯乙烯-丙烯腈共聚物/丁苯胶（SAN/SBR）体系的增容剂，这是因间规PMMA与SAN有很强的相互作用。PS-PMMA可增容PS/PVC体系。

反应性共聚物增容剂A-C型能使不相容的A和B

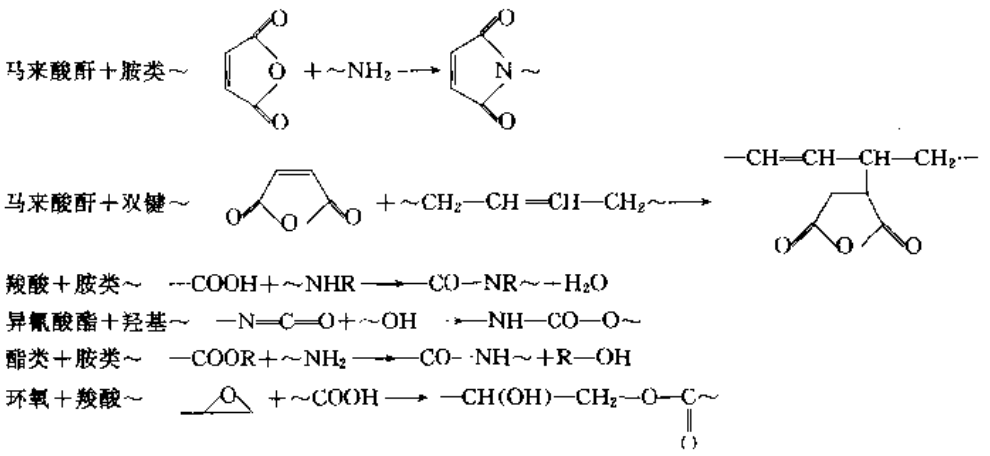


图 47　反应性增容剂的反应举例[130]

组分相容，其条件是 C 与 B 能起化学反应。依据所含官能团类型的不同，目前反应性增容剂可分为 6 类：酸酐型（如 MA）、羧酸型、其他羧酸衍生物型、伯胺或仲胺型、羟基或环氧基团型和具有离子键合能力型。如 MA 由于具有与很多聚合物在熔融加工温度下易接枝特点而得到广泛应用。如将 MA 接枝到 PP、PS、PE、EPDM 等上，即可制得各种用途的增容剂。MA 接枝于 EPR 可作 PA-6/EPR、PA-66/EPR 等体系的增容剂。

某些反应性增容剂的反应举例如图 47 所示。

增容剂技术的研究与应用正蓬勃向纵深发展，自 80 年代初期即已在动态硫化制备热塑硫化胶中得到广泛应用，如制备 NBR/PP 的 TPV 等。还研究了和各种烯烃热塑弹性体的共混技术[113]，过去认为不可能共混的许多体系，如氯丁橡胶与高密度聚乙烯的共混体系[114]，利用增容技术均已开展了共混研究。

8.4.　橡胶与橡胶共混胶的结构形态

如共混胶为热力学完全混溶的均相结构，则共混胶的每一部分组成和性质都一样。如共混胶为热力学不混溶而仅为工艺相容的非均相结构，则由于共混胶会出现多种形式的结构及不同的共混相态，从而影响着共混胶的各种物理和化学性能。共混胶为非均相结构时，其结构组成又可分为分散相与分散介质即岛相与海相，以及二种橡胶相互相交错的结构。非均相结构分布粗糙时，其分布区域尺寸可高达几百微米，分布细致时，可小至 1～2μm 或更小。二种橡胶共混时谁为分散相，谁为连续相及各胶相区域尺寸大小，主要取决于共混胶中所占数量，通常体积含量超过 70%的橡胶，将形成连续相，而将份量少的橡胶包围起来。但氯丁胶/天然胶共混除外，以 75/25 比例共混时，天然胶仍为连续相，将份量多的氯丁胶包围起来。大多数共混胶以 50/50 比共混时，得不到相互交错结构，而仍为连续相及分散相。此时粘度低的橡胶往往成为连续相，因它在混炼时首先被剪切发生变形，而将粘度高的橡胶包裹起来。

胶相的区域尺寸大小，主要与橡胶的粘度相差数值有关，当二种粘度差值愈大时，形成分散相的粒子尺寸也愈大。生产上通常共混体系门尼粘度愈接近的，所得共混胶胶相结构也愈小。由表 15 可见，门尼粘度相差大时，区域尺寸也愈大，门尼粘度相近则分散相结构尺寸约在 0.5～2μm。这已达到炼胶机剪切应力的极限值。一般可在粘度较高的胶相中加入油类以降低粘度，或在粘度小的橡胶中加入炭黑以提高粘度，来调整粘度差，以期得到分散相区域尺寸较小的微观结构。此外如共混胶之间溶解度参数相差较大时，因橡胶分子间扩散较难致使胶相结构粗糙。

表 15　共混胶胶相结构尺寸的大小

共混体系（共混比 50/50）	门尼粘度 $ML_4100℃$	胶相结构粗细，μm
高门尼丁苯橡胶/天然橡胶	90/53	6
天然橡胶/丁苯橡胶	53/50	2
氯丁橡胶/丁苯橡胶	53/52	0.5
	45/52	0.5
高顺式顺丁胶/天然橡胶	50/53	0.5
天然橡胶/古塔坡胶	53/128	0.2～1.0
反式聚丁二烯/顺式聚丁二烯	12/46	0.5
丁苯胶-40/丁苯胶-15	75/68	1
天然橡胶/异戊橡胶	53/50	2
天然橡胶/丁基橡胶	53/45	1
丁苯橡胶/顺丁橡胶	50/49	2

（1）炭黑在共混胶中的分配　炭黑在共混胶各胶相的分配主要取决于以下三个因素。即橡胶相的粘度、炭黑与橡胶的亲合力及共混胶的混炼方法。当炭黑对共混胶的二胶相的亲合力相近时，炭黑进入粘度较小的胶相就

多。橡胶分子链柔性大的由于易湿润，炭黑亲合力就大，而炭黑对橡胶分子双键有极强的结合力，因此不饱和度高的橡胶与炭黑的亲合力也大。混炼方法对炭黑在共混胶中的分配也有影响。如NR/BR以50/50比例共混时可采用如下四种混炼方法：第一种方法，先将二胶合炼，然后再加炭黑；第二种方法，先分别制成NR-炭黑、BR-炭黑母炼胶，然后再合炼；第三种方法是将炭黑全部加到NR中制成母胶，再与BR合炼；第四种方法是先将炭黑全部加到NR内，并加入*N*-甲基-*N*,*N*'-二亚硝基苯胺进行热处理，然后再与纯BR合炼。所得结果如表16所示。

表16 各种混炼方法对NR/BR (50/50)共混胶中炭黑分配情况[105]

混炼方法	炭黑在BR中的分配，%	混炼方法	炭黑在BR中的分配，%
第一种方法	75	第三种方法	40
第二种方法	59	第四种方法	18

由表16可见炭黑优先集中在BR胶相，同时还存在从NR中转移到BR中的过程。有研究报道[115]，用测定动态性能变化如$(\tan\delta)_{max}$的办法，可以定量测定填料在共混胶中的分布情况。

(2) 硫黄、促进剂在橡胶中的溶解和扩散 共混胶中各胶相中的硫黄、促进剂的溶解度及扩散速度不同，再加上二胶相各自硫化速度不同，硫化时会产生一胶相过硫，而另一胶相欠硫的情况。当不同胶相能同时达到正硫化称为同步硫化，而在不同胶相之间产生交联时称为共交联。硫黄、促进剂在橡胶中的溶解与扩散又随温度的增高而变化。J. B. Gardiner[116]用光学显微镜测定了有关硫化助剂在橡胶中的溶解度（见表17）。

表17 硫化助剂在各种橡胶中的溶解度[116] (153℃)，份

胶种	硫化助剂			
	S	DM	DOTG	TMTD
NR (RSS#1)	15.3	11.8	11.8	12
SBR (1502)	18	17	22	>25
BR	19.6	10.8	10	>25
EPDM	12.2	6.4	5.3	3.8
CR (WRT)	>25	>25	>25	>25
IIR	9.7	5.0	4.4	3.8
Cl-IIR	9.8	4.0	7.0	2.5

由于S等在各胶相溶解度的不同，因此在共混胶中产生分配关系，即分配系数K=S在A胶中的溶解度/S在B胶中的溶解度，K值大时表明S在二胶相的溶解度相差较远，而导致S的分配不均匀。分配系数见表18。

表18 各共混胶中硫黄、促进剂的分配系数 (153℃)

共混体系	S	DM	DPG	TMTD
SBR-1502/NR	1.18	1.44	1.86	>2
BR/SBR-1502	1.09	0.64	0.46	
BR/NR	1.26	0.92	0.85	
NR/EPDM	1.25	1.85	2.22	3.17
SBR-1502/EPDM	1.48	2.66	4.15	>6.6
BR/EPDM	1.60	1.69	1.89	>6.0
EPDM/Cl-IIR	1.25	1.60	0.76	1.52
NR/Cl-IIR	1.56	2.95	1.7	4.8
SBR-1502/Cl-IIR	1.84	4.25	3.14	>10
BR/Cl-IIR	2.00	2.7	1.43	>10
CR/Cl-IIR	>2.5	>6	>3.6	>10

硫黄等不仅在橡胶中溶解，而且还有由浓度高的地方向浓度低的地方移动的扩散能力。它们以布朗运动形式进行扩散，并符合爱因斯坦的扩散公式$X=\sqrt{4Dt}$；X为扩散距离 (cm)，D为扩散系数 (cm^2/s)，t为扩散时间 (s)。

随扩散系数的增加在极短时间内即可完成扩散，S等扩散系数见表19。

表19 硫黄促进剂的扩散系数

胶料	扩散系数 (100℃) D, $10^7 cm^2/s$			
	TMTD	CZ	DM	S
丁苯橡胶	0.3	0.5		3.2 (60℃)
天然橡胶	0.5	0.8	0.6	16～22 (135℃)
顺丁橡胶	1.0	1.6	1.0	2.2 (20℃)

温度升高扩散系数越大。达硫化温度时这种扩散差不多瞬时即可完成。共混胶的相界面处亦会有S的迁移作用。

8.5. 橡胶与塑料共混胶的结构形态

橡胶与塑料共混发展很快，最早研究应用的是溶解度参数相近的丁腈橡胶与聚氯乙烯共混。共混胶力学性能随溶解度参数差值而改变，β值愈小性能愈好，如表20所示。其他橡胶与塑料的共混，多为微观不均相体系。橡塑共混的微观结构大致分为：①片层状和柱状，其中A和B两组分均有贯穿整体部分的海-海结构；②一相以球状或网状结构分布于另一相的海-岛结构；③A与B二组分彼此分割成不连续微区的岛-岛结构(或交错结构)；④微观均相的单一海结构。

橡塑共混多为海-岛及海-海结构，海-岛结构中何为海相何为岛相极为重要，因对共混物性能特别是力学性能如定伸应力、弹性、强度和硬度等起决定性作用，若橡

表 20　不同丙烯腈含量的丁腈胶与 PVC 共混时共混胶的拉伸强度

基本组分	第二组分，份		参数 β 值	拉伸强度 MPa
	名　称	含　量		
PVC	丁腈-50	50	0.009	83
	丁腈-37	50	0.090	54.3
	丁腈-28	50	0.325	8.64
	丁腈-20	50	0.670	2.83
	丁腈-12	50	1.000	1.80

胶为连续相则共混物性能与橡胶近似；而塑料为连续相时，则共混物类似塑料。至于海-海结构的橡塑共混物，由于既不像塑料的刚性，又不像橡胶的弹性，且力学性能低下而在避免之列。

影响橡塑共混形态的因素[117]主要有配比、粘度（包括温度）和橡塑各自的内聚能密度。

(1) 配比　一般含量多的组分易成连续相，当含（体积分数）量大到 74%时一定会成连续相，含量在 26%以下时将成为分散相，而在 26%～74%之间，则要看具体条件而定。二组分间的相转变不一定刚好在 50/50 时发生，而是在该配比附近。如 NR/PE 约在 65/35 配比时相转变，而 SBS/PS 约在 55/45 左右。图 48 为丁苯-30 与聚苯乙烯共混配比对结构形态的影响。

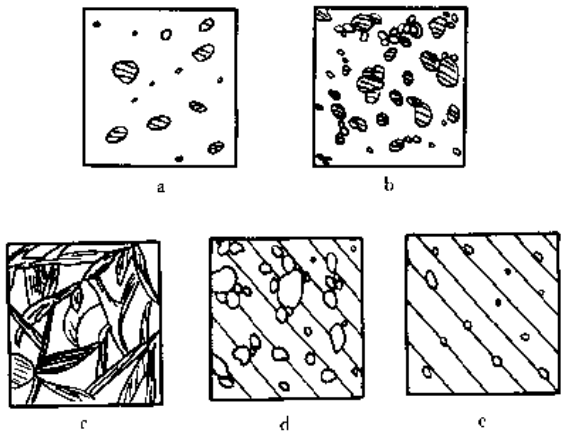


图 48　丁苯-30 与聚苯乙烯共混配比对结构形态的影响
丁苯-30/聚苯乙烯：a. 90/10；b. 60/40；
c. 50/50；d. 40/60；e. 10/90

(2) 粘度　因力的传递关系，粘度小的组分易成连续相，粘度大的另成分散相。但塑料的粘度对温度的敏感性比橡胶大，温度升高时粘度下降很大。如 BR/PS 在高温（140℃）共混时，PS 为连续相，但在常温（70～100℃）返炼时，BR 又成为连续相，因此有等粘度点的图像关系（见图 49）。图中 T^* 为等粘度温度，当共混温度高于 T^* 时，塑料呈连续相，而低于 T^* 时橡胶呈连续相。而在 T^* 附近时，微小温度变化，共混胶性能将发生变化。这也是橡塑共混物性能不稳定的原因之一。如选用 PE 在 110～115℃左右熔融时，则宜将共混温度控制在 115～120℃。

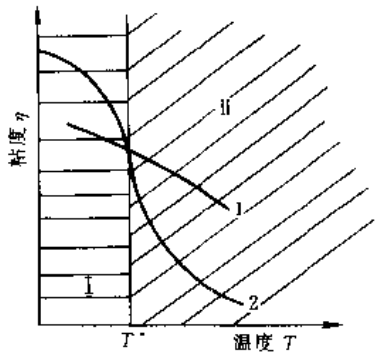


图 49　粘度随温度变化示意图[117]
1—橡胶；2—塑料
Ⅰ—橡胶为连续相；Ⅱ—塑料为连续相

8.6.　反应性共混合金的结构形态

自从 1981 年基于 A. Y. Coran 等动态硫化研究工作生产了商业用途的弹性体合金后，热塑性弹性体领域得到了快速发展[118]，这种技术概念新颖、制备技术远较合成简单，成本低廉。这种热塑性弹性体既有橡胶的弹性，又有着热塑性塑料的易加工性，很受欢迎。随后再结合运用各种增容技术使得更可制备许多的包括所有橡胶、塑料及纤维的一系列的聚合物合金，并自成体系。目前热塑性弹性体已成为最有发展前途的一大类合成材料。有关动态硫化法制备的典型热塑弹性体如 EPDM/PP，有关它们的结构形态尚无定论，但共混物的物理性能及流变性能很大程度上取决于它们的微观结构形态。A. Y. Coran[119]研究认为这种合金结构是在热塑性树脂母料中含有约 1～2μm 的已交联的橡胶粒子微区。但这种橡胶为分散相的看法尚未得到广泛接受，特别是这种形态结构难于解释邵氏硬度为 64 和 55 的产品的弹性性能。因此 N. R. Legge[120]认为，既然橡胶粒子间的相互作用导致形成连续的硫化胶网络相，这就使得这种合金结构成为两个连续相的结构。

Sabet-Abdou-Sabett[121]等研究了这一情况，经过对 EPDM/PP 不同比例从 80/20～20/80，不同分子量的 EPDM，不同交联剂类型的合金，进行了形态性能的详细研究，发现当 20/80 时 EPDM 为分散相，PP 为连续相；当 40/60 时，有二连续相的征兆，但分散相仍为主要。80/20 时出现 PP 为分散相分散于 EPDM 母料中，表明有相转变发生。

不同用量的酚醛树脂作交联剂的 60/40 EPDM/PP 合金的研究表明，在动态硫化早期为二连续相，但当交联完成时 EPDM 即成为分散相。性能研究表明，分散相的

交联密度是获得高强度的关键。

由上可见充分交联的橡胶粒子是分散填充于树脂的连续相中，因而具有弹性。当然这种性能取决于粒子的形状、大小和分布以及粒子与母体间的界面粘合作用。

至于如何解释80/20比的EPDM/PP合金，何以能够流动，这可用不同形状填料的最大敛集堆砌密度公式来判断。

$$\Phi_m=\frac{\text{填料的真实体积}}{\text{填料占据的表观体积}}$$

已知纤维状或伸长的粒子，其平均敛集可达91%，而无序敛集为82%，这就可认为只要具有此Φ_m数值就可具有良好的流动加工性能。

9. 橡胶的老化与防护理论[122,123]

橡胶的热氧老化和臭氧老化研究已久，并早已提出了过氧化机理[124,125]。并研制应用了一系列的抗氧剂。现正进一步深化研究，特别加紧对新型抗臭氧剂的研制[126]。

9.1. 橡胶的热氧老化

橡胶在无氧条件下热稳定性相对稳定。天然橡胶和丁苯橡胶的硫化胶，在无氧时加热到100℃，并持续较长时间，性能变化都很小。但若有氧时，短时间内性能即变坏。几种橡胶在高温下的相对稳定性见图50[127]。

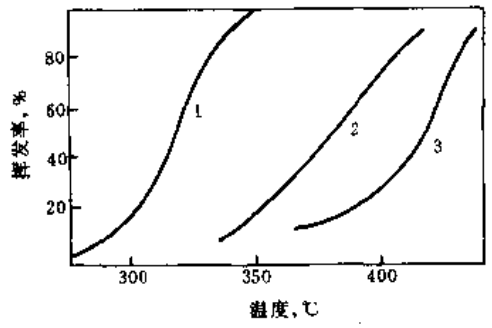


图50 各种橡胶在高温下的相对稳定性（纵坐标为在指定温度下30min内的挥发率）[127]

1—天然橡胶；2—丁苯橡胶；3—顺丁橡胶

橡胶的氧化机理[128]其关键过程是初始自由基的形成，以后即行自动氧化过程。以下是Bolland提出的氧化机理。

引发

1. $RH \xrightarrow{\triangle} R\cdot+(H\cdot)$

2. $R\cdot+O_2 \longrightarrow ROO\cdot$

增长

3. $ROO\cdot+RH \longrightarrow ROOH+R\cdot$

4. $ROOH \longrightarrow RO\cdot+\cdot OH$

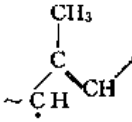
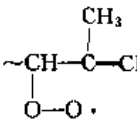
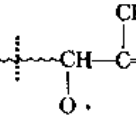
5. $RO\cdot(\cdot OH)+RH \longrightarrow \underset{(HOH)}{ROH}+R\cdot$

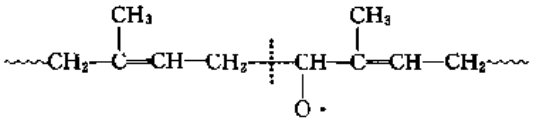
终止

6. $ROO\cdot(RO\cdot) \longrightarrow$惰性产物

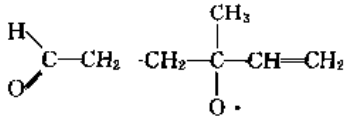
在高温时C—C或C—H键断裂形成自由基，但通常许多弹性体在低于60℃时即产生氧化，此时能量并不足以使C—C或C—H键断裂。许多研究表明，当存在一些不纯杂质时，可能加速氧化反应。聚合物中如有痕量过氧化物存在，即均裂成自由基，即足以引发氧化过程。生产过程的剪切力、生胶干燥和包装时存在的热，均能使C—C键断裂。此外，紫外光的影响，以及不饱和脂肪酸等都会加速引发橡胶的氧化[128]。

9.2. 天然橡胶和顺式聚丁二烯橡胶的氧化

二烯类橡胶氧化老化后，天然橡胶发粘变软，其分子结构经受分子链的断裂；而丁二烯类橡胶氧化老化时，经受分子链的断裂和交联反应的竞争，而以交联占优势，外观变硬。有关天然橡胶分子链的氧化断链机理研究较早，有较多提议。1977年J. L. Morand[129]用气相色谱仪分析天然橡胶氧化裂解产物，认为当聚异戊二烯分子受到ROO·或RO·袭击时，在α-亚甲基处夺取H后生成大分子自由基  ，后者再与氧相作用生成过氧化自由基  ，当这种过氧化自由基转化成  时，将导致烷氧基分子链的β-断裂：

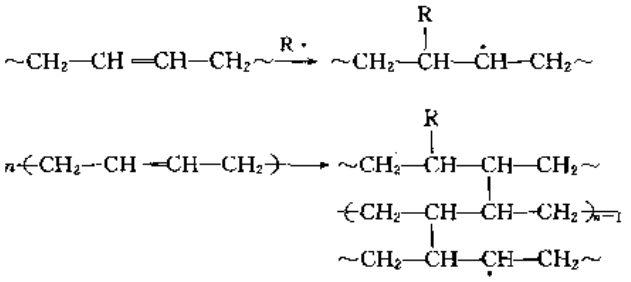


再几经氧化变化而生成七碳烷氧自由基：

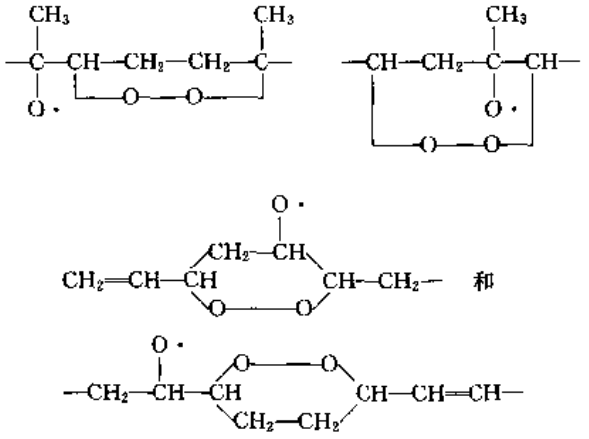


七碳烷氧自由基可再继续氧化变化而生成多种氧化产物，也可本身进行β-断裂而生成甲基乙烯基甲酮和3-羟基丙醛。

关于聚丁二烯的热氧化，认为聚丁二烯的自由基比聚异戊二烯的还不稳定，易引起对双键的加成反应[122]。所以聚丁二烯的氧化有交联反应，而试样表面层显著变硬。



R. L. Pecsok 等[130]用傅里叶变换红外分光镜（FIIR）对顺式聚丁二烯橡胶的氧化机理作了详尽的研究。认为天然橡胶自动氧化过程中所生成的环过氧化物在聚丁二烯氧化过程中都存在如：

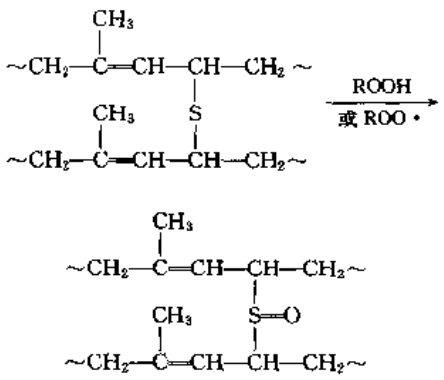


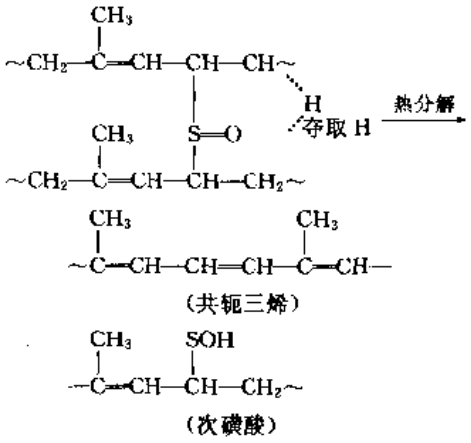
其变化也类似天然橡胶氧化机理；但发现在 25～60℃氧化过程产生顺反异构化，失去顺式结构而生成反式结构。

9.3. 硫化胶结构对氧化的影响

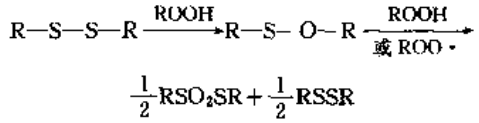
硫化胶的氧化除碳氢主链的各影响氧化的因素（如双键的数量，是 1,4-双键还是 1,2-双键，有无取代基团，取代基团性质是推电子还是吸电子等）以及其他如交联结构、主链改性等结构因素等都对橡胶氧化有影响。

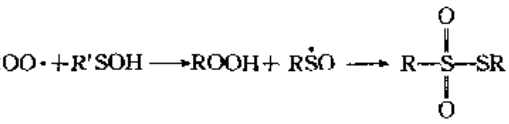
（1）交联结构的影响　大多数硫化胶氧化时都具有起始氧化诱导期，有的研究人员认为它们与单硫交联键及二硫交联键的氧化行为有关。单硫交联键可能有如下的氧化反应[131]：





这表明单硫交联键在破坏氢过氧化物后也将产生裂解。二硫交联键在相同条件下也与氢过氧化物作用生成硫代次磺酸盐。在过氧化物存在下将继续进行自由基的再分配，亦即产生交联键的交换，这种情况若是在应力作用下，就将导致硫化胶的蠕变和永久变形。





有的研究者认为次磺酸是一个有效的终止型防老剂。

次磺酸自由基很稳定，它们终止动力学链的能力，可能是大多数硫化胶具有起始氧化诱导期的原因。

对多硫交联键的模拟试验表明[132]，$A_1S_3A_1$ 对精制的天然胶硫化胶有一定的防止氧化作用。但在有抗氧剂存在时，使得抗氧能力有所下降（见图 51）。因多硫交联键加快了吸氧速度，减弱了抗氧剂的抗氧效能，这种情况被称为对抗效应。加之多硫交联键的热稳定差，易热裂解

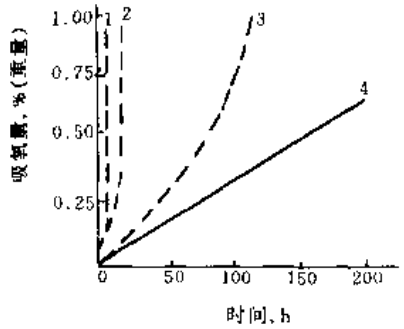


图 51　有机硫化物对提纯的天然橡胶硫化胶（用过氧化物硫化）自动氧化的影响
（100℃，760mmHg）[132]
1—未添加；2—加有 $A_1S_3A_1$；
3—加有 $A_1S_3A_1$＋4010NA；4—加有 4010NA

成自由基不利于老化。此外多硫交联键中硫黄的数量也有一定关系。如丁苯硫化胶在使用过程中变硬，当交联键中硫黄多时，硬化速度也越快。

但总的来说交联键结构对硫化胶氧化影响的研究只在初期阶段，尚需深化探索。

(2) 交联网络中主链变异和网外物质的影响 硫化等过程中各种因素影响主链产生的变异，如环硫化合物、促进剂-硫黄侧挂基团、共轭三烯等。它们各自的影响也不同。模拟环硫化合物对天然胶硫化胶吸氧曲线研究，以及对TMTD的EV硫化系统的探索，都认为一硫环化物对降低吸氧速度耐氧化性能有很好的影响。侧挂基团也有类似情况。

共轭三烯对硫化胶氧化有不利影响，共轭三烯含量越多，硫化胶的氧化速度越快。而网外物质如TMTD硫化胶中生成的二硫代氨基甲酸锌，则是公认的具有强有力的钝化氢过氧化物的抗氧剂的作用。

9.4. 抗氧剂及其防护机理

在橡胶中添加0.1%～0.5%的防老剂，其防护效能十分显著。如未添加防老剂的聚异戊二烯橡胶，在90～100℃时几个昼夜就丧失弹性。大多数橡胶在大气条件下，也只是经过数星期甚至数天就被破坏。而添加防老剂后，贮存使用寿命就能几十倍、几百倍甚至上千倍地增加。广义的防老剂包括抗氧剂、热稳定剂、变价金属抑制剂等等。通常使用最普遍的防老剂主要是指抗氧剂。

由橡胶自动氧化机理可见，橡胶在各种内外因素影响下生成了氢过氧化物ROOH，后者在积累一定数量后即分解成各种自由基，各种自由基再去引发橡胶分子连锁反应并伴随橡胶分子链的降解和交联等结构变化，而使性能变坏。凡能捕捉这些自由基如ROO·等并与之化合，终止链反应过程的物质，就能延缓氧化速度，推迟自动催化阶段，延长橡胶的使用寿命。酚类和芳香胺类抗氧剂的分子中存在活泼NH和OH基团，能脱出H与R·或ROO·自由基反应，破坏链增长反应循环。脱H后的抗氧剂又有捕捉自由基作用，而终止另一动力链。因之一个抗氧剂分子能捕捉二个ROO·，终止二个动力学链。如以AH代表抗氧剂则 $ROO\cdot + AH \longrightarrow ROOH + A\cdot$，而 $A\cdot + ROO\cdot \longrightarrow ROOA$。

因此，抗氧剂的阻化氧化机理可表示如下：

引发

$$ROOH \longrightarrow RO\cdot + \cdot OH$$
$$AH + O_2 \longrightarrow ROOH$$

传递

$$RO\cdot(ROO\cdot) + AH \longrightarrow ROH(ROOH) + A\cdot$$
$$A\cdot + RH \longrightarrow AH + R\cdot$$

终止

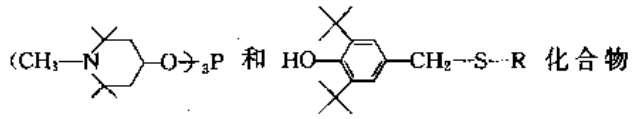
$$\left.\begin{array}{r} 2ROO\cdot \longrightarrow \\ 2A\cdot \longrightarrow \\ A\cdot + ROO\cdot \longrightarrow \end{array}\right\} \text{稳定产物}$$

因此有效的理想的这类抗氧剂应符合下列要求：(1)即具有活泼氢原子，且比橡胶主链上的氢原子更易脱出；(2)抗氧剂本身应难被氧化；(3)抗氧剂的自由基活性较小，以减少对橡胶引发的可能性，但又能参加终止反应。

除自由基抑制终止类型外，凡能破坏氢过氧化物，使不生成自由基者，亦能延缓自动催化。这类称为氢过氧化物分解剂。但因需生成氢过氧化物后它们才能起作用，故不单独使用而与前述链终止型抗氧剂并用。故又称为辅助抗氧剂，如以B代表之，其反应为ROOH+B⟶ROH+BO，此类抗氧剂如长链脂肪族和亚磷酸酯类、硫醇、二烷基二硫代氨基甲酸盐等。

9.5. 防老剂的协同效应[133]

所谓协同作用是指二种或二种以上防老剂并用时，其防护效果要超过其加合效果，反之小于原加合效果则称为反协同作用或对抗作用。协同作用可分为同类防老剂如链终止型和氢过氧化物分解型并用；异种防老剂并用如抗氧剂与光稳定剂并用；以及自身协同作用如



化合物本身含有多功能，既有链终止，又有氢过氧化物分解等功能。

防老剂并用有协同作用的机理为：(1)各自防老机理相辅相成；(2)互相保护减少消耗；(3)二者通过化学反应形成更有效的新防老剂等。而物理因素影响协同作用是如何能使里层防老剂扩散到制品表层，或者使其分布均匀等。而并用防老剂有对抗作用的原因是：a. 一种防老剂抑制了另一种；b. 一种加速了另一种的消耗；c. 二种间有化学反应破坏了防老剂原有功能。

究竟哪些防老剂并用有协同效应尚待实验验证。已知链终止型与氢过氧化物分解型防老剂并用；酚类与烷基磷酸酯类，抗氧剂1010与硫代二丙酸二酯类以1∶3比例并用等等有较好的协同效应。

9.6. 臭氧老化与防护

臭氧比氧具有更高的活性。橡胶的臭氧老化先是在约10～20nm (100～200Å) 厚度的表面层发生，特别易在应力集中处或配合剂粒子与橡胶界面处发生。通常先生成臭氧化膜，待薄膜龟裂露出新鲜表面时继续老化。这种情况特别是在动态使用条件下最常见。臭氧浓度由高空到地面逐渐减小，随地区、季节而不同。工业城市或风雨、雷电时O_3浓度较大。尽管地面浓度很小，但仍能有

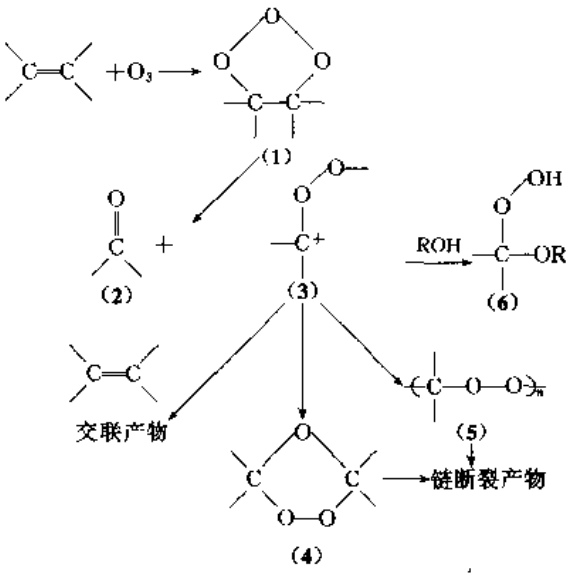


图 52　臭氧袭击不饱和橡胶的反应[126]

些橡胶制品数月内发生裂纹。不饱和橡胶最不耐臭氧。O_3 以图 52 所列方式袭击橡胶双键[126]。

产物 (1) 只在极低温度下存在，室温时立刻分解为醛或酮 (2) 及两性离子 (3) 臭氧膜层。有给电子作用的天然橡胶易生成上述臭氧膜层，而吸电子的氯丁橡胶则只生成醛。在溶液中或伸张橡胶时醛与两性离子结合形成臭氧化物 (4)，当两性离子相结合时，也生成大分子量的过氧化聚合物 (5)。水分加速分子链裂解，生成氢过氧化物 (6)。当不稳定臭氧化物和过氧化物裂解后生成的新鲜表面继续臭氧老化，生成酸、酯、酮和醛等。如果是顺丁橡胶臭氧老化，还可能有少量交联生成。

表 21 表明不同橡胶与 O_3 反应有不同的速度。

表 21　橡胶与 O_3 反应的速度常数[126,134]

橡胶种类	速度常数 g/(mol·s)	橡胶种类	速度常数 g/(mol·s)
BR	0.6	SBR	0.6
IR	1.4	CR	0.4

O_3 也与饱和橡胶及硫黄交联键反应，但反应要慢许多。如 O_3 与—S_2—，—S_x—的反应速度要比与烯烃反应至少慢 50 倍 (见表 22)。

表 22　O_3 与各官能团反应的相对量[123]

基　团	反应速度,L/(mol·s)	O_3 消耗,%
C=C	100000	99.99
C—H	0.1	0.00001
—S_x—	50	0.0001

臭氧与饱和橡胶的反应为自由基反应：

$$RH+O_3 \longrightarrow ROO\cdot + HO\cdot$$
$$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$$
$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot$$

多硫交联键与 O_3 的反应为：

$$RSSSR \xrightarrow{O_3} SO_2 + RSO_2{-}O{-}SO_2R \xrightarrow{H_2O} 2RSO_2H$$

臭氧膜龟裂后，其裂口增长速度与胶种化学结构有关。丁基胶、三元乙丙等低不饱和度橡胶，比高不饱和度橡胶耐臭氧。此外也与裂口形状有关，裂口尖端锐长者，应力集中裂口易发展。如呈半圆形，则增长缓慢，如氯丁胶的臭氧化所生成的薄膜裂口。此外橡胶分子链段活动性小的对耐 O_3 有利。

有关臭氧老化的防护问题，最通常的物理防护方法是添加蜡类，蜡类能扩散到橡胶制品的表面层。常用的蜡类有石蜡，主要是分子量较低(约 350～420)的直链烃，其高度结晶熔点为 38～74℃。另一类为微晶蜡，它们的分子量较高(约为 490～800)，主要为支链结构，形成较小的微晶，熔点为 57～100℃。微晶石蜡适于较高温度时使用，有利于扩散到表面的速度。如二种蜡类并用可扩宽使用温度范围。

化学防护法用的抗臭氧剂品种不多，目前使用效果较好的是对苯二胺类(PPDA)和硫脲类等。生产实际多用 *N*,*N*′-二取代的 PPDA 化合物。其活性取决于取代基。取代基大致可分为三类：*N*,*N*′-二烷基取代基、*N*-烷基-*N*′-苯基取代基和 *N*,*N*′-二芳基取代基。

N-烷基-*N*′-苯基 PPDA 在工业上被认为是优异的抗臭氧剂，虽然它与 O_3 反应稍慢，但在动态使用条件下很优异，而且较少影响焦烧和较少与氧反应。在周期性静态和动态使用条件下与蜡类并用时，显示出协同效应[135]。

这类抗臭氧剂的作用机理亦较为复杂，有自由基反

应机理的解释，也有离子型反应机理的解释[126]。

10. 粘合理论[136~138]

胶粘或粘合是指两种不同材料或相同材料之间的界面结合。能将各种材料紧密粘接起来的物质称为胶粘剂或粘合剂。采用胶粘剂的连接方法称为胶接或粘合。用胶粘剂连接的接头称为胶接接头。

胶接是不同于铆接、螺栓连接和焊接的既古老而又新型的连接工艺。胶接是指用胶粘剂来连接材料，如用浆糊粘合纸板、环氧树脂连接飞机零件、磷酸-氧化铜粘接固定合金刀头等等。胶粘剂及胶粘技术在日常生活以至飞机、火箭、导弹方面都需要，因之在国民经济中占有极重要地位。以橡胶为基质的胶粘剂不仅具有优良的胶粘性能，而且更耐冲击，适于动态条件下使用。胶接在橡胶工业中也极为重要，如轮胎胎体与钢丝、与合成纤维的粘合，工业制品中与各种金属的粘合等。

10.1. 胶接接头的形成[136,137]

胶接接触是二者界面表面分子的相互作用，它们可以是分子间力的相互作用，也可以是化学键合作用。橡胶与其他物体之间的粘合，是以橡胶大分子的结构与接触面间相互作用为基础的。因此，要求被粘物表面与胶粘剂紧密结合。任何物体的表面放大来看均为高低不平的粗糙凹凸表面，要使胶粘剂完全适合固体表面"地貌"，完全浸润是获得高强度胶接的必要条件。胶粘剂在被粘物表面要形成分子接触，就要经过浸润、流动与扩散等过程。不同情况所经历的各过程不尽相同。假如浸润不好，则会出现气泡在界面中，在应力作用下易应力集中于气泡处使强度降低。

(1) 浸润的依据[136] 液体对固体的浸润关联到固体的表面张力 γ_S，液体的表面张力 γ_L 和固液之间的表面张力 γ_{SL}。液体完全浸润固体必须满足一定热力学条件(如图53所示)。其相互关系式即是 Young 方程：

$$\gamma_{SL}+\gamma_L\cdot\cos\theta=\gamma_S$$

θ 角为接触角，若 $\theta=0$ 即 $\gamma_{SL}+\gamma_L=\gamma_S$，则液体能在固体表面自动展开。金属和一般无机物表面的表面张力在0.1N/m以上称高能表面，有机液体易在其表面展开。有些塑料表面张力极低，为低能表面。实际上在胶接低能表面时，并不要求胶粘剂的接触角等于零。在大多数情况下胶粘剂对被粘物的 $\theta<90°$，均能浸润被粘物表面。

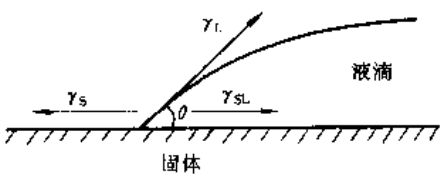


图53 浸润平衡

(2) 流动与扩散 具备了良好浸润条件后，仍需经受流动与扩散等因素影响。因胶粘剂体系中粘度对浸润速度的影响很大，低粘度的液体几秒内即能充满被粘表面缝隙，而高粘度液体往往需要几分甚至几小时。温度增高时粘度下降，有利于被粘物形成良好接触。但温度过高则会影响到某些聚合物胶粘剂的聚合物结构。适当的压力有利于形成良好的接触。在许多情况下还关联到胶粘剂在接触区的扩散现象。这种扩散现象是多样的。有胶粘剂在表面的扩散，胶粘剂层的自扩散，胶粘剂与被粘物的单方面、双方面甚至整体扩散。也还有一些低分子物质由各方向其中扩散，如帘线浸胶组成中未加硫黄，但覆盖胶中的硫黄可扩散到胶粘层。在橡胶与金属粘合时，要考虑铁离子向橡胶中扩散而影响橡胶老化问题。聚合物大分子的扩散是大分子末端和分子链段的扩散。这种向被粘物中的扩散达到一定厚度时，与被粘物的接触点增多，有利于粘合。

10.2. 粘合机理

要使胶粘剂与被粘物之间有牢固的粘结强度，就必须了解其粘合机理。但到目前为止，尚缺乏足够实验数据以建立统一的胶粘理论。但一般经验表明对一切优良胶接接头，在胶粘剂与被粘物界面或有分子间的相互扩散，或形成化学键(至少有氢键)的结合是必要的。当前有以下数种粘合理论。

10.2.1. 机械结合理论[136]

任何物体表面放大看均十分粗糙遍布沟壑，有的还是多孔性表面。胶粘剂渗透到这些凹凸处或孔隙中固化后像许多小钩子将胶粘剂与被粘物连接在一起。有人将粘附力归功于这种机械作用。这种观点称为机械结合理论。但对非多孔性表面，这种贡献是不重要的。

10.2.2. 吸附理论

被粘物表面是由原子和分子组成，原子和分子之间都存在着相互作用力。这些作用力可分为强作用力(即主价力或化学键)和弱作用力(即次价力或范德华力)(见表23)。由于范德华力的作用，固体表面能够吸附液体和气体。这种作用为物理吸附。许多人认为这是能够粘结的普遍原因，即为吸附理论。据计算二个平面距离为1nm(10Å)时，由于范德华力的作用，它们之间吸引力可达9.8~98MPa($10^2\sim10^3$kgf/cm^2)，因此，有的认为只要二个物体接触得好，仅色散力即可产生很高粘合强度。有的在胶粘剂中添加极性物质以提高粘合强度。

但吸附理论认为非极性高聚物不可能有高粘接强度，但事实并非如此。此外有人认为如果界面中不存在化学吸附，则界面的吸附力要比胶粘剂的内聚力低得多。如内聚力比粘接力高一个数量级，则粘接将被破坏等不同

看法。

表 23　各种原子与分子作用力能量

类　型	作用力种类	能量,kJ/mol(kcal/mol)
化学键	离子键	590～1047(140～250)
	共价键	628～712(15～170)
	金属键	113～348(27～83)
范德华力	氢键	<50(<12)
	偶极力	<20.9(<5)
	诱导偶极力	<2.1(<0.5)
	色散力	<41.9(<10)

10.2.3.　扩散理论

С. С. Воюцкий 等人[139]认为胶粘剂与被粘物之间不仅需要良好的接触，而且必须互相扩散才能形成牢固胶接。如果二种物质的溶解度参数相近，二者间表面张力较小，则对相互扩散更为有利。这与热力学混溶性要求一致。互相扩散实质就是界面中发生互溶。虽然有些高聚物不能互溶，但聚合物的链段能够运动，因而在界面仍有扩散现象。用显微镜观察胶粘截面情况时发现，二种非极性聚合物（如聚苯乙烯和聚异丁烯）接触时，相界面由于扩散而变得模糊，如为极性和非极性聚合物的接触面，则界面模糊区很窄。极性聚合物如甲基丙烯酸甲酯与聚氯乙烯熔焊后，也观察到扩散现象。扩散理论对聚合物之间的粘接，对粘合力随接触时间的增加而迅速增加（至一定限度），对提高粘合温度时粘合力也将提高，对聚合物分子量及分子形态与粘合力的关系等，能做较好的解释。但扩散理论对聚合物胶粘剂与无机物之间的粘合就难于解释。且即使是聚合物之间的粘合，互相扩散亦会受到热力学条件的许多限制。

10.2.4.　静电理论[140,141]

Б. В. Дерягин 及其学派根据胶膜从被粘物表面剥离时的放电现象提出了静电理论。他们认为胶粘剂与被粘物之间存在着双电层。两种不同聚合物或聚合物与金属接触时，所产生的双电层就像电容器的极板，当胶粘剂与被粘物剥离时，就像分离电容器极板一样，产生电位差，其大小随分离两个表面间隙的增加而增加，到一定程度时便产生放电现象。剥离功 W_A 此时等于电容器容量，依下式计算：

$$W_A=\frac{2\pi\sigma^2 h}{D}$$

式中　σ——表面电荷密度；

h——放电间隙（即极板间的距离）；

D——周围介质的介电常数。

胶粘剂与被粘物表面的极性基团的吸附和定向是生成双电层的原因之一。分子在界面上的定向导致产生吸附势能，其大小与吸附层分子的结构和属性有关。

如剥离后表面带电是由分离电子给予体和电子接受体界面间的相反电荷所致，则可将各种官能团按其赋予所在表面正负电荷能力进行排列。Дерягин根据实验结果对某些基团进行了如下排列：

$$NH_2>OH>OCOR>C_6H_5>Cl>COOH>CN>$$
$$>-C=C->-C=C-$$
天然胶　古塔坡胶

根据上述电子给予体-电子接受体对形成双电层及与胶粘的关系，可以进行表面化学改性或接枝以提高胶接性能。

但静电理论不能解释温度、湿度等及其他因素的影响。静电理论也不适用于非极性聚合物的胶粘，因它们不会是电子给予体，而且也难解释橡胶在硫化后其表面的粘接能力下降原因等。

10.2.5.　化学键结合学说

该学说认为粘合界面是化学键的结合，由于化学键强度比范德华力高得多，如能形成化学键结合，无疑会有较高的粘合强度。聚合物与金属间形成化学键的典型例子是橡胶与黄铜的粘合。也已证明橡胶中与橡胶分子结合的硫原子与黄铜表面形成了一层硫化亚铜。化学键起作用的另一例证为橡胶与金属或与合成纤维之间可通过异氰酸酯进行粘合。

关于化学键结合对于粘合的重要意义，从硅烷偶联剂的广泛应用得到了很好的说明。此外，在许多情况下为解决困难的粘合问题时，多求助于化学键。因化学键抵抗应力集中，防止裂缝扩展的能力要比次价键好得多。但仅用化学键结合去解释所有胶粘现象也是不可能的。

10.2.6.　胶粘接头破坏类型及其影响因素

如图54所示，一般来讲胶接破坏可分为胶粘剂层整个与被粘物脱开的胶粘破坏；胶粘剂或被粘物本身被破坏而非粘接界面间的破坏（称之为内聚破坏）；及部分胶粘剂与被粘物脱开的混合破坏。分析是哪种类型的破坏，有利于改进胶粘效果。由此可见破坏可能产生于胶粘剂本身强度不够，也可能产生于粘合界面，因此影响胶接强度的因素很多。

测试条件对胶接强度影响因素也很多，如测试速度快慢、温度高低等均有影响。如慢速测试时可能产生内聚破坏，而快速测试时则又为胶接破坏。因此对胶粘剂的高分子材料特性将产生影响。但最大的影响因素是接头中的内应力，存在内应力时强度将大为降低。内应力中一种为收缩应力，它产生于胶粘剂固化时的体积收缩而产生的应力；另一种为热应力，它产生于不同材料粘接时，由

于各材料的自然膨胀系数不同，当温度变化时在界面处产生应力。应尽可能避免这些应力的产生，所以要选择比较低的固化温度（最好是室温固化）和采用定伸应力低、伸长率高的胶粘剂。

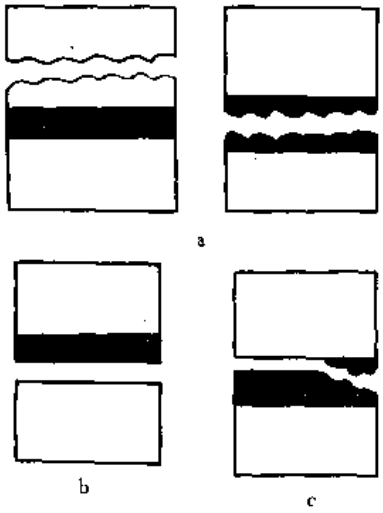


图54 胶粘破坏特性

a. 内聚破坏；b. 胶粘破坏；c. 混合破坏

10.2.7. 橡胶与镀铜钢丝的粘合机理

粘合在橡胶工业中占有重要地位，特别是橡胶与黄铜的粘合，如钢丝轮胎、内胎气门嘴等，都需要有良好的粘合。橡胶与黄铜的粘合机理甚为复杂，要得到良好的粘合，它既关联到钢丝的镀黄铜层的结构，也关联到橡胶的配方以及粘合工艺过程。van Ooij[142]的综述综合描述了橡胶与镀铜钢丝的粘合机理。

在正常条件下室温时镀铜钢丝的氧化物膜层示意图如图55所示。当橡胶与镀铜钢丝粘合硫化时，橡胶硫化早期形成的 $R'—S_y^-$ 被吸附于钢丝表面时，释放出 S_y^{2-} 离子，并被铜原子释放的电子所吸附而生成 S_y^-，再和由于ZnO的半导体性能而扩散到表面的 Cu^+ 离子结合生成 Cu_xS，很可能在ZnO表面也缓慢反应而生成ZnS。情况是早期在表面形成的ZnS被 Cu_xS 的迅速生成并增长所覆盖。所以在 Cu_xS 膜层内可能含有ZnS杂质。在ZnO层顶部的 Cu_2O 也迅速转变成 Cu_xS。这种 Cu_xS 膜的力学性能取决于橡胶配方。而硫化时所形成的硫化物膜的类型则是取决于原来黄铜表面的组成。如果黄铜表面经过酸处理，则在黄铜表面的Zn原子将很快被消耗。如是 Cu_xS 将首先生成，直到铜被消耗完。此时ZnS将在 Cu_xS 层的下面生成。这种界面上生成的硫化物膜像机械链锁般将橡胶和黄铜结合在一起。其示意图如图56所示。

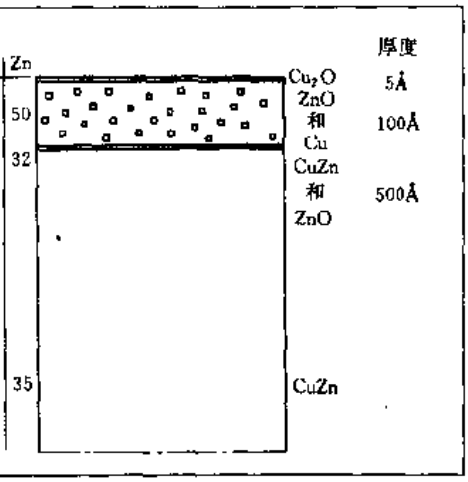


图55 镀黄铜钢丝帘线的表面氧化物膜层示意图[142]

1Å=0.1nm

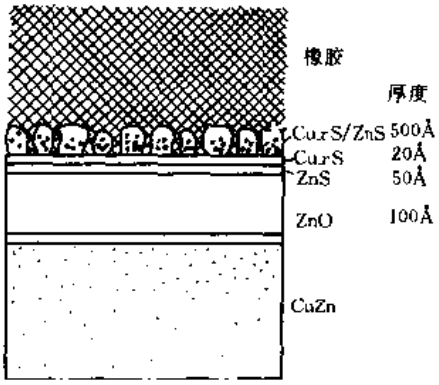
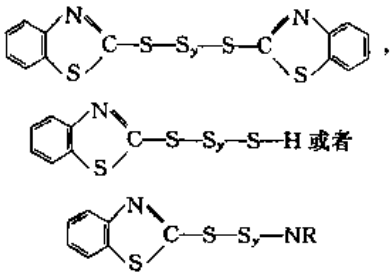


图56 橡胶-黄铜粘合时界面硫化物膜的机械链锁示意图[142]

1Å=0.1nm

橡胶配方中对与黄铜粘合的粘合强度影响最大的是硫黄与促进剂用量的比例。一般讲高比率(>4)可形成稳定的 Cu_xS 膜，而使粘合良好。W. J. van Ooij[142]曾证明与铜生成 Cu_xS 的硫黄不是游离硫(S_8)，而是硫化时硫黄参与各反应所生成的各种中间化合物中的硫黄。它们可能是：



硫原子数 y 的多少取决于硫黄/促进剂的比例，y 多时，则与金属生成的硫化物膜 Cu_xS 的硫黄更丰富，有利于粘合。促进剂类型亦以次磺酰胺类促进剂比秋兰姆类更有利于粘合。次磺酰胺促进剂中DCBS比某些其他次磺酰胺更加有效。最近Daniel等人[143]的研究提出镀铜钢丝粘合时，原来用的仲胺类磺酰胺促进剂如MBS，DIBS等，现可改用伯胺类如TBBS促进剂。它可以有同

样长的诱导期，适中的硫化速度，操作安全，定伸应力优异，抗天然胶的返硫现象，粘合良好，而且与 DCBS 相比，用量可大为减少等许多优点。

硬脂酸对粘合效果也有影响。因硬脂酸极易腐蚀黄铜，因之在表面的 ZnO 很快溶解，所以硬脂酸在硫化时应很快消耗完毕。配方中的 ZnO 应有与硬脂酸足够大的反应能力，亦即应有足够高的 ZnO/硬脂酸比例。

11. 橡胶科学与技术的发展趋势[144~146]

当前世界橡胶的消费量已相当高，橡胶制品的应用遍及国民经济的各个领域。这是橡胶科学技术的进步和国民经济高速发展相辅相成的结果。进入20世纪以来，由于汽车工业的发展，大力推动了橡胶工业前进的步伐，汽车轮胎用胶量几占橡胶总消耗量的三分之二。但到了1989年，世界轮胎用胶比例已降到世界总耗胶量的48.5%。而且轮胎用胶的质量要求日益苛刻。与此同时，汽车以外各领域对橡胶的需求日亦增多，日趋多样化。合成树脂及塑料等与橡胶也相互深广渗透，这些因素使得橡胶材料必须向更高层次、高性能化以及有关各性能相互配套的方向发展。

近20多年来橡胶科学技术的发展非常迅猛，使人们对橡胶结构与性能的认识不断深化。橡胶的合成技术已一步步进入到分子设计阶段，各种新的引发体系不断改变着橡胶的微观结构，使得性能显著提高。橡胶改性方面也发展迅速。从一般的橡胶与橡胶、橡胶与塑料的共混改性，已发展到今天的多相聚合物合金化技术。即使是传统的橡胶化学改性，如环氧化、氢化等，也在新的科技水平下发挥新的作用。

在橡胶材料领域，天然橡胶这个老品种也在探索发展新的有生命力的环氧化天然橡胶，虽尚在发展阶段，但其优异的耐磨性、抗湿滑性和气密性也已显现出它的广阔前景。合成材料方面目前年产10000kt 的合成橡胶中，新品种和新的改性胶已占可观数量。如国际市场每年销售溶液丁苯胶（S-SBR）约500kt，新型顺丁橡胶和改性丁基橡胶约400kt，各类弹性体合金和其他改性橡胶200余 kt，各种热塑弹性体约700kt。这表明今后合成橡胶技术将向高性能化、分子设计和链端改性设计方向发展。如第二代 S-SBR 的问世，丁二烯基锂链端用不同偶合剂偶联，所得性能也有所不同。这种 S-SBR 链端改性剂的应用日益广泛。又如在大分子链端加入某些极性基团（如胺、酮、异氰酸酯等），可增强橡胶与炭黑的结合，改善炭黑的分散性，改善硫化胶性能。而大分子链含0.4%二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）的 S-SBR，其耐磨性可提高10%以上。以硅烷改性 S—SBR 链端后可显著提高定伸应力。线型结构规整度高的稀土顺丁橡胶（LnBR），其加工性、硫化胶的力学性能特别是耐磨、耐疲劳、生热、抗湿滑性能均比 NiBR 优良等等。

自增容技术和动态硫化技术相结合以来，已开发出一大批新型共混材料，十多个系列数百个牌号的热塑性弹性体。这些新型弹性体合金包容了相区、粒子控制、界面强化、键合、接枝、就地交联、互穿网络等一系列新技术。它们必将得到进一步发展。

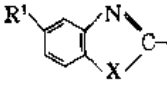
互穿聚合物网络（IPN）具有强迫互容、界面互穿、双相连续等结构形态特征，故在客观性能上也就表现出非同一般的协同效应。可望得到高强度弹性体到高抗冲塑性体等系列新材料。

功能弹性体[147]是一种高科技材料，由于它除具备高弹性能外，还兼具各种特殊功能，故在许多领域极有发展前途。如现已知的高间同1,2-聚丁二烯（HSPBd-1,2）[148]是一种具有分离功能的橡胶，其非交联材料具有良好透气、透湿性，是一种良好的食品保鲜材料；交联材料可作为光学唱片。P. M. Vander Velden 等由 SIS 出发合成出的阳离子弹性体可作为海水净化材料；又如抗血栓聚氨酯弹性体可作为人工心脏的血液泵材料和连接用人工血管等。

在大量新型粘弹体的出现应用领域日趋广阔时，天然橡胶除在本身的种植、制取不断改进外，也将会大力研究开发新的天然橡胶品种。除环氧化橡胶外，脱蛋白天然胶（DPNR）、热塑性天然胶、液体天然橡胶等新品种也会加强研究、改进，以提高竞争力[149]。

对于传统的橡胶粘弹性能研究，随着各种新型结构粘弹体的出现，将展开对它们粘弹性能的研究必将开扩研究范畴，使得原有粘弹性质的研究更加完善、充实。随着新的粘性-超弹性马式模型的出现[34]，也将对传统的力学模型的改进起到推动作用，使得粘弹理论更接近于实际。与此同时，粘弹性的研究也将不再局限在材料的本身，也将对橡胶材料制成品的粘弹行为进行探讨。

硫化理论方面，除进一步深化完善现有理论外，也将对硫黄等交联剂袭击橡胶主干大分子何处部位的微观结构进行研究，它不仅关联到硫化胶结构性能的深化了解，也将对交联键分布的认识有所加强。促进剂与硫黄的比例影响着交联键结构，各类促进剂及其比例的影响也将得到进一步探索[150]。

在促进剂方面的发展会有以下趋势：(1) 加工安全型促进剂，已有人设想可否使用双组分型，加工时安全而硫化时二组分相互作用，而生成高效促进剂；或将促进剂用膜材包埋，在硫化温度下膜材熔化释放出促进剂等。(2) 多功能促进剂，它们既是促进剂又是防焦剂或抗氧剂。如 Khanra[151]的研究认为如苯并噻唑次磺酰胺类及其衍生物  中，当 R 为 H，X 为 O，R^2 为 M 时的 *N*-oxydiethylene-2-benzoxazole sulfenamide（MBOS）；和 R^1 为 CH_3，X 为 NH，R^2 为 M 时的 2-(*N*-oxydiethylene)-5-methylbenzimidazole sulfen

amide(MMBIS)，即同时有着不同程度良好的促进剂和抗氧剂功能。(3) 环保安全型促进剂，现有的仲胺类促进剂如TMTD、NOBS等易产生有害的亚硝胺化合物，应逐步改用伯胺类促进剂如CBS、TBBS等。(4) 注意平衡硫化的促进剂，使能在硫化过程中不产生或少产生返硫现象。Wolff[152]曾报道过用(双-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物作为促进剂时，能在一定程度上起到平衡硫化的作用。

在抗氧剂方面将在如下几个方面进一步研究开发[153]。(1) 有协同效应的抗氧剂、助防老剂、协同剂和增效剂等。(2) 提高各类抗氧剂的分子量。(3) 合成混合型防老剂。(4) 新型不污染不变色的胺类防老剂。(5) 结合酚类和胺类各自优点于一体的酚胺型防老剂。(6) 自身有协同效应的新型防老剂。(7) 进一步研究发展键合型抗氧剂等。

此外，对于橡胶老化的研究已从单纯材料老化的研究，开始以橡胶制品或其部件使用时老化情况进行研究。

参考文献

[1] 兰州化学工业公司组织编著，《合成橡胶工业手册》，1页，化学工业出版社，北京，1991年。

[2] 金鹰泰，弹性体，3(1)，44(1993)。

[3] L. R. G. 特雷劳尔著，王梦蛟、王培国、薛广智译，《橡胶弹性物理学》，第3版，1～2页，化学工业出版社，北京，1982年。

[4] L. R. G. 特雷劳尔著，向知人译，《橡胶弹性物理学》，8页，轻工业出版社，北京，1957年。

[5] 同[1]，8页。

[6] Blow, C. M. (ed.), "Rubber Technology and Manufacture", pp. 1～19, Butterworths, London, 1971.

[7] 于清溪著，《橡胶工业发展史略》，397～480页，百花文艺出版社，天津，1992年。

[8] ラバーインダストリ，29(5)，26(1993)；郭秀珍译，弹性体，3(4)，23(1993)。

[9] Vollmert, B., Immergut, E. H., "Polymer Chemistry", Springer Verlay, Berlin, Heidebery, N. Y., 1973.

[10] Elias, H. G., "Macromolecules", I, Plenum Press, New York, 1977.

[11] Yasuyuki Tanaka, *Rubber Chem. Technol.*, **64**(3), 337 (1991).

[12] Yasuyuki Tanaka, *Rubber Chem. Technol.*, **64**(3), 325～385(1991).

[13] 李斌才编著，《高聚物的结构和物理性质》，59～61页，科学出版社，北京，1989年。

[14] 钱人元等著，《高聚物的分子量测定》，5～6页，科学出版社，北京，1958年。

[15] Бухина, М. Ф., "Кристаризация каучуков и резин", стр. 13, 111, (Химия), М., 1973.

[16] Hosemann, R., *J. Polym. Sci.*, **C 20**(1), (1967).

[17] Yeh, G. S. Y., *J. Macromol. Sci.*, **B 6**(3), 451, 456 (1972).

[18] Андринова, Т. П., "Физико-химия полимеров", стр. 97, 140, (Химия), М., 1974.

[19] 同[13]，289～291页。

[20] 同[3]，49～63页。

[21] Flory, P. J., "Principle of Polymer Chemistry", chapter 11, Corneel University Press, New York, 1953.

[22] A. V. Tobolsky, H. F. Mark 著，中国科学院长春应用化学研究所第六室译，《聚合物科学与材料》，第9章，科学出版社，北京，1975年。

[23] Eivich, F. R. (ed.), "Science and Technology of Rubber", p. 171, Academic Press, New York, 1978.

[24] Flory, P. J., *Rubber Chem. Technol.*, **52**(1), 110(1979).

[25] Xu, P., Mark, J. E., *Rubber Chem. Technol.*, **63**(2), 276 (1990).

[26] Flory, P. J., Erman, B., *Macromolecular*, (15), 800 (1982).

[27a] 宋名实，中国科学技术大学学报，**15**(3)，287；(2)，162 (1985)。

[27b] 周彦豪，合成橡胶工业，**14**(2)，88(1991)。

[28] Rivlin, R. S., *Rubber Chem. Technol.*, **65**(3), G51～66 (1992).

[29] 同[1]，92～106页。

[30] J. J. Aklonis, W. J. Macknight 著，李仲伯、李怡宁译，《聚合物粘弹性引论》，165～181页，宇航出版社，北京，1984年。

[31] Kerry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers", Wiley, New York, 1970.

[32] 朱敏主编，《橡胶化学与物理》，129～150页，化学工业出版社，北京，1984年。

[33] Kaufman, H. S., Falcetta (eds), "Introduction to Polymer Science and Technology, ANSPE Textbook", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.

[34] Johnson, A. R. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **65**(1), 138～153(1992).

[35] 周彦豪编，《聚合物加工流变学基础》，西安交通大学出版社，西安，1988年。

[36] 同[13]，328～346页。

[37] Захаренко, Н. В., Толстухина, Ф. С., Бартенев, Г. М., Коллоид. Ж., **22**, 168～170(1960).

[38] White, J. L., *Rubber Chem. Technol.*, **50**(1), 166 (1977).

[39] 同[1]，137～168页。

[40] 同[6]，pp. 37, 239, 262.

[41] 梁星宇主编，《橡胶工业手册》，修订版，第3分册，549页，化学工业出版社，北京，1992年。

[42] James, L. White, *Rubber Chem. Technol.*, **65**(3), 527 (1992).

[43] Joe, L. R. Bates et al., *Rubber Chem. Technol.*, **65**(1), 272(1992).

[44] Gerd Capelle, *Rubber Chem. Technol.*, **63**(1), 163 (1990).

[45] Ryszard Brzoskowski, White, James L. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **60**(5), 945(1987).

[46] Song, H. J., White, J. L. et al., *Adv. Polym. Technol.*, **8**(4), 431(1988).

[47] Е. Г. Вострокнутов 等著，周彦豪等译，《生胶和混炼胶的加工》，第一、六章，化学工业出版社，北京，1985年。

[48] 同[6]，pp. 12, 185, 230.

[49] Charles, R. Herd et al., *Rubber Chem. Technol.*, **65**(1), 107(1992).

[50] Charles, R. Herd et al., *Rubber Chem. Technol.*, **66**(4), 491～498(1993).

[51] 同[32]，291～328页。

[52] Kim Seog-Jun, Reneker, Darrell, H., *Rubber Chem. Technol.*, **66**(4), 560(1993).

[53] Ayala, J. A., *Rubber Chem. Technol.*, **63**(5), 747(1990).

[54] Medalia, A. I., *Rubber Chem. Technol.*, **51**(3), 437 (1978).

[55] Medalia, A. I., *J. Collid Interf. Sci.*, **32**, 115(1970).

[56] Medalia, A. I., *Rubber Chem. Technol.*, **45**(5), 1171 (1970).

[57] Scobbo, J. J., *Rubber Chem. Technol.*, **63**(4), 538 (1990).

[58] Wang Meng-Jiao, Wolf Sieg Fried et al., *Rubber Chem. Technol.*, **65**(5), 890(1992).

[59] Wang Meng-Jiao et al., *Rubber Chem. Technol.*, **66**(2), 163(1993).

[60] Wang Meng-Jiao et al., *Rubber Chem. Technol.*, **66**(4), 593(1993).

[61] 同[6]，p. 257.

[62] Horn, J. B., *Rubber Plastic Age*, **50**, 457(1969).

[63] Hofman Werner, "Vulcanization and Vulcanizing Agents", Maclaren and Sons Ltd., London, 1967.

[64] 朱敏主编，《橡胶化学与物理》，204页，化学工业出版社，北京，1984年。

[65] Krejsa, M. R., Koenig, J. L., *Rubber Chem. Technol.*, **66**(3), 376(1993).

[66] 同[13]，283～284页。

[67] Bateman, L. (ed.), "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances", Maclaren, London, 1963.

[68] Lautenschlaeger, F. K., *Rubber Chem. Technol.*, **52**(2), 216(1979).

[69] Lautenschlaeger, F. K., Zeeman, P., *Rubber Chem. Technol.*, **52**(5), 1031～1033(1979).

[70] Zaper, A. M., Koenig, J. L., *Rubber Chem. Technol.*, **60**(2), 252～253(1987).

[71] Savilee, B., Watson, A. A., *Rubber Chem. Technol.*, **40**(1), 100(1967).

[72] Clough, R. S., Koeing, J. L., *Rubber Chem. Technol.*, **62**(5), 908(1989).

[73] Parker, D, K. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **43**(3), 576 (1970).

[74] Morrison, N. J., Porter, M., *Rubber Chem. Technol.*, **57**(1), 64～66, 73(1984).

[75] Bandyopadhay, P. K., Banerjee, S., *Kautsch, Gummi Kunstst*, **33**, 961(1971).

[76] Bandyopadhay, P. K., Banerjee, S., *Angew Makromol. Chemie*, **64**, 59(1971).

[77] Bandyopadhay, P. K., Banerjee, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 185(1979).

[78] Manik, S. P., Banerjee, S., *Rubber Chem. Technol.*, **43**(5), 1294(1970).

[79] Bhoemick, S., Banerjee, S., *Rubber Chem. Technol.*, **47**(2), 251(1974).

[80] Ghosh, A. K., Das, C. K., Banerjee, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **15**, 2773(1977).

[81] Das, C. K., Banerjee, S., *Rubber Chem. Technol.*, **47**(2), 266(1974).

[82] Manik, S. P., Banerjee, S., *Rubber Chem. Technol.*, **42**(4), 744(1969).

[83] Das, C. K., Banerjee, S., *J. Polym. Chem.*, **16**, 2971 (1978).

[84] Manik, S. P., Banerjee, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1341(1971).

[85] Manik, S. P., Banerjee, S., *Rubber Chem. Technol.*, **43**(5), 1311(1970).

[86] Sullivan, A. B. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **65**(2), 494, 497(1992).

[87] Colenen, M. M., Koing, J. L., *Rubber Chem. Technol.*, **46**(5), 957(1973).

[88] Kruger, W. H., McGill, W. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2661(1991).

[89] Robert, W. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, **66**(4), 5101 (1993).

[90] Robert, W. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, **62**(1), 127, 136(1989).

[91] Leib, A. B. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **43**(5), 1188 (1970).

[92] Sullivan, A. B. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **56**(5), 1066(1983).

[93] Sullivan, A. B., Davis, L. H. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **56**(5), 1077, 1078(1983).

[94] Dikland, H. G. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **66**(2), 196 (1993).

[95] Robert, W. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, **65**(1), 211 (1992).

[96] Morrison, N. J., *Rubber Chem. Technol.*, **57**(1), 57, 63, 86, 97(1984).

[97] McSweeney, G. P., Morrison, N. J., *Rubber Chem. Technol.*, **56**(2), 337(1983).

[98] Manson, J. A., Sperling, L. H., "Polymer Blends and

Composites", Heyden, 1976.
[99] Шварц, А. Ф., Дизбург, Б. Н., "Совмещение каучуков с пластиками и синт. смолам", Издательство, (Химия), 1972.
[100] 秋山三郎,日本ゴム協会誌,62(9),541(1989).
[101] Scott, R. L., *J. Poly. Sci.*, 9, 425～432(1952).
[102] D. W. Van Krevelen 著,许元泽等译,《聚合物的性质》,109页,科学出版社,北京,1981年。
[103] 秋山三郎,井上隆,西敏史,"ポリマーブレンド",pp. 4～13,CMC 出版,1981.
[104] Paul, D. R., Seymoun Newmen, "Polymer Blend", vol. 1, Academic, N. Y., 1978.
[105] 邓本诚、李俊山,《橡胶与橡胶,橡胶与塑料共混》,石油化工出版社。
[106] 游长江、魏秀萍,合成橡胶工业,15(2),115(1992)。
[107] Альтшитчер, В. С. и др., Промышленность искусственной кожи, (5), 5(1963).
[108] 李锦山,合成橡胶工业,17(3),7(1994)。
[109] 游长江,高分子材料科学与工程,(1),7(1994)。
[110] 谢忠麟等,合成橡胶工业,16(3),134(1993)。
[111] Chuang, H. K., Han, C. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2457～2474(1985).
[112] Curto, D. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 865(1990).
[113] Kresge, E. N., *Rubber Chem. Technol.*, **64**(3), 469～479(1991).
[114] 方征平等,合成橡胶工业,16(4),224(1993)。
[115] Sudarsanmaiti, S. K., De Anil, K. Bhowmick, *Rubber Chem. Technol.*, **65**(2), 293(1992).
[116] Gardiner, J. B., *Rubber Chem. Technol.*, **41**(5), 1312(1968).
[117] 陈耀庭,橡胶工业,(9),30(1982)。
[118] Legge, N. R., *Rubber Chem. Technol.*, **62**(3), 529～544(1989).
[119] Coran, A. Y. in Legge, N. R., Holden, Schroeder(eds), "Thermoplastic Elastomers", chap. 7, p. 133, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1987.
[120] Legge, N. R., *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 539(1989).
[121] Sabet Abdou-Sabett, Raman, P. Patelt, *Rubber Chem. Technol.*, **64**(5), 769～778(1991).
[122] 合成材料老化研究所编著,《高分子材料的老化与防老化》,化学工业出版社,北京,1979年。
[123] Razumovski, S. D. et al., *Polymer Degradation Stab.*, **20**, 37(1988).
[124] Shelton, J. R., Vincent, D. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2433(1963).
[125] Bateman, M. Cain, Colcloug, T., Cunneen, J. I., *J. Chem. Soc.*, 3570(1962).
[126] Robert, W. Layer, Robert, P. Lattimer, *Rubber Chem. Technol.*, **63**(3), 427～430(1990).
[127] Maclorsky, Samucl C., "Thermal Degradation of Organic Polymer", pp. 213～216, Interscience, N. Y., 1964.
[128] Robert, W. Keller., *Rubber Chem. Technol.*, **58**(3), 637～641(1985).
[129] Morand, J. L., *Rubber Chem. Technol.*, **50**(2), 373(1977).
[130] Pecsok, R. L., Painter, P. C. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **49**(4), 1016(1976).
[131] Shelton, J. R., Harrington, E. R., *Rubber Chem. Technol.*, **49**(1), 147(1976).
[132] Brydson, J. A., "Rubber Chemistry", pp. 277～279, Applied Science Publishers, Ltd., London, 1978.
[133] 潘汀庆,老化与应用,(2),35～38(1989)。
[134] Barnard, D., *J. Chem. Soc.*, 4547(1957).
[135] Lederer, D. A., Fath, M., *Rubber Chem. Technol.*, **54**(2), 415(1981).
[136] 杨玉昆等,《合成胶粘剂》,科学出版社,北京,1980年。
[137] Bikerman, J. J., "The Science of Adhesive Joint", Academic Press, New York, 1988.
[138] Бергин, А. А., Васин, В. Е., "Адгезия полимеров", (Химия), 1974.
[139] Воюцкий, С. С., "Адгезия и аутогезия полимеров", (Ростехиздат), 1960.
[140] Дерягин, Б. В., "Клей и технология клеивания", Москва 1960.
[141] Дерягин, Б. В. и др., "Адгезия твердых тел", Изд. АССР, 1972.
[142] Van Ooij, W. J., *Rubber Chem. Technol.*, **57**(3), 421(1984).
[143] Daniel, Butkus, Donald, A. Leaderer et al., *Rubber Chem. Technol.*, **66**(4), Abs. 24 p. 682(1993).
[144] 周彦豪,合成橡胶工业,14(2),87(1991)。
[145] 刘大华、周伯先,合成橡胶工业,16(1),5～8(1993)。
[146] 朱敏、王强,合成橡胶工业,13(4),291(1990)。
[147] 金鹰泰,弹性体,3(1),44～49(1993)。
[148] 尾畑宽,池山腾,新海正浩,日本ゴム協会誌,49,190(1976).
[149] Abdul Aziz S. A. Kadir, *Rubber Chem. Technol.*, **67**(3), 537(1994).
[150] Sullivan, A. B. et al, *Rubber Chem. Technol.*, **65**(2), 501(1992).
[151] Tapan Kumar Khanra, Basudam Adhikar et al., *Rubber Chem. Technol.*, **66**(1), 31, 37(1993).
[152] Wolff, S., *Rubber Chem. Technol.*, **50**(2), Abs. 90, 447(1977).
[153] 刘德春,合成橡胶工业,16(3),176～183(1993)。

xiangjiao 2. hecheng xiangjiao

橡 胶 2. 合成橡胶 Rubber 2. Synthetic

刘大华 兰州化学工业公司研究院（1.）
田桂久 兰州化学工业公司合成橡胶厂（2.）
王德充 北京燕山石油化工公司研究院（3.，4.2.，10.1.，10.2.，10.4.～10.9.）
冯志豪 北京燕山石油化工公司合成橡胶厂（4.1.）
杨祖芸 北京燕山石油化工公司合成橡胶厂（4.1.）
卢炳森 北京燕山石油化工公司情报处（4.3.）
虞乐舜 烟台大学化学工程系（5.）
张爱民 北京燕山石油化工公司合成橡胶厂（6.）
朱行玲 北京燕山石油化工公司合成橡胶厂（6.）
何仕新 兰州化学工业公司合成橡胶厂（7.）
张泗文 青岛化工厂研究所（8.）
娄成玉 化学工业部北京化工研究院（9.，10.3.）
谢洪泉 华中理工大学化学系（11.）
严 进 安徽省科技研究开发中心（12.）
李宝莲 吉林化学工业公司研究院（13.）
焦书科 北京化工大学（15.）
韩学文 化学工业部锦西化工研究院聚硫橡胶厂（17.）
任伟成 上海市有机氟材料研究所（18.）

1. 综论 …… 462
1.1. 定义 …… 462
1.2. 合成橡胶的前期发展历史 …… 462
1.3. 合成橡胶的特点 …… 463
1.4. 合成橡胶品种分类与命名 …… 463
1.4.1. 标准分类与命名法 …… 463
1.4.2. 其他惯用分类法 …… 464
1.5. 合成橡胶在国民经济中的作用及现状 …… 464
1.5.1. 应用 …… 464
1.5.2. 工业现状 …… 464
1.6. 科技最新进展 …… 464
1.7. 中国合成橡胶工业发展概况 …… 465
2. 乳液聚合丁苯橡胶 …… 465
2.1. 概述 …… 465
2.2. 结构与性能 …… 466
2.2.1. 结构 …… 466
2.2.2. 性能 …… 466
2.3. 主要品种、牌号 …… 467
2.3.1. 品种牌号划分原则 …… 467
2.3.2. 品牌系列及特征 …… 467
2.3.3. 中国生产的主要品牌 …… 467
2.4. 生产方法 …… 467
2.4.1. 主要原料的规格 …… 467
2.4.2. 聚合配方及工艺条件 …… 468
2.4.3. 生产工艺及主要设备 …… 471
2.4.4. 生产控制与分析 …… 473
2.5. 产品规格和测试方法 …… 474
2.5.1. 产品规格指标 …… 474
2.5.2. 测试方法 …… 477
2.6. 三废处理与安全生产 …… 478
2.6.1. 三废处理 …… 478
2.6.2. 安全生产 …… 478
2.7. 经济概况 …… 478
2.8. 加工技术 …… 480

2.8.1. 加工工艺 …… 480
2.8.2. 配合技术 …… 481
2.8.3. 乳聚丁苯橡胶硫化胶的基本配方 …… 481
2.8.4. 主要设备 …… 482
2.9. 乳聚丁苯橡胶与其他合成材料并用 …… 482
2.9.1. 与其他橡胶并用 …… 482
2.9.2. 与树脂并用 …… 482
2.10. 用途 …… 482
2.11. 其他乳聚丁苯橡胶 …… 482
2.11.1. 丁苯胶乳 …… 482
2.11.2. 丁甲苯橡胶 …… 483
2.11.3. 预交联丁苯橡胶 …… 484
2.11.4. 粉末丁苯橡胶 …… 484
2.11.5. 液体丁苯橡胶 …… 485
2.11.6. 功能性丁苯橡胶 …… 486
2.12. 展望 …… 487
3. 溶液聚合丁苯橡胶 …… 487
3.1. 概述 …… 487
3.2. 结构和性能 …… 489
3.2.1. 丁二烯微观结构 …… 489
3.2.2. 结合苯乙烯含量 …… 489
3.2.3. 苯乙烯微嵌段 …… 489
3.2.4. 分子量分布 …… 490
3.3. 品种和牌号 …… 490
3.4. 产品性能规格和测试方法 …… 493
3.5. 生产方法 …… 493
3.5.1. 聚合过程的基本原理 …… 493
3.5.2. 可能的合成途径 …… 494
3.5.3. 工业生产 …… 495
3.6. 经济概况 …… 496
3.7. 加工特征和应用 …… 498
3.7.1. 生胶特性 …… 498
3.7.2. 硫化特性 …… 499
3.7.3. 加工性能 …… 499
3.7.4. 硫化胶性能 …… 499
3.7.5. 应用 …… 499
3.8. 新产品开发 …… 501
3.8.1. S-SBR Cariflex S-1215 …… 501
3.8.2. 锡偶联 S-SBR …… 502
3.8.3. 胺类化合物改性 S-SBR …… 502
3.8.4. 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚橡胶 …… 503
4. 聚丁二烯橡胶 …… 503
4.1. 高顺式聚丁二烯橡胶 …… 503
4.1.1. 结构与性能 …… 504
4.1.2. 工业生产方法 …… 506
4.1.3. 工业分析方法 …… 514
4.1.4. 加工 …… 515
4.1.5. 应用 …… 516
4.1.6. 充油顺丁橡胶 …… 517
4.1.7. 安全技术 …… 517
4.1.8. 环境保护 …… 518
4.1.9. 经济概况 …… 518
4.2. 低顺式聚丁二烯 …… 519
4.2.1. 性能 …… 519
4.2.2. 聚合过程 …… 520
4.2.3. 经济概况 …… 522
4.2.4. 产品规格 …… 523
4.2.5. 用途 …… 524
4.2.6. 新品种开发 …… 524
4.3. 乙烯基聚丁二烯橡胶 …… 524
4.3.1. 结构与性能 …… 525
4.3.2. 生产方法 …… 526
4.3.3. 产品规格和测试方法 …… 527
4.3.4. 经济情况 …… 528
4.3.5. 加工应用 …… 528
5. 异戊橡胶 …… 529
5.1. 性质 …… 529
5.1.1. 微观结构 …… 529
5.1.2. 分子结构 …… 530
5.1.3. 结构与性能关系 …… 530
5.1.4. 异戊橡胶与天然橡胶的差异 …… 531
5.2. 种类 …… 531
5.2.1. 钛系异戊橡胶 (Ti-IR) …… 531
5.2.2. 锂系异戊橡胶 (Li-IR) …… 531
5.2.3. 稀土异戊橡胶 (Ln-IR) …… 532
5.3. 生产方法 …… 532
5.3.1. 原料精制 …… 532
5.3.2. 溶液聚合 …… 532
5.3.3. 胶液分离 …… 533
5.3.4. 干燥 …… 533
5.3.5. 溶剂和单体回收 …… 533
5.4. 加工 …… 533
5.4.1. 加工特点 …… 533
5.4.2. 配合技术 …… 533
5.4.3. 加工工艺 …… 534
5.5. 应用 …… 534
5.6. 其他品种 …… 534
5.6.1. 反式-1,4-聚异戊二烯 …… 534
5.6.2. 3,4-和 1,2-聚异戊二烯 …… 535
5.7. 环境保护 …… 536
5.8. 安全技术 …… 536
5.9. 发展趋势 …… 536
5.9.1. 生产技术 …… 536

5.9.2. 改性 …… 536
5.9.3. 共聚 …… 537
5.9.4. 应用开发 …… 537
6. 丁基橡胶 …… 537
6.1. 性能 …… 537
6.1.1. 结构式与结构特征 …… 537
6.1.2. 结构与其他性能关系 …… 538
6.1.3. 性能指标 …… 538
6.2. 品种牌号划分原则 …… 538
6.3. 工业生产方法 …… 538
6.3.1. 原材料 …… 538
6.3.2. 淤浆法聚合工艺 …… 540
6.3.3. 卤化丁基橡胶 …… 541
6.4. 工业生产技术发展趋势 …… 541
6.4.1. 淤浆法技术 …… 541
6.4.2. 溶液法丁基橡胶 …… 541
6.4.3. 支化丁基橡胶 …… 542
6.5. 加工应用 …… 542
6.5.1. 加工特点 …… 542
6.5.2. 加工工艺 …… 542
6.5.3. 应用 …… 543
6.6. 环境保护 …… 543
6.6.1. 有害物质 …… 543
6.6.2. 健康与安全因素 …… 543
7. 丁腈橡胶 …… 543
7.1. 结构与性能 …… 544
7.1.1. 结构 …… 544
7.1.2. 性能 …… 544
7.2. 主要的品种牌号 …… 545
7.3. 生产方法 …… 546
7.3.1. 原料规格 …… 546
7.3.2. 聚合配方及工艺条件 …… 546
7.3.3. 生产工艺 …… 548
7.3.4. 生产控制分析 …… 548
7.4. 产品规格和测试方法 …… 549
7.4.1. 产品规格 …… 549
7.4.2. 测试方法 …… 549
7.5. 三废处理与安全技术 …… 550
7.5.1. 三废处理 …… 550
7.5.2. 安全技术 …… 550
7.6. 经济概况 …… 550
7.7. 加工技术 …… 550
7.7.1. 主要设备 …… 550
7.7.2. 配合剂 …… 550
7.7.3. 加工工艺 …… 551
7.8. 与其他合成材料并用 …… 551
7.8.1. 与天然橡胶并用 …… 551
7.8.2. 与丁苯橡胶并用 …… 551
7.8.3. 与顺丁橡胶并用 …… 551
7.8.4. 与三元乙丙橡胶并用 …… 551
7.8.5. 与氯丁橡胶并用 …… 551
7.8.6. 与氟橡胶并用 …… 551
7.8.7. 与酚醛树脂并用 …… 552
7.8.8. 与聚氯乙烯树脂并用 …… 552
7.9. 用途 …… 552
7.10. 其他品种的丁腈橡胶 …… 552
7.10.1. 丁腈胶乳 …… 552
7.10.2. 液体丁腈橡胶 …… 552
7.10.3. 粉末丁腈橡胶 …… 552
7.10.4. 氢化丁腈橡胶 …… 553
7.10.5. 羧基丁腈橡胶 …… 553
7.10.6. 聚稳丁腈橡胶 …… 554
7.10.7. 部分交联丁腈橡胶 …… 554
7.10.8. 丁腈酯橡胶 …… 554
7.11. 展望 …… 554
8. 氯丁橡胶 …… 554
8.1. 特性 …… 555
8.1.1. 一般物理性质 …… 555
8.1.2. 结晶性 …… 555
8.1.3. 热老化性 …… 556
8.1.4. 燃烧特性 …… 556
8.1.5. 综合特性 …… 556
8.1.6. 化学性质 …… 556
8.2. 聚合 …… 557
8.2.1. 自由基乳液聚合 …… 557
8.2.2. 自由基乳液共聚合 …… 558
8.2.3. 本体聚合 …… 559
8.2.4. 溶液聚合 …… 559
8.3. 生产方法 …… 559
8.3.1. 聚合过程 …… 559
8.3.2. 残存单体脱除过程 …… 560
8.3.3. 凝聚和干燥过程 …… 560
8.4. 固态橡胶 …… 561
8.4.1. 分类和品种发展 …… 561
8.4.2. 中国的品种发展 …… 562
8.4.3. 主要用途 …… 562
8.5. 胶乳 …… 562
8.5.1. 品种分类 …… 562
8.5.2. 中国胶乳品种 …… 562
8.5.3. 主要用途 …… 562
8.6. 分析方法和产品规格 …… 563
8.6.1. 分析方法 …… 563
8.6.2. 产品规格 …… 563
8.7. 贮运 …… 563

8.8. 卫生和安全 …… 564
8.9. 硫化配方设计和加工 …… 564
8.9.1. 基本配方 …… 564
8.9.2. 特性配方 …… 564
8.9.3. 混炼加工 …… 565
8.9.4. 硫化机理 …… 565
8.9.5. 硫化工艺 …… 565
8.9.6. 胶乳的配合和加工 …… 566
8.10. 经济概况 …… 566
9. 乙丙橡胶 …… 567
9.1. 组成与分子结构 …… 567
9.2. 性质与特性 …… 568
9.2.1. 物理性质 …… 568
9.2.2. 性能指标 …… 568
9.2.3. 弹性 …… 568
9.2.4. 耐候性 …… 569
9.2.5. 耐臭氧性 …… 569
9.2.6. 耐热老化性 …… 569
9.2.7. 其他性质 …… 569
9.3. 商品牌号与生产厂家 …… 569
9.4. 用途 …… 570
9.5. 主要原材料 …… 570
9.5.1. 单体 …… 570
9.5.2. 溶剂 …… 570
9.5.3. 催化剂 …… 570
9.6. 溶液法乙丙橡胶 …… 570
9.6.1. 工艺特点 …… 570
9.6.2. 聚合反应条件 …… 570
9.6.3. 工艺流程 …… 571
9.7. 悬浮法乙丙橡胶 …… 572
9.7.1. 工艺原理 …… 572
9.7.2. 聚合反应条件 …… 572
9.7.3. 工艺流程 …… 572
9.8. 加工 …… 573
9.8.1. 混炼 …… 573
9.8.2. 成型 …… 574
9.8.3. 硫化 …… 574
9.9. 劳动保护 …… 575
10. 热塑性弹性体 …… 575
10.1. 总论 …… 575
10.1.1. 分类 …… 576
10.1.2. 组成和结构 …… 579
10.1.3. 经济概况 …… 580
10.2. 苯乙烯类热塑性弹性体 …… 582
10.2.1. 结构与形态学 …… 583
10.2.2. 物理性能 …… 584
10.2.3. 性能与组成的关系 …… 586
10.2.4. 聚合过程 …… 587
10.2.5. 配料与加工 …… 589
10.2.6. 应用 …… 590
10.2.7. 经济概况 …… 591
10.3. 聚烯烃热塑性弹性体 …… 591
10.3.1. 组成与结构 …… 592
10.3.2. 商品牌号与性能 …… 592
10.3.3. 制备方法 …… 593
10.3.4. 主要应用 …… 594
10.3.5. 加工方法 …… 594
10.4. 热塑性聚氨酯类弹性体（TPU） …… 595
10.5. 热塑性弹性体合金（EA，TPV） …… 596
10.6. 热塑性共聚酯弹性体（TPEE） …… 598
10.7. 聚酰胺类热塑性弹性体 …… 599
10.7.1. 生产方法 …… 599
10.7.2. 性能和用途 …… 600
10.8. 其他热塑性弹性体 …… 600
10.9. 发展动向 …… 601
10.9.1. 需求动向 …… 601
10.9.2. 市场动向 …… 602
10.9.3. 技术动向 …… 602
10.9.4. 新产品开发 …… 603
11. 氯醚橡胶 …… 605
11.1. 结构特点 …… 606
11.2. 特性 …… 606
11.3. 制造方法 …… 607
11.3.1. 原料 …… 607
11.3.2. 聚合催化剂 …… 607
11.3.3. 聚合 …… 608
11.3.4. 生产工艺 …… 610
11.4. 配料、加工及硫化 …… 611
11.4.1. 配料及混炼 …… 611
11.4.2. 硫化系统 …… 611
11.4.3. 填料 …… 612
11.4.4. 增塑剂 …… 612
11.4.5. 稳定剂及防老剂 …… 612
11.5. 产品性能指标 …… 612
11.6. 化学改性 …… 613
11.7. 共混物 …… 613
11.8. 应用 …… 613
12. 氯化聚乙烯 …… 614
12.1. 结构与性能 …… 614
12.1.1. 结构及特点 …… 614
12.1.2. 性能 …… 614
12.1.3. 影响性能的因素 …… 614
12.2. 氯化反应机理 …… 616
12.3. 生产工艺 …… 616

12.3.1. 溶液氯化法 …… 616
12.3.2. 水相悬浮法 …… 617
12.3.3. 气相悬浮法 …… 619
12.4. 应用 …… 620
12.4.1. 在塑料工业中的应用 …… 620
12.4.2. 在橡胶工业中的应用 …… 620
12.4.3. 接枝共聚物及其他方面的应用 …… 621
13. 氯磺化聚乙烯 …… 621
13.1. 品种牌号的划分 …… 621
13.1.1. 产品牌号划分原则 …… 622
13.1.2. 品种牌号标志及其含义 …… 622
13.1.3. 中国与国外相应牌号的对照 …… 622
13.2. 结构与性质 …… 622
13.2.1. 结构对性质的影响 …… 622
13.2.2. 性质 …… 623
13.3. 制造 …… 624
13.3.1. 溶液法 …… 624
13.3.2. 固相法 …… 626
13.4. 经济概况 …… 626
13.4.1. 各国生产情况 …… 626
13.4.2. 典型产品的消耗定额 …… 626
13.5. 产品规格和测试方法 …… 626
13.5.1. 产品规格 …… 626
13.5.2. 测试方法 …… 629
13.6. 加工应用 …… 629
13.6.1. 配合 …… 629
13.6.2. 加工 …… 630
13.6.3. 应用 …… 630
13.7. 健康和安全 …… 633
14. 硅橡胶 …… 633
15. 丙烯酸酯橡胶 …… 633
15.1. 概况 …… 634
15.2. 品种和牌号 …… 635
15.3. 硫化胶物性 …… 635
15.4. 合成与硫化化学 …… 636
15.4.1. 聚合反应 …… 636
15.4.2. 共聚物 …… 637
15.4.3. 硫化点单体与硫化体系 …… 638
15.5. 生产方法与主要设备 …… 639
15.5.1. 乳液聚合 …… 639
15.5.2. 悬浮聚合 …… 640
15.5.3. 溶液聚合 …… 640
15.6. 配合、加工和硫化 …… 641
15.6.1. 配合剂 …… 641
15.6.2. 加工 …… 641
15.6.3. 硫化 …… 642
15.7. 应用 …… 642
16. 聚氨酯橡胶 …… 642
17. 聚硫橡胶 …… 642
17.1. 液态聚硫橡胶 …… 643
17.1.1. 性质 …… 643
17.1.2. 生产方法 …… 645
17.1.3. 产品规格和分析方法 …… 646
17.1.4. 配合与加工 …… 646
17.1.5. 毒性与安全 …… 648
17.1.6. 经济概况 …… 648
17.1.7. 用途 …… 648
17.1.8. 新品种开发 …… 649
17.2. 固态聚硫橡胶 …… 650
17.2.1. 性质 …… 650
17.2.2. 生产方法 …… 650
17.2.3. 产品规格和分析方法 …… 651
17.2.4. 配合与加工 …… 651
17.2.5. 经济概况 …… 651
17.2.6. 用途 …… 651
18. 氟橡胶 …… 652
18.1. 氟橡胶 26 与氟橡胶 246 …… 652
18.1.1. 发展沿革 …… 652
18.1.2. 结构与性能 …… 653
18.1.3. 制造方法 …… 655
18.1.4. 产品规格和分析方法 …… 656
18.1.5. 毒性和安全 …… 656
18.1.6. 经济情况 …… 656
18.1.7. 加工与应用 …… 656
18.2. 四丙氟橡胶 …… 659
18.2.1. 结构与性能 …… 659
18.2.2. 制造方法 …… 659
18.2.3. 产品规格和分析方法 …… 659
18.2.4. 经济概况 …… 660
18.2.5. 加工应用 …… 660
18.3. 氟橡胶 23 …… 660
18.3.1. 结构与性能 …… 660
18.3.2. 制造方法 …… 660
18.3.3. 产品规格和分析方法 …… 660
18.3.4. 加工与应用 …… 661
18.4. 氟硅橡胶 …… 661
18.4.1. 结构与性能 …… 661
18.4.2. 制造方法 …… 661
18.4.3. 产品规格和分析方法 …… 662
18.4.4. 加工 …… 662
18.4.5. 应用 …… 663
18.5. 氟醚橡胶 …… 663
18.5.1. 结构与性能 …… 663
18.5.2. 制造方法 …… 663

18.5.3. 产品规格 …… 664
18.5.4. 成型加工 …… 664
18.5.5. 应用 …… 664
18.6. 氟化磷腈橡胶 …… 664
18.6.1. 结构与性能 …… 664
18.6.2. 制造方法 …… 665
18.6.3. 成型加工 …… 665
18.6.4. 应用 …… 666
18.7. 羧基亚硝基氟橡胶 …… 666
18.7.1. 结构与性能 …… 666
18.7.2. 制造方法 …… 666
18.7.3. 成型加工 …… 667
18.7.4. 应用 …… 667
18.8. 含氟热塑性弹性体 …… 667
18.8.1. 结构与性能 …… 667
18.8.2. 制造方法 …… 667
18.8.3. 成型加工 …… 668
18.8.4. 应用 …… 668
18.9. 氟硅氟碳杂链弹性体和氟硅氟醚杂链弹性体 …… 668
18.9.1. 结构与性能 …… 668
18.9.2. 制造方法 …… 669
18.9.3. 加工与应用 …… 670
18.10. 亚苯基氟硅橡胶 …… 670
18.10.1. 结构、性能与用途 …… 670
18.10.2. 制造方法 …… 670
18.10.3. 加工与应用 …… 671
19. 聚亚乙基（乙叉）降冰片烯橡胶 …… 671
参考文献 …… 671
基本参考文献 …… 694

1. 综 论

1.1. 定 义

合成橡胶泛指以化学方法合成的橡胶。橡胶的一般概念是在外力作用下能产生较大的形变，当撤除外力后能迅速而有力地复原的高分子材料，而且这种材料经改性后不易借加热和加压再度成型或定型（橡胶的科学定义见橡胶 1. 综述）。

随着材料科学的发展，应用弹性体的概念更加广泛。弹性体是指在弱应力下能显著变形，而除去应力后又能迅速回复到接近初始尺寸和形状的高分子材料。由此可见，一方面，当前橡胶与弹性体的概念已经相通，经常可以互相代用；另一方面，从学科的定义来看，包括合成橡胶的橡胶实际上是指在物理性能与结构形态上更有限定范畴的高分子弹性体。

1.2. 合成橡胶的前期发展历史[1.1,1.2]

（1）源溯 最早有关以聚合方法合成橡胶的记录是1896年G. Williams的发现。他在隔绝空气的条件下将天然橡胶干馏裂解制得了异戊二烯，然后在空气存在下将其加热变成海绵橡胶状物质。而第一个被授予专利的制备合成橡胶的方法是1910年Matthews与Strange将异戊二烯在金属钠存在下聚合成橡胶状物质。大约与此同时，Earle与Kyriakicles、Spence等人则致力于2,3-二甲基-1,3-丁二烯制备合成橡胶的可能性，因为这种单体易于用丙酮加氢、脱水的方法制取。这种工艺随后在第一次世界大战期间被德国采用，即所谓的甲基橡胶。生产的甲基橡胶主要有H及W两个等级，二者的聚合周期长达数周乃至数月，分别用于制取硬橡胶和软橡胶制品，另外还有少量以金属钠为催化剂的B型。这些橡胶的性能远不如天然橡胶，而且当时是在没有补强剂的情况下使用的。

（2）20世纪30年代开始规模生产 20世纪20年代，对合成橡胶单体的兴趣逐渐转移到当时更容易由乙炔得到的1,3-丁二烯上，而丁二烯聚合时，金属钠是一种有效的催化剂，这正是在德国长期沿用“Buna”（butadiene和natrium的前两个字母）表示合成橡胶的缘由。20年代初，Ostromislensky和Maximoff等人为美国橡胶公司（U. S. Rubber Co.）开发了两项重要技术，一是由乙醇制取丁二烯，二是以乳液聚合法制取合成橡胶，而在此以前多采用本体聚合工艺。

以乳液聚合方法添加第二单体生产出性能更好的合成橡胶是德国20世纪20年代后期研究的重点，1933年发表了丁二烯-苯乙烯共聚橡胶（丁苯橡胶）的第一个专利，随后于1935年在I. G. Farben建成了第一套丁苯橡胶（Buna-S）生产装置，而以丙烯腈为第二单体的丁腈橡胶（Buna-N）的工业化则在1937年。前者为通用型橡胶，后者则以耐油性著称。

这一期间，美国更致力于特种合成橡胶的研究。1931年，杜邦公司宣布开发成功命名为“Duprene”（后改为neoprene，示意与isoprene相对应）的氯丁二烯橡胶，这种橡胶具有较好的耐烃类油品溶胀及耐热、耐臭氧性。

（3）第二次世界大战促进了合成橡胶的生产 1939年9月第二次世界大战爆发后，形势迫使美、德等交战国大力发展本国合成橡胶的生产。由于政府采取了应急的强化措施，美国的合成橡胶尤其是丁苯橡胶产量迅速增

长。在此期间，美国还将原来需要热氧增塑的 Buna-S 改进为以硫醇调节剂控制塑性的 GR-S（Goverment Rubber-Styrene），提高了丁苯橡胶的物性。

第二次世界大战期间，合成橡胶工业发展的另一个重要事件是 1940 年宣布阳离子聚合的丁基橡胶（异丁烯与异戊二烯的共聚物）开发成功，当时命名为 GR-I（Goverment Rubber-Isobutylene），1943 年 3 月在美国的 Baton Rouge 工厂投入生产。丁基橡胶以气密性及耐老化性能优异而著称，主要用于制造内胎。

(4) 50 年代发现的 Ziegler-Natta 络合配位型催化剂极大地扩充了合成橡胶的领域　第二次世界大战后，除了丁苯橡胶采用低温聚合配方及合成胶乳技术的改进外，最重的是利用有机金属化合物与过渡金属化合物络合而成的催化剂(Ziegler-Natta 型)制取立构有规橡胶于 50 年代获得成功。1954 年，美国 Goodrich 公司合成了顺式-1,4-聚异戊二烯，这种橡胶在结构与性能上与天然橡胶类似，故称之为“合成天然橡胶”。随后，采用这种催化剂在制备顺式-1,4-聚丁二烯（顺丁橡胶）方面获得了更为巨大的成功，1960 年，美国菲利浦石油公司最早实现了顺丁橡胶的工业化。在迅速发展的石油化工和汽车工业的推动下，1964 年，顺丁橡胶的生产能力即跃居合成橡胶品种中的第二位。Ziegler-Natta 催化体系的开发还促进了聚烯烃类橡胶的研制，1954 年，G. Natta 以过渡金属化合物与烷基铝为催化剂合成了乙烯-丙烯共聚弹性体，1961 年，二元乙丙橡胶首先投产，这种新的饱和性橡胶很快发展为合成橡胶的主要品种。

(5) 60 年代合成橡胶的生产格局基本奠定　60 年代，采用烷基锂催化剂的阴离子聚合技术有了很大的发展，丁苯热塑性弹性体、溶液聚合无规丁苯橡胶、各种结构的聚丁二烯橡胶先后问世。同时，各种特种橡胶也有较大发展。至此，整个合成橡胶的生产格局，包括生产规模、基本工艺、品种及其比例等大体定型，合成橡胶产量也度过了迅猛增长的高峰期。

1.3.　合成橡胶的特点

在结构上，赋予合成橡胶弹性的大分子链应具备以下的基本要求：

① 分子量必须足够高。

② 聚合物序列必须有相对独立的内旋转能动性，即柔顺性。

③ 相邻链节间的次价力弱，聚合物的玻璃化温度低。

④ 在无应变或低拉伸状态下，聚合物必须保持基本无定形态，结晶化不应达到明显的程度。

⑤ 相邻的聚合物分子间必须存在引入适当浓度交联的可能性。

具有上述特点的合成橡胶大分子链与天然橡胶相比，显然被赋有多样性的特点。既可以碳-碳链为组成单元，又可以各种杂链为组成单元，甚至可以无机物为组成单元，如聚膦嗪橡胶（polyphosphazines），其组成为：…—P═N—…。而在碳-碳链橡胶中，则既有不饱和链，又有饱和链结构。另外与天然橡胶不同的是，组成聚合物单体种类、联结方式以及橡胶分子链的立体化学结构可以多元化，从而构成多种构型、不同构象、不同聚集态、官能团和极性各异的大分子链节，从而体现出许多异于天然橡胶的性能。此外，合成橡胶在使用前均须保持一定的交联状态，而其交联方法亦随不同的组成与结构而具有多样性，如某些饱和性橡胶的过氧化交联，聚苯乙烯类热塑性橡胶的相间物理交联，离子化热塑性弹性体的离子簇交联，羧基橡胶及液体聚硫橡胶的金属氧化物交联等。少量不需交联的高分子聚合物经增塑后也可作为合成橡胶使用，如聚氯乙烯等。

由于结构基本上决定着高分子材料的性质，因而不同结构的合成橡胶可被赋予各种特性，分子链柔顺性好和玻璃化温度低的顺丁橡胶具有低生热，优异的回弹、耐磨和耐寒性。饱和度高、乙烯丙烯组成比在一定范围内的乙丙橡胶，其耐老化和耐屈挠性能优良。丁基橡胶大分子链侧排列有众多空间势垒大的甲基，故具有气密性和阻尼性能好的特性。丁腈橡胶大分子链中含有—CN 极性基团，故具有优良的耐油性。又如硅橡胶的 Si—O 键能与氟橡胶的 C—F 键能均高于 400kJ/mol，故其热稳定性明显优于一般的 C—C 链橡胶，经过改性的甲基乙烯基硅橡胶可在 300～350℃下长期保持弹性。

1.4.　合成橡胶品种分类与命名[1,3]

1.4.1.　标准分类与命名法

合成橡胶品种按国际标准及中国国家标准，通常按其主链结构分类。

(1) 饱和 C—C 链橡胶（M 类），如二元和三元乙丙橡胶（EPM，EPDM）、氯化聚乙烯橡胶（CM）、氯磺化聚乙烯橡胶（CSM）、丙烯酸酯橡胶（ACM）、氟橡胶（FPM）等。

(2) 不饱和 C—C 链橡胶（R 类），以不同种类的二烯烃并辅以所含的取代基团和第二单体命名，如丁二烯橡胶（BR）、氯丁二烯橡胶（CR）、丁腈橡胶（NBR）、丁基橡胶（IIR）、丁苯橡胶（SBR）、羧基丁苯橡胶（XSBR）、溴化丁基橡胶（BIIR）等。这一类构成合成橡胶的主体。

(3) 聚合物链含硅的橡胶（Q 类），如含有各种基团的硅橡胶，字母 Q 前为聚合物链所带取代基缩略语的代表字母，如甲基乙烯基硅橡胶（VMQ）、氟硅橡胶（FVMQ）等。

(4) 聚合物链含氧的橡胶（O 类），如聚环氧氯丙烷

橡胶（CO）等。

（5）聚合物链含硫的橡胶（T类）。

（6）聚合物链含碳、氧、氮的橡胶（U类），如聚酯型聚氨酯橡胶（AU）、聚醚型聚氨酯橡胶（EU）等。

应该指出的是，除R类橡胶外，许多国家、公司迄今仍按各自的规定和传统命名各种合成橡胶。

1.4.2. 其他惯用分类法

按聚合物主链的饱和程度分为以二烯烃类单体为代表的不饱和性橡胶和以烯烃类单体为代表的饱和性橡胶。

按聚合物的物理形态分为固体橡胶（块状橡胶、粉末橡胶、粒状橡胶）、液体橡胶和胶乳。

按聚合物交联结构及加工行为的不同分为热固性橡胶和热塑性橡胶。

按合成橡胶的用途可分为通用橡胶（主要应用于轮胎及一般橡胶制品，包括丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶）和特种橡胶。

1.5. 合成橡胶在国民经济中的作用及现状[1.4,1.5]

1.5.1. 应 用

合成橡胶覆盖了远比天然橡胶广阔的应用领域。

合成橡胶总量中的52%左右用于轮胎，其中，综合性能优良的丁苯、顺丁、异戊橡胶可大量取代天然橡胶。20世纪90年代初，某些合成橡胶及天然橡胶用于生产轮胎的比例如下：

丁苯橡胶	66.6%	顺丁橡胶	65.2%
丁基橡胶	71.0%	天然橡胶	70.9%

除上述外，乙丙橡胶、丁腈橡胶中的60%左右也用于除轮胎外的汽车零部件，氯丁橡胶也有47%左右用于汽车工业。汽车对合成橡胶的需求量甚大，每条卡车胎约需橡胶20～24kg，轿车胎需3～4kg，每条子午胎内胎则需丁基橡胶2.2～2.4kg。

为了适应高性能汽车发展的需要，陆续开发了一些新的合成橡胶品种，比较有代表性的是新型溶液丁苯橡胶和稀土顺丁橡胶，以稀土催化剂制备的顺丁橡胶具有比Ni、Co、Ti系顺丁橡胶更好的耐磨性、耐屈挠疲劳性、低生热性、动态力学性能及综合物性，因而更适用于高性能的胎面胶及胎侧胶。

合成橡胶在非轮胎部类中的应用也十分广泛，诸如胶管、胶带、密封条、胶鞋、电线电缆护套及绝缘层、胶粘剂、防水材料、防护服、减震材料、胶乳制品以及聚合物改性剂等。以乙丙橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶为例，其消费比例如下（%）：

乙丙橡胶

汽车用保险杠及密封条	35
防水材料	10
胶管等工业机械制品	15
塑料改性	10
电缆绝缘体	10
粘度调节剂	5
轮胎用胶掺入组分	10
其 他	10

丁基橡胶（1990年欧洲地区）

轮胎内胎	71
球胆、水胎	7
密封材料及胶粘剂	8
车辆部件	6
绝缘材料	2
医用材料	2
其 他	4

氯丁橡胶（1989年，日本）

工业制品	72.72
胶粘剂	13.69
电线电缆	4.29
其他（纤维处理、建筑等）	9.30

1.5.2. 工业现状

1990年，全球合成橡胶生产能力为13400kt，其中，丁苯橡胶（包括胶乳）占55.3%，顺丁橡胶占14.5%，乙丙橡胶占6.4%。

1990年，全球合成橡胶产量及消耗量均接近10000kt，60年代、70年代和80年代，合成橡胶年消耗增长率分别为12.4%，4.5%，1.2%。20世纪80年代以来，合成橡胶的生产呈现以下特点：

（1）市场总需求的增长速度减缓，但地域之间发展不平衡，发展中国家对合成橡胶的需求保持强劲势头。

（2）全球的合成橡胶生产能力过剩，开工率较低。90年代初，全球合成橡胶生产装置平均开工率约为75%。

（3）合成橡胶在橡胶中的使用比例下降。1990年，合成橡胶在橡胶中的使用比例已由1980年的70%降至64.5%，下降的主要原因是轮胎子午化程度提高、大型胎包括工程胎的生产比例增大以及天然橡胶生产增长势头良好等。

1.6. 科技最新进展[1.6,1.7]

当今，合成橡胶科学技术的进步集中表现在以下4个领域。

（1）热塑性弹性体的品种迅速扩大。采用嵌段、接枝、共混、离子化、反应加工等制备工艺与动态硫化、增溶和互穿网络等新技术已制取了数以百计的新品种热塑

性弹性体。至 1993 年，全世界热塑性弹性体的年产量已超过 700kt。

(2) 大分子设计技术的开拓与应用，扩大了所谓“智能化”或“量体裁衣”(tailor made) 的新型合成橡胶品种的开发领域。这方面最突出的例子是在活性阴离子聚合体系中成功运用调节链节构象及序列分布，控制偶联及支化结构，引入链端改性基团等方法，制取更加适用的丁二烯均聚物及共聚物。前者有如 1,4-、1,2-立构嵌段型聚丁二烯，其定伸应力为一般顺丁橡胶的 2 倍以上，具有外补强作用。与低顺式聚丁二烯相比，其抗湿滑性较好；而与 1,2-聚丁二烯相比，其耐磨性则较好。这种橡胶与天然橡胶配合，适用于卡车和轿车子午胎。后者有如德国 Hüls 公司和美国 Goodyear 公司开发的集成 (integral) 橡胶 SIBR (苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚橡胶)，这种由多种分子链段组成、呈现多个 T_g 峰和宽的损失因子峰分布的橡胶更加接近胎面胶各种特性需要的理想粘弹谱图的目标值，从而进一步改善轮胎的耐磨性、抗湿滑性、牵引能力以及对各种气候的适应性。

大分子设计技术用于活性阳离子聚合也日趋成熟，有望得到工业应用。

(3) 橡塑合流技术走向工业化。最近开发成功的用于烯烃聚合的金属茂催化体系有极高的活性，由于金属茂周围配合体的特性，易于制成各种立体定向结构的均聚物与共聚物。新型气相聚合工艺与金属茂催化剂相结合，正逐步在制备聚烯烃类合成橡胶 (乙丙橡胶及其热塑性弹性体) 中得到应用，这将使部分合成橡胶和塑料的聚合工艺趋于一体化，开辟了弹性体生产技术的新途径。

美国联合碳化物公司 (UCC) 于 20 世纪 80 年代后期开始开发气相 Unipol 生产乙丙橡胶的技术，1993 年宣布获得工业化成果，大型装置建成后将生产各种分子量、乙烯结合量 64%～74%、亚乙基 (乙叉) 降冰片烯结合量 1.8%～4.0%并与少量炭黑预混合的流动性粒状乙丙橡胶。另外，美国 Dow Chemical 和 Du Pont 公司也正在采用金属茂催化工艺技术建成聚烯烃弹性体装置。乙烯-苯乙烯共聚弹性体亦在研制之中。

(4) 开拓弹性体改性技术，优化传统合成橡胶的性能。综合运用各种物理的、化学的改性手段，使合成橡胶材料能更好地适应耐热、耐老化、耐燃、耐化学介质浸蚀以及改善加工性能的要求，高反式构型二烯烃橡胶的合成、氢化饱和二烯烃橡胶、离子交联弹性体粉末化技术以及卤化、环氧化、羧化等官能化技术均处于不断进行工业化开拓的阶段。

1.7. 中国合成橡胶工业发展概况

20 世纪 50 年代初，中国即开始氯丁橡胶、丁苯橡胶和聚硫橡胶的研究工作，并与 50 年代中期建成中试装置。1958 年，2000t/a 的氯丁橡胶工业装置在四川长寿建成；1960 年和 1962 年，在兰州先后建成 13.5kt/a 的高温聚合乳液丁苯橡胶和 1.5kt/a 高温聚合丁腈橡胶装置，60 年代，陆续对上述装置进行了技术改造，同时扩大了生产能力。

20 世纪 60 年代，中国组织了大规模的合成橡胶科技攻关，进行了丁烯氧化脱氢制丁二烯、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶的技术开发。1971 年，第一套年产 15kt 以丁烯氧化脱氢所得丁二烯为原料的镍催化体系顺丁橡胶生产工艺具有自己的特点，生产能力迅速扩大，质量达到国际先进水平。1992 年，采用国内技术又在上海建成另一套大型顺丁橡胶生产装置。

20 世纪 80 年代，中国引进日本合成橡胶公司和瑞翁公司的技术，分别于 1982 年和 1987 年在吉林市和山东淄博建成年生产能力为 80kt 的乳液聚合丁苯橡胶装置。1993 年，吉林化学工业公司在日本合成橡胶公司的协助下，在一条丁苯橡胶生产线上实现了增产 10kt 丁腈橡胶的技术改造。

20 世纪 80 年代，中国还自行开发了苯乙烯型嵌段热塑性弹性体 (SBS) 和低皂聚合羧基丁苯胶乳，并于 1991 年在湖南岳阳和 1990 年在山东淄博建成。

据 1993 年统计，中国 (不包括台湾省) 通用合成橡胶年生产能力为 460kt (如包括特种合成橡胶则约为 500kt)，产量为 370kt，均占世界第 6 位。合成橡胶的年消费量则占世界第 4 位，每年仍需进口 100kt 以上的合成橡胶以解决供需矛盾。

20 世纪 90 年代初，中国合成橡胶在橡胶中的使用比例为 40%左右，合成橡胶品种短缺的局面有待改观。

2. 乳液聚合丁苯橡胶

丁二烯和苯乙烯经乳液聚合制得的共聚物称乳液聚合丁苯橡胶 (以下简称乳聚丁苯橡胶，SBR，有时亦称 ESBR)。

2.1. 概　述[2.1～2.4]

合成橡胶自从在人类社会中被发现、生产和使用以来，已逐步成为世界各国国民经济各部门和人类生活中必不可少的一种重要物资。在一定程度上橡胶的产量、消耗量和使用水平及人均占有量等，反映着一个国家经济技术发展水平。

乳聚丁苯橡胶由于开发、生产、加工历史悠久，其生产和加工工艺成熟，尤其以它良好的综合性能，被世界各国广泛生产与应用，其生产能力、产量及消耗量在合成橡胶诸胶种中一直居世界合成橡胶中的首位。

1933 年德国 Bayer 公司首先开发成功了乳液聚合法丁苯橡胶(以下全文简称乳聚丁苯橡胶)技术并获得专

利。1935年在Schkopau筹建了世界上第一套乳聚丁苯橡胶生产装置，于1937年正式建成投产，当时的商品名称为Buna-S。1943年Buna-S的产量达到了112kt。

其后的一些年里，特别是第二次世界大战期间，乳聚丁苯橡胶做为重要的战略物资，在美国得到迅速发展，商品名称为GR-S (Government Rubber Styrene)，但生产方法都是采用热法（50℃）乳液聚合进行的。

第二次世界大战结束后，由于氧化还原引发体系的开发成功，美国首先使聚合方法由热法向冷法（5℃）转变，由于其产品性能优良，而逐步取代热法。

1951年充油丁苯橡胶问世，继而又开发了充炭黑丁苯母炼胶和充油充炭黑丁苯母炼胶。

目前世界各国约有90%以上的生产装置采用冷法连续生产的聚合工艺过程来生产乳聚丁苯橡胶。

前苏联继美国之后，于1948年在沃龙涅什用自己开发的技术建成了乳聚丁苯橡胶生产装置，先是采用热法间歇聚合技术，后又开发改为现在的冷法连续聚合技术。

除加拿大的乳聚丁苯橡胶生产大体和美国同步外，世界上其余国家和地区包括日本相对起步较晚，大都是20世纪50年代后才陆续实现工业化生产的，而多数又是引进美国的生产技术。

日本是其中发展速度最快的国家，自1966年开始生产以来，到1977年的短短十几年里，其乳聚丁苯橡胶的产量已跃居世界第二位，并先后向韩国、伊朗、中国等不少国家和地区出售技术和主要设备。

兰州化学工业公司合成橡胶厂，作为中国第一套乳聚丁苯橡胶的生产地，于1960年建成投产。以拉开粉为乳化剂，对苯二酚-亚硫酸钠-氨为活化还原系统采用热法连续聚合工艺，产品为13.5kt/a的高门尼乳聚丁苯橡胶硬胶。1965年又完成了由热法向冷法的改造，聚合配方实现了以歧化松香皂为乳化剂，以过氧化氢二异丙苯-亚铁盐-乙二胺四乙酸钠-甲醛次硫酸氢钠为氧化-还原体系，聚合工艺改为冷法，其生产能力也逐步扩大为40kt/a。

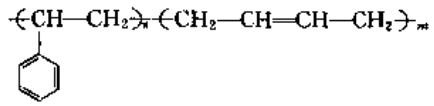
随着国民经济日益发展的需要，吉林化学工业公司有机合成厂和齐鲁石油化工公司橡胶厂分别引进一套80kt/a的乳聚丁苯橡胶生产装置，该两套生产装置先后于1982年和1987年建成投产。

乳聚丁苯橡胶目前约60%以上用来制造轮胎，而汽车工业在许多国家是国民经济的支柱产业之一，此外，乳聚丁苯橡胶还广泛用以制造胶带、胶管、胶鞋等，这就决定了乳聚丁苯橡胶在国民经济中起到不可忽视的重要作用和地位。在中国，交通运输业作为国民经济的基础行业，必将和已经受到政府的优先发展，乳聚丁苯橡胶作为轮胎的主要消耗材料，也将在汽车、摩托车、自行车等大力发展的同时被进一步重视和发展。同时，随着中国石油化学工业的发展，中国农业机械、矿山机械和其他国民生活需求的发展，乳液丁苯橡胶在国民经济中的地位将进一步得到重视。

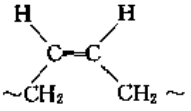
2.2. 结构与性能

2.2.1. 结 构[2.5,2.6]

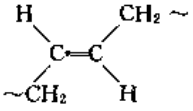
丁苯橡胶的结构式通常被表示为：



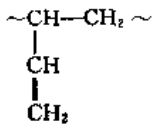
由于乳聚丁苯橡胶中丁二烯和苯乙烯两种单体链节在共聚物大分子中呈无规分布，又由于丁二烯的加成反应约80%发生在1,4位置，约20%发生在1,2位置，而在1,4位置上的链节又有顺式和反式两种区别，所以乳聚丁苯橡胶大分子内存在如下的微观结构。



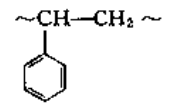
顺式-1,4-结构



反式-1,4-结构



1,2-结构



苯乙烯链节

此外，亦有少量支化和交联结构存在。

冷法聚合的乳聚丁苯橡胶中丁二烯链的主要微观结构单元70%为反式-1,4-结构。

2.2.2. 性 能

未填充的乳聚丁苯橡胶的基本性能参数[2.7,2.8]列于表2.1。

表2.1 乳聚丁苯橡胶的基本性能参数

性 能	参 数
密度，g/cm³	0.91～0.96
比热容，J/(kg·℃)	1820～1920
线膨胀系数，$10^{-4}℃^{-1}$	
T_g以下	0.8～0.9
T_g以上	2.3～2.5
折射率 n_D^{20}	1.5345
电导率	
50Hz	2.6 2.65(60℃)
10^6Hz	2.35 2.65(60℃)
介质损耗角正切 tanδ	
50Hz	0.001～0.004 0.007～0.11(60℃)
1MHz	0.005
介电强度，kV/mm	24～36

续表

性　能	参　数
玻璃化温度 T_g(DSC 法),℃	−55
平均分子量	
$\overline{M}_n$	(11～26)×10⁴
$\overline{M}_w$	50×10⁴

配合胶料的基本性能参数列于表 2.2。

表 2.2　配合胶料的基本性能参数

性　能	参　数
弹性模量(均态),MPa	5.0～7.1
剪切模量(动态),MPa	
60Hz	18.6　6.2(100℃)
1KHz	27.4　9.8(100℃)
拉伸强度,MPa	7.8～26
300%定伸应力,MPa	9.8～15.2
扯断伸长率,%	400～650
撕裂强度,kN/m	24.5～58.8
硬度(邵尔 A)	40～95
压缩永久变形(70℃×24h,压缩 25%),%	25～30
弹性,%	30～41
热老化(120℃×72h)(伸长率变化),%	−57～−58
电导率,S/m	
800～1000Hz	3.1～3.5
10^6Hz	2.4～3.8
介电损耗角正切 tanδ	
50Hz	0.24～0.25
1MHz	0.12～0.046
介电强度,kV/mm	15～25
体积电阻率,$10^{16}\Omega\cdot$cm	0.1～1.0
溶解度参数 δ,$(MJ/m^3)^{1/2}$	16.6～17.5
$(cal/cm^3)^{1/2}$	8.10～8.56

乳聚丁苯橡胶的化学性能主要有[2.9～2.11]：

① 可以进行卤化、氢化等化学反应，可借此对乳聚丁苯橡胶进行改性。

② 可以进行网状结构的交联反应。

③ 能被氧、臭氧等氧化使橡胶老化。

乳聚丁苯橡胶具有如下其他性能[2.12]：

① 橡胶的质量均匀，纯净，杂质混入少。

② 硫化速度慢，平坦性好，硫化安全。

③ 耐老化、耐热性和耐变性比天然橡胶好。

④ 加工性、物性和成本综合平衡优异；一般不需塑炼机可直接混炼。

⑤ 弹性比天然橡胶低，滞后损失大，硫化生热高，收缩变形大，表面不光滑。

⑥ 可与天然橡胶、顺丁橡胶并用改善加工性能。

⑦ 自粘性差。

2.3.　主要品种、牌号[2.13]

2.3.1.　品种牌号划分原则

根据国际合成橡胶生产者协会(IISRP)1953 年推荐的乳聚丁苯橡胶统一分类法，按共聚物的组成为依据，1961 年，乳聚丁苯橡胶统称为 SBR。其后面的数字系列代表乳聚丁苯橡胶的不同品种和牌号。中华人民共和国国家标准 GB 5576－85“合成橡胶的命名”，也对中国乳聚丁苯橡胶的分类做了具体规定。

而对组成特殊的丁苯共聚物，如高苯乙烯丁苯橡胶、丁苯吡橡胶、羧基丁苯橡胶等，则分别称为 HS/B、PSBR 和 XSBR。

每一品种系列的牌号是按其门尼粘度、结合苯乙烯量、乳化剂、凝聚剂、防老剂和填充剂种类等特性参数来划分的。

2.3.2.　品牌系列及特征

SBR-1000 系列——热法聚合无填料丁苯橡胶；

SBR-1100 系列——热法聚合充炭黑母炼胶；

SBR-1200 系列——热法聚合充油母炼胶；

SBR-1300 系列——热法聚合充油充炭黑母炼胶；

SBR-1500 系列——冷法聚合无充填料丁苯橡胶；

SBR-1600 系列——冷法聚合充炭黑母炼胶(充油量 14 份以下)；

SBR-1700 系列——冷法聚合充油母炼胶；

SBR-1800 系列——冷法聚合充油充炭黑母炼胶(充油量 14 份以上)；

SBR-1900 系列——其他丁苯橡胶，包括乳液树脂母炼胶。

仍有一些国家采用独自的品种牌号标示法，如俄罗斯等独联体国家称以 СКС 等。

2.3.3.　中国生产的主要品牌

中国目前生产的主要品牌及特征列于表 2.3 中。

2.4.　生产方法

2.4.1.　主要原料的规格

在乳聚丁苯橡胶生产中，主要原料是丁二烯和苯乙烯，其质量规格列于表 2.4、表 2.5 中。

表 2.3 中国乳聚丁苯橡胶的牌号及生产厂家

牌号	门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	防老剂类型	乳化剂	凝聚剂	结合苯乙烯 %	填充物	生产厂家
SBR-1500	46～58	污染型	歧化松香皂	盐、酸	23.5±1		吉化公司有机合成厂 齐鲁公司橡胶厂 兰化公司合成橡胶厂
SBR-1502	50～54	非污染型	混合皂	盐、酸	23.5±1		齐鲁公司橡胶厂
SBR-1712	46～58	污染型	混合皂	盐、酸	23.5±1	高芳烃油	吉化公司有机合成厂 兰化公司合成橡胶厂
SBR-1778	50～54	非污染型	混合皂	盐、酸	23.5±1	环烷烃油	吉化公司有机合成厂

表 2.4 丁二烯的规格指标

项目		指标
外观		无色透明、无杂质
纯度，%(重量)	≥	99.5
总炔烃，mg/kg	≤	200
乙烯基乙炔，mg/kg	≤	50
二聚体，%	≤	0.2
不挥发物，%	≤	0.1
硫(以 H_2S 计)，mg/kg	≤	10
气相氧含量，%(体积)	≤	0.3
羰基(以乙醛计)，mg/kg	≤	100
过氧化物(以 H_2O_2 计)，mg/kg	≤	10
对叔丁基邻苯二酚，mg/kg	≤	25

表 2.5 苯乙烯的规格指标

项目		指标
外观		无色透明
纯度，%(重量)	≥	99.6
醛(以甲醛计)，%	≤	0.02
过氧化物(以 H_2O_2 计)，%	≤	0.01
二乙烯基苯，mg/kg	≤	20
聚合物，mg/kg	≤	10
对叔丁基邻苯二酚，mg/kg		10～15
粘度(25℃)，mPa·s	≤	0.75
相对密度 d_{25}^{25}		0.9038～0.9057
聚合物溶解度		完全溶于苯
硫，%	≤	0.03
氯化物(以氯计)，%	≤	0.01

2.4.2. 聚合配方及工艺条件

(1) 聚合机理[2.14,2.15] 乳聚丁苯橡胶的聚合机理属乳液法链式自由基聚合机理。以有机过氧化物-亚铁盐等构成的氧化还原体系为例。

a. 链引发 首先由氧化还原引发体系在水相中产生初级自由基。

$$R—COOH+Fe^{2+}\longrightarrow R—CO\cdot+Fe^{3+}$$

第二步是初级自由基与单体加成，形成单体自由基。

$$R—CO\cdot+CH_2=\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\longrightarrow R—CH_2—\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot$$

b. 链增长 单体自由基与单体在胶束中迅速重复地加成大分子自由基。

$$R—CH_2—\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot+nCH_2=\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\xrightarrow{k_p}$$

$$R—CH_2—\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}—CH_2—\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot\longrightarrow$$

$$R—CH_2—\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\left[—CH_2—\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\right]_{n-1}—CH_2—\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot$$

该反应过程放热，链增长速率极快 (0.01～ns 间)，其相关的速率方程为：

$$R_p=k_p\left(\frac{fk_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}}[I]^{\frac{1}{2}}[M]$$

式中 R_p ——链增长速率，L/(mol·s)；

[I] ——引发剂浓度，mol/L；

[M] ——单体浓度，mol/L；

f ——引发剂引发效率，%；

k_d ——引发剂分解速率常数；

k_p ——链增长速率常数；

k_t ——链终止速率常数。

c. 链终止 乳聚丁苯橡胶聚合过程的终止主要是双基结合终止。

$$\sim CH_2—\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot+\cdot\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}—CH_2\sim\xrightarrow{k_{tc}}$$

$$\sim CH_2—\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}—CH_2\sim$$

式中 k_{tc}——双基终止速率常数。

此时的聚合体系中，除水相外，主要是表面层为乳化剂覆盖的聚合物胶乳粒子。

由于体系中调节剂的存在，聚合过程伴随有链转移，链转移只是活性中心转移，而不是自由基消失，目的是来调整控制聚合物的分子量和分子量分布。

其反应通式为：

$$Mn\cdot + SY \xrightarrow{k_{tr}} MnY + S\cdot$$

式中　Mn·——自由基；

SY——调节剂分子；

MnY——新的分子；

S·——新的自由基；

k_{tr}——链转移速率常数。

(2) 聚合配方及工艺条件[2.16]　聚合配方是十分关键的，各生产厂家不尽一样，工艺条件亦有所不同，现将常用牌号乳聚丁苯橡胶的基本配方和工艺条件列于表2.6中。

(3) 影响聚合的主要因素　通常说的对聚合的影响，是指对聚合过程和聚合物性能影响的总称。

a. 原料单体对聚合物的影响[2.17~2.20]　单体对聚合的影响，主要包括单体中所含杂质及单体配比对聚合反应和对聚合物主要影响二个方面。

① 丁二烯中所含杂质种类和数量因生产方法不同而有所区别，对聚合反应的影响其程度和作用亦不一样，影响比较突出的是其二聚体和所含乙烯基乙炔。

丁二烯二聚体对聚合反应速度有明显的阻滞作用和降低聚合物门尼粘度的作用。当丁二烯二聚体含量在0.5%时，可使聚合物的门尼粘度下降10以上。

丁二烯中的乙烯基乙炔是一种强交联剂，当丁二烯中的乙烯基乙炔含量在0.015%以上时就会对聚合及其聚合物产生影响，达到0.04%时能使聚合物的门尼粘度上升10，达到0.1%时能使门尼粘度上升20～30，而达到2%时可使硫化胶拉伸强度降低75%。

除丁二烯生产制备过程中加以工艺控制外，在运输、贮存中常加入阻聚剂叔丁基邻苯二酚（TBC）加以防范，使用前用碱洗方法除去。

② 苯乙烯对聚合反应的影响　苯乙烯杂质中影响聚合反应的主要有二乙烯基苯和硅、酮类含氧化合物。二乙烯基苯是一种强交联剂，当含量达到0.1%时，可使门尼粘度上升17～31，含量达1%时聚合物含32%左右凝

表2.6　基本聚合配方及工艺条件

项　　目	1	2	3	4	5	6	7	8
基本聚合配方，%								
丁二烯	71	71	71	70	71	72	72	70
苯乙烯	29	29	29	30	29	28	28	30
水	200	180	180	200	200	180	200	250
氢过氧化异丙苯	0.01	0.15	0.10					0.25
氢过氧化二异丙苯					0.15		0.2	
氢过氧化对盖烷				0.06		0.06		
叔十二碳硫醇或混合硫醇	0.175	0.25	0.25	0.18	0.18	0.158	0.23	拉开粉7.0
脂肪酸皂			4.7				4.5	调节剂丁0.1
歧化松香皂	4.5	4.7		4.5	4.7	4.7		
扩散剂	0.15			0.15	0.05	0.13	0.15	0.40
氢氧化钾或氢氧化钠	0.10	0.05	0.20					0.07
氯化钾		0.20					0.5	
磷酸钠(带12个结晶水)	0.50			0.5	0.5			氨0.10
乙二胺四乙酸钠				0.027	0.008	0.055	0.001	酚0.025
焦磷酸钠(钾)	0.155							次硫酸钠0.25
硫氢化钠		0.029						
硅酸钠		0.015						
甲基次硫酸氢钠				0.07		0.04		
葡萄糖	0.9							
多亚乙基多胺					0.08		0.11	
硫酸亚铁(带7个结晶水)	0.115	0.12	0.25	0.018		0.01		
工艺条件								
聚合温度，℃	5	5	5	5	5	5	5	50
单体转化率达60%时反应时间，h	13.8	13～14	12	8	14～16	8	8	8～10

胶，严重时使聚合过程无法进行。

硅和酮类的氧化物具有阻聚作用。

除苯乙烯生产制备过程中加以工艺控制外，在运输、贮存中常加入 10～15mg/kg 的阻聚剂 TBC 加以防范，使用前可不必除去。

③ 单体配比对聚合的影响 乳聚丁苯橡胶的结合苯乙烯为 23.5%时，其橡胶的综合性能良好。

单体配比主要影响聚合物的结合苯乙烯含量。单体转化率和聚合温度对结合苯乙烯亦有一定影响。单体配比与结合苯乙烯的关系可依 Mayo-Lewis 共聚物组成式求得：

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}=\frac{[M_1]}{[M_2]}\times\frac{r_1[M_1]+[M_2]}{[M_1]+r_2[M_2]}$$

式中 $[M_1]$——丁二烯浓度，mol/L；

$[M_2]$——苯乙烯浓度，mol/L；

r_1——丁二烯竞聚率，%；

r_2——苯乙烯竞聚率，%。

由于丁二烯的竞聚率比苯乙烯大，所以聚合初期共聚物中结合苯乙烯量比配比量小，但随单体转化率的增加，结合苯乙烯量也随之增加。标准配比当转化率达60%，结合苯乙烯含量为 23.5%。不同温度下丁二烯和苯乙烯的竞聚率见表 2.7。

表 2.7 不同温度下丁二烯和苯乙烯竞聚率

聚合温度，℃	r_1	r_2
5	1.38	0.64
50	1.59±0.05	0.44±0.3

b. 主要助剂对聚合的影响

① 乳化剂对聚合的影响 世界各国工业生产中使用最普遍的乳化剂是歧化松香皂和脂肪酸皂。歧化松香皂[2.21,2.22]是由松香经歧化、皂化后制得，由于未被歧化的含共轭双键的成分存在，当超过 40mg/kg 时将表现出对聚合有阻滞作用。脂肪酸皂由于脂肪酸碳链长度不均一，而对聚合速度和胶乳的门尼粘度产生影响。当含有非共轭双健时，则对聚合产生抑制作用；而含有支链结构的脂肪酸皂对聚合速度有加快的作用。因此在使用时，必须要求控制其质量指标。

乳化剂用量[2.23]在临界胶束浓度以下时，聚合反应速度极慢，生产中的配方量均高于临界胶束浓度。提高乳化剂用量，可以增加乳液系统胶束浓度，使聚合反应速度加快，但聚合温度的控制难度加大，同时亦加大了后系统的处理程度，降低乳化剂用量，可增大胶速粒径，但同时降低了聚合速度和聚合系统的稳定性。

为改善聚合体系和聚合物胶乳的稳定性及胶乳粒子的结构，在聚合的不同阶段分点加入乳化剂是十分有利的。

② 引发剂对聚合的影响[2.24] 热法聚合工艺多采用热分解引发剂，冷法聚合工艺多采用氧化还原系统引发剂。热分解引发剂，主要用过硫酸钾或过硫酸铵，在配方范围内，该引发剂浓度不影响聚合速度，但影响诱导期，提高该引发剂用量可以缩短诱导期，有利聚合反应速度。

冷法聚合普遍采用的氧化还原引发剂为有机过氧化物-亚铁盐-乙二胺四乙酸盐-甲醛次硫酸氢钠形成的氧化还原引发系统。它是一种可以提供初级自由基的可逆反应系统。同时亦是一个复杂的反应系统。其组分中任何一份的质量和用量发生变化都会对聚合产生影响。因此该系统的各组分应建立一个最佳配方量。

生产实践表明：当该氧化还原系统引发剂总量加大时，聚合反应速度加快，但聚合物分子量变小，反之则聚合速度减慢，聚合物分子量变大。

80 年代后期，尤其进入 90 年代以来，人们正在大力开发反应活性更高的氧化还原引发系统，特别是新的有机过氧化物，借以提高聚合反应速度，当然要在配方中对调节剂等作相应调整。

有机过氧化物的聚合活性见表 2.8。

表 2.8 有机过氧化物的聚合活性(单体转化率)，%

过氧化物	占单体用量，%(重量)		
	0.10	0.15	0.20
氢过氧化异丙苯	46	50	55
氢过氧化二异丙苯		82	
氢过氧化对叔丁基异丙苯	92	94	94
氢过氧化对蓋烷	91	90	76
氢过氧化苯基环乙烷	100	98	100

③ 调节剂对聚合的影响[2.25～2.27] 乳聚丁苯橡胶聚合配方中，通常采用调节剂丁或硫醇做分子量调节剂。

调节剂丁主要是通过双基终止来调节分子量，但是它单独使用时对聚合反应有一定的抑制作用，通常加入胺类活化剂来弥补，以保证聚合反应速度。

硫醇主要是通过链转移来调节分子量及分子量分布，尽力减少或避免大分子的支化和交联结构的生成。链转移反应可表示为：

$$Mn\cdot+RSH\xrightarrow{k_{tr}}MnR+S\cdot$$

生成的硫醇自由基继续可以引发单体形成新的大分子增长链。因而硫醇作调节剂对聚合系统还有活化作用，加速聚合反应。调节剂用量的较小变化对聚合物的门尼粘度都会产生明显的变化，并对产品质量产生重要影响。

调节剂多采分点增量加入的方法进行，可以避免前

期调节过量，后期调节不足，借以更好地控制聚合物的分子量和分子量分布。尤其在提高聚合反应速度和单体转化率较高的聚合体系中更为突出，否则有可能使聚合系统生成大量的不溶凝胶。

④ 电解质对聚合的影响　冷法乳聚丁苯橡胶是在5℃的低温下进行聚合反应的，其聚合过程的胶乳粘度较高，因而流动性差、聚合热不易撤出，而加入电解质的主要作用，能降低胶乳的表面张力，降低胶乳粘度、增大流动性能，使聚合热较易撤出，并有利聚合体系的稳定。目前广泛采用的电解质为氯化钾和磷酸钾。

⑤ 终止剂对聚合的影响　热法聚合多采用对苯二酚作终止剂，用量为单体量的0.1%～0.15%。

冷法聚合采用福美钠或与亚硝酸钠的混合体，多采用福美钠和二乙基羟胺的混合终止剂具有更好的终止作用，用量多控制在单体量的0.05%～0.15%之间，用量少会使终止不完全，聚合反应将持续进行。用量多将使聚合物产生一定絮凝。

c. 工艺条件对聚合的影响

① 温度对聚合的影响[2.28]　热法聚合的温度控制在50℃。冷法聚合的温度控制在5℃。

实践证明，在一定的配方下，以单体转化率达60%为聚合终点时，聚合温度的小范围变化对结合苯乙烯量没有明显影响，但会明显影响聚合反应速度及共聚物的结构。当聚合温度低时，聚合反应速度变慢，共聚物结构中反式-1,4-结构增加，橡胶的性能好，见表2.9。

表2.9　聚合温度对乳聚丁苯橡胶结构的影响

聚合温度 ℃	顺式-1,4-结构 %	反式-1,4-结构 %	1,2-结构 %
−33	5.4	80.4	12.7
5	12.3	71.8	15.8
50	18.3	65.3	16.3
70	20.0	63.0	17.3
100	22.5	60.1	17.3

当聚合温度高时，聚合反应速度变快，共聚物结构中反应-1,4-结构减少，橡胶性能变差，当聚合温度由5℃提高到15℃时，交联反应速度与直链反应速度之比从7.0×10^{-5}增加到9.4×10^{-5}。

② 单体转化率对聚合的影响　在一个设定的聚合体中，聚合物的门尼粘度除与调节剂配方有关外，还随单体转化率的增加呈上升，当聚合达到一定单体转化率后，系统中的歧化和交联反应占优势，使聚合物中凝胶含量增加，表现为门尼粘度急剧上升，使产品的许多性能显著下降。另一方面，在设计时间里单体转化率明显超出设定值，则说明聚合反应速度变化，有可能导致聚合物分子量和分子结构发生变化，而影响聚合过程和聚合物的性能。

为使聚合过程正常进行和获得良好性能的橡胶产品，应严格控制单体转化率。

热法聚合控制在72%～75%之间，冷法聚合控制在60%～62%之间为佳。

提高聚合转化率又保证聚合和聚合物性能，这是生产者所努力的，但必须调整聚合配方和采取相关手段。

③ 结合苯乙烯量对聚合的影响　除特殊品牌外，一般认为结合苯乙烯以23.5%为最佳，它的变化对聚合过程不会产生明显影响，但对聚合物性能如拉伸强度、伸长率、回弹性和永久变形等都会产生明显影响。

结合苯乙烯量主要取决于单体配比，亦受聚合温度和单体转化率的一定影响。因此聚合系统必须严格控制加料时的丁二烯和苯乙烯配比。

④ 门尼粘度对聚合的影响　门尼粘度是橡胶加工性能的重要标志，主要受共聚物的组成、分子量及分布等分子量的影响，在很大程度上受到分子结构的影响，尤其歧化和交联结构对其影响十分明显。除特殊性能牌号的乳聚丁苯橡胶外，通用品胶的乳聚丁苯橡胶生胶门尼粘度一般为51±2。

2.4.3.　生产工艺及主要设备

(1) 典型工艺流程[2.29]　世界上各生产装置的工艺流程不尽相同，但其工序过程基本一致，主要包括：原料单体、助剂的配制；聚合；未反应单体回收；胶乳的贮存与掺混；凝聚及后处理等六个工序单元构成。其典型的生产工艺流程是以连续生产来代表的，见图2.1。

(2) 原料及助剂的配制

a. 原料的配制　新鲜丁二烯（浓度99.5%以上）与回收丁二烯（浓度84%以上），按比例在线配制成浓度为95%的混合丁二烯。

新鲜苯乙烯（浓度99.6%以上）与回收苯乙烯（浓度85%以上），比例在线配制成浓度为95%的混合苯乙烯。

混合丁二烯和混合苯乙烯分别按配方量在线再混合后，经泵输送到聚合系统。

b. 助剂的配制　需要配制成规定浓度的助剂（亦有称化学品），均在各自的配制槽里根据需用量间断完成。除特殊规定的助剂（如除氧剂、活化剂、防老剂和填充油、TBC等配制必须按规定配方和方法配制）外，均用脱盐水单独配制。

一般要求配制和贮存是在N_2封条件下进行。配制合格的各助剂由配制贮槽通常借液位差放入各自的计量槽中，经泵由计量表按配方加入量计量后输送到需要加入的部位中去。

不需要配制的助剂通过计量表按配方加入量直接使用。

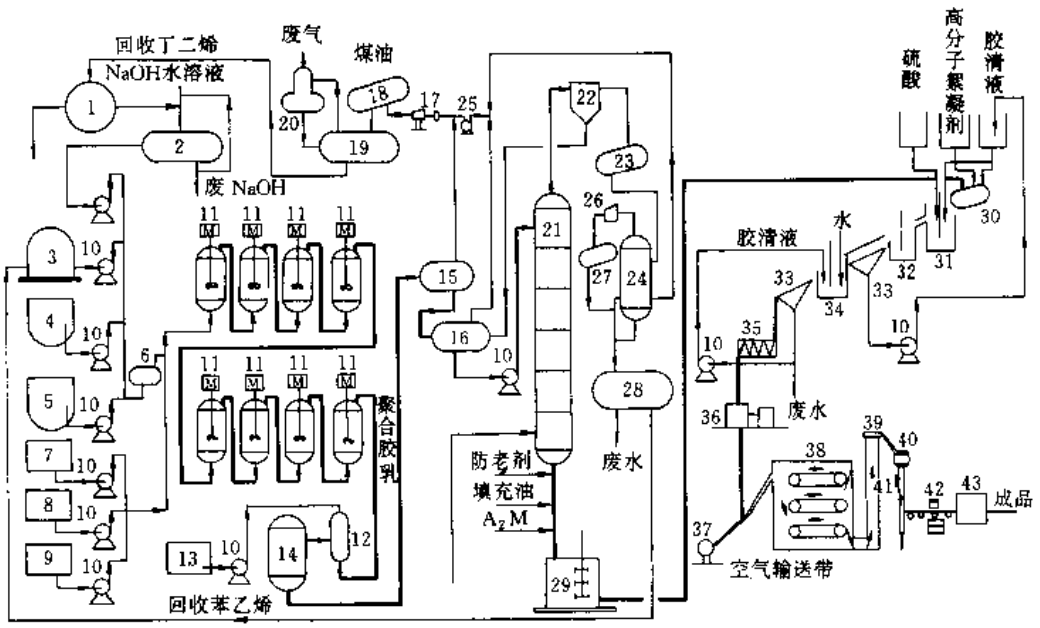


图 2.1 典型乳聚丁苯橡胶冷法连续生产工艺流程图

1—丁二烯原料贮槽；2—阻聚剂（TBC）除去槽；3—苯乙烯原料贮槽；4—皂液贮槽；5—水槽；6—冷却器；7—过氧化物计量罐；8—活化剂计量罐；9—调解剂计量罐；10—泵；11—聚合釜；12—转化率调解器；13—终止剂计量罐；14—灌料罐；15—第一闪蒸槽；16—第二闪蒸槽；17—压缩机；18—冷凝器；19—丁二烯贮槽；20—煤油吸收塔；21—苯乙烯脱气塔；22—捕集器；23—冷凝器；24—升压分离器；25—真空泵；26—喷射泵；27—冷凝器；28—苯乙烯倾析槽；29—胶乳掺混槽；30—凝聚槽；31—皂转化槽；32—停置槽；33—振动筛；34—胶粒洗涤槽；35—挤压脱水机；36—粉碎机；37—鼓风机；38—干燥箱；39—输送器；40—自动计量器；41—压块机；42—金属检测器；43—包装机

(3) 聚合 乳聚丁苯橡胶的聚合无论热法还是冷法均有间歇式和连续式两大类。

a. 间歇聚合 一般规定聚合釜内物料的体积装填系数为聚合釜容积的 0.75～0.80。分为热法和冷法两种：

热法间歇聚合，按配方先将水相（加入有乳化剂、扩散剂、电解质等的水溶液）加入经氮气置换合格的聚合釜内。开启搅拌，将调节剂与油相（混合单体丁二烯和苯乙烯）一起加入聚合釜。再加入引发剂后开始升温，严格控制聚合温度（50℃），当单体转化率达 72%～75%时，即终止聚合反应。一般聚合时间为 12～18h。

冷法间歇聚合，其加料次序同热法，只是加料前各物料需经冷却到 10℃或聚合温度。严格控制聚合温度（5℃），当单体转化率达 60%时，终止聚合反应。一般聚合时间为 8～12h。

b. 连续聚合 世界上 90%的乳聚丁苯橡胶采用连续聚合的方法，多由 8 台聚合釜构成一条聚合生产线，物料和助剂由首釜底部进入，充满聚合釜后由釜顶部导入下一聚合釜底部直至末釜。聚合各组分均配成溶液，经泵按配方量通过冷却器先冷到 10℃以下，加入聚合釜首釜，引发剂单独直接加入首釜。严格控制聚合反应温度，当单体转化率达到控制指标时，加入终止剂终止聚合反应，物料进入下一工序，一般聚合时间为 8～12h。

聚合反应的主要关键设备是聚合釜，聚合釜的结构和工艺参数对聚合影响亦是不可忽视的，要求有光滑的内壁及釜内结构，足够的换热面积、适度的搅拌强度等，常用的聚合釜的容积为 30～45m³。

(4) 未反应单体回收 单体经聚合后有 60%～80%左右转化为聚合物，仍有 20%～40%的单体未反应，生产中应对这部分未反应单体进行回收利用。

a. 丁二烯回收 未反应的单体丁二烯回收，绝大部分是在二级闪蒸槽内实现的。经终止的胶乳通过加热进入第一闪蒸槽（一般为压力闪蒸槽），操作中一般控制胶乳体积为闪蒸槽容积的 25%～30%，压力在 0.2～0.4MPa、温度为 30±2℃。在第一闪蒸槽内，未反应丁二烯的 70%～80%被闪蒸出来。此后胶乳借压差进入第二闪蒸槽（一般为真空闪蒸槽），真空度控制在绝对压力 13～33kPa，闪蒸出余剩的绝大部分丁二烯。闪蒸出的气相丁二烯经压缩、冷凝收集于回收丁二烯贮槽中，重新使用。回收丁二烯纯度当小于 84%时，被排出装置外另行处理。

作为主要设备的闪蒸槽，正常采用碳钢内衬，设计压

力为 0.6MPa，容积为 30～50m³，多为卧式。

b. 苯乙烯回收　苯乙烯的回收是在脱气塔（汽提塔）内与胶乳分离进行的，闪蒸除丁二烯的胶乳送入脱气塔上部，饱和的湿润蒸汽由塔底部进入，呈逆流进行传质换热，塔系采用真空操作，控制塔釜温度为 60℃，绝对压力为 13～15kPa。由脱气塔顶部脱出的气相中主要为苯乙烯和水，绝对压力为 13～15kPa，经三级冷凝后，在苯乙烯滗析器中分离，苯乙烯送入回收苯乙烯贮槽，重新配制使用。

经脱气后的胶乳从脱气塔底部用泵送入掺混工序。

脱气塔是脱气的主要设备。其结构相似粗精馏塔，多由 12 层塔盘组成。目前较先进的塔盘为大孔径筛板，一般开 ϕ10mm 的孔，呈正三角形排列。按 40kt/a 生产能力塔径多为 2.5～3m，塔高 20m 左右。

(5) 胶乳的掺混　由于生产过程任何一个环节上的不一致都必将导致脱气后的胶乳的不均一，而通过掺混，能达到胶乳进入后系统的尽可能均匀和保证最终产品的性能指标之目的。主要指门尼粘度偏高和偏低的胶乳之间进行掺混。有的生产还包括胶乳与防老剂的掺混、胶乳与填充油等的掺混等。

掺混应按一定原则进行，掺混其他助剂如防老剂、填充油等时应按规定要求进行。

掺混贮槽可以是碳钢制，也有混凝土制，带搅拌，一般为数个，总容积为 2000～4000m³。

(6) 凝聚　经掺混合适的乳聚丁苯橡胶胶乳被送入凝聚槽进行凝聚。凝聚的本质是向胶乳中加入电解质或酸类，使胶乳破乳析出并集结为块状或颗粒状橡胶的过程。生产中多采用氯化钠-硫酸混合凝聚剂。凝聚温度为 40～60℃，胶乳在凝聚槽中停留约 2～3min。凝聚剂种类、用量、加入方式、加入速度，胶乳的胶含量，系统 pH 值等都会对凝聚效果产生影响。80 年代后期，尤其是进入 90 年代以来，无盐凝聚正在为越来越多的工厂所采用。如多亚乙基多胺、氰胺与甲醛的缩合物、阴离子改性淀粉等。凝聚在凝聚槽中进行，凝聚槽多为碳钢内衬耐酸瓷板，带有搅拌且转速应大于 400r/min，容积多为 3～5m³。

(7) 后处理

a. 脱水与干燥　经凝聚-皂转化-洗涤后的乳聚丁苯橡胶颗粒约含 50%～60%的水分，经脱水机，一般降至 10%～20%，然后进入干燥设备进行干燥，使橡胶含水量降至 0.1%以下。由于停留时间不等，干燥温度亦不等。

乳聚丁苯橡胶采用长网机组，真空转鼓吸滤机或挤压脱水机等三种不同方式进行脱水，热风干燥箱或膨胀干燥机进行干燥。普遍采用的是挤压脱水-膨胀干燥和挤压脱水-箱式干燥二种方式。这两种干燥方式各有优缺点，前者占地少，干燥均匀，切换品种方便，耗能少，但控制上相对较难，后者相反。

主要设备挤压脱水机和膨胀干燥机属螺杆挤压机类别，热风干燥箱主要由箱体和带孔眼的链板输送带及相应的传动设备和其他辅助设施等组成。

b. 压块和包装　经干燥的合格橡胶经自动称重或电子秤计量，由压块机压块，胶块通过金属检测器后包装入库。一般胶块重 25～40kg。

至此，完成了乳聚丁苯橡胶从原料配制到产品包装入库的生产全过程。

2.4.4. 生产控制与分析

根据乳聚丁苯橡胶聚合过程诸影响因素，生产过程的主要控制分析项目如下：

(1) 结合苯乙烯的控制和分析　当控制聚合温度和单体转化率无大变化时，结合苯乙烯不取决聚合过程。主要取决于初始加料的原料单体配比，可不在系统过程中控制。通过对聚合物的分析检验结果来控制和调整单体配比。

结合苯乙烯采用溶剂萃取、制片、测折射率法测得，方法标准为 GB 8658—88，ASTM D 1416，ISO 2453。

(2) 单体转化率的控制和分析　间歇聚合对单体转化率的控制是当取样分析合格时即向聚合釜加入终止剂来终止聚合反应。连续聚合工艺中，多在聚合釜系统的后边再串联 3～5 个小容积终止釜，根据单体转化率的测定结果，决定在不同釜中加入终止剂，使单体转化率严格控制在规定范围内。

分析方法有两种，一是干物质法。将取得的胶乳样品，加入适当终止剂，加热蒸发出未反应单体和水，并干燥至恒重，测定出干物质量，然后对照修正表得出单体转化率值。另一种方法是采用 γ 射线密度计检测胶乳密度的方法。此法可随机进行单体转化率的在线检测和分析判断。

(3) 胶乳门尼粘度的控制和分析　胶乳的门尼粘度做为一项主要指标，多数生产厂实行过程控制。一般是在胶乳经脱气后取样分析，以结果来调整聚合有关条件，使其控制在规定范围内。

分析方法是胶样制片于门尼粘度机上进行圆剪切的方法测定，其方法标准为 GB 1232－82、ASTM D 1416、ASTM D 3346。

(4) 聚合温度控制　每台聚合釜只少有一个测温点和控制点。通过串级调节将控制指令反馈给冷剂控制装置，形成跟踪自控，使聚合温度达到精确在±0.5℃之内调节控制。

(5) 凝聚系统的 pH 值控制　为保证凝聚效果，一般采取调整稀硫酸用量的方法来控制凝聚槽的 pH 值为 4～5。

可用 pH 试纸和在线 pH 计进行测试。

2.5. 产品规格和测试方法

2.5.1. 产品规格指标[2.30~2.35]

乳聚丁苯橡胶的技术指标不仅仅决定于聚合过程和聚合物自身，在一定程度上还受硫化过程的影响，现将几种常见牌号的乳聚丁苯橡胶的技术指标列于表2.10～表2.17中。

高苯乙烯树脂和高苯乙烯丁苯母炼胶（high styrene resin and high styrene resin masterhatch）与其他各品种

表2.10 中国SBR-1500技术指标和试验方法 GB 8655—88

项目		指标			测试方法
		优级品	一级品	合格品	
挥发分，%	≤	0.75	1.00	1.30	GB 6737—86 A法
总灰分，%	≤	1.00	1.50	1.50	GB 6736—86
有机酸，%		5.00～7.25	5.00～7.25	5.00～7.25	GB 8657—86
皂，%	≤	0.50	0.50	0.50	GB 8657—86
结合苯乙烯，%		22.5～24.5	22.5～24.5	22.5～24.5	GB 8657—86
生胶门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$		46～58	45～59	44～60	GB 8658—86
混炼胶门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	≤	85	85	85	GB 8656—88
300%定伸应力，MPa					GB 8656—88
25 min		7.1～11.6	5.9～11.8	9.8～16.7	
35 min		11.3～15.8	10.3～16.2		
50 min		13.2～17.7	12.3～18.1		
拉伸强度(35min)，MPa	≥	22.1	21.1	21.1	GB 8656—88
伸长率(35min)，%	≥	480	480	480	GB 8656—88

表2.11 世界部分国家丁苯橡胶SBR-1500技术指标

国家名称	英国	美国		日本		意大利
商品名称	Intol	Philprene	Carfied	JSR	Nipol	Europrene
硫化温度，℃	145	145	145	145	145	145
拉伸强度，MPa	26.3	26.1	27.7	26.5	26.2	28.4
(kgf/cm^2)	(268)	(266)	(282)	(270)	(3800psi)	(290)
扯断伸长率，%	490	600	470	440	600	560
300%定伸应力，MPa						
(kgf/cm^2)						
25min	8.3	2.1～4.5	10.8	9.81～13.7	2.1～4.5	6.4
	(85)	(21～45.5)	(110)	(100～140)	(300～650psi)	(65)
35min	13.4		15.7	13.5～17.5		12.7
	(137)		(160)	(138～178)		(130)
50min	16.6	5.5～8.2	18.1	15.5～19.4	5.5～8.5	16.7
	(169)	(56～84)	(185)	(158～198)	(800～1200psi)	(170)
硫化配方，质量份						
乳聚丁苯橡胶	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
氧化锌	3.00	5.00	3.00	3.00	5.0	3.00
硫黄	1.75	1.75	2.00	1.75	2.00	1.75
硬脂酸	1.00	2.00	1.00	1.00	1.50	1.00
高耐磨炉黑	50.00	50.00	50.00	50.00	40.00	50.00
促进剂 TBBS	1.00	(促进剂 Z)1.3	1.00	1.00	(促进剂 DM)3.00	1.00
合计	156.75	160.05	157.00	156.75	151.50	156.75

表 2.12　中国 SBR-1502 技术指标和试验方法　GB 12824－91

项　目		指　标			测试方法
		优级品	一级品	合格品	
挥发分，%	≤	0.75	1.00	1.30	GB 6737—86 A 法
总灰分，%	≤	0.75	1.00	1.50	GB 6736－88
有机酸，%		4.50～6.75	4.50～7.00	4.50～7.00	GB 8657 -88
皂，%	≤	0.50	0.50	0.50	GB 8657—88
					GB/T 8657—92
结合苯乙烯，%		22.5～24.5	22.5～24.5	22.5～24.5	GB 8658－88
生胶门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$		45～55	45～56	43～57	
混炼胶门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	≤	90	90	90	GB 1232 -82
300%定伸应力，MPa					GB 8656—88
25 min		11.3～15.8	10.8～16.3		
145℃×35 min		14.1～18.6	13.6～19.1	13.0～19.5	
145℃×50 min		14.9～19.4	14.4～19.9		
拉伸强度(145℃×35min)，MPa	≥	23.7	22.5	22.5	
扯断伸长率(145℃×35min)，%	≥	415	400	400	

表 2.13　世界部分国家丁苯橡胶 SBR-1502 性能指标

国家名称		意大利	日　本		法　国
商品名称		Europrene	Nipol 1502	JSR 1502	Cariflex
混料门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$		73	73	84	
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	≥	27.5(280)	21.4(3100psi)	25.5(260)	27.7(282)
扯断伸长率，%	≥	460	580	330	390
300%定伸应力，MPa(kgf/cm²)					
25min		12.7	2.4～4.5	16.2～20.1	167
		(130)	(350～650psi)	(165～205)	(170)
35 min		16.7	4.8～7.9	18.1～22.1	20.1
		(170)	(700～1150psi)	(185～225)	(205)
50 min		18.6	7.9～11.4	19.5～23.4	22.1
		(190)	(1150～1650psi)	(199～239)	(225)
硫化配方，质量份					
乳聚丁苯橡胶 1502		100.00	100.00	100.00	100.00
高耐磨炉黑		50	易混槽黑 40.00	50	50.00
氧化锌		3.00	5.00	3.00	3.00
硬脂酸		1.00		1.00	1.00
促进剂 TBBS		1.00	促进剂 DM 2.00	1.00	促进剂 CBS 1.20
硫　黄		1.75	2.00	1.75	2.00
合　计		156.75	149.00	156.75	157.20

表 2.14　中国 SBR-1712 技术指标和试验方法　SH/T 1626—1996

项　目		指　标			测试方法
		优级品	一级品	合格品	
挥发分，%	≤	0.75	1.00	1.30	GB/T 6737 B 法
总灰分，%	≤	1.00	1.50	1.50	GB/T 6737 A 法
有机酸，%		3.90～5.70	3.90～5.70	3.90～6.50	GB/T 8657 A 法

续表

项目	指标			测试方法
	优级品	一级品	合格品	
皂，% ≤	0.50	0.50	0.50	GB/T 8657 A法
油含量，%	25.3～29.3	24.3～30.3	24.3～30.3	见本标准附录A
结合苯乙烯，%	22.5～24.5	22.5～24.5	22.5～24.5	GB/T 8658
生胶门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	46～56	46～57	44～58	GB/T 1232
混炼胶门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$ ≤	70	70	70	GB/T 1232
300%定伸应力，MPa				
25 min	5.0～8.0	4.5～8.5		见本标准附录B
	7.0～11.0	6.5～11.5		GB/T 8656
35 min	7.4～10.4	6.9～10.9	6.4～11.4	见本标准附录B
	9.6～13.6	9.1～14.1	8.6～14.6	GB/T 8656
50 min	8.0～11.8	8.3～12.3		见本标准附录B
	10.5～14.5	10.0～15.0		GB/T 8656
拉伸强度(35min)，MPa ≥	20.6	19.6	19.6	见本标准附录B
	18.3	17.3	17.3	GB/T 8656
扯断伸长率(35min)，% ≥	570	570	570	见本标准附录B
	420	420	420	GB/T 8656

表 2.15 世界部分国家丁苯橡胶 SBR-1712 和 SBR-1778 技术指标

国家名称	日本			意大利
商品名称	JSR－1712	JSR－1778	Nipol	Europrene
混料门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	62	64	73	58
拉伸强度，MPa(kgf/cm²) ≥	20.6(210)	20.6(210)	20.7(211)	22.2(226)
扯断伸长率，%	520	410	550	475
300%定伸应力，MPa(kgf/cm²)				
25min	7.5～10.4	9.1～12.1	6.5～9.3	10.3
	(76～106)	(93～123)	(66～95)	(105)
35 min	8.2～11.2	10.6～13.5		12.7
	(84～114)	(108～138)		(130)
50 min	8.7～11.7	11.6～14.5	7.5～10.4	13.5
	(89～119)	(118～148)	(76～106)	(138)
硫化配方，质量份				
乳聚丁苯橡胶	137.00	137.00	100.00	100.00
高耐磨炉黑	68.75	68.75	40.00	50.0
氧化锌	3.00	3.00	5.0	3.00
硬脂酸	1.00	1.00		1.00
促进剂 TBBS	1.38	1.38	促进剂 DM 2.75	1.00
硫黄	1.75	1.75	2.00	1.75
合计	213.38	213.38	149.75	156.75

牌号的乳聚丁苯橡胶不同点在于较普遍的生产方法是先生产高苯乙烯树脂胶乳：结合苯乙烯大约为70%～85%，然后与结合苯乙烯23.5%的乳聚丁苯橡胶SBR-1502胶乳，按所希望的产品结合苯乙烯来配制掺混后共凝聚、脱水、干燥后，经粉碎或造粒即制得高苯乙烯丁苯橡胶。

表 2.16　中国乳聚充油丁苯橡胶 1778 技术指标

吉 Q/JH 5.5—001—82

项　目		指　标		
		特级品	一级品	合格品
挥发分，%	≤	0.75	0.75	0.75
总灰分，%	≤	1.5	1.50	1.50
有机酸，%		3.90～5.70	3.90～5.70	3.90～6.50
皂，%	≤	0.50	0.50	0.50
结合苯乙烯，%		23.5	23.5	23.5
填充油，%		24.8～29.8	24.8～31.8	24.8～32.8
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$		48～62	48～62	48～62
拉伸强度，MPa	≥	20.6	19.6	17.6
扯断伸长率，%		410	410	380
300%定伸应力 (35min)，MPa		10.6～13.5	≥9.8	≥8.8

表 2.17　常见乳聚高苯乙烯丁苯橡胶技术指标

项　目		HS 860	KER 1905	KER 1902	LYHS-946
外观		白色或淡黄色均匀半球			
结合苯乙烯，%		60	60	52	60
挥发分，%	≤	3.0	1.0	1.0	2.0
总灰分，%	≤	0.75	0.4	0.4	0.75
有机酸，%		4～6	5～7	5～7	4～6
皂，%	≤	0.75	0.4	0.4	0.75
防老剂，%			1～2	1～2	
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$		45～60	55	55	55
拉伸强度，MPa (kgf/cm^2)		9.81 (100)	7.4 (75)	6.9 (70)	9.81
扯断伸长率，%		300	350	340	300
硬度(邵尔 A)			93	85	95

如前所提及到的其余产品牌号乳聚丁苯橡胶与通用 SBR-1500 生产方法大体一致。只是填充物不同加入点和方式等不同，母体胶的门尼粘度等控制指标不同。当然亦涉及到配方不同等。

2.5.2.　测试方法

(1) 标准配方[2.36,2.37]　被 ISO 推荐，选用 ASTM 标准配方做为乳聚丁苯橡胶的物性评价的硫化配方见表 2.18。

表 2.18　乳聚丁苯橡胶物性评价的硫化配方

配合剂	NBS 提及的配合剂编号	配方，%(重量)		
		I	II	III
聚合物和母炼胶		100.00	100+Y①	100X②+Y
氧化锌	370	3.00	3.00	3.00
硫黄	371	1.75	1.75	1.75
硬脂酸	372	1.00	1.00	1.50
油基炉黑③	378	50.00	50(100+Y)	
			0.01	
促进剂 TBBS	384	1.00	0.01 (100+Y)	1.25

① Y 为母炼胶中每 100 份聚合物中填充炭黑份数。

② X 为母炼胶中每 100 份聚合物中填充油份数。

③ 可用通用工业参比炭黑代替 NBS 378，结果可能略有不同。

其中配方 I 适用于非充填型通用乳聚丁苯橡胶的物性测定，配方 II 适用于充油型各种牌号，配方 III 适用于充炭黑及充油充炭黑型各种牌号等母炼胶。

表 2.19 为美国 ASTM D 3191—82 评价炭黑的基本配方。只用来对各类型炭黑在乳聚丁苯橡胶中性能的表征和评价。

表 2.19　评价炭黑的基本配方，质量份

配合剂	用　量	配合剂	用　量
SBR 1500	100.00	炭黑①	50.00
氧化锌	3.00	促进剂 TBBS	1.00
硫　黄	1.75		
硬脂酸	1.00	合　计	156.75

① N 700 系列炭黑的配合量为 80.00 份。

(2) 分析及测试方法[2.38]　乳聚丁苯橡胶的分析项目、测试方法和所用标准见表 2.20。

表 2.20　乳聚丁苯橡胶的分析、测试方法

项　目	分析测试方法	标　准
挥发分	热炼机法，炼机-烘箱法或压炼机法	ASTM D 1416，ISO 2058
总灰分	茂福炉中燃烧，残渣称重	ASTM D 1416，ISO S-247
水溶性灰分	总灰分经浸洗后，残渣称重	ASTM D 1416
有机酸	溶剂萃取，萃取液用标准碱液校定	ASTM D 1416，ISO 2002
皂	溶剂萃取，萃取液用标准酸液校定	ASTM D 1416，ISO 2003

续表

项 目	分析测试方法	标 准
结合苯乙烯	溶剂萃取后制片，测定折射率，查折射率-结合苯乙烯对应表	ASTM D 1416，ISO 2453
填充油	由胶中减去有机酸、皂、防老剂等的差值	ASTM D 1416
防老剂	测橡胶溶液或萃取液的紫外吸收光谱	ASTM D 1416
门尼粘度	胶样制片于门尼粘度机上圆盘剪切测定	ASTM D 1416，ASTM D 3346
拉伸强度	混炼→硫化→压片，电子拉力机测试	ASTM D 412
扯断伸长率	混炼→硫化→压片，电子拉力机测试	ASTM D 412
300%定伸应力	混炼→硫化→压片，电子拉力机测试	ASTM D 412
聚合物分子量分布	凝胶渗透色谱(GPC)法测定	
聚合物分子量	用渗透压法、光散射法、超速离心沉降法	
共聚物结构	红外吸收光谱法	
转化率	①放射性同位步测胶乳密度(在线分析) ②测胶乳中总固物，然后按聚合配方进行换算，求得转化率(重量法分析)	

2.6. 三废处理与安全生产

2.6.1. 三废处理[2.39]

(1) 废气处理 乳聚丁苯橡胶的废气主要来自干燥工序排出的废气和丁二烯回收过程中煤油吸收后的尾气。对干燥系统所排废气，一般在有机物含量100cm³/m³以下，可直接由高空排放大气，不再处理。超标时可经管道输送将废气做为锅炉燃烧用。当生产处于事故状态时，有可能排大量丁二烯、苯乙烯、氨等气体，均经安全阀排至大火炬系统燃烧。

(2) 废渣处理 废渣主要来自设备、管线和地沟等清理出来的废胶，化污中的废渣、端基自聚物等，除部分废胶可做次品出售外，其他废渣均以焚烧进行处理。一般产生的废渣少于10kg/t橡胶。

(3) 废水处理 废水主要来自凝聚、洗涤、脱水工序和回收苯乙烯工序及脱除丁二烯中阻聚剂的废碱液等。排放废水量为5～15t/t橡胶。大多采用絮凝气浮-生化二级处理。处理后废水COD低于60mg/L，可排入江河中。

2.6.2. 安全生产[2.40]

丁二烯属易燃易爆类物质，常压下为无色气体，常温下带有一种适度甜感的芳烃气味。在一定压力下为无色透明液体，20℃的密度为621kg/m³，沸点为－4.41℃，闪点小于－6℃，空气中的爆炸范围2.0%～11.5%，空气中的气味限度为4mg/m³，许多国家规定的工业上空气中允许浓度为100mg/m³。关于丁二烯的毒性，目前看法尚有分歧。

丁二烯在贮存和使用中最危险的是丁二烯过氧化物的生成和分解，应做为安全生产之重要内容加以防范。在空气氧和其他氧化剂存在下，丁二烯与氧反应生成的过氧化聚合物具有极大的危险性，其爆炸力与硝化甘油或TNT相当甚至于更大。防止丁二烯过氧化物生成的有效方法是减少丁二烯接触的氧和降低贮存温度，一般丁二烯贮存时气相氧含量小于0.3%，温度低于25℃为宜，并加入一定量的阻聚剂和缩短停留时间。

丁二烯过氧化物常用氢氧化钠-亚硝酸钠混合液分解方法进行处理。一般应以一年处理一次为宜，回收丁二烯系统时间还要短。

同时亦应注意避免在高温高压下处理排放丁二烯。

苯乙烯常温常压下为无色透明油状液体，受热、曝光、遇过氧化物极易自聚、引发和聚合。苯乙烯蒸气与空气混合物的爆炸极限1.1%～6.6%(体积)，处理苯乙烯时应避免明火、摩擦和静电。

苯乙烯在空气中允许浓度为40mg/m³，达到400cm³/m³以上时对人体、眼睛、呼吸道有中等刺激作用，超过1200cm³/m³时有极强的刺激作用，达到10000cm³/m³以上时对人体、肺部、中枢神经有严重危害性，1h内可导致人中毒死亡。

2.7. 经济概况[2.3.2.41～2.45]

自从乳聚丁苯橡胶问世以来的半个多世纪中，世界各国的合成橡胶工业基本上都是从乳聚丁苯橡胶的生产开始起步和不断发展起来的。

世界上已有30多个国家和地区的上百座工厂生产着数百个牌号的乳聚丁苯橡胶，主要情况见表2.21。

到1996年全世界乳聚丁苯橡胶的生产能力为4387kt，占合成橡胶总能力12972kt的33.8%，仍居合成橡胶生产总能力的首位。

表 2.21　世界主要国家和地区乳聚丁苯橡胶生产厂家和生产能力

国家和地区	生产厂家	缩写	商品名称	生产能力 kt/a
美国	Goodrich Tire Group Ameripol Tire Division	AM	Ameripol	147
	American Synthetic Rubber Corporation	AS	ASRC	192
	Copolymer Rubber & Chemical Corporation	C	COPO	125
	Orgnic Chemicals Division W. R. Grace & Co.	DA	Darex	
	Gen Corp.	G	Gentro	136
	Goodyear Tire and Rubber Co.	GT	Plioflex	395
	Synpol INC	SP	Synpol①	183
日本	Japan Synthetic Rubber Co. Ltd.	JSR	JSR	255+80
	Mitsubishi Chemical Industries Ltd.	MC	Diapol	65
	Nippon Zeon Co. Ltd.	NC	Nipol	182
	Sumitomo Chemical Co. Ltd.	SU	Sumitomo SBR	50
中国	兰州化学工业公司合成橡胶厂			40
	吉林化学工业公司有机合成厂			80
	齐鲁石化公司合成橡胶厂			80
中国台湾省	台湾合成橡胶厂	JS	Taipol	54
德国	Bunawerke Hüls GmbH	BW	Buna EM	200
	Chemische Werke Hüls A. G	CW	Lipolam	25
	Kombinat VEB Chemische Werke Buna	VE	Buna SB	140
英国	Enichem Elastomers	EN	Intol	175
	Doverstrand Limited(Acompany with The Revertex Group)	DO	Revinex	35
法国	Compagnie Francaise Goodyear S. A.	GF	Plioflex	
	Polysar France S. A.	PF	Krylene, Krynol	72
	Shell Chimie S. A.	SF	Cariflexs	85
意大利	Enichem Elastomeri SPA	EN	Europrene, Sirel	225
荷兰	Shell Nederland Chemie N. V.	SN	Cariflexs	138
比利时	Finaprene N. V.	FI	Finaprene	
加拿大	Polysar Limited	P	Krylene, Krymol②	145
澳大利亚	Australiam Synthetic Rubber Co. Ltd.	AU	Austrapol	35
前捷克斯洛伐克	Chemopetrol	CH	Kralex	45
墨西哥	Hüls Mexicanos, S. A.	HX	Humex	70
巴西	Nitriflex S. A.	NX	Nitriflex	80
	Petroflex Industria Comericio S. A	PX	Petroflex	165
印度	Indian Petrochemicals Co. Ltd.	IP	Synprene	30
南非	Karbochem	KC	Afpol	140
韩国	Korea Kumbo Petrochemical Co. Lte.	KO	Kosyn	130
保加利亚	NEFTOCHIM	NE	Bultex	40
阿根廷	PASA Petroquimica Argentina S. A.	PA	ARPOL	55
土耳其	Petkim Petrokimya S. A	PK	PET-KAUCUK	32
前苏联	喀山合成橡胶厂	RU	CKC, SKC	
	左比雪夫合成橡胶厂			
	鄂木斯克合成橡胶厂			70
	斯捷尔黑塔马克合成橡胶厂			60
	苏姆加伊特合成橡胶厂			
	捷尔塔乌合成橡胶厂			
	陶里亚蒂合成橡胶厂			
	托木斯克合成橡胶厂			
	沃龙泡什合成橡胶厂			
	卡拉干达合成橡胶厂			

① 包括乳聚聚丁二烯。

② 包括丁腈橡胶。

由于乳聚丁苯橡胶自身的一些缺欠和不足、其他胶种的规模化生产和发展、使用要求的发展等诸多原因，一些工业发达国家如美国等关闭了部分乳聚丁苯橡胶生产工厂，也有的经改造生产其他胶种，但也有些发展中国家如印度等还在兴建乳聚丁苯橡胶生产装置，但就总体来看，乳聚丁苯橡胶的生产能力、产量、消耗量等在世界合成橡胶总范围内相对比例有下降趋势。

中国的乳聚丁苯橡胶开发与生产总体起步较晚，从生产技术经济质量水平等与世界先进水平相比尚有一定差距，和国民经济发展需求无论从品种牌号到产量上都有较大不足，人均占有量亦是很低的。1996年底全国只有三个工厂生产二个系列的三个牌号产品，即SBR-1500、SBR-1502和SBR-1712，总量只有200kt左右。

世界上最大生产能力的公司是美国Goodyear Tire and Rubber公司，生产能力为395kt/a。世界上最小生产厂为南非Synthetic Latex公司，生产能力为8kt/a。

表2.22 几种常用牌号乳聚丁苯橡胶的主要原料消耗定额，kg/t产品

厂家和牌号 \ 原料名称		丁二烯	苯乙烯	高芳烃油
日 本(合成橡胶公司)	1500	728	239	
	1502	730	230	
	1712	521	172	275
日 本(瑞翁公司)	1500	729	229	
	1502	733	230	
	1712	529	166	288
英 国	1500	732	221	
	1712	537	167	285
中 国(吉化公司)	1500	722	236	
	1712	575	189	314
中 国(兰化公司)	1500	726	230	
	1712	550	178	289
中 国(齐鲁公司)	1500	712	233	
	1502	712	233	
	1712	568	180	280

中国兰州化学工业公司合成橡胶厂为40kt/a。吉林化学工业公司有机合成厂、齐鲁石油化工公司橡胶厂均为80kt/a。中国台湾省合成橡胶公司为54kt/a。几种乳聚丁苯橡胶的原料及动力消耗分列于表2.22、表2.23中。

2.8. 加工技术

2.8.1. 加工工艺

(1) 塑炼 橡胶加工工艺对生胶可塑料有一定要求。乳聚丁苯橡胶通用品牌的生胶初始门尼粘度值为52～62之间，基本能满足加工工艺要求，一般不需要塑炼，如为改善胶料压出、压延工艺性能，则可进行塑炼。

乳聚丁苯橡胶以开炼机塑炼为宜，加入塑解剂可缩短塑炼时间，但辊温度应提高，前辊温为65℃，后辊温为80℃较宜。

(2) 混炼[2.46,2.47] 混炼是将各种配合剂混入生胶中，制成质量均一的混炼胶的过程。这一工序是十分重要的，它对半成品的工艺加工性能和成品质量具有决定性的影响。

乳聚丁苯橡胶在开炼机混炼时，因其生热大，辊宜小，以利散热。由于该胶具有低温辊性，故后辊辊温应高于前辊辊温5～10℃。一般采用二段混炼。第一段加入各种配合剂，吃粉完毕后下片；第二段重新配料加硫黄；促进剂视其稳定剂优劣可在一段或二段加入。在密炼机中混炼时，宜采用高压、高速混炼，可采用一段法亦可采用二段法。

混炼质量应进行检验，以保证下道工序要求，通常采用硫化仪进行，亦可用目测或显微境观察。

90年代以来多采用凝胶渗透色谱仪测定其分子量分布，从而预测其加工质量。

(3) 压延和压出[2.48～2.50] 无论是压延还是压出，都是混炼胶单一使用或与其他骨架材料等并用而使其形成一定几何型态的过程，即制得半成品的过程。一般先将胶料熟炼，以使进一步提高胶料的均匀性和热塑性，有利于获得表面光滑、规格尺寸准确的半成品。骨架材

表2.23 几种常用牌号乳聚丁苯橡胶的主要动力消耗定额

项 目	日本合成橡胶公司			日本瑞翁公司			英 国		中国吉化		中国齐鲁		中国兰化	
	1500	1502	1712	1500	1502	1712	1500	1502	1500	1712	1500	1502	1500	1712
工业水,t/t	285	285	220	272	247	305	136	100	163	115	139	139	142	110
工艺软水,t/t	2.6	2.6	190	3.2	3.1	2.4			4.2	3.15	3.2	3.2	4.9	3.7
新鲜水,t/t	2.3	2.3	2.3	2.4	2.2	2.6			3.0	2.5	2.4	2.4	2.5	2.3
电,kW·h/t	435	435	340	300	275	275	590	500	337	271	275	275	294	270
蒸汽,t/t	3	3	2.4	2.6	2.6	2.5	2.5	1.9	3.2	3.9	2.3	2.3	3.2	2.5
冷量,kg标油/t													84.2	65

料要烘干。压延工艺条件如压延速度、压力胶料可塑性熟炼胶均匀性及供胶方法等都对半成品厚度有明显影响。

压出工艺条件如胶料配方、胶料粘度、压出速度、压出温度等都对半成品的膨胀和伸缩率及表面光滑等产生影响。压出温控：机筒50～70℃，机头70～80℃，口型100～105℃为宜。加入补强剂可降低膨胀率和表面状态；加入适当操作油可改善压出性能。

此外尚有注压、浇注等用于乳聚丁苯橡胶的成型。

(4) 硫化[2.51]　硫化是橡胶制品加工的重要工艺过程之一。是橡胶线性大分子转变为网状大分子的过程。

乳聚丁苯橡胶系采用热硫化法具多。和天然橡胶相比，硫黄用量较少，但促进剂用量多，硫化速度慢、平坦性好，不易还原，但温度升高时，强度降低，硫化启模易撕裂，因此要注意冷却或涂以适当的脱模剂。

乳聚丁苯橡胶硫化温度一般为150～190℃。硫化压力视胶料、产品结构、工艺条件而别。硫化时间一般以"正硫化时间"来确定。

2.8.2. 配合技术

(1) 硫化体系　乳聚丁苯橡胶应用最广，效果最好的硫化体系为硫黄-促进剂。硫化体系可使硫化胶获得良好的机械强度。硫黄用量是1.0～2.5份（以生胶为100份计，下同）。促进剂多采用迟延性的次黄酰胺类如促进剂C2、NOBS、TBBS等，用量为0.6～1.2份。但应指出，当硫黄用量高时会导致乳聚丁苯橡胶的硫化胶中存有未交联的游离硫和不稳定的多硫键，导致橡胶耐热老化性能降低，对其他物理机械性能如屈挠龟裂性低下。因此，一般应减少硫黄用量，增加促进剂用量。采用硫给予体如TMTD、二硫化吗啉无硫硫化体系，过氧化物为硫化剂的体系时均可使硫化胶的耐热、耐老化、耐压缩性能得到明显改善。

为促进硫化效果，一般还应配一定量的氧化锌和硬脂酸作为促进硫化的活化剂（亦称硫化促进助剂）。

(2) 补强填充体系　橡胶的定伸应力，拉伸强度、撕裂强度及耐磨性等性能主要是靠配入补强剂来实现的。补强剂的配合量通常为橡胶量的一半以上，实际起补强和填充双重作用，某些填充剂往往也兼有补强效果。为此，通常把此两类配合剂，统称为填料。

炭黑是最常用的补强剂，但不同品种和用量对橡胶性能的影响是不同的。乳聚丁苯橡胶以填充N-330 HAF炭黑最佳，其次为N-220 ISAF、N-440 FF等，N-110 SAF等差之。

主要填料有碳酸钙、陶土、白炭黑、硫酸钡等，以二三种并用效果较理想。

(3) 防护体系　乳聚丁苯橡胶制造的各种产品在使用中会因各种内外因素的综合作用如热、光、氧、臭氧、金属离子自身配合体系等，产生老化，使橡胶变硬，表面发生龟裂或脆化，使物性严重下降。为延缓或防止其老化，须加入防老剂。虽然乳聚丁苯橡胶在制造时已加入了一定量的防老剂，但根据产品性能的要求，仍须加入防老剂，一般用量为1～2份。常用的防老剂有污染型防老剂丁、BLE、RD、4010AN、AW、H4非污染型2246、SP等。

(4) 工艺操作体系

a. 塑解剂（亦称增塑剂）　乳聚丁苯橡胶由于门尼粘度适中，一般不需塑炼，也就不需要加入塑解剂，但对高门尼胶可适当加入，如硬脂酸锌等，加入量为橡胶量的3～5份。

b. 防老剂　为保证橡胶加工操作的安全性，防止因早期硫化而产生焦烧现象，可加入防老剂，主要有苯甲酸和苯甲酸一类的衍生物。还有硝基、亚硝基的化合物，氯代和硫代三聚氰胺，但使用较少。

c. 分散剂与软化剂　硬脂酸在以前较多用，即是硫化活性剂，又是良好的软化分散剂。近年来又出现了脂肪酸酯类（ROOR'）。

操作油不仅是软化剂，又是填充油。同炭黑等填料配合，可互有加乘作用。已成为工艺操作配合材料的主体。主要有芳香系操作油。此外，松焦油、古马隆树脂、凡士林等都是较好的软化剂。

d. 增粘剂　由于乳聚丁苯橡胶的自粘性差，加工过程可适当加入增粘剂加以改进粘度，如古马隆树脂、酚醛树脂、改性松香等，加入量为3～5份。乳聚丁苯橡胶在与天然橡胶并用时，能改善乳聚丁苯橡胶的自粘性和粘合性，此时可不加增粘剂。

2.8.3. 乳聚丁苯橡胶硫化胶的基本配方[2.52]

基本配方是用于橡胶生产的质量控制、新产品研制、不同胶料的比较等的依据，见表2.24、表2.25。

表2.24　中国乳聚丁苯橡胶硫化胶的基本配方，质量份

项　目	标准丁苯配合	充油丁苯配合
配方组分		
SBR-1500	100.00	
SBR-1712		137.5
氧化锌	3.0	3.0
硬脂酸	2.0	2.0
硫黄	2.0	2.0
促进剂CZ	1.0	1.0
高耐磨炉黑	50.0	50.0
操作油	4.0	
硫化条件	145℃×60min	145℃×60min

表 2.25 美国 ASTM D 3185—82 规定的标准配方

配合剂	配方,质量份	
	1A①	2A②
SBR	100.00	100.00
ZnO	3.00	3.00
硫黄	1.75	1.75
硬脂酸	1.00	1.00
油炉法炭黑③	50.00	35.00
促进剂 TBBS	1.00	1.00

① 配方 1A 用于通用的非填料非充油的橡胶类型,也列入 ISO S---2322—1981。

② 配方 2A 用于部分交联和高门尼橡胶($ML_{1+4}^{100℃}>90$),如 SBR-1009、SBR-1018、SBR-1012。

③ 为美国国家标准局(NBS)橡胶原材料№378,工业参比炭黑 IRB 也可使用,得到结果稍有差别。

2.8.4. 主要设备

开炼机、密炼机、螺杆机用于乳聚丁苯橡胶的塑炼。

开炼机、密炼机、螺杆式连续混炼机用于(乳聚)丁苯橡胶的混炼。

压延机和压出机(挤出机)用于乳聚丁苯橡胶的压延、压出成型。

平板硫化机、硫化罐、个体硫化机、鼓式硫化机等多种硫化设备用于乳聚丁苯橡胶的硫化。

2.9. 乳聚丁苯橡胶与其他合成材料并用

乳聚丁苯橡胶与其他橡胶和塑料并用,互为改性,是扩宽乳聚丁苯橡胶应用领域的新课题并日益为人们所关注。

2.9.1 与其他橡胶并用[2.53]。

(1) 乳聚丁苯橡胶与天然橡胶并用 是应用最广泛的,任何比例可互混,加入少量天然橡胶能改善乳聚丁苯橡胶的粘性和工艺性能。提高天然橡胶并用比可提高丁苯硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和弹性,同时亦可改进天然橡胶的耐磨性和耐老化性等。

由于两种胶的粘度不同,并用时应注意使其接近。

(2) 乳聚丁苯橡胶与顺丁橡胶并用 自 80 年代初开发以来,得以较好发展,而进入 90 年代以来发展很快,被广泛采用,不仅可以增加乳聚丁苯橡胶的弹性和耐磨性,亦可改进顺丁橡胶的加工性能和抗切割性等。大量的被用做轮胎的胶中。

(3) 乳聚丁苯橡胶与丁腈橡胶并用 对丁苯胶可适当提高其耐寒性、耐油性;对丁腈橡胶可降低其成本。

(4) 乳聚丁苯橡胶与氯丁橡胶并用 可改进其耐化学性能和耐油性。

(5) 乳聚丁苯橡胶与乙丙橡胶并用 掺混少量乙丙橡胶可改善丁苯橡胶胶料的耐臭氧老化性能和耐化学性能,降低压缩变形等。例如,并用 30 份三元乙丙胶,则可使其耐臭氧龟裂性能提高 24 倍,耐大气老化龟裂性能提高 54 倍。

2.9.2. 与树脂并用[2.54]

(1) 乳聚丁苯橡胶与聚乙烯树脂并用 该两种合成材料能很好掺混。低压聚乙烯对乳聚丁苯橡胶有补强效果,高压聚乙烯则能改善胶类的操作性和硫化胶外观。

(2) 乳聚丁苯橡胶与聚丙烯树脂并用 在 95/5～85/15 之间最好。可改进乳液丁苯橡胶耐热及耐老化性,并减少胶料的收缩性,使加工品表面光滑。

(3) 乳聚丁苯橡胶与聚苯乙烯树脂并用 在 80/20～50/50 间最好,可提高乳聚丁苯橡胶的耐磨性及硬度,同时改善聚苯乙烯树脂的抗冲击性能和耐寒性能。

(4) 乳聚丁苯橡胶与高苯乙烯树脂并用 可制作高苯丁苯橡胶,使乳聚丁苯橡胶拉伸强度、撕裂强度、耐磨性和硬度明显改善和提高,但扯断伸长率将减小。

2.10. 用 途[2.55]

乳聚丁苯橡胶具有多方面的较好特征,在物理机械性能、加工性能和制品使用性能方面十分接近于天然橡胶,尤其是耐磨、耐热、耐老化、永久变形和硫化速度等方面还优于天然橡胶,并且还可以与天然橡胶及多种橡塑材料并用或改性,这就使其应用范围得以扩大,获得广泛用途。

几乎所有的统计资料显示,乳聚丁苯橡胶的 60%以上是用来生产制造轮胎用,其余的主要用途是制作胶管、胶带、胶板、胶辊、胶鞋、密封件多种橡胶制品,亦有一定量的电绝缘材料,医疗用品和其他工艺制品和民用小物品。

在轮胎中,多用来作胎面面胶和胎侧胶;随着改性后用途的扩大,加之自身性能的改善,预交联的乳聚丁苯橡胶亦可用于制作子午轮胎及其他要求生胶强度高的制品,随着轮胎性能的要求提高,对用胶的性能如低滚动阻力、高抗湿滑性及高抗冰滑阻力、耐磨性等亦提出了更高的要求,乳聚丁苯橡胶亦正在诸多方面加以改进。对许多因素都在作大量科研开发工作,并得到了试验性应用。如日本合成橡胶公司(JSR)用过氧化对盖烷作引发剂,可将聚合单体转化率提高到 75%～80%,生产充油丁苯橡胶,具有优良的耐磨性和抗撕裂性,大大改善了胶料的抗湿滑性和干滑性。

2.11. 其他乳聚丁苯橡胶

2.11.1. 丁苯胶乳

见胶乳。

2.11.2.　丁甲苯橡胶[2-56]

（1）生产方法　用 α-甲基苯乙烯代替苯乙烯同丁二烯共聚可获得丁甲苯橡胶，它的生产方法与乳聚丁苯橡胶的生产方法完全相同。80 年代末冷法（5℃）连续聚合已取代热法（50℃）间歇聚合，并不断加以完善和提高。

丁甲苯橡胶的典型聚合配方列于表 2.26 中。

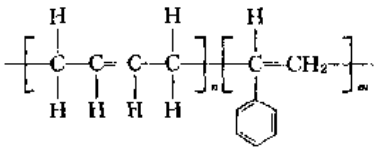
由于 α-甲基苯乙烯的竞聚率比苯乙烯低，所以聚合配方中的用量高。

主要工艺流程和设备与乳聚丁苯橡胶总体相同。

（2）性能与用途　通用丁甲苯橡胶性能指标见表 2.27。

丁甲苯橡胶的用途与相应牌号的乳聚丁苯橡胶用途相同。主要用于生产制造轮胎，也用于制造输送带、胶鞋和各种工业民用橡胶制品。

前苏联丁甲苯橡胶的结构式为：



其产品规格如表 2.28 所示。主要用于制造耐寒橡胶制品、硬质橡胶制品和海绵制品。

表 2.26　典型丁甲苯橡胶热法和冷法生产聚合配方

项　目	配方，质量份			项　目	配方，质量份		
	1	2	3		1	2	3
丁二烯	67	68	67	苛性钠	0.30		
α-甲基苯乙烯	33	32	33	过硫酸钾	0.45		
合成脂肪酸（C_{10}～C_{16}）	3.5			乙二胺四乙酸盐		0.06	0.06
歧化松香酸钾		4.5	3.2	硫酸亚铁		0.03	0.02
脂肪酸皂		1.1	1.6	甲醛次硫酸氢钠		0.10	0.10
氯化钾	1.35	1.20		过氧化氢异丙苯		0.25	
磷酸三钠		0.10	0.20	过氧化氢二异丙苯			0.09
萘亚甲基磺酸钠	0.30	0.30	0.15	水	125	180	180
叔十二碳硫醇	0.40	0.10	0.22	聚合温度，℃	50	5	5

表 2.27　通用丁甲苯橡胶性能指标

组　分		1500①	1502①	1507①	1508②	1712
结合 α-甲基苯乙烯，%		25	25	25	25	25
挥发物，%	≤	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
灰分，%	≤	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
损失，%	≤	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
有机酸，%		5.00～7.25	4.75～7.00	4.75～7.00	4.75～7.00	3.90～5.70
皂，%	≤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
防老剂，%		1.0～1.75	1.0～1.75	1.0～1.75	1.0～1.75	1.0～1.75
油份/100 份橡胶						35～40
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$		52	52	35	52	52
拉伸强度，MPa		23.5	22.6	20.6	22.6	18.6
300%定伸应力，MPa						
145℃×25min		8.8～13.7	8.8～14.2	9.8～15.7	9.8～15.7	6.9～12.3
145℃×35min		11.8～16.7	12.7～17.7	10.8～16.7	12.7～18.6	7.8～12.3
145℃×50min		12.7～17.7	13.7～18.6	12.7～18.6	13.7～19.6	8.8～13.7

① 橡胶 100 份、氧化锌 3 份、硬脂酸 1 份、高耐磨炉黑 50 份、硫黄 1.75 份、促进剂 TBIBS 1 份。

② 橡胶 137.5 份、氧化锌 3 份、硬脂酸 1 份、高耐磨炉黑 68.75 份、硫黄 1.75 份、促进剂 TBBS 1.375 份。

表 2.28 前苏联丁甲苯橡胶产品规格(СКС-30 АРКЛН 和 СКМС-30 АРКЛН)

规格名称		规格			
		优等	一等		
		Ⅱ型	Ⅰ型	Ⅱ型	Ⅲ型
外观		亮黑色到黄色的团块或滚珠状			
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$		48～58	27～37	38～47	48～58
拉伸强度,MPa(kgf/cm²)	≥	28.4(290)	23.0(235)	27.0(275)	27.0(275)
断裂后相对伸长率,%	≥	22	22	22	22
断裂后相对残余应变,%	≤	560	560	560	550
回弹性,%	≥	50	33	37	37
有机酸含量,%		5.0～7.2	5.0～7.2	5.0～7.2	5.6～7.8
有机酸皂含量,%	≤	0.25	0.30	0.30	0.30
干燥损失量,%	≤	0.4	0.40(0.8)	0.40	0.40
灰分含量,%	≤	0.8	0.80	0.80	0.80
金属含量,%	≤				
铜		0.0002		0.0002	
铁		0.008		0.008	
抗氧剂含量		1.0～2.0	1.0～2.0		
Ао-6(ионол АРД А)					
固定的第二单体含量,%					
苯乙烯或		22～25	22～25		
α甲基苯乙烯		21～24	21～24		

2.11.3. 预交联丁苯橡胶[2.57]

(1) 反应原理 在丁二烯和苯乙烯共聚时，加入少量具有官能团的第三单体，如含醛基或叔胺基的不饱和化合物，组成三元共聚物。由于该第三单体的官能团在常温下即可与交联剂反应，在橡胶大分子间形成少量交联结构，而提高橡胶的生胶强度。用这种方法制得的丁苯橡胶叫做预交联丁苯橡胶 (precrosslinked styrene-butadiene rubber)。

(2) 生产方法 将71份的丁二烯、28份的苯乙烯、小于1份的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯，在松香皂为乳化剂于7℃下用氧化还原引发剂体系引发聚合，当单体转化率达60%时终止聚合反应，生成三元共聚胶乳。交联剂二伯氨基化合物或二卤化物可在凝聚前与填充油一起加入三元共聚物胶乳中或在后处理工序后经混炼将其与三元共聚物混合，即制备了预交联丁苯橡胶。

三元共聚的流程和工艺条件同乳聚丁苯橡胶相当。

(3) 性能与用途 预交联丁苯橡胶的生胶强度比普通乳聚丁苯橡胶明显提高，若将其与乳聚丁苯橡胶并用，后者生胶强度亦可提高。预交联丁苯橡胶可以用来制造胎体内衬胶料和载重胎，在子午胎中也得到应用。

2.11.4. 粉末丁苯橡胶[2.58]

(1) 生产方法 世界上研制开发和实现粉末丁苯橡胶 (powder styrene-butadiene rubber，PSBR) 工业生产的方法可分两类八种，比较成熟和广泛应用的有：机械粉碎法、喷雾干燥法、闪蒸干燥法、共凝聚法。

a. 机械粉碎法 该法以块状橡胶为原料。先经过粗粉碎再进行细粉碎制取符合要求的粉末橡胶。亦可将块状橡胶在粉碎前预先进行冷冻，然后再粉碎，效果更好。该方法制得的粉末橡胶所用隔离剂量大、能耗高、且成品粒子大。

b. 喷雾干燥法 该法以橡胶胶乳为原料。从干燥室上部通过雾化喷入，与侧向通入的热空气接触，使胶乳中的水分迅速蒸发，粉末橡胶便沉积下部。该方法所得粉末橡胶中非橡胶杂质多，耐水性能亦较差。

c. 闪蒸干燥法 该法同喷雾干燥法相近似，先将胶乳进行凝聚，洗涤和脱除一部分水，然后进入闪蒸干燥器进行急剧干燥而获得。所得粉末橡胶杂质含量少，耐水性亦好，又因该法具有生产能力大、干燥效率高、能耗低等特点而被广泛采用。

d. 共凝聚法 以胶乳为原料与淀粉-黄原酸盐共凝聚的方法是一种具有大生产价值的方法。

(2) 防粘与隔离 无论用何种方法生产的粉末丁苯橡胶都要采取防粘隔离措施，以防其结聚和结块。用的隔离剂有三大类：无机隔离剂，如滑石粉、碳酸钙等；有机隔离剂，如聚乙烯醇、淀粉等；新型隔离剂，如淀粉-黄原酸盐类等。隔离剂的类别选择和使用，对粉末丁苯橡胶的贮存和加工使用有较重要影响，一般用量为3～15份左右。

(3) 加工工艺与应用

a. 配合　粉末丁苯橡胶的配合剂与通用乳聚丁苯橡胶相同。

b. 加工　可采用通用乳聚丁苯橡胶加工设备和技术进行。①密炼→开炼→成型；②干混→开炼→成型；③干混→特殊设备成型。

由于加工技术和加工设备的发展，近年来第③种加工方法日趋完善。无论何种方法加工成型的乳聚丁苯橡胶均采用乳聚丁苯橡胶的硫化方法进行硫化即得制品。

c. 用途　粉末丁苯橡胶主要用做注压产品和压出产品及模压产品，如胶管、胶板、密封件等，也可作为酚醛树脂和聚苯乙烯等的改性剂、胶粘剂等。目前尚无制作轮胎的介绍。

2.11.5. 液体丁苯橡胶[2.58]

(1) 原料及其规格　液体丁苯橡胶所用主要原料丁二烯和苯乙烯规格指标见表 2.29 和表 2.30。

表 2.29　丁二烯的规格指标

项　目		指　标	
		阴离子聚合	自由基聚合
纯度，%	≥	99.5	99
二聚体，%	≤	0.1	
羰基化合物，mg/kg	≤	30	30
炔烃含量，mg/kg	≤	30	30
水分含量，mg/kg	≤	10	0.05
过氧化物含量(以水计) mg/kg	≤	10	
轻组分，%(重量)	≤		0.1
重组分，%(重量)	≤		0.1

表 2.30　苯乙烯的规格指标

项　目	苯乙烯 %	乙苯 mg/kg	α-甲基苯乙烯 mg/kg	异丙苯 mg/kg	正丙苯 mg/kg
自由基聚合法	≥99.4	<2000	<1500	<500	<400

(2) 引发剂和助剂　聚合体系所用的引发剂和助剂列于表 2.31 中。

(3) 制备方法　液体丁苯橡胶可采用自由基聚合法来制取(亦可用阴离子聚合法制取)。当采用自由基聚合时，引发剂或调节剂的用量较大，所得聚合物分子量的调节主要取决于单体浓度和引发剂或调节剂浓度之比。

(4) 结构与性能　液体丁苯橡胶的微观结构与制备方法和工艺条件有关。采用自由基聚合时聚合物的微观结构较稳定；其中苯乙烯和丁二烯在聚合物链结中呈无规分布；丁二烯单元的 1，2-链节含量约为 20%。不同聚合方法对液体丁苯橡胶微观结构的影响见表 2.32。

表 2.31　自由基聚合引发剂和助剂表

助　剂	引　发　剂		
	氢过氧化二异丙苯	过硫酸钾	氢过氧化二异丙苯
乳化剂	松香酸皂、脂肪酸皂	松香酸皂、脂肪酸皂	松香酸皂
还原剂	硫酸亚铁、雕白块		
调节剂	十二碳硫醇或调节剂丁	十二碳硫醇或调节剂丁	十二碳硫醇或调节剂丁
介　质	脱离子水	脱离子水	脱离子水
电解质	氯化钾	氯化钾	氯化钾
终止剂	福美钠	福美钠	福美钠
稳定剂	2,6-二叔丁基对甲苯酚	2,6-二叔丁基对甲苯酚	2,6-二叔丁基对甲苯酚

表 2.32　不同聚合方法对液体丁苯橡胶链结构的影响

微观链结构	自由基聚合法	阴离子聚合法	
苯乙烯在聚合物链结上的分布	无规	无规	嵌段
聚丁二烯链结微观结构			
1,2-链节，%	约有 20	可调	可调
顺式-1,4-链节，%	15～20	15～40	16～53
反式-1,4-链节，%	60～65	45～35	49～37

(5) 性能及用途　典型液体丁苯橡胶硫化胶的性能列于表 2.33。

表 2.33　典型液体丁苯橡胶(Floibrene-25HV)硫化胶的性能

项　目	配方 1	配方 2
配方，质量分		
Floibrene-25HV	100	100
高耐磨炉黑	12.5	50
氧化锌	3.0	3.0
硫黄	4.5	4.5
促进剂 A	1.5	1.5
促进剂 B	0.5	0.5
硫化条件	145℃×60min	145℃×7min
硫化胶性能		
拉伸强度，MPa(psi)	7.791(1130)	8.067(1170)
拉断伸长率，%	165	160
撕裂强度，kN/m(lbf/in)	17.6(100)	18.4(105)
硬度(邵尔 A)	65	65
压缩变形，%		15.7

液体丁苯橡胶与某些通用橡胶的相溶性较良好，可掺混使用，而且可添加填充剂和油品。由于这些混合组分分散均匀，浇注流动性好，故可注射成型制取硬橡胶制品；也常用来作丁苯、丁腈、氯丁橡胶等的增型剂；或作为胶粘剂、密封材料等。

2.11.6. 功能性丁苯橡胶

通过改性等方法可使乳聚丁苯橡胶具有某些特殊功能。

(1) 共聚改性 在乳液种子聚合物粒子存在下，苯乙烯及其衍生物、甲基丙烯酸（酯）和丁二烯反应制得SBR。首先，由10份二乙苯和90份苯乙烯在苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物存在下，制得交联聚合物胶乳，再用40份该胶乳、68.6份丁二烯、17.1份苯乙烯聚合，得到SBR，扯断伸长率可达1100%[2.60]。苯乙烯-丁二烯-氯丁二烯共聚，得到分子量大于10000的共聚物，用硫黄或硫黄/异氰酸酯硫化，可提高拉伸强度，减少压缩变形，用于轮胎、鞋底和工业零部件[2.61]。

将25～125份苯乙烯或其衍生物在丁苯（苯乙烯含量20%～30%）胶乳中进行乳液接枝共聚，得到热塑性丁苯橡胶，拉伸强度为8～22MPa，扯断伸长率为500%～800%[2.62]。

苯乙烯在二甲基苯胺和过氧化二苯存在下，丁苯胶乳接枝共聚可制得热塑性丁苯橡胶，拉伸强度为17.5MPa，扯断伸长率为670%[2.63]。

德国Buna厂报道了丁苯胶乳接枝苯乙烯可制得热塑性丁苯橡胶的工艺，引发剂为过氧化苯甲酰，抑制剂为乙酸乙烯，生胶拉伸强度为12～17MPa，扯断伸长率为600%～640%，易于充油。

(2) 共混改性 液体橡胶填充SBR 100份同炭黑60～150份共混，可制得节能轮胎用胶[2.64]。

例如，每100份SBR中填加60份低分子量SBR（苯乙烯含量23%，分子量5×10^4），取这种填充胶100份，加炭黑80份、其他助剂10.4份，捏合4min，所得胶具有良好的滚动性和耐磨性。

美国研制出一种用于轮胎胎面的共混胶[2.65]，具有良好的抗湿滑性、耐低温性、低滚动阻力和耐磨性。共混组分包括40～60份ESBR、20～30份顺式-1,4-异戊橡胶、20～30份顺式-1,4-丁二烯橡胶。再将50份天然橡胶共混硫化制成胎面胶，对冰雪路面具有良好的抗滑性。

SBR、天然橡胶粉末和丁二烯橡胶共混硫化，所得胶可用于全天候轮胎[2.66]。

(3) 加氢改性 日本合成橡胶公司将具有特殊结构的丁苯胶进行加氢处理，开发出新型氢化丁苯胶（DYNARON），同时又采用该聚合物制成一种新的热塑性弹性体（DYNARON合金），并于1992年5月下旬将这两种产品投放市场[2.67]。目前在三重县四日市工厂已有300t/a的中试车间生产，并还在建设2000t/a的新厂。这两种新产品的销售额将达到50亿日元。

上市的这种氢化丁苯胶属高温丁苯胶系列即HSBR（1000系列），有1320P（苯乙烯含量为10%）和1910P（苯乙烯含量30%）两种型号。它具有如下特点：①同聚丙烯（PP）的相容性优良；②可改进PP的泛白性；③可提高PP的耐冲击性、光泽性、柔软性及透明性等。PP树脂在耐弯曲、抗冲击、耐切割及泛白性等方面还存在不足，通过填加聚合物（DYNARON），可以大幅度改进其质量。掺用DYNARON还可达到显著的软化效果。PP树脂同氢化丁苯共混改性的技术是极其罕见的。

另外上市的DYNARON合金，是氢化丁苯胶以几十微米分散于PP中制成的一种新型热塑性弹性体，有H1800N、H1900N、H4H4100N 3个品种。可用于透明软质材料（片、板、管）医疗器械、食品容器、文具、日用品及汽车内部装饰材料等。

(4) 卤化改性 卤化SBR的模量、拉伸强度及耐热性均有改善，适用于轮胎，是SBR胶液在含活性卤基团的化合物和次氯酸烷基酯存在下卤化而成的。例如，将SBR溶于甲苯中，与α-溴化乙酸和叔丁基次氯酸酯混合，于75℃下反应，然后掺入抗氧剂，经干燥即得。用亚甲基双酚己基胺配方硫化后，100%模量为7.0MPa，拉伸强度为32.2MPa，扯断伸长率为260%，未卤化者分别为5.0MPa、29.5MPa和399%[2.68]。Shell公司以$Al_2(SO_4)_3\cdot18H_2O$溶液为凝聚剂，加入硬脂酸钠将SBR胶乳与炭黑浆共凝聚后，再用硫酸化至pH值为1，以NaOCl溶液卤化，产物即使在20℃下放置12个月仍能自由流动[2.69]。

(5) 填充补强 Goodyear TR公司用聚酰胺短纤维补强SBR[2.70]。硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率均比对应的非短纤维补强的高，可以用于制造轮胎。

用聚酯和聚酰胺短纤维补强SBR比用海泡石、炭黑、玻璃和纤维素补强的SBR，具有更好的拉伸强度和撕裂强度，在短纤维的预处理过程中，添加间苯二甲醛，能改善纤维-橡胶基料的粘着力，能改善它的机械性能[2.71]。

(6) 功能性橡胶 将SBR-1500 100份、烷基乙烯酮二聚物3份、HAF炭黑50份、氧化锌3份、硬脂酸1份、促进剂CZ 1份和硫黄1份捏合成块并硫化，得到一种斥水橡胶。它具有斥水性和易加工的特点，广泛地用于防水材料[2.72]。

将含有各种组分的废SBR添加40份高耐磨炭黑进行硫化，得到一种导电橡胶，其导电性随着橡胶含量的增加而提高，广泛地用于防静电材料[2.73]。

将SBR 80份、硬脂酸20份、抗氧剂1份、促进剂1.6份和硫黄1.5份捏合成块并硫化，得到一种减震橡胶，拉伸强度为25.2MPa，扯断伸长率为500%。具有优

异的可加工性，广泛用于防震和减震材料[2.74]。

除上述的技术以外，还有动态硫化技术、废胶回收处理的热氧化技术等等。

为了开拓 SBR 市场，扩大应用范围，改善产品质量，开发各种高效引发剂，运用各种改性手段，开发高性能、多功能的 SBR 改性材料，满足高层次、综合性的质量要求。其中改性 SBR 技术应受到重视，它可能成为 SBR 发展的重要趋势。

2.12. 展　望[2.75]

乳聚丁苯橡胶作为生产技术、加工技术成熟的老胶种，到 20 世纪末，世界的总需求量将达到 4500kt 左右，工业发达国家可能出现负增长，发展中国家将增速较快。

就世界范围而言，现有生产过程将开发新型乳化剂、高效引发体系、凝聚体系等来提高聚合反应速率和产品内在质量，节能降耗，减低成本等。在新品种开发方面，将采用共聚改性、共混改性、加氢改性、卤化改性等技术开发高性能、多功能的各种改性乳聚丁苯橡胶来扩展其应用领域，满足高层次要求，将成为乳聚丁苯橡胶未来一个阶段发展的重要趋势。

中国的乳聚丁苯橡胶的未来，也将步随世界乳聚丁苯橡胶发展的大方向和大趋势，当务之急是降低能耗物耗，提高内在质量，增加品种牌号，增加产量；进而向更高层次延伸，赶超世界先进水平。据了解中国在 2010 年前产量可能扩大到 400kt/a 的能力，来满足国民经济日益发展的需要。

3. 溶液聚合丁苯橡胶

3.1. 概　述

在通用丁苯橡胶 60 年的生产历史中，由德国 Farben 公司于 1937 年开发的乳液丁苯胶（E-SBR）聚合技术一直占据统治地位。随着 20 世纪 50 年代定向聚合工艺的开发[3.1]，采用锂系引发剂先后用溶液聚合合成了聚异戊二烯橡胶和聚丁二烯橡胶，从此，锂系引发体系的研究和开发工作很快引起了人们的关注。

美国菲利浦石油公司在用锂系对各种单体均聚和共聚的研究基础上，于 1959 年用溶聚工艺成功地制备了立规结构的溶聚丁苯橡胶（S-SBR），其牌号为 Solprene X-40（后改为 Solprene 1205）[3.2]，率先开发了 S-SBR。但该胶含有较多嵌段共聚物，通常只用于非轮胎制品。1964 年又推出了适用于轮胎的通用橡胶 Solprene X-30（后改为 Solprene-1204）[3.3,3.4]。与此同时，美国 Firestone 合成橡胶和胶乳公司在开发锂系聚异戊二烯的基础上，也开发了牌号为 Duradene（后改为 Stereon）的 S-SBR[3.5,3.6]，并于 1969 年实现工业化[3.7]。尔后，世界各国相继引进它们的技术，80 年代以来已有美、日、英、法、德、意、澳大利亚、西班牙、比利时和墨西哥等国生产 S-SBR[3.8]。前苏联在 50 年代曾进行过这方面的基础研究[3.9]，但工业化进展较慢。

S-SBR 的发展并非一帆风顺，由于各种因素的制约（价格上、性能上、使用习惯上……），其发展经历了以下不同时期：

时　期	产量，kt/a
开发期（1960 年～1970 年）	50～300
上升期（1970 年～1980 年）	300～600
低谷期（或新产品开发期，1980～1985）	400～500
发展期（1985 年～　）	550～1000

其中引人注目的是，也正是 S-SBR 处在低谷期间，日、美等国正潜心从事新型和节能型 S-SBR 的研制与开发，它孕育着 S-SBR 新技术和新产品的成长和诞生。

E-SBR 属于单体键节呈无规分布的不规整结构非结晶共聚物，大约有 30%苯乙烯（ST）链节呈单独分布，约 40%成对分布。丁二烯（BD）链节约 80%在 1,4 位上加成，而且主要呈反式（约 70%），约 20%在 1,2 位置上加成[3.10]。

从 S-SBR 与 E-SBR 基本性能对比来看（表 3.1），其主要差别在于分子量分布、支化度、单体序列分布和 BD 单元微观结构（顺式、反式和 1，2-结构）等四方面，它决定了橡胶的流变性能、粘弹性能以及相关的耐磨性、生热、滞后现象和成型加工等诸方面。究其原因乃聚合技术路线不同所造成。E-SBR 聚合工艺的特点是催化体系复杂（总计助剂约 30 余种），聚合周期长，转化率低。因此，回收单体纯度、杂质积累以及与新鲜单体的混合分配比都对产品质量有影响，并且生产设备强度低。S-SBR 则采用以烷基锂（RLi）为引发剂的负离子聚合体系，生产工艺流程与其他溶聚过程大致相近，聚合配方简单，反应速率快，转化率高达 99%以上，无单体回收问题，生产强度大。但该体系对极性物质和各种杂质十分敏感，必须

表 3.1　S-SBR 与 E-SBR 性能对比

性　质	S-SBR	E-SBR
丁二烯链结构，%		
顺式-1,4	30～40	8
反式-1,4	40～55	74
1,2-	10～80	18
分子量分布	宽→中宽	宽→很宽
支化链	无	有
ST 分布	PS 嵌段<2%，ST 单元无规分布状态基本相同	无PS 嵌段，在较高转化率下，分子链中 ST 含量有增加趋势
非橡胶组分	仅有痕迹量锂化物	含7%脂肪酸或松香酸

从严控制。

两种聚合工艺的对比如表3.2所示。

表3.2 E-SBR与S-SBR聚合工艺对比

内 容	E-SBR	S-SBR
技术路线	自由基反应机理	负离子活性聚合工艺
催化体系	采用氧化-还原系统低温乳液聚过程中，以水溶性有机过氧化物（如过氧化氢对蓋烷）为引发剂	以烷基锂（PLi，如正丁基锂）为引发剂
活化剂		以醚类（如四氢呋喃）、胺类（如四甲基乙二胺）等碱性化合物为活化剂
还原剂	为$FeSO_4 \cdot 7H_2O$，甲醛合次硫酸钠（SFS）	
螯合剂	乙二胺四乙酸钠（EDTA·4Na）	
乳化剂	歧化松香酸钾皂盐	无规剂（或结构调节剂）：一醚类或胺类等
调节剂	叔十二碳硫醇	
电介质	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$，$K_3PO_4 \cdot KCl$	
终止剂	亚硝酸钠，二乙基羟胺	脱氧无离子水
介 质	水	溶剂为环状烃或直链烃或它们的混合物
聚合条件	温度5℃，聚合时间7～15h，转化率60%～70%。聚合釜8～11台/线，聚合釜容积：12.7，20，45m³/台	温度50～110℃，聚合周期40～100min，转化率约100%。聚合釜1～3台/线，聚合釜容积：30，40，50m³/台
控制水平	计算机	分散控制系统（DCS）

S-SBR为什么能在近20年内获得较大进展，纵览有关报道[3.11～3.22]，可作如下归纳：

（1）产品综合性能好 S-SBR既有顺丁橡胶的高弹性、耐寒、耐磨性和低生热等优点，又有易加工、强力大、抗湿滑性好等长处，比天然橡胶和E-SBR具有更为优异的流动性和收缩性，因此，具有在加工过程中吃粉料快，颜色易分散，不易脱辊，胶料表面光滑等特点。由于它耐磨性突出，不仅强于E-SBR，甚至比顺丁/丁苯混用胶还好，宜于制作轮胎。低ST含量和低1，2-结构的S-SBR，还可单独用作轮胎胎面胶[3.22]。

（2）产品结构可控性高 由于采用了负离子活性聚合工艺，通过控制共聚物结构包括近程结构（含结构单元的化学组成和末端结构、链接结构、支化和交联以及单体序列分布等）和远程结构（含分子量、分子量分布和高分子的内旋转构象等），用分子工程对作为轮胎通用胶的滚动阻力和抗湿滑性进行调控，以提供多样化、专用化、系列化、高性能化和高附加值产品。

（3）胶质纯、性能佳 与E-SBR相比，S-SBR不含易污染的脂肪酸或松香等非橡胶组分，灰分只有0.05%～0.1%，而E-SBR却含5%～7%的上述成分。因此，S-SBR硫化速度快，硫化剂和促进剂用量少。此外，用S-SBR作成的胎面胶胎面纹沟裂程度也较低[3.23,3.24]。

（4）可填充性好 由于S-SBR分子结构的特点，有利于充填油类和炭黑。通常，每100份生胶中油的填充量为37.5～70份，炭黑则高达100份[3.3,3.25]，其结果，不仅产量高成本低，而且混炼时间缩短，能耗降低，加工性能改善，轮胎质量亦有所提高。

（5）生产装置的适应性强，生产灵活性大 依据国外生产S-SBR厂家资料报道，绝大多数都是利用一套装置交替生产S-SBR和低顺式聚丁二烯橡胶，这样，可以随行就市，及时调节产品结构，生产灵活性大。

（6）能制造节能型轮胎 国外汽车轮胎正在向子午化、小型化和轻量化发展，因此，对汽车节油和行驶安全要求不断提高。E-SBR由于成型粘着性差和生胶强度低，使其在胎体和胎侧上的用量受到限制。而S-SBR产品的使用综合性能较好，特别是滚动阻力减小，与天然橡胶性能的差距缩小，能较好地满足子午胎的需要。随着中国轿车产量的上升；子午胎需求量亦将上扬，S-SBR恰逢其时，前景乐观。

（7）生产技术经济指标合理 由成本上进行分析比较、（见表3.3、表3.4）。对S-SBR（Solprene 1204）和E-SBR（1500）两牌号均以25kt/a的生产装置计算分析[3.26]。

表3.3 固定资产原值和车间经费表

项目名称	E-SBR-1500	S-SBB，Solprene 1204
固定资产原值，万元	7875.0	7666.7
车间经费，元/t	378	368
折旧费	196.88	191.67
大修费	126.00	122.67
其 他	55.12	53.66

由表可知，由于S-SBR聚合工艺较简单，若都用分散控制系统（DCS），S-SBR投资应比E-SBR少是合理的。连续法S-SBR比E-SBR车间成本低6.3%，间歇法S-SBR比E-SBR车间成本低4.3%。在可变成本比较中，S-SBR比E-SBR的原材料费用消耗低6.9%～

表 3.4　产品成本估算，元/t

项目名称	E-SBR-1500	S-SBR（1204）连续法/间歇法
可变成本	3123.25	2906.25/2884.45
固定成本		
生产工人工资	31.68	22.2
车间经费	378.00	368.0
企管费	253.84	237.83/242.98
车间成本	3626.32	3397.5/3471.08
工厂成本	3880.16	3635.33/3714.06

7.6%。这主要是由于 E-SBR 生产过程中所需助剂品种多达 30 余种之故。在可变成本中的动力成本比较中，S-SBR 较 E-SBR 高 8.2%～11.0%，这是由 S-SBR 水电汽费用高造成的。如果 S-SBR 胶液采用直接干燥法，则能耗可望大大降低[3.13]（见表 3.5）。由表 3.5 可看出，S-SBR 采用直接干燥法，其能耗与 E-SBR 持平，比凝聚干燥法下降 45%[3.27]。80 年代以来，直接干燥法正在进一步完善中[3.28,3.29]，S-SBR 生产成本将同 E-SBR 持平甚至更低，S-SBR 产品将更具竞争性。

表 3.5　E-SBR 与 S-SBR 后处理工序中能耗对比，kJ/kg SBR

E-SBR	S-SBR		
	凝聚干燥法	直接干燥法（Ⅰ）	直接干燥法（Ⅱ）
丁二烯回收 1043.8	苯乙烯或溶剂回收 3782.3	预热器 502.4	筒式干燥机 1678.9
苯乙烯回收 1457.0	溶剂回收塔 1258.1	薄膜蒸发器 194.7	溶剂回收塔 1258.1
膨胀干燥机 303.5	膨胀干燥机 277.6	溶剂回收塔 1258.1	
		抽风口挤出干燥机 588.2	
		蒸汽喷射泵 417.8	
总计 2804.3	5318.0	2961.2	2937.0

（8）生产过程三废少　S-SBR 生产过程中三废生成量远低于 E-SBR[3.30]。例如 S-SBR 的过程废水量约 10～15t/t，而 E-SBR 的废水量可达 50～60t/t。减少生产过程中的排污量，保护环境卫生和水资源，无疑对中国的未来发展极具战略意义。

3.2.　结构和性能

S-SBR 按分子结构分为无规型、交替型、部分嵌段型、嵌段型和接枝型。通常，工业采用的 S-SBR 分子结构多为无规型，即二种单体共聚合后在分子链上呈杂乱无章的排列。

结构对性能的影响归纳如下。

3.2.1.　丁二烯微观结构

70 年代研究表明[3.31]，橡胶的耐磨和抗湿滑等性能与橡胶的 T_g 有关。因此，T_g 可以作为代表橡胶耐磨和抗湿滑等与分子链柔顺性有关性能的标准。众所周知，高顺式或低顺式聚丁二烯的 T_g 都很低（分别为－105℃和－95℃）。该胶弹性好，耐磨性优异，但湿滑性差，难以单独用作轮胎胎面胶，必须多胶并用。并且，得出耐磨和抗湿滑综合性能最好的 T_g 约为－70℃。如图 3.1 所示，苯乙烯含量为 19%、1，2-结构含量为 8%的 S-SBR 相当于 E-SBR/BR＝60/40 并用胶的 T_g，这种并用胶广泛用作轮胎胶料。

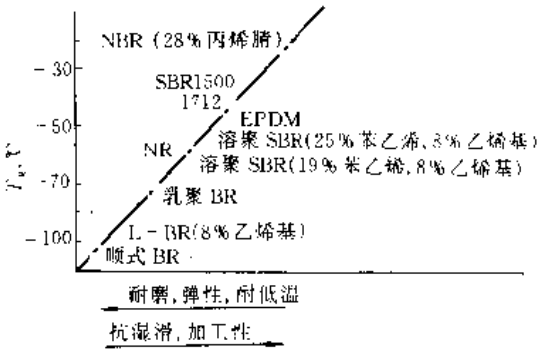


图 3.1　玻璃化温度 T_g 与橡胶物性的关系

3.2.2　结合苯乙烯含量

与 E-SBR 相似，S-SBR 的工艺性能和物理机械性能与结合苯乙烯含量密切相关。随着结合苯乙烯含量的增加，其工艺性能（如加工行为、抗湿滑性和牵引性）得到改善，但同时会使硫化胶的某些物理机械性能（如回弹率、耐寒性和耐磨性）下降[3.30]。通常认为，S-SBR 中结合苯乙烯含量为 18%～25%时，能获得综合性能较佳的产品，用这种制成胎面胶，具有较高的耐磨性和对潮湿路面的抓着力[3.10,3.25]。

3.2.3.　苯乙烯微嵌段

S-SBR 在合成中不可避免地会含有少量苯乙烯微嵌段，研究表明[3.32～3.34]，产物中苯乙烯微嵌段的存在使轮胎硫化胶性能（如定伸强度、拉伸强度、弹性和耐磨性）明显下降，生热和永久变形增高（见图 3.2），这可能与硫化网络结构缺陷有关。表 3.6 和图 3.3 进一步显示了苯乙烯微嵌段对 S-SBR 硫化性能和硫化胶性能的影响[3.32,3.33]。苯乙烯微嵌段含量下降，有利于胶料硫化网

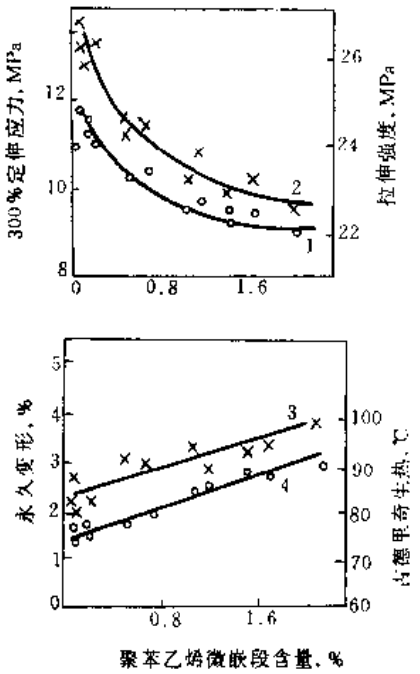


图 3.2 聚苯乙烯微嵌段含量对300%定伸应力（1）、拉伸强度（2）、永久变形（3）和古德里奇生热（4）的影响

表 3.6 苯乙烯微嵌段对SBR胎面胶性能的影响

性能	苯乙烯微嵌段，%	
	0	100
结合苯乙烯量，%	25	25
拉伸强度，MPa	21.0	11.9
回弹性，%	42	40
生成热，℃	138	227
杨氏模量指数，℃	−50	−32
撕裂强度(100℃)，kN/m	63.0	30.8
硬度(邵尔A)	59	71

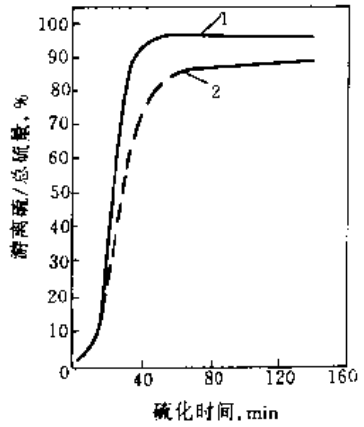


图 3.3 苯乙烯微嵌段对溶聚丁苯胶硫化性能的影响
1—含苯乙烯微嵌段3%；2—含苯乙烯微嵌段24%

络结构的完善，从而全面提高硫化胶的物理机械性能。通常，S-SBR中苯乙烯微嵌段含量为1%～2%，最好<1%。

3.2.4. 分子量分布

S-SBR特点是分子量分布窄，经凝胶渗透色谱（GPC）分析，橡胶中低分子量级分较少，使胶料滞后损失小，滚动阻力也小，但加工性能变差。分子量分布加宽后，加工性能改善[3.35]。

3.3. 品种和牌号[3.10,3.30,3.36~3.38]

S-SBR品种通常可按结合苯乙烯含量、防老剂污染类型和橡胶门尼进行划分。充油S-SBR可按填充油类型分为污染型（填充芳烃油或高芳烃油）和非污染型（填充环烷油）两类，详见表3.7。

表 3.7 S-SBR主要品种牌号

商品名称			结合苯乙烯量，%	顺式-1,4含量，%	污染性	门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	充油		备注
							类型	充油量份	
JSR	SL	552	24	39①	非污染	55			日本合成橡胶公司轮胎，胶鞋，胶带，工业制品
	SL	555	24	39①	非污染	70			
	SL	556	24	39①	非污染	32			
	SL	557	29	39①	非污染	55			
	SL	574	15	57①	非污染	64			
	SL	599	5	80④	非污染	65			
AFSOL		70	25	36	非污染	45			南非Karbochem公司
		74	18	36	非污染	45			
		703	18	36	非污染	35			
		750	18	36	污染	45	芳烃油	37.5	
		751	25	36	污染	45	芳烃油	37.5	

续表

商品名称				结合苯乙烯量 %	顺式-1,4含量 %	污染性	门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	充油		备注
								类型	充油量份	
AFSOL		752		25	36	非污染	45	环烷烃油	37.5	取代 1712
		755		30	36	非污染	70	环烷烃油	20	改进生胶强度
Buna	SL	703	Bayer	18	36	非污染	35			德国 Bayer 公司
	SL	704	Bayer	18	36	非污染	45			
	SL	705	Bayer	25	36	非污染	45			
	SL	750	Bayer	18	36	污染	45	芳烃油	37.5	
	SL	751	Bayer	25	36	污染	45	芳烃油	37.5	
	SL	752	Bayer	25	36	非污染	45	环烷烃油	37.5	
	SL	754	Bayer	18	36	污染	45	芳烃油	50	
	SL	6673	Bayer	30		污染	70	芳烃油	20	
Buna	VSL	1924 S-25	Bayer	25	25	非污染	50			
	VSL	1939 S-20	Bayer	20	19	非污染	50			
	VSL	1940 S-20	Bayer	20	19	污染	50	高芳烃油	37.5	
	VSL	1944 S-15	Bayer	15	18	非污染	50			
	VSL	1945 S-15	Bayer	15	18	污染	50	高芳烃油	37.5	
	VSL	1950 S-25	Bayer	25	13	污染	50	高芳烃油	37.5	
	VSL	1954 S-25	Bayer	25	10	非污染	50			
	VSL	1955 S-25	Bayer	25	10	污染	50	高芳烃油	37.5	
Calprene		303		46		非污染	45			西班牙 Calatrava 石油工业公司
		306		25		非污染	55			
		375		25		非污染	46	环烷烃油	37.5	
		377		25		污染	50	高芳烃油	37.5	
		380		25		污染	50	高芳烃油	37.5	
		386		25		污染	45	高芳烃油	37.5	
		387		18	40	污染	43	高芳烃油	37.5	
		410		48		非污染	47			
		476		48		非污染	37	环烷烃油	37.5	
		1204		25		非污染	56			
		1205		25		非污染	47			
		1206		25		非污染	33			
Cariflex		S 1210		18	35	非污染	68			荷兰 Shell 化学公司
		S 1215		25	20	非污染	45			
Europrene		S01	1204	25		非污染	56			意大利 Enichem Elastomer 公司
			1205	25		非污染	47			
			1206	25		非污染	33			
Finaprene			375	25		非污染	46	环烷烃油	37.5	比利时 Petrofina 公司
			376	25		非污染	46	环烷烃油	50	
			377	25		污染	50	高芳烃油	37.5	
			410	48		非污染	47			
			1204	25		非污染	56			
			1205	25		非污染	47			
			1206	25		非污染	33			
Plioflex			1216	12		非污染	90			美国 Goodyear 轮胎橡胶公司

续表

商品名称		结合苯乙烯量 %	顺式-1,4含量 %	污染性	门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	充油		备注
						类型	充油量份	
Solprene	303	46		非污染	45			日本弹性体公司和墨西哥的 Negromex 公司
	375	25		非污染	46	环烷烃油	37.5	
	377	25		污染	50	高芳烃油	37.5	
	379	25		污染	45	高芳烃油	50	
	380	25		污染	50	高芳烃油	37.5	
	381	25		非污染	50	环烷烃油	37.5	
	410	48		非污染	47			
	476	48		非污染	37	环烷烃油	37.5	
	1204	25		非污染	56			
	1205	25		非污染	47			
	1206	25		非污染	33			
Stereon	706	23.5	36	非污染	55			美国 Firestone 合成橡胶和胶乳公司
	707	23.5	36	非污染	45			
	708	25	36	稍污染	90	环烷烃油	15	
	709	35	36	非污染	55			
	710	27	36	非污染	47			
	711	18	36	稍污染	75			
	720	10	36	非污染	35			
	750	18	36	污染	45	芳烃油	37.5	
	751	25	36	污染	45	芳烃油	37.5	
	752	30	36	稍污染	50	环烷烃油	37.5	
	755	30	36	非污染	70	环烷烃油	20.0	
Tufdene	1000R	18	36	非污染	45			日本 Asahi 化学工业公司
	2000R	25	36	非污染	45			
	2000A	25		非污染	45			
	2003	25	36	非污染	33			
	2100A	25		非污染				
	4003	37	36	非污染				
	1530	18	36	污染	37	高芳烃油	37.5	
	1534	18	36	污染	45	高芳烃油	37.5	
	2530	25		污染	40	高芳烃油	37.5	
	2630	25	36	非污染	37	环烷烃油	37.5	
Unidene	755	25	36	非污染	45	高芳烃油	37.5	意大利 Enichem 弹性体公司
	5618[2]			污染	90	高芳烃油	5	
Kosyn	Sol 5520	24	39[1]	非污染	55			韩国 Kumbo 石化公司
	Sol 5560	24	39[1]	非污染	32			
	Sol 5740	15	57[1]	非污染	64			
Nipol	NS 110	12	72.5[1]	非污染	50			日本 Zem 公司
	NS 112	15			45			
	NS 114	23	38[1]	非污染	45			
	NS 116	20		非污染	45			
	NS 118	18	11.5[1]	非污染	50			
	NS 210	25		非污染	56			
	NS 214	25		非污染	47			
	NS 216	25		非污染	33			
	NS 218	20		非污染	45			
	NS 220	46.5		非污染	42			
	NS 310	22		非污染				

续表

商品名称	结合苯乙烯量 %	顺式-1,4含量 %	污染性	门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	充油 类型	充油量份	备注
ДССК-10②	10	40～50	污染	40～55			俄罗斯
-18	18	40～50	污染	40～55			
-25	25	40～50	污染	40～55			
-25ЭМ	25	40～50	非污染	30～35			
-45	45	40～50	非污染	40～60			
-65	65	40～50	非污染	60～80			
-85	85	40～50	非污染				

① 为1,2-结构含量。

② Unidene 5618充N375炭黑45份。

③ ДССК-25ЭМ,-45,-65,-85含ST嵌段量分别为:6%～8%,15%～30%,25%～40%和45%～60%。

3.4. 产品性能规格和测试方法[3.37,3.39]

S-SBR性能规格依牌号及用途不同而有所差异。其测试方法由各国自行确定标准。现列出与国际标准协会(ISO, International Standards Organization)相当的美国材料和试验协会标准(ASTM)、德国工业标准(DIN)和英国工业标准(BS)。

表3.8系以Solprene 1204为例的性能规格和测试方法。

表 3.8　Solprene 1204产品规格和测试标准

测试内容	规格	测试方法①			
		ISO	ASTM	DIM	BS
结合苯乙烯量,%	25±2	247	D 1416	53568/2	7164/5
挥发分,%	≤0.75	247	D 1416	53568/2	7164/5
灰分,%	≤0.20	247	D 1416	53568/2	7164/5
生胶门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	50±5	667	D 1646	53523/4	
混炼胶门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	65±5	667	D 1646	53523/4	
拉伸强度, MPa	23±2	37	D 412	53564	903/A2
扯断伸长率,%	500±50	37	D 412	53564	903/A2
300%定伸强度 MPa	13±3	37	D 412	53564	903/A2
撕裂强度(常温) kN/m	50±5	34	D 624	53506	903/A3
硬度(邵尔A)	65～70	868	D 530	53505	
压缩永久变形,%	25～30	815	D 395	53519	903/A6
回弹性,%	50～55	4662	D 1054	53512	903/A8

① 测试方法均为1993年公布条款。

3.5. 生产方法

在非极性烃类溶剂中，用烷基锂引发的丁二烯和苯乙烯的负离子聚合技术进行聚合，与采用游离基聚合方法在本质上是截然不同的。

3.5.1. 聚合过程的基本原理

丁二烯(BD)与苯乙烯(ST)在烃类溶剂中用烷基锂(RLi)引发很容易进行共聚反应，但结果仅得到一种由长序列聚丁二烯嵌段及聚苯乙烯嵌段所组成的嵌段共聚物。无论是对ST/BD体系，还是ST/异戊二烯(IP)体系，均有这种相似现象，即二烯烃在共聚中优先聚合，基本上排除了苯乙烯，其聚合增长速率与BD单独聚合时基本相同，当BD几乎耗尽时，ST才开始引发聚合。为解释这种反常现象，许多科学家进行了大量研究[3.4,3.40～3.47]。Hsieh等人[3.48]对不同配比的丁苯共聚进行了动力学研究，更形象地展示了这种特点(图3.4)。从图3.4可以看出：ST的均聚速度大于BD，丁苯共聚时BD首先聚合，ST后聚合，因而，图中动力学曲线均出现转折点，转折点的趋势也很相似。当固定BD/ST配比为75/25(重量)，分别对不同类型烃溶剂进一步作聚合动力学研究[3.1](图3.5)。由图3.5可见，溶剂类型仅能改变聚合总速率，而动力学曲线不变。对不同转化率下的产物组成分析表明(图3.6)，在曲线转折点前，共聚物中ST含量很低，在转折点以后才逐渐生成聚苯乙烯嵌段。对这

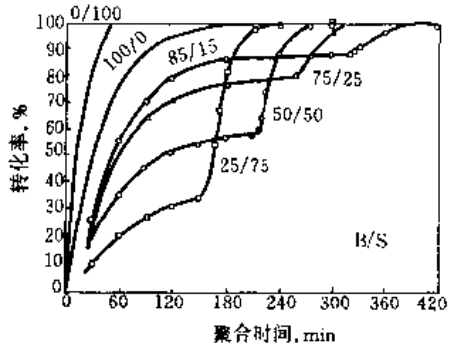


图 3.4　BD/ST不同配比时的共聚动力学曲线

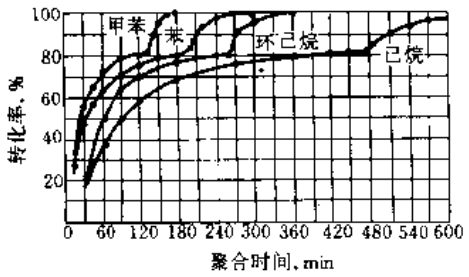


图 3.5 在不同溶剂中丁苯共聚动力学曲线

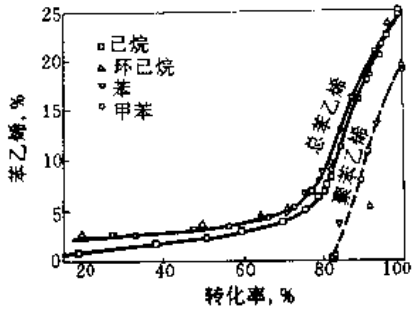


图 3.6 BD/ST (75/25) 在50℃聚合时的苯乙烯共聚合反应

种反常现象的解释众说纷纭，但比较集中的有二种。一种是从动力学角度分析。以丁基锂 (BuLi) 引发的 BD/ST 共聚的增长反应方程式可写成：

$$\sim\sim BLi + B \xrightarrow{k_{BB}} \sim\sim BBLi$$

$$\sim\sim BLi + S \xrightarrow{k_{BS}} \sim\sim BSLi$$

$$\sim\sim SLi + S \xrightarrow{k_{SS}} \sim\sim SSLi$$

$$\sim\sim SLi + B \xrightarrow{k_{SB}} \sim\sim SBLi$$

式中 ~~BLi，~~SLi 分别为由单体 BD 和 ST 所形成的增长活性种；k_{BB}，k_{BS}和 k_{SS}，k_{SB}分别是单体 BD 和 ST 同增长的活性种 ~~BLi、~~SLi 反应的速度常数。由此，BD 和 ST 的竞聚率可以定义为：$r_B = k_{BB}/k_{BS}$，$r_S = k_{SS}/k_{SB}$。在室温下，r_B 较 r_S 大 40～60 倍[3.1]。

由动力学公式求得的单体间 4 种反应速度常数 (k) 与实验求得的数据基本吻合[3.41]。从已知的 k_{BB}和 k_{SS}，再用光谱法测得 k_{SB}和 k_{BS}[3.42,3.49,3.50]，结果它们的大小顺序是：

$$k_{SB} \gg k_{SS} > k_{BB} > k_{BS}$$

特别是 $k_{SB} \gg k_{BS}$，因此，尽管均聚结果表明：$k_{SS} > k_{BB}$，但在共聚中，k_{SB}很大，BD 单元很快地插入到活性聚苯乙烯锂 (~PS^-Li^+) 末端，又由于 $k_{BB} > k_{BS}$，故在共聚中将优先进行 BD 自聚，ST 难以进入反应。只有当 BD 基本耗尽后，ST 才由于浓度的优势逐渐引发聚合，生成 ST 嵌段。这就从动力学数据解释了 BD/ST 共聚时的反常现象[3.51,3.52]。另一种则提出了“选择性溶剂化机理”[3.44]。因为丁二烯在分子结构上的空间障碍比苯乙烯小，便于与活性链端络合，使增长链末端周围丁二烯的有效浓度提高。这种为丁二烯所屏蔽的活性种使苯乙烯单体难以接近，只有当丁二烯浓度很低后，苯乙烯才能参与聚合。因而，在一般情况下，BD/ST 共聚时难以得到无规共聚物。如果在 BD/ST 共聚体系中，或添加强络合剂（醚类、胺类等），或改变单体浓度，或提高聚合温度，均能有效地改变 BD 与 ST 的竞聚率。下面介绍 S-SBR 可能的合成途径。

3.5.2。可能的合成途径[3.11,3.30,3.50,3.53]

依据有关资料报道，S-SBR 合成可能途径大体上可以分为不加添加剂和添加极性剂两大类。前一类涵括恒定单体浓度，控制 BD 加入速度和高温聚合，它是以不改变产物主体的微观结构为前提；而后一类包括有添加极性剂和添加碱金属，由于这一类充分利用了烷基锂引发的负离子活性聚合的特色，使过程更具灵活性，产物更具系列化和高性能化，因而，研究开发也较彻底和广泛。

(1) 恒定单体浓度法[3.54~3.56] 此法之关键是连续地加入以一定比例配制的 BD/ST 混合单体，并使进料速度低于聚合速度，以确保活性聚合混合物中绝对没有积累未反应单体在足够的时间内来生成长链嵌段。例如要制备含有 25% ST 的 S-SBR 时，由 Firestone 公司专利可知[3.54]，聚合体系必须保持较高的 ST 含量 (55.5%～70%) 并保持恒定。所得无规共聚物中顺式-1，4 含量为 30%～40%，反式-1.4 50%，1，2-结构 8%～12%。此法优点为产物 1，2-结构不增加，缺点是过程中单体浓度必须精确控制 (图 3.7a)。

(2) 调节单体加入速度[3.57] 为了达到 $k_{BS}[B^-] \cdot [S] \approx k_{BB}[B^-][B]$ 的目的，人为地控制共聚体系中丁二烯低浓度水准，借以提高 ST 单元插入到共聚物分子链中的机率，并呈均匀分布，最终生成无规产品。该法于 100～150℃内聚合，产物中 1，2-结构含量 10%，ST 嵌段物约 1.0%～1.5% (图 3.7b)。

(3) 高温聚合[3.55,3.58,3.59] 此法基于用提高聚合温度 (90～150℃) 来减少 r_B 和 r_S 的差距，从而达到无规共聚的目的。聚合前单体混合物与溶剂和引发剂先经预混，然后不断地进入聚合釜内反应。这是一种反应速率非常快的聚合工艺，过程控制是关键。此法制得产物反式-1，4 含量为 49%～53%，1，2-结构为 8%～10%，ST 嵌段物 1%～2%，分子量分布 2.65[3.59] (图 3.7c)。

(4) 添加极性剂[3.45,3.46,3.60~3.68] 添加极性剂含 Lewis 碱、酚类、酯类、醇类、表面活性剂以及含有亲水基团的物质。此法旨在改变共聚单体的竞聚率、调节聚丁二烯的链结构以及加快反应速度，即这些极性剂具有活化剂和结构调节剂的双重作用。在这一研究领域内，许多科学家进行了大量的工作。所有这些基础研究，使人们对烷基锂引发的活性种性质有了深一步的认识，从而为锂

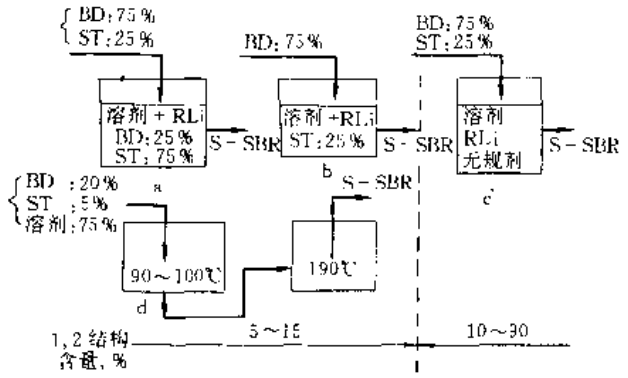


图 3.7　制备 S-SBR（结合 ST 含量为 25%）的可能途径

系聚合产物的工业化打下坚实的基础。该法产物 1，2-结构含量为 10%～90%（图 3.7d）。

(5) 添加碱金属化合物　还有一种控制无规分布的方式，是加入 Na^+、K^+、Rb^+ 或 Cs^+ 等碱金属离子[3.69～3.79]。实验表明，当碱金属离子存在时，ST 在共聚早期就参与反应，其中以叔丁氧基钾（*t*-BuOK）效果最佳。事实上，碱金属参与程度与离子浓度有关，欲使产物微观结构不变，应选择合适的与共聚物结合的反离子以及 RLi 与 *t*-BuOK 的比例。例如当 BD/ST 为 75/25，K/Li=0.125，在环己烷中 100℃聚合后，转化率与共聚物中结合苯乙烯量的关系如表 3.9 所示。

当 *t*-BuOK/BuLi＞6～10/1 时，可以得到 S-SBR，产物 1，2-结构约 17%，无凝胶和聚苯乙烯嵌段存在。中国应圣康教授等对 *t*-BuOK/*n*-BuLi 引发的丁苯共聚体系进行研究[3.80～3.83]。在合适的 K/Li 时，可以制得苯乙烯分布均匀的无规共聚物。并对 K-Li 二类活性种的互换机理进行探讨。尽管叔丁氧基钾作为添加剂具有许多

表 3.9　转化率与共聚物中结合苯乙烯量的关系

转化率，%	21.6	44.8	60.0	76.8	83.8
共聚物结合苯乙烯量，%	25.9	26.1	26.1	26.1	26.0
转化率，%	89.4		94.6	96.9	98.4
共聚物结合苯乙烯量，%	25.9		25.5	25.2	25.0

优点，但它在烃类溶剂中溶解甚微、而其同系物叔戊氧基钾（*t*-AmOK）的溶解度却大得多，在加热下能溶于烃溶剂中。*t*-AmOK/*n*-BuLi 引发丁苯共聚同样可以制得[3.76～3.79,3.84,3.85]，而且，高温时效果更佳。另外，*t*-AmOK 还有加宽分子量分布作用（见表 3.10）。

表 3.10　*t*-AmOK 添加剂对 S-SBR 分子量分布的影响

(ST/BD 为 30/70)

t-AmOK/BuLi（摩尔）	0.5	0.75	1.00	1.25
分子量分布（H. I）	1.17	1.17	1.17	
t-AmOK/BuLi（摩尔）	1.75	2.00		2.25
分子量分布（H. I）	1.61	2.49		3.00

注：H. I—Heterogeneous Index，即不均匀指数，表征高分子化合物分子量分布的单位。

3.5.3.　工业生产

目前，世界上 S-SBR 工业生产均采用烷基锂引发的负离子聚合体系。S-SBR 的生产工艺流程与低顺式聚丁二烯基本相同。事实上，在同一套生产装置上既生产低顺胶，又生产 S-SBR，这是锂系聚合的特点之一。S-SBR 生产工艺示意流程见图 3.8。

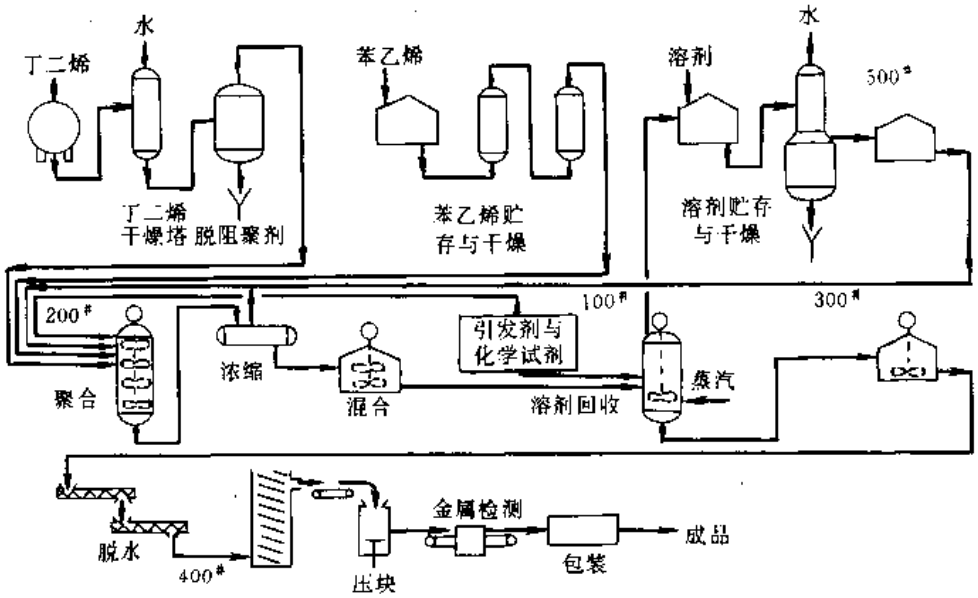


图 3.8　S-SBR 生产工艺示意流程

(1) 原材料 聚合级丁二烯纯度为99.0%～99.5%；聚合级苯乙烯纯度为98.5%～99.5%；溶剂为环己烷或己烷或两者的混合溶剂。各原材料中有害杂质(如含氧化合物、硫及炔烃等)含量均控制在规定指标内，凡不合格者必须精制处理。主要原材料规格见表3.11～3.14。

表3.11 聚合级丁二烯规格

项 目	规 格
外观	无色透明液体
1,3-丁二烯,%（重量）	>99.0
甲基乙炔、乙基乙炔，mg/kg	<10
乙烯基乙炔，mg/kg	总炔<100
1,2-丁二烯，mg/kg	<150
不挥发物,%（重量）	<0.1
甲醇，mg/kg	<5
BD二聚物,%（重量）	<0.1
羰基(以乙醛计)，mg/kg	<50
阻聚剂(TBC)，mg/kg	<10
硫，mg/kg	<5
丙二烯，mg/kg	<10

表3.12 聚合级苯乙烯规格

项 目	规 格
外观	无色透明
纯度,%（重量）	>99.2
醛(以苯甲醛计)，mg/kg	50～100
过氧化物(以H_2O_2计)，mg/kg	<10
聚合物，mg/kg	<10
阻聚剂(TBC)，mg/kg	10～20
水，mg/kg	<20
硫,%（重量）	<0.002
氯化物(以Cl计)，mg/kg	<20
色度 Pt-Co（APHA）	20

表3.13 环己烷溶剂规格

项 目	规 格
外观	无色透明液体
纯度,%（重量）	98.5～99.5
水，mg/kg	<20
苯,%（重量）	<0.1
不挥发物，g/100mL	<0.0005
硫，mg/kg	1～5

表3.14 己烷溶剂规格

项 目	规 格
外观	无色透明液体
正己烷,%（重量）	60～80
密度，g/cm³	0.673±0.001
蒸馏试验(60～70℃馏出),%	约95
反应试验	中性
溴值	<1.0
含水量，mg/kg	<200

(2) 聚合 由于聚合时间短，常采用单釜间歇式聚合，也有单釜、双釜甚至多釜连续聚合工艺[3.76,3.77]。聚合釜容积有30m³，40m³和50m³三种。由于釜容积增大，聚合热的及时撤除尤为重要，除夹套撤热外，釜内冷却构件和搅拌器结构、转速均应作相应改进。

S-SBR生产中的基本工艺条件：聚合温度为50～100℃，聚合时间为20min，聚合周期60min，胶液浓度15%，偶联剂为$SiCl_4$（或$SnCl_4$）[3.79]，单体转化率约100%。

(3) 胶液闪蒸浓缩 加入防老剂温度为90～100℃的胶液经闪蒸可将胶液浓缩到20%，这样可降低蒸汽消耗。闪蒸出溶剂经精制后返回釜内循环使用。

(4) 掺混 闪蒸后胶液送至缓冲罐，在此进行不同批次胶液的掺混，以使最终产品性能达到规定的技术指标。

(5) 凝聚 采用双釜凝聚（也有采用三釜凝聚）。每台釜容积为50m³，釜内设有挡板，搅拌器为45°折叶桨，三叶三层。胶水比为(6～8)/1。1#釜温为85～88℃，2#釜温为95～105℃。

(6) 后处理 来自凝聚后的胶粒水经分离出游离水后，含水量仍有50%。干燥采用挤压脱水机(如Anderson 6#型机)和挤压膨胀干燥机(如Anderson 10A型机)，后者机头温度为160～180℃，胶条挥发分为1%～2%，经热风输送干燥后，挥发分可降到<1.0%。胶条经压块、金属检测、包装，最后送成品库。

3.6. 经济概况[3.12,3.15]

S-SBR自20世纪60年代初由Phillips公司和Firestone公司相继率先实现工业化以来，到90年代后期已有16个国家26套以上生产装置先后投入生产，总生产能力已超过1000kt/a（含部分低顺胶和苯乙烯类热塑性弹性体）见表3.15。其中包括中国用自己技术建成的北京燕山石化公司的15kt/a规模的生产装置和1995年引进Fina技术建成的广东茂名石化公司的30kt/a规模的生产装置；还有中国台湾合成橡胶公司1986年从澳大利亚购得的20kt/a的生产装置。1992年世界S-SBR的消耗量大约占SBR总耗量的15%～20%，预估2000年可

接近 30%。S-SBR 又将迎来一个迅速发展时期，总产量将达 1500～1800kt/a。

随着工艺条件和设备制造的不断完善，S-SBR 原材料和公用工程消耗定额呈明显下降趋势[3.30]。

表 3.16 为几家生产 S-SBR 工厂的原材料消耗定额，表 3.17 则为公用工程消耗定额。从表中可见，在 S-SBR 生产过程中，60%～70%能耗集中在产物和溶剂的分离以及回收溶剂精制工序上。为了降低能耗，Phillips 石油公司利用闪蒸出的蒸汽作热源，将胶液中溶剂部分脱除，从而降低蒸汽消耗[3.86～3.91]。日本 Sumitomo 化工公司[3.29]用加热溶剂直接与加热胶液混合然后闪蒸，获得胶液浓度为 85%，产品未产生降解。比利时 Labofina 公司用双螺杆挤出机从胶液中高效分离聚合物[3.92]，产物中挥发分含量<0.1%。Goodyear 公司最近开发出高固含量溶液聚合技术，胶液固含量 50%，聚合反应在 10～15min内完成，是较典型的节能型工艺[3.95]。

表 3.15　世界 S-SBR 生产一览表

国别	生产厂家	地　址	生产能力 kt/a	投产年份	国别	生产厂家	地　址	生产能力 kt/a	投产年份
美国	Firestone Synthetic Rubber & Latex Co.	Lake Charles	150.0	1969	日本	Asahi Chem. Ind. Co.	川崎	70.0	1967
						Nippon Zeon Co.	德山	20.0	1982
	Goodyear Tire & Rubber Co.	Houston,TX	20.0	1980		Japan Elastomer	大分	25.0	1969
					巴西	Coperbo	Nambuco	15.0	1965
	American Synthetic	Louisville,KY			墨西哥	Negromex,SA	Salamanca	30.0	1967
德国	Bayer	Lillebonne(法)	75.0			Negromex,SA	Altamira	13.0	1982
	Hüles	Marl	140.0	1985	南非	Krabochem	New Castle	35.0	1980
意大利	Enichem Elastomer	Ravenna	85.0	1970	韩国	Kumbo Petro. Chem. Co.		10.0	1988
	Enichem Elastomer	Grangemouth (英)	15.0	1969	独联体	喀山合成橡胶厂 沃龙涅什合成橡胶厂			
比利时	Petrofina	Antwerp	80.0	1968	中国	北京燕山石油化工公司	北京	15.0	1995
西班牙	Repsol	Santander	60.0	1968		广东茂名石油化工公司	广东茂名	30.0	1997
荷兰	Shell	Pernis	30.0	1982		台湾合成橡胶公司	台湾高雄	20.0	1986
法国	Michelin	Bassens	85.0	1971		总　计		1043.0	
日本	JSR	四日市	20.0	1969					

表 3.16　原材料消耗定额[3.93,3.94]

项　　目	JSR①	Phillips①	Petrofina①		Firestone②（连续法）	
			80 年代	90 年代	70 年代	80 年代
丁二烯，kg/t	770	780	756	761	760	761
苯乙烯，kg/t	240	260	240	251	253	256
溶　剂，kg/t	36～40	40	40	17	40	24

① 规模为 25kt/a。

② 规模为 100kt/a。

表 3.17　S-SBR 公用工程消耗定额[3.26]

项　　目	JSR	Phillips	Petrofina		Firestone	
			80 年代	90 年代	70 年代	80 年代
电，kW·h/t	620～720	530	700	500～575	490	330
蒸汽，t/t	5.7～6.8	5.5	11.5	4.0～7.0	4～6	2.78
水，m^3/t	500～600	260	19.0	400	210	280
氮气（标准状况），m^3/t	58	35.9	100	100		25
压缩空气（标准状况），m^3/t		400				350

3.7. 加工特征和应用[3.30,3.31,3.96]

考虑S-SBR加工问题时，首先，对生胶特性和填充后的混炼胶特性加以区分是很重要的。因为，使用各种填充剂和增塑剂对生胶的流变行为影响颇大。S-SBR在加工中断链少，而原有的链结构的效应，在填充混炼胶中很大程度上仍保留着。因此，不管炭黑和油的用量如何，生胶的分子量分布和支化结构的控制都能大大地改进混炼胶的加工行为。

3.7.1. 生胶特性

S-SBR在结构上其ST单元沿BD分子链以无规型和渐变嵌段型（或过渡型）分布，在丁二烯的微观结构上亦有所不同。因此，按1,2-结构含量的不同可分为低、中、高三种：

① 低1,2-结构型 1,2-结构含量为聚丁二烯的8%～15%（如Tufdene 2000R）。

② 中1,2-结构型 1,2-结构含量为聚丁二烯的30%～50%（如Solprene 1204）。

③ 高1,2-结构型 1,2-结构含量为聚丁二烯的50%～80%（如Buna VSL 1954 S-25 Bayer）。

其中，低1,2-结构型称为第Ⅰ代溶聚丁苯橡胶（S-SBR）；中、高1,2-结构型称为第Ⅱ代S-SBR，又称为溶聚乙烯基丁苯橡胶（S-VSBR）。

几种典型S-SBR的基本性质和物性如表3.18、表3.19和表3.20所示[3.36,3.37]。

由表可知，S-SBR中BD链段的顺式-1,4含量明显高于E-SBR（高1,2-结构S-SBR除外），而E-SBR反式-1,4含量较高。在ST含量相近的条件下，S-SBR的T_g明显地随1,2-结构含量的改变而变化。S-SBR的分子量分布绝大部分呈双峰分布，有利于控制胶的加工性能。正是基于S-SBR在分子结构上具有以上可调控的参数，从而可以在分子工程指导下合成出一系列性能不同的产物。此外，S-SBR生胶有较佳的高温流动性，与其他高聚物有较好的相容性，因此，可与天然胶或E-SBR多胶并用，并用胶的物性大体上为原胶物性加和的简单平均值。

表3.18 几种典型S-SBR的基本性质

性质	S-SBR				S-VSBR		部分嵌段型 Solprene 1205	E-SBR 1502
	低1,2-结构		中1,2-结构		高1,2-结构			
	Tufdene		Solprene 1204	JSR SL-552	JSR SL-574	VSL 1954 S-25		
	1000R	2000R						
结合苯乙烯含量,%	18	25	25	24	15	25	25	23.5
丁二烯微观结构,%								
顺式-1,4	35	35	24	20	16	10	35	12
反式-1,4	52	52	40.5	40	27	17	52	68.5
1,2-结构	13	13	35.5	40	57	73	13	19.5
苯乙烯嵌段率,%	0	0	0	0	0	0	17	0
分子量分布	窄	双峰	双峰	双峰	双峰	双峰	窄	宽
玻璃化温度T_g,℃		−70	−50	−64	−55	−20	−65	−60

表3.19 JSR SL系列S-SBR性质和用途

性质	低1,2-结构	中1,2-结构				高1,2-结构
	SL-580	SL-552	SL-553	SL 556	SL-557	SL-574
结合苯乙烯含量,%	18	24	24	24	28	15
丁二烯链节微观结构,%						
顺式-1,4	31	20	20	20	20	16
反式-1,4	53	40	40	40	40	27
1,2-结构	16	40	40	40	40	57
门尼粘度$ML_{1+4}^{100℃}$	60	55	70	32	50	63.5
玻璃化温度T_g,℃	−83	−64	−60		−54	−55
用途	与高T_g胶并用（如SL-574）	轮胎，工业制品	轮胎工业制品	轮胎工业制品	高性能轮胎	低滚动阻力轮胎，轻型轮胎

表 3.20　Bayer 公司 Buna 系列 S-SBR 性质

牌号 \ 性质		结合苯乙烯量 %	1,2-结构 %	顺式-1,4 %	反式-1,4 %	$ML_{1+4}^{100℃}$	T_g,℃	充油量 %
第 I 代	Buna SL-704	18	10	38	52	45±5	−75	0
	Buna SL 705	24	10	38	52	45±5	−65	0
	Buna SL-750	18	10	38	52	45±5	−75	27
	Buna SL 751	25	10	38	52	45±5	−65	27
	Buna SL-754	18	10	38	52	45±5	−70	33
第 II 代	Buna VSL 1924 S-25	25	33	25	42	50±5	−50	0
	Buna VSL 1939 S 20	20	50	19	31	50±5	−45	0
	Buna VSL 1940 S-20	20	50	19	31	50±5	−40	27
	Buna VSL 1944 S-15	15	53	18	21	50±5	−50	0
	Buna VSL 1945 S-15	15	53	18	29	50±5	−50	27
	Buna VSL 1950 S-25	25	67	13	21	50±5	−25	27
	Buna VSL 1954 S-25	25	73	10	17	50±5	−20	0
	Buna VSL 1955 S-25	25	73	10	17	50±5	−20	27

3.7.2.　硫化特性

S-SBR 的硫化速度，不同牌号稍有差别，但是，通常介于天然橡胶和 E-SBR 之间（见图 3.9）。并且，硫化起步快，硫化平坦性介于二烯烃橡胶和 E-SBR 之间。此外，由于硫化胶压延收缩小，S-SBR 硫化后的表面状况良好。综上所述，S-SBR 是一种硫化综合性能较佳的胶种。

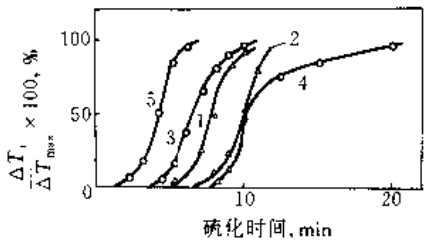


图 3.9　各种橡胶的硫化速度
1—Tufdene 1000R；2—Tufdene 2000R；
3—Diene NF35；4—E-SBR 1502；5—NR（天然橡胶）

3.7.3.　加工性能

S-SBR 的组成、微观结构、分子量分布和支化度均对加工性能有影响。通常，随共聚物中 ST 含量的增加，挤出速度提高，外观改善，收缩率减小。1,2-结构含量上升可缩短混炼时间，并提高挤出速度。

S-SBR 加工中的普遍问题几乎都是由于缺乏长链支化或分子量分布窄造成的，使熔体没有足够的弹性，而且，零剪切粘度也较小。缺乏熔体弹性导致混炼时包辊性不良和在螺杆压出机上的吃料性能不佳。零剪切粘度小突出表现在冷流现象上。因此，在合成工艺中必须使产物具有一定的支化度。

S-SBR 加工性能与 E-SBR 相近，毋需塑炼，压延、压出性能优良，模型流动性好，宜于注压成型。

3.7.4.　硫化胶性能

（1）基本性能　S-SBR 硫化胶性能基本介于 E-SBR 与顺丁橡胶之间。其中耐磨性、耐寒性、弹性、抗裂口增长性、生热性、永久变形和硫化特性均超过 E-SBR，而拉伸强度、抗撕裂强度、抗裂口增长和湿滑性则优于顺丁橡胶（见表 3.21）。

S-SBR 生胶的结构尤其是 1,2-结构含量和苯乙烯含量及其分布对硫化胶性能影响较大。1,2-结构含量每增加 1%，则 T_g 升高 1℃，而回弹性降低 0.5%。同时，伸长率、300%定伸应力和拉伸强度及耐磨性均下降。但是，加工性能和胎面胶的抗湿滑性得到改善。结合苯乙烯含量每增加 1%，T_g 约升高 2.2℃。嵌段苯乙烯量增加将引起拉伸强度和定伸应力下降，生热和变形增加。

（2）硫化基本鉴定配方　依据 S-SBR 的不同用途，其硫化配方亦作相应的调整。美国 ASTM 标准采用与 E-SBR 相似的配方。中国通常采用下列配方：

S-SBR	100	氧化锌	5	高耐磨炉黑	45
硫　黄	1.7	硬脂酸	2	芳烃油	5
促进剂 CZ	1.0	防老剂 BLE	1	合　计	160.7

3.7.5.　应　用

（1）轮胎　轮胎是 S-SBR 的主要应用领域，其优点是：①耐磨性和耐花纹沟龟裂性好；②抗湿滑性优于顺丁胶；③密炼机混炼生热比 E-SBR/NR 或 C-SBR/NR 并用胶低；④辊筒操作工艺性能好；⑤耐热性和耐老化曲挠性优异；⑥填充高于 E-SBR；⑦耐油性良好；⑧生胶强度高，可用作子午胎。表 3.22 为一应用实例。利用 S-SBR 具有耐磨性、动态性能和低温性好的优点，还可用来制造大型轮胎胎面、雪地轮胎或胎体等，见表 3.22。

表 3.21 S-SBR 的物性①

物性指标 \ 橡胶	Tufdene 2000R	Tufdene 2003	Tufdene 4003	Solprene 1205	Solprene 1204	Solprene 1206	Solprene 303	SBR② 1502	天然橡胶
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	60	50	66	67	59	41	62	53	35
门尼焦烧 t_5,min	57	58	65	58	66	65	68	48	19
硬度(JIS)	60	64	86	78	65	64	81	60	64
300%定伸应力,MPa	9.51	7.85	10.59	11.57	8.73	7.94	11.57	9.81	12.75
拉伸强度,MPa	23.14	18.63	13.93	16.57	23.73	22.06	16.77	24.32	26.87
伸长率,%	580	720	560	580	590	640	580	540	560
撕裂强度(常温),kN/m	52.96	52.96	55.90	53.94	49.00	50.99	58.84	52.96	98.07
撕裂强度(100℃),kN/m	36.28	37.27	40.21	31.38	28.44	26.48	42.17	37.27	75.51
拉伸永久变形(拉伸100%)%	1	4	9	2	2	2	3	2	2
拉伸永久变形(拉伸300%)%	4	10	26	17	4	7	21	6	8
皮克磨耗指数	100	95	112	128	87	87	100	100	97
德莫西亚屈挠(割口扩展),次	9000	43000	13000	8000	38000	45000	80000	5000	19000
回弹率(邓录普)(常温),%	57	45	23	51	55	52	30	53	60
回弹率(邓录普)(70℃),%	67	46	34	52	59	58	41	65	69
压缩永久变形②,%	25	34	45	69	27	25	52	22	26

① 硫化配方:橡胶100,硫黄1.7,促进剂CZ 1,ZnO 5,SA(硬脂酸)2,防老剂B 1,芳烃油5,HAF(高耐磨炉黑)45;硫化条件:天然胶141℃×20min,其他胶141℃×30min。

② 压缩20%。

表 3.22 溶聚丁苯胶在乘用车轮胎胎面中的应用

配方,质量份	Tufdene 1530	137.5		
	Tufdene 1534		137.5	
	Solprene 380			137.5
	硫黄	1.7	1.7	1.7
	促进剂 CZ	1.7	1.7	1.7
	氧化锌	5	5	5
	硬脂酸	2	2	2
	防老剂 B	1	1	1
	芳烃类油	12.5	12.5	12.5
	中超耐磨炉黑	85	85	85
	合 计	246.4	246.4	246.4
物性	密度, g/cm³	1.17	1.17	1.18
	胶料门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	66	64	62
	门尼焦烧时间 t_5, min	48	57	56
	硬度(JIS)	62	61	68
	300%定伸应力, MPa	7.3	7.1	9.0
	拉伸强度, MPa	18.5	18.4	19.3
	伸长率,%	560	560	580
	撕裂强度(A型), kN/m	62.8	66.7	63.7
	阿克隆磨耗, cm³/1000次	0.085	0.080	0.095
	皮克磨耗, cm³/80次	0.016	0.015	0.019
	德墨西亚屈挠(裂口扩长), 次	4200	4000	12000
	卢氏(Lupke)弹性,%	37	36	25

注:硫化条件160℃×200min(胶片),平板硫化。

表 3.23 溶聚丁苯胶在输送带覆盖胶中的应用

配方,质量份	Tufdene 1530	41	
	Tufdene 1534		41
	天然橡胶(4号烟片)	70	70
	硫黄	2.2	2.2
	促进剂 MSA	0.9	0.9
	防焦剂 N-亚硝基二苯胺	0.4	0.4
	氧化锌	4	4
	硬脂酸	3	3
	防老剂 B	1	1
	芳烃类油	14	14
	高耐磨炉黑	32.5	32.5
	中超耐磨炉黑	32.5	32.5
	合 计	201.5	201.5
物性	密度, g/cm³	1.15	1.15
	门尼焦烧时间 t_5, min	60	62
	硬度(JIS)	65	63
	300%定伸应力, MPa	11.57	11.28
	拉伸强度, MPa	23.05	22.56
	伸长率,%	520	520
	撕裂强度, kN/m	100	105
	阿克隆磨耗, cm³/1000次	0.124	0.120

注:硫化条件141℃×60min(胶片),平板硫化。

(2) 胶带 利用S-SBR的高拉伸强度,以及耐磨性、耐曲挠性、硫化平坦性和耐切割性等优点,可以用来制造各种胶带(含输送带、三角传动带和平形传动带三种)。表3.23为S-SBR用于运输带覆盖胶的配方实例。

(3) 胶鞋 由于胶鞋制品种类繁多,对橡胶性能要求亦有所差异。基于S-SBR产品性能的可调性灵活,可以满足制鞋工业的要求,因而其耗胶量仅次于轮胎业。S-SBR用于鞋类的主要优点是:①表面光泽好;②耐磨性

表 3.24　鞋底配方和物性

性能 \ 牌号	Tufdene 2000R	Solprene 1204	Tufdene 2003	Solprene 1205	Solprene 1206	Solprene 303
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	103	71	72	63	74	54
门尼焦烧 t_5，min	8	9	11	11	8	13
硬度(JIS)	70	67	70	75	65	74
300%定伸应力，MPa	3.33	3.04	2.84	3.43	2.74	3.63
拉伸强度，MPa	12.55	10.30	8.83	7.75	11.38	10.00
伸长率，%	780	770	790	680	790	700
撕裂强度，kN/m	46.1	34.3	52.0	52.0	38.0	31.4
阿克隆磨耗，cm^3/1000 次	0.98	1.18	1.10	1.18	1.14	1.18
皮克磨耗，cm^3/80 次	0.066	0.070	0.067	0.071	0.070	0.085
德墨西亚磨耗，次						
裂口扩展	27000	21000	64000	16000	40000	73000
裂口产生	$>10^5$	2.7×10^4	$>10^5$	6×10^3	1.9×10^4	1.9×10^4

注：硫化条件 141℃×15min。

好；③外观和触感良好；④填充量大；⑤硬度适中，鞋形稳定；⑥加工性能良好。表 3.24 为 S-SBR 用于鞋底实例。

硫化配方：S-SBR 70，风干胶片 30，硫黄 2，促进剂 DM 1，促进剂 F1.2，促进剂 TS 0.2，氧化锌 5，硬脂酸 1，防老剂 SP 1，有机胺 1.6，环烷油 25，白炭黑 40，活性碳酸钙白艳华 CC 65，轻质碳酸钙 20，钛白 15，群青 0.3，总计 278.3。

3.8.　新产品开发

早期生产 S-SBR 分子链呈线型结构，分子量分布窄且呈单峰型，T_g 低(−70℃)，1,2-结构含量较低(10%～13%)。这种胶耐磨性和耐寒性虽比 E-SBR 好，但粘附性、抓着性(抗湿滑性)和加工性能差。70 年代以来，轮胎工业对节能降耗和行车安全性的要求不断提高，要求轮胎用胶在降低滚动阻力(即滞后损失)的同时，保证有良好的抗湿滑性能(即牵引力)。按传统观点，这二者是相互制约的。因此，找到它们之间的最佳平衡点，就成为科学家共同奋斗的目标。

经过大量的研究与开发，人们突破了 T_g 与动力学特性间的经典关系。从结构(含链结构、序列结构、网络结构、超分子结构以及相际结构等)与性能的关系出发，找到较佳的性能平衡点，制备出新一代 S-SBR。

从 80 年代以来，先后提出了一系列相关理论，从而为 S-SBR 新产品的诞生打下了坚实的理论基础。如 K. H. Nordsiek 提出的理想胎面胶模型，即“集成橡胶”(integral rubber)[3.97]，R. Bond 等提出的新的抗湿滑性/滚动阻力理论[3.98]；Y. Saito 等对轮胎滚动中胎面运动频率及温度分布与滚动阻力/抗湿滑性的相互关系提出的关系式[3.99]，Yoshimura 等提出的 LCEC(单位体积硫化胶内聚合物长链末端浓度标准化值)参数来调控 tanδ 值，并与 T_g 相结合设计兼具低滚动阻力和高抗湿滑性的胎面用胶[3.100]。此外，还有锡偶联技术和分子末端改性等手段[3.101,3.102]。

3.8.1.　S-SBR Cariflex S-1215[3.100]

本产品系 80 年代初 Dunlop 公司与 Shell 公司合作开发，其特点是分子链末端苯乙烯含量较高。技术关键是在转化率达 95%至 100%之间时，使 ST 含量瞬间由 27%跃升至 57%，并形成 ST 微嵌段。产物 1,2-结构含量为 50%，ST 含量为 23.5%。与 E-SBR 相比，滚动阻力降低 13%，抗湿滑性提高 5%，耐磨性提高 11%，节省燃油 2.7%，是子午胎专用胶料(见表 3.25)。这一新型 S-SBR 的开发成功，标志着轮胎胎面胶分子工程技术的重大理论进展和突破，开新一代 S-SBR 之首创。

表 3.25　S-SBR Cariflex S-1215 的物性

性能 \ 牌号	Cariflex S-1215	E-SBR 1502	E-SBR 1712 (充油胶)
结合苯乙烯含量，%	23.5	23.5	23.5
1,2-结构，%	50	15	12
顺式-1,4，%	20	10	
反式-1,4，%	30	75	
T_g，℃	−40	−50	−51
$\overline{M}_n$	25×10^4	11×10^4	
$\overline{M}_W$	50×10^4	55×10^4	
相对抗湿滑性	105		100
相对滚动阻力	87		100
节省燃油，%	2.7		

3.8.2. 锡偶联 S-SBR[3.18,3.100,3.103,3.104]

由 Bridgestone 公司与 JSR 公司合作开发。该技术的关键是当共聚反应转化率高于 99%后，用少量 BD 对活性聚合物链末端进行“加帽”(capping)处理，生成链末端为 BD 基负离子，然后用 $SnCl_4$ 偶联生成 Sn—BD 基键，使产物变为支化结构。该胶结合 ST 含量为 10%～23%，1，2-结构为 40%～70%。与 E-SBR 相比，滚动阻力下降 30%，抗湿滑性提高 3%，耐磨性增加 10%，节油率 3.6%～6.2%。究其原因，其一，在混炼时 Sn—C 键受应力作易断裂，从而使炭黑分散状况和混炼效果得到改善；其二，Sn—C 键易与炭黑形成含高浓度锡原子的炭黑凝胶(网络)，使链的自由末端减少，滞后损失降低。1995 年 C. A. Sierra 等对锡偶联 SBR 的动态机械性能进一步研究，结果表明，偶联 SBR 中不同的链端键，在其与炭黑相互作用时强弱也不一样。如同含 Sn—ST 键的 SBR 相比（表 3.26 中 No.1），含部分（40%）Sn- BD 键的 SBR（表 3.26 中 No.2）与炭黑的作用增强，这是由于 Sn—ST键空间位阻较大之故。并且，随 Sn—BD 键含量增加（100%的 Sn BD 键，表 3.26 中 No.3），与炭黑的相互作用进一步增强。有关锡偶联 SBR 胶性能进一步改性工作仍在进行中[3.105～3.108]，并取得明显进展。

3.8.3. 胺类化合物改性 S-SBR

首先由 Zeon 公司开发成功。他们采用 4，4′-双乙基氨二苯甲酮(EAB)作改性剂。商品牌号为 Nipol NS[3.19]。其产品结构和特性如表 3.27。据称，该胶性能优于 Sn 偶联 S-SBR。主要用于轮胎、减震橡胶和工业制品；NS-210 还可作鞋底料。

表 3.26 Sn 偶联 S-SBR 的物性[3.18]

胶样 / 性能	Sn—ST 键 No.1	Sn—BD 键 No.2 40%	Sn—BD 键 No.3 100%	胶样 / 性能	Sn—ST 键 No.1	Sn—BD 键 No.2 40%	Sn—BD 键 No.3 100%
结合苯乙烯含量，%	25.6	26.9	25.6	硫化胶性能			
微观结构，%				拉伸强度，MPa	22.2	23.6	26.0
1，2-结构	32.6	33.3	31.7	定伸应力，MPa			
顺式-1，4	24.0	24.0	24.5	100%	2.4	2.5	2.2
反式-1，4	43.4	42.7	43.8	300%	10.5	11.8	12.1
分子参数(GPC 分析值)				扯断伸长率，%	545	520	550
$\overline{M}_w$	25.2×10^4	27.5×10^4	26.7×10^4	硬度(邵尔 A)	66	67	65
$\overline{M}_n$	16.4×10^4	17.3×10^4	16.7×10^4	tanδ(16Hz)			
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	1.5	1.6	1.6	0℃	0.199	0.246	0.239
分子量分布	双峰	双峰	双峰	50℃	0.164	0.179	0.145
玻璃化温度 T_g，℃	−51.6	−46.9	−50.4	80℃	0.148	0.147	0.119
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	49	54	49				

表 3.27 Nipol NS 结构和性能

项目	NS-110	NS-112	NS-114	NS-116	NS-118	NS-210
结合苯乙烯量，%	12	15	23	20	18	25
1，2-结构，%		28.0	38.0	60.0	11.5	
密度，g/cm^3	0.921	0.924	0.938	0.931	0.925	0.942
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	50	45	45	45	50	56
防老剂体系	非污染型	非污染型	非污染型	非污染型	非污染型	非污染型
T_g，℃	−28	−68	−53	−33	−78	−56
特点	回弹性优，抗湿滑性优，耐磨性差	低温性优，耐磨性优，抗湿滑性差	滚动阻力小，湿抓着好	同 NS-110	低温性优，抗湿滑性差	回弹性优，抗湿滑性优，生热低，收缩性小

3.8.4. 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚橡胶

苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚橡胶（简称 SIBR）是用锂系聚合技术制备的产物[3.109~3.111]。究其实质，旨在用异戊二烯单体部分取代丁二烯单体对 S-SBR 进行化学改性。在 SIBR 开发过程中，Goodyear 公司在充分掌握三种单体在有和没有添加剂条件下的均聚和共聚动力学以及单体序列分布和立体结构等方面的基础上，在分子工程设计的指导下，设计出在广泛温度和频率范围内的特殊粘弹特性曲线。进一步利用分子模型化和有限元解析法，由计算机模拟出这三种单体的最佳比例，并要求计算机再现分子链以及各结构单元，经多次重复运算，直到使聚合物具有高性能所特有的最佳粘弹谱。90 年代初该公司已推出牌号为“Eyber”的产物[3.112]。Hüls 公司也开发了牌号为“Vestogral”的产品[3.1]。

SIBR 以低生热为特色，宜用作高速（时速达 200~240km）轮胎胎面胶，如飞机和高级轿车轮胎等。该胶种面世，是高技术在 S-SBR 改性方面的具体反映。

4. 聚丁二烯橡胶

聚丁二烯橡胶（polybutadiene rubber）是 1,3-丁二烯聚合得到一系列产物的总称，其结构复杂。采用定向聚合催化剂得到的产品分子结构比较规整。聚合反应可发生在 1,4 碳原子或 1,2 碳原子上，前者产生的两种异构体是顺式-1,4-聚丁二烯和反式-1,4-聚丁二烯，后者产生的两种异构体是全同立构 1,2-聚丁二烯和间同立构1,2-聚丁二烯。

就产品的性能和用途而言，主要品种有：①高顺式聚丁二烯橡胶，顺式-1，4 含量在 94%以上，催化体系主要有镍系、钴系、钛系和 80 年代末发展较快的稀土系；②低顺式聚丁二烯橡胶，顺式含量在 35%~40%，反式含量为 45%~55%，催化剂为锂系；③中乙烯基聚丁二烯橡胶，乙烯基含量为 35%~55%，催化体系与低顺胶相似，但需要加入适当的结构调节剂；④高乙烯基聚丁二烯橡胶，乙烯基含量大于 70%，催化体系主要有钼系、钴系和锂系。

聚丁二烯橡胶最早出现在 20 年代，但发展缓慢。50 年代后，齐格勒-纳塔（Ziegler-Natta）催化剂的发现，促进了聚丁二烯合成技术的发展。1960 年美国 Phillips 石油公司首先以溶液法钛系催化剂，实现了顺丁橡胶的工业化。其后，随着石油化学工业的发展，在轮胎制造业的推动下，顺丁橡胶生产迅速发展，从 1967 年起成为生产能力仅次于丁苯橡胶的第二大通用合成胶品种。1993 年初全世界聚丁二烯橡胶的总生产能力已达 2240kt/a 左右。

4.1. 高顺式聚丁二烯橡胶

高顺式聚丁二烯橡胶（high *cis*-polybutadiene rubber）简称顺丁橡胶，是由镍系、钴系、钛系等齐格勒-纳塔催化剂，以丁二烯为单体，采用溶液聚合得到的一种高分子化合物。其顺式-1，4 含量达 94%以上。顺丁橡胶最早出现在 1956 年，由美国 Phillips 石油公司研制成功，于 1960 年实现工业化。顺丁橡胶发展史见表 4.1。

在聚丁二烯橡胶中，顺丁橡胶一直是产量最大和最重要的品种。聚丁二烯橡胶主要用于轮胎制造业，消耗量占 70%左右，其次用于塑料改性，约占 20%，其余作其他工业制品，如人力车胎、胶管、胶板、输送带、胶鞋、胶布、密封件等，还可制作涂料和胶粘剂。90 年代初塑料的抗冲击改性，已成为世界 BR 消耗增长的主要因素。

1993年世界上有13个国家和地区的约25家厂商

表 4.1　顺丁橡胶发展史[4.1~4.7]

1956 年	美国 Phillips 石油公司用 AlR_3-TiI_4 催化体系研制顺丁橡胶成功
1956 年	联邦德国 Chemische Werke Hüls 公司用 AlR_3-$TiBr_4$ 催化体系制得顺丁橡胶
1957 年	意大利 Montecatini 公司发现 Co 化合物-Et_2AlCl 催化体系
1958 年	美国 Goodrich-Gulf 公司和 Goodyear 公司发表钴系顺丁橡胶专利
1959 年	美国 Shell Chemical 公司制得钴系顺丁橡胶
1959 年	日本桥石轮胎公司发现有机酸镍盐、AlR_3、$BF_3 \cdot OR_2$ 催化体系，并于 1961 年获得专利
1960 年	美国 Phillips 石油公司首先实现顺丁橡胶工业化（钛系）
1962 年	美国 Goodrich-Gulf 公司实现钴系顺丁橡胶工业化
1965 年	日本合成橡胶公司采用桥石轮胎公司专利建成镍系顺丁橡胶厂投产
1970 年	中国科学院长春应用化学研究所发现环烷酸稀土-R_2AlCl-$(i\text{-}Bu)_3Al$ 三组分催化体系
1971 年	中国采用本国技术在北京燕山石化公司建成镍系顺丁橡胶厂投产
1973 年	中国稀土顺丁橡胶在锦州石油六厂试生产
1974 年	前苏联合成橡胶研究所和 Фрунзе 合成橡胶厂建成 π-烯丙基催化体系顺丁橡胶中试装置
1975 年	意大利 SNAM 公司建成铀系顺丁橡胶中试装置
1988 年	联邦德国 Buna 公司实现稀土顺丁橡胶工业化
1989 年	意大利 Enichem 公司实现稀土顺丁橡胶工业化，催化体系为羧酸钕、氯化烷基铝和二异丁基氢化铝

表 4.2 世界顺丁橡胶主要生产厂商一览表[4.8~4.12]

国家、地区和生产厂商	商品名称	生产能力①kt/a	催化体系	首批装置投产年份
美国				
American 合成橡胶公司	Cisdene	110	Ti	1962
Goodyear 轮胎和橡胶公司	Budene	210②	Ni	1962
Miles Inc. Polysar Rubber Division③	Taktene	115	Co	
加拿大				
Polysar 公司	Taktene	63	Co	1963
法国				
Bayer Elastomeres 公司	Buna CB	55	Co	1962
Shell Chimie 公司	Cariflex BR	40	Co	1964
德国				
Bayer 公司	Buna CB	41	Ti	1965
Buna 公司	Buna	30	Ni	1970
Hüls 公司	Buna CB	30	Co	1965
意大利				
Enichem 弹性体公司	Europrene cis	50	Ti	1961
土耳其				
Petim 石油化学公司	Pet-cis	14	Co	1975
罗马尼亚		60	Ti	
前苏联	СКД	415	Ti	
日本				
Japan 合成橡胶公司	JSR BR	78	Ni	1965
Ube 合成橡胶公司	Ubepol BR	60	Co	1971
Nippon Zeon 公司	Nipol BR	58	Co	1965
韩国				
Korea 合成橡胶公司	Kosyn KBR	95	Ni	1979
中国				
北京燕山石化公司	燕山 BR9000	60	Ni	1972
齐鲁石化公司		25	Ni	1979
上海高桥石化公司		60	Ni	1978
巴陵石化公司		15	Ni	1977
锦州石化公司		10	Ni，稀土	1966
台湾合成橡胶公司		40	Co	1982

① 为 1993 年 1 月统计数字。

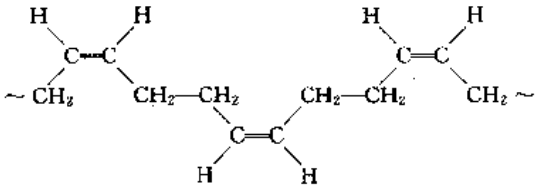
② 其中 5%的生产能力用于 S-SBR 及中乙烯基胶的生产。

③ 该公司原属 BF Goodrich 公司，1982 年被 Polysar 公司购买，1990 年又被 Bayer 公司购买，作为 Miles Inc. 的 Polysar Rubber Division。

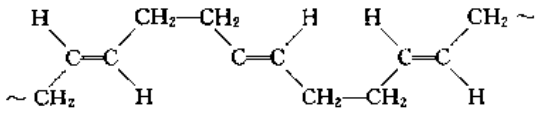
生产顺丁橡胶，见表 4.2。中国目前有 6 套顺丁橡胶生产装置，除台湾合成橡胶公司采用日本宇部合成橡胶公司钴系催化技术外，其余全部采用中国自己开发的镍系技术。经过 20 多年的不断改进，技术已日趋完善，燕山 BR-9000 顺丁橡胶性能指标与日本 JSR 公司 BR-01 十分接近，生产技术已引起国外同行的注意。但与国际先进水平比较，中国技术虽有独到之处，也还存在不足，如能耗物耗偏高、过程自控水平偏低和品种牌号不够多等。这些问题正在着手改进。

4.1.1. 结构与性能

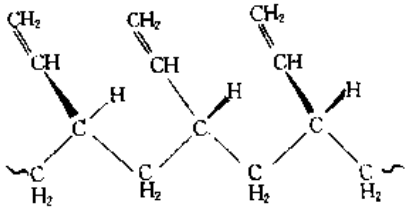
采用定向聚合催化剂得到的聚丁二烯结构规整，其结构如图 4.1 所示。



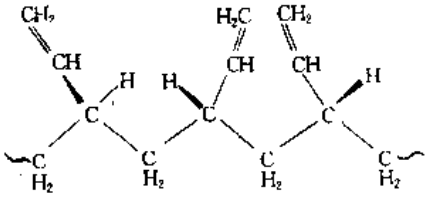
顺式-1,4-聚丁二烯



反式-1,4-聚丁二烯



全同 1,2-聚丁二烯



间同 1,2-聚丁二烯

图 4.1 规整聚丁二烯的微观结构

顺丁橡胶的顺式-1,4-聚丁二烯含量约为 94%～

98%，其余为反式-1,4-结构和 1,2-结构。四种规整聚丁二烯中，顺式-1,4 的等同周期最长，为 0.86nm（8.60 Å），每个等同周期含有 2 个单体[4.13]。顺式聚丁二烯在拉伸状态有高定向熵，易于结晶。因而顺式含量高有提高硫化胶抗张强度的作用[4.14]。

顺式聚丁二烯的玻璃化温度（T_g）为 -106℃，在低温下能保持分子链的运动，具有良好的耐寒性。聚丁二烯橡胶中 1,2 链节含量增高，玻璃化温度要升高。T_g 为 -70℃时，通常可兼顾耐磨性和抗湿滑性[4.15]。顺丁橡胶因其 1,2 链节含量很低，故耐寒耐磨性能优异而抗湿滑性较差。

4.1.1.1.　性能

(1) 主要优点　顺丁橡胶具有高弹性、低生热、耐磨、耐低温、耐屈挠、相容性好、高填充性和吸水性低等优良性能，因而它与天然橡胶、丁苯橡胶并用制作的轮胎等制品寿命长，在寒冷地区可保持良好的使用性能，且有利于降低成本。

(2) 主要缺点　抗湿滑性差，拉伸强度和撕裂强度较低。作轮胎胎面胶料掺用量过高，会造成轮胎打滑，且容易被刮伤。与其他橡胶并用时，一般不超过 50%，否则影响加工性能，高温时易脱辊[4.12]。顺丁橡胶有冷流倾向。

(3) 基本性能　各催化体系顺丁橡胶的基本性能见表 4.3。

4.1.1.2.　品种牌号　顺丁橡胶有普通顺丁橡胶和充油顺丁橡胶两大类。按照催化体系、门尼粘度、充油量及制造厂商的不同，又分成若干品种牌号。部分顺丁橡胶的牌号见表 4.4。

表 4.3　顺丁橡胶的基本性能[4.12,4.16]

催化体系	微观结构，%			T_g ℃	凝胶含量 %	特性粘数 η dL/g	分子量 $\overline{M}_W$	分子量分布	支化	冷流性	辊筒加工行为		
	顺式-1,4	反式-1,4	1,2-结构								包辊性	成片性	自粘性
钴系	98	1	1	-105	1	2.7	37×10^4	较窄	较少	很小	可	中	良
镍系	97	1	2	-105	1	2.7	38×10^4	较窄	较少	很少	可	可	良
钛系	94	3	3	-105	1~2	3.0	39×10^4	窄	少	中~大	差	可	良
稀土系	97.5	1.7	0.8	-105	1~2	3.0	39×10^4	较窄	少	较大	优	良	优

表 4.4　部分顺丁橡胶的牌号

产品牌号	催化体系	顺式含量，%	污染性	门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	充油		制造厂商
					种类	份数	
Budene 1207	镍系	97	非污染	55			美国
Budene 1208	镍系	97	非污染	45			Goodyear 轮胎和橡胶公司
Budene 1254	镍系	97	污染	45	高芳烃	25	
Buna 132	镍系	97	非污染	45			德国 Buna 公司
Buna CB 10	钛系	98	非污染	48			
Buna CB 11	钛系	95	非污染	46			德国 Bayer 公司
Buna CB 30	钛系	95	污染	37	高芳烃	25	
Neocis BR 40	钕系	97.5	非污染	38~48			意大利
Neocis BR 60	钕系	97.5	非污染	60~66			Euichem 公司
Neocis BROE	钕系	97.5	污染	30~40	高芳烃	37.5	
Cariflex BR 1202	钴系	96.5	非污染	37			
Cariflex BR 1220	钴系	96~98	非污染	45			法国
Cariflex BCP 803	钴系	96.5	非污染	28			Shell Chimie 公司
Cariflex BCP 804	钴系	96.5	非污染	47			
Cariflex BCP 807	钴系	96.5	非污染	58			
JSR BR 01	镍系	96	非污染	44			
JSR BR 11	镍系	96	非污染	44			日本
JSR BR 02	镍系	94	非污染	44			Japan Synthetic
JSR BR 02L	镍系	94	非污染	34			Rubber 公司
JSR BR 02LL	镍系	94	非污染	28			
JSR BR 31	镍系	96	污染	35	高芳烃	37.5	
JSR BR 32	镍系	94	污染	35	高芳烃	37.5	

续表

产品牌号	催化体系	顺式含量,%	污染性	门尼粘度 ML1+4 100℃	充油		制造厂商
					种类	份数	
Taipol BRO 100	钴系	98	非污染	43			中国
Taipol BRO 15H	钴系	98	非污染	40			台湾合成橡胶公司
Taipol BRO 153	钴系	98	污染	38	高芳烃	37.5	
燕山 BR 9000	镍系	97	非污染	45			中国
燕山 BR 9002	镍系	95	非污染	37～45			燕山石化公司

4.1.2. 工业生产方法

4.1.2.1. 原材料

(1)溶剂 聚合溶剂分为脂肪烃、芳烃、脂环烃和混合烃四类。工业上常用的有甲苯、庚烷、己烷、抽余油和甲苯-庚烷混合物等。溶剂对聚合工艺影响很大，选择溶剂应考虑对聚合体系的溶解度适宜，对催化剂无毒性，易与聚合物和杂质分离，适合工艺要求、回收损失小，毒性低、便宜易得等。常用溶剂规格见表4.5。

(2) 单体 顺丁橡胶聚合用丁二烯规格见表4.6。

(3) 主要辅助原材料 主要辅助原材料规格见表4.7。

4.1.2.2. 催化体系

(1) 镍系 工业上早期用镍系三元催化体系：$Ni(naph)_2/AlEt_3/BF_3 \cdot Et_2O$，溶剂为甲苯[4.17]。1968年，增加了丁二烯作为第四组分，形成镍系四元催化体系，溶剂为甲苯-庚烷，增加第四组分可提高催化剂的活性和稳定性[4.18]。此外，在催化剂配制时加入微量水或其他极性有机物也有提高催化剂活性的作用[4.19]。中国顺丁橡胶生产采用抽余油为溶剂的四元催化体系。

表4.5 常用溶剂的规格

项目	甲苯	庚烷	抽余油
外观	基本无色透明	无色透明	无色透明
相对密度 d_4^{15}	0.869～0.873	0.730～0.732 ($d_4^{15.6}$)	0.68
馏程,℃	110±1	93.3～95.5	65～90
硫化物	<0.1mg/mL	<5mg/kg	
水值, mg/kg	650	280	20
不饱和度	<1.0 (溴值)		<0.1 (碘值)

表4.6 聚合用丁二烯规格

组分	指标	组分	指标
氧化脱氢法		抽提法	
丁二烯纯度,%	>99	乙烯基乙炔	<5
水值,mg/kg	≤20	mg/kg	
乙腈	检不出	硫化物+C_5	无
顺、反-2-丁烯,%	≤1	萃取剂	无
抽提法		胺类化合物(以氨计),mg/kg	<1
丁二烯纯度,%	>99.5		
阻聚剂,mg/kg	>15.0	水值,mg/kg	≤20
总炔烃,mg/kg	<20		

表4.7 主要辅助原材料规格

名称	规格
环烷酸镍	绿色膏状(或结晶)物，镍含量≥7%，油不溶物：微量，含水量<1%，不皂化物：无
三异丁基铝	无色透明，铝含量：20.0g/L±0.5g/L，相对密度 d_4^{20}：0.7859，沸点：82℃(10mmHg)，活性铝≥87%，无悬浮铝粉
三氟化硼乙醚络合物	无色或微黄色，三氟化硼含量：46.8%～47.8%，含水量<0.5%，相对密度 d_4^{20}：1.12～1.127，醛酮：微量
2,6-二叔丁基对甲酚乙醇	白色晶体，熔点≥68.5℃，游离甲酚≤0.02%，灰分≤0.03%，纯度≥95%，共沸点：78.2℃，相对密度 d_4^{20}：0.81

a. 特点 镍催化体系性能稳定、活性高、用量小、聚合反应速度易控制、单体转化率高，聚合物凝胶含量低，分子量分布较宽，顺式-1,4含量高达96%以上。被还原的一价镍只有在酸性载体上才有活性，加入Lewis酸可提高活性[4.20]。溶剂对聚合物分子量有影响，在脂肪烃中得到的聚合物分子量比在芳烃溶剂的高，改变甲苯-庚烷混合比例可调节分子量[4.21,4.22]。抽余油作溶剂时，改变Al/B比可调节分子量。Al/B比在0.3～1范围内，催化剂活性最高。Al/Ni比对催化剂活性不太敏感，使用范围为2～8。镍系催化剂的配比和用量在很大范围变化时，顺式-1,4含量几乎不变[4.23]。

b. 陈化方式及条件 催化剂的陈化方式和条件对催化剂活性和稳定性有很大影响，陈化方式分二元陈化和三元陈化。二元陈化是先将催化剂中的两组分混合，再与第三组分分别加入聚合系统。例如Ni-Al陈化，B单加。三元陈化是将催化剂三组分按一定顺序加入陈化缸，放置一定时间，再一并加入聚合系统，例如按Ni-Al-B或

Ni-B-Al 顺序。前者稳定性好，反应易控制，活性稍低；后者活性高，聚合物分子量稍低，稳定性稍差。一般来说，采用低温配制活性较高，聚合物分子量也较高；高温配制则相反，且凝胶含量也增高，作为第四组分的丁二烯，应在 Ni、Al 相遇前加入，以避免生成黑色沉淀，导致催化剂失活。

c. 催化剂各组分间的反应　镍催化体系中三组分间的反应及活性中心的结构早期有过不少研究和推测[4.24~4.34]。对于中国工业上采用的 Al-Ni 二元陈化硼单加方式中，活性中心的形成和结构看法较为一致。配制过程中，Al、Ni 之一先与少量丁二烯混合，再使 Al、Ni 相遇，陈化在极短时间迅速完成，镍被烷基铝还原为具有活性的一价镍烯烃络合物，构成活性中心。在丁二烯存在下，活性的一价镍络合物不稳定，很容易与烷基铝进一步反应，生成无活性零价的 π-络合物，此时遇到 BF_3，零价镍络合物又重新变成一价镍络合物恢复聚合活性。在聚合体系中，Ni-Al-F 之间形成一种复杂的化学平衡关系，从而维持活性中心存在。一价镍含量由式（4.1）所决定。

$$Ni^{2+}\underset{R_3-_nAlF_n}{\overset{R_nBF_3-_n}{\rightleftharpoons}}Ni^{+}\underset{R_nBF_3-_n}{\overset{R_3-_nAlF_n}{\rightleftharpoons}}Ni^{0}\quad(n=0,\ 1,\ 2)\qquad(4.1)$$

在聚合过程中，一价镍的量将随烷基铝和氟化硼的量而变化[4.7.4.35]。

d. 聚合规律

① 对镍系聚丁二烯的动力学研究表明，聚合反应速度和催化剂、单体浓度间的关系，满足一级动力学模型[4.6.4.36]，可表示为式（4.2）。

$$\frac{-d[M]}{dt}=k_p[C_0][M]\qquad(4.2)$$

式中　$-d[M]/dt$——聚合反应瞬时速度；

k_p——链增长速度常数；

$[C_0]$——催化剂起始浓度；

$[M]$——t 时刻的单体浓度。

② 催化剂浓度、单体浓度、聚合温度对聚合反应速度、聚合物分子量及其分布均有影响，镍系聚合反应速度方程通常可表示为式（4.3）。

$$\frac{-d[M]}{dt}=\alpha k_p[C_0][M]\qquad(4.3)$$

$$\alpha[C_0]=[P^{\cdot}]\qquad(4.4)$$

$$k=k_p\alpha[C_0]\qquad(4.5)$$

式中　$[P^{\cdot}]$——聚合物自由基浓度；

α——有效催化剂利用率；

t——反应时间。

当催化剂浓度和单体起始浓度都较低时，得到的聚合物分子量较高。当聚合温度和单体起始浓度较低时，聚合诱导期延长。聚合温度升高时，反应初期聚合速度加快，转化率增高，聚合物分子量增大。随着反应的进行，温度继续升高，链转移加剧，则聚合物分子量下降，分子量分布变宽。溶剂转移反应忽略不计时，聚合度方程可表示为式（4.6）。

$$\frac{1}{\overline{P}}=\frac{k_{tm}}{k_p}+\alpha\frac{[C_0]}{x\,[M_0]}\qquad(4.6)$$

式中　$\overline{P}$——平均聚合度；

k_{tm}——单体转移速率常数。

镍系顺丁橡胶聚合温度与反应速度常数的关系见图 4.2[4.38]。聚合动力学参数见表 4.8[4.6,4.36,4.37]。

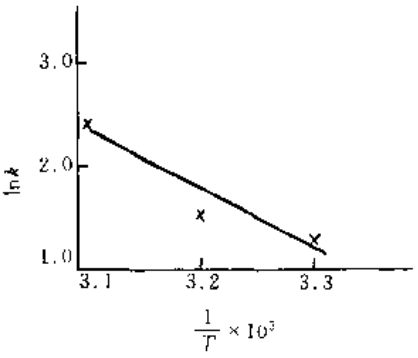


图 4.2　聚合温度与反应速度常数的关系

表 4.8　镍系顺丁橡胶聚合动力学参数

来　源	聚合温度 ℃	$[M_0]$ mol/L	$[Ni]\times10^4$ mol/L	$K\times10^4$ S^{-1}	α,%	$\frac{k_{tm}}{k_p}\times10^4$	k_p L/(mol·s)	$k_{tm}\times10^4$ L/(mol·s)
吉本敏雄	40	1.18	25.6	2.7	1.8	1.3	6	8
	30	1.18	25.6	1.6	1.9	1.8	3	5
中国科学院长春应用化学研究所	50	1.85	1.24	1.3	26	1.6	4	6
	50	1.85	1.85	3.0	16	1.4	10	14
北京化工大学	80.3	2.22	1.33	2.67	27	1.69	20.5	33.33
	68.3	2.22	1.33	1.65	27	1.62	12.7	20.5
	57.6	2.22	1.33	1.128	27	1.45	8.68	12.5

③ 聚合时间与单体转化率间的关系见图 4.3[4.7]。

④ 单体转化率与聚合物特性粘数 η 的关系见图 4.4[4.7]。

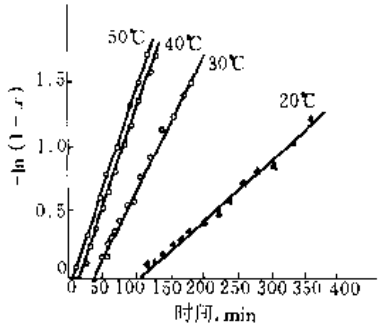


图 4.3 不同温度下聚合时间与单体转化率间的关系

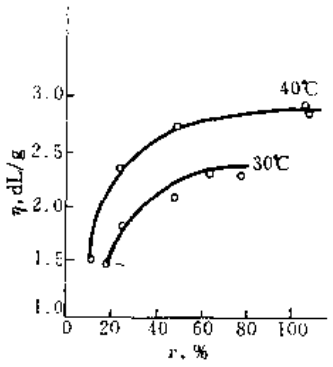


图 4.4 单体转化率与聚合物 η 值的关系

在聚合反应初期，η 值迅速增加，转化率超过 50%，η 值的增长趋缓，最后趋于定值。

(2) 钴系 钴系催化剂具有很高的定向性，很容易得到高顺式聚丁二烯。

钴催化体系由主催化剂钴化合物：氯化物、吡啶络合物、有机酸盐等和助催化剂：AlR_2Cl、$AlCl_3$、$Al_2Et_3Cl_3$ 等组成，还常加入第三组分：水、醇、有机过氧化物等活化剂[4.38]。钴系催化剂的活性中心都是一价钴 CoCl 的络合物。该催化剂活性高，用量小，一般 Al/Co 比大于 30，催化体系有均相和非均相的，均相催化体系的活性更高，配制催化剂时加入少量丁二烯可提高稳定性，并制得顺式含量达 99%，分子量 $(1\sim100)\times10^4$ 的聚合物[4.39]。

聚合时往往加入水作活性剂，无水或水量过多都会降低催化活性和顺式含量[4.40]。溶剂对聚合速度、聚合物结构及分子量有明显影响，用芳烃比用脂肪烃得到的聚合物其分子量和顺式含量都要高[4.41]。聚合温度对聚合物微观结构有影响，在 $CoCl_2$ · Py-$AlEt_2Cl$ 催化体系下，4℃ < t < 20℃顺式含量可大于 97%，聚合温度高于 20℃，顺式含量明显下降[4.42]。乙烯、丙烯、1-丁烯、丙二烯、1，2-丁二烯等试剂有降低钴系聚丁二烯分子量的调节作用[4.43]。钴系丁二烯聚合速度与催化剂、单体浓度之间的关系，满足一级动力学模型[4.44]。该体系的催化效率相当高，1g 钴能得到 300kg 聚丁二烯[4.45]。

(3) 钛系[4.46~4.50] 钛系聚丁二烯中，只有含碘的钛催化剂才能得到顺式含量大于 90%的聚合物。常用的催化体系有 AlR_3-TiI_4[4.51]、Al (i-Bu)$_3$-$TiCl_4$-I_2[4.52] 和 $AlEt_2I$-$TiCl_4$[4.53]等。

含碘的钛催化体系有如下特点：

① 所得聚丁二烯的顺式含量低于镍系和钴系。

② Al/Ti 比在很大范围内都有催化活性和立规选择性（见图 4.5）。

③ 以 $TiCl_4$ 为主催化剂，必须有 I_2 或其他适当的含碘化合物作助催化剂才能得到高顺式聚丁二烯。

④ 各种含碘的钛催化剂最终都被还原为低价钛的沉淀物：TiI_3 或 $TiRI_2$。I_2/Ti 比可调节聚丁二烯的分子量[4.54]。

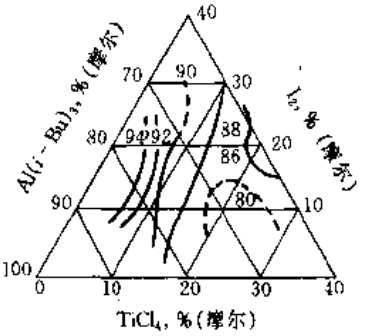


图 4.5 Al (i-Bu)$_3$-$TiCl_4$-I_2 催化体系下，不同组成对聚丁二烯顺式含量的影响[4.55]
(50℃，1h，图中数据为顺式含量%)

聚合的一般规律是：

① Al/Ti 比大于 1 就有活性，对 $TiCl_4$-(i-Bu)$_3$Al 而言 Al/Ti 比为 3.5～5.5 转化率达最大值，活性最高，顺式含量也最大，之后随 Al/Ti 比增大而逐渐降低。

② 聚合物顺式含量与催化剂用量有关，要用低浓度的催化剂才能得到顺式含量高于 90%的聚合物，其分子量也较高。

③ 添加少量给电子试剂如醚或胺能提高催化剂的稳定性，有些给电子试剂如乙醚会降低聚合物的顺式含量[4.48,4.56]。

④ 聚合速度与钛和单体浓度的关系符合一级动力学模型。

(4) 稀土系[4.16,4.57] 稀土催化体系最早出现于 50 年代末，70 年代后研究活跃，80 年代出现了高潮，原因在于随着研究工作的深入，稀土催化体系和稀土顺丁橡胶所独具的工业化开发价值，引起了世界合成橡胶界浓厚的兴趣。

在镧系稀土元素中，对双烯烃聚合活性较高的元素有铈（Ce）、镨（Pr）、钕（Nd）和钆（Gd）等。采用稀土催化体系得到的聚丁二烯橡胶具有多种优良性能，特别是容易得到高门尼产品，生胶强度大，抗冷流，其加工性能及硫化胶的物理机械性能优异，可以说它是顺丁橡胶中性能全面独具特色的品种。目前国外稀土顺丁橡胶已有 100kt 左右的生产能力，主要牌号有意大利 Euichem 公司的 Europrene NEOCIS（1989 年工业化）和原联邦德国 Buna 公司生产的 Buna CB BAYER（1988 年工业化）[4.58]。中国的稀土顺丁橡胶在资源和技术上有一定优势，中国科学院长春应用化学研究所早在 1962 年就开始了以环烷酸镨钕盐为基础的稀土催化体系的研究工作，目前中国稀土顺丁橡胶的工业化进程正在迅速发展中[4.59]。

高活性的稀土催化体系一般可分为三类：①氯化稀土体系，由氯化稀土复合物（无水氯化稀土与含氧、氮、磷的配位体组成）加三烷基铝构成，如 $NdCl_3 \cdot 3C_2H_5OH$-$AlEt_3$[4.60]，$NdCl_3 \cdot 3EDA$（乙二胺）-Al（i-Bu）$_3$[4.61]等。该体系对丁二烯的聚合活性较高，具有相当高的定向性，所得聚合物的分子量也较高。②羧酸稀土盐体系，由可溶于溶剂的羧酸稀土盐、含卤素化合物和烷基铝组成，如环烷酸稀土盐-二异丁基氯化铝-二异丁基氢化铝[4.57]、环烷酸稀土盐-二甲基氯硅化铝-二异基氢化铝[4.62]、2-乙基己酸稀土盐-卤代烷烃-三烷基铝[4.63]等，该催化体系计量、输送、配制方便。催化活性和催化体系的相态主要取决于配比及配制顺序、陈化条件和催化剂各组分的加料方式。研究发现，采用 $AlH(i\text{-}Bu)_2$ 单加，Nd 剂与 Al 剂二元陈化方式活性较高，并易于控制催化体系的相态[4.64]。③高分子稀土催化体系，它是由苯乙烯-丙烯酸（SAAC）、乙烯与丙烯酸（EAAC）等共聚物、聚苯乙烯、聚丙烯等高分子化合物与丙烯酸单体的接枝共聚物作为稀土元素的配位体而构成的一类新型稀土催化体系，如 SAAC · Nd-$AlEt_2Cl$-Al$(i\text{-}Bu)_3$[4.65]、SMC · $NdCl_3$-Al $(i\text{-}Bu)_3$[4.66]等。它们都能合成高顺式高分子量的聚合物，但由于制备过程较繁琐，尚未引起广泛的兴趣。

a. 催化剂各组分间的反应　催化剂添加顺序对聚合活性有一定影响（见图 4.6）[4.57]，原因在于催化剂各组分间的反应方式不同，在环烷酸稀土盐-$(i\text{-}Bu)_2AlCl$-$(i\text{-}Bu)_3Al$ 体系中，催化剂反应的三种方式如下：

Ⅰ. Ln (naph)$_3$ + $(i\text{-}Bu)_2AlCl$ ┐
Ⅱ. $(i\text{-}Bu)_2AlCl$ + $(i\text{-}Bu)_3Al$ ┘ —15min→ 清液
Ⅲ. Ln (naph)$_3$ + $(i\text{-}Bu)_3Al$ ┐
　　—$(i\text{-}Bu)_3Al$→ 沉淀
　　—Ln(naph)$_3$→ 清液
　　—$(i\text{-}Bu)_2AlCl$→ 清液

从图 4.6 中看出，加料方式Ⅰ形成的沉淀聚合活性较高，有极性较大的稀土卤化物生成，三价稀土离子活性较高，二价的几乎没有活性，三烷基铝的作用可能是使稀土烷基化。

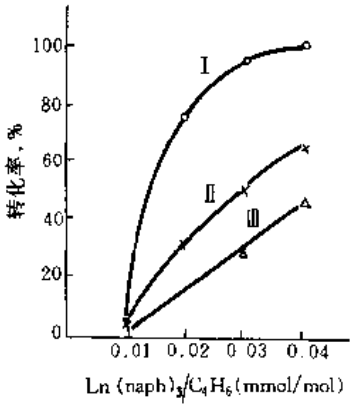


图 4.6　催化剂反应方式对聚合活性的影响
（固定 $(i\text{-}Bu)_3Al/Ln\ (naph)_3=30$，$(i\text{-}Bu)_2AlCl/Ln\ (naph)_3=2.5$，聚合温度 50℃，时间 5h）

b. 聚合特征及规律

① 稀土催化剂能使丁二烯和异戊二烯都生成高顺式聚合物，当它们共聚时其链节也保持高规整度。

② 采用稀土催化剂得到的聚丁二烯顺式含量高达 98%左右，分子量越高顺式含量越高。当 $[\eta]>5$ 时，顺式含量可达 99%。特性粘数 $[\eta]$ 与重均分子量（$\bar{M}_w$）的双对数图呈现极好的线性关系[4.67]，表明稀土顺丁分子的线性规整度比 Ni 系 Co 系都高。

③ 分子量分布较宽具有双峰特征　稀土顺丁比镍系顺丁的分子量分布宽得多[4.68]，双峰分布是稀土顺丁的特征，低门尼胶的双峰更为明显[4.69]。

④ 单一稀土元素随原子序数增加，其催化活性周期性地出现二次高峰。轻稀土元素中 Ce、Pr 和 Nd，重稀土元素中 Gd 的活性最高，含卤素化合物中，卤素对催化活性的影响是 Cl>Br>I>F。烷基铝中随着烷基碳原子数的增加，得到聚合物的分子量也增大。卤素/稀土比值为 2～3 时催化活性最高，比值还可控制聚合物的分子量分布。

c. 稀土顺丁橡胶的加工特点

① 在辊筒素炼时有降解现象　稀土顺丁橡胶在辊筒素炼时，有着类似天然橡胶的降解现象，素炼后凝胶消失，大分子减少，分子量分布变窄。这些表明稀土顺丁是可塑性聚合物，它具有类似天然橡胶的加工工艺性能。特别是它的硫化胶性能明显优于其他顺丁橡胶[4.70]。

② 特性粘数高达 5dL/g 时，仍有较好的辊筒加工行为，普通顺丁橡胶当 $[\eta]>3$dL/g 时，在辊筒上就很难加工，吃药也很困难，而稀土顺丁胶的 $[\eta]$ 值在 2.7～5.0dL/g 都可以加工，并能得到性能良好的硫化胶[4.70]。

(5) 铀系[4.71,4.72] 1969年意大利SNAM公司报道了 $(\pi\text{-}C_3H_5)_3UX$ (X=Cl, Br, I) 的制法，发现它能单独引发丁二烯聚合，进一步研究发现：加入少量路易士酸聚合活性可大为提高。常用的有 $C_2H_5AlCl_2$ 和 $TiCl_4$ 等。此外用铀的醇盐与 AlR_3 和 AlR_2X，$U(OCH_3)_4$ 与 $AlEt_3$ 和 $AlBr_3$ 或 $AlEtCl_2$ 也可以组成铀催化体系。作为锕系元素，铀具有与稀土元素类似的价电子结构，因而铀催化体系丁二烯的聚合规律与稀土系相似。

铀系聚丁二烯的顺式含量大于98%，结构相当规整，结晶速度快，结晶度高。聚合物支化少，分子量分布宽，无凝胶，因而强度高。加工行为和物理机械性能也很好，铀系催化剂活性高，用量小，制得的聚合物中铀含量为100～200mg/kg，经 $(NH_4)_2CO_3$ 处理后可降至50mg/kg。

(6) π-烯丙基型催化剂[4.6,4.73,4.74] 它由过渡金属的π-烯丙基络合物构成，用过渡金属中的Co、Ni、Fe、Ph等构成的该催化剂可制得顺丁橡胶，顺式含量为90%～95%，1963年Wilke首次报道了以 $(\pi\text{-allyl})_2Co$ 为催化剂制得了以顺式-1,4为主的聚丁二烯。

π-烯丙基络合物中阴离子的诱导效应对聚丁二烯的微观结构有着决定性影响并控制着聚合速度。在 $(\pi\text{-allyl NiX})_2$ 中，X为Cl得到顺式含量为92%的聚丁二烯，而X为I时得到的聚丁二烯反式-1,4为96%；$X=CF_3COO^-$ 的聚合速度比 $X=CH_2ClCOO^-$ 快150倍，100mg/kg的三氟乙酸络合物就可使丁二烯在几小时内完全聚合成顺丁橡胶。添加亲电子试剂有增强过渡金属正电荷的作用，可提高聚合速度和顺式含量。

前苏联将π-烯丙基镍络合物用于中试装置上，制得的顺丁橡胶含三官能度支化大分子，如CKД-3，其顺式含量为95%，反式-1,4含量为3%，加工性能比其他顺丁橡胶有较大改善，硫化胶物理机械性能也有改善。

4.1.2.3. 工艺流程及设备

(1) 工艺流程 不同催化体系顺丁橡胶的工业生产方法，目前仍以连续式溶液聚合为主。主要工序有：①催化剂的计量与配制；②聚合；③凝聚；④后处理；⑤溶剂回收与精制。各种工艺流程大体相似，但各有特点。

联邦德国Hüls公司钴系顺丁橡胶(1975)、日本JSR公司镍系顺丁橡胶(1991)和中国燕山石化公司镍系顺丁橡胶(1992)的生产流程示意，见图4.7、图4.8、图4.9。

(2) 聚合工艺条件

a. 催化剂配方 不同催化体系中，催化剂的用量及配比各不相同。生产中常用改变催化剂用量配比的方法来调节聚合反应速度和聚合物的门尼粘度。对镍系顺丁橡胶而言，改变Al/B比是调节门尼粘度的有效手段，通常Al/B比控制在0.3～0.7范围内。

b. 单体浓度 丁二烯浓度提高，可加快聚合反应速度，提高生产强度，但也会带来聚合物系粘度增加，搅拌、传热、输送困难等问题，一般单体浓度不超过20%。

c. 聚合温度 不同催化体系聚合反应适宜的温度不同，如镍系为40～70℃，钴系一般为4～10℃。通常，温度升高聚合反应速度加快，但聚合物分子量是否增高，要看温度对链转移速度常数 (k_{tm}) 与链增长速度常数 (k_p) 之比的影响。温度过高会影响顺式-1,4含量，甚至造成催化剂变质。

d. 聚合时间 由聚合反应速度，所要求的单体转化率决定，一般为2h左右。

(3) 主要设备

a. 聚合釜[4.77～4.81] 多为立式圆筒型，带有搅拌系统和冷却系统，容积为12～50m³。在聚合工艺中，常将3～4台聚合釜串联供连续聚合使用。常用聚合釜有下列几种：①Crawford-Russe刮壁式；②带刮板的螺带式；③螺带式。

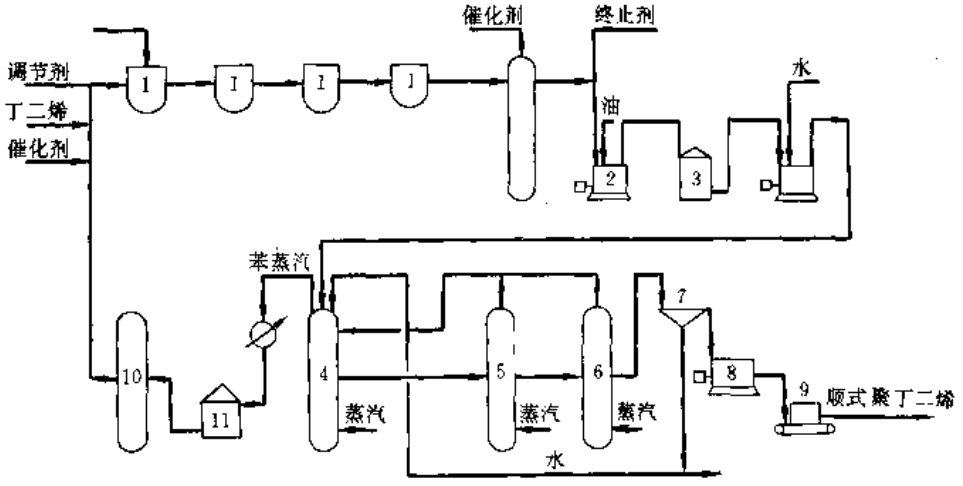


图4.7 Hüls公司聚丁二烯橡胶生产流程[4.75]

1—聚合反应器；2—混合器；3—胶液罐；4—凝聚釜；5—第一汽提塔；6—第二汽提塔；7—振动筛；8—螺杆挤压机；9—干燥器；10—苯干燥器；11—溶剂贮罐

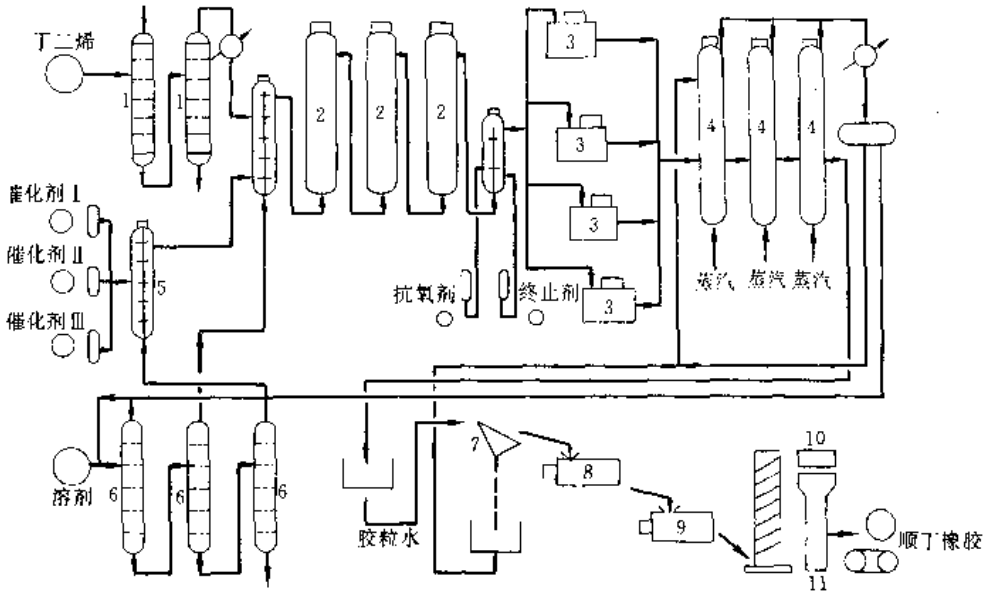


图 4.8　日本 JSR 公司顺丁橡胶生产工艺流程[4.76]

1—丁二烯精制塔；2—聚合反应器；3—混胶罐；4—脱溶剂塔；5—催化剂混合器；6—溶剂回收精制塔；7—筛；8—挤压脱水机；9—膨胀干燥机；10—称重设备；11—包装机

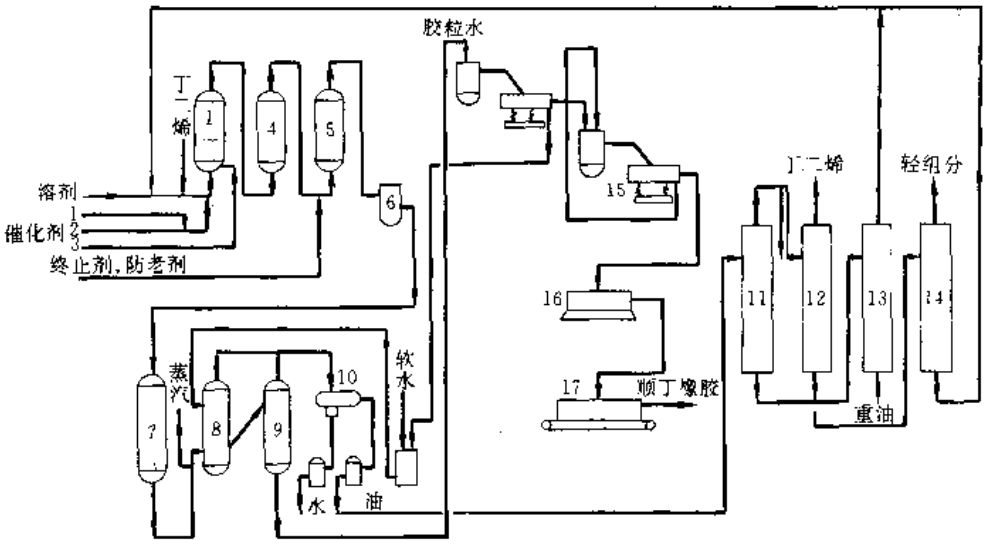


图 4.9　中国燕山石油化工公司顺丁橡胶生产工艺流程

1～4—聚合釜；5—终止釜；6—胶液过滤器；7—胶液罐；8、9—凝聚釜；10—油水分离罐；11～14—溶剂回收系统；15—振动筛；16—脱水挤压机；17—膨胀干燥机

适于高粘度体系的聚合釜如图 4.10 所示。

Crawford-Russel 反应釜结构复杂，有外夹套和内冷导流筒可排出反应热。釜壁内侧和导流筒外侧装有刮板，可刮除粘着物强化传热，总传热系数达到 180W/（m^2·K）左右。前苏联的带刮板螺带式聚合釜，由于在螺带上加了刮板，传热系数也达到 93～116W/（m^2·K）。90 年代初，中国在 φ240mm 实验室装置上对高粘度流体强化传热的研究结果表明，采用刮壁式内外单螺带搅拌桨的聚合釜，总传热系数可提高到 120～350W/（cm^2·K），如能应用到顺丁橡胶工业装置中，潜力是十分明显的。

聚合釜的选择主要取决于体系的粘度、混匀要求和反应热的导出方式。顺丁橡胶聚合物系属高粘度非牛顿体系，连续聚合始终处于增粘过程。首釜中丁二烯油的粘度、密度与胶液相差悬殊，反应的放热效应较大。可根据各釜的需要，选择不同的搅拌型式。1995 年，一种新型顺丁橡胶聚合釜已在北京燕山石化公司投入使用，这标志中国合成橡胶工业装备技术向世界先进水平又迈进了一步。

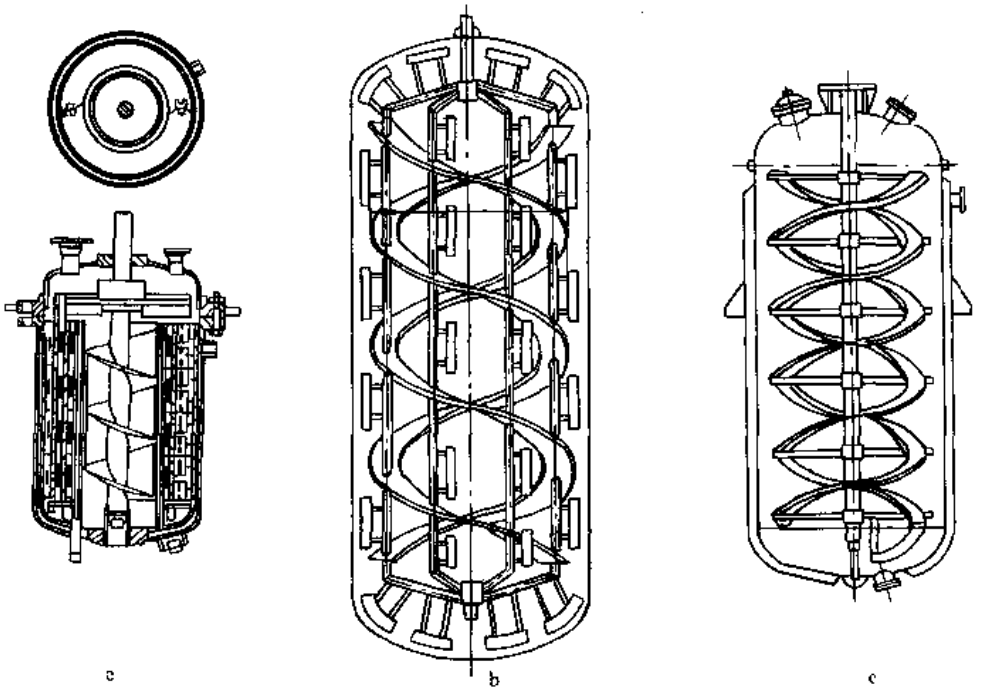


图 4.10 适用于高粘度体系的聚合釜

a. Crawford-Russe 刮壁式[4.77]；b. 带刮板的螺带式[4.78]；c. 螺带式

b. 凝聚及后处理设备 溶液聚合完成后，为得到产品必须将聚合物与溶剂分离。方法有两种：直接脱溶剂法和凝聚干燥法，二者使用的设备有所不同。

① 直接脱溶剂法 是将热胶液送入挤出机直接进行气固两相的分离。胶液在挤出机内沿螺杆旋转方向不断前移，同时溶剂和未反应单体等易挥发物质不断逸出，通过多个减压区的出口加以收集，直到从挤出机模头出来的胶粒挥发分低于规定值。该方法的优点是流程短、耗能低、占地少，一直成为研究与开发的重点。螺杆挤出机目前有 Firestone 型（见图 4.11）[4.82]、W. Bar 工程公司的低耗能型[4.83]和住友化学公司的螺杆挤出机[4.84]等，但工业上尚未广泛应用。

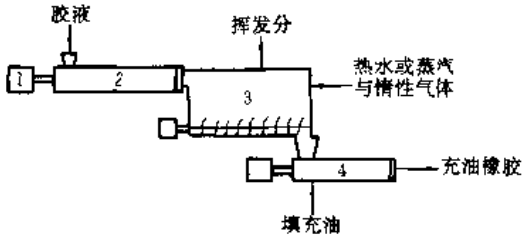


图 4.11 Firestone 挤压膨胀干燥机串联示意图

1—电动机；2—第一挤压机；3—螺旋输送机；4—第二挤压机

② 凝聚干燥法 是使胶液在水蒸气和热水的作用下，其中的溶剂与未反应单体从胶液中逸出，聚合物则以细粒状悬浮于热水中，实现二者的分离，凝聚后胶粒还需经过洗涤、过筛、挤压脱水干燥等工序进行后处理，挥发分合格后即可称重、压块、包装成为顺丁橡胶成品。

凝聚釜和胶液喷嘴的结构如图 4.12 所示[4.85]，凝聚

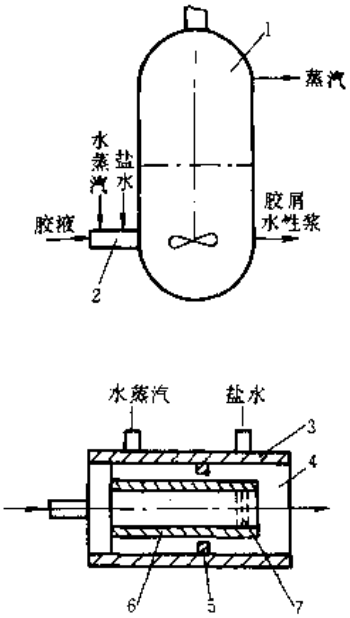


图 4.12 凝聚釜及喷嘴结构示意图

1—凝聚釜；2—喷嘴；3—外管；4—封闭系统；5—狭缝；6—内管；7—喷胶细孔

釜带有搅拌器，以使胶粒分散均匀，也有在凝聚釜中安装抽力循环内筒，以增加聚合物与热水的接触时间，使溶剂更充分地逸出[4.86,4.87]。喷嘴的结构对胶液与蒸汽的接触和胶粒的形成有很大影响。普通喷嘴凝聚后胶粒粒径为20～50mm，而高效喷嘴，如日本宇部公司的固定圆周高速切割式[4.88]和联邦德国 Bayer 的伸缩式[4.89]，可使胶粒粒径小到 10mm 以下。细小的胶粒对溶剂从中扩散出来更为有利。在顺丁橡胶生产过程中，凝聚是消耗蒸汽最多的工序。为提高凝聚效率和节省蒸汽，可采取增加胶液的闪蒸预浓缩、凝聚釜结构及工艺参数的优化、喷嘴的改进和寻找新的高效分散剂等措施[4.90～4.92]。

凝聚和后处理常用设备有：闪蒸釜、凝聚釜、油水分离罐、振动筛、洗胶罐、挤压脱水机、膨胀干燥机、干燥箱、提升机、压块机和包装机等。多釜凝聚和后处理工艺流程见图 4.7、图 4.8 和图 4.9。

挤压脱水机使用较多的有 Anderson 型、French 型（见图 4.13）等。作用是将凝聚后经洗涤含水 40%～60% 的橡胶脱水，初步脱水后的胶料在挤压机头挤出时，被切割成颗粒状，再进一步干燥脱挥发分。

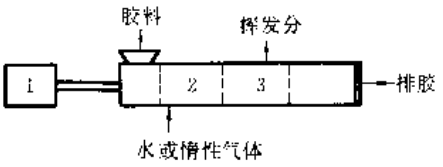


图 4.13　French 挤压脱气干燥机示意图
1—电动机；2—螺旋挤压区；3—排气区

膨胀干燥机带有蒸汽加热套，蒸汽量可根据温度自控，挤压后的胶粒含水 5%～15%，在机头内 150～180℃、9.8～14.7MPa 的环境中停留 20～30s，由模头喷出时迅速膨胀，其中的水分立即闪蒸，汽化水被热风系统带出，使胶粒中挥发分降至 0.5%以下，达到合格。

4.1.2.4.　生产控制　在顺丁橡胶生产过程中，最重要的是聚合反应的控制。需要控制的主要因素有：反应温度，丁二烯浓度，催化剂用量及配比，转化率和门尼粘度等。由于配位离子聚合对杂质的影响非常敏感，杂质能破坏催化剂的活性中心，抑制聚合反应，降低产品质量，因此保证原材料质量是控制聚合反应的前提。

（1）聚合温度的控制　各催化体系聚合反应适宜的温度不同：镍系 40～70℃；钴系＜20℃，一般为 4～10℃；钛系 30～50℃；稀土系 30～50℃。温度偏高聚合反应速度加快，常导致聚合物分子量降低，支化和凝胶含量升高，产品质量下降。温度过高甚至可能引起爆聚，发生危险。丁二烯聚合是高放热反应，放热量为 74.9kJ/mol（17.9kcal/mol）。控制聚合温度必须及时排出反应热。中国的经验是：当聚合釜传热能力不足时，可降低首釜进料温度和丁二烯浓度，采用二、三釜充冷油的方法，但不利于提高生产强度和降低能耗。

控制聚合温度的积极办法是：增加传热面积，提高传热系数，研制传热能力高的新型聚合反应器，有效解决高放热过程的排热问题，如 Crawford-Russell 反应釜[4.77]和前苏联研制的螺带搅拌器上带刮板的聚合釜[4.78]，传热能力都较高。

早期专利报道过，用计算机根据测定出的首釜聚合反应热计算聚合物的生成速度，从而自动控制催化剂各组分的流量；对二、三釜则根据计算出的反应热，调节冷却介质的蒸发温度，从而实现对各釜反应温度的控制[4.93]。将单体和溶剂在进入首釜前预冷或利用低沸点溶剂和单体汽化排出反应热，也是工业上控制聚合反应温度常用的方法。

（2）聚合物门尼粘度的控制　门尼粘度是恒量顺丁橡胶质量及划分产品牌号的主要指标之一，影响门尼粘度的因素有：聚合温度、单体浓度、催化剂用量及配比等。实现门尼自控应首先解决门尼粘度的在线测定。门尼粘度控制有多种方法，主要有：

a. 采用自动光学分析仪[4.94]　前苏联叶夫列莫夫斯基工厂采用自动光学分析仪-催化剂配比指示仪，通过计算机实现对钛系顺丁橡胶生产的门尼粘度自动控制。方法是将光电变送器置入首釜，在达到最大聚合速度的催化剂浓度下，通过实时测定胶液对 4 条特定波长平行光 λ_1、λ_2 和 λ_3、λ_4（波长在 400～600nm 之间）的透光度（T），来调节催化剂配比，从而实现门尼自控。该仪器要求平行光波长 λ_1、λ_2 和 λ_3、λ_4 满足式（4.7）。

$$\lambda_2-\lambda_1=\lambda_4-\lambda_3 \tag{4.7}$$

如果催化剂配比处于最佳值，式（4.8）成立。

$$T\lambda_2-T\lambda_1=T\lambda_4-T\lambda_3 \tag{4.8}$$

如果式（4.8）左边值＞右边值，表明 Al 量偏高，反之 Al 量偏低。仪器结构与功能示意图见图 4.14。对催化剂调节的灵敏度达 0.1mol，时间滞后仅 5～7min，具有较高的即时性和单值性。自动光学分析仪示意图见图 4.14。

b. 调节胶液雷诺准数（Re）的控制方法[4.95]　日本合成橡胶公司采用改变终止釜的搅拌条件，调节胶液在釜内流动的雷诺准数，让终止剂在 Re 为 600～1600 的层流区内加入，可连续地控制聚合物的分子量。如果需要分子量分布加宽，则将层流区的 Re 增大，反之则使 Re 减小。据称，该方法比改变催化剂浓度和配比的方法更为简单。

c. 门尼粘度的计算机控制[4.96]　加拿大的 Kelly 等在 Polysar 公司的钴系顺丁橡胶装置上进行了门尼粘度计算机自控的试验。聚合工艺流程示意图见图 4.15。在

聚合釜中PRBS信号的插入方式见图4.16。

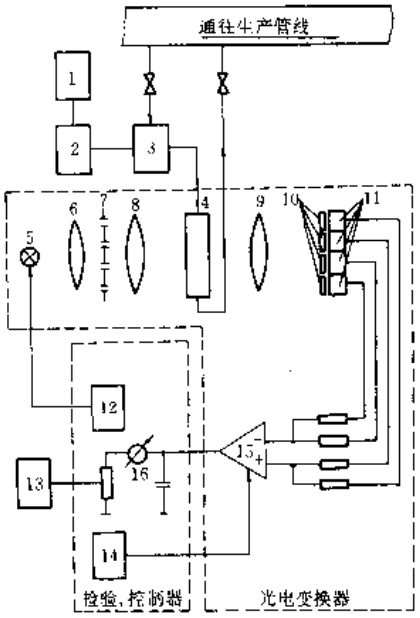


图4.14 自动光学分析仪结构与功能示意图

1—电机；2—减速器；3—泵；4—测量槽；5—水银石英灯；6—聚光灯；7—四孔调节光阑；8，9—镜头；10—滤光片；11—光敏电阻；12—稳压电源；13—记录仪；14—电源（9V）；15—加合器；16—指示仪

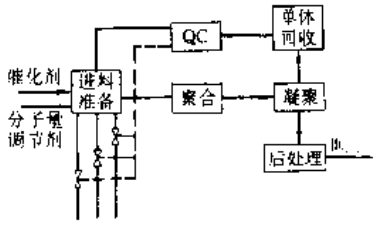


图4.15 Polysar顺丁橡胶生产流程示意

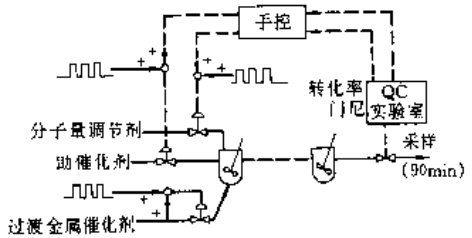


图4.16 聚合系统PRBS信号插入方式

4.1.3. 工业分析方法

4.1.3.1. 生产分析控制项目 顺丁橡胶生产分析控制项目见表4.9。

4.1.3.2. 产品规格和试验方法 中国顺丁橡胶的国家标准及其试验方法见表4.10。

表4.9 顺丁橡胶生产主要分析控制项目

分析项目	分析内容及方法	主要仪器设备
原材料		
抽余油		
馏程	蒸馏法	石油产品馏程测定仪
水值	卡尔费休法、色谱法	
镍系催化剂		
环烷酸镍	镍含量、比色法	分光光度计
三异丁基铝	活性铝、总铝含量	
$BF_3 \cdot OEt_2$	BF_3含量、密度测定	
聚合		
丁二烯纯度	色谱法	气相色谱仪
胶液中胶含量和末釜转化率	真空干燥称重法	真空烘箱
胶液动力粘度	落球粘度的测定	落球粘度计
丁油浓度和回收油丁二烯组成	抽余油中的丁二烯浓度	双气路热导色谱仪
凝聚		
挥发分的快速测定	后处理过程中橡胶的挥发分	SC 69—02型水分快速测定仪
凝聚后胶中溶剂含量的测定	溶剂油含量	氢火焰气相色谱
成品		
挥发分的测定	薄通干燥测定	六吋开放式炼胶机
总灰分的测定	高温灼烧后称重	高温炉
门尼粘度的测定	测定生胶、混炼胶的门尼	实验室炼胶机、门尼粘度计
分子量测定	粘度法测定粘均分子量	乌氏粘度计，恒温水浴
凝胶的测定	称重法测定凝胶百分含量	120目不锈钢网小筐、分析天平
胶中防老剂的测定	比色法	72型分光光度计，玻璃抽提器
硫化胶的物性	按GB 1701—82测定300%定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率	电子拉力试验机

表4.10 中国顺丁橡胶BR-9000的技术标准及试验方法(GB 8659—88)

项目		指标			试验方法
		优级品	一级品	合格品	
挥发分，%	≤	0.75	1.00	1.30	GB 6737—86A
总灰分，%	≤	0.30	0.30	0.30	GB 6736—86
生胶门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$		45±5	45±5	45±7	GB 1232—82
混炼胶门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	≤	68	70	73	GB 1232—82

续表

项　目	指　标			试验方法
	优级品	一级品	合格	
300%定伸应力,MPa				GB 8660—88
25min	6.5～10.5	6.2～10.7	6.0～11.0	
30min	7.0～11.0	6.7～11.2	6.5～11.5	
50min	6.8～10.8	6.5～11.0	6.3～11.3	
拉伸强度(35min)				
MPa ≥	14.2	13.7	13.2	
扯断伸长率,% ≥	450	430	430	
防老剂	非污染	非污染	非污染	

4.1.4.　加　工[4.12]

4.1.4.1.　配合技术　中国顺丁橡胶硫化的基本配方,按国家标准GB 8660－88,如表4.11所示。

表4.11　顺丁橡胶硫化基本配方

组　分	质量份	组　分	质量份
顺丁橡胶(BR-9000)	100.00	炭黑②	60
硬脂酸	2.00	(ASTM IRB No. 6)	
氧化锌	3.00	促进剂TBBS	0.9
操作油①(ASTM103型油)	15.00	硫黄	1.5
		合计	182.4

① 日常评价用大港橡胶填充油代替。

② 日常评价用国产参比炭黑SRB 1代替(S表示标准,R表示参比,B表示炭黑,1是编号)。

(1) 硫化体系　顺丁橡胶一般采用硫黄-促进剂硫化体系,也可用无硫黄的硫化体系。在顺丁橡胶与天然橡胶各50份并用时,硫黄硫化体系中,硫黄用量为0.3～1.5份。常用促进剂为次磺酰胺类,如促进剂CZ、NS、NOBS、DIBS等。促进剂的用量视其硫化速度和硫黄用量而定,通常在0.6～1.2份范围内。常用硫化促进剂的硫化速度为CZ>NS>NOBS>DIBS。采用低硫黄高促进剂体系,有助于改善交联结构的稳定性。采用无硫的硫化体系,如用秋兰姆类作硫化剂时,硫化速度与硫黄-促进剂体系相似,且老化后性能保持较好。

(2) 补强填充体系　顺丁橡胶的抗撕裂性和拉伸强度较差,但顺丁橡胶具有容纳大量填充剂的特点,因而通过补强填充可改善使用性能并降低成本。炭黑是顺丁橡胶最好的补强填充剂。在天然橡胶顺丁橡胶并用时,炭黑用量为60%效果最好。在掺用顺丁橡胶的胎面胶中,炭黑的选择十分重要,炉法炭黑中,炭黑的粒子越细耐磨性越好。根据中国的试验,Y 04炭黑和超耐磨炉黑用于轮胎制造业,显示出优异的耐磨性。

(3) 软化体系　在胶料中加入操作油可改善加工性能和抗湿滑性,还可降低成本。在物理机械性能方面,加入操作油后往往会使胶料的门尼下降,焦烧时间延长,伸长率增加,定伸应力和拉伸强度下降。用油量低时可使抗撕裂强度改善。常用的操作油有:芳烃油、环烷烃油、石蜡油、锭子油等。国内使用较多的三线油是以芳烃为主的石油系软化剂,工艺性能较好,浅色制品则应该用浅色的油品,如锭子油。

(4) 防老化体系　顺丁橡胶因其双键碳原子上无给电子基团,其耐老化性能比丁苯橡胶差而优于天然橡胶。在光、热、氧的作用下,分子链会发生断裂,氧化使胶料变硬甚至发脆而无法使用。加入防老剂能改善耐氧性提高使用寿命。常用非污染型防老剂有多元酚类,如2246、WSP等,防护性能优良。轮胎类深色制品中,顺丁橡胶可选用质优价廉的普通污染型防老剂。对于消耗顺丁橡胶最多的轮胎胎面胶料和胎侧胶料,需对热氧老化和臭氧老化进行综合防护,常用多种防老剂并用,过去常用的4010NA、D和H并用,现已有被4020、H、RD体系代替的趋势。

4.1.4.2.　加工

(1) 塑炼与混炼　顺丁橡胶因门尼粘度适宜,一般不需塑炼即可直接混炼,混炼有开炼机混炼和密炼机混炼。门尼粘度合格的顺丁橡胶混炼时对辊筒温度不敏感,辊温为40～50℃,可得到光滑密实的胶料。为防止脱辊,除控制温度外,还可采取缩小辊距和速比等措施。经过开炼机混炼的胶料要放置过夜后,再薄通几次下片,或进行下道工序,以使配合剂分散更加均匀。

在密炼机中顺丁橡胶更易混炼。与天然橡胶等门尼粘度高的胶种并用时,需将天然橡胶塑炼后,再与顺丁橡胶混炼。一般采用二段混炼法,即先在密炼机上进行除硫黄以外的母胶混炼,并在开炼机上下片后放置4h以上,再在密炼机或开炼机上翻炼,并加入硫黄。中国对掺用顺丁橡胶的胎面胶料多用二段混炼。

(2) 压延与压出　掺用顺丁橡胶的胶料在压延、压出时,温度应比天然橡胶低,且压出速度不可过快,以避免破边现象。掺用稀土顺丁橡胶的胶料,在密炼机中混炼时,填充系数增大到镍系顺丁橡胶基本配合总量的1.13倍左右(顺丁橡胶掺用50份时),破边现象可得到极大改善。

(3) 成型与硫化　顺丁橡胶的粘性较差,掺用量高的制品接头处还需抹胶浆子。因顺丁橡胶有冷流倾向,成型后的半成品不能受压,以防变形。顺丁橡胶在模型中易流动,有利于模型硫化。硫化条件与天然橡胶、丁苯橡胶类似,但硫化也不宜过度,否则定伸应力、生热、磨耗等性能会随硫化程度加深而下降。

表 4.12 国内载重胎用顺丁橡胶的比例

胶种 / 部件	类型一				类型二			
	NR	BR	ESBR	含胶率,%	NR	BR	ESBR(充油)	含胶率,%
胎冠	50	50		59.7	50	50		58.1
胎侧	50	50		57.9	50	30	20	59.2
上缓冲层	80	20		61.0	100			61.4
缓冲层	80	20		61.0	90		13.8	60.6
外层	80	10	10	62.0	80	10	13.8	60.4
内层	80	10	10	63.1	80	10	13.8	62.8

4.1.5. 应 用

在轮胎制造业,顺丁橡胶常与天然橡胶或丁苯橡胶并用,掺用量一般为 30%～50%,掺用后可提高轮胎胎面的耐磨性和胎侧的耐曲挠性抗龟裂性。对变形较大的子午胎,这一点特别重要。顺丁橡胶有很好的相容性,与其他通用橡胶并用及选择适当的补强和硫化体系,可弥补改善它在拉伸强度和抗湿滑性方面的不足。90 年代以来,顺丁橡胶在胎体胶料中的应用有所增加。

掺用顺丁橡胶的工业制品,可提高其使用寿命。掺用量一般为:胶鞋黑大底 50%,胶管 35%,输送带覆盖胶 30%～50%,胶布 30%。国内载重车胎使用顺丁橡胶的比例见表 4.12[4.97]。

顺丁橡胶用于载重车胎的配方特征见表 4.13[4.98]。顺丁橡胶在轿车胎胎面中的应用见表 4.14[4.98]。顺丁橡胶在胶鞋黑大底中的应用见表 4.15[4.99]。

表 4.13 顺丁橡胶用于载重车胎胎侧及内、外层的配方特征

配方	胎侧	外层	内层
NR/BR/ESBR(充油)	50/30/20	80/10/13.8	80/10/13.8
硫黄	1.2	2.2	2.2
促进剂 CZ		0.4	0.4
促进剂 TT		0.03	0.03
促进剂 DM		0.4	0.4
促进剂 NOBS	0.65		
炭黑 HAF	38	15	15
炭黑 SRF	15	25	25
石蜡	1		1(松香)
松焦油/机油	0/3	4/0	4/0
氧化锌	4	5	5
硬脂酸	3	2	2
防老剂(并用)	3	2.5	2.5
合计	168.85	160.28	159.28
含胶率,%	59.22	62.39	62.81

表 4.14 顺丁橡胶在轿车胎胎面中的应用

配方特征及物性	生产配方	70 份 SR	100%SR
配方			
NR	60	30	
BR	40	23	20
SBR 1500			45
SBR 1712		64	48
软化剂	5.5	7.5	15
炭黑(N234/N339)	52	64	70
RX-80		3	
硫黄	1.4	1.6	1.5
含胶率,%	58.62	48.92	47.24
物性			
(硫化条件:143℃×40min)			
硬度(邵尔 A)	58	60	60
300%定伸应力,MPa	8.5	7.1	7
扯断伸长率,%	624	616	585
拉伸强度,MPa	22.6	20.3	17.4
老化系数(100℃×24h)	0.57	0.67	0.60
撕裂强度,kN/m	113	86	62
阿克隆磨耗,cm^3/1.61km	0.099	0.097	0.126

表 4.15 顺丁橡胶在胶鞋黑大底中的应用

配方, 份		物理机械性能	
天然橡胶	50	拉伸强度,MPa(kgf/cm^2)	12.9(138)
顺丁橡胶	50		
硫黄	1.6	300%定伸应力,MPa(kgf/cm^2)	
促进剂 NOBS	1.3		6.6(67)
促进剂 D	0.7	扯断伸长率,%	504
促进剂 M	0.9	硬度(邵尔 A)	67
硬脂酸	3	阿克隆磨耗, cm^3/1.61km	0.46
氧化锌	5	永久变形,%	17
防老剂 D	1.0		
30# 机油	25		
高耐磨炉黑	60		
固体古马隆	15		
碳酸钙	22		

4.1.6.　充油顺丁橡胶

在高门尼顺丁橡胶中充入一定量的填充油即得到充油顺丁橡胶。充油后顺丁橡胶原有性能保持不变，并能降低成本、改善其加工性能和物理机械性能。按照充填油品的不同，充油顺丁橡胶分为非污染型和污染型两种。前者充填环烷烃类油品，后者充填高芳烃类油品。油品对充油橡胶的质量影响很大。一般应选择挥发性小、混溶性好、闪点高而凝固点低的，以利于环境保护和制品的耐寒性要求。如果在充油的同时充入炭黑，则得到充油充炭黑母炼胶。在抗湿滑性方面充油顺丁橡胶大大优于普通顺丁橡胶，因而特别适合于制造轮胎。充油顺丁橡胶也可用于胶鞋、胶带、胶管等一般工业制品。充油顺丁橡胶是顺丁橡胶的一个重要品种，世界上有10多家公司生产充油顺丁橡胶，中国也有少量生产。

4.1.6.1.　高门尼基础橡胶的制备　充油顺丁橡胶的基础胶门尼粘度要求在65～100左右。制备高门尼胶的主要方法有：

(1) 改变催化剂配方或催化剂的制备条件。例如，在镍系顺丁橡胶聚合时，增大Al/B比可有效地提高聚合物的分子量[4.100]。变更催化剂的制备条件，也可生产出供充油用的高门尼顺丁橡胶[4.101]。

(2) 跃升法[4.102～4.105]　首先按常规方法聚合得到分子量一般的聚丁二烯橡胶，在反应终止前加入分子量跃升剂，使聚合物分子间发生反应，在很短时间内分子量升高1～3倍。跃升法避免了直接用溶液聚合生产高门尼胶时，由于溶液粘度过高给传热、输送带来的困难。跃升剂主要有：$AlEt_3$、$AlH(i\text{-}Bu)_2$等阴离子型跃升剂；$TiCl_4$、$AlEtCl_2$等阳离子型跃升剂；以及苯乙烯等自由基型跃升剂。不同催化体系的顺丁橡胶适宜的跃升剂不同，钴系、钛系顺丁橡胶采用阳离子型跃升剂，镍系顺丁橡胶则采用阴离子型或自由基型跃升剂。通常，跃升后不会改变聚合物的结构和凝胶含量。例如：镍系顺丁橡胶可在聚合反应后期，催化剂未完全失活前，加入少量苯乙烯和微量叔丁基溴，反应温度为140℃，时间为1～3h，跃升反应后得到门尼粘度为65～95的顺丁橡胶。

(3) 分子量调节法[4.106～4.108]　在聚合反应中加入提高聚合物分子量的分子量调节剂，如水、酚、有机酸、醇、过氧化物、1-丁烯和异丁烯等可制得高门尼顺丁橡胶。美国Goodyear轮胎橡胶公司采用三乙基铝/辛酸镍/苯基氟酸/H_2O－0.85/0.05/4.5/0.22 (mmol/100g丁二烯)的配方，制备出特性粘数为3.84、门尼粘度80左右的高门尼顺丁橡胶。在三异丁基铝/辛酸镍/氟化氢(或三氟化硼丁醚络合物)＝1.0/0.025/2.26 (mmol/100g丁二烯)的配方下，按每100份丁二烯加2～10份异丁烯做分子量调节剂，也可得到门尼为61～72的高门尼胶。

4.1.6.2.　充油技术　充油量根据基础橡胶的门尼粘度和充油橡胶的使用要求来确定。门尼粘度高的基础橡胶，充油量可适当增大。工业生产中的标准充油量：在每100份橡胶中，环烷烃油填充37.5、40、50份，高芳烃油填充20、25、35、37.5、40、43、45、50、53、62和62.5份。

充油方法有两种。一种是在凝聚前往胶液中充油；另一种是将填充油直接加入溶剂中，作为聚合溶剂使用。聚合终止后，将溶剂分离出来，填充油留在橡胶中。后一种方法所选用的填充油要易与溶剂分离、催化剂应易于在填充油中溶解，填充油的沸点不要高于90℃，以防聚合物系粘度过高[4.109]。

4.1.6.3.　加工技术

(1) 配合　目前中国尚无充油顺丁橡胶基本配方的国家标准。国际标准(ISO)用于评定硫化特征的试验配方[ISO 2476　1980 (E)]如表4.16所示。

表4.16　充油顺丁橡胶的硫化试验配方

组　分	用量，质量份	组　分	用量，质量份
充油顺丁橡胶	100	硫黄	1.5
氧化锌	3.0	促进剂NS	0.9
硬脂酸	2.0	合计	167.4
高耐磨炉黑	60.0		

注：硫化条件：145℃×25min、35min、50min。

充油橡胶可填充大量的油品和炭黑，因而对降低配方，改善加工工艺降低成本都十分有利。但在高填充时，配方中应适当加大促进剂用量。

(2) 加工　为得到较好的综合性能，充油顺丁橡胶多与天然橡胶或丁苯橡胶并用。充油顺丁橡胶一般不经塑炼直接混炼。由于它含有大量填充油，配合剂很容易混合和分散，胶料的包辊性能也较好，密炼可顺利进行。与普通顺丁橡胶一样采用二段混炼工艺。要注意的是充油顺丁橡胶混炼温度不要过高，否则会导致胶料拉伸强度下降而影响压出工序。对稀土顺丁充油胶尤其要控制好压出温度与转速。

(3) 应用　用于制造轮胎的充油顺丁橡胶一般充填高芳烃油，它与顺丁橡胶有好的相容性，可改善加工性能与使用性能。中国用稀土顺丁和镍系顺丁研制的充油橡胶，其工艺性能和使用性能已达较好水平。用于轮胎胎面的充油胶配方及性能见表4.17。

4.1.7.　安全技术

根据顺丁橡胶生产中物料性质及操作情况，它属于一类二级防火防爆装置，个别直接接触物料的环境(如配制岗)应按一级一类考虑。

(1) 物料的毒性及防护　顺丁橡胶生产过程中存在

表 4.17 充油顺丁橡胶胎面配方及性能[4.12]

配方		硫化胶(143℃)性能		
组分	用量,份	项目	硫化时间 min	数据
1号烟片	70.0	拉伸强度,MPa (kgf/cm²)	30	26.2(267)
充油顺丁橡胶 (CB 441)	41.25			
氧化锌	4.0	伸长率,%	30	650
硬脂酸	2.0	300%定伸应力, MPa(kgf/cm²)	30	8.7(89)
防老剂 RD	0.75			
防老剂 4010NA	1.25			
中超耐磨炉黑	50.0	硬度(邵尔 A)	30	58
操作油 (Sundex 4120)		Pico 磨耗指数①	38	110
促进剂 NOBS	0.9	古得里奇试验		
硫黄	2.0	生热	45	31
总计	172.15	变形	45	6.8
胶料相对密度	1.113			
总油分	11.25			

① Pico 磨耗指数 $=V_0/V$，V ——试验胶料的磨损体积，cm^3；V_0 ——参照胶料的磨损体积，cm^3。

大量易燃、易爆、有毒物料，要严防跑、冒、滴、漏。操作者应按规定穿戴使用防护用品。确保安全生产。物料毒性及防护方法见表 4.18。

(2) 安全生产 a. 严格执行工艺规程，不得超温超压，发生异常情况应按操作法提示的程序及时处理。b. 丁二烯容易与氧形成过氧化物及爆米花状聚合物，堵塞或胀裂容器、管道，造成恶性事故，丁二烯贮存时间不可过长，贮存时应加入 TBC 等阻聚剂。c. 丁二烯进入设备前，需用氮气置换至氧含量<0.2%，设备清理前必须用 3%～5%的 $FeSO_4$ 溶液蒸煮 24h 以上，彻底破坏过氧化物。d. 生产装置区应避免存在和产生任何火种，特别是静电引起的火花，操作人员必须按规定穿用劳保护具。丁二烯容易聚集在低洼处，要注意通风防止达到爆炸极限而发生危险。

表 4.18 物料毒性及防护方法

物料名称	毒性、安全性质	防护方法
丁二烯	非剧毒，有不愉快气味、低浓度下引起头痛，高浓度则作用于中枢神经，引起呕吐、视觉模糊。沸点 −4.5℃，爆炸极限 2.16%～11.47%(体积)	环境允许浓度 <100mg/m³，严禁与皮肤直接接触，浓度高于 1%应戴防毒面具和橡皮手套
溶剂(抽余油)	易挥发，低浓度吸入引起头痛、恶心。自燃点 230～260℃，爆炸范围 1.0%～7.0%	
三异丁基铝	与空气接触立即燃烧，与水发生激烈反应，直接与皮肤接触引起灼烧和溃烂	氮气保护，带压贮存，不允许随地排放，严禁与皮肤接触，溅上时应用水冲洗
三氟化硼乙醚络合物	有剧毒和腐蚀性，遇水分解，进入人体对造血机能和神经系统有损害	氮气保护，带压贮存，不得随地排放，溅上后用 50%苏打水冲洗
乙醇	对人体有麻醉作用，长时间接触会慢性中毒。爆炸范围 3.5%～18%	避免长时间接触，不可随地排放

4.1.8. 环境保护

顺丁橡胶生产过程排放的废气，其主要成分为少量未反应单体和挥发出的烃类溶剂。废水主要来自凝聚工序。废渣主要是清理设备时清出的废胶、丁二烯自聚物、少量残余催化剂及处理污水的活性污泥等。上述三废应按环保要求分别处理至无害化。

(1) 废气应尽量降低排放量，不得不排放的用燃烧法处理。

(2) 废水中含有微量溶剂和 Na、Al、B、Ni 等元素，pH 值8～10，先经沉淀，生化法除去有机物，再进一步除去少量污物及无机物，COD 小于规定值后直排。

(3) 废渣采用焚烧法处理。对后处理工序的挂胶、塑化胶等按次品橡胶利用。

(4) 溶剂回收工序产生的头尾油返回炼油厂再利用。脱重塔底重组分送往电站作燃料。

4.1.9. 经济概况

1993 年初世界聚丁二烯橡胶的总生产能力达 2240kt，其中顺丁橡胶为 1805kt，占 81.3%，聚丁二烯橡胶生产能力在世界各地区的分布趋向均衡，分布状况如表 4.19[4.8]。

1975 年以来，聚丁二烯的产量及消耗量，见表 4.20。

表 4.19　世界聚丁二烯橡胶生产能力分布①

国家和地区	生产能力 kt	国家和地区	生产能力 kt
北美		东欧	
美国	555	罗马尼亚	60
加拿大	63	前苏联	415
墨西哥	33	合计	475
合计	651	非洲	
南美		南非	18
巴西	70	亚洲	
西欧		中国	170
比利时	20	中国台湾	40
法国	155	日本	269
德国	101	韩国	95
意大利	50	印度	20
西班牙	20	合计	594
土耳其	14	大洋洲	
英国	60	澳大利亚	12
合计	420	总计	2240

① 1993 年 1 月统计资料。

表 4.20　世界聚丁二烯橡胶产量及消耗量[4.8,4.110]，kt

年份	产量	消耗量①	年份	产量	消耗量①
1975	666	699	1985	978	976
1976	794	784	1986	1015	1011
1977	899	895	1987	1087	1093
1978	923	919	1988	968	1127
1979	979	981	1989	1165	1144
1980	895	910	1990	1164	1145
1981	917	898	1991	1146	1134
1982	829	852	1992	1250	1250
1983	903	906	1997	1395	1395

① 1989 和 1990 年消耗量不包括 CPEC（中央计划经济国家）。

以美国为代表，聚丁二烯橡胶的消耗分配及变化趋势见表 4.21。

表 4.21　美国聚丁二烯橡胶消耗分配①[4.8]，kt

年份	轮胎和轮胎制品				抗冲击③改性	工业制品④	总计
	轿车	卡车和公共汽车	其他②	合计			
1980	145	90	30	265	48	13	326
1985	162	105	30	297	63	14	374
1986	158	100	27	285	68	14	367
1987	169	108	29	306	73	15	394
1988	171	110	30	310	80	16	406
1989	151	100	31	282	78	15	375
1990	141	90	31	262	88	15	365

续表

年份	轮胎和轮胎制品				抗冲击③改性	工业制品④	总计
	轿车	卡车和公共汽车	其他②	合计			
1991	144	95	32	271	95	15	381
1992	163	105	32	300	115	15	430
1997	173	113	34	320	145	15	480
平均增长比率，%							
1992～1997	1.2	1.5	1.2	1.3	4.7	0	2.2

① 数据包括充油橡胶（基础橡胶），不包括乳聚丁二烯橡胶。

② 胎面胶。

③ 主要用于高抗冲聚苯乙烯和 ABS 树脂改性。

④ 包括胶带、胶管、密封件、球类、高尔夫球和鞋底等。

4.2.　低顺式聚丁二烯

20 世纪 20 年代 Matthews 和 Strange[4.111]以及 Harries[4.112,4.113]首次发现碱金属钠和钾可以作为异戊二烯聚合引发剂。德国 Ziegler 等最先使用锂与二烯烃反应[4.114～4.116]，并对碱金属（锂、钠）或烷基锂与丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯或间戊二烯之间的反应进行研究。1956 年 Stavely 等用金属锂作为异戊二烯聚合中的反离子，在本体聚合或烃类溶液聚合二者之中都能得到顺-1,4-聚异戊二烯[4.117]。同年，Szwarc 确定了“活性聚合物”的概念[4.118]，锂的这种能力的揭示，使人们在二烯烃均聚、与苯乙烯等共聚和嵌段共聚等领域的研究中开创了阴离子聚合的新纪元。

1961 年美国 Firestone 轮胎及橡胶公司首先利用丁基锂进行大规模生产低顺式聚丁二烯橡胶[4.119]。随之 1962 年法国 Firestone 公司、1964 年日本 Asahi 化工公司和 1965 年英国 International 合成橡胶公司相继投产。总生产能力由 1961 年的 30kt 发展到 1971 年 406kt，年均增长率为 32.6%。

60 年代，Firestone 公司在改性剂[4.120～4.131]和聚合工艺方面[4.132～4.134]以及菲利浦公司在降低冷流[4.135～4.140]和聚合过程控制[4.141～4.152]等方面均申请了许多专利。Morton[4.153,4.154]、Bywater[4.155]、Hsieh[4.156～4.160]和 Makowski[4.161,4.162]等科学家在丁二烯阴离子聚合机理和动力学方面进行了广泛深入的基础研究。这些工作使低顺胶的生产技术、产品开发和应用都得到了很大的裨益[4.163～4.170]。

4.2.1.　性　能

低顺式聚丁二烯与其他催化体系所合成的聚丁二烯相比，在许多方面有着明显的差异。首先在分子结构上，低顺胶的顺反结构呈无规分布，使之具有最佳的耐寒性，

尤以低温曲挠性更佳。高顺胶 T_g 虽甚低，但其分子结构规整度高，因此，在－25℃左右开始结晶，在－40℃变硬，使其耐寒性变差。其二，低顺胶分子量分布呈泊松分布，易冷流，较难加工；而高顺胶分子量分布宽较易加工。其三，低顺胶色泽浅、透明、凝胶含量低和不含过渡金属。因此，低顺胶具有优异的回弹性，低温压缩变形小，耐磨性好，耐老化和耐油性优于天然胶；动态性能好，补强填充剂柔合性也很突出，是一种较理想的合成胶种，也是改善 PS 和 ABS 抗冲击性的首选材料。

(1) 应用[171~173] 在并发低顺胶初期，许多用户都认为该胶的加工性能及物理性能要比高顺胶为差。但现在人们普遍认为，对该胶加以适当配合和硫化，并做成炭黑补强胶，与高顺胶在物性上的差别是很小的。例如为改善低顺胶的加工难，可通过变化配合技术，恰当地运用充油及加增塑剂方法，使上述差别在很大程度上得到弥补。作为橡胶制品，低顺胶均采用多胶并用方式，这是因为当并用胶中低顺胶含量超过 60%时，耐磨性及高回弹性等不再成比例改善，在普通路面条件下，它的牵引力和抗温滑性均下降，而且在加工上也会遇到困难。当其与天然胶或丁苯胶并用时可使混炼胶具有优良的加工特性，同时使其耐磨性、拉伸强度和撕裂强度等优点得到充分发挥。为了使并用胶具有最佳的物理性能，各胶种门尼粘度应尽可能接近。低顺胶共混可在常规的橡胶加工设备中顺利进行，只需加入少量增塑剂。另低顺胶可大量充油和填充料，可使胶料成本下降。这种优点不仅只限在廉价的低档胶料上，在胎面胶及运输带覆盖胶料中也常使用高充油及高填充炭黑胶料，这种胶料具有极好的加工特性，口型膨胀小，压出物表面光滑。

低顺胶的另一重要特点是具有色泽美、挠性高和抗冲击性能优异，尤其在低温状态下更显特色，因此，是用作塑料（如 PS 和 ABS）抗冲击性能改性剂的最有效的胶种。

(2) 产品性能指标 由最终产品性质的要求，用作轮胎及橡胶制品与用作塑料改性剂的低顺胶性能指标是不相同的。前者由生胶性能（包括门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$、数均分子量 $\bar{M}_n$、分子量分布、微观结构和 T_g 等）和硫化胶性能（包括门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$、门尼焦烧时间、硬度、300%定伸应力、拉伸强度、伸长率、撕裂强度和永久变形等）来表征。后者则由微观结构、门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$、胶在苯乙烯中浓度为 5%时的溶液粘度、胶在苯乙烯中的不溶物、挥发物含量、灰分含量和胶在苯乙烯中的溶解时间及色度等来表征。

4.2.2. 聚合过程

以烷基锂为引发剂在非极性溶剂中进行丁二烯的阴离子聚合即可制得低顺式聚丁二烯（简称 LCBR）。其分子链中微观结构是：顺式-1,4 35%～38%、反式-1,4 50%～55%、乙烯基 8%～12%。阴离子聚合和自由基聚合一样，属于连锁反应，可分为链引发、链增长和链终止三个步骤。但是，在烷基锂阴离子聚合中，发现聚合物的分子量总是随着转化率的增加而直线上升，即具有逐步聚合的特征，这是它区别于自由基聚合的显著特点之一。

4.2.2.1. 聚合反应的特征

(1) 活性聚合 阴离子聚合的第一个重要特征是，在适宜的条件下，可以不发生任何链转移或链终止反应，这样，当聚合体系中单体完全耗尽时增长反应活性链仍保持活性，再加入单体又可重新进行聚合，产物分子量继续增加，故有“活性聚合物”之称。由于在无终止阴离子聚合情况下均为快引发慢增长，当引发剂加入单体中会立即引发全部单体而生成活性种。活性种浓度即等于引发剂浓度，即每个引发剂分子产生一个高分子活性链，并且几乎是同时以相等速度进行链增长反应。这样，产物的平均聚合度可由单体浓度 [M] 和引发剂浓度 [C] 来计算。

$$\bar{P}_n = [M] / [C] \qquad (4.9)$$

由此特点，人们可以实现高分子的分子设计或“量体裁衣”的构思。阴离子聚合之所以具有活性聚合特征，是由于其活性链端带有相同电荷，不可能产生双基偶合或歧化终止[4.170,4.175]；另外，阴离子活性链端 C M_A 键离解度较大，碳阴离子的稳定性大，都使阴离子不易终止增长和难以发生离子重排反应。然而，阴离子活性链又极易被水、酸和醇等带有活泼氢的化合物所终止。因此，尽管阴离子聚合本身不存在链终止反应，如果聚合体系不纯或放置时间过长，也将得不到活性聚合物。

(2) 多活性种共存[4.175~4.177] 阴离子聚合的第二个特征是在不同溶剂中或在不同添加剂存在下，产生不同性质的聚合活性种（~PLi）。在同一聚合体系中可以有二种以上不同类型活性种同时并存。无论是离子的溶剂化、离子对的缔合、络合以及三重离子，这些过程均强烈依赖于溶剂和极性添加剂的性质。随着溶剂的介电常数和添加剂的极性改变，除原有活性种之间相对量会发生变化，还会产生新的活性种，同时还极大程度地影响着聚合反应速度。

a. 在极性溶剂中，有离子紧对、离子松对及自由阴离子，三者都处于热力学平衡状态之中。

$$\underset{\text{(紧离子对)}}{A^-X^+} \rightleftharpoons \underset{\text{(松离子对)}}{A^-//X^+} \rightleftharpoons \underset{\text{(自由离子)}}{A^- + X^+} \qquad (4.10)$$

聚合活性次序是：自由离子≫松离子对≫紧离子对，随着溶剂介电常数和极性增加，平衡向右移。

b. 在非极性溶剂中，有缔合体和单体。单体的聚合活性≫缔合体的聚合活性。随着溶剂的极性增加，平衡向左移，如式 (4.11) 所示。

$$nA^-X^+ \rightleftharpoons (A^-, X^+)_n \qquad (4.11)$$

（单体）　（缔合体）

c. 当溶剂中存在强给电子添加剂 L 时，可形成多种络合活性种，如式（4.12）所示。

$$A^-, X^+ + L \rightleftharpoons A^-, X^+, L\ (络合紧对) \qquad (4.12)$$

$$A^-, L, X^+ \rightleftharpoons A^- + X^+L$$

（络合紧对）　（自由离子）

络合后的 C—Li 键极性下降，因而使络合体易于解缔，易于形成松离子对和自由离子。

（3）聚合物的分子量分布　由于阴离子聚合反应中不存在链终止和链转移反应，并且引发速度大大超过增长速度，所有高分子链的增长机会均等，可以生成窄分子量分布的产物，接近泊松分布。分子量分布通常用分散性指数 I 表示。

$$I = \overline{M}_w / \overline{M}_n \qquad (4.13)$$

$\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_n$ 分别表示重均分子量和数均分子量。如在聚合系统中带入微量杂质（空气、二氧化碳、水分或其他活性较大的物质），它们均能以极快的速度与引发剂作用而消耗活性种，或在聚合过程中缓慢地与活性链反应，发生链的终止或偶合作用。这些因素均将对产物分子量分布产生影响。

（4）聚合物的微观结构可调　在不同聚合条件下，可得到不同微观结构的聚合产物。其主要调节因素有引发剂浓度[4.178~4.180]、溶剂类型[4.114,4.118,4.181]和极性添加剂[4.182~4.184]；聚合温度[4.158,4.185~4.187]和转化率[4.188]对聚合微观结构影响不大。

4.2.2.2.　聚合机理　鉴于目前对非极性溶剂中阴离子聚合机理并不像极性溶剂中的理论那么成熟，特别是对于活性种的缔合度和络合度以及相应的缔合体和络合体是否皆有活性等问题，各派系意见分歧，尚无定论。因此，这里只介绍为大多数所接受的聚合机理。

在生产低顺胶过程中，通常采用以正丁基锂（NBL）为引发剂、以 THF 为活化剂在非极性溶剂中（如己烷或环己烷）的丁二烯聚合工艺，即：NBL/THF/己烷/丁二烯的聚合体系。由于有活化剂（THF）加入，即与 NBL 发生络合作用生成络合活性种，则聚合体系内有如下活性种：

引发阶段　BuLi，BuLi·THF，BuLi·2THF

增长阶段　PLi，PLi·THF，PLi·2THF

聚合反应机理如下。

① 引发反应

单体引发　$BuLi + Bd \longrightarrow BuBdLi$　(4.14)

一络合体引发　$BuLi \cdot THF + Bd \longrightarrow BuBdLi \cdot THF$　(4.15)

二络合体引发

$$BuLi \cdot 2THF + Bd \longrightarrow BuBdLi \cdot 2THF \qquad (4.16)$$

② 增长反应

单体加成　$PLi + Bd \xrightarrow{k_{p_1}} PBdLi$　(4.17)

$$PBdLi + Bd \xrightarrow{k_{p_1}} PBd_2Li \qquad (4.18)$$

……

$$PBd_{n-1}Li + Bd \xrightarrow{k_{p_1}} PBd_nLi \qquad (4.19)$$

一络合体加成

$$PLi \cdot THF + Bd \xrightarrow{k_{p_2}} PBdLi \cdot THF \qquad (4.20)$$

$$PBdLi \cdot THF + Bd \xrightarrow{k_{p_2}} PBd_2Li \cdot THF \qquad (4.21)$$

……

$$PBd_{n-1}Li \cdot THF + Bd \xrightarrow{k_{p_2}} PBd_nLi \cdot THF \qquad (4.22)$$

二络合体加成

$$PLi \cdot 2THF + Bd \xrightarrow{k_{p_3}} PBdLi \cdot 2THF \qquad (4.23)$$

$$PBdLi \cdot 2THF + Bd \xrightarrow{k_{p_3}} PBd_2Li \cdot 2THF \qquad (4.24)$$

……

$$PBd_{n-1}Li \cdot 2THF + Bd \xrightarrow{k_{p_3}} PBd_nLi \cdot 2THF \qquad (4.25)$$

式中　PLi 代表聚合活性链；k_p 为表观增长反应速度常数，是各种活性种增长反应之总和[4.177]。

引发与增长反应，都是单体在 C—Li 键间插入，不受络合体的影响。

4.2.2.3.　生产工艺　低顺胶生产工艺可分为连续聚合工艺和间歇聚合工艺，前者又分为多釜型和单釜型两种。由于工艺条件和设备均有所不同，产品性能亦有差异；但上述两种工艺的原材料均相同。

（1）多釜连续聚合工艺　1961 年 Firestone 公司首次实现 LCBR 的连续聚合工业化。该工艺来源于溶液聚合过程，由聚合反应、聚合物回收、单体和溶剂的回收和精制及聚合物的干燥、包装等工序组成。其主要特点是：①能达到高转化率；②引发剂用量少且毋需回收；③产物分子量分布窄；④凝胶含量低。该聚合工艺以烷基锂为引发剂，已烷为溶剂。聚合系统由 6 台 18m³ 的聚合釜串联组成，釜内衬搪瓷，有夹套和透平式搅拌器。聚合反应在首釜和 2# 釜完成 80%以上，放出大量反应热，因此，物料入釜前须预冷到足够低的温度，以吸收反应热控制聚合反应温度。该工艺存在以下弊端：①聚合釜台数过多，胶料流经线路较长，造成反应死角多，容易挂胶，使反应操作恶化；②由于多釜串联操作，每台釜的聚合负荷难以达到合理分配，容易造成聚合反应温度分布不均衡，既影响产物质量的稳定，也极易在某一失控点热量聚集而生成凝胶；③对热氧较敏感的 LCBR，要把凝胶含量降

到足够低的水平，用经典的后处理方法显然难以奏效，因为在后处理过程中空气大量进入，而且还有过热点，这恰是生成凝胶的两个条件。

在 Firestone 公司 LCBR 投产两年后，日本 Asahi 公司于 1964 年引进这套技术开始生产 LCBR，并在较短的时间内开发了所谓"单釜连续聚合工艺"[4.189]。此工艺的特点是：①可连续聚合也可分批量聚合，生产效率高；②利用同一工艺过程可生产 BR 和 S-SBR；③由于采用单釜，故可大大降低设备成本，使聚合釜单位容积产量成倍提高；④精制系统和聚合系统运转均由计算机控制，利用屏幕显示器（CRT）操作，可实现过程平稳运转；⑤工艺简单，效率高，生产成本低；⑥产物性能稳定、均匀，纯度高。这些优点正好弥补了多釜连续聚合工艺之不足，在工艺上可谓有突破性进展。

(2) 间歇聚合工艺 美国菲利浦石油公司对这类工艺进行了大量开发[4.190]，取得了许多专利，并成功地向比利时、澳大利亚、墨西哥、意大利、西班牙和日本转让了该技术。该工艺的特点是：①生产灵活性大，产品品种多，易调节；②能生产出众多的能满足 HIPS 特殊要求的胶种，如高光泽级、超高抗冲级等，使 HIPS 性能能与 ABS 抗衡；③聚合过程采用一釜进料、一釜聚合和一釜出料的三釜操作制，使过程能用计算机自动控制，其生产效率与连续聚合工艺相近。

这种工艺也有不足，即由于聚合釜长时间间歇操作，每次操作后总有带有聚合活性链的物料残留于釜壁、死角、搅拌器、阀门和管线内，当新鲜物料进入时，就有可能在这些地方出现长链支化直至生成凝胶，加之凝胶脱落的随意性，使产物中凝胶含量很难控制，从而影响产物质量的稳定。尽管如此，此工艺仍不失为较成熟的聚合技术而与连续聚合过程并存，互为补充。

(3) 工艺过程的改进 Firestone 公司的工艺原系多釜连续聚合，每 6 台釜为一组，釜内结构稍有差别，前 3 台釜内无刮刀有蛇管冷却，后 3 台釜则有刮刀无蛇管。设计者主要考虑聚合前期反应较为剧烈，放热集中，应以撤除聚合热为主；聚合后期反应趋于缓和而胶液粘度增加，则应侧重于防止胶液挂壁。Asahi 公司引进此技术后发现，聚合反应温差可达 70～100℃，聚合反应速率很快，反应基本集中在首釜内进行，据此，他们经过周密分析，大胆地采用了单釜连续聚合工艺，并从宏观动力学角度考察其聚合过程的热量传递过程、质量传递过程以及物料停留时间和返混现象等，较好地解决了该工艺的主要矛盾。例如，聚合温度的控制在该工艺中显得特别重要，他们采用调整单体浓度，并使聚合釜内保持高的恒定的聚合物对单体的质量比，使反应热分布均匀，聚合过程平稳，减少了凝胶的生成。

典型的溶液聚合过程中在聚合釜前采用预混釜是常见的措施之一[4.191]，其目的是：①强化物料的混合，特别是解决聚合釜首釜引发剂的局部过浓和分散不匀的问题；②能形成稳定的催化活性中心；③可以使聚合釜反应平稳，有利于聚合反应过程的控制，抑制凝胶的生成，产品质量稳定。预混釜对多釜全混连续聚合过程固然重要，但对单釜连续聚合过程则显得更为迫切，因为丁二烯单釜连续聚合过程要求单体转化率大于 99%，同时，在釜内物料沿径向各点流体的轴向流速和温度都是相同的，沿轴向流体没有返混，即物料在釜内基本处于平推流状态。要达到上述要求，在进入聚合釜前单体、溶剂、引发剂与添加剂等的定比例混合是至关重要的一环。但是，为防止物料在预混釜内产生聚合反应，对预混釜的容积和物料停留时间要严格限制，否则预混釜就会变成预聚釜，这是作用迥然相左的措施，必须避免产物分子参数的失控。据悉，日本镍系 BR 聚合釜前设有预混釜，其容积约为与之相连聚合釜容积的 0.05%～1.5%，物料在预混釜内停留时间约 1～2s，以造成釜内较高的剪切力，物料被强烈搅拌混合均匀[4.192]。对于预混釜（器）的型式[4.193]，资料中多为管线式预混器（如静态混合器）和叶轮式预混器（如泵式和搅拌槽式混合器），这两种类型的预混器各具优点。静态混合器效率虽高，但压降大，长期使用后仍有堵塞之虑，一旦堵死只能更新。比较起来，搅拌釜式预混器不存在上述问题。使用预混器的直接结果是聚合釜内热量和质量传递明显改善，产物质量上升；间接结果是延长聚合釜使用周期。日本 Asahi 公司是否在单釜连续聚合装置前设置了预混器尚不清楚，但从 LCBR 的工艺要求和产品性能分析，极有可能设有了预混器。

微量凝胶是 LCBR 的重要技术指标之一，除应严格控制聚合工艺外，胶的后处理和干燥工序也是必须考虑的。为了解决这个问题，国外开发了直接干燥法，即把胶液直接送至干燥装置，在脱溶剂的同时进行干燥。据报道[4.194]，日本 Asahi 公司的 LCBR 生产装置设有三台滚筒式直接干燥器。该设备部分浸没在胶液中，使胶液附着在用蒸汽加热的转鼓表面上，随着转鼓缓慢旋转溶剂被蒸出，刮刀将胶刮下。其特点是适宜于对热降解极敏感的聚合物的干燥，设备占地少，容易维护。但也有密封、安全和提高生产能力等问题。转鼓干燥器种类有单鼓式、双鼓式以及常压型、真空型、密封常压型和浸渍式转鼓型等。LCBR 工业装置采用真空型双鼓式浸渍干燥器。近期亦有采用两步蒸发工艺回收聚合物和溶剂。第一步在溶剂闪蒸器中将 50%溶剂蒸出；第二步在薄膜蒸发器中将胶液进一步提浓至 70%～80%（重量），然后再挤出压块并回收残余溶剂。这种工艺的特点是降低能耗，产物纯度高。

4.2.3. 经济概况

自 1961 年美国 Firestone 合成橡胶和胶乳公司首次

表 4.22　国外 LCBR 生产情况一览表

产品牌号	生产厂家	地址	投产年份	现有生产能力 kt/a	生产工艺
Diene	Bridgestone/Firestone Inc.（美国）				
Duradene	Firestone Synthetic Rubber & Latex Co.	Orange, TX	1961	120	Firestone
Budene	The Goodyer Tire & Rubber Co. General Products Div.（美国）	Beaumont, TX		210	
Taktene	Miles Inc. Polysar Rubber Div.（美国）	Orange, TX		25	Firestone
Finaprene	Petrochem., SA（比利时）	Antwerp	1968	20	Phillips
Buna CB	Buna France（法国）	Lillebome	1962	45	Firestone
Buna CB	Bunawerke Hüels Chemische/Bayer GmbH（德国）	Dormagen Marl		55	
Europrene	Enimont Elastomer Co.（意大利）	Ravenna	1972	50	Phillips
Solprene	Repsol Quimica, SA（西班牙）	Santander	1966	20	Phillips
Intene	Enimont Elastomer Co.（英国）	Grangemouth	1963	40	Phillips
Solprene	Negromex, SA（墨西哥）	Salamanca	1967	50	Phillips
		Altamira			
Asadene	Asahi Chem. Ind. Co.（日本）	Kawasaki	1964	62	Firestone
Asaprene	Asahi Chem. Ind. Co.（日本）	Kawasaki			Phillips
Nipol	Nippon Zeon Co.（日本）	Tokuyama			Zeon
Solprene	Jap. Elastomer Co.（日本）	Tsurusaki	1969	11	Phillips
JSR BR	Jap. Synthetic Rub. Co., Ltd.（日本）	Yokkaichi		13	
		Ichihara		65	
AF dene	Krabochem. Co.（南非）	New Castle		15	Firestone
Kosyn BR	Korea Kumbo Petrochem. Co.（韩国）				
Coperflex	Companhia Pernambucana de Borracha Sinthetica（巴西）	Nambuco	1965	30	Firestone
Cariflex	Shell Chimie SA（法国）	Berre Etang		40	Shell

实现 LCBR 工业化生产以来，约有 12 个国家 16 家公司在生产这些胶种，牌号有 17 种，品种有 40 多个，其中 27%以上用于塑料改性。总生产能力已达 800kt/a。20 世纪 90 年代以来 LCBR 的生产情况见表 4.22[4.172,4.173,4.195]。

LCBR 的品种牌号很多，其生产技术有连续聚合工艺和间歇聚合工艺，前者约占世界 LCBR 总生产能力的 60%，后者约占 18%。

4.2.4.　产品规格

产品规格分橡胶级(用于轮胎及橡胶制品)和塑料级(用于塑料改性)二类。前者在应用时通常要与其他胶种并用。为使用方便，LCBR 的门尼值常定为 35、45 及 55 三种。后者为无色无味，透明，凝胶含量<0.1%（重量）。随着近年 LCBR 在塑料应用方面的扩展，其门尼值有>55 的胶种，以满足超高抗冲级和超高抗冲高光泽 HIPS 用胶。两类产品性能指标见表 4.23 和表 4.24。

表 4.23　橡胶级低顺胶的主要性能指标[4.195,4.196]

测试项目	数值		
生胶性能			
门尼粘度 ML[100℃]	35	45	55
顺式-1,4,%	36	36	36
重均分子量 $\bar{M}_w$	27.8×10^4	29.8×10^4	33.0×10^4
数均分子量 $\bar{M}_n$	13.3×10^4	14.3×10^4	17.0×10^4
分子量分布	2.09	2.08	1.94
T_g,℃	−105	−105	−105
硫化胶性能			
300%定伸应力，MPa	6.5	7.6	8.5
拉伸强度，MPa	17.5	18.1	18.6
伸长率,%	560	530	490
永久变形,%	36	34	30

表 4.24 塑料级低顺胶的主要性能

测试项目	数值	
	连续法	间歇法
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	35～55	35～65
顺式-1,4 含量,%	35～38	33
反式-1,4 含量,%	50～60	49
乙烯基含量,%	8～12	18
5%LCBR 的 SV, mPa·s	150～180	25～95
苯乙烯中不溶物含量,%	0.01～0.03	<0.1
挥发分含量,%	0.2～0.5	0.2～0.5
灰分含量,%	≤0.1	≤0.1
色度	10～20	10～20

4.2.5. 用 途

据 1993 年报道[4.173]，LCBR 的生产从 1961 年到 1975 年经历了迅速和连续的增长期，其主要应用是取代天然胶用于制造轮胎胎面胶，而较少用于轿车胎和胎侧的配方。1970 年中期以来消耗年均增长率为 1%～2%。从 1980 年至 1997 年估计美国的 LCBR 消耗量年均增长率将达 2.2%。这种增长的最大成份估计是来自用作 PS 特别是 ABS 的抗冲改性方面。这种需求从 1986 年的占总 BR 耗量的 15%，1987 年为 19%，1992 年已达 27%，1997 年将达 30%，呈现持续上升势头。美国用于抗冲改性方面大约 65%～70%的市场是由 LCBR 占有，其余为高顺胶。日本抗冲改性市场 70%由 LCBR 占有，这代表了一种发展趋势。此外，LCBR 与 PVC 共混可制得透明增强 PVC；与 PE 共混做成的包装袋，其抗冲击强度和价格均可与包装水泥及化肥的五层纸袋相媲美，抗冲强度提高 1.6 倍；PP 中加入 15%的 LCBR，其抗冲强度可提高 3.5～4.0 倍[4.171]。

4.2.6. 新品种开发

LCBR 新品种在满足 HIPS 制品薄壁化和大型化要求的同时，仍能保持薄壁刚性、高抗冲强度和表面高光泽度。通常，高顺式 BR 难以达到上述要求，并且易使树脂染色。如用普通 LCBR 时，要进一步改善树脂抗冲击强度，则必须增大 LCBR 用量或增加其分子量，但这又将导致树脂产品颜色恶化或透明度下降。欲解决此问题，从橡胶结构和组分入手是较佳途径，它至少有三种效果：①提高LCBR 与 PS 树脂的相容性；②降低 LCBR 的 SV 值（5%）；③提高 LCBR 的门尼粘度。这样，可制成高门尼粘度、低 SV 值（5%）的特小橡胶粒子的 LCBR，使 HIPS 形态结构明显改善，除具有高抗冲击性外还有高光泽度，使之在性能和价格上均能与 ABS 竞争。如日本 Sumitomo 化学公司和 Asahi 化工公司分别开发了一种新系列的 LCBR，使 HIPS 兼有上述特点[4.197～4.200]。日本 Mitsui Toatsu 化学公司[4.201]和德国 BASF 公司[4.202]则采用新聚合工艺开发新品种。以上新品种的共同特点是聚合方式新颖，LCBR 中有一定的支化链（60%～80%），门尼粘度可调范围广（35～90），SV 值（5%）低（2～200mPa·s）。用这些新型 LCBR 改性的 HIPS 适宜制作日用品及工程部件的罩壳，如通用电器、家庭用具、浴室用品、玩具和办公设备等。

4.3. 乙烯基聚丁二烯橡胶

聚丁二烯有顺式-1,4、反式-1,4 和 1,2-（或乙烯基）三种链节结构，可按照其中任一种结构含量的多少将聚丁二烯分为不同的品种，例如，按照 1,2-链节（即乙烯基）含量的不同，可将聚丁二烯分为三个大类：乙烯基含量低于 35%的为低乙烯基聚丁二烯，前述的低顺式聚丁二烯橡胶的乙烯基含量在 10%左右，因此又被称为低乙烯基聚丁二烯橡胶；乙烯基含量在 35%～65%的为中乙烯基聚丁二烯；乙烯基含量大于 65%的为高乙烯基聚丁二烯。中、高乙烯基聚丁二烯可统称为乙烯基聚丁二烯。调节和控制乙烯基含量就成为制备乙烯基聚丁二烯橡胶的关键之一[4.203]。

调节和控制聚丁二烯中的乙烯基含量的研究探索工作可追溯到 50 年代，调节乙烯基含量的一个主要途径是采用锂引发剂并加入作为结构调节剂用的极性添加剂。例如，美国菲利浦石油公司[4.204,4.205]曾以乙醚、三乙胺、乙二醇二甲醚、四氢呋喃等作为结构调节剂制得了中乙烯基聚丁二烯；德国赫斯公司[4.206,4.207]研究添加四氢呋喃或乙二醇二甲醚制备中乙烯基聚丁二烯；英国国际合成橡胶公司[4.208,4.209]研究添加乙二醇二甲醚或二乙二醇二甲醚等添加剂来制备中、高乙烯基聚丁二烯；此外，添加六甲基磷酰三胺[4.210,4.211]等也可制得不同乙烯基含量的聚丁二烯。

除了采用锂引发剂外，也可采用其他引发体系来制备各种乙烯基含量的聚丁二烯，例如，日本合成橡胶公司[4.212～4.218]采用 Mo、Al 引发剂或 Co、Al 引发剂制备高乙烯基聚丁二烯；日本宇部兴产[4.219～4.223]以 Co、Al 引发剂制出高乙烯基聚丁二烯；德国赫斯公司[4.224,4.225]采用 Co、Al 等引发剂分别制备高乙烯基聚丁二烯；美国固特异轮胎橡胶公司[4.226,4.227]采用 Co、Al 引发剂或 Mo 引发剂制得高乙烯基聚丁二烯；前苏联[4.228,4.229]用 Li-Na 引发剂或 Mo 引发剂研制高乙烯基聚丁二烯，用于制备乙烯基聚丁二烯的几种其他引发体系的例子在表 4.25 中给出。

乙烯基聚丁二烯橡胶已进入了工业化阶段，英国国际合成橡胶公司[4.240,4.241]于 1973 年首先实现锂引发体系的中乙烯基聚丁二烯橡胶的工业化生产，产品名为 Intalene50，分为三个牌号，其乙烯基含量分别为 42%、48%和 63%，据称这种橡胶可在汽车轮胎及各种橡胶制

品中使用，可部分取代或全部取代充油丁苯橡胶“1712”；日本合成橡胶公司[4.238,4.242]于 1975 年成功地开发出钴引发体系制备的高乙烯基聚丁二烯，产品名为 JSR-RB810、RB820、RB830 等；前苏联用锂引发剂生产出乙烯基含量为 75%～85%的聚丁二烯，商品名为 CKД CP[4.243]。

表 4.25　制备乙烯基聚丁二烯橡胶的其他引发体系

引发体系	乙烯基含量，%	参考文献
Ni 化合物/$LiAlH_4$/$MoCl_5$	32	[4.230,4.231]
辛酸 Ni/$(Et)_3Al$/WCl_3	44～78	[4.232]
环烷酸 Co/BF_3·Et_2O/$AlEt_3$/水	37.8	[4.233]
Mo 化合物或 $MoCl_3(OR')_2$/AlR_3	45	[4.234]
辛酸 Co/Et_2AlCl/$(PhO)_2P$	45	[4.235]
辛酸 Fe/Et_3Al/乙四腈	34	[4.236]
$EtOAl(Et)_2$/$MoCl_5$	>95	[4.237]
$Co_2(PO_4)_2$/$CoCl_2$	98	[4.237]
R_3Al/$CoCl_2$/PR_3	88	[4.238,4.239]

乙烯基聚丁二烯橡胶可采用不同的引发剂体系来制备，但对于制备通用型的乙烯基聚丁二烯橡胶来说，较适宜的还是锂引发剂体系，这是因为锂引发剂体系易于调节乙烯基含量，调节的范围广，从而可方便地制得不同乙烯基含量的聚丁二烯橡胶品种；锂引发剂体系组分单一，生产工艺流程简单；锂引发剂体系活性高，因而引发剂用量小，生产效率高，三废污染少；以及锂引发剂体系通用性强，除可引发丁二烯聚合外，还可引发丁二烯与苯乙烯等多种单体的共聚合，从而可根据需要在一套装置中生产多种橡胶品种，如各种不同乙烯基含量的聚丁二烯橡胶、无规溶液丁苯橡胶、丁苯嵌段共聚物等。

中国在 60 年代初就开展了锂引发剂体系制聚丁二烯的研究工作，其中兰化公司化工研究院和中国科学院化学物理研究所先后开展了合成锂系聚丁二烯的研究工作。70 年代末，燕化公司研究院接受了“中乙烯基聚丁二烯橡胶合成和应用”的研究课题。燕化公司研究院开展了中乙烯基聚丁二烯橡胶合成的小试、模试及全流程中试放大试验，与此同时也开展了低乙烯基聚丁二烯和高乙烯基聚丁二烯的合成研究工作，形成了合成乙烯基聚丁二烯橡胶的成套技术，并制得了不同乙烯基含量的聚丁二烯产品，开展了在轮胎、制鞋等方面的应用工作，为该胶种的工业化提供了较充分的依据和技术准备。

4.3.1.　结构与性能

(1) 乙烯基含量　乙烯基含量对聚丁二烯橡胶的性能有明显的影响[4.244,4.245]，图 4.17 和图 4.18 分别给出了乙烯基含量对聚丁二烯橡胶的硫化特性、抗滑性能及磨耗性能的影响。由图 4.17 和图 4.18 可以看出，随乙烯基含量的增加，对开始硫化时间影响不大，但正硫化时间延长；橡胶的抗湿滑性能逐渐改善，但耐磨性能却逐渐下降。其他研究结果表明，乙烯基含量的变化对橡胶的物理机械性能影响不大，只是随乙烯基含量的增加，橡胶的硬度、300%定伸强度及生热有增大的趋势，而耐热老化性能有所改善。

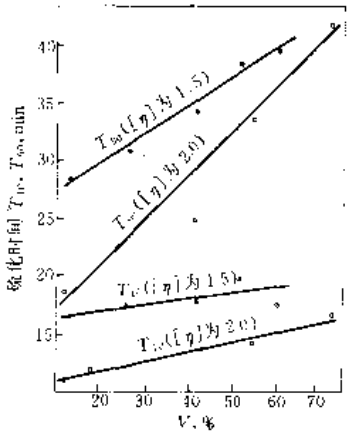


图 4.17　乙烯基含量对聚丁二烯橡胶硫化时间的影响
T_{10}、T_{90}分别为硫化 10%、90%的时间；V 为乙烯基含量

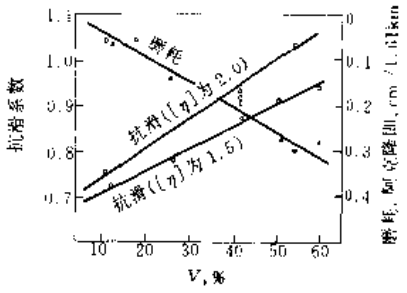


图 4.18　乙烯基含量对橡胶的抗湿滑性及耐磨性的影响

(2) 分子量　分子量对聚丁二烯橡胶的性能也有明显的影响[4.244,4.245]。从图 4.17 和图 4.18 可以看出，随分子量增大，开始硫化时间和正硫化时间都逐渐缩短，抗湿滑性能改善，而磨耗性能变化不大，表 4.26 给出了不同特性粘数(即相应于不同分子量)的聚丁二烯橡胶的物理机械性能，可以看出，随分子量增大，橡胶的物理机械性能逐渐改善。研究结果还表明，随分子量的增大，橡胶的耐热老化性能也有所改善，生热下降。

(3) 分子量分布　分子量分布的宽窄对聚丁二烯橡胶的性能有一些影响。随分子量分布的加宽，聚丁二烯橡胶的加工性能得到改善，耐磨性能有所下降，而其他物理机械性能变化不大[4.244,4.245]。

(4) 星型结构　星型结构的聚丁二烯有助于改善橡

表 4.26 特性粘数对硫化胶物理机械性能的影响

特性粘数 η	1.1	1.3	1.5	2.0	2.7
抗滑系数	0.85	0.80	0.83	未测	0.83
磨耗，cm^3/1.61km	0.363	0.255	0.249	0.244	0.129
硬度（邵）	64	66	64	66	64
拉伸强度，MPa	9.0	11.3	13.0	15.3	17.2
伸长率，%	386	404	454	419	492
300%定伸应力，MPa	7.1	7.7	8.0	9.7	9.0
永久变形，%	14	13	14	9	7
弹性，%	37	38	40	45	49

胶的性能，例如可改善加工性能、减小冷流，或改进某些物理机械性能等[4.208,4.245]。

4.3.2. 生产方法

（1）原料

单体：丁二烯。

溶剂：抽余油或环已烷等。

添加剂：四氢呋喃或二乙二醇二甲醚等。

（2）引发剂 引发剂为正丁基锂。

（3）聚合工艺 聚合反应机理及工艺流程同前，对于用锂引发剂制备聚丁二烯的体系，若添加极性化合物，则会影响聚丁二烯的微观结构，使其乙烯基含量增加[4.246]。极性添加剂大致可分为二类：一类是弱添加剂，它们对聚丁二烯的乙烯基含量影响很小，只有当加入量很大时才能改变乙烯基含量；另一类是强添加剂，只要添加很少量即可使乙烯基含量明显增加。

弱添加剂有苯甲醚、三乙胺、乙醚、四氢呋喃等。图 4.19给出了几种弱添加剂对乙烯基含量的影响，从图可以看出，苯甲醚对乙烯基含量影响甚小；三乙胺及乙醚对乙烯基含量有影响，但要想使乙烯基含量增大至40%左右，则其加入量极大，即添加剂/BuLi（摩尔比）必须在180以上；四氢呋喃对乙烯基含量的影响要大一些，但其用量也只有为BuLi的几十倍以至上百倍时，才能使乙烯基含量达到较高的水平。

强添加剂包括二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四甲基乙二胺、六甲基磷酰三胺等。图 4.20给出了几种强添加剂对乙烯基含量的影响，从图可以看出，当添加剂/BuLi（摩尔比）大约为0.5时，乙烯基含量即可达到70%以上。

此外，聚合温度对乙烯基含量也有明显的影响[4.246]。表 4.27 给出了采用几种不同的添加剂时聚合温度对乙烯基含量的影响，从表可清楚地看出，随着聚合温度升高，聚丁二烯的乙烯基含量迅速下降。

总之，极性添加剂的种类及用量、聚合温度是影响聚丁二烯的乙烯基含量的主要因素。通过改变和选定添加剂种类及其用量、聚合温度，就可以调节并控制聚丁二烯的乙烯基含量，从而制得具有不同乙烯基含量的聚丁二烯橡胶品种。

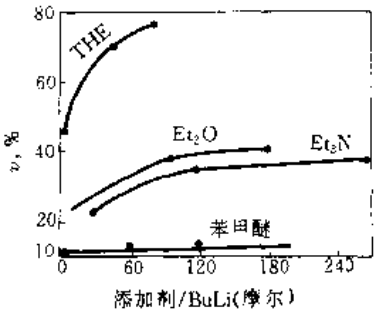


图 4.19 弱添加剂对乙烯基含量的影响

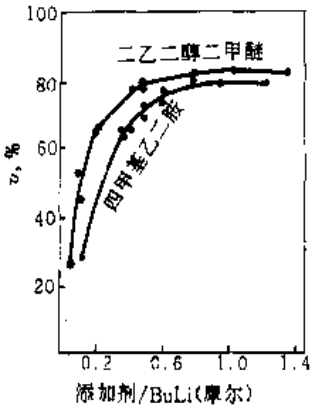


图 4.20 强添加剂对乙烯基含量的影响

表 4.27 聚合温度对乙烯基含量的影响

添加剂	添加剂/BuLi（摩尔比）	乙烯基含量，%		
		30℃	50℃	70℃
四氢呋喃	5：1	44.0	25.4	20.4
	45：1	68.9	41.2	46.0
	85：1	73.1	49.4	46.0
三缩四乙二醇二甲醚	0.06：1	15.0	10.3	12.0
	0.33：1	58.4	28.8	19.4
	0.60：1	69.0	55.9	45.3
二缩三乙二醇二甲醚	0.06：1	14.8	11.6	11.3
	0.33：1	65.7	23.4	19.8
	0.60：1	76.6	57.0	38.0
一缩二乙二醇二甲醚	0.10：1	51.0	23.8	14.4
	0.45：1	77.3	56.2	27.9
	0.80：1	77.7	63.7	39.5
四甲基乙二胺	0.06：1	26.3	14.1	13.2
	0.60：1	73.2	46.7	30.5
	1.14：1	75.8	61.2	46.3

续表

添加剂	添加剂/BuLi（摩尔比）	乙烯基含量，%		
		30℃	50℃	70℃
六甲基磷酰三胺	0.05∶1	10.3	9.5	11.6
	1.30∶1	49.5	47.0	46.5
	2.55∶1	54.6	52.6	52.6
三乙胺	30∶1	21.4	17.6	14.2
	270∶1	37.1	32.9	24.7
	510∶1	39.6		
二乙醚	12∶1	22.0	16.2	14.1
	96∶1	35.7	26.0	23.5
	180∶1	38.5	29.1	26.9

a. 分子量的调节　采用锂引发剂合成聚丁二烯时，其分子量是由引发剂的用量决定的，也就是通过调节并控制引发剂与丁二烯的加料比即可调节分子量并制得具有所需分子量的聚丁二烯[4.244]。表4.28和表4.29给出了引发剂用量与聚丁二烯特性粘数的关系，结果表明，随引发剂用量的减少，聚丁二烯的特性粘数逐渐增大，即分子量逐渐增大。

表4.28　引发剂用量与特性粘数的关系

（极性添加剂为四氢呋喃）

正丁基锂用量，mmol/g丁二烯	1.0	0.56	0.33	0.25	0.20
特性粘数 η	1.26	2.16	2.65	4.21	4.47

表4.29　引发剂用量与特性粘数的关系

（极性添加剂为一缩二乙二醇二甲醚）

正丁基锂用量，mmol/g丁二烯	1.02	0.50	0.33	0.25	0.20
特性粘数 η	1.11	1.99	2.57	3.53	4.06

b. 分子量分布调节　锂引发剂所制得的聚丁二烯具有很窄的分子量分布，为改善其加工性能及减小产品的冷流，必须加宽其分子量分布。

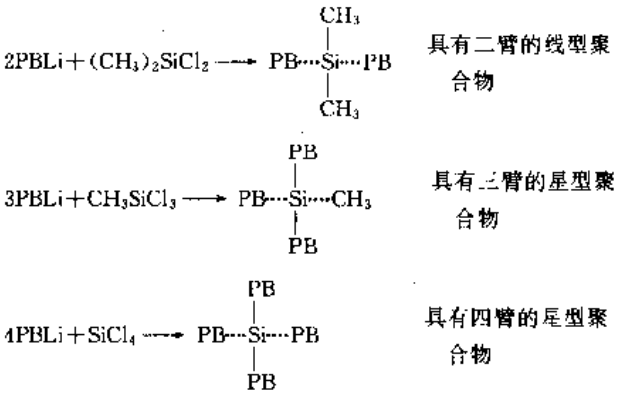
通过工艺上的改进，可以加宽分子量分布。例如，分批加入引发剂[4.247]；或在连续聚合中使引发剂的加入量周期地变化[4.248]；或将较低分子量的聚丁二烯与较高分子量的聚丁二烯混合[4.249~4.251]；或在聚合过程中将部分胶液再循环[4.252,4.253]；或将单体、引发剂及溶剂同时迅速升至高温（90～235℃）下进行聚合[4.254]；或进行连续绝热聚合过程[4.255]；或将引发剂分别加入首釜及末釜出口[4.256]；或在聚合过程中分批加入有机卤化物以逐步终止聚合反应[4.257]等方法均可加宽分子量分布。

加入助催化剂，例如加入叔丁氧基钠或叔丁氧基钾[4.258]、烷氧基锂[4.259]、二乙胺[4.260,4.261]等也可加宽分子量分布。

进行偶联是加宽分子量分布的一种比较有效的方法。在锂引发剂引发的聚合体系中，当达到所需的转化率后加入一种能与具有活性的聚合物锂反应的物质，将二个或多个聚合物分子联接起来，使部分聚合物的分子量增大或同时发生支化，从而加宽了分子量分布。这种方法通常称为偶联法，所加入的物质称为偶联剂。偶联剂种类、偶联剂用量、偶联剂加入方式、偶联剂加入时间、偶联反应温度等对最终产物的平均分子量、支化度及分子量分布都有影响，因此要根据要求进行选择并严格加以控制[4.262]。偶联剂大都采用含卤素的化合物，如四氯化碳[4.263,4.264]及其他第Ⅳ族金属卤化物（例如四氯化硅、四氯化锗、四氯化锡或四氯化铅）[4.265]、四氯乙烷[4.266]、$(PNCl_2)_3$ 或者 $(PNCl_2)_4$[4.267]、氯代硅烷[4.268]、二氯苯[4.269]、2-氯丁烷[4.270]、多官能基卤化物[4.271]等。除含卤化合物外，也可采用胺、醚、醛、酮、酯类作为偶联剂，如苯二甲酸二甲酯[4.272]。此外加入NO或CS_2也可使聚合物交联，从而减小冷流[4.273,4.274]。

在聚合体系中加入可共聚单体，也可达到增大分子量、提高支化度、加宽分子量分布的目的。这种可共聚单体一般含二个或多个可共聚基团，可分别与聚合单体或活性聚合物发生共聚，从而使聚合物分子联接起来，故可共聚单体所起的作用与偶联剂十分相似。常用的可共聚单体有二乙烯基苯或多乙烯基苯[4.275~4.280]、四乙烯基硅[4.281]、氯代苯乙烯[4.282]、1,3,5-环庚三烯[4.283]等。

c. 星型聚合物制备　在偶联反应中，若偶联剂是双官能基的，获得的产品是线型聚合物；若偶联剂是多官能基的，则可得到星型聚合物。以氯代硅烷偶联剂为例[4.203]，偶联反应的最终产品为：



式中PB为聚丁二烯段，PBLi代表聚丁二烯锂。

4.3.3.　产品规格和测试方法

见表4.30。

表 4.30 乙烯基聚丁二烯橡胶的产品规格和测试方法

项 目	指 标	测试方法
乙烯基含量	10%～90%，可按需要调节	红外分光光度法
特性粘数	>1.5，可按需要调节	乌氏粘度计法
门尼粘度	>20，可按需要调节	GB/T 1232—92
挥发分	<1%	GB 6737—86
灰分	<0.5%	GB 6736 86

4.3.4. 经济情况

英国国际合成橡胶公司[4.240,4.241]生产中乙烯基聚丁二烯橡胶，产品名为 Intalene 50，有三个牌号（乙烯基含量为 42%、48%和 63%）。

美国费尔斯通公司[4.242]生产锂系高乙烯基聚丁二烯，其产品牌号为 FCR-1261。

日本合成橡胶公司[4.238,4.242]生产结晶高乙烯基聚丁二烯，其商品名为 JSR-RB 810、RB 820、RB 830 等。

前苏联[4.243]生产乙烯基含量为 85%的高乙烯基聚丁二烯，产品名为 СКД СР。

其他国家如意、德、法等都具有生产乙烯基聚丁二烯的能力，中国目前也已具备生产乙烯基聚丁二烯的能力。

乙烯基聚丁二烯橡胶是聚丁二烯橡胶的一个新品种。同其他聚丁二烯橡胶相比，乙烯基聚丁二烯橡胶具有良好的抗湿滑性、耐热老化性和耐屈挠性，可单独使用或与其他胶种并用，可在轮胎、制鞋等方面应用。此外，乙烯基聚丁二烯橡胶工艺简单，易于制备各种具有不同结构的产品以满足各个应用领域的需要，而且生产效率高，三废污染小。因此，乙烯基聚丁二烯橡胶有较好的经济效益和社会效益，具有良好的发展前景。

4.3.5. 加工应用

乙烯基聚丁二烯橡胶可单独使用或与其他胶种并用，其橡胶加工工艺及设备与顺丁橡胶或其他通用胶相似[4.244,4.245,4.284～4.287]。

乙烯基聚丁二烯橡胶的性能列于表 4.31～表 4.33 中，可以看出，乙烯基聚丁二烯橡胶具有良好的抗湿滑性、耐热老化性和耐屈挠性，而其他物理机械性能与顺丁橡胶或丁苯橡胶相当。

乙烯基聚丁二烯橡胶可用于轮胎中，采用中乙烯基聚丁二烯并用胶制得的轮胎使用性能良好，具有很好的应用前景，经实际测试，中乙烯基聚丁二烯橡胶轮胎同国产车胎相比，其抵抗侧向加速度能力约提高 10%，纵向制动距离可缩短 17%左右，行驶里程达到或优于国产胎。

表 4.31 不同乙烯基含量聚丁二烯的性能

性 能	聚 丁 二 烯				SBR 1712
乙烯基含量，%	10	47	66	88	18
生胶门尼粘度	50	64	61	76	50
混炼胶门尼粘度	45	64	58	67	52
粘合强度，kgf/cm²	<0.7	1.76	2.0	2.7	0.8
拉伸强度，MPa	10.7	18.2	16.5	15.0	22.6
300%定伸应力 MPa	5.5	6.9	7.2	6.6	6.6
累积生热，℃	41	42	41	41	47
回弹率，%	59	57	53	47	52
爆破时间，min	10	20	14		6
冻结点，℃	<−75	<−47	−36	−22	−41

注：1kgf/cm²=98.0665kPa。

表 4.32 天然胶、顺丁胶、中乙烯基聚丁二烯三并胶性能

配方	天然橡胶，份	50	50	50	40	30
	顺丁橡胶，份	50		30	30	35
	中乙烯基橡胶，份		50	20	30	35
	中超炭黑，份	53	53	53	55	55
硫化胶性能	硬度（邵）	58	59	62	60	58
	拉伸强度，MPa	22.1	23.0	23.1	20.9	18.2
	伸长率，%	568	559	571	613	575
	300%定伸应力，MPa	8.8	9.2	9.1	6.8	6.7
	撕裂强度，kgf/cm²	107	106	106	102	99
	永久变形，%	13	14	16	16	13
	回弹率，%	47	49	50	47	49
	磨耗，cm³/1.61km	0.079	0.144	0.085	0.083	0.135
	抗滑系数	0.78	0.87	未测	未测	0.74
	老化系数（100℃×24h）	0.58	0.65	0.70	0.66	0.73

注：1kgf/cm²=98.0665kPa。

表 4.33 天然胶、聚乙烯、中乙烯基聚丁二烯并用胶性能

配方	天然橡胶，份	83	83	78	73
	聚乙烯，份	7	7	7	7
	顺丁橡胶，份	10			
	中乙烯基橡胶，份		10	15	20
硫化胶性能	硬度（邵）	69	68	70	70
	拉伸强度，MPa	14.1	12.7	13.3	12.3
	伸长率，%	500	532	548	532
	300%定伸应力，MPa	6.7	6.0	6.1	5.6
	永久变形，%	58	60	64	62
	磨耗，cm³/1.61km	1.07	1.19	1.25	1.20
	弯曲，次	9120	11680	14620	18800

注：1kgf/cm²=98.0665kPa。

乙烯基聚丁二烯橡胶也很适合于在制鞋方面的应用，可用于制造彩色或浅色的鞋底及胶鞋面，所得产品的性能好，尤其是由于耐屈挠性好而延长了使用寿命。

此外，乙烯基聚丁二烯橡胶在帘布层胶料、输送带、汽车挡风雨胶条、码头防冲垫、胶管、胶板等方面都有应用。

5. 异戊橡胶

异戊橡胶（polyisoprene rubber，简记为 IR）与天然橡胶（简记为 NR）的基本结构都是顺式-1,4-聚异戊二烯（*cis*-1,4-polyisoprene）[9003-31-0?]，ASTM 将其命名为 IR。

从 1860 年 Williams 由天然橡胶分解物中分离出异戊二烯开始，许多科学家就致力于用异戊二烯合成天然橡胶的研究。在几十年的研究中，合成的异戊橡胶与天然橡胶在性能上仍有相当的差距。

第二次世界大战期间，出于军事的需求，使天然橡胶供不应求，促进了异戊橡胶的开发。由于有规立构催化剂的出现，1954 年美国 Goodrich 公司用 Ziegler 催化剂合成了顺式-1,4 结构含量为 98% 的聚异戊二烯（即钛系异戊橡胶，简记为 Ti-IR），1955 年 Firestone Tire & Rubber 公司用锂系催化剂合成了顺式-1,4 结构为 92% 的聚异戊二烯（即锂系异戊橡胶，简记为 Li-IR），两者在结构和性能上与天然橡胶基本一致。

1960 年美国 Shell Chemical 公司首先建成用金属锂为催化剂（后改用丁基锂）的异戊橡胶生产装置。1963 年美国 Goodyear 公司用铝钛催化剂生产异戊橡胶也实现工业化，随后荷兰、前苏联、意大利、法国、日本、罗马尼亚、南非和巴西等国家相继实现工业化[5.1~5.3]。

异戊橡胶的发展主要取决于其单体的生产成本，但最终将取决于用其替代的竞争对手天然橡胶的售价。60 年代末，NR 售价猛涨，加上异戊二烯合成技术的进步，使 IR 发展达到高峰，产量成倍增加，售价成倍下降而成为 NR 的真正对手。70 年代的石油危机使异戊二烯成本增加，加之 NR 生产技术的不断改进，使许多 IR 厂家停产和减产，一些计划生产 IR 的国家也都予以推迟。

据 IISRP 公布的数字[5.3]，1993 年世界 IR 的产量为 1394kt，在合成橡胶中列于丁苯和顺丁橡胶之后，居第三位。1993 年生产 IR 的国家只有前苏联（产量 1130kt）、美国（61kt）、罗马尼亚（91kt）、荷兰（45kt）、日本（67kt）5 个国家。

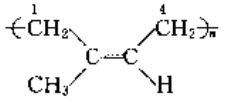
前苏联采取优先发展 IR 的政策，不仅产量列居世界第一，而且各有关技术也获得广泛的发展。由中国首先开发的稀土异戊橡胶（简记为 Ln-IR），在 80 年代由前苏联首先实现工业化。

异戊橡胶的生产技术在 70 年代后期已经成熟，至今没有什么重大突破。80 年代后主要集中在稳定控制产品质量和节能，产品改性和加工应用，以及具有特殊性能的新品种开发等方面。80 年代以来，具有特殊性能的反式异戊橡胶（简记 TP1）、3,4(1,2)-异戊橡胶（简记为 3,4-IR，1,2-IR）也受到重视，并已商品化。

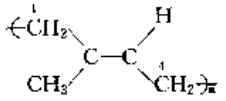
5.1. 性　质

5.1.1. 微观结构

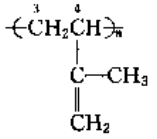
由异戊二烯聚合（头-尾加成）可得到如下四个基本结构的聚异戊二烯：



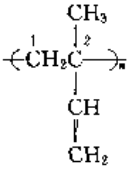
顺式-1,4-聚异戊二烯（三叶树胶）（Hevea）



反式-1,4-聚异戊二烯（巴拉塔胶）（Balata）



3,4-聚异戊二烯



1,2-聚异戊二烯

此外，还存在少量的异戊二烯头-头、尾-尾排列的链节。几种典型的异戊橡胶微观结构列于表 5.1。

表 5.1　各类异戊橡胶生胶性能及其与天然橡胶的对比

指　　标		天然橡胶	异戊橡胶		
			锂　系	钛　系	稀土系
催化剂体系			RLi	Ti-Al	Nd-Al
微观结构	顺式-1,4 结构含量，%	98	91～92	96～98	94～99.5
	3,4-结构含量，%	2	8～9	2～4	0.5～6
	加成方式				
	头-尾链节，%	98	89	95	
	头-头链节，%		1	1	
	尾-尾链节，%		2	1	

续表

指标		天然橡胶	异戊橡胶		
			锂系	钛系	稀土系
催化剂体系			RLi	Ti-Al	Nd Al
分子结构参数	凝胶含量，%	15～30	0～1	4～30	0～3
	特性粘数 η，dl./g	6～9	约6.5	约3.5	6～8
	$\overline{M}_w\times10^{-4}$	100～1000	122	70～130	130～250
	$\overline{M}_n\times10^{-4}$		62	19～40	26～110
	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	>3	2	2.4～4	2.2～5.6
	门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	90～100	55～65	80	60～100
其他	挥发分，%	1.0	0.1	0.1	0.12～0.13
	灰分，%	0.5～1.5	0.1	0.2～0.6	0～0.2
	密度，g/cm³	0.92	0.91	0.91	约0.91
	玻璃化温度 T_g，℃	−72	−70～−68	−72～−70	−59[5.4]
	结晶熔化温度 T_m，℃	4～11	−7～2	−7～2	
	结晶半衰期，h	1～3	>30	11～30	

这些微观结构一般采用红外光谱法(infrared)测定，尤其适用于测定1,4-结构。高分辨率的核磁共振谱法(NMR)能精确测定聚合物链段中的顺式、反式异构体以及单体链节的排列。

5.1.2. 分子结构

异戊橡胶的分子量一般在10^5～10^6数量级，可方便地用Mark-Hauwink方程$[\eta]=KM^{\alpha}$计算特性粘数，各种聚异戊二烯的K和α值见文献[5.1]，对于Ti-IR在甲苯中于30℃的K和α值为1.9×10^{-4}和0.745。

采用凝胶渗透色谱法(GPC)可以测定其数均和重均分子量（$\overline{M}_n$和$\overline{M}_w$）等分子结构参数（见表5.1）。

5.1.3. 结构与性能关系

异戊橡胶的生胶和硫化胶性质分别列于表5.1和表5.2。其顺式结构含量对其性能有较大影响，结晶性受其微观立体规整性和高分子量的分子的显著影响。顺式结构含量降低使玻璃化温度升高，结晶速度和结晶度明显下降[5.5]，使硫化胶的拉伸强度(尤其高温硫化胶)[5.1]、耐热性及未填充硫化胶的回弹性明显下降[5.6,5.7]。

Ti-IR顺式结构含量较高与NR相当，Li-IR较低，Ln-IR居中。80年代后期美、前苏联等国也合成了高顺式（98%～99.5%）的Ln-IR[5.4,5.8]。

IR的分子量加大可使其门尼粘度加大，塑性减

表5.2 异戊橡胶硫化胶性质[5.1,5.6]

项目 \ 胶种	未加炭黑			加30份ДГ-100炭黑		
	Ti-IR СКИ-3	Li-IR СКИ-Л	NR	Ti-IR СКИ-3	Li-IR СКИ-Л	NR
拉伸强度，MPa						
20℃	28～32	20～33	28～36	30～39	26～33	34～39
100℃	18～22	6.0～19	20～30	17～26	11～19	19～26
100℃老化72h	16～24	9～14	18～25	19～25	12～22	12～16
300%定伸应力，MPa	1.0～2.5	0.7～1.5	1～2.8	3.2～4.0	2.0～3.5	3.0～5.5
扯断伸长率，%	700～1000	800～1200	850～1100	720～850	750～1100	700～850
永久变形，%	5～15	7～16	8～16	25～35	30～55	25～35
撕裂强度，kN/m	37.2～44.1	19.6～39.2	34.3～53.9	79～121	39～73	98～162
−45℃耐寒系数	0.5～0.98	0.5～0.98	0.4～0.9	0.45～0.55	0.5～0.55	0.40～0.55
邵尔A硬度（TM-2硬度）	30～40	25～35	35～40	45～60	45～60	50～60
回弹性，%						
20℃	67～70	62～68	65～75			
100℃	72～82	72～81	72～82			
动态模量，MPa	1.4～1.7	0.98～1.61	1.4～1.7			

小[5.4,5.6]，使硫化胶的拉伸强度和定伸应力增大[5.4]。分子量分布宽些对其加工性能有利，在相同的分子量情况下，分子量分布窄者可使其硫化胶的拉伸强度和定伸应力加大[5.8]。

Ti-IR 分子量较低，分子量分布较宽且有一定支化度，使其有较高的门尼粘度。Li-IR 和 Ln-IR 是线型高分子，无支化，但其分子量较高且分布较窄，也具有较高的门尼粘度。尤其是 Ln-IR 可通过改变引发剂配方及工艺条件在相当的范围内控制和调整其分子量及其分布[5.4,5.10]。

NR 和 Ti-IR 含有较多的疏松凝胶（溶胀指数＞20）和紧密凝胶（溶胀指数＜10）。疏松凝胶在塑炼过程中迅速破坏降解为线形高分子，紧密凝胶不降解而作为交联物残留在胶中。凝胶含量增加使门尼粘度增大、塑性降低，使硫化胶拉伸强度下降[5.4]。为了克服上述问题，已开发了无凝胶的 Ti-IR（СКИ-3[5.9]；Natsyn 205，2205[5.11]）。

Li-IR 和 Ln-IR 因不含或含极少量凝胶而不存在上述问题。

5.1.4. 异戊橡胶与天然橡胶的差异

从表 5.1 可知，作为 NR 的替代品而合成的 IR 在主要结构和性能方面与 NR 是接近的，但在微观结构、分子结构、极性基团和非橡胶组分的含量上还有一定的差异。

NR 顺式结构含量不仅高而且都是头尾加成，尽管有较高的支化度但不影响其结晶的生成，故其结晶速度比 IR 快几倍到几十倍，结晶融化温度也高出 10℃左右。NR 分子量高分布宽，而且不含低分子量级分。特别是还含有羰基、羧基和羟基等官能团，以及 6%～8%的非胶组分（主要是一些不溶性的变性蛋白质），致使其未硫化胶强度高出 IR 4～5 倍，在粘接性、硫化时间、硫化胶的拉伸强度和撕裂强度（尤其高温抗撕性）、切口增长、耐磨性及疲劳寿命都优于异戊橡胶[5.11]。这些差异也正是 IR 的改进方向。

然而，IR 在下述几点又优于 NR：颜色浅、质量均一、臭味小、易软化和混合、较好的压出和压延性、极好的模内流动性、低的滞后现象以及可控的分子量。

5.2. 种　类

5.2.1. 钛系异戊橡胶（Ti-IR）

在 IR 中 Ti-IR 在结构与性质上与天然橡胶最为接近，在产量上占居世界 IR 总产量的 95%以上。

该胶顺式结构含量高，分子量较低分布较宽，有一定的支化度，门尼粘度高。但是，凝胶含量高，胶中灰分高（主要是残留的催化剂组分）。由于聚合的催化剂用量较高（大约为单体用量的 2%以上），其中变价金属钛组分残留在胶中影响胶的颜色和加速聚合物的氧化降解，从而影响胶的耐老化性。为此，在生产中对聚合后的胶液进行水洗脱灰，以致增加了废水和废渣的排放。在单体聚合反应转化率达到要求时（一般为 70%～90%）需加入终止剂（一般为醇类）终止反应并使残留的催化剂转化为易于用水脱除的可溶性络合物，从而防止聚合物在后处理和加工过程中的结构化、异构化和降解倾向。

Ti-IR 采用的催化剂属 Ziegler-Natta 体系，用于生产的主要是 $TiCl_4$-AlR_3（R 多为异丁基）体系。

为了提高催化剂的活性和改善胶的质量，向二元体系中加入作为给电子体的第三组分（如醚类和醇类），可得到优于 СКИ-3 的无凝胶、高拉伸强度和加工性能良好的 СКИ-3А 和 СКИ-3Ш[5.12]。在上述三元体系中加入第四组分（不饱和化合物）可获得高分子量、高顺式和低凝胶的 IR。

钛系催化剂的制备条件要求较苛刻，除了有害杂质、加料方式和速度、陈化时间以及搅拌速度有严格要求外，还需在低温（－20～－70℃）制备。由于该体系是非均相，其活性组分（β-$TiCl_3$）主要集中在棕褐色的固体沉淀部分，给使用时的存放、输送和计量带来一定困难。意大利 ANIC 公司开发的 $TiCl_4$-[Al(H)N(R)]$_n$（聚亚氨基铝烷），由于不含 Al-C 键使其在空气中不自燃，遇水不爆炸，使用比较安全，可得到高分子量和低凝胶的 IR[5.13]。

Ti-IR 聚合机理可根据 Ziegler-Natta 催化剂活性中心结构的两种假说——双金属机理和单金属机理予以解释[5.14,5.15]。

采用钛系催化剂合成 Ti-IR 要严格控制 Al/Ti 比值（0.9～1.0），单体浓度 12%～20%，在较低温度（0～40℃）聚合 2～4h，转化率可达 70%～90%。

80 年代生产 IR 的公司多数都生产 Ti-IR，并在市场上与 NR 售价相当或略高的价格出售。最大产量的是前苏联的 СКИ-3，1993 年其产量达 1130kt。

美国的 Goodyear 和法国的 Cie Du 公司生产牌号为 Natsyn IR（前者生产能力为 105kt/a，后者为 30kt/a），其中 2200、200 为一般用途，2201 为医用级，2205、205 为无凝胶胶丝级。具有 63.5kt/a 能力，生产牌号为 Ameripol SN，牌号 IR 的 Goodrich 公司已于 1978 年停产。

日本可乐丽公司生产 Kuroprine IR-10，瑞翁公司生产 Nipol IR 2200、2205，合成橡胶公司生产 JSR IR-2200，各自的生产能力都是 30kt/a。

意大利 ANIC 公司生产的 Europrene IP 60、80，IPN 25（能力为 30kt/a）的生产装置也于 1980 年停产。

此外，罗马尼亚采用前苏联技术每年生产 91kt 的 IR。

5.2.2. 锂系异戊橡胶（Li-IR）

Li-IR 顺式结构含量较低，强度性能也较低，因此不

能像 Ti-IR 那样较多地替代 NR。

由于催化剂烷基锂对氧气、水分以及聚合原料中的杂质要求极其苛刻，给催化剂本身的制备和使用以及聚合的原料精制带来困难。

Li-IR 聚合反应机理可用阴离子聚合机理予以解释，但它只存在引发和增长两个基元反应，不发生链转移和链终止，以致形成"活性聚合物"[5.16]。

在催化剂中添加活性组分、含磷化合物、少量水、间二溴苯和三苯基胺等可使顺式结构提高到 95.4%～98%，从而改善了硫化胶的性能；采用烷基锂-二茂钴镍或二茂镍络合物作为引发剂可增强其对杂质的抗干扰能力。

Li-IR 相对于 Ti-IR 也有许多优点：

催化剂呈均相体系、活性高、用量少；聚合物分子量易控制而且分布窄($M_w/M_n \approx 1$)；聚合反应速度快、转化率可接近 100%；聚合反应温度较高(50～70℃)，有利于聚合釜的散热；聚合物无凝胶、灰分含量低；催化剂残留量少，而且不影响胶的性能，在生产上无需水洗脱灰，以致废水和废渣相应减少。

由于上述原因使 Li-IR 的生产成本低于 Ti-IR。其价格限定在 NR 的范围出售。

美国和荷兰的 Shell 化学公司生产牌号为 Cariflex IR(306、307、309、310 和 500)的 Li-IR，1973 年美国的 Shell 公司已停产。

为满足汽车工业对轮胎的需求，一些拉美国家计划利用本国生产汽油得到的低纯度异戊二烯生产 Li-IR，巴西曾建成 12kt/a 的生产装置，墨西哥和委内瑞拉也曾计划生产 Li-IR[5.3]。

前苏联也有 Li-IR 的生产，牌号为 СКИ-Л。

5.2.3. 稀土异戊橡胶(Ln-IR)

1964 年中国沈之荃等首先用稀土催化剂合成了顺式结构含量为 93%～95%的 Ln-IR，受到国内外的重视[5.4,5.6,5.17]。1970 年由吉林化学工业公司研究院等进行工业化开发，其中包括在顺丁橡胶生产装置进行的工业化试验和达到国家标准的轮胎里程试验。用环烷酸钕为主催化剂试制的 Ln-IR 的性能达到了 Ti-IR 的水平[5.18,5.10]。

80 年代以来，美、意、德和前苏联等国都在研究和开发稀土体系催化剂和稀土异戊橡胶[5.4,5.12,5.19]。

美国 Goodyear 公司采用以辛酸铈为主的三元体系用于异戊二烯和丁二烯聚合，顺式结构含量可达 92%～97%[5.20]。Phillips 公司用 $NdCl_3 \cdot nL$(L 为醇类，$n=1\sim4$)与 AlR_3 为催化剂制得顺式结构高达 96%～98%、分子量可调、物理机械性质与 Natsyn 2200 相当的 Ln-IR[5.4]。

意大利 ANIC 公司于 1983 年进行了 Ln-IR 本体聚合的中间试验[5.21]。

IR 的最大生产国——前苏联在 70 年代后期着手研究开发 Ln-IR，在 80 年代已批量生产性能优于 СКИ-3 的 СКИ-5 和可用于医用和食品级的顺式含量可达 98%～99.5%的凝胶含量为 2.5%的 СКИ-5НТИ 牌号的 Ln-IR[5.13,5.19,5.22]。

Ln-IR 除了具备 Li-IR 相对于 Ti-IR 的全部优点外，其催化剂的配制和使用均比锂系和钛系的简便；对聚合系统中杂质的抗干扰能力强；聚合反应引发速度快，诱导期短，聚合物的分子量及其分布主要取决于催化剂的配方，很少受到单体转化率的影响；受聚合釜停留时间分布的影响小，在生产上可采用连续聚合[5.18]。

关于稀土催化剂异戊二烯聚合的反应机理初步研究表明[5.6]，其既有类似于 Li-IR 存在"活性聚合物"的一面，又因其分子量分布稍宽(介于锂系和钛系之间)与"活性聚合物"体系制得几乎是单分散的聚合物有所差别。特别是，烷基铝中的氢化物是很强的链转移剂，可使其分子量降低而且分布变宽。

Ln-IR 的物理机械性能优于 Li-IR，与 Ti IR 相近，由于分子结构的特点及凝胶含量少，使其在塑性和回弹性上优于 Ti-IR[5.19]。

但是，Ln-IR 聚合过程中胶液的动力粘度很大，给聚合釜的搅拌混合和传热带来一定的困难。此外，对 Ln-IR 的加工与应用还须进一步开发。

5.3. 生产方法

各种 IR 的生产方法基本相似，而且也类似于其他溶液聚合法生产的合成橡胶，尤其是与顺丁橡胶的生产流程更为相似。

5.3.1. 原料精制

各体系异戊橡胶对于所用的各种路线生产的单体异戊二烯和溶剂(选择适当的溶剂对聚合有一定的影响，一般多为烷烃如己烷、异戊烷等)的规格，尤其是其中的要害杂质都有严格的具体要求，以防催化剂"中毒"。一般都对水、氧气和含氧化合物的含量有 10^{-6}(mg/kg)级的限制，尤其像环戊二烯这样的杂质要求小于 1mg/kg。

在工业上都采用蒸馏脱水及脱轻杂质以及吸附(用活性氧化铝、分子筛等)精制的方法达到要求。

5.3.2. 溶液聚合

在 IR 的生产中除了 Li-IR 采用间歇式聚合外，都是采用多釜(每个容积为几个到几十个 m^3)串联连续聚合方法生产。

异戊二烯聚合放出的热量较大(1050kJ/kg)，物料粘度随转化率增加而加大，使聚合釜的传热系数随之下降，加上机械搅拌转化的热量使聚合釜的撤热较为困难。为

了提高传热系数，在螺带搅拌器上加上刮刀，及时将传热面保持清洁，可使传热系数提高 1～2 倍。为了增加传热面积，在釜内加内冷装置，或将釜内物料用泵抽出通过板式换热器冷却后再返回釜内的外循环式冷却。也有利用较低沸点的溶剂（含有单体）蒸发经冷凝器冷凝再喷入聚合釜上部的空间（防止其蒸发时发泡）的回流冷凝撤热。

对于要求聚合温度低、聚合物性能对温度敏感的 Ti-IR 的聚合釜传热问题比能在较高温度聚合而且对温度不十分敏感的 Li-IR 和 Ln-IR 来说更为突出。

聚合釜的材质多为表面经过精加工的不锈钢，也有用搪玻璃的。

为了稳定控制聚合釜和获得所希望的高质量 IR 和节能，改变和控制催化剂（或催化剂的一个组分）及单体的进料量[5.23,5.24]，或采用串联釜温度递增的方式和分流首釜的进料量等方法[5.25]。在聚合初期引入 0.002%～0.02%的 H_2 可控制胶的分子量并改善胶的物理机械性质[5.26]。

在聚合反应达到所需转化率后需加入终止剂（醇类）和防老剂（酚类或胺类防老剂），Li-IR 和 Ln-IR 可用防老剂兼起终止剂的作用。

为了改进终止效果和消除因加入醇类终止剂的环境污染，采用木质素水溶液[5.27]，或碱水溶液[5.28]及马来酸衍生物[5.29]处理胶液，使催化剂失活，并改善了胶料的粘结力。

为了节省胶液后处理和溶剂回收的能量消耗，趋向于尽量提高聚合的单体浓度，并在聚合后利用胶液的温度和压力进行一次闪蒸，可蒸出相当数量的未反应单体和溶剂[5.28]。加入防老剂采用静态混合器代替搅拌釜可节省较多的能量和投资[5.30]。

5.3.3. 胶液分离

聚合得到的胶液在工业上采用在含有分散剂的热水中凝聚（汽提）的分离方法。从凝聚釜汽相冷凝分层得到油相和水相，油相作为回收工序的原料；液相为胶粒在水中的悬浮液送入振动筛后再进行干燥。

为了适应凝聚过程的机理，现都采用两个或三个凝聚釜使其在不同的釜内（不同的工艺条件）完成胶液等速溶剂蒸发阶段和胶粒中溶剂扩散阶段，从而较大地节省能量并获得较好的分离效果[5.31～5.33]。

5.3.4. 干　燥

从凝聚釜液相得到的多孔胶粒经筛分后含有较多的水分（20%～50%），在挤压干燥机经过挤压脱水和热力膨胀干燥后可得到挥发分小于 1%的胶粒，经压块成型和包装即得成品胶。这种方法比挤压脱水-热风干燥法节省能量，而且设备结构紧凑，在生产上广泛采用。但要考虑橡胶在挤压干燥机中短时间经受高温、高压引起的机械降解和热降解问题。

5.3.5. 溶剂和单体回收

从凝聚釜汽相冷凝分层得到的油相（溶剂和未反应单体）可用一个或数个蒸馏塔进行溶剂蒸馏脱水、脱重组分和分离单体后，回收循环使用。采用侧线采出溶剂、塔顶分离单体和水塔釜脱重组分的一塔流程可以节省较多的能量和设备[5.18]。

5.4. 加　工

5.4.1. 加工特点

由于 IR 具有与 NR 基本相同的结构和性能，因此 NR 的配合和产品应用技术可基本适用于 IR。

但是，如前所述，IR 与 NR 在微观结构尤其在非胶组分和极性官能团上还有一定的差别，导致在具体的加工技术和某些性能上仍有所不同。主要的差别在于混炼胶的加工行为和处理上，这归结于 IR 的未硫化胶的强度和粘着性差。这些可从两者的应力-应变曲线上的差别予以解释[5.34]。

然而，NR 在加入填充物之前必须进行塑炼，而 IR 由于分子量低可以直接接受粉料而无须进行塑炼。

5.4.2. 配合技术

促进剂体系的选择是基于加工的时间和温度、硫化时间和温度以及最终产品所希望的交联度和型式。

IR 不含有 NR 含有帮助硫化的脂肪酸和能耐氧化并帮助硫化的非胶组分，因此其硫化速度慢。在配方中硬脂酸用量要高，促进剂用量约比 NR 高 10%。

在纯胶或矿物填料配方中使用噻唑类和胍类促进剂（如 DPG）作为第二促进剂能使其硫化速度接近 NR。在炭黑补强配方中加入 0.1%～0.2%份秋兰姆促进剂（如 TMTD）作为第二促进剂也有助于提高其硫化速度。硫黄和促进剂用量提高 5%～15%能提高其定伸应力。硫黄用量在纯胶和炭黑配方中约 2 份，在高填充的矿物填料配方中约为 3 份。此外，对于硫黄-二甲基二硫代氨基甲酸锌硫化体系也有系统的研究[5.35]。

炭黑对 IR 的影响与 NR 一样。大约 70%的 IR 用炭黑作为补强填充剂，其用量增加，使胶料的门尼粘度、定伸应力、硬度、耐磨性和生热增加。对于大多数的炭黑，用量在 45～50 质量份具有适宜的拉伸强度和抗撕性。大约 30%的 IR 用二氧化硅、碳酸钙、软或硬陶土作为补强填充剂。随其用量增加，拉伸强度减小，硬度增加，撕裂强度相对不受影响。

IR 加入的防老剂种类和用量与 NR 类同。一般仲胺类最为有效，在浅色制品中多使用酚类防老剂。

IR 在混炼时生热小，不易焦烧，一般不需要加防

焦剂。

IR与NR耐臭氧形式不同，因此抗臭氧剂用量要比NR多20%～50%。

IR的基本鉴定配方均采用ASIM D 3403 87和ISO 2303—1975。

5.4.3. 加工工艺

IR不需要塑炼，混炼时也不需烘胶，因此能耗低。使用低熔点或液体促进剂可改善促进剂的分散。

在密炼机中混炼时，与NR相比，容量大5%～10%，混炼时间短，而且排胶温度低20℃。应防止过炼，早期加入硬脂酸有助于减少粘辊。在开炼机上混炼时，加料顺序与NR相同，但IR易包辊，配合剂混入较快。与NR相比可缩短混炼时间40%，辊筒温度也低10～15℃。

因流变行为的不同，其流动性及压出、压延和注模行为均优于NR。其压出速度快、温度低、膨胀小。在压延时容易成片且收缩小。在擦胶时容易掺入纤维和钢丝帘线，有利于胶料与帘线的粘合。此外，其压延辊筒温度比NR低10～15℃。

IR的生胶强度低，用于胎身帘布胶料时，帘布筒易变形、子口包布易脱开给轮胎成形带来困难。为此，可与NR并用，提高IR的初始门尼粘度，或对其进行改性。

Li-IR和Ln-IR加工性质与Ti-IR相似。其生胶强度更低些，故原Ti-IR在加工方面的缺欠更为突出些。除了采用低熔点或液体配合剂外，混炼温度更低些，以55～70℃为宜[5.36]。硫黄用量不宜超过1.5份。由于其压出胶片易破边，压延帘布贮存后粘性降低，故在轮胎中只能用15～20份以改善NR操作[5.37]。

Li-IR的流动性很好，特别适宜于注压制品。

门尼粘度较高的Ln-IR的加工行为与Ti-IR基本一致。

5.5. 应 用

异戊橡胶与顺丁和丁苯橡胶都是大品种的通用橡胶，大量地用于制造轮胎和其他橡胶制品。IR与NR一样，综合性能好，并在未硫化胶料的撕裂强度、滞后现象和拉伸强度上，尤其在高温下(100℃)的拉伸强度以及自粘性等均优于顺丁和丁苯橡胶。

IR可以单独使用，也可以与NR和其他通用橡胶并用。大约60%的IR用于制造轮胎如载重、越野和飞机轮胎，小轿车轮胎的胎体和胎侧。前苏联大多数卡车和农业机械轮胎由100%的合成胶制造；在其胎面胶配方中，重型和中型卡车轮胎采用异戊橡胶/顺丁橡胶/丁苯橡胶比例为50/30/20，轻便轮胎采用20/30/50的并用比例。这类轮胎的综合性能与100%天然橡胶或大部分天然橡胶制造的轮胎相当，而且生热小，耐寒性和耐磨性均超过天然橡胶轮胎。

由于世界各国的轮胎工业都在向节能型的子午胎过渡，因此扩大了对异戊橡胶的需求。但因其未硫化胶的拉伸强度和撕裂强度均不及天然橡胶，在航空轮胎和大型轮胎中仍不能完全替代天然橡胶。

大约40%的异戊橡胶用来制作帘布胶、输送带、密封垫、胶管、胶板、胶带、胶丝、海绵、胶粘剂、电线电缆、运动器械、医疗用具和胶鞋等。

异戊橡胶与丁苯橡胶并用可改善丁苯橡胶的撕裂强度、滞后性能，并增加回弹性和拉伸强度与流动性。丁苯橡胶和顺丁橡胶可改善异戊橡胶的硫化返原性和减少过炼软化。异戊橡胶与乙丙橡胶并用后具有优良的耐臭氧老化性，从而扩大了应用范围。

稀土异戊橡胶还可用于浅色制品、医药和食品级橡胶制品。在中国已用于生产负型光刻胶之类的精细高分子化学品。

5.6. 其他品种

异戊二烯聚合除了得到顺式-1,4-聚异戊二烯(即异戊橡胶)外，还可以得到反式-1,4-聚异戊二烯、1,2-聚异戊二烯和3,4-聚异二烯。它们都是具有一些特殊性能的橡胶。

5.6.1. 反式-1,4-聚异戊二烯

(1) 性质与应用 反式-1,4-聚异戊二烯(*trans*-1,4-polyisoprene，简记TPI)是作为天然的巴拉塔胶(Balata)和古塔波(Gutta-percha)的替代物而问世的。60年代初英国的Dunlop公司和加拿大Polysar公司(产品牌号为trans-PIP)建成年产几百吨规模的生产装置。1974年日本可乐丽公司建成200t/a的生产装置(产品牌号为TP301)。前苏联在80年代也实现工业化[5.38]。

中国吉林化学工业公司研究院于1982年研制成TPI，并试生产了医用夹板在临床应用[5.39]。

TPI具有与顺式异戊橡胶相反的微观结构，以致在性质上有很大的差异[5.40]。在低于60℃即迅速结晶，是具有高硬度和高拉伸强度的结晶型(结晶度达35%)聚合物。随着温度升高其结晶度减小，致使其硬度和拉伸强度急剧下降。TPI的结晶度和硬度主要取决于反式-1,4结构的含量[5.41]，其典型性质列于表5.3[5.40]。

TPI具有极好的耐臭氧性，约优于IR的30余倍[5.40]。除浓硫酸和浓硝酸外，它对浓氢氟酸、浓盐酸、碱类、植物油和脂肪都非常稳定。其纯品在室温下溶于大多数芳烃、氯代烃、醚和二硫化碳，基本上不溶于直链饱和烃、酯类和酮类。对水的吸收及水在其中的扩散速度极低。适于制作各种耐臭氧、耐酸和耐水制品。

TPI由于软化点低及其适宜的硬化速度，可替代色黑味臭的巴拉塔胶制作医用矫形器具和假肢材料，加之

表 5.3　反式聚异戊二烯(TPI)与巴拉塔胶的典型物性

物　　性	TPI	巴拉塔胶
反式-1,4结构含量,%	98	98
颜色	深棕色或浅奶黄色	浅灰色
密度,g/cm³	0.95	0.95
稳定剂		非污染型
门尼粘度 $ML_4^{100℃}$	25～35	23～37
拉伸强度,MPa	35.2	35.2
扯断伸长率,%	460～500	460～500
撕裂强度,kN/m	20.5	21.0
邵尔C硬度	70～76	74～79

其强度高、透X射线性好、耐水又轻便耐用，故在医用上可替代石膏和塑料[5.41]。当加入较多的热塑塑料或蜡可促进其塑化而改进其在牙科医用的临床性能[5.42]。

以前制作高尔夫球的包覆层是TPI的主要应用之一。还可制作电气绝缘材料，尤其是海底电缆、热敏性和压敏性胶粘剂、输送带等浸渍制品、堵缝材料和热塑材料、低温垫片和槽壁衬里、安全和运动防护用品等[5.39,5.43]。

利用TPI可在低温下硫化而且硫化前后机械性能变化很小以及硫化后的力学性质受其结晶性支配的特性，可制作形状记忆材料愈发受到重视[5.44,5.45]。例如，异形管的接合材料、层压和衬里材料、防火报警温感器、汽车保险杠及携带方便的容器等。

(2) 制法　异戊二烯在烃类溶剂（甲苯、己烷和环己烷等）和以钒系为主的催化剂［如 VCl_3-Al $(i\text{-Bu})_3$-Ti $(OR)_3$］下，可制得高反式结构含量的TPI。其生产方法与IR基本相似，但其胶液的动力粘度极大，给聚合釜的搅拌混合、传热及后处理带来困难，同时也限制了聚合物的浓度而降低了其生产能力。

降低胶液粘度的有效方法是添加低聚物[5.46]，或在氢压下聚合[5.39]。此外，使用混合溶剂和通过机械剪切力破坏缔合的大分子也是可行的[5.38]。

(3) 加工　TPI与巴拉塔胶的加工性能相似，可用通用橡胶或塑料加工技术在其熔点以上进行模压、注模、挤压和压延等方法成形。

TPI可与填充剂配合，也可与其他聚合物并用。填充料加多会减小其结晶能力，乃至拉伸强度和硬度。采用 SiO_2 和玻璃纤维补强的薄板，其弯曲强度和应力可达16.2和737MPa[5.47]。

TPI可采用一般橡胶的硫化工艺进行硫化，通常采用硫黄-促进剂体系于150～160℃下硫化。选择适宜的促进剂能在60℃下模压胶料，然后硫化，以保持使用条件下的物性乃至具有形状记忆性。

5.6.2.　3,4-和1,2-聚异戊二烯

采用 $AlEt_3$-$Ti(OR)_4$ 为催化剂，在Al/Ti比为6～7时，异戊二烯聚合可得到含3,4-结构达99%的纯品[5.48]。1,2-结构尚得不到纯品，只与3,4-结构一起共存。如在Lewis碱存在下采用有机锂催化剂可制得具有良好性能的1,2-和3,4-结构为50%～90%的无定形聚合物[5.49,5.50]。

目前市场上已有由Hüls AG生产的名为Vestogrip商品胶，其为具有良好的减振性能的3,4-结构为78%的异戊橡胶[5.51]。

早期的研究表明[5.6]，在异戊橡胶中3,4-或1,2-结构含量增加会使生胶和硫化胶的性能变坏，甚至提出应限制其含量不超过5%。

近期研究表明[5.49,5.50]，随着1,2-和3,4-结构含量增加，异戊橡胶的回弹性减小，耐油性、耐水性及电性能提高，在透气性和透水性方面接近于丁基橡胶。这两种异构体含量对异戊橡胶性能的影响列于表5.4[5.50]。

表 5.4　3,4-或1,2-结构对异戊橡胶硫化胶物性的影响[5.50]

3,4-或1,2-结构含量,%	6	32	44	62	78
拉伸强度，MPa	16.4	13.9	14.3	14.9	14.8
扯断伸长率,%	513	481	496	511	476
300%定伸应力，MPa	7.3	7.4	7.9	7.2	7.8
邵尔A硬度	61	61	60	61	62
回弹率,%					
20℃	41	34	23	15	6
70℃	60	56	52	48	47
压缩永久变形（22h，75℃),%	19	19	17	17	16

由于乘用车的燃料消耗的20%是用来克服轮胎的滚动阻力，因此从节能角度，具有良好的低滚动阻力性能的3,4-(1,2-)异戊橡胶日益受到重视。

通过采用醚类为锂系催化剂的助催化剂的阴离子聚合可得到1,2-和3,4-结构分别为11%和86%的异戊橡胶，用其制作的轮胎具有良好的减振性能[5.52]。

在异戊、顺丁和丁苯橡胶中加入5～25份的3,4-IR可降低滚动阻力9%和提高耐湿滑性8%[5.53]。

在天然橡胶、顺丁橡胶中加入含3,4-结构为40%的经过加氢处理的3,4-IR，使其具有良好的耐磨耗、耐湿滑和耐冰滑性能[5.54]。

含3,4-结构78%的3,4-IR与氯丁和丁苯橡胶按不同比例混合可制得所希望的具有优良减振性能和耐溶剂的胶料[5.51]。

5.7. 环境保护

异戊橡胶生产造成的污染主要是由生产单体异戊二烯所造成的。以烯-醛法合成异戊二烯和异戊橡胶的工厂为例[5.56]，在全厂排放污水总COD中，单体系统占88%；聚合系统仅占8.4%，其他工艺系统占2.7%。

异戊橡胶生产主要污染源除了单体外还有溶剂。为减小对人体的危害，在生产上多选用烷烃类的溶剂。

废水的主要来源是从聚合胶液中脱除引发剂残留物的洗涤水、凝聚水以及洗涤回收单体和溶剂的废水。其中主要有害物是终止剂（一般为甲醇或乙醇）、引发剂分解物、分散剂、溶剂、单体和少量聚合物等。这些废水一般均与单体生产的污水合并处理。

使用钛系或钒系催化剂，为不影响胶的性能，须对胶液进行多段水洗。这样不仅产生较多的含醇废水(可用蒸馏法回收醇)，而且脱除的引发剂残渣须用掩埋方法处理。

采用马来酸衍生物[5.29]、木质素水溶液[5.27,5.56]、碱水溶液[5.28]等作为终止剂代替醇类，不仅改进了胶的性能而且消除了环境污染。

凝聚废水可用汽提法处理。处理前先将废水酸化到pH 5～7，可增加水的净化度和循环利用率[5.57]。

对于使用苯为溶剂的废水，可将其曝晒，并用活性炭吸附回收，能使其苯含量由200～300mg/kg降至零。经吸附后曝晒气中苯含量为3mg/kg[5.58]。

废水中的聚合物采用简单的沉降法即可除去95%～97%，处理后的废水中聚合物含量小于30～50mg/L[5.57]。

5.8. 安全技术

异戊橡胶生产中的安全技术主要涉及单体异戊二烯。

在异戊橡胶生产中，催化剂中的有机金属化合物，尤其是作为钛系催化剂和稀土引发剂的主要组分的烷基铝，在多数情况下是液体，一旦暴露在空气中即可自燃，应防止火灾。烷基铝本身不会引爆，但与水、强氧化剂或卤代烃等接触即发生激烈反应。用烃类稀释可减小引火的危险，一般在烃类溶剂中烷基铝的浓度应小于25%。

在配制和使用催化剂时要特别注意，烷基铝及其溶液对于人体组织有严重损害。直接接触会立即反应导致深度化学烧伤，如果处理迟缓，伤口还会扩散。皮肤接触烷基铝应立刻用大量水冲洗，然后用由甘油三亚油酸酯、鳕鱼肝油、磺胺、维生素A和B制成烧伤药膏做急救处理，并接受进一步治疗。

由于烷基铝的引火性质，其蒸气也可与空气中的氧气和水分反应，燃烧产生有毒烟雾。应该强调，必须经过专门训练的人员才能使用和处理烷基铝和含有烷基铝的溶液和催化剂。

5.9. 发展趋势

5.9.1. 生产技术

异戊橡胶的生产技术已基本成熟，除了进一步改进催化剂体系外[5.12,5.19]，主要是稳定控制生产[5.23,5.24,5.59]和节能。

在节能方面，除了尽量提高单体浓度减少溶剂在系统内的循环量、在凝聚前利用聚合后的物料温度和压力进行闪蒸[5.28,5.60]等可节省一些能量外，采用不使用溶剂、可节能70%～80%的本体聚合技术受到广泛重视[5.61～5.63]。在采用本体聚合技术上Ln-IR和Li-IR因无需脱除胶中残留的引发剂而具有优势。1983年意大利Enoxy公司采用ANIC公司开发的稀土催化剂进行了100t/d规模的本体聚合合成异戊橡胶的中间试验[5.62]。本体聚合技术核心是采用一个多段螺杆挤压式反应器，其内有单体和引发剂加料混合段、反应汽化冷凝段、防老剂加入段、真空脱单体段及挤出段[5.61]。中国、前苏联、美国和法国等对此技术均有研究。

5.9.2. 改 性

异戊橡胶改性的主要目的，一是针对与天然橡胶的差异，改进其生胶、混炼胶和硫化胶的性能以便替代天然橡胶；二是通过卤化、氢化和环化等化学改性制造新材料，扩大其应用范围。

(1) 合成阶段的改性 此阶段改性的主要方法是向聚合链段上引入各种极性官能团。在聚合后的胶液中加入能起化学反应的改性剂又能兼起破坏催化剂的终止剂和防老剂作用。用对亚硝基二苯胺改性制得的СКИ-3-01生胶强度接近天然橡胶，是一种综合性能优良的异戊橡胶[5.34,5.64]。用马来酸（酐）及其衍生物，或与呋喃树脂的加成物改性的异戊橡胶的粘接强度和生胶强度增大，硫化胶生热低、弹性滞后性和耐老化性增强[5.65,5.66]。СКИ-3MA就是早期用马来酸酐改性的IR。采用对醌(*N*-苯基）亚胺可制备低分子量改性的IR[5.67,5.68]。此外，用羧基改性的СКИ-3K、用羟基改性的СКИ-3M以及经环氧化改性的СКИ-3Э在某些性能上都有较明显的改进。经过氢化的IR具有良好的化学稳定性和耐热性，经环化的IR具有较高的密度、折射率和软化点以及较低的特性粘数和不饱和度。

(2) 加工阶段的改性 在异戊橡胶的加工过程中向胶料加入各种化学活性剂（含氮、氧和卤素的极性化合物)、各种硫化促进剂或者加入结晶性和含极性基团的聚合物也是工业上有意义的改性方法。

在混炼胶中加入有双官能团的极性添加剂如亚硝基化合物、间苯二酚、5-甲基间苯酚与六亚甲基四胺的络合

物、2-氰-3-氯丙基丙烯酸酯、马来酸（酐）及其衍生物和 *N*,*N*-间苯基双马来酰亚胺以及带官能团端基的二烯烃低聚物等改性剂均能改善混炼胶和硫化胶的加工性能、强度和粘合性等。在这方面前苏联对 СКИ-3 的改性做了大量的工作。

将异戊橡胶与其他合成橡胶并用，或添加各种结晶性聚合物也是很有意义的改性方法。除了与顺丁、丁苯橡胶并用制造性能优良四季适用的轮胎外[5.69]，与卤化丁基橡胶、氯磺化聚乙烯、丁苯吡共聚物等并用都能达到改性的效果。

在异戊橡胶中加入适量的反式聚异戊二烯、反式聚戊烯、低压聚乙烯等规聚丁烯和热塑弹性体等也能改进某些性能。如乙烯基丁二烯类的热塑弹性体与异戊橡胶共混制得适宜制作轮胎的新型材料，具有良好的耐湿滑和低滚动阻力性能[5.70]。

5.9.3. 共　聚

稀土引发剂与其他引发剂相比，其独有的一个特点是能引发异戊二烯和丁二烯共聚，并且不管其初始单体组成比例如何，其共聚物主要结构是相同的顺式-1,4-异戊二烯和丁二烯。这种新的共聚物具有许多特性而受到重视[5.4,5.19,5.71]。

周华荣等合成了单体比例 BD/IP = 81/19 的共聚物，其玻璃化温度达 -100.5～-90℃，在-55℃长期不结晶，其低温性能与硅橡胶相似而力学性能则优于硅橡胶[5.71]。

非利浦公司合成了无规的和嵌段的共聚物，在单体比例 BD/IP＝25/75 时都具有最高的拉伸强度和伸长率[5.4]。

前苏联将此共聚物记为 СКДИ[5.19]。这种共聚物主要是顺式-1,4 结构，3,4-结构不超过 1.5%～3%，1,2-结构只有 0.5%。其结晶相的熔点随着共聚物中的异戊二烯含量的增加而升高，当其含量达到 25%～27%时共聚物变成无定形状态。其不含有凝胶和支化的大分子，与用钛系引发剂生产的顺丁橡胶相比，在相同的门尼粘度其分子量分布宽，加工性能和低温性能明显优于顺丁橡胶。当异戊二烯含量超过 10%时，其硫化胶的耐疲劳性明显改善，其撕裂强度比顺丁橡胶高 20%～25%。

通过初步研究及乘用车和卡车轮胎的里程试验表明，这种优异的共聚物是非常有前途的[5.19]。

5.9.4. 应用开发

通过各种改性不仅使异戊橡胶克服了某些性能不如天然橡胶的缺点，而且还能使之某些性能超过天然橡胶，甚至增加了天然橡胶所没有的性能，从而扩大了作为通用胶的应用范围。

根据各种异戊橡胶的各自特点，开发其特殊应用也是很重要的。新开发的稀土异戊橡胶除了具有通用胶的一般性能外，开发浅色橡胶制品以及医用和食品级的制品是值得重视的。作为精细化学品开发的负型光刻胶 302-G 已在中国大规模集成电路生产中得到应用。

用锂系催化剂合成的液体异戊橡胶的应用也受到重视[5.72]。

此外，对反式-1,4-聚异戊二烯和 3,4-（1,2-）聚异戊二烯等特有的一些性能的开发利用也是很有价值的。

6. 丁基橡胶

丁基橡胶（butyl rubber；isobutylene-isoprene rubber，IIR）是异丁烯和少量异戊二烯首尾相连的线型高分子共聚物，具有气密性好、透气率低、耐热老化和吸收能力的特性。是制造轮胎、内胎的主要材料，还用于电线电缆、胶管、胶布、防毒手套、药用瓶塞、建筑减震材料、气球等。卤化丁基橡胶主要用于制造无内胎轮胎的气密层。

丁基橡胶是美国 1937 年标准油发展公司（现埃克森公司）发明的[6.1～6.4]，1943 年实现工业化，此后加拿大、英国、法国、比利时、日本均采用美国技术建立工业生产装置，其中英、法、日都是和美国埃克森公司合资建设的。加拿大和比利时 Polysar 公司是自建的，前苏联靠自己的研究成果于 1970 年实现工业化，1983 年得到意大利 PI 公司的帮助，生产技术有很大的提高。

中国 1966 年开始研究，1970～1980 年进行中间试验。

卤化丁基橡胶是美国 B. F. Goodrich 公司发明的[6.5～6.8]，1961 年埃克森公司氯化丁基工业化[6.9～6.10]，1971 年 Polysar 公司溴化丁基 Polysar X_2 工业化。

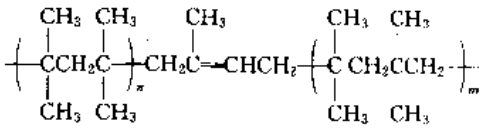
90 年代后期，全世界共有 7 个国家 9 套装置生产丁基橡胶，总生产能力达 700kt/a。

6.1. 性　能

丁基橡胶玻璃化温度低，约为－70℃[6.11,6.12]，气密性特别好，对普通气体包括水蒸气在内，在很宽的温度范围内不渗透[6.13,6.14]，高滞后性[6.15]，现在还没有发现其他弹性体能同时拥有这些特性，这些优异的性能来源于非司一般的结构。

6.1.1. 结构式与结构特征

结构式为：



丁基橡胶中的异戊二烯主要以 1,4 加成方式与异丁烯连接，但异戊二烯的含量很少。对称排列在异丁烯主链

两侧的两个甲基基团形成拥挤的结构，这种结构导致键角变形[6.16]（与正常四面体键角105.9°相比，键角增大至122℃），其旋转势垒剖面如下：



提高单体摩擦系数和非寻常的WLF（Willians，Landed，Ferry）参数[6.10]能说明它的粘弹性能及其特别优良的气密性能。

丁基橡胶的力学性能与天然橡胶比较，最能说明这个问题。在－75℃时，它们两者都硬得像玻璃；室温下天然胶有回弹性，而丁基胶回弹性很低；在100℃时它们都具有高弹性。

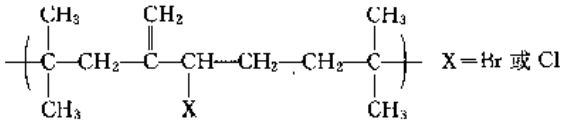
同样，构型特征也是丁基胶的热膨胀系数[6.11,6.12]比其他弹性体低的原因。而键角变形使丁基胶具有热降解性、相对低的聚合热与极低的聚合温度。由于丁基聚合物高度饱和性，实际上保证了普通气体对它的低溶解性和低扩散性。

6.1.2. 结构与其他性能关系[6.17]

丁基橡胶中被分隔的异戊二烯锥节仅占主链的0.6%～3%，故分子链的饱和度很高，分子结构中双键很少，加之异丁烯键的惰性，这些都赋予聚合物优异的抗化学性、抗氧化性与抗臭氧分解。由于异丁烯固有的链段结构，形成卷曲的螺旋状态，使分子链柔顺、弹性，玻璃转化温度低，具有吸收震动及冲击能量的能力。由于纯度高，透水性很低（为通用橡胶的$^1/_{10}$～$^1/_{15}$），所以电绝缘性很高，耐电性极好。由于是非极性橡胶，不饱和度低，与不饱和度高的物质不能共溶，所以耐溶剂性很好。

丁基橡胶中α-碳上的氢原子使双键能与硫和促进剂[6.3,6.4]进行硫化，但它的硫化比高不饱和度橡胶的硫化要慢，硫化胶有很好的抗氧化变质能力。

在卤化丁基橡胶中的丙烯基卤原子和引发的双键发生转位[6.18]。



这种转位对硫化率和交联路径很有影响。这种结构可取代或消除生成活泼共轭双烯的基础。

氯化丁基胶的硫化可用通用丁基胶的硫-促进剂配方，硫化（交联度可达到90%）时间仅为丁基胶的1/5。溴化丁基胶比氯化丁基胶活泼[6.19]，可加入稳定剂以缓和其性能，防止它在后处理和贮存中过早地脱卤化氢，发生交联和降解。

卤化丁基胶与高不饱和通用弹性体有化学交联能力，因此能相互形成表面化学结合。

6.1.3. 性能指标

丁基橡胶的物理数据见表6.1。丁基橡胶主要牌号规格见表6.2。

表6.1 丁基橡胶的物理常数

项目	数值
密度，g/cm³	
16～17℃	0.920
26～27℃	0.910
玻璃化温度，℃	－69
热导率，W/(m²·K)	0.091
介电常数	
1Hz	2.3～2.35
50kHz	2.2～2.3
1300kHz	2.12
体积电阻率，Ω·cm	10^{16}

表6.2 丁基橡胶的主要牌号规格

牌号	$ML_{1+8}^{125℃}$	V·m%	不饱和度，%	灰分，%
Exxon 268[6.23]（美国）	47～54	0.3	1.6	0.5
Bayer 301[6.21]（德国）	50～60①	0.3	1.6	0.5
俄罗斯1675[6.22]	47～54	0.2	1.6±0.2	0.4

牌号	拉伸强度MPa	300%定伸应力，MPa	伸长率，%
Exxon 268[6.20]（美国）	148	8.9	450
Bayer 301[6.21]（德国）	15.2	7.1～8.8	450
俄罗斯1675[6.22]	17.0	7.8	600

① $ML_{1+4}^{125℃}$。

6.2. 品种牌号划分原则[5.17]

按不饱和度、门尼粘度及所用稳定剂类型，进行品种牌号划分。

6.3. 工业生产方法

6.3.1. 原材料

（1）单体

a. 异丁烯 室温下为无色气体，－6.9℃时为无色透明液体，能进行烷基化、氧化、水合、醚化、缩合、聚合反应。

以 C_4 馏分经抽提出丁二烯后的抽余液为原料，从中分离出异丁烯的方法有：①硫酸萃取法；②甲基叔丁基醚（MTBE）裂解法；③叔丁醇脱水法。

上述三种方法中，硫酸萃取法对设备材料的耐腐蚀性要求较高；MTBE 法成本最低，产品纯度高，但含杂质种类较多；叔丁醇脱水法产品纯度最高，但能耗较高，表 6.3 为叔丁醇法的异丁烯技术规格。

表 6.3　异丁烯技术规格（叔丁醇法）[6.23]

项　　目		数　值
异丁烯，%（重量）	≥	98
水，mg/kg	≤	2.0
二异丁烯，%（重量）	≤	1.0
甲乙醇，mg/kg	≤	20
含氧化合物，mg/kg	≤	100
丁二烯，%（重量）	≤	0.5
异丁烷，%（重量）	≤	0.5
1-丁烯，%（重量）	≤	0.1
2-丁烯，%（重量）	≤	0.3
丙烯，mg/kg	≤	50

b. 异戊二烯　无色油状易挥发液体，难溶于水，易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂，化学性质活泼，能发生加成和聚合反应。

生产方法有抽提法、脱氢法、烯醛合成法及精密分离法。

① 抽提法　以裂解副产 C_5 馏分为原料，以二甲基甲酰胺（DMF）、乙腈（ACN）或 *N*-甲基吡咯烷酮（NMP）为溶剂进行抽提，此法有竞争力，但必须要有很大的 C_5 馏分资源才能达到经济规模。

② 脱氢法　以催化裂化的异戊烷或异戊烯为原料进行催化脱氢，此法工艺较复杂。

③ 烯醛合成法　是以异丁烯和甲醛在稀硫酸的作用下合成 4,4-二甲基-1,3-二氧杂环己烷（DMP），后者在磷酸催化下裂解得异戊二烯。

④ 精密分离法　是以裂解副产 C_5 馏分为原料在多塔板高回流比下进行高精度分离，此法能耗最低。

表 6.4 为异戊烯的技术规格。

表 6.4　异戊二烯的技术规格[6.23]

项　　目		数　值
异戊二烯，%（重量）	≥	99.0
总炔，mg/kg	≤	100
环戊二烯，%（重量）	≤	0.2
间戊二烯，%（重量）	≤	
烷烃，%（重量）	≤	0.6
羰基化物，mg/kg	≤	2
硫（H_2S），mg/kg	≤	1
过氧化物（H_2O_2），mg/kg	≤	10
二聚物，%（重量）	≤	0.1

（2）溶剂　采用氯甲烷（CH_3Cl）为溶剂，系无色气体，溶于丙酮、醚、乙醇、苯等有机溶剂，微溶于水，氯甲烷对溶解其中的三氯化铝有促进催化的作用[6.24]。

生产方法主要有甲烷氯化和盐酸甲醇合成法，表 6.5为氯甲烷的技术规格[6.23]。

表 6.5　氯甲烷的技术规格

项　　目		数　值
氯甲烷，%（重量）		99.8
水，mg/kg	<	100
酸（HCl），mg/kg	<	10
二甲醚，mg/kg	<	20
甲醇，mg/kg	<	50
二氧化碳，mg/kg	<	5
炔，mg/kg	<	100
氯乙烯，mg/kg	<	100
游离氯		检不出
不挥发物，mg/kg	<	100

（3）催化剂　聚合用的是 Friedel-Crafts 催化剂，如 $AlCl_3$、BF_3、$TiCl_4$ 和 $Al(C_2H_5)_2Cl$，很多情况下需要助催化剂引发聚合，以提高催化剂的效率。

三氯化铝（$AlCl_3$）无色结晶，易吸水放出 HCl 气体，溶于氯化氢、醇、醚，吸附性强，易形成加成物，使其分子内结构力发生变化而起催化作用，技术规格见表 6.6[6.19]。

表 6.6　三氯化铝的技术规格

项　　目		数　值
$AlCl_3$，%（重量）	>	99.5
水不溶物，%（重量）	<	0.25
Fe，%（重量）	<	0.02
粒度，目	<	40

$AlCl_3$ 的生产方法，是以铝锭和氯气为原料，在 800℃高温下反应，生成气态三氯化铝，冷凝后得固态三

氯化铝。

6.3.2. 淤浆法聚合工艺

世界上所有丁基橡胶的生产都是在氯甲烷的稀溶液中，以三氯化铝为催化剂，在－90～－100℃的温度下，异丁烯和少量的异戊二烯共聚生成分散的、乳白色淤浆的过程。

(1) 工艺流程　净化后的异丁烯和异戊二烯按比例溶于氯甲烷中，从反应器下部进入，溶于氯甲烷中的三氯化铝从反应器上部进入，迅速发生共聚反应，每kg聚合物放热0.86MJ，用乙烯蒸发带走反应热，聚合物的氯甲烷悬浮液由反应器顶部导出，去闪蒸釜，在140～160kPa(1.38～1.58大气压)、65～75℃的温度和水蒸气的作用下，氯甲烷和未反应的单体从丁基胶中脱出，胶粒悬浮在水中，为了防止胶粒结块，加入分散剂硬脂酸钙，同时加入抗氧剂*N*-2264及碱，用搅拌控制胶粒大小，水胶去高真空的汽提塔脱除残留的氯甲烷和未反应单体，再经挤压脱水、膨胀干燥、压块成型、称量、包装，即得产品(见图6.1)。

来自闪蒸釜和汽提塔的氯甲烷和未反应单体经冷却、压缩、精馏回收并循环使用，从水胶中汽提回收残留氯甲烷的效率是很重要的。氯甲烷有毒，残留在胶中和水中对环境有害，也增加了消耗。

与其他种类的弹性体比较，丁基胶能耗大，冷冻剂、压缩机需要大量的能量，而闪蒸釜、汽提塔、精馏塔需要大量的蒸汽，每kg聚合物总能耗35～55MJ。

(2) 主要工序的工艺条件[6.17]　聚合属典型的阳离子反应，在较强的质子酸引发剂作用下，异丁烯分子中甲基的供电性增强了双键对质子的亲和力，使聚合反应速度极快，可在1s内发生爆炸性聚合，为适应快速反应的特点必须采取淤浆法，即聚合在极性很强的溶剂（氯甲烷）中进行，生成的聚合物呈细小颗粒从溶剂中析出，整个聚合系统呈淤浆状态，由于淤浆粘度低，可确保聚合物有较理想的分子量与分子量分布(平均分子数在2000以上)，也大大减少导出聚合热的阻力，并利于物料的强制循环和导出。

工艺参数：

进料比　异丁烯：异戊二烯：氯甲烷=	20～25：0.5：74.5～79.5
进料量，t/h	10～20
反应温度，℃	－100
催化剂浓度，%	<0.3
反应压力，kPa	196
异丁烯转化率，%	>80
聚合物含量，%	15～20
反应器运转周期，h	
平　均	40
最　长	80
最　短	20
反应器生产能力，t/h	3

在同样的聚合条件下，聚合分子量随温度的降低而升高，分子量与反应温度呈反比关系[6.25～6.27]。

杂质能破坏催化剂，影响催化活性，引起链转移反应，增长末端基反应，中止碳离子间链增长反应。杂质是催化活性剂(助催化剂)、链转移剂(降低聚合物分子量，但不影响催化活性)，也是催化剂的毒物(降低催化效率与活性)。总之C_4和C_5以上烯烃和所有含氧有机物质都影响反应。

在低温下异丁烯也能与单烯、环烯、共轭双烯共聚，

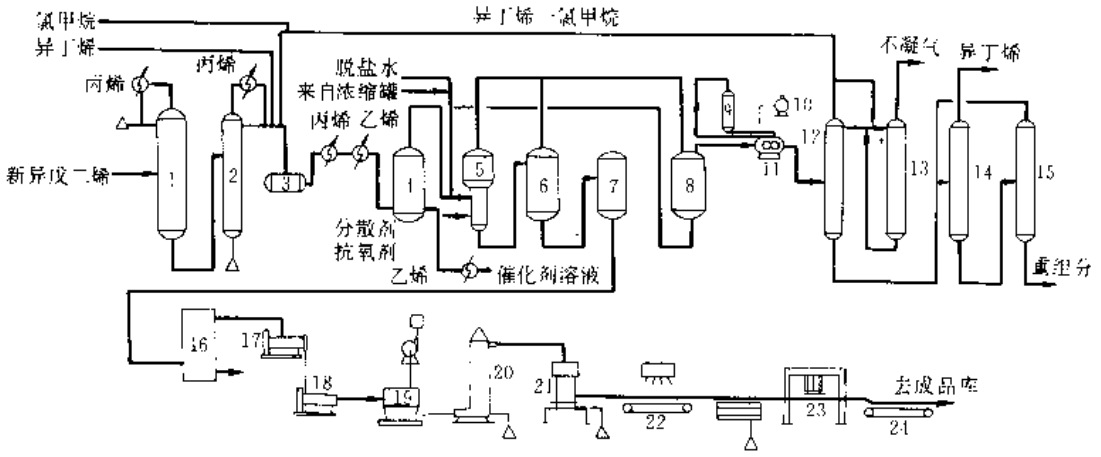


图6.1　丁基橡胶主要工艺流程

1—脱轻组分塔；2—脱重组分塔；3—氯合罐；4—聚合釜；5—前脱气釜；6—后脱气釜；7—胶粒混合罐；8—分离器；9—干燥器；10—空气加热炉；11—氯甲烷压缩机；12—氯甲烷-异丁烯分离塔（塔Ⅰ）；13—氯甲烷分离塔（塔Ⅱ）；14—正丁烯分离塔（塔Ⅲ）；15—脱重组分塔（塔Ⅳ）；16—浓缩罐；17—挤压脱水机；18—挤压膨胀干燥机；19—水平干燥器；20—垂直螺旋提升机；21—压块机；22—金属检测器；23—包装机；24—皮带输送机

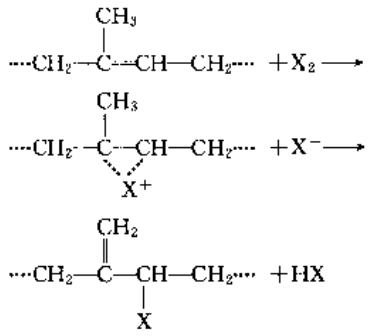
降低聚合物分子量，对于异丁烯和异戊二烯体系单体活化率（$r_1=2.5\pm0.5$，$r_2=0.4\pm0.1$）[6.28]、活化率的产品是同质的，因此丁基橡胶是无规共聚。

（3）过程控制与设备　丁基橡胶的聚合反应速度特别快，初期的聚合对稳定操作十分重要。为防止爆聚，起动时采取低浓度物料并添加一定的1-丁烯，引发后即用调节催化剂流量控制聚合反应。欲要保持聚合平稳，聚合体系的单体平衡浓度应在5%～7%，停留30～60min，单体转化率应大于75%，淤浆中聚合物浓度不低于18%。聚合反应器是丁基橡胶生产中的关键，它的结构必须满足氯甲烷淤浆悬浮聚合要求，即能精确控制反应温度，保证反应器内各点温差 $\Delta t\leqslant1\sim1.5$℃，确保湍流搅拌，催化剂分布均匀，无局部过浓，有强力的传热、传质能力，将反应热迅速导出。

反应器材质要求含镍3.5%（重量）的镍钢或适于低温用的合金钢，能承受压力240～380kPa（2.37～3.75atm）。反应器间歇操作，运行时传热面上会沉积胶膜，冷却管上会凝结胶团，影响传热，必须备有两个或两个以上反应器供切换使用，沉积的胶膜和凝结的胶团可用热已烷或石油醚清洗，反应器运行周期24～48h。

6.3.3.　卤化丁基橡胶

卤化丁基胶的生产是将溶解在烃溶剂中的丁基橡胶与气相或液相卤元素（与异戊二烯的摩尔比为1∶1）混合反应而成，氯原子反应比溴原子快。



卤素以烯丙基卤原子的形式结合，每个双键至少伴有一个烯丙基卤原子[6.19]，剩余卤素的反应较慢，反应由于链分解而变得复杂[6.19]。

卤化过程是，溶于烃溶剂中的丁基橡胶溶液与Cl_2或Br_2强制混合，氯以气态或稀溶液形式加入，因为液氯能与丁基胶的烃溶液猛烈反应，这点应特别注意。溴化反应较缓慢，以液态或气态形式较安全，生成的HCl或HBr必须中和，可用稀碱液作中和剂，在高速搅拌下进行中和反应，碱相沉淀与卤化丁基橡胶分离，接着加入抗氧剂、淤浆助剂、抗脱HX的稳定剂，然后进入带搅拌的闪蒸器，在此溶液与蒸汽和热水接触，蒸发出溶剂，在水中的淤浆碎粒流入汽提塔，以降低淤浆中的已烷含量。

工业上生产氯丁和溴丁两种卤化丁基橡胶，图6.2为生产卤化丁基橡胶的示意流程。

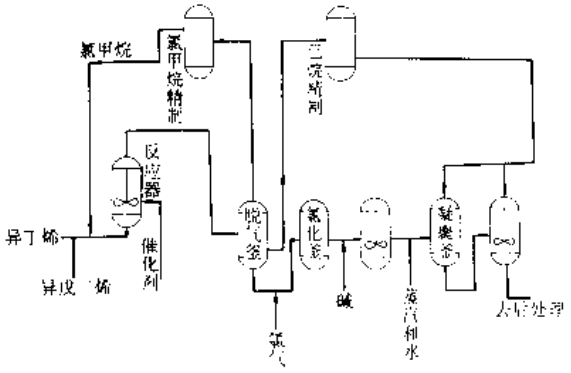


图6.2　卤化丁基橡胶的示意流程

异丁烯、异戊二烯、氯甲烷混合，催化剂进入反应器下部，生成的丁基橡胶从顶部出来，进脱气釜脱除溶剂和未反应单体，脱出的溶剂和未反应单体去回收系统，水胶混合体进后处理工序，聚合部分和后加工与丁基橡胶流程相同。

氯化丁基橡胶主要用于制作无内胎轮胎，因此发展较快。

6.4.　工业生产技术发展趋势

6.4.1.　淤浆法技术

丁基橡胶的生产技术水平提高和其反应器的改进有很大关系，反应器的结构变化，除了过去大多数生产装置采用传统的列管式内循环反应器外，又出现了大传热面积多层搅拌式反应器，这两种反应器各有特点。传统Exxon列管式内循环反应器，传热系数大，体积小（6.8m³），轴流泵强制循环，生产强度大，制造难度大；意大利和俄罗斯的大传热面积多层搅拌式反应器，传热面积大，体积较大（16m³），多层搅拌器，运转周期长达60h以上，生产强度略小，制造难度小。Exxon正在研究阻粘剂，加入反应器中可提高异丁烯浓度，提高生产能力，但尚未工业化。

6.4.2.　溶液法丁基橡胶

用异戊烷和氯乙烷的混合溶剂代替传统的氯甲烷，用一氯二乙基铝为催化剂代替三氯化铝，实现了在−70～−80℃丁基橡胶的溶液聚合。由于异戊烷和氯乙烷的毒性远低于氯甲烷，对环境保护极为有利。

由于采用了特殊设计的反应器，使运转周期大大延长，平均达到300h以上，有利于正常生产。

由于提高了聚合温度，反应物的冷量可被换冷再利用，为降低能耗创造了条件。

由于新溶液蒸气压低，反应器设计压力由

表 6.7 Exxon SB Butyl 星形支化丁基和卤丁橡胶牌号规格

项 目	SB Butyl		SB Chloro Butyl	SB Bromo Butyl	
	4266	4268	5066	6222	6255
门尼粘度 $ML_{1+8}^{125℃}$	39±5	51±5	40±5	32±5	46±5
卤素，%（重量）			1.5±0.1（Cl）	2.4±0.2（Br）	2.4±0.2（Br）
抗氧剂（无污染），%（重量）	0.14±0.06	0.14±0.06	0.14±0.06	0.14±0.06	0.14±0.06
灰分，%（重量）	0.5	0.5	0.5	0.7	0.7
稳定剂（环氧大豆油），%（重量）			0.35±0.15	1.5±0.5	1.5±0.5
水分，%（重量）	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
高分子量部分，%（重量）	13	13	14	14	14
密度，g/cm^3	0.92	0.92	0.92	0.93	0.93
性状	白色至琥珀色颗粒		纯白至琥珀色颗粒	白色至浅琥珀色颗粒	

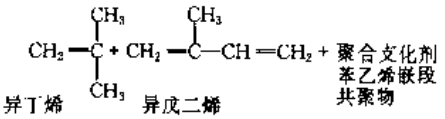
1569.06kPa 降至 588.40kPa（16kgf/cm² 降至 6kgf/cm²），也降低了造价。

新工艺操作易控制，更换产品牌号在 2h 内完成，但生产能力低，异丁烯转化率只有 20%～30%，聚合物固含量仅为 10%，技术经济指标比传统工艺差，生产成本高，尚待解决。

6.4.3. 支化丁基橡胶[6.29]

美国 Exxon 公司开发成功 SB Butyl 和 Halobutyl 星形支化丁基和卤丁，这类聚合物可加工性好，湿态强度和应力松弛都有改进。

SB Butyl 是一种含有苯乙烯嵌段共聚物支化剂的异丁烯和异戊二烯共聚物。反应如下式，分子量与流出量的关系见图 6.3。



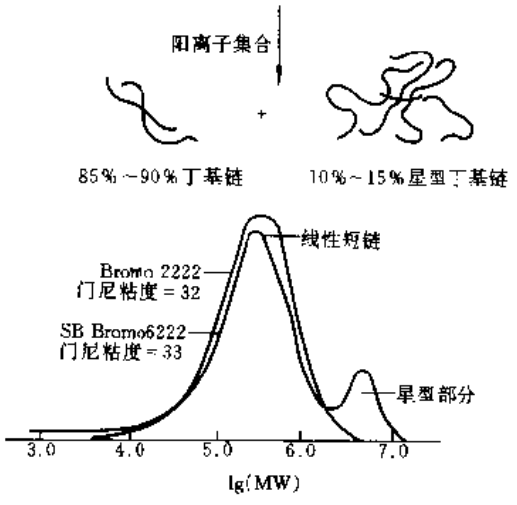


图 6.3 分子量与流出量的关系

SB Butyl 星形支化为无规梳状，支化链较短，支化度较密，呈星形大分子间的网络与线性低分子相结合的结构，改善了橡胶的可加工性，分子量分布呈双峰型，星形群束间的交搭改善了湿态强度，而不影响松弛过程，线性链的平均长度较短，使应力松弛较快[6.30]。

SB Butyl 聚合物除具有不渗透性、阻热、抗屈服外，还具有较高的湿态强度（抗撕裂、低冷流，对操作和长期贮存有利），较快的应力松弛（形状偏差小，低收缩，低起泡，适于作内胎衬里，改善交接行为），提高剪切薄度（挤压速率较快，混合循环期短）和毛细膨胀低（挤压、延压表面质量好，尺寸稳定性好，产品挤压、延压收缩小）。

由于多功能性质，应用面很广，可作内胎、内胎衬里、注射成型和挤压机械制品等。

表 6.7 为 Exxon SB Butyl 星形支化丁基和卤丁橡胶牌号规格。

6.5. 加工应用[6.31]

6.5.1. 加工特点

丁基橡胶由于其饱和度高，化学结构稳定，故胶料不能与其他高不饱和的橡胶共溶，半成品混炼胶强度低，硫化速度慢，加工工艺条件严格。

6.5.2. 加工工艺

（1）丁基胶的配合 由于不饱和度低，可产生交联的位置较少，硫化速度很慢，因而需要使用超促进剂和较少量的硫黄，丁基橡胶不能用过氧化物硫化，它会使丁基橡胶分子降解。

适用于天然橡胶的补强剂也同样适用于丁基橡胶，其补强规律大体相似，补强剂降低了丁基橡胶纯胶配方硫化胶的强力，但能提高其定伸应力、撕裂强度和耐磨耗性能。

丁基橡胶适用的软化剂是石蜡烃和环烷烃油，酯类软化剂特别适宜于改善低温性能，树脂类能改善操作性能并有增粘作用。

一般情况下，丁基橡胶不需防老剂。

(2) 混炼方法　丁基橡胶可用通常的混炼设备混炼，一般不需塑炼。混炼时注意：①不要与不饱和橡胶相混，因二者相容性极差，会影响橡胶质量；②避免卷入空气和其他挥发性物质而产生气孔；③由于配合剂在丁基橡胶中分散困难，必须优选混炼条件。

密炼机中有以下三种混炼方法：

a. 一段混炼　混炼温度不能过高，排料后应快速冷却，促进剂最后加入。

b. 二段混炼　适用于需热处理或其他高温混炼的胶料。

c. 逆混法　适用于含大量填料的胶料。

(3) 成型方法　丁基橡胶压出困难，为提高压出速度并减少压出物的气孔，采用螺距不等的螺杆压出机，从进料口到顶部螺距要逐渐减小以增加压力。

(4) 硫化方法　丁基橡胶硫化温度要比天然胶高，需使用高效促进剂才能得到满意的硫化速度和硫化程度。

6.5.3. 应　用

(1) 应用特点　丁基橡胶能与某些饱和聚合物如乙丙橡胶、聚乙烯并用。与前者并用可兼有两者的性能特点，如气密性、抗臭氧老化性、耐热老化性等；与后者能改善聚乙烯的撕裂强度、抗冲击性和电绝缘性，而聚乙烯能增加丁基橡胶的硬度。

(2) 主要应用领域　丁基橡胶（包括卤化丁基胶）主要制造汽车内胎、外胎气密层及飞机、自行车、摩托车、拖拉机内胎，其次是硫化胶囊、水胎、风胎、汽车动态零件胶片、电线、电缆、耐酸碱胶管、耐热运输带、化工容器衬里、建筑器材、减震材料、防毒用具、粘着剂、橡胶水坝、填缝材料、码头船护舷、桥梁支承垫、药用瓶塞。其用途分配如下：

应用分类	消耗比例，%
轮胎类	87.8～88.2
机动车内胎	73.7～75.8
自行车内胎	4.3～5.0
硫化胶囊	7.2～7.3
其他橡胶制品	0.4
橡胶工业以外的应用	7.0～7.7

6.6. 环境保护

6.6.1. 有害物质

丁基橡胶生产中三废毒害物主要是废气、废水中的氯甲烷。它是一种对人体神经系统有害的毒物，急性中毒时会损害大脑和中枢神经系统及肝、肺、肾等器官，长期在含氯甲烷 0.1%以上的气氛中工作会引起慢性中毒，还可能导致人体器官的癌变。目前对氯甲烷的允许浓度尚无统一标准。美国政府工业卫生专家会议制定的标准 TWA 为 50cm³/m³，STEL 为 100cm³/m³，工厂实际执行标准比此还要低。TWA (time weight average) 为标准 8h 工作时间中允许可接触的时间重量平均浓度。STEL (short term exposure limit) 为短期接触极限浓度，前苏联出版物规定氯甲烷在空气中允许浓度为 5mg/m³。工业生产上防止氯甲烷的漏损极为重要。此外，在回收氯甲烷的干燥塔再生时，从氧化铝干燥塔中排出含氯甲烷的惰性气可采用活性炭吸附或低温冷凝等回收措施，防止排入大气。

废水中的氯甲烷极易被吹脱。

6.6.2. 健康与安全因素

表 6.8 列出由 OSHA 及其他团体介绍的丁基橡胶和卤化丁基橡胶所用化学品对人体的暴露极限。

表 6.8　丁基橡胶生产中使用化学品的暴露极限

化学品	暴露极限，mg/kg	细　则
氯甲烷	TWA①=100	OSHA
	最大暴露峰=300	每 3h 5min
己烷	TWA=500	OSHA
	TWA=100	ACGIH (1976)
	STEL②=125	ACGIH (1976)
	TWA=100	15min 最高浓度 510mg/kg
		NIOSH (1977)
氯	TWA=1	OSHA
	STEL=3	ACGIH
溴	TWA=0.1	OSHA
	STEL=0.3	ACGIH

① TWA 以每 8h 暴露的时间重量平均计算，正常暴露每班 8h，每周 40h。

② STEL（最短暴露极限）以每次暴露时间 15min，每天不超过 4 次。

FDA 批准，某些规定等级和卤化丁基橡胶可直接或间接与食品接触，并规定了其分子量、性能和添加剂添加极限。

7. 丁腈橡胶

丁二烯和丙烯腈经乳液聚合制得的无规共聚物称丁腈橡胶 (nitrile butadiene rubber，NBR)。

1930 年在德国首先研制成功丁腈橡胶，命名为 Buna N。由于它的制品的许多性能优于天然橡胶，引起了极大的重视，并于 1937 年由 Farben 公司采用间歇高温乳液聚合法实现了工业生产，产量为 400 t/a，并改名

为 Perbunan，出口美国和英国。第二次世界大战期间，生产不断扩大，1941 年秋将生产改为连续聚合，产量达 2631 t/a，并开发了非污染、无气味和高腈品级的丁腈橡胶。

美国 1939 年从德国引进专利技术，Standard Oil 公司建成 5t/a 的丁腈橡胶装置，1941 年春投产后，产量很快激增至 15t/a。Goodrich 化学公司和 Goodyear 轮胎和橡胶公司自行开发的丁腈橡胶，产品牌号分别为 Hycar OR 和 Chemigum。此时，Firestone 轮胎和橡胶公司也开始生产牌号为 Butaprene 的丁腈橡胶。美国的丁腈橡胶产量，从 1939 年的 12t/a 增加到 1940 年的 91t/a 和 1944 年的 16812t/a。

前苏联于 1947 年开始生产商品名为 CKH 的丁腈橡胶。加拿大于 1948 年开始在 Polysar 公司的丁苯橡胶装置上生产商品名为 Polysar 的丁腈橡胶，后改为 Polysar Krynac。日本用 Goodrich 的技术于 1959 年由瑞翁公司生产商品名为 Hycar 的丁腈橡胶，后改为 Nipol。中国引进前苏联的技术于 1962 年开始用高温聚合法生产丁腈橡胶，又引进日本合成橡胶公司的低温聚合技术，于 1993 年开始生产丁腈橡胶。

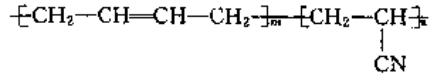
丁腈橡胶生产的发展经历了从高温聚合到低温聚合、从硬丁腈橡胶到软丁腈橡胶的发展历程。高温聚合产品的凝胶含量大和门尼粘度高，须经塑炼后加工，压出和压延工艺性能也差，因而发展了低温聚合。又将单体转化率由 90%降至 70%左右，再降低聚合物的分子量，有效地减少了聚合物的支化度，使凝胶含量和门尼粘度大大降低，从而制得了物性好、不经塑炼而加工性能优良的丁腈橡胶。50 年代中期以来，美国、英国和前联邦德国等都开始改用低温聚合法生产丁腈橡胶。

丁腈橡胶的制品在耐老化、耐光、耐臭氧、耐热、耐寒、耐磨、透气性等方面具有特点，而耐油、耐有机溶剂优于天然橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶是最有价值的特性，因而丁腈橡胶有特殊的用途，称为特种橡胶。主要用作耐油和耐有机溶剂的制品，大量用于飞机制造、石油采炼、石油化工和汽车制造等领域。由于它的价格高，消耗量不大，但它在国民经济中是不可缺少的产品，具有重要的使用价值。其制品的使用寿命优于通用橡胶而具有显著的经济效果。随着工业的发展，它在国民经济中的作用会越来越大。

7.1. 结构与性能

7.1.1. 结 构[7.1,7.2]

丁腈橡胶是丁二烯（B）与丙烯腈（A）的无规共聚物，其结构通式为：



链节的联接方式一般为 BAB、BBA 或 ABB、ABA 和 BBB 三元组，随丙烯腈含量的增加，也有 AABAA 五元组联接，甚至成为丙烯腈的本体聚合物。

其丁二烯的序列分布主要是反式-1,4 结构，也有 1,2-结构；聚合温度高，反式-1,4 结构减少，顺式 1,4 和 1,2-结构增加。

7.1.2. 性 能

（1）物理性质 未填充的丁腈橡胶的物理性质列于表 7.1。

表 7.1 丁腈橡胶的物理常数

物理性质	数 值	参考文献
密度，g/cm³		
20% AN	0.95	
35% AN	0.99	
45% AN	1.02	
折射率(39% AN)n_D^{25}	1.5187	[7.3]
比热容(35% AN)，J/(kg·K)[J/(g·℃)]	1970(1.97)	[7.4]
热导率，W/(m·K)[J/·(cm·s·℃)]		
35% AN，60℃	0.251(0.00251)	[7.5]
35% AN，140℃	0.184(0.00184)	
体胀系数(26% AN，20～120℃)，℃⁻¹	0.13	[7.6]
玻璃化温度，℃		
20% AN	−56	[7.7]
29% AN	−46	
33% AN	−37	
40% AN	−27	
52% AN	−16	
表面电阻率，Ω		
0℃	5×10^{11}	[7.8]
20℃	3×10^{10}	
介电强度，kV/mm		
27% AN	16	[7.9]
35% AN	21	
介电常数(1MHz)		
27% AN，0℃	4.0	[7.9]
27% AN，20℃	5.5	
27% AN，50℃	11.0(max)	
27% AN，100℃	9.0	
40% AN，0℃	4.0	
40% AN，20℃	4.8	
40% AN，65℃	14.0(max)	
40% AN，100℃	12.0	

续表

物理性质	数值	参考文献
体积电阻率,Ω·m(Ω·cm)	10^7～10^{10} (10^9～10^{12})	[7.9]
功率因数(50Hz)		
27% AN,−20℃	0.030(max)	[7.9]
27% AN,−5℃	0.001(min)	
35% AN,−10℃	0.030(max)	
35% AN,5℃	0.002(min)	

(2) 耐油、耐溶剂和耐化学药剂的性能　由于丁腈橡胶的结构中存在极性氰基,经混炼和硫化之后,它对非极性或弱极性的矿物油、动植物油、液体燃料和溶剂等有较高的稳定性,但不耐芳烃、酮、醚等极性溶剂。极性溶剂对它有溶胀作用,溶胀性与溶剂性质有关。溶剂的苯胺点愈低或芳烃含量愈高,其溶胀能力愈强。但丁腈橡胶的耐溶剂性却随结合丙烯腈含量的增加而提高,如表 7.2 所示[7.10,7.11]。

表 7.2　丁腈橡胶在溶剂中的体积膨胀与结合丙烯腈含量的关系

结合丙烯腈,%	体积膨胀,%	
	100℃,70h ASTM 3号油 (苯胺点 70℃)	室温,70h 异辛烷 70%(体积)+甲苯 30%(体积)
22.0	32	52
26.0	30	47
29.0	21	40
32.5	17	35
35.0	12	29
39.0	7	23
44.5	4	5

试验用硫化胶配方(177℃硫化 4min),%(重量)

NBR	100.0
SRF 炭黑 N-774	70.0
氧化锌	5.0
硬脂酸	0.5
一硫化四甲基秋兰姆	0.2
硫黄	2.0
N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺	1.0

反应型的化学药剂可使丁腈橡胶制品发生降解或化学变质,接触的化学药剂的极性愈大降解愈多,因而不宜与强酸或强碱、卤代烃或极性有机化合物接触。但对水、无机盐、碳氢化合物、皂和大多数食品却有良好的抵抗性。

(3) 耐寒和耐热的性能　显示硫化丁腈橡胶耐寒性的脆点和温度回复数据列于表 7.3[7.12,7.13]。其低温行为随丁腈橡胶中丙烯腈含量的减少而改进。

表 7.3　丁腈橡胶的低温性能

结合丙烯腈,%	脆化温度,℃	温度回复,℃	
		TR-10	TR-70
22.0	−56	−39	−30
26.0	−51	−27	−20
29.0	−42	−27	−21
32.5	−38	−26	−17
35.0	−29	−21	−17
39.0	−21	−15	−6
44.5	−11	−11	4

试验用硫化胶的配方及硫化条件:同表 7.2

丁腈橡胶制品的耐热性能优于丁苯和氯丁橡胶,有较宽的使用温度范围。在空气中可在 120℃长期使用,全部油浸隔绝空气可在 150℃连续使用。在短时间暴露的条件下,200℃以上可保持柔韧性。提高结合丙烯腈含量还可改善其耐热性,但却降低其耐寒性。

(4) 其他性能　丁腈橡胶是非结晶性橡胶,也是无定形橡胶,生胶强度低,要将其加工硫化后才能显示良好的性能。由于氰基强烈地阻碍气体和液体在胶中的扩散,因而具有良好的气密性,仅次于丁基橡胶。它也防液体的渗透。但氰基的存在易被电场极化而降低了丁腈橡胶的介电性能,属于半导体。丁腈橡胶中的结合丙烯腈含量对丁腈硫化胶的性能影响很大,随着结合丙烯腈含量的增加,制品的强度、气密性、耐磨性、耐油性、耐热性、硬度提高,而弹性和耐寒性下降。可根据性能要求选择所用胶的品种牌号。

7.2.　主要的品种牌号[7.14]

丁腈橡胶的品种牌号有 320 多个。按结合丙烯腈含量在 18%～50%的范围内依次分为极高腈、高腈、中高腈、中腈、低腈 5 个品级。按聚合温度有高温和低温两种,现以低温聚合为主。按门尼粘度有硬胶和软胶之分,其主要品牌的门尼粘度 ($ML_{1+4}^{100℃}$) 为 25～100。按物理状态有块状、片状、粒状或粉状和液态几种。按加工和使用性能分有通用型、易加工型、易溶解型等。按防老剂分有污染型、微污染型和非污染型。世界各国的丁腈橡胶就用商品名后缀表示这些分类的数字和英文字母组成其商品牌号。中国产丁腈橡胶的品种牌号列于表 7.4[7.15]。

表 7.4 中国丁腈橡胶的品种和牌号

生产厂家	品种牌号	结合丙烯腈 %	防老剂类型	门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	聚合温度	备注
兰州化学工业公司合成橡胶厂	NBR-1704	17～20	污染	40～65①	高温	片状
	NBR-2707	27～30	污染	70～120	高温	片状
	NBR-3604	36～40	污染	40～65①	高温	片状
	PNBR-4001	36～40	非污染	40～80	低温	粉末状、非交联型
	PNBR-4002	36～40	非污染	100～130	高温	粉末状，交联型
	PNBR-4003	36～40	非污染	60～100	高温	粉末状，部分交联型
	XNBR	32～35	污染	40～100	20℃	块状
	LNBR 18	18～20			20℃	液态
	LNBR-26	24～28			20℃	液态
	LNBR-40	30～34			20℃	液态
	XLNBR	30～35			20℃	液态
吉林化学工业公司有机合成厂	NBR 220S	41.5	非污染	56	低温	块状
	NBR 220SH	41.5	非污染	80	低温	块状
	NBR 230S	35	非污染	56	低温	块状
	NBR 230SL	35	非污染	42	低温	块状
	NBR 240S	26	非污染	56	低温	块状

① 为 $MS_{1+4}^{100℃}$。

7.3. 生产方法

7.3.1. 原料规格

生产丁腈橡胶所用的主要原料为丁二烯与丙烯腈，其质量规格列于表 7.5[7.16,7.17]。

表 7.5 原料单体的质量规格

组分		含量
1,3-丁二烯		
纯度，%(重量)	≥	99.5
1,2-丁二烯，mg/kg	≤	20
丁烯，%(重量)	≤	0.3
二聚体，%(重量)	≤	0.2
乙烯基乙炔，mg/kg	≤	5
总炔烃，mg/kg	≤	25
叔丁基邻苯二酚，mg/kg	≤	100
丙烯腈		
纯度，%(重量)	≥	99.3
水，%(重量)	≤	0.50
总醛，%(重量)	≤	0.010
丙烯醛，%(重量)	≤	0.0040
总氰，%(重量)	≤	0.0010
乙腈，%(重量)	≤	0.03
丙酮，%(重量)	≤	0.02

碳四抽提法生产的丁二烯中，其主要杂质乙烯基乙炔是强力的交联剂，对橡胶质量影响很大，要严加控制。商品丁二烯中通常加有阻聚剂，在贮运过程中也会产生丁二烯二聚体，它们对聚合反应有阻聚作用，因此在用于聚合时要通过稀碱溶液洗涤和精馏分离以除去它们。丙烯腈中的乙醛和丙烯醛降低丁腈聚合速度，应严格控制。由于单体生产工艺和丁腈聚合工艺的差异，导致所定单体质量规格的差异。

7.3.2. 聚合配方及工艺条件

7.3.2.1. 聚合机理 丁二烯（M_1）和丙烯腈（M_2）共聚时，两者的竞聚率（r_1 和 r_2）分别为：50℃时 r_1 0.35～0.40，r_2 0.04～0.05；5℃时 r_1 0.10～0.26，r_2 0.02～0.03。r_1 和 r_2 的乘积非常小，即 $r_1r_2 \leqslant 1$，因此丁二烯和丙烯腈共聚属非理想共聚。共聚过程中，在低腈含量的单体配比时丙烯腈先聚合，反之则丁二烯先进行聚合。仅在聚合温度 25℃和 5℃、丁二烯和丙烯腈的配比分别为 63/37 和 56/44 时，丁腈共聚物才为恒比组成。

丁腈聚合过程中，聚合物粒子内的自由基具有较长的活性期，所以大粒子中的共聚物分子量比小粒子中的大。因此，丁腈共聚物的分子量随聚合物粒子的增大而增大。

丙烯腈在水中的溶解量为 7.3%，也易水解形成丙烯酸，在酸性介质中水解速度更快，在中性或弱碱性介质中聚合时间亦应缩短。而且，游离丙烯腈能在水中聚合形成水不溶性聚合物，它与乳液中的小粒子聚集使水相中稳定的胶乳粒子增大。

7.3.2.2. 聚合配方 丁腈聚合配方分高温和低温。高温聚合在 30～50℃下进行，大多采用过硫酸钾引发，聚合温度低时，添加胺类和亚铁盐等活化剂或采用氧化还原引发以增加聚合速度。低温聚合在 5～10℃下进行，采用氧化还原引发。几种典型的丁腈聚合配方列于

表 7.6[7.18~7.22]。

表 7.6　典型的丁腈聚合投料配方

项　目	配方，重量份					
	1	2	3	4	5	6
组分						
丁二烯	74	74	可变	64	64	可变
丙烯腈	26	26	可变	36	36	可变
水	150	200	180	250	250	180
拉开粉(二异丁基萘磺酸钠)	3.6	4.0				
烷基苯磺酸钠					3.6	0.20
烷基萘磺酸钠和甲醛缩合物						
脂肪酸钾			5.0	5.0		4.6
氢氧化钠	0.05~0.10	0.05				
氢氧化钾				0.14	0.10	0.03
焦磷酸钠	0.3	0.3				
氯化钾						0.30
二乙醇胺		0.3				
甲基乙醇胺					0.75	
硫酸亚铁				0.0278	0.0278	0.005
乙二胺四乙酸钠(EDTA)						0.02
雕白粉(甲醛合次硫酸氢钠)						0.20
过硫酸钾	0.2	0.3	0.3	0.27	0.27	
过氧化氢异丙苯						0.2
调节剂丁(二硫化二异丙基黄原酸酯)	0.3	0.3~0.5				
叔十二碳硫醇			可变	0.7	0.5	可变
聚合温度，℃	30	30	热法	5	10~15	冷法

7.3.2.3.　影响聚合反应的因素

(1) 配方中各组分的影响

a. 聚合单体的影响[7.19]　由于丁二烯和丙烯腈的相对反应活性不同，因此单体配比对丁腈聚合反应的速度和共聚物中结合丙烯腈的量都有影响。随着丙烯腈配比的增加，聚合反应速度加快，共聚物中结合丙烯腈含量增加。

b. 乳化剂的影响[7.23]　拉开粉、脂肪酸钾、歧化或氢化松香酸钾、烷基苯磺酸钠等都是丁腈聚合的乳化剂，但各有利弊。

拉开粉是使用较早的乳化剂，它乳化能力强，但有毒，其污水难处理，胶浆脱残留单体时泡沫大，残留在橡胶中会影响其性能，故在丁腈橡胶生产中已逐渐被其他乳化剂取代。

脂肪酸钾作乳化剂可提高丁腈聚合时亚铁盐的活化能力以加快聚合反应速度，所得丁腈橡胶的流动性好，硫化速度快。但由于脂肪酸及其钾皂在贮存中会因双键氧化形成过氧化物，抑制聚合反应，加之它的乳化能力不强，因而与其他水溶性乳化剂并用。在用酸作凝聚剂时，它又转变为脂肪酸残留在橡胶中，因而增大了丁腈橡胶的吸水性，降低了电绝缘性。

经歧化或氢化消除了共轭双键的松香酸钾，虽然不影响丁腈聚合反应速度，但酸凝聚后残留在胶中降低制品的耐油性，故较少使用。

十二烷基苯磺酸钠的乳化能力强，对聚合系统 pH 值的变化敏感性较小，所得胶浆稳定，凝聚易洗涤，但污水泡沫大。不同商品的十二烷基苯磺酸钠作乳化剂时，丁腈聚合反应速度的差别较大。

乳化剂的用量增大，丁腈聚合反应的速度也会加快。并用乳化剂的配比适宜才不影响聚合反应速度。

c. 电解质的影响　丁腈聚合系统中的电解质为氯化钾、焦磷酸钠。其作用主要是控制胶束生成的大小和调节系统 pH 值的变化。它的存在可以降低系统的表面张力，增大乳胶粒径，使体系粘度降低。同时降低乳化剂的临界胶束浓度，提高乳化能力，有利于体系稳定和聚合后期的反应。但用量过大又会破坏系统的稳定，使聚合物析出和聚合速度降低。

d. 引发系统的影响[7.24,7.25]　丁腈热法聚合常以过硫酸钾为引发剂，因是热分解产生自由基引发聚合，因此聚合温度较高。但在还原剂如胺类、醛类、糖类等的活化下能降低过硫酸钾的分解温度，提高聚合反应速度。若在胺类活化体系中加入痕量亚铁盐，聚合反应速度还能进一步提高。如：以过硫酸钾和甲基乙醇胺为引发系统，13℃聚合 17h，单体转化率为 76.6%，若每 100g 单体再加入 0.3~0.6mmol 的硫酸亚铁，则单体转化率可达 90.5%~92.4%。

以过氧化氢异丙苯或过氧化二异丙苯为引发剂时，在碱性介质中与 EDTA-硫酸亚铁和雕白粉构成氧化还原系统，而在酸性介质中仅用雕白粉。因为在碱性介质中，过氧化氢异丙苯或过氧化二异丙苯不能与雕白块发生氧化还原反应，只能与硫酸亚铁发生反应。EDTA用于络合亚铁离子或铁离子，不致生成氢氧化物沉淀。

e. 调节剂的影响[7.25]　丁腈聚合中主要以叔十二碳硫醇和调节剂丁为调节剂，用于调节丁腈橡胶的分子量。硫醇在聚合反应中既起调节剂的作用，又起活化剂的作用，通过链转移调节分子量，加速聚合反应。调节剂丁通过双基终止调节分子量，对聚合反应有抑制作用，需加胺类活化剂以提高聚合反应速度。为了控制聚合过程和降低分子量的分散度，调节剂以分次补加为宜。

(2) 工艺条件的影响

a. 聚合温度的影响　聚合温度影响丁腈橡胶的微观结构，如表 7.7 所示[7.26]。

表 7.7 聚合温度对丁腈橡胶微观结构的影响

聚合温度，℃	丁二烯微观结构，%		
	顺式-1,4	反式-1,4	1,2-链节
10	12.2	74.5	13.3
20	13.1	73.1	13.8
30	14.8	70.9	14.3

低温聚合所得丁腈橡胶的结构规整性高，丁二烯序列中反式-1,4链节含量高，因此具有较好的加工性。高温聚合所得丁腈橡胶的分子链的支化度大，在较高的分子量时促使交联反应发生形成凝胶，因而凝胶含量较高。

b. 单体转化率的影响[7.26] 随着单体转化率的增加，共聚物的分子量和支化度增加，转化率达80%时即发生交联反应产生大量凝胶。因而丁腈聚合时要根据要求控制转化率，否则所得产品的加工性能及力学性能都会变差。

c. 加料方式的影响[7.25,7.27] 分批加入丙烯腈能使丁腈共聚物分子链中丙烯腈分布均匀，产品的耐油性、耐寒性和弹性较平衡。分批加入调节剂能改善分子量分布，提高其物理机械性能。

间歇聚合和连续聚合相比，前者间断加料，适宜于多品种、小批量和短周期丁腈橡胶的生产，产品门尼粘度较低、弹性和流动性较高，因而加工性能好，但胶浆的胶乳粒子粒径小，稳定性差；后者连续加料，适宜于大批量品种的生产，但聚合速度慢，因而所得胶浆稳定性好，所得共聚物的数均分子量高。

7.3.3. 生产工艺

丁腈橡胶生产的主要设备与工艺流程同乳聚丁苯橡胶相似，因此有些生产厂家利用丁苯装置生产丁腈橡胶，其工序包括原料配制、聚合、单体回收、凝聚、洗涤和干燥（见本条目2. 乳液聚合丁苯橡胶）。

原料配制包括碳氢相配制和水相配制。

聚合有高温和低温两种工艺。高温聚合温度为30℃，聚合时间15～18h；低温聚合温度为5℃，聚合时间10～12h。用液氨蒸发或低温盐水导出聚合热以调控低温聚合温度。单体转化率达70%～75%时即在终止釜加入对苯二酚、二乙羟胺或二硫代氨基甲酸钠等终止聚合反应。

未反应的丁二烯采用真空闪蒸回收，闪蒸后的胶浆进入脱气塔，在真空下与水蒸气逆向接触以汽提回收未反应的丙烯腈。回收丁二烯的操作温度为30～35℃，第一闪蒸槽压力为0.12MPa，第二闪蒸槽余压为0.027MPa。加料量为闪蒸槽容积的¼～⅓。回收丙烯腈时操作温度小于50℃，塔釜真空度为0.093MPa（700mmHg），塔顶为0.087～0.091MPa（650～670mmHg）。塔顶可加入少量硅油或其他消泡剂以避免泡沫产生。脱气后胶浆中残留丙烯腈量为100～200mg/kg。

由于丙烯腈的沸点低挥发度大，在水中溶解度较高，因此回收丁二烯中有部分丙烯腈要水洗回收，汽提蒸出丙烯腈的冷凝水和真空泵的循环水中也含有部分丙烯腈。要通过水蒸气蒸馏塔回收含腈水中的丙烯腈，使最后排出的废水含丙烯腈量小于10mg/kg。丁二烯回收率在90%左右，丙烯腈为70%左右，高时可达90%。

丁腈胶浆在脱气温度下，由于丙烯腈水解生成β,β'-二氰基乙醚，它是一种强凝聚剂，使胶浆在脱气时的稳定性变差，其稳定性顺序是：低腈丁腈胶浆＞中腈丁腈胶浆＞高腈丁腈胶浆。为提高其稳定性，可在脱气前的胶浆中加入干胶量的0.7%的干酪素钾或残留单体量的20%～50%的水[7.26]。

脱除单体后的丁腈胶浆进行掺混以调整门尼粘度和质量，并加入干胶量的1%～2%的胺类或酚类防老剂，非污染型胶必须用非污染防老剂，如三（壬基苯基）亚磷酸酯。然后进行凝聚。

根据品种需要，所用凝聚剂有氯化钠、氯化钙、硫酸铝、硫酸铝钾和硫酸等，通常用氯化钠。凝聚温度为30～35℃，胶浆停留时间约10min。为延长停留时间使胶浆凝聚完全，可使用两级凝聚槽。凝聚后过滤所得乳清可部分循环使用。洗涤用水和洗涤废水应控制在中性，因残存的酸或碱会加速丁腈橡胶在干燥过程中的交联倾向，硫酸的影响更为明显[7.28]。

脱水干燥主要有挤压脱水-热风干燥箱干燥和挤压脱水-膨胀干燥两种流程。真空转鼓脱水-热风干燥箱干燥和长网洗涤-辊筒脱水-热风干燥箱干燥两种流程已被淘汰。

挤压脱水使胶粒含水量由40%～60%降至10%左右，这就大大减轻干燥箱的负荷，提高其干燥能力，同时还可降低橡胶中可溶性杂质及灰分的含量。

箱式干燥有单程和多程之分。单程式易清理和检修；多程式占地面积小，胶粒干燥较均匀。干燥箱一般分成若干区，进口温度约50℃，逐渐升温达80～100℃，出口通冷风降温到50～60℃，干燥30min，使胶粒中水分含量由入口的10%左右降至出口的1%以下。箱式干燥技术较成熟，胶料受热温度较低，停留时间不长，产品的外观和性能不受影响。但胶粒易粘附链板和箱壁，受热氧老化而变质，落入成品胶中会影响产品质量，因而通过喷硅油和刮胶、刷胶减少粘附。

干燥后的胶粒经自动称量、压块、金属检测和包装而成为成品。经检测质量合格后入库。

7.3.4. 生产控制分析

丁腈聚合过程中定期测定单体转化率以控制聚合过

程。有 γ 射线密度计测定法和总固物含量测定法。脱气后的丁腈胶浆要测定总固物含量、残留丙烯腈含量和门尼粘度。凝聚干燥后的丁腈橡胶产品需测定挥发分、灰分、防老剂含量、结合丙烯腈含量、门尼粘度和丁腈硫化胶的物理机械性能。这些控制分析项目除残留丙烯腈含量、结合丙烯腈含量和硫化胶的溶胀率外，其他控制分析项目的方法见本条目 2. 乳液聚合丁苯橡胶和橡胶测试条目。

丁腈胶浆中残留丙烯腈的含量可用化学法或色谱法测定。化学法是将胶浆蒸馏，其馏出物收集于甲醇中，再加入正十二碳硫醇，用碘溶液滴定[7.29]。采用色谱法时，先用四氯化碳萃取胶浆中的残留丙烯腈，然后用色谱测定。

丁腈橡胶中的结合丙烯腈含量用化学定氮法测定[7.30]，即丁腈橡胶中的结合丙烯腈在受热和催化剂的作用下，被浓硫酸分解而生成硫酸铵，再加氢氧化钠蒸馏出铵盐中的氨，并用标准酸溶液吸收，用标准碱溶液反滴定。此外，裂解色谱法也可用于测定丁腈橡胶中的结合丙烯腈[7.31]。

丁腈硫化胶溶胀率的测定是将硫化胶试片浸泡在 20±2℃的苯：汽油＝1：3（体积比）的溶剂中 24h，或在上述溶剂中煮沸 1h 后的增重百分比即为溶胀率[7.32]。

7.4. 产品规格和测试方法

7.4.1. 产品规格

丁腈橡胶的品种牌号很多，表 7.8 至表 7.10 列出了几个国家所产丁腈橡胶的质量规格。为基本配方的比较，将美国 ASTM D 3187-85 规定的标准试验配方列于表 7.11（国际标准 ISO 4658—1980 与此相同）。

表 7.8　中国产丁腈橡胶的产品质量规格[7.15]

项目名称		NBR-1704	NBR-2707	NBR-3604
挥发分，%	≤	0.80	1.00	0.80
灰分，%	≤	1.00	1.00	1.00
防老剂丁，%	≥	1.0	1.0	1.0
结合丙烯腈量，%		17～20	27～30	36～40
门尼粘度 $MS_{1+4}^{100℃}$		40～65		40～65
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$			70～120	
硫化条件		145℃×35min	145℃×35min	145℃×35min
拉伸强度，MPa	≥	22.0	27.0	27.5
扯断伸长率，%	≥	390	425	400
溶胀率，%	≤	70	38	20

基本配方，份：NBR 100，硬脂酸 1.0，促进剂 TBBS 0.7，氧化锌 3.0，炭黑(ASTM IBR No.6)40，硫黄 1.5

表 7.9　日本合成橡胶公司产丁腈橡胶的产品质量规格

项目名称		JSR-N240S	JSR-N230N	JSR N220SN
挥发分，%	≤	0.75	0.75	0.75
灰分，%	≤	1.50	1.50	1.50
结合丙烯腈量，%		24.0～28.0	33.5～36.5	40～43
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$		50～62	50～62	72～88
硫化条件		145℃×50min	145℃×50min	145℃×50min
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	≥	16.7(170)	16.7(170)	16.7(170)
扯断伸长率，%	≥	500	500	500

基本配方，份：NBR 100，氧化锌 5，硬脂酸 1，半补强炉法炭黑 40，促进剂 DM 1，硫黄 1.5

表 7.10　加拿大 Polysar 公司产丁腈橡胶的产品质量规格

项目名称		Krynac 801	Krynac 802	Krynac 806
挥发分，%	≤	0.1	0.1	0.1
灰分，%	≤	0.5	0.5	0.5
密度，g/cm³		0.99	0.96	1.00
防老剂类型		非污染	非污染	非污染
结合丙烯腈量，%		38.5	27	50
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$		83	83	75
硫化条件		166℃×10min	166℃×10min	166℃×10min
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	≥	19.7(201)	15.7(160)	17.8(181)
300%定伸应力，MPa (kgf/cm²)	≥	15.7(160)		
扯断伸长率，%	≥	480	400	410

基本配方，份：NBR 100，氧化锌 5，硬脂酸 0.5，半补强炉法炭黑 75，增塑剂 DOP 5.0，促进剂 TMTM 0.5，MC 硫黄 1.25

表 7.11　美国 ASTM D3187—85 规定的丁腈橡胶试验标准配方

组　分	份	组　分	份
丁腈橡胶	100	硬脂酸	1.0
氧化锌	3.0	油炉法炭黑②	40
硫黄①	1.5	促进剂 TBBS	0.7

① 用 2% $MgCO_3$ 涂覆硫黄。

② 美国 NBS-SRM No.378 规定的炭黑，可用美国工业参比炭黑 IRB No.6 代替。用中国标准参比炭黑 SRB 1 号代替时，试验结果须作修正。

7.4.2. 测试方法

测试项目属于生产控制分析内容，其方法与生产控制分析相同（见本条目 7.3.4. 生产控制分析）。

7.5. 三废处理与安全技术

7.5.1. 三废处理

丁腈橡胶生产中的废水主要来自凝聚、洗涤工序，生产1t胶的废水为2～3t，另外还有脱气回收丙烯腈时排放的含腈废水。未经处理的废水的COD和BOD_5约为4000～5000mg/L，用两种流程处理。一种是絮凝、生化两级处理，另一种是絮凝、生化和活性炭吸附三级处理。根据生产所用乳化剂的种类和废水处理的难易程度而定。使用拉开粉作乳化剂时，其废水先用石灰乳沉淀拉开粉后再经生化处理[7.33]。经处理后的废水COD低于60mg/L，BOD_5低于10mg/L，可直接排入江河水体[7.16]。

干燥工序出来的废气可由高空排入大气。当排放标准要求高时，则经吸气装置吸收后进入锅炉燃烧，再排入大气。

来自脱气回收和干燥工序的废胶，每生产10t丁腈橡胶约有20kg，应单独处理回收。部分用于低档制品，部分则焚烧处理。

7.5.2. 安全技术

丁腈橡胶生产所用主要原料为丁二烯和丙烯腈，是易燃、易爆和有毒的物质。

丁二烯为无色透明的液体，常温常压下为无色而具有甜感的特殊气味的气体，对生物机体有特殊的刺激性麻醉作用。它的液体有极高的挥发性，能冻伤人体。密度(20℃)0.6212g/cm³。沸点－4.41℃，闪点－40℃，自燃点425℃。爆炸范围2%～11.5%(体积)。蒸气对空气相对密度1.877。空气中最大允许浓度1000cm³/m³[7.34]，允许浓度100mg/m³[7.35]。

丁二烯容易与氧作用生成爆炸性极强的丁二烯过氧化自聚物，它诱发丁二烯自聚和丁二烯端基聚合而导致爆炸。采用设备表面钝化处理和控制丁二烯气相氧含量及低温贮存等办法以防止丁二烯过氧化自聚物的生成及端基聚合[7.36,7.37]，除氧技术可使丁二烯系统氧含量降至1～5cm³/m³。

丁二烯过氧化自聚物常用硫酸亚铁还原法或氢氧化钠-亚硝酸钠溶液分解法进行处理[7.38]。

丙烯腈为无色透明的液体，具有苦杏仁气味，对呼吸中枢有麻醉作用。密度(20℃)0.806g/cm³，沸点77.3℃，闪点－5℃，自燃点481℃。爆炸范围3.05%～17.5%(体积)。在水中的溶解度(25℃)7.4%。在空气中最大允许浓度2cm³/m³[7.34,7.39]，允许浓度2mg/m³[7.35]。有过氧化物存在时不稳定，能生成自聚物。

7.6. 经济概况[7.18,7.26,7.40～7.42]

丁腈橡胶问世半个多世纪以来，世界上已有近20个国家生产，牌号达320多个，其生产能力从1950年到1980年增加将近5倍，1994年达529kt/a，占合成橡胶生产能力的4%。美国和日本分别为104kt/a和108kt/a，占丁腈橡胶生产能力的40%。由于需求量仅为380kt/a，因此装置开工率一般为60%～75%。装置能力一般为15～30kt/a，而且许多工厂在丁苯装置中生产丁腈橡胶。

由于丁腈橡胶供大于求使装置开工率不足，导致成本和价格的波动。但因生产技术的不断发展使消耗下降。表7.12是三套丁腈装置的消耗。

表7.12 丁腈橡胶装置的消耗定额

装置规模,kt/a	10		10		15
结合丙烯腈含量,%	33	40	33	27～31	35
消耗定额					
丁二烯,t/t	0.643	0.565		0.714	0.661
丙烯腈,t/t	0.340	0.424		0.300	0.360
蒸汽,t/t	9.0	8.3	2.4	2.6	2.5
电,kW·h/t	1190	1213	300	330	504
软化水,t/t	22.4	21.6	6.6	6.6	6.6
冷却水,t/t			300	300	210
过滤水,t/t			10.3	10.3	8.0

单体回收过程中，每1t橡胶耗蒸汽1.5～3.0t。凝聚过程中，每1t橡胶耗氯化钠500kg，但氯化钠的消耗量随产品中结合丙烯腈含量的上升而下降。总的消耗取决于装置的规模和技术水平。

7.7. 加工技术

7.7.1. 主要设备

开炼机和密炼机用于丁腈橡胶的塑炼和混炼，挤出机和压延机用于混炼胶的成形，各种硫化设备如平板硫化机、个体硫化机、硫化罐等用于成形的制品的硫化。

7.7.2. 配合剂

(1) 硫化剂 丁腈橡胶普遍使用的硫化剂是硫黄-促进剂硫化体系。硫化胶的性能受硫黄用量和促进剂种类及用量的影响。通常硫黄1.5份，促进剂DM或CZ 1～2份。硫黄用量要随结合丙烯腈含量的增加而减少。低硫硫化体系的硫黄为0.1～0.5份，促进剂TMTD为2.5～3.0份。由DTDM、TMTD与促进剂DM或CZ组成的无硫硫化体系，可获得耐热性和低压缩永久变形等物性优良的硫化胶。用1.25～2份氢过氧化二异丙苯、过氧化铅等作硫化剂使制品具有优良的耐热、耐寒、耐油性能。还有用烷基酚醛树脂、二氧化锰、五氧化二锑(钒)等作硫化剂，只是硫化温度高，硫化时间长。

(2) 补强剂 炭黑是常用的补强剂，但不同炭黑对丁腈橡胶的补强效果不同，对硫化胶性能的影响也不同。

白炭黑、硬质陶土用于白色或浅色制品的补强。沉淀白炭黑效果最佳，还可提高制品的耐热性及粘结性，但要采用硅烷偶联剂增强其混炼时的分散能力。热固性酚醛树脂、聚氯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚苯乙烯树脂等也可作补强剂，使硫化胶的耐油、耐热老化、耐臭氧老化性能得以改善，硬度和强度提高。

(3) 防护助剂　根据老化因素和性能要求，选择各类不同的防老剂单用或并用作防护剂，通常用1.5～2.0份。反应性防老剂，如NAPM [*N*-(4-苯氨基苯基)甲基丙烯酰胺]等，在加工过程中与丁腈橡胶分子链进行化学结合，既有防老特性，又在高温下不挥发、在油中不抽出、不迁移，且不污染。用于白色或浅色制品的非污染性防老剂以酚类衍生物，如防老剂2246、DOD及MBOD等效果较好。在丁腈橡胶中掺用聚氯乙烯(3∶1)，能有效地提高其耐臭氧性能。

(4) 加工助剂　为改善丁腈橡胶的加工工艺性能，常加入聚酯类、磷酸三苯酯、癸二酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯等增塑剂，古马隆树脂、酚醛树脂、氯化石蜡等软化剂和硬脂酸钙(锌、钡)、低分子聚乙烯等助剂。用量为2～5份。

7.7.3.　加工工艺

(1) 混炼　低温聚合丁腈橡胶门尼粘度低于60，可直接进行混炼。而高温聚合所得高门尼粘度的丁腈橡胶则需在开炼机上，采用小辊距(0.5～1.0mm)、冷辊筒(30℃)和小容量进行塑炼后再混炼。

a. 开炼机混炼　混炼时辊温要低，容量要小，辊筒速比以(1∶1.1)～(1∶1.2)为宜。混炼加料时，硫黄最先加，炭黑先缓慢而少量加，胶料均匀包辊后再与软化剂交替加入，促进剂最后加入。要掌握辊温和加料速度以避免加入的料脱辊。

b. 密炼机混炼　混炼时间和加料顺序要适应配方特点，投料温度以60～70℃为宜，混炼控制在120～140℃为好。混炼加料时，硬脂酸和其他增塑剂在炭黑全部混入并适当稳定后再加入，促进剂于排料后在开炼机上加入。

(2) 压出、压延　压出加工时，胶料的温度和塑性要符合要求，挤出机的机筒和螺杆以及机头应预热至规定温度，并使冷却效果良好以便机筒和螺杆保持在50～60℃或更低，机头70～80℃，口型80～95℃。压延工艺用于压制胶片及对织物进行贴胶和擦胶。丁腈橡胶在压延时易粘冷辊，故在压胶片时中辊温度要比上辊低5～10℃。当胶片含胶率较高时，则收缩较大，表面不平整，可加入7～10份液体丁腈橡胶或20份部分交联丁腈橡胶取代丁腈橡胶加以改善。压延贴胶时，两辊筒等速，表面速度不宜过快，以获得表面光滑、厚度精确的片材。擦胶时中辊速度稍快，上下辊转速稍慢，同时从配方上提高胶料的自粘性和粘着力以改善擦胶的加工效果。

(3) 硫化　硫化可在151～220℃的温度范围内进行，也能在80～100℃进行以提高硫化胶的强度。硫化速度随丁腈橡胶中结合丙烯腈含量的增高而加快。硫化方法因制品而异，但液体介质硫化、沸腾床硫化、高频和微波加热硫化以及辐射硫化等新型硫化方法也适用。先在平板硫化机上模压预硫化，再在烘箱中补充硫化的二次硫化法可提高生产效率。

7.8.　与其他合成材料并用[7-43]

7.8.1.　与天然橡胶并用

丁腈橡胶为极性橡胶，故结合丙烯腈含量低者易与天然橡胶并用。当加入10%～20%的天然橡胶时，胶料的加工及成形工艺性能得到改善，而硫化胶的强度不受损失，低温性能改善。但耐油性随天然橡胶用量的增加而降低。

7.8.2.　与丁苯橡胶并用

丁腈橡胶与丁苯橡胶相容性较好，并用后对胶料性能影响不大，而耐寒性提高、成本降低，只耐油性能有所降低。采用高结合丙烯腈含量的丁腈橡胶，并用20份左右的丁苯橡胶，则硫化胶的耐油性损失不大。

7.8.3.　与顺丁橡胶并用

丁腈橡胶与顺丁橡胶并用可提高硫化胶的耐寒性及耐磨性，但耐老化性及耐油性随之降低。对耐油性要求不高时，可并用20份以上的顺丁橡胶。

7.8.4.　与三元乙丙橡胶并用

丁腈橡胶与三元乙丙橡胶并用(30份)，可提高硫化胶的耐天候性和耐热性，而物理机械性能和耐油性与氯丁橡胶相当或稍优。由于两者的极性和不饱和度相差很大，需注意选择促进剂的品种、用量和共混方法使之共硫化。0.3份硫黄与促进剂CZ和TRA各1.5份的硫化体系较为适宜。

7.8.5.　与氯丁橡胶并用

丁腈橡胶与氯丁橡胶相容性好，并用后能改善丁腈橡胶的耐臭氧及耐天候性能。但低温性能及耐油性降低。少量丁腈橡胶与氯丁橡胶并用，可改善氯丁橡胶的粘辊现象，便于压出和压延操作，还改善其耐油性。当丁腈橡胶并用量少时，用氯丁橡胶的硫化体系，添加噻唑类促进剂，若并用量大于50%，则要加秋兰姆促进剂。

7.8.6.　与氟橡胶并用

中低结合丙烯腈含量的丁腈橡胶并用25%以下的

26型氟橡胶，须用八官能团的丙烯酸酯齐聚体（5～20份）作硫化剂，用过氧化二异丙苯或辐射法使齐聚体聚合。所得硫化胶的耐热、耐油性能优于高结合丙烯腈含量的丁腈橡胶。将偏氟乙烯和全氟烷基乙烯基醚氟橡胶与低结合丙烯腈量丁腈橡胶以30：70并用，以氢过氧化二异丙苯和甲基丙烯酸镁作共硫化剂，则可制得既耐寒又耐高温石油基油品的硫化胶。

7.8.7. 与酚醛树脂并用

丁腈橡胶，特别是高结合丙烯腈含量的丁腈橡胶与酚醛树脂有良好的相容性，能显著提高丁腈橡胶制品的硬度、强度和耐磨性，并改善粘合性能。而丁腈橡胶也可作为酚醛树脂的增塑剂和增韧剂以改善树脂性能。二者并用还可作金属与皮革、木材、纤维板的胶粘剂。

7.8.8. 与聚氯乙烯树脂并用[7.43]

（1）工艺 分干法和湿法，即机械共混和胶乳共沉两种方法。

a. 机械共混法 将丁腈橡胶与聚氯乙烯树脂在开炼机或密炼机上共混。分散均匀性不如胶乳共沉法，但方法简便。按共混温度有高、中、低温三种。高温在150～180℃混炼3～5min。共混时应加入聚氯乙烯稳定剂和橡胶防老剂，但胺类防老剂不宜使用，因它能促进聚氯乙烯热分解。中温在80～90℃混炼。聚氯乙烯先在液体增塑剂中溶胀后再与丁腈橡胶共混，所得共混物耐臭氧性能较为突出，但硬度偏高。低温是在40～60℃塑炼丁腈橡胶至包辊光滑均匀后，再慢慢加入聚氯乙烯和稳定剂，待混合均匀后，再提高辊温至150～155℃继续共混3min。

b. 胶乳共沉法[7.44] 将丁腈胶浆与聚氯乙烯乳液按比例掺混，混合均匀后进行凝聚、洗涤和干燥，再用开炼机或密炼机在150～160℃混炼2～3min即得产品。为防止聚氯乙烯热分解和丁腈橡胶热氧化，应加入2～3份有机锡、三氧化锑或液态金属皂稳定剂和1份酚类防老剂。

（2）并用胶的特点与用途 丁腈橡胶聚氯乙烯并用胶是以丁腈橡胶为主掺入30%～50%的聚氯乙烯共混而得，可用丁腈橡胶的硫化体系进行硫化。它兼有聚氯乙烯和丁腈橡胶的双重特性，其性能与二者的配比有关。与丁腈橡胶相比，并用胶具有以下特点：①显著提高了耐臭氧和耐天候老化性能；②改善了拉伸强度、定伸应力、抗撕裂性、耐热性和耐燃性；③提高了耐油、耐燃料油和耐化学药品等性能；④提高了压出和压延性能，同时胶料不易自硫化，增强了贮存稳定性；⑤可任意着色制艳色制品。

按聚氯乙烯掺混量已有不同品级的产品。主要用于电线和电缆护套、油管和燃料油管外层胶、胶辊和胶圈、汽车模压零件、微孔海绵、发泡绝热层、安全靴和防护涂层等。

7.9. 用 途

丁腈橡胶主要用作耐油橡胶制品，广泛用于模制品、压出和压延制品、海绵制品、石棉制品、橡塑改性等。其制品有：油箱内衬、耐油胶管、耐油胶鞋、电线和电缆护套、耐油垫圈和垫片、胶辊、摩擦制动材料、耐油胶板、输送带、胶粘剂和橡塑改性制品等。

7.10. 其他品种的丁腈橡胶

7.10.1. 丁腈胶乳

丁腈胶乳的特性、应用范围、品种牌号及生产方法与胶乳相同（见胶乳）。

7.10.2. 液体丁腈橡胶[7.45]

（1）生产方法 以歧化松香酸钾为乳化剂，氧化还原引发使丁二烯与丙烯腈进行乳液共聚，叔十二碳硫醇进行深度调节，所得胶浆经脱气、凝聚、洗涤、干燥后即得液体丁腈橡胶。由于共聚物的平均分子量低，深度聚合不会产生交联反应形成凝胶，因而聚合转化率高达90%以上。聚合温度控制在20℃，为使反应平稳，氢过氧化二异丙苯分两次加，起始加入配方量的2/3，反应2h后再加入其余部分。

若以十二烷基硫酸钠为乳化剂，再加入丙烯酸（10～15份）为第三单体，则可制得羧基液体丁腈橡胶。若以过氧化丁二酸或过氧化戊二酸为引发剂，使丁二烯、丙烯腈在溶剂中共聚，可制得端羧基液体丁腈橡胶。若以脂肪酸钾为乳化剂，以调节剂丁（二硫化二异丙基黄原酸酯）深度调节丁二烯、丙烯腈共聚，所得共聚物在200～300℃热解可制得端巯基液体丁腈橡胶。

（2）特点与用途 液体丁腈橡胶是低分子量的线形无规共聚物，分子量一般为500～10000，粘度随分子量大小而异，外观为粘稠状液体。它可用炭黑及其他无机填料补强，可以用类似的硫化体系硫化，也可与固体橡胶混合或共硫化。硫化胶具有很好的耐油性及粘着性。鉴于这些特点，它可与酚醛树脂、环氧树脂等配合制成粘接力很强的胶粘剂和导电胶、电热胶、水轮机叶片涂层胶，还可作橡胶的增塑剂，也可与防老剂丁接枝共聚制成高分子防老剂。引入羧基和巯基的液体丁腈橡胶，其粘着性和粘接力更强。

7.10.3. 粉末丁腈橡胶

（1）生产方法 工业生产粉末丁腈橡胶的方法有机械粉碎法、喷雾干燥法和共凝聚法[7.46,7.47]。机械粉碎以块状橡胶为原料，冷冻后进行粉碎，此法能耗大，成本

高、产品含胶量低。喷雾干燥法以胶浆为原料，产品粒度小，但非橡胶杂质含量高，耐水性能差，此法生产效率虽高，但技术难度大，能耗高。以胶浆为原料的共凝聚法是较为经济简便的方法。淀粉-黄原酸盐共凝法，以20～25份淀粉-黄原酸锌作隔离剂。炭黑共凝法用于制粉末丁腈母炼胶[7.48]。胶浆分段凝聚活性隔离的共凝法是较为先进的方法，工艺简单，产品含胶量达90%以上[7.49]。

(2) 粉末的防粘与隔离　无论何种方法生产的丁腈橡胶粉末，都存在粉末颗粒结聚和结块的问题，需在颗粒表面敷加隔离剂防粘结。常用的隔离剂有三类。无机隔离剂有：滑石粉、硅酸镁、硅酸钙、二氧化硅、碳酸钙、硬脂酸钙、硬脂酸镁、云母粉、炭黑等；有机隔离剂有：聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、淀粉等；新型隔离剂有：淀粉-黄原原酸化物（盐）等。隔离剂的类型和添加量对粉末丁腈橡胶的生产和加工均有显著的影响。其用量一般为3～15份，但使用是一种专门技术。

(3) 加工与应用[7.50]

a. 加工工艺　粉末丁腈橡胶的配合剂与普通丁腈橡胶相同，配合加工工艺有三种：①传统设备加工，即密炼，开炼，成形；②干混机混料，开炼，成形；③干混机混料，特殊设备混炼成形。由于前两种加工工艺受到节能、成本以及不便连续加工的局限，近年来多致力于最后一种加工工艺和设备的改进和完善。成形后采用一般硫化方法进行硫化即得制品。

b. 应用领域　粉末丁腈橡胶与聚氯乙烯树脂、酚醛树脂、环氧树脂有良好的相容性，因而它除用作橡胶制品外，大量而广泛在树脂改性领域，用作树脂改性剂。如改性聚氯乙烯制耐油胶管、密封条、压延膜等，改性酚醛树脂制摩擦制动材料，改性环氧树脂作胶粘剂。

7.10.4.　氢化丁腈橡胶

(1) 结构与特性[7.51,7.52]

a. 化学结构　丁腈橡胶在催化剂的作用下经选择加氢而得氢化丁腈橡胶。加氢后，当碘值小于70g/100g时，1,2-链节上的双键全被氢化，表明1,2-链节优先氢化。而1,4-链节仍保留双键，—CN基也不被氢化。氢化反应前后，丁腈橡胶的数均分子量$\overline{M}_n$分别为52000和53000，表明氢化过程无主链断裂或分子量跃升等副反应发生。

b. 特性　与普通丁腈橡胶相比，氢化丁腈橡胶由于结构上的特点而具有优异的特性：①耐热和耐老化性能优异；②耐各种液体的溶胀，包括含腐蚀性添加物的油类；③脆性温度低；④拉伸强度高，即使在温升下仍保持相当的物理机械性能水平；⑤在极苛刻的条件下仍具有良好的耐磨性。

(2) 生产工艺特点　丁腈橡胶的氢化有溶液法和乳液法两种。前者又分为均相催化加氢和非均相催化加氢以及活性氢原子加氢三种方法。溶液法已工业化。在乳液法中，因氢化母体物（对苯磺酰肼）价格昂贵，用廉价的N_2H_4水合物进行乳液就地加氢，氢化度又很低(77%)而尚未工业化。催化加氢以钯或铑为催化剂，铑催化剂氢化度可达99%。溶液氢化的溶剂用量大，设备多，能耗高，流程长。因而致力于乳液催化加氢技术的开发。

(3) 加工与应用[7.53]

a. 加工特点[7.54]　除硫化体系外，普通丁腈橡胶的配合剂及加工助剂、配合和加工方法都可用于氢化丁腈橡胶。加入适宜的低温增塑剂，可改进胶料的脆性温度、加工特性及降低其在燃料油中的体积溶胀。碘值高的胶采用硫黄硫化体系，碘值低的胶采用过氧化物硫化体系。与普通丁腈橡胶相比，要采用硫化速度较快的硫化体系以减少焦烧倾向。也有用三烯丙基三聚氰酸酯或三烯丙基异氰脲酸酯为硫化剂。炭黑多用快压出炉黑。采用二苯胺类防老剂。

b. 用途　氢化丁腈橡胶，在油田工业方面用以制作钻井管护层、井口密封件、蓄压器等。在汽车工业方面用以制作各种密封件、燃料泵隔膜和隔离器、阀门套衬垫等。在工业方面用以制作液压管、液压密封件、电缆护套、胶辊等。

7.10.5.　羧基丁腈橡胶

(1) 结构与特性

a. 化学结构　羧基丁腈橡胶由丁二烯、丙烯腈和少量丙烯酸或甲基丙烯酸三元共聚而得。共聚物主链中约100～200个碳原子含1个羧基。

b. 特性　由于丁腈橡胶中引入羧基，使拉伸强度、撕裂强度、硬度、耐磨性、粘着性和抗臭氧老化性以及高温下的拉伸强度得以改善。引入羧基提高了丁腈橡胶的极性、增大了与聚氯乙烯、酚醛树脂和环氧树脂的相容性，便于提高这些树脂的性能。

(2) 工艺特点[7.35,7.55]　由于羧酸的引入，要选用酸性介质中稳定的乳化剂，如烷基磺酸钠和烷基或芳烷基磺酸钠。氧化还原引发系统由有机过氧化物和雕白粉组成，因它们在酸性介质中能直接反应。若加硫酸亚铁，可加快聚合反应速度。叔十二碳硫醇用量对门尼粘度的影响与丙烯腈和羧酸的总量有关，随着总量的增加而门尼粘度升高。单体配比中羧酸用量高时，需使用更高的丙烯腈配比以保证羧酸的均匀分布。不同的羧酸在共聚物中的结合量不同，甲基丙烯酸几乎全部转化为共聚物，而丙烯酸的转化仅为配方量的⅓～½。

(3) 加工和应用

a. 加工特点[7.56]　由于羧基的影响使羧基丁腈橡胶的硫化适应性更强，如单独使用硫黄硫化，其硫化胶的性

能与普通丁腈橡胶接近。用氧化锌和硫黄并用硫化，由于生成羧酸盐的交联键，因而提高了硫化胶的拉伸强度、定伸应力、撕裂强度、硬度，改进了耐磨耗、耐油、耐臭氧老化以及耐高温性能。但氧化锌这类金属氧化物的活性非常高，致使胶料容易产生焦烧、加工安全性差，因而采用硫化锌或金属磷酸盐覆盖的氧化锌以增加胶料的加工安全性。只是对物理机械性能稍有影响。

b. 用途 羧基丁腈橡胶可以单独使用，也可与其他橡胶并用。主要用作胶粘剂、油井专用品、各种模制品、胶辊、胶管、胶带、密封件、垫圈等。

7.10.6. 聚稳丁腈橡胶

(1) 结构与特性[7.57] 聚稳丁腈橡胶是由聚合型防老剂与丁二烯、丙烯腈通过乳液共聚而得。该防老剂兼有防老化和聚合双重功能，共聚时进入橡胶主链成为橡胶分子的一部分。防老基团为胺类或酚类，聚合基团为丙烯酰基、甲基丙烯酰基和马来酰亚氨基等。

聚稳丁腈橡胶具有多种硫化适应性和良好的物理机械性能。由于防老剂不会因油、溶剂和热的作用而损失，使之表现出优异的耐老化性能，从而延长了使用寿命，具有突出的耐连续老化性。只是耐寒性随防老剂含量的增加而降低。

(2) 工艺特点[7.58] 聚稳丁腈橡胶由自由基引发乳液共聚而得，而防老剂分子中的胺类或酚类基团能捕获和破坏自由基，抑制共聚反应，所以应适当增加引发剂的用量或提高聚合温度。在丁腈共聚过程中，防老剂的结合量随聚合深度的增加而逐渐降低。胺类防老剂的结合量比酚类大。未结合的防老剂残留胶中仍具有防老化作用。防老剂结合量可用比色法测定[7.59,7.60]。

(3) 加工与应用[7.56,7.59]。

a. 加工特点 聚稳丁腈橡胶的混炼、硫化工艺与普通丁腈橡胶相同，老化前两者硫化胶的物理机械性能也相同。但聚稳丁腈硫化胶却有优异的耐老化性能。

b. 用途 聚稳丁腈橡胶的用途与普通丁腈橡胶基本相同。鉴于它的特点，多用于耐老化制品，在某些情况下可代替氯醚橡胶和丙烯酸酯橡胶。

7.10.7. 部分交联丁腈橡胶

在制备丁腈橡胶时，加入含有双官团的第三单体，如1～3份二乙烯基苯或其他二乙烯类单体使共聚物产生部分交联便得到部分交联的丁腈橡胶。用丁酮抽提测定的凝胶含量为40%～80%，在丁酮中的膨胀系数为8～35。第三单体与丁二烯、丙烯腈同时加入制得的橡胶凝胶含量较高（80%以上），既影响产品性能，又使门尼粘度偏高，加工性能差。因此生产中先使丁二烯、丙烯腈共聚，当单体转化达20%～30%时再加入二乙烯基苯。聚合终止时的单体转化率仍以70%～75%为宜。若不控制转化率，将单体转化率提高至75%以上，也可使共聚物产生全部交联。

该橡胶一般用作加工助剂与普通丁腈橡胶并用，借以改善普通丁腈橡胶的加工性能，降低胶料的收缩率，提高胶料的压出速度。但部分交联丁腈橡的并用量不宜过高，一般在50%以下。

7.10.8. 丁腈酯橡胶

丁腈酯橡胶由丁二烯、丙烯腈和丙烯酸酯三元共聚而得。它具有良好的耐热、耐寒和耐油性能，压缩永久变形值小。用普通丁腈橡胶的加工工艺进行混炼和硫化。

7.11. 展 望

丁腈橡胶生产工艺成熟，其制品具有优良的耐油性和良好的物理机械性能及耐热性，已成为制作耐油橡胶制品的标准弹性体。与丁苯橡胶和顺丁橡胶相比，丁腈橡胶价格较高，用途和用量受到限制，因而不断开发新品种是未来的发展方向。如部分交联的丁腈橡胶具有良好的加工性；粉末丁腈橡胶适宜于连续加工工艺及橡塑并用；引入热稳定性良好的单体制成三元或四元共聚丁腈橡胶具有较好的耐热性、耐寒性和耐臭氧性；引入耐高温的防老剂作单体制成聚稳丁腈橡胶有更好的耐老化性能。此外还有增塑改性丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、液体丁腈橡胶、热塑性丁腈橡胶、交替共聚丁腈橡胶和丁腈母炼胶等。这些都是未来要迅速加以发展和推广应用的丁腈橡胶品种。

8. 氯丁橡胶

氯丁橡胶 [31727-55-6] (chloroprene rubber，CR；polychloroprene rubber；Neoprene)，是1930年A. M. Collins在实验室偶然发现的；1932年杜邦公司采用本体聚合进行试生产；1934年改为乳液聚合，主要产品是Duprene E；1938年改用Neoprene作为杜邦公司制造的氯丁二烯聚合物商品名[8.1]。

氯丁橡胶纯胶消费量一直持续增长，到20世纪80年代初，西方发达国家出现持平或减少趋势；但总趋势仍是缓慢增长[8.2]。1996年世界年消费总量约为300kt，从20世纪70年代末约占世界合成橡胶总消费量的5%下降到只占大约3%。氯丁橡胶在中东和亚太地区仍有发展，主要是因为它有优良的综合性能和适中的价格。氯丁二烯均聚或共聚所形成的多品种体系，使氯丁橡胶在国民经济的各个领域（特别是汽车工业、造船工业、建筑工业以及制鞋工业）得到了广泛应用。

20世纪90年代，美、德、日、法、英（北爱尔兰）和中国，仍采用自由基乳液聚合法制造氯丁橡胶。前苏联也有氯丁橡胶生产装置，但1991年以来处于不定期停产状态[8.3]。

8.1. 特　性

8.1.1. 一般物理性质

氯丁橡胶制品的性能同硫化配方中采用的氯丁橡胶品种、配合剂的种类和用量以及加工工艺条件等因素有关。未硫化胶、纯胶硫化胶和炭黑充填硫化胶的一般物理特性见表 8.1[8.4,8.5]。

表 8.1　氯丁橡胶的物理特性

特　性	未硫化胶	纯胶硫化胶	50 份炭黑充填硫化胶
密度，g/cm³	1.23	1.32	1.42
体积膨胀系数 β，K^{-1}	600×10^{-6}	$(610\sim720)\times10^{-6}$	
热性能			
玻璃化温度，K	228	228	230
比热容 c_p，kJ/(kg·K)	1.38	2.1～2.2	1.7～1.8
热导率，W/(m·K)	0.192	0.192	0.210
结晶平衡熔融温度，K	333 或 353		
结晶熔融热，kJ/kg	94.6		
电性能			
介电常数(1kHz)		6.5～8.1	
介质损耗因数(1kHz)		0.031～0.086	
电导率，pS/m		3～1400	
力学性能			
扯断伸长率，%	200～600	800～1000	500～600
拉伸强度，MPa	6.9～17.2	25～38	21～30
杨氏模量 E(60s) MPa		1.6	3～5
剪切模量 G(60s) MPa		0.52	1.4
贮能模量 G'，MPa		0.65	2.8
损失模量 G''，MPa		0.11	0.56
损耗正切 G''/G'		0.17	0.20
回弹性，%		60～65	40～50

8.1.2. 结 晶 性[8.6]

氯丁橡胶易结晶，且结晶程度高于大多数合成橡胶。拉伸和压缩有利于氯丁橡胶结晶。所以，结晶相有较高的密度(无定形相 $d=1.23g/cm^3$ 时，结晶相 $d=1.35g/cm^3$)，据此可计算结晶度。氯丁橡胶纯胶拉伸强度较高也是由于其易结晶性。随着结晶生长，氯丁橡胶会逐渐硬化和刚性化，以致丧失挠性。氯丁橡胶的最佳结晶温度为：生胶-5℃，硫化胶-12℃。结晶熔融温度与其生成温度有关，一般前者比后者约高 15℃。

氯丁橡胶的微观结构对结晶性有重要影响，即在单体单元或链段内不规整结构越多，结晶度和结晶速度越低。不规整结构的数量随聚合温度上升而增加，故在-40℃聚合制备的氯丁橡胶，结晶度为 38%，结晶熔融温度(T_m)约为 73℃；在 40℃聚合制备的氯丁橡胶，结晶度只有大约 12%，T_m 约为 45℃。氯丁二烯同其他单体共聚也会造成不规整结构增加(见表 8.2)[8.7]。

表 8.2　共聚对氯丁橡胶微观结构的影响

(^{35}Cl 核四极共振法测定值)

氯丁橡胶调节剂：叔十二碳硫醇	微观结构，%			
	反式-1,4 (头-尾)	反式-1,4 (头-头)	反式-1,4 (尾-尾)	顺式-1,4 (头-尾)
氯丁二烯均聚物(Ⅰ)	61.0	11.0	20.0	8.0
氯丁二烯-2,3-二氯丁二烯共聚物(Ⅱ)	33.2	25.2	32.4	9.2
氯丁二烯-苯乙烯共聚物(Ⅲ)	50.1	17.4	29.9	2.6

共聚造成反式-1,4 头-头和尾-尾结构增多，导致氯丁橡胶结晶性下降(见表 8.3)[8.7]。

表 8.3　共聚对氯丁橡胶结晶性的影响

(红外光谱法测定数据)

氯丁橡胶	贮存中结晶程度变化，%		
	7d	20d	30d
Ⅰ	12	19	21
Ⅱ	0	0	3
Ⅲ	6	7	8

据报道[8.8]，氯丁二烯同<7% 2,3-二氯-1,3-丁二烯共聚就能使氯丁橡胶的结晶性下降很多；使氯丁二烯同少量具有不同共聚合参数的 2 种以上可共聚单体共聚，能够进一步降低结晶性，获得在-10℃ 50%结晶时间($t_{1/2}$)长达 350h 的高度抗结晶的氯丁橡胶配炼胶(ISO 2475 配方)。但是，氯丁二烯同大于 30% 2,3-二氯-1,3-丁二烯共聚会产生高度结晶的氯丁二烯聚合物，其中的聚 2,3-二氯-1,3-丁二烯链段结晶比聚氯丁二烯链段还要快[8.9]。Neoprene Latex 400 胶乳就显示这种结晶性。

氯丁橡胶同其他无定形橡胶并用，结晶性也会下降。但这种影响同氯丁橡胶的结构有关。含可降解凝胶级分的硫调节通用型氯丁橡胶在同无定形丁腈橡胶并用时，由于会形成较厚的易结晶界面层，并用胶料的结晶性反而较强[8.10]。

氯丁橡胶的平均分子量对结晶性影响很小，但硫化(交联)能显著降低结晶性，因为交联反应形成的交联点不能结晶。氯丁橡胶在热老化过程中也会因交联导致相

邻分子链活动性受到限制而丧失结晶性[8.11]。但是，较强的分子运动能抵消链段间的吸引力，也会使结晶性下降。所以采取有助于分子链在低温下运动的措施（如配入酯类增塑剂），有助于降低氯丁橡胶的结晶性[8.6]。

结晶性强的氯丁橡胶，能迅速增大粘接缝的内聚力，适合制造压合型胶粘剂；但很多应用领域（如桥梁支坐、V带、密封条等）要求抗结晶胶料。氯丁橡胶的结晶性能够通过多种途径控制，所以这一特性得到了广泛利用。

8.1.3. 热老化性

氯丁橡胶与结构类似的异戊橡胶不同，而与聚氯乙烯相似，在高于150℃会不断吸收空气中的氧、释出氯化氢。

但是，氯丁橡胶的热稳定性比聚氯乙烯高。在绝氧下把氯丁橡胶加热到150℃，20h只释出其氯化氢总量的大约2%。因此，氯丁橡胶老化产生氯化氢不像聚氯乙烯主要来源于热降解，而是氧化的结果。氯丁橡胶氧化的活化能为73.7kJ/mol。D. L. Gardner等人[8.12]证实，在－40℃聚合制备的几乎不含1,2-和3,4-加成结构的氯丁橡胶，在300℃以下有较高的热稳定性，与聚氯乙烯有以下差异：①氯丁橡胶热氧化不存在氯化氢催化效应；②氯丁橡胶最终脱氯化氢程度轻，在同样条件下，聚氯乙烯脱氯化氢达96%，而氯丁橡胶仅90%；③氯丁橡胶热降解程度轻，在950℃尚残存总重量的大约17%（聚氯乙烯的值为4%）；④氯丁橡胶降解的活化能高（167.5kJ/mol，而聚氯乙烯则为125.6kJ/mol）；⑤氯丁橡胶产生甲烷多，在510℃累计产生甲烷5.8%（摩尔）［聚氯乙烯的值为2.8%（摩尔）］。

8.1.4. 燃烧特性

氯丁橡胶中的氯元素约占其总重量的三分之一，因此纯胶固有的耐燃性优于其他通用合成橡胶。在破坏性高温下，氯丁橡胶制品不会软化或熔融，只是变硬和丧失弹性，因为随着温度上升它会不断释出挥发物（氯化氢等），到377℃发生放热反应，产生交联[8.13]。在实验室条件下氯丁橡胶有自熄性，较天然橡胶及很多别的合成橡胶耐燃。氯丁橡胶在火灾中虽仍会燃烧，但它发生焦化，产生具有足够热稳定性的隔热层，由此降低可燃性气体的发生速度。为了满足矿用难燃运输带及电缆护套等制品对阻燃、耐燃性的要求，仍有必要对氯丁橡胶进行耐燃配方设计。

8.1.5. 综合特性

氯丁橡胶具有优良的综合特性，主要是：

（1）物理特性　氯丁橡胶纯胶、硫化胶的拉伸强度伸长率和弹性，与天然橡胶的相当；特别是弹性，在硬度（邵尔A）≥55时甚至优于天然橡胶。因此氯丁橡胶制品在动态用途滞后生热最少。

（2）耐候性和耐臭氧性、耐热性和耐寒性　氯丁橡胶优良的耐候性表现在35年前美国使用的电话线氯丁橡胶护套仍有优良的物性，还可以满意地使用很多年[8.5]。氯丁橡胶制品能抵抗近1g/kg臭氧若干小时，表面不出现龟裂；而天然橡胶接触0.050g/kg臭氧，只需若干分钟即发生龟裂。氯丁橡胶通常可在82～93℃与－18℃之间长期使用；氯丁橡胶的脆化温度通常为－40℃，但专门设计的耐寒胶料可在－55℃使用[5]。总之，氯丁橡胶的上述性能仅次于乙丙橡胶等饱合型橡胶。

（3）燃烧特性和电性能　氯丁橡胶纯胶的极限氧指数值为40.0，其阻燃、耐燃性仅次于氟橡胶等特种橡胶。它所具有的介电特性使它可作为低电压（600V）、低频率（60Hz）用途绝缘材料使用。但作为绝缘电缆的外护套并无电压限制。氯丁橡胶能制成电阻率约为100Ω·cm的导电橡胶制品。作电缆护套能承受40000V电晕放电，3400h不致引起表面损坏[8.5]。

（4）气体渗透性　氯丁橡胶的耐气体渗透性仅次于丁基橡胶和高腈丁腈橡胶；在25℃的测定值［$cm^3/(cm^2 \cdot cm \cdot s \cdot Pa)$］为：氮气$1\times10^{-13}$，甲烷$2\times10^{-13}$，氧气$3\times10^{-13}$，氦气$10\times10^{-13}$，二氧化碳$10\times10^{-13}$[8.5]。

（5）耐油性、耐溶剂性和耐化学品性　氯丁橡胶能够抵抗除氯烃和芳烃以外的很多种油类和有机溶剂，特别是对甲醇-汽油混合燃料的抵抗性优于丁腈橡胶[8.14]。氯丁橡胶对碱液、低浓度酸或盐的溶液有优良的抵抗性，但不能抵抗高氧化性的酸或盐溶液（如硝酸及浓硫酸）。

总之，氯丁橡胶优良的综合特性使它对各种用途有较强的适应性，因此在工业橡胶制品和电线、电缆等领域得到了广泛应用。

8.1.6. 化学性质

氯丁橡胶在较高的温度能够同氧反应，发生降解。在机械剪切作用下，氯丁橡胶同定量空气反应，发生降解，可被用来制造低门尼粘度（10～25）氯丁橡胶[8.15]。

氯丁橡胶能够同氯或溴等卤素反应，由于分子链中存在受电子性氯原子，其氯取代程度不如具有给电子性甲基的异戊橡胶（前者只能达到24%～73%，后者可达99%）。陈凡虎等人1985年曾开发一种独特的氯丁橡胶氯化工艺，生产的氯化氯丁橡胶在涂料及胶粘剂领域得到了应用。Э. С. Восканян等人指出[8.16]，氯丁橡胶在溴化时主要发生溴与双键的加成反应。氯化和溴化都会造成氯丁橡胶双键减少或消失，有利于改进氯丁橡胶的热稳定性。

氯丁橡胶氢化有可能产生1∶1氯乙烯-乙烯交替共聚物。由于分子链中不规整结构的影响，这种高饱和材料很可能是高度耐热的弹性体[8.17]。氯丁橡胶能够同其他

单体或聚合物反应，发生接枝或嵌段共聚合。

8.2. 聚　合

8.2.1. 自由基乳液聚合

8.2.1.1. 单体来源和规格

(1) 氯丁二烯　主要来源于丁二烯氯化、1,4-二氯-2-丁烯异构化和 3,4-二氯-1-丁烯脱氯化氢工艺。过去由电石制乙炔，经乙炔二聚、乙烯基乙炔氢氯化来生产；其中，有的采用由天然气制造的乙炔，或由烃类(主要是丙烷或丁烷)与氧气混合，经电弧等离子体热解制造的乙炔[8.18]。其中丁二烯氯化法较为经济合理，技术安全，前苏联曾用天然气制造的乙炔大量生产氯丁橡胶。杜邦公司 1963 年曾利用电弧法乙炔生产氯丁橡胶 (23kt/a)；1972～1980 年间，已全部改用丁二烯原料；1993 年开始采用更先进的丁二烯液相氯化技术，制造氯丁二烯单体[8.19]。

氯丁二烯会不断吸收空气中的氧，导致活性氯含量增加，由此影响氯丁橡胶产品的焦烧特性和耐热性。微量二乙烯基乙炔对此有促进作用。氯丁二烯中微量杂质对聚合产物的性能也有不良影响，其中乙烯基乙炔(包括丁二烯，其生成量为乙烯基乙炔的 1%[8.20])、二乙烯基乙炔、(1-氯-1,3-丁二烯、1,3-二氯-2-丁烯以及丁烯酮等都对氯丁橡胶的焦烧特性和耐热性不利[8.21]。因此，采用高规格的高纯度氯丁二烯单体有十分重要的意义。聚合级氯丁二烯应满足以下规格[8.22]：2-氯-1,3-丁二烯≥98.5%，1-氯-1,3-丁二烯<1.0，醛类(乙醛)<0.2，3,4-二氯-1-丁烯<0.01，二聚体<0.01，过氧化物<1mg/kg，聚合体、酮类 (CH_3COCH_3、$CH_3COC_2H_5$、$CH_3COCH{=}CH_2$)、乙烯基乙炔均不能检出。但是，每个厂家都有自己的氯丁二烯规格。

(2) 二氯丁二烯　氯丁二烯同其他单烯烃或二烯烃共聚能产生具有特殊性能的一系列氯丁橡胶，其中 2,3-二氯-1,3-丁二烯是最重要的可共聚单体，很多厂家有自己的制造装置。生产工艺路线有两条，一是：利用丁二烯法制造氯丁二烯工艺中副产的 1,4-二氯-2-丁烯，用氯气使之氯化为 1,2,3,4-四氯丁烷，精制后脱氯化氢制造 2,3-二氯-1,3-丁二烯；二是：利用乙炔法氯丁二烯生产过程中副产的 1,3-二氯-2-丁烯，将其氯化为 2,3,4-三氯-1-丁烯，精制后脱氯化氢制造 2,3-二氯-1,3-丁二烯[8.23]。大多数厂家采用前一工艺路线。

8.2.1.2. 聚合用助剂

(1) 乳化剂　氯丁橡胶通常由氯丁二烯在碱性乳液中聚合来制造，因此一般采用阴离子性表面活性剂，如松香酸皂(由松香在碱性乳液中皂化形成)和石油磺酸钠或甲醛-萘磺酸缩合物钠盐等。但是，生产一些特殊品种，如阳离子型氯丁胶乳或羧基化氯丁胶乳及固态胶，要求氯丁二烯在中性或酸性乳液中聚合，故必须采用阳离子性表面活性剂(如高度烷基化的甲苯基三甲基氯铵)、烷基磺酸盐同聚氧乙烯类非离子性表面活性剂的并用体系[8.24]，或依靠位阻作用来稳定的特定聚乙烯醇[8.25]。

在氯丁二烯乳液聚合中，合适的乳化体系应具备以下条件[8.26]：①不影响聚合产物的颜色；②工艺废水能用生化降解法处理；③不产生不溶性聚合物；④在残存单体脱除时不产生过多的泡沫；⑤凝聚、干燥时不会引起胶带断裂或粘带；⑥不会使氯丁胶粘剂的贴合有效时间缩短，或引起粘接性能下降。例如，为消除萘磺酸-甲醛缩合物钠盐对氯丁橡胶颜色的不良影响，提出了一种特定的聚苯乙烯磺酸盐替代品[8.27]。

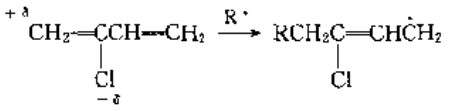
乳化剂中的杂质(特别是油溶性杂质)，有时会引起暴聚(油溶性杂质会引起乳胶粒数目剧增)[8.28]，造成经济损失及不安全事故。

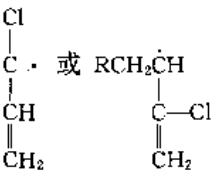
(2) 引发剂　常用的引发剂为过硫酸钾，或氧化-还原引发体系，如过硫酸盐-亚铁盐体系或过硫酸盐-蒽醌-β-磺酸盐-甲脒亚磺酸体系等。Л.Л.Григорян 等人发现[8.29]，水溶性和油溶性引发剂复合使用(如偶氮二异丁腈-过硫酸钾体系)，氯丁二烯聚合时间能缩短⅔至¾，且聚合产物更具线型结构。

(3) 调节剂　为使聚合产物具有可加工性通常使用分子量调节剂。调节剂种类对聚合产物的性能有重要影响。最常用的调节剂是正十二碳硫醇[8.30]。此外，黄原酸酯二硫化物衍生物，如二硫化二异丙基黄原酸酯(调节剂 J)、二硫化双(5-乙基-1,3-二噁烷-5-甲基)黄原酸酯[8.26]等，也是广泛使用的另一类调节剂。为减轻硫醇的毒性影响，曾提出在硫醇中掺入乙醇的工艺[8.31]。为制得流变性好的粘接型氯丁橡胶，提出了正十二碳硫醇同一种链转移常数>1 的调节剂(如 CHI_3)复合使用的工艺[8.32]。为改进黄原酸酯二硫化物衍生物调节型氯丁橡胶的贮存稳定性，提出了调节剂丁同一种特殊调节剂(Pepton 22)复合使用的工艺[8.26]。后者没有 S—S 键且能把有防老化功能的苯甲酰氨基团引进氯丁橡胶分子链端。

(4) 终止剂　为了减轻生产过程对环境污染的压力，已采用不含有机溶剂(如苯)的终止剂[8.33]，并且尽量用非污染的酚类防老剂代替污染性防老剂(苯基 β-萘胺)。但是，为确保粘接型氯丁橡胶的质量，仍应使用含有机溶剂的高效终止剂，有机溶剂在残存单体脱除时一并去除。

8.2.1.3. 聚合特性　氯丁二烯聚合是放热反应，聚合热为 87.9 kJ/mol；氯丁二烯极易聚合，35℃时链增长速度常数为 0.423m³/(mol·s)，是丁二烯的大约 10 倍[8.34]。显然，受电子能力强的氯原子促进了共轭二烯烃结构与自由基加成[8.35]：



由于氯原子的影响，  的活性相应较低，故40℃下聚合产物中反式-1,4单元含量高（约为90.8%），其次为顺式-1,4单元（5.2%），1,2-单元和3,4-单元含量甚微（分别为2.5%和1.4%）。所以，氯丁橡胶分子链有较高的规整度，结晶倾向也较强。

降低聚合温度，如在－20℃聚合，产物的1,2-单元和3,4-单元更少（分别降到1.5%和0.5%）；而反式-1,4单元含量相应上升（可达97.1%），使它显示更强的结晶性。

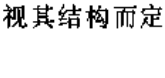
由于这类1,2-结构和3,4-结构中存在高活性的烯丙基氯，即使在聚合初期，这些单元水解也会导致支化和交联[8.35]。在无链转移剂条件下，氯丁二烯在10℃、40℃和55℃乳液聚合，交联与链增长速度常数之比分别为2.0×10^{-4}、7.1×10^{-4}和9.9×10^{-4}。显然，聚合产物的交联倾向随聚合温度上升而增大，并且比丁二烯聚合更容易发生交联。另外，转化率对交联密度也有影响，如在10℃聚合至转化率62.20%，产物的交联密度为10.43×10^{5}；而在40℃聚合至转化率12.78%，产物的交联密度就达到10.09×10^{5}。由此看来，在较低的温度聚合，较容易产生线性分子链。单体转化率还对聚合产物的微观结构有影响。黄宝琛等发现[8.36]，随着单体转化率提高，聚氯丁二烯中反式-1,4结构含量减少而顺式-1,4、1,2-及3,4-结构含量增多；同时，1,4-结构中的头-头、尾-尾联接也增多，使大分子链的规整度下降。为确保聚合产物的耐热和焦烧性能，应该采用较低的单体转化率。

链转移剂能够减少聚合产物支化和交联。曾报道[8.37]氯丁二烯在40℃乳液聚合时正十二碳硫醇的反应速度与氯丁二烯聚合速度几乎相等，即表现链转移常数约为≤1.0。

氯丁二烯乳液聚合有些偏离Smith-Ewart理论，这一点可以用氯丁二烯聚合反应性高来解释[8.34]，即聚合不仅在皂胶束中进行，也会在溶解的单体或单体-水界面发生，文献[8.38]介绍了20世纪90年代以来氯丁二烯聚合方面的研究进展。

8.2.2. 自由基乳液共聚合

8.2.2.1. 氯丁二烯-硫黄共聚 氯丁二烯能够同硫黄共聚合，形成分子链中含硫键的聚合产物；在碱性介质及秋兰姆类化合物的作用下，硫键会断裂，产生较易加工的氯丁橡胶。氯丁二烯和硫黄在共聚中的竞聚率分别为：$r_1=2.5$，$r_2=0.2$[8.39]。在乳液聚合条件下硫黄用量>1份不能使键合硫含量相应增加，只会增大硫黄在聚合产物中的残存量，因为在45℃ 100g氯丁二烯中只能溶解大约1g硫黄。Y. Miyata等人发现[8.40]，在键合硫含量0.57%～1.43%范围，共聚合产物硫化胶的物理特性大致相同，即性能与硫含量无关；而且在硫含量为0.57%时，也能获得门尼粘度为45的产物。由此证实，断链中分子量下降的程度只与链间硫键的数目有关；由于一个链间硫键不止一个键合硫，所以分子量大小与键合硫总量无关。因此，在加入硫黄，形成一定数量链间硫键，确保共聚合产物分子量可控制的条件下，尽量少用硫黄，可以改善这种氯丁橡胶的贮存稳定性、焦烧性能和耐热性。

А. А. Клебанский等人最早提出氯丁二烯-硫共聚物断链的机理硫原子有受电子能力，也有供电子能力，这要视其结构而定，如  中 —C═S 的S为供电子[8.41]。

8.2.2.2. 氯丁二烯同单烯烃或二烯烃共聚合 氯丁二烯能够同其他单体共聚合，产生具有独特性能的共聚物。除了聚合反应性极强的2,3-二氯-1,3-丁二烯以外，氯丁二烯的聚合反应性通常比其他单体的大10倍以上[8.34]。

在可同氯丁二烯共聚的单体中，2,3-二氯-1,3-丁二烯和甲基丙烯酸是最重要的单体。

（1）与2,3-二氯-1,3-丁二烯共聚合 利用2,3-二氯-1,3-丁二烯同氯丁二烯共聚，可合成一系列新品种氯丁橡胶和胶乳[8.42]。这类共聚产物通常有优良的抗结晶性，或具有热熔性，以及更好的阻燃性。

（2）与甲基丙烯酸共聚合 氯丁二烯同甲基丙烯酸共聚，可合成羧基化氯丁胶乳或固态橡胶。羧基官能团不仅能改善氯丁橡胶同很多种基体的粘附性，在配合金属氧化物之后，实现常温交联[8.43]，发挥出优良的粘接性能。这种共聚应在酸性或中性乳液中进行[8.25]。鉴于甲基丙烯酸的聚合反应性大大低于氯丁二烯，为使前者较多地进入共聚物主链，通常要求增大前者的用量，采用预先合成种子胶乳、进行两阶段聚合的种子乳液聚合工艺，和（或）所有单体都连续加入进行分批聚合的半连续乳液聚合工艺[8.25]。

8.2.2.3. 氯丁二烯及其预聚物的接枝或偶合共聚合

（1）氯丁二烯接枝共聚合 李克友等发现[8.44]，以聚苯乙烯-丙烯腈为种子进行氯丁二烯乳液聚合，能产生具有核-壳结构的氯丁二烯与聚苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物。这种材料有良好的阻燃和抗冲击性能。

氯丁二烯在25℃水中由铈［Ⅳ］引发，能与具有叔胺基团的凝胶化阳离子淀粉发生接枝共聚反应，产生低粘度胶乳。这种胶乳干燥后能形成对玻璃-木材及纸有极

高粘附力的柔软透明薄膜。

(2) 氯丁二烯预聚物的接枝共聚合　在较高的温度(80℃左右)把甲基丙烯酸甲酯控制连续加入氯丁二烯预聚物种子胶乳中，能合成粘接用接枝型氯丁橡胶[8.45]。使用具有官能团的不饱合羧酸酯，能把羟基、羧基或磺酸基引进这种氯丁橡胶[8.32]。

(3) 氯丁二烯预聚物的偶合共聚合　氯丁二烯与硫黄共聚，产生预聚物；再与氯乙烯乳液预聚物混合，继续聚合一定时间，能制得聚氯丁二烯-聚氯乙烯偶合共聚物[8.46,8.47]。

8.2.3. 本体聚合

8.2.3.1. 二聚　氯丁二烯易发生二聚。该反应与自由基引发剂和阻聚剂无关。氯丁二烯本体二聚的速度在常温是每天转化0.35%，在氯丁二烯沸点时(常压下约59.4℃)大约每小时转化1%，所以氯丁二烯中始终存在少量二聚体。在室温和阻聚剂存在下氯丁二烯二聚会产生六种异构体，其中四种异构体(占二聚体总量的70%)具有烯丙基氯结构，对氯丁橡胶的焦烧性能和耐热性有不良影响，应设法处理[8.48]。

8.2.3.2. ω-聚合　Carothers等人在用紫外线照射氯丁二烯时发现了一种不溶性硬粒状聚氯丁二烯[8.49]。它很像"爆玉米花"。他们把它称为ω-聚氯丁二烯。这种聚合物的化学组成与自由基引发制得的可溶性聚合物相同。在ω-聚氯丁二烯种子存在下，氯丁二烯会以自动催化的速度聚合，产生ω-聚氯丁二烯[8.34]。

液态或气态氯丁二烯都会发生ω-聚合[8.50]，引起生产设备和管道堵塞、生产中断，甚至还会因过度聚合放热引发燃烧或爆炸。为防止聚合工艺中发生ω-聚合，应允许单体中存在微量阻聚剂。

8.2.3.3. 光引发调聚　在8%～12%调节剂丁(二硫化二异丙基黄原酸酯)存在下用特定波长的光辐照氯丁二烯，会发生本体自由基聚合，产生具有端异丙黄原酰硫基的液态氯丁橡胶[8.51]；该产物经热转化，会先后释出丙烯和氧硫化碳气体，转变成端巯基液态氯丁橡胶[8.52]。在上述条件，氯丁二烯也能同少量(10%)苯乙烯共聚，同样产生具有端异丙黄原酰硫基或端巯基的液态氯丁橡胶。这类产物在室温下不易结晶，故在较低的温度下仍有流动性。

8.2.4. 溶液聚合

8.2.4.1. 离子型聚合　氯丁二烯在离子聚合下活性太低。例如，在环己烷中用BF_3乙醚化物引发氯丁二烯(M_1)同苯乙烯(M_2)阳离子共聚，测得竞聚率为$r_1=0.24, r_2=15.6$。在$AlCl_3$催化下氯丁二烯在-80℃虽会发生阳离子聚合，但产物为树脂状黄色粉末。氯丁二烯在锂或锂合金催化剂存在下只能缓慢发生阴离子聚合(每小时转化1%～2%)[8.34]。

值得一提的是J. P. Keunedy等人利用氯丁橡胶链上的活泼氯(如烯丙基氯、叔氯等)作为大分子引发剂，例如以氯丁橡胶中的烯丙基氯结构同二烷基铝卤化物(或)三烷基铝结合，能够有效地引发可发生阳离子聚合的烯烃聚合[8.53]。例如，他们发现，以二乙基氯化铝为催化剂，以二氯甲烷为溶剂氯丁橡胶和异丁烯在　70℃大约60s诱导期后会迅速发生接枝聚合，120s内完成，接枝率达80%，他们用这种方法合成出氯丁橡胶接枝异丁烯基乙烯醚聚合物[8.54]，以及氯丁橡胶接枝异丁烯嵌段α-甲基苯乙烯聚合物[8.55]。但是，迄今未见工业应用的报道。

8.2.4.2. 自由基型聚合　甲基丙烯酸甲酯能与氯丁橡胶发生自由基型接枝共聚合，通常以有机过氧化物(如过氧化苯甲酰)为引发剂，以四氯化碳或甲苯等为溶剂。该反应已被广泛用于制造合成革用胶粘剂[8.56]，或接枝型固态氯丁橡胶[8.26]。高氯聚合物(聚氯乙烯、氯化聚乙烯、氯化橡胶或氯化聚氯乙烯)能使该反应加速、接枝效率上升，改进接枝产物的物性和粘接性能[8.57]。

20世纪90年代以来，出现了借助自由基型溶液聚合合成氯丁二烯嵌段共聚物的新动向[8.58,8.59]。

8.3. 生产方法

20世纪90年代氯丁橡胶仍是用乳液聚合法生产出来的，工艺过程可分为以下三个阶段。

8.3.1. 聚合过程

8.3.1.1. 分批聚合　生产硫黄调节型氯丁橡胶的示意流程见图8.1。

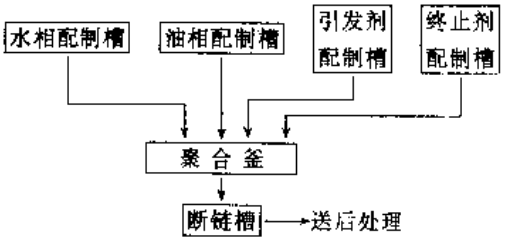


图8.1　生产硫黄调节型氯丁橡胶的示意流程

聚合开始前，应配制好水相、油相、引发剂和终止剂。水相是助乳化剂(石油磺酸钠或萘磺酸-甲醛缩合物钠盐)的碱(NaOH)水溶液；油相是硫黄和松香的氯丁二烯溶液。把水相和油相同时放入聚合釜(<20m³)，在高速搅拌下乳化；然后连续加入引发剂，调整引发剂流量，搅拌速度和聚合釜夹套中冷却用盐水的流量、控制聚合温度恒定，使氯丁二烯与硫黄共聚合；同时监测乳液中氯丁二烯的转化率。监测方法有：乳液相对密度测定法(包括间断取样相对密度测定法或直接称量测定法、γ射线密度计测定法、高频振动密度计测定法等连续测定法)、

折射率测定法[8.60]、聚合反应累积热法[8.61]或乳液中残存单体在线测定法等。后三种测定法也是连续测定法，便于实现计算机自动控制。当乳液中氯丁二烯转化率达到了预定水平，应加入终止剂终止聚合；待总固稳定后，将乳液放入断链槽，冷却到25℃以下，加入断链剂进行分子量调节，生产具有预定门尼粘度的氯丁橡胶。在生产非硫调节型氯丁橡胶时，油相中不用硫黄，代之定量配入分子量调节剂(链转移剂)；终止后的乳液放入中间贮槽，准备进入残存单体脱除工序。整个聚合过程都可由计算机自动控制[8.60,8.61]。

20世纪90年代以来，聚合工艺的自动化水平得到了进一步提高。如法国[8.62]和杜邦公司[8.63]都把自己的聚合工序改造为采用了高度自动化的计算机分配控制。

8.3.1.2. 连续聚合和绝热聚合

(1) 连续聚合 前苏联在20世纪60年代末开始用连续聚合工艺生产氯丁橡胶，同时开发成功抑制乳液聚合中ω-聚氯丁二烯产生的工艺，致使连续聚合生产周期大大延长。通过改变相与相之间的比例、乳化剂浓度，采用氧化-还原引发体系以及降低系统粘度，聚合速度被大大加快[8.64]。但也存在一些致命的缺点，即：聚合速度太高、氯丁二烯转化率太高(95%～96%)[8.65]，产品质量不稳定等。20世纪80年代末，改为采用分批聚合，把氯丁二烯转化率降至65%～75%，产品牌号也改为НАИРИТД系列。

Bayer公司于80年代公开了一系列专利，涉及连续聚合制造粘接型氯丁橡胶[8.26]。他们既用连续法、又用间歇法生产氯丁橡胶[8.66]。连续聚合工艺不仅有利于聚合传热、生产连续化、自动化和降低生产成本，而且可确保氯丁橡胶质量稳定。显然，批量比较大的氯丁橡胶品种(通用型及粘接型)适合用连续聚合法生产。

(2) 绝热聚合 前苏联在20世纪60年代曾采用绝热聚合工艺试产电缆工业用氯丁橡胶[8.64]。据称，聚合产物分子量分布较窄、重均分子量较低，试用效果好。

8.3.2. 残存单体脱除过程

来自聚合工序的胶乳，通常进入直接水蒸气加热的减压闪蒸设备(塔式设备或管式设备)，脱除胶乳中残存的未反应氯丁二烯单体或其他挥发性物质。此时应注意操作温度不宜太高，并应尽可能缩短胶乳在设备中的逗留时间；脱除挥发物质后的胶乳，应迅速冷却到常温，准备进入凝聚、干燥工序；回收精制的单体，应防止过氧化物、氯丁二烯二聚体及其他不纯物进入聚合体系，给产品质量造成有害影响。中国的一些工厂在单体脱除方面也做了一些工作[8.67,8.68]。

8.3.3. 凝聚和干燥过程

工业上采用了多种方法使氯丁胶乳凝聚、脱水、干燥，生产固态氯丁橡胶。

8.3.3.1. 颗粒凝聚、长网机洗涤成带和箱式干燥

脱除了残存单体的氯丁胶乳，进入凝聚槽，在搅拌下与电解质(氯化钠、氯化钙、盐酸)和热水作用，凝聚为胶粒；溢流到长网机上，随铜网运行，进入洗涤段，洗去水溶性杂质；再进入脱水区段，经真空抽滤和挤压脱水，形成含水量<30%的湿胶带；在运输带传送下，这种湿胶带进入干燥箱，由热空气干燥至含水量<1.5%；然后成绳、切块、扑上滑石粉、称量、包装、入库。

20世纪70年代末，前苏联曾改进颗粒凝聚工艺[8.64]，即用一种阳离子高分子凝聚剂(分子量100～400的胺类盐酸盐)使氯丁胶乳凝聚，随后脱水、干燥。据称，氯丁橡胶性能同用NaCl、$CaCl_2$和HCl电解质凝聚制得的产品相似，而收率可提高1.4%～3%，且废水中有机盐和无机盐含量可大幅度降低(降低93%～97%)。

8.3.3.2. 冷冻转鼓凝聚热空气干燥 氯丁胶乳被30%醋酸和3%萘磺酸-甲醛缩合物钠盐酸化至pH约为5.5后，进入冷冻转鼓料盘；使内表面喷淋－20℃冷冻盐水的冷冻转鼓浸入该料盘，缓慢运行；氯丁胶乳在低温转鼓表面破乳，形成约1.0mm厚胶膜，在塑料刮刀的作用下胶膜脱离转鼓，进入洗涤网带，经热水洗涤、熔冰、挤压脱水后，进入热空气干燥箱，运行5～6min，在内循环－20℃盐水的冷却辊上冷却至室温；由此形成的干燥胶膜，被制成胶绳、送入切块机、切块、扑粉、称量、包装、入库。

Bayer公司曾改进此法的干燥工艺，设计出高效率的天然气红外辐射加热、同热空气干燥相结合的喷射式干燥器[8.69]。20世纪90年代以来，已有电脑集中控制的报道[8.62]。

8.3.3.3. 热转鼓凝聚、干燥 采用2台由水蒸气加热的转鼓(直径1.524m，长约3.66m)使氯丁胶乳凝聚、干燥。它们以20r/min的速度反方向旋转，呈线接触。氯丁胶乳在转鼓表面遇热，凝聚为胶膜；用刮刀使其脱离转鼓，形成胶带。每套设备的两台转鼓产生两条胶带。它们在成绳机中被挤压成绳后，切块、扑粉、称量、包装、入库[8.63,8.70,8.71]。

8.3.3.4. 采用挤压机的后处理

(1) 挤压、冷冻凝聚法 氯丁胶乳通过一台夹套冷却到－32℃的螺杆挤压机，在螺杆的搅拌和剪切作用下，被冷冻为胶膜，最后以冰和絮凝粒状胶的混合物形式排出[8.72]。再用其他方法(如膨胀式螺旋挤压脱水、干燥和(或)热空气干燥等)使这种“类似于雪”的混合物连续解冻、脱水、干燥，制得成品氯丁橡胶。

此法比转鼓冷冻凝聚法生产效率高，所需设备尺寸小；能处理不易形成胶带的品种，特别是乳液共混品种。

(2) 挤压加电解质凝聚、脱水、震动筛网式热空气

干燥法　氯丁胶乳和电解质凝聚剂同时进入一台专门设计的双螺杆螺旋挤压机，被凝聚的氯丁胶乳在脱水区段靠反压力脱去大部分水。这种反压力是凝聚氯丁橡胶在通过节流段时形成的。尚含一定水分的凝聚氯丁橡胶，通过节流段进入减压区段，进一步脱除水分，形成质地疏松的胶屑，排放到震动筛网式干燥器中由热空气进一步干燥[8.73,8.74]；最后由一台挤压机使之形成胶绳，然后切块、扑粉、称量、包装、入库。

(3) 颗粒凝聚、挤压脱水、震动筛网式热空气干燥法　氯丁胶乳经电解质溶液凝聚成胶粒，经长网水洗后进入一台夹套蒸汽加热的螺杆挤压机，依靠反压力脱除大部分水分，然后在震动筛网式热空气干燥器中进一步干燥。

(4) 其他后处理方法　为生产粉末形态的氯丁橡胶，已开发不少使氯丁胶乳凝聚和干燥的方法。例如，首先通过种子聚合、采用微胶囊化技术，或在氯丁胶乳中加入防粘剂等，制造氯丁橡胶微粒外包覆非粘性物质的氯丁胶乳[8.75]；然后采用喷雾干燥法、闪蒸干燥法或冷冻干燥法等沸腾床干燥工艺，制取可自由流动的干粉状氯丁橡胶[8.76]。东曹公司用这种工艺成功地生产出粉末状氯丁橡胶[8.77]。电化公司提出[8.78]，采用内设转动体的液膜蒸发设备，在高真空和>100℃处理氯丁二烯溶液聚合产物，可生产液态氯丁橡胶。东曹公司用一种专门设计的被加热转鼓处理聚甲基丙烯酸甲酯接枝氯丁橡胶的四氯化碳溶液，生产固态接枝型氯丁橡胶；同时回收四氯化碳溶剂和未反应的甲基丙烯酸甲酯单体[8.26]。

值得指出的是，上述残存单体脱除和胶乳后处理为固态橡胶的过程，也会加剧氯丁橡胶分子链支化。但是，通过改变聚合条件（如使乳液中氧浓度<0.01mg/L 和降低单体转化率等），同时改变脱气和后处理条件，能够减少支化，制得长链支化少、易混炼且硫化胶动态特性和热老化性都很优良的硫醇调节型氯丁橡胶[8.8]。

8.4. 固态橡胶

8.4.1. 分类和品种发展

氯丁橡胶最显著的特点之一是品种多。据 Du Pont 公司 1981 年统计，该公司正式投放市场的固态氯丁橡胶品种已达 78 种，但当时进行生产的品种仅有 28 种。考虑到分子量调节方式对氯丁橡胶的结构和性能有重要影响，氯丁橡胶通常被分为硫调节型和非硫调节型两大类，后者为世界上主要品种[8.79]；非硫调节型氯丁橡胶又可分为硫醇调节型和黄原二硫化物衍生物(XD)调节型。按性能和用途划分，氯丁橡胶可分为通用型、结晶性强的粘接型和特殊型(包括新形态橡胶)。按压出加工性能划分，氯丁橡胶还可分为含预交联成分的预交联型和不含这种成分的非预交联型。硫黄调节型和非硫调节型氯丁橡胶的主要性能见表 8.4。

表 8.4　硫调节型和非硫调节型氯丁橡胶的主要性能

特　性	硫调节型（标准型）	非硫调节型（标准型）
生胶		
贮存中门尼粘度变化	较　大	小
混炼胶		
塑炼效果	很　大	小
是否用促进剂	可不用	必须用
硫化胶		
抗撕裂性	高	较　高
弹性	高	较　高
在动态应力下的流变性和生热性	很　好	好
耐热性	较　好	好
抗臭氧性和耐候性	好	很　好
气体渗透率	小	足够小
同帘线的粘附性	很　好	好
光致变色性	强	弱

硫醇调节型氯丁橡胶分子量较高（50%的分子链分子量为≥28×10^4，而硫调节型氯丁橡胶的相应值为≥16.5×10^4），且分子量分布较窄。这两种氯丁橡胶结构的差异，使前者有更强的结晶性[8.80]，并造成它们的性能出现较大的差别。

XD 调节型氯丁橡胶具有以下特点：在聚合过程中由 XD 调节剂（特别是具有环氧基团的 XD 调节剂）链转移而进入氯丁橡胶分子链端的基团有化学反应性，在硫化中能产生更完善、更均匀的交联网络，减少自由链端，由此改进硫化胶的物理性能。

通用型氯丁橡胶主要用于制造各种工业橡胶制品及电缆护套等；不管它属于硫调节型、非硫调节型还是预交联型，都有门尼粘度不同的品级，都有结晶倾向很弱的抗结晶品级，有的有较高的耐热性，有的有较强的耐油性，有的抗疲劳特性得到突出改进。通用型氯丁橡胶的结晶性一般为中等；而粘接型氯丁橡胶通常有很强的结晶倾向，有的含羧基或酯基官能团，有的流变性得到改进，不必塑炼便可直接溶解到有机溶剂中制成胶粘剂使用。特殊型包括常温下为膏状或液态的低分子量氯丁橡胶，以及粉末型氯丁橡胶、具有热熔性的氯丁橡胶等。预交联型氯丁橡胶，因含有的预交联成分具有触变性❶而显示良好的压出加工性能，表现在与标准型（如 Neoprene W）相同的粘度水平，有较高的胶料强度、抗塌型、抗龟裂且压延温度低、表面光洁、压出速度高。预交联型主要为非硫调节型氯丁橡胶；20 世纪 90 年代以来，也出现了属于预交联型的硫调节型氯丁橡胶。由于低分子量氯丁橡胶

❶ 触变性是某些凝胶具有的一种性质，表现在凝胶受振动即液化；而在静止状态马上固化，从溶液中析出。

可以含有各种官能团，形成不同的品级，上述各种氯丁橡胶通常都可以制成粉末型出售；这些因素，再加上由乳液共混法生产的氯丁橡胶产品（如聚2,3-二氯-1,3-丁二烯、各种短纤维或沥青等与氯丁橡胶的共混产品），使得氯丁橡胶的品种越来越多、越来越复杂。文献［8.81，8.82］分别总结了世界氯丁橡胶品种发展和介绍了1990年前后出现的氯丁橡胶新品种。

8.4.2. 中国的品种发展

1958年以来，中国长寿化工总厂、青岛化工厂和山西省化工厂先后生产了以下品种的氯丁橡胶。通用型CR 121和122（原LDJ 120，硫黄调节型）、CR 232（原LDJ 230，非硫调节的XD调节型）、CR 321和322（原LDJ 320，硫黄-XD复合调节型），粘接型CR 244（原LDJ 240，非硫调节的XD调节型）。20世纪80年代以来，中国开发和试产了以下品种：LDJ 233（高门尼值XD调节型）[8.83]、LDJ 244（可同甲基丙烯酸甲酯接枝的粘接型）[8.84]、MCR（接枝了酯基的粘接型）[8.45]、抗结晶型氯丁橡胶[8.85]、氯化氯丁橡胶、氯乙烯-氯丁二烯难燃弹性体[8.46,8.47]、膏状氯丁橡胶（有硫调节型和XD调节型两种，在$\overline{M}_r$＝20000～60000各有三个分子量不同的品级）[8.86]以及LDJ 234（CR 235，预交联型）和LDJ 235（CR 225，抗结晶的预交联型）[8.87]。山西省化工厂与北京化工大学合作开发出一种预交联氯丁橡胶（CR 230 EP）并开始试生产[8.88]，长寿化工总厂也在开发中。

8.4.3. 主要用途

氯丁橡胶主要用于制造工业橡胶制品，如胶管、运输带、传动带、胶布、胶板、衬里、胶辊以及电线、电缆、胶粘剂、密封剂和涂料。氯丁橡胶在交通工具制造（汽车及铁道列车）、建筑领域（包括减震制品、桥梁支座、橡胶水坝及吸水膨胀性密封材料等）、电气、电子工业（包括导电、导热材料），以及对其他高分子材料改性等领域得到了广泛应用[8.89～8.91]。

氯丁橡胶最适合制造具有某些特殊性能的橡胶制品，如阻燃、导静电的传动带[8.92]，抗静电阻燃橡胶板[8.93]等。德国已将氯丁橡胶列入其煤矿井下阻燃运输带标准（DIN V）和耐热运输带标准（DIN ST），广泛用于制造这两种运输带[8.94]。在美国，氯丁橡胶已被用于制造汽车用安全气袋。由于每只气袋在司机侧位时要耗用200～250g胶料，在乘客侧位时要耗用400～500g胶料，且气袋数量多，所以市场乐观[8.95]。在欧洲，恶劣条件下使用的弹性体护套电缆领域，非卤素弹性体正在取代氯丁橡胶等含卤弹性体的地位[8.96]。值得注意的是，少量氯丁橡胶对其他高分子材料有明显的改性效果，如与膏状氯丁橡胶共混能加快丁基胶料硫化，增强其对骨架材料的粘附性。前苏联轮胎工业一直使用氯丁橡胶改进轮胎的性能[8.97]。此外，氯丁橡胶链段能被高密度聚乙烯的晶区夹持，一条氯丁橡胶分子链可穿过多个晶区和非晶区，起连接分子作用，故掺入5%～16%氯丁橡胶能显著改进高密度聚乙烯的耐天候老化龟裂和拉伸性能[8.98]。氯丁橡胶在这一领域有较大的应用前景。文献［8.99～8.101］总结了20世纪90年代以来氯丁橡胶应用开发进展。

8.5. 胶 乳

8.5.1. 品种分类

氯丁胶乳中的聚氯丁二烯主要是凝胶型聚合物，不溶或微溶于四氢呋喃，凝胶含量会影响胶乳制品的内聚强度、回弹性、抗永久变形性、伸长率、干粘特性和耐油性，以此分类，可把氯丁胶乳分为高凝胶型（凝胶含量＞70%）、中凝胶型和低凝胶型（凝胶含量＜20%），以及聚合物全溶于四氢呋喃的溶胶型。随着氯丁胶乳中聚氯丁二烯的结晶性增强，胶乳制品的内聚强度、定伸强度、拉伸强度、硬度和压缩永久变形会增大，而伸长率、拉伸变形、溶解能力和油溶胀率会变小，以此分类，可把氯丁胶乳分为高结晶型、中结晶型和抗结晶型三类。根据固体物含量，氯丁胶乳可分为普通型（总固40%左右）和高固型（总固50%～60%）。按乳胶粒所带电荷，氯丁胶乳可分为阴离子型、阳离子型和非离子型（乳化剂为聚乙烯醇）。以性能和用途划分，则有通用型和特殊型两类，后者包括粘接型（聚合物结晶快，有的含羧基官能团）、纸张处理专用型和制造海绵专用型以及阳离子型氯丁胶乳。世界氯丁胶乳品种及其发展见文献[8.81]。

8.5.2. 中国胶乳品种

长寿化工总厂、青岛化工厂主要生产CRL 40LK和CRL SOLK阳离子氯丁胶乳（总固分别为40%和50%，呈酸性），长寿化工总厂还生产呈碱性的这种胶乳及通用型阴离子氯丁胶乳CRL 401和CRL 501（LDR-401和501，总固分别为≥48%和≥58%）、氯丁二烯-苯乙烯共聚型阴离子氯丁胶乳SCRL 411（LBR-411），青岛化工厂还生产FSH胶乳产品（水泥砂浆改性专用阳离子氯丁胶乳）。

20世纪80年代以来，长寿化工总厂开发和试销了以下氯丁胶乳：LDR 403（CRL 403快结晶凝胶型粘接用胶乳）[8.102]、LDR 503（CRL 503中结晶溶胶型粘接用胶乳）[8.103]、LSR-511（MCRL-511羧基化胶乳）和高度抗结晶的氯丁二烯-2,3-二氯-1,3-丁二烯共聚物胶乳（DCRL 40型）。

8.5.3. 主要用途

氯丁胶乳主要用于沥青改性[8.104]和水泥砂浆改性，

制造阳离子氯丁胶乳改性沥青乳液屋面防水涂料及弹性混凝土。这种涂料及混凝土也广泛用于沼气池防渗漏及地下工程防水。氯丁胶乳也用于制造海绵胶(化学凝聚的海绵胶最低密度能够达到100kg/m³)[8.9]、各种浸渍制品(如工业用乳胶手套及探空气球等)、建筑用涂料(如补强混凝土防护涂料、金属结构防腐、防火涂料等)[8.105]、聚氨酯泡沫用阻燃涂料、水基型胶粘剂及皮革碎屑或纤维处理用粘结剂、增粘处理剂等[8.106]。氯丁胶乳在纸处理(如生产包装用纸板)以及同其他胶乳并用等领域也得到了广泛应用。

8.6. 分析方法和产品规格

8.6.1. 分析方法

为监控氯丁二烯单体的质量，尽可能减轻单体中过氧化物对聚合过程的影响，已提出了很多分析单体中过氧化物含量的方法[8.107,8.108]。一种全自动在线比色分析法获得了工业应用[8.109]。此法适用于过氧化物含量为0～100mg/kg的试样，其额定标定范围为0～15mg/kg，分析以硫氰酸亚铁的丙酮水溶液为载液，氯丁二烯过氧化物会把载液中的亚铁离子氧化为正铁离子，后者同硫氰酸根反应形成一种红色的硫氰酸铁络合物，这种络合物在流动注射分析仪器中显示吸光度与过氧化物浓度成正比，故能测得过氧化物含量。分析过程周期性自动进行，每一周期都包括标定、分析和系统冲洗三步，由此使分析精度和准确度保持不变，并解决氯丁二烯易自聚可能带来的堵塞及结垢等问题。此外，氯丁二烯单体中的2,3-二氯-1,3-丁二烯或若干有机杂质可由气相色谱法或红外光谱法分析。鉴定高分子材料的所有方法都能用于分析测定氯丁橡胶。例如，在相同溶剂、相同温度下测定特性粘数和凝胶渗透色谱（GPC）图谱，对照窄分布聚苯乙烯标样的GPC标准曲线，可表征氯丁橡胶的长链支化分布和分子量[8.110]。聚氯丁二烯[8.111]及2-氯-1,3-丁二烯/2,3-二氯-1,3-丁二烯共聚物[8.112]的微观结构，可由^{13}C核磁共振（NMR）法测定；用^{1}H-NMR能定量测定聚氯丁二烯中的头-尾、头-头、尾-尾加成，反式-1,4、顺式-1,4、1,2-及3,4-加成结构[8.113]，该法与^{13}C-NMR法有良好的一致性[8.114]。氯丁橡胶的结晶速率，可用差热扫描法（DSC）测定[8.115]；热稳定性，可用差热分析法（DTA）测定[8.116]。氯丁橡胶的加工性能则由生胶门尼粘度测定值和门尼焦烧测定值来表征。氯丁二烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物的接枝率，可用适当的溶剂除去未反应的甲基丙烯酸甲酯及其均聚物后由电位滴定装置分别测定该共聚物和氯丁橡胶的氯含量来计算[8.117]。氯丁胶乳中残留氯丁二烯[8.118]，氯丁二烯[8.119,8.120]及二氯丁二烯生产废水中的微量有机氯化物都可由气相色谱法测定。

8.6.2. 产品规格

各国都用自己的分析测定标准来分析氯丁橡胶，各生产企业都有自己的氯丁橡胶及胶乳产品规格，典型氯丁橡胶产品规格见表8.5～表8.7。

表8.5　CR 121型氯丁橡胶规格(执行标准 GB/T 14647—93)

项　目		指　标		
		优级品	一级品	合格品
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$				
CR 1211		20～40	20～40	20～40
CR 1212		41～60	41～60	41～60
CR 1213		61～75	61～75	61～75
门尼焦烧 MS_5,min		30～60	≥25	≥20
拉伸强度,MPa	≥	23.0	22.0	20.0
扯断伸长率,%	≥	900	850	800
500%定伸应力,MPa		1～4	1～5	1～5
挥发分,%	≤	1.3	1.5	1.5
灰分,%	≤	1.3	1.3	1.5

表8.6　CR 244型氯丁橡胶规格(执行标准 ZB 35001—88)

项　目		指　标					
		优级品		一级品		合格品	
		2441	2442	2441	2442	2441	2442
门尼粘度 $ML_{2+5}^{100℃}$		40±3	48±4	40±3	48±4	40±5	50±5
剥离强度,N/cm	≥	85		75		70	
挥发分,%	≤	1.0		1.3		1.5	
灰分,%	≤	0.5		1.0		1.5	

表8.7　CRL 50LK型阳离子氯丁胶乳规格
(执行标准 ZBG 35002—88)

项　目		指　标		
		优级品	一级品	合格品
总固物含量,%	≥	50	48	47
粘度,mPa·s		10～35	10～45	10～55
表面张力,mN/m		20～40	20～50	20～50
密度,g/cm³	≥	1.100	1.085	1.080

8.7. 贮　运

氯丁橡胶由内衬聚乙烯袋、外套聚丙烯编织袋或外套牛皮纸聚丙烯复合袋包装，每包净重25kg。贮运中应注意防晒、防潮、防热；最好贮存在阴凉、干燥的空调仓库内，以免胶块因受热、结晶熔融而粘连。在上述条件下非硫调节型氯丁橡胶可以贮存一年，但硫调节型氯丁橡胶只能贮存不超过半年。在贮存和使用中应注意批次，应采取先贮先用的原则，尽可能缩短存放期。

氯丁胶乳为镀锌铁桶或喷塑铁桶包装，有以下3种：50kg/桶、100kg/桶和200kg/桶。贮运中同样应注意防晒、防热、防冻，以免因温度太高、胶乳中聚氯丁二烯热老化、缓慢释出氯化氢造成胶乳pH值下降，引起胶乳失稳；或因温度太低造成胶乳冻结，引起胶乳失稳。若要延长贮运时间，可用3%～5%氢氧化钠溶液将胶乳pH值调整到11～12。通用型氯丁胶乳(LDR 401)在10～30℃贮运，通常可保存半年；其他胶乳可保存8个月～1年；同样应采取先贮先用的原则，尽量缩短存放期。

8.8. 卫生和安全

氯丁二烯对人体有多种危害[8.121]，中国地方标准空气中最大容许浓度为0.6mg/m³[8.122]。氯丁胶乳中残存单体等挥发性物质在生产过程中已经被基本脱除，成品氯丁橡胶（及胶乳）中氯丁二烯残留量仅0.2%～0.3%[8.68]；经过冷冻转鼓凝聚、热空气干燥等后处理过程，氯丁橡胶中可能残存的氯丁二烯二聚物也基本被脱除。所以，氯丁橡胶和胶乳产品对人体几乎没有危害。氯丁橡胶生产过程中产生的废气通常应用强力抽风排放到高空；废水经生物化学处理后排放。1966年以来，中国对氯丁橡胶生产工人实行了三天一休和定期轮休制度。这对保护氯丁橡胶生产第一线人员的健康起了十分重要的作用。

美国得克萨斯州Houston氯丁橡胶装置（当时属于日本电化公司）聚合工序1978年曾发生爆炸事故，造成1人死亡，7人受伤[8.123]。事故原因系该工序一台氯丁二烯单体贮槽长期未清理，由于其中ω-聚合体不断快速增长发热、堵塞安全阀，致使贮槽内压力上升，最终引起爆炸。因此，定期检修和清理设备，对确保氯丁橡胶生产安全有重要意义。氯丁橡胶生产现场属于甲级防爆区域，严格禁止明火，禁止机动车辆进、出；并应采取有效的设备、管道、厂房接地措施，防止雷电及静电火花的产生。

8.9. 硫化配方设计和加工

8.9.1. 基本配方

氯丁胶料的基本硫化配方，除生胶外主要包括金属氧化物、填充剂、软化剂、加工助剂、防老剂和促进剂等。金属氧化物为氧化镁和氧化锌。它们都起硫化剂作用，但前者在加工温度下起稳定剂作用。最常用的促进剂是亚乙基硫脲（NA-22）。20世纪90年代也出现一种有效的低毒促进剂Vulkacit CRV(3-甲基-2-噻唑烷硫酮)[8.124]。防老剂可用胺类（污染性）或酚类（非污染性）化合物。填充剂包括炭黑或碳酸钙（非补强性）、硬质陶土、白炭黑(补强性)或与之相当但成本较低的用偶联剂三油酰基钛酸异丙酯改性的轻质碳酸钙[8.125]等。软化剂多采用操作油。其他助剂还有着色剂、发泡剂等。这些配合剂的作用都同它们在普通橡胶胶料中的作用类似（见橡胶配合）。

8.9.2. 特性配方

为了满足特定用途对氯丁橡胶某一特性的需要，应进行特性配方设计，突出氯丁橡胶的耐候性、耐臭氧性、耐热性、耐压缩永久变形性、耐屈挠龟裂性、耐燃性、耐水性、耐油、耐化学品性以及电性能、耐磨性等。

8.9.2.1. 品种选择和并用 氯丁橡胶虽有优良的综合特性，但为了进一步改进某种特性而不致太多牺牲其他特性，主要还应从品种选择或并用其他橡胶或高分子材料入手来解决[8.126]。例如为改进胶料的耐热性，可选用耐热型氯丁橡胶（Denka Chloroprene DCR 33或34)；但也可使之同热稳定性强的饱合型橡胶如羧基化氯化聚乙烯、三元乙丙橡胶、羧基化三元乙丙橡胶或氢化丁腈橡胶并用。为改进动态用途胶料的耐热性，可采用硫调节型和非硫调节型氯丁橡胶并用胶料。为改进胶料的低温性能，可采用抗结晶型氯丁橡胶；但也可通过氯丁橡胶(标准型)同顺丁橡胶并用来解决。为改进胶料阻燃性，可采用氯丁二烯-氯乙烯难燃弹性体。这种胶料也有较高的热稳定性。为改进胶料的抗疲劳性、阻尼特性、对新型致冷剂（氟利昂22、氟利昂134a）的抵抗性，或者为了获得高硬度、高模量制品，都可采用氯丁橡胶中掺混有聚2,3-二氯-1,3-丁二烯的胶料。

8.9.2.2. 硫化配方设计 为获得抗臭氧的胶料，应采用高含胶率，填充剂分散要均匀、避免采取伸长过大的结构；同时用强力抗臭氧剂和石蜡，使制品表面形成能吸收臭氧的保护膜。为获得耐热胶料，除了采取上节所述的措施外，还应选用合适的硫化体系特别是活性氯消除剂（如十二碳硫醇），选用合适的防老剂和挥发性低的增塑剂（如植物油）[8.127]。为改进耐压缩永久变形性，最好采用硫调节型氯丁橡胶，提高硫化程度，采用粒径较大的软质炭黑，促进剂也可用三甲基硫脲。为获得耐屈挠龟裂的胶料，还应避免高填充率，使软质炭黑尽可能分散均匀，使用抗屈挠龟裂防老剂（如辛基化二苯胺/2-巯基甲苯咪唑的锌盐/1,2,3-苯并三唑体系）[8.127]和选用硫调节型氯丁橡胶。改进耐低温性，可采取8.1.2中介绍的降低氯丁橡胶结晶性的措施[8.6]。改进耐燃性应根据燃烧机理采取一些相应的措施[8.13]。为改进耐水性，可用氧化铅体系和吸水性差的填充剂（炭黑或陶土）。为获得耐油、耐化学品的胶料，可采用耐油型氯丁橡胶（氯丁二烯-丙烯腈共聚物），或同丁腈橡胶并用，增大填充剂用量，使用细粒径炭黑及提高硫化程度等。为增大电阻，可采用非硫调节型氯丁橡胶、无机填料和芳烃树脂增塑剂，以及采用耐水配方；配入大量炭黑、碳纤维和少量抗静电剂（如碘）[8.124]，可明显降低胶料电阻，产生导电胶料；配入$PbTiO_3$和(或)PZT陶瓷粉末(Pb_2TiZrO_6)，能制得电阻

随压力变化的压电性胶料。此外，在氯丁橡胶中配入聚芳酰胺短纤维，可明显改进耐磨性；配入聚酯短纤维，能改进耐溶剂性、增大刚性；使纤维自橡胶表面突起 0.01～1mm 制成胶辊，可稳定胶辊表面的摩擦系数，显示良好的进纸特性[8.124]。有关改进耐水性和耐老化的氯丁橡胶配方可见文献 [8.128]。

8.9.3. 混炼加工[8.129]

在氯丁橡胶混炼加工前特别应注意的是：避免氧化镁吸潮，尽可能当天称量当天使用。混炼前需进行塑炼，使胶料软化，达到混炼所需的可塑度。

8.9.3.1. 塑炼　硫调节型氯丁橡胶很容易塑炼，温度越低，塑炼效果越好；但温度低，胶料硬化，导致塑炼需要更大的机械剪切力；不过配入化学塑解剂(如哌啶亚戊基二硫代氨基甲酸盐)，塑炼可在较高温度进行，在 70℃塑炼也能达到用冷辊塑炼的效果。非硫调节型氯丁橡胶不大受机械作用影响，也未见报道有效的塑解剂；但高门尼粘度氯丁橡胶在机械作用下高分子链缠结会打开，故塑炼能使之变软。

8.9.3.2. 混炼　鉴于氯丁橡胶在大约 70～90℃从高弹态向粘流态转变，为使配合剂分散好，必须在较低的温度进行混炼，同时尽量防止混炼生热。为避免氯丁橡胶在混炼中焦烧，最好在初期就加入氧化镁等有防焦烧作用的配合剂；而氧化锌、促进剂等应尽可能最后加入；加入后的操作也应尽可能抓紧进行。混炼可用开炼机，也可用密炼机，但都要求有良好的冷却效果。为实现良好分散，防止焦烧，氯丁橡胶的填充率应低于其他橡胶(用密炼机时可达 60%～70%)；并须注意控制排胶温度在 105～121℃以下。用密炼机混炼时，最好用母炼胶混炼法，即首先按常规程序进行混炼，但不加硫化剂和促进剂，排胶后用密炼机或开炼机配入硫化剂和促进剂 (在 80～105℃)。混炼结束后，应采取浸浴水等使胶料迅速冷却的措施。由于水分会影响硫化，又必须使之充分干燥。

8.9.4. 硫化机理

Y. Miyata 等人发现[6.36]，非硫调节型氯丁橡胶硫化胶的物理特性与其分子量关系很大；而硫调节型氯丁橡胶硫化胶在键合硫含量为 0.86%时其物理特性与分子量基本无关。这两种氯丁橡胶显然有着不同的硫化反应历程。

8.9.4.1. 非硫调节型氯丁橡胶　通常认为，氯丁橡胶的硫化活性中心是 1,2-加成结构中的叔烯丙基氯(含量约 1.5%)。它们能同双官能及多官能化合物反应，实现交联；反应产生的氯化氢被氧化镁和氧化锌中和，产生金属氯化物，其中氯化锌是路易斯酸，对该反应起催化作用。但这一理论不能解释亚乙基硫脲的作用，因为达到最高硫化态不是在使用化学计算量亚乙基硫脲时发生的，而且无双官能性的四取代硫脲也能使氯丁橡胶硫化。

M. Yoshiaki 等证明，氧化锌在氯丁橡胶硫化中起了关键性作用。硫化主反应是在氯化锌催化下由异构化 1,2-结构单元形成的阳碳离子与相邻 1,4-结构单元中双键的加成反应。由于分子内环化反应多于对硫化有贡献的分子间交联反应，氧化锌在这种氯丁橡胶热硫化中效率不高[8.131]。看来，亚乙基硫脲之类促进剂能抑制分子内环化，促使氯丁橡胶中产生正硫化所必要的链间交联。R. Musch 等的研究表明[8.130]，硫化配方中的氧化镁在高温下会同氯丁橡胶脱出的氯化氢反应转变为氯化镁，后者会促进氯丁橡胶分子链形成起交联作用的三烯结构，但此结构易受氧化，从而影响氯丁橡胶的热老化特性，所以应尽量少用甚至不用氧化镁。

8.9.4.2. 硫调节型氯丁橡胶　前述 Y. Miyata 等人的发现，即非硫调节型氯丁橡胶硫化胶的物理特性与其分子量关系很大，可以用硫化胶结构中自由末端随分子量降低而增加来解释[8.40]。但这种说法不能解释硫调节型氯丁橡胶硫化胶在其分子量很低时物理特性仍不下降。显然，除由 1,2-结构单元的活性氯引起的交联之外，硫调节型氯丁橡胶还存在另外的硫化点，即使硫化胶中的自由末端增加也不影响物理性能。

与非硫调节型氯丁橡胶不同，硫调节型氯丁橡胶仅用金属氧化物就能够实现硫化。按上节所述的硫化机理，氯化锌催化的由 1,2-结构单元的活性氯引起的交联，因分子内环化反应多，而对这种氯丁橡胶的硫化没有多大贡献。显然，硫调节型氯丁橡胶遵循另外一种硫化机理。

前苏联研究者提出，硫调节型氯丁橡胶主链上每 80～100 个单元有 2～6 个键合硫原子，这同硫化交联点的数目大致相等。因此，在硫化中这种氯丁橡胶含有的秋兰姆类化合物会同这些多硫键作用，产生各种自由基；其中 CR-S· 相互偶合或同其他氯丁橡胶分子链反应，便产生支化或交联，实现硫化。

8.9.5. 硫化工艺

氯丁橡胶与其他通用橡胶一样，可采用平板硫化机、直接蒸汽或热空气等方法进行硫化。形状均一、体积小、数量多的制品，多采用注压成型、硫化的方式生产。由于氯丁橡胶能经受连续硫化的高温 (170～230℃)，以下连续硫化工艺得到了广泛应用。它们是：①加热室硫化，适于生产胶布；②高压蒸汽硫化，适于生产电线、电缆；③盐浴硫化，适于生产压出制品；④沸腾床硫化，是以玻璃小珠 (0.1～0.2mm) 为传热介质，用过热空气流、蒸汽或氮气实现的硫化，适于生产氯丁橡胶海绵制品；⑤微波硫化，是用高频电场加热氯丁橡胶，随后用热风炉、盐浴

或沸腾床保温实现的硫化，由于加热均匀，适用于厚壁制品硫化；⑥螺旋管硫化，是把压出胶与高压液体（甘油等）一起送入涡状盘管中加热实现的硫化，该工艺制品不会塌型，并可制造硬度（邵尔A）仅40的制品。在采用上述连续硫化工艺之前，应开发与之相适应的快速硫化配方，采取一些抗潮措施，防止制品出现气孔。为确保硫化胶性能，高温（191～204℃）蒸汽连续硫化时间应≥2.5min；而在较低温度（148℃）进行釜硫化罐硫化则应持续≥25min[8.132]。此外，为使氯丁橡胶衬里硫化，可采用常温硫化配方或低温硫化配方，在衬胶的贮罐中加入热水，使衬里硫化。

8.9.6. 胶乳的配合和加工

8.9.6.1. 配方设计[8.106] 为使胶乳产品达到最佳特性，必须配入适当的硫化剂和少量促进剂（如NA-22），使乳胶膜硫化；此时通常使用活性氧化锌，但应避免配入氧化镁，以免影响胶体稳定性。为提高乳胶膜的耐老化性，应配入防老剂，最好是不会引起变色的酚类防老剂。配入天然胶乳常用的填充剂，可提高乳胶膜的定伸应力及硬度，降低永久变形。为改善抗冻性，可配入酯类软化剂。需要增稠时，可配入甲基纤维素、聚丙烯酸钠等增稠剂。为增进难燃性，可配入氯化石蜡等阻燃剂。为减轻泡沫对加工的影响，可配入硅脂等消泡剂；但粘合用途应避免用硅烷类消泡剂。注意在配制胶乳之前配入若干胶体稳定剂（各种表面活性剂）。同固态橡胶一样，也可对胶乳进行特性配方设计，突出某些特殊性能。

8.9.6.2. 配制和硫化[8.106] 氯丁胶乳的配制同天然胶乳类似，水溶性配料以水溶液形式加入；水不溶性液体应预先乳化后再加入；水不溶性固体则要求在球磨机中研磨24～48h后，配成水分散液加入。氯丁乳胶制品生产可采用常规办法，如可配入内凝聚剂，在加热条件下实现凝聚，或在制造浸渍制品时使用外凝聚剂，使之在模具上成膜。氯丁乳胶膜在较高温度能够硫化。为达到最佳特性，通常需要在120～140℃热空气中硫化30～40min。氯丁乳胶硫化胶具有与固态橡胶硫化胶类似的各种优良特性。

8.10. 经济概况

氯丁橡胶生产属于资本-技术高度密集型产业（一套40kt/a装置，固定资产达2～3亿美元），生产装置主要集中在发达国家（见表8.8）。

从表8.8可知，世界氯丁橡胶总生产能力为662kt/a；但20世纪80年代以来，前苏联的氯丁橡胶装置都处于半停产至不定期停产状态；世界实际生产能力只有431kt/a，平均开工率约为70%。氯丁橡胶装置开工率不平衡。20世纪90年代以来日本氯丁橡胶年产量超过了其额定生产能力（90kt/a），德国和法国氯丁橡胶装置的开工率也接近100%；只有美国开工率低，如1988年前后Louisville工厂的开工率仅50%。20世纪90年代以来，前苏联氯丁橡胶装置停产和从北美开始的世界橡胶市场复苏，使发达国家的公司愿意向氯丁橡胶产业投资。如杜邦公司在1991年投资了3000万美元，计划到1994年追加投资1亿美元，用于采用新技术、更新设备、提高自动化程度和环保项目。这期间Du Pont公司对氯丁橡胶产业的总投资高达1.8亿美元。估计美国氯丁橡胶装置开工率将回升。

表8.8 世界氯丁橡胶生产装置①

生产厂家	生产能力 kt/a	备 注
杜邦公司		包括该公司在美国唯一的一套单体装置
美国路易斯安那州		
Pontchartrain	46	
美国肯塔基州		
Louisville	90	
北爱尔兰		
Maydown	33	
日本		同昭和电工公司合营
川崎	20	
Bayer公司		
德国		
Dormagen	60	
美国得克萨斯州		
Houston	27	
电化公司		
日本青海	45	以电石乙炔为原料
东曹公司		
日本德山	25	
Distugil公司		
法国Champagne	40	
中国		三套装置均以电石乙炔为原料
长寿、青岛、大同	约45	
亚美尼亚		
埃里温	70	以天然气制乙炔为原料
埃里温	75	采用B.P.公司技术的单体装置
埃里温	56	采用杜邦技术
哈萨克斯坦		
卡拉干达TeMNP-TAY	估计30	以电石乙炔为原料

① 未注明者均以丁二烯为原料。

世界氯丁橡胶消费量1996年约在300kt/a，其中发达国家约180kt/a（北美约70kt/a，西欧约65kt/a，日本约45kt/a），发展中国家约为75kt/a（前苏联和东欧地区约10kt/a），中国（包括台湾）约35kt/a。

氯丁橡胶主要用于制造工业橡胶制品（约 67%），其中汽车工业消费占了很大比例（近 50%）；其次为胶粘剂（约 18%）、电线电缆（约 8%）和纤维处理、建筑等（约 7%）。所以，汽车工业是同氯丁橡胶市场关系最密切的相关产业。

氯丁橡胶在问世之初（20 世纪 30 年代）售价为 1.653 美元/kg；而当时天然橡胶的售价仅为 0.11 美元/kg。尽管氯丁橡胶生产技术进步使生产成本下降到了接近天然橡胶的程度，但由于通货膨胀和 Du Pont 公司限产等因素，到 1988 年氯丁橡胶售价仍上涨到了 2.8634～4.4053 美元/kg[8.133]。1990 年 10 月，美国通用型氯丁橡胶售价处在 2350～3366 美元/t 范围。其他品种，价格更高一些。据报道[8.134]，1983 年通用型氯丁橡胶（Neoprene W，WM-1，TW，TW-100，WHV，WHV-100 或 WHV-A）英国交货价（每吨批发价）为 1515 英镑。以此为 100，则中结晶型（Neoprene WX）、预交联型（Neoprene WB）或非污染、稳定性改进的硫调节型（Neoprene GS）的售价为 109.2；硫调节型抗结晶品种（Neoprene GRT）或高强度、耐热的硫调节型（Neoprene GW）为 112.2；非硫调节型抗结晶品种（Neoprene WRT）、WRT 的高门尼值品种（Neoprene WD）、加工性能好的非硫调节型抗结晶品种（Neoprene WK）或抗结晶的预交联型（Neoprene TRT）为 118.8；粘接型（Neoprene AC-S、AC-M、AD-10、AD-20 或 AD-30）为 124.4，非硫调节型羧基化氯丁橡胶（Neoprene AF）为 125.7，高凝胶、抗结晶的触变性粘接型（Neoprene AG）、膏状氯丁橡胶（Neoprene FB）或以脂肪烃（如庚烷）为溶剂的不溶解只能形成分散体型胶粘剂的羧基化氯丁橡胶（Neoprene AH）为 155.1。1996 年 9 月 15 日以后，中国规定的氯丁橡胶准出厂价格为（万元/t），通用型一级品 1.8，二级品 1.75；粘合型一级品 1.95，二级品 1.9。生产企业在上下浮动 10%以内自主定价[8.135]。

中国的氯丁橡胶生产装置，主要因原料供应不足，生产能力未能充分发挥。1994 年出现转机，全国总产量开始持续增长（见表 8.9）。20 世纪 80 年代中叶以来，中国每年都进口上千吨氯丁橡胶，使氯丁橡胶的总供给量

表 8.9　中国近年氯丁橡胶产量变化，kt

1991 年		1992 年		1993 年	
产量	变化率，%	产量	变化率，%	产量	变化率，%
21.3	+11.52	21.2	−0.47	17.8	−16.04
1994 年		1995 年		1996 年	
产量	变化率，%	产量	变化率，%	产量	变化率，%
19.8	+11.24	22.25	+12.37	25.0	+12.36

1996 年突破了 30kt（见表 8.10）。中国生产的粘接型氯丁橡胶约占总产量的 15%，硫调节型氯丁橡胶约占总产量的 70%～75%，各种氯丁胶乳（特别是阳离子型）约占总产量的 7%。中国氯丁橡胶消费分配比例大致为：橡胶工业制品 33%，胶粘剂 49%，电缆和建筑业（胶粘剂、密封剂除外）18%[8.136]。中国国民经济正以较快的速度发展，特别是汽车工业的发展和引进车型提高国产化率[8.137]，将使中国对氯丁橡胶产生较大的需求。

表 8.10　中国近年氯丁橡胶进口量（含胶乳折 100%）和总供给量的变化，kt

项　目	1993 年	1994 年	
	数量	数量	变化率，%
进口量	5.15	6.565	+27.48
总供给量	22.95	26.365	+14.88

项　目	1995 年		1996 年	
	数量	变化率，%	数量	变化率，%
进口量	7.268	+10.71	6.845	−5.82
总供给量	29.518	+11.96	31.845	+7.88

9.　乙丙橡胶

乙丙橡胶是以乙烯丙烯为主要原料的一种新型合成橡胶。它最早于 1955 年由意大利的 G. Natta 教授所发明，其后经各国科学家的通力合作，于 20 世纪 60 年代中期便迅速地实现了世界规模的商品工业生产。90 年代中期，乙丙橡胶在合成橡胶中的地位，仅次于丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶，而居第五位。这是第一个由单烯烃合成的分子链主链为完全饱和的橡胶。因此，乙丙橡胶又有“聚烯烃弹性体”之称和“饱和橡胶”之誉。

乙丙橡胶兼具通用及特种合成橡胶的一些性能，它与天然橡胶、丁苯橡胶等通用二烯烃橡胶相比，由于分子结构的饱和性而使其呈现出卓越的耐候性、耐臭氧性、耐热老化性等许多宝贵性能；与硅橡胶、氟橡胶等特种合成橡胶相比，又具有原料来源丰富、成本低廉、合成工艺简单和综合性能好等特点。正是由于这些特点，乙丙橡胶得到了广泛的应用，成为一种不可缺少和不可替代的弹性体材料。90 年代中期，全世界有 10 个国家近 20 个公司生产乙丙橡胶，年产量大于 700kt，年消费量以 5%～6%以上的速度增长。乙丙橡胶具有广阔的发展前景。

9.1.　组成与分子结构

乙丙橡胶依分子链中单体组成不同，有二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶之分，前者为乙烯和丙烯两种组分的共聚物；后者为乙烯、丙烯和少量第三单体三种组分的共聚物，是前者的改进品种，具有易于硫化的特点。乙丙橡

胶依分子链的序列组成属亚甲基型结构，按GB 5576—85“合成橡胶的命名”的规定，二元乙丙橡胶和三元乙丙橡分别定名为EPM (ethylene propylene copolymer) 和EPDM (ethylene propylene diene copolymer)，二者统称为乙丙橡胶 (ethylene propylene rubber)。

在工业上，乙丙橡胶的第三单体有三种类型，即双环戊二烯(dicyclopentadiene DCPD)、5-亚乙基-2-降冰片烯(5-ethylidene-2-norbornene，ENB) 和1,4-己二烯 (1,4-hexadiene，HD)，它们的分子结构如下：

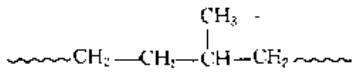


DCPD ENB

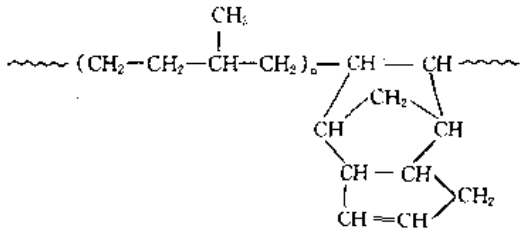
$CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_3$

1,4-HD

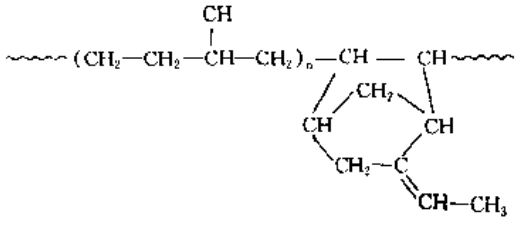
EPM 和以上述二烯烃为第三单体的EPDM的分子结构如下：



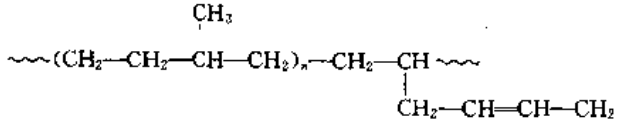
EPM



DCPD-EPDM



ENB-EPDM



1,4-HD-EPDM

作为弹性体的乙丙共聚物，其乙烯含量在20%～70%（摩尔）范围内最为适宜。随乙烯含量的增加，乙丙共聚物逐渐偏离无定形非晶性弹性体而向聚乙烯型热塑性弹性体转变。第三单体含量，以碘值计通常为6～30g/100g胶。乙丙橡胶的重均分子量$\overline{M}_w=2\times10^5\sim4\times10^5$，数均分子量$\overline{M}_n=4\times10^4\sim2\times10^5$，粘均分子量$\overline{M}_v=1\times10^5\sim4\times10^5$。分子量分布指数$\overline{M}_w/\overline{M}_n=2\sim9$。

9.2. 性质与特性

9.2.1. 物理性质

乙丙橡胶生胶在外观上为半透明无色至乳白色弹性固体，工业商品有压块、碎屑和颗粒状三种类型。有轻微的烃类或石蜡气味，比水轻，在所有合成橡胶中为密度最小者。易溶于石蜡烃、环烷烃、芳香烃、卤代烃等烃类溶剂，不溶于醇、醚、酮、酯等极性有机化合物。乙丙橡胶属非极性物质，对水有极强的抵抗性。乙丙橡胶的耐燃性和粘性很差。

9.2.2. 性能指标

乙丙橡胶的性能指标是通过其典型性质表征的，典型性质包括两部分，其一是基本不受分子结构参数影响的物理常数，其二是分子结构参数本身。表9.1为二元和三元乙丙橡胶的典型性质[9.1]。

表9.1 乙丙橡胶的典型性质

项 目	EPM	EPDM
密度，g/cm³	0.855～0.865	0.860～0.870
折射率 n_D^{20}	1.476～1.487	1.47711～1.4888
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	20～85	30～120
丙烯含量，%	30～70	30～70
pH值	约7	约7
玻璃化温度 T_g，℃	−59～−52	−60～−50
结晶度(X射线)	约0	约0
溶解度参数(25℃)，(kJ/L)$^{1/2}$	16.7	16.2
挥发分，%	<1	<1
总灰分，%	<0.3	<0.3
凝胶含量，%	约0	约0
贮存稳定性	优	优

9.2.3. 弹 性

在乙丙共聚物中，存在着非常柔顺的次甲基链区，这与饱和的天然橡胶分子结构十分相近，因此，乙丙橡胶具极好的弹性。乙丙橡胶的弹性与其乙烯含量有关，当乙烯含量为70%（摩尔）时，其玻璃化温度最低，即$T_g=-60℃$。乙丙橡胶的低温弹性次于顺丁橡胶，优于丁苯橡胶，而与天然橡胶相近。图9.1为EPM的玻璃化温度与

丙烯含量的关系[9.2]。

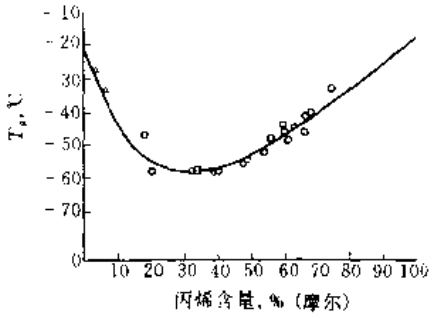


图 9.1　EPM 的 T_g 与丙烯含量的关系

9.2.4.　耐候性

乙丙橡胶在天然环境中，具有卓越的抵抗严寒、炎热、干燥和潮湿的能力。对水和水蒸气也有极强的抗耐性，这一性质广泛用来制造防水材料、船舶材料、汽车零件和户外制品。EPM 和 EPDM 相比，上述性能前者要比后者为好，二者在寒带、温带和热带环境中都有 50 年以上的使用寿命，与丁基橡胶、聚异丁烯相当。而其他烃类橡胶的使用寿命则仅为 10～15 年。

9.2.5.　耐臭氧性

乙丙橡胶的耐臭氧性能超过一切烃类橡胶，因此被誉为“无裂纹橡胶”。对 EPMD，第三单体类型不同，其耐臭氧性能也有所差别。这是由于不饱和侧基的立体障碍作用不同、对臭氧的吸收速度不同所致。耐臭氧性能的顺序是 DCPO-EPDM＞1,4-HD-EPDM＞ENB-EPDM。对同一第三单体，碘值愈低，耐臭氧性能愈好。EPM 要比 EPDM 为好。

9.2.6.　耐热老化性

乙丙橡胶具有很强的耐热空气老化性能，可长期在 100～150℃下使用，短时间可耐 200～300℃，瞬间可耐 700～800℃高温。长期在 100～150℃的高温热水和高温蒸汽中的稳定性更好。但是，不同第三单体的 EPDM 在高温下的耐老化性能有所不同，其顺序是：ENB-EPDM＞1,4-HD-EPDM＞DCPD-EPDM。图 9.2 示出了在高温下不同第三单体 EPDM 的吸氧速度，吸氧速度愈快，表示老化性能愈差[9.2]。

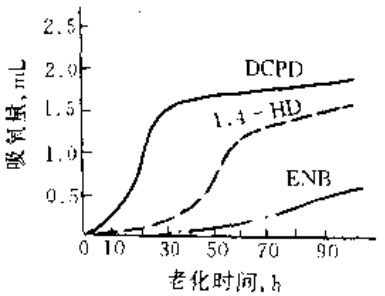


图 9.2　不同第三单体 EPDM 的吸氧速度曲线
实验条件：150℃热空气老化

9.2.7.　其他性质

乙丙橡胶对无机酸、碱、盐类，过氧化物，有机酸，有机含氯化合物，强氧化剂等化学介质有极强的抗耐性，是制作耐腐蚀衬里的理想材料。乙丙橡胶有很高的绝缘性能，乙丙橡胶电缆可耐 60～150kV 的电压。同时，作为绝缘材料的所要求的其他综合性能也比聚乙烯、交联聚乙烯和丁基橡胶为优。

9.3.　商品牌号与生产厂家

90 年代中期，世界上有意大利、美国、日本、法国、德国、加拿大、荷兰、巴西、韩国和中国共 10 个国家近 20 个公司生产乙丙橡胶。生产能力总计超过 800kt/a，开工率为 90%～100%。各公司的商品牌号总计约有 200 余种，供应各种需要。表 9.2 为乙丙橡胶的商品牌号与生产厂家[9.3～9.5]。

表 9.2　乙丙橡胶的商品牌号与生产厂家

国家和公司	生产能力 kt/a	牌号
意大利		
Dutral S. R. L.	60	Dutral Co. Ter
Enichem Elastomeri SPA	15	
美国		
Du Pont de Nemours & Co.	77	Nordel
Exxon Chemical Americas	80	Vistalon
Uniroyal Inc.	66	Royalene
Copolymer Rubber & Chemical	60	EPsyn
日本		
三井石油化学(株)	65	三井 EPT
住友化学(株)	35	Esprene
日本合成ゴム(株)	65	JSR EP
日本出光石油化学(株)	30	Keltan
荷兰		
Naamloze Vennootschap DSM	80	Keltan
德国		
Bunawerke Hüls GmbH	41	Buna AP
法国		
Societe du Caoutchouc Butyl	80	Vistalon
加拿大		
Polysar Ltd.	35	Polysar EPDM
巴西		
Nitrifex SA	10	
韩国		
Kumho(锦湖)EPR Co. Ltd.	20	KEPR KEP
Yukong(油公) Ltd.	20	Suprene EPDM
中国　吉林化学工业公司	20	EPM, EPDM (建设中)

9.4. 用 途

在全世界乙丙橡胶的总产量中，EPM（二元乙丙橡胶）约占据5%～8%，其他为三元乙丙橡胶，DCPD-EPDM约占10%～15%，1,4-HD-EPDM约10%，其他为ENB-EPDM。乙丙橡胶具有许多宝贵的用途，分别体现了它的上述特点：

(1) 轮胎与汽车零件 白胎侧、风胎、水胎、门窗密封条、行李箱海绵胶条、保险杠、火花塞罩、散热器软管、刹车盘等。

(2) 建筑材料 防水片材、防水涂料、防水密封材料、橡胶地砖、悬墙衬里、防震减震橡胶、混凝土支承板、桥梁伸缩接头等。

(3) 电线电缆 低中高压电线电缆、船舶电缆、车辆电缆、电线被覆线、高压帽、终端装置零件、电容器填料。

(4) 工业橡胶制品 O-形环、耐热运输带、高低压胶管、太阳能集热器、橡胶水坝、橡胶板、化学衬里、胶乳、海绵、柔性容器。

(5) 其他 聚乙烯树脂、聚丙烯树脂的改性或共混，低分子乙丙橡胶可作润滑油添加剂、石蜡添加剂、沥青改性剂、户外帐篷、游水小艇等。

9.5. 主要原材料

9.5.1. 单 体

乙丙橡胶的单体有基本单体乙烯、丙烯，第三单体DCPD、ENB和1,4-HD。乙烯丙烯来源于烃类裂解聚合级产品，第三单体则需专门制备。DCPD由煤焦油苯头馏分或石油裂解C_5馏分中的环戊二烯（CPD）经二聚和净制得到。ENB由CPD和丁二烯（BD）为原料经Diels-Alder反应合成中间产物5-乙烯基-2-降冰片烯（VNB），再经异构化反应得到。反应条件是温度160～200℃，压力2～6MPa[9.6,9.7]。1,4-HD以乙烯和BD为原料，以有机膦-镍化合物为催化剂，于50～70℃、0.5～1.0MPa条件下合成[9.8]。以上各种第三单体均为非共轭二烯烃，它们的物理性质如表9.3所示[9.6～9.10]。

表9.3 第三单体的物理性质

项 目	DCPD	ENB	1,4-HD
分子式	$C_{10}H_{13}$	C_9H_{12}	C_6H_{10}
分子量	132.20	120.19	82.14
密度,g/cm³	0.9816(20℃)	0.8958(20℃)	0.7057(19℃)
折射率 n_D	1.51047(20℃)	1.4909(20℃)	1.4402(19℃)
沸点,℃	170.0	147.6	72.3～72.5
闪点,℃	41.0	38.3	
自燃点,℃	680(空气)	255(空气)	
蒸发热,kJ/mol	38.5	43.51±0.70（顺式） 43.72±0.70（反式）	

9.5.2. 溶 剂

用于乙丙溶液聚合的溶剂有己烷、庚烷、环己烷、苯、甲苯等。工业上主要采用溶剂己烷。溶剂己烷的规格为：水分≤10mg/kg，含硫、氧、氮、氯化合物分别≤5mg/kg，炔烃≤1mg/kg。这些有害杂质对催化剂起着破坏作用。

9.5.3. 催 化 剂

用于乙丙共聚合反应的催化剂是Ziegler-Natta型催化剂体系中由主催化剂钒化合物、助催化剂烷基铝化合物和活性剂所组成的可溶性催化剂，或者由载体钒、载体钛、烷基铝化合物和改进剂所组成的载体催化剂。前者，工业上采用的主要有$VOCl_3$或VAc_3（三乙酰丙酮钒）-$\frac{1}{2}Al_2Et_3Cl_3$或$AlEt_2Cl$-三氯乙酸乙酯；后者有载于$MgCl_2$上的$TiCl_4$或VCl_4-苯甲酸酯[9.11,9.12]。

9.6. 溶液法乙丙橡胶

9.6.1. 工艺特点

乙丙橡胶的溶液聚合具有典型的Ziegler-Natta型催化剂体系的普遍性质，同时又有其本身的特点[9.13]：

(1) 聚合反应在溶剂中进行，一旦生成聚合物，液相便成为粘稠的聚合物溶液，这对单体扩散和移出反应热十分不利。

(2) 由于乙烯丙烯于常温下为气体，因此，为维持液相中一定的单体浓度，聚合反应需要在一定的压力下进行。

(3) 乙丙共聚反应为放热反应，催化剂对热又极为敏感，因此，传热和温度控制对产品质量是非常重要的。

(4) 在聚合反应中，为使反应器中温度分布和浓度分布均匀，需有强烈的搅拌。

以上特点通过合理的反应器结构设计、工艺过程选择和反应条件的控制来实现。

9.6.2. 聚合反应条件

(1) 乙烯丙烯浓度与比例 在一定的催化剂体系和反应条件下，聚合反应速度与单体的浓度或分压总和成正比。当单体总浓度一定时，聚合反应速度、聚合物产量、催化剂效率、聚合物分子量、聚合物中乙烯含量随单体混合物中乙烯含量的增加而提高。因此，在工业生产中，单体总压力和单体比例的控制是非常重要的。

(2) 催化剂的浓度与比例 当其他反应条件不变时，聚合反应速度、聚合物产量随主催化剂浓度的提高而

增大，催化剂效率、聚合物分子量则随之降低，而不影响聚合物的组成。催化剂体系中 Al/V 的选择以催化剂活性达到最高或为限，助催化剂烷基铝化合物用量过多将导致聚合物分子量的降低。

(3) 第三单体的结构与浓度　在乙烯、丙烯和二烯烃的三元共聚合反应中，由于二烯烃的聚合活性较小，故共聚反应速度要比乙烯丙烯二元共聚合反应速度为低。二烯烃的聚合活性与其化学结构有关。在“V-Al”催化剂体系，各种二烯烃的聚合活性顺序是：ENB>DCPD>1,4-HD。

在任何催化剂体系下，对任何有二烯烃存在的三元共聚反应，其共聚物的不饱和度都随二烯烃浓度的提高而增大，但共聚反应速度、催化剂效率、共聚物分子量和产量都随二烯烃浓度的提高而降低。同时，由于二烯烃对丙烯的抑制作用，共聚物中的丙烯含量亦降低。图 9.3 示出了共聚物的不饱和度与二烯烃浓度的关系[9.14]。

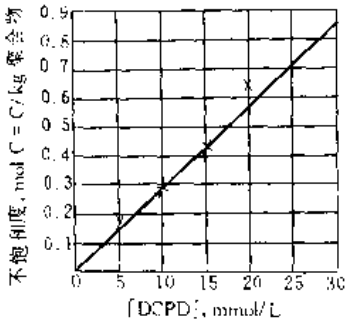


图 9.3　共聚物的不饱和度与二烯烃浓度 [DCPD] 的关系

实验条件：催化剂 $VOCl_3$-$\frac{1}{2}Al_2Et_3Cl_3$；二烯烃 DCPD；溶剂已烷；聚合压力 101.325kPa；聚合温度 10℃；聚合时间 30min

(4) 聚合温度　从动力学观点，乙丙共聚反应速度随温度的提高而增大，但是由于 Ziegler-Natta 型催化剂的活性中心对温度的稳定性较差，故在总的效果上，共聚反应速度随温度的升高呈现降低的现象。在工业上，聚合反应温度宜控制在 -40～40℃范围内，其中以采用 0℃最多。

(5) 聚合时间　由于催化剂的活性是随反应时间的延续而逐渐降低的，并且反应体系粘度的上升亦不利于单体的扩散，故反应前后期聚合反应速度是不等的。由此可见，聚合反应时间不宜过长。

(6) 其他聚合条件　氢、二烷基锌和二烷基镉等分子量调节剂可与增长链发生链转移反应使增长链终止，同时产生新的活性中心，进而再行引发新的单体使反应继续下去。分子量调节剂是聚合反应中必不可少的助剂。

9.6.3.　工艺流程

溶液聚合法是乙丙橡胶工业生产的主要方法，在表 9.2 所列的世界各乙丙橡胶生产厂家中除意大利的 Dutral SRL、Enichem Elastomeri SpA，加拿大的 Polysar Ltd. 为悬浮聚合法外，其他十余厂家均为溶液聚合法。

乙丙橡胶溶液聚合工艺技术主要包括以下几个部分[9.15]：

(1) 物料前处理　单体、催化剂、溶剂和助剂的配制，混合或预冷。物料在进入聚合反应器之前预冷是降低反应温度的有效措施之一，预冷温度通常在 -30～-50℃范围内。

(2) 聚合反应　聚合反应器通常为釜式反应器，它的结构是决定聚合反应的关键因素。聚合反应器的结构型式从传热方式主要有夹套冷却、内部冷却、单体蒸发和绝热型式；从搅拌方式主要有配带刮刀的透平搅拌器和配带刮刀的螺旋搅拌器。

(3) 单体脱除　脱除聚合反应液中的单体乙烯丙烯主要是闪蒸法。该法系将聚合反应液从聚合压力降低至接近常压和提高温度至 60～70℃的方法来改变溶剂-单体平衡关系，从而使单体解析出来。

(4) 催化剂脱除　聚合反应终止后残存在聚合物上催化剂的脱除，工业上最先进的方法是日本合成ゴム（株）开发成功的“转相法”。其基本原理是[9.16,9.17]：向胶液（油相）中加入表面活性剂的水溶液（水相），强烈搅拌，使形成油包水（W/O）型乳液，催化剂即从油相转入水相。再向体系中补加一定量的表面活性剂水溶液，强烈搅拌形成水包油（O/W）型乳液。静止分层，下层含有催化剂的水相作为污水排放，上层油相即脱除催化剂的聚合物溶液。除以上转相法外，还有热水或过热水法。

(5) 聚合物凝聚　本工艺步骤用于回收聚合物、脱除溶剂、脱除重组分第三单体和少量乙烯丙烯，工业上多采用三级釜式凝聚法。各级的操作条件是：第一级 80～90℃，第二级 90～100℃，第三级 100～110℃；各级操作压力为 9.8～98 kPa；聚合物停留时间为 30～60 min。

(6) 溶剂精制与第三单体回收　工业上采用共沸精馏法脱除凝聚过程所得到的溶剂中含有的微量水分和同时回收其中的少量第三单体。此法系利用已烷与水形成共沸物从塔顶馏出，干燥已烷从塔侧馏出，塔底为第三单体浓缩液。在 101.325kPa (1atm) 压力下，正已烷-水体系的共沸点是 61.55℃，共沸物组成正已烷 94.4%、水 5.6%。

由以上基本工艺技术组成的工艺流程各公司则不尽相同，分别体现了各自的特点。图 9.4 为德国 Hüls 公司的乙丙橡胶溶液聚合工艺流程[9.18]，该流程由单体-溶剂预冷、高转化率聚合、热水脱除催化剂、釜式凝聚、螺旋挤压机脱水与干燥和溶剂精制等部分组成。

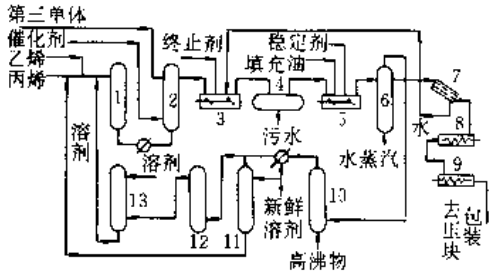


图 9.4 德国 Hüls 公司的乙丙橡胶溶液聚合工艺流程
1—单体-溶剂混合器；2—聚合反应器；3—洗涤器；4—胶液-水分离器；5—混合器；6—凝聚釜；7—过滤筛；8—脱水机；9—干燥机；10，11—蒸馏塔；12—缓冲器；13—吸收塔

9.7. 悬浮法乙丙橡胶

9.7.1. 工艺原理

悬浮聚合法系在一定温度和压力下，将乙烯溶于液态丙烯中进行乙丙共聚合反应，生成乙丙共聚物。在此，丙烯既是聚合单体又是反应介质。在液态丙烯中进行的共聚反应生成乙丙共聚物而不生成聚乙烯和聚丙烯均聚物，是由于乙烯和丙烯的反应竞聚率相差十分悬殊的缘故。乙烯的竞聚率是丙烯的数百倍，因此，丙烯不能单独聚合而只能在乙烯的诱导下发生共聚合。生成的乙丙共聚物不溶于液态丙烯而以颗粒状悬浮于其中，二者呈宏观相分离状态，反应体系成为淤浆[9.19]。

9.7.2. 聚合反应条件

在悬浮聚合中，各种因素如单体浓度与比例、催化剂浓度与比例、第三单体浓度、温度、时间、分子量调节剂等对乙丙聚合的反应速度、聚合物产量、共聚物组成和共聚物分子量等影响的规律性，与溶液聚合完全相同。

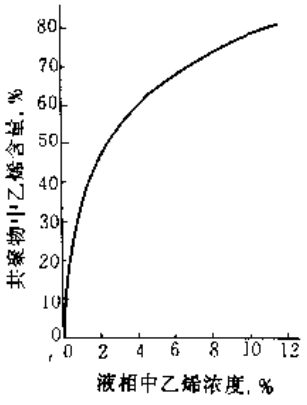


图 9.5 液相中乙烯含量对共聚物中乙烯含量的影响
实验条件：催化剂 VAc_3-$AlEt_2Cl$；活性剂三氯乙酸乙酯；第三单体 ENB；分子量调节剂 $ZnEt_2$

但是，所不同和特别重要的是反应体系中的温度-压力-组成的平衡关系。反应体系中乙烯相对含量是影响共聚合反应和共聚物质量的决定因素，液相中乙烯浓度变化1%也会对产品产生很大的影响。工业上，乙烯丙烯悬浮共聚合的典型的反应条件是[9.20]：催化剂 VAc_3-$AlEt_2Cl$，活性剂三氯乙酸乙酯，第三单体 ENB，分子量调节剂 $ZnEt_2$，聚合温度 −20～50℃，聚合压力 0.3～3.0kPa，液相中乙烯浓度 3%～15%（摩尔）。生成共聚物的分子量可比溶液法高 2～3 倍。乙烯丙烯悬浮共聚也可采用载体钒或载体钛-烷基铝化合物催化剂体系，此体系的特点是催化剂效率极高，可达到 20～50kg/g 钒或钛。图 9.5 为液相中乙烯含量对共聚物中乙烯含量的影响[9.21]。

9.7.3. 工艺流程

乙丙橡胶悬浮聚合的工艺技术主要有以下几部分。

（1）物料前处理 单体、催化剂和助剂的准备或配制，聚合不需要溶剂，但需少量配制催化剂用溶剂。

（2）聚合反应 反应器为具有多桨式搅拌器的高压釜，各种物料在反应器内在一定的条件下发生聚合反应。将生成的聚合物-丙烯淤浆以 10～15 次/h 的频率间歇的导入汽提塔中。反应器的液面控制在反应器高度的 75%，反应热借反应器内单体丙烯和少量乙烯蒸发移出，气相单体混合物经压缩冷凝为液相后返回反应器中。

（3）聚合物的后处理 聚合物-丙烯淤浆在以直接蒸汽为加热介质的单级或多级凝聚釜中脱除丙烯和少量乙烯、第三单体、溶剂，得到含水的聚合物颗粒。二元乙丙橡胶采用单级凝聚釜，三元橡胶采用 2～3 级凝聚釜。回收的丙烯和第三单体经干燥处理后循环使用。含水聚合物经螺旋挤压机脱水与干燥、称量、压块和包装成为成品。

图 9.6 为意大利 Dutral SRL 的乙丙橡胶悬浮聚合工艺流程示意[9.21]。

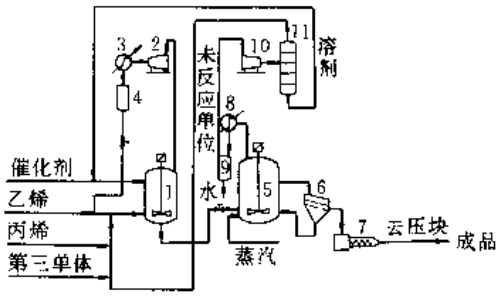


图 9.6 乙丙橡胶悬浮聚合工艺流程
1—聚合反应器；2—单体压缩机；3—气体冷凝器；4—汽-液分离器；5—凝聚釜；6—水分离器；7—螺旋挤压机；8—冷凝器；9—分离器；10—压缩机；11—蒸馏塔

9.8. 加　工

9.8.1. 混　炼

EPM 和 EPDM 属于易加工类橡胶，具有烃类橡胶的一般加工特点，又具有与其本身饱和结构有关的特点：

(1) 在 30～200℃范围内长时间机械塑炼，并不能由于发生分子链断裂使分子量分布变宽而达到塑化的目的。因此，当用开炼机混炼时，塑炼只是为了打开分子间的缠结，改善生胶的包辊性能。倘一旦包辊应立即进行其后的操作。图 9.7 为热塑炼后的 EPDM 分子量分布曲线[9.22]。

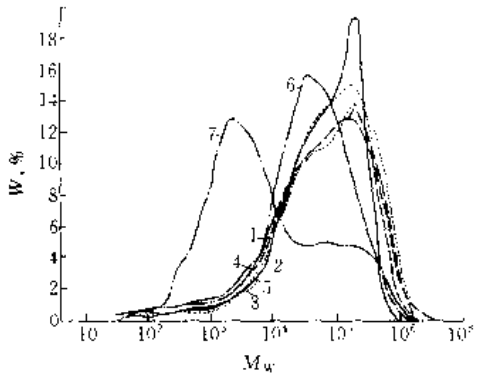


图 9.7　热塑炼后的 EPDM 分子量分布曲线

实验条件：1—未塑炼；2—20℃×30min；3—83℃×30min；4—140℃×30min；5—177℃×30min；6—210℃×30min；7—249℃×18min

(2) EPM 和 EPDM 为非极性橡胶，分子间缺少内聚力，当用开炼机混炼时胶料容易脱落。因此，混炼宜用转速较快的后辊。

(3) 当用开炼机混炼时，宜采用单独薄通，避免过多余料堆积在辊上。辊距应尽小，可在 0.1～1.0mm 范围内选择。

(4) 当用密炼机混炼时，除标准混炼方法外，还多采用逆序混炼法。后者特别适于高填充的情况。

标准开炼机混炼工艺如下：

(1) 生胶的破碎、塑炼、薄通和包辊。

(2) 加入氧化锌、补强剂、填充剂和填充油。

(3) 加入促进剂和硫化剂。

(4) 加入硬脂酸。

EPDM 的混炼温度 50～60℃，EPM 则略低。

EPDM 的密炼机混炼工艺有以下三种。

(1) 标准方法：

a. 0min 投入生胶。

b. 30s 投入补强剂＋填充剂＋填充油＋氧化锌＋硬脂酸和其他。

c. 8min 扫清余料。

d. 9min 卸料。

密炼室加料系数 100%～115%。

混炼温度 140～180℃，胶料在开炼机上下片，冷却至 70～90℃后加入促进剂和硫化剂。

(2) 逆序方法：

a. 0min 投入补强剂＋填充剂＋填充油＋氧化锌＋硬脂酸和其他。

b. 30s 投入生胶。

c. 7min 扫清余料。

d. 9min 卸料。

密炼室加料系数 80%～90%。

混炼温度 140～180℃，胶料在开炼机上下片、冷却至 70～90℃后加入促进剂和硫化剂。

(3) 两段方法：

a. 0min 投入生胶。

b. 30s 投入 1/2(补强剂＋填充剂＋填充油＋氧化锌＋硬脂酸和其他)。

c. 1min 30s 投入 1/2 (补强剂＋填充剂＋填充油＋氧化锌＋硬脂酸和其他)。

d. 8min 扫清余料。

e. 9min 卸料。

密炼室加料系数 100%。

混炼温度 140～180℃，胶料在开炼机上下片、冷却至 70～90℃后加入促进剂和硫化剂。

以上密炼机混炼的时间可根据具体要求延长或缩短数分钟。EPM 的混炼工艺与 EPDM 基本相同，但以采用标准方法为多。

各种混炼方法对 EPM 和 EPDM 硫化胶性能的影响

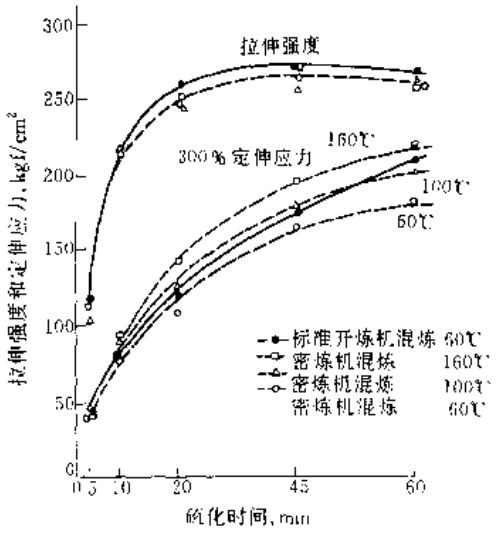


图 9.8　混炼方法对 EPDM 硫化胶拉伸性能的影响

1kgf/cm²＝0.0980665MPa

如下：

(1) 不同混炼方法对硫化胶拉伸强度影响不大。

(2) 高温密炼有利于提高定伸应力和硬度，而低温密炼与开炼则差别不大。

(3) 高温密炼不利于提高扯断伸长率，而低温密炼与开炼则差别不大。

(4) 所有混炼方法较短时间混炼对硫化胶性能影响均不大[9.23]。

图 9.8 示出了混炼方法对 EPDM 硫化胶拉伸性能的影响。在实际加工中，可根据制品的需要选择适当的方法。

9.8.2. 成 型

EPM 和 EPDM 可用挤出、压延和注射成型方法制作各种片材、管材、带材和模型制品。其特点如下：

(1) EPM 或 EPDM 的乙烯含量高，胶料流动性好，有利于成型工艺。

(2) EPM 或 EPDM 的分子量分布宽，有利于成型工艺。

(3) 在配合体系中，在一定范围内，随无机填充剂用量的增大，胶料的挤出、压延和注射速度增大。

(4) 制品的表面光洁度，以采用高结构炭黑和硅酸盐类较好。

(5) 胶料的口型膨胀率，随无机填充剂和填充油用量的增大而减小。

(6) 添加适量的聚乙烯蜡或聚异丁烯或无规聚丙烯等改进剂可改善成型性能。

配方、设备结构(含口型)和操作工艺条件是影响挤出、压延和注射成型质量的三大要素。而温度、压力和线速度又是操作工艺条件的三大要素。对挤出、压延和注射成型，线速度在 0.5～10m/min 范围内。对挤出和注射成型，压力在 0.5～20kPa 范围内。EPDM 的挤出、压延和注射成型的温度示于表 9.4 中。在操作工艺条件的三大要素中，以温度最为重要。EPM 的成型温度要比 EPDM 低 5～10℃。

表 9.4 EPDM 的成型温度，℃

项 目	挤出成型	压延成型	注射成型
口型或模型温度	90～140		180～200
机头温度	80～130		
机筒温度	60～70		80～100
螺杆温度	冷却		
上辊温度		90～100	
中辊温度		80～90	
下辊温度		90～120	

9.8.3. 硫 化

(1) 硫化特性 不同第三单体的 EPDM，其硫化速度的顺序是：ENB-EPDM＞1,4-HD-EPDM 和 DCPD-EPDM。图 9.9 示出了这种关系[9.23]。

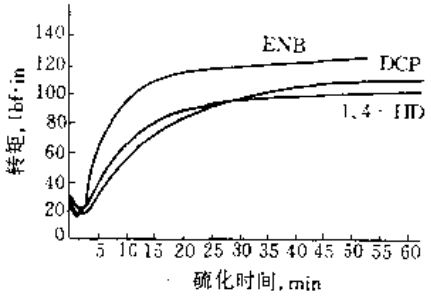


图 9.9 不同第三单体硫化速度的比较

实验条件：炭黑配合，促进剂-硫黄硫化体系；硫化温度 160℃

1lbf·in=0.112985N·m

同一第三单体的 EPDM，其硫化速度随碘值的增大加快。对 ENB-EPDM，当其碘值为 6、15、30g/100g 胶时，分别相当于丁基橡胶、丁苯橡胶、天然橡胶的硫化速度，对 1,4-HD-EPDM 和 DCPD-EPDM，当碘值为 12g/100g 胶时，其硫化速度分别与丁基橡胶丁苯橡胶相当。图 9.10 示出了 EPDM 的硫化速度与碘值的关系[9.2]。

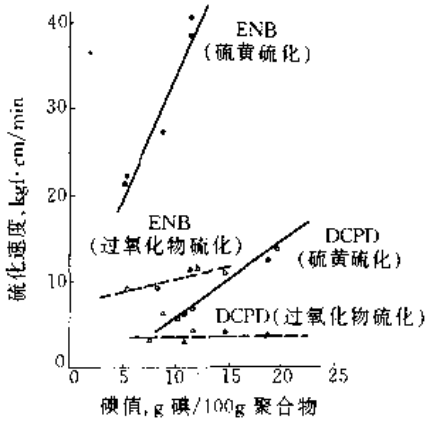


图 9.10 第三单体硫化速度与碘值的关系

1kgf·cm/min=9.80665×10⁻²N·m/min

EPDM 的硫化，通常采用促进剂-硫黄体系，促进剂宜采用强型或超强型的秋兰姆类，如 TMTD、TMTM、TRA 等，并与噻唑类促进剂如 M、DM 等并用效果最好。

为避免制品表面出现喷霜，通常在上述硫化体系中并用二硫代氨基甲酸盐类促进剂，如 BZ、EZ、PZ、TE 等。

EPM 的硫化，通常采用有机过氧化物-硫黄体系。有机过氧化物以过氧化二异丙苯（DCP）为最常用。

EPDM 的硫化，亦可采用有机过氧化物-硫黄体系，

其最大特点是无喷霜，并且耐热性好。

EPM 和 EPDM 采用上述硫化体系，其硫化温度通常在 160～180℃范围内，最高可达 200℃，但是，必须严格控制硫化时间。

为满足某些制品的需要，EPM 和 EPDM 均可采用常温硫化体系硫化。典型的常温硫化体系为氢过氧化异丙苯-有机多官能团化合物。

(2) 硫化方法　EPM 和 EPDM 的硫化方法主要有以下各种。

a. 从加热方式上分类有：直接蒸汽硫化、热空气硫化、微波硫化、界面接触硫化等。

b. 从约束方式上分类有：加压硫化和无压硫化。

c. 从操作方式上分类有：连续硫化和间歇硫化。

以上各种方法与硫化设备相互组合，可以形成许多具体的硫化方法。例如，高压釜直接蒸汽间歇硫化，箱式硫化机热空气加压连续硫化，鼓式硫化机加压连续硫化，平板硫化机加压硫化，热空气道无压连续硫化，多鼓式硫化机无压连续硫化，微波无压连续硫化等。这些方法可根据制品的需要选择。

(3) 检验配方　商品 EPM 和 EPDM 硫化胶，其基本性能指标的检验配方和相应的性能如表 9.5 所示[9.24]。

表 9.5　EPM 和 EPDM 的检验配方和相应的性能

项　目	EPM	EPDM
配方，份		
生　胶	100	100
高耐磨炭黑	50	80
环烷油	10	50
氧化锌	5	5
硬脂酸	1	1
促进剂 TMTD		1.0
促进剂 M		0.5
过氧化二异丙苯(DCP，100%)	2.7	
硫黄	0.3	1.5
合计	169.0	239.0
硫化条件(加压平板)		
EPM	160℃×40min	
ENB-EPDM		160℃×15min
1,4-HD-EPDM		160℃×40min
DCPD-EPDM		160℃×40min
硫化胶性能		
拉伸强度，MPa	150～200	150～250
扯断伸长率，%	300～500	300～600
永久变形，%	<20	<20
硬度(邵尔 A)	5～60	50～70

9.9.　劳动保护

在工业生产中，原材料单体乙烯、丙烯，溶剂己烷，第三单体 ENB、1,4-HD、DCPD 等均为程度不同的有毒物质，必须注意劳动防护和环境保护。表 9.6 示出了主要原材料的工业卫生数据[9.26]。

表 9.6　主要原材料的工业卫生数据

项　目	毒性参数	工业卫生标准
乙烯	对人有麻醉作用，人吸入乙烯浓度为 67%的空气时有轻微的麻醉，吸入乙烯浓度为 80%～90%的空气时 5～10 min 出现深度麻醉	在空气中对人体的绝对有害浓度为 260cm³/m³，暴露极限为 550cm³/m³
丙烯	人吸入丙烯浓度 110mg/L 的空气 2.5min 引起轻度麻醉，吸入 260/L 的空气 4min 陷入麻醉	对人体的绝对有害浓度为 22.5cm³/m³
己烷	对人体中枢神经有麻醉作用，小鼠在己烷蒸气浓度为 34000～43000cm³/m³ 的空气中 2h 死亡	极限阈值 TLV 为 500cm³/m³，工业污水中排放标准为 10mg/L
ENB	对人体肝、肾及中枢神经有毒害作用，大鼠吸入致死浓度 LC_{50} 为 1.246cm³/dm³ (4h)	TLV 为 5cm³/m³ (26.5mg/m³)，工业尾气放空落地浓度为 14mm³/m³
DCPD	对人体肺、血液和中枢神经有毒害作用，老鼠经口致死量 LD_{50} 为 0.353mL/kg 体重	TLV 为 5cm³/m³ (26.5mg/m³)，工业污水中排放标准为 0.001mg/L

10.　热塑性弹性体

10.1.　总　论

热塑性弹性体 (thermoplastic elastomer，TPE) 是一种独特的聚合物，它既有通用热塑性塑料的加工性能又有通用热固性橡胶的特性，它能使用传统的热塑性塑料加工设备进行成型或挤压加工，另一方面，TPE 的性能又极其类似于 NR、SBR 或 EPDM 等通用胶种。硫化胶属于热固性弹性体，硫化加工时既慢，费用也高。而 TPE 能迅速地从熔融态固化成产品而毋需硫化，它的崛起是因为它汇集了橡胶和塑料的制造技术和加工工艺学科内容。在塑料行业中人们都十分了解 TPE 的加工，对橡胶行业而言，人们也很熟悉从 TPE 中制造出市场所需求的制品。

最早出现的 TPE 是 1958 年由德国 Bayer 公司试制成功的聚氨酯橡胶，并由美国 Goodrich 公司实施工业化[10.1,10.2]，牌号为 Estane。1963 年美国 Phillips 石油公

司首次公布了用偶联法生产线型丁苯嵌段共聚物(SBS)，牌号为Solprene[10.3,10.4]。1965年美国Shell化学公司则采用三步顺序加料法生产出同类产物，牌号为Kraton[10.5~10.7]，产物除SBS外还有聚(苯乙烯-b-异戊二烯-b-苯乙烯)(即SIS)。尔后，日本、英国、德国和法国也先后引进这两种工艺进行生产，牌号有Asaprene、Cariflex TR等[10.8~10.10]。1967年Phillips石油公司又进一步推出星型(或放射型)丁苯嵌段共聚物(SB)$_n$X(n表示星型支化臂数，X表示偶联剂)，该产品除冷流性能有所改善外，抗蠕变性能和耐热性能均有明显提高[10.11~10.13]。为了改进上述苯乙烯类TPE的耐老化性能，1972年Shell公司又开发了部分加氢的饱和型丁苯嵌段共聚物(SEBS)，牌号为Kraton G[10.14~10.16]。中国科技工作者经过近10年研制与开发，已先后建成2套万吨级SBS生产装置，分别于1990年和1993年投产[10.17,10.18]，其成套技术于1986年和1991年转让给意大利ENI Elastomers公司和中国台湾合成橡胶股份有限公司[10.19,10.20]。

1972年美国Uniroyal化学公司开发了另一类TPE，即热塑性聚烯烃，牌号为Uniroyal TPR[10.21,10.22]。紧接着Du Pont公司的Somel、荷兰DSM公司的Keltan TR、德国Hüls公司的Vestoprene也纷纷面市。这类TPE主要是采用EPDM与PP的机械共混而制成[10.23,10.24]。1981年，Monsanto公司的A. Y. Coran等人又开发了商品名为Santoprene®的聚烯烃热塑性硫化胶[10.25]；1985年Monsanto公司推出了牌号为Geolast的丁腈胶聚丙烯热塑性硫化胶[10.26]，此胶的耐油性优于Santoprene。这两种类型产品的出现，使热塑性聚烯烃进入到热塑性硫化胶的领域。

1972年Du Pont公司又推出了一种新型弹性体"Hytrel"聚酯TPE，这是一种无规链段共聚物[10.27,10.28]，即共聚酯(TPEE或TPCO)。

1982年Atochem公司生产了最早的聚酰胺TPE-Pebax，这是一种聚醚嵌段型酰胺[10.29]。后来，Hüls公司、Emser公司和Dow公司也相继开发了聚酰胺TPE，产品性能相似，但生产工艺不同。

1985年Du Pont公司宣布了牌号为Alcryn的单相结构可熔融加工的橡胶[10.30]，这是一种新型"类热固性橡胶"，比前述TPE更具热固橡胶的优点。此举为构思新型TPE以及扩展TPE工艺技术开拓了途径。

1987年Shell公司推出了马来酸酐改性SEBS，牌号为Kraton FG，可用来改性工程塑料，如PET、PBT、PA6、PA66等，这又是TPE的新动态[10.31,10.32]。

TPE自60年代实现工业化以来，在品种系列、性能和应用均获得了长足进展，到20世纪末仍将保持6%的年增长率[10.33]，H. F. Mark和E. H. Immergut[10.34,10.35]先后发表了有关嵌段和接枝共聚物的文章。F. M. Merrett首次以两相微相分离为题讨论了这些现象[10.36]，并假设产物是由分散相和连续相组成。可以认为，他的论点是两相热塑性弹性体区域(domain)❶理论的先导，对TPE的发展起到了推动作用。紧接着许多学者进一步研究了嵌段共聚物中的微相分离[10.37~10.39]。G. Holden和R. Milkovich[10.40]揭示了TPE正是因为具有微相分离性质才产生极佳的力学性能。D. J. Meier对微相分离和domain形态学作了较全面的总结[10.41]，并对约束分子链模型(confined-chain model)和均域模型(mean-field model)进行了详细讨论。他认为用这些理论可以对所观察到的嵌段共聚物的大部现象作出半定量的解释，从而可以预估其性能改进方向，对开发新领域以及进一步了解嵌段共聚物的结构与性能的最佳关系都是很有裨益的。用电子显微镜对TPE聚集态微相分离结构形态学研究表明，其结构与合金相结构图像极为类似[10.42]，存在有分散相(或不连续相)，这种不连续相称为微相分离结构实体或物理交联区域。产生微相分离的根源是两相不相容，而不相容的首要条件是两相内聚能密度的差异($\Delta\delta$)。如果两相不相容，体系具有最高共溶温度(UCST)，当温度低于临界共混温度T_c时，嵌段共聚就会分离成两相。但是，由于两相之间连结有化学键，因此产生微相分离时，就只能限制在一定范围内，其范围大小与两相的组成和分子量有关，通常在10μm数量级，所以称之为"微相分离"(microphase separation)，其实质是嵌段(或接枝)高分子链自身"分子内相分离"的反映。以上所介绍的理论充分证明，TPE的迅速发展与高分子物理学学科的成就是密不可分的，它深刻阐明了TPE毋需硫化的根本原因乃是TPE自身依靠范德华

表10.1 主要TPE的工业化进程

TPE	工业化年份	生产公司
聚氨酯类	1958	Goodrich Chem.
苯乙烯类(SDS)	1965	Shell Chem.
星型苯乙烯类(SD)$_n$X	1967	Phillips Petro.
氢化苯乙烯类(SEBS、SEPS)	1972	Shell Chem.
聚烯烃类	1972	Uniroyal
聚酯类	1972	Du Pont
间规1,2-PB	1975	Jap. Synthetic Rubber
聚烯烃类热塑性硫化胶	1981	Monsanto
聚酰胺类	1982	Ato Chem.
官能化苯乙烯类	1987	Shell Chem.
新牌号TPEs(*in-situ*工艺和茂金属催化体系)	1994	Dow Chem. 和 Exxon Chem.[10.44,10.45]

❶ domain可译为区域结构、微相分离结构、物理交联区域等。

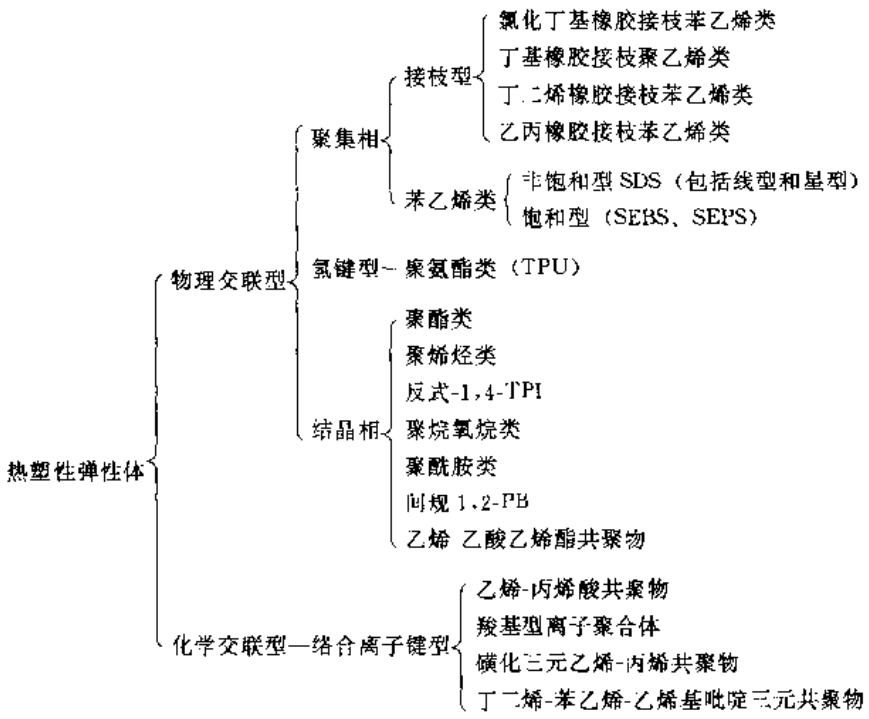


图 10.1　TPE 按交联性质分类图

力、氢键和离子键等物理交联作用来代替通常的化学交联的结果。以上就是 TPE 迅速崛起的症结。

TPE 的成长的重要性是加强了橡胶与塑料之间的联系，而且，这种联系由于合成树脂和塑料工业向弹性体应用领域渗透的广度和深度而与日俱增。有充分理由相信，两种大型行业之间的屏障将逐渐缩小，预期 TPE 之发展势头今后将更趋强劲[10.43]。

主要 TPE 的工业化进程如表 10.1 所示。

10.1.1.　分　类

(1) 分类方法　TPE 较为科学的分类是按嵌段共聚物的形态学和分子链的化学结构进行分类[10.46,10.47]。谢洪泉就 TPE 形成物理交联的硬段的聚集态，分成玻璃化微区型、结晶微区型、离子微区型和化学交联微区型或凝胶型 4 大类 TPE[10.48,10.49]。但是，工业上习惯上仍按构成其硬段的组成分成 7 大类，即苯乙烯类（TPS）、聚烯烃类（TPO）是通用型 TPE（GTE），而弹性体合金类（TPV 或 EA）、聚氨酯类（TPU）、共聚酯类（TPEE）和聚酰胺类（TPEA）则是工程 TPE（ETE）。还有其他包括热塑性聚氯乙烯类（TPVC）、间规 1,2-聚丁二烯（TRB）、反式-1,4-聚异戊二烯（TPI）和氯化聚乙烯类（TCPE）等。TPE 的不同分类如图 10.1～10.3 所示。主要 TPE 性能对比见表 10.2。

(2) TPE 与硫化胶的对比[10.50]　TPE 与硫化胶相比，有其所长亦有其不足。

优点是：a. 加工简单，工程量少，投资低；b. 加工过程快，硫化胶加工周期以分为单位，TPE 以秒为单位；

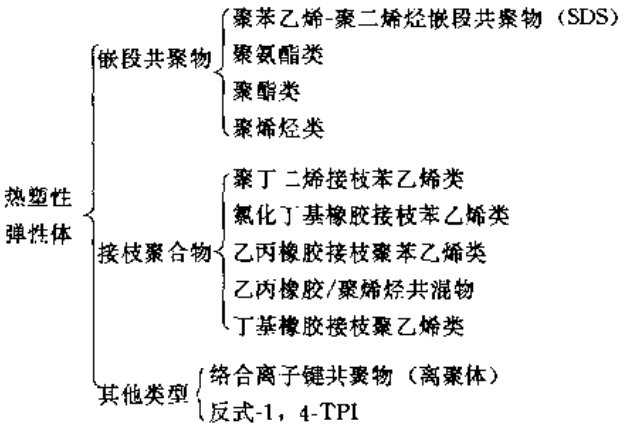


图 10.2　TPE 按高分子链化学结构分类

表 10.2　主要 TPE 性能对比

类型 / 性能	TPS		TPO	TPU	TPEE	TPVC
	SDS	SEBS				
密度，g/m³	0.91～1.13	0.9～1.15	0.88～0.92	1.13～1.26	1.12～1.19	1.22～1.32
轻量性	优～可	优～可	优	差～可	可	优
机械强度	可	可～良	可	优	优	良
柔软性	优	优	可～良	差～可	可	优
压缩永久变形	可	良	可～良	优	优	可
低温性能	优	优	优	可～良	优	良
高温性能	差	可～良	良	可	优	差
耐候性	差	良～优	优	可～良	良	良
耐油性	差	差～可	差～可	良	良	良
耐水性	差	良	良	差	差	良
加工性						
注射	优	优	良	可	良	可
压出	可～良	可～良	可～良	可	可	优

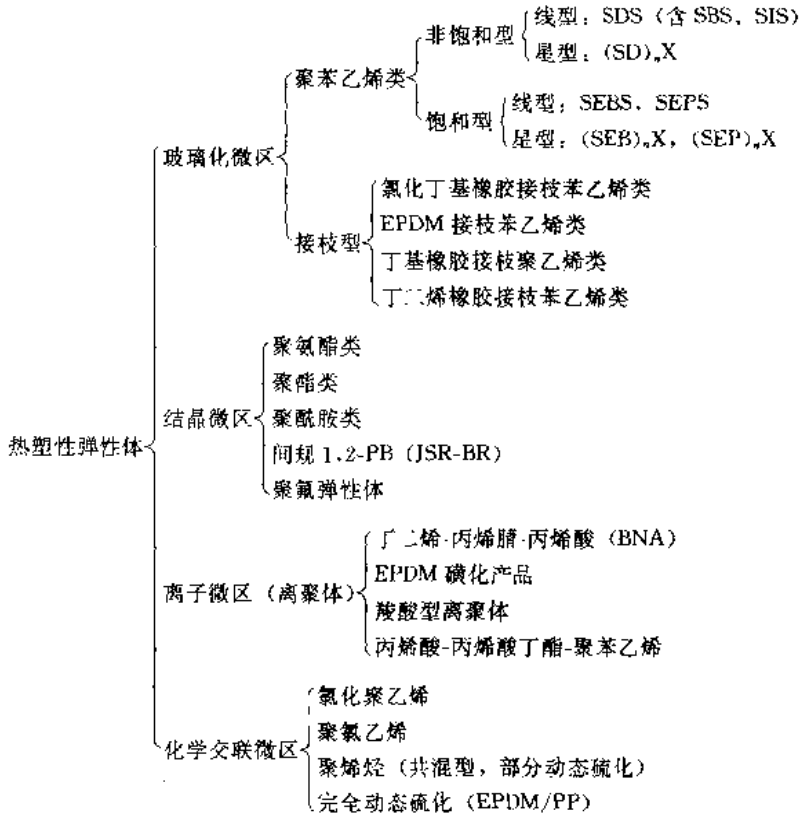


图 10.3 TPE 按硬段聚集态分类[10.48,10.49]

c. 过程可实施自动化；d. 毋需共混和补强剂；e. 边角废料可再利用，物性不受影响；f. 能耗低；g. 密度低；h. 质量容易调控；i. 制造方法多样化；j. 从软质橡胶领域到塑料领域，可提供广泛的应用设计资料。

缺点是：a. 对传统的橡胶加工者来讲必须学会使用新技术来加工 TPE；b. 必须大量生产才能价廉；c. 加工过程必须干燥；d. 尚缺低硬度 TPE；e. 高温下易软化熔融，物性下降；f. 存在有橡胶弹性差、应力松弛和蠕变现象；g. 耐油和耐化学性差；h. 永久变形大、耐老化性差。

(3) 主要类别

a. 苯乙烯类 TPE（TPS 或 SBC） TPS 是产量最大的 TPE[10.51]，它是由玻璃态 PS 硬嵌段和与之相连的不相容的弹性体软嵌段 PD 的两相体系组成（例如 SBS、SIS、SEBS 和 SEPS）。TPS 是由 RLi 引发的无终止的均相聚合来合成的，这种阴离子聚合体系的关键点是审慎地选择好反应条件，以防止自发终止反应的产生。聚合物的结构可以是线型、3 臂、4 臂或互穿网络（IPN）4 种。TPS 也是 TPE 中价格较廉的一种，主要用于制鞋、胶粘剂、医疗制品、汽车和家用零部件以及沥青改性等。

b. 聚烯烃类 TPE（TPO） TPO 是以乙丙橡胶为基所构成的 TPE。其中以乙丙橡胶为分子链中弹性段，以半结晶的聚烯烃链段为分子链中刚性段。通常，EPDM 硫化或交联后并非 TPE，因为它们不能像塑料一样进行加工。但是，像 Du Pont 公司所开发的 Somel 是一种未硫化的高 PE 含量而形成结晶结构的热塑性 EPDM，则具有热塑性加工特性。制取 TPO 时，除 PP 外，还采用 LDPE、HDPE、LLDPE、乙烯/EVA、乙烯/EEA 和乙烯/EMA共聚物、乙烯/丙烯共聚物和聚 1-丁烯等。

由于 TPO 的组分来源众多，价格相对便宜，根据用户要求可调节组分给予满足。TPO 品种多，性能覆盖范围宽广，介于软品级橡胶与工程塑料之间。TPO 硬度范围为邵尔 70A～70D，屈挠模量为 7～1750MPa。使用温度上限为 105℃，下限可达－50℃，软品级 TPO 则可达－80℃。TPO 还具有耐水、对酸碱较稳定等性能，而且介电强度高，是优良的电绝缘材料。TPO 可注塑、挤塑成型，主要用于汽车工业、电线电缆工业和机械制造业。

c. 热塑性聚氨酯类 TPE(TPU) 是以 MDI 为基础组成的线性 TPU，其基本配方是二异氰酸酯和二元醇。

TPU 分为聚酯型和聚醚型，聚酯型 TPU 的物性、热氧稳定性和耐油性较好，而聚醚型 TPU 则有较好的低温性、水解稳定性和抗微生物侵蚀性。

TPU 广泛用于汽车制品、管材、板材和吹膜、电线电缆、鞋底料等。

d. 弹性体合金类 TPE(EA，又称 TPV) 橡胶与塑料在适宜的硫化剂温度下熔融共混使其动态硫化而生产的热塑性弹性体。塑料相通常是聚烯烃，橡胶相则是 EPOM。TPV 适于注模和挤出加工，广泛用于变形小、低温屈挠性佳的制品上。

另一类弹性体合金是可熔融加工橡胶(MPR)，由 Du Pont 公司推出的产品牌号为 Alcryn，由专利乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和氯化聚烯烃组成。主要用于软管、模制品、密封件、垫片等。

c. 热塑性共聚酯类 TPE(TPEE)　是第一种工程热塑性线型嵌段共聚物，有优良的强度、弹性和动态性能。主要用于轮胎、履带、传送带、软管、密封件等。

f. 聚酰胺类 TPE(TPEA)　是 TPE 中最新的一类，由高熔点结晶性聚酰胺硬段和非结晶性聚酯(或聚醚)软段组成。它可与聚酰胺塑料相容，因而可渗混改性或用作其他工程热塑性塑料的改性剂。用以制低电阻产品、薄膜、管材、密封材料等。

其他还有聚氯乙烯类 TPE(TPVC)、氯化聚乙烯 TPE(TCPE)、1,2-聚丁二烯 TPE 等。

10.1.2.　组成和结构

10.1.2.1.　TPS　TPS 是以聚苯乙烯为硬段、聚丁二烯或聚异戊二烯以及相应的氢化产物为软段所组成。其结构如图 10.4 所示。

10.1.2.2.　TPU　TPU 基本上由线型的聚合物主链所构成。主链结构以较长的软段为主，并由硬段通过共价键将其首尾相连。软段是由二异氰酸酯连接的低熔点聚酯或聚醚链；硬段则由一个二异氰酸酯分子与两个聚酯或聚醚分子结合而成为单一的二氨基甲酸酯桥链，即硬段是由二异氰酸酯与短链二元醇扩链剂反应所生成的较长的高熔点氨基甲酸酯链段。其结构式为(10.1)。

10.1.2.3.　TPEE　TPEE 是由聚酯软段和聚醚或聚酯软段构成的嵌段共聚物，其化学结构为(10.2)。

TPEE 根据软段组成不同，又分聚醚型和聚酯型。其相应结构式为(10.3)、(10.4)。

SBS：

SIS：

SEBS：

SEPS：

硬段　　软段　　硬段

图 10.4　TPS 结构

a 和 c 为 50～80，b 为 20～100

硬段　　软段

(10.1)

$n=30\sim120$，$m=8\sim50$

R 为　　，或　　或

硬段（结晶相）　　软段（无定形态）

(10.2)

$a=16\sim40$，$x=10\sim50$，$b=16\sim40$

聚醚型：

硬段（聚酯）　　软段（聚醚）

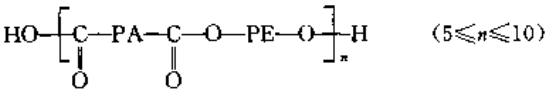
(10.3)

聚酯型：

硬段（聚酯）　　软段（聚酯）

(10.4)

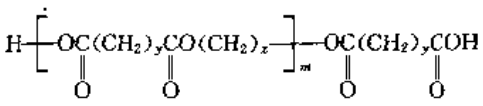
10.1.2.4. TPEA TPEA的化学结构式为(10.5)。



(10.5)

PA为聚酰胺；PE为聚醚或聚酯。依据对产物性能要求，选择PA和PE。

聚酯酰胺嵌段共聚物结构为(10.6)。



(10.6)

x为4～6，y为4～7，m为5～10

10.1.3. 经济概况

1991～1992年世界橡胶消耗量下降的势头下，TPE消耗量却仍保持增长势头，1992年TPE消耗量已突破700kt*（其中美国为260kt、西欧为280kt、日本为110kt），1995年约为1000kt，这一市场规模比3年前增大2/3[10.52,10.53]。

TPE有7大类已实现工业化。据不完全统计，生产厂家已达60多家，产品品种牌号已逾百种。其中除发达国家外，发展中国家也纷纷进入这一领域，如中国自行开发的TPS技术已建立2座万吨级生产装置，1996年生产能力已达50kt/a；中国台湾地区还有130kt/a的生产规模；印度、泰国、印尼等国也正在建设中（见表10.3）。

表10.3 世界TPE生产厂简况表

公司名称	商品名	类型	生产日期	厂址	生产能力 kt/a
Akzo	Arinitel	TPEE	1976	荷兰,Arnhem	4.0
American Cyanamid	Cyanaprene	TPU		美国,新泽西 Bound Brook	2.6
Asahi Chem. Ind.	Tuftec,Tufprene	TPS	1987	日本,川崎	5.0
Atochem.	Pebax	TPEA	1982	法国,Serguigny	
Avalon Chem.	Europolymer	TPU	1975	英国,Amersham	1.0
BASF	Elastollan	TPU	1961	德国,Lemforde	10.0
				日本,四日市	6.0
				美国,Wynadoltte	7.0
Bayer	Desmpopan	TPU	1964	德国,Dormagen	
	Urepan	TPU		德国,Dormagen	
	Baytec	TPU		德国,Dormagen	
中国岳阳石油化工总厂	巴陵牌	TPS	1990	中国,湖南岳阳	40.0
中国北京燕山石化公司	燕山牌	TPS	1994	中国,北京	10.0
中国茂名石化公司		TPS	1997	中国,广东茂名	1.0
中国台湾合成橡胶股份有限公司	Taipol	TPS	1988	中国,台湾高雄	55
中国台湾李长荣化工公司		TPS	1995	中国,台湾高雄	60
中国台湾奇美实业股份有限公司		TPS	1997	中国,台湾	13.0
中国高桥石化公司		TPS		中国,上海	
Decox Polymer	Texin	TPU	1960	美国,New Martingsville	
	Vector	TPS	1990	美国,Plagumine	64.0
Dow Chem.	Pellethane	TPU		荷兰,Delfijzl	5.0
				美国,La Porte	4.0
	Estamid	TPU	1984	美国,La Porte	
DSM	Keltan TP	TPO	1977	荷兰,Beek	10.0
				荷兰,Beek	5.0
	Kelveron				
	Kelprox	TPO	1987		
	Hytrel	TPEE	1971	美国,Deepwater	7.2
	Hytrel	TPEE		卢森堡,卢森堡市	15.0
	Hytrel	TPEE		日本,爱媛	4.0
	Alcryn	TPV	1988	加拿大,Maitland	
	Duracryn	TPO	1988	美国,Orange	

续表

公司名称	商品名	类型	生产日期	厂址	生产能力 kt/a
EMS Chem.	Grilamid	TPEE	1985		
Eni Chem. Elastomer	Europrene SOL	TPS(SDS)	1975	意大利,Ravenna	80.0
	Europrene SOLT	TPS(SEBS)	1990	意大利,Ravenna	10.0
	Europrene EVA	TPO		意大利,Ragusa	
	Dutraal GP	TPO		意大利,Ferrara	
	Dutralene	TPO		意大利,Ferrara	
	Pibliflex	TPEE		意大利,Ferrara	
	Uneprene	TPO		苏格兰,Grangemouth	
Evode Plastics	Evoprene	TPS(SEBS)		英国,Syston	
Exxon Chem.	Trefsin	TPO	1988	法国,Notre Dame Gravenchom	
	Vistaflex	TPO			
Ferro	Ferroflex	TPO	1983	美国,俄亥俄 Stryker	
Firestone Rub. & Latics	Stereon			美国,Orange	
Firestone Rub. & Latics	Lomod			美国,路易斯安那 lake Charkes	
General Electro. Plastics	Siltem	TPEE(聚醚)	1985	美国,印第安那 Mount Vernon	
		TPEE(硅基)	1990		
Goodrich	Estane	TPU	1959	美国,俄亥俄 Avon Lake	
	Estane	TPU		比利时,Westerlo Oevel	
	Estaloc	TPU	1989	美国,俄亥俄 Avon lake	3.0
	Daltmold	TPU		荷兰,Rosenburg	
	Flexel	PVC 基	1989		
	Hycar CTBN	TPS		美国,俄亥俄 Akron	
Goodyear Chem.	Chemigum	PVC 共混	1983	法国,Le Have	
				美国,得克萨斯 Houston	
Hoechst Celanese	Riteflex	TPEE	1982	美国,新泽西 Catham	
Chemische Were Hüls	Cestopren	TPO	1981	德国,Marl	
	Verstolen	TPO	1981	德国,Marl	
Jap. Synthic Rub.	TRV,TR-SIS	TPO,TPS		日本,四日市	
Gummiwerk Kraiburg	Thermolast	TPS(SEBS)	1986	德国,Waldkraiburg	
Monsanto Chem.	Santoprene,Geolast	TPO	1981	美国,佛罗里达 Pensacola	
		TPO		威尔市 Newport	
		TPO		英国,San Jose Compos	2.4
		TPO		日本,四日市	
	Levaflex	TPO	1981		
	TPR	TPO	1974	美国,新泽西 Hackettstown	17.0
	Vyram	TPO	1989		
	Dytrom XL	TPV	1989		
三井油化	Milastomer	TPO		日本,千叶	21.0
Negromex	Solprene	TPS	1974	墨西哥,Salamanca	42.0
Petrofina	Finaprene	TPS	1974	比利时,Antwerp	90.0
Polysar	TPE	TPO	1988		
Repsol Chem.	Calprene	TPS	1974	西班牙,Santander	40.0
Shell Chem.	Cariflex TR	TPS	1972	法国,Berre	85.0
	Cariflex TR	TPS		德国,Wesseling	55.0
	Cariflex TR	TPS		日本,鹿岛	20.0
	Kraton D	TPS	1966	美国,俄亥俄 Marietta	
	Kraton G	TPS(SEBS)	1974	美国,俄亥俄 Marietta	170.0
Statoil	XPR	TPO		挪威,Bamble	
				德国,汉堡	25.0

续表

公司名称	商品名	类型	生产日期	厂址	生产能力 kt/a
Teknor Apex	Telcar	NR基	1988	美国,罗德岛 Pawtucket	
Vitacom	Vitacom TPO、TPE	TPO	1983	英国,曼彻斯特	5.0
	DVNR	NR基	1988	英国,曼彻斯特	
ATV Projects		TPS		印度	30
Daicel		TPS		日本	5.0
LG Chem.		TPS		韩国	30
KKPC		TPS		韩国	15

10.2. 苯乙烯类热塑性弹性体

从20世纪60年代初人们就已发现，在聚丁二烯或无规SBR共聚物链中的一端引入PS嵌段就能降低产物的冷流现象[10.54]。这种发现还表明，当弹性体每端都加入PS嵌段后，分子链段得以固定[10.55]，不仅降低了冷流，而且还具有毋需硫化就可生产出纯苯乙烯类热塑性弹性体。

1965年美国Shell公司首先实现工业化[10.56,10.57]，1968年Phillips公司[10.58]、1972年意大利Anic公司先后也实现工业化。

苯乙烯类热塑性弹性体（以下简称TPS）在室温下具有橡胶性能而毋需硫化，当加热到PS的T_g以上时它能流动，可以像塑性材料一样地进行加工。实质上，TPS是带有多嵌段的连结有橡胶性能分子链段的PS共聚物。硬段链段间的作用力足以形成物理交联点或缔合点，软段则由自由旋转能力较强的弹性链段组成，并且软段中多含有内聚能较小的基团，而硬段则含有内聚能大的基团。TPS系由PS构成硬段和由聚二烯烃链段（D）构成软段的三嵌段共聚物（SDS）或多嵌段共聚物$(SD)_nX$。

依据IUPAC就嵌段共聚物或嵌段聚合物定义如下[10.60,10.61]：

嵌段——是以单体单元至少有一种结构或构象特点的分子作为聚合物的一部分而无相邻部分[10.62]。

嵌段共聚物——由嵌段取线型排列的分子所组成的嵌段共聚物中，因不同组成而具有各自的特点，即每一种嵌段是由单体特征物质所派生出来的单元所组成的。例如：

AAAAAAAA—BBBBBBBB可表示成A_k—block—B_m，式中k、m为每种嵌段中单体单元数。

同理，对于三嵌段共聚物可表示成A_k—B_m—A_k，即聚（A—b—B—b—A），例如聚（苯乙烯-b-丁二烯-b-苯乙烯）即SBS。

通常，为了简化，对于较简单结构可作如表10.4所示。在大多数嵌段共聚物中，每种嵌段只由一种多次重复的序列组成。然而，一种或多种嵌段自身呈无规分布则是不多见的。若每一嵌段的单元间的唯一差别是立构化学，则聚合物是一种立规嵌段共聚物。若沿嵌段结合的分子组成的变呈渐变趋势，则此聚合物叫渐变型嵌段共聚物。长嵌段的存在就意味着这种聚合物仍保留有两种序列的性质，可在相应的均聚物中找到结论。

当今，SBS仍是TPE中产量最大发展较快的产品，它以性能好、用途广、价廉和加工方便而受世界塑胶行业之青睐。

中国TPS的技术开发工作始于20世纪70年代，许多单位先后开展了基础研究[10.63~10.73]。在此基础上，采用燕山石化公司研究院的工艺技术先后在巴陵石化公司橡胶厂（1991年）和北京燕山石化公司橡胶厂（1993年）建立万吨级生产装置。与此同时，燕山石化公司研究院还将SBS生产工艺技术转让给意大利Enichem弹性体公司和台湾合成橡胶有限公司，开中国石化技术首次进入国际市场之先河。

表10.4 嵌段共聚物的符号表示法

聚合物结构	符号表示	嵌段共聚物类型	中文名称
AAAAAAAA—BBBBBBBB	A—B	二嵌段	聚(A—b—B)
AAAAAA—BBBBBB—AAAAAA	A—B—A	三嵌段	聚(A—b—B—b—A)
AAAAAA—BBBBBB—CCCCCC	A—B—C	三嵌段	聚(A—b—B—b—C)
AAABBB(AAA BBB)$_n$AAABBB	$(A-B)_x$	多嵌段	(聚(A—b—B)$_n$
(AAAAAAAA—BBBBBBBB)$_n$—X	$(A-B)_n-X$	星型嵌段	聚(A—b—B)
AABABAAABB—AAAAAAAA—BBBBBB		渐变型嵌段	聚(A—Stat—B)—b—A—b—B
AABAABAAABBAABAABAB		无规型	聚(a—Co—B)

10.2.1.　结构与形态学

TPS 具有热塑性性质，这是由它的结构所决定的，它是一种多相组成，两相之间由嵌段共聚所形成的化学键所连接。至少一相是由 PS 组成，在室温下是硬相，当加热时它能流动；而另一相为类橡胶组成，在室温下为软相，其简单结构就是：聚（ST-b-弹性体-b-ST）。

大部分聚合物与其他聚合物在热力学上是不相容的，这些混合物分离成两相，在嵌段共聚物中甚至当聚合物为相同分子的一部分也是不相容的。聚（ST-b-弹性体-b-ST）共聚中弹性体是主要组成，其结构如图 10.5 所示：其中 ST 末端形成分离球状（“domains”），分散于连续的弹性体相中。大多数聚合物都有自己的不同 domains的末端 PS 链，室温下这些 PS domains 是硬的并具有物理交联作用，以三维网状与弹性链相接，这与采用化学交联剂所制得的常规硫化胶的网络相类似。硫化交联网络是不可逆过程，而 TPS 加热或溶于溶剂中时，domains强度丧失，聚合物（或溶液）产生流动；当冷却或溶剂蒸发后，domains 再变成硬相，网络完全恢复原状。换言之，TPS 所形成的类橡胶状网络是可逆过程。但是，这种结构的嵌段共聚物例如聚（弹性体-b-ST-b-弹性体）或聚（ST-b-弹性体）并非热塑性弹性体，因为作为连续网络来讲，弹性体链两端必须固定在 PS domains 中，否则它就类似于通常非硫化胶，力学性能差[10.74]。

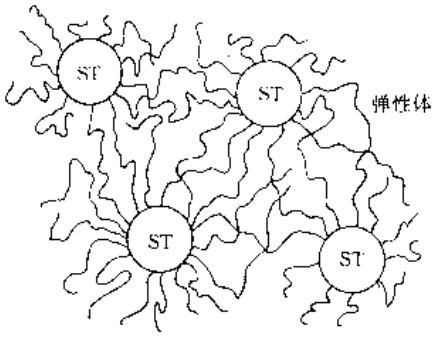


图 10.5　聚（ST-b-弹性体-b-ST）相分离结构示意图

TPS 之形态学是它最具特性内容之一，其结构如图 10.5 所示，这是以 TPS 的物理和流变行为为前提提出来的。众所周知，TPS 中硬软段间的相分离主要是由于基本嵌段单元之间的推拒作用而引起的正混合热，而推拒力可以由嵌段间的溶解度参数之差 $\Delta\delta(\delta_{ST}-\delta_{BD})$ 来衡量，其值可以用 Flory-Huggins 热力学相互作用参数来描述[10.75]。由于 domains 生成尺寸很小，有关这种过程的热力学论述统称之为微相分离（microphase separation），Meier 等许多作者对此展开讨论[10.76~10.87]。各种理论都旨在预测相分离产生的临界条件以及 domains 大小和形状，亦即依据嵌段的分子结构、分子量和其他化学结构所组成的形态学。若嵌段共聚物的组成和分子量都是均一的（至少其组成分布和分子量分布都很窄），则在微相分离时将形成具有高度有规结构的热力学平衡形态。1970 年 Molau[10.88]认为嵌段共聚物的平衡形态与组成关系如图 10.6 所示。当 ST 的体积分数在 0～0.2 时，PS 为球状形态，随着 ST 含量增加（0.2～0.4）PS 相形态从球状变为柱状，两者都分散在连续的弹性体相内；当弹性体与 PS 相的体积分数相等时，两相呈层状相互交叠；随着 PS 进一步增加（0.6～0.8），PS 变为连续相，弹性体则以柱状分散其中；大于 0.8 时弹性体为球状。业已得到当 PS 含量较低时（约 30%），一个明显的有规则的 PS domains 六边形排列分散在弹性体基质中，特别当试样是由溶剂缓慢成膜时更是如此[10.89]。1986 年 Thomas 等[10.75,10.90~10.93]进一步发现在嵌段共聚物中还存在有一种新的形态结构，称之为“有规双连续双金刚石结构”（ordered bicontinuous double diamond structure，简称 OBDD 结构）。在此结构中，由含量低的组分所组成的 4 根棍子连成两组相互交织又彼此分离的三维有规的双金刚石结构网，分散在含量高的组分的基质之中（图 10.7）。在 PS-PI 星型嵌段共聚物中出现这类结构的组成为 PS 含量的质量分散在 30%～36%（PS 为外嵌段）。对这类结构进一步研究表明[10.94]，呈现 OBDD 结构的组成范围非常窄（约 1%）。由于 OBDD 形态具有双连续相结构，其力学性能明显提高[10.75]。

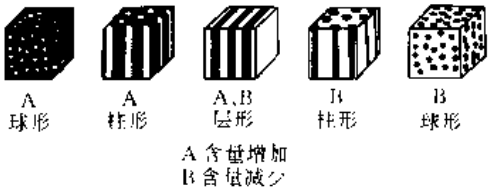


图 10.6　相分离结构的形态学模型之一

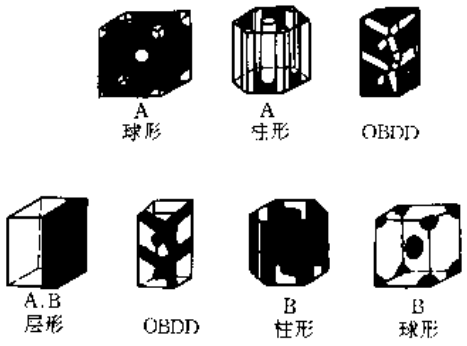


图 10.7　相分离结构的形态学模型之二

当试样用溶剂成膜时，其膜的形态与溶剂性质有关。

甲苯是PS的良溶剂，有利于PS连续相的形成。相反，环己烷是弹性体的良溶剂，则有利于PS分散相的形成。前者产物是较为刚性的非弹性体，后者则是较软的弹性体[10.95,10.96]。所有这些嵌段共聚物（尤其是连续的PS相）都清晰地显示出应力软化，即当聚合物被拉伸到低于其最大伸长率时它能回缩到原位，再拉伸时，第2次拉伸比第1次拉伸显得更软，这种行为类似于普通补强硫化胶的Mullin效应，这似乎是由于PS连续相在拉伸过程中断裂而产生离散的domains所致[10.97,10.98]。

domains的形成是有条件的。两种物质混合时，完全不相容则要求混合自由能（ΔG_m）应为负值，相反，若ΔG_m为正值，相分离产生，在嵌段共聚物中domains形成。这种自由能可见式（10.1）：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \qquad (10.1)$$

式中 ΔH_m——混合焓；

ΔS_m——混合熵；

T——热力学温度，K。

对TPS而言，因为没有强的相互制约的基团，$\Delta H_m > 0$，而且随着二种聚合物结构形成链段的不相似使ΔH_m进一步增加。T和ΔS_m经常为正值，这样$-T\Delta S_m$常为负值。因而，随着链段分子量增加或温度T上升，这一项将出现零值。这样，可以预估domains形成的有利条件是：

① 链段间结构有很大的差异。

② 链段分子量高。

③ 低温。

采用这种途径，domains形成机理得到广泛利用。事实表明，结构差异的影响对TPS有一种特别强的分离作用。domains形成的临界分子量和温度值的实验结果与理论值十分吻合[10.99~10.102]。

影响domains结构的主要因素有[10.103]：溶剂结构、溶液浓度、嵌段分子量、化学结构和成型加工方法等。

10.2.2. 物理性能

TPS毋需硫化或填充补强就显现出高拉伸强度；由于TPS中PB或PI_p嵌段是无定形弹性体，不能应变诱导结晶，而这种结晶又是赋予天然橡胶高强度的必不可少的条件，因此这就给人以深刻的联想：TPS中PS嵌段所提供的domains必然起补强和有效的交联作用。另一特性是弹性网络是由较为单分散的网络链所组成，它是来自二烯烃中心嵌段物。1961年Croucl[10.104]和1964年Railoback[10.105]分别介绍了这种聚合物的结构。

TPS除高弹力、高弹变形、回弹性和热塑性外，还有以下优点：①高弹性；②边角废料能反复使用；③在室温下拉伸强度高；④能制备或混合成中等硬度料；⑤具有高摩擦系数；⑥毋需硫化；⑦色泽好；⑧有热塑性；⑨低温性能优良；⑩挤出膨胀率低等。但也有不足之处，即：①拉伸强度和硬度随温度上升而下降，而且软化点趋于一致；②不耐油溶剂及③PB段不饱和性易受臭氧攻击。

1985年Gergen介绍了SBS氢化产物SEBS的特点[10.106]，特别把SBS与SEBS进行对比。由于SEBS具有较高的缔合能和无明显的界面区域，因而显示出高模量；同时，SEBS有较低的伸直高度，其伸长率较SBS低。随着温度上升，SEBS的拉力损失速率明显低于SBS，SEBS的这种温度-拉伸强度关系使得它能用在SBS不能应用的地方。

（1）强伸性能 从工业角度来讲，TPS最重要的性质是在室温下与硫化胶的相似性[10.107]（图10.8）。TPS典型拉伸强度约为30MPa，伸长率为800%，这些数值比未补强硫化的SBR和PB要高得多，其原因至少有2种：其一，外延的二烯烃的分子网络导致PS嵌段的domains的形成；其二，二烯烃分子链缠结的滑移而提高了拉伸强度。TPS的拉伸强度随ST含量上升或分子量上升而增加（见表10.5）。随分子量上升使用温度亦提高（图10.9）[10.108]。

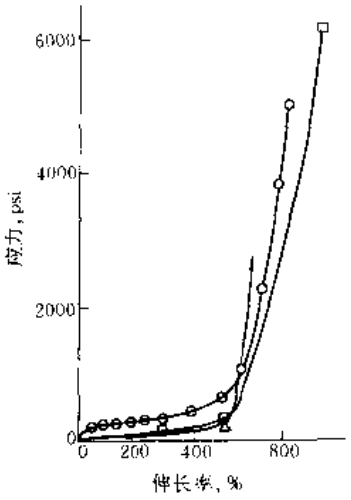


图10.8 弹性体的应力-应变曲线

□—硫化天然胶；○—未硫化SBS；△—硫化SBR

1psi=6894.76Pa

表10.5 TPS的应力-应变性能

性能 \ ST①，%（重量）	30	30	40	40
分子量	15×10^4	30×10^4	15×10^4	25×10^4
拉伸强度，MPa	20.0	26.2	31.0	27.5
300%模量，MPa	2.9	2.8	3.8	4.1
伸长率，%	720	700	700	700

① ST表示SBS中苯乙烯含量。

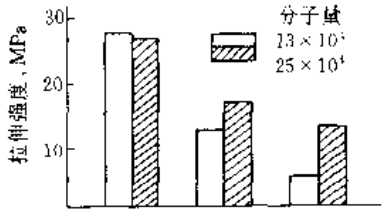


图 10.9　SBS 分子量对使用温度的影响

1969 年 Morton 等人[10.109,10.110]报道了 SBS 和 SIS（ST 含量为 20%～40%）的应力应变性能，分子量为 60000～150000。当 PS 含量衡定时，在测试时只要 PS 的分子量足够高，就能强烈引起相分离 domains 的生成，因而，拉伸强度和模量与分子量无关。

Zelinski 等研究表明[10.111]，通常 PS 含量为 20%～40%，当分子量较高时，随分子量增加拉伸强度上升，SBS 具有最佳的橡胶性能平衡；低于此值拉伸强度下降；高于此值，聚合物有一屈服点，并显出冷流。王德充研究显示，产品拉伸强度与 PS 分子量具有极值关系。

在普通硫化胶中补强填料（例如炭黑）与 TPS 中 domains 间亦能达到类似的应力-软化或前述的 Mullin 效应，因此，TPS 在首次和后续拉伸之间有一模量损耗[10.112,10.113]。

(2) 熔融流变行为　TPS 另一很显著的特点是它的熔融粘度。大量事实表明，均聚物在低剪切速率的条件下，其熔体粘度和分子量之间有下列关系：

$$\eta = KM^{3.5}$$

式中 M 为分子量，K 为常数。Holden[10.114]、Kraus[10.115]、Arnold 和 Meier[10.116]等人的早期研究表明：在高温和低剪切应力条件下，TPS 所显示出的熔融粘度要比相同分子量的均聚物或无规共聚物高得多，即遵循下列关系：

$$\eta = KM^{5.5}$$

这一结果说明 TPS 的熔体粘度对分子量具有很强的敏感性，原因是由于熔体中仍然存在着两相结构，特别是分子量较大的 PS domains 更不易运动，所以 TPS 的分子量对熔体粘度影响显得很大。例如图 10.10 所示（SBS、PB 和 PS 三者分子量均为 75000）。因此，等嵌段长度相比表明，构成对该聚合物粘弹行为影响的是硬嵌段的长度，而非总分子量。

此外，TPS 还显示出非牛顿行为，即它的粘度随着剪切应力的降低而增加。某些情况下，零剪切应力时粘度趋向无限值。在稳态和动态条件下均显示出此行为[10.114,10.117]（见图 10.11、图 10.12）。可以归结为两相结构在熔融态下的持久性[10.115,10.118]，在这种结构中，只有 domains 从弹性链末端的 PS 段分离出来才能流动，这种流动包含熔融硬段 domains 的破裂以及硬段通过 PD 相的转移，因此，流动需要有附加能量。这种能量增加了熔融粘度，并将随着末端与中心段的不相容程度而增加，所以，粘度也应随着链段的不相容性而上升。这种作用在类似的 SEBS 中已达到很显著的程度。SEBS 有很高的粘度（和非常的非牛顿行为），因为它具有极高的链段不相容性[10.119]。

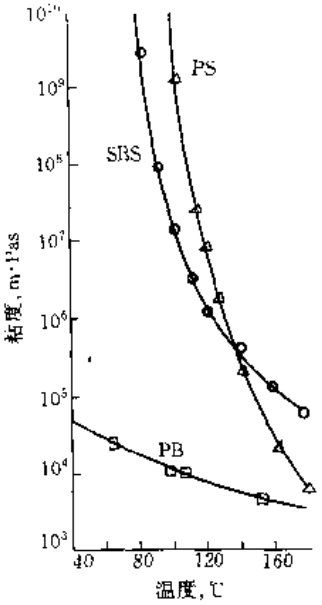


图 10.10　剪切应力恒定时聚合物粘度变化曲线

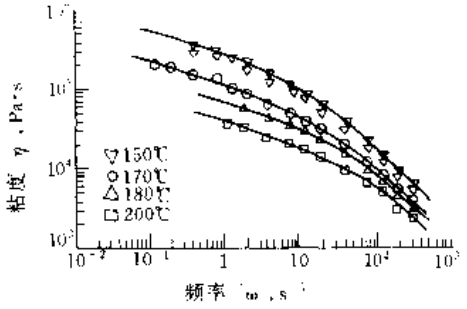


图 10.11　不同温度下的 SBS 嵌段共聚物的动态粘度

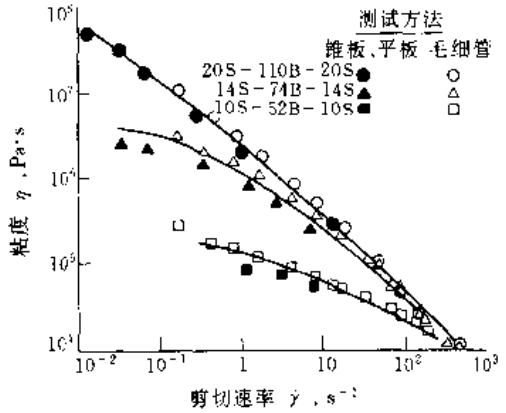


图 10.12　各种分子量 SBS 嵌段共聚物在 175℃下的粘度变化曲线

研究TPS的流变行为，旨在寻找最佳的成型加工条件，同时尽可能地提高制品的机械强度。因此，有人建议在低剪切速率下加工应在温度上限范围内进行；在高剪切速率下加工例如注射成型则可在较宽的温度内进行[10.120]。

(3) 硬度 TPS的硬度与PS含量密切相关。邵尔硬度随PS含量增加而上升（见表10.6）。

表10.6 苯乙烯含量对硬度的影响

ST,%（重量）	分子量	硬度（邵尔A）
20	16×10^4	47
30	14×10^4	65
40	13×10^4	91

(4) 应力软化 通常将交联或硫化弹性体反复拉伸时将产生相同拉伸情况下的低应力，TPS也有这种应力软化现象。Kraus等人研究表明[10.111,10.116]，PS含量为30%的SBS显示出屈服点和应力软化，随着PS含量上升，domains间横向连接增加，这种网络的破裂就产生了屈服点。聚合物并不出现屈服点，只有当domains从PS中分离出来时应力软化才产生。SBS的应力软化是可逆的，若在常温下对试样进行松弛或韧化处理，原先的应力-应变性能可以恢复到原状。

(5) 在粘合剂中的抗剪切性和剥离强度 影响抗剪切性的因素有TPS的单体比、分子量和支化度等。高分子量、高ST含量以及增加支化均能使抗剪切性能增强。分子量增加和ST含量增大使粘度上升，但是支化度上升粘度下降。剥离强度和剪切强度一样有相同的变化趋势，最佳剥离强度是在较高ST含量下得到的（例如40%）；高分子量亦可得到较佳剥离强度，由于对粘接剂的粘性和粘度均有特定要求，因而分子量和ST含量的增加受到限制。

10.2.3. 性能与组成的关系

有关TPS性能与组成的关系Holden等人比较详细地研究过[10.114]，Morton还进一步作了评述[10.121]。

(1) 分子量 在分子量相同的情况下，SBS比相应的均聚物具有更高的熔融粘度，并随着分子量增加而上升。这种效应是由于在熔融状态下SBS仍保留有二相domains结构，处于流动过程中这种结构破裂需附加能量所引起的。如果ST含量保持不变，则在室温下产物总分子量对材料模量的影响甚微或无影响，这种现象可以归结为弹性体相的模量与弹性体链段中缠结间的分子量成反比，该值与弹性体链的属性有关，而与总分子量无关。

(2) PS含量 同预料的一样，TPS将随着硬段PS含量的上升模量也上升，材料变得越来越硬和越具刚性。在PS含量较宽的范围内，类似的TPS的拉伸行为显示出类似的应力-应变曲线[10.114,10.121,10.122]（见图10.13）。

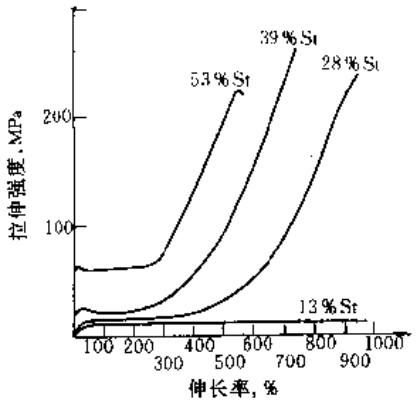


图10.13 PS含量对产物应力-应变的影响

PS含量对SBS力学性能的影响见表10.7。随着PS含量的增加，产物从很软的类橡胶材料变为具有强拉力的弹性体，然后为皮革状材料，最后成为硬玻璃状热塑性塑料，这后者如Phillips石油公司工业化的定名为K-树脂的透明高抗冲PS[10.23]。

(3) 弹性体嵌段类型 弹性体嵌段的选择对TPS性能有很大的作用。PB和PI都是每分子单元中含有1个双键，这双键是不稳定源，因而使TPS的热氧稳定性受到限制。但是，一旦PB段和PI段被加氢后，双键被饱和，所生成的饱和嵌段共聚物（如SEBS和SEPS）很稳定。另一方面是这种聚合物的模量与链缠结间分子量M_e成反比。不同聚合物的M_e值是[10.124]：

聚合物	M_e
PI（天然胶）	6100
PB	1900
聚（E-Co-B），即PEB	1660

表10.7 PS含量对SBS力学性能的影响

性能 \ PS嵌段分子量$\times10^{-3}$	80B	6S-81B-6S	10S-53B-10S	16S-52B-16S	19S-31B-19S	24S-25B-24S	35S-18B-35S	83S
ST,%（重量）	0	13	27	39	53	65	80	100
总分子量$\times10^{-3}$	80	93	73	84	70	73	88	83
伸长率,%		1000	860	750	550	85	2.5	3
拉伸强度，MPa		10.5	23.6	24.6	21.1	26.2	26.0	31.6
硬度（邵尔A）		41	63	89	92	96	98	99

PEP 的 M_c 值与 PEB 相近，但 SIS 比类似 SBS 要软些，而 SEBS 是最刚硬的。PI、PB 特别是 PEB 都是非极性弹性体，因此，其相应的嵌段共聚物都能与烃基填充油共混，同时也说明它们不耐油和其他烃类溶剂。

SIS 系列产物的拉伸强度在一定范围内与 PS 含量和 PS 分子量无关。如果 PS 分子量很低，不足以形成良好的相分离，两相部分互容使 PS domains 明显地被 PI 相塑化，降低了耐应力能力（见表 10.8）。当 PS 嵌段分子量＜8400 时，SIS 拉伸强度急剧下降，这说明 PS 分子量为 5000～6000 时能与 PI 相容，PS domains 已不复存在。

表 10.8　PS 分子量对 SIS 拉伸强度的影响[10.125]

ST %（重量）	聚合物分子量×10⁻³ S　I　S	拉伸应力，MPa 300%伸长时	断裂时
20	13.7—100.4—13.7	1.8	27.0
20	8.4—63.4—8.4	1.1	16.0
19	7.0—60.0—7.0	1.3	2.2
11	5.0—80.0—5.0	约 0	0

SBS 与 SIS 有相同的应力-应变曲线（图 10.14、图 10.15），但它的拉伸强度比 SIS 低。它与 SIS 的真正差别是它的拉伸强度与 ST 含量关系密切。究其根源将涉及到不相容性问题。这可由 PS、PI 和 PB 的溶解度参数值（δ）看出，它们分别是 9.2、8.1 和 8.4[10.126]，PB 比 PI 更能与 PS 互容，因此，两种聚合物的不互容性不仅与其基础化合物相关，而且也与它们分子量和在混合物中所占体积分数有关[10.125]。

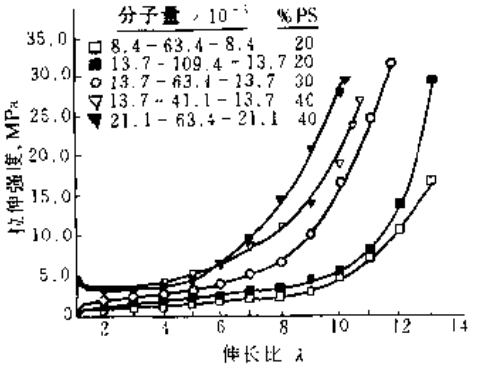


图 10.14　组成和嵌段尺寸对 SIS 三嵌段共聚物拉伸性能的影响

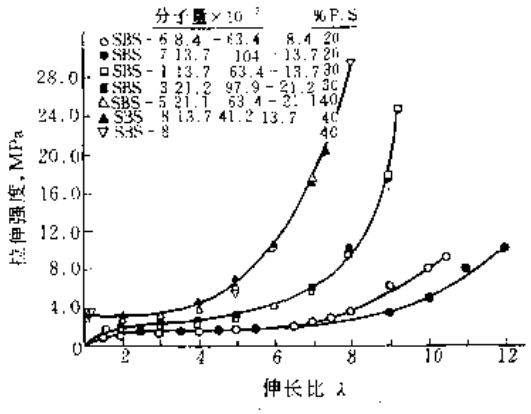


图 10.15　组成和嵌段尺寸对 SBS 三嵌段共聚物拉伸性能的影响

如图 10.14、图 10.15 所示，SBS 的拉伸强度随 ST 含量增加而上升是在 ST 含量占有较高比例的情况下产生的，其时它能形成较佳的相分离，而较少相混合和为 PB 所塑化；而对 SIS 来讲，两相不互容是足够地高，使 ST 含量的影响明显减弱。

（4）硬段类型　硬段的选择决定了使用温度的上限。在 TPS 中，由 PS 变为 P-α-MS（聚 α-甲基苯乙烯）时，其上限使用温度将提高，拉伸强度亦上升[10.121,10.122]。虽然 P-α-MS 的聚合反应较 PS 困难，而俄罗斯人则合成出了一系列产物[10.127]（见表 10.9）。

表 10.9　P-α-MS 热塑性弹性体性能

项　目	Д MCT-P	Д MCT-35	Д CMCT	Д CT-30
类型	星型	线型	线型	线型
硬段含量，%（重量）				
αmST	34.0	35.0	20.0	
ST				30
软段(PB)结构，%				
顺式-1,4	44.0	44.7	41.4	44.0
反式-1,4	46.0	45.0	48.0	44.5
1,2-	10.0	10.3	10.6	11.5
软化温度，℃	72	68	67	56
玻璃化温度 T_g，℃	−90	−91	−90	−93.5
300%定伸应力，MPa	3.0	1.0	2.5	2.0
拉伸强度，MPa	31.0	30.3	29.6	25.9
伸长率，%	729	890	757	850
永久变形，%	19	26	17	16
硬度（邵尔 A）	77	62	70	69

注：ДMCT 为(α-MST—B)$_n$X，ДCMCT 为(α-MST—B—ST)，ДCT 为(S—B—S)。

10.2.4.　聚合过程

10.2.4.1.　原理　以烷基锂（RLi）为引发剂的阴离子聚合和自由基聚合一样，属于连锁反应，可分为链引发、链增长和链终止3个步骤。两者相比，阴离子聚合具有以下明显特征：

（1）单体对引发剂的强烈选择性。

（2）活性聚合，即不存在链终止反应和链转移反应。

（3）多活性种共存，即在一聚合体系中有2种以上不同类型的活性种同时存在。

（4）可制备出分子量分布很窄的聚合物。

TPS类嵌段共聚物是以RLi为引发剂的活性阴离子聚合工艺来制备的。无自发的链终止反应是这种聚合体系的特色[10.128,10.129]，通过审慎地选择工艺条件，才有可能合成出分子量分布很窄的产物来，其条件是：

(1) 排除终止杂质。质子杂质是快终止，而所有烯烃类型杂质则是慢终止。

(2) 相对于链增长反应，引发反应的速度应非常快。

(3) 引发和增长阶段均应为均相体系。

90年代，这种聚合工艺仍具魅力，是仅有的能合成出分子量和组成纯度与按设计控制基本吻合的工艺[10.130,10.131]。

若聚合是在意外终止反应可以避免的条件下进行，则每1个引发阴离子就能引发1个聚合链，当100%转化时，聚合物的数均分子量（$\overline{M}_n$）见式（10.2）。

$$\begin{aligned}&\text{单官能团引发剂}\quad \overline{M}_n=[M]/[I]\\&\text{双官能团引发剂}\quad \overline{M}_n=2[M]/[I]\end{aligned}\qquad(10.2)$$

式中 [M] ——单体浓度；

[I] —— 引发剂浓度。

当用单官能团引发剂时，聚合如在烃溶剂中进行，则通常为慢引发快增长。它们的相对活性如表10.10所示[10.131~10.133]。

表 10.10 RLi在引发过程中的相对活性

二烯烃：*s*-BuLi>*i*-PrLi>*t*-BuLi>*i*-BuLi>*n*-BuLi和EtLi
苯乙烯：*s*-BuLi>*i*-PrLi>*i*-BuLi>*n*-BuLi和EtLi>*t*-BuLi
溶剂效应：甲苯>苯≫正己烷>环己烷

加入少量醚或胺例如苯甲醚或苯胺能使引发速率明显增加，而弹性体嵌段微观结构无实质性变化[10.109]。采用这种引发体系后，引发反应几乎即刻进行，并能制备出分子量分布很窄的产物。只有当ST完全转化后才能加入二烯烃到活性PS^-Li^+中进行聚合，这样可以防止由于交替引发速率常数的明显差异而生成所谓过渡型（或渐变型）嵌段[10.134,10.135]。得到$PS\text{-}PD^-Li^+$双嵌段后，再加入ST就可生成S—D—S线型三嵌段共聚物；或加入偶联剂就可生成线型或支化型产物[10.136~10.139]。

采用双锂引发剂后，可使工艺简化，产物分子量分布很窄，但是，这种引发剂在非极性溶剂中溶解度很低，热稳定性也差，因而其使用受到限度。近期双锂研制与开发已有重大突破[10.140~10.151]；特别是Dow化学公司开发的双官能团引发剂（DFI）新工艺[10.152]，其特点是：最终产品可以是纯三嵌段，具有较高剪切强度和耐热性能；产品中两嵌段含量可控，因而可以较好地调节产物性能平衡。

为了完善TPS性能，可以进行各种后改性反应（post modifications），例如卤化[10.153]、磺化[10.154]和氢化[10.155]等，目前，仅后者实现对TPS中心段PD的加氢。若SBS加氢，要求PB段中乙烯基含量为35%~55%，加氢后橡胶段结构为E-B共聚物。高1,4-PB或高1,4-PI段加氢后分别生成结晶PE和橡胶态E-P嵌段[10.143]。

10.2.4.2. 工业生产 上述原理与RLi活性聚合工业开发相结合已成功地解决了一些工业生产的关键问题，其中最困难的问题是解决了反应过程中各种配料的净化问题[10.156]，必须保证物流中水、醇、硫化物、乙炔和其他毒物含量<10mg/kg。这方面的问题引起了技术开发热，仅在部分早期专利中公布了有关细节[10.137,10.157~10.160]。今天，RLi溶聚技术已具相当灵活性，能生产出各种嵌段共聚物以及无规共聚物（S-SBR）或均聚物等，有些工艺可以是连续法也可以是间歇法或半连续法。

TPS可以采取5种不同工艺来制备，每步均有其特点。这5种工艺是：双锂引发、3步顺序加料、偶联法、过渡嵌段和部分氢化法。

(1) 双锂引发工艺 像钠萘或双锂化合物等双锂引发剂均可用来制备线型TPS[10.130,10.131,10.161,10.162]。

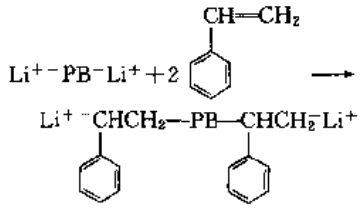
a. 引发

$$2CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + Li{-}R{-}Li \longrightarrow Li{-}CH_2CH{=}CHCH_2{-}R{-}CH_2CH{=}CHCH_2{-}Li \qquad(10.3)$$

b. 第1次增长

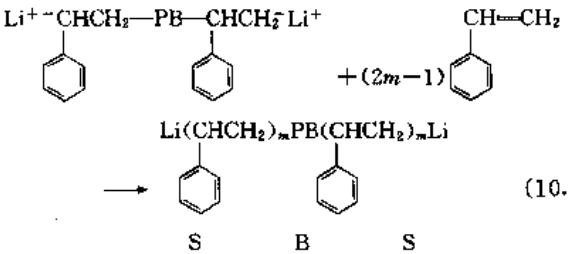
$$(2n-1)CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + Li{-}CH_2CH{=}CHCH_2{-}R{-}CH_2CH{=}CHCH_2{-}Li \longrightarrow \underset{\text{LiPB嵌段 Li}}{Li(CH_2CH{=}CHCH_2)_nR(CH_2CH{=}CHCH_2)_nLi} \qquad(10.4)$$

交叉引发(cross-initiation)：



(10.5)

c. 第2次增长



(10.6)

S B S

(2) 偶联工艺 偶联工艺中的前二步加料与三步顺序加料步骤相同，但最后是加入双官能团（或多官能团）偶联剂，这样可以把二嵌段链定量地偶联成S—B—B—S结构（或放射状结构）。此工艺的特点是单体只有2次加料，从而避免了由于单体第3次加入而带来链终止所形成

的杂质[10.130,10.161]。

反应程序例如式(10.7)。

$$2AB—Li + COCl_2 \longrightarrow AB—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—BA + 2LiCl \quad (10.7)$$

或式(10.8)。

$$4AB—Li + SiCl_4 \longrightarrow AB—\overset{\overset{BA}{|}}{\underset{\underset{BA}{|}}{Si}}—BA + 4LiCl \quad (10.8)$$

式中　A——PST 嵌段；

B——聚二烯烃(PD)嵌段。

此工艺的缺陷是既要求偶联过程的高效率，又要求严格的化学计量法[10.130,10.161]。事实上，偶联过程中的任何失误都将产生二嵌段聚合物，使产物性能下降。表10.11列出专利资料中所使用的偶联剂种类。Phillips 公司还介绍了他们采用2种偶联剂，第1种为非终止剂如DVB，第2种是氧化碳[10.153]。

表 10.11　偶联法合成 TPS

二烯烃	引发剂	溶　剂	偶　联　剂	参考文献
Ip	*s*-BuLi	环己烷	1,2 二溴乙烷	[10.164]
Ip	*s*-BuLi	环己烷+异庚烷	1,2- 二溴乙烷	[10.165]
Ip	*s*-BuLi	环己烷	乙酸乙酯	[10.166]
Ip	*s*-BuLi	环己烷	乙酸乙酯	[10.167]
Ip	*s*-BuLi	苯	1,3-二溴丙烷	[10.168]
Bd	*s*-BuLi	环己烷	乙酸乙酯	[10.169]
Bd	*s*-BuLi	环己烷	二甲基二氯化硅	[10.170]
Bd	*s*-BuLi	环己烷	乙酸乙烯酯	[10.171]
Bd	*n*-BuLi	环己烷	二甲基二氯化硅	[10.170]
Bd	*n*-BuLi	环己烷	甲基三氯化硅	[10.170]
Bd	*n*-BuLi	环己烷	四氯化硅	[10.170]
Bd	*n*-BuLi	环己烷	六氯硅烷	[10.170]
Bd	*n*-BuLi	环己烷	环氧聚丁二烯	[10.172]
Bd	*n*-BuLi	环己烷	二乙烯基苯	[10.172]
Bd	*n*-BuLi	甲　苯	环氧聚丁二烯	[10.136]
Bd	*s*-BuLi	环己烷	乙二酸二乙酯	[10.169]
Bd	*s*-BuLi	乙　烷	四氯化碳	[10.173]

(3) 过渡嵌段工艺　本工艺实质是竞聚率法，即二烯烃/苯乙烯的混合单体在烃介质中二烯烃优先聚合，然后才是苯乙烯。这种现象对于丁二烯/苯乙烯混合单体尤为明显，在同样条件下，异戊二烯/苯乙烯体系生成的纯嵌段就少些[10.130,10.161]。大部分残留苯乙烯以均聚嵌段作为末端。这种体系的缺点是由于一些苯乙烯与二烯烃形成共聚，导致两相间部分互容或较多相混合使力学性能降低[10.161]。

(4) 部分加氢工艺　Shell 化学公司对 SBS 采用选择加氢工艺即可得 S—EB—S[10.161,10.165,10.166,10.174~10.178]。加氢组分为钴或镍的络合物和有机铝组成的均相加氢催化体系，Al/Co 或 Ni=（0.5～6.0）/1（摩尔比）。采用较低的温度（35～150℃）可对选择加氢过程实行有效控制，在加氢压力为1.8～3.5MPa 时反应时间为0.5～4.0h。在适宜条件下二烯烃加氢度可达99%以上[10.178]。

10.2.5.　配料与加工

TPS 赢得了广泛的工业认可，这不仅是因为它加工简单和超凡性能（低温性、屈挠性、在普通溶剂中的高强度和溶解性），而且，它还可以用共混法制造出适宜的物性制品来。像大部分普通硫化胶而不像大部分热塑性塑料，用 TPS 制成的最终产品在工业上不是以纯料出现，而是依据每种产品最终用途的特殊要求，TPS 可与另外聚合物、填充油、树脂类、填充料等共混，最终产物中 TPS 含量通常<50%。

(1) 配料　在共混中为了保持橡胶性能，TPS 必须形成连续相。共混性能与原始嵌段物的性能有关，也随一相或二相的改性或引入另一相而改变。配料为实现这一目标提供了途径，这些方法有：

a. 橡胶相与聚合物或溶于橡胶相的增塑剂的延伸。

b. 硬相与相容性聚合物的延伸。

c. 由高模量塑料（例如聚烯烃类）来形成一附加相。

d. 包括有在橡胶层中的分散相（例如矿物填料）。

TPS 的性能如前所述与形态学有极大关系，实际上经常与所断定的热力学有所不同，由于冻结剪切应力或添加溶剂或均聚物的原因而交替更迭。因此，TPS 中硬相含量时常接近形态的热力学转变的临界值，选择共混组分和操作条件时必须考虑到这一点。在密炼机中与其他聚合物共混时，较少一相的分散度与熔融态的粘弹行为有关。剪切速率和温度是很重要的变量，因为组分难得显现出相同的特性。此外，为获得性能的有效改性需要有良好的相容性或相互溶解性。当加入非聚合物填料时，不管它是否补强都必须记住这些热塑性橡胶明显地显示出较低的熔融粘度，这样就可以在低的剪切应力速率下获得良好的分散作用。

考虑到不同类别 TPS 之间存在有小分子或大分子之差异以及不同拼料的选择，因此，不可能把一特殊类型产物的特点用到另一类产物上。

表10.12列出了可用共混拼料对制品性能影响趋势。

表 10.12　拼料对 TPS 制品性能的影响

拼　料	填充油	PS	PE	PP	EVA	填料
硬　度	↓	↑	↑	↑	↗	↗
加工性	↑	↑	不定	不定	不定	不定
耐臭氧性	0	↗	↑	↑	↑	0
成　本	↓	↓	↓	↓	↓	↓
其　他	抗紫外线性↓		表面光泽↑	高温性能↑		表面光泽↑

PS（含结晶PS、P-α-MS和HIPS）常用作TPS的共混拼料，它能改善加工并使制品模量上升。对注射成型或其他加工操作来讲，选择合适的PS分子量能改善流变性能。而加入均聚物能弥补TPS纯料在熔融状态下的弹性曲线；高模量塑料的加入可生成--附加相而显示出特殊性能，如PE、PP和EVA等结晶性聚合物能提高制品的抗溶剂和臭氧能力。

填充油旨在降低粘度改善加工，环烷油是较佳选择，而高芳烃含量油则宜慎用，因为它使PS domains溶解，综合性能受到损失。所有油品均降低产品的拉伸强度和耐磨性，但可以调节硬度和模量，还可抗屈挠裂纹增长。此外，石蜡、PE齐聚物和某些烃类树脂或古马隆-茚类型树脂具有增塑作用，因为它能溶于软段中，可以用作加工助剂。

为了抑制由于充油而使模量和硬度下降的趋势，加入填料是上策。非补强作用的矿物填料使制品模量少量增加，其主要作用是降低成本或达到所要求的外观。补强性填料如炭黑和沉淀硅胶用于非结晶性弹性体，并不要求得到高的强度，据报道[10.179]这些填料可改善耐热撕裂和热拉伸强度，但熔流指数下降，而且，在室温下它们对应力-应变性能、抗撕裂和硬度影响甚微。事实上，填料的填充量对性能的影响远大于填料表面、结构和表面化学等因素，因为填料所能达的分散水平很有限。

SEBS的配料基本与SDS相同，但有一很大差异，PP是SEBS最佳的聚合物添加剂。在改善制品性能上PP有二种作用：其一是加工性，尤其与填充油共用时更如此；其二当制品在高剪切并急速冷却下（如注射和挤压成型）加工制作时，PP和SEBS/油混合物形成二个连续相，PP相具有较高熔融温度（T_m）（约165℃），并且不溶，这种连续PP相对混合物的耐溶剂和上限使用温度均有极大的改善作用。石蜡烃油在SEBS基料共混料中与EB中间段的互容性高于环烷油与相应的SBS基料共混料的互容性。SEBS与硅油共混后可用于医疗制品[10.180]，但高芳烃油宜慎用。

所有共混料均应具有抗氧化降解作用，在某种情况下还应具抗紫外光照射。通常，受阻酚类或所谓预防性（或受阻酚增效剂）如亚磷酸酯和硫酯等结合的协同作用是有效的抗氧剂。

（2）加工　加工技术是较简单的但又是有标准的，有一条重要规则，即：加工设备应加热到PS链段T_g（约95℃）之上至少40℃，或聚合物添加剂T_m之上至少20℃（表10.13）。使用冷辊加工将使聚合物断裂，尽管这对通用胶的共混是适宜的，但对TPS而言不仅无此必要而且也有损制品的性能。

对于小型生产或实验室试制可用间歇式密炼机（如Banbury），混炼时间为5min[10.181,10.182]。适用于PS条件也可用于TPS加工，适用于PP条件可用于SEBS，详见表10.14所列。SEBS有相当高的表面摩擦，注射较软制品有困难时可使用脱模剂。

表10.13　TPS的T_g和T_m①

嵌段共聚物的类型	软段T_g，℃	硬段T_g或T_m，℃
S—B—S	−90	95(T_g)
S—I—S	−60	95(T_g)
S—EB—S	−60	95(T_g)，165(T_m)②

① 由示差扫描量热计测定。

② 混合料中有PP时。

表10.14　TPS典型加工条件

项　目	TPS（不饱和型）(SBS或SIS)	TPS（饱和型）(SEBS或SEPS)
温度，℃		
后料筒	149～171	182～210
前料筒	177～204	200～232
浇注口	182～204	18～238
熔融	<204	193～260
模压	10～49	27～80
压力，MPa		
注射	20.7～137.9	20.7～137.9
保压	注射压力的$\frac{1}{3}$～$\frac{1}{2}$	注射压力的$\frac{1}{3}$～$\frac{1}{2}$
背压，kPa	170～210	344～1400
注射速度	慢→中	快
螺杆速度，r/min	30～80	25～150
干燥条件	不要求	不要求
清机	HDPE或PP	一般不要求
再次研磨物，%	25～50	25～100
模具排气，cm	0.0013～0.0025	0.0013～0.0025
收缩率，cm/cm	0.030～0.060	0.025～0.060
夹物模压	PS，ABS，TPO	PP，HDPE，LDPE，EVA
螺杆特性	2.5/1或3.0/1最大压缩率	一般用途

10.2.6. 应　用

TPS主要有4大类用途：粘合剂、塑料改性、沥青改性和制鞋。

（1）粘合剂　密封剂和涂料是TPS很重要的应用域，并且正迅猛增长[10.183]。这方面的产品经常由配料制成。配料组成与相结构的不同领域密切相关，这种关系决定了它们的作用。TPS中经常用4种不同弹性体（即Bd、Ip、EB和EP），每种弹性体都与特殊树脂或油有最大的相容性，尽管油类并不明显改变T_g，但树脂类则使T_g上升，这种上升对压敏粘合剂是有益的。与PS相相结合的树脂大都有高软化点，使用温度上升。在热熔压敏胶中也

有用PP，使制品刚化。通常，树脂和油不能都进入二相中，造成二相彼此相容性增大，产物强度下降。表10.15详细列出了每种弹性体所适用的各种树脂和油类。压敏型粘合剂通常由ST含量低、双嵌段含量（SI、SB、SEB和SEP）相对高的软级TPS与树脂配制而成，其SIS使用较为普遍。而热熔粘合剂一般由较硬品级的SEBS和2种树脂配制而成，其一与PS嵌段相容，另一与弹性体段相容。SEBS或SEB或SEP和树脂可配制成自动化装置和电线电缆用热熔型和溶剂型密封剂。SEBS还广泛用于配制保护性涂料。

表10.15　TPS用作粘合剂和密封剂配方中所采用的树脂类

树脂类型	与之相容的链段
合成C_5树脂（合成萜烯树脂）	Ip
氢化松香脂	Bd
饱和烃树脂	EB
环烷烃油	Ip，Bd
石蜡烃油	EB
低分子量聚丁烯	EB
芳烃树脂	S

（2）塑料改性　旨在提高其抗冲性能。由于TPS的T_g低，具有内补强作用，其分子量和分子构型变化范围宽，能较佳地平衡改性材料的力学性能、加工性能和其他性能。尤以SEBS和SEPS更适于用作耐热、耐候和高温加工的耐冲击改性。TPS常用作GPS改性。用SEBS与PP共混改性，不仅可提高PP抗冲强度，而且透明性无损失。SEBS还是聚苯醚（PPE）有效的抗冲改性剂。

（3）沥青改性　在沥青中加入20%（至少3%）的SEBS，可显著改善沥青的低温屈挠性，降低沥青的高温流动性，可延长路面和屋面的使用寿命。沥青改性的主要领域有：沥青改性油毡、道路沥青改性和防水涂料。TPS在沥青改性领域的耗量正迅速增长中。

（4）制鞋　鞋类是TPS的传统应用大户，80年代约占总量的35%～40%，90年代以后其增长速度明显趋缓，如1986年为15%，1991年为5%。鞋类市场历来是较复杂的，因为皮革、硫化胶、PVC和TPU均占有一定比例。SBS用作帆布鞋是有许多优点，但作运动鞋易撕裂，作厚底鞋成本高，随着改性PVC和发泡PVC的上市，SBS鞋类市场必将受到冲击。

此外，SEBS和SEPS类还是一种优异的润滑油粘度指数调节剂，主要作用是降低温度对油品粘度的影响，同时还有使油品粘度恢复到原值的效应[10.184]。

10.2.7.　经济概况

自1965年美国Shell公司率先实现TPS工业化以来，目前约有12个国家20多家公司生产TPS产品（详见“热塑性弹性体”中表10.3所列），年产能力已达百万吨，其中美国5家，日本7家，欧洲7家，中国6家[10.184～10.187]。

TPS的主要牌号如表10.16所示。

表10.16　TPS的主要牌号

牌号（生产公司）	类型	硬段	软段	备注
Kraton D和Cariflex TR（Shell）	三嵌段，支化型	S	B或I	通用
Solprene 400（Phillips）	支化型	S	B或I	通用
Finaprene（Fina）	支化型	S	B或I	通用
Tufprene和Asaprene（Asahi）	三嵌段，支化型	S	B	通用
Europrene SOL T（Enichem）	三嵌段，支化型	S	B或I	通用
Vector（Dexco）	三嵌段，支化型	S	B或I	通用
Taipol（台橡）	支化型	S	B	通用
巴陵牌（岳化）	三嵌段，支化型	S	B	通用
燕山牌（燕化）	三嵌段，支化型	S	B	通用
Kraton G（Shell）	二嵌段，三嵌段	S	EB，EP	相容剂改性剂
Elexar（Shell）	三嵌段	S	EB	电线，电缆
C-Flex（Concept Polymer）	三嵌段	S	EB	医用
Septon（Kuraray）	二嵌段，三嵌段	S	EP	粘合剂、密封剂、涂料

TPS现有SBS（软段为PB）和SIS（软段为PI）以及相应的氢化产物SEBS和SEPS 4大类，它们比其他TPE更为柔软，性能与硫化胶接近，所以，TPS仍是TPE中需求量最大的品种，约占60%～70%。预估随着近年高等级路面的敷设，沥青改性用TPS将会明显增加。为了更大程度地参予市场竞争，许多公司加大了科研开发力度，如TPS的加氢品种的开发有了显著增长（10%）。到2000年，世界TPS的年增长率为4.7%，发展中国家（如中国和东南亚等国）将以更快速度增长。

10.3.　聚烯烃热塑性弹性体

聚烯烃热塑性弹性体是以乙烯与α-烯烃共聚物或均聚物为基础，亦即分子链主链链段的序列组成为亚甲基型结构的热塑性弹性体的组成物。依组成物中各种成分的结构及结合形式的不同，聚烯烃热塑性弹性体的类型主要有：乙烯丙烯嵌段共聚物；乙烯丙烯接枝共聚物；聚烯烃共混物；离子型三元乙丙橡胶等。在组成聚烯烃热塑性弹性体的各种成分中，乙烯丙烯共聚物则为基础聚合物。实际上，聚烯烃热塑性弹性体正是在乙烯丙烯共聚物的基础上发展起来的一种新型的烯烃聚合物材料。

首批聚烯烃热塑性弹性体最早于1972年由美国Uniroyal公司首先开发成功并投入市场，其商品名为"TPR"，它是一种聚烯烃共混物。70年代中期以来，世界许多公司也相继开发出其他类型的产品。聚烯烃热塑性弹性体是一种介于以乙丙橡胶为代表的聚烯烃弹性体和以聚乙烯聚丙烯为代表的聚烯烃树脂之间的边缘聚合物，在应用性能上它既有乙丙橡胶的优异的弹性性质与耐老化特性，在加工性能上又有聚乙烯聚丙烯树脂的熔融流动、不需硫化而采用塑料成型的特点。因此，聚烯烃热塑性弹性体在汽车工业和电气工业上具有极为广泛的应用。同时，与聚酯、聚氨酯等其他聚烯烃热塑性弹性体相比，其原材料来源最丰富，成本最低廉。因此，聚烯烃热塑性弹性体可广泛而大量的使用。在现代，聚烯烃热塑性弹性体同其他烃热塑性弹性体一样成为聚合物材料中不可缺少和不可替代的材料，并具有广阔的发展前景。

10.3.1. 组成与结构

(1) 乙烯丙烯嵌段共聚物 典型的乙丙橡胶，其分子中的乙烯含量在40%～70%(摩尔)范围内，当乙烯含量超过70%(摩尔)时，则出现生胶强度骤增和弹性迅速降低的现象，这表明在无定形非晶性的乙丙共聚物中已有聚乙烯结晶即乙烯嵌段结构形成。形成结晶的条件是乙烯序列长度达到 $(CH_2CH_2)_8$—以上。这种同时含有无定形非晶性结构(橡胶相)和结晶性嵌段结构(约束相)的组成物就是乙烯丙烯嵌段共聚物[10.188,10.189]，它是由作为弹性体乙丙共聚物延伸和发展起来的一种新型的热塑性弹性体。在世界上，各乙丙橡胶公司生产的乙烯丙烯嵌段共聚物也称为特种乙丙橡胶，主要用作制备共混法聚烯烃热塑性弹性体的原材料。关于特种乙丙橡胶的性质[10.190]，以日本合成橡胶公司产品为例示于表10.17。

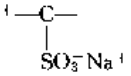
表 10.17 特种乙丙橡胶的性质

牌 号	门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	丙烯含量%(重量)	熔体指数(230℃) g/10min
JSR EP 912P	10	22	8.6
01P	19	22	3.6
02P	24	26	3.2
941P	44	27	1.2
961P	63	23	0.8
07P	70	27	0.7
181SP	88	25	0.5
57P	88	28	0.4
T7741P	82	27	0.6

(2) 乙烯丙烯接枝共聚物 在引发剂作用下，以普通乙丙共聚物为母体，以氯乙烯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸甲酯等为单体，在一定条件下进行接枝反应，得到主链为无定形非晶性乙烯丙烯共聚物(橡胶相)和侧链为聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯等(约束相)的接枝共聚物。这是不同于乙烯丙烯嵌段共聚物又一类型的热塑性弹性体[10.188]。

(3) 聚烯烃共混物 在特种乙丙橡胶中加入聚乙烯树脂或聚丙烯树脂或其他热塑性树脂，于加热件下以机械共混或熔融的方法使之成为互容(熔)体，可得到热塑性聚烯烃共混物[10.188]。这是应用最广泛成本最低廉的一种聚烯烃热塑性弹性体。世界各国生产的聚烯烃热塑性弹性体的商品中，约90%以上为这种聚烯烃共混物。

(4) 离子型三元乙丙橡胶 在分子链中含有磺酸盐基—SO_3M 的三元乙丙橡胶是一种新型的离子型热塑性弹性体，简称磺化三元乙丙橡胶。在此，磺酸盐基分布在三元乙丙橡胶第三单体的双键位置上，磺酸盐主要为钠盐，其次为钾盐、镁盐、锌盐、钙盐等。磺酸盐基在三元乙丙橡胶中的含量不高于15%(摩尔)，通常为5%～10%(摩尔)。以 —C═C— 表示第三单体的双键，则含有磺酸钠盐的三元乙丙橡胶的分子链段结构示意如下：



磺酸盐基离子间的聚集态就是形成物理交联的约束相，三元乙丙橡胶则为提供弹性的橡胶相，从而成为离子型热塑性弹性体。

上述离子型三元乙丙橡胶已于1981年由美国 Exxon Chemical 公司开发成功并投入市场。它是一种白色-浅褐色的粒状或粉末物质，具有非常好的力学性能、弹性性能、化学稳定性和加工性能。其制品的性能范围如下：拉伸强度15～30MPa，扯断伸长率300%～900%，撕裂强度15～30kN/m，邵尔硬度45～90，T_g = −30～−50℃。

10.3.2. 商品牌号与性能

(1) 商品牌号 在世界上，聚烯烃热塑性弹性体主要由各乙丙橡胶的生产厂家生产，表10.18为各公司的聚烯烃热塑性弹性体的商品牌号[10.188～10.192]。

(2) 性能

a. 基本物性 聚烯烃热塑性弹性体的物性因本身的组成与结构不同而异，通常，其基本物性介于乙丙橡胶和聚乙烯聚丙烯树脂之间。表10.19为各种类型的烃热塑性弹性体的基本物性的范围[10.188,10.190]。这些数据表明它具有很好的力学性能、弹性性能和低温性能。

b. 化学稳定性 由于聚烯烃热塑性弹性体以具有饱和结构的乙烯丙烯共聚物为其基础成分，因此，它呈现出卓越的化学稳定性。主要体现在对气候、臭氧、日光、紫外线、水、无机酸碱盐、氯、氨、有机醇醛酮胺酸类等化学介质有强烈的抗耐性。这些性质被广泛用作汽车、防水材料、化学衬里和其他工业橡胶制品方面。

表 10.18　聚烯烃热塑性弹性体的商品牌号

国家.公司	牌　号	备　注	国家.公司	牌　号	备　注
美国			日本合成橡胶(株)	JSR-Thermorun 1900,2700,2800,2900,3600,3800,3900系列	机械共混法
Uniroyal Inc.	TPR 1000,2000,3000,4000,5000,6000系列	机械共混法			
Du Pont Co.	Somel 301G,401T,402T	机械共混法	三井石油化学工业(株)	Milastomer 5510B,6510B,7510B,8510B,9510B,9020N	机械共混法
Goodrich Co.	Telcar 100,300,400系列	机械共混法			
Allied Chem. Co.	ET Polymer L1100,H1100,L3100,H3100系列	机械共混法	三菱油化(株)	油化-Thermorun 1900,3900系列	机械共混法
Monsanto Co.	Santoprene 101,201,203,251,253,271系列	机械共混法	意大利		
Hercules Inc.	Profax SB 814	机械共混法	Montedson Inc.	Dutral TP 30,60,100,80FM,100N,20E1/X,20E1K/X,80F0/X	化学合成法
Exxon Chem. Co.	S-EPDM(硫化三元乙丙橡胶)	化学合成法		Dutralene 2059,2079	机械共混法
	Vistafex 701,802,902,903C,904C,905B,906C系列	机械共混法	荷兰		
			DSM	Kaltan TP 0300,0400,0500系列	机械共混法
日本			德国		
住友化学(株)	Esprene TPE 800,900,1000,1500,1600,1700,1800,1900系列	机械共混法	Hüls	Vetoprene TP 1000,1100系列	机械共混法
			Bayer	Lovefex	机械共混法

表 10.19　聚烯烃热弹性体的基本物性

项　目	数　据	项　目	数　据
密度,g/cm³	0.88～1.02	弯曲刚度,MPa	10～120
熔体指数(230℃),g/10min	0.1～30	扭转刚度,MPa	5～100
表面硬度		回弹性,%	30～50
邵尔 A	60～100	抗冲击性	
邵尔 D	15～60	20℃	不断裂
拉伸强度,MPa	5～30	−40℃	不断裂
扯断伸长率,%	200～1000	维卡软化温度,℃	80～150
撕裂强度,kN/m	25～100	熔融流动性	优
伸长永久变形,%	15～50	脆化温度,℃	−40～−80
压缩永久变形(70℃×22h),%	50～100	磨耗性,mg/1000转	300～1000

c. 电绝缘性　聚烯烃热塑性弹性体同乙丙橡胶、聚乙烯、聚丙烯树脂一样，有极好的电绝缘性能，使成为制作电线电缆的理想材料。表10.20示出了主要的电绝缘性能数据[10.188.10.190]。

表 10.20　聚烯烃热塑性弹性体的电绝缘性能

项　目	数　据
击穿电压,kV/mm	15～30
介电常数(1kHz,25℃)	2.2～2.4
体积电阻率(20℃),Ω·cm	2.10^{16}～3.10^{17}
介质损耗角正切	$(5～15)\times10^{-4}$
耐电弧性,s	>180

d. 加工性能　商品聚烯烃热塑性弹性体通常为配合的粒料，因此，在加工时则不需配合、不需硫化，可直接用挤出成型、压延成型、注射成型或吹塑成型等塑料成型方法制作各种制品。但由于聚烯烃热塑性弹性体中存在橡胶分子链段，高温流动性要比纯粹聚烯烃树脂为差，故需要较高的熔融温度和压力。

聚烯烃热塑性弹性体除离子型和含有极性基团的聚烯烃热塑性弹性体外，其他类型均属于非极性物质，故不耐烃类溶剂，同时，耐焰性、耐燃性、粘性也较差。另一不足是，当温度提高到110～120℃以上时，其表面硬度、拉伸强度、撕裂强度、弯曲刚度、扭转刚度等物理机械性能迅速降低。通常，其制品的使用温度不宜超过150℃。

10.3.3.　制备方法

(1) 机械共混法　在软化点和熔融温度之间的适宜温度范围内，将特种乙丙橡胶、热塑性树脂、补强剂、填

充剂、着色剂、防老剂和少量交联剂等配合剂，于加热的开炼机或捏炼中共混或熔融，使之成为互容（熔）体，再用专门的设备加工成为母粒，即为适应不同加工方法的热塑性聚烯烃共混物。特种乙丙橡胶与热塑性树脂的比例为（1:4）～（4:1）。关于用作原料的特种乙丙橡胶的性质已如表10.17所示，热塑性树脂主要有聚乙烯、聚丙烯、结晶性1,2-聚丁二烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物等。

（2）嵌段共聚法　乙丙嵌段共聚物的合成方法与普通乙丙共聚物的溶液聚合法完全相同。所用催化剂为 $VOCl_3$-$\frac{1}{2}Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$，溶剂为己烷或庚烷，温度−20～50℃，压力0.5～1.5MPa，原料配比乙烯/丙烯=1.8:2.0（摩尔）。也可以采取间断加入乙烯和丙烯即"分段加料"的方法。以上聚合方法可得到乙烯含量70%以上、结晶度20%以上的乙丙嵌段共聚物。

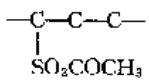
（3）接枝共聚法　乙丙接枝共聚物采用接枝共聚的方法制备。通常，以过氧化苯甲酰等有机过氧化物为引发剂，以普通乙丙共聚物为母体，以氯乙烯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸甲酯等为单体，于80～90℃的水乳液中进行接枝反应，得到白色珠状的乙丙接枝共聚物。

（4）其他方法　离子型三元乙丙橡胶采用磺化的方法制备。其步骤如下[10.193～10.196]：

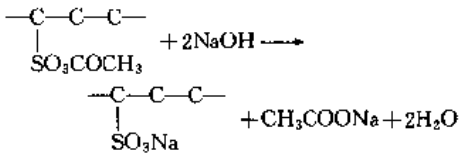
a. 三元乙丙橡胶已烷溶液的制备　采用生胶溶解方法或直接取自工业合成胶液均可，其浓度5%～8%。

b. 磺化剂的制备　将乙酸酐与浓硫酸按1:1（摩尔）混合，得到乙酰磺酸 $CH_3CO(SO_3H)$作为磺化剂。

c. 磺化反应　将磺化剂加入到的三元乙丙橡胶已烷溶液中，于25～30℃进行磺化反应，得到乙酰磺酸聚合物：



d. 中和　用碱溶液中和上述乙酰磺酸聚合物，可得到磺化三元乙丙橡胶粗产品：



e. 后处理　经干燥等处理得到磺化三元乙丙橡胶终产品。

10.3.4. 主要应用

聚烯烃热塑性弹性体在汽车部件、家电零件、电线电缆、建材等方面具有非常广泛的用途，表10.21为聚烯烃热塑性弹性体应用举例。

表 10.21　聚烯烃热塑性弹性体应用举例

项　目	用　途	加工方法
汽车部件	保险杠，挡风板，挡泥板，装饰条顶棚表皮，仪表底盘座，车门装饰表皮	注射 挤出
	通风软管，灯罩，挡风条	注射，挤出
家电零件	软管：洗衣机，衣物干燥机空调机	注射，挤出，吹塑
	橡胶垫，绝缘板	挤出，压延
电线电缆	汽车电缆，船用电缆，通讯电缆，家用电器电线，仪表电线	挤出
建材	防水板，隔水板，接逢材料	挤出，压延
	混凝土软模具，垫料，密封材料	挤出，注射
改性材料	磺化三元乙丙橡胶主要用于PVC、PP、聚酰胺树脂、聚酯树脂的改性，本身可作粘合剂材料	共混
其他	把手，体育用品，鞋跟，户外遮蔽物，玩具，胶布，胶带器具箱	注射，挤出，吹塑

10.3.5. 加工方法

聚烯烃热塑性弹性体具有良好的熔融流动性，可以用通常塑料的注射成形、挤出成形、吹塑成形和压延成形等方法制作各种薄形、管材、带材和异形材制品。由于聚烯烃热塑性弹性体中存在橡胶分子链段，高温流动性要比纯粹聚烯烃树脂为差，故需要较高的熔融温度和成形压力。聚烯烃热塑性弹性体的熔融粘度受温度影响较小，成形过程平稳，外形尺寸稳定。

各种成形方法的条件取决于聚烯烃热塑性弹性体的类型与制品的要求。表10.22，表10.23分别为注射成形和挤出成形的条件范围。压延成形主要用于幅度较宽的片材。吹塑成形主要用于球形制品或薄膜制品。

表 10.22　注射成型条件

项　目	数　据
机筒温度，℃	
后部	190～200
中部	200～210
前部	210～220
机头温度，℃	220～230
喷嘴温度，℃	220～230
模具温度，℃	40～65
注射压力，MPa	5～20
操作周期，s	
注射	5～25
保压	15～75
冷却	10～20

表 10.23　挤出成形条件

项　目	数　据
机筒温度，℃	
后部	180～190
中部	190～200
前部	200～210
机头温度，℃	210～220
口型温度，℃	220～230
挤出压力，MPa	5～15
螺杆长径比 L/D	$\frac{15}{1}\sim\frac{30}{1}$
螺杆转速，r/min	50～150

10.4.　热塑性聚氨酯类弹性体（TPU）

TPU 是1937年为 Otto Bayer 首先发明。开始 TPU 被认为是化学交联，属于热固性材料，直至50年代末人们才发觉它实质上是由4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）为基础所组成的线型 TPU。其加工与热塑性塑料类似[10.1,10.197]。实际上，TPU 分子链段结构含有结晶硬段，从而在聚合物科学上又引入了一种崭新的模式（另见聚氨酯）。

TPU 的基本配方是二异氰酸盐和长链二元醇及短链二元醇反应而得，二异氰酸酯与短链二元醇则形成基础硬段，而长链二元醇则是基础软段。重复出现的硬段具有极性，使分子链间产生强烈的相互作用和聚集作用，并经过有序化过程，在软段聚合物基质中形成晶区或次晶区。另外，TPU 聚合物间有氢键存在，这些氢键和晶区使线形聚氨酯分子链形成假交联，这种假交联使 TPU 在实际使用温度范围内强烈地呈现出热固性橡胶性能。

TPU 分为聚酯型和聚醚型。通常，聚酯型 TPU 的物性、热氧稳定性和耐油性较佳。在硬度相同的条件下，聚醚型 TPU 显现出较佳的低温性、水解稳定性和抗微生物侵蚀性。

TPU 硬段决定了产物的硬度、模量、撕裂强度和上限使用温度；而软段则决定产物的弹性和低温性能。

影响 TPU 性能因素诸多[10.198]，其中二异氰酸酯/低聚物二醇（NCO/OH）（摩尔比）对调控产物分子量起着至关重要的作用，在当量点时（即 NCO/OH＝1）分子量达到极值，但 NCO 过量，就与水、尿烷和氨基团产生副反应，使反应失控。NCO/OH 对 TPU 分子量和性能影如表10.24所示。

表 10.24　NCO/OH 对 TPU 分子量和性能的影响

NCO/OH（摩尔比）	$\overline{M}_n\times10^{-4}$	$\overline{M}_w\times10^{-4}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	熔体指数①g/10min	硬度（邵氏A）	拉伸强度MPa	伸长率%	撕裂强度kN/m
0.95	3.84	8.01	2.1	142.1	85	27.4	660	47.3
0.97	6.28	14.59	2.3	20.3	85	42.2	560	52.5
0.99	9.44	24.82	2.6	6.8	85	45.6	560	54.3
1.01	14.83	44.56	3.0	2.8	85	41.0	570	50.8
1.03				2.2	85	45.3	560	54.3

① 190℃，负荷8700g。

TPU 的硬度从70A 至80D，可供挤出或注射成型，最终由压延机压制成各种形状制品。TPU 广泛用于汽车制品（内部件和外部件）、胶管、管材、吹膜和板材、电线电缆、共混料、矿用筛网和鞋底料等。

TPU 牌号众多，详细情况见文献[10.24，10.198]。表10.25为 Bayer 公司所生产的“Desmopan”牌系列 TPU 的主要性能指标[10.199]。

表 10.25　Desmopan 系列的主要性能指标

性能 / 牌号	硬度（邵尔A/D）	密度 g/cm³	断裂模量 MPa	伸长率 %	磨耗 mm³	模量，MPa 10%	20%	100%	撕裂强度 kN/m	回弹性 %	压缩变形，% 70h×22℃	24h×70℃
100系列（聚酯型）												
192	92/44	1.23	45	450	30	4.3	6.0	10.0	90	30	25	60
150	96/53	1.25	50	400	30	7.0	9.0	15.0	110	30	25	55
155	97/56	1.23	50	450	20	8.3	10.7	16.5	130	30	30	55
200系列（改性聚酯型）												
KA-8377	63D	1.18	45	350	30			230	140	38		
KA-8410	66D	1.18	45	350	30			250	180	40		
KA-8417	68D	1.18	45	350	30			260	190	40		
300系列（聚酯型）												
385	86/32	1.20	40	450	30	1.5	2.5	6.0	70	42	30	55
392	92/40	1.21	45	450	25	3.1	4.7	9.0	80	33	25	41
KA-8370	96/53	1.22	45	350	25	5.8	8.1	15.0	100	32	30	50

续表

性能 / 牌号	硬度(邵尔A/D)	密度 g/cm³	断裂模量 MPa	伸长率 %	磨耗 mm³	模量,MPa			撕裂强度 kN/m	回弹性 %	压缩变形,%	
						10%	20%	100%			70h×22℃	24h×70℃
356	97/55	1.25	50	400	25	8.0	11.0	19.0	130	32	30	50
359	97/59	1.23	50	350	35	10.5	13.0	20.0	120	33	35	60
KA-8371	97/63	1.23	55	350	30	13.4	15.9	24.0	170	36		
KA-8372	98/69	1.24	55	340	30	20.5	24.5	29.0	220	42		
400系列(特殊聚酯型)												
KA-8366	79/30	1.20	30	600	25	1.0	2.1	5.0	45	48	22	38
487	87/34	1.21	30	450	25	1.9	3.0	6.0	60	45	25	45
455	96/56	1.20	40	400	35	8.0	10.0	15.0	100	33	30	50
460	97/58	1.22	35	350	30	14.0	17.5	21.0	120	40	25	45
472	98/73	1.24	50	250	30	28.0	29.0	31.0	190	42		
500系列(特殊聚酯型)												
585	85/32	1.20	40	550	25	1.3	2.6	5.0	70	42	30	55
588	88/33	1.15	30	500	60	1.7	2.8	6.0	55	36	30	65
590	92/42	1.21	30	450	30	2.8	4.5	9.0	85	30	25	50
700系列(聚碳酸酯型)												
KA-8550	78A	1.15	30	700	30			4.0	40	43		
786	88/33	1.15	30	450	40	1.6	2.6	7.0	60	32	25	65
794	92/42	1.18	35	400	25	3.7	6.9	11.0	90	32	25	65
900系列(聚醚型)												
KU-8600	82A	1.11	40	500	20			5.1	50	20		
KA-8369	89/40	1.11	40	450	25	2.9	4.4	7.5	50	25	25	60
KA-8375	93/42	1.14	40	380	25	3.5	6.3	11.0	90	25	25	60
KA-8406	97/57	1.18	45	350	25	12.0	16.0	22.0	140	25		
KA-8333	98/66	1.15	47	325	30	16.5	18.1	25.0	150	30		

注:KA和KU产品系列均为开发试制品。

10.5. 热塑性弹性体合金(EA, TPV)

TPV是Monsanto公司的Coran和Patel在Gessler开发的动态部分硫化技术基础上[10.206],经过10余年进一步开发成功的动态完全硫化技术制备的[10.201~10.204]。TPV有2种类型,一是TPV,另一是可熔融加工橡胶(MPRs)。塑料相通常是聚烯烃(特别是PP),橡胶相则是EPDM。1981年Monsanto公司率先生产了TPV-"Santoprene",相继又生产了"Geolast"(NBR/PP)、Tecknor Aper的"DVNR"(NR/PP)和Exxon的"Trefsin"(IIR/PP)等。

TPV性能优于TPO,是由于其橡胶相经完全硫化后,微米级粒子产生高度硫化交联。特别是其耐溶剂性[10.205],业已确证在常温下经环己烷萃取出的橡胶量小于3%;又经平衡溶剂溶胀测定,橡胶相交联密度大于5×10^{-5}mol/cm³。

表10.26列出了TPV与TPO基本性能的对比。由表可知,TPV的橡胶萃取量因硫化交联产生凝胶而显著减少,拉伸强度和模量明显上升,永久变形(塑性变形)下降,溶胀率降低,耐油性能改善。在常温下比TPO的拉伸强度和模量大40%以上,高温(100~125℃)时至少大1倍30%。

表10.26 TPV与TPO的基本性能的对比

性能	共混物A 组成(重量份):EPDM 60, PP 40		共混物B 组成(重量份):EPDM 91.2, PP 54.4填充油36.4,炭黑36.4	
	未硫化	硫化	未硫化	硫化
橡胶萃取量,%	33	1.4		
交联密度,mol/cm³	0	1.6×10^{-4}		
邵尔A硬度			81	84
极限拉伸强度,MPa	5.0	24.7	4.1	13.3
极限伸长率,%	190	530	630	430
100%定伸应力,MPa	4.9	8.12	2.9	5.1
压缩永久变形,%			78	31
拉伸永久变形,%			52	14
溶胀率(ASTM3#油)%			162	52

动态（完全）硫化就是橡胶和塑料在适宜的硫化剂、适宜的温度和强烈的机械剪切力作用下熔融共混。开始橡胶呈纤维状，然后转变为液滴状，动态硫化就是在这种转变过程中产生[10.206]，可使塑料连续相中产生分散度极高的橡胶微粒，弹性体组分同时被高度硫化交联。当胶粒粒径降低到微米级时（约1～5μm），便可得到应力-伸长特性与传统可硫化橡胶相当的动态硫化胶。

TPV 特别适用于注模和挤出加工，而且可涂色性亦佳，因此广泛用于各种耐磨、低温屈挠性佳和变形小的制品上（如电线、电缆保护层、运动器材以及汽车零部件等）。

TPV 另一类型是可熔融加工橡胶(MPR)，这是1985年 Du Pont 公司推出的，牌号为 Alcryn，它在成本和性能上可以替代传统的热固性橡胶(TSR)，而且，耐油、耐热、耐化学品和耐候诸性能俱佳，发展前景十分乐观，预计其年均增长速度约在15%以上[10.207]。

Alcryn 由专利乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和氯化聚烯烃（聚偏二氯乙烯）组成，其中乙烯共聚物组成在熔融共混过程中就地部分交联，增塑剂和填料的加入可提高其韧性和补强效应。制备 Alcryn 的技术关键是氯化聚烯烃的选择和乙烯共聚物的分子设计。Alcryn 中的乙烯共聚物充当媒介体，特别设计了使其含有接受质子能力很强的官能团，以促进能与氯化聚烯烃分子链上的 α-氢原子键合，从而在整个组分范围内显示出彼此互容状态，使 MPR 聚合物共混呈单相体系。氯化烯烃的选择可以优化所有 Alcryn 级产品的成本和性能之间的关系。

Alcryn 的特征是只显示出单一的玻璃化转变温度(T_g)。其流变学也表明在较广的温度范围内(20～175℃) Alcryn 有一橡胶区，有较高阻尼作用。经热处理后，MPR 聚合物组成不产生相分离，说明 MPR 组成内有很强的聚合物的相互作用，因而抗加热离解。

Alcryn 无塑性屈服点，线性均衡的应力-应变曲线酷似 CR 和 NBR 等硫化胶，屈挠模量低，永久变形小。

Alcryn 有4个品种（70A-GP，60A，70A 和80A），其基本性能见表10.27～表10.30[10.207]。

Alcryn 主要应用于软管、模制品、密封件、垫片、挡风（雨）条、补强胶管、电线电缆保护层和胶布等，特别是可用高速吹模加工来制作复杂的空心部件。MPR 还能与热塑性塑料共混加工成独特的成模构件和挤出外型柔软的部件，还可对 PVC 进行改性。

表 10.27　Alcryn 的基本性能

性　能	70A-GP	60A	70A	80A
硬度(邵尔 A)				
25℃	69	62	69	78
100℃	48	37	43	54
100%模量,MPa				
25℃	5.2	3.7	4.6	7.4
100℃	1.4	1.4	1.6	2.3
拉伸强度,MPa				
25℃	13.3	12.3	13.3	13.7
100℃	3.1	3.7	3.9	4.1
伸长率,%				
25℃	280	325	295	210
100℃	220	295	275	200

表 10.28　Alcryn 基础胶特性

性　能	60A	70A	80A
100%定伸应力,MPa	5.7	4.6	7.4
拉伸强度,MPa	12.3	13.3	13.7
伸长率,%	325	295	210
硬度(邵尔 A)	62	69	78
撕裂强度(口型 C),kN/m	21.9	23.6	21.0
Taber 磨耗(CS-17轮,100g 负荷) mg/1000转	38	30	33
耐臭氧性(3cm³/m³,20%伸长, 40℃×168h)	无可见影响		
室外暴晒2年			
外观变化	无可见影响		
对强度影响	无		

表 10.29　Alcryn 与 NBR 的性能对比

性　能	NBR					Alcryn 70A
	50%①	40%①	33%①	28%①	20%①	
拉伸强度,MPa	15.4	21.7	19.6	19.6	17.5	13.3
硬度(邵尔 A)	83	72	70	67	66	69
在121℃×70h 老化后伸长率保持率,%	58	51	50	46	38	90(168h)
压缩变形(100℃×70h),%	40	32	27	27	25	53(22h)
耐油性(体积变化),%						
ASTM3#油,100℃×70h	7	10	21	32	61	11(168h)
燃料油 B,24℃×4周	23	27	41	52	85	33(168h)
脆化温度,℃	+5	−15	−43	−57	−71	−44

① 为丙烯腈含量。

表 10.30 Alcryn 与中等性能弹性体的性能对比

性 能	Alcryn 70A	Santoprene 101-73	NBR (中高腈)	CR	Hypalon
密度,g/cm³	1.22	0.98	1.40	1.36	1.47
硬度(邵尔 A)	69	74	76	67	77
拉伸强度,MPa					
25℃	13.3	8.8	11.2	16.8	15.8
100℃	3.9	4.0	7.6	9.1	8.0
121℃×7天热老化保持率,%					
拉伸强度	109	113	112	80	91
伸长率	90	124	35	29	41
100℃×7天体积变化率,%					
ASTM 1#油	−9	30	−4	−14	−15
ASTM 3#油	11	65	5	34	15
参比燃料油	33	65	21	24	12
脆化温度,℃	−44	−59	−22	−29	−22
压缩变形(100℃×22h),%	53	38	27	54	36
NBS 磨耗指数	99	43	46	121	66

10.6. 热塑性共聚酯弹性体 (TPEE)

TPEE 是1972年 Du Pont 公司和日本东洋纺绩分别独自开发的,它是第一种工程热塑性线型嵌段共聚物。硬段为结晶性聚酯,软段为非结晶性长链聚酯或聚醚,因此,TPEE 亦有聚酯型和聚醚型。与通用 TPE 相比,TPEE 兼有优异的强度、弹性和动态性能;高耐热和耐化学品性,这方面可与特种橡胶匹敌;采用热塑性塑料工艺可对 TPEE 进行极灵活加工。缺点是:柔软性差、粘度低、弹性差、压缩永久变形大和价格高。TPEE 强度与 TPU 相当,而耐磨性和耐水性则介于 TPU 和 TPO 之间,表10.31为 TPEE 与 TPU 性能对比[10.208]。

由 Du Pont 公司生产的 TPEE (Hytrel) 的典型物理机械性能见表10.32[10.209]。

TPEE 通常按其硬度、性能和用途划分产品系列和牌号。每个系列又按用途和所加入防老剂的类型又划分为多种牌号。TPEE 主要应用于轮胎、履带与输送带、软管及包覆材料和密封件等。

表 10.31 TPEE 与 TPU 性能对比

性 能	TPEE			TPU		
硬度 (邵氏)	40D	55D	63D	77A	85A	45D
拉伸强度, MPa	30	44	40	25.5	44.8	62.1
伸长率,%	560	560	440	500	550	460
300%定伸应力, MPa	19	23	31	8.96	10.3	22.1
密度, g/cm³	1.17	1.20	1.22	1.23	1.20	1.22
熔点,℃	145	201	201			
种类				酯型	酯型	酯型

近入20世纪90年代以来各公司相继开发了多种特种性能 TPEE。Du Pont 公司的定向拉伸 "Dymetrol tape" 新品种,拉伸强度提高10倍。日本东洋纺绩也开发出一系列特种 TPEE (Pelprene)[10.210],如高熔点柔软型、高粘度型、高耐久型、耐候型、阻燃型和超耐热型,其性能

表 10.32 Hytrel 的典型性能

性 能	ASTM 方法	Hytrel 牌号			
		4056	5526	6356	7246
硬度(邵尔 D)	D 2240	40	55	63	72
屈挠模量,MPa	D 790	55	200	300	520
拉伸强度,MPa	D 638	28	40	41	46
极限伸长率,%	D 638	550	500	420	350
撕裂强度,kN/m	D 1004	100	160	175	200
IZOD 冲击强度(缺口,−40℃),J/cm	D 256	未断	未断	0.3	0.4
抗屈挠、割口生长和穿刺,循环次数	D 1052	$>1\times10^6$	$>5\times10^5$	2×10^3	
熔点,℃	D 3418	148	202	213	219
密度,g/cm³	D 792	1.16	1.20	1.22	1.25

表 10.33　Pelprene 特种 TPEE 性能

性能 \ 牌号	高熔点柔顺型 (P95C)	高粘度 (P55B-07)	阻燃 (R95AFR)	高耐久 (P90BD)	耐候型 (P40U)	超耐热 (S-9002)
硬度(邵尔 A/D)	95/41	94/44	93/43	96/54	89/38	99/78
密度,g/cm³	1.14	1.15	1.35	1.19	1.12	1.29
定伸应力,MPa						
10%	7.8	8.0	9.7	13.5	4.6	40
50%	8.5	11.9	0.06	15.0	6.5	45
屈挠模量,MPa	75	120	52	165	52	930
拉伸强度,MPa	28	32.6	18.5	32	23	53
伸长率,%	700	550	480	560	690	380
IZOD 冲击强度(缺口),J/cm	未断	未断	未断	未断	未断	
回弹性,%	75	76	61	65	78	
压缩永久变形(70℃×22h),%	52	48	53	57	50	
结晶熔点,℃	213	182	170	203	172	223
维卡软化点,℃	162	159	100	180	120	207
热变形温度,℃	<25	<25	<25	100	<25	146
脆化温度,℃	<−65	<−65	<−65	<−65	<−65	−50
线膨胀率,$℃^{-1}$	17×10^{-5}	17×10^{-5}	17×10^{-5}	14×10^{-5}	17×10^{-5}	14×10^{-5}
熔体指数,g/10min	17①	2①	4②	4②	10②	8①
成型收缩率,%	0.8	0.5	0.6	1.0	0.5	1.8

① 测试温度230℃。

② 测试温度190℃。

见表10.33。

此外，将 TPEE 进行 IPN 化（互穿网络结构）可使其压缩永久变形、永久伸长等性能大幅度改善[10.211]（表10.34）。

表 10.34　IPN 化 TPEE 的物性

性能	半 TPN 化 TPEE	TPEE
100%模量，MPa	9.0	8.0
拉伸强度，MPa	20～25	20～25
伸长率,% >	500	750
撕裂强度，kN/m	71.6	82.4
硬度		
邵尔 A	91	91
邵尔 D	37	37
压缩永久变形（70℃×22h),%	30	63
伸长永久变形,%		
100%	15	20
200%	45	70

10.7.　聚酰胺类热塑性弹性体[10.212,10.213]

聚酰胺类热塑性弹性体（TPEA）是 TPE 中最新的一类，是由高熔点结晶性聚酰胺硬段和非结晶性聚酯或聚醚软段组成。聚酰胺（PA）可选用 PA-6、PA-66、PA-610、PA-612、PA-11和 PA-12等，软段（PE）可选用 PEG（聚乙二醇）、PPG（聚丙三醇）、PTMG（聚四氢呋喃）等。TPEA 具有良好的耐磨性、弹性及高度的抗疲劳性以及高韧性和低温韧性等，但对热氧不稳定且不耐溶剂侵蚀。

TPEA 所显现出的性能取决于硬段（聚酰胺）和软段（聚醚、聚酯或聚醚酯）的化学组成以及链段的长度。聚酰胺硬段的组成和分子量决定了产物的熔点和加工温度，此外，硬段的组成还决定弹性体在常温下所显示出有用性能的能力。软段性质则影响产物的低温屈挠性和耐化学品和耐溶剂性。聚醚软段通常具有较佳的低温性和水解稳定性；而聚酯软段有较佳的耐溶剂性和热氧稳定性。

10.7.1.　生产方法

按已公布的资料，制造 TPEA 有3种不同的技术路线。

（1）ATOCHEM 路线[10.214]。首先由己二酸加帽于聚11-氨基十一酸硬段上，分子量为800～1500，然后再与软段多元醇（如聚氧化亚乙基二醇、聚氧化亚丙基二醇或聚氧化四亚甲基二醇）在聚酯化过程中连接。Hüls 专利[10.215]介绍了当硬段为月桂内酰胺时，则形成类似的聚醚酯酰胺（PEEA）。ATOCHEM 的 TPEA 牌号为“PEBAX”。

（2）瑞士 Emser 公司介绍一系列主链中没有酯键，但硬软段间由酰胺键相连的 TPEA，牌号为“Grilamid”。

在此工艺中，末端为氨基的软段［双（3-氨丙基）聚氧四亚甲基二醇］直接与二元酸（Empol 1010）和己内酰胺反应生成聚醚酰胺（PETA）[10.216]。

（3）Dow Chem. 工艺首先由聚氧化亚烷基或其他乙二醇酯化生成末端带羧基的软段；补加二元酸的同时与二异氰酸酯生成聚酯酰胺（PESA），其中硬段是由补加二元酸与二异氰酸酯生成的酰胺组成[10.217]。产物牌号为“Estamid”。

Dow产物（Estamid）中是唯一在主链中插有芳烃结构的TPEA，因而其产物热性能明显提高。

10.7.2. 性能和用途

（1）TPEA的典型性能见表10.35。

（2）TPEA用途广泛，由于它具有极性，可以与聚酰胺塑料相容，可相互渗混改性，或用作其他工程热塑性塑料的改性剂。在TPEA中加入导电炭黑做成的产物可降低其电阻率，这种树脂可覆盖在半导性薄膜上，其薄膜可用于EMI/RFI防护屏之包装。其他一般用途含：胶管和管材、电线电缆保护层、密封材料、波纹管和靴类、球类和鞋类等。

10.8. 其他热塑性弹性体

聚氯乙烯类TPE（TPVC）是一种价廉物品。日本许多公司在这方面发表专利，其中有PVC/卤化EPDM[10.218]、PVC/氯醚橡胶[10.219]、PVC/含羧基氯醚橡胶[10.220]、PVC/HNBR（氢化度50%）[10.221]、含羧基PVC/CPE[10.222]、PVC/NBR/双官能团脲甲基丙烯酸酯等[10.223]，各具特色。

TPVC的最新进展是日本之井公司1989年开发的“アルクリン”牌号[10.224]，该产品在耐油性、耐热性、耐候性、低温性以及耐化学品性均较为突出，具体性能见表10.36，已引起人们关注。TPVC适用于医药、电线、电

表10.35 TPEA的典型性能

性能 \ 牌号	Estamid 90A	Grilamid ELY60	PEBAX 6333	PEBAX 6312
硬度（邵尔）	93A	63D	63D	63D
密度，g/cm³	1.14	1.01	1.01	1.11
定伸应力，MPa				
50%	11.0		10.3	10.8
100%	13.5		14.1	14.5
300%	22.5		37.6	18.8
拉伸强度，MPa	27.1	35	51	52
伸长率，%	320		380	430
压缩变形，%	1.8		5	5
撕裂强度，kN/m	119		168	149
Taber磨耗（CS-17，负荷1000g），mg/千次	4	17	46	88
IZOD冲击强度（缺口，−40℃），kJ/m		未断	未断	35/170
屈挠模量，MPa		215	20/200	223/410

表10.36 アルクリン典型性能

性能 \ 牌号	2060BK	2070BK	2080BK	2060NC	2070NC	2080NC
硬度（邵尔A）	58	68	77	60	68	76
密度，g/cm³	1.10	1.15	1.17	1.13	1.20	1.25
回弹性，%	38	43	37	50	49	46
永久变形（100%伸长，23℃），%	8	9	10	8	9	11
压缩变形，%						
23℃/22h	18	18	18	17	18	18
100℃/22h	62	61	66	65	61	62
100%定伸应力，MPa	2.5	4.7	6.6	3.2	4.1	5.2
拉伸强度（23℃），MPa	7.9	8.9	12.3	7.1	8.3	9.2
断裂伸长率（23℃），%	350	300	300	330	350	315
撕裂强度，kN/m	25	29	39	25	32	36
脆化温度，℃	−77	−78	−80	−87	−80	−77

续表

性能 \ 牌号	2060BK	2070BK	2080BK	2060NC	2070NC	2080NC
热老化120℃×168h						
拉伸强度残存率,%	116	94	105	114	117	112
断裂伸长率残存率,%	107	103	109	102	103	110
耐油性100℃×168h						
JIS#101L 体积变化,%	−13	−12	−5	−16	−15	−10
JIS#301L 体积变化,%	+18	+20	+28	+16	+18	+14
耐水性100℃×168h						
体积变化,%	+8	+5	+5	+20	+25	+22
磨耗(Taber,CS-17,负荷1000g),mg/千次	4	5	2	5	7	8

表 10.37 ダイソラック基本物性

性能 \ 牌号	P304	U303	G235	G245	H135	MR104
外形	粉末	粉末	粉末	粉末	粉/片	粉/片
氯含量,%	40	30	35	45	35	40
熔体指数(21.6kg,190℃),g/10min	<1	4.6	40	40	2.4	2.2
密度,g/cm³	1.24	1.13	1.16	1.28	1.14	1.22
硬度(邵尔)	67D	45D	70A	90A	62A	57A
100%定伸应力,MPa	25.0	10.0	1.5	3.0	1.3	1.0
拉伸强度,MPa	30.0	19.0	13.0	19.0	13.0	9.0
伸长率,%	180	440	750	420	730	700
$ML_{1+4}^{100℃}$					85	110
脆化温度,℃	−20	−70	−70	−70	−70	−70

缆、制鞋和汽车零部件等。

氯化聚乙烯 TPE (TCPE) 发展速度较快，其合成法是在 PE 氯化反应过程中引进部分交联键，使产品既可熔融加工，又在常温下具有弹性。日本ダイソー公司生产了牌号为“ダイソラック”的 TCPE。产品为粉末状，无定形结构，结晶度低。其特点是耐热、耐化学品、高填充量和难燃等[10.225]。其基本物性见表10.37。

表 10.38 JSR RB 的基本物性

性能 \ 牌号	JSR RB 805	JSR RB 810	JSR RB 820	JSR RB 830
密度,g/cm³	0.899	0.901	0.906	0.909
1,2-结构含量,%	90	90	92	93
折射率 n_D^{25}		1.513	1.515	1.517
熔体指数(150℃/160g) g/10min	3	3	3	3
热性能				
维卡软化点,℃		39	52	68
熔点,℃	70	75	80	90
脆化温度,℃	−42	−40	−37	−35
力学性能				
300%定伸应力,MPa	3.0	4.0	6.0	8.0
拉伸强度,MPa	5.0	6.5	10.5	13.5
伸长率,%	780	750	700	670
硬度(邵尔 D)	19	32	40	47
IZOD 冲击强度(缺口，室温下),kJ/m	未断	未断	未断	未断
透光率,%	92	91	89	82
雾度,%	2.7	2.6	3.4	8.0

1,2-聚丁二烯 TPE，是1974年日本合成橡胶公司开发的，其催化体系是钴系 Ziegler 体系，其产品为间规1,2-结构，含量高达90%以上，结晶度在15%～25%之间。这种产物由于结构上的特点，显示出优异的屈挠性、耐候性和耐磨性，同时，还具有高抗冲击强度和高透明度，是制作各种薄膜(含抗冲薄膜收缩薄膜和层压薄膜)的理想材料，也可用作管材、光敏材料、光硫化材料及热熔胶等。牌号为 JSR RB，其典型物性如表 10.38 所示[10.228]。

10.9. 发展动向

综观 TPE 的发展史，即将进入21世纪的 TPE 市场将有如下特点[10.227～10.229]。

10.9.1. 需求动向

依 IISRP (国际合成橡胶生产者协会) 预测，1998年世界对橡胶的需求量分别为：天然胶6007kt，合成胶11153kt，TPE1031kt。它们在1993～1998年间平均年增长率分别为3.2%、4.3%和6.1%。其中 TPE 用量按地区不同将以年均5%～10%的速度增长（见表10.39）。从消耗结构来看（表10.40），日本稍有不同，用途专业性强。

表 10.39 美国、西欧、日本主要 TPE 需求及预测，kt

项 目	1990年	1991年	2000年	年增长率，%
聚苯乙烯类(TPS)	28.4	29.5	44.8	4.7
美国	13.6	13.9	23.6	5.7
西欧	11.8	12.3	15.6	2.9
日本	3.0	3.3	5.5	6.2
聚烯烃类(TPO)	17.7	18.9	35.6	7.2
美国	7.5	8.1	19.6	10.1
西欧	8.0	8.4	12.6	4.6
日本	2.2	2.4	3.4	3.5
聚氨酯类(TPU)	8.2	8.4	12.9	4.6
美国	3.0	2.9	4.4	3.9
西欧	4.2	4.4	6.9	5.1
日本	1.0	1.1	1.6	4.8
共聚酯类(TPEE)	2.8	3.0	6.8	9.1
美国	1.5	1.6	3.8	9.4
西欧	0.8	0.9	2.0	9.6
日本	0.5	0.5	1.0	7.2
总计	57.1	59.8	100.0	58

表 10.40 TPE 的消耗结构，%

项目	TPS	TPO	TPU	TPEE	TPVC	JSR-BR
美国	52	30	11	6		
西欧	47	32	17	3		
日本	26	23	8	3	28	11

10.9.2. 市场动向[10.53]

尽管 TPE 已在一定程度上跻身于电线电缆市场，但还要求电缆绝缘性能必须提高。从表10.41列出的欧洲市场 TPE 分配情况来看，汽车制品、鞋类、沥青改性和胶粘剂仍占主要成分，分别占30%、22.3%、11.5%和10%；而TPS则在鞋类和沥青改性剂以及TPO在汽车

表 10.41 目前欧洲 TPE 的用途分配表

应用领域	TPS	TPO	TPV	TPU	TPEE	TPEA	合计
汽车	6	62	6	2	1	2	79
电线电缆	0	5	1	2	1	0	9
鞋类	47	0	0	7	1	1	58
聚合物改性	11	3	3				17
胶管类	0	2	2	2.5	1	1	8.5
工业制品	1	6.5	5	4.5	1.5	1	19.5
沥青改性剂	30	0	0	0	0	0	30
建筑材料		0	2.5		0	0	3
胶粘剂、涂料	16	0	0	11			27
薄膜	0	0	0	1		0	1
其他	117	79	20	31	8	5	260

应用上占绝对优势。可以预计，随着汽车制造业的发展以及每辆车的 TPD 用量由1990年的4kg 增至6.3kg 有的甚至8～9kg（主要作汽车保险杠）计算，TPO 的年增长率将达到两位数。

TPE 另一潜在市场是医疗用品中的应用。其应用范围含血液采集、透析管、婴儿奶嘴、导管、器械柄、针罩等。美国和欧洲医疗用品中 TPE 的用量将以年增长率10%增加。一次性医疗用品市场（如注射器等）的聚合物正以两位数字的增长率增加。其他 TPE 市场如胶粘剂、体育用品和家用电器等也有增长趋势。

10.9.3. 技术动向

日本合成橡胶公司开发了具有 PE 类似物结晶性嵌段的新 TBE (Dynaron SEBC、CEBC)。Dynaron SEBC 属 TPS 类，分子链一端为 PS，另一端为 PE 类似物结晶性嵌段，具有优良流动性和耐油性，是 PS 和聚烯烃类树脂较理想的改性剂。Dynaron CEBE 因硬段为 PE 而应属 TPO 类，它两端为 PE 类似物结晶性嵌段，具有优良的流动性和耐油性的高强度 TPE，是聚烯烃类较佳改性材料。另一引人瞩目的技术是金属茂催化剂［如亚乙基双(环戊二烯基)二氯化锆等］烯烃聚合技术[10.230,10.231]，使“橡塑合流技术”进一步深化。与 Ziegler-Natta 催化体系相比，金属茂催化剂的特点是：①可以实现对聚合参数和聚合过程的控制；②可生产分子量分布极窄、双峰或多峰宽分子量分布、不同嵌段组成分布等各种聚烯烃产物；③能使烯烃与空间效应较大的单体（如苯乙烯、环烯烃）和高级 α-烯烃（己烯、辛烯等）进行共聚的能力。随着金属茂催化剂的成功开发，许多公司把它同自己最优化技术结合起来实现大规模生产，如 Dow 化学公司的“Insite”工艺使乙烯与辛烯共聚，生产出了 Affinity TPO 和 Engage 弹性体，1995年末生产能力为113kt/a。Dow 还以这种工艺与 Du Pont 联袂生产 EPDM，规模达90kt/a。又 Exxon 公司的“Exxpol”工艺生产 Exact TPO 等，从而达到技术新、质量高、品种多、规模大、用途广、污染少和成本低的目的。无疑，金属茂催化体系必将对传统的 TPE 和合成橡胶生产造成巨大的冲击而进入21世纪。

10.9.4. 新产品开发

TPS 工业化虽已30余年，但围绕其性能的研制与开发工作始终十分活跃，其焦点集中在产品的多样化、专用化、系列化、高性能化和高附加值，其手段则为高分子设计[10.232]，即按照目标产物所指定的性能—设计分子结构—合成和加工的所谓“聚合物的逆向开发”[10.233]，人们将用最短时间、最少的原料和最优化的合成路线及制备出预定性能的优质高分子材料。近期新产品如下所列。

(1) 反应性 SBS[10.234～10.236] 由日本 Asahi 工业公司通过在S-B聚合链中引入特殊的反应性官能团的方

表 10.42　聚2-乙烯基吡啶嵌段对SBS性能的影响

试样编号	在SBS中含量，%(摩尔)			η dL/g	300%定伸应力，MPa	伸长率 %	拉伸强度 MPa	永久变形 %
	PS	PB	聚2-乙烯基吡啶					
1	30.1	69.9	0	0.97	2.3	650	23.9	12
2	26.3	70.0	3.7	0.90	2.5	660	20.8	20
3	27.4	66.7	5.9	0.93	3.0	680	20.5	26
4	27.1	64.8	8.1	0.93	2.9	730	20.8	32
5	26.6	64.4	9.0	1.00	3.1	725	20.0	36
6	26.4	63.0	9.5	0.95	3.8	760	23.0	40

表 10.43　聚2-乙烯基吡啶嵌段对SBS耐热性能的影响

试样编号	拉伸强度保持率，%			扯断伸长率保持率，%			永久变形保持率，%		
	50℃	70℃	100℃	50℃	70℃	100℃	50℃	70℃	100℃
1	33.5	5.4	熔化	30.3	20.1	熔化	175	490	熔化
2	38.9	8.9	熔化	35.0	25.0	熔化	152	73	熔化
3	39.3	9.5	3.7	36.1	28.2	8.3	44	46	28
4	40.1	10.8	4.4	38.8	29.6	8.9	68	121	105
5	42.5	18.4	7.5	41.9	33.0	12.1	89	78	131
6	61.5	22.3	8.4	43.3	33.2	14.0	50	52	111

法，开发出一种具有良好的相容性和反应性的TPS，商品名为"Tufnakmo"，可用作工程塑料的改性剂和新型聚合物的粘接剂等。

(2) S—B形状记忆树脂[10.237,10.238]　Asahi公司还开发出TPS热塑性形状记忆树脂-杂混复合聚合物。该树脂能记忆模塑形状，是以PS组分的软化点(100℃)和结晶PB组分的熔点(约60℃)之间的温差为基础，它的形变速率为500%，比已有的形状记忆合金(8%～10%)高出很多。该树脂易着色和可重复使用，可用于隔音材料、石膏模型和儿童玩具等。

(3) SBS化学改性　为改善SBS耐热性，在合成中引入聚2-乙烯基吡啶极性嵌段，能显著提高产物的耐热性和耐油性[10.239,10.240]，其性能如表10.42～表10.44所列。SBS接枝丙烯酸可提高其透明性和粘结性能[10.241]。

表 10.44　聚2-乙烯基吡啶对SBS耐油性能的影响

时间	在变压器油中的溶胀率，%					
	试样1	试样2	试样3	试样4	试样5	试样6
48h	破坏	188.7	159.9	137.0	129.3	123.0
96h		破坏	破坏	209.8	186.6	172.0

(4) 高苯乙烯含量SIS　为满足市场对高性能热熔粘合剂的要求，Shell公司开发了两种高苯乙烯含量的SIS-RP 6404和RP 6405[10.242]，前者为支化型，后者为线型。其性能如表10.45所示。特点是：低熔融粘度，在常温下具有高抗蠕变性，对非极性物质有高粘性和极佳的可喷雾性。

(5) 氢化TPE　解决TPE的化学稳定性、耐候性和耐热老化性较差问题，一直是TPE改性的重点，方法甚多，但唯一实现工业化的是TPE的氢化工艺。自1972年Shell公司采用Ni/Al均相选择催化加氢技术率先生产线型SBS(产品牌号为Kraton G，即SEBS)以来，氢化过程、氢化反应器和氢化产品等内容仍是目前科研开发的焦点。

a. 氢化SBS[10.243,10.244]　加氢SBS用催化剂分非均相和均相两种体系，目前，后者实现工业化，催化剂由钴、镍和钛系组成。鉴于钴、镍体系为过渡金属，用量较大，残留在产品中直接影响产品机械性能、光降解和老化性能，必须严格控制，通常要求其含量10mg/kg以下，这使后处理工序复杂，能耗上提，产品成本增加。1982年Shell公司又开发了一种高效均相钛系加氢催化

表 10.45　高苯乙烯含量SIS性能

性能 / 牌号	结构	St %(重量)	玻璃化温度 T_g，℃	分子量	近似偶联效率，%	溶液粘度 Pa·s	熔体指数① g/10min	微区结构
Kraton D-1107	线型	15	−57	高	80	1.40	10.6	球状
RP6405	线型	30	−57	低	80	0.30	8.4	圆柱状
RP6404	支化型	30	−57	低	70	0.29	5.7	圆柱状

① 条件G。

表 10.46 Kraton G 诸牌号性能

性能 \ 牌号	SEBS 纯料				充油 SEBS	
	1650	1651	1652	1657	4600	4609
PS 含量,%(重量)	28	33	29	14	33	33
充油量,%(重量)					46	47
拉伸强度,MPa	34	720	31	23		2.1
300%定伸应力,MPa	5.1	4.8	4.8	2.4		1.4
扯断伸长率,%	500	500	500	750		1100
硬度(邵尔 A)	75	75	75	65		37
密度,g/cm³	0.91	0.92	0.91	0.90		0.90
溶液粘度①,mPa·s	1500	2000	550	1100		4000②

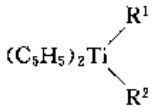
① 溶液浓度为20%(甲苯中)。

② 溶液浓度为25%(甲苯中)。

表 10.47 Tuf TEC 诸牌号性能[10.247]

牌号 \ 性能	密度 g/cm³	熔体指数 g/10min	硬度 (邵尔 A)	拉伸强度 MPa	定伸应力,MPa		伸长率 %	永久变形 %
					100%	300%		
H041(纯料)	0.91	2.8	72	26.5	3.4	4.9	600	
M1913(纯料)	0.92	2.0	76	21.6	3.9	5.9	600	
E2041(混合料)	0.90		40	8.3		1.2	880	31
K2141(混合料)	1.01		40	6.4		1.3	850	32

体系[10.245,10.246]。这种催化剂的结构式为:



式中R^1、R^2为卤素或C_1～C_3的烷基或烷氧基等,实例为二氯化双(环戊二烯)钛(简写成Cp_2TiCl_2)。该催化体系有如下优点:①用量少,为20～30mg/kg;②胶液毋需脱除残存催化剂;③加氢度可达94%～99%;④加氢基础胶的合成可以使用含卤素偶联剂。因而,这是一种很具吸引力的高效催化剂。除 Shell 公司外,日本 Asahi 公司采用自己的加氢技术制成了 SEBS,牌号为"Tuf TEC",耐热、耐候俱佳,使用温度可达130℃。两种牌号性能分别列于表10.46、表10.47。

b. 氢化 SIS 氢化 SIS 的研究虽与 SBS 同步进行[10.248～10.250],但其加氢产物直到90年代初才面世[10.251]。除 Shell 公司所产 Kraton G SEPS 外,日本 Kuraray 公司亦有独自开发的 Septon 牌号(见表10.48、表10.49)[10.252]。SEPS 与聚烯烃和 PS 类树脂具有较佳的亲和性,是一种高性能的粘合剂。

c. SEBS 的官能化 SEBS 的马来酸化工业化,是 Shell 公司1988年在 TPS 改性方面又一重要进展[10.253],牌号为 Kraton FG 1901X。含2%结合了二酸酐的马来酸化 SEBS 改善了与工程热塑性材料(如尼龙6、尼龙66、PBT 和 PET 等)的相容性(ETP),是有效的抗冲改性剂(见表10.50)。目前,Shell 公司还在研制 SEBS 的甲氨酰官能化[10.254]。据称,该法与采用马来酸酐官能化的嵌段共聚物相比,工艺简单,消耗费用低。

表 10.48 Kraton G 的主要物性

物性	1701X	1702X	1750X	1795X
拉伸强度,MPa	2.07	2.07	<0.34	<0.34
伸长率,%	<100	<100	100	120
硬度(邵尔 A)	72	75	18	23
密度,g/cm³	0.92	0.91	0.86	0.86
Brookfied 粘度,mPa·s	>50000	>50000	8720	12600
熔体指数(条件 G) g/10min			7.5	4.2
St/Ip,重量比	37/62	28/72		

表 10.49 Septon 基本性能[10.252]

性能	1001	2002	2003	2023	2043	2005
类型	SEP	SEPS	SEPS	SEPS	SEPS	SEPS
St 含量,重量份	35	30	13	13	13	20
密度,g/cm³	0.92	0.93	0.91	0.89	0.89	0.91
熔流指数(条件 G) g/10min	0.2	100	0.1	1.0	13	
硬度(JIS-A)	80	80	57	52	36	63
100%定伸应力 MPa		3.9	1.7	1.4	0.5	2.2
拉伸强度,MPa	4.2	12.0	20.3	17.2	12.2	24.0
伸长率,%	15	580	880	930	1110	750
溶液粘度(30℃) mPa·s	6100	150	6400	3300	720	76000

表 10.50　Kraton FG 1901X 改性 ETP 的效果

项　目	组　成，% （重量）							
	1	2	3	4	5	6	7	8
组分								
尼龙-66	100	80						
尼龙-6			100	80				
PBT					100	70		
PET							100	80
Kraton FG 1901X		20		13		30		
Kraton G(SEBS)				7				
性能								
3.2mm 缺口								
IZOD 冲击强度，kJ/m²								
23℃	4.3	95.6	6.4	105.7	4.3	94.5	2.7	69.7
−30℃	3.7	21.2						
屈挠模量(23℃)，MPa	3073	2100	2597	1477	2520	1505	2800	1750

d. 医用 SEBS[10.255~10.258]　美国 Concept 聚合物公司从 1983 至 1987 年 5 年内经过潜心研制，终于推出了既透明又有低拉伸永久变形和低压缩永久变形的第五代产品，牌号为 C-Flex（表 10.51），产品广泛用于医用制品。

表 10.51　C-Flex 的主要性能

性能 \ 各代产品及年份	第一代 1983 年	第二代 1985 年	第三代 1985 年	第四代 1986 年	第五代 1987 年
基础弹性体类型	SEBS	SEBS	SBS	SEBS	SEBS
硬度(邵尔 A)	50	50	50	45~55	50
外观	白色	透明	透明	白色	半透明
拉伸强度，MPa	8.4	8.8	10.6	10~14	9.6
伸长率，%	900	880	800	750~970	750
定伸应力，MPa					
100%	1.1	1.2	1.1	0.8~1.3	1.4
300%	2.0	2.0	1.9	1.4~2.2	2.4

e. 互穿网络型 Kraton G（Kraton IPN 或 Kraton GX）　80 年代初，Shell 公司将 SEBS 与不相容的尼龙或热塑性饱和聚芳酯，通过网络互穿形成一类 SEBS-IPN[10.259~10.261]。在 400℃下熔融共混制成 IPN 型 Kraton G。它具有强迫互容、界面互穿、海-海结构等形态结构，因而在宏观性能上表现出特殊的协同作用，这些特点对 IPN 技术在弹性体改性和制备新型弹性体材料方面有着很重要的意义。其性能如表 10.52 所示。

表 10.52　Kraton IPN 的性能

性　能	Kraton IPN 7590	Kraton IPN 7595	非 IPN Kraton G 7827
密度，g/cm³	1.03	1.04	1.14
硬度(邵尔 A)	60	60	
拉伸强度，MPa	19.6	18.2	17.5
100%定伸应力，MPa	12.6	15.4	
伸长率，%	300	300	550
撕裂强度，kN/m	96	114	96
屈挠弹性模量，MPa			
−30℃	770	1155	770
23℃	700	1050	280
70℃	315	455	105
IZOD 冲击强度(23℃)，J/m	190	170	

11.　氯醚橡胶

氯醚橡胶曾称氯醇橡胶，由于它是以环氧氯丙烷（ECH）开环聚合而得的高分子量线型无定形弹性体，主链为醚键结构，含有氯甲基侧基，因而改称为氯醚橡胶。

1960 年 Hercules 公司的 Vandenberg 首次报道用烷基铝-水催化体系制得氯醚橡胶[11.1]。1965 年 Goodrich 化学公司利用 Hercules 公司的技术建立了生产装置，以 Hydrin 名推出均聚胶及二元共聚胶二种商品。在开发了聚合催化剂及橡胶硫化剂后 Hercules 公司在 1970 年工业化，以 Herclor 的商品名出售。日本瑞翁公司在 1975 年采用 Goodrich 化学公司的技术用同一系列催化剂生产，商品名 Zechron（ゼクロン）。70 年代后期不饱和氯醚橡胶问世。1980 年 Daiso（ダイソ）公司用自己开发的催化剂和聚合工艺开始生产，用 Epichlomer（エピクロマ）商品名生产。

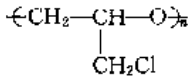
开始氯醚橡胶的加工性问题及选择催化剂方面与一般橡胶不同，价格高，使用不理想。后来改进了加工技术及硫化配方，加上不饱和氯醚橡胶等新的品种型号上市，使氯醚橡胶的生产有了进一步的发展。1990 年美国需要量为每年 6000t，欧洲为每年 3000t，日本为每年 2300t，其他国家每年需要 1000t。

中国对氯醚橡胶的研究开发最早是在 1966 年锦州石油六厂，为了军工的需要，曾少量研制过。后来铁岭橡胶制品研究所及中国科学院有机化学研究所[11.2]都利用烷基铝-水体系研究开发过均聚胶及含 EO 的二元共聚胶。不久湖北省化学研究所研制出烷基铝-磷酸-给电子试剂作为聚合催化剂合成出均聚胶及二元共聚胶[11.3]，并在武汉市有机合成厂下属合成材料研究所进行中试。由于烷基铝用量大幅度下降，不仅成本降低 1/3，而且产品质量大为改善，特别是产品中灰分大幅度下降，进而被化工部列为氯醚橡胶重点生产厂。现该厂除生产均聚胶、

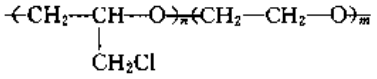
含EO二元共聚胶、ECH-EO-PO三元共聚胶及不饱和三元共聚胶外，90年代以来产品还向德国出口。

11.1. 结构特点

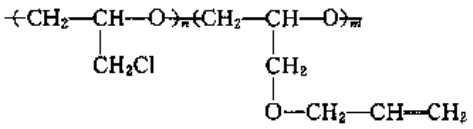
氯醚橡胶的均聚物中单体链节头尾相连的占97%～99%。用示差扫描量热计（DSC）或广角X射线衍射仪（WAXD）分析检测其结晶度接近于零。均聚氯醚橡胶的结构式为：



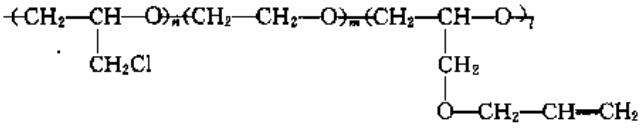
由环氧氯丙烷与环氧乙烷（EO）开环共聚而得的二元共聚胶，其结构式则为：



由环氧氯丙烷与烯丙基缩水甘油醚（AGE）开环共聚而成的不饱和二元共聚胶的结构式为：



然而由环氧氯丙烷与环氧乙烷及烯丙基缩水甘油醚开环共聚而得的不饱和三元共聚胶的结构式则为：



以上四种已经商品化的氯醚橡胶的组成及门尼粘度列于表11.1中。

表11.1 氯醚橡胶商品的组成及门尼粘度

氯醚橡胶	氯含量 %	ECH %	EO %	AGE %	门尼粘度 (100℃)
PECH	38.4	100	0	0	45～75
P(ECH-EO)	26.0	68	32	0	50～110
P(ECH-AGE)	36.5	95	0	5	50～70
P(ECH-EO-AGE)	24～27	60～70	22～32	4～8	45～90

11.2. 特 性

由于氯醚橡胶的主链不含双键，具有饱和型橡胶的特点，因而耐热老化及臭氧老化。其主链含醚键，分子链易于旋转，故低温屈挠性及弹性较好，且有一定的耐油性；其侧基为强极性氯甲基，具有耐油性、耐气体渗透性及好的粘接性。均聚氯醚橡胶的氯含量为38%，密度较大，且具有阻燃性。氯甲基侧基可作为硫化的活性点。

由于氯醚橡胶的结构特点使之具有一系列特性，成为一种综合性能优良的特种合成橡胶。特别值得一提的是经硫化的氯醚橡胶除具有良好的耐油性及耐溶剂性外，它的耐氟利昂特性是其他橡胶所不及的。它又是现有橡胶中耐气体透过性最好的，比丁基橡胶的透气性还小。后者的透氧量为9×10^{-8}mL/（cm²·s·MPa·cm），而前者的是3.9×10^{-8}mL/（cm²·s·MPa·cm），它还耐烃类蒸气及氟代烃蒸气。氯醚橡胶的耐高温老化性能好，可高达130～150℃。

氯醚橡胶的溶解度参数为9.6～9.8[11.4]，除耐汽油及煤油等外，耐卤化油方面也较一般橡胶优越。它能溶于四氢呋喃、环己酮、二甲基甲酰胺、三氯甲烷，还能溶于甲苯、丙酮、乙酸乙酯等混合溶剂[11.5]。此外它耐NO_x气体的性能也很优越，在70℃ NO_x气氛下3天，其均聚胶的力学性能改变很小，如表11.2[11.6]所示。

表11.2 氯醚橡胶的耐NO_x性能①

氯醚橡胶	拉伸强度变化率，%	断裂伸长率变化，%	硬度变化，%
PECH	−7	+2	−1
P(EPC-AGE)	−19	−36	+1
P(EPC-EO)	−53	−24	−8
P(EPC-EO-AGE)	−48	−79	+8

① 70℃NO_x气氛下经3天。

等摩尔比的环氧氯丙烷与环氧乙烷共聚的氯醚橡胶由于主链中氧原子与氯甲基侧基的比例由1∶1增至2∶1[相当于橡胶中环氧氯丙烷含量为68%（重量）]，克服了氯甲基的内聚力所引起的低温性能下降，使其玻璃化温度（T_g）由−25℃下降至−40℃左右，进一步改善了其低温屈挠性及回弹性。脆化温度随环氧乙烷共聚量的增加而呈线性下降，同时回弹性则随之呈线性增加，但这种二元共聚胶的耐水性却随EO增加而下降。热老化性能也有些下降，150℃老化6天后其拉伸强度变化率由均聚胶的+3%变成−11%。耐汽油/甲醇混合燃料油的性质比均聚氯醚胶及丁腈橡胶差些。

人们也研究过以环氧丙烷取代环氧乙烷合成二元共聚氯醚胶，但是它在脂族油及芳族油中的膨胀度较大，而且低温屈挠性较差些[11.7]，而环氧氯丙烷与环氧乙烷及环氧丙烷的三元共聚胶的耐低温性较好。

环氧氯丙烷与带双键的烯丙基缩水甘油醚开环共聚，使得共聚物链中引入双键，便于用硫黄或过氧化物进行硫化，而且硫化速度快，模具污染轻。这种胶除保持均聚氯醚胶的耐油、耐老化、耐臭氧等性能外，还增加了焦

烧安全性，改善了与常用胶的掺合性，增加了与织物或金属的粘着性，提高了耐热性、降低了压缩永久变形，延长了疲劳寿命，又能耐含过氧化物或酸败的燃料油，还有抑制热老化变软的效果，在 150℃润滑油中泡 80 天其硬度不变[11.8]。

环氧氯丙烷与环氧乙烷及烯丙基缩水甘油醚的三元共聚物除上述特性外，还有更好的耐寒性及回弹性[11.9]。

氯醚橡胶的电气特性与氯丁橡胶比较起来，其体积电阻比氯丁胶低，特别是含 EO 的二元共聚胶有一定的亲水性，其电阻比均聚胶低一个数量级。利用这一特性，加上用 SRF 或 FEF 炭黑补强，可得到体积电阻率在 $10^5 \sim 10^8 \Omega \cdot cm$ 的半导电制品，也能制成辊及薄片，用于去静电的目的。利用混合溶剂溶解成溶液，则可用作半导电涂料。

均聚氯醚橡胶含 38% Cl，含 EO 的二元胶含 26% Cl，含氯量都比较高，有阻燃性。它与氯丁橡胶及丁腈橡胶的阻燃性比较如表 11.3[11.10]所示。

表 11.3　氯醚橡胶与氯丁胶及丁腈胶阻燃性比较

试　样	氧指数，%	燃烧性
均聚氯醚胶		
充炭黑①	26.0	难燃
未充炭黑	21.5	自身消焰
共聚氯醚胶		
充炭黑	23.3	自身消焰
未充炭黑	19.5	燃烧
氯丁橡胶		
充炭黑	33.7	难燃
未充炭黑	35.3	难燃
丁腈橡胶		
充炭黑	20.9	燃烧
未充炭黑	17.5	燃烧

① 填充 50% FEF 炭黑。

由表 11.3 可见，均聚氯醚橡胶自身能熄火，加有 50% FEF 炭黑变得难燃，与纯氯丁胶或填充炭黑的氯丁橡胶相当，虽然其氧指数小于氯丁胶、丁腈橡胶，无阻燃性。

含 EO 的二元共聚氯醚橡胶的低温性能、回弹性及发热性与天然橡胶接近，有较好的阻尼性能[11.11]。

11.3.　制造方法

11.3.1.　原　料

(1) 单体　均聚氯醚橡胶的单体为环氧氯丙烷，而共聚氯醚橡胶的主要单体也是环氧氯丙烷。这一原料在工业上大多采用氯醇法制备，即将丙烯高温氯化制得烯丙基氯，再和氯水反应生成 1,3-及 2,3-二氯丙醇，然后经皂化（脱去氯化氢并环氧化）三步合成。环氧氯丙烷为无色液体，不溶于水或石油醚，能溶于醇、醚、苯、四氯化碳等有机溶剂。工业用原料中往往含有水、氯代烯、氯代烷及氯代醇三类杂质，聚合前必须经分馏及用分子筛干燥除去，使之达到二氯丙醇小于 0.2%及水分小于 100mg/kg 的指标。杂质中以氯代醇对聚合的影响最大[11.12]，随其含量增加，单体转化率及聚合物分子量下降，这是由于氯代醇中羟基的活性氢能与活性中心的 R 反应，产生链终止的作用。氯代烯的影响小得多，氯代烷的影响很小。水分在 100mg/kg 以上会引起转化率及产物分子量显著下降。

制造共聚氯醚橡胶时还要用环氧乙烷、环氧丙烷或烯丙基缩水甘油醚作为共聚单体。环氧乙烷或环氧丙烷可以由乙烯或丙烯以银为催化剂经空气氧化制得，也可由乙烯或丙烯与次氯酸反应生成氯代醇，然后加碱水或石灰水脱氯化氢成环而得。其中含有水、醛、氯代醇等杂质，需用碱及分子筛或分馏等方法除去。环氧乙烷为无色可燃性气体，环氧丙烷为无色易燃液体，均可溶于水、醇、醚及苯，聚合前需经分馏除去。

烯丙基缩水甘油醚由环氧氯丙烷与烯丙醇在三氟化硼乙醚催化剂的存在下开环加成，然后与 50% NaOH 反应脱氯化氢成环。粗产物经水洗及减压蒸馏精制后用于共聚。也可将烯丙醇与钠反应生成醇钠，再与环氧氯丙烷反应脱去 NaCl 制得。

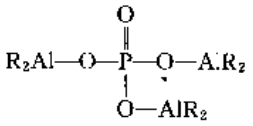
(2) 溶剂　通常使用苯、甲苯或二甲苯等作为聚合溶剂。不论何种溶剂，聚合前必须精制，以除去水分及其他有害聚合的杂质。例如苯、甲苯或二甲苯中都可能含有水分、硫醚、硫醇、噻吩或二硫化碳等杂质。研究结果[11.12]表明，含水量在 100mg/kg 以下时对单体转化率及聚合物分子量均无明显影响，但超过 100mg/kg 则二者均明显下降。噻吩或二硫化碳对聚合的影响很小，而硫醇或硫醚的影响则较大。硫醇在聚合过程中起链终止作用，使单体转化率及产物分子量均明显下降，用量占烷基铝的 0.2（摩尔比）时转化率已下降至 70%，反映聚合物分子量的 η_i（在 50℃环己酮溶液中测得，浓度为 0.1g/dL）由 2.5 下降至 1.2。硫醚在聚合过程中可能与活性中心络合，并使之毒化，减少了活性中心数，导致单体转化率大幅度下降，含量占烷基铝的 0.2（摩尔比）时转化率已下降至 40%，而对聚合物分子量则很少影响。

11.3.2.　聚合催化剂

环氧氯丙烷的均聚或共聚都需要用催化剂。虽然文献中报道的有不少，但最具实用价值的有以下两种，分别叙述如下。

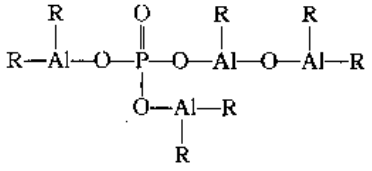
(1) 烷基铝-水催化体系 这一体系最早由 Vandenberg 发现[11.13]，并用于工业化。其组成为烷基铝：水=2：1（摩尔比）。活性中心实际上是二者的反应产物 $R_2Al—OAlR_2$。这一体系必须有乙醚或乙酰丙酮(ACAC)存在，二者均能与铝络合，有利于活性中心的生成。聚合时环氧氯丙烷的氧先与一个铝原子配位，与另一个铝原子上配位的生长链端的氧生成六环中间体，导致单体的三元环打开，使生长链继续增长，生长链及单体交替配位于二个铝原子之间[11.14]。聚合时烷基铝用量需占单体量的4%以上，聚合体系中水分过多，则水与活性中心的 Al 上 R 继续反应生成 $\left(\begin{array}{c}Al—O\\|\\R\end{array}\right)_n$ 直至丧失活性。

(2) 烷基铝-磷酸-给电子试剂 是中国生产氯醚橡胶的主要催化剂。仅仅烷基铝-磷酸作催化剂对环氧氯丙烷聚合的催化活性不高。如加入给电子试剂作第三组分，其催化活性显著增加。但并非所有的给电子试剂都有效[11.15]。例如，含氧给电子试剂如醚及某些含硫化合物并不能增加催化活性。某些噻唑亚磺酰胺、硫醇基苯并噻唑盐类、叔胺、*N*-甲基吗啉、三苯基膦和二硫化四甲基秋兰姆、二硫代氨基甲酸等与烷基铝及磷酸结合，都是很好的催化剂。根据催化剂的最佳摩尔比，推测活性中心可能由



与给电子试剂络合而成[11.15]。由于这类催化剂不能使只能按阳离子机理聚合的四氢呋喃聚合，因之这类催化体系使环氧氯丙烷开环是属于配位阴离子聚合机理。这一催化体系的活性比上一催化体系活性高得多。烷基铝用量可降低至单体的1%（重量），而单体的转化率可高达90%以上。催化剂的配制方式对活性的影响较大[11.16]。配制催化剂的最佳方式为先加磷酸的乙醚溶液至三异丁基铝，然后再加二甲基苯胺。如改为先加二甲基苯胺至三异丁基铝再加磷酸，则催化剂溶液出现混浊，单体转化率下降20%～30%。如配制方式改为将三异丁基铝加至磷酸的乙醚溶液再加二甲基苯胺，则催化剂溶液生成沉淀，聚合活性降低。其他方式效果也差。

谢洪泉等[11.17]发现，磷酸中含有适量水分（水与磷酸的摩尔比为1：1），可使聚合速度加快，聚合物分子量增加，实际上这是一种四元催化剂，活性中心可能是由



与给电子试剂络合而成。磷酸与水的摩尔比为1：1时恰好是85%浓度的磷酸，这种活性中心有利于链增长能力，减少链转移作用，且寿命较长。当单体转化率在90%以上时，再补加一定量环氧氯丙烷，聚合仍能正常进行，直至很高的转化率；如再添加一定量单体，还能继续聚合，使单体总转化率达96%，而聚合物分子量均较接近[11.18]。这意味着它生成的不是一般活性高分子，而是有链转移过程的“长生”高分子（见表11.4）。

表11.4 补加单体对环氧氯丙烷用四元催化剂聚合①的影响[11.18]

补加单体次数	单体质量 g	聚合时间 h	聚合物重 g	总转化率 %	$\ln\eta_r/c$
0	3	3	2.80	93	2.17
1	3+3	3+3	5.45	91	2.18
2	3+3+3	3+3+15	8.65	96	2.13

① i-Bu_3Al：H_3PO_4：H_2O：$C_6H_5N(CH_3)_2$=1：0.25：0.25：0.15，i-Bu_3Al/ECH=2.5%，单体浓度15%，70℃聚合。

(3) 其他聚合催化剂 除上述二类生产上用得较多的催化体系外，还有 Hsieh[11.19]报道的烷基铝-水-乙酰基丙酮金属作催化剂，其活性比烷基铝-水体系高，所得聚合物的结晶度也高些。在乙酰基丙酮金属中，可用铜、铝、锌等Ⅰ、Ⅱ类金属，其中以锌为最好。三种组分的最佳摩尔比为1：0.6：0.2。Kuntz[11.20]则报道用烷基锌-水-二烷基乙酰基丙酮铝作催化剂，当水与铝的摩尔比为0.5～0.7时，其活性最好。这二种催化剂的活性成分是 $\diagdown Al—O—Zn\diagup$ 键，锌原子在单体络合中起主导作用，而铝原子则在链增长中起主导作用。

此外还有烷基铝-含氮环状化合物作为催化体系[11.21,11.22]，例如三异丁基铝-丁二酰亚胺-二噁烷（或四氢呋喃）或三异丁基铝-1,2-亚乙基脲（环脲）-二噁烷等，催化活性介乎头二种催化体系之间。烷基铝与1,2-亚乙基脲的最佳摩尔比为2：1。活性中心为亚乙基脲上的二个氮上的氢原子分别与二个烷基铝反应生成环状活性中心。聚合物分子量可达1000000以上。但用于二酰亚胺时产物有一定的结晶度。

以上聚合催化剂均含烷基铝，而日本专利[11.23]提出用不含烷基铝的催化剂，也即用异丙醇铝-四氯化硅-磷酸三丁酯组成的催化体系。先在120～160℃加热，再除去挥发物，这样得到的催化剂可在庚烷中使环氧氯丙烷进行析出悬浮聚合。

11.3.3. 聚 合

(1) 均聚 环氧氯丙烷的均聚大多在溶液中进行。所用催化剂的最佳配比见表11.5所示。

表 11.5　环氧氯丙烷聚合用的各种催化剂的最佳组成

组　成	最佳摩尔比
R_3Al-H_2O-ACAC	1/0.5/0.5～1.0
R_3Al-H_3PO_4-给电子试剂	1/0.25～0.3/0.1～0.25
R_3Al-H_3PO_4-H_2O-给电子试剂	1/0.2～0.3/0.2～0.3/0.1～0.25
R_3Al-H_2O-$Zn(ACAC)_2$	1/0.5～0.75/0.2
$R_2AlACAC_2$-H_2O-R_2Zn	1/0.5/1
R_3Al-环脲-二噁烷	1/0.5/6

注：ACAC 为乙酰丙酮。

催化剂用量以烷基铝计一般为单体的百分之几，其中 R_3Al-H_2O 体系为 4%～5%，R_3Al-H_3PO_4-给电子试剂体系为 1%，而其他体系则介乎二者之间。聚合时依次加入溶剂及单体，抽空充氮后加热至聚合温度，再在搅拌下加入预先在氮下配制好的催化剂溶液，不断搅拌并维持聚合温度，聚合 3～6h。再加入含 0.1%防老剂的溶液终止。单体转化率及产物分子量在聚合开始增加很快，之后减慢。聚合温度一般在 60～90℃的范围内。随聚合温度提高，聚合速度增加，产物分子量下降。单体浓度以 15%左右比较合适。

对分子量分布的研究[11.24]表明，用四元催化剂制得的氯醚橡胶分子量分布较无水组分的磷酸三元催化体系制得的为宽。不同聚合条件所得胶的宽度指数在 3～6 之间。转化率较低时，分布较窄，其峰值偏向高分子量部分，单体浓度增加，分布宽度也增加。

(2) 共聚及竞聚率　制造共聚氯醚橡胶时需要将环氧氯丙烷与环氧乙烷（EO）、环氧丙烷（PO）或烯丙基缩水甘油醚（AGE）共聚，这就必须掌握不同共聚单体的竞聚率，以利于了解和控制共聚产物中不同链节的分布。表 11.6 列入不同催化剂的场合下四种单体的竞聚率[11.18]。

表 11.6　环氧氯丙烷与三种环氧烷烃的竞聚率

催化剂种类	单体对	r_1	r_2	$1/r_1$
R_3Al-H_2O-$(C_2H_5)_2O$(或 ACAC)[11.25]	ECH-EO	0.045	2.1	22.2
	ECH-PO	0.11	1.4	9.1
R_3Al-H_3PO_4-H_2O-$C_6H_5N(CH_3)_2$[11.26]	ECH-EO	0.03	6.55	33.3
	ECH-PO	0.11	2.75	9.1
	ECH-AGE	0.49	1.42	2.0
R_3Al-H_3PO_4-$(C_6H_5)_3P$[11.27]	ECH-PO	0.15	2.41	
R_2Zn-H_2O-$R_2Al(ACAC)_2$[11.28]	ECH-PO	0.55	1.76	1.82
	ECH-AGE	0.62	0.25	1.61
R_3Al-H_2O-$Zn(ACAC)_2$[11.29]	ECH-EO	0.02	14	
$FeCl_3$-PO[11.30]	ECH-PO	1.8	0.6	

注：ACAC 为乙酰丙酮。

表 11.6 指出，$FeCl_3$-PO 催化剂的结果与其他的相反。一般认为，前者属于阳离子聚合机理，而后者属于配位阴离子聚合机理，从其他催化剂的竞聚率数据看，可以认为在 ECH 与 EO 共聚时，EO 链端与 EO 的结合较与 ECH 结合为快，而 ECH 链端与 ECH 结合的几率小得多，容易形成 EO 小嵌段。ECH 与 PO 共聚与此类似，不过几个 PO 链节连结在一起的几率较 EO 的小。从 ECH-AGE 的竞聚率看，r_1 与 r_2 的差值不如 ECH-EO 或 ECH-PO 的悬殊。可见 ECH-AGE 共聚时接近于无规排列。在四元催化剂的情况[11.26]下，如用 $1/r_1$ 来比较单体共聚的能力，则单体共聚能力为：EO>PO>AGE>ECH。这与单体均聚能力的次序不同。后者为：EO>PO>ECH>AGE。取代基大小的次序为：EO<PO<ECH<AGE，而单体的碱性大小次序为：PO=AGE>EO>ECH。可以认为空间位阻影响均聚活性，而单体极性和空间位阻同时影响共聚活性。

为了使 EO 在二元共聚氯醚胶中分布更均匀些，最好在共聚时分批加入 EO，这样由于竞聚率的结果，会使环氧乙烷生成小嵌段的可能性大大降低。

环氧氯丙烷与环氧乙烷共聚时二者的投料比多数采用 1∶1（摩尔比）或 68∶32（重量比）。催化剂用量往往为均聚时用量的 1.5～2 倍。例如以四元催化剂为例，其中给电子试剂为二甲基苯胺，当总单体浓度为 15g/100mL，三异丁基铝用量占单体总量的 2%，聚合温度为 70℃，4h 单体转化率达 95%以上，产物的 η_i 接近 2.5，均聚用的催化剂均可用于共聚，最佳组分比也基本相同。其中给电子试剂组分对共聚活性的影响见表 11.7。

由表可见，给电子试剂以叔胺的效果最好，噻唑类及秋兰姆其次，含活性氢的伯胺及仲胺效果不好。叔胺中吡啶在聚合温度较低时活性较二甲基苯胺及三乙胺为差，且最佳配比为 0.1。共聚时单体转化率及产物 η_i 一开始上升很快，之后减慢，共聚物中含氯量则随转化率增加而增加，这表明开始 EO 聚合较多，随着 EO 浓度减少，ECH 聚合增多。聚合温度自 50℃变化至 90℃，较长时间的转化率相差不大，而共聚物的分子量则随聚合温度下降而增大。

环氧氯丙烷与环氧乙烷及环氧丙烷三元共聚时，用四元催化剂也能达到较好的效果，特别是以二甲基苯胺为给电子试剂[11.32]。烷基铝用量占总单体重的 2.5%，三种单体的配比为 1∶1∶1（摩尔比）时，在70℃聚合4h，单体转化率可达95%左右，η_i 达到2.0左右。随 PO 增加，产物 η_i 下降。聚合过程中产物中 ECH 含量随转化率增加而增加，PO 含量及 EO 含量则逐步下降。当环氧氯丙烷∶环氧丙烷∶环氧乙烷＝1∶0.75∶0.25（摩尔比）时玻璃化转变温度（T_g）比 ECH-EO 二元共聚物的低，耐低温性好。

不饱和二元共聚胶由环氧氯丙烷与烯丙基缩水甘油

表 11.7 不同给电子试剂组成的四元催化剂与二元共聚活性的关系

给电子试剂(D)	磷酸浓度 %	$(i\text{-Bu})_3Al$/单体 %	D/$(i\text{-Bu})_3Al$ (摩尔比)	聚合条件	转化率 %
①	100	2		90℃,4h	16
苯并噻唑次磺酰胺	100	2	0.2	80℃,4h	76
苯并噻唑次磺酰胺	100	2	0.2	90℃,6h	90
硫醇基苯并噻唑	100	2	0.2	90℃,4h	81
二硫化四甲基秋兰姆	100	2	0.2	90℃,4h	60
吡啶	100	2	0.2	90℃,4h	100
吡啶	100	2	0.2	70℃,4h	67
二甲基苯胺	100	2	0.15	70℃,4h	100
三乙胺	100	2	0.15	90℃,4h	100
①	85	2		90℃,4h	28
二硫化四甲基秋兰姆	85	2	0.15	90℃,4h	93
苯胺	85	2	0.2	90℃,4h	35
吡啶	85	2	0.1	70℃,4h	53
吡啶	85	2	0.1	90℃,4h	93
二甲基苯胺	85	2	0.2	70℃,4h	100
二甲基苯胺	85	1.5	0.2	90℃,4h	98
三乙胺	85	1.6	0.2	90℃,4h	100

① 表示不加给电子试剂。

醚(AGE)共聚而得。共聚用催化剂与均聚的相同。AGE占单体总量的5%～6%时，用四元催化剂聚合，烷基铝用量仅1.75%～2%即可。70℃聚合4h，转化率达95%以上，η_i超过3.0[11.33]。如$(i\text{-Bu})_3Al:H_3PO_4:H_2O$:二甲基苯胺的摩尔比由1:0.25:0.25:0.15改变为1:0.175:0.175:0.08，且聚合温度由70℃下降至30℃，则聚合15h转化率仍可大于95%，而产物的η_i可达4.5以上[11.34]。不饱和三元共聚胶则由环氧氯丙烷、环氧乙烷及烯丙基缩水甘油醚共聚而成，三者的重量比依次为70:24:6。如用四元催化剂聚合，烷基铝用量为2%，70℃聚合4h，转化率达95%以上，η_i达2.1[11.35]。将$(i\text{-Bu})_3Al:H_3PO_4:H_2O$:二甲基苯胺的摩尔比由1:0.25:0.25:0.15改为1:0.15:0.15:0.10，且聚合温度由70℃降至30℃，$(i\text{-Bu})_3Al$用量增至2.5%，则聚合24h转化率不变，η_i则增加到4.0以上[11.36]。聚合过程中共聚物的含氯量仍逐步增加。

11.3.4. 生产工艺

单体经蒸馏精制后与溶剂(及回收溶剂)按一定的单体浓度分别用计量泵输入混合罐中，通过装有分子筛的干燥塔脱水后连续或间歇送入氮气保护下带搅拌器的聚合釜中，与此同时在氮气保护下配制好催化剂，也连续或间歇定量输入聚合釜中。聚合釜通过夹套加热或冷却控制一定的聚合温度，并不断搅拌。通过加料速度控制聚合液在各聚合釜中的停留时间。大部分单体在第一聚合釜中转化成聚合物。未反应的单体在串联的第二只聚合釜中继续聚合，这样可防止蒸汽凝聚胶液时单体的损失。聚合完毕的胶液进入终止釜，此时加入加工稳定剂受阻酚。然后用泵将胶液经滤板和喷头送入凝聚塔。凝聚塔内设有搅拌器及蒸汽入口。胶液经蒸汽凝聚后成为胶粒分散于热水中，再进入带搅拌的汽提器中，进一步除去留在胶粒中的残余溶剂和单体。最后依次经振动筛、挤压机脱水及热风干燥，称量、压块及包装，即得产品。在凝聚釜及汽提器中汽化分离出来的溶剂和未反应单体，经蒸馏回收后使用。

除溶液聚合工艺外，日本Daiso公司成功地用中田的析出悬浮聚合工艺生产氯醚橡胶。以聚磷酸酯为催化剂在直链烷烃中进行析出悬浮聚合。聚合流程见图11.1[11.37]。单体、溶剂及催化剂加至带搅拌的聚合釜中。聚合过程中聚合物析出成为悬浮液，聚合完毕进入终止釜，固液分离，液体为未反应的单体及溶剂，回至聚合釜重新使用，固体聚合物进一步除去溶剂及单体，进入干燥机成为粉末状产品。这种粉末状氯醚橡胶在加工方面比较方便。

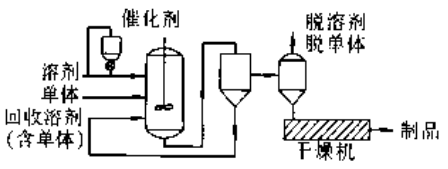


图 11.1 析出悬浮聚合流程示意

11.4. 配料、加工及硫化

11.4.1. 配料及混炼

像其他橡胶一样，氯醚橡胶需要与填料、增塑剂、加工助剂、稳定剂（或吸酸剂）及硫化剂等配合混炼后才能硫化。这些组分需与氯醚橡胶一起加至双辊炼胶机（即开炼机）上或 Banbury 密炼机中混炼。

在开炼机上加工时，首先氯醚橡胶需在 50～80℃素炼，低于 50℃较难上辊，80℃以上容易发生焦烧及粘辊。先加入加工助剂，然后分三批等量加入填料，压成光片后加入防老剂及稳定剂，再加入增塑剂，最后加入硫化剂，充分混炼，使组分充分分散。

在工业用 Banbury 密炼机中加工时，先加入氯醚橡胶，然后加入加工助剂、填料、稳定剂及增塑剂。升至 150℃时卸料。第二次加入硫化剂，温度不超过 100℃。在实验室密炼机中则将氯醚胶加至其他组分中密炼即可。

典型配方（份）[11.38]为：橡胶 100、炭黑 70、增塑剂 5、防老剂 1、加工助剂 1、吸酸剂 5 及硫化剂 1.5。

均聚氯醚橡胶及含 EO 的二元共聚胶对剪切是比较灵敏的，很容易在混炼时降解。如加入 0.1%～0.2%过氧化物，例如过氧化异丙苯或过氧化苯甲酰，会加速降解。但含 AGE 的共聚胶不能用这种技术降解，因为它会被过氧化物交联。

添加硬脂酸、硬脂酸锌及山梨糖醇单硬脂酸酯可防止在混炼时的过度降解并消除加工过程中粘辊现象。

在某些模压及挤出操作中会发生充模不完全及产生过量热。这些问题多数可通过加操作助剂（例如低分子量的聚乙烯）或加工润滑剂来解决。

某些通用橡胶的添加剂在氯醚橡胶中会产生问题。应该避免用过氧化物或含过氧化物的原料，因为它们会引起主链断裂。不饱和三元共聚胶中主链断裂相对少些，这是由于其中交联反应在动力学上是比较有利的。锌盐应该减至最少或不用。在硫化及老化过程中容易生成氯化锌，其路易斯酸性会导致氯醚胶中醚键的断裂。氯醚橡胶用在燃料方面应该避免用铜盐作为助剂，因为铜盐在酸败或过氧化汽油中促进自由基生成；强酸性原料包括某些填料不能用于氯醚橡胶中，因为它们会干扰硫化反应，并导致聚合物降解。

11.4.2. 硫化系统

应用最广泛的氯醚橡胶交联剂是 2-巯基咪唑啉，也称为亚乙基硫脲（ETU 或 NA 22）。别的商用交联剂包括 2,5-二巯基-1,3,4-噻重氮盐、三硫代氰尿酸，也有应用其他取代硫脲的。此外还有报道用 2,4-二硫代乙内酰脲、2,3-二巯基吡嗪、硫化钠及其他金属硫化物、咪唑、1,10-癸二醇双（二偶氮乙酸酯）、嘧啶硫酮、三嗪硫酮、三唑啉硫酮、二硫化四甲基秋兰姆、吗啉二硫化物等作为硫化剂的[11.39]。

这些硫化剂多数是双亲核的，通过置换氯醚橡胶的大分子侧基的氯来交联，特别是亚乙基硫脲、巯基噻重氮盐及三硫代氰尿酸交联剂。亚乙基硫脲的交联反应中头一步是氯的亲核取代，生成异硫代脲酸盐，再分解生成含硫醇盐的大分子，后者取代第二个大分子的氯，产生硫交联键。必须用吸酸剂去除盐酸副产物。盐酸也能催化交联反应，但腐蚀模具。通常使用的吸酸剂包括金属氧化物，例如铅丹、氧化镁、氧化钙、铅盐（碳酸铅、邻苯二甲酸铅、亚磷酸铅）、硬脂酸金属盐（硬脂酸钙、硬脂酸锌）。

亚乙基硫脲类的缺点是对人体健康有影响，而且硫化胶的永久压缩变形大，需二次硫化[11.40]。80 年代以来，人们开始试用低毒性交联剂和不用氧化铅作吸酸剂。例如用二异氰酸酯 XL-21 等[11.41]可减少模具腐蚀，提高热老化性及降低永久压缩变形。所用吸酸剂为季戊四醇与氧化钙并用。胺系作为促进剂可调整交联速度。新配方耐焦烧性好，通常不必加防焦烧剂。均聚胶与二元共聚胶的交联速度相差不大。它与亚乙基硫脲配方的比较见表 11.8 及图 11.2[11.42]。

表 11.8　二种硫化体系的比较

项　目	XL-21		ETU	
配方，份				
ECH-EO 共聚胶	60	60	60	60
不饱和三元共聚胶	40	40	40	40
炭黑	40	40	40	40
增塑剂 R-300	2	2	2	2
防老剂 NBC		1.5		1.5
$CaCO_3$	5	5	5	5
$Ca(OH)_2$	2	2		
季戊四醇	2	2		
促进剂 P-152	1	1		
XL-21	1.5	1.5		
Pb_3O_4			5	5
ETU			1.2	1.2
硫化胶性能①				
拉伸强度，MPa	15.5	15.2	16.9	16.2
断裂伸长率，%	555	590	445	425
硬度	70	71	70	70
压缩永久变形（125℃ 70h），%	16	19	31	38

① 硫化条件：第一次 160℃，20min；第 2 次 150℃，3h。

由表 11.8 可见，用 XL-21 硫化配方可显著降低压

缩永久变形。由图11.2则可知，不加防老剂NBC的XL-21配方所得硫化胶的耐热老化性已强于加有防老剂的ETU配方，而加有防老剂的XL-21配方所得的硫化胶则更优越。

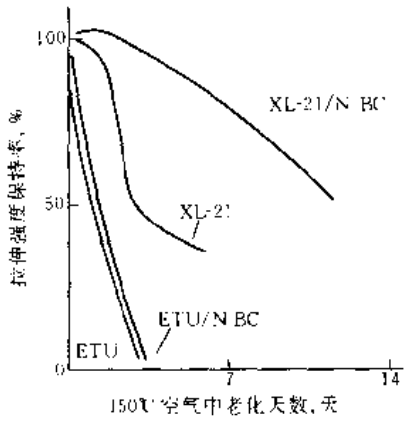


图11.2 XL-21和ETU的耐热老化性比较

上述硫化系统也可用于不饱和氯醚橡胶。由于其中含有烯丙基双键，还可以使用更通常的硫化剂，例如硫黄或过氧化物。不饱和三元共聚胶的典型硫化配方及硫化胶的性能列于表11.9[11.43]。

表11.9 使用不同硫化剂对不饱和氯醚橡胶性能的比较

性能	硫化剂		
	硫黄	过氧化物	亚乙基硫脲
焦烧安全性	A	B	C
硫化速度	A	A	C
与织物的粘附性	A	B	B
与金属的粘附性	A	C	B
模量	B	C	A
耐屈挠疲劳	A	C	B
压缩永久变形	B～C	A	A～B
耐热老化性	C	A	A
耐热油性	B	A	A
汽油中膨胀性	A	C	A
耐臭氧老化	C	A	B
与其他橡胶共硫化	B	A	C

注：1. 硫化配方的共同组成为：生胶100份，硬脂酸0.5份，高耐磨炉黑30～70份，操作助剂1.5分，防老剂NBC 0.75份、NMC 0.75份，稳定剂3～4.5份；此外硫化剂为硫黄时：硫黄0.8份，促进剂MBT 2.0份，促进剂TMTD 1.0份；硫化剂为过氧化物时：过氧化异丙苯（40%）1.0份；硫化剂为亚乙基硫脲时：亚乙基硫脲1.0份，促进剂DM 0.3份。

2. 表中A、B、C代表性能的优劣：A优于B，B优于C。

对于不饱和三元氯醚橡胶还开发了新的硫化体系[11.44]，其中交联剂为2,4,6-三巯基三嗪，促进剂为二苯基胍，吸酸剂用氧化镁，延迟焦烧剂用环己基硫代邻苯二酰亚胺。硫化胶的压缩永久变形、耐热老化性及模具污染性得到进一步改善。特别是不再需要二次硫化。

11.4.3. 填料

氯醚橡胶所用的补强剂及填料与一般不饱和聚二烯烃橡胶相同，炭黑最适用作补强剂。但炭黑与氯醚胶的相互作用力不如一般橡胶。白炭黑（即二氧化硅）及碳酸钙等也有补强效果。炭黑与少量白炭黑或碳酸钙并用，可改善软化老化及改善模具腐蚀。氯醚橡胶与耐水性差的ⅡA族金属氧化物或氢氧化物配合在一起，可通过添加二乙二醇来改善耐水性。

二元共聚氯醚橡胶经硫化后其拉伸强度与炭黑填充量有关。对多数炭黑来说，拉伸强度随炭黑量增加呈现最大值。高结构的炭黑在填充量相对低时呈现高的拉伸强度[11.45]。随炭黑用量上升，硫化胶的硬度呈线形提高。较便宜的非增强填料则有碳酸钙、滑石粉及粘土等。

11.4.4. 增塑剂

氯醚橡胶与碳氢化合物间的极性差别使得以石油为基础的增塑剂与橡胶不相容而渗出于表面上。氯醚橡胶的最有效增塑剂是醚类及酯类，例如二（丁氧基乙氧代乙基）缩甲醛及邻苯二甲酸二辛酯（DOP）、季戊四醇酯、己二酸二（丁氧基乙氧代乙）酯[11.45]。加入增塑剂可改善氯醚橡胶的加工，但影响其硫化胶的拉伸强度及硬度。用低分子量增塑剂如DOP可改善硫化胶的低温性能。为了保持在高温下塑化，常用较高分子量的非挥发性的聚合物增塑剂。

11.4.5. 稳定剂及防老剂

在氯醚橡胶生产过程中常常在终止釜中加入受阻酚型防老剂如264或2246。在混炼过程中需补充加入别的防老剂如二丁基二硫代氨基甲酸镍（NBC）、二甲基二硫代氨基甲酸镍（NMC）、2-巯基苯并咪唑，为了防止空气氧化及臭氧降解，受阻酚、双（3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰肼及双［邻乙基（3,5-二叔丁基-4-羟苄基）膦酸］钙可对酸败（即过氧化）汽油提供进一步的保护。

氯醚橡胶的氯甲基侧基在高温下会脱氯化氢，产生盐酸，使得链断裂。硫化配方中配入吸酸剂会使之稳定。一般热稳定的吸酸剂包括铅丹、氧化镁及碳酸钡等。

11.5. 产品性能指标

表11.10列入三种氯醚橡胶产品的硫化胶性能指标[11.46]。

表 11.10　三种氯醚橡胶的典型硫化胶性能

（以 ASTM 测试方法）

性　能	均聚胶	ECH-EO 共聚胶	不饱和三元胶
密度，g/cm³	1.49	1.42	1.41
100%定伸应力，MPa	5.1	3.8	3.6
200%定伸应力，MPa	12.6	8.6	9.2
300%定伸应力，MPa		12.4	14.6
拉伸强度，MPa	17	14.5	15.2
断裂伸长率，%	280	320	310
硬度（邵氏）	72	72	71
压缩永久形变，%			
100℃，70h	26	15	12
150℃，70h	57	59	45
脆化温度，℃	−18	−40	−42
撕裂强度，kN/m	36	45	31
耐臭氧（100cm³/m³，49℃），h ＞	168	168	168
空气老化（150℃×70h）			
100%定伸应力，MPa	4.4	3.2	3.4
拉伸强度，MPa	16.4	13	14.5
断裂伸长率，%	230	270	285
硬度（邵尔）	77	74	73
耐油性（70h 体积变化率），%			
ASTM 燃料油 A（20℃）	0	1	3
ASTM 燃料油 C（20℃）	25	34	38
ASTM 1# 油（150℃）	0	0	2
ASTM 3# 油（150℃）	1	3	14

11.6.　化学改性

氯醚橡胶容易在氯甲基侧基处进行亲核取代反应。已报道的取代反应有与叠氮化物、膦酸、硫代硫酸盐[11.47]、肼、醋酸盐、乙醇酸盐、α-吡咯烷酮酸盐、α-巯基乙酸盐[11.48]、硫代水杨酸盐、硫代乙醚、α,β-不饱和羧酸盐、酰亚胺、二硫代氨基甲酸盐、肉桂酸盐等反应[11.49]。还能生成季铵盐[11.50]。

改性的氯醇橡胶可应用于破乳剂、造纸工业中的排水助剂、阻燃剂、絮凝剂、选择性渗透膜、防缩羊毛、光敏材料及水增稠剂[11.38]。

此外，氯醚橡胶可以用自由基引发接枝聚合[11.38]。所用的单体有苯乙烯、丙烯腈、顺酐、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、偏氯乙烯[11.51]、丙烯酸[11.52]及氯乙烯。也可以利用氯甲基侧基与活性聚苯乙烯阴离子反应，生成接枝共聚物[11.53]。具体方法是用正丁基锂催化剂引发苯乙烯，生成分子量分布窄的活性聚苯乙烯阴离子，再与氯醚橡胶反应，使该阴离子攻击氯醚橡胶大分子上的氯甲基侧基上的氯，生成含规整的聚苯乙烯支链的氯醚橡胶。在70℃，接枝反应基本上在半小时内完成，接枝率在15%～25%范围内，接枝效率可达55%。接枝点可达30～50。产物经萃取提纯后有二个玻璃化温度 T_g，一个在90℃，另一个在−26℃。由于聚苯乙烯支链可聚集在一起，氯醚橡胶的主链聚集在一起，而形成硬段与软段二相分离的多相聚合物。又由于聚苯乙烯的含量少于氯醚橡胶，硬段聚集成为微区，分布在软段组成的连续相中，起物理交联的作用。因而在室温下显示橡胶的弹性，在高温下又能塑化，成为热塑性橡胶，拉伸强度达6.5MPa，断裂伸长率1000%，永久变形在50%以下。

11.7.　共混物

曾经研究过饱和氯醚橡胶与其他聚合物的共混物，例如丙烯酸酯橡胶[11.54]、丁基橡胶、氯磺橡胶、聚（乙烯-乙酸乙烯酯）、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、乙丙三元胶、氯化丁基胶等，但由于相容性较差，多数共混物不具有良好的性能。然而均聚氯醚橡胶与ECH-EO共聚胶的共混物生成的硫化胶呈现良好的耐热、耐低温及耐油等综合性能，非任何均聚胶可与之比拟。

随着可以用硫黄或过氧化物硫化的不饱和氯醚橡胶的工业化，成功地开发了一系列共混物，已报道的有不饱和三元共聚胶与氯化聚乙烯、聚异戊二烯、聚氯丁二烯、丁腈橡胶及硅橡胶等共混物。

在要求特别耐老化的场合下，氯醚橡胶与丙烯酸酯橡胶的共混物是有效的，特别是用XL-21交联剂时[11.55]。其中以均聚氯醚橡胶的共混物比ECH-EO的二元共聚胶的更好。

不饱和三元胶与丁腈橡胶的共混物一方面可改善氯醚胶的加工性及粘着性，另一方面可改善丁腈橡胶的耐臭氧性和耐油性。

利用接枝或嵌段共聚物作为增容剂可使氯醚橡胶与一些聚合物的相容性得到改善。所得共混物的性能较好。有的还可用作热塑性橡胶[11.56]。典型的例子有聚丙二醇与聚苯乙烯的嵌段共聚物作为聚苯乙烯与氯醚橡胶共混物的增容剂[11.57]，用量占共混物的2%，即可使聚苯乙烯/氯醚橡胶＝40/60（重量比）的共混物的拉伸强度提高到13.2MPa，断裂伸长率为450%，永久变形在28%，呈现热塑性橡胶的性能。用主链为聚丙烯酸、支链为聚甲基丙烯酸甲酯的规整接枝共聚物作为增容剂，用量3%即可以使聚甲基丙烯酸甲酯与氯醇橡胶的共混物成为热塑性橡胶[11.58]，拉伸强度13.4MPa，断裂伸长率245%，永久变形15%，用主链为聚甲基丙烯酸、支链为聚甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚物作为增容剂，加入量占共混物的2%，使重量比为40/60的聚氯乙烯/氯醚橡胶共混物的拉伸强度由3.41MPa提高到12.6MPa，断裂伸长率为270%，永久变形12%，也是一种很好的不必硫化的热塑性橡胶[11.59]。

11.8.　应　用

氯醚橡胶的硫化胶具有良好的低温屈挠性、突出的

耐臭氧性及耐热老化性，还耐各种润滑油、燃料油及化学试剂，工作温度范围广，透气性小，对汽车方面的应用是很理想的。特别是作为燃料油管、润滑油管、空气胶管及真空胶管、轴密封和阀杆密封等汽车零部件，还可用于飞机中的耐油薄膜制品及隔膜片。

其他工业应用包括内衬涂料、密封圈、气垫、油泵零件、耐油胶管及薄膜、输送皮带、防护罩、印刷胶辊等，还有油田的特制件，如钻管保护套、涤气器及油浸没的电缆护套等。

ECH-EO 二元共聚胶的低温特性、回弹性及发热性与天然橡胶接近，又较天然橡胶耐热，可用于耐热的高性能防震材料。

氯醚橡胶耐氟利昂性能优越，因而可用于致冷设备中的氟利昂导管、密封圈等零部件。

12. 氯化聚乙烯

氯化聚乙烯(chlorinated polyethylene，简称CPE)是由聚乙烯与氯气通过取代反应制得的一种改性高聚物[12.1]。其分子表达式为 $C_nH_{2(n+1)-m}Cl_m$ ($n>5000$)。氯化聚乙烯橡胶是含氯量为25%～48%的无定形化学结构饱和的弹性体。

CPE的研究始于1938年，英国ICI公司用粒状低密度聚乙烯为原料，在CCl_4等有机溶剂中进行氯化[12.2]，首先制得CPE产品，当时因原料价格昂贵，产品拉伸强度差，未能推广应用。50年代初，粒状高密度聚乙烯(HDPE)问世，德国赫司特公司[12.3] (Hoechst Farbwerk)、美国联合化学公司[12.4] (Allied Chem. Corp.)、道化学公司[12.5] (Dow Chem. Corp.)同期即开始了水相悬浮法氯化工艺的研究。1959年德国赫司特公司首先实现水相法氯化工艺的工业化生产，并在PVC硬质制品改性方面取得显著效果。1963年美国联合化学公司相继生产Plaskon牌号的CPE产品，该公司于1965年又生产橡胶状Plaskon 500获得成功，使CPE产品由塑料领域扩展到合成橡胶领域，引起世界各工业发达国家重视[12.6]。随后，美国道化学公司于1967年、日本大阪曹达公司(Osaka Soda Co.)于1968年[12.7]、昭和电工公司(Showa Denko K. K.)于1969年[12.8]相继建设工业规模生产装置。中国CPE的研究始于1958年[12.9]，1982年芜湖市化工厂建成第一套工业性生产装置，1983年潍坊化工厂、1984年化工部星火化工厂建设千吨级生产装置[12.10]，1987年潍坊化工厂引进德国赫司特公司生产技术建设6000t/a生产装置并于1990年投产。80年代中期以后，由于PVC硬质材料(异型材)的发展，中国CPE生产迅速发展，90年代初CPE生产厂已有20多家，生产能力已超过20kt/a，并以每年20%的速度递增。90年代中期，CPE生产能力已超过40kt/a，中国已成为亚洲地区最大的CPE生产国。

12.1. 结构与性能

12.1.1. 结构及特点

氯化聚乙烯的分子具有与原料聚乙烯相同的饱和碳链的结构，只是主链碳原子上的部分氢原子被氯原子取代，它可以看作是乙烯[—CH_2CH_2—]、氯乙烯[—$CH_2CH(Cl)$—]和1,2-二氯乙烯[—$CH(Cl)CH(Cl)$—]的三元共聚物[12.11]，只有在氯含量很高时(Cl：C>0.7)时，偏二氯乙烯[—$CH_2C(Cl)_2$—]型链节才有可能存在[12.12,12.13]。

根据氯原子在分子链上的分布情况，氯化聚乙烯有两种典型结构：一种是氯原子在大分子链上无规则均匀分布；另一种氯原子则呈无规则不均匀(嵌段式)分布。前者为无定形橡胶弹性体，后者为硬质塑料。由于氯化工艺、反应条件(温度、压力、反应速度)的不同，导致上述两种典型结构的不同组合，因而得到一系列性质各异的CPE产品[12.14]。

12.1.2. 性 能

橡胶弹性型的CPE产品，其氯含量一般在25%～45%之间，这类产品具有一系列优良的性能[12.14～12.19]。

(1) 分子链柔顺，常温下有极好的韧性，玻璃化温度在－25℃以下，脆化温度－50℃以下。

(2) 分子结构中有极性链段和非极性链段，能与多种高分子材料(橡胶和塑料)相容。

(3) 填充性能好。

(4) 具有优良的耐候、耐臭氧、耐化学药品和耐热老化的性能。

(5) 分子中的极性氯(基)原子赋予它良好的耐油性、耐燃性、着色性和粘着性能。

(6) 良好的电绝缘性能和耐弧性。

12.1.3. 影响性能的因素

氯化聚乙烯的宏观性能取决于其微观的分子结构，凡是影响CPE微观结构的因素都直接影响CPE的性能[12.20,12.21]。其主要影响因素有三个：原料性质、生产方法(工艺条件)和含氯量。

(1) 原料聚乙烯的性质 聚乙烯的分子量高，则由其生产的CPE强度高、弹性大，生产橡胶型产品通常选用分子量1×10^5～3×10^5之间的高密度聚乙烯(HDPE)为原料。要改善CPE的加工流动性能，则应选择分子量低、流动性好、分散性较大的聚乙烯为原料。要提高CPE的伸长率，增加其柔软性，可选用大分子链上侧基较多的

聚乙烯如乙烯与少量丙烯、丁烯共聚的 HDPE（高密度聚乙烯）和 LLDPE（线型低密度聚乙烯）、LDPE（低密度聚乙烯）为原料。

（2）生产方法及工艺条件　CPE 的生产方法有三种：溶液法、水相悬浮法和气相悬浮法。由溶液法生产的 CPE 氯化均匀，为典型的氯原子均布的无结晶橡胶状产品，在溶剂中溶解性最好，适宜做涂料、粘合剂。水相法和气相法生产的产品性能与氯化温度有关，改变氯化反应的温度可直接影响聚乙烯结晶度消除的程度和氯原子在主链上分布的均匀性[12.22,12.23]，从而改变氯化产品的性能。图 12.1～图 12.3 表示不同温度、不同氯含量反应产物性能变化的情况[12.8]。

（3）含氯量（氯化程度）　对于一定的原料、同一种生产方法、相同的工艺条件下，CPE 产品的性能决定于含氯量的高低。图 12.4～图 12.11 表明了 CPE 的含氯量对其结构及性能的影响[12.14～12.16]。

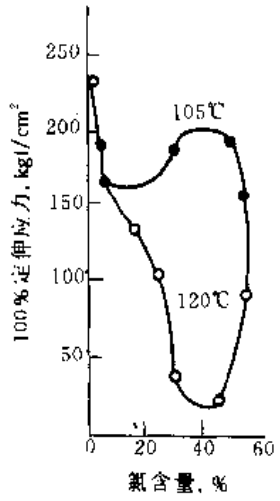


图 12.1　不同温度下氯化聚乙烯氯含量对 100%定伸应力的影响

1kgf/cm²=0.0980665MPa

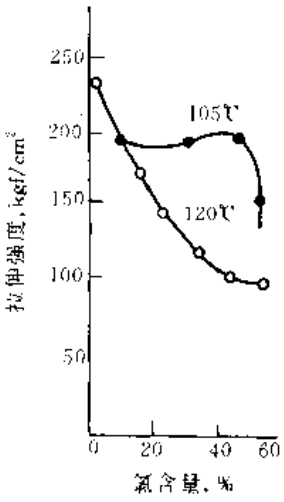


图 12.2　不同反应温度下氯化聚乙烯氯含量对拉伸强度的影响

1kgf/cm²=0.0980665MPa

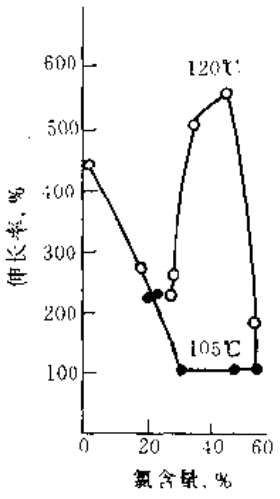


图 12.3　不同反应温度下氯化聚乙烯氯含量对扯断伸长率的影响

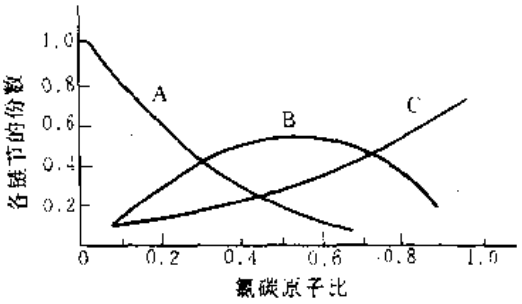


图 12.4　乙烯（A）、氯乙烯（B）、二氯乙烯（C）链节在氯化过程中的变化

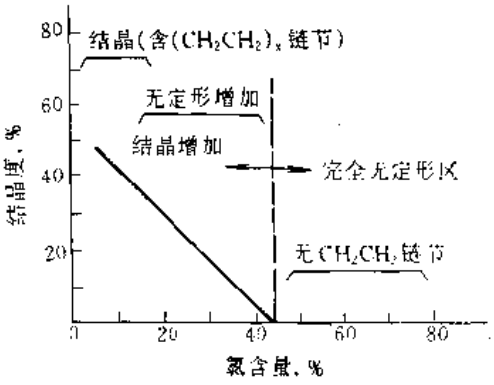


图 12.5　结晶度与氯化聚乙烯氯含量的关系

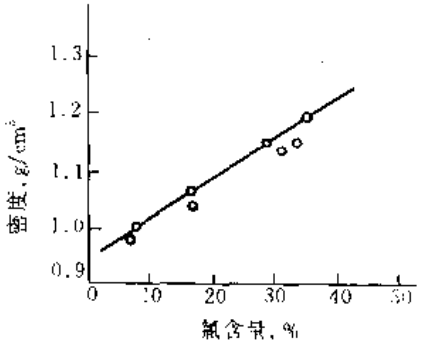


图 12.6　氯化聚乙烯密度与氯含量的关系

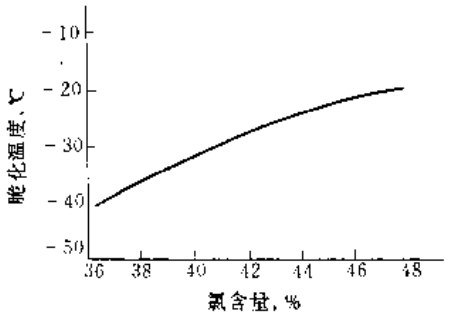


图 12.7 氯化聚乙烯氯含量对脆化温度的影响

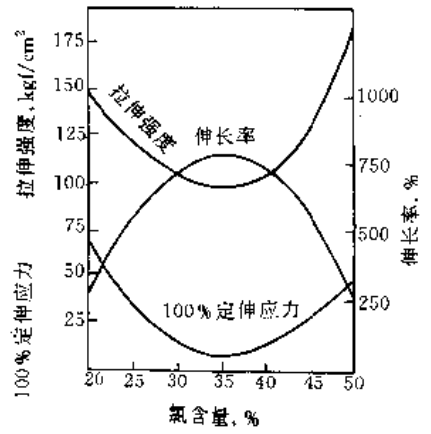


图 12.8 氯含量对氯化聚乙烯拉伸强度、100%定伸应力、扯断伸长率的影响

1kgf/cm²=0.0980665MPa

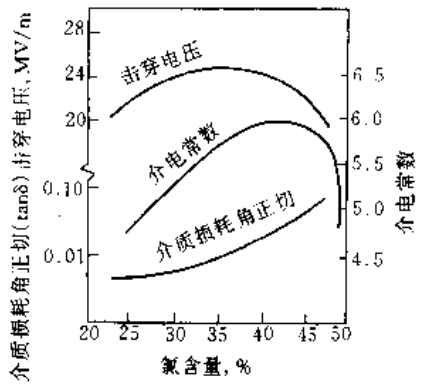


图 12.9 氯含量对氯化聚乙烯电性能的影响

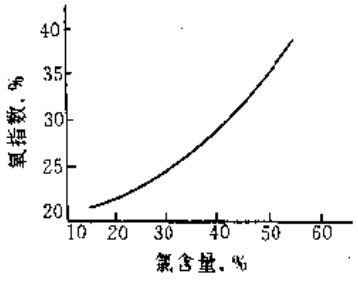


图 12.10 氯含量对氯化聚乙烯耐燃性的影响

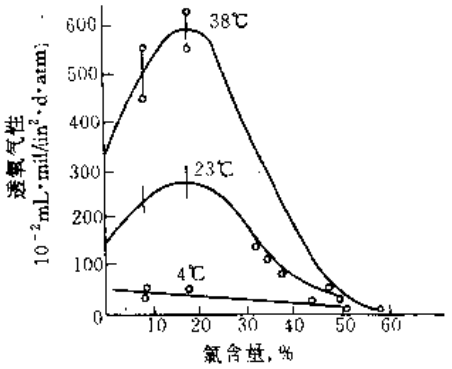


图 12.11 氯含量与氯化聚乙烯透气性的关系

1×10^{-2}mL·mil/(in²·d·atm)
$=4.50\times10^{-14}$cm³·cm/(cm²·s·MPa)

12.2. 氯化反应机理

聚乙烯与氯气的取代反应是一种自由基反应。氯气在引发剂或紫外光的作用下生成氯自由基，该氯自由基进攻聚乙烯大分子链上的碳氢键而不影响主链碳碳键，使之生成大分子自由基[12.4]。在氯气连续不断地通入情况下，自由基反应链不断地转移、传递，使氯化反应连续进行[12.24,12.25]。示意如下。

链引发：$\left[RC(=O)-O-\right]_2 \longrightarrow 2RC(=O)O\cdot \longrightarrow 2R\cdot + CO_2\uparrow$

$R\cdot + Cl_2 \longrightarrow RCl + Cl\cdot$

链转移：$\sim CH_2CH_2CH_2CH_2\sim + Cl\cdot \longrightarrow$

$\sim CH_2\dot{C}HCH_2CH_2\sim + HCl$

$\sim CH_2\dot{C}HCH_2CH_2\sim + Cl_2 \longrightarrow$

$\sim CH_2\underset{Cl}{CH}CH_2CH_2\sim + Cl\cdot$

……

链终止：停止通氯，自由基相互偶合、歧化或与物料、器壁碰撞而终止。

在氯化反应过程中，聚乙烯分子链上每取代上一个氯原子，同时生成一个分子的氯化氢副产物。整个氯化反应为放热反应。

12.3. 生产工艺

氯化聚乙烯的三种生产工艺中，工业性较大规模生产的有溶液法和水相悬浮法，特别是水相悬浮法自70年代以来已成为工业规模生产的主要方法。

12.3.1. 溶液氯化法

溶液氯化生产CPE的工艺流程[12.26]如图12.12所示。

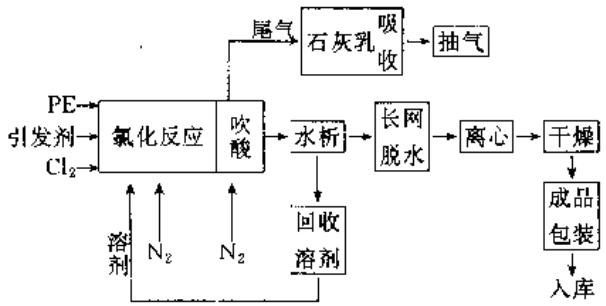


图 12.12　溶液氯化生产 CPE 工艺流程示意

氯化反应在装有回流冷凝器和喷射泵等尾气处理系统的搪瓷反应釜中进行，在反应釜中加入溶剂（四氯化碳、氯苯等）、聚乙烯升温使之溶解，以氮气排除釜中氧气后再加入引发剂并通氯反应，尾气（未反应的氯气和副产氯化氢）由喷射泵抽吸。经石灰乳吸收，排出废气。达到反应终点后，再用氮气吹除酸气后并将得到的胶液经水析使 CPE 与溶剂分离（溶剂经回收后循环使用），CPE 再经脱水、干燥得产品。

溶液氯化[12.27~12.35]的产品氯化均匀，具有很好的橡胶特性，易溶于有机溶剂，适宜用作橡胶、粘合剂和涂料。

该工艺的缺点是工艺复杂，反应釜设备生产率低，消耗定额、产品成本高，含氯有机溶剂毒性较大，污染大气环境，破坏大气臭氧层，损害操作人员安全和健康。根据蒙特利尔国际公约，以四氯化碳等含氯有机溶剂的溶液氯化工艺要限产，至 2010 年禁止生产。

12.3.2　水相悬浮法

（1）水相悬浮法的生产工艺　水相悬浮法的工艺流程及主要设备见图 12.13[12.36]。

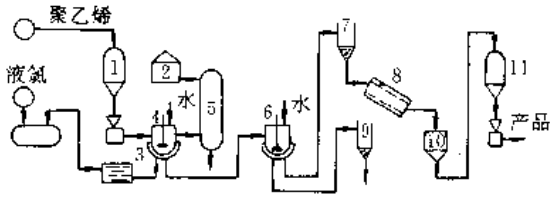


图 12.13　水相悬浮法氯化聚乙烯生产流程
1，11—料秤；2—碱槽；3—蒸发器；4—反应釜；5—尾气吸收器；6—水洗槽；7—湿料槽；8—倾析器；9—中和槽；10—干燥器

在耐酸搪瓷反应釜中依次加入净水（或盐酸水溶液）、聚乙烯粉、引发剂、分散剂等，强烈搅拌使聚乙烯均匀分散于水相介质，于不同温度下分段通氯反应。达到控制的通氯量后，终止反应。赶除未反应的氯气，反应物料经脱酸、水洗、中和、离心、干燥得到白色粉状产品[12.37]。

（2）原料规格、氯化方法和工艺条件　水相法氯化聚乙烯各生产厂家一般采用高密度聚乙烯（HDPE）为原料，图 12.14 表明各主要 CPE 生产厂家使用的 HDPE 分子量范围和产品的含氯量范围。

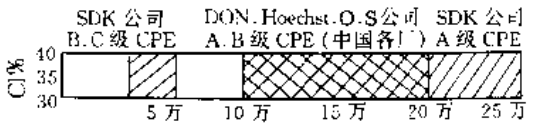


图 12.14　各 CPE 生产厂 CPE 含氯量和原料聚乙烯分子量分布情况

水相悬浮工艺采用从低温到高温分段氯化的方法[12.1]。起始阶段反应在远低于聚乙烯的结晶熔点温度下进行。氯化反应仅在聚乙烯颗粒表面和晶区边缘的无定形部分进行，颗粒内部和晶区内部的链段未被氯化。因此，在聚乙烯大分子链上形成了氯化段和未氯化段，如图 12.15 所示。

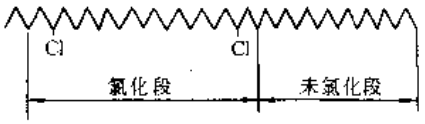


图 12.15　水相悬浮工艺开始阶段分子链示意

随后反应在聚乙烯熔点范围内进行，大分子链段的热运动使结晶破坏成无定形结构，氯在这些链段上发生反应形成氯原子分布密度不同的链段。氯原子的引入使无定形结构固定下来，赋予 CPE 良好的柔韧性和弹性[12.8]，如图 12.16 所示。

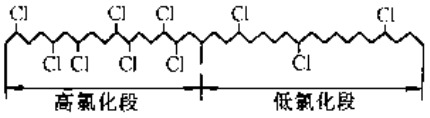


图 12.16　水相悬浮工艺后阶段分子链示意

表 12.1 表明了各公司水相法 CPE 的氯化配方和控制的工艺条件。

（3）技术经济指标　表 12.2 为日本昭和电工公司水相悬浮生产氯化聚乙烯的消耗定额[12.36]。

（4）主要产品牌号及质量指标　国内外各厂生产的氯化聚乙烯橡胶弹性体主要产品牌号及质量指标见表 12.3。

（5）三废治理　水相法生产 CPE 过程中，副产物氯化氢溶于水相介质成为盐酸。因此生产中会产生酸性废水，这些酸性废水可用液碱或消石灰中和至中性后排放。

反应釜排放的少量含氯尾气可用石灰乳或稀碱液吸收。

表 12.1 国内外氯化聚乙烯生产配方和氯化工艺条件

工艺项目 \ 生产厂	芜湖市化工厂 [12.38]	Dow Chemical Co. [12.39～12.41]	Hoechst AG [12.42～12.44]	昭和电工公司 [12.45～12.47]	大阪曹达公司 [12.48～12.51]
聚乙烯(PE)	低压 HDPE d=0.95～0.96 $\overline{M}$=(8～20)×10⁴ [主要(10～15)×10⁴]	低压 HDPE d=0.96 $\overline{M}$=(5～20)×10⁴ [主要(10～20)×10⁴]	低压 HDPE d=0.95～0.96 $\overline{M}$=(2～20)×10⁴ [主要(10～20)×10⁴]	中压 HDPE d=0.959 $\overline{M}$=主要(20～25)×10⁴ [B、C 级:(3～6)×10⁴]	低压 HDPE d=0.945～0.957 $\overline{M}$=(3～20)×10⁴ [橡胶型:(10～20)×10⁴]
投料比(H_2O : PE)	12 : 1～10 : 1	20 : 1～12 : 1	12 : 1	8 : 1～10 : 1	10 : 1
氯化方法	间歇釜式水相两段或三段氯化	间歇釜式水相两段氯化	间歇釜式 25%盐酸两段氯化	间歇釜式水相三段氯化	间歇釜式水相多段氯化或蒸煮
引发剂	有机过氧化物	过氧化叔丁基 70%丁醇溶液2.5mL/kg PE	过氧化叔丁基或其他过氧化物	过氧化叔丁基或其他过氧化物	有机过氧化物或紫外线辐照
乳化剂	非离子表面活性剂	十二烷基磺酸钠或聚乙二醇胺	癸基酚-环氧乙烷缩合物或脂肪酸磺酸钠	十二烷基苯磺酸钠或壬基酚-环氧乙烷缩合物	环氧乙烷-环氧丙烷共聚物
分散剂	水溶性高分子聚合物:1% PE	$CaCl_2$: 3.5%～4% PE; 硅酸镁: 5% PE	SiO_2细粉:1% PE; 甲基硅油:0.01%～0.3% PE; 聚α-乙烯吡咯烷酮	二萘甲烷磺酸钠: 0.2% PE; 或丙烯酸-丙烯酰胺共聚物	聚丙烯酸或丙烯酸与丙烯酰胺共聚物:1% PE
反应温度	Ⅰ段,低温,含氯量<20% Ⅱ段:中温,含氯量<30% Ⅲ段,PE 熔点,含氯量 34%～37%	Ⅰ段:90～100℃,氯化至含氯量≤20% Ⅱ段:126℃,含氯量 35%～42%	Ⅰ段:70～90℃,占总氯量 60%左右 Ⅰ段:≥120℃,占总氯量 40%	Ⅰ段:<100℃,氯化至含氯量≤15% Ⅰ段:<120℃,氯化至含氯量<30% Ⅱ段:PE 熔点	Ⅰ段,125℃,含氯量<20%,140℃煮 0.5h Ⅰ段,110℃,含氯量 30%,140℃煮 0.5h Ⅱ段:110℃氯化至要求含氯量
氯化时间	3～4h	3～5h	2～3h	3h	分段蒸煮:6～8h 二段氯化:4h

表 12.2 水相悬浮法生产氯化聚乙烯的消耗定额①

项目 单位	エラスレン 301A	エラスレン 351A	エラスレン 401A
高密度聚乙烯,kg/t	695	655	615
液氯,kg/t	682	745	829
消石灰,kg/t	707(334)	797(375)	887(417)
助剂及化学品,kg/t		65(55)	
蒸汽,t/t		7(3)	
电,kW·h/t		1350(1000)	
工艺用水,t/t		50(60)	
冷却水,t/t		480(150)	

① 括号内数据系 1982 年公布,其余为 1975 年公布。

表 12.3　国内外氯化聚乙烯弹性体的性能[12.1]

生产厂	牌号名称	氯含量 %	挥发分 %	密度 g/cm³	结晶度 %	门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	外观	纯胶片物性① 拉伸强度 MPa	拉伸强度 kgf/cm²	100%定伸应力 MPa	100%定伸应力 kgf/cm²	扯断伸长率 %	硬度(邵尔 A)
Dow Chemical Co.	Dow CM 0136	36	0.2	1.16	<2	80	粉状	8.30	84.6	0.9	9	750	
	Dow CM 0236	36	0.2	1.16	<6	70	粉状	8.30	84.6	1.0	10	750	
	Dow CM 0342	42	0.2	1.25	<2	65	粉状	8.8	90	1.2	12	550	
	Dow CPE 552	36	0.2	1.16	<2		粉状	13.8	140	2.1	21	600	
	Dow CPE 566	36	0.2	1.16	>2	60～80	粉状	9.0	92	1.0	10	700	
	Dow CPE SD 674	25	0.2	1.10	25		粉状	10.3	106	3.4	35	800	
昭和电工公司	エラスレン251A	25	0.2	1.05	非结晶②	65	粉状	15.8	160	3.0	30	650	
	エラスレン301A	30	0.2	1.10	非结晶	70	粉状	9.81	100	1.5	15	750	
	エラスレン351A	35	0.2	1.15	非结晶	75	粉状	8.8	90	1.3	13	750	
	エラスレン401A	40	0.2	1.20	非结晶	80	粉状	7.9	80	1.3	13	800	
	エラスレンTR	28	0.2	1.08	非结晶	80	片状	4.8	50	0.8	8	700	
大阪曹达公司	ダイソラック MR104	40	0.3	1.20	非结晶	67	粉状	8.8	90	1.0	10	700	57
	ダイソラック H135	35	0.3	1.15	非结晶	57	粉状	12.8	130	1.0	10	730	62
	ダイソラック G235	35	0.3	1.15	<10		粉状	12.8	130	1.5	15	750	70
芜湖市化工厂	CPE 036A	36	0.3	1.16	<2③		粉状	>6.0	>60	2.0	20	600～800	≤65
	CPE 040A	46	0.3	1.16	<2		粉状	>7.0	>70	2.0	20	550～800	≤70
	CPE 032-A	32	0.3	1.10	<2		粉状	>7.4	>70	2.0	20	>500	<70
潍坊化工厂					TAC④								
	H130⑤	30	0.3		≤5		粉状	≥6	≥60				57
	H135	35	0.3		≤5		粉状	≥6	≥60				57
	H140	40	0.3		≤5		粉状	≥6.5	≥65				65
	H140	40	0.3		≤5		粉状	≥6.5	≥65				65
	239A	39	0.3		13～25		粉状	5～7	50～70				70
	239B	39	0.3		28～37		粉状	5～75	50～75				70

① 纯胶片系由 CPE 100 份与 1～3 份稳定剂经混炼后压成的试片。

② 非结晶系指产品的残留结晶度<2%。

③ 芜湖化工厂 CPE 质量指标中无此项指标，表中数据系对样品抽样测试结果。

④ TAC 值系指 CPE 产品溶剩值，该值越小说明结晶度越小。

⑤ 潍坊化工厂前 4 个牌号见部标 HG/T 2704—95。

水相氯化反应其介质具有很强的腐蚀性，工艺中各相应设备应采取有效的防腐措施[12.52]，防止氯气泄漏。

12.3.3.　气相悬浮法

气相悬浮法(又名固相法)是将粉状的聚乙烯与防粘剂、分散剂、引发剂等助剂均匀悬浮在氯气(或氯气与其他惰性气体组成的混合气体)内，直接进行氯化反应[12.53]。美国道化学公司[12.54]、德国赫司特公司[12.55]、中国湖北化学所、青岛化工学院[12.56]等单位对该工艺进行了大量研究工作，在反应物料的防粘结、防焦烧、防静电等方面取得了显著进展[12.57]。

气相悬浮法主要有流化床法和搅拌床法。流化床反应器由于设备结构、材质选择、生产控制、安全等关键技术尚未妥善解决，至今未形成工业生产规模[12.58]。搅拌床法因结构简单已有小规模生产装置[12.59,12.60]。其工艺流程见图 12.17[12.61]。

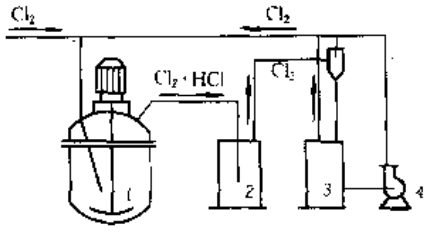


图 12.17　气相法氯化聚乙烯工艺流程示意

1—反应釜；2—酸吸收槽；3—循环槽；4—循环泵

气相法因其明显的优越性受到重视，其反应可在干燥状态下进行。设备腐蚀情况没有水相法严重，副产氯化

氢便于回收制成工业盐酸，减少了三废治理的费用，工艺流程简单，生产成本较低。

利用类似水相法分段氯化和热处理等方法，气相法也可生产残留结晶度低的弹性体产品，同时也可以生产系列的从低氯（LCPE）到高气（HCPE）不同性能、不同用途的产品[12.62,12.63]。

12.4. 应 用

氯化聚乙烯具有十分广泛的用途，常用作塑料的抗冲击、耐寒、耐燃改性剂，也是综合性能较好的特种合成橡胶[12.64]。

12.4.1. 在塑料工业中的应用

(1) 作为硬质PVC制品的抗冲击改性剂 硬质PVC制品中掺入3～5份CPE可使其抗冲击强度提高2～3倍，CPE的用量8～10份时可提高10倍以上[12.65]。此外还可改善PVC硬制品的加工流动性、尺寸稳定性、耐寒和耐候性[12.56,12.67]。因此，CPE共混改性的PVC广泛用来制造高强度PVC异型材、管材、板材[12.68～12.70]、钙塑材料和各种注塑制品、模压制品[12.71]。

(2) 软质PVC制品的高分子增塑剂 氯化聚乙烯改性的PVC软质塑料广泛用作电线绝缘包皮、电缆护套和夹层材料[12.72]、包装薄膜[12.73]、阻燃隔膜、鞋底材料[12.74～12.76]和发泡材料[12.77]等。不仅可以提高制品的耐寒性、耐热老化性（使PVC软制品不会因增塑剂迁移而引起脆化），而且增强电线绝缘与金属的粘结性、韧性和耐水性，增强鞋底的防滑性和耐屈挠性能[12.73]。

(3) CPE与其他塑料共混改性 聚乙烯与CPE共混可提高聚乙烯绝缘材料的耐燃、耐热、耐候老化性能和韧性、回弹性[12.78]，广泛用于电缆和耐燃的软硬制品、发泡材料。

聚丙烯与CPE掺混可提高制品的耐燃、发泡和电镀性能[12.79]。

EVA与CPE掺合可制作耐燃、柔软性电线绝缘材料、高压电缆夹层材料和抗静电耐燃贴面材料[12.80]。

聚苯乙烯及其共聚物（如ABS等）[12.81]与CPE掺混可提高制品的耐燃、耐候和抗冲击性[12.82]。

CPE还可与聚氨酯(PU)、聚酯(PET)、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、尼龙(PA)、氯化聚氯乙烯(CPVC)等树脂共混改性提高耐候、耐燃和抗冲击性能[12.83]。

CPE与再生塑料共混可改善其韧性和其他机械性能，拓宽其使用范围[12.84]。

12.4.2. 在橡胶工业中的应用

(1) 氯化聚乙烯橡胶的配合 氯化聚乙烯是一种粉末状的含氯弹性材料，经过适当的配合可制特种制品。氯化聚乙烯橡胶的配合通常含有下列组分：稳定剂、增塑剂、填料、硫化和硫化促进剂、橡胶和其他高分子材料、着色剂等。

a. 稳定剂 其作用是防止CPE在加工成型受热过程中发生分解反应。通常与PVC加工用的稳定剂相同，如金属皂类、铅类、有机锡类、镁类和环氧类化合物。锌类及铁类化合物会诱发脱氯化氢，应尽量限制使用[12.85]。

b. 填充剂 氯化聚乙烯橡胶对各类填充剂有很高的填充性能，常用的有碳酸钙、滑石粉、粘土、氢氧化铝、氢氧化镁、炭黑[12.86,12.87]。磁生橡胶制品可加入700～1500份的铁酸钡[12.88]。

c. 增塑剂 可提高CPE加工时的流动性，降低制品的硬度，常用的有邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、氯化石蜡、磷酸酯类。

d. 硫化和硫化促进剂 氯化聚乙烯橡胶具有较高的生胶强度，可用作非硫化的热塑弹性材料。为进一步提高制品性能，需加入硫化剂和硫化促进剂。适用于氯化聚乙烯橡胶的硫化体系有：硫脲类、胺类、有机过氧化物类[12.89]、三嗪类、硅烷类、噻二唑类等[12.90,12.91]。

e. 橡胶和其他高分子材料 这类材料可改善CPE的硫化性能，提高胶料的硫化速度，并可改善某些物理机械性能，使制品适合某特种用途。一般通用橡胶都可与CPE掺混并用[12.92,12.93]，如天然橡胶（NR）、顺丁橡胶（BR）、丁腈橡胶（NBR）、丁苯橡胶（SBR）、氯丁橡胶（CR）、氯磺化聚乙烯橡胶（CSPE）、三元乙丙橡胶（EPDM）、聚丙烯酸酯橡胶（ACR），也可加入PVC、PA、EVA、ABS等树脂制成热塑性弹性体[12.81～12.83]。

f. 着色剂 CPE本身为白色产品，具有很好的着色性能，与适量的颜料配合可制成各种色彩的艳丽制品[12.94]。

(2) 加工和硫化 氯化聚乙烯橡胶可用通用橡胶的混炼设备（如双辊炼胶机、密炼机、捏合机）进行胶料的配合和炼胶工艺。当与其他橡胶共混时，应先将CPE与稳定剂、填料等先捏合均匀后再进行共混炼。混炼后的CPE胶料有热塑特性，在80～120℃温度范围内它可在通常的橡胶挤出机中顺利而迅速地挤出，挤出速率和制品的表面质量与其他橡胶相当甚至更好，模口膨胀相当低[12.95]。也可以适用冷进料型的挤出工艺。CPE胶料极易用压延、模压和注射等方法加工成各种制品[12.96]。

氯化聚乙烯是结构饱和的橡胶，硫化温度较普通橡胶高，通常在150～190℃范围硫化，硫化时间从数分钟至1h，硫化温度越高，硫化时间越短。

(3) 应用范围 氯化聚乙烯橡胶是综合性能较好、价格较低廉的特种合成橡胶，其应用范围很广。主要有以下几方面。

a. 中低压电线绝缘和矿用电缆、船用电缆的护套材

料[12.97]。

b. 输油、输酸的特种胶管、软管和各种挤出型管材[12.98]。

c. 高耐燃矿用运输带、传动胶带[12.99,12.100]。

d. 模压制品：应用于油井、矿山、化工、汽车和工业各个环节的特种要求的耐油、耐热、耐蚀性的“O”型环、密封件、衬垫、胶辊和各种金属橡胶杂件制品[12.101]。

e. 彩色橡胶制品。用 CPE 配合的彩色和白色橡胶制品色彩鲜艳，具有耐阳光、不易褪色、耐臭氧、耐屈挠等突出优点，应用于小汽车轮胎和自行车轮胎的贴面[12.94]和各种彩色的卷材、片材[12.102]。

f. 防水卷材。氯化聚乙烯橡胶单独使用或与乙丙橡胶、氯丁橡胶[12.103]等并用制成的屋面防水卷材具有卓越的耐候性。氯化聚乙烯的热塑性弹性配合物，可不经硫化、压延制成各类防水卷材[12.104]。

g. 磁性和导电橡胶。氯化聚乙烯与磁粉组成的热塑性弹性料经挤出充磁后可制成冰箱门磁封条[12.105]，经模塑后可制成各种磁性杂件，经压延、硫化制成不同厚度的橡胶板材，用作设备的防腐衬里。

氯化聚乙烯与导电炭黑、金属细粉组成的配合料可用来制作导电橡胶制品[12.106]。

h. 鞋底材料。氯化聚乙烯与聚氨酯橡胶、丁苯橡胶掺混改性可制成各类高、中档的鞋底材料[12.89]，在降低制品成本的同时保持其高耐磨、耐屈挠、防滑、耐老化的特点。

12.4.3. 接枝共聚物及其他方面的应用

氯化聚乙烯作为母体可与各种不饱和单体（如苯乙烯、氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等）接枝共聚，得到性能优良的新型材料。

日本昭和电工株式会社，中国高桥化工厂[12.107]、安徽省化工研究院开发的 ACS 树脂（丙烯腈-CPE-苯乙烯共聚物）具有良好的耐化学药品性和卓越的耐候性，其耐燃性、耐电弧性更优于 ABS 和高抗冲聚苯乙烯，已形成通用级 GW180、GW120、GW160 和难燃级 NF960、NF980、NF920、NF860 等系列牌号，广泛用于电器仪表、车辆、轻工、农机等抗静污染和难燃制品及零部件[12.108]。

中国安徽省化工研究院研制的 CPE-VC 接枝共聚物具有很高的抗冲强度，其常温缺口冲击值可达 100kJ/m² 以上，为相同份量 CPE 改性的 PVC 共混物的 2～5 倍[12.109]。

MCS（甲基丙烯酸甲酯-CPE-苯乙烯共聚物）作为热塑性、耐燃、耐候、高冲击性能优良的透明材料引起国内外研究开发机构的重视[12.110]。

氯化聚乙烯其他方面的用途（特别是溶剂法生产的 CPE 和高含氯量的 HCPE）是作为粘合剂、涂料的高分子成膜材料[12.111]、粘结材料和用作油墨的树脂增粘材料。CPE 涂料可用作塑料[12.112]、橡胶、钢、铝、陶瓷、混凝土等材料的底漆或面漆，具有粘结力强，耐酸、氯气等介质腐蚀，耐燃、耐候、耐水性好以及抗海水有机物沉积等优点。CPE 粘合剂（溶液或粘合胶片）对许多材料具有很强的粘合力[12.113]，可使塑料、橡胶、金属、木材、纸、玻璃、石料等粘结、层压和密封。CPE 油墨可增强色料对印刷基体粘附强度[12.114]。

13. 氯磺化聚乙烯

氯磺化聚乙烯（chlorosulfonated polyethylene，简称 CSP、CSPE、CSM）通常称作“海帕隆”（Hypalon）。按照美国材料和试验协会（ASTM）D 1418 的命名法，其缩写应为 CSM。

氯磺化聚乙烯工业化已有 40 多年的历史，但至今仍处于发展阶段。90 年代，世界上氯磺化聚乙烯的主要生产国家有美国、日本、独联体和中国，世界总生产能力为 65kt/a，其产量也接近于这一数值。

氯磺化聚乙烯于 20 世纪 40 年代由美国 Du Pont 公司首先研究。该公司于 1952 年开始商品牌号为 Hypalon-S-2 的工业化生产，该产品因加工性不佳而滞销。经改进后，于 1955 年 Hypalon-20，Hypalon-30 问世投产。1958～1962 年间相继出现了 Hypalon-40、Hypalon-45 和 Hypalon-48 品级新产品。1981 年 Du Pont 公司将其 Beaumont 工厂装置的生产能力由 32kt/a 扩建到 36 kt/a。1983 年该公司又在英国北爱尔兰的 Maydown 工厂新建成 18kt/a 的新装置。这样，美国 Du Pont 公司生产 5 个品级、9 个牌号的 Hypalon 产品，生产能力为 54kt/a，约占世界总产量的 90%。

前苏联对氯磺化聚乙烯的研究较早，70 年代中期就已生产 7 个牌号的氯磺化聚乙烯产品。

日本于 70 年代开始研制氯磺化聚乙烯，1983 年日本电气化学工业株式会社和东洋曹达工业株式会社各自建成 2500t/a 的装置，分别生产 5 个牌号和 7 个牌号的氯磺化聚乙烯。

中国于 1965 年由吉林化学工业公司研究院首先研制并建成了中型试验装置，研制成功了 CSM 2910 和 4010 两个牌号。在此基础上，1969 年吉林化学工业公司电石厂建成了半工业化氯磺化聚乙烯生产装置，投产后于 1970 年搬迁至湖南省益阳市。1970～1971 年该厂又建成了一套 500t/a 的装置，经技改扩建后生产能力达 1000t/a。1988 年该厂再建一套 1000t/a 的氯磺化聚乙烯新装置。除上述牌号外，又研制成功了 CSM 3305、4008 和 2300 新牌号产品。

13.1. 品种牌号的划分

氯磺化聚乙烯因结构、分子量和含氯量不同而性能和用途各异。国内外均以品种牌号来表示它们的结构含

表 13.1 中国国家标准规定的氯磺化聚乙烯牌号

项 目	氯磺化聚乙烯牌号						
	CSM 2910	CSM 4010	CSM 2304	CSM 3304	CSM 3305	CSM 3308	CSM 4008
含氯量,%	29～33	40～45	23～27	33～37	33～37	33～37	40～45
原料聚乙烯类型	低密度	低密度	高密度	高密度	高密度	高密度	高密度
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	按需要控制	按需要控制	40～50	40～50	50～60	80～90	80～90

表 13.2 中国氯磺化聚乙烯与国外对应牌号的对照

中 国			美 国	前苏联	日 本	
国家标准牌号	企业牌号	化工部前标准牌号	Du Pont 公司牌号	牌 号	东洋曹达公司牌号	电气化学公司牌号
CSM 2300	CSPE-45	LHYJ-23	Hypalon-45		Toso-CSM-320	Denka CSM 230
CSM 2910	CSPE-20	LHYJ-29	Hypalon-20	ХСПЭ-А, Е. П. Л. С.	Toso-CSM-220	Denka CSM 220
CSM 3304	CSPE-40S	LHYJ-33S	Hypalon-40S		Toso-CSM-430	Denka CSM 340
CSM 3305	CSPE-40	LHYJ-33	Hypalon-40		Toso-CSM-530	Denka CSM 350
CSM 3308	CSPE-40HV	LHYJ-33HV	Hypalon-4085	ХСПЭ-40	Toso-CSM-930	Denka CSM 390
CSM 4010	CSPE-30	LHYJ-401	Hypalon-30		Toso-CSM-340	
CSM 4008	CSPE-48	LHYJ-400	Hypalon-48		Toso-CSM-740	
			Hypalon-48S			

量和性能差别。

13.1.1. 产品牌号划分原则

美国和前苏联关于氯磺化聚乙烯产品牌号的划分原则未见报道。日本东洋曹达株式会社和电气化学工业株式会社采用三位数字法表示不同牌号，前面两位数字是门尼粘度和氯含量的十位数，其前后顺序两家公司则各不相同，第三位为零。

中国主要根据含氯量、原料聚乙烯种类和产品的门尼粘度划分为不同牌号的氯磺化聚乙烯。中国国家标准规定的氯磺化聚乙烯牌号见表 13.1。

13.1.2. 品种牌号标志及其含义

中国国家标准 GB 5576—85“合成橡胶的命名”规定了氯磺化聚乙烯的命名牌号编制规划。命名法按主链化学结构分类：M 为聚亚甲基主链饱和橡胶，C 表示橡胶大分子中含氯，S 表示橡胶大分子中含硫，因此氯磺化聚乙烯以 CSM 表示。其特征结构含量及性能特点用 CSM 后面的四位数字表示，前两位数字为聚合物含氯量百分数的低限值；第三位数字表示原料聚乙烯的种类，0 为高密度聚乙烯，1 为低密度聚乙烯；第四位数表示生胶的门尼粘度，0 表示门尼粘度不作特殊控制(通常为 30～60)，其他数字以门尼粘度值的十位数字低限值表示。

13.1.3. 中国与国外相应牌号的对照

中国氯磺化聚乙烯牌号相对应的国外牌号列于表 13.2。

13.2. 结构与性质

CSM 是通过聚乙烯在均相溶液中氯化和氯磺酰化而制备的系列合成弹性体。其反应可用下式表示：

$$\leftarrow CH_2\rightarrow_n + (b+c)Cl_2 + cSO_2 \xrightarrow{\text{引发剂}}$$

$$\leftarrow CH_2\rightarrow_a\leftarrow \underset{\displaystyle Cl}{CH}\rightarrow_b\leftarrow \underset{\displaystyle SO_2Cl}{CH}\rightarrow_c + (b+c)HCl$$

$$n = a+b+c$$

该反应可使用自由基引发剂或光进行引发。因为反应是在均相溶液中进行的，所以产物中三种链段基本上沿聚合物链呈无规分布。在典型的弹性体产物中含氯 36%，含硫 1%，其中 $a:b:c=108:32:1$。

用高密度聚乙烯制得的氯磺化聚乙烯呈线性结构，而用低密度聚乙烯制得的氯磺化聚乙烯则有支链结构。氯原子和氯磺酰基在氯磺化聚乙烯大分子碳链上的分布是无规排列的，其含量可根据不同的性能需要进行控制，因此氯磺化聚乙烯的性能取决于聚乙烯的结构、分子量以及氯含量和氯磺酰基的含量。

13.2.1. 结构对性质的影响

聚乙烯分子上引入氯和氯磺酰基团破坏了它的结晶结构，将热塑性材料转变成无定型的聚合物，使其具有弹性体功能，且可以通过氯磺酰基进行热交联。氯的引入可提高其耐油性。与标准的合成橡胶比，氯磺化聚乙烯具有

较高的耐油、耐臭氧和耐热性。因此，它可以广泛地应用于建筑、电线电缆、汽车零部件和工业制品（胶带、胶板、胶管）等方面。

（1）氯、硫含量的影响　随着氯含量的增加，氯磺化聚乙烯的玻璃化温度、耐油性和粘度增加，氯含量增加10%低剪切粘度大约增加2倍。氯磺化聚乙烯的玻璃化温度和油胀性与氯含量的关系分别见图13.1、图13.2。氯含量为30%～35%时，可获得最好的橡胶性，同时，氯磺化聚乙烯的性能还受聚乙烯的类型、反应条件的影响。

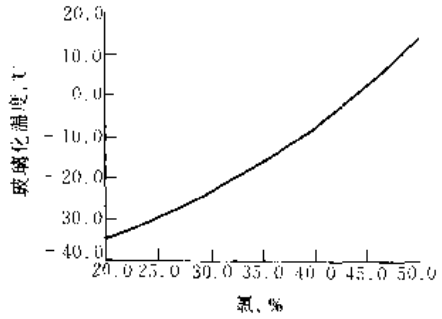


图13.1　玻璃化温度与氯含量的关系

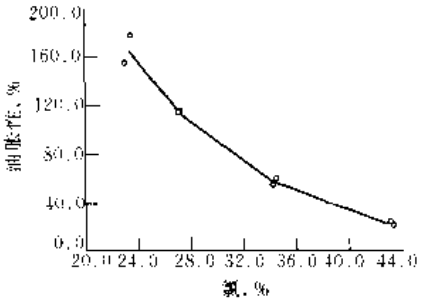


图13.2　油胀性与氯含量的关系

氯磺化聚乙烯中的硫以氯磺酰基的形式存在。氯磺化程度仅仅是为了给出适宜的硫化侧基数目。在通用的商品化氯磺化聚乙烯中硫含量确定为1%。

（2）分子量、分子量分布的影响　与其他无定型聚合物一样，氯磺化聚乙烯在加工温度下的粘度与其分子量和分子量分布有关[13.1]。线性氯磺化聚乙烯的零剪切粘度与其重均分子量的3.4次幂成正比。尤其在主要加工范围内，它的粘度是非牛顿型的。门尼粘度被看作弹性体的一个重要性质，因为它表示弹性体的某些加工行为。即使在公称低剪切速率下测定，它的粘度也属于高非牛顿型的。对于较宽分子量分布的氯磺化聚乙烯，它的粘度随剪切速率迅速减小。

（3）残余结晶的影响　在室温下氯磺化聚乙烯的性质还依赖于聚合物残余结晶的数量和熔点。例如，氯含量24%的氯磺化聚乙烯比氯含量35%的氯磺化聚乙烯硬，而氯含量24%的氯磺化聚乙烯的冷流性比氯含量35%的氯磺化聚乙烯差。即使在较高的温度下，相应的影响也是一样的。在任何氯含量下，残余结晶的数量都随氯原子沿聚合物链的分布变化，依次是随温度、溶剂和氯化试剂变化[13.2～13.4]。在任何时候，在聚合物中保留有足够数量的足够长的亚甲基链节嵌段都会产生结晶，其熔点和熔融热依赖于这种嵌段的长度和数量[13.5]。

13.2.2.　性　质

（1）物理化学性质　氯磺化聚乙烯为白色固态弹性体，密度为1.07～1.27g/cm³，溶于芳香烃和卤代烃，不溶于脂肪烃和醇，在酮和醚中只溶胀不溶解。氯磺化聚乙烯大分子中氯磺酰基和活泼氯原子反应性较强，能与许多含活泼氢的物质或者金属氧化物反应，使大分子交联，其反应如下：

$$RSO_2Cl+2R'NH_2 \longrightarrow RSO_2NHR'+R'NH_2\cdot HCl$$

$$RSO_2Cl+RSO_2NHR'+MgO \longrightarrow RSO_2NR'SO_2R+MgClOH$$

根据Смит的研究结果，氯磺化聚乙烯的热降解过程分三个阶段[13.6,13.7]。

a. 在较低温度下，发生氯磺酰基的脱出和分解，生成二氧化硫和氯化氢，聚合物的碳链上形成反式烯烃双键结构。

$$\sim\sim CH_2-CHSO_2Cl\sim\sim \longrightarrow \sim\sim CH=CH\sim\sim + SO_2 + HCl$$

b. 在中等温度下发生脱氯化氢反应，首先脱出氯磺酰基β位上的氯原子，接着是脱出邻近的氯原子和叔碳原子上的氯原子等。在氯磺化聚乙烯中，此类活泼氯原子约占总氯含量的22%，占聚合物重量的6%。

c. 温度进一步提高时，聚合物的分子链断裂。在150℃时，聚合物所含的硫约有70%～80%以二氧化硫的形式脱出。而在180℃时，经5h后，聚合物中的结合硫基本上全部脱出。在150℃时，二氧化硫的脱出比氯化氢的脱出更为强烈。实验证明，加热时会发生降解和交联。

（2）一般物理性能　氯磺化聚乙烯与其他通用橡胶一样，通过调整填充剂、软化剂和其他配合剂的用量，可以得到具有各种不同物理性质的硫化胶。各型海帕隆生胶基本配方的力学性能如表13.3所示。

表13.3　各型海帕隆生胶基本配方硫化胶的力学性能

海帕隆型	20	30	40	40S	40HV	45	48
海帕隆（各型），份	100	→	→	→	→	→	→
MgO（高活性），份	4	→	→	→	→	→	→
季戊四醇（200目），份	3	→	→	→	→	→	→
四硫化双五亚甲基秋兰姆，份	2	→	→	→	→	→	→
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	34	37	55	48	135	39	72

续表

海帕隆型	20	30	40	40S	40HV	45	48
门尼焦烧MS(121℃)							
最低值	11	9	18	15	51	14	20
上升10个点的时间	25	41	20	26	16	22	27
力学性能(153℃×30min)							
100%定伸应力							
MPa	1.8	2.7	1.1	1.1	1.4	2.9	1.2
kgf/cm²	18	28	11	11	14	30	12
300%定伸应力							
MPa		12.5	4.1	3.8	4.8	6.9	4.3
kgf/cm²		127	42	39	49	70	44
拉伸强度							
MPa	8.2	18.3	28.1	28.2	28.1	24.5	23.2
kgf/cm²	84	187	287	288	287	251	237
伸长率,%	280	400	520	580	460	480	510
硬度(邵尔A)	54	69	53	55	56	73	63
撕裂强度(ASTM D)							
C型,N/cm	412	275	402	441	382	559	314
kgf/cm²	42	28	41	45	39	57	32

注:→表示同左。

(3) 特殊性能

a. 耐天候性 氯磺化聚乙烯对臭氧有充分的抗耐性,所以其耐臭氧性问题不需专门考虑,只有当要求特别耐天候时,才考虑着色剂、填充剂、增塑剂和硫化体系的选择问题。氯磺化聚乙烯耐天候配方的硫化胶试片在含臭氧1.0~6.8cm³/m³的空气中,拉伸20%状态下,360h不出现龟裂。其制品暴露于户外,经6年仍不龟裂、不喷霜、不变色。

b. 耐热性 氯磺化聚乙烯具有较好的耐热性。连续使用温度为120~140℃,在100~110℃下的使用寿命可达数年,间断使用温度为140~160℃,瞬间冲击温度为230℃,属中上等耐热弹性体品级。

c. 难燃性 氯磺化聚乙烯因含有较多的氯,所以没有自燃性。移开火焰后即自行熄灭。

d. 耐水性 氯磺化聚乙烯的耐水型硫化胶可浸没在水介质中,甚至在沸水中长期使用。

e. 耐化学药品性 因为氯磺化聚乙烯是以聚乙烯作主链的饱和型弹性体,所以它可以耐酸、碱及其他许多种化学品,特别是对强氧化剂也有抗耐性。

f. 耐油性 氯磺化聚乙烯的耐油性主要取决于氯含量,氯含量越高耐油性越好。其中,以氯含量为43%的Hypalon 48和48S(氯含量最高的弹性体产品)的耐油性最好。就该胶种的耐油性来讲,在弹性体中居中等。

g. 低温性能 氯磺化聚乙烯的脆化温度为-60~-40℃,含氯量越少,低温性能越好。但氯磺化聚乙烯属于强极性弹性体,低温弹性较差。为了获得较好的低温性能,常在胶料配方中加入耐寒增塑剂。

h. 电性能 氯磺化聚乙烯硫化胶的介电性能优良,且耐电晕放电,用其作为绝缘材料时,电性能介于天然橡胶和氯丁橡胶之间。耐水性好的氯磺化聚乙烯硫化胶在120℃的水中仍保持着良好的介电性能,可用于600V以下的电线、电缆绝缘及高压电线、电缆护套。

13.3. 制 造

氯磺化聚乙烯的制备方法主要分溶液法和固相法两大类。国内外工业化生产均采用溶液法,此处亦重点叙述。

13.3.1. 溶液法

溶液法是将聚乙烯溶解于溶剂中,在引发剂存在下,与氯气和二氧化硫反应,或与氯气和磺酰氯反应,或单独与磺酰氯反应制造氯磺化聚乙烯。

13.3.1.1. 反应原理 在引发剂有机过氧化物、吡啶或类似的碱存在下,聚乙烯与氯气和二氧化硫[13.8,13.9]或与氯气和磺酰氯[13.10]或单独与磺酰氯[13.11,13.12]进行氯磺化反应。聚乙烯与磺酰氯的反应很可能是引发剂首先将磺酰氯分解成氯气和二氧化硫后进行的。在上述情况下,其反应历程很可能都是自由基链式过程[13.13]:

$$R{-}H+Cl\cdot \longrightarrow R\cdot +HCl$$
$$R\cdot +Cl_2 \longrightarrow R{-}Cl+Cl\cdot$$
$$R\cdot +SO_2 \longrightarrow R{-}SO_2\cdot$$
$$R{-}SO_2\cdot +Cl_2 \longrightarrow RSO_2{-}Cl+Cl\cdot$$
$$R\cdot +SO_2Cl_2 \longrightarrow R{-}Cl+SO_2Cl\cdot \longrightarrow SO_2+Cl\cdot$$

最常用的引发剂是偶氮二异丁腈。其他大约在100℃活化的引发剂也可以使用。

13.3.1.2. 溶剂 溶剂必须选用能够溶解聚乙烯和氯磺化聚乙烯,而且对于氯化试剂呈惰性的有机溶剂。四氯化碳是较常选用的溶剂[13.8~13.10],而氯苯[13.14,13.15]、1,1,2,2-四氯乙烷[13.15]、氯仿、三氯一氟甲烷[13.2]、二氯甲烷及其混合物也可以选用。

试验室内一般使用氯苯为溶剂,因为在常压下氯苯的沸点高,足以溶解高密度聚乙烯,而其他溶剂则必须在加压下使用。

工业生产一般都采用四氯化碳为溶剂。随着全世界对大气环境保护的重视,人们认为四氯化碳有可能破坏大气臭氧层,故不宜继续使用。另外,用普通氯仿为溶剂制造氯磺化聚烯烃,其产品在混炼时易焦烧,制品易被污染。最近,日本东曹公司的滕井等人提出[13.16],使用除去稳定剂的氯仿为溶剂可以克服上述缺点。

13.3.1.3. 引发剂 溶液法制氯磺化聚乙烯的引发剂一般用2,2-偶氮二异丁腈,采用氯醛二过氧化物、乙酰环己基磺酰过氧化物和(或)羟甲基叔丁基过氧化物也很有效[13.17]。以磺酰氯为氯磺酰化试剂时,用吡啶、喹

啉等特定胺类为助引发剂，如不加入胺类，聚乙烯与磺酰氯只发生氯化，只有加入胺类时才发生部分氯磺化。

13.3.1.4.　生产方法　氯磺化聚乙烯的工业化生产国内外均采用溶液法。首先向反应器加入溶剂和聚乙烯，然后关闭反应器加热溶解聚乙烯，其他的反应物料和引发剂连续加入反应器内，直到获得预期组成的产物为止。是否获得预期组成的产物，可以由加入的氯化剂与氯磺酰化剂的量或伴随反应进行的同步红外分析来判断。反应完成后，副产物气体氯化氢和二氧化硫用氮气从聚合物溶液中吹出，完成化学反应的溶液通过离析除去溶剂。工业生产中通常采用水蒸气蒸馏或滚筒薄膜蒸发的方法除去溶剂，最终产品用防结块剂处理并包装。氯磺化聚乙烯生产过程示意见图 13.3。

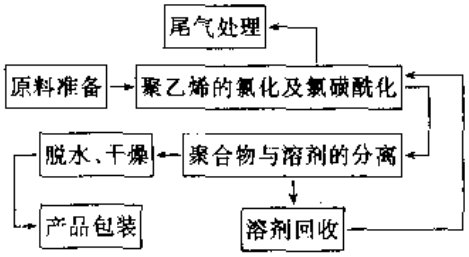


图 13.3　氯磺化聚乙烯生产过程示意

(1) 氯化及氯磺酰化过程　最简单的间断法流程如图 13.4 所示。溶剂按要求量加入反应釜中，然后加入定量的聚乙烯，用蒸汽间接加热溶解后，加入引发剂，通入氯气和二氧化硫的混合气体进行氯化和氯磺酰化反应。高密度的聚乙烯的溶解与氯化应在 100～150℃及 0.1～0.5MPa 的压力下进行，使聚合物预氯化到含氯量为 10%～30%，以增加溶解性，防止在 60～80℃氯磺化反应时发生凝胶。高密度聚乙烯经预氯化后，用冷却水冷却至 60～80℃，再通入氯气和二氧化硫的混合气体继续进行氯化和氯磺酰化反应达到要求的程度。用低密度聚乙烯时，其溶解和反应均可在 60～80℃下进行。

反应生成的副产物氯化氢气体夹带的溶剂，经冷凝器冷凝后回流入反应釜。达到预定氯化和氯磺酰化反应程度的聚合物溶液，用氮气吹除其中溶解的酸气或加入酸气接受体一类的物质以中和酸气。最后加入稳定剂缩水甘油醚或环氧树脂，制得氯磺化聚乙烯溶液。

(2) 氯磺化聚乙烯与溶剂的分离　工业生产中都采用热水凝聚、水蒸气汽提溶剂、最后经挤压脱水和干燥得到氯磺化聚乙烯成品。80 年代日本东洋曹达公司报道了一种新的分离方法。此法采用薄膜蒸发器将含氯磺化聚乙烯 12%～20%的四氯化碳溶液在真空下加热蒸发到聚合物含量为 52%，然后用真空排气式挤压机于 150～50℃、0.02～0.033MPa 的余压下进一步脱除溶剂，得到溶剂含量为 0.3%、凝胶含量低于 0.1%的氯磺化聚乙烯。此法能耗低，设备占地面积小，有工业生产发展前景。

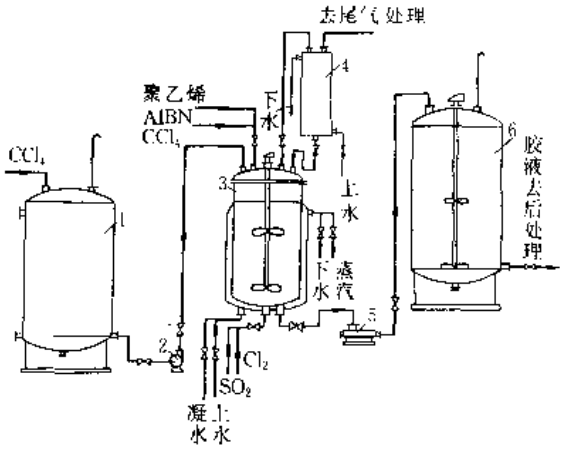


图 13.4　聚乙烯氯化及氯磺化工艺流程
1—四氯化碳槽；2—四氯化碳泵；3—反应器；4—冷凝器；5—胶液泵；6—胶液槽

氯磺化聚乙烯的凝聚流程，根据采用的凝聚器的不同而异。采用塔式凝聚时，循环热水、蒸汽、胶液三者并流从塔底进入。经凝聚后的胶料和热水从塔头的下部排出。塔顶则排出汽化的溶剂和部分水蒸气。塔式凝聚工艺的缺点是，水胶比大，蒸汽消耗量高；凝聚效果差，停留时间短，湿胶中溶剂含量高；工艺控制难，湿胶易结成大块，使出料不稳定。

釜式凝聚工艺采用单釜或串联双釜凝聚。操作胶液从釜中部喷入搅拌的热水中。热水连续从釜上部加入，凝聚的湿胶与热水从釜下部排出，或连续进入第二凝聚釜。溶剂及少量水蒸气从釜顶排出。工业生产普遍采用的釜式连续凝聚的流程如图 13.5 所示。

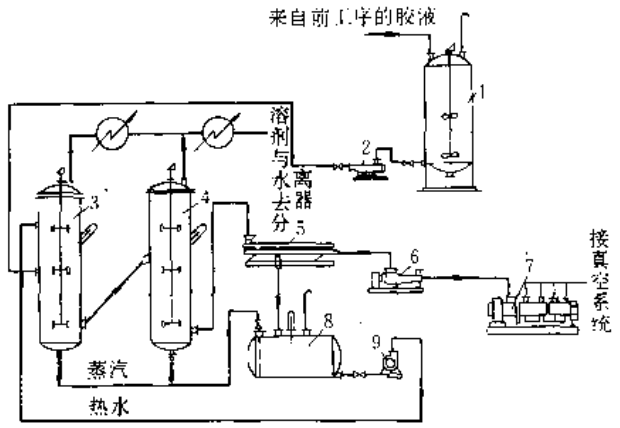


图 13.5　氯磺化聚乙烯凝聚、干燥流程
1—胶液槽；2—胶液泵；3，4—凝聚釜；5—螺旋挤压机；6—脱水机；7—干燥机；8—热水槽；9—热水泵

(3) 干燥过程　氯磺化聚乙烯的脱水干燥流程参见图 13.5。

a. 脱水 氯磺化聚乙烯湿胶含水量约50%～60%。工业生产中采用结构紧凑的螺杆挤压脱水机，将其在80～110℃、3～6MPa下脱水，使含水量降到6%～12%。

b. 干燥 根据氯磺化聚乙烯的热塑性大、所含氯磺酰基的热稳定性差（130℃开始分解）等特点，含水量6%～12%的氯磺化聚乙烯可用多级真空膨胀挤压干燥机组（115～140℃）或连续箱式干燥器（温度90～100℃，停留时间1～3h）将橡胶中的总挥发分降到1%以下。

13.3.2. 固相法

最早提出固相法生产氯磺化聚乙烯的工艺是将氯气和二氧化硫吸入聚乙烯粉末中，直接氯化和氯磺化。由于最初只在聚乙烯粉末表面反应，形成的氯磺化聚乙烯易粘连结块，反应不能深入进行。Hayashi Shigeo等对此进行了改进。首先向粉末状聚乙烯中吹入少量的氯气和过量的二氧化硫不致引起聚乙烯粉末结块，随后进行悬浮于水中的氯化[13.17]。1984年美国Goodrich公司用聚乙烯粉末和二氧化钛组成的流化床，与吹入的氯气和二氧化硫反应，制得含氯39%、含硫2%、门尼粘度($ML_{1+4}^{100℃}$)120、在50℃甲苯中全溶的氯磺化聚乙烯[13.18]。该公司另一篇专利报道，还可用β-氧化铝钠做稀释剂，较好地改善了流化床内反应物料的混合和传热，反应器壁上几乎没有聚合物沉积和烧结，基本上消除了沟流和落床问题[13.19]。美国Dow化学公司以氯化聚乙烯为原料，以酐为引发剂，紫外线照射下，在硫化床内制得氯含量为39.8%、硫含量为2.65%的氯磺化聚乙烯[13.20]。同期还出现了不用稀释剂的固相工艺，以颗粒状1-丁烯/乙烯共聚物为原料，在60～100℃下与二氧化硫和氯气的混合物反应，获得性能优于市售产品的氯磺化聚乙烯[13.17]。

13.4. 经济概况

13.4.1. 各国生产情况

美国、日本、前苏联和中国是世界氯磺化聚乙烯的主要生产国。以上四国的生产情况如表13.4所示。

13.4.2. 典型产品的消耗定额

氯磺化聚乙烯工业生产中，聚乙烯和氯的消耗值接近于理论计算值。二氧化硫或磺酰氯的单程有效利用率仅20%～50%。两种典型氯磺化聚乙烯的消耗定额如表13.5所示。

13.5. 产品规格和测试方法

13.5.1. 产品规格

氯磺化乙烯各主要生产国的产品性能指标及特点分别列于表13.6～表13.10。

表13.4 各国氯磺化聚乙烯的生产情况

国别	美国		中国		前苏联	日本	
公司或厂名	Du Pont公司 Beaumont工厂	Du Pont公司 Maydown工厂	吉林化学工业公司电石厂	湖南益阳市农药厂		东洋曹达工业株式会社	电气化学工业株式会社
商品名称	Hypalon	Hypalon	CSM	CSM	XCH9	Toso CSM	Denka CSM
厂址	美国得克萨斯州	英国北爱尔兰	吉林市	益阳市		山乃县南阳市	青海工场
生产能力 t/a	36000	18000				2500	2500
技术	连续法	连续法	间断法	间断法	间断法	连续法	连续法
投产年份	1952年	1983年	1969年	1976年		1983年	1983年

表13.5 两种典型氯磺化聚乙烯产品消耗定额

原材料及动力名称	消耗定额，t/t产品	
	涂料型橡胶	通用制品型橡胶
四氯化碳	0.1～0.5	0.15～0.5
低密度聚乙烯	0.67～0.70	
高密度聚乙烯		0.64～0.66
液氯	0.56～0.7	0.70～0.80
二氧化硫	0.06～0.20	0.06～0.15
蒸汽	4～13	5～15
动力电，kW·h	400～800	500～1000

表 13.6　美国 Du Pont 公司生产的氯磺化聚乙烯性能

指标名称	Hypalon 20	Hypalon 30	Hypalon-LD 999	Hypalon-40S	Hypalon-40	Hypalon-4085	Hypalon-45	Hypalon-48S	Hypalon-48
氯含量,%	29	43	35	35	35	36	25	43	43
硫含量,%	1.4	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
外观	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色
气味	无	无	无	无	无	无	无	无	无
密度,g/cm³	1.14	1.26	1.18	1.18	1.18	1.18	1.07	1.27	1.27
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	30	30	30	45	55	95	40	62	77
5%的二甲苯溶液粘度,mPa·s	9	5	18	20	25	50	60	12	12
硫化胶性能									
硬度(邵尔A)	45～95	60～95	40～95	40～95	40～95	40～95	65～98	60～95	60～95
拉伸强度,MPa >	20.7	24.1	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6
撕裂强度	尚可	尚可	好	好	好	好	好	好	好
耐磨性	很好	很好	优异	优异	优异	优异	优异	优异	优异
耐油性	尚可	优异	好	好	好	好	尚可	优异	优异
耐化学品	优异	好	优异	优异	优异	优异	好	优异	优异
特征	易溶于一般有机溶剂,好的低温性能	易溶于一般有机溶剂,形成硬质光泽薄膜	很低的聚合物粘度,有好的加工性能	低的聚合物粘度,加工性能好	中等聚合物粘度,用于通用制品	高的聚合物粘度,生胶强度高	有高的硫化强度,低温性能好	优异的耐油、耐化学药品性能	有高的聚合物粘度,好的耐油、耐化学药品性能

表 13.7　日本电气化学工业株式会社生产的氯磺化聚乙烯性能及用途

指标	Denka CSM 340	Denka CSM 350	Denka CSM 390	Denka CSM 220	Denka CSM 230
形状	片状	片状	片状	片状	片状
颜色	淡白色	淡白色	淡白色	淡白色	淡白色
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	45	55	95	30	38
氯含量,%	35	35.5	36	29	25
硫含量,%	1.1	1.1	1.1	1.4	1.0
挥发分,%	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
用途	电线电缆等一般制品	电线电缆等一般制品	电线电缆等一般制品	涂料、胶粘剂胶布	屋顶防水材料及高硬度制品

表 13.8　日本东洋曹达工业株式会社生产的氯磺化聚乙烯性能及用途

性能	Toso-CSM TS-530	Toso-CSM TS-430	Toso-CSM TS-930	Toso-CSM TS-740	Toso-CSM TS-320	Toso-CSM TS-230	Toso-CSM TS-340
氯含量,%	35	35	36	43	25	29	43
硫含量,%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.4	1.1
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$	56	46	97	78	37	28	30
密度,g/cm³	1.18	1.18	1.18	1.28	1.07	1.07	1.26
外观	淡白色	淡白色	淡白色	淡白色	淡白色	淡白色	淡白色

续表

性 能	Toso-CSM TS-530	Toso-CSM TS-430	Toso-CSM TS-930	Toso-CSM TS-740	Toso-CSM TS-320	Toso-CSM TS-230	Toso-CSM TS-340
特点	物理机械性能及加工性能皆好，通用型橡胶	系TS-530的低门尼粘度级产品	系TS-530的高门尼粘度级产品	耐油、耐化学药品性能最好，但低温性能较差	热塑性好，硬度高，耐寒性能好	溶解性能好，低温柔软性能好	溶解度大，溶液的粘度低，形成硬质薄膜
用途	一般橡胶制品及电线、电缆、胶布、软管、胶辊等	一般橡胶制品及电线、电缆、胶布、软管、胶辊等	一般制品及电线、电缆、胶布、软管、胶辊等	液体输送用软管、设备衬里及胶辊等	防水胶板、橡胶地板、磁性橡胶、高硬度制品	涂料及胶布制品等	硬质材料涂料及耐油制品等

表 13.9 前苏联生产的氯磺化聚乙烯性能

指 标 名 称		ХСПЭ А	ХСПЭ В	ХСПЭ П	ХСПЭ Л	ХСПЭ С	ХСПЭ Ж	ХСПЭ 40
氯含量，%		26～30	26～30	26～30	26～31	26～34	26～34	32.5～36.5
硫含量，%		1.3～1.9	1.3～1.9	1.3～2.2	1.3～1.9	1.3～2.4	1.3～2.2	0.85～1.1
水分，%	＜	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.3
挥发分，%	＜	0.7	0.8	0.8	0.7	6.0	10.0	0.7
灰分，%		供需双方商定		未定标准	供需双方商定	未定标准	未定标准	0.03
铁含量，%	＜	0.02	0.03	0.04	0.01	0.03	0.03	0.04
在CCl_4中的溶解率，%	＞	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0
以HCl计的酸度，%	＜	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01
分解起始温度，℃	＞	155	150	未定	155	140	140	150
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$		供需双方商定		未定标准	供需双方商定	未定标准		60±5
拉伸强度，MPa		15.7	15.6	未定标准	未定标准	未定标准	未定标准	
扯断伸长率，%	≥	350	350	未定标准	350	300	350	350
拉伸永久变形，%	≤	20	30	未定标准	20	40	40	35

注：检验性能用配方：氯磺化聚乙烯100份，松香2.5份，煅烧氧化镁20份，促进剂M 2.0份，二苯胍0.5份；硫化温度(142±1)℃，硫化时间30min，压力(10.8±0.5) MPa。

表 13.10 中国吉林化学工业公司生产的氯磺化聚乙烯性能

指 标		CSM 2300	CSM 2910	CSM 3304	CSM 3305	CSM 3308	CSM 4010	CSM 4008
外观		淡白色	淡白色	淡白色	淡白色	淡白色	淡白色	淡白色
氯含量，%		23～27	29～33	33～37	33～37	33～37	40～45	40～45
硫含量，%		0.8～1.2	1.3～1.7	0.8～1.2	0.8～1.2	0.8～1.2	0.8～1.2	0.8～1.2
铁含量，%	≤	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
挥发分，%	≤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$		40～50	30～45	40～50	50～60	80～90	50～70	80～90
拉伸强度，MPa	≥	25.0	18.0	25.0	25.0	25.0	26.0	25.0
扯断伸长率，%	≥	500	310	500	500	500	350	500
拉伸永久变形，%	≤	25	25	25	25	25	25	25
硬度(邵尔A)		70～75	64～66	69～72	69～72	69～72	85～94	70～75
原料聚乙烯类型		高密度	低密度	高密度	高密度	高密度	低密度	高密度
性能特点		热塑性大，加工性能优异	易溶于一般有机溶剂	加工性能好，粘度低	加工性能好，机械性能佳	加工性能好，机械性能优异	易溶于一般有机溶剂，能形成硬膜	加工性能好，耐油、耐溶剂

13.5.2.　测试方法

中国氯磺化聚乙烯生产控制及产品的分析测试方法如表 13.11 所示。

表 13.11　中国氯磺化聚乙烯产品的测试方法

原料及产品	测试方法标准
低密度聚乙烯树脂	GB 11115—89
高密度聚乙烯树脂	GB 11116—89
工业用液氯	GB 5138—85，GB 5139-1—85， GB 5139·2—85 和 GB 5139·3—85
液体二氧化硫	GB 3637—83
工业四氯化碳	GB 4119—83
氯磺化聚乙烯	Q/JH 2058—91

13.6.　加工应用

13.6.1.　配　合

(1) 硫化体系　氯磺化聚乙烯是主链不含双键的饱和型聚合物，所以不能使用通常采用的硫黄体系进行交联。它的交联活性点主要是侧链上引入的氯磺酰基团，其次还有活性氯原子，以及由于放出氯化氢或同时放出氯化氢和二氧化硫而在主链上形成的双键等。因此氯磺化聚乙烯需用有机或无机化合物进行硫化。

可用作交联剂的化学品很多。主要有金属氧化物、二元胺、多元醇、胍、硫脲、亚硝基化合物等，而实际上只限于采用那些操作安全、硫化制品物理性能及耐化学品性能等综合性能较好的交联剂。氯磺化聚乙烯采用的硫化体系有：金属氧化物、多元醇/金属氧化物、过氧化物、马来酰亚胺、环氧树脂。这些不同的硫化体系在广泛的范围内调节硫化制品的性能。所以，根据使用要求选择适宜的硫化体系具有非常重要的意义。

a. 金属氧化物硫化体系　金属氧化物硫化体系通常由金属氧化物、含硫促进剂和有机酸组成。常用的金属氧化物是 MgO、PbO 或两者并用，用量为 20～30 份，也可使用某些铅盐，如三碱式马来酸铅。常用的含硫促进剂是四硫化双五亚甲基秋兰姆（TRA）和二硫化四甲基秋兰姆（TMTD），一般用量为 2 份。效果最好的有机酸是氢化松香，硬脂酸和松香也同样有效。在这一硫化体系中，也可不用有机酸。

金属氧化物在水存在下能与氯磺酰基反应生成盐交联键：

$$MeO+2R'COOH \longrightarrow (R'COO)_2Me+H_2O$$
$$RSO_2Cl+H_2O \longrightarrow RSO_2OH+HCl$$
$$2RSO_2OH+MeO \longrightarrow (RSO_2O)_2Me+H_2O$$
$$MeO+2HCl \longrightarrow MeCl_2+H_2O$$

氯磺化聚乙烯中的氯磺酰基在硫化温度下易分解，生成自由基和双键：

$$-CH_2-\underset{\underset{SO_2Cl}{|}}{CH}- \xrightarrow{\triangle} -CH=CH- +HCl+SO_2$$

$$RSO_2Cl+X\cdot \longrightarrow R\dot{S}O_2+XCl$$

$$R\dot{S}O_2 \rightleftharpoons R\cdot +SO_2$$

生成的自由基或双键在含硫促进剂的作用下形成共价硫交联键。

据资料报道[13.21]，使用 $Mg(OH)_2$ 代替氯磺化聚乙烯噻二唑硫化体系中的 MgO，可以提高混炼产物的焦烧稳定性、放置寿命，改善硫化体系的硫化速度。

b. 多元醇/金属氧化物硫化体系　该体系通常由季戊四醇、氧化镁和促进剂 TRA 组成。交联反应如下：

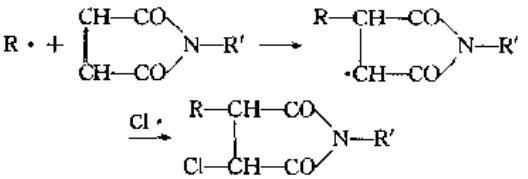
$$2RSO_2Cl+2R'OH+MgO \longrightarrow 2RSO_2OR'+MgCl_2+H_2O$$
$$2RSO_2OR'+MgCl_2 \longrightarrow (RSO_2O)_2Mg+2R'Cl$$
$$RSO_2Cl+H_2O \longrightarrow RSO_2OH+HCl$$

在此体系中，金属氧化物用量可大大减少。由于同时发生脱 SO_2 和 HCl 的反应，也需使用促进剂。最后生成的交联键中含有酯键、盐键和共价键。

c. 过氧化物硫化体系　氯磺化聚乙烯的过氧化物硫化体系与其他弹性体相同。单独使用过氧化物硫化时，由于氯磺酰基团的分解作用，对氯磺化聚乙烯的交联效率太低，必须与助硫化剂并用。硫化温度一般在 160℃以上，硫化剂通常采用过氧化二异丙苯。助硫化剂采用三烯丙基三氰脲酸酯（TAC）、三烯丙基三异氰脲酸酯（TAIC）或间亚苯基马来酰亚胺（HVA-2）等，其中三烯丙基氰脲酸酯是高效活性助剂。据报道，Montedison 公司又研制出一种新型过氧化物硫化剂 F[13.22]。该硫化剂比其他过氧化物（过氧化二异丙苯）的交联效率高、气味小、使用经济、操作安全。过氧化物硫化胶具有优良的压缩永久变形性能。

d. 马来酰亚胺硫化体系　在马来酰亚胺硫化体系中，交联剂是 *N*,*N*′-间亚苯基双马来酰亚胺 HVA-2。在弱碱性助催化剂（例如 Vanox AT）存在下，胺和丁醛的缩合产物 HVA-2 与氯磺化聚乙烯硫化点的反应如下：

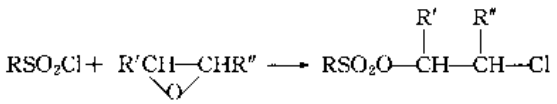
$$RSO_2Cl \longrightarrow RSO_2\cdot +Cl\cdot \longrightarrow R\cdot +SO_2+Cl\cdot$$



以氧化镁/季戊四醇/双五亚甲基四硫化秋兰姆为硫化体系时，*N*,*N*′-间亚苯基双马来酰亚胺还可以作为有效的

防焦剂，且不影响硫化胶的性能[13.23]。据报道，以亚烷基或亚苯基双马来酰亚胺/碱金属（氢）氧化物为氯磺化聚乙烯硫化体系时，可制得具有好的回弹性、拉伸强度、伸长率和耐臭氧的硫化胶[13.24,13.25]。

e. 环氧树脂硫化 使用环氧树脂代替部分或全部金属氧化物，其交联反应如下：



环氧树脂也起到吸收酸的作用。硫化胶具有良好的耐水性、耐化学药品性和鲜艳的色泽。

（2）填充体系 可用做氯磺化聚乙烯的填充剂有：炭黑、陶土、二氧化硅和碳酸钙。其中，炭黑是较常用的补强剂，一般使用软质、粒子较大的炭黑（炭黑粒子越细，硫化胶的拉伸强度越大，但加工安全性、流动性、回弹性、压缩永久变形等性能越差）。白色制品一般使用二氧化钛。在彩色制品中一般使用白炭黑、陶土、碳酸钙等无机填料。这些填料与炭黑相比，其硫化胶的强度、定伸应力、撕裂强度和耐磨性较低。此外，氯磺化聚乙烯还可与高苯乙烯树脂、氯化聚乙烯、EVA 等树脂并用，以改善硫化胶的刚性和压出性等。

（3）增塑剂 氯磺化聚乙烯常用的增塑剂为石油系软化剂、酯类以及含氯增塑剂。石油系软化剂中芳香系的相容性很好，因而常被采用。酯类增塑剂的电性能比石油系增塑剂一般偏低。含氯增塑剂能提高难燃性，但低温性能有所降低。

（4）加工助剂 通常使用的微晶石蜡、低分子量聚乙烯、硬脂酸等都可以作为氯磺化聚乙烯的加工助剂。近期研究表明[13.26]，聚酸酯（polymeric acid esters）、液态聚丁二烯衍生物、低分子量聚乙烯衍生物、树脂酸衍生物中的任何一种均可改善氯磺化聚乙烯的加工性能；在氯磺化聚乙烯中加入适量的聚硅氧烷可防止辊压和模制过程中的粘结问题。

在需要提高粘结性的场合可采用古马隆树脂、芳烃油做增粘剂。

氯磺化聚乙烯本身具有较好的耐老化性能，对于一般用途不使用防老剂，在要求耐热性较高的场合可使用 NBC（二丁基二硫代氨基甲酸镍）作防老剂，用量不超过 3 份。

13.6.2. 加 工

未硫化的氯磺化聚乙烯具有类似于热塑性树脂的性质，在室温下硬韧，在混炼过程中随着温度的上升而粘度迅速降低。氯磺化聚乙烯可使用加工普通橡胶的开炼机或密炼机进行混炼，但不能像天然橡胶那样进行机械塑炼，因为天然橡胶的塑炼过程是不可逆的，而氯磺化聚乙烯橡胶的塑炼是可逆的。

使用开炼机混炼时，辊筒温度应保持在 40～70℃。由于氯磺化聚乙烯生热趋势大，应注意冷却。生胶上车包辊形成完好胶片便可投加填料。氧化镁和季戊四醇可与填充剂同时加入，而补强性填充剂与油一起加入时会引起分散不良。硬脂酸在氧化镁之后添加有助于分散。

采用密炼机混炼时，可采用逆混炼法，加料顺序为填充剂、金属氧化物、助操作剂，最后加入生胶。像开炼机混炼时一样，补强填充剂和油应分开投加，否则会引起分散不良。促进剂最好在压片机上加。混炼周期一般为 4～5min，卸料温度控制在 105～110℃以下。

因为氯磺化聚乙烯胶料在室温下非常硬韧，所以在热炼时先以宽辊距通过数次，使胶料温度上升变软，再缩小辊距热炼。均匀的热炼对压出和压延操作非常重要。氯磺化聚乙烯不应过度热炼，温度过高会引起粘辊和卷入气泡。

其次是混炼后立即将胶料冷却。采用浸水或喷淋冷却均可。硫化前必须将胶料所附水分完全除去，保持干燥，以防止水对氯磺化聚乙烯起硫化促进作用，引起焦烧。

氯磺化聚乙烯可采用模型硫化、热空气硫化或直接蒸汽硫化。它的热空气硫化速度与空气的湿度有关，因为水对氯磺化聚乙烯起硫化促进作用。

氯磺化聚乙烯成型时应将胶料预热到 50～60℃，以增加粘着性和流动性，稍加压力即可粘合得很好。用溶剂进行表面处理时采用环己烷，既可使表面发粘，又不会残留气泡。从防火和忌臭考虑，可采用三氯乙烯，后者的缺点是有挥发性，保持粘性时间短。

13.6.3. 应 用

氯磺化聚乙烯因其具有优异的耐天候老化性能，良好的耐磨、耐化学药品、耐油、耐燃等性能，所以广泛地应用于电线电缆护套、汽车零部件、建筑材料（池槽衬里、屋顶防护材料）、工业用胶管、胶带及涂料等方面。

已经商品化的产品有低氯氯磺化聚乙烯、通用型氯磺化聚乙烯弹性体、高氯氯磺化聚乙烯和枝化氯磺化聚乙烯四大品种。

（1）低氯含量的氯磺化聚乙烯 低氯含量的氯磺化聚乙烯有两个品级——Hypalon 45 和 Hypalon 623，氯含量为 24%。在这种氯含量下，聚合物中还存在大量的结晶，这类聚合物的性质介于热塑性塑料和弹性体之间。Hypalon 45 和 Hyalon 623 用于强度不作要求或硫化前使用的场合。这方面的应用包括板材制品、池槽衬里和屋面防护材料。低氯含量的氯磺化聚乙烯赋予产品优良的耐低温性能和热老化性能，但是油胀性增加。

在单层屋面防水材料方面，氯磺化聚乙烯可与乙丙橡胶、聚氯乙烯、改性沥青、氯丁橡胶及氯化聚乙烯相媲

美。氯磺化聚乙烯是优良的屋面防护材料，主要用于需要抗较多的油和化学品的工厂。非住宅用的单层屋面防水卷材的需求还在增长，预计氯磺化聚乙烯在这个领域的应用还会继续增长。

用 Hypalon 45 和 Hypalon 623 制成的卷材广泛地用于屋顶防水，其典型配方（份）如下：CSM 100，MgO 4，TiO_2 35，$CaCO_3$ 65，聚乙二醇 1.5，硬脂酰胺 0.6。上述胶料的性能见表 13.12。

表 13.12　氯磺化聚乙烯白色屋顶卷材胶料性能

项　　目	Hypalon①		
	45	45/623	623
门尼粘度②$ML_{1+4}^{100℃}$	88	70	50
0.77mm 压延膜			
100%定伸应力，MPa	4.6	4.4	3.9
拉伸强度，MPa	9.0	8.0	7.8
扯断伸长率，%	540	600	630
撕裂强度③，kN/m	57	50	46
老化实验（70℃×2 天）			
100%定伸应力，MPa	4.2	3.8	3.4
拉伸强度，MPa	7.6	6.3	5.9
扯断伸长率，%	430	440	460
体积增长，%	41	40	44
水泥接缝粘接剥离力（23℃），kN/m	2.6	2.2	2.4

① 杜邦公司产品。

② 大旋转，4min。

③ 10%的三氯乙烯溶液。

Mildred A. Hastbacka 等人的研究指出，在氯磺化聚乙烯单层屋顶卷材胶料中用 $Mg(OH)_2$ 代替 MgO 可以有效地提高卷材的耐水性，另外，还能大幅度地提高胶料的贮存稳定性，具体见表 13.13、表 13.14。

表 13.13　MgO 与 $Mg(OH)_2$ 白色屋顶胶料耐水性比较

项　　目	A	B
配方，份		
海帕隆 45	100	100
重质 $CaCO_3$	65	65
TiO_2	35	35
硬脂酰胺	0.6	0.6
MgO	1.5	
$Mg(OH)_2$		2.5
聚乙二醇	1.5	0.5
耐水性（4 周×50℃水）		
体积（1mm 薄片）增加，%	15	9

表 13.14　氯磺化聚乙烯屋顶胶料老化样品的门尼粘度

稳定剂	比表面积 m^2/g	未老化	37℃，相对湿度 100%		37℃，相对湿度 50% 60 天
			7 天	10 天	
MgO	190	96	144	>200	>200
MgO	178	91	154	>200	>200
MgO	140	87	152	>200	>200
MgO	27	82	158	>200	>200
$Mg(OH)_2$	20	101	126	134	126

据日本专利报道，在氯磺化聚乙烯胶料中用水滑石粉代替 MgO 可获得不易沾污的室外用耐水彩色卷材[13.27]；在沥青改性的氯磺化聚乙烯屋顶涂料中加入适量的饱和三氯化铁水溶液可以改进涂料与水泥的粘接性[13.28]；用三元乙丙橡胶板、氯磺化聚乙烯胶板和聚乙烯泡沫可压制成氧指数（JIS K7201）≥25 的层压板材，该层压板材熄灭火焰时间为 2min[13.29]。

低氯含量的氯磺化聚乙烯的另一个重要用途是池槽衬里。其典型配方（份）为：CSM 100，MgO 4，MT 炭黑 100，聚乙二醇 100，硬脂酰胺 0.6。该胶料耐天候老化实验数据示于表 13.15。

表 13.15　氯磺化聚乙烯池槽衬里胶料老化性能

项　　目	Hypalon（Du Pont 公司产品）	
	45	623
0.38mm 压延膜		
100%定伸应力，MPa	4.5	4.5
拉伸强度，MPa	12.0	9.4
扯断伸长率，%	510	400
阳光直接照射老化（佛罗里达州）		
1 年		
100%定伸应力，MPa	10.3	7.6
拉伸强度，MPa	15.2	11.7
扯断伸长率，%	180	210
2 年		
100%定伸应力，MPa	11.7	8.3
拉伸强度，MPa	13.8	13.1
扯断伸长率，%	150	200
5 年		
100%定伸应力，MPa	14.2	10.9
拉伸强度，MPa	15.7	14.6
扯断伸长率，%	160	160

（2）通用制品型氯磺化聚乙烯弹性体　氯含量为 35%～36%的通用型氯磺化聚乙烯弹性体有四个品级的产品：Hypalon-LD-999、Hypalon 40S、Hypalon 40、Hypalon 4085，它们是无定型的线性聚合物。其低门尼粘度品级的产品用于要求容易加工的地方；高门尼粘度品级

的产品可与填料、增塑剂压延，以降低成本。通用型氯磺化聚乙烯弹性体广泛地用于软管制造、电缆包覆(电线绝缘可达600V)、模塑制品（包括火花塞保护罩和工业轧辊)。适用于通用型氯磺化聚乙烯弹性体的硫化体系见表13.16。

表13.16 通用制品型氯磺化聚乙烯的硫化体系

项 目	硫供体	过氧化物	吗啉酰胺
胶料配方,重量份			
Hypalon 40	100	100	100
MgO	10	10	
PbO	20		
氯化石蜡LV		20	20
$CaCO_3$		80	80
SRF炭黑	40		
$Ca(OH)_2$			4
Tetrone	2		
二苯并噻唑硫醚	0.25		
NBC	3		
Varox powder		6	
三烯丙基氰尿酸盐		3.75	
HVA-2			3
Vanox AT			2
门尼焦烧MS①(121℃)			
min	42	16	13
min(上升10点)	9	>30	>30
硫化条件			
温度,℃	153	160	160
时间,min	30	20	15
硫化胶性质			
起始			
100%定伸应力,MPa	8.6	2.0	1.9
拉伸强度,MPa	25.4	6.9	7.3
伸长率,%	240	430	470
硬度(邵尔A)	82	63	57
压缩永久变形,%	23	34	33
温度(×22h),℃	70	121	121
热老化性能			
时间,天	7	5	5
温度,℃	121	149	149
拉伸强度变化率,%	−2	40	−17
伸长率变化率,%	0	−70	−23
硬度	1	12	6
70℃水中老化			
时间,天	28	7	7
体积增加,%	29	51	16

① 小旋转子。

氯磺化聚乙烯是多种电线电缆护套的理想材料，它比氯丁橡胶具有更好的耐热性，在有些电线电缆的应用中已部分代替了氯丁橡胶。用乙丙橡胶绝缘、氯磺化聚乙烯用作保护套的电缆能满足IEEE（电子和电气工程师协会）标准的要求，已被用于核电站中。氯磺化聚乙烯用作耐热、绝缘电线护套的胶料配方(份)如下：CSM 100、酚类防老剂2、十二烷基硫代二丙酯1.5、二元钛酸铅30、煅烧白土90、TiO_2 5、双（叔丁基过氧化）二异丙基苯6.25、三烯丙基三聚氰酸酯1。上述胶料性能如表13.17所示。

表13.17 氯磺化聚乙烯电线护套胶料性能

项 目	CSM-45	CSM-623
胶料性能		
门尼焦烧MS(49℃)		
min	23.4	14.5
min(上升10点)	11.5	14.5
硫化胶初始性能		
100%定伸应力,MPa	7.9	6.7
拉伸强度,MPa	10.4	8.8
扯断伸长率,%	390	460
撕裂强度,kN/m	44	45
压缩永久变形,%	39	40
脆化温度,℃	−36	−38
老化性能(150℃×70h)		
100%定伸应力保持率,%	165	167
拉伸强度保持率,%	146	149
扯断伸长率保持率,%	44	37

尽管氯磺化聚乙烯弹性体耐燃烧，但当其作为耐火电缆遇火燃烧时，仍会生成腐蚀性、有毒气体，尤以形成的氯化氢腐蚀性最强，但通过调整胶料配方可以大大控制烟雾和氯化氢的产生[13.30,13.31]。据日本专利报道，在氯磺化聚乙烯胶料中加入溴化苊齐聚物可制得适于挤出在乙丙橡胶绝缘层外面的耐辐射电线电缆护套胶料[13.32]；在胶料中加入异氰尿酸盐、硫代二丙酸盐、Nocrac TNP和Trganox 1035化合物可制得耐热、耐汽、耐电火花的绝缘胶料[13.33]；将1.2mm厚的氯磺化聚乙烯薄膜与20μm的电解铁箔压制成屏蔽薄膜具有良好的电磁屏蔽作用，且具有良好的耐屈挠性和内粘接力[13.34]。

(3) 高氯含量的氯磺化聚乙烯 Hypalon 48和Hypalon 48S是氯含量为43%的线性聚合物。这一氯含量是氯磺化聚乙烯弹性体产品的最高氯含量。当氯含量高于43%时，将会增加氯磺化聚乙烯的玻璃化温度和刚性，产生近似于塑料性的材料。因此，与其他的氯磺化聚乙烯相比，这些材料最耐油，但是低温性能差。Hypalon 48和Hypalon 48S的最主要用途是做为空调系统的软管，因为它对于氟利昂冷冻剂的渗透性小。

这些聚合物的高玻璃化温度赋予其室温下的尺寸稳定性，而且在某些应用中勿需硫化。由于高氯含量的氯磺

化聚乙烯具有低的溶液粘度，所以，还可用作溶液涂料，得到硬度好、具有光泽的涂层。

(4) 枝化氯磺化聚乙烯　Hypalon 20 和 Hypalon 30 是用低密度聚乙烯制造的。聚乙烯的高枝化结构导致它具有低的门尼粘度和溶液粘度。它的主要用途是用于溶液涂料。Hypalon 20 粘度较低，具有良好的溶解性能、耐低温性能，但强度不高。Hypalon 30 与之相比，耐低温性能较差，形成薄膜质地较硬，有光泽，由于含氯量较高，故其涂层的耐水和耐油性都较好。由于 Hypalon 30 在商品化氯磺化聚乙烯中溶液粘度最低，所以可用来制备高固含量的溶液涂料。以下简介几种氯磺化聚乙烯防腐涂料国外专利配方（重量份）：

a. 日本专利，防污涂料。氯磺化聚乙烯 100，氧化铅 20，促进剂 TET 2，促进剂 DH 2，吸水剂 SP 520 30～70，甲苯 500。

b. 日本专利，防腐涂料。

① 氯磺化聚乙烯 20，丁基胶 10，再生丁基胶 27，氯化橡胶 55，滑石粉 80，二甲苯 260，丁醇 30，二乙基丁醇 30。

② 氯磺化聚乙烯 40，再生丁基橡胶 91，氯化橡胶 35，滑石粉 80，二甲苯 260，丁醇 30，二乙基丁醇 30。

c. 前苏联专利，防腐涂料。

① 氯磺化聚乙烯 100，101Л（酚醛）树脂 100，间苯二胺 12.5，甲苯 1230，环己酮 100。

② 氯磺化聚乙烯 100，氯化聚乙烯（氯含量 68%）100，间苯二胺 12.5，甲苯 1230，环己酮 100。

③ 氯磺化聚乙烯 100，含氯 68%的氯化石蜡（C_{18}）100，间苯二胺 12.5，甲苯 1230，环己酮 100。

枝化氯磺化聚乙烯的另一主要用途是用于粘合剂体系。在粘合剂体系中氯磺化聚乙烯溶解于贮存稳定的丙烯酸单体混合物中，在活化剂的存在下形成 100%的固体粘接。这种粘合过程与吗啉酰胺硫化体系中胺化物与氯磺酰集团（给出参加交联反应的自由基）的反应相类似。在粘合体系中以同样方式形成的自由基引起丙烯酸单体的聚合，同时将丙烯酸聚合物接枝到氯磺化聚乙烯聚合物链上。形成的接枝聚合物对大多数材料具有粘着力和牢固的粘接。

除上述四种商品化产品外，据报道杜邦公司最近推出新牌号 HPR-6525、HPR-6140、HPR-6367 三个品级的产品——烷基氯磺化聚乙烯（ACM）。其结构特点是在聚合主链上连接不同种类和数量烷基。它们的粘度分别为 90、60 和 40。HPR-6525 具有高填充能力及良好的耐热、耐低温和压缩变形性，主要用于制作胶管、内胎和各种廉价配合胶料。而 HPR-6140、-6367 具有良好的耐热性、耐低温性、动态力学性能和加工性能，可制作胶带和多种型材等。最近该公司还生产出提高加热时的强度和耐水性的热熔型氯磺化聚乙烯薄膜和连续挤出型的海绵等新品种氯磺化聚乙烯产品。

13.7. 健康和安全

对于雄性成年鼠，Hypalon 45 的急性中毒量大于 20000mg/kg。氯磺化聚乙烯橡胶在贮存期间或遭受高温时将会释放出有毒害的气体。

氯磺化聚乙烯生胶中含有制造过程中残存的少量 CCl_4，其含量小于 0.2%。生胶在贮存过程中以可检测出的速率渗出 CCl_4，同时还渗出痕量的氯仿（大约为 CCl_4 的 1/10）。美国职业安全与卫生条例（OSHA）规定，临时工作区（TWA）内 CCl_4 的暴露极限为 10mg/kg[13,35]。如果大量的氯磺化聚乙烯橡胶贮存在封闭的仓库里，空气中 CCl_4 的含量可能超过这一规定极限。要求贮存仓库有良好的通风，并对 CCl_4 含量进行监测。

未硫化的氯磺化聚乙烯遭受高温时会放出有效量的 SO_2 和 HCl。加热混合的氯磺化聚乙烯胶料也会产生其他的毒害产物，这取决于胶料的成分。如果使用 NBC 防老剂，在 93℃下就释放出可检测量的 SO_2。混炼时要进行良好的通风，在等于或高于 149℃时会产生其他的污染物，例如，采用含硫硫化剂的胶料会产生像硫化猴那样的污染物，所以硫化操作室要有良好的通风。

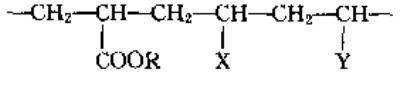
废弃的氯磺化聚乙烯、混合胶料和硫化产物通常采用埋填处理方法，而不推荐使用焚烧处理方法，因为这样不会产生毒害气体。

14. 硅 橡 胶

见聚硅氧烷。

15. 丙烯酸酯橡胶

以丙烯酸酯为主要单体、经共聚制得的一类合成橡胶，称为丙烯酸酯橡胶（acrylate rubber；acrylic elastomer），简称 ACM。所用的主要单体有丙烯酸乙酯（EA）、丙烯酸丁酯（BA）等；辅助单体（或称共聚单体）有丙烯腈（AN）、α-烯烃［如乙烯（E）、丙烯（P）等］或其他含硅、氟原子的烯类单体，在大多数情况下还常与带活性基的第三单体（常称硫化点单体）共聚，其结构可用下式示意：



式中 R 可为甲基、乙基、丁基或含 Si、F 等杂原子的其他基团，X 可以是 H、CH_3、CN 或 $COO\text{-}(CH_2)_n\text{-}OR'$ 等，Y 则常常是 $-OCH_2CH_2Cl$、$-COOCH_2CH_2Cl$、$-OCOCH_2Cl$ 或环氧酯基等。由于其主链为饱和结构，因而具有优良的耐热、耐氧化、耐臭氧和耐天候老化等特性；而所含的极性酯侧基，又赋予它突出的耐烃类油溶胀特性。因而是一类高温耐油特种橡胶（或简称特胶）。标

准级 ACM 的耐油性与丙烯腈结合量为 31%～35%的中高丁腈橡胶相当，但其使用温度（170～210℃）却远高于丁腈橡胶（NBR），其高温耐油特性介于丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶（HNBR）和硅橡胶、氟橡胶之间，但其相对价格却远低于 HNBR 和硅、氟橡胶。与通用型二烯烃类橡胶如天然橡胶（NR）和丁苯橡胶（SBR）等相比，ACM 的强、伸性能及加工性能、耐寒性和耐水性等相对较差，且难以硫化。因此，ACM 自 1912 年发现以来的基础研究和制造技术几乎都是围绕如何克服上述性能缺陷而进行的。

ACM 适于作耐热耐油环境的橡胶部件、长期与油接触的管道、容器衬里和电缆以及暴露于臭氧、天候环境的橡胶零件。主要用作汽车液压润滑油系统的油封[15.1,15.2]、衬垫、传动部件和轴承的密封[15.3]、液压油传输胶管、电缆护套和耐油腻子等[15.4]。

15.1. 概 况

ACM 的研制始于 1912 年，德国的 Otto Röhm[15.5] 用硫黄使聚丙烯酸酯硫化，获得了橡胶状物质，但未制成实用制品。1936 年 Nowak 指出[15.6]，聚丙烯酸酯单用硫黄是不能硫化的，必须添加炭黑之类的活性物质。第二次世界大战中期，美国为寻求天然橡胶的代用品发表了一系列专利，其中最有成就的是美国农业部东部地区实验室 Fisher 等人[15.7～15.9]的工作，他们发现由丙烯酸乙酯（EA）与 2-氯乙基乙烯醚（2-ClEVE）、丙烯酸丁酯（BA）同丙烯腈（AN）共聚制得的橡胶性能最好，并于 1944 年把这两种橡胶分别命名为 Lactoprene（聚酯橡胶）EV 和 Lactoprene BN，用以反映它们可从农副产品乳酸来制取的原始思路。1948 年，美国 Goodrich 化学公司首先实现了 EA/2-ClEVE 共聚橡胶的工业化[15.10]，商品名为 Hycar PA-21 和 Hycar PA-31，后经改进更名为 Hycar-4021 和 Hycar-4031。稍后美国 American Monomer 公司开始生产 BA-AN 和 EA-AN 共聚橡胶，其商品名分别为 Acrylon BN-12 和 EA-5。1955 年，日本东亚合成化学工业公司试生产的 BA-AN 橡胶，以阿隆（アロン）商品名行销。1955～1958 年前苏联也开发了 BA-AN 共聚物，生产的品种有 БАК（BA-AN 共聚物）、БАКХ［在 БАК 中引入第三单体丙烯酸 2-氯乙酯（2-ClEA）作硫化点］和 ЭАКХ［EA/丙烯酸 2-乙氧基乙酯（2-EOEA）/2-ClEA］[15.11]。1964 年，日本油封公司开始生产 EA/2-ClEVE 橡胶，商品名为 Noxtite A。它们都是以丙烯酸酯（EA 或 BA）为主要单体的共聚物，其主要差别是有无辅助单体参与共聚改性和所用含氯硫化点单体的不同。以后的发展几乎都是以上述传统品种为基础，通过改变辅助单体和硫化点单体的类型以及开发相应的硫化体系从而制取出容易加工、性能更加优良、适于多种用途的系列产品。

从 60 年代起，随着汽车工业的发展，汽缸燃烧温度的提高，原用的丁腈橡胶密封件几乎都被 ACM 所取代，从而有力地促进了 ACM 产量的增长和性能的提高。60 年代中期美国 Goodrich 化学公司曾推出以丙烯酰胺和 *N*-羟甲基丙烯酰胺为交联点的自交联型 ACM（组成和质量比为 EA/丙烯酰胺/*N*-羟甲基丙烯酰胺＝99/0.5/0.5）[15.12]，产品牌号为 Hycar 2121×58 和 2121×60；70 年代初美国 Goodrich 化学公司，日本油封公司、瑞翁公司和东亚油漆公司先后开发了以环氧基作交联点的环氧型 ACM，它们分别是 EA/甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）（重量比为 EA/GMA＝97/3 或 94/6）、甲基丙烯酸甲酯（MMA）/甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）等的共聚物。

ACM 除其加工性能和贮存稳定性显著改进外，由于不含氯而消除了对模具的腐蚀性。目前仅有日本三家公司生产。为了克服 ACM 强度低和耐寒性差等缺点，美国 Du Pont 公司于 1975～1978 年又开发出丙烯酸酯/α-烯烃共聚橡胶，又称 EA 胶，其商品名为 VAMAC[15.13～15.16]；这种橡胶由于在主链中引入了乙烯（或丙烯）链段，丙烯酸酯单元又隔断了连续的乙烯链段，使链的柔性、低温屈挠性大大提高，从而显著改善了低温性能，拓宽了使用温度范围；VAMAC 橡胶共有 VAMAC B、G、GR、HG、HGB、N、VMR 七个牌号，大都以母炼胶的形式出售。为了寻求可用传统硫黄硫化的 ACM，以非共轭二烯作硫化点单体的研究也正在进行，1983 年日本合成橡胶公司已开发成功以亚乙基降冰片烯（ENB）作交联点单体的 ACM，据称这种 ACM 不仅可用硫黄硫化、硫化速度可调、不腐蚀模具，而且生胶的辊筒性能好、贮存稳定、耐水性好，还可与其他二烯烃橡胶并用[15.17,15.18]。

为了进一步提高 ACM 的耐油性，又不损害 ACM 的耐寒性，日本 Tosoh 公司又开发了以多功能单体（如丙烯酸［2-(2-氧基）乙氧基］乙酯或丙烯酸［4-(2-氧基）乙氧基］丁酯与丙烯酸乙酯或 BA 共聚制得了改进型 ACM[15.19]，据称这种 ACM 可使耐油性、耐寒性（T_g＝－31.5～－49℃）、耐热和永久压缩变形得到更好的平衡；它可在耐油性相近的情况下，使其耐寒性和耐热性明显优于 HNBR（Zetpol 1020）。为了使 ACM 的耐老化和耐油性与硅橡胶的耐高、低温性及易脱模性结合起来，日本的三日文雄、井上弘等发表了以共聚法制取含硅 ACM 的一系列专利[15.20]，Umeda 等披露了他们以硅橡胶与 ACM 共混制取含硅 ACM（称 QA 胶）及所得共混胶性能的实验结果[15.21]。共聚法是先将八甲基环四硅氧烷（D_4）或六甲基环三硅氧烷（D_3）与一不饱和的有机硅单体如乙氧基二甲基乙烯基硅烷（VEMS）或二乙氧基甲基乙烯基硅烷（VDES）等进行乳液共聚，然后再将所得共聚物乳液与 EA 或 BA 及少量硫化点单体混合后再进行

自由基型乳液共聚。共混法是硅橡胶在增容剂存在下与ACM共混并选择适当的硫化剂进行共硫化。据称这些改性方法均可在保持原有耐油特性的条件下使ACM的耐寒性和耐热性得到明显改善。此外，采用共聚法和共混法制取含氟ACM及所得共混胶（AF）的性能也有不少专利报道[15.22]，制得的含氟ACM不仅可耐矿物油，而且耐合成油、燃料油的性能也好，同时这种含氟ACM的耐寒性（T_{gb}）可达－55℃。

生产ACM的国家主要有美国、日本、加拿大、意大利和俄罗斯等8个国家。1988年世界总生产能力约为17.0kt/a，产量和消耗量大体持平，各为10.07kt/a[15.23]。1988～1993年美国固体ACM消耗量的年均增长率为3%，日本约为7%。消耗量中密封件、O型圈、衬垫、胶管等汽车零部件约占80%，胶粘剂、密封剂、涂料等占5%，其余15%用于改性或其他添加剂。汽车工业是ACM耗量最大的应用领域。ACM已成为特种橡胶的重要胶种。

15.2. 品种和牌号

ACM是以丙烯酸酯为主体、分子链为饱和结构的一类特种合成橡胶的总称。按照主链结构的序列规整性，可分为无规共聚型（如Goodrich化学公司的Hycar 4021、4041、4051，American Cyanamid公司的Cyanacryl R、Cyanacryl L，日本油封公司的Noxtite A-1095，Noxtite A-5098，日本东亚油漆公司的TOA acron AR-801、AR-840和日本瑞翁公司的Nipol AR-31等），它们或是EA与少量含氯单体、或是BA与丙烯酸烷氧基酯、或BA-AN等的无规共聚物和交替共聚型[如Du Pont公司的EA-乙烯（E）交替共聚橡胶]。按照提供硫化点的第三单体的活性基性质可分为含氯型（如以2-ClEVE、2-ClEA或氯代乙酸乙烯酯[ClVA]为硫化点单体）、环氧型（如用GMA或烯丙基缩水甘油醚[AGE]、丙烯酸缩水甘油酯[GA]为硫化点单体）和二烯型[15.24]；每个类型又可按使用温度范围分为2～3个品级，如标准级（脆化温度一般为－15～－20℃）、耐寒级（脆化温度一般为－20～－30℃）和超耐寒级（脆化温度在－40℃以下）。

美国B. F. Goodrich化学公司生产的Hycar系列ACM品种牌号的编制规则是在Hycar之后缀四位数字[15.24]。第一位数字4表示高温耐油型；第二位数字0表示是片状产品；第三位数字表示性能类型，若为2是基本型，若为4为易加工型，如为5则为改进物理性能型；第四位数字表示耐油性与耐低温性的综合平衡，如为1表示－18℃耐油性很好，2表示－29～－32℃耐油性良好，3为－40℃耐油性良好，4为－40℃耐油性中等。

15.3. 硫化胶物性

表15.1列举了传统型ACM（包括标准级和耐寒级）硫化胶的常温物性和高温耐油特性。这些橡胶一般是中等硬度、经短时间一次硫化、再于150～175℃后硫化数小时的条件下制得的。

表15.1　传统型ACM硫化胶的典型性能

性　能	标准级	耐寒级
常温下原始物性		
100%定伸应力，MPa	10.3	8.3
拉伸强度，MPa	15.2	10.3
伸长率，%	215	150
硬度（邵尔A）	80	75
压缩变形（150℃，70h），%	28	35
脆化温度，℃	－15	－40
热空气老化（175℃，168h）后		
100%定伸应力，MPa	11.4	9.1
拉伸强度，MPa	12.9	9.3
伸长率，%	180	130
硬度（邵尔A）	83	88
燃料油中老化（150℃，70h）		
ASTM No.1油		
100%定伸应力，MPa	9.7	6.9
拉伸强度，MPa	15.8	9.7
伸长率，%	210	140
硬度（邵尔A）	81	74
体积变化，%	＋1	＋2
ASTM No.3油		
100%定伸应力，MPa	9.7	6.2
拉伸强度，MPa	13.8	10.3
伸长率，%	205	100
硬度（邵尔A）	72	63
体积变化，%	＋15	＋27
机械传动油		
100%定伸应力，MPa	10.2	7.9
拉伸强度，MPa	15.5	6.8
伸长率，%	170	95
硬度（邵尔A）	75	68
体积变化，%	＋5	＋10

从表15.1的典型数据可以看出：与普通橡胶（如天然橡胶或丁苯橡胶）相比，ACM的强、伸性能属较低水平，耐寒级ACM的耐低温性能尚可，标准级ACM的脆点仅－15℃，不能用于低温环境，这正是多年来寻求改性的主要目标。但是作为高温-耐油特胶，ACM硫化胶无论是高温老化性能还是高温下耐各种油的性能均处较高水平。这就是ACM迅速发展、应用领域不断扩大的基本

依据。

表15.2列出了商品EA胶（即丙烯酸甲酯-乙烯无规共聚物）硫化胶的典型物性。

表15.2 EA硫化胶的典型物性（177℃热压硫化20min）[15.25]

性 能	数 值
常温下原始物性	
100%定伸应力,MPa	2.8
200%定伸应力,MPa	6.4
拉伸强度,MPa	14.1
伸长率,%	450
硬度(邵尔A)	63
热空气老化(177℃,7天)	
100%定伸应力,MPa	4.5
拉伸强度,MPa	16.0
伸长率,%	250
硬度(邵尔A)	68
热空气老化(200℃,3天)	
100%定伸应力,MPa	4.5
拉伸强度,MPa	11.7
伸长率,%	210
硬度(邵尔A)	72
在ASTM No.3油中的体积	
膨胀,%	57
低温性能	
克拉希-伯格(Clash-Berg)扭转刚度	
T 10000,℃	−26
脆化温度,℃	−44

表15.2的数据表明：与传统型ACM相比，EA胶的弹性（即模量和伸长率）和耐高温老化特性（即强、伸性能保持率）均显著提高，耐寒性也显著改善。由于乙烯链段的引入其高温耐油性稍有下降（在ASTM No.3油中的体积膨胀增大）。但是有关实践表明，EA胶在机械传动油、发动机转向变速器油、水及乙二醇-水混合物中的膨胀率是令人满意的（仅15%或更小）[15.26]，浸油后强、伸性能保持率很高[15.27]。这种新的ACM符合171℃使用寿命达1000h以上其扯断伸长率大于绝对值50%的标准，在间断地与油接触的情况下使用温度可高达200℃。

综上所述，ACM硫化胶的特性为：根据共聚单体的种类和性质，可在−40～180℃的温度下长期使用；高温耐油性（ASTM No. 1，2，3）良好，强、伸性保持率很高，对含硫润滑油也具高温耐溶胀性；耐高温老化、耐氧化、耐臭氧性能优良；其耐油性和使用温度在氯丁橡胶、丁腈橡胶、氯磺化聚乙烯和氯醚橡胶等特胶之上而低于硅橡胶和氟橡胶。在特种橡胶中其性能/价格比处于优先择用地位。

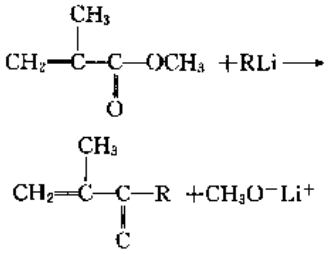
15.4. 合成与硫化化学

15.4.1. 聚合反应

丙烯酸酯(CH_2═CHCOOR)是一类带吸电子酯基的烯类单体，吸电子基的存在使C═C双键的电子云密度降低，难以接受带正电荷（H^+或R^+）的引发剂的进攻，故通常不能进行正（阳）离子聚合；由于酯基上的羰基对显正性的配位催化剂活性种（例如$Ti^{\delta+}$）有较强的配位能力，易形成稳定的配位络合物，从而使催化剂钝化失活，因而迄今尚未见丙烯酸酯能成功地进行配位聚合的实例。这样一来，在常见的四类聚合反应（即正、负离子聚合，配位聚合和自由基聚合）中，丙烯酸酯就只能选择负（阴）离子和自由基聚合反应了。

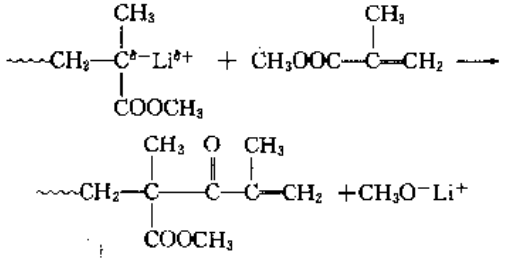
从丙烯酸酯带有贫电子双键极化结构考虑，它虽有利于带负电荷的引发剂（例如RLi）的进攻，由此引发负离子聚合。但是实际上由于酯基上带正性的羰基（$\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$）容易和$R^-$反应，导致多种副反应，妨碍或阻止了负离子聚合反应的正常进行。以RLi引发甲基丙烯酸甲酯（MMA）的负离子聚合为例，将发生如下几种副反应：

(1) RLi进攻MMA的羰基。



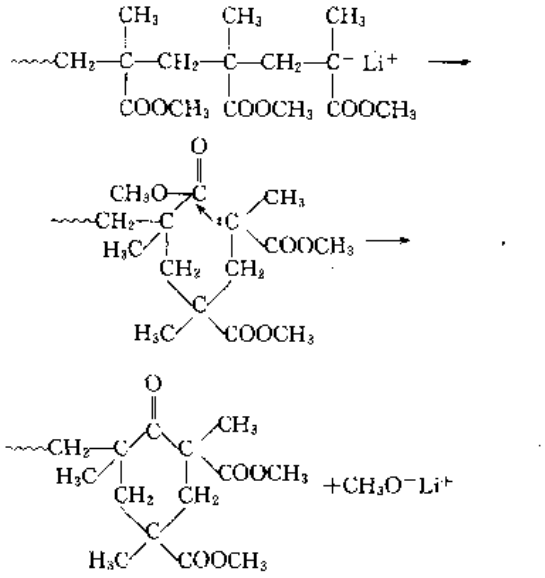
结果导致引发剂失活，并形成α-甲基乙烯基酮。即使是形成的产物仍可被剩余的RLi引发聚合，其结果也将形成混杂链节的聚合物。

(2) 带负电荷的增长链进攻MMA上的羰基。



结果导致链终止，分子量下降。

(3) 带负电荷的增长链向相邻酯基上的羰基“回咬”，形成环状结构，同时导致链终止、分子量下降。



所以，理论上丙烯酸酯类单体可以进行负离子聚合，但是在实践中由于引发剂的 R^- 和增长的活性链优先选择和同基上的羰基反应，除非在特殊的条件下采用特殊的负离子引发剂（例如 MMA 于 −78℃用 RMgX 引发）能制得全同立构的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）外，一般都难以制得分子量足够大、且结构明确的聚合物，也难以像苯乙烯、二烯烃的负离子聚合那样获得“活性”聚合物。

丙烯酸酯的自由基聚合是四类聚合反应（自由基，正、负离子和配位聚合）中应用最多、生产规模最大的聚合反应。丙烯酸酯可用引发剂、光、辐射能引发聚合（若无 O_2 存在，丙烯酸酯热聚合困难），其中光敏聚合多用于制取溶剂型涂料和光刻胶；引发剂引发用得最多。丙烯酸酯橡胶的合成，几乎都是采用自由基型引发剂引发聚合制得的。

原则上，丙烯酸酯的自由基聚合虽可采用常见的本体法、悬浮法、溶液法和乳液聚合法，但在实践中，由于丙烯酸酯聚合物溶于单体，致使体系的粘度大、传热困难，聚合温度难以控制，因此除了个别的丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯的本体聚合已有工业规模的生产（有机玻璃）外，其他酯很少采用；又由于丙烯酸酯都有不同程度的水溶性，生成的聚合物不仅能溶于单体，而且粒子发粘，容易互相粘结而结块，堵塞设备，且不易干燥，所以丙烯酸酯的聚合采用以水作分散介质的悬浮聚合虽有研究，但用于生产者甚少。与其他聚合方法相比，尽管丙烯酸酯在进行溶液聚合时存在单体浓度低、聚合速度慢、分子量低以及所用溶剂的性质决定着产物分子量的高低和大分子的构象等问题，但是由于丙烯酸酯经溶液聚合后可直接用作涂料和胶粘剂，聚合物溶液对金属和木材等表面粘结力强，涂膜透明、柔韧而富有弹性，光泽好，不泛黄，同时又具保光、耐污染等特性，所以溶液聚合在制备丙烯酸酯涂料和胶粘剂中获得了广泛的应用。溶液聚合最大的缺点是有机溶剂易着火，污染环境，而且成本高、溶剂需要回收等。在美国、日本等发达国家均已制订了相应的法律限制其使用。乳液聚合有许多优点，如聚合速度快，分子量高，体系的粘度低、搅拌功率小，散热容易、聚合温度容易控制，所用介质水价格便宜，无公害，聚合物乳液又可直接使用等。所以乳液聚合在制备丙烯酸酯橡胶、树脂、胶粘剂、涂料和各种织物表面处理剂等方面获得了广泛的应用。

15.4.2. 共聚物

ACM 的传统品种例如标准级 Hycar 4021、Hycar 4041，Noxtite A-1095，TOA acron AR-801 等，其耐温指标均达 180℃，它们的主要缺点是耐寒性差（T_g 仅为 −15℃）。根据聚合物结构与物理关系的知识可知[12,28]，增大酯基上烷基的碳原子数可以有效地降低 T_g。例如聚丙烯酸丁酯（PBA），其 T_g 可降至 −40℃以下，但它在 ASTM No. 3 油中的体积膨胀率竟高达 100%。60 年代中期日本、前苏联和中国的某些公司和学者曾用耐油单体如丙烯腈（AN）与 BA 共聚来解决耐油性问题，实践结果表明，所得 BA-AN 共聚橡胶不仅耐低温性能（由于链的刚性增大）变差，而且其硫化速度慢、硫化胶的性能也欠佳。这种共聚橡胶现已停止生产。后来美国学者提出用丙烯酸甲氧基乙酯（MEA）或丙烯酸乙氧基乙酯（EEA）与 BA 共聚来解决 ACM 耐寒性与耐油性的矛盾，由于这两种共聚单体的酯基上的烷氧烃基的自由体积与 BA 中 4 个碳原子的烃基相近，因此较好地解决了 ACM 的耐低温和耐油性平衡的问题。例如：含 BA 50%、MEA 47%和氯代乙酸乙烯酯（ClVA）3%的共聚物，其 T_g 可降至 −41℃，它在 ASTM No. 3 油中的体积膨胀仅 28%；另一个实例是含 BA 24%、EA 45%、MEA 28%和 ClVA 3%的共聚物，其 T_g 为 −31℃，在 ASTM No. 3 油中的体积膨胀仅为 18%。有关这些新型 ACM 产品的详细组成迄今尚未公开。但是可以相信，现在各公司生产的 T_g 处于 −25℃到 −40℃范围的耐寒型或超耐寒型 ACM，其共聚物组成大体与上相似。

Du Pont 公司于 1975～1978 年开发的丙烯酸甲酯（MA）/乙烯（E）无规共聚物（简称 EA 胶，商品名为 VAMAC）和丙烯酸乙酯（EA）/α-烯烃（E 或 P）交替共聚橡胶，在合成思路上是采用了与以往丙烯酸酯橡胶不同的全新概念，即通过乙烯（或丙烯）与丙烯酸酯共聚，将亚乙基（—CH_2—CH_2—）引入分子主链以提高分子链的柔性，降低 T_g，同时保持主链的饱和特性，从而使其耐 O_2、O_3 和天候老化的能力仍保持在优良水平。对于无规共聚的 EA 胶[15,29]，由于在分子中引入了乙烯链段，丙烯酸酯单元又隔断了连续的乙烯链段，从而使链的柔性、低温屈挠性大大改善，降低了聚合物的 T_g（EA-E 无规共聚物的 T_g 为 −25℃，MA-E 无规共聚物的 T_g 为

—18℃)。但是由于乙烯链段的引入，聚合物在 ASTM No. 3油中的体积膨胀率却有所增大。对于交替共聚橡胶[15.30,15.31]，例如 EA-E (或 EA-P)，由于这种共聚物的序列结构规整，丙烯酸酯与烯烃交替排列，不存在酯-酯链段，因而其分子链更加柔顺，如 EA-E 交替共聚橡胶的 T_g 可达—38℃，这就大大改善了低温性能，拓宽了使用温度范围。

表 15.3 列出了丙烯酸酯与不同单体共聚的竞聚率 (r_1, r_2)。

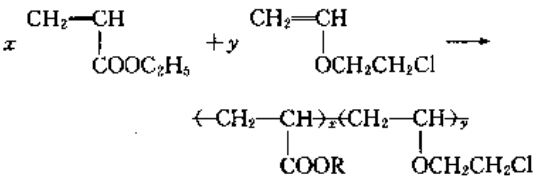
表 15.3 丙烯酸酯 (M_1) 与不同单体共聚的竞聚率

M_1	M_2	r_1	r_2
丙烯酸甲酯	丙烯腈	0.67	1.26(60℃)
	乙烯	11	0.2(150℃)
丙烯酸乙酯	丙烯腈	0.67±0.02	1.17
	2-氯乙基乙烯基醚	5.0	0.15
丙烯酸丁酯	丙烯腈	0.89±0.08	1.2±0.1(60℃)
	苯乙烯	0.15±0.04	0.48±0.04(25℃)
	丁二烯	0.08±0.02	0.99±0.07

15.4.3. 硫化点单体与硫化体系

由于 ACM 的主链为饱和结构，难以用常规的硫化体系和工艺硫化。传统的方法是借助于与少量第三单体共聚以提供硫化点，因此硫化点单体的选择和相应硫化体系的开发就成为能否制得有实用价值硫化胶的关键。

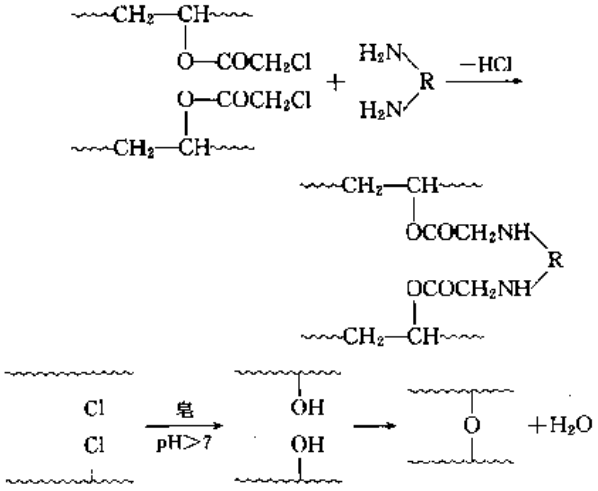
ACM 的第一个工业产品是丙烯酸乙酯的均聚物，它是用强碱性硅酸钠 ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) 硫化的，其交联可能是通过一个分子上的乙酯基与另一相邻分子上的 α-H 之间发生 Claisen 消除反应来实现的。但这种交联反应不仅硫化速度慢，而且交联效率低。之后陆续研究过有利于硫化的多种含氯基硫化点单体，其中最先工业化的改性 ACM 产品是含 EA 95%、2-氯乙基乙烯基醚 (2-ClEVE) 5%的共聚物：



它可用活性多胺体系如三亚乙基四胺-苯并噻唑二硫化物 (MBTS) 或 Trimene 碱 (Uniroyal 公司生产的商品牌号，它是由氯乙烷、甲醛与氨反应制得的结构尚不明确的产物)和硫黄硫化。这些硫化体系及其多种衍生体系已用于 ACM 多年，尽管这些硫化体系尚存在挥发性大且配合后贮存寿命短等缺点，但它可赋予 ACM 特胶以较满意的性能。此外二胺类如六亚甲基二胺氨基甲酸盐与亚磷酸二铅盐等酸受体并用也是有效的硫化体系。在此期间，在一些专利文献中还报道了另一个含氯硫化点单体即丙烯酸 2-氯乙酯 (2-ClEA)，其活性与 2-ClEVE 相似，它也可用与上相同的硫化体系硫化。

随着汽车工业的发展，发动机功率加大、传动装置小型化和汽缸燃烧温度的提高，原用的丁腈橡胶耐油部件已不符合使用要求，这就有力地促进了 ACM 的发展和质量提高。于是出现了以活性氯-氯代醋酸乙烯酯 (ClVA) 为硫化点单体的 ACM 新产品。在 ClVA 中由于氯原子与羰基相邻，其活性比 2-ClEVE 或 2-ClEA 大 4～5倍。以 ClVA 为硫化点单体的 ACM，如用前述的硫化体系硫化，不仅硫化速度太快，而且容易导致过早硫化或焦烧。因而又开发出羧酸铵盐如苯甲酸铵或己二酸二铵作硫化剂，继而又报道了普通皂类如硬脂酸钠、硬脂酸钾或油酸钠等与硫黄的并用体系，改变皂的种类、碱性和硫黄用量，可对此种 ACM 提供满意的硫化胶性能。尽管有关这类硫化体系的硫化机理尚未见报道，但是在这类硫化体系中皂类显然是起着聚合物可溶性碱的作用[15.32]。1973 年 Goodrich 公司又推出采用乙烯基氯化苄作合成 ACM 的硫化点单体，据称其活性与 ClVA 相似，并可用以上硫化体系进行硫化。

含活性氯 (或氯) 硫化点的 ACM 用多胺和皂-硫黄硫化体系的交联反应是：



1960 年 Thiokol 化学公司的 Tucker 曾提出用烯丙基缩水甘油醚 ($CH_2=CHCH_2OCH_2-CH-CH_2$，含环氧基) 作不含卤素的硫化点单体[15.33]与丙烯酸酯共聚后，其侧基上的环氧基可用多胺体系硫化、或和 ClVA 的 α-氯乙酰活性点一样用羧酸铵盐或硬脂酸皂类-硫黄体系硫化。此外，在 ACM 改性的研究中还曾提出过以少量甲基丙烯酸和含氯单体 (如 2-ClEVE) 作硫化点单体与丙烯酸酯共聚的报道，这种共聚物可用季铵盐[15.34]或长链羧酸的碱金属盐或有机膦酸硫化[15.35]，但不管哪种硫化体系均无硫黄。

1975 年 Du Pont 公司开发的 EA 胶，是 MA-E-少量

(3%～6%)马来酸氢乙酯(或甲酯)的共聚物，与之相匹配的硫化体系主要是二胺类(如亚甲基二苯胺，并加入二苯胍或四甲基胍作促进剂)和过氧化物[如过氧化二异丙苯、2,5-双(叔丁基过氧化)二异丙苯等]。

综上所述可以看出，ACM 的硫化体系是随硫化点单体的改进而不断更新演进的，当提供硫化点的单体由含氯型如 2-ClEVE、2-ClEA 改进为活性氯型如 ClVA 后，相应的硫化体系由多胺类-硫黄体系改为羧酸铵盐，进而发展为长链羧酸盐(皂类)-硫黄并用体系，这类硫化剂是迄今为止 ACM 使用最广泛的硫化体系。为了消除含氯聚合物对加工机械和模具的腐蚀，同时又要保持较快的硫化速度和满意的硫化胶特性，曾开发了不含氯的硫化点单体如烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯和马来酸氢乙酯等，所用的硫化剂从其主要成分来讲又回到了多胺-硫黄体系，但需添加促进剂以提高硫化速度。应当指出的是，传统的 ACM 硫化体系大都需要高温二次硫化才能获得满意的硫化胶性能。最近的研究表明，含活性氯硫化点的 ACM 采用脂肪多胺类、多胺-酸受体、脂肪酸盐-硫黄和三聚硫氰酸(TCY)硫化体系，不仅可节减高能耗的二次硫化工序，而且可制得低压缩变形和低 T_g 的制品。

15.5.　生产方法与主要设备

理论上，丙烯酸系单体可采取本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合方法。但是对于合成丙烯酸酯弹性体来说，从聚合反应的性质、产品的性能要求、易于散热和分离及能耗等因素考虑，ACM 的生产主要采用乳液聚合[15.36]，很少采用悬浮聚合[15.37]，有些品种则用溶液聚合[15.29]。三者均属自由基聚合。

15.5.1.　乳液聚合

乳液聚合是将单体(EA 或 BA)、共聚单体(如丙烯酸烷氧基亚烷基酯)和少量硫化点单体(如 2-ClEVE 或 ClVA)在搅拌下分散在含有单一乳化剂(如 RSO_3Na)或阴离子与非离子型复合乳化剂的水溶液中，以水溶性过氧化物如 $K_2S_2O_8$ 或 $(NH_4)_2S_2O_8$ 或由络合 Fe^{++} 盐与过氧化物组成的氧化还原体系作引发剂，于 40～90℃聚合，通过回流或分批滴加单体、引发剂等方式排散聚合热，以控制反应温度和聚合速度。聚合完成后，胶乳经减压或汽提法脱除未反应的单体，然后加入 NaCl、$CaCl_2$、$AlCl_3$ 等盐类或盐酸、硫酸等无机酸凝聚，为使凝聚的胶粒不致结块以便于水洗和干燥，凝聚时常加入聚乙烯醇或聚丙烯酸钠作分散剂，凝聚的胶粒经水洗后送去干燥、包装。

乳液聚合大都采用间歇操作，其主要设备为带有回流冷凝器的搪瓷或不锈钢釜，已公开的生产传统型 ACM 的工艺流程[15.38]和乳聚配方[15.39]如图 15.1 和表 15.4 所示。

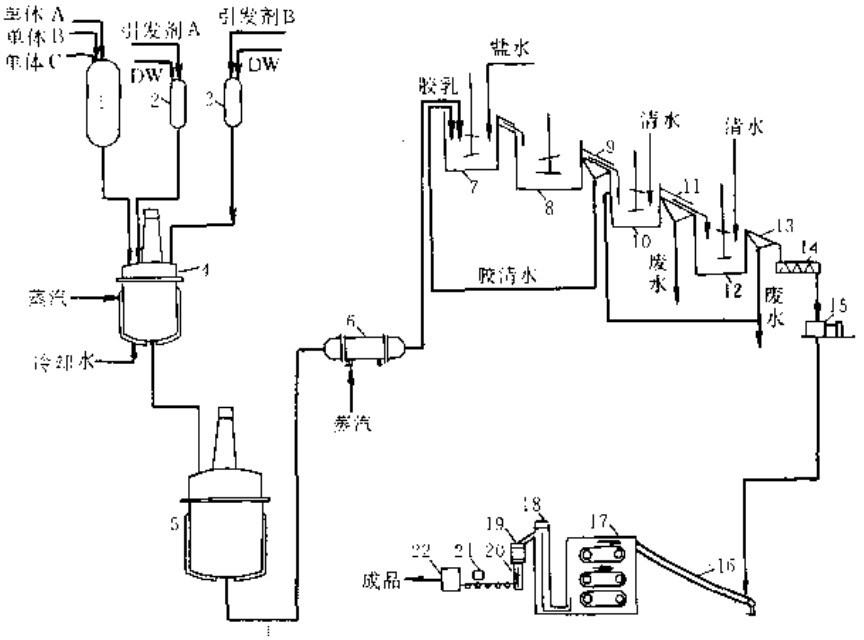


图 15.1　ACM 的生产工艺流程

1—单体滴加罐；2—引发剂 A 滴加罐；3—引发剂 B 滴加罐；4—聚合釜；5—混胶釜；6—换热器；7—凝聚釜；8—絮凝釜；9—振动筛；10—洗涤釜；11—振动筛；12—洗涤釜；13—振动筛；14—挤压脱水机；15—粉碎机；16—输送带；17—链式干燥箱；18　输送器；19　自动计量器；20—压胶机；21—金属检测器；22—包装机

DW—去离子水

表 15.4 传统型生产 ACM 的乳液聚合配方

组 分	用 量 重量份	组 分	用 量 重量份
丙烯酸乙酯	95	丙烯酸丁酯	88
2-氯乙基乙烯基醚	5	丙烯腈	12
水	200	カオユマール-10	2
十二烷基磺酸钠	2	ユマルグン-120	4
聚乙二醇十二烷基醚	2	过硫酸钾	0.05
过硫酸钾	0.4	水	150
十二碳硫醇	0.02	聚合温度,℃	60～70

采用乳液聚合方法生产 ACM 必须有效地控制乳化剂用量、引发剂用量和加入方式、乳液的 pH 和搅拌速度。乳化剂的用量直接影响聚合速度、乳胶粒尺寸和乳液的稳定性。用量大则形成的胶束多，导致最终聚合物乳胶粒变小、乳液粘度大、搅拌功率大、聚合速度快、分子量下降。反之则导致聚合速度慢，胶乳粒子变大且乳液不稳定。引发剂用量过大不仅使聚合速度过快，反应不易控制，分子量降低，而且还会使乳液的盐含量增多，乳液稳定性变差；对于丙烯酸酯类单体，由于它很容易进行自由基聚合，引发剂一次加入往往会引起温度突升造成暴聚，故大都采用分批滴加方式；由于制备 ACM 时常采用阴离子或阴-非离子复合乳化剂，为了获得较高的聚合速度和乳液稳定性，乳液的 pH 一般控制在 pH>7 的碱性条件下进行；和一般常规乳液聚合一样，搅拌速度不仅能影响聚合速度，而且也影响聚合物乳胶粒的大小和分布。应当指出的是丙烯酸酯类单体进行乳液聚合的速度很快，经30～60min 后单体转化率一般达 60%以上，3～4h 后转化率可达 95%～100%，同时丙烯酸酯聚合物的性能受单体转化率的影响不大，所以在以乳液聚合法制备 ACM 时，单体转化率可达很高水平甚至 100%。因此剩余的未聚合单体往往不予回收，在实践中为了消除极少量单体的刺激性气味，一般仅需蒸汽吹扫即可。

和乳液聚合方法生产通用橡胶（例如乳聚丁苯）一样，来自单体水解、乳化剂和盐类凝聚剂、洗胶水等的含有机物废水的处理，多年来一直是合成橡胶工业未能满意解决的严重问题，但是对于 ACM 的生产来说，由于生产多是间歇操作，规模和产量很小(相对于通用橡胶和大品种特种橡胶)，故其废水处理（例如采用掺煤焚烧）现在已不成问题。

15.5.2. 悬浮聚合

丙烯酸酯的悬浮聚合也是利用搅拌使单体液滴分散悬浮在水相中，液滴的平均直径约为 0.5～2mm，采用可溶于单体的引发剂如过氧化二苯甲酰或偶氮二异丁腈引发聚合，为了防止液滴的并合，常加入膨润土、淀粉或聚乙烯醇之类的保护胶作悬浮剂。聚合是在很小的单体液滴中进行，类似于多个本体聚合，水相提供液滴和粒子的流动性，并是重要的传热介质。悬浮聚合有利于温度控制和传热，从而可进行大规模工业生产。聚合完成后，剩余的单体经汽提分离，珠状粒料经洗涤后，送去离心或过滤，再经挤压脱水干燥。但是，由于丙烯酸酯聚合物溶于单体，胶粒粘性大、易于粘结结块，不仅导致干燥困难，而且也会堵塞设备；同时悬浮法制得的 ACM 分子量较低，因此悬浮法虽有研究，但用于生产者甚少。

15.5.3. 溶液聚合

溶液聚合法是 Du Pont 公司开发的专用于丙烯酸酯和 α-烯烃共聚的聚合方法。该法又可分为无规共聚与交替共聚。无规共聚是以苯作溶剂，以过氧化物如过醋酸叔丁基酯或过氧化三甲基醋酸叔丁基酯作引发剂于 150℃、182～202MPa 压力下，使丙烯酸甲酯（MA）和乙烯（E）及少量第三单体（马来酸单甲酯或单乙酯）进行自由基共聚，可采用连续聚合工艺，为了控制产物的分子量常采用丙烷作调聚剂。聚合结束后，从反应混合物中蒸出未反应的单体和溶剂。再经一系列精制回收得到纯的产物。表 15.5 列出了典型的聚合参数。

表 15.5 制备 EA 胶的连续聚合反应条件[15.29]

项 目	数 据
乙烯进料速度,kg/h(lb/h)	6.350(14.0)
丙烯酸甲酯进料速度,kg/h(lb/h)	0.621(1.37)
马来酸单乙酯进料速度,kg/h(lb/h)	0.018(0.04)
苯进料速度,kg/h(lb/h)	0.907(2.0)
过氧化三甲基醋酸叔丁酯,g/kg 聚合物	4.6
聚合温度,℃	150
聚合反应压力,MPa	185
单程转化率,%	8.5
聚合产物分析值	
熔体指数	0.9
丙烯酸甲酯,%(重量)	51.2
乙烯,%(重量)	45.8
第三单体,%(重量)	3.0

与传统型丙烯酸酯橡胶不同，这种 MA-E 无规共聚物是采用耐油性最高的丙烯酸甲酯作主要单体，链的柔性是靠乙烯共聚单体来提供，由于主链中引入了乙烯链段，从而提高了链的柔性、降低了 T_g，同时丙烯酸甲酯单元又隔断了连续的乙烯链段、阻碍了乙烯链段的结晶，在提高低温屈挠性的同时，获得弹性模量、拉伸强度、耐油-耐热性等的综合平衡。

交替共聚胶是指丙烯酸乙酯/乙烯、丙烯酸乙酯/丙烯（P）交替共聚物，是一种新型的丙烯酸酯/α-烯烃共聚

橡胶[15,30,15,31]。与无规共聚相比，交替共聚的条件要缓和得多。它是以卤代烃（如二氯甲烷或二氯乙烷）作溶剂、偶氮二异丁腈作引发剂，于25～50℃、0.5～2MPa压力下使BF_3络合的EA（EA·BF_3）与E（或P）、少量2-ClEA进行自由基型共聚[15,40]。所得共聚物经NMR、IR、DSC和GPC等方法鉴定，证明其分子链中含有等摩尔比的EA和E（或P），为高度交替结构，其分子量分布也比一般的自由基共聚物为窄。这种共聚物由于是严格的交替结构，不存在酯-酯和E-E链段，因而其T_g可达－38℃，大大改善了ACM的耐低温性能。尽管这种方法需要使用溶剂且需回收溶剂、能耗高，所用路易斯酸会腐蚀设备，但它不需要高温、高压，反应条件缓和，故仍不失为制取耐寒（或超耐寒）ACM的重要聚合方法。

15.6. 配合、加工和硫化

丙烯酸酯橡胶的配合区别于其他橡胶的突出特点在于它所用的硫化体系和硫化化学。

15.6.1. 配合剂

（1）硫化剂　与采用的硫化点单体相匹配的硫化体系在15.4.节已讨论过了。现仅举一种目前使用最广、且经济方便的硫化体系——皂-硫黄硫化体系及其用量对硫化胶物性的影响。皂-硫黄硫化体系中的皂一般为硬脂酸钾（或钠）或油酸钾（钠），钾皂的硫化速度比钠皂快，用量为3～6份，硫黄为0.25～0.35份，皂与硫黄的比约为10∶1，氧化镁3～5份，其中皂是硫化剂，硫黄是促进剂。实际用量和其他助剂的使用依据以下因素调整[15,15]：a. 硫化速度随皂用量或硫黄量的增多而加快，配合中的氧化镁是活化剂，硬脂酸可中和皂的碱性，故显示延迟作用；b. 硫化胶的压缩变形随硫黄用量的减少而降低，硫化速度也降低；c. 硬脂酸皂用量过大（超过6份）会降低硫化胶的拉伸强度；d. 加入1.5份亚苯基-1,3-双马来酰胺，可加快硫化速度，提高定伸应力和拉伸强度，但不影响胶料的焦烧性和压缩变形；e. 提高皂用量或用其他促进剂代替硫黄，可改善胶料的耐老化性能。

对焦烧安全性要求严格的胶料可采用如下硫化体系[15,15]：硫化剂——2,5-二巯-1,3,4-硫代二唑（0.6～2份），促进剂——二硫化四甲基秋兰姆（2～3份），活性剂——硬脂酸铅（0.5～1.5份），延迟剂——硬脂酸锌（0～2份）。

（2）补强剂　ACM橡胶的强度较低，需加入补强性填料。一般炭黑硫化胶的拉伸强度仅约15MPa，扯断伸长率约200%。传统型ACM常用的补强剂为快压出炉黑（FEF）和沉淀水合二氧化硅（白炭黑）。FEF可对胶料提供补强、耐老化和低压缩变形间的良好平衡，但细粒子炭黑如低结构高耐磨炉黑则可在提高拉伸强度的同时有使胶料的耐热空气老化性能下降且使压缩变形变大的倾向；白炭黑虽也有补强作用，其耐紫外线和耐臭氧老化性能优良，但却延迟硫化。补强剂用量一般在50～120份。

（3）其他配合剂　这些配合剂通常包括防老剂、增塑剂和加工助剂等。ACM属饱和主链橡胶，一般无需添加防老剂和抗臭氧剂。但是为了防止主链上叔碳原子氢的高温氧化，在配方中常加入1～2份的低挥发性苯二胺类如*N*,*N*′-二萘基对苯二胺或二苯胺与丙酮的缩合物等防老剂。对于高温条件下使用的ACM，一般不加增塑剂，因为在高温下增塑剂容易被油抽出而导致橡胶溶胀；对于耐寒ACM，为改善其低温脆性、提高耐寒性，可加入低挥发性高分子量聚酯或聚醚等增塑剂。为防止胶料粘辊并有助于炭黑分散，通常加入硬脂酸或石蜡之类的润滑剂。但是在以皂-硫黄作硫化剂的胶料中，由于硬脂酸在硫化温度下会与皂反应形成非活性盐，从而延迟硫化，所以尽量少用或不用。此外为降低轴密封的摩擦也可用纤维材料或石墨作表面润滑剂。

15.6.2. 加　工

橡胶加工通常包括塑炼、混炼、压出、压延和硫化等工序。对于ACM，由于在合成时已对分子量和分子量分布给予调节和控制，故一般勿需塑炼即可直接用于混炼。

（1）混炼　和其他橡胶一样，若为大批量混炼，可在Banbury密炼机上进行，如为小批量则可在开炼机上操作。在开炼机上混炼，一般需用冷辊，以小辊距先薄通1～2次，然而放宽辊距使胶料包辊后，依次加入补强剂、润滑剂与硫黄，继而加入软化剂、增塑剂，最后加入硫化剂（如硬脂酸皂），混炼温度＜100℃，混炼时间不宜太长（一般＜10min）；若用密炼机混炼，排胶温度约在120～148℃，硫化剂需在开炼机上加入或将混炼胶再次投入密炼机时加入。混炼后的胶料（或胶片）可用吹风或浸水方式冷却，对于含有羧基的VAMAC胶种，由于羧基可和胶料中残留的钙、镁离子形成离子交联聚合物，从而影响胶料的加工性能、硫化胶的耐老化和耐水性，所以在混炼前必须把生胶中的钙、镁离子（或氧化物）除净。

（2）压出　压出一般在挤出机上进行，对ACM胶料合适的压出工艺条件为：机筒温度43～60℃，机头温度56～82℃，口模温度78～100℃。为使压出的胶料表面光滑、尺寸稳定，最好使用FEF并尽量增加惰性填料的用量。

（3）压延　压延时一般采取冷喂料，辊筒温度一般控制在下辊38～40℃，中辊66℃，上辊70℃。添加较多的填料和软化剂可以降低胶料的收缩率，擦胶胶料需加入苯并呋喃茚树脂增粘剂。若为热炼供胶可防止压延胶片起泡。压延后的胶片可直接裁剪、成型、硫化。

（4）注射　为了提高生产效率，ACM混炼胶可直接用于注射成型，此时需要用速硫化体系，胶料注射成型

条件是于200℃加热1～2min，或于165～175℃加热3～5min。小直径的汽车用油管和电缆护套一般是先经挤出成型，然后在高温下硫化。

15.6.3. 硫 化

ACM的硫化体系与普通橡胶不同，与采用硫化点单体相匹配的硫化体系可参见15.4.节。现仅对具体的硫化体系、配方和硫化条件作简要说明。

ACM配合胶料，一般需要两次硫化。第一次硫化的温度为143～170℃，硫化时间取决于胶料厚度，一般为4～45min；为了获得低压缩变形和优良的硫化胶物性，一般需要在高温下进行二次（后）硫化，硫化温度与时间随胶料配方而异，后硫化温度一般为150～200℃，时间为3～24h。

ACM的典型硫化配方为[15.15]：生胶100.0份，硫化剂（硬脂酸钠）4.0份，促进剂poly Disp T (KD) D-75 2.0份，延迟剂（硬脂酸）1.0份，快压出炉黑(FEF)65.0份，润滑剂TE-80 2.0份。耐寒-耐油型ACM的硫化配方和硫化胶性能列在表15.6中。

表15.6 耐寒-耐油型ACM的硫化配方和硫化胶物性[15.41]

项 目	Hycar 4052	Hycar 4042	Cyanacryl C
配方，份			
生胶	100.0	100.0	100.0
润滑剂 TE-80	2.0	2.0	
Acrawax C①	2.0	2.0	
Age Rite White②			2.0
快压出炉黑(FEF)	80	80	80
硬脂酸钠	3.0	0.75	
促进剂 Adogen 345-D	0.5		
硫黄		0.25	0.25
硫化剂 C-50③			7.0
硬脂酸			1.5
硫化条件	初硫化，170℃×4min 后硫化，175℃×8h		
硫化胶性能			
拉伸强度，MPa	10.3	9.2	10.9
扯断伸长率，%	130	140	90
邵尔硬度	73	80	84
压缩变形(170℃，7h)，%	24	60	41
ASTM No.3 油老化(150℃，70h)的体积增量，%	+19	+17	+18
热空气老化(190℃，70h)			
拉伸强度变化，%	−3	−12	−12
扯断伸长率变化，%	−15	−29	−28
硬度变化，点	+6	+2	+5
180°平弯曲	通过	通过	通过
T_g(DSC)，℃	−33	−28	−28
ASTM D 736(−40℃，5h)	通过	未通过	未通过
Gehman 冰冻试验			
T_{100}，℃	−31	−27	−28
冰冻点，℃	−32	−27	−26

① *N*，*N'*-亚乙基双硬脂酰胺。

② *N*，*N'*-二（β-萘基）对苯二胺。

③ 2-乙基己酸钠加80%填充剂配成。

15.7. 应 用

ACM主要用于汽车工业，作各种高温耐油密封件和衬垫。从60年代起随着汽车工业的高速发展，要求汽缸燃烧温度提高和加大功率，以达到节能和高速的目的，这样液压传动系统、轴封和尾气排管等的温度可达150～160℃，同时为了防止润滑油的分解，在润滑油中又加入了含硫添加剂，原用的丁腈橡胶在这种介质中会变硬脆化，因此ACM就成为汽车工业制作各种高温耐油密封件不可缺少的材料。在汽车上使用最多的是变速箱、活塞杆和曲轴密封垫、垫圈和O形圈，其次是火花塞套、散热器和加热用软管、阀门杆挡油器、软木垫的胶粘剂，以及汽车防尘垫圈装置用的模压零件等。

此外，ACM还可用以制作海绵、隔膜、特种耐热耐油胶管和胶带、容器防腐衬里，以及在高温下与油接触的电缆护套、电线、电器垫圈，用于耐热耐油环境的织物涂敷剂等。

16. 聚氨酯橡胶

见聚氨酯。

17. 聚硫橡胶

聚硫橡胶是一种特种合成橡胶，1929年首先由美国Thiokol公司进行工业规模生产并应用，商品名称为Thiokol A。1940年代开发了液态聚硫橡胶，商品名称为Thiokol LP，以后又相继开发了一系列聚硫橡胶新品种[17.1]，并在飞机的燃料箱密封剂方面得到应用。其中，产量最大、应用最广的是具有硫醇端基的液态聚硫橡胶。

聚硫橡胶有液态橡胶和固态橡胶两种类型。每类都有许多品种和牌号。聚硫橡胶的分子链是饱和的，在主链上含有硫原子，构成—C—S—或—S—S—键，因此，这类橡胶制品具有优良的耐燃油性、耐溶剂性、耐老化性、低透气性和对其他材质的密封性及良好的低温屈挠性。

聚硫橡胶是由脂肪族二氯化物与稍过量的多硫化钠水溶液为基本原料，经缩聚反应而制得的。工业上常用的二氯化物有：二氯乙烷、二氯二乙基醚、二氯二乙基缩甲

醛、二氯二丁基缩甲醛和二氯二丁基醚等。1,2,3-三氯丙烷用作交联剂，其中用量最大的二氯化物是二氯二乙基缩甲醛。

液态聚硫橡胶的主要用途是制作聚硫密封剂；固态聚硫橡胶的主要用途是制造耐油制品。

17.1. 液态聚硫橡胶

液态聚硫橡胶是以二氯二乙基缩甲醛为主要单体，以 0.05%～2%(摩尔)的 1,2,3-三氯丙烷为交联剂及稍过量的多硫化钠水溶液为主要原料制造的。其结构为主链上具有二硫键微量交联的分子末端为硫醇基的液态聚合物：

$$H\text{-}(SCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2S\text{-})_nH$$

17.1.1. 性　质

(1) 生胶的物理性质　各品种液态聚硫橡胶的物理性质，因分子量和交联度不同而异，如表 17.1 所示。

(2) 溶解度　液态聚硫橡胶在各种溶剂中的溶解度，表现为其分子量越低亲和的溶剂量就越大。可溶于环己酮、二噁烷、苯、甲苯、氯仿等溶剂中。

(3) 固化物的物理性能　把液态聚硫橡胶转变成固态弹性体的常用方法，是把硫醇基氧化成二硫键。液态聚硫橡胶中添加的交联剂量影响固化物的定伸应力、伸长率和硬度。液态聚硫橡胶的交联度是指每个聚合物分子所具有的硫醇端基的数量。它可由加入的 1,2,3-三氯丙烷的量来控制，其表示方法为在单体总量中 1,2,3 三氯丙烷所占的摩尔分数。交联剂对液态聚硫橡胶固化物性质的影响列于表 17.2。

从表 17.2 可知，增加交联剂的量，伸长率降低，而定伸应力增加。

各种填料对液态聚硫橡胶固化物性能的影响列于表 17.3。液态聚硫橡胶不加填料时，其固化物的物理性能很差。从表 17.3 中可以看出，有的填料如炭黑有补强作用，有的填料没有补强作用。

表 17.1　液态聚硫橡胶 Thiokol LP 的物理特性[17.2]

品　种	外　观	粘度(25℃) Pa·s⁻¹	平均分子量	交联度 %	密度 g/cm³	水分 %	水提取 pH 值	闪点(开杯) ℃
LP-3	棕褐色透明液体	1.2	1000	2.0	1.27	0.1(max)	6.5～7.0	214
LP-70	棕褐色透明液体	1.2	1200	40.0	1.28	0.15～0.25	6.5～7.0	216
LP-56	棕褐色透明液体	20.0	3000	0.05	1.28	0.15～0.25	6.5～7.0	235
LP-55	棕褐色透明液体	45.0	4000	0.05	1.29	0.15～0.25	6.5～7.5	235
LP-12	棕褐色透明液体	45.0	4000	0.2	1.29	0.15～0.25	6.5～7.5	235
LP-32	棕褐色透明液体	45.0	4000	0.5	1.29	0.15～0.25	6.5～7.5	235
LP-72	棕褐色透明液体	45.0	4000	0.5	1.29	0.15～0.25	6.5～7.5	235
LP-58	棕褐色透明液体	45.0	4000	1.0	1.29	0.15～0.25	6.5～7.5	235
LP-2	棕褐色透明液体	45.0	4000	2.0	1.29	0.15～0.25	6.5～7.5	232
LP-31	棕褐色透明液体	130.0	7500	0.5	1.31	0.15～0.25	6.5～7.5	235

表 17.2　交联剂对液态聚硫橡胶固化物性质的影响①

项　目	聚　合　物					
	1	2	3	4	5	6
配方，份②						
液态聚硫橡胶	100	100	100	100	100	100
交联剂，%（摩尔）	4.0	2.0	1.5	1.0	0.5	0.1
SRF 炭黑	30	30	30	30	30	30
硬脂酸	1	1	1	1	1	1
C-5 固化膏③	15	15	15	15	15	15
固化物性质						
拉伸强度，MPa	3.79	3.44	3.79	4.30	3.96	3.44
300%定伸应力，MPa	3.44	2.58	2.41	2.58	1.72	1.38
伸长率，%	310	420	700	850	930	1000
硬度（邵尔 A）	55	53	53	53	45	40

① 美国 Thiokol 公司数据，液态聚硫橡胶的分子量约 4000。

② 对 100 份胶所加的份数。

③ C-5 固化膏：PbO_2 50%，邻苯二甲酸二丁酯 45%，硬脂酸 5%。

表 17.3 填料对 LP-2、LP-32 物理性质的影响[①②]

填料名称	填料份数	LP-2[③]			LP-32[④]		
		拉伸强度 MPa[⑤]	伸长率 %[⑥]	硬 度 (邵尔 A)[⑥]	拉伸强度 MPa[⑤]	伸长率 %[⑤]	硬 度 (邵尔 A)[⑥]
无	0	0.69	250	30	0.86	350	25
MT 炭黑	30	3.44	550	44	2.75	820	40
	50	4.13	600	46	3.96	950	45
SRF 炭黑	30	4.13	500	50	3.44	750	42
	50	5.99	470	60	5.68	650	50
钛白	50	2.72	360	50	2.07	900	40
	100	4.26	540	60	3.44	900	45
硫化锌	50	2.07	300	45	1.89	1100	35
	100	3.92	490	52	3.44	1200	40
Lithopone[⑦]	50	1.72	250	45	1.55	1100	35
Cab-O-SiLi[⑧]	20	3.27	550	53	4.13	1400	40
Yorlk Whiting	50	0.69	200	40	0.86	500	40

① 美国 Thiokol 公司数据。

② 基础配方在室温下固化 24h，然后将试片在 154℃ 下加压 10min。

③ LP-2 100 份（重量）、硬脂酸 1 份，PbO_2 7.5 份。

④ LP-32 100 份（重量）、硬脂酸 1 份，PbO_2 7.5 份，硫黄 0.15 份。

⑤ ASTM D 412-51T。

⑥ ASTM D 676-55T。

⑦ 碳酸钙类非补强填料。

⑧ 二氧化硅类非补强填料。

表 17.4 固化后聚硫橡胶的耐溶剂性[①]

溶 剂	体积增加,%				溶 剂	体积增加,%			
	LP-2	LP-32	Thiokol ST	Thiokol FA		LP-2	LP-32	Thiokol ST	Thiokol FA
脂肪烃和芳烃					卤代烃				
苯	195	315	110	95	二氯乙烷	440	600	230	210
甲苯	95	140	70	55	四氯化碳	55	80	45	35
二甲苯	40	60	40	30	三氯乙烯	275	400	160	
汽油	15	<5	<5	<5	四氯乙烯	30	45	30	
柴油	<5	<5	<5	<5	氯化苯	270	475	160	150
SR-6 芳烃航空油	10	20	15	10	无机化合物				
SR-10 脂肪烃航空油	<5	10	<5	<5	硫酸 10%	<5	<5	<5	<5
酯类					硫酸 50%	②	②	②	②
乙酸乙酯	40	65	35	20	硝酸 10%	②	②	②	②
邻苯二甲酸二丁酯	30	55	10	7	醋酸 10%	15	50	10	50
磷酸三甲苯酯	10	15	7	5	醋酸 50%	25	30	25	40
亚麻籽油	<5	<5	<5	<5	醋酸 100%	25	30	20	20
醇和酮					NaOH 10%	<5	<5	<5	<5
乙醇	<5	<5	<5	<5	NaCl 10%	<5	<5	<5	<5
正丁醇	<5	<5	<5	<5	硫酸铜 10%	<5	<5	<5	<5
乙二醇	<5	<5	<5	<5	氯化锌 10%	<5	<5	<5	<5
乙基卡必醇	15	25	15	10	水	<5	<5	<5	<5
丙酮	40	50	35	20					
甲乙酮	55	90	35	20					

① 美国 Thiokol 公司数据，27℃下浸泡 30 天。

② 不行。

(4) 耐油性、耐溶剂性及耐药品性　聚硫橡胶的一个重要特性是具有优良的耐油性、耐溶剂性及耐药品性。这一特性和聚合物中硫的含量相关。

未经固化的液态聚硫橡胶溶于苯、甲苯、氯代烃中，但经固化后就不溶解了，只有一定程度的溶胀。

表 17.4 是美国 Thiokol 公司的试验数据，可供参考。

(5) 低温性能　用二氯二乙基缩甲醛做单体生产的液态聚硫橡胶具有优异的低温性能，其二硫化物的玻璃化温度 T_g 为 -59℃，而且在玻璃化温度以上没有结晶的趋势。

聚合物的结构和硫指数对玻璃化温度的影响如表 17.5 所示。聚合物的碳氢单元越长，则 T_g 值越低，但在玻璃化温度以上有很强的结晶趋势，如含有五亚甲基二硫化物和六亚甲基二硫化物结构的聚合物在 -20℃时迅速结晶，含有四亚甲基缩甲醛及四亚甲基醚二硫化物结构的聚合物在 -30℃结晶。若把至少两个上述单元混合，最终的聚合物就会消除结晶趋势。

表 17.5　各种聚硫橡胶的玻璃化温度①

聚合物	结构	T_g ℃
聚(亚乙基二硫化物)	$\leftarrow SCH_2CH_2S\rightarrow_n$	-27
聚(亚乙基四硫化物)	$\leftarrow SSCH_2CH_2SS\rightarrow_n$	-24
聚(乙醚二硫化物)	$\leftarrow SCH_2CH_2OCH_2CH_2S\rightarrow_n$	-53
聚(乙醚四硫化物)	$\leftarrow SSCH_2CH_2OCH_2CH_2SS\rightarrow_n$	-40
聚(乙基缩甲醛二硫化物)	$\leftarrow SCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2S\rightarrow_n$	-59
聚(五亚甲基二硫化物)	$\leftarrow SCH_2(CH_2)_3CH_2S\rightarrow_n$	-72
聚(六亚甲基二硫化物)	$\leftarrow SCH_2(CH_2)_4CH_2S\rightarrow_n$	-74
聚(丁基缩甲醛二硫化物)	$\leftarrow SCH_2(CH_2)_3OCH_2OCH_2(CH_2)_3S\rightarrow_n$	-76
聚(丁基醚二硫化物)	$\leftarrow S(CH_2)_4O(CH_2)_4S\rightarrow_n$	-76

① 美国 Thiokol 公司数据。

17.1.2.　生产方法

液态聚硫橡胶大多数是以二氯二乙基缩甲醛为主要单体，与多硫化钠水溶液及少量 1,2,3-三氯丙烷作交联剂，经缩聚反应生成胶乳状聚合物，再经水洗、用硫氢化钠和亚硫酸钠裂解胶乳状聚合物，在分子链中引入硫醇端基，并控制其分子量，再经酸化凝聚、烘干而得。

液态聚硫橡胶的主要单体是二氯二乙基缩甲醛，占 95%以上。其他单体有二氯乙烷、二氯二乙基醚、二氯丙烷等。二氯二乙基缩甲醛是由氯乙醇和甲醛在酸性催化下反应合成的。

$$2ClCH_2CH_2OH+HCHO \xrightarrow{H^+} ClCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2Cl+H_2O$$

二氯二乙基缩甲醛经精制以除去过剩的氯乙醇和其他杂质。因为在生产聚硫橡胶的聚合过程中，氯乙醇是链终止剂，使聚合物的分子量降低。二氯二乙基缩甲醛具有典型的脂肪族伯氯化物的性质。

生产聚硫橡胶的另一个重要原料是多硫化钠。制备方法较多，例如，硫黄和硫化钠反应，硫黄和氢氧化钠反应等。但是，通用的方法是在一定温度下由硫黄和氢氧化钠直接反应制备多硫化钠。反应如下：

$$6NaOH+(2x+2)S \longrightarrow 2Na_2S_x+Na_2S_2O_3+3H_2O$$

浓的氢氧化钠水溶液和硫黄在 100～150℃下反应，制备所需浓度的多硫化钠水溶液。反应是放热的。副产物硫代硫酸钠在聚合反应中属于惰性盐，不参与反应，但给以后的污水处理带来麻烦。方程式中的 x 是多硫化钠的硫指数。最典型的硫黄和氢氧化钠的比例是制成 $Na_2S_{2.25}$，即 x 值为 2.25。多硫化钠水溶液是各种多硫离子的不同离解程度的复杂混合物。

聚合　在新鲜的氢氧化镁悬浮液中，加入多硫化钠水溶液，升温下把二氯二乙基缩甲醛和少量的 1,2,3-三氯丙烷慢慢加到釜中，反应一定时间，生成胶乳状聚合物。

为了得到较高分子量的聚合物，一般使多硫化钠稍过量，使多硫化钠和有机单体的摩尔比为 1.3。基本的聚合反应如下：

$$nNa_2S_2+nCl\text{-}R\text{-}Cl \longrightarrow \leftarrow RSS\rightarrow_n+2nNaCl$$

由于聚合体系的 pH 值保持在约为 13，少部分氯原子被 OH^- 离子取代，而产生聚合物链的终止反应：

$$\leftarrow RSSRSSRSS\rightarrow RCl+OH^- \longrightarrow \leftarrow RSSRSSRSS\rightarrow ROH+Cl^-$$

在多硫化钠过量的情况下，聚合物的端羟基和过量的多硫化钠反应，两个分子链偶合成大分子链，从而生成更高分子量的聚合物。

$$2\leftarrow RSSRSSRSS\rightarrow ROH+2NaSSNa \longrightarrow \leftarrow RSSRSSRSSRSSRSSR\rightarrow+2HORSSNa+NaSSNa$$

最终分子量可达 5×10^5～10×10^5，聚合物的理论收率约为 80%。

然而，有些聚合物链被多硫化钠溶解，发生链转移反应，形成低分子量的聚合物钠盐。

$$\text{(SSR)}_{n+m} + 2\text{NaSSNa} \rightleftharpoons \text{NaSS(RSS)}_n\text{Na} + \text{NaSS(RSS)}_m\text{Na}$$

其中：$n \gg m$

在聚硫橡胶的生产中，聚合物形成直径为5～15μm的水分散体。

文献[17.3]指出，在聚合过程中，以氢氧化镁胶体作为聚合物颗粒的成核剂。在聚合时若不加氢氧化镁，就会形成小于1μm直径的颗粒，发生凝胶现象。

水洗 由聚合反应得到的聚合物水分散体，经水洗可除去过剩的多硫化钠等盐类和可溶性的羟端基化合物及低分子量聚合物钠盐。

硫醇端基液态聚合物的制备 制造液态聚硫橡胶，需要把高分子量的胶乳用化学还原法引入硫醇端基，并根据还原程度控制分子量。硫氢化钠和二硫键进行交换反应，形成一个硫醇端基，同时形成一个二硫化氢端基，其反应如下：

$$\text{(RSSRSSRSSRSSR)} + \text{NaSH} \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} \text{—RSSRSH} + \text{HSSRSSRSSR—} + \text{NaOH}$$

加入一定量的亚硫酸钠，使还原反应向前进行，即二硫氢端基变成硫醇端基。

$$\text{—RSSRSSRSSH} + Na_2SO_3 \longrightarrow \text{—RSSRSSRSH} + Na_2S_2O_3$$

亚硫酸钠在还原反应中使二硫键转变成硫醇基，同时还将聚合物中硫指数大于2的硫脱掉，使聚合物没有二硫以上的多硫键存在。在聚合物胶乳裂解的过程中，还原反应是随机的，结果产生了液态聚硫橡胶的分子量分布。

裂解反应结束后，经洗净加酸，若控制pH值为4～5值，聚合物胶乳即凝聚，经洗净烘干即得液态聚硫橡胶。

17.1.3. 产品规格和分析方法

液态聚硫橡胶含有活泼的硫醇基团，其固化速度受到湿度、游离硫和酸碱度的影响。因此，对产品的硫醇基含量、水分、游离硫、pH值等在生产中和产品出厂检验中都应严格控制。

美国Thiokol公司液态聚硫橡胶的技术指标列于表17.6。其中水分是由红外光谱法测定的，游离硫由脉冲极谱法测定，碱性由非水滴定法测定。

17.1.4. 配合与加工

(1) 液态聚硫橡胶的固化（硫化） 液态聚硫橡胶由化学反应变成具有弹性的高分子聚合物的反应称作固化或硫化。液态聚硫橡胶的硫醇基（-SH），经氧化反应变成二硫键（-SS-），形成更高分子量的橡胶弹性体。其反应如下：

$$2\sim\text{RSH} + [O] \longrightarrow \sim\text{R—SS—R}\sim + H_2O$$

常用的固化剂有二氧化铅、二氧化锰等。

另外，利用巯基与环氧基、丙烯酰基、烯丙基、异氰酸酯基等的反应性，和具有这些基的树脂共聚，也可以使液态聚硫橡胶固化。

影响液态聚硫橡胶固化的因素，有原胶的pH值（碱性会促进固化，酸性会延迟固化）、固化剂的种类、聚合物的分子量及温度、湿度等。当选用固化剂时应考虑：①固化剂膏的稳定性；②调节固化速度（或适用期）的难易；③固化物的稳定性和物理性质；④成本及稳定性。

a. 由氧化反应的固化 能使液态聚硫橡胶的硫醇基变成二硫键的氧化剂有无机氧化剂、无机过氧化物及氧化剂，有机过氧化物等。其中实用的固化剂性能列于表17.7。

当用二氧化铅作固化剂时，与液态聚硫橡胶的反应如下：

$$2\sim\text{RSH} + PbO_2 \longrightarrow \sim\text{RSSR}\sim + PbO + H_2O$$
$$2\sim\text{RSH} + PbO \longrightarrow \sim\text{RSPbSR}\sim + H_2O$$
$$\sim\text{RSPbSR}\sim + PbO_2 \longrightarrow \sim\text{RSSR}\sim + 2PbO$$

上述反应生成少量硫醇铅盐，使固化物的耐油性和耐热性下降。加入少量硫黄，可使硫醇铅盐转变成二硫键。

$$\sim\text{RSPbSR}\sim + S \longrightarrow \sim\text{RSSR}\sim + PbS$$

表17.6 液态聚硫橡胶的技术指标[17.4]

项 目	颜 色	水分 %(重量)	粘度(25℃) dPa·s	硫醇基 %(重量)	游离硫 mg/kg	碱性 mg/kg	红外光谱
LP-2	≤150	0.12～0.22	410～525	1.50～2.00	≤400	≤350	协商标准
LP-3	≤50	≤0.1	9.4～14.4	5.9～7.7			
LP-12	≤80	0.12～0.22	410～525	1.50～2.00	≤400	≤350	协商标准
LP-31	≤100	0.12～0.22	950～1550	1.0～1.5			
LP-32	≤100	0.12～0.22	410～525	1.50～2.00	≤400	≤350	协商标准
LP-33	≤30	≤0.1	15.0～20.0	5.0～6.5			
LP-541	≤70	0.12～0.22	410～525	1.5～2.00	≤400	≤350	协商标准

表 17.7　实用固化剂的性能[17.2]

固化剂	促进剂	延迟剂	固化剂用量(对 LP 100 份)	特　征
二氧化铅(PbO_2)	硫黄、胺类碱性物质	硬脂酸、油酸、硬脂酸铅等金属盐、酸性物质	7.5(LP-32) 5.0(LP-31)	可室温固化，固化速度易调节，耐油性低，耐热最大为 120℃
二氧化锰(MnO_2)	胺类、碱类、二硝基苯、四甲基秋兰姆二硫化物	硬脂酸	7.5(LP-32) 5.0(LP-31)	可室温固化，比 PbO_2 的耐油性、耐热性好，物性稍差
过氧化钙(CaO_2)	碱类：BaO、$SbCl_3$、NaOH、$ZnCl_2$ 等，水、胺类	分子筛	10.0(LP-32)	可室温固化，得白色固化物与 PbO_2 比较，拉伸强度和定伸应力高，伸长率低，硬度大
过氧化锌(ZnO_2)	胺类	分子筛	10.0(LP-32)	可室温固化，得白色固化物
重铬酸盐($\sim Cr_2O_7$)				耐油性、耐热性优良，伸长率低，定伸应力高
过硼酸钠 $NaBO_2H_2O_2$	水、胺、碱类	分子筛	4.7(LP-32)	可室温固化，得白色固化物

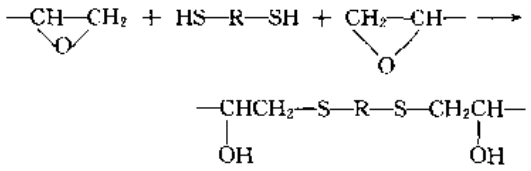
当使用二氧化锰作固化剂时，其反应与二氧化铅类似，但不生成硫醇盐。因此，其固化物性能与二氧化铅固化物性能比较，耐油性和耐热性优良。但二氧化锰固化物的物理性能差，实用时可与二氧化铅并用。

过氧化钙、过氧化锌可用于白色或淡色制品的固化剂，其中过氧化钙使用为多。过氧化钙的固化反应如下：

$$CaO_2+H_2O\longrightarrow Ca(OH)_2+[O]$$
$$2\sim RSH+[O]\longrightarrow\sim RSSR\sim+H_2O$$

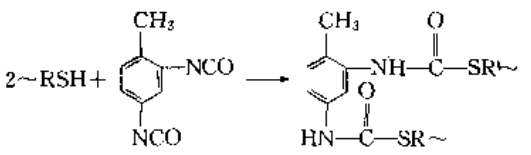
重铬酸盐对于液态聚硫橡胶是极好的固化剂，主要使用于飞机用密封剂，但其毒性大。

b. 非氧化反应的固化　液态聚硫橡胶的硫醇基能和环氧树脂的环氧基反应，在有机胺的催化下按下式反应：



常用的胺类有 2,4,6-三（二甲氨甲基）苯酚。对 100 份重量的环氧树脂，使用的胺类为 8～10 重量份。

二异氰酸酯类也能和液态聚硫橡胶的硫醇基反应。由于该反应不生成水，对某些特殊场合是一种有用的固化方法。其反应如下：



液态聚硫橡胶和环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂等共聚时，能改进这些树脂的屈挠性、耐冲击性和降低固化时的体积收缩率。

c. 固化促进剂和固化延迟剂　液态聚硫橡胶的固化速度受固化体系的影响极大，凡能促进硫醇基与固化剂反应的物质都能加快固化速度，反之延迟固化速度。通常在实用中加入固化促进剂或固化延迟剂来调节固化速度，控制适用期，以满足使用的需要。

大多数胺类化合物可作为液态聚硫橡胶的固化促进剂，可以和固化剂二氧化铅、二氧化锰等并用。胺类化合物有三乙胺、三乙烯四胺、2,4,6-三（二甲氨甲基）苯酚、二苯基胍等。

酸性物质如硬脂酸、硬脂酸铅、硬脂酸锌、硬脂酸铝及丙酸酐、苯甲酸酐、琥珀酸酐等可作为固化延迟剂。硬脂酸不仅可作为固化延迟剂，还可作为触变剂。硬脂酸钙、硬脂酸锰不是有效的延迟剂。

(2) 密封配合物的组成　用液态聚硫橡胶制造密封剂时，一般是由往液态聚硫橡胶中分散填充剂、稳定剂、增塑剂、着色剂、增粘剂等各种配合剂为基料的配合物（主剂），和由将金属过氧化物、促进剂、延迟剂等分散于增塑剂或溶剂中的固化剂所组成的双组分型密封剂。配方中液态聚硫橡胶约占 25%～50%（重量）。单组分型密封剂是主剂和固化剂混合在一起的。

填充剂是使液态聚硫橡胶提供各种用途，决定配合物性质的重要原料。具有补强效果的填充剂有炭黑、碳酸钙、二氧化硅等，作为增量材料的有氧化铝、云母粉、立德粉等，作为着色剂的有氧化铁红、铝粉、铬氧化物、钛白等，另外，作为特殊填充剂，如硫化锌、立德粉等，可提高固化物的电性能。填充剂对液态聚硫橡胶固化物性能的影响，可参考文献[17.2]。

增塑剂可降低液态聚硫橡胶配合物的粘度，使固化物的硬度、拉伸强度、定伸应力降低。可选用邻苯二甲酸酯类、氯化石蜡及其他增塑剂。其配合量因液态聚硫橡胶的分子量，应用目的而异。

为了使液态聚硫橡胶密封剂对金属、塑料玻璃等有强固的粘接力，配合物中添加少量的增粘剂，如酚醛树脂、环氧树脂等。对陶瓷、玻璃等的粘接，添加硅烷系偶联剂是有效的。

(3) 密封配合物的加工 以液态聚硫橡胶为基料的密封剂的制造是比较简单的，普遍使用的加工设备是低速搅拌混合器。大多数情况，混合物需通过三辊研磨机，以达到更好的分散。

主剂的制造，是在容器中称量液态聚硫橡胶及其他配合剂，加到搅拌混合器中，搅拌混合均匀，再用三辊研磨机研磨分散。固化剂和主剂的制法相似。

(4) 密封配合物的使用方法 双组分型聚硫密封剂的主剂和固化剂是分开包装的。在使用现场，将主剂和固化剂按给定的配合比例混匀，然后把该混合物用压注枪注射到需要密封的部位。

在使用量小的情况下，可用小容量的容器进行手工混合，首先把固化剂用竹刀或油灰刀慢慢地搅拌成膏状物，再把主剂用竹刀或油灰刀从包装容器底部搅拌均匀，把固化剂加到主剂中，搅拌到看不见未混合的痕迹，再将容器底部、侧部混匀。上述混合的密封剂可用竹刀、抹子或压注枪进行填充作业。

在连续大量使用密封剂的情况下，可采用机械混合法，用计量泵将固化剂和主剂按精确的配合比例送入混合喷嘴，并注入密封部位。

17.1.5. 毒性与安全

聚硫橡胶经毒性试验表明，在使用中是安全的。但是，因聚硫橡胶是含硫聚合物，具有特殊的气味，这是由痕迹量的不纯物引起的。经研究表明，聚硫橡胶是无毒的。大量接触时该聚合物有可能引起嗅觉混乱，所以在使用聚硫橡胶时应通风良好。

经严格的口服毒性试验表明，液态聚硫橡胶的毒性与食盐相似，大于或等于 3.5g/kg。对眼睛的刺激性试验表明，对家兔的眼角膜和虹膜没有影响。对皮肤的刺激性试验表明，对少数人只在重复接触的部位出现红疹，作为预防措施，建议使用防护手套。

17.1.6. 经济概况[17.5]

美国 Thiokol 公司是最大的聚硫橡胶生产厂，1989年估计其生产能力为 23kt/a，90%以上为液态聚硫橡胶。西欧没有聚硫橡胶生产厂，美国 Thiokol 公司生产的聚硫橡胶由德国的 Thiokol GmbH 公司转销到西欧各地，1988 年的销售量为 7～8kt。日本的东丽乔柯尔公司(Toroy Indu Sties，Inc.)是与美国 Thiokol 公司的合资厂，1989 年的产量为 2kt。另外，俄罗斯、罗马尼亚、中国等也有少量聚硫橡胶生产。

液态聚硫橡胶的最主要用途是制造聚硫密封剂。中空玻璃用聚硫密封剂市场一直看好[17.6]，建筑用聚硫密封剂在建筑业上受到其他种类密封剂的竞争。

17.1.7. 用 途

液态聚硫橡胶的主要应用领域是制造聚硫密封剂，其用量占液态聚硫橡胶产量的 80%以上。聚硫密封剂中，建筑用聚硫密封剂、中空玻璃用聚硫密封剂及飞机用聚硫密封剂占主导地位。另外，聚硫密封剂在船舶、汽车工业上也得到了应用。

其次，液态聚硫橡胶也广泛用于电气绝缘材料、环氧树脂改性剂、现场成型材料、低温成型材料等。作为固体火箭推进剂的粘合剂现在已很少使用。

17.1.7.1. 聚硫密封剂

(1) 建筑用聚硫密封剂 现在建筑上使用的聚硫密封剂，几乎都是双组分型的。该双组分型密封剂通过选用增粘剂或使用适当的底涂，可粘接各种建材，但像聚乙烯、聚四氟乙烯等无极性材料及在使用过程中游离出部分配合剂滞留在表面上的材料，则难以粘接。可选用各种氯化橡胶、环氧树脂、硅烷系及聚氨酯系材料作底涂[17.7]。

建筑用聚硫密封剂，固化物可在 -50～100℃温度范围内使用，具有优良的耐候性、耐水性、耐油性，对金属的腐蚀性小。

该密封剂主要用于幕墙、混凝土建筑等密封；板式壁、玻璃壁及土木工程伸缩缝密封；机场、道路、桥梁等混凝土伸缩缝密封。建筑用聚硫密封剂的性能列于表 17.8，供参考。

表 17.8 建筑用聚硫密封剂性能(日本 JIS A5758)

项 目	单组分型	双组分型
固化前		
密度，g/cm³	1.5～1.6	1.4～1.7
挤出性，s	4～6	3～20
适用期，h		1～5
凝胶时间，h	4～16	5～24
固化后		
50%定伸应力，kgf/cm²	1.0～3.0	1.0～3.0
最大定伸应力，kgf/cm²	3～8	5～16
伸长率，%	300～600	400～950
硬度(邵尔 A)	10～25	10～25
加热减量，%	4～6	1～3
耐久性分类	9030,8020	9030,8020

注：1kgf/cm²=98.066kPa。

(2) 中空玻璃用聚硫密封剂[17.6]　中空玻璃主要用于建筑及冷冻冷藏箱的制造。对中空玻璃用密封剂的性能要求如下：①低的水蒸气、气体透过率，以保持其低露点；②使玻璃长时间保持对各种运动所显示出的弹性，不产生龟裂及粘接不良；③在光、热作用下不老化，耐化学品性优良。

聚硫密封剂具有比较平衡的性能，在中空玻璃用密封剂中一直占有领先地位，约占总量的 80%。聚硫密封剂的水蒸气透过率是极低的，为 5g/(m²·24h)[有机硅系为 40g/(m²·24h)]。聚硫密封剂必须靠自身与玻璃及金属衬垫保持优良的粘接性和粘接耐久性，而不使用底涂。为了提高聚硫密封剂的粘接性，可用硅烷偶联剂作增粘剂，如环氧硅烷、巯基硅烷等。

由于重视节能，中空玻璃用密封剂正迅速增加。

(3) 飞机用聚硫密封剂[17.8]　聚硫密封剂在飞机上应用已有近 50 年的历史。聚硫密封剂的固化物具有优良的耐燃油性，对金属、塑料也有优良的粘接性，无论是军用飞机还是民用飞机，在要求动态气密、油密、水密的密封中都是适用的。使用部位有整体油箱的密封、座舱及其他气密性密封、电气连接器等耐油抗震密封。

飞机用聚硫密封剂几乎都是双组分型的，根据使用部位的不同，有膏状的和涂刷型的。一般使用二氧化铅作固化剂，当要求耐油耐热时，使用二氧化锰或重铬酸盐作固化剂。

80 年代末期由于航空航天产业的技术发展，对应于高速化、轻量化及复合材料的粘接，开发了新型的聚硫橡胶系密封材料，如改性多硫聚合物、聚硫醚聚合物等[17.9~17.12]。

表 17.9　液态聚硫橡胶-环氧树脂的配比与物性[17.13]

Thiokol LP-3/环氧树脂比①	0/1	1/2	1/1
作业性 (27℃)②			
粘度，Pa·s③	2.4	2.0	1.85
适用期，min	25	17	20
凝胶时间，min	35	19	20
最高反应温度，℃	110	129	116
力学性质 (27℃)	27℃×7 天固化		
拉伸强度，kgf/cm²④	245	485	195
伸长率，%	0	10	30
硬度 (邵尔 D)⑤	80	78	69
冲击强度，kgf·cm/cm⑥	2.73	15.3	90

固化：10 份 DMP-30/100 份环氧树脂

① 环氧树脂：环氧当量 180～200，粘度(25℃)8～18 Pa·s。
② 纸盒中装 50 份试样进行测定。
③ B 型旋转粘度计。
④ ASTM Spec D 638-56T，1kgf/cm²=98.066kPa。
⑤ ASTM Spec D 676-49T。
⑥ MIL-C-16923，1kgf·cm/cm=9.8066N·cm/cm。

17.1.7.2.　环氧树脂用改性剂　液态聚硫橡胶可通过加成反应与环氧树脂共聚合。低分子量的液态聚硫橡胶固化反应速度非常迅速，固化物也很坚实。反之，高分子量的液态聚硫橡胶固化反应速度慢，而固化物的物理性能也差，但是，可根据不同用途采用高分子量与低分子量的液态聚硫橡胶并用。固化催化剂的选择对聚硫-环氧并用体系的固化速度及固化物的物理性质影响很大。多数用芳香族和脂肪族胺类。在环氧树脂中掺混液态聚硫橡胶可以减少固化时的收缩，并赋予优良的柔软性和耐冲击性能。可广泛用作胶粘剂、涂料、浇注材料及电气制品的灌封。液态聚硫橡胶-环氧树脂的配比与物性关系列于表 17.9。

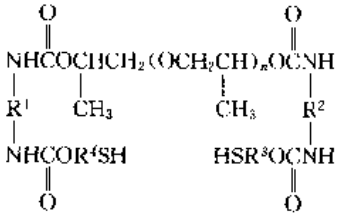
17.1.7.3.　其他用途　聚硫密封剂还用于高速火车、船舶的密封及汽车的防水防尘防震密封。

液态聚硫橡胶还广泛用作电气绝缘材料、可挠性胶粘剂、皮革处理剂、印刷用胶辊、现场成型材料及环氧树脂用低温快速固化剂（如 Thiokol LP-70）等。

17.1.8.　新品种开发

(1) 单组分改性聚硫密封剂的开发　日本东丽 Thiokol 公司曾报道过单组分型聚硫密封剂的研制应用情况[17.14]，是以液态聚硫橡胶 Thiokol LP 为基料用潜伏性固化剂配制的，其缺点是在低温下固化速度显著减慢。日本东丽 Thiokol 公司解决了这一难题，以商品名"トプコール S"出售。

日本触媒(株)和美国 Courtaulds Aerospace Inc. 合作，开发了パーマポール p-2 聚合物[17.15]，p-2 聚合物是在主链中含有氨基甲酸酯键，末端具有硫醇基的液态聚合物。其结构式如下：



式中 R^1、R^2、R^3、R^4 为 2 价有机基团。

单组分改性聚硫密封剂是以 p-2 聚合物为基料经氧固化变成橡胶状弹性体的密封剂，并于 1986 年商品化，1993 年生产量约 400t。

(2) 低温固化型液态聚硫橡胶[17.1]　日本开发了具有多硫聚合物特性低温固化型的液态聚合物 Thiokol LP-140。它是在聚硫骨架中引入聚醚骨架、末端为硫醇基的嵌段共聚体。用作环氧固化剂，可得低温下快速固化、粘接性良好的配合物。

(3) 新型聚合物的开发　Thiokol 公司开发了主链上具有多硫骨架的环氧树脂，商品名为"FLEP"，提高了粘接性和耐药品性。主要用于建筑和胶粘剂等。

17.2. 固态聚硫橡胶

和液态聚硫橡胶相比，固态聚硫橡胶的产量很小，约占聚硫橡胶总产量的10%。目前仍在使用的固态聚硫橡胶品种有Thiokol A、Thiokol FA及Thiokol ST。

Thiokol A是由1,2-二氯乙烷和四硫化钠反应制得的乙烯四硫化物聚合物，其含硫量高，具有非常优异的耐油耐溶剂性。但因其物理性能和加工性能差、在加工中产生臭气等缺点，除特殊需要外基本停止生产。Thiokol FA是二氯乙烷和二氯二乙基缩甲醛的二硫化物共聚物，硫含量为47%，耐油性、耐臭氧和耐候性都很优良，加工性也有所改善。广泛用于耐油胶管、印刷胶辊和垫圈等制品。Thiokol ST是二氯二乙基缩甲醛和2% 1,2,3-三氯丙烷交联多硫聚合物，分子量约80000，用于制造耐油制品。

17.2.1. 性 质

固态聚硫橡胶生胶是棕色的可塑性固体。其硫化胶最大优点是耐油耐溶剂性优良，优于丁腈橡胶。耐油耐溶剂性与聚合物中的硫含量有关。Thiokol ST和液态聚硫橡胶具有相同的基本结构，因其分子量大，硫化程度高，它的耐溶剂性要比液态聚硫橡胶的硫化物好。硫化后的Thiokol ST、FA的耐溶剂性见表17.4。温度和时间对Thiokol A、FA、ST三种固态聚硫橡胶耐溶剂性的影响见表17.10。

在实用中，Thiokol FA可以和少量其他合成橡胶配合使用。在100重量份Thiokol FA中掺混20重量份其他合成橡胶，对溶胀性的影响列于表17.11。

Thiokol ST的玻璃化温度为−57℃，Thiokol A的玻璃化温度为−24℃，Thiokol FA的玻璃化温度大约为−43℃。

表17.10 三种标准配方在60℃时的耐溶剂性①(体积溶胀，%)

溶 剂	Thiokol A		Thiokol FA		Thiokol ST	
	7天	30天	7天	30天	7天	30天
二甲苯	33	24	35	28	45	58
异辛烷	3	2	2	0	6	6
乙酸丁酯	21	13	24	21	46	46
甲基异丁基酮	33	28	24	19	37	67
水	6	4	33	56	21	41

① 美国Thiokol公司数据。

17.2.2. 生产方法

固态聚硫橡胶的生产方法与液态聚硫橡胶相似。是由有机二卤化物与过量的多硫化钠水溶液反应，制得聚合物水分散体，洗净水溶性盐类，然后酸化凝聚该聚合物水分散体，干燥后得到固态的橡胶块。

目前使用的主要有机二卤化物有1,2-二氯乙烷、二氯二乙基醚、二氯二乙基缩甲醛等。多硫化钠可通过氢氧化钠和计算量的硫黄反应，就可得到所需要硫指数的多硫化钠。

Thiokol ST是由二氯二乙基缩甲醛、少量的[2%(摩尔)]1,2,3-三氯丙烷和多硫化钠反应制得的。分子量为80000，具有硫醇端基。

Thiokol FA是1,2-二氯乙烷和二氯二乙基缩甲醛与多硫化钠反应得到的无规共聚物。反应如下：

$$ClCH_2CH_2Cl+ClCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2Cl+Na_2S_x \longrightarrow$$

$$\text{-}[CH_2CH_2S_x]_y\text{-}[CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2S_x]_z\text{-} +NaCl$$

反应时1,2-二氯乙烷和二氯二乙基缩甲醛的摩尔比为50∶50，这二种单体的聚合速率不同，但由于聚合物二硫链段在多硫化钠催化下产生交换反应，仍可形成无规共

表17.11 用合成橡胶改性Thiokol FA的耐溶剂性①(体积溶胀，%)

项 目	对 比 Thiokol FA	合成橡胶，20份				
		丁苯胶	丁腈胶	氯丁胶 Neoprene W	氯磺化聚乙烯 Hypalon S-2	丁基胶 215
苯	96	203	107	119	99	121
甲苯	55	135	78	93	65	89
二甲苯	31	100	51	78	25	75
SR-6芳香族航空油	10	40	15	26	25	27
SR-10脂肪族航空油	1	8	2	5	1	5
水	5	2	13	10	4	1
四氯化碳	36	150	38	73	50	96
丁酮	28	40	119	39	27	28
甲基异丁基酮	13	30	69	33	24	15
乙酸丁酯	17	28	33	25	18	18

① 美国Thiokol公司数据。

聚物。然而最终聚合物的组成可能和起始时的单体配比不一样，这是由于其中一种单体所形成的聚合物链段在多硫化钠中的溶解度更大些，在水洗时洗掉的较多。为了达到聚合物中所要求的单体配比，最好先分别制备纯单体的均聚物水分散体，然后把两种胶乳混合，再加入每摩尔链段的 0.01mol 的多硫化钠，在 100℃下加热反应约 5h，使聚合物链段发生重新分布，就可得到所要求的单体配比的无规共聚物。

17.2.3. 产品规格和分析方法

固态聚硫橡胶的产品规格比液态聚硫橡胶简单，美国 Thiokol 公司只生产两个品种，颜色和杂质是由肉眼观察测定的，水分测定用失重法，粘度测定用门尼粘度计。固态聚硫橡胶的技术指标列于表 17.12。

表 17.12　固态聚硫橡胶的技术指标

型　号	水　分 %（重量）	颜　色	门尼粘度	杂质
Thiokol FA	最大 0.50	棕色	60～80（低）①	无
			81～101（中）①	
			102～112（高）①	
Thiokol ST	最大 1.50	棕色	30～40②	无

① $ML_{1+4}^{120℃}$。

② $ML_{1+3}^{100℃}$。

17.2.4. 配合与加工

（1）硫化和硫化剂　一般认为 Thiokol FA 聚合物的端基是羟基，不含硫醇端基。为了便于硫化，必须使用化学塑解剂进行塑解。通常采用二硫代苯并噻唑（DM）、二苯胍（DPG）并用作为塑解剂，进行化学塑炼，以缩短链长度，并引入二硫化物端基。塑解后用氧化锌就可硫化，氧化锌的作用是消除塑解剂的影响，使橡胶恢复原状。

Thiokol ST 的分子结构与 Thiokol FA 不同，ST 聚合物的端基是硫醇基，因此它的硫化是通过硫醇基氧化进行的。可采用金属氧化物、金属过氧化物、有机过氧化物及醌类等作硫化剂。

（2）配合与加工　Thiokol FA 和 ST 的纯胶硫化胶的物理性能都较差，通常用炭黑作补强剂，不同品种的炭黑其补强效果也不同。另外可用钛白粉、立德粉、氧化锌等作填充剂。

固态聚硫橡胶 Thiokol FA、Thiokol ST 都可以在通用橡胶加工设备上加工，如辊炼机和密炼机。Thiokol FA 用辊炼机炼胶时，辊温要保持在大约 65℃，尽量调小辊距，加入塑解剂压成薄片。然后加入增塑剂辊炼成平滑的胶片，再加入补强剂、填充剂和硫化剂，继续辊炼，形成光滑的胶片，再把辊距调大，加工出更厚的胶片。配合好的 Thiokol FA 胶可以加压加热硫化，也可挤出胶管后硫化。

Thiokol ST 的加工要比 Thiokol FA 容易。其操作要点是炼胶时辊温为 40～45℃，可用 Thiokol LP-3 作增塑剂，所有配合剂加完之后再加硫化剂。

（3）基本配方与硫化胶的特性　Thiokol FA 和 Thiokol ST 的基本配方及其硫化胶的性质列于表 17.13。两种型号硫化胶的抗张强度、伸长率和硬度都没有太大差别，但 ST 型聚硫胶的压缩永久变形和耐寒性好。

表 17.13　固态聚硫橡胶的基本配方及物理性质[17.17]

项　目	3000FA	3000ST
配方，份		
Thiokol	100	100
硬脂酸	0.5	3.0
氧化锌	10	0.5
对醌二肟		1.5
促进剂 DM	0.3	
促进剂 DPG	0.1	
半补强炉黑	60	60
硫化胶性能		
硫化条件	148℃×50min	140℃×30min
拉伸强度，MPa	8.48	8.72
伸长率，%	380	310
硬度（邵尔 A）	72	70
压缩永久变形，%	100	37
耐寒性，℃	−43	−54

17.2.5. 经济概况

固态聚硫橡胶的总产量很小，仅占聚硫橡胶总产量的 10%左右。美国 Thiokol 公司 1983 年固态胶产量为 2300t，1988 年固态胶产量为 1360t。

17.2.6. 用　途

固态聚硫橡胶主要用于制作输送油漆、汽油、芳香族燃料的软管、涂料滚筒、印刷胶辊、耐油垫圈及航空工业。

Thiokol FA 和填料（如炭黑）配合，具有优异的耐油耐溶剂性能，对气体和水的透过性很低，耐低温屈挠性、耐候性、耐老化性、耐臭氧性都很优良。这些优良性能使其具有特殊用途。主要用于燃油和油漆软管、印刷胶辊、耐油垫圈及耐久性腻子等。Thiokol FA 的最大缺点是压缩变形差。

Thiokol ST 具有优异的耐溶剂性和耐煤气、耐氧气、耐候性。因有一定程度的交联，压缩变形较小，主要用于制造气量表隔膜。

18. 氟橡胶

20世纪50年代末期美国航空工业发展，高性能气体涡轮发动机应用，飞机的某些橡胶部件要求能耐更高温度、耐润滑油和燃料，而先前的许多橡胶如氯丁橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶等都不能适用。同时，随着第二次世界大战时耐高温、耐腐蚀性能优异的含氟聚合物聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯等开发使用成功的经验，促成开展含氟弹性体的探索研制。最初由美国空军和3M公司联合研制了含氟聚丙烯酸酯1F4和2F4，但机械物理性能较差。此后不久，美国陆军军需研究和发展部门、M. W. Kellogg公司（后并入3M公司）和Wright空军发展中心材料试验室等单位协作配合，开发了Kel-F弹性体（偏氟乙烯和三氟氯乙烯共聚物）。至1958年美国Du Pont公司和3M公司同时研制成偏氟乙烯和六氟丙烯共聚弹性体Viton和Kel-F214。这类橡胶具有显著的耐高温性、耐氧化性、耐各种流体性能，机械物理性能良好。随着聚合物中新单体引入、品级改性、硫化体系发展，至今已成为含氟弹性体中产量最大、应用最广的品种。

氟橡胶品种繁多，除上述大类品种外，还有四丙氟橡胶、氟硅橡胶、氟醚橡胶、氟化磷腈橡胶、羧基亚硝基氟橡胶、含氟热塑性弹性体、含氟碳杂链或氟醚杂链的氟硅弹性体、亚苯基氟硅橡胶等。它们分别兼具有某些特殊的优异性能，如耐碱耐水蒸气性、或耐低温性、或耐强氧化剂强腐蚀介质性、或热塑加工性透明性等，适合不同工况条件，应用于不同的环境场合。

氟橡胶在其主链或侧链的碳原子上结合有电负性极强的氟原子，由于碳氟键能大［C—F键能485kJ/mol（116kcal/mol）］，稳定。同时氟原子共价半径为0.064nm（0.64Å），略大于氢原子，相当于碳碳键键长0.131nm（1.31Å）的一半，因此氟原子可以把碳碳主链很好地屏蔽起来，保证了碳碳键的稳定性，从而使氟橡胶具有其他橡胶无可比拟的许多突出的优异性能。氟橡胶耐热，在真空或空气中热老化性能优良，在200℃以下温度可长期工作，能短期经受300℃以上的温度；耐各种油类、燃料、多种溶剂、液压流体、浓酸、强氧化剂等的侵蚀；此外还具有耐臭氧、耐光、耐气候、耐辐射等性能，透气性小，耐真空性好。氟橡胶属于自熄性橡胶，某些品种氟橡胶低温使用性能可达－40～－60℃。

氟橡胶的应用领域，初期是以航空、宇航为主，现已广泛地推广应用到汽车、造船、机械、化学、石油、轻工等部门，尤其在汽车、石油、节能和环境污染控制等方面应用发展更快[18.1~18.5]。

氟橡胶的品种主要分为四类：①含氟烯烃类氟橡胶；②亚硝基类氟橡胶；③全氟醚类橡胶；④氟化磷腈类橡胶。其中以含氟烯烃类氟橡胶的产量最多。

含氟烯烃类氟橡胶主要有26型氟橡胶、246型氟橡胶、23型氟橡胶和四丙氟橡胶。其代表含义是：

2—指偏（二）氟乙烯；

6—指六氟丙烯；

4—四氟乙烯；

3—三氟氯乙烯。

偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物称为26型氟橡胶，偏氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯的三元共聚物称为246型氟橡胶，偏氟乙烯-三氟氯乙烯的共聚物称为23型氟橡胶。

18.1. 氟橡胶26与氟橡胶246

18.1.1. 发展沿革[18.5~18.8]

氟橡胶26与氟橡胶246的组成中均包含有偏氟乙烯与六氟丙烯单体组分，统称为26型氟橡胶。其中氟橡胶26于1958年问世，此后随着应用范围扩大，在某些用途中对耐热性、耐腐蚀性使用条件要求提高，因而在氟橡胶26的基础上，于1960年又开发出氟橡胶246[18.9]。

早期26型氟橡胶是选用二胺类硫化体系，硫化胶能满足一般的耐热、耐油用途需要，与金属的粘接性也较好。但二胺类硫化过程中加工安全性较差，硫化胶内形成碳氮交联键，热稳定性不够理想，并且易水解断键，因而橡胶的耐热老化性和耐压缩变形性也较差。60年代中期开发了易加工品级，生胶有较宽的分子量分布，大分子链端的大部分改进为非离子化端基，加工性能显著改善。硫化时选用双酚类硫化体系，硫化胶内形成含有芳环的碳氧交联键，它比碳氮交联键稳定，耐热性提高，不易被分解发生再交联，所以抗压缩永久变形性显著改善。70年代中期出现了耐水蒸气和耐低温品级，由于在弹性体中引入了含溴或含碘的原子，可选用有机过氧化物/有机三嗪硫化体系，硫化胶内形成碳碳交联键，具有耐高温、水蒸气和醇类的性能。同时在共聚物中引入全氟烷基醚类

表18.1 生产26型氟橡胶的主要公司

国别	公司或厂名	商品名	投产年份	产量，t/a
美国	Du Pont	Viton	1956	2500
荷兰	Du Pont	Viton		2000
美国	3M	Fluorel	1957	2500
比利时	3M	Fluorel		2000
意大利	Ausimont	Technoflon	1968	2500
日本	ダイキン工業	ダイエル	1970	1000
日本	旭化成工业	ミラフロン	1986	400
前苏联		СКФ26、246	1959	不详
中国	上海三爱富新材料股份有限公司	FE26、246	1966	200
中国	四川晨光化工研究院	氟橡胶26、246	1968	50

单体，或将氟碳弹性体与氟硅弹性体共混共交联，开发了耐低温性能优良的新品级。80年代以来为适应大批量连续化生产汽车工业用制品，以及加工具有复杂几何外形制品的需要，出现了一系列低门尼粘度、硫化速度快、易加工、脱模性好的品级。同时针对汽车工业要求接触含碱性添加剂润滑油用的密封圈和石油工业耐高温耐碱性垫圈的要求，研制了偏氟乙烯、四氟乙烯和丙烯三聚弹性体。

至今世界上能生产26型氟橡胶的主要公司见表18.1。

18.1.2. 结构与性能

18.1.2.1. 结构　氟橡胶26为偏氟乙烯-六氟丙烯共聚弹性体[9011-17-0]，其结构式为：

$$\left[\left(CF_2CH_2\right)_{0.7\sim0.8}\left(CF_2CF\right)_{0.2\sim0.3}\right]_n \quad (CF_3)$$

氟橡胶246为偏氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯三聚弹性体[25190-89-1]，其结构式为：

$$\left[\left(CF_2CH_2\right)_{0.65\sim0.7}\left(CF_2CF_2\right)_{0.14\sim0.20}\left(CF_2CF\right)_{0.15\sim0.16}\right]_n \quad (CF_3)$$

在改性氟橡胶26或氟橡胶246品级的大分子链中，有的引入少量易被有机过氧化物硫化的含交联点单体组分，如三氟溴乙烯（CF_2═$CFBr$）、1,1-二氟-2-溴乙烯（CF_2═$CHBr$）、α,ω-二碘八氟丁烷（$ICF_2CF_2CF_2CF_2I$）、1,2-二碘四氟乙烷（ICF_2CF_2I）、2-溴四氟乙基三氟乙烯基醚（$BrCF_2CF_2OCF$═CF_2）、1-碘-2-溴-四氟乙烷（$BrCF_2CF_2I$）等含溴、含碘烯烃或烷烃，具体选用何种含溴、含碘烷烯烃，各家公司都拥有自己专利权，各不相同；有的引入少量改进低温性能的全氟烷基乙烯基醚（R_fOCF═CF_2），如聚（偏氟乙烯-四氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚）[56357-87-0]，在该聚合物中也可以引入含溴或含碘的烷烯烃组分，可被有机过氧化物硫化体系硫化交联；还有为改善在含碱性添加剂油类介质中热老化性能，把氟橡胶246中六氟丙烯改用丙烯取代[18.10~18.22]。

18.1.2.2. 性能[3,6~8,10,23~25]　26型氟橡胶是白色弹性体，无臭、无毒、具有良好的贮存性能，它们的密度随含氟量（65%~70%）的增加而增加。氟橡胶26的密度通常为1.80~1.82g/cm³，氟橡胶246密度通常为1.82~1.86g/cm³。

（1）力学性能　26型氟橡胶具有良好的力学性能，随配方、硫化条件的改变，可以在较大范围内调整。通常氟橡胶26和氟橡胶246的拉伸强度分别为9.8~21.6MPa和15.7~17.6MPa，伸长率分别为180%~350%和310%~390%。撕裂强度为1.96×10^2~6.86×10^2N/m，氟橡胶246的抗撕裂性能较氟橡胶26好。

26型氟橡胶具有良好的耐磨性，但它的导热性差，用于接触光滑金属表面的活动密封件时，因摩擦易生热，使机械强度降低。26型氟橡胶由于氟聚合物的大分子间作用力强，因而硬度高，一般硫化胶硬度（邵尔A）都在60以上，通常为70~85。它的弹性较差，并随聚合物中含氟量的增加而下降。但它的硫化胶具有很高的冲击强度，所以其脆化破坏温度明显低于玻璃化温度。

（2）耐热和耐温性能　26型氟橡胶具有良好的抗热氧化性能，在高温下仍保持弹性体性能。在150℃热老化温度下原始伸长性能保持不变，在205℃时一年后仍保持95%的原始伸长性能和50%的原始拉伸强度。它可在空气中250℃温度下长期使用，300℃下短期使用。氟橡胶246的最高工作温度还可再提高约20℃。但26型氟橡胶的拉伸强度和硬度随温度升高会显著下降，其中当温度由常温升到150℃期间，由于分子间相互作用下降，拉伸强度下降较快。而当在150~260℃范围之间，随温度升高，拉伸强度下降则较缓慢。

氟橡胶26和氟橡胶246在低温下工作能力很差，由于氟聚合物链的高刚性和大分子链之间强烈的分子间作用，使它的玻璃化温度（T_g）比其他大多数橡胶高，硫化胶的弹性只保持到-15℃。而引入少量全氟烷基乙烯基醚单体的26型氟橡胶如Viton GLT，则耐低温性能显著改善，玻璃化温度下降到-37℃，脆化温度为-50℃，在68.9MPa下的克拉希-伯格挺性温度为-30℃，在-40℃下具有密封作用，若采用低压缩变形的硫化胶配方在-49℃仍能保持密封性能。

（3）耐腐蚀性和耐油性　26型氟橡胶具有优异的耐油、耐腐蚀性能。对有机液体（各种油类、燃料、液压流体等）、浓酸（硫酸、硝酸、盐酸）、高浓度过氧化氢和其他强氧化剂作用的稳定性方面优于其他橡胶。对某些氯代或高芳香性溶剂、水和盐类溶液均有很好的抗耐性。但不耐低分子酮类、酯类、某些醚类、无水氨、活性胺等。26型氟橡胶耐腐蚀和耐流体性能随聚合物中含氟量增加而增加。高含氟量氟橡胶246耐腐蚀性较氟橡胶26好。

26型氟橡胶硫化胶耐热水、高温蒸汽与醇类性能主要取决于它的硫化交联键，也即是取决于它选用的硫化体系，其中选用有机过氧化物/有机三嗪硫化体系的硫化胶稳定性最佳。而用胺类硫化的胶料较一般的合成橡胶如乙丙橡胶、丁基橡胶还差。26型氟橡胶的耐油性见表18.2。

（4）密封性　26型氟橡胶主要用途之一是用作耐热耐油密封制品。它的耐压缩永久变形性比较好，与普遍橡胶相比，氟橡胶26在120℃时的压缩永久变形较小。在选用双酚AF硫化体系硫化的26型氟橡胶，在空气中200℃温度下1000h压缩永久变形低于50%，在石油介

表 18.2 26型氟橡胶耐腐蚀性和耐油性能

介质	温度 ℃	时间 天	体积变化 %	评价①	介质	温度 ℃	时间 天	体积变化 %	评价①
溶剂					酸和碱				
丙酮	25	7	374	C	海水(ASTM 配方)	100	30	4.5	A
苯胺	25	7	5	B	油和燃料				
苯	25	7	222	B	航空发动机润滑油#2 $\frac{1}{2}$(Hum-	175	3	11	A
二硫化碳	25	7	3	A	ble ET025#)				
四氯化碳	25	7	2	A	Anderol L-774(MIL③-7808)	204	7	8	A
环己酮	25	7	350	C	ASTM 3号油	149	7	3	A
二甲基甲酰胺	25	7	375	C	汽车发动机润滑油 Super Perma	149	3	0	B
二噁烷	25	7	205	C	Lube 10 W-30				
乙酸乙酯	25	7	375	C	汽车致冷剂(1/1 Genantin/水+	115	14	3	A②
乙醇	25	7	2	A	1份 Donox C)				
二氯甲烷	25	7	30	C	Castrol Hyspin 55	200	7	0	A
石油醚	25	7	3	A	癸二酸二辛酯	149	3	11	B
三氯乙烯	25	7	6	A	参考燃料 B	25	7	3	A
酸和碱					参考燃料 C	25	7	6	A
冰醋酸	25	7	180	C	参考燃料 C	70	3	21	B
浓盐酸(37%)	25	7	6	A	高能燃料 3#	163	7	8	A
浓盐酸(37%)	82	7	91	C	GE.81406	177	7	0	A
浓盐酸(37%)	70	3	3	A②	液压流体 Chevron M2V	200	3	6	A
氢氟酸(48%)	25	7	12	A	Hypoidal SAE 90 油	149	14	23	B
无水氢氟酸	25	3	22	B	JP4 芳香燃料	25	7	0	A
马来酐	82	7	69	C②	MIL③-0-5606				
硝酸(90%)	25	7	12	B	液压流体	149	7	3	A
硝酸(90%)	25	7	13	B②	Mobil Jet 2 油	175	3	15	B
红色发烟硝酸	25	7	64	B	四氧化二氮	25	1	100	C
抑制红色发烟硝酸	25	3	69	B	Oronite 8200	149	7	3	A
磷酸(85%)	25	7	0	A	Oronite 8200	200	3	3	A
氢氧化钠(50%)	25	7	0	A	Oronite 8515	177	3	0	A
氢氧化钠(50%)	25	7	0	A②	OS45	204	7	3	A
蒸汽	121	7	11	B	Pydraul F-9	82	14	3	A
蒸汽	121	7	0	A②	Pyranol	149	7	5	A
蒸汽	149	7	16	B	后轴润滑油-Elco M2 G 105 B	121	7	3	B
硫酸(60%)	70	7	0	A	Shell Rotolla Oil	200	4	0	C
硫酸(98%)	100	14	28	B	Shell Tellus 27	70	7	1.5	A
硫酸(98%)	100	14	21	B②	Skydrol LD	121	3	235	C
发烟硫酸	25	7	12	B	Skydrol 500	149	7	320	C
三氯乙酸	70	7	13	A	Stauffer Blend 7700	200	7	19	B
水	70	50	6	A	亚磷酸三(甲苯酯)	149	7	22	B
水	82	30	0	A②	A 型传动油	100	7	3	A
水-蒸汽中回流	100	21	11	A	涡轮发动机润滑油 Sunamatic	149	7	3	C
水-液体中回流	100	21	11	A	137				
水-液体中回流	100	14	1.8	A②	偏二甲肼	25	<1	减小	C
海水(ASTM 配方)	25	30	1.5	A					

① A 影响小或无,抗耐性优异;B 影响中等,抗耐性良好;C 影响严重,不推荐使用。

② 胶料中配合有一氧化铅。

③ MIL 美国军用规格。

质(ASTM 3号油)中 149℃温度下 2000h 压缩永久变形也低于 50%。而它的高温密封性,在 149℃ 10000h 后仍能保持原始密封力的 80%以上。

(5) 其他 26型氟橡胶透气性较低,与丁腈胶、丁

基胶相近，气体在氟橡胶中溶解度较大，扩散速度则很小。它的耐辐照性，耐辐照剂量仅 10^7rad。

26 型氟橡胶电绝缘性能稍差，体积电阻 $1.5\times10^{13}\ \Omega\cdot cm$，介电常数(ε)小于 17，介质损耗角正切 tan δ (20℃ $\times10^3$Hz) 3×10^{-2}，因而只适于低频低电压场合使用，当环境温度由室温升到 184℃，其绝缘电阻下降约 35000 倍，因此氟橡胶不能用作高温电绝缘材料。

18.1.3. 制造方法

(1) 单体

a. 偏氟乙烯参见氟化合物　2. 有机氟化合物 4.3.。

b. 四氟乙烯参见氟化合物　2. 有机氟化合物 4.1.。

c. 六氟丙烯参见氟化合物　2. 有机氟化合物 4.2.。

d. 三氟溴乙烯参见氟化合物　2. 有机氟化合物 4.6.2.。

e. 全氟烷基乙烯基醚参见氟化合物　2. 有机氟化合物 6.3.。

(2) 聚合[18.26~18.36]　采用高压、自由基引发乳液聚合工艺技术，以水为介质，引发剂可选用有机或无机过氧化物如过硫酸盐、过硫酸盐-亚硫酸氢盐、过氧化二碳酸二异丙酯，乳化剂为全氟辛酸铵。将二种或二种以上的全氟烯烃单体溶解在乳液中进行聚合，聚合温度 80～125℃，反应压力 2.2～10.4MPa，聚合物分子量可通过调节引发剂用量或选用链转移剂控制，也可以二种方法同时应用。常用的链转移剂有四氯化碳、甲醇、丙酮、丙二酸二乙酯、十二烷基硫醇、异戊烷、异己烷和醋酸乙酯等，其中某些链转移剂可制得非离子化端基的胶乳。除此之外，还可采用二步法种子乳液聚合。第一步选用无机过氧化物，如过硫酸铵作为聚合引发剂，它具有引发速度快的优点；第二步是把第一步聚合成的共聚物作为种子，选用有机过氧化物如过氧化二碳酸二异丙酯为聚合引发剂，制得非离子化端基聚合物。

液体乳液聚合工艺采用间断或连续的方法，聚合工艺流程见图 18.1[18.9,18.11,18.26,18.28,18.35~18.41]。在间断聚合中，共聚单体和全部配合料按一定程序预先加入反应釜中，并升温，聚合反应开始，在反应过程中再分批或连续补加共聚物组成单体，保持釜内反应压力平衡，持续聚合反应至选定的补加单体量加入完后结束。连续聚合方法是将共聚单体经自动计量装置混合后，通过压缩机连续补加入反应釜。配置好的聚合引发剂和分散剂水溶液，通过计量泵连续注入反应釜。聚合反应压力和胶乳排放通过具有泄料功能的压力控制阀控制，既能保持釜内反应压力恒定，又能允许连续移出胶乳。聚合中，可以使胶乳固体含量达 50%仍保持稳定，但通常操作胶乳固体含量不超过 25%。

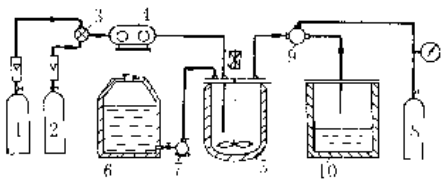


图 18.1　连续聚合工艺流程示意

1,2,8—钢瓶；3—自动计量装置；4—压缩机；5　反应釜；6—贮槽；7—计量泵；9—压力控制阀；10　收料桶

连续聚合过程中，可以交替进行高分子量橡胶和低分子量橡胶的制备。其中高分子量聚合物提供橡胶具有一定的力学性能，低分子量聚合物提供改善橡胶的加工工艺性能。在高分子量橡胶制备周期可不加或少加链转移剂，在低分子量橡胶制备周期则可多加一定量的链转移剂，并可通过控制这两个交替聚合周期的时间得到所需配比的高分子量和低分子量混合胶乳。聚合反应速度可通过调整引发剂用量保持恒定，以便使任何一个周期在单位时间内均有相同的聚合物产率，这样制得的弹性体具有宽分子量分布，加工性能改善。

连续聚合也可选用双釜串联聚合工艺，见图 18.2，两釜均采用满釜操作。反应釜 1 主要生产高分子量共聚物，反应釜 2 生产低分子量或中等分子量的共聚物，同时还与来自反应釜 1 的高分子量共聚物胶乳充分混合，制得不同分子量级分组成的均匀混合物。共聚物的分子量分布呈双峰分布，加工性能好。

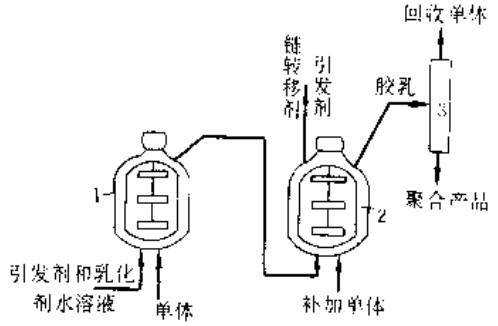


图 18.2　双釜串联连续聚合工艺流程

1，2—反应釜；3—分离器

氟橡胶聚合一般均采用乳液聚合技术，近年来又开发采用悬浮聚合技术制取双峰分子量分布的“较清洁”的共聚物技术，产品中可萃取物比现有乳液聚合技术生产的产品要少，同时得到的弹性体共聚物加工性能改善，低温性好，物理性能均衡良好。

双釜串联的连续聚合工艺还可用来制取粉末状弹性体。例如在反应釜 1 中加入含氟烯烃共聚单体，先制取含弹性体组分的胶乳，然后把胶乳送入反应釜 2，并向釜中

补加少量偏氟乙烯或四氟乙烯，使弹性体聚合物分子外层含有聚偏氟乙烯或聚四氟乙烯。由反应釜2中排出胶乳，可以采用喷雾干燥法凝聚成流动性良好的粉末状弹性体。

(3) 后处理[18.42~18.47] 聚合制得的胶乳，可加入凝聚剂盐析或进行冷冻凝聚。盐析所用的凝聚剂有盐酸、硫酸钾铝、氯化镁以及三亚乙基四胺、四亚乙基五胺等。为防止凝聚成碎屑状沉淀物胶凝，可加入适量的C_1~C_5脂肪醇，如变性酒精等。

凝聚得到的碎屑状聚合物，经搅拌洗涤，或选用专用设备连续凝聚、过滤，用离心机或挤压脱水，干燥机除去大部分水，再进行干燥，干燥可用烘箱、通风输送带干燥器或转动干燥器等。粒状氟橡胶制备可将粒径为0.5~5mm的湿胶料依照图18.3工艺流程制得。

市售氟橡胶大部分是结合有硫化剂和各种添加剂的预配合混炼胶料，其次是由干燥得到的生胶与硫化剂，硫化促进剂或其他添加剂、补强填料等经双辊筒开炼机或混合挤出机混炼制取。混炼胶料也可用湿混工艺方法制得。

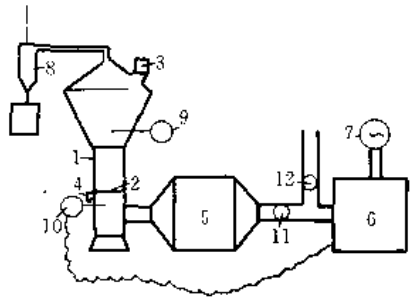


图18.3 微粒状氟橡胶的干燥工艺流程

1—流动干燥器；2—孔板；3—投料器；4—出料口；5—气体过滤器；6—加热器；7—送风机；8—旋风分离器；9—温度计；10—温度调节器；11，12—风量调节器

18.1.4. 产品规格和分析方法

(1) 产品规格 26型氟橡胶产品规格分成生胶和混炼胶二类。其中生胶又分成偏氟乙烯和六氟丙烯类共聚弹性体，偏氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯三聚弹性体；在上述二种弹性体中按分子量分布有单峰分布（单一分子量、较窄的分子量分布）和双峰分布（含高、低二种分子量，非离子化端宽分子量分布，易加工）的品级，或在弹性体组成中引入含硫化点单体的构成三聚或四聚弹性体（可用有机过氧化物硫化体系硫化）品级，或引入含氟烷基乙烯基醚类单体构成多元聚合低温性改善的弹性体品级，以及由上述各种弹性体分别按门尼粘度大小、含氟量高低等组成的一系列规格品级。而混炼胶可分成胺类、双酚类和过氧化物类三种不同硫化体系配合的品级以及添加其他配合剂、添加剂构成的各种规格品级等。

(2) 分析方法 氟弹性体的密度按国家标准GB 533—76“橡胶比重和密度的测定法（天平法）”测定；转动粘度（门尼粘度）参照国家标准GB 1232—82“橡胶粘度的测定”；拉伸强度和扯断伸长率参照国家标准GB 527—76“橡胶物理试验方法的一般要求”和GB 528—82“硫化橡胶拉伸性能的测定”；热空气老化试验参照石化部标准4—845—76“橡胶热空气老化试验方法”；恒定压缩永久变形测试参照化工部试行标准“橡胶恒定压缩永久变形测定方法”；耐油性测试参照化工部试行标准“橡胶抗膨润试验方法”或参照化工部标准HG 4-847—76“橡胶耐介质试验方法”。

18.1.5. 毒性和安全

氟弹性体无毒、不燃、无腐蚀，应贮存在阴凉干燥处，可按非危险品运输。在正常操作条件下，氟弹性体毒性和刺激性是很低的，但也可根据需要对每种氟弹性体产品（包括生胶和混炼胶）要求制造商提供具体的有关毒性、健康以及安全操作工艺规程的说明。

18.1.6. 经济情况

世界26型氟橡胶总的生产能力约13kt/a（见表18.1），1994年产量约7000t。26型氟橡胶消费量约占世界氟橡胶总消费量的85%。

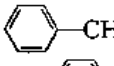
世界氟橡胶消费量美国占45%、西欧占40%、日本和远东地区占15%。

26型氟橡胶用途分配，汽车工业占50%、飞机/宇航占10%、污染控制占10%、化学/石油占5%、液压/气动装置的软管和管材占5%，其他用途占25%。

18.1.7. 加工与应用

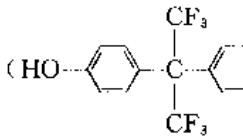
18.1.7.1. 成型加工[18.1,18.30,18.48~50] 氟橡胶的配合比较简单，一般由生胶、硫化体系、填充剂即可组成各种实用配方。为了改善工艺性能和获得某些特殊性能，也采用一些其他配合剂，或者将氟橡胶与其他聚合物并用。

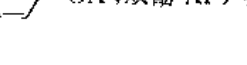
(1) 配合 26型氟弹性体常用的硫化体系分三种：

a. 二胺类硫化体系 二胺类硫化剂如*N*，*N'*-二亚肉桂基-1,6-己二胺（  —CH═CH—CH═N—$(CH_2)_6$—N═CH—CH═CH—  ，即三号硫化剂），硫化反应时形成亚胺结构的碳氮交联键（  CF—NH—）。硫化胶机械性能优良，与金属的粘着强度高。但亚胺结构的碳氢交联键不稳定，容易在二段硫化时失去氟化氢形成席夫碱结构的交联键（  C═N—），进而易被水解断键形成酮型结构，与胺重新反应产生交联，所以胶料的加工安全性和贮存稳定

性差，不适合于压出和注压成型，而且硫化时污染模具。

b. 双酚类硫化体系　硫化体系选用双酚类硫化剂与季鏻盐或季铵盐的硫化促进剂组成共硫化体系，如硫化剂六氟亚异丙基双（4-羟基苯）



（双酚AF）与硫化促进剂苄基三苯基氯化鏻（  ）、苄基二苯基二乙氨基氯化鏻、8-苄基-1,8-二氮双环-[5.4.0]-7-十一烯氯化物或氯化1,3-二苄基-2-甲基咪唑等组成的共硫化体系。这种硫化体系所生成的交联键为含芳环的碳氧键（Ar—O—），它比碳氮交联键稳定，耐热性提高，不易被分解发生再交联，所以用双酚类硫化体系硫化的氟橡胶抗焦烧、硫化速度快，硫化的氟橡胶耐热性能显著提高，耐压缩永久变形性能好，高温抗撕性能也有改进，胶料的贮存稳定性提高。

c. 过氧化物硫化体系　硫化体系选用有机过氧化物/有机三嗪硫化体系，如硫化剂2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷或2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧基乙炔，与共硫化剂异氰脲酸三烯丙酯。选用的氟橡胶中要求含有溴或碘原子，组成碳溴键（  ）或碳碘键（  ），硫化时易与有机过氧化物反应脱去溴或碘原子，在大分子链上形成自由基，使硫化交联反应易于进行。

有机过氧化物/有机三嗪硫化体系硫化的氟橡胶是按自由基反应机理进行硫化反应形成碳碳交联键，对水蒸气、热水、含醇类汽油抗衡性好，胶料贮存稳定性好，同时硫化时不溶性挥发性副产物析出量少，可在常压下硫化和压出，加工厚制品能消除裂缝，并可减少二段硫化时间。有机过氧化物硫化体系还可以交联含氟量很高的[≥70%（重量）]氟弹性体，易与其他弹性体共混共交联，以降低成本、改进工艺或使用性能等。

选用有机过氧化物硫化体系一般需配合共硫化剂，但有的有机过氧化物硫化时无需共硫化剂，如六亚甲基-*N*,*N'*-双（叔丁基过氧化碳酸酯）可直接用于Viton GF（Du Pont公司的含熟化点高含氟量的26型氟橡胶）硫化交联，物理机械性能和耐热性与过氧化物/共交联剂硫化的相当。

氟橡胶硫化体系还需配合有吸酸剂（酸接受体），这对以离子型反应机理的二胺类和双酚类硫化体系是完全不可缺少的。酸接受体不仅中和氟橡胶在硫化过程中析出的卤化氢（氟化氢和氯化氢），促进硫化过程，而且还能提高交联密度，使硫化胶具有较好的热稳定性。最常用的吸酸剂是金属氧化物及某些盐类，其作用随碱性增大而增高，如氧化镁常用于耐热胶料、氧化铅用于耐酸胶料。氢氧化钙与氧化镁并用、碳酸钡与氧化镁并用或选用氧化钙都能得到低压缩永久变形的胶料，而且含氧化钙胶料不易起泡，硫化胶电性能也较好。

氟橡胶属自补强型弹性体。应用填料的主要目的是为了改进胶料的工艺性能，降低成本，提高硫化胶的硬度、定伸应力、抗压缩永久变形等性能。使用的填充剂包括炭黑（如中粒子热裂炉黑、喷雾炭黑、奥斯汀炭黑、气相法炉黑、高耐磨炉黑等）、白炭黑、氟树脂、无机填料（如氟化钙、碳酸钙、硫酸钡、二氧化钛等）等。除此之外根据需要还可添加增塑剂如低分子量氟橡胶、低分子量聚乙烯、巴西棕榈蜡等。氟橡胶可与二元乙丙橡胶、丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶、氟硅橡胶按一定比例并用，以提高工艺性能，改进硫化胶弹性、耐寒性和耐磨性，或降低成本，但并用时要注意选择好共硫化体系，典型氟碳弹性体的配合见表18.3。

表18.3　典型氟碳弹性体的配合

组　　分	重量份
氟碳橡胶（可包含硫化剂）	100
无机碱：氧化镁、氢氧化钙	6～20
填料（补强或非补强填料）	20～30
促进剂或硫化剂（如基础橡胶中不含有）	0～6
加工助剂	0～2

（2）加工　氟橡胶分子链刚性大，生胶门尼粘度较高，其加工工艺与一般合成橡胶有所不同。

a. 混炼　氟橡胶在混炼前无需塑炼，混炼可在普通炼胶机上进行。但因氟橡胶导热性差，混炼生热大，易导致粘辊或焦烧，所以混炼过程中需加强冷却，使混炼温度保持在60℃以下。并适当降低混炼装置容量，装胶量为通用橡胶的70%～80%。一般的加料顺序为生胶→吸酸剂→填充剂→硫化剂→混匀→小辊距薄通8～10次→下料冷却，混炼胶料宜存放在低温干燥处。在使用前必须进行返炼，而后以小辊距薄通。氟橡胶也可用密炼机进行混炼，但硫化剂需在开炼机上加入。

b. 压出和压延　氟橡胶在比较冷的料筒温度下压出，可避免焦烧，重要的是所用的胶料要控制在合适的粘度范围内。氟橡胶一般在中辊温度为50～60℃、上辊温度为80～90℃的条件下进行压延，可得到表面光滑的胶片。

c. 胶浆和涂胶　氟橡胶可溶于低分子酮类和酯类溶剂，形成浓度一般为20%～25%（固体含量）的胶浆，同时可采用一般的刮胶、涂胶、浸胶方法制造胶布，但为防止硫化时析出的卤化氢对胶布的腐蚀作用，织物要用防腐剂进行处理。

d. 粘合 未硫化氟橡胶胶料与金属在硫化过程中的粘合工艺与一般合成橡胶相同。常用的粘合剂有异氰酸酯(列克钠 JQ-1 胶)、硅烷类(Chemlok)含增粘组分(如间甲白体系)胶浆。应根据胶料的硫化体系、二段硫化条件及制品的使用温度来选择粘合剂。

e. 硫化 氟橡胶需进行二段硫化,即在平板硫化机上或硫化罐中于140～180℃下进行一段定型硫化,再在电热烘箱中于180～260℃高温下进行二段补充硫化。

26型氟橡胶加工工艺流程见图18.4。

18.1.7.2. 应用[18.24-18.25,18.51,18.52] 氟橡胶26通常用作耐高温(≤250℃)和耐燃油、润滑油及强氧化剂的垫圈、垫片、隔膜、密封件、衬胶、阀体、管子、膨胀连接和防护制品等,还可用作电绝缘制品。它的低分子量胶料可配制成膏状室温硫化腻子,适合于注压及嵌缝工艺,燃料油箱的密封材料。氟橡胶246适用于制造耐高温(≤300℃)以及耐化学介质性能要求更高的密封制品。

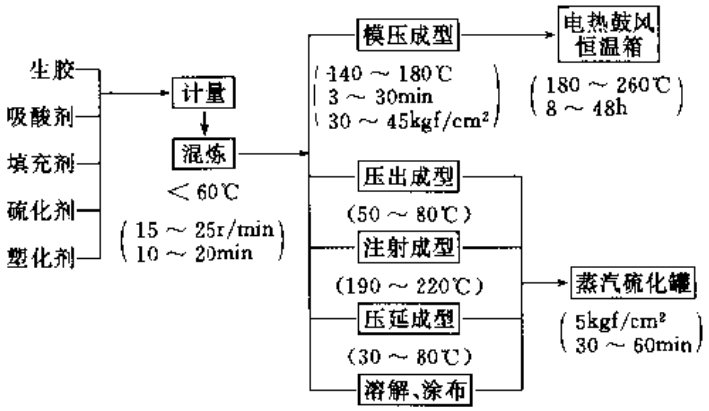


图18.4 氟橡胶加工工艺流程示意

1kgf/cm²=98.0665kPa

表18.4 氟橡胶的用途和实用特性

分类		应用实例	使用特性
汽车	发动机方面	曲轴密封材、阀杆密封材、汽缸垫圈、发动机垫圈、凸轮轴密封材、水泵密封件	耐热性、耐油性、耐压缩永久变形性
	驱动系统和底盘方面	变速箱加速器密封件、转矩变换器密封件、O形圈粘油联结器密封件、差速器传动装置密封件	耐热性 耐油性
	燃料方面	汽化器针形喷嘴阀门、输燃料胶管、油泵隔膜、油泵注射O形圈	耐燃料油性 耐燃料油透过性
	排汽控制方面	单向阀O形圈、隔膜	耐热性、耐压缩永久变形性
航空、宇航机器		O型圈、旋转轴密封件、液压连接环软管、电气接线柱、防火壁垫、电缆涂饰	耐热性、耐油性、耐燃性、耐放射线性
化学工业、石油工业		O形圈、V形圈、安全手套、防护服、化学软管、泵用隔膜、化学装置衬里、伸缩接头	耐化学品性、耐溶剂性、耐热性、耐油性
其他工业、动力设备		伸缩接头	耐热性、耐燃性
纤维工业		胶辊类	耐化学品性
分析仪器		密封件类、胶管类	耐溶剂性、非污染性
物理化学仪器		密封件类、胶管类	耐油性、耐燃料油性
喷漆、印刷机器		密封件类、胶辊类	耐溶剂性
半导体制造工业		密封件类、阀门、胶管类	耐溶剂性、非污染性
食品工业		密封件类、隔膜、胶管类	耐化学品性、非污染性

26型氟橡胶常用于航空、宇航、汽车、石油、化工、电讯、仪表、污染控制等部门的耐特殊环境的制品。

宇航部门中用于航天飞机燃料系统的密封材料、氧气面罩、软管、管子和胶鞋底等。航空工业部门用于飞机上接触喷气燃料、润滑剂和酯类液压流体密封装置的标准材料。

汽车工业近年来因使用高速发动机以提高车速，对排放废气标准要求提高，废气排放受到严格限制，因而要求提高燃料利用率，提高发动机燃烧温度，同时为保养汽车使用了含腐蚀性添加剂的新曲轴箱油，以及使用含有15%～20%的醇类(甲醇或乙醇)的替代燃料，迫切要求应用耐渗透、耐化学和耐高温的26型氟弹性体。

污染控制工业中26型氟橡胶主要用于燃煤火力发电厂和石油工业中精炼含硫量高的原油脱硫系统上的烟道管路伸缩接头。满足耐酸耐高温(一般为150～200℃，短时可达315℃)要求，使排放废气含硫量符合洁净空气标准。

石油井采油田钻井中，遇到的操作温度150～260℃，压力超过68.84MPa(700kgf/cm²)，并存在有甲醇、硫化氢、二氧化碳、水蒸气和以胺为基本组分的有腐蚀性的抑制剂，氟橡胶密封件的密封力保持性和耐压缩变形性优于其他弹性体，因而改进了油田设备的可靠性和耐久性、减少了昂贵的停工时间和维修费用。

氟橡胶的用途和实用特性见表18.4。

18.2. 四丙氟橡胶

四丙氟橡胶是四氟乙烯和丙烯单体为基础的共聚弹性体[18.53,18.54]，这种共聚物结构是由上述两种单体有规则地交替排列而成的，尽管它是有规分布，但由于在聚合过程中丙烯的甲基基团的无规取向，聚合物仍是非结晶状。

四丙氟弹性体与传统26型氟弹性体的区别在于不含六氟丙烯，同时除少数改性品级外，基本上也不含偏氟乙烯。但四丙氟弹性体仍保持有传统氟弹性体的许多优异性能，如耐热、耐油、耐化学品，同时在耐高pH值环境、高温水蒸气和水、氨类腐蚀等方面性能均有改善。

四丙氟橡胶最初是由日本旭硝子公司于1975年开发上市，商品名为アフラス。中国上海市有机氟材料研究所于1980年开发成功，商品名为氟弹性体FE27。四丙氟橡胶在早期是二元共聚弹性体为主，近期通过引入第三单体在耐化学性能和耐低温性能方面有了改善。

18.2.1. 结构与性能

(1) 结构[18.55～18.59]　四丙氟橡胶为四氟乙烯-丙烯共聚弹性体[27029-05-6]，其结构式为：

$$+(CF_2-CF_2)_{0.52}-(CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}})_{0.48}]_n$$

改性四丙氟橡胶品级的大分子链中有的引入少量偏氟乙烯，改善耐化学品性、耐油性、耐热性；有的引入丁基乙烯基醚、乙烯基缩水甘油醚，改进耐低温性能。

(2) 性能[18.60～18.62]　四丙氟橡胶无毒、无味、无粘性、透气性小，可在200℃下长期使用，热分解温度为420℃，脆化温度为－40℃，低温性能二元系列四丙氟橡胶 T_g 为－3℃，耐低温性改善的品级，T_g 为－13℃，TR-10为－9℃。四丙氟橡胶耐化学品性范围宽，它耐酸、碱、蒸汽/热水/盐水、各种烷基和芳基的磷酸酯、液压流体、高温合成液体油、乙二醇型刹车油、润滑油、酸性(H_2S)油、CO_2 和 H_2S 气体起泡性、胺类防腐剂、氧化剂、醇类、氢氟酸、石炭酸等，它还耐辐射、耐候、耐臭氧。

四丙氟橡胶具有优异的电性能，电绝缘性能优良，并且在高温下仍能保持，远比26型氟橡胶好。

物理机械性能，拉伸强度在13.3～22.1MPa，伸长率在150%～400%之间，硬度范围宽，高温耐压缩永久变形性好，但在高温化学介质中略逊于26型氟橡胶。

四丙氟橡胶工艺性能较26型氟橡胶好，近年来在改进其流动性和脱模性方面又有新的进展。

18.2.2. 制造方法

(1) 单体

a. 四氟乙烯　见氟化合物　2. 有机氟化合物4.1.。

b. 丙烯　见丙烯。

c. 偏氟乙烯　见氟化合物　2. 有机氟化合物4.3.。

(2) 聚合[18.55～18.59,18.63～18.66]　四氟乙烯与丙烯共聚时摩尔比为1∶1。聚合以水为分散介质，全氟辛酸铵为乳化剂，氢氧化钠为pH调节剂，由过硫酸铵、硫代硫酸钠和适当的活化液组成氧化还原引发体系，其中活化液可由硫酸亚铁、焦磷酸钠和果糖溶液等组成，聚合温度30～50℃，反应压力3～4MPa。聚合体系中可加入少量第三单体如偏氟乙烯、丁基乙烯基醚、苯甲酸乙烯酯等，改善弹性体耐流体性、耐低温性等。

(3) 后处理[18.67～18.70]　聚合反应所得胶乳用盐凝析，然后洗涤、干燥即得白色生胶。由于要保证橡胶加工工艺性能，一般聚合得到的生胶分子量不宜过高，但降低聚合物分子量硫化胶物理机械性能受影响，因而生胶需经有控制的热处理，使其大分子链上产生适量的双键或适量的过氧键，为生胶提供补充的交联点，以改善硫化胶的硫化交联密度，保证橡胶具有良好的物理机械性能。

18.2.3. 产品规格和分析方法

(1) 产品规格　四丙氟橡胶产品按生胶门尼粘度大小有模压用、压出用和作为加工助剂、胶粘剂用等品级规格。其中还有按硬度大小区分的混炼胶品级。此外还有引

入第三单体改善耐低温、耐有机化学品性的品级等。

(2) 分析方法 密度测定按国家标准 GB 533—76 "橡胶比重和密度的测定方法(天平法)";转动粘度测定按国家标准 GB 1232—82"橡胶转动粘度试验方法",拉伸强度和扯断伸长率测定按国家标准 GB 527—76"橡胶物理试验方法的一般要求"和 GB 528—82"硫化橡胶拉伸性能的测定"等有关条款。

18.2.4. 经济概况

世界四丙氟橡胶生产能力约 200t/a。四丙氟橡胶能耐很多种液体和气体(包括腐蚀性胺、酸性的油和气体、蒸汽、酸及高 pH 值溶液),所以首先应用于石油工业、腐蚀性油田环境中,同时也应用在航天航空、汽车、化学、电气等工业部门。

18.2.5. 加工应用[18.48,18.49,18.71]

四丙氟橡胶的配合一般由生胶、硫化体系、填充剂组成,硫化剂常选用过氧化二异丙苯/异氰脲酸三烯丙酯共硫化体系,过氧化物也可选用双(叔丁基过氧化)二异丙苯。填充剂大多数胶料中选用快压出炉黑、热裂法炭黑、高耐磨炉黑及超耐磨炉黑等炭黑作填料,疏水白炭黑也有选用。但一般避免使用 pH 值小于 7 的填料。陶土、二氧化钛及三氧化二铁会降低对酸的抗耐性,滑石粉会使脱模变得困难,氧化镁可改善抗撕裂性能,但可引起粘模倾向,其他助剂如硬脂酸钠、硬脂酸锌、加珞巴蜡也有应用。

四丙氟橡胶混炼时辊筒温度保持 40℃左右,返炼时辊筒温度保持 50℃左右。制品成型需二段硫化,一段定型硫化温度和时间决定于所用的过氧化物及制品断面厚度等因素。一般一段硫化温度为 150～180℃,硫化时间为 5～30min,二段硫化温度一般为 205～250℃,硫化时间为 1～20h,对于厚制品要采用逐渐升温方法。

四丙氟橡胶适用于油田、化工、汽车、建筑设备、自动化以及电气等部门中,应用在接触腐蚀性流体、气体及高温的场合。

油田应用 它能用作深的、热的或酸性井中,地热使用中,或在注入蒸汽、酸或二氧化碳以促进恢复油田工作能力的系统中,四丙氟橡胶制品能经受强腐蚀、高温(达 260℃)苛刻环境。

化工应用 适用于接触蒸汽、酸、碱、氧化剂和多种溶剂的操作过程中耐高温、耐湿、耐腐蚀橡胶制件。

航天航空应用 适用于耐高温及耐各种类型的液压油、润滑油、燃油以及火箭推进系统的氧化剂、燃料油及化学武器清洁剂的橡胶制件。

汽车工业应用 适用于耐高温发动机的机油、润滑油的橡胶件。

电气应用 耐热、耐化学品性的电绝缘和电气接触件。

18.3. 氟橡胶 23[18.2,18.3,18.30,18.48,18.49]

氟橡胶 23 也称为 23 型氟橡胶。早在 50 年代,由于军用需要,要求开发耐燃料、耐热及能在低温使用的氟碳弹性体,氟橡胶 23 即由美国 Kellogg 公司和美国陆军 Quartermaster 公司合约,于 1955 年研制开发成功,并以 Kel-F 商品名上市,这是第一个商品化、性能优于当时其他各种弹性体的氟碳弹性体,Kellogg 公司后并入美国 3M 公司。此后前苏联于 1959 年,中国上海市有机氟材料研究所于 1965 年先后开发研制成功。

18.3.1. 结构与性能

(1) 结构 氟橡胶 23 为偏氟乙烯-三氟氯乙烯的共聚弹性体[9010-75-7],其结构式为:

$$+(CF_2-CH_2)_x(CF_2-CFCl)_y+$$

式中 x 与 y 的摩尔比为 1∶1 或 2∶1。

(2) 性能 氟橡胶 23 生胶是一种乳白色半透明、高强度、坚韧的弹性体。具有突出的耐强氧化性和耐强腐蚀性,能耐硝酸(特别耐发烟硝酸)、盐酸、磷酸、氢氟酸和 90%浓度的过氧化氢,不耐双酯类油,物理机械性能拉伸强度 10.8～24.5MPa,伸长率 250～500,硬度(邵尔 A)50～80,使用温度范围高达 200℃,电绝缘性能良好。

18.3.2. 制造方法

(1) 单体

a. 偏氟乙烯 见氟化合物 2. 有机氟化合物 4.3.。

b. 三氟氯乙烯 见氟化合物 2. 有机氟化合物 4.5.。

(2) 聚合和后处理工艺 氟橡胶 23 可采用悬浮聚合或气相聚合,后处理工艺类似氟橡胶 26[参见 18.1.3.(3)]。

18.3.3. 产品规格和分析方法

(1) 产品规格 氟橡胶 23 按共聚单体组成比分为二种规格品级:

a. 共聚物组成中偏氟乙烯与三氟氯乙烯的摩尔比为 1∶1 的品级如 Kel F 5500(3M 公司)、СКФ 32-11(前苏联)、氟橡胶 23-11(中国),该品级耐强氧化剂及耐强腐蚀介质性能优异。

b. 共聚物组成中偏氟乙烯与三氟氯乙烯的摩尔比为 2∶1 的品级如 Kel F 3700(3M 公司)、СКФ 32-12(前苏联)、氟橡胶 23-21(中国),该品级耐芳香烃溶剂、低温柔韧性较好。

(2) 分析方法 生胶氯含量、特性粘数、热失重按企

业标准是 Q/CG 205—83；耐酸性按化工部标准 HG 4847—76“橡胶耐介质试验方法(体积和重量法)”；电击穿强度参照国家标准 1695—81“硫化橡胶工频击穿介电强度和耐电压测定方法”；体积电阻系数参照 GB 1692—81“硫化橡胶工频击穿介电强度和耐电压测定方法”；拉伸强度和扯断伸长率测定参照国家标准 GB 527—76“橡胶物理试验方法的一般要求”和 GB 528—82“橡胶拉伸性能的测定”等有关条款。

18.3.4. 加工与应用

氟橡胶 23 配合中硫化剂选用过氧化苯甲酰，可选用吸酸剂氧化铅或氧化锌/二碱式亚磷酸铅(PbH_2O_3)，这些化合物还可提高胶料耐强酸、强氧化剂或耐水性能。填料黑色的或浅色的均可选用。氟橡胶配方中一般很少使用增塑剂，因为它会使硫化胶的耐热性和化学稳定性变差，而且在二段高温硫化时往往挥发逸出，造成制品失重大，易收缩变形，甚至起泡。但氟橡胶 23 较坚韧，为改善加工工艺性能也选用邻苯二甲酸二丁酯、氟蜡(低分子量聚三氟氯乙烯和聚异丁烯)作增塑剂。氟橡胶 23 制品需二段硫化，通常一段硫化温度为 135～145℃，硫化时间 30min，二段硫化温度 150～200℃，硫化时间 16～24h，视制品断面厚度而定。

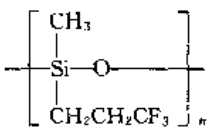
氟橡胶 23 用于制取多种用途的垫圈、阀密封件等，适用于耐腐蚀介质场合的胶管、胶带、胶布和隔膜、耐强氧化剂的设备。还可用作电线电缆的绝缘材料，以及耐酸、碱和耐热的电介质电容材料。

18.4. 氟硅橡胶[18.48,18.72—18.79]

硅橡胶的耐高低温性能优异，但其耐油、耐溶剂和耐化学品性能差。在硅橡胶分子结构中引入氟原子可以改进这些性能。1951 年美国空军部门与 Dow Corning 公司开始合作研制，在硅氧烷链上引入 γ-三氟丙基侧基。至 1956 年研制得氟硅弹性体，并有商品问世，商品牌号 Silastic LS。此后前苏联(1967 年，商品牌号 СКТФТ)、美国 General Electric 公司(1978 年，商品牌号 FSE)、日本信越化学工业公司(1978 年，商品牌 FE)、上海市有机氟材料研究所(1968 年，氟橡胶 SF，现改名为 FE28)先后研制开发成功。氟硅橡胶世界总生产能力约 1000t/a 左右。

18.4.1. 结构与性能

(1) 结构　氟硅橡胶即 γ-三氟丙基甲基聚硅氧烷[25791-89-3]，其结构式为：



改性氟硅橡胶在分子链中有引入 0.2%～0.4%乙烯基硅氧烷共聚，以改进橡胶硫化性能和物理机械性能；有引入一定比例的二甲基硅氧烷共聚，某些性能略有下降，但成本降低。

(2) 性能　未配合的氟硅橡胶是无色或淡黄色固体。低温柔韧性好，脆化温度为－66℃，TR-10 为－59℃，高温下稳定，高温老化性好，高温老化后性能变化小，经重复热循环时不变脆。正常条件下长期使用温度为－61～232℃，高温下短时或瞬间可保持弹性。

氟硅橡胶耐流体、耐化学品性能好，它耐燃料、油类、溶剂、液压流体和各种化学品性能优异，除了少数如一些酯类、酮类溶剂外，几乎耐所有溶剂，即使在高温、延长浸渍时间，也只引起些微溶胀。而稀释的腐蚀性溶液、硝酸、盐酸和硫酸对它影响较小。

氟硅橡胶电绝缘性良好，介电性能优异，置于苛酷的环境下电性能基本保持不变。

18.4.2. 制造方法

(1) 单体

a. 1,1,1,3-四氯丙烷的合成　1,1,1,3-四氯丙烷是制备氟硅弹性体的中间体，由乙烯与四氯化碳反应合成制得。早期引发剂采用过氧化物(如过氧化二叔丁基酯)，反应时间长，转化率低，副产高沸物多。70 年代改用亚磷酸烷基酯[$(RO)_3P$]-三氯化铁-溶剂络合引发体系，四氯化碳转化率和四氯丙烷选择性高，达 95%以上，高沸物低于 5%。

$$CH_2{=}CH_2 + CCl_4 \xrightarrow[\text{引发剂}]{90\sim150℃,0.1MPa} CCl_3CH_2CH_2Cl$$

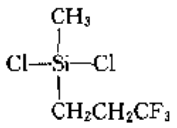
b. 三氟丙烯的合成　HF 和四氯丙烯经混合高温汽化后，进行气相氟化和脱 HCl，一步合成三氟丙烯。催化剂有氧化铬和氧化铝二类。由于氧化铝具有无毒、价廉、机械强度高等优点，尤以 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 作载体，浸渍金属离子等，对氟化反应具有活性高、反应温度较低、使用寿命长、产率高等优点，适于工业生产应用。

$$CCl_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow[0.7MPa,350℃]{HF+Cr_2O_3} CF_3CH{=}CH_2$$

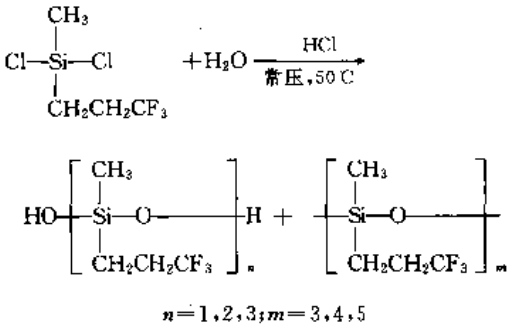
$$CCl_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[200℃]{HF+\gamma\text{-}Al_2O_3+\text{金属离子}} CF_3CH{=}CH_2$$

c. 甲基三氟丙基二氯硅烷的合成　由三氟丙烯和含氢氯硅烷加成，配比中含氢氯硅烷适当过量，可选用 Pt/C 或 $H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$ 为引发剂。但该加成反应属瞬间放热反应，当温度在 100℃左右引发反应后压力和温度骤升，具有较大危险性。采用改进的引发体系 $H_2PtCl_6\cdot 6H_2O/SnCl_2$(摩尔比 1∶1)异丙醇溶液和补加烯烃可控制反应，易制得甲基三氟丙基二氯硅烷。

$$CF_3CH{=}CH_2 + CH_3SiHCl_2 \xrightarrow[100\sim120℃,<1MPa]{H_2PtCl\cdot 6H_2O/SnCl_2\ \text{异丙醇溶液}}$$

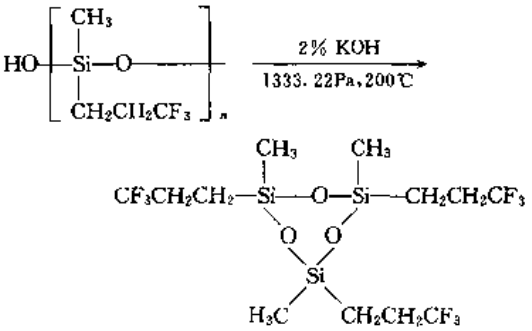


d. 氯硅烷的水解和水洗 甲基三氟丙基氯硅烷直接用水水解，系快速放热反应，水解产物为环体和线型低聚体的油状混合物，呈酸性，排除酸液后需经多次水洗至中性。



$n=1,2,3;m=3,4,5$

e. 水解产物裂解分离制单体 中性的水解产物以KOH为催化剂，在高温减压下进行裂解反应，分两步。第一步预裂解，脱去水洗硅醇内的游离水，将直链硅醇经缩合脱水成环状硅氧化物，含水量为0.5%～1%。第二步裂解重排，采用连续化工艺，输入上述脱水物料和蒸出单体。操作中应尽量保持塔釜内催化剂浓度和物料液面的恒定，使馏出物中甲基三氟丙基环三硅氧烷三环体(D_3^F)[429-67-4]含量在80%左右。由于键角结构等原因，四环体D_4^F以上环体不能催化开环聚合成线型高聚物。

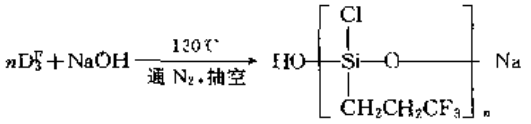


(2) 聚合和后处理 1,3,5-三氟丙基甲基环三硅氧烷(D_3^F)均聚以碱金属为催化剂于升温下完成。其反应平衡体系为：

三环体 D_3^F (A) $\xrightarrow{\text{不可逆反应}}$ 线型聚合物 (B) $\underset{\text{可逆过程}}{\rightleftharpoons}$ 四环体 D_4^F (C)

在平衡状态下D_4^F约占90%，以键角应力结构理论和实验证明，D_4^F开环较难，故聚合反应必须在平衡前停止。因而要得到收率和纯度均较高的聚合物，需仔细控制聚合反应时间，达到B态前停止，防止因聚合和解聚反应过快使B态降解为低分子四环体。

碱催化剂对D_3^F开环聚合反应的活性是碱性愈强，反应愈快，如$(CH_3)_4NOH>(C_2H_5)_4NOH>(C_4H_9)_4NOH>KOH>NaOH>LiOH$。工业上一般使用NaOH为聚合催化剂，为了提高活性，促进催化剂分散性和聚合的均匀性，催化剂通常配成硅醇钠盐形式：



聚合温度一般为120～140℃，反应时间为2h，氟硅弹性体生胶的聚合度为5000～6000(分子量800000左右)。用于室温固化的氟硅弹性体聚合度为100～1000(低分子量)。为了改善生胶的硫化性能，促进过氧化物交联，在聚合过程中常引入少量含乙烯基团的硅氧烷共聚。液体氟硅聚合物可采用加封端剂或用催化法制取，催化剂有$(C_4H_9)_4NOH$、CF_3SO_3H、酸性硅酸铝、粘土等。

18.4.3. 产品规格和分析方法

(1) 产品规格 氟硅橡胶规格主要分为高温硫化(HTV)和室温硫化(RTV)两大类。高温硫化氟硅橡胶又分有基础胶料和混炼胶料，室温硫化氟硅橡胶有粘合剂、密封剂等。同时高温硫化用的基础胶料有按分子量大小不同的品级和引入乙烯基基团含量不同的品级，混炼胶料有选用不同补强技术和填料而制成的适合于各种用途需要的氟硅胶料，如模压用、易加工、抗压缩永久变形性好、高抗撕强度、高弹性模量、高温和压力下抗蠕变性好、动态疲劳特性好、综合性能好等各种品级胶料。

(2) 分析方法 国产氟硅橡胶采用沪Q/HG 6-010—83企业标准测试。

18.4.4. 加 工

氟硅橡胶配合由生胶、硫化剂、补强填料、塑化剂及各种热稳定添加剂配合组成。

氟硅橡胶模压成形，硫化剂选用2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷类的烷基过氧化物，压出成形、压延成形等常压热空气硫化选用2,4-二氯过氧化苯甲酰。压出成形时，因胶料在挤出机内易于粘着而引起焦烧，所以在充分冷却螺杆、机筒和机头的同时，也有使用对氯过氧化苯甲酰。

补强填料要求耐热性好，高温下不会侵蚀硅氧分子，且化学性能稳定，一般常用气相法白炭黑或沉淀白炭黑。由于补强填料在室温下易与有机硅氧烷聚合物作用逐步"结构化"，因而胶料需要加入一定量的羟基氟硅油，或含氟硅氮烷等结构控制剂，以减轻胶料的结构化倾向。加入羟基氟硅油的胶料最好通过热处理(150～160℃，1h)，以加速发挥它的结构控制作用。塑化剂有低粘度的羟基硅油、二甲基硅氧烷软化剂等。

氟硅橡胶需二段硫化，一段硫化条件为115～170℃温度时加热5～10min，取决于所选用的过氧化物；二段

硫化条件为 150～200℃温度时 4～24h。经过后硫化使氟硅橡胶具有较高交联密度，拉伸强度提高。

室温固化氟硅橡胶配合是由低分子量氟硅聚合物与适当的填料如二氧化硅、碳酸钙、聚四氟乙烯等；交联剂为 $RSiX_3$（R 为 CH_3、C_6H_5、$—CH_2CH_2CF_3$ 等，X 为 $OCOCH_3$、$—OCH_3$、$—OCH_2CH_3$、$R_2C{=}N—O—$、$R_2N—$和其他胺类等），催化剂（如二丁基锡二月桂酸酯）以及链伸展剂等组成。固化是由聚合物分子链上的活泼基团与交联剂相互作用来完成。

18.4.5. 应　用

氟硅橡胶主要用于耐高温（230℃）和耐低温（－60℃）的燃料输送管道密封件、垫片、燃料油槽密封件、轴密封件、接触燃料油的进出口密封件、汽化器部件和隔膜、胶管和导管以及密封剂、粘接剂等。广泛应用于航空、汽车、石油化工、医疗卫生和电子电气等工业领域。

18.5. 氟醚橡胶[18.4,18.7,18.8,18.48,18.49,18.80～18.83]

全氟醚弹性体是美国 Du Pont 公司 1967 年根据 Wright 空军材料实验室要求提供一种耐超高温、氧化稳定性优良的氟橡胶而着手研制的。1971 年制得定名为 ECD-006（实验室研制代号）的氟醚弹性体，在其大分子链上含有少量偏氟乙烯作提供交联点单体组成。此后又经进一步努力，至 1973 年改进制得全氟醚弹性体，商品牌号为 Kalrez，于 1975 年以工业规模生产，但只以硫化胶制品出售。它在耐热性和化学稳定性方面超过先前所有商品化的氟橡胶，接近聚四氟乙烯。

前苏联制得的氟醚橡胶商品名为 СКФ-460，日本ダイキン工业公司于 1985 年也研制开发成性能类似于 Kalrez 的耐热性稍逊而耐寒性更好的全氟醚弹性体，商品名为ダイエル パーフル。

18.5.1. 结构与性能

（1）结构　氟醚橡胶为全氟烷基乙烯基醚、四氟乙烯与少量含熟化点的第三单体的三元共聚弹性体，结构式为：

$$\left[\left(CF_2CF_2\right)_{0.6\sim0.7}\left(CF_2CF\right)_{0.3\sim0.4}\left(CF_2CF\right)_{0.002\sim0.03}\right]_n$$

（CF_2CF 上带 O—R_f；CF_2CF 上带 O—R_fX）

式中 R_f 主要选用$—CF_3$，也有选用多于一个碳的全氟烷基，以改善低温性能；第三单体 $F_2C{=}CF—OR_fX$ 中的 X 为—COOH、—CN、$—OC_6F_5$，如全氟（4-氰基丁基乙烯基醚）、全氟（3-苯氧基正丙基乙烯基醚）。为改进硫化工艺性能，第三单体也可选用含溴氟代烯烃或含碘氟代烷烃。

（2）性能　具有优良的耐化学品性，除氟化溶剂外不受任何介质的影响，与聚四氟乙烯相似。Kalrez 和 26 型氟橡胶、四丙氟橡胶耐溶剂性能的比较见表 18.5。它的耐热性好，能在 288℃下长期使用，短期使用温度高达 315℃，脆化温度为－39℃。物理机械性能与氟橡胶 26 相似，化学品和气体的渗透性小，电性能好。

表 18.5　Kalrez 和 26 型氟橡胶、四丙氟橡胶的耐溶剂性能（室温时浸渍 168h 后体积增加，%）

介　质	四丙氟橡胶	26 型氟橡胶	Kalrez
己烷	25	1	1
环己烷	14	4	1
苯	30	22	3
甲苯	13	8	1
乙酸乙酯	90	280	3
四氯化碳	85	1	4
四氯乙烯	95	1	2
氯苯	90	8	1
丙酮	50	200	2
丁酮	85	240	1
四氢呋喃	150	200	<1
乙醇	1	6	0
硝基苯	25	24	<1
乙二胺	10	50	10
甲醇	1	4	1
浓盐酸	5	5	5
50%氢氟酸	2	2	1
汽油	25	5	5
煤油	5	2	2
ASTM 3#油	5	2	2

18.5.2. 制造方法

（1）单体

a. 四氟乙烯　见氟化合物　2. 有机氟化合物 4.1.。

b. 全氟烷基乙烯基醚　见氟化合物　2. 有机氟化合物 6.3.。

（2）聚合和后处理　由四氟乙烯［60%～70%（摩尔）］、全氟甲基乙烯基醚［30%～40%（摩尔）］和含熟化点第三单体［0.2%～3%（摩尔）］进行三元共聚，其中第三单体可选用全氟（4-氰基丁基乙烯基醚）、全氟（3-苯氧基正丙基乙烯基醚）或含溴氟代烯烃等。聚合用水作介质，以过硫酸铵-亚硫酸钠为引发剂，磷酸氢二钠为 pH 调节剂，全氟辛酸铵为表面活性剂。反应压力 1.4～4.2MPa，聚合温度 40～100℃，聚合和后处理工艺类似 26 型氟橡胶，可采用分批聚合或连续聚合，采用盐析法凝聚。

日本大金公司研究了碘转移聚合工艺，在水乳液体

系中和在 $I(CF_2)_nI$ 存在下，由四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚共聚制得了大分子链二个末端结合有碘的全氟醚弹性体，使大分子链末端变得活泼，易被过氧化物硫化体系交联，聚合物收率很高。全氟醚弹性体的玻璃化温度可以通过调节共聚物中全氟烷基乙烯基醚的比例和全氟烷基乙烯基醚中烷基侧链的长度加以控制。

18.5.3. 产品规格

全氟醚弹性体耐热氧化性能规格随聚合物中引入少量硫化点单体不同、硫化交联键不同而有一定区别。第一种如引入少量含氰基氟醚单体，硫化时三聚交联形成稳定的三嗪环。该类全氟醚橡胶耐热氧化性能最好，但硫化不很方便，类似于聚四氟乙烯。第二种如引入少量全氟苯氧基正丙基乙烯基醚单体，可用双酚 AF 硫化体系硫化，该类全氟醚橡胶比第一种耐热性低 30～50℃。第三类如引入少量含溴氟代烯烃或含碘氟代烷烃，可用过氧化物/有机三嗪共硫化体系硫化，这类全氟醚弹性体耐热性比第二类还低 50～60℃，但硫化方便，加工工艺性能好。

全氟醚弹性体混炼胶料有耐高温压缩变形性好、耐化学腐蚀性好、耐高低热循环、耐高温蒸汽性好、抗挤压性好、耐强氧化剂和适用于压出加工用等不同规格品级。

18.5.4. 成型加工

氟醚橡胶由生胶、硫化剂、填充剂等配合。杜邦公司全氟醚弹性体的硫化剂选用根据全氟醚橡胶中所含硫化点单体的组成而定。如含氰基官能团的三元共聚物用四苯基锡硫化，它是氰基三聚合的催化剂，生成耐热性非常好的三嗪环。如含全氟(2-苯氧基丙基乙烯基醚)的三元共聚物用多官能胺类如已二胺或四亚乙基五胺等，并加入氧化镁一起硫化。如含全氟(苯氧基正丙基乙烯基醚)的三元共聚物可用双酚 AF[六氟亚异丙基双(4-羟基苯)]与聚醚类促进剂进行硫化交联。ダイキン工业公司含碘端基的二元全氟醚弹性体可选用有机过氧化物和异氰脲酸三烯丙酯共硫化体系硫化。填充剂有炭黑、增强纤维等。为改善加工性能可选用全氟油作增塑剂，但硬度与定伸应力降低，制品收缩率提高，耐热性略有下降。

配合胶料可用一般的橡胶混炼方法，需二段硫化。通常一段加压硫化温度为 175～200℃，二段烘箱硫化条件为 290℃×120h，时间较长。因在硫化过程中除发生交联反应外，同时发生缓慢的热氧化降解，所以硫化需在氮气或其他惰性气体介质中进行。如制品使用条件不要求非常高的温度，则烘箱温度可不超过 204℃，但硫化时间至少需要 30h，ダイキン公司的全氟醚橡胶硫化条件一段硫化为 160℃×10min，二段硫化为 180℃×4h。

18.5.5. 应 用

全氟醚橡胶用作耐高温、耐强腐蚀介质、耐极大多数溶剂的橡胶密封件和橡胶制品，如隔膜、密封圈、O 形圈、固体球、垫圈、管和阀等。主要应用领域包括航空、航天、化工、石油、原子能、半导体等工业部门，它可耐火箭发动机的燃料、肼、强氧化剂、四氧化二氮、发烟硝酸等。

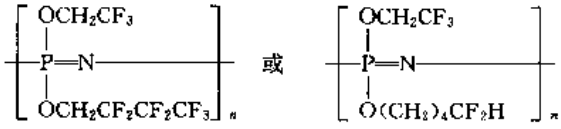
18.6. 氟化磷腈橡胶[18.48,18.84～18.91]

1834 年发现氯化磷腈聚合物，1895 年已能使氯化磷腈三聚体开环聚合，制得高分子量的氯化磷腈聚合物，但极易被水解，并含有一定数量交联结构，无实用价值，至 1965 年制得全溶的线型氯化磷腈聚合物，并进一步得到氯原子被完全取代的聚合物，克服了上述致命缺点。

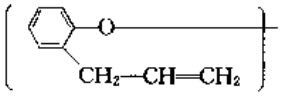
在 1964 年氟烷氧(主要是 CF_3CH_2O —)取代的磷腈聚合物已见有报道。与此同期，美国因军工需要，希望得到一种耐化学、耐油、耐高低温、具有高强度的橡胶材料。在陆军材料和机械研究中心主持下，由 Horizone 研究公司开始氟化磷腈弹性体的研制工作，至 1968 年制得无定型的氟烷氧基磷腈共聚物。1972 年在 Firestone 轮胎橡胶公司开始中试研制，并有商品问世，商品牌号 PNF，年生产能力数千磅(1 磅＝0.45359237kg)。1983 年 Firestone 公司向 Ethyl 公司转让生产专利技术，Ethyl 公司开始建厂，于 1985 年实现工业化生产，商品牌号为 Eypel-F。

18.6.1. 结构与性能

(1) 结构 氟化磷腈橡胶即聚氟代烷氧基磷腈弹性体，其结构式为：



为了改善弹性体的硫化性能，可在聚合物中引入少量不饱和硫化点单体，如邻烯丙基苯氧基



等的第三单体，组成三元取代的磷腈弹性体。

(2) 性能 聚(三氟乙氧基、七氟丁氧基取代)磷腈聚合物[37002-15-6]或聚(三氟乙氧基、八氟戊氧基取代)磷腈聚合物[57579-81-4]均具有二种不同链长的氟烷氧基取代基，因而抑制了聚合物的结晶性，使聚合物成为弹性体。同时因磷氮主链固有的柔韧性，所以该聚合物具有高的伸长，温度很低时仍保持有良好弹性。它的玻璃化温度为－70～－80℃，热分解温度 300℃以上，因而该弹性体使用温度可低至－65℃，高达 175℃，并能在较高温度下短期使用。

氟化磷腈橡胶是无定形、无色线型高分子弹性体，密度 1.75g/cm³，含氟量约 55%，硬度范围宽(邵尔 A 35～90)。具有良好的耐油、耐燃料和耐化学品性(见表

18.6)，但遇极性溶剂如乙醇易膨胀。它具有良好的耐气候性、耐臭氧性、耐霉性、贮存稳定性和物理机械性能，高温拉伸强度优于氟碳橡胶和氟硅橡胶，在使用温度范围内屈挠性比氟硅橡胶好。它不燃烧，临界氧指数 LOI 54。具有生理惰性，加工性好，易与金属、纤维粘合。在液氧中安全，在宽温度范围和振幅下具有优良的阻尼特性。

表 18.6　氟化磷腈橡胶耐油和耐腐蚀性能

流　　体	抗耐性
酸(液态)	差/好
醇	差/好
脂肪烃	优
碱溶液	良好/优
氨(液态)	优
动物油和植物油	良好
芳香烃	优
刹车流体(以酯类为基础)	极差
刹车液体(以石油和硅氧烷为基础)	优
氯烃	良好
双酯类合成润滑剂(Anderol 774，ASTM 101 等)	好/优
乙-丙齿轮润滑剂	好/优
乙-丙(液化气)	优
汽油	
含铅	优
无铅	优
芳基磷酸酯(Pyrquel 220)	优
烷基磷酸酯(Skydrol 500)	极差
硅酯	优
水-乙二醇	优
肼	好/优
液氧(冲击试验)	好/优
氧化溶剂	极差
水	良好/好

18.6.2.　制造方法[18.92~18.96]

制备反应分如下几步。

(1) 由五氯化磷与氯化铵反应制得三环体。

$$nPCl_5+nNH_4Cl \xrightarrow[120℃]{\text{溶剂}} (NPCl_2)_n+4nHCl$$

式中 n 为 3～9，控制好反应条件可得到高转化率、$n=3$ 的产物 $[PNCl_2]_3$，在已烷中重结晶，用活性炭除去痕量的杂质，熔点 112～115℃。

(2) 由氯化磷腈三环体在真空状态加热热解得线形聚二氯磷腈聚合物，置于氮气保护的苯溶剂中，大部分线型聚合物溶于苯中。

$$n(NPCl_2)_3 \xrightarrow[\text{真空,250℃}]{} \left[\begin{array}{c} Cl \\ | \\ -P=N- \\ | \\ Cl \end{array}\right]_{3n}$$

(3) 在四氢呋喃中，由氟烷基醇如 2,2,2-三氟乙醇和 1-氢八氟戊醇与金属钠加成制得含氟烷氧基钠溶液。

$$2CF_3CH_2OH+2Na \longrightarrow 2CF_3CH_2ONa+H_2$$
$$H(CF_2)_4CH_2OH+2Na \longrightarrow 2H(CF_2)_8CH_2ONa+H_2$$

(4) 以线型的氯化磷腈聚合物为基础，引进不同的含氟烷基醇钠，如把摩尔比 1∶1 的 2,2,2-三氟乙氧醇钠和 1-氢八氟戊氧醇钠溶液分别依次滴加到冷的 (0～5℃) 纯化的聚二氯化磷腈 $[PNCl_2]_n$ 的苯溶液中，回流、冷却，用稀盐酸水解，反应混合物经挥发浓缩，用水或溶剂洗涤、沉淀即得聚氟代烷氧基(三氟乙氧基、八氟戊氧基) 取代的磷腈弹性体聚合物。

$$\left[\begin{array}{c} Cl \\ | \\ -P=N- \\ | \\ Cl \end{array}\right]_n + \begin{array}{l} nNaOCH_2CF_3 \\ nNaOCH_2(CF_2)_3CF_2H \end{array} \xrightarrow{\text{溶剂}}$$

$$\left[\begin{array}{c} OCH_2CF_3 \\ | \\ -P=N- \\ | \\ OCH_2(CF_2)_3CF_2H \end{array}\right]_n + 2nNaCl$$

如引入少量邻烯丙基苯酚钠，则可制得含硫化点基团的三元取代氟化磷腈弹性体。

18.6.3.　成型加工

氟化磷腈橡胶可在常用的橡胶设备上加工，可用过氧化物交联。硫化剂按不同硫化温度分成三类，见表 18.7。

表 18.7　氟化磷腈橡胶用的硫化剂

种　　类	硫化温度，℃
1,4-双(叔丁基过氧异丙基)苯	171～191
4,4-双(叔丁基过氧)戊酸丁酯	163～171
异氰脲酸三烯丙酯	149℃

当硫化温度为 171～191℃时，可获得最佳物理性能。硫化分二段进行，一段硫化如使用 1,4-双 (叔丁基过氧异丙基) 苯，则硫化时间为 30min。经二段烘箱硫化可使过氧化物完全反应，交联密度高，可使制品拉伸强度增大，压缩永久变形降低，产品中的挥发物除尽，产品耐药品性、耐油性提高，二段烘箱硫化条件为 177℃×4h。

氟化膦腈橡胶品种规格随取代的氟烷氧基不同而不同。而同样生胶组成的胶料又随胶料配合组成不同而构成各种品级。有依据性能用途要求区分的如低温柔韧性好、耐屈挠疲劳性好，有耐化学性好、有耐磨耗性抗撕性好等品级规格；有依据压延、压出、注模或压模等各种不

同加工用途需要而组成系列品级。

18.6.4. 应 用

可应用于需耐燃料油、耐溶剂、耐液压油和润滑油场合，也可用于腐蚀性介质和低温（－65℃）环境中。主要用作O形圈、T形密封材料、U形皮碗、垫圈、轴密封件、燃料控制装置中的泵、阀、隔膜、低温软管、航空用燃料管和电池、飞机、汽车、燃料系统和石油勘探工业中橡胶构件、振动衰减装置和电接头等。

18.7. 羧基亚硝基氟橡胶[18.48,18.97～18.104]

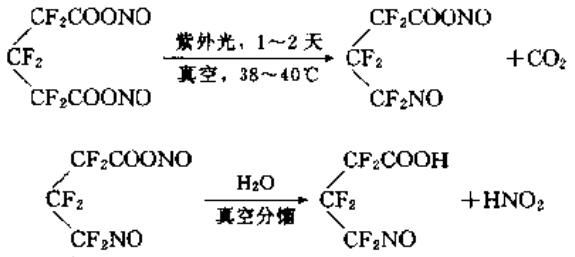
1955年已报道由三氟亚硝基甲烷和四氟乙烯共聚制得低分子亚硝基聚合物，1956年首次申请亚硝基橡胶的专利。亚硝基弹性体具有优异的耐溶剂、耐强氧化剂以及良好的低温性能和耐燃性，引起美国军事部门注意。1957年美国Natick实验室和3M公司签订合同，1960年美国军需研究发展管理局也与3M公司签订合同，着手研究将亚硝基聚合物发展成军用弹性体。1963年美国Peninsular和Thiokol化学公司根据与美国军事部门签订的合同，发展了一系列亚硝基三元共聚物。几乎与3M公司同时，合成了具有较大交联能力的有实用价值的羧基亚硝基氟橡胶（简称CNR）。

1964年美国Thiokol化学公司建立中试生产装置，1967年建立中间扩大生产装置，当时计划生产能力达5.5t/a。中国晨光化工研究院和上海市有机氟材料研究所于1975年也分别研制成功羧基亚硝基氟橡胶，同时在晨光化工研究院建立中试生产装置。

18.7.1. 结构与性能

（1）结构 羧基亚硝基氟橡胶为四氟乙烯-三氟亚硝基甲烷-4-亚硝基全氟丁酸共聚弹性体。结构式如下：

$$+(N-O)_{0.493\sim0.485}(CF_2-CF_2)_{0.50}(N-O)_{0.005\sim0.015}+_n$$
$$\qquad\qquad\qquad



［收取其中馏程（133.322Pa）为26～35℃的馏分］

（2）聚合和后处理　三氟亚硝基甲烷、四氟乙烯和亚硝基全氟丁酸的共聚物可用本体聚合或溶液聚合法制备。因亚硝基全氟丁酸要与分散剂起作用，而且是水溶性的，故不能用悬浮聚合法。但本体聚合法因反应时间长，传热差，难以控制反应速度，所以也不适用于大量生产。工业上系采用溶液沉淀聚合制备。

在－65～－70℃的高压釜中，依次加入4-亚硝基全氟丁酸、反应介质二氯甲烷（约为总物料量的50%），启动搅拌，再加入四氟乙烯，升温至－40℃加入三氟亚硝基甲烷。聚合温度（－38±3）℃，反应压力低于1MPa，反应时间24～30h。所得聚合物经水洗干燥即为生胶。聚合中聚合物分子量和组成取决于反应温度，如温度低于－35℃时，则生成产物的分子量高，但结合到共聚物中亚硝基全氟丁酸量少于加料量。

四氟乙烯和亚硝基甲烷共聚时，选用4-亚硝基全氟丁酸或4-亚硝基全氟丁酸甲酯作第三单体，并用Cl_2、Br_2、I_2或NO_2作分子量调节剂，则可制得不同粘度和酸含量的液体胶。

18.7.3.　成型加工

羧基亚硝基氟橡胶的羧基是交联点，硫化剂可选用三氟醋酸铬（CTA）和过氧化双环戊二烯（DPD）。用CTA硫化，则与胶的羧基侧链反应，形成离子形交联，硫化胶具有优良的抗化学性、较高的机械性能以及良好的混炼硫化工艺性，但压缩变形较大。用DPD硫化，因为交联键为共价的醚键或酯键，键能较高，交联密度大，交联键不易断裂，所以硫化胶具有良好的物理机械性能和耐四氧化二氮性能，压缩变形小，但它混炼时难分散，易焦烧，加工工艺性差。上述硫化剂也可以并用，两者都能满足使用要求，但实际使用的硫化剂CTA居多。用量约5份。

补强填料选用硅油处理的白炭黑，高补强白炭黑用量一般为20～30份。胶料中如加入10份氟化铬填料，则压缩永久变形性可显著改善。其他助剂有选用有机酸作防焦剂，氟碳聚醚或卤烃油作增塑剂，少量氧化镁作补强助剂。

羧基亚硝基氟橡胶需二段硫化，通常一段定型硫化条件为130℃×（30～60）min，二段烘箱硫化条件为180℃×24h。

18.7.4.　应　用

主要用于宇宙飞船、火箭、导弹、原子能等工业中耐介质橡胶密封件、火箭燃料粘合剂、防火涂料、电绝缘涂料、耐四氧化二氮和偏二甲肼等火箭燃料用的贮囊、手套、球、管、袋等制品。

18.8.　含氟热塑性弹性体[18.105～18.111]

含氟热塑性弹性体是高温下能够塑化成型，常温下呈橡胶状态的高分子材料。它是日本ダイキン公司采用自主开发成功的碘转移聚合新工艺，即利用碘化物所特有的连锁反应特性，以活性自由基聚合反应方式合成了氟橡胶（软段）与氟树脂（硬段）交替嵌段的含氟热塑性弹性体，商品名为ダイエル TP，于1982年问世。

18.8.1.　结构与性能

（1）结构　含氟热塑性弹性体是A、B单体组分的嵌段共聚物，其结构式为：

$$I\leftarrow B-A\leftarrow CF_2\rightarrow_x A-B\rightarrow_x I$$

式中，I为碘，A、B分别为弹性段（软段）和塑性段（硬段）。A嵌段的组成为$CH_2=CF_2/CF_2=CFCF_3$或$CH_2=CF_2/CF_2=CFCF_3/CF_2=CF_2$的橡胶状无规共聚物，B嵌段的组成为$CF_2=CF_2/CH_2=CH_2$或$CF_2=CH_2$类结晶性聚合物。A、B嵌段单体组成可根据性能要求任意调整。

（2）性能　含氟热塑性弹性体ダイエル TP密度为1.89g/cm³，透明、无毒、流动性好，具有优良的热稳定性，耐热性随聚合物中软段、硬段单体组成结构与含量而有区别。如ダイエル TP-530与TP-630熔点分别为约220℃和约160℃，最低热分解温度分别为380℃和400℃。耐化学品性、耐介质性、耐天候性好，不燃。无需硫化，加工方便，适用一般热塑成型加工方法，边角料和压模流胶可回收利用。

18.8.2.　制造方法

（1）单体制备

a. 偏氟乙烯　见氟化合物　2. 有机氟化合物4.3.。

b. 六氟丙烯　见氟化合物　2. 有机氟化合物4.2.。

c. 四氟乙烯　见氟化合物　2. 有机氟化合物4.1.。

d. 乙烯　见乙烯。

e. 氟碘烷　见氟化合物　2. 有机氟化合物3.4.。

（2）聚合[18.112-18.113]　应用碘转移聚合法，即应用分子链末端碘的反应活性来合成氟橡胶的嵌段聚合物。在

含有全氟辛酸铵和 α，ω-二碘全氟烷如1,4-二碘全氟丁烷 [I $(CF_2)_4$I] 的水溶液中，加入A单体组分（橡胶单体组分），用过氧化物如过硫酸铵引发乳液聚合，得到含活化端基碘的 I-[A]$_x$-$(CF_2)_4$-[A]$_x$-I 的无规橡胶乳液，回收单体，然后加入B单体组分（树脂单体组分），继续聚合，得到 I-[B]$_y$-[A]$_x$-$(CF_2)_4$-[A]$_x$-[B]$_y$-I 嵌段共聚物乳液，凝聚即得热塑性含氟弹性体，制备反应历程如下：

$$I—R_f—I$$

$$\downarrow \text{单体[A]，引发剂（软段）}$$

$$I—[A]_x—R_f—[A]_x—I$$

$$\downarrow \text{单体[B]，引发剂（硬段）}$$

$$I—[B]_y—[A]_x—R_f—[A]_x—[B]_y—I$$

含氟热塑性弹性体

A：如 $CH_2═CF_2/CF_2═CF—CF_3$ 或 $CH_2═CF_2/CF_2═CF—CF_3/CF_2═CF_2$ 等

B：如 $CF_2═CF_2/CH_2═CH_2$ 或 $CF_2═CH_2$ 等

18.8.3. 成型加工[18.114~18.118]

含氟热塑性弹性体具有优良的热稳定性，在熔点以上温度时具有好的流动性，所以可应用一般热塑性塑料加工方法进行挤塑、注塑和模塑成型加工，通常挤塑温度为200～250℃、注塑温度为230～260℃、模塑温度为200～240℃，压力>3.43MPa。

含氟热塑性弹性体也可采用传统氟碳弹性体混炼方法改性。用过氧化物硫化，硫化分二段进行，一段定型硫化条件160℃×15min，二段烘箱硫化条件180℃×4h。或用多元醇类硫化，一段定型硫化条件（170～210）℃×20min，二段烘箱硫化条件230℃×24h。此外还可用辐照交联，辐照射线剂量为2～10Mrad，可进一步改善模制品的物理机械性能。含氟热塑性弹性体还可通过二种不同组成的热塑性氟橡胶共混，或加入低分子量聚四氟乙烯、硅酸或其盐类、炭纤维改性，以提高某些特定性能。

18.8.4. 应 用

含氟热塑性弹性体因聚合物链上的弹性段与塑性段比例不同，单体组成结构不同，有的还可交联形成交互贯穿网络（IPN）结构，因而构成了在机械性能、电性能、硬度、溶解性能和加工性能等方面各有侧重的用途品级。

含氟热塑性弹性体可广泛应用于医药、生物化学、科学仪器、半导体、化学、食品、电子、土木、纤维等部门及其他领域，特别适用于要求无毒、透明、耐热、耐腐蚀用途。它主要用于制造导管、软管、热收缩管、密封材料、薄膜、板材、导线被覆、防振材料、光纤鞘材、医用材料、涂料、热熔性粘接剂、密封胶等。

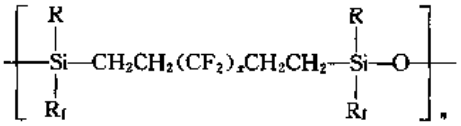
18.9. 氟硅氟碳杂链弹性体和氟硅氟醚杂链弹性体[18.73,18.119~18.126]

为了改进氟硅弹性体高温抗降解复原性，美国Dow Corning公司与美国空军材料实验室协作，于1970年研制开发氟硅氟碳杂链弹性体。美国空军材料研究所研制产品代号为FCS-210。此后为改进氟硅氟碳杂链弹性体的耐低温性，又研制了氟硅氟醚杂链弹性体。

18.9.1. 结构与性能

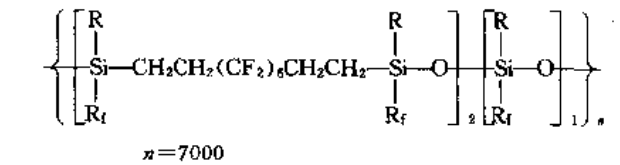
(1) 结构 氟硅氟碳杂链弹性体结构式如下：

a. 均聚物



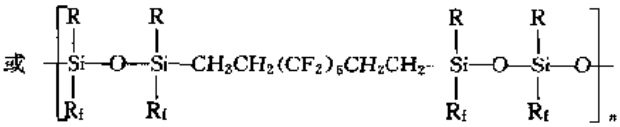
x=1～10，n=3～160，其中 x=2 时即为FCS-210。

b. 共聚物

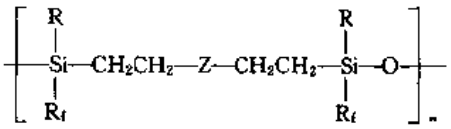


n=7000

或



氟硅氟醚杂链弹性体结构式如下：



上述结构式中，R 表示—CH_3；R_f 表示 - $CH_2CH_2CF_3$；Z 表示 —$CFO(CF_2)_5OCF$— 和 —$(CF_2)_4OCFCF_2OCF$—（CF_3 CF_3 CF_3 CF_3）或—$CF_2CF_2OCF_2CF_2$—等。

(2) 性能 兼有氟硅弹性体与氟碳弹性体的综合性能，高温抗降解复原性比氟硅弹性体好，热稳定性稍有改进，使用温度达260℃，低温性能稍逊。而氟硅氟醚杂链弹性体的低温性较氟硅氟碳杂链弹性体有改进。氟硅氟碳杂链弹性体为基础构成的密封剂FCS-210物理性能见表18.8。

表 18.8　氟硅氟碳杂链弹性体物理性能

项　　目	FCS-210	氟硅橡胶
拉伸强度,MPa	1.76	5.24
伸长率,%	625	400
撕裂强度,N/cm	182.1	59.5
粘接性	好	差
热稳定性(燃料中使用温度),℃	260	232
低温性(保持低温柔韧性的温度),℃	−47	−57
对铁相容性	很好	很好

18.9.2.　制造方法

(1) 单体　单体制备反应如下：

a. $X(CF_2)_xX + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{二叔丁基过氧化物}]{130\sim140℃,\ 0.347\sim0.414MPa}$

$XCH_2CH_2(CF_2)_xCH_2CH_2X \xrightarrow{\text{碱}}$

$CH_2{=}CH(CF_2)_xCH{=}CH_2 \xrightarrow{H-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-Cl\ (R_f)}$

$Cl-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-CH_2CH_2(CF_2)_xCH_2CH_2-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-Cl$
(R_f)　　(R_f)

(X=Br 或 I；x=1～10)

b. $F-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Z-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-F \xrightarrow{CH_3OH}$

$CH_3-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Z-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3 \xrightarrow{CH_3MgX/i\text{-}PrMgX}$

$HO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-Z-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-OH \xrightarrow{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl}$

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-Z-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{-CH_3COOH}$

$CH_2{=}CH-Z-CH{=}CH_2 \xrightarrow{H-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-Cl\ (R_f)}$

$Cl-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-CH_2CH_2-Z-CH_2CH_2-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-Cl$
(R_f)　　(R_f)

$\xrightarrow{\text{水解}}$

$HO-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-CH_2CH_2-Z-CH_2CH_2-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-OH$
(R_f)　　(R_f)

式中，R 表示$-CH_3$；R_f 表示$-CH_2CH_2CF_3$；Z 表示 $-CFO-(CF_2)_6OCF-$（CF_3　CF_3）和 $-(CF_2)_4OCFCF_2OCF-$（CF_3　CF_3）或$-CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 等。

(2) 聚合

a. 均聚合

$Cl-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-CH_2CH_2(CF_2)_xCH_2CH_2-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-Cl$
(R_f)　　(R_f)

$\xrightarrow[NaHCO_3\text{ 水溶液}]{H_2O}$

二元醇(乙醇溶剂) $\xrightarrow[\text{四甲基胍-三氟乙酸催化聚合}]{-H_2O}$

$\left[-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-CH_2CH_2(CF_2)_xCH_2CH_2-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-O-\right]_n$
(R_f)　　(R_f)

(n=30～160)

b. 嵌段共聚合

① $HO\left[-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-CH_2CH_2(CF_2)_6CH_2CH_2-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-O-\right]_n H$ +
(R_f)　　(R_f)

$R-\overset{\overset{Cl}{|}}{Si}-CH_2CH_2-R_f'$（$R_f'$ 为 CF_3-、C_4F_9-）$\xrightarrow{-HCl}$
Cl

预聚物 $\longrightarrow$

$\left[\left[-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-CH_2CH_2(CF_2)_6CH_2CH_2-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-O-\right]_2\left[-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-O-\right]_1\right]_n$
(R_f)　　(R_f)　　(R_f')

② $CH_2{=}CH(CF_2)_6CH{=}CH_2$ +

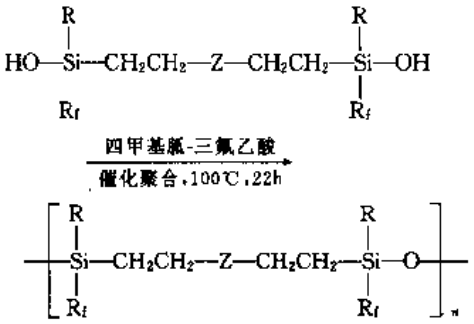
$Cl-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-O-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-Cl$ $\xrightarrow{\text{催化剂}}$
(R_f)　(R_f)

$Cl-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-O-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-CH_2CH_2(CF_2)_6CH_2CH_2-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-O-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-Cl$
(R_f)　(R_f)　　(R_f)　(R_f)

$\xrightarrow{H_2O}$二元醇 $\longrightarrow$

$\left[-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-O-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-CH_2CH_2(CF_2)_6CH_2CH_2-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-O-\overset{\overset{R}{|}}{Si}-O-\right]_n$
(R_f)　(R_f)　　(R_f)　(R_f)

③ 氟硅氟醚杂链弹性体



式中，R、R_f、Z 的含义见 18.9.2.(1) 单体部分。

为改进弹性体硫化性能，在制备聚合物时，还需加入2%～3%(摩尔)的甲基乙烯基二氯硅烷作为含硫化点的组分，进行共聚。

18.9.3. 加工与应用

氟硅氟碳杂链弹性体和氟硅氟醚杂链弹性体聚合时，可用有机过氧化物如 2,5-二甲基二叔丁基过氧化己烷硫化。硫化配合中可加入填充剂二氧化硅、热稳定剂三氧化二铁等。

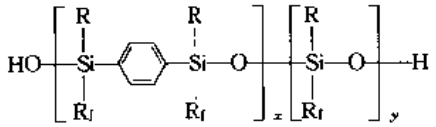
氟硅氟碳杂链弹性体和氟硅氟醚杂链弹性体主要用于航空工业中飞机油箱的密封材料。如 FCS-210 是对钛和铝具有良好粘结性能的室温固化密封剂，耐温达 288℃。

18.10. 亚苯基氟硅橡胶[18.127～18.134]

含对位亚苯基的亚苯基氟硅橡胶于 1963 年前苏联已有报道。至 1979 年美国 Dow Corning 公司与空军材料实验室协作开发了含间位亚苯基的亚苯基氟硅橡胶，耐低温性较含对位亚苯基的亚苯基氟硅橡胶好，研制代号为 FASIL，并作为弹性体密封剂用于航空工业中。

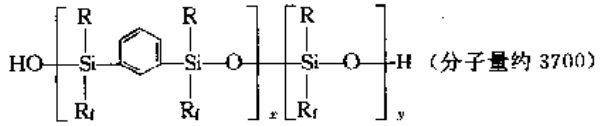
18.10.1. 结构、性能与用途

(1) 结构 亚苯基氟硅橡胶有 γ-三氟丙基甲基硅氧烷-对亚苯基-双(γ-三氟丙基甲基硅氧烷)共聚物，结构如下：



(200～300Pa·s/35℃)

或 γ-三氟丙基甲基硅氧烷-间亚苯基-双(γ-三氟丙基甲基硅氧烷)共聚物(FASIL)，结构如下：



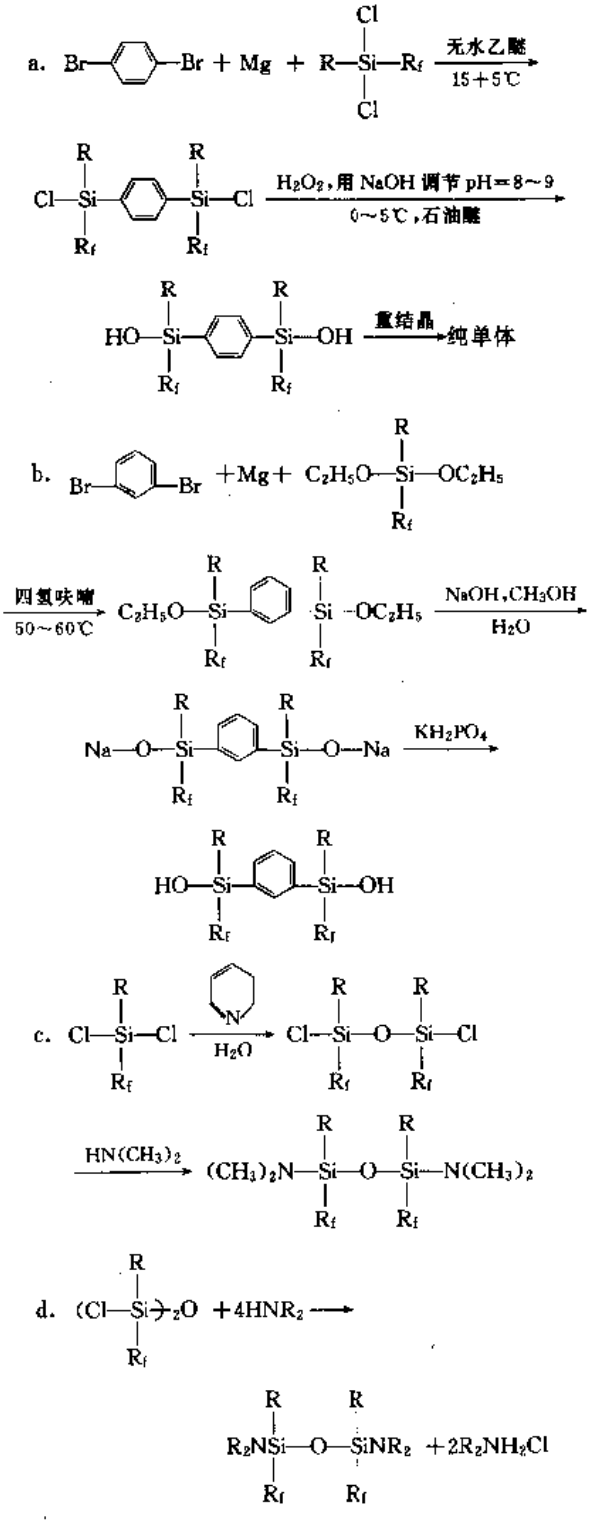
(分子量约 3700)

式中 R 表示—CH_3；R_f 表示 $-CH_2CH_2CF_3$。

(2) 性能和用途 亚苯基氟硅橡胶的耐燃料油、耐润滑油、耐化学腐蚀和耐溶剂性均较好。如 FASIL 具有良好的热稳定性，长期使用温度高达 260℃，低温－54℃时仍保持有柔韧性，对铝和钛的粘接性好，高度耐 JP-4 燃料，不水解，抗复原性好，对钛的基材无应力腐蚀，可压出加工。

18.10.2. 制造方法

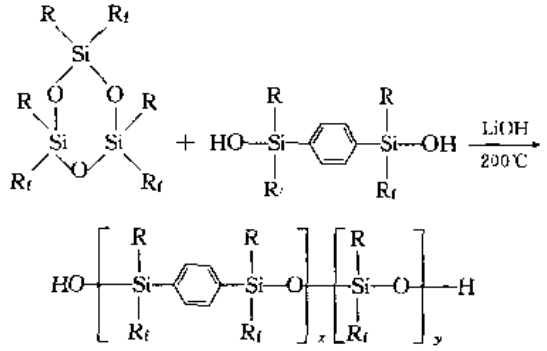
(1) 单体



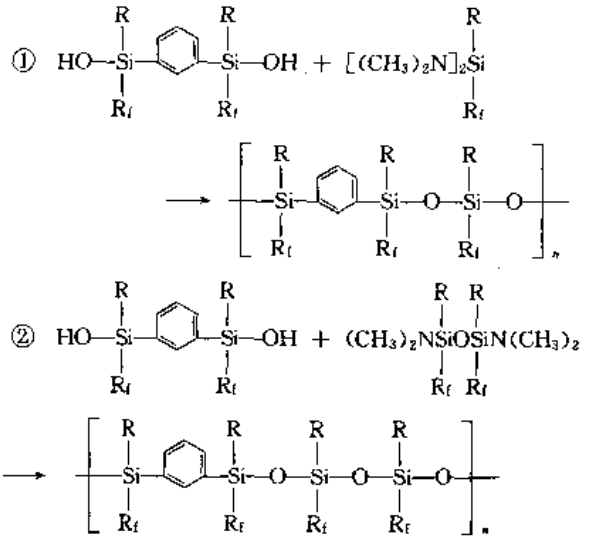
式中 R 表示—CH_3；R_f 表示—$CH_2CH_2CF_3$。

(2) 聚合　得到的是无规嵌段共聚物

a. 对亚苯基氟硅橡胶的制备



b. 间亚苯基氟硅橡胶（FASIL）的制备



式中 R 表示 $-CH_3$；R_f 表示$-CH_2CH_2CF_3$。

18.10.3.　加工与应用

亚苯基氟硅橡胶呈低粘度液体状。羟基封端的液体亚苯基氟硅橡胶，只能选用一般羟基封端硅橡胶的室温硫化配方进行室温硫化。乙烯基封端的液体亚苯基氟硅橡胶，不仅能采用通常乙烯基封端的硅橡胶的加成型硫化配方进行硫化，而且可用普通氟硅橡胶所采用的过氧化物硫化体系进行高温硫化。

亚苯基氟硅橡胶主要用于高速飞机整体油箱中的沟槽密封剂。

19.　聚亚乙基（乙叉）降冰片烯橡胶

见聚双环庚烯及相关聚合物。

参考文献

[1.1] Blackley, D. C., "Synthetic Rubber: Their Chemistry and Technology", pp. 17～31, Applied Science Pub., London, 1983.

[1.2] 刘大华等编著，《合成橡胶工业手册》，11～13 页，化学工业出版社，北京，1991 年。

[1.3] 同[1.2]，2～6 页。

[1.4] 刘大华等编著，《合成橡胶生产技术及供需状况的 10 年回顾与 2000 年展望》，146～155 页，中国石油化工情报学会交流资料，北京，1994 年。

[1.5] 《八·五科技发展规划参考资料（合成橡胶）》，1～10 页，中国石油化工总公司发展部，北京，1992 年（内部资料）。

[1.6] 同[1.4]，156～159 页。

[1.7] 《合成橡胶科技（20 世纪）80 年代进展及 90 年代发展预测》，134～184 页，中国石油化工总公司合成橡胶技术开发中心，兰州，1991 年（内部资料）。

[2.1] Whitby, G. S., "Synthetic Rubber", pp. 33～50, Chapman & Hall, Limited, London, 1954.

[2.2] 化学工业部科学技术情报研究所，《世界合成橡胶工业》，20～21 页，北京，1982 年（内部资料）。

[2.3] 陈锡龄，合成橡胶工业，**6** (6)，419 (1983)。

[2.4] E. R. Grilli, Barbara Agostini et al., "The World Rubber Economy", p. 114, The Johns Hapkin University Press, Baltimore, Maryland, USA, 1980.

[2.5] 张爱民，《全国合成橡胶行业第十一次年会文集》248～253 页，1991～1993 年，（内部资料）。

[2.6] Binder, J. L., *Ind. Eng. Chem.*, **51** (4), 1727, (1954).

[2.7] 朱敏主编，《橡胶化学与物理》，401～426 页，化学工业出版社，北京，1984 年。

[2.8] Bond, R., Morton, G. F., *Polymer*, **25** (1), 132 (1984).

[2.9] 同 [2.7]，186～203 页。

[2.10] Janes, B. R., "Homogeneous Hydrogenation", Wiley, New York, 1973.

[2.11] 合成材料老化研究所，《高分子材料的老化与防老化》，13～17 页，化学工业出版社，北京，1973 年。

[2.12] 梅野昌等著，刘登祥等译，《丁苯橡胶加工技术》，18 页，化学工业出版社，北京，1983 年。

[2.13] GB 5576—85.

[2.14] 潘祖仁、于在璋合编，《自由基聚合》，56～178 页，化学工业出版社，北京，1983 年。

[2.15] 李克友著，《乳液聚合》，上册，33～35 页，四川科学技术出版社，成都，1979 年。

[2.16] 刘大华主编，《合成橡胶工业手册》，314～315 页，化学工业出版社，北京，1991 年。

[2.17] Uraneck, C. A. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1724 (1955).

[2.18] Mayo, F. R. et al., *Chem. Rev.*, **46**, 191 (1950).

[2.19] Gilbert, R. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4114 (1952).

[2.20] Mechan, E. J. et al., *J. Polymer Sci.*, **1**, 318 (1946).

[2.21] Kolthoff, I. M. et al., *J. Polymer Sci.*, **5**, 201 (1950).
[2.22] Неницов, Каучук и резина, (2), 4 (1961).
[2.23] Duck, E. W. et al., *J. Appl. Chem.*, **12** (11), 11 (1962).
[2.24] Brown, R. W. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **46** (5), 1073 (1954).
[2.25] C. E. 席尔泰希特编，朱秀昌等译，《高分子方法》，94页，科学出版社，北京，1965年。
[2.26] 郑国良，合成橡胶工业，**6** (2)，134 (1983)。
[2.27] 田桂久、丁军，《全国合成橡胶行业第十次年会文集》，314～331页，1991年（内部资料）。
[2.28] Burnett, G. M., *J. Polymer Sci., Part A*, **1** (8), 3455 (1970).
[2.29] 左伯康治，化学装置，**12** (4)，47 (1970).
[2.30] GB 8655—88.
[2.31] GB 12824—91.
[2.32] SH/T 1626—1996.
[2.33] 吉Q/JH 5.5—001—82.
[2.34] 同[2.16]，341～342页。
[2.35] 兰州化学工业公司化工研究院标准，LYHS-946。
[2.36] 1982 Annual Book of ASTM Standards D-3185, D-3186.
[2.37] ISO 2322—1975；ISO 4659—1977.
[2.38] 复旦大学化学系教研组，《高聚物的分子量测定》，137～147页，上海市科学技术编译馆，上海，1965年。
[2.39] 化学工业部科学技术情报研究所，《世界合成橡胶工业》，158页，北京，1981年（内部资料）。
[2.40] 兰州化学工业公司，合成橡胶工业，**14** (2)，81～82 (1991)。
[2.41] 王克俭，合成橡胶工业，**5** (5)，353 (1982)。
[2.42] 于清溪主编，《橡胶原材料手册》，49页，化学工业出版社，北京，1996年。
[2.43] IRSG, *Rubber Statistical Bulletin*, **51** (4), (1997).
[2.44] 朱景芬、刘再满，《全国合成橡胶行业第十一次年会文集》，248～252页，1991～1993年。
[2.45] 程源、王传军，合成橡胶工业，**36** (5)，276 (1989)。
[2.46] Smith, B. R., *Rubb. Chem. Technol.*, **49** (2), 278 (1976).
[2.47] 任俊秀等，合成橡胶工业，**34** (1)，10 (1987)。
[2.48] 卫崇喜，合成橡胶工业，**37** (11)，47 (1990)。
[2.49] 谭志明，合成橡胶工业，**37** (5)，268 (1990)。
[2.50] 张隐西，特种橡胶制品，(6)，51 (1985)。
[2.51] 中国吉林化学工业公司有机合成厂，企业标准，吉Q/JH 5.5-001—82。
[2.52] Tobing, S. D., *Rubber World*, **197** (5), 33 (1988).
[2.53] А. Г. 什瓦尔茨、Б. Н. 舍兹布尔格著，江伟译，《橡胶与塑料及合成树脂的并用》，33页，石油化学工业出版社，北京，1976年。
[2.54] JP 61—423829 (1961), Tokkyo Koho.
[2.55] 兰州化学工业公司，合成橡胶工业（特刊），87 (1978)。
[2.56] 渡辺洗志，日本ゴム協会誌，**56** (7)，411 (1983).
[2.57] 张贵修，《全国合成橡胶行业第五次年会文集》，3-12～15页，1983年（内部资料）。
[2.58] Могилевич, М. М. и др, "Жидкие Углеводородные каучуки", стр. 24, Изд., 《Химия》 М.
[2.59] JP 83—234703 (1983), Tokkyo Koho.
[2.60] JP 83—174408 (1983), Tokkyo koho.
[2.61] DD 247909 (1987).
[2.62] DD 247908 (1987).
[2.63] JP 83—296542 (1983), Tokkyo Koho.
[2.64] US 5083901 (1972).
[2.65] JP 81—165637 (1981), Tokkyo Koho.
[2.66] 橡胶工業，**28** (6)，23 (1992).
[2.67] EP 328291 (1989).
[2.68] EP 357120 (1990).
[2.69] US 4871004 (1989).
[2.70] Ibarra, K. et al., *Polym. Compo.* **9** (3), 198 (1988).
[2.71] JP 62—8830 (1962), Tokkyo Koho.
[2.72] Nasr, G. M., *J. Polym., Mater.*, **4** (3), 185 (1987).
[2.73] JP 61—252210 (1961), Tokkyo Koho.
[2.74] 中国化轻物资信息，(2)，5～6 (1995)。
[3.1] Hsieh, H. L., *Rubber and Plastics Age*, **46** (4), 394～401 (1965).
[3.2] Crouch, W. W., Short, J. N., *Rubber and Plastics Age*, **42** (3), 276 (1961).
[3.3] *Chem. and Eng. News*, **42** (11), 54 (1964).
[3.4] *Rubber Age*, **96** (1), 73～77 (1964).
[3.5] *Rubber and Plastics Age*, **45** (10), 1172 (1964).
[3.6] *Chem. and Eng. News*, **42** (22), 48 (1964).
[3.7] 化学装置，**12** (9)，34～42 (1970).
[3.8] Hsieh, H. L., in McGrath, J. E. (ed.), "Anionic Polymerization Kinetics, Mechanisms, and Synthesis", ACS Symposium Ser. 166, No. 25, p. 389, 1981.
[3.9] Chesnokova, N. N., Korotkov, A. A., "Thesis of Reports to the Ninth Conference on the General Problems of Chemistry and Physics of High Molecular Compounds", p. 32, Moscow, USSR, 1956.
[3.10] 加尔莫诺夫主编，秦怀德等译，《合成橡胶》，化学工业出版社，北京，1988年。
[3.11] 薛联宝、金关泰合著，《阴离子聚合的理论和应用》，222～234页，中国友谊出版社，北京，1990年。
[3.12] 鲍爱华，石油化工动态，**4** (3)，18～24 (1996)。
[3.13] 任焕钰，扬子石油化工，(1)，42～50 (1988)。
[3.14] 张兴英、金关泰，现代化工，(5)，28～31 (1990)。
[3.15] 谢克昌，高桥石化，(1)，5～11 (1990)。
[3.16] 庞友馥，石油化工技术经济，**4** (2)，47～50 (1988)。

[3.17] Moore, D. G., Day, G. L., *Elastomeries*, **117** (3), 22～28 (1985).

[3.18] Sierra, C. A. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **68** (2), 259～266 (1995).

[3.19] 陈士朝，合成橡胶工业，**20** (1)，6～9 (1997)。

[3.20] 邵家骝，高桥石化，(3)，57～63 (1989)。

[3.21] 索尔特曼编，张中岳等译，《立构橡胶》，192～194页，化学工业出版社，北京，1987年。

[3.22] 石油化工科技动态（有机化工），(6)，31～45 (1975)。

[3.23] Гармонов, И. В., "Синтетический каучук", стр. 270～282, 1976.

[3.24] Duck, E. W., *J. IRI*, **5** (4), 144 (1971).

[3.25] Railskak, H. E., Howard, W. S., Stumpe, JR. N. A., *Rubber Age*, **106** (4), 46～55 (1974).

[3.26] 庞友馥、王之魁，石油化工技术经济，**3** (4)，38～42 (1987)。

[3.27] 化学工学，**47** (9)，582～589 (1983).

[3.28] JP—Kokai, 59—33307 (1984).

[3.29] EP 103462 (1983).

[3.30] 刘大华主编，《合成橡胶工业手册》，405页，化学工业出版社，北京，1991年。

[3.31] Engel, E., *Rubber Age*, **105** (3), 25 (1973).

[3.32] Willis, J. W., Barbin, W. W., *Rubber Age*, **100** (7), 53 (1968).

[3.33] Масалутова, Л. В., Гусева, В. И., Каучук и резина (9), 4 (1972).

[3.34] Толстопятов, Г. М. и др., Промышленность С К, (11), 4 (1973).

[3.35] "Kirk-Othmer", 2nd ed., suppl., p. 910, 1971.

[3.36] 于清溪主编，《橡胶原材料手册》，67～73页，化学工业出版社，北京，1996年。

[3.37] "Manual for the Rubber Industry", pp. 255～266, Bayer AG, 1993.

[3.38] "Nippol Rubber Guide", Nippon Zeon Co., Ltd., Rubber Div., 1992.

[3.39] "Finaprene Elastomers for the Footwear Industry", 1988.

[3.40] Кортоков, А. А. et al., *Polym. Sci., USSR*, (2), 284 (1960).

[3.41] Kuntz, J., *J. Polym. Sci.*, **54** (160), 569 (1961).

[3.42] Johnson, A. F., Worsfold, D. J., *Makromd. Chem.*, **85**, 273 (1965).

[3.43] US 3030346 (1962).

[3.44] Кортоков, А. А. и др., Высокомол. Соед., **2** (3), 365～376 (1960); **2** (7), 1082～1092 (1960); **2** (12), 1811～1816 (1960).

[3.45] Spirir, Y. L. et al., *J. Polym. Sci.*, **58**, 1181 (1962).

[3.46] US 2975160 (1961).

[3.47] GB 895980 (1962).

[3.48] Hsieh, H. L., *Rubber Chem. Technol.*, **43** (1), 22 (1970).

[3.49] 应圣康、余丰年编，《共聚合原理》，305页，化学工业出版社，北京，1984年。

[3.50] Morton, M., Ells, F. R., *J. Polym. Sci.*, **61**, 25 (1962).

[3.51] Багдасаян, А., Д. А. Н. СССР, **174** (3), 587 (1967).

[3.52] Worsfold, D. J., *J. Polym. Sci.*, **A-1** (5), 2783 (1967).

[3.53] 应圣康、郭少华等著，《离子型聚合》，221页，化学工业出版社，北京，1988年。

[3.54] GB 994726 (1965).

[3.55] Bouton, T. C., Futamura, S., *Rubber Age*, **106**, 33 (1974).

[3.56] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 8, p. 618, 1979.

[3.57] CA 769096 (1967); US 3094512 (1964).

[3.58] GB 1136189 (1968).

[3.59] US 3558575 (1970).

[3.60] US 3281383 (1966).

[3.61] FR 1462856 (1965).

[3.62] US 3494154 (1968).

[3.63] US 3498960 (1968).

[3.64] BE 663879 (1966).

[3.65] Morton, M., *J. Polym. Sci.*, **A-1** (1), 1735 (1963).

[3.66] Morton, M., *J. Polym. Sci.*, **A-1** (2), 3311 (1964).

[3.67] Bywater, S., *Can. J. Chem.*, (40), 1564 (1962).

[3.68] CA 867450 (1971).

[3.69] US 3294768 (1966).

[3.70] Hsieh, H. L., *J. Polym. Sci.*, **A-1** (7), 449 (1969).

[3.71] Hsieh, H. L., *J. Polym. Sci.*, **A-1** (7), 461 (1969).

[3.72] Hsieh, H. L., *J. Polym. Sci.*, **A-1** (8), 533 (1970).

[3.73] US 3674760 (1972); US 3673126 (1972).

[3.74] 陈伟洁等，大连工学院学报，**20**，增刊 (1)，35 (1981)。

[3.75] 余丰年等，大连工学院学报，**20**，增刊 (1)，43 (1981)。

[3.76] US 3787777 (1974).

[3.77] US 4091198 (1978).

[3.78] US 4137391 (1978).

[3.79] US 4277591 (1982).

[3.80] 程子圣、应圣康、陈伟洁，高等学校化学学报，**5** (5)，727 (1984)。

[3.81] 程子圣、应圣康、余丰年，高等学校化学学报，**5** (6)，889 (1984)。

[3.82] 冯震国等，合成橡胶工业，6 (5)，356 (1983)。
[3.83] 冯震国等，大连工学院学报，24 (2)，81 (1985)。
[3.84] Bu, L. H., Ying, S. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1499 (1992).
[3.85] Bu, L. H., Ying, S. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1507 (1992).
[3.86] "Industries Synthetic Rubber Produce and Economic", Jean-Pierre Institute Francais Du Petrole, 1992.
[3.87] 石油化工规划参考资料，《合成橡胶》，58～86页，中国石化总公司发展部，北京，1992年。
[3.88] US 3254024 (1964).
[3.89] US 3280091 (1966).
[3.90] US 3326781 (1967).
[3.91] US 3357900 (1967).
[3.92] US 3398129 (1968).
[3.93] US 4406750 (1981).
[3.94] EP 283460 (1988).
[3.95] US 4965327 (1991).
[3.96] 梅野昌、杉原喜四郎等著，刘登祥、刘世平译，《丁苯橡胶加工技术》，263～341页，化学工业出版社，北京，1983年。
[3.97] Nordsiek, K. H., "Spring Meeting of the ACS, Rubber Div", May, 1984.
[3.98] Bond, R. et al., *Polymer*, **25** (1), 132 (1984).
[3.99] Saito, Y. et al., *Kaut. Gum. Kunstst.*, **39** (1), 30 (1986).
[3.100] Takao, H. et al., "IRC-'85", p. 178, 1985.
[3.101] 合成ゴム協会誌，**63** (5)，243 (1990).
[3.102] 合成橡胶工业，"IRC-'85 译文集-1"，35～42 页，1987 年。
[3.103] JP—Kokai 86—31442 (1986).
[3.104] *Eur. Rubber J.*, **168** (10), 11 (1986).
[3.105] JP—Kokai 93—331222 (1993).
[3.106] JP—Kokai 93—331223 (1993).
[3.107] JP—Kokai 93—331224 (1993).
[3.108] 李万宝等，《中国合成橡胶行业第十次年会文集》，(1990～1991)，370 页，1993 年。
[3.109] *Eur. Rubber. J.*, **171** (11), 29 (1989).
[3.110] JP—Kokai 89—48804 (1989).
[3.111] Marwede, G. W. et al., *Kaut. Gum. Kunstst.*, **46** (5), 380 (1993).
[3.112] "Inter. Rubber Digest", Aug., 1989.
[4.1] 安东新年、雨宫登三、川濑义和编纂，《石油化学工业手册》(下册)，743～745 页，化学工业出版社，北京，1970 年。
[4.2] 浅井治海，"合成ゴム概説"，1～22 页，朝倉書店，東京，1971.
[4.3] Blow, C. M., "Rubber Technology and Manufacture", pp. 28～32, Butterworths, London, 1971.
[4.4] 大西章，高分子，**26**，844，(1977).
[4.5] Недойно, Л. А., Гречановский, В. А., Поддубный, И. Я., Коврижко, Л. Ф., Каучук и резина, (4), 6 (1974).
[4.6] 黄葆同，欧阳钧等，《络合催化聚合合成橡胶》，2—39 页，16—64 页，24—106 页，科学出版社，北京，1981 年。
[4.7] 刘大华等编著，《合成橡胶工业手册》，2—424 页，14—439 页，16—442 页，化学工业出版社，北京，1991 年。
[4.8] "Chemical Economics Handbook", p. 4, 525.3001 C-S, p. 51, 525.3001 C-5, p. 52, 525.3000J, p. 53, 525.3000T, 1993. 8.
[4.9] "Rubber Statistical Bulletin", pp. 34～38, IISRP, 1993.
[4.10] Трофимович. Д. П., Каучук и резина, (5), 11～18 (1993).
[4.11] "Worldwide Rubber Statistics", pp. 45～50, IISRP, 1991.
[4.12] 谢遂志、刘登祥、周鸣峦主编，《橡胶工业手册·第一分册》，修订版，4-182～185 页，8-178 页，38-195、196、199 页，49-201 页，化学工业出版社，北京，1989 年。
[4.13] Jenkins, A. D., "Polymer Science Handbook", p. 241, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1972.
[4.14] 三下晋三，日本ゴム協会誌，**36**，883 (1963).
[4.15] Eugel, E. F., *Rubber Age*, **105** (3), 25 (1973).
[4.16] 姜连升、乔三阳，《稀土催化剂与顺丁二烯橡胶的进展》，8 18 页，9 1～6 页，中国科学院长春应用化学研究所、锦州石化公司研究院，1993 年 (内部资料)。
[4.17] 特許公報 昭 36—19698 (1961).
[4.18] 特許公報 昭 43—20470 (1968).
[4.19] 特許公報 昭 42—4985 (1967).
[4.20] 松本毅，大西章，工業化学雑誌，**71**，2059 (1968).
[4.21] Engel, E. F., Schafer, J., Kiepert, K. M., *Rubber Age*, (12), 410 (1964).
[4.22] 松本信考，大西章，化学と工業，**20** (1)，390 (1967).
[4.23] 小松公栄，広田準等，工業化学雑誌，**74**，2377 (1971).
[4.24] 植田賢一，大西章等，工業化学雑誌，**66**，1108 (1963).
[4.25] 特許公報 昭 43—9755 (1968).
[4.26] 松本毅，大西章，工業化学雑誌，**71**，1709 (1968).
[4.27] Tkáč, A, Staško A., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **37**, 573 (1972).
[4.28] 同[4.27]，**37**，1006 (1972).
[4.29] Prikryl, R., Tkáč, A., Staško, A., 同[4.27]，**38**，1295 (1972).
[4.30] 同[4.27]，**38**，1346 (1973).
[4.31] Throckmorton, M. C., Farson, F. S., *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 268 (1972).
[4.32] *Pure and Appl. Chem.*, **42**, 495 (1975).

[4.33] Wike, G. et al., *Angew. Chem.*, **73**, 753 (1961).
[4.34] Азизов, А. Т. и др., Азерб. хим. жур., (2), 26 (1977).
[4.35] Seltman, W. M., Kuzma, L. I., *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 1055 (1973).
[4.36] 焦书科、戚银成、姚平等，北京化工学院学报，(4)，14.53，16.55，16.58 (1979)。
[4.37] Yoshimoto, T., Komatsu, K., *Makromol. Chem.*, **139**, 61 (1970).
[4.38] Gippin, M., *Rubb. Chem. Technol.*, **35**, 508 (1965).
[4.39] Bawn, C. E. et al., *Rubber and Plastics Age*, **46**, 510 (1965).
[4.40] Longiave, C., Castelli, R., Croce, G. F., *Chim. Ind.*, **43**, 625 (1961).
[4.41] Veruovič, B., Zachoval, J., Maroušek, V., Nechleba, J., Kólal, J., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **32**, 2557 (1967).
[4.42] 大西章，有機合成化学協会誌，**25** (7)，587 (1967).
[4.43] Longiave, C., Castelli, R., Ferraris, M., *Chim. Ind.*, **44**, 725 (1962).
[4.44] 上野治夫、牧野逸郎，工業化学雑誌，**71**，418 (1968).
[4.45] Sivaram, S., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **16**, 212 (1977).
[4.46] Keendy, J. P., Tornqrist, E. G. M., "Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers", Part I, pp. 597～679, Interscience, New York, 1969.
[4.47] 村橋俊介，井本稔，谷久也，"合成高分子 (1)"，pp. 195～196，pp. 200～202，朝倉書店，東京，1975.
[4.48] 谢洪泉、李平生，高分子通讯，**5** (1)，11 (1963)。
[4.49] 谢洪泉、李平生，化学公报，**29**，348 (1963)。
[4.50] Loo, C. C., Hsu, C. C., *Can. J. Chem. Eng.*, **32**, 374～381 (1974).
[4.51] 特許公報 昭 36—15193 (1971).
[4.52] 特許公報 昭 37—3492 (1972).
[4.53] De Malde, M., *Mater. Plast. Elast.*, **29** (5), 688 (1965).
[4.54] 特許公報 昭 41—22 (1966).
[4.55] Saltman, W. M., Link, T. H., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **3** (3), 199 (1964).
[4.56] 谢洪泉、李平生、秦建国，中国科学，**13**，1329 (1964)。
[4.57] 中国科学院长春应用化学研究所四室，《稀土催化合成橡胶文集》，1～54 页，科学出版社，北京，1980 年。
[4.58] 蒋洪理，弹性体，**1** (4)，42 (1991)。
[4.59] 姜连升、乔三阳，合成橡胶工业，**15** (6)，321 (1992)。
[4.60] 杨继华，中国科学，(2)，127 (1980)。
[4.61] 杨继华等，催化学报，**5** (3)，291 (1984)。
[4.62] 廖玉珍等，应用化学，**4** (1)，13～17 (1987)。
[4.63] 杨继华等，合成橡胶工业，**15** (4)，220 (1992)。
[4.64] 姜连升等，合成橡胶工业，**10** (3)，189 (1987)。
[4.65] David J. Wilson, Derekk Jenking, *Polymer Bulletin*, **27** (4), 407～411 (1992).
[4.66] *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A24** (3 & 4), 227～242 (1987).
[4.67] 林云青等，合成橡胶工业，**16** (2)，77～81 (1993)。
[4.68] 付彦杰、乔三阳等，合成橡胶工业，**16** (3)，157 (1993)。
[4.69] *Chinese Journal of Polymer Science*, **5** (2), 101 (1987)。
[4.70] 廖玉珍等，合成橡胶工业，**2** (5)，393 (1979)。
[4.71] Lugli, G., Marconi, W., Mazzei, A., Palladino, N., Pedietti, U., *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 253 (1969).
[4.72] Bruzzone, M., Mazzei, A., Giuliani, G., *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 1175 (1974).
[4.73] Dawans, F., Teyssie, Ph., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Derelop.*, **10**, 261 (1971).
[4.74] Далтонпоск, Б. А., Высокамолек. соед., **13**, 325 (1971).
[4.75] *Hydrocarbon Processing*, **54** (11), 176 (1975).
[4.76] 《日本合成橡胶公司报价材料》，北京燕山石化公司合成橡胶厂，北京，1991年。
[4.77] 橋本健治編著，庄万发译，《化工反应装置》，216～217 页，復漢出版社，台湾，1984年。
[4.78] 瓦西利佐夫、乌沙科夫编著，姚兆生译，《搅拌设备参考手册》，化学工业出版社，北京，1983年。
[4.79] SU 832583。
[4.80] 冯连芳，王凯，合成橡胶工业，**16** (3)，130～133 (1993)。
[4.81] 戴干策等，合成橡胶工业，**16** (3)，130～133 (1993)。
[4.82] US 4198525 (1980).
[4.83] US 3963558 (1976).
[4.84] 特許公報 平1—53682 (1989).
[4.85] 袁永根、谢普航等，合成橡胶工业，**16** (1)，54 (1993)。
[4.86] US 3464967 (1969).
[4.87] US 3189080 (1964).
[4.88] 特許公報 平2—20651 (1990).
[4.89] US 4914186 (1990).
[4.90] CN 1035832 (1989).
[4.91] US 4906329 (1990).
[4.92] 特許公報 平1—43764 (1989).
[4.93] US 3220998 (1965).
[4.94] Полов, Ю. В. и др., Про. син. кауч., (8), 6 (1985).
[4.95] 特許公報 昭61—268707 (1986).
[4.96] Kelly, S. J., Macgregor, J. F., *Can. J. Chem. Eng.*, **65** (5), 852～857 (1987).

[4.97] 中国国家轮胎监测中心，《1988年全国轮胎评比里程试验》，1988年。
[4.98] 桦林橡胶厂，化工技术，(1)，7 (1973)。
[4.99] 天津轮胎厂，《在轿车胎中扩大使用SR的应用情况》，1988年。
[4.100] 工業化学雑誌，**71** (2)，2059～2061 (1968).
[4.101] 《日本合成橡胶公司 (JSR) 报价材料》，北京燕山石化公司合成橡胶厂，北京，1971年。
[4.102] 工業化学雑誌，**74** (10)，2173～2180 (1971).
[4.103] 工業化学雑誌，**74** (12)，2529～2536 (1971).
[4.104] 日本化学会誌，**76** (2)，305～314 (1976).
[4.105] 特許公報 昭46—21738 (1971).
[4.106] US 3649605 (1972).
[4.107] EP 0093074 (1983).
[4.108] GB 1108708 (1968).
[4.109] 特許公報 昭42—15619 (1967).
[4.110] IISRP, "Worldwid Rubber Statistics", pp. 58～60, 1992.
[4.111] GB. 24790 (1910) (Matthews, F. E., Strange, E. H.).
[4.112] Harries, C. D., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **383**, 157 (1911).
[4.113] US 1058056 (1913), (Harries, C. D.).
[4.114] Ziegler, K., Dersch, F., Wollthan, H., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **511**, 13 (1934).
[4.115] Ziegler, K. et al., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **511**, 45 (1934).
[4.116] Ziegler, K. et al., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **511**, 64 (1934).
[4.117] Stavely, F. W. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 778 (1956).
[4.118] Szwarc, M., *Nature*, **178**, 1168 (1956).
[4.119] Guccione, E., *Chem. Eng. News*, **69** (7), 93 (1962).
[4.120] GB 952654 (1960).
[4.121] US 3254069 (1961).
[4.122] US 3254062 (1961).
[4.123] US 3331826 (1964).
[4.124] US 3519612 (1964).
[4.125] GB 1142101 (1965).
[4.126] US 3412079 (1966).
[4.127] ZA 67—05820 (1966).
[4.128] DE 1913277 (1968).
[4.129] US 3506639 (1968).
[4.130] DE 1914905 (1968).
[4.131] GB 1197382 (1970).
[4.132] GB 817693 (1955).
[4.133] GB 972258 (1964).
[4.134] DE 1930633 (1970).
[4.135] GB 1006816 (1965).
[4.136] GB 1041613 (1965).
[4.137] GB 1105390 (1968).
[4.138] US 3317503 (1967).
[4.139] US 3357965 (1967).
[4.140] US 3339182 (1968).
[4.141] US 3057840 (1962).
[4.142] DE 1169674 (1964).
[4.143] US 3159387 (1964).
[4.144] US 3206448 (1965).
[4.145] GB 1013557 (1965).
[4.146] US 3244686 (1966).
[4.147] US 3256262 (1966).
[4.148] BE 669116 (1966).
[4.149] US 3362931 (1968).
[4.150] US 3423386 (1969).
[4.151] US 3461109 (1969).
[4.152] US 3462347 (1969).
[4.153] Morton, M., *J. Polymer Sci., Part A*, **1**, 1735 (1963).
[4.154] Morton, M., *J. Polymer Sci., Part A*, **2** (7), 3311 (1964).
[4.155] Bywater, S. A. C. S., *Div. Polymer Chem., Preprints*, **5** (2), 108 (1964).
[4.156] Hsieh, H. L., *J. Polymer Sci., Part A*, **3**, 153 (1965).
[4.157] Hsieh, H. L., *J. Polymer Sci., Part A*, **3**, 163 (1965).
[4.158] Hsieh, H. L., *J. Polymer Sci., Part A*, **3**, 173 (1965).
[4.159] Hsieh, H. L., *J. Polymer Sci., Part A*, **3**, 181 (1965).
[4.160] Hsieh, H. L., *Rub. Chem. Tech.*, **39** (3), 490 (1966).
[4.161] Makowski, H. S. et al., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1** (3), 443 (1966).
[4.162] Makowski, H. S. et al., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **2** (4), 683 (1968).
[4.163] 兰州化学工业公司研究院合成橡胶室，石油化工技术，(5)，48 (1972)。
[4.164] 兰州化学工业公司研究院合成橡胶室，石油化工技术，(1/2)，74 (1973)。
[4.165] 兰州化学工业公司研究院三室，合成橡胶工业，**2** (6)，491 (1979)。
[4.166] 刘慧明等，大连化工，**4**，6 (1984)。
[4.167] 刘慧明等，大连化工，**5**，6 (1984)。
[4.168] 王玉荣、顾明初，辽宁化工，**4**，33 (1990)。
[4.169] 刘惠琴，《全国合成橡胶行业第十次年会文集·技术报告Ⅱ·聚丁二烯橡胶》，207页，1993年。
[4.170] 王德充，合成橡胶工业，**17** (1)，52 (1994)。
[4.171] W. M. 索尔特曼编，王梦蛟、张中岳等译，《立构橡胶》，148页，化学工业出版社，北京，1987年。

[4.172] "CEH Product Review, Polybutadiene Elastomers", in "The Chemical Economics Handbook", SRI International, 1986.
[4.173] "CEH Product Review, Polybutadiene Elastomers", in "The Chemical Economics Handbook", SRI International, 1993.
[4.174] 薛联宝、金关泰编著，《阴离子聚合的理论和应用》，41～46页，中国友谊出版公司，北京，1990年。
[4.175] 应圣康、郭少华编著，《离子型聚合》，123～125页，化学工业出版社，北京，1988年。
[4.176] Tsurata, T., O'Driscoll, K. F. (eds), "Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization", p. 347, 1969.
[4.177] Ledwith, A., North, A. M. (eds), "Molecular Behavious and the Development of Polymeric Materials", p. 11, Chapman and Hell, London, 1974.
[4.178] Bywater, S. et al., *Macromolecules*, **5**, 389 (1972).
[4.179] Шаталов, В., ДАН СССР, **220**, 1, 347 (1975).
[4.180] Yoang, K. K. et al., *Adv. in Polymer Sci.*, **56**, 28 (1984).
[4.181] Jinkins, A. D. (ed.), *Progress in Polymer Sci.*, **1**, 108 (1967).
[4.182] 山田瑛主编，《共聚合（I）》，9页，1975年。
[4.183] Antkowiak, T. A. et al., *J. Polymer Sci., Part A-1*, **10**, 1319 (1972).
[4.184] Halasa, A. F. et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **19**, 1357 (1981).
[4.185] Kuntz, I., Gerber, A., *J. Polymer. Sci.*, **42**, 299 (1960).
[4.186] Uraneck, C. A., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **9**, 2273 (1971).
[4.187] Morton, M. et al., "Initiation of Polymerization", ACS, Sym. Ser, p. 212, p. 283, 1983.
[4.188] 寿锡高、应圣康，大连工学院学报，增刊（2），66 (1981)。
[4.189] 《Asahi 化工公司技术交流资料》，1988年。
[4.190] Phillips Petro Co., "Polydiene Process, A Solution Process for Making Synthetic Rubber", 1985.
[4.191] US 3513149 (1970).
[4.192] US 3341503 (1967).
[4.193] 孙建中，"丁二烯溶液聚合连续搅拌塔式反应器的研究"（学位论文），浙江大学，杭州，1992年。
[4.194] 《中国合成橡胶考察团报告》，1966年。
[4.195] "JSR Product List & Data on Synthetic Rubber", 1991～1992.
[4.196] 燃化科技资料·国外聚丁二烯橡胶发展概况，(6)，(1974)。
[4.197] GB 1514005 (1977).
[4.198] JP 61—148213 (1986).
[4.199] 服部建一，プラスチック，**40** (9)，46 (1989).
[4.200] US 4639494 (1987).
[4.201] CN 1040595 (1990).
[4.202] 中国塑料橡胶，(7月)，56 (1988)。
[4.203] 卢炳森，《合成橡胶的一个新品种——中乙烯基聚丁二烯橡胶》，北京燕山石油化工公司研究院，1980年9月（内部资料）。
[4.204] US 3301840 (1967).
[4.205] US 3948872 (1976).
[4.206] DE 1958650 (1971); 2158574 (1973).
[4.207] DE 2158575 (1973).
[4.208] FR 1574420 (1969).
[4.209] GB 1468669 (1975).
[4.210] US 3207742 (1965).
[4.211] FR 1461391 (1967).
[4.212] 特許公報　昭52—1428 (1977).
[4.213] 特許公報　昭52—1429 (1977).
[4.214] 公開特許公報　昭51—30890 (1976).
[4.215] 公開特許公報　昭52—53989 (1977).
[4.216] 公開特許公報　昭53—94386 (1978).
[4.217] US 4182813 (1978).
[4.218] 公開特許公報　昭55—5915 (1980).
[4.219] US 3901868 (1975).
[4.220] US 4153767 (1978).
[4.221] 公開特許公報　昭52—152486 (1977).
[4.222] 公開特許公報　昭52—148584 (1977).
[4.223] 公開特許公報　昭52—151382 (1977).
[4.224] EP 222189 (1987).
[4.225] US 3966697 (1976).
[4.226] US 4463146 (1984).
[4.227] EP 358589 (1990).
[4.228] SU 1131885 (1985).
[4.229] SU 912731 (1983).
[4.230] US 3480608 (1969).
[4.231] US 3492282 (1970).
[4.232] US 3652529 (1972).
[4.233] 公開特許公報　昭45—6275 (1970).
[4.234] US 3817968 (1974).
[4.235] DE 2361782 (1975).
[4.236] DE 2549168 (1976).
[4.237] 李宗群译，合成橡胶译丛，**1** (2)，131 (1980)。
[4.238] Dreyfuss, P. et al., *Rubb. Chem. Technol.*, **53** (3), 729 (1980).
[4.239] Yasumasa Takeuchi, *Plastics Materials*, **17** (4), 55 (1976).
[4.240] *E. C. N.*, **25** (639), 10 (1974.6.7).
[4.241] *E. C. N.*, **24** (606), 6 (1973. 10.19).
[4.242] 卢炳森，塑料工业，(5)，51 (1980)。
[4.243] Гармонов, И. В., "Синтетический каучук", 2-е изд., Химия, Ленинград, 1983.
[4.244] 卢炳森等，燕山油化，(3)，145 (1985)。

[4.245] 卢炳森等，《中乙烯基聚丁二烯橡胶的结构与性能研究》，北京燕山石油化工公司研究院，1983年4月（内部资料）。
[4.246] Antkowiak, T. A. et al., *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10** (5), 1319 (1972).
[4.247] DE 2026433 (1970).
[4.248] DE 2438322 (1976).
[4.249] US 3344206 (1967).
[4.250] SU 886475 (1983)
[4.251] SU 1001671 (1984).
[4.252] GB 1315792 (1971)
[4.253] 公開特許公報 昭52—57280 (1977).
[4.254] GB 1143690 (1969).
[4.255] US 4016347 (1976).
[4.256] SU 1047156 (1984).
[4.257] FR 1441732 (1966).
[4.258] US 3736312 (1973).
[4.259] US 3801554 (1974).
[4.260] US 3658776 (1972).
[4.261] 公開特許公報 昭48—17674 (1973).
[4.262] 卢炳森等，《含有长链支化中乙烯基聚丁二烯橡胶的合成》，北京燕山石油化工公司研究院，1983年4月（内部资料）。
[4.263] GB 1199161 (1969).
[4.264] GB 1260131 (1969).
[4.265] US 4397994 (1982).
[4.266] GB 1202181 (1969).
[4.267] US 3577397 (1971).
[4.268] Zelinski, R. P., Wofford, C. F., *J. Polym. Sci., part A*, **3** (1), 93 (1965).
[4.269] US 3506639 (1970).
[4.270] US 3639367 (1972).
[4.271] EP 153732 (1985).
[4.272] DE 2034989 (1971).
[4.273] US 3845025 (1974).
[4.274] US 3349071 (1967).
[4.275] US 3363659 (1968).
[4.276] US 3280084 (1966).
[4.277] US 3766152 (1973).
[4.278] EP 83575 (1983).
[4.279] SU 1030372 (1984).
[4.280] SU 900597 (1983).
[4.281] FR 1389769 (1965).
[4.282] US 3435011 (1969).
[4.283] US 3884889 (1975).
[4.284] Railsback, H. E. et al., *Rubber Age*, **107** (12), 27 (1975).
[4.285] Railsback, H. E. et al., *Kaunt. und Gummi Kunst.*, **25** (6), 254 (1972).
[4.286] Haws, J. R. et al., *Rubber Industry*, **9** (3), 107 (1975).
[4.287] Sehra, J. G. et al., *Rubber News*, **14** (11), 32 (1975).
[5.1] Schoenbery, E., March, H. A. et al., *Rubb. Chem. Technol.*, **52** (3), 526～604 (1979).
[5.2] 徐其芬、虞乐舜、王声乔，"异戊橡胶"，载于刘大华主编，《合成橡胶工业手册》，521页，化学工业出版社，北京，1991年。
[5.3] *Rubb. Stat. Bull.*, **38** (11), (1984); **40** (11), (1986).
[5.4] Hsiech, H. L., Yen, H. C., *Rubber Chem. Technol.*, **58** (1), 117～145 (1985).
[5.5] Гармонов, И. В., "Синтетический каучук", 2-е изд., стр. 12～83, стр. 154～179, "Химия", Ленинград, 1983.
[5.6] 黄葆同等，《络合催化聚合合成橡胶》，165～298页，科学出版社，北京，1981年。
[5.7] Соболев, В. М., Бородина, И. В., "Промышленные синтетические каучуки", стр. 254 ～ 263, Изд. "Химия", Москва, 1977.
[5.8] Пиекарева, Е. П. и др., Каучук и резина, (3), 11～13 (1986).
[5.9] Масатутова, Л. В. и др., Каучук и резина, (1), 7～9 (1982).
[5.10] 徐其芬等，合成橡胶工业，**9** (2) 副刊，4 (1984)。
[5.11] Gregg, E. C., Jr., Macey, J. H., *Rubb. Chem. Technol.*, **46** (1), 47 (1973).
[5.12] Боренко, Ю. И, и др., Каучук и резина, (1), 8 (1989).
[5.13] Balducci, A., Bruzzone, M. et al., *Rubb. Chem. Technol.*, **48** (4), 736～746 (1975).
[5.14] Natta, G., Mazzanti, G., *Tetrahedron*, **8**, 36 (1960).
[5.15] Cosse, P., *J. Catatysis*, **3**, 80 (1960).
[5.16] Diem, H. L. et al., *Rubb. Chem. Technol.*, **34** (1), 191～199 (1961).
[5.17] 中国科学院吉林应用化学所四室，《稀土催化合成橡胶文集》，科学出版社，北京，1980年。
[5.18] 虞乐舜，合成橡胶工业，**6** (3)，165 (1983)。
[5.19] Kormer, V. A. et al., *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **44** (6), 522 (1991).
[5.20] DE 2011543 (1970).
[5.21] *Chem. Eng.*, **89** (14), 17 (1982).
[5.22] Корнов, В. А. и др., Каучук и резина, (4), 12～14 (1986).
[5.23] SU 1392072 (1988); 1397457 (1988).
[5.24] SU 866984 (1992).
[5.25] SU 482089 (1992).
[5.26] SU 507043 (1992).
[5.27] SU 788675 (1992).
[5.28] SU 675868 (1992).
[5.29] SU 689212 (1992).

[5.30] 虞乐舜，合成橡胶工业，**7** (6)，416 (1984)。
[5.31] 虞乐舜，合成橡胶工业，**1** (5)，1 (1978)。
[5.32] 虞乐舜，合成橡胶工业，**2** (4)，289 (1979)。
[5.33] 虞乐舜，合成橡胶工业，**13** (1)，9 (1990)；**13** (2)，88 (1990)。
[5.34] Morrell, S. H., *European Rubber Journal*, *December*, 10～14 (1981).
[5.35] Mark, J. E., *Chemtracts: Macromol. Chem.*, **3** (5), 34 (1992).
[5.36] Morton, M., "Rubber Technology", 2nd ed., pp. 274～297, Van Nostrand Reinhold Company, N. Y., 1973.
[5.37] Diamond, J. E., "International Symposium on Isoprene Rubber", Moscow, USSR, 1972; *Abstract*, *Rubb. Chem. Technol.*, **46** (2), 577 (1973).
[5.38] Пантух, Б. И., Пром С. К., (8), 10～11 (1984).
[5.39] 朱行浩等，合成橡胶工业，**7** (4)，269～273 (1984)。
[5.40] Kent, E. G., Swinney, F. B., *Ind. Eng. Prod. Res. Develop.*, **5** (2), 134～138 (1966).
[5.41] Jones, R. H., Wei, Y. K., "J. Biomed. Mater. Res. Symposium, 1", p. 19, 1977.
[5.42] Arvanitoyannis, Ioannis, Blanshard, John M. V., *Polym. Int.*, **28** (3), 219 (1992).
[5.43] 吉川等，日本ゴム協会誌，**51** (1)，20～24 (1978).
[5.44] *Plastics*, **38** (12), 112 (1987).
[5.45] JP—Kokai 02—115247 (1990); 02—49628 (1990), (Tokkyo Koho).
[5.46] 特許公報 昭56—42608 (1981).
[5.47] DE 2540164 (1976).
[5.48] Natta, G. et al., *Markromol. Chem.*, **77**, 126～138 (1964).
[5.49] 公開特許公報 昭57—23613 (1982).
[5.50] Nordsiek, Marl K. H., *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **35** (12), 1032～1038 (1982).
[5.51] Rigbi Z., Haifa, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **43** (8), 669 (1990).
[5.52] DE 3707434 (1987).
[5.53] US 5087668 (1992).
[5.54] JP—Kokai 0551488 (1993), (Tokkyo Koho).
[5.55] Иванов, В. И., Иванова, О. И., Ж. Всес. хим. О-Ва им. Д. И. Менделева, **17** (2), 189 ～ 196 (1972).
[5.56] SU 788677 (1992).
[5.57] SU 947086 (1982).
[5.58] 山本等，化学装置，**8** (10)，38～43 (1966).
[5.59] SU 593445 (1992).
[5.60] SU 4965327 (1990).
[5.61] Конылов, М. Б. и др., Каучук и резина, (2), 3 (1991).
[5.62] *Chem. Eng.*, **89** (14), 17 (1982).
[5.63] 赵立群等，合成橡胶工业，**15** (5)，263 (1992)。
[5.64] SU 675871 (1992).
[5.65] SU 1730090 (1992).
[5.66] SU 689212 (1992).
[5.67] SU 866983 (1992).
[5.68] SU 837041 (1992).
[5.69] EP A522516 (1991).
[5.70] 秋山，化学工業，**41** (1)，68 (1990).
[5.71] 周华荣等，合成橡胶工业，(5)，354 (1986)。
[5.72] 高松，港野，日本ゴム協会誌，**63** (11)，711 (1990).
[6.1] US 2243658 (1941), Thomas, R. M., Slotterbeck, O. C. (Standard Oil Development Company).
[6.2] US 2356128 (1944), Thomas, R. M., Sparks, W. J. (JAS Co.).
[6.3] US 2356129 (1944), Sparks, W. J., Thomas, R. M. (JAS Co).
[6.4] Thomas, R. M. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1783 (1940).
[6.5] US 2631984 (1953), Crawford, R. A., Morrissey, R. T. (B. F. Goodrich Co.).
[6.6] Morrissey, R. T., *Rubber World*, **138**, 725 (1955).
[6.7] US 2732354 (1956), Morrissey, R. T., Frederick, M. R. (B. F. Goodrich Co.).
[6.8] Morrissey, R. T., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1562 (1955).
[6.9] US 2964487 (1960), Baldwin, F. P., Thomas, R. M. (Esso Research and Engineering Company).
[6.10] US 3023191 (1962), Tegge, B. R., Baldwin, F. P., Serniuk, G. E. (Esso Research and Engineering Company).
[6.11] Brandup, J., Immergut, H. (eds), "Polymer Handbook", 2nd ed., vol. 9, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
[6.12] Wood, L. A. *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 189 (1976).
[6.13] Stannett, V., in Crank, J., Park, G. S. (eds), "Diffusion in Polymers", chapt. 2, Academic Press, New York, 1968.
[6.14] Van Amerongen, G. J., *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 1065 (1964).
[6.15] Yin, T. P., Pariser, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2427 (1964).
[6.16] Boyd, R. H., Breitlins, S. M., *Macromolecules*, **5**, 1 (1972).
[6.17] 刘大华等编著，《合成橡胶工业手册》，757～797页，化学工业出版社，北京，1991年。
[6.18] Mc Neill, I. G., *Polymer*, **4**, 15 (1963).
[6.19] Baldwin, F. P. et al., *Rubber and Plast. Age*, **42**, 500 (1960).
[6.20] Exxon Chemical Corp. 1986年交流资料。

[6.21] Polysar Corp. 1985年交流资料。
[6.22] USSR Butyl Corp. 1991年交流资料，14页（催化剂技术规格）。
[6.23] 1985，1986 Exxon 技术交流资料，《国外丁基橡胶生产及应用情况》，10～12页。
[6.24] Kennedy, J. P. et al., *J. Polym. Sci. Part* 4, **1**, 331 (1963).
[6.25] Kennedy, J. P., "Polyisobutene and Butyl Rubber", in Kennedy, J. P., Tornqrist, E. (eds), "Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers", part. 1, p. 311, Wiley Interscience, New York, 1968.
[6.26] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", p. 218, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
[6.27] Plesch, P. H., "Isobutylene", in Plesch, P. H. (ed.), "The Chemistry of Cationic Polymerization", p. 143. Macmillan Co., New York, 1963.
[6.28] Mayo, F. R., Walling, C., *Chem. Rev.*, **46**, 191 (1950).
[6.29] Duvdevani, I., Fusco, J. V., Wang, H. C., "Star-Brenched Butyl International Rubber Conference", p. 29, 1992.
[6.30] 合成橡胶工业，(6)，328 (1994)。
[6.31] 阮桂海，《丁基橡胶应用工艺》，1～4页，化学工业出版社，北京，1980年。
[7.1] Katritzky, A. R. et al., *J. Chem. Soc., Perkin Transactions* **1**, **13**, 1542～1547 (1974).
[7.2] Дроздова, Н. Н., и др., Химия и хим. технол., **20** (3), 428～431 (1977).
[7.3] Wiley, R. H., Brauer, G. M., *J. Polym. Sci.*, **3**, 704 (1948).
[7.4] Bekkedehl, N., Scott, R. B., *Rubber Chem. Technol.*, **16**, 310 (1943).
[7.5] Rehner, J., *J. Polym. Sci.*, **2**, 263 (1947).
[7.6] Vieweg, R., Schneider, W., *Kunststoffe*, **31**, 215 (1941).
[7.7] Wiley, R. H., Brauer, G. M., *Rubber Chem. Technol.*, **22**, 402 (1949).
[7.8] Roelig, H., *Rubber Chem. Technol.*, **13**, 948 (1940).
[7.9] Roff, W. J., et al. "Handbook of Common Polymers", p. 400, Butterworth & Co., London, 1974.
[7.10] ASTM D 471—75.
[7.11] Uniroyal Chemical, Division of Uniroyal, Inc., "Oil-Resistant Paracril Nitrile Rubber", Bulletin ASP-3440.
[7.12] ASTM D 746—75.
[7.13] ASTM D 1329—75.
[7.14] 兰州化学工业公司组织编著，《合成橡胶工业手册》，711～719页，化学工业出版社，北京，1991年。
[7.15] 兰州化学工业公司合成橡胶厂丁腈橡胶企业标准，Q/SH 008. 04. 07—92。
[7.16] 丁二烯产品标准，GB 6012—85。
[7.17] 丙烯腈产品标准，GB 7717—87。
[7.18] 化学工业部科学技术情报研究所，《世界合成橡胶工业》，158页，北京，1981年（内部资料）。
[7.19] Уитби, Г. Е., "Синтетический каучук", стр. 777～817, Л. Гих., 1957.
[7.20] Литвин, О. Б., "Основы технологий синтеза каучуков", стр. 438～445, М. Гих., 1959.
[7.21] Fordham, J. W. L. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **47** (9), 1714～1723 (1955).
[7.22] Uraneck, C. A., Burleigh, J. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1075 (1968).
[7.23] 神原周等，"合成ゴムハンドブック"，增订新版，226～238页，朝倉書店，1976.
[7.24] Куценок, Б. Е. и др., *Каучук и резина*, (2), 1～4 (1963).
[7.25] Пасхалис, Т. К., и др., *Каучук и резина*, (9), 1～4 (1960).
[7.26] Ривин, З. Н. и др., Сер. промышленность СК., 3 (1982).
[7.27] Федоров, Ю. Н. и др., Каучук и. резина, (9), 14 (1967).
[7.28] Есино, Т. и. и др., Пром. ск., (10), 13 (1980).
[7.29] ASTM Designation: D 1417—80.
[7.30] SH/T 1157—92.
[7.31] ASTM Designation: D 3452—78.
[7.32] SH/T 1159—92.
[7.33] 康同森等，兰化科技，**4** (2)，237～241 (1984)（内部资料）。
[7.34] 美国 OSHA 标准。
[7.35] 兰州化学工业公司合成橡胶厂，《安全技术规程》，230～233页，1982年（内部资料）。
[7.36] 何仕新，合成橡胶工业，**3** (6)，405～408 (1980)。
[7.37] 何仕新，石油化工，**20** (3)，179～184 (1991)。
[7.38] 兰州化学工业公司合成橡胶厂，合成橡胶工业，**14** (2)，81～82 (1991)。
[7.39] *Fed. Regist.*, **43** (192), 45809 (Oct. 3, 1978).
[7.40] Ruebensaal, C. F., *Rubber World*, **162** (5), 56～65 (1970).
[7.41] 化学工业部科学技术情报研究所，《世界化学工业年鉴》，388页，北京，1984年。
[7.42] 中国化学工业年鉴编辑部编，《中国化学工业年鉴》，1995/96，425～426页，中国化工信息中心，北京。
[7.43] А. Г. 什瓦尔茨等著，江伟译，《橡胶与塑料及合成树脂的并用》，73～168页，化学工业出版社，北京，1981年。
[7.44] 王秀卿，合成橡胶工业，**10** (3)，210～213 (1987)。
[7.45] 兰州化学工业公司合成橡胶厂，石油化工技术，(1)，39～44 (1976)。
[7.46] 奥野昌司，日本ゴム協会誌，**48**(5)，314～319(1975).

[7.47] Schulz, D. N. et al., *Rubb. Chem. Technol.*, **49** (1), 126～139 (1976).
[7.48] Yelland, P., *Plastics and Rubber International*, **2** (2), 67～70 (1977).
[7.49] CN—ZL 93101142, 6 (1996年5月1日), 何仕新等 (兰州化学工业公司合成橡胶厂等)。
[7.50] Захарник, О. А. и др., Каучук и резина, (2), 30～40 (1981).
[7.51] Yoichiro Kubo et al., "129th Meeting Rubber Division", ACS Paper No. 25, Apr., 1986.
[7.52] Mirza, J. et al., "131st Meeting Rubber Division", ACS Paper No. 91, May, 1987.
[7.53] Kinro Hashimoto et al., "26th Annual Meeting IISRP", J-6, May, 1985.
[7.54] Brydson, J. A., "Rubbery Materials and Their Compounds", chapter 9, p. 201, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London, 1988.
[7.55] 兰州化学工业公司合成橡胶厂, 石油化工技术, (2, 3), 128～138 (1976)。
[7.56] Brown, H. P., *Rubb. Chem. Technol.*, **30**, 1347～1386 (1957).
[7.57] 兰州化学工业公司合成橡胶厂等, 合成橡胶工业, **2** (4), 308～315 (1979)。
[7.58] Klint, R. H. et al., *Rubb. Chem. Technol.*, **46** (1), 96～105 (1973).
[7.59] Horvath, J. W. et al., *Appl. Poly. Sym.*, **25**, 187～203 (1974).
[7.60] Meyer, G. E. et al., *Rubb. Chem. Technol.*, **46** (1), 106～114 (1973).
[8.1] *Rubber World*, **185** (2), 45～49 (1981).
[8.2] 张泗文,《全国合成橡胶行业第十次年会文集》(1990～1991), 412～415页, 中国合成橡胶工业协会, 1993年。
[8.3] *Rubber Statistical Bulletin*, **46** (10), 47 (1992).
[8.4] *Rubber Chemistry and Technology*, **49** (2), 196～197 (1976).
[8.5] Engineering Properties of Du Pont, "Neoprene".
[8.6] 张泗文, 橡胶工业, **39** (4), 247～249 (1992)。
[8.7] Галил-оглы, Ф. А. и др., Каучук и резина, (5), 12～16 (1980).
[8.8] Musch, R., *Kautschuk Gummi and kunststoffe*, **46** (3), 214～219 (1993).
[8.9] McMillian, F. L., *Gummi Fasern Kunststoffe*, **46** (4), 172～176 (1993).
[8.10] Кострыкина, Г. И. и др., Каучук и резина, (5), 11～13 (1986).
[8.11] Bailey, H. C., *Revue Generale du Caoutchouc Plastiques*, **44** (12), 1495 (1967).
[8.12] Gardner, D. L. et al., *European Polymer Journal*, **7**, 569～591, 593～602, 603～612 (1971).
[8.13] 张泗文, 橡胶工业, **37** (2), 106～111 (1990)。
[8.14] 张基明等, 橡胶工业, **39** (9), 542～546 (1992)。
[8.15] EP 0420006 (1991), Greve, H. H. (Bayer).
[8.16] Восканян, Э. С. и др., Высокомолекулярное Соединение, **21** (2), 97～100 (1979).
[8.17] 张泗文, 合成橡胶工业, **11** (4), 324～328 (1988)。
[8.18] Robert, A. S., *Kautschuk and Gummi Kunststoffe*, **21** (5), 264 (1968).
[8.19] *Chemical Week*, **151** (12), 65 (1992).
[8.20] *Rubber World*, **182** (1), 40～42 (1980).
[8.21] 长寿化工厂单体杂质实验组, 合成橡胶工业, **4** (2), 104 (1981)。
[8.22] Hollis, C. E., *Chemistry & Industry* (*London*), (31), 1030 (1969).
[8.23] 张泗文, 化工环保, **7** (3), 169～171 (1987)。
[8.24] EP 0457642 (1991), Sauterey, F. (Distugil).
[8.25] 张泗文, 合成橡胶工业, **10** (6), 444～447 (1987)。
[8.26] 张泗文, 合成橡胶工业, **15** (3), 131～134 (1992)。
[8.27] 公開特許公報 平3—203901 (1991), 山田順一等 (ライオン株式会社).
[8.28] Huo, B. P. et al., *Journal of Applied Polymer Science*, **35** (8), 2009 (1988).
[8.29] Григорян, Д. Л. и др., Армянский химический журнал, **43** (5), 336～341 (1990).
[8.30] 蔡萍等, 合成橡胶工业, **9** (6), 425～430 (1986)。
[8.31] Арутюнян, Р. С. и др., *Промышленность армянского*, (3), 32～34 (1980).
[8.32] 张泗文, 合成橡胶工业, **14** (4), 241～245 (1991)。
[8.33] 长寿化工总厂, 合成橡胶工业, **12** (5), 285～286 (1989)。
[8.34] Bauchwitz, P. S. et al., "Vinyl and Diene Monomers", part 2, pp. 1149～1183, John Wiley & Sons, Inc., 1971.
[8.35] Eliseeva. V. I. et al. (translated from Russian by Sylvia, J. T.), "Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry", chap. 8, Consultants Bureau, New York and London, 1981.
[8.36] 黄宝琛等, 弹性体, **3** (1), 19～23 (1993)。
[8.37] Mc Farlund, J. W. et al., *Journal of Applied Polymer Science*, **7** (2), 675～683 (1963).
[8.38] 张泗文, 弹性体, **4** (1), 39～48 (1994)。
[8.39] 鲍爱华译,《合成橡胶工业·1985年国际橡胶会议科学技术报告译文选集》, 专集1, 55～57页, 1987年。
[8.40] 刘大华译,《合成橡胶工业·1985年国际橡胶会议科学技术报告译文选集》, 专集1, 58～60页, 1987年。
[8.41] 周晓沧译, 石油化工及合成材料技术参考资料, (4), 7～13 (1966)。
[8.42] 张泗文, 合成橡胶报导, (5), 14～17 (1990)。
[8.43] 张泗文, 合成橡胶工业, **6** (4), 318～322 (1983)。
[8.44] 李克友等, 合成橡胶工业, **9** (1), 13～16 (1986)。
[8.45] CN—GK 88107856·5 (1989年7月19日), 夏古稀 (长寿化工总厂)。

[8.46] 綦福声等《全国合成橡胶行业第九次年会文集》(1988～1990)，290～292页，296页，中国合成橡胶工业协会，1991年。
[8.47] CN—GK 88105318-X (1988年8月1日)，綦福声等(青岛化工厂、青岛化工学院)。
[8.48] Clane, A. S. J., *Journal of American Chemical Society*, **93** (19), 4815～4821 (1971).
[8.49] Carothers et al., *Journal of American chemical Society*, **53**, 4203 (1931).
[8.50] Fawcett, A. H. et al., *Macromolecular Chemistry*, **194** (6), 1827～1846 (1993).
[8.51] 李德和等,《全国合成橡胶行业第六次年会文集》,1984年度，3·262～3·265页，1985年。
[8.52] 周雷鸿等，合成橡胶工业，**10** (2)，104～107 (1987)。
[8.53] Kennedy, J. P. et al., *Journal of Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposium*, **30**, 141～151 (1977).
[8.54] Kennedy, J. P. et al., *American Chemical Society, Division of Polymer Chemical Preprint*, **20** (2), 98～101 (1979).
[8.55] Kennedy, J. P. et al., *Polymer Bulletin*, **7**, 337～344 (1982).
[8.56] 潘教明等，合成橡胶工业，**6** (5)，384～386 (1983)。
[8.57] 何金良等，合成橡胶工业，**14** (4)，283～286 (1991)。
[8.58] EP 0421149 (1991), Ozoe, S. et al. (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.).
[8.59] 公開特許公報 平3—207710 (1991)，山川浩等，(Toyo Manufacturing Co., Ltd.).
[8.60] 张洵文，合成橡胶报导，(9)，1～5 (1989)。
[8.61] 吴光华，合成橡胶工业，**8** (2)，130～135 (1985)。
[8.62] Liz, W., *European Rubber Journal*, **173** (11), 23～24 (1991).
[8.63] Liz, W., *European Rubber Journal*, **174** (6), 28～29 (1992).
[8.64] 张洵文，《全国合成橡胶行业第六次年会文集》，1984年度，3·102～3·106页1985年。
[8.65] Лысова, Г. А. и др., Каучук и резина, (10), 8～11 (1988).
[8.66] 王亚平,《全国合成橡胶行业第十次年会文集》(1990～1991)，407～411页，中国合成橡胶工业协会，1993年。
[8.67] 王强等，合成橡胶工业，**5** (2)，87～90 (1982)。
[8.68] 李作宁，合成橡胶工业，**8** (1)，19～20 (1985)。
[8.69] DE—OS 2524833 (1976), (Bayer).
[8.70] *The Engineer*, 244～245 (1960).
[8.71] 长寿化工厂中试室情报组,国外氯丁橡胶(1964～1974专利文献综述)，49 (1976)。
[8.72] DE—OS 3230128 (1984), Casper, R. et al. (Bayer).
[8.73] EP 0426023 (1991), Kafka, F. Y. et al. (Du Pont).
[8.74] *British Plastics & Rubber*, (7), 34 (1992).
[8.75] 林隆夫等，東洋曹達研究報告，**24** (2)，3～12 (1980).
[8.76] 张洵文，合成橡胶工业，**4** (4)，314～316，287 (1981)。
[8.77] 张洵文，《全国合成橡胶行业第七次年会论文集》，1985年度,42～46页,中国合成橡胶工业协会筹委会，1988年。
[8.78] DE—OS 2423714 (1976), Marubashi, K. (Denka Consultant & Engineering Co., Ltd.).
[8.79] 张洵文，合成橡胶工业，**5** (5)，347～350 (1982)。
[8.80] 周星雷，合成橡胶工业，**7** (6)，469～472 (1984)。
[8.81] 张洵文，《全国合成橡胶行业第九次年会文集》(1988～1990),107～111页,中国合成橡胶工业协会，1991年。
[8.82] 张洵文，合成橡胶工业，**19** (1)，61～62 (1996)。
[8.83] 张诚，合成橡胶工业，**6** (1)，48～49，23 (1983)。
[8.84] 刘玉英等，合成橡胶工业，**8** (1)，46～48 (1985)。
[8.85] 冯初爽，合成橡胶工业，**15** (3)，139～141 (1992)。
[8.86] 陈繁虎，橡胶工业，**42** (10)，592～596 (1995)。
[8.87] 张洵文，橡胶工业，**41** (5)，278～281 (1994)。
[8.88] 张学义等，合成橡胶工业，**19** (3)，151～152 (1996)。
[8.89] 张洵文,《全国合成橡胶行业第五次年会文集》，1983年度，3·28～3·30页，1984年。
[8.90] 张洵文，化工新型材料，**17** (2)，1～5 (1989)。
[8.91] 张洵文，合成橡胶工业，**14** (6)，387～390 (1991)。
[8.92] 朱胜利等，特种橡胶制品，**14** (1)，37～42 (1993)。
[8.93] 鲍治宇等，特种橡胶制品，**14** (2)，34～35 (1993)。
[8.94] *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **46** (5), 389 (1993).
[8.95] *European Rubber Journal*, **175** (5), 17 (1993).
[8.96] *British Plastics & Rubber*, (5), 15 (1993).
[8.97] *European Rubber Journal*, **175** (4), 19 (1993); *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **46** (6), 428 (1993).
[8.98] 方征平等，合成橡胶工业，**16** (4)，224～226 (1993)。
[8.99] 张洵文，橡胶工业，**43** (9)，559～568 (1996)。
[8.100] 张洵文，弹性体，**4** (3)，50～55 (1994)。
[8.101] 张洵文，合成橡胶工业，**19** (2)，122～124 (1996)。
[8.102] 四川长寿化工厂研究所，胶乳工业，(2)，1～4 (1984)。
[8.103] 夏古稀,《全国合成橡胶行业第六次年会文集》，1984年度，3·244～3·246页，1985年。
[8.104] 张洵文，胶乳工业，(2)，40～41，47 (1984)。
[8.105] 长寿化工厂情报组，重庆化工，(1)，31～35 (1985)。
[8.106] 张洵文，粘接 (2)，41～43 (1981)。
[8.107] 张洵文，合成橡胶工业，**2** (2)，154～158 (1979)。

[8.108] 成都有机化学研究所，合成橡胶工业，**4** (1)，19 (1981)。
[8.109] Joseph, E. , Jr. , *The Journal of Elastomers and Plastics*, **26** (1), 11～25 (1994).
[8.110] 陈重西等，合成橡胶工业，**15** (5)，305～308 (1992)。
[8.111] *Rubber Chemistry and Technology*, **50** (1), 49～62 (1977).
[8.112] Brame, E. G. et al. , *Rubber Chemistry and Technology*, **50** (2), 272～277 (1977).
[8.113] Roger, P. , *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, **23** (5), 1333～1342 (1985).
[8.114] Roger, P. et al. , *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, **23** (5) 1343～1360 (1985).
[8.115] 李萍等，合成橡胶工业，**10** (5)，364～367 (1987)。
[8.116] 李萍等，合成橡胶工业，**12** (4)，227～231 (1989)。
[8.117] 王钰祖等，《全国合成橡胶行业第九次年会文集》(1988～1990)，303～306页，中国合成橡胶工业协会，1991年。
[8.118] 孙建中等，合成橡胶工业，**11** (4)，322～323 (1988)。
[8.119] Геодакян, К. Т. и др. , Армянская промышленность, (8), 36～37 (1981).
[8.120] 王普根，合成橡胶工业，**9** (4)，251～254 (1986)。
[8.121] 张泗文，《全国合成橡胶行业第九次年会文集》(1988～1990)，94页，114～116页，中国合成橡胶工业协会，1991年。
[8.122] 四川省标准 DBH 川印356～82补充件，重庆市环境污染物排放标准。
[8.123] *Predict Overview of Market and Technology*, **71** (1), 185 (1979).
[8.124] 张泗文，橡胶工业，**41** (1)，47～53 (1994)。
[8.125] 董鸿弟，合成橡胶工业，**15** (3)，177～179 (1992)。
[8.126] 张泗文，橡胶工业，**31** (12)，42～46 (1984)。
[8.127] 张泗文，合成橡胶工业，**18** (1)，2～4 (1995)。
[8.128] 陈经盛，合成橡胶工业，**19** (3)，174～176 (1996)。
[8.129] 奥津修一，日本ゴム協会誌，**65** (6)，346～352 (1992).
[8.130] Musch, R. et al. , *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **49** (5), 340～348 (1996).
[8.131] 张泗文，合成橡胶报道，(3)，12～15 (1990)。
[8.132] 许建雄，等种橡胶制品，**14** (3)，25～29 (1993)。
[8.133] *Chemical Week*, **142** (16/17), 18～36 (1988).
[8.134] *European Rubber Journal*, **165** (1), 13 (1983).
[8.135] 中国化工报，1996.10.28，二版。
[8.136] 中国化工报，1997.1. 9，二版。
[8.137] 张泗文，橡胶工业，**39** (2)，68～71 (1992)。
[9.1] 娄成玉编著，《乙丙橡胶的合成与加工工艺》，化学工业出版社，北京，1982年。
[9.2] 娄成玉，"乙丙橡胶"，载于刘大华主编，《合成橡胶工业手册》，586～588页，化学工业出版社，北京，1991年。
[9.3] *Europe Rubber J.*, **173** (4), 24 (1991).
[9.4] 石油化学新聞，(3475)，4 (1991)。
[9.5] *Japan Chem. Week*, **32** (1628), 2 (1991).
[9.6] 住友化学，(2)，4～11 (1990).
[9.7] 土田詔一等，石油学会誌，**15** (3)，189 (1972)；**15** (4)，294 (1972).
[9.8] Miller, G. et al. , *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (15), 3756～3761 (1967).
[9.9] Wilson, P. J. , *Chem. Review*, **34**, 1～49 (1944).
[9.10] 娄成玉，化学通报，(7)，31～37 (1982)。
[9.11] 同 [9.1]，100～107页。
[9.12] 同 [9.2]，615～621页。
[9.13] 同 [9.1]，211～216页。
[9.14] 同 [9.2]，628页。
[9.15] 同 [9.1]，273～339页。
[9.16] 特許公報　昭51—40170 (1976).
[9.17] 公開特許公報　昭51—49242 (1976).
[9.18] *Hydrocarbon Processing*, **56** (11), 162 (1977).
[9.19] 同 [9.1]，245～250页。
[9.20] 同 [9.2]，642页。
[9.21] 同 [9.3]，638页。
[9.22] 長陸夫，日本ゴム協会誌，**51** (9)，677～683 (1978).
[9.23] 藤一介，日本ゴム協会誌，**51** (9)，693～701 (1978).
[9.24] ASTM D 3568—81a.
[10.1] Schollenberger, C. S. et al. , *Rubber World*, **137**, 549 (1958).
[10.2] US. , 2871219 (1959), Schollenberger, C. S. .
[10.3] Anon. , *Chemical and Engineering News*, **42** (11), 54 (1964).
[10.4] Hsieh, H. L. , *Plastics Age*, **40**, 394 (1965).
[10.5] Snider, A. V. , *Rubber World*, **152**, 4, 90 (1965).
[10.6] Anon. , *Modern Plastics*, **43** (10), 77 (1966).
[10.7] Deonin, R. D. , *S. P. E. Journal*, **23** (1), 45 (1967).
[10.8] Legge, N. R. et al. , "Applied Polymer Science, Organic Coatings and Plastic Chemistry", p. 394, ACS, Washington D. C. , 1975.
[10.9] U S. 3149182 (1964), Porter, L. M. .
[10.10] Anon. , *Rubber Age*, **103** (8), 91 (1971).
[10.11] U S 3281383 (1966), Zelinski, R. F. .
[10.12] Hsieh, H. L. , "Synthesis of Radial Plastomers, Presented at a Meeting of the Rubber Div. ", ACS, 1976.
[10.13] Dreybuss, P. et al. , *Rubber Chemistry and Technology*, **53**, 728～771 (1980).
[10.14] US. 3595942 (1971), Wald, M. M. et al. .
[10.15] 赵红等，合成橡胶工业，**18** (5)，271 (1995)。
[10.16] 沈旭，合成橡胶工业，**13** (1)，58 (1990)。

[10.17] 人民日报，1991年11月28日，第2版；科技日报，1991年12月6日，第1版。
[10.18] 中国专利报，1994年2月28日，第1版。
[10.19] 国际商报，1986年8月21日，第1版；北京日报，1986年8月15日，第1版。
[10.20] 人民日报（海外版），1994年8月24日，第2版。
[10.21] Morris, H. L., *J. Elastomer Plastics*, **6** (1), (1974).
[10.22] US. 3806558 (1974), Fischer, W. K..
[10.23] Morris, H. L., in Walker, B. M. (ed.), "Handbook of Thermoplastic Elastomers", ch. 2, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
[10.24] Shedd, C. D., in Walker, B. M. (ed.), "Handbock of Thermoplastic Elastomers", 2nd ed., ch. 3, Van Nostrand Reinhold, New York, 1988.
[10.25] 同[10.24], ch. 4, p. 85.
[10.26] Sabet, S. A., *Rubber Chemistry and Technology*, **59**, 181 (1986).
[10.27] Adams, R. K. et al., in Legge, N. R. (ed.), "Thermoplastic Elastomers —— A Copmrehensive Review", Ch. 8, p. 163, Hanser Publishers, Munich, 1987.
[10.28] Zaiser, G. L., *Plastics Engineering*, **34**, 61 (1978).
[10.29] 同[10.27], ch. 9B, p. 215.
[10.30] Wallace, J. G., *Rubber Chemistry and Technology*, **58**, 864 (1985).
[10.31] Gelles, R. et al., *Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng.*, **47**, 513 (1988).
[10.32] Shell Chemical Bulletin, "Shell Kraton Polymers for Modification of Thermoplastics", SC: 165—87.
[10.33] *Rubber World*, **212** (4), 12～13 (July, 1995).
[10.34] Mark, H. F., *Text. Res. J.*, **23**, 294 (1953).
[10.35] Immergut, E. H., Mark, H. F., *Makromol. Chem.*, **18/19**, 322 (1956).
[10.36] Merrett, F. M., *J. Polymer Sci.*, **24**, 462 (1957).
[10.37] Skoulios, A. et al., *Comp. Rend.*, **251**, 739 (1960).
[10.38] Sadron, C., *Angew. Chem., Internation ed.*, **2**, 248 (1963).
[10.39] Gallot, B. et al., *Comp. Rend.*, **263**, 42 (1966).
[10.40] US 3265765 (1966), Holden, G., Milkovich, R. (Shell).
[10.41] 同[10.27], ch. 11, p. 269.
[10.42] 金关泰、金日光等编著，《热塑性弹性体》，279页，化学工业出版社，北京，1983年。
[10.43] 刘大华、周伯先，合成橡胶工业，**16** (1)，5～10 (1993)。
[10.44] *Chemical Marketing Reporter*, **245/26**, (June 13, 1994).
[10.45] "Modern Plastics", Mid-November, B-58, 1994.
[10.46] Rader, C. P. et al., *Prog. Rubber Plast. Technol.*, **6** (1), 50 (1990).
[10.47] 同[10.42]，概论，2页，1983年。
[10.48] 谢洪泉，合成橡胶工业，**11** (1)，45～53 (1988)。
[10.49] 金关泰，《全国合成橡胶行业第10次年会文集》，中国合成橡胶工业协会，1990～1991年。
[10.50] 秋叶光雄，合成树脂，**39** (8)，10～20 (1993)。
[10.51] 郭秀春，石油化工动态，(4)，27～29 (1994)。
[10.52] *Rubber World*, **212** (4), 12 (1995).
[10.53] School, R., Norwalk, *Kautschuk Gummi Kunstoffe*, **48** (11), 811 (1995).
[10.54] US 3402159 (1968), (Philips).
[10.55] ZA 208712 (1963), (Shell).
[10.56] US 3231635 (1965), (Shell).
[10.57] US 3265765 (1965), (Shell).
[10.58] US 3287333 (1966), (Philips).
[10.59] Mistrali, F., Proni, A., in "Developments in Rubber Technology-3", p. 59～100, Thermoplastics Rubber, 1982.
[10.60] IUPAC Commission on Marcomolecular Nomenclature, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1427 (1985).
[10.61] Mark, S. M. Alger, "Polymer Science Dictionary", p. 41, Elsevier Science Publshers Ltd., 1989.
[10.62] Basic Definitions of Terms Relating to Polymer, *Pure Appl. Chem.*, **40**, 479 (1974).
[10.63] 徐凌云等，合成橡胶工业，**3** (1)，19 (1980)。
[10.64] 董汝秀等，合成橡胶工业，**3** (4)，232 (1980)。
[10.65] 邓启明等，合成橡胶工业，**3** (6)，378 (1980)。
[10.66] 桑圣兰等，合成橡胶工业，**6** (2)，129 (1983)。
[10.67] 余维畅等，合成橡胶工业，**6** (3)，174 (1983)。
[10.68] 王兴亚等，合成橡胶工业，**7**，99，171，264 (1984)。
[10.69] 刘青等，合成橡胶工业，(1)，24 (1984)。
[10.70] 刘青等，合成橡胶工业，(1)，15 (1985)。
[10.71] 刘青等，合成橡胶工业，(2)，3 (1985)。
[10.72] 洪良构等，合成橡胶工业，**9** (1)，29 (1986)。
[10.73] 王德充，合成橡胶工业，**10** (3)，173 (1987)。
[10.74] Holden, G. et al., *J. Polym. Sci., Partc*, (26), 37 (1969).
[10.75] 徐种德等，功能高分子学报，**2** (3)，161～173 (1989)。
[10.76] Meier, D. J., *J. Polym. Sci. Part C.*, (26), 81 (1969).
[10.77] Leary, D. F., Williams, M. C., *J. Polym. Sci. Part B*, **8**, 335 (1970).
[10.78] Leary, D. F., Willians, M. C., *J. Polym. Sci. Polym, Phys. Ed.*, **11**, 345 (1973); *i'dem*, **12**, 265 (1974).
[10.79] Krause, S., *J. Polym. Sci., Part A-2*, 7, 249 (1969).

[10.80] Krause, S., *Macromolecules*, **3**, 84 (1970).
[10.81] Krause, S., *Macromolecules*, **11**, 1288 (1978).
[10.82] Helfand, E., Tagami, Y., *J. Chem. Phys.*, **56**, 3592 (1971).
[10.83] Helfand, E., Tagami, Y., *J. Polym. Sci., Part B*, **9**, 741 (1977).
[10.84] Helfand, E., Wasserman, Z. R., *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 535 (1977).
[10.85] Bauer, B. J., Fetters, L. J., *Macromolecules*, **13**, 1027 (1980).
[10.86] Bianchi, U., Pedemonte, E., Turturro, A., *J. Polym. Sci., Part B*, **7**, 785 (1969).
[10.87] Bianchi, U., Pedemonte, E., *Polymer*, **11**, 268 (1970).
[10.88] Molau, G. E., in Aggarwal, S. L. (ed.), "Block Polymer", p. 79, Plenum Press, New York, 1970.
[10.89] Bi, L. K., Fetters, L. J., *Macromolecules*, **8**, 98 (1975).
[10.90] Kinning, D. J., Thomas, E. L. et al., *Macromolecules*, **19**, 1288 (1986).
[10.91] Alward, D. B., Kinning, D. J., Thomas, E. L. et al., *Macromolecules*, **19**, 215 (1986).
[10.92] Thomas, E. L., Alward, D. B., Kinning, D. J. et al., *Macromolecules*, **19**, 2197 (1986).
[10.93] Herman, D. S., Kinning, D, J., thomas, E. L., *Macromaolecules*, **20**, 2940 (1987).
[10.94] Hasegawa, H., Tanaka, H. et al., *Macromaoles*, **20**, 1651 (1987).
[10.95] Beecher, J. F., Marker, L. et al., *J. Polym. Sci., Part C*, **26**, 117 (1969).
[10.96] Brunwin, D. M., Fischer, E., Herderson, J. F., *J. Polym. Sci., Part C*, **26**, 166 (1969).
[10.97] Fischer, E., Henderson, J. F., *J. Polym. Sci., Part C*, **26**, 149 (1969).
[10.98] Fujimura, M., Hashimoto, T., Kawai, H., *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 215 (1978).
[10.99] Meier, D. J., *Polym. Prep.*, **18**, 340 (1977).
[10.100] Roe, R. J., Zin, W, C., *Macromolecules*, **17**, 189 (1984).
[10.101] Hashimoto, T., Shibayama, M., Kawai, H., *Macromolecules*, **13**, 1237 (1980).
[10.102] Mayer, R., *Polymer*, **15**, 137 (1974).
[10.103] 金关泰、金日光等编著，《热塑性弹性体》，310页，化学工业出版社，北京，1983年。
[10.104] Crouch, W. W., Short, J. N., *Rubber Plast. Age*, **42**, 276 (1961).
[10.105] Railoback, A. E., Baird, C. C. et al., *Rubber Age*, **94**, 583 (1964).
[10.106] Gergen, W. P., "124th Meeting of the Rubber Div.", paper 57 ACS, Houston, Oct. 25～28, 1985.
[10.107] Bailey, J. T. et al., *Rubber Age*, **98**, 69 (1966).
[10.108] Wilder, C. R., in "Handbook of Elastomers New Development and Technology", ch. 9, pp. 313～340, Copyright 1988 by Marcel Dekker Inc..
[10.109] Morton, M., McGrath, J. E., *Part C*, Juliano, P. C., *J. Polym. Sci. Part C*, **26**, 99 (1969).
[10.110] Morton, M., "Encyclopdia of Polymer Science and Technology", vol. 15, p. 508, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971.
[10.111] Zelinski, R., Childers, C. W., *Rub. Chem. Technol.*, **40**, 161 (1968).
[10.112] Puett, D. et al., *J. Phys. Chem.*, **69**, 141 (1965).
[10.113] Fisher, E., Henderson, J. F., *Rub. Chem. Technol.*, **40**, 1313 (1967).
[10.114] Holden, G., Bishop, E. Legge, N. R., *J. Polym. Sci., Part C*, **26**, 37 (1969).
[10.115] Kraus, G., Gruver, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2121 (1967).
[10.116] Arnold, K. R., Meier, D. J., *Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1146 (1970).
[10.117] Childers, C. W., Kraus, G., *Rub Chem. Technol.*, **40**, 1183 (1967).
[10.118] Krans, G., Nylor, F. E., Rollmann, K. W., *J. Polym. Sci., Part A-2*, **9**, 1839 (1971).
[10.119] Gergen, W. P., in Legge, N. R. (ed), "Thermoplastic Elastomers, A Comprehensive Review", ch. 14, Hanser Munich Vienna. New York, 1987.
[10.120] Van Der Bie, G. J., Vlig, M., *Mater. Plast. Elast.*, **35** (2), 184 (1969).
[10.121] Morton, M., *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 1096 (1983).
[10.122] Saam, J. C. et al., *J. Inst. Rubber Ind.*, **7**, 69 (1973).
[10.123] *Rubber Review*, **48**, 359 (1975).
[10.124] Ferry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers", p. 374, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.
[10.125] 同[10.119], ch. 4, 1987.
[10.126] Brandup, J. Immergut and E. H. (eds)., "Polymer Handbook", 2nd ed., ch. IV, p. 354, John Willy and Sons, Inc., New York, 1975.
[10.127] 袁抗摘译，橡胶译丛，(2)，2～14 (1994)。
[10.128] Szwarc, M., Levy, M., Milkovich, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956).
[10.129] Szwarc, M., *Nature*, **178**, 1168 (1956).
[10.130] Moacarrin et al., "Block Copolymers", Interscience, Wiley, New York, 1969.
[10.131] Fetters, L. J., "Synthesis of Elstomeric Block Copolymers", in Ceresa, R. J. (ed.), "Block and Graft Copolymerization. Anionic Polymerization", Vol. 1, pp. 99～132, Interscience, New York, 1973.

[10.132] Hsieh, H. L., *J. Polym. Sci., Part A*-3, **153**, 163 (1965).
[10.133] Selman, C. M., Hsieh, H. L., *J. Polym. Sci., Part B*, **9**, 219 (1971).
[10.134] Morton, M., Ells, F. R., *J. Polym. Sci.*, **61**, 25 (1962).
[10.135] Johnson, A. F., Worsfold, D. J., *Macromol. Chem.*, **85**, 273 (1965).
[10.136] US 3281383 (1966).
[10.137] US 3903201 (1975).
[10.138] US 3427364 (1969).
[10.139] Dreyfuss, P., Fetters, L. J., Hansen, D. R., *Rub. Chem. Technol.*, **53**, 728 (1980).
[10.140] Beinert, G., Lutz, P., Franta, E., Rempp, P., *Makromol. Chem.*, **179**, 551 (1978).
[10.141] Mouzali, M., Lacaste, J., Abadie, M. J. M., *Eur. Polym. J.*, **17**, 685 (1981).
[10.142] Journe, J., Widmaier, J. M., *Eur. Polym. J.*, **13**, 379 (1977).
[10.143] FR 2387255 (1978).
[10.144] Guyot, P. et al. *Polymer*, **22**, 1724 (1981).
[10.145] Guyot, P. et al., *Polymer*, **23**, 73 (1982).
[10.146] DE 138073 (1979).
[10.147] US 4182818 (1980).
[10.148] Tung, L. H. et al., *Macromolecules*, **11**, 616 (1978).
[10.149] US 4205016 (1980).
[10.150] US 4196154 (1980).
[10.151] Schulz, G., Hocker, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 219 (1980).
[10.152] *Adhesives Age*, (9), 24～29 (1990).
[10.153] US 3576912 (1971).
[10.154] US 3577357 (1971).
[10.155] US 3431323 (1969).
[10.156] 王德充，合成橡胶工业，**15** (6)，339 (1992)。
[10.157] US 3452119 (1969).
[10.158] US 3356763 (1967).
[10.159] US 3297793 (1967).
[10.160] US 3030346 (1962).
[10.161] Fetters, L. J., "Synthesis of Copolymers by Homogeneous Anionic Polymerization", *J. Polym. Sci., Part C*, **26**, 1～35 (1969).
[10.162] US 3792127 (1974).
[10.163] EP 002012 (1979).
[10.164] US 3507934 (1970).
[10.165] GB 1068130 (1966).
[10.166] US 3644588 (1972).
[10.167] US 3700633 (1972).
[10.168] GB 1014999 (1965).
[10.169] DE 1940278 (1970).
[10.170] DE 1905422 (1969).
[10.171] US 3903201 (1975).
[10.172] US 3637554 (1972).
[10.173] US 4120915 (1978).
[10.174] US 3766295 (1973).
[10.175] GB 1359740 (1974).
[10.176] GB 888624 (1971).
[10.177] US 3595942 (1971).
[10.178] US 3810957 (1974).
[10.179] Cooper, W. T. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 373 (1978).
[10.180] *Modern Plastics*, **60** (12), 42 (1983).
[10.181] Hudson, J. A., *Rubber World*, **124** (4), 23 (1992).
[10.182] Technical Bulletin SC: 455-81 and SC: 47-87, Shell Chem. Co., Houston, TX, 1981.
[10.183] St. Clair, D. J., *Rub. Chem. Technol.*, **55**, 208 (1982).
[10.184] 王德充、刘青，中国塑料，**4** (1)，5～15 (1990)。
[10.185] 王德充，合成树脂及塑料，**11** (3)，62 (1994)。
[10.186] 王德充，合成树脂及塑料，**11** (4)，51 (1994)。
[10.187] 谭世荣，巴陵石化科技，(3)，12 (1992)。
[10.188] 娄成玉编，《乙丙橡胶的合成与加工工艺》，第16、17章，化学工业出版社，北京，1982年。
[10.189] 娄成玉，"乙丙橡胶"，载于刘大华主编，《合成橡胶工业手册》，化学工业出版社，北京，1991年。
[10.190] B. M. 沃克编，朱绍忠等译，《热塑性弹性体手册》，第2章，化学工业出版社，北京，1984年。
[10.191] 化学工業時報，(2109)，3 (1991)。
[10.192] Thaler, W. A., *J. Polymer Sci.*, **20**, 875 (1982).
[10.193] US 4303766 (1982).
[10.194] US 4415709 (1983).
[10.195] 住友化学 [I]，80～92 (1989).
[10.196] US 4321340 (1982).
[10.197] Pigott, K. A. et al., *Ind. Eng. Chem. Prod., Res. Develop.*, **1** (1), 28 (1962).
[10.198] 刘大华主编，《合成橡胶工业手册》，876页，化学工业出版社，北京，1991年。
[10.199] Bender, H. et al., "Bayer Manual for the Rubber Industry", part B, p., 275. TPU Bayer, 1993.
[10.200] US 3037954 (1962), Gessler, A. M..
[10.201] US 4104210 (1978), Coran, A. Y., Patel, R. P..
[10.202] US 4130534 (1978), Coran, A. Y., Patel, R. P..
[10.203] US 4130534 (1978), Coran, A. Y. et al..
[10.204] US 4311628 (1982), Abdou-Sabet, S. et al..
[10.205] Rader, C. P., in Walker, B. M. (ed.), "Handbook of Thermoplastic Elastomers", 2nd ed., ch. 3, pp. 85～140, Van Nostrand Reinhold, New York, 1988.
[10.206] Coran, A. Y. et al., *Rubber Chemical and Technology*, **55** (1), 116～136 (1982).

[10.207] Wallace, Jchn G., in Walker, B. M. (ed.), "Handbook of Thermoplastic Elastomers", 2nd ed., ch. 5, pp. 141～180, Van Nostrand Reimhold, New York, 1988.
[10.208] 王睦镗，化工新型材料，(8)，15～20 (1994)。
[10.209] 同[10.27]，p. 183.
[10.210] 今中　弘，合成樹脂，**39** (8)，48 (1993).
[10.211] 鳥居秀康等，プラスチックス，**38** (3)，91 (1987).
[10.212] 同[10.27]，pp. 258～282.
[10.213] 盖田　孝，合成樹脂，**39** (8)，37 (1993).
[10.214] US 4331786, 4332920 (1981), Jungblutt, Foy, P. et al..
[10.215] US 4345064 (1981), Muncu, S..
[10.216] US 4356300 (1981), Isler, W., Schmid, E..
[10.217] US 4129715 (1978), Chen, A. T. et al..
[10.218] JP—Kokai 86—185553 (1986).
[10.219] JP—Kokai 86—225237 (1986).
[10.220] JP—Kokai 86—225238 (1986).
[10.221] JP—Kokai 87—26546 (1987).
[10.222] JP—Kokai 86—195144 (1986).
[10.223] JP—Kokai 87—200168 (1987).
[10.224] 川本　学，合成樹脂，**39** (8)，40 (1993).
[10.225] 三偶好三，合成樹脂，**39** (8)，45 (1993).
[10.226] JSR Product List and Data On Synthetic Rubbers '91～'92.
[10.227] プラスチックス，**46** (5)，77 (1995).
[10.228] 郭秀春，石油化工动态，(4)，27 (1994)。
[10.229] 蒋琦，石油化工动态，(1)，15 (1994)。
[10.230] 陈若喜，合成橡胶工业，**18** (4)，194 (1995)。
[10.231] 张泗文，合成新材料，(5)，1～6 (1995)。
[10.232] 焦书科，合成橡胶工业，**19** (4)，193 (1996)。
[10.233] 王德充，合成橡胶工业，**19** (3)，129 (1996)。
[10.234] RAPRA, Abs., p. 61, Oct. 1988.
[10.235] ポリマーダリジエスト，**39** (10)，135 (1987).
[10.236] ラバーインダストリー，**23** (9)，44 (1987).
[10.237] PROMT，**81** (1)，37 (1989).
[10.238] *Japan Chem. Week*，**29**，1479 (1988).
[10.239] Глуховский, В. С. и др., Пром. ск. щин. рез. тех. изд., **11**, 12 (1988).
[10.240] Попова, Г. И. и др., Пром, ск. щин. рез. тех. изд., **4**, 11 (1988).
[10.241] 孙平等，合成橡胶工业，**14** (4)，273 (1991)。
[10.242] *Adhesives Age*，**34** (7)，26 (1991).
[10.243] 沈旭，合成橡胶工业，**13** (1)，58 (1990)。
[10.244] 赵红、陈德铨，合成橡胶工业，**18** (5)，271 (1995)。
[10.245] CN 1063696 (1992).
[10.246] GB 2159819 (1985).
[10.247] 日本ゴム協会誌，**61** (2)，105 (1988).
[10.248] US 3595942 (1970).
[10.249] *Makromol. Chem.*，**160**，291 (1972).
[10.250] *Angew. Makromol. Chem.*，**21**，60 (1977).
[10.251] "Kraton Thermoplastic Rubber Typical Properties", Shell Chem. Co., 1990.
[10.252] ポリファイル，**27** (6)，79 (1990).
[10.253] *Elastomeries*，**120** (10)，30 (1988).
[10.254] CN 1055744A (1991).
[10.255] US 4386179 (1983).
[10.256] US 4481323 (1984).
[10.257] US 4511354 (1985).
[10.258] US 4613640 (1986).
[10.259] 三森义道，ポリマーダイジスト，**36** (11)，11 (1984).
[10.260] *Plastics World*，**44**，323 (1986).
[10.261] *Chemtech*，**18** (2)，104 (1988).
[11.1] Vandenberg, E. J., *J. Polym. Sci.*, **47**, 486 (1960).
[11.2] 四川省化学研究所，罗春樵等，化学通报，(1)，19 (1978)。
[11.3] 湖北省化学研究所，化学通报，(5)，27 (1976)；(3)，20 (1977)。
[11.4] Kosakewicz, J., Penczek, P., *Angew. Makromol. Chem.*, **50**, 67 (1976).
[11.5] Vandenberg, E. J., in Bailey, W. J. (ed.), "Macromol. Synthesis", vol. 4, p. 49, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1972.
[11.6] 公開特許公報，昭48—2343 (1973)；昭48—2344 (1973).
[11.7] Hsieh, H. L. Wright, R. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2417 (1971).
[11.8] 稻上昌秋，日本ゴム協会誌，**51**，(5)，580(1978).
[11.9] US 3150591 (1964).
[11.10] 松本一弥等，日本ゴム協会誌，**63**，358 (1990).
[11.11] 同[11.10]，**63**，359 (1990).
[11.12] 湖北省化学研究所，合成橡胶工业，**2** (3)，229 (1979)。
[11.13] Vandenberg. E. J., *J. Polym. Sci.*, **47**, 486 (1960).
[11.14] Vandenberg, E. J., *J. Polym. Sci.*, A-1, **7**, 525 (1969).
[11.15] 谢洪泉，余光泉，合成橡胶工业，**1** (5)，21 (1978)；**4** (1)，29 (1981)。
[11.16] 谢洪泉，合成橡胶工业，**5**，48 (1982)。
[11.17] Xie, H. Q., Yu, G. Q., Zhu, J., Li. M. G., "Proc. of China-US Bilateral Sym. on Polym. Chem. and Phys.," p. 374, Sci. Press and Van Nostrand Reinhold Co., 1981.
[11.18] 谢洪泉，合成橡胶工业，**5** (1)，48 (1982)。
[11.19] Hsieh, H. L., *J. Appl. Polym. Sci.* **15**, 2425 (1971).
[11.20] Kuntz, I., Kroll, W. R., *J. Polym. Sci.*, A-1, **8**, 1601 (1970).

[11.21] Masuda, Y. and Hani, H., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. ed.*, **11** (12), 3103 (1973).
[11.22] 肖贵正，余寿明，合成橡胶工业，**9** (5)，345 (1986)。
[11.23] 公開特許公報 昭47—34698 (1972).
[11.24] 李绵贵、曹海星、谢洪泉，高分子通讯，(2)，65 (1980)。
[11.25] Соколова, С. Г., Горин., Ю. А., Согояовникова, Г. С. Анисимова, Б. М., Высокомол. Соед., B **18** (4), 232 (1976).
[11.26] 同[11.17], p. 376.
[11.27] Kida, Y., Miura, Y., Shikata, K., Azuma, K., *J. Polym. Sci.*, A-1, **13** (12), 2837 (1975).
[11.28] Kuntz, I. *Macroniolecules*, **4** (1), 4 (1971).
[11.29] 同[11.19], p. 2436.
[11.30] Ishida, S., Bull. *Chem. Soc. Japan*, **33** (6), 733 (1960).
[11.31] 谢洪泉、曾繁涤、过俊石，特种合成橡胶，(3)，7 (1980)。
[11.32] 谢洪泉、刘秀湘、朱江，高分子通讯，(1)，16 (1980)。
[11.33] 谢洪泉、朱业湘，特种合成橡胶，(1)，13 (1980)。
[11.34] 周培光、谢洪泉，合成橡胶工业，**12** (3)，181 (1989)。
[11.35] 同[11.33]，16页。
[11.36] 周培光、谢洪泉，高分子材料科学与工程，**5** (6)，19 (1989)。
[11.37] 同[11.10]，**63**，353 (1990)。
[11.38] Body, R. W., Kyllingstad, V. L., in Kroschwitz, J. I. ed "Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng.", vol. 6, p. 311, John Wiley & Sons, Inc., Naw York, 1986.
[11.39] 同[11.38], p. 312.
[11.40] 王善煦、张振福，合成橡胶工业，9 (5)，357 (1986)。
[11.41] 公開特許公報，昭56—122865 (1981)；昭56—122866 (1981).
[11.42] 同[11.10]，**63**，354 (1990).
[11.43] Hoffman, W., Verschut, C., *Gummi Asbest Kunststoff*, **33** (10), 742 (1981); **34** (1), 24 (1981); **34** (3), 126 (1981).
[11.44] 斉藤孝臣，日本ゴム協会誌，**62**(5)，253 (1989).
[11.45] 同[11.38], p. 313.
[11.46] 同[11.38], p. 309.
[11.47] US 3706706 (1972).
[11.48] US 3417036 (1968).
[11.49] Курендина, Т. Н., Алферева, Л. В., Кропачев, В. А., Высокомол. соед., A**11**, 1985 (1969).
[11.50] Riew, C. K., *Polym. Prepr.*, **14** (2), 940 (1973).
[11.51] Wollrab, F., *Polym. Prepr.*, **13** (1), 499 (1972).
[11.52] US 3546321 (1970).
[11.53] 谢洪泉、李红，分子科学与化学研究，**3** (4)，57 (1983)。
[11.54] Stanescu, C. S., *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **32**, 647 (1979).
[11.55] 公開特許公報，昭59—1565 (1984).
[11.56] 谢洪泉、吴向东、潘少波，合成橡胶工业，**16** (2)，67 (1993)。
[11.57] Xie, H. Q., Chen, X., *Polym. J.*, **20**, 153 (1988).
[11.58] Xie, H. Q., Xu, G. C., Guo. J. S., *J. Macromol. Sci-Pure Appl. Chem.*, A **29**, 263 (1992).
[11.59] Xie, H. Q., Wu. X. D., Guo, J. S., in Finlayson, K. (eds), "Adv. Polym. Blends and Alloys Technol.", vol. 5, p. 192, Technic Publ. Co., Loncaster, 1994.
[12.1] 兰州化学工业公司研究院编，《合成橡胶工业手册》，1117～1134页，化学工业出版社，北京，1991年。
[12.2] GB 481515 (1938)；GB 574971 (1946)；GB 575096 (1946)；GB 576119 (1946)；US 2398803 (1946)。
[12.3] DE 1070379 (1959)；DE 1042894 (1958).
[12.4] US 2964517 (1960)；GB 950374 (1964)；GB 1167460 (1969).
[12.5] GB 835781 (1960)；GB 834905 (1960).
[12.6] 安徽省化工技术情报中心站，塑料工业，(1)，55～58，(1978)。
[12.7] 中田哲也，日本ゴム協会誌，**51** (9)，730～756 (1978).
[12.8] 林茂雄，高分子，**23** (9)，655～658 (1974).
[12.9] 贡佩芸，杨贻伟等，塑料工业，(6)，31～36 (1980)。
[12.10] 严进，合成橡胶报导，(6)，1～8 (1990)。
[12.11] 日本橡胶协会编，江伟等译，《特种合成橡胶》，131～134页，石油化学工业出版社，北京，1977年。
[12.12] A. A. 顿佐夫等著，丁振威译，《氯化聚合物》，29～38页，化学工业出版社，北京，1983年。
[12.13] 张玉英，山西塑料，(1)，59～72 (1982)。
[12.14] 严进，安徽化工 (CPE 专辑)，59～66 (1991)。
[12.15] Ронкин, Г. М., 任德民译，橡胶参考资料，(5)，75～42 (1981)。
[12.16] Burnell, C. N., *Rubber Age*, **100** (10), 47 (1968).
[12.17] Bow, K. E. et al., *Wire J.*, **6** (1), 73 (1973).
[12.18] Tol, K., Kuchi, M. K. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2** (2), 535～537 (1977).
[12.19] 長岡武，工業材料，**25** (8)，15～19 (1977).
[12.20] Quenum, B. M. et al., *Polym. J.*, **7** (3), 227～281 (1975).

[12.21] Burnell, C. N. et al., *Appl. Polym. Sym.*, (11), 95～98 (1969).
[12.22] Quenum, B. M. et al., *Polym. J.*, **7** (3), 287～299 (1975).
[12.23] Quenum, B. M. et al., *Polym. J.*, **7** (3) 300～319 (1975).
[12.24] S. A. 米勒著，吴祖龙等译，《乙烯及其衍生物》，化学工业出版社，北京，1980年。
[12.25] 马年生，董华著，安徽化工 (CPE 专辑)，18～20 (1991)；马年生，安徽化工，(4)，15～16 (1987)。
[12.26] 张玉英，安徽化工 (CPE 专辑)，52～58 (1991)。
[12.27] GB 1093850 (1967)，ICI Co. Ltd.
[12.28] 特許公報 昭58—145704 (1983)，(Toyo Ink Mfg K. K).
[12.29] JP 726725 (1972)；JP 726728 (1972)，Asahi Chem. Ind. Co., Ltd..
[12.30] US 2825723 (1958)，Bayer AG.
[12.31] FR 1548125 (1968)，Bayer AG.
[12.32] DE-OS 2709689 (1978)，Bayer AG.
[12.33] US 3023180 (1962)，Phillips Petroleum Co..
[12.34] US 2405971 (1946)；US 2503252 (1950)，(Du Pont Chem. Co.).
[12.35] JP 76-427921 (1976)；JP 79-81395 (1979)；FR 1526102(1968)，(Sanyo Kokusaku Pulp. Co., Ltd.).
[12.36] Showa Denko K. K., *Hydrocarbon Processing*, **54** (11)，123～124 (1975).
[12.37] 安徽省化工研究所 CPE 组，合成橡胶工业，**6** (3)，179～181，(1983)。
[12.38] 安徽省化工研究所，安徽化工，(1)，31～53 (1976)。
[12.39] US 3454344 (1966)，(Dow Chem. Co).
[12.40] US 4425206 (1982)，(Dow Chem. Co).
[12.41] US 3652728 (1972)，Young, L. W. (Dow. Chem. Co.)
[12.42] DE 1420448 (1974)，Hoechst A. G，GB 1407159 (1975)，(Hoechst, A. G).
[12.43] DE-OS 2055751 (1972)，(Hoechst A. G).
[12.44] DE 3213687 (1982)，(Hoechsc A. G).
[12.45] 特許公報 昭47—16595 (1972)，(昭和電工株式会社).
[12.46] 特許公報 昭58—152005 (1983)；昭58—145703 (1983) (昭和電工株式会社).
[12.47] 特許公報 昭46—03585 (1971)，(昭和電工株式会社).
[12.48] 特許公報 昭46—21729 (1971)，せ村英昭 (大阪曹達株式会社).
[12.49] 特許公報 昭46—21734(1971)，能勢伸治，せ村英昭，小林孝 (大阪曹達株式会社).
[12.50] 特許公報 昭46—21450 (1971)，中以能武，小林孝 (大阪曹達株式会社).
[12.51] 特許公報 昭46—28764 (1971)，田口幸近，田中知治 (大阪曹達株式会社).
[12.52] 陈剑平，安徽化工 (CPE 专辑)，21～24 (1991)。
[12.53] US 3033845 (1962)，Dupout Chem. Co. 施建平，安徽化工 (CPE 专辑)，24～26 (1991)。
[12.54] US 4029862 (1977)，Hutchinson, Y. T. et al. (Dow Chem. Co.).
[12.55] DE-OS 2151138 (1973)，2062123 (1972)，Helmut Klug, et al. (Hoechst A. G).
[12.56] 何培新，赵斌，合成橡胶工业，11 (6)，465～467 (1988)。
[12.57] DE-OS 2342822 (1975)，Hoechst A. G.
[12.58] 朱建一、赵斌，合成树脂与塑料，(3)，13～17 (1985)。
[12.59] 赵斌、刘良炎，塑料工业，(5)，5～9 (1990)。
[12.60] 刘良炎，赵斌，氯碱工业，(12)，35～39 (1988)。
[12.61] 魏振华、王洛礼等，安徽化工 (CPE 专辑)，48～52 (1991)。
[12.62] 刘良炎，高分子材料，(2)，5～8 (1990)。
[12.63] 刘良炎，合成树脂与塑料，(4)，40～43 (1987)。
[12.64] 严进，合成橡胶报导，(6)，1～8 (1990)。
[12.65] 林茂雄，“プラスチック”，**20** (4)，7～13，(1969).
[12.66] 张振建，国内化工情报，(35)，2～6 (1982)；吴凤英，安徽化工 (CPE 专辑)，168～174 (1991)。
[12.67] 安徽省化工研究所，合成材料，(5)，69～75(1976)；张邦华等，高等学校化学学报，**8**(12)，1131～1135 (1987)。
[12.68] 北京燕山石化公司研究院，塑料，(5)，8～14 (1987)。
[12.69] 董维钦，安徽化工 (CPE 专辑)，129～132 (1991)。
[12.70] 戴茜，四川化工，(4)，20～30 (1987)。
[12.71] 特許公報 昭49-343 (1974)，児玉孝、鳩田嘉夫等.
[12.72] 蔡永源，塑料技术，(1)，49～51 (1989)。
[12.73] 陈协顺等，安徽化工 (CPE 专辑)，145～148 (1991)。
[12.74] 程克敏，安徽化工 (CPE 专辑)，149～151 (1991)。
[12.75] 太原市塑料工业公司科研所，燃料化工，(1)，23～33 (1972)。
[12.76] 张振建，化工新型材料，(1)，27～34 (1983)。
[12.77] GB 1387136 (1975)，(Badische Anilin A G).
[12.78] JP 77-40556 (1977)，(Mitsui Petrochemical Industries Ltd)；陈占勋等，塑料技术，(3)，17～19 (1988)。
[12.79] JP 79-55051 (1979)，(Showa Denko K. K).
[12.80] JP 72-16542 (1972)，Jap. Casbid. Ind. Co.；李炳海等，高分子材料科学与工程，**3** (1)，32～37 (1987)。
[12.81] US 3442977 (1969)，(Borg-Warner Co).
[12.82] DE-OS 2340953 (1974) Dart Ind. INC. U. S.；史铁军、张正柏等，“高分子学报”，(3)，349～352 (1990)。

[12.83] 安徽省化工研究所合成材料 (5), 69～75 (1976)。
[12.84] Poul D. R. et al., *Polymer. Eng. Sci.*, **13** (3), 202～208 (1973); Poul. D. R. et al., *Polymer. Eng. Sci*, **13** (4), 308～318 (1973).
[12.85] H. S. Kaufman 等著, 吴景诚等译,《聚合物科学与工艺学引论》, 第3章, 科学出版社, 北京, 1986年。
[12.86] 张军, 特种橡胶制品, (1), 15～17 (1990)。
[12.87] 张思波, 化工新型材料, **16** (1), 26～29 (1988)。
[12.88] 吴福怀等, 安徽化工 (CPE 专辑), 268～269 (1991)。
[12.89] 张思波、于勇军, 橡胶工业, **35** (3), 167～169 (1988)。
[12.90] 特許公報 昭49—13492 (1974), 山田幸男, 山本宏等.
[12.91] 特許公報 昭53—125456 (1978); 昭51—38328 (1976).
[12.92] 何道纲, 合成橡胶报导, (3), 6～11 (1990); 郑金红, 朱玉俊, 弹性体, **3** (1), 24～30 (1993)。
[12.93] 王维华, 林孔勇, 安徽化工 (CPE 专辑), 231～239 (1991); 黄有余等, 特种橡胶制品, (5), 11～16 (1989)。
[12.94] 季品时, 安徽化工 (CPE 专辑), 251～256 (1991)。
[12.95] 卞觉新, 安徽化工 (CPE 专辑), 183～190 (1991)。
[12.96] 张军、董道理, 特种橡胶制品, (1), 15～17 (1989)。
[12.97] 合肥电线电缆厂, 安徽化工, (1), 53～72 (1976)。
[12.98] 许群, 安徽化工 (CPE 专辑), 211～219 (1991)。
[12.99] Bow, K. E. et al., *Wire J.*, **6** (1), 73～75 (1973)。
[12.100] 邢吉香, 安徽化工 (CPE 专辑), 225～226 (1991)。
[12.101] 特許公報 昭62—51457 (1987). 渡辺直敏等 (昭和電工株式会社).
[12.102] 特許公報 平2—99543 (1990), 佐藤久, 福地勝一 (日立電線株式会社).
[12.103] 王可信、罗刚等, 弹性体, **2** (4), 21～25 (1992)。
[12.104] 李炳海等, 弹性体, **4** (2), 46～49 (1994)。
[12.105] 乔莎桂, 特种橡胶制品, (6), 43～45 (1989)。
[12.106] JP-Kokai 73-23837 (1973), Keizo Yasuda et al., (Dainichiseika Color and Chem. Manul. Co. Ltd.).
[12.107] 上海石化公司化工厂, 合成树脂与塑料, (3), 8～12 (1985)。
[12.108] 稽震球, 安徽化工 (CPE 专辑), 257～262 (1991)。
[12.109] 杨可嘉等, 安徽化工 (CPE 专辑), 262～268 (1991)。
[12.110] JP 81—161416 (1981).
[12.111] JP 79—153832(1979); JP 79—153831(1979), Nose Shinji et al., (Osaka, Soda Co., Ltd.).
[12.112] JP 80—102664 (1980), Osaka Soda Co. Ltd.
[12.113] 王利亚, 何金良, 粘接, **9** (4), 18～25 (1988); 王利亚, 武汉化工, (2), 18 (1986)。
[12.114] 太原市塑料工业公司科研所, 燃料化工, (1), 23～33 (1972)。
[13.1] Kumar, N. G., *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, **15**, 255 (1980).
[13.2] GB 2097799 (1982), Narui, M. et al. (Toyo Soda Manufacturing, Ltd.).
[13.3] GB 2127023 (1983), Narui, M. et al. (Toyo Soda Manufactuirng, Ltd.).
[13.4] Russel, G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5002 (1958).
[13.5] Zhikuan, C. et al., *Polymer*, **25** (3), 369 (1984).
[13.6] Smith, D. A., *J. Polymer Sci.*, **B-4**, **3**, 215 (1966).
[13.7] Smith, D. A., *J. Polymer Sci.*, **B-2**, **7**, 665 (1964).
[13.8] US 212786 (1940), McQueen, D., M. (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).
[13.9] DD 141027 (1980), Reinholz, S. et al. (VEB Chemiekombinat Bitterfeld).
[13.10] JP 76406 (1981), (Toyo Soda Manufacturing, Ltd.).
[13.11] US 3299014 (1967), Kalil, J. (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).
[13.12] Kharasch, M. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3089 (1939).
[13.13] Tabushi, I. et al., *Synth. Reagents*, **4**, 336 (1981).
[13.14] Brame, E. G., *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **9** (7), 2051 (1971).
[13.15] Rankin, G. M., *Ini. Polym. Sci. Technol.*, **8** (2), T/33 (1981).
[13.16] 特許公報 平3—210305 (1991), 滕井等 (東曹株式会社)。
[13.17] 张泗文, 化工新型材料, **18** (6), 10 (1990)。
[13.18] EP 103704 (1984), Benedikt, G. M. (B. F. Goodrich., Co.).
[13.19] EP 133686 (1985), Benedikt, G. M. et al. (B. F. Goodrich., Co.).
[13.20] EP 177865 (1986), Blanchard, Robert A. (Dow Chemical Co.).
[13.21] Mildred A. Hastback et al., *Rubber World*, **200** (5), 30～32 (1989).
[13.22] 楼锡毫, 橡胶译丛, (2), 31 (1990)。
[13.23] 杨永成, 合成橡胶工业, (4), 255～257 (1989)。
[13.24] JP 63—39946 (1988), Kanasaka, Junichiro et al. (Toso K. K; Toyoda Gosei Co., Ltd.).
[13.25] JP 63—57654 (1988), Nakamura, Hideyoshi et al. (Tosoh Corp.).
[13.26] 李宝莲, 全国合成橡胶行业第十次年会文集, 461页, 兰州人民印刷厂, 1993年。

[13.27] JP 02—99543 (1990), Sato, Hisashi (Hitachi Cable, Ltd.).
[13.28] SU 1488295 (1989), Krasheninnikov, A. I. (Union Correspondence Institute of Mecanical Engineering).
[13.29] JP 02—47056 (1990), Sato, Hisashi (Hitachi Cable Ltd.).
[13.30] Hoover, J. R. et al., *Elastomerics*, 114 (3), 21 (1982).
[13.31] Sweet G. C., *Rubber World*, 189 (2), 18 (1993).
[13.32] JP 01—234452 (1989), Takano, Keiji (Furukawa Electric Co., Ltd.).
[13.33] JP 01—167352 (1989), Nagaya, Shigeo et al. (Showa Electric Wire and Cable Co., Ltd.).
[13.34] JP 01—99292 (1989), Matsumura, Ikuhide et al. (Hitachi Cable Co., Ltd.).
[13.35] Gerald D. Andrews et al., *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, **6**, 521 (1986).
[15.1] Blegie, P. L., *Gummi, Asbest, Kunststoffe*, (8), 528 (1977).
[15.2] Hagman, J. E. et al., *Rubber Age*, (5), 290 (1976).
[15.3] Bavager, H. J., Bynm, J. D., *Elastomerics*, **113** (6), 36 (1981).
[15.4] John Corr, Arihur Ginn, *Elastomerics*, **110** (12), 24 (1978).
[15.5] GB 262707 (1912).
[15.6] US 2105361 (1936).
[15.7] Mast, W. C., Smith, L., Fisher, C. H., *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 1027 (1944).
[15.8] Mast, W. C., Dietz, T. J., Fisher, C. H., *India Rubb. World*, 223 (1945).
[15.9] Rehberg, C. E., Fisher, C. H., *Ind. Eng. Chem.*, **40** (107), 1429 (1948).
[15.10] 日本ゴム協会誌, **43**, 337 (1970).
[15.11] Хрусталева, Т. В. и др., Промышленность синтетического каучука, (11), 12 (1974).
[15.12] 前田守一; 工業材料, **17** (11), 35 (1969).
[15.13] US 3793771 (1974); US 3793262 (1974), US 3956248 (1976).
[15.14] Blow, C. W., Hepburn, C. (ed.), "Rubber Technology and Manufacture", 2nd ed. chapter. 4, part C, "Polyacrylate Rubber-ACM", by Bleyie, P. L., p. 136, Butterworth Scientific, London, 1982.
[15.15] Brydson, J. A., "Rubber Materials and Their Compounds", chapt. 11, p. 221, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London, 1983.
[15.16] "Rubber World Magazine's", pp. 404～411, Blue Book, 1989.
[15.17] 化学工業時報, (1825), 8 (1983).
[15.18] 松尾唯男, 工業材料, **31** (13), 96 (1983).
[15.19] EP 0467348 (1975).
[15.20] 公開特許公報 昭59—168014 (1984); 平2—127458 (1990); 昭60—152552 (1985); 日本ゴム協会誌, **66** (9), 660 (1993); **66** (9), 623 (1993).
[15.21] Umeda, I. et al., *Rubber World*, 201 (3), 20～24, 48 (1989).
[15.22] 公開特許公報 昭60—197750 (1985); 昭62—116651 (1987); 昭63—218716 (1988).
[15.23] TOA Paint Co. Ltd., "AR Technical Information".
[15.24] 刘大华等编,《合成橡胶工业手册》, 1072～1074页. 化学工业出版社, 北京, 1991年。
[15.25] Hagman, J. F., Co-workers, "Ethylene-Acrylic Elastomers-A New Class of Heat and Oil Resistant Rubber", Presented to the Rubber Division, American Chemical Society, 1975.
[15.26] Ahell, W. R., "Ethylene-Acrylic Elastomers for Demanding Automotive Applications", Paper Presented Before Society of Automotive Enginecrs Passenger Car Meeting, Detroit, Mich., Sept. 26—30, 1977.
[15.27] Hagman, J. F., "Diamine Curing System" in "VAMAC Ethylene-Acrylic Elastomer Product Bulletin EA301", E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del.
[15.28] 大森英三著, 张育川, 朱传启, 余尚光, 周明义译,《功能性丙烯酸树脂》, 261页, 化学工业出版社, 北京, 1993年。
[15.29] US 3904586 (1975).
[15.30] Logothetis, A. L. et al., *J. Polym. Sci.*, Polym. Chem. Ed., **15**, 1431 (1977).
[15.31] Logothetis, A. L. et al., *J. Polym. Sci.*, Polym. Chem. Ed., **16**, 2797 (1978).
[15.32] US 3458461 (1969), Mihal F. F. (American Cyanamid Company).
[15.33] US 3763119 (1973), Demarco, R. D., Tucker H. A. (B. F. Goodrich Company).
[15.34] US 3875092 (1975), Morris R. E. (B. F. Goodrich Company).
[15.35] US 3912672 (Oct. 14, 1975), Morris, R. E., Tucker H. A. (B. F. Goodrich Company).
[15.36] Mast, W. C., Fisher C. H., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 790 (1949); "合成ゴムハンドブック", p264, 1960.
[15.37] Riddle, E. H., "Monomeric Acrylic Esters", p54, Reinhold Publishing Corp., Now York, 1954.
[15.38] 神原周等, "合成ゴムハンドブック", p271, 朝倉書店, 1960.
[15.39] 同[15.38], p. 276, p. 376.
[15.40] 焦书科, 姜健, 余鼎声, *Polymer Communications*, (2), 157 (1985); 高分子学报, (3), 184 (1987).
[15.41] Demacro, R. D., *Rubber Chem. Technol.*, **52** (1), 173 (1979).

[17.1] 藏本博義，日本接着学会誌，**30** (12)，21～26，(1994)。
[17.2] 川那辺実，接着，**38** (4)，(1994)。
[17.3] Bertozzi, E. R. in Fettes, E. M. (ed.), "Macromolecular Syntheses", vol. 7, p. 35, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
[17.4] "Laboratory Standard Operating Procedures Manual", Thiokol Specialty Chemicals, Mosspoint, Miss., 1977.
[17.5] Mulach, R., Tsuchiya, K., "Chemical Economics Handbook", 5256400A～F, SRI Iiternotionol. 1989.
[17.6] 藏本博義，接着，**39** (1)，13～16 (1995)。
[17.7] 特許公報 昭60－31353(1985)，中沢正彦，高瀬雄造，小倉誠（旭電化工業株式会社）。
[17.8] 柳沢誠一，日本接着学会誌，**30** (11)，20～24 (1994)。
[17.9] Paul, D. B., Hanhela, P. J., Huang, R. H. E., *Polymer Sci. Technol.*, **37**, 269 (1988).
[17.10] Lee, L. H., *Polymer Sci. Technol.*, **37**, 5 (1988).
[17.11] US 4 366307 (1982).
[17.12] US 4 623711 (1986).
[17.13] 井河泰一郎，合成ゴム加工技術全書 (10)，大成社，東京，1975。
[17.14] 堂腰范明，日本接着協会誌，**29** (3)，118～123 (1993)。
[17.15] 森岡盛治，日本接着協会誌，**29** (3)，124～129，(1993)。
[17.16] 公開特許公報 平2－58541 (1990)，(USモーナン・サイオコール Inc.)。
[17.17] 日本ゴム協会编，江伟等译，《特种合成橡胶》，387～415页，石油化学工业出版社，北京，1977年。
[18.1] 米谷穣，和田正，"合成ゴム加工技術全書11・ふっ素ゴムシリコーンゴム"，pp. 1～76，大成社，東京，1980。
[18.2] Morton, Maurice, "Rubber Technology", 2nd ed., pp. 407～439, Van Norstrand Rinhold Co., N. Y., 1976.
[18.3] Logothetis Anestis L., *Prog. Polym. Sci.*, **14** (2), 251～296 (1989).
[18.4] Новицкая, С. П. и др., "Фторэластомеры", стр. 1～232, Химия, 1988.
[18.5] Postelnek William, *Ind. Eng. Chem.*, **50** (11), 1602～1607 (1958).
[18.6] 任伟成，特种合成橡胶，(2)，29～37 (1980)。
[18.7] 任伟成，合成橡胶工业，**8** (6)，475～481 (1983)。
[18.8] 任伟成，合成橡胶工业，**10** (4)，301～305 (1987)。
[18.9] US 2968649 (1961), Pailthrop, J. P. and Schroeder, H. E. (Du Pont).
[18.10] Grootaert, W. M. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **63** (4), 516～512 (1990).
[18.11] US 4035565 (1977), Arotheker, D., Krusic, J. (Du Pont).
[18.12] US 4214060 (1980), Apotheker, D., Krusic, J. (Du Pont).
[18.13] 公開特許公報 昭53－125491 (1978)，建元正祥（ダイキン工業株式会社）。
[18.14] US 4361678 (1982), Masayoshi Tatemoto and Shigeru Morita (Daikin Kogyo Co.,).
[18.15] US 4123603 (1978), Stewart, Clare A. (Du Pont).
[18.16] EP 407937 (1991), Albano Margherita et al. (Ausimont S. P. I.).
[18.17] US 4803239 (1989), Schaberg Mark S. (3M Co).
[18.18] DE 3818349 (1988), Naraki Akihiro et al. (Nippon Mektron Ltd.).
[18.19] DE 4023657 (1991), Abe Masatoshi et al. (Nippon Mektron Ltd.).
[18.20] 公開特許公報 平3－247608 (1991)，林憲一，橋村健三（旭化成株式会社）。
[18.21] 公開特許公報 平1－319512 (1989)，林憲一，松岡義人，森田直喜（旭化成株式会社）。
[18.22] 建元正祥 化学と工業，**39** (1)，39～41 (1986)。
[18.23] Arnold, R. G. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **46** (3), 619～625 (1973).
[18.24] Albin, L. D., *Rubber Chem. Technol.*, **55** (3), 902～912 (1982).
[18.25] Cambell, R. R., et al., *Rubber Chem. Technol.*, **55** (4), 1137～1151 (1982).
[18.26] US 3051677 (1962), Rexford, D. R. (Du Pont).
[18.27] US 3053818 (1962) Honn, F. J. and Hoyt, S., (3M Co.).
[18.28] 公開特許公報 昭52－84271 (1977)，岡正彦，谷川晋午，鈴木武，友田正康（ダイキン工業株式会社）。
[18.29] US 4141874(1979), Masahiko Oka, Takatsuki et al., (Daikin Kogyo Co.).
[18.30] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 8, pp. 500～515, 1979.
[18.31] US 3069401 (1962), Gallagher, G. A. (Du Pont).
[18.32] US 3080347 (1963), Sandberg, C. L. (3M Co.).
[18.33] US 3707529 (1972), Gladding, E. K. and Wyce, J. C. (Du Pont).
[18.34] EP 525687 A1 (1992), Arcella Vincenzo et al., (Ausimont S. P. A.).
[18.35] US 3467636 (1969), Netsasian Arthur (Du Pont).
[18.36] GB 1434999 (1976), Weaver, S. D. (Du Pont).
[18.37] US 3845024 (1974), Weaver, S. D. (Du Pont).
[18.38] US 3987126 (1976), Brodoway Nicolas (Du Pont).
[18.39] 米谷穣，高分子，**27** (77)，503，506 (1978)。
[18.40] US 3929934 (1975), Moore, A. L. et al., (Du Pont).
[18.41] *Eur. Plast. News*, **22** (1), 7 (1995).
[18.42] US 3536683 (1970), Bailor, F. V. et al. (Du Pont).

[18.43] US 3598794 (1971), Nersasian Arthur (Du Pont).
[18.44] US 3752789 (1973), Khan, Ausat All (Du Pont).
[18.45] 公開特許公報 昭49—25041 (1974), 米谷穣 (ダイキン工業株式会社).
[18.46] 公開特許公報 昭52-76360 (1977), 牧岡健山等 (ダイキン工業株式会社).
[18.47] US 3876616 (1975), Walter Kuei-Yuan Tang (Du Pont).
[18.48] 刘大华等编著,《合成橡胶工业手册》, 1005页, 化学工业出版社, 北京, 1991年。
[18.49] 谢遂志等编著,《橡胶工业手册·第一分册》, 598页, 化学工业出版社, 北京, 1989年。
[18.50] Ogunniyi, D. S., *Rubber Chem. Technol.*, **61** (5), 735～746 (1988).
[18.51] Arhart, R. J. et al., *Rubber World*, **199** (2), 24～34 (1988).
[18.52] 松田惇也, 鈴木勝雄, 日本ゴム協会誌, **63**(4), 195～203 (1990).
[18.53] ポリマーダイジェスト, **35**(1), 109～111 (1983).
[18.54] Hull, D., *Elastomerics*, **114** (7), 27～30 (1982).
[18.55] 公開特許公報 昭52-44895 (1977), 久末道雄 (旭硝子株式会社).
[18.56] 公開特許公報 昭52-35289 (1977), 浮橋寛 (旭硝子株式会社).
[18.57] US 4151342 (1979), Tetsuya Uchino et al. (Asahi Glass Co.).
[18.58] 公開特許公報 昭55-4765 (1980), 田畑米穂, 小島弦, 和知博 (日本原子能研究所, 旭硝子株式会社).
[18.59] EP 218929 (1987), Yasumichi I., Hiroshi W. (Asahi Glass Co.).
[18.60] Hull, D., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **38** (6), 480～484 (1985).
[18.61] 小島弦, 日本ゴム協会誌, **60** (7), 392～396 (1987).
[18.62] Eggers, R. E., *Rubber World*, **204** (3), 24～28 (1991).
[18.63] 公開特許公報 昭49—72388 (1974), 浮橋寛 (旭硝子株式会社).
[18.64] 公開特許公報 昭51—48192 (1976), 浮橋寛, 山辺正显, 小峁宏明 (旭硝子株式会社).
[18.65] 公開特許公報 昭50—22083 (1975), 鈴木仲武 (日本原子能研究所).
[18.66] 公開特許公報 昭52—45684 (1977), 久末道雄 (旭硝子株式会社).
[18.67] 公開特許公報 昭49—72342 (1974), 浮橋寛 (旭硝子株式会社).
[18.68] 公開特許公報 昭53—9848 (1978), 两角三春, 小島弦, 安倍毅 (旭硝子株式会社).
[18.69] 公開特許公報 昭53—57249 (1978), 安倍毅, 小島弦 (旭硝子株式会社).
[18.70] 公開特許公報 昭53—27691 (1978), 安倍毅, 小島弦, 两角三春, 山口仁 (旭硝子株式会社).
[18.71] Hull, D., *Rubber World*, **186**(3), 31～35 (1982).
[18.72] Pierce, O. R., Kim, Y. K., *J. Elastoplast.*, **3** (2), 82 (1971).
[18.73] Pierce, O. R., et al., *Appl. Polymer Symp.*, (22), 103～125 (1973).
[18.74] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol, 11, pp. 74～81, 1980.
[18.75] Bush, R. B., *Rubber Chem. Technol.*, **55** (1), 266, 272～273 (1982).
[18.76] 林兆祥, 合成橡胶工业, **9** (1), 61～64 (1986)。
[18.77] 吉田武男, 日本ゴム協会誌, **62** (12), 778～786 (1989).
[18.78] Cornelius, D. J. et al., *Polymer Engineering and Science*, **25** (8), 470～473 (1985).
[18.79] 福田健, ポリファイル, (4), 34～42 (1988).
[18.80] Ogintz Steven, *Elastomerice*, **119** (11), 21～23 (1987).
[18.81] 馬篭貴浩, ベルカーレビユー, **32**(8), 1～5 (1988).
[18.82] 古川泰義, ポリファイル, (8), 20～22 (1986).
[18.83] 岡正彦, 椹田豊, 工業材料, **41** (2), 34～37 (1993).
[18.84] Kyker, G. S., Antkowiak, T. A., *Rubber Chem. Technol.*, **47** (1), 32～56 (1974).
[18.85] Singler, R. E., et al., *Polymer Eng. Sic.*, **15** (5), 321～328 (1975).
[18.86] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 8., pp. 936～947, 1979.
[18.87] Lohr, P. F., Backman, J. A., *Rubber Chem. Technol.*, **55** (1), 271～272 (1982).
[18.88] Penton A., *Eur. Rubber J.*, **168**(2), 20～22 (1986).
[18.89] 丹下武彦, ポリマーダイジェスト, (7), 47 (1988).
[18.90] Губанов, В. А. и др., Каучук и резина, (1), 25～29 (1991).
[18.91] Гриблат М. П., и др., Каучук и резина, (7), 8～10 (1991).
[18.92] US 3515688 (1970), Rose S. H. (Horizons Co.).
[18.93] US 3700629 (1972), Revnard K. A. (Horizons Co.).
[18.94] US 3702833 (1972), Rose, S. H. (Horizons Co.).
[18.95] US 3867341 (1975), Kyker, G. S., (Firestone Tire & Rubber Co.).
[18.96] US 3972841 (1976), Cheng Tai Chun et al. (Firestone Tire & Rubber Co.).
[18.97] Barr, D. A., Hazaldine, R. W., *J. Chem. Soc.*, (6), 1831～1889 (1955).
[18.98] US 3065214 (1962), Roce, J. B. (ICI Co.).
[18.99] US 3321454 (1967), Crawford, G. H., Rice, D. E. (Thiokol Co.).
[18.100] Paustian, J. E., Green J., "Technical Report AFML-TR-67-118", May, 1967.

[18.101] Levine, N. B., *Rubber Age*, **101** (5), 45～52 (1969).
[18.102] 含氟材料, (1), 57～108 (1974)。
[18.103] 含氟材料, (3), 36～68 (1974)。
[18.104] 任淑元, 特种橡胶制品, **3** (1), 6～12 (1982)。
[18.105] 建元正様, プラスチックス, **34** (8), 66～74 (1983).
[18.106] 建元正様, 日本ゴム協会誌, **57** (11), 761～767 (1984).
[18.107] 建元正様, 化学工業, **4** (1), 78～83 (1990).
[18.108] 建元正様, プラスチックス, **42** (10), 71～76 (1991).
[18.109] 建元正様, 高分子論文集, **49** (10), 765～783 (1992).
[18.110] 友田正康, 合成树脂, **39** (8), 54～63 (1993).
[18.111] 建元正様, 日本ゴム協会誌, **66** (9), 107～116 (1993).
[18.112] 特許公報 昭58—4728 (1983), 建元正样, 中川恒夫 (ダイキン工業株式会社).
[18.113] 公開特許公報 昭59—33313 (1984), 建元正样, 友田正康, 田中宏幸 (ダイキン工業株式会社).
[18.114] 公開特許公報 昭59—41350 (1984), 友田正康, 河内正治, 田中宏幸 (ダイキン工業株式会社).
[18.115] 公開特許公報 昭69—41351 (1984), 友田正康, 河内正治, 田中宏幸 (ダイキン工業株式会社).
[18.116] 公開特許公報 昭59—41352 (1984), 友田正康, 河内正治, 田中宏幸 (ダイキン工業株式会社).
[18.117] 公開特許公報 昭59—59744 (1984), 友田正康, 河内正治, 田中宏幸 (ダイキン工業株式会社).
[18.118] 公開特許公報 昭59—62635 (1984), 友田正康, 河内正治, 田中宏幸 (ダイキン工業株式会社).
[18.119] Kim. Y. K. et al., *Polymer Preprints*, **12** (1), 482～488 (1971).
[18.120] Pierce, O. R. et al., *Polymer Preprints*, **12** (1), 489～496 (1971).
[18.121] Griffin, W. R., *Polymer Preprints*, **12** (1), 497～503 (1971).
[18.122] Kim, Y. K. et al., *J. Polymer Sci.*, Part A 1, **10** (3), 947～953 (1972).
[18.123] Anspach, W. F., *Chemtech*, **5** (12), 752～755 (1975).
[18.124] Miska K. H., *Materials Engineering*, **85** (5), 57～58 (1977).
[18.125] Pierce O. R., *Rubber Chem. Technol.*, **52** (3), 437～525 (1979).
[18.126] 伊藤邦雄, 日本ゴム協会誌, **51** (11), 833 (1978).
[18.127] Долгоплоск С. Б. и др., Каучук и резина, (9), 1～2 (1963).
[18.128] Борисов, С. Н., Каучук и резина, (7), 3～8 (1966).
[18.129] Одабашян, Т. В. и др., Ж. общей химии, **41** (11) 2454～2457 (1971).
[18.130] US 3627801 (1971), Pierce O. R. (Dow Corning).
[18.131] US 3666718 (1972), Pattersan W. J. et al. (Dow Corning).
[18.132] AD A067889 (1977).
[18.133] AD B047474 (1978).
[18.134] *Chemtech*, **9** (8), 501 (1979).

基本参考文献

1. 刘大华主编,《合成橡胶工业手册》, 化学工业出版社, 北京, 1991年。
2. S. RI, International, "Chemical Economic Handbook", Elastomers Synthetic, 1984.
3. 浅井治海, "合成ゴム概説", 東京, 朝倉書店, 1971.
4. Bikales, N. ed., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley and Sons, Inc. New York. 1964.

xiangjiao 3. tianran xiangjiao

橡 胶 3. 天然橡胶 Rubber 3. Natural

袁子成 华南热带作物学院

1. 概述 …… 696
1.1. 世界天然橡胶发展简史 …… 696
1.2. 生产现状及发展趋势 …… 696
1.3. 天然橡胶的特性 …… 696
1.4. 中国发展天然橡胶简史 …… 697
2. 栽培技术 …… 697
2.1. 橡胶树的习性、形态和结构 …… 697
2.2. 选育种和栽培方法 …… 697
2.3. 主要病虫害及其防治方法 …… 697
3. 采割方法 …… 698
3.1. 常规割胶 …… 698
3.2. 化学刺激割胶 …… 698
3.3. 针刺采胶 …… 698
4. 胶乳的性质 …… 699
4.1. 胶体性质 …… 699
4.2. 化学性质 …… 699
4.3. 物理性质 …… 700
4.4. 栽培因素对胶乳性质的影响 …… 700
5. 胶乳的早期保存 …… 700
5.1. 胶乳变质的原因 …… 700
5.2. 保存胶乳的方法 …… 701
5.2.1. 氨 …… 701
5.2.2. 甲醛 …… 701
5.2.3. 亚硫酸钠 …… 701
5.2.4. 复合保存剂 …… 701
6. 商品胶乳的生产 …… 702
6.1. 通用胶乳 …… 702
6.1.1. 离心浓缩胶乳 …… 702
6.1.2. 膏化浓缩胶乳 …… 702
6.1.3. 蒸发浓缩胶乳 …… 703
6.2. 特种胶乳 …… 703
6.2.1. 两次离心胶乳 …… 703
6.2.2. 高浓度胶乳 …… 703
6.2.3. 耐寒胶乳 …… 703
6.2.4. 羟胺胶乳 …… 703
6.2.5. 硫化胶乳 …… 704
6.2.6. 天甲胶乳 …… 704
6.2.7. 肼-甲醛胶乳 …… 704
6.2.8. 阳电荷胶乳 …… 704
7. 生胶的生产 …… 704
7.1. 传统生胶 …… 704
7.1.1. 烟胶片 …… 704
7.1.2. 风干胶片 …… 705
7.1.3. 白绉胶片 …… 705
7.1.4. 褐绉胶片 …… 706
7.2. 标准橡胶 …… 706
7.2.1. 胶乳的凝固 …… 706
7.2.2. 凝块的压薄 …… 706
7.2.3. 凝块的压皱脱水 …… 706
7.2.4. 造粒 …… 706
7.2.5. 干燥 …… 707
7.2.6. 分级方案 …… 708
7.2.7. 包装、标志和贮运 …… 709
7.2.8. 浅色、恒粘和通用标准胶 …… 709
7.3. 特种生胶 …… 710
7.3.1. 散粒橡胶 …… 710
7.3.2. 液体橡胶 …… 711
7.3.3. 热塑橡胶 …… 711
7.3.4. 环氧化橡胶 …… 712
7.3.5. 充油橡胶 …… 712
7.3.6. 易操作橡胶 …… 713
7.3.7. 接枝橡胶 …… 713
7.3.8. 环化橡胶 …… 713
7.3.9. 脱蛋白橡胶 …… 714
7.3.10. 炭黑共沉胶 …… 714
7.3.11. 粘土共沉胶 …… 714
7.3.12. 氯化橡胶 …… 715
7.3.13. 氢氯化橡胶 …… 715
8. 制胶废水的利用和处理 …… 715
8.1. 制胶废水的性质 …… 715
8.2. 利用制胶废水生产沼气 …… 715
8.3. 氧化塘-活性污泥法处理制胶废水 …… 716

参考文献…… 716

1. 概 述

由产胶植物获得的橡胶，称为天然橡胶。据统计，世界产胶植物有两千余种[1]。其中，巴西橡胶树（*Hevea brasiliensis*）因具有产胶量高、橡胶质量好、胶乳再生快、采胶成本低、经济寿命长等优点，现巴西橡胶的产量已占世界天然橡胶总产量的99%以上。文献上的天然橡胶除特别注明者外，均指巴西橡胶。

1.1. 世界天然橡胶发展简史

世界天然橡胶发展的历史可分为下述三个阶段。

(1) 栽培橡胶代替野生橡胶 在20世纪之前，供应世界市场的橡胶几乎都是南美洲和热带非洲的野生橡胶，直到第一次世界大战前，野生橡胶还占有很重要地位。由于T. Hancock于1820年发明了炼胶机，能使坚韧的橡胶易于溶解；C. Macintoch于1823年取得了用橡胶苯溶液制造雨衣的专利权，橡胶开始成为一种重要工业原料。在此时期还有许多人用橡胶试制胶管、人造革、胶鞋等。但这些橡胶制品遇冷变脆，遇热发粘，实用价值不大。1839年，C. Goodyear发明硫化法后使橡胶及其制品性能显著改善，橡胶需要量逐年增多，单是野生橡胶已供不应求。1876年H. A. Wickham从巴西采集野生橡胶种子70000粒运到英国邱园（Kew Gardon）播种、育苗，成功后将橡胶苗分别运往前锡兰（现斯里兰卡）、新加坡、印度尼西亚等国进行栽培，以后在东南亚各国种植橡胶成功。1913年栽培橡胶产量第一次超过野生橡胶，至1938年，东南亚巴西橡胶产量已占世界天然橡胶总产量的97%，野生橡胶基本上被栽培橡胶取代了。

(2) 巴西橡胶树代替其他橡胶植物 在20世纪初，除了东南亚发展巴西橡胶树外，有些国家还种植木薯橡胶、绢丝橡胶、隐花藤胶、印度榕、银胶菊和青橡胶草等。因这些产胶植物的胶产量、质量等都远不及巴西橡胶树，现除银胶菊在不适宜栽培巴西橡胶的国家还有少量种植外，巴西橡胶树差不多已成为世界唯一的栽培橡胶植物。

(3) 优良的巴西橡胶品种代替未经选择的实生品种 1918年前，巴西橡胶的种植材料都是未经选择的实生树。这种树的个体差异大，单位面积产量也低，平均单株产量仅1～1.5kg。1915年Helfon发现芽接法能将高产植株的高产性能保持下来，从而使种植材料良种化，胶树产胶量大大提高。1918年印度尼西亚首先在生产上应用这种方法，接着马来西亚、前锡兰等国也大规模开展选育种工作，选出了一批高产无性系，并进行大面积推广种植。这些品种的单位面积产量一般比未经选择的实生树高2～3倍，而且变异性较小。各产胶国较晚发展的胶园大多种植高产品种，因而高产品种逐渐代替了普通实生树。

1.2. 生产现状及发展趋势

世界天然橡胶分布于亚洲、非洲、拉丁美洲和大洋洲的43个国家和地区。其中，亚洲有马来西亚、印度尼西亚、泰国、中国、印度、斯里兰卡、越南、菲律宾、柬埔寨、缅甸、孟加拉、新加坡、文莱、巴布亚新几内亚等14个；非洲有尼日利亚、利比里亚、扎伊尔、科特迪瓦、喀麦隆、乌干达、加纳、桑给巴尔、中非等9个；中美洲有墨西哥、危地马拉、洪都拉斯、尼加拉瓜、哥斯达尼加、巴拿马、多巴哥和特立尼达、瓜特罗普岛等8个；南美洲有巴西、厄瓜多尔、哥伦比亚、委内瑞拉、秘鲁、圭亚那、玻利维亚、苏里南、乌拉圭、巴拉圭、法属圭亚那等11个；大洋洲有澳大利亚1个[2]。据统计，1990年世界总植胶面积约$862\times10^4hm^2$，共产干胶5210kt。主要天然胶生产国的橡胶种植面积及产量为：印度尼西亚$311.1\times10^4hm^2$，1262 kt；马来西亚$185.7\times10^4hm^2$，1292kt；泰国$174.7\times10^4hm^2$，1271kt；中国$58.7\times10^4hm^2$，264kt；印度$43.0\times10^4hm^2$，324kt；斯里兰卡$20.0\times10^4hm^2$，113kt[3]。近几年泰国橡胶业发展极快，1993年产胶量增达1464kt[4]，已超过马来西亚和印度尼西亚而名列世界第一。

天然橡胶业正在朝着高产、优质、低成本、高工效的方向发展。

(1) 提高产量 如培育高产新品种，大幅度增加单位面积产胶量；加速老胶园更新，换植高产品种；改进割胶制度，挖掘胶树产胶潜力；采取叶片矿物营养诊断，实行对症施肥等。

(2) 改进质量 如实行科学的橡胶分级制度，提高天然橡胶的一致性；积极发展改性橡胶，克服天然橡胶某些性能的不足之处。

(3) 降低成本 如用聚乙烯薄膜袋育苗，缩短胶树在大田的非生产期；胶树行间间作其他作物，增加林地收入；采用化学刺激割胶，降低采胶频率，从而减少割胶用工。

(4) 提高工效 如采用尼龙袋收胶，多次割胶后才将胶乳凝块收回；扩大制胶厂规模，提高加工机械化、自动化程度。

1.3. 天然橡胶的特性

与合成橡胶相比，天然橡胶有两个鲜明的特性。

(1) 变异性大 天然橡胶因是生物合成的产物，易

受胶树品种、树龄、产地、物候、季节、割胶等多种非人控因素的影响，在性能上存在较大的差异。仅以胶树品种为例，S. Nair 对 12 个不同无性系胶乳薄膜的数均分子量和华莱士塑性初值作了比较，它们的数均分子量范围宽达 $2.55\sim27\times10^5$，华莱士塑性初值变异幅度为 32～75[5]。而合成橡胶因原料、组成、工艺流程、合成条件等都可严加调控，其变异性较小。

(2) 通用性能优良　天然橡胶的工艺操作性能、物理机械性能比多种合成橡胶都好，但某些特殊性能例如耐油性则不及丁腈胶，气密性赶不上丁基橡胶。

1.4. 中国发展天然橡胶简史

早在 1904 年云南省盈江县的土司便在该县新城凤凰山南坡引种橡胶成功。1905 年日本人将橡胶引入台湾省嘉义种植成功。其后各地华侨相继在海南岛、雷州半岛、西双版纳等地发展了一些私人胶园。但在 1949 年建国时，总植胶面积仅 2800hm²，年产干胶不超过 200t，橡胶初制品仅有烟胶片一种。从 1952 年起便在热带、亚热带地区大规模扩种橡胶。自 1953 年开始便开展橡胶栽培、育种、加工、综合利用等的研究，现在，中国已打破世界传统橡胶植区（南纬 10°～北纬 15°）的限制，在北纬 18°～24°大面积植胶成功，给世界其他国家扩种巴西橡胶提供了宝贵经验。此外，用无性系花粉和花药培养试管苗首先获得花粉单倍体与花药二倍体植株，后者并移栽大田成功，橡胶树叶片的矿物营养诊断，预测橡胶树产量的方法，标准橡胶的连续干燥和打包，超厚凝块压薄机，乳清循环使用后发酵生产沼气等项目已处于世界领先地位或跨入世界先进行列。1993 年植胶面积达 $61.3\times10^4hm^2$，产胶 321.4kt，分别居世界第四和第五位。

2. 栽培技术

2.1. 橡胶树的习性、形态和结构

巴西橡胶树原产于南美洲的亚马逊河流域，为高达 20～40m 的乔木。它是喜高温、高湿、静风和沃土的耐阴性植物，在年平均气温 26～27℃、年平均雨量 2500mm 左右、年平均风速 2m/s 以下和有机质深厚的土壤中，可速生丰产。但在较差而不是很恶劣的自然条件下，也能生长、发育，即对自然环境具有较好的适应性。

橡胶树胸径最粗可达 4m 以上，叶为三出复叶，叶片形状因品种而异，有卵形、倒卵形、椭圆形等。这种树每年开花 2～3 次，雌雄同株，异花，每果多为三粒种子。在一般情况下，第一次开花结果多。产生胶乳的乳管在根、茎、叶等器官中都有，但以茎干的树皮中分布最多，所以在树干上实行采胶。中国工人为了掌握割胶深度，把树皮自外向内形象地划分为粗皮、砂皮、黄皮、水囊皮和形成层等五层。其中，黄皮层含乳管最多，产胶功能最强，为胶树主要产胶部位。

2.2. 选育种和栽培方法

橡胶树一般采取有性系育种和无性系选种两种方法交替进行。有性系育种是选择两株不同的优良无性系作为父本和母本，其杂交实生树称为有性系，从中选取平均高产的有性系作为优良的种植材料。无性系选种是从已割胶的实生树中，选出产量高、副性状好、抗逆性强的树作为优良母树，用其枝条芽片嫁接于实生苗基干上，形成无性系，先后经过初级、高级系比实验，证明确系抗性高产、副性状好者便可在生产上逐步扩大规模繁殖推广。通过育种工作者的努力，橡胶树的大面积产胶量现已从原来每公顷不足 500kg 提高到 2000～2500kg，试验区产量有的高达 3000～4000kg。此外，为了缩短育种周期，更快更多地培育高产橡胶品种，各国正在采取辐射、多倍体诱导、组织培养等新技术。中国用无性系花药培养试管苗，首先于 1977 年得到二倍体植株，定植大田后已于 1984 年正式割胶，其产量明显高于原无性系。

橡胶栽培的一般程序如下：从胶树采集的成熟种子先在砂床浅播催芽，然后移入苗床，生长 1 年左右即可作为砧木。从优良无性系的芽条上削取芽片并接在砧木上。芽片成活后锯去砧木，让其长成芽接苗。最后将芽接苗移入大田，按株距 2～4m，行距 6～10m，每公顷 405～600 株进行定植。为了使胶苗定植大田后提早达到割胶标准，可用聚乙烯薄膜袋装芽接苗或高截干芽接苗作为种植材料。这两种材料的主要特点是在苗圃生长的时间较长，植株在定值前已较高大。为了防止水土流失，增加土壤有机质和肥力，抑制杂草生长，要在胶树行间种植豆科覆盖作物，或在胶树周围进行盖草（死物覆盖）。为了达到以短养长的目的，也可在胶树未郁蔽前因地制宜地间种其他短期经济作物。为了使胶树速生丰产，最好采取叶片矿物营养诊断法，对症施肥。

2.3. 主要病虫害及其防治方法[6]

橡胶树的虫害不甚突出，病害较严重。橡胶树的主要病害都是真菌病害。

(1) 南美叶疫病　是一种毁灭性的橡胶病害，发病区现仅限于拉丁美洲。该病可使胶树一再落叶，对嫩枝条、花、果都会侵染，甚至导致植株死亡。对此病防治的有效杀菌剂有代森锌、代森锰锌、百菌清、甲基托布津等。种植 IAN 抗病高产的无性系，对此病的防护也有一定的效果。

(2) 白粉病　此病最显著的特征是在病斑上出现一层白粉。它使嫩叶和花序皱缩脱落，严重时可使嫩叶抽而复落，连续数次，致树中贮藏养分耗尽，胶乳产量锐减，枝条回枯、茎增粗降低和种子产量大减。用细硫黄粉进行防治已成为对付此病的标准方法。但近年来采用十三吗

啉或粉锈宁油剂的防治效果似乎更好。

(3) 条溃疡 此病发生在胶树割面上。初期出现竖立的黑线，然后黑线扩大或汇合成条状病斑，引起胶树割面树皮不同程度的溃烂。轻病树病部虽能愈合，但再生皮不平滑，会妨碍割胶。重病树割面大块溃烂，甚至全割面上下未割胶的原生皮也整块溃烂，木质部腐朽，多年不能恢复割胶。防治此病的主要措施是喷杀菌剂敌菌丹或乙磷铝（疫霉净）水剂。

(4) 季风性落叶病 此病在季风雨季的高湿度条件下流行，主要侵害胶树叶片、绿色枝条和绿色胶果，引起叶片脱落、枝条回枯和果实腐烂。可用氢氧化铜溶于无害油中，以机动弥雾机喷雾防治。

(5) 根病 是由多种真菌为害胶树根系而引起的传染性病害。胶树主要根病为红根病、褐根病和紫根病。它们不仅影响胶树生长，引起死皮，降低胶乳产量，而且能导致整株胶树死亡。对根病的主要防治措施是彻底挖除所有病根和适当曝晒消毒。

(6) 炭疽病 此病主要在阴雨连绵或浓雾高湿天气流行。胶树的嫩叶、叶柄、嫩梢和胶果均可感染此病。它可使胶树大面积落叶，病情严重时可引起连续多次落叶，枝条枯死。防治此病的较好农药为5%的拌种灵-福美双胶悬剂。

3. 采割方法

采割胶乳是从胶树获得橡胶的一道主要作业。如果采割科学和合理，不仅可使胶树高产、稳产、还能延长胶树的经济寿命，提高产品质量和降低生产成本。否则，将造成不良后果。目前采割胶乳仍以刀割方式为主，即用利刀割开树皮的乳管，让胶乳沿割线流至胶杯，然后收集。有些国家还在试验针刺采胶的方法，这就是用细针穿刺树皮，让胶乳从针孔流溢，然后收集。

3.1. 常规割胶

当实生树离地50cm或芽接树离接合点130cm处，茎围达50cm的株数占林段总株数的50%以上时，胶树便达到开割标准，可以开始割胶。如何割胶则涉及到割胶制度。所谓割胶制度是指在一定时间内按一定的割线数目、割线长度、割线类型、割胶频率和化学刺激与否这几个因素相互结合而成的一种割胶方式。常规割胶制度是单割线、二分之一树围、半螺旋、隔日割制。此割胶强度定为100%（国际符号为S/2、d/2、100%）。这种制度产量较高，胶乳干胶含量正常，树皮的消耗与再生基本平衡，能保证长期有足够的树皮可割，不会严重影响胶树生长程度，对化学刺激有良好反应，劳动生产率也较高。适用于第四到第十割年的胶树。单割线、二分之一树围、三日割一次制、割胶强度为67%（国际符号为S/2、d/3、67%），适用于一般胶树开割头3年或不耐割的品种。

3.2. 化学刺激割胶

化学刺激割胶是在胶树割胶前用某种化学物质涂于割面，或在根、茎打洞施放，然后进行割胶的方法。此法如处理适当，不仅可以提高橡胶产量，而且还可减少采割次数，从而节约割胶劳力，提高工效，减少树皮消耗，延长胶树经济寿命等。目前广泛使用的化学刺激剂主要是乙烯利。其有效成分为2-氯乙烯基膦酸。此酸在常温和pH4以上会缓慢释放出乙烯，乙烯可通过大幅度动员胶树养分储备；加强对水分和养分吸收量并运输到乳管系统；扩大排胶影响面，阻碍胶乳凝固机制，强化乳管排胶，并使胶乳再生机能亢进，以挖掘胶树的产胶潜力。

采用化学刺激割胶时必须注意以下几点。

(1) 合理使用化学刺激剂 刺激割胶既要使胶树充分发挥产胶潜力，又不应损伤胶树的产胶能力。实践证明，控制增产幅度在15%～20%的前提下确定好使用化学刺激剂的浓度、次数和时间等是合理的。

(2) 适当减少割胶刀次 因使用乙烯利促使胶树大量排胶，不减刀就会使排胶量超过胶树所能负担的程度，使之降低或者最后失去产胶能力，造成死皮。

(3) 浅割 如果施药后深割，会造成割面干皮，排胶线内缩，甚至割线干涸。割胶深度以0.15～0.2cm为宜。

(4) 施肥 刺激割胶后不但排胶量多，而且由于干胶含量降低，非橡胶物质增加，从胶乳中排出的氮、磷、钾养分也相应增多。因此，必须增施肥料以补充养分的损失。

(5) 产胶动态分析 根据胶乳干胶含量、干胶产量和胶树叶子的物候动态，合理调节产胶能力与排胶量之间的平衡关系。

3.3. 针刺采胶

这种采胶方法是将针刺和化学刺激配合进行，有待试验解决的问题较多，下面几个问题正在进行研究，并得到一定结果。

(1) 针刺工具 目前用得较多的是弹簧手压针和锤针。针的前端磨尖，长约1cm，粗0.5～0.8cm。太粗，针孔过大，产量低，而且会招致小蠹虫沿针孔钻进木质部为害胶树；太细，采胶时容易弯曲。

(2) 安装集胶槽 从针孔涌出的胶乳，沿树干往下流，因每次刺孔较多而又分散在不同的采胶面上，故必须在采胶面的下方安装一个集胶槽，使各刺孔的胶乳汇集在槽内再流入胶杯。

(3) 施放刺激剂 常用的刺激剂有电石和乙烯利两种。前者是在离树头10～30cm处打一小洞埋入电石；后者是涂在采胶线附近。虽电石的刺激效果优于乙烯利，但打洞施放电石费工较多，且伤根严重，长期进行有毁坏胶树的危险。

(4) 针孔分布　早期是沿树干的纵向从接合区向上开一条长 1m 的采胶带，第一次在采胶带上每隔 10cm 扎一针(共 10 针)，以后各采次扎针的位置都在上一采次的两针孔之间，每施药周期换一条胶带，其位置都在上一采胶带的左边，相距 1cm。这种采胶法产量较高，但树皮利用不经济，而且工人辛劳。因此，正在进行不同采胶带和针孔分布的研究。

最近，马来西亚橡胶研究院在原针刺采胶的基础上提出了名为"马研导胶法"(RRIMFLOW)[7]的采胶新法。此法是于胶树割面的适当位置进行刮皮，并在此部位安装紧贴树身的密封罩。在针刺采胶前 48h，于罩中施用有效成分为 25%～30%的强力刺激剂。采胶时用直径 2mm 的木柄针于密封罩上或下 1m 处的树皮上刺一孔，立即以长 6cm、直径 2mm 的塑料管一端套入针孔，另一端将胶乳在不受大气污染的情况下导入装有抗凝剂的塑料袋中。胶树每周针刺一次，刺激剂也每周施用一次。针刺后 48～72h 收胶乳一次，使胶乳挥发脂肪值不致超标。与常规割胶相比，此法所得胶乳的浓度较低，但总产胶量高很多。其特点是胶乳缓慢长流，让胶树能对流胶进行生理调节；长间隔采胶使乳管能有足够时间再生胶乳以及能从树干大面积排胶。

从采胶方法来看，割胶速度慢，劳动生产率低，技术难于掌握，而且高部位树皮难以利用，而针刺采胶有可能比刀割易实现机械化或半机械化，以提高采胶速度，同时技术上较易掌握，并能在机械相助下实行高部位采胶。此外，针刺采胶对养分的运输阻碍不大，有可能降低开采标准，从而缩短胶园非生产期，并可通过适当密植来提高单位面积产量。因此，针刺采胶尽管存在问题较多，很有研究和解决的价值。

4. 胶乳的性质

天然胶乳由橡胶树生物合成，是一种乳白色液体，其外观与牛奶相似。将鲜胶乳以 59000 倍重力加速度的离心机离心后，可在离心管中看到界限鲜明的四层，从上到下分别为乳酪状的橡胶粒子、橙黄色的 FW 粒子、清澈的浆液（C 乳清）和凝胶状的黄色体[8]。G. F. J. Moir 采用冷冻离心机和染色技术，在超速离心下将鲜胶乳分成了肉眼能分辨的 11 层[9]。这说明鲜胶乳的结构非常复杂。

鲜胶乳除含橡胶烃和水外，还含有种类繁多的少量其他非橡胶物质。这些物质一部分溶于水成为乳清；一部分吸附在橡胶粒子表面，形成保护层；另一部分构成悬浮于乳清的非橡胶粒子（另见胶乳）。

4.1. 胶体性质

胶乳是一种复杂的多相分散体系，分散相除橡胶粒子外，还有 FW 粒子、黄色体、含纤维状物质的粒子等非橡胶粒子。分散介质是乳清。作为主要分散相的橡胶粒子虽不能通过羊皮纸之类的半透膜，但能通过滤纸，在胶乳中具有布朗运动、电泳现象和丁铎尔（Tyndall）效应等胶体特性。

橡胶粒子一般都呈球形，但老胶树胶乳的大胶粒也有梨形，甚至带着尾巴的。用电镜研究的结果认为，梨形和具有尾巴的胶粒也是由大小不同的球形胶粒聚集而成的。鲜胶乳的胶粒大小约 0.02～2μm。其中，大于 0.2μm 的粒子仅占 10%左右，平均粒径约 0.1μm。J. H. E. Hessels研究认为，橡胶分子的聚合度与胶粒大小有关，胶粒大的，其橡胶分子聚合度也大[10]。他还发现幼龄胶树和强度割胶胶树的胶乳，粒子较小。胶粒大小对胶乳稳定性影响较大，一般来说，粒子较大者，胶乳稳定性较高。

Langeland 测得每 1g 含干胶 35%的胶乳，其平均粒子数为 64×10^{12}个，而 Lucas 测得每 1g 浓度为 40%的胶乳中却含有 47×10^{12}个[11]。这说明极少胶乳便含有大量橡胶粒子。

橡胶粒子的结构可分为三层：最内层和中间层都由橡胶烃分子的聚集体组成，只是最内层的橡胶分子聚合度较低，能溶于乙醚；中间层的聚合度较高，不溶于乙醚，分别称为溶胶层和凝胶层。最外层主要由蛋白质和类脂物组成，因对胶乳起稳定作用，故称保护层。

胶乳在正常情况下之所以具有稳定性，主要由于保护层的蛋白质所起作用所致。此蛋白质的等电点在 pH5 以下，而鲜胶乳 pH 值在 7 左右，加氨胶乳的 pH 值在 9 以上，故蛋白质的氨基电离受到抑制，羧基得到充分电离，因而使胶粒带上负电荷。带有相同负电荷的胶粒因布朗运动而互相靠近时，由于同性相斥的作用就不致凝聚在一起，这是保持胶粒稳定状态的主要因素。另一方面，胶粒表面所带的负电荷必会引起周围乳清的水分子极化，使其正负电荷中心分离而产生所谓诱导偶极，这种极化作用使带偶极的水分子在胶粒表面形成定向排列，生成一层水化膜。当胶粒碰撞时，水化膜将具有隔离和缓冲的效果，使胶粒不易互相粘结，因而起着稳定胶乳的附加作用。

胶粒既带有负电荷，胶乳本身又呈电的中性，可知胶粒周围必定分布着电荷相等而电性相反的反离子。这些离子一部分受胶粒较强的静电引力，紧靠胶粒周围与水化膜一起构成固定层。其余的反离子离胶粒较远，构成扩散层或称可动层。此两层即胶粒的双电层。两层之间的电位差，称为电动电位。当胶粒表面所带的电荷愈多或水化膜愈厚时，双电层愈厚，电动电位愈高，胶粒愈稳定，胶乳稳定性愈高。(另见 2.4. 胶体化学性能)。

4.2. 化学性质

鲜胶乳的化学成分非常复杂，除含橡胶烃和水外，还

含有蛋白质、类脂物、水溶物、无机盐、酶、细菌等非橡胶物质。这些物质在胶乳中虽含量不多，但对鲜胶乳的性质、商品胶乳和生胶的应用性质却影响很大。组成胶乳的物质及其含量不是固定不变的，往往随着胶树品系、树龄、物候、季节、土壤、施肥、割胶制度、化学刺激不同而变化。这就是天然胶乳比合成胶乳变异性大的原因。

橡胶烃是指纯的橡胶，系异戊二烯的线型顺式聚合物。其重均分子量范围为 3.4×10^6～10.17×10^6。由于构成此聚合物的主链含有很多由 σ 电子组成的 C—C 单键，其两个 C 原子可绕单键自由旋转，故使橡胶具有良好的弹性。此主链又含有一定的由 σ 键与 π 键共同组成的 C═C 双键，因此双键容易极化，极化后使邻近的基团（特别是 α-位的亚甲基）变得非常活泼，故容易硫化和改性。但由于 π 键键能较小，容易断裂，造成双键不稳定，故又使天然胶不太耐热和不耐老化。尽管在双键中的 π 电子云是无轴对称的，不能旋转，但由于它隔开了邻近的单键，又减少了这些单键旋转时的互相干扰，故天然胶仍不失为弹性优良的橡胶（另见胶乳 2.2. 组分）。

4.3. 物理性质

胶乳的浓度、相对密度、粘度、表面张力等对制胶工艺和制品工艺都有重要影响（另见胶乳 2.3. 物理性能）。

4.4. 栽培因素对胶乳性质的影响

各种栽培因素对鲜胶乳化学成分有所影响，因而对制胶工艺和橡胶初制品质量都有不同程度的影响。因此，要搞好橡胶加工，必须了解和适当处理有关栽培方面的问题。

（1）橡胶品系 品系不同，所产胶乳的性质往往也不同。例如，AVROS 49 和 RRIM 604 胶乳，色黄和深黄，不适宜用制白绉胶片；GT 1、南华 1 胶乳，机械稳定度特别低，不能用来生产离心浓缩胶乳；Tjir 1、AVROS 529 胶乳，橡胶门尼粘度较高，不可用来制造低粘橡胶；PR107 胶乳，氧化酶含量或活度高，其凝块容易变黑，不宜用来生产浅色标准胶。

（2）树龄 幼龄树所产胶乳，其浓度一般比老龄树胶乳的低，非橡胶物质含量往往比老龄树胶乳的高，橡胶粒子也较小，对离心浓缩和纯化工艺都较不利。

（3）土壤和肥料 橡胶树靠根部从土壤吸收各种营养物质来发育生长和生产胶乳。因此，土壤和施肥的成分将或多或少会影响胶乳的化学成分及橡胶初制品的性质。例如，在高度缺钾的植胶土壤中施磷钾肥后，所得胶乳的磷钾含量升高，镁含量降低，制得的浓缩胶乳的稳定度获得改善[13]。又如由粘壤生长胶树所得的胶乳，其磷、镁含量都高于同一品系在砂壤生长后所得的胶乳。有些胶园由于对成龄胶树单施硫酸铵的结果，使生产的浓缩胶乳镁含量升高，稳定度降低[11]。

（4）割胶 在给定条件下，割胶强度越大，胶乳浓度越低；割线开得越高，所得胶乳的非橡胶物质含量越多；使用化学刺激剂后割胶时，胶乳浓度往往降低，非橡胶物质含量增多[14]；由强度割胶特别是杀树割胶所得胶乳生产浓缩胶乳时，必须作到及时加工，否则，浓缩胶乳的挥发脂肪值增高，质量不好[15]。

（5）季节和物候 季节、物候不同，也会引起鲜胶乳成分和性质的变异，一般认为雨季和胶树落叶后重新长叶时期对胶乳性质的影响更为明显。前者使胶乳干胶含量降低；后者使其无机磷含量减少，稳定性降低。

5. 胶乳的早期保存

胶乳从胶树流出后至加工前，保持胶乳于良好稳定状态的措施，叫做胶乳的早期保存。从胶树流出的胶乳如不进行适当处理，一般经过 6～12h 便会明显变质或凝固。胶乳变质后不仅影响制胶工艺，例如使胶乳过滤困难，凝块软硬不一，降低干燥效果，缩短胶乳离心机运转时间，减少浓缩胶乳干胶制成率等，而且还会降低橡胶初制品的质量，大大减少橡胶生产厂的经济收入。

5.1. 胶乳变质的原因

胶乳变质的原因主要是细菌和酶引起胶乳非橡胶物质发生变化的结果。

（1）细菌 鲜胶乳由于在割胶、收胶过程中受到外来物质的污染，含有各种各样的细菌。其中一些细菌吸收利用胶乳所含的糖类后会转化成各种酸类，主要是挥发脂肪酸。刚从胶树流出的胶乳，其 pH 值在 7 左右，由于细菌不断产酸的 H^+ 的作用，使橡胶粒子的双电层减薄，电动电位降低，稳定性下降，胶乳 pH 逐渐变低，直到接近其等电点时，互相碰撞的胶粒便连接在一起，使胶乳产生凝固的现象。

细菌的另一作用是分解、破坏胶粒的保护层蛋白质。例如，存在于胶乳的枯草芽孢杆菌是一种相当强的蛋白分解细菌，它使蛋白分解后减小胶粒的水化程度或增加胶粒直接接触的作用，因而胶乳稳定性降低。

（2）酶 胶乳中的酶，有些是本身固有的，有的是由细菌活动产生的。例如，凝固酶是割胶前已存在于胶乳，而对胶乳自然凝固影响较大的蛋白分解酶却来源于细菌。前者会使蛋白质变性，引起胶粒亲水性（水化程度）降低；后者将保护层的蛋白质分解。这些作用均可导致胶乳自然凝固。

（3）不溶性肥皂 胶乳离开胶树后，由于酯酶的作用，会使磷脂之类的类脂物释放出高级脂肪酸。这种酸因表面活性度较大，会取代部分蛋白质而被吸附在胶粒表面。胶乳中如存在钙、镁离子时便与这种酸反应而生成不溶性的钙、镁皂，使胶粒脱水而凝固。

5.2. 保存胶乳的方法

生产上广泛采用化学保存法以延长胶乳的有效保存期。最常用的保存剂是氨，其次是甲醛、亚硫酸钠和一些复合保存剂。

5.2.1. 氨

氨对胶乳的保存起着多面手的作用。

(1) 杀菌、抑酶　可去掉或减轻菌、酶对胶乳的去稳定作用。

(2) 碱性　可中和胶乳中由于细菌作用所产生的酸，增加胶粒表面的负电荷，提高胶乳的稳定性。

(3) 金属离子隔离剂　氨能与胶乳中的镁离子、磷酸根反应，生成溶解度极小的磷酸镁铵，除去镁离子破坏胶乳稳定性的作用。

(4) 胶体稳定剂　氨与类脂物释放出的高级脂肪酸反应，生成高级脂肪酸铵皂，增加胶粒的负电荷。

(5) 使糖类生成醛氨或酮氨络合物　不再被细菌分解利用，从而抑制挥发脂肪酸的生成或降低这种酸的生成速率。

胶乳早期保存用的氨，都是氨水。胶乳加氨量要适中。太少，达不到保存胶乳的目的；太多，不仅浪费氨，而且还会增加其后凝固胶乳的用酸量。如生产生胶，氨用量一般为胶乳重的 0.05%～0.08%；若生产离心浓缩胶乳，则氨用量通常控制在胶乳重的 0.15%～0.35%。用氨作胶乳保存剂还应注意。

(1) 加氨时间　由于细菌和酶对胶乳的作用在割胶后便立即开始，故加氨越早，保存效果越好。

(2) 氨水浓度　如采用收胶桶加氨法，氨水浓度以 10%左右较好。浓度太低，意味着加入胶乳的水多，这不仅增加胶乳运输量，如生产离心浓缩胶乳还会降低离心分离效率。反之，氨水太浓，氨的挥发损失大，也不利胶乳与氨的均匀混合。

(3) 注意安全　氨对眼睛有刺激作用，对皮肤有腐蚀性，使用时不要与人体接触。

5.2.2. 甲　醛

甲醛具有高度活性，杀菌作用较强，还可与蛋白质反应，提高其对化学药剂和酶的抗力，因而对胶乳具有良好保存效果。制备生胶时的甲醛用量一般为胶乳重的 0.03%～0.06%。如生产浓缩胶乳，因单用甲醛时胶乳粘度大，过滤、澄清困难，甚至影响离心分离效率，故通常与氨并用。其法是在收胶桶加入胶乳重的 0.06%～0.08%的氨，0.5～1h 后再加 0.03%的甲醛。使用甲醛时还应注意以下几点。

(1) 工业用甲醛在贮存过程中会被氧化成甲酸，而且装在铁桶内的甲醛，还会因铁锈污染而带棕黄色，故使用前要用碳酸钠或氢氧化钠碱化和脱色处理。

(2) 单用甲醛保存胶乳时，贮备液浓度应在 5%左右。如太浓，容易使胶乳产生凝粒。

(3) 将甲醛加入胶乳时，要边加边搅，否则容易产生局部凝固。

(4) 甲醛与氨并用时，两者的溶液要分开盛装，不能混合使用，否则会因两者发生化学反应而失效。

(5) 生产白绉胶片或浅色橡胶时，不宜用甲醛作胶乳保存剂。原因是橡胶干燥后颜色较深。

5.2.3. 亚硫酸钠

这种保存剂能中和胶乳中生成的酸，对细菌生长有抑制作用，还能防止胶乳氧化，对氧化酶多的胶乳，保存效果更好。因此，亚硫酸钠主要用于制造白绉胶片时的胶乳保存，用量一般占胶乳重的 0.05%～0.15%。使用此保存剂时应注意以下几点：

(1) 贮备液不能放置过久。否则，因其被氧化为硫酸钠而失去对胶乳的保存作用。

(2) 用量与胶乳保存时间不呈正比例关系，即使大大增加用量，也不能将胶乳保存到第二天。

(3) 如用亚硫酸钠保存的胶乳在凝固前还要加亚硫酸氢钠防止白绉胶片变色时，可适当减少亚硫酸氢钠的用量。

5.2.4. 复合保存剂

复合保存剂是指两种或两种以上保存剂所组成的胶乳保存体系。在这种体系中都以氨作第一保存剂，其他药品作第二或第三保存剂。

(1) 羟胺和氨并用　羟胺属于杀菌剂，又是橡胶硬化抑制剂，但由于其本身呈酸性，不能单独用来保存胶乳。当它与氨并用时，保存效果很好。通常以盐酸羟胺或中性硫酸羟胺与氨并用来作制备恒粘胶或低粘胶的胶乳保存剂。羟胺用量为干胶重的 0.15%，氨用量为胶乳重的 0.05%～0.07%。

(2) 硼酸与氨并用　硼酸是弱杀菌剂，还能与胶乳中的糖结合，阻碍糖生成被细菌作用物。如以 0.2%的硼酸与 0.03%～0.05%的氨（均按胶乳重计）并用，不仅胶乳的有效保存期长，而且制得的橡胶颜色较浅，特别适合浅色橡胶的生产。

(3) TT/氧化锌与氨并用　TT（二硫化四甲基秋兰姆）是杀菌剂，氧化锌是毒酶剂，它们与氨并用时对胶乳保存效果特别好。生产浓缩胶乳时，TT、氧化锌用量各为胶乳重的 0.01%，氨为胶乳重的 0.2%～0.3%，可使鲜胶乳的有效保存时间达 7 天以上[16]。生产生胶时，TT、氧化锌用量仍为胶乳重的 0.01%，但氨含量减为胶乳重的 0.03%～0.08%。使用此保存体系应注意以下几点。

a. TT、氧化锌因不溶于水，使用前用砂子磨或球磨机制成混合分散体。

b. 用于生产生胶时，TT 和氧化锌用量要严加控制，最好用不含这两种药品的胶乳将 TT/氧化锌含量降低到 0.01%后再加酸凝固。还要适当降低橡胶干燥温度并防止橡胶干透后继续受热。否则，制得的橡胶塑性保持指数较低，甚至出现发粘现象。

6. 商品胶乳的生产

鲜胶乳由于含水量和非橡胶物质较多，既不易保存，又不利于贮存、运输，还不能适应多种胶乳制品的工艺要求。为此，一般都需经过防腐、浓缩或其他处理，制成商品胶乳后再用作制品工业原料。

所有商品胶乳几乎都是浓度比鲜胶乳高的浓缩胶乳，大体上可分为通用胶乳和特种胶乳两大类。

6.1. 通用胶乳

用常规方法浓缩而得的商品胶乳，应用领域较广，称为通用胶乳。

6.1.1. 离心浓缩胶乳

离心浓缩胶乳是用高速离心机使保存鲜胶乳浓缩而得的胶乳。其工艺流程图和浓缩原理见第8卷胶乳条目中的 2.6. 浓缩加工。

为了保证产品质量，提高生产效率和降低生产成本，生产离心浓缩胶乳应注意如下几点。

(1) 鲜胶乳质量要好。即使轻微变质的鲜胶乳也不能用作加工原料。最好将其挥发脂肪酸值控制在 0.05 以下。

(2) 离心时要选好调节螺丝和调节管的组合。前者主要用来控制胶乳的浓度，调节螺丝愈短，所得浓乳的浓度愈高，但干胶制成率低；后者主要用来控制每小时的鲜胶乳处理量，调节管愈大，单位时间内的鲜胶乳处理量越多，但损失在胶清中的橡胶也相应增多。选择好此组合的原则是：保证浓乳干胶含量达 60%的基础上尽量提高浓乳的干胶制成率。

(3) 流入积聚罐的浓缩胶乳要及时补助保存剂。否则，浓乳也会变质，达不到规定的质量指标。

(4) 所有与胶乳接触的容器、用具，均应采取不易污染胶乳的预防措施。例如，在包装桶内壁涂上耐碱涂料，不使用铜筛过滤胶乳等。

离心浓缩胶乳具有生产过程短，生产效率高，浓度易控制，产品纯度高，粘度低，质量稳定，适应性广等优点，故它在各种商品胶乳中产量最大，占总量的 90%以上。

6.1.2. 膏化浓缩胶乳[16]

膏化浓缩胶乳是用适量膏化剂使保存鲜胶乳分出部分乳清而得的浓缩胶乳。其工艺流程图、膏化原理及膏化剂见胶乳条目。

生产好膏化浓缩胶乳应注意以下几点。

(1) 选好膏化剂。在生产上具有实用价值的膏化剂，必须膏化性能好，适宜用量低，颜色浅，杂质少，对膏化条件要求不严，货源充沛，价格便宜。因此，工业上广泛选用藻酸钠作胶乳膏化剂。

(2) 用好膏化剂。膏化剂都属有机高分子化合物，在溶液中易受光、氧的影响而解聚。同时由于酶的水解作用会加快水解进行，因而膏化效能迅速降低。为此，膏化剂溶液宜随配随用，而且用多少配多少。膏化剂用量要适宜，过多时不仅增加生产成本，而且往往使浓缩胶乳浓度及其他质量达不到指标要求；用量太少，又会使损失在膏清中的橡胶过多，甚至胶乳不发生膏化。一般把 4 天之内浓缩胶乳干胶含量达到 58%以上，膏清干胶含量低于 2%作为确定膏化剂适宜用量的依据。膏化剂溶液的密度因比胶乳的大，必须充分搅拌使之与胶乳混合均匀，否则，膏化剂容易下沉，使一部分膏化剂归于无效，造成浪费，并使膏化效果降低。

(3) 鲜胶乳不宜马上膏化，膏化时的胶温不应太低。须让鲜胶乳存放一定时间，使胶粒保护层发生一定的变性作用后，膏化才较容易并进行完全。由于温度低时胶乳的粘度较大，还会影响橡胶相与乳清相的密度，甚至橡胶粒子的大小，故胶乳膏化较慢。一般来说，在 60℃以下，胶乳温度愈高，膏化速度愈快，浓缩胶乳的浓度愈高。因此，当遇寒流、冬季，胶乳膏化困难时，应采取加热升温法以改善膏化效果。

(4) 在容量一定的情况下，膏化罐以高度小，直径大的形式较好。因为胶乳高度大时，胶粒上升的距离大，尽管在一定条件下胶粒上升的速度相同，但膏清在相同时间内的分出率必然较低，即膏化较慢。

膏化浓缩法的主要优点是：设备简单、建厂投资和动力消耗少，损失在乳清的橡胶比离心法的低。主要缺点是：浓缩胶乳的非橡胶物质含量较多，生产周期长，产品质量较难控制。

离心法和膏化法浓缩胶乳除单用 0.6%以上的氨作保存剂的高氨浓缩胶乳外，还有以 0.2%的氨作主要保存剂，另加第二保存剂，有的再加第三保存剂的低氨浓缩胶乳。已大规模生产的低氨浓缩胶乳有硼酸低氨、五氯酚钠低氨、二乙基二硫代氨基甲酸锌低氨和 TT/氧化锌低氨胶乳等四种。其中，最后一种越来越受用户欢迎（见胶乳 2.7. 天然浓缩胶乳常用品种）。

各种低氨胶乳同高氨胶乳相比，主要优点如下。

(1) 在制品厂使用时，可免除去氨工序，相应节约除氨用化工原料、动力、设备和所需劳动力，因而可降低胶乳制品的生产成本，并改善周围环境的卫生条件。

(2) 因氨含量低，气味小，对直接操作工人的健康比

较有利。

(3) 胶乳表面结皮倾向较小，损耗的胶料相应较少。

(4) 因第二保存剂都是不挥发的杀菌剂，特别在未加其他配合剂的情况下使用低氨胶乳（例如作胶粘剂）时，它们还留存于制品里，不必另加防腐剂。

(5) 抗冻性较优越。

(6) 低氨胶乳较易同丁苯胶乳掺合，掺合时的增稠效应较小。

6.1.3. 蒸发浓缩胶乳

蒸发浓缩胶乳是采用加热或再加减压除去保存鲜胶乳大部分水分而得的浓缩胶乳。其基本生产工艺流程如图 1 所示。

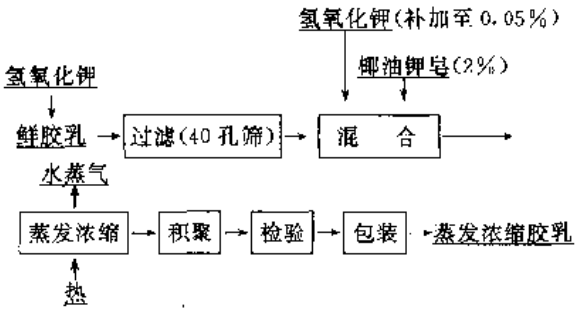


图 1　蒸发浓缩胶乳工艺流程图

蒸发浓缩是利用间接蒸汽加热含有稳定剂的鲜胶乳，有时还辅以减压处理使其所含的大部分水变成水蒸气而挥发除去，剩下的便是浓度很高而稳定的蒸发浓缩胶乳。

要生产好蒸发浓缩胶乳，应掌握、控制如下几点。

(1) 加热时要保持胶乳稳定而不凝固。为此，在浓缩前须加入适量的非挥发性碱类(通常用氢氧化钾)和保护胶体（多用椰油钾皂）。

(2) 要避免胶乳结皮，以便水分顺利蒸发。例如在旋转式蒸发浓缩机内放置一小圆筒，当浓缩机运转时，胶乳液面因不断受此小筒的搅动而不结皮。

(3) 尽量增大胶乳蒸发面积，或采取减压的办法使水分迅速逸去。

蒸发浓缩胶乳具有如下主要特点：

(1) 浓度高。其总固体含量可高达 72%以上。

(2) 鲜胶乳不同大小的胶粒都保留在产品里。因此，蒸发浓缩胶乳粒子大小分布范围宽，因而每单位重量聚合物的表面积较大。就同一重量或容积的橡胶粒子来说，蒸浓胶乳的粘合力比离心浓缩胶乳的大得多。

(3) 胶膜的耐老化性能较好。原因是鲜胶乳中的天然防老剂都保留在蒸浓胶乳内。

有关天然胶乳的中国标准和国际标准及检测方法见胶乳 2.9. 产品规格和分析方法。

6.2. 特种胶乳

凡用不同于常规方法浓缩而得的胶乳以及经过化学改性的胶乳，均称为特种胶乳。下面仅简介已公开出售或已可投入生产的特种胶乳。

6.2.1. 两次离心胶乳[18]

根据胶乳的非橡胶物质大多数分布在乳清和小胶粒保护层含非橡胶物质较多的特点，用氨保存鲜胶乳先离心浓缩一次，再加约一倍清水稀释此离心胶乳，然后第二次离心，进一步除去非橡胶物质。这样所得的浓缩胶乳，用 0.7%氨保存，即两次离心胶乳。它的非橡胶物质含量减少到正常的一次离心胶乳的 30%左右。由这种胶乳制成的胶膜，颜色很白，吸水性低，具有很好的绝缘性，常用于电工手套、外科手术用品、避孕套等。

6.2.2. 高浓度胶乳[19]

先以大调节管和长调节螺丝离心加氨鲜胶乳，以获得干胶含量 50%～55%的浓缩胶乳。再加 0.03%左右的月桂酸铵改善胶乳稳定性，停放 8～16h。然后以小调节管和短调节螺丝作第二步离心。如此可获得干胶含量达 67%的高浓度胶乳。这种胶乳可作膏化浓缩胶乳和蒸发浓缩胶乳的代用品，还具有氢氧化钾值低、机械稳定度和粘度较高的特点。它的加工性能与正常的离心浓缩胶乳相似，但用制海绵时，收缩率较小；用制浸渍制品可减少或不用增稠剂，且沉积作用和干燥较快。正因为其非橡胶物质含量较少，故所得胶膜吸水性较低。

6.2.3. 耐寒胶乳[20]

各种胶乳经过冷冻和融解，都会发生一定程度的去稳定作用。若冻融条件足够严苛，例如胶温很低，冻结时间很长，胶乳还会全部凝固。耐寒胶乳是在离心浓缩胶乳中加入 0.2%的水杨酸钠和 0.25%的月桂酸铵作稳定剂而成。这些药品虽不能阻止胶乳冻结，但能降低它冷冻的温度和大大提高胶乳抗冷冻去稳定的能力，使之能抵抗中等程度的冷冻和融解。耐寒胶乳除具有较好的耐寒性能外，其他性能与普通浓缩胶乳基本相同，专供寒冷地区使用。

6.2.4. 羟胺胶乳[18]

在刚离心所得的浓缩胶乳中，按干胶重加入 0.15%的中性硫酸羟胺或盐酸羟胺，可以防止橡胶在胶乳贮存过程中由于醛基反应所导致的粘度增加。这样改性的胶乳又叫做低塑胶乳或恒粘胶乳。它除橡胶门尼粘度显著较低外，其他性能与普通离心浓缩胶乳一样，特别适宜于胶粘剂和注铸海绵的生产。

6.2.5. 硫化胶乳[21]

将加有稳定剂的离心浓缩胶乳与硫化助剂的水分散体一起加热至所需温度和规定时间，使胶粒内的橡胶分子交联，然后再通过澄清离心机除去剩余的硫化助剂而成。也可采用类似方法先硫化加氨鲜胶乳，然后离心使胶乳浓缩和澄清两道工序在浓缩离心机中一步完成。硫化胶乳的特点是，稳定性高，胶膜拉伸强度好，耐老化性能亦佳，使用时基本上不再另加配合剂，成型后仅需干燥便可获得硫化胶膜。主要用于浸渍制品，例如医用手套、导尿管、奶头、家用手套、避孕套、气球、玩具等。也可用来生产模铸制品、胶粘剂和地毯背衬。

6.2.6. 天甲胶乳[22]

先将含有引发剂有机过氧化物(如叔丁基过氧化氢)的甲基丙烯酸甲酯乳液在不断搅拌下加入氨保存胶乳中，再加入四亚乙基五胺水溶液作活化剂，使胶乳与甲基丙烯酸甲酯发生接枝共聚。最后加入防老剂水分散体便制成天甲胶乳。现生产的天甲胶乳有三种：商品名为Heveaplus MG 30，MG 40和MG49。它们的橡胶分别含甲基丙烯酸甲酯30%、40%和49%。

天甲胶乳的特点是，胶膜具有橡胶和塑料的双重特性。甲基丙烯酸甲酯含量较多者，其橡胶性能显得较少。甲基丙烯酸甲酯同橡胶接枝后能赋予天然胶乳薄膜以优良的韧性和硬度，而其拉伸强度并不降低，且耐磨性、耐烃类溶剂以及耐光、耐热性能均比一般天然胶乳优越。由于接枝橡胶分子中含有极性的甲基丙烯酸甲酯和非极性的橡胶烃，故天甲胶乳主要用作胶粘剂以粘合不同性质的材料，例如它能将天然橡胶或合成橡胶与聚氯乙烯、合成纤维、皮革、金属和其他橡胶很好地粘合起来。此外，还可用天甲胶乳作补强剂和硬化剂。

6.2.7. 肼-甲醛胶乳[18]

先在高氨胶乳中加入固定碱作稳定剂，通过充气排氨法将其氨含量降至0.1%～0.2%，再加入足量甲醛，一方面去掉残余的氨，一方面具有同其后加入的肼反应所需的量。然后在慢速搅拌下加入水合肼。此时胶温上升，大约15～20min后肼与甲醛缩合而成分散度很高的聚合物，获得改性的肼-甲醛胶乳。这种胶乳具有显著的补强效果，其生胶膜的粘度较高，硫化胶膜硬度较大，定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐溶剂性能都较高，适合于天然胶乳的一般用途，包括制造海绵、胶粘剂、地毯背衬、浸渍制品等。

6.2.8. 阳电荷胶乳

天然胶乳的橡胶粒子本来是带阴电荷的，若先用适量的水稀释胶乳，再加入干胶重5%的阳离子肥皂(例如溴化十六烷基三甲铵)，并充分搅拌，便能将胶粒的电荷转换为阳电荷，制成阳电荷胶乳(亦称阳性胶乳)。也可按干胶重加入2%的平平加O(非离子稳定剂)入胶乳，再加酸将其pH值调至3～4，同样可获得阳电荷胶乳[23]。这种胶乳的商品名为Positex，一般浓度不能超过50%。若浓度大于50%时，粘度太高，应用价值不大。阳电荷胶乳主要用于带阴电荷纺织物的浸渗，以增加橡胶与纤维之间的附着力。也可与其他阳性乳浊液如沥青、水泥混合，用于铺路等。

7. 生胶的生产

生胶是以割胶流出的胶乳及其自然凝固的各种杂胶为原料，经过适当处理所制成的基本上不含水或含水量极少的各种橡胶初制品。其产量极大，约占天然橡胶总产量的90%。主要原因有二。

(1) 橡胶消费量最多的产品是各种类型的轮胎，其耗胶量约占总消费量的60%[24]。截至目前为止，轮胎用胶量最大的部件只能以生胶制造。

(2) 橡胶是重要战略物资之一，因只有生胶能耐久贮存，各国大量用作国防储备的橡胶都是这类初制品。

7.1. 传统生胶

以古老工艺生产的片状生胶叫做传统生胶。它包括烟胶片、风干胶片和绉胶片等。

7.1.1. 烟胶片[25]

烟胶片是胶乳加酸凝固，凝块经压片、熏烟干燥，表面带有菱形花纹的胶片。在标准橡胶问世以前，它是生胶最主要的品种，目前仍占有一定的地位。其主要原因是生产工艺比较简单，产品性能优良。

烟胶片的生产工艺流程如图2所示。

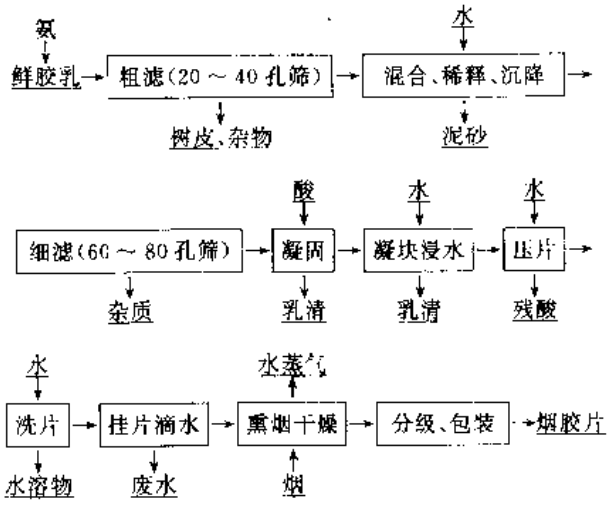


图2 烟胶片生产工艺流程

(1) 鲜胶乳的处理　加氨保存的鲜胶乳经粗滤除去树皮、杂物后，运到制胶厂，倒入混合池混合均匀，取样测定混合胶乳的干胶含量，以便计算稀释胶乳至所需浓度的加水量。取稀释胶乳测定氨含量，以便计算凝固胶乳的总用酸量。与此同时，让稀释胶乳静置一定时间，使其中的泥砂等杂质沉降。将混合池上部清洁胶乳经细滤进入凝固槽，准备凝固。池底含泥砂的肮脏胶乳另外回收处理。

也可在胶乳进厂时采用离心沉降器除去泥砂杂质。这样，在稀释胶乳排入凝固槽时可省去细滤操作。

(2) 胶乳的凝固　通常采用乙酸或甲酸使胶乳结成凝块，分离出大量乳清，这是胶乳进行化学脱水的过程。

胶乳凝固设备　一般都用长方形凝固槽。胶乳加酸搅匀后即插入隔板，使之分隔成厚约3cm的凝块，以便后续工序的压片和干燥。

胶乳凝固浓度（加酸后的干胶含量%）一般控制在14%～18%。在夏季或隔天压片时，可采用14%～16%的凝固浓度；冬季或当天压片时，则以16%～18%为宜。通常稀释浓度比凝固浓度高1.5%～2%。

胶乳凝固用酸量应根据气温和凝块熟化时间而定。夏季气温高或隔天压片时，用酸量少些；冬季气温低或当天压片时，用酸量多些。用乙酸作凝固剂时，凝固适宜用酸量为干胶重的0.5%～0.8%；用甲酸时为0.3%～0.5%。凝固胶乳总用酸量还应加上中和胶乳含氨所需的用酸量。

生产上还有采用原浓度凝固制造烟胶片的。在这种情况下，用圆柱形凝固桶凝固不加水稀释的胶乳，制得的圆柱形凝块用带锯切割成连续的薄片，然后再用压片机滚压和切割成短片。

(3) 凝块的压片　压片设备为多台一对辊筒组成的压片机，有手摇式和机动式两类。机动压片机常用的有“四合一”和“五合一”两种，分别由四对压辊和五对压辊组成。其最后一对压辊为花纹辊，将胶片表面压制成许多菱形小花纹，增大胶片表面积以加速其干燥。压片前凝块含水约300%，压片后胶片含水降至60%左右。因此，压片操作是凝块机械脱水的过程。不仅如此，凝块含有的部分残酸和非橡胶物质亦随压出的乳清一起排去。在压片过程中不断喷淋清水，压片后还将胶片置清水中漂洗，使所含残酸和非橡胶物质进一步除去，提高产品质量。

将压好并经漂洗的胶片随即挂于挂胶车的竹竿上，使之滴水2～4h，进一步减少胶片在干燥前的含水量。滴水时间不宜过长，否则不仅胶片会发酵变色，影响外观质量，还会延长胶片的干燥时间。

(4) 熏烟干燥　胶片滴水后，将挂胶车推入烟房，让木柴闷烧的烟气一方面使胶片具有较好的防霉性，另一方面将胶片所含的剩余水分最后除去。

干燥胶片用的烟房大致可分为三类。

a. 单层固定架式烟房　其容量较小，仅可挂胶片数十至数百片，适于个体户或小型乡镇制胶厂使用。

b. 楼房式烟房　一般建为两层，层间的楼板可通烟气，内设固定挂胶架。

c. 洞道式烟房　呈长方形、内装轻便铁轨，挂胶车从一端推入，每隔一定时间在铁轨上移动一个位置，胶片干燥后从另一端推出烟房。供烟用的火炉均设置于烟房一侧的地下，木柴在其中焖烧产生的烟气通过烟道导入烟房中。胶片完全干透在前两种烟房需时5～7d，在后一种烟房仅需4d。

胶片初始干燥温度控制在50℃左右，12h后，胶片含水量降至约10%时可逐渐升温，但最高温度一般不超过70℃。否则胶片易产生水泡、变色、氧化发粘，甚至断裂。当胶片呈棕色透明，含水量达0.7%以下时，即可移出烟房。要避免已干透的胶片留在烟房中长期受热，否则将降低胶片质量。

(5) 分级和包装　已熏烟好的胶片，根据其是否具有气泡、胶锈、发粘等缺陷，按照《天然橡胶等级质量和包装国际标准（绿皮书）》[26]的技术规格文字说明并对照实物样本进行外观分级。将同一级别的胶片定量堆选于包装箱中，加压定形为方整的胶包，在其表面刷上涂包溶液，打上级别号码和制胶厂标记等即可入库。

烟胶片能耐久贮存，工艺性能和物理机械性能良好，可用来制造各种橡胶制品，是生产轮胎等高级橡胶制品的重要原料。

7.1.2. 风干胶片[27]

风干胶片是胶乳加酸凝固，凝块经压片，用自然风干或烘干而制成的浅色胶片。其生产工艺过程除胶片干燥采用自然风干或与热烘相结合的方法外，其余的与烟胶片相同。中国生产风干胶片还在胶乳凝固前加入具有一定催干作用的氯化亚锡，因而干燥较快，消耗热能较少。烘胶的热源除用木柴外，还可用煤、电、油等，这对解决制胶地区缺柴问题具有一定意义。由于氯化亚锡还具有防止胶片氧化变色的作用，胶片在干燥过程中又不受烟气的污染，制得的产品颜色金黄，可用来部分代替白绉胶片制造浅色或彩色橡胶制品。也可与烟胶片通用。

风干胶片也采用外观分级法，主要根据其变色、长霉和气泡等外观缺陷的情况判定质量。

7.1.3. 白绉胶片[28]

白绉胶片是以鲜胶乳为原料，采取改善胶乳颜色的适当措施后，经凝固、绉片机压炼、干燥而成带有皱纹的纯白色胶片。根据改善颜色的方法不同，生产白绉胶片有两种方法：1. 全乳凝固法。在胶乳中加入防氧化剂和漂白剂后再加酸凝固。2. 分级凝固法。首先在胶乳中加少量的酸，使全部或大部分黄色物质连同一部分胶乳凝固

出来，并除去之，再加足够的酸将剩下的白色胶乳凝固。所得凝块经绉片机反复滚压后制成很薄的绉片，最后在低于35℃的干燥房中烘干。

白绉胶片主要按颜色分级，价格比烟胶片高，主要用来制造白色和鲜色橡胶制品。

7.1.4. 褐绉胶片

褐绉胶片是以各种杂胶为原料，加工而成表面起皱的褐色胶片。由林段收回的杯凝胶、胶线、泥胶等杂胶运往制胶厂后，分类放入浸泡池中加水浸泡。其目的是防止氧化变色和使杂胶软化，有利于压炼过程中杂质的脱除。然后用洗涤机充分脱除杂胶中的杂质，再以多台绉片机将杂胶反复撕裂和揉搓。一方面在水流喷射下进一步冲去残存的杂质；另一方面使杂胶充分混合均匀，所得绉胶片的颜色和质量都比较一致。将压好的绉胶片置于防霉剂溶液中浸泡一定时间，再挂在自然风干房或加热干燥房中干燥。最后按外观分级法进行检查分级后便可包装出厂。

褐绉胶片是一种品位较低的橡胶，主要用来制造胶鞋、胶管、胶带以及一般杂制品。中国近年来多将杂胶制作标准橡胶，现很少有褐绉胶片出售。

7.2. 标准橡胶

标准橡胶是指质量符合“标准橡胶规格”的各种生胶。虽然达到标准橡胶质量标准规定指标的各种片状生胶也可以标准橡胶名义出售，但标准橡胶一般都采用颗粒橡胶的新工艺生产，即将胶乳凝块或杂胶加工成颗粒状橡胶，分别称为胶乳标准胶和杂胶标准胶。新工艺橡胶与传统的片状胶生产相比，具有如下优点。

(1) 生产周期大大缩短 颗粒胶由于表面积大大增加，干燥时间显著减少，生产周期从6～20d缩短为4～6h。

(2) 采用技术分级代替外观分级 这能较好地反映橡胶的实际使用性能，并有利于提高产品的质量和一致性。

(3) 设备的生产能力大，适应性广 既能加工胶乳凝块，也能加工杂胶。这有利于扩大制胶厂规模，提高工效和设备利用率。

(4) 用塑料薄膜改进胶包包装 使产品在贮运时不易发霉，使用时可免去剥除包皮的工序。

标准橡胶于1965年首先由马来西亚生产后，深受用户欢迎，其他产胶国相继效法，目前年产量已占世界天然橡胶总产量的50%左右[29]。生产颗粒橡胶有碎裂法、剪切法、挤压法、锤磨法和撕碎法等。生产实践表明，锤磨法具有生产效率高，适应性广，维护简单，安全性好等优点，已发展成为生产上广泛使用的方法。其生产工艺流程如图3所示。

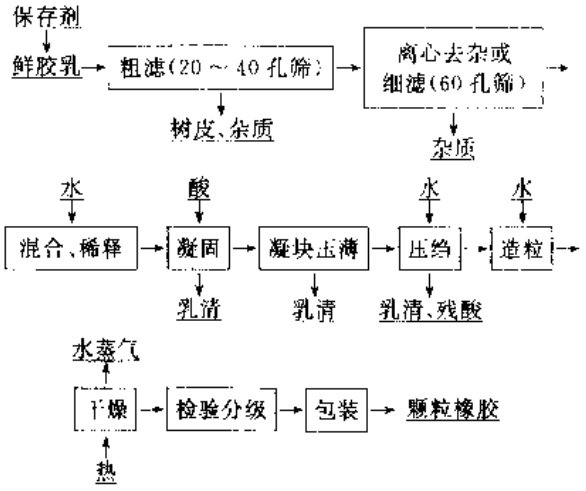


图3 锤磨法生产颗粒橡胶工艺流程

兹将主要工序简述如下。

7.2.1. 胶乳的凝固

胶乳凝固浓度一般控制在23%～25%。适宜用乙酸量为干胶的0.5%～0.8%。目前普遍采取深层凝固法，取消隔板，凝固胶乳深度可达45cm。其优点是生产效率高，劳动强度低和厂房面积小。

7.2.2. 凝块的压薄

厚度达10cm以上的凝块，必须先经压薄机将厚度减至6～8cm后再送入绉片机压绉。否则凝块会因打滑而造成进料不均匀，压出的绉胶片不连续并降低生产效率。过去使用单对辊筒的压薄机，只能加工厚度25cm以下的凝块。中国发明的两对辊筒的超厚凝块压薄机可加工厚达45cm的凝块，因而在不增加凝固车间面积的情况下，只需将原有的凝固槽加深，便可成倍提高对胶乳的加工能力。

7.2.3. 凝块的压绉脱水

一般采用三台绉片机使凝块脱水和压绉。绉片机的主要特点是两辊筒的转速不同，因而当凝块通过绉片机时，由于受到强烈的液压和剪切作用，不但大量脱水，而且表面起皱，压出的绉胶片后经造粒所得的胶粒，表面粗糙，在干燥时不仅因蒸发水分的表面积增大，所需时间减少，而且粒子间不容易粘结、透气性好。

7.2.4. 造 粒

造粒所使用的设备为一台进料绉片机和一台锤磨机。锤磨机造粒的原理是利用处于高速运转的具有很大动量的锤片与进料绉胶片接触的瞬间，把部分动量传递给胶料，产生强烈的碰撞作用将胶料撕碎成小胶粒。进料绉片机的作用主要是使锤磨机进料均匀，以便锤磨机工作电流稳定，造出的粒子均匀，其次也有使绉胶片在造粒

前进一步脱水和压薄起皱的作用.

7.2.5. 干　燥

标准橡胶的干燥普遍采取热风穿透干燥法。此法是以 90～125℃的热风直接穿透胶层、使橡胶受热干燥。湿胶层的厚度视干燥方法不同而异，深层干燥法一般为 60～70cm，连续干燥法（浅层干燥法）为 20～30cm。使用的热源主要为重油或柴油，也有采用煤和水电的。

与片状橡胶相比，标准橡胶经过造粒改变了物料性状，不但脱水较充分，胶粒含水量较低，而且蒸发水分的表面积大大增加，因而干燥速度快，燃料消耗少，还由于提高了干燥温度以及利用强制通风和部分废气循环，使干燥周期缩短，热的利用率增大。

(1) 热风干燥的特征　当湿胶粒与干燥介质（热风）接触时，由于胶粒表面水分汽化，逐渐形成胶粒内部与表面的温差。于是湿胶粒内部的水分不断向表面扩散移动，并在表面不断汽化，干燥介质不断地将汽化水分带走，从而使橡胶逐渐干燥。

图 4 为标准橡胶在干燥过程中胶层温度变化的典型曲线[30]。从图中可以看到，标准橡胶干燥过程可分为三个明显的阶段，即预热阶段、恒速阶段和降速阶段。C 点为临界点，与其对应的橡胶含水量为 10%左右。

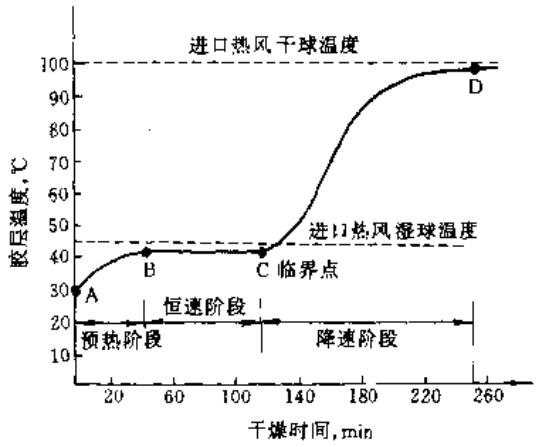


图 4　标准橡胶干燥过程中胶层温度变化曲线

在恒速干燥阶段，胶层温度迅速升到接近干燥空气的湿球温度时就保持不变。风量的大小对恒速阶段的干燥影响较大，在一定温度条件下，风量越大，则恒速阶段的干燥时间越短；胶层越深，则恒速阶段的时间越长。此外，胶粒干燥前的含水量越高，恒速阶段的时间也会越长。这一阶段所需时间约占标准胶总干燥时间的 1/4。

在降速干燥阶段，胶粒含水量降至 10%以下，胶层的温度逐渐升高到接近热空气的干球温度时，标志标准橡胶已完全干透。风量的大小对此阶段的干燥时间影响不大，胶层的厚度也影响较小，但干燥温度对降速阶段的干燥有重大影响。表 1 是在胶层厚度和风量都固定的条件下，变动干燥温度所得的试验结果。

表 1　降速阶段热风温度与干燥时间的关系[30]

干燥温度，℃	140	120	100	80	60
干燥时间，min	36	98	124	318	754
时间比率	0.29	0.79	1	2.56	6.1

由表 1 可以看出，干燥温度由 80℃提高至 100℃时，降速阶段的干燥速度提高了 156%；而温度由 100℃提高到 120℃时，干燥速度仅提高 21%。因此，将干燥温度控制在 100～110℃是较适宜的。若温度过高，既不经济，又容易引起橡胶氧化发粘，使塑性保持指数降低。

(2) 半连续深层干燥法　这是标准橡胶厂广泛采用的方法。此法是将装好湿胶粒的干燥车从洞道式干燥柜的一端依次间歇地推入，把胶粒已干的干燥车从干燥柜的另一端推出。洞道式干燥柜一般采用砖结构，仅在划分干燥段处设置钢结构的框架以加固洞道并提供安装密封材料的位置。顶面用水泥预制板覆盖。洞道壁上设有若干个进风口、回风口和废气排出口。按照热风穿透一次为一个干燥段，生产上常用的洞道式干燥柜有四段和六段两种形式，如图 5 和图 6 所示。

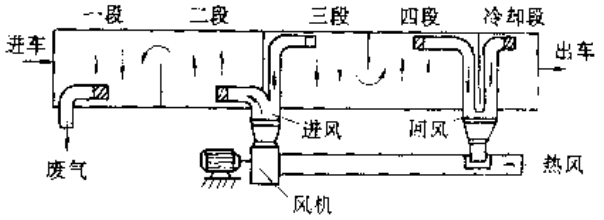


图 5　四段干燥柜示意图

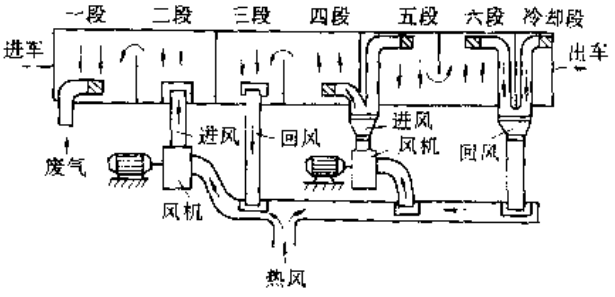


图 6　六段干燥柜示意图

半连续深层干燥法的主要缺点是容易产生局部干燥不完全，即所谓“夹生”现象。这是由于胶层很厚，当橡胶受热软化后容易粘结，加上重力的作用使胶层被压实，因而对热风的流动产生很大的阻力。“夹生”常产生在干燥箱的中心部位，因而不易检查出来。另一缺点是由于干燥箱中热风温度分布的不均匀性，使干燥箱中靠近上下面的橡胶先干燥，由于总干燥时间需 4～8h，这部分先干的橡胶往往由于过长时间的加热而产生发粘现象。此外，深层干燥最后所得的是大胶块，卸料、称重和搬运操作都较困难，也不利于实现机械化和连续化生产。

(3) 输送带式连续干燥法[31] 此法是由振动筛将湿胶粒均匀地铺在干燥链带上。链带连续运行将湿胶层徐徐带入干燥器，先后经过四个干燥段和一个冷却段，完成干燥过程。最后由卸料装置连续自动地卸料。

输送带式连续干燥器（图 7）用角钢作框架，内部架设承载胶粒的循环链带，外壳覆盖用玻璃棉及纤维板做成的保温板。干燥器的后部装有一套包括剥胶辊、刮胶辊和碎料辊的卸料装置。

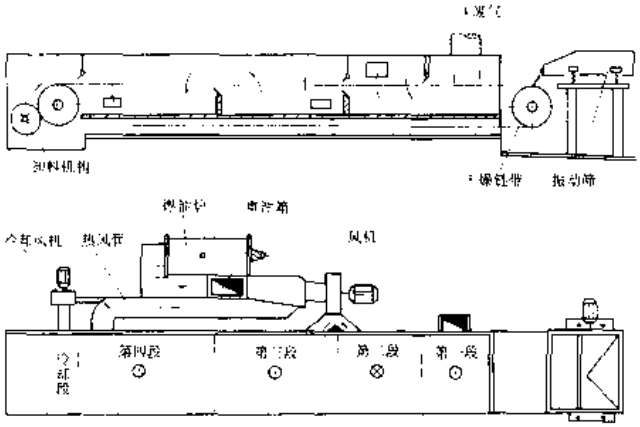


图 7 输送带式连续干燥器示意图

输送带式连续干燥法可大大提高标准胶生产的机械化和连续化程度，减轻工人的劳动强度。由于采用浅层干燥（胶层不超过 28cm），使干燥周期进一步缩短为 2.5h，且容易检查和剔除夹生胶，从而保证了产品质量。不仅如此，其生产效率较高，燃料和动力消耗较少，技术经济效果显著。但由于其前后工序必须连续操作，故对制胶厂的生产和设备维护的技术水平要求较高。

7.2.6. 分级方案

建立橡胶的合理分级制度不仅可为橡胶制品工业选用原材料提供重要依据，还能帮助制胶厂发现生产中存在的问题以便及时解决，促进生产的发展和产品质量的提高。20 世纪 60 年代初期由于出现了颗粒橡胶生产新工艺，产品的最后形式由传动的片状变成了坚实的胶块，加上外观分级的不合理，有必要制订新的分级方法。1964 年马来西亚首先提出了“标准马来西亚橡胶（SMR）方案”，并于 1965 年首次在市场上销售按此方案分级的标准橡胶。其主要特点是按技术性能分级，而不是根据外观保证质量。随后各主要产胶国先后参照标准马来西亚橡胶方案制订本国标准橡胶分级方案，这些方案均大同小异，没有原则区别。为了巩固和提高标准橡胶声誉，不断满足橡胶用户要求，标准马来西亚橡胶方案先后于 1970 年、1979 年和 1991 年作了三次修订，最后修订的标准马来西亚橡胶分级方案见表 2。

标准橡胶的国际标准 ISO 2000—1978 是参照 SMR

表 2 SMR 规格方案（1991 年强制实施）[32]

参数	SMR CV60	SMR CV50	SMR L	SMR 5①	SMR GP	SMR 10CV	SMR 10	SMR 20CV	SMR 20
	胶乳			胶片	混合胶	杂胶			
留在 44μm 网上的杂质（最大值），%（重量）	0.02	0.02	0.02	0.05	0.08	0.08	0.08	0.16	0.16
灰分含量（最大值），%（重量）	0.50	0.50	0.50	0.60	0.75	0.75	0.75	1.00	1.00
氮（最大值），%（重量）	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
挥发物（最大值），%（重量）	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
快速华莱士塑性值（P_0）（最小值）			35	30			30		30
塑性保持指数（PRI）（最小值），%②	60	60	60	60	50	50	50	40	40
拉维邦颜色									
单个值（最大）			6.0						
范围（最大值）			2.0						
门尼粘度 $ML_{1+4}100℃$②	60(+5,−5)	50(+5,−5)			65(+7,−7)	③		③	
硫化特性④	R	R	R		R	R		R	
等级颜色标志	黑色	黑色	淡绿	淡绿	蓝色	深红	褐色	黄色	红色
塑料包皮颜色	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
塑料带颜色	橙色	橙色	透明	乳白	乳白	乳白	乳白	乳白	乳白

① SMR5 的两个副级是 SMR5 RSS 和 SMR5 ADS，是分别用烟胶片和风干胶片直接打包制备的。

② 附加的对生产者限制和有关的控制，也是马来西亚橡胶研究院施加的，以提供更多的额外保证。

③ 目前，SMR 10CV 和 SMR20CV 在没有技术规格的情况下，生产者的最终产品 SMR10CV 的门尼粘度控制在 60(+7,−5)，而 SMR20CV 则控制在 65(+7,−5)。

④ 提供流变图和硫化检验数据（Δ 转矩，最适硫化时间和焦烧时间）。

分级方案于 1978 年制订的，其质量指标要求比 1991 年新修订的 SMR 规格低。

兹将标准橡胶各项主要分级指标的意义简述如下。

(1) 杂质含量　是指橡胶样品经溶剂溶解后，用孔径 44μm 的筛网过滤，筛余物烘干后的重量占样品重量的百分数。橡胶中的杂质会使橡胶制品的性能降低，如不耐撕裂，不耐屈挠，不耐磨，生热高，使轮胎脱层等。对内胎和薄制品危害更大，常引起漏气和爆破。因此，杂质含量高的橡胶不能用来制造性能要求较高的制品。

(2) 灰分含量　是指橡胶经高温灼烧后留下的灰烬重量占样品重量的百分数。实际上灰分是橡胶本身所含的无机盐和外来杂质的燃烧残留物。其中以铜、锰、铁等金属及其盐类对橡胶耐老化性能有较大的危害性。

(3) 氮含量　橡胶中的氮主要来源于其所含的蛋白质，氮的重量约占蛋白质平均重量的 16%。因此，将氮含量乘上 6.25，大体上便是蛋白质含量。蛋白质含量高的橡胶容易吸潮长霉，不利于制造绝缘橡胶制品，更重要的是生热性大，动态性能差。

(4) 挥发物含量　是指橡胶样品经加热后损失的重量占样品重量的百分数。橡胶中的挥发物主要是水分。水分含量高，特别是含有夹生胶时，在贮存过程中容易长霉发臭；在塑炼时容易打滑，以致延长塑炼时间；在混炼时配合剂容易结团而分散不均；硫化时可能产生气泡，增多废次品。

(5) 快速华莱士塑性值 P_0　是用华莱士快速塑性计将给定的橡胶试样在一定加热条件下施加恒定压力后，在仪器千分表上指示的厚度。此值愈大，橡胶的可塑性愈小，橡胶的平均分子量一般较高，生胶质量较好。但必须指出，生胶在贮存过程中，由于分子间的自然交联，P_0 值会增大，这并不表明生胶质量变好，只说明其加工性能有所变化。

(6) 塑性保持指数 (PRI)　是指橡胶试样在 140℃ × 30min 老化后的快速华莱士塑性值 P_{30} 与老化前的 P_0 值之比 (P_{30}/P_0) 的百分数。PRI 表示橡胶的耐老化性能，其值高说明橡胶抗氧化断链的性能好。此外，PRI 还与生胶塑炼的操作性能以及硫化胶的主要物理机械性能之间存在良好的相关性，即 PRI 高的橡胶，这些性能往往较好。

7.2.7.　包装、标志和贮运

包装的目的是保持胶包内橡胶的清洁、干燥，防止在贮运过程中受外来杂质的污染。此外，胶包保持方正还有利于贮存和运输。标准橡胶一般都用油压机压成坚实、方形的胶块，用聚乙烯薄膜袋封装成净重 $33\frac{1}{3}$kg 的胶包，每 30 个胶包 (净重 1t) 装入一个条板箱以便装卸和运输。也有采用紧缩包装法的[33]。此法也是将 30 个胶包作为一个单元，用一个经过拉伸和冷却固定其分子变形的厚塑料膜所制的袋套住，然后加热此塑料袋，使之收缩并紧固于胶包。中国标准橡胶的胶包净重 40kg，用聚乙烯薄膜袋包好后，外用聚丙烯编织袋封装，贮运时不再使用条板箱。值得注意的是，橡胶系热的不良导体，当其离开干燥器后必须待胶温降至 60℃以下才能打包。否则，胶包内的热量难于散失，橡胶性能将受到危害。

在每个胶包的袋上应注明品种、等级、制胶厂代号、生产日期等标志。

贮存胶包的仓库，要求通风良好，不漏雨，胶包不受阳光直射，库内温度不宜超过 35℃。胶包要分种类和级别堆放，须放置于离地面高 30cm 和距离墙壁 10cm 以上的木板上，以防受潮。堆叠胶包时，高度一般不超过 5 层，以免下层胶包受压变形。各堆胶包之间应留有通道，以便取出和搬运。

装运胶包的车辆、车箱要清洁、干燥；运输途中要用帆布遮盖，防止日晒雨淋；胶包不要与其他物质特别是易燃物质、油类等混装。

7.2.8.　浅色、恒粘和通用标准胶

在 SMR 方案中列有浅色标准胶 (SMRL)、恒粘标准橡胶 (SMR CV) 和通用标准橡胶 (SMR GP) 的级别。这些橡胶各具特点和使用价值，故简介其生产方法和主要特点。

(1) 浅色标准橡胶　具有天然的淡琥珀色，是标准胶中唯一有颜色规格的等级，即颜色浅是其最重要的特征。可用它代替白绉胶片生产浅色或鲜色的橡胶制品，其价格比白绉胶片低。在制造浅色标准胶过程中要尽量避免可能使产品颜色加深的因素。

a. 选好原料鲜胶乳，不同无性系胶乳。由于天然黄色物质 (主要是类胡萝卜素) 的含量不同，制得的橡胶颜色也不同。因此，必须选择无性系橡胶颜色白的胶乳作原料。

b. 注意保存剂的应用。甲醛之类的保存剂会使橡胶颜色加深，氨的用量高且保存胶乳时间长时，也会加深橡胶的颜色。推荐使用氨和硼酸的复合保存体系，以 0.03%氨 + 0.2%硼酸或 0.03%氨 + 0.5%硼酸可使胶乳的保存时间分别达 12h 和 20h。为了防止酶致黑，还须在胶乳混合后尽快加入对干胶重的 0.05%的焦亚硫酸钠。

c. 适当稀释胶乳。在凝固前稀释胶乳对改善橡胶颜色有所帮助。

d. 将胶乳凝固 pH 控制在 5.2 左右。凝固 pH 高时，制得的橡胶颜色较浅，但太高时又会导致胶乳凝固不完全，从而造成橡胶的损失。

e. 采用锤磨法造粒，并在压绉、造粒过程中对凝块、凝粒进行充分水洗，以除去在橡胶干燥时使其颜色加深

的乳清物质。

f. 凝块和凝粒熟化时，最好浸没在水中以免氧化变色。必要时可用焦亚硫酸钠溶液喷洒凝块表面，以防酶致黑。

g. 干燥温度以100℃为宜。温度过高，橡胶颜色变深；温度过低，虽颜色较浅，但会延长干燥周期。

(2) 恒粘标准橡胶 这种橡胶是指门尼粘度固定不变的标准橡胶。使用这种胶的好处是操作性能比较稳定，特别是SMR CV50不经塑炼便可直接加入配合剂进行混炼，可大大节约能耗。天然橡胶因分子链上存在的醛基在贮存过程中会与邻近橡胶分子的醛缩合基产生缩合反应，使橡胶分子交联，从而出现橡胶硬化的现象。制造恒粘胶的方法是在胶乳凝固前加入干胶重0.15%的盐酸羟胺或中性硫酸羟胺，使之与橡胶分子的醛基反应，以抑制上述的交联作用，然后再加酸凝固胶乳，造粒、干燥，制成粘度稳定的产品。若欲制造颜色浅的恒粘橡胶，可改用氨基脲化氢氯代替羟胺作粘度稳定剂。

使用羟胺的优点是，既可达到稳定橡胶粘度的目的，还可减少保存剂氨的用量及后来凝固胶乳的用酸量。

不同品系胶树所产的橡胶，其粘度往往不同，因而经过稳定粘度处理的橡胶，其粘度决定于来自的胶树品系。为了保证所产恒粘胶能保持所要求的粘度，有必要对各来源的胶乳进行定期粘度检验。然后有选择地掺合鲜胶乳来达到一定橡胶粘度的目的。不同来源胶乳掺合后制得的橡胶粘度可用下式测算：

$$V_R = \Sigma V_i \cdot X_i$$

式中 V_R——混合胶乳制得的橡胶门尼粘度；

V_i——i处胶乳制得的橡胶门尼粘度；

X_i——i处橡胶的重量份数。

(3) 通用标准橡胶 是由胶乳橡胶、胶片和田间凝块混合制成的标准胶。生产这种橡胶的目的是满足用户特别是轮胎制造业需要大量操作性能一致、价格又适中的生胶的要求，同时为小胶园生产技术分级橡胶和提高经济效益创造条件。

通用标准胶的生产方法是将仔细凝固的胶乳橡胶和(或)胶片(未烟胶片或烟胶片)60重量份(其中仔细凝固的胶乳或相当于5号胶质量的胶片至少占通用胶干重的20%)与40重量份的田间凝块混合，经喷洗压绉、造粒、浸渍4%羟胺溶液、干燥而成。这种橡胶的主要优点是：粘度稳定，性能一致，硫化胶的物理机械性能可和10号胶相比。因此，对轮胎和普通橡胶产品制造业都颇有吸引力。

7.3. 特种生胶

特种生胶是指采用非常规方法或进行化学改性制成的生胶。天然橡胶是所有弹性体中各种性能达到极佳平衡的一种材料，仍是目前最好的通用橡胶。然而随着合成技术和工艺的突飞猛进，具有特殊性能的合成橡胶不断涌现，天然胶的某些传统应用领域不断被专用合成橡胶占领。为了开辟天然橡胶应用的新途径，同时为了适应橡胶制品工业自动化、连续化对生胶性状的新要求，主要天然胶生产国的研究机构一方面探讨天然橡胶的化学改性，一方面改变橡胶加工方法，不断增加特种生胶的新品种。

7.3.1. 散粒橡胶

散粒橡胶是指粒径小于1mm的橡胶粉或粒子不大于10mm的胶粒，不互相粘结、能自由流动的橡胶。

(1) 制造方法 已研究的有机械磨碎、喷雾干燥、碎裂卤化、挤压氯化、包囊隔离、单纯包囊、碎凝隔离等多种方法，但现推广应用于生产的仅下列三种。

a. 机械磨碎法 先将块状生胶经过机械加工制成粒状胶，再在碾磨室中将胶粒碾细、过筛，并混入10%～30%二氧化硅、硬脂酸钙或滑石粉等隔离剂，以防止细胶粒互相粘结。此法的优点是不需进行干燥，故消耗能量较少，而且任何类型的固体生胶(包括杂胶)都可采用此法。此外，控制好隔离剂的种类和加入量，能很好地调节橡胶的性能。但此法仅适宜制品厂应用，如在产胶区生产，将大大增多密度小，体积大的散粒胶的包装、运输费用。

b. 喷雾干燥法[34] 先用藻酸钠将鲜胶乳膏化浓缩至干胶含量约35%。将所得浓乳输入喷雾干燥塔，使之与含有二氧化硅的热空气一起，从塔顶通过喷雾器成细雾落下。隔离剂二氧化硅的用量为干胶重的6%。干燥塔温度上部为180℃，下部100℃，内装旋转刮板，可将粘附在壁上的橡胶刮下。从塔底排出的橡胶呈块状，再用设有孔径1mm筛网的粉碎机粉碎和滤出胶粉。最后加入1%～2%的硬脂酸钙作隔离剂，用四层纸袋包装，装入木箱出售，每箱净重0.5t。此法虽具有保持胶乳原来胶粒大小的优点，但不能使用价廉的杂胶作原料，使用的隔离剂多，热能消耗大，制得的橡胶门尼粘度高。

c. 碎裂氯化(或溴化)法[35] 首先加干胶重0.7%的蓖麻油和0.08%的焦亚硫酸钠入胶乳，再加甲酸凝固，用挤压切粒机造粒。将胶粒置于含有效氯为干胶重2%的，由次氯酸钠和盐酸组成的水溶液中进行氯化，最后在100℃干燥。将胶粒压缩成密度为650kg/m³的胶包，用聚丙烯塑料袋包装，每袋净重20kg，再装入条板箱(净重1t)出售。此法的优点是不使用隔离剂，避免了隔离粉在橡胶中分布不均匀，影响制品性能的毛病，而且胶粒表面氯化后不易互相粘结。缺点是氯化效率较低，氯含量高时，橡胶塑性保持指数会降至60以下，门尼粘度偏低。

(2) 使用散粒橡胶的优点 散粒橡胶有可能使橡胶制品工业又一次实现重大革新，生产工艺发生根本变化。

使用这种橡胶的好处如下。

a. 可免除胶包的切割工序，实现生胶自动称量。

b. 缩短混炼周期，因而减少动力消耗。

c. 配合剂分散较好，混炼胶质量较易均匀。

d. 混炼胶排胶温度低，对环境污染，工人劳动条件也相应改善。

e. 在加工过程中，橡胶吸热少，焦烧倾向小。

f. 对生产橡胶制品的全过程易实现连续化和自动化。

g. 将散粒胶与连续混炼挤出机联合操作，可比单纯混炼降低设备成本 27%，劳动成本 60%，能量成本 11%。

7.3.2. 液体橡胶

液体橡胶是外观像蜂蜜、分子量通常为 1 万～2 万的不含水的低分子量弹性体。由于经济技术条件的限制，液体天然橡胶迄今尚未作商业规模的生产。

(1) 制造方法　近年来研制液体天然橡胶主要有两种方法。

a. 氧化还原降解法[36]　利用氧化还原体系使橡胶氧化降解。以空气的氧为氧化剂，苯肼为还原剂，将胶乳加热，按反应条件不同，可制得分子量为 3000～20000 的液体橡胶。其反应过程是：苯肼在氧和热的作用下，生成重氮化合物。接着以其自由基攻击聚异戊二烯链上的亚甲基和双键，生成大分子自由基的氢过氧化物和端基过氧化物。这些物质接着分解，因而引起链断裂并生成具有以羰基为端基的低聚物。有过量苯肼存在下，羰基被转化为苯腙，从而保证了所得解聚橡胶的稳定性。

影响反应的主要因素有如下几种。

(a) 胶乳稳定剂。最好选用对干胶重 1%的油酰基对甲氧基苯胺磺酸钠作稳定剂，以免用有机溶剂从反应介质中分离液体解聚物。这样，仅加电解质或稀酸就能使解聚橡胶从胶乳中沉淀出来。最后进行低度真空干燥。

(b) 苯肼用量。苯肼愈多，橡胶解聚愈快。要根据需要的橡胶分子量选定苯肼用量。

(c) 反应时间。橡胶最初解聚很快，8～10h 后变慢。在温度 70℃和适宜苯肼用量下，一般选定反应时间为 20h。

b. 光敏化降解法[37]　将天然橡胶与其重 1%的硝基苯(光敏剂)置于炼胶机混匀，制成薄片，再置于日光下曝晒约 1.5h。此时光敏剂吸收日光的紫外线被激发至高能状态，其分子与空气的氧分子碰撞，产生新生态氧[O]，使橡胶分子直接受到氧化降解。活化的光敏剂也可从橡胶分子链夺取氢原子，使之生成自由基，接着与氧反应，产生氢过氧化物，然后再发生裂解，生成分子量较低的液体橡胶。

(2) 使用液体橡胶的优点　能免除切胶、热烘、塑炼等工艺操作，简化橡胶制品生产工序；便于各种配合剂与橡胶的混合，减少动力消耗；易于成型和自动化生产，减少使用设备；容易低温硫化，有利于某些场合的应用。

液体橡胶具有广泛用途。例如，可用制硬度极低的橡胶制品；也可加入适量硫黄制备优质硬橡胶；配入胶料硫化后作为抽不出的增塑剂；作为橡胶配合剂的覆盖层，可提高这些配合剂与橡胶的相容性，缩短混炼时间，减少粉状配合剂的飞扬；用来制备胶粘剂不仅粘性好，而且可免去一般含水或溶剂胶粘剂必需的干燥工序。此外，还可用液体橡胶制造工业部门和艺术品所需的弹性模具以及印刷业所用的弹性衬垫，填充绝缘金属线管子的空洞。

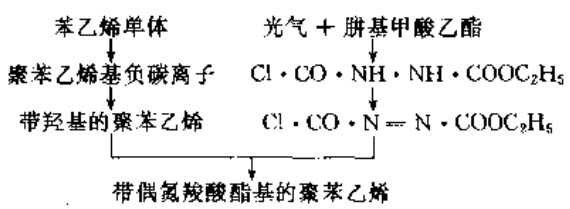
7.3.3. 热塑橡胶

热塑橡胶是指在常温下显示硫化橡胶的特性，在高温下又能塑化成型的材料。

(1) 制造方法　目前制备热塑天然胶的方法主要有两种。

a. 共混法[38]　热塑橡胶由弹性相和硬相组成，由于在温度高于其硬相软化点或熔点时会失去弹性，因此一般都选用熔点高达 170℃的聚丙烯与天然胶共混，制备在高温下仍具有刚性的热塑天然胶。先将粉状或粒状等规聚丙烯和天然胶加入机温超过聚丙烯熔点的密闭式炼胶机中，3～4min 后再加入少量交联剂二异丙苯，在高剪切力作用下使之掺合均匀。约 7min 后排料。趁混合胶料很热的情况下通过开放式炼胶机一次，压成厚 4～8mm 的胶片。然后通过切割机或造粒机切成胶条或胶粒。如有必要，还可加入炭黑、防老剂等。改变弹性相(天然胶)和硬相(聚丙烯)的比例，可获得刚性范围非常广的共混物。聚丙烯用量愈多，所得热塑橡胶的刚性愈大。

b. 梳形接枝法[39]　早已证实，具有高弹性的主链与相当多的短硬聚合物侧链的接枝共聚物是热塑性橡胶。本法是先制备反应预聚物，再与天然胶主链进行接枝。将光气($COCl_2$)与肼基甲酸乙酯($NH_2 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$)反应生成氯化 2-乙酯基羰基肼($Cl \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot COOC_2H_5$)。再在吡啶存在下用溴水使之氧化，生成中间产物酸性偶氮氯化物($Cl \cdot CO \cdot N=N \cdot COOC_2H_5$)。另外，在苯乙烯单体中加入丁基锂作引发剂，使单体进行阴离子聚合，加环氧乙烷和酸终止聚合反应，并生成各个链的一个末端带一羟基的聚合物。最后加入制好的酸性偶氮氯化物与之反应，生成端基为偶氮羧酸酯基的聚苯乙烯(反应预聚物)。此反应预聚物的过程图示如下：



将天然橡胶与反应预聚物置于密炼机中，在温度超过聚苯乙烯熔点和高剪切力作用下使之充分混合，由二者的化学反应生成梳形接枝聚合物。这种反应是偶氮羧酸酯基在烯丙双键体系的烯类加成作用，聚异戊二烯链上的每个双键都是潜在的反应位置。此反应如图8所示。

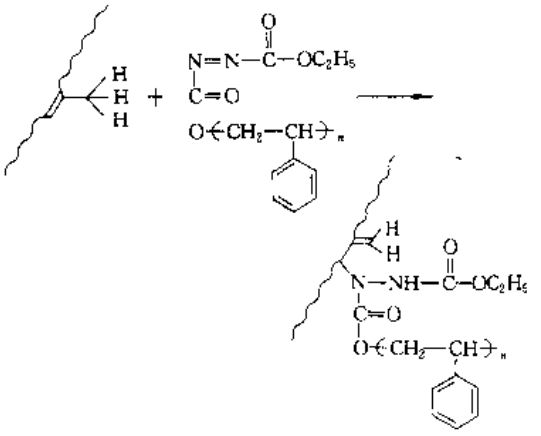
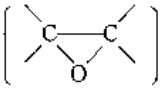


图8 带偶氮羧酸酯基的聚苯乙烯与具有烯丙双键体系的烯类的加成反应

(2) 使用热塑橡胶的优点 不再需要配料和硫化，既可大大简化生产工序，又可省去添加剂费用和节省能源消耗；可用热塑机械加工，设备投资较低，需要劳动力少；加上不合格产品和边角料可重复利用，故可降低制品的生产成本。

由于热塑橡胶硬度和刚性处于橡胶和硬质材料之间，故具有两方面的用途：一方面作为改性组分以提高其他橡胶或树脂的性能(例如用于胶粘剂使其强度提高；用于胎体胶使其强力得到改善)；另一方面作为主体材料以发挥其兼有热塑性塑料工艺性能和硫化胶物理机械性能的特性。例如用于注压胶鞋、汽车的挠性耐冲击零部件(如保险杆、摩擦带、车身地垫等)、一般工业制品(浴室橡胶垫、微孔底、玩具轮胎等)以及密封件、铁路轨枕垫、模制皮箱等。

7.3.4. 环氧化橡胶

环氧化橡胶是用环氧化剂使聚异戊二烯分子链的C═C键生成一定量的环氧基团的橡胶。所谓环氧化程度是指天然胶分子链双键变成环氧基团  的百分数。

(1) 制造方法 胶乳经适当的稳定剂(如平平加O)处理后，在严格控制反应温度、胶乳浓度、酸碱度等条件下，与加入的环氧化剂(一般采用过乙酸或过甲酸)反应，在橡胶分子链上引入环氧基(见图9)。

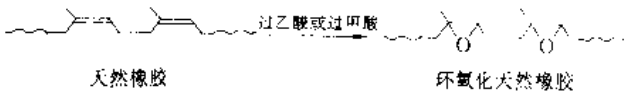
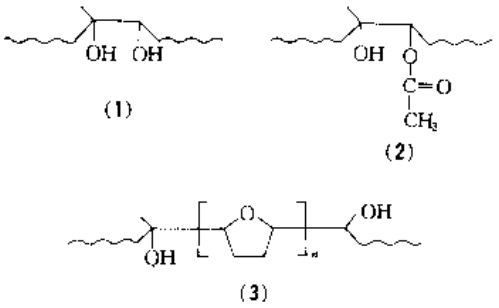


图9 天然橡胶环氧化反应

将反应后的胶乳加热至80～90℃或加脱水剂(如酒精)凝固。再将凝块用绉片机压绉并用水充分洗去其游离酸，最后在50～60℃干燥而成。

在制备环氧化天然橡胶过程中，如反应条件控制不当，将产生二级开环反应，生成二醇(1)、羟基乙酸酯(2)以及呋喃结构(3)等副产物[40]，这就会不同程度损害环氧化橡胶的性能。避免副反应的主要措施如下。



a. 使用的过酸必须不含强无机酸。

b. 酸的总用量必须低，需要增加环氧化程度时，应通过稀释胶乳来校正所需过酸的增加量。

c. 胶乳干胶含量不能过高，否则在反应过程中容易引起胶乳局部凝固。

d. 在整个反应过程中，必须严格控制温度。

e. 在干燥前必须彻底清洗所得的橡胶。

(2) 性能特点及用途 由于环氧化天然胶分子存在环氧基，与天然胶相比，其分子链段自由体积减少，密度增高，分子极性增大。因此，气密性增加，耐非极性和低极性溶剂的能力增大，且环氧化程度愈高，这些性能增大愈多。环氧化程度为50%的产品，其气密性可与溴化丁基橡胶媲美，耐油性相当于含32%丙烯腈的丁腈橡胶，而拉伸强度、断裂伸长率和耐疲劳性能却显著优于上述两种合成橡胶。环氧化天然胶对极性物质的粘着力也随环氧化程度增加而增大。

环氧化天然胶已应用于轮胎工业、胶粘剂和耐油制品等。用这种橡胶制备的胎面胶，具有高的湿抓着力和低滚动阻力；制得的内胎和气密层，显示良好的不透气性；制造的胶粘剂可用于橡胶/橡胶，橡胶/金属，极性聚合物/金属等的粘合；制出的印刷胶辊(其耐油性与单用NBR-34制造的相接近)、工业耐油胶管、胶垫(板)和耐油劳保手套的性能均较好。

7.3.5. 充油橡胶

充油橡胶是指含有一定矿物油的天然橡胶。

(1) 制造方法 有湿法和干法两种。湿法是把乳化好的矿物油加入胶乳中并搅拌均匀，然后加酸使其凝固，

再进行造粒和干燥；干法是把凝块或凝胶团造粒、烘干，趁颗粒胶尚热时，注入一定量的温度为 90℃的矿物油，用拌和机混合均匀，放置 2～12h，使橡胶充分吸油，然后再用双辊炼胶机混合均匀即成。

天然胶充油的比例一般有三种：即天然胶与油的重量比为 75∶25，70∶30 和 60∶40。制备充油橡胶所用的油，大多数是带污染性的芳烃油，少数采用非污染性的环烷油。后者用来制备浅色橡胶。不同的油类只要用量不超过 30%时，对橡胶使用性能均无显著的不良影响。

(2) 性能特点及用途　由于橡胶充油是以低分子油类渗透到橡胶分子链之间，油分子的某些基团包围了橡胶分子的活性基团，从而削弱了橡胶分子链之间的作用力，增加了分子链的热运动和分子链间的相对移动性，故充油橡胶的硬度较低，柔性较大，对各种配合剂有较好的湿润能力，容易混炼均匀。其最大特点是抗湿滑性能好，耐磨性能强，因此，可用来制造轮胎。这种轮胎可在不加钉或不带防滑链的情况下便能在冰天雪地上行驶，还可减少胎面花纹的崩裂。

7.3.6.　易操作橡胶[41]

易操作橡胶是指压出性能优良的天然橡胶。

(1) 制造方法　先将一部分胶乳制成硫化胶乳并用澄清离心机除去其杂质和剩余硫化助剂。然后按干胶计将 4 份未硫化的鲜胶乳与 1 份硫化胶乳混合均匀，加酸凝固，再按烟胶片或绉胶片制造工艺制成易操作烟片胶或易操作绉片胶。如果原料是杂胶，则先将杂胶用洗涤机洗涤后，用绉片机压炼成薄片，然后取上述易操作绉片 1 重量份与杂胶薄片 4 重量份，用绉片机混炼均匀，可制成易操作褐绉胶片。现在还有含硫化胶 80%和 57%的易操作母炼胶出售，其商品名分别为 PA-80 与 PA-57。后者是在前者中加入 40%环烷油而成。将易操作母炼胶与普通天然胶或合成橡胶按一定比例掺合，使掺合胶料含硫化胶 20%时，则这种胶料也具有易操作性能。

(2) 性能特点及用途　易操作橡胶的最显著特点是压出膨胀和收缩小，操作性能优良。压出的胶料不仅表面光滑，且能保持压出机口型的大小和形状。因此，这种橡胶主要用于形状复杂和尺寸要求精密的压出制品，以及硬度低、停放时变形小的制品。值得注意的是，这种橡胶的焦烧时间较短，硫化速率较快，强韧性稍低。

7.3.7.　接枝橡胶

接枝橡胶是在橡胶分子主链上接上某些单体聚合物，使长链型分子结构变成支链型结构的橡胶。

接枝的目的是在保持橡胶分子主链的基本性能的基础上，使橡胶具有接入单体的某些性能，或具有某些新的性能。天然橡胶虽能与多种乙烯类单体接枝，但目前生产的接枝橡胶主要是甲基丙烯酸甲酯接枝橡胶，商品名为 Heveaplus MG，即天甲橡胶。现主要有 MG 30 和MG 49 两种，其甲基丙烯酸甲酯含量分别为 30%和 49%。

(1) 制造方法　制造 MG 30 时，在室温下用 10%的硫酸溶液凝固天甲胶乳；如制造 MG 49 时，则把接枝胶乳加热至 100℃，用 2%的甲酸溶液凝固。将生成的凝块滤出，在绉片机上压炼成绉胶片，置室温下干燥即成[22]。

(2) 性能特点及用途　MG 橡胶耐冲击性能好，伸长率大，硬度高，耐屈挠龟裂和动态疲劳，粘合性能强。主要用来制造具有良好冲击性能的坚硬制品和胶粘剂，如无内胎轮胎中不透气的内贴层，轮胎帘布浸胶用的胶浆等。

7.3.8.　环化橡胶

环化橡胶是经环化剂(硫酸或磺酸)处理后，橡胶分子链由线型结构转变成环状结构的橡胶。其反应过程如图 10 所示。

在反应过程中，氢离子首先打开聚异戊二烯分子的双键，与双键一端的碳原子相结合，使双键另一端的碳原子变成带正电荷的离子，再使橡胶分子进行环化。然后氢离子脱出，又可继续使橡胶分子起环化作用。

(1) 制造方法[42]　过去制造环化橡胶以生胶作原料，用有机溶剂溶解后或将生胶与环化剂一起加热混炼，进行环化反应。后来发现直接用胶乳环化，可大大方便操作和降低生产成本。

用胶乳作原料时，先加非离子稳定剂（如环氧乙烷型）或阳离子稳定剂使胶乳稳定，然后加入浓度 70%以上的硫酸作环化剂，在 100℃下作用 2h，让橡胶完成环

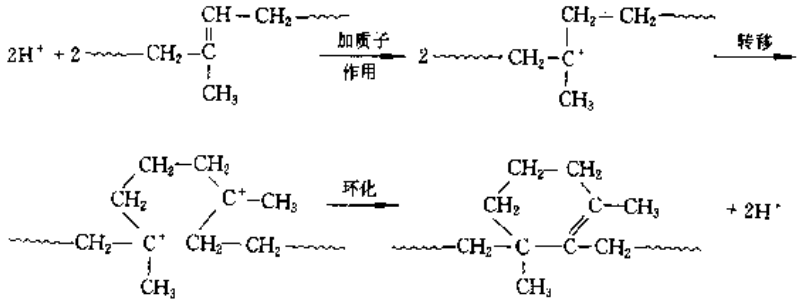


图 10　天然橡胶的环化反应

化。此反应为放热反应，必须注意冷却，否则橡胶有被碳化的危险。待反应完毕后，如采用非离子稳定剂者，则直接倾入大量沸水中凝固；若用阳离子稳定剂者，则用酒精凝固。用氢氧化钠洗涤凝块以除去残酸，然后用清水洗涤、最后干燥即成。

(2) 性能特点及用途　环化橡胶分子链因形成了环状结构，故饱和度减小，密度加大，软化温度提高，折射率增大。虽弹性有所降低，但耐酸、耐碱、耐油和耐其他许多化学药剂腐蚀的性能较好。

环化橡胶主要用作橡胶补强剂，也可用作防护涂料和胶粘剂。用作补强剂时与加各种填料达同一硬度的胶料相比，以环化橡胶作填料者拉伸强度及定伸应力最高，密度最小。加入涂料中可增加涂料的耐酸、耐碱和抗湿性能，对金属、木材及混凝土等具有良好的附着力。

7.3.9. 脱蛋白橡胶

脱蛋白橡胶是经过一定的处理，使蛋白质减至最低含量的生胶。这种橡胶又叫纯化橡胶。

(1) 制造方法　先将鲜胶乳制成纯化胶乳[43]。再将此胶乳稀释至干胶含量5%，加入硅氟化钠水分散体（用量以干基计，相当于干胶的1.2%～1.5%）并搅拌均匀，约30min胶乳便可凝固成较好的凝块。然后压成薄片，采用风干或烘干方法进行干燥。为了防止除去蛋白质的生胶老化，最好在胶乳凝固前加入适量防老剂。硅氟化钠水分散体按下列配方（重量份），用球磨机研磨30h即得。

硅氟化钠	125
皂土	5
氢氧化钾	0.25
水	117.5

也可用离心浓缩胶乳作原料，先将其氮含量降低至0.2%，加入10%的环烷酸铵水溶液（按干基计，占干胶重的0.4%）作稳定剂，搅匀后再加占干胶重0.25%的商品名为Superase的蛋白分解酶，静置消化20h。然后加水稀释至总固体含量约3%，用2%磷酸溶液使胶乳pH达4而凝固。让凝块存放4h，再压成薄绉片，涂抹橡胶重0.3%的蓖麻油，用锤磨机制成小胶块。用0.2%的多胺-D (Polyamine D) 溶液处理此小胶块以提高橡胶的塑性保持指数和硫化速率。最后按常法干燥而成。这样制成的生胶，其氮含量可低达0.03%。

(2) 性能特点及用途　脱蛋白橡胶的主要特点是其蛋白质和水溶物含量极低，耐吸水性优异，电绝缘性良好，蠕变率和应力松弛率较低，抗撕裂性优良[44]。主要用作电绝缘要求高的制品，如电工用手套、胶靴、海底电缆等。也可用来制造生物惰性高的医用橡胶制品以及需要上述性能的制品。

7.3.10. 炭黑共沉胶

炭黑共沉胶是由胶乳与炭黑共同沉淀所得的橡胶。

(1) 制造方法　先将炭黑与水置于混合罐中搅拌约20min，使炭黑湿润，再以齿轮泵打入高速搅拌机进行分散。分散的炭黑分散体按其与干胶一定的比例，流入胶乳-炭黑混合罐连续与胶乳混合。此混合物流入共沉罐中，加酸连续共沉。所得的小胶块经脱水、洗涤、干燥即成炭黑共沉胶。

这种橡胶在制造过程中应注意以下几点。

a. 制备炭黑分散体时如添加分散剂，虽较易使炭黑湿润和分散，但所得炭黑共沉胶制成的轮胎、其行驶里程比用炭黑干混胶制造者少5%～10%[45]。利用高速搅拌法虽可在不加分散剂的情况下使炭黑分散良好，但必须很快与胶乳混合、共沉，否则炭黑将很快下沉，影响共沉胶质量。

b. 高速搅拌机的转速愈高，炭黑分散愈好，共沉胶的性能也愈好。保证分散良好的最低转速为4500r/min。

c. 粉状炭黑比造粒压实的炭黑容易分散，分散体浓度最高不宜超过5%。

d. 胶乳、炭黑共沉前可加入适量矿物油，以降低共沉胶的硬度，改善混炼时的启动困难，又对其他主要性能无不良影响。

(2) 性能特点及用途　与炭黑干混胶相比，使用炭黑共沉胶可缩短混炼时间一半以上，提高硫化速率将近一倍，从而节省大量动力和提高生产效率，且可避免干混时炭黑的飞扬损失，改善制品厂的工作和卫生条件。同时由于炭黑直接与胶乳相混，分散比较均匀，所得硫化胶的物理机械性能较好。

炭黑共沉胶可用来制造轮胎、减震器、密封垫圈和接头等。

7.3.11. 粘土共沉胶

粘土共沉胶是由胶乳与粘土共同沉淀所得的橡胶。

(1) 制造方法[46]　在粘土产区先除去表面30cm含有机质和砂子较多的土层，再挖取粘土。以适量的分散剂和水，通过搅拌制成粘土水悬浮体，然后让其静置沉降，除去剩余砂子和粒径较大的粒子，分离出细粒粘土的悬浮液。将此悬浮液与一定量的胶乳在混合共凝机中加酸共沉。凝块经压薄机压成片状，再经绉片机脱水、压绉、锤磨机造粒，标准胶半连续干燥设备干燥而成粘土共沉胶。这种橡胶中橡胶100份可配入粘土65～100份。

(2) 性能特点　粘土共沉胶与炭黑干混胶的对比试验表明，粘土是一种性能优良、价格便宜的补强填充剂，其补强效果仅次于槽法炭黑而优于半补强、高耐磨和通用炉黑。粘土共沉胶的特点是耐撕裂性好，滞后损失和生热低，胶料颜色不黑。制品厂采用这种胶有三大好处。

a. 以粘土代替炭黑作补强剂可降低生产成本。

b. 混炼时间短，可节省动力，提高工效。

c. 不用炭黑可减少车间污染，维护工人健康。

粘土共沉胶可用来生产自行车外胎、输送带、夹布胶管、鞋底等。

7.3.12. 氯化橡胶

氯化橡胶是橡胶分子主链的部分 C═C 键发生了氯加成反应的橡胶。

(1) 制造方法[47]　采用环氧乙烷型非离子表面活性剂(如环氧乙烷与十八烯醇的缩合物)或季铵型阳离子表面活性剂(如溴化十六烷基三甲铵)使胶乳稳定，再用浓盐酸或氯化氢气体使胶乳深度酸化，然后在一定温度下通入适量氯气，则生成稳定的氯化胶乳。加甲醇或在温热条件下将氯化钠加入氯化胶乳，便将氯化橡胶分离出来。最后进行洗涤、脱水、干燥，即得粒子细小的白色橡胶。

最初加酸时要尽可能快，以便获得高稳定性的胶乳。为了抑制氯乙醇的生成，不使产品热稳定性降低，虽应采取深度的酸化，但须避免盐酸使胶乳饱和，否则在橡胶氯化的同时会产生氢氯化橡胶。橡胶氯含量愈高，化学稳定性愈好。

(2) 性能特点及用途　氯化橡胶具有特别优越的耐老化、耐腐蚀性能，可用于保护涂料，也可用来生产胶粘剂、粘合金属、木材、织物和皮革等，还可用来生产油漆、油墨、纸张涂料和织物表面修饰剂。

7.3.13. 氢氯化橡胶[48]

氢氯化橡胶是用天然橡胶与氯化氢进行加成反应得到的饱和橡胶。但当氯含量达到 33.3%时，性质变脆，不能应用，因此工业生产必须控制含氯量在 29%～30.5%范围内，以保证橡胶具有良好的屈挠性。

氢氯化橡胶系白色粉末，密度 1.16 g/cm³，常温下呈结晶状态，在 80～110℃时具有可塑性，110℃以上为无定形，130℃明显软化，180～185℃完全分解。该橡胶耐燃，对许多化学物质比较稳定。能与氯化橡胶和某些树脂掺混，但不能与天然橡胶掺混。用氢氯化橡胶配制的胶粘剂无热塑性，可用于橡胶与钢、紫铜、黄铜、铝以及其他材料粘合，并具有较大的附着力。

8. 制胶废水的利用和处理

在鲜胶乳加工成标准橡胶、浓缩胶乳等初制品过程中，从制胶厂排出的由乳清及洗涤、清洁等用水组成的混合液，称为制胶废水。每生产 1t 干胶约产生 20t 废水。这些废水如不加以处理，直接排入江河湖泊，将严重威胁水中生物的生存，同时还会引起各种水致传染病的蔓延，危及人类健康。

8.1. 制胶废水的性质

制胶废水性质主要决定于胶乳加工方法、加入胶乳的化工原料和制胶厂的管理措施等。

标准胶加工废水主要来源于胶乳凝块排出的乳清(包括留在凝固槽和凝块通过压薄机、脱水机压出的乳清)和压绉、造粒时的喷水以及清洁卫生用水。其中，乳清的化学需氧量 (COD) 最高，占废水总负荷的 80%以上，其分析数据见表 3[49]。

表 3　标准胶乳清的化学分析结果

测定项目	COD_{Cr} mg/L	pH	总氮 mg/L	氨态氮 mg/L	悬浮物 mg/L	C∶N
范围	8694～13248	5.20～5.25	574～605	405～450	632～922	7～8∶1
平均值	10656	5.2	594	434	773	7.5∶1

浓缩胶乳废水来自清洗离心机、收胶台和工厂地面的用水，胶清加酸凝固的乳清以及胶清凝块压片、漫片的洗涤水等。其中，以胶清凝固的乳清污染度最大，其化学性状如表 4[50]所示。

表 4　胶清乳清的主要化学性状

项目	pH	COD_{Cr} mg/L	BOD_5 mg/L	NH_3-N mg/L	SO_4^{2-} mg/L	S^{2-} mg/L
范围	3.3～4.5	15000～30500	7585～11212	2066～2700	4300～4400	24～60

从表 3、表 4 可知，制胶废水是有机物含量较高的酸性废水，适宜采用好氧与厌氧相结合的生物处理法进行处理。此法是利用需氧微生物和厌氧微生物分别在有氧和无氧条件下，将复杂的有机污染物分解为简单物质，将有毒物质转化为无毒物质，使废水得到净化。

8.2. 利用制胶废水生产沼气

中国提出了标准胶厂乳清循环使用后的废水先厌氧发酵，生产沼气，再采用氧化塘处理使之达到排放标准的新工艺。所谓乳清循环使用，是将乳清收集起来，再用于胶乳稀释、配酸、泡片、送片和造粒喷水[51]。这样，不仅节约了制胶用水、用酸，增加橡胶回收率，从而降低制胶成本，而且还可提高标准胶拉伸强度，减少废水处理容量，使废水 COD 值提高达平均 22892mg/L，这对加快厌氧发酵速度，减少发酵池和厌氧塘建筑容积均很有利。新工艺的流程图见图 11。

厌氧发酵池为钢筋混凝土结构，具有农村小沼气池和上流式厌氧污泥床反应器相结合的特点。采用加塘泥经选择产气率高并经放大预培养的活性污泥作为接种物，常温发酵，用钟罩式气罐贮存沼气并稳定沼气压力。

利用这种发酵设备可使COD去除率达96%以上，每生产1t标准胶的废水产沼气42m³（相当于重油21kg的热值），用来干燥橡胶不仅大大节省重油，并可防止黑烟污染，提高产品外观质量。再通过氧化塘处理，制胶废水的COD<150mg/L，pH为7.5，悬浮物<100mg/L，氨态氮<40mg/L，已达到排放标准。如果在两氧化塘之间安装射流装置，使废水人工强制曝气，虽耗用少量动力，但氧化塘的占地面积可大大减少。

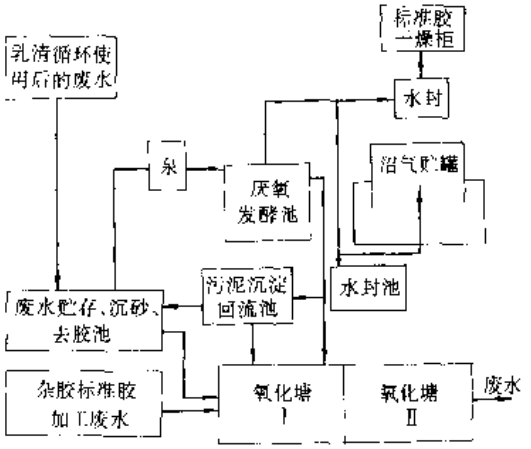


图11 处理制胶废水的新工艺流程图

浓缩胶乳废水的COD值比一般标准胶废水高出一倍，还含有高浓度的氨态氮和硫酸盐，前者有利于沼气发酵，后者对沼气发酵有抑制作用。为此，采用两步厌氧发酵工艺处理浓缩胶乳废水。它与处理标准胶废水主要不同处是：① 将废水进行预发酵，不仅使其挥发酸浓度升高，有利于下一步甲烷菌利用产生沼气，提高产气效果，而且使废水中的硫酸盐还原为硫化物，通过射流曝气，将可溶硫化物（H_2S）吹脱，从而减轻对产甲烷菌的抑制作用。② 在沼气发酵池与贮气罐之间安装以铸铁屑和锯木屑混合物作脱硫剂的脱硫器，脱除沼气中的H_2S。

8.3. 氧化塘-活性污泥法处理制胶废水

此法处理设施的平面布置见图12。

氧化塘由厌氧塘、兼性塘各2个组成。每两塘之间的过水口采用H形溢流管，以防止悬浮物流入下一级氧化塘，同时防止过水口被堵塞。厌氧塘水面有自然形成的浮渣覆盖，能形成较好的厌气环境，减少臭气。兼性塘中放养水葫芦，让它发达的根系吸收废水中的有机物。在曝气池中装有活性污泥，采用曝气风机使废水人工曝气。

氧化塘-活性污泥法可使制胶废水的COD去除97%，并达到排放标准。该法的优点是投资少，运转费用低，效果也较稳定可靠。但占地面积大，未能回收和利用生物能源。

如果制胶厂近区的空地甚多，单用氧化塘自然曝气也能使制胶废水达到排放标准。这种方法虽投资更少，几乎不需运转费用，但占地面积极大，处理废水周期甚长，臭味极大。

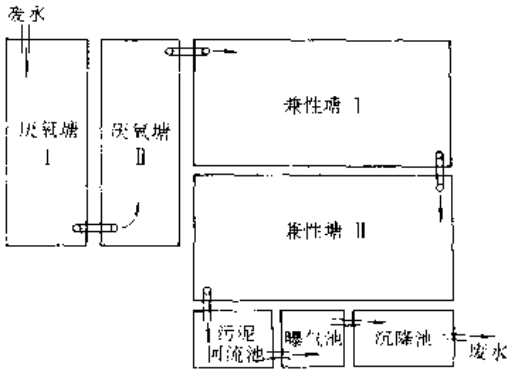


图12 氧化塘-活性污泥法处理制胶废水的设施平面布置示意图

参考文献

[1] 华南热带作物学院编，《橡胶栽培学》，2页，中国林业出版社，北京，1981年。

[2] 华南热带作物学院编，《胶乳制品工艺学》，6页，农业出版社，北京，1993年。

[3] *IRRDB Information*, (1), 5 (1992).

[4] *Rubber Trends*, (1), 19 (1992).

[5] Nair, S., *Journal of the Rubber Research Institute of Malaya*, **23** (1), 76 (1970).

[6] 华南热带作物学院编，《热带作物病虫害防治学》，第2版，66页，农业出版社，北京，1991年。

[7] Sivakumaran, S. et al., *Planter's Bulletin of Malaysia*, (208～209), 81 (1991).

[8] Cook, A. S. et al., *Journal of the Rubber Research Institute of Malaya*, **14** (1), 163 (1953).

[9] Moir, G. F. J., *Nature*, *London*, **184** (4699), 1626 (1959).

[10] Hessels, J. H. E., *Rubber Chemistry and Technology*, **20** (2), 409 (1947).

[11] Noble, R. J. 著，顾之翰等译，《胶乳工业》，48页，化学工业出版社，北京，1958年。

[12] Philpott, M. W. et al., *Journal of the Rubber Research Institute of Malaya*, **14** (284), 133 (1953).

[13] Collier, H. M. et al., *Journal of the Rubber Research Institute of Malaya*, **21** (2), 18 (1969).

[14] Lee, C. K., *Planter's Bulletin of the Rubber Research Institute of Malaysia*, (172), 89 (1982).

[15] Lowe, J. S., *Institute of the Rubber Industry Transactions and Proceedings*, **36** (5), 225 (1960).

[16] 华南热带作物学院加工系，热作科技通讯，(2)，29 (1978)。

[17] 华南亚热带作物研究所，热带作物科学研究，(2)，43 (1960)。

[18] The Malaysian Rubber Producers' Research Association, Natural Rubber Information Sheet, L3, 1976.

[19] Pillai, N. M. et al., *Journal of the Rubber Research Institute of Malaya*, **23** (3), 165 (1972).

[20] Cockbain, E. G. et al., *Journal of the Rubber Research Institute of Malaya*, **22** (5), 409 (1969).

[21] Gorton, A. D. T., *NR Technology*, **10** (1), 9 (1979).

[22] Muthurajah, R. N., *Planter's Bulletin of the Rubber Research Institute of Malaya*, (74), 131 (1964).

[23] 袁子成等，热带作物学报，**3** (1)，55 (1982)。

[24] 顾之翰，热带作物加工，(1)，11 (1994)。

[25] G. Verhaar 编，赵灿文等译，《天然橡胶加工》，33～36 页，中国对外翻译出版公司，北京，1983 年。

[26] "International Standards of Quality and Packing for Natural Rubber Grades (The Green Book)", Published by the International Rubber Quality and Packing Conferences.

[27] RRIM., *Planter's Bulletin of the Rubber Research Institute of Malaya*, (73), 7 (1964).

[28] RRIM., *Planter's Bulletin of the Rubber Research Institute of Malaya*, (10), 7 (1954).

[29] 韦玉山，热带作物加工，(2)，1 (1989)。

[30] 华南热带作物学院编，《天然橡胶的性质与加工工艺》，127 页，农业出版社，北京，1989 年。

[31] 韦玉山等，热带作物学报，**2** (2)，57 (1981)。

[32] Cain, M. E., *Rubber Developments*, **44** (4), 77 (1991).

[33] T. W. Peter 著，莫艳斌译，热带作物译丛，(5)，23 (1983)。

[34] Marshall, Pike, *Rubber World*, **171** (6), 33 (1975).

[35] A. S. Tan 著，伍颜贞译，热带作物译丛，(1)，35 (1982)。

[36] R. Pautrate 著，胡清华译，热带作物加工，(1)，9 (1982)。

[37] Tillekeratne, L. M. K. et al., *Journal of the Rubber Research Institute of Srilanka*, **54** (2), 2 (1977).

[38] Elliott, D. F., *N R Technology*, **12** (3), 59 (1981).

[39] Campbell, D. S., *Rubber Developments*, **33** (3), 82 (1980).

[40] Campbell, D. S., 莫艳斌译，热带作物译丛，(5)，27 (1984)。

[41] 马来西亚橡胶研究所编，华南亚热带作物科学研究所译，《天然橡胶的性质和利用》，75 页，农业出版社，北京，1965 年。

[42] Bloomfield, G. F. et al., *Institution of the Rubber Industry Transactions and Proceedings*, **32** (5), 172 (1956).

[43] 肖伟明等，《热带作物加工学术讨论会科技资料汇编》，94 页，中国热带作物学会，1982 年。

[44] Astlett, H. A., *Rubber World Product News*, **208** (7), 26 (1993).

[45] Braend, H. A., *Rubber World*, **136** (6), 835 (1957).

[46] 孟庆岩等，热带作物加工，(3)，51 (1989)。

[47] Blackley, D. C., "High Polymer Latices", vol. 1, Fundamental Principle, pp. 421～422, Maclarene & Sons, Ltd., London, 1966.

[48] 谢遂志等主编，《橡胶工业手册·第一分册·生胶与骨架材料》，修订版，76 页，化学工业出版社，北京，1989 年。

[49] 司徒华等，热带作物加工，(1)，23～24 (1990)。

[50] 司徒华等，中国沼气，**10** (1)，10 (1992)。

[51] 邓先之等，热带作物加工，(4)，23 (1990)。

xiangjiao ce shi

橡胶测试 Rubbers Testing

刘植榕 化学工业部北京橡胶工业研究设计院（1.，2.，3.，5.，6.，7.，8.，9.，11.，12.）
郑亚丽 化学工业部标准化研究所（4.，10.，13.）

1. 橡胶的试样制备 …… 720
1.1. 生胶和未硫化橡胶的试样制备 …… 720
1.1.1. 生胶的试样制备 …… 720
1.1.2. 未硫化橡胶的试样制备 …… 720
1.2. 硫化橡胶的试样制备 …… 721
1.2.1. 配料 …… 721
1.2.2. 混炼 …… 721
1.2.3. 硫化 …… 721
1.2.4. 试样的制备和状态调节 …… 721
2. 未硫化橡胶的加工性能试验 …… 721
2.1. 塑性试验 …… 721
2.1.1. 压缩型塑性计 …… 721
2.1.2. 门尼粘度计 …… 722
2.2. 加工性能试验 …… 722
2.2.1. 压出型加工性能试验 …… 722
2.2.2. 塑性变形测记仪 …… 723
2.2.3. 应力松弛加工性能试验 …… 723
2.3. 未硫化橡胶硫化性能试验 …… 723
2.3.1. 门尼焦烧试验 …… 723
2.3.2. 硫化仪 …… 723
2.4. 混炼胶的质量检测 …… 723
2.4.1. 直接测定分散度的方法 …… 723
2.4.2. 间接测定分散度的方法 …… 723
3. 硫化橡胶的常规力学性能试验 …… 723
3.1. 硬度试验 …… 724
3.1.1. 软质硫化橡胶的硬度试验 …… 724
3.1.2. 硬质硫化橡胶和多孔弹性橡胶的硬度试验 …… 724
3.2. 拉伸性能试验 …… 724
3.3. 撕裂性能试验 …… 724
3.4. 压缩变形试验 …… 725
3.5. 有效弹性和滞后损失试验 …… 725
4. 粘弹性试验 …… 725
4.1. 静态粘弹性试验 …… 725
4.1.1. 蠕变试验 …… 725
4.1.2. 应力松弛试验 …… 726
4.1.3. 永久变形试验 …… 726
4.2. 动态粘弹性试验 …… 726
4.2.1. 自由振荡粘弹试验 …… 726
4.2.2. 强迫振荡粘弹试验 …… 727
4.2.3. 动态粘弹性试验的影响因素 …… 727
4.3. 粘弹性试验的应用 …… 728
5. 硫化橡胶的疲劳性能试验 …… 728
5.1. 压缩屈挠试验 …… 728
5.1.1. 定负荷压缩屈挠试验 …… 728
5.1.2. 定变形压缩屈挠试验 …… 729
5.2. 屈挠龟裂试验 …… 729
5.3. 回转屈挠疲劳试验 …… 729
5.4. 伸张疲劳试验 …… 729
6. 硫化橡胶的低温性能试验 …… 729
6.1. 温度-回缩试验（TR试验） …… 730
6.2. 低温刚性试验（吉门扭转试验） …… 730
6.3. 脆化温度试验 …… 730
6.4. 耐寒系数试验 …… 730
6.4.1. 拉伸耐寒系数试验 …… 730
6.4.2. 压缩耐寒系数试验 …… 730
6.5. 其他低温试验 …… 730
6.5.1. 玻璃化温度的测定 …… 730
6.5.2. 低温恒定应变压缩永久变形试验 …… 730
6.5.3. 低温硬度试验 …… 730
6.5.4. 低温应力松弛试验 …… 730
6.5.5. 低温弯曲试验 …… 730
7. 硫化橡胶的摩擦与磨耗性能试验 …… 730
7.1. 摩擦性能试验 …… 731
7.1.1. 恒速式摩擦系数测定仪 …… 731
7.1.2. 摆式摩擦系数测定仪 …… 731
7.2. 磨耗性能试验 …… 731
7.2.1. 旋转滚筒式磨耗试验 …… 731

7.2.2. 阿克隆磨耗试验 …… 731
7.2.3. 皮克磨耗试验 …… 731
8. 硫化橡胶的老化性能试验 …… 731
8.1. 自然老化试验 …… 732
8.1.1. 大气老化试验 …… 732
8.1.2. 动态大气老化试验 …… 732
8.1.3. 加速大气老化试验 …… 732
8.1.4. 耐光性试验 …… 732
8.1.5. 棚内暴露试验 …… 732
8.1.6. 自然贮存老化试验 …… 733
8.2. 热老化试验 …… 733
8.2.1. 热空气老化试验 …… 733
8.2.2. 烘室型和试管型老化试验 …… 733
8.2.3. 高压氧和高压空气热老化试验 …… 733
8.3. 臭氧老化试验 …… 733
8.4. 吸氧老化试验 …… 734
8.5. 人工天候老化试验 …… 734
8.6. 其他老化试验 …… 734
8.6.1. 湿热老化试验 …… 734
8.6.2. 生物老化试验 …… 734
8.7. 外推贮存期的计算方法 …… 734
9. 硫化橡胶的耐介质性能试验 …… 734
9.1. 耐液体试验 …… 735
9.1.1. 体积、质量变化试验 …… 735
9.1.2. 浸泡后的拉伸性能试验 …… 735
9.1.3. 浸泡后的硬度试验 …… 735
9.1.4. 硫化橡胶溶胀指数的测定 …… 735
9.2. 耐其他介质试验 …… 735
9.2.1. 耐粘性介质试验 …… 735
9.2.2. 耐蒸汽介质试验 …… 735
9.2.3. 耐特种介质及化学药品试验 …… 735
10. 电性能试验 …… 735
10.1. 绝缘橡胶材料的电性能试验 …… 735
10.1.1. 绝缘电阻率的测定 …… 735
10.1.2. 介电常数和介电损耗角正切的测定 …… 735
10.1.3. 击穿电压强度的测定 …… 735
10.1.4. 橡胶绝缘电性能试验的影响因素 …… 735
10.2. 导电和抗静电橡胶材料的电性能试验 … 736
10.2.1. 有压法 …… 736
10.2.2. 无压法 …… 736
10.2.3. 试验影响因素 …… 736
11. 硫化橡胶的粘接性能试验 …… 736
11.1. 硫化橡胶与金属的粘接性能试验 …… 736
11.1.1. 硫化橡胶与金属粘接的扯离强度试验 … 736
11.1.2. 硫化橡胶与金属粘接的剪切强度试验 … 737
11.1.3. 硫化橡胶与金属粘接的剥离强度试验 … 737
11.2. 硫化橡胶与帘线、钢丝的粘接性能试验 …… 737
11.2.1. 硫化橡胶与纺织帘线的粘接性能试验 … 737
11.2.2. 硫化橡胶与单根钢丝的粘接性能试验 … 737
11.2.3. 硫化橡胶与钢丝帘线的粘接性能试验 … 737
11.3. 硫化橡胶与布类的粘接性试验 …… 738
12. 硫化橡胶的扩散和渗透性能试验 …… 738
12.1. 气体透过性试验 …… 738
12.2. 液体透过性试验 …… 738
13. 其他物理性能试验 …… 738
13.1. 导热性能的测定 …… 738
13.2. 燃烧性能试验 …… 739
13.2.1. 氧指数法 …… 739
13.2.2. 垂直和水平燃烧试验 …… 739
13.2.3. 发烟试验 …… 739
13.3. 辐射性能试验 …… 739
13.4. 污染性能试验 …… 739
13.5. 橡胶制品的尺寸、密度测定 …… 739
13.5.1. 橡胶制品及试样的尺寸测定 …… 739
13.5.2. 橡胶密度的测定 …… 739
13.6. 橡胶材料的其他性能试验 …… 739
参考文献 …… 739
基本参考文献 …… 744

1. 橡胶的试样制备

1.1. 生胶和未硫化橡胶的试样制备

1.1.1. 生胶的试样制备[1~7]

生胶(包括天然橡胶和合成橡胶)的取样按GB 8083和GB/T 6734进行，参照ISO 1795。生胶试样的制备按GB 8084、GB/T 6735、GB 2941和HG/T 2198进行。试样包括化学分析试样、门尼粘度试样、硫化特性测定试样和其他物理性能测定试样。其中物理性能测定试样的制备应参照硫化橡胶的试样制备及有关标准。

1.1.2. 未硫化橡胶的试样制备[6,8~11]

未硫化橡胶的试样制备包括以下各项。

(1) 生胶试样中的门尼粘度试样、硫化特性测定试样和为研究生胶的工艺性能所做有关物理试验的试样。

(2) 控制和检查生产工艺所做的未硫化橡胶试验的

试样、如应用硫化仪检查生产工艺中发生质量问题的原因等。

(3) 硫化橡胶试验中应进行的未硫化橡胶试验的试样，如门尼粘度试验等。

试样的制备、试样规格与要求以及试样的环境调节等请参考 GB/T 1232、GB/T 1233、GB/T 9869、GB 9865 和 GB 2941。未标准化的试验项目请参照未硫化橡胶的加工和硫化性能试验中的有关文献。

1.2. 硫化橡胶的试样制备

硫化橡胶试验的试样分两种：一种是从产品上采取的试样；另一种是为了满足研究配方、检查原材料的质量、考核和提高产品质量等需要，通过配料、混炼（包括生产车间的混炼胶）、硫化等过程制备的试样，以下叙述的属后一种试样。

1.2.1. 配　料[12,13]

按照 GB 6038 和 ISO 2393 的规定，制备橡胶物理试验用胶料的原材料应符合国家标准，凡要求加工处理（如干燥、粉碎、过筛等）后使用的原材料应按加工技术条件进行加工。橡胶和炭黑的称量应准确到 1g；促进剂的称量精确到 0.02g；硫黄、氧化锌和硬脂酸的称量精确到 0.1g；其他成分称量的精确度为±0.01g。

1.2.2. 混　炼[13]

混炼是在炼胶机（包括开放式炼胶机和密闭式炼胶机）的辊筒或转子的作用下使各种配合剂均匀分散到生胶里的工艺过程。因为各种配合剂分散的均匀程度对硫化橡胶的物理性能影响甚大。因此，在混炼过程中，必须严格遵守工艺的操作要点。

一般实验室混炼使用的设备有开放式炼胶机和密闭式炼胶机。ISO 2393 中列入一种国际通用的开放式炼胶机，还列入四种不同规格的密闭式炼胶机，而中国标准中只列开放式炼胶机。混炼程序应参照上述两个标准和有关橡胶标准的要求进行。

1.2.3. 硫　化[6,12]

混炼后的胶料应按 GB 2941 规定的时间停放。按 GB 6038 中半成品试样的制备方法进行制备。使用蒸汽或电热硫化平板，用不同的特制模具进行试样或半成品试样硫化。

1.2.4. 试样的制备和状态调节[6,11,14]

橡胶物理试验的试样制备对试验结果影响较大，按照 GB 9865 和 ISO 4661/1 的规定，试样可由模压半成品试样或从制品上制取。

试样的规格应按照有关试验标准中规定的尺寸制备，从制品上取下的试样半成品，厚度过厚的应切割到接近标准厚度，表面粗糙不平的可先用 30 号砂轮粗磨，然后用 60 号砂轮修整表面，再制成试样。硬质橡胶试样应进行机械加工，将表面至少去掉 1mm，使平面平滑。

裁切试样的裁刀对试验结果影响非常大，应保持该标准试验方法规定的规格尺寸，特别要保持刃口的锋利，不允许有任何破裂或变形。裁切试样时允许使用水作为润滑剂。

根据 GB 2941 规定，试样经过制备和加工后，应在标准室温和湿度下停放一定时间，以消除内部应力或变形，使试样自身温度与标准室温平衡，可改善试验结果的重现性。

2. 未硫化橡胶的加工性能试验

橡胶是粘弹体，影响橡胶加工性能的流变性质主要是粘度和弹性。所以，研究橡胶的加工性能，了解流变参数同橡胶分子的结构参数、配方中的配合剂、加工工艺条件、体系的形态以及橡胶制品力学性能之间的关系，能够较好评价橡胶的加工性能、合理的选用设备、调整配方、改进产品质量以及预测产品使用性能，总之，对于使加工性能最优化、求取最佳经济效益等具有十分重要的意义。除此，还对橡胶加工机械的改进设计和创新提供了必要的流变性能数据。

橡胶或胶料在加工过程中，流动会受到内部阻力的影响，因橡胶类型或胶料配方不同，其内部阻力也不同，这种内部阻力就是粘度。在橡胶工业中常用塑性表示这种加工流动性质，其数值大小与粘度相反，塑性小表示粘度大。粘度是胶料流动的一个重要性质，胶料流动实质上是粘度很高的液体流动。橡胶的流动在高分子流变学中属于非牛顿流体中的假塑性流体。

测定胶料的粘度和塑性是非常重要的，因为粘度或塑性对整个工艺过程和产品质量有着非常密切的关系。

测定胶体塑性的仪器分压缩型、转动型和压出型三大类。三类仪器的剪切速率是不同的，压缩型塑性计的剪切速率为 $0.1\sim1.0s^{-1}$、转动型门尼粘度计的剪切速率为 $1.6s^{-1}$、压出型的细管流变仪的剪切速率为 $1\sim10^3s^{-1}$。而橡胶在加工过程中所遇到的剪切速率一般在 $10^2\sim10^3s^{-1}$，因此，在评估橡胶加工性能时，首先要考虑的是剪切速率。

2.1. 塑性试验

2.1.1. 压缩型塑性计

常用的压缩型塑性计根据压板规格主要分为三类：第一类是上下平板的直径大于试样的直径，以威廉氏塑性计为代表；第二类是上、下压头的直径与试样直径相同，如德弗塑性计；第三类是上压头直径比下压头直径

小，试样直径比上压头直径稍大，如快速塑性计。此二类塑性计压头与试样示意见图1。

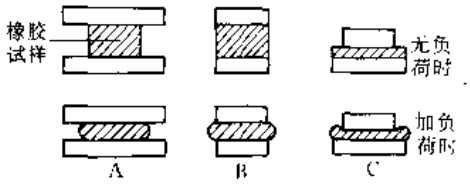


图1 三种压缩型塑性计示意图

A. 威廉氏塑性计；B. 德弗塑性计；C. 快速塑性计

2.1.1.1. 威廉氏塑性计[16~17] 是当前使用的塑性计中最古老的一种。这种试验是将圆柱状试样置于上下两平行板之间，在一定温度和负荷下试样受轴向压缩，经一定时间在不同条件下测定试样厚度的变化，并按照公式求出塑性和弹性复原性等数据，试验方法参考GB/T 12828和ISO 7323。这种塑性计结构简单、使用方便，在工厂是控制塑炼胶和混炼胶质量的一种仪器。

威廉氏塑性计的切变速率只有0.1s^{-1}，与加工过程中的切变速率相比是非常小的，用这种塑性计评估橡胶或胶料的加工性能很容易得出错误结论。

2.1.1.2. 快速塑性计[18~23] 为适应工艺高速化的需求，中间检验也应提高速度，快速塑性计就是在这种条件下诞生的。中国标准已将用快速塑性计测定生胶和未硫化橡胶的塑性以及天然橡胶塑性保持指数列入标准，编号分别为GB/T 3510和GB/T 3517，相对应的国际标准为ISO 2007和ISO 2930。

快速塑性计是由威廉氏塑性计改进而来的，主要改进是：将上平板改成直径为10.00mm±0.02mm的压头（称之为标准压头），这样可以使单位压力恒定、增大切变速率；进行预压缩，可确保试验厚度准确、温度均匀；提高试验温度为100℃，减少试验误差；增大试验压力（100±1）N，可增大切变速率、缩短试验时间。通过以上改进缩小了试验误差，与威廉氏塑性计相比，可提高效率9倍。

2.1.1.3. 德弗塑性计[24] 中国建国初期曾采用过，因操作繁复而未列入中国标准。最近R. Koopmann作了改进，测定项目由原来的两个增加到六个，采用微处理机进行数据处理。

2.1.2. 门尼粘度计[8,25~33]

门尼粘度计属转动型粘度计。这类粘度计是将试样填充在模腔与转子之间，在一定温度下，转子以一定的旋转力矩对试样加以一定剪切力，观测橡胶对所加力矩的抵抗能力。门尼粘度计转子和模腔示意图见图2。

门尼粘度计现广泛应用于橡胶工业的科研工作和工艺控制中，自合成橡胶大量发展以来，门尼粘度已成为合成橡胶的重要性能指标。目前国际上和许多国家已将这种仪器列为国际（国家）标准，如GB/T 1232、GB/T 1233、ISO 289/1、ISO 289/2、ASTM D1646、BS 903 pt A58、DIN 53523等。

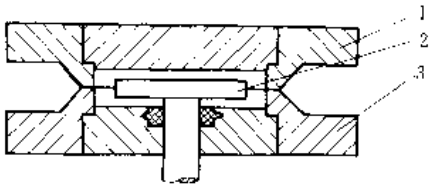


图2 模腔转子图

1—上模腔；2—转子；3—下模腔

门尼粘度计与压缩型塑性计相比较更接近于实际工艺条件，而且制备试样简易、精确度较高、可以自动计算数据并记录、打印和绘图。缺点是机械零件容易磨损、试样与转子之间容易打滑。门尼粘度计得到的数据为门尼粘度值，实际上是转矩值（N·m），即100门尼粘度值=8.30N·m。

为了满足工艺研究和质量控制的需要，门尼粘度计及其试验方法都有改进，如为了满足加工性能研究的需要，有变速门尼粘度计；试验方法的改进有门尼粘度差值法；为了提高试验的重复性和再现性，应设法消除试样中的气泡；为了减少转子与胶料之间的温差，改用微型转子和模腔。最近，改进型门尼粘度计增加了应力松弛试验项目，并配有快速傅立叶变换软件，对数据进行快速分析。

2.2. 加工性能试验

2.2.1. 压出型加工性能试验[34~37]

孟山都加工性能试验机的原理见图3。试验机的料筒直径为19.050mm$^{+0.012}_{-0.000}$mm，比其他类型试验机大，可

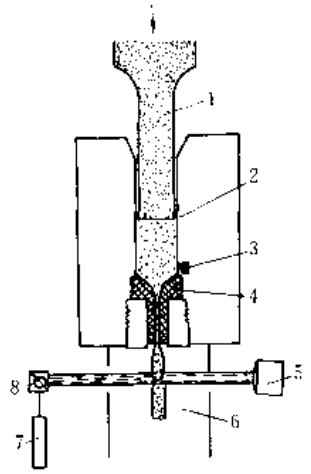


图3 孟山都加工性能试验机原理图

1—能控温的塞柱，塞柱用伺服液压驱动；

2—能控温的料筒； 3 压力传感器；

4—可调换的细管口型；5—激光接收器；

6—控温室；7—激光发射器；8—转动三棱镜

简单快速装入试样而且易于清洗；料筒有效长度为25mm；不同尺寸的口型剪切速率在1～3000s^{-1}之间，便于研究聚合物的流动性；塞柱速度为 0.25～250mm/min，最小变量为 0.25mm/min，有利于研究聚合物熔体破裂的临界剪切速率；试样体积 7.24cm^3，试验温度 38～232℃，通过试验可测定聚合物或胶料的表观粘度 η_a、剪切应力 τ_w、剪切速率 $\dot{\gamma}$、口型膨胀（以百分数表示）、熔体断裂（压出物的表面状况）、应力松弛以及焦烧性能。这种试验机属于非标准化试验机。

另一种用口型研究胶料加工性能的是 ASTM D2230 方法，使用 Garvey 口型和圆口型，在可调速和控温的试验室挤出机上进行试验，挤出物的表面状况用两种表观分级标准进行评估。

2.2.2. 塑性变形测记仪[38]

这种仪器的工作原理是在仪器装置中测定胶料对转子或螺杆所产生的阻力，用测功器测量转矩。电测法塑性变形测记仪采用组合式结构，一机多用；试样用量少，重复性好；备有电子计算机评价程序，测定结果客观，节省时间和劳力。

2.2.3. 应力松弛加工性能试验[39～41]

这是用应力松弛方法测定加工性能的试验机，分压缩式应力松弛加工性能试验机和锥形转子型应力松弛试验机，尚未标准化，详细请参阅文献。

2.3. 未硫化橡胶硫化性能试验

2.3.1. 门尼焦烧试验[9,42,43]

根据 GB/T 1233 规定，门尼焦烧试验一般采用大转子，直径为 38.10mm±0.03mm，焦烧试验温度一般采用 120℃±1℃。遇特殊情况可采用小转子（直径为 30.48mm±0.03mm）或其他试验温度。

2.3.2. 硫化仪[10,44～51]

硫化仪是在橡胶硫化过程中连续测定胶料硫化性能的全部变化、并具有较高测量精度的仪器。目前应用最广泛的硫化仪是扭转变形硫化仪。这种硫化仪根据有无转子可分为两类：一类为圆盘振荡硫化仪，这种仪器在国际上被广泛采用，主要工业国家都将其列为国家标准，如 GB/T 9869、ISO 3417、ASTM D2084、DIN 53529 等；另一类为无转子扭转振荡硫化仪，参见 ISO 6502。现在的趋势是由有转子硫化仪向无转子硫化仪转变。

S. Persson 应用介电硫化学原理研究出一种测定胶料硫化性能的试验装置，为测定胶料的硫化性能开辟了一条新路。A. N. Gent 等最近发展了一种在制品硫化过程中测定硫化性能和动态力学性能的硫化仪。

2.4. 混炼胶的质量检测

混炼胶的质量直接影响产品的使用性能。橡胶制品厂必须对每个混炼胶进行质量检验，以便发现问题及时予以补救、杜绝不合格胶料流入下一道工序并避免由此而产生的质量事故。在正常情况下混炼胶的混炼均匀度对混炼胶的质量非常重要，但在特殊情况下（如配料错误）用混炼均匀度的方法很难检查出来，这时就要用硫化胶进行物理试验才能检测出。所以，混炼胶的质量检查必须两种方法并重。

橡胶用各类配合剂特别是炭黑在混炼胶中分散度的检验方法分直接法和间接法，现简述如下。

2.4.1. 直接测定分散度的方法[52～60]

（1）ASTM D2663　属于炭黑分散测定方法，其中包括 A、B 两法，A 法为肉眼判断法，B 法名为凝聚块计数法。A 法的炭黑分散法分五级，此法带有一定的主观性，不适于炭黑以外配合剂的测定。B 法显微技术难度较大，试验周期较长。

（2）中国标准 GB/T 6030　也是用显微镜测定炭黑分散度的方法。这个方法是在 H. E. Railsback 和 N. A. Stumpe，Jr. 的方法（简称 R-S 法）的基础上改进而来。改用切割方法取胶料的新鲜表面，与分成 10 级的标准照片相比较确定分散度。

（3）高锰酸钾染色-显微照相法研究高聚物并用的结构形态　对含有不饱和键的通用橡胶的并用胶，用高锰酸钾水溶液使其试样进行单面染色，用普通显微镜观察宏观分散不均匀的相结构形态，是一种简便易行而且效果又好的方法。

（4）瑞典 Eloptricon AB of Skelleftea 公司根据 R-S 法和 S. Perssen 提出的方法于 1982 年研制成功的分散度计。可以快速而准确地测定炭黑分散度。

（5）表针式表面粗糙度测定仪　是由 P. V. Vegvari 等人研制的，已标准化，见 ASTM D2663。

2.4.2. 间接测定分散度的方法[61～66]

（1）电阻法测定胶料分散度　M. E. Woods 等和 B. B. Boonstra 都分别研制了这类仪器，都未标准化。А. Л. Хасхачих 研制了 ТПНК-3 型电导率测定仪，可连续地进行混炼胶质量的工艺性检查。

（2）超声波法测定胶料分散度　С. Г. Саввагеев 等提出超声波测定分散度的方法，不必单独制备试样，不用浸在水中测定，而以混炼胶直接测定分散度，是一种快速检测方法。

3. 硫化橡胶的常规力学性能试验

常规力学性能试验包括硬度试验、拉伸性能试验、撕

裂试验、压缩永久变形试验、有效弹性和滞后损失试验。

3.1. 硬度试验

橡胶硬度试验即测定橡胶试样在外力作用下橡胶对压针的抵抗能力，硬度值的大小反映橡胶的软硬程度。

橡胶硬度试验与其他力学性能有着密切关系，如定伸应力、撕裂强度、弹性、压缩永久变形、杨氏模量等。因此在某种意义上可以通过硬度测量了解其他力学性能。利用测定硬度来控制生产工艺、判定产品的达标情况和硫化情况具有重要的意义。橡胶硬度在产品标准中是一项重要性能指标。

橡胶硬度试验方法和仪器很多，通常按照施加负荷方法的不同，仪器结构一般可分为两大类：一为弹簧式硬度计，如邵尔硬度计；二为定负荷硬度计，如橡胶国际硬度计等。

3.1.1. 软质硫化橡胶的硬度试验

3.1.1.1. 邵尔硬度试验 邵尔硬度计结构简单、操作方便且便于携带，适于生产检验，是目前国际上应用比较广泛的一种硬度计，发达国家都已标准化，中国应用也很广泛，并也已标准化。这种硬度计一般分为A、C、D几种型号。邵尔A型硬度计用于测量软质硫化橡胶，C型用于半硬质硫化橡胶，D型用于硬质硫化橡胶。邵尔硬度计主要部件示意图见图4，部件的主要尺寸见表1。详细规格和试验方法参见GB/T 531、ASTM D2240。邵尔

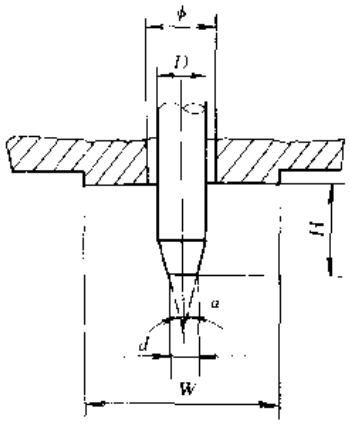


图4 邵尔硬度计主要部件示意图

表1 邵尔硬度计主要部件尺寸①

部位 / 型号	α	H mm	D mm	d mm	ϕ mm
A型	35°±1/4′	2.50	1.3±0.5	0.8±0.02	2.5～3.2
C型	30°±1°	2.50±0.04	1.3±0.5	0.2±0.024	
D型	30°±1°	2.50±0.04	1.25±0.15	0.1±0.012②	

① 部位代号参照图4。

② 针头圆弧半径。

硬度计针头棱角容易磨损，试验误差较大。

3.1.1.2. 橡胶国际硬度试验[69～79] 是在给定条件下测量刚性球压入橡胶试样的深度，以测得的压入深度换算成橡胶国际硬度(IRHD)。这种硬度试验有三个优点：一是橡胶国际硬度的增量总是近似地表示相同比例的杨氏弹性模量的增量；二是对于高弹性橡胶，橡胶国际硬度和邵尔A型硬度数值大致相同；三是试验误差较小。中国参照国际标准已公布了五种橡胶国际硬度试验方法，包括常规试验方法GB/T 6031、微型试验方法GB/T 6032、袖珍型硬度试验方法GB/T 11204、高硬度硫化橡胶试验方法GB/T 11207和低硬度硫化橡胶试验方法GB/T 9866。其他标准可参考ISO 48、BS 903 pt A26、ISO 7619、ISO 1400、ISO 1818。橡胶国际硬度是今后发展的方向。

3.1.2. 硬质硫化橡胶和多孔弹性橡胶的硬度试验[80～82]

硬质硫化橡胶的硬度试验参见GB/T 1698，多孔弹性橡胶的硬度试验参见GB/T 12825和ISO 2439。

3.2. 拉伸性能试验[83～87]

硫化橡胶的拉伸性能试验是橡胶物理性能试验中一个重要项目，在产品标准中是一项重要的性能指标。拉伸性能试验是指在规定温度下，将试样放在拉力试验机上进行拉伸，直至将试样拉断，测量并计算硫化橡胶的拉伸强度、定伸应力、定应力伸长率、扯断伸长率以及扯断永久变形等，详细参见GB/T 528和ISO 37。根据胶料强度变化作出硫化曲线，结合强度和伸长率等性能可判定胶料的适宜硫化时间。

拉力试验机的测力计一般分惯性(摆锤式)和非惯性(电子式)两种，应发展非惯性测力计的拉力试验机。非惯性拉力试验机的测力系统采用无惰性负荷传感器，可根据测量的需要更换传感器，以适应测量精度范围。其测量伸长装置多采用光学或红外线非接触式测伸长计，以提高测量精确度减少人为误差。而且随机备有电子计算机和打印机以计算并打印试验结果。拉伸试验所用的试样和试验方法参见GB/T 528和ISO 37。硬质橡胶拉伸性能试验参见GB/T 1701。

3.3. 撕裂性能试验[88～92]

橡胶材料的大形变拉伸破坏往往是先在疵点处（杂质、较大的配合剂粒子、疲劳或外伤产生的微细裂口等）产生小裂口，撕裂从裂口处开始并扩展，直至材料的断裂。很多橡胶制品如轮胎、胶管、橡胶手套等，其抗撕裂性能的优劣直接影响到使用寿命。因此，橡胶的撕裂试验是一项重要的物理性能试验。

中国标准GB/T 529撕裂强度试验采用三种试样与

ISO 34 相同，其中两种为割口型，在割口型中的裤形试样被 C. R. Joe 等称之为纯撕裂，另一种不割口。撕裂试验在拉力试验机上进行。

3.4. 压缩变形试验[93~96]

橡胶材料受到外力作用时，可以产生两种性质的形变：一种是弹性形变，即橡胶受外力作用时发生形变，当外力除去便恢复原状；另一种是塑性形变，即橡胶受外力作用时发生形变，外力除去后不能完全恢复原状，而有一部分形变保留下来。不能恢复的形变通常称之为永久变形（当然是相对的）。橡胶的压缩变形试验是变形试验的一种，包括恒定形变压缩永久变形试验和静压缩试验。

恒定形变压缩永久变形试验参见 GB/T 7759，静压缩试验参见 GB/T 1684，参考 FOCT 265、ISO 7743。

3.5. 有效弹性和滞后损失试验[97]

理想的弹性材料都具有一定的形状。在外力作用下若将其拉伸，它将产生形变。此时，外力做的功以位能的形式贮存起来。外力除去后，位能又变成动能，弹性材料则恢复原有尺寸。粘性流体则相反，在外力作用下，使它变形的能量不能贮存起来，而以热的形式耗散出去。

橡胶材料居于弹性固体和粘性流体之间。若将橡胶试样拉伸但不使其断裂，然后以相同的速度使其回缩，则拉伸与回缩的负荷-伸长曲线并不重合，见图 5。这表明，试样拉伸时所消耗的功与收缩时恢复的功（对外做的功）不相等，二者之差即损失的功。将试样收缩时恢复的功与伸张时消耗的功之比，称为硫化橡胶伸张时的有效弹性。而橡胶试样伸张、收缩时损失的功与伸张时消耗的功之比，称为滞后损失。

试验方法参见 GB/T 1686。

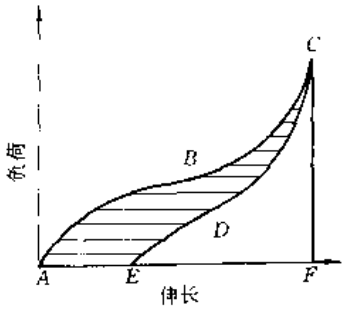


图 5　拉伸与回缩的负荷-伸长曲线

4. 粘弹性试验[98]

橡胶是粘弹性材料，在不同的温度或频率下，橡胶能够表现出玻璃态脆性固体、高弹体或粘流体等三种不同形态。在低温或高频下测试时，橡胶呈玻璃态，其杨氏模量为 $10^9\sim10^{10}$Pa（$10^4\sim10^5$kgf/cm^2），当应变大于 5%时，材料会产生破裂；在较高温度或低频下测试时，橡胶呈高弹态，其杨氏模量为 $10^6\sim10^7$Pa（$10\sim10^2$kgf/cm^2），处于高弹态的橡胶能经受大的形变（100%以上）又没有永久形变，同时一般条件下橡胶被认为是不可压缩的；在更高温度下，橡胶在负荷作用下会产生永久形变，就像高粘度的液体。

但实际上，即使在高弹态也没有一种橡胶是完全的弹性体，因此所谓的粘弹性试验就是对橡胶的非完全弹性进行衡量与测定，并以一定方法表示橡胶的弹性分量和粘性分量。粘弹性试验与材料的其他物理性能试验不同，如力学性能、疲劳性能、老化、耐介质、耐磨耗、电性能等试验，金属、塑料等都有类似的试验方法，但粘弹试验是橡胶特有的，在橡胶材料的应用中有其特殊的重要性。

橡胶的粘弹性试验按频率范围分为两大类，见图 6。一类是静态试验，该类试验的数据测试时间与试验进行的长时间相比可以忽略，蠕变和应力松弛等都属于静态试验；另一类是动态试验，其试验的测试时间与试验进行时间是同一数量级的。

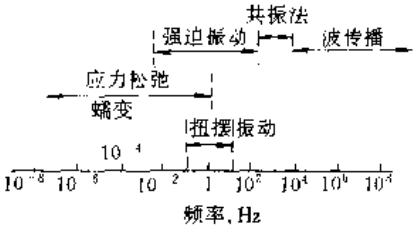


图 6　不同试验方法包括的大致频率范围

4.1. 静态粘弹性试验

4.1.1. 蠕变试验[99~102]

4.1.1.1. 蠕变的定义　许多著作都对蠕变提出大同小异的定义，参照国际标准 ISO 1382，中国的物理试验术语标准 GB/T 6039 的蠕变定义是：在恒定应力下，试样应变随时间而变化的现象。

4.1.1.2. 蠕变试验的机理及类型　蠕变产生的机理有物理蠕变和化学蠕变两大类。物理蠕变主要基于材料的粘弹性，多产生于短时间、低温的条件下，其变形量或应变量与时间的对数成正比；化学蠕变主要基于氧化反应引起分子的断链和再交联，多产生于长时间、高温的条件下，其变形量与时间呈线性关系。

蠕变按形变方式分为压缩蠕变、拉伸蠕变、剪切蠕变、扭转蠕变、弯曲蠕变等，其中压缩蠕变有较重要的实用价值，因此国际及国外的标准试验方法也较多，如 ISO 8013，BS 903 pt A15 等。ISO 8013 及 BS 903 pt A15 中还规定了剪切蠕变的试验方法。

4.1.1.3. 蠕变试验的影响因素 影响蠕变值大小的主要因素是温度、应变量、压力、蠕变类型等。同样条件下，温度越高，蠕变越大；应变越大，蠕变也越大；同样温度和应变下，拉伸蠕变值大于剪切或压缩蠕变值；动态负荷下的蠕变量大于同样条件下静态负荷的蠕变量；试验压力增大而引起分子间自由体积减少，使高分子链活动减少，也会使蠕变值减小。

4.1.2. 应力松弛试验[103~112]

4.1.2.1. 应力松弛的定义 现仅以 GB/T 6039 为例，提出应力松弛的定义：试样在保持恒定应变时，应力随时间衰减的现象。

4.1.2.2. 应力松弛试验的机理及类型 应力松弛也包括物理应力松弛及化学应力松弛两大类。实际试验时，这两类应力松弛很难截然分开。

应力松弛按形变方式主要分为拉伸应力松弛和压缩应力松弛两类。所有的应力松弛试验都有两种类型的试验程序：一种是使试样处于连续应变条件下，定期测定其应力值；另一种是将无应变的试样置于恒温箱中，定期取出，使其产生一定应变并测定此时的应力值。两种试验程序所得的应力松弛值不可相比，前一程序常称为连续应力松弛，后一程序称为间歇应力松弛。

(1) 压缩应力松弛有较大的实用意义，标准试验方法也很多，如圆柱形试样的压缩应力松弛试验标准有 GB/T 1685、ISO 3384 等；环形试样的压缩应力松弛试验标准有 GB/T 13643 等。

(2) 拉伸应力松弛试验多用于评价橡胶材料的耐老化性能，标准试验方法有 GB/T 9871、ISO 6914、BS 903 pt A52 等。

4.1.2.3. 应力松弛试验的影响因素 应力松弛过程受温度、形变幅值、分子量、交联网结构、聚合物共聚、增塑、结晶等聚集态结构的影响。温度越高，应力松弛速率越大。当材料形变达到屈服点附近，就会呈现异常强烈的应力松弛现象，常见的橡胶应力应变试验中，最大拉伸力不一定在试样断裂时出现，而是在断裂前的某个时刻出现，也是上述应力松弛现象的表现，在 GB/T 528 中对此有所说明。此外，不同的交联网其应力松弛值也不同，硫交联键比过氧化物交联键的应力松弛速率高 2～3 倍；增塑、共聚、结晶等因减少或增大了分子间作用力，使应力松弛相应地增大或减小。

4.1.3. 永久变形试验[113]

永久变形是橡胶静态粘弹性试验的特殊类型，在工业生产和实际生活中比较有实用性。压缩永久变形除前面“3.4.”介绍外，还可见国外标准 ASTM D395 等；拉伸永久变形可见中国的部颁标准 HG/T 4—859、HG/T 4—834 等。

4.2. 动态粘弹性试验[114]

动态粘弹性试验就是测定粘弹性材料在外力作用下的应力应变性能，并通过图解或数值计算方法得到滞后损失或能量损耗值，见图 7 及图 8。动态粘弹性试验多在 1～100Hz 的频率范围内测试，该范围被称为中频范围。现在已有高于 100Hz 的高频动态粘弹谱仪及 0.1～1Hz 的低频动态粘弹谱仪问世，详见基本参考文献。故 0.1～1Hz 的试验也可称为低频或静态粘弹性试验。

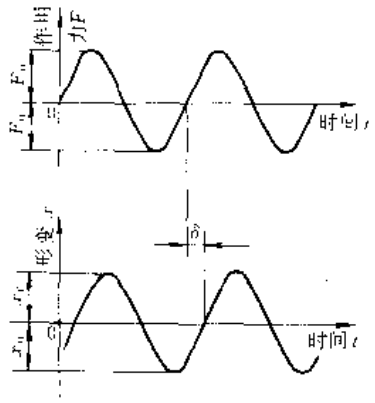


图 7 应力-时间及形变-时间曲线图

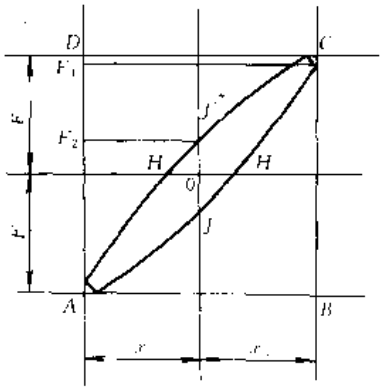


图 8 应力-形变曲线图

4.2.1. 自由振荡粘弹试验

自由振荡粘弹试验，顾名思义就是在能形成谐振系统的仪器上，使试样首先在外力作用下产生一定形变，由于材料的弹性，试样将恢复形变，从而使整个系统产生阻尼振动，其振动曲线就能反映材料的粘弹性。

4.2.1.1. 回弹试验[115~120] 是工业上应用最广泛的动态粘弹试验，分为摆锤式试验机试验和落球式试验机试验两类，摆锤式试验机的摆锤标准有六种形式，见图 9。这些摆锤的标准试验方法有 GB/T 1681、ISO 4662、ASTM D1054 等。

落球式回弹仪的标准试验方法有 ASTM D2632。

4.2.1.2. 扬子尼机械示波器试验[121,122] 该法首

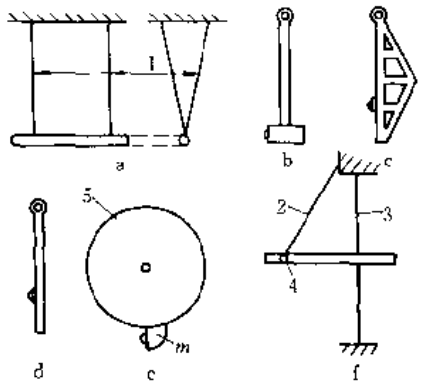


图 9　摆锤式回弹仪的六种摆锤示意图

a. 卢普凯摆(Lüpke)；b. 邵坡摆(Schob)；

c. 邓录普摆(Dunlop)；d. 固特异-希利摆(Goodyear-Healey)；

e. 卡钩式回弹仪(tripsometer)；f. 泽贝尼扭摆(Zerbini torsion)

1—悬挂细钢丝；2—悬挂钢丝；3—扭转钢丝；

4—冲击锤；5—圆盘

先在美国建立并标准化，也广泛用于橡胶工业，仪器、试验程序可详见 ASTM D945 及 GB/T 7042。

4.2.1.3.　扭摆试验[123,124]　扭摆试验仪的长条试样、惰性元件及夹持器等共同组成谐振系统，试验仪的惰性元件即扭摆可在试样上部、也可在试样下部，见示意图 10、图 11。标准试验方法有 ISO 4663 等。图 11 的扭摆系统加上作用力补偿系统后就成为强迫振荡型的粘弹试验机。

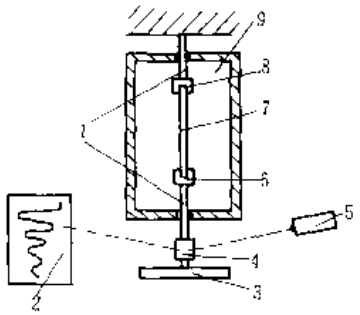


图 10　A 型扭摆仪结构原理示意图

1—固定连接部件；2—记录纸；3—惰性元件；

4—镜子；5—灯；6—下夹持器；7—试样；

8—上夹持器；9—恒温箱

4.2.2.　强迫振荡粘弹试验

4.2.2.1.　共振式[125~127]　此种粘弹试验就是使包含试样的仪器谐振系统产生共振，测定共振频率和振幅，通过计算得到材料的模量、损耗因子等。这类仪器有振簧式、电磁式等，标准方法有 GB/T 13937、ISO 4664 等。

4.2.2.2.　非共振式[114,128~132]　非共振的粘弹试验就是向试样施加正弦变化或其他周期变化的力或形变，测定试样的应变、应力，计算出材料的模量、损耗因子等粘弹性能。这种试验机必须有可以绘制试样应力-形变的 xy 记录仪或显示及记录它们瞬时值的仪器。其标准方法有 ISO 2856、GB/T9870 等。

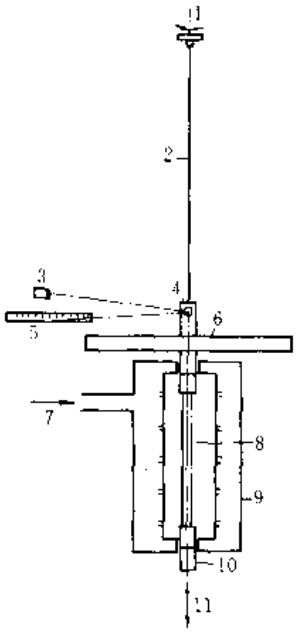


图 11　B 型及 C 型扭摆仪结构原理示意图

1—旋转轴；2—悬挂钢丝；3—目测或紫外灯；

4—镜子；5—刻度尺或记录仪；6—惰性元件；

7—冷、热空气或液氮；8—试样；9—恒温箱；

10—下夹持器；11—垂直调节

4.2.3.　动态粘弹性试验的影响因素[114,128]

4.2.3.1.　温度及频率的影响　动态粘弹性试验中温度的控制极为重要。试验证明，对材料的模量而言，温度升高 5～7℃相当于频率降低 1 个数量级，著名的 WLF 公式或称为时间-温度对应原理指出了这个关系。图 12 形象地说明了这一原理。

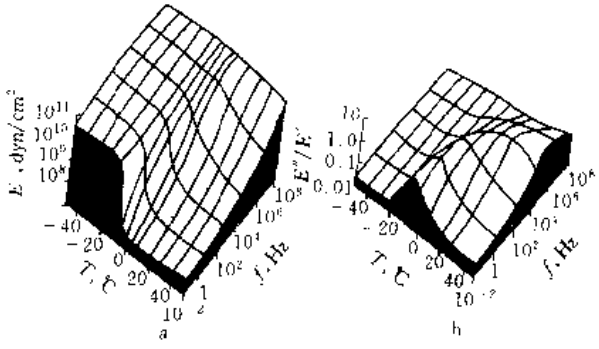


图 12　弹性模量或损耗因子的时温效应三维图

a. 弹性模量；b. 损耗因子

1dyn/cm²=0.1Pa

4.2.3.2.　试样形状、尺寸及制备方法等的影响

试样的形状、尺寸对许多动态粘弹性试验都有影响。如：回弹性试验，要使其结果有可比性就必须保证试样受冲击后产生的应变能密度在规定范围内，这就要求不同尺寸的冲锤对应于不同直径和厚度的试样，扭摆法之所以用截面均匀的细长条试样，是因为这种形状的试样可产生最接近纯剪切式的形变；强迫振荡的粘弹试验要求试样大小适中，试样太大形变分布不均，内部生热也不易散开，试样太小就会使试验精度变差；各种非标准形状的试样有复杂的公式计算出形状因子，在动态粘弹性试验中计算模量和损耗因子时必须用形状因子进行修正。另外，要求试样表面光滑、平整、内部均匀无气泡杂物等，因此试样的制备方法也应注意。

4.2.3.3. 仪器结构、参数的影响 各种试验方法对仪器的关键元件都有专门要求，如：回弹仪对摆锤的尺寸、形状、质地的规定非常严格；扭摆仪对扭摆的要求是规定其惯性矩的范围；强迫振荡的动态试验机要求整体结构坚固、紧凑，不得产生整台仪器或某部分的共振现象等。

4.2.3.4. 其他影响因素 如试验前要对试样进行环境调节或(和)机械调节以消除环境影响和试样以前受力的"历史记忆"；试验程序也要注意，一般是从低温、低频、小振幅开始试验，但对低温易结晶的橡胶则应从室温开始分别向高、低温进行试验；对填充炭黑等的橡胶要注意应力-应变滞后环蠕动及畸变现象的发生（见图13），要考虑炭黑结构破坏产生的振幅效应等。

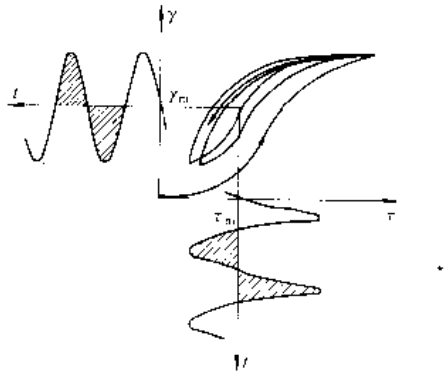


图13 在脉冲式正弦应变下得到的严重畸变的滞后环开口的滞后环图

4.3. 粘弹性试验的应用[133]

众所周知，设备中橡胶部件的蠕变将影响各部件间的相对位置，从而影响整个设备的精度或性能；橡胶密封制品的应力松弛性能是衡量其密封能力的重要指标；拉伸永久变形是作为电缆材料的橡胶重要性能；建筑物中、桥梁支架、铁路轨枕垫等的橡胶制品则需要测试压缩永久变形性能等。这里要注意经典理论中的橡胶蠕变值与工业测试的蠕变值在计算或测试时起点不同，不要混淆以免得出错误结论。

动态粘弹性（如模量、损耗因子、刚性性能）对轮胎、减振隔振材料等也很重要，如轮胎胶料的损耗因子必须适当，这样既能保证一定的摩擦力又不致使生热过高；最近国外对防水建材用的橡胶做了模量、玻璃化温度、损耗因子等的测定，发现与其他力学性能相比，动态粘弹性对并月材料的均匀性等反应更灵敏。

5. 硫化橡胶的疲劳性能试验

从本质上看，所谓疲劳现象，主要是硫化橡胶中存在的潜在缺陷(或瑕点)在微小变形下会引起缺陷周围应力或应变集中，并伴随其伤痕渐进的微量增长，最后达到破坏。如果这个缺陷是结构上的，则物理性能也随之发生变化。影响硫化橡胶疲劳现象的因素是非常复杂的。从宏观角度看，首先是原材料、配方和工艺，其次是橡胶制品的形状系数，最后是使用条件(包括使用环境和技术条件)。从微观角度看，高聚物分子的流动和二次结构的滑动所产生的永久变形、分子链的取向以及由于应力集中而使高聚物分子链或交联键的断裂等，都可促进潜在缺陷的形成，促使早期疲劳破损。达到疲劳破损的累计时间或转数称为疲劳寿命。硫化橡胶的疲劳寿命显然与所加周期性应力或应变的大小有关，其关系如图14所示。疲劳寿命与施加应力或应变、伸长比等的关系曲线很重要，是预测硫化橡胶疲劳寿命的重要手段[134~140]。

橡胶疲劳试验方法包括：压缩屈挠试验、屈挠疲劳试验、伸张疲劳试验和回转屈挠疲劳试验。

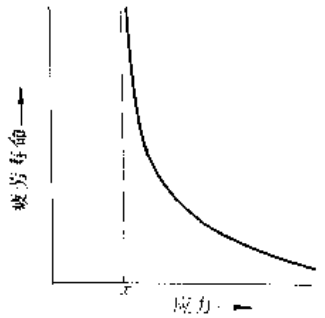


图14 疲劳寿命与施加应力的关系
注：横坐标也可用应变、伸长比等代替

5.1. 压缩屈挠试验[141~145]

压缩屈挠试验分两种，一种是定负荷压缩屈挠试验（古德里奇屈挠试验机）；另一种是定变形压缩屈挠试验。

5.1.1. 定负荷压缩屈挠试验

定负荷压缩屈挠试验是指在对试样加上恒定预加负荷，在恒温装置中进行往复压缩，测定升温、蠕变、压缩

变形和疲劳寿命等性能的试验。本试验适于国际橡胶硬度（IRHD）在 85°以下的胶料试验。

定负荷压缩屈挠试验机的原理如图 15 所示。中国标准采用的定负荷压缩屈挠试验机，经对原机的改进，研制了平衡自动调节装置、压缩升温自动记录装置和压缩率自动记录装置，从而提高了测试精度，简化了操作。试验方法参见 GB/T 1687、ISO 4663/3 和 ASTM D623。

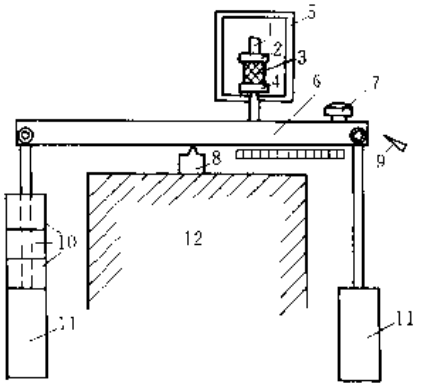


图 15　定负荷压缩屈挠试验机原理图

1—与驱动上压板的偏心机构连接的部件；2—上压板；3　试样；4　下压板；5　恒温室；6　杠杆；7—校正装置；8—支承刀口；9—水平指针；10—试验负荷砣；11—平衡性砣；12—支承机座

5.1.2.　定变形压缩屈挠试验

定变形压缩屈挠试验可参考 GB/T 5602 和 ГОСТ 266。但应注意两点：一是试样高度应严格控制在公差范围内，以增加重现性、减少试验误差；二是测温热电偶的端部应严格插到柱状试样的中心点，以减少试验误差。

最后，对定负荷压缩屈挠试验和定变形压缩屈挠试验如何选用的问题叙述如下：两类试验的选取主要决定于橡胶制品的使用条件，应尽量选用与使用条件接近的试验方法，不过橡胶制品的使用条件非常复杂，上述两种试验只是属于单轴向变形的，如果橡胶制品使用条件是多轴向变形，则应选择其他类型的试验方法。当试验胶料的试验目的不是针对某一制品，而是属于橡胶基本性质的研究试验，则主要应根据胶料的弹性（或硬度）决定如何选取。

5.2.　屈挠龟裂试验[146~161]

轮胎在行驶过程中，胎侧和花纹沟底部经常受到屈挠作用，逐渐产生裂口（疲劳的或臭氧的），并因连续疲劳而逐渐扩大（包括裂口的深度）或增多，最后会影响轮胎使用寿命。人造丝帘线轮胎由于胎面裂口，水可从裂口处浸入胎体而降低人造丝帘线的扯断强度，造成轮胎早期损坏。输送带在使用过程中同样受到反复屈挠，覆盖胶也会因疲劳而裂口，影响输送带的使用寿命。布面胶鞋的围条和大底在穿着过程中反复受到屈挠疲劳，大底甚至受到刺伤，裂口则逐渐扩展以至断裂。

橡胶制品的屈挠龟裂发生情况大体分为两个阶段，首先是初始裂口产生阶段；其次是裂口（包括外伤裂口）向纵深发展阶段。初始裂口往往与臭氧裂口混在一起，很难区别。因为，两种裂口的方向都是与外加应力垂直的。合成橡胶中，丁苯橡胶耐初始裂口性能非常好，但是裂口一旦形成，扩展速度较快；天然橡胶具有良好的耐裂口的扩展性，但耐初始裂口性能不好。因此，形成了两种试验方法，一种是屈挠裂口（包括初始裂口和裂口扩展试验）如 ISO 132、ASTM D518、DIN 53522/2 和 GB/T 13934；另一种是割口扩展试验如 ISO 133、ASTM D813、DIN 53522/3 和 GB/T 13935。但这两种屈挠试验方法的试验误差较大，重现性不理想，相对于割口扩展试验的误差较小。

5.3.　回转屈挠疲劳试验[162~164]

回转屈挠疲劳试验机是在 Jr. Joe 试验机的基础上改进设计定型的，该试验方法德国标准为 DIN 53533/2，国际标准为 ISO 4666/2。与定负荷压缩屈挠试验机相比较，这种疲劳试验机是两向坐标轴施力的，还能进行定变形屈挠试验，这是定负荷压缩屈挠试验所不及的。

5.4.　伸张疲劳试验[165~171]

根据橡胶制品的使用条件可以选做伸张疲劳试验，伸张疲劳试验应在定变形、定应力或定应变能密度下进行试验才有可比性。定应变试验方法在各国标准中多采用 GB/T 1688 和 ISO 6974。这种试验方法最容易做到，但也存在问题。问题在于试样在试验过程中会产生相对永久变形，变形后，则达不到定应变的试验条件。在定应力或定应变能密度条件下进行疲劳试验，用现在的试验机则很难实现。在定应变能密度条件下进行试验的原因主要是可以减少因胶料定伸应力不同所造成的影响。最近 J. Peter 等研制了一种定应变能输入的疲劳试验机，这种试验机能作静撕裂试验、往复疲劳试验、裂口扩展试验以及耐疲劳试验。

6.　硫化橡胶的低温性能试验

橡胶所以被广泛应用主要是利用其突出的高弹性，希望橡胶能在宽广的温度范围内保持其高弹性，就要求有尽量低的玻璃化温度，即有良好的耐寒性能。

橡胶制品在低温下分别承受拉伸、压缩、冲击、弯曲、剪切、扭转等作用，因此应尽可能根据橡胶制品的工作状态和技术条件来选择适当的试验方法，使试验结果与实际使用之间具有良好的相关性。目前国内外常用的低温试验方法有：温度-回缩试验（TR 试验）、低温刚性试验

(吉门试验)、脆性温度试验、拉伸耐寒系数试验、压缩耐寒系数试验、玻璃化温度试验、低温硬度试验、低温压缩永久变形试验和应力松弛试验等。

6.1. 温度-回缩试验 (TR 试验)[172~176]

天然橡胶和结晶型合成橡胶在低温条件下工作或长期贮存,往往由于结晶效应的影响丧失原有特性(如硬度增加、应力松弛、弹性消失等),从而降低其工作性能,因此测定橡胶在低温下的结晶趋势,设法提高胶料的低温性能在生产上具有重要意义。

TR 试验是将试样在室温下拉伸到规定的长度后迅速冷冻,使其失去弹性(即除去拉伸力后,试样不发生回缩)。然后,以均匀速度升高温度,由于弹性恢复,试样发生回缩,记录温度和与之对应的试样长度值,绘出试样回缩百分率-温度曲线,从而求得试样回缩百分率分别在10%、30%、50%及70%时的对应温度值。这些温度值分别称为TR10、TR30、TR50及TR70。

TR 试验在国际上应用较为广泛,GB/T 7758、ISO 2921、ASTM D1329、BS 903 pt A29、SRIS 3108均为这种试验方法。各国标准大体相同,只略有差异。

6.2. 低温刚性试验 (吉门扭转试验)[91,177~180]

本试验应用低温刚性试验机,借助于具有已知扭转常数的钢丝,分别测定试样在常温和低温下不同温度的扭转角,用相对扭转模量分别为2、5、10、100时所对应的温度T_2、T_5、T_{10}、T_{100}及表观刚性扭转模量值表征硫化橡胶的低温性能。某些国家在一些橡胶制品标准中已将上述对应温度作为表征胶料低温性能的一项指标。

试验方法参照:GB/T 6036、ISO 1432、ASTM D1053、BS 903 pt A3及JIS K 6301。

6.3. 脆化温度试验[181~186]

脆化温度试验是在低温传热介质中采用具有一定线速度的冲击器对试样进行冲击,观察不同温度下试样的破坏情况。

试验方法参见:GB/T 1682、HG/T 4 -841、ISO 812、BS 903 pt A 25、ASTM D 746、ГОСТ 7912和JIS K6261。在上述标准中共有两种仪器,相应地有两种试验方法(包括判定破坏的方法和读取温度值的方法),GB/T 1682为使用单试样的脆化温度试验机,方法与ГОСТ 7912相同;而HG/T 4—841则使用多试样的脆化温度试验机,与ASTM D746、JIS K6261相同。

6.4. 耐寒系数试验[187,188]

6.4.1. 拉伸耐寒系数试验

拉伸耐寒系数试验是测定试样在常温和低温下受等量负荷作用相同时间时其伸长值之比。适用于经常使用在低温拉伸状态下的橡胶制品耐寒性能的测定。

试验方法参见GB/T 6035和ГОСТ 408。

6.4.2. 压缩耐寒系数试验[189,190]

本试验是用压缩耐寒系数试验机将试样压缩至一定高度,然后将其置于低温下冷冻一定时间,测定其除去负荷后弹性恢复性能。

因为橡胶制品长期在低温压缩状态下使用,由于应力松弛而严重地影响橡胶制品的使用性能。压缩耐寒系数试验适于测量长期在低温压缩状态下承担减震、密封、缓冲等作用的橡胶制品的低温性能。

试验方法参见GB/T 6034和ГОСТ 13803。

6.5. 其他低温试验[180,191,192]

6.5.1. 玻璃化温度的测定

橡胶在低温下,分子热运动能量很低,链段处于被"冻结"状态,只有较小的运动单元,如侧基、支链和较小的链节能够运动,这时的力学性质和小分子的玻璃相似称为玻璃态(非结晶橡胶才会产生玻璃态)。橡胶在升温条件下由玻璃态向高弹态的转变称为玻璃化转变,转变时所对应的温度称之为玻璃化温度,以T_g表示。

测定玻璃化温度的方法有:温度-形变曲线测定仪法、膨胀计法、动态模量法、量热法、吉门扭转试验法和TR试验法等。

6.5.2. 低温恒定应变压缩永久变形试验

低温恒定应变压缩永久变形试验可以测定橡胶在低温下的弹性保持能力,是表征橡胶制品低温使用性能的试验方法之一。

该方法参见ASTM D1299和JIS K6261。

6.5.3. 低温硬度试验

此试验方法参见日本ゴム协会编的"ゴム試験法"一书。

6.5.4. 低温应力松弛试验

见6.5.3.低温硬度试验。

6.5.5. 低温弯曲试验

参见JIS K6380。

7. 硫化橡胶的摩擦与磨耗性能试验

摩擦与磨耗是两种密切相关的现象。在一般情况下,橡胶的摩擦常伴随着磨耗,磨耗是由摩擦引起的一种破坏现象。

在实际应用中，摩擦和磨耗性能是橡胶制品的重要指标。胶鞋、输送带和刹车片的衬里等产品需要较大的摩擦系数，动密封件等却需要摩擦系数小些。对汽车轮胎来说，其摩擦特性不仅影响轮胎的磨耗特性，而且关系到行车的安全。例如，汽车紧急刹车时的刹车距离、急拐弯时的侧滑动等都受到摩擦性能的影响，特别在高速下或雨雪天行车时更是如此。橡胶的磨耗性能还直接关系到汽车轮胎、自行车胎、输送带、胶鞋和胶管等许多橡胶制品的使用寿命。因此，橡胶的摩擦与磨耗，尤其是磨耗性能及其测试，是橡胶工业中的一个重要问题。

7.1. 摩擦性能试验[193~197]

橡胶与金属不同，金属是弹性体，而橡胶属粘弹体。金属与固体相互剪切运动表面之间的摩擦力近似服从库仑定律，而对橡胶则不适用。橡胶与固体之间的摩擦会产生粘附摩擦和滞后摩擦。橡胶与固体之间的摩擦又可分为橡胶在干燥表面上的滑动摩擦、橡胶在湿润表面上的滑动摩擦和滚动摩擦。影响橡胶摩擦性能的因素有实际接触面积、固体的表面状态、温度和速度。

摩擦试验的主要内容是测定摩擦系数。摩擦系数测定仪类型繁多，但大多数是按特定目的设计的，未标准化。从试验原理来看，试验室摩擦试验仪大体可分为三类：恒牵引力式、恒速式和摆式摩擦系数测定仪。现仅就后两种仪器作扼要介绍。

7.1.1. 恒速式摩擦系数测定仪

这种仪器可以任意改变速度和负荷，所以应用较为广泛。按运转方式不同分为往复和旋转运动两种，前者主要用于低速（小于 10cm/s）下静态（初始）摩擦系数测定，后者的特征是试样或摩擦表面呈旋转运动（恒定的相互接触，不仅有较宽的速度可变范围，而且可以消除由于牵引或试样棱边带来的误差，但较易产生表面升温）。

7.1.1.1. 往复运动摩擦系数测定仪　ASTM D1894 是一种塑料薄膜的摩擦系数测定方法，可用于橡胶薄片的试验。通用的拉力试验机可用来进行这类摩擦试验，参考文献 [196]。

7.1.1.2. 旋转运动摩擦系数测定仪　这类仪器可分为旋转圆筒和旋转圆板两种方式，试样可以是平板状、圆柱状和圆球状。其中旋转圆筒摩擦仪能自动绘出不同速度下的摩擦系数变化曲线，便于研究工作。详见文献 [196]。

7.1.2. 摆式摩擦系数测定仪[196,197]

摆式摩擦系数测定仪是按能量守恒定律设计的。各种橡胶试样在摩擦面上滑动时的摩擦力与摆锤的摆动高度变化成比例，此法测定的结果是相对值，称为相对滑动阻力。详见参考文献 [196]。标准 ASTM D3028 系塑料动摩擦系数测定仪，也属于摆式摩擦系数测定仪。

7.2. 磨耗性能试验[196,198~200]

橡胶在摩擦过程中会发热和表面发生破坏，最后造成磨耗。摩擦系数的大小决定着磨耗的机理。影响橡胶制品磨耗的因素非常复杂，首先是使用在什么样的表面上，是光滑表面，还是粗糙表面，如果是轮胎则要考虑道路状况；其次是使用条件，如速度、荷重、打滑和刹车等；再次是环境条件，如温度高低、是否有雨雪等；最后是胶料本身的性能，如拉伸性能、弹性模量、疲劳性能、滞后性能和玻璃化温度等。

研究磨耗试验机的主要条件是苛刻度，所谓苛刻度就是磨耗的激烈程度，决定苛刻度的有三大要素：一是受力的情况；二是摩擦表面或摩擦方法；三是环境。下面介绍几种标准磨耗试验方法。

7.2.1. 旋转滚筒式磨耗试验[201~203]

本试验使用的旋转滚筒式磨耗试验机原为联邦德国标准 DIN 53516，1985 年被国际标准采用。这种磨耗试验方法的优点是砂纸有较大的使用面积，由于摩擦途径不重复，砂纸的磨损较均匀而且较低，并且减轻了试样发热和发粘带来的影响。此方法简便快捷，适于质量控制。试验方法参见 ISO 4649、GB/T 9867、JIS K6264。

7.2.2. 阿克隆磨耗试验[204~206]

阿克隆磨耗试验方法原为 BS 903 pt 9 C 法，主要适用于（55～80）IRHD 的轮胎胎面胶试验。该磨耗试验机结构简单，应用广泛。中国产品标准的磨耗指标多用本法。吴道兰曾对这种磨耗试验机进行改进，改进后的磨耗试验机试验精度有所提高。试验方法参见 BS 903 pt 9 C 法、JIS K6264、GB/T 1689。

7.2.3. 皮克磨耗试验[207]

皮克磨耗试验机装有两把平行的碳化钨合金刀作为磨料来刮擦试样表面，比较适用于软质硫化橡胶耐磨耗性能的测定，与轮胎胎面胶磨损的相关性好，但刀具需要经常研磨和校正。试验方法参见 ASTM D2228。

8. 硫化橡胶的老化性能试验

橡胶在加工、贮存、运输和应用过程中，因受光、热、氧、臭氧、水分、化学物质（化学药品、化学气体）、油、金属（如铜、铁、锰）离子、生物、机械应力、电和高能辐射等作用而发生老化，具体表现为表面膜化、裂纹、龟裂、变色、起霜、粉化、发粘、软化、硬化、腐蚀、发霉、机械性能降低等。这也是橡胶的主要缺点。

为了研究和评价各种生胶和硫化胶在一定环境条件下的老化性能和老化规律，已建立了各种老化试验方法。

总的来说，可分为自然老化试验和人工老化试验两大类。自然老化试验是利用自然环境条件或自然介质进行的试验，主要包括天候老化试验、棚内老化试验、室内（包括仓库）贮存老化试验、浸水老化试验等。人工老化试验是模拟和强化某些自然环境因素进行的试验，主要包括人工天候老化试验、臭氧老化试验、热老化试验、湿热老化试验、耐辐射老化试验、霉菌老化试验等。以下介绍常用老化试验方法。

8.1. 自然老化试验

橡胶的自然老化试验是研究橡胶在自然气候因素作用下的老化规律，评定橡胶的耐候性和使用寿命，或为制订合理的人工加速老化试验提供依据。

为了使橡胶产品能适用于各类气候环境，可以将产品置于不同类型的试验环境中进行试验，以鉴定产品的质量和适应性能。根据中国气候特点，大致可划分为六种类型的气候区域，详细请参考GB/T 3511。

自然老化试验方法有多种，以下着重介绍大气老化试验和自然贮存老化试验。

8.1.1. 大气老化试验[213~225]

橡胶大气老化试验（即静态大气老化试验）是模拟橡胶及其制品在户外的使用条件，直接受日光、风、雨等大气因素作用的一种试验。其试验原理是将橡胶试样置于户外大气环境下暴露，经受日光、温度、水分、氧、臭氧、大气及其他因素的综合作用，观测试样的表面和性能的变化，从而评价橡胶的耐候性。

根据GB/T 3511的规定，大气老化试验应在露天暴露场内进行。该暴露场地的环境，应能代表某类气候特征最严酷条件或近似于实际应用的条件。

试样可以是半成品或成品。其规格形状应根据试验目的、测试性能和相应的标准选取。投试时间最好选择在当地气候比较严酷的季节里，一般宜从春末夏初开始暴露试验。详情参考GB/T 3511、ISO 4665/1、ISO 4665/2、ASTM D518、ASTM D1171、ASTM D1435、JIS K6301、JIS A1410、BS 2782 pt 5 550A、NF T46 041、NF T51—165、GB/T 14835等。

8.1.2. 动态大气老化试验[229,230]

橡胶动态大气老化试验是在大气环境条件下使试样模拟橡胶制品的实际使用状态，承受动态应力的反复作用（如拉伸、压缩或弯曲等变形），以观测试样老化的一种试验方法。

动态大气老化试验使用的仪器是一种结构简单的动态大气老化试验机，实质上是一台动态大气暴露架。

该机的特点是：暴露角度是可调节的，可作不同变形试验（如拉伸、压缩或弯曲），能长期连续运转或间断工作，动态频率可调。从实际效果看，该机具有结构简单、使用方便、模拟性和加速性均较好的特点。

动态大气老化试验的要点如下。

（1）根据橡胶制品的实际使用状态和条件选择动态变形和频率。

（2）根据试验目的、要求和试样耐老化程度确定试验机的运转时间，一般可采用白天连续运转、其余时间使试样处于静态变形的间断工作法。

（3）其他试验方法可参照静态大气老化试验方法的有关规定。

动态大气老化试验尚未标准化。

8.1.3. 加速大气老化试验[231,232]

加速大气老化试验是在大气环境下通过自动跟踪太阳等装置以加速试样老化的一种方法。这种装置使暴露的试样在白天始终对正太阳，并利用聚光反射镜将阳光聚焦并反射到试样表面，从而强化光、热等因素的作用。

目前还没有列入标准的试验装置，各国均有不同类型的加速大气老化试验机。中国化学工业部合成材料老化研究所曾研制的DJ-1型大气加速老化试验机，实质上是带有反射聚光镜并能自动跟踪太阳的活动暴露架。

加速大气老化的试验方法，除了使试样自动跟踪太阳暴露和按要求定期鼓风、喷水等外，其他如试样性能的测试和老化性能评价等方法均与静态大气老化试验方法相同。

8.1.4. 耐光性试验[233~239]

耐光性试验是在大气环境中使试样避免风吹、雨淋，而只受太阳照射的一种试验方法。

采用带玻璃罩的试样暴露架做耐光性试验，也可将试样和试样架放在用玻璃罩覆盖的无底箱中进行。为避免产生阴影，玻璃罩（或框架）应大于试样架。为保证通风，玻璃罩与试样架之间应有足够的空间，玻璃罩的玻璃应平直、均匀透明而无缺陷。这种玻璃对波长为370 nm的光和整个可见光应有90%左右的透过率，对波长小于300nm的紫外光的透过率应低于1%。玻璃可采用3mm的优质平板玻璃，每两年更换一次。也可根据不同试验目的，选用其他性能的滤光玻璃。

耐光性试验方法基本与静态大气老化试验方法相同，但暴露角度多采用45°，可采用自然通风或强制通风的方法。评价指标主要选用耐光性指标，如失光、变色、形态变化或其他物理化学等指标。本试验方法尚未标准化。

8.1.5. 棚内暴露试验

棚内暴露试验是模拟材料和制品在室内应用的自然条件，不受阳光、雨雪等直接作用，只受散射光、气温、

湿度和自然通风影响的一种试验方法。本试验方法尚未标准化。

棚内暴露的试样规格和要求与静态大气老化试验方法相同，试样可呈自由状态（多呈垂直状态）或受应力状态。暴露架应摆置在棚内不受阳光直射和雨水冲淋的适当位置。

测试和评价方法以及其他要求，均与静态大气老化试验方法相同。

8.1.6. 自然贮存老化试验[240~244]

自然贮存老化试验是将试样静置于贮存室内，经受自然气候因素的作用和影响，观测试样性能变化的一种试验方法。其目的如下。

(1) 鉴定橡胶及其制品的贮存性能和寿命。

(2) 探索合理贮存条件和贮存方法，以延长橡胶或其制品的贮存期限。

(3) 实际验证快速推算贮存期的可靠性，特别是推算方法的可靠性。

基本设施可以是根据试验目的和要求建立的贮存试验室，可用砖木或钢筋混凝土建造。试验的主要装置是试样贮存架或贮存柜。贮存试验室内应设置温度计、湿度计或气体检验仪器，以记录气温和相对湿度或某些气体的变化，为分析试验结果和推算贮存期提供参考。

贮存试验用的试样可为生胶、半成品硫化橡胶或制品。贮存条件应根据试验目的和要求进行选取。试样可处于自由状态、受应力作用状态、装配状态。贮存试验方式可分为试样裸露、试样包装、试样密封、试样置于介质中以及其他方式（如抽真空等）。

试样贮存试验期限和检测周期应根据试样的耐老化程度和性能变化情况而定。本试验方法尚未标准化。

8.2. 热老化试验

橡胶材料在使用、贮存和运输过程中，由于空气中的氧受温度的影响促进了对橡胶的氧化作用而发生老化，最后失去使用价值。为了研究橡胶的耐老化性能、耐热性能和配合开发新型的耐热橡胶材料，热老化试验已成为重要的试验研究手段。热老化试验可分为常压法（包括热空气老化试验、隔室型热老化试验和湿热老化试验）、高压法（包括高压氧热老化试验和高压空气热老化试验）、吸氧法（吸氧老化试验）。

8.2.1. 热空气老化试验[245~256]

热空气老化试验是硫化橡胶在高温常压下的空气中进行的最常用的老化试验，可用以评价橡胶及其制品的耐热性能、防老剂的防护性能、配合剂的污染性能以及筛选配方和推算贮存期等。

试验所用的装置是热空气老化试验箱，通常简称老化箱，是 E. G. Geer 于 1921 年发表的，又称吉尔老化试验箱。

试验方法详见 GB/T 3512、ISO 188、ASTM E145、ASTM D573、JIS K 6257、BS 903 pt A19、DIN 53508、NF T46—004。

8.2.2. 隔室型和试管型老化试验[214,222,246,247,250]

在用上述普通老化箱进行热空气老化试验时，为了保持均匀的试验温度和给定的其他试验条件，最好设置导向板，使试样室内有一定的气流通过，以防止产生局部过热或死点。但是，试样室内的温度往往不均匀，通过试样表面的空气量不均衡。不同配方的试样，特别是高硫配合和低硫配合的胶料试样、含与不含防老剂的试样，在一起老化时，会因配合剂迁移而引起污染，因此导致试验结果发生偏差。为了解决这一问题，提出了隔室型和试管型老化试验方法。

隔室型老化试验是将几组试样分别放在经加热装置加热的各个单独的管状小室中进行的。预热到试验温度的空气从小室的底部进入，从顶部排出，并规定一定的空气置换率或风速。试管老化试验是将试样放在由加热装置加热的玻璃试管中进行的。试管中的空气通过安装在管塞上的两根细玻璃管借助重力对流进行置换，没有具体规定空气置换率和风速。试验方法详见 ISO 188、BS 903 pt 19、NF T46—004、ASTM D1870、ASTM E95、JIS K6257 和 ASTM D865 等。

8.2.3. 高压氧和高压空气热老化试验[257,258]

橡胶制品的使用条件千差万别，当温度和氧的浓度改变时，其老化过程中交联和断链反应的相对比例发生变化，物理特性也随之发生不同的变化。针对橡胶制品的使用条件遂研究提出了高压氧热老化试验和高压空气热老化试验。这两种试验主要是将橡胶试样置于高压罐中，在高温下经受高压氧或高压空气作用的老化过程。试验方法参见 ISO 188、ASTM D572、JIS K6257 和 ASTM D454。

8.3. 臭氧老化试验[259~269]

臭氧在大气中的含量是很少的，但却是造成橡胶制品龟裂的主要原因（橡胶制品臭氧老化龟裂的特点是裂口方向与外力方向垂直）。臭氧老化试验是通过人工模拟或强化大气中的臭氧条件研究臭氧对橡胶的作用规律，快速鉴定和评价橡胶抗臭氧老化性能与抗臭氧防老剂的防护效能的试验方法，以便进而选取有效的防老措施，提高橡胶制品的使用寿命。

臭氧老化试验分静态和动态两种，国际标准包括了这两种试验方法。试验方法详见 GB/T 7762、GB/T 13642、ISO 1431/1、ISO 1431/2、ASTM D1149、ASTM

D3395、JIS K6257、DIN 53509 和 BS 903 pt 43 等。

8.4. 吸氧老化试验[259,270~280]

橡胶和其他聚合物的氧化过程是一个自动催化过程。其主要原理是氢过氧化物的分解，因而产生自由基开始了自由基链反应。因这种反应开始缓慢，而当产生的氢过氧化物发生了引发作用时，则反应速度不断增加直到最大值，然后当聚合物被深度氧化而变性时，氧化速度才缓慢下来。氧化过程中氧的消耗（氧的吸收）程度是时间的函数，呈现出自动催化反应的“S”型曲线特征。据此，建立了吸氧老化试验方法，研制了吸氧仪。

吸氧老化试验是测量试样在密闭的吸氧仪中的吸氧诱导期和吸氧速度的一种试验方法。它被广泛地用于评价橡胶的热老化性质。用于研究橡胶氧化动力学、氧化反应特征以及评价或选择防老剂的类型和最宜用量等。

吸氧老化试验方法主要有体积法和压力法，这两种方法又分静态法和动态法，由于动态法装置复杂，操作较难掌握，所以现在采用的不多。本试验方法尚未标准化。

8.5. 人工天候老化试验[281~293]

橡胶使用的环境很广泛，老化状态因其所处的环境而异，特别是在户外使用时，受太阳光、降水、氧、臭氧和污染物等影响很大。从橡胶制品的使用寿命角度来看，评价橡胶制品的耐候性是一个极为重要的问题。橡胶制品在自然阳光下的老化进行得非常缓慢，因此，测定橡胶制品的寿命需要很长的时间。对新材料和制品配方的评价试验应在较短的时间内完成。人工天候老化试验机是模拟和强化大气中的太阳光、热、降水、湿度等因素，以求在较短的时间内获得近似于天候老化试验结果的方法。

目前见于标准中的人工天候老化试验箱所采用的人工光源有阳光碳弧灯、氙灯、水银蒸汽灯、荧光灯以及多光源系统的组合灯，其中最常用的是碳弧灯和氙灯。

人工天候老化试验箱的结构和试验方法参见 ISO 4665/3、NF T46—042、ASTM G23、ASTM G26、ASTM D750、JIS K6328、JIS A1415 等。

8.6. 其他老化试验

除上述五种常用的老化试验方法之外，还有一些其他老化试验方法，现仅简单介绍其中两种。这两种试验方法都未标准化。

8.6.1. 湿热老化试验[294~298]

湿热老化试验是在含水的空气环境条件下的热氧老化试验。橡胶制品在贮存和使用过程中，除了热氧因素作用外，还不可避免地受到空气中水分的作用，湿度对橡胶制品也是一种加速老化的因素。从实际角度考虑，湿热老化试验是比较符合实际使用和贮存环境条件的，能更确切地反映出橡胶的老化过程。因此，可用这种试验方法来评价各种橡胶制品和材料在湿热条件下的耐老化性能，而且可用于推算橡胶或制品的贮存期或使用期，所以这种试验方法将会逐渐引起重视并推广。

湿热老化试验采用湿热或环境试验箱，本试验方法尚未标准化。

8.6.2. 生物老化试验[299]

生胶和橡胶制品遭受微生物（如霉菌等）、水生物和昆虫等的作用，使橡胶制品外观损坏、使用性能降低以致破坏，称之为生物老化。这种老化现象并不像上述的老化试验那么严重地在短时间内受到破坏，故一般橡胶制品很少做这种试验。只有对某种气候环境条件下使用的制品（如电工器材）才进行这种试验。其中以霉菌试验方法标准较多，如用于工业产品及其材料的有 JIS Z 2911、用于电工电子产品的 GB 2423·16 试验 J、用于材料霉菌试验的有 ASTM G21。

8.7. 外推贮存期的计算方法[300~305]

橡胶及其制品在贮存中会逐渐老化变坏，最后终于失去使用价值。用实际贮存的方法确定贮存期，优点是简单易行、数据可靠，但要经历很长时间，远远不能满足筛选配方和鉴定新材料、新产品等的需要。因此，T. W. Dakin 先后在 1948 年和 1960 年提出了通过热老化试验快速推导贮存期的方法。以后，随着新的测试方法的出现和研究工作的不断深入，人们又通过应力松弛、吸氧、热分析等方法外推贮存期。

9. 硫化橡胶的耐介质性能试验

橡胶制品是工业生产和国防工业不可缺少的配件，其中不少配件往往在与各种介质接触的情况下使用，如高压胶管、油箱、油罐、敏感元件及各种密封胶件等。这些配件不但要耐高温、低温，而且需要耐各种各样的强腐蚀性介质和酯类合成油等。

为了检验橡胶制品在某一条件下耐介质性能的优劣，需要做耐介质试验。该试验是将试样浸入介质中，在规定的温度下经过一定时间后测量体积、质量及其他性能变化。

介质对橡胶的作用通常会引起介质被橡胶吸收、可溶组分从橡胶中抽出、与橡胶发生化学反应，其吸收量要大于抽出量，最终是体积增加，称为溶胀。当橡胶吸收介质后会显著改变其物理化学性质，从而使拉伸强度、扯断伸长率和硬度等性质发生变化，所以测量橡胶在介质中浸渍后的这些性能是非常重要的。由于可溶性组分的抽出，尤其是增塑剂和防老剂的抽出，同样会改变橡胶在介质干燥后所表现出来的物理性能和耐介质性能，所以测

定橡胶经过浸渍干燥后的物理性能也是非常重要的。

9.1. 耐液体试验

在耐介质试验方法中耐液体试验较为普遍。液体药品大体包括石油基的各种烃类制品、有机溶剂等，还有酯类合成油品以及无机酸、碱、盐等化学药品。

9.1.1. 体积、质量变化试验[306~312]

本试验是将试样浸入规定的液体介质中，在规定的温度下经过一定时间后，测量试样体积或质量的变化。标准试验方法参考 GB/T 1690、BS 903 pt 16、ASTM D471、JIS K 6258、DIN 53521、FOCT 9.030、ISO 1817。

9.1.2. 浸泡后的拉伸性能试验

本试验是将试样浸入规定的液体介质中，在规定温度下，经过一定的时间后测量试样的拉伸性能变化。详细请参考 9.1.1. 中所述标准。

9.1.3. 浸泡后的硬度试验

本试验是用邵尔 A 型硬度计测定浸泡后的硫化橡胶的试样。参见 9.1.1. 中所述标准及 GB/T 531。

9.1.4. 硫化橡胶溶胀指数的测定[313]

本试验是根据交联后的橡胶在有机溶剂中只能溶胀不能溶解的性质以及溶胀的大小又可反映交联程度的规律，测定硫化橡胶试样在恒温条件下、在选定溶剂中的溶胀指数，以确定硫化橡胶的硫化程度。标准试验方法参见 GB/T 7763。

试验用的油料因成分的差异而对试验结果影响很大，因此，试验用的液体介质（标准油）也应标准化，其标准参见 GB/T 1690。

9.2. 耐其他介质试验

9.2.1. 耐粘性介质试验[306]

粘性介质主要是指工业用凡士林及采用不同化学成分合成或精制而成的润滑脂等。试验时只能将粘性介质均匀地涂在试样表面上，使其均匀接触粘性介质。标准试验方法参照 GB/T 1690。

9.2.2. 耐蒸汽介质试验[306]

本试验是将试样置于水、油及其他化学品的蒸气中，经一定时间后，测定其质量、体积和其他物理性能变化。标准试验方法参见 GB/T 1690。

9.2.3. 耐特种介质及化学药品试验[306,314]

所谓特种介质是指腐蚀性极强的介质。在日本标准 JIS K6380 中规定了耐酸、碱性的试验方法。

10. 电性能试验

橡胶可作为绝缘材料，也可用作导电材料，一般以电阻率是 $10^6\Omega$ 为界限，高于该值时用作绝缘材料，低于该值时用作导电或抗静电材料。

10.1. 绝缘橡胶材料的电性能试验

10.1.1. 绝缘电阻率的测定[315~319]

硫化橡胶的绝缘电阻率包括体积电阻率（单位：$\Omega \cdot cm$）和表面电阻率（单位：Ω）。测定方法主要是检流计法和高阻计法，这些方法与塑料的绝缘电阻率测试方法基本相同（另见塑料测试）。橡胶的绝缘电阻率测试标准有 GB/T 1692、ISO 2951、ASTM D257 等。

10.1.2. 介电常数和介电损耗角正切的测定[320,321]

硫化橡胶的介电常数 ε 和介电损耗角正切 $\tan\delta$ 不仅反映材料的绝缘性能，还可反映出材料中是否含杂质、气泡等质量问题。

$\tan\delta$ 和 ε 的值可分别在工频、音频和高频下测定，其中工频、音频下的 $\tan\delta$ 和 ε 多用电桥法测定；高频下的 $\tan\delta$ 和 ε 多用谐振法测定。测定方法见塑料测试。橡胶的 $\tan\delta$ 和 ε 测试标准有 GB/T 1693 和 GB/T 1694。

10.1.3. 击穿电压强度的测定[322~324]

击穿电压强度是橡胶绝缘材料的重要安全指标，分别指工频电压下的击穿电压强度和直流电压下的击穿电压强度。测定方法见塑料测试。橡胶的击穿电压强度的测试标准有 GB/T 1695、ASTM D149 等。

10.1.4. 橡胶绝缘电性能试验的影响因素

(1) 温度和湿度　温度升高使电阻率以指数关系增加，也使介电损耗角和击穿电压强度增加；湿度越大则使电阻率、击穿电压强度降低，但介电常数和介电损耗角正切却增大。

(2) 试样形状、尺寸　既影响橡胶电性能的测定绝对值，也影响其测试精度。按 GB/T 1692 的规定，电阻率的测定多用平板形的橡胶试样，其厚度最好为 1mm 左右，这个厚度值也适用于 GB/T 1693 及 GB/T 1694 中介电常数 ε 和介电损耗角正切 $\tan\delta$ 的测定。另外击穿电压强度的单位是 kV/m，但击穿电压与试样厚度并非线性关系，要注意的是薄试样比厚试样所得的击穿电压值大。

(3) 电极形状、材料等　在电阻率的测试中，有多达 10 种的电极适用于不同的测试对象；工频及音频下 ε 及 $\tan\delta$ 的测定多用三电极系统，电极多为导电橡胶电极或铝箔电极；高频下的 ε 及 $\tan\delta$ 的测定则多用二电极系

统，且不用附加损耗较大的导电橡胶电极，而用铝箔电极或铜电极；击穿电压强度的测定所用的圆柱形电极的倒角大小对试验结果影响较大，因此要求倒角半径以2.5mm左右为宜。

(4) 其他影响 如电阻率测定中测定时间的影响，击穿电压强度测试时还要考虑电极和试样间的介质影响，GB/T 1695规定用变压器油作为一般情况下的介质，特殊情况下则视产品需要而定。

10.2. 导电和抗静电橡胶材料的电性能试验

当橡胶材料加入特种炭黑或其他填充剂时，制成的导电或抗静电橡胶的电阻率小于$10^6\Omega\cdot cm$，这类橡胶材料有广泛用途，如用于需要防火、防爆、防静电的各种胶带、胶管、胶鞋、轮胎等橡胶制品，电子钟表中的橡胶元件，建筑物的自控门等。测定导电或抗静电橡胶材料的主要方法为有压法和无压法。

10.2.1. 有压法[325~330]

所谓有压法就是电位差电极在试验时要对试样施加约65N/m的接触压力。使用该方法的试样为长70~150mm、宽10~150mm、厚2.0mm±0.2mm的胶片，试验线路和电极如图16、图17所示。

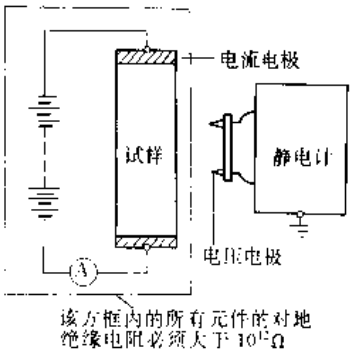


图16 有压法电性能试验线路图

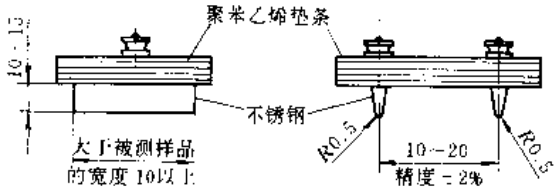


图17 有压法电性能试验的电极结构图（单位：mm）

该方法的试验标准有GB/T 2439、GB/T 11210、ISO 1853、ISO 2878、BS 2044等。

10.2.2. 无压法

由中国科技人员根据半导体电极接触的原理研制成功的无压法测定导电和抗静电橡胶材料电阻率的方法是简便易行的方法，可测试样长>100mm、宽10mm、厚0.5~3mm的规格范围，电阻率范围是$10\sim10^5\Omega\cdot cm$，相对误差为5%。

10.2.3. 试验影响因素

由于导电或抗静电橡胶的电阻率较小，因此对外界温度、湿度等变化很敏感；另外加入的配合剂（如炭黑）结构等也影响电阻率值。有压法还受材料压力下产生形变的影响，材料应变的很小差别对电阻率的值影响可达10^2。

11. 硫化橡胶的粘接性能试验

在轮胎、胶带、胶管等橡胶制品中，除使用生胶和配合剂外，还需要使用纤维、织物、金属等其他材料作为骨架材料。在橡胶制品中使用骨架材料，主要是使制品增加强度、控制变形、具有适度的刚性，从而提高制品的使用性能、延长制品的使用寿命。这些橡胶与织物、橡胶与金属粘接的复合制品，其性能除了决定于橡胶及骨架材料本身性能外，还决定于橡胶与金属等的粘接性能的优劣。

因此，在这些制品的设计、生产和检验中，测试橡胶与织物、橡胶与金属的粘接性能是评定其性能好坏的重要方面。标准试验是最常用的方法，它能较快的对粘接材料作出选择和评价。

在标准试验中，影响粘合强度的因素除了被粘材料的结构和性能、粘结材料的成分和性能外，还与被粘材料的表面状况、粘接表面的处理方法、粘接工艺、硫化条件等诸多因素有关。因此，制备试样的工艺应严格控制，特别是要对粘接表面净化和保护，切忌污染。

粘接力和强力不同。强力是材料的内聚力，是一种内在行为；粘接力是两种材料由于表面上的化学物理作用而产生的一种结合力，是一种界面行为。如果两种材料粘接得好，也可能产生粘接力大于材料本身强力的现象，这是理想的粘接性能。

在粘接性能试验中，经常测定的是橡胶与帘线、橡胶与织物、橡胶与金属的粘合强度。

11.1. 硫化橡胶与金属的粘接性能试验

11.1.1. 硫化橡胶与金属粘接的扯离强度试验[331~334]

该试验是在规定的加载速度下，在试样的粘接面上施加垂直而均匀的拉伸力，测定橡胶与金属扯离破坏时的最大拉伸力。试样单位粘接面积上的最大拉伸力即为橡胶与金属粘接的扯离强度。

标准试验方法参见GB/T 11211、ISO 814、ASTM D429、ISO 5600。

由于粘合强度的提高，在扯离试验中经常出现粘接

面未被扯离而橡胶部分发生断裂，因而不能测出橡胶与金属粘接的扯离强度。因此，对一些粘附强度较高的粘接剂就难以进行评定和鉴别。对于这种情况，可以采用锥形试样进行试验。

橡胶与金属粘接的锥形试样的标准试验方法有 GB/T 7761、ISO 5600 和 ASTM D429。

锥形扯离试验在大多数情况下，都能使试样的破坏发生在粘接界面上。因此，采用这种试样的扯离试验，其试验结果的重复性和鉴别能力都较好。但是，锥形试样改变了拉伸力均匀垂直地分布在粘接面上的受力特征。

11.1.2. 硫化橡胶与金属粘接的剪切强度试验[335,336]

这种试验是在一定拉伸速度下，在试样的粘接面上施加拉伸剪切负荷，测定橡胶与金属粘接的试样产生剪切破坏的最高强度。

标准 GB/T 13936 采用将橡胶粘接在两金属板之间的单搭接试样。这种试样结构简单，制备方便。但是，由于试样的不对称结构，以及金属板和橡胶有一定厚度，试样在受到拉伸力的同时，还有弯矩作用于粘接面上。所以在粘接面上除了剪切力外，还有弯矩引起的扯离力。这样的受力状况会对试验带来影响。

GB/T 12830 所采用的试样可以克服上述缺点。但此标准所规定的标准试样粘接面多，结构较复杂，试样制备也较麻烦。

11.1.3. 硫化橡胶与金属粘接的剥离强度试验[337~340]

剥离试验是测定粘接性能的又一种方法，其特点是粘接缝处应力集中。剥离强度是指单位粘接宽度上使粘接试样产生剥离所需的力。

剥离试验的试样可由两块挠性材料或一块挠性材料与一块刚性材料粘接而成。根据被粘材料的组成和受力状况，常用的剥离试验如下。

(1) U 型剥离试验，参见 HG/H 4—854、ASTM D903 和 JIS K6854。

(2)L 型剥离试验，参见 GB/T 7760、ASTM D429 和 ISO 813。

(3) T 型剥离试验，参见 ASTM D1876 和 JIS K6854。

11.2. 硫化橡胶与帘线、钢丝的粘接性能试验

随着轮胎工业的发展，轮胎中主要骨架材料——帘线的品种和规格也越来越多，除了一般的棉帘线外，生产中大量采用人造丝帘线、尼龙帘线、聚酯帘线、钢丝帘线等，这些帘线与橡胶的粘接性能对轮胎的使用寿命影响很大。因此，在轮胎生产控制和质量检验中，帘线与橡胶的粘接性能是非常重要的指标。一般常采用帘线从橡胶中抽出试验来测定帘线与橡胶的粘接性能。

11.2.1. 硫化橡胶与纺织帘线的粘接性能试验[341~344]

橡胶、轮胎与纺织帘线的粘接性能常用 H 抽出试验法测定。该试验是将帘线两端按规定长度埋入橡胶中，测定将单根帘线从硫化橡胶块中抽出时所需的力。抽出力是沿帘线轴向施加的，实质上所测的力是作用于帘线与橡胶界面上的剪切力。由于两端的橡胶块与嵌在中间的帘线所组成的试样形状如字母 H，所以称之为 H 抽出试验。H 抽出标准试验方法参见 GB/T 2942、ISO 4647、ASTM D4393 和 FOCT 14863。

11.2.2. 硫化橡胶与单根钢丝的粘接性能试验[345~347]

轮胎依靠胎圈固定在轮辋上，胎圈中的钢丝圈与橡胶的粘接性不好则会造成胎圈松散而使轮胎爆破。因此，需要测定钢丝与橡胶的粘接性能。常用的试验方法是测定单根钢丝从硫化橡胶中抽出力。标准试验方法有 GB/T 3513、ASTM D1871、ISO 5603。

11.2.3. 硫化橡胶与钢丝帘线的粘接性能试验

11.2.3.1. 静态粘合强度试验[348~350]　钢丝帘线作为一种骨架材料已广泛应用于轮胎、输送带、V 带和胶管等橡胶制品中。随着钢丝子午线轮胎的迅速发展，对橡胶与钢丝帘线的粘接性能的要求越来越高，橡胶对钢丝帘线的粘合强度已是一项重要的决定性指标。橡胶与钢丝帘线粘接的抽出试验原理和橡胶与单根钢丝粘接的抽出试验相同，此两项试验仅试样形状尺寸和试样夹具不同而已。标准试验方法参见 HG/T 4—1469、ASTM D2229 和 ISO 5603 等。

R. A. Ridha 等人用有限元分析法指出目前采用的钢丝帘线抽出试验方法有两个缺点。一是帘线受到拉伸时，在槽型夹具边缘出现剪切应力大于帘线与橡胶的粘接面处的剪切应力，以致试样的初始破坏出现在槽的边缘，而不是出现在帘线与橡胶的粘接界面处。并且剪切应力的大小与夹具槽的宽度有关，宽度小的剪切应力大。二是帘线的抽出力与橡胶的弹性模量关系密切。这两个缺点使得检验帘线与橡胶粘接性能的抽出试验加上了胶料强度性能因素，而不能正确地测出帘线与橡胶的粘接性能。为此，提出了 TCAT 试验 (tire cord adhesion test) 和 MICA 试验 (modulus independent cord adhesion) 以测定钢丝帘线与橡胶粘接性能。详情见参考文献 [350]。

11.2.3.2. 动态粘合强度试验[351]　有些橡胶制品在实际使用时要受到动负荷的作用，如汽车轮胎行驶时要受到拉伸、压缩、剪切等动态负荷的作用。动态负荷与静态不同，是随时间作周期变化的交变负荷。在动态负荷作用下，由于橡胶的内摩擦，会产生大量的热而引起温升，使橡胶的物理性能发生变化。因此，在小于静态负荷的动负荷作用下，橡胶制品就会产生破坏。静态试验产生

的破坏是瞬时的，动态试验的破坏是积累性和综合性的。动态试验条件是根据橡胶制品的实际情况确定的，能较有效地反映使用性能。但是，要建立一个鉴别性能较高、相关性较好、重复性又较好、试验时间又短的动态试验方法也是比较困难的。标准试验方法参见 FOCT 17443。

11.3. 硫化橡胶与布类的粘接性试验[352]

测定轮胎、胶鞋、胶布、胶带、胶管等橡胶制品中的布层与布层间、布层与橡胶间的粘合强度，在产品研究开发、制订标准以及质量控制中都非常重要。其中剥离粘合强度试验是最重要的试验项目。这种剥离粘合强度试验是用一定宽度的试样测量粘接层被剥离时所需的负荷，求得粘合强度。标准试验方法参见 GB/T 532。

12. 硫化橡胶的扩散和渗透性能试验

各种密封制品、隔膜、包覆层以及各种纯胶或胶布制成的容器和充气制品（如气柜、油罐、橡皮船、救生器材、软管和汽车内胎等）的研制和使用都涉及气体、蒸汽和液体对橡胶材料的扩散和渗透的问题。包装用薄膜和容器要求防止氧气和水蒸气的渗透；盛装各种液体燃料的油罐要能耐液体的渗透和溶胀；用作电绝缘材料的薄膜和包覆制品要具有低的吸湿性和透气性；在高真空系统中，橡胶垫和其他作为器壁的橡胶材料的透气性和真空放气率是决定高真空获得和保持的重要因素。总之，特殊用途的橡胶制品很多，不能一一例举。但由此可以说明硫化橡胶的扩散和渗透性能试验的意义。这种试验包括气体透过性试验、液体透过性试验和吸收-解吸特性的测定。

12.1. 气体透过性试验

气体透过性试验是在试样两侧造成一定的待渗透物的浓度梯度或压力梯度，经过一定时间，测量低浓度（或低压）侧的压力、体积或浓度变化以确定透过气体的数量。自然，折射计、干涉仪、热导仪、化学成分分析、比色法、质量分析法、质谱技术和气相色谱法等任何一种可以用以测量透过物数量的方法，都可以用来测量渗透性。下面介绍几种典型的透气测量方法。

（1）恒容法[353~354] 这种方法试样的两边气体，一边是高压侧，另一边是低压侧，试验气体透过试样后的收集容器，在低压侧使透过的试验气体始终保持一定的体积，同时测量气体压力的变化，由此来确定透过试样的试验气体数量。标准试验方法参见 GB/T 7755、ISO 1399、BS 903 pt A17。

（2）恒压法[336~338] 试验原理与恒容法相同，只是在低压侧保持压力不变的情况下测量透过试样的试验气体体积。标准试验方法参见 GB/T 7756、ASTM D1434、ISO 2782。

（3）真空法[335,340] 对于渗透性很低的试验材料（如塑料薄膜），在测量渗透系数时，需要在低压侧抽真空，高压侧为保持一定压力的试验气体，通过测量低压侧的压力、浓度的变化计算渗透系数或气体透过速度。标准试验方法参见 GB/T 1038、ISO 2556。

（4）载气法[341] 载气法是试验气体在一侧，另一侧是载气体和透过试样的试验气体的混合体，然后将混合气体通过定量分析仪器（如气相色谱仪或质谱仪）检验通过试样的试验气体的量。采用载气法，不必在试样两侧造成一压力差，所以不存在泄漏问题，自然不需要支撑试样以防止变形，而且和一些橡胶制品的使用情况很接近。载气法可以得到较高的灵敏度，能比较方便地用于测定低渗透系数材料的试验。详细请参考有关文献。

12.2. 液体透过性试验

液体及其蒸汽对硫化橡胶的透过性一般采用测定透过物浓度变化的方法，可以通过称量由于液体透过所带来的一封闭容器的质量变化来确定。为了提高试验的灵敏度，可采用湿敏传感器、气相色谱和质谱技术测定浓度的变化。另外，可用蒸汽接触试样，也可以倒转容器使液体直接接触试样以测量透过性。试验结果一般以透过速度表示。

（1）“盘”法测透湿性[342] 本法采用一种典型的透湿盘，盘内装有干燥剂，将薄膜试样用石蜡封在盘的唇口上，在精确测量试样的有效面积后，将试验盘放入恒温箱内，经过一定时间后，取出称量。由试验盘质量的增加量（因干燥剂吸湿），则可求出透过薄膜的水蒸气的质量，试验结果以透过速度表示。标准试验方法参见 ISO 2528。

（2）“杯”法测透湿性[343,344] 将水装在透湿杯中，由于内外蒸汽压力差，水蒸气透过试样到外面干燥的大气中，称量由水蒸气透过造成的质量损失则可以测出试样的透湿性能，这种方法也适用于挥发性液体试验。标准试验方法参见 GB/T 1037。

若将透湿杯倒置，使水或液体直接与试样接触，则可测定液体的透过性能。标准试验方法参见 ISO 6179、ASTM D814。

（3）静水压法测透水性[345] 采用和称量法不同的原理（如压差法）也可用于测定液体和蒸汽的透过性能。在透水性能测定中，常在试样的一侧加一定的静水压，以定性地评价硫化橡胶或橡胶和塑料涂覆织物的抗透水性能。标准试验方法参见 ISO 1420。

13. 其他物理性能试验

13.1. 导热性能的测定

（1）热导率的测定[346~351,352,353] 热导率又称为导热系数，是单位温度梯度下，单位时间通过单位截面的热量，其单位是 W/(m²·K)。测定热导率的方法有稳态法

和瞬变法。

橡胶材料的热导率的测定主要为护热板法、热线法及热板法，其中第一个方法属于稳态法，后两个方法属于瞬变法。护热板法的标准有ASTM C177、BS 874、ASTM C518等，热线法的标准有GB/T 11205、BS 874、BS 4370等。

(2) 比热容的测定　比热容为单位质量的物体升高1K所需的热量，其单位是J/(kg·K)。测定比热容可有许多方法，如差热分析仪（DTA）法、差示扫描量热器（DSC）法，热重分析仪（TCA）法、热机械分析仪（TMA）法等，专用的精度较高的测定比热容的方法是差示扫描量热器法。

(3) 其他的导热性能测定　热扩散系数、表面热传递系数等导热性能测定方法可见主要文献资料介绍。

(4) 导热性能试验的影响因素　影响导热性能试验的主要因素是试样尺寸、试样干燥程度及环境条件等。

13.2. 燃烧性能试验

13.2.1. 氧指数法[351,354~356]

氧指数法主要用以检验材料的难燃程度，试验标准有GB/T 10707、ISO 4589、ASTM D2863、JIS K7201等。

13.2.2. 垂直和水平燃烧试验[357]

作为评价橡胶材料难燃性能的垂直或水平燃烧试验原用于电气材料、塑料（另见塑料测试），橡胶的标准方法有GB/T 13488。

13.2.3. 发烟试验[358,359]

橡胶材料燃烧时的发烟现象是引起火灾伤亡事故的重要原因，测定橡胶燃烧后发烟量的方法很多，已标准化的有JIS D1201、ASTM D2843等。

13.3. 辐射性能试验[360,361]

橡胶的辐射性能系指橡胶材料在高能辐射或电离辐射条件下，其力学、电、粘弹等性能在辐射前后的性能变化。其标准试验方法有ASTM D1672、ASTM D2309、ASTM E1027、ASTM D2953等。

13.4. 污染性能试验[362~367]

橡胶制品特别是浅色制品，由于与有机物、水等接触，其表面会产生各种污染现象，从而影响制品的外观和性能。

污染多是在光、热、压力作用下产生的，有接触污染、迁移污染、抽出污染、扩散污染等多种类型。观察污染现象的光源多用一定功率及波长范围的氙灯及水银灯，用目测、灰度尺、分光光度计等方法对污染现象进行定性或定量表示。测定污染的方法标准有ASTM D925、BS 903 pt A33、DIN 53540、ISO 3865等。

另一种污染是橡胶制品对其他材料的污染，如与金属粘合的橡胶制品会对金属产生污染和腐蚀，测定这种现象的标准方法有GB/T 14834、ISO 6505。

13.5. 橡胶制品的尺寸、密度测定

13.5.1. 橡胶制品及试样的尺寸测定[368~373]

橡胶制品的硬度范围很宽，又有弹性，且形状各异，故为较精确地测定产品尺寸需要用多种不同的测量工具或仪器，这些测定方法大致分为接触式及非接触式两大类。测定标准有GB/T 5723、GB/T 3672、ISO 4648、ISO 3302、GB/T 9889、ISO 1923等。

13.5.2. 橡胶密度的测定[374~376]

橡胶的密度广义上应指硫化橡胶、未硫化橡胶及胶乳或橡胶海绵的密度。测定密度有静水法和密度柱法等，静水法用途广，精度较高，相应标准有GB/T 533、ISO 2781、HG/T 4--1468等；密度柱法适用于工业生产快速检验。胶乳或橡胶海绵的密度则要用特制仪器测试，所得到的是表观密度。

13.6. 橡胶材料的其他性能试验[377]

橡胶材料中加入特殊的填充剂可以制成磁性橡胶、吸声橡胶、透声橡胶等，这些橡胶制品也有相应的试验方法以测定其磁性能、声学性能等。声学性能的测定方法有声干涉仪法、声脉冲管法等，详见基本参考资料。磁性能测定有标准方法GB/T 11209等。

参考文献

[1] GB 8083-87。
[2] GB/T 6734—86。
[3] ISO 1795—1992.
[4] GB 8084--87。
[5] GB/T 6735—86。
[6] GB 2941—91。
[7] HG/T 2198—91。
[8] GB/T 1232—82。
[9] GB/T 1233—82。
[10] GB/T 9869—88。
[11] GB 9865—88。
[12] GB 6038- 85。
[13] ISO 2393- 1994.
[14] ISO 4661/1—1993.
[15] GB/T 12828 -91。
[16] ISO 7323—1985.
[17] ASTM D926—93.

[18] ASTM D3194—84.
[19] ISO 2007—1991.
[20] ISO 2930—1981.
[21] GB/T 3510—83 (89)。
[22] GB/T 3517—83 (89)。
[23] 北京橡胶工业研究所，橡胶工业，(3)，50 (1978)。
[24] Koopmann, R., *Polymer Testing*, **5** (5), 341 (1985).
[25] BS 903 pt A58—90.
[26] ASTM D1646—94.
[27] BS 903 pt A59—90.
[28] ISO 289/1—1994.
[29] Nakajima, N. et al., *Rubber Chemistry and Technology*, **42** (2), 333 (1974).
[30] Nakajima, N. et al., *Rubber Chemistry and Technology*, **55** (5), 1426 (1982).
[31] ASTM D3346—90.
[32] Decker, G. E. et al., Paper No. 42, American Chemistry Socity, Divisior of Rubber, 104 th meeting, Denver, Colorods, October, 9~12, 1973.
[33] Vennemann, N. et al., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **1**, 73 (1993).
[34] Barker, R. I. et al., Paper No. 70, 110 th meeting of the Rubber Division, American Chemical Socity, San Fransisco, Califonia, October, 5~8, 1976.
[35] Leblanc, J. L., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **1**, 34 (1981).
[36] Leblanc, J. L., *Plastics and Rubber Processing and Application*, **1**, 187 (1981).
[37] ASTM D2230—90.
[38] 肖勤，燕山石化，(2)，100 (1985) (内部资料)。
[39] Amsden, C. S., *Polymer Testing*, **5**, 45 (1985).
[40] Leblanc, J. L., *European Rubber J.*, **162** (1), 20 (1980).
[41] Moghe, S. R., *Rubber Chemistry and Technology*, **49** (2), 247 (1976).
[42] ISO 289/2—1994.
[43] BS 5738—80.
[44] ISO 6502—1991.
[45] ISO 3417—1991.
[46] Chikao Tosaki, et al., *Rubber World*, **192** (4), 33 (1985).
[47] Persson, S., *Plastics and Rubber Processing and Application*, **7** (2), 111 (1987).
[48] Gent, A. N. et al., *Rubber Chemistry and Technology*, **66** (1), 83 (1993).
[49] Sezna, J. A. et al., *Rubber Chemistry and Technology*, **57** (4), 826 (1984).
[50] ASTM D2084—93.
[51] DIN 53529T_2—83.
[52] ASTM D2663—89.
[53] GB/T 6030—85。
[54] Stumpe, C. W. et al., *Rubber World*, **151** (3), 41 (1964).
[55] Sweiter, C. W. et al., *Rubber World*, **138** (6), 869 (1958).
[56] Sweiter, C. W., et al., *Rubber World*, **139** (1), 74 (1958).
[57] 吴祥龙等，化工学报，(3)，278 (1984)。
[58] Persson, S., *Polymer Testing*, **4** (1), 45 (1984).
[59] Hess, W. M. et al., *Rubber World*, **186** (6), 15 (1982).
[60] Vegari, P. C. et al., *Rubber Chemistry and Technology*, **51** (4), 817 (1978).
[61] Woods, M. E. et al., *Rubber Age*, **105** (4), 33 (1973).
[62] Boonstra, B. B., *Rubber Chemistry and Technology*, **50** (1), 194 (1977).
[63] Хасхачих, А. Д., *Каучук и резина*, **2**, 32 (1984).
[64] Us Achev, S. V., *International Polymer Science and Technology*, **4** (5), T/37 (1977).
[65] Саввагеев, С. Г. 等著，游家牟译，橡胶译丛，(2)，107 (1984)。
[66] Рассказов, А. Н. 等著，李显堂译，橡胶译丛，(2)，87 (1985)。
[67] GB/T 531—92。
[68] ASTM D2240—91.
[69] GB/T 6031—85。
[70] ISO 48—1994.
[71] GB/T 6032—85。
[72] BS 903 pt A 26—69.
[73] GB/T 11204—89。
[74] ISO 7619—1986.
[75] GB/T 11207—89。
[76] ISO 1400—1975.
[77] GB/T 9866—88。
[78] ISO 1818—1975.
[79] Yeoh, O. H.，张学义译，橡胶译丛，(4)，80 (1985)。
[80] GB/T 1698—82(89)。
[81] GB/T 12825—91。
[82] ISO 2439—1980.
[83] ISO 37—1994.
[84] GB/T 528—92。
[85] 平川弘等，日本ゴム協会誌，**49** (7)，584 (1976).
[86] Hawley, S., *Polymer Testing*, **2** (1), 39 (1981).
[87] GB/T 1701—82(89)。
[88] GB/T 529—91。
[89] ISO 34—1994.
[90] Joe, C. R. et al., *Polymer Testing*, **9** (3), 149 (1990).
[91] BS 903 pt A3—82.
[92] ASTM D 624—91.
[93] GB/T 7759—87。

[94] GB/T 1684—85。
[95] ГОСТ 265—77.
[96] ISO 7743—1989.
[97] GB/T 1686—85。
[98] Ward, I. M., "Mechanical Properties of Solid Polymers", 2nd ed., pp. 15～18, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.
[99] ISO 8013—1988.
[100] BS 903 pt A15—90.
[101] GB/T 6039—88。
[102] ISO 1382—1982.
[103] GB/T 1685—82。
[104] ISO 3384—1991.
[105] BS 903 pt A42—92.
[106] DIN 53537—85.
[107] NF T46—044—83.
[108] GB/T 13643—92。
[109] GB/T 9871—88。
[110] BS 903 pt A52—86.
[111] ISO 6914—1985.
[112] JIS K6301—75.
[113] ASTM D395—89.
[114] ISO 2856—1981.
[115] GB/T 1681—91。
[116] ISO 4662—1986.
[117] BS 903 pt A8—90.
[118] DIN 53512—88.
[119] NF T46—036—78.
[120] ASTM D2632—92.
[121] ASTM D945—92.
[122] GB/T 7042—86。
[123] ISO 4663—1986.
[124] BS 903 pt A31—76 (86).
[125] GB/T 13937—92。
[126] ISO 4664—1987.
[127] NF T46—026—84.
[128] GB/T 9870—88。
[129] ASTM D2231—94.
[130] DIN 53513—90.
[131] BS 903 pt A24—92.
[132] JIS K6394—76.
[133] Koichioba & Folke Björk, *Polymer Testing*, **1** (12), 35～56 (1993).
[134] 深堀美英，日本ゴム協会誌，**58** (10)，85 (1985).
[135] Stevanson, A., *Polymer Testing*, **4**, 289 (1984).
[136] 西敏夫等，日本ゴム協会誌，**49** (10)，733 (1976).
[137] 柴田豊，日本ゴム協会誌，**49** (10)，742 (1976).
[138] 村上伸，日本ゴム協会誌，**49** (10)，761 (1976).
[139] 今村純次，日本ゴム協会誌，**40** (10)，7 (1976).
[140] 出口正太郎，日本ゴム協会誌，**49** (10)，772 (1976).
[141] GB/T 1687—93。
[142] ASTM D623—93.
[143] ISO 4666/3—1982.
[144] ГОСТ 266—77.
[145] GB/T 5602—85。
[146] ISO 4666/1—1982.
[147] ISO 132—1983.
[148] ASTM D518—86 (1991).
[149] DIN 53522T_2—79.
[150] GB/T 13934—92。
[151] ISO 133—1983.
[152] ASTM D813—87.
[153] DIN 53522T_3—79.
[154] GB/T 13935—92。
[155] ASTM D1052—85.
[156] BS 903 pt A10—84 (92).
[157] ГОСТ 9983—74.
[158] NF T46—015—1987.
[159] BS 903 pt A11—85 (92).
[160] NF T46—016—1987.
[161] JIS K6260—93.
[162] ISO 4666/2—1982.
[163] Roberts, B. J. et al., *Plastics and Rubber Materials and Application*, (5), 49 (1978).
[164] DIN 53533T_2—88.
[165] GB/T 1688—86。
[166] ISO 6943—1984.
[167] ASTM D4482—85.
[168] Lake, G. J., *Rubber Chemistry and Technology*, **45** (2), 309 (1972).
[169] Peter, J. et al., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **10**, 939 (1986).
[170] BS 903 pt A2—89.
[171] Lake, G. J. et al., *Rubber Journal*, **146** (11), 30 (1964).
[172] GB/T 7758—87。
[173] ISO 2921—1982.
[174] ASTM D1329—88 (1993).
[175] BS 903 pt A29—84 (90).
[176] SRIS 3108—1983.
[177] GB/T 6036—85。
[178] ISO 1432—1988.
[179] ASTM D1053—92.
[180] JIS K6261—93.
[181] GB/T 1682—82 (89)。
[182] HG/T 4—841—81。
[183] ISO 812—1991.
[184] BS 903 pt A25—92.
[185] ASTM D746—79 (1987).
[186] ГОСТ 7912—74.
[187] GB/T 6035—85。
[188] ГОСТ 408—78.

[189] GB/T 6034—85。
[190] ГОСТ 13803—74.
[191] ASTM D1299—55 (1979).
[192] JIS K6380—76.
[193] Stanis aw Skaz，马慎民译，橡胶译丛，(1)，50 (1986)。
[194] Pulford, T. R., *Rubber Chemistry and Technology*, **58** (3), 653 (1985).
[195] ASTM D1894—93.
[196] 三橋建八，日本ゴム協会誌，**61** (5)，363 (1988).
[197] ASTM D3028—93.
[198] Г. И. 布罗茨基等著，唐云峰译，《橡胶磨耗》，化学工业出版社，北京，1980年。
[199] Veith, A. G., *Rubber Chemistry and Technology*, **46** (4), 801 (1973).
[200] Veith, A. G., *Polymer Testing*, **7**, 177 (1987).
[201] ISO 4649—1985.
[202] GB/T 9867—88。
[203] JIS K6264—93.
[204] BS 903 pt A9 C 法—88.
[205] GB/T 1689—82 (89)。
[206] 吴道兰，橡胶工业，**38** (11)，673 (1991)。
[207] ASTM D2228—88.
[208] 化学工业部合成材料老化研究所，《高分子老化与防老化》，化学工业出版社，北京，1979年。
[209] GB/T 3511—83 (89)。
[210] 中央气象局，《地面气象观测规范》，气象出版社，北京，1979年。
[211] 大气监测检验方法科研协作组，《大气监测检验方法》，人民卫生出版社，北京，1979年。
[212] GB/T 14835—93。
[213] ISO 4665/1—1985.
[214] ISO 4665/2—1985.
[215] ISO 471—1983.
[216] ГОСТ 9.066—76.
[217] ГОСТ 11140—85.
[218] ГОСТ 6992—74.
[219] ASTM D518—86 (1991).
[220] ASTM D1435—85.
[221] JIS D0205—87.
[222] JIS K6257—93.
[223] JIS A1410—68.
[224] BS 2782 pt 550A—81.
[225] NF T46—041—82.
[226] NF T51—165—180.
[227] DIN 53386—82.
[228] 化学工业部合成材料老化研究所，老化通讯，(1)，1 (1975)。
[229] Ахвледиани, О. А., и др., *Каучук и резина*, **10**, 56 (1957).
[230] 榆木尧，涂装技术，**17** (10)，62 (1978)。
[231] ГОСТ 13916—68.
[232] ГОСТ 9.002—72.
[233] ISO 877—1976.
[234] BS 2782 pt5 540A—77 (83).
[235] NF T51—055—80.
[236] DIN 53388—84.
[237] JIS K7101—81.
[238] ASTM G24—87.
[239] ГОСТ 17170—71.
[240] ISO 2230—1973.
[241] BS 3574—89.
[242] BSI 3F 68—77 (91).
[243] DIN 7716—82.
[244] GB/T 13938—92.
[245] GB/T 3512—83 (89).
[246] ISO 188—1982.
[247] BS 903 pt A19—86.
[248] ASTM D573—88.
[249] DIN 53508—93.
[250] NF T46—004—85.
[251] GB/T 13642—92。
[252] ASTM E145—68 (1981).
[253] JIS K7212—77.
[254] Royo, J., *Polymer Testing*, **3**, 113 (1982).
[255] Juve, A. E., *India Rubber World*, **128**, 623 (1953).
[256] Schonlon, W. J. K., *Rubber Chemistry and Technology*, **28**, 379 (1955).
[257] Shelton, J. R. et al., *Industry Engineering Chemistry*, **36**, 728 (1944).
[258] Neal, A. M. et al., *Industry Engineering Chemistry*, **34**, 1352 (1942).
[259] 晨光化工厂，《塑料测试》，燃料化学工业出版社，北京，1973年。
[260] ISO 1431/1—1989.
[261] ISO 1431/2—1994.
[262] ASTM D1149—91.
[263] ASTM D3395—86 (1991).
[264] ГОСТ 9.026—74.
[265] DIN 53509 T1—90.
[266] JIS K6259—93.
[267] NF T46—019—92.
[268] NF T46—039—92.
[269] BS 903 pt A43—90.
[270] 化学工业部合成材料老化研究所，老化通讯，(3)，1 (1973)。
[271] Ганичкий, А. Б., *Каучук и резина*, **12**, 44 (1968).
[272] Vink, P. et al., *Polymer Degredation and Stability*, **9**, 133 (1984).
[273] 陈忠汉等，全国高分子会议长春会议会刊，351 (1962)。

[274] Shelton, J. R., *Rubber Chemistry and Technology*, **30**, 125 (1957).
[275] Shelton, J. R., *Rubber Chemistry and Technology*, **27**, 671 (1954).
[276] Shelton, J. R., *Rubber Chemistry and Technology*, **26**, 632 (1953).
[277] Shelton, J. R., *Rubber Chemistry and Technology*, **27**, 120 (1954).
[278] 田中瑞穗，日本ゴム協会誌，**45**，308 (1972).
[279] Blum, G. W. et al., *Rubber Chemistry and Technology*, **24**, 999 (1951).
[280] Amerongen, G. J. Vam, *Rubber Chemistry and Technology*, **24**, 109 (1951).
[281] Thelamon, C., *Polymer Testing*, **3**, 143 (1982).
[282] Wündrich, K. et al., *Polymer Testing*, **6**, 219 (1986).
[283] Anmasson, M., *Revue General des Caoutchucset Plastigues*, **632**, 81 (1983).
[284] ISO 4665/3—1987.
[285] NF T46—042—82.
[286] Davices, A. et al., *Polymer Degradation and Stability*, **4** (2), 145 (1982).
[287] 峰松陽一，日本ゴム協会誌，**58** (1)，33 (1985).
[288] ASTM G23—92.
[289] JIS K6328—81.
[290] JIS A1415—94.
[291] ASTM D750—85.
[292] ゴム工業技術委员会第 17 分科会（ゴム引布），日本ゴム協会誌，**38**，503 (1965).
[293] SRIS 3106—1983.
[294] 刘其华，老化通讯，(2)，22 (1974)。
[295] 濮家训等，绝缘材料通讯，(6)，1 (1984)。
[296] Косенкова, А. С. и др., *Каучук и резина*, **7**, 20 (1966).
[297] 广州合成材料老化研究所，老化通讯，(2)，39 (1972)。
[298] Gardner, R. J. et al., *Journal Application Polymer Science*, **25**, 2353 (1980).
[299] 姜明生，环境条件与试验，(5)，8 (1983)。
[300] Clamroth, R. et al., *Rubber Chemistry and Technology*, **56** (1)，31 (1983).
[301] 李咏今，合成橡胶工业，8 (1)，38 (1985)。
[302] 广州合成材料老化研究所，老化通讯，(3)，1 (1973)。
[303] Cassel, B. et al., *Plastic in Engineering*, **33** (5)，56 (1977).
[304] Stokoe, A. L., AD 755827, March, 1972.
[305] 柳长桂，合成材料老化及应用，(1)，23 (1985)。
[306] GB/T 1690—92。
[307] BS 903 pt A16—87.
[308] ASTM D471—79 (1991).
[309] JIS K6258—93.
[310] DIN 53521—87.
[311] ГОСТ 9.030—74.
[312] ISO 1817—1985.
[313] GB/T 7763—87。
[314] JIS K6380—76.
[315] GB/T 1692—92。
[316] ISO 2951—1974.
[317] ASTM D257—93.
[318] BS 903 pt C1—91.
[319] BS 903 pt C2—82.
[320] GB/T 1693—81 (89)。
[321] GB/T 1694—81 (89)。
[322] GB/T 1695—81 (89)。
[323] ASTM D149—93.
[324] BS 903 pt C4—83.
[325] GB/T 2439—81 (89)。
[326] GB 11210—89。
[327] ISO 1853—1975.
[328] ISO 2878—1987.
[329] ASTM D991—89.
[330] BS 2044—84.
[331] GB/T 11211—89。
[332] ISO 814—1986.
[333] ASTM D429—81 (1993).
[334] ISO 5600—1986.
[335] GB/T 13936—92。
[336] GB/T 12830—91。
[337] HG/T 4—854—81。
[338] ASTM D903—49 (1983).
[339] JIS K6854—94.
[340] ISO 813—1986.
[341] GB/T 2942—82。
[342] ISO 4647—1982.
[343] ASTM D4393—85 (1993).
[344] ГОСТ 14893—69.
[345] GB/T 3513—83 (89).
[346] ASTM D1871—89.
[347] ISO 5603—1986.
[348] HG/T 4—1469—82。
[349] ASTM D2229—93.
[350] Ridha, R. A. et al., *Rubber Chemistry and Technology*, **54** (4)，835 (1981).
[351] ГОСТ 17443—80.
[352] GB/T 532—82。
[353] GB/T 7755—87。
[354] ISO 1399—1982.
[355] BS 903 pt A17—73.
[356] GB/T 7756—87。
[357] ASTM D1434—82 (1992).
[358] ISO 2782—1977.
[359] GB/T 1038—70。

[360] ISO 2556—1974.
[361] Lomax, M., *Polymer Testing*, 1 (2), 105 (1980).
[362] ISO 2528—1974.
[363] ISO 6179—1989.
[364] ASTM D814—86 (1991).
[365] ISO 1420—1987.
[366] ASTM C177—85 (1993).
[367] ASTM C518—91.
[368] BS 874—73 (80).
[369] GB/T 11205—89。
[370] BS 4370 pt 1—88.
[371] GE/T 10707—89。
[372] BS 4370 pt2—93.
[373] BS 4370 pt3—88.
[374] ISO 4589—1984.
[375] ASTM D2863—91.
[376] JIS K7201—76.
[377] GB/T 13488—92。
[378] JIS D1201—77.
[379] ASTM D2843—93.
[380] ASTM E1026—92.
[381] ASTM E 1027—92.
[382] ASTM D925—88.
[383] BS 903 pt A33—85.
[384] DIN 53540—84.
[385] ISO 3865—1983.
[386] GB/T 14834—93。
[387] ISO 6505—1984.
[388] GB/T 5723—93。
[389] GB/T 3672—92。
[390] ISO 4648—1991.
[391] ISO 3302—1990.
[392] GB/T 9889—88。
[393] ISO 1923—1981.
[394] GB/T 533—91。
[395] ISO 278—1988.
[396] HG/T 4—1468—82。
[397] GB/T 11209—89。

基本参考文献

1. 刘植榕、汤华远、郑亚丽，《橡胶工业手册·第八分册》，修订版，化学工业出版社，北京，1992年。
2. Brown, R. P., "Physical Testing of Rubber", 2nd ed., Applied Science, London, 1986.
3. 日本ゴム協会編，"ゴム試験法"，新版，日本ゴム協会，1980.
4. 日本規格協会編，"JISハンドブック"，ゴム (19)，日本規格協会，1993.

xiangjiao de huishou liyong

橡胶的回收利用 Recycling of Rubbers

范仁德 中联橡胶总公司

1. **概述** …… 746
1.1. 废橡胶的概念 …… 746
1.2. 废橡胶的产生量 …… 746
1.3. 废橡胶回收利用的意义 …… 746
1.4. 废橡胶回收利用方法分类 …… 747
1.5. 废橡胶回收利用发展概况 …… 747
1.6. 废橡胶回收利用发展趋势 …… 747
2. **原形及改制利用** …… 748
2.1. 鱼礁 …… 748
2.1.1. 特点 …… 748
2.1.2. 设计 …… 749
2.2. 水土保持用材 …… 749
2.2.1. 废轮胎垒积施工 …… 749
2.2.2. 废轮胎平铺施工 …… 749
2.2.3. 废轮胎水道 …… 749
2.3. 道路防护壁 …… 749
2.4. 树木保护材 …… 749
2.5. 牧场栅栏 …… 749
2.6. 护舷 …… 749
2.7. 体育、游艺设施 …… 749
2.8. 施工用防沉垫 …… 749
2.9. 轨道缓冲材料 …… 750
2.10. 爆破防护罩 …… 750
2.11. 防滑垫 …… 750
2.12. 其他利用 …… 750
3. **胶粉** …… 750
3.1. 概念 …… 750
3.2. 分类和型号 …… 750
3.3. 制造方法 …… 751
3.3.1. 废橡胶的加工 …… 751
3.3.2. 常温粉碎法 …… 751
3.3.3. 冷冻粉碎方法 …… 752
3.3.4. 超微细胶粉的制造方法 …… 753
3.3.5. 活化胶粉的制造方法 …… 754
3.4. 质量检验方法 …… 754
3.4.1. 性能指标 …… 754
3.4.2. 试验方法 …… 754
3.5. 用途 …… 755
3.5.1. 胶粉的直接成型 …… 755
3.5.2. 与新橡胶掺用 …… 755
3.5.3. 粘合剂成型 …… 756
3.5.4. 胶粉改性沥青的利用 …… 757
4. **再生橡胶** …… 758
4.1. 概念 …… 758
4.2. 分类 …… 758
4.3. 制造方法 …… 758
4.3.1. 油法 …… 759
4.3.2. 水油法 …… 759
4.3.3. 动态法 …… 759
4.3.4. 快速脱硫工艺 …… 760
4.3.5. 化学处理法 …… 760
4.3.6. 微波法 …… 763
4.4. 几种合成橡胶的再生 …… 763
4.4.1. 丁苯橡胶硫化胶的再生 …… 763
4.4.2. 丁基橡胶硫化胶的再生 …… 764
4.4.3. 乙丙橡胶硫化胶的再生 …… 764
4.4.4. 氯丁橡胶和丁腈橡胶硫化胶的再生 …… 764
4.4.5. 硅橡胶和氟橡胶硫化胶的再生 …… 764
4.5. 再生用助剂 …… 764
4.5.1. 活化剂 …… 764
4.5.2. 软化剂 …… 764
4.6. 再生橡胶的质量检验 …… 765
4.6.1. 再生橡胶标准 …… 765
4.6.2. 试验方法 …… 765
4.7. 再生橡胶生产中废水废气的处理 …… 766
4.7.1. 水油法再生橡胶生产中废水的水质水量与废气 …… 766
4.7.2. 水油法再生橡胶生产中废水废气的处理及利用 …… 766
4.8. 再生橡胶的用途 …… 767
4.8.1. 再生橡胶的优点 …… 767
4.8.2. 再生橡胶的缺点 …… 767

4.8.3. 再生橡胶的应用…… 768
5. 废橡胶的热分解利用…… 769
5.1. 废橡胶的热分解利用概况…… 769
5.2. 废橡胶热分解生成物的组成及利用形式…… 770
5.3. 技术经济分析…… 770
5.4. 废橡胶的热分解方式…… 770
5.4.1. 日本北海道工业开发试验所瑞翁-日挥方式…… 770
5.4.2. TOSCO Ⅱ法…… 771
6. 废橡胶燃烧热利用…… 771
6.1. 废橡胶燃烧热利用的概况…… 771
6.2. 废橡胶的构成和燃烧热利用的价值…… 771
6.3. 废轮胎燃烧热回收的方法…… 772
6.4. 燃烧方式…… 772
6.5. 燃烧炉…… 772
6.5.1. 燃烧炉的型式…… 772
6.5.2. 各种燃烧炉的特点…… 772
6.6. 热回收效率和热利用方法…… 772
6.6.1. 热回收效率…… 772
6.6.2. 回收热的利用方法…… 772
6.6.3. 回收装置…… 773
6.6.4. 公害的防止对策…… 773
6.6.5. 废轮胎燃烧热回收的经济性…… 773
6.7. 代替燃料焙烧水泥…… 773
6.7.1. 制造工艺流程…… 773
6.7.2. 二次公害及水泥的质量…… 773
6.7.3. 节能效果…… 773
7. 废纤维的利用…… 773
7.1. 概况…… 773
7.2. 废纤维的利用方法…… 774
7.2.1. 废纤维在橡胶制品中的利用…… 774
7.2.2. 废纤维在建筑材料上的应用…… 774
7.2.3. 废合成纤维作为热塑性聚合物的利用方法…… 774
参考文献…… 775
基本参考文献…… 775

1. 概 述

所谓橡胶的回收利用即是指各种废橡胶的回收利用。不管是否冠以“废”字，其含义均为废橡胶的回收利用。

1.1. 废橡胶的概念

世界上的各种物质，在人类的生产活动和日常生活中，由于加工、使用、消费等各种原因，改变了原物的形态或性质，失去或部分失去了它原有的使用价值，因而被暂时排除在生产领域或消费领域之外，这种物质被称为废弃物。废橡胶是固体废弃物的一种，其来源主要是废橡胶制品，即报废的轮胎、力车胎、胶管、胶带、胶鞋、工业杂品等，另外一部分来自橡胶制品厂生产过程中的边角余料和废品。

当然橡胶的废与不废都是相对的，它们本身都有其特定的属性和用途，都有被人类所利用以及循环利用的可能。有些东西只有在一定地点一定条件下，失去了它的使用价值成为“废物”，而在新的地点新的条件下，又可能成为有用之物。

1.2. 废橡胶的产生量

现在全世界的生胶消耗量约15Mt/a，生产的橡胶制品约31Mt/a，其中约50%是轮胎。据统计，全世界的轮胎废弃量约9Mt/a，另外，有1.7Mt/a的轮胎橡胶在路面上磨耗掉。在美国，橡胶制品的生产量为5Mt/a，其中轮胎为3Mt/a，这些轮胎在2～3年内几乎全部报废，1992年报废量为2.5亿条[1]。另外，工厂每年约产生废橡胶（边角余料及废品）450kt。联邦德国1989年废橡胶产量758kt，其中废轮胎455kt[2]。在日本，废橡胶的产生量约为1.4Mt/a，其中，60%的废轮胎几乎都是乘用车轮胎和载重车轮胎，1992年废轮胎产生量为9200万条，共840kt。废胶管、胶带及其他工业杂品占产生量的16.8%，其余的是废胶鞋、胶布和电线等[3]。前苏联的废轮胎产生量约1.5Mt。其他国家废轮胎产生量为[4]：加拿大220kt，意大利150kt，英国400kt。

根据中国多年的生胶耗量、橡胶制品产量、废橡胶产生量及其回收量统计，可以得出以下规律：橡胶制品产量约为生胶耗量的2倍，废橡胶的产生量约为橡胶制品产量的40%，废橡胶的回收量一般为废橡胶产生量的40%。例如，中国1993年生胶耗量1.1Mt，橡胶制品产量约为2.2Mt，废橡胶产生量约为880kt。

1.3. 废橡胶回收利用的意义

（1）保护环境 日益增加的废橡胶已经成为一个全球性的问题，人们普遍认为回收利用废橡胶是关系到保护环境、节省能源的重大问题。

首先，废橡胶造成的环境污染是严重的，整条废轮胎堆集在一起变成了蚊虫滋生的理想场所，这些蚊虫散布像脑炎、疟疾等传染病。据联合国疾病控制中心和世界卫

生组织说，这是危害公共卫生的主要地方。轮胎堆集在一起虽然不会自燃，但只要稍微借助一下助燃剂就能引起难以扑灭的大火，可见废轮胎堆集既是危害人类健康的祸源，又是危害环境安全的定时炸弹[5]。所以说，回收利用废橡胶对于保护环境具有重要意义。

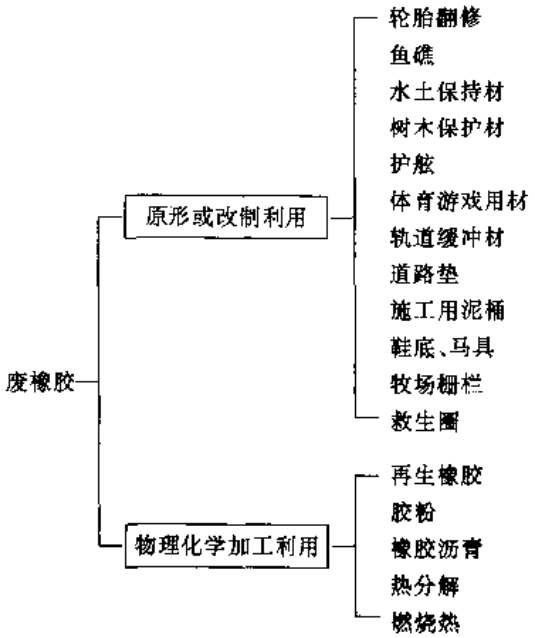
(2) 节约能源　橡胶工业的原料，很大程度上依赖于石油，特别是在天然橡胶资源少、大量使用合成橡胶以及合成纤维的国家，70%以上的原材料是以石油为基础的原料制造的。在美国每生产一条乘用车轮胎要消耗 26L (7gal) 石油，每生产 1 条载重车轮胎要消耗 106L (28gal) 石油。另外废橡胶本身就是一种高价值的燃料，其发热量一般为 31397kJ/kg(7499kcal/kg)，在产生的废弃物中是发热量较高的物质，与煤的发热量差不多。废轮胎的发热量更高，为 33494kJ/kg (8000kcal/kg)。全世界废轮胎为 9Mt/a，就等于损失（理论值）3×10^{14}kJ (7.2×10^{13}kcal) 的热量。所以，不管通过什么方式利用废橡胶，其最终结果都是提高了石油的使用价值。在目前能源日趋紧张的形势下，利用废橡胶对节约能源具有重要意义。

(3) 橡胶工业的重要原材料　废橡胶通过粉碎和物理化学处理制得的再生橡胶和胶粉是橡胶工业的重要原材料，它可以部分或全部代替橡胶用以制造橡胶制品。在胶料中掺用再生橡胶还能大大改善混炼、压出、压延、硫化等作业。由于再生橡胶和胶粉具有这样的优点，所以历来被橡胶技术工程技术人员所重视，特别是 50 年代至 60 年代再生橡胶的发展达到了鼎盛时期，例如在美国，50 年代再生橡胶生产厂达 24 家之多，最高年产量达到 371788t，再生橡胶消耗量占生胶耗量的 20%以上。此后，由于价格低廉的充油丁苯橡胶的发展和再生橡胶生产本身的问题，再生橡胶的产量逐渐下降，有的国家已经停产，但是，仍保持一定数量，特别是在发展中国家还有一定增加。近来，在子午线轮胎的胶料中掺用胶粉取得了良好的效果，从而刺激了胶粉的发展。

1.4.　废橡胶回收利用方法分类

根据世界上多数工业发达国家废橡胶利用的情况，将以废轮胎为主的利用分类归纳如表 1 所示。

表 1　橡胶回收利用方法分类



1.5.　废橡胶回收利用发展概况

19 世纪开发了使废硫化橡胶变为有用材料的技术。最早提出废硫化橡胶再生方法的是 Alexander Parkes。1846 年他将废硫化橡胶放在漂白粉的溶液中煮沸，加压达到成为一体的状态，然后用碱溶液洗净而制得再生橡胶。1858 年发明了用蒸汽压对天然橡胶进行脱硫的橡胶再生方法[6]。此后，各种废橡胶再生的方法相继发明，其中油法（盘法）、水油法（蒸煮法）、压出法、高压蒸汽法、动态高温蒸汽法、密炼机法等成为世界上主要的再生工业方法。50 年代和 60 年代再生橡胶产量达到了历史最高水平，作为橡胶的代用品对橡胶工业的发展起到了重要作用。70 年代前后，在工业发达国家，由于再生橡胶生产不景气，再生橡胶开始走下坡路。废橡胶冷冻粉碎工艺的发明，促使废橡胶的粉末化利用进入了一个新阶段。美国、德国、英国、澳大利亚、日本、瑞典等国相继建立了废橡胶冷冻粉碎工厂，开始直接掺用胶粉或者活化胶粉于轮胎胶料中。中国于 90 年代初开始研制活化胶粉并应用于子午线轮胎，取得了良好的效果。废橡胶的原形及改制利用是最经济有效的方法，历来受到重视。世界上不少地方已将相当数量的废旧轮胎用于翻新、渔礁、游戏设施等。1969 年美国矿山局研究成功了废橡胶的热分解回收油、煤气等的技术。但是，由于回收的产品缺乏竞争力、市场少，所以很不经济。与热分解利用相比，燃烧热利用比较受欢迎。70 年代日本已经大量将废轮胎燃烧热作为热源应用于各个方面，例如，废轮胎与煤混合生产水泥等。在燃料价高和石油匮乏的地区，使用废橡胶作为燃料源比较经济。随着燃料和用于聚合物的石油衍生物价格的提高，废橡胶的燃烧热利用将有所发展[7~11]。

近 5～10 年来，废橡胶的回收利用率有所提高，其中，美国提高了 9%[4]，1992 年总计利用约 6.8Mt 废轮胎，利用率为 27%[1]。德国提高了 20%～30%[4]，1989 年废轮胎利用量 455kt[2]，占废橡胶产生量的 60%。日本提高了 12%[4]，1992 年废轮胎利用率 92% (776kt)[3]。中国的废橡胶回收利用率约 50%。

1.6.　废橡胶回收利用发展趋势

从再资源化和保护环境的观点出发，人们越来越重

视废橡胶的综合利用。但是，随着高分子材料科学的发展，使得橡胶制品的材料构成日趋复杂。如何处理和利用这些复杂的制品将是今后人们面临的一项重大课题。根据各国国情，采用最有效最经济的利用方式，并建立全国性的废橡胶综合利用体系是今后废橡胶利用的方向。

(1) 胶粉 废橡胶冷冻粉碎工艺的开发，为废橡胶的利用开辟了广阔的前景。冷冻粉碎可以生产各种细度的胶粉，最细可达300目。胶粉不仅可以掺入胶料代替部分生胶，而且能与沥青很好地混合，广泛用于公路建设和房屋建筑。另外，胶粉还可以用于改性塑料、改良土壤；精细胶粉还能用于涂料和粘合剂的制造。尽管这项工艺目前在技术上和经济性上尚存在些问题，但这毕竟是废橡胶利用上的一大突破。随着技术的提高和经济性的改善，废橡胶的冷冻粉碎工艺将会很快地得到推广。由于中国的废橡胶是有偿使用的，而且作为废橡胶冷冻粉碎工艺的致冷剂液氮价格昂贵，所以，在中国使用液氮冷冻粉碎废橡胶是困难的。据报道，中国近年来已开发成功涡轮空气制冷粉碎废橡胶新工艺[12]，这将有力地推动中国的废橡胶回收利用。

(2) 再生橡胶 世界上工业发达国家的再生橡胶生产普遍呈下降趋势，1980年英国全面停止了再生橡胶生产[13]。美国30家再生橡胶工厂到目前只剩下2家[13]。但是部分国家，再生橡胶生产仍保持一定水平，或者稳中有升，其理由如下。

在橡胶制品中掺用再生橡胶，有利于合成橡胶的加工。例如，在丁基橡胶制品中掺入再生丁基橡胶，不但能保证产品质量，而且还能提高生产效率，再生橡胶是合成橡胶加工的优良助剂。随着合成橡胶用量的增加，再生橡胶的用量将呈上升趋势。

随着废橡胶新的脱硫方法的开发，有可能向橡胶工业提供物美价廉的再生橡胶，这将是再生橡胶工业发展的转折点。已经开发成功的微波脱硫法就是一项突破性的再生技术，这种方法是干态脱硫，没有污染，而且质量好，对今后再生橡胶工业的发展必将产生重大的影响。

各国政府都非常重视废橡胶的回收利用，并且制定政策鼓励利用废橡胶，有的国家规定了在橡胶制品中掺用再生橡胶的比例，例如，美国能源部提出，各种橡胶制品中掺用再生橡胶的比例要达到5%。中国从70年代起就规定了各种橡胶制品掺用再生橡胶的比例。这样做有利于再生橡胶生产的稳定发展。

发展中国家，特别是生胶资源缺乏的国家，再生橡胶正在稳定发展，今后它们将是世界上再生橡胶的主要生产国。1994年中国生产再生橡胶大于300kt。

(3) 热分解利用 将废橡胶热分解，可利用所产生的煤气、油料及炭黑等。这项技术已在很多国家开发成功，但由于经济性问题，目前尚难以大面积推广。热分解废轮胎，一般要经过破碎、热分解、油回收、气体处理、二次公害的防止等工序，设备费、操作费比较高，如果废橡胶是有偿使用，即使回收的产品能卖出去，也很难赢利。另外，目前回收的炭黑质量与原炭黑不同，只能用于一般橡胶制品，如果卖不出去，将形成积压、污染，造成二次公害。今后如能提高回收炭黑的质量或扩大其用途，将有利于废橡胶热利用的发展。

(4) 燃烧热利用 用废轮胎作燃料制造水泥是一项成功的利用方法，在日本已经广泛采用。由于这种利用方式无二次公害，不影响水泥质量，而且不要有热分解方式那样多的设备，所以可以充分利用水泥厂的原有设备。另外，水泥厂分布广，有利于废橡胶的就地回收，就地利用。在今后能源紧张，水泥工业不断发展的情况下，这种利用方式将会更加受到重视。根据伦敦的一份橡胶咨询报告表明，由焚烧废轮胎获得能量是解决大量废橡胶的最有希望的方法[14]。燃烧废轮胎获得蒸汽或电能已经在很多国家开发成功，这种利用方法能否得到广泛推广，取决于两个方面：一是燃烧装置的建设费用能否降低，二是废橡胶价格能否低于其他燃料价格。

(5) 原形及改制利用 废橡胶的原形及改制利用，历来受到人们的重视，特别是轮胎翻修公认为是最经济、最有效的利用方式，它可以节约能源，提高总的行驶里程，减少环境污染，是一项一举三得的好方式。轮胎还将更多地采用高强度合成纤维、钢丝以及子午线结构，其翻修价值将会变得更高。其他废旧橡胶制品的原形利用也有一定的价值。

2. 原形及改制利用

2.1. 鱼 礁

这种方式的利用，在工业发达国家比较普遍。在美国，1970年Goodyear公司对此进行了试验，首先在澳大利亚的Adelaide海湾沉没了15000条废轮胎，然后在美国的Florida海湾沉没了215000条废轮胎作为人工鱼礁。Goodyear公司已经设置了2000多个废轮胎鱼礁，其中一个大型鱼礁由300万条轮胎构成，从Florida州的Ft. Lauderd-ale向外沿伸了2.4km[15]。在日本，1972年首先在宫崎县投放了1100m^3（空间）的废轮胎鱼礁，此后扩展到全日本各地的水产试验所及渔业组合等部门。据统计，日本目前已有65000m^3（空间）的废轮胎鱼礁。在联邦德国用废胎建造了约200处供鱼和牡蛎栖息的暗礁。马来西亚也曾宣布过欲为此目的购买4000万条废胎的意向[4]。

2.1.1. 特 点

(1) 耐久性好 在水中轮胎的耐久性是相当好的。作为鱼礁组装物的轮胎是用轮胎胎耳钢丝捆结起来的，这种捆结物耐磨耗、抗腐蚀，所以鱼礁坚固耐用。

（2）组装容易　勿需特殊技术，谁都可以组装。

（3）施工费低廉　在一些国家废轮胎都是无偿使用，只付很少的运费，所以材料费便宜，在日本废轮胎鱼礁造价比混凝土鱼礁低 30%。

（4）集鱼效果好　废轮胎鱼礁具有独特的结构空间，使一部分流动的海水沿着礁体向上涌升，形成上升流，将底层的营养盐带到上、中层，给浮游生物的生长创造良好条件，从而为鱼类提供丰富的饵料，达到诱集鱼群的作用，适合于浅层鱼和深层鱼栖息，而且还可以起到保护鱼类，少遭敌害袭击的作用。

（5）安全性好　轮胎的构成成分大部分是橡胶和填充剂炭黑，另外，还有少量的硫化剂和其他助剂。根据检测部门检测，在有废轮胎鱼礁的鱼场 100m 深的海水中，1000m³ 的范围内只有十亿分之一(1ppb)的海水污染。所以，一般都认为，废轮胎在海水中不会造成污染。

2.1.2.　设　计

为适应鱼礁的各种形状，废轮胎鱼礁可以设计成单体状、组合状以及群体状，日本、美国的废轮胎鱼礁具体设计实例有单胎式、链索式、4 胎环式、10 胎筒式、3 胎混凝土座式、12 胎式、15 胎式、30 胎式等。一般不采用单体状鱼礁，主要原因是一条轮胎即使沉入海底，也很难聚集在海底，易引起散乱移动，影响集鱼效果。

2.2.　水土保持用材

在日本从 1965 年起，各地造林部门开始使用废轮胎代替圆木，作为山区水土保持用材，据说已使用废轮胎 30 多万条。

2.2.1.　废轮胎垒积施工

从前，日本为了在山区保持水土，一般在山腰埋置圆木等，作为修整山腰坡度和山腰水道坡度的基础。现在，一些地方用轮胎代替了圆木。方法是，在山腰坡面上挖掘土床，将废轮胎平行放入，然后，用木片将轮胎撑开，往轮胎腔内填充土砂。这样依次垒积至 2m 高，最后，在轮胎与轮胎间隙中植入成活率高的杂草和树木。一般，1m² 所用材料为普通乘用车的旧轮胎 10 条，直径为 20～30cm 的树木 10 棵。

2.2.2.　废轮胎平铺施工

对于破坏地段内不规则的斜面，先将其修整呈一定坡度，然后将废轮胎平铺在上面，并在轮胎腔内填入土砂，这样依次施工，最后，在上面及周围植草种树。在破坏程度较小，且地质松软的地段，先整修成一个斜面，在上面平置埋入废轮胎，每段 1～7 条轮胎，每段用直立埋入的轮胎加固，最后填入砂土，并植入杂草、树木。每平方米所需材料为普通乘用车的旧轮胎 1.59 条，直径为 20～30cm 的树木 1.59 棵。

2.2.3.　废轮胎水道

山区降雨时，为了使水安全地排出，而且不破坏地质，在水流经处埋设旧轮胎。施工方法是，先将水道整修成一定坡度，然后将轮胎平置埋入，在轮胎内用 381mm 的圆石充填，并用钢丝串联、固定。

2.3.　道路防护壁

由于废轮胎具有弹性和强度，所以可以制成防护壁，设置在路口，代替混凝土板、钢板、玻璃钢板制作的防护壁，减少了撞车事故，效果显著。其制造方法是，将废轮胎用胎耳钢丝组装成宽 2.25m、高 1.35m 的壁，固定在路旁。

废轮胎防护壁还可以起到吸收噪音的作用。德国一家公司的设计是，在公路干线隔音壁的建造中把轮胎去掉一个胎侧，然后将其连接起来并填上土，这样就形成可以绿化的斜坡。这种构造物在极危险的低声频范围内不反射，而是吸收声波。在奥地利和意大利之间的公路干线上建造有这种屏障，其高度为 3.5m，反面的斜坡角度为 78°。100m 直线长度屏障的耗用轮胎 500 条，这种构造物同时还起安全屏障的作用[4]。

2.4.　树木保护材

为了保护优质树木的生长，使之不受砂石等的破坏，将乘用车废轮胎割断，套在树干上，一般一棵树套 5～10 条轮胎。

2.5.　牧场栅栏

放牧牛马需设立栅栏。用木材、铁材制造的栅栏易伤牲畜，如用废轮胎代替，则可以解决以上问题。

2.6.　护　舷

从很早以前，人们就在小型渔船的船头和船侧，使用乘用车轮胎代替护舷用。另外在码头也常用大型轮胎作护舷。废轮胎可直接用作护舷，也可加工改制，方法是在胎腔内填满不能利用的废橡胶碎片或海绵，再用垫带把胎口封上，防止内填物漏出，最后用铅丝捆扎而成。

2.7.　体育、游艺设施

在日本的中、小学游艺场里，可以看到由废轮胎制造的各种游艺设施。最近还出现了用废轮胎建立的轮胎公园，供儿童游玩。

2.8.　施工用防沉垫

在河川、海岸等的扩岸施工中，在地基松软的地方，为了防止砌石的下沉，过去都是在其下面铺设粗木。日本

使用经解剖、组合的废轮胎垫代替粗木，取得了突出的效果。不仅耐火性、耐候性、耐腐蚀性好，而且缩短工期，降低劳动强度，施工费可降低30%～40%。

2.9. 轨道缓冲材料

将废轮胎胎面割下，制成互相垂直交叉的平板状缓冲垫，将其放入混凝土路盘和石碴路基之间，能够吸收有轨车运行时产生的振动和抑制噪音发生。由日本石桥公司与国铁共同开发的这项技术。于1971年应用于千代田线50m区间上，效果显著，振动加速度在钢轨处减轻2.5～7.0dB；在路基处噪音减轻12～14.5dB。另外，在大阪市的地下铁道也曾铺设这种废轮胎缓冲材料，其防振、防噪音效果也很显著。

2.10. 爆破防护罩

施工爆破时，由于岩石飞散，也不可避免地发生建筑物、农作物的破坏和人身事故。所以历来为了防止事故发生，在爆破处罩上旧席子、竹帘以及旧运输带。而废轮胎制造的爆破防护罩，在特性和形状方面有更大的优点。其制造方法是将轮胎胎面割下，编织成平板形防护罩即可。美国、日本普遍使用这种废轮胎爆破防护罩。美国Goodyear公司开发的废轮胎爆破防护罩可以耐400次爆破。

2.11. 防滑垫

在施工现场或泥泞地段，汽车特别是工程车的轮胎易下陷、打滑，这时一般用钢板或铁丝网铺在地上，使车辆顺利通过。用废轮胎制成的防滑垫与钢板式或铁丝网式相比，优点是，重量轻，而且柔软有弹性，耐低温，结实耐用，适合于在苛刻条件下的使用。例如在雪地或坡道上使用，旧轮胎的胎面花纹可以增加与地面抓着力，防止打滑。另外，这种防滑垫容易制造组装，可以折、叠，运输、铺设、撤除方便。

制造方法有两种：一是将废轮胎胎面割下，加热加压使之成为平板状，然后组装成防滑垫；二是将割下的废轮胎胎面及胎侧部分卷成圆筒，加热定型，然后将其组装在一起。还有的人将废轮胎切成两个半圆形，将其固定在铁板上作止车器用。

2.12. 其他利用

(1) 废轮胎内胎的利用　废轮胎内胎经过修补后，可以作游泳圈用，或装入水作为防火贮水袋用。也可由大改小重新使用。将内胎裁剪，可以制成鱼叉裤或胶套鞋。将废内胎裁割成条，可以作行李绳，也可以代替弹簧用于制造沙发和椅子。

(2) 废运输带的利用　不能修复利用的运输带可以作高尔夫球场的步行道，泥泞道路的路垫等。将废运输带的覆盖胶剥下，可以作缓冲垫用。

(3) 废轮胎缓冲器　将废轮胎按复数组合，外面用外皮覆盖，可以作缓冲器用。

(4) 废轮胎防护网　将废轮胎用绳连在一起，固定于支柱上，可以作防护网用。

(5) 装饰物　将废轮胎改造，可以制成养鱼栽花的装饰品。

3. 胶 粉

3.1. 概 念

胶粉是指硫化橡胶通过机械方式粉碎后变成的粉末状物质。从历史上看，这是一种最初加工利用废橡胶的方法之一，机械粉碎作为制造再生橡胶所必需的最初工序，至今仍被采用，这就是通常所说的常温粉碎法。

常温粉碎方法一般分粗碎和细碎两段工序进行，胶粉粒度为500μm（30目）左右，这种粒度的胶粉对于制造再生橡胶是经济有效的，粒度粗一些的胶粉大量用于建筑工程和模压制品。

冷冻粉碎方法可以生产297～149μm（48～300目）的各种胶粉，由于其粒度范围宽，而且具有一系列特点，所以应用领域很快得到扩大。废橡胶冷冻粉碎工艺的开发成功为废橡胶的有效利用开辟了一条新的途径。

3.2. 分类和型号

胶粉根据指定原材料的加工程度而分类，其方法见表2。

表2 胶粉种类和原材料

种 类	使用原材料及生产方法
普通胶粉	以废旧载重轮胎胎面橡胶为主要原料，经过常温或低温粉碎制得的系列普通胶粉
活化胶粉	选取粒径480μm以下的普通胶粉，经各种活化方法所生产的胶粉

胶粉型号一般按其粒度大小分类，如表3所示。表中同时注明了胶粉的制造装置。

表3 胶粉的型号分类

类 别	粒 度		制造装置
	μm	目数	
粗胶粉	1400～500	12～30	砂轮机、粗碎机、回转破碎机
细胶粉	500～300	30～47	细碎机、回转破碎机
微细胶粉	300～75	47～200	冷冻粉碎装置
超微细胶粉	75以下	200以上	磨盘式胶体碾磨机

3.3. 制造方法

3.3.1. 废橡胶的加工

废橡胶制品中一般都含有纤维和金属等非橡胶成分，另外，有的橡胶制品（如轮胎）体积比较大。这些橡胶制品不仅不利于粉碎工艺的进行，而且影响胶粉以至于再生橡胶的质量。所以，废橡胶在粉碎前，一般都要进行非橡胶成分的去除、分离、切胶、洗涤等加工。

（1）非橡胶成分的去除　对于废轮胎主要是除去胎圈。一种方法是把轮胎横向切断后割除胎圈，这种方法只适合用于轿车轮胎以下的小型轮胎。另一种方法是使用旋转割胎圈机除去胎圈，这种方法适合于大型轮胎。有时需要用胎面分离机将胎面与胎体分开。对于胶鞋主要是除去鞋面和中底，对于内胎要除去气门嘴。

（2）切胶　经过分类和除去非橡胶成分的废橡胶，由于长短不一，厚薄不均，不能直接投入粉碎，必须对废橡胶进行切割。一般用曲轴切割机进行。

在美国、德国等国家，一般采用整个轮胎切块的方法。整胎切块机的主要构造是由一对相对旋转轴构成，两轴上装有若干把刀，工作时呈交叉状态，将轮胎剪切成块。可以将轿车、载重胎和子午胎切割成 $1in^2$（25mm×25mm）的胶块。生产能力为 4～5t/h，年产 10kt 的胶粉厂，有一台这样的设备即可满足生产需要。轮胎切块的过程是，先将轮胎挂在带钩的运输带上，送入切割室，相对旋转的刀具将进入的轮胎切成所需要的胶块，该机装有钢板旋转筛，胶块若大于 $1in^2$，则随筛边挡板重新回到切割机上再次切割。轮胎切割机分固定式和移动式两种，固定式切块机以固定电源为动力，移动式切块机以移动的柴油发电机为动力。在美国的废轮胎堆放区，常使用移动式切块机在现场把废轮胎切成胶块，然后再运出处理，非常方便。

（3）洗涤　废橡胶特别是胎面胶和胶鞋类，由于长期与地面接触，夹杂着很多泥砂等杂质，如果将其带入，势必影响胶粉和再生橡胶的质量，因此要用转桶洗涤机进行洗胶。

对于进行冷冻粉碎的废轮胎，一般不经过以上工序，而是整个投入冷冻装置，或者用整胎切割机切成一定大小的胶块后，再投入冷冻装置进行粉碎。

3.3.2. 常温粉碎法

废橡胶经过分类加工后进行常温粉碎，一般分粗碎和细碎。目前中国采用两种粉碎方式，一种是粗碎和细碎在同一台设备上完成；另一种是粗碎和细碎在两台不同的设备上完成。前者适合于小型工厂的生产，后者适合于大中型工厂生产。

（1）粗碎和细碎同时进行的方式　进行该操作的两个辊筒其一表面带有沟槽，另一个表面无沟槽，也即为沟光辊机。首先通过输送带将洗涤后的胶块送入两辊筒间进行破胶，然后，将破碎后的胶块和胶粉落入设备底部的往复筛中过筛，达到粒度要求的从筛网中落下，通过输送器入仓；未达到要求的胶块，通过翻料斗再进入沟光辊机中继续进行破碎。

（2）粗碎和细碎在两台设备上进行的方式　粗碎在两只辊筒表面都带有沟槽的沟辊机上进行，粗碎过的胶块大小一般在 6～8mm（3～5 目）。然后进入光辊细碎机上进行细碎，其粒度一般为 0.8～1.0mm（26～32 目）。

（3）齿盘粉碎机　德国、日本等国家使用一种齿盘粉碎机，既用作粗碎，又用作细碎。这种设备由上下两个带齿的圆盘组成，废橡胶由上部中央的供料口送入，下盘回转，废橡胶在齿间磨碎排出。上下盘间的距离可以改变，以调节磨碎和剪切作用。通过水冷却上下盘，以降低摩擦生热。用这种设备粉碎废橡胶易于扫除，适合于小批量生产和有色物的粉碎。投入的胶块粒度为 6～10mm，出粉粒度在 1mm 以下，生产能力为年产 1000t 左右。这种设备也可以通入液氮，进行冷冻粉碎，胶粉粒度在 40μm 以下的占 50%，生产能力提高 25%。德国 CONDVX 公司开发了一种销钉式磨盘冷冻粉碎机，胶粉粒度更细，生产效率更高。

（4）连续轮胎粉碎工艺　由日本神户制钢所开发了这种粉碎工艺，关西环境株式会社采用并进行了废轮胎粉碎。具体工艺过程如下。

该工艺采用两台相同的破碎机，一台用于破碎整胎，一台继续破碎 50mm 以下碎块，然后送到细碎机粉碎。使用的破碎机结构与普通辊式破碎机不同，在设备内部置有两根互相啮合的，具有特殊形状的剪切轴，利用剪切轴的回转来剪切、破碎废橡胶。设备下面设有筛网，废橡胶达到所要求大小后排出，达不到要求的继续留在罩内循环破碎。由破碎机送来的轮胎胎块，经第一细碎后，通过两台磁选机分离出铁质，继续由旋风输送器送入细碎机，进行第二次细碎，细碎机具有特殊形状的圆筒内壁和椭圆形的转子，两者对碎胶块产生压缩、剪切作用而粉碎。粉碎后的废橡胶送入振动分级筛，按 5mm 以上、5～3mm、3～1mm、1mm 以下分成 4 类。5mm 以上的废橡胶由风选机除去粗纤维后，再进入第二次细碎。5mm 以下的废橡胶送入分离机，除去细纤维，最后再通过磁选机除去铁屑入仓。

（5）切碎机　德国 CONDVX 公司制造的刀式切碎机是用来切碎没有钢丝的卡车胎和轿车胎的粗碎设备。将手掌大小的胶块喂入刀式切碎机，切成 5～20mm 的胶粒，这种胶粒可以进入切碎机进一步粉碎，也可以直接成型加工成建材制品。该机的滚刀有爪式和梭式，生产能力（一班生产）可达 1000t/a，主要特点是切碎的材料不粘结，生产效率高，特别适合低含胶率的废橡胶、橡塑并用

软制品和海绵制品等杂胶的切碎。

(6) 螺杆挤压粉碎机 前苏联聚合物制品试验工厂发明制造了螺杆偏心粉碎机，其制造过程是将20～30mm的胶块加入机内，在螺杆区，胶块受到0.7MPa的压力，然后在偏心区再受到0.1～0.5MPa的压力和0.03～5MPa的剪切应力的共同作用，将胶块粉碎成200～500μm的胶粉。

德国Berstorff公司开发了一种双螺杆挤压粉碎机，其型号为ME90×23D，该机投入胶块尺寸要求为20～70mm，出粉粒度50～100μm的占5%～10%；100～500μm占75%～80%，生产能力为2000t/a。

3.3.3. 冷冻粉碎方法

(1) 冷冻粉碎工艺的发展历史 冷冻粉碎是伴随着低温工艺的问世而逐渐被人们所发现。一般粉碎机即使空转也会升温，用吹风等措施降温，虽可以收到一定效果，但在夏天其降温效果毕竟是有限的。于是人们希望使用制冷技术解决这个问题，但以前没有理想的制冷剂，曾经使用过冷冻机制冷，但效果不佳。

1927年美国一家公司提出了以干冰为制冷剂，粉碎橡胶、糊状物、粘性物的方法，这种方法是将干冰和被粉碎物混合在一起，投入球磨机进行粉碎，由于是固体，所以使用不方便。

1964年日本出现了使用液体二氧化碳进行粉碎的方法。这种方法以低压聚乙烯为粉碎对象，使用回转式冲击粉碎机，将液体二氧化碳注入到粉碎机内的低压聚乙烯上，在其温度没有上升以前进行粉碎。

世界上最早实现利用液氮冷冻、商业性粉碎的是美国的LNP公司(Liquid Nitrogen Processing Co.)，该公司于1948年开发了使用液氮粉碎热可塑性材料的商业技术，但是，当时由于使用液氮的成本昂贵，使这项发明的应用推广停止不前。

1967年日本东洋酸素株式会社开发了以粉碎高压聚乙烯和乙烯-醋酸乙烯共聚物为对象的液氮粉碎装置。这种装置由于增置了原料预冷和冷热回收的热交换器，而降低了生产成本。

1971年美国联合碳化物公司(Union Carbide Corp.，UCC)发表了液氮粉碎橡胶的专利，其后，各国相继发表了大量液氮粉碎橡胶的专利，目前，橡胶的液氮粉碎发展迅速，已经进入工业化生产。

1991年山东省高密再生胶厂与中国航空工业总公司第609研究所开发成功涡轮空气膨胀式冷冻粉碎橡胶的中试装置，经初步评价认为，其生产成本大大低于液氮冷冻粉碎方法。

(2) 液氮粉碎法 氮是一种无毒、无色、无味的气体，它不易发生反应，而且还能排除其他气体参加化学反应。氮在制冷工程中，以液态形式利用，其吸热性来源于蒸发热和加热至沸点所需的热量，利用液氮进行冷冻粉碎的优点如下：

制冷效果好，液氮的沸点为－196℃，很容易获得－100℃以下的低温；干冰的升华点为－75℃，其制冷效果远远不如液氮。

液氮是惰性物质，即使剧烈地粉碎，也能自动地防止物料的氧化。

氮无臭、无毒，用于冷冻粉碎时，不用担心环境污染。

液氮由空气分离制取，原料资源丰富，能够大量生产，成本也比较低。

另外，液氮可以直接输入粉碎机内，从而减少了预冷时间，简化了装置。由于液氮冷冻粉碎有以上优点，预计今后的冷冻粉碎仍然主要使用液氮。

按废橡胶加工方式，液氮冷冻方法可分为两类：一类是先对废轮胎进行前处理(即割除胎圈和切割胎面)，然后进行液氮冷冻粉碎；另一类是不预先进行废轮胎的预处理，直接对废轮胎进行液氮冷冻粉碎。前者工艺较复杂，但废轮胎可以粉碎得很细。第二种工艺简单，可直接粉碎整个钢丝子午线轮胎，但液氮消耗高，胶粉粒度受限。

根据液氮利用的形式也可以分为两种类型，即有预冷处理粉碎和无预冷处理粉碎。前者工艺复杂，但胶粉粒度小；后者工艺简单，但胶粉粒度受限。

几种液氮冷冻粉碎废橡胶的典型方法介绍如下。

a. 美国UCC粉碎方法 美国UCC是世界上最早开发冷冻粉碎工艺的先驱之一，曾开发过聚氯乙烯、尼龙、环氧树脂等的冷冻粉碎机，1971年又开发了废橡胶的冷冻粉碎方法，其工艺过程基本上分两条线，一条线无预处理，一条线有预处理。

无预处理时，全部粉碎过程在冷冻状态下进行。首先将废橡胶送入液氮冷冻装置中，冷冻到－40℃以下，接着进行冲击破碎，然后用分离装置筛除金属和纤维，将废胶块送入粉碎装置，在冷冻下进行粉碎，再进入液压粉碎机，在冷冻下细碎。从粗碎机出来的胶粒通过低温筛分装置，筛出的粗粒返回粗碎机继续粉碎。

有预处理时，粉碎工艺的一部分在常温下进行，首先将去除胎圈的废轮胎送入破碎机中粗碎，经磁选器除去金属后，送入冷却装置或直接送入细碎机，进行冷冻粉碎，再经过磁选器和筛分装置，分离出金属和纤维，最后送入旋风分离器分离出纤维。

用UCC冷冻粉碎方法可获得0.03mm(325目)以下的胶粉，根据最有权威的橡胶加工研究所Smither' Laboratories Inc.对UCC胶粉研究的结果表明，在胶料中使用50份以下、粒度为0.2mm(70目)的UCC胶粉，其硫化胶物理性能几乎不降低。1971年UCC对其生产的胶粉成本分析结果表明，由于液氮消耗高(生产1kg胶粉约消耗液氮1kg)，致使成本较高，但如果采用预处理

方式，生产成本有所降低。

b. 日本关西环境开发株式会社粉碎方法　1977 年日本关西环境开发株式会社得到净化日本中心的赞助，在大阪投资 6 亿日元，建成了轮胎循环中心，这是一个实验工厂，主要通过运行考核其技术性和经济性。该实验工厂胶粉生产能力为 7000t/a，其中，常温粉碎能力最高，为 1500kg/h，冷冻粉碎能力为 980kg/h。

该粉碎方法的特点是常温粉碎和冷冻粉碎并用。常温粉碎采用日本 CTC 工艺，从而降低了生产成本。整套设计自动化和机械化程度很高，采用了最新技术，对噪音、振动、粉尘、臭气采取了充分的防治方法。常温粉碎采用辊式粉碎机。冷冻粉碎采用高速冲击式锤磨机。胶粉粒度分布为：0.297mm 以上无；0.297～0.210mm 占 35%；0.210～0.149 占 32%；0.149 以下占 33%。

为了降低液氮消耗，有的公司对液氮冷冻粉碎机进行了开发，除去上述的齿盘式冷冻粉碎机以外，还有德国的 Hogerd 旋风式冷冻粉碎机。Hogerd 公司 HW 型旋风式冷冻粉碎机的基本构造是，由带有合金刀具的锥形转子和带有齿形耐磨衬板的定子构成，主轴以 12000r/min 的高速旋转。其工艺过程是，将 3～5mm 的胶粒送入回收的液氮装置中冷却到－10℃，然后，送入装有液氮的螺旋器中冷冻到－100℃，最后投入旋风粉碎机中。胶粒通过转子和定子间隙时，被粉碎成超细胶粉，最细可达 0.063mm (240 目)，生产 1kg 胶粉消耗液氮 0.5kg 以下。

(3) 涡轮空气膨胀式冷冻粉碎方法[16]　涡轮空气膨胀制冷装置原来用于飞机上，利用排出的废气膨胀制冷到一定低温，后来，又成功地应用于钢丝胶管生产的内管冷冻，于 1986 年获得中国化学工业部科技成果奖和国家专利（专利号为 8620749）。1991 年山东高密再生胶厂与航空工业总公司第 609 研究所、青岛化工学院合作开发成功涡轮空气膨胀制冷粉碎橡胶技术，并建成中试装置。其工艺过程是空气闭路循环的冷冻工艺流程，空压机送出的压缩空气，经干燥器干燥、除水后送入一级换热器，与从二级换热器逆流来的冷空气进行热交换，吸收冷量，使温度下降后进入二级换热器，与从冷冻室出来的冷空气进行第二次换热，使温度进一步降低后，进入涡轮，经膨胀制冷，使温度降到－130℃，送入冷冻室与胶粒直接进行热交换。胶粒迅速冷冻脆化，最后进入冷冻粉碎机粉碎和通过多层筛选机即得到所要求的胶粉。使用的涡轮空气膨胀制冷装置为 FW-101 型，转速为 55000r/min，冷冻室进气温度可达－137℃，压力为 0.441MPa，排气温度为－90℃，冷冻 1t 胶粉耗电 500 度，如使用液氮，每冷冻 1t 胶粉耗液氮 600kg 以上，按此核算，涡轮制冷成本为液氮制冷的二分之一。进料胶粒粒度为 6～10mm，出料胶粉粒度为 60～80 目的占 50%以上。

3.3.4.　超微细胶粉的制造方法

英国橡胶与塑料研究协会（RAPRA）曾发表过关于超微细胶粉制造方法的专利，美国 Gould 公司取得了这项专利的施实权，并在美国 Ohio 州建立了实验工厂，这种方法简称 RAPRA 方法。

RAPRA 方法分三个步骤进行，第一步是废橡胶的粗碎，第二步是用化学品或使用大量的水进行粗胶粉的前处理，第三步是使用圆盘胶体磨进行超微细粉碎。粗碎采用一般方法进行，以下主要介绍后两个步骤的工艺过程。

(1) 粗胶粉的前处理

a. 使用脂肪酸和碱处理　使粗胶粉吸收 3%的油酸而膨润塑化，再将其在窄辊距的炼胶机上碾伸为薄片，在薄片上撒上固体碱，进一步捏炼，此时，油酸和碱发生反应，橡胶变脆，成为易粉碎状态。将其与水混合后，投入到圆盘胶体磨中，制成稳定的膏状物，取出膏状物，加入盐酸等电解质使其凝固，再经离心机除去液体，最后经水洗，脱水，干燥而制得超微细胶粉。

b. 使用极性液体处理　在粗胶粉中加入四氢呋喃、乙酸乙酯、三氯甲烷等极性溶液作为膨润液，待其充分膨润、柔软后，按照第一种方法进行粉碎。为了从生成物中除去膨润液，采用蒸发分离的方法，或者加入能混容于膨润液，但不能与橡胶混容的非膨润液，如使用四氢呋喃膨润液时，加入非膨润液，两种液体成为均质混合液，这种混合液与橡胶无亲和性，胶粉可以从混合液中分离沉淀出来。残留在沉淀物中的液体，可先通过蒸发分离出膨润液，然后干燥除去非膨润液，即制得超微细胶粉。

c. 使用过量水处理　该方法只使用过量的水，不使用化学药品。水与胶粉的比例为 2∶1～30∶1，最好的比例为 3∶1 以上。用泵将粒度为 420μm (40 目) 的粗胶粉和水一块送入胶体磨的入口。一般要使粗胶粉经过三台胶体磨，同时，要改变水和胶粉的比例。制得的混合物用过滤器离心分离并脱水，最后用 40℃的干燥炉或沸腾床干燥。该方法可以制取 10～200μm 粒度的微粒子凝聚体。当与橡胶配合时，2～20μm 的微粒子易于分散。

(2) 圆盘胶体磨的构造及工艺特点　圆盘胶体磨由上方的固定转子和下方的转子构成，经过前处理的胶粉进入料斗，并通过安全网落入胶体磨的入口，然后进入两个转子间的磨碎部分进行磨碎。

使用圆盘胶体磨制造超微细胶粉的工艺特点如下。

a. 胶粉的温度要尽量保持低，高于 100℃时，天然橡胶分子发生分解，物理性能降低；合成橡胶分子也发生分解，同时发生交联，即出现高分子量化现象，同样造成物理性能降低。所以，采用这种工艺方法时，温度应严格控制在 100℃以下。

b. 用胶体磨制造的超微细胶粉粒子的表面构造呈螺旋形，粒子表面积大，与胶料配合时，其补强效果好。另外，由于是粉状，所以适合于自动称量和自动化处理。

配合超微细胶粉硫化胶的拉伸强度比配合再生胶者

高，而且耐磨耗性能也好。但是由于超微细胶粉成本较高，一般只作高级橡胶制品的原料。

3.3.5. 活化胶粉的制造方法

所谓活化胶粉是为了提高胶粉配合物的性能，而对其表面进行过化学处理的胶粉。已经实现工业化生产的活化胶粉制造方法主要有饱和量硫化促进剂处理法和液体高分子材料＋硫化剂处理法。

(1) 饱和量硫化促进剂处理法　这种方法是采用2～3份的硫化促进剂对420μm(40目)的胶粉进行机械处理制得，通过处理的胶粉其表面均匀地附着一层硫化促进剂，从而使胶粉与基质胶料的界面处的交联键增加，使整个胶粉配合物硫化后成为一个均匀的交联物，这种胶粉应用于轮胎，虽然其静态性能有所下降，但是其动态性能提高，如其机床耐久性时数增加。在中国，这种活化胶粉已经工业化生产，并应用于轮胎，取得了较好的效果。

(2) 液体高分子材料＋硫化剂处理法　这种方法是采用12份左右的液体不饱和可硫化的高分子材料与硫化剂共混，然后对胶粉进行机械处理制得。可采用的液体高分子材料有液体丁腈橡胶、液体丁苯橡胶、液体乙丙橡胶等，至于采用哪种液体高分子材料可根据胶粉种类和用途而定。通过处理的胶粉，能使其与基质胶料很好地交联，并根据所用的液体高分子种类而赋于其耐油、耐臭氧等特性。根据应用实验，在物理性能不超过允许的范围内，可高比例掺用（40%～80%）。

另外，还有树脂化、接枝化、卤化等处理胶粉的方法，例如用改性酚醛树脂、间苯二酚甲醛树脂处理胶粉的方法；用聚苯乙烯、乙烯基聚合物等接枝胶粉方法；用氯化胶粉等方法。这些方法虽然已开发成功，但生产成本较高，仅限于生产附加价值较高的产品。

3.4. 质量检验方法

3.4.1. 性能指标

日本橡胶协会制订的胶粉标准如表4和表5所示。

表4 胶粉种类

种类编号	材料及粉碎方法
A-1 A-2 A-3 A-4	以乘用车轮胎废橡胶为原料的常温粉碎胶粉
B-1 B-2 B-3	以乘用车轮胎废橡胶为原料的低温粉碎胶粉
C-1 C-2 C-3 C-4	以载重汽车轮胎、公共汽车轮胎废橡胶为原料的常温粉碎胶粉

表5 胶粉的性能指标

种类	胶粉粒度	密度 g/cm³	丙酮抽出物，%	灰分，%
A-1	710μm 全通过，500μm 以下占 50%以上	1.10～1.18	20.0以下	10.0以下
A-2	2000μm 全通过，500μm 以下占 25%以下			
A-3	2830μm 全通过，1000μm 以下占 10%以下			
A-4	4760μm 全通过，2830μm 以下占 10%以下			
B-1	297μm 全通过，149μm 以下占 33±10%	1.10～1.18	20.0以下	10.0以下
B-2	1000μm 全通过，297μm 以下占 70±10%			
B-3	1000μm 全通过，297μm 以下占 19±10%			
C-1	710μm 全通过，500μm 以下占 50%以上	1.10～1.18	15.0以下	10.0以下
C-2	2000μm 全通过，500μm 以下占 25%以下			
C-3	2830μm 全通过，1000μm 以下占 10%以下			
C-4	4760μm 全通过，2830μm 以下占 10%以下			

3.4.2. 试验方法

胶粉的试验项目一般有粒径、密度、灰分、水分和丙酮抽出物等，除粒径测定外，其余项目的测定与再生橡胶相同。以下主要介绍日本橡胶协会颁布的胶粉的粒径测定方法。

粒径的测定通过筛分试验进行，筛分试验分为手工操作方法和机械操作方法。两种方法任取一种进行。

(1) 手工操作方法　在放了接受皿的筛网上，预先用精度为0.1g的磅秤称取不结团的试料，盖上盖，用一只手拿着筛网，稍倾斜，使试料均匀地在网面上摊开，另一只手轻轻地敲打筛缘，每敲打25次转动筛网圆周的1/6，如果在1分钟内试样的通过量低于0.5g时便可停止操作，称量筛网上的筛余分，精确到0.1g。将通过筛网盛于接受皿中的试样移到下一档筛网（筛目比上一档

筛网细）上进行同样的操作。

（2）机械操作方法　筛分机械是采用筛网振动和旋转同时进行的装置，筛网振动次数为 150 次/min，旋转速度为 290r/min，在一个筛网或由几个筛目由大到小重叠的组合筛下面放接受皿，在筛网上预先放上不结团的粉状试样，盖上盖，安装在筛选机器上，按规定时间（例如 5min±15s）进行振动和筛分，然后停止。

接着从筛选机上卸下各个筛网，分别称量经过筛分后滞留在各档筛网上的筛余分和盛于接受器皿上的试样，精确到 0.1g。计算筛分后的筛余分的比例，可根据各档筛网上的筛余分的质量，利用公式算出，而且当筛余分和盛于接受皿上的胶粉合计比筛分前试样的质量少 2%以上时，要重新测量。计算公式如下：

$$A=\frac{B}{S}\times 100$$

式中　A——筛分后的筛余分比例，%；

B——筛网上的筛余分质量，g；

S——试样的质量，g。

3.5. 用　途

在胶粉的应用中，通过制造再生橡胶，可生产出多种橡胶制品，这将在再生橡胶的应用中叙述，以下就胶粉的直接应用予以介绍。

胶粉的直接应用形式一般有以下几种：

（1）胶粉的直接成型。

（2）与新橡胶掺用。

（3）粘合剂成型。

（4）其他。

3.5.1. 胶粉的直接成型

胶粉表面存在有很多未反应的双键，所以可直接加入硫黄、促进剂等，用干混合平板硫化机制成具有弹性的制品。这种制品物理性能一般比较低，拉伸强度 4.9MPa (50kgf/cm²)，伸长率 150%左右，当然，不适于做高级制品，但对低档产品还是可以满足需要的。这种直接成型材料常用作制造机器垫、路基垫、缓冲垫、挡泥板、吸音材料等。利用胶粉直接成型的配方工艺及硫化胶的物理性能如表 6 所示。

表 6　胶粉直接成型配方、工艺及硫化胶的物理性能

配方	重量份	
胶粉		
粒径 2～0.5mm	70	20
粒径 0.5～0.1mm	20	60
粒径 0.1mm 以下	10	10
硫黄	2.5	2.5
促进剂 DM	1.0	1.0
合计	103.5	103.5
工艺		
平板硫化机压力，MPa(kgf/cm²)	2.9(30)	2.9(30)
温度，℃	168	168
时间，min	10	10
硫化胶物理性能		
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	4.5(46)	4.9(50)
撕裂强度，N/m(kgf/cm)	3.1(32)	4.4(45)
伸长率，%	130	140
邵尔 A 型硬度	65	70

这种成型物可以在其表面覆盖上所需要的颜色，也可以在表面赋予凹凸形以防止打滑，或在硫化时配入阻燃剂，使其具有难燃性。这种直接成型法的优点是：使用配合剂少；工艺简单；成本低。

3.5.2. 与新橡胶掺用

（1）胶粉掺用的特点　将胶粉与新橡胶掺用制造橡胶制品，这是很早就采用的应用胶粉的方法。胶粉和再生橡胶一样，可以代替部分新橡胶或作为轻量填充剂应用。

a. 胶粉的掺用量　一般情况下，在新橡胶中掺用胶粉时，硫化胶物理性能随掺用量的增加而降低。据经验，一般配合 10～20 份时对物理性能影响不大。如果大量掺用，耐磨性能降低，并容易发生龟裂、切断等毛病。

b. 胶粉的粒度　胶粉的粒度愈细，拉伸强度、伸长率等物理性能降低程度愈小。生热、磨耗、硬度等动态特性的变化与粒径无关，仅与配合量有关。与新橡胶掺用的胶粉必须在 350μm（45 目）或 350μm 以上。

c. 常温粉碎胶粉和冷冻粉碎胶粉　常温粉碎胶粉和冷冻粉碎胶粉与新橡胶配合时，其流动特性不同，如表 7 所示。

表 7　常温粉碎和冷冻粉碎胶粉的对比

项　目	与基质橡胶的界面结合	移动回转抵抗性	基质橡胶处的应力分布
常温粉碎胶粉	大	小	均匀
冷冻粉碎胶粉	小	大	不均匀

冷冻粉碎胶粉的掺用量不能太大，否则影响加工性能和降低物理性能，为了改变冷冻粉碎胶粉的流动特性，一般主张采取胶粉表面处理的办法，也称活化处理胶粉。据报道，活化后的胶粉可以掺到 40%～60%，性能降低不多，而且还降低了成本。

用砂轮磨碎的常温胶粉粒度较细，而且其胶粉表面因产生摩擦热，橡胶分子发生解聚而带有粘性，用这种胶

粉与新橡胶掺用硫化时，胶粉粒子表面发生硫化反应，与新橡胶能很好地结合在一起，所以比一般胶粉配合物的物理性能高，而且配合量也多。

d. 胶粉与再生橡胶 再生橡胶是在橡胶粉中放入油等，经热处理、塑化而制成的，所以它与新橡胶的配合加工性能比较好，而胶粉比较差，为改善其加工性能，需采用机械薄通或其他方式。

(2) 胶粉与新橡胶掺用的制品实例 使用胶粉的制品有，垫片、路基胶板、动物用胶垫、高尔夫球场、人行道胶板、道路用胶板、弹性砖、橡胶地板、胶板、网球场、人工草坪材料、汽车外装橡胶、汽车用胶板、汽车用挡泥板、汽车用粉尘防护罩、耐酸衬里、汽车制动器、轮胎、实芯轮胎、支承胶垫、低档鞋底、鞋跟、胶鞋中底、地毯衬里、壁材、运输带、传动带、低档胶管、半硬质橡胶制品（把手、脚踏等）。以下主要就胶粉在轮胎中的应用作一介绍。

世界上一些工业发达国家很早以前就开始研究胶粉在轮胎中的应用，于70年代初开始工业化应用，例如英国的邓录普公司（Donlup Ltd.）、意大利的皮列里公司（Pirelli SpA）和德国的大陆公司已经在子午结构的载重胎甚至轿车胎中使用420μm的胶粉5～10份。在中国，从80年代开始研究胶粉的活化及活化胶粉在轮胎中的应用，进入90年代以来，辽宁轮胎厂、河南轮胎厂、桦林橡胶厂、青岛橡胶二厂、东风轮胎厂、天津轮胎厂等26个大中型轮胎厂已普遍进行了活化胶粉在载重、轻卡、工程、农用四个系列轮胎中的工业化应用，使用部位包括轮胎胎冠、胎侧、基部、内层，使用量分别为，载重胎5～10份，农用胎15～30份，工程胎7～15份。经过工业化应用得出如下结论[17]。

a. 使用胶粉（不论是420μm的活化胶粉还是177μm的冷冻胶粉）后的轮胎胶料的半成品拉伸强度一般都下降1～3MPa。

b. 由于活化胶粉能有效地改善轮胎胶料的流动性，所以轮胎外观合格率普遍提高。

c. 使用420μm活化胶粉后的轮胎成品机床耐久性能普遍提高，达到国家轮胎优质品标准77h以上，分析其原因认为是由于使用活化胶粉后，轮胎运行时生热降低，肩空减少的缘故。

d. 使用活化胶粉的轮胎行驶里程普遍提高4%～10%，耐磨性能提高15%以上。

e. 使用活化胶粉的轮胎胶料成本普遍降低，1kg混炼胶料可降低成本0.1元。

但是，最近有研究指出，非活化胶粉较活化胶粉似有更广阔的前途，其依据如下[18]：

a. 活化胶粉在贮存过程中性能不稳定，贮存时间愈长，性能愈低。

b. 掺用活化胶粉的胶料性能与掺用非活化胶粉、混炼时加入活化剂的胶料性能相近，这不仅减少了胶粉生产厂的麻烦，而且对胶粉使用厂来说更方便，经实验得出结论，80目非活化胶粉具有很好的应用性优势，如果仅用5～10份，而原配方中硫黄和促进剂用量又比较充足，可不加活性剂，如用量超过20份时，应在配方中增加少量活性剂，最简单的活性剂是硫黄和促进剂。

另据文献报道[19]，据美国废胎管理委员会和美国橡胶生产者协会的一项研究报告称，将回收的废胎用于新胎不是解决废胎问题的一个可行方法。即使在提高废胶粉与聚合物的粘合方面有科学性的突破，将废胶粉应用于新胎胶料也是十分有限的，因为废胎在加工过程中，高聚物解聚，所得物质无法转变成具有纯胶性质的物质。即使胶料中的用量很低，轮胎的耐久性和使用寿命也会降低，而且滚动阻力增大，同时使用寿命的降低又将导致更加频繁地更换轮胎，从而产生更多的废胎。当然将废胶粉用于子午胎的胶料可显著降低胶料成本，在某些情况下还可提高加工性能。但是所用的胶粉必须严格挑选，使用一定类型的废胎，才能保证胶料性能的一致。特别是用堆积年限较久的废胎制造的胶粉可能对轮胎质量产生不良的影响。废橡胶在橡胶工业制品市场中有很大的潜力，如用于地板块、铁路道口铺砌地面、发动机支座、船用缓冲器等。但对它用于子午胎不能寄予过高希望。

3.5.3. 粘合剂成型

用粘合剂将胶粉粘合在一起可以制成任意形状的材料，这种方法常用来铺设运动场、制造防震材料及吸音材料。

(1) 粘合成型的特点 将粘合剂与胶粉混合，用压力机成型，成型物的物理性能与胶粉同粘合剂的配合比及成型物的密度有很大关系。成型物的密度由模型的注入量所控制。例如，将粒径2～3mm的胶粉和聚氨酯预聚物混合，在130℃、10min条件下，用压力机成型，其制品的强度和成型物的密度大概成比例地增大，粘合剂量增加，成型物物理性能变好。

(2) 粘合剂成型实例

a. 胶粉弹性运动场 使用胶粉作弹性运动场的试验，很早就开始了，由于胶粉价格低廉，资源丰富，且与胶粉粘合用的粘合剂材料也得到了发展，又加上社会对全天候弹性运动场有迫切要求，使这种运动场在世界各地发展很快，近年来中国也铺设了这种运动场。

用于建运动场的胶粉可以用常温粉碎胶粉，也可以用低温粉碎胶粉。

粘合剂材料可用液体聚氨酯、丙烯酸乳液、天然橡胶或氯丁橡胶等。粘合剂使用量为10%～15%。使用聚氨酯粘合胶粉的运动场构造如下，

碎石层上面是透水沥青层，沥青层上面铺设有聚氨酯粘合胶粉的固定弹性层，再上面是聚氨酯橡胶层，最上

层用聚氨酯碎屑覆盖。胶粉弹性运动场有透水型和不透水两种，透水型的运动场主要适用于网球场和田径比赛场的跑道等室外设施，非透水型运动场主要适用于体育馆内的跑道等室内运动设施。这种弹性运动场的特点如下：

降雨时排水容易，可以立刻投入使用；节省了上质运动场必须的防霜、排水、辊压等工序；颜色鲜艳；耐久性优良、寿命长。

这种运动场的最大的优点是弹性好，运动员比赛时可以保护膝盖和阿基里斯腱，使脚和腰不感到疲劳，产生轻快的脚功。

b. 隔音壁　隔音壁是为了降低噪音，在住宅区沿公路、机场、建筑工地等噪音发生地所设的装置。以前的隔音壁是石子和混凝土构造，通过反射达到隔音效果，这种隔音壁的缺点是，单位面积重量大，建设费用高，由于运输、组装、解体要付出较多的劳力和费用，所以大型隔音壁不能采取预制方式。最近又开发了玻璃纤维石棉或开孔型轻质海绵制造的隔音壁，这种隔音壁主要是通过吸收噪音以达到隔音的目的，也叫吸音壁，这种隔音壁的缺点是，对低频率的噪音吸收不完全，而且制造困难，造价高。利用废轮胎胶粉制造的复合隔音壁克服了以上两种隔音壁的缺点，具有良好的噪音反射性和吸音性，而且对风化和应力具有高的抵抗性。单位面积重量轻、运输、组装、解体容易。隔音壁的制造方法是，将废轮胎胶粉由粘合剂粘合成壁体，采用支承物固定而成。

所用的胶粉可以带有钢丝或纤维碎屑，这样隔音效果更好。

所用粘合剂为水硬化型的异氰酸酯类，与水反应生成二氧化碳气体，形成具有闭孔的弹性材料，用量 5～15 份。作为隔音一侧可复合密闭层以反射噪音，反射回的噪音通过复合材料时被吸收，该复合材料具有强吸音能力。

c. 高档胶粉-树脂地板[20]　这是一种用合成树脂对胶粉粘合处理、注模、固化成形的弹性铺地材料。这种地板的特点是弹性好、色泽漂亮、耐磨损、耐热、保温、隔音、卫生、易维护、价格便宜，可用于多种场合，例如大厅、车间、仓库、门厅、银行大厅、商店、时装厅、儿童活动室、运动中心、运动场、快餐部、展览厅、火车站、机场、轮船上的通道、剧院、电影院、会议室、医院、饮食店、咖啡馆、厨房、计算机房、办公室、实验室以及用抗静电胶板的房间。

合成树脂可以是聚氨酯、乙烯-醋酸乙烯树脂等。胶粉粒径愈小，作为粘合剂的合成树脂的需要量愈多。使用催化剂也是必要的，可以缩短注模时间。脱模剂也很重要，不仅易于脱模，而且可以赋予制品漂亮的外观。

其制造方法为非连续模压方式，先将胶粉和合成树脂粘合剂混合好，在模具上喷洒脱模剂，然后将混合料注入压力机中的模具内。压力机压力为 5.9MPa（60 kgf/cm²），最佳注模温度为 130℃，注模时间为 70～120s。注模时间到达后，用压缩空气将成品从压力机上取出，送往加工工序上，在 25℃左右的温度下停放 5 天，然后包装出厂。

3.5.4.　胶粉改性沥青的利用

沥青是重要的建筑材料，广泛应用于道路铺设、屋面防水、化工建筑以及涂料等方面，应用在建筑上的沥青，必须有一定的力学性能和粘附性，在低温下应有弹性和塑性，在高温时有足够的强度和热稳定性，在加工和使用时具有抗老化能力，还应与各种矿料和结构表面有粘结力，以及具有对变形的适应性和耐疲劳性。通常直接应用于石油化工生产的沥青不能满足这些要求，必须用橡胶、树脂、煤焦油等进行改性。经橡胶改性的沥青，在较高温度下变形很小，在低温下具有一定柔性，具有橡胶和沥青的优点。但用橡胶改性的沥青材料成本较高，而用胶粉同样也能改性沥青，且价格低廉。另外，聚乙烯、聚丙烯等树脂也可以配合胶粉一起对沥青进行改性。

(1) 胶粉改性沥青的方法　用胶粉改性沥青的方法有手工混合、搅拌机法、脱硫机法和吹制法，现分别叙述如下。

a. 手工混合　这种方法是将胶粉和沥青放在容器里加热，使胶粉降解，制得有一定弹性、塑性和粘结力良好的胶粉沥青材料。

b. 搅拌机法　这种方法是在针入度为 80～100 的 100 份沥青中，加入 24～50 目的胶粉 10 份，用搅拌速度为 400～500r/min 的三叶片搅拌机，按规定时间混合出料。最佳工艺条件是温度 190℃，时间 3h，这时能获得最大的韧度和粘结力。

c. 脱硫机法　脱硫机由齿轮泵、喷射分散器和加热装置组成。胶粉和沥青混合物在 190～200℃下，通过喷射分散循环，由于机械作用和流体动力作用，胶粉和沥青在分散器内粉碎和混合，并进行再循环而被均匀分散，由于胶粉降解而逐渐熔于沥青中，形成胶粉沥青的均匀混合物。用这种设备可使胶粉的溶解度达 70%～80%，胶粉的添加量为 3%～5%。

d. 吹制法　这种方法就是在沥青中加入胶粉，吹入空气以制得胶粉沥青。例如，将直馏沥青在 250℃下吹入空气，使其软化点为 15～20℃，然后在 180～190℃时加入 5%～10%的胶粉，并在 180～190℃下吹气 4～8h。

(2) 胶粉树脂改性沥青　胶粉和树脂同时用于沥青的改性，可以使沥青兼有橡胶和树脂的特性。一般树脂较橡胶便宜，橡胶和树脂的混容性较好，沥青可以把橡胶网状结构摊开。

从研究橡胶、树脂和沥青的混合过程看，在 160℃时，沥青-高分子聚合物的混合物发生了互相浸入和扩

散，具有活化能较大的沥青分子填充在聚合物大分子间的空间内，从而浸入到聚合物的结构中。同时聚合物分子的个别链节扩散进沥青中，相互扩散的结果形成凝聚的沥青聚合物结构。

如果将60%～70%的石油沥青、10%～20%的无规聚丙烯、15%～20%的胶粉和一定量的古马隆树脂以及石棉纤维等混合可以制成性能良好的胶粉树脂改性沥青材料。制造方法是把沥青加热到150～160℃，将无规聚丙烯、胶粉以及古马隆和石棉纤维放入熔化在搅拌器中的沥青中，把温度升高到185～190℃，保持足够的时间，以便使胶粉和石棉外的所有成分熔化。如把此混合物降温到170～175℃，用玻璃纤维或玻璃布增强可制得防水卷材。

该混合法选用的原材料要求如下：

石油沥青	针入度80～100，环球法软化点65℃±5℃
无规聚丙烯	分子量10000
胶粉	粒径20～500μm
古马隆树脂	分子量600，环球法软化点100℃
石棉纤维	密度2.7～2.9g/cm³，纤维长度0.5mm

该混合物的物理性能如表8所示。

表8 胶粉树脂沥青材料的物理性能

项　　目	性　　能
环球法软化点，℃	149
冷柔性(−8℃)	没有任何裂纹
开始流淌的温度，℃	120

以上材料耐老化性优良，加速老化250h后，仍具有良好的力学性能、冷柔性和光稳定性，而且价格低。

(3) 胶粉改性沥青的应用实例　胶粉改性沥青材料大量用于土木建筑领域，如密封材料、粘结剂、嵌缝油膏、防水涂层材料、防水片材和道路面铺设材料等。以下主要介绍胶粉沥青作道路铺设材料的实例。

胶粉改性沥青铺设道路已在很多国家推广，特别是在气候寒冷的国家，甚至列入有关规定。在中国已采用贯入式和拌合施工方法进行了铺设实验，近年来建设的高速公路也采用了胶粉改性沥青铺设。一般胶粉沥青铺设材料厚度为2～3cm，使用过多则成本提高，而且从路面性能来说也不必要。从对铺设路面的观察表明，在车辆抽吸作用下，几乎没有任何石子飞散现象。冬季低温下，有较好的抗撕裂性能；夏季高温下，有较好的抗熔变能力，而且胶粉沥青与砂石骨料的粘结力较强，故路面耐磨性和抗水剥落性大大提高，延长了公路的使用寿命。相比之下，纯沥青或渣油路面低温时路面易产生裂缝，高温时易发生融变，路面磨耗大，在雨季路面剥落严重，公路寿命短。从经济生来看，胶粉沥青路面比纯沥青路面投资较多，但使用寿命却大大提高了。对于汽车运营部门来说，由于路面情况良好，减少了汽油消耗和轮胎磨耗，并且缩短了运输时间，由此节约的费用是相当可观的。

4. 再生橡胶

4.1. 概　念

再生橡胶是指废旧橡胶在机械、热氧、化学药剂的作用下，由弹性状态转变为塑性状态，并具有再硫化性质的一种材料。这个过程一般叫脱硫，但实际上并不是把硫化胶中的结合硫黄分离出去，而是硫化胶中的橡胶烃长链和交联键被切断，分子量降低，具有聚合物降解反应的一般特性。迄今为止，应用于工业化的脱硫方法都未能使硫化胶复原到原生胶的结构状态，因此，其物理性能都达不到原生胶的水平。1977年美国Goodyer公司发明的微波脱硫法，能有选择地切断硫化胶的S—S键和S—C键，而基本上不损坏长分子链(—C—C—)，这种方法生产的再生橡胶比用水油法生产的再生橡胶在性能上好得多，几乎接近原生胶。新的脱硫方法的不断发明，将进一步揭示废橡胶脱硫的真正含义。

4.2. 分　类

再生橡胶的种类划分方法有两种，一种是按照再生橡胶的制造方法分类，一种是按照废橡胶种类分类。前者不容易识别废橡胶的种类，一般不采用这种分类方法。后者不仅容易识别废橡胶的种类，而且还能推测出再生橡胶的质量，便于进行配方设计。因此大多采用按废橡胶的种类分类的方法。在中国，再生橡胶种类及原材料如表9(中国GB/T 13460—92)所示。

表9 再生橡胶种类及材料

品　　种	所　用　材　料
轮胎再生橡胶	各种类型机动车所用废旧轮胎的橡胶及类似材料
胶鞋再生橡胶	各种胶面鞋、布面鞋所使用的废旧橡胶
杂品再生橡胶	各种规格内胎、水胎及其他废旧橡胶制品

4.3. 制造方法

再生橡胶的制造方法很多，根据再生方式的不同，目前主要制造方法大致分为以下几种。

(1) 直接蒸汽法　使蒸汽直接接触胶粉进行加热再生。油法(盘法)就属于这种方法。

(2) 蒸煮法　将水与胶粉加入到脱硫罐中，使用间

接蒸汽或直接蒸汽加热再生。水油法、中性法、酸法、碱法、等都属于这种方法。

（3）机械法　主要利用机械的剪切、研磨等作用，使废橡胶再生。炼胶机、密炼机法、压出机法、快速脱硫法等都属于这种方法。

（4）动态法　指胶粉在动态下（通过搅拌或装置运动使胶粉处于动态下）加热再生的方法。卧式动态脱硫法等属于此类。

（5）化学处理法　主要利用化学药剂，在低温下对胶粉进行再生。

（6）微波法　利用微波的能量切断 S—S 键和 C—S 键，对胶粉进行再生的方法。

4.3.1. 油　法

油法再生工艺是在卧式硫化罐中进行。再生前将定量的胶粉装入卧式连续拌油机中，然后加入再生剂，在一定蒸汽压力下进行搅拌混合，最后装盘，送入卧式脱硫罐中再生。再生过程中不加水。油法再生配方及工艺条件如表 10 所示。

表 10　油法再生配方及工艺条件

配　方	重量份
废胶鞋胶粉(28 目)	100
松焦油	14
双戊烯	1.5
合计	115.5
脱硫工艺条件	0.7MPa×11h

油法再生工艺的后道工序基本同于水油法。这种方法工艺流程短、设备简单、投资少，易于投产，适用于小型工厂以及橡胶制品厂再生废胶料。如果使用活化剂 1.0 份，脱硫时间可缩短到 5h。

日本主要采用油法，蒸汽压力高，其再生配方及工艺条件如表 11 所示。

表 11　日本油法再生配方及工艺条件

配　方	重量份
乘用车胎胶粉(天然橡胶：丁苯橡胶：顺丁橡胶＝50：33：17)	100
软化剂	10
双戊烯	3
合计	113
脱硫工艺条件	1.42MPa×4.5h

4.3.2. 水 油 法

水油法再生工艺主要在一立式夹层再生罐中进行。罐中装有搅拌装置。再生时先在罐内注入 80℃左右的热水，然后加入再生剂（应先加入软化剂，后加入活化剂）。充分搅拌后，加入胶粉，胶粉与水的比例为 1∶2。再生反应开始时，同时开启直接蒸汽和夹套蒸汽，以减少升温时间，当达到所需压力后，关闭直接蒸汽，使用夹套蒸汽保温。再生结束后，将罐内蒸汽压降到 0.3MPa (3kgf/cm²)，然后将再生后的胶粉压送到清洗罐中，再经过压水、干燥、捏炼、滤胶，最后精炼出片。

精炼设备的辊筒呈腰鼓形，在薄辊距情况下操作，能排除再生橡胶中的部分硬颗粒，同时对胶料有较大剪切作用，促进橡胶分子链的断裂。通过精炼的再生橡胶外观光滑，可塑度显著提高，伸长率也随之上升。精炼采取低温薄通，温度在 90℃以下，辊距在 0.2～0.4mm 时，效果最好。

水油法再生工艺由于利用水作传热介质，再生剂能很好地与胶粉混合。这种工艺适合于废轮胎等废橡胶的再生。制造的再生胶质量均匀，外观粒子小。但这种工艺流程长、设备复杂、投资多、能耗大。这种工艺适用于大型工厂。

水油法再生配方及工艺如表 12 所示。

表 12　水油法再生配方及工艺

配　方	重量份
胶粉(30 目)	100
固体煤焦油	9
松香	3.5
双戊烯	2.5
活化剂 420	0.8
合计	115.8
脱硫工艺条件	0.98MPa×4h

4.3.3. 动 态 法

（1）直热式脱硫工艺[21]　该工艺是在直热式脱硫罐中进行的，所谓直热式脱硫罐是将传统的夹套式间接加热改为远红外直接加热（加热装置在罐体上），罐内设有搅拌装置，使胶粉在动态下脱硫，设备设计压力 2MPa，工作压力 1.8MPa，设计温度 300℃，工作温度 280℃，脱硫时间 2～2.5h。生产能力为 1000～1200t/a。再生橡胶质量达到用户要求。

直热式脱硫工艺的主要优点如下：

a. 制作成本低，投资周期短　由于直热式脱硫装置主辅件只有 5 件，结构简单，从而节省了投资，缩短了制造周期和建设时间。

b. 操作方便，很少污染　该设备有自动温控装置，操作方便。没有废水，少量废气采用水净化即可。

c. 耗能低，节约明显　由于直热式的原理，不再二

次加热，使热能损耗降到最低限度，升温时间短。另外，由于省去了烘干、挤水等工序，节约效果显著。

(2) 卧式动态脱硫工艺 卧式动态脱硫工艺是一种不同于油法和水油法的较好的再生方法，脱硫罐呈卧式状态，间接加热，罐内设搅拌装置，罐体上面有进料口，下面有排料口，或者进料和排料为一个口，排料时将罐体旋转180度使进料口位于下部，脱硫罐是间断排料，排料后进行冷水间接冷却。工作压力为2～3MPa，脱硫温度为215～250℃，时间2～4h，可以使用16目的胶粉，生产的再生橡胶质量接近水油法的水平。卧式动态脱硫法具有温度高、升温快、物料搅拌均匀、节能、降耗、生产周期短、建设投资省、污染少等特点，是代替水油和油法的较好的再生方法。

(3) 连续动态高温脱硫机[22] 该设备由高温脱硫段、不锈钢带输送机、冷却喷水段和电气控制柜等组成。其工艺过程是，胶粉通过料斗落到不锈钢带上，进入高温脱硫段，由装在钢带上下的远红外加热器对胶粉进行加热，温度分三段，分别为270℃、250℃、220℃，翻胶板与钢带接触时胶粉被翻动，加热段长9m，经脱硫过的胶粉进入冷却段，钢带上下的水冷装置同时对胶粉进行冷却，排出的胶粉温度为70℃，其生产能力为220～250kg/h。该机的特点是不需要除去胶粉中的纤维，也不需要使用活化剂，又可省去水油法生产过程中的纤维分离、挤水、干燥等工序，节约效果非常显著。另外，基本上没有废水、废气的污染。

4.3.4. 快速脱硫工艺

快速脱硫工艺是一种简易机械再生方法，其主要设备有脱硫罐和冷却器。其工艺操作过程是，将胶粉和再生剂同时放入脱硫罐，开动变速电机带动搅拌叶运转，转速为500～1000r/min，由于胶粉摩擦和自动氧化作用，温度升至110～205℃。为了使传热效果良好，需添加硬脂酸钙，经过10～20min可完成再生。快速脱硫的配方及工艺如表13。

表13 快速脱硫的配方及工艺条件

配 方	重量份
胎类胶粉(30目)	100
煤焦油	8～10
松香	3～4
双戊烯	2～3
活化剂420	0.4～0.5
脱硫工艺条件	180℃×8min

这种方法设备简单，生产能力大，容易进行，再生橡胶的物化性能比较好，但由于再生时间短，胶粉易产生外软内硬现象，即表面氧化发粘，内部氧化不足发硬。这需要严格控制工艺条件，而且使用较细的胶粉，才能保证均匀的质量。精炼过程与水油法的工艺相同。在中国，最初由上海橡胶厂研制成功，目前已经有部分厂采用这种方法，有的厂采用这种快速脱硫罐制造防水涂料。

4.3.5. 化学处理法

传统的水油法、油法再生工艺和设备比较复杂，能源消耗大，而且主要适用于天然橡胶以及天然橡胶为主的硫化胶的再生。很久以来，人们希望用化学处理法代替传统的再生方法，很多学者致力于废橡胶化学处理法的研究，取得了一定进展，有的已经投入工业化生产，以下就典型的化学处理法予以介绍。

(1) 日本大阪府立工业技术研究所方式 该方式的再生配方和工艺条件如表14所示。

表14 再生配方和工艺条件

配 方	重量份
轮胎胶粉(20目)	100
双戊烯类再生油	10～30
环烷酸锰	0.2～2.0
工艺条件	50～80℃×2～4h

脱硫后的胶粉用炼胶机或捏炼机进行捏炼，最后用精炼机精炼出片。

用这种再生橡胶加硫黄和促进剂制造的胶板，其拉伸强度为7.9MPa，伸长率为300%，物理性能稍低，只适用于制造低档产品。将这种再生橡胶，用溶剂溶解，加入硫黄，可以制得性能良好的粘结剂，可以粘结天然橡胶、丁苯橡胶、聚氨酯橡胶等的制品。这种方法不仅适合天然橡胶的再生，而且也适合于合成橡胶的再生，但当用于丁苯橡胶的再生时，要缩短再生时间，否则会出现凝胶化现象。

(2) 日本京都工艺纤维大学山下-川端方式

a. 苯肼-氯化亚铁方式 该方式的再生配方及工艺条件如表15所示。

表15 苯肼-氯化亚铁方式的再生配方及工艺条件

	重量份	
配方编号	1	2
胶粉(20目)	100	100
古马隆	5	0
氯化亚铁	0.25	1.0
苯肼	0.5	1.0
苯	5	5
甲醇	2	2
合计	112.75	109
工艺条件	室温×20h	
门尼粘度 ML_{1+4}100℃	94	132

脱硫后的胶粉，投入 45～50℃的炼胶机中塑炼 10min 即可。

用这种方法制造的再生橡胶，按表 16 所示的配方制备的硫化胶的定伸应力为 3.9MPa，比一般再生橡胶高，但拉伸强度和伸长率较低，为 4.9MPa 和 250%，耐热性能良好。苯肼是有毒物质，而且有臭味，操作要在密闭状态下进行。

表 16　硫化配方及工艺条件

配　方	重量份
再生橡胶	100
氧化锌	5
硬脂酸	1
硫黄	3
硫化促进剂 MBT	0.5
硫化促进剂 DPG	0.2
合计	109.7
硫化工艺条件	140℃×40min

b. 有机胺-氯化亚铜方式　该方式的再生配方及工艺条件如表 17。

表 17　有机胺-氯化亚铜方式再生胶配方及工艺条件

	重　量　份							
配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8
轮胎胶粉(20 目)	100	100	100	100	100	100	100	100
氯化亚铜	0.1	0.1	0.3	0.5	2.0	2.0	2.0	0.1
三丁基胺	0.2	0.6	1.0	1.0	4.0	4.0	4.0	0.2
甲苯	1.5	1.5	1.2	2.0	2.0	8.0	8.0	1.5
再生时间,h	30	40	44	29	39	29	39	15
门尼粘度 ML_{1+4}100℃	85	81		88	90			90

利用这种再生橡胶，按照表 18 配方制造的硫化胶的力学性能如表 19 所示。

表 18　硫化胶配方及工艺条件

配　方	重量份
再生橡胶	100
液体古马隆	10
硬脂酸	0.5
硫黄	2.6
氧化锌	2.5
促进剂 MBT	0.25
促进剂 DPG	0.1
合计	115.95
硫化条件	140℃×40min

表 19　硫化胶的力学性能

配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8
拉伸强度,MPa	4.8	6.3	10.5	9.2	9.4	8.0	8.5	7.4
伸长率,%	220	250	330	280	290	280	310	260
200%定伸应力,MPa	4.2	4.6	4.8	5.4	5.1	4.8	4.5	5.7

b. 种方式与 a. 种方式相比，其硫化胶力学性能比较高，耐热性能好，而且毒性低，无臭味。

以上两种方式都能适用于天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶的再生。

(3) 日本爱知工业大学冈本方式　该方式是机械化学法的一种，其再生配方如表 20 所示。

表 20　再生配方

配　方	重量份
轮胎胶粉(丁苯橡胶含量 40%～50%，24～32 目)	100
硫脲化合物＋胺或含胺的混合物	1
操作油	10
合计	111

采用以上配方，在一般工厂用的炼胶机上，于 60℃低温下，混炼 20min，可制得性能优良的再生橡胶。用这种再生橡胶，按照表 21 所示配方制造的硫化胶拉伸强度可以达 12.7MPa 以上，伸长率为 310%～400%。据发明者认为，其性能之所以优良是由于这种方法主要能切断交联键，而橡胶分子键则很少被切断的缘故。

表 21　硫化胶配方及工艺条件

配　方	重量份
再生橡胶	100
促进剂 CBTS	1.5
促进剂 DM	0.5
硫黄	1.5
合计	103.5
硫化工艺条件	168℃×10min

(4) 日本兵库县立工业试验厂方式　这种方法叫树脂再生法，其配方如表 22 所示。

表 22　再生配方

配　方	重量份
胶粉(丁苯橡胶,30 目)	100
苯乙烯改性树脂	25～150

将表22中两种物质混合均匀后，放入捏合机中，在80～180℃温度下，加热捏炼3h，可制得树脂再生橡胶。在捏炼中，树脂不仅能膨润胶粉，起到切断分子链和交联键的作用，而且能与橡胶接枝，提高了再生橡胶的质量。使用树脂再生橡胶，按表23所示配方制造硫化胶。

表23 硫化胶配方及工艺条件

配　方	重量份
再生橡胶	100
氧化锌	5
硬脂酸	2
硫黄	2.5
促进剂	1.5
合计	111
硫化条件	160℃×(20～30)min

(5) 瑞典 Trelleborg 方式　这种方式叫 TCR (Trellborg cold reclaim powder) 方法。制造方法是，在冷冻粉碎胶粉中，混入少量再生剂，在室温或稍高温度下，短时间再生。使用的再生剂是苯肼-金属卤化物或二苯胍-金属氯化物。经过再生的胶粉，用炼胶机薄通后，制造TCR硫化胶，其拉伸强度为7～8MPa，但用密炼机时仅5～6MPa。TCR方法的再生配方如表24所示。

表24 TCR再生配方，重量份

组　分	用　量
胶粉(30目)	100
妥尔油沥青	13.9
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	0.5
二苯胍	0.3
甲醇	1
合计	115.7

制造工艺是，将经过预热的胶粉350kg，放入容积为1m³，带有搅拌的混合器中，再加入粉状的二苯胍，混合2分钟，加入经预热为40℃左右的妥尔油沥青，最后加入溶于甲醇的氯化亚铁，搅拌15min，放置一天，即完成再生过程，脱硫温度为80～100℃，配方及硫化胶力学性能如表25所示。

这种工艺方法既不污染环境，而又省力节能，投资少，是一种有发展前途的方法。在瑞典政府的资助下，1980年在Surahamar建成了一座废轮胎再生工厂，生产胶粉和粉状再生橡胶，处理废轮胎能力为8000t/a，约折合120万条轮胎。胶粉和粉状再生橡胶的生产能力为7000～8000t/a。

表25 硫化胶配方及力学性能

配　方	重量份
TCR再生橡胶	89.7
天然橡胶	6
氧化锌	1.9
硬脂酸	0.8
硫黄	1.0
促进剂CZ	0.6
合计	100.0
硫化工艺条件	160℃×10min
硫化胶力学性能	
拉伸强度,MPa	10.7
伸长率,%	310
邵尔A型硬度	64

(6) 相移脱硫法　这是一种使用季铵盐作催化剂，使水相中的氢氧离子移入到有机相的胶粉中，除掉多硫交联键及单硫交联键，而很少断裂主链的再生方法。美国提出过这种脱硫方法的专利。相移脱硫法的试验配方如表26所示。

表26 相移脱硫法试验配方

组　分	用　量
胶粉(30～60目),kg	1
季铵盐甲苯溶液,L	5
甲基氯,kg	0.045
NaOH水溶液,kg	0.8

将季铵盐甲苯溶液放入带搅拌器的、容量为18.9L的不锈钢反应器里低速搅拌，同时加入胶粉，混合搅拌40min，然后加入甲基氯，以100r/min的速度搅拌15min，再加入NaOH水溶液，搅拌速度提高到210r/min，同时加热到81～85℃，保持3h后，冷却至室温，搅拌速度降低到100r/min，用水冲洗混合物，最后在40℃温度下真空干燥一天。这种脱硫胶粉橡胶烃的化学交联度比原来减少近68%。

表27为新胶料配方及工艺条件，表28为掺用20%胶粉，使用压出法生产的再生橡胶的力学性能。

表 27　新胶料配方及工艺条件

配　方	用量
充油丁苯橡胶(含油 27.3%),g	68.75
充油顺丁橡胶(含油 27.3%),g	68.75
氧化锌,g	5.00
硬脂酸,g	1.50
高结构中超耐磨炉黑,g	75.00
芳烃操作油,g	8.75
二甲基庚基苯二胺,g	1.50
二苯基-丙酮反应物,g	1.00
促进剂 NBBS,g	1.20
硫黄,g	2.00
硫化温度,℃	150

表 28　硫化胶力学性能比较

力学性能 \ 胶料	充油丁苯充油顺丁	20%胶粉	20%压出法生产的再生橡胶	20%相移法生产的再生橡胶
拉伸强度,MPa	18.4	11.14	13.96	13.95
伸长率,%	415	375	555	355
300%定伸应力,MPa	12.38	7.998	6.136	11.38

4.3.6.　微波法

这是一种非化学、非机械的一步脱硫法，它使用微波能量切断 C—S 键和 S—S 键，而不切断 C—C 键而达到再生。

(1) 废橡胶　废橡胶必须具有极性，以使微波产生脱硫所需的能量。这种极性可以是橡胶本身固有的，例如氯丁橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶、丁苯橡胶等都具有极性。另外，也可以在胶料中混合其他材料，如炭黑等使获得极性。据文献 [13] 报道，往胶粉中填加粒径为 10μm 以下的铁粉，可以明显加速脱硫过程，例如，在天然橡胶和丁苯橡胶 (35∶65) 并用轮胎胶胶粒中，填加 3 重量份铁粉和 2 重量份二苯基二硫代二苯酰亚胺，使用微波频率 2450MHz，时间 4min，消耗功率 325kW/kg，可制得门尼粘度为 63、拉伸强度为 13.8MPa、伸长率为 250%的材料。往胶粒中加入 10 重量份油酸和 6 重量份促进剂 M 可以提高再生橡胶的可塑性。

废橡胶胶粒径一般为 6～8mm。

(2) 微波源　微波能量是由微波发生器产生的。目前生产使用的频率为 915～2450MHz，温度为 260～350℃，废橡胶不同，所需的能量也不同，一般为 75～100 W·h/lb (1lb=0.4536kg)。脱硫时间一般为 5min。炭黑类型不同，其脱硫速度也不同，如果使用二氧化硅这样的填充剂，其粒子大小影响脱硫速度。

(3) 工艺设备　微波脱硫设备主要是脱硫管道，管道必须用玻璃、陶瓷或其他能被微波穿透的材料制造，内径为 25.4mm (1in)，15 度角倾斜安装。胶粉通过管道中的钢质螺杆送入管道，开动微波发生器，并靠调节胶粉输送速度来改变微波能量，使胶粉达到再生。整个操作是连续的。

胶粉中如果加入 0.5～3 份的微细二氧化硅作分散剂，可以使胶粉以较快的速度通过输送管道，减少废橡胶再生的能耗，另外二氧化硅粉末还可以防止胶粉粘结。

(4) 微波脱硫再生橡胶的特点　微波再生橡胶呈粉状，也可根据需要使用精炼机压成片状，其力学性能高于其他方法，特别适合三元乙丙橡胶和丁基橡胶硫化胶的再生，其再生橡胶的力学性能和原料胶十分接近，有的产品可以全部使用这种再生橡胶生产。

微波脱硫工艺生产效率高、占地少、能耗低、没有污染，再生橡胶的力学性能高、质量均匀，特别适合极性橡胶的再生，是一种有发展前途的废橡胶再生方法。

法国设计出了功率为 10.5kW、频率为 2450MHz 的橡胶微波脱硫装置[13]，该装置是一个容积为 50L 的特殊钢制成的脱硫室，外部有加热装置，可以转动，向脱硫室输入微波的同时，并用氮气流驱赶室内的氧气，对 6～8mm 的乙丙橡胶胶粒进行微波照射 45～90min 可制取再生橡胶，对氯丁橡胶、丁腈橡胶、氟橡胶甚至卤化丁基橡胶也可制取再生橡胶。其他橡胶脱硫时间为 15～20min。

1987 年美国的 Goodyer 公司建立了一座工业化生产装置，已投入生产。

已经研究出用微波方法不使用再生剂制取再生橡胶的工艺[13]，该工艺是将橡胶加热到解聚温度并立即用水进行冷却，以防止氧化和燃烧，这种装置配备有叶片式搅拌器和冷却水罐。

4.4.　几种合成橡胶的再生

4.4.1.　丁苯橡胶硫化胶的再生

德国 Bayer 公司的 Knoerr 指出[28]，在高温下对聚合物进行脱硫时，天然橡胶和合成橡胶的表现截然不同，随着时间的延长，天然橡胶表现为分子量下降而塑性提高，但合成橡胶在一定程度上开始环化，这是非常不理想的过程。

F. L. Kilbourne 曾经将粉碎了的天然橡胶胎面胶粉和丁苯橡胶硫化胶粉分别置于 4.76MPa 的加压蒸汽中，加热相同时间后，用炼胶机进行薄通，结果天然橡胶硫化胶仅薄通三次，其门尼粘度 ($ML_{1+4}100℃$) 就达到 37，具有较好的加工性，但是丁苯橡胶却相反，加热后发生硬化，用工业炼胶机不能出片，使用实验室炼胶机反复压炼 17 次，其门尼粘度仍达 134，这说明丁苯橡胶硫化胶对于仅用加热时再生效果不大。D. S. Le Beall 认为，在再生

过程中发生生成氢过氧化物的反应，生成物的位置和联结双键碳原子的取代基有着密切关系。再生天然橡胶硫化胶时，由于存在于异戊二烯中甲基的作用，在α位置上亚甲基的碳原子发生反应。但是再生丁苯橡胶硫化胶时，因为双键原子上没有取代基，所以反应的发生方式也就不同。丁苯橡胶硫化胶之所以加热后发硬是由于开始一度解聚的分子经环化反应重新聚合的原因，而且这种重新聚合的速度比解聚反应快，如存在大量空气则硬化速度更快。为了使丁苯橡胶硫化胶再生，需控制一定量的空气。另外，最好能在硬化反应前完成脱硫工艺。选择适当的软化剂用量，就能降低由于胶粉发热而产生的高温，一般用量为15～18份。再者必须使用活化剂抑制其重新聚合反应。试验证明，多烷基亚砜类最好，一般使用0.6份。目前丁苯橡胶硫化胶的再生工艺已比较成熟，采用水油法即可，作法是加再生活化剂，再生活化剂和软化剂份数多于再生天然橡胶硫化胶的活化剂与软化剂。

4.4.2. 丁基橡胶硫化胶的再生

丁基橡胶中含有少量的异戊二烯，故其不饱和度较低，其硫化胶耐老化性能非常优良，这说明其很难氧化，经试验也证明，丁基橡胶硫化胶再生时，氧起的作用很小。所以丁基橡胶硫化胶普遍采用高温加热，进行再生的方法，一般在180℃以上才易解聚。因为硫黄交联的丁基橡胶硫化胶中含有极性基，所以最合适的方法是微波脱硫法，用这种方法可以有选择地切断C—S和S—S键，但不切断C—C键，能获得近似原胶料的性能。由合成树脂硫化的丁基橡胶硫化物由于生成牢固的—C—C—或—C—O—C—型交联键，从而耐热性和耐机械作用更加稳定，所以其再生方法不同于硫黄硫化的丁基橡胶硫化胶的再生。前苏联开发的辐射法再生树脂硫化丁基胶取得了很好的效果，其工艺过程如下：将含水量低于1%的胶粉，通过炼胶机压成胶片，然后进入电子加速器，利用加速电子的作用，在空气中进行脱硫，最后通过精炼机出片即可。

4.4.3. 乙丙橡胶硫化胶的再生

乙丙橡胶分为二元乙丙橡胶和三元乙橡胶，属于饱和或低不饱和的结构，二元乙丙橡胶一般用过氧化物硫化，三元乙丙橡胶一般用硫黄硫化。硫黄硫化的三元乙丙橡胶中，因含有极性基，所以采用微波脱硫法，能切断S—S和C—S键，不切断C—C键，能获得近似原胶料的性能。

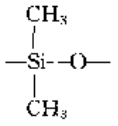
据报道[24]，荷兰的Vredestein Icopro与DSM公司，已基本上解决了乙丙橡胶再生的关键问题，不论该胶是经硫黄硫化的，还是过氧化物硫化的。对于过氧化物硫化的乙丙橡胶，Vredestein公司采用“surcurm”胶乳处理法，该法是将胶粉在水悬浮液中经胶乳处理，再加入硫黄和促进剂而达到再生。

4.4.4. 氯丁橡胶和丁腈橡胶硫化胶的再生

氯丁橡胶的特点是耐热性和耐油性非常好，丁腈橡胶的特点是耐油性优异。氯丁橡胶硫化胶经过加热，就出现硬化倾向，丁腈橡胶硫化胶如果只进行加热就难以软化。这是因为前者产生环化反应的倾向强，后者易产生环烷或交联反应的缘故，所以这些硫化胶再生时，需要采取能抑制发生上述反应的手段。

4.4.5. 硅橡胶和氟橡胶硫化胶的再生

硅橡胶具有下列结构，硅氧间键能比较高，所以这种硫化胶如果依靠加热或氧化的方法几乎不产生解聚。



硅橡胶硫化胶的再生，一般都是使用水蒸气进行加水分解塑化的方法。

氟橡胶分子结构非常稳定，可以采取低温下强力机械剪切，同时加水分解的方法。

4.5. 再生用助剂

4.5.1. 活化剂

在硫化胶再生过程中使用活化剂，一方面能加快了热氧化速度，另一方面能够稳定硫化胶大分子结构裂解出的自由基，起自由基接受体的作用，从而加速了硫化胶结构的裂解速度，少量使用（1～2.5份）即显示出明显的再生效果。

活化剂的种类很多，有硫酚类、硫酚锌盐类、芳烃基苯酚硫化物类、萘酚类、苯酚亚砜类、苯胺硫化物类等。从制备工艺和活性看，硫酚类活性较高，但质量不稳定，毒性大；硫酚锌盐类活性低，制备工艺复杂；芳烃二硫化物类活性较高，制备工艺简便，且毒性相对较小；多烷基苯酚硫化物和苯酚亚砜类都有较高活性，但制备工艺复杂，且价格高。中国主要应用芳烃二硫化物类。60年代以来，先后研制出近10个品种，其中“420”是目前大量生产的品种。活化剂应用后，使外胎类水油法脱硫时间由原来的6～8h缩短到2～4h；胶鞋类水油法脱硫时间由原来4h缩短到2h左右。对油法脱硫也有同样效果。多数国家采用硫酚类。使用活化剂，不但经济效益明显提高，同时给各种废合成橡胶的再生也提供了良好的条件。

4.5.2. 软化剂

软化剂在硫化胶再生过程中的作用与橡胶中的增塑剂和软化剂作用相同，是借助于这类物质溶于裂解出的

橡胶烃中，对含结合硫的橡胶起到溶胀作用，使网状结构松弛，增加了氧的渗透作用，如此加快再生过程。另外软化剂还可作为自由基的接受体，有抑制凝胶化的作用。还有助于活化剂向橡胶基质的扩散。软化剂应选择与硫化胶相溶性好的品种。

软化剂的种类主要分植物油类和矿物油类。常用的软化剂品种有煤焦油、松胶油、松香和妥尔油。此外，重油、双戊烯、双萜烯、石油沥青、烷烃油、环烷烃油等也有少量应用。其中重油、石油沥青、石蜡烃油、环烷烃油是石油工业炼油过程中的副产物，为深色粘稠液体或固体，主要成分为杂环化合物和脂肪烃等。上述物质价格低，使用时再生胶物理力学性能差，重油与双萜烯并用时，能取得较好的脱硫效果。

4.6. 再生橡胶的质量检验

4.6.1. 再生橡胶标准

中国国家标准对再生橡胶的性能指标作了如表 29 所示的规定。

表 29　再生橡胶的性能指标[25]

项　目	轮胎再生橡胶			鞋再生橡胶		杂品再生橡胶	
	优级	一级	合格	优级	一级	一级	合格
水分，% ≤	1.20	1.20	1.20	1.30	1.50	1.20	1.50
灰分，% ≤	0.00	12.00	15.00	32.00	38.00	30.00	40.00
丙酮抽提物 % ≤	0.00	25.00	28.00	17.00	19.00	20.00	25.00
拉伸强度 MPa ≥	9.50	8.00	6.00	5.50	4.00	5.50	3.50
伸长率，% ≥	90	360	320	350	230	350	230
门尼粘度 $ML_{1+4}^{100℃}$ ≤	70	75	80	80	80	70	80

4.6.2. 试验方法[25]

再生橡胶生产厂和再生橡胶使用厂为了检验再生橡胶的质量，要对再生橡胶进行一系列的试验。再生橡胶的原料比较复杂，因此，化学试验项目不同于生胶，必须做一些特定的试验项目，而一般通用项目勿需都做。关于再生橡胶中可能出现的颗粒，对使用影响很大，必要时应进行测定。再生橡胶用户根据再生橡胶的种类便可以大概知道再生橡胶的胶种和橡胶烃的含量，一般不进行胶种鉴定和橡胶烃含量的测定，根据生产和研究的需要有时也进行胶种的鉴定和橡胶烃定量试验。水分、灰分、门尼粘度、拉伸强度、扯断伸长率测定详见 GB/T 13460—92。以下主要就一些特定的试验予以介绍。

(1) 丙酮抽提物测定　取预先制备的再生胶试样，剪成宽 2～3mm，重量为 1g 的胶条（精确到 0.0002g）放入抽提器虹吸杯中，加入 50mL 丙酮，于水浴锅上加热至沸，以 3～5min 的回流速度抽提 3h，若杯中丙酮仍呈黄色，则继续抽提至无色为止。取出抽提后试样放在表面皿上，置于 80℃±2℃恒温箱内烘干 1h，取出即放入干燥器内冷却 30min 称量，再继续烘干 30min，冷却后称量至前后两次重量差不超过 0.0005g 为止。丙酮抽提物含量 x_3 按下式计算：

$$x_3=\frac{G-G_1}{G}\times 100-x_1$$

式中　G ——抽提前试样重量，g；

G_1 ——抽提后试样重量，g；

x_1 ——水分含量，%。

(2) 氯仿抽出量测定　用氯仿对再生橡胶进行测定时，部分降解的低分子量物质被抽出，抽出量与降解程度有关，另外氯仿抽出时，还能抽出矿物胶（弹性沥青）和焦油。测定方法如下：

试样进行丙酮抽出后，使用同样的抽出器，用氯仿进行 48h 回流抽出，得到的抽出物干燥后，称其重量，求出占原试样重量的百分率。

(3) 胶种鉴定和橡胶烃含量测定

a. 胶种鉴定　再生橡胶的胶种鉴定与废橡胶胶种的鉴定相同，即除了对废橡胶品种和外观进行判断外，还常采用燃烧试验、热分解试验、斑点试验等方法。必要时，采用红外分析法和气体色谱法。

b. 橡胶烃含量（胶分）的测定　过去的方法是，先测定丙酮抽出量、氯仿抽出量、游离碳含量和灰分含量，然后相加，再从 100 中减去，即求得橡胶烃的含量，这种方法叫差示法。但对含天然橡胶的再生橡胶进行测定橡胶烃含量时，采用直接定量的方法。这种方法是以铬酸氧化橡胶烃，生成醋酸，将生成的醋酸用蒸汽蒸出，用标准碱液滴定，计算出橡胶烃的含量。

橡胶烃含量按下式计算：

$$x_5=\frac{V\times c\times 0.0908}{W}\times 100$$

式中　x_5 ——橡胶烃含量，g；

V ——标准氢氧化钠用量，mL；

c ——标准氢氧化钠浓度，mol/L；

W ——试样重量，g；

0.0908 ——换算常数。

对含合成橡胶的再生橡胶，测量其橡胶烃含量时，一般采用上述的差示法。虽然已有几种定量法，但不准确。

关于天然橡胶和合成橡胶的混合物，如果想知道各种橡胶烃的含量时，可采取以下方法。即首先按直接定量法求出天然橡胶烃的含量，将此数和定量得出的丙酮抽出量、氯仿抽出量、游离碳含量及灰分含量加起来，然后

从100中减去，即是合成橡胶的橡胶烃的含量。

(4) 颗粒试验 随着合成橡胶用量的增加，再生橡胶易出现颗粒，直接影响再生橡胶的质量和加工性能，必要时需进行颗粒试验，方法有以下几种。

a. 标样试验法要根据要求，按照规定的工艺制备再生橡胶外观标样，检验时，取与标样大小一样的样品与标样对照，观察正反面的平整程度、颗粒和数量是否一致。

b. 把再生橡胶和天然橡胶等量混合，塑炼成薄片，将其伸长，如果有粗粒子存在，就能被发现。另外，该法也能发现是否存在金属屑。

c. 用辊筒炼胶机塑炼再生橡胶，趁热切取2cm的胶片，如果存在粗粒子，随着胶片的冷却、收缩，粗粒子会挤到表面上。

d. 用天然橡胶40份，锌钡白、氧化锌等白色颜料60～70份，制成白色胶料。将1份再生橡胶加入100份的白色胶料中，用试验炼胶机过辊2～3次，然后硫化成胶片。用砂轮机摩擦胶片时，如有颗粒存在就能表现出来。

(5) 加工性试验 有如下几种方法。

a. 在一定条件下，用试验炼胶机薄通再生橡胶，根据胶片光泽程度和达到粘辊的薄通次数，来判断再生橡胶塑炼的难易。

b. 在100份再生橡胶中，加入弹性沥青20份，陶土50份，用炼胶机塑炼，测定胶片达到光滑程度稳定时所需的时间（以分计算），用以判断再生橡胶塑炼的难易。

c. 使用上述b. 方法，通过测定炼胶开始到粘炼胶机后辊的时间，可以判断再生橡胶的柔性和粘性。在炼胶机辊筒上切取胶片，观察其厚度和收缩程度，可以判断再生橡胶的挺刮性。

d. 使用具有特殊口型的压出机压出再生橡胶，其胶料外观为波状时，说明其挺刮性大，填充剂多的再生橡胶压出时，其表面光滑。

(6) 填充剂的混合性 再生橡胶和填充剂的混合性，可以用一定时间内能混合在再生橡胶中的填充剂的量，或者一定数量的填充剂（如碳酸钙）能混合在再生橡胶中的时间来判断。含橡胶烃高的再生橡胶，能混合大量的填充剂，含大量软化剂的低质再生橡胶，填充剂的混合量很少。

(7) 污染性试验 对非污染性的再生橡胶，应进行污染性试验，其方法如下。

在100份的再生橡胶中，混入5份硫黄，然后进行硫化。预先调制含大量氧化钛的溶剂涂料，将硫化胶片两次浸入溶剂涂料中，取出干燥，在紫外线照射下，用反射计将其与白色的碳酸镁块比较，确定其污染性。

4.7. 再生橡胶生产中废水废气的处理

将废旧橡胶转化为再生橡胶虽然是一种重要的回收利用的方法，它不仅消除了固体垃圾，而且节省了能源，但同时也带来了新的污染。再生橡胶生产过程中产生的污染主要来源于废水和废气，消除废水和废气的根本方法是停止再生橡胶的生产，继以生产胶粉或其他方法代之，这也是工业发达国家所以停止再生橡胶生产的原因之一，但是以再生橡胶的方式利用废橡胶仍占一定比例，所以解决再生橡胶生产中的废水和废气的污染亦是再生胶企业面对的重要课题。

在众多的再生橡胶生产方法中以水油法生产中产生的废水和废气为多，所以一般宜选择其他污染少的再生方法，如动态脱硫法、化学脱硫法、微波法等，但在中国，主要采用水油法生产再生橡胶。以下就水油法生产中废水和废气的处理方法作一介绍。

4.7.1. 水油法再生橡胶生产中废水的水质水量与废气

水油法再生橡胶的工艺过程是将水和粉碎后的胶粉按一定比例加入脱硫罐，同时加入一定比例的活化剂420（多烷基苯酚二硫化物）和软化剂，用夹套蒸汽和直接蒸汽加热，反应压力为0.98MPa，脱硫时间为4h，在此工艺中产生的废水含有大量有机物质，另外，在废胶的洗涤工艺和脱硫胶粉挤水工艺中也产生含有机物质的废水，年产3000t水油法再生橡胶厂废水排放量约为300t/d，废水中的有害成分主要是酚类物质，如不处理，流入江河，将造成污染。水油法再生橡胶生产中废水的水质统计如表30所示。

表30 水油法再生橡胶生产中废水的水质统计

工艺项目	脱 硫	挤 压	洗 涤
COD，g/L	10～15	15～22	15～20
BOD，g/L	1～3	1.6～2.8	10～30
挥发酚，mg/L	20～50	21～65	0.01～0.05
硫化物，mg/L	11～40	11～26	0.001～0.002
悬浮物，g/L	2.7～8.5	8.0～16	10～20
pH	6～7	6～7	5～6

另外，脱硫过程中还有大量带刺激性臭味的废气排出，污染厂区周围环境，影响人体健康。

4.7.2. 水油法再生橡胶生产中废水废气的处理及利用

水油法再生橡胶生产中废水废气的处理采用综合方法可以取得较好的效果，采用的方法有生化气浮过滤法、电解气浮压滤法等。

(1) 生化气浮过滤法 此法采用三级处理，第一级采用生物接触氧化法，选用纤维软性材料，风机鼓风。经第一级处理后，COD处理率达62%。第二级采用气浮法，此法是将溶入大量气体的水作为工作液体，在骤然减压时，释放出无数微细气泡，与废水中的杂质粘附在一起，使其絮体密度小于1g/cm³而浮于水面上，达到分离的目

的。经第二级处理后，硫化物处理率达到100%。第三级采用加压砂滤法，对COD和悬浮物都有去除作用，过滤后的水质变清。水油法再生橡胶生产中的废水经三级处理后，达到了排放标准，一般稳定在以下范围：COD为200～400mg/L；硫化物为0～0.4mg/L；酚未检出。

(2) 电解气浮压滤法　此法亦采用三级处理，气浮和压滤同于上法。电解处理的过程是，再生橡胶废水中的有机物进入电解槽后，参与氧化还原、电极极化、电泳、凝聚、吸附和上浮等一系列复杂的反应，借助阴极产生的氢气泡的浮选作用与水相分离，从而达到净化废水的目的。经过以上三级处理后，水油法废水达到排放标准，COD稳定在100mg/L左右。

废气可以经换热处理后，通入废水池即可。

4.8. 再生橡胶的用途

4.8.1. 再生橡胶的优点

(1) 价格便宜　再生橡胶的价格一般为原料橡胶的1/5，如果使用于含胶率为10%～20%的低档橡胶制品中，完全可以代替原料橡胶使用，制品的物理力学性能满足使用要求，而且胶料成本大大降低。

(2) 动力消耗低　再生橡胶的可塑性好，配合剂易于分散，所以掺用了再生橡胶的胶料混炼时动力消耗少。如果混炼天然橡胶时，消耗的动力作为100，那么丁苯橡胶胶料为130，而再生橡胶胶料仅为60。

(3) 压延和压出作业容易　与天然橡胶以及合成橡胶相比，掺用再生橡胶的胶料在压延、压出作业上相当容易，这是因为再生橡胶起到润滑剂的作用，改善了胶料的流动性，同时也增加了生产能力。

(4) 半成品（未硫化胶）的膨胀和收缩小　一般胶料在压出时膨胀，压延出片时收缩，这对工艺技术人员来说是一个麻烦的问题，如果掌握不好，将直接影响成品尺寸的准确性。掺用再生橡胶的胶料，在加工时其膨胀性和收缩性都比较小，所以容易掌握，使成品尺寸准确。

(5) 可塑性稳定　这是再生橡胶最重要的质量特性，天然橡胶在可塑性和其他性质方面很不均匀，而且经过塑炼后可塑性急剧增加，但再生橡胶经过塑炼后，可塑性变化很小。再生橡胶的这个特性，能使胶料加工容易，而且成品性能均匀，也就是说，再生橡胶的胶料即使塑炼条件有所不同，在以后的作业中，工艺性能也无明显的变化。

再生橡胶如果进行一般的塑炼，其可塑性受的影响非常小，只是增加了粘着和柔软性，如果想改善再生橡胶的可塑性，需要进行薄通。

(6) 减少了热敏性　没有掺用再生橡胶的胶料，一般热敏性大，随着温度的上升软化增大，所以在加工过程中和硫化初期易出现产品下垂和变形现象。例如，一般胶料配合的胶管，在硫化过程中易形成椭圆形，但如果掺用再生橡胶，这种现象就会显著减少。

(7) 加热过程中生热少　再生橡胶在混炼以及其他操作中，和原料橡胶相比生热少，所以减少了焦烧现象，这是再生橡胶在配合上的重要特性。

(8) 硫化平坦性好　掺用了再生橡胶的胶料，其硫化速度稳定，同时具有显著的硫化平坦性。

(9) 硫化返原少　硫化返原是过硫引起的软化现象，但掺用了再生橡胶的胶料几乎没有这种现象。

(10) 节约炭黑和氧化锌　如果掺用含大量炭黑的轮胎再生橡胶，可以减少炭黑的配合量。另外，在再生橡胶中肯定含有氧化锌，所以掺用了再生橡胶，可以减少氧化锌用量。

(11) 可以调节平板硫化的胶料流动性　在平板硫化模制品输送时，掺用了再生橡胶的胶料，具有很好的流动性，所以产品不易出现明疤、缺胶等毛病。

(12) 耐老化性好　掺用了再生橡胶的硫化产品，其耐老化性比较好，这是因为再生橡胶已经预先经受了硫化、混炼、氧化等处理，橡胶烃处于稳定状态的缘故。特别是暴晒在日光下，其耐候性优良。

(13) 耐油性能优异　掺用了再生橡胶的硫化胶，其耐油性能优异，这是因为再生橡胶硫化胶的极性比一般硫化胶大。

(14) 硫黄的喷霜现象少　掺用了再生橡胶的制品难以喷霜，无论是硫黄过量还是硫黄不足，其制品都很少发生喷霜现象。

(15) 不容易焦烧　掺用了再生橡胶的胶料，其焦烧现象非常少，即使是门尼焦烧时间相当短的胶料，如果掺入再生橡胶，也能减少对产生焦烧的担心。

4.8.2. 再生橡胶的缺点

(1) 拉伸强度较低　再生橡胶硫化胶的拉伸强度较低，胎面再生橡胶一般在6.9MPa (70kgf/cm²) 左右；胶鞋再生橡胶一般在4.9MPa (50kgf/cm²) 左右。拉伸强度较高的制品，可以掺用胎面再生橡胶，而要求较低的产品，可以掺用胶鞋再生橡胶，有的制品甚至可以完全使用再生橡胶。

(2) 抗撕裂性能差　再生橡胶的抗撕裂性能较差，特别是配合剂分散不均时更明显。因此掺用再生橡胶的胶料，应该选择使用分散性优良的、用有机酸处理的碳酸钙，并配合硬脂酸。

(3) 永久变形大　掺用大量再生橡胶的胶料，其永久变形大。所以最好使用经有机酸处理过的碳酸钙、氧化锌等具有各向同性晶体结构的、永久变形小的作配合剂，并进行充分的硫化。

(4) 弹性差　再生橡胶的分子结构，决定了其弹性较差，所以弹性要求较高的制品应避免使用再生橡胶。

(5) 屈挠龟裂大 这也是再生橡胶的一大缺点，所以要根据用途酌量使用。

4.8.3. 再生橡胶的应用

(1) 再生橡胶的胶分 在使用再生橡胶时，一般以再生橡胶的胶分为基础设计配方，所谓再生橡胶的胶分，是指再生橡胶中含有橡胶烃的份数。那么，到底再生橡胶中的橡胶烃性能相当于多少原料橡胶的橡胶烃性能呢？根据实验结果证明，再生橡胶中橡胶烃的性能一般相当于原料橡胶的60%。如果一级轮胎再生橡胶的含胶率为50%的话，那么相当于原料橡胶性能的30%。具体而言，用一级轮胎再生橡胶100份代替原料橡胶30份，再配合70份原料橡胶，其硫化胶的性能相当于100份原料橡胶硫化胶的性能。

(2) 再生橡胶的应用形式和范围 再生橡胶的应用有单用和并用两种，并用中有与天然橡胶或合成橡胶混用的情况，具体应用形式有以下四种：

① 天然橡胶＋再生橡胶。

② 合成橡胶＋再生橡胶。

③ 天然橡胶＋合成橡胶＋再生橡胶。

④ 再生橡胶。

再生橡胶的应用范围随着橡胶工业和其他工业的发展而逐渐扩大，目前已在轮胎、胶管、输送带、自行车胎、胶鞋、胶板等方面大量应用。除此之外，在建筑材料方面也有应用，如油毡、冷贴卷材、防水涂料、密封胶膩等。在市政工程方面可做地下管道的防护层、电缆防护层、防水、防火材料及铺路面的防龟裂材料等。

(3) 再生橡胶在橡胶制品中使用的比例 对于橡胶制品的配方设计人员来讲，在橡胶制品中使用再生橡胶有两个目的，一是取代一部分生胶，降低产品成本，二是改善胶料加工性能。即使是再生橡胶产量有所下降的工业发达国家，再生橡胶在橡胶制品上的使用也仍保持一定比例。

a. 美国橡胶制品中再生橡胶的使用比例，见表31。

表31 美国再生橡胶的使用比率

产品	再生橡胶的用量占生胶比例，%
外胎、内胎及胎面翻新	5以上
汽车底盘胶垫	10～20
工业橡胶制品	10～12
汽车用硬质胶蓄电瓶壳	5～6
汽车用其他制品	5～6
粘合剂及水分散体	5以下
鞋底、鞋跟	5以下

b. 中国规定的在橡胶制品中使用再生橡胶的比例，见表32。

表32 中国规定的再生橡胶的使用比例

产品	再生橡胶的用量占生胶比例，%
轮胎类（包括内、外胎和垫带）	5
手推车胎	10
自行车胎	8
胶管（特种胶管除外）	50
输送带和传动带	5
三角带和风扇带	20
布面胶鞋（浅色鞋除外）	50
胶面胶鞋（浅色鞋除外）	40
一般工业制品	40

(4) 再生橡胶在橡胶制品中的应用实例

a. 用于轮胎产品 各种轮胎的不同部件都可以掺用再生橡胶，特别是在力学性能要求较低的轮胎垫带中，可以大量掺用。

乘用车轮胎帘布层胶料中掺用再生橡胶，可以提高胶料的加工性能和产品的耐老化性能，而且降低成本。胎体胶料中掺用再生橡胶后，临界压延温度范围增大，这是由于再生橡胶比生胶回弹性低，因此减少了压延机堆胶时内部生热的现象以及焦烧的危险。而且再生橡胶的胶料对织物的渗透力和粘合力都有提高。不加再生橡胶的胶料，在热天太粘，冷天太干，加再生橡胶后可降低胶料对温度变化的影响。

b. 用于橡胶带、管产品 橡胶带、管产品的力学性能要求差距很大，可以根据不同的性能要求，选择再生橡胶的品种和掺用量。胶带产品一般力学性能要求较高，在一部分部件中可以少量掺用。胶管产品一般力学性能要求较低，大都在静态下使用，所以可以大量掺用再生橡胶，也能满足使用要求。

c. 用于一般橡胶工业制品 过去，各种橡胶工业制品都大量使用再生橡胶。当时使用再生橡胶的目的就是为了降低成本，并不考虑制品的性能，当然在性能方面也未造成问题。现在使用再生橡胶不仅是为了节约胶料成本，而且认识到其作为配合剂的真正价值，由于混炼时间缩短了，产量就可以提高，同时也降低了混炼胶的管理费用。另外，再生橡胶的热塑性低，能提高压出速度，并能保持压出制品，在无支撑硫化时无变形。用再生橡胶制造硬质胶蓄电瓶时，再生橡胶能快速与填充剂混合，尺寸稳定，不收缩，硫化速度快。丁基再生橡胶的物理力学性能比普通再生橡胶高，拉伸强度与原生胶很接近，用于制造汽车散热器胶管外层胶，性能相当好。丁基橡胶还可以保持胶料的稳定性。

(5) 再生橡胶在建筑材料中的应用实例

a. 再生橡胶沥青油毡　再生橡胶沥青油毡是由再生橡胶和沥青以及填充剂，经混炼、压延而成的非硫化型防水片材，可以用于各种建筑的防水以及金属管道的防腐。其制造方法是，将沥青、再生橡胶和碳酸钙粉末进行塑炼和混炼，然后压延而成，混合比例分别为沥青 12%～16%；再生橡胶 30%～44%；碳酸钙 40%～50%。再生橡胶沥青油毡的性能指标如表 33 所示。

表 33　再生橡胶沥青油毡性能指标

项　目	指　标
拉伸强度，MPa	0.78
延伸率，%	120
动水压（0.29MPa/90min）	合　格
吸水性（18℃±2℃，24h），%	0.5
耐热性（120℃下加热 5h）	不起泡，不发粘

b. 再生橡胶防水片材　再生橡胶防水片材是采用纯再生橡胶或掺用再生橡胶的硫化胶片，是一种中低档的高分子防水片材，可以广泛用于一般建筑物的防水。其制造方法基本上同于一般胶板制造工艺。

c. 油溶性再生橡胶防水涂料　这是一种再生橡胶胶浆和沥青熔溶的涂料，其配方及性能如表 34 所示。这种涂料的制造方法为首先将再生橡胶在开放式炼胶机上塑炼、薄通，出片后切块盛于容器中，按比例（再生橡胶：双戊烯＝1：3）加入双戊烯溶剂，使再生橡胶在溶剂中溶胀，24h 后用搅拌机搅拌成均匀的胶浆。将沥青加热熔化、脱水，加入氧化钙后搅拌冷却，按量加入再生橡胶胶浆，搅拌加入云母粉、滑石粉及煤油，再次搅拌加入氧化铁黄、铝粉及汽油，最后搅拌 30～45min 即得到涂料成品。在这种涂料中，再生橡胶和沥青都是成膜物质，由于改性的结果，涂料具有一定的弹性和抗冲击性，而且具有良好的耐热性、耐水性、耐酸碱性、耐老化性以及低温下的柔性和延伸性。这种涂料主要用于屋面防水，能适应基层的变化。具有较好的耐久性，而且施工简便。

表 34　油溶型再生橡胶防水涂料配方及性能

组分	重量份
石油沥青	100
再生橡胶	80
云母粉	76
滑石粉	76
氧化铁黄	30
氧化钙	2
铝粉	10
汽油	120
煤油	30
性能	
色泽、外观	暗黄色，平而光洁
流平性	无刷痕
附着力（划格法，1mm 格）	划圈 2 级
耐热性（85℃，5h）	涂膜不发粘
耐寒性（－20℃，15d）	涂膜不起壳不发脆
不透水性（20mmH_2O①，15d）	透水

① 1mmH_2O＝9.80665Pa。

d. 水乳型再生橡胶防水涂料　这种防水涂料是用再生橡胶水分散体和乳化石油沥青混合而制成的。

再生橡胶水分散体的配方如表 35 所示。使用高速反应釜的制造过程为：高速反应釜慢速启动，将经塑炼的再生橡胶胶料投入反应釜，同时加入油酸，然后再顺序加入防老剂、氢氧化钾、水和氨水，即可制得再生橡胶水分散体。胶料在釜中分散时，要严格控制温度，油酸加入时的温度不能低于 130℃，氢氧化钾加入时的温度保持在 80℃左右。反应全过程 7～9.5min。

表 35　再生橡胶水分散体配方

组　分	用量，重量份
再生橡胶	100
分散剂（油酸：氢氧化钾：水＝7.5：2.5：3.1）	9
氨水	0.2
防老剂 A	0.5
防老剂 D	0.5
水	96

制造乳化石油沥青的原材料是石油沥青和松香油酸钠皂乳化剂，其配比是，石油沥青：乳化剂：水＝100：8.5：60。制造过程为，先将沥青用专用锅脱水，使其温度保持在 160～200℃，再将其投入乳化装置中，加入乳化剂搅拌 5min，使之混合均匀，在 80～90℃下边搅拌边加水 15min，最后出料过滤，即成乳化沥青。

将以上的再生橡胶水分散体和乳化沥青按 1：1 的比例，均匀混合即得水乳型再生橡胶防水涂料。

这种涂料可以用于屋顶防水，施工简便、安全，造价较低，防水效果达到要求。

5.　废橡胶的热分解利用

5.1.　废橡胶的热分解利用概况

众所周知，过去废橡胶的主要利用方式是轮胎翻修和制造再生橡胶用于橡胶工业。在工业发达国家这已成为历史，当今世界废橡胶的污染问题已成为一个重大的

社会问题，废橡胶的热分解作为一项新的有效利用方式在欧、美及日本等国受到了重视。美国 F. Weston Inc. 的环境科学工作者和橡胶协会于 1971 年联合提出的轮胎再利用方案中，曾规划建设 10 个轮胎热分解工厂，据说已经投产，年处理废轮胎 85kt，通过热分解废轮胎主要回收油、炭、煤气和废钢丝。在德国 Foste Wheeler 公司有两个废轮胎热分解工厂在运转中，在英国建设了日生产136t 的废轮胎热分解工厂。日本也积极开发废轮胎的热分解利用，已先后建立了七、八家实验装置和工厂。

5.2. 废橡胶热分解生成物的组成及利用形式

以废轮胎为例，其热分解生成物主要是油、煤气和碳。油、煤气占 50%以上，碳占 40%左右。另外分解产物还有废钢丝。各种生成物所占比例因废轮胎种类、形状大小、分解方式及分解温度的不同而不同。

(1) 油 一般相当于重油，发热量 4.19×10^4kJ/kg (10000kcal/kg)，可作为燃料油或橡胶加工软化剂使用。

(2) 碳 可代替炭黑使用。其化学分析性能和一般炭黑不尽相同，特别是灰分较大，但经重新粉碎、造粒后用于一般橡胶制品，其物理性能与通用炭黑和高耐磨炭黑相近，也可部分用于轮胎。另外还可作活性炭使用。

(3) 煤气 发热量为 2.93～3.35kJ/kg (7000～8000kcal/kg)，可作燃料使用。

(4) 废钢丝 作废钢丝出售。

5.3. 技术经济分析

在欧、美等国家收集废轮胎者不仅不支出费用，而且要轮胎用户交污染费或回收费，所以废轮胎热分解的原材料费极低，其成本主要是水、电、汽、人工、设备等费用，只要生产规模合理 (一般年处理废轮胎 10kt 以上)，并且回收物能以合适的价格出售，是不会亏损的。在美国热分解处理 1t 废轮胎的回收物收入大约为 52 美元。但也有的国家和企业由于以上几个问题处理不当，致使废轮胎的热分解利用进展不大。

中国废轮胎的产生量尚不太大，目前主要用于制造再生橡胶，近几年由于再生橡胶工业的不断发展，废橡胶处于供不应求的状态，推广废橡胶热分解利用的时机尚不成熟，目前处于开发和技术经济评价阶段。

5.4. 废橡胶的热分解方式

废橡胶的热分解根据加热方式不同，可分为内热式、外热式、流动层加热式、过热蒸汽加热式和微波加热式等方式，此外还有氧化分解和熔融盐分解等方式，加热方式不同，其生成物的数量和性能也不同。下面介绍一些国外典型的热分解方式。

5.4.1. 日本北海道工业开发试验所瑞翁-日挥方式

日本瑞翁和日挥在日本通产省工业技术院北海道工业开发试验所的指导下，开发了这种利用流动热分解方式回收油和碳化物的技术。1974 年在日本瑞翁的德山工厂建成了处理废橡胶 1t/h 的实用工厂。其废胶来源主要是合成橡胶工厂排出的废丁苯橡胶、顺丁橡胶以及废轮胎等废橡胶。其工艺过程如下。

(1) 破碎和磁选 用破碎机对废轮胎进行两段破碎，然后通过 2～3 段磁选除去废钢丝。

(2) 热分解 将细碎的废轮胎粉用螺旋送料装置送入流动层，流动层的媒介物为废轮胎热分解的碳化物，一般不使用砂作媒介物。热分解开始时，由预热炉加热空气，由流动层底吹入，加热到橡胶开始热分解的温度时，停止预热炉工作，将常温空气定量吹入，分解温度靠 2%～3%的废轮胎部分燃烧放热来维持，分解温度为 400～500℃。

(3) 凝结和分离 热分解生成的碳化物由流动层的溢出管连续取出并回收。分解的气体进入旋风分离塔除去碳化物，然后送入灭火塔和冷却循环油对流、冷却、吸收，回收分解油。分解油的一部分作循环油使用。

(4) 气体处理 未凝结的气体组成主要是用于流动的和部分燃烧的空气中的氮气，硫黄都是以 H_2S 的形式存在，要用有氧化铁固定床的脱硫塔除去。为了脱臭，还要通过焚烧炉处理后才能最后排出。

该方法的工艺特点如下。

a. 使用低速剪切破碎机，一般子午线轮胎及较小的轮胎都能破碎，所需动力较小。

b. 热分解炉使用了流动床，热效率高，5cm 的废轮胎数十秒钟即可分解。热分解炉也较小。由于是部分燃烧，不需要外加热，节省热能。

c. 破碎工序、热分解工序单纯，效率高，装置紧凑。

d. 易防止脱硫、脱尘、脱臭等的二次公害，约二年试运转没有发生二次公害的事故。

处理 1t 废轮胎其生成物的量平均为：

分解油	500kg
碳化物	300kg
废钢丝	100kg
气 体	50kg

以上生成物的用途分别介绍如下。

(a) 分解油 分解油的动粘度、流动点、残留碳、水分、灰分值与日本 A 号重油相同，硫黄含量为 1.0%～1.4%，以噻吩形式存在于分解油中，难以从中分离出去，所以硫黄含量一般认为相当于 B 号重油，所含的硫黄量，分解油可作为优良的燃料油使用。

(b) 碳化物 碳化物的组成如表 36 所示。发热量为 29700～32008kJ/kg。其粒径为 440～500μm，可用作

炭黑、活性炭和固体燃料。

表 36　碳化物组成（热分解温度 450℃）

组　分	含量，%（重量）
工业分析	
水分	0.7～0.8
灰分	8.3～11.7
挥发分	4.8～8.6
碳	82.4～82.7
元素分析	
灰分	8.36～11.8
碳	85.6～88.0
氢	0.08～0.60
硫黄	2.22～2.24
锌	4.7～5.1

将碳化物在流动层用水蒸汽于 800～900℃温度条件下处理，可以得到 30%～35%收率的优良的活性炭，还可用于废水处理和脱臭处理。

(c) 废钢丝　主要是胎圈和胎体的钢丝帘线，废钢丝可作为优质废钢铁处理。

(d) 气体　未凝结的气体的发热量为 627kJ/m³，在气体焚烧炉燃烧时可利用其热能提供蒸汽和温水。

5.4.2. TOSCO Ⅱ法

此法是使破碎的轮胎进入 480～549℃带有热瓷球和减压的旋转鼓里。橡胶进行热分解并形成固体渣、油气和废气。浓缩油在分馏器里分离，废气用作加热瓷球的燃料。振动筛将炭黑从瓷球上分离出来，除去钢丝、玻璃纤维和其他杂物后，将炭黑进行造粒。废气主要是乙烯、丙烯和丁烯的混合物。约含 1%硫的油可以直接代替原料油。在较高温度下，TOSCO Ⅱ法产生较多的气体和较少的液体。中试厂设计能力为日产 15t。一般 1t 轮胎产生 3～4 桶油，190～220kg 钢丝，1270～1540kg 炭黑，154～176kg玻璃纤维。

6. 废橡胶燃烧热利用

6.1. 废橡胶燃烧热利用的概况

废橡胶的燃烧发热量，根据测定一般为 31380 kJ/kg，相当于优质煤炭，所以通过燃烧废橡胶利用其热能，虽不及利用再生胶热分解所产生的热量价值高，但与丢弃和掩埋相比，仍不失为有效利用的形式，所以在一些国家也被广泛利用，特别是在环境管理法规严格，征用土地昂贵的欧、美、日本等国，废橡胶燃烧热能的利用有较大的发展。例如日本 1992 年废轮胎发生量为 840kt，利用量为 776kt，利用率 92%，其中燃烧热利用量 366kt，占总利用量的 43%，比 1991 年增加 4%[26]，主要利用方式为焙烧水泥、发电等。从 80 年代初起，日本水泥厂就已经成功地运用普利司通公司以废轮胎代替燃料焙烧水泥的技术，普利司通公司决定，在其工厂建立以轮胎为主要原料的大型发电锅炉，投资总额 30 亿日元，1993 年下半年动工，1994 年下半年投入运行，其月处理废轮胎 1400t，发电能力为 5000kW·h，可以满足其工厂用电的 30%～40%[27]。普利司通公司正计划将这项技术向欧洲和美国推广[28]。美国废胎管理委员会 (STMC) 公布的一个研究报告表明[26]，1992 年美国总计利用废轮胎 6800 万条，占当年废轮胎发生量的 27%，预计 1997 年利用废轮胎 32800 万条。最大的用途是与沥青混合铺路，其次是用于发电厂，约利用 7500 万条，以上两项所用废轮胎之和约占美国年废轮胎利用量的二分之一。

6.2. 废橡胶的构成和燃烧热利用的价值

以乘用车胎为例，废橡胶的构成要素为：

橡胶	80%～85%
纤维	10%～15%
钢丝	5%～10%

化学组成为：

C	80%～75%	S	1.0%～1.5%
H	6%～7%	Fe	4%～6%
O	1.2%～2.4%	Zn	1.0%～1.5%

废轮胎与新轮胎相比，已经磨耗掉 20%～30%，因此其发热量推算为 27196～30962kJ/kg。另外废轮胎燃烧时，有相当多的未经燃烧的炭黑被排出炉外，使有效发热量进一步降低。用推算发热量计算出燃烧时需要的理论空气量为 8.5m³/kg，但实际废轮胎燃烧必需的空气量约为理论空气量的两倍，为 17～18m³/kg。其原因是废轮胎在炉中燃烧时的状态与煤炭等不一样，煤炭开始燃烧时立即崩裂，增加了煤炭与空气的接触面，进一步促进了燃烧，所以燃烧时所需的空气量少。而废轮胎开始燃烧时，在一段时间内呈熔融软化状态，影响了与空气的接触，为了克服这种现象，使轮胎完全燃烧，就必须增加空气用量。将具有热能的排出气体转化为温水或蒸汽是最有效的利用方式。

但是废轮胎的燃烧热利用也有不利之处。废轮胎中燃烧性好的物质是橡胶、油等碳氢化合物，燃烧性不好的物质是钢丝圈、钢丝帘线等。所以废轮胎作为燃料使用时应注意以下几点：

(1) 使燃烧速度不同的物质同时燃烧时，有的燃烧方式易导致发烟。

(2) 炭黑容易以未燃状态排出，排气装置及锅炉传热面易结垢。

(3) 钢丝圈等金属物熔化后易固着在炉床上，所以要考虑空气供给量的影响和靠调节温度来控制其熔化

表 37 废轮胎燃烧炉的燃烧方式和特征

燃烧方式	构 造	燃烧能力	热回收	特 征
强制燃烧	水冷钢板制造	竖式 50～200kg/h	温水	温水回收时不用锅炉，设备费用低
		卧式 100～500kg/h	蒸汽	一般不需辅助燃料，和其他燃料可以混烧，构造简单、运行安全可靠
气体化燃烧	水冷钢板制造	约 1000kg/d	温水	温水回收时不用锅炉
			蒸汽	无人自动运转，灰尘发生量少
	筑炉（砖、铸制）	约 1000kg/d	温水	因产生高温气体，所以适合于各种热利用
			蒸汽	无人自动运转
			热风	灰尘发生量少

程度。

（4）炉渣如何处理要予以考虑。

6.3. 废轮胎燃烧热回收的方法

现在已经开发了多种回收废轮胎燃烧热的方法，代表性的方法有以下三种：

（1）通过燃烧废轮胎加热水，使之成为温水、蒸汽或者用于发电。

（2）代替燃料。作为燃料利用的方法有以下几种：

通过和煤混烧或者和木材混烧作为锅炉燃料；水泥焙烧炉燃料；金属精炼燃料；化铝炉燃料。

（3）通过热分解废轮胎，获得油和气体。

6.4. 燃烧方式

废轮胎的燃烧方式一般分以下两种。

（1）强制燃烧方式（直接燃烧）。供给大量空气使其剧烈燃烧。

（2）气体燃烧方式（间接燃烧）。在一次炉中供给少量空气，通过部分燃烧制造可燃气体，在二次炉中使其完全燃烧。

表 37 列举了中小型废轮胎燃烧炉的燃烧方式和特征。

6.5. 燃 烧 炉

6.5.1. 燃烧炉的型式

废轮胎燃烧热利用系统的核心是燃烧炉，根据燃烧床的构造不同，炉的型式有以下几种：（1）回转床式；（2）回转炉式；（3）移动床式；（4）流动床式；（5）推动床式；（6）间歇式。

6.5.2. 各种燃烧炉的特点

回转床式和回转炉式的处理废轮胎能力为 200～2000kg/h，属于大中型装置，制造费用较高，适合于纤维增强的废轮胎。钢丝子午线轮胎由于燃烧后灰渣排出困难，所以不适用。使用的废轮胎预先要经过破碎。

移动床式的燃烧炉对内输送机构及材质要求较高。

流动床式的燃烧炉废轮胎处理能力 40～2000 kg/h，大、中、小型都适用。由于在传热体中加入了中和剂，所以脱硫和脱盐效果好，耐久性长，燃烧效率高。处理的废轮胎必需预先破碎。

推进式燃烧炉废轮胎处理能力为 200～2000kg/h，属于大、中型装置，制造费用比较低。

间歇式的燃烧炉废轮胎处理能力为 10～100kg/h，属于小型装置，设备制造费用低。废轮胎的投入和灰渣的排出用手动。该装置对于废钢丝子午线轮胎的燃烧不太适合。如采用，需作进一步改进。

6.6. 热回收效率和热利用方法

6.6.1. 热回收效率

废轮胎的发热量最高达 33472kJ/kg，1kg 废轮胎相当于 0.8～0.9L 重油，但废轮胎燃烧时，由于灰渣和排出气体造成的热损失比重油多，所以热回收效率比重油低。实际上 1kg 废轮胎相当于 0.55～0.85L。利用废轮胎燃烧热回收温水和蒸汽的量一般为：100kg 废轮胎燃烧热回收可提供 7～10m³ 温水（从 20℃升温到 80℃），可提供蒸汽 700～1100kg。

6.6.2. 回收热的利用方法

回收热的利用方法如表 38 所示。

小型的温水回收多用于养鱼、养鸡和温室等，蒸汽回收比较少，今后可能增加。

热回收系统分单独利用轮胎热回收方式和与重油并用形式。

表 38　回收热的利用方法

热回收方法	热利用方法
水冷炉　温水（80～90℃）	温水蒸汽
燃烧炉→温水锅炉	锅炉给水加热 养鱼 养鸡 温室 浴场
燃烧炉→蒸汽锅炉　蒸汽燃烧锅炉（2～10kg/cm³）	代替蒸汽锅炉
燃烧炉 700～1200℃	热风 铝熔化 干燥用 暖气

6.6.3.　回收装置

废轮胎燃烧热回收装置的代表形式有水冷构成式、燃烧炉和排气锅炉组合式和燃烧锅炉方式。

6.6.4.　公害的防止对策

（1）灰尘的处理　废轮胎燃烧气体中的灰尘一般为 1g/m³（标准）。小型燃烧炉采用旋风分离器除尘，大型燃烧炉在环境保护法规定严格的地区可采取电除尘或湿式煤气洗涤器等高效除尘方式。煤气化燃烧方式灰尘量少，无需进行特别的处理。

（2）硫黄氧化物的处理　轮胎中的硫黄约占 1.0%～2.0%，其燃烧时产生氧化物 SO_2，从烟囱中排出。由于其硫黄含量比重油中的硫黄含量低，所以一般勿需处理。环境保护法特别严格的地方可考虑设置排烟脱硫装置。

（3）氮氧化物（NO_2 的处理）　轮胎燃烧时，氮氧化物的产生量很少，一般勿需处理。

（4）氯化氢的处理　轮胎几乎不含氯，所以不用担心氯化氢的发生。

（5）臭气的处理　轮胎在低温下燃烧时，发烟的同时产生臭气，但在高温燃烧时几乎不产生臭气。为了防止臭气产生，可以设置助燃烧炉腔或加入纸、木材等提高炉温。

6.6.5.　废轮胎燃烧热回收的经济性

如设定 1kg 废轮胎相当于 0.7L 重油，工作时间按每月 25 天，每天 10h 计，重油价格为 60 美元/L，一台 200kg/h 的燃烧炉一年节约能源费用 2500 万日元。可以看出效果是显著的。如果使用部门设备配套好，有可能收回设备投资费和运转费（电费和人工费等）。日本有关部门推算，目前日本回收的废轮胎如果利用其燃烧热回收温水，可相当于节省 50000kL 重油。

6.7.　代替燃料焙烧水泥

日本石桥轮胎公司和水泥公司经调查研究认为，废轮胎有可能代替重油焙烧水泥，其原因如下。

（1）废轮胎发热量大，可以作为焙烧水泥的燃料。

（2）水泥工业有以下特点适合使用废轮胎作燃料：

燃料使用量大；水泥制造系统是封闭式的；现有生产设备可以利用，投资省；无二次公害。

6.7.1.　制造工艺流程

水泥的一般制造过程是，将石灰石、粘土、铁矿粉配合后投入回转炉，通入大量燃料燃烧，在 1500℃的高温下烧成水泥熟料，然后和石膏混合而成。利用废轮胎代替燃料制造水泥时，将废轮胎投入回转炉，轮胎中的橡胶、炭黑代替了燃料，钢丝、硫黄成为水泥的原料，无用的气体经电除尘排出。

在 300～350℃轮胎着火急剧燃烧，约 450℃时燃烧结束。其后轮胎中的炭黑开始燃烧，约 600～650℃燃烧结束，残留灰分。在 1200℃左右钢丝开始熔融。另一方面回转炉内的温度高达 1800℃，投入的轮胎在极短的时间内燃烧结束，形成有效的热源。

6.7.2.　二次公害及水泥的质量

在大气污染方面，SO_2、NO_2 和灰尘量与投入轮胎前无差别，不产生黑烟、臭气。若在一定条件下投入，对水泥质料也无影响。

6.7.3.　节能效果

轮胎用于焙烧水泥时，热效率几乎与重油相同。据日本有关方面估计，制造水泥全部使用废轮胎作燃料，每年可节约 100ML（1 亿升）重油。另外，用废轮胎作燃料制造水泥可以利用现有设备，设备投资很少。

7.　废纤维的利用

7.1.　概　况

这里所说的废纤维是指存在于废橡胶制品中以及工厂边角余料中的纤维部分。一般情况下它与橡胶部分一起被废弃，实际上是废橡胶的一部分。纤维是橡胶制品的主要增强材料，以提高其物理力学性能，满足使用要求。过去在橡胶制品中使用的纤维基本上都是天然纤维，如棉、麻、丝等，其中又以棉纤维为主，随着高分子材料科学的发展，各种性能优异的合成纤维相继问世。一般使用的合成纤维是人造丝、维纶、尼龙 6、尼龙 66 以及聚酯纤维等。橡胶制品中纤维用量一般占生胶的 10%～

60%，胶带、胶管、胶鞋和胶布类的纤维用量较多，约占生胶的50%。

由上可知，在橡胶制品中含有大量纤维，这些纤维和橡胶一样，都是宝贵的资源，应该充分利用。否则不仅浪费资源，而且造成环境污染。

7.2. 废纤维的利用方法

从纺织厂和家庭中废弃的天然纤维，历来都是再循环利用的，主要用途是制造低档纺织物和造纸。合成纤维属于高分子聚合物，一方面可以作为纤维利用，也可以作为热塑性聚合物利用，例如通过分解回收有机原料等。橡胶工业所用纤维是与橡胶一起存在的，而且采取了粘合处理，二者结合牢固，很难分离。所以这部分废纤维的利用不同于一般纤维。根据国内外资料报道，这部分废纤维的主要用途，仍可制造橡胶制品。还有些合成纤维可以进行分解，以回收有机原料。

7.2.1. 废纤维在橡胶制品中的利用

(1) 半成品胶料中的纤维利用 橡胶半成品在压出、压延、成型等工序中产生很多边角余料，过去工厂都视之为"废料"而焚烧，实际上这部分"废料"完全可以回收利用。其利用方法是将这些边角余料在炼胶机上破碎和轧炼制成纤维胶料，然后混入新胶料或单独进行硫化制成低档橡胶制品。

(2) 硫化胶中纤维的利用 这部分纤维一般是在再生橡胶生产过程中通过破碎和旋风分离获得的，其成分有50%的纤维，其余为胶粉，这种混合物称为胶毛。在再生胶厂中，一般产生10%以上的胶毛。其利用方法是将胶毛按粒度进行筛分，然后混入新胶料或单独粘合或硫化制成低档橡胶制品，制造方法同于胶粉应用。

(3) 废纤维橡胶制品举例 轮胎垫带；低档胶管；一般胶管的中胶和内胶；力车胎三角胶芯；童车胎；三角带底胶；防震胶板；挡泥板；电瓶壳；隔音材料；轨枕垫；胶鞋海绵。

废纤维都有一定的强度，特别是合成纤维，弹性好，耐磨性、耐酸碱性优良。另外，纤维表面附有胶粉式胶料，通过粘合和硫化都可以得到理想的物理力学性能。据资料反映，利用废纤维制造以上橡胶制品都能达到标准要求。

7.2.2. 废纤维在建筑材料上的应用

废纤维可以大量用于建筑材料例如制造防水油毡、防水涂料、跑道铺地材料以及混凝土制品。掺用废纤维的防水油毡和防水涂料的生产完全同于沥青再生橡胶油毡和再生橡胶防水涂料的生产。以下主要介绍利用废纤维制造跑道铺地材料和混凝土制品的方法。

(1) 跑道铺地材料 这种材料采用先制造母炼胶，再制造混炼胶，最后硫化而成。母炼胶和混炼胶配方如表39。

表39 跑道铺地材料母炼胶和混炼胶配方

母炼胶配方		混炼胶配方	
组 分	用量，重量份	组 分	用量，重量份
生胶	10.55	母炼胶	25.74
再生橡胶	40.36	废纤维	48.48
硫黄	1.18	再生橡胶	12.35
促进剂M	0.36	弹性沥青	9.63
石蜡	0.56	凡士林	2.65
防老剂	0.27	硫黄	1.25
炭黑	28.36		
弹性沥青	10.00		
凡士林	8.36		

(2) 混凝土制品 混凝土制品要求具有较高的强度和耐冲击性，使用废合成纤维作为分散填料制造混凝土制品有利于提高制品质量，其特点如下：

a. 混凝土拉伸强度提高25%～50%。

b. 混凝土耐冲击性提高1.5～3.5倍。

c. 混凝土抗裂性提高25%～50%。

d. 工艺简单，利用各种混合机都可以使纤维与水泥混合均匀。

e. 成本较其他纤维型混凝土低。

使用的废合成纤维帘线是再生胶厂或翻修厂提供的尼龙或聚酯纤维。以废合成纤维作为分散填料制造混凝土的方法是将碎帘线与水泥、砂子、碎石一同加入混合机，然后加水和增塑剂，碎帘线与混凝土混合料很容易混合，在振动压实和运输时不会分层。搅拌时间与无帘线的混合料相同。

混凝土混合料中添加废帘线的最佳用量为：200号水泥量的2%或其结构型有孔填料混凝土重量的0.6%；150～200号水泥用量的4%或其重型混凝土重量的0.6%～1.0%。为保持混凝土的浓度，在添加废帘线时，应增加水的用量（为帘线用量的0.8份），或添加增塑剂的用量（为水泥用量的0.25～0.3份）。

7.2.3. 废合成纤维作为热塑性聚合物的利用方法

(1) 废合成纤维的颗粒化 废合成纤维密度小，体积大，给贮运和利用带来不便。所以一般都要将废合成纤维颗粒化以后再利用。其作法是将废合成纤维送入压出机，在160～170℃的温度下使合成纤维塑化、压出后切粒备用。这种方法靠机械摩擦加热生温，纤维分子构造一般不发生变化。此法适于废尼龙纤维和废聚酯纤维的造粒。造粒材料可以用于分解回收有机原料，也可以单独或配合填充剂压出塑料制品。

(2) 分解回收有机原料

a. 分解废聚酯纤维可以回收对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯以及对苯二甲酸乙二醇酯，方法如下：

回收对苯二甲酸：用脂肪酸或羟基苯甲酸解聚，或将过热水蒸汽通入到300～400℃的聚酯纤维中回收。

回收对苯二甲酸二甲酯：在高温和约0.1MPa(1atm)以上的条件下，将聚酯纤维与一元醇以及酯交换触媒反应，制得二烃基酯，然后用甲醇与其进行交换反应回收对苯二甲酸二甲酯。

回收对苯二甲酸乙二醇酯：将废聚酯纤维用过量的乙二醇分解，从反应液中馏出乙二醇，再用乙醇结晶回收对苯二甲酸乙二醇酯。对苯二甲酸乙二醇酯是聚酯纤维合成的重要中间体。

b. 分解尼龙66纤维可以回收二胺。方法是：以硫酸作触媒，加水分解，将二胺与酸分离再回收。

c. 分解尼龙6纤维可以回收己内酰胺，有磷酸法和碱法。磷酸回收法是将正磷酸与尼龙6纤维按一定比例混纺，通入水蒸汽，解聚的己内酰胺连续排出而回收。

d. 橡胶工业用的维纶纤维，一般都是缩醛化的，所以采用热水回收的方法是不行的。一般是先脱缩醛化，即将废维纶纤维用溶剂溶解，除去聚乙烯醇的凝固沉淀、酸和凝固剂来回收聚乙烯醇。另一种方法是不脱缩醛化，进一步提高缩醛化，作为缩醛树脂利用。一般缩醛化维纶的缩醛化度为50%（摩尔）以下。例如将20%～40%（摩尔）的纤维放入浓醋酸中溶解，在有机酸触媒和缩醛化剂的存在下进行缩醛化，使其缩醛化度达到50%（摩尔）以上，成为聚乙烯醇缩醛树脂溶液。这种溶液可以单独成型制成制品，也可以添加发泡剂、填充剂等，然后混炼成型，最后用含水凝固液处理，即得到微孔聚乙烯缩醛树脂制品。

以上关于废合成纤维作为热塑性聚合物的利用方法，投资比较多，一般适用于大规模地处理废合成纤维，所以橡胶工业中产生的废合成纤维最好再重新用于橡胶工业。

参考文献

[1] *Rubber & Plastic News*,3(Nov. 2. 1992).

[2] *Kautschuk Gummi Kunstoffe*,**44**(8),747(1991).

[3] "'94ゴム年鑑"，第33版，p. 83，ポステイコープレーション，1993.

[4] Каучук и резина,(4),23(1992).

[5] Peter, M. Fisher, *The Technology Developement of Rubber & Plastic*,(3),222～233(1993).

[6] Crane, G., Elefritz, R. A., Kayand, E. L., Layman, J. R., *Rubber Chem. Technol.*, **51**,577(1978).

[7] Snyder, R. H., Vincent, V. R., Qerty, F. C., "Paper Presented at the National Tire Disposal Symposium", Washington, D. C. June, 1977.

[8] Personal Communication with A－1 Refuse Servise, Crow and Sons Sanitary Landfill and Pit, Estes' Service Co, and West Side Sanitary Landfill, Sept. 3, 1981.

[9] Personal Communication with the cities of Fort Worth Arlington, and Dallas, Texas, Sept. 3, 1981.

[10] Gaines, L. L., Wolsky, A. M., "Energy Conservation Through Alternative Uses", ANL/CNSV－5, Argonne National Laboratory, Dec., 1979.

[11] Markiewicz, W. J., Granksy, M. J., Solid Waste Mamagement Series SW－22, U. S. Department of Health, Education, and Welfaer, PB203619, 1972.

[12] 毛寿昌，合成橡胶工业，**16**(2)，119～121(1993)。

[13] Каучук и резина,(4),26(1992).

[14] *Rubber & Plastics News*, **1**,4,(Sep. 5. 1994).

[15] *Rubber World*,67(*Oct.* 1978).

[16] 王洪福，橡胶工业，**41**(10)，609～610(1994)。

[17] 刘增元，再生胶工业，(3)，1～5(1993)。

[18] 陈誉祥，轮胎工业，(8)，3～6(1994)。

[19] *Rubber & Plastic News*, **I**,4(Nov,4. 1991).

[20] 张默，再生胶工业，(4)，40(1992)。

[21] CN 10944117A(1994年10月2日)，丁关金(上海华原橡胶厂)。

[22] CN 91—224339. 2(1992年5月13日)，武时豪(吐鲁番市橡胶厂)。

[23] Liz White, *E. R. J*,(7～8),29(1993).

[24] *E. R. J.*,(7～8),28(1993)。

[25] GB/T 13460—92。

[26] *Rubber & Plastic News*,3,(Nov. 2. 1991).

[27] タイヤ月刊，**25**(4)，34(1993).

[28] E. R. J,(10),21(1992).

基本参考文献

1. "ポリマー廃弃物の処理、再利用技術"编辑委员会，"ポリマー廃弃物の処理、再利用技術"，I编，1.3，工業新聞社，1981年.
2. 日本ゴム協会，"再生ゴム"，日本ゴム協会，1970年.
3. 范仁德编，《废橡胶的综合利用技术》，化学工业出版社，北京，1989年。

xiangjiao jiagong

橡胶加工 Rubber Processing

周彦豪 广东工学院材料科学工程系

1. 概述 …… 778
1.1. 定义 …… 778
1.2. 橡胶加工的基本工艺过程 …… 778
2. 原材料的预加工 …… 779
2.1. 生胶的预加工 …… 779
2.2. 配合剂的预加工 …… 779
2.3. 纤维骨架材料等的预加工 …… 779
3. 塑炼 …… 779
3.1. 塑炼的基本概念 …… 779
3.2. 可塑性的测定与选择 …… 780
3.3. 开炼机塑炼 …… 780
3.3.1. 开炼机结构简介 …… 780
3.3.2. 开炼机塑炼的原理 …… 780
3.3.3. 开炼机塑炼的影响因素 …… 781
3.4. 密炼机塑炼 …… 781
3.4.1. 密炼机结构简介 …… 781
3.4.2. 密炼机塑炼的原理 …… 782
3.4.3. 密炼机塑炼的影响因素 …… 783
3.5. 加塑解剂塑炼 …… 783
4. 混炼 …… 783
4.1. 混炼的基本概念 …… 783
4.2. 开炼机混炼工艺 …… 783
4.3. 密炼机混炼工艺 …… 784
4.4. 混炼过程原理 …… 785
4.5. 粘弹性固体混炼理论 …… 785
4.6. 混炼技术的进展 …… 786
4.6.1. 工艺 …… 786
4.6.2. 装备 …… 787
5. 压出 …… 788
5.1. 压出工艺概念及特点 …… 788
5.2. 压出过程原理 …… 789
5.2.1. 胶料的压出过程 …… 789
5.2.2. 压力与温度的变化 …… 789
5.2.3. 螺杆的区域划分 …… 789
5.2.4. 胶料在螺槽中的运动情况 …… 789
5.2.5. 胶料在口型中的流动状态 …… 790
5.3. 压出工艺 …… 791
5.4. 冷喂料压出 …… 792
5.5. 压出技术的进展 …… 792
5.5.1. 胶料性能的预测 …… 792
5.5.2. 工艺控制 …… 793
5.5.3. 挤出机械设备方面的进展 …… 793
5.5.4. 应用基础研究 …… 793
6. 压延 …… 794
6.1. 压延工艺的特点及压延设备 …… 794
6.2. 压延工艺 …… 794
6.2.1. 压片 …… 794
6.2.2. 纺织物挂胶 …… 795
6.2.3. 贴合 …… 795
6.2.4. 压型 …… 795
6.3. 压延过程原理 …… 795
6.3.1. 胶料在辊缝中的受力与流动情况 …… 795
6.3.2. 胶料的粘弹效应 …… 795
6.3.3. 压延效应 …… 796
6.3.4. 辊筒的弹性弯曲及挠度补偿 …… 796
6.4. 压延技术的进展 …… 796
6.4.1. 工艺控制 …… 796
6.4.2. 设备 …… 797
6.4.3. 应用基础研究 …… 797
7. 硫化 …… 797
7.1. 硫化及其对橡胶性能的影响 …… 797
7.2. 硫化工艺过程原理 …… 798
7.2.1. 硫化历程 …… 798
7.2.2. 正硫化及其测定方法 …… 798
7.2.3. 硫化条件的选取与确定 …… 799
7.3. 硫化工艺方法 …… 801
7.3.1. 概述 …… 801
7.3.2. 模压硫化 …… 802
7.3.3. 注压硫化 …… 804
7.3.4. 热空气硫化 …… 806
7.3.5. 连续硫化 …… 806
7.4. 硫化技术的进展 …… 807

7.4.1. 硫化传热问题与硫化状态的预测、模拟 …… 807
7.4.2. 共硫化 …… 807
7.4.3. 轮胎硫化工艺设备 …… 807
7.4.4. 橡胶工业模型制品硫化工艺设备 …… 808
7.4.5. 橡胶工业非模型制品硫化工艺设备 …… 808
参考文献 …… 808
基本参考文献 …… 810

1. 概 述

1.1. 定 义[1]

橡胶加工是指以天然橡胶（见橡胶 3. 天然橡胶）、合成橡胶（见橡胶 2. 合成橡胶）为主体材料，以各种助剂（见橡胶配合剂）、骨架材料（见轮胎帘子线）等为辅助材料，利用各种橡胶加工设备和手段使之加工制造成各种橡胶制品（见橡胶制品）的工艺。自1839年发明硫化以来的150多年里，橡胶加工已经历了发明塑炼和硫化、充气轮胎以及子午线轮胎三次重大技术突破。近20多年来，随着微电子技术和高分子材料科学与工程的发展，橡胶加工技术领域已出现了区别于传统硫化胶的热塑性弹性体、浇铸轮胎工艺以及全自动化轮胎制造厂等新的变革趋势。

1.2. 橡胶加工的基本工艺过程

橡胶制品的品种和规格按大系可分为：轮胎类，胶管胶带类，胶布类，工业制品类（如密封件、胶辊、胶板、减震制品、防水材料、型材、海绵胶、硬质胶、胶粘剂等），胶鞋以及其他制品类（如医疗卫生用品、文体用品、生活用品等）。目前还在开发各种新型橡胶制品和精细橡胶制品，进一步使之高性能化和高功能化，以适应电子、信息、宇航、生物工程及人工脏器和现代建筑等新兴材料领域的需要。尽管橡胶制品种类繁多，而且橡胶加工技术正酝酿着重大变革，但就整体而言，除橡胶胶乳制品外，由生胶出发生产橡胶制品的基本工艺过程则是大致相同的，其中最典型的是轮胎的制造过程（见图1）。

由于橡胶制品及其加工工艺的多样性、橡胶形态的不同以及新型原材料的应用，所以对橡胶加工过程的讨论尚需指出以下各点。

（1）与轮胎制品相比，并非所有橡胶制品均需经过图1所示的全部工序。例如，对门尼粘度较低、流动性较好的生胶，可免去塑炼工序而直接投入混炼。又如，对结构较复杂的轮胎等制品，其压出、压延半成品和零部件较多，需借助一定的模具进行制作，并通过粘贴、压合使之成型为制品雏型，然后再经硫化制得最终制品；但对较简单的制品（如O形圈和密封胶片）则既可通过预成型机将混炼胶高速切出半成品坯样，也可用人工将混炼胶剪切成适当的胶片，然后置入模具由平板硫化机硫化即可得到制品。

（2）液体橡胶[2]的加工与固体橡胶（干胶）完全不同。其加工过程不需经炼胶机等大型设备作业，可通过机械混合、静态混合、逆流混合，采用反应注压硫化（RIM）、液体注射硫化（LIM）或高压逆流浇铸（HPIM）等方法进行加工成型。这样不仅工艺过程实现了连续化、自动化，而且既大大简化了工艺，使成型与硫化两个工序同时完成，又大大地提高了生产效率。

（3）粉末橡胶[2]也是从橡胶物理形态上革新橡胶加工技术的一种探索。粉末橡胶无需塑炼即可与配合剂混

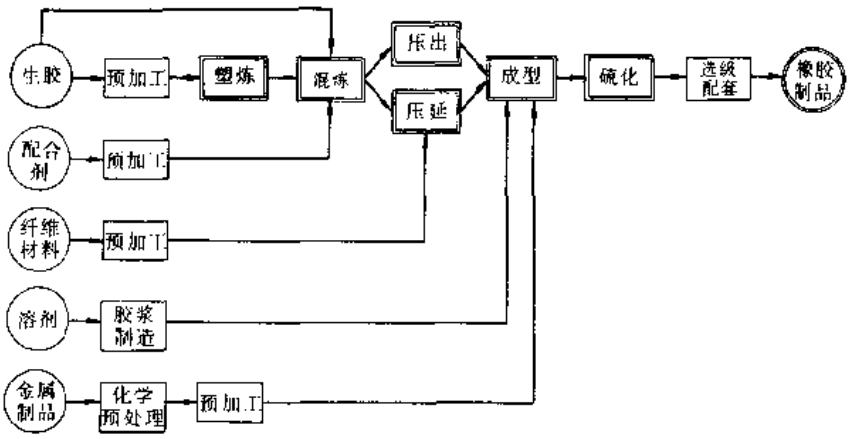


图1 橡胶（轮胎）制品的生产工艺流程

合后直接进行模压硫化。同样可大大简化工艺，实现过程的连续化、自动化以及输送机械化。

(4) 热塑性弹性体[2]的应用对橡胶硫化加工技术是一项变革。它的加工工艺较简单，不需硫化，一般不经混炼即可通过成型得到最终制品。基于它的热塑性还可引入吹塑、热成型和热熔接等新型加工技术，以适应多种橡胶制品和应用领域的需求。

2. 原材料的预加工

原材料的预加工主要是指生胶的烘胶和切胶、配合剂的粉碎和筛选、纤维骨架材料（如帘子布）的浸胶和热伸张、热定型、干燥等。

2.1. 生胶的预加工[3]

生胶（如天然橡胶）的预加工，主要是烘胶和切胶。

烘胶的目的是用加温室使胶块（如天然橡胶中的烟片胶每块50～100kg）软化，便于切胶和炼胶（即使切成小块后也要把胶烘透），当然也可烘去胶表面的水分。由于天然橡胶（或氯丁橡胶）在低温下易结晶变硬，所以冬季尤其要注意烘胶。

切胶的目的是用切胶机把胶块切成小块约10kg，以便于破胶、炼胶操作和保证炼胶机的安全。

2.2. 配合剂的预加工[3]

橡胶配合剂的预加工主要是指某些配合剂的粉碎和筛选等。

目前，一般橡胶工业用的粉状配合剂很少进行粉碎加工。经常进行粉碎加工的有固体软化剂和某些防老剂。例如，用圆盘粉碎机粉碎硬脂酸和石蜡等，用锤式粉碎机粉碎硬脆的块状松香和沥青等，用翼轮粉碎机粉碎块状的防老剂A等。粉碎的目的是防止大块的配合剂在混炼时打滑，以便分散均匀。

不同的橡胶制品对配合剂质量要求不同，有些粉状配合剂（如硫黄、碳酸钙、陶土、炭黑等）有时要筛选。其目的一是使配合剂的粒子大小一致，因为粗细粒子一起混入胶料内，有粗粒子存在处会首先破裂，从而影响制品的寿命；二是除去可能混入的机械杂质。经筛选后的某些配合剂可以松软些，更易于混炼分散均匀。常用的筛选机有圆筒筛（适于粘性较大的物料，如碳酸钙等）、立式圆筒筛（适于筛选少量配合剂，如硫黄、促进剂等）和振动筛（适于粘性小的物料，如硫黄、滑石粉等）。应当指出，近年来国产的旋振筛（振动筛的一种）已在橡胶行业中使用，用于筛选炭黑、硫黄、树脂，因其生产效率高、噪声小而受到用户的欢迎。

某些配合剂有时需要进行干燥。例如碳酸钙、陶土、氧化锌等粉状配合剂，它们都有不同程度的吸湿性，有时由于运输和堆放过程中不注意，使含水量过高。水分大会使混炼过程结块成团，不能均匀分散，在硫化过程中也容易使制品产生气泡，非影响配合剂用量的正确性，总之会影响操作和质量。所以某些配合剂在配料（称量配合）前要用干燥设备（如干燥室、真空干燥箱等）进行干燥。

对于某些液体配合剂（如松焦油、液体古马隆等）有时要加热熔化，蒸去水分（在气温低之时进行）。

此外，一些橡胶制品对配合剂有特殊要求，则要进行专门加工。

2.3. 纤维骨架材料等的预加工

橡胶工业用的骨架材料主要是纤维材料（如帘布、帆布等），此外还有金属骨架材料（如轮胎胎圈部位使用的钢丝和近代发展的子午线轮胎用的钢丝帘线）等。

纤维材料（如应用较广的尼龙帘布）的预加工主要是浸胶和热处理[3]。为改善各种纤维帘线与橡胶的粘合性能，通常将帘线先用浸渍剂（如间苯二酚-甲醛-胶乳粘合体系）进行浸胶处理。常用的合成纤维帘线，尤其是尼龙帘线，由于具有热塑性变形和热收缩大的特性，影响橡胶制品（特别是汽车轮胎）在制造和使用过程中的尺寸稳定性，所以尼龙帘布在浸胶的同时，还需在一定温度和一定张力条件下经一定时间的热处理（包括热伸张、热定型和冷却三个过程）以减小定负荷延伸率和热收缩率，然后再用于制造橡胶制品，这样就可提高制品尺寸稳定性、延长使用寿命。这些均可在帘布浸胶机及热伸张联动线上进行。

纤维纺织物（如帘布、帆布）在正式使用（压延）之前，需要用干燥机进行干燥，使含水量减少至适当值并提高纺织物的温度，以保证压延工艺的质量。因为纺织物含水量过大，会降低胶料与纺织物之间的粘着力，甚至会出气泡。

橡胶工业所用金属骨架材料的品种很多[4]，如轮胎用钢丝帘线、轮胎胎圈钢丝、胶管用钢丝、胶带用钢丝帘线、钢丝编织帘布、异型橡胶制品用的各种金属骨架、轮船护舷用的金属板。为改善橡胶与金属骨架之间的粘合性能，通常在金属骨架（钢丝）表面镀有黄铜镀层。有时金属骨架在使用之前还做其他预加工处理。例如轮胎胎圈钢丝在用压出法加工制造胎圈之前，需用酸（盐酸或硫酸）处理，其目的是去掉钢丝上的锈和油污，使之产生新生表面，从而提高橡胶与钢丝之间的粘着力。

3. 塑 炼

3.1. 塑炼的基本概念

生胶在机械力、热、氧等作用下，从强韧的弹性状态转变为柔软且便于加工的塑性状态，亦即增加其可塑性（流动性）的工艺过程称为塑炼。塑炼的实质是降低分子

量，降低粘流温度。塑炼过的生胶称为塑炼胶。

塑炼的目的是使生胶具有一定的可塑性，以便后续工序的操作能顺利进行。同时，通过塑炼也可起到“调匀”作用，使生胶的可塑性均匀一致。如果生胶本身已具有足够的可塑性，则可免去塑炼工序。

塑炼的方法，按所用机械主要分为开放式炼胶机(简称开炼机)塑炼和密闭式炼胶机(简称密炼机)塑炼两种，而螺杆塑炼机虽然具有生产能力大、电能消耗小、连续生产、占地面积小等优点[3]，但可塑性不易控制，故较少采用。应用开炼机或密炼机塑炼时，均可采用塑解剂来加速塑炼过程。

3.2. 可塑性的测定与选择

可塑性反映流动性。可塑性的测定方法（另见橡胶测试）分为压缩式（如威廉氏塑性计、德弗塑性计和华莱士快速塑性计）、旋转式（如门尼粘度计）、压出式（如毛细管流变仪）和布拉本德（Brabender）塑性计（如双转子转矩流变仪）等。尽管近年已有新型的德弗塑性计和快速塑性计以及可用布拉本德塑性计和毛细管流变仪来模拟混炼、压出、注射过程，但目前橡胶加工厂仍主要采用威廉氏可塑计(可塑性是从0到1的无量纲量，其值越大，表明可塑性越高)，而合成橡胶厂则主要采用门尼粘度计。门尼粘度是橡胶在一定温度（通常为100℃）下，大转子以一定转速（转速为2r/min，剪切速率$\dot{\gamma}$约为1.57s^{-1}）下转动所需要的转矩。一个单位门尼值等于0.083N·m，其值越大，表明可塑性越低、流动性越差。

应当强调指出[5]，目前常用威廉氏可塑计和门尼粘度计测定橡胶可塑性（流动性），由于剪切速率很低（例如一般门尼粘度计转速为2r/min，$\dot{\gamma}$仅为1.57s^{-1}，威廉氏可塑计就更低），与橡胶加工条件下的剪切速率相距甚远（平板硫化$\dot{\gamma}=10^0\sim10^1s^{-1}$，开炼、密炼、压延$\dot{\gamma}=10^1\sim10^2s^{-1}$，压出$\dot{\gamma}=10^2\sim10^3s^{-1}$，注射$\dot{\gamma}=10^3\sim10^4s^{-1}$），故有时即使是可塑性或门尼粘度相同的同一种橡胶，其分子量分布和长链支化仍可能存在较大的差别，所以在加工过程中所表现出的流变行为亦不尽相同。因此，应当用接近生产条件的方法来测试[6]，而且仅用一般单速门尼粘度计或威廉氏可塑计来检验橡胶的可塑性，是不能完全反映生产实际的。门尼粘度计的改进，一是向多速发展（尤其是高转速）；二是在恒压下操作[7]。

塑炼毕竟会破坏橡胶分子链，应尽量不塑炼或少塑炼。一般来说，生胶门尼粘度在50左右即可不必塑炼而直接投入混炼；如需填充大量软化剂、增塑剂或者要求生胶强度较好、半成品挺性优异者，可选用可塑性较低、门尼粘度约为100的生胶；如需填充大量填充剂或制造海绵胶，可选用可塑性较高、门尼粘度约为30的生胶。通常认为，在满足物理机械性能的前提下，分子量(或门尼粘度)可以低一些，以便直接混炼。在合成橡胶中，有些是不必塑炼的，有些即使进行塑炼其作用也不大，需采用其他工艺措施才能奏效。例如：常用的丁苯橡胶其初始门尼粘度一般在54～64之间，不必进行塑炼或只做轻微塑炼；常用的顺丁橡胶其初始门尼粘度在45～55之间，一般不需进行塑炼；而门尼粘度大于65的硬丁腈橡胶，则应采用开炼机在低温（40℃以下）、小辊距（1mm左右）、低容量（约为天然胶容量的⅓～½）下进行充分的塑炼；在天然橡胶中，老品种的烟片胶、绉片胶等由于初始门尼粘度较高（一般在95～120之间），必须进行塑炼加工才能获得适当的可塑性，而标准胶或颗粒胶的初始门尼粘度较低（一般在40～75之间），一般不需进行专门的塑炼。

3.3. 开炼机塑炼

3.3.1. 开炼机结构简介[3,8]

开放式炼胶机简称开炼机，是橡胶制品生产中应用最广的一种设备，主要用于橡胶的塑炼、混炼、热炼和压片，也可用于再生胶生产中的粉碎、捏炼和精炼等。开炼机的分类，按用途可分为：开炼机（塑炼与混炼）、热炼机、压片机、粉碎机、捏炼机、精炼机和实验室用开炼机等。开炼机主要由前、后辊筒、轴承、机架、压盖、传动装置、调距（前后辊筒之间的距离）装置、润滑装置、辊温调节装置、紧急停车装置及制动装置等组成。实际生产中可有不同的结构类型，目前普遍采用的标准式开炼机的结构组成如图2所示。

由图2可见，它由电机9(新式开炼机也可用液压马达作为传动装置）通过减速器8带动驱动齿轮7和一对速比齿轮12传动前后辊筒1和2，使前后辊筒以不同线速度（一般前辊线速度v_1低于后辊线速度v_2）相对回转。调距装置6用于手动调距（新型的有液压调距结构），辊筒采用安全片式保护装置(新型的有过载保护、可自动放大辊距)。辊筒轴承（由黄铜制成）用于油或稀油润滑（新式开炼机有用自动调心滚柱轴承或填充MC尼龙轴衬作为辊筒轴承，以节约电能或轴衬铜材，并简化维护保养）。

3.3.2. 开炼机塑炼的原理

借开炼机主要工作部分前后平行排列的两个线速度不同的辊筒形成的相对速度差所引起的撕拉力（剪切力），在逐渐缩小的辊距e内对橡胶施以强烈的剪切和挤压作用（见图3）。这种机械作用扯断了橡胶分子链（在空气中塑炼还伴有氧化裂解作用以及热的作用等），降低了橡胶的分子量和粘流温度，使其可塑性增大，从而达到塑炼的目的。

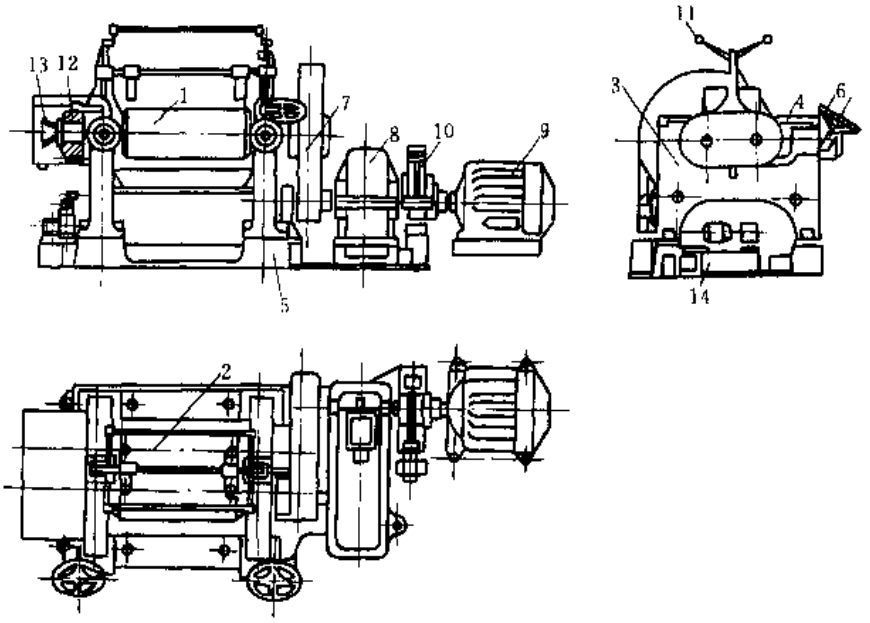


图 2　标准式开炼机的结构组成

1—前辊筒；2—后辊筒；3—机架；4—压盖；5—机座；6—调距装置；7—驱动齿轮；8—减速器；9—电机；10—制动装置；11—紧急停车装置；12—速比齿轮；13—辊温调节装置；14—润滑装置

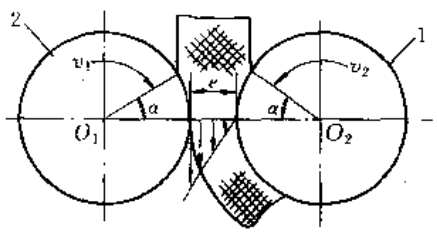


图 3　开炼机工作原理

1—前辊筒；2—后辊筒

3.3.3.　开炼机塑炼的影响因素

开炼机塑炼的影响因素有辊温、辊距、转速和速比、塑炼时间、炼胶容量、辊筒的工作长度、切割次数和方式、胶料放置时间等。现就较重要的讨论之。

(1) 辊温　塑炼时生胶所获得的可塑度与辊温的平方根成反比，所以应在尽可能低的温度(45～55℃)下塑炼，尤其是丁腈橡胶，因其生热大，难塑化，则更应在低辊温 (30～40℃) 下塑炼。

(2) 辊距　辊距越小，两辊之间的速度梯度 (即剪切速率) 越大，机械剪切作用增大，塑炼效果就增强，所以薄通塑炼 (辊距为 0.5～1mm) 效果明显。在塑炼的初始阶段，可塑性增加较快，其后则因机械摩擦产生大量的热，致使生胶软化、分子链易滑动，从而使剪切力对生胶分子链的扯断破坏作用也随之减弱。故要获得较高的可塑性，需采用分段塑炼法。

(3) 填胶量　塑炼时的填胶容量取决于开炼机辊筒的直径和长度。如果胶量超过炼胶机的最大容量，则辊上积胶过多，胶料易打转、浮动，不易散热，塑炼效果差，增加了生胶的热塑性 (假可塑性)，而且劳动强度大。一般合成橡胶塑炼时生热较大，故填胶容量应比天然橡胶少。

采用开炼机炼胶时生产效率低、劳动强度大、卫生条件差，只适用于品种变化多、生产规模小的胶料或专用胶料等情况。现代化大型工厂多采用密炼机炼胶。

3.4.　密炼机塑炼

3.4.1.　密炼机结构简介[3]

密炼机自 1916 年问世以来，目前仍是高聚物加工的重要机械设备。它既用于塑料加工，也在橡胶工业中广泛作为塑炼和混炼设备使用，以及用作粉料的分散设备和聚合物共混设备。

密炼机可以按不同原则进行分类。例如，按机器工作方式分，有广泛采用的间歇式密炼机和正在探索研究的连续式密炼机；按密炼室结构分，有常用的前后四块组合式、上下对开式以及整体翻转式，在前两种密炼机中又有密炼室壁钻孔与不钻孔及带夹套与不带夹套之分；按转子的转速分，有低速 (20r/min)、中速 (40r/min)、高速 (60r/min 以上)、双速和变速密炼机；按卸料方向分，有侧面卸料和下面卸料的密炼机；按卸料门结构又有滑动式和摆动式 (下落式) 之分；按压砣 (上顶栓) 对被加工

物料的压力大小分，有低压、高压和变压等数种；按传动装置的位置分，有左传动和右传动密炼机；按转子横截面几何形状分，有三角形、圆筒形和椭圆形转子密炼机；而按两转子配合工作的方式分，又有相切型转子和啮合型转子的密炼机。

国内外广泛使用的椭圆形相切转子密炼机的结构组成如图4所示。它主要由混炼室（又称密炼室）、转子、上顶栓（压砣等）、下顶栓（卸料门）、密封装置、传动装置、冷却系统、润滑系统和控制系统等组成。混炼室是密炼机的主要工作部分，内有两个以不同速度相对转动的转子使胶料混合。转子是空心的，可通入冷却水或蒸汽调节温度。混炼室上方为加料口，并用上顶栓封闭加压，下方有下顶栓，用以封闭混炼室和卸料。室壁夹层一般用水冷却。

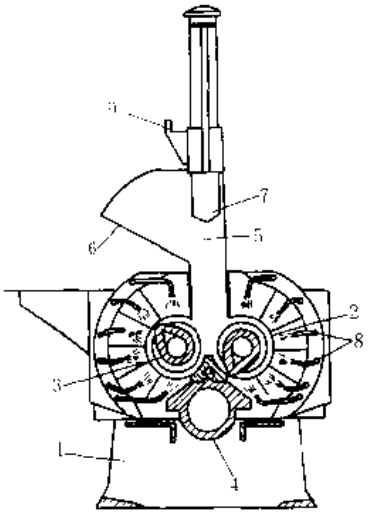


图4 密炼机构造图

1—机座；2—混炼室机体；3—转子；4—下顶栓；5—加料口；6—加料口折合门；7—上顶栓；8 冷却水管；9—除尘抽风设备接口

3.4.2. 密炼机塑炼的原理

密炼机炼胶（在此指塑炼及混炼）就是将橡胶和各种配合剂（混炼）投到混炼室内，在高温、快速（转速高于开炼机）和加压的条件下很快地提高橡胶的可塑性（塑炼）或使橡胶与配合剂混合、分散均匀（混炼），从而制得质量均一的胶料。

密炼机的炼胶（塑炼、混炼）作用主要依靠于转子机械作用和热氧化裂解作用。现以二凸棱椭圆形断面的转子为例来说明物料在混炼室内所受到的5种作用：

（1）转子棱峰与混炼室壁之间强烈的剪切、撕拉、挤压作用 椭圆形转子外表面与混炼室内表面之间的间隙 δ 是随转子的转动而变化的（见图5）。例如：国产XM-75型密炼机 δ 为0.15～80mm，XM-250型密炼机为2.5～120mm，其最小间隙在转子凸棱棱峰与混炼室内壁之间，此处剪切速率很高[9]（低强度混炼下为100～250s^{-1}，高强度混炼下高达700s^{-1}）。当物料通过最小间隙时，便受到强烈的撕裂剪切和挤压作用。通过最小间隙之后，又继续受到转子其余表面的作用。

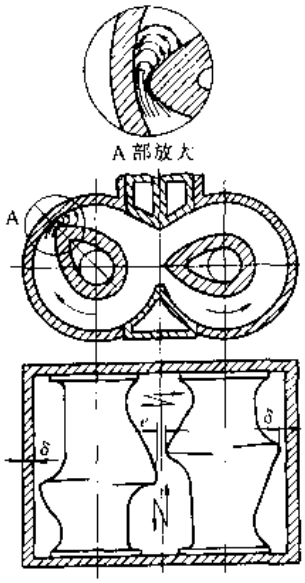


图5 椭圆形断面转子密炼机工作原理示意图

（2）转子凸棱之间的搅拌作用 当物料加入后，先落入两个相对回转的转子上部，由于压砣的加压及摩擦力的作用而将其带入两转子间的间隙（e）处。由于两个转子具有一定速比（一般为1∶1.1～1∶1.19），使物料受到一定的剪切、捏炼作用。然后由卸料门（下顶栓）顶部将物料分开，使物料进入转子与密炼室壁之间的间隙，在此处经同样的剪切作用后，被破开的两股物料相会于两个转子上部再进入两个转子间隙之中，如此往复进行。由于两转子的转速不同，两转子凸棱的相对位置也时刻变化，转子间的容量也随之变化，所以物料的相对位置亦有变化，致使物料受到较好的搅拌捏合作用。

（3）两个转子之间的抑卷作用 这种作用是指一个转子前面的物料被挤压到对面的混炼室空间去，经与另一个转子前面的物料一并混炼后，其中部分物料再被推到对面的转子上，这恰似用两台相邻的开炼机连续交替混炼的情况。

（4）转子上螺旋棱所产生的轴向往返切割作用 每个转子都有两个方向相反的螺旋形凸棱——一个长棱和一个短棱，而一对转子的长棱和短棱是相对安装的（转子有两棱的，也有改进了的四棱的）。长棱的螺旋角为30°，它小于胶料与转子金属表面的摩擦角（37°～38°），故长棱仅起到周向送料作用；短棱的螺旋角为45°，大于摩擦

角，故可使胶料沿轴线方向不断地向混炼室中心移动。又由于两个转子的长棱与短棱是相对安装的，这样在两个转子的作用下，物料不仅随转子转动，而且可沿转子的轴线方向不断地向混炼室中心移动，从而达到强化炼胶（塑炼、混炼）的效果（见图 5）。

（5）高温下伴随的热氧化裂解作用　由于摩擦生热的温度可高达 120～140℃，甚至达到 160℃以上，故热氧化裂解反应强烈。

由于上述作用的复合效应，用密炼机进行塑炼或混炼时，不仅炼胶速度快，而且胶料质地均匀。

3.4.3.　密炼机塑炼的影响因素

密炼机塑炼的影响因素有转子转速、密炼室温度、塑炼时间、填胶量和上顶栓（压钝）压力等。

（1）转子转速　转速越高，塑炼胶的可塑性越大。目前密炼机在向高速、高压、多功率等方向发展[3,8,10]。密炼机转子转速已从过去的 20r/min 发展到 40r/min、60r/min、80r/min 甚至更高些。

（2）上顶栓压力　适当地增大上顶栓压钝对胶料的压力（低压＜0.18MPa，中压≤0.25MPa，高压＜0.5MPa），借以增大剪切力，可强化炼胶过程、提高炼胶效率。

（3）密炼室温度　由于密炼机塑炼属高温塑炼，塑炼效果随温度升高而增大，但温度太高会导致橡胶分子链过度降解，致使胶料物理机械性能下降。对丁苯橡胶，用密炼机塑炼时若超过 140℃还会产生支化、交联而形成凝胶，反而降低可塑性；在 170℃下塑炼还会生成紧密型凝胶，即使用精炼方法也不能使之消除。

（4）塑炼时间　在一定范围内，随着塑炼时间的延长可塑性增大，但为了提高密炼机使用效率，通常对可塑性要求高的胶料（威廉氏可塑性在 0.5 以上）需采用分段塑炼或加塑解剂塑炼。

3.5.　加塑解剂塑炼[11,12]

塑解剂是通过化学作用增强生胶塑炼效果、缩短塑炼时间的物质，又称化学增塑剂。它与一般软化增塑剂（又称物理增塑剂）如油品、酯类等相比具有增塑效果强、用量少（一般为生胶量的 0.3%～0.5%）且对橡胶制品物理机械性能几乎没有影响等特点（另见橡胶配合）。

在塑炼过程中，加入塑解剂增强塑炼效果的作用机理主要有两种：一是塑解剂在塑炼过程中受热、氧的作用分解产生自由基，使橡胶大分子链发生氧化降解；二是塑解剂能封闭塑炼过程中橡胶大分子链断裂生成的端基，并使其丧失活性，不再重新结合，从而使可塑性增加。塑解剂实质上可看作是一种氧化催化剂。

由于塑解剂的效能是随温度的升高而增强的，所以在密炼机高温塑炼中使用塑解剂比在开炼机低温塑炼中使用更为有效与合理。

目前，应用较多的塑解剂是芳香族硫醇衍生物和二芳基二硫化物（如五氯硫酚、2,2′-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物等），某些硫化促进剂（如促进剂 M、DM）和过氧化二异丙苯（DCP）对天然橡胶也可作塑解剂使用。一般塑解剂对多数合成橡胶的增塑作用比对天然橡胶小，塑解剂用量也较大，原因是两者的分子结构与塑化机理有所不同。天然橡胶分子链比较容易在机械力和氧的作用下发生断裂，而某些合成橡胶因含有极性基团或刚性基团，断裂较困难，其塑化只能通过分子链缠结的解开、支链的断裂或交联结构的破坏来实现。此外，如上所述，某些合成橡胶在高温塑炼时易生成凝胶而引起炭黑等填充补强剂分散不良和硫化胶物理机械性能下降，此时即使用塑解剂也起不到降低粘度的作用。因此，对天然橡胶有效的塑解剂对合成橡胶不一定有效，在选用时应通过试验慎重选择。

4.　混　炼

4.1.　混炼的基本概念

混炼是将塑炼胶或已具有一定可塑性的生胶与各种配合剂经机械作用使之混合分散均匀的工艺过程。混炼后得到的胶料称为混炼胶。

混炼胶的质量对其进一步加工和制品质量均有重要影响。所以对混炼胶总的质量要求是：既要保证成品具有良好的物理机械性能，又要具有良好的加工工艺性能。对混炼工艺的具体技术要求[13]是：（1）配合剂分散均匀以保证胶料性能一致；（2）使配合剂特别是炭黑等补强性配合剂达到最好的分散度；（3）使胶料具有一定可塑性以保证后续工序易于顺利进行；（4）尽可能缩短混炼时间和尽量少地耗用能量，并需防止过炼。

为满足上述这些工艺要求，目前的混炼方法主要是开炼机混炼和密炼机混炼。至于连续混炼，多用作块状橡胶的补充加工或粉末橡胶的混炼，近年也有一些连续混炼的报道，如用同向旋转的双螺杆挤出机连续生产高质量混炼胶等，但仍未在工业上大量应用[14,15]。

4.2.　开炼机混炼工艺[1,16]

与密炼机相比，开炼机炼胶较落后，但是它的灵活机动性大，适用于规模小、批量小的生产。对于品种变换频繁、胶料需要量不大的橡胶杂品生产来说，它仍有其特殊用途。此外，它还特别适用于某些特殊胶料（如海绵胶、硬质胶、丁腈橡胶等生热量较大的合成橡胶胶料）的制备。

开炼机混炼过程大体分为包辊、吃粉、翻炼等三个阶段，有时为保证分散均匀，在翻炼后再用小辊距进行薄通。

包辊是开炼机混炼的前提，是混炼操作得以顺利进行的基本条件和阶段。应根据各种橡胶的粘弹性、松弛时间和转变温度等基本性质，选择合适的辊温（见表1）使橡胶尽量包在转速较慢的前辊筒表面上以便操作。

表1 各种橡胶开炼机混炼的适用温度

胶 种	辊温，℃	
	前 辊	后 辊
天然橡胶	55～60	50～55
丁苯橡胶	45～50	50～60
丁腈橡胶	35～45	40～50
氯丁橡胶	≤40	≤45
丁基橡胶	40～45	55～60
顺丁橡胶	40～60	40～60
三元乙丙橡胶	60～75	～85
氯醚橡胶	70～75	85～90
氯磺化聚乙烯	40～70	40～70
氟橡胶 23 21	77～87	77～87
氟橡胶 23-11	49～55	47～55
丙烯酸酯橡胶	40～55	30～50
聚氨酯橡胶	50～60	55～60
聚硫橡胶	45～60	40～50

橡胶包辊后，应在辊缝上保持有适当的堆积胶，使配合剂尽快混入橡胶中（吃粉）。一般的加料顺序是：橡胶、再生胶、各种母炼胶→固体软化剂（如较难分散的松香、硬脂酸、固体古马隆树脂等）→小料（促进剂、活性剂、防老剂）→补强填充剂→液体软化剂→硫黄→超促进剂。

加料顺序是影响开炼机混炼质量的一个重要因素。加料顺序不当会导致分散不均匀、脱辊、过炼，甚至发生焦烧等质量问题。原则上应根据配方中配合剂的特性（包括其与橡胶的电位差等）和用量来决定加料顺序。宜先加入用量少、难分散者，后加入用量大、易分散者；硫黄或者活性大、临界温度低的促进剂（如超促进剂）则在最后加入，以防止出现焦烧；液体软化剂一般在补强填充剂等粉剂充分混合后再加入，以防止粉剂结团、胶料打滑、胶料变软，致使剪切力减小而不易分散。对于某些特殊胶料（如硬质胶、海绵胶等）则需采取与上述一般加料顺序不同的混炼方法。

翻炼（切割翻炼）就是用“八把刀”、“三折四扭”和“三角包”等方法使胶料在辊筒上的胶料左右上下尽量翻匀，以弥补堆积胶混炼不匀之不足。因为开炼机炼胶时胶料在辊筒上主要表现为层流，沿辊筒的周向的均匀度最好、轴向的差一点、径向的最差，故要切割翻炼使配合剂混合分散均匀。

除了上述辊温和加料顺序影响开炼机混炼质量之外，在操作上尚需注意以下各点。

（1）填胶容量不宜过多，否则不易混匀，一般合成橡胶的容量比天然橡胶小一些。

（2）在保证混炼质量的前提下，混炼时间应尽量缩短，以免影响生产效率，并防止胶料因过炼而导致物理机械性能和耐老化性能下降。

（3）辊筒速度和速比要适宜，既要有利于混合、分散，又不致因生热过快而导致焦烧。

4.3. 密炼机混炼工艺[1,16]

在现代橡胶工厂中，主要采用密炼机进行混炼。与上述开炼机混炼相比，由于胶料在密（混）炼室内混炼，故较安全、卫生条件较好、劳动强度较低（随着密炼机的上辅机系统和下辅机的不断改进[8,10]，机械化、自动化程度不断提高）、生产效率高。但密炼机混炼也有不足之处，如混炼室温度很高，容易使对温度敏感的胶料焦烧；混炼好的胶料形状不规整，需经下辅机（压片机等）补充加工；投资较大。

随着合成橡胶的扩大应用、新型快速密炼机以及胶料配方的多样性，密炼机混炼工艺方法也在不断发展，主要有一段混炼法、二段混炼法、引料法和逆混法。

（1）一段混炼法 指经密炼机和压片机一次混炼制成混炼胶的方法。通常按一定顺序分批逐步加料：橡胶（生胶、塑炼胶、并用胶或再生胶等）→固体软化剂（硬脂酸）→防老剂、促进剂、氧化锌→补强填充剂→填充剂→液体软化剂→排胶→压片机加硫黄和超促进剂→翻炼均匀后下片冷却。此法适用于合成橡胶并用比例较小（不超过50%）的胶料。一般采用慢速密炼机，炼胶时间为10～12min。比较理想的是采用双速密炼机。此法的优点是比下述的二段混炼法停放时间短和占地面积小，其缺点是胶料可塑性偏低、补强填充剂不易分散均匀，而且炼胶时间长、易产生焦烧。一段混炼法中还有“分段投胶法”（也称母炼胶法），其特点是分批加入生胶、提高炭黑等填料的相对浓度，以强化分散并形成微观多相结构，可改善和提高胶料的工艺性能和硫化胶的物理机械性能，但是胶料在开炼机上操作时间较长，需增加开炼机台数。

（2）二段混炼法 随着合成橡胶用量增大及细粒子炭黑的应用，对生胶的互容性以及炭黑在胶料中的分散性的要求更趋严格。因此，当合成橡胶并用比例超过50%时，为改进并用胶的掺合性和炭黑的分散性、提高混炼胶的质量和硫化胶的物理机械性能，应采用二段混炼法。二段混炼是指混炼作业分两个阶段来完成的密炼机混炼方法。其中第一段与上述一段混炼法相似，只是不加硫黄和活性大的促进剂，又称为粗混炼，通常用较高速度（40r/min）的高压密炼机制得含炭黑和软化剂等的一段混炼胶（又称炭黑母炼胶），然后下片、冷却、停放8h以上；第二段则用低速密炼机（或压片机）加硫黄和超促进剂完成混合作业，经压片机补充加工与出片。与

上述一段混炼法相似，二段混炼法也有分段投胶的二段混炼法。

采用密炼机混炼时，有时也可把塑炼与混炼两工序合并进行。

(3) 引料法　当生胶和配合剂之间浸润性差、吃粉困难时，可在投料同时投入少量(1.5～2kg)预混好的未加硫黄的胶料作为“引胶”或“种子胶”，这样可大大加快粉状配合剂(填充补强剂)的混合分散速度。例如：丁基橡胶即可采用此法，而且不论是在一段、二段混炼法或是下述的逆混法中加入“引胶”均可获得良好的分散效果。

(4) 逆混(倒炼)法　是加料顺序与上述诸法加料顺序相反的混炼方法。即先把除硫黄、促进剂以外的其他配合剂(炭黑等各种粉剂和软化剂等)按一定顺序投入混炼室，在混炼一段时间后再投入生胶(或塑炼胶)进行加压混炼。逆混法从 70 年代开始得到应用，其最大的优点是可缩短混炼时间。试验证明，逆混法还可提高胶料的性能[17]。该法适合于生胶挺性差和高炭黑、高油配合胶料的混炼，如顺丁橡胶、乙丙橡胶和丁基橡胶等。逆混法还可根据胶料配方特点加以改进，例如抽胶改进逆混法和抽油改进逆混法等。

4.4.　混炼过程原理

混炼过程远比塑炼复杂得多。在混炼过程中，既有配合剂与生胶的混合、分散和产生结合胶等过程，又有胶料产生各种流动的过程。混炼既受生胶和配合剂本身性质的影响，又受工艺条件、操作方法等的影响。因此，目前仍未建立起一套完整的混炼过程理论。尽管如此，但有关混炼的力化学、流变学、结构形态学等方面的内容还是十分丰富的，如：生胶的混炼性、配合剂的混炼性及表面活性剂的作用、混炼过程的流变分析、力化学现象与结合橡胶、混炼胶和共混胶的结构形态[2,5,16]等，在此仅简单介绍混炼过程原理。

关于混炼过程原理或混炼工艺过程的阶段划分有几种不同的看法[16]，其中以帕尔默格伦 (Palmgren) 的划分法较为形象[5,18]。混炼过程大体分为如下五个作用阶段 (见图 6)。

(1) 再细粉碎(破碎)　把较大的炭黑团块、附聚体或块状配合剂再细粉碎为较小的颗粒，以便 混入橡胶中；同时也把大块胶料打碎成小块胶料，以适应后续的混合过程。

(2) 混入或混合　粉状或液体配合剂混入胶料中形成具有一定内聚力的团块。这时，原来处于自由状态的配合剂在机械力作用下 (橡胶在开炼机上包辊或在密炼机中转子与混炼室之间的有效混炼区内发生拉伸形变) 压向橡胶表面，开始附着在橡胶上，并在该处使橡胶变形，直到生成新的表面把配合剂包封住为止。这阶段又称为浸润阶段。

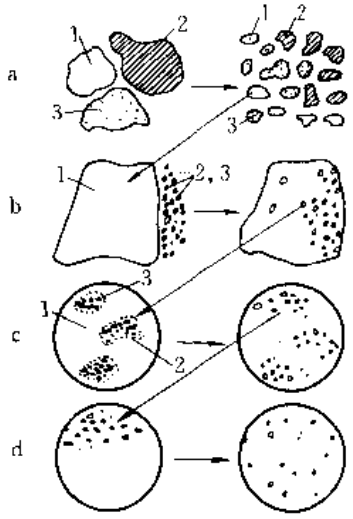


图 6　橡胶混炼过程

a. 使橡胶和配合剂粉碎；b. 使粉末状和粒状配合剂渗入橡胶中；c. 分散；d. 简单混合 (均匀化)

1—橡胶；2，3—任何粉末状或粒状配合剂

(3) 分散　已混入橡胶中的附聚体 (如炭黑的二次结构)受剪切作用又转化为细小的、原来的一次结构——聚结体颗粒分散在胶料中。这又称为充分混炼(也有称为微观分散)。

(4) 单纯 (简单) 混合　这是配合剂在胶料中均匀分布的过程。上述形成的细小颗粒，其物理状态不再发生变化，只改变其所在位置，即从一点移至另一点，这种迁移是无规的，是熵值增大的过程。这又称为彻底混炼(也有人称之为宏观分散)。单纯混合实质上是贯穿整个混炼过程的。

(5) 粘度降低或塑化　由于力化学作用使橡胶分子链断裂，从而使之变为更易变形 (如弹性较小) 的状态，即改善物料的流变性能，使之适应于各后续加工过程。

上述混炼过程中，主要有混入 (浸润)、分散和单纯混合三个阶段，其中以混入与分散尤为重要。

在混炼实践中，混入阶段的工艺问题通常可通过改变加料顺序予以解决。混入阶段虽然可能占用的混炼时间相当长，但分散则更为困难，因而仍然是决定混炼速度的关键步骤。单纯混合和塑化主要取决于剪切应变，而分散则主要取决于混炼过程的剪切应力。

4.5.　粘弹性固体混炼理论

在近 30 多年中，对橡胶密炼的流变行为的分析主要有两种观点：一是流体力学观点[5]，把橡胶或其他高聚物看作是粘性流体，进行流体动力学分析和计算，这一观点在 50 年代末提出，在 60～70 年代为前苏联、英国学者

所发展，近年仍有进一步的发展；二是弹性状态观点（粘弹性固体理论），是中岛伸之[3,18-22]在研究生胶断裂特性的基础上于80年代初提出的，它与上述传统观点有很大的不同。粘弹性固体理论的要点是：

（1）橡胶是粘弹性材料，即使在流动状态下，胶料在稳定流动和瞬时条件下的行为也是不同的，即使在最佳条件下的混炼，橡胶也是处于弹性状态，这与塑料等熔体的流动状态不同，所以弹性状态的行为用形变来描述比用流动来描述更为恰当。

（2）与其将橡胶当作粘流体，不如把它看作是具有粘弹性的固体，胶料的行为是瞬时的，而不是稳定的。

（3）在混炼中，拉伸形变起着重要的作用，这种形变的速率很高（达225s^{-1}或22500%s^{-1}），而剪切形变可以转换为等效的伸长形变，因此只要用伸长形变便可描述胶料的行为。

（4）与上述行为有关的胶料基本性能是大形变时的粘弹性能和极限性能，正是这两者组成了橡胶完全的流变性能。

（5）用破碎和分层的模式取代流体力学观点中的层流模式，以描述混炼过程中的大形变、断裂和弹性恢复。

中岛根据上述密炼过程中弹性体行为的分析提出了炭黑-弹性体混炼模型，这与上述帕尔默格伦提出的混炼的五个作用阶段有所不同。其基本观点如下。

（1）弹性体与炭黑的混炼不是一个熵值增大的过程，在实际的条件范围内，由于橡胶粘度很大，不可能产生炭黑的自发扩散过程，故在混炼中炭黑在橡胶中的无规分布只是机械作用的结果。

（2）在机械加工过程中，弹性体颗粒的破碎不仅对炭黑的混入过程是必要的，而且对分散过程也同样重要，故破碎是一个连接过程，是一个基本机理。

（3）炭黑的混入应包含层状和破碎两种作用同时进行，前者借以接收炭黑附聚体，再把炭黑包封在其中，然后松弛，后者则在炭黑与橡胶破碎后进行混合，然后把炭黑包封在其中。

（4）为使炭黑附聚体破碎，需要产生足够大的应力，所以在分散过程中橡胶必须产生大形变。

（5）单纯混合过程应称之为宏观均化（分散）过程。

中岛在探讨弹性体行为对炭黑分散机理的贡献时，采用志贺周二郎和吉田元信的“洋葱剥皮模型”[23]，并对弹性体行为所起的作用予以进一步发展。

根据上述混炼过程中弹性体行为的模型和混炼模型，对混炼行为的混炼能进行了模拟或定量计算。经简化计算，中岛认为，混炼有效能量（即只有破碎机理时理论上需要的最少能量）仅为35%，其余的65%则用于宏观分散、炭黑混入和分散。在密炼机有效容积中，仅22.5%产生破碎作用，其余77.5%都用于胶料的宏观均化。有效混炼仅在转子凸棱的镰刀区内，而此部分仅占混炼室圆周的1/4，凸棱背后的混炼效率则很低。据此，密炼机混炼在节能和提高效率方面是有着相当大的潜力的。

4.6. 混炼技术的进展

4.6.1. 工 艺

工艺方面主要有以下进展。

（1）工艺控制 近20多年来，在工艺控制方面较主要的进展就是判断混炼状态、指示混炼周期的终点。

最近，梁星宇[16]提出“最佳混炼”的新概念。“最佳混炼”就是胶料及其硫化胶的综合性能达到最佳值时的混炼状态。获得最佳混炼效果所取用的混炼温度和时间等称为最佳混炼条件。一般来说，只有处于最佳混炼状态时胶料的工艺性能及其硫化胶的各项物理机械性能才出现最佳值；处于最佳混炼的前期就停止混炼称为“欠炼”，后期称为“过炼”，其工艺性能和物理机械性能都较差。

混炼周期终点的判断方法有许多，传统的有时间控制法、温度控制法、时间-温度控制法。近些年来，则用能量控制法取代之。能量控制法的原理是：在冷却条件基本稳定的情况下，单位体积胶料所吸收的能量即可反映胶料达到的有效剪切。中国已研究成功了密炼能量控制装置（功率积分仪），并已投入实际应用[24,25]。最近，张海等人[26]以混炼理论和密炼机流变分析为基础提出了一种新型控制法——瞬时功率控制法。该法直接控制混炼过程中的胶料粘度（主要控制混炼功率曲线上的三点：提起上顶栓加入填料点、填料已基本混入和分散点、达到规定的瞬时功率值而结束混炼进行排胶点），与目前使用的时间、温度、时间-温度、能量控制法有着本质的区别，因而可使混炼过程保持在最佳状态，并可在混炼过程中预知混炼胶的粘度。该法及相应的仪器于1993年通过中国化工部的鉴定，近年已在多个厂家推广应用。

（2）温度的控制与强化冷却措施[27-29] 密炼机操作中温度过高会使胶料的热塑性过大、粘度下降、内摩擦力过低、剪切作用不够而不利于剪切分散，从而又导致混炼时间过长，甚至引起焦烧，故应尽量强化冷却效果，使温度控制在100～130℃范围内。强化冷却要根据设备的热惯性和工艺要求来选择水温。应在保证物料与金属表面之间有足够的摩擦系数（抓着力）的前提下，要求与物料接触的金属表面的温度适当低些，故提出每台密炼机应采用单独的控温系统。还有采用温水冷却的。而对提高热导率则主要靠增大水的流速和缩短导热距离等措施。最近也有通过改进转子结构进行强制水流冷却的方法，并采用有限元法确定冷却通道的尺寸和最佳位置，以达到改善转子传热性能之目的[29]。

（3）提高上顶栓（压砣）对胶料的压力[3,27,30] 可间接地导致剪切力的提高，有利于炭黑等配合剂的分散，从而提高混炼质量，适当缩短混炼时间，提高生产能力。提

高上顶栓压力的简单易行的办法是增大上顶栓风筒的直径和风压，使上顶栓（压砣）对胶料的压力从旧式的98～490kPa提高到新式的980kPa。为适应不同胶料加工的要求，可在密炼机的气路控制系统中装上压力调节阀。

（4）提高填充系数[3,30]　过去密炼机的填充系数多采用0.55～0.65，提高效率的潜力相当可观。例如，试验表明，用GK 300N型密炼机以40r/min的速度混炼天然橡胶/顺丁橡胶胎冠胶，其填充系数即以0.77为最佳。而随着四凸棱转子的推广，特别是S型转子的采用，填充系数还可望进一步提高，有的甚至可达到0.8。

（5）配合剂加料顺序的调整　此处主要指炭黑和液体软化剂（如油料）的加入顺序。在混炼操作中，逆混法以及将油料与填充剂一起加入等技术已得到采用[30]。而在自行车胎胎面胶混炼中，则采用了将油料与小药、1/2炭黑一起加入、然后再投入剩余1/2炭黑的加料顺序，从而消除了第一段混炼的打滑现象，提高了效率，节约了能耗[31]。

4.6.2. 装　备

装备方面主要有如下进展：

（1）优化转子结构　国际上流行的密炼机主要有三大流派，即美国Farrel公司的F系列密炼机、德国W&P公司的GK型密炼机和英国Francis Shaw公司的K型密炼机。但就转子结构形式而言主要为相切型的F系列密炼机和啮合型的K型密炼机，而GK型密炼机有相切型和啮合型两种类型。近几年来，Farrel公司致力于同步转子密炼机和温控技术的研究。同步转子称ST转子，是转子技术的一项重大突破[8,32]，其主要的改进在于：一是转子的转速比从传统的1.16∶1改为1∶1；二是转子螺棱的设计并经适当配置，与传统的不一样（见图7）；三是转子内腔顶端的独特设计和特殊内部管路设计，这给转子高剪切区（转子棱部）提供更多的冷却水，大大改善了分布混炼、分散混炼、胶料性能，提高了冷却效果、生产效率。

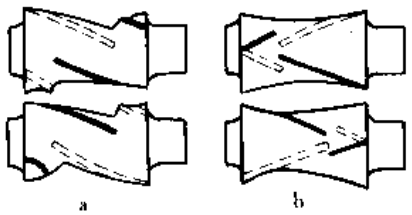


图7　ST转子与传统转子的螺棱
a.ST转子；b.传统转子

传统的椭圆形断面转子密炼机，其转子凸棱棱峰与混炼室壁之间的高剪切区是等间隙的，不利于优质、高产。根据流变分析，如采用线性递减（楔形）间隙或者将间隙与楔入区做成圆滑过渡而成为一个渐变的“弯月镰刀区”，使转子断面呈S形（也称S形转子），则不仅可提高混炼质量，而且使生产能力提高25%、混炼周期缩短25%～30%、能耗降低15%～20%。

在转子结构上，若计算选用合适的长短棱的长度比、适当搭配其螺旋角，借以增强胶料的轴向运动并形成一个平稳的封闭的循环运动[5,22,33]，也可明显提高混炼质量和效率。近年来[34]，中国研制开发的新型转子独创性地设计了两头回流端盘，并对其螺旋角（53°/30°）、棱长比（10∶3）及凸棱曲线和间隙形状（楔入角20°的渐变弯月形）等都进行了优化匹配。这种新型转子的混炼性能优异、效率高、质量好、能耗低，特别适用于橡塑共混。

（2）串联式混炼设备[8,35,35]　又称串联式密炼机，是由一台带有上顶栓（压料装置）的密炼机与下部一台不带上顶栓的密炼机组合在一起而形成，其布局如图8所示。上、下两台密炼机之间有一个排胶溜槽和闸板。上部密炼机用作母炼，母炼后进入下部密炼机内。当上部密炼机混炼新的一批胶料时，下部密炼机对卸下的母炼胶进行冷却和终混炼，终混炼后的胶料卸到开炼机（或出片挤出机）出片。该机有如下优点：单位重量终混炼胶的投资费用较少、成本（工作费、能耗费、材料费、占地费）较少、胶料质量较均匀、操作方便。

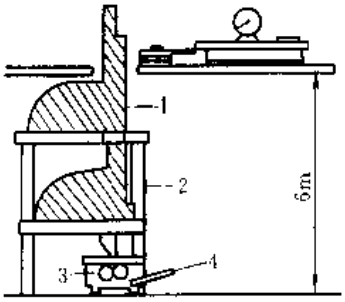


图8　串联密炼机的最直接布局
1—母炼胶混炼用上顶栓式密炼机；2—串联密炼机；3—开炼机；4—胶片接取装置

（3）翻斗式密炼机[3,37,38]　是继上述F、GK、K三种系列密炼机之后的MS系列密炼机。它创始于日本，70年代推向国际市场，中国从80年代引进，近年来中国大连、湖南等地已有生产。它是一种在椭圆形转子密炼机的基础上发展起来的、密炼室可以向操作者方向作140°或110°翻转卸料的密炼机。其基本结构与上述密炼机相似，同样由密炼室、转子、压料装置（压砣）、机架、底座和加热冷却系统等组成，但其主要区别在于密炼室、卸料装置和上顶栓的结构不同，它没有卸料装置及其卸料门。卸料时，盖状呈倒U形的压砣上提，整体焊接的夹套式密炼室通过其翻转传动装置（蜗轮蜗杆或螺杆螺母）向外翻

转140°或110°，将炼好的胶料从密炼室卸入接料斗或接料输送带上运走。该机结构轻巧紧凑、投资小、单台电机功率小、胶料及颜色更换清洗方便，特别适合于中小企业使用。

(4) 选用高速转子 此种密炼机称为快速密炼机。提高密炼机生产能力主要靠提高转子的转速以提高剪切速率，使物料通过高剪切区的次数增多，物料表面不断更新，从而提高混炼速度、缩短混炼时间。密炼机转子的转速正在不断提高。以前普遍采用的是20r/min(低速)，现在已提高到40r/min及60r/min，甚至更高(如80r/min、120r/min、150r/min)。转子转速的选择，应视加工工艺的要求和实际使用条件而定。20～30r/min的密炼机主要用于一段混炼、二段混炼(混炼胶加硫黄)或者用于混炼特殊胶料。60～80r/min在国外多用于母炼。双速密炼机(30～60r/min)则可兼作母炼和最终混炼之用，较适用于胶料种类多、经常变换配方的工厂。应当指出，转速越高，混炼生热越多，胶温升高越快，故越要强化冷却。

(5) 上、下辅机的最新发展[8,10,15] 多年来，中国对上辅机做了一定工作，其微机控制系统已在国内使用并有部分出口[10]。与此同时，亦引进了密炼机及其上辅机系统，所配控制系统大都为SOW 900型微机控制系统，贮存配方数量为99个。最近美国CR公司推出了SOW 1000型密炼机控制系统，并建立了一条自动称量投料生产线，以用于生产管带、胶辊、密封圈等橡胶工业制品的英国北方橡胶厂，据说此系统可贮存常用配方几百个，适用于品种多、批量小的制品生产，从而可提高生产效率和炼胶质量。上辅机包括：配方含量大的粉料自动称量加料系统(16个白料加料斗为一组、6个炭黑斗为一组，每组分别配一台自动秤。料斗到自动秤的加料按物料性质可由流态化加料器或螺旋加料器完成。称好的粉料通过风送管送至密炼机上方的加料斗中)、油料自动称量加料系统(一组配方用油从大贮罐到一组中间贮油罐，再经油料自动秤称量后用注油泵注入密炼机)、小料称量系统(由一组10工位小料自动秤组成，用于称量配方含量小而不易自动称量的物料)、胶料称量投料系统(由胶片供料机、电子皮带秤和皮带输送机组成)。

最近，日本、美国推出的MP-100控制系统是最新开发的炼胶控制系统。它可以设定混炼程序，对于设定的程序可以设定各步的投料、排料时间以及各种混炼条件出现非正常情况时的各种报警，其输入混炼数据方便，可预设日生产计划、自动打印混炼记录结果、贮存3000个胶料配方和混炼数据，并备有支援电池，可有选择地接收各种来自上、下辅机的信号，可以采用个人计算机输入数据，甚至必要时工厂的生产控制联络可以采用计算机主机进行。因此，这种控制系统功能较多，使用方便。

关于下辅机，国内设计制造了较大型的单螺杆挤出压片机、大型胶片冷却装置和步进悬挂式胶片冷却联动装置等。国外近些年来，安装在密炼机下方的排料挤出机有较大的发展。例如日本神户制钢所开发了330不接触式双螺杆排料挤出机，美国Farrel公司改进了的辊筒机头的单螺杆排料挤出机，该机头的上辊可用液压缸向上张开一个角度，以便清理挤出机出料口部位的胶料。此外，值得指出的是，国外一些轮胎公司反而愿意用开炼机接取密炼机排下的胶料。

(6) 流动形象化或可视化(flow visualization) 为了改进、开发新型密炼机，探讨生胶和配合剂的混炼特性以便改善混炼工艺，人们在流变分析、胶料结构形态方面做了大量工作。其中，1979年开始的密炼机(透明的混炼室)加工过程中流动形象化的研究近年又逐步予以深入[5,39～42]。此外，在密炼机及其工艺的放大方面也取得了一定进展，提出了多种放大准则和判据。

关于密炼机技术的详细进展可参阅美国阿克隆(Akron)大学White教授的近年综论[43]。

5. 压 出

5.1. 压出工艺概念及特点

压出是利用胶料的可塑性，在挤出机(或称压出机)螺杆的挤压下，通过安在机头的一定形状的口型进行连续造型的过程。

挤出机是压出工艺的主要设备。一般螺杆挤出机由螺杆、机筒(又称机身)、机头(包括口型和芯型)、机架、加热冷却装置和传动装置等组成(见图9)。它的规格以螺杆的外径来表示，如ϕ200mm(旧称8in)胎面挤出机等。挤出机分热喂料和冷喂料两种，前者长径比(L/D)一般为4～6，供压出的胶料需经热炼加热；后者的长径比一般为8～16(有的达20以上)，可直接用冷胶料供给压出。

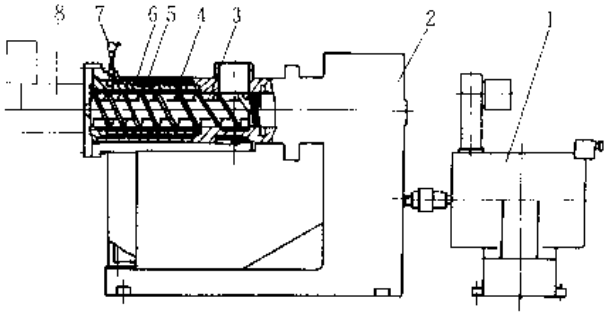


图9 螺杆挤出机

1—整流子电动机；2—减速箱；3—螺杆；4—衬套；5—加热、冷却套；6—机筒；7—测温热电偶；8—机头

在橡胶工业中，压出工艺应用很广，不仅可压出胎面、内胎、胶管，而且可压出各种复杂断面形状或空心、实心、包胶的半成品。压出是一种造型工艺，其制品主要

有以下几类。

(1) 作为制品成型用的胶片、胶条、胶管、胎面胶、垫带、棱形橡胶零件等各种不同轮廓的半成品。

(2) 可直接硫化的成品，如中空的纯胶管、内胎、密封条，实心的各种断面的胶条、胶丝等。

(3) 利用 T 型或 Y 型挤出机头可进行钢丝包胶、纤维绳包胶、胶管包胶、电线或电缆包胶（外套）、一种胶料之上包另一种胶料等作业。

此外，滤胶、造粒和螺杆机塑炼以及连续混炼、供胶等工艺也采用压出，挤出法制造再生胶等亦用压出。

压出工艺的特点是：操作简单、经济；半成品质地均匀致密，变换口型即可挤出不同断面的半成品；设备占地面积小、重量轻、结构简单、造价低；操作连续化，生产能力大。

现代新型挤出机，各部分的加热、冷却、螺杆变速等条件已能够加以灵活调节和自动控制，并对螺杆的螺纹形状、压缩比、机头的结构、口型的变换均可以适应不同形状、不同胶料性质的需要，提高了压出制品的质量，扩展了造型工艺的功能。

5.2. 压出过程原理[5]

5.2.1. 胶料的压出过程

胶料自加料口进入螺槽底部表面与机筒内壁之间所构成的间隙之后，在旋转螺杆的挟带和推挤作用下向前运动。胶料的运动轨迹非常复杂。开始时，胶料并不完全充满螺槽，它被搓成团块滚动前进。随着压出过程的进行，在螺杆的压缩、剪切和搅拌作用下，胶料受到进一步的混炼和塑化，逐步产生塑性变形和温升，并逐渐充满螺槽，呈现出粘性流动状态，在机头口型处被压得很紧密，以一定的压力和温度通过机头、口型，从而制得诸如胎面、胶片、内胎和胶管等各种不同形状的型坯。压出过程主要由两部分组成：一是挤压系统，借以推送物料；二是口型系统，借以将物料制成规定的形状。

5.2.2. 压力与温度的变化

由于螺杆的旋转、螺槽的容积从加料口到螺杆端部均逐渐减小（有压缩比）以及机头口型的阻力，因而产生挤出压力，它与螺杆的剪切力、胶料粘度、螺杆的几何参数、机头口型的工作情况有关。挤出机内压力分布是不均匀的，由于加料口、出口与大气相通，又由于螺杆有一定的压缩比，所以一般在螺杆端部机头附近压力最大，在正常情况下可达 7.84～9.81MPa，如胶料预热不够、胶料较硬或出料截面小，则可高达 12.7MPa。

由于螺杆强烈的剪切、压缩作用，胶料的温度从加料口起逐渐升高。根据工艺要求，为使压出物外观光亮、压出顺利和膨胀收缩率小，一般机筒温度控制较低、机头温度较高、口型处温度最高。

5.2.3. 螺杆的区域划分

胶料在挤出机中的运动既具有固体沿轴向运动的特征，又具有流体运动的特征，而且这两种特征在螺杆不同部位的表现也不相同。根据胶料在压出过程中的变化，按其作用可将螺杆工作部分分为加料段、压缩段和挤出段。冷喂料挤出机的三段划分较热喂料挤出机更为明显。

(1) 加料段　又称固体输送段，主要起输送物料的作用。对热喂料挤出机来说，这段很短。胶料进入加料段后，由于旋转螺杆的推挤作用，温度不太高的胶料在螺杆螺纹槽与机筒内壁之间产生相对运动，并且由于旋转而形成一定大小的胶团。这些胶团在加料口处一个一个地连续形成，并在此螺旋形空间内一边旋转一边形成一连串的胶团，不断地滚动推进。

(2) 压缩段　又称塑化段。此段的作用是接收加料段送来的胶团，将它们压实，同时使之进一步塑化，并把胶料中夹带的空气压向加料段而排出。胶料进入压缩段后，由于逐渐被压缩，胶团之间的间隙缩小，密度增高，进而使胶料互相粘结在一起。随着胶团进一步被压缩，当机筒空间大部分充满胶料时，由于螺杆和机筒的相对运动，胶料被剪切、搅拌并伴随有摩擦生热，使胶料进一步塑化，逐渐形成流动状态。

(3) 挤出段　又称计量段或匀化段，其作用是把压缩段送来的粘流态物料进一步加压搅拌均匀。此时，螺槽中充满了呈流动状态的胶料。由于螺杆的转动，使胶料产生了较大的压力，在机头处被挤压得很紧密，并以一定流量和压力从机头口型流道均匀挤出。

挤出机的生产能力在很大程度上取决于加料段的吃料能力和挤出段的输送能力，而物料的混炼、塑化则直接与压缩段的结构有关。物料通过口型的压出过程主要有两个工艺问题[44]：一是压力与压出速度的关系；另一是压出物的流变特性，应重视其膨胀率（弹性记忆效应）和光滑性（挤出破裂或流动破裂）。

5.2.4. 胶料在螺槽中的运动情况

挤出机机头处有很高的压力，它一方面推动胶料从口型流出，另一方面又阻碍胶料的运动（对流向机头的胶料起反压作用）。所以，胶料在螺槽中，特别是在压出段的流动可大致分解成两个方向：一是沿垂直于螺纹线方向的流动；另一是平行于螺纹线方向的流动。前者会使胶料在螺槽空间形成环流，后者则使胶料向前推进，但由于机头的反压力作用，又会使一部分胶料向相反方向流动。因此，胶料在螺槽内的流动实际上是以下四种形式的复合运动：①正流（推进流）；②逆流（压力流）；③环流（横流）；④漏流（螺杆突棱与机筒内壁间隙中产生的压力逆流）。其中环流主要影响胶料的混合、热交换和塑化，逆

流则对压出产量有影响。

5.2.5. 胶料在口型中的流动状态

如前所述，在挤出机机头处的压力最大，故胶料是在机头所形成的流体静压力的作用下流过口型的。因此，胶料在口型中的流动主要是轴向运动。同时，一般橡胶压出口型都较短，压力从口型入口处的最大值经很短的距离即降至出口处的接近零值，因此形成的压力梯度很大，故当胶料流过口型时出现较大的流速，而且其速度是呈辐射状的，直到胶料离开口型时才消失。

应当强调指出，胶料是一种粘弹性流体，当它流过口型时，同时经历着粘性流动和弹性回复两个过程。它在流动时，不但有切应力，而且还有法向应力。当流线收敛时，若沿流动方向出现速度梯度，则还会有拉伸应力。这几种力均会导致弹性形变。粘弹性流体的弹性效应的表现很多，在此仅着重讨论与生产密切相关的弹性记忆效应和挤出破裂。

5.2.5.1. 弹性记忆效应 挤出物的尺寸和断面形状与压出口型之间会出现差异，这种膨胀现象称为弹性记忆效应或挤出胀大现象，又称巴拉斯(Barus)效应。它直接影响压出半成品规格的准确性。弹性记忆是胶料粘弹性的表现，其本质是橡胶在压出、压延等过程中分子链来不及松弛所引起的，即在物料流动过程中不仅有真实流动(即不可逆的塑性形变)，而且还伴随有非真实流动，即由构象变化引起的可逆的高弹形变。

压出时出现弹性形变的原因有二。其一是入口效应。由于压出时流速快，部分拉直了的分子链来不及在口型里松弛回缩即把弹性形变带出口型，而在压出后，拉直了的分子链大部分将在瞬间卷曲回缩，然后压出物再在停放过程中继续慢慢地恢复，表现为压出物直径、厚度增大而长度缩短。二是胶料在口型中的剪切流动也伴随有弹性形变。在口型中稳定流动时，由于切应力、法向应力差的作用，也会使分子链的构象变化，导致弹性形变，而它在压出后又会回复，从而产生了压出物的膨胀收缩现象。但在实际生产中，由于橡胶压出口型较短，胶料在口型中停留时间极短，故压出膨胀的主要原因为入口效应。

橡胶的压出膨胀收缩率受橡胶分子链结构、配方、工艺条件等的影响。

(1) 分子链结构 一般认为，极性较大、分子间作用力较大、空间位阻大、内旋转较困难、松弛时间较长的橡胶(如丁腈橡胶、丁苯橡胶等)膨胀收缩率较大。在丁苯橡胶中结合苯乙烯(空间位阻大)量少者、玻璃化温度较低以及松弛时间较短者，则膨胀率小。橡胶分子量高、可塑性差、分子间作用力大、粘度大、流动性差、松弛时间长、流动过程中的弹性形变所需要的松弛时间长者，则收缩较慢、压出膨胀率大。但是应当强调指出，在实际生产中不能片面追求膨胀率小而过度提高胶料的可塑性，而要视实际需要、依其他生产工艺因素而定。分子量过小、可塑性过大，则强度太低。对于薄壁中空制品，因为半成品要有适当的挺性，故橡胶分子量可适当地大些，即胶料的可塑性要小些。橡胶的分子量分布对压出膨胀率的影响较大，随着分布的变宽，胶料的压出膨胀率也增大，这是由于高分子量级分弹性形变所需的松弛时间较长所致，故应重视橡胶中的高分子量拖尾的影响。橡胶的支化程度高时，长支链支化引起的缠结也会使松弛时间延长，故压出膨胀率大。

(2) 配方 配方对压出膨胀收缩率也有影响。

a. 胶料中含胶率高者，弹性大，压出膨胀率也大，压出半成品表面粗糙；反之，含胶率低者，其膨胀率亦较小。在配方中填充补强剂用量大的胶料，含胶率低，膨胀率小。

b. 加入炭黑可降低胶料的弹性、减小膨胀率[45]。这是由于加入炭黑可以减少引起弹性形变的“自由橡胶”量更易松弛。炭黑用量大、炭黑结构性高时，则膨胀收缩率小，反之亦然。这一变化遵循结构-浓度(用量)等效原理。

c. 软化-增塑剂可减小橡胶分子间的作用力、缩短松弛时间，故可降低膨胀率，使压出半成品规格准确。含有大量填充剂的胶料，必须加入适量的软化剂，如软化油等。氯丁橡胶压出膨胀率较大，压出尺寸较难控制，加入硬脂酸等即可改善，并可得到光滑的半成品。

(3) 压出工艺条件 对压出膨胀收缩率有较大的影响。

温度升高，分子链的活动能量增大，分子间距离增大，分子间作用力减小，松弛时间缩短，胶料变软易流动，弹性减小，因而膨胀率减小；压出速度升高，外力作用时间缩短，胶料在口型中停留时间短，分子链来不及松弛，带到口型之外的弹性变形增大，故膨胀率增大。应当指出，温度和挤出机的压出速度(即外力作用时间)虽然是两个外因条件，但根据时间-温度等效原理，实际上可看作是一个因素。例如，就丁基橡胶的压出来说，提高温度或者降低速度，对减小膨胀率的效果是相同的。此外，还应注意的是，不同胶料对温度、剪切速率变化的敏感性是不同的。天然橡胶对剪切速率较敏感，而顺丁橡胶、丁苯橡胶则对温度较敏感。

压出膨胀率还与操作方法有关。例如，在有拉伸张力作用下可使膨胀率减小；如果在口型内设法使压出物预先膨胀，则压出后的膨胀率即可大大减小，制品尺寸也能得到较好控制。

5.2.5.2. 压出破裂现象 当压出速度超过某一极限时，压出物表面会出现麻面、皱纹，有时会出现波浪形、竹节形、撕边或螺旋形的畸变以及无规破裂，这种现象称为压出破裂现象，在高聚物流变学中又称为熔体破裂或

不稳定流动。破裂不仅影响质量，也影响产量，是加工中的重要问题。

为了表征压出破裂的程度和胶料的压出性能，美国 ASTM D2230—83 规定[46]，利用一个近似梯形的口型（相当于半个胎面的口型板）来评价压出行为的优劣与特征。该口型称为加维（Garvey）口型。通过加维口型的压出物按断面轮廓（膨胀和气孔率）、刃边（边缘）、表面和拐角（楞角）四个方面来评价计分，满分为 16 分，每方面最佳者为 4 分，最差者为 1 分。

高聚物的熔体破裂可分为两大类型：LDPE 型（低密度聚乙烯型，即支化型）和 HDPE 型（高密度聚乙烯型，即线型）。LDPE 型破裂从一开始就是无规则的，而 HDPE 型则开始破裂时先形成许多鲨鱼皮状小裂纹，其后又出现有规的破裂，最后才是无规破裂。属于 LDPE 型破裂的高聚物有 LDPE、丁苯橡胶、支化型聚二甲基硅氧烷、聚苯乙烯等；属于 HDPE 型破裂的高聚物有 HDPE、聚丁二烯、乙烯丙烯共聚物、线型聚二甲基硅氧烷以及某些含氟聚合物等。聚丁二烯纯胶和炭黑母炼胶的压出破裂和畸变情况如图 10 所示。在胎面胶压出过程中出现撕边（或破边）现象相当于图中 D 和 E 的情况。

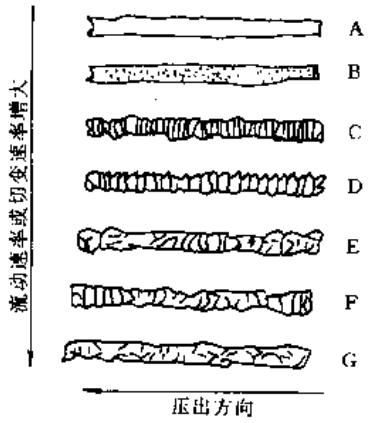


图 10　聚丁二烯橡胶纯胶和炭黑母炼胶压出物畸变情况

A. 在极低 $\dot{\gamma}$ 下，压出物表面光滑；

B. 在很低 $\dot{\gamma}$ 下，压出物表面出现细纹和网纹；

C. 随 $\dot{\gamma}$ 增大，出现粘连的螺峰（套锥）；

D. 当 $\dot{\gamma}$ 再增大，出现单个分离的螺峰；

E. 当 $\dot{\gamma}$ 进一步增大，出现振荡区，即螺峰与畸变相间，作用力大时为螺峰，作用力小时为畸变；

F. 经振荡区后，畸变量大于螺峰量；

G. 在更高的 $\dot{\gamma}$ 下，压出物全部整体畸变

关于破裂的机理，总的来说，可以认为是熔体的弹性表现。具体来说，LDPE 型破裂产生于口型入口处，与上述压出膨胀相似，由入口效应所引起；而 HDPE 型破裂则由物料在口型壁处产生的粘附-滑动机理引起的，粘附时出现螺峰，滑动时出现畸变。近年来，作者[47,48]发现某些炭黑胶料在一定条件下会出现第二光滑区，即在低速下光滑、稍高速下就不光滑，而再提高速度则又可压出光滑的压出物。第二光滑区的出现同样也遵循时间-温度等效原理。其原因可能是在较高速度下压出时，口型壁处的线速度远不为零，只有滑动而没有粘附，因而可得到近似光滑的压出物。这一特性对提高产量、改善压出物外观是很有意义的。

压出破裂的影响因素和改善压出性能的工艺措施主要有如下四个方面。

（1）分子量及其分布　一般来说，分子量低些，则可塑度较高、松弛时间短、胶料弹性小，故不易破裂、压出物表面较光滑，但应注意要保证制品的强度和挺性。分子量分布宽些可大大改善压出性能。

（2）配方　加入适量的炭黑等填充补强剂可降低胶料的弹性，故能改善胶料压出性能。而加入软化-增塑剂则可直接降低胶料弹性、减轻破裂、改善压出性能。采用并用胶体系也可改善压出性能。例如，顺丁橡胶的压出性能不良，会产生振荡流动、易破边，若用 100 份顺丁胶与 15 份无规聚丙烯并用，则可得到光滑的压出制品。一般通用合成橡胶与天然橡胶并用均能改进它们的压出性能。

（3）工艺条件　提高压出温度，胶料松弛快，带出口型之外的弹性形变小，不易破裂。据此，在实际生产中，常用提高口型温度作为处理破裂的工艺措施之一，但同时应防止温度过高引起的裂解、焦烧、交联等。但在某些情况下，则可利用低温光滑区挤出光滑制品。例如，顺丁橡胶的压出、压延温度在低于 70℃时，其压出物是光滑的、不出现振荡流动，高于 70℃时反而会使压出物外观变差，易出现破边[48]。稍微降低压出速度并使速度分布均匀，有助于改善压出物外观。但在某些情况下，却可利用高速下出现的第二光滑区。

（4）口型及其他　减小压出口型的入口角、降低分子链在入口处的形变剧烈程度、使能量的吸收平均分布在整个区域可减轻破裂。据此，采用喇叭形口型使之流线化，则可改善压出性能。在异型挤出的某些情况下，在口型上加一适当的挡板借以破坏胶料的旋转运动，可显著地改善胶料压出中的撕边现象。此外，挤出后适当地牵伸也可以减轻或避免压出物破裂。

5.3.　压出工艺

压出工艺一般包括胶料的热炼（对于冷喂料压出则不需热炼）、压出、冷却、称量及接取等工序。

胶料进入一般热喂料挤出机之前，需在开炼机上热炼。这是因为经冷却停放的混炼胶的弹性、硬度均较大，热炼后可进一步提高混炼胶的均匀性和胶料的热塑性，使胶料易于压出，得到符合规格标准的、表面光滑的半成品。热炼过程分两次进行：第一次采用低温薄通法（辊温

45℃左右，辊距1～2mm）使胶料均匀性提高，这工序称粗炼；第二次热炼时提高辊温（60～70℃）、加大辊距（5～6mm），使胶料热塑性增加，该工序称细炼或精炼。细炼后即可向已预热的挤出机供胶。

开始供胶后，就要调节挤出机的口型位置并观测半成品尺寸、表面状态、厚薄均匀程度等。直到完全符合工艺要求的公差范围。压出工艺要点：一是调控压出速度（通常压出速度为3～20m/min，螺杆转速宜控制在30～50r/min，对于大型挤出机和难压出的胶料螺杆转速宜低些），并与接取装置输送带的速度相配合；另一是调控挤出机的温度，常见胶料的压出温度如表2所示。

表2 各种常用橡胶的压出温度，℃

压出机部位	机 筒	机 头	口 型
天然橡胶	50～60	80～85	90～95
丁苯橡胶	40～50	70～80	90～100
氯丁橡胶	20～35	50～60	<70
顺丁橡胶	30～40	40～50	90～100
丁腈橡胶	30～40	65～70	80～90
丁基橡胶	30～40	60～90	90～120
氯磺化聚乙烯	45～55	50～60	>65
硅橡胶	常温	常温	<45
氟橡胶	尽可能低	尽可能低	70左右

压出半成品离开口型时温度较高，必须进行冷却，常采用水槽和喷淋冷却。冷却的目的是防止半成品在存放时产生自硫化；使胶料恢复一定的挺性以防止变形；使半成品进行冷却收缩，稳定其断面尺寸。冷却后的半成品，有些（如胎面）需经定长、裁断、称量等步骤，然后接取停放，而有些（如胶管、胶条等）则在冷却后即可卷在容器或绕盘上停放。

5.4. 冷喂料压出

胶料（胶条或胶料）不经热炼就直接加入冷喂料挤出机进行压出，称为冷喂料压出。它首先在电线、电缆的绝缘层包胶上应用，后逐渐推广到工业制品、胶管、胶片等。近年来最显著的发展趋势是推广冷喂料挤出机，大量取代热喂料挤出机，这是因为轮胎生产部门使用冷喂料挤出机后，在经济上和工艺控制方面均获得了优越的效果。与热喂料压出相比，冷喂料压出具有如下优点。

（1）节省人力和设备 由于不需要热炼，可节省劳动力50%以上。

（2）胶料温度均匀 用开炼机热炼时会出现因热炼时间不一等产生不同批次胶料温度不均等缺点；冷喂料挤出机在机内完成热炼、塑化，所有胶温均匀，无热炼时的温差问题，从而使压出物外形更趋于一致并且无焦烧危险。

（3）应用范围广，灵活性大 可压出天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶和氟橡胶等胶料。

（4）可实现连续化生产 例如与连续硫化装置等配套可组成联动化作业线。

冷喂料压出之所以有这些优点，是因为冷喂料挤出机与热喂料挤出机相比有如下特点。

（1）螺杆的长径比较大，约8～16（有的达20以上），是热喂料挤出机螺杆的二、三倍以上。因机身放长，压缩比也较大，不仅可以减少加料不均对机头挤出的影响、缓和升温过程、减少焦烧的可能性，而且它具有混合物料，使物料加热到塑化状态，然后使其成型等多种功能。由于螺杆较长，胶料在机头所受的压力更大，也更稳定。

（2）冷喂料挤出机螺杆螺旋推进的几何曲线较复杂，可以获得显著的混炼效果，大大提高了压出半成品的质量。对大多数胶料而言，冷喂料挤出机具有剪切时间短的特点，可使胶料的热历程降至最低限度。

（3）电机功率较大。

（4）在冷喂料的基础上可进一步发展为冷喂料排气挤出机等，实现与各种连续硫化设备组成联动化的作业线。

冷喂料压出工艺与热喂料压出工艺有相似之处，也有不同之处。其操作过程一般为：加料前，先通蒸汽以加热机筒和机头，加快转速，使各部位温度升高到120℃左右，然后开冷却水冷却，在短时间内（2min）使温度骤降到机头65℃左右、机身60℃左右、加料口55℃左右。冷喂料压出温度条件与热喂料大体相似。对生热量大的胶料，特别是合成橡胶胶料，加料一开始就要自始至终通冷却水进行冷却；而对天然橡胶，则各部位的温度应控制得略高些。冷喂料挤出机的温度控制比较灵敏，可通过控制螺杆、机身温度的匹配取得压出产量与塑化质量之间较好的平衡。此外，和热喂料压出一样，也要注意控制胶料的可塑度、压出速度与接取速度的配合。

冷喂料压出工艺的生产率大致与热喂料相同。不过，若考虑到开车后的温度调节比较省时，则其总产量有可能比热喂料的略高。

5.5. 压出技术的进展

5.5.1. 胶料性能的预测[49]

多功能孟山都加工性能测试仪可用以测定胶料粘度、口型膨胀率、应力松弛和焦烧性能；而辅之以口型膨胀测试仪、应力松弛仪等加工性能测试手段，可大大改进对胶料加工性能预测和判断的准确性，对指导生产有较大意义。

5.5.2. 工艺控制

工艺过程控制包括连续地、精确地记录重要的加工变量（如温度、压力、物料性质等），提出对混炼过程的要求和压出速度一致的控制课题等，以使混炼区的工艺控制系统与制品挤压段的要求相一致；选择最佳的温度条件和改进机身的温度控制系统是当前的发展方向之一；先进的挤出工艺控制是采用过程控制系统和可编程序逻辑控制器等来实现的[50]。

5.5.3. 挤出机械设备方面的进展[1,8,51]

对挤出机性能的要求，过去主要是塑化能力、挤出能力和生热高低这几方面。近年来则进了一步，对压出精度[52]、挤出压力、连续硫化以及挤出的排气效果等方面提出了更多的要求。近来排气式挤出机发展很快，但根据生产需要，小型大挤出量的挤出机、低温挤出机以及销钉式挤出机也得到了应用。此外，随着热塑性弹性体的用量不断增加，促进挤出设备向着既适于橡胶又适于其他弹性体挤出方向发展。下面着重介绍新型冷喂料挤出机和新型挤出机头等方面的进展。

5.5.3.1. 新型冷喂料挤出机　包括很多种，主要有以下五种。

（1）主副螺纹螺杆型　这种螺杆有一条主螺纹和一条副螺纹，副螺纹略低于主螺纹，主螺纹螺槽从最大减小到零，副螺纹螺槽从零增加到最大。其特点是可改善胶料塑化均匀性、降低压出胶料温度、改善传热状况。

（2）排气机筒型　这种冷喂料排气式挤出机已占主流地位。其特点是在机筒上开有排气孔，螺杆长径比较大，胶料中的水分、低分子挥发物及气体在真空减压的条件下闪蒸挥发，从排气口排出气体。常用于常压或低压连续硫化的橡胶制品生产。例如：北京化工大学开发的冷喂料排气挤出机-剪切机头-远红外连续硫化生产线已成功地用于密封胶条生产[53]。

（3）销钉型　这种挤出机装有若干个穿过机筒并指向螺杆轴线的销钉。当胶料流经销钉凸出部位时，由于销钉的作用，使胶料不断亮出新鲜表面，强化了混合、分散、传热效果。又由于低的剪切梯度，故不会产生过多热量，而且还有优越的自洁性。德国贝尔斯托夫（Berstorff）公司于 1991 年提出的带有多级传递系统的销钉机筒冷喂料挤出机是挤出机的新进展[8]。

（4）空穴（模槽）传递混炼型　这种挤出机的螺杆末端装有一种“空穴传递混炼部件”（均化机头），它由一个定子和一个转子组成，转子和定子均带有成排的半圆球形空穴，以产生低剪切切割和很好的混合作用。

（5）剪切机头型　它是一种胶料预热装置，由转动的剪切型芯（芯轴）与静止的剪切机头料筒组成，安装在挤出机与口型之间。胶料在转动型芯与静止的机头料筒之间环状缝隙中受到剪切作用，同时又受到后面流过型芯的胶料的作用力。双重剪切作用产生的热量使进入口型的胶料温度升高至 150～190℃并开始交联，当通过口型时，流体和部分交联的压出物则能以一种非常精确和稳定的方式成型。因此，离开口型后，压出型材的挤出胀大以及胶料挥发分的蒸发量都大大减少，这就意味着与通常的压出过程相比，用剪切机头型挤出机压出的型材具有更高的强度。它已用于常压或低压连续硫化的橡胶制品生产。

5.5.3.2. 新型挤出机头

（1）辊子机头　它实际上是一个紧接在平板口型之后的小型两辊压延机。配上辊子机头即可用压出法代替胶片压延，是一项重大的技术突破。主要用于输送带覆盖胶、精密胶板、鞋底及建筑工业胶片等的加工。

（2）L 型机头　它由主流道、侧隙流道、阻尼块和口型板四部分组成。主流道与侧隙流道之间互相垂直成 L 形。胶料在机头压力作用下沿主流道作轴向流动的同时，不断地从侧隙流道分流出一部分胶料，翻过阻尼块再流经口型板而压出成板片状半成品。应适当设计与调节阻尼块与口型板，使胶料在机头出口处流动速度均匀。L 型机头适于压出宽幅的片材（宽 1.2～1.4m，厚 0.8～6mm），以制造建筑用的防水卷材、胶板等制品。由于是压出法，故比压延胶片质地致密。

（3）取向机头　使用特殊设计的取向机头（如周向取向机头）可采用短纤维-橡胶复合材料制造胶管，以代替工艺繁杂的夹布胶管，并可实现连续化[54]。周向取向机头采用缩减环形直径、保持缝隙厚度与胶管壁厚相等的方法（即管厚不变而缩小口型直径后突然膨胀）便可使短纤维呈周向取向。当半径扩张比为 4∶1 时，短纤维的增强取向效果最好。

（4）空气润滑型口型[55]　是通过配给系统，借助具有微孔结构的不锈钢管将空气注入胶料与口型壁之间，以减小胶料在口型中的流动阻力。这样，胶料的流动像是无摩擦的圆体滑动一样，薄空气层即如一层润滑剂。用它挤出的胶料，各向膨胀均一，特别适用于挤出圆形和环形截面的制品。

（5）挤出扩张机头[56]　由一个挤管机头和一个扩张定型模组成。后者与前者的芯型相连接，并且通过芯型通入压缩空气至管坯与扩张定型模之间，使二者相互隔离，又提供扩张所需的空气压力，把管坯扩张减薄。扩张比以 2～2.5 为宜。这是一种新的橡胶加工方法，适宜于宽幅橡胶薄片材料的生产。

5.5.4. 应用基础研究

美国阿克隆（Akron）大学的 White 等人[57,58]对压出流动机理和在口型中的流谱以及销钉机筒挤出机胶料的挤出等问题进行了较为系统的研究。主要结果如下。

(1) 用冷喂料挤出机挤出胎面胶时，胶料在螺杆的分布大致分为三个区，即部分充满区、过渡区和完全充满区（可看作计量段）。

(2) 炭黑胶料有壁面滑移现象。

(3) 胶料挤出时，无论口型尺寸和形状如何变化，其料流均为旋转流，这对研究胶料的速度分布、流量及挤出物外观特性是有意义的。

(4) 在螺杆上增加挡板可改善胶料的混合均匀性，但同时会降低胶料的推进能力，采用销钉则既可改善混合均匀性，又不会影响推进力。

唐国俊等人[59]近年来以挤出流道为主要研究对象，对加工流变学与工艺、机械之间的关系进行了理论和实验研究，取得了不少成果，并论述了以流变学的应用和研究对促进高聚物加工机械的设计、优化、调控的完善、发展的必然性和必要性。陈伦纪等人[60]在研究短纤维增强胶管取向机头时，把胶料看作幂律流体，应用流变理论建立了短纤维在扩张型胶管机头中的取向模型。该模型综合反映了扩张拉伸取向和剪切取向作用，与目前国外文献报道的把胶料看作较简单的牛顿流体，仅考虑拉伸取向作用的数学模型相比，更接近实际情况。周彦豪等人[61]研究了国内外11种润滑剂对胶料性能的影响，并建立了一种流变学方法，借以测出挤出时胶料在金属表面的滑移速度。

6. 压 延

6.1. 压延工艺的特点及压延设备

在橡胶制品生产过程中，往往需要用压延机辊筒将胶料预先制成一定厚度和宽度的胶片，或在胶片上压出某种花纹（如鞋底），或在结构骨架的纺织纤维材料（如帘布、帆布）上通过贴胶或擦胶覆上一层薄胶片，这种包括胶片压延和纺织物挂胶的工艺过程称为压延。压延是橡胶加工中比较重要和常用的工艺之一。通过压延，可以完成压片、压花、压型、贴胶、擦胶和合布等作业。压延是比较精细的工艺，要求制得的半成品的规格准确、光洁无疵，并要求胶料与纤维材料粘着紧密。压延的生产特点是加工能力大、生产速度高、产品质量好、生产连续化和自动化程度高，但是压延设备体积庞大、投资较高、维修复杂。

压延工艺所用设备主要是压延机，此外还包括热炼机、供胶装置、干燥和冷却装置等，共同组成联动作业线。根据生产用途不同，现代化的压延设备还包括张力测量装置、测厚装置等其他附属设备。

压延机的种类很多，可按辊筒数量、工艺用途和辊筒排列形式来分类。按工作辊筒数量分，有两辊、三辊、四辊和五辊等，其中应用最广的是三辊和四辊压延机；按工艺用途分，有贴胶压延机、擦胶压延机、压片压延机、压型压延机、贴合压延机和试验压延机等；按辊筒排列形式有I型压延机、Γ型（又称倒L型或F型）压延机、L型压延机、Z型压延机、斜Z型压延机、S型压延机、△型压延机以及A型、T型、E型和M型压延机等。压延机辊筒的排列形式如图11所示。

压延机主要由辊筒、辊筒轴承、机架、机座、调距装置、传动装置、润滑装置、安全装置、加热冷却装置以及其他辅助设备组成。压延机及其联动装置正向着高精度、高效率、高自动化程度的方向发展。精度较高的四辊压延机的结构示意如图12所示。

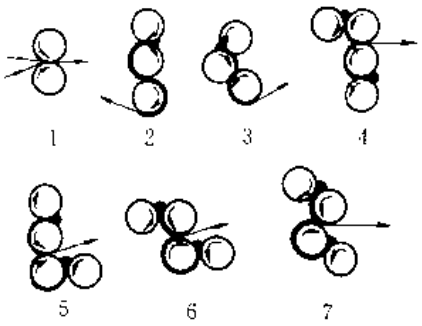


图11 压延机辊筒的排列形式

1—二辊压延机（贴合）；2—三辊I型压延机（压片）；3—三辊△型压延机（压片）；4—四辊Γ型压延机（贴合）；5—四辊L型压延机（贴合）；6—四辊Z型压延机（贴合）；7—四辊S型压延机（贴合）

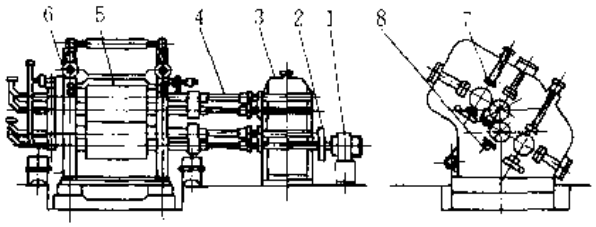


图12 四辊压延机结构示意图

1—电动机；2—联轴器；3—减速箱；4—万向联轴节；5—工作辊筒；6—调距装置；7—辊筒轴交叉装置；8—胶片厚度测量装置

6.2. 压延工艺

压延前的准备工艺主要有胶料的热炼和纺织物的干燥。热炼的目的与方法参见前面的5.3.节。进行挂胶压延的纺织物在压延前需烘干，使其含水量控制在1%～2%。

压延的工艺方法有胶片压延（压片）和纺织物挂胶（贴胶、擦胶）以及贴合、压型等。

6.2.1. 压 片

压片是将已预热好的胶料用压延机在辊速相等的情

况下压制成有一定厚度和宽度的胶片的工艺过程。胶片应表面光滑、无气泡、不皱缩、厚度一致。

若使用三辊Ⅰ型压延机，则压片方法可分为中、下辊不积胶和积胶两种，前者适用于天然橡胶，后者适用于丁苯橡胶；若使用四辊压延机，则压片所得的精密度比三辊的高。

压片时应注意控制辊温、辊速和胶料的可塑性等主要工艺因素。

(1) 各辊筒之间应有一定温差，使胶片在辊筒间能顺利转移。辊温是根据橡胶性质而定的。天然橡胶胶料粘附热辊，故胶片由一个辊筒转移到另一个辊筒时，后者的辊温就应高些；而丁苯橡胶胶料则相反，它对辊筒的粘附力随辊温降低而增大，因此辊温就要求取与天然橡胶相反的顺序。

(2) 胶料的可塑性过小会使压延后的胶片收缩率大、表面不光滑，反之亦然；但可塑性过大，又容易产生粘辊现象。

(3) 辊速快则生产能力大，但辊速应根据胶料的可塑性而定，可塑性大则辊速快，小则辊速慢。对于胶料可塑性略偏低者，可适当地升高辊温、降低辊速即可使之顺利压延。为了得到表面光滑的胶片，出胶片的中、下辊必须等速，而供胶的上辊与中辊则宜保持一定速比，借以消除气泡。

(4) 辊距应依压片工艺要求来调节。但胶料通过辊距时，由于横压力的作用，使辊筒产生弹性弯曲，导致压出的胶片两边薄中间厚，这对薄制品的影响尤甚。因此，仅靠调整辊距尚难以达到压延精度的要求，需通过“挠度补偿”等措施来解决。

6.2.2. 纺织物挂胶

作为橡胶制品骨架的帘布和帆布，在其表面挂胶的目的是使纺织物的线与线、层与层之间互相紧密地结合成一整体，以共同承受外力作用，提高弹性、防水性，保证制品具有良好的使用性能。纺织物挂胶工艺的影响因素与胶片压延工艺相类似。

纺织物挂胶的方法分为贴胶和擦胶两种。

(1) 贴胶是利用压延机上两个转速相同辊筒的压力将一定厚度的胶片贴合在纺织物上的作业过程。主要用于帘布。贴胶的优点是速度快、效率高、对纺织物损伤小、帘线耐疲劳性能较好。缺点是胶料不易渗入布缝中、布与胶料的附着力较低、而且布的两面胶层之间有空隙容易产生气孔。如果压延中两个辊筒之间存有积胶，则称为压力贴胶，其优点是可以利用积胶的压力将胶料挤压到布缝中以提高附着力，其缺点则是帘线受到的张力较大、易受损害、留在布层表面的胶层也较薄。

(2) 擦胶与贴胶的区别在于作业中两个辊筒速度不同，正是利用这种速比所产生的剪切力和辊筒压力将胶料挤擦入纺织物组织的缝隙中，以提高附着力。擦胶通常用于帆布。

6.2.3. 贴 合

贴合是通过压延机将两层薄胶片贴合成一层胶片的作业。贴合通常用于制造厚度较大、质量要求较高的胶片以及由两种不同胶料组成的胶片、夹布层胶片等。贴合可采用两辊、三辊、四辊压延机。

6.2.4. 压 型

压型是将胶料压制成一定断面形状的半成品或表面有花纹的胶片（如胶鞋大底、力车胎胎面等）的作业。压型也可采用两辊、三辊、四辊压延机，但其中必须有一个或数个刻有花纹的辊筒。

6.3. 压延过程原理

6.3.1. 胶料在辊缝中的受力与流动情况[5]

胶料在辊缝中主要受两种力的作用：一是辊筒旋转对胶料的拉力，它的作用是把胶料带入辊筒间隙（辊缝）之中，而胶料则对辊筒有一反作用力，即切向力（摩擦力）；另一是辊筒间隙对胶片的挤压力，它使胶料推向前进，同样，胶料对辊筒也有一个反作用力即径向力（横压力），它的作用是将两个辊筒分开，这个力很大。

处于辊缝中的胶料的流速是随着辊缝的位置而递变的，亦即在辊缝中胶料的线速度有一个分布：

(1) 在胶料到达辊缝最小处之前，辊缝逐渐变小，其间线速度是渐增的。

(2) 在辊缝最小处线速度最大，胶料不仅受到最大的剪切作用而被碾延成薄片，而且由于有纵向速度梯度使分子链受到拉伸而导致弹性形变。

(3) 流过最小辊缝处之后，线速度稍降而离开辊筒，弹性形变的恢复又会使胶片变厚。

一般说来，胶料的粘度随剪切速率的增大而减小，即所谓“剪切变稀”，具有假塑性流体的性质。适当提高压延速度（剪切速率）是有利于提高胶料的流动性、有利于生产的，但如果速度过高，则会出现半成品膨胀收缩率增大、表面不光滑、压破纺织物等弊病。

压延温度的波动直接影响胶料的流变性能，会导致压延胶片厚度的大幅度波动，故应严格控制压延温度并使辊筒轴向温度分布均匀。

6.3.2. 胶料的粘弹效应

由于压延中胶料处于粘弹态，故胶料在受外力推动下需要经过一定时间才能产生粘性流动。而胶料在粘性流动的同时还伴随有弹性形变，这在外力撤除后，需经过一定时间才能恢复至平衡状态（即有松弛过程），它与松

弛时间有关。压延后胶片的厚度由于弹性恢复而比辊距大，这也与松弛时间有关，即与橡胶种类、分子量及其分布、配合剂、压延温度和速度等工艺条件有关。

6.3.3. 压延效应

这是指压延后胶片出现的纵横方向各向异性的现象。例如在纵方向（平行于压延方向）的拉伸强度高、扯断伸长率小、收缩率大，而在横方向（垂直于压延方向）的特性则与之相反。压延效应的本质是橡胶分子链和针状填料（如碳酸钙）或片状填料（如陶土、滑石粉）粒子在压延过程中取向的结果。

一般来说，压延效应应尽可能被消除，因为它会使半成品变形（纵横方向收缩不均），给操作带来困难，造成制品各向异性。但在某些情况下，则可利用压延效应来满足制品的性能要求。如胶丝和刹车片要求纵向强度高；又如三角带、风扇带的压缩层，由于要求较高的横向刚度可提高传动效率，故可通过短纤维胶料的压片取向来实现[62]。

消除或减小压延效应要根据产生的原因分别处理。由针状和片状等各向异性的填料粒子引起的压延效应（又称粒子效应），其解决办法是可改用球状或近似球状的配合剂借以避免配合剂的各向异性；由橡胶分子链取向产生的压延效应，则可采用提高压延温度或热炼温度、增大胶料的可塑性、降低压延速度或将胶片进行保温等措施来避免或减轻压延效应。此外，在操作中将热炼后的胶料改换方向置入压延机中（如将胶卷垂直于辊筒等），也有助于减少压延效应。

6.3.4. 辊筒的弹性弯曲及挠度补偿

压延机的辊筒在工作中会受到胶料很大的横压力（高达40～60MPa）作用，也有切向力作用，此外，辊筒还受到贴合力和自重的作用，这些会使辊筒产生弹性弯曲。由于辊筒两端固定，辊筒中部下垂呈弓形（产生挠度），从而使压延胶片中间厚、两边薄。为了获得厚度均匀的压延制品，需要对辊筒的挠度采取补偿措施，常用的有中高度（凹凸系数）法、辊筒轴交叉法、辊筒反弯曲法等。目前通过挠度补偿可使压延制品的厚度误差控制在2%～3%范围内。

（1）中高度法 这是一种最简单、应用最广泛的方法。通常将辊筒工作面加工成腰鼓形、锥形或中凹形。辊筒中高度曲线有：准抛物线、椭圆曲线和圆曲线等。一般中高度值范围为0.025～0.3mm，一般中央直径比两端直径大0.025～0.25mm，很少超过0.3mm，中凹形不超过0.1mm。

（2）辊筒轴交叉法 此法是使一个辊筒轴线与相配辊筒轴线从某一平面由平行状态偏移成轴线交叉状态，从而使两个相配辊筒的辊距从中间向两端逐渐增大以达到补偿挠度的目的，其补偿值可达0.3mm左右。偏移角按补偿量大小确定，一般在0.5°～2°。例如，四辊压延机辊筒以0°56′8″交叉时，所获的补偿量与标准中高度相同或接近。此法补偿挠度比中高度法方便，适应性广，常与中高度法配合使用。

（3）辊筒反弯曲法 此法又称预负荷法或预弯曲法。它是预先施力于辊筒两端的支承处附近，使辊筒产生一定的弹性变形，其变形方向与辊筒在工作负荷下的变形方向相反，从而达到补偿的目的。由反弯曲产生的挠度曲线比轴交叉所产生的挠度曲线更接近于辊筒实际挠度曲线。利用反弯曲法补偿的挠度值一般不超过0.1mm。

6.4. 压延技术的进展

6.4.1. 工艺控制

为适应高产、优质、低消耗的要求，人们经过努力，近年取得如下主要的进展。

（1）压延速度 国外采用多个电动机单独传动各个辊筒的方式以提高压延速度。大型压延机的最高速度一般已高达80～100m/min，最快的可达120m/min。

（2）辊筒温度 为使整个辊筒工作面温度均一采取了一系列相应措施，如钻孔辊筒、采用蒸汽和电加热并用的温度调节装置。前者是在辊筒工作部分表面冷硬层附近沿圆周钻有多个孔洞（孔径20～35mm），并与中心孔相通，这样，不仅辊筒的传热面积增大，而且钻孔距离工作面近，可使传热效率大大提高。一般采用热水或热油循环加热和冷却，辊面温度较均匀，温差大大降低（可至±1℃），易于自控。采取蒸汽和电加热并用的温度调节装置是在中空辊筒内腔通入蒸汽，而在辊筒工作表面的两端埋入管状加热器，作为对辊筒端部的补充加热，借以改善辊面温度的均匀性，减少辊面的温差，提高压延精度。

（3）测厚与调距 对压延厚度的测量和控制，国外先进的装置一般都已实现自动化，有的已应用计算机集中控制，可与调距装置连接，根据测厚结果自动调距。测厚装置主要有电感应测厚仪和同位素测厚仪（如用β射线，分穿透式和反射式）等。

（4）压延张力 由于尼龙等帘线在受热状态下会产生热收缩，故要求在压延工艺过程中必须采用大张力压延机，以保证压延时有足够的张力来克服尼龙帘线的热收缩力，从而保持帘线的原有性能不受影响，提高轮胎使用性能和延长使用寿命、节约原材料。在现代化压延联动装置中，一般在每一张力区均设有张力测量装置。布料在运行中的张力经张力辊传递到张力计，测出其张力并产生反馈信号送入电气自动调节系统，控制前后单机的工作速度应使整个联动装置帘布运行速度协调，并保持各工作区段张力恒定。国内针对旧压延设备存在的

压延张力不足的问题开展了卓有成效的工作，例如：最近，杭州中策橡胶公司自行研制的张力控制新技术装置可使压延帘布张力从 3kN 提高到 10kN，解决了生产上的急需[63]。

6.4.2. 设　备

(1) 浮动辊筒　上述诸挠度补偿措施所形成的曲线与辊筒的挠度曲线还是不完全吻合的，为此，采取了液压浮动辊筒改进措施。其主要结构原理是将辊筒外壳与中间轴做成两体，中间轴固定不转、外壳磨成平直工作面装在辊筒轴承上并绕固定轴转动，密封装置将固定轴与外壳间的空间分为上、下两室，工作时在辊筒受力一面的空间充入液压，液压使固定轴发生弯曲，同时使外壳与已有变形的邻辊筒压紧，而使整个辊筒长度上压力均匀分布。此法与上述各种补偿措施相比可获得更高的压延精度。

(2) 新型七辊压型压延机　最近，中国山东威海橡胶厂研制成功的鞋用新型七辊压型压延机用于围条等的生产中。该机由七个辊筒组成，中间为公用辊、周围有六个刻有不同花纹的辊筒，可以转位并与公用辊单独啮合，以适应不同花纹的压延出型的要求。该机结构简单、操作和调换辊筒方便，已批准为中国专利。

(3) 其他　有人提出在压延机辊筒之间设置一个振动楔，沿胶料供入辊距的方向插入胶料，并置于固定导轨上，使之能够以垂直于辊筒轴的方向作往复运动。据称，可分离并排除胶料中的空气，以强化压延过程，提高压延速度 20%～40%，对硬度高的胶料效果更为显著。此外，据报道，在国外已有类似胶帘布的薄胶布连续生产线，而且与热硫化室等装置联动起来，其产品质量大有提高。

6.4.3. 应用基础研究

对辊筒上加工过程中存在的流变学问题主要从两方面进行了理论探讨[5]：一是辊筒上加工过程中的不稳定流动问题；二是流变理论计算。近年来在计算机模拟等方面取得了一些新进展。最近，国内也有人做了一些应用基础研究。例如：对异径辊筒压延机进行了流变理论分析[64]，结果认为与同规格的等径辊筒压延机相比较，异径辊筒的体积流量较大、单位体积流量的能耗较小、辊筒横压力减小，而且这种变化随着辊筒不对称度的增大而加剧。

7. 硫　化

7.1. 硫化及其对橡胶性能的影响

橡胶硫化，简言之，就是橡胶大分子链发生交联反应的过程（见图 13），是塑性橡胶转化为弹性橡胶或硬质胶的过程。广义地说，硫化是指胶料经过化学或物理方法（如高能量的 γ 射线等）处理后，使橡胶分子从线形结构通过交联变为体形网状结构，从而改善橡胶的物理机械性能、化学性能的工艺过程。硫化是橡胶加工中最主要的物理-化学过程和工艺过程。硫化前的橡胶称为生胶或胶料，硫化后的橡胶称为硫化胶或橡皮。凡是能使橡胶交联的配合剂，称之为硫化剂（交联剂）（另见橡胶配合剂；橡胶配合）。

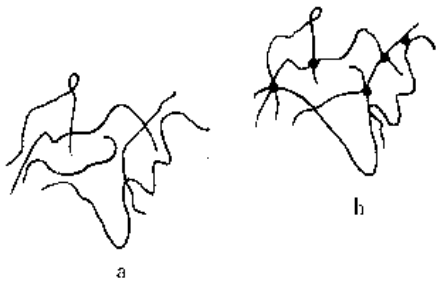


图 13　未交联橡胶 (a) 和已交联橡胶 (b) 的示意结构

除了某些热塑性弹性体不需硫化之外，一般天然橡胶与各种合成橡胶都要进行硫化。由于结构变化，硫化胶的物理机械性能和化学性能也都发生了变化。硫化对橡胶性能的影响具有表 3 所示的趋势。

表 3　硫化对橡胶性能的影响

硫化胶性能	生　胶	硫 化 胶
流动性	大	小
热可塑性	大	小
粘着性	大	小
溶剂溶胀	大	小
化学腐蚀性	小	大
老化性	大	小
热稳定性	小	大
高弹性的温度范围	小	大
回弹性	小	大
拉伸强度	小	大
定伸应力	小	大
扯断伸长率	大	小
压缩永久变形	大	小
硬度	小	大
耐磨性	小	大
透气性	大	小
电性能	基本相同	

橡胶的硫化过程是硫化胶结构连续变化的过程，其交联密度在一定的硫化时间内会逐渐增大，达到极限值之后又可能下降；而生成的交联键类型以及交联键的分布也都随硫化过程而变化。这些因素都能显著地影响硫

化胶的性能。一般软质硫化胶物理机械性能随硫化时间的变化趋势如图14所示。

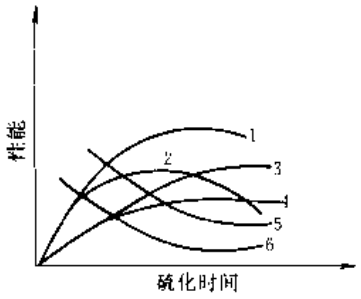


图14 硫化过程中硫化胶物理机械性能的变化趋势
1—拉伸强度；2—撕裂强度；3—回弹性；
4—300%定伸应力；5 扯断伸长率；6 永久变形

7.2. 硫化工艺过程原理

硫化过程是化学反应过程，包含橡胶分子与硫化体系及其他配合剂（另见橡胶配合剂；交联剂和固化剂）之间发生的一系列化学反应以及在形成体形网状结构时伴随发生的交联键裂解、重排，甚至主键改性等副反应。但在这些反应中，仍以橡胶分子与硫化体系之间的反应为主，它是生成大分子网状结构的基本反应。关于硫化机理，请参阅橡胶 1. 综论。在此仅结合硫化工艺过程简介一些基本原理。

7.2.1. 硫化历程

在硫化过程中，橡胶的各种性能都随硫化时间而变化。如将橡胶某一性能对硫化时间作图得硫化曲线，即可显示出整个硫化历程。最简便的方法则是用硫化仪测出硫化曲线（图15）。

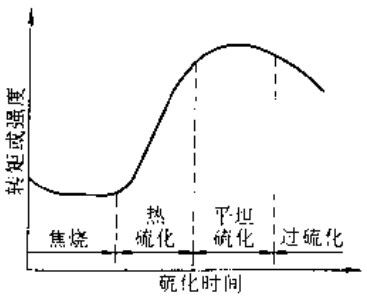


图15 硫化历程图（硫化仪测定的硫化曲线）

从图15可见，橡胶的硫化历程可以分为四个阶段。

（1）诱导期 胶料放入模腔内，随着温度的上升，其粘度或转矩逐渐降到最低值，由于继续受热，胶料即开始轻度硫化。这一过程所需要的时间称为诱导期，通常称为焦烧时间。诱导期的长短决定着胶料的焦烧性和操作安全性。

（2）热硫化期 是硫化反应的交联阶段。在这一阶段中，橡胶分子链逐渐生成网状结构，促使其弹性和拉伸强度迅速提高。热硫化期的长短取决于胶料的配方（见橡胶配合）。热硫化期常作为衡量硫化速度的尺度。硫化速度可通过硫化曲线中热硫化阶段的斜率来定量表征。从理论上讲，热硫化期越短越理想。

（3）正硫化期 又称平坦硫化期，是硫化胶物理机械性能达到最佳值时所经历的时间范围。这一阶段所对应的温度与时间分别称为正硫化温度与正硫化时间，合称正硫化条件。正硫化期在硫化历程图上表现为一个平坦区。平坦区窄者硫化操作控制较难，而平坦区宽者，则硫化操作控制较容易。正硫化期的长短取决于硫化配合剂、防老剂的选择，也取决于硫化温度。

（4）过硫化期 相当于硫化过程中网络结构形成阶段的后期。这一阶段中，主要是交联键发生重排、裂解等副反应，因此表现为胶料的物理机械性能显著下降。过硫化时，粗略地观察，有的硫化胶变硬，有的则变软，后者通常称为“硫化返原”，这在硫化曲线图中显示为正硫化期后所出现的硫化曲线的下降。若分析图中的过硫化阶段，则可能出现三种情况。

a. 曲线继续上升，这是由于结构化作用或者断裂后的交联键重新交联引起的，通常非硫黄硫化的丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶等会出现这种现象。

b. 曲线保持较长的平坦期后再下降，通常用硫黄硫化的天然橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶等会出现这种现象。

c. 曲线很快转为下降，这是由于网络结构热裂解所致，通常非硫黄硫化的天然橡胶、硅橡胶、硅氟橡胶会出现这种现象。

7.2.2. 正硫化及其测定方法

正硫化又称“最宜硫化”或“最佳硫化”。实际中选定的正硫化都是在硫化胶主要性能达到或接近最佳值而其他性能又能满足要求的硫化状态，并以此来确定“正硫化时间”或俗称“正硫化点”。与之相对应的则是“欠硫”和“过硫”两种非理想的硫化状态。

正硫化时间有两个概念，一是工艺正硫化时间，另一是理论正硫化时间。前者是指在生产中根据某些主要性能指标选择的最佳硫化时间，它具有工艺意义；而后者则是从硫化动力学出发，指胶料达到最大交联密度时所需要的时间，它具有理论分析意义。

正硫化时间的测定方法大体可分为专用仪器法、物理机械性能法和物理化学法三类。

专用仪器法目前较常用的专用仪器是硫化仪，也可用门尼粘度计等。硫化仪法可连续地测定起始粘度、焦烧时间、硫化速度和正硫化时间等硫化全过程的参数。

物理机械性能法是一种工艺正硫化时间测定法，常

用的有300%定伸应力法、拉伸强度法、压缩永久变形法和综合取值法等。

物理化学法包括游离硫测定法和溶胀法等。

7.2.3. 硫化条件的选取与确定

硫化条件是压力、温度和时间等工艺参数，它们对硫化质量具有决定性的影响，故通常称为“硫化三要素”。

7.2.3.1. 硫化压力　除胶布等薄壁制品外，一般橡胶制品在硫化时均须施加适当的压力。其目的如下。

(1) 防止制品在硫化过程产生气泡，提高硫化胶的致密性。

(2) 使胶料流散和充满模腔。

(3) 提高胶料与布层之间的粘着度。

(4) 有助于提高胶料的物理机械性能。

硫化压力选取的一般原则是：可塑度大的胶料，压力宜低些；对厚度大、层数多、结构复杂的制品以及并用胶料，压力宜高些；而薄壁制品的压力则宜低些甚至可用常压。

各类橡胶制品适宜的硫化压力范围如下：软质模型制品为1.5～2.0MPa；汽车外胎为2.0～2.5MPa，有的高达3.0～3.5MPa；传动带为0.9～1.6MPa；输送带为1.5～2.5MPa；胶管（绕水布）用直接蒸汽加压硫化时为0.3～0.5MPa；胶鞋用热空气或混气加压硫化时为0.3～0.4MPa；薄胶布直接蒸汽硫化时为0.1～0.3MPa，而在热空气连续硫化、远红外线或红外线硫化时则可采用常压。加压方式有模压（水压、油压）、机械加压、蒸汽加压、压缩空气加压和注压机加压等。

7.2.3.2. 硫化温度　是橡胶发生硫化反应的基本条件之一，它直接影响硫化速度和制品质量。硫化温度高，则硫化速度快，硫化时间短，生产效率高，反之亦然。硫化温度的高低主要由胶料配方来决定，其中最重要的是取决于橡胶种类和硫化体系，此外，与硫化工艺方法也有关。应当指出，高温易引起橡胶分子链裂解，乃至发生硫化返原现象，结果导致拉伸性能下降(尤其是天然橡胶和氯丁橡胶最为显著)。因此，一般情况下硫化温度不宜过高，通常控制在120～150℃范围内。但是，近年来随着室温硫化胶料的增加和高温硫化的出现，实际上有向高低两端延伸的趋势，特别是通过开发新原材料、调整配方以及采用新工艺等措施，硫化温度已可提高到220℃甚至250℃以上的水平，这可大大缩短硫化时间，提高生产效率，这是工艺上十分关心的。

近年实验表明，各种胶料一般最宜硫化温度为：天然橡胶143℃（≤160℃）；丁苯橡胶150℃（≤190℃）；异戊橡胶151℃；顺丁橡胶151℃；氯丁橡胶151℃（≤170℃）；丁基橡胶170℃；三元乙丙橡胶160～180℃；丁腈橡胶180℃（≤190℃）；硅橡胶160℃；氟橡胶160℃（硅、氟等特种橡胶对200℃的烘箱长时间的“二次硫化”或“后硫化”也能承受，而且非如此不足以除尽胶料中的挥发分）。

7.2.3.3. 硫化时间　是完成硫化反应的条件。它是由胶料配方、硫化温度等决定的。对于给定的胶料而言，在一定的硫化温度和压力条件下，应有一个最宜的硫化时间（即通常所称的正硫化时间或正硫化点）。时间过长则过硫，反之欠硫，二者都使制品性能下降。

硫化温度和硫化时间是互相依赖的，因此在实践中，通常采用能反映两者内在联系的“等效硫化时间”和“等效硫化效应”的方法来解决较复杂的确定厚壁制品的硫化时间问题。硫化时间与硫化温度的关系可用范特霍夫方程或阿累尼乌斯方程来确定，但前者的准确度低于后者。

(1) 用范特霍夫方程计算“等效硫化时间”　根据范特霍夫关于反应温度与速度的法则，硫化温度和硫化时间之间为指数关系

$$\frac{\tau_1}{\tau_2}=K^{(t_2-t_1)/10} \tag{1}$$

式中　τ_1——温度为t_1时的硫化时间，min；

τ_2——温度为t_2时的硫化时间，min；

K——硫化温度系数（通常取值约为2.00）。

从式(1)可见，若温度相差10℃（即$t_2-t_1=10$），K值为2，则$\tau_1=2\tau_2$，也就是说，若温度升高10℃，硫化时间应缩短一半；温度降低10℃，硫化时间应延长一倍。若把在不同硫化温度下达到相同硫化程度（或效果）的时间称为“等效硫化时间”(亦称“等价硫化时间”)，则利用式(1)就可方便地计算出不同硫化温度下的等效硫化时间。

需要指出的是，式(1)中的硫化温度系数K是一个重要的硫化工艺参数，用以描述硫化温度对硫化速度的影响。它可定义为在特定温度下，橡胶达到一定硫化程度所需的硫化时间与在相差10℃条件下所需的相应硫化时间之比。硫化温度系数习惯上取2.00或其接近值1.9～2.1。但它与胶料配方有很大关系，如纯胶胶料为1.86、填充软橡胶为2.17、硬质橡胶为2.50。K与硫化温度也有关系。K值选取需由实验测定。凡是用来测定正硫化的方法都可用测定K值，其中最方便而又准确的是硫化仪法。只要用硫化仪分别测出胶料在t_1和t_2温度下(一般取二者相差10℃)相对应的正硫化时间τ_1和τ_2，然后代入式(1)即可计算出实际胶料的K值。

为使用方便，可将式(1)制成列线图或圆盘计算尺，以便迅速地查出不同温度下所需的等效硫化时间或温度调整后的正硫化时间[16]。

(2) 用阿累尼乌斯方程计算“等效硫化时间”　根据阿累尼乌斯关于化学反应速度与温度的关系方程，可导出硫化温度与硫化时间有如下关系：

$$\lg\frac{\tau_1}{\tau_2}=\frac{E}{2.303R}\cdot\frac{(t_2-t_1)}{t_2t_1} \quad (2)$$

式中 τ_1——在温度 t_1 下的正硫化时间，min；

τ_2——在温度 t_2 下的正硫化时间，min；

t_1，t_2——硫化温度，K；

R——气体常数，$R=8.3143$J/(mol·K)；

E——硫化活化能（由实验测得），kJ/mol。

同样，可利用式（2）计算出不同温度下的“等效硫化时间”。实验表明式（2）比式（1）的计算结果更为准确。

为使用方便，同样可将式（2）制成列线图，以便迅速地查出不同温度下所需的等效硫化时间。

（3）用硫化效应法确定硫化条件 在生产中，由于设备或工艺条件等的改变，原定的硫化条件也要跟着变化，以便在不同硫化条件下制得物理机械性能相同的产品。为此，可用上述等效硫化时间法，也可用下述的计算硫化效应法来确定硫化条件。

从硫化理论得知，硫化胶的性能取决于硫化程度（交联程度）。而硫化程度的深浅，在工艺上常用硫化效应来衡量，硫化效应是指在一定硫化条件下硫化强度与硫化时间的乘积，即

$$E=I\tau \quad (3)$$

式中 E——硫化效应；

I——硫化强度；

τ——硫化时间，min。

硫化强度是胶料在一定温度下、单位时间内所达到的硫化程度。它与硫化温度系数和硫化温度的关系如下

$$I=K^{(t-t_0)/10}$$

或

$$I=K^{(t-100)/10} \quad (4)$$

式中 K——硫化温度系数（由实验测定，一般取2）；

t——硫化温度，℃；

t_0——规定硫化效应所采用的温度（一般取 $t_0=100$℃）。

将式（4）代入式（3），则得

$$E=K^{(t-100)/10}\tau \quad (5)$$

应用式（5）或式（3）就可将原定的硫化条件换算为任意的硫化条件。例如：原来某制品的硫化条件为150℃×20min，现改在140℃硫化，其等效硫化时间可从式（5）求得为40min（取 $K=2$，硫化条件改变前后的硫化效应相等）。应当指出，在实际计算中，由于每一胶料的硫化曲线都有一段平坦区，故在改变硫化条件时，一般只要把改变后的硫化效应 E 控制在原来硫化条件下的最大硫化效应 E_{max} 和最小硫化效应 E_{min} 的范围内即可，即要求 $E_{min}<E<E_{max}$。

为了使用方便，文献[16]已将不同温度、不同硫化温度系数情况下的硫化强度值列成表，应用该表，可在生产条件变更情况下，方便地调整硫化时间和判断胶料是否达到正硫化。

（4）厚制品硫化条件的确定 可用硫化效应法和等效硫化时间法，在此重点介绍前者。

上述用硫化效应确定硫化条件的原则一般只适用于薄壁制品，因为其壁厚的影响可以忽略。然而，由于橡胶是热的不良导体，对于轮胎之类的厚制品，则随厚度的增大，其外层和内层的温差也增大，故在相同硫化时间内，各层达到的硫化效应不相等。这样，实验室试片的正硫化条件就不完全适用于实际生产，需作相应修正。因每一种胶料的硫化曲线中都有一段平坦范围，只要各层胶料的硫化效应都处于试片胶料的最大和最小硫化效应范围之内，则其物理机械性能就相近。为此，在确定厚制品的硫化条件时，首先要计算出各层的硫化效应 E，然后使其处于胶料试片的 E_{max} 和 E_{min} 之间，也就是说，使内层的 $E>E_{min}$，外层的 $E<E_{max}$。

为了计算厚制品各层的硫化效应，首先必须知道各层的温度。各层的温度一般可用热电偶测知，也可以用传热学中的不稳定热传导的理论公式计算出[12-16]。由于厚制品内层的温度是随时间变化的，因此将热电偶每次（通常每隔5min测一次）测得的温度 t 与相对应的时间 τ 的数据作图，便可得到一条温度-时间曲线（图16）。将图16的温度数据代入式（4）中，则可得出各段时间的硫化强度 I，将 I 对 τ 作图，便可得到一条硫化强度随时间变化的曲线（图17）。从图16、图17可见，硫化温度和硫化强度均为时间的函数。

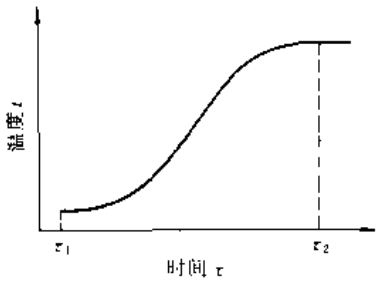


图16 热电偶测定的制品内层温度对时间的关系曲线

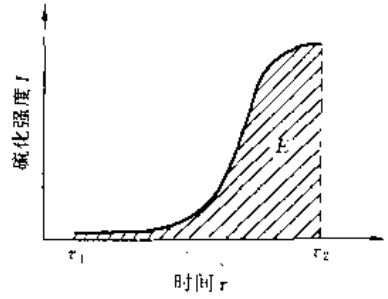


图17 硫化强度对硫化时间的关系曲线

图 17 中曲线所包围的面积（图中阴影部分）即为硫化效应 E，可用积分式表示为

$$E=\int_{\tau_1}^{\tau_2} I\mathrm{d}\tau \tag{6}$$

解出式（6）就可求得厚制品硫化时的硫化效应 E，但式（6）通常化为以下近似式来计算

$$E=\Delta\tau\left(\frac{I_0+I_n}{2}+I_1+I_2+\cdots+I_{n-1}\right) \tag{7}$$

式中　$\Delta\tau$ ——测温的间隔时间（通常取 5min），min；

I_0 ——硫化开始温度 t_0 时的硫化强度；

I_1 ——第一个间隔时间、温度为 t_1 时的硫化强度；

I_n ——最后一个间隔时间、温度为 t_n 时的硫化强度。

然后，再将按上述步骤求得的厚制品内层硫化效应与该胶料在实验室中温度 t 下的硫化效应相比较，若处于 E_{max} 和 E_{min} 之间，则表明所选硫化条件适宜，否则就要重新调整，直至适宜为止。必须指出，对于厚制品应将“后硫化”因素考虑进去，即把后硫化效应的面积再加上图 17 的面积作为总的硫化效应面积。

除了上述硫化效应法之外，也可用等效硫化时间法来确定厚制品的硫化条件（硫化时间），即将制品的硫化效应换算为胶料试片的等效硫化时间 τ_E。

$$\tau_E=\frac{E}{I_t} \tag{8}$$

式中　τ_E ——试片的等效硫化时间；

I_t ——试片在温度 t 下的硫化强度；

E ——制品的硫化效应。

计算出 τ_E 即可直接与由试片测出的正硫化时间进行比较，只要该值居于最小和最大正硫化时间范围内，即表明制品已达到正硫化水平。

此外，根据实际生产经验，对厚胶板的硫化，以试片为基础，厚度每增加 1mm，硫化时间约延长 1min；而对输送带硫化，则每增加一层胶帆布约需延长 1～2min。

7.3. 硫化工艺方法

7.3.1. 概　述

各种橡胶硫化工艺方法及其适用橡胶制品类别如图 18 所示。

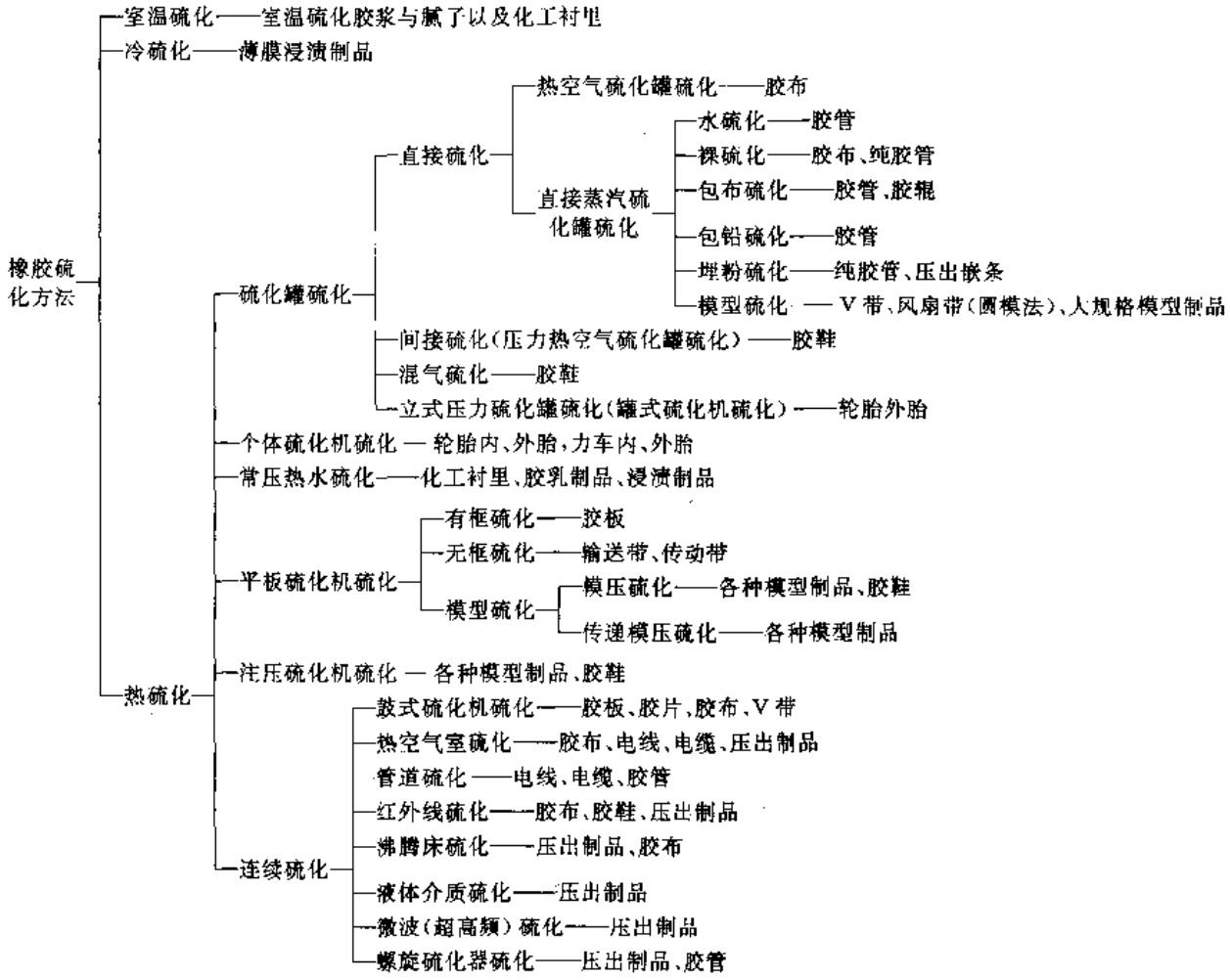


图 18　各种橡胶硫化工艺方法及其适用橡胶制品的类别

橡胶的硫化方法可采用多种分类法。

(1) 按是否添加硫化配合剂可分为化学硫化和物理硫化。后者如辐射硫化，是在高能辐射作用下引发生胶分子链间产生交联键而形成网络结构的，已应用于硅橡胶、乙丙橡胶等制造电线电缆、热收缩管和医用制品方面。

(2) 按硫化条件可分为冷硫化、室温硫化和热硫化。近年来，室温硫化胶料渐增，不过生产上仍以热硫化为最主要的硫化方法。热硫化常用的硫化介质（加热介质）有饱和蒸汽、过热蒸汽、过热水、热空气和热水以及固体介质（连续硫化用的共熔盐、共熔金属等）、微粒玻璃珠（沸腾床连续硫化用，由电热或热气体加热）等。而热硫化按硫化介质和加热方式又可分为直接硫化、间接硫化和混气硫化。直接硫化是将制品直接置入热水或蒸汽介质中进行硫化；间接硫化是将制品置于热空气中硫化，适用于某些外观要求严格的制品；混气硫化是先采用热空气硫化，尔后再改用直接蒸汽硫化，这样，既可克服蒸汽硫化影响制品外观的缺点，又可避免热空气传热慢、硫化时间长和易老化的现象。

(3) 按硫化作业方式可分为间歇硫化和连续硫化。其中后者适用于某些长度不限的橡胶制品，例如压出制品的盐浴硫化、沸腾床硫化、微波或高频或远红外线硫化，胶板、防水卷材和胶带的鼓式硫化机硫化等。

(4) 按常用硫化设备可分为硫化罐硫化、平板硫化机硫化、个体硫化机硫化、注压硫化机硫化和连续硫化机硫化等。

在此，主要介绍注压硫化、模压硫化和空气硫化，有关轮胎、胶管、胶带、胶鞋、机械制品、电线电缆等的硫化工艺及设备，请参阅橡胶制品。

7.3.2. 模压硫化

模压硫化是指橡胶制品在硫化模型内经加压加热进行的硫化。这是一个很广义的概念，又是应用很广的方法。轮胎、力车胎、模压三角带以及工业制品中的模型制品（如密封件）等都采用模压硫化，但胶管、胶鞋（非注压法）、胶辊、胶布制品等一般不用模压硫化。模压硫化的特点是：制得的产品致密，形状和尺寸精确，表面光滑。例如：轮胎外胎硫化是模压硫化的一种。小于硫化模型内轮廓直径的胎坯放在硫化模型内，合模硫化时靠水胎（过热水）或胶囊内压力介质施加压力，使胶料充满模腔（同时由内部加热）。硫化模型外部通蒸汽或通过加热套或汽罩直接加热或在接触模型中通过加热平板间接加热。轮胎的内胎、自行车外胎、内胎都用模压硫化。由于外胎是一种花纹复杂、带有纤维或其他材料骨架层的厚制品，根据其结构和橡胶传热性能较差的特点，不论是用单模和双模定型硫化机还是立式硫化罐（又称罐式硫化机）、多层平板硫化机（主要用于小型实心轮胎等），外胎硫化一般采用逐步升温、低温长时间硫化，以保证胶料有充分的流动充模和传热时间，生产出高质量产品。

下面以轮胎和模型制品为例说明模压硫化所用的典型设备[13]。

7.3.2.1. 轮胎的模压硫化 轮胎外胎硫化设备主要有定型硫化机和目前还在使用的罐式硫化机。

(1) 罐式硫化机实质上是由立式蒸汽硫化罐和位于底部的水压机（水压柱塞）组成（图19）。硫化机的加压台板固定在水压机的塞柱上，它可以同时将多达10～20个大小不同的硫化模型（内放胎坯或其他大型模型制品半成品）压向硫化罐顶盖（顶板）。水压机的液压缸可通高低压水，低压水作升降模型用，高压水作压紧模型用。为了减小硫化时硫化罐内上下温差，内压过热水（压力介质）可采取上下同时进水、模型由外压蒸汽上下同时进汽作模外加热的方法。内压过热水一般均用双嘴接入水胎内腔。硫化时，过热水循环，使硫化温度基本保持在要求的温度。罐式硫化机的优点是设备结构简单、占地面积小、产量大、对生产计划的适应性强。但它的缺点很多，如功能差、罐内轮胎的硫化程度较难一致、笨重的金属模型在罐中装卸困难、装卸设备费用高、劳动强度大、热水和蒸汽耗量大等等。它主要用于棉纤维斜交胎、农用胎等要求不高的轮胎，至于工程轮胎和巨型轮胎目前世界上仍主要用水压罐式硫化机硫化。

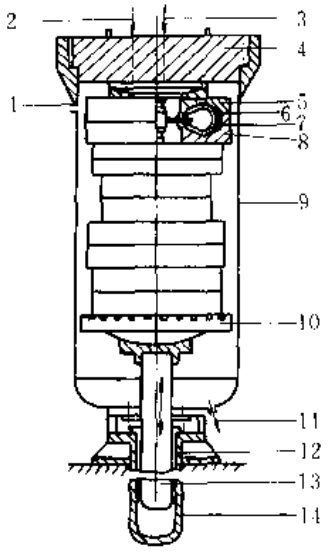


图19 立式硫化罐

1—加热蒸汽进口；2—冷却水进口；3—压力介质进口；4—硫化罐顶板；5—上模；6—轮胎；7—水胎；8—下模；9—硫化罐外壳；10—加压台板；11 冷凝水及冷却水出口；12—液压缸；13—塞柱；14—液压进口（20～30MPa）

(2) 定型硫化机有很多种，现举目前用得较多的连杆式B型轮胎定型硫化机（见图20）为例说明之。该机主要由机座、电机带动的曲柄连杆机构、横梁、上模、中心机构（带胶囊等）、下模等组成。由于有中心机构，可

使胎坯定型与硫化在同一机台上进行，故称定型硫化机。

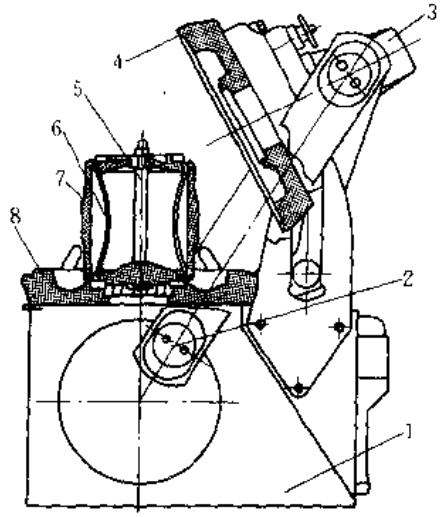


图 20　连杆式 B 型轮胎定型硫化机（侧视示意图）
1—机座；2—曲柄连杆机构；3—横梁；4—上模；
5—中心机构；6—胶囊；7—胎坯；8—下模

开模时，靠电机驱动曲柄连杆机构（更新的有自动液压的机构）使横梁和上模先作垂直上升运动，再作后翻转运动，闭模反之。中心机构（又叫胶囊操纵机构）位于机台下部，它是定型硫化机的重要组成部分。其作用是硫化前把胶囊装入胎坯、定型，硫化后将胶囊从轮胎中拔出，在脱模机构的配合下，轮胎脱离下模并与胎圈剥离，最后再从外胎中把胶囊退出。中心机构为一双作用水缸，胶囊上部和下部均开口，口径大小相同，用上下卡盘分别固定，上卡盘固定在中心机构的中心活塞杆上。这样胶囊成为可动的密封腔，硫化工艺的蒸汽或过热水通过接管进入中心机构，通过胶囊使胎坯在模型中定型与硫化。

轮胎定型硫化机与上述的水压罐式硫化机相比有如下优点：提高了轮胎硫化质量、节约能源、节约生胶、提高劳动生产率、减少生产工序和缩短工艺流程、减少模具损耗、消除噪声公害和笨重体力劳动、有利于发展子午线轮胎和尼龙帘线轮胎。其缺点是：设备价格较贵，一次投资较高，占地面积较大。

7.3.2.2.　橡胶模型制品的模压硫化　用模具制造的橡胶制品统称为模型制品，简称模制品。它包括由普通混炼胶料、粉末橡胶、浇铸型橡胶以及反应注压型胶料（RIM）制成的制品，品种繁多、应用广泛，是橡胶制品中极为重要的一大类，如橡胶密封圈等密封制品就很多。模型制品的生产特点是将成型和硫化合为一体，模压过程也就是硫化过程，因此模压与硫化是不可分割的。目前，模型制品成型硫化方法主要有平板模压、传递模压和注射模压等三种。在此主要介绍普通混炼胶料用平板硫化机的模压硫化。

模压硫化过程一般包括四个阶段：准备工艺（用手工或冲切机、预成型机准备坯料或坯件）、预处理（如嵌入金属件的预处理等）、模压、后处理（如修边、打孔和表面处理等）。有时无预处理。用平板硫化机硫化模型制品

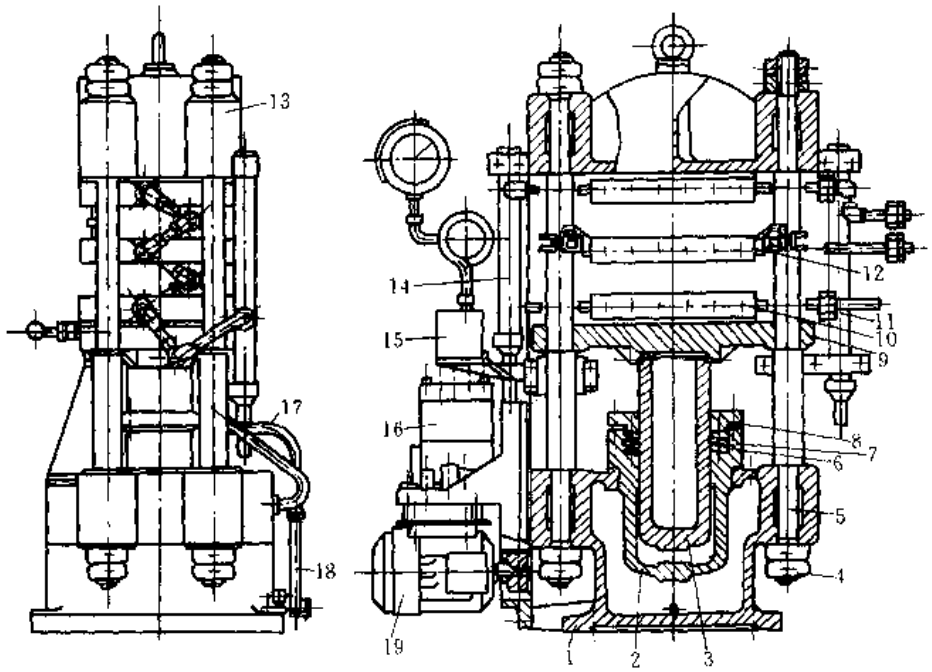


图 21　柱式双层平板硫化机
1—机座；2—工作缸；3—柱塞；4—螺母；5—立柱；6—密封圈；7—支承环；8—压盖；9—活动平台；10—热板；
11，14—集汽箱；12—定位器；13—上横梁；15—操纵阀；16—油泵；17—进油管；18—供油管；19—电机

的过程较简单，即将一定重量胶料或已经初步压型的坯件放入开启的模具中，将模具推至两平板之间，在平板的压力作用下合模，并在受压状态下加热，直到达到正硫化为止。然后，卸压、取出模具，用撬刀插入模具边缝（或用机械）启模，取出制品。

平板硫化机应用范围很广，其结构形式也很多，在此仅以应用较多的液压式模型制品平板硫化机为例进行说明，柱式双层平板硫化机结构组成如图21所示。

平板硫化机结构较简单，主要是由液压机（包括工作缸和柱塞等）和加热平板组成。由图21可见，柱塞的上方与活动平台相连，通过泵将一定压力的油（或水）送入工作缸，使活动平台和加热平板上升并对制品进行加压硫化。硫化完毕后，当油从工作缸内排出时，热板借助活动平台及柱塞等零部件的自重而下降，取出模具并卸下制品。热板有上、中、下三块，下热板设在活动平台上，上热板用螺钉固定在上横梁上，中热板由定位器托住而处于中间位置。热板可用蒸汽或电加热。一般装有温度自控装置。

平板硫化机除了用于硫化模型制品之外，还广泛用于硫化各种胶带、胶板、模压胶鞋等，是橡胶制品生产的主要设备之一。近年来，我国除对一般模型制品的平板硫化机在热板温度均匀性和热板单位面积压力等方面提高性能外，还开发了各种结构形式、技术先进、功能完善的模型制品平板硫化机，如具有抽真空功能的模型制品平板硫化机、自动启闭模具的模型制品平板硫化机以及传递平板硫化机等，并将微机技术应用于模型制品平板硫化机的功能控制中，使中国模型制品平板硫化机的品种和技术水平提高到了一个新的水平。

7.3.3. 注压硫化[15,65]

7.3.3.1. 含义与特点 注压硫化是将胶料在类似挤出机的机构中预热，然后将其注射入预先调节到硫化温度的模型中，在短时间内进行橡胶制品成型和硫化的方法。注压工艺的特点是把成型和硫化联合成一体。所以又称为注压（或注射）成型硫化。实际上，它也是上述模压硫化的一种。注压硫化主要用于生产密封制品（如小型O形圈、皮碗、油封等）、减震制品（如橡胶-金属减震垫，空气弹簧等）和胶鞋，有时也用于翻胎。在模型制品中约有20%是用注压法生产的。注压硫化是在上述模压法和移模法的基础上发展起来的一种新的成型硫化方法，60年代初就有较快的发展，在劳动力昂贵的国家对此特别重视。之所以如此，是由于注压硫化有如下许多优点：成型硫化周期短、工序简单、机械化自动化程度高、省人省力、产品质量和生产效率高、废边少（20%）。但是，注压机和模具复杂、投资大、加工和维修要求高。注压成型硫化的关键是正确选择注压设备和模具结构、制定合理的胶料配方和工艺。

7.3.3.2. 注压过程与原理 注压法生产模型制品或胶鞋经过下列五道工序：喂料、塑化、注射、硫化、出模。现以螺杆注压机制造模型制品为例说明之（见图22）。

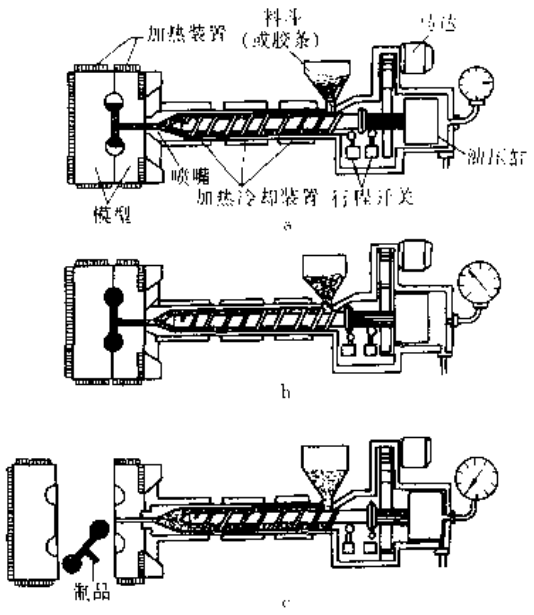


图22 螺杆注压机的操作过程

a. 注射开始；b. 注射毕，硫化；c. 脱模、塑化

将预先混炼好的胶料制成胶带或粒料，盛入料斗（加料口），送入机筒“喂料”。在螺杆旋转的作用下，胶料沿螺槽被推向机筒的前端。在胶料前进过程中，由于强烈的搅拌、变形以及机筒用热油加热，使胶料进一步“塑化”而具有一定流动性，这时由液压操纵的螺杆变为柱塞向前推进，以强大的压力使胶料通过喷嘴强行注入已闭合的热模中，如图22（a）所示。当模型注满胶料后（即注射完毕），此时需“保压”一定时间，以保证胶料密实、压力均匀，并可使分子链松弛以消除内应力。保压后注压机再后退，模内胶料在继续保持所需的硫化压力下进行“硫化”。此时螺杆旋转对胶料进行“塑化”，并将新的胶料推到螺杆端部，端部堆积的胶料对螺杆产生反作用力将螺杆向后推动，直到机筒前部堆满胶料为止，螺杆停转，以备下一次注射，如图22（b）所示。上述机筒中的胶料塑化过程完成时，模型内的胶料已完成硫化，此时通过“程序控制”模型自动开启，顶出成品，如图22（c）所示。然后，再进行下一次注胶，如此循环可连续不停地生产。

注压原理从前面对注压过程的描述中不难了解，在注压过程中橡胶主要经塑化注射和热压硫化两个阶段。

在塑化注射阶段要求胶料粘度低、流动性好，以便顺利地借助压力把胶料注射充满模腔。注射时，为防止焦烧，机筒温度不宜过高，一般控制在80℃左右（不能超过120℃，否则易焦烧）。胶料经喷嘴、流胶槽、浇口等注入硫化模型后便进入热压硫化阶段。由于喷嘴口很窄（一般为2～6mm，见图22），胶料通过时，切变速率剧增，可高达10^3～10^4s^{-1}，胶料激烈剪切摩擦，胶料温度从机筒的塑化温度急剧上升到120℃以上，非常接近硫化温度，在模内再继续加热很快达到180～220℃，就可以在很短时间（甚至几十秒）内完成硫化。在此应特别强调指出的是，从上述分析可见，注压硫化的最大特点是硫化模型中的内层胶料和外层胶料的温度比较一致，从而能实现高温快速硫化，生产效率高、质量好。与此不同的是平板硫化机的模压硫化过程靠热传导使模型中的内外层胶料的温度始终不一致，硫化程度也不一致，故难以高产优质。

7.3.3.3.　注射(压)机与模具　橡胶注射机的分类方法有多种。按注射装置与合模装置的相对位置分为立式、卧式、角式和多功位式；按传动方式可分为液压式和机械式；按模具（工位）数分为单模和多模式；最常见的是按塑化方式（结构）分类，有螺杆式、柱塞式、往复螺杆式（螺杆/柱塞式或简称螺杆式）和带预塑螺杆的柱塞式。常用的往复螺杆式如图22所示。橡胶注射机主要由注射装置、模型系统、加热冷却系统、液压传动和电气控制系统五部分组成。下面主要简介前二者。

注射装置即注射机的塑化和注射系统，其作用是使胶料在机筒内尽快塑化达到注射要求的流动状态、均匀的温度和组分，并以强大的压力和一定的速度将胶料注入模腔。为此，注射装置一般包括塑化部件（机筒、螺杆、喷嘴等）、供料计量装置、螺杆驱动装置、注射油缸和整机移动油缸等。

模型系统包括合模装置和硫化模具两部分。合模装置是保证硫化模具可靠闭合和实现模具启闭动作以及取出制品的部件，它包括固定模板、活动模板、拉杆、合模油缸、制品顶出装置等。硫化模具主要由定模和动模两大部分构成。橡胶注压模具因要开流胶槽（流胶槽也有喷嘴那样的节流作用），所以结构比一般平板硫化机用的模具要复杂。其注胶系统主要包括主流道、分流道、浇口和料斗。注胶系统的作用是将塑化的胶料平稳迅速地注入模腔，并将压力均匀而充分地传递到胶料的各个部分。另外，模具本身要经受高温和高压，同时，为了控制废胶边量，所以需要用高强度钢材制作并精细加工，故造价比普通模具高得多。硫化时，模具通常用电加热，用恒温器保持恒温，也可以用蒸汽或热油加热。

注射机的主要技术特征是“最大注射容积”(cm^3)和“最大锁模力”(kN)。目前国际上常见的规格表示法是cm^3/kN。

7.3.3.4.　注压工艺与胶料配方要点　注压工艺的关键是在适当的温度和压力条件下，使胶料获得良好的流动性能，在尽可能短的成型周期内制得质量合格的产品。橡胶注压工艺的特点之一是高温快速硫化，正因为要硫化，所以又给工艺配方带来许多困难。例如：既要胶料在机筒内有充分的流动性，又要防止焦烧，所以要控制好料温，不能过高。

控制胶料温度主要从机筒温度、注射温度（胶料通过喷嘴的温度）和模具温度（硫化温度）来进行。在橡胶注射过程中，各部分的温度，从加料口到模腔的温度是逐渐升高的。例如：天然橡胶的最高硫化温度在180～200℃较好，在注压操作中各部位温度大致为：进料（20℃）→机筒（115℃）→注射前（125℃）→注射后（150℃）→模腔（180℃）。

注射压力是注压工艺中的一个重要参数，它对胶料充满模具有决定性的作用。注射压力的大小取决于胶料的性能、注射机的类型、模具结构和注压工艺条件等因素。注射压力又会影响注射时间、注射温度。注射压力原则上应在许可压力范围内选择较高值。注射压力又是由模腔内压力等因素反推计算来决定。模腔内平均压力目前多根据经验确定，一般在19.6～68.6MPa范围内（有的推荐在20～40MPa），注射较大的制品用较高的模内压力。设计时，螺杆式注射机的注射压力一般为80～150MPa，柱塞式为140～230MPa，实际使用时只能取机器最大注射压力的80%～90%。例如：某厂六模转盘往复螺杆注射机，其螺杆直径为60mm，其最大注射压力为130MPa。

注射时间是指注射最大容积胶料时所需要的最短时间，对于小型制品约为2～5s，对大型制品或特种胶料也可以超过20s。

螺杆转速升高，机筒内胶料所受的剪切、塑化、均化效果更好，并能获得较高的注射温度，缩短注射时间和硫化时间，但一般不宜超过100r/min，否则会产生包轴现象（即胶料包住螺杆，成圈地跟着螺杆转动），也会混入气泡，对工艺造成不良影响。

注压胶料的配方与普通模压胶料的配方无太大差异，大多数模压胶料都可用于注压。不同之处在于注压法采用高温快速硫化工艺，所以需对配方作适当的调整。主要有：

(1) 特别要注意胶料焦烧问题，对于柱塞式注射机，要求胶料在100℃的机筒中停留12～20min不焦烧；对于往复螺杆注射机，若机筒温度为90～120℃，则胶料门尼焦烧时间必须比胶料在机筒中的停留时间长两倍以上。

(2) 一般来说，普通硫化体系、半有效硫化体系和有效硫化体系都可用于注压制品，但为了充分发挥注压工艺的特点，采用有效硫化体系最为适宜，因为它更能保证硫化胶的耐老化性能。

(3) 注意填充-补强剂对胶料生热、流动性、焦烧和硫化速度的影响。

(4) 软化剂会明显改善胶料的流动性，缩短注射时间，但是，由于生热量降低，注射温度也相应降低，从而延长了硫化时间。

顺便指出，对于热塑性弹性体的注压，与一般胶料的注压在机筒温度、注射压力、模型温度等方面均有所区别[16]。

7.3.4. 热空气硫化

热空气硫化亦称干热硫化。用适当的热源加热硫化装置内部的空气，用热空气进行硫化的方法，即以热空气为介质的硫化方法，常用于靴、鞋和胶布的制造。

用热空气作硫化介质的优点主要有：一是加热温度不受压力限制，可以高压低温，也可以高温低压，比采用蒸汽加热为好；二是比较干燥，不含水分。用热空气硫化所得的产品表面光滑、外观漂亮，且不受罐壁腐蚀的影响，而蒸汽硫化的产品则外表暗钝，有时还会有水渍和黄锈。对某些表面要求光亮的制品如胶鞋，特别是涂有亮油的胶面鞋，要采用热空气硫化。另外，某些特殊的胶料如聚氨酯橡胶易在蒸汽中水解，也要采用热空气硫化。

但是，热空气也有其缺点，一是给热系数小，导热效率很低，硫化时间比蒸汽硫化几乎长一倍；二是热空气中含有大量的氧气，特别是在高温高压下，易使制品氧化。

为了适应热空气导热效率低的特点，用于热空气硫化的胶料中应含活化温度低（活性高）的促进剂，以便使表层胶料迅速定形，而在蒸汽硫化中，就不需要这样做。

为了克服热空气加热时橡胶氧化的缺点，工业上常采用热空气和蒸汽混合硫化介质进行混气硫化，即在硫化的第一阶段以热空气为介质，在第二阶段再通入蒸汽作为介质。胶鞋的硫化采用混气硫化，即开始用0.28～0.35MPa压力的热空气，温度为122～124℃，使胶鞋硫化一定时间，然后再通入蒸汽，进行硫化。这样，可避免在鞋面上出现水迹，保证产品外观质量，又可加速硫化，缩短硫化时间。

热空气硫化设备较简单，可在常压或加压情况下进行硫化。对于胶布可在常压的硫化室进行连续硫化。硫化室内装有针链，其结构与干燥室类似，但针链来回的层数较多，使胶布有足够的加热硫化时间。向室内鼓入热空气，并设法增加室内空气的对流，使室内温度均匀地对胶布进行硫化。胶布连续不断地进入硫化室，在硫化室内来回多次完成硫化便不断送出硫化室。对于胶鞋，通常在加压的卧式硫化罐内进行，如上述的胶鞋混气硫化。

7.3.5. 连续硫化

随着橡胶压出制品的发展，为提高质量、增加产量，对大量生产的密封条、纯胶胶管、电线电缆等都逐步采用连续硫化工艺，其优点是产品不受长度限制、无重复硫化、能实现连续化和自动化、提高生产效率。除了上述的热空气室连续硫化胶布、胶片、乳胶制品之外，常见的连续硫化工艺有：蒸汽管道连续硫化、液体介质连续硫化、沸腾床连续硫化、鼓式硫化机连续硫化以及红外线、高频、微波等连续硫化。

(1) 蒸汽管道连续硫化法 其特点是使制品连续地通过密封的硫化管道进行硫化。硫化管道与挤出机相连，制品经压出后直接进入硫化管道，管道中通入1～2.5MPa的高压蒸汽，管道尾部有高压冷却水进行冷却。硫化管道的两端都安装防止高压蒸汽泄漏的装置。一般采用此法生产电线、电缆和胶管等。

(2) 液体介质连续硫化法 是使用低熔点金属盐（如常用53%KNO_3、40%$NaNO_2$、7%$NaNO_3$混合而成的共熔盐，熔点为142℃）或低熔点合金（如常用42%锡、58%铋的锡铋合金）作硫化介质的连续硫化方法。硫化时先将硫化介质用电加热至180～250℃，然后将半成品迅速通过（通过时间依胶料的硫化条件而定），便可进行硫化。由于熔融盐或熔融合金的密度很大，因而必须用钢带将半成品型材压浸入熔融液中。由于熔融液传热很快，能使半成品迅速受热硫化，在180～250℃下以10～15m/min速度压出硫化制品。但存在易使薄制品和空心制品变形的缺陷。此法常用于胶管、胶条、电缆及其他型材的硫化[16]。

(3) 沸腾床连续硫化法 其所用的“沸腾床”是指在热空气流中悬浮直径为0.15～0.25mm的玻璃珠或粒径为0.2～0.3mm的石英砂为硫化介质的装置。在受热空气流的吹动下，固体粒子悬浮于气体中往复翻动，形成沸腾状态的加热床。呈沸腾状态的介质可以像液体一样流动，并具有良好的传热性能，可以硫化压出橡胶制品。此法与上述热空气连续硫化室相比，由于沸腾床导热系数比空气大50～100倍，所以硫化速度高，硫化装置也小。与盐浴等液体介质连续硫化法相比，沸腾床使硫化介质呈悬浮状态所需的空气压力是很低的，它不会使制品截面变形，故可以硫化断面复杂的空心制品和海绵型材。为防止悬浮热载体粘在硫化制品上，需将压出后的半成品用隔离剂（如滑石粉等）处理。

(4) 鼓式硫化机连续硫化法 是从平板硫化机硫化发展起来的，可避免重复硫化。鼓式硫化机[32]主要由硫化鼓、加压钢带、长度调节轮、电热装置、传动机构及机架等组成。其特点是以一圆鼓进行加热，即圆鼓内通蒸汽或电加热，圆鼓外绕着环形钢带，制品放在圆鼓和钢带之间进行加热加压硫化。钢带起加压作用，压力可达0.5～1MPa。为使制品两侧均匀受热和硫化，钢带外侧用电加热。圆鼓可以转动，转速可根据制品硫化条件在1～20m/min的范围内调节。它主要用于胶板、胶带等的连续硫化。

(5) 红外线硫化法 红外线是一种热射线，它能被大多数物质吸收而转化为热能，使物体温度升高。红外线又具有穿透相当厚的不透明物体的特性，因此能同时加热物体内部，增强加热效果，是一种很好的热源。红外线的发热源一般是使用红外线灯泡、石英灯管、石英碘钨灯、氧化镁管、红外线板、碳化硅灯管等，但它们所发射的红外波长不一，适于不同的制品使用。一般来说，长波红外线适于厚制品的硫化，短波红外线适于薄制品的硫化。红外线硫化是用红外线辐射硫化箱进行加热的，在硫化箱中按适当的位置装上红外灯泡(或灯管、红外线板)，使制品在红外线发热源之间通过而受到辐射加热。通过的速度视制品的硫化条件和设备的长度而定。红外线硫化适用于胶乳制品、雨布、密封条等的硫化。

(6) 高频和微波硫化 高频是指频率为1～100MHz的电磁波，微波(超高频)则指频率为100～100000MHz的电磁波。电磁波是一种高频交变的电场，它可以使偶极材料(即电绝缘体和不良导电体，如橡胶等)的原子或分子极化，并随电场的迅速变化而运动，从而使材料内部本身发热。这种加热方法称为介电加热，适于偶极材料的快速均匀加热。高频加热装置是由高频发生器和电容器(通常是两个平行的电极)组成。只需对电极系统进行特别设计，即可适合于特定形状的物体加热。微波连续硫化装置由挤出机、微波加热炉和牵引装置三部分组成。微波加热炉是连续硫化装置的主要部分，它主要包括微波发生器(微波管，有磁控管和多腔速调管两种)、波导管(传输微波用)和微波加热器(加热橡胶制品用，有行波型、驻波型和辐射型)以及一些微波元件、测量仪器组成。目前用于橡胶硫化的高频加热装置频率为10～15MHz，微波加热炉的频率为915MHz和2450MHz。胶料通过电磁场后，胶温就可迅速升高，据报道只需30～40s时间就可从90℃上升到190℃。微波预热热空气硫化法还可以用于厚制品硫化。高频、微波硫化是一种发展迅速的新工艺，具有效率高、占地少、制品清洁，并适于各种尺寸和断面构型复杂的制品，可用于胶管、胶带、电线、电缆、轮胎等挤出、注压、模压制品的加热硫化。对含填充剂极性橡胶大型压出制品的硫化尤为经济合理[67]。

电子束辐射连续硫化是电子技术在橡胶工业中一种新的应用，它可在室温下交联橡胶大分子，是较有发展前途的新方法[15]。

7.4. 硫化技术的进展

7.4.1. 硫化传热问题与硫化状态的预测、模拟

对于形状较复杂的橡胶制品硫化过程的传热问题，可根据传热学和硫化理论通过计算机辅助，用有限差分法和有限元法来求得数值解[68]。这对提高产品质量和节能都是很有意义的。近年来，中国还研究了硫化过程中温度场分布的近似计算法，用差分法求得轮胎在硫化过程中温度场分布的近似数值解，该仿真系统经实用表明与实际较为吻合[69]。对于硫化状态的预测与模拟，曾提出不少方法，例如图解法和硫化模拟法。前者是用时间-温度-硫化程度关系曲线，后者则是用数学模拟[68]。美国孟山都公司研究出可与硫化仪配套使用的硫化模拟仪，特别适用于研究断面积大或不规则橡胶制品的硫化。此外，还研制出了硫化控制装置——硫化速度积分仪，它能准确地控制硫化周期，自动补偿各种工艺因素变化对硫化程度的影响，使轮胎硫化均匀，从而提高质量、产量并降低能耗。近年中国姚钟尧等[70]研制出微机多路等效硫化效应测定仪，它把测温技术、硫化工艺和计算机技术三者结合起来，经广州珠江轮胎公司实际使用，效果良好。姚钟尧对后硫化传热模型还提出了新的见解。

7.4.2. 共硫化[6]

共硫化包含有同步硫化和两相之间交联这样两层意思。对于高不饱和橡胶之间的共硫化，相对而言比较容易。而较困难的是高不饱和橡胶与低不饱和橡胶等之间的共硫化，但在应用上却具有重要意义。特别是对轮胎新技术要求改善其抗臭氧老化性能和降低滚动阻力来说，就更有意义。例如，在丁苯橡胶中并用30份三元乙丙橡胶，则可使其耐臭氧龟裂性能提高24倍，耐大气老化龟裂性能提高54倍。据报道，实现上述共硫化，大致有如下途径。

(1) 尽量选择具有共硫化基础的共混胶组分。

(2) 选用特种促进剂和合适的硫化体系。

(3) 将共混胶中硫化速度高的组分延迟硫化，而同时将硫化速度低的组分提高硫化速度，以达到同步硫化。

(4) 采用动态硫化法。

7.4.3. 轮胎硫化工艺设备[8,71,72]

轮胎硫化车间的热能消耗约占全厂的75%，因此，提高硫化设备的效率和降低能耗是轮胎工艺设备改进的方向之一。其具体改进内容有：致力于实现全部硫化工艺作业的自动化和全面机械化，甚至有的建立全自动化轮胎厂；开辟外胎的最佳强化硫化条件及检验和控制手段(如用电子技术)；建造现代化的高效(如液压、全自动)定型硫化机和多工位硫化装置；创造在不同硫化阶段都采用微波能的非传统轮胎工艺和设备等。现举例简述之。

(1) 轮胎定型硫化机组 是在定型硫化机的基础上发展起来的一种效率较高的轮胎定型硫化设备。一个机组具有数个乃至数十个固定的硫化工位，但只用一套可移动的公用开合模和装卸胎机构。每个硫化工位各带有一套中心机构、胎模及锁合模机构。可移动的公用机构依次对每个工位进行装胎、定型和开合上模并卸下硫化

好的轮胎。该机组使热效应提高40%～50%，可节省钢材、机电配套产品、机械加工及装配工作量，占地面积少。该机组目前只适用于轮胎和载重轮胎单一规格产品的大批量生产。其灵活性不够，设备尚不完善，有待进一步改进。

(2) 新型高效、高精度的定型硫化机　是全自动和机械化的硫化机，在定型-装卸胎装置、活络模和硫化单元各部件及机构相互作用等方面有更高的精度和可靠性。

(3) 浇铸与注压成型硫化　如用液体橡胶制造浇铸轮胎。又如用液体低聚物（聚氨酯）进行反应性注压成型制造轮胎的弹性部件，再以单根帘线缠绕法高精密地对帘布层和缓冲层进行补强。此外，还用短纤维补强共混胶料代替帘布胎体，通过注射成型法制造出有补强层的轮胎。

7.4.4. 橡胶工业模型制品硫化工艺设备[18]

在精密预成型机、平板硫化机和注压成型机等方面有较快的发展。精密预成型机采用微机控制，在设定挤出重量和护切胶坯数量后，操作自动进行，胶坯的体积精度最精密的可达±0.5%。平板硫化机的进展主要有三：一是推出式自开模平板硫化机，采用微机控制，所有工艺过程自动完成，开模时自动将模具推出和张开，合模时模具上放上胶坯启动按钮即可，既改善了工作条件，又提高了生产效率；二是传递式平板硫化机，其功能介于普通平板硫化机与注压成型硫化机之间，该机结构上的主要特点是在模具的上方设一柱塞式胶料注射机构，注射机构的注射口对准模具的胶料注射孔，利用压力将胶料注入模具，也用微机自动控制，主要用于硫化带金属嵌件的或纯胶的大型橡胶制品（如水泵厂用的橡胶叶轮等）；三是抽真空平板硫化机，它可生产出高质量、没有气泡的高致密性的橡胶制品（如密封件、骨架油封、导电按键、瓶塞等），特别有利于提高厂基橡胶模型制品的合格率。抽真空平板硫化机的抽吸真空度为0.09MPa，自动放气0～9次。关于注压成型机近年主要进展除了在锁模机构、脱模机构、控制系统的改进以及专用橡胶注压成型机（如适用于液态硅橡胶和聚氨酯快速成型）等方面外，在工艺上还开发了抽真空注压成型、注射模压成型、注压传递成型、冷流道注压成型、气体辅助注压成型等[73]，在设备上开发出无人操作小型精密注射机[74]以及配有流变仪的微型注压成型机[75]。

7.4.5. 橡胶工业非模型制品硫化工艺设备[8]

这类硫化工艺设备涉及范围很广，这里在上述的基础上仅简述连续硫化设备和防水卷材生产设备的进展。目前橡胶工业制品中的各种断面形状的条形密封制品已广泛应用于汽车工业和建筑业，据此，开发了多种连续硫化装置：

(1) 北京化工大学研制的带剪切机头的冷喂料挤出远红外线连续硫化密封条装置。

(2) 冷喂料挤出微波连续硫化生产线。

(3) 冷喂料挤出盐浴连续硫化生产线。

(4) 沸腾床连续硫化装置等。

至于鼓式硫化机连续硫化装置，已从传统的一个硫化鼓、一个伸张辊和两个转带辊组成的鼓式硫化机发展为五辊式鼓式硫化机，主要用于硫化运输带，也可以采取其他一些措施来提高鼓式硫化机对制品的压力。此外，还开发了各种鼓式硫化机组。

用于生产防水卷（片）材的工艺设备主要有：(1) 较新的L型机头冷喂料（真空）挤出机-带压硫化箱或多鼓硫化装置；(2) 压延-卷取-硫化罐硫化法；(3) 螺杆挤出机-两辊压延机-鼓式硫化机；(4) 压延机-卷取装置-鼓式硫化机等。一般认为第一种好。

参考文献

[1] 刘大华主编，《合成橡胶工业手册》，137～182页，化学工业出版社，北京，1991年。

[2] 朱敏庄编著，《橡胶工艺学》，2～3页、194～195页、273～301页，华南理工大学出版社，广州，1993年。

[3] 杨顺根、白仲元主编，《橡胶工业手册·第九分册》（上册），修订版，1～15页、19～42页、93～98页、233～235页、280～292页、788～806页、960～966页；（下册），283～287页、829～832页，化学工业出版社，北京，1992年。

[4] 谢遂志、刘登祥、周鸣峦主编，《橡胶工业手册·第一分册》，修订版，1216页，化学工业出版社，北京，1989年。

[5] 周彦豪编，《聚合物加工流变学基础》，16～103页、219～273页、279～344页、348～421页，西安交通大学出版社，西安，1988年。

[6] 周彦豪，"橡胶加工中的一些科学问题"，载于施良和、胡汉杰主编，《高分子科学的今天与明天》，202～212页，化学工业出版社，北京，1994年。

[7] 周彦豪，White, J. L.，橡胶工业，**34** (8)，16 (1987)。

[8] 杨顺根，橡胶技术与装备，(1)，9、(2)，14、(1994)；(1)，1、(2)，13、(3)，9、(4)，17 (1988)。

[9] Nakajima, N., *Rubb. Chem. Tech.*, **53**, 1088 (1980).

[10] 谷传芝，橡胶技术与装备，(4)，1、(5)，9 (1993)。

[11] 王梦蛟、龚怀耀、薛广智主编，《橡胶工业手册·第二分册》，修订版，394～399页，化学工业出版社，北京，1989年。

[12] 山西省化工研究所编，《塑料橡胶加工助剂》，631～634页，化学工业出版社，北京，1983年。

[13] Johnson, P. S., *Elastomerics*, **113** (12), 43 (1981).
[14] Burbank, F. R., *Rubber World*, **208** (4), 27 (1993).
[15] Nekola, K., Asada, M., *Rubber World*, **208** (4), 22 (1993).
[16] 梁星宇、周木英主编,《橡胶工业手册·第三分册》,修订版,605～728页、1011～1037页、1110～1243页,化学工业出版社,北京,1992年。
[17] 章佩瑜、胡跃营,橡胶工业,**34** (4), 19 (1987)。
[18] Palmgren, H., *Rubb. Chem. Tech.*, **48**, 462 (1975).
[19] Nakajima, N., *Rubb. Chem. Tech.*, **57** (1), 153 (1984).
[20] Nakajima, N., *Rubb. Chem. Tech.*, **55** (3), 931 (1982).
[21] Nakajima, N., *Rubb. Chem. Tech.*, **54** (2), 266 (1981).
[22] Nakajima, N., Collins, E. A., *Rubb. Chem. Tech.*, **49** (1), 52 (1976).
[23] 志贺周二郎,古田元信,日本ゴム協会誌,**55**, 491 (1982).
[24] 周毅才,现代化工,**3** (4), 50 (1983)。
[25] 王见智、杨继忠,橡胶工业,(6), 27 (1979)。
[26] 张海、张生贵、蔡群英等,橡胶工业,**40** (6), 348～352 (1993);张海、陈可娟,合成橡胶工业,**19** (3), (1996)。
[27] E. Γ. 沃斯特罗克努托夫等著,周彦豪等译,《生胶和混炼胶的加工》,125～224页,化学工业出版社,北京,1985年。
[28] Menough, Jon, *Rubber World*, **188** (4), 14 (1984).
[29] 紫波、杨顺根、虞心尚,橡胶技术与装备,(1), 29 (1992)。
[30] Johnson, P. S., *Elastomerics*, **115** (1), 9 (1983).
[31] 张海、蔡群英、郑耀良,橡胶工业设计(橡胶技术与装备),(2), 1 (1984)。
[32] Michael, A., *Rubber World*, **204** (4), 20 (1990).
[33] 盛德修,橡胶技术与装备,(3), 24 (1991)。
[34] 程源、王传军,橡胶工业,**36** (5), 276 (1989)。
[35] Peter, J., Weckerle, G., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **43** (10), 896 (1990).
[36] Johnson, F., Weckerle, G. et al., *Rubb. Chem. Tech.*, **65** (1), 264 (1992).
[37] 满超,橡胶工业,**40** (10), 599 (1993)。
[38] 陈国璋,橡胶工业,**40** (8), 464 (1993)。
[39] Freakley, P. K. et al., *Rubb. Chem. Tech.*, **52**, 134 (1979).
[40] Min, K., White, J. L., *Rubb. Chem. Tech.*, **58** (5), 1024 (1985).
[41] Min, K., White, J. L., *Rubb. Chem. Tech.*, **60**, 361 (1987).
[42] Hu, B., White, J. L., *Rubber World*, **208** (4), 17 (1993).
[43] White, J. L., *Rubb. Chem. Tech.*, **65** (3), 527～549 (1992).
[44] White, J. L., in: Eirich, F. R. (ed.), "Science and Technology of Rubber", Chap. 6, Academic Press, N. Y., (1978);周彦豪译,"未硫化胶料的流变行为",橡胶译丛,(3) 1;(4) 1;(5) 1;(6) 1;(1985);(1) 1;(2) 1,(1986)。
[45] 周彦豪、赵素合、李培金、朱平、陈丹清,橡胶工业,(8), 36 (1985)。
[46] 刘植榕、汤华远、郑亚丽主编,《橡胶工业手册·第八分册》,修订版,522页,化学工业出版社,北京,1992年。
[47] 周彦豪、赵素合、宿其、张乃武,合成橡胶工业,**9** (5), 348 (1986)。
[48] 周彦豪、柳百坚、王明杰,合成橡胶工业,**4** (6), 453 (1981)。
[49] 周彦豪,合成橡胶工业,**11** (2), 147 (1988)。
[50] Green, W., Luscalu, R., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **46** (12), 968～973 (1993).
[51] 大熊忠昭,ポリファル,**30**, 854 (1993).
[52] White, Liz, *Europ. Rubb. J.*, (11), 29 (1991).
[53] 陈伦纪,橡胶工业设计(橡胶技术与装备),(2), 7 (1987)。
[54] 周彦豪、张立群、李岩、吴卫东、陈涛、李东红,广东工学院学报,**12** (4), 1～9 (1995)。
[55] Brzoskowski, R., White, et al., *Rubb. Chem. Tech.*, **60** (5), 945 (1987).
[56] 章玉清、陈伦纪,橡胶工业,**41** (2), 88 (1994)。
[57] Song, H. J., White et al., *Adv. Polym. Tech.*, **8** (4), 431 (1988).
[58] Shin, K. C., White et al., *Rubb. Chem. Tech.*, **66** (1), 121 (1993).
[59] 唐国俊,"高聚物加工流变学与工艺、机械关系的若干探讨",第三届全国流变学学术会议论文集,90T05,《流变学进展》(江体乾主编),21页,华东化工学院出版社,1990年11月,上海;"流变学在高聚物加工机械设计和加工过程调控中的应用",第四届全国流变学学术会议论文集,《流变学进展》(唐国俊主编),33页,华南理工大学出版社,1993年11月,广州。
[60] 陈伦纪、崔时虎,特种橡胶制品,(2), 46 (1991)。
[61] Zhou, Y. H., Li, J. Z., Wu, W. D., Sun, Z. H., *Macromol. Reports*, **A28** (Suppl. 1), 31 (1991).
[62] 周彦豪,化工进展,(3), 18 (1988)。
[63] 叶元清,橡胶技术与装备,(1), 19 (1993)。
[64] 巫静安、吴其晔,橡胶技术与装备,(2), 13 (1989);(4), 5 (1987)。
[65] 周彦豪,"注压",载于邓本诚、纪奎江主编,《橡胶工艺原理》,第十五章,化学工业出版社,北京,1984年。
[66] 李兆云,橡胶工业,**41** (3), 170 (1994)。

[67] Krieger, B., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **66**, 33 (1992).
[68] P. K. 弗里克利著，周国盛、李元石、周彦豪等译校，《橡胶加工和生产组织》，第六章，化学工业出版社，北京，1992年。
[69] 朱国军等，橡胶工业，(12)，23 (1987)。
[70] 姚钟尧、姚耀文，轮胎工业，(9)，23 (1993)；特种橡胶制品，**11** (5)，41 (1990)。
[71] Горшеев, В. К., Пискотин, П. М., *Каучук и резина*, (2), 2 (1990).
[72] Постернак, А. Г., *Каучук и резина*, (1), 12 (1990).
[73] 叶春葆，橡胶技术与装备，(4)，9 (1991)。
[74] 安瑛、程源，合成橡胶工业，**17** (6)，331 (1994)。
[75] Schulze, V. et al., *Gummi Fasern Kunststoffe*, **44** (4), 182 (1992).

基本参考文献

1. Blow, C. M., Hepburn, C., "Rubber Technology and Manufacture", Butter Worth, London, 1992.
2. 梁星宇、周木英主编，《橡胶工业手册·第三分册》，修订版，化学工业出版社，北京，1992年。
3. 杨顺根、白仲元主编，《橡胶工业手册·第九分册》，修订版，化学工业出版社，北京，1992年。
4. 刘大华主编，《合成橡胶工业手册》，化学工业出版社，北京，1991年。
5. 周彦豪编，《聚合物加工流变学基础》，西安交通大学出版社，西安，1988年。
6. 朱敏庄编著，《橡胶工艺学》，华南理工大学出版社，广州，1993年。

xiangjiao peihe

橡胶配合 Rubber Compounding

纪奎江 青岛化工学院橡胶工程学院

1. 橡胶配方 …… 812
1.1. 基本配方 …… 812
1.2. 实用配方 …… 812
2. 橡胶的并用 …… 813
3. 橡胶硫化体系 …… 814
3.1. 硫化体系 …… 814
3.1.1. 硫化剂 …… 814
3.1.2. 硫化促进剂 …… 815
3.1.3. 硫化活性剂、防焦剂 …… 816
3.2. 硫化促进剂的并用体系 …… 817
3.2.1. 硫化促进剂的并用原则 …… 817
3.2.2. 硫化促进剂的并用类型及特性 …… 817
3.3. 高温快速硫化体系 …… 818
3.3.1. 特点 …… 818
3.3.2. 配合剂的选择 …… 819
3.3.3. 有效硫化和半有效硫化体系 …… 819
4. 橡胶防护体系 …… 820
4.1. 橡胶热氧化与防护 …… 820
4.2. 橡胶臭氧化与防护 …… 820
4.3. 橡胶的疲劳老化与防护 …… 821
4.4. 防老剂的使用原则及并用 …… 821
5. 橡胶增强和填充体系 …… 822
5.1. 炭黑 …… 822
5.2. 白色填料 …… 824
5.3. 纤维填料 …… 825
6. 橡胶软化与增塑体系 …… 826
6.1. 橡胶软化剂 …… 826
6.2. 橡胶增塑剂 …… 827
7. 橡胶的粘合 …… 828
7.1. 橡胶与橡胶的粘合 …… 828
7.2. 橡胶与纤维织物的粘合 …… 828
7.2.1. 纤维织物浸胶法 …… 828
7.2.2. 直接粘合法 …… 829
7.3. 橡胶与金属的粘合 …… 829
7.3.1. 未硫化橡胶与金属的粘合 …… 829
7.3.2. 硫化橡胶与金属的粘合 …… 830
8. 物性与配方设计 …… 830
8.1. 拉伸强度 …… 830
8.2. 定伸应力 …… 830
8.3. 伸长率及永久变形 …… 831
8.4. 回弹性 …… 831
8.5. 硬度 …… 831
8.6. 压缩永久变形 …… 831
8.7. 撕裂强度 …… 831
8.8. 耐磨耗性 …… 832
8.9. 耐屈挠性 …… 832
8.10. 耐疲劳性 …… 832
9. 加工性能与配方设计 …… 832
9.1. 可塑性 …… 832
9.2. 混炼特性 …… 833
9.3. 包辊性 …… 833
9.4. 早期硫化 …… 833
9.5. 喷霜 …… 833
9.6. 胶料压延能力 …… 834
9.7. 胶料的挤出特性 …… 834
9.8. 连续硫化 …… 835
10. 特种性能橡胶配合原则 …… 835
10.1. 耐高温橡胶 …… 835
10.2. 耐低温橡胶 …… 836
10.3. 耐油橡胶 …… 836
10.4. 耐酸碱橡胶 …… 838
10.5. 耐辐射橡胶 …… 839
10.6. 耐燃橡胶 …… 839
10.7. 耐真空橡胶 …… 840
10.8. 耐臭氧橡胶 …… 840
10.9. 减震橡胶 …… 841
10.10. 电绝缘橡胶 …… 841
10.11. 导电橡胶 …… 842
10.12. 磁性橡胶 …… 843
10.13. 水声橡胶 …… 843
10.13.1. 吸声橡胶 …… 843
10.13.2. 透声橡胶 …… 844

10.13.3. 反声橡胶 …… 845
10.14. 透明橡胶 …… 845
10.15. 多孔橡胶 …… 845
10.16. 吸水膨胀橡胶 …… 846
10.17. 硬质橡胶 …… 847
基本参考文献 …… 848

单纯的天然橡胶、合成橡胶、热塑性橡胶，不论是未硫化胶还是硫化胶，其性能都无法满足橡胶的各种用途。因此，必须在橡胶加工中加入相关的各种配合剂。在工艺加工上橡胶与各种配合剂(或称助剂)按确定的用量配比精确称量的操作叫做配合 (compounding)。配合的依据是橡胶配方，即橡胶与各种配合剂的最佳配比组合，完成这一工作的过程常称作橡胶配方设计。这在橡胶工业中是占有重要地位的技术工作之一。

从1839年发明橡胶硫化法开始，橡胶配方设计已经历了150多年的历史。随着橡胶科学技术的发展、各种新材料的不断涌现，虽然至今尚不能用理论计算的方法确定各种原材料的最佳配比用量，亦不能准确得出配方与橡胶物性的定量关系，但现代橡胶配方体系，除基础材料生胶之外，各种配合剂的应用品种和用量范围相对来说已比较固定。通常都包括有下列配合体系组成，即：(1) 硫化体系；(2) 防护体系；(3) 增强与填充体系；(4) 软化与增塑体系；(5) 专用材料配合体系。

橡胶配方设计的目的必须达到三个方面的要求：一是橡胶的物性符合各项技术指标的要求；二是胶料能经受混炼、压延、挤出、成型及硫化等工艺加工；三是满足前两项要求时胶料具有最低的成本。这三个方面取得最佳的综合平衡，则是配方设计工作者所追求的目标。

1. 橡胶配方

1.1. 基本配方

基本配方是橡胶配方设计的基础，即不同物性配方和制品配方都是在此基础上经扩展拟定出来的。基本配方常用于研究或鉴定新胶种、新配合剂。一般采用传统配合量以便于比较，并要求尽可能简单。表示方法是以生胶的重量为100份，其他配合剂用量都相应以重量份(以下简称份，phr) 表示。例如天然橡胶的基本配方，按中国NK002—64规定如表1所示。

天然橡胶根据国际标准ISO 1658 1973规定，分有纯胶和填充炭黑胶两种基本配方，各不同国家和公司也有自己规定的基本配方，以用于检验胶料性能。

合成橡胶一般都指定有添加炭黑或白色填料的基本配方，它是根据合成橡胶公司的具体情况拟定的，各种不同合成橡胶的基本配方是不相同的，都可作为配方设计的基础。有关资料和技术手册均有记载。

表1 天然橡胶检验配方

组 分	重量份	用量，g
天然橡胶	100.00	300.00
硬脂酸	0.50	1.50
氧化锌	5.00	15.00
促进剂M	0.70	2.10
硫 黄	3.00	9.00
合 计	109.20	327.60

胶料混炼设备及条件：炼胶机规格为 ϕ (150～160) mm×320mm；辊温为50～60℃；速比为1：(1.80～4)；挡板距离为250～270mm。

1.2. 实用配方

实用配方亦即生产配方，它是在胶料性能配方的基础上，根据橡胶制品使用要求并结合实际生产条件(如工艺方法和条件、设备类型等因素) 制定的实际投产用配方。图1列出了实用配方的拟定程序。橡胶配方组成及一般用量见表2。

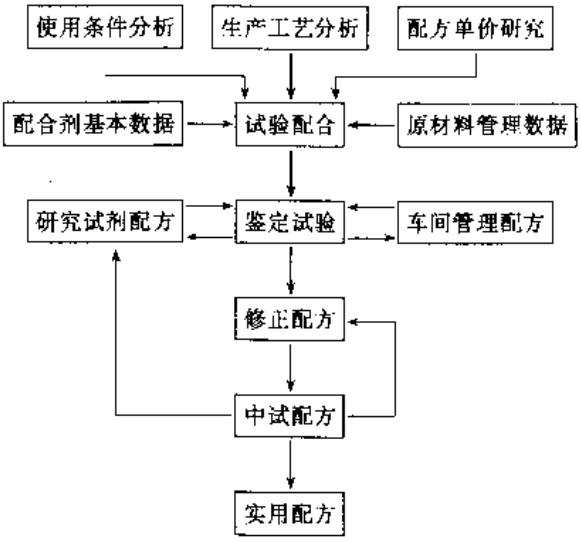


图1 实用配方拟定程序

表2 橡胶配方组成及一般用量

组 成	一般用量，phr
橡 胶	100
硫 黄	1.5～3

续表

组　成	一般用量，phr
硫化促进剂	0.5～2
氧化锌	0.5～4
硬脂酸	1～3
防焦剂	0.2～1
防老剂	1～3
炭黑	40～60
填充剂	20～80
软化剂	5～20
塑解剂	0.3～1

2. 橡胶的并用

橡胶工业中，不同胶种的混合使用早已被广泛利用，这种不同橡胶的掺合常被称为“并用”。由此看来，所谓橡胶并用就是指两种或两种以上的橡胶经过一定加工方法而获得新并用体系的过程。但仅此是不够的，由于合成橡胶品种的增多及其他高分子材料在橡胶工业中的应用，对橡胶并用概念的理解必须做如下修正：

(1) 并用的范围不只限于橡胶和橡胶，还包括橡胶与合成树脂（或塑料）。

(2) 化学组成及结构都相同的橡胶，从高分子材料合成时具有多分散性观点出发，可看作是分子量不同的橡胶的并用，而对化学组成相同、立体结构不同的橡胶，其相互并用也视作是改变橡胶性质的一个方法。

(3) 并用所指的是在生胶状态，而不是指加入某些橡胶助剂或高分子添加剂后。

(4) 最近，已扩展到橡胶和预聚物、橡胶和低聚物、橡胶和调聚物，甚至橡胶和单体之间的并用，即橡胶和分子量较低的物质相混合，并且研究的着眼点是几种物质在彼此间的化学反应，而不是物理的混合；并用所得的最终产物则是以橡胶为母体的高分子复合制品，而这些复合体已有在加工过程中逐次形成的趋势，从而构成新的工艺加工方法。

橡胶并用的主要目的是：提高和改进橡胶制品的性能，拓宽橡胶的工程用途；其次是改善橡胶的工艺加工性能，特别是对合成橡胶尤为重要；第三是降低某些橡胶的成本。这三方面与橡胶配方设计的目的要求是完全一致的。

橡胶的并用过程牵涉到橡胶本身的分子结构，分子量大小及其分布、结晶能力、表面张力、热力学的相容性及扩散作用等一系列高分子物理学问题。现在橡胶工业很重视这方面的研究，对并用工艺也起到了一定指导作用。但是，橡胶并用的理论还需深入研究，各种说法也不一致，已明了的主要影响因素有如下几种。

(1) 相容性　对橡胶来说，天然橡胶和顺丁橡胶、异戊橡胶等能以任意比例混合，最终达到相容状态。而天然橡胶与丁基橡胶就不能均一的混合，若硬性地进行机械混合，则因为它们的相容性很差，所得硫化胶的实际使用性能会显著下降。橡胶不同于低分子化合物，其混合理论更加复杂，其中最重要的因素就是并用体系的相容性。从应用观点看，如果混合的不均匀，非但达不到并用的目的，反会影响到工艺加工，特别是硫化。由此，并用问题的焦点是两种橡胶或橡胶与树脂能否相互混合以及混合后达到什么样的相容程度。

因橡胶本身粘度很大，高分子的布朗运动不像液体那么容易，其扩散速度较慢，这对大分子的位移造成很大的阻力，严重影响橡胶间的互容作用。为此，工业生产中都用机械力强化分子的运动，用提高温度和加入软化剂的方法来降低粘度，以促进两种橡胶的混合。所得产物从宏观上看虽没有相分离，但是真正达到溶解分散状态也不是很多的。其原因总括起来有以下几点：橡胶的极性、内聚能密度、橡胶的结晶、橡胶的分子量等。各种橡胶和树脂的相容性如图 2 所示，橡胶的溶解度参数见表 3。

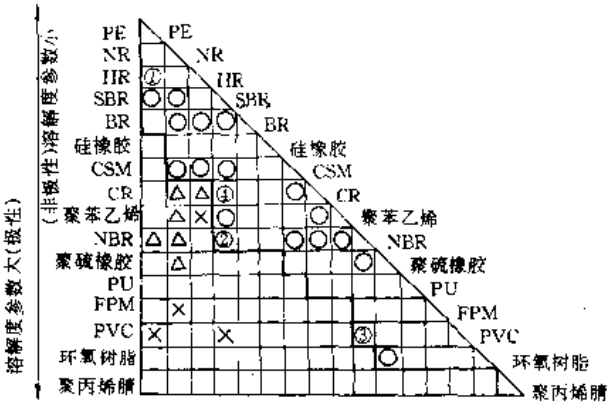


图 2　聚合物并用的相容性

(黑线以上为可并用范围，以下为不能并用范围)

○ 能并用；△ 并用困难；× 不能并用

① IIR+PE；② SBR+NBR=ABS；

③ PVC+NBR；④ SBR+CR

(2) 分散性　高分子固体橡胶的粘度即使在 100℃时也高达 10^6～10^9Pa·s (10^9～10^{10}P)，纵然选择相容性较好的两种橡胶，用开炼机或密炼机在高剪切作用下进行混合，要达到像低分子液体那样呈分子状态的均一分散也是很困难的。所以，橡胶高分子的粗视布朗运动不像液体那样自由，扩散速度较慢，从外表看好似均一的混合，可是由于在 A 橡胶中 B 橡胶的分散状态在广泛的范围内变化，并用胶的物理性能将产生很大的差异。

两种橡胶混合时，由于相容性不一致，可以产生两种不同的分散状态，即均相分散状态和非均相分散状态。均相分散状态表明两种橡胶高分子呈现单分子分散，亦即

完全的相容状态，譬如，增塑剂在橡胶中即可达到分子状态的分散，折射率不同的橡胶进行混合时，得到透明的橡胶，也说明达到了这种状态。但是实际上橡胶并用达到均相分散状态的可能性是很小的，大部分是非均相分散状态，即并用组分之间仍然保持一定的相界面，以不连续相（岛相）分散于连续的另一相（海相）中的分散状态。

表3 橡胶的溶解度参数

橡胶名称	溶解度参数平均值 $(J/cm^{3/2})^{1/2}$
二甲基硅橡胶	14.9
乙丙橡胶	16.2
丁基橡胶	16.0
天然橡胶	16.5
顺丁橡胶	17.2
异戊橡胶	17.0
丁二烯/甲基乙烯基吡啶(75/25)橡胶	19.1
丁苯橡胶	
苯乙烯含量15%	17.3
苯乙烯含量28.5%	17.5
苯乙烯含量40%	17.6
氯磺化聚乙烯	18.2
丁腈橡胶	
丙烯腈含量18%	17.8
丙烯腈含量25%	19.1
丙烯腈含量30%	19.7
丙烯腈含量40%	21.0
聚硫橡胶	18.8
氯丁橡胶	18.1

橡胶工艺加工中，以一般机械混合法得到的并用体大多是非均相分散状态。应该指出的是对于一种并用体（均相分散状态除外），就其总体而言，不可能只单纯地存在一个状态，而常常是几种状态并存，只不过其中以某一级为主而已。

表4所示为各种橡胶在经充分混合之后所达到的分散状态。

表4 并用体系的混合状态

并用橡胶	门尼粘度 ML-4100℃	分散粒子直径，μm	溶解度参数
高门尼SBR/NR	90/53	6	8.54/8.15
NR/SBR	53/50	2	8.15/8.54
CR/SBR	53/52	0.5	9.38/8.54
NR/古塔波胶	53/128	0.2～1.0	8.15/8.15
BR/NR	50/53	0.5	8.38/8.15
顺式BR/反式BR	12/46	0.5	8.38/8.38

（3）共硫化性 橡胶并用的另一个重要因素是共硫化性。它是指并用橡胶的硫化体系选择和硫化速度调整问题。对相同硫化体系的橡胶，就硫化速度而言，通用橡胶以天然橡胶为最快，其次是异戊橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶。硫化速度较慢的橡胶，可采取减少硫黄用量、增加硫化促进剂的方法，以与天然橡胶的硫化速度互相配合。一般对同一硫化速度的橡胶，天然橡胶为高硫黄、低促进剂配合体系，丁苯橡胶采用低硫黄、高促进剂配方，顺丁橡胶则处于两者中间。橡胶硫化速度的差异与其分子结构的关系很大。

不同硫化体系的橡胶（如天然橡胶与氯丁橡胶或丁基橡胶）并用，虽可提高并用体系的加工性能，但因缺乏共硫化性能，所得硫化胶的性能比平均值还低，不能获得满意的性能。把丁基橡胶卤化或提高不饱和度可改善与天然橡胶的共硫化性。选用适宜的共硫化剂，比如天然橡胶与氯丁橡胶的共硫化剂可为醛类物质，则并用胶的性能也差不多呈直线变化。

从实际生产看，并用橡胶的共硫化性与分散性是不可分割的。试验证明，橡胶相互之间分散得越均匀，硫化胶的物理性能越好。但是，如前所述，并用橡胶多为非均相分散状态，由于两相间硫化程度的差异以及两相界面之间的不同橡胶能否交联（接枝）等因素，对硫化胶物性有决定性影响。而促成并用橡胶两相间硫化程度不均的原因是存在硫化剂溶解度和扩散的差异，硫化时由于硫化剂偏向于扩散到溶解度大的橡胶，导致硫化速度快，结果造成过硫和欠硫的两种橡胶并存，从而异相间形成不均一硫化，使并用橡胶物性下降，这是要特别注意的。例如三元乙丙橡胶（EPDM）与丁苯橡胶并用，效果就不够好。若将EPDM用各种硫化促进剂做接枝处理，可大大改善对NR的混合性，用加成硫黄方法亦可改进EPDM并用体系耐疲劳、耐屈挠性能。

此外，并用橡胶界面间的化学反应直接关系到并用体的物性；并用橡胶的填料分布、流动特性及流变学也直接影响着未硫化胶的粘性、包辊特性、挤出性能、注射性能，所以在实际生产上都是十分重要的。

3. 橡胶硫化体系

3.1. 硫化体系

硫化体系是橡胶中最为重要的配合体系之一。通常是由包括硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂及防焦剂在内的配合剂组成的。

橡胶的硫化是使具有线性结构的未硫化胶转变成为三维网状结构硫化胶的过程，宏观上亦即塑性胶料转变成高弹性橡胶的工艺过程，该过程也叫做交联。

除某些热塑性橡胶不需硫化外，天然橡胶与各种合成橡胶都需配以硫化剂进行硫化。经硫化后得到的弹性橡胶（即硫化胶），才能满足橡胶制品的使用要求。

3.1.1. 硫化剂

1839年发现元素硫可作为天然橡胶的硫化剂，1915年发现有机过氧化物可作为天然橡胶的硫化剂，后来随着各种各样合成橡胶的出现，以及天然橡胶应用技术的

不断提高，硫化剂的品种和数量日趋增加。按化学结构可将硫化剂分为：元素硫、硫给予体、过氧化物、醌类、胺类、树脂类、金属氧化物以及其他硫化剂。

元素硫硫化剂中的典型代表物是硫黄，它是橡胶工业中最基本、最重要的硫化剂。采用普通硫黄-促进剂-活性剂体系所得的硫化胶具有综合性能好、成本低等优点，因此在橡胶工业中，特别是在轮胎工业中仍占据主导地位。不溶性硫黄能避免喷硫，也不易焦烧，可用于特别重要的制品或部件。

硫给予体是指那些硫化时能释放出硫黄的化合物，因此可以不另加硫黄或少加硫黄。主要品种是秋兰姆的二硫化物或四硫化物。其他硫给予体还有很多，比较重要的是二硫代二吗啉（DTDM）。

过氧化物交联剂在工业上广泛使用的是有机过氧化物，主要有二叔丁基过氧化物（DTBP）、过氧化二异丙苯（DCP）和 2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧）己烷。用过氧化物交联可得 C—C 交联键。它们不仅用于交联饱和橡胶，而且也可用来交联一些不饱和橡胶。有机过氧化物的分解及其交联均为自由基型反应。作为交联剂用的过氧化物应满足以下要求：贮存稳定；加工操作安全；不引起焦烧；在某一温度以下不分解，而在这一温度以上则分解速度快、交联效率高等。

用过氧化物交联橡胶，一般说来，具有交联时间短，交联产物热稳定性好、耐热老化、压缩永久变形低等优点；缺点是机械性能，特别是耐撕裂性能差，此外有机过氧化物安全性差，易分解、易燃、易爆，故贮存和运输中均需特别注意。

金属氧化物（如氧化锌、氧化镁等）通常用作氯丁橡胶的硫化剂。若单用氧化锌，则易焦烧、硫化胶机械性能差；若单用氧化镁，虽操作安全，但硫化时间长，硫化程度和硫化胶性能一般。所以多年来一直沿用氧化锌（5 份）-氧化镁（4 份）并用体系。这一体系的综合性能较好，但氧化镁的质量必须严格控制。另一点是氧化锌必须在混炼最后时加入，早加入易引起焦烧，晚加入则分散不好，影响成品质量。

醌与橡胶的作用早已研究过，但至今并未用于工业。只有醌的衍生物（如对醌二肟、二甲苯酰对醌二肟）现多用作丁基橡胶的硫化剂。用醌类硫化的硫化胶虽然强度和压缩永久变形比硫黄硫化胶差，但有抗臭氧性能好、硫化速度快、定伸应力高等优点，故广泛用于电气橡胶制品和硫化胶囊、水胎的制造中。

多官能团胺类化合物主要用于丙烯酸酯橡胶和氟橡胶。三亚乙基四胺使丙烯酸橡胶具有良好的变形性能。胺类硫化剂也是氟橡胶的主要交联剂，但容易焦烧，对加工安全不利，因此逐渐发展了以“封闭胺”的化合物（如己二胺氨基甲酸盐、乙二胺氨基甲酸盐）来提高加工安全性的新方法。当用胺类作硫化剂时，必须添加金属氧化物。此时，金属氧化物不仅作为活性剂以加速硫化反应，而且也是硫化反应中所生成的氟化氢的接受体。氟橡胶使用胺类作硫化剂时，其硫化胶具有优良的机械性能和耐老化性能，并具有良好的压缩变形，但其耐酸性能不如过氧化物交联。

树脂硫化剂主要用于丁基橡胶的硫化（如硫化水胎），使之具有优良的耐热性和耐高温性能。若要加快硫化速度，一般需加氧化亚锡作为活性剂。这类物质偶尔也用于三元乙丙橡胶的硫化。树脂硫化剂在加工中能使胶料塑性增大，但硫化后胶料硬度较高。树脂硫化剂的主要缺点是焦烧倾向大。

近年来，在改善天然橡胶硫化返原性问题的研究中，发现马来酰亚胺具有良好的耐返原性。它们一般用有机过氧化物或噻唑类促进剂作为引发剂，在硫化过程中，马来酰亚胺分子中双键打开与橡胶分子形成交联。这种硫化胶耐返原，且耐热老化，在高温下的物理机械性能较好，看来很有发展前途。

3.1.2. 硫化促进剂

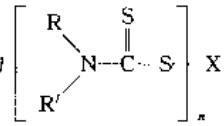
促进剂在橡胶硫化中起着非常重要的作用。加入少量促进剂，可以大大加快橡胶与硫化剂之间的反应，提高硫化速度、降低硫化温度、缩短硫化时间、减少硫化剂用量，同时硫化胶的物理机械性能、化学性质以及外观也能得到相应的改善。因此，促进剂已是橡胶工业必不可少的原材料之一。

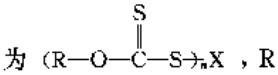
促进剂分无机物和有机物两大类。无机促进剂自发现以来已有百余年，但因其效率低、硫化胶性能差，除了在个别情况下少量使用外，目前已为有机促进剂所取代。由于有机促进剂的效能高、硫化特性好、硫化胶物理机械性能与老化性能优良，使这类促进剂得到迅速发展。按化学结构可将其分为：二硫代氨基甲酸盐类、黄原酸类、秋兰姆类、噻唑类、次磺酰胺类、醛胺类、胍类、硫脲类、胺类等。

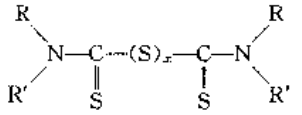
按促进效果大小可将促进剂分为：超促进剂、中超促进剂、中速促进剂和弱促进剂四种。由于橡胶类型不同，同一促进剂对不同橡胶硫化的促进作用亦不相同。对天然橡胶和多数通用合成橡胶（如丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶）来讲，一般属于超促进剂的有二硫代氨基甲酸盐、黄原酸盐和秋兰姆类促进剂；属于中超的有噻唑类、次磺酰胺类和一部分醛胺类促进剂；中速促进剂有硫脲、胍和一部分醛胺类促进剂；弱促进剂有胺类和一部分醛胺类促进剂。

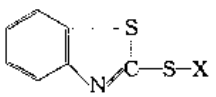
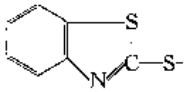
按促进剂与硫化氢反应时所呈现的酸碱性，又可把它分为酸性、中性和碱性促进剂。属酸性的有二硫代氨基甲酸盐、黄原酸盐、秋兰姆及噻唑类促进剂；属碱性的有胍类、醛胺和胺类促进剂；属中性的为次磺酰胺和硫脲类促进剂。对不同的胶料，应选择合适类型的促进剂。

为了正确选用促进剂，需要掌握各类促进剂的基本特性。

二硫代氨基甲酸盐类，通式为  ，R和R'可以是烷基、环烷基或芳基，X可以是Zn、Cd、Cu、Pb、Fe、Bi、Se、Te、Na、K或NH_4等离子。最常用的是锌盐，如二甲基二硫代氨基甲酸锌（促进剂PZ）、二乙基二硫代氨基甲酸锌（促进剂ZDC）、二丁基二硫代氨基甲酸锌（促进剂BZ）和乙基苯基二硫代氨基甲酸锌（促进剂PX）等。本类属超促进剂，因焦烧时间太短，一般用于胶乳。

黄原酸类，通式为  ，R为烷基，X为Na或Zn。常用的是异丙基黄原酸钠、异丙基黄原酸锌和正丁基黄原酸锌。这类也属于超促进剂，一般用于胶乳。

秋兰姆类，通式为  ，$x=1$、2、4，R和R'为烷基、环烷基或芳基。常用的有二硫化四甲基秋兰姆（TMTD）和一硫化四甲基秋兰姆（TMTS）。虽属超促进剂，但活性低于前两类，故可用于干胶。除TMTS外亦可作硫化剂。秋兰姆二硫化物和多硫化物在硫化温度下能释放出活性硫，不另加硫黄亦可进行硫化，这就是通称的“无硫硫化”。秋兰姆作促进剂时，在硫化温度不太高的情况下，硫化平坦性较宽，可以减少过硫危险。秋兰姆二硫化物的低硫或无硫硫化胶料的硫化平坦性很宽，可在较高的温度下进行硫化。用秋兰姆作促进剂的硫化胶，其物理机械性能和老化性能取决于促进剂和硫黄用量比。大体说来，常规硫黄用量的硫化胶，其物理机械性能优良、定伸应力较高、耐老化性能也比较好。若采用低硫高促配合，则硫化胶耐热老化性能优良，硫化返原性小。在无硫硫化或低硫硫化胶料中加入少量促进剂M或DM，可增加其活性，并可防止喷霜。

噻唑类促进剂，通式为  ，X可为H、金属、有机基或  。噻唑类促进剂是一种酸性中超促进剂。可为碱性物质所活化，如二苯胍可加快其硫化速度。单用时交联度低，加入少量碱性物质或第二促进剂时则有所改进。在一般温度范围内，能使橡胶快速硫化、硫化曲线平坦、物理机械性能优良，是当前重要的通用促进剂。缺点是焦烧性能不如次磺酰胺促进剂；此外硫化胶带有苦味，不适用于与食物接触的橡胶制品。常用的是促进剂M、DM和MZ，其中以DM用量最大，M次之。

次磺酰胺类促进剂按其化学结构应属噻唑类的衍生物，但由于它有独特的后效性，与噻唑类促进剂相比，其特点是焦烧时间比较长、硫化速度比较快（促进剂DZ除外），因而可以改善胶料的加工安全性，并可采用较高的加工温度以提高生产率。尤其随着细粒子炉法炭黑的广泛应用，对胶料的加工安全性的要求更加苛刻，因而次磺酰胺促进剂得到了相应的发展。目前该类促进剂消耗量最多的是促进剂CZ，其次是NOBS。在国外促进剂NS的消耗量与CZ不相上下。次磺酰胺类促进剂对胶料的焦烧性能和硫化速度的影响，与促进剂分子中胺的结构和性质（如碱性强弱、位阻效应）以及促进剂的分解速度和分解程度有关。次磺酰胺的分解则与分子中氮-硫键结合力强弱有关。一般说来，胺的碱性愈强，硫化速度愈快；胺基位阻效应愈大，则焦烧时间愈长，但硫化速度往往有所降低。

醛胺类促进剂是由脂肪族醛与氨或胺（脂肪族胺或芳香族胺）缩合而得的产品。这一类促进剂在硫化特性和工艺性能方面差别很大，如丁醛苯胺（促进剂808）虽是一种比较强的促进剂，但总的来说，此类促进剂是比较弱的，常作为第二促进剂用于厚壁制品。

胍类促进剂中主要是促进剂D和DOTG，属于中速促进剂，焦烧时间中等，极少单独使用，大都用作第二促进剂。如促进剂D与M或DM并用，能提高硫化速度，改善硫化胶性能，有良好的协同效应，是生产中常用的并用体系。它们的缺点是焦烧性能差，但由于价格低、不宜喷霜、分散容易、具有良好的综合性能，因而仍被广泛使用。可是，新的活化次磺酰胺体系的发展，有部分代替M/D、DM/D并用体系的趋势。

硫脲类促进剂，是焦烧性能比较差、促进作用又比较弱的促进剂，在一般胶料中已不常使用，但对于氯丁橡胶却是一类优良的促进剂。

目前，由于橡胶加工温度和速度的提高，既要求控制焦烧又要求加快硫化速度，同时还要保持硫化胶性能。要解决这个问题，就需要相应地改变硫化体系。在改进促进剂的研究中，有两个问题已引起注意，即：

（1）促进剂的并用，如在现有的次磺酰胺中加用秋兰姆作第二促进剂，可以得到良好的协同效应。

（2）发展新型的促进剂，如硫代氨基甲酰次磺酰类促进剂，这类促进剂的发现在总和平衡焦烧与硫化速度的问题上是一个进步，它具有良好的后效性，同时达到一定温度（149℃）后又有快速硫化的作用。和次磺酰胺类促进剂相比，作用相似，但用量小，硫化曲线更趋于理想，适用于丁苯橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶等合成橡胶。

3.1.3. 硫化活性剂、防焦剂

硫化活性剂是一些能充分发挥促进剂的促进效力的

化合物或混合物。加入少量硫化活性剂除对硫化反应有很强的活化作用外，还可大大提高交联度和提高硫化胶耐热性。

活性剂可分为无机及有机两大类。无机活性剂主要是金属氧化物，有机活性剂以硬脂酸为代表。有些有机促进剂也可用作硫化活性剂。

无机活性剂中以氧化锌和活性氧化锌最为重要。活性氧化锌由于其活性较强，所以用量可减少20%～30%。氧化锌粒子大小和用量对胶料的焦烧和硫化起步均有影响，但对不同的促进剂所产生的影响也不同。例如在含噻唑类促进剂(特别是次磺酰胺类)的胶料中，细粒子活性氧化锌有迟延硫化起步的作用，而不延长总的硫化时间。在含有二硫代氨基甲酸盐类或秋兰姆促进剂的胶料中，增加活性氧化锌用量，则能缩短焦烧时间和硫化时间。

脂肪酸(如硬脂酸)的用量增大时，则会降低硫化速度，但可使硫化比较充分，并能得到耐热性能较好的交联结构。

防焦剂是指那些能防止胶料在工艺操作期间产生早期硫化(即焦烧)，同时又不影响促进剂在硫化温度下正常作用的物质。使用防焦剂的目的是为了提高胶料的操作安全性，增加胶料、胶浆的贮存期。焦烧问题是现代橡胶加工中一个重要的技术问题。控制焦烧有很多措施，但最简单的办法就是在胶料中加入防焦剂。理想的防焦剂应具有以下特性：

(1) 加入防焦剂能使胶料的焦烧时间延长，这样可提高胶料在高温下的加工安全性。

(2) 加入防焦剂不应延长总的硫化时间。

(3) 对硫化胶物理性能不应有不良影响。

(4) 不应有交联作用。

(5) 易分散、不喷霜、无污染、不变色、不产生气孔等。

常用的防焦剂大多数为有机化合物，按其化学结构可分为：酸类、酸酐类、硝基和亚硝基胺类以及含 $\diagdown N—S—\diagup$ 键的有机化合物等。如水杨酸和 *N*-亚硝基二苯胺(防焦剂 NA)除能延长焦烧时间外，还有降低硫化速度的作用，同时有使硫化胶产生气孔的可能，并对硫化胶的物理性能和老化性能也会有不同程度的不良影响，因此往往只在不得已时才勉强使用。

新型防焦剂是含 $—S—N\diagup\diagdown$ 型键的有机化合物，典型品种是 *N*—环己基硫代邻苯二酰亚胺(即防焦剂 CTP)。

3.2. 硫化促进剂的并用体系

目前的橡胶配方中，硫化体系的设计多采用两种或两种以上促进剂的并用，选用合理的并用体系，使橡胶的硫化工艺性质(如焦烧时间、硫化速度、硫化平坦性等)得到显著改善，并且提高了硫化胶的物理机械性能。

3.2.1. 硫化促进剂的并用原则

工艺上所采用的二元或三元并用体系中应有一种硫化促进剂是主要的，称为主促进剂，而另一种或两种是辅助的，称为副促进剂。

一般是以酸性促进剂（称为 A 型）或中性促进剂(称为 N 型)为主促进剂，亦称第一促进剂，其中以噻唑类和秋兰姆类使用最多，且以促进剂 M 最为常见。使用含噻唑基的促进剂作为主促进剂，其焦烧时间有下列顺序：M＜DM＜MZ＜次磺酰胺类促进剂。秋兰姆类为主促进剂时，仅用于薄膜制品或硫化时间要求极短的模型制品。二硫代氨基甲酸盐作为主促进剂时，常用于乳胶制品或丁基橡胶、乙丙橡胶等低不饱和度的橡胶中。

副促进剂亦常称为第二或第三促进剂，一般是采用碱性促进剂（称为 B 型）中的胍类。其中常用的有促进剂 D、DOTG 等，其作用是与促进剂互相活化、互相促进。采用促进剂 D 时焦烧时间较短，且有较大的污染性；采用促进剂 H 时焦烧时间有所延长。

当以次磺酰胺类作主促进剂时，一般也可不选用副促进剂。因为在硫化温度下，这种促进剂能自动分解出促进剂 M 和胺类化合物，促进剂 M 便是 A 型促进剂，胺类化合物便是 B 型促进剂，构成了 AB 并用体系。但为了加快硫化速度，可并用少量的促进剂 D 或少量的秋兰姆类促进剂。

副促进剂用量视主促进剂种类而异，当以噻唑类或次磺酰类为主促进剂时，欲达超速级，其用量为主促进剂用量的 10%；准超速级时为 30%；中、慢速级时为 30%～40%。

3.2.2. 硫化促进剂的并用类型及特性

(1) AB 型并用体系　称为互相活化型。并用后的促进效果比单用 A 型或 B 型促进剂效果都好。例如促进剂 M 为准超速级，促进剂 D 为中速级，但并用后能得到相当于超速级的效果。

采用 AB 型并用体系制造相同机械强度的硫化胶时，可降低促进剂的用量，从而降低了生产成本。此外，还提高了促进剂的活性，缩短硫化时间和降低硫化温度，同时改善了硫化胶的拉伸强度、定伸应力和耐磨耗等性能，也使硬度增大。如果单独使用促进剂 D，易促使耐老化性能恶化，使制品发生龟裂，而与噻唑类促进剂并用即可克服这一缺点。这个体系焦烧倾向较大，硫化平坦性较差。

现在，最广泛利用的 AB 型并用体系是促进剂 DM 和 D 的并用，最高活性的并用比是 DM∶D=3∶2。促进剂 M 和促进剂 D 并用时，很易发生焦烧，故采用不多。在实际生产中，噻唑类和六亚甲基四胺(促进剂 H)并用

表5 促进剂并用体系的用量

品 种	用量,份	硫黄,份	焦烧程度	硫化速度	拉伸强度	定伸应力
DM/D(H)	1.25～1.5/0.5～1.0	1.5～2.0	C	B	A	A
DM/TT(PZ)	1.25～1.5/0.2～0.5	1.5～2.0	C	B	B	B
DM/D/TT	1～1.2/0.5～0.8/0.1～0.2	1.5～2.0	D	B	B	B
DM/TT	0.2～0.5/0.2～0.5	1.5～2.0	C	B	B	B
CZ(NS)(NBS)/D(H)	0.6～1.2/0.3～0.5	1.5～2.0	B	C	A	A
CZ(NS)(NBS)/TT(PZ)	0.6～1.2/0.3～0.5	1.5～2.0	B	C	B	B
M/H	1.25～1.5/0.5～0.75	1.5～2.0	D	A	C	C
M/TS	1.25～1.5/0.1～0.3	1.5～2.0	D	A	C	C

注:A 优;B 良;C 中;D 劣。

效果也很好。

AB 型并用体系的焦烧状态与所选用的促进剂种类有关，采用准超速级酸性促进剂和准超速碱性促进剂并用时（例如促进剂 M 和 808 并用）焦烧倾向最大；当两者都是慢速促进剂时，焦烧倾向最小。以快速的酸性促进剂作为主促进剂与慢速的碱性促进剂并用，也可防止焦烧现象。

理想的 AB 型并用，一般采用噻唑类准超促进剂作为主促进剂，第二促进剂采用少量的胍类或醛胺类的弱促进剂。若只加入第二促进剂效果欠佳时，可再补用少量的第三促进剂。

AB 型并用体系的优点是：提高了生产效率，并可减少促进剂用量；缩短硫化时间；降低硫化温度；硫化起点快；硫化胶的拉伸强度、定伸应力及耐磨性均有显著的改善；弥补了单用促进剂时老化性能差的缺点。

(2) AA 型并用体系　称为相互抑制型。其作用是使体系的促进活性有所下降，其中主促进剂是超速或超超速级的，而另一 A 型促进剂能起到一定的抑制作用，使前者的活性在较低的温度下受到抑制，改善了焦烧性能。但在硫化温度下，仍可充分发挥快速硫化作用。例如促进剂 ZDC 单用一份时，焦烧时间为 3.5min，若将其 10%的用量换成促进剂 M，则焦烧时间可延长到 8.5min，并使拉伸强度有一定的提高。在 AA 并用体系中，促进剂 ZDC 与 DM 并用比与促进剂 M 并用的焦烧性能更好。此外促进剂 TMTD 与 DM 并用也可起到相似的作用。

AA 并用体系的硫化胶较 AB 并用体系的硫化胶有较低的定伸应力和较高的伸长率。对于快速硫化体系来说（如电线连续硫化要求在数十秒内完成），采用 AA 并用体系较为合理，也适用于制造模型制品。

(3) AN 型并用体系　主要是噻唑类促进剂与次磺酰胺类促进剂的并用，其特点是有损于硫化体系的迟效性，故较少采用。但是，当不需要较高的迟延性时，可少量并用噻唑类促进剂，以提高硫化速度。

(4) BB 型并用体系　可弥补单用胍类促进剂所引起的老化性能不好以及易于龟裂的缺点，例如促进剂 D 与促进剂 808 并用。

(5) BN 型并用体系　其作用与 AN 型并用相似，起到彼此活化作用，例如促进剂 D 与 CZ 的并用。

(6) NA 型并用体系　是活化次磺酰胺硫化体系。它是采用秋兰姆为第二促进剂来提高次磺酰胺的活性，以加快硫化速度。这个并用体系的焦烧时间比单用次磺酰胺短一些，但和促进剂 DM/D 并用体系相比，则焦烧时间长得多，同时成本也低，缺点是硫化平坦性稍差。

该硫化体系的优点是交联程度高、硫化时间短、促进剂总量减少、成本降低，焦烧性能虽有所下降，但仍具有较好的安全性，而与促进剂 TMTD 并用时，焦烧时间的缩短是有限的。但是，当用二硫化二乙基二苯基秋兰姆时，焦烧时间不但不缩短，反而略有增加，提高了加工安全性，而缩短硫化时间则不如使用秋兰姆类的促进剂 TMTD 和 TMTM。

必须注意的是，少量的促进剂不易分散，最好是先与填充剂预混。这一体系的作用可能与生成各种类型的络合物相互活化有关。

关于促进剂并用的用量，可参见表 5。表中是以丁苯橡胶的基本配方为依据的用量。当改换成天然橡胶（100 份）时，则硫黄用量为 2～2.5 份，促进剂用量可减少 10%～20%。

3.3. 高温快速硫化体系

为了适应橡胶工业生产的自动化、连续化并节省能量消耗，硫化工艺向高温快速发展已成必然趋势。近 20 年来，陆续出现的注射硫化、连续硫化以及超高频硫化等新硫化工艺都是建立在高温快速硫化的基础上。

3.3.1. 特　点

所谓高温硫化是指高于传统硫化温度（134℃）的硫化；至于提高到的具体温度，应视所用的胶料及工艺方法而定，如注射硫化可采用 200℃左右。就胶种而言，丁腈

橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶等高温硫化效果较好，因此在高温硫化后性能降低较小，而天然橡胶在高于160℃硫化时，硫化平坦线十分短促，有时仅有十几秒，硫化返原现象十分严重，故不宜采用高温硫化。

提高硫化温度，必然会加快硫化速度、缩短硫化时间。但会导致硫化曲线的平坦性降低，出现不同程度的硫化返原现象。这种现象发生的主要原因是在高温硫化过程中氧参与作用的结果。实验表明，天然橡胶以硫黄硫化时，在氮气介质中，没有出现明显的硫化返原现象。这个事实说明，在硫化过程中，氧溶于橡胶中，在高温硫化时，发生了氧化破坏作用，这种作用除了使橡胶大分子主链发生裂解外，还可使交联键发生裂解和转变，降低硫化胶的物性。所以橡胶高温快速硫化必须是在保证硫化胶性能无显著下降的条件下进行，为此，应选用合理的硫化体系和耐热性强的胶种。前者能够保证具有理想耐热老化的硫化胶结构，后者可以提高大分子结构的耐热裂解作用。

适于高温硫化的橡胶，应是低不饱和性或饱和性橡胶，以及具有耐热结构的橡胶，如乙丙橡胶、丁基橡胶、丁苯橡胶等。在高温硫化体系中，各种橡胶在极短硫化时间内的硫化温度界限为：天然橡胶240℃，丁苯橡胶300℃，丁腈橡胶300℃，氯丁橡胶260℃。

硫化胶应设计成单硫或低硫交联键占优势的结构，硫化交联分布应均匀。由于这种结构具有优异的耐热老化性，所以橡胶经高温硫化后，对物性没有显著的影响。

3.3.2. 配合剂的选择

作为高温快速硫化的配合剂，其硫化促进剂的选用及硫黄用量的确定是十分重要的。硫化促进剂多采取并用方式，通常采用噻唑类或次磺酰胺类促进剂为主促进剂、胍类和秋兰姆类为副促进剂，以求达到硫化速度最快、焦烧倾向最小的目的。

硫黄多采取低用量，表6所示是几组快速硫化体系的配方。

表6中的硫化体系属于半有效硫化体系，一般已能够满足快速硫化要求。为了防止硫化过程中橡胶的热老化作用，采用有效硫化体系是最理想的途径。

在硫化工艺上，高温连续快速硫化方法多用于生产电线、电缆以及嵌条等产品，故常使用氯丁橡胶高温硫化体系的配方，即采用促进效果缓慢的促进剂并用体系（如硫脲和醛胺的并用体系）有防止焦烧作用。硫化剂采用氧化锌、氧化铅各用5份，也可使用2份煅烧氧化镁作为稳定剂，以Na-22为促进剂的硫化体系也能获得良好效果。天然橡胶的高温注射硫化最好采用有效硫化体系。

防老剂在高温硫化体系中是绝对必须的，因防老剂阻碍了硫化过程的热氧破坏作用，对保证硫化的平坦性十分有效。如在天然橡胶的促进剂TMTD-ZnO硫化体系中加入一份防老剂D，可以有效地保持交联密度和硫化平坦性。

表6　快速硫化体系的配方

促　进　剂	A	B	C
促进剂DM	1.2		
促进剂D	0.4		
促进剂CZ		0.65	
促进剂TBS			0.65
促进剂TMTD		0.45	0.45
门尼焦烧			
t_5（135℃），min	14.5	13.0	14.5
300%定伸应力，kgf/cm²	71	105	108
拉伸强度，kgf/cm²	162	168	168
伸长率，%	700	450	500
硬度（邵氏A）	60	64	64
压缩永久变形			
（153℃×20min），%	30	13	13.6

配方（phr）：丁苯橡胶100，操作油10，氧化锌3.0，防老剂（HPPD）2.0，硬脂酸1.5，硫黄1.8，半补强炉黑60。

硫化条件：150℃×8min。

1kgf/cm²=98.0665kPa。

此外，在高温硫化的配方中，配合10份硫化油膏可以得到良好的硫化平坦性，抑制硫化返原现象，并可减缓喷硫现象和防止厚半成品的发孔现象。这是由于硫化油膏在硫化过程中能够脱出硫化胶中多硫交联键的硫原子，发生了有效硫化作用的缘故，与此同时，硫化油膏结合于橡胶大分子结构中，使交联键稳定。在高温硫化体系中防焦剂也是不可缺少的配合剂。

3.3.3. 有效硫化和半有效硫化体系

有效硫化体系是指能够产生绝对优势的单硫交联键（通常高达90%）或双硫交联键的硫化体系。而采用传统的硫化体系，硫化胶中70%以上是多硫交联键结构，其余才是热稳定性良好的单硫交联键和双硫交联键结构。采用有效硫化体系时，在正常硫化条件下，可生成大量的单硫或双硫交联键，使硫黄能有效地参与交联反应，故称为有效硫化。

半有效硫化体系是用高效硫载体代替部分硫黄的硫化体系，使硫化胶结构具有较多的单硫或双硫交联键，改善了硫化胶的性能。

有效和半有效硫化体系设计的一般原则是：

（1）促进剂与硫黄用量采用高比值。

（2）使用足量的脂肪酸（1～8份）以增加对锌盐的溶解能力，且月桂酸比硬脂酸的效果更好。

（3）硫化促进剂应尽可能采取并用方式以提高硫化

活性、降低促进剂总量。

(4) 采用无硫的高效硫载体硫化体系。

有效和半有效硫化体系配合剂的合理选择十分重要。硫化剂可以选用硫黄和硫载体。硫黄一般用量在0.5份以下，通常用量约为0.35份，硫载体常用的有促进剂TMTD、二硫代二吗啉苯并噻唑次磺酰胺MDB及二硫代二吗啉(Sulfasan R)等。促进剂TMTD和MDB用量在3份左右，Sulfasan R的用量在1.5份左右。

硫化促进剂则要求有较长的焦烧时间和较大的加工安全性，以适应现代橡胶加工的高温高速的工艺特点。所以，多选用迟效性好的促进剂，如促进剂CZ、NOBS、DIBS等。在并用副促进剂时，用量应高些，为1～2份。用作副促进剂的有促进剂TMTD、ZDC及DBTU(二丁基硫脲)等，TMTD或ZDC的用量为0.25～0.5份。若主促进剂为TMTD，则选用DBTU较宜。

活性剂选用月桂酸。

4. 橡胶防护体系

橡胶老化是指生胶或橡胶制品在贮存和使用过程中，其主要物性逐渐降低的现象。橡胶老化的实质是橡胶分子结构发生了复杂的物理和化学变化。橡胶分子结构的这种复杂的变化是在化学物质(如氧、臭氧、酸、碱及水等物质)的作用，或在热、紫外线、放射线和机械力等物理因素、生物因素作用下发生的。

为了改善橡胶的耐老化性能，除了研究、合成具有耐老化的橡胶品种外，在橡胶中加入能防止老化的助剂，也是十分有效的途径。1908年，橡胶工业中开始使用防老剂，并取得较好效果。目前商品防老剂品种繁多，从化学结构上可概括分为胺类、酚类和杂环类及其他几大类。按防护效果可分为抗氧、抗臭氧、抗疲劳、抗有害金属和抗紫外线等防老剂，但这些防护作用往往不是某种防老剂所专有，多数防老剂都程度不同地具备几方面的防护作用。近年来出现了一系列的复合型防老剂和反应性防老剂。所谓反应性防老剂，是指防老剂分子以化学键的形式结合在橡胶的网状结构之中，使防老剂分子不能自由迁移，也就不发生挥发或抽出现象，因而提高了防护作用的持久性。

4.1. 橡胶热氧化与防护

橡胶老化，最重要的因素是氧化作用，它使橡胶分子结构发生裂解或结构化，致使橡胶材料性能变坏。由于橡胶材料或橡胶制品是在空气中贮存或使用的，所以，氧化是最基本、最普遍的一种老化因素。温度对氧化有很大影响，提高温度会加速橡胶氧化反应。特别是橡胶制品在高温下或动态条件下使用时，生热提高，发生显著的热氧化作用，更加加速橡胶的老化。大量实验表明，从室温到150℃范围内，橡胶热氧化过程一是具有自动催化性质；另一特点是反应过程中表现出自由基连锁反应。

为了延长橡胶制品的寿命，通常加入防老剂，其主要作用是阻缓氧化作用。橡胶中加入抗氧性防老剂后，延长了氧化引发诱导期，抑制了自动催化氧化反应，迟延了吸氧速度，结果减缓了氧化作用。

橡胶在空气中的加热老化常伴随着氧化反应。比如对于防震橡胶等制品，因在动态条件下使用，内部容易生热，也促进了老化作用。某些合成橡胶(如丁苯橡胶等)在热作用下易发生结构转化作用(产生凝胶)，这也是热老化的重要现象。

早期曾广泛地采用防老剂AP(3-羟基丁醛-β-萘胺)作为有效的耐热老化防老剂，它与防老剂MB或防老剂MZ并用可获得高效的耐热作用。非污染性防老剂可采用双酚化合物，如防老剂DOD(4，4-二羟基联苯)用量1%～2%，也有良好的耐热效果。

对于天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶等制造的防震橡胶制品，多采用2%酮芳胺缩合物(如防老剂RD)和1%防老剂DBH(2，5-二叔丁基对苯二酚)并用体系。此外，硫代二苯胺对提高氯丁橡胶的热稳定性很有效。防老剂TNP(三壬基苯基亚磷酸酯)及防老剂DAPD(二苯基对苯二胺的混合物)、防老剂DNP(*N*，*N'*-二-β-萘基对苯二胺)等亦都是丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶的热稳定剂和优秀的凝胶防止剂。这些橡胶在密炼机中混炼时，加入1%上述防老剂，对防止凝胶化很有效果。防老剂A也有优良的耐热作用。常用的几种优秀耐热防老剂见表7。

4.2. 橡胶臭氧化与防护

臭氧与不饱和橡胶能发生激烈的化学反应。在大气中使用的橡胶制品，有充分的机会与臭氧接触，尤其是在动态条件下使用，更促进了臭氧对橡胶的破坏作用。臭氧化作用是橡胶老化的一个极为重要的因素。

橡胶抗臭氧化的化学方法是添加抗臭氧化配合剂。

表7 各种橡胶耐热老化防老剂

胶种	防老剂						
NR	BLE	AH	D	DNP	RD	4010NA	264
SBR	BLE	AH					
NBR	BLE		D		RD	4010	425WX
CR	BLE	AH	D		RD	D/H=65/35	D/H/4,4-二甲基二苯胺=50/25/25

实验已知，一些对苯二胺衍生物是抗臭氧化的特效物质，它们能显著地降低橡胶的臭氧吸收速度。物理方法是在橡胶制品表面上涂以某种物质（如蜡类等），亦可将石蜡加入橡胶中，使其喷出橡胶制品表面，提高无应力状态橡胶的抗臭氧老化能力。

采用捕捉臭氧的方法降低臭氧浓度也是一项有效的途径。臭氧具有很强的亲电性，含有氮、氧、磷、硫等电负性较高的化合物，易与臭氧反应，使臭氧分解。

另外，降低橡胶制品的内应力或提高内应力分布的均匀性，同样是提高橡胶抗臭氧化能力的有效方法。

作为天然橡胶及丁苯橡胶的抗臭氧化剂，以防老剂 AW 或防老剂 4010NA 最为优越。在臭氧化时，防老剂 AW 使橡胶不易硬化，而防老剂 4010NA 对生胶稍有硬化倾向。所以，在动态下使用的制品采用这种防老剂颇为有效。与蜡类物质并用能够加速橡胶及橡胶制品表面上的应力松弛，蜡类物质喷在表面上也起到覆盖隔离空气的作用。并用体系可采用防老剂 AW 和防老剂 4010NA 各 0.5%～1%、蜡 1%～2%。若要求进一步提高抗臭氧作用时，可将防老剂 4010NA 或蜡增至 3%以上，效果可明显提高，但增大了喷霜现象。另外，也可采用 2%酮-芳胺缩合物（如防老剂 AW 或防老剂 RD 等）和 1%防老剂 H 的并用体系，可有效地阻止臭氧龟裂，也可和等量的防老剂 4010 并用，亦能获得相同效果。单独使用防老剂 RD，对抗动态臭氧龟裂效果不大。

氯丁橡胶本身就有较优越的抗臭氧化作用，若再使用抗臭氧化剂［如防老剂 4010NA、防老剂 4010、防老剂 DAPD、防老剂 NPC（二丁基二硫代氨基甲酸镍）］时，可进一步提高其抗臭氧化作用。非污染性防老剂 DBH 也有优良的耐臭氧化作用，这是由于其抑制了氯丁橡胶热氧化分解反应的结果，它对氯丁橡胶也有防止变色作用，故用于氯丁橡胶浅色制品颇为合适。防老剂 4010、防老剂 DAPD、防老剂 DBH 等的用量为 2%～3%，若与蜡类物质 1%～2%并用则效果更佳。

丁腈橡胶的耐臭氧化防老剂以防老剂 4010NA 最为有效。在实际生产中，制造丁腈橡胶耐臭氧化制品采取与聚氯乙烯并用是很有效的途径。此时，可选用防老剂 DBH 或酮-芳胺缩合物，用量各为 1%。若同时也要求有一定的耐热老化作用时，可选用 20%～40%的聚合性增塑剂，也会提高耐臭氧化作用。

至于丁基橡胶，其本身就有优越的抗臭氧化作用，至今还没发现对丁基橡胶更有效的抗臭氧化剂。一般采用烷基萘-甲醛缩合物（用量 10%～20%）能有效改善抗臭氧化作用。

4.3. 橡胶的疲劳老化与防护

在多次变形下，橡胶分子结构及其聚集状态发生变化，与此同时伴随着氧化反应，结果使橡胶的物性及其他性质变差，这种现象称为橡胶的疲劳老化。防护橡胶疲劳老化的最有效的方法是添加一定的防老剂，它的主要作用是提高橡胶疲劳过程中结构变化的稳定性。特别是在高温条件下，防老剂有力地阻碍了机械活化氧化反应的进行，对防护橡胶制品因力化学反应产生的屈挠龟裂有良好效果。但在常温下，抗氧性防老剂对防护橡胶疲劳老化的效果并不太好，如表 8 所示。

表 8　防老剂对橡胶疲劳老化防护效果的比较

项　目	无防老剂	防老剂 Antiagens	防老剂 RD
膨胀网构浓度	+6.7	+3.0	+5.1
力学损耗系数	−9.7	−16.0	−8.3
300%定伸应力，MPa	+15.6	+14.6	+15.6
拉伸强度，MPa	+2.8	+12.3	+2.8
伸长率，%	−2.9	−1.9	−3.8

此外，橡胶变形疲劳时，在橡胶表面上可能产生静电，从而促进了臭氧化反应。所以，使用抗氧剂和挤臭氧剂对防护疲劳老化有良好效果。有效的屈挠龟裂防止剂是酮和芳胺的缩合物（防老剂 AW 或防老剂 RD）以及对苯二胺类防老剂。

橡胶在多次伸长或压缩的状态下发生疲劳，易产生永久变形。为减弱这种倾向，可采取提高橡胶定伸应力的途径。此时以采用防老剂 RD 或防老剂 4010 最为理想，其用量为 2%～3%，特别是采取噻唑类促进剂的硫化体系，效果更佳。

4.4. 防老剂的使用原则及并用

由于橡胶老化因素十分复杂，虽然各种防老剂都有一定效能的抗氧化作用，但对各种老化因素的防护作用都不是万能的，往往表现出此长彼短的现象，没有全能的防护作用，故合理的选用防老剂，在生产上和经济上都有重要的意义。在选用防老剂时应考虑以下三点。

（1）橡胶制品的使用条件及引起老化的因素。

（2）加工过程中工艺条件的影响。

（3）所采用的橡胶及配合剂的性质。

首先应考虑橡胶制品老化后物理机械性能的变化，这是十分重要的。必须针对产生老化的因素来选用适当的防老剂。依各种老化因素而采用各种不同的防老剂归纳于表 9。

合理选用防老剂的并用体系，在实际应用上能受到加倍的防护效果。由于在并用体系中，两种防老剂可以起到相互保存、相互促进的作用，因此，橡胶配方都采取防老剂并用体系。特别是选择终止链反应型防老剂与破坏过氧化氢物型防老剂并用效果尤为突出。以终止链反应型的胺类防老剂作为第一防老剂、以破坏过氧化氢物型

防老剂作为第二防老剂的并用体系对提高耐热老化作用均有良好效果。例如，第一防老剂为防老剂4010NA或防老剂RD、第二防老剂为防老剂MB并用时，其耐热效果都很好。为了减缓防老剂的污染性，可选用酚类的终止型防老剂为第一防老剂，并与第二防老剂并用。

表9 不同老化因素所用的防老剂

老化原因	有效的防老剂	
	污染型	非污染型
氧	全部防老剂	全部防老剂（较污染型效果为劣）
热	AP、D、DNP、4010、K-Acond①、RD、NBC（对氯丁橡胶有效）	双酚类、烷基酚类
光	A、D、4010、4010NA、AW、K-Acond①、NBC（对氯丁橡胶有效）	DBH、烷基酚类、蜡
臭氧	4010NA、AW，对氯丁橡胶有效者有：H、DAPD、NBC	脲、硫代双酚类、硫脲、二硫代氨基甲酸盐、蜡
动态疲劳	D、AW、4010NA、H、BA、K-Acond①	
有害金属	DNP、RD	烷基酚、双酚类

① 为酮-芳胺缩合物。

5. 橡胶增强和填充体系

补强剂和填充剂总称为填料，是橡胶的重要配合剂之一。按填料在橡胶中的作用，可分为补强剂和填充剂两大类。前者的作用是提高橡胶制品的物理机械性能，后者可增加制品体积、降低制品成本。通常这两类填料的作用是不能截然分开的，一种填料既有补强作用，也有增容作用，两者兼备。但在分类的时候，常常以起主导作用的方面为依据。

补强剂和填充剂除了上述的补强和增容作用以外，在橡胶中，它们还能起到增加制品刚性、改善电性能、调节热膨胀性和收缩性、改进耐热性、改善制品外观等作用。

从同一原料生产的各种填料因其制备方法和处理方法不同而在橡胶中的性能大不一样。以炭黑为例，按其制法分为接触法炭黑、炉法炭黑、热裂法炭黑等。橡胶工业中应用的填料除炭黑外还有白炭黑、碳酸钙、陶土、短纤维等。

5.1. 炭 黑

炭黑是橡胶工业的重要原料，其总产量的95%均用于橡胶工业，系橡胶的补强剂。

炭黑对橡胶的补强性能主要取决于它的基本性质（炭黑的粒径、表面孔隙度、结构性和表面化学性能）。

(1) 粒径 炭黑的粒径范围在10～500nm之间，炭黑对橡胶的补强性能在极大程度上取决于粒径大小。随着炭黑粒径的减小，橡胶配合特性会发生较大变化：在胶料中分散困难，门尼粘度增加，可塑度下降；硫化胶的拉伸强度、硬度、耐磨性、抗撕裂强度、生热和滞后现象增加，伸长率下降，电阻减小。

(2) 表面孔隙度 炭黑表面层的部分碳原子在高温氧化时以CO和CO_2形式逸出，导致炭黑表面受到不同程度的“侵蚀”，因而形成粗糙和多孔的表面。槽法炭黑都具有多孔的表面，而多数炉法炭黑表面则比较光滑。

炭黑表面孔隙度的增加对硫化胶最明显的影响是导电性增加，并导致硫化迟延、回弹性下降和滞后损失增加。

(3) 结构性 大多数炭黑在电子显微镜下可以观察发现：它不是以单个粒子存在，而是由许多粒子互相溶合在一起的链状结构。在炭黑生成过程中形成的这种溶合结构具有一定的强度。炭黑不仅以其粒径而且以其整个链状结构对橡胶起作用。

目前广泛采用吸油值作为炭黑的度量。炭黑的结构度越高，吸油值也越大。热裂法炭黑的结构度最低；乙炔炭黑具有最高的结构；油炉法炭黑，根据其生产时所用原料和制造方法的不同，可以得到具有各种结构程度的品种。

炭黑结构度的增加对橡胶配合特性的影响表现为：炭黑配合能力减低，则在胶料中易于分散，使门尼粘度增加、可塑度降低、压出收缩和膨胀减少；并使硫化胶的定伸应力、硬度和耐磨性增加，伸长率下降。

(4) 表面化学性能 各种炭黑表面都具有化学结合的含氧官能团。含氧量高的炭黑，其炭黑的浆状物呈酸性，如槽法炭黑。大多数炉法炭黑表面呈碱性。

炭黑的酸性越大，对硫化的迟延作用也越大。炭黑表面含氧官能团对硫化胶的物理机械性能影响不大。

炭黑的品种和用量对硫化胶物性影响较大。各种炭黑在天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶中对硫化胶物性的影响如表10～表14所示。

橡胶中炭黑的加入量显著影响硫化橡胶的物理机械性能。炭黑变量对硫化橡胶物理机械性能有各种不同的影响，有时使物性指标单调增大或减小，有时使物性指标出现最大值或最小值。实验已知，硬度、定伸应力和生热性等随炭黑用量增加出现单调地增大；伸长率等出现单调地下降；拉伸强度、撕裂强度及耐磨性随炭黑的增加出

表 10　炭黑对天然橡胶的影响①

炭　黑	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	伸长率 %	硬　度 (邵尔 A)	回弹性 %	相对磨耗
N293 (CF)	12.6	28.3	550	63	63.8	
N110 (SAF)	13.6	30.9	530	66	62.2	120
N220 (ISAF)	13.5	27.9	530	66	65.7	115
N242 (ISAF-HS)	14.8	27.4	490	67	64.8	117
N330 (HAF)	14.8	27.4	470	65	71.7	100
N347 (HAF-HS)	16.2	26.6	460	67	70.4	105
N300 (EPC)	12.4	28.6	550	63	67.5	90
N440 (FF)	10.5	29.7	580	57	77.3	
N550 (FEF)	15.5	25.5	480	65	75.8	
N660 (GPF)	12.9	25.0	500	61	79.7	
N770 (SRF)	11.0	25.9	570	57	80.9	
N880 (FT)	3.6	21.7	660	52	81.5	
N990 (MT)	4.7	20.9	620	49	83.6	

① 配方 (145℃硫化 30min)，份：天然橡胶 100.0，炭黑 50.0，硬脂酸 3.0，氧化锌 5.0，促进剂 MBTS 0.6，硫黄 2.5。

表 11　炭黑对丁苯橡胶的影响①

炭　黑	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	伸长率 %	硬　度 (邵尔 A)	回弹性 %	相对磨耗
N293 (CF)	15.3	30.4	530	68	55.0	108
N110 (SAF)	16.2	32.1	510	69	51.8	107
N220 (ISAF)	16.0	30.0	520	68	53.5	104
N242 (ISAF-HS)	17.1	30.0	490	69	54.5	102
N330 (HAF)	15.7	28.6	500	67	58.0	109
N347 (HAF-HS)	18.1	28.6	470	69	59.6	100
N300 (EPC)	11.2	29.7	600	64	57.5	125
N440 (FF)	10.0	26.2	560	58	61.3	126
N550 (FEF)	15.5	23.5	530	64	64.8	100
N660 (GPF)	11.9	22.1	560	62	66.8	110
N770 (SRF)	9.7	21.2	600	60	67.8	117
N880 (FT)	1.7	11.0	800	50	65.3	123
N990 (MT)	2.8	11.0	750	48	67.7	120

① 配方(145℃硫化 30min)，份：丁苯橡胶 1500　100.0，炭黑 50.0，硬脂酸 1.5，氧化锌 5.0，促进剂 MBTS 2.0，硫黄 2.0。

表 12　炭黑对顺丁橡胶的影响①

炭　黑	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	伸长率 %	硬　度 (邵尔 A)	回弹性 %
N293(CF)	8.1	16.9	500	57	59.6
N110(SAF)	8.3	17.3	490	58	58.9
N220(ISAF)	8.8	16.2	460	57	61.0
N242(ISAF-HS)	9.5	15.5	425	58	60.5
N330(HAF)	8.6	15.2	430	57	65.3
N347(HAF-HS)	9.8	14.7	380	59	65.1
N300(EPC)	6.0	15.5	510	53	63.5
N440(FF)	6.0	13.8	460	51	69.7
N550(FEF)	11.0	14.7	390	55	69.7
N660(GPF)	8.1	12.9	410	51	72.3
N770(SRF)	6.7	10.4	390	51	73.2
N880(FT)	2.2	5.7	600	42	75.8
N990(MT)	2.4	4.8	550	44	77.8

① 配方 (145℃硫化 45min)，份：顺丁橡胶 114.0，炭黑 55.0，氧化锌 5.0，防老剂 Flexamine 1.0，促进剂 CBS 1.25，硫黄 1.5。

表13 炭黑对丁基橡胶的影响①

炭黑	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	伸长率 %	硬度 (邵尔A)	回弹性 %
N293 (CF)	13.8	20.7	600	67	32.5
N110 (SAF)	12.8	23.5	595	68	32.3
N220 (ISAF)	13.8	20.5	590	65	34.4
N242 (ISAF-HS)	14.5	19.7	550	68	34.2
N330 (HAF)	13.6	19.0	580	63	36.8
N347 (HAF-HS)	14.3	18.3	540	68	35.2
N300 (EPC)	10.7	21.4	610	64	35.5
N440 (FF)	10.0	20.7	580	61	36.0
N550 (FEF)	12.4	16.2	545	64	35.8
N660 (GPF)	10.5	14.3	550	61	36.9
N770 (SRF)	8.6	14.0	595	56	40.0
N880 (FT)	3.6	14.3	700	52	39.5
N990 (MT)	4.0	15.2	700	50	39.8

① 配方(153℃硫化30min)，份：丁基橡胶100.0，炭黑50.0，氧化锌5.0，防老剂0.5，硬脂酸0.5，操作油3.0，促进剂MBTS 1.0，促进剂TMTD 1.0，硫黄2.0。

表14 炭黑对乙丙橡胶的影响①

炭黑	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	伸长率 %	硬度 (邵尔A)	回弹性 %
N293 (CF)	11.7	24.3	470	66	54.1
N110 (SAF)	12.4	23.8	450	68	51.0
N220 (ISAF)	13.1	22.1	430	68	53.3
N242 (ISAF-HS)	14.5	22.1	410	70	52.4
N330 (HAF)	14.5	22.1	400	65	55.0
N347 (HAF-HS)	16.6	22.1	400	70	54.5
N300 (EPC)	9.0	22.8	540	61	54.1
N440 (FF)	10.4	22.1	480	58	63.9
N550 (FEF)	14.5	17.6	360	64	62.8
N660 (GPF)	11.4	15.2	430	60	65.0
N770 (SRF)	9.3	13.6	450	57	67.8
N880 (FT)	2.8	10.0	640	47	72.9
N990 (MT)	3.8	9.3	500	48	74.2

① 配方(160℃硫化30min)，份：乙丙橡胶100.0，炭黑80.0，Circosol 42XH 40.0，氧化锌5.0，硬脂酸1.0，促进剂TMTM 1.8，促进剂MBT 0.6，硫黄1.5。

现最大值。炭黑补强性越大，出现的最大值越明显。

随着炭黑用量的增加，硫化橡胶耐磨耗性初时有显著的增强，增加到最大数值后，炭黑如再增加，耐磨性则不再明显变化。实验指出，当橡胶中炭黑的总比表面积相等时，较大粒子的炭黑有较好耐磨耗性，粒子较小的炭黑有较小的耐磨耗性。这是与炭黑在橡胶中的分散性有关，炭黑粒子越小，在橡胶中的分散性越差，降低了耐磨性。随着炭黑用量的增加，其他一些物性指标出现最大值时与炭黑的粒径有关，炭黑粒子越小，物性指标达到最大值时的炭黑量越少，且提高了物性的最大值。

炭黑用量对硫化橡胶的导电性也有显著影响。各种炭黑用量的增加都会使硫化胶的电阻率显著地下降。

5.2. 白色填料

白色填料是除炭黑以外的一些无机粒状物质，由于这些物质多呈白色，故称白色填料。它们对橡胶虽也有一定的补强性，但使用的主要目的是为了改善加工性能、降低成本，所以也称为填充剂。某些具有优越补强作用的白色填料（如白炭黑）可专作补强剂。

白炭黑是指微粒硅酸和硅酸盐类物质，其化学结构是含结晶水的硅氧化合物。平均粒径小于50nm时，补强作用大。白炭黑在胶料中能吸附促进剂，有迟延硫化的作用。而且混炼时难分散，必须选用合适的软化剂，且混炼温度要高些。加有白炭黑的硫化胶具有较高的拉伸强度

和撕裂强度，生热低，电绝缘性好，但定伸应力低。多用于硅橡胶的补强。实践表明白炭黑含水量在8%时，对橡胶补强效果较好。

碳酸钙的来源十分丰富，主要是以天然石灰石为原料经过加工而成。作为橡胶填料的碳酸钙，其品种因制法不同而异，对橡胶性能也有不同影响。只有超微粒碳酸钙（平均粒径 0.1μm 以下）才有较好的补强效果。

碳酸钙对硫化橡胶性能的影响不十分明显，但有助于改善耐屈挠性、回弹性等。它们对拉伸强度、撕裂强度的影响因胶种不同而异，在结晶性橡胶中的强度优于非结晶性橡胶。但定伸应力和耐磨性不好。

陶土是一种大量使用的填料，对橡胶有一定的补强性。主要来自岩石中的火成岩、水成岩等母岩，主要成分为二氧化硅、铝和水，也含有少量的铁、碱金属等。

陶土粒子上的—OH 基有一定吸附活性，对橡胶有较好的补强效果。但同时也会吸附促进剂，影响胶料的硫化。它的补强性对结晶性橡胶影响不大，对非结晶性橡胶有较好的补强作用。

碳酸镁是以卤水为原料，与碳酸钠或石灰乳作用，生成碱式碳酸镁。它的折射率为 1.5～1.53，因与天然橡胶折射率很相近，故适用作透明橡胶制品的填充剂。碳酸镁在橡胶中的补强性较差，但可以改善工艺加工性能，只是永久变形较大。

硫酸钡，也称重晶石粉，可由天然重晶石粉碎制得，但多数是由化学方法沉降制得。它是一种惰性填料，没有补强作用，但可提高硫化胶的耐酸性，并具一定的抗 X 射线穿透性。

其他如滑石粉、硅藻土、硫酸钙、石棉粉和云母粉等，都可作为橡胶的填料。它们除对橡胶具有增容作用外，也能赋予橡胶某种特殊性质，如提高耐热性、降低导电性以及增大耐化学腐蚀性等。

为了改善白色填料在橡胶中的分散性、提高填料的补强作用，较为有效的方法是利用表面处理剂先行处理填料粒子，提高粒子的表面活性。这种经过处理的填料称为活化填料，它改善了在橡胶中的分散性和与橡胶的亲和性。常用的表面处理剂主要是一些表面活性物质，如脂肪酸、树脂酸、胺类化合物等。填料粒子经处理后，由于粒子表面吸附一层表面活性物质，所以提高了填料的活性。

近年来，开展了采用偶联剂物质改善白色填料粒子活性的研究，其中应用最有效的是硅烷偶联剂。硅烷偶联剂的通式为 $R—Si—X_3$，R 为乙烯基、氨基、巯基、环氧基等，X 为烷氧基。在硅烷偶联剂分子中，由于有两个不同性质的官能团，在硫化反应时，R 基团可以和橡胶大分子发生化学结合，X 基团能够与含有硅醇基团的填料粒子结合。通过这种偶联剂作用，使大分子与填料粒子结合起来并可形成网状结构，因而提高了白色填料的补强性。

使用硅烷偶联剂的方法，一是采用偶联剂事先对填料粒子进行表面化学改性处理，制备表面活化的填料，再混于胶料之中，另一种是将偶联剂与填料同时混于橡胶中。两者都是经过硫化、通过偶联剂分子将填料粒子与橡胶分子结合起来的，因而提高了补强效果。

由于 R 基团与橡胶大分子有不同的化学反应情况，所以应根据橡胶种类选择不同 R 基团的偶联剂。对于多数硫黄硫化体系的橡胶来说，巯基硅烷偶联剂效果较好。对采用过氧化物的硫化体系，乙烯基和甲基丙烯基较为有效。而对聚氨基甲酸酯橡胶，胺基和环氧硅烷较有效。实验证明，巯基硅烷对用白炭黑填充的丁苯橡胶来说，可显著改善白炭黑的补强效果。

5.3. 纤维填料

纤维填料主要是指某些合成纤维、人造丝、玻璃纤维、石棉纤维以及近年出现的碳纤维短纤维，它们填入橡胶中表现出较好的补强作用。

对某些要求有良好动态性能和高定伸应力的硫化橡胶来说，采用纤维填料能获得良好效果。纤维材料在橡胶中的补强效果除与纤维性质、形状、尺寸及分散状态有关外，纤维材料与橡胶的结合力也是重要的因素。若两者有强的结合力，则会显著地提高纤维填料的补强效果；反之，在不大的伸长变形下，就会很快使硫化橡胶断裂、定伸应力下降。所以，在填充纤维的橡胶中，提高橡胶与纤维填料的粘合作用是发挥纤维填料补强效果的关键。实验证明，采取浸渍一层能与橡胶结合的表面活性物质，能表现出良好的效果。所用的浸渍溶液可以是环氧树脂水溶液、列克纳溶液或间苯二酚甲醛树脂溶液和丁腈胶乳等。此外，采取在橡胶中加入粘合剂类物质也可提高两者的结合力。如在胶料中加入“间甲白”（HRH）体系粘合剂有良好的效果。

填充纤维的长度或粗度对补强作用有明显的影响。填充短纤维的长度一般在 5mm 左右，也可短些。石棉纤维，最细时可达 0.02μm。实验表明，纤维的长径比 L/D 约为 200 时补强效果较好。表 15 所示是在天然橡胶中填充 12 体积份数的三种短纤维并加入 HRH 体系粘合剂的硫化橡胶物性与填充 27 体积份数快压出炉法炭黑硫化橡胶的比较。结果表明，填充纤维硫化橡胶较炭黑硫化橡胶的定伸应力高。玻璃纤维和石棉纤维也有较好的补强作用，这与它们的刚度有关。此外，填充纤维硫化胶的回弹性高、生热低、永久变形小，具有良好的动态性能，并有低密度、低硬度等优点。

近年出现的碳纤维亦被用作橡胶制品补强填料及骨架材料，碳纤维有很高的强度和弹性模量以及低的伸长率，因而适于用作橡胶复合材料中的补强骨架材料。由于应用碳纤维织物作骨架的橡胶制品具有低伸长变形、疲劳性好以及耐热等性能，故适用于制造胶带、胶管以及耐热和导电性橡胶制品。

表15 纤维与炭黑补强性的比较

天然橡胶	100			
白炭黑(Hi-Sil 233)	12			
填料	12%纤维或27%炭黑			
间苯二酚	2.5			
氧化锌	5.0			
六亚甲基四胺(F10粉)	1.6			
促进剂DM	0.7			
硫黄	2.5			
促进剂D	0.3			
	人造丝	玻璃纤维	石棉纤维	快压出炉黑
100%定伸应力,kgf/cm²	103	116	145	33
拉伸强度,kgf/cm²	130	116	178	258
伸长率,%	150	110	120	430
杨氏动态模量,kgf/cm²	106	101	193	
回弹性,%	82	88	71	74
古德里奇生热,℃	6	4	16	28
压缩变形,%	9.3	4.7	13.2	16.9

注:1kgf/cm²=98.0665kPa。

此外,在橡胶中填充短碳纤维填料能够显著改善橡胶制品的耐热性、耐腐蚀性和耐压缩变形性。填充碳纤维也能明显地提高硫化胶的导电性能,有效地防止橡胶制品带静电现象。橡胶制品的电阻率随碳纤维填加量的增加而下降,并且填充碳纤维的长度越大,电阻率下降也越大。

6. 橡胶软化与增塑体系

橡胶加工过程中,一般都需要加入10～30份的软化剂或增塑剂,这通常是一种能使胶料具有一定柔软性的低分子物质。它们除能增加胶料的可塑性、流动性、粘着性,便于压型和成型等工艺操作,以及有助于粉末状配合剂分散和降低混炼温度外,还降低了橡胶的粘流温度及玻璃化温度,提高了橡胶制品的耐低温性能。

从最终效果都是增大胶料柔软性这一特点看,软化与增塑是同义语,但从应用范围看,两者有很大差别。软化剂多来源于天然物质,常用于非极性橡胶中;而增塑剂多为合成产品,主要应用在某些极性合成橡胶或塑料中,多属难挥发性物质(沸点不低于250℃),在天然橡胶等通用橡胶中很少使用,因而它是与软化剂有着不同极性的化学物质。

还须指出的是,在胶料中加入软化剂或增塑剂以提高可塑性,与生胶塑炼时加入化学塑解剂的增塑作用在本质上是不同的。前者是通过互相溶解或渗透,使软化剂或增塑剂低分子物进入到橡胶分子内,增大橡胶分子间距离,减弱大分子间作用力(降低粘度),使大分子链易于滑动,宏观上增大了胶料的柔软性和流动性,因此,这种增塑方法被称为物理增塑法,亦称外增塑法。后者是通过力化学反应,使橡胶大分子断链,降低橡胶的分子量,增大生胶可塑性。这时塑解剂起着促进橡胶分子断链的作用,这种增塑方法称为化学增塑法,也称为内增塑法。

6.1. 橡胶软化剂

橡胶工业中,可以用作软化剂的物质有各类有机化合物。按其来源分属于石油产物、林产化工产品、煤的加工产物和有机酸。

若软化剂只能机械地非均匀分散在橡胶中靠稀释作用使橡胶软化的话,这种软化剂称为非溶剂型软化剂。当过量使用非溶剂型软化剂时,软化剂会喷出橡胶制品表面。反之,如果软化剂能够与橡胶分子产生良好的溶剂化作用的话,这种软化剂就称为溶剂型软化剂。

软化剂的类别取决于它们本身的化学结构。例如,当石油系统软化剂的组成以芳烃为主时,有较高的不饱和度,多属溶剂型软化剂。若以石蜡烃为主时,因石蜡有较高饱和度,则多为非溶剂型软化剂。芳烃软化剂的极性与大部分橡胶极性相近,所以具有良好的互溶性。石蜡烃软化剂与橡胶极性相差较大,因此软化作用不够理想。

软化剂对胶料的硫化和硫化胶的老化过程均有影响。它与胶料中的各种成分起着复杂的反应,如聚合、缩合、氧化、磺化等。例如,石油产物中的戊烯有聚合作用;氧茚类软化剂加热就可氧化聚合;松香中的松香酸含有共轭双键及羟基,都较活泼;松焦油中含有一羧酸、二羧酸和酚类等物质,在加热情况下也会发生缩合作用。可见,软化剂在橡胶中的作用是很复杂的。

石油系软化剂在橡胶加工中是使用最多的。它是石油炼制副产物或由石油残渣抽炼的产品,具有软化效果好、来源丰富、成本低廉的特点,在各种橡胶中都可应用。中国有丰富的石油资源,可为橡胶工业提供多种大量的石油系软化剂。这类软化剂的品种很多,有操作油、重油、石蜡、凡士林、沥青及石油树脂等。

石油系操作油(又称油液)是高不饱和芳烃化合物。目前的使用量大约占橡胶总消耗量的10%～15%。特别是近年来新的原材料和新工艺的采用与油液有十分密切的关系。比如,注压工艺需要提供高粘度、高分子量的油液;乙丙橡胶这类新胶种,因与油液有较高的相溶性,所以油液的加入不仅不会损害胶料的性能,还可以获得经济效益。

在橡胶工业中,石油系软化剂按其用量范围主要用于三个方面:用作操作助剂时,用量5份左右;用作软化剂时,用量15～20份;用作增容填充剂时,用量20～50份。

煤焦油系软化剂是炼焦的副产物,包括煤焦油、古马隆树脂及煤沥青。其中最常使用的是古马隆树脂。它既是软化剂,又是一种良好的增粘剂,特别适用于合成橡胶。

表 16　古马隆树脂与其他软化剂性能的比较

物　　性	固体古马隆树脂	沥　青	松焦油	松　香	重柴油
硫化条件，150℃×min	20	15	20	30	15
拉伸强度，kgf/cm²	240	207	197	97.3	200
伸长率，%	664	754	667	613	537
硬度(邵尔 A)	63	61	65	67	62
300%定伸应力，kgf/cm²	75.8	48.5	57.9	49	89.6
永久变形，%	24.7	26	28.7	46	12
撕裂强度，kgf/cm	134	99.7	104	71.6	78.4
屈挠龟裂，万次					
初裂	8	15	6	6～8	8～20
断裂	124	146	33～38	16～140	15～38

注：1. 配方(份)为丁苯橡胶 100，硫黄 2.0，促进剂 TT 0.3，促进剂 DM 2.15，硬脂酸 2.0，氧化锌 5.0，粗蒽炭黑 60，软化剂 10。
2. 1kgf/cm²＝98.0665kPa，1kgf/cm＝9.80665N/cm。

古马隆树脂是一种综合性能较好的软化剂（见表 16）。但由于产地不同，质量不均的现象较为明显，所以使用前最好经过加热脱水处理，以除去水分和低沸点物质，对质量进行控制。

经验表明，古马隆树脂用量在 15 份以下时，对硫化胶物性无大影响；超过 15 份时，硫化胶的硬度、强度、老化等性能均有下降的倾向。软化剂并用比单用更能满足胶料性能的要求。在丁苯橡胶中，古马隆树脂与重油并用可提高硫化胶耐磨性和强伸性能；在丁腈橡胶中，其与邻苯二甲酸二丁酯并用时，所得硫化胶的强伸性能较高，胶料塑性好，耐寒性好，而耐热性一般；在氯丁橡胶中，综合性能以古马隆树脂 10 份与其他软化剂 5 份并用较为理想。

植物油系软化剂也是橡胶工业早期使用较多的一类软化剂，分松焦油系软化剂和脂肪油系软化剂。它包括松焦油、松香、松节油、亚麻仁油、油膏、妥尔油等，大部分都是林业化工产品。其中常用的是松焦油，它在全天然橡胶制品生产中使用很广泛，合成橡胶亦可使用。松焦油因干馏加工方法不同，质量也不同。与石油软化剂比较，松焦油的品质不够均匀，在合成橡胶中使用量较大时，会严重影响胶料的加工性能(如迟延硫化)及硫化胶的物理机械性能。同时，松焦油的发热量大，在丁苯橡胶轮胎胶料中不宜过多使用。这就是松焦油在合成橡胶中的使用没有石油系软化剂广的原因。

松香是松树的干馏物。它除有一定的软化作用外，还可增大胶料的自粘性，改善成型工艺操作。由于松香的化学组成中含有不饱和的萜烯类物质，使硫化胶的耐老化、耐龟裂性较差，脆性增大。如经氢化处理制成加氢松香，则可克服上述缺点。

油膏是植物油（如亚麻仁油、大豆油、菜籽油等）与硫黄或氯化硫黄共热而制得的，所以油膏也称为硫化油膏。油膏能显著的改善胶料的工艺性能（如使压延、压出操作容易，半成品收缩率低、表面光滑，且硫化时易于脱模）。对厚制品还可减少发孔现象。由于它对硫黄有一定溶解作用，可减少喷硫现象，并使硫化胶有较好的耐臭氧、耐日光老化作用。各种橡胶皆可使用。

近年来，为避免操作油等一般软化剂在高温下的挥发或避免制品在使用中接触溶剂时油类被抽出，可以选用液体聚合物作软化剂。这种软化剂在加工中起到液体软化剂作用，在硫化时或与橡胶分子相互反应，或本身聚合，从而可以防止像油一样挥发或被抽出。如液体丁腈橡胶对丁腈橡胶具有优越的增塑作用，且与丁腈橡胶有理想的互容性，不易从橡胶中抽出，高温下也不易发生挥发损失。常用液体丁腈橡胶的分子量在 4000～6000 之间。

氯丁橡胶 FB 和 FC 是分子量较低的半固态氯丁橡胶，在 55℃下熔化，可作为氯丁橡胶的加工助剂，不易被抽出。

低分子的偏氟氯乙烯和六氟丙烯聚合物亦称为氟蜡，可用作氟橡胶的增塑剂。

其他树脂类物质（如醇酸树脂、酚醛树脂等）作软化剂不十分理想，但能增大胶料的粘着性，故可用作橡胶的增粘剂。

液体聚合物和树脂类软化剂用量为 10～30 份。

6.2.　橡胶增塑剂

增塑剂是多用于极性橡胶的低挥发性有机合成产物，能赋予胶料柔软性、弹性以及良好的加工性能等，使用日趋增多。最常用的是含酯基团的物质，其次是聚酯类。常用的有邻苯二甲酸二丁酯（DBP），它与丁腈橡胶等极性橡胶有较好的互容性，且可改善加工性能。因为成本较低，所以是当前用量最多的一种增塑剂。但它的耐水性不如其他增塑剂好。邻苯二甲酸二辛酯（DOP）具有优

异的增塑效果、良好的耐寒性及耐油性，只是价格较贵。

磷酸三甲苯酯（TCP）具有良好的耐燃性、耐热性、耐油性及电绝缘性，但耐寒性很差。为提高使用TCP的橡胶的耐寒性，必须与磷酸二辛酯（TOP）并用。单用TOP的橡胶制品有较好的耐寒性，还具有低挥发性、耐菌性等优点，但迁移性大，耐油性差。

聚酯类增塑剂通常以二盐基酸的成分为主。癸二酸系聚酯增塑剂的分子量为8000，其增塑效果好，对汽油、油类、水、肥皂水都有很好的稳定性；己二酸系聚酯增塑剂的分子量为2000～6000，其增塑效果不及癸二酸系，耐水性差，但耐油性好；邻苯二甲酸系聚酯增塑剂价廉，但增塑效果不太好，无显著特性，未曾广泛采用。

7. 橡胶的粘合

粘合是橡胶工艺中的一项专门技术。随着新型合成粘合材料的产生和粘合方法的发展，粘合工艺在各个部门的应用也越来越广泛。粘合技术的采用不仅提高了产品的质量，而且大大简化了工艺，提高了劳动生产率，所以在橡胶制品生产技术中显示出重要的作用。

橡胶制品生产过程中经常遇到粘合问题，因为很多橡胶制品是用纤维、金属等做骨架材料的，它们必须与橡胶牢固地粘合成为一个整体才能发挥其骨架作用。橡胶制品成型工艺中，很多都是胶与胶、胶与布或胶与金属材料的粘合。特别是目前使用了各种不同性能的合成橡胶、合成纤维、人造丝、钢丝、玻璃纤维以及塑料等，橡胶与这些材料的粘合技术往往成为橡胶制品质量的关键。

粘合一般可分为两种情况：一是有粘性的物质自相粘合，称为“自粘”，例如橡胶与橡胶之间的粘合；另一种是不同物质用胶粘剂或其他方法粘合，称为“互粘”，例如橡胶与纤维或金属等的粘合。通常所指的粘合多是指“互粘”。

橡胶的粘合目前主要有硬质胶法、镀铜法、胶粘剂法（包括浸胶法）及直粘法等四种。早期就曾应用硬质胶法和镀铜法来解决橡胶与金属的粘合问题，至今仍有使用价值。胶粘剂法是当前最常用的一种方法，它能将不易粘合的橡胶与橡胶以及橡胶与其他材料牢固地粘合在一起，且能得到性能优良的粘合件，解决了前两种方法无法解决的问题，在橡胶粘合工艺中得到了广泛的应用。直粘法是60年代出现的新方法，此法是在胶料中加入某些化学助剂后，使其直接与织物或金属粘合，因而可省去织物浸胶的繁琐工艺，消除涂敷胶粘剂时带来的溶剂毒性，所以是一种很有前途的粘合方法。

7.1. 橡胶与橡胶的粘合

在橡胶制品生产过程中，经常遇到未硫化胶料之间的粘合。未硫化胶料在稍高于室温时，都有相当的粘性，例如压延机贴胶和胎面胶多层压出，就是利用橡胶在加热时的粘性进行热贴。在室温下贴合（如成型）时，常用溶剂溶解胶料表面，以增强粘合效果，并可除去表面杂质。粘性很差的胶料可涂胶浆，互相粘上后加压硫化。实践表明，天然橡胶的粘合性优于合成橡胶。同种胶间的粘合力大于异种胶间的粘合力，也就是说橡胶的极性差异显著地影响橡胶间的粘合力。两种不同橡胶间的粘合只有在硫化速度相近时，才有较好的粘合效果。

胶料中使用后效性促进剂能保证橡胶分子在硫化诱导期内的扩散作用。适当加入些非迁移性的增粘剂（如松香、某些树脂等）可增加胶料的粘性，有利于粘合。

轮胎的内外胎、胶带、橡胶衬里等橡胶制品修补时，经常可见到未硫化橡胶与硫化橡胶间的粘合，这时要先对硫化胶的表面进行处理，用钢丝刷、打磨机打磨硫化胶表面，涂上胶粘剂后再贴上胶片，最后加压硫化。

随着预硫化胎面翻新技术的工业应用，硫化橡胶之间的粘合采用冷粘工艺得到了迅速发展。现在，各种形状和结构的补胎片及常温硫化补胎胶料应用于轮胎中的快速修补技术已被广泛采用，应予以重视。

7.2. 橡胶与纤维织物的粘合

7.2.1. 纤维织物浸胶法

橡胶工业现在使用的各种纤维织物中，棉纤维的纤维较短，表面结构粗糙，故易与橡胶粘合，人造丝次之，尼龙又次之，聚酯最难。由于合成纤维帘线是由连续的、表面光滑的长纤维构成，所以粘合力很差，必须作浸胶处理。浸胶液配方分有下列几种：

（1）在天然或合成胶乳中加15%～25%的间苯二酚-甲醛树脂溶液（简称RFL浸胶体系）。

（2）丁吡胶乳中加入间苯二酚甲醛树脂溶液。

（3）天然橡胶或合成橡胶的溶剂胶浆与异氰酸酯类粘合剂并用。

（4）干胶乳中加入尿素甲醛树脂或酪素等。

在各种浸胶方法中，FRL法较为常用，它不仅对棉纤维、人造丝，而且对尼龙也有良好的粘合效果。在RFL浸渍液的组成中，间苯二酚-甲醛（RF）属于粘合剂，胶乳（L）对粘合膜提供柔性。这种具有高度表面活性的酚醛树脂被吸附在胶乳表面上，同时也被织物表面所吸附。在尼龙和人造丝中，RF组分中的酚基与人造丝纤维素六节环的羟基或酚基和尼龙的羟基或仲胺基之间产生牢固的化学键和氢键，产生粘合作用。同时，间苯二酚-甲醛还可形成网状结构，对粘合层起补强作用。另外，胶乳中的橡胶成分一方面和RF起反应，另一方面还与被粘胶料发生共硫化作用而提高粘合效果。

胶乳浸渍液是一个非常复杂的体系，它的各项胶体

化学性质、配制条件、处理条件等对最终粘合强力都有重要的影响。

7.2.2. 直接粘合法

直接粘合法是直接在胶料中加入间苯二酚、甲醛或醛单体、白炭黑，通过硫化使橡胶与织物或金属材料间形成牢固的粘合，也称为间甲白法（HRH法）。此法由于织物不需预浸渍，故工艺简单，而且帘帆布柔软，成型效率高，粘合水平与浸渍法相近，因而在工业上被采用。

在直接粘合体系中，作为次甲基接受体的间苯二酚和作为次甲基给予体的六次甲基四胺，经过硫化生成间苯二酚-甲醛树脂，使织物与橡胶之间形成化学键合，提高了粘合强度。

在间甲白体系中，通常作为次甲基接受体的有间苯二酚、间苯二酚和硬脂酸的预混物（RS）、间苯二酚与乙醛的低分子量缩合物（RE），作为次甲基给予体的有促进剂H、粘合剂A（六羟甲基三聚氰胺醚化物）和RH（间苯二酚与六次甲基四胺1∶1络合物）。实践表明，它们之间任何搭配的直粘体系对织物的粘合均有较好效果。由于间苯二酚、促进剂H分散不良，故影响与其搭配者的粘合效果。常用的组合体系有RS/RH、RS/粘合剂A、RE/粘合剂A、RE/RH等。

橡胶与各种织物粘合的好坏与胶料配方和工艺条件有很大关系。如果对原生产配方和工艺条件不加改变，直粘体系的粘合效果不一定好。胶料配方中天然橡胶和大多数通用合成橡胶及其并用胶都适用。硫黄用量为2.2～2.8份时可获最佳粘合力。促进剂用后效性的次磺酰胺类促进剂有较好的粘合效果，其中以DZ、CZ最好，其次为NS、NOBS最差。它既可单用，也可与碱性促进剂D、DOTG等并用。氧化锌用量一般在5份以上，增至8～10份时可提高粘合效果，采用活性氧化锌能进一步提高粘合强度。在粘合胶料中加入0.1份防焦剂CTP可改善胶料流动性，有利于粘合。添加白炭黑或用白炭黑代替部分炭黑均可改善粘合力。防老剂对胶料粘合性能的影响不大。

7.3. 橡胶与金属的粘合

橡胶工业中许多制品采用金属材料作为增强骨架，因此，橡胶与金属的结合是橡胶工业中重要的技术问题。橡胶与金属粘合的工业方法可分为两大类：（1）热粘合法，使橡胶在热硫化过程中与金属粘合；（2）冷粘合法，利用胶粘剂使硫化胶与金属结合。前者历史较久，方法较多，如硬质胶法、黄铜法、直接粘合法以及用各种胶粘剂作中间层的粘合法等。后者发展较晚，但工艺简单，特别是对庞大或笨重的金属部件与橡胶粘合时尤为方便。无论采用哪种方法，金属表面都要进行预处理。

7.3.1. 未硫化橡胶与金属的粘合

（1）硬质胶法　是在金属表面贴（或涂）一层高硫含量的硬质胶，再贴软质的面胶，经加热、加压硫化，使面胶通过硬质胶与金属粘合。为了防止硬质胶中的游离硫渗入软质胶中，并且保证粘合良好，可加一层无硫或低硫的半硬质胶过渡层。

天然橡胶和通用橡胶的硬质胶与金属均有良好的粘合力。硬质胶胶料中的硫黄用量一般为40～50份，且添加15～20份氧化铁可显著提高橡胶与金属的粘合力。硬质胶法的优点是粘合强力较高，防金属腐蚀性能良好，工艺较简单，适合于在70℃以下使用。不受严重冲击的大型制品（如胶辊、化工设备衬里及实心轮胎等）宜于使用此法。此法的缺点是不耐热，温度超过70℃时粘合力骤降，硫化时间长时影响软质胶的性能，又因硬质胶层脆性大，不能经受动态负荷，使应用受到限制。

（2）镀黄铜法　橡胶与黄铜或表面镀黄铜的金属材料粘合时，当胶料配方合适，可不用JQ胶粘剂即能得到良好的直粘效果。此法优点是粘合力高，耐温性好，且耐冲击、耐热、耐老化，是制造规格配件的常用方法。例如，钢丝帘线通常都用镀铜法并配以各种粘合体系与橡胶粘合。缺点是粘合强度受镀铜质量影响大，且较大金属部件镀制困难，镀铜件存放期限有一定限制，以及电镀时的电解质有毒性等。所以使用上也有一定局限性。

黄铜成分对橡胶与金属结合强度的影响很大，含铜60%～75%、含锌40%～25%时较好，尤以铜锌比为70∶30时最佳。如轮胎用钢丝帘线的铜锌比为69∶31，内胎金属气门嘴的铜锌比为62∶38。镀层厚度一般为4～8μm。

胶料配方组分中，极性橡胶对金属的粘合性能较非极性橡胶好。其中，丁腈橡胶、氯丁橡胶粘合性最好，天然橡胶居中，丁苯橡胶次之，丁基橡胶最差。天然橡胶与顺丁橡胶并用后不仅改善了胶料屈挠性能，还可显著提高胶料与镀铜钢丝的附胶量。硫黄用量为3～4份，为避免高硫量引起喷霜，可采用不溶性硫黄。促进剂一般以采用次磺酰胺类的促进剂DZ、CZ、NOBS为宜，促进剂用量通常为0.7～1.5份。邵氏硬度在50～70度范围内的胶料能很好地与黄铜粘合，所以加入填充剂可提高粘合性能，而补强型填充剂优于非补强型。一般认为，软化剂、防老剂对粘合性能的直接影响不大、但能影响硫化速度的防老剂也会影响粘合性能。

（3）胶粘剂法　胶粘剂品种繁多，性能各具特色，适应面广，选择适宜的品种可获得较高的粘合强度。常用的有异氰酸酯胶粘剂、氢氯化橡胶胶粘剂、氯化橡胶胶粘剂、酚醛树脂胶粘剂、丁腈酚醛胶粘剂等。胶粘剂法发展很快，已经成为粘合工艺的主要方法。缺点是胶粘剂所用溶剂都有一定毒性，胶粘剂的贮存稳定性往往较差，使用

受到一定限制。

(4) 直接粘合法

a. 间甲白法 原则上适用于所有镀铜金属的粘合，但应使用后效性促进剂DZ，硫黄用量应增至3份以上。同时发现，直粘剂的组成及用量调配得当、工艺条件合理时可不用白炭黑而获得较高的粘合效果。

无铜钢丝与天然橡胶的粘合可用粘合剂A/RE树脂/钴盐体系（用量为5/4/5），加6份不溶性硫黄、5份氧化铁，其粘合性能可接近镀铜钢丝的粘合水平。

b. 钴盐直粘法 天然橡胶中添加少量钴盐可提高与镀铜钢丝的粘合性能。一系列的促进剂及各种常用钴盐的比较试验表明，采用环烷酸钴及促进剂DZ的体系粘合性能最佳。采用钴盐体系虽能改善初期粘合，但粘合水平随过硫化和老化而急剧下降，使应用受到很大限制。在钴盐体系中如并用氧化镁(1.5～2.5份)，则老化后的粘合力能大幅度提高。用氧化镁的钴盐体系对镀锌钢丝与橡胶间的粘合也可获得良好的效果。

此外，对用硫黄硫化的丁腈橡胶、氯丁橡胶和天然橡胶与镀铜金属的粘合体系，加入防老剂BLE可提高粘合效果，但有污染，不适于浅色制品。

7.3.2. 硫化橡胶与金属的粘合

硫化橡胶与金属的粘合比较困难，且不如未硫化胶与金属的粘合效果。硫化胶与金属粘合多采用冷粘法。粘合必须使用胶粘剂进行。步骤是：先除去金属表面的油污，涂上溶剂，然后用机械刮磨、环化、异氰酸酯和氧化等方法处理硫化胶表面，最后涂刷胶粘剂。很多适用于未硫化胶的胶粘剂也可用于经表面处理的硫化胶。常用的胶粘剂有氯丁-酚醛胶粘剂（88号胶浆）、丁腈-酚醛胶粘剂、丁腈-环氧树脂胶粘剂、氯丁-环氧树脂胶粘剂等。这些橡胶-树脂型胶粘剂，可根据粘合对象及其技术要求的不同来调节橡胶、树脂的比例，以及硫化剂、固化剂的品种及用量，调节合适才能取得良好的效果。

8. 物性与配方设计

硫化橡胶的一般物理机械性能包括拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率、永久变形、弹性、硬度、撕裂强度、耐磨耗性、抗压缩变形性、耐老化性、耐磨性、耐油性、耐化学药品性等。使硫化胶的上述性能均达到优异是不可能的，只能根据橡胶制品的使用条件和使用寿命等确定适宜的生胶和配合剂品种及其用量。此外，还应对生产工艺和配方成本进行分析，拟定出合理配方。

8.1. 拉伸强度

拉伸强度是硫化胶诸多物理机械性能之一，旧称扯断强度、抗张强度。是指试片受拉伸作用至断裂时单位断面上所承受的最大拉伸应力，单位为MPa。

硫化胶测定项目中一般都包括这项指标。其原因是拉伸强度较容易测定，而且在诸多性能中，它对各种加工工艺条件的变化最为敏感。如果从橡胶制品使用条件的复杂性来考虑，可以认为这项性能的测定值与实用性能之间还存在很大的差异，所以对拉伸强度要求过高是无益的，应与其他性能一起综合考虑。但实际上，橡胶制品，特别是工业用橡胶制品，多以拉伸强度作为产品质量的主要标准。

就纯胶配方(即未加补强剂者)硫化胶的拉伸强度来说，天然橡胶和聚氨酯橡胶最高，丁基橡胶、乙丙橡胶、氯丁橡胶次之，而丁苯橡胶和丁腈橡胶最差。因此，在选择高拉伸强度的软质橡胶时，要选择结晶性的天然橡胶、氯丁橡胶和稍有结晶的丁基橡胶。

无论哪一种橡胶，假如补强填充剂后，其拉伸强度都将增加，特别是丁苯橡胶等二烯类合成橡胶，假如加炭黑后其效果更为明显。粒径越小、粒径分布越窄者，拉伸强度值就越大。对于顺丁橡胶等合成橡胶，加入的炭黑结构度高，拉伸强度明显增大。炭黑的用量应视橡胶的种类和炭黑的品种不同而异，粒径小而补强性大的炭黑用量较少。丁基橡胶和三元乙丙橡胶等不饱和度低的橡胶不显示拉伸强度的最大值。

除炭黑之外，结晶性橡胶还可使用表面经过处理的碳酸钙或白炭黑作为补强剂，但不能使用过多。丁苯橡胶和顺丁橡胶等非结晶性橡胶可选用硬质陶土和表面经过处理的碳酸钙进行补强。

不同的硫化体系和硫化条件可以使硫化胶产生不同的交联结构，由此也导致硫化胶拉伸强度等性能上存在差异。交联键强度弱时（如多硫键—S_x—），交联键在高应力集中下会很快断开，这就解除了所承受的负荷，而将应力转移分配给邻近链段上，使得网络作为一个整体均匀地承受较大应力，而且弱交联键的较早断裂还有利于该部分主链的定向排列和结晶，因此有弱键的硫化胶拉伸强度较大。采用硫黄硫化、促进剂M或与促进剂DPG并用的体系时，有较高比例的多硫键。而交联键是强键时（如C—S—C或C—C交联键），拉伸强度则较低。但是，硫化胶以多硫键为主时，制品的老化性能很差。

软化剂对拉伸强度亦有一定影响，与橡胶相容性好、具有抑制橡胶分子运动的软化剂可提高橡胶的拉伸强度。

8.2. 定伸应力

定伸应力旧称定伸强度、定伸强力，是指试样被拉伸至一定长度时所受的力与试样在拉伸前的截面积之比。中国法定计量单位为MPa。橡胶工业中常测定胶料伸长为100%、300%和500%时的定伸应力。

定伸应力要求高的橡胶制品，可以使用天然橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶。交联密度对定伸应力的影响也很

大，因此配方中的硫黄和促进剂的用量要多一些。促进剂可使用 MBT、MBTS、DPG 或 DPG 与胺类促进剂并用，也可以使用次磺酰胺类促进剂 CBS、NOBS 等。定伸应力还受补强填充剂的影响，粒径小、结构度高的炭黑可以提高定伸应力，但对于某些橡胶（如丁苯橡胶）来说，炭黑粒径的大小关系不大，而主要取决于结构度。陶土也可以提高定伸应力，硬质陶土的效果比软质陶土显著。此外，碳酸镁、碳酸钙对提高定伸应力也有一定的作用。

制造低定伸应力橡胶制品时，可采用天然橡胶或丁基橡胶，硫黄用量要小，促进剂可使用 MBTS，软化剂可使用硫化油膏或锭子油。

8.3. 伸长率及永久变形

试片受拉伸时，在拉伸方向上将产生伸长变形，伸长的长度与试片原长度的百分比叫伸长率。试片拉断时的伸长率，则叫扯断伸长率，简称伸长率。

所谓永久变形，是指胶料受应力作用而变形，解除应力经放置一定时间后，不能全部恢复到原来形状而残留的变形。试片扯断后的永久变形，称为扯断永久变形，习惯上常称为永久变形。

天然橡胶纯胶配合硫化胶的伸长率高达 600%～1200%；天然橡胶炭黑配合硫化胶的伸长率为 100%～600%，顺丁橡胶硫化胶的伸长率可达 500%之多。通常橡胶的使用伸长率多在 100%～1000%之间。伸长率也是检验橡胶老化的一项最可靠的物性指标。

要想得到大的伸长率，通过硫化不足和加大软化剂用量也可以实现，但导致永久变形增大，因此，最好是通过使用醛胺类促进剂和减少硫黄用量来达到此目的。另外，填充剂应少用，若需使用可选择硅酸铝。对于炭黑的配合，最好使用粒径大者，若使用高定伸、高耐磨炉黑会使伸长率显著降低。炭黑用量增加时，伸长率趋于减小，天然橡胶制品的伸长率与胶料的生胶含量呈很好的比例，但合成橡胶并不很明显。

制造永久变形小的制品，应使用球状粒子填充剂，而不宜用片状、针状等填充剂。

8.4. 回弹性

回弹性又称冲击弹性。通常是指橡胶受冲击之后恢复原状的能力。试验时使一定高度的重物自由落到橡胶试样表面上，用重物回弹的高度来评价。

要得到回弹性优异的硫化胶，可选用顺丁橡胶、异戊橡胶、天然橡胶和硅橡胶。其中前三种橡胶受硫化影响很大，必须注意。此外，硫化剂和促进剂用量要多一些，最好使用超促进剂。填充剂用量越少（即生胶含量越高）越有利。与其他填充剂相比，最好使用中粒子炭黑。回弹性与炭黑结构度关系不大，制作弹性硫化胶时应使用通用炉黑、低定伸半补强炉黑及高定伸半补强炉黑。此外，还可以使用重质碳酸钙和碳酸镁。

8.5. 硬　度

橡胶硬度表示橡胶抵抗外力压入的能力。橡胶的硬度通常用邵尔 A 型硬度计测定。

硫化胶的硬度分布范围为 10～100 度，硬质橡胶的硬度为 100 度。中等硬度的橡胶使用较多。在一定范围内，橡胶的硬度和添加助剂的用量成正比关系。要提高橡胶硬度可以通过增加填充剂的用量来实现，但用量太多，不仅会使混炼增加困难，而且会有损于胶料挤出和压片的加工性能。采用粒径小、结构度高的中超耐磨炉黑和高耐磨炉黑等可以制得高硬度硫化胶，但加工过程中生热大，容易产生焦烧。槽法炭黑对硫化剂的吸附性大，因此在实际配合时要多加一些硫黄和促进剂。白色橡胶制品使用乙二醇等活性剂时，不能忽视它对硫化胶硬度的影响。如要提高硫化胶的硬度还可加入高苯乙烯树脂、酚醛树脂等树脂类物质，但是用量大时胶料在常温下的加工性能差。酚醛树脂与丁腈橡胶的相容性好，是提高丁腈橡胶硬度所不可缺少的。

相反，要想制作低硬度硫化胶时，应少加填充剂，但是这样做对成本不利，而且胶料收缩率大，制品外观也差。此外，对于丁苯橡胶、丁腈橡胶等必须加入一定量的填充剂才能得到好的物性。所以添加软化剂也是必要的，但是添加量大了会产生析出现象，制成油膏使用有助于解决析出现象。填充剂可使用中粒子热裂炉黑和细粒子热裂炉黑等，而浅色橡胶制品可使用轻质碳酸钙和表面经过处理的碳酸钙。丁苯橡胶等合成橡胶可控制适当欠硫以降低硬度，氧化锌用量的减少对降低硬度亦有效。

8.6. 压缩永久变形

橡胶受压缩产生永久变形时，所需力的大小与液体相同，这表示橡胶分子间的间隙与低分子液体分子间的间隙相同，故特别适用于制作缓冲制品。硫化程度小的橡胶，永久变形大，随着硫化的进行，永久变形减小。因此减小永久变形，必须使制品达到正硫化。另外，要对填充剂的形状进行选择，使用球状粒子和片状粒子较好，不宜使用针状、棒状的粒子。胶料中加入碳酸镁、含水硅酸铝和陶土时，会增大压缩永久变形。

制品在高温下使用时，用过氧化物交联可以降低压缩永久变形。

8.7. 撕裂强度

撕裂强度是指将特殊试片（带有割口或直角形试片）撕裂时所需的最大力，表示了材料的抗撕裂性。其单位为 N/m，以前为 kgf/cm。

天然橡胶和氯丁橡胶等结晶性的橡胶抗撕裂性好。一般说来合成橡胶的撕裂强度比天然橡胶差，但聚氨酯

橡胶除外。几种常用橡胶的抗撕裂性强弱顺序是：天然橡胶＞氯丁橡胶＞丁腈橡胶。

补强填充剂对撕裂强度的影响也很大，各向同性的细粒子炭黑、表面经过处理的碳酸钙、立德粉、氧化锌可提高胶料抗撕裂性。炭黑用量一般在50～60份时可得到最高撕裂强度。

促进剂种类对撕裂强度也有影响，使用促进硫化效果慢、硫化平坦性好的促进剂可赋予硫化胶好的抗撕裂性，如醛胺类促进剂、促进剂MBTS和CBS等。促进剂用量不能过量，最好是欠一点。

8.8. 耐磨耗性

影响硫化胶耐磨性的因素很多，它与多种物性都有关系，但最基本的是摩擦系数的大小，而摩擦系数主要取决于胶种、配方、硫化程度。其次是磨耗外力的影响，有人认为硫化胶的磨耗外力有五种：刨削力、冲击力、切割力、撕裂力及剪切力。所以耐磨耗性优异的橡胶材料除了摩擦系数小之外，还应具有优异的物理机械性能以克服上述各种外力的作用。

耐磨耗性能要求高的橡胶制品，其胶种的选择很重要。而且磨耗性能与磨耗条件有很大关系，如天然橡胶和丁苯橡胶以15℃为临界点，当低于15℃时天然橡胶的耐磨耗性较好，当高于15℃时丁苯橡胶的耐磨耗性较好。聚氨酯橡胶耐磨耗性能虽优异，但耐冲击、耐切割性却较差。

补强填充剂对橡胶的耐磨耗性能也有很大影响。粒径小，特别是相同粒径组成的高结构度炭黑，能提高硫化胶的耐磨耗性能。一般说来使用高耐磨炉黑和中超耐磨炉黑的硫化胶耐磨耗性能均较好。炭黑的用量过多时，耐磨耗性能降低。对于白色制品来说，选择白炭黑、氧化锌作补强剂时耐磨耗性能较好，但成本会相应提高。

考虑到炭黑的吸附作用，硫黄和促进剂用量要比纯胶配合和其他填充剂配合多一些。而且选择促进剂时，要考虑到硫化平坦性和耐老化性，以用噻唑类促进剂较好。

8.9. 耐屈挠性

橡胶在往复屈挠过程中，由于化学和机械的作用，在弯曲部分所产生的表面裂口称为屈挠龟裂。

橡胶的屈挠龟裂分为两个阶段，即龟裂发生阶段和龟裂增长的蔓延阶段。如以天然橡胶和丁苯橡胶相比时，天然橡胶容易产生龟裂，但龟裂增长速度很快。耐屈挠龟裂性能主要取决于胶种，几种橡胶的耐屈挠龟裂发生的能力顺序如下：丁基橡胶＞氯丁橡胶＞丁苯橡胶＞丁腈橡胶＞天然橡胶。而抵抗龟裂增长的能力顺序为：丁基橡胶＞氯丁橡胶＞天然橡胶＞丁苯橡胶＞丁腈橡胶。但是，丁基橡胶抗龟裂能力在常温附近最高，在高温下显著降低。

补强填充剂对耐屈挠性能也有较大影响。表面经过处理的、粒径为40～80nm的填充剂较好、团粒径大、各向同性的填充剂易与屈挠中的橡胶形成空隙，从而促进龟裂的增长。如果用量过多会使硫化胶的定伸应力和硬度过高，致使龟裂部位的应力增大，从而也加快龟裂的增长速度，所以必须注意补强填充剂的用量。填充剂分散不良会使硫化胶在屈挠中形成应力集中点，同时促进空隙的产生，可以使用脂肪酸金属盐（如硬脂酸锌）来提高分散效果。

另外，胶料的硫化程度对耐屈挠龟裂影响显著，如过硫则使耐屈挠性能明显下降，为提高耐屈挠性，硫化程度要取的比正硫化稍欠一点。促进剂可选用噻唑类促进剂。

抗屈挠龟裂最好的防老剂是DPPD，它对天然橡胶有抗氧作用，对丁苯橡胶亦有抗臭氧龟裂作用。

8.10. 耐疲劳性

橡胶承受交变循环应力或应变时所引起的局部结构变化和内部缺陷的发展过程称为橡胶的疲劳。它使材料的力学性能下降，并最终导致龟裂或完全断裂。

橡胶疲劳实质是在力和热的作用下橡胶产生老化的现象，包括了屈挠疲劳和老化疲劳。橡胶产生疲劳的条件很多，例如伸长或压缩、周期性的外力作用等。即使同一种橡胶在不同疲劳条件下所表现的耐疲劳性也不一样，如天然橡胶和丁苯橡胶经受反复变形时，反复变形大，则天然橡胶的耐疲劳破坏性优于丁苯橡胶。所以必须根据不同疲劳条件选择最适宜的橡胶。

硫化体系对耐疲劳性能的影响很大，传统硫化体系的硫化胶要比有效硫化体系和过氧化物硫化体系的硫化胶耐疲劳性能好。

一般说来，高耐磨炉黑比槽法炭黑的疲劳寿命长；添加填充剂的硫化胶其耐疲劳性能有所提高。采用极性、软化点高的软化剂可改善疲劳性能。防老剂因抑制了氧老化和臭氧老化等疲劳所产生的化学反应，故提高了橡胶耐疲劳性。

9. 加工性能与配方设计

9.1. 可塑性

可塑性的获得除通过塑炼工艺外，还可以通过调整软化剂的用量来实现。软化剂对可塑性的影响顺序为：油酸＞松焦油＞硬脂酸＞松香＞植物油＞矿物油。

填充剂均可降低可塑性，降低大小按下列顺序：槽法炭黑＞乙炔炭黑＞陶土＞氧化镁＞碳酸镁＞炉法炭黑＞硫酸钡＞立德粉＞氧化锌＞碳酸钙＞热裂法炭黑。

还需指出的是，同一胶种因使用设备、工艺方法、工艺条件不同要求具有的可塑性也有差异，不能一概而论。

在密炼机中高速混炼时，丁苯橡胶及氯丁橡胶在高

温中易生成凝胶，粘度反而上升，致使填充剂分散不良或者导致硫化胶物性不理想，这也是造成复合制品粘着不好的原因。在生产用大型设备中，由于转速快，所以生成凝胶也快。在防老剂中，有能防止凝胶产生的品种，如在塑炼促进剂中，亚硝基-2-萘酚有防止丁苯橡胶产生凝胶的作用；对硫黄调节的氯丁橡胶来说，五氯硫酚或促进剂 DM 也有防止产生凝胶的作用。使用两种以上的橡胶原料时，粘度高的必须先塑炼，因为如果两种橡胶的粘度相差太远，易引起聚合物分散不良。此外，橡胶和聚氯乙烯或聚乙烯等热塑性塑料并用时，在加入填充剂前，必须在比塑料的熔点稍高的温度下使两者混合均匀。

9.2. 混炼特性

填充剂混入速度快而分散不良的情况很多。一般来说，粒子近于球形、表观密度大的填充剂混入速度快，其中炭黑结构度低的有利于混入。挤出收缩性和炭黑结构度高低有关，结构度愈高收缩性愈小。在加填充剂之前加入油类软化剂可使橡胶粘度下降，加快填充剂的混入速度，但往往招致分散不良。若油的填充剂同时加入也容易带来分散不良。由此，原则上是后加油。高填充剂配方在混炼时，填充剂一般分 2～3 次加入，以便加速混炼。油类也是分次加入的，因橡胶的粘度高，不易造成分散不良。

尽管某些特殊用途的胶料（如导电性橡胶）需要保持适当的分散不充分状态，但从加工性能和物性方面考虑，填充剂仍需保持良好的分散。使填充剂分散良好与所采取的混炼设备及操作顺序关系很大。但从配方设计考虑，可选用分散良好的填充剂。所谓分散良好的填充剂应具备下列条件：

（1）补强性较小。

（2）在相同配方中粒径较大（平均粒径大于 μm 者差别较小）。

（3）含水分较少（水分多则易结团）。

（4）表观密度较大。

（5）具有异向性能。

（6）结构度较高（指炭黑等）。

此外，操作油中芳香烃含量高者亦能促进填充剂的分散。促进剂一般容易分散，但必须注意的是硫黄的分散。硫黄的分散要特别注意防止凝块，并注意防止混入之前在混炼胶表面发生溶解现象。防止凝块可用边筛边选边混炼的方法。避免发生溶解现象的措施是，炼胶温度不超过硫黄熔点。为加快混入速度，可以以母炼胶或膏状物方式加入，但这样硫黄的浓度较高，因此还必须注意其分散。

9.3. 包辊性

在开炼机上进行混炼时，为了便于操作，并获得良好的分散性，橡胶必须包前辊。脱辊、包后辊或包两辊不仅造成操作困难，而且很难获得良好的分散。强度高、粘性好、具有收缩性的生胶包辊性好。天然橡胶的生胶强度、粘度都很高，因此，具有良好的包辊性。合成橡胶中除氯丁橡胶外，一般强度都很低，所以在配合上要多想办法。增加混炼强度的填充剂有补强性高的炭黑、白炭黑、硬质陶土、白艳华（O、U）等，而氧化锌、硫酸镁、钛白粉等则使混炼胶的强度降低。此外，容易使橡胶脱辊的有陶土类、滑石粉等。相反，硬质陶土、碳酸钙、白艳华等容易使橡胶粘辊。在软化剂中，硬脂酸、硬脂酸锌、蜡类、石油类、油膏等容易使胶料脱辊，含芳香烃高和粘度高的操作油、松焦油、树脂、古马隆树脂和烷基酚醛树脂等可以提高粘着性。

9.4. 早期硫化

胶料的早期硫化（即焦烧）现象不应与混炼时生成的炭黑结合胶以及丁苯橡胶在高温（140℃以上）时表面因自身形成网状结构所造成的类似焦烧现象相混淆，早期硫化的防止可以从工艺和配方上加以考虑。

当前生产中应用的炉法炭黑有促进硫化的作用，容易产生早期硫化。所以在胶料配方中，炭黑用量多时软化剂用量也要相应增加，这除能帮助填料分散外，还可减少胶料的生热性能，对防止早期硫化是有效的。

胶料配方中最好采用迟效性硫化剂，或临界温度较高的促进剂，如促进剂 DM 或 DM 与 D 并用。

近年来，随着加工工艺向高温、高速方向的发展，配方中应用防焦剂是必不可少的。

9.5. 喷　霜

喷霜分为喷硫和喷白霜（喷粉）两种。前者是游离硫喷出在胶料表面，在日光下能见到闪烁的晶体硫黄，呈淡黄色，再次硫化即可消失。后者是在胶料表面覆盖一层白霜物，虽再次硫化亦不易除去，但可用稀盐酸暂时擦去。

为防止喷硫，应选用颗粒小的硫黄，且用量要适当，应严格控制正硫化，并加强对游离硫的控制。试验结果表明，含胶率为 45%、40%和 35%的胶料，其游离硫含量应分别在 0.35%、0.30%和 0.20%以下。但对含有大量炭黑及再生胶的胶料，则需另行测定。

其他配合剂（如硬脂酸、石蜡、防老剂等）在橡胶中都有一定的溶解度。当外界条件变化时，就可能喷出胶料表面。硬脂酸做活性剂使用时，添加量不宜过高（一般不高于 1.5 份），但随炭黑用量的增加可以适当提高其用量，倘若利用它的酸性来防焦烧，其使用量可达 10 份。

石蜡作为物理防老剂，要求它喷出表面形成氧化薄膜，如选用助剂分子量低的物质则易喷出，但沸点低，常温时蒸气压高，则易挥发损耗；反之，选用分子量较大的物质，则不易从胶料中迁移到表面，因而也起不到防止制

品老化的作用。防老剂用量在1.5份，多用也有喷出的可能。

9.6. 胶料压延能力

压延是由压延机辊筒施力作用于热炼胶而使之压成一定形状的过程。压延效果的好坏决定于胶料的压延能力或压延后的收缩率。胶料的压延能力是指压延时胶料的塑性变形能力，受胶料的可塑性和应力松弛能力的影响。压延后，胶料在压延方向上长度缩短、宽度变窄及厚度增加的现象叫收缩，其变化程度与原长的比叫收缩率。实际生产中希望胶料在压延后保持压延形状的能力大，即希望胶料的塑性大。应力松弛能力大。影响压延过程的主要因素有两个方面：一是胶料配方，这是决定胶料流变行为的内在因素；二是工艺条件（如辊温、辊速等），这是决定胶料流变行为的外在因素。胶料配方设计时主要考虑以下几点。

(1) 生胶选型　各种生胶分子结构特征不同，蠕变特性亦不一样。丁苯橡胶分子结构的特征是侧基比较笨重，分子比较僵硬，柔顺性差，因而变形比较慢，在压延机辊筒上停留的短时间内不能很好的达到平衡而保持较大的弹性复原性，当其离开辊筒后就改变了自己的形状。所以丁苯橡胶较天然橡胶具有较大的收缩率。天然橡胶分子柔顺性大，应力松弛进行得快，在压延机辊筒上能产生较大的塑性变形，保持压延形状的能力最大。一般来说，所有合成橡胶的压延能力都比天然橡胶小，即天然橡胶压延后的收缩率最小。

(2) 胶料含胶率　胶料配方中同类生胶其含胶率不同时对压延的影响亦不同。含胶率高者(即含填充剂少)，胶料的弹性大，收缩率就较大。胶料中的填充剂，特别是炭黑，能够使胶料变得较硬，压延后不易变形。软化剂可以增大胶料的塑性，使橡胶分子容易滑动，亦能使胶料在压延后获得光滑表面的半制品。因此对于含胶率高、收缩率大的胶料可适当增加软化剂的用量，以助于压延性能的提高。

(3) 硫化体系　胶料中硫黄用量、促进剂的品种和用量与胶料的焦烧性能有直接关系，而胶料的焦烧性能又是压延能力的一项重要指标。如果胶料的门尼焦烧时间短，在压延过程中容易发生焦烧，会严重影响压延质量，出现硫化疙瘩或完全无法进行操作。因此用来压延的胶料必须使用具有较长门尼焦烧时间的迟延性硫化体系，以确保压延工艺操作的安全。表17列举了各工艺安全操作所必需的焦烧时间。

综上所述，良好的压延加工性首先是包辊性，良好的包辊性又在于必要的收缩性，胶料收缩性太大则压延胶片表面粗糙，反之，收缩性太小则有损包辊性，如用粘着剂补救则生胶的包辊强度较低，容易产生气泡，为了解决这一矛盾，需要很好地平衡。

表17　安全操作所必需的最小焦烧时间

工艺过程	最小焦烧时间(121℃)，min	工艺过程	最小焦烧时间(121℃)，min
密炼机混炼	10～15	帆布挂胶	20～25
压片压延	20～25	压出	25～30

9.7. 胶料的挤出特性

挤出性能好坏由以下几项指标判断：

(1) 加料口吃胶量。

(2) 挤出半成品的外观质量。

(3) 挤出收缩率。

(4) 挤出速度。

从配方角度来说，吃胶情况和混炼的生胶强度有很大关系。挤出速度在很大程度上取决于挤出机的类型。

制定挤出胶料的配方时，必须考虑挤出过程对胶料性能的要求以及胶料为挤出创造的有利条件。如容易挤出、操作安全、表面光滑、花纹和断面清晰等，这些对胶料的膨胀收缩有很大的影响。

首先是生胶含量，胶料含胶率在95%以上时，弹性大，挤出半成品收缩率很大，表面粗糙。相反，含胶率在25%以下的胶料，如不选择适当的软化剂品种和用量，也不易挤出，表面粗糙而无光泽，含胶率高时膨胀率也大，通过加入再生胶可以降低收缩率。

软化剂是挤出胶料配方的重要组分之一，它使挤出易于进行，可降低胶料的收缩率，并使挤出规格精确。挤出含有大量填充剂的胶料时，必须加入适量的软化剂，如油膏、矿物油、石蜡等。但软化剂过量或加入粘性软化剂时，都有降低挤出速度的倾向。对于需要与其他材料粘附的半成品，要避免使用易喷出的软化剂。

填充剂的影响较复杂。适当加入能使胶料易于挤出，且收缩率小，可降低发热量，特别是炉法炭黑效果显著。大量加入时，则挤出半成品表面粗糙。硬质炭黑比软质炭黑挤出困难。挤出收缩和炭黑粒径无关，但受炭黑结构和配合量的支配，结构性愈高、配合量愈大，则胶料半成品收缩愈小。填充剂的性质和挤出性能的关系如表18所示。

因挤出机头温度一般都在100℃左右，所以挤出胶料应选用临界温度高的迟效性促进剂，否则易引起焦烧、增加胶料的收缩率，影响半成品规格。

在配合剂中，易挥发的液体和水分含量应降至最低限度，否则在挤出温度下会因挥发而使胶料产生气泡。这种现象在实际生产中经常出现，以致影响产品质量。

低硬度、低强度或发粘的胶料挤出时易变形或卷入气泡。可用加补强性填充剂的方法增加生胶强度，也可采取下列方法改进：

(1) 加入油膏。

表18　填充剂的性质和挤出性能的关系

填充剂性质	挤出物外观	举　例
粒径大，补强性低	口型膨胀大，边缘不好	重碳酸钙，轻质碳酸钙
非定向性粒子，表面经过处理	平滑性好，表面有光泽，边缘良好，而口型膨胀大	白艳华
板状粒子	口型膨胀很小，但边缘平滑性较差	陶土，碳酸镁
非定向性粒子，补强性高	口型膨胀小，边缘平滑性好	炭黑

(2) 加入适量的重质碳酸钙、蜡类、石油类软化剂等，以降低粘性，防止空气混入。

(3) 用对硬度影响较小的非补强性填充剂降低橡胶含量。

(4) 并用高粘度原料橡胶或部分交联橡胶（如PA86、丁苯橡胶1000等）以防止变形（后者收缩率较小）。

(5) 在可能的条件下与再生胶并用。经验表明，含胶量为30%～50%混炼胶的挤出表面和加工性能较好。

9.8.　连续硫化

近年来，挤出制品的生产工序已广泛采用挤出机和硫化加热设备联动线，即所谓连续硫化法（盐浴、沸腾床、热空气、超高频＋热空气）。

(1) 橡胶种类和硫化温度　连续硫化通常是在200℃以上的高温下进行。由于橡胶表面在高温下发生氧化，并因原料橡胶中含有挥发性成分时高温硫化对制品性能不利，故最高硫化温度应有所控制。

(2) 硫化体系　为了快速硫化并防止硫化初期制品发生变形，宜采用快速硫化体系。但由于使用的真空挤出机长径比L/D较大，因此胶料必须具有足够的焦烧稳定性。在丁苯橡胶中采用二硫代氨基甲酸锌可以达到快速平坦硫化，加工稳定性也好。在W型氯丁橡胶中促进剂NA-22和促进剂DETU并用使胶料的硫化速度快，焦烧稳定性不好，但硫化胶状态和压缩永久性良好。

(3) 填充剂和软化剂　应避免使用水分含量高的填充剂。滑石粉、硅酸盐体系含水量最少，适用于沉淀法碳酸钙的胶料，在混炼或真空挤出时，由于温度上升，若挥发性物质除不掉则对制品性质不利。高岭土等必须在高温下干燥或与吸湿剂氧化钙并用。可用高结构度炭黑、细粒子硅酸盐来提高胶料的门尼粘度。为防止制品变形，可使用粘度高的橡胶或采取其他措施。软化剂避免使用含低沸点成分的操作油。

(4) 超高频硫化　在微波电场中，极性小的橡胶胶料生热效果很不好。因此，除用丁腈橡胶、氯丁橡胶等极性大的橡胶外，还必须用高耐磨类的硬质炭黑或白炭黑。

10.　特种性能橡胶配合原则

10.1.　耐高温橡胶

橡胶长时间在高温（100℃以上）或热氧化作用下，能够较好地保持原有橡胶物理性能，谓之橡胶耐高温性能，也常称为耐热性。这些特殊性能橡胶的配方设计同样取决于所选用橡胶类型和助剂组成及最佳用量。

(1) 生胶　橡胶的分子结构对制品的耐热性起决定性作用。在耐高温橡胶配方中，一般选用软化温度高、热稳定性和化学稳定性高的品种。

温度为70℃以下时，各种橡胶都能保持较好的物性。天然橡胶、丁苯橡胶使用温度最好不超过100℃。其他常用的耐高温橡胶有硅橡胶、氟橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶等。各种橡胶的耐高温程度见表19。

表19　各种橡胶的耐高温程度

使用温度范围，℃	适用的橡胶
100～130	氯丁橡胶、丁腈橡胶、氯醚橡胶
130～160	丁基橡胶、三元乙丙橡胶、氯磺化聚乙烯、丙烯酸酯橡胶、氢化丁腈橡胶
160～200	乙烯基硅橡胶、氟橡胶
200～250	二甲基硅橡胶、氟橡胶
>250	氟化橡胶、全氟醚、三嗪橡胶、硼硅橡胶

(2) 硫化体系　选择合适的硫化体系，在设计耐高温橡胶配方时十分重要，其要领是使用无硫或有效硫化体系配合，如采用低硫高促体系、过氧化物交联体系或其他无硫硫化体系。各种硫化体系的设计特点如表20所示。

不同橡胶耐高温硫化体系的配合有不同的特点，三元乙丙橡胶一般采用过氧化物交联，氯丁橡胶宜采用金属氧化物硫化体系，丁腈橡胶选用镉镁硫化体系，丁基橡胶采用树脂硫化体系等，都能获得较好的耐高温性能。

氧化锌用量可在10份以上。

(3) 防护体系　耐高温橡胶应选用高效耐热型防老剂，所用品种应以不同橡胶而异。丁苯橡胶宜选用防老剂BLE、AH，氯丁橡胶选用防老剂BLE、AH、RD，丁腈橡胶选用防老剂BLE、RD、4010等。

为了提高橡胶在高温下的抗疲劳破坏性能，可将耐疲劳性较好的防老剂与耐热防老剂并用，防老剂使用总

表20 各种硫化体系的设计特点

体 系	硫化剂用量范围	促进剂用量，份	典型的配合促进剂
传统硫化体系（CV）	S>1.5	0.5～1.5	DM、CZ、NOBS、TMTD、T
半有效硫化体系（SEV）	S 0.8～1.5	1～2	CZ、TMTD、NS
有效硫化体系（EV）	S 0.3～0.5	2～5	CZ、DM、TMTD、ZDC
过氧化物硫化体系	DCP 约2	0.2～1	过氧化二异丙苯
无硫硫化体系	硫载体 3～4		TMTD、DTDM、MDB、VA 7

量为生胶的2%左右，最大用量视防老剂在橡胶中的溶解度来确定。

(4) 填充体系 一般无机填料比炭黑有更好的耐高温性，最常用的是：白炭黑、活性氧化锌、氧化镁、氧化铝等。氧化镁对提高丁腈橡胶的耐高温性有一定的效果。使用石棉粉、铅粉都可提高耐高温性能。

(5) 软化和增塑体系 软化剂多属较低分子量的物质，在高温下很易迁移而挥发，使硫化胶逐渐硬化。所以耐高温配方中应选用在使用温度下具有热稳定性和不挥发性的品种，例如高沸点的石油系操作油、分子量较大且软化点高的聚酯类增塑剂。

10.2. 耐低温橡胶

橡胶在很低的温度下仍能保持橡胶的弹性，而不丧失其使用性能的能力称为耐低温性，也常称为耐寒性。对于非结晶性橡胶，玻璃化温度（T_g）是衡量橡胶耐低温性的重要指标。对于结晶性橡胶，由于在远高于T_g的温度下便达到了最大结晶，同时会失去弹性变得坚硬，所以工业上常采用脆性温度（T_b）作为结晶性橡胶的耐低温性指标。但脆性温度不能反应结晶性橡胶长时间处于低温下的情况。

(1) 生胶 顺丁橡胶、硅橡胶、乙丙橡胶以及天然橡胶都具有良好的耐低温性，丁苯橡胶和丁基橡胶的耐低温性一般，而极性橡胶（如丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶、氟橡胶）耐低温性都较差。表21列出了各种橡胶的低温性能（加有超耐磨炉黑SAF 50份）。

表21 各种橡胶的低温特性

胶 种	低温特性值，℃				
	T_k	T_b	T_{10}	T_{50}	T_{70}
BR	<−70	<−70			
NR	−62	−59	−59	−53	−48
SBR	−51	−58	−47	−41	−38
IIR	−61	−46	−56	−46	−42
CR(W型)	−41	—	−38	−25	−6
CR(WRT型)	−40	−37	−37	−28	−10
NBR (Hycar1041)	−15	−20	−14	−10	−7
NBR (Hycar1042)	−27	−32			

一般在低温下使用的橡胶，除低温性能外往往还要求符合其他性能（例如耐油性、耐化学介质等），因此，这时就要考虑并用，并用后橡胶的耐低温性会得以改善。

(2) 软化剂 是影响橡胶制品低温性的重要助剂，通常可降低T_g。耐低温性较差的丁腈橡胶、氯丁橡胶主要是通过加入适当的增塑剂获得较好的低温性能。前者最常用的增塑剂为DOP和DBP。大量使用可有效地降低T_g。后者较好的增塑剂有油酸丁酯、癸二酸二辛酯，用量为20～30份，其中以油酸丁酯最佳。

非极性橡胶（如NR、BR、SBR）可采用石油系软化剂、蓖麻油，也可选用酯类增塑剂。在使用增塑剂时还应注意增塑剂在低温下会发生渗出现象。

(3) 其他配合体系 耐低温橡胶的硫化体系，以高硫低促的硫黄硫化体系为好，对于非结晶性橡胶，交联程度较低对耐寒性有利。而低温结晶则应通过提高交联密度降低结晶化作用来改善耐低温性。

填充剂一般会影响脆性温度，使橡胶的耐低温性变差，要尽量少用或不用。必须使用的情况下，则要优先选用软质或球形填料。

10.3. 耐油橡胶

橡胶的耐油性，通常是指橡胶对非极性油类的抵抗能力，即显示橡胶在各类油中不易溶胀的特性。所以带有极性官能团的橡胶（如丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶、氯醚橡胶、聚硫橡胶、硅氟橡胶等）对油均有良好的稳定性。橡胶的耐溶剂性能与耐油性有相似的变化规律。

(1) 生胶 决定橡胶制品的耐油性除胶种选择外，还要根据制品的使用条件和所要求的其他性能指标加以调整。

丁腈橡胶是一种常用的耐油橡胶，其耐油性随丁腈橡胶中丙烯腈含量增加而提高，但耐低温性下降。根据丁腈橡胶的种类和配方不同，其使用温度范围可从−30～150℃，在油中的溶胀值约在−10%～+30%之间。氯化丁腈橡胶、丁腈橡胶与酚醛树脂、尼龙或聚氯乙烯共混也可显著提高耐油性，而且耐油性随树脂的并用量增加而增大。丁腈橡胶耐酸性燃料油性能较差。

各种橡胶的耐油、耐溶剂性的相对比较如表22所示。

表 22　各种橡胶的耐油、耐溶剂性能

（经 7 天浸泡后的体积膨胀率，%）

溶剂名称	温度 ℃	NBR			CR	NR	SBR	IIR	VMQ	CSM
		CN=28	CN=33	CN=38						
ASTM No. 1	50	−1	−1.5	−2	−5	60	12	20	4	4
ASTM No. 1	100	−4	−4	−6	15	320	40	170	4	20
ASTM No. 2	50	0.5	−0.5	−1.5	20	100	30	50	7	12
ASTM No. 2	100	7	7	−3	5.5		120	250	10	75
ASTM No. 3	50	10	3	0.5	65	200	130	120	25	65
汽油	50	15	10	6	55	250	140	240	230	85
二甲苯	50	150	100	80	300	350	320	240	220	480
乙醇、甘油	50	0.5	0.5	0.5	2	0.5	0.5	0.2	1	0.5
醋酸乙酯	50	170	150	135	105	90	90	20	135	100
四氯化碳	50	110	75	5.5	330	420	400	275	250	350
环己烷	50	360	370	385	430	350	280	55	50	520
柴油	50	20	12	5	70	250	150	250	120	120
柴油	100	22	13	6	90		220		140	160
联苯	100	160	260	360	210		375	60	20	320
三氯乙烯	50	290	230	230	380	420	400	300	250	600
酚	50	450	470	510	85	35	60	3	8	80
苯	50	290	200	160	300	350	350	150	200	430
甲醛	50	450	10	10	5	6	7	0.5	1	12
丁酮	50	250	250	250	150	8.5	80	1.5	110	150
猪油	50	0.5	1	1.5	30	110	50	10	3	45

氟橡胶的耐油性（特别是各种燃料油）优于其他橡胶，且耐温性能好，可以在 200～250℃条件下使用，但它的耐寒性差，只有在 −20℃以上才有弹性。由于价格昂贵，使用时也可与其他橡胶并用。

丙烯酸酯橡胶具有良好的耐石油介质性能，在 175℃以下时可耐含硫油品及润滑油，耐热温度可达 220℃左右，优于丁腈橡胶。其最大的缺点是不耐水，常温下弹性差，不能用硫黄硫化。

聚乙烯醇弹性体不仅对脂肪烃类油有良好的抗耐性，特别是对芳香烃、苯乙烯、氟里昂（二氯二氟甲烷）等物质几乎不发生溶胀现象，但它的缺点是耐水性差。几种橡胶的耐溶剂性如图 3 所示。

硅氟橡胶可以在 150℃以上的热油中长期使用，耐低温性也很好，但因强力较低，只能作固定密封件。

（2）配合体系　耐油橡胶的硫化体系应尽可能提高交联密度，使用硫黄硫化时，用量可适当加大。如丁腈橡胶的硫黄用量范围可为 1.5～2.5 份，丙烯腈含量高的丁腈橡胶硫黄用量少一些，反之硫黄用量可多一些。门尼粘度低的橡胶其硫黄用量要比门尼粘度高的多。采用酚醛树脂硫化可以提高耐油性。

在填料中选用 20～30 份牛皮胶时，可明显提高天然橡胶的耐油性。填充剂使用软质炭黑最为适宜，浅色制品可使用陶土、硫酸钡、硅酸钙及碳酸镁等。增加填充剂用量有助于提高耐油性能。

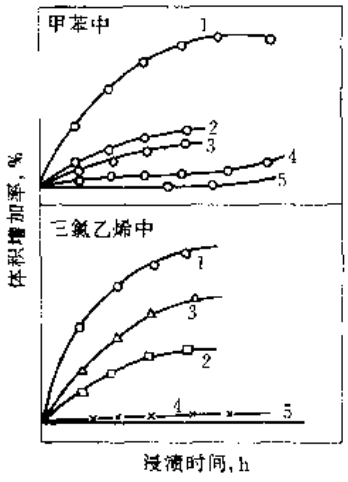


图 3　几种橡胶的耐溶剂性能

1—NBR（中、高 CN）；2—NBR（极高 CN）；3—聚硫橡胶；4—FKM；5—交联聚乙烯醇

耐油橡胶配方中宜选用不被油类抽出的软化剂，如低分子聚乙烯、氧化聚乙烯、聚酯类增塑剂和液体橡胶等低聚物。极性大、分子量大的软化剂可提高耐油性。使用酯类软化剂（DBP、DOP）时，如对丁腈橡胶，一般用量为 15～35 份。但从加工方面看，软化剂用量不宜太多。但可

大量使用油膏，以利于软化剂的添加，且可进行高填充配合。

10.4. 耐酸碱橡胶

耐酸碱橡胶通常是指橡胶制品和无机酸碱相接触时不受化学腐蚀作用的能力。由于这些化学品溶液的渗透、扩散对橡胶的影响很大，所以为了提高橡胶的耐酸碱性，首先必须采取耐水性的橡胶配方。

耐酸碱橡胶的配方设计，主要考虑以下几种因素：第一是针对不同使用条件，选择合适的橡胶品种或橡胶与树脂并用的品种；第二是为降低酸碱等化学物质向橡胶的扩散速度，可以在橡胶表面形成一个防渗透层，如采用聚四氟乙烯涂覆层等；第三是在橡胶中加入能够与化学介质反应的添加剂，以抑制化学反应速度；第四是添加耐酸碱性优异的填料。

(1) 生胶 天然橡胶等二烯类橡胶具有一定耐普通酸碱的能力。因此，在使用条件不甚苛刻时可选用这些橡胶，然后通过适当的配合来满足要求。具有氧化性的药品(如浓硫酸、硝酸、铬酸等)以及容易与橡胶发生加成反应的药品(如盐酸、氯气等)都特别容易损害橡胶。在高浓度的情况下必须选用耐化学介质好的饱和橡胶。几种常用橡胶对化学介质的稳定性如表23所示。其他有代表性的化学介质及适用的橡胶见表24。

(2) 配合体系 硫化体系对提高橡胶的耐酸碱性很重要。增加硫化橡胶的交联密度能提高其耐化学品性。硫黄用量在30份以上的硬质橡胶耐化学品性最好，而低硬度橡胶至少也应配入4～5份硫黄。

氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯等的交联剂，使用氧化铅代替氧化镁，能明显提高橡胶对化学介质的稳定性，但应注意氧化铅的分散和焦烧问题。丁基橡胶的硫化体系采用树脂或醌肟效果较好。

耐酸胶料选用的填充剂为白炭黑、陶土、硫酸钡、滑石粉、硅藻土等，其中以硫酸钡耐酸性能最好，碳酸钙、碳酸镁耐酸性能最差。耐碱胶料中应避免使用二氧化硅填料、滑石粉和苯酚树脂，氧化锌易受碱腐蚀。

应避免使用水溶性配合剂，选用不易被化学品抽出、不与化学品起化学作用的品种。酯类在酸碱中能水解，故不宜使用该类增塑剂。

表23 常用橡胶对化学介质的稳定性

化学介质	NR	IIR	CR	NBR	化学介质	NR	IIR	CR	NBR
氧	B	A	A	A	硫酸(30%，50℃)	A	A	A	A
臭氧	D	B	B	D	硝酸(10%，常温)	D	B	B	C
氯气(干燥)	C	B	B	A	磷酸(35%，常温)	B	A	B	B
水蒸气	B	A	A	A	氟化氢	D	B	C	C
过氧化氢(5%，50℃)	C	A	B	B	铬酸	D	B	D	D
次氯酸钠(5%，50℃)	C	B	C	C	氨水	B	A	A	A
二氧化硫(20%，50℃)	B	A	B	B	氢氧化钙	A	A	A	A
硼酸	A	A	A	A	氯化钠(30%，70℃)	A	A	A	A

注：A—几乎不能腐蚀；B—稍有腐蚀尚可使用；C—相当程度的腐蚀；D—严重腐蚀，不能使用。

表24 有代表性的化学品及适用的橡胶

类别	化学品代表	使用的橡胶材料
无机酸类	盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、铬酸	IIR、EPDM、CSM、FKM
有机酸类	醋酸、草酸、蚁酸、油酸、邻苯二甲酸	IIR、VMQ、SBR
碱类	苛性钠、苛性钾、氨水、氢氧化钾	IR、EPDM、CSM、SBR
盐类	氯化钠、硫酸镁、硝酸盐、氯酸钾	NBR、CSM、SBR
醇类	乙醇、丁醇、丙三醇	NBR、NR
酮类	丙酮、甲乙酮	IIR、VMQ
酯类	醋酸丁酯、邻苯二甲酸二丁酯	VMQ
醚类	乙醚、丁醚	IIR
胺类	二丁胺、三乙醇胺	IIR
脂肪族类	丙烷、丁二烯、环己烷、煤油	NBR、ACM、FKM
芳香族类	苯、甲苯、二甲苯、苯胺	FKM、聚乙烯醇
有机卤素类	四氯化碳、三氯乙烯、二氯乙烯	PTFE

10.5. 耐辐射橡胶

耐辐射橡胶是指对诸如 γ 射线、β 射线、X 射线、各种带电粒子流和中子射线等的贯穿性破坏具有抵抗性能的橡胶。高分子材料在受到辐射后，分子结构发生变化，产生裂解或交联反应，且因橡胶的化学组成、结构和介质条件的不同而异。通常天然橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等都发生交联反应，而丁基橡胶、氟橡胶、聚四氟乙烯等产生裂解反应。在分子结构侧基中有芳香取代基时最为稳定，如聚苯乙烯或苯乙烯含量较高的丁苯橡胶均具有较好的辐射稳定性。

(1) 生胶　大多数橡胶吸收辐射量超过 500kGy (50Mrad)即不能正常工作，能在该辐射剂量下使用的橡胶有聚氨酯橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、天然橡胶等。

各种橡胶的性能与辐射剂量的关系见表 25。

表 25　各种橡胶性能与辐射剂量的关系，10Gy

橡胶类型	性能基本无变化	保持良好弹性	失去弹性
丁基橡胶	<2	2～4	4～10
聚硫橡胶	<3	3～5	5～10
氟橡胶	<10	10～30	30～80
硅橡胶	<10	10～60	60～110
氯丁橡胶	<20	20～100	100～150
丁腈橡胶	<20	20～100	100～150
丙烯酸酯橡胶	<11	11～100	100～160
天然橡胶	<50	50～130	130～900
聚氨酯橡胶	<70	70～300	300～1000

(2) 配合体系　硫化体系对橡胶耐辐射性能的影响取决于所用硫化体系助剂及其中间产物参与辐射化学反应的能力。如硫化中有游离硫和促进剂存在，会降低橡胶辐射交联速度。采用无硫硫化体系耐辐射性较好。丁基橡胶用树脂硫化比硫黄硫化的耐辐射性高得多。

耐辐射性能填料多是重金属氧化物或重金属盐类，如氧化铅、五硫化二锑、硫酸钡等，其中氧化铅效果最好，五硫化二锑较其低一倍，硫酸钡低 2～3 倍。氧化铅的缺点是有毒、密度大、对硫化胶有污染。氧化铋的效果也很好，且无毒。硬质陶土、半补强炭黑等也有一定的防护效果。总之，填充剂填充到橡胶中能提高橡胶的密度，因而降低了射线的穿透能力，增加了硫化胶的耐辐射性能。

软化剂的分子结构中有芳香基团(如高芳烃油类、邻苯二甲酸二丁酯等)时，可提高硫化胶的抗辐射能力。在氯化高聚物中，增塑剂能抑制辐射交联和降解，尤以磷酸三甲苯酯最有效。

防辐射橡胶配方中最有效的方法是加入辐射防护剂，如对苯二胺类防老剂 4010 和 4010NA 等，其能够推迟辐射所引起的氧化作用。物理防老剂中，石蜡也有一定的防护效果。

10.6. 耐燃橡胶

橡胶的难燃性是指它的延缓着火、降低火焰传播速度和离火自行熄灭的性能，通常用氧指数(OI)表示。橡胶是有机高分子材料，容易燃烧。要使橡胶制品具有难燃性，首先应选择难燃性胶种，并要全面考虑橡胶配方中的各个配合体系，与此同时，还必须加入有效的阻燃剂。

(1) 生胶　橡胶的难燃性能与其结构密切相关。含卤素、苯环或共轭双键的橡胶，其氧指数高，如氯丁橡胶、氯丁二烯-氯乙烯弹性体、氟橡胶、氯磺化聚乙烯等均属难燃橡胶；烃类橡胶的氧指数最低，如顺丁橡胶和异戊橡胶的氧指数只有 18，属易燃橡胶。表 26 列出几种常见橡胶的氧指数。

表 26　常见橡胶的氧指数

橡胶名称	氧指数(OI)	橡胶名称	氧指数(OI)
顺丁橡胶	18	聚酰胺	22～28
丁苯橡胶	18～20	丁腈橡胶	17～20
异戊橡胶	18	乙丙橡胶	21.9
丁基橡胶	18～19	氯磺化聚乙烯	25.1
氯化聚乙烯	21～23	氯丁橡胶	26.3
聚苯乙烯	17～18	硅橡胶	26～39
聚氯乙烯	45～60	氟橡胶	42
偏二氯乙烯	60		

橡胶燃烧是高温下大分子链断裂时产生的挥发性可燃气体与空气中氧作用引起的，所以提高橡胶的交联程度，橡胶热稳定性就愈好，对提高难燃性是有利的。另外，为兼顾制品的综合性能，可将难燃橡胶与易燃橡胶并用以达到提高难燃性的目的。

(2) 填料和软化剂　难燃橡胶制品一般不用炭黑，而使用陶土、白炭黑、硅酸钙等白色非活性填料。软化剂因多为易燃性物质，故用量越少越好。难燃胶料常用氧化石蜡、磷酸三甲苯酯做增塑剂。

(3) 阻燃剂　在橡胶中加入阻燃剂是提高制品难燃性能最常用的方法。阻燃剂按作用机理可分为反应型和添加型两类，现多以添加型为主。添加型阻燃剂是通过自身的燃烧变化发挥阻燃作用，它能抑制橡胶裂解而产生自由基，或产生惰性气体，或在橡胶表面形成膜，隔绝氧气向橡胶中扩散，隔绝热能向橡胶纵深传递，以抑制温度升高。阻燃剂的热分解温度要高于橡胶的加工成型温度(约 30℃左右)。

添加型阻燃剂按其化学组成大致可分为含卤素、磷系、金属氧化物和无机系阻燃剂，最常用的是氧化锑-卤化物体系，其阻燃效果受卤素与锑的比例、卤化物的性能

以及分解产物的种类所影响。当卤素与锑的摩尔比为3∶1时，卤化物能迅速分解成卤氢酸，形成的产物全部是三卤化锑。

能在高温下烧结成一层硬质陶瓷材料的无机阻燃剂正在引起人们的关注。

10.7. 耐真空橡胶

耐真空橡胶是指在10^{-8}～133.3×10^{-3}Pa的负压下工作的橡胶制品。它应该具有高度的气密性以及透气率和升华量（失重）小等性能。

橡胶透气率大小与气体分子在橡胶中的扩散渗透能力有关，因此，要求橡胶对气体应有最低的渗透系数。丁基橡胶具有最好的气密性，其次是丁腈橡胶，最差的是硅橡胶。各种橡胶在80℃、101.325Pa压力下测得的气体渗透率见表27。

表27 各种橡胶的气体渗透率，$10^{-7}cm^3/(s\cdot cm^2\cdot cm)$

胶种	渗透率	胶种	渗透率
丁基橡胶	0.32	氟橡胶(Viton A)	0.88
聚硫橡胶	0.37	聚氨酯橡胶	0.97
丁腈橡胶(高丙烯腈含量)	0.41	氯丁橡胶	0.98
氯磺化聚乙烯橡胶	0.70	丁苯橡胶	2.90
氟橡胶(Kel-F)	0.80	天然橡胶	4.40
丁腈橡交(低丙烯腈含量)	0.80	硅橡胶	4.50

橡胶的透气性最根本是取决于橡胶的化学组成、分子结构以及物理状态，其次与所透过的气体性质、透气条件（温度、气压等）也有关系。

橡胶在真空系统中的漏气性与橡胶件和密封物的密合性好坏有关，而密封的好坏与橡胶的压缩永久变形以及耐老化性能密切相关。

升华性小是要求在真空下的失重小于10%。橡胶制品在真空系统中工作，由于高温、高能辐射以及某些介质的作用，会发生化学反应，从而产生低分子挥发物，这些挥发物在减压下就会升华，使橡胶失重。升华作用与橡胶的结构及配方成分有关。表28是各种橡胶在真空中的失重情况。应注意合成橡胶中的残留低分子级分和助剂更易在减压下升华的作用。

宇宙飞船或人造地球卫星在太空飞行时，密封系统的真空度达6×10^{-9}Torr(1 Torr=133.322Pa，下同)，并有宇宙射线的辐射作用，辐射强度达1.01×10^9mGy(1.01×10^8rad)。因而，真空系统中高能辐射对橡胶的裂解作用远大于大气中的裂解。例如丁腈橡胶在真空中辐射强度为7.9×10^8mGy(7.9×10^7rad)时，制品强度损失50%，伸长率急剧下降，这就说明真空条件加速了丁腈橡胶的辐射裂解作用。

真空橡胶应以透气性小、升华量小为基本条件，尽可能降低橡胶在高真空条件下的漏气率和放气，并应严格控制各种助剂的挥发性。在高度为200～320km的高空中（气压为10^{-6}Torr）时，丁腈橡胶、丁基橡胶、氟橡胶都能满足使用要求。当高度超过643km时，真空度在133.3×10^{-7}Pa以上，只有氟橡胶才能满足要求。

表28 各种橡胶在真空中的失重率

胶种	真空度 Torr	温度 ℃	停放时间，d	失重率 %
聚氨酯橡胶	1.0×10^{-6}	室温	5	12.0
丁基橡胶	1.0×10^{-7}	室温	5	2.0
丁基橡胶	2.0×10^{-8}	室温	5	31.0
丁基橡胶	4.0×10^{-7}	71.1	1	39.0
氯丁橡胶（WRT）	3.9×10^{-8}	室温	5	6.0
丁腈橡胶	3.0×10^{-8}	室温	5	5.0
氟橡胶（Viton A）	1.8×10^{-9}	室温	5	2.1
氟橡胶（Viton A）	2.0×10^{-8}	71.1	1	3.0
氟橡胶（Viton A）	2.0×10^{-9}	室温	5	2.3

10.8. 耐臭氧橡胶

橡胶制品放入潮湿的地方或经长时间贮存后，表面失去光泽，物理机械性能变坏，逐渐失去使用价值。引起这些性质变化的重要因素就是臭氧老化。因此耐臭氧橡胶的配方设计是十分重要的。

(1) 生胶 由于橡胶的臭氧化发生在双键上，因此作为耐臭氧性能的橡胶，必须没有或很少有双键存在。但也有例外，例如聚硫橡胶、聚氨酯橡胶等，其分子结构上虽无双键，但却不耐臭氧老化。各种橡胶的耐臭氧老化性能可分为表29所示的三种情况。

表29（Ⅰ）中的橡胶具有很好的耐臭氧性能。（Ⅱ）中的橡胶，不加入特殊的抗臭氧剂，即使臭氧浓度为$0.5cm^3/m^3$(50pphm)、伸长30%左右、长时间暴露在臭氧的条件下，几乎仍未发现臭氧龟裂现象。（Ⅲ）中的橡胶，如不配入抗臭氧剂便完全不耐臭氧老化，不过一般情况下大量使用抗臭氧剂仍能制得耐臭氧性能较好的制品。

为了提高氯丁橡胶耐寒性而加入的酯类增塑剂能明显地降低耐臭氧能力。丁基橡胶的耐臭氧性取决于不饱和度，不饱和度小的丁基橡胶具有很强的耐臭氧老化性能。此外，丁基橡胶的耐老化性还受硫化程度的影响，过硫或欠硫不利于耐臭氧性。丁腈橡胶的耐臭氧性随丙烯腈含量增高而提高。天然橡胶与聚氯乙烯树脂并用时，共混物的耐臭氧性可以达到氯丁橡胶的水平。乙丙橡胶及乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等亦有较好的耐臭氧性。

一般情况下，选用天然橡胶、丁苯橡胶时，必须配入抗臭氧剂以提高耐臭氧性能。但抗臭氧剂的作用还受到其他一些配合剂的影响。

(2) 抗臭氧剂及其他助剂 抗臭氧剂一般为芳香族

胺类化合物，例如 N，N'-二仲丁基对苯二胺、二羟基三甲基喹啉等。

表 29　各种橡胶的耐臭氧老化性能

耐臭氧老化的能力	橡胶种类
（Ⅰ）本质上具有耐臭氧老化能力的橡胶	氯磺化聚乙烯橡胶
	丙烯酸酯橡胶
	硅氟橡胶（LS-53）
	氟橡胶（1F4）
	氟橡胶（Kel-F）
	硅橡胶
	氟橡胶（Viton A）
	乙丙橡胶
（Ⅱ）具有耐臭氧老化的性质，但必须有合理的配方	溴化丁基橡胶
	丁基橡胶
	氯丁橡胶
（Ⅲ）本身不耐臭氧老化，必须配臭氧老化防止剂才能提高耐臭氧老化性能	丁腈橡胶
	天然橡胶
	异戊橡胶
	顺丁橡胶
	丁吡橡胶
	聚硫橡胶
	聚氨酯橡胶

在加有抗臭氧剂的配方中，硫化胶的耐臭氧性与炭黑的种类、基本性质有关。如含有炭黑的丁苯橡胶硫化胶，由于炭黑种类的不同，N，N'-二仲丁基对苯二胺的抽出量也不同，所以耐臭氧性能也不同。通常热裂法炭黑、炉法炭黑等对抗臭氧剂的抽出几乎没有影响，而使用槽法炭黑能减少抗臭氧剂的抽出量。抗臭氧剂的抽出量和炭黑含量有关。

不含抗臭氧剂的天然橡胶、丁苯橡胶硫化胶，其硫化体系对耐臭氧性能也有影响：秋兰姆类促进剂能提高耐臭氧老化性能；胍类促进剂耐臭氧性能最差；秋兰姆无硫硫化体系的耐臭氧性能也比较好。在静态臭氧老化实验中，丁基橡胶采用醌肟硫化体系比硫黄硫化体系的耐臭氧性能好。

在氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶中配入多量增塑剂及操作油时，减少了抗臭氧的防护效果，耐臭氧性降低。

10.9.　减震橡胶

为了保护建筑物、设备、仪器免遭振动破坏，或在各种设施中尽量减少振动噪音，通常利用橡胶的高阻尼特性以获得优良的减震效果。

（1）生胶　橡胶的减震效果与橡胶的阻尼性能有关。而橡胶的阻尼取决于大分子运动的内摩擦，是高分子力学松弛现象的表现。

在常用橡胶中，丁基橡胶和丁腈橡胶的阻尼系数较大，丁苯橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶、聚氨酯橡胶和硅橡胶中等，天然橡胶和顺丁橡胶的阻尼系数较小。同时要注意橡胶阻尼对温度的敏感性，如对低温动态性能要求苛刻的阻尼器，常采用硅橡胶。当要求高阻尼时，可采用丁基橡胶，反之要求低阻尼时用天然橡胶。

采取橡胶并用是提高阻尼特性的有效方法。

（2）硫化体系　对硫黄硫化体系，适当提高交联程度有利于减震和耐动态疲劳性，同时应使体系具有足够的耐热性。随硫黄用量增加，阻尼值下降。

（3）其他助剂　填充剂是除橡胶外影响胶料动态阻尼特性的最显著因素。填充剂的粒径小、用量大，均会使体系的阻尼系数增大。有研究表明填料的粒子形状对阻尼特性也有影响，如片状填料云母粉和石墨能使胶料获得更高的阻尼。

增塑剂在橡胶中有一定限度的溶解度或增塑剂只是机械混合，则阻尼转变区就会变宽。随增塑剂用量的增加，会使硫化胶的弹性模量降低，阻尼系数增大。增塑剂一般采用石油系产物。

10.10.　电绝缘橡胶

橡胶的体积电阻率高于 $10^8\Omega\cdot cm$ 时，可作为电绝缘材料，广泛用于电绝缘护套和电绝缘件中。

（1）生胶　通常非极性的硅橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶适用于高电绝缘制品，而且耐热性、耐臭氧性均较好。天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶可用于中低电绝缘制品。极性橡胶不宜做电绝缘材料，但氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、氯化丁基橡胶等由于耐天候性优异，可用于低电绝缘的户外制品。氯醚橡胶、氟橡胶以及丁腈橡胶与聚氯乙烯的共混物，已被用作耐热、耐燃、耐油的电绝缘橡胶。所有橡胶中的杂质含量应尽量少。采用橡胶并用可改善其电性能。

表 30 列出了各种橡胶（硫化胶）的电性能。

（2）硫化体系　天然橡胶、丁苯橡胶等通用橡胶，由于硫化胶网络中含有不同类型的交联键，可使硫化胶产生不同的偶极矩。对天然橡胶制品的电性能依含硫量不同而变化的情况如图 4 所示。当硫黄用量增加时，初期导电率下降，当硫黄用量达 18%时，电导率呈最大值，硫黄用量超过 20%时电导率又下降。但硫黄用量大，耐热性差，所以综合考虑一般采用低硫或无硫硫化体系。

含秋兰姆促进剂配方中，促进剂 M 起抑制焦烧的作用，能改善耐老化性能，还起化学增塑的作用。促进剂 ZDC 可提高硫化速度。

丁基橡胶的硫化体系以醌肟体系为好。使用对醌二肟（GMF）时，胶料的各种性能优良，但易焦烧，二苯甲酰苯醌二肟（DGMF）具有与对醌二肟相似的性质，但能显著改善焦烧性能。由于醌肟硫化剂必须首先氧化成

表30 各种硫化胶的电性能

胶 种	介电常数 ε	tanδ ×10⁻²	体积电阻率 Ω·cm	击穿强度，kV/cm	
				交 流	直 流
NR	3～4	0.5～2.0	10^{14}～10^{15}	20～30	45～60
SBR	3～4	0.5～2.0	10^{14}～10^{15}	20～30	45～60
BR	3～4	0.5～2.0	10^{14}～10^{15}	20～30	45～60
IIR	3～4	0.4～1.5	10^{15}～10^{16}	25～35	55～70
EPDM	2.5～3.5	0.3～1.5	10^{15}～10^{16}	35～45	70～100
CR	5～8	2.0～20	10^{12}～10^{13}	15～20	
NBR	5～12	2～20	10^{10}～10^{11}		
CSM	4～5	2～20	10^{12}～10^{14}	20～25	
VQM	3～4	0.5～2.0	10^{12}～10^{16}	20～35	
CPE	4～6	2～10	10^{12}～10^{14}	20～25	
FKM	3～6	3～6	10^{12}～10^{13}	20～25	

二亚硝基苯才能进行硫化，因此还必须加氧化剂如氧化铅和促进剂DM，此外加入铅氧化物还可改善橡胶的耐水性。

对机械性能要求较高的某些低电绝缘制品，宜选择硫黄-促进剂体系。可由硫黄0.5份，促进剂TMTD 1份，促进剂ZDC 3份和促进剂M 1份组成。

乙丙橡胶采用酰肟交联的硫化胶其耐热性及电绝缘性都十分优越。在乙丙橡胶中并用聚乙烯，采用过氧化物交联时，可提高硫化胶的击穿电压。

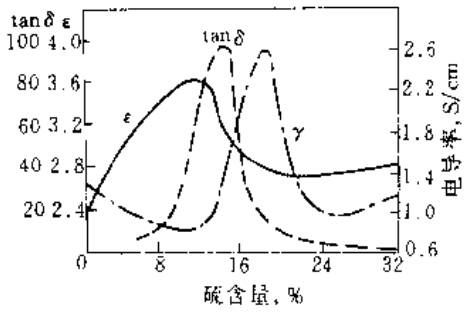


图4 硫含量与电性能的关系

(3) 填充剂 通常采用陶土、滑石粉、碳酸钙、白炭黑等白色填料。高压电绝缘制品推荐使用碳酸钙、陶土、滑石粉等作填料。选用时应注意填充剂的吸水性，吸水性大会降低橡胶浸水后的电性能。片状填料在绝缘内部形成防止击穿的屏障，从而提高了击穿强度。

采用脂肪酸或硅烷偶联剂对填充剂进行表面处理可显著改善介电损耗。如乙丙橡胶中加入经表面处理过的陶土后，可使介电损耗降低。

炭黑可降低绝缘性，因此在绝缘橡胶中通常不采用炭黑作填充剂。但是，考虑到橡胶的强度等物性而不得不使用炭黑时，可选用中粒子、细粒子热裂法炭黑等粒径大、结构性低者。

(4) 软化体系 使用天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶制造耐低电压制品时，一般选用石蜡作为增塑剂，用量为5～10份。但在需要粘合成型时，用少量石蜡与固体古马隆树脂并用较好。用丁基橡胶或乙丙橡胶制造耐高电压制品时，可选用含芳烃的操作油或低粘度的聚丁烯和分子量较大的聚酯类化合物。使用含有大量苯环的高芳烃油，对提高击穿电压有明显效果。

(5) 防护体系 电绝缘橡胶在使用时常常处于高温和臭氧存在的场合，配方中必须注意选择较好的防护体系。一般采用胺类、对苯二胺类防老剂提高耐热性，并适当的使用抗臭氧剂。

10.11. 导电橡胶

在橡胶中加入导电物质，使体积电阻率在$10^{4}\Omega\cdot cm$以下，可以制成导电橡胶。当导电性填料粒子在橡胶中的分布形成长链状和网状通路时，则产生导电作用。所以填料的结构性越高，其导电能力就越强，常用的导电填料有乙炔炭黑、导电炉黑和石墨粉、金属粉等。

(1) 生胶 导电橡胶最好选择介电常数尽可能大的生胶，一般选用硅橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶等。用硅橡胶制作的导电橡胶，除具有导电、耐高低温（－70～200℃）、耐老化的特性外，还具有工艺性能好的优点。在与油相接触的环境中使用的导电橡胶最好选用丁腈橡胶、氯醚橡胶、氯丁橡胶等。

(2) 导电填料 对以甲基乙烯基硅橡胶为生胶，DCP作交联剂，分别加入工艺上最大允许量的乙炔炭黑、碳纤维、石墨、铜粉、铝粉、锌粉等导电填料的导电橡胶，测其二段硫化胶室温体积电阻率(ρ_v)作为判断导电性能的指标，试验结果见表31。

试验结果表明，硅橡胶的导电性取决于导电填料，以乙炔炭黑、碳纤维、石墨为填料的导电性能好。为了调节导电硅橡胶的体积电阻率和拉伸强度，可采用白炭黑和乙炔炭黑并用。

表 31　硅橡胶中加入不同填料的导电性能

填料名称	乙炔炭黑	碳纤维（粘胶）	石　墨（橡胶级）	铜　粉（0.127mm）	铝　粉（0.212mm）	锌　粉（0.127mm）	白炭黑（4#）
允许加入量，phr	80	60	100	170	100	170	40
体积电阻率，Ω·cm	1.3	1.3	2.8	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	2.5×10^{15}
拉伸强度，MPa	4.2	1.6	1.3	1.0	0.8	0.6	100

（3）硫化体系　乙炔炭黑填充的导电硅橡胶选用促进剂 DCP 作交联剂较为适宜。当 DCP 用量在 1～3phr 时，二段硫化胶的体积电阻率基本上变化不大，都在 3～4Ω·cm 之间，说明交联剂达到一定量之后，交联剂对乙炔炭黑填充的导电硅橡胶的导电性能影响不显著。经 200℃×72h 老化，导电硅橡胶的体积电阻率也不受 DCP 用量的影响，而都在 2.5Ω·cm 左右。老化后的体积电阻率比二段硫化胶要低，说明热老化对改善导电硅橡胶的导电性能有利。制造导电丁腈橡胶时，当乙炔炭黑的用量为 100 份左右时，体积电阻率可达到10^3Ω·cm。采用硫黄硫化体系和高温硫化有利于导电性的提高。混炼时间过长和加入增塑剂 DOP 均对导电性不利。

10.12.　磁性橡胶

磁性橡胶是在橡胶混炼时加入粉状磁性材料制得的一种挠性磁体。这种粉状磁性材料加入橡胶中，会在强磁场的作用下于橡胶基质内产生定向排列，能在一定的方向显示磁性，这种橡胶称之为磁性橡胶。磁性橡胶既有一定的磁性，又保持了橡胶性能，与其他磁性材料相比，具有独特的优点和用途。如常用作电冰箱、冷藏库磁性门的密封材料，还可用作密封件、铁粉过滤、磁性搬运、非接触式轴承、吸脱方便的标记、指示板以及计量仪器、检测仪器、医疗器械等。

（1）生胶　磁性橡胶要针对制品的不同电磁性能要求及耐化学腐蚀、物理性能等其他特性，选择出能够大量填充磁粉而又不丧失屈挠性能的橡胶，这是最重要的。天然橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、聚异丁烯、氯磺化聚乙烯等都可用于制作磁性橡胶。不同胶种可填充的磁粉极限量亦不同，各种橡胶可加入的磁粉数（phr）为：天然橡胶 2200、丁基橡胶 2600、氯丁橡胶 1400、丁腈橡胶 1800、氯磺化聚乙烯 1600、聚硫橡胶 850。试验表明，当磁粉填充量大时，以天然橡胶为基料的磁性橡胶其综合性能较好。用液体橡胶为原料制作的磁性橡胶工艺简单，用少量磁粉就能获得同干胶填充量相近的磁性能，这是很有发展前途的。

（2）磁性填料　磁性橡胶选用的磁性材料首先要求对橡胶不起破坏作用，其次是在磁化后能保持磁性，并能大量填充。实际上有价值的磁性材料极为有限，主要有铁氧体型粉末磁性材料和金属型粉末磁性材料。铁氧体的原料是炼铁时的副产品，价格低廉，是最常用的材料。金属型粉末磁性材料具有其他磁性材料所没有的强磁性，其中主要有钕钴及铈钴等稀土类磁性材料。这种磁性材料价格昂贵，只用于在小空间内产生大磁场的精密仪器。

影响磁性橡胶磁性的主要因素是磁粉的种类、结构、粒径以及用量。铁氧体种类繁多，综合看来钴铁氧体作磁性填料的磁性能和物理机械性能较好；钡铁氧体的磁性虽差些，但其他综合性能较好，且来源丰富，价格低廉；铁氧体较差。磁粉粒径较小，退磁能力就越小，一般磁粉粒径最好为 0.5～3μm。试验结果表明，随磁粉用量增大，磁性橡胶磁性呈直线增加，见表 32。

表 32　磁粉用量对磁性橡胶性能的影响

钡氧体用量，份	400	500	700	800	900	1000
拉伸强度，MPa	4.2	2.5	2.7	2.7	2.8	2.9
扯断伸长率，%	355	160	145	75	35	25
永久变形，%	23	11	10	6	4	4
硬度（邵尔 A）	72	82	83	87	88	92
磁性对比值	0.46	0.62	0.75	0.87	0.93	1.0

基本配方：天然橡胶 100，硫黄 2，促进剂 1.4，防老剂 1，氧化锌 5，硬脂酸 1.5，软化剂适量。

10.13.　水声橡胶

水声橡胶在水中对声波的传播起着重要作用，它可以消除声的反射，降低噪音，保持声波的传递不失真，避免水下各种噪音的干扰。根据水声橡胶的不同作用，可将其分为三类：水声吸声橡胶、水声透声橡胶和水声反声橡胶。

10.13.1.　吸声橡胶

水声吸声材料必须满足两个条件：一是材料的特性声阻抗与传播介质水的特性声阻抗要匹配；二是材料有高的内耗，使声波在吸收系统中很快衰减。

选择橡胶作为水声吸声材料的原因一是由于橡胶结构复杂，分子运动形式多样，松弛与滞后时间分布广，几乎可以作为各种频率下的阻尼材料；再是橡胶的特性声阻抗与水的特性声阻抗接近，二者容易匹配。吸声橡胶可选用内耗大的橡胶（如丁基橡胶、丁腈橡胶），天然橡胶、丁苯橡胶低，氯丁橡胶介于其中。丁基橡胶除了内耗较大之外，还具有耐老化和耐水性能，适于长期在水中使用，

故常用丁基橡胶制作水声吸声橡胶。

由于橡胶体积压缩模量很大，而剪切模量很小，在使用中声压作用在大面积的橡胶表面上，相当于压缩，声波的压力不太大，产生的变形量甚小，这样能量损失很小，起不到吸声效果。为了获得可压缩性材料、增大损耗，方法之一是在胶料中加入含气泡性的填料，以增大材料可压缩性。因为加入气泡性填料的胶料硫化后形成均匀的空腔而得到高度可压缩性材料，它的吸声机理就是利用气泡周围粘弹材料的剪切变形引起的能量损耗。

木屑、软木屑、铝粉、蛭石粉可作气泡填料，其中蛭石粉使用效果较好。蛭石粉是一种由云母在高温下(1200℃)膨胀形成的层状颗粒，含有大小不同的气孔。其优点是密度小、价格低廉、产地广、混炼工艺简便、不飞扬。加入胶料中可使硫化胶的有效损耗因子增大，改善了低频性能，相应的增宽了吸声频带。使用蛭石粉时应注意，粒径大小必须适当。颗粒太细(小于0.635mm)，则在胶料中只起到填充作用，不易形成空气层，吸声效果差。软化剂采用癸二酸二辛酯和50#机油，用量不宜超过10份。

10.13.2. 透声橡胶

透声橡胶主要用于声纳(sonar)换能器上的透声窗。声纳是测量水下物体距离的一种定位测量仪器，是海上侦察、海底石油勘探和海洋捕捞等设备不可缺少的测量装置。而换能器在声纳设备上是传受信号的主要部件，它要求在防水的同时还要保证换能器元件的传受信号的灵敏度高、不失真。因此要求既防水又透声。水声透声橡胶在声学性能上主要有两点要求：

(1) 橡胶的特性声阻抗 ρC 值(即橡胶的密度与声波在橡胶中的传播速度的乘积) 要与声波的传播介质水的 ρC 值相匹配。

(2) 声波通过橡胶时，橡胶对声能的损耗要小。

橡胶的特性声阻抗与水是近似的，故很容易满足声学上的 ρC 值匹配。而声波透过橡胶时，产生的声衰减值取决于胶料的组成，其中最主要的是橡胶的种类。声波通过橡胶时，如同力作用在橡胶上，使橡胶产生弹性变形和塑性变形，其塑性变形使声能衰减随胶料的弹性增加而减小，随胶料的滞后损失增加而加大，这就为设计声衰减小的透声橡胶提供了理论依据。常用胶料的声学性能列于表33。可见天然橡胶的特性声阻抗与海水匹配最好，其他胶料均差些。

声波通过橡胶的衰减以天然橡胶最小，氯化丁基橡胶和丁基橡胶最大，其余胶料介于其中。所以天然橡胶是较好的透声材料。硅橡胶、顺丁橡胶也具有良好的透声性。常用橡胶的透声性能以下列顺序递减：

天然橡胶＞天然橡胶/氯丁橡胶等并用胶＞氯丁橡胶＞聚醚性聚氨酯橡胶＞氯化丁基橡胶＞丁基橡胶。

在高频下胶种对声学性能的影响尤为显著，如表34所示。

除生胶外，其他配合剂对透声性能影响不大，如在丁基橡胶中炭黑用量由零增至70份时，对衰减常数也没有显著的影响。天然橡胶用作透声橡胶材料的缺点是透水性较大，为避免这一缺点可选用氯丁橡胶或与其他橡胶并用。橡胶的透水系数按以下顺序排列：聚醚型聚氨酯橡胶＞天然橡胶＞氯丁橡胶＞氯化丁基橡胶＞丁基橡胶。

在深水中使用的深水透声橡胶制品尤应注意胶料的透水性。

表33 不同橡胶的声学性能

声学性能	声速① 10^5cm/s	声阻抗 ρC，10^5 g/(cm²·s)	衰减常数，dB/cm						4mm胶片透声系数，%②					
			7 kHz	8 kHz	9 kHz	10 kHz	12 kHz	14 kHz	5 kHz	10 kHz	15 kHz	20 kHz	25 kHz	30 kHz
NR	1.503	1.550	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05		99	98	97	97	97	96
NR/CR=1/1	1.36	1.881				0.07	0.09	13kHz 0.06		100	98		100	93
CR	1.485	2.083	0.04	0.06	0.04	0.06	0.09			100	100	98	98	98
CIIR	1.535	1.827	0.06	0.10	0.09	0.12	0.18			98	98	95	95	96
IIR	1.46	1.694	10kHz 0.07	16kHz 0.11	20kHz 0.27	26kHz 0.20	30kHz 0.22	48kHz 0.50		98	95	94	91	93
聚醚型聚氨酯	1.57	1.777				0.09		15kHz 0.13	97	98	98		96	97
海水	1.57	1.617												

① 为10kHz时所测值。

② 天然橡胶透声系数值是用8mm厚样品测得。

表 34　超声波在天然橡胶和丁基橡胶中的衰减常数

胶　种	衰减常数,dB/cm		
	5kHz	150kHz	350kHz
天然橡胶	<0.1	0.1	0.73
丁基橡胶	1.0	3.2	11.5

10.13.3.　反声橡胶

为了避免水下各种噪音的干扰，在水声设备上经常采用反声橡胶材料，用作反声材料的原理是加大橡胶声阻抗与水的声阻抗之差，即声学中所谓的“失配”。

在浅水中（即常压或低压下），多孔橡胶、泡沫塑料能满足反声技术要求。在深水中（高压下）可用含空气的多孔橡胶作反声材料，这是因为空气与水的阻抗比为143，但必须避免反声材料中空气的溢出和水对反声材料的渗透，所以多用闭孔结构的多孔橡胶。闭孔多孔橡胶具有最好的反声特性，反声系数一般可达 80%以上。

10.14.　透明橡胶

透明橡胶是指可见光对橡胶的透过性。硫化胶的透明性首先取决于生胶的透明性。

(1) 生胶　目前常用的有天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶。天然橡胶中以白绉片最好，溶聚和乳聚丁苯橡胶均可使用。而且，配方中含胶率宜高些。

(2) 填充剂　为提高硫化胶的透明性，首先填充剂的折射率与橡胶的折射率要接近，从而不干扰光线在橡胶中的透射方向；其次是粒径要尽可能的小，小到可见光波的1/4 以下时，光线可以发生绕射，粒子不能阻挡光线在橡胶中的进程。在橡胶助剂中，氧化锌对透明性影响最大，它对光线有极大的遮盖力，故必须选用透明的氧化锌。最常用的填料有白炭黑和碱式碳酸镁。透明氧化锌有活性氧化锌和透明氧化锌两种。透明氧化锌在胶料中的用量为 1.5～3.0 份，活性氧化锌在透明橡胶中用量为 0.5～1.0 份。表 35 列出各种橡胶和助剂的折射率。

(3) 硫化体系　在透明橡胶中用硫黄作硫化剂时，硫黄用量不宜过大，否则颜色变暗，一般以 1.8～2.0 份为宜。也可使用有机过氧化物作硫化剂（如促进剂 DCP、2，5-二甲基-2，5-二叔丁基过氧己烷等），用量为 0.5～1.0 份。

透明橡胶配方中，主促进剂可用噻唑类，副促进剂可用促进剂 H。可采用促进剂 M 与 H 或 TMTS 并用，但此时应注意胶料容易产生焦烧，为安全起见胶料贮存期不宜过长。

(4) 其他助剂的选择　以非污染为原则。硬脂酸用量为 1～2 份。另外为了提高制品的透明度，应使用浅色操作油作软化剂，目前用的最多的是变压器油、锭子油等，用量一般为 8～16 份。常用的防老剂有 SP、MB、BHT 等，用量为 0.3～0.6 份。

表 35　各种橡胶和助剂的折射率

橡胶和助剂	折　射　率
天然橡胶	1.519(20℃)
顺丁橡胶	1.5159(20℃)
丁苯橡胶	1.5342(20℃)
丁基橡胶	1.46(20℃)
氯丁橡胶	1.558(20℃)
聚异丁烯	1.5126(20℃)
群青	1.50～1.54(25℃)
云母	1.56～1.59(25℃)
氧化锌	1.90(25℃)
钛白粉(锐钛型)	2.55～2.7(25℃)
碳酸镁	1.50～1.525(25℃)
丁腈橡胶	1.522(20℃)
钛白粉(67%TiO_2，33%$BaSO_4$)	2.6(20℃)
硫酸钡	1.64(25℃)
白炭黑(沉淀法)	1.45(25℃)
碳酸钙	1.51～1.60(25℃)
陶土	1.53(25℃)
松香	1.54(25℃)
硫黄	1.59～2.24(25℃)
氢氧化铝	1.57(25℃)
透明白炭黑	1.46(25℃)

由于白炭黑能迟延硫化，使用时应添加活性剂，活性剂通常用丙三醇、乙二醇、二甘醇等醇类和三乙醇胺、环己胺等胺类。加入硫代乙酰胺能提高制品的透明度。胺类活性剂比醇类活性剂的活化能力强，一般胺类活性剂的用量为白炭黑用量的 2%～3%，醇类为 4%～6%。

10.15.　多孔橡胶

多孔橡胶按孔眼的组织结构可分为开孔（联孔）、闭孔（单孔）和混合孔三种，按胶料的性质又可分为软质和硬质多孔橡胶。

多孔橡胶可用干胶制造，也可用胶乳制造。两种制造方法区别很大，干胶制造是通过发泡剂分解出气体使橡胶发泡膨胀形成多孔；胶乳制造是通过机械打泡，使胶乳成为泡沫，然后经凝固、硫化形成多孔结构，所以这种橡胶也称为泡沫橡胶。用干胶制造多孔橡胶对胶料有如下要求：

a. 胶料应具有充分的可塑度，胶料的可塑度与多孔橡胶孔眼大小和密度有密切关系，威廉氏可塑度一般控制在 0.35～0.40。

b. 胶料的发孔速度应和硫化速度匹配。

c. 在发孔时胶料内部压力应大于外部压力。

d. 胶料的传热性好，使内外发孔均匀、硫化程度一致。

(1) 生胶 多孔橡胶主要选用天然橡胶，如要求耐油时应选用丁腈橡胶或氯丁橡胶，要求耐热时可选用三元乙丙橡胶、硅橡胶，制造微孔鞋底可采用高苯乙烯或EVA（乙烯-醋酸乙烯酯共聚物）与通用橡胶并用。用丁腈橡胶和聚氯乙烯共混，可以制得孔径为0.05～3mm、视相对密度为0.3～0.9的闭孔多孔橡胶。而通用多孔橡胶的视相对密度在0.15～0.5左右，胶鞋中的多孔橡胶多选用低等级天然橡胶与丁苯橡胶并用，或使用再生胶。无论使用哪种生胶，通常都要进行充分塑炼，以获得较大的可塑度。

(2) 发孔剂 多孔橡胶发泡孔结构不仅取决于混炼胶的可塑度、硫化条件，同时与发孔剂的品种、用量以及在胶料中的分散度和溶解度有关。如果选用的发孔剂的发孔率大、用量多，胶料的门尼粘度又低，则易形成开孔结构；反之，则不能发孔。

发孔剂按化学结构可分为无机和有机两大类。无机发孔剂的分解温度较低，分解出的气体渗透性大，难于制得闭孔结构的多孔橡胶，不适宜于常压、连续硫化工艺要求，因此使用范围已日趋减小。现在大多采用有机发孔剂，其中具有代表性的是H、ADCA（AC）、OBSH（OT）三种。发孔剂H、AC等的分解温度都较高，在通常的硫化温度下不能分解发孔，因此必须加入发孔助剂调节其分解温度。此外，还可减少气味和改善多孔制品表皮厚度。

常用的发孔助剂有有机酸和尿素及其化合物。前者有硬脂酸、草酸、硼酸、苯二甲酸、水杨酸等，多用作发孔剂H的助剂；后者和氧化锌、硼砂等以及有机酸盐多用作发孔剂AC的助剂，但分解温度只能降低至170℃左右。

发孔助剂的用量一般为发孔剂用量的50%～100%。发孔剂OT不需要使用助剂。使用发孔助剂时，要注意其对硫化速度的影响。

(3) 硫化体系 多孔橡胶的硫化体系设计应以能使胶料的硫化速度与发孔速度(即发孔剂的分解速度)相同步为原则。这是胶料能否发孔以及形成不同结构气孔的关键。如果在焦烧期发孔，由于胶料尚未开始交联，粘度很低，气体容易跑掉，得不到气孔。在热硫化前期阶段发孔时，这时粘度仍然较低，孔壁较强，就会产生单孔和闭孔的海绵。若在正硫化时发孔，此时胶料已全部交联，粘度太高，亦不能发孔。因此必须根据发孔剂分解速度来调整硫化速度，使之控制在一定阶段内发孔。为了能在较宽的范围内调整硫化速度，最好使用迟效性促进剂，然后并用其他类促进剂取得适宜的硫化速度，如促进剂DM+M+D。多孔橡胶所用的促进剂应具有稳定性，且不影响色泽。通用橡胶的硫化体系选用硫黄，用量为1.5～3.0份；硅橡胶、三元乙丙橡胶或橡塑共混料可选用过氧化物作硫化剂。

促进剂M、DM、CZ、DZ、TMTD、PZ等单用或并用均可作多孔橡胶的促进剂，但用量较实心制品多一些。

(4) 填充体系 多孔橡胶制品用的填充剂有半补强炉黑、轻质碳酸钙等，油膏也可作为增容剂使用，兼有软化剂的作用，但用量不宜过大。白炭黑和陶土也可用作填充剂，但陶土分散性能较差。多孔橡胶最好采用几种填充剂并用，但用量不宜过多，否则会增大其密度，一般用量为50份左右。

(5) 软化体系 多孔橡胶胶料的门尼粘度，一般控制在30～50之间。软化剂的品种选择和用量要适中，并应注意它与橡胶相容性好和对发孔无不利影响的特性。常用的软化剂有：机油、变压器油、凡士林、环烷油、石蜡油、氯化石蜡、植物油及有机酯类等。硬脂酸用量比实心制品多一些。软化剂用量一般为10～30份。

(6) 防老体系 多孔橡胶制品是多孔结构，表面积较大，极易老化，必须配用高效防老剂，其使用原则是既要求有良好的防老化效果，又要对发孔无不良影响。其用量比一般橡胶制品多。黑色多孔制品多采用防老剂D、4010；浅色多用非污染性防老剂，如防老剂2246、MB、DOD等。在要求耐热耐臭氧老化时，可使用防老剂D、4010NA和石蜡并用。

10.16. 吸水膨胀橡胶

近年来吸水膨胀橡胶在土木建筑工程方面的应用已日益受到人们的关注，比如隧道、涵洞、住宅屋顶的混凝土板材或块之间的防水堵漏，吸水膨胀橡胶已成为理想的功能材料。吸水膨胀橡胶的作用原理是在橡胶中加入吸水树脂后，吸水树脂遇水膨胀，使具有高弹性的橡胶分子链扩张，从而使整块橡胶膨胀起来。吸水膨胀橡胶富于弹性，在吸水后可膨胀数倍乃至数百倍，即使在挤压的情况下，仍具有保持水的能力，所产生的膨胀压力能够起到止水、堵漏的作用。

(1) 生胶 常用于制造吸水膨胀橡胶的胶种有天然橡胶、丁苯橡胶、三元乙丙橡胶、氯丁橡胶以及热塑性SBS树脂等。如果选择非结晶性橡胶与吸水树脂共混，则制得的吸水膨胀橡胶易发生冷流现象，用作止水材料时会损失止水效果，因此最好选用常温下有结晶的橡胶，如氯丁橡胶。

一般橡胶的疏水性是由于这些橡胶大分子中不含有诸如羟基、羧基和醚基等亲水基团所致。如能在这些疏水性橡胶分子中引入上述亲水基团，则可制成吸水膨胀橡胶，即通过化学改性使橡胶本身获得亲水吸水性，或采用

橡胶接枝方法亦可以制出既能保持橡胶形状又具有相当吸水性的吸水膨胀橡胶。

(2) 吸水树脂　是指结构中含有亲水性基团的聚合物，目前实际应用的吸水树脂主要有：淀粉类、纤维素类、聚乙烯醇类、丙烯酸类、聚亚烷基醚类和马来酸酐类等。

吸水树脂应选择粒度小、吸水率大、保持水的能力强、在橡胶中易分散、不会析出的品种。一般吸水树脂的用量越大，膨胀率就越大。但用量过大会影响橡胶的物理机械性能，在实际应用中应视具体要求而定。

吸水性树脂大多是由原先的水溶性树脂经部分交联或皂化而成，一般为颗粒状粉末，它们绝大多数不易在橡胶中分散。如果树脂在橡胶中分散不均匀，遇水时表面的树脂就会被水抽出，从而影响产品的吸水率。但是将吸水树脂与水溶胀性聚氨酯并用，一起与橡胶混炼，可制出具有不同吸水膨胀率和力学性能的吸水膨胀橡胶。

除了掺用亲水性的聚氨酯之外，也可以在橡胶中掺用其他吸水性树脂。如部分交联的聚丙烯酸钠、异丁烯-马来酸酐的共聚物等，其中以含羧酸盐的高分子电解质作为吸水性高分子树脂材料最为适宜，特别是以乙烯基醚和烯烃不饱和羧酸或其衍生物为主要成分的共聚物的皂化物以及聚乙烯醇/丙烯酸盐和接枝共聚物，它们不但吸水后的强度很高，而且还能提高吸水后材料的刚性。

为了克服吸水性树脂与橡胶基材脱离的现象，吸水树脂的粒径应控制在 100μm 以下，如果能小于 50μm 则更好。其原因可能是细粉状的吸水高分子吸水后的弹性与橡胶基质的弹性达到基本平衡，从而使两者能共存于同一体中而不发生分离与脱落。除了粒度之外，吸水树脂与橡胶的共混工艺对制品的外观、物理性能等也有重要影响。

(3) 硫化体系　一般吸水膨胀橡胶的吸水率随交联密度增加而减小。经浸水试样的相差显微镜观察表明，硫黄用量大，交联密度大，交联网络紧密，橡胶分子链的移动或扩张便不容易，树脂吸水后的膨胀力不能克服致密交联网络的束缚，从而使树脂在橡胶中的吸水膨胀受到较大的压抑，导致膨胀率减小。反之交联网络松弛，吸水树脂的膨胀力大于网络束缚力则能均匀膨胀。所以在保证硫化橡胶物理性能的同时，应尽量减小橡胶的交联密度。

(4) 其他助剂　吸水膨胀橡胶大多是在潮湿等恶劣环境下使用，所以在配方中必须增加防老剂且不应被水抽出。此外，还要加入适量的防霉剂。特别是当水中含有多价金属离子时(比如用于与海水接触的海洋工程，当雨水或淤泥水中含有金属离子时)，它的吸水膨胀性能就会受到影响。为了避免这种影响，可在配方中加入金属离子封闭剂（如缩合磷酸盐和乙二胺四乙酸及其金属盐那样的氨基羧酸衍生物），其用量在 1～50 份之间，具体视水质情况而定。在某些对金属有腐蚀性的场合中还要加入 0.5～1 份的抗金属腐蚀剂。

10.17.　硬质橡胶

硬质橡胶是黑色的角质坚硬物质，它是由橡胶与大量硫黄配合制得的。硬质橡胶具有化学稳定性，它能耐化学药品和有机溶剂的腐蚀。其电绝缘性好，导热性差，吸水性低，可作为电绝缘体、热绝缘体和防水材料。此外硬质橡胶还具有拉伸强度高、弯曲强度高、机械加工性能好等优点。无硫硬质橡胶在耐热性、化学稳定性、耐水性、机械加工性以及在宽广的频率范围内的介电性能等方面均优于含硫硬质橡胶。

硬质橡胶的主要缺点是脆性大，尤其在受到冲击时更容易碎裂，当温度在 0℃以下时更为显著，受到日光或紫外线照射时极易老化。此外制品的软化温度低，色泽不美观，在使用上受到一定的限制。一般硬质橡胶的性能见表 36。

表 36　硬质橡胶的一般性质

项　目	数　据
密度，g/cm³	1.13～1.4
拉伸强度，MPa	30～80
压缩强度，MPa	70～100
弯曲强度，MPa	50～110
伸长率，%	1～10
软化点，℃	50～85
热导率，W/(m·K)	0.0012～0.0071
线膨胀系数(30℃)，℃⁻¹	$(3.5\sim9)\times10^{-6}$
介电常数(10^{-8}～10^{7}Hz，室温)	0.40～0.85
体积电阻率，Ω·cm	$(1.0\sim2.5)\times10^{16}$
表面电阻率，Ω	$(1.0\sim35)\times10^{16}$
击穿电压强度，V/mm	$(2.5\sim4)\times10^{5}$

(1) 生胶　天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶等都能制得所需的硬质橡胶。丁基橡胶、氯丁橡胶、聚硫橡胶等不能制造硬质橡胶。当要求机械强度高、电绝缘性好和耐化学药品腐蚀时，可选用天然橡胶和丁苯橡胶。用苯乙烯含量为 25%左右的丁苯橡胶制得的硬质橡胶，其各种性能与天然橡胶硬质胶相似。丁腈硬质橡胶的电绝缘性比天然橡胶和丁苯橡胶差、软化点高，但耐溶剂性能好。因此当要求耐溶剂性能好的硬质橡胶时，选用丁腈橡胶比较合适。一般情况下选用合成橡胶可以使制品有较高的耐热性和硬度，而且抗塑性流动好，硫化时不易变形。丁苯橡胶的硬质胶，在含硫量适当时，有较小的硫化反应热，硫化温度易于掌握。天然橡胶和丁苯橡胶并用可以互相取长补短，制得性能较好的硬质橡胶制品。在有些制品中也可以用再生胶代替部分生胶。

(2) 硫化体系 一般情况下，普通硬质橡胶的硫化剂使用硫黄粉即可。在特殊硬质橡胶（如微孔硬质橡胶）中最好使用沉降硫黄或胶体硫黄。硫黄与硒并用能促进硫化并提高橡胶的耐热性和电绝缘性。

天然橡胶硬质胶的理论硫化系数为47%，实际生产中硫黄用量为35～50份(橡胶为100份)。硫黄用量低于30份时，即使长时间硫化也只能获得半硬质橡胶，如硫黄用量在70份以上则硬质橡胶变脆。但总的规律是随硫黄用量增加，硬质橡胶的拉伸强度提高，耐热、耐溶剂和耐水性能得到改善，但冲击强度降低。

丁苯橡胶硬质胶的理论硫化系数为44.5%，实际生产用量一般为35份，当超过此用量一直到50份时，可增大弯曲强度和硬度，耐热性也有所改善，但冲击强度下降。硫黄用量不超过40份时，硫化生热量比天然橡胶硬质橡胶小，如用量超过45份时，其硫化生热量会超过天然橡胶硬质胶，硫化时易发生爆裂。

丁腈橡胶硬质胶的理论硫化系数取决于丙烯腈的含量，丙烯腈含量为40%的丁腈橡胶，硫黄用量为35份(橡胶为100份)时，硬质橡胶有较好的拉伸强度、耐冲击性和耐热性。

硬质橡胶中除使用有机促进剂外，还可以使用无机促进剂，以提高橡胶与硫黄的反应速度。有机促进剂促进作用很低，而且有些有机促进剂并不具有促进硫化的效果，如秋兰姆类促进剂在硬质橡胶中的促进效果还不如促进剂808和促进剂D。另外使用促进剂并不能降低硫黄用量，而仅起提高橡胶与硫黄反应速率的作用。

硬质橡胶中常用的无机促进剂为氧化镁、氧化钙以及轻质碳酸镁。用氧化钙制得的硬质橡胶硬度高、耐热性好，但脆性大，因此一般多使用氧化镁。氧化锌在硬质橡胶中的活性比在软质橡胶中低，它对胍类、醛胺类，尤其是对秋兰姆类促进剂是有效的活性剂，而对噻唑类促进剂却变成了迟延剂。氧化镁和胍类或醛胺类促进剂并用能取得更好的促进效果。一般情况下，硬质橡胶中的硫化促进剂常用5份氧化镁和1.5份促进剂808或1.5份促进剂DPG。如果配方中含有大量的硬质胶粉和再生胶或其他填料时，则需增加有机促进剂用量。

(3) 填充体系 硬质橡胶中的填充剂没有补强作用，其使用目的是：

a. 减少硬质橡胶硫化时的发热强度，使厚制品容易硫化。

b. 降低收缩率和热膨胀率。

c. 便于挤出、成型及硫化，防止爆裂。

d. 降低成本。

硬质橡胶中常用的填料有硬质胶粉、碳酸镁、陶土、碳酸钙、重晶石、滑石粉、二氧化硅等。硬质胶粉是硬质橡胶最重要的填充剂，与其他填充剂相比，使用硬质胶粉可使硬质橡胶性能下降的程度降低至最小，配合它不仅可抑制硫化中生热，而且还可降低收缩率，使制品尺寸稳定、外观好，能改善压延、挤出工艺性能。在硫化过程中硬质胶粉也要吸收硫黄和促进剂，因此要适当增加硫黄和促进剂的用量。此外硬质胶粉用量多时容易引起分散不良，因此需要加入操作油、古马隆树脂等以利于混炼操作。

炭黑对硬质橡胶不像在软质橡胶中那样起补强作用，它会降低电绝缘性。因此除用作着色剂外，一般不用炭黑作填充剂。

(4) 软化体系 在硬质橡胶中，常用的软化剂有矿物油、沥青、古马隆树脂、石蜡、凡士林、干性油和硫化油膏等。大部分软化剂都会降低制品的抗冲击性和耐热性。对于直接蒸汽硫化的制品，过多地加入软化剂可导致半成品变形，故软化剂用量不宜过多。丁苯橡胶和丁腈橡胶的粘性差、塑性低，软化剂的用量应比天然橡胶稍多些。

用凡士林、石蜡做软化剂的硬质橡胶变形较小。石蜡、亚麻仁油、菜籽油可使制品表面有光泽。沥青、古马隆树脂可增加胶料的粘性。

硬质橡胶不易老化，所以配方中不必使用防老剂。采用氧化铁、二氧化钛、锌钡白、硫化锌、硫化钙等可获得红色或茶色制品。有机颜料在硬质橡胶中极少使用。

基本参考文献

1. 邓本诚、纪奎江主编，《橡胶工艺原理》，化学工业出版社，北京，1984年。
2. Blow, C. M., "Rubber Technology and Manufacture", Butterworths, London, 1971.
3. Barlow, F. W., "Rubber Compounding", Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
4. Elrich, F. R., "Science and Technology of Rubber", Academic Press, 1978.
5. Кощелев, Ф. Ф. и др., "Общая технология резины", изд. «Химия», М., 1978.
6. 纪奎江主编，《实用橡胶制品生产技术》，化学工业出版社，北京，1991年。
7. 梁星宇、周木英主编，《橡胶工业手册·第三分册》，修订版，化学工业出版社，北京，1992年。

xiangjiaopeiheji

橡胶配合剂 Rubber Chemicals

蔡宏国 山西省化工研究院（除14.外全部）
吕百龄 化学工业部北京橡胶工业研究设计院（14.）

1. 综述 …… 850
2. 硫化剂 …… 851
2.1. 概述 …… 851
2.2. 硫黄 …… 855
2.2.1. 制备及物性 …… 855
2.2.2. 作用机理 …… 855
2.2.3. 特性及应用 …… 855
2.3. 硫黄给予体 …… 856
2.3.1. 秋兰姆类 …… 856
2.3.2. 含硫吗啉衍生物 …… 856
2.3.3. 多硫聚合物 …… 856
2.3.4. 烷基苯酚硫化物 …… 856
2.4. 有机过氧化物 …… 856
2.4.1. 合成及物性 …… 857
2.4.2. 作用机理 …… 857
2.4.3. 特性与应用 …… 857
2.5. 其他硫化剂 …… 858
2.5.1. 金属氧化物类 …… 858
2.5.2. 醌类 …… 858
2.5.3. 树脂类 …… 859
2.5.4. 多元胺类 …… 859
2.6. 最新发展 …… 860
2.6.1. 氨基甲酸酯类[27,28] …… 860
2.6.2. 马来酰亚胺类 …… 860
2.6.3. 其他新型硫化剂 …… 860
3. 硫化促进剂 …… 860
3.1. 概述 …… 860
3.2. 噻唑类促进剂 …… 861
3.2.1. 合成方法 …… 861
3.2.2. 作用机理 …… 871
3.2.3. 特性与应用 …… 871
3.3. 次磺酰胺类促进剂 …… 871
3.3.1. 合成方法 …… 871
3.3.2. 作用机理 …… 872
3.3.3. 特性及应用 …… 872
3.4. 秋兰姆类促进剂 …… 872
3.4.1. 合成方法 …… 872
3.4.2. 作用机理 …… 873
3.4.3. 特性及应用 …… 873
3.5. 二硫代氨基甲酸盐类促进剂 …… 874
3.5.1. 合成方法 …… 874
3.5.2. 作用机理 …… 874
3.5.3. 特性及应用 …… 874
3.6. 其他促进剂 …… 875
3.6.1. 胍类 …… 875
3.6.2. 硫脲类 …… 875
3.6.3. 黄原酸盐类 …… 875
3.6.4. 醛氨和醛胺类 …… 875
3.7. 促进剂的最新发展 …… 876
3.7.1. 新产品开发 …… 876
3.7.2. 就地型促进剂 …… 876
3.7.3. 产品形态的开发 …… 876
3.7.4. 复合促进剂 …… 877
4. 硫化活性剂 …… 877
4.1. 概述 …… 877
4.2. 氧化锌 …… 877
4.2.1. 合成及物性 …… 877
4.2.2. 作用机理 …… 877
4.2.3. 特性及应用 …… 877
4.3. 硬脂酸 …… 878
4.3.1. 制造及物性 …… 878
4.3.2. 作用机理 …… 878
4.3.3. 特性及应用 …… 878
5. 防焦剂 …… 878
5.1. 概述 …… 878
5.2. 亚硝基化合物类 …… 880
5.2.1. 作用机理 …… 880
5.2.2. 特性及应用 …… 880

5.3. 有机酸类 …… 880
5.3.1. 作用机理 …… 880
5.3.2. 特性及应用 …… 880
5.4. 次磺酰胺类化合物 …… 880
5.4.1. 作用机理 …… 880
5.4.2. 特性及应用 …… 881
5.5. 防焦剂的发展 …… 881
6. 防老剂 …… 881
7. 紫外线吸收剂 …… 881
8. 抗静电剂 …… 881
9. 阻燃剂 …… 881
10. 补强填充剂 …… 881
11. 软化剂 …… 881
11.1. 概述 …… 881
11.2. 石油系软化剂 …… 881
11.3. 焦油系软化剂 …… 882
11.4. 松油系软化剂 …… 882
11.5. 脂肪油系软化剂 …… 882
11.6. 合成增塑剂 …… 882
12. 塑解剂 …… 882
12.1. 概述 …… 882
12.2. 塑解剂作用机理 …… 884
12.3. 塑解剂的特性及应用 …… 884
12.4. 塑解剂的新发展 …… 884
13. 增粘剂 …… 885
13.1. 概述 …… 885
13.2. 松香类树脂 …… 885
13.3. 聚萜烯类树脂 …… 885
13.4. 烷基酚醛树脂 …… 885
13.5. 古马隆-茚树脂 …… 885
13.6. 石油树脂 …… 885
14. 粘合剂 …… 885
15. 润滑剂 …… 886
16. 脱模剂 …… 886
17. 发泡剂 …… 886
18. 再生活化剂 …… 886
19. 偶联剂 …… 887
19.1. 概述 …… 887
19.2. 有机铬类 …… 887
19.3. 硅烷类 …… 887
19.4. 钛酸酯类 …… 887
19.5. 其他 …… 887
参考文献 …… 887
基本参考文献 …… 889

1. 综 述

橡胶具有许多宝贵的性能，因而应用非常广泛，但是，在它刚刚为人类认识的时候，也存在着很多缺点，比如强度低，弹性小，遇冷变硬，遇热发粘，容易老化等等。为了消除这些缺陷，人们进行了大量的努力。1839年和1843年Goodyear[1]和Hancock[2]先后发现，将天然胶与硫黄共热后，就会变成坚实有弹性的物质，而且对热稳定。当时将这一过程称作硫化，硫黄自然就是最早使用的硫化剂了。1846年Parkes[3]发现一氯化硫（S_2Cl_2）溶液或其蒸气可在室温下硫化橡胶，即所谓"冷硫化法"；1915年Ostromysslenski[4]发现有机过氧化物和芳香族硝基化合物具有硫化效果。在以后的研究中又相继发现，二硫化秋兰姆、多元胺、金属氧化物、醌类化合物等都具有硫化橡胶的作用。

几乎和硫化方法发现同时，Goodyear还注意到，精制和未精制的天然胶，在相同条件下硫化时，硫化速度相差甚远，未精制者明显快于精制者，他认为未精制的天然胶中可能含有某种能够促进硫化的物质。这种分析后来得到了证实。1844年Goodyear在他获得的第一个关于橡胶硫化的专利[5]中，提出了第一种可以促进硫化的物质——铅白。后来又陆续证实，氧化铅、氧化镁、氧化锌等一系列碱金属氧化物均具有促进硫化的功效。1906年德国化学家Oenslager[6]发现了苯胺具有促进硫化的作用，后因毒性问题，1907年用二苯基硫脲及其衍生物取代了苯胺。1921年Bedford[7]和Bruni[8]分别发现2-巯基苯并噻唑及其同系物以及它们的二硫化物和金属盐都能有效地促进硫化，为后来促进剂的广泛应用与研究打下了坚实的基础。

在以后的实际加工过程中，引入橡胶体系的物质越来越多，除了上述提到的硫化剂和促进剂以外，还包括防焦剂、活性剂、防老剂等，尤其是当人们对橡胶分子的结构有了较全面的了解之后，这种物质的引入已经成为一种不可缺少的过程。从偶然发现的材料，到精心设计的物质，从简单的天然无机物，到种类繁多的精细有机化学品，都有一个共同的特点，那就是它们或多或少地改善了橡胶的性能，包括加工性能、使用性能、产品成本等等。这类在加工过程中添加到橡胶材料中，用以改善橡胶性能的物质，通常称作橡胶配合剂或橡胶助剂。橡胶工业的发展同配合剂的发展息息相关，可以说，没有橡胶配合剂，就没有今天的橡胶工业。

目前橡胶工业中使用的配合剂约有30余类，品种上千。根据结构和组成，可分为两类：一类是结构和成分比较单一、制造过程比较简单的无机物，称作无机配合

剂；另一类是属于精细化学品范畴的结构相对复杂的有机物，一般称作有机配合剂。然而在实际使用过程中，人们习惯按使用目的将橡胶配合剂分为四大体系、即硫化体系、防护体系、补强填充体系和加工操作体系。

硫化体系配合剂是围绕橡胶硫化而使用的配合剂，主要包括硫化剂、硫化促进剂、活性剂、防焦剂等；防护体系是为提高生胶或制品抵抗环境破坏的能力而使用的配合剂，包括防老剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、阻燃剂等；补强填充体系配合剂是能够提高制品强度和降低产品成本的配合物，主要指补强填充剂；加工操作体系是为改善加工性能而使用的配合剂，包括软化剂、塑解剂、增粘剂、润滑剂、脱模剂、发泡剂等。

目前橡胶工业中使用量最大的配合剂是硫化促进剂和防老剂，两者约占配合剂总量的90%[9]，其次是硫化剂和活性剂。配合剂工业发展至今天已相当稳定，从世界范围来看，生产发展趋于平缓，特别是发达国家，近年来配合剂生产一直处于供大于求的局面，致使许多国家产量大幅度下降。造成配合剂工业发展迟缓的原因，主要是橡胶加工业特别是轮胎工业的发展速度减慢。此外，原材料短缺、价格浮动和产品的毒性、公害以及发展中国家配合剂工业的兴起，都对配合剂的生产发展产生很大冲击。与发达国家相比，近年来发展中国家配合剂发展速度较快，不仅满足了本国橡胶加工需要，有的还具有输出能力。有资料预测[10]，1986～2000年间世界范围内橡胶配合剂将以1%～2%的年增长率发展，工业发达国家和地区如美国、西欧和日本约为1%，而发展中国家的年增长率可达到3%～4%。

中国橡胶配合剂工业经历了形成期（1950～1960年）和成长期（1960～1980年）两个阶段，现已发展到第三阶段——成熟期。目前中国已可生产百余种配合剂，生产规模超过70kt/a，基本满足了国内需要，尤其是近年来国内轮胎工业发展迅速，使配合剂行业呈现出少有的发展势头。但同国外相比，品种构成还不尽合理。以促进剂为例，在国外，安全高效的次磺酰胺类发展很快，已成为促进剂产品中产量最大的门类，而国内仍以噻唑类为主。比如1988年国内次磺酰胺类在促进剂中占19%，而日本超过45%，美国则达50%。国内非常注重促进剂品种结构的调整，1992年次磺酰胺上升至22%[11]，1995年则约达40%。

现代橡胶配合剂工业中一个明显的特点，是对生产和使用中的毒性及卫生性问题非常重视。一种新产品的开发往往需要投入大量费用进行毒性学及公害防止方面的研究，限制性法规也日趋严格。一些曾广泛使用的配合剂，因为毒性问题而被淘汰或正面临挑战。

在橡胶配合剂行业，毒性方面的最大威胁来自促进剂。研究发现[12]，在橡胶加工现场周围大气环境和橡胶制品中存在着一定量的N-亚硝胺化合物，尤其是在炼胶、硫化工段和成品库中，亚硝胺化合物含量更高。这些化合物的存在对动物有致癌作用。这一问题已引起世界各国的普遍关注，如何解决硫化促进剂带来的亚硝胺问题，已成为橡胶工业90年代的中心任务之一。

联邦德国率先于1986年实施了限制毒物使用法规，1988年又补充了与之有关的技术规范TRGS 552，规定自1988年1月1日起，橡胶加工厂大气中挥发性亚硝胺化合物的含量不得超过2.5μg/m³，到1991年，亚硝胺化合物的含量不得超过1μg/m³[13]。美国国家职业安全和卫生管理局（OSHA）也于1990年3月颁布了有关法规并采取了类似的限制措施[14]。马来西亚橡胶生产者协会（MRPRA）决定，从1990年底开始调研商品化促进剂中的亚硝胺含量及其对硫化性能的影响，为制定有关法规准备第一手材料[14]。

为了解决亚硝胺化合物对环境的污染问题，世界各国都在积极寻求对策，一方面试图通过在胶料中加入某些化合物，以钝化氮氧化物，减少亚硝胺化合物的生成；另一方面致力开发替代产品，世界著名的四大橡胶配合剂生产者Monsanto，Bayer，AKZO和Uniroyal公司都推出了无亚硝胺生成的硫化促进剂[15,16]。

2. 硫化剂

2.1. 概 述

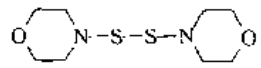
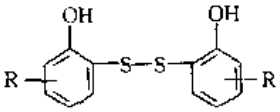
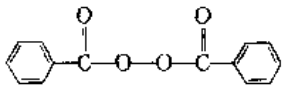
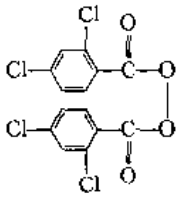
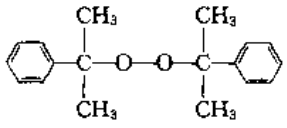
人们知道，塑料、橡胶等聚合物制成制品之前，均属于线型大分子，将线型结构转化成三维网状结构可以改善其机械性能，从而得到有使用价值的聚合物材料，这一过程在聚合物工艺中称作交联。

使线型大分子交联的方法很多，如加热交联、高能辐射交联、添加化学反应物交联等，其中通过化学反应实现交联的方法应用最广。这种能够使大分子产生交联反应的添加物质叫做交联剂（另见交联剂和固化剂）。从交联方式来讲，有碳原子直接交联的，有以硫原子进行交联的，也有以硫原子以外的其他基团交联的，但是，由于最初是采用硫原子来实现天然胶的网状化的，所以在以后的橡胶工业中一直沿用“硫化”一词来描述橡胶的交联。可见，现在所称的硫化只是一个具有象征意义的工业术语，其实质就是使线型橡胶分子交联形成网状结构。一切能够使橡胶分子起交联作用的物质均可称作硫化剂。

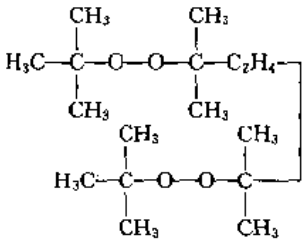
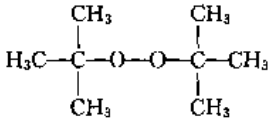
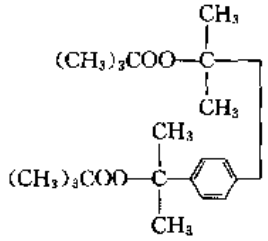
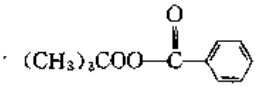
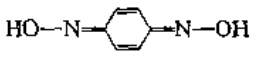
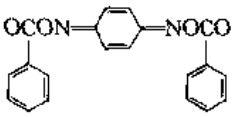
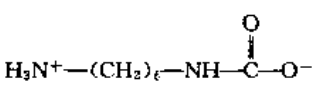
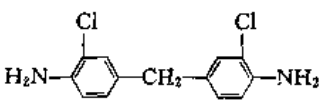
目前，适用于不同胶种的硫化剂已有上百种。从化学结构上区分，主要包括如下几类：(1) 硫黄硫化剂；(2) 有机给硫体；(3) 有机过氧化物；(4) 金属氧化物类；(5) 醌类；(6) 树脂类；(7) 多元胺类。

随着橡胶工业的发展，硫化剂的种类和品种都在不断发展之中。典型的工业化产品参见表1。

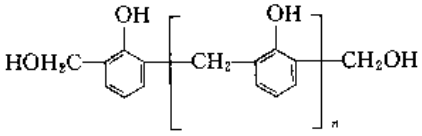
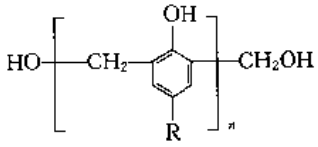
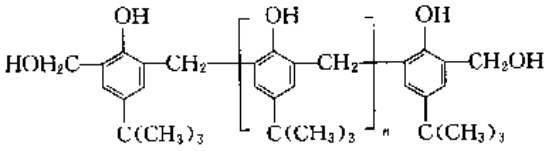
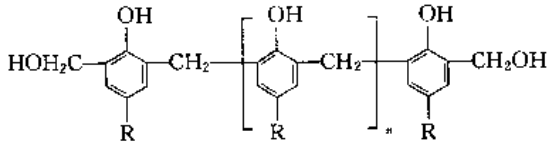
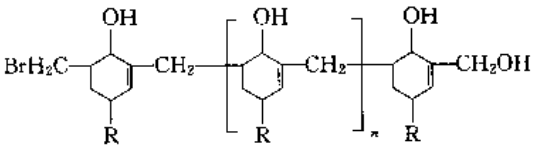
表1 部分典型硫化剂

类别	化学名称	CAS登录号	结构式	物理性质	LD_{50}（急性经口①）mg/kg	主要应用	代表的产品牌号及生产者
硫黄类	硫黄粉	[10544-50-0]	S_8	黄色粉末，α-硫密度2.07g/cm³，熔点112.8℃；β-硫密度1.96g/cm³，熔点119.25℃		天然橡胶及合成橡胶使用最广泛的硫化剂	Akrochem Sulfur，Akron Royal Crystex，Stauffer Manox，Anchor 硫黄粉，山西阳泉矿务局 上海南汇县瓦屑化工厂
	不溶性硫黄			透明的无定形弹性硫黄		特殊橡胶制品用硫化剂	Crystex Insouble Sulfur，Stauffer Insouble Sulfur，Harwick 不溶性硫黄IS-60 IS-90， 上海南汇县瓦屑化工厂
有机给硫体	二硫化二吗啡啉（DTDM）	[103-34-4]		灰棕色或白色结晶粉末，密度1.32～1.38g/cm³，熔点不低于120℃	3690	天然橡胶及合成橡胶	Naugex SD-1，Uniroyal Sulfasan R，Monsanto 硫化剂DTDM 上海南汇县瓦屑化工厂 河南安阳县水冶化工厂
	脂肪族醚的多硫化物（VA-7）		$+C_2H_4OCH_2OC_2H_4SSSS\frac{}{}_n$ $n=230$	琥珀色液体，密度1.42～1.47g/cm³		丁苯橡胶，天然橡胶及其他不饱和橡胶	Thiokol VA-7，Thiokol 硫化剂VA-7，锦西化工研究院
	烷基苯酚二硫化物（Vultac）	[55514-85-7]	 R为烷基	棕色树脂状粉末或固体，密度1.1～1.4g/cm³，软化温度50～93℃		天然橡胶，丁腈橡胶和丁苯橡胶	Vultac 2，Pennwalt Vultac 3，Pennwalt Vultac 4，Pennwalt Vultac 5，Pennwalt
有机过氧化物类	过氧化苯甲酰（BPO）	[94-36-0]		白色或淡黄色吸湿性细粉，熔点104℃		硅橡胶	Luperco AST，Pennwalt Percadox BS，Noury Lucidol，Akzo 过氧化苯甲酰，北京化工厂 兰州助剂厂
	过氧化双（2,4-二氯苯甲酰）（DCBP）	[133-14-2]		白色至浅黄色结晶粉末，密度1.18g/cm³，加热至45℃发生分解		硅橡胶的无模硫化和热空气硫化	Luperco CST，Pennwalt Harwick Cadox TS-40，ICI Perkadox PDS-50，Novadel
	过氧化二异丙苯（DCP）	[80-43-3]		白色或淡黄色结晶粉末，熔点39～42℃，密度1.53g/cm³	4100	天然橡胶，合成橡胶，聚乙烯树脂	DCP，Peroxide-Chemie Percadox SB，Akzo Percumyl D，日本化成 过氧化二异丙苯 江苏太仓化工厂

续表

类别	化学名称	CAS登录号	结构式	物理性质	LD_{50}（急性经口[①]）mg/kg	主要应用	代表的产品牌号及生产者
有机过氧化物类	2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷	[78-63-7]		浅黄色液体，密度 0.865g/cm³，熔点 8℃，沸点 50～52℃	32000	硅橡胶、聚氨酯橡胶、乙丙橡胶等合成橡胶的高温硫化剂	Luperco 101，Pennwalt Varox DBPH，Vanderbilt Trigonox 101，Noury
	二叔丁基过氧化物(DTBP)	[110-05-4]		无色易燃液体，沸点 111℃，密度 0.8g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.3890	25000	硅橡胶硫化剂	DTBP，Witco Trigonox B，Noury Perbutyl D，日本油脂公司 Pontonx-sux Adour
	1,4-双叔丁基过氧异丙基苯	[2781-00-2]		浅棕色粉末，熔点 50℃左右	2300	二元乙丙橡胶，三元乙丙橡胶，丁腈橡胶，硅橡胶和聚氨酯橡胶	Perbutyl P，日本化成 Percadox 14，Noury Peroximon SA，ACNA Vul-Cup R，Hercules
	叔丁基过苯甲酸酯	[3457-61-2]		有刺激性气味的油状不挥发液体，密度 1.04g/cm³，熔点 25.5℃	3639	硅橡胶用硫化剂	Experox，Witco LC-18，Laporte TBBP，Man. Land. P-1480，Challonise
醌类	对醌二肟	[105-11-3]		细结晶粉末，熔点 240℃，密度 1.2～1.4g/cm³		丁基橡胶，天然橡胶，丁苯橡胶和聚硫"ST"型橡胶	GMF，Naugatuck Vulnoc GM，Ouchi Shinko Actor Q，日本川口 Vulcafor BQ，ICI
	对二苯甲酰苯醌二肟(DBQD)	[120-52-5]		灰棕色粉末，密度 1.37g/cm³，高于 200℃分解	10000	天然橡胶，丁苯橡胶和丁基橡胶	DBQD，Man. Land. Dibenzo GMF，Uniroyal Vulnox DGM，Ouchi Shinko DBQD6，Lord
胺类	六亚甲基二胺基甲酸盐	[143-06-0]		白色粉末，密度 1.15g/cm³，熔点 152～155℃	2870	氟橡胶快速硫化剂	Diak No. 1，Du Pont HMD-AC，Min. Min. Man
	亚甲基双邻氯苯胺(MOCA)	[101-14-1]		浅灰色粉末，密度 1.39g/cm³，熔点 110℃		聚氨基甲酸酯橡胶硫化剂	Cyanaset M，Cyanamide MOCA，Du Pont 硫化剂 MOCA，苏州前进化工厂

续表

类别	化学名称	CAS登录号	结构式	物理性质	LD_{50}（急性经口[①]）mg/kg	主要应用	代表的产品牌号及生产者
树脂类	苯酚甲醛树脂			黄色至棕色透明固体		丁基橡胶用硫化剂	2123号苯酚甲醛树脂 山西省化工研究所
	烷基苯酚甲醛树脂		 R为烷基	琥珀色块状树脂，密度随n和R的不同而不同		丁基橡胶，天然橡胶和丁腈橡胶	Akrochem P 124，Akron CRR-0803，Union Carbide SP-1044，Schenectady 烷基苯酚甲醛树脂， 山西省化工研究所
	叔丁基苯酚甲醛树脂	[9039-76-3]（SP-1045）		淡黄色至棕色透明松香状树脂，软化点70℃以上		丁基橡胶，天然橡胶，丁苯橡胶和丁腈橡胶	SP-1045，Schenectady 2402叔丁基苯酚甲醛树脂， 山西省化工研究所
	叔辛基苯酚甲醛树脂	[26678-93-3]（ST-137）	 R—$CH_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2$—	黄棕色至浅棕黑色松香状固体，软化点75～90℃		丁基胶硫化剂	Albertol 142，Albert Amberol ST-137，Rohm & Hass Hitanol 2501，日本日立 202树脂， 山西省化工研究所 太原有机化工厂
	溴甲基对叔丁基苯酚甲醛树脂	[9044-48-8]（SP-1055）	 R—$CH_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2$—	淡黄色至浅棕色树脂，软化点54～67℃		丁基橡胶，乙丙橡胶，氯磺化聚乙烯以及液态二烯烃橡胶等胶料	SP-1055，Schenectady Synoco 688-BR，Ashland 201树脂，山西省化工研究所

① 除有具体说明外，均为大白鼠经口毒性数据。

2.2. 硫　黄

硫黄是橡胶工业中最基本最重要的硫化剂，即便是在使用醌类、有机过氧化物、金属氧化物等硫化剂时，也经常加入少量硫黄，以提高硫化胶的物性。当然，随着低硫硫化和无硫硫化的发展，硫黄在胶料中的用量已明显下降。

橡胶工业中使用的硫黄主要有硫黄粉、沉淀硫黄、胶体硫、不溶性硫黄、硫黄与其他物质的混合物等（另见交联剂和固化剂）。

2.2.1. 制备及物性

参见硫。

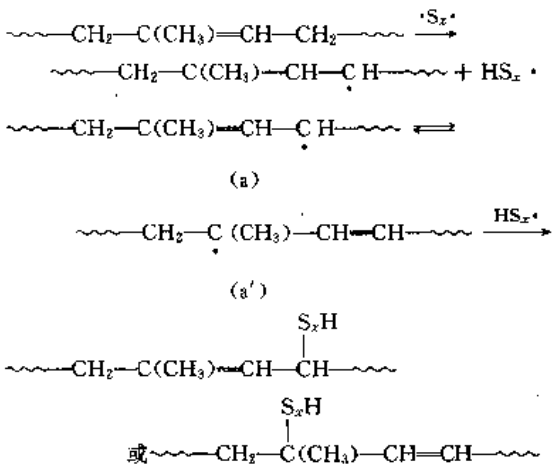
2.2.2. 作用机理

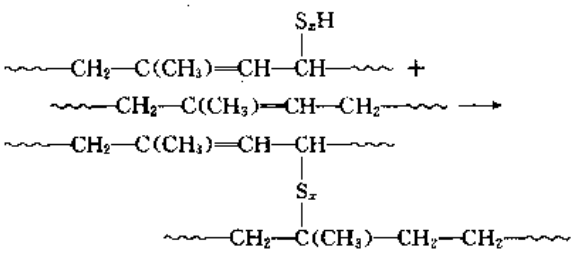
橡胶的硫化是相当复杂的，不但有橡胶烃和硫化剂之间简单的化学过程，而且包含着许多因素引起的多种物理化学变化过程。这些过程的机理至今仍未完全弄清，很难对其反应产物进行分析鉴定，因此，在讨论硫化机理时，往往推论居多，讨论其他配合剂的作用机理时也是如此。

根据硫黄分子裂解方式不同，硫黄硫化的作用机理也提出有自由基型反应机理、离子型反应机理、热裂解机理[17]和极化裂解机理等，以下仅就自由基型反应机理作以介绍。

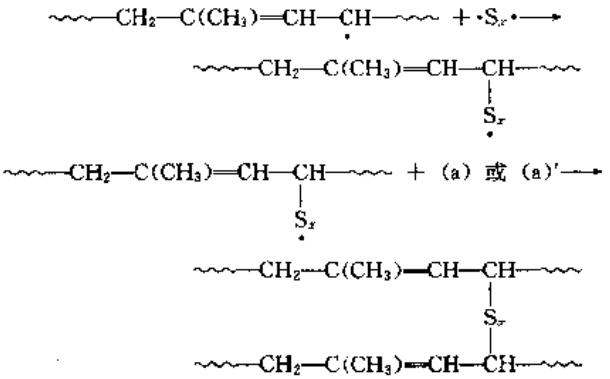
硫黄为S_8环状分子，加热后环被打开成为二元自由基$\cdot S_8\cdot$，然后再与其他的S_8分子反应形成长链的硫黄自由基$\cdot S_{8(x+1)}\cdot$[18]（另见交联剂和固化剂）。

硫黄交联橡胶的反应一般认为是按照自由基连锁反应的机理进行。该理论认为，硫原子与橡胶分子的反应始于二元自由基夺取橡胶分子α-亚甲基上的氢原子。这个反应与氧同橡胶分子的反应极为相似，不同的是，氧同橡胶反应时，由于生成的过氧化物分解，橡胶分子形成RO·，发生断裂反应。而硫黄同橡胶的反应中，生成的$RS_x\cdot$很稳定，不发生断裂反应，而是与其他自由基进行再结合反应，反应过程如下[19]：

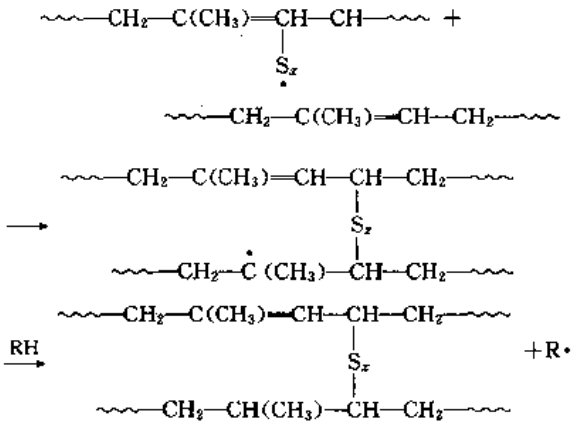




除含硫分子对双键的加成反应以外，硫化中还发生$\cdot S_x\cdot$对橡胶烃自由基的加成反应，例如：



橡胶烃自由基RS·之间也发生结合反应。此外，RS·还可攻击双键形成交联并产生新的自由基。例如：



实际上硫黄交联反应远比上述描述的复杂，硫黄在橡胶中的结合状态见交联剂和固化剂。

2.2.3. 特性及应用

硫黄粉是橡胶最重要的硫化剂，在胶料中的溶解度随胶种而异，室温下易溶于天然胶、丁苯胶，较难溶于有规立构聚丁二烯橡胶及丁腈胶。对大多数胶料而言，有非常大的正溶解系数，即随着温度升高，硫黄的溶解度增大。在软质橡胶配方中，用量一般0.2～5.0份，在硬质橡胶中，用量可达25%～40%。

沉淀硫黄完全溶于二硫化碳，粒子细，在胶粒中的分散性高，适用于制造高级制品、胶布、胶乳薄膜制品等。

不溶性硫黄能避免胶料喷硫，也不易产生早期硫化，并可保持较好的粘性，一般用于特别重要的制品，如钢丝子午线轮胎。

胶体硫黄主要用于胶乳制品中，沉降速度慢，便于均匀分散。

将硫黄粉碎至325目以下，再与其他橡胶配合剂混合使用，在胶料中分散容易，并可防止硫的凝聚。

此外，硒和碲在元素周期表中与硫同处一族，具有类似的反应性，也可作硫化剂使用。硒为天然胶、丁苯胶的辅助硫化剂，配合硫黄硫化，能缩短硫化时间，增加定伸应力、拉伸强度和耐磨性，但会降低伸长率。碲对橡胶的作用与硒相似，但性能较硒差，且价格昂贵，所以应用极少。

2.3. 硫黄给予体

除硫黄以外，某些在硫化温度下能够释放出活性硫的含硫有机化合物也可作硫化剂使用，这类物质称作硫黄给予体。

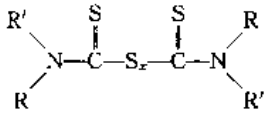
因为温度升高至硫黄给予体分解出活性硫后，硫化反应才开始进行，所以操作安全，无焦烧之虞。此外，同硫黄硫化相比，硫化形成的单硫键和双硫键较多，而多硫键较少，所以硫化胶具有良好的耐热老化性能。硫黄给予体可单独使用，也可与硫黄并用，适于制造具有优良耐热性、较高弹性和较小压缩永久变形的橡胶制品。

硫黄给予体因为释放出活性硫而发挥作用，作为硫化剂的作用机理参见硫黄硫化剂。

通常使用的硫黄给予体主要有秋兰姆类、含硫吗啉衍生物、多硫聚合物、烷基苯酚硫化物等。

2.3.1. 秋兰姆类

秋兰姆类一般作为天然胶和合成胶的促进剂使用，但在二烯类橡胶中，还可作硫化剂。用作硫化剂的秋兰姆类主要是二硫化物或多硫化物，结构通式为：



式中 R，R′——烷基或苯基，可以相同或不同；

x——硫原子数，一般为2或4。

秋兰姆类硫化剂的用量一般为2～5份。为了提高硫化效果，通常在胶料中配合以氧化锌和硬脂酸，在此场合，秋兰姆形成相应的二硫代氨基甲酸锌盐，具有防止热老化的作用。

2.3.2. 含硫吗啉衍生物

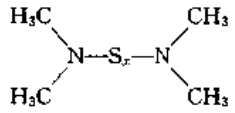
用作硫化剂的吗啉衍生物主要有二硫化二吗啉(DTDM)和4-(2-苯并噻唑基二硫代)吗啉。前者除用作二烯类橡胶的硫化剂外，还可作丁基胶、三元乙丙胶的硫化剂。该硫化剂不喷霜，不污染，分散性好，硫化胶物性优于硫黄硫化胶；后者具有更高的操作安全性，在硫化温度下分解放出活性硫时，生成具有促进作用的2-巯基苯并噻唑，并形成活性更高的吗啉，硫化胶表现出很好的耐热老化性能。

2.3.3. 多硫聚合物

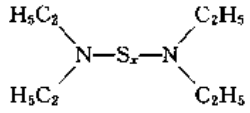
由烷烃的二卤化物（通常是氯化物与多硫化钠反应制得的多硫聚合物）通常作为具有卓越耐油性和耐溶剂性的合成橡胶（如聚硫橡胶）使用，但液体多硫聚合物也可作二烯类橡胶的硫化剂，VA-7即是最常用的一种。

VA-7是一种脂肪族醚的多硫化物，在橡胶中极易分散，其硫化胶的力学性能好，但由于交联过程形成的多硫键较多，耐老化性能不及吗啉衍生物。

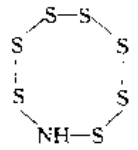
除VA-7以外，许多新结构的化合物在天然胶和合成胶中作硫化剂使用，均表现出较好的效果。其典型实例见图1[20]。



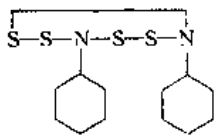
N,*N*′-多硫代双（二甲胺）



N,*N*′-多硫代双（二乙胺）



环七硫代亚胺



N,*N*′-二环己基-1,2,4,5-四硫代-3,6-二嗪

图1 新型结构多硫化物硫化剂实例

2.3.4. 烷基苯酚硫化物

烷基苯酚的一硫化物和二硫化物皆可作二烯类橡胶的硫化剂，尽管这类物质的结构尚未明了，但已可证明它在加热后放出活性硫，从而产生硫化作用。其硫化胶不喷霜，拉伸强度高，并且具有优良的耐热性能。

2.4. 有机过氧化物

使用有机过氧化物对橡胶进行交联，得到的是碳-碳交联键，它们不仅可以硫化饱和橡胶，而且可用于硫化一些不饱和橡胶。作为硫化剂使用的有机过氧化物，可以看

作过氧化氢的一个或两个氢原子被有机基团取代后的化合物，依据取代基的不同，有机过氧化物可分为氢过氧化物，二烷基过氧化物，二酰基过氧化物，过氧酯和酮过氧化物（另见交联剂和固化剂）。

2.4.1. 合成及物性

不同类型的过氧化物，可用不同的方法合成。一般氢过氧化物通过烯烃或醇与过氧化氢在硫酸存在下的烷基化反应合成；二烷基过氧化物通过氢过氧化物或过氧化氢的烷基化来制取；二酰基过氧化物由酰氯或酸酐与过氧化氢在碱存在下反应制取；过氧酯多由氢过氧化物与酰氯或酸酐在碱存在下反应制取；酮过氧化物则由酮或醛在酸存在下与过氧化氢反应合成。

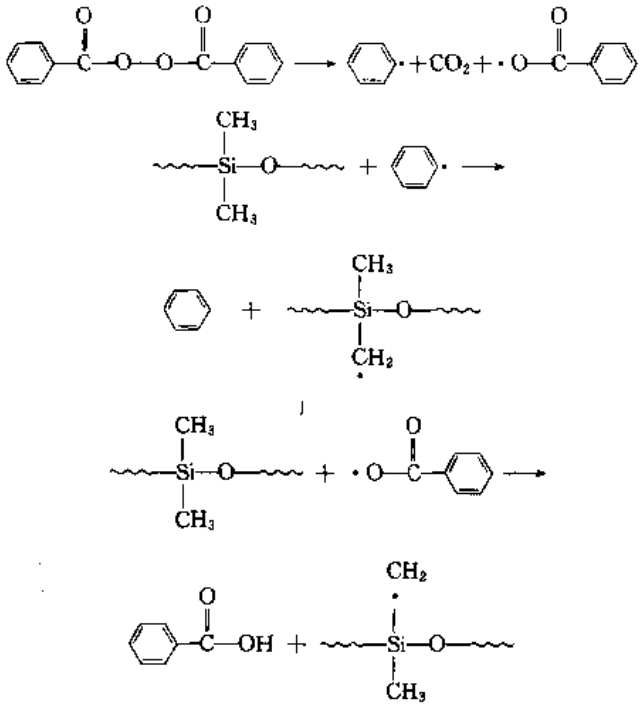
有机过氧化物分子结构中含有—O—O—键，该键离解能很小，易受热裂解成自由基，使聚合物交联。产生自由基的起始温度、速度及交联效果随其结构、所用溶剂及添加剂的不同而异。

有机过氧化物分解产生自由基的过程是放热的，放出的热量积累能导致爆炸性分解。所以在使用该类硫化剂时，一定要选择比较稳定的品种，同时，为了进一步提高其稳定性，还经常将其溶于惰性溶剂或增塑剂中，使之膏状化，或者吸附在无机物上使用。

2.4.2. 作用机理

有机过氧化物作为硫化剂的作用机理因胶料不同而不同，以下以硫化硅橡胶的反应为例来说明。

二甲基硅橡胶的交联反应是脱掉甲基上的氢，形成大分子自由基，然后大分子自由基再结合而交联，其机理如图 2 所示[21]：



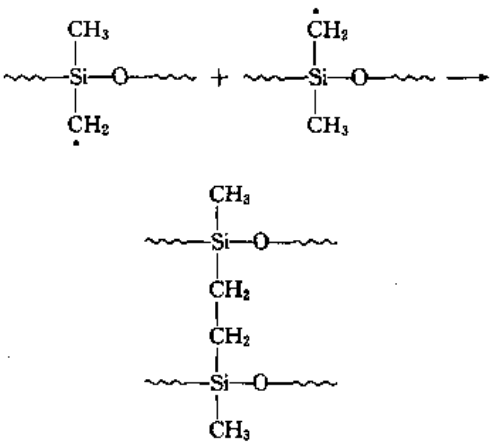


图 2　二甲基硅橡胶的交联反应

甲基乙烯基硅橡胶由于有少量乙烯基侧链，故交联效率较高，其机理如图 3 所示[22]：

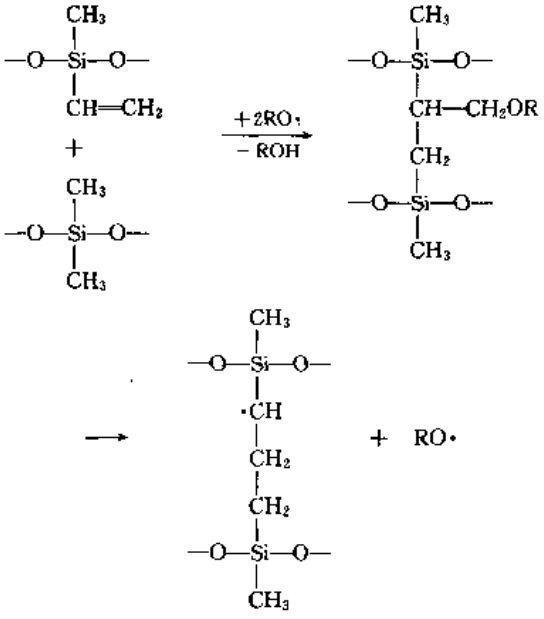


图 3　甲基乙烯基硅橡胶的交联反应

2.4.3. 特性与应用

与硫黄相比，有机过氧化物硫化剂具有如下优点：

(1) 硫化时间短。

(2) 硫化胶耐热性能良好。

(3) 没有因硫黄引起的对金属的腐蚀性，无污染性、可用于透明制品。

(4) 硫化胶的压缩永久变形小。

(5) 适用范围广，对饱和橡胶及不饱和橡胶均有硫化作用，而硫黄只能硫化不饱和橡胶。

有机过氧化物硫化剂的主要缺点是：

(1) 硫化胶撕裂强度低，伸长率低。

(2) 某些橡胶配合剂对使用有机过氧化物的硫化有阻碍作用。

(3) 有氧存在下硫化困难，因而不适合于诸如热空

气硫化那样的有空气存在的硫化方式。

(4) 某些过氧化物的硫化胶有恶臭。

(5) 安全性差，某些品种易着火、爆炸。

(6) 价格较贵。

有机过氧化物是硅橡胶、三元乙丙胶、氟橡胶、聚酯型聚氨酯橡胶、乙烯-醋酸乙烯共聚物等橡胶最主要的硫化剂，近年来也用于天然橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶等高不饱和二烯类橡胶的硫化。

在使用有机过氧化物实现聚合物交联的过程中，有时聚合物分子自由基断裂，为了抑制这种不利的副反应，提高交联效果，改善交联聚合物的性能，经常配合使用助交联剂。

2.5. 其他硫化剂

除了上述介绍的几类主要的硫化剂外，橡胶工业中使用的硫化剂还有金属氧化物类、醌类、树脂类、多元胺类等，这些硫化剂很少单独使用，而经常是同硫黄或其他配合剂一起使用的。

2.5.1. 金属氧化物类

常用作硫化剂的金属氧化物包括氧化锌、氧化镁、一氧化铅、四氧化三铅等，其硫化机理如图4所示[21]：

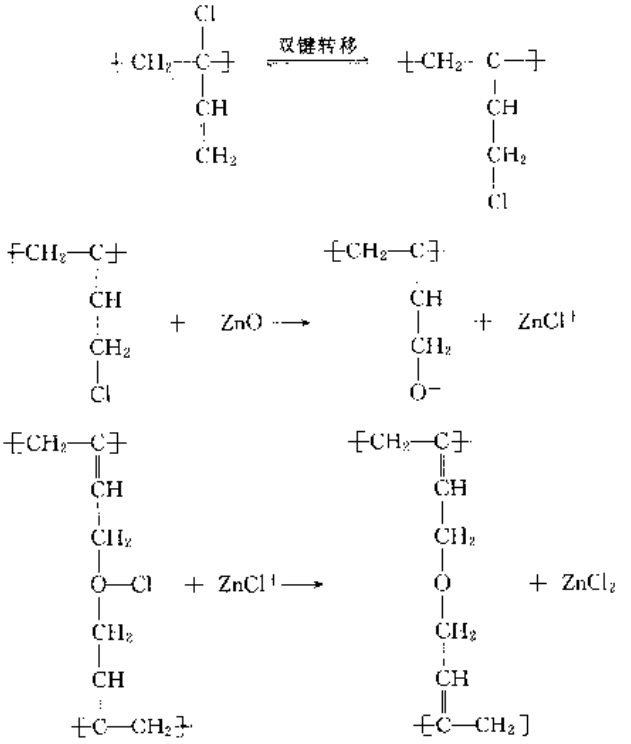


图4 金属氧化物硫化剂的硫化机理

使用最广泛的金属氧化物硫化剂是氧化锌和氧化镁。其中，氧化锌硫化起步很快，能保持良好的平坦硫化曲线，硫化胶的耐热性和耐老化性好，但易发生焦烧，硫化胶力学性能差。氧化镁在高温（100℃以上）具有硫化作用，能提高硫化胶的定伸应力，并能吸收硫化过程中产生的氯化氢，在低温下具有稳定剂的作用，能防止焦烧。但硫化时间长，且硫化程度不高。工业上通常将氧化锌和氧化镁按5∶4的重量比配合后在氯丁胶中使用，以获得操作安全性与硫化胶物性之间的平衡。

金属氧化物除用于氯丁胶以外，还可用于氯醚橡胶、聚硫橡胶以及某些含有活泼酸性基团的聚合物。

2.5.2. 醌 类

以对醌二肟为例，醌类化合物作为硫化剂的机理可解释如下[24]：

对醌二肟受热氧化变成对二亚硝基苯。对二亚硝基苯具有双分子结构，与橡胶分子反应形成交联（见图5）。

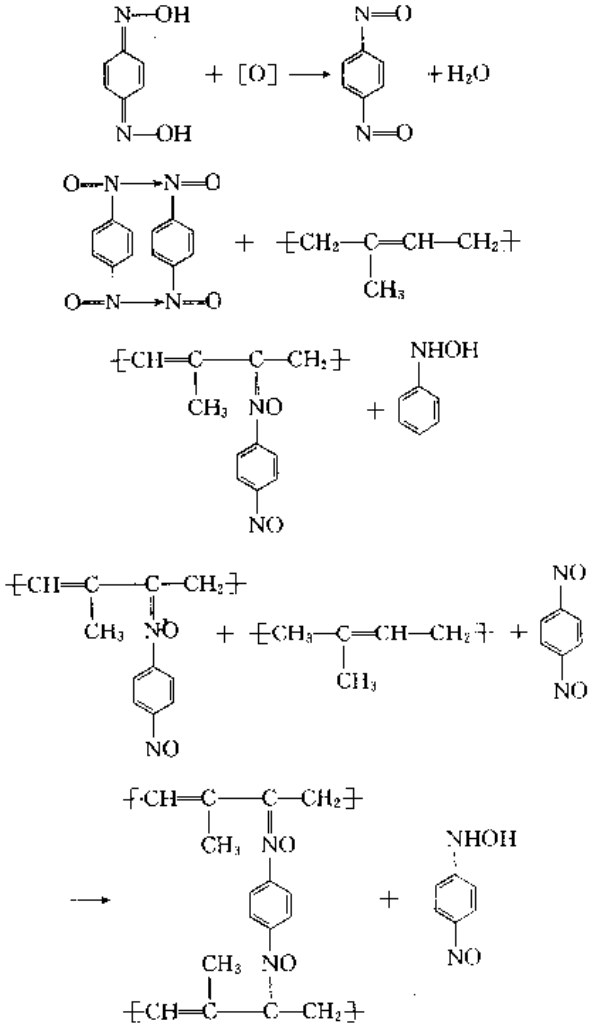
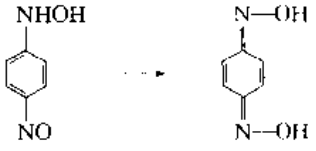


图5 对醌二肟硫化剂的硫化机理

生成的对亚硝基苯基羟胺转变为对醌二肟，又以上述方式参与交联反应。



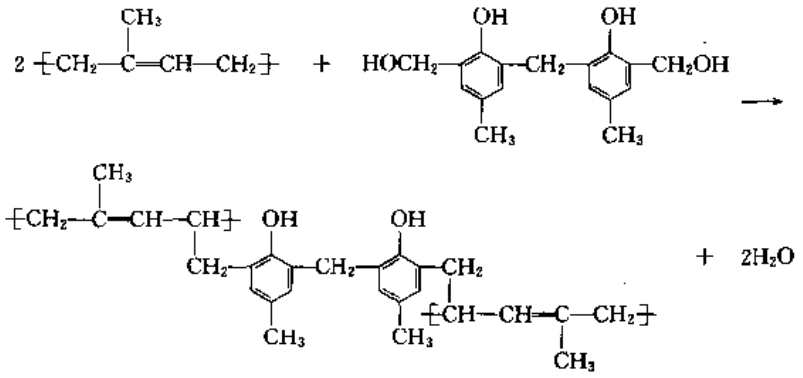
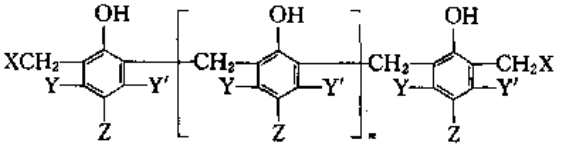


图 6　树脂类硫化剂的硫化机理

最常用的醌类化合物是对醌二肟和对，对′-二苯甲酰苯醌二肟。主要用于丁基橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶。其特点是易于分散，硫化速度快，硫化胶的耐臭氧性和耐热性好，适于制造电线电缆的绝缘层。其缺点是易焦烧，配合某些防焦剂可以改善其焦烧性。

2.5.3.　树脂类

树脂类硫化剂主要是指苯酚及其衍生物与甲醛的缩合物，具有如下通式：



式中　X——OH，卤素；

Y，Y′——H 或烃基；

Z——烃基，卤素；

n——0，1，2。

以甲阶酚醛缩合物为例，树脂类硫化剂的作用机理如图 6 所示[25]。

树脂类硫化剂为丁基橡胶专用硫化剂。其特点是硫化胶耐热性好，压缩永久变形小。为了增加树脂的活性，通常配入氯化亚锡、氯化铁之类的金属卤化物或者氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、溴化丁基橡胶等含卤弹性体作促进剂，但有的树脂，比如溴化对叔辛基苯酚甲醛树脂无需任何促进剂，即可迅速硫化，且硫化胶的性能良好。

2.5.4.　多元胺类

多元胺类硫化剂多用于氟橡胶和丙烯酸酯类橡胶的交联。目前工业生产的氟橡胶均为完全饱和型聚合物，因此不能使用一般的硫化方法进行交联，多采用有机过氧化物、多元胺、多异氰酸酯等作硫化剂，其中以多元胺硫化最为实用。

关于多元胺的硫化机理，在氟橡胶中和在丙烯酸酯中有着不同的解释。

胺类化合物交联氟橡胶的机理主要有两种观点，一种认为聚合物链首先脱氟化氢形成不饱和键，然后由多胺化合物与之加成，形成交联[26]（见图 7）。

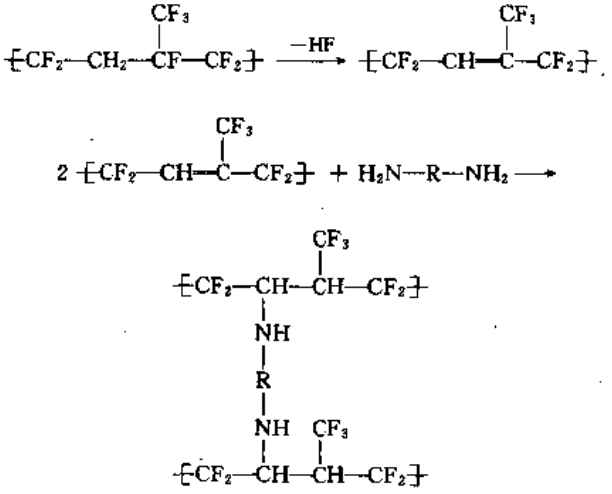


图 7　胺类化合物交联氟橡胶的反应机理(一)

另一种观点认为，胺化合物在聚合物键上与三氟甲基相连的碳原子处发生脱氟化氢反应，结果使聚合物链产生交联（见图 8）。

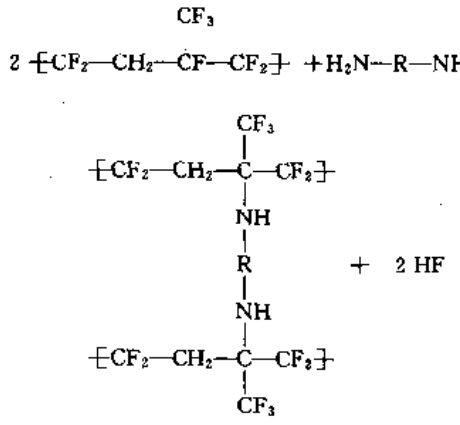


图 8　胺类化合物交联氟橡胶的反应机理(二)

2.6. 最新发展

通用橡胶新型硫化剂的研究，主要着眼于增加高温快速硫化的耐返原性，提高硫化胶的耐热和耐老化性能，新出现的硫化剂产品都从一定程度上满足了上述需求。

2.6.1. 氨基甲酸酯类[27,28]

氨基甲酸酯类在硫化体系中的应用，70年代受到重视，美国、英国、日本等均有研究并有商品面市。它的出现被誉为发现硫黄硫化以来最大的一次技术革命。据称，它兼具硫黄硫化、半有效硫化和有效硫化的各种长处，配合简易，硫化温度高，不焦烧，特别适用于大型厚橡胶制品及耐热性制品，硫化胶的物性良好，尤其是耐热、耐水等稳定性好。

此类硫化剂的缺点是硫化速度慢，成本高，硫化胶的压缩永久变形差，且有毒性强的异氰酸酯产生，所以，氨基甲酸酯类硫化剂的使用远没有预想的那么普及。

氨基甲酸酯类硫化剂是由对亚硝基苯与二异氰酸酯或多异氰酸酯反应，形成的一种对苯醌单肟氨基甲酸酯。在硫化条件下，该化合物分解为母体对亚硝基苯和二异氰酸酯，对亚硝基苯与橡胶烃反应形成氨基苯酚侧链，该侧基再与异氰酸酯反应形成交联。

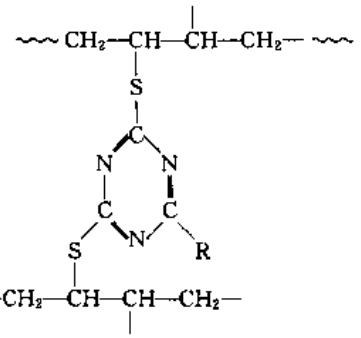
早期开发的氨基甲酸酯类硫化剂大多是以TDI、MDI为基础合成的，后来有人提出采用3,3-硫基双（苯基异氰酸酯）（SDI）合成氨基甲酸酯硫化剂，这种硫化剂在天然胶中的硫化速度和抗返原性，都优于MDI为基础的硫化剂[29]。

2.6.2. 马来酰亚胺类

马来酰亚胺类硫化剂是为解决高温硫化时的返原问题而开发的，主要使用的品种有*N*-苯基马来酰亚胺[30]，*N*,*N*′-亚乙基双马来酰亚胺，2,6-二叔丁基-4-马来酰亚胺基甲基苯酚等。据报道，4,4′-二硫代双（苯基马来酰亚胺）表现出最佳效果[31]。其他的亚烃基和简单的双马来酰亚胺如1,2-亚乙基双马来酰亚胺和1,3-亚苯基双马来酰亚胺用于丁二烯胶料中于183℃硫化，在10min内可以达到最佳硫化[32]，其中的1,3-亚苯基双马来酰亚胺，最近在日本大内新兴公司以Balnoc-PM牌号工业生产，有人将其与硫黄并用于二烯类橡胶的硫化，可以显著改善轮胎的耐热性以及钢丝与橡胶的粘合性和耐久性[33]。

2.6.3. 其他新型硫化剂

带有两个巯基的三嗪化合物可作为橡胶的硫化剂，硫化过程中，与橡胶烃形成二硫代三嗪基交联键。



当三嗪核上的取代基R被抗氧性取代基取代时，可具有硫化与抗氧双重功能，硫化胶的抗氧性和耐溶剂性较高[34]。聚合的均三嗪类化合物用于天然胶和合成胶的硫化也具有独特的效果。三嗪类化合物单独用于二烯类橡胶时，反应活性低，配合偶氮化合物、有机过氧化物、苯并噻唑二硫化物，可使硫化速度、交联率和硫化胶的耐老化性能得以改善，但硫化胶的耐压缩永久变形性差，因而应用受限。

丙烯酰胺类化合物如*N*-（1-羟基-三氯乙基甲基丙烯酰胺，作为硫化剂使用，表现出良好性能。使用该硫化剂时，以四氯硫酚作活化剂，形成的交联键为柔性碳链，因而表现出较好的耐热性和动态性能[35]。

具有反应性端基的低聚物可以作橡胶的硫化剂使用，该类物质与橡胶的相容性好，对胶料具有增塑作用，是一类兼具增塑和硫化作用的多功能配合剂。

这类低聚物的代表是三羟乙烯-α，ω-二甲基丙烯酸酯低聚物（η=7～9mPa·s）。作为丁腈胶的硫化剂时，以偶氮甲酰胺或DM作引发剂和促进剂，能显著改善胶料的加工性能，延长焦烧时间，提高硫化胶强度[36]。美国Lithium公司还开发了一种牌号为Lithen QH的丁二烯低聚物，作为天然胶硫化增塑剂，能够降低胶料的粘度，减少加工时的生热，增加硫化胶的强度和定伸应力。

此外，最新的研究还表明，1,3-磺酰叠氮基苯（SSA）是一种适用于多种橡胶的新型硫化剂。叠氮族化合物分解产生一种氮烯基，可以与高聚物反应而使其交联，其交联反应速率受聚合物的化学特性特别是不饱和度的影响，得到的硫化胶，表现出良好的力学性能[37]。

Monsanto公司的Duralink HTS和Degussa公司的Si69作为硫化剂与硫黄类配合剂并用，表现出良好的性能。这类硫化剂硫化过程中可形成硫键之间以亚烷基相隔的交联键，可较好地改善耐返原性[38～40]。

3. 硫化促进剂

3.1. 概 述

在硫化曲线上，硫化过程可分为三个阶段，即诱导期（焦烧时间）、硫化反应期（硫化时间）和过硫化期（平坦硫化时间）。作为理想的硫化剂应使过程具有较长的焦烧

时间、较短的硫化时间和较长的平坦硫化时间（见图 9），然而目前使用的硫化剂还没有一种能够完全满足上述要求的。在实际配合中，硫黄因为价格便宜，易于取得，作为硫化剂应用最广，但这种硫化工艺需要大量的硫黄，很高的硫化温度和相当长的硫化时间，而且过硫化的危险性大。一旦过硫化后，会发生喷霜，硫化胶力学性能恶化，颜色加深，耐老化性能也大大下降。为此，经常需要使用配合剂从一定程度上改进这一工艺。用以加快橡胶与硫黄之间的反应速率，缩短硫化时间，减少硫黄用量的物质称作硫化促进剂。

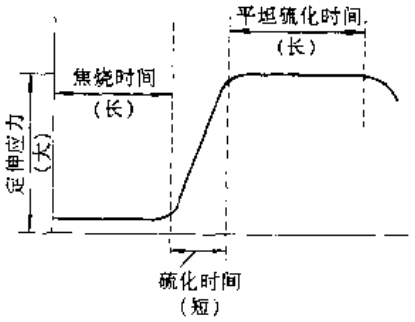


图 9　理想的硫化曲线[41]

此外，硫化促进剂的作用还在于降低硫化温度，改善硫化胶的力学性能，化学性能及其外观，扩大硫化胶的使用范围。因此，硫化促进剂是橡胶工业中不可缺少的原材料之一。

最早发现的硫化促进剂是氧化铅、氧化钙、氧化镁等碱金属化合物，当人们认识了许多有机化合物促进硫化的效果远远优于无机化合物时，早期发现的那些无机化合物也就不再使用了，目前所说的硫化促进剂即指有机类促进剂。

作为理想的促进剂，应具备如下条件：

（1）焦烧时间长，操作安全性高，加工适应性好。

（2）硫化时间短，硫化温度低，生产效率高。

（3）硫化曲线的平坦性良好。

（4）硫化胶具有高度的机械强度及良好的耐老化性能。

（5）无毒、无臭、无污染性。

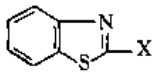
（6）原料来源广、价格低廉。

硫化促进剂种类繁多，系统分类比较困难，以往橡胶工业以天然胶为主，人们根据促进剂在天然胶中的特性，将其分为超速促进剂、半超速促进剂、中速促进剂和低速促进剂。但随着合成橡胶的发展，这种分类已不实用，因为某些促进剂在天然胶和合成胶中表现出截然不同的效果。另外，还有人按促进剂与硫化氢反应时呈现的酸碱性，将其分为酸性促进剂、中性促进剂和碱性促进剂。但目前，橡胶工业中习惯根据促进剂的化学结构，将其分为如下几类：（1）噻唑类；（2）次磺酰胺类；（3）秋兰姆类；（4）二硫代氨基甲酸盐类；（5）黄原酸盐类；（6）胍类；（7）硫脲类；（8）醛氨和醛胺类。

各种类型结构的促进剂品种上千，但还没有一种能够完全满足理想促进剂的条件，目前综合性能较优的促进剂是次磺酰胺类。典型硫化促进剂见表 2（862 页）。

3.2.　噻唑类促进剂

噻唑类促进剂一般可用如下通式表示：



式中　X——氢、金属或有机基团。

噻唑类化合物属于酸性中速促进剂，是当前重要的通用促进剂。

3.2.1.　合成方法

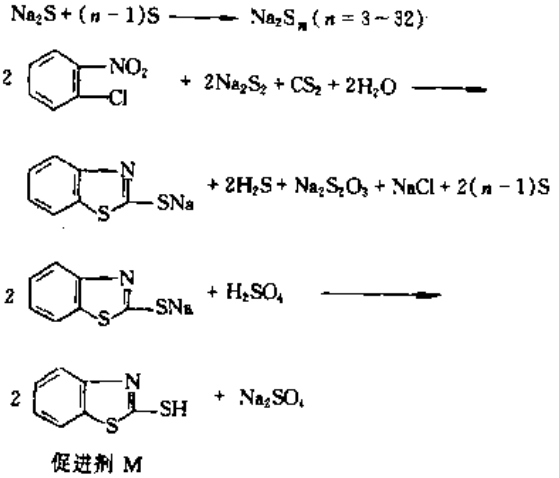
噻唑类促进剂的母体 2-巯基苯并噻唑（促进剂 M），作为重要的促进剂，在橡胶工业中应用极为广泛，工业合成可采用高压法和常压法。

高压法是将苯胺投入溶有硫黄的二硫化碳溶液，在 260℃左右的温度和 8.10MPa（80kgf/cm²）左右压力下反应 2.5h，然后分离得到产品[42]。



促进剂 M

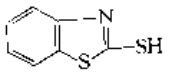
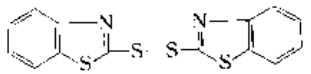
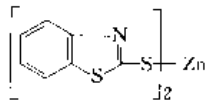
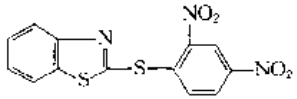
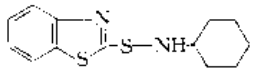
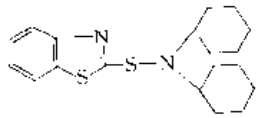
常压法是先由硫化钠和硫黄在 80～90℃下制成多硫化钠，然后将其与邻硝基氯苯、二硫化碳混合，在 110～130℃和低于 0.355MPa（3.5kgf/cm²）的压力下缩合生成 M 的钠盐，后经酸化得到产品[43]。



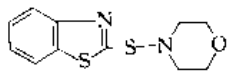
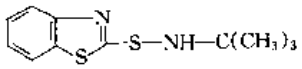
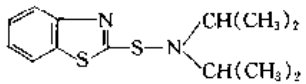
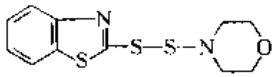
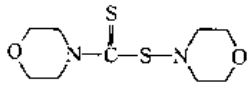
促进剂 M

由促进剂 M 可以衍生出一系列噻唑类促进剂，以下以促进剂 MZ 的合成为例说明。

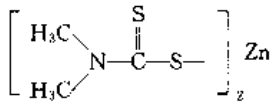
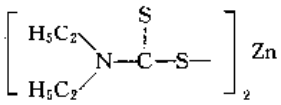
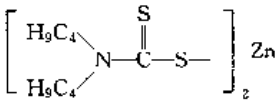
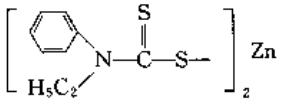
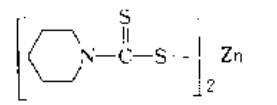
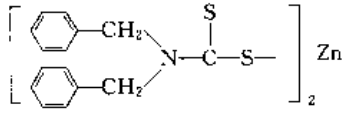
表 2　部分典型硫化促进剂

类别	化学名称	CAS 登录号	结构式	物理性质	LD_{50}（急性经口[①]）mg/kg	主要应用	代表的牌号及生产者
苯并噻唑类	2-巯基苯并噻唑（M）	[149-30-4]		淡黄粉末，密度 1.42g/cm³，熔点不低于 170℃	>3000	各种橡胶	Akrochem MBT，Akron Nocceler M，Ouchi Shinko Pennac MBT，Pennwalt 促进剂 M，沈阳新生化工厂 双鸭山市化工总厂
	二硫化二苯并噻唑（DM）	[120-78-5]		淡黄或淡玫瑰色粉末，密度 1.50g/cm³，熔点约 186℃	>5000	天然橡胶，合成橡胶和再生胶	Akrochem MTBS，Akron Altax，Vanderbilt Nocceler DM，Ouchi Shinko 促进剂 DM，沈阳新生化工厂 天津有机化工一厂
	2-巯基苯并噻唑锌盐（MZ）	[155-04-4]		淡黄粉末，密度 1.63～1.64g/cm³	540	天然橡胶，合成橡胶及胶乳	Bantex，Monsanto Nocceler MZ，Ouchi Shinko Soxinol MZ，Sumitomo Vulcafor ZMBT，Vulnax 促进剂 MZ，上海敦煌化工厂
	2-(2，4-二硝基苯基硫代)苯并噻唑（DBM）	[4230-91-5]		黄色粉末，密度 1.61g/cm³，熔点不低于 155℃	7130	天然橡胶，通用合成橡胶和胶乳	Nocceler DBM，日本大内新兴 Eveite 303，ACNA Soxinol PM，日本住友 Ureka Base，monsanto 促进剂 DNBT，浙江黄岩化工厂
次磺酰胺类	*N*-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺（CZ）	[95-33-0]		淡黄色粉末，密度 1.31～1.34g/cm³，熔点不低于 94℃	7000	天然橡胶及合成橡胶	Akrochem CBTS，Akron Nocceler CZ，Ouchi Shinko Santocure，Monsanto 促进剂 CZ，沈阳新生化工厂 兰州化学工业公司
	N，*N*-二环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺（DZ）	[4979-32-2]		黄棕色粉末，密度 1.2g/cm³，熔点不低于 90℃	10000	天然橡胶，顺丁橡胶，丁苯橡胶，异戊橡胶等	Nocceler DZ，Ouchi Shinko Vulcafor DCBS，Vulnax Bulkaeit DZ/C，Mobay 促进剂 DZ，浙江黄岩化工厂 沈阳有机化工二厂

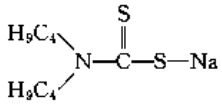
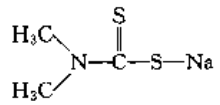
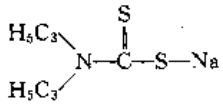
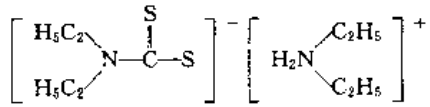
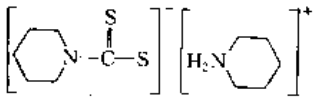
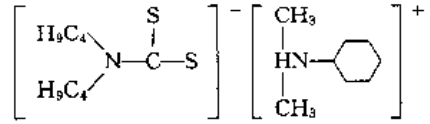
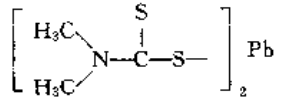
续表

类别	化学名称	CAS登录号	结构式	物理性质	LD_{50}（急性经口[1]）mg/kg	主要应用	代表的牌号及生产者
次磺酰胺类	*N*-氧联二亚乙基-2-苯并噻唑基次磺酰胺（NOBS）	[102-77-2]		淡黄色粉末，密度 1.34～1.40g/cm³，熔点 80～86℃	>10000	含碱性炉黑的天然橡胶和合成橡胶	Akrochem OBTS，Akron Santocure MOR，Monsanto Accel NOS，日本川口 促进剂 NOBS，沈阳新生化工厂 上海长江化工厂
	N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺（NS）	[95-31-8]		淡黄色或棕色粉末，密度 1.29g/cm³，熔点不低于 105℃	6310	天然橡胶，顺丁橡胶，异戊橡胶，丁苯橡胶和天然橡胶的再生胶	Akrochem BBTS，Akron Santocure NS，Monsanto Delac NS，Uniroyal 促进剂 NS，青岛海洋化工厂 沈阳新生化工厂
	N，*N*-二异丙基-2-苯并噻唑基次磺酰胺（DIBS）	[92-29-4]		淡黄色至灰白色粉末，密度 1.21～1.23g/cm³，熔点 55～59℃		天然橡胶，丁苯橡胶	DIBS，Cyanamid Dipac，Pennwalt Santocure IPS，Monsanto Harwick 促进剂 DIBS，上海橡胶助剂厂
	2-(4-吗啉基二硫代)苯并噻唑（MDB）	[95-32-9]		淡黄色粉末，密度 1.51g/cm³，熔点不低于 125℃	>16000	天然橡胶和合成橡胶	Called MDB，Goodyear Accel DS，日本川口 Nocceler MDB，日本大内新兴 Vulcurene-2，Bayer Morfax，Naugatuok
	N-氧联二亚乙基硫代氨基甲酰-*N'*-氧联二乙基次磺酰胺（OTOS）	[13752-51-7]		白色粉末，密度 1.40g/cm³，熔点 133℃以上		三元乙丙橡胶，聚丁二烯橡胶，丁苯橡胶，丁腈橡胶和其他通用橡胶	Cure-rite 18，Akron Goodyear Royal 促进剂 OTOS，浙江黄岩化工厂 镇江第二化工厂

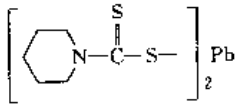
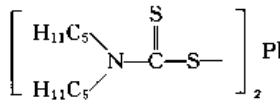
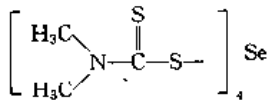
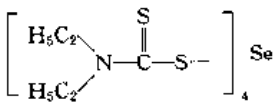
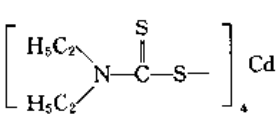
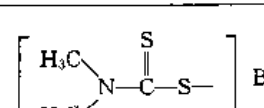
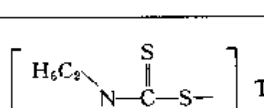
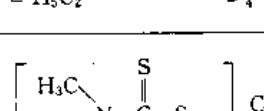
续表

类别	化学名称	CAS登录号	结构式	物理性质	LD_{50}（急性经口①）mg/kg	主要应用	代表的牌号及生产者
二硫代氨基甲酸盐类	二甲基二硫代氨基甲酸锌（PZ）	[137-30-4]		白色粉末，密度1.65～1.74 g/cm³，熔点257℃	1400	天然橡胶，合成橡胶及胶乳	Methasan，Monsanto Nocceler PZ，Ouchi Shinko Methazate，Uniroyal 促进剂PZ，浙江黄岩化工厂
	二乙基二硫代氨基甲酸锌（ZDC）	[14324-55-1]		白色或灰白色粉末，密度1.45～1.51g/cm³，熔点179～181℃	3340	天然橡胶，合成橡胶及胶乳	Ethasan，Monsanto Nocceler EZ，Ouchi Shinko Accicure ZDC，Alkali 促进剂ZDC，上海敦煌化工厂 浙江黄岩化工厂
	二丁基二硫代氨基甲酸锌（BZ）	[136-23-2]		乳白色粉末，密度1.18～1.24g/cm³，熔点104～108℃	>10000	天然橡胶，合成橡胶及胶乳	Butyl Zimate，Vanderbilt Nocceler BZ，Ouchi Shinko Butazate，Uniroyal DBDC Z，Man Land 促进剂BZ，武汉经河化工厂
	乙基苯基二硫代氨基甲酸锌（PX）	[14634-94-6]		白色或淡黄色粉末，密度1.46g/cm³，熔点不低于195℃	10000	天然橡胶，丁苯橡胶和丁腈橡胶	Accel PX，日本川口 Anzate EPH，Anchor Vulcafor ZEP，ICI Nocceler PX，日本大内新兴 促进剂PX，浙江黄岩化工厂
	1,5-亚戊基二硫代氨基甲酸锌（ZPD）	[13878-54-1]		白色粉末，密度1.55g/cm³，熔点225～235℃	1250（小鼠）	天然橡胶，丁苯橡胶和胶乳	Robac ZPD，Robinson Vulkacit ZP，Mobay Accelerator ZP，Naftone Pipazate，Naugatuck ZPMC，Akzo
	二苄基二硫代氨基甲酸锌（DBZ）	[14726-36-4]		白色至乳白色粉末，密度1.14g/cm³，熔点165～175℃		天然橡胶，丁苯橡胶等合成橡胶胶乳和胶浆	Akrochem ZBED，Akron Ancazate BZ，Anchor Arazate，Uniroyal ZBEC，Akzo

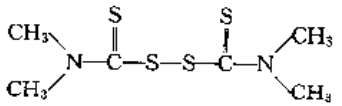
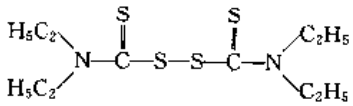
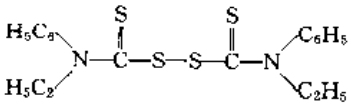
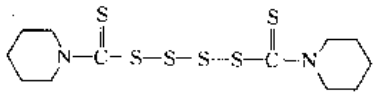
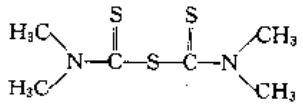
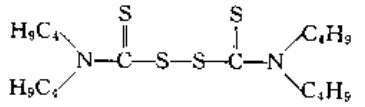
续表

类别	化学名称	CAS登录号	结构式	物理性质	LD_{50}（急性经口①）mg/kg	主要应用	代表的牌号及生产者
二硫代氨基甲酸盐类	二丁基二硫代氨基甲酸钠（TP）	[136-30-1]		橙黄色至橙红色粘性透明液体，密度1.09g/cm³		天然橡胶，丁苯橡胶，氯丁橡胶和胶乳	Nocceler TP，日本大内新兴 Soxinol TP，日本住友 Butyl Namate，Vanderbilt 促进剂TP，武汉泾河化工厂
	二甲基二硫代氨基甲酸钠（S）	[128-04-1]		白色结晶粉末，密度1.12～1.22g/cm³		天然橡胶，丁苯橡胶，丁腈橡胶，氯丁橡胶	Accelerator S，日本川口 Alcobam NM，Alco Eveite K，ACNA Polystop A，General Tire
	二乙基二硫代氨基甲酸钠（SDC）	[148-18-5]		白色至淡黄色结晶粉末，密度1.30～1.37g/cm³，熔点90～95℃		天然橡胶，丁苯橡胶，丁腈橡胶，氯丁橡胶	Accelertor SEC，日本川口 Eveite L，ACNA Vulcafor SDC，ICI Vulcufor SDEC，Vulnax
	二乙基二硫代氨基甲酸二乙铵	[1518-18-5]		白色结晶粉末，密度1.1～1.2g/cm³，熔点80℃		天然橡胶，合成橡胶及胶乳	Ancazate AE，Anchor Vulcafor DDC，ICI Merac D，Sharples Vulkacit DA，Bayer
	N'-(1,5-亚戊基)二硫代氨基甲酸-*N*-(1,5-亚戊基)铵（PPD）	[98-77-1]		乳白色粉末，密度1.15～1.20g/cm³，熔点不低于180℃	>500	天然橡胶，合成橡胶用胶乳	Accel PP，日本川口 Accelerator 552，Du Pont Robac PPD，Robinson Vulcafor P，ICI
	二丁基二硫代氨基甲酸二甲基环己基铵	[149-82-6]		褐色透明液体，密度0.96g/cm³		天然橡胶，丁苯橡胶	RZ-100，Monsanto Akrochem Accelerator CZ-1，Akron
	二甲基二硫代氨基甲酸铅（LMD）	[19010-66-3]		白色至淡色粉末，密度2.43g/cm³	>10ml/kg	天然橡胶，丁苯橡胶，异戊橡胶，丁基橡胶和顺丁橡胶	Methyl Ledate，Vanderbilt Accel Pb，日本川口 LDMC，Akzo Robac LMD，Robinson

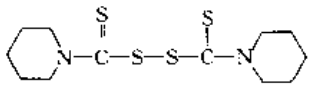
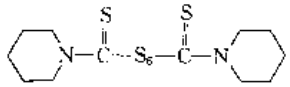
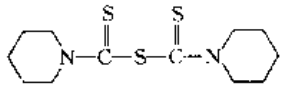
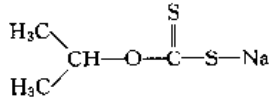
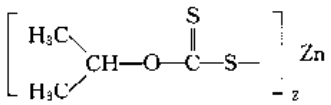
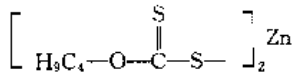
续表

类别	化学名称	CAS登录号	结构式	物理性质	LD_{50}（急性经口[1]）mg/kg	主要应用	代表的牌号及生产者
二硫代氨基甲酸盐类	1,5-亚戊基二硫代氨基甲酸铅（LPD）	[81195-36-0]		灰白色粉末，密度2.29g/cm³，熔点230～240℃		电缆料的连续硫化	Robac LPD,Robinson Vulcaid LP,Binney & Smith Kuracap Lead PD, Dickinson & Son
	二戊基二硫代氨基甲酸铅	[36501-84-5]		淡黄色液体，密度1.10g/cm³	>10ml/kg	天然橡胶和异戊橡胶	Amyl Ledate,Vanderbilt
	二甲基二硫代氨基甲酸硒（SML）	[19632-73-6]		黄橙色粉末，密度1.55～1.61g/cm³，熔点138～172℃	104（小鼠）	天然橡胶，三元乙丙橡胶，丁苯橡胶，丁腈橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶	Methyl Selenac,Vanderbilt Accel SML,日本川口
	二乙基二硫代氨基甲酸硒（SL）	[5426-28-0]		淡黄色至浅黄色粉末，密度1.29～1.35g/cm³，熔点不低于62℃		天然橡胶，丁苯橡胶，顺丁橡胶，丁腈橡胶，丁基橡胶和三元乙丙橡胶	Accel SL,日本川口 Accelerator 66,Du Pont Selenac SE,Vanderbilt Soxinol SE,日本住友
	二乙基二硫代氨基甲酸镉（CED）	[14239-68-0]		白色至乳白色物质，密度1.36～1.42g/cm³	7200（小鼠）可导致肺部疾病	天然橡胶，丁基橡胶和三元乙丙橡胶	Ethyl Cadmate,Vanderbilt Accel CD,日本川口 Cadmate,Vanderbilt Robac CDC,Robinson
	二甲基二硫代氨基甲酸铋（BDMC）	[21260-46-8]		黄色粉末，密度2.01～2.07g/cm³	>3000	天然橡胶，合成橡胶及胶乳	Accelerator Bismet,Akron BDMC,Akzo Bismate,Vanderbilt Robac BiDD,Robinson
	二乙基二硫代氨基甲酸碲（TEL）	[20941-65-5]		橙黄色粉末，密度1.44g/cm³，熔点108～118℃	17000（小鼠）	天然橡胶和合成橡胶	Accel TL,日本川口 Butalene TEL,Mat. Col. Ethyl Tellurac,Vanderbilt Soxinol TE－G,Sumitomo
	二甲基二硫代氨基甲酸铜（CDD）	[137-29-1]		深棕色粉末，密度1.70～1.78g/cm³，分解点300℃	11383（小鼠）	丁苯橡胶，丁基橡胶和顺丁橡胶	CDMC,Akzo Methyl Cumate,Vanderbilt Robac CuDD,Robinson Soxinol MK,日本住友

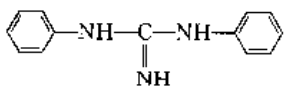
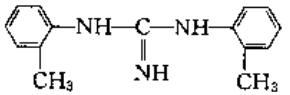
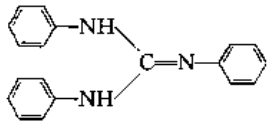
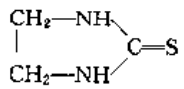
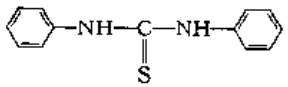
续表

类别	化学名称	CAS登录号	结构式	物理性质	LD_{50}（急性经口①）mg/kg	主要应用	代表的牌号及生产者
秋兰姆类	二硫化四甲基秋兰姆（TMTD）	[137-26-8]		白色或灰白色粉末，密度1.29g/cm³，熔点不低于136℃	780～1300；LD_{Lo}（人）50	天然橡胶，合成橡胶及胶乳	Akrochem TMTD，Akron Nocceler TT，Ouchi Shinko Vulcafor TMTD，Vulnax 促进剂TMTD，沈阳新生化工厂 兰州化学工业公司
	二硫化四乙基秋兰姆（TETD）	[97-77-8]		白色粉末，密度1.17～1.30g/cm³，熔点65～73℃	1300；LD_{Lo}（人）160	天然橡胶，丁苯橡胶，丁腈橡胶，丁基橡胶，顺丁橡胶及胶乳	Ethyl Tuads，Vanderbilt Accelerator 62，Du Pont Aceto TETD，Aceto 促进剂TETD，沈阳新生化工厂 浙江黄岩化工厂
	二硫化二乙基二苯基秋兰姆（TE）	[41365-24-6]		白色粉末，密度1.33g/cm³，熔点174℃		天然橡胶及二烯烃类合成橡胶	Accelerateur TE，Kuhlmann Ekagom TE，Kuhlmann 促进剂TE，浙江黄岩化工厂
	四硫化双（1，5-亚戊基）秋兰姆（DPTT）	[120-54-7]		灰黄粉末，密度1.41～1.50g/cm³，熔点不低于110℃	>500	天然橡胶，合成橡胶及胶乳	Accel TRA，日本川口 Nocceler TRA，Ouchi Shinko Robac P25，Robinson Hasselt DPTT，Akzo 促进剂DPTT，上海敦煌化工厂
	一硫化四甲基秋兰姆（TMTM）	[97-74-5]		黄色或灰黄色粉末，密度1.37～1.40g/cm³，熔点不低于100℃	1250～1390	天然橡胶及合成橡胶	Akrochem TMTM，Akron Cyuram MS，Cyanamid Nocceler TS，日本大内新兴 Thionex，Du Pont 促进剂TMTM，上海敦煌化工厂
	二硫化四丁基秋兰姆（TBTD）	[1634-02-2]		暗褐色油状液体，密度1.05g/cm³，凝固点不低于20℃	>2000	天然橡胶及合成橡胶	Accel TBT，日本川口 Butyl Tuads，Vanderbilt Robac TBUT，Robinson Soxinol TBT，Sumitomo

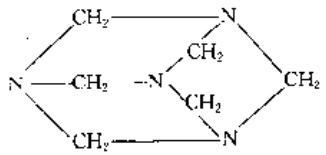
续表

类别	化学名称	CAS登录号	结构式	物理性质	LD_{50}（急性经口[①]）mg/kg	主要应用	代表的牌号及生产者
秋兰姆类	二硫化双(1,5-亚戊基)秋兰姆（PTD）	[94-37-1]		乳白色粉末，密度 1.39g/cm³，熔点 110～112℃	5000～6000（小鼠）	天然橡胶及合成橡胶	Robac PTD，Robinson Superaccelerateur 471，Rhône-Poulenc TSPM，Man. Land.
	六硫化双(1,5-亚戊基)秋兰姆	[971-15-3]		淡黄色粉末，密度 1.50g/cm³，熔点不低于 115℃	>500	天然橡胶，丁苯橡胶，丁腈橡胶，丁基橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶	Akrochem DPTT，Akron Tetrone A，Du Pont Sulfads，Vanderbilt
	二硫化双(1,5-亚戊基)秋兰姆（PMTM）	[725-32-6]		黄色结晶粉末，密度 1.38g/cm³，熔点 110～117℃		天然橡胶与一般合成橡胶	Robac PTM，Robinson Monothiuram， Deutsche Hydrierwerke
黄原酸盐类	异丙基黄原酸钠（SIP）	[104-93-2]		白色或微黄结晶，密度 1.38g/cm³，熔点 126℃		天然橡胶，丁苯橡胶及胶乳	Robac SIX，Robinsin Vulcafor SPX，ICI Z-11，Dow chemical
	异丙基黄原酸锌（ZIP）	[1000-90-4]		乳白色或淡黄色粉末，密度 1.10～1.55g/cm³，熔点 110℃并分解	2000	胶乳及胶浆	Accelerator ZIX，Anchor Nocceler ZIX，日本大内新兴 Robac ZIX，Robinson Vulcafor IX，ICI
	正丁基黄原酸锌（ZBX）	[150-88-9]		白色粉末，密度 1.40g/cm³，熔点 110℃		丁腈橡胶，氯丁橡胶，天然橡胶，再生胶，丁苯橡胶及胶乳	Accel ZBX，日本川口 Nocceler ZBX，日本大内新兴 Vulcaid 27，Binney ZBX，Naugatuck

续表

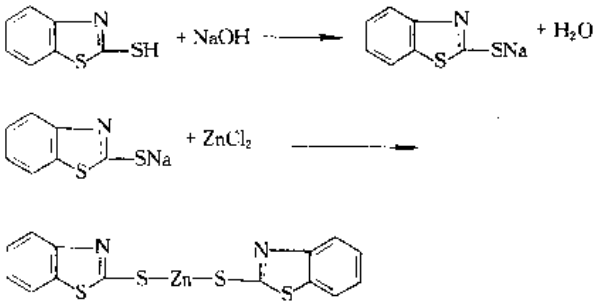
类别	化学名称	CAS登录号	结构式	物理性质	LD_{50}（急性经口[①]）mg/kg	主要应用	代表的牌号及生产者
胍类	二苯胍（D）	[102-06-7]		白色结晶粉末，密度1.13～1.19g/cm³，熔点不低于144℃	375～850	天然橡胶及合成橡胶	Nocceler D,Ouchi Shinko DPG,Anchor Sanoceler D,Sanshin 促进剂D,沈阳新生化工厂 浙江黄岩化工厂
	二邻甲苯胍（DOTG）	[97-39-2]		白色粉末，密度1.10～1.22g/cm³，熔点168～175℃	500	天然橡胶及合成橡胶	DOTG,Akron Cyanamid Vanax DOTG,Vanderbilt Vulkacit DOTG/C,Bayer
	三苯胍（TPG）	[101-01-9]		白色粉末，密度1.10g/cm³，熔点141～142℃		天然橡胶和丁苯橡胶	Accelerator 11,Du Pont TGP,Du Pont Vulcafor TPG,ICI
硫脲类	1,2-亚乙基硫脲（NA-22）	[96-45-7]		白色结晶粉末，密度1.43g/cm³，熔点不低于190℃	1832（啮齿动物）对大鼠及小鼠有致癌作用	氯丁橡胶，氯磺化聚乙烯橡胶，氯醚橡胶及丙烯酸酯橡胶	Akrochem ETU,Akron Robac 22,Robinson 促进剂NA-22,沈阳新生化工厂 上海嘉定曹生化工厂
	N,*N*′-二苯基硫脲（CA）	[102-08-9]		白色结晶粉末，熔点154℃		氯丁橡胶和天然橡胶	Accelerator BB,Goodrish Accelerator 15,Du Pont Stabilizer C,Mobay Rhenocure CA,Rhein

续表

类别	化学名称	CAS 登录号	结 构 式	物理性质	LD_{50}（急性经口①）mg/kg	主要应用	代表的牌号及生产者
硫脲类	*N*,*N*-二乙基硫脲（DETU）	[105-55-5]	$H_5C_2-NH-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH-C_2H_5$	白色至淡黄色粉末，密度 1.1g/cm³，熔点不低于 72℃	316 对大鼠有致癌作用	氯丁橡胶	PPennzone E，Pennwalt Robac DETU，Robinson Sanceller EUR，Sanshin Thiate H，Vanderbilt
	N,*N*,*N'*-三甲基硫脲	[2489-77-2]	H_3C $N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH-CH_3$ H_3C	白色粉末，熔点 149～153℃		氯丁橡胶和天然橡胶	A22，Monsanto Eveite DOT，ACNA Soxinol T，日本住友 Accelerator 17，Du Pont
醛氨和醛胺	六亚甲基四胺（H）	[100-97-0]		白色至淡黄色结晶粉末，密度 1.3g/cm³，加热至 263～270℃时升华	>10000	天然橡胶和丁苯橡胶	Aceto HMT，Aceto Sanceler H，Sanshin Vulkacit H，Bayer 乌洛托品，苏州溶剂厂 兰州化学工业公司
	正丁醛和苯胺缩合物（808）	[9003-37-6]（Accelerator 808）		棕红或琥珀色粘稠油状液体，密度 0.94～0.98g/cm³，闪点 135℃	4180	天然橡胶，合成橡胶及胶乳	Accel 8，日本川口 Accelerator 808，Du Pont Beutene，Naugatuck Vanax 808，Vanderbilt
	乙醛氨（AA）	[75-39-8]	$CH_3-\underset{\underset{OH}{\|}}{CH}-NH_2$	白色结晶粉末，密度 1.6g/cm³，熔点 110℃，沸点 110℃		天然橡胶和丁腈橡胶	Accel AA，日本川口 Nocceler AC，日本大内新典 Vulcafor V，ICI Vulkacit A，Bayer 乙醛氨，北京化工厂

① 除有具体说明外，均为大白鼠经口毒性数据。

将促进剂 M 与氢氧化钠混合，制成 M 的钠盐，然后与氯化锌置换即得到促进剂 MZ[44]。

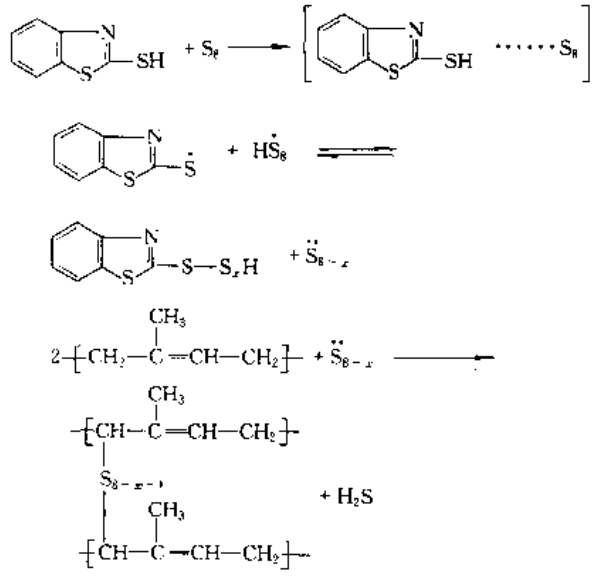


促进剂 MZ

3.2.2. 作用机理

噻唑类促进剂在硫化中的作用机理说法不一，最具代表的有两种观点：一种观点认为，噻唑类促进剂参与硫化的过程是按自由基机理进行的[45]；另一种观点认为是按极化机理进行的[46]。下面仅以促进剂 M 为例，对自由基机理作以介绍。

在临界温度下，M 与惰性硫反应生成 2-巯基苯并噻唑自由基和过氧化氢自由基，然后再进一步变成 2-巯基苯并噻唑和多硫化物的双自由基，这种活化了的硫自由基把橡胶烃交联起来。反应过程可表示为：



3.2.3. 特性与应用

噻唑类促进剂具有如下优点：

(1) 有较快的硫化速度，一般硫化温度下能够在较短的时间内使橡胶硫化。

(2) 硫化平坦性好。

(3) 适于炭黑配合。

(4) 硫化胶的力学性能良好。

(5) 硫化胶具有良好的耐老化性能。

(6) 应用范围广泛，并可与酸性及碱性促进剂并用。

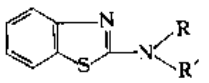
(7) 无污染性。

噻唑类促进剂适用于天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶。对于有规立构橡胶如顺式聚丁二烯、顺式聚异戊二烯和三元乙丙橡胶等，单独使用时效果不大，需并用胍类及醛胺类促进剂。因为该类促进剂不具污染性，可用于制造白色、浅色或透明制品。噻唑类促进剂的缺点是，焦烧性不如次磺酰胺类，此外，硫化胶带有苦味，不适用于与食物接触的橡胶制品。

噻唑类促进剂适合于所有的硫化方法，如加压硫化、热空气硫化、直接蒸汽硫化、液体硫化及其他连续硫化等。

3.3. 次磺酰胺类促进剂

次磺酰胺类促进剂专指苯并噻唑次磺酰胺类化合物，也属于 2-巯基苯并噻唑的衍生物，因此，过去也将其归入噻唑类促进剂，但由于它具有一般噻唑类化合物不具备的硫化特性，加之近年来品种增多，所以已单列一类。这类化合物一般用下式表示：

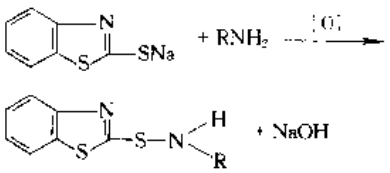


式中，R 为 H 或有机基团，R′为有机基团，R 与 R′可以成环。

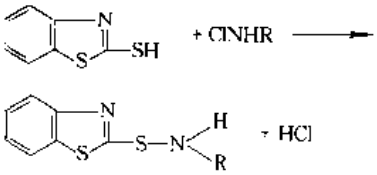
3.3.1. 合成方法

根据原材料的不同，苯并噻唑次磺酰胺类促进剂可用如下四种方法之一合成。

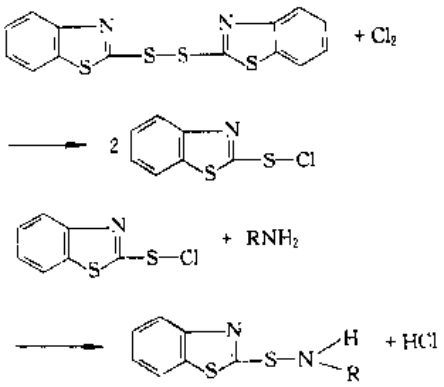
(1) 将巯基苯并噻唑的碱金属盐或铵盐与胺直接氧化缩合，氧化剂可用次氯酸钠、氯、碘、高锰酸钾、过氧化氢等[47]。



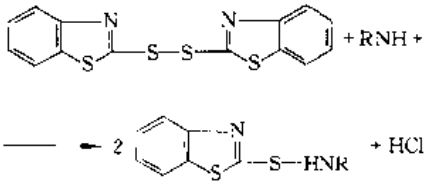
(2) 巯基苯并噻唑在酸接受体的存在下与氯代胺反应[48]。



(3) 用氯处理二硫化二苯并噻唑，得到苯并噻唑次磺酰氯，再与胺反应[49]。



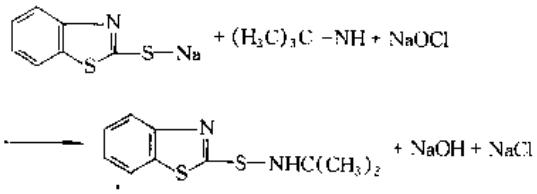
(4) 二硫化二苯并噻唑与胺及氯代胺反应[50]。



利用上述方法，由环己胺、二环己胺、二异丙胺、吗啉、2，6-二甲基吗啉、叔丁胺等可制得相应的次磺酰胺类促进剂。

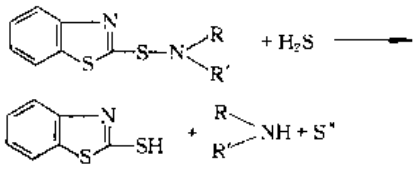
以下以促进剂NS为例说明其合成方法。

在0.5mol的13%促进剂M的钠盐溶液中慢慢加入0.75mol的叔丁胺，半小时后加入0.36mol的25%硫酸溶液，在40～50℃下反应半小时，再在两h内加入0.6mol 15%的次氯酸钠。反应一定时间后，将混合物冷却，经离子分离、洗涤和干燥得到产品[51]。



3.3.2. 作用机理

次磺酰胺类化合物在硫化开始的低温阶段没有促进剂效果，当温度升到一定界限后，橡胶和硫黄反应开始形成硫化氢，在硫化氢的作用下，次磺酰胺迅速分解成巯基苯并噻唑和胺类，巯基苯并噻唑与胺的并用，加上活性硫的联合作用，使硫化反应得以迅速进行。



3.3.3. 特性及应用

次磺酰胺类促进剂具有如下优点：

(1) 焦烧时间长，加工安全，无返原现象。

(2) 能提高硫化胶的物性，如降低压缩永久变形和生热，改善耐磨性及耐老化性能等。

次磺酰胺类促进剂的硫化平坦性比噻唑类差，因此应避免过分硫化。另外，该类促进剂高温时不稳定，易分解，因此应避免将胶料长时间加热至120℃以上。另外，该类促进剂也不可贮藏过久。

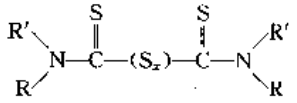
使用次磺酰胺的硫化胶暴露于阳光下会逐渐变黄，其程度超过噻唑类促进剂M和DM，因此不适于纯白色制品，但可用于透明制品。次磺酰胺会使橡胶制品带有轻微的胺气味和苦味，故不适用于与食品接触的橡胶制品。

次磺酰胺类促进剂主要用于制造模压制品，可采用一般的模压、注射模压和传递模压等工艺，也可在蒸汽、流动床和熔盐中连续硫化，但这种情况需配合使用辅助促进剂。次磺酰胺类促进剂硫化起步较迟，故不宜用于热空气硫化。

次磺酰胺可用于天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶和异戊橡胶，主要用于制造轮胎以及受巨大拉力的制品，如输送带、减震器、弹性联接器等，在普通工业品如胶带、密封件以及胶鞋、电缆中也广泛使用。该类促进剂不适用于氯丁橡胶和硫化速度慢的胶种，如丁基橡胶、三元乙丙橡胶等，也不适用于不含双键的饱和橡胶。

3.4. 秋兰姆类促进剂

秋兰姆类促进剂也是橡胶工业中使用量较大的类别之一，属于酸性超速促进剂，该类促进剂有如下通式：



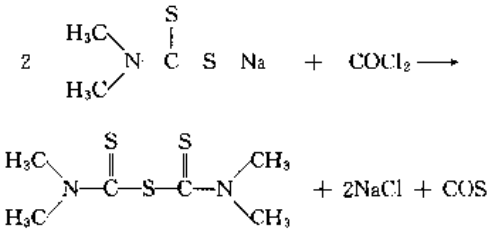
式中 x——1～6的整数；

R，R′——烷基、芳基、环烷基等。

工业上使用的秋兰姆类促进剂多是秋兰姆的一硫化物、二硫化物和四硫化物。

3.4.1. 合成方法

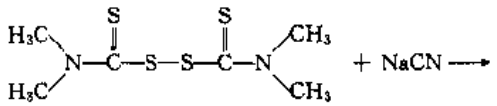
秋兰姆一硫化物通常由二硫代氨基甲酸盐与光气反应制得，以TMTM（一硫化四甲基秋兰姆）为例，合成反应如下[52]：

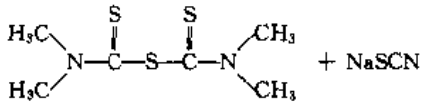


TMTM

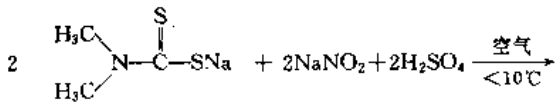
也可用氯化钠或氯化钾脱去秋兰姆二硫化物中的一

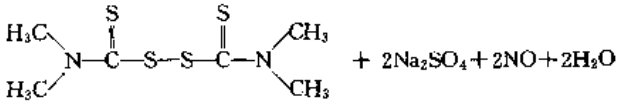
个硫原子，得到相应的一硫化物[53]。





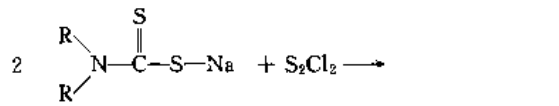
秋兰姆的二硫化物一般通过氧化二硫代氨基甲酸盐的方法制得，氧化剂可用氯、溴、次氯酸钠、过氧化氢等[54]。以 TMTD（二硫化四甲基秋兰姆）为例，合成过程是：二甲胺、二硫化碳和氢氧化钠在 30～40℃的条件下混合反应制得二甲基二硫代氨基甲酸钠，然后在一氧化氮存在下，将二甲基二硫代氨基甲酸钠在低于 10℃下用空气氧化得到 TMTD。

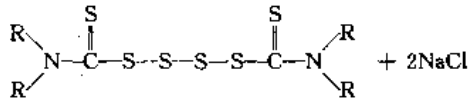




TMTD

秋兰姆四硫化物通常由二硫代氨基甲酸盐与一氯化硫反应制得[55]。

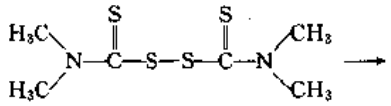


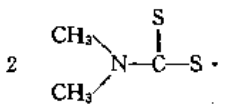


3.4.2.　作用机理

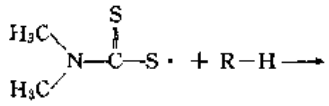
关于秋兰姆类促进剂的硫化机理目前还众说不一，但大多数研究者认为，交联过程是按自由基历程进行的，以 TMTD 为例，自由基历程可概括如下[56～58]。

（1）TMTD 均裂为自由基

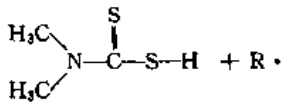




（2）橡胶烃自由基的形成



（橡胶烃）



（橡胶烃自由基）

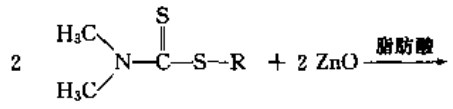
（3）与元素硫的结合

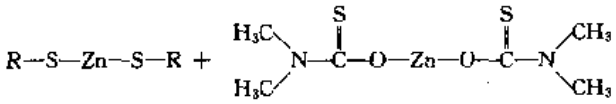
$$R\cdot + S_8 \longrightarrow R-S_8\cdot$$

（4）交联

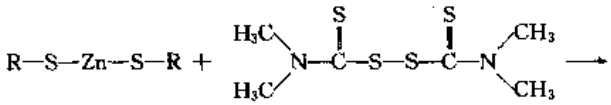
$$R-S_8\cdot + R\cdot \longrightarrow R-S_{8-x}-R + S_x^{\cdot\cdot}$$

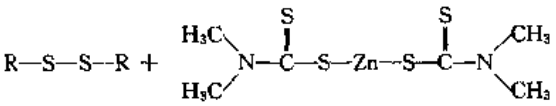
（5）锌交联



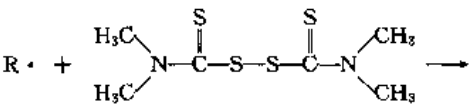


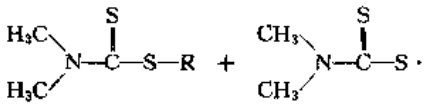
（6）双硫键交联

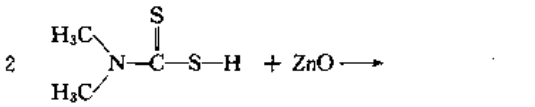


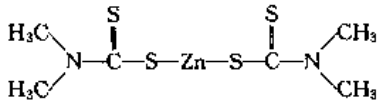


（7）促进剂自由基和促进剂的再生









3.4.3.　特性及应用

秋兰姆类促进剂硫化速度快于噻唑，慢于二硫代氨基甲酸盐类，硫化平坦性差，抗返原能力不及噻唑类，而且硫化温度越高，硫化返原的趋势越大。秋兰姆类促进剂一般使用氧化锌作活化剂，氧化铅、氧化镉也可使用。此外，加入硬脂酸可进一步提高硫化胶的硫化度和力学

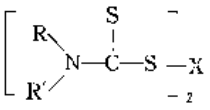
性能。

秋兰姆类不使硫化胶变色，因此适于制造白色、艳色及透明制品。秋兰姆类促进剂无毒，虽然可使硫化胶带轻微的气味，但此气味会逐渐消失，可用于制造与食品接触的制品。

适宜使用秋兰姆促进剂的橡胶有天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶和异戊橡胶。此外，对高不饱和度的合成胶，如丁基橡胶和三元乙丙橡胶等，也具有良好的促进效果。秋兰姆除作主促进剂外，还广泛用作噻唑类或次磺酰胺类的辅助促进剂，特别是与次磺酰胺类的并用引人注目。并用胶料具有良好的防焦能力，加工安全性提高，同时硫化速度快，所得到的硫化胶具有高度交联和优异的弹性。

3.5. 二硫代氨基甲酸盐类促进剂

二硫代氨基甲酸盐类具有如下通式：



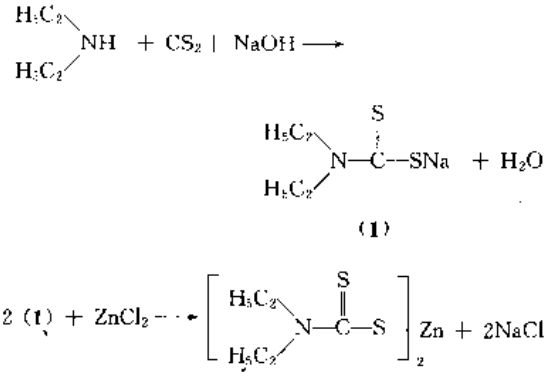
式中 R，R′——烷基、环烷基、芳基；

X——锌、镉、铜、铅等金属或铵基。

3.5.1. 合成方法

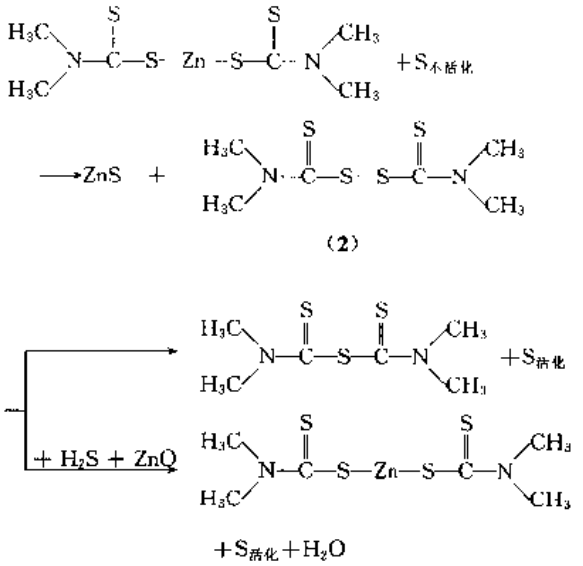
胺和二硫化碳在苛性钠存在下反应，得到二硫代氨基甲酸的碱金属盐，碱金属盐再与水溶性金属盐反应，得到二硫代氨基甲酸金属盐。以下以二乙基二硫代氨基甲酸锌的合成为例来说明。

二乙胺、二硫化碳在pH8的碱性溶液中，低于15℃的条件下制得二乙基二硫代氨基甲酸钠，然后再用硫酸锌置换而得到二乙基二硫代氨基甲酸锌[59]：

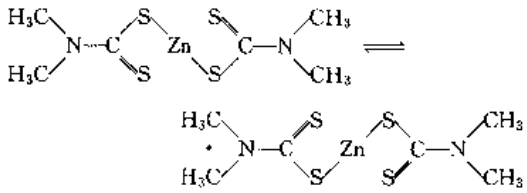


3.5.2. 作用机理

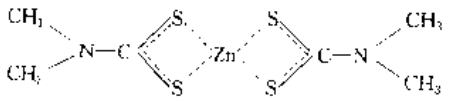
关于二硫代氨基甲酸盐的硫化机理，最早认为是二甲基二硫代氨基甲酸锌与硫黄反应形成硫化锌和二硫化四甲基秋兰姆中间体，二硫化四甲基秋兰姆进一步分解得到活性硫[60]。



后来有人提出二甲基二硫代氨基甲酸盐不足以简单的结构式而是以稳变异构体形式存在。并存在着如下平衡[61]：



由于硫代羧基硫原子有自由电子对，就有可能从一种形式转化为另一种形式。硫原子与锌的真正键合状态处于这两个形式之间，因而出现如下两个环：



这些环不太稳定而且易于裂解，放出两个游离配位键并使之能够与硫原子发生不牢固的加成。硫很容易从这种不稳定的加成化合物中以活化形式分裂出来，达到促进硫化的作用。

3.5.3. 特性及应用

二硫代氨基甲酸盐类为酸性促进剂，除了铅盐、镉盐等少数品种外，大多数具有极强的促进效果，硫化速度极快，有“超速促进剂”之称。通常用于低温硫化，赋予橡胶很大的定伸应力，但在二烯类橡胶的硫黄硫化中，焦烧严重，硫化平坦性差。

二硫代氨基甲酸盐可作为天然橡胶、合成橡胶及乳胶硫化的主促进剂，也可作为干胶硫黄硫化的辅助促进剂，但二硫代氨基甲酸铵具有极强的促进作用，焦烧倾向极大，如用于硫黄配合的干胶中，宜分别配成单含硫黄和单含促进剂的母炼胶，临用前将其混合。

二硫代氨基甲酸锌是该类促进剂中最重要的品种，

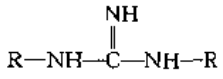
单独使用时，硫化速度比铵盐低得多，因此可用于干胶配合，操作安全性好。锌盐需要氧化锌活化，添加少量脂肪酸也能够改进硫化胶的力学性能。使用锌盐作主促进剂的胶料特别适用于热空气硫化和蒸汽硫化，而不适合于加压硫化。

3.6. 其他促进剂

除了上述几类主要的促进剂以外，橡胶工业使用的促进剂还有胍类、硫脲类、黄原酸盐类，醛氨和醛胺类。

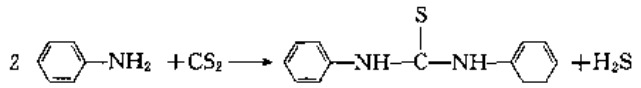
3.6.1. 胍　类

胍类促进剂具有如下通式

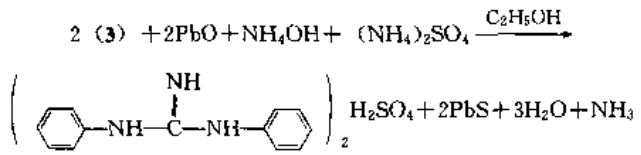


式中，R 为苯基、邻甲苯基等芳基。

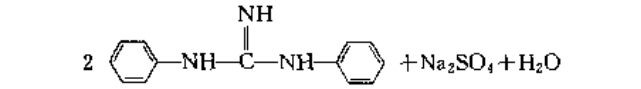
该类促进剂一般都是先由苯胺或相应的取代苯胺与二硫化碳缩合制得二苯基或二取代苯基硫脲，然后在铅盐和铵盐存在下脱硫，再经中和得到产品。以二苯胍为例，其合成过程是，先由二硫化碳与苯胺缩合制得二苯基硫脲，再与氧化铅、氢氧化铵与硫酸铵在 40～70℃下脱硫得到二苯胍的硫酸盐，经提纯、过滤、中和得到二苯胍[62]。



(3)



(4)

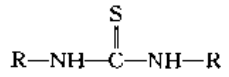


二苯胍

胍类属于碱性促进剂，为合成橡胶及天然橡胶的中速促进剂。单独使用胍类促进剂时，硫化起步较迟，操作安全性高，混练胶的贮存稳定性好，其硫化胶的最大特点是强度大，定伸应力高。但由于橡胶中形成大量的多硫键，致使硫化胶的耐老化性能差，易发生龟裂及压缩变形。此外，该类促进剂受光照射后会变色，有污染性，不适于白色及浅色制品。

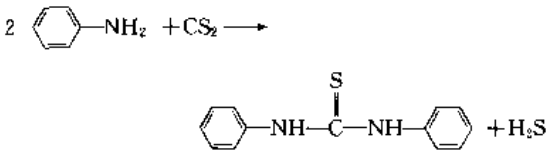
3.6.2. 硫 脲 类

硫脲类促进剂具有如下通式



式中，R 为芳基或烷基。

此类促进剂一般都采用胺与二硫化碳的缩合反应合成。以促进剂 CA（*N*，*N*′ 二苯基硫脲）为例，合成过程是：将二硫化碳和苯胺在 35℃和 5.07×10^4Pa（0.5kgf/cm²）的压力下缩合后，经水洗、吸滤和干燥可得到产品[63]。

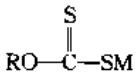


促进剂 CA

该类促进剂的促进效力低，且焦烧性能差，所以在二烯类橡胶中已很少使用，但对于氯丁胶的硫化却具有独特的效能，其硫化胶具有良好的拉伸强度、硬度、压缩永久变形等性能，近年来新发展的一些硫脲类促进剂几乎为氯丁胶专用。此外，在秋兰姆多硫化物等给硫体作硫化剂时，胍类具有活化剂的作用。

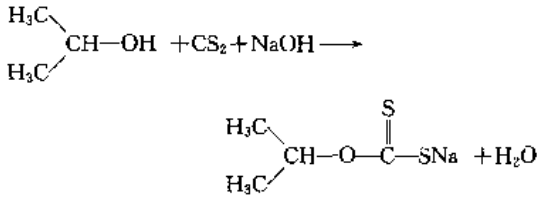
3.6.3. 黄原酸盐类

黄原酸盐类促进剂具有如下通式



式中，M 为钠、钾、锌等金属。

黄原酸盐类促进剂一般都由醇和二硫化碳在氢氧化钠存在下反应制得。例如异丙醇、二硫化碳和氢氧化钠在低于 20℃的条件下反应即可制得促进剂 SIP（异丙基黄原酸钠）[63]。



促进剂 SIP

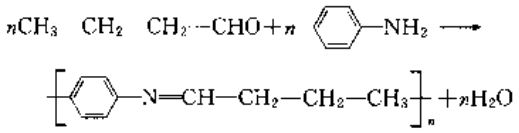
黄原酸盐类属于酸性超速促进剂，其促进作用快，但硫化平坦性差，贮存稳定性差。一般不用于干胶胶料，多数用于乳胶和低温硫化胶浆。其最大特点是，当胶乳中有氨存在时不发生早期硫化，因此被广泛用于天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等胶乳的热空气快速硫化工艺中。

3.6.4. 醛氨和醛胺类

醛氨类是指脂肪族醛和氨的反应产物，结构简单，常用产品只有六亚甲基四胺和乙醛氨两种。这类促进剂属

于弱促进剂，作用缓慢，硫化临界温度140℃，温度低时不太活泼，焦烧危险性小，一般作辅助促进剂使用。

醛胺类是脂肪族醛与脂肪胺或芳胺的缩合产物，产品结构非常复杂，很难用准确的化学结构式表示。这类促进剂的合成一般是在酸性催化剂存在下，先由醛与胺制得薛夫碱，然后聚合而得产品。促进剂808的合成过程是，将苯胺加入95%以上的丁醛溶液中，在搅拌下进行缩聚，缩聚温度30℃，然后经回流、水蒸气蒸馏、减压蒸馏、冷却得到产品[64]。



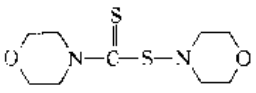
促进剂808

醛胺类促进剂在硫化特性和工艺性能方面差别很大。一般来说，这类促进剂是比较弱的，但丁醛苯胺（促进剂808）是一种比较强的促进剂。该类促进剂硫化平坦性好，能够制得耐老化性能极好的硫化胶，多作为与炭黑配合的工业用橡胶制品的促进剂，因多数具有污染性，且遇光遇热变色，故不适于浅色胶料。在实际配合中，醛胺类还经常用作辅助促进剂用于厚壁制品。

3.7. 促进剂的最新发展

3.7.1. 新产品开发

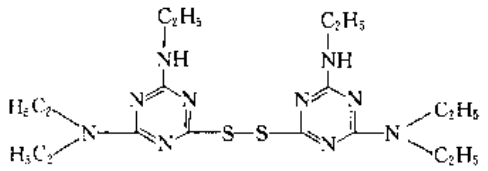
次磺酰胺类是发展最快的一类促进剂，近年来又有一些新的品种推出，如美国Goodrich公司开发的Cure-rite 18是一种硫代氨基甲酰次磺酰胺，结构如下：



该产品硫化速度快，促进效能高，加工安全性好，可用于天然橡胶、丁苯橡胶和三元乙丙橡胶[65]。

除此之外，专利中还报道了不少新结构的次磺酰胺类促进剂[66~70]，这些促进剂通过结构的改进，不同程度地提高了效果。

另外，Baydeg公司开发了牌号为Triacit 20的三嗪结构的促进剂[71]，结构如下：



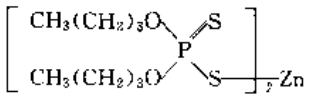
该促进剂比普通促进剂效能高，硫化速度快，而且加工安全，在天然胶中使用，用量低于次磺酰胺类。因为该类促进剂需要活化才能够发挥效能，所以Baydeg公司还研制了改进产品，如：

Triacit 21：20%Triacit 20+80%TMTM

Triacit 22：46%Triacit 20+46%DM+8%TMTD

Triacit 23：33%Triacit 20+33%DM+34%TMTD

联邦德国Rhein化学公司开发了二硫代磷酸盐类促进剂[72]，对三元乙丙橡胶的硫黄硫化有相当高的促进效能。其中效果好并已工业化的品种是Rhenocure PP，其结构如下：



二硫代磷酸盐促进剂除用于三元乙丙橡胶外，在其他二烯类橡胶中的应用也受到重视。当与噻唑类并用于天然橡胶，丁苯橡胶或顺丁橡胶时，在硫黄用量低于1%情况下，赋予硫化胶良好的耐热性和抗返原性，而且具有不变色、不喷霜，成本低的优点。

近年来，亚硝胺毒性越来越受到重视，一些配合剂厂家积极采取对策，开发了一系列新的促进剂产品。Akzo公司开发了牌号为Perkacit DP-TB_2TD的产品，本品也会产生亚硝胺，但属于对人体安全的，作为秋兰姆类的替代产品，在德国及整个欧洲引人注目[73]。Robinson Brothers公司推出了Robac AS100，与TB_2TD并用可代替TMTD，但硫化胶压缩变形较差[74]。Bayer公司开发的KA9131与DPG并用完全可以代替TMTD[75]。Deovule BG187是一种噻唑与二硫代磷酸盐类和碱性促进剂的混合物，专用于三元乙丙橡胶，与TB_2TD并用可获得快速硫化性[76]。Monsanto公司推出的Santocure TBSI是一种迟效性促进剂，在日本已经化学物质审查法许可[77]。Bayer公司还商业化了Vulkacit AMZ。日本大内新兴公司1993年3月工业化生产了Nocceler-TOT-N，且单独使用或与ZTC及CZ并用时，不会产生亚硝胺，并用体系具有良好的耐焦烧特性[78]。

3.7.2. 就地型促进剂

就地型(in situ)促进剂[79]的出现是在改进加工安全性、提高硫化速度方面的一个新的尝试。其基本思路是向橡胶中加入两种组分，这两种组分在炼胶过程中是稳定的，但在硫化温度下，一种组分分解放出二硫化碳，另一组分分解放出胺或亚胺，两种产物就地化合生成二硫代氨基甲酸盐，发挥其快速促进效果。

作为二硫化碳源的组分，一般是硫代羧酸酯，而作为胺或亚胺源的组分一般为封端的异氰酸酯化合物。因为两种组分在炼胶过程中保持稳定，所以保证了加工安全性，就地形成的二硫代氨基甲酸盐属于超速促进剂，可达到快速硫化的目的。

3.7.3. 产品形态的开发

改进硫化体系安全性的另一种作法是对促进剂进行

表面包覆。包覆膜在炼胶过程中是稳定的，可以保护里面的促进剂不发生变化，而在硫化温度下，包覆膜熔化，促进剂将发挥作用。

此项技术的关键在于选择适宜的包膜物质，首先要求该物质易成膜，熔点在规定的范围内，还要求不影响硫化胶的性能。从已有的研究成果来看，聚酰胺类高分子材料，作为成膜物质，综合性能较好。由于包覆物质和包覆技术方面还存在某些尚未完全解决的课题，实际上该技术还只限于研究阶段。

一般的促进剂为粉状，在称量、配合等操作中易飞扬，造成粉尘污染。为了改善生产的卫生性并适应连续化操作的要求，通常对其进行造粒。但从分散性的角度考虑，粉状促进剂分散性优于粒状，因此，如何获得分散性与飞扬性之间的平衡，是造粒中一个值得研究的问题。鉴于此，有人建议将促进剂与蜡混合熔融之后，以一定的量滴到冷却板上，制得一种半颗粒状物，可以解决分散性与飞扬性之间的矛盾，获得两全效果，这种方法已在工业生产中较多使用[80]。

3.7.4. 复合促进剂

橡胶工业对促进剂的性能要求是多方面的，然而单一的组成往往难于满足这些需求，为了得到理想的效果，经常需要将多种促进剂或促进剂与其他配合剂复合使用。近年来，从简化配料手续出发，这类促进剂多由配合剂厂家掺合后再出厂。促进剂之间复合使用，可相互取长补短，增大促进效力，延缓焦烧，并可改善其硫化特性和使用性能，使制品质量提高。

促进剂 DM、促进剂 H 和促进剂 D 的复合使用已为大多数人熟悉，这种配合简称促进剂 F。它是天然橡胶及丁苯橡胶、顺丁橡胶等合成橡胶用迟效性促进剂，焦烧延缓，硫化速度快，硫化平坦性好，硫化时胶料易于流动，硫化橡胶的拉伸强度、耐老化性能优良。

促进剂 NOBS 和 DM 的复合物作为迟效性促进剂，在含有补强剂炭黑的胶料中操作安全性比促进剂 CZ 更高，可改善硫化胶的耐磨性和抗曲挠性能，而且硫化胶的拉伸强度、定伸应力和弹性均较高，适于制造轮胎、工业制品、胶管、胶带、胶鞋等。

此外，促进剂 DZ 和 CZ，经常复合使用，以代替 NOBS，这也被作为解决亚硝胺问题的有效方法之一。当 DZ 和 CZ 以一定的比例配合时，性能可优于 NOBS[81]。有时为了改善某一方面的性能，也采用复合型促进剂，例如，DCP (40%)、MD 和 PZ 的复合促进剂可改善硫化胶的耐热性；DM 与 TMTD 的复合使用硫化胶具有较低的压缩永久变形；促进剂 M 和 PZ 复合，可大大缩短硫化时间；促进剂 TMTD 与 CZ 配合，可改善焦烧性能和喷霜；DM 和 TMTD、PZ 配合可以得到优良的耐喷霜性能[82]。

4. 硫化活性剂

4.1. 概　述

某些物质配入橡胶之后，能够增加促进剂的活性，使其更充分地发挥效能，从而达到减少促进剂用量或缩短硫化时间的目的，这类物质称作硫化活性剂。

硫化活性剂一般分为无机活性剂和有机活性剂两类。无机活性剂主要是金属氧化物、氢氧化物和碱式碳酸盐等，其中最重要的品种是氧化锌。有机活性剂主要是硬脂酸、软脂酸、油酸、月桂酸等脂肪酸类，其次是弱的胺类、皂类、多元醇及氨基醇等。应用最广泛的有机活性剂是硬脂酸。

硫化活性剂的特点是：少量加入到胶料中即可大大提高硫化度，而且在多数场合，如果不使用活性剂，硫化作用就不能产生。

4.2. 氧 化 锌

4.2.1. 合成及物性

参见锌化合物。

4.2.2. 作用机理

氧化锌在硫化中的作用机理一般解释为，它在橡胶的硫黄硫化过程中生成了硫化锌。虽然实验表明硫黄与氧化锌直接反应不生成硫化锌，只有硫化氢与氧化锌反应才生成硫化锌，然而已经知道，在硫化过程中，硫黄与橡胶烃分子交联反应时有硫化氢生成，因此，氧化锌能够与硫化体系中生成的硫化氢反应。氧化锌的作用就在于它将硫化氢以硫化锌的方式固定下来，使硫化氢不断从反应体系中移出，从而破坏了橡胶烃与硫黄之间的平衡，使其向着有利于交联的方向进行[83]。

4.2.3. 特性及应用

氧化锌是最重要的无机活性剂，它既能够加快硫化速度，又可以提高硫化度。氧化锌粒子大小直接影响其活性，一般粒子越小，活性越强。同时，其粒子的大小对含某些促进剂的胶料硫化起步也有很大影响，比如对含次磺酰胺促进剂的胶料，细粒子的氧化锌比粗粒子者对硫化起步的延迟作用更大。粒子细小的氧化锌在较小用量下即可获得满意的硫化度。当制造透明橡胶制品及与食品接触的橡胶制品时，用量宜小，粒子宜细，一般添加 3～5份即可对硫化产生充分的活化作用。用量继续增加时，因出现填充效应，定伸应力仍能提高，当用量相当高时，特别是用细粒氧化锌时，胶料有明显变硬的倾向，可防止无模硫化制品的变形。

氧化锌主要用作天然橡胶、合成橡胶及乳胶的硫化

活性剂，其次是用作补强剂和着色剂，在氯丁胶中作硫化剂使用，还可增加导热性能，可以直接加入橡胶，也可以水分散体的形式加入乳胶。

由于氧化锌奇缺，减少它在胶料中的用量显得特别重要。已有人将促进剂M、TMTD同氧化锌按0.5∶50∶0.5的比例制成一种中间络合物，然后将该体系用于高温硫化，明显减少了氧化锌的用量。

4.3. 硬脂酸

4.3.1. 制造及物性

参见高级脂肪酸。

4.3.2. 作用机理

脂肪酸作为硫化活性剂的作用机理目前还不十分明了，可能是与促进剂、硫黄、氧化锌形成了一种络合物，该络合物可看作是一种实际的硫化促进剂，其效能比单纯使用促进剂或促进剂与氧化锌时强。此外，脂肪酸具有软化剂的功用，能帮助其他配合剂在混炼时均匀地分散于胶料中，充分发挥各自的性能。

4.3.3. 特性及应用

硬脂酸可使硫化胶的定伸应力、拉伸强度、硬度和活性达到最佳值。作为活性剂使用，可以得到酸型活化作用，并能与金属氧化物形成可溶性盐，增加金属氧化剂对促进剂的活化能力。硬脂酸在胶料中是氢离子和硬脂酸根离子的来源，在硫化体系中起缓冲作用，尤其是有氧化锌存在时，硬脂酸还是自由基反应氢原子的来源。

硬脂酸可用于天然橡胶、乳胶以及丁基橡胶除外的合成橡胶，用量一般为0.5～2份，用量超过一定限度后即显示软化效果，有碍于力学性能的提高，并有喷霜之弊，但在配合炭黑的场合，可适当增加其用量，以利于操作。

一般脂肪酸都是从油脂和植物油制取的，因而要受资源的限制。近年来，有人研究了使用泥煤加工产品泥煤蜡代替硬脂酸，用于橡胶硫化活性剂。泥煤蜡是一种黄棕色无毒固体物质，主要成分为C_{20}～C_{30}的高级脂肪酸，也含有少量的C_{24}～C_{31}高级单分子醇，等量代替硬脂酸用于丁腈橡胶、丁苯橡胶和异戊橡胶都表现出优于硬脂酸的效果，其硫化胶300%定伸应力和伸长率比含硬脂酸的硫化胶高得多。除此之外，泥煤蜡还兼具软化剂性能，其硫化胶的耐热老化性能及耐屈挠疲劳性能均优于硬脂酸，是一种很有发展前景的多功能硫化活性剂[84]。最近Schill & Seiacher公司推出的Struktol系列，为脂肪族和芳香族羧酸盐的混合物，除具有活性剂的作用外，还有助于改善胶料的加工工艺性能，受到普遍关注[85]。

5. 防焦剂

5.1. 概 述

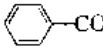
橡胶工业中，由生胶到制品一般要经过塑炼、混炼、压延、压出及硫化等一系列过程，在硫化之前的各加工操作及中间存放过程中，由于机械生热及高温环境的作用，胶料往往产生早期硫化，致使其塑性降低，难以继续加工并造成次品或废品，这种早期硫化现象称作焦烧。研究发现，在体系中配合少量适当的物质可以防止焦烧现象的发生，这类仅以少量加入，即可防止胶料在操作期间产生早期硫化，同时又不影响促进剂在硫化温度下正常发挥作用的物质称作防焦剂或硫化延缓剂。使用防焦剂提高了胶料的操作安全性，增加胶料、胶浆的贮存期。

焦烧问题是现代橡胶加工中一个重要技术问题，尽管控制焦烧有很多措施，但最简单有效的办法还是使用防焦剂。

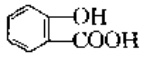
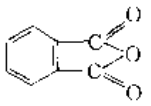
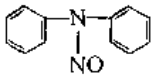
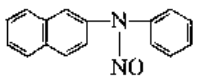
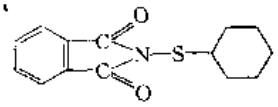
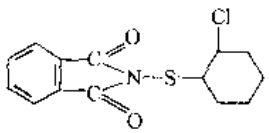
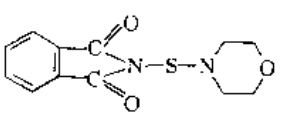
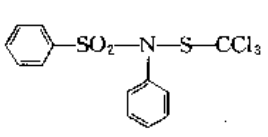
理想的防焦剂应具备如下特点：(1) 延长焦烧时间，提高胶料在高温下的加工安全性；(2) 不影响硫化速度，即不延长总的硫化时间；(3) 本身不具有交联作用；(4) 对硫化胶的表观性能、力学性能和化学性能无不良影响；(5) 易分散，不喷霜，不污染，不变色，不产生气泡。

常用的防焦剂大多数为有机化合物，按其化学结构可分为亚硝基化合物类，有机酸类和次磺酰胺类。部分工业化防焦剂参见表3。

表3 部分典型防焦剂

类别	化学名称	CAS登录号	结 构 式	物理性质	LD_{50}(急性经口①) mg/kg	主要应用	代表的产品牌号及生产者
有机酸类	苯甲酸	[65-85-0]		白色结晶，密度1.27g/cm³，熔点不低于120℃，沸点249℃	2530	天然橡胶，合成橡胶及胶浆	Raterder BA，Akron Vulkalent GK，Mobay 苯甲酸，无锡农药厂 青岛红旗化工厂

续表

类别	化学名称	CAS 登录号	结　构　式	物理性质	LD_{50}(急性经口①) mg/kg	主要应用	代表的产品牌号及生产者
有机酸类	水杨酸	[69-72 7]		白色针状结晶或结晶性粉末，熔点159℃	890	天然橡胶，合成橡胶及胶浆	Retarder,W,Du Pont Vulcatsrd SA,Vulnax Retarder SAX,Akron 水杨酸，吉化公司染料厂 常州第三制药厂
	邻苯二甲酸酐(PA)	[85-44-9]		白色针状结晶，密度1.53g/cm³，熔点不低于130℃，沸点284.5℃	4020	天然橡胶，异戊橡胶，顺丁橡胶，丁苯橡胶和丁腈橡胶	Retarder B-C,Shinko Retarder PA,Anchor Sconoc 7,Ouchi Shinko 邻苯二甲酸酐， 北京化工二厂 天津溶剂厂
亚硝基物类	*N* 亚硝基二苯胺(NDPA)	[86-30-6]		淡黄色结晶粉末，熔点不低于63℃，密度1.24g/cm³	3000	天然橡胶以及丁基橡胶以外的合成橡胶	Goodrite Vultrol， Goodrich Redax,Vanderbilt Vulkalent A,Mobay 防焦剂 NA，重庆川庆化工厂
	N-亚硝基-*N*-苯基-2-萘胺(NPBN)	[5488-33-3]		灰褐色粉末，熔点不低于90℃		天然橡胶，丁苯橡胶和丁腈橡胶	
次磺酰胺类	*N*-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺(CTP)	[17796-82-6]		浅褐色结晶，密度1.25～1.35g/cm³，熔点90℃以上	2600	合成橡胶和天然橡胶	Santogard PVI,Harwick Monsanto PVI,Elastochem Vulkalent G,Bayer 防焦剂 CTP，沈阳有机化工二厂
	N-(β-氯代环己基)硫代邻苯二甲酰亚胺(CTTP)	[59939-44-5]		白色固体，熔点 139～140℃		合成橡胶及天然橡胶	防焦剂 TTP，西北大学
	N-吗啉硫代邻苯二甲酰亚胺(MTP)	[52049-33-9]		白色固体，熔点 210℃		天然橡胶和丁腈橡胶	防焦剂 MTP，西北橡胶工业制品研究所
	N-三氯甲基硫代-*N*-苯基磺酰胺(E)	[2280-49-1]		白色粉末，熔点约110℃，密度1.68g/cm³		天然橡胶及合成橡胶	Vulkalent E,Bayer Mobay 防焦剂 E，西北橡胶工业制品研究所

① 除有具体说明外，均为大白鼠经口毒性数据。

5.2. 亚硝基化合物类

亚硝基化合物是使用最广泛的一类防焦剂，主要品种有*N*-亚硝基二苯胺，*N*-亚硝基-*N*-苯基-2-萘胺、*N*-亚硝基-2,2,4 三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物等。

5.2.1. 作用机理

亚硝基化合物在一定的温度下发生分解而产生自由基。作为防焦剂的作用机理一般解释为，这些自由基起硫黄接受体的作用，从而延迟了硫化。以*N*-亚硝基二苯胺为例，分解反应如下：

$$(C_6H_5)_2N{-}NO \xrightarrow{80^{\circ}C} (C_6H_5O)_2N\cdot + \cdot NO$$

N-亚硝基二苯胺与胺类防老剂并用时防焦效果下降，与上述机理相吻合。

5.2.2. 特性及应用

亚硝基化合物在加工温度下的防焦效果大，在硫化温度下对硫化基本上没有影响，对含有噻唑类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类，尤其是含噻唑-胍、噻唑-秋兰姆混合促进剂的胶料特别有效，适合于天然橡胶及部分合成橡胶。亚硝基化合物的缺点是，对橡胶有污染，能引起发泡，使机力学能降低。其代表性品种*N*-亚硝基二苯胺，用于防止因使用炉黑特别是中超耐磨和超耐磨炉黑而引起的焦烧具有特殊的效能，此外，对已经轻微焦烧的胶料具有复原作用，但易使胶料变黄，遇光严重变色，污染性大，因此，只限用于含炭黑的深色胶料，不适用于浅色胶料。

5.3. 有机酸类

有机酸是应用较早的一类防焦剂，主要品种有邻苯二甲酸酐、苯甲酸、邻羟基苯甲酸、马来酸等。

5.3.1. 作用机理

尽管有机酸类作为防焦剂使用历史已久，但其作用机理尚未明确。以邻苯二甲酸酐为例，已提出的典型理论主要包括：

(1) 从邻苯二甲酸酐与碱性促进剂并用显示出良好的防焦效果来看，其作用在于与碱性成分生成盐。

(2) 从邻苯二甲酸有很强的软化效果来看，其作用在于切断橡胶烃分子。

(3) 邻苯二甲酸酐与氧化锌和2-硫基苯并噻唑生成络合物，从而防止焦烧。反应如图10所示[86]。

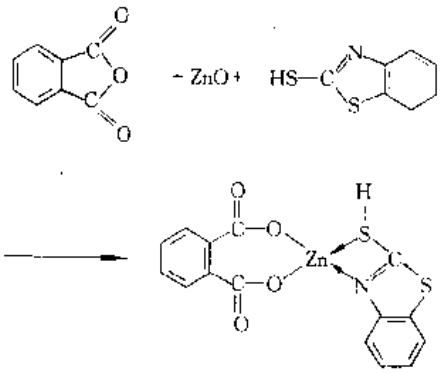


图10 邻苯二甲酸酐与氧化锌、2-硫基苯并噻唑的反应

(4) 氧化锌与硫化中产生的硫化氢反应生成硫化锌，能促进交联反应，而邻苯二甲酸酐的存在可以抑制硫化锌的生成。

5.3.2. 特性及应用

有机酸类防焦剂效果较亚硝基化合物差，但污染性小，可用于制备浅色或不污染邻近物料的深色制品，其代表性品种邻苯二甲酸酐是一种应用最广泛的有机原料，可用于天然橡胶、异戊橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶的防焦剂，对含有碱性促进剂的胶料及含有噻唑、噻唑-秋兰姆促进剂体系的胶料特别有效，但不适用于秋兰姆无硫硫化。有机酸类防焦剂的缺点是，降低硫化速度，促进硫化胶老化。

5.4. 次磺酰胺类化合物

5.4.1. 作用机理

次磺酰胺类防焦剂是70年代发展起来的一类新型防焦剂，主要品种有英国ICI公司的CTP，联邦德国Bayer公司的KA-9026和美国Goodyear公司的MTP等。

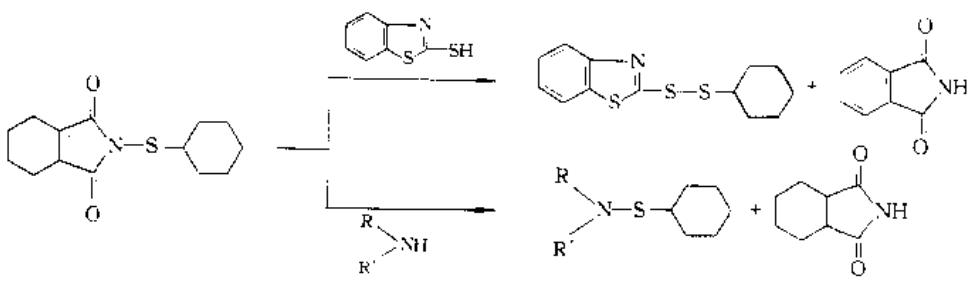


图11 CTP的防焦作用机理

以 CTP 为例，它在促进剂 M 存在的硫化体系中的防焦机理可以解释为：CTP 捕捉促进剂 M 形成 2-环己基二硫代苯并噻唑，或者与游离胺反应，从而延缓了促进剂与硫黄的作用时间（见图 11）[87]。

5.4.2. 特性及应用

次磺酰胺类防焦剂较好地克服了亚硝基化合物和有机酸防焦剂存在的不足，并且具有防焦效果好、用量少的优点。代表性品种 CTP 对所有硫黄硫化的二烯类和低不饱和度的橡胶，如天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶、异戊橡胶、顺丁橡胶、三元乙丙橡胶等，均具有良好的防焦效果，而且，和其他橡胶配合剂混合时，其活性不受影响，是一种很有效的防焦剂。

5.5. 防焦剂的发展

CTP 解决了传统防焦剂的一系列缺点，许多方面已接近理想的防焦剂的要求，在许多国家都有生产和应用，但是，防焦剂的开发非常活跃，竞争淘汰也很激烈。自 CTP 之后，又有大量的含 S　N 结构的新产品推出，尽管其中的部分产品并没有实现工业化，但专利报道已表明，这些新的化合物在许多性能方面已明显超过了以往的牌号。在工业化的产品中，有日本三新公司推出的全效率防焦剂 APR、住友公司开发的スミタートメレ[87]、ICI 公司推出的 Vulcatard PSR[88]等。据称 ICI 公司的 PSR 性能已超过 CTP。1987 年 Monsanto 公司还推出了一种牌号为 Sandogard HTM 的防焦剂，以代替几年前推向市场的 CTP。预计在短期内，CTP 仍将占防焦剂的主要地位，不久将会出现多种产品竞争市场的局面。

6. 防 老 剂

橡胶及其制品在加工、贮存和使用过程中，由于受内外因素的综合作用而引起橡胶物理化学性质和力学性能的逐步恶化，最后丧失使用价值。这种变化叫做橡胶老化。表观上表现为龟裂、发粘、硬化、软化、粉化、变色、长霉等。引起橡胶老化的内外因素主要有氧、臭氧、热、光（特别是紫外光）、机械应力、水分和其他因素（如化学介质、变价金属离子、高能辐射、电和生物等）。为了防止橡胶老化，制得耐用的橡胶制品，就要在橡胶合成过程中，特别是在胶料配合中加入能抑制上述各种老化现象的物质，这些物质概称为防老剂。根据对各种不同老化现象的防护作用，可把防老剂分为抗氧剂、抗臭氧剂（见抗氧剂和抗臭氧剂）、有害金属抑制剂，紫外线吸收剂、防霉剂等。由于紫外线吸收剂和防霉剂两类物质防护作用比较特殊，习惯上不称作防老剂，而将另列单类。

7. 紫外线吸收剂

见光稳定剂。

8. 抗静电剂

见抗静电剂。

9. 阻燃剂

见阻燃剂。

10. 补强填充剂

见碳　4. 炭黑；填料。

11. 软 化 剂

11.1. 概　述

软化剂是橡胶加工过程中使用的一种改善加工性的操作配合剂。它的使用不仅能够改善胶料的塑性，降低胶料的粘度和混炼温度，节省轧炼时的动力消耗，而且能降低硫化胶的硬度，提高硫化胶的性能，对压延和挤出加工具有润滑作用。同时，软化剂能改善其他配合剂的分散与混合，这对于炭黑补强橡胶体系中炭黑的分散尤为重要，因此，软化剂的使用越来越受到重视。

软化剂可削弱在聚合物分子间的引力，在分子间起润滑剂的作用。这一点与增塑剂的作用类似，然而增塑剂都是经化学合成制备的，主要用于塑料，而软化剂则大多来源于天然物质，几乎全部应用于橡胶。

根据其来源不同，软化剂主要分为石油系软化剂、煤焦油系软化剂、松油系软化剂、脂肪油系软化剂和合成增塑剂。

11.2. 石油系软化剂

石油系软化剂是随着合成橡胶的发展而广泛应用的一类软化剂，主要用于生产充油合成橡胶，这些充油橡胶加工性能好，成本低，并能保持橡胶的特性，是合成橡胶的一个重大变革。最早问世的充油橡胶是充油丁苯橡胶，因为胶料性能优良，后来已发展到天然橡胶和大多数合成橡胶。使用的软化剂来源于原油分馏，是原油加工过程中从不同分馏线路抽出的专用油品，它是由链烷烃、环烷烃、芳烃和少量沥青质、含氮有机碱等组成的复杂混合物，其性质取决于所含各种烃类的构成。

在充油合成橡胶生产中，油的用量在 15%以上时一般称作填充油，14%以下时称作操作油。为了改善橡胶的加工性以及补强剂、填充剂的分散性，在开炼机、密炼机、压出机中加入的油又称作加工油，按规定，其用量在 14%以下。

在作为软化剂使用的油品中，饱和链烷烃原子数占碳原子数 50%以上时称为链烷油，环烷烃碳原子数占 30%～40%者称为环烷油，芳烃碳原子数占 35%以上者称为芳烃油。一般，链烷油与橡胶相容性差，加工性能差，

但对橡胶物性影响较小，用作一般的软化剂，用量小于15%；芳烃油与橡胶的相容性优良，用量可高达30%以上；环烷油性能介于两者之间，此外，许多石油产品也可作橡胶软化剂使用，这类产品包括机械油、高速机械油、合成锭子油、变压器油、重柴油、工业凡士林、软化重油等。

石油裂解所得的轻焦油中C_4～C_5以上的液态不饱和烃，在氯化铝等催化剂存在下共聚得到的石油树脂，也是一种常用的橡胶软化剂，在天然橡胶和合成橡胶中应用，有良好的补强软化作用，添加5%石油树脂的胶料与未添加者相比，定伸应力、伸长率、拉伸强度提高20%～30%。

11.3. 焦油系软化剂

焦油系软化剂主要指煤焦油、沥青、古马隆-茚树脂等从煤焦油得到或加工而得的产品。这类软化剂与橡胶相容性好，并能提高橡胶的耐老化性能，但对硫化促进剂有抑制作用，同时，还存在脆化温度高的缺点。

煤焦油的主要成分是芳香稠环烃和杂环化合物，所以和橡胶相容性良好，为极有效的活性软化剂，有助于塑炼、压延、挤出等加工。主要作为再生胶脱硫软化剂，也可作为黑色低级胶料的软化剂。该产品在胶料中能溶解硫黄，因而可阻止硫黄的喷出。煤焦油中含有的少量酚类物质，对胶料有一定的防老化作用。

石油沥青系石油蒸馏的残渣，煤沥青是煤焦油提炼后的残渣，作为软化剂使用能提高胶料的粘性，且对橡胶有补强作用。由于沥青与硫黄作用会生成不溶性物质，所以有延迟硫化的作用，使用时应略增加硫黄的用量。

古马隆-茚树脂主要由煤焦油的溶剂石脑油馏分加工而得(参见13. 增粘剂)。它对天然橡胶的作用并不十分显著，但可使合成橡胶胶料的可塑性、粘性增加，并改善填充剂的分散性。古马隆-茚树脂在化学上是中性的，能耐弱的酸和碱，对硫化过程影响较小，不变质，所以不会引起橡胶的老化，可以用于白色制品，且效果优于一般的软化剂。

11.4. 松油系软化剂

松油系软化剂是指松焦油、妥尔油等从松脂得到的产品。这类软化剂中多含有有机成分，能提高胶料的粘性，有助于其他配合剂的分散，但一般对硫化过程有延迟作用。

松焦油由松明子、松根干馏产物分离而得，成分复杂。它属于溶剂型软化剂，软化力强，能增加天然橡胶的粘性，改善炭黑等填充剂的分散性。由于松焦油具有一定的酸性，有延迟硫化的作用，与炭黑配合时有助于减少焦烧，不宜用于丁苯橡胶、丁腈橡胶等合成橡胶，可大量用作再生胶的脱硫剂。

妥尔油是造纸厂用松木为原料以硫酸盐法制木浆过程中的副产物，主要成分是各种脂肪酸和树脂酸的混合物。粗妥尔油可直接用作橡胶软化剂；氧化改性得到的精制妥尔油，是优良的橡胶再生软化剂，适用于水油法和油法再生胶的生产；其软化效果近似于松焦油，可使再生胶光滑柔软，并有一定的粘性、可塑性和较高的强力，同时，不存在返黄的弊病。

11.5. 脂肪油系软化剂

脂肪油系软化剂是指天然油脂及其衍生物，如植物油、脂肪酸及其加工产品等。一般，植物油与橡胶相容性差，仅少量用于天然胶。脂肪酸主要用于硫化活性剂，兼具软化剂的功效，有利于炭黑的分散，并能提高耐磨性。

硫化油膏是植物油与一氯化硫或硫黄的反应产物。精制菜籽油室温下与一氯化硫的反应产物称之为白油膏，不饱和植物油与15%～20%的硫黄的反应产物称之为黑油膏。硫化油膏能显著改善橡胶的加工性，在压延和挤出加工时能够防止橡胶的收缩和膨胀，得到具有平滑表面的橡胶制品，特别适宜于丁苯橡胶的压延加工。为了防止使用硫化油膏时出现过硫化现象，需适当减少促进剂的用量。

11.6. 合成增塑剂

部分酯类增塑剂作为软化剂使用，对于极性强的橡胶如丁腈橡胶、氯丁橡胶，特别是耐油性强的丁腈橡胶还是有效的。这些酯类产品包括邻苯二甲酸酯类(如DOP、DBP和BBP等)，磷酸酯类(如TCP、TOP等)，脂肪族二元酸酯(如DOS、DBS、DOZ和DOA等)，但这些产品的主要用途仍是塑料增塑剂(另见增塑剂)。

12. 塑解剂

12.1. 概述

生胶的塑炼是橡胶加工中的一个重要工序，借助于炼胶机强大的机械剪切作用，使橡胶分子断裂，粘度降低，从而达到适当的可塑度。实际操作中发现，某些化学物质可以明显提高塑炼效果，这类物质称作塑解剂或化学增塑剂。塑解剂可以通过化学作用加速橡胶分子的断裂，增强塑炼效果。大大缩短塑炼时间，节省能量和劳动力。国内外典型的塑解剂品种见表4。

理想的塑解剂应具备如下性能特点：

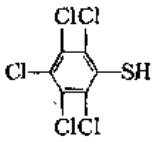
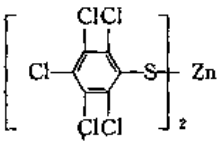
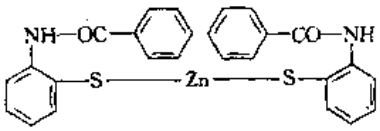
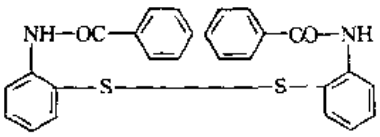
(1) 塑解作用大、适用性广，对胶种和塑炼温度的选择性小。

(2) 易分散，塑炼胶的存放稳定性好，无返原现象。

(3) 不影响胶料的焦烧安全性、硫化速度和硫化胶物性。

(4) 无毒，无臭，无味，不污染。

表 4　部分典型塑解剂

类别	化学名称	CAS 登录号	结　构　式	物理性质	LD_{50}(急性经口①) mg/kg	主要应用	代表的产品牌号及生产者
硫酚及盐类	五氯硫酚	[133-49-3]		灰色粉末，密度 1.70～1.83g/cm³，熔点 200～210℃		天然橡胶，丁苯橡胶和中等丙烯腈含量的丁腈橡胶	RPA No6,Du Pont Renacit V,Bayer 塑解剂 12-Ⅰ，沈阳有机化工二厂 五氯硫酚，武汉经河化工厂 浙江黄岩县化工厂
	五氯硫酚锌盐	[177-97-5]		灰白色粉末，密度 2.38g/cm³，340℃左右分解		天然橡胶，丁苯橡胶，顺丁橡胶和异戊橡胶	Endor,Du Pont Renacit Ⅳ,Bayer 五氯硫酚锌盐，沈阳有机化工二厂
	2-苯甲酰氨基硫酚锌盐	[30729-79-9]		灰白色至灰黄色粉末，熔点 190℃		天然橡胶和丁苯橡胶的低温塑解剂	Noctizer SZ，日本大内新兴 Pepton 65，Cyanamide
有机二硫化物	2,2′-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物	[2527-63-1]		黄色到深黄色或白色粉末，密度 1.35g/cm³ 左右，熔点 136～143℃		天然橡胶和丁苯橡胶	Noctizer SS，日本大内新兴 Peptazin BAFD，Chemapol Pepton 22，Cyanamide 塑解剂 12Ⅱ，沈阳有机化工二厂
复合物类	五氯硫酚为主的复合物	[39433-88-0] (Renacit Ⅶ)	五氯硫酚＋活化剂＋分散剂 五氯硫酚＋分散剂			天然橡胶，丁苯橡胶和丁腈橡胶	Renacit 7,Bayer 塑解剂 SJ-103，武汉经河化工厂 塑解剂 R1，沈阳有机化工二厂 塑解解 12-Ⅴ，浙江黄岩化工厂 Renacit 9,Bayer Peptizer PTP,Akron
	五氯硫酚锌盐为主的复合物		五氯硫酚锌盐＋硬脂酸＋石蜡 五氯硫酚锌盐＋活化剂			天然橡胶，丁苯橡胶，顺丁橡胶和异戊橡胶	Renacit Ⅳ/GR，Bayer 塑解剂 R2，沈阳有机化工二厂 塑解剂 R4，沈阳有机化工二厂 塑解剂 R3，沈阳有机化工二厂
	含有机二硫化物的复合物		2,2′-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物＋活性剂			天然橡胶和丁苯橡胶	Pepton 44，Cyanamide

① 除有具体说明外，均为大白鼠经口毒性数据。

橡胶工业中使用的塑解剂，从化学结构上分类，主要是硫酚类和有机二硫化物类。为了提高其效果，也经常配合一定的分散剂和活化剂。

12.2. 塑解剂作用机理

塑炼的实质就是使橡胶分子链断裂，分子量降低，从而获得适宜的可塑性。试验证明，橡胶在热、氧、机械力和易产生自由基的化合物的作用下，分子的主链和侧链都可以断裂，形成低分子自由基，这些自由基如果被稳定，就不会再重新聚合，橡胶分子即形成永久断裂。根据塑炼温度的高低，塑炼过程可分为低温塑炼(110℃以下)和高温塑炼(110℃以上)，前者以机械降解为主，后者以自动氧化降解为主。塑炼中橡胶分子断裂过程可表示如下：

低温塑炼

$$\sim\sim R\text{-}R'\sim\sim \xrightarrow{\text{机械能}} \sim\sim R\cdot + \cdot R'\sim\sim$$

橡胶烃　　橡胶自由基

无氧 $\rightarrow \sim\sim R\text{—}R' \sim\sim$

有氧 $\rightarrow \sim\sim ROO\cdot + \cdot OOR' \sim\sim$

(继续自动氧化降解或被稳定)

高温塑炼

$$R\text{—}R' + O_2 \longrightarrow R\cdot + R'(O)\cdot$$

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow R(O)\cdot$$

$$ROO\cdot(\text{或 } R'OO\cdot) + R''H \longrightarrow R(\text{或 } R')OOH + R''\cdot$$

(继续自动氧化降解)

由以上反应可知，无论是低温塑炼还是高温塑炼，氧都是不可缺少的重要因素，没有氧的存在，塑炼就不能获得预期的效果。

塑解剂的作用与氧相似，硫酚和有机二硫化物类塑解剂在塑炼温度下都可以分解成自由基，它们即可以作为自由基接受体与橡胶分子形成的自由基结合，使之稳定，又可作为引发剂，引发橡胶分子形成自由基加速自动氧化反应。以硫酚(R'SH)为例，稳定橡胶自由基的过程可表示为：

$$R\cdot + R'SH \longrightarrow RH + R'S\cdot$$

$$R\cdot + R'S\cdot \longrightarrow RSR'$$

硫酚类塑解剂引发橡胶自动氧化反应的过程可表示为：

$$R'SH + O_2 \longrightarrow R'S\cdot + HOO\cdot$$

$$R\text{—}R'' + HOO\cdot \longrightarrow R\cdot + ROOH$$

(继续自动氧化降解)

无论是低温还是高温塑炼中，塑解剂的上述两种功能兼而有之，只是在低温时以接受橡胶自由基为主，在高温时以引发橡胶分子自动氧化为主，这些作用的总效果是加速了橡胶分子链的降解速度，从而提高了塑炼效果。

12.3. 塑解剂的特性及应用

硫酚是应用最早的一类塑解剂，主要品种有五氯硫酚、2-萘硫酚、二甲基硫酚、4-叔丁基邻甲苯硫酚、蒽硫酚和二氯硫酚等。这类塑解剂有良好的低温塑炼效果，特别是芳环上有烷基或卤素原子取代时，塑炼作用更强。硫酚类化合物最大的缺点是有恶臭，所以已很少单独使用，一般使用其锌盐。锌盐效果略低于相应的硫酚，但臭味和毒性小于硫酚。应用最多的锌盐是五氯硫酚锌盐。为了提高塑炼效果，还经常将硫酚与其他配合剂复合使用，目前工业上使用的硫酚类塑解剂多是硫酚或其锌盐配合分散剂和活化剂构成的复合组分。

有机二硫化物臭味比硫酚小，其低温塑炼效果不及硫酚，但在高温下的塑炼效果较好，适用于120℃以上的高温塑炼。主要品种是2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物及其锌盐。为了提高性能，有机二硫化物中也经常配入分散剂和活化剂。

12.4. 塑解剂的新发展

塑解剂的最新发展是活化剂和复合技术的进展。新开发的产品几乎没有一种是单一的化合物，而是由硫酚或有机二硫化物掺合一定的分散剂和活化剂组成，也有的将硫酚同有机二硫化物复合使用。分散剂的种类比较复杂，而经常使用的活化剂主要是金属盐和金属络合物。

金属络合物早期也作为塑解剂使用，它是一类效能极佳的塑解剂，其作用与硫酚和有机二硫化物不同。它的金属原子可与氧形成松散的络合结构，削弱了O—O键的强度，使其易于分裂，起一种氧化催化剂的作用。但它们能够加速橡胶制品的老化，现已不作塑解剂作用。近年来，人们又发现它们在许多塑解剂成分中存在，例如美国Du Pont公司生产的塑解剂Ender中含有酞花青铁，联邦德国Bayer公司的Renacit Ⅶ和Rheinchemie公司的Aktiplast F中均含有乙酰基丙酮铁。这些含铁化合物都是向心配位的金属络合物(内络合物)，它们既能够加速橡胶的塑解，又对其老化性能无太大影响。据称，Renacit Ⅶ中的金属络合物有极强的塑炼效果，可达Renacit Ⅳ的250倍，在实验样品中曾发现有的达到600～700倍。

专利报道的金属络合物很多，在硫酚及其盐中应用，用量极小，为了改善其分散性，经常配用一定量的脂肪酸金属盐作为载体和分散剂。此外，日本大内新兴公司提出使用烷基或芳基取代的二肟衍生物的金属络合物作普通塑解剂的增效剂[89]，也有人将脂肪酸铁盐与硫酚及其盐并用，都收到了良好效果[90]。

13. 增粘剂

13.1. 概 述

随着橡胶工业的发展，合成橡胶产量增加很快，但是，合成橡胶的自粘性比天然胶差，给加工造成困难，致使制品的性能低劣。作为改善自粘性的一个重要措施，人们在胶料中引入了松香、古马隆-茚树脂、酚醛树脂等树脂状物。增粘剂添加到橡胶中，对胶料具有湿润能力，通过表面扩散或内部扩散，能够在一定的温度、压力、时间下产生高粘合性的物质叫做增粘剂。

目前可作为增粘剂的树脂品种很多，一般分为天然树脂及其衍生物和合成树脂两大类。其中，用量最大的是天然树脂及其衍生物，但近年来，随着子午线轮胎配套助剂的发展，合成树脂增粘剂发展很快，中国产量及需求量都有大幅度增长。

按照树脂类型，增粘剂主要分为松香类树脂、聚萜烯类树脂、烷基酚醛树脂、古马隆-茚树脂和石油树脂。

13.2. 松香类树脂

根据制造方法的不同，松香有脂松香、木松香和妥尔油松香等品种。脂松香系由松树切割后分泌出的树脂制得，木松香由溶剂抽出松树的根或枝块而得，妥尔油松香是制造硫酸盐木浆或牛皮纸浆时的副产物。

松香是多种树脂酸的混合物，有9种以上异构体，主要成分是松香酸(另见木材和林产化学品)。松香中的各种树脂酸的纯物质熔点范围为160～170℃，但在互混状态时，则成为软化点为70～80℃的不定形树脂状，这正好在增粘剂的使用范围。此外，由于松香中含有立体障碍大的氢化菲核，还使它具有很大的增塑效果。

松香中的树脂酸，有的含有共轭双键(如松香酸)，故反应性高，不稳定，易氧化，为了提高其耐氧化性，可通过改性将其制成氢化松香、歧化松香或聚合松香。另外，松香中的羧酸在苛刻条件下能成为形成过氧化物自由基的起点，为避免这一危害，一般将其制成各种醇类的酯化物，即松香酯，从而将羧基掩蔽起来。松香酯与松香一样也是一种效果良好的增粘剂，它与松香的共同缺点是耐热性差。

13.3. 聚萜烯类树脂

聚萜烯类树脂系由松节油中所含的萜烯类聚合而成。作为增粘剂使用的聚合物主要是β-蒎烯聚合物和α-蒎烯聚合物，这类聚合物由相应的萜烯在三氯化铝催化作用下合成。合成聚萜烯树脂的原料不同，树脂的物性不同，作为增粘剂使用的效果也各异。

与松香树脂相比，聚萜烯的增粘效果较差，但耐氧化性优良，耐热性一般也较好，主要使用于与浅色物品相粘接的透明胶带，适合的胶种包括天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶等。

13.4. 烷基酚醛树脂

烷基酚醛树脂系由烷基酚和甲醛在酸性催化剂的作用下缩合而成，为油溶性和热塑性的树脂。烷基酚醛树脂具有良好的增粘性能，主要用于合成橡胶以增加其自粘性，对硫化胶的物性无不良影响，甚至可改善硫化胶物性。

烷基酚醛树脂作为增粘剂的性能，与其结构及分子量分布有关。一般烷基的碳原子数越多，并且呈异构形的树脂，与橡胶的相容性大，增粘性也越高。

烷基酚醛树脂是目前应用性能较好的增粘剂类型，其主要品种对叔丁基酚醛树脂和对叔辛基酚醛树脂增粘剂已由中国山西省化工研究所投入生产，并通过化工部"八五"攻关项目鉴定，产品已替代进口用于子午胎引进项目助剂配套中。

13.5. 古马隆-茚树脂

从焦炉气中取得的轻油中的溶剂石脑油(160～180℃)含有约30%的古马隆、茚、苯乙烯及环戊二烯。溶剂石脑油经氢氧化钠和硫酸精制后，再进行精馏，取165～185℃的馏分，然后以硫酸、氧化铝、氧化钛或三氟化硼等作催化剂，在20～50℃下共聚，便得到古马隆-茚树脂。为了改善古马隆-茚树脂的耐光性，防止透明制品变黄，在生产古马隆-茚树脂时，可加压氢化，用漂白土处理或添加酚类抗氧剂。

适用作增粘剂的古马隆-茚树脂是常温下呈液状的产品或软化点70℃左右的产品。主要用于丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶中。其增粘效果不如烷基酚醛树脂，但价格很便宜。

13.6. 石油树脂

石油裂解副产的C_4、C_5以上的液态不饱和烃在氯化铝等催化剂存在下共聚，所得树脂状聚合物即为石油树脂。可作为增粘剂使用的石油树脂是脂肪族及环烷族石油树脂，其中，脂肪族石油树脂为C_4～C_5的聚合物，环烷族石油树脂是由芳香族石油树脂加氢制成的。这两类树脂与橡胶的相容性好，但由于含二烯烃成分多，不饱和性高，热稳定性差，其增粘效能比松香、聚萜烯树脂、烷基酚醛树脂等低，但比古马隆-茚树脂高，多用于丁苯橡胶的增粘。

14. 粘 合 剂

轮胎、胶管、胶带等橡胶制品，都是由橡胶与纤维或钢丝骨架材料组成的复合材料制品。这类制品使用性能的好坏，在很大程度上取决于橡胶与骨架材料的粘合水

平。为了大幅度提高橡胶与骨架材料的粘合水平，许多生产厂家在胶料配方中普遍采用粘合剂。

此处所讲的粘合剂，是指直接加入到胶料配方中，通过硫化使橡胶与骨架材料产生牢固粘合的一类配合剂。这类配合剂中应用最广泛，性能最好的是间甲白体系粘合剂和钴盐体系粘合剂[91]。

(1) 间甲白体系粘合剂 间甲白体系可简写作HRH体系或RFS体系，其组成包括三种材料："间"指间苯二酚，作为亚甲基接受体；"甲"指甲醛，通常指在硫化温度下能释放出甲醛的物质，称之为亚甲基给予体或甲醛给予体；"白"指白炭黑，即二氧化硅，是活性材料。其粘合的原理是亚甲基给予体释放出甲醛和亚甲基接受体生成间苯二酚甲醛树脂，通过树脂化反应实现橡胶和骨架材料的粘合。树脂化反应在硫化过程中完成。

白炭黑在间甲白体系中是一个重要组分，它在粘合反应中的作用有人认为它提供了活性硅烷醇表面，间接参加粘合反应；亦有人认为它带酸性，能迟延硫化，有利于粘合反应[92,93]。为了克服白炭黑粒子细，易飞扬的缺点，可把它和粘合剂做成混合物使用，比如与间苯二酚混合的RS-11和Cofill 11以及与粘合剂A混合的RA等。

亚甲基给予体可用六亚甲基四胺、粘合剂A(Cohedur A、HMMM)，后者为六羟甲基蜜胺的醚化物。

亚甲基接受体最常用的是间苯二酚，为了解决它的分散问题，可以把它和硬脂酸制成熔融混合物，粘合剂RS(Cohedur RS)就是这类产品。

为了使用方便，也可以把亚甲基给予体和接受体结合为一体，制成单组分粘合剂，比如粘合剂RL(Cohedur RL)，它是间苯二酚溶于粘合剂A的产物，含有稀释剂DBP(邻苯二甲酸二丁酯)。粘合剂RH(Resotropin)即六亚甲基四胺和间苯二酚的络合物。

这一体系的粘合剂还有Vulcabond SW(取代三嗪的衍生物)、粘合剂RE(R-6，间苯二酚乙醛树脂)，M-3(1-氮杂-5-羟甲基-3,7-二氧二环[3.3.0]辛烷)等。

这类粘合剂适用于橡胶(天然胶、合成胶)同尼龙、人造丝、聚酯、芳纶及钢丝之间的粘合。

(2) 钴盐体系粘合剂 虽然钴盐用于粘合胶料已有几十年历史，但对其粘合机理尚无定论。有人认为钴盐加入胶料后，硫化过程中它首先和硫黄反应，其产物形成橡胶和金属之间的化学结合，剩余的硫黄和橡胶产生交联[94]；有人认为如使用次磺酰胺做促进剂，硫化时形成次磺酰胺-钴盐-硫黄络合物，能促进粘合结构的形成。

橡胶工业中有实用意义的钴盐包括环烷酸钴、硬脂酸钴、癸酸钴以及硼酰化钴等。

含钴胶料对老化和过硫比较敏感，所以使用钴盐粘合剂时要慎重选用促进剂和防老剂。

这类粘合剂仅用于增进橡胶(天然胶、合成胶)与镀黄铜钢丝帘线之间的粘合，对镀锌钢丝也有一定的作用。

近年来发现钴盐和间甲白体系粘合剂并用，能产生协同效应，获得更高的粘合水平[95]。并用体系中钴盐最多用到1份，多于一份并不增加初始粘合力，反而对老化性能不利。

15. 润滑剂

见脱模剂和润滑剂。

16. 脱模剂

见脱模剂和润滑剂。

17. 发泡剂

见泡沫和发泡剂。

18. 再生活化剂

随着橡胶工业的发展，轮胎及各种橡胶制品的产耗量越来越大。为了节省资源，做到物尽其用，橡胶工业中需要把废旧和磨损的橡胶制品以及生产中的废料经过处理再生，制成再生胶使用。再生的过程是指废旧橡胶制品经机械粉碎、去除杂质之后在加热和配合剂的作用下脱硫的过程(另见橡胶的回收利用)。这个过程与生胶的高温塑炼颇为相似，可借催化的方法加速该过程的进行。再生活化剂就是硫化胶再生过程中添加到胶料中，以加速再生过程的物质。使用再生活化剂不仅可以大大缩短再生时间，提高劳动生产率，而且能够降低软化剂的用量，提高再生胶质量，改善工艺性能。

再生活化剂通过化学作用增加橡胶的塑性，其作用机理与塑解剂基本相同，大多数塑解剂都可作再生活化剂使用。

工业上使用的再生活化剂主要有以下三类：(1) 芳香族二硫化物；(2) 芳香族硫醇及其锌盐；(3) 胺类化合物。

芳香族二硫化物品种主要有二甲苯二硫化物、2,2'-硫代双(4,6-二叔丁基苯酚)、α-甲基苯乙烯化苯酚二硫化物、烷基苯酚二硫化物等，这是目前最有效的活化剂，活化能力高及无味，无污染性，适于高温使用，对于天然胶及再生胶的再生都有较高活性。

芳香族硫醇及其锌盐，主要作为塑解剂使用，但2-萘硫酚、五氯硫酚、五氯硫酚锌盐、4-叔丁基邻甲苯硫酚、二甲苯硫酚等也同样可作橡胶再生活化剂。这类物质适于低温使用，但活化效果不及二硫化物，且会使再生胶带有难闻的气味，对人的皮肤具有刺激作用，因而使用不及芳香族二硫化物广泛。

作为再生活化剂使用的胺类化合物主要是脂肪族胺化合物，这类物质可用于碱法再生胶的制备，使用长链脂肪族胺化合物活化的再生胶具有良好的物理性能，适于合成胶的再生，如十二烷基胺对丁苯橡胶及天然橡胶与

丁苯橡胶的混合物具有良好的再生效果。

19. 偶联剂

19.1. 概　述

为了调节和改善橡胶制品的物理性能，碳酸钙、陶土、炭黑之类化学性能较稳定的无机化合物作为填充剂加入到橡胶体系，但由于胶料属于有机体系，与无机填充剂之间的亲和力较差，简单地将其混合在一起，会出现常见的"油、水"现象，两者互不相容。偶联剂就是能够改善无机物与有机物之间的相容性，增进无机物与有机物之间粘合性能的助剂。

偶联剂是一类具有两性结构的物质，它的分子中的一部分基团可与无机物表面的化学基团反应，形成强固的化学键合；另一部分基团则有亲有机物的性质，可与有机分子反应或物理缠结，从而把两种性质不相同的材料牢固结合起来。

目前广泛使用的偶联剂主要是有机络类、硅烷类、钛酸酯类、已报道的偶联剂品种还有锆类、铝酸酯类、铝钛复合偶联剂等。

19.2. 有机铬类

有机铬类是50年代初期开发的一类偶联剂，系不饱和有机酸与三价铬原子形成的配价型金属络合物，代表品种是甲基丙烯酸-氯化铬的络合物，主要用于玻璃纤维增强塑料。

19.3. 硅烷类

硅烷类是美国联合碳化物公司(UCC)为玻璃纤维增强塑料开发的一类偶联剂。可用于橡胶的品种有苯胺甲基三乙氧基硅烷、苯胺甲基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷、*N*-β(氨基乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷等，主要用于橡胶与白炭黑等无机填料的偶联(另见*硅化合物　2. 有机硅化合物*)。

19.4. 钛酸酯类

钛酸酯是美国肯里奇(Kenrich)石油化学公司1975年开发的一类新型偶联剂)，对于热塑性聚合物与干燥填充剂有良好的偶联效能。根据分子结构，钛酸酯偶联剂可分为单烷氧基型、单烷氧基焦磷酸酯型、螯合型和配位体型。

单烷氧基型钛酸酯特别适合于不含游离水，只含化学键合水或物理键合水的干燥填料体系，如碳酸钙、水合氧化铝等；单烷氧基焦磷酸酯型适合于含湿量较高的填料体系，如陶土、滑石粉等；螯合型适合于高湿填料和含水聚合物体系，如湿法二氧化硅、陶土、滑石粉、硅酸铝、炭黑等；配位体型适用于多种填充体系。其中单烷氧基型钛酸酯在橡胶中应用最广，其代表品种有三异硬脂酰基钛酸异丙酯、二油酰基钛酸亚乙酯、三油酰基钛酸异丙酯等，主要用于丁腈橡胶及氯丁橡胶的白炭黑填充体系。

19.5. 其　他

美国卡维东(Cavedon)化学公司1983年开发了锆类偶联剂，该类产品是含有铝酸锆的低分子量无机聚合物，其分子上络合着两种有机配位基，一种配位基可赋予偶联剂良好的羟基稳定性和水解稳定性，另一种配位基可赋予其良好的有机反应性。商品化的锆类偶联剂品种有7个，适用于聚烯烃、聚酯、环氧树脂、聚酰胺、丙烯酸类树脂、聚氨酯、合成橡胶等不同的聚合物，其中Cave Mod S适合于丁腈橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶和三元乙丙橡胶等，对炭黑填料特别有效。

为了降低钛酸酯偶联剂的成本，近年来出现了一些新的偶联剂品种。福建师范大学高分子实验厂开发了DL系列铝酸酯类偶联剂，其结构和性能与钛酸酯类似，由于铝比钛价廉，成本相对降低。山西省化工研究所也成功开发了OL—AT1618铝钛复合偶联剂，该产品以铝代替部分钛作为合成偶联剂的中心原子，使成本得以降低，且兼具钛酸酯和铝酸酯的双重特色，其偶联效果优于单一的钛酸酯、铝酸酯或钛酸酯与铝酸酯的简单混合物。

参考文献

[1] Goodyear, Ch., "Gum Elastic and Its Varietes with a Detailed Accountof Its Application and Uses and the Discovery Vulcanization", New Haven, 1855.

[2] Hancock, Th., Personol Narrative, 1857.

[3] Glazer, E. J., Schulman J. H., *J. Polymer Sci.*, **14**, 225 (1954).

[4] Ostromysslenski, I. I., *J. Russ. Phys. Chem.*, **47**, 1467 (1915).

[5] US3633(1844), Goodyear, Ch..

[6] Oenslager, G., *Ind. Engng. Chem.*, **25**, 232(1933).

[7] Bedford, C. W., Sebrell, L. B., *Ind. Engng. Chem.*, **13**, 1034(1921).

[8] Bruni, G., Romani, E., *Ind. Rubber Journ.*, **62**, 18 (1921).

[9] 吕世光，合成橡胶工业，11(2)，157(1988)。

[10] *Rubber World*, **195**(3), 6(1986).

[11] 李明东，余传文，橡胶工业，**41**(2)，109(1994)。

[12] Hofmann, W., *Kunststoffe*, **80**(7), 58(1990).

[13] Miles Moore, *Eur. Rubber. J.*, **172**(5), 20(1990).

[14] Maurice Bowtell, *Elastomorics*, **122**(11), 8(1990).

[15] 樊云峰，橡胶工业，**40**(8)，499(1993)。

[16] 小林幸夫，ポリマーダイジスト，**45**(10)，42(1993).

[17] Bras, J. Le., *Ksustschuk und Gummi*, **15**, 407(1962).

[18] Bressler, S. E. et al., *J. Techn. Phys.*, **42**, 577(1954).

[19] 藪田司朗,日本ゴム協会誌,**40**(10),687(1967).
[20] 吉川淳二ら,日本ゴム協会誌,**42**(8),583(1969).
[21] McGregor,"Silicons and Their Uses",p. 165,McGraw-Hill,1954.
[22] Dunham, M. L. et al., *Ind. Engng. Chem.*, **49**, 1373 (1957).
[23] Ailiger, G., Sjothun, I. J., "Vulcanization of Elastomers", p. 271, Reinhold Publishing Corp., New York,Chapman & Hall,Ltd.,London,1964.
[24] Hammick,D. L. ,*J. Chem. Soc.*,3105(1931).
[25] Van der Meer. S.,*Kunststoffe*,**37**,41(1947).
[26] Radcliff,R. R. et al.,"Lecture Given to a Meeting of the Deutschen Kautschuk-Gesellschaft",Cologne,1958.
[27] Baker,C. S. L. et al.,*Kautsch. Gummi Kunstst.*,**26**,540 (1973).
[28] 桜本裕助,日本ゴム協会誌,**49**(5),373(1976).
[29] Ghatge,N. D.,Dandge,D. K.,*Elastomerics*,**110**(3),35 (1978).
[30] DE2123638 (197), Akiyama, K., Makino, K. (Tokyo Shibaura Electric Co.,Ltd.).
[31] Krasheninnikov, N. A. et al., *Kauch. Rezina*, (3), 16 (1975).
[32] US 3000900(1960),Pliny Otto Tawney(United States Rubber Co.).
[33] Kovacic,P.,Hein,R. W.,*J. Am. Chem. Soc.*,**81**,1187 (1959).
[34] Nakamura, Y. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **49**(4), 1031(1976).
[35] *Intern. Polym. Science and Technol.*,(4),76(1977).
[36] Lithium Corp. of America Inc.,*Rubber World*,**163**(4), 48(1974).
[37] 程东虹译,橡胶译丛,(1),**10**(1994)。
[38] Fitch, A. et al., *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **42**, 880 (1989).
[39] Helt,W. F. et al.,*Rubber Would*,**204**,18(1991).
[40] Chattaraj,P. P. et al.,*Kautsch. Gummi Kunstst.*,**44**,555 (1991).
[41] 河岡豊,"加硫促進剤の使い方と理論",日本化学工業社,東京,1972.
[42] GB 1379127 (1975), Brown, J. P. et al. (Mansanto Ltd.).
[43] PL 86988 (1976), Bogdal. S. et al. (Politechnika Wroclawska).
[44] DE 2319634(1974),Barnikel,K. D. et al. (Bayer AG).
[45] Dogadkin,B. A.,*Kautschuk und Gummi*,**11**,81(1958).
[46] Bateman. L.,"The Chemistry and Physics of Rubberlike Substances",p. 543,Maclaren & Sons Ltd.,London,J. Wiley & Sons,New York,1963.
[47] DE 2349934(1974),Janin,R. (Rhône-Poulenc S. A.).
[48] DE 1900133(1969). Kinstler R. C. (American Cyanamid Co.).
[49] US 3600398 (1971), Svarz, J. J. et al. (Nalcochemical Co.).
[50] DE 2356686(1974),Janin,R. (Rhône-Poulenc S. A.).
[51] US 2807620 (1957), Robert, H. C. et al. (Monsanto Chemical Co.).
[52] US 3133966 (1964), Truna, W. R. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.,Inc.).
[53] US 3992448 (1976), Parkinson, A. R. (Goodyear Tire and Rubber Co.).
[54] Daescu,C.,*Bul. Stiint,Teh. Inst,Politeh. Timisara,Ser. Chim.*,**19**(2),243(1974).
[55] US 4175194(1979). Nash,L. H..
[56] Bevilacqua,E. M.,*Science*,**128**,840(1958).
[57] Binelstein,G.,Scheels,W.,*Rubber Chem. Technol.*,**33**, 361(1960).
[58] Dogadkin. B. A.,Beliatskaya. O. N.,*Rubber Chem. Technol.*,**33**,401(1960).
[59] BE 1187696 (1970), Rogers, E. (Monsanto Chemical Ltd.).
[60] Bruni, G., Romani, E., *Ind. Rubber Journ.*, **62**, 89 (1921).
[61] Craig,D. et al.,*J. Polymer Sci.*,**6**,1(1951).
[62] DE 2121807 (1972), Bilderback, J. W. (Goodyear Tire and Rubber Co.).
[63] JP-Kokai 101327 (1975), Yamazaki, N. et al. (Tinjin, Ltd.).
[64] Sprung,M. M.,*Chem. Rev.*,**26**,297(1940).
[65] DE 2324934(1973),Taylor,R. D. (Goodrich B. F. Co.).
[66] US 3629208 (1971), D'Amico, J. J. et al. (Monsanto Co.).
[67] US 3642804 (1972), D'Amico, J. J. et al. (Monsanto Co.).
[68] DE 2056762(1971). D'Amico. J. J.,(Monsanto Co.).
[69] JP-Kokai 36774 (1974), Sagawa, S. et al. (Sumitomo Chemical Co. Ltd.).
[70] USSR 265886(1971),Ignatov,V. A. et al.
[71] DE 2109244(1972),Kempermann. T. et al.,(Bayer).
[72] 特許公報 昭51—23537(1976),リユーデイグル・シユーバルト(バイエル・アクチエングゼルシヤフト).
[73] Jablnowski. T. L.,*Rubber World*,**206**,18(1992).
[74] Stevenson, A., Virde, R. S., *Kautsch.*, **44**(5), 445 (1991).
[75] Engels, H. W., *Kautsch. Gummi Kuntst.*, **43**(1), 992 (1990).
[76] Hofmann. W., *Kautsch. Gummi Kuntst.*, **45**(8), 642 (1992).
[77] Lederer. D. A., Zaper. M., *Rubber World*, **206**, 25 (1992).
[78] 日本ゴム協会誌,**66**(3),207(1993).
[79] 桜本裕助,日本ゴム協会誌,**49**(5),375(1976).
[80] 陈根度译,橡胶参考资料,**24**(3),64(1994)。

[81] 高波，橡胶工业，**41**(3)，138(1994)。
[82] 太智重光，染料と薬品，**37**(2)，11(1992).
[83] Marrison，N. S. ，Porter，M. ，*Rubber Chem. Technol.* ，**57**(1)，86(1984).
[84] 刘世杰摘译，橡胶译丛，(1)，15(1994)。
[85] 张涛、戴美英，橡胶工业，**41**(2)，68(1994)。
[86] Son，N. S. ，*Rubber Chem. Technol.* ，**49**(1)，118(1976).
[87] 小栗宏暉，ポリマーの友，**20**(1)，118(1983).
[88] DE 2337642(1974)，Ashton，S. ，Sharma. V. et al. (Imperial Chemical Industries Ltd.).
[89] 特許公報　昭 51—37210，高橋芳彦[大内新興化学(株)].
[90] 特許公報　昭 49—4299(住友化学工業株式会社).
[91] 郑正仁，黄崇期等编，《汽车轮胎制造与测试》，149～178 页，化学工业出版社，北京，1987 年。
[92] Hewitt，N. L. ，*Rubber Age*，**104**，59(1972).
[93] Creasey，J. R. ，*Rubber Chem. Tech.* ，**41**，1300(1968).
[94] Takeyama，T. ，Matsui，J. ，*Rubber Chem. Tech.* ，**42**，216～250(1969).
[95] Weening，W. E. ，*Gummi Asbest Kunststoffe*，**29**，749(1976).

基本参考文献

1. 王梦蛟、龚怀耀、薛广智主编，《橡胶工业手册·第二分册·配合剂》，增订版，化学工业出版社，北京，1989 年。
2. 山西省化工研究所编，《塑料橡胶加工助剂》，化学工业出版社，北京，1983 年。
3. 后藤邦夫，"プラスチックス　および　ゴム用添加剤実用便覧"，871～944 页，東京，日本化学工業社，1970 年.
4. 吕世光，橡胶工业，**28**(2～12)，1981。
5. W. 霍夫曼著，王梦蛟、曾泽新、汪岳新译，《橡胶硫化与硫化配合剂》，石油化学工业出版社，北京，1975 年。
6. 日本 CMC 编辑部编，吕世光译，《塑料橡胶用新型添加剂》，349～529 页，化学工业出版社，北京，1989 年。
7. 《合成材料助剂手册》编写组编，《合成材料助剂手册》，501～631 页，石油化学工业出版社，北京，1974 年。

xiangjiao zhipin

橡胶制品 Rubber Products

吕百龄 化学工业部北京橡胶工业研究设计院（1.）
胡幼学 化学工业部北京橡胶工业研究设计院（统稿 2.，2.5.，2.5.1.，2.6.）
文秀澄 化学工业部北京橡胶工业研究设计院（2.1.，2.2.，2.3.，2.4.）
周伊元 化学工业部北京橡胶工业研究设计院（2.5.2.，2.5.4.）
刘大众 化学工业部北京橡胶工业研究设计院（2.5.3.）
鲁礼康 化学工业部沈阳橡胶研究设计院（3.）
周世元 沈阳胶带总厂（4.）
赵光贤 上海胶鞋研究所（5.）
孙矶天 湖南橡胶厂（5.）
王明仁 化学工业部沈阳橡胶研究设计院（6.）
李长源 中联橡胶总公司（7.）
苏梅英 上海橡胶制品研究所（8.）
梁星宇 上海橡胶制品研究所（8.）
高孝恒 化学工业部桂林橡胶工业设计研究院（9.）
屈臻华 化学工业部乳胶工业研究所（10.）
黄良平 化学工业部乳胶工业研究所（10.）

1. 综论 …… 894
1.1. 概述 …… 894
1.1.1. 定义 …… 894
1.1.2. 发展简史 …… 894
1.1.3. 地位和作用 …… 894
1.2. 橡胶制品分类 …… 894
1.3. 橡胶制品生产方法 …… 895
1.3.1. 以干胶为主要原料的产品生产工艺 …… 895
1.3.2. 以乳胶为主要原料的产品生产工艺 …… 895
1.3.3. 以废橡胶为原料的产品生产工艺 …… 895
1.3.4. 橡胶制品生产的新工艺 …… 895
1.4. 橡胶制品的发展趋势 …… 896
1.4.1. 高分子改性材料制品发展迅速 …… 896
1.4.2. 聚氨酯制品日益受到关注 …… 896
1.4.3. 杜仲橡胶制品开辟新的应用领域 …… 897
1.4.4. 废旧橡胶回收利用大有可为 …… 897
2. 轮胎 …… 898
2.1. 概述 …… 898
2.2. 组成和分类 …… 899
2.2.1. 组成 …… 899
2.2.2. 分类 …… 900
2.3. 规格标志 …… 900
2.3.1. 轿车轮胎 …… 900
2.3.2. 载重汽车轮胎 …… 900
2.3.3. 农业轮胎 …… 900
2.3.4. 其他类型轮胎 …… 900
2.4. 外胎结构及组成 …… 900
2.4.1. 结构 …… 900
2.4.2. 组成 …… 900
2.4.3. 斜交结构轮胎的组成部件 …… 901
2.4.4. 子午线结构轮胎的组成部件 …… 901
2.4.5. 子午线轮胎的特点 …… 901
2.5. 汽车轮胎设计与制造工艺 …… 902
2.5.1. 结构设计 …… 902
2.5.2. 配方设计 …… 904
2.5.3. 现代轮胎设计理论综述 …… 906
2.5.4. 轮胎制造工艺 …… 908
2.6. 轮胎成品性能和试验方法 …… 909

3. **胶管** …… 910
3.1. 概述 …… 910
3.2. 产品种类 …… 911
3.3. 管体材料及强度 …… 912
3.3.1. 管体材料 …… 912
3.3.2. 强度计算 …… 912
3.4. 胶料配方设计 …… 913
3.4.1. 设计技术要求 …… 913
3.4.2. 应用胶种与树脂 …… 914
3.4.3. 配方设计的原则要求 …… 914
3.5. 制造技术 …… 914
3.5.1. 胶管成型 …… 914
3.5.2. 胶管硫化 …… 915
3.6. 胶管接头与连接 …… 916
3.7. 性能试验 …… 916
4. **胶带** …… 916
4.1. 概述 …… 916
4.2. 胶带用材料 …… 917
4.2.1. 弹性体 …… 917
4.2.2. 纤维织物与线绳 …… 917
4.2.3. 输送带用钢丝绳 …… 917
4.3. 输送带 …… 919
4.3.1. 输送带的品种与分类 …… 919
4.3.2. 输送带的设计 …… 920
4.3.3. 输送带生产工艺 …… 921
4.3.4. 输送带的质量特性 …… 922
4.4. 传动带 …… 923
4.4.1. 传动带的分类、形态结构与型号规格 …… 923
4.4.2. 传动带设计 …… 923
4.4.3. 传动带生产工艺 …… 927
4.4.4. 传动带的性能与性能试验 …… 928
5. **胶鞋** …… 929
5.1. 概述 …… 929
5.1.1. 定义 …… 929
5.1.2. 发展与演变 …… 929
5.2. 分类和品种 …… 929
5.2.1. 按功能分类 …… 929
5.2.2. 按用材分类 …… 929
5.2.3. 按年龄、尺码分类 …… 930
5.2.4. 按制造方法分类 …… 930
5.3. 胶鞋的结构 …… 930
5.3.1. 鞋帮 …… 931
5.3.2. 鞋底 …… 931
5.3.3. 帮底结合部件 …… 931
5.4. 胶鞋的产品设计 …… 931
5.4.1. 设计要素和内容 …… 931
5.4.2. 中国鞋号 …… 931
5.4.3. 鞋楦的设计 …… 931
5.4.4. 帮样设计 …… 931
5.4.5. 胶制部件设计 …… 932
5.5. 胶鞋的性能要求 …… 932
5.6. 胶鞋原材料 …… 932
5.6.1. 底材 …… 932
5.6.2. 帮材 …… 933
5.6.3. 辅料 …… 934
5.7. 制造工艺 …… 934
5.7.1. 热硫化工艺 …… 934
5.7.2. 冷粘工艺 …… 940
5.7.3. 注塑工艺 …… 942
5.7.4. 浇注工艺 …… 944
5.7.5. 搪塑工艺 …… 946
5.8. 胶鞋的检测 …… 946
5.8.1. 内在性能检测 …… 946
5.8.2. 外观检验 …… 946
6. **胶布和胶布制品** …… 946
6.1. 概述 …… 946
6.1.1. 定义 …… 946
6.1.2. 发展简史 …… 947
6.1.3. 胶布制品在国民经济中的地位 …… 947
6.2. 特点 …… 947
6.3. 分类 …… 947
6.4. 设计和选材 …… 947
6.4.1. 胶布制品的设计趋势 …… 947
6.4.2. 胶布制品的强度计算 …… 948
6.4.3. 主要原材料的选择 …… 948
6.5. 制造工艺 …… 949
6.5.1. 贴合成型 …… 949
6.5.2. 预成型 …… 949
6.5.3. 模压成型 …… 950
6.6. 性能测试 …… 950
6.6.1. 胶布性能的测试 …… 950
6.6.2. 胶布制品性能的测试 …… 950
6.7. 胶布制品发展的新阶段 …… 950
7. **工业橡胶制品** …… 950
7.1. 综述 …… 950
7.2. 通用橡胶密封制品 …… 951
7.2.1. 概述 …… 951
7.2.2. 主要品种与用途 …… 951
7.2.3. 弹性体的选择与配方设计 …… 953
7.2.4. 制造工艺概要 …… 956
7.3. 橡胶薄膜密封制品 …… 957
7.3.1. 橡胶薄膜的分类与用途 …… 957
7.3.2. 薄膜的技术要求 …… 957
7.4. 橡胶减震制品 …… 957

7.4.1. 概述 …… 957
7.4.2. 橡胶减震器 …… 958
7.4.3. 橡胶减震器的品种与用途 …… 958
7.4.4. 橡胶减震器的制造工艺 …… 958
7.5. 橡胶空气弹簧 …… 960
7.5.1. 概述 …… 960
7.5.2. 作用及优点 …… 961
7.5.3. 分类和特性 …… 961
7.5.4. 自由膜式橡胶空气弹簧的生产工艺 …… 962
7.5.5. 橡胶空气弹簧的检测 …… 962
7.6. 橡胶护舷 …… 963
7.6.1. 种类 …… 963
7.6.2. 胶料配方设计与胶料粘合 …… 963
7.6.3. 成型与硫化 …… 964
7.7. 桥梁橡胶支座 …… 964
7.7.1. 概述 …… 964
7.7.2. 类型与用途 …… 965
7.7.3. 橡胶材料及配方设计 …… 965
7.7.4. 生产工艺 …… 966
7.7.5. 力学性能试验 …… 966
7.8. 导电、绝缘和电子橡胶制品 …… 966
7.8.1. 导电橡胶 …… 966
7.8.2. 橡胶绝缘制品 …… 967
7.8.3. 家电及办公机械用橡胶配套件 …… 967
7.9. 橡胶海绵与硬质橡胶制品 …… 968
7.9.1. 橡胶海绵制品 …… 968
7.9.2. 硬质橡胶 …… 968
7.10. 橡胶辊筒 …… 969
7.11. 纺织用橡胶制品 …… 970
8. 医用橡胶制品 …… 970
8.1. 概述 …… 970
8.2. 材料 …… 971
8.2.1. 主要医用橡胶材料及其特性 …… 971
8.2.2. 主要性能要求与评价 …… 972
8.3. 配合与工艺 …… 980
8.3.1. 配合要点 …… 980
8.3.2. 制造工艺 …… 980
8.4. 医用橡胶制品 …… 980
8.4.1. 第一类医用橡胶制品（间接接触类） …… 980
8.4.2. 第二、第三类医用橡胶制品 …… 982
8.4.3. 第四类医用橡胶制品 …… 984
8.5. 临床应用与经济概况 …… 986
8.5.1. 临床应用 …… 986
8.5.2. 经济概况 …… 986
9. 翻胎 …… 986
9.1. 金属模型法翻胎 …… 987
9.1.1. 基本工艺 …… 987
9.1.2. 翻新胎用胶料的物理机械性能要求 …… 989
9.2. 柔性模及充气柔性硫化体系翻胎法翻胎 …… 989
9.3. 预硫化胎面翻胎法翻胎 …… 989
9.3.1. 条形预硫化胎面翻胎工艺流程 …… 989
9.3.2. 预硫化胎面翻胎的主要工艺及装备 …… 989
9.4. 胎面胶刻花翻新法 …… 990
9.4.1. 生产工艺 …… 990
9.4.2. 装备 …… 991
9.4.3. 胎面刻花翻新轮胎的适应范围 …… 991
9.5. 直接挤出胎面法翻胎 …… 991
9.6. 翻胎质量控制与要求 …… 991
9.7. 充气轮胎修补 …… 991
9.7.1. 基本工艺 …… 991
10. 胶乳制品 …… 993
10.1. 浸渍制品 …… 993
10.1.1. 概述 …… 993
10.1.2. 胶乳气球 …… 993
10.1.3. 胶乳手套 …… 995
10.1.4. 避孕用具 …… 998
10.1.5. 其他浸渍制品 …… 1000
10.2. 海绵制品 …… 1001
10.2.1. 胶乳海绵 …… 1001
10.3. 压出制品 …… 1003
10.3.1. 胶乳胶丝 …… 1003
10.3.2. 胶乳胶管 …… 1005
10.4. 铸模制品 …… 1006
10.4.1. 概述 …… 1006
10.4.2. 多孔模型配合胶乳铸模制品 …… 1007
10.4.3. 金属模型热敏化胶乳铸模制品 …… 1007
10.5. 其他胶乳制品 …… 1007
10.5.1. 胶乳胶粘剂 …… 1007
10.5.2. 胶乳涂料 …… 1009
10.5.3. 地毯背衬 …… 1010
10.5.4. 胶乳纸张 …… 1011
10.5.5. 不织布 …… 1012
10.5.6. 胶乳水泥 …… 1012
10.5.7. 胶乳沥青 …… 1012
10.5.8. 毛绳垫 …… 1012
10.5.9. 人造革 …… 1013
参考文献 …… 1013

1. 综 论

1.1. 概 述

1.1.1. 定 义

橡胶制品(rubber products)是指以橡胶为主要原料经加工制成的产品总称[1.1]。英文名 rubber articles 和 rubber goods 虽然也译为橡胶制品，但通常指非轮胎的其他橡胶产品。

1.1.2. 发展简史

1839年美国人固特异(C. Goodyear)在偶然的机会发现硫黄加入橡胶经加热后能变成一种弹性物质，这一过程称为"硫化"。这个发现在技术上实现了一个重大突破，使橡胶成为有重要价值的新材料[1.2]。

橡胶工业最早出现在英国。18世纪最后10年，3个英国人向国家申请了用橡胶制造防雨布的专利。1820年在伦敦开设了第一家橡胶厂。1845年汤姆森(R. W. Thompson)发明空气轮胎。1888年邓录普(J. B. Dunlop)发明了充气轮胎，并取得专利，这标志着轮胎工业的第一次革命。

法国也是橡胶工业发展较早的国家之一。1803年在巴黎出现制造胶板、袜带的作坊。1850年在法英海峡铺设了海底电缆。1889年米西林公司(Michelin Co., Ltd.)开始生产轮胎，1948年该公司首先生产全钢丝子午线轮胎，并始了轮胎工业的第二次革命。

美国橡胶工业始于1828年，最早的产品是胶布和胶鞋。经过一个多世纪的发展，美国成为当今世界最大的耗胶国，年耗胶量达3120kt。美国不仅轮胎产量居世界之首，非轮胎橡胶制品产量也居世界首位。其橡胶制品年产量达到5000kt以上，其中轮胎产量达3000kt。美国的阿克隆(Akron)成为世界上最大的橡胶城和橡胶科技中心。

亚洲地区的橡胶工业比欧美整整晚了半个世纪。1886年日本田崎四兄弟在东京办起了专门修理潜水衣的橡胶厂。经过一个世纪的发展，日本已成为世界第二耗胶大国，年耗胶量达1560kt。日本橡胶产品开发很活跃，每年发表的专利数量居世界首位。它正以"暴发户"的姿态向美国挑战。从1991年起，世界十大轮胎公司排名中日本占了4个，美国从6个降为2个。日本桥石公司已超过多年的盟主——美国的固特异公司(Goodyear Co.)，位居世界第一。

中国最早的橡胶厂始建于1915年，即广州的"广东兄弟创制树胶公司"，生产橡胶牙托和胶鞋。1919年该公司在上海设分厂，生产"兄弟牌"球鞋。爱国华侨陈嘉庚1921年在新加坡设公司用自产天然橡胶作原料生产橡胶制品。1925年在国内上海等大城市办厂。到1927年，广州地区有7家橡胶厂，主要产品为胶鞋；上海地区有11家橡胶厂，产品除胶鞋外还有力车胎、雨鞋和其他杂品[1.3]。经过80年发展，中国橡胶工业已形成专业配套、产品齐全、具有较强研究开发实力的完整的工业体系。耗胶量达1370kt，居世界第三位。产品中轮胎产量居世界第二位，自行车胎和胶鞋产量则居世界首位。

1.1.3. 地位和作用

全世界橡胶制品多达5万多种，其应用范围上至航天下至地面、海上、地下，几乎遍及国民经济所有产业部门。作为一个重要的配套产业，其在为汽车、电子、石油和建材等支柱产业配套服务和为人民日常生活服务中，起着越来越重要的作用。

以标志一个国家现代化程度的汽车工业为例，一辆汽车要具有良好的行驶性能，乘坐舒适、美观、耐用、安全、节油和尽可能低的成本，若没有橡胶配件，这些要求均无法满足。一辆轿车，轮胎约重46kg，其他橡胶配件重57kg，有将近750个橡胶件，使用15种聚合物。一辆中型载重车，其橡胶配件多达300多种，重量约300kg，占整车用材的10%左右[1.4]。

电子工业是各国都高度重视的产业，近几十年来一直以惊人的速度发展。电子工业需要导电橡胶、磁性橡胶、屏蔽材料、导电胶粘剂、胶粘带等特殊橡胶制品，国外称之为精细橡胶制品或高技术橡胶制品。这类产品也随着电子工业的发展而以惊人的速度发展。

橡胶制品在建筑行业大规模使用是20世纪70年代以后的事情。现在橡胶防水卷材、防水涂料、密封膏和止水带以及铺地材料已经广泛用于建筑物屋顶、地面、地下室及水池等防水施工和室内装修。在国外，建筑用橡胶制品已成为橡胶工业中发展速度最快的产品之一，其耗胶量仅次于轮胎，居第二位[1.5]。

1.2. 橡胶制品分类

根据不同的需要可以从不同的角度对橡胶制品进行分类。比如按不同的生产工艺可以分为挤出制品、模型制品、涂敷制品和浇注制品。按性能可以分为耐燃制品、耐高温制品、耐寒制品、耐腐蚀制品、耐磨制品和耐高真空制品。

按用途又可以分为密封制品、减震制品、硬质胶制品、海绵制品、胶板与卷材、胶辊与胶毯、纺织橡胶件、印刷制品、橡胶衬里、绝缘制品、石棉与软木制品、胶粘剂及橡胶型密封胶等。按胶型又可分为天然胶制品、合成胶制品、特种胶制品、橡塑共混制品、热塑性弹性体制品及再生胶制品等[1.6]。但应用最普遍的是按产品分类的方法，见表1.1。

表 1.1　橡胶制品按产品分类

类　名	类　　型
轮　胎	实心轮胎，充气轮胎 斜交轮胎，子午线轮胎，浇铸轮胎 有内胎轮胎，无内胎轮胎 载重轮胎，轻载轮胎，轿车轮胎，工程轮胎，工业轮胎，农业轮胎
自行车或摩托车胎	硬边胎，软边胎 直边胎，钩边胎 轻型胎，普通胎，载重胎
胶　管	编织胶管，缠绕胶管 普通胶管，夹布胶管，树脂管 钢丝胶管，化纤胶管，特种胶管 高压胶管，中压胶管，低压胶管
胶　带	输送带：有织物芯、钢丝绳芯、难燃、耐热、轻型、管型及适用于各种特殊用途的品种 传动带：V 带、平型带、同步带、多楔带等
胶　鞋	运动鞋、全胶鞋、时装鞋、童鞋、旅游鞋、休闲鞋、保健鞋、拖鞋、凉鞋等 皮面鞋、布面鞋、革面鞋等
工业制品（杂品）	汽车橡胶配件、建筑用橡胶制品、电子信息产业橡胶配件、日用橡胶制品、运动健康及旅游橡胶制品、医疗橡胶制品、石油化工橡胶制品、海洋橡胶制品、冶金矿山机械橡胶制品、印刷造纸纺织橡胶制品、路桥工程橡胶制品等 油封密封、减震器、橡胶护弦、桥梁支座、导电橡胶、绝缘橡胶、海绵橡胶、硬质橡胶、再生胶、胶乳及胶布制品等

1.3.　橡胶制品生产方法

由于原料形态不同、加工产品类别不同，生产工艺方法也有所不同[1.3]。

1.3.1.　以干胶为主要原料的产品生产工艺

以固态橡胶为主要原料，经塑炼、混炼、压延、挤出制备零部件，再经成型和硫化制得各类橡胶制品。其基本工艺流程如图 1.1 所示。

不同类别橡胶制品生产工艺的区别主要是成型和硫化方法不同。

轮胎所有部件在成型机上组装在一起制成胎坯，然后装入硫化机完成定型和硫化操作。

密封制品采用压延成片，与骨架材料粘合，经切割或冲切定型后入模硫化。凡有金属骨架的需先进行表面处理，涂胶粘剂与胶料部件粘合成型。为了避免异物混入，有时还需要对混炼胶进行过滤。

密封胶条则采用挤出成型方法，事先设计制作口型，半成品涂隔离剂放入铝制圆盘或长盘进入硫化罐硫化。

胶布制品需在织物表面压胶或擦胶，或将混炼胶制成胶浆，过滤除去杂质，涂于织物表面进行硫化。

胶板或卷材可采用压延或挤出成型，用垫布缠卷在硫化罐中硫化或用鼓式硫化机硫化，或在热通道中进行连续硫化。

橡胶护舷采用粘贴成型、模压硫化。

1.3.2.　以乳胶为主要原料的产品生产工艺

以乳状液体橡胶为主要原料，采用浸渍、浇注、挤出和涂喷等工艺，生产气球、手套、避孕套、海绵、胶管、胶丝、人造毛皮、无纺布及胶布等。其基本生产工艺见图 1.2。

1.3.3.　以废橡胶为原料的产品生产工艺

以废橡胶为原料，经粉碎、加入油类和化学脱硫剂、高温脱硫后薄通精炼，生产出再生胶及其制品。其基本生产工艺见图 1.3（详见橡胶的回收利用）。

1.3.4.　橡胶制品生产的新工艺

目前，计算机在橡胶新产品开发配方和结构设计方面已取得丰硕成果，在混炼、挤出、压延、成型和硫化等工序过程控制方面已获得广泛应用[1.7]。

轮胎厂普遍采用密炼机及上辅机系统实现投料混炼全过程密闭操作。销钉式冷喂料挤出机应用日趋普遍。带张力控制及测厚装置的压延机能确保压延帘布的

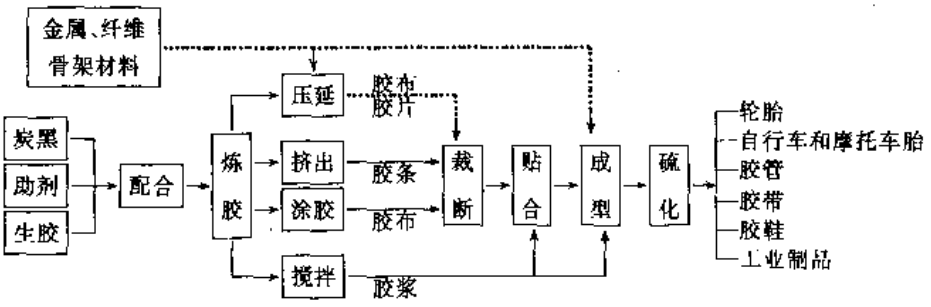


图 1.1　橡胶厂基本生产工艺流程

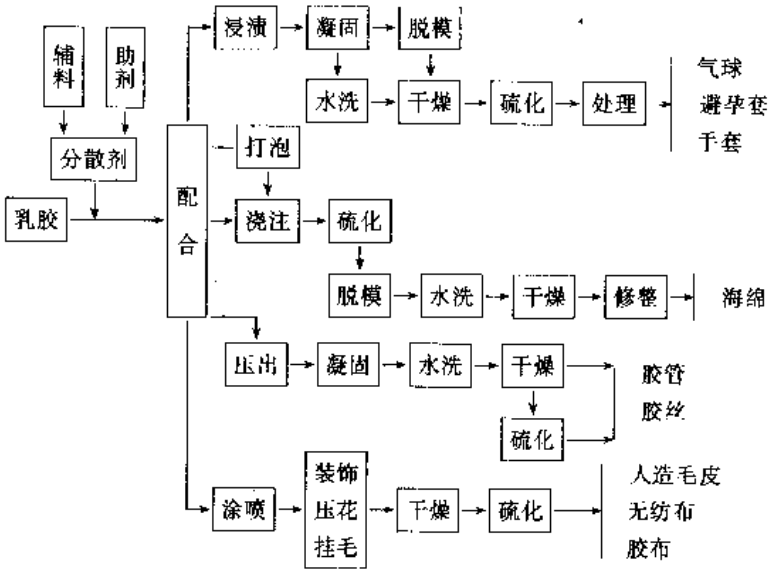


图 1.2 乳胶厂基本生产工艺流程

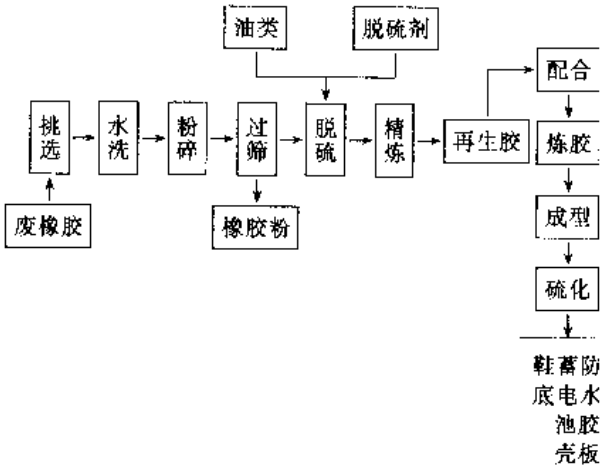


图 1.3 再生胶厂基本生产工艺流程

质量。一次法成型机和带活络模的液压硫化机能生产高质量的子午线轮胎。

制品模压成型逐渐被注压成型工艺所取代。注压成型时，胶料熔体以较快速度流经各种几何形状的通道，从注射口流道和浇口到达模腔。

硫化外热源除蒸汽、油或电外，还可用红外、微波、辐射、盐浴和沸腾床等[1.8]。

如使用热塑性弹性体，生产工序可大大简化，可采用塑料加工的工艺设备来生产产品。

1.4. 橡胶制品的发展趋势

橡胶工业是为中国国民经济、人民生活和国防建设配套服务的重要工业部门，改革开放以来有了很大的发展。70年代主要围绕着节约资源、节约能源，开发并推广了以子午线轮胎为代表的节能型产品。80年代橡胶制品向多功能化方向发展，不断开拓新的领域。90年代橡胶制品发展的主导趋势是高性能化和高技术化。

1.4.1. 高分子改性材料制品发展迅速

随着航空航天、电子信息、汽车工业、原子能工业、石油化工等领域技术的发展，要求材料具有很高的动态力学性能，很好的耐热性、耐寒性、耐磨性和耐化学腐蚀性，原有的高分子材料很难满足这些严酷的要求。研究发现，将现有的高分子材料通过共聚、接枝、嵌段、网化等化学改性和共混、填充、增强、微发泡等物理改性，能显著改善其动态力学性能和其他性能。尤其是通过化学和物理的方法，打破了传统的“塑料”和“橡胶”的界限，使两者分子链结合在一起，形成微观多相的“高分子合金”，其性能远远超过两者的叠加。目前，许多新型的高性能汽车配件和电子配件都是由这种新一代高分子材料制成的[1.9]。

1.4.2. 聚氨酯制品日益受到关注

聚氨酯弹性体是一种介于一般橡胶和塑料之间的弹性材料，它既有橡胶的高弹性，又有塑料的高强度。它的力学性能范围很广。它有优异的耐磨性、耐油、耐冲击、耐低温、耐臭氧、耐辐射和负重、隔热和绝缘等性能。其应用范围很广，几乎所有用橡胶制造的产品都可以用聚氨酯来制造。比较成功的应用领域是实芯轮胎、胶带、胶辊、油封、密封圈、模垫、电器元件灌封、粘合剂及涂料等。它不但可以代替天然胶和合成胶，而且在某些情况下还可以代替塑料和金属。浇注型聚氨酯适宜制造大而结构复杂的制件；热塑型聚氨酯适宜制造大批量生产的复杂的小型制件；混炼型聚氨酯能利用橡胶加工设备生产

制品。由于聚氨酯制品品种多样，产品使用价值又高，故它的应用范围日渐广泛。尤其是浇注型聚氨酯，其工艺简便，有可能引起传统橡胶加工工艺的一场革命[1.10~1.14]。

60 年代以来，利用低模量聚氨酯弹性体作铺地材料，特别是用于铺设运动场人造地面的越来越多。这种地面耐磨、富有弹性、能吸收冲击、安全、可全天候使用。国外已普遍推广，作为国际体育比赛的规定场地。国内 70 年代以来也开始推广，已在全国几个城市体育场馆进行铺设。80 年代又在援外体育运动工程中采用，使用效果很好[1.5,1.12,1.13]。

1.4.3. 杜仲橡胶制品开辟新的应用领域

杜仲树是中国特有的具有很高经济价值的树种，在中国栽培已有 2000 多年历史。其树叶、树皮和根部含有乳白色胶液，其化学成分是反式聚异戊二烯，是天然橡胶的同分异构体，其结构与古塔波橡胶、巴拉塔橡胶相同，称之为杜仲橡胶。

中国 50 年代就开始了杜仲橡胶的研究工作，80 年代研究工作取得了突破性进展。研究发现，杜仲橡胶有三阶段特性：在未交联情况下呈现硬塑料特性；在低交联度下是热塑性弹性体；达到临界交联度以后呈现橡胶的高弹性特性。

把典型的塑料和橡胶按其玻璃化转变温度和熔点由低到高的顺序排列，就可以得到橡塑统一材料谱，见表 1.2[1.14]。

表 1.2　橡塑统一材料谱

聚合物	硅橡胶	顺丁胶	天然胶	杜仲胶	聚乙烯	聚丙烯	聚苯乙烯
玻璃化温度 T_g,℃	−123	−85	−73	−53	−20	+5	+100
熔点 T_m,℃	−85	−4	+25	+64	+120	+180	+230
链特征	无规线团	无规线团	非典型线团	有序柔性链	有序柔性链	非柔性链	受阻链
A 阶段	典型弹性	典型弹性	非典型弹性	热塑性	热塑性	硬塑性	硬塑性
B 阶段			典型弹性	热弹性	热弹性		
C 阶段				高弹性			
	←典型橡胶———			过渡		———典型塑料→	

利用杜仲橡胶三阶段过渡性能特点，可以开发一系列具有特殊性能的产品。

未交联 A 阶段：具有低熔点硬塑料特性，可制作医用功能材料，如制作代替石膏的骨骼矫正固定材料、运动员护膝、颈托和腰托、保健腰围等。

低交联度 B 阶段：具有结晶型热弹性，作为热激形状记忆材料，可用于制造异型管接头、电缆绝缘保护接头、温控开关及军事保密材料等。

临界交联 C 阶段：具有非结晶型橡胶高弹性，可用于制造各类橡胶制品（比如耐寒耐水海底电缆、地下电缆）；高绝缘性电缆用线和绝缘材料；耐化学腐蚀容器；耐磨鞋底和高尔夫球；高阻尼隔音设备和减震材料；雷达密封材料等。

杜仲橡胶还有一个很宝贵的特性，即它与天然橡胶、合成橡胶和塑料易于共混，再制得各种硫化、非硫化橡胶制品和橡胶代用品，详见图 1.4。

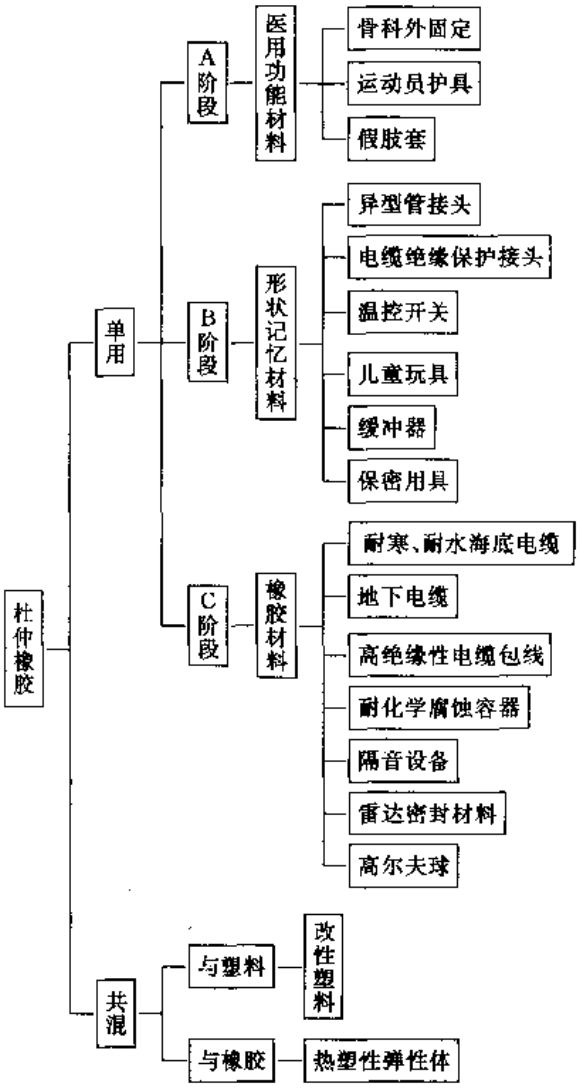


图 1.4　杜仲橡胶应用开发系统

杜仲橡胶研究开发的成功不仅为我们增添了一种新的天然橡胶资源，而且为橡胶制品的发展开辟了新的领域[1.15~1.18]。

1.4.4. 废旧橡胶回收利用大有可为[1.19~1.21]

目前全世界橡胶消耗量达到 15000kt/a，橡胶制品生

产量达到31000kt/a。每年报废的橡胶制品量达到12400kt。大量橡胶制品报废不仅污染环境、有碍健康，而且易引起火灾，造成社会公害。美国、加拿大等发达国家制定了环境保护法，指令对废旧橡胶制品进行回收利用，并从财政上给予补贴鼓励。近年来，回收废旧橡胶制品再生利用已成为国际橡胶界的热门话题，各国都集中科技力量进行研究开发，并已取得一批有推广价值的成果。

在废橡胶产品中，废轮胎量最大。据统计，仅美国和加拿大两国，每年淘汰的轮胎就达2.75亿条之多。所以，回收处理废轮胎对保护环境、维护健康、充分利用资源有重要的现实意义。通常的做法是首先将废轮胎集中起来，经过分类，凡胎体完好有翻新价值的则翻新出售；没有翻新价值的或通过热裂解回收烯烃和炭黑，或直接用于制作管道、路障和护弦，或用作发电厂、水泥厂、石灰窑的燃料，大多数废轮胎可割去胎圈、切块粉碎制成胶粉。粉碎方法有机械法和冷冻法两种，后者消耗液氮，成本高，但胶粉粒子细。胶粉细度小于80目（即0.3175cm）的可直接用作填料加入胶粉使用，大于80目的可用作铺路材料或做成再生胶。处理流程见图1.5。

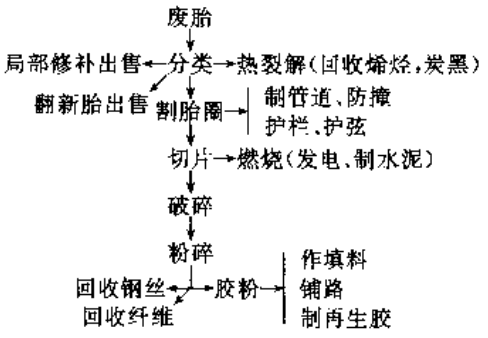


图1.5 废轮胎处理流程

国外已普遍采用胶粉改性沥青铺设高速公路，这种路面富有弹性，冬天不开裂，夏天不发软，雨天不打滑，且寿命长，易修补。

回收废橡胶制品制得的胶粉和再生胶用途十分广泛，主要有：

(1) 活动场地

a. 幼儿园儿童活动和娱乐场地铺设。

b. 学校操场。

c. 运动场跑道。

d. 网球和气球场。

e. 游泳池边场地。

f. 花园小径。

g. 草坪道路。

h. 防滑船坞表面。

(2) 汽车工业

a. 保险杠。

b. 挡水和挡泥板。

c. 轿车和卡车底垫板。

d. 卡车和篷货车衬垫。

(3) 建筑业

a. 医院、工厂和浴室地板。

b. 地毯。

c. 屋顶和墙壁防水材料。

d. 防水基础。

e. 贮藏室、地下室和屋顶片材。

(4) 改性沥青

a. 用于道路路面。

b. 赛马场地基。

c. 地下排水沟。

d. 排水管。

e. 多孔灌溉管。

f. 筑路和修路材料。

(5) 减震制品

a. 轨枕垫和机器防震垫。

b. 公路隔音材料。

c. 防撞材料。

d. 采矿设备磨损件。

(6) 其他

a. 绝缘管线。

b. 护壁板和防冲板。

c. 垃圾桶。

d. 鞋底和鞋跟。

e. 工业和农业轮胎。

f. 仓库地板。

g. 橡胶或塑料制品填料。

总之，废旧橡胶回收利用是一个意义十分重大的课题。在当前生胶资源紧缺的情况下，回收利用废胶不仅可以弥补生胶资源的不足，而且可以开发一系列新产品和开拓一些新的应用领域，对提高资源利用率、造福人类能发挥积极作用（另见橡胶的回收利用）。

2. 轮 胎

2.1. 概 述

根据充气与否可把轮胎分为充气轮胎和实心轮胎，本条则只介绍充气轮胎。充气轮胎是交通运输的重要橡胶产品，自1888年英国人邓录普（J. B. Dunlop）发明充气轮胎以来，至今，轮胎的生产与发展已有百余年的历史。

随着汽车工业和交通运输业突飞猛进地发展，对轮胎的使用性能提出了越来越高的要求。因此，在轮胎工业发展史上曾经历过两次重大变革：

第一次变革是轮胎使用的骨架材料变革。最初是采用帆布制造充气轮胎，这不仅在成型工艺上比较困难，而

且轮胎的质量也很差，特别容易脱层。1900 年第一次采用棉帘布代替帆布作骨架材料，这对轮胎工业来说是一次大的变革[2.1]。采用棉帘线促进了轮胎质量的提高。但是由于棉帘线的强力低（最高只有 98N/根，即 10kgf/根），而且在高温下（120℃），其强力下降到原来的 53%[2.2]，耐冲击性能也很差。因此棉帘线轮胎在坏路面上行驶容易发生爆破。此后，便发展高强度的人造纤维及合成纤维制成的帘布，如人造丝、尼龙、聚酯纤维、钢丝、玻璃纤维、芳香族聚酰胺（kevlar）纤维等帘布。由于新型骨架材料不断的发展，使轮胎的行驶速度、负荷和安全性得到不断提高。

第二次重大变革是子午线轮胎的发明。最先轮胎结构基本上采用斜交结构，1913 年英国人提出了子午线轮胎结构的设想并取得了专利[2.1,2.3,2.4]。但因当时的骨架材料和制造设备不能满足而未能实现生产。在 1948 年由法国米西林公司研制成功了子午线轮胎，后经西欧、日本、美国等地的轮胎制造商投入了大量的人力、财力、物力来发展子午线轮胎的制造工艺与设计理论，特别在最近二十多年间，子午线轮胎的产品结构、配方、设计理论与工艺技术已日臻完善。

目前，由于车速不断提高，对轮胎行驶性能要求也更高，要求轮胎具有高速、耐用、节能、安全、舒适等优点。所以轮胎品种的发展方向日趋走向“三化”(即子午化、扁平化、无内胎化)。这“三化”往往是三位一体，并以子午化为主体，即轮胎是子午线结构，又是无内胎型和低断面。

至今，世界子午线轮胎的产量已占轮胎总产量的 80%[2.5]。预计 20 世纪末西方工业发达国家将实现轮胎子午化。中国子午线轮胎生产发展较慢。1991 年子午线胎的产量只占轮胎总产量 9.1%[2.6]；1994 年，子午胎占轮胎总产量的 12.3%。斜交结构轮胎产量仍占很大比例。

子午线轮胎今后发展方向是低扁平比(aspectratio)，即轮胎断面高宽比低，现今普遍是“70”扁平比系列，国际上轿车子午线轮胎已经普遍采用“60～65”扁平比系列，西欧时速较高的轮胎采用“60”系列，还有“50”或“45”系列。降低扁平比将提高轮胎侧向力性能，提高汽车的操纵稳定性，有助于提高车速，同时还可以降低油耗。总之，可提高使用的安全性及经济性，这也是今后汽车发展的要求。

无内胎轮胎在 1928 年已经取得专利[2.2]，但到 1948 年才开始推广。最早研究推广的是美国固德里奇公司，首先上市的是斜交结构的轿车无内胎轮胎[2.1]。轿车无内胎的发展影响了其他轮胎，如载重汽车轮胎、工程机械轮胎先后也发展了无内胎轮胎［无内胎轮胎在轮胎胎侧标记“无内胎”(tubeless)］。无内胎轮胎不仅可使轮胎厂减少制造内胎和垫带的原材料，而且还能减少轮胎生热，有利于提高车辆的速度，改善行驶的安全性，以及由于重量减轻而带来节油。所以无内胎轮胎的出现对提高交通运输业的经济效益是十分有利的。

2.2. 组成和分类

2.2.1. 组　成

轮胎由外胎、内胎、垫带组成。轮胎与轮辋的装配情况见图 2.1 和图 2.2。

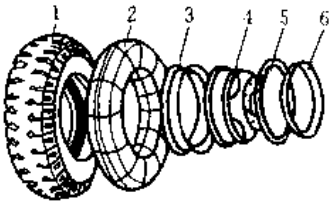


图 2.1　轮胎与轮辋组成
1—外胎；2—内胎；3—垫带；
4—轮辋；5—压圈；6—压条

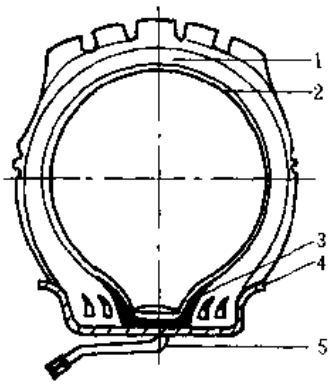


图 2.2　轮胎与轮辋装配断面
1—外胎；2—内胎；3—垫带；
4—轮辋；5—内胎气门嘴

(1) 外胎　外胎由胎体、胎面和胎圈三个主要部分组成。胎体包括帘布层和缓冲层两部分，胎面又包括胎面胶和胎侧胶两部分。

(2) 内胎　内胎是一个富有弹性的圆环胶筒，充气伸张紧贴在外胎的内腔上，作密封空气用。制造内胎的橡胶应具有高弹性、耐撕裂、耐疲劳和气密性优异等性能，通常采用丁基橡胶。内胎外缘尺寸稍小于外胎内腔。内胎规格、主要尺寸、基本参数详见国家标准 GB 7036—89《充气轮胎内胎》。

内胎装置有气门嘴，其结构可以分为橡胶金属气门嘴（主要用于轿车内胎上）、胶垫气门嘴（主要用于载重汽车内胎上）和水气两用气门嘴（用于专用车辆内胎上）三大类。无内胎轮胎气门嘴直接固定在轮辋上。各种轮胎使用的气门嘴型号、型号结构、尺寸详见国家轮胎标准 GB 1796—88《轮胎气门嘴》。

(3) 垫带　垫带放在内胎与轮辋相接触部位，以保

护内胎不受轮辋组合件的磨损。垫带按其结构分为有型式、无型式和平带式3种。垫带的边缘较薄，表面光滑，具有耐热性。

2.2.2. 分 类

(1) 按用途分类 根据国际标准，充气轮胎按照用途分为轿车轮胎、载重汽车轮胎、农业轮胎、工程机械轮胎、工业车辆轮胎、畜力车轮胎、航空轮胎、力车轮胎、自行车轮胎、摩托车轮胎等十大类。

(2) 按结构分类 充气轮胎按结构分为斜交(结构)轮胎和子午线(结构)轮胎两大类。子午线轮胎又进一步按胎体与带束层使用的帘线材料不同可分为三种类型：全钢子午胎、半钢子午胎、全纤维子午胎。

2.3. 规格标志

轮胎规格的标志方法有传统沿用和国际标准二种。传统沿用的方法系以用减号连接的两组数字来标志轮胎，第一组数字表明轮胎断面宽，第二组表示轮辋直径。如果是子午线轮胎，连接两组数字的减号通常以R字母(即子午线英文radial字头)代替之，两组数字均采用英制单位英寸(in)表示。如载重轮胎9.00-20和9.00R20。

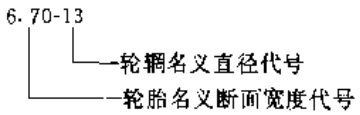
此外，有些国家或公司还采用公制或公制-英制单位混合标志。如260-508两组数字均为毫米(mm)；185R15前组数字为毫米(mm)，后者为英寸(in)等。

随着轮胎设计的发展，国际标准作出明确规定，采用新的轮胎规格的标志方法，除保留规格仍用原标志外，新的国际标准以轮胎断面宽度(mm)、轮胎名义高宽比率(%)、轮胎结构代号(R)和轮辋直径代号(in)四项表示。

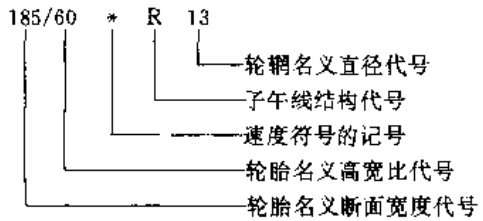
轮胎负荷能力一直沿用层数(后来用层级)表示，在新型帘线不断采用的情况下，这类表示方法被“负荷指数”所取代。国际标准将轮胎全部预计到的负荷量从小到大依次划分为280个等级负荷指数，每个指数数字代表一级“轮胎载荷能力”(tyre load-carrying capacity)，其指数差级约3%。

2.3.1. 轿车轮胎

例1：

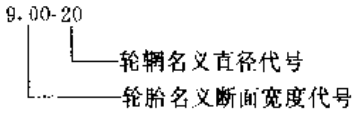


例2：

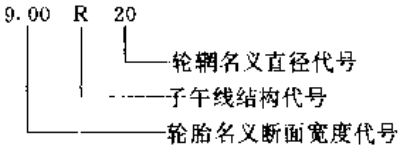


2.3.2. 载重汽车轮胎

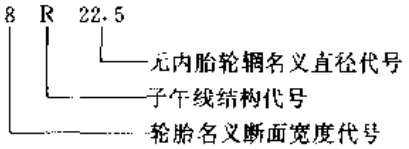
(1) 普通断面斜交轮胎示例



(2) 普通断面子午线轮胎示例

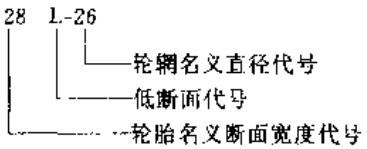


(3) 普通断面子午线无内胎轮胎示例

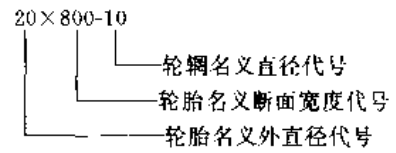


2.3.3. 农业轮胎

(1) 低断面斜交结构轮胎示例



(2) 园艺拖拉机轮胎示例



2.3.4. 其他类型轮胎

其他类型轮胎规格的标志与上述轿车轮胎、载重汽车轮胎、农业轮胎规格的标志示例相同。

2.4. 外胎结构及组成

2.4.1. 结 构

外胎结构分斜交结构和子午线结构两大类型（见图2.3）。

2.4.2. 组 成

外胎主要由胎体、胎面、胎侧、胎圈四组部件组成。

(1) 胎体 胎体由多层涂胶帘布贴合而成，帘布的帘线与轮胎周向成一定角度(斜交胎30°～38°，子午胎为90°)，使外胎具有所需的强度和弹性，并缓冲外来的路面

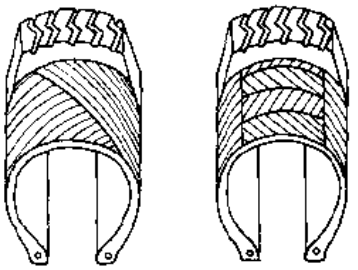


图 2.3　斜交轮胎、子午线轮胎外胎结构示意图

振动和冲击。帘布层是胎体的基本骨架，支撑着外胎各部分。缓冲层位于胎体帘布层和胎面之间，有帘布和胶片两种形式。目前采用合成纤维（尼龙和聚酯、芳纶等）、人造纤维、金属帘布来制造胎体。

(2) 胎面　外胎同地面接触部分称为胎面，胎面分上层冠部胶和下层基部胶两层。冠部胶(包括花纹块和花纹沟)直接与地面接触，应具有耐磨损和耐切割性能，并能传导车轮的牵引力和制动力。在花纹沟底部的基部胶，用于缓冲地面传导的振动和冲击，常用耐热、耐剪切橡胶制成。

胎面设置不同类型的花纹，以满足各种类型车辆使用性能的要求。花纹可归纳为三种类型，即普通花纹、混合花纹、越野花纹。

a. 普通花纹　普通花纹（见图 2.4）用于很好的水泥、柏油以及较好的泥土、碎石路。

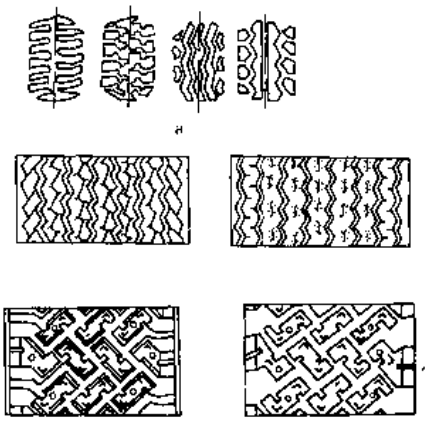


图 2.4　普通花纹
a. 载重轮胎普通花纹；
b. 轿车轮胎普通花纹

b. 混合花纹　混合花纹（见图 2.5）适用于城市、乡村之间的甲、乙级路面，它是普通花纹与越野花纹之间的一种过渡性花纹。

c. 越野花纹　越野花纹（见图 2.6）轮胎适用于崎岖不平的山路、高低不平的矿山、建筑工地以及松土路、雪泥路、硬基潮湿路面等。



图 2.5　混合花纹



图 2.6　越野花纹
a. 有向越野花纹；b. 无向越野花纹

(3) 胎侧　外胎的侧部称为胎侧，由胎体帘布层及胎侧胶构成，胎侧胶起到保护胎体帘布层不受机械损伤的作用。胎侧胶以耐屈挠和耐老化的橡胶制成。在胎侧标志轮胎的规格和商标。

(4) 胎圈　胎圈的用途是使轮胎紧密地固定在轮辋上，并承受外胎与轮辋的各种相互作用力。胎圈主要由钢丝圈和三角形填充胶构成。钢丝圈是胎圈的基础，是外胎强度的重要组成部分，其结构分为方形、U 形、六角形、圆形、斜六角形等五种断面形状（如图 2.7 所示）。

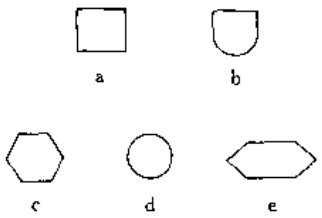


图 2.7　钢丝圈断面形状
a. 方形；b. U 形；c. 六角形；d. 圆形；e. 斜六角形

三角填充胶为刚性钢丝圈向弹性胎侧部过渡的半硬质橡胶件，有时采用两种配方制成复合填充胶。

2.4.3. 斜交结构轮胎的组成部件

斜交（结构）轮胎的组成部件如图 2.8 所示。

2.4.4. 子午线结构轮胎的组成部件

子午线（结构）轮胎组成部件如图 2.9 所示。

2.4.5. 子午线轮胎的特点

子午线轮胎的特点主要是轮胎的质量和行驶性能均很高。其与斜交胎相比，优点主要是耐磨性能可以提高 50%～100%，滚动阻力降低 30%，可以节油 10%～12%，耐机械损伤性好，生热低，适合高速行驶；缓冲性能好，提高了乘坐舒适性，减少了汽车零件的损坏等。在湿路面上的牵引性和抗侧滑性都较好，汽车安全性能得

到提高，行驶噪音少。其缺点是胎侧变形大，容易受损伤[2.6]。

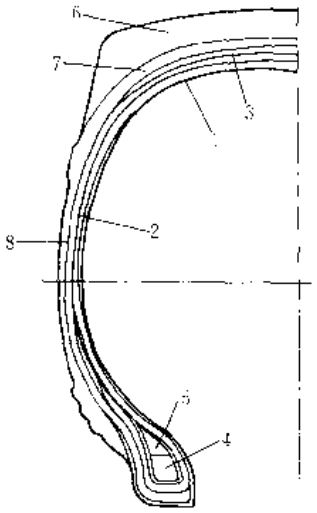


图 2.8 斜交轮胎断面图

1—油皮胶（或气密层）；2—胎体帘布层；3—缓冲层；4—钢丝圈；5—三角胶芯；6—胎冠胶；7—基部胶；8—胎侧胶

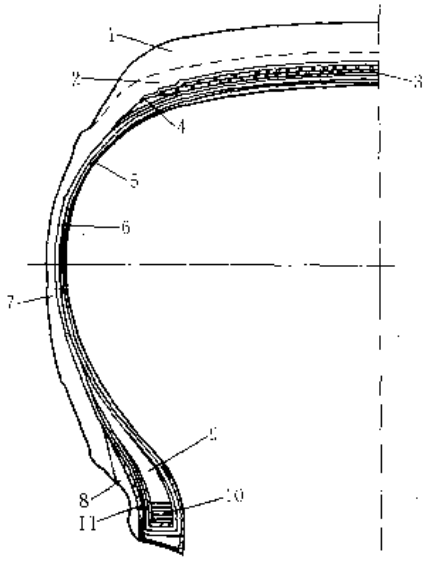


图 2.9 子午线轮胎断面图

1—胎冠胶；2—胎面基部胶；3—钢丝带束层；4—胎肩垫胶；5—内层胶；6—胎体帘布层；7—胎侧胶；8—子口胶；9—三角胶芯；10—钢丝圈；11—子口包布

2.5. 汽车轮胎设计与制造工艺

现代汽车之所以能高速、平稳、安全、舒适地行驶于公路上，是因发展了充气轮胎，它不但承受汽车上的载荷并且还可以吸收路面的震动和冲击。在现代技术上，很少有像充气轮胎那样在复杂条件下（各种气候和路面甚至无路面）、各样的动负荷和多向变形下行驶数万甚至数十万公里的里程。

以中国比较广泛使用的 9.00-20（或 9.00R20）轮胎为例，轮胎在整个使用期间，以翻新前里程 90000 km 计，轮胎要经受 2997 万次屈挠变形。当车速为 60 km/h，其屈挠变形频率为 333 r/min；当车速为 100 km/h 时，其变形频率就要高达 555 r/min。轮胎每转一周时都要经受拉伸、压缩、剪切和屈挠变形。轮胎是一个复合材料体，在这样复杂的条件下行驶，势必要求轮胎内部所有主要部件的强力，尤其是高温下的强力保持率和耐疲劳、防老化性能以及耐磨的一致性，以期获得良好的综合性能，并达到预期要求的性能指标、寿命指标（里程和翻新率）。

2.5.1. 结构设计

为满足汽车制造厂和汽车运输单位对于轮胎使用性能日益增长的需求，以完善的力学原理为依据的设计程序已经必不可少。现代轮胎结构设计人员必须具备有关轮胎的各种受力、原材料和制造工艺等方面的实际知识。特别应该懂得轮胎在运行中存在的应力、应变，用以抵抗和吸收这些应力、应变的原材料品种和用量，为分散各种力以满足所有矛盾要求而进行的设计，以及轮胎在制造过程中发生变化的规律，特别是胎坯形状的成型到定型硫化的各种施工参数的取值和后来从模型中取出的硫化形状、充气后的轮胎形状、负荷的变化以及在使用中轮胎尺寸的变化规律等等[2.7,2.8]。

但是，必须强调不同构造的轮胎（如斜交和子午线结构），其充气后所受应力大小分布及制造工艺也大不相同。因此要根据其构造特点的不同而进行设计。

例如普通斜交轮胎，其充气后，胎体所受的典型应力分布如图 2.10 所示。其显著特征是胎体帘布层几乎承受所有应力，而缓冲层主要起缓冲、分散外来冲击力的作用。

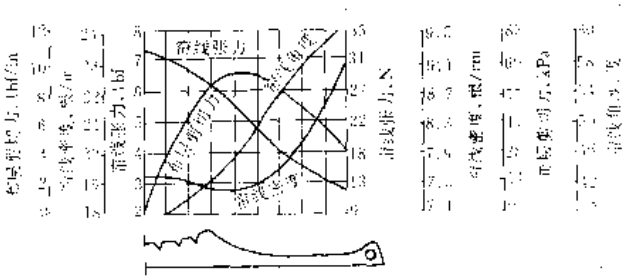


图 2.10 斜交胎布层间剪切力和其他参数关系的典型曲线图（10.00-20 轮胎）

1in=25.4mm；1 lbf=4.44822N

子午线轮胎，其胎体和带束层帘线角度的搭配近似地球的经纬线排列，因此它的受力情况与普通斜交轮胎大不相同。带束层和胎体帘线所受应力分担情况，根据其箍紧系数 F_r 的大小而异，如图 2.11 所示。

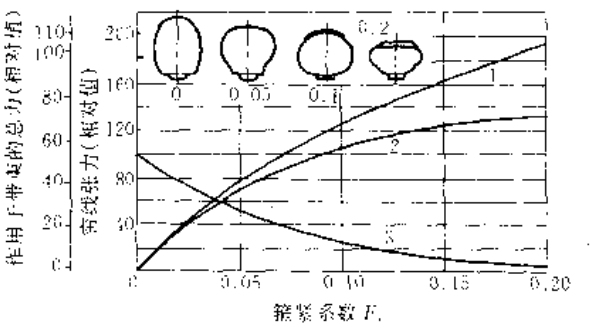


图 2.11　不同箍紧系数的胎体、带束层所承受的应力分配
1—作用于带束的总力；2—带束帘线张力；
3—胎体帘线张力

箍紧系数 F_r（restriction factor）按下式计算

$$F_r=\frac{S_H-S_{HC}}{S_H}$$

式中　S_H——无带束层时充气子午胎的断面高；

S_{HC}——有带束层时充气子午胎的断面高。

因此，无论何种结构轮胎，其整体设计和各个部位的形状以及原材料的选用，都必须力求使轮胎在千百万次屈挠周期中降低帘线张力和剪切应力至最小。实践经验证明，若过分强调改进充气轮胎的任何一种要求，总会给其他一些同等重要的性能造成一定的损害（例如，过分强调高里程而加深花纹深度，必然引起胎体生热高等不良副作用）[2.9]。

充气轮胎用途多种多样，这就要求轮胎设计和原材料选用随之各不相同，以适应各自不同的需求，因此结构设计和原材料的选择取决于轮胎使用性能的要求。

综上所述，为了在实际设计过程中有一个正确的技术指导思想和现代化的设计程序及方法，首先务必要了解轮胎的一些基本功能和必要的使用性能。

轮胎的一些基本功能包括：

（1）承载汽车的全部负荷（并符合国家标准 GB）。

（2）吸震和缓冲。

（3）传递驱动和制动扭矩。

（4）产生转向力及方向稳定性和机动性。

（5）在某些特殊条件下提供浮动性等等。

此外轮胎本身具有一些必要的使用性能：

（1）耐磨、耐刺扎，行驶安全。

（2）滚动阻力小，耗油低。

（3）生温低，行驶寿命长，经济效益好。

轮胎设计者在设计具体项目时，务必把这些基本功能与性能跟以下几方面联系起来：

（1）轮胎的基本设计原理。

（2）能影响轮胎内部主要应力之间相互关系的各种因素。

（3）设计对象（轮胎）的使用性能要求。

（4）设计对象的使用条件。

轮胎结构设计的实际程序主要有以下几点：

（1）确定轮胎的具体要求。

（2）确定能最大限度满足上述使用要求的轮胎的主要性能指标。

（3）设计与研制达到预期性能，而在成本和批量生产方面又要实际可行的轮胎。

在注意到实际生产率和成本的前提下，轮胎设计者必须在轮胎结构、原材料以及预期的受力情况之间求得平衡。幸而，有许多设计上的变通办法可挑选（如每一个胎冠帘线角度，可以确定一个相应的平衡轮廓形状，不同高宽比的轮胎又有不同性能特点等等），而且每一种办法的伸缩性也很大。但是，这些方法之间往往会有各种相互制约的效应（例如在考虑胎面耐磨时，胎面弧度尽量要取得平坦，但是又伴随着胎肩断面厚度的增加，胎肩每增加 0.01in（0.254mm）时，温度就要增加 1 °F（5/9℃），所以轮胎肩厚就被看作胎面设计的一个限制因素[2.10]。因此，轮胎设计实际上是一个确定结构、零部件、数量、形状（如胎面胶上下分层的形状尺寸搭配）、隔离胶、三角胶等等以及原材料（骨架帘线材料规格品种、各部胶料的性能要求等等）的适用范围，并从中筛选综合性能最佳方案的过程。

必须强调这一过程有赖于工程技术与计算机辅助设计以及以成品性能试验和经验为基础的专业判断这两方面的结合。制造轮胎的许多成分要求这样一种高度的结合，数学分析只能引导工程设计人员达到某种地步，由此还要靠他自己的智慧和经验去完成设计[2.7]。

另外，着重强调一下当代轿车子午胎出现的日新月异的发展。轿车在世界某些工业发达国家已成为主要社会交通工具，在世界客运量中约占 76%[2.11]。在世界汽车产量和保有量中，它均占 3/4 左右。中国目前也在大力发展轿车工业。

轮胎在向“三化”发展总趋势的过程中，子午化和无内胎化在某些工业发达国家中已基本实现，而扁平化近 10 年发展很快，在西欧、北美及日本等国 65 和 60 系低断面子午胎相当普遍。当前轿车子午胎已出现超扁平化子午胎（55/50 系及其以下 35 系），超高速轿车子午胎（V、Z 级 240 km/h 及其以上车速）。概括来说称作超高性能子午胎。这标志着一个国家的综合轮胎工业技术水平。为配合这类轮胎发展的各种轮胎设计理论应运而生，令人耳目一新[2.12~2.14]。

扁平化轮胎在同一直径轮辋上演变，其外径减小而断面宽放宽，如图 2.12 所示[2.15]。

而另一种方法，为了便于不同系列轮胎的更新替换，基本上遵循增英寸原理（inch up principle）和空气容量法负荷公式原理有系统的进行演变和替换[2.16~2.18]。

从图2.13转换方法一中可看出，以195/60R14替

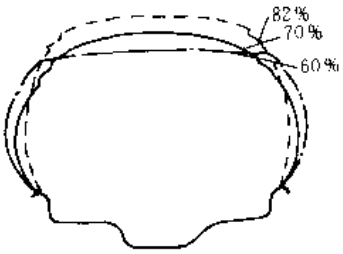


图 2.12 82系→70系→60系轮胎外形尺寸的变化
(以子午线轮胎为例)

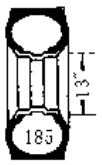
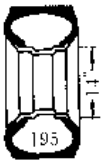
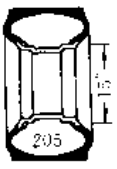
PLUS 0	PLUS 1	PLUS 2
185/70R13	195/60R14	205/50R15
		
轮胎直径 23.40″	23.24″	23.29″
胎面宽 5.50″	5.76″	6.55″
承载能力 985 lbf	985 lbf	985 lbf
充气压力前胎/后胎 28/28 psi.	28/28 psi	28/28 psi
断面宽 185mm	195mm	205mm
		

图 2.13 以70系185/70R13为基础的替换指南[2.17]
1″=1 in=25.4 mm; 1 lbf=0.45359239kg;
1 psi=6.89476kPa

换185/70R13为例，在外径近似、负荷和气压相同的条件下，断面宽增加10mm，高宽比降低10个百分点，而轮辋直径增加1in。方法二，以205/50R15替换185/70R13为例，断面宽增加20mm，高宽比降低20个百分点，而轮辋直径增加2in。从以上两种转换方法可看出，无论60系取代70系，还是50系取代70系，虽然轮胎更加扁平，但只要保持内腔空气容量相等，就能维持其负荷能力相同，加上轮胎外径接近，这就更加方便地推进更新换代，达到相互替换使用的目的。

2.5.2. 配方设计

轮胎是一个多部件带有骨架材料的弹性制品。在负荷下滚动时，轮胎产生了复杂的力学形变[2.19,2.20]，在力的传递下，轮胎的各部件承受的应力、应变有较大的差异[2.21]，为适应不同部件的力学性能要求，在轮胎结构和骨架材料确定之后，胶料配方设计将起决定性的作用。

2.5.2.1. 目的和内容 由于胶料性能对轮胎的质量和使用性能起重要作用，配方设计的目的就是要选择性能最好的胶料，使轮胎具有最好的质量和最佳的使用效果。

配方设计内容包括选择生胶、硫化体系、补强体系、防护体系、粘合体系……进行小配合试验和大料试验[2.22]。对胶料的力学性能和其他性能进行测试分析，其中包括对胶料的工艺性能进行分析。选择不仅性能符合产品要求，工艺通过性能好，而且经济上合理的配方投入实际使用。

2.5.2.2. 序和方法 配方设计首先要针对轮胎的基本功能和使用性能进行设计，满足其综合要求[2.23]，轮胎的使用性能随着汽车、公路的发展而发展。首先要掌握国内、外同类轮胎的技术信息，进行综合分析，提出轮胎各部件胶料性能指标。然后，确定整体配方特点。通过配方试验，对胶料进行性能测试，筛选出符合性能指标要求的配方，投入轮胎试制，再通过对成品轮胎性能测试，达到使用要求后，则可确定配方投入生产[2.19,2.22]。

2.5.2.3. 配方的表达形式 通常胶料配方有下述四种表达形式。

(1) 基本配方 以生胶组分的重量为100，其他各组分都以生胶重量的基准的相对重量份数来表示，这称之为基本配方，它是进行配方设计时必须先拟定的基准配合。

(2) 重量份数配方 配方中生胶及其他组分均以重量百分数来表示。它是以基本配方总重量为100%，然后算出各组分重量占总量的百分比。

(3) 体积份数配方 生胶及其他组分均以体积百分数表示的配方。它能直接表达各组分在胶料中所占的体积份数，对换算轮胎原材料成本很有用。

(4) 实用配方 根据实际生产时所用的炼胶机的型号容量，计算出配料时实际称量的各组分重量，列于表中则为实用配方表。

配方表达形式举例如表2.1所示。

2.5.2.4. 轮胎各部件对胶料性能的要求 由于轮胎的结构和规格不同，其各部件对胶料性能要求亦不相同，这里仅举一般的要求，对特殊轮胎部件的特殊要求，亦扼要提及[2.19,2.22]。

(1) 胎面胶 胎面作为轮胎直接与地面接触的部件，是直接传递地面反作用力的主要部件[2.19,2.22]，并通过与地面的摩擦传递车辆的牵引力。通常要求胎面胶耐磨、耐刺、耐湿滑、耐屈挠龟裂、耐老化、滞后损失小、生热低、滚动阻力小和牵引性能好等。不同结构、不同规格以及不同用途的轮胎，其具体要求有所侧重，并对相互矛盾的性能加以综合平衡。例如高速轿车子午胎，为了提

表 2-1　配方表达形式举例

表达形式	基本配方	重量份数	体积份数	实用配方
计算法 / 组分	以生胶100重量份为基准	该组分所占重量	该组分所占体积	11″密炼机 kg
生胶	100.0	66.291	75.362	110.00
氧化锌	5.0	3.315	0.626	5.50
硬脂酸	2.0	1.326	1.557	2.20
促进剂	0.85	0.563	0.401	0.935
防老剂	2.5	1.657	1.490	2.75
炭黑	35.0	23.202	17.721	38.50
软化剂	3.0	1.989	1.983	3.30
硫黄	2.5	1.657	0.859	2.75
总计	150.85	100.000	100.000	165.935

高高速安全性，要求胶料定伸高、生热低、耐湿滑性能和操纵稳定性好，而耐磨性则不是主要矛盾，可采用以充油丁基胶为主，填充大量生热较低的补强炭黑；而工程轮胎胎面胶则要求耐磨、耐刺、生热低，应选用天然胶为主，填充补强性能好的炭黑，必要时还应采用平衡硫化体系。为减少生热，胎面可分为上、下两层，下层亦称胎肩胶，其生热大大低于上层的胎冠胶。

(2) 胎侧胶　在轮胎行驶时，胎侧受到周期性径向应力作用，胎侧变形大于其他部件，尤其是子午胎的胎侧变形更大，而且胎侧还要保护胎体免受氧、臭氧、紫外线的侵袭，要求胶料耐屈挠龟裂、耐天候老化和臭氧老化，还应有良好的粘合性和硫化平坦性。在胶料配方中并用顺丁胶可获满意的效果。

(3) 胎体帘布胶　胎体帘布在斜交胎中承受了轮胎的大部分应力。轮胎变形时，由于滞后损失，产生大量的热，因此，胎体帘布胶要求耐热、弹性高、耐老化、生热低、耐屈挠龟裂、在动态下的力学性能好、与骨架材料之间粘合性能好。为提高粘合，一般并用少量的丁苯胶为好。为使应力和生热有一个合理的过渡，一般帘布胶又分为内、外层胶，其内层胶生热和定伸略低。

(4) 缓冲胶和带束胶　斜交胎的缓冲层的作用是将轮胎行驶时，从胎面冠部传递进来的冲击应力分散并传递开，使冠部的剪切应力减到最小，同时排除胎面滚动摩擦时产生的热量。因此，缓冲胶应具有生热小、导热性好、弹性高、耐热、耐疲劳和耐屈挠龟裂的特点。斜交胎的缓冲层一般为尼龙帘线，因而还必须与骨架材料有良好的粘合力。

子午胎的带束层承受了轮胎内应力的 60%～70%，带束层结构和质量直接关系到轮胎的质量和使用性能。其骨架材料为钢丝，带束胶应具有高模量、低生热的特点，与钢丝的粘合性能优良，尤其要求在热、氧、湿气、盐水等苛刻老化条件下，仍然保持有高的粘合水平。在配方中应添加钢丝与胶的粘合增进剂。[2.19,2.22]。

(5) 胎圈胶　胎圈的作用是使轮胎牢固地密合于轮辋上，它包括钢丝圈、三角胶芯和子口包布(胶)三部分。钢丝圈的钢丝压出胶要求与钢丝刚度相匹配，硬度一般在 90 度左右，而且与钢丝有良好的粘合。子口包布(胶)要求耐磨。对斜交胎而言，三角胶主要起填充作用，而子午胎的胎圈应力比斜交胎大 30%～40%，因此要求胎圈刚性大，三角胶芯和子口胶硬度较高、形状大、胶料硬而且耐屈挠龟裂，一般都在胶料中添加增硬剂。

(6) 油皮胶和气密层胶　油皮胶位于外胎的内表面。其作用是保护胎体帘线层免受空气、水汽的侵蚀，也保护内胎免受外胎帘线的磨损。胶料要求耐老化、有一定的强伸性能、起硫快、硫化平坦性好。

无内胎轮胎的气密层实质上起到内胎的作用，要求气密性好、与胎体帘线胶粘合力强。一般单用或并用卤化丁基胶。

(7) 内胎胶　内胎装于外胎空腔内，在充有压缩空气下使用。内胎胶必须透气性小，有一定的定伸应力及较高的弹性、小的永久变形、高撕裂、耐热老化性能。其中用丁基胶制造内胎性能较优。

(8) 垫带胶　垫带装于内胎和轮辋之间，其作用是保护内胎，使之不受轮辋的磨损。垫带胶料性能要求不高，有一定的强度、较好的耐屈挠、耐老化性能、永久变形要小。

2.5.2.5.　整体配方设计　轮胎在行驶过程中是一个复合的整体，因此除了满足各部件性能要求外，还必须考虑轮胎的整体配合，使各部件的力学性能和硫化特性有一个整体的平衡[2.19,2.24]，避免应力集中，避免脱层，这就是整体配方设计的基本原则。

(1) 定伸应力、硬度匹配　由于胶料的定伸应力是表征胶料在拉伸变形下的应力-应变特征，而硬度是表征胶料在压缩变形下的应力-应变特征，因此定伸应力和硬度可以用来表征胶料的力学性能[2.19]。在整体配方设计时，可用胶料的定伸应力和硬度的匹配来平衡各部件之间的应力-应变过渡。根据轮胎的规格、结构、使用的生胶种类的不同，从胎面胶到油皮胶的定伸应力和硬度的过渡可分别采用山峰形或阶梯形的配合形式。

(2) 硫化速度匹配　轮胎是复合材料的厚制品，橡胶又是热的不良导体，轮胎硫化时的热历程是一个温度场分布不均的不等温过程[2.24]，各部分胶料的受热历程有较大的差别。为了获得性能最佳的轮胎，则要求轮胎各部件胶料硫化速度相匹配，亦即在硫化结束时，各部分胶料均能达到最佳的硫化程度，即达到同步硫化，以取得胶料最佳物理性能和最佳界面状况。为了节省能源，还应采取尽可能短的硫化周期。合理的硫化条件可以通过硫化测温确定。

2.5.2.6.　轮胎配方实例　表2.2、表2.3列举了

表 2.2 载重汽车胎配方实例

部件 / 原材料	胎面胶				胎侧胶		缓冲胶		帘布胶		油皮胶	气密层
	胎冠		胎肩						外层	内层		
NR	70.0	50.0	80.0	80.0	30.0	50.0	100.0	80.0	90.0	90.0	100.0	40.0
BR	30.0	50.0	20.0	20.0	50.0	50.0		20.0				
SBR					20.0				10.0	10.0		CIIR60.0
硬脂酸	2.0	3.0	2.5	2.5	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.5	2.0
氧化锌	4.0	3.0	10.0	10.0	4.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	MgO5.0
石蜡	1.0	1.0			1.0	1.0						0.5
防老剂对苯二胺类	1.5	1.5	1.5	1.5	2.5	3.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0
防老剂酮胺缩聚物	1.5	1.5	1.5	1.5	H0.3			2.0	1.5	1.5	1.0	1.0
防老剂							1.5					
机油					8.0		4.5		Pt6.0	Pt6.0	Pt5.0	
芳烃油	7.0	7.0	5.0	6.0		7.0		4.0				5.0
炭黑 N234	50.0											
炭黑 N339		52.0										
炭黑 HAF			20.0		20.0	35.0		13.0	7.0	5.0	20.0	30.0
炭黑 FEF				40.0	35.0	20.0						
炭黑 GPF							40.0	27.0	11.0	15.0	25.0	
炭黑 SRF			25.0						20.0	15.0		20.0
促进剂 NOBS	0.7	1.0	1.0		0.6	0.6	0.8				0.8	
促进剂 CE				1.2				0.3				
促进剂 M								0.6	0.5	0.5		
促进剂 DM							0.6		0.6	0.6		1.0
促进剂 TT									0.06	0.05		0.8
促进剂 DTDM			0.5	0.5			1.0	1.0				
防焦剂 GP	0.03											
硫黄	1.5	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.5	1.5	2.5	2.5	2.6	0.5
总量	169.23	171.2	168.2	164.4	174.6	175.3	158.9	158.4	157.16	154.15	162.9	166.8

表 2.3 垫带、内胎胶配方实例

部件 / 原材料	垫带胶		内胎胶	
NR	50.0	30.0	100.0	
SBR	50.0	70.0		
IIR				100.0
再生胶	50.0	100.0		
石蜡	2.0	3.0	1.0	
SA	1.5	3.0	2.0	1.0
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0
防老剂	2.5	2.5	2.0	
噻唑类促进剂	2.3	1.8	0.9	0.5
秋兰姆类促进剂	0.07		0.2	1.5
二苯胍		0.35		
松焦油	7.0	5.0	3.5	
饱和烃油				20.0
耐磨炭黑		25.0		
半补强炭黑	55.0	20.0	25.0	40.0
硫酸钙		15.0	20.0	
硫黄	2.6	2.8	1.8	1.25
合计	227.97	283.45	161.4	169.25

载重汽车胎各部件配方实例，各轮胎厂根据自己产品特点选用自己的配方。

2.5.3. 现代轮胎设计理论综述

应用高性能计算机系统，对轮胎进行静态和动态力学分析，优选满足轮胎性能要求的最佳设计方案，用CAD技术高效优质完成轮胎结构设计、计算与绘图工作，这是现代轮胎设计理论的显著特点。

2.5.3.1. 轮胎力学 轮胎力学是研究轮胎结构性能的重要工具。随着计算机广泛应用，轮胎力学研究日益深入，推动现代轮胎设计理论的发展。

50年代中期至60年代，主要依据薄膜网络理论设计轮胎[2.25]。薄膜网络理论将轮胎简化为无弯曲刚性的薄膜，应力由胎体帘线及钢丝圈等骨架材料承担。可以计算轮胎模型静力平衡内轮廓、轮胎充气平衡内轮廓和帘线的应力-应变。对斜交轮胎而言，薄膜网络理论简便、实用，一直沿用至今。

薄膜网络理论不能计算轮胎胶料和帘线-橡胶复合

材料的应力-应变，不能计算轮胎在复杂受力状况下的力学特性，具有很大局限性。

有限元法可对复杂结构进行几何模拟和物理模拟。70年代开始将有限元法应用于轮胎力学分析，使轮胎设计理论有了重大进展[2.26,2.27]。轮胎是由帘线-橡胶复合材料构成的双曲率壳体，在充气状况下产生大的位移和形变，需要处理几何非线性和材料非线性问题，使得轮胎非线性有限元分析比其他构件分析更为困难。

70年代主要解决轮胎静态受力状况下的力学分析；80年代以来，应用大型计算机和高性能软件，已可对轮胎动态受力状况进行力学性能模拟，从而产生RCOT，CSSOT等一系列现代轮胎设计理论[2.28]。目前，应用轮胎力学已可分析轮胎的耐久性、胎面磨耗、噪声、滚动阻力、振动、牵引和操纵性能等关键特性，从而优化轮胎设计。

(1) 耐久性　轮胎耐久性是由轮胎部件（如帘线、橡胶）产生的损坏决定的。应用计算机CAD技术，采用计算滚动轮胎摩擦、转向和聚合物粘弹性的力学模型，可以定量分析轮胎在各种负荷条件下的应力-应变和应变能密度变化，从而预计轮胎部件的疲劳损坏，有限元应用已导致对轮胎耐久性定量分析取得显著进展[2.29]。

(2) 轮胎成品试验　有限元法另一有效应用是模拟轮胎成品试验。可以将轮胎帘线角度，帘线密度和材料性能等参数化而进行研究。爆破试验、高速自由转动试验和DOT压穿力试验均已数学模型化，其计算结果与试验数据有良好相关性[2.30]。

(3) 胎面磨耗　胎面磨耗是影响轮胎耐久性的重要因素。胎面磨耗是由轮胎与路面接触区产生的摩擦能确定的，通过计算摩擦能及其在轮胎接地印痕区的分布，可以确定胎面磨耗[2.31]。

(4) 噪声　轮胎噪声由与轮胎空腔有关的低频结构噪声和与胎面花纹变形相关的高频噪声以及行驶中空气喘流噪声构成。有限元法已用于研究轮胎周向共振频率，计算轮胎声学特性，并确定设计参数对声辐射的影响，计算噪声与试验结果一致[2.32,2.33]。

(5) 滚动阻力　轮胎滚动时，由于材料滞后特性，施加的能量未能完全恢复，损失的能量是材料和应变周期的函数。轮胎各部件能量损耗之和即滚动阻力。应用有限元法，通过计算每个单元的应变周期和相应单元的材料能耗值，可确定轮胎的滚动阻力。通过参数化研究可确定橡胶和帘线弹性模量、帘线密度和不同部位橡胶厚度对滚动阻力的影响[2.34]。应用轮胎力学还可研究确定负荷、速度和充气压力对滚动阻力的影响[2.35]。

(6) 轮胎振动　轮胎设计中的振动性能可由试验测量或经数值计算得到。全息照相可使轮胎振动可视化[2.36]。有限元法已用于计算汽车子午线轮胎稳态转动问题，将动态问题作为准静态问题，应用静态分析程序求解。提高轮胎速度，直至激发振动波形，可得到轮胎的振形三维图[2.37]。

(7) 牵引和操纵性　轮胎牵引性和操纵性是由轮胎刚度以及接地面的作用力确定的。通过道路试验可测量轮胎的牵引力和操纵特性。有限元计算可得到轮胎在承受充气压力和法向负荷状态的切向接触力和轮胎回正力矩。计算模型还可确定胎面花纹结构对操纵性能的影响[2.38]。轮胎力学模型可研究接地面内的牵引力、制动力和滑移[2.39]。

2.5.3.2.　现代轮胎设计理论　现代轮胎设计理论是在轮胎子午化、无内胎化和扁平化的进程中逐步发展的。为提高轮胎的安全性、经济性、操纵性和舒适性，不断产生新的轮胎设计理论。从80年代中期以来，有10余种著名的轮胎设计理论问世[2.40]。

(1) RCOT最佳滚动轮廓理论[2.41]　1985年普利司通公司提出RCOT理论，首次将传统的静态设计方法推进到动态设计方法。RCOT以轿车子午胎为研究对象、以提高轮胎行驶性能为目的、以轮胎滚动轮廓为基础、从解决轮胎行驶中的翘曲问题入手，研究轮胎与地面的接触问题。将轮胎设计的各种结构和材料数据输入计算机，通过三维有限元分析，计算得到不同方案轮胎带束层和胎体应力应变分布情况（见图2.14），从中优选行驶时的最佳轮廓。RCOT理论在不改变结构和材料情况下，采用与"自然平衡轮廓"不同的轮廓设计，将胎肩部位曲率半径减小，胎圈部位曲率半径增大；通过有效利用充气压力作用，就可以提高带束层和胎圈张力，降低胎侧张力，从而提高带束层周向刚度，因而提高轮胎接地性能，减少翘曲。如图2.15所示，RCOT轮胎与普通轮胎相比，其操纵稳定性、制动性提高，滚动阻力降低，经济性、舒适性增加。

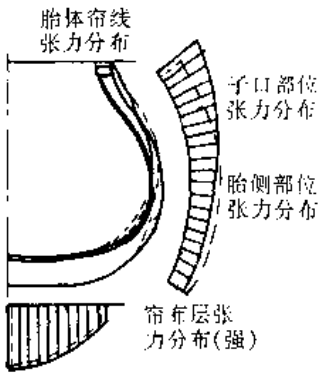


图2.14　有限元计算RCOT理论轮胎形状及张力分布
——RCOT轮胎；……普通轮胎

(2) TCOT最佳张力控制理论[2.42]　TCOT理论由普利司通公司提出，主要解决载重子午胎的耐久性问题。TCOT是在RCOT的基础上发展而来的。TCOT理论在不改变轮胎材料及结构情况下，通过改变轮廓、提高带束

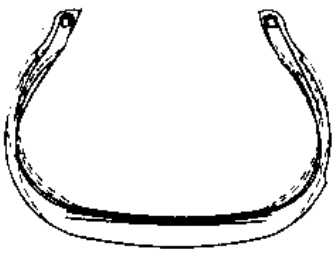


图 2.15 RCOT 理论轮胎形状与普通轮胎形状的比较
—— RCOT 轮胎；…普通轮胎

层和胎圈张力来降低胎侧张力。在控制张力方法上，TCOT 与 RCOT 相同。载重轮胎充气压力高，承受载荷高。TCOT 着重解决带束层端部和胎体帘布反包端部的应力应变集中问题。通过控制充气轮胎轮廓变化，使带束层和胎圈帘布反包处变形降低，提高轮胎耐久性，并能满足所需的安全性和经济性。

(3) PSP 预应力轮廓理论[2.43] PSP 理论由住友公司提出。PSP 理论改变传统的轮廓设计，利用轮胎在模型内的轮廓与充气时轮廓的变化，对带束层施加预张力。与原有轮廓相比，PSP 轮胎内轮廓在胎肩部位稍偏向内侧，在下胎侧部位稍偏向外侧。有限元计算表明：带束层端部应力增加，带束层刚度提高，接地面内轮胎变形减小，滚动阻力降低，生热减少，从而提高胎面耐磨性，延长使用寿命。

PSP-F 预应力轮廓理论-第四代是住友公司在 PSP 基础上发展起来的。它采用新的轮胎轮廓设计，将轮胎使用中膨胀变形控制到最小，并控制张力和接地压力分布。因此，不仅提高新胎耐久性，而且可提高翻胎寿命。由于考虑到时间因素对轮胎的影响，PSP-F 称为“第四代”理论[2.44]。

(4) SCL 同步转向滞后理论[2.45] SCL 理论主要解决轮胎操纵稳定性问题。通过采用断面水平轴较低、H_1/H_2 较小的 SCL 同步转向滞后胎体轮廓，提高轮胎刚度，解决转向力滞后问题，提高操纵稳定性。

(5) DSOC 动态模拟最佳轮廓理论[2.46] DSOC 理论应用三维有限元程序对轮胎行驶状态进行动态模拟，提高轮胎使用性能。设计过程包括两个阶段。

a. DS 动态模拟阶段——进行轮胎静态充气计算；静态施加负荷的接触问题计算；进而实施充气施加负荷的动态模拟。由此可了解轮胎行驶中形状的变化，各部件应力-应变分布以及接地面状态。通过改变参数，可分析气压、负荷、速度对轮胎的影响，预测载重子午胎的耐久性、偏磨、磨耗寿命、行驶稳定性等重要特性。

b. OC 最佳轮廓设计阶段——根据轮胎用途、使用条件，按照基本轮廓设计理论，将胎体轮廓半径和胎冠、胎肩半径等基本轮廓参数组合构成所需轮胎轮廓。再根据 DS 阶段得到的轮胎行驶状态，优选符合使用条件的最佳轮廓。

DS 和 OC 两个阶段的结合，使 DSOC 轮胎行驶状态得到控制，带束层和胎圈耐久性大幅度提高，轮胎综合性能得以改善。

(6) STEM 最小应变能理论[2.47] STEM 理论认为轮胎损坏是由材料的疲劳破坏产生的。轮胎行驶中受周期性外力作用，引起周期性应力-应变，使应变能增加，导致疲劳损坏。带束层端点和反包端点是应力集中区，应变能大，易于产生疲劳损伤。通过三维有限元计算，采用 STEM 轮胎轮廓，可使应力集中区的应变能得到综合平衡。根据优化设计，STEM 采用新带束层结构、直线形胎侧、新胎肩形状、耐疲劳新材料，使应变能显著降低，耐久性和操纵稳定性提高。

(7) CSSOT 轮胎应力-应变周期优化设计理论[2.48] CSSOT 理论认为疲劳破坏是轮胎破坏的主要形式。在动态周期变化的应力-应变状态下，疲劳主要发生在帘布层之间和帘线与橡胶之间。CSSOT 建立了计算动态应力-应变周期的数学模型，提出以能量准则判断轮胎部件的疲劳强度。不仅分析轮胎轮廓设计因素的影响，还注重研究材料特性和轮胎内部结构因素对应力-应变周期的影响。根据轮胎部件的疲劳强度曲线确定轮胎耐久性结构疲劳强度。CSSOT 优化轮胎应力-应变周期的幅值和分量，将轮胎带束层端点和反包端点应变强度值最低作为优选方案。CSSOT 轮胎具有高的疲劳强度，可降低轮胎重量，减少滚动阻力，提高使用寿命。

(8) 综合轮胎技术理论 I 理论[2.49] I 理论综合轮胎轮廓设计、结构设计、花纹设计和材料设计等多方面新技术，实现最优化设计。通过控制带束层张力，采用新型带束层结构和复合胎面结构，提高胎面耐久性；控制帘布层张力，减少胎圈变形，提高胎圈耐久性；通过应力分散和应力隔离设计，提高胎面耐磨性；采用高补强胶料、高耐磨胶料和耐疲劳胶料提高轮胎使用性能。

总而言之，现代轮胎设计理论均以轮胎行驶中的动态形状和应力-应变特性作为研究的基础；以高性能计算机和功能强大的三维非线性有限元软件作为必不可少的分析工具；研究的重点是轮胎轮廓对使用性能的影响、接地面状态对性能的影响、帘线-橡胶复合材料特性对轮胎性能的影响。轮胎带束层及胎圈反包端点是应力集中区，引起普遍关注。

现代轮胎设计理论是多学科综合应用的高新技术成果，它涉及计算数学、橡胶复合材料科学、非线性力学和计算机软件各领域的研究应用。随着轮胎力学研究的深化和轮胎室内、室外试验技术的进一步发展，会在理论和实践上对轮胎性能有更多的了解，从而使现代轮胎设计理论提高到新水平。

2.5.4. 轮胎制造工艺

轮胎制造工艺流程见图 2.16[2.19]。

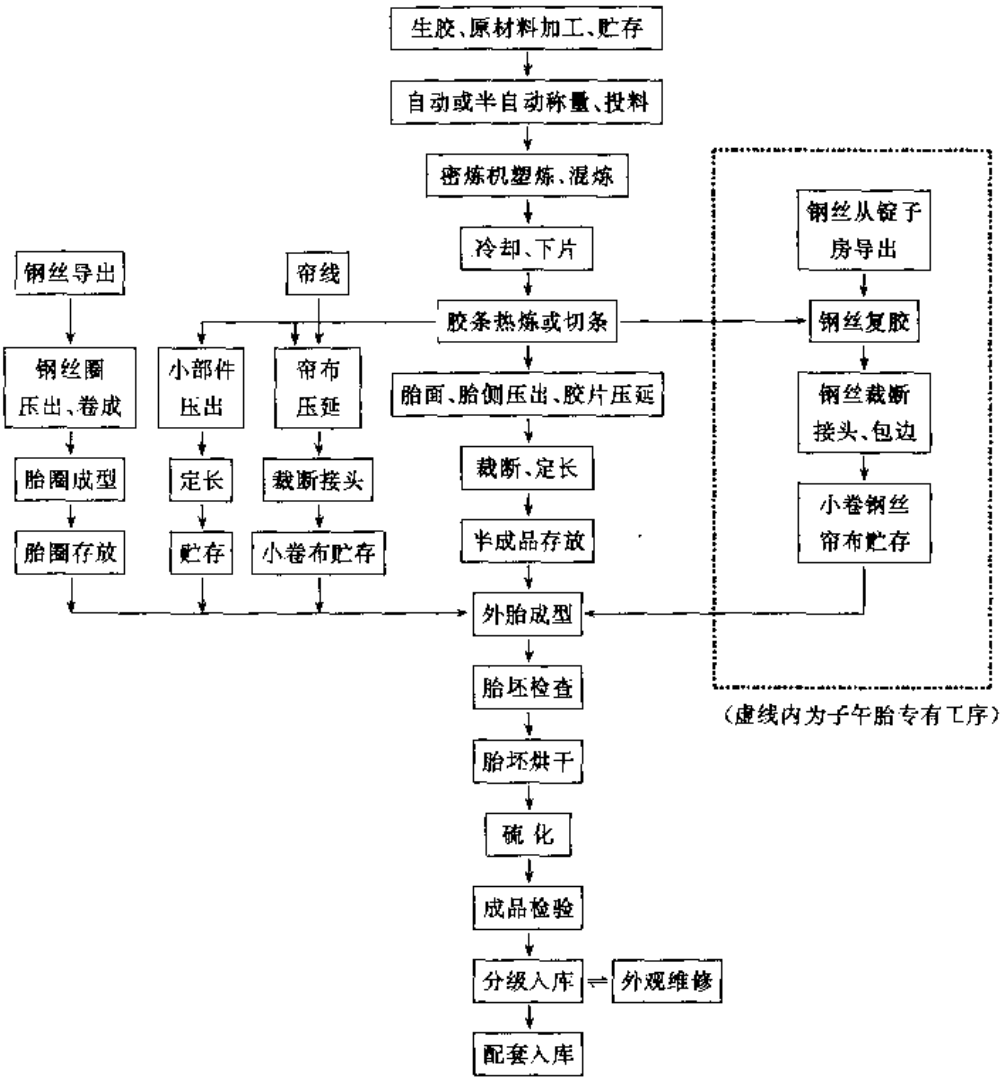


图 2.16　轮胎制造工艺流程图

2.6.　轮胎成品性能和试验方法

汽车的高速性、舒适性和行驶的安全性与轮胎的质量和性能密切相关。要提高轮胎质量和性能，不但要从设计、制造工艺上进行研究和改进，还要加强成品轮胎的质量控制和检测。象过去仅仅依靠检查轮胎成品的物理机械性能是远远不够的，还必须发展轮胎成品的测试方法和测试设备。

为了保证汽车的安全行驶性能，美国运输部制订了机动车辆安全标准，简称 DOT-FMVSS-109 和 119 条款（Department of Transportation-Federal Motor Vehicle Safety Standard-109 and 119）。以此作为检验汽车轮胎安全性的法规。

近年来欧洲经济委员会标准 ECE-30（Economic Commission for Europe Reguiation-30）、日本工业标准 JIS（Janpanese Industrial Standard）等对轮胎安全性均有试验法，但 DOT 标准已为国际所公认[2.50,2.51]。

中国《全国轮胎轮辋标准化技术委员会》参考了有关工业先进国家轮胎、轮辋标准，并结合国情，制订了中华人民共和国国家标准（以下简称国标GB）和行业标准

表 2.4　轮胎试验方法

项　　目	执行标准	项　　目	执行标准
通用标准		通用标准	
充气轮胎物理机械性能试验方法	GB 519—86	轮胎使用与保养规程	GB 9768—88
轮胎外缘尺寸测定方法	GB 521—84	车轮和轮辋术语、代号、标志和计量单位	GB 2933—82
轮胎静负荷性能测定方法	GB 522—84		
轮胎术语及其定义	GB 6326—86	轮辋轮廓检测	GB 9769—88

续表

项　　目	执行标准	项　　目	执行标准
轮胎、轮辋及其试验方法		轮胎、轮辋及其试验方法	
轿车轮胎系列	GB 2978—89	航空轮胎爆破压力试验方法	GB 11191—89
轿车斜交轮胎	GB 1191—89	航空轮胎静负荷性能试验方法	GB 11192—89
轿车子午线轮胎	GB 9743—88	航空轮胎外缘尺寸测量方法	GB 11193—89
轿车轮胎耐久性试验方法(转鼓法)	GB 4502—84	航空无内胎轮胎气密性能试验方法	GB 11194—89
轿车轮胎强度试验方法	GB 4503—84	航空有内胎轮胎胎圈密合压力试验方法	GB 11195—89
轿车无内胎轮胎脱圈阻力试验方法	GB 4504—84	航空轮胎断面分析测量方法	GB 11196—89
轿车轮胎高速性能试验方法(转鼓法)	GB 7034—86	航空轮胎翻新	GB 13651—92
载重汽车轮胎系列	GB 2977—89	航空轮胎表面质量	GB/T 13652—92
载重汽车斜交轮胎	GB 516—89	航空轮胎X射线检测方法	GB/T 13653—92
载重汽车子午线轮胎	GB 9744—88	航空轮胎全息照像检测方法	GB/T 13654—92
汽车轮辋规格系列	GB 3487—89	航空轮胎静平衡差度试验方法	GB/T 13655—92
载重汽车轮胎耐久性试验方法(转鼓法)	GB 4501—84	航空轮胎物理性能试验方法	GB/T 13656—92
载重汽车轮胎强度试验方法	GB 6327—86	航空轮胎使用与保养	HG 2195—91
轻型载重汽车轮胎高速性能试验方法(转鼓法)	GB 7035—86	力车轮胎系列	GB 7377—87
		力车轮胎	GB 1702—92
农业轮胎系列	GB 2979—91	力车内胎	GB 1703—92
农业轮胎	GB 1192—91	力车轮胎静负荷性能试验方法	GB 9748—88
畜力车轮胎	GB 517—91	力车轮胎强度性能试验方法	GB 9749—88
拖拉机和农业、林业机械用轮辋系列	GB 3372—89	力车轮胎耐久性能试验方法(转鼓法)	GB 9762—88
拖拉机和农业、林业机械用轮辋	GB 3373—82	力车轮胎脱圈水压试验方法	GB 9763—88
工程机械轮胎系列	GB 2980—91	充气轮胎内胎	GB 7036—89
工程机械轮胎	GB 1190—91	翻新和修补轮胎(斜交轮胎)	GB 7037—92
工程机械和工业车辆轮辋规格系列	GB 2883—81	翻新和修补轮胎(子午线轮胎)	ZBG 41 001—86
工业车辆轮胎系列	GB 2982—91	轮胎气门嘴	
工业车辆轮胎	GB 2981—91	轮胎气门嘴系列	GB 3900—91
实心轮胎系列	GB 10823—89	力车内胎气门嘴	GB 1704—88
实心轮胎	GB 10824—89	轮胎气门嘴	GB 1796—88
工业车辆轮辋规格系列	GB 12939—91	胶座气门嘴	GB 12835—91
摩托车轮胎系列	GB 2983—91	无内胎气门嘴 第一部分:卡扣式气门嘴	GB 12836—91
摩托车轮胎	GB 518—91	大芯座轮胎气门嘴	GB 12837—91
摩托车轮辋系列	GB 13202—91	轮胎气门嘴芯腔	GB 9764—88
摩托车轮胎强度性能试验方法	GB/T 13203—91	轮胎气门嘴螺纹	GB 9765—88
摩托车轮胎高速性能试验方法(转鼓法)	GB/T 13204—91	轮胎气门芯	GB 1795—88
摩托车轮胎耐久性能试验方法(转鼓法)	GB/T 13205—91	大芯座轮胎气门芯	GB 12838—91
航空轮胎系列	GB 9746—88	轮胎气门嘴试验方法	GB 9766—88
航空轮胎	GB 9745—88	轮胎气门芯试验方法	GB 9767—88
航空轮胎动力模拟试验方法	GB 9747—88	轮胎气门嘴术语及其定义	GB 12839—91

(HG),共计有81项,形成了一个比较完整的轮胎标准体系[2.52]。现将其国标GB编号,标准名称列于表2.4中,以便查询。

3. 胶　管

3.1. 概　述

胶管系由内胶层、增强层以及外胶层组成复合结构的可屈挠软管。胶管的功能,主要用作压力输送液体、气体或含有固体分散体的流体。无增强层者为纯胶管,一般用于无压或极低压气体、液体的传递或输送。由于橡胶软管是液压和气压动力传动系统中必不可少的重要功能部件,因此它对汽车工业、工程机械、航空航天、石油钻探、煤炭采掘、船舶交通和国防工业等主要方面的发展,起着十分重要的作用。为此近些年来,国内外胶管工业在产品品种和质量水平、新原材料的开发应用、生产方法和高功能设备上,都有很大的进展。从目前情况看,适应各种用途的软管,诸如建筑机械用耐高温、耐高压、弯曲半径小的软管,起重机用爆破压力高的软管[3.1],输送石油及各种化学介质的软管,具有100～300万次优良脉冲性能的软管[3.2～3.4],重量轻体小的软管,以及适用各种特殊条件和苛刻条件的软管,都已相继问世,并得以扩大应用。新的

增强材料——芳纶已开始在胶管中扩大应用[3.5~3.7]，如耐热水箱胶管为适应近代发动机的需要，促使胶管用芳纶代替人造丝、棉线，三元乙丙胶代替丁苯胶，这种新的软管代表着与现代动力源相适应的发展水平（125～140 ℃）[3.8]。在组成结构方面，单一的材料已经不能适应温度越来越高、条件多变的要求。为此多种弹性体复合使用越来越发展[3.9~3.16]。在国外有厂家为降低燃料和冷却剂的渗透率，研究开发了低渗透率胶管。这种胶管采用聚酰胺薄膜与胶管内层牢固粘着的结构，从而使渗透率明显降低约90%，其渗透率达0.004 mL/（cm²·24h）以下，取代了以丁腈胶为基料、渗透率为0.01 mL/（cm²·24 h）的胶管[3.17]。在新的设备方面，已开发出TMW225-Ⅰ型、MR-11型、RB-2型新型钢丝和纤维线两用高速编织机，和新型WSW-Ⅱ型钢丝缠绕机，在生产工艺方面已向高速化和连续化方向发展。

随着所配套技术的高水平发展，对橡胶软管的要求目前正向高压及超高压、大长度、大口径、耐高温、耐低温、耐特殊介质、耐弯曲疲劳与更加严苛的方向发展。

3.2. 产品种类

由于胶管的应用涉及国民经济各个部门的技术配套，因此胶管品种是极其繁杂的。根据其基本结构与制造原理，胶管产品的种类目前应分为如下品种。

（1）夹布胶管　系以涂胶织物作为增强层的胶管，如图3.1所示。这类胶管的承压性能较低，一般在正压状态输送物料或传递压力。目前的发展趋势，夹布胶管将要为纤维编织或纤维缠绕胶管所代替。从而既提高生产效率，又能提高胶管强度。

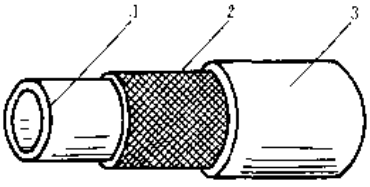


图3.1　夹布胶管结构

1—内胶层；2—夹布层；3—外胶层

（2）铠装胶管　以金属螺旋线埋在胶管增强布层间、或埋在夹布胶管内表面、或缠在夹布胶管外表面，用以增强支撑性的胶管（如图3.2所示）。这种胶管主要用在负压下抽吸物料或抽真空连接管之用。

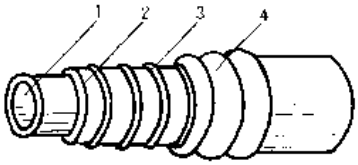


图3.2　铠装胶管结构

1—内胶层；2—夹布层；3—金属螺旋线；4—外胶层

（3）编织胶管　系以纤维线或金属丝编织而成的胶管，如图3.3所示。

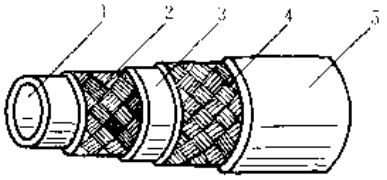


图3.3　编织胶管结构

1—内胶层；2—编织层；3—中胶层；4—编织层；5—外胶层

这类胶管具有耐低、中压性能。小规格钢丝编织胶管具有耐高压性能。编织胶管为压力输送低、中、高压流体或气体的连接管或输送管之用。

（4）缠绕胶管　系以纤维线和金属丝作增强材料，经交叉螺旋缠绕而成的胶管，如图3.4所示。这类胶管较同样取材的其他胶管的耐压强度高。钢丝缠绕管是高压及超高压传递或输送液体、气体的理想连接软管。

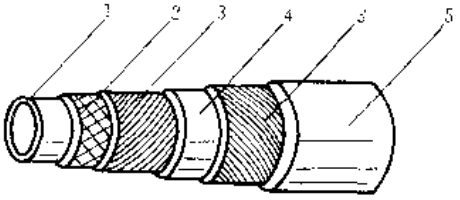


图3.4　缠绕胶管结构

1—内胶层；2—网眼布；3—绕缠层；4—中胶层；5—外胶层

（5）针织胶管　系以纤维线针织呈稀疏筛孔状结构的胶管，如图3.5所示。这种胶管轻便柔软、弯曲性能好，但承压强度较低，一般多用于小规格低压胶管，如普通输水、输气和园艺用胶管等。由于生产效率高、材料损耗小，这种生产技术一直延续应用至今。

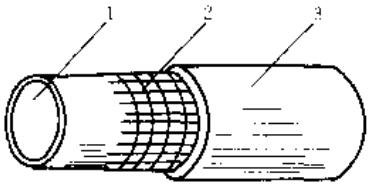


图3.5　针织胶管结构

1—内胶层；2—针织层；3—外胶层

（6）树脂软管　系由合成树脂内管（包括热塑性弹性体）、骨架层、包覆树脂外层而成的软管。其骨架层可以是纤维，也可以是金属丝，其组成结构可以是编织，也可以是缠绕。因此树脂软管如同橡胶软管一样得到广泛的应用，并由于树脂性能的某些独具优异性和简化生产工艺的特殊性，所以发展很快，成为与橡胶软管相竞争的

主要品种[3.18~3.22]。

(7) 其他胶管 为适应特殊领域的需要，与上述组成结构和制造方法有所不同者，主要还有消防用环编胶管、疏浚用排吸泥管、橡塑复合型管、短纤维管、海底输油管和海上漂浮管等品种。

3.3. 管体材料及强度

3.3.1. 管体材料

由于胶管是在承压下输送液体、气体或固体流体的，因此管体的耐压强度是一项十分重要的性能。为了保证管体强度有2～4倍工作压力的需要，中、低压胶管以选用纤维材料为主，高压及超高压胶管以选用金属丝为主。由于合成纤维强度高、耐热性能好，特别是芳纶，具有很高的强度、模量和耐热性，以及不收缩和化学稳定性好等优点，故近代趋势已出现合成纤维可能完全代替棉纤维、芳纶将部分取代钢丝的现实。

基于胶管的用途广泛且性能各异，对不同胶管品种，其增强材料有不同特殊要求。一般说满足下述性能，是对增强材料的基本要求：a. 有很高的强度；b. 较小的扯断伸长率；c. 热稳定性好；d. 与胶的粘着性好；e. 耐弯曲疲劳性好。

(1) 纤维材料 用于胶管的天然纤维，主要有棉、麻以及玻璃丝。化学纤维有粘胶纤维、维纶纤维、涤纶纤维、尼龙纤维、碳纤维以及芳纶等。在早期的胶管生产中，这些纤维多以织成帆布和帘布来应用。近来为提高纤维胶管的耐压强度和弯曲性能，主要采用纤维线直接编织或缠绕制造胶管。

(2) 金属线材 用于胶管的金属线材，有增强钢丝、钢丝绳、一般碳钢丝、不锈钢丝和镀锌铁丝(低碳钢丝)等。其中，钢丝和钢丝绳主要用于编织和缠绕高压及超高压胶管。钢丝粗度规格有0.2～0.8 mm，但以0.3～0.6 mm使用量为大。钢丝绳有2.1，3.5，4.0 mm几种。一般碳钢丝有2～5 mm几种，多作吸引胶管支撑骨架用。镀锌铁丝有1.6～6.0 mm几种，多为夹布胶管和吸引胶管的铠装增强用。不锈钢丝多用于输送腐蚀性液体胶管，这种胶管一般不用覆以外胶层。上述金属线材的规格、品种与性能要求，可参见中国国家标准"GB 11182－89和GB/Y 12756－91橡胶软管增强用钢丝"。

3.3.2. 强度计算

胶管的耐压强度，即胶管的爆破压力，其计算方法的主要根据是薄壁圆筒容器在内压作用下受力，其周向应力等于2倍纵向应力的基本原理，并结合各种胶管的特点而推导出来的。

由于胶管增强层数和密度不尽相同，以及受工艺施工和设备条件等因素的影响，为此需要在强度计算时，采取相应的修正系数，使其计算值能与实际结果基本相符。基于各种计算公式的基本原理相同，只是修正系数各异，故对所形成的各种计算式，可以认为均有其主要参考价值。

当胶管的编织角度或缠绕角度等于54°44′时，在内压作用下，其胶管长度和直径不发生变化，即周向爆破压力与纵向爆破压力相等，从而使骨架层材料达到最佳效果，这时的编织或缠绕角度叫中性角，也称平衡角。因此中性角54°44′是计算中重要参数之一，也是各种计算公式的基本共同点。当编织角或缠绕角大于中性角时，其胶管长度增加、直径缩小；当编织角或缠绕角小于中性角时，胶管长度缩短、直径增加。利用其特点，目前在国外为提高骨架材料的利用系数和增强结构的稳定性，对多层编织或缠绕胶管，研究采用了使里层稍小于中性角、外层略大于中性角的角度搭配，或里、外层角度相差较大的最佳角度搭配[3.15,3.16]，取得了较好效果。

(1) 纤维编织胶管耐压强度计算公式[3.23]

$$P_B = 0.735\frac{NniK_BC_2}{D_{计}^2C_3^2}$$

式中 P_B——胶管耐压强度，kgf/cm²（1kgf/cm²＝98.0665kPa）；

N——编织机锭子数；

n——每锭纤维线根数；

i——编织层数；

K_B——纤维线强度，kgf/根（1kgf＝9.80665N）；

$D_{计}$——计算直径，cm；

C_2——不同编织层综合修正系数，

一层编织层 0.90～0.95

二层编织层 0.85～0.90

三层编织层 0.75～0.85；

C_3——修正系数，$C_3=1+\frac{\varepsilon}{i}$（式中，$\varepsilon$为线材伸长率）。

(2) 钢丝编织胶管耐压强度计算公式[1.23]

$$P_B=\eta\frac{NnK_BC_4}{D_{计}^2C_3^2}$$

式中 P_B——胶管耐压强度，kgf/cm²（1kgf/cm²＝98.0665kPa）；

N——编织机锭子数；

n——每锭钢丝根数；

K_B——钢丝强度，kgf/根（1kgf＝9.80665N）；

$D_{计}$——计算直径，cm；

η——不同编织层计算系数，

一层钢丝编织层 0.735

二层钢丝编织层 1.103

三层钢丝编织层 1.287；

C_4——线材非同时爆破修正系数；

C_3 ——同纤维编织计算式。

由于钢丝的伸长率很小，则 $C_3 \approx 1$，

$$C_4 = 1 - 0.015(n-1)$$

(3) 纤维缠绕胶管耐压强度计算公式[3,23]

$$P_B = 0.735 \frac{NK_BC_2}{D_{计}^2 C_3^2}$$

式中 P_B ——胶管耐压强度，kgf/cm² (1kgf/cm² = 98.0665kPa)；

N ——缠绕线总根数；

K_B ——纤维线强度，kgf/根 (1kgf=9.80665N)；

$D_{计}$ ——计算直径，cm；

C_2 ——不同缠绕层数的修正系数，

二层缠绕层　0.85～0.90

四层缠绕层　0.80～0.85

六层缠绕层　0.75～0.80；

C_3 ——同纤维编织计算式取值。

(4) 钢丝缠绕胶管耐压强度计算公式[3,23]

$$P_B = 0.735 \frac{NK_BC_2}{D_{计}^2 C_3^2}$$

式中 P_B ——胶管耐压强度，kgf/cm² (1kgf/cm² = 98.0665kPa)；

N ——缠绕钢丝总根数；

K_B ——单根钢丝强度，kgf/cm²；

$D_{计}$ ——计算直径，cm；

C_2 ——不同缠绕层数的修正系数，取值同纤维缠绕胶管；

C_3 ——同钢丝编织计算式取值，$C_3 \approx 1$。

(5) 帘布缠绕胶管耐压强度计算公式[3,23]

$$P_B = \frac{1.33K_BiC'}{D_{计}C_3}$$

式中 P_B ——胶管耐压强度，kgf/cm² (1kgf/cm² = 98.0665kPa)；

K_B ——帘布强度，kgf/cm；

i ——缠绕层数；

$D_{计}$ ——计算直径，cm；

C' ——不同缠绕层数的修正系数，

二层缠绕层　0.85～0.95

四层缠绕层　0.75～0.85

六层缠绕层　0.65～0.75；

C_3 ——同钢丝编织计算式取值。

(6) 夹布胶管耐压强度计算公式[3,23,24]

$$P_B = 2\frac{K_BiC_2}{D_{计}}$$

式中 P_B ——胶管耐压强度，kgf/cm² (1kgf/cm² = 98.0665kPa)；

K_B ——帘布强度，kgf/cm；

$D_{计}$ ——计算直径，cm；

i ——缠绕层数；

C_2 ——布层厚度对管壁强度影响修正系数，对一般计算可使用 0.8 值作为近似取值。

(7) 铠装夹布胶管计算公式[3,23]

a. 耐压强度计算式：

$$P_K = 2P_B$$

式中 P_K ——铠装后胶管的耐压强度，kgf/cm² (1kgf/cm² = 98.0665kPa)；

P_B ——铠装前胶管的耐压强度，kgf/cm² (1kgf/cm² = 98.0665kPa)。

一般取铠装后等于铠装前的 1.5～1.7 倍。

b. 铠装金属丝直径计算：

$$d = \sqrt{\frac{2D^2P_K\mathrm{tg}\alpha}{\sigma}}$$

式中 d ——铠装金属丝直径，mm；

P_K ——铠装后胶管的耐压强度，kgf/cm² (1kgf/cm² = 98.0665kPa)；

D ——胶管外直径，cm；

α ——螺旋推进角，(一般取 2°～8°)；

σ ——金属丝强度，kgf/mm² (1kgf/mm² = 1MPa)。

c. 铠装金属丝螺旋间距的计算：

$$T = \frac{2Q}{DP_K}$$

式中 T ——铠装金属丝螺旋距离，cm；

Q ——单根金属丝强力，kgf/根 (1kgf = 9.80665N)；

P_K ——铠装后胶管的耐压强度，kgf/cm² (1kgf/cm² = 98.0665kPa)；

D ——胶管外径，cm。

(8) 针织胶管耐压强度计算公式[3,23]

$$P_B = \frac{2N_cK_BiC'}{D_{计}C_3}$$

式中 P_B ——胶管耐压强度，kgf/cm² (1kgf/cm² = 98.0665kPa)；

N_c ——单位强度胶管每层针织线排列根数，根/cm；

K_B ——针织线强度，kgf/根 (1kgf=9.80665N)；

$D_{计}$ ——计算直径，cm；

i ——针织层数；

C' ——综合修正系数，一般取 0.75～0.90；

C_3 ——同纤维编织计算式取值。

3.4. 胶料配方设计

3.4.1. 设计技术要求

胶管胶料主要有内层胶、中层胶、外层胶以及擦布胶

和胶浆胶等。由于胶管的使用条件比较复杂多样，因此各种胶料的性能要求也各异。一般说，内胶层是直接接触所输送的物料，这些物料多为带压的气体、液体或固体流体。特别是输送酸、碱、油、酯类的胶管，内层胶除了一般胶管内胶要求的具有强伸等力学性能、耐老化性能外，并兼具对输送介质或物料的抗耐性。采矿工业用胶管是液压胶管的主要用途，要求耐燃、防火、耐腐蚀、耐磨、防静电等。汽车用胶管是近些年品种较多、用量较大的方面，由于车速的提高，促使汽车用胶管满足耐120~180℃的更高温度[3.25]、耐新型致冷剂R134a、耐甲醇燃料及高芳烃含量的无铅燃料等更加严苛要求。对高、中压胶管的内胶，为适应装配金属接头和密封的需要，胶料应具有高硬度、良好的100%定伸应力、抗压缩永久变形和应力松弛等力学性能。

3.4.2. 应用胶种与树脂

由于胶管的应用领域比较广泛，使用条件比较复杂、苛刻，故适应其需要的胶种涉及到至今已开发的各高分子材料，就其适应性而言：

(1) 输气、输水和输送固体物料胶管，其用胶有天然橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶、聚丁二烯橡胶等。

(2) 输送液压油酯、化学物质的胶管用胶或树脂，有丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶及其卤化物、三元乙丙橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氯醚橡胶、丙烯酸酯橡胶、氟橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶、聚乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、氯化聚乙烯、聚四氟乙烯等。

(3) 具有普通用途和特殊用途胶管的热塑性弹性体，其主要品种有SBS(苯乙烯、丁二烯嵌段共聚物)、聚氨酯系热塑性弹性体、聚酯系热塑性弹性体、聚烯烃类热塑性弹性体(聚乙烯与丁苯橡胶的接枝共聚物、乙丙橡胶与聚丙烯的机械共混物)、改性聚氯乙烯等。

3.4.3. 配方设计的原则要求

(1) 要设计一种产品的胶料，首先应该充分了解产品的使用条件和工作原理。通过认真分析研究，弄清使用温度、压力、介质的上下限和交互影响，以及动态弯曲与振动的周期频率，从而确定胶料性能的主要方面与相联系的一般性能要求。

(2) 一个胶料的主要性能特点，主要决定于生胶胶种的选择。通过认真分析，能从耐油、耐介质腐蚀、耐磨、低温性能好的各生胶中正确选用，是至关重要的。一种生胶往往难于满足多项性能要求，必须采取两种或两种以上生胶并用，以发挥其各自的性能特长。有时用两种或两种以上不同性能特点的胶料进行复合，或胶料与塑料进行复合，也是常常被选用的。

(3) 硫化体系的选择，不仅要考虑胶料耐热和耐老化性能等重要方面，也要有利于缩短硫化时间、降低能耗。因此在入选硫化系统时，既要从性能出发，又要经济合理，这是降低生产成本、增强产品竞争力的需要。

(4) 补强体系关系到胶料的力学性能水平。对承压性能高的胶管，必须选用补强性能好的炭黑，才能满足管头扣压与密封的需要。一般使用的胶管可选用一些低补强填料并用，视其使用性能要求，其用量可以达到比炭黑用量多的程度，甚至两者的总用量可能达到配比的60%左右。这样在满足使用要求的前提下，尽量降低生产成本。

(5) 胶料性能水平，以满足技术指标为好。但更重要的是以满足使用要求为前提，过高或过低的性能水平，其配方均不可取。常规检验项目，只能检验胶料具有的基本性能，对高性能或特殊性能要求的胶料，必须用非标准的或非常规的模拟试验进行探讨后，所设计的胶料性能水平才是可靠的。如拉伸或压缩应力松弛试验、耐火耐燃烧试验、伸长臭氧试验、低温弹性试验等，根据其特殊要求所进行的非常规试验都是可取的。

(6) 所用原材料价格低廉，所定配方特点、性能突出，胶料主要性能经得起规模生产的波动要求，硫化工艺有利于节约能源、缩短硫化时间，胶料工艺有利于操作安全。

3.5. 制造技术

胶管的制造，几乎涉及橡胶工业的各个工艺过程，其操作原理和工艺特点，与其他橡胶产品的生产技术基本相同。80年代以来，由于新材料、新技术装备的不断开发与应用，胶管的生产工艺有了显著的发展。主要表现为新型密炼机、冷喂料挤出机、新型高速编织机、新型多盘缠绕机以及连续包铅和硫化新技术等的应用，故生产机械化和连续化程度大有提高，手工操作和体力劳动强度大为减少。电子计算和单元控制技术的应用既提高了生产效率，又使人为误差得到有效控制，从而促进了胶管生产的现代化发展水平。

3.5.1. 胶管成型

3.5.1.1. 概述 根据不同胶管结构的要求，夹布胶管和铠装夹布管的胶布必须将胶布按规定角度(通常为45°角)和宽度裁切，以备应用。其操作在立式或卧式裁断机上进行。纤维和钢丝编织胶管，必须将纤维或钢丝合股于专用锭子上，以备应用。合股时要注意张力均匀，以保持松紧一致。钢丝合股还要符合悬垂差要求。目前使用设备有多种，以美国BW-5L-1型合股机较为理想，是国际上较多采用的设备。其特点是设备较矮小，易于操作，合股符合悬垂差要求的质量高、噪音小。

缠绕胶管钢丝，如设备上无预定型装置，必须在导线时进行预定型。但如美国产WSW-Ⅱ型缠绕设备，具有定型装置，则可使预定型与缠绕成型在同一机台连续完

成，不必在导线时预定型。

3.5.1.2. 不同胶管成型法

(1) 夹布胶管的成型　采用有芯法和无芯法两种。在通常生产中，除要求高的产品采用有芯法外，大多采用无芯法。此法制造工序少，生产效率高，不用管芯和水包布，可省大量辅助材料。两种工艺生产设备均比较简单，所用三辊成型机、穿芯机，国内设备均能满足使用要求。

(2) 吸引胶管的成型　其成型法与夹布胶管硬芯法基本相近。规格较小的产品，也有采用无芯法生产，其工艺与无芯法相近。所用生产设备（成型机、解缠机、脱芯机、解水布机等），国产设备均能满足使用要求。为了合理工艺布局、提高生产效率，将多台单机联合操作，可使胶布贴合、缠金属线、包外胶片及缠绳索等作业分工进行并连续操作，从而形成流水线。

(3) 编织胶管的成型　其成型工艺分纤维编织与钢丝编织，编织设备的工作原理相同，只是纤维编织的速度较高。为此，近代国外一些编织机，已将纤维编织与钢丝编织全由一台设备来完成。为适应高生产效率的需要，已由单编织头增为双编织头，锭子盘的转速由不超过20r/min增加到美国产RB-2型的50～60r/min。为适应大小规格胶管需要，编织机已发展定型为16，20，24，36，48，64锭等多种。

a. 纤维编织　有硬芯、软芯和无芯工艺方法。硬芯法一般多在规格要求较严、质量要求较高的胶管生产中选用；软芯法和无芯法，可以制造大长度胶管和实现连续化生产。过去生产纤维编织管，多采用在纤维层上涂刷胶浆。近些年已采用直接缠卷中胶片，既能保证粘着，又可消除溶剂的影响，简化操作，降低消耗。无芯法生产，也有采取内胶半硫化和表面打麻加增粘层的工艺。

b. 钢丝编织　亦有硬芯、软芯和无芯的工艺方法。硬芯法工艺参数控制较好，但长度较小，一般不超过20m，亦有不超过40m者，多为大规格和产量小的产品所采用。软芯法改进了硬芯法的不足，有利于提高生产效率，是当前国内外中小规格胶管规模生产主要选取的工艺。无芯法有利于提高生产效率，但操作难度大，产品规格控制较差，其采取范围和程度还很有局限。

钢丝编织工艺中，由于钢丝的张力产生一种所谓赶胶现象，导致胶管易出质量问题。特别是软芯法生产中，减小甚至消除这种影响是十分必要的。目前，国内外研究采用内胶冷冻工艺措施，大大提高其工艺挺性，是解决此影响的有效途径。这种技术可选用的致冷剂有液氮、干冰、氟里昂等，也有采用涡轮机致冷技术的。如用液氮，其箱体不超过2m长；用液体二氧化碳，长度要达4.5m。箱内冷却温度控制在-80～-100 ℃，小口径管偏稍低温度，大口径管偏稍高温度，内胶通过低温箱时间约1.5 min。

夹布胶管以及编织胶管成型均具有硬芯法、软芯法之分，不同的成型方法所要求的材质也各不相同。

硬芯材质：以不低于60号碳钢或性能相当的合金钢，洛式硬度应不小于27。为操作方便ϕ12以下使用棒材，ϕ13以上使用管材。

软芯材质：可供选用的材料，有天然胶、丁苯胶、乙丙胶、尼龙6、尼龙9、尼龙11、聚丙烯与聚甲基戊烯（TPX）等多种，其使用寿命通常在20～25次，也有达50～60次者，视其使用维护和修补技术不同而异[3.23,3.26]。

(4) 缠绕胶管成型　缠绕胶管是近代胶管生产技术的创新与发展，由于比编织胶管具有承压能力高、耐屈挠性好、生产效率高等优点，在国内外相继得到重视与发展。缠绕胶管根据缠绕材质不同分纤维缠绕和钢丝缠绕两种。

a. 纤维缠绕　这种胶管由于耐压要求不高、层数较少，双盘缠绕机即可满足生产需要。其硬芯、软芯、无芯缠绕的制造技术，与纤维编织胶管的工艺基本相同。

b. 钢丝缠绕　是生产高压及超高压胶管的主要技术。没有高性能的缠绕机，不易得到可靠的产品质量。为此，钢丝缠绕胶管的制造技术得到了迅速发展。由单盘缠绕发展为双盘、四盘、六盘多种，目前美国产WSW-Ⅲ型四盘钢丝缠绕机，及其配套的钢丝导线机的水平较高，已为国际上不少厂家所采用。这种设备具有一次完成四层缠绕的全部装置，并设有钢丝预定型的专有技术。为此，生产效率较高、产品质量好。其他工艺技术，与钢丝编织的硬芯法和软芯法制造技术基本相同。

(5) 针织胶管成型　针织胶管成型技术，一般用于小规格低压胶管。除针织工艺外，与纤维编织的软芯和无芯生产工艺基本相同。国内生产的针织机，其技术性能可以满足使用要求。

(6) 环编（圆织）胶管成型　这种成型技术，一般用于折叠式压力不高的消防水管或海上加油管等。其工艺系用圆织机织成圆筒形带坯，在内外面再覆以薄胶片或涂胶浆，用内充蒸汽自撑的方法经硫化而成。圆织机国内外均有符合要求的定型设备。

(7) 橡-塑复合管、合成树脂管的成型　此类成型技术根据需要可按编织工艺或缠绕工艺制成，并免去最后硫化过程。

3.5.2. 胶管硫化

目前国内外主要采用硫化罐直接蒸汽硫化法。选用软芯或无芯生产的胶管，经包铝或包水包布后，缠卷在硫化专用鼓上，用大口径硫化罐硫化。对一些小规格的纤维编织、纤维缠绕、针织胶管及无芯夹布胶管，大多采用在硫化罐内裸露直接蒸汽硫化。无芯夹布胶管也有采用浸没在盛水槽内、在硫化罐内用过热水硫化。选用硬芯法生

产的高压及超高压胶管，包水包布后，用卧式大长度硫化罐硫化。选用硬芯法生产的大规格纤维编织或缠绕胶管，经包水包布后也在硫化罐内直接蒸汽硫化。目前国内生产的 $\phi500\times12000$ mm、$\phi80\times11000$ mm、$\phi800\times22000$ mm、$\phi2800\times6000$ mm 硫化罐，均能满足使用要求。

此外一些新技术，如加压盐浴硫化、微波硫化、加压流化床硫化及高能辐射硫化等，仍处在探索基础研究和工业化研究的过程中。

其中，包铅硫化技术是由大长度胶管生产的需要发展起来的。利用金属铅与橡胶的热膨胀系数的不同，在硫化时对胶管产生较大的压力，从而使胶管硫化质量好、外观光滑美观、有利软芯法大长度胶管生产，故为目前国内外大规模生产所采用。这种技术装备虽一次性投资较大，但从生产角度看，较水包布工艺辅助材料消耗小，也是有利的。关于铅害问题，由于熔铅温度在380℃以下，距离铅气化温度520℃尚远，因此空间散发的主要是铅氧化物的粉尘，当前在剥铅和碎铅机台予以强制抽风，是可以大大消除其影响的。长期实践表明，这种铅害问题易得到解决。国内外生产使用中，至今没有出过重大危害事例。

3.6. 胶管接头与连接

胶管在使用中，都必须根据使用条件和相连接面装配所需的金属接头。装有接头的胶管，称为胶管组合件或称胶管总成。

接头的功能，主要是满足与软管的紧密连接，又要保证与连接面的密封，并能经受液压脉冲的撞击而不泄漏。当前国内外胶管生产厂家所用金属接头的情况，部分是自己设计，部分是标准化定型设计，部分由使用方设计提供。因形式繁多，难于统一，为此胶管的设计与制造应以满足下述要求为原则：

(1) 结构简化，加工、装配方便。

(2) 密封部位应曲折迂回，无尖角，表面光滑。

(3) 抗拔脱与密封分开设计，能在较小扣压量下达到密封。

目前胶管的承压从低压到高压大致分类为：

(1) 低压胶管使用压力在2 MPa以下。

(2) 中压胶管使用压力为2～6.9 MPa。

(3) 高压胶管使用压力为6.9～31.4 MPa。

(4) 超高压胶管使用压力在31.4 MPa以上。

为满足不同等级压力的密封，中、低压管头的芯杆设计多为轻度波浪型、锯齿型和凹槽型，其外套可用铁丝、钢带或夹箍扎紧。如采用薄型金属套时，可进行轻度扣压才能保证紧密接合。高压及超高压管头的芯杆设计，多采用锯齿型、圆锯齿型、倒角凹槽型。其外套呈内凸棱型或内波浪型，接头装配必须采用扣压，方能保证其紧密牢固的接合。如采用装配式管头以满足高压需要时，芯杆多呈圆锥形光滑表面或圆锥形半圆槽表面，外套的内表面带锥度的左旋锯齿螺纹沟槽或带锥度锯齿型环状沟槽。

胶管接头的连接与密封形式，根据其工作条件、压力高低、操作条件等多因素，经综合分析，可从A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、U、M、T及法兰等形式中选取采用[3.23]。

管头扣压工艺，是高压及超高压胶管设计与装配的主要选择，是使胶管密封获得保证的主要技术。为此，具有性能良好的扣压机是必要的。目前国产扣压机能满足使用性能要求，国外也有定型设备可供选取。

3.7. 性能试验

在胶管的制造过程中，必须对胶料进行快速性能测试和胶料物理机械性能测试，以便对半成品胶料进行质量控制，提供保证产品质量的基础。胶管成品的规格尺寸测量和胶管成品性能试验，是了解产品质量水平和合格产品出厂的重要保证。对具有代表性的钢丝增强胶管，其性能试验主要有长度变化试验、泄漏试验、爆破试验、液压脉冲试验、低温弯曲试验、耐油试验、耐臭氧性能试验、层间粘着试验等[3.27,3.28]。根据其特殊要求，尚有耐真空度、耐蒸汽老化、耐液体介质、耐燃烧、导电等试验。

液压脉冲试验，是按胶管的使用工作原理，采用接近或超过使用条件所进行的加速模拟试验。对考核胶管组合件，是一项有实用价值的测试技术。其试验方法有：无弯曲脉冲试验、无屈挠脉冲试验、屈挠脉冲试验以及半ω屈挠脉冲试验、全ω屈挠脉冲试验等。由于压力脉冲频率、脉冲压力波形、温度极限、软管最小弯曲半径等因素，对软管的使用寿命都产生影响。为此，凡达到规定脉冲次数(15～40)万次者，应认为产品质量合格，符合使用要求。通常认为，脉冲次数越高说明胶管寿命越长。这项试验有中国国家标准和ISO国际标准可以遵循[3.27～3.30]。

4. 胶 带

4.1. 概 述

胶带是弹性体与纤维增强材料制成的一种复合制品，可在相当大的应力和变形条件下工作，分输送带与传动带两大类，前者用于输送物料，后者用于传递动力。

胶带工业是橡胶工业中的一个重要分支，其重要性为：(1)广泛用于国民经济所有部门，为现代经济所必不可缺；(2)与能源交通密切相关；(3)品种、质量、应用的广泛程度标志着国民经济技术的发展水平；(4)具有广阔的国内外销售市场。

胶带，不论输送带还是传动带，都是匹配于一定的机器设备上，因此，它必须满足设备及装备的装配与使用要求，必须标准化。

胶带的生产已有上百年的历史，但在20世纪30年

代以前一直没有重大进展。进入 40 年代后，由于合成材料（合成纤维、合成橡胶、合成树脂）的迅速发展，并应用于胶带生产，为胶带的性能、结构、品种的发展开辟了广阔的前途，使胶带的生产技术面貌发生了革命性的变化。

4.2. 胶带用材料

胶带用材料包括各种弹性体及其助剂、各种骨架材料（即各种纤维织物和钢丝绳）。其总的趋势是：扩大合成材料（橡胶、纤维）及钢丝绳的应用，减少天然材料的应用，以提高性能、减轻重量、降低成本。各种新型合成材料的不断涌现，为胶带的发展提供了广阔道路，正确选择材料是决定胶带质量档次的关键。

4.2.1. 弹性体

弹性体材料是用以保护、连接、支撑带的抗拉体，增加带的摩擦，传递动力，承载与输送物料。用于胶带的弹性体材料，一类是各种橡胶，另一类是树脂，最近并有使用热塑性弹性体的报道[4.1]。

胶带用橡胶的品种甚多，包括 NR、SBR、BR、IR、CR、NBR、IIR、EPR 以及硅、氟橡胶；树脂有 PVC、PU。在输送带中橡胶品种用量最多者为 NR、SBR、BR，其他品种主要用于特殊用途，如耐热、耐油、耐酸碱化学品以及食品卫生等。氟橡胶能赋予输送带良好的耐热、抗粘附性及耐化学药品性能。在传动带中以使用氯丁胶为主，但在汽车用传动带中，特别是汽车用同步传动带中已开始使用氢化丁腈橡胶（HNBR），它的强度高、耐热、综合性能好[4.2]。PVC 树脂主要用于整体编织带芯带及轻型树脂带，PU 用于各种聚氨酯传动带也用于轻型输送带。使用 PU 制造传动带的特点是结构简单，所有带子都不需加包布和盖布，而且预聚物是液体、便于加工、可高效化生产。PU 带耐油、耐磨、低温强度高、外观好，但高温强度低，一般用于轻载荷[4.3]。

4.2.2. 纤维织物与线绳

纤维织物与线绳主要用于胶带的抗拉体，作为强力层与外保护层，它提供必要的强度以传递动力或输送物料，保持带的正确运行轨迹，是决定胶带工作能力和牵引性能的主要因素。依据带的性能特征与可靠性要求，应当采用不同的纤维品种及组织结构。

4.2.2.1. 纤维材料的性能　用于胶带的纤维品种有棉、人造丝、维纶（聚乙烯醇缩甲醛）、尼龙（聚酰胺）、涤纶（聚酯）、芳纶（聚芳酰胺）、玻璃纤维及钢丝。棉的强度低，用量日少。维纶比棉有若干长处，但远不如锦纶、涤纶，是一种过渡性材料。尼龙（6，66）纤维有很高的强度和弹性，经 R.F.L 浸渍处理过的尼龙织物同橡胶有很高的粘合力，对胶带来说是极为宝贵的，但尼龙弹性模量低、易变形、尺寸稳定性较差，已有被涤纶逐步取代之势。涤纶强度与尼龙相似而且弹性模量高、尺寸稳定性好、价格适宜，是当今胶带用的理想材料[4.4]。芳纶的强力/重量比值最大，是钢的五倍，其他有机纤维的两倍，弹性模量大，伸长率小，耐高低温，被公认为是胶带抗拉体的最佳材料，是高强度钢丝绳芯输送带的唯一竞争者[4.5]。国外于 80 年代即开始应用芳纶于胶带生产，只是价格昂贵。

各种纤维的性能如表 4.1[4.5]。

4.2.2.2. 织物　胶带的各项性能，不但取决于织物纤维种类，而且还取决于织物组织结构[4.7]。输送带常用织物结构有：平纹、整体编织、直经及帘线，其形式如图 4.1a、b、c、d 所示。

表 4.2、表 4.3、表 4.4 分别列出了平纹、整体编织及直经织物的强度规格系列。

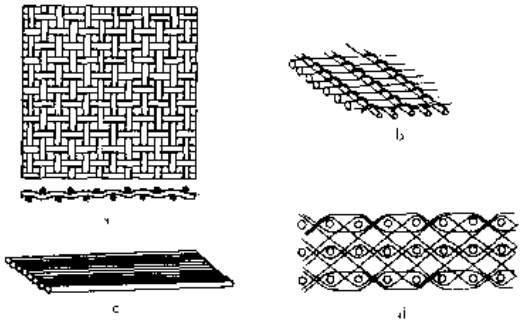


图 4.1　输送带常用织物结构
a. 平纹结构；b. 直经结构；
c. 帘线结构；d. 整体编织结构

平纹结构是输送带用织物的传统结构形式，为满足强度要求常多层贴合；整体编织是单层使用；直经织物一般为 1～2 层，它的强度高、伸长小，是很具发展前途的结构形式[4.8]。

传动带用织物，除平型传动带用高强力棉帆布外，一般 V 带用包布、顶布及底布多用耐磨性和耐热性好的普通棉帆布或涤棉混纺布。窄 V 带用广角布，有利于提高带的弯曲性能。同步带的齿包布采用纬向伸缩性大、耐磨性好的尼龙变形织物，以提高带齿的抗剪切力和耐磨性。尼龙片基平带的过渡层为一般平纹结构的锦纶织物。

4.2.2.3. 线绳　各种传动带（平型带、V 带、同步带）使用线绳作强力层抗拉体，可以合理的布置强力层位置减少能耗、提高传动效率[4.12]。常用线绳材料有聚酯、芳纶、玻璃纤维及钢丝，各种线绳规格系列如表 4.5 所示。

4.2.3. 输送带用钢丝绳

输送带用钢丝绳用高级碳钢制作，钢丝直径为 0.18～1.12 mm，平均强度约为 2400 MPa，表面有镀铜

表 4.1 各类纤维性能表

纤维类型	棉	人造丝		尼龙		涤纶	芳纶	玻璃纤维	钢丝
		高强度	高模量	尼龙66	尼龙6				
密度，g/cm³	1.54	1.52	1.52	1.14	1.14	1.38	1.44	2.54	7.85
单纤维平均直径，μm	15	8	8	25	25	25	12		
单纤维平均线密度，dtex	1.6	1.8	1.8	6.7	6.7	5.7	1.7		
拉伸强度，MPa	230	685	850	950	850	1100	2750	2250	2750
强度，cN/tex	15	40	50	85	80	80	190	85	35
断裂伸长率，%	8	10	6	16	19	13	4	5	2.5
初始模量，cN/tex	225	600	800	500	300	850	4000	2150	1500
150 ℃下的收缩率，%	0	0	0	5	6	11	0.2	0	

表 4.2 输送带用平纹织物规格系列[4.9]

型号	EP63	EP100	EP160	EP200	EP250	EP315	EP400	EP500	EP630
经向强度，N/mm	80	130	220	250	320	440	520	590	840
厚度，mm	0.40	0.60	0.95	1.2	1.4	1.6	1.9	2.2	2.9
面密度，g/m²	220	310	510	600	730	940	1.170	1.380	1.870

注：E代表聚酯，P代表聚酰胺。

表 4.3 输送带用整体编织带芯规格系列[4.10]

型号	3	4	5	6	8	10
经向强度，N/mm	600	730	930	1180	1450	1860
面密度，g/m²	2400	2800	3550	4600	5150	6100

表 4.4 输送带用直经织物规格系列[4.11]

型号	E(P)P 200	E(P)P 315	E(P)P 400	E(P)P 500	E(P)P 630	D(E)P 800	D(E)P 1000	D(E)P 1250	D(E)P 1600	D(E)P 2000	D(E)P 2500
经向强度，N/mm	220	375	500	600	700	860	1150	1350	1800	2400	2600
厚度，mm	1.45	1.8	2.0	2.3	2.8	2.4	2.6	2.3	3.1	3.4	4.6
面密度，g/m²	580	1060	1340	1500	1750	1500	1650	1900	2000	2500	3200

注：E代表聚酯，P代表聚酰胺，D代表芳纶。

表 4.5 传动带用各种线绳规格系列[4.13~4.16]

	结构	1000D/2×3	1000D/3×3	1000D/4×3	1000D/3×5	1000D/6×3	1000D/9×3
聚酯线绳	直径，mm	0.92	1.11	1.32	1.49	1.56	1.98
	强度，N	400	590	782	918	1166	1658
	断裂伸长率，%	10.9	11.6	12.8	13	12.8	13.6
芳纶线绳	结构	1000D/1×3	1000D/2×3	1000D/3×3	1000D/4×3	1670dtex 1×3×3	1670dtex 1×3×4
	直径，mm	0.65	0.92	1.21	1.40	1.55	1.85
	强度，N	540	1200	1800	2200	2200	3100
	断裂伸长率，%	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	3.5
钢丝绳	结构	1×3	1×7	1×3×3	1×7×3		
	钢丝直径，mm	0.147	0.147	0.147	0.147		
	绳径，mm	0.3	0.45	0.6	0.9		
	强度，N	117	274	343	784		
玻璃丝绳	结构	340dtex 2×2	340dtex 3×13				
	直径，mm	0.365	1.17				
	强度，N	117	680				
	断裂伸长率，%	3.4~4.5					

或镀锌层保护。绳的结构有三股式、七股式。七股式排列成圆形，三股式成三棱形。常用多为七股式，包括 7×7，7×19，7×31 等不同结构，绳径为 2.0～14.1 mm，强度为 3.7～175.5 kN[4.17]。江阴钢丝绳厂是目前中国生产胶带用钢丝绳的主要厂家，其规格系列与质量水平见 GB 12753—91。

4.3. 输送带

输送带（conveyor belt）是带式输送机的主要部件之一，用以承载、包容和输送物料，基本形态为平型，由覆盖胶（上、下面）、抗拉体（骨架）、芯胶（抗拉体粘接介质）三部分组成。

输送带发展的主要趋势是多品种、多功能、大型化、高强化、少层化及轻量化，提高输送效能，扩大使用范围，提高可靠性、安全性及使用寿命[4.18]。克服运行中物料洒落、分散飞扬对周围环境的影响，及对曲线运行和输送坡度的限制[4.19]。

现代输送带的强度范围在 50 N/mm～7500 N/mm 之间，厚度为 0.5～35 mm，最大宽度可达 6m，运行速度最高可达 12 m/s，最大单机长度可达 20 km[4.20]。

中国输送带生产厂家甚多，年产量在 60 km² 左右，主要厂家有青岛第六橡胶厂、沈阳胶带总厂、上海胶带公司、宜昌中南橡胶厂等。

4.3.1. 输送带的品种与分类

输送带的品种繁多，分类方法不统一。按抗拉体材料分有织物芯输送带与钢丝绳芯输送带两大类；按功能形态分有平型、槽型、大倾角型及管形输送带；按用途分有普通、耐寒、耐热、耐油、耐酸碱、食品、导静电及阻燃输送带等[4.21]；按容许牵引负荷分，低于 50 kN/m 为轻量级，50～150 kN/m 为中量级，150～300 kN/m 为重量级，大于 300 kN/m 为超重量级。

4.3.1.1. 织物芯输送带　以各种织物为带芯抗拉体的输送带通称织物芯输送带，包括传统的分层平纹织物芯输送带（如图 4.2 所示）、整体编织织物芯输送带、直经织物芯输送带及帘布芯输送带。

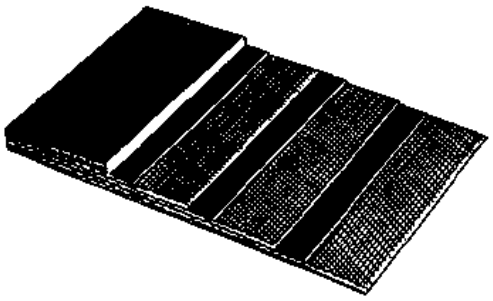


图 4.2　分层平纹织物芯输送带示意图

织物芯输送带的强度范围广，最小断裂强度为 50 kN/m，最高可达 4000 kN/m[4.22]。品种规格多，使用面广量大，产量约占全部输送带产量的 80%以上。

4.3.1.2. 钢丝绳芯输送带　以纵向排列的钢丝绳作为带芯抗拉元件的输送带，如图 4.3 所示。自 40 年代出现以来，至今久盛不衰，特别是随着长距离、大运量、高速度输送线的日益发展、新型抗撕裂钢丝绳芯输送带的出现，它的地位越来越显得重要。带的强度最高可达 7500 kN/m，带宽达 3200 mm[4.23,4.24]。

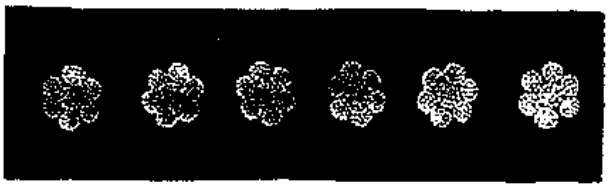


图 4.3　钢丝绳芯输送带示意图

4.3.1.3. 大倾角输送带[4.25]　输送物料的倾角大于 18°的输送带称大倾角输送带。它的特点是提高运输角度，缩短运输距离，有利于降低运输成本。主要有三种类型：一是以提高被输送物料与胶带承载面的摩擦力为主的各种花纹输送带；二是以增加对被输送物料的法向压力的压带式输送带；三是用不同的隔板、挡边挡板固定在胶带上阻挡物料下滑旁落的隔板式与挡边挡板式输送带，见图 4.4。

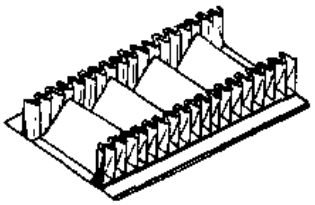


图 4.4　隔板式输送带

通常情况下，挡边挡板式输送带的输送倾角为 35°～60°，个别可达 90°，在同一条输送线上可实现水平、倾角或垂直输送，长度可达 500m。

4.3.1.4. 管形输送带[4.26]　管形输送带的出现打破了带式输送机的传统观念，是一个划时代的创举。它有五大特点：(1) 封闭运输，物料不会污染环境，同时物料也不会受环境的影响而损耗和变质；(2) 可弯曲输送；(3) 可大倾角输送；(4) 可往复输送；(5) 便于系统设备总体布置，克服地形的影响，节约用地。

最早研制管形输送带的是日本人，他们采用成管装置使平型胶带形成圆管状胶带，将物料包容起来输送。经过十多年的努力，于 70 年代末进入实用阶段。以后世界各地相继引进开发，获得迅速发展。现在的管形输送带除圆筒状外，并有梨形、鸡蛋形、鼓形、角形等多种截面形式。至今，世界各种不同形式的管形带式输送机已近 700 台，总长度达 70 km 以上，典型的圆筒状输送带如图 4.5

和图 4.6 所示。

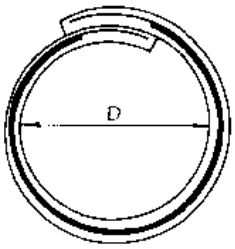


图 4.5 管形输送带

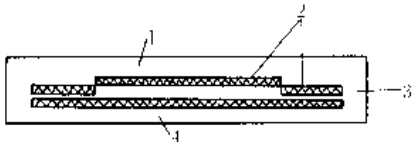


图 4.6 管形输送带展开断面

1—内面胶（耐屈挠）；2—化纤织布芯体；3—边胶；4—外面胶（耐撕裂、耐磨、高拉力）

4.3.1.5. 轻型树脂输送带[4.27~4.29] 轻型树脂输送带是以高质量的合成纤维织物与合成树脂经精细加工制成，具有品种规格多，带体轻薄（0.5～6.0 mm），弯曲半径小，工作温度范围广，可实现平型、成槽、刀尖、弯曲、倾斜、转折、盘旋输送，无毒、无味、安全卫生，化学性能稳定，色调多样，表面形态可随输送物料的需要而任意加工等一系列优点。可以满足传统橡胶带难以解决的技术问题，兼有搬运与组织生产作业线的双重功能，多用于工厂农场、商场内部输送线、装配加工作业线、自动流水线、合流分拣线上，是理想的省力节能产品，企业发展的好帮手。

4.3.2. 输送带的设计[4.30]

输送带的设计是由设置的几何形状和要输送物料的使用条件来确定，设计内容包括带芯材料的选择（包括材质、结构、层数）、胶料配方设计、覆盖胶厚度与表面形态以及加工方法。

输送带设计应达到的基本条件是：

(1) 要有足够的拉伸强度和模量，使在所要求的距离内，输送材料时所产生的运转伸长率降低。

(2) 既要有柔性，使纵向能围绕辊筒拐弯、横向能形成槽形，又要有刚性，能支撑负荷满足运输材料的类型和体积形态的要求。

(3) 尺寸稳定，使输送带运转时平稳、轨迹正确。

(4) 承载面覆盖胶要经得起承载物体的负荷冲击，并且能恢复弹性，传动时，运转面的覆盖胶能有足够的摩擦力。

(5) 带的各组分之间有良好的粘合力，不脱层。

(6) 耐撕裂、耐损伤。

(7) 能联结成环形。

4.3.2.1. 芯层胶料 芯层胶料应能使胶料与织物或钢丝之间具有高度的结合强度，以保证芯层的良好整体性和缓冲与隔离作用，吸收和分散负荷对胶带的冲击力，使胶带具有可能的屈挠性能。

芯胶配方设计的基本原则是：(1) 胶种的选择取决于胶带的用途与制造工艺；(2) 与盖胶能共硫化并能相互结合；(3) 有较长的焦烧时间，加工性能好；(4) 有足够低的粘度，能深深地透入织物线间和钢丝绳股内保持高度的结合强度。

表 4.6 列出的是不同用途输送带用芯胶配方，在钢丝绳芯输送带的配方中采用了钴盐粘合剂。

表 4.6 不同用途运输带用芯胶配方，重量份

配合剂名称	普通织物芯输送带[4.31]	普通钢丝绳芯输送带[4.32]	耐热输送带	
			1[4.31]	2[4.33]
天然橡胶	25	70		
丁苯橡胶（1500）	75	30	100	
氯化丁基橡胶				100
氧化锌	5	8	5	5
硬脂酸	1	2	1	1
硫黄	2.5	3.0		
改性烷基酚醛树脂				3
促进剂 CZ	1.2		0.15	
促进剂 TMTD	0.2		1.5	1
促进剂 NOBS		1.3		
促进剂 TETD			1.5	
促进剂 DBTD				2
氧化镁				1
炭黑（FEF）	20		20	25
炭黑（FT）	25		25	
炭黑（ISAF）		45		
炭黑（EPC）				20
白炭黑		19		
软化剂	14	9	11	
环烷酸皂				10
防老剂	1	2	1.5	1
环烷酸钴		7		
AB-30 粘合剂		2.7		
促进剂 DM			1	
合计	169.9	199	167.65	169

4.3.2.2. 覆盖层胶料 覆盖胶具有：保护带芯，传递动力，输送物料，抵抗物料的冲击、切割、磨损，耐大气潮湿与微生物腐蚀等作用。故应柔软而富有弹性、有较高摩擦系数、并与带芯粘合强度高。对于特种输送带而言，还应保证耐热、耐寒、耐油、耐酸碱、无污染及阻燃导静电等性能要求。

配方设计的基本内容是：胶种选择、硫化体系设计、工艺性能设计和成本比较。各类配方示例见表 4.7，按 ISO 10247 输送带覆盖胶性能要求如表 4.8 所示。

表 4.7　覆盖胶配方示例，重量份

配合剂名称	普通 H 类（强烈切割与撕裂）[4.34]	普通 D 类（强烈磨损）[4.34]	耐热[4.35]	耐油[4.35]	阻燃[4.36]
天然橡胶（一级）	80				
丁苯橡胶（1500）	20	100			
三元乙丙胶（1045）			50		
丁基橡胶（218）			50		
丁腈橡胶（N231L）				100	
氯丁橡胶（610）					80
氯丁再生胶（FW）					50
氧化锌	5	5	5	5	5
氧化镁					4
硬脂酸	1.5	1.5	1	1	0.5
促进剂	HBS 0.5	HBS 0.75	TT 1	CZ 1.5	NPV 0.8
促进剂			M 0.5	TS 0.5	
硫黄	3	2	2	1.5	
炭黑	ISAF 4S	HAF 50	HAF 60		HAF 45
白炭黑				60	
钛白粉				10	
操作油	5	3.5		DOP 30	
松焦油		3.5			
古马隆树脂		5			
石蜡油			20		
磷酸三甲苯酯					8
活化剂（TEA）				2	
氯化硫油膏					5
微晶石蜡					2
防老剂	1.5	1.5			PAN 2
抗臭氧剂	1.5	1.5			
合计	163	174.25	189.5	211.5	202.3

表 4.8　ISO 10247 规定输送带覆盖胶性能要求

项　目	H 类(强烈切割与撕裂)		D 类(强烈磨损)		L 类(中度磨损)		试验方法标　准
	原始状态	70 ℃×7d 老化后最大变化率,%	原始状态	70 ℃×7d 老化后最大变化率,%	原始状态	70 ℃×7d 老化后最大变化率,%	
拉伸强度　≥	24 MPa	25	18 MPa	25	15 MPa	25	ISO 37
拉断伸长率　≥	450%	25	400%	25	350%	25	ISO 37
磨耗量　≤	120mm³		100mm³		200mm³		ISO 4469

4.3.3.　输送带生产工艺

4.3.3.1.　多层织物芯输送带生产工艺　多层织物芯输送带生产工艺，主要包括芯体织物压延、成型、覆盖胶出型贴合及硫化等过程。现代多层织物芯输送带生产要注意三点：(1) 织物要定幅宽，避免拼幅使用；(2) 最多不超过 6 层，一般 2～4 层；(3) 采用压延机生产线热成型工艺，生产效率高，层间粘合好，可以避免许多缺陷[4.37,4.38]。理想的压延机生产线是以 S 型四辊压延机为核心，配以销钉式辊筒头挤出机加工混炼胶，自动供胶，以及其他辅助装置组成，压延机辊筒直径 750 mm，长度 2500 mm，可加工成品带宽达 2300 mm[4.39]。

输送带的硫化基本上是采用平板硫化机或鼓式硫化机。现代平板硫化机多为框架式，单机液压，大长度，大宽度，最多三层，硫化热板长度达 15.6m，一次硫化总长度可达 45 m[4.40]。与平板硫化机比较鼓式硫化机可以连续生产、防止局部过硫、质量均匀、设备占地面积小、能耗低，但单位压强低、硫化胶带厚度受到限制[4.41]。

4.3.3.2.　整体编织带芯输送带生产工艺[4.42～4.46]

整体编织带芯输送带是以整体编织带芯浸渍 PVC 树脂溶液为主制成的，分全塑型与橡塑型(橡胶贴面)两种。全塑型带有阻燃性好、耐磨、耐腐蚀、成本低等优点，但

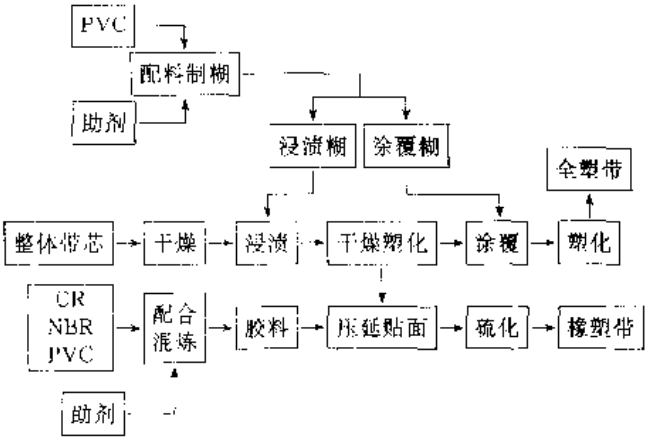


图 4.7 全塑型与橡塑型整体编织带芯输送带生产工艺过程

摩擦系数较低、易打滑、高低温性能较差，而橡塑型可弥补某些不足。全塑型与橡塑型整体编织带芯输送带的生产工艺过程见图 4.7。

用于浸渍和涂覆的PVC树脂，应是乳液法或微悬浮法生产的，糊粘度要严格控制，浸渍要能保证渗透完全和树脂含量标准，要正确选择塑化加工温度和时间，塑化要完全。橡塑带的制造关键是解决好橡胶与PVC的粘着。粘着分过渡层法与直粘法两种，其粘合强度应不小于3.15 N/mm。硫化一般使用平板硫化机，需在压力下冷却后方可起模。

4.3.3.3. 轻型树脂输送带生产工艺 轻型树脂输送带是在轻、中量级合成纤维织物上涂覆或压延PVC或PU树脂制成，织物一般最多不超过3层。在特殊用途中也有使用氟橡胶、硅橡胶或其他弹性体的。

通用生产技术有涂覆法和压延法，以涂覆法应用较普遍。涂覆法是将树脂糊、树脂溶液以较薄的薄膜形式涂覆在相应的织物上，形成单层或少层制品。基本工艺是制糊、刮涂、熔融、复合、冷却、卷取。为使PVC糊能够与合成纤维织物很好的粘合，应先在织物表面涂上一层含有异氰酸酯基的粘合剂与PVC糊相混合的粘合层[4.47]。

4.3.3.4. 钢丝绳芯输送带生产工艺 钢丝绳芯输送带生产基本过程包括：芯胶、上下覆盖胶出片，拼幅（大宽度胶带），盖胶与芯胶复合，带坯成型、硫化、切割、卷取等过程[4.48]。它需要有多种庞大、复杂和高精度的工艺设备，如出片用四辊压延机或辊筒头挤出机、大宽度拼幅机、盖胶芯胶复合机和以大型平板硫化机为主的成型硫化联合生产线。当今，成型硫化联合生产线以德国西姆佩尔坎普（Siempelkamp）公司设计制造的较有名，整个生产线从钢丝绳上架、导出、张紧、胶片复合成型形成带坯、硫化、直至成品卷取，为一联动线，全长约120m，由电子计算机管理[4.49]。在整个生产过程中钢丝绳的张力不松弛，能全面满足钢丝绳张力均一、钢丝绳的间距与水平位置标准一致、硫化温度准确、粘着强度高的要求。

4.3.4. 输送带的质量特性

4.3.4.1. 强度特性 强度是输送带传递牵引力的最主要特性，它可以近似地按织物结构、层数的总强度或钢丝绳强度的总和来计算。由于断裂沿胶带厚度和宽度方向出现非均一性，使强度降低。在使用中输送带的强度还取决于接头方法与接头个数。机械连接强度只有带实际强度的30%～50%，冷硫化粘接可达带强度的60%～90%，热硫化连接如果方法正确，基本不影响带的强度。因此，在设计时需要考虑输送带在接头处的削弱以及当输送机启动时负荷增高而引起的强度降低。一般计算强度安全系数，多层和单层普通织物芯输送带分别取8～12和10～15，钢丝绳芯输送带取7～9[4.50]。对于宽度特别大的胶带，提高安全系数也是为了保证挺性。输送带的撕裂强度，以多层多经整体编织物芯输送带为最好，无横向增强的钢丝绳芯输送带不耐纵向撕裂。

4.3.4.2. 变形特性 输送带的变形特性影响带的纵向屈挠与横向成槽。在工作负荷下，输送带的最大容许伸长量要受输送机张紧行程的限制，按国际标准的规定，在标准负荷下，胶带的纵向伸长率最大容许4%，而断裂伸长率不得低于10%[4.51]。显而易见，输送带具有足够高的断裂伸长率，必然能够抵抗瞬时超负荷作用。

4.3.4.3. 剥离强度 输送带各部件间产生离层的原因在于芯层受到多次弯曲和伸张时，芯胶层内存在切变应力。离层不仅使输送带早期损坏，更有可能造成重大意外事故。

织物芯输送带的抗剥离性能与钢丝绳芯输送带的抗拔脱性能，只有在部件间粘合强度提高到相当高的量值时才能得到保证。世界各国对输送带粘合的剥离强度要求略有不同，而以德国标准为最高[4.52,4.53]。耐热输送带的剥离强度应当在高温下和经过长时间热老化后得到保持。

4.3.4.4.　输送带的标准和试验　中国输送带分别按照GB 7984－87（织物芯输送带）、GB 9770－88（钢丝绳芯输送带）及MT 147－92（阻燃输送带）标准制造和试验验收。试验项目有：

拉伸强度和伸长率……覆盖胶及整条带；

厚　度……整条带及覆盖胶；

粘合力……覆盖胶与布、胶与钢丝绳、布与布；

磨　耗……覆盖胶；

成槽性能……整条带宽度。

此外，特种输送带还需要做特性试验，如阻燃带的导电试验、燃烧试验、辊筒摩擦试验等。

4.4.　传动带

本世纪初橡胶工业兴起，提供了橡胶帆布平型传动带，30年代橡胶V带问世，40年代中期美国尤尼劳埃尔（Uniroyal）公司发明同步带，50年代世界科技进入一个新的迅速发展时期。现代化机器要求的高速、高效、大功率、小体积及汽车工业的发展，均促使传动带向更高级、更新方向发展，出现了多种多样新型传动带。

传动带具有弹性和可屈挠性。因此，有以下特点：（1）传动平稳能缓和冲击吸收振动；（2）过载能自动打滑，防止其他机件损坏；（3）噪音小、环境污染少；（4）可高速和大功率传动；（5）直接传动；（6）结构简单，成本较低[4.54]。

4.4.1.　传动带的分类、形态结构与型号规格

传动带按传动原理分有摩擦传动类与啮合传动类；按弹性体材料不同分有橡胶类、聚氨酯类；按用途不同分有工业用带、汽车用带及农机用带。常见传动带的形态结构与规格型号见表4.9[4.55～4.59]。

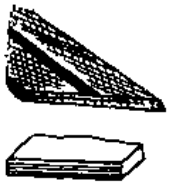
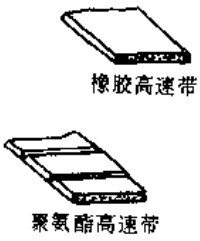
4.4.2.　传动带设计

传动带的品种繁多，带设计的最基本要求是符合带的专项标准与实际；能适应热、冷、油、水、尘砂等有害环境条件；无需专门人员经常维护保养；有可靠的使用寿命期。

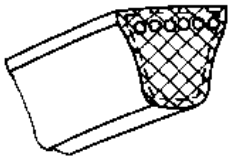
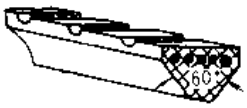
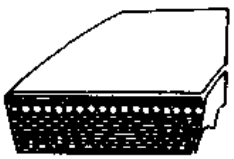
传动带一般由抗拉体、顶胶、底胶、胶布等组成，抗拉体最为重要，顶胶、底胶和胶布除固定和保护抗拉体外，并将力从带轮传递给抗拉体。

传动带的设计者，在标准尺寸许可范围内，可对各

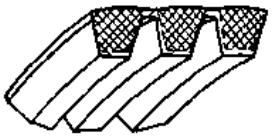
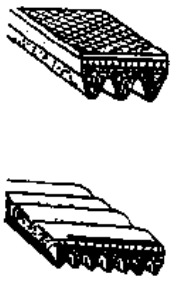
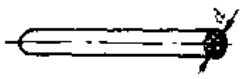
表4.9　常见传动带的形态结构与规格型号

类别		形态	结构	规格型号		特征
1	2	3	4	5		6
平型带	橡胶帆布带		由数层胶帆布构成，分包边式与开边式（切割式）	强度系列 kN/m	190，240，290，340，385，425，450，500，560	有一定的拉伸强度、屈挠性。价廉，使用方便
				宽度系列 mm	20，25，32，40，50，63，71，80，90，100，112，125，140，160，180，200，224，250，280，315，355，400，450，500，560	
	高速绳芯带		抗拉体为涤纶线绳覆以橡胶或聚氨酯	厚度 mm	0.8，1.0，1.5，2.0，2.5，3.0	拉伸强度高，屈挠性能好，传动功率大
				宽度 mm	3.0～400	
				长度 mm	150～4500	
	尼龙片基带		抗拉层为尼龙片，贴有尼龙布、橡胶或铬革	宽度范围，mm	16～560	弹性模量高，抗拉强度大，使用伸长小，带体薄，能适应高速运转
				长度范围，mm	500～5000	
				断裂强度，N/mm	120～320	
				扯断伸长率，%	20～40	
				弹性模量，MPa	1200	

续表

类别		形态	结构	规格型号	特征
1	2	3	4	5	6
V带	窄V带		抗拉体为线绳，带顶呈弓形，带侧呈内凹形，包布经纬线间夹角为120°	型号：基准制 SPZ、SPA、SPB、SPC；有效制 9N、15N、25N 顶宽，mm：10、13、17、22；9.0、15.0、25.0 节宽，mm：8.5、11、14、19 带高，mm：8、10、14、18；8、13、23 楔角θ，(°)：40、40、40、40；40、40、40	宽高比为1.25，结构尺寸较普通V带减少50%，传动能力高0.5～1.5倍
	普通V带		抗拉体为线绳或帘布，横断面为梯形	型号：O(Z)、A、B、C、D、E 顶宽，mm：10、13、17、22、32、38 高度，mm：6、8、11、14、19、25 角度θ，(°)：40、40、40、40、40、40	宽高比为1.6，较平带摩擦力大、张紧力小、传动比大
	大楔角V带		抗拉体为涤纶线绳，楔角为60°的聚氨酯V带	型号：3M、5M、7M、11M 顶宽，mm：3、5、7、11 带高，mm：2、3、5、7 楔角θ，(°)：60、60、60、60	尺寸小、摩擦系数大，传递功率大，耐磨，传动结构紧凑
	切边V带	 	线绳结构两侧无包布，分普通型、窄型，带底有波状沟槽或无沟槽	型号：切边普通V带 ZX、AX、BX、CX；切边窄V带 XPZ、XPA、XPB、XPC 顶宽，mm：10、13、17、22；10、13、17、22 带高，mm：6、8、11、14；8、10、14、18 楔角θ，(°)：40、40、40、40；40、40、40、40	橡胶外露，摩擦系数大，屈挠性和耐久性好，传动结构紧凑，传动比可达12
	宽V带		由布层、伸张层、强力层（线绳）及压缩层组成，分包布式、切边式及有齿式、无齿式等不同类型	型号：W16、W20、W25、W31.5、W40、W50、W63、W80、W100 顶宽，mm：16.9、20.7、25.9、32.6、41.5、51.8、65.3、82.9、103.7 带高，mm：5.1、6.4、8、10、12.8、16、20、25.5、32	宽度比为2～3.4，夹角28°～34°，亦称变速带采用带式无级变速，结构简单，变速范围大，传动平稳，成本低

续表

类别		形态	结构	规格型号	特征
1	2	3	4	5	6
V带	联组V带		多根V带顶部由一薄的联结层连接成一体，一般2～5根	型号 / 顶宽，mm / 节距，mm / 带高，mm / 楔角 θ，(°) 联组普通V带：AJ 13 15.6 10 40；BJ 17 19 13 40；CJ 22 25.5 16 40；DJ 32 37 21.5 40 联组窄V带：9J 9 10.3 10 40；15J 15 17.5 15.5 40；22J 22 24.4 22.6 40；25J 25 28.6 25.4 40	消除多根V带长度不一、互相影响的缺点，防止振动，提高承载能力
	双面V带（六角带）		截面为六角形，抗拉体为线绳，位于截面中心	型号 / 带宽，mm / 带高，mm / 楔角 θ，(°) HAA 13 10 40；HBB 17 13 40；HCC 22 17 40；HDD 32 25 40	可以双面工作，带体较厚，屈挠性较差，多用于纺织机械与农业机械
	多楔带		以平带为基体，下有若干纵向排列的楔。分橡胶型和聚氨酯型	型号 / 节距，mm / 带高，mm / 楔角 θ，(°) PH 1.6 3 40；PJ 2.34 4 40；PK 3.56 6 40；PL 4.7 10 40；PM 9.4 17 40	兼有平带和V带的优点，比V带传动平稳、外廓尺寸小、传动比高
圆形带	环形圆形带		无张力元件，截面为圆形，由橡胶或聚氨酯模压制成	截面直径，mm：2,3,4,5,6 周长，mm：最大460	带有弹性，能吸收振动和冲击，各方向都能传动
	开口圆形带		由聚氨酯制成，使用时按长度热熔接	截面直径，mm：2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,15 制造长度，m：100～200	

续表

类别		形态	结构	规格型号	特征
1	2	3	4	5	6
同步带	梯形齿同步带		带内周有均匀分布的横向齿，抗拉体有玻纤绳、芳纶绳、钢丝绳。分橡胶型和聚氨酯型	型号 / 节距，mm(in) / 带高，mm(in) MXL / 2.032(0.08) / 1.14(0.045) XL / 5.08(0.200) / 2.3(0.09) L / 9.525(0.375) / 3.6(0.142) H / 12.70(0.500) / 4.3(0.169) XH / 22.225(0.875) / 11.2(0.441) XXH / 31.75(1.250) / 15.7(0.618)	啮合传动，传动比准确，压轴力小，效率高，结构紧凑，可完成多种传动要求
	圆弧齿同步带		带齿为圆形，分HTD与STPD两种。HTD齿为半圆弧形、STPD齿为平顶圆弧形	型号 / 节距，mm / 带高，mm HTD 3M / 3 / 2.4 HTD 5M / 5 / 3.8 HTD 8M / 8 / 6 HTD 14M / 14 / 10 STPD S4.5M / 4.5 / 2.7 STPD S8M / 8 / 5.3 STPD S14M / 14 / 10.2	带的齿高、齿根厚度和齿根圆角半径均比梯形齿大、受力分布均匀、传动功率大、平稳噪音小
	双面齿同步带		带的内外周均有均匀分布的齿，齿的结构尺寸与单面齿带相同。分对称齿与交错齿两种	型号 / 节距，mm / 带高，mm D-MXL / 2.032 / 1.53 D-XL / 5.08 / 3.05 D-L / 9.525 / 4.58 D-H / 12.7 / 5.95 D-XH / 22.225 / 15.5 D-XXH / 31.75 / 22.1	带的拉伸强度高，耐屈挠，可以适应多轴传动和反向传动。带的上、下部都为传动工作面

部件的部位和带的轮廓进行有利于带体功能的提高和屈挠的改进。但由于带和带轮的断面尺寸在标准和实际中是确定的，因此带的设计工作主要是材料选择，带体结构、胶料配方、粘接技术、半成品规格尺寸、硫化方式与最佳工艺路线的选择与开发。

4.4.2.1. 抗拉体的选择和处理　对抗拉体的性能一般要求如下[4.61]：

(1) 模量要高，拉伸强度要大。

(2) 使用中弹性伸长率和永久变形(蠕变)要小。

(3) 屈挠疲劳要小，抗冲击性要强。

(4) 与弹性体粘合性要好。

(5) 尺寸稳定性要好。

(6) 耐水性及耐湿性要好。

设计应确定的项目有：材质、组织结构、直径(厚度)、各项性能与处理工艺。一般来说，线绳直径越小，屈挠性能越好，使用寿命越长，但采用较大直径的线绳可获得较高的强度。增加绳线捻度亦可增加带的弯曲疲劳强度，但伸长亦随之增加，并使拉伸强度降低。捻度的增加还会引起带在传动中发生跑偏[4.62]。

抗拉体的处理目的有二：(1) 给予适当的热收缩力；(2) 降低使用伸长；(3) 提高粘合性能。

4.4.2.2. 平型传动带用胶料　胶帆布平型传动带

用胶有布层擦贴胶、封口胶、对口胶等配方。配方设计的重点是布层擦贴胶，因它对平带层与层间的粘合和耐老化疲劳性能起决定作用，直接影响带的使用寿命。擦贴胶一般使用天然胶，含胶率在 50%左右；氧化锌用量需适当增加，以改善耐热性能；防老的选用要保证色彩鲜艳和耐屈挠性[4.63]。

4.4.2.3.　V 带胶料　V 带用胶料配方有：无纤维底胶、短纤维增强底胶、缓冲胶、顶胶及胶布用胶。底胶的性能要求较为严格，因为它传递功率，反复承受压缩拉伸、屈挠、摩擦、并要承受温度及杂物的破坏侵蚀，一般以使用氯丁胶为好[4.64]。V 带底胶的硬度与 V 带寿命的关系如图 4.8 所示，底胶材质与带寿命关系如表 4.10 所示[4.65]。

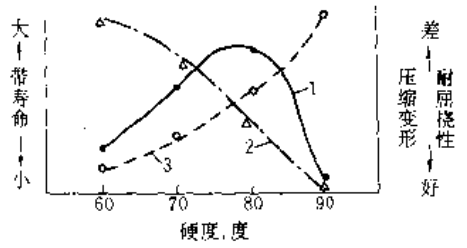


图 4.8　底胶硬度与带寿命的关系
（底胶硬度依炭黑用量而异）
1—V 带寿命；2—压缩变形；3—耐屈挠性

表 4.10　底胶材质与带寿命关系

底胶材质	带在 90%可靠界限内的寿命，h	平均初次出故障时间，h	24h 运转后带的平均温度，℃
天然橡胶	45	108	66.3
氯丁橡胶	200	408	55.4

短纤维增强底胶是支承抗拉体使之保持足够的横向刚度，多用于切边 V 带、多楔带、宽 V 带（变速带）及高档次的窄 V 带。纤维的定向性能以纵横两向拉伸强度来衡量，差值越大效果越好，纤维掺入量为 10%～30%[4.66]。为提高汽车变速 V 带性能，有使用 HNBR 与芳纶短纤维增强的报道[4.67]。

缓冲胶亦称粘合胶，用于底胶与抗拉体线绳间及抗拉体与上包布或盖布之间，以取得较好的粘合效果和伸张屈挠性能。胶种的选择应与底胶一致，配方设计应有较好的加工工艺性能、足够的粘流时间，以保证胶料流到线绳周围及内部所有缝隙。

胶布用胶，即是用于布与带体的粘合并为保护外层而涂布擦贴的橡胶，需耐与带轮的摩擦、带动导轮、张紧轮和传动轮。根据耐磨性、粘合性及使用场合不同，还要求它具有电绝缘性、导电性、耐温及耐油性。配方设计在选材及组合方式上需予以多方考虑，常用胶种以氯丁胶为主。

4.4.2.4.　同步带胶料　同步带的带体、带齿和背部，一般都使用氯丁橡胶配方。但在汽车用带方面由于近年来轿车高级化，使发动机工作定的温度越来越高，氯丁橡胶的使用性能似乎已到了极限，故而人们提出使用耐热性能更好的氢化丁腈橡胶（HNBR）及氯磺化聚乙烯（CSM）取代氯丁胶，并认为高饱和 HNBR 是汽车用同步带理想的橡胶，得到了较迅速的发展[4.68]。另外，美国杜邦公司报道了烷基化氯磺化聚乙烯（ACSM）用于汽车同步带的研究，可在－40～＋150 ℃范围内正常工作[4.69]。

4.4.2.5.　聚氨酯传动带用胶料　各种线绳钢丝绳结构或无抗拉元件的聚氨酯传动带，都是使用浇注型（液体）聚氨酯制造的。聚酯种类很多，有以己二酸与乙醇缩合而成的末端为羟基并带有支链的线型高分子化合物，有以 ε-己内酸与乙醇反应而成的聚 ε-己内酯线型高分子化合物，也有以环氧丙烷与丙二醇合成的聚醚型线型高分子化合物[4.70]。通常以使用己二酸与乙醇缩合而成的聚酯型聚氨酯较为普遍。如制造较高温度下使用的胶带，则以采用耐热性较好的聚 ε-己内酯为好。

4.4.3.　传动带生产工艺

4.4.3.1.　橡胶型传动带生产工艺[4.71]　如图 4.9

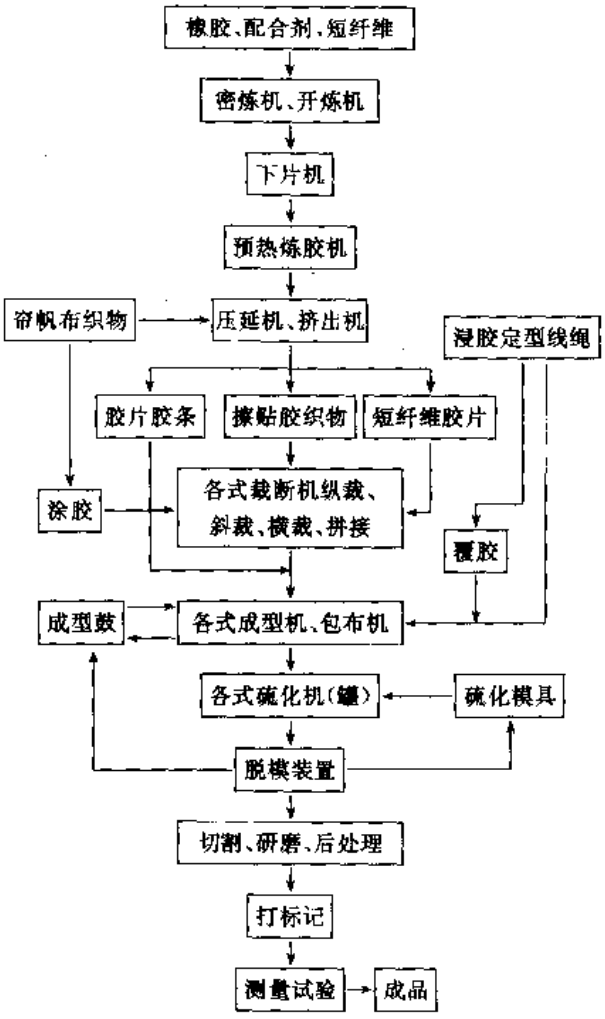


图 4.9　橡胶型传动带制造工艺流程

所示，各种橡胶型传动带的制造在工艺上大体相似，基本工艺包括：胶料的制备、胶片和胶条的制备、胶帘帆布压延、胶帘帆布及胶片的裁断、线绳覆胶、带坯成型、带硫化、成品切割后整理等过程。

(1) 成型　带的成型是根据各种带的不同结构与形态，把构成带的各个部件，即抗拉体、粘接与承载胶层、保护层胶布，依一定的顺序位置，遵循生产工艺，用成型专用设备制成带坯。按一次制成带坯的数量，分单根成型与成组多根成型。单根成型法由于生产效率低、占地面积大、劳动强度高，除开口包边式普通平型传动带及小批量的V带生产外，已很少采用。成组多根成型按各部件贴合的先后顺序，底胶朝里朝外分正成型和反成型两种[4.72]。齿形带、同步带、多楔带的成型，也有一步法与两步法的区别[4.73,4.74]。各种传动带的成型设备有：平带成型机、角带联合成型机（单根）、成组单鼓成型机与双鼓成型机、包布机、切带机、研磨机及切削加工机械[4.75,4.76]。

(2) 硫化　各种传动带可采用平板硫化机、硫化罐及鼓式硫化机硫化。硫化方法的选择对带的质量、生产效率与成本关系甚大。

平板硫化机对带的品种规格适应性强，但由于分段硫化，有重复硫化段，影响胶带质量的均一性。各种V带、同步带、线绳平带采用立式硫化罐胶套加压硫化，一次硫化量大，胶带受热均匀，无重复硫化段，产品质量好，是目前普遍推广采用的方法[4.77]，适合带长在3.5m以内、批量大的环形带硫化。

4.4.3.2.　聚氨酯传动带生产工艺[4.78]　各种聚氨酯传动带（平型带、V带、同步带、多楔带）的制造方法基本相同，区别在于模具。在芯模上直接以螺旋形缠绕上抗拉体线绳或钢丝绳，放入圆筒状外模内，再向两模的间隙注入聚氨酯预聚体，热处理固化后脱模，用刀具切成规定宽度与形状的单根带，工艺流程见图4.10。

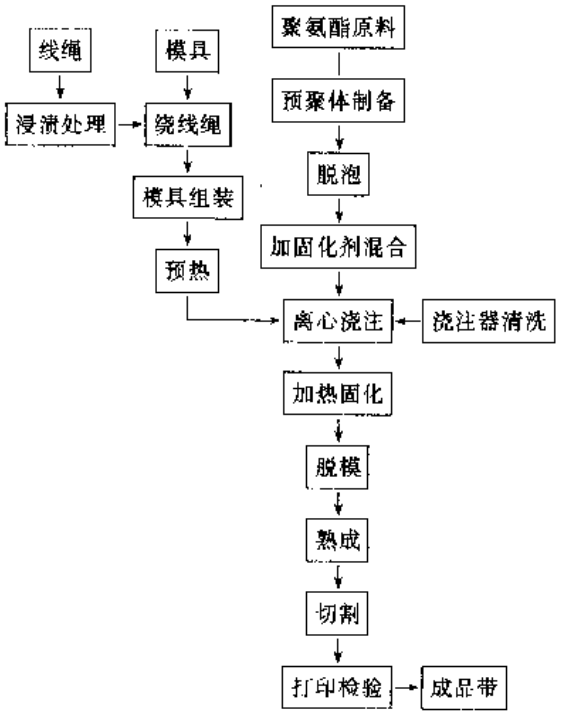


图4.10　聚氨酯传动带生产工艺流程

4.4.4.　传动带的性能与性能试验

4.4.4.1.　性能　各种传动带在材质上、结构上和工艺上的不断变革，已逐步适应了功率大、速度高、变形小、寿命长的传动要求，从易损件转变为能够调节整机性能水平的功能件。代表带性能的质量特性指标有：规格尺寸、拉伸强度、定负荷伸长、传动能力、疲劳寿命等。

从使用角度看，带的性能主要是使用寿命，如汽车用传动带要求达到 $(10\sim20)\times10^4$ km[4.68]；其次是传动效率、噪音与振动。影响带的寿命因素是多方面的，如带的材质和制造水平、带轮质量、轮径、带速及环境[4.79,4.80]。

带在传动中功率损失有：滑动摩擦损失；弯曲功率损失；轴承摩擦损失；另外还有带振动、空气阻力、材料滞后等原因产生的功率损失。表4.11是各种传动带的传动效率[4.81]。

表4.11　各种传动带的传动效率

品　种	同步带	普通V带	窄V带
效率，%	98～99.5	85～95	90～97
品　种	多楔带	橡胶平带	锦纶片基平带
效率，%	97	85～95	95～99

4.4.4.2.　试验与标准　传动带的试验包括材料试验、半成品试验及成品试验。成品试验分静态与动态两方面，测定带的动态性能是发展带传动技术的重要手段。

中国现行传动带规格、性能标准及试验方法列于表4.12。

表4.12　现行传动带规格、性能标准及试验方法

传动带名称	规格性能标准	性能试验方法标准
普通平带	GB 524—89 GB 4489—91	拉伸性能 GB 6761—91，粘合强度 GB 6760　91
锦纶片基平带	GB 11063—89	
普通V带	GB 1171—89 GB 11544—89	拉伸性能 GB 3686—83，粘合强度 GB 3687—89，抽出强度 GB 3688　83，难燃性 GB 10714—89，导电性 GB 10715—89
窄V带	GB 12730—91 GB 11544—89	
汽车V带	GB 12732—91	拉伸性能 GB 3686—83 疲劳寿命 GB 11545　89

续表

传动带名称	规格性能标准	性能试验方法标准
汽车多楔带	GB 13552—92	拉伸性能、疲劳寿命均同左
工业用宽 V 带	GB 12733—91	
农业用变速带	GB 10821—89	疲劳寿命 GB/T 12735—91
同步带	GB 11616—89	拉伸性能 GB 10716—89，粘合强度 GB 10718—89，抽出强度 GB 10719—89，带齿剪切强度 GB 10717—89
汽车用同步带	GB 12734—89	

带的动态试验，发达国家的胶带制造厂及使用单位都极为重视，设有大量的动态试验装置，用以检测带的性能、研究传动理论、开发新产品。动态试验一种是在使用条件下进行，如一般产业用带的定点试验、汽车用带的装车里程试验以及发动机的台架试验；另一种是加速寿命试验，如汽车 V 带、多楔带及农机带的两轮和三轮疲劳试验；还有用以测定各种传动带的扭矩、滑差、磨损、疲劳强度、承载能力、传动功率、效率的台架试验[4,82]。

台架试验的试验台有开式、封闭式、机械封闭式及电封闭式等不同形式，它是研究、测定、发展、提高胶带性能的重要手段。

5. 胶　鞋[5.1~5.9]

5.1. 概　述

胶鞋是一类应用广泛的橡胶制品，也是最古老的橡胶制品之一。早在 15 世纪欧洲人发现美洲大陆之前，南美土著人已制造和穿用胶鞋。目前胶鞋的世界年产量为 40 亿双，为各类鞋之冠。其使用面也极广，从日常生活穿着到体育运动、劳动保护、旅游休闲，几乎无处不在。

5.1.1. 定　义

凡是以橡胶为主要原料、用大生产方法制造的鞋类，统称为胶鞋。其整鞋或胶制部件都要通过硫化而后得到成品。胶鞋与其他鞋类（布鞋、皮鞋、塑料鞋）之间由于设计构思、制造工艺上的不断相互渗透、相互借鉴，原有的分界已日趋模糊。流传最广的运动鞋正是胶鞋与其他鞋种相互溶合，取长补短的典型。它既保留了胶鞋的特色，也兼容了其他鞋类的优点。

5.1.2. 发展与演变

胶鞋作为最古老的传统橡胶制品已有数百年的历史，在这悠长的岁月中，其发展是渐进和持续的，但可以归纳为三大方面：首先在品种方面，主要是根据穿着的需要，从一般生活穿用鞋逐渐延伸到具有不同功能的专业用鞋；在原材料方面，主体材料已不仅局限于橡胶，还有塑料以及性能介于两者之间的热塑弹性体，鞋帮材料也从棉纤维发展到合成纤维、皮革以及树脂/合成纤维的复合面料；制造方法也从传统的粘贴成型、硫化罐大批量集合硫化延伸到单机成型、个体硫化等。综上所述，总的趋势是从单一格局向多样化发展。

5.2. 分类和品种

5.2.1. 按功能分类

（1）生活鞋　主要用于生活穿着，其分类一般是根据季节来分的，如凉鞋、棉胶鞋、保暖鞋、春秋鞋、雨鞋等。

（2）劳动鞋　这类胶鞋一般能适应人们劳动时所处的环境，承受一些特定的条件，如工矿部门使用的工矿靴、防砸靴、绝缘鞋（靴）、耐油鞋（靴）、农林牧副畜业使用的农田靴、水产靴、采伐鞋、插秧靴等。

（3）运动鞋　随着体育运动的日益发展和普及，这类鞋的分类也日趋专业化。如球类运动中的篮球鞋、乒乓球鞋、足球鞋；田径运动中的田径鞋、马拉松鞋、竞走鞋（漫步鞋、旅游鞋也可归入这类）。

除了以上三大功能分类外，也有些胶鞋的功能介于它们之间，如学生鞋既可视作生活用鞋，也可看成是运动鞋。

5.2.2. 按用材分类

这种分类较多地被胶鞋制造行业或商业部门所习用。

5.2.2.1. 按帮材分类

（1）布面胶鞋　这类胶鞋的鞋帮用棉织物、合成纤维织物或棉/合成纤维交织织物做面布和里布，面里之间通过乳胶浆进行贴合。其优点是透气、可洗涤，但布面胶鞋不宜在雨天穿着。

（2）胶面胶鞋　其鞋帮由胶面与织物里布贴合而成。因具有不透水的特性，故多为日常穿着的雨鞋、矿工靴、农田靴、水产靴等。

（3）皮面胶鞋　这是最近几年来出现的胶鞋新品种，其帮材为真皮或仿皮（合成革、人造革）。因具有皮革光亮、美观、柔软等多种优点，便提高了鞋的档次。皮面胶鞋的制造方法有冷粘法和热硫化法两种。

5.2.2.2. 按底材分类

（1）橡胶底胶鞋　这是传统的品种，其鞋底部件采用纯胶为主体材料，具有弹跳性好、耐磨等优点。

（2）橡塑底胶鞋　其鞋底部件采用橡塑共混料制做，故除保留橡胶的优点特性外，还引入了塑料的某些特性。如高苯乙烯的耐磨、增韧，EVA 的发孔均匀、轻盈等。

（3）热塑弹性体底胶鞋　随着热塑性弹性体的引入

使用，有的胶鞋底材取材于SBS、改性PVC等。此类鞋底可通过直接注射成型得到整鞋；或注塑成单元底再与鞋帮通过冷粘法制取。

5.2.3. 按年龄、尺码分类

由于胶鞋的消费对象包括男女老少，所以也有按消费者年龄层次（分成人、儿童）及性别分类的。每个年龄层次又按鞋长、围度等主导尺寸而形成尺寸系列。

5.2.4. 按制造方法分类

近年来胶鞋的制造吸取了塑料加工、皮鞋加工及布鞋加工的某些内容而丰富了自己的内涵，并构成了新的分类概念。

5.2.4.1. 硫化胶鞋 根据在生产全过程中某些部件经历的硫化次数及硫化方法又分成以下四种。

（1） 一次硫化胶鞋 采用出型大底，各部件贴合成型后经硫化罐一次硫化而成。其优点是工艺简单、生产效率高等，如一条流水线一个班次可做3000～4000双。

（2） 二次硫化胶鞋 其大底先用模压法进行半硫化，然后再与其他部件贴合成型并硫化而成。所以就其大底而言，共经历了二次硫化，又称模压底硫化鞋。

（3） 模压硫化胶鞋 与前两种硫化鞋最大的区别是整鞋（包括底帮）在模具中模压硫化而得，因此具有单鞋硫化的特点，与硫化罐的集合硫化形成对照。

（4） 注压硫化胶鞋 先将成型好的鞋帮定位于注压模具中，胶料经注压机注射成型构成底、围条等胶部件，再在模内加热加压完成硫化。

5.2.4.2. 新工艺鞋（橡塑鞋） 这类鞋与传统胶鞋（硫化胶鞋）有两大区别：第一采用橡塑并用料、热塑性弹性体为底料，同时在帮料方面也以各种革类、合成纤维及海绵复合面料为主；第二制造工艺采用不同于传统硫化工艺的注塑冷粘浇注及搪塑等新工艺。

（1） 冷粘鞋 通过胶浆使帮底部件粘合为一体，并在常温下固化而得的鞋。这种工艺源自皮鞋工业。

（2） 注塑鞋 以热塑性树脂或热塑性弹性体为材料，通过注塑机直接注塑在预先加工好的鞋帮上，并在从热熔状态冷却的过程中形成底和相当于围条的结合部分而成整鞋。这一工艺是从塑料鞋制造中移植的。

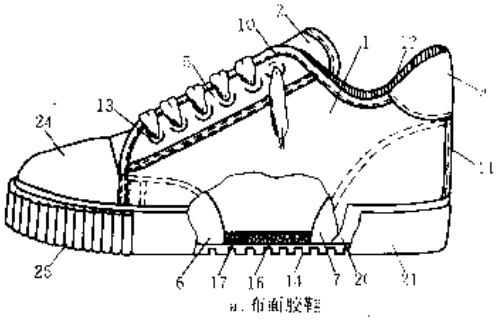
（3） 浇注鞋 以多元醇及异氰酸酯为原料，按双组分形式混合成液态料，经高速搅拌并以就地反应的方式直接浇注在鞋帮上，完成扩链和交联，达到固化而得产品。或者浇注成聚氨酯单元底，再用冷粘方法制成鞋。

（4） 搪塑鞋 以糊状聚氯乙烯为原料，采取冷凝成型的方法从塑溶胶形成搪塑坯型，脱模后再与鞋帮制成整鞋。

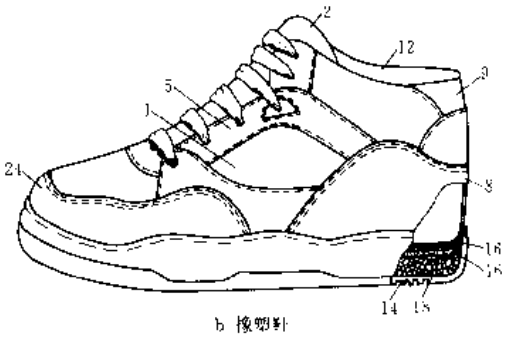
以上从功能、用材及制造工艺三个角度来对胶鞋进行分类。但在实践中，更多地把两、三种分类概念综合交叉在一起，使表达更确切、完整。例如，二次硫化皮革运动鞋既表达了功能（运动鞋），又说明了所用的原料（皮革），也交代了所用的制造工艺（二次硫化）。

5.3. 胶鞋的结构

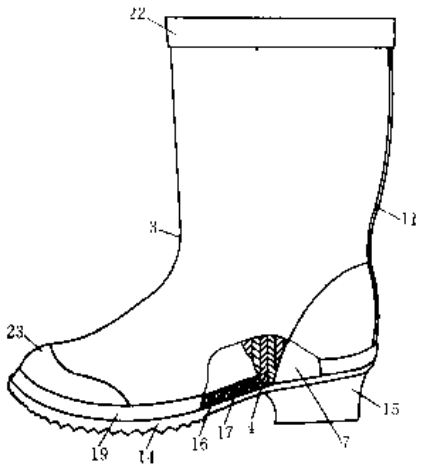
胶鞋按用材分类可概括地分为布面胶鞋、胶面胶鞋和橡塑鞋三大类，但其结构是大体相同的，如图5.1



a. 布面胶鞋



b 橡塑鞋



c. 胶面胶鞋

图5.1 胶鞋结构部件示意图

1—鞋帮；2—鞋舌；3—靴统；4—鞋里；5—鞋眼衬；6—护趾布；7—内后跟；8—外后跟；9—后口皮；10—沿口条；11—外后跟条；12—统口衬垫；13—对眼；14—外底；15—底后跟；16—内底；17—内底布；18—中底；19—围条；20—内围条；21—外围条；22—沿口围条；23—内包头；24—外包头；25—大梗子

所示。

胶鞋的构成部件自上而下为鞋帮及其附件、帮底结合部件以及鞋底。

5.3.1. 鞋　帮

除了帮的主体部分外，还包括加固脚趾部位的部件（俗称护趾布）、为鞋头部位提供支撑作用的外包头或内包头、对跟部起加强和支撑作用的内后跟或外后跟以及用来加固鞋跟的衬垫等。

5.3.2. 鞋　底

是胶鞋与地面接触并承受人体重的部位，位于全鞋的底层。其结构组成繁简不一，如拖、凉鞋的微孔底除与脚接触的一面贴有垫层，为单层结构外，大多数的鞋则由内底与外底组成，有的甚至还有中底。大部分胶鞋的内底都采用海绵状的发孔底，具有穿用舒适、轻盈并富有弹性等特点。

5.3.3. 帮底结合部件

即围条。其作用是将帮底结为一体，且防止水分、外界尘泥进入鞋腔。根据档次的不同，分成单围条及双色内、外围条两种，其中双色围条可增强立体感。

5.4. 胶鞋的产品设计

5.4.1. 设计要素和内容

胶鞋是一种日常生活用品，其设计也必须遵循产品设计的三大要素，即产品的功能、物质技术条件以及美好形象。具体设计时，应从两个方面着手。其一是胶鞋的总体设计，主要是做好产品造型、色彩的选择；其二是鞋楦、鞋帮、胶制部件的组成部分的设计。

5.4.2. 中国鞋号

鞋号是鞋大小的代号，又是设计鞋类产品必须掌握的尺寸依据。中国鞋号用数字表示，如 21（二）、21 1/2（一半）、25（三）等。前面的阿拉伯数字表示脚长，括号内的汉字数字为肥瘦型号。

中国鞋号是以脚长为基础编号的，以 1cm 为一个号、1/2cm 为半个号，这与 ISO/TC137 采纳的以 Mondopoint 为国际标准的鞋号相一致。图 5.2 为脚长与楦长的关系。

图 5.2 中的放余量和后容差分别为鞋腔前后端预留的空间，提供必要的活动余地。

每个鞋号分 5 个肥瘦型，一型最瘦，五型最肥，每两个型间的跖趾关节围长差（即型差）为 7mm，半型差为 3.5mm。

中国鞋号分档及其中间号见表 5.1。

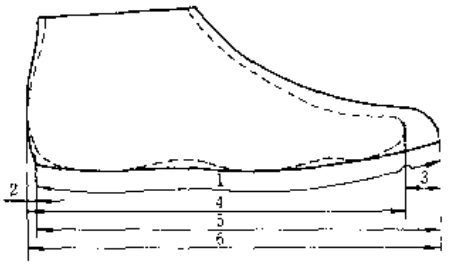


图 5.2　脚长与楦长的关系

1—楦底样长；2—后容差；3—放余量；4—脚长；5—楦底长；6—楦全长

表 5.1　中国鞋号分档及其中间号

鞋号范围		中间号	附　注
婴　儿	9～12 1/2	11	
小　童	13～16	14 1/2	
中　童	16 1/2～19 1/2	18	
大　童	20～23	21 1/2	
成年女子	21～25	23	25 1/2 以上为特大号
成年男子	23 1/2～26 1/2	25	27～30 为特大号，其中间号为 28 1/2

5.4.3. 鞋楦的设计

5.4.3.1. 楦底样尺寸　设计鞋楦时，除确定鞋号和肥瘦型号外，先要从楦底样设计着手。楦底样上确定了各特征部位及其宽度，其各长度部位计算见表 5.2。

表 5.2　楦底样各长度部位计算

楦底样各长度部位	计 算 方 法
楦底样长	脚长＋放余量－后容量
脚趾端点部位	脚长－后容差
跖趾外突点部位	90%脚长－后容差
小趾外突点部位	78%脚长－后容差
第一跖趾部位	72.5%脚长－后容差
第五跖趾部位	63.5%脚长－后容量
腰高部位	41%脚长－后容差
踵心部位	18%脚长－后容差

5.4.3.2. 鞋楦材料　凡热硫化鞋其鞋楦材料都用铝铸造，不经加热硫化的冷粘鞋除用铝楦外，也可用木楦和塑料楦（聚氯乙烯注塑）。

5.4.4. 帮样设计

帮样设计体现了技术和艺术相结合的特点。前者是使鞋帮能符合所用的鞋楦，做到技术上合理可行；而后者则使鞋帮款式经常翻新，不长期停留在一种款式上，而要

排除出新，跟上时代的潮流。

5.4.4.1. 楦面展平的重要性 鞋帮是平面的材料，而鞋楦则由复杂的不可展曲的楦面组成，设计帮样的第一步就是先将楦面展平。要想把不可展的曲面转换成平面，只能通过剪切、贴补等塑变手段来完成。楦面展平是在保持原有楦面曲线长度、宽度等量度的基础上，运用网状结点弹性运动原理，使曲面楦面塑变成一个面积相似、形状相仿的平面图形。

5.4.4.2. 楦面展平方法 常用的展平方法有两类：一为拓楦展平，二为测量展平。前者是将纸、布或塑料等材料紧密覆于鞋楦表面，直接在其覆盖物上画出鞋帮式样。后者则是测量鞋楦的主要控制部位，以垂直于鞋底背中线将楦面曲线展直，使楦面成为一个展平的平面；或将楦面划分成若干个曲面三角形，将曲面三角形的三条曲线边分别展直，再将许多展平的三角形组合起来成为展平的楦面。

在展平后的楦面图上，就可画出鞋帮式样。根据不同式样分割成若干块鞋帮的部件，再加上必要的缝接及其他工艺所需的余量和帮材的伸缩率，即成鞋帮样板。

5.4.5. 胶制部件设计

产品的胶制部件，除外底外均要随产品不同而异。从其制造工艺而言，大致有压延、挤出、模制三种。热硫化鞋的胶制部件，三种工艺都用，冷粘制鞋的胶制部件主要是用模制，注塑制鞋则完全通过模制。各种胶制部件除应具有所需的功能外，还必须兼有装饰性。功能要求也随产品而异，如外底的一般要求是耐磨耗、耐屈挠和抗滑移等，围条则要求耐屈挠。但即使同是外底，由于品种不同，要求及侧重功能也不一样。

胶制部件表面的花纹设计除考虑到实用的功能外，还应兼顾制造工艺上的可行。

对要求耐磨性能较好的外底花纹常要求增大花冠对地面的接触面；对要求耐屈挠的花纹则将其纹沟设计成"U"形；对要求防滑的外底，常是设计成对地面产生抓着或吸附功能的花纹，如水波纹。

制造工艺对花纹胶制部件的设计也极为重要。大凡用压延出型的花纹以两方连续图形为好；四方连续花纹只能是较小且较浅的花纹；而用模制法制取的胶制部件则较少受此限制，但也应注意图形间互相沟通，以利于排气及制品花纹的饱满。

5.5. 胶鞋的性能要求

胶鞋是一种日常生活用商品，对其性能的要求与工业用橡胶制品有较大的不同。除了在技术上要满足质量要求、确保鞋的穿用功能和使用寿命之外，还附带着美学和卫生两方面的要求，并突出在以下几方面的要求。

(1) 技术性能要求 主要是为了保证鞋的正常穿用，其主要考核项目有耐磨（较低的磨耗减量）、耐屈挠（适应行走中不断弯曲，一般要求不低于5万次）以及一定的附着力（以确保帮底之间的牢固结合，不开胶）。

(2) 卫生性能要求 即从保健角度对鞋类提出的性能要求。其目的是提供穿着舒适、不引起病害、有轻盈（如国外运动鞋标准用胶规定为鞋用胶料的比重上限）透气和防臭、抗菌等作用。

(3) 美学性能要求 对胶鞋的美学要求一是款式要适应潮流和时尚，楦型线条流畅，胶制件花纹清晰饱满等；二是色调和谐，主辅色色差不大。

5.6. 胶鞋原材料

胶鞋由鞋帮、鞋底两大部分组成，所需的原材料包括橡胶和配合剂等化工原料、纺织品等帮材、鞋用塑料金属装饰件。近年来随着品种、制造工艺的发展，胶鞋原材料已趋于多样化，早已越出原来橡胶加帆布的陈旧格局。

5.6.1. 底 材

底材确切地说是指用在鞋底（外底、内底）、鞋跟、围条、包头等所有胶制件的原材料。其中主体材料有橡胶和树脂，副料则为各种常用橡胶配合剂。根据胶鞋的特点，在各种原辅材料的选择上各有侧重。

5.6.1.1. 橡胶 胶鞋中所用的橡胶绝大部分是通用胶，且集中在天然、丁苯和顺丁等三个胶种。由于这些胶种在其他条目（见橡胶 2. 合成橡胶；橡胶 3. 天然橡胶）中已有介绍，这里不作展开，只是侧重于它们的应用状况。

(1) 天然胶 烟片、绉片和颗粒三种形式的天然胶在胶鞋制造中都有应用。天然胶的力学性能和加工性均优，粘着性也好，因此在热硫化胶鞋中广泛采用。从数量上来说，占各胶之首位。

(2) 丁苯胶 丁苯胶因耐磨性能较优，在胶鞋中也有应用。但粘着性较差，因此实际应用中多与天然胶并用。具体品种多用非污染性的丁苯1502，以适合目前浅色鞋为主的趋势。

(3) 顺丁胶 有色浅、透明耐磨等优点，但有加工性（粘着性和包辊性）差的缺点，所以也较多采取与天然胶并用，并用比一般≤30%。

(4) 氯丁胶 全部用在冷粘鞋用胶浆的制作，优先选择结晶速度快、初粘好的粘接型品种，包括国产的LDJ 240型或进口氯丁AD、A90等。

(5) 丁腈胶 主要用在耐油鞋靴等专业劳保鞋中，用量不大，品种选择上以中丙烯腈含量的为主。

5.6.1.2. 树脂 胶鞋制造上所用的树脂都是热塑性类，具体品种有：

(1) 聚乙烯 胶鞋工业适用的品种为低密度聚乙烯，因其结晶度低（55%～65%）、软化点低（105℃～

108℃），比较易于在橡胶设备上加工，且容易和橡胶达到熔融、有较好的共混效果。高压聚乙烯在胶鞋中的应用领域主要为两个方面：一个是少量（不超过 20%）掺入橡胶，以提高橡胶的硬度、挺性，但粘性、防滑性变差；另一个是用在微孔片材中，一般多与 EVA 及天然胶并用。

（2）无规聚丙烯　因其结晶度低而易于和橡胶共混，除了可以取代橡胶之外，还兼起助加工作用，可有效地改善橡胶的流动性、降低生热并促进配合剂与生胶之间的润湿。

（3）改性低分子聚乙烯　这是一种新型的低分子量（2000～10000）聚乙烯，蜡状物，软化点低，能在常规的混炼温度（50～60℃）下与橡胶良好共混，可起到取代生胶或助加工的作用，对改善耐磨屈挠及增加流动性、改善外观光洁度等均有好处。

（4）EVA 树脂　即乙烯-醋酸乙烯酯共聚物。它的透明度高，熔融温度低，适合于橡塑并用，常用的为 EVA，占全部胶料的 15%～20%、熔融指数(MI)(1.5～3)g/10min的品种。其拉伸强度为（8～19）MPa，断裂伸长率为 500%，硬度为 48°～60°。

EVA 之所以在制鞋工业上有其重要性，因为它综合了以下优点：

a. 在不加增塑剂的情况下就具有良好的柔软性，因此不需要添加大量的增塑剂而使力学性能受损。

b. 不经过硫化就有弹性体特征。

c. 可重复使用，无废边损失。

d. 有良好的耐候性、耐低温性及抗臭氧性。

e. 有良好的着色性，可任意着色或表面涂饰。

目前 EVA 在胶鞋中的主要用途是制备微孔片材或制做定型微孔底。

（5）高苯乙烯　由于溶解度参数接近，能与天然胶、丁苯胶良好共混，可用来提高鞋料的硬度、挺性和耐磨程度，既适用于传统法生产的硫化胶鞋，亦适用于高硬度微孔底和仿革底，以后者为主。与高苯乙烯共混还有助于改善橡胶的加工性能，使胶料出型后表面光滑、成品收缩率小。

中国胶鞋生产目前广泛使用的高苯乙烯品种为日本瑞翁公司生产的 HS-860，其基本性能如表 5.3 所示。

5.6.1.3.　热塑性弹性体　所谓热塑性弹性体是指在常温下具有弹性体特性而加热下能塑性流动、能用塑料加工方法加工的材料。在胶鞋工业中注塑鞋就是应用这类材料进行注射成型的。目前工业化应用的品种是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物，简称 SBS。

鞋用的商品 SBS 按其组成，分为三类：

（1）纯 SBS 基料　不含任何配合组分，为透明颗粒，分线型和星型两种结构。

（2）充油 SBS　亦称母料，为 SBS 与环烷油的混合物，是乳白色粒料。

表 5.3　高苯乙烯 HS-860 性能

性能项目	指标
苯乙烯/丁二烯之比（重量比）	60/40
外观	白色颗粒
熔体指数 MI，g/10min	8.5
密度，g/cm³	1.0
塑化温度，℃	≥70
门尼粘度	55～70

（3）混合料　SBS 中不仅填充了油类，还填入填充剂、防老剂等。鞋厂可用来直接加到注塑机中去。中小型鞋厂一般多用混合料，可免去塑化、造粒等前工序。

SBS 的优点是耐寒、耐磨性较好；缺点是光照下易老化变色，此外在较高温度下呈现流动、失去优良的力学性能，所以不适宜于作动态生热量大的鞋类如运动鞋。

5.6.1.4.　浇注聚氨酯　是浇注单元底和浇注鞋所用的主体材料。其与其他鞋用主体材料的区别有二：a. 原料呈液态。b. 由预聚体与扩链剂、交联剂在浇注过程中实现就地反应(in situ reaction)。浇注料的基本原料是多元醇(分聚酯型与聚醚型二种)，另外还有多异氰酸酯、扩链剂、催化剂、发泡剂等。浇注聚氨酯的优点很多，有良好的耐磨、耐油和耐化学性，此外还有良好的弹性和柔软性，穿着时不易打滑。

5.6.2.　帮　材

鞋帮是鞋的上层建筑或外露部分，所以既有技术性能上的要求——耐久、耐水洗、不易褪色或变色，但又有美学上的要求——包括色泽鲜艳而且稳定，还有卫生方面的特殊要求如透气、抗霉。

胶鞋用面料品种日趋多样，但概括起来不外乎三类，即织物类、革类以及复合面料类。

5.6.2.1.　织物类　织物是传统的帮面料，在布面胶鞋中构成帮的面布与里布均为经纬织物；胶面胶鞋尽管鞋面复贴了胶层，但仍以棉毛布（也是织物）做鞋里。胶鞋工业目前使用的纺织物仍以棉织物为主。根据所制作部件的要求采用不同织造规格的织物。如布面胶鞋的面布、里布和中底布虽都是帆布，但稀密规格及所用纱支粗细不同；而胶面胶鞋则采用针织棉毛布为里布。

合成纤维织物的帮面材料在中国胶鞋工业中使用面不广、量也不大，这跟合成纤维织物的难粘性有关。

另外还有里面采用不同纤维交织的双层帆布，其优点是可免去合布工艺，是一种简化工艺的合理措施。

5.6.2.2.　革类　各种革类帮材在橡塑鞋中有较多的应用。革类按来源分可以分为天然革及合成革两大类。

（1）天然革　来源于动物禽兽的皮，种类繁多。其中牛皮是上乘，分为光面革、绒面革及二层革；羊皮纹理细腻，但强牢度较为逊色；猪皮纹理粗且耐潮性差。此外

还有取珍禽奇兽的皮为原料的，如鳄鱼皮、鹿皮、蛇皮、鸵鸟皮，因价格昂贵多用于珍品类高档鞋中。天然皮革透气、舒适、卫生、穿着寿命长，但由于形状不规则、大小不一、利用率不高且不能统一加工成卷，不利于连续生产。另外，动物成长过程中，其表皮难免因扎伤或虫咬而留下斑疤疵点，影响使用。所以天然革利用率低、成本高，不能在中、低档鞋中大量推广。

(2) PVC革　将乳液法聚氯乙烯树脂(亦称糊状树脂)与增塑剂等混成糊状，涂覆于织物表面，再经辊筒热压制得各种色泽、花纹和厚度的复合物称为PVC革。其耐磨性优于天然革，但透气性、抗弯曲性及耐低温性差，所以在鞋类中较少作为帮面使用，而较多作为装饰条使用。

(3) PU革　是聚氨酯涂覆织物，具有较强的真皮感和较好的透气性、排湿性(水汽透过量达70g/(m^2·24h))。其涂层经过压印和研磨可获翻毛皮的外观，同时又保留聚氨酯固有的耐磨性。

5.6.2.3.　复合面料　是面料、泡沫层、基布等多层复合物。复合时，各层在经过火焰、高温燃烧的瞬间，经热熔压合而成为复合体。从复合结构看有"二合一"(亦称单复)、"三合一"(双复)及"四合一"之分。由面及里，各层依次为：面布(1)、衬布(2)、泡沫层(3)、基布(4)。故

四合一＝1＋2＋3＋4

三合一＝1＋3＋4

二合一＝1＋3

面布有广泛的选择性，常用的为尼龙绸、涤纶绸、尼龙布、合成纤维网眼布以及合成革。对面布的要求是牢固、透气、色泽大方或鲜艳。衬布层是结构稀疏的织物，如纱布。它要对面布起限制作用，限制其位移变形。泡沫层是聚醚型聚氨酯泡沫，提供柔软、缓冲、保暖、轻盈。基布位于最里侧，取材于针织布、无纺布等质轻体薄但又具备一定牢度的织物，以提供必要的强牢度。

双复面料在冷粘鞋、注塑鞋等品种中作为帮面料使用；单复结构则在硫化胶鞋中作为统口衬垫及鞋舌衬垫之用，在热硫化运动鞋中尤为普遍。

5.6.3.　辅　料

除鞋帮和鞋底外，还有一些附着于鞋体但又保持相对独立的材料，称为辅料。作用是增加鞋的外形美观，提供辅助功能。辅料还能提供附加价值，提高鞋的档次，包括附着于鞋帮的各种织物、塑料和金属的附着件、烫金、烫塑的商标及铭牌、搭口、搭攀和拉链等。

5.7.　制造工艺

5.7.1.　热硫化工艺

热硫化工艺是胶鞋传统的制造方法。首先，生胶从配炼开始，经过出型裁断和冲切而得到胶制部件；经溶解、搅拌而得胶浆；鞋帮则从织物合布开始经冲切、缝纫而最后获得。然后把各部件集中到成型工段，鞋帮套楦后与胶制部件进行贴合成型，形成整鞋经硫化罐硫化、出罐、脱楦、检验得到成品。以上是传统胶鞋总的流程简介，但具体还要根据品种而定。例如模压底热硫化胶鞋的大底采取模压硫化而不采用出型；又如传统胶鞋的成型又有板帮与缝帮套楦之分。至于布面胶鞋与胶面胶鞋的成型硫化工艺流程虽大体相仿，但在胶鞋的上层结构(对布面胶鞋是鞋帮，对胶面胶鞋来说是鞋面或鞋筒)的制造上却有很大的不同，这将在从出型开始的各工序叙述中分别加以说明(因为出型之前的各道工序与其他橡胶制品相同)。

5.7.1.1.　出型　出型是将被压制成一定规格尺寸和断面形状(表面可以带花纹，也可以是平滑的)的连续胶片，经冲(滚)切、裁断而得到一定形状和大小的胶坯的工艺过程，也是介于炼胶和胶鞋成型之间的中间工序。它由多种操作(热炼、压出、压延、冷却、冲切)通过多种设备综合而成。用传统工艺生产的胶鞋各部件，除胶浆外，都离不开出型。

(1) 出型流程安排　从热炼到获得胶制部件的胶坯一般均经历较长的流程，由多种机台、多种传动及调温装置组成，如图5.3所示。

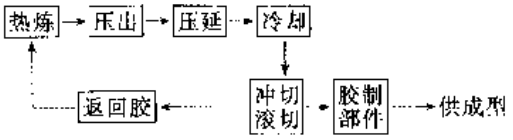


图5.3　胶鞋出型流程

a. 热炼　分两段进行。第一段称为粗炼，在低温小辊距开炼机上进行，使胶料受到剧烈的机械作用而增大可塑性；第二段称为细炼，采用高温大辊距开炼机，以赋与胶料必要的热可塑性和流动性，便于后工序加工。两段的温度控制见表5.4。

表5.4　二段热炼条件控制

热炼阶段	温度，℃	辊距，mm
第一段粗炼	40～50	3
第二段细炼	60～70	8～12

b. 压出　压出在胶鞋出型中所承担的作用有二：一是将胶料压紧、压实，挤出其内部窝藏的空气和水分；二是连接前后工序(热炼和压延)，实现连续化、联动化。由多台压出机联合使用的压出作业可完成多色围条的一次出型。

c. 压延　是决定出型件形状、大小、粗糙度等因素的关键工序。在压延出片过程中，必须经常测定胶片的规

格并随时校正，保证半制品符合设计要求。一般压延机由数个辊筒组成，其中有一个带花纹的花辊，其余不带花纹的为光辊。光辊的温度应略高于花辊辊温，以适应天然胶及以天然胶为主的并用胶贴附冷辊的特性。压延胶片中出现水纹、冷斑、气泡、杂质、焦烧颗粒等时应剔除。对要求较高的部件胶料（如胶面鞋鞋面料）要经过滤胶。

d. 冷却　其作用是使胶片在冲切裁断之前得到充分的降温，使胶料充分定型，而不再有大幅度收缩变形以及防止粘模与粘刀具。冷却一般在传送带上进行。冷却线应有足够长度以确保冷却行程。为节省空间，传送带可来回折叠运行。

e. 冲切与裁断　即借助于各种刀具（冲刀、划刀、滚刀）对连续胶片按一定长度或形状进行裁切。这些刀具有的安装在流水线上，通过机械或气动元件驱动，也有采用刀模压裁，更有全赖手工划切。

冲切分为冷、热两种。冷切常用的设备为摇臂或龙门式冲压机；热冲切在出型流水线上较多，用于大底及海绵中底的出型。冲切前需先将模具加热到一定温度，出型底的冲切模具分为上模（铝模）和下模（铁模），上模不需加热，下模则加热到 105～110℃，温度控制不当易造成切边坡度过小和卷边等问题。

滚切是将刀具固定于滚筒表面，靠滚筒的转动带动滚切刀。当胶片通过滚筒时，随着滚切刀的转动，由吸铁定点控制而被切断。滚切出型的优点是生产效率高，多用于海绵中底。台时滚切量达 2200～2400 双、噪音亦小。滚切的应用范围包括布面胶鞋的海绵中底和胶面鞋鞋面。胶面鞋鞋面滚切具有多部件（上口线、前包头、后跟皮和鞋面）一次完成的特点。

划切适用于长条形部件如围条，因为这类半制品无法采用冲切或滚切。单色围条出型由压延机提供带围条花纹的胶条。由于围条比较窄，多采取多根并列出型，经传动带载行冷却后，定长（其长度根据规格而不同）并用热刀切断。

全手工划切可用于其他部件，如大底、里布、外包头等。划刀用电加热，加热温度以断面不烫焦、不毛糙为准，常用于小批量生产、试制或精度要求特严的产品。

（2）围条挤出出型　以压延结合热刀划断所进行的传统围条出型只能提供单色围条、多色围条，过去都采用乳胶浆印色或不同颜色围条挤出后再用手工拼条，既费工费时，又缺乏立体感。新的多色围条采取挤出法出型。挤出机有三支螺杆，其中主螺杆用来挤出基色，直径 60mm；两支付螺杆直径为 30mm、挤出方向与主螺杆垂直，用来挤出镶嵌色，三者挤出后复合为一体。这种工艺可省去压延机出片工艺而直接由压出机口型选型。

5.7.1.2.　制帮　在传统胶鞋中，鞋帮是胶鞋的重要组成部分。对布面胶鞋来说，鞋帮由布帮及其附属件（鞋扣、鞋带、拉链）组成；而在胶面胶鞋中，鞋帮由胶制鞋面与里布复合而成。传统胶鞋所用的帮材以棉和化纤织品为主，按部件则有帮面布、鞋里布、中底布、沿口布、后跟布、鞋眼衬布和护趾布等。胶面胶鞋的里子布多为针织和棉毛布。

（1）合布　就是使鞋面布和鞋里布复合为一体的工序。它是通过刮浆和复合来实现的。刮浆的目的有二，一是提高织物挺性，便于缝制；二是使中底布与中底之间有较好的粘性。

① 合布浆　供合布使用的浆状液体称为合布浆。其品种多样，有溶剂浆、乳胶浆、化学浆和淀粉浆等。近年来还出现了热熔合布材料（粉状）以及与之相适应的热熔合布工艺。

a. 溶剂浆　俗称汽油浆，可满足有较高附着力的要求。胶浆中也配有硫化体系，以与胶制部件相适应。

b. 乳胶浆　因无易燃、易爆及危害人体等缺点，故目前应用最广。但乳胶浆的干燥周期较长，另外制作上有些原料要经过长时间球磨，较费时，配制误差也较大。

c. 淀粉浆　其优点是原料便宜易得、调制容易。但不耐水、容易发霉。

d. 化学浆　仍以天然胶乳为基材，掺加聚乙烯醇（PVA）、聚丙烯酰胺等树脂及羧甲基纤维（CMC）等，综合了多种合布浆的优点，既有弹性，又保持挺性。

② 合布操作　大多采用款式蒸气干燥刮浆合布机进行。由以下单元操作组成。

a. 拣布　逐包检验布匹，凡发现色差、有孔洞及其他疵点者挑除。

b. 匹与匹之间接好　不接反、不接歪。

c. 刮浆合布　应掌握好干燥温度、刮浆速度。不同合布浆适用的合布温度不同，如表 5.5 所示。

表 5.5　不同合布浆的合布温度

合　布　浆	合布蒸气压力，MPa	相当温度，℃
汽油浆	≤0.4	≤150
乳胶浆	≤0.6	≤164
三元化学浆	≤0.8	≤175

刮浆速度对合布后的收缩率和附浆量都有影响，速度愈快，收缩率愈大，附浆量愈少，以控制在（5～7）m/min为宜。

d. 停放　刮布过程中张力很大，所以合布后应摊开停放一定时间，供散热和收缩。鞋帮布一般停放 48～72h，中底布停放 24～48h。

③ 热熔合布　是一种新的合布工艺。与传统合布工艺的不同在于以固体粉末取代液态合布浆，而且在里布与面布之间不是形成面的复合，而是通过无数网点形成网点复合，故透气性良好。这种新工艺省去了制浆和合布

后的干燥过程，工艺比较简单。帮布的外表平整程度和挺性大有改善，粘合牢度和透气性都超过乳胶浆合布，如表5.6所示。

表5.6 热熔合布与乳胶浆合布的性能对比

性 能	热熔合布	乳胶浆合布
粘合强度,kN/m	0.490	0.286
透气量,$m^3/(m^2 \cdot min)$	11.13	5.36

a. 热熔材料 是高密度聚乙烯（HDPE）和EVA-L（EVA皂化物）的混合物，它们的性能如表5.7所示。

表5.7 合布用热熔材料的性能

材 料	MI① g/10min	熔点,℃	粒度，目	洒布密度 g/m^2
高密度聚乙烯	5～20	122～130	80～120	20～25
EVA-L	60	98～100	70	15～20

① 为190℃下的测定值。

高密度聚乙烯支链少，有序程度高，耐水性、挺性都好。选择聚乙烯时，对MI的要求应视工艺要求而定。例如：MI低反映分子量高，对织物的浸润和投锚效果差，但耐热性好适合热硫化鞋类的合布应用。另外也要根据不同织物的不同耐热程度而定，棉织物常用熔点较高的聚乙烯而化纤织物则用熔点在100℃以下的聚乙烯。

b. 特性比较 在透气性及耐水性方面与传统合布工艺相比有明显优势，其透气性为乳胶浆合布的12～15倍，如表5.8所示。

表5.8 不同合布材料的性能对比

热熔材料	透气量 $m^3/(m^2 \cdot min)$	剥离力 kN/2.5cm	水洗后剥离力 kN/2.5cm
乳胶合布浆	0.05	14.3	11.9
PVA合布浆	0.10	2.0	脱开
PE	0.65～1.0	8～12.5	7.5～10

c. 工艺 通过洒粉辊把热熔材料洒在里布表面，通过加热区（加热到200～220℃）使热熔剂处于熔融状态，趁热与面布粘合、冷却、卷取。

（2）裁断 帮布经刮浆合布并按规定时间摊放后，即可进入裁断工序。

① 裁断方法 分冲切、电剪及手工裁断三种。

a. 裁断机冲切 按各部件样板加工刀模，对多层叠放的帮布由液压裁断机进行冲裁。叠合层数可参考表5.9。

表5.9 帮部件冲裁叠合层数

部件 / 叠合层数 / 方法	鞋 帮	中底布	里后跟
裁断机冲切	4～8	10～20	10～20
电剪（胶面鞋里子布）	30～40	40～60	
手 工	8～10	8～10	

b. 电剪 本法的优点是可以实现多层多匹一次裁断，其效率介于冲裁和手工之间，可以充分利用套裁、降低单耗。本法较多地用于薄织物的裁断，如胶面鞋的里子布。

c. 手工裁断 材料利用率高、单耗低，但工作效率低、裁切整齐程度也差，只用于新产品试制。

② 套裁原理 在设计鞋帮时应考虑套裁。其关键在于排列尽可能紧密，使相邻部位有尽可能多的接触。在一般情况下，力求做到一正一反的排列，即平行排刀法。此法操作方便，但边脚料多，因此又发展了梯形排刀法。其相邻的纵行之间以相对排列，同行之间则呈梯形排列。

（3）缝纫 即把裁断好的各帮片用缝纫机逐步缝合，最后形成整帮的过程。

鞋帮制作上使用的缝纫机为工业用类，其牢度高、专用性也强，按功能有单针平缝机、双针平缝机、拼缝机、沿口专用机、高台缝纫机、打褶机、包缝机之分。胶鞋因结构和款式不同，故对制帮的工艺要求也不同。缝针密度控制在(4～5)针/cm的范围。缝帮先后次序是从后向前，在缝的过程中还要穿插冲眼、上眼，如果是采用套帮结构则最后还需缝上中底布。

缝帮的操作要点有：

a. 缝针密度必须均匀，并按前述间距执行。

b. 不得有返线、冒线、抽线等现象，跳线则不允许超过1针。

c. 鞋帮在缝制中要保持整洁，不得错号。

以上是布面胶鞋鞋帮的缝纫简介，至于胶面鞋的鞋里布则是在表面复贴鞋面胶，因此无缝制要求，而只要在后跟处缝合。鞋里布以双面针织布为主，纱支规格分21支及32支，前者吸湿性良好，后者则表面光洁。

鞋里布先要经过浸浆，以使其与鞋面之间有一定的附着力。浸浆设备为立式圆筒形浸浆机，浸液为乳胶浆。浸浆干燥后，需经轧光处理以使表面光滑。

裁剪一般用电剪刀，叠合层数见表5.9。

鞋里布的缝纫比较简单，所用设备是快速缝纫机和包缝机。第一步先用包缝机将后跟缝起，接着将已合缝好的袜式棉毛里布与中底缝接，缝针密度为（2.5～3）针/cm，与布面胶鞋缝合中底相似。

5.7.1.3. 制浆 热硫化（传统法）胶鞋是粘贴法成型的，各部件之间用胶浆来实现贴合，故胶浆的应用极为普遍。如布面胶鞋的合布浆、围条浆、中底布浆；胶面鞋

中的里子布浆、高跟浆等。它们有的承担织物与织物间的粘合（如合布浆），有的用来粘合胶制部件与胶制部件（如高跟浆），有的则用来粘合胶制部件与织物（如围条浆）。尽管结合对象有所不同，但都要求提供牢固的结合来确保鞋的耐穿性。根据胶浆主体材料可分为汽油胶浆与乳胶浆。

（1）汽油浆　以橡胶为溶质、汽油为溶剂的胶浆。它有粘合强度高的优点，但容易起燃及易造成职业病害。其制备过程需经过塑炼、混炼、停放、切块、溶解、搅拌等。塑炼胶应达到较高的可塑度，以利于胶浆向织物孔眼渗透。根据胶浆用途不同，可塑度要求也不同，分别控制在 0.50～0.65 之间。混炼时不加硫黄，而在搅拌过程中加。搅拌时要控制好温度及时间。

胶油比也要根据用途而定，头道浆一般比二道浆薄。汽油胶浆的胶油比大致控制如下：

中底布浆　1(胶)∶1.2～1.4(油)

头道围条浆　1(胶)∶2.4～3.0(油)

二道围条浆　1(胶)∶2.2～2.8(油)

打浆操作是先将胶料切成厚为 2～4mm、长宽均为 10mm 的小片，投入打浆桶，加入 1/2 或 2/3 的汽油打浆，打浆时间控制在 12h 左右。为提高胶浆粘性和防止透浆，可抽出 5%～15%的生胶单独与溶剂制成清胶浆，再按比例加入胶浆一起搅拌。在搅拌中要经常注意浆温，避免因升温而造成凝胶或自硫现象。硫黄应在打浆中添加，但加硫前浆温应低于 50℃。

（2）乳胶浆　乳胶浆具有安全、无虫害等优点。它直接从胶乳配制，简化了制浆过程。因此它的应用面得到扩大，如合布浆、中底布浆、围条浆、里子布浆、头跟浆都成功地使用乳胶浆。乳胶浆以天然胶乳为原料并加入两大类助剂制备。一类是胶乳的专用助剂，包括稳定剂（保持胶浆体系稳定）、分散剂（加速各助剂分散均匀）、渗透剂（促进胶浆对织物的渗透），这类助剂都属于水溶性的，可以溶解在蒸馏水中直接配制。另一类是橡胶加工助剂，主要是硫化体系和防护体系，其中促进剂以超速型为主，而防老剂以非污染型为主。橡胶助剂一般为非水溶性，不能直接加入胶乳，需加水球磨，制得球磨分散液后再配制，球磨时间为 72h 左右。

5.7.1.4.　亮油制备　亮油是胶面鞋靴的保护涂层，除起到延迟老化的作用外，还有增进光泽的美化作用。对它的主要要求是光亮、无杂质、与胶面之间结合牢固、富有弹性、耐弯曲、耐龟裂、不脱漆和不发粘。

（1）黑色亮油

① 原材料　包括以下五个方面。

a. 亚麻仁油　是亮油的主体成分，属不饱和型干性油经漂洗精制而成，杂质含量少、弹性好、耐水、有良好的漆膜弹性。

b. 油溶黑　是亮油的黑着色剂，系苯胺、硝基苯反应而成。

c. 硫黄　与亚麻仁油中的双键作用，可提高亮油膜层的韧性、弹性及吸湿性。

d. 氧化铅　作为催干剂可加速亮油的干燥历程。其反应机理复杂，包括加速氧化、促进聚合以及促成油分子之间的缔合等。

e. 200 号汽油　作为溶剂，其作用是增大亚麻仁油聚合后的分子间距。

② 制备过程　包括以下四个阶段。

a. 清油熬炼　这是原料油的净化提炼过程。将原料油升温到 230～240℃，并不断搅拌，加热 90min 以去除各种杂质如蛋白质、糖、游离脂肪、酸、磷脂等，这些杂质经加热而挥发或沉淀析出。

b. 加热熬煮　是反应阶段，包括氧化反应和聚合反应。在不同的升温阶段应加入不同组分，如表 5.10 所示，反应总时间在 12h 左右。

表 5.10　黑色亮油加料熬煮程序

顺　序	温度，℃	加入组分
1	80～90	硫黄
2	100～110	油溶黑
3	180～190	氧化铅

c. 冲油　是对反应好的亮油的稀释。冲油时应先将熬好的油倒入封闭式的冲油器内，在搅拌下加入汽油，搅拌 20min，使亮油与稀释剂（汽油）之比保持在 1∶5～1∶8。

d. 停放　继续反应和沉淀澄清的过程。澄清的目的是使悬浮于溶液中的杂质沉淀而排除，此过程往往长达 3 个月。

（2）透明亮油　黑色亮油只适用于黑色胶面鞋，对彩色的各类雨鞋必须使用本身无色透明而且又具备亮油特性的透明亮油。一般以 SBS 为基料，以二甲苯及工业汽油为溶剂溶解而成，它们的配比如下：

SBS	100
二甲苯	100
工业汽油	1400

固体含量控制在 7%～8%，这类亮油的主要缺点是不耐老化，特别不耐光氧老化。光照后很快泛黄，这是因为其结构中的双键很易受光、热等的侵袭。改进措施是添加有效的抗光氧老化剂以及在主体材料中添加饱和树脂，后者尚处于试验研究阶段。

5.7.1.5.　成型　把由前工序制备好的胶制部件和帮部件通过粘贴压合而制成未硫化整鞋的操作过程称为成型。在传统法硫化胶鞋和新工艺胶鞋的冷粘鞋中，成型的概念是相同的，主要依赖手工进行。而在注塑鞋中，则

通过注射来完成。注射成型在浇注鞋中则为浇注成型。

(1) 成型工艺要求 传统法工艺对胶鞋成型的主要要求是加工操作必须准确。例如边浆(围条浆)的外露高度及大底包边高度准确、部件之间贴合平整、粘合牢固以及贴合面之间无空隙气泡等。为此应该做到:

a. 各部件的样板准确。

b. 各部件在制造和停放中伸缩率稳定。

c. 胶浆的质量和浓度必须稳定,不含颗粒、凝胶。

d. 贴合操作仔细,做到准、齐、平、牢,气压及滚压设备要准确可靠。

影响胶鞋成型质量的因素是多方面的,包括:

a. 胶料制品的尺寸不稳定,使成型作业(带有装配性质)难以进行。

b. 胶料和胶浆缺乏一定的粘着性。

c. 鞋帮部件尺寸不符合要求。

(2) 成型操作 传统胶鞋的成型分贴合成型和模压成型,后者将成型和硫化合为一体,同步完成。

① 贴合成型 将已出型裁断好的胶制部件及缝好的鞋帮(对胶面胶鞋来说,则是袜式鞋里布)用手工或半机械方法逐步贴合成整鞋。这种贴合成型方法的优点是设备简单、投产快、劳动生产率高且通用性强、便于变换品种和实行多品种生产。但贴合法也有缺点,如工序多、劳动强度高、对手工熟练程度依赖性强、质量不易一致。

a. 布面胶鞋的贴合成型 成型工序如下。

(a) 套帮和板帮 这两种操作的目的相同,即把预制好的鞋帮绷到鞋楦上。所不同的是套帮用的鞋帮已与中底布预先缝为一体,而板帮结构的中底布已与海绵预硫化为一体并随同海绵一起贴合。

套帮可用手工或机械进行,机械套帮使用气压式或电动式套楦机。套帮时,鞋楦要塞足以防止偏歪、翘头、缩跟、起褶等。操作时应把楦的端部套入帮的前部,并借助于机械力推动鞋拔,楦头便套入帮内。

板帮也分手工与机械两种。板帮时鞋帮的四周要板紧、板足,前端打褶数不少于6、后帮不少于4,板帮后要修除底部、帮褶重叠或隆起处,达到基本平整。

(b) 刷浆 各待粘部件在贴合时都要涂刷胶浆。例如:

i. 大底浆 用于模压大底。在贴合部位先要打毛,刷浆时要防止缺浆、浆液不能沾及花纹,共刷两道,干燥温度40℃。

ii. 海绵中底浆 涂刷于两次硫化海绵中底与大底接触的一面,慎防沾于中底布上,干燥后使用。

iii. 刷板帮浆 刷于鞋里,共刷两道,干透后贴合以防弹帮。

iv. 刷围条浆 一般刷两道,干燥温度为40℃。

(c) 干燥 刷好浆的部件(帮、模压底、中底等)都需通过干燥箱干燥。干燥时间视干燥线长度和传动速度而定,干燥温度则根据时间而定,从40min(40~50℃)到10min(60~70℃)不等。干燥过度会使待粘表面丧失初粘性,干燥不足则易导致附着力下降或开胶。

(d) 贴合 将已刷浆和干燥适度的待粘部件加压贴合。上围条时要求露浆均匀整齐,围条的搭头重叠2~4mm,上大底则要求距四周帮脚均匀整齐、不偏左偏右或冲前塌后。贴合定位之后要加压(普遍采用个体气压机)。根据不同贴合部位上下压、前后顶及两侧包紧,需按产品外形规格与待压部位制造轮廓吻合的海绵模型。一般是先顶后包,将所有待粘部位压紧压实为止。

(e) 无浆围条 根据高档热硫化布面胶鞋的外观需要,近年出现了无浆围条贴合,目前有两种技术途径可供采用。

第一种仍以胶浆为中介层,但不是刷在帮脚部位而是刷在围条胶的背面,胶浆的立体成分采用粘性好的氯丁胶或异戊胶;帮脚处则刷处理剂(一般为甲苯),然后与围条胶贴合、干燥。

第二种采取固态的粘合胶来取代第一种方法中的专用胶浆。粘合胶必须是高强度胶,以天然胶和异戊胶为最理想。增粘树脂必须使用,品种以萜烯树脂为佳,含胶率在70%左右。在使用粘合胶前,需先在围条和帮面表面使用表面处理剂以形成"瞬时胶浆"而向布层充分渗透。其作用一是加强渗透,二是净化表面,三是改变粘合面的物理化学性质。表面处理剂可选用异氰酸脂类RF,以汽油作为处理剂的溶剂,经干燥后即可加压贴合,硫化后的附着力可达2.65kN/m以上。

b. 胶面胶鞋的贴合成型

胶面胶鞋的成型工艺有其独特之处,如静电喷浆、上亮油等为布面胶鞋成型所没有。其顺序如图5.4所示。

套楦→静电喷浆→干燥→贴合→上亮油

图5.4 胶面胶鞋的贴合成型流程安排

(a) 鞋里套楦 用钳子将鞋里统口拔入鞋楦统口。

(b) 鞋里喷浆 成型贴合之前,鞋里需涂乳胶浆以加强对胶面的粘着。其方法有手工刷浆、机械喷浆及静电喷浆三种,目前较多采用后者。喷浆室为静电喷浆的场所,内设多个直径为45mm的高速旋转杯式静电喷浆装置(转速高达2850~4000r/min),鞋楦(已套好鞋里)与喷杯相距260mm,在旋转杯的转轴上接通60~90kV的高压静电。高速旋转时,旋杯形成一个高压电极,杯口边缘产生电晕放电,杯中的乳胶浆受旋转效应而形成辐射散播并雾化为微粒。这种微粒从而获得电荷而成为负离子带电体,在静电场力的作用下,胶粒离子飞向带正电荷的鞋楦表面并被吸附中和、完成喷浆。喷浆后在50℃下干燥2min。静电喷浆的好处为鞋里/鞋面的附着力提高、劳动生产率增加而单耗则明显降低,如表5.11

如示。

表 5.11　三种涂浆工艺的比较

对比项目 / 工艺方法	附着力 kgf/cm	劳动生产率 双/人班	耗浆，g/双
手工刷浆	0.5～0.7	600	50
机械喷浆	0.6～0.8	2000	30
静电喷浆	0.8～0.9	2000	15

注：1kgf/cm=9.80665N/cm。

在静电喷浆装置的原有基础上进行改进的工艺称为亚米茄静电喷浆，其质量单耗都有进一步的改进。悬挂链的行走路线不再是连直贯穿到喷浆室，而是循“Ω”形行进（见图 5.5），缩小了喷浆室所占空间，使场地小型化。多个旋转喷杯则改成一个喷盘，最高转速可达 10000 r/min，使效率大大提高。

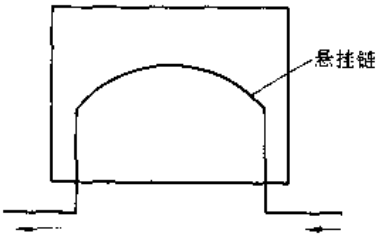


图 5.5　“Ω”形静电喷浆示意

(c) 贴合成型　胶面胶鞋的贴合成型有两种方法。一种是“大流水”配有链式成型流水线，在成型操作台上方配有一条放置浆鞋大底（已喷浆并套楦的鞋里半成品）、鞋面、硬中底等部件的运输链，前工序不断为运输链补充浆鞋、大底和鞋面，操作者取下所需的部件进行贴合；另一条与工作台平行的传送带把未硫化鞋送去浸亮油。另一种是称为“小流水”的流水线，即将各种半成品集中送往分组的工作台，组内操作工分工包鞋面、上大底，是一种集体生产的模式。

② 模压成型　其特点是成型与硫化同时进行。可用来生产布面胶鞋，所用设备为液压传动压机，模具由三部分组成。

a. 底模　固定于压机的上垫板上。

b. 边模　装固在墙板上，可随升降台面上升。边模还装有电热板。

c. 鞋楦　平置于升降台上，内装电热元件。操作时，先对硫化机预热、套楦、胶片在鞋楦底板上预热，随后再包胶、一次合模、二次合模、出模脱楦、修边检验、包装。其中脱楦后有一定型收缩过程，模具采用铝合金。

③ 注压成型　本法是把成型与硫化合为一体的工艺，生产过程简单，但仍采用传统的原料与配方。因橡胶的流动性差，故这种工艺已被注塑工艺取代。

5.7.1.6.　硫化　胶鞋硫化的特点是不放入模具（模压、注压例外），采用较低硫化温度及较长硫化时间，普遍以卧式硫化罐为容器（因硫化罐的装鞋量多、效率高、工艺统一而普遍使用）。成型好的经过检验的生（未硫化）鞋连同鞋楦挂在鞋车（车上配有滚轮，可在硫化罐轨道上推行）的鞋棒上，推入硫化罐。硫化时以热空气和饱和蒸汽为加热介质。

(1) 硫化设备　除模压胶鞋采用个体硫化机外，传统法胶鞋均采用硫化罐（标准规格为 ϕ1.7m×4m）硫化（见图 5.6）。

这类硫化罐具有错齿启闭装置，启闭方便、安全、快速。其后部装有热风循环装置以减少上下、前后各部位温差。罐内蒸汽管道排列成螺旋翅形，亦称散片，其传热效果好，罐内温度均匀，进气、排气循环启闭的罐门均用气动仪表操纵或电脑控制，后者系根据硫化效应来定值调

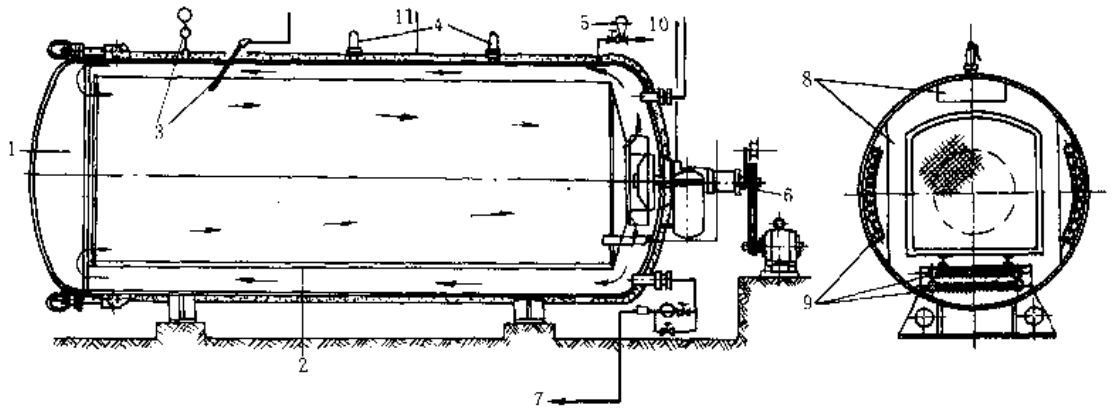


图 5.6　硫化罐构造示意图

1—罐盖；2—罐体；3—压力计和温度计；4—安全阀；5—调节阀；6—风扇；7—冷凝水排出口；8—通风道；9—散热片；10—蒸汽管道；11—压缩空气管道

节温度和时间的。

(2) 硫化操作

① 进罐前的准备工作 首先要对硫化罐预热到120℃左右，其目的是缩短进罐后的升温时间。另外还包括仔细检查空压机、输气与输气管道、热风循环、气水分离等各种运作是否正常，也包括对半成品的检查及其在鞋车上的位置是否放正，有无箍、孔、碰坏。

② 进罐 生鞋尚未定型时比较娇嫩，进罐时要细心、认真，防止生碰、热擦，还要在规定点挂好留点温度计。

③ 升温硫化 要按照升温要求采取逐步升温，做好温度、压力等工艺数据的记录。胶鞋是多部件、多层次制品，因各部件厚薄悬殊而使高温难以适应各部件的正硫化条件，因此在工艺上要相应做到以下各项：

a. 低温长时间 由于以上原因并为减少对鞋面材料的损害，一般采取较低温度（如135℃）和较长时期（如45～60min）。

b. 逐步升温 使罐内温度不因骤升而出现大的温差，为物理机械性能的稳定提供保证。

c. 加强罐内热风循环 其措施是在罐尾部安装热风循环装置，还可在罐内两壁加设风口以加强气流循环、缩短硫化时间。

d. 工艺上做到六定 即定人、定罐、定压、定时、定量（指装鞋量）和定温。

④ 出罐 硫化结束后需待罐内蒸汽降至零时，方可启罐。出罐后的胶鞋宜立即转移到有送风、排风设备的冷却区内强制冷却，或任其在较长时间内自然冷却。待冷却到40～50℃时方可脱楦，以免热脱楦所引起的粘帮、失光及变形等各类质量问题。胶面鞋（靴）在脱楦之前尚需剪除上口线以上的废胶。

5.7.2. 冷粘工艺

冷粘鞋的制造工艺广义地说包括底的制造、帮的制造以及各部件的粘合总装而形成整鞋。将两种材料或两个部件结合成一体的过程称为粘结。在制鞋中，把帮底等各被粘部件在不加热条件下通过使用胶粘剂进行粘接的工艺，也被称为冷粘。在冷粘鞋中，被粘对象是帮和底，而胶粘剂是指涂刷于这些部件表面的专用胶浆和表面处理剂。

粘合作用是通过胶粘剂渗入被粘物内部并经过固化而形成化学键，因此这一过程综合了物理和化学两方面的作用。胶粘剂渗入被粘物内部进行扎根的过程称为投锚，是一种物理的固定作用；而胶粘剂与被粘物表面又通过化学反应形成化学键。在冷粘工艺中要得到理想的粘接，就要求胶粘剂对被粘物有优良的浸润性，并通过其本身具有的相当大的内聚力形成牢固的粘接。

5.7.2.1. 与冷粘技术有关的概念

(1) 粘度 指胶浆在流动时所形成的内部阻力，用mPa·s（cP，厘泊）来表示。粘度高表明流动性差。选择冷粘用的胶粘剂时，粘度是一个重要的考虑因素。一般来说，多孔被粘材料应使用粘度较高的胶粘剂，以防止透胶。另外，表面光滑的被粘材料也要选用粘度较高的胶浆，以避免干燥过慢。

(2) 固体物含量 指胶粘剂中固态溶质所占总量的百分比，它主要影响涂布施工性。

(3) 操作性 这方面的要求是易涂刷、易搅拌、不拉丝、不滴胶以免影响成鞋的外观整洁。

(4) 粘性保持时间 是胶膜形成后保持粘性的时间，贴合成型应该控制在这段时间内完成。在常用的鞋用胶浆中，氯丁胶浆的粘性保持时间长于聚氨酯胶浆。

(5) 活性期 胶粘剂中加入固化剂后，粘度逐渐升高以至到无法使用的这段时间称为活性期。活性期短则固化快速、体现效率高，但胶浆保存困难。活性期的长短取决于胶粘剂的主体材料、固化剂种类及添加量、环境温湿度等。一般控制在2～4h为宜。

(6) 初粘力 指在涂浆干燥、加压、贴合时所获的初始粘合力，其高低取决于主材料结晶速度及投锚效应。初粘力也可反映胶粘剂操作性的好坏，初粘力强的胶粘剂贴合成型后即可转入下一道工序。

(7) 终粘力 指粘合一段时间（24h）后达到的粘合强力。一般经过这段时间后，粘合力已趋稳定。它可以反映粘合的期限或鞋的穿用寿命，所以对冷粘鞋的使用质量起着很关键的作用。

5.7.2.2. 冷粘用胶粘剂

(1) 选用匹配性 冷粘鞋用胶粘剂有较强的选择性和匹配性，如果不考虑这一点将达不到预期的粘合效果，这种匹配性大致可归纳为两个方面。

a. 与被粘材料匹配 这是建立在异种材料之间、极性相容性接近、及具有表面亲和力等的基础上的，其具体匹配可参见表5.12。

表5.12 鞋用材料选用冷粘胶料剂指南

被粘材料	选用的胶粘剂
天然皮革、棉织物	氯丁胶胶粘剂
PU合成革、PU底材	PU胶粘剂
PVC人造革、PU底材	氯丁胶/MMA二元接枝胶粘剂
SBS底材	氯丁胶/SBS/MMA三元接枝胶粘剂、PU胶粘剂
EVA微孔底材	氯丁胶/MMA二元接枝胶粘剂

b. 表面处理剂匹配 除了棉帆布、皮革、纸张等可用胶粘剂直接粘合之外，大部分被粘鞋材都得通过机械打毛或表面处理剂来处理。处理剂按其本质来说是与两

种被粘材料都能浸润的底涂层，可看成中介过渡层。

(2) 性能要求

a. 要在粘合界面形成柔性和韧性的结合，并有一定耐水、耐候、耐油特性。

b. 对被粘材料中迁移出来的增塑剂有一定的抗御能力。

c. 不变色、不泛黄、不污染。

d. 贮存稳定性良好。

e. 有良好的施工性，包括易涂刷、初粘力高、快干及较长的粘性保持期。

f. 无毒或低毒。

(3) 品种类别

a. 聚氨酯 (PU) 胶粘剂　具有初粘力高、固化快、不变黄和适用面广等优点，也是鞋用冷粘胶粘剂中的发展重点。其外观为无色透明液体，粘度 2000mPa·s 左右，固化条件 (60～65)℃×(4～5) min。适于被粘材料为天然革、EVA、PVC、PU、SBS 等的粘合。

b. 氯丁胶 (CR) 胶粘剂　是鞋用胶粘剂中的传统品种。其特点是粘合面广，除橡胶、皮革、纸板等鞋材外，也适用于木材和金属的粘合。其粘度范围在 3000～5000mPa·s，色泽在黄色和黄褐色之间，固化条件为 60℃×(6～10) min。其特点包括初粘性好、粘性保持时间长、操作性好等。一般涂刷两遍。

c. 氯丁接枝胶粘剂　是聚氯丁二烯与 MMA 或 MMA 和 SBS 的二元或三元接枝共聚胶粘剂，为浅黄色透明液，粘度为 2000～3000mPa·s，因为接枝组分中含有 SBS，除能粘氯丁胶粘剂所能粘的材料外，还能粘 EVA、PVC、SBS 等材料。由于 MMA 的存在，其中酯与 PVC 中的酯类增塑剂进行酯交换生成了能溶于橡胶的高级聚酯，可抑制增塑剂迁出表面。

(4) 处理剂　亦称表面处理剂或底涂 (primer)，即指在涂刷胶粘剂之前，在被粘材料表面涂刷的有助于增进被粘材料与胶粘剂粘接的专用中介层。在制鞋方面，大多数鞋用材料如 PVC、EVA、热塑性橡胶、尼龙、聚氨酯、人造革、合成革等均需使用处理剂。

处理剂分含固体物质及不含固体物质两种。前者实际上是被处理对象的良溶剂，一般采用混合溶剂，能起到有效地清洗表面、脱脂去油、促进粘合的作用；后者兼有增加反应活性、促进粘接以防止增塑剂的外移以及作为过渡层分别与被粘材料及胶粘剂形成化学键的作用。处理剂有很强的选择性，品种繁多，应根据所用的被粘材料匹配选用。它的成分有接枝氯丁胶性聚氨酯、氯化聚合物及合成树脂等。

(5) 固化剂　亦称硬化剂 (hardener)。其作用是使胶粘剂大分子进行交联，最终成为具有一定内聚强度和耐热的粘接层。常用的固化剂都是带多 (3～4) 个异氰酸基团的化合物与有机溶剂的溶液，它们在室温下就能有效地交联。固化剂用量一般为胶粘剂的 5%～7%，添加量太少则交联速度慢而达不到要求；但添加过多则导致胶浆过早变稠而影响对被粘物的渗透。

5.7.2.3.　冷粘成型工艺　冷粘成型过程是把预制好的各部件通过粘结、在常温下组装、加压贴合并经过固化定型而制得冷粘鞋，如图 5.7 所示。

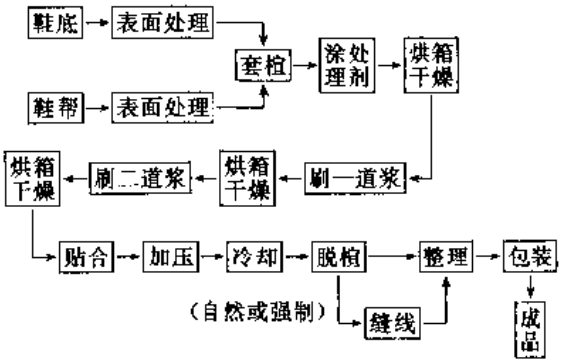


图 5.7　冷粘成型工艺流程

(1) 表面处理　是冷粘工艺不可缺少的一步。它起到保证粘结的作用，可清除被粘物表面的隔离层(包括不利于贴合的氧化膜层以及迁移到表面的增塑剂)、增加被粘表面的接触面积、强化投锚效应以及提高胶粘剂的被粘表面的浸润能力。总之表面处理使被粘表面保持新鲜和粗糙。

表面处理按作用的不同分为三类。

a. 物理处理　即用溶剂清洗被粘表面，除去表面所附的油污、杂质或喷出物以确保表面净洁。

b. 机械处理　俗称“打毛”。用砂纸、砂轮、锉刀对被粘物表面进行打磨，此法在冷粘鞋生产中应用最广，处理后残留表面的粉尘则需除去。

c. 化学处理　有些被粘表面不适于用物理或机械方法处理，例如 SBS 注塑底在打磨时因受升温的影响表面结构会遭到破坏，所以必须采用化学处理，即在被粘表面涂刷经过稀释的氯丁/SBS/MMA 接枝胶粘剂或用卤化液浸渍处理使表面活化，使被粘表面在处理后的一段时间内保持活性。

目前应用较多的是 SBS 底的卤化处理，所用的卤化剂为次氯酸钠浸液时，其配制比例为：

漂白粉	3%
水	96%
浓盐酸 (重量百分比为 37%)	1%
浸泡时间	1～2min

卤化后在清水中洗净，充分干燥并修整。

不管采用哪种方法，处理过的表面必须保持清洁。同一表面中，清洁与不清洁的粘合强度之差可达 10%～15%。

(2) 粘合成型　这种操作一般由绷帮机、气压机、滚压机、除边机及加热干燥装置的流水线组成。可用于外

底和内底（微孔）的复合，以及复合底与鞋帮组装成型制得整鞋。

a. 刷浆 涂于被粘件表面的胶浆要均匀、无缺漏，一般都涂两遍。

b. 干燥 在流水线的干烘箱内进行。干燥与刷浆交替进行。干燥过程，也是胶粘剂解晶活化的过程。

c. 贴合 可以采用滚压（用于外底与微孔内底的复合）贴合，准确性要求高的则要采用手工贴合。

d. 固化停放 经过贴合干燥的部件或整鞋均需有一个固化停放过程，以允许胶浆分子重新结晶以及让固化剂充分发挥交联作用。这个过程一般至少需8h。为加速起见可以用冷冻方法在低温下进行，也即在流水线的最后一段设置冷冻区，其温度在－6～－10℃。

e. 整理 包括磨边（磨去多余或出线的部分）和用整理剂擦拭掉在加工中遗留在鞋帮或鞋底的油污、胶滴。

f. 脱楦

（3）粘结条件的确定

a. 干燥温度 干燥的目的是去除溶剂并增加胶浆的扩散、渗透效果，因此首先要求干燥设备有良好的控温，以避免急剧升温以及保持箱内各部位均温。干燥设备通常长15～30m，非全封闭结构，但烘道内的温度比室温要高。如果采用氯丁胶浆，干燥温度应取45～60℃；聚氨酯胶浆取70～80℃，这是因为聚氨酯的结晶性强且初粘力低，需要有较高的解晶活化温度。

温度太低会影响干燥的彻底性，如果胶浆未全干透就粘合，会导致初粘力低、造成部分溶剂残留、延迟固化，也会对热活化起到阻碍作用；反之，干燥温度过高会破坏大分子的结晶，使初粘力变差、增塑剂加速迁移，这些都会影响粘合效果。最佳的贴合时机可掌握在粘性保持时间之内，以不粘手为准。

b. 干燥时间 首先应与温度相适应，一般控制在10min左右，一道浆的时间可以略短。干燥时间太短，则部分溶剂来不及挥发，会引起胶粘剂体积收缩，在界面形成内应力，这将不利于粘合；但若干燥时间过长，又会使被粘物过于干燥，失去浸润的可能。

c. 加压压力 加压能使胶粘剂渗透到被粘表面的纵深，但以不造成材质受损或变形为原则。加压压力一般可取490.33～784.53kPa（5～8kgf/cm²），高于传统胶鞋成型时使用的压力水平[294.20～392.27kPa（3～4kgf/cm²）]，这是因为传统胶鞋在硫化中始终处于受压状态，而冷粘鞋的固化则在常压的流水线上进行。

d. 保压时间 鉴于加压过程不能太长（太长会造成半成品堆积），也不宜过短（过短使胶粘剂来不及由表及里的渗透），保压时间一般控制在10～20min。

e. 停放 粘合的形成主要靠胶粘剂和帮、底之间形成的化学键提供必要的终粘力。过早的脱楦会破坏或中断正在形成中的键合过程。停放又是胶粘剂降温后的重新结晶过程，其时间在常温下至少为8h，若为24h则更理想。为了缩短停放过程，可在流水线的最后一段添置冷冻装置，冷冻温度取－6～－10℃。

f. 车间环境温、湿度 车间温度以不低于15℃为宜，以免影响干燥和活化。湿度对粘合的影响也很直接，因为湿度太高会加速异氰酸酯类固化剂水解，使固化剂达不到原定的浓度，不得不追加用量。理想的相对湿度应不超过70%，必要时可在车间安装除湿器，使小气候适应操作需要。

5.7.3. 注塑工艺

5.7.3.1. 原材料

（1）热塑性弹性体 可供制鞋应用的热塑性弹性体有丁二烯苯乙烯嵌段共聚物（SBS）和聚氨酯两大类。因后者成本昂贵，故以SBS为主。鞋用商品SBS按其组分的简单与复杂可分为三类。

a. 纯SBS基料 不含任何配合组分，为透明基料。按结晶可分为线型和星型两类，前者适用于胶粘剂，后者适用于注塑鞋。

b. 充油SBS 亦称母料，为SBS与环烷油的混合物，是乳白色粒料。

c. SBS混合料 除软化剂外，还加有填充剂、防老剂等其他助剂，可直接用于注塑。

SBS结构上为两相体系，常温下PS（聚苯乙烯）段为硬段，无数聚苯乙烯集聚形成所谓微区（domain）。由“物理交联”提供相当高的物理机械性能，起到材料的骨架作用。如美国菲利浦公司鞋用SBS纯料Solprene 414的性能水平如下：

S/B（重量份）	40/60
集聚结晶	星型
密度，g/cm²	0.96
熔融指数，g/10min	4
拉伸强度，MPa	27.44
扯断伸长率，%	700

（2）改性PVC 经过氯乙烯与其他单体共聚改性，并加入助剂混合而成。它保留PVC易加工、耐老化、耐候、高强度等优点，但又避免其不耐寒、易发脆变硬等缺点。

5.7.3.2. 配方设计

（1）SBS配方设计 与传统的橡胶配方不同，SBS配方中不设硫化体系，其主要的添加成分有：

a. 改性树脂 主要用来改进和弥补SBS某些性能上的不足。如聚苯乙烯能改善流动性，提高硬度、降低磨耗；添加EVA可改进老化性能；而固马隆树脂则起到补强和增粘作用。

b. 软化剂 用于调节硬度，增加流动性及降低成本。最佳品种为环烷油，用量为20～80份。

c. 防老剂　SBS 因聚合物链段中的丁二烯双键全部保留，较易受外界老化因素的侵袭，特别耐光氧老化性差，故添加防护体系是很必要的。适用的品种都要求能满足抗紫外线辐射和非污染的要求。

d. 填充剂　因 SBS 有很好的力学性能，故添加填充剂主要是为了降低成本。其品种可选价廉的碳酸钙或陶土等，填充量为 20 份～80 份。

e. 发泡剂　用于 SBS 微孔底。因 SBS 的加工温度高，故应选用分解温度高的品种如偶氮二甲酰胺（AC），用量 0.5～1 份。

（2）改性 PVC 配方设计　主体材料 PVC 树脂应选用 K 值 65～75 的悬浮法疏松Ⅰ或Ⅱ型。改性剂可选用乙烯、醋酸乙烯及 CO 的三元共聚物（杜邦公司开发，商品名 Elonloy 741）或部分交联的粉末丁腈胶（Goodyear 公司开发，商品名 Chemigam P83），它们都具有固定增塑剂的作用，用量在 15～35 份（741）及 15～70 份（P83）。增塑剂用普通 PVC 的酯类增塑剂，以二辛酯和二丁酯为主，用量 50～80 份。除酯类外，亦可用氯化石蜡及环氧植物油等。填充剂可以不用，而稳定剂则非用不可，以硬脂酸钙与硬脂酸钡的并用为最好，它们的并用比可为 1∶2。如用改性 PVC 制作微孔发泡底，可用 AC 或 OBSH 作发泡剂。

5.7.3.3.　注塑料的塑化造粒　对各种配合组分进行混和加工而制取均匀、易于注塑的粒状料的过程称为塑化和造粒。这是实施注塑加工必不可少的准备工艺。其中塑化可借助于开放式炼胶机、密炼机或螺杆（单或双）挤出机中的任何一种设备来进行；造粒则在造粒机中进行。

（1）塑化

a. 捏合（预混）　塑化的第一步（用密炼机塑化时不需此步）是把各种主、辅助料在低于 PVC 的熔融温度（150℃）下进行剪切搅拌，达到预混的目的，即达到宏观上的均匀。捏合通常是间歇式操作，在捏合机中进行。当大批量生产时，为提高效率可采用底部增设高透叶轮的捏合机，其转速高达（800～1400）r/min。混合时，物料借叶轮的转动作循环流动，产生强烈的剪切作用，剪切效果良好，每个周期为 8～10min。

捏合过程分为两步或三步：第一步是加料；第二步是保温捏合，升温到规定温度下搅拌，直到增塑剂基本被吸收；第三步为冷却后加改性剂（这仅对改性 PVC 而言，SBS 无需此步）。

b. 塑化　是物料在高于树脂熔融温度和较大剪切力下所做的进一步混合过程，可以间歇（在开炼机或密炼机中）进行，也可以连续（在螺杆挤出机中）进行。其作用是排除水分和挥发物，增大物料致密度。由于机械剪切作用强烈，因此塑化温度和时间要掌握好以防止降解。

（2）造粒　根据塑化设备不同，与其配套的造粒工艺也不同。

a. 与开炼机配套的造粒工艺　先把开炼机升温至 110℃，逐步加入捏和料，包辊后翻炼均匀，薄通三次放厚出片，再用转刀切粒。

b. 与密炼机配套的造粒工艺　在密炼机内以 160～170℃塑化从再卸料到开炼机包辊出片，辊距应控制在 4～5mm。

c. 与螺杆挤出机配套的工艺　螺杆挤出机机筒各段温度由后至前控制如下：

加料段	130℃	适用于改性 PVC，SBS 要相应低一些
压缩段	150℃	
均化段	145℃	
机头	110℃	

然后把塑化好的物料加入捏和机，通过螺杆挤出机挤出胶条，用切粒机造粒。

5.7.3.4.　注射成型

（1）注塑设备　鞋用注塑机按外形有立式和卧式之分；按 I 位分有单、双及多 I 位；按产品分有半塑鞋注塑机、全塑鞋注塑机及单元底注塑机；按底的要求又有发泡及不发泡注塑机之分。选样时要据产品目标、批量大小、产品轻量化要求及色泽要求（单色、双色或三色）做统一考虑。

设备主要参数如下。

a. 长径比 L/D　是注塑机螺杆的工作长度与螺杆外径之比。对鞋用注塑机而言，L/D 以 15～20 为宜。

b. 压缩比　加料段容积与均化段容积之比。

c. 最大注塑量　螺杆一次行程所能射出的最大物料量。以 g 计算，一般鞋用注塑机的最大注塑量为 100～300g。

（2）模具和鞋楦　模具与鞋楦都是注塑鞋生产的重要组成部分。

a. 模具　设计模具时，首要考虑的是采用何种注塑材料、色数、帮底之间的有效结合尺寸，以及模具自己的设计要求，包括浇口位置、流道安排、冷却水循环路线以及物料收缩率（SBS 为 0.5%～1%，改性 PVC 为 2%～3%）。

模具的材质有钢、铝合金、锌基合金及电解镍等。它们各有利弊，以铝合金使用面最广。

b. 鞋楦　分机带楦和围转楦两种。前者供带翻楦装置的自动化程度较高的注塑机之用，鞋楦在注塑机上加热干燥；后者则需放进加热烘箱加热干燥。为了强化冷却效果，有的楦内还配有冷却装置。楦体的结构分整块与分段两种，后者可以弯曲、便于装卸鞋帮及成品，但加工难度较大。鞋楦的材质一般采用铝合金，因轻而传热快，故机加工方便。注塑鞋楦的尺寸精度要求较高，以保证与模具之间的配合，配合公差要求在 0.05～0.15mm 之间。

（3）注射成型操作　是粒料通过注塑机以熔融状态

挤入注塑模填满楦底与模板的间隙，从而使帮底结合成一体形成整鞋的操作过程。它由以下单元工序组成。

a. 上帮 目前采用的上帮方法有抽线法和套帮法两种。抽线法是在鞋帮边缘用包线机预埋细绳，上帮后抽紧固定，把绳端塞入鞋楦定位针。套帮法先缝中底，然后将楦套入帮底，与热硫化胶鞋的套帮相似。

b. 烘帮 上帮后要连同鞋楦进行加热干燥，其作用是除去帮面中的残留水分，兼起热定型作用，使帮面更加服楦。另外，未经烘帮的鞋帮与注塑料之间存在温差，不利于渗透投锚。多工位注塑机有的具有机带楦机构，因此烘帮在机上进行。在无机带楦机构的设备操作时，鞋帮可在加热烘箱内进行加热，温度控制在90～110℃，时间5～15min。

c. 涂处理剂 由于注塑前鞋底尚未形成，故只在鞋帮上涂处理剂。对PVC人造革鞋帮可采用酮类(环己酮、甲乙酮)、醋酸乙酯、四氢呋喃以去除析出表面的增塑剂及油污；但对于PU革及天然革等，则采用聚氨酯类胶粘剂作处理剂。其粘度宜在500～1000mPa·s。

d. 注射 指塑化好的物料借助于注塑机压力注入模腔并冷却定型的过程。粒料加入料筒后经螺杆进一步塑化，呈粘流态，具备一定的流动性。在高压下将物料瞬时注入模腔，随着模内温度下降而与帮底结成一体。

(4) 注塑条件

a. 注塑温度 指物料的塑化温度。温度过低则流动性差，影响帮底结合；过高则材料分解。故PVC宜控制在160～180℃，SBS为180～190℃。

b. 模温 模温应低于物料的玻璃化温度，但也不宜太低，以防止有碍于充模，一般可取50℃。

c. 楦温 宜控制在40～50℃。楦与外部可贯通冷却水，以保持较低的温度。

d. 注射压力 其大小取决于物料品种、浇口尺寸及壁厚等，通常为29.4～58.8MPa((300～600)kgf/cm²)(指实际应用压力，非额定最大压力)。注射压力大，则时间短、注射温度高、注射周期短。

e. 螺杆背压 是指塑化时顶住物料后退的压力。其作用是排除料中的水分和挥发分，强化塑化效果，保证注射量充足，防止缺料、痕纹、气泡等质量问题。

f. 操作周期 指从上帮、涂处理剂、干燥、注射、保压、冷却、脱楦(以上周期全程在注塑机上循环进行)所需的总时间。一般在3min左右，包括充模5～10s，保压30s，冷却2～2.5min。

(5) 微孔底的注射成型 为了求得轻量化，注塑单元底或整鞋都较多地采用微孔结构，这需要在注射中加以控制。第一种方法称定量法(或称短射法)，即将体积只相当于部分模腔体积的物料射入，利用发泡分解产生的气压使物料微孔化。靠近模具表面的部分因骤冷而来不及发泡形成实心层。第二种方法为模腔移动法，物料注入后经定时控制，使全模腔底板后退或落下，模腔容积突然增大，压力骤降而发泡。

5.7.4. 浇注工艺

以液态聚氨酯弹性体为原料，以浇注成型法生产鞋类的工艺称为浇注工艺，可用于生产单元底或整鞋。由于聚氨酯具有密度小(微孔单元底的密度仅(0.4～0.6)g/cm³)、强度大、弹性好、穿着舒适、耐磨性优异、耐油、耐化学及耐候性等优点，能满足鞋类的性能需要。从工艺角度看，浇注工艺还具有以下优点：

(1) 总能耗低，在常压下“固化”。

(2) 对模具的要求低。

(3) 生产效率高，例如装有18副模具的环形流水线，每小时可生产鞋底100双。

5.7.4.1. 浇注反应过程 浇注成型和其他成型方法最大的区别是其本身就是一个从低分子聚合物经过扩链和交联逐步生成高分子聚合物的过程。总的来说，其原料分A、B两个组分，各有一个制备过程，但其中的B组分(预聚体)也可直接购买得到，然后按一定比例混合浇注入模，在模内固化而得成品。其全过程可示如图5.8。

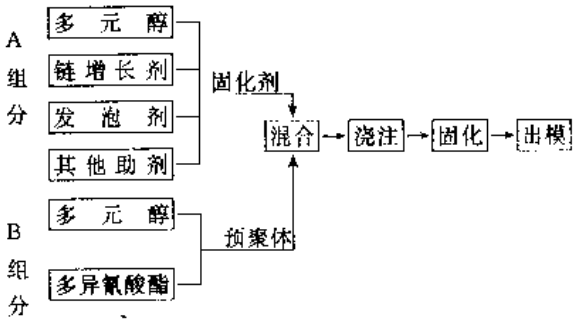


图5.8 聚氨酯浇注工艺

5.7.4.2. 浇注原材料

(1) 多元醇 是浇注型聚氨酯的基本材料。这种低分子多元醇有聚酯和聚醚两类，它们对最终得到的弹性体性能有很大影响。聚酯型聚氨酯耐热、耐油、耐磨及强力高，但耐寒性较差、容易水解。聚醚型聚氨酯有良好的低温性能，但强伸性能逊于聚酯型。目前在鞋类领域以聚酯型为主，但鞋用海绵则以聚醚型为主。

a. 聚酯多元醇 通常由二元醇(如乙二醇、丙二醇、丁二醇和乙二醇等)及二元酸(己二酸、癸二酸、壬二酸等)聚合成二官能团、分子量800～3000、二端带羟基的聚酯多元醇。酯化缩聚反应通式如下：

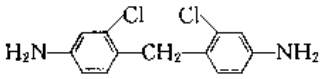
$$(n+1)R(OH)_2+nR(COOH)_2 \longrightarrow$$

$$HO\text{-}\left(RO\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}R'\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}OR\right)_n OH$$

b. 聚醚多元醇　用于制造聚氨酯弹性体的聚醚多元醇有聚氧化丙烯醚二醇和聚四氢呋喃醚二醇之分，前者常用于微孔底的制造。

(2) 多异氰酸酯　与低分子多元醇作用生成预聚体，常用品种有：4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）（因毒性小、性能好而被广泛使用）、2,4-甲苯二异氰酸酯（TDI）、六亚甲基苯二异氰酸酯（HMDI）（因分子结构中不含苯环，故光稳定性好、不泛黄）。

(3) 扩链剂　这类化合物一般是含活泼氢官能团的二元胺或二元醇。当与预聚物反应时，分子向二端延伸，分子量从 2000 左右倍增到 5000 左右。二元胺中的代表物为 4,4′-亚甲基双邻氯苯胺，商品牌号 Moca，结构式为：



二元醇类扩链剂有乙二醇、丁二醇、己二醇。在鞋底生产中，较多地使用二醇，因为可提高产品硬度、满足微孔底的性能要求。

(4) 催化剂　其作用是加快固化、缩短固化时间。常用的为金属有机化合物，如二月桂酸二丁基锡及叔胺类如三乙基胺、三亚乙基二胺。

(5) 发泡剂　水是最常用的发泡剂，它与多异氰酸酯反应生成 CO_2，它的优点是容易控制且发泡均匀、细致，但异氰酸酯消耗多，导致成本昂贵。

(6) 表面活性剂　可降低液态料的表面张力、促进水与其他组分的混合，以获得均匀发泡。

(7) 稳定剂　聚氨酯弹性体易老化、泛黄、水解，因此需分别加入热稳定剂、光稳定剂及抗水解剂等。常用的热稳定剂有防老剂 4010，2246 等；光稳定剂为二苯甲酮、苯并噻唑等；抗水解剂为碳化亚胺。

5.7.4.3.　工艺　要先制成 A、B 两个组分，然后高速混和。

(1) A、B 组分制备

a. A 组分　即总称为固化剂的组分。通常为低分子多元醇、扩链剂、催化剂、表面活性剂、发泡剂、着色剂及其他各组分的混合物，采用间歇法制备，其方法是先将多元醇加热，在 40～50℃下加入混合釜并开动搅拌器，再将其他组分加入，使料温保持在 40～50℃。均匀混合 20～30min 后输入贮罐，并以 40℃左右保温。

b. B 组分　是低分子多元醇与多异氰酸酯的预聚物，所用设备为带锚式搅拌器反应釜，搅拌速度 100 r/min。反应时先将它们分别加热、去除水分，然后降温到 40℃以下通氮抽真空，连续加入异氰酸酯，再升温到 80～100℃，保温数小时到反应完毕后，降温至 40℃，将预聚物送入贮罐。

(2) 成型　浇注型聚氨酯的成型方法有浇注成型和注射成型两种，后者与注塑成型相似，但物料形状不同。

a. 浇注成型　本法用于单元底制造，其流程如图 5.9 所示。

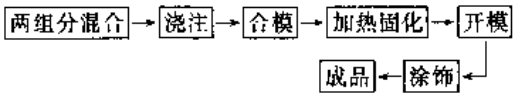


图 5.9　浇注成型流程

先由计量泵将 A、B 组分按配比在混合头中高速混合，混合工艺条件如下：

A、B 原液温度，℃	40～50
贮罐内压力，MPa	0.117
循环加热水水温，℃	40～50
混合头转速，r/min	3000～13000

为了防止粘模，模具工作表面需事先喷涂硅油。模温保持在 40～50℃，然后进行常压浇注。待浇注完毕后，合上模板并用螺栓夹紧，送往加热箱内以 70～80℃固化 4～5min，然后启模取出鞋底。鞋底取出后应进行修整，去除废边，也可用聚氨酯涂料喷涂以增进美观。由于在浇注中经历了一系列的化学反应，因此要严格按下列工艺条件行事。

(a) 配比及注射量　由于是等摩尔化学反应，故要求 A/B 十分准确，配比的误差应控制在±1%以下，否则就有断底的可能。对注射量的要求也很严格，要求不大于±1g。

(b) 原液温度　因为原液温度直接影响其粘度，间接影响注射量，故需恒定在 40～50℃。

(c) 固化温度　应控制在 70～80℃。温度太高会导致鞋底出现塌泡，太低则固化后性能达不到要求。

(d) 搅拌速度　可控制在（3000～13000）r/min。速度太低不能充分混和；速度过快则产生大量气泡，导致底部开裂。

(e) 模具温度　以 40～50℃为宜，过高则发泡提前，使操作跟不上；过低则形成厚表皮，发泡层减薄且发孔不均匀。

(f) 留模时间　指从原液入模到启模的时间，以 4～5min 为宜。留模时间不足会因固化不充分而影响产品性能以及收缩变形。

(g) 脱模剂用量　为确保鞋底发孔均匀及外表光滑，每次脱模后都需要用压缩空气吹拭，接着喷涂脱模剂。喷涂量可控制在每只 10～20g 或每双 20～40g。

b. 注射成型　用于整鞋成型。所用注射机的外形及安排均与多工位转台式注塑机相似。

整个装置由贮料、计量、混合、控制和模台旋转等系统组成。操作时先加热原液储罐使 A、B 组分熔融，再在旋转式模台上固定好的模具调温到 45℃左右。在注射过程中，模具按规定程序运行到注射头前接受注射，产品

脱模后要停放若干小时，成品物理性才能达到最佳值。

5.7.5. 搪塑工艺

是将塑溶液倾入鞋靴阴模腔内边旋转边形成鞋坯，然后倒去多余的塑溶液，再进行加热使坯体熟化的工艺。

5.7.5.1. 原材料

(1) PVC 树脂 是制备塑溶液的主材，宜选用乳液法 PVC 糊状树脂。

(2) 分散剂 即 PVC 的常用酯类增塑剂，但在这里是起分散剂的作用，以使 PVC 树脂均匀分散其中。

(3) 填充剂 可用的填充剂基本上不受限制，如白炭黑、云母粉、碳酸钙等均合适。

(4) 稳定剂 同 PVC 常用稳定剂。

(5) 其他助剂 有表面活性剂、着色剂、发泡剂，可根据产品需要添加。

配方示例（重量份）：

PVC 糊状树脂	100.0
DOP（分散剂）	80.0
三盐基亚磷酸铅（稳定剂）	3.0
轻质碳酸钙	20.0
着色剂	2.0

5.7.5.2. 工艺 主要分两步，即塑溶胶制备和搪塑。

(1) 塑溶胶制备 将粉状 PVC 和其他固态物料很好地分散在液态分散剂中，常用的混合设备是捏合机、球磨机等。混合时间 2～10h 不等，具体取决于配方成分及要求达到的分散度。混合好的塑溶液一般在化学上稳定，但在贮存期间要防止外来污染，特别是铁锈，因其对 PVC 起降解催化作用。

(2) 搪塑 又称涂凝成型。其整个过程可分成“胶凝、熔化”两个阶段，胶凝阶段是注模后开始加热时起到形成薄膜为止。在此阶段，树脂不断吸收分散剂而溶胀。所谓熔化阶段是因塑溶胶液不断受热，各树脂颗粒之间的界面因粘连而消失，形成连续的透明体的过程。

其工艺流程如图 5.10 所示。

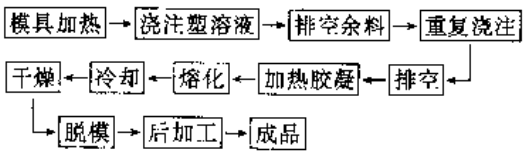


图 5.10 搪塑工艺流程

5.8. 胶鞋的检测

胶鞋在脱楦后就离开了生产线而成为成品，然后要经过内在性能和外观质量的两重检验均合格后方能出厂。

5.8.1. 内在性能检测

规定用抽查的办法，每 5000～20000 双为一批，每批抽样一双。对布面胶鞋，按国标规定检查拉伸强度、扯断伸长率、硬度、磨耗和附着力等五项，其中附着力检测是在雨条与帮的结合部位进行，其余均从大底胶考核。对胶面胶鞋则前四项对大底和鞋面都要测，附着力则测鞋面与棉毛布里子的结合部位。另外鞋面还要加测亮油涂层的漆膜伸长率。

5.8.1.1. 试片制备 胶鞋试片是从成品实物上割取并抛磨到规定厚度后再用刀模裁取的，其中抗张、磨耗及屈挠试片均从成鞋大底切取，而附着力试片则从雨条和鞋帮的结合部位裁取。

5.8.1.2. 考核办法 对规定的检测项目（布面胶鞋为拉伸强度、扯断伸长率、磨耗减量、硬度、附着力；胶面胶鞋为拉伸强度、扯断伸长率、磨耗减量、硬度、附着力及漆膜伸长率；橡塑鞋及其他专用胶鞋还要添加与专用性对口的项目）进行检测。如果其中有一项不合格，则需从同批成品中加倍抽样复验，对不合格项目作单项加倍检测，如复验中两个试片均不合格或其中之一不合格，则该批产品即为不合格品。

5.8.2. 外观检验

胶鞋是生活用品，故对外观极为重视，国标作了明确的规定，要求在配双的情况下按外观标准逐双检验。其内容大致可归纳为以下几方面：

(1) 两只鞋的对称性，包括帮的对称和底的对称。

(2) 对帮面的检查，如有无色差、污迹、乱纱、跳纱、破损等及缝线中有无跳针、断针。

(3) 中底有无脱壳、绉褶、透浆及歪斜等。

(4) 各胶制部件有无气泡、砂眼、杂质及压合不牢、泛色、喷霜等缺陷。

(5) 胶面鞋的亮油有无影条和光泽不均等。

外观检验时要根据疵点的个数、面积对照标准规定来判定其属于何级品（一级品、二级品、不合格品）。

6. 胶布和胶布制品[6.1,6.2]

6.1. 概 述

6.1.1. 定 义

胶布(rubberized fabrices)系一种由承受应力的纺织物骨架层和保护该骨架层免受各种环境因素侵害的橡胶胶料覆层构成的柔性复合材料。由这种柔性材料作为主体并配以其他附件成型组合而成的即为胶布制品（rubberized fabrices articles）。

由于胶布制品应用广泛和技术要求多样，其覆层材

料已不仅局限于橡胶，还包括热塑料、热塑性弹性体、树脂以及其他材料。因此，胶布制品中的“胶”可以广义地理解为包括橡胶在内的多种可延展涂覆的材料。这种广义的“胶”布和“胶”布制品，其概念与现在国际上通行的涂覆织物（coated fabrices）和涂覆织物制品（coated fabrices articles）相当。

6.1.2. 发展简史

胶布制品是人类最早把橡胶与纺织物结合起来以企更符合需要的一种橡胶制品。早在16世纪，拉丁美洲的印第安人就将天然乳胶涂抹在布上用来防水。后来，这种原始的涂覆方法得到不断改进并出现了各种防水织物的专利以及用防水织物制成的各种制品。由于当时还未出现橡胶的硫化技术，这些胶布制品的使用无疑存在着很大的局限性。直至十九世纪中期，由于硫化技术的发明，以防水胶布制品为主要标志的早期胶布制品的工业产品获得更大的实用价值。本世纪中期以来，由于某些部门特别是军用部门的需要及各种新型材料的问世，使得胶布制品获得了很大的进展，从而为现代胶布制品工业奠定了基础。

6.1.3. 胶布制品在国民经济中的地位

胶布制品除独立服务于人们的生活和生产作业外，还作为一种配件为国民经济各部门产品配套。其质量与配套产品的协调能力是构成配套产品安全的重要因素。飞机软油箱、船舰用救生筏、汽车用安全气囊等就是典型例子。

6.2. 特 点

与橡胶工业其他产品比较，胶布制品有如下特点：

（1）结构设计具有较大的自由度 胶布制品不像轮胎、胶管、胶带等橡胶产品那样受一个基本相似结构的约束，可根据需要设计成相互迥异的结构。

（2）材料范围广泛 与其他橡胶产品相比，胶布制品所用材料更为广泛。不但涉及几乎全部橡胶品种、橡胶工业用纺织物品种，而且还涉及塑料、树脂、热塑性弹性体甚至金属以及其他材料。

（3）生产工艺中手工作业比重较大 胶布制品结构差别较大、材料范围较广的特点决定胶布制品生产工艺中手工作业比重较大，特别明显的是成型工艺。

（4）检测项目繁杂 胶布制品品种繁多、技术要求迥异，必然导致远较其他橡胶产品为多的检测项目，有的检测项目并未标准化，而是供需双方协商的产物。

6.3. 分 类

胶布制品结构相互迥异、品种繁多，迄今尚无一个公认的分类方法。本文暂按如下方法分类。

（1）充气制品 此类制品以高强度气密性胶布制成。工作时充以空气或其他气体，通过横截材料表面的压力差支撑和稳定。属于此类的制品有：水上舟艇、救生筏艇、打捞浮筒、飞艇和系留气球、救生滑梯、充气篷屋、起重气囊、封堵充气制品、汽车安全气囊、充气救生背心等。

（2）柔性容器 此类制品以高强度耐介质耐磨损胶布制成。属于此类的有：飞机油箱、陆地贮运油罐、海上拖带、空投油筒、各种物料集装袋、各种化学介质贮运容器等。

（3）防护服装 此类制品以可屏蔽各种有害因素对人和产品影响的特种性能胶布制成。属于此类的有各种生活、运动、劳动和军用防水服、防护服、消防服、防化服、耐温服、航空航天服、救生服和潜水服以及其他特殊条件下使用的服装。

（4）其他 属于此类的有各种防水布和覆盖布、油罐浮顶密封、水库（池、渠）防渗膜、水上围栅、空气弹簧、气垫船围裙等。

6.4. 设计和选材

6.4.1. 胶布制品的设计趋势

（1）轻量化 胶布制品力求轻量化。这不仅使用方便和具有技术经济意义，而且也是军事战术所要求的。

可采用如下途径来实现胶布制品轻量化：采用低密度或高强力重量比的骨架材料；避免通过增加覆层材料的层次或结构组成来获得某一功能；采用非金属配件和辅件；采用高精度覆层施工设备；应用价值工程方法检核设计，避免功能过剩。

（2）多功能化 胶布制品多功能设计是增大胶布制品市场竞争能力的重要手段，它在很大程度上取决于设计者的创新思维能力和对新材料、新技术、新工艺的敏感性。

胶布制品实现多功能的主要途径有：设计新的结构（例如救生滑梯和救生筏相结合，市场出现了较安全的滑梯登筏式救生筏）；研制多功能覆层材料（例如在具有屏蔽有害因素功能的覆层薄膜上形成可透气并无损于屏蔽功能的微孔，市场出现了可呼吸防护服装）；配备功能附件（例如在雨衣上备有反光胶片，当汽车灯光照射到这种雨衣上时，可清晰地发现雨中行人，于是市场出现了安全雨衣）。

（3）安全舒适 安全舒适是多功能设计的重要内容。舒适性也是一种安全性，不舒适也可向不安全转化，登山运动员由于登山服和睡袋的可呼吸性不良而被冻死即为一例。

（4）色彩造型 色彩和造型在不妨碍特定的技术和战术要求时，应力求鲜艳和美观以激发用户的购买冲动。

(5) 系列效应 系列效应是一种规格组合效应。设计者在进行某一胶布制品系列设计时，应通过论证找出最优化组合。例如美军将油料补给用软体油罐的规格系列确定为3000，10000，20000，50000gal (1US gal = 3.78541dm³)，实践证明这种组合使用效能高、易于合理进行制式配置。

6.4.2. 胶布制品的强度计算

胶布制品的强度计算是胶布制品结构设计的一项基本内容，其实质就是骨架层强度的计算。系在分析受力状态基础上，计算出最大应力值并给以适宜的安全系数，即获所选骨架材料应具有的最低强度。

6.4.2.1. 充气胶布制品的强度计算

(1) 充气胶布制品的应力计算 根据薄膜理论，胶布制品在充气内压作用下，体壁只承受拉伸应力，其受力状态是双轴向的，表现为轴向应力和周向应力，计量单位为kN/m。充气内压、结构形状和尺寸是决定充气胶布制品壳体应力的要素。

充气胶布制品的形状虽然很多，但根据气胀体的特点均可视为是圆筒、圆球、圆锥、椭圆、碟形等基本构型的组合，可运用截面法将任一复杂构型分成基本构型进行应力计算。例如救生筏是一种多边环状筒，运用截面法可分成若干斜截圆筒，其轴向、周向应力可按圆筒计算。但计算周向应力时，要引入一个系数来区分该斜截圆筒内、外侧子午线部位。表6.1是各种基本充气构型的应力计算式[6-1]。

表6.1 各种基本充气构型的应力计算式

构型	圆筒壳体封头	圆球壳体封头	圆锥壳体封头	椭圆、碟形封头
轴向应力σ_1，kN/m	$RP/2$	$RP/2$	$RP/2\cos\alpha$	$KRP/2$
周向应力σ_2，kN/m	RP	$RP/2$	$RP/\cos\alpha$	$KRP/2$

注：P—充气内压，MPa；R—圆筒（锥底）半径，m；α—锥顶半角，(°)；K—椭圆长短轴比，$K>1$。

(2) 充气胶布制品的强度计算 系在应力分析基础上，找出最大应力σ_m并给以适当的安全系数n即得应选材料的计算强度，见式(6.1)。由于材质、测试方法、工艺等的影响，实际选用材料的强度T要大于计算强度。

$$T=n\sigma_m/(K_1K_2K_3\cdots K_n) \qquad (6.1)$$

6.4.2.2。柔性容器的强度计算 以要求较苛刻的贮运油罐为例。

(1) 应力计算[6-2] 按Б. И. Петраков式计算柔性容器壁所受应力σ如下：

$$\sigma=\tfrac{1}{2}PH+\tfrac{1}{4}H^2r \qquad (6.2)$$

式中 P——液面的剩余压力；

H——装油高度；

r——油料密度。

(2) 强度计算 以计算的应力乘以适当的安全系数n即获应选材料的计算强度，见式(6.3)。由于材质、测试方法、工艺等影响，实际选用材料的强度T应大于计算强度。

$$T=n\sigma_m/(K_1K_2K_3\cdots K_n) \qquad (6.3)$$

6.4.3. 主要原材料的选择

6.4.3.1. 骨架层材料的选择 骨架材料在胶布制品中的作用是承受应力和限制形变量，其性能基本上取决于所用纤维材料的结构和物化性能。一般说，构成骨架材料的纤维应具有如下性能：

(1) 强度。胶布制品的安全使用要以骨架材料足够的强度作保证。

(2) 耐热性。骨架材料在加工和使用过程中受热和生热均影响纤维性能，所以要求有良好的耐热性和耐湿热性。

(3) 耐疲劳性。胶布制品在贮运、使用中要经受多次折叠和展开，要求具有良好的耐疲劳性。

(4) 尺寸稳定性。胶布制品的尺寸稳定性系指骨架材料受力时的变形及蠕变要小，受热时热收缩性小，借以与配套产品协调。

(5) 相对密度。胶布制品的轻量化主要取决于骨架材料的相对密度。

(6) 阻燃性。橡胶产品属易燃物资，骨架材料应具有阻燃性。

(7) 对胶布制品工艺的适应性。

(8) 适宜的价格。

常用纤维的主要性能如表6.2所示。

实际上，现有市场出现的骨架材料要满足上述所有要求是困难的。但选材的主导思想应以安全可靠和与配套产品的高度协调为基础。例如，聚酯纤维在强力、重量比、尺寸稳定性、耐多次疲劳、耐环境因素等方面在目前市场诸骨架材料中具有明显的优势，而在加工过程中与覆层材料不易粘合，高温下易收缩、易发生水解和氨解。为保证使用中的安全可靠和协调配套，可选择聚酯纤维骨架材料，同时切实解决它在加工过程中所存在的技术问题。

在注意选择适宜的纤维材料的同时，还必须重视织物中纱线及其分布结构、织物织造方法在胶布制品加工和使用中所表现出来的力学效应。例如低捻度纱线斜纹织物抗撕性能好；三维结构织物变形小，抗撕和抗冲击性能优良等。

6.4.3.2. 覆层材料的选择 覆层是胶布制品骨架层的保护层，用以保护骨架层免受环境因素和介质所施加的不利影响或赋予胶布制品所需要的功能。由于市场

表 6.2　各种纤维主要性能

名　称	相对密度	干伸长，%	伸长弹性	屈挠性	耐磨性	软化点或熔化点，℃	吸湿性(20℃，65%)%	染色性	耐酸性	耐碱性
蚕　丝	1.36	12～25	良	稍强	稍强		11	良	强	弱
羊　毛	1.32	25～35	优	强	弱		16	良	强	弱
棉　花	1.35	7～10	可	强	稍强		8	良	弱	强
粘胶纤维	1.50	8～30	可	弱	稍强		12	良	弱	稍强
醋酸纤维	1.32	20～35	良	弱	稍强	180	6	良	稍强	稍强
尼龙66	1.14	14～25	优	强	强	250	4	良	稍强	强
维　纶	1.30	15～30	良	强	强	200	5	不良	强	强
腈　纶	1.18	16～20	优	强强	稍强	235	0.9	良	强强	强
氯　纶	1.70	15～30	优	强	强	140～160	0	差	强强	强
涤　纶	1.38	7～12	优	强	强	220	0.4	不良	强强	弱
石　棉	2.47			弱		500	润湿		强强	
玻璃纤维	2.54	3～4		弱	强	815	0.3	良	强强	稍强

注：表中性能好坏次序为：强强＞强＞稍强＞弱。

对胶布制品要求的多样化、严苛化，在进行覆层选择时不囿于橡胶的范围是十分必要的。胶布制品覆层材料中不同橡胶或橡胶与其他高聚物并用复合已成为现代胶布制品主要原材料构成的一个新特点。例如，防油扩散性能极为优良的聚酰胺树脂已广泛用于飞机油箱和软体贮油容器；抗天候性能和防氦透性能极为优良的聚氟乙烯、聚酯已广泛用于充氦飞艇。

在进行覆层材料选择时，还应注重热塑性弹性体和改性热塑料的应用，这是胶布制品制造工艺获得重大进步的希望所在。通过采用热塑性弹性体和改性热塑料，可以大大降低劳动强度和改善劳动条件、大幅度节约能源、提高接缝质量和外观质量水平。

6.5.　制造工艺

胶布制品制造工艺的主要环节有骨架材料覆层前的处理、骨架材料覆层、制品成型和制品硫化。其中成型工艺是中心环节，成型方法一经确定，覆层和硫化工艺也就确定了。

胶布制品的成型方法有三种，即贴合成型、预成型和模压成型。其中贴合成型是骨架材料先覆层（或和硫化）成为胶布后才成型；预成型是先将骨架材料成型后才覆层；模压成型则是成型和硫化同步进行。

6.5.1.　贴合成型

贴合成型是胶布制品成型工艺中最常使用的方法。其工艺过程是先将骨架材料经覆层（或和硫化）成为胶布，再按施工设计将胶布剪裁成胶布半成品，胶布半成品经贴合（有或无模胎）最终成为带有接缝和设计构型的胶布制品。

迄今为止，除少数对贴合接缝质量要求苛刻的胶布制品（例如飞机油箱）使用未硫化胶布进行模胎贴合外，大部分胶布制品均使用已硫化胶布进行贴合成型。这种成型方法可为胶布制品，特别是大型胶布制品提供一个较为经济的制造方法——不需要成品硫化设备（特别是大型硫化罐），成品外观质量好。但由于覆层胶料已经硫化，由这种方法成型的胶布制品的接缝粘合强度难以保证。对此，工业上采取的改善方法是在已硫化胶布半成品的贴合部位进行表面处理（通常为打磨）和施以室温硫化胶液。当所贴合的已硫化胶布半成品厚度较大时，还需通过热压合装置对已贴合的接缝施以一定时间的热压。

由于以热塑性弹性体和改性热塑料为覆层材料时，胶布成型兼有用已硫化胶布和未硫化胶布贴合成型的优点。在材料来源、性能可满足要求时，采取热塑性弹性体、改性热塑料为胶布覆层无疑是适宜的。

6.5.2.　预成型

预成型法的特点在于先有胶布制品的构型，然后再施以覆层材料。用预成型法制造的胶布制品，其工艺中形成的接缝要比贴合成型法少，故胶布制品的整体性强。由于这种成型工艺技术和工艺装备与橡胶工业的传统有很大差别，故用预成型法制造的胶布制品在整个胶布制品中所占比重很小。国内曾以此法制造过油箱和帐篷。综合已经出现过的预成型法有两种，即模胎预成型工艺和织机预成型工艺。

（1）模胎预成型工艺　胶布制品的构型由模胎赋与，液态覆层材料以喷涂法施给。模胎可用金属、石膏或可溶于水的纸板来制造，施工前应涂隔离剂。覆层材料的喷涂、骨架材料和其他配件的铺放按施工文件规定进行。成型完毕的胶布制品连同模胎一起硫化。

（2）织机预成型工艺　胶布制品的构型在特定的织

机上形成。覆层材料系可自然固化的液态材料，通过喷涂法对具有构型的骨架层内外进行覆层。

6.5.3. 模压成型

模压成型的特点是胶布制品的构型在模压硫化时实现。其工艺过程类似于橡胶模压制品。由于骨架材料在模具中的伸张移动不易控制，故制品的合格率低。对于某些要求进行模压成型的胶布制品，在硫化前先进行预成型可提高合格率。

6.6. 性能测试

胶布制品性能测试包括胶布性能的测试和胶布制品性能的测试。前者系指从胶布半成品或胶布制品成品上割取、制备出符合规定的试样进行的各种性能测试，其方法一般见之于各种单行的试验方法标准；后者则指以胶布制品的成品整体为对象进行各种性能测试，其方法则大多规定于有关产品标准中。

6.6.1. 胶布性能的测试

胶布性能的主要测试项目包括：(1)胶布整卷特性的测定（胶布整卷长度通常大于1m，包括胶布整卷长度、宽度、厚度、净重和单位面积重量的测定）；(2) 胶布静、动态力学性能的测定（主要包括胶布拉伸强度和扯断伸长率的测定、胶布撕裂性能的测定、胶布压裂性能的测定、胶布屈挠磨损的测定、胶布屈挠破坏性能的测定等测试项目）；(3) 胶布柔软性和耐低温性能的测定；(4) 胶布加速老化试验；(5)胶布介质透过性的测定（包括胶布透气性的测定、胶布透水性的测定以及挥发性液体蒸气透过速率的测定）；(6) 胶布粘附强度的测定；(7) 胶布耐燃性能的测定。

6.6.2. 胶布制品性能的测试

胶布制品性能的测试包括三种类型即规格性检测、功能试验和寿命预测。

(1) 规格性检测 胶布制品的规格性检测主要包括外观检查、重量检测及尺寸测量。

(2) 功能试验 胶布制品的功能试验指验证该制品能否满足使用要求的各项试验。由于胶布制品的结构互异，不可能像某些橡胶产品那样统一采用模拟测试装置（例如轮胎的里程试验机床、高压液压胶管的脉冲试机），而是采用多种方法进行整体性能的检测。

a. 采用模拟测试装置 在胶布制品中采用模拟测试装置进行功能试验的产品不多，例如飞机软油箱。中国已经建成了飞机软油箱的模拟检测装置系统。

b. 模拟使用条件进行实际观察 大多数胶布制品在进行功能试验时，往往采用了模拟使用条件进行实际观察的方法。例如飞行服装的抗燃试验、安全油箱的抗击穿试验和抗堕毁试验、救生筏的抗落试验、潜艇救生服和快速漂浮脱险试验、汽车安全气囊的碰撞试验等。这类试验尽管接近实际使用，但其本质仍属模拟试验。

c. 使用试验 某些胶布制品的功能，例如防水服装的舒适性（可呼吸性）试验必须通过实际使用来进行。由于在设计试验方法时能最大限度地降低主观性的影响，故这种试验的本质仍属科学试验。

(3) 寿命预测 对某些涉及主机与人身安全的胶布制品（例如飞机软油箱），必须在可靠性理论指导下，根据模拟试验结果和实际使用的情况积累进行综合分析研究来确定其寿命。科学的寿命预测不但对人机安全予以保证，而且还能有效地杜绝功能过剩的问题出现。

6.7. 胶布制品发展的新阶段

胶布制品正处于一个新的发展阶段——与高新科技结合阶段。例如，可呼吸防护服装用胶布是以激光成孔的薄胶片与骨架材料复合而成的。胶布制品已开始涉足高新军事技术——隐身技术，用来为现代武器的隐身服务，另据报道，美国已制成隐形软式飞艇。此外，一种集机械、电子、化工、新材料于一体的高科技产品——汽车安全气囊已成为现代汽车的重要组成部分，表明胶布制品具有广阔的前景。

7. 工业橡胶制品[7.1~7.8]

7.1. 综 述

在橡胶工业中，橡胶制品占有很重要的位置，其应用范围广泛，涉及到国民经济的各个领域。就生胶消费情况而言，工业橡胶制品在橡胶产品中所占比例仅次于轮胎。据日本橡胶工业协会的统计，1993年日本各类橡胶产品共消耗橡胶1757kt，其中轮胎类消耗1026kt，占58.4%；工业制品294kt，占16.8%；鞋类、胶布、医疗卫生、体育运动类为71kt，占4%。各种橡胶产品合计消耗橡胶1391kt，占橡胶消耗总量的79.2%。其他行业消耗橡胶366kt，占20.8%。

工业橡胶制品种类繁多，除胶带、胶管之外，主要有密封制品、减震制品、汽车用橡胶配件、家电用橡胶配件、胶辊与胶毯、印刷用橡胶制品、橡胶及树脂衬里、各种胶板、导电和绝缘橡胶制品、纺织工业用橡胶制品、建筑用材、防水卷材、PU防水涂膜、石棉与软木橡胶产品、压出橡胶制品、海绵和硬质橡胶制品、护舷、水坝、橡胶船、铺装用块片、挠性容器、PU发泡体、运动设施用材、橡胶型粘合剂、橡胶密封胶等。

80年代以来，国内外橡胶工业发展迅速、竞争激烈。各个橡胶企业加大了对原材料、新产品、新技术的开发创新力度。总的趋向是产品由单一功能向多功能发展、由低功能向高功能发展。例如新开发的以流体封入型防震橡

胶作流体密封膜，内充以流体介质，解决了纯橡胶制汽车引擎垫极易疲劳老化的缺点；新开发的吸水膨胀胶料，大大提高了水利建筑用密封材料的止水效果。采用新型高分子材料、橡胶与其他高分子材料并用、有机材料与无机材料并用、主体材料与配合剂开发并举是当代橡胶工业发展原材料路线的特点。以前，氟橡胶主要用于飞机、原子能、石油钻探机械等特殊领域；现今，汽车厂家提出汽车用橡胶配件应与汽车使用寿命相同的要求，氟橡胶将大量应用于汽车配件。有的国家把氟橡胶在汽车上的推广应用称为氟橡胶的第二个普及期。硅橡胶在汽车上的应用也将大幅增加；氯磺化聚乙烯、氯化聚乙烯、氯醚橡胶等也将在建筑、汽车、化工等行业中日益扩大应用；热塑性弹性体由于加工容易、节能、具有橡胶与塑料的双重优点，已广泛地应用于粘合剂、制鞋、汽车配件、电线、电缆等领域。

发展信息产业和电子工业用橡胶产品在 90 年代仍是开发高技术产品（或称精细橡胶产品）的重要课题。橡胶光导纤维研制开发的成功是一项有代表性的高技术成果。橡胶光导纤维由三层结构组成，其芯材采用高折射率的硅橡胶，包层采用低折射率的硅橡胶，最外包覆层采用氟橡胶。它是以光为信号，无漏电问题；此产品用于压敏传感器、曲折传感器及延伸传感器等；已在汽车、计测、土木、医疗等方面广泛应用。

在橡胶制品的开发创新中，产品结构复合化的趋向更加明显。通过不同材料、不同部件的复合，涌现出大量的复合橡胶制品，如以超高分子量聚乙烯与橡胶复合（称之为“UP”橡胶）的衬里材料，既有超高分子量聚乙烯的耐磨性、耐化学药品性、光滑性等优点，又有橡胶的耐屈挠性、耐冲击性、粘着性好等特点。另如制造塑料薄膜印花用的胶辊，日本采取与辊心接触部分用乙丙橡胶，与薄膜接触部分用硅橡胶，再用粘合剂粘着在一起，解决了以丁腈橡胶制造的胶辊使用寿命短的质量问题。

当前，橡胶制品在国民经济各个领域的应用不断扩大，而高分子材料科学和加工技术的发展，又为发展橡胶新产品、扩大橡胶产品的应用新领域提供了有利条件。在激烈的市场竞争中，新产品开发的能力和水平，关系到企业的成败与兴衰。

7.2. 通用橡胶密封制品

7.2.1. 概　述

橡胶密封制品广泛应用于国民经济的各个领域，是交通运输、机械、石油、国防、化工、航空、航天、航海、家电等行业和人民生活都离不开的重要产品，是防止漏水、漏油、漏气、漏特种介质必不可少的功能元件。它的使用条件十分复杂，要承受各种条件下的高温、高压和各种密封介质的侵蚀，并要求有良好的耐天候性、耐磨性、高弹性、减震性及密封的稳定性等。

以汽车工业为例，每辆汽车需橡胶配件 28kg（轮胎除外）。另如一台采煤液压支架的液压系统需配套橡胶配件有 101 个，品种规格共 498 个。橡胶密封制品行业将随各行各业的发展而发展。

中国生产橡胶密封制品的企业较多，1994 年县属以上的企业就有 800 多家，纳入行业管理的县属以上企业共有 140 家，其中隶属化工系统、具有一定生产规模、工装条件较好、技术力量较强的企业有 25 家，其产量约占橡胶密封制品总产量的 50%；纳入行业管理企业的产量约占总产量的 70%。

橡胶密封制品的具体分类如下：

- 橡胶密封制品
  - 静态密封用—O 形圈、垫圈、门窗密封胶条、防尘罩、垫片等
  - 动态密封用
    - 往复运动用—O 形圈、各种断面密封圈、胶碗、胶圈、隔膜、防尘罩等
    - 旋转运动用—油封、气封、O 形圈等
    - 螺旋运动用—O 形圈、各种断面密封圈、密封垫圈等
  - 高真空用—O 形圈、隔膜、垫圈、垫片等

7.2.2. 主要品种与用途

（1）O 形密封圈　是一种断面为圆形的密封元件，已广泛地用于多种机械中，主要在一定温度、压力及不同的液体或气体介质中起密封作用。按密封用途分有固定密封用、往复密封用、旋转密封用、真空密封用等；按密封形式分有径向密封[分为动态液压密封、动态气动密封和静态（液压和气动）密封]、轴向密封（分为受内压力和受外压力）。

（2）旋转轴唇形密封圈　亦即油封，其具有柔性唇并带有金属骨架支撑的靠密封刃口施加给轴的径向力，以抑制泄漏并防止外部灰尘、泥水等杂质混入。人们习惯上把这种旋转轴唇形密封圈叫做油封。分类如下：

a. 按轴的运动状态分为高速、低速。

b. 按密封流体的种类分为气体、流体。

c. 按流体的压力分为低压、高压。

d. 按防尘唇情况分为带防尘唇和不带防尘唇。

e. 按密封壳体的材料分为外铁壳式、夹布式。

f. 按本体结构分为有骨架、无骨架、复合式。

g. 按密封状态分为外向密封、内向密封。

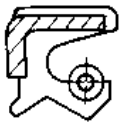
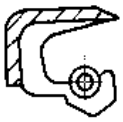
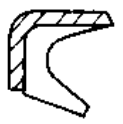
h. 按形态分为 S 形、U 形、筒型、迷宫形等。

各类油封的形态和用途见表 7.1。

（3）复合密封　系由原来的单纯橡胶密封制品发展成的结构复杂的复合密封制品。主要有：

a. 蕾形密封圈　也称活塞杆密封圈，在往复运动的液压缸中，是为缸套端部密封而设计的。

表 7-1 各类油封的形状和用途

型式及形状	用途	型式及形状	用途
	普通油封，在灰尘和杂质比较少的场合使用		普通油封，设有防尘唇口，在外部有灰尘和杂质的场合使用
			
			普通油封，有防尘唇口
	专用于润滑脂和防尘的油封		润滑脂，防尘专用密封油封
			高速旋转轴用单向回流油封
	轴径 ϕ100 以上的大型油封，在灰尘和杂质少的场合下使用		轴径 ϕ100 以上的大型油封，有防尘唇口并带有加强金属环
	轴径 ϕ300 以上的大型油封，在灰尘和杂质少的场合下使用		轴径 ϕ300 以上的超大型油封，有防尘唇口并带有加强金属环

b. 鼓形密封圈　又称活塞密封圈，是为单向和双向动作的活塞而设计的。密封圈的断面、衬套或挡圈的结构与活塞的设计有很大关系。

c. 多唇密封圈　是根据不同的使用条件而设计的。图 7.1 中 (a)、(b) 两种类型的多唇密封圈是为双作用的液压旋转机械和旋转传动密封而设计的旋转密封圈。图 7.1 中之 (c) 类多唇密封圈，是由橡胶件和胶布件组合的密封圈。上部为高硬度橡胶密封环，内外密封唇表面经模压多道润滑沟槽和密封刃口；下部为高硬度 U 形胶布的承压环并带有塑料硬质挡圈，以防密封环胶料被挤入间隙。适用于液压油、水和乳化液油等介质的活塞杆密封。

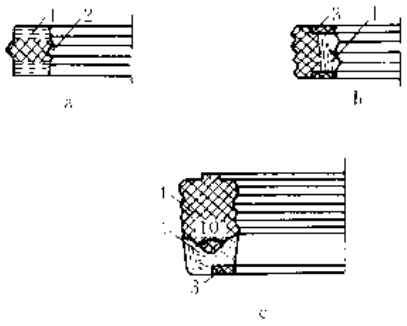


图 7.1 多唇密封圈断面结构分类
1—胶布层；2—油槽；3—挡圈；4—纯胶件

(4) 异形断面密封圈

a. 特殊断面 O 形密封圈　O 形圈除断面为圆形的以外，还有 X 形、D 形、T 形和多边形等。X 形其断面呈 X 形，与 O 形比，它与轴有两个接触面，只需很小的压缩量（约 1%）就能很好地密封，且摩擦阻力小（只有 O 形的一半左右），抗扭曲能力强，在沟槽中不易滚动，适于作旋转轴的密封；D 形密封圈可作飞机着陆装置的冲击支撑杆等的密封；T 形密封圈是为防止拧扭损伤而设计的，材料可用高硬度有韧性的塑料，使用时其压缩量为 5% 即可达到密封效果，但制造加工难度大。三角形密封圈其断面呈三角形，在使用中不易产生拧扭损伤，但寿命短，加工难度大。

b. Y 形断面密封圈　也称 U 形密封圈，是为液压系统中的活塞、柱塞和活塞杆的密封而设计的。

c. V 形断面密封圈　带有夹织物压环和支承环的 V 形组合密封圈，是为重型设备的活塞杆、柱塞密封而设计的。

d. 防尘圈　能除掉活塞杆表面上的任何尘土，但不损害活塞杆上的油膜。按断面结构一般分为普通型、特别型和组合型三种。普通型有 (a)、(b) 两种，(a) 型是一种普通断面的防尘圈，由高硬度 (90°±5°邵尔 A) 材料压制，可选用橡塑并用材料；(b) 型使用情况与 (a) 型相同，仅是在防尘圈底部和外表面增加一个金属骨架，只能压装在开口的缸套中。特别型的不同点仅是在外径表面增加一个附加的台阶。

e. J 形及 L 形密封圈　J 形及 L 形密封都是用于工作压力不大于 1 MPa 的气压或液压机械中。J 形密封圈用于活塞杆密封。

(5) 制动皮碗和皮圈　应用于小轿车、轻型车、面包车以及部分载重车的液压制动系统及离合器操纵系统、加力泵系统，起传递压力和密封作用。按产品的使用部位分为主缸皮碗和轮缸皮碗。主缸皮碗包括主反碗和

副皮碗，在单腔和串联双腔式制动主缸中使用，原称总泵皮碗、总泵皮圈。轮缸皮碗在除盘式制动外的一切轮缸中使用，原称分泵皮碗。

(6) 汽车制动气室橡胶隔膜　为适用于汽车制动气室中起传动压力作用的橡胶夹织物的膜片，其工作压力为 0.5～0.8MPa，工作温度－40～70℃。

(7) 橡胶密封条　供铁路机车、汽车、飞机、高层建筑、各种电冰箱及工业零件上使用，是防止外界灰尘、空气、水分等进入系统的一种橡胶密封元件。产品结构由一种的单元体向多单元的组合体发展，分有实心胶条、海绵胶条、空心胶条及复合胶条（海绵与实心橡胶，海绵纯胶与金属嵌件、橡胶金属嵌件，海绵加皮革、纤维实体等）四种。

(8) 橡胶皮套　凡在汽车、拖拉机的前后轮轴及传动轴等部位为防尘、防油脂外溢以及在建筑机械、变电站等工业系统中，为吸收震动的悬架装备及主体装备作保护滑动面和部分整机防止尘土、泥砂侵入机械设备的橡胶罩状配件，都称为橡胶皮套。按使用场合分为普通温度工作条件（－35～80℃）和高温工作条件（－40～120℃）下使用。

(9) 叠层填料　习惯上称为螺旋盘根，主要用于填塞反应釜、搅拌器、泵等的旋转轴或往复活塞杆及阀杆轴贯通处的填料函中，以抑制旋转运动或往复运动轴杆处的低压蒸汽、气体、热水、高压冷水、溶液及各种介质的泄漏。常以棉麻、石棉、聚四氟乙烯树脂、碳素纤维、金属箔等材料单独或几种组合，经捻合、编织或与橡胶并用制成。其横断面有正方形、梯形、圆形等。按其断面的大小，绕成不同直径的螺旋状制品，使用时将其切成适当周长的环，卷于轴的四周，依次填塞入填料函中，然后用填料函盖锁紧，完成密封。

综上所述，橡胶密封的形状、用途、功能等颇为宽广，不仅要利用橡胶材料的优良弹性以确保密封要求，对摩擦特性、耐磨耗性、专用特性等均极为重要。就产品而论，尺寸精度、形状设计、安装技术等诸多因素对产品的使用寿命都有较大影响。

在液压、气动橡胶配件中目前中国重点是四大类，即 O 形圈、油封、往复密封件、异形密封件，品种规格约 1200 多个，大尺寸和微型密封件目前基本上尚属空白。产品使用寿命与国外先进水平相比尚有较大的差距，尚需努力提高密封制品的质量水平，取得 ISO 9000 的认证。

7.2.3.　弹性体的选择与配方设计

由于科技发展，国民经济各部门向橡胶密封制品提出了越来越高的要求，既要具有高强度、高伸长率、高耐磨、不同硬度、耐高低温（如－40～－70℃，－45～150℃，120～200～420℃）、耐特种介质（如燃油、润滑油、液压油、浓 HNO_3、N_2O_4、液氢、液氧，肼类）等性能，而且还要有电气、电子、光学、阻气、阻燃、粘合等功能。因此，必须开发使用新胶种或对现有品种通过化学改性或通过共混、填充高效填充剂、阻燃剂、补强剂、粘合剂等对胶料进行改性，以满足各部门对橡胶产品的发展要求。

据报道，国外对汽车用橡胶密封制品的选材变化如表 7.2 所示。

为了满足用户日益提高的发展要求，应开发丁基橡胶、丙烯酸酯橡胶、硅橡胶、氟橡胶、氟硅橡胶、氢化丁腈橡胶、聚降冰片烯三元乙丙橡胶等新品级产品；开发 NBR/EPDM、NBR/PVC、Q/EPDM、Q/ACM、FKM/EPDM 以及三元共混技术以达到改性的目的；开展动态全硫化热塑性弹性体（苯乙烯类、链烯烃类、聚氨酯类、聚酰胺类等）的研究与应用；选择具有不同特性的填料（如粘土、二氧化硅、石棉、石墨或炭、三氧化锑、氧化锆等）以改善胶料的诸多性能；开展与橡胶、塑料、金属、纤维（主要是各种合成纤维）有高粘合强力的研究；开展高温、高速、高效硫化机理的研究；提高橡胶制品耐老化寿命的研究以实现密封制品多品种、高质量、高效率、机械化、自动化生产。

密封制品在使用过程中长期与油类接触，故宜选择耐油性较好的胶种。密封制品在使用中油类从橡胶表面层开始浸入，渐渐地使其膨胀以至渗透到硫化橡胶中，致使橡胶性能下降，直至失去工作能力。橡胶抵抗油类作用的能力称为耐油性。由于合成液体润滑油和石油炼制油中含有或多或少的有机溶剂，因此，橡胶的耐油性实际上是耐油和耐有机溶剂的能力。油分子渗透到橡胶中后，

表 7.2　国外汽车用橡胶密封制品选材变化的趋势

制　品	使用温度，℃		适应耐热性要求材料的变化	耐热温度，℃	
	行驶中	刚停车时		材　料	耐热温度
油封	约 150		NBR→ACM、Q	NBR	110～120
薄膜片			NBR→ECO、FKM、FVMQ	EPDM	130～140
				ECO	130～150
装配用橡胶垫圈	约 100	约 120	NR→IIR、EPDM	ACM	150～170
				FKM	180～200

注：ACM——丙烯酸酯橡胶；Q——硅橡胶；FVMQ——氟硅橡胶；ECO——氯醚橡胶；FKM——氟橡胶。

产生了分子相互扩散作用，使硫化橡胶的网状结构发生三维空间变形。橡胶的耐油性强弱主要取决于它们之间的相容性。

根据相似相溶原理，极性橡胶和非极性油类不具有相容性，因此，极性橡胶可耐非极性油类，非极性橡胶可耐极性油类。橡胶大分子中含有腈基、羟基、酯基和卤素原子的为极性橡胶，如NBR、CR、ECO、CSM、ACM、FKM等；非极性橡胶如NR、IR、BR、SBR、IIR、EPDM等。极性油类有磷酸酯油、合成气缸油、齿轮油、刹车油等；非极性油类有机械油、变压器油等。

极性可用溶解度参数δ来表示，橡胶和油类之间有无相容性是根据它们的溶解度参数δ来决定。生胶与油类介质的溶解度参数最好相差在1.5以上为宜。此外，对于石油矿物油类而言，油的苯胺点、粘度、闪点、添加剂等对橡胶的溶胀也有较大的影响。油的苯胺点越高，其所含的烷烃越多；苯胺点越低，含芳香烃越多。而闪点则反映低沸点馏分的多少。粘度高反映环烷烃和芳香烃含量高。

NBR中的丙烯腈含量越高，耐油性越好；油的苯胺点越高，NBR对油的稳定性越好；溶剂芳香烃含量越低，NBR的抗耐性也越好。耐高苯胺点油（如20号航空润滑油、16号机械油、14号柴油、40号透明油、40号液压油）选用NBR 1704、NBR 1504；耐中苯胺点油（如45号变压器油、10号机械油、8号润滑油、液压自动传动油、2号压缩机油、10号航空液压油）可选用NBR 2007、NBR 2707、N240S；耐低苯胺点油（如1号煤油、2号煤油、10号轻柴油、合成锭子油）可选用NBR 3604、NBR 3606、N220S、N2205S、N230S、N230SL。

低温耐油时可考虑在NBR中并用10～20份NR；为改善耐油耐热性，可在NBR中并用20～30份PVC；要求耐油且力学性能好的可并用CR；要求耐油、耐磨、高硬度的可并用三元尼龙等。ECO的耐热、耐油性能良好，耐芳香烃油优于NBR。耐无水热油可选用ACM。

在酸性油中含有过氧化物，在150℃以上高温油中只能选用FKM或FVMQ。含氯代烃的磷酸酯液压油也只能选用FKM。

纯磷酸酯液压油、水-乙二醇型液压油可选用EPDM或IIR。

橡胶密封制品应根据选用弹性体的不同分别选用相应的硫化体系。一般的要求是硫化程度要适当高些，交联密度高些，耐油效果较好。丁腈橡胶以低硫高促或以DCP（过氧化二异丙苯）交联为好。镉/镁硫化体系可提高NBR在油类介质中的使用温度，比用DCP硫化体系还好。CR在不含高芳香烃的油中可耐－60～＋135℃，还兼有耐候性和耐屈挠性。

无论在非极性油或极性油中，均不宜选用酸性填料（如槽法炭黑、混气炭黑、陶土）。因酸性填料在油中溶胀大，抗耐性差。常采用喷雾炭黑或高耐磨、中超耐磨炭黑、通用炭黑，用量视硬度要求而定。浅色制品可用白炭黑补强。

软化剂应少用为佳，以防抽出。用时以难溶于介质为原则。NBR可选用合成酯类增塑剂如DOP、DBP等，其挥发点高，在油中不挥发，分子量较大，与橡胶相容性好。酯类增塑剂与油极性相差大，在油中不抽出、不溶胀，对NBR塑化好，可提高NBR的耐低温性。使用CR时，若以煤焦油作软化剂，可提高耐油性和耐屈挠性。

在胶料中还必须加入耐热、耐臭氧、耐疲劳、耐光老化的防老剂。

应用配方举例如表7.3、表7.4所示。

表7.3 应用配方示例1

原材料名称	高硬度胶料		中硬度胶料	耐油、耐热胶料	
	1	2		120℃以下	140℃以上
NBR 26	100	100	100	100	
氟橡胶2641（20万）					85.0
氟橡胶2641（10万）					15.0
氧化锌	5	5	5	5	12.0
硬脂酸	1	1	1	1	
防老剂BLE	2				
防老剂RD		0.5	0.5	1.0	
防老剂MB		1.5	1.5	2.0	
固体古马隆树脂	4			4	
癸二酸二丁酯	4		10	6	
氧化钙					3.0
氟化钙					15.0
喷雾炭黑	70	50	50		10.0
槽法炭黑	50			酞菁蓝3	

续表

原材料名称	高硬度胶料		中硬度胶料	耐油、耐热胶料	
	1	2		120℃以下	140℃以上
乙二醇				1.5	
快压出炭黑		50	50		
沉淀法白炭黑				70	
低聚酯		10			
促进剂 DM	1.5	1.5	1.5	2.5	
促进剂 EZ	1.5	1.5	1.5		
促进剂 TT				1.5	
硫黄	0.3	0.3	0.3		
DCP	2.0	2.0	2.0		
促进剂 DTDM				1.5	
二硫化钼				2	
3 号硫化剂					2.5
合计	241.3	221.3	223.3	201.0	142.5
硫化条件 153℃×min	25	20	20	20	一段 165℃×20min 二段 250℃×12h
硬度（邵尔 A）	85±5	88±5	80±5	75±5	75±5
适宜制品	O 形圈、鼓形、蕾形密封圈等		O 形圈、鼓形、蕾形密封圈等	油封	油封及耐高温 O 形密封圈

表 7.4　应用配方示例 2

材　料	耐油耐热	耐油耐寒	低压缩变形	耐真空油	耐天候老化	高弹性	耐屈挠	材　料	耐油耐热	耐油耐寒	低压缩变形	耐真空油	耐天候老化	高弹性	耐屈挠
NBR 1704		100	100					槽法炭黑		30					
NBR 2707	100			100				中超耐磨炭黑						10	
CR(通用型)					95		50	喷雾炭黑				40			
BR					5			碳酸钙			50		10	82	54
NR						100	50	陶土				30			
ZnO	15	5	2.5	10	4	6	5	石蜡	1		1	1	1.5		0.5
MgO					4		3	0259(混合酯增塑剂)		24					
硫黄	0.6	3	0.8			1.2	0.7								
硒粉	0.5	1				0.4		磷酸三甲苯酯	5		15				
促进剂 M			0.5					古马隆		2	五线油 5				
促进剂 DM	0.5		0.5		0.3		0.5								
促进剂 D		1				0.2		癸二酸二辛酯				6			
促进剂 TMTD	0.3		1.5	3.5				变压器油					8		6
促进剂 NA-22							0.3	酚醛树脂 2123			5				
防老剂 A	1	1	1		1.5		1.5	含胶率,%	64.2	43.4	42	52	54.2	49.5	53.5
防老剂 D				2				硫化条件 153℃×min	13	12	12	15	12	7	15
防老剂 4041	1	1				1									
防老剂 MB						1									
硬脂酸	1	2	1		0.3	1	0.5	适用制品	油封	机车制动皮碗等	O 形圈及各种断面垫圈	垫圈及隔膜	密封条及各种垫圈	皮碗及皮圈	隔膜
高耐磨炭黑	30		20		30										
半补强炭黑	30	60			25										

7.2.4. 制造工艺概要

7.2.4.1. 塑炼和混炼 NBR在塑炼时，除采用低温薄通法外，可加入一些增塑剂（如DOP、DBP）以及促进剂M等。

NBR一般采用开炼机混炼，也可用密炼机混炼。近几年从国外引进的先进密炼机和流水线，使混炼、下片全部连续作业，其冷却效果、密炼效果和分散性都较好。

7.2.4.2. 半成品制备

(1) 规格较大的密封件胶料，采用压延机或开炼机出片后，按要求裁切成条状或块状。

(2) 小规格的环状制品，由胶片切成条后再搭接成圈状。

(3) 从压出机压出一定规格的胶管，再横切成一定重量的胶圈，用于小规格油封、O形圈及其他类型胶圈。

(4) 采用精密预成型机制作半成品。

此外，国内各生产厂家还制造了许多专用机械，如胶圈切割机、胶条切割机、圆刀裁条机、冲孔机、裁圆片机等。

7.2.4.3. 粘合

(1) 通用橡胶与金属的粘合 采用镀铜法和胶粘剂法。按粘合要求，胶粘剂可选用氯化橡胶、异氰酸酯胶液(JQ-1)、303树指（与硫化胶粘合）、202树脂（与硫化胶粘合）。

(2) 硅氟橡胶与金属的粘合 将已混炼好的硅橡胶薄通5次以上待用，被粘合的金属件要进行打磨或喷砂处理，以120号汽油进行清洗风干后，涂第一次胶粘剂（乙烯三叔丁基过氧化硅烷偶联剂VTPC）20～30min后，再涂第二次，停放在无尘的通风处0.5～1h后，进行硫化。

氟橡胶与金属的粘合，首先要按要求准备好胶片，金属处理方法与硅橡胶相同，但应用的偶联剂以KH-550为好。

(3) 橡胶与织物的粘合 夹布的橡胶密封制品，要求橡胶与织物有较好的粘合力，织物表面需预先涂上胶浆，胶浆以NBR1704制作，按胶料：苯＝1：2（重量比）在搅拌机中制成胶浆。对经纬密度较大和吸湿能力较强的棉织物，涂胶前必须烘干，并用浓度较稀的胶浆浸渍一遍，晾干或烘干后再进行涂胶或贴胶。涤纶、锦纶等合成纤维织物，涂胶前应用589树脂（间苯二胺环氧氯丙烷）浸渍一次，以进行表面处理，浸渍时间为2min，再在80℃烘箱内烘干。

(4) 织物与织物的粘合 采用非离子体聚丙酰胺，聚乙烯醇和天然胶乳三元共混体作布浆；采用氯丁胶(CR2441)胶粘剂，如将其溶于芳香烃、氯代烃，因毒性较大也可用汽油：乙酸乙酯：甲苯为4.5：2.5：3的混合溶剂。加入的增粘剂有古马隆树脂、萜烯树脂、酚醛树脂等。

(5) 尼龙与丁腈橡胶的粘合 尼龙用2123酚醛树脂15～20g，促进剂H 2～3g，1%环氧胺树脂的水溶液浸渍2次，丁腈胶料中加入异氰酸酯进行处理。

(6) 硅橡胶与尼龙或聚酯的粘合 可采用偶联剂（乙烯基三乙氧基硅烷）5份，烯丙基三乙氧基硅烷15份、硼酸丁脂2份，乙酸乙酯100份，增塑剂DOP 4份作处理剂进行粘合。

7.2.4.4. 硫化 是密封制品生产中极为重要的工序。硫化传热载体有从蒸汽向电热发展的趋势；硫化温度从150℃向高温180～200℃发展；硫化用压机装置由半自动向自动化发展，并配有微机程序进行温度操纵和控制。国内有的厂家开始使用卧式注压硫化机、抽真空平板硫化机、压出微波连续硫化机等。

为了提高产品质量，必须正确地制定硫化条件。当硫化温度确定后，硫化时间则根据制品的厚度、形状和胶料硫化速度的不同来分别确定。此外，硫化时间还与模型传热面积大小、模型高度等有一定关系，必须综合考虑。

7.2.4.5. 修边、切割和冲切 通用橡胶制品的修整除边，一般是手工进行修剪或刮除。有的厂家采用手工机械或自动机械去边机、冷冻辊除边机等方法来替代手工操作。

对于一些尺寸公差要求不高、大批量生产的密封制品，可采用切割法或冲切法生产。切割法用于方断面或矩形断面的产品；冲切法用于生产片状密封垫片。

7.2.4.6. 质量检测 橡胶密封制品品种规格繁多，在质量控制方面，主要检测项目如下。

(1) 外观 按照GB 7529—87模压和压出制品外观质量的一般规定以目测法进行检查。一般要求色泽均匀，无喷霜、渗油，产品表面不允许有杂质或金属物嵌入，工作面光洁无凸凹不平及毛刺、裂痕、气泡存在。

(2) 尺寸 产品尺寸公差是靠模型的正确设计（如收缩率的变化、模具中不同部位的公差配合和形位公差）来保证。对尺寸的控制是执行GB 5723“硫化橡胶试验用试片和制品尺寸测量的一般规定”及GB 3672“橡胶实心模压和压出制品尺寸公差”二个国家标准。特殊的制品按图纸进行各自的尺寸控制。

尺寸测量分接触法和非接触法两种。对小尺寸的密封制品一般用接触法（如用百分表和测厚计）来检测；对精密的制品（如O形圈、油封、胶碗等）则用大型工具（如显微镜、投影仪）检测。

(3) 成品性能 橡胶密封制品质量的好坏，除对胶料进行常规的物化性能检验外，还要做成品性能测试。不同成品有不同的功能要求，通过模拟的台架试验能直接反映产品的实用性能，如O形圈进行压缩应力松弛试验；油封用油封径向力测定仪和油封唇口张开压力测定仪、台架运转试验仪、扭矩测定仪测定；汽车液压制动胶

硫用台架抽动试验仪来测定，汽车气室制动橡胶隔膜用橡胶隔膜抽动台架试验仪进行测定等。

7.3. 橡胶薄膜密封制品

7.3.1. 橡胶薄膜的分类与用途

按作用原理可分为：

(1) 隔离薄膜　简称隔膜，仅对流体起隔离作用，被隔离的二个部分之间没有压差。

(2) 渗透薄膜　利用橡胶薄膜对气体或液体具有一定的透过性和选择性的特点，对某些流体起一定的分离作用。

(3) 运动薄膜　这类薄膜在静止和运动部件之间起密封作用。同时，一般都是传递动力或压力的，应用面最广。

按结构形态可分为：

(1) 平面薄膜　主要用于小型的、使用条件(如膜的行程、压力、往复次数等)不太苛刻的装置。

(2) 波纹薄膜　其行程大于平面薄膜。工作时薄膜本身伸缩较小，但要求能自由曲屈。

(3) 碟形薄膜　形状类似碟子，有圆形、方形和长方形几种，在行程要求较大的场合使用，最大行程为碟高的2倍。

(4) 滚动薄膜　因在动作时工作部位呈滚动状态而得名，其装置与活塞相似。当压力增加活塞下降时，薄膜侧面离开活塞壁，贴向气缸壁；当压力减低活塞上升时，薄膜侧面离开气缸壁，贴向活塞壁。

7.3.2. 薄膜的技术要求

橡胶薄膜的形态、几何尺寸和材质都必须适合使用要求。主要要求有：a. 耐温性；b. 耐介质性；c. 耐压强度和灵敏度；d. 有效受压面积变化率；e. 屈挠性。

为了适应上述各项性能要求，必须注意薄膜的材质选择：薄膜织物应具备如下性能：a. 强度高而均一；b. 质地柔软，疲劳性能好；c. 一定的耐温性；d. 耐腐蚀性介质。为此常选用聚酰胺、聚酯、聚酰亚胺等。

薄膜胶料应具有卓越的柔曲性和气密性，并具有滞后损失小、抗耐腐蚀性介质和在一定温度条件下正常工作的特性。为此，应选择NBR、CR、Q、FKM、EPDM等。

7.4. 橡胶减震制品

7.4.1. 概　述

橡胶减震制品是用来降低各种工业机械、车辆、办公自动化设备、家用电器、飞机、舰船等的振动或隔离振动源的基本元件。振动和噪音的存在，不仅影响机械设备的使用寿命，还影响人们的工作效率，甚至危害人类的健康。

广义而论，所有橡胶制品都有减震的功能。这里所说的减震橡胶制品则是专指以提高车辆、机械等的使用依赖性、耐久性、静音性以及减震、缓冲性为目的而使用的橡胶制品。

减震橡胶制品在汽车上的应用已有几十年的历史。日本在60年代下半期，由于限制汽车排气量及防止噪音政策的实施，汽车用减震橡胶制品大幅增长。70年代后半期，由于汽车高级化，为了提高乘坐舒适性，减震橡胶无论是用量或质量又有了新的发展，每辆汽车已有50～60个点使用减震橡胶件。进入80年代之后，汽车的安全性、舒适性与便利性成为用户关心的主要问题。日本1989年汽车产量为1302.5万辆，比1979年增长35%；而同年减震橡胶需求量为57434t，比1979年增长70%。据日本橡胶工业会减震橡胶分会的统计，1992年汽车用减震橡胶制品占其总产量的96.6%，铁路用占1%，一般工业机械用占1.8%，其他用占0.6%。汽车用减震制品的增减，左右着减震橡胶生产厂的生产。

汽车用减震橡胶制品所需弹性体的发展动向如表7.5所示。

表7.5　汽车减震橡胶发展动向

部　位	部件名称	使用材料	改进方向
发动机	发动机座	NR(SBR、BR)	低动倍率、高阻尼
	扭转减震器	NR系列、IIR、NBR、CR	耐热性
底盘	缓冲垫	NR系列	低动倍率、高阻尼
	弹簧垫	NR系列	低动倍率、高阻尼
	缓冲器橡胶	PU(发泡)	
	悬架衬套	NR系列	低动倍率、高阻尼
	稳定器衬套	NR系列	
	副梁垫	NR系列	
排气系统	排气系统衬垫	EPDM	耐热性、低动倍率
燃料系统	燃料泵垫	FKM	降低成本

为满足汽车工业对减震橡胶制品的需要（即适应汽车延长寿命和可靠性的需要），需继续提高减震橡胶制品的耐久性，甚至要求能伴随汽车同时报废。

提高减震制品的技术关键是提高胶料的耐热性，要求从80年代的100℃提高到90年代的150℃，而在90年代末则要求提供超耐热材料(300℃以上)和开发可变弹簧常数的橡胶。

国外专利介绍了一种汽车用的橡胶减震制品，其既富有橡胶的优良防震特性和机械强度，又可做到低硬度，且动态压缩性能好、寿命长。胶料配方是：NR 100份，降冰片烯5～30份，硫化体系为次磺酰胺/硫黄/秋兰姆。由

于加入了降冰片烯，可以做到软化剂的高填充，最高用量可加到聚合物的5倍。拉伸强度0.69～1.37MPa（7～14kgf/cm²），伸长率550%，撕裂强度176.5～245.2N/cm（18～25kgf/cm），压缩永久变形为10%～13%。

减震橡胶的高功能化是国外汽车减震橡胶发展的重点。近年来以汽车为首，包括家电、OA机械产品对防震、防音要求愈来愈高，仅依靠传统的橡胶阻尼性能，已满足不了这些要求。为此，开发了多种超功能的新型防震橡胶制品。例如，在橡胶中封入硅油的CD垫，封入硅油的悬挂垫，封入防冻液的发动机垫、支撑垫，用电子装置控制的液体发动机垫等。

国外采用树脂制作减震制品也在发展之中。这是因为树脂价格低廉、重量轻。为发挥橡塑的双重优点，国外正在采用橡塑复合材料制造减震制品。

7.4.2. 橡胶减震器

消除振动和噪声的最好方法是减小振动源的振动。但是，要想完全消除振源的振动是不可能的，必须采用控制振动的方法。采用最广泛，最有效的方法是使用各种减振器，以减少振动的传递，隔绝固体声的传播。对于结构本身的振动和噪声，只有采取阻尼处理。

最常用的橡胶减震器有如下优点。

(1) 橡胶的形状可以自由选择，可以调整橡胶的配方和硬度。因此，比较容易满足对各方向刚度和强度的要求。

(2) 应力-应变曲线为滞后曲线，其面积等于每个振动周期转变为热量的振动能（称为阻尼），调整配方可以改变椭圆面积。适当的阻尼有利于越过共振区。橡胶减震器的阻尼比一般为0.05～0.1，对于无法避开的随机振动，可使阻尼比调整到0.15～0.25。

(3) 冲击刚度大于动刚度，动刚度大于静刚度，有利于减小冲击变形和动变形。

7.4.3. 橡胶减震器的品种与用途

常用的橡胶减震器与用途有如下数种。

(1) JP型橡胶减震器　适用于无线电、仪器仪表设备，以保护整机免受振动和冲击的影响。

(2) JPZ型三向等刚度减震器　适用于宇航事业、导弹控制仪等，以隔震抗冲击。

(3) JPL型小型航空减震器　其产品结构轻巧，性能良好，能耐0.7N的冲击，能抵抗盐雾、霉菌、核辐射等的侵蚀，适用于宇航事业、导弹主控仪、地面交通、航海船舶等各种隔震、防冲击的仪器装置。

(4) JG型剪切减震器　适用于风机、空压机、冷冻机、水泵及精密仪器仪表机床设备。其降震、降噪效果显著。

(5) Z型橡胶等频减震器　该产品三向等频，大变形；碗形上盖，保护橡胶不受光晒；重量轻。广泛用于各种机械、仪表、机床、设备、动力机械等。

(6) 6JX型防冲击减震器　属于非线性大变形的隔震防冲元件。主要适用于船舶、车辆以及对随机振动和冲击隔离要求较高的动力机械及电子设备等。

(7) 6WN型内燃机车减震器　适用于内燃机车主机隔板、缓冲、降噪之用，司机室噪声可以由85dB降低到80dB。利用70kN模具可以生产5t、9t产品。

(8) “31”型橡胶减震器　适用于船舶主机隔震防冲击用，也可用于电子称隔震抗冲击。

(9) SH型双板式减震器　用于船舶机械和设备减震、隔音和缓冲之用。

(10) E型、EA型减震器　配套于舰艇、船只，陆路等设备，是耐油橡胶制成的橡胶金属制品。

(11) YLJ系列压路机减震器　适用机型有YZJ-8、YZJ-10C、12ZJ、227、YZJ-10B、YZJ-16、YZJ-19A、7Q、11Q。

(12) WJ橡胶减震器　因其通用性较强，故称“万能垫”。耐热耐油性能好，价格低廉，使用寿命长。

(13) XL系列高弹性橡胶联轴器　是通过连接同一轴线的两根轴来传递功率的一种高弹性联轴器，其功率是通过特殊设计的整圈式橡胶来传递的。适用于下列动力装置：

a. 船用柴油机主推进动力装置。

b. 装有减速齿轮箱和离合器的中、高速柴油机动力装置。

c. 柴油发电机组。

d. 柴油机驱动的泥浆泵、水泵、压气机等动力装置。

e. 液力传动内燃机车、汽车等动力装置。

f. 电动机或其他动力机械驱动的减速器、轧钢机、搅拌机等动力装置。

(14) YXN、XN橡胶扭振减震器　是一种新型曲轴减震元件，能解决4缸以上车用发动机曲轴系统的扭振、齿轮撞击、机件磨损、噪声增大、振动加剧，甚至是共振时的曲轴断裂等问题。YXN系列是压入式产品，XN系列是硫化式系列。

(15) 25AB、949橡胶接管　广泛用于舰船的机械和设备减震隔音之用，介质为淡水、海水、润滑油及特制的可通蒸汽。

(16) 粘弹性高阻尼材料　是一种高分子聚合物，随着温度或频率的变化，其弹性模量值和损耗因子值有较大的变化。它是一种隔震降噪新材料，广泛应用于航空、造船、汽车、铁路、建筑、纺织等行业，也可用于建造隔声罩。产品自熄性好、耐油、耐水、耐海水、无毒。

7.4.4. 橡胶减震器的制造工艺

橡胶减震器大多是由橡胶与金属件经粘合剂粘合或

通过橡胶与金属件的紧密配合组合而成，也有的是以纯橡胶制造。

(1) 橡胶减震器的生产工艺流程如图 7.2 所示。

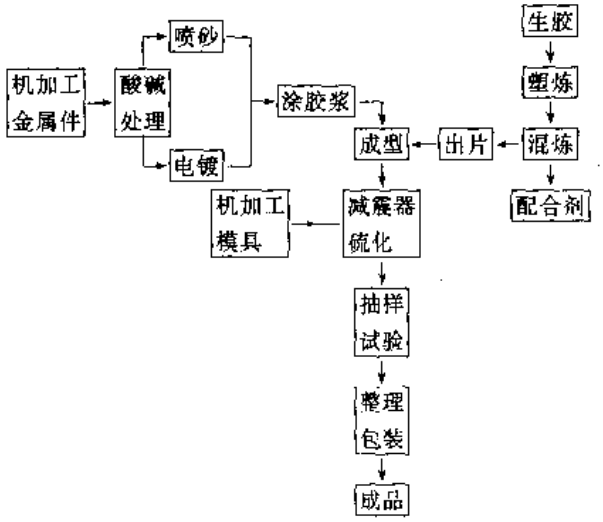


图 7.2　橡胶减震器生产工艺流程

(2) 配方设计　减震橡胶配方设计的基本任务就是最大限度地满足其应具有的良好减震效果，高的粘结强度、低蠕变、低成本和使用寿命长等性能。

橡胶件的刚度 K 主要取决于橡胶的弹性模量的大小。橡胶的弹性模量与硬度存在一定的关系(如图 7.3 所示)。在生产中常通过控制胶料的硬度来获得减震效果。

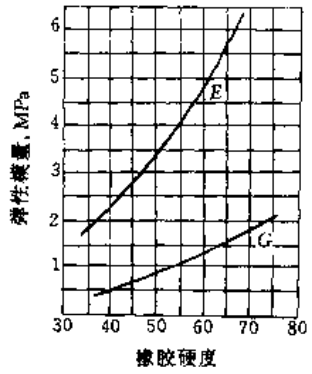


图 7.3　橡胶硬度和弹性模量关系

阻尼性能是橡胶减震器的一个优异的特性。它能衰减振动，帮助减震器越过共振区（图 7.4）。对于在激励频率范围宽并可能会有随机性能的场合，以及在激励的性能难于预先确定的地方，都希望减震的阻尼大一些，对于抗冲击来说，阻尼更是必需的。但是阻尼作用有导致橡胶生热的一面，因为阻尼产生于橡胶的滞后过程和变形时的内摩擦，它使振动时的机械能转为热能，部分逸散，部分积累起来，使橡胶生热。为了兼顾橡胶的减震性能和生热特性，必须适当调节和控制橡胶的阻尼值。橡胶的滞后和内摩擦特性通常用橡胶损耗系数来表示，阻尼及生热随损耗系数的增大而增加。

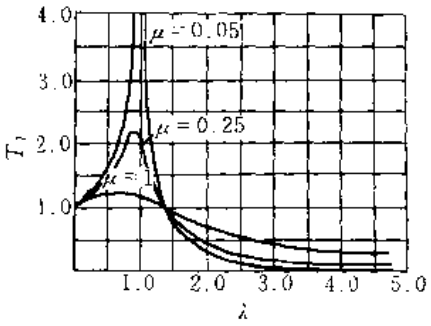


图 7.4　减震系数随频率变化的曲线

蠕变是橡胶的形变量随时间的延长而增加的一种现象。橡胶减震器的最大使用力应能避免过度蠕变。蠕变依赖于橡胶的结构、环境温度和硫化程度。

减震器要求橡胶能与各种金属有良好的粘合性能，对承载能力大的减震器要求粘合强度大于 4MPa。

由于减震器是在动态下使用，它必须具有良好的耐疲劳、耐动态老化等性能。

减震器必须根据上述各项使用性能与要求合理地选用橡胶品种与各类配合剂。

a. 橡胶　橡胶弹性模量是通过填充剂和增塑剂调节橡胶的硬度来达到的，而橡胶的损耗系数则主要取决于生胶的种类。在常温下天然橡胶的损耗系数较小。各种常用橡胶的损耗系数见表 7.6。

表 7.6　橡胶的损耗系数

橡　胶	损耗系数
NR	0.05～0.15
SBR	0.15～0.3
CR	0.15～0.3
NBR	0.25～0.4
IIR	0.25～0.4

疲劳是由分子间相互作用的变化造成的。橡胶的分子结构不同，其疲劳性能各异，NR 的耐疲劳性较好，BR 次之。天然橡胶广泛地应用于橡胶减震器的生产。NR 与 BR 并用可增加胶料的弹性和低温性能。在特殊情况下则需损失一些减震特性，如要求耐油时则应选择 NBR，耐天候老化则应选择 CR。

b. 补强体系　粒径小的补强剂能赋予橡胶良好的强度。橡胶的弹性模量和损耗系数随炭黑用量的增加而增大，同时对振幅的依赖性也随之增大。在等量配合下，炭黑粒径越小，补强效果越好，弹性模量越高，炭黑粒径越大，则回弹性越高，损耗系数越小，生热越低。

c. 硫化体系　在 C—S_n—C 型交联键中硫原子及未结合硫黄量越少，交联越牢固，弹性模量越大，损耗系数

越小。促进剂以噻唑类和次磺酰胺类为佳。硫黄与促进剂用量应以适度为限。一般硫黄用量为1～3份，促进剂用量为1～2份。

d. 防老剂 减震橡胶是在动态下使用的，与静态下使用比较，防老剂的使用尤显重要。通常使用的有防老剂4010、4010NA、H、MB、D等。防老剂用量为3份左右。

橡胶减震器的配方举例如表7.7所示。

表7.7 橡胶减震器的配方举例

原材料名称	1	2	3
NR	100		
通用型CR			100
NBR40		100	
硫 黄	2.5	1.5	
促进剂M	1.5		
促进剂DM		2	
ZnO	5	5	5
半补强炉黑	25	25	25
高耐磨炭黑		10	
喷雾炭黑			10
轻质氧化镁			4
硬脂酸	1	1	1
润滑剂DBP		22.5	
变压器油			7
防老剂4010	1	1	1.5
防老剂4010NA	2	2	1.5
防老剂H	0.3		
合计	138.3	170	155

(3) 生产工艺

a. 塑炼和混炼 配合前生胶必须塑炼并获得均匀的可塑度，以利配合剂分散；混炼时必须使配合剂分散均匀。

b. 金属件的表面处理和粘合 为提高橡胶与金属的粘合强度，金属件必须先进行除油除锈处理，然后再在清洁的金属表面上进行喷砂和表面化学磷化、镀黄铜等处理。

采用胶粘剂将已硫化好的橡胶与金属粘合，但此法粘合强度不高。现在均采用在硫化的同时将橡胶与金属件粘合好的工艺方法。

为了获得比较准确的外形尺寸，在设计模具时必须正确确定橡胶硫化的收缩率，丁腈橡胶随硬度不同，其硫化收缩率应控制在1.5%～2.5%的范围。另外，胶料收缩特性与产品结构有关，平行于金属件的方向收缩较大，垂直于金属件的方向收缩较小。在设计模型时还要考虑到模型应重量轻、启模方便；尽可能采用同圆形以便于机加工；还要留有气孔和流胶槽，避免产品产生气孔和夹皮。

c. 硫化 硫化前混炼胶应进行返炼，一般可在开炼机上薄通3次，然后按所需厚度出片。注压成型时使用长带状胶片，压出成型时使用相当于制品的板状胶料；普通模压成型时，小型的使用体积与制品相适应的片状胶料，大型的则大致加工成制品的形状。

注压硫化是利用注压成型机将胶料压入金属模中进行硫化。注压成型机的注压部分和加热加压部分构成一体，注压部分的注压机构为塞柱型和螺旋杆型。当带状或片状胶料放入柱塞内，经充分预热后，以高压注入金属模腔。所以能缩短硫化时间，可生产形状复杂的产品，有利于大批生产，生产效率高。

硫化温度对橡胶的物化性能影响较大，特别是影响减震器的刚度。为防止减震器硫化后严重收缩，硫化温度不宜过高，而硫化时间更应严格掌握。弹性模量E'和损耗系数I与硫化时间t的关系如图7.5所示。

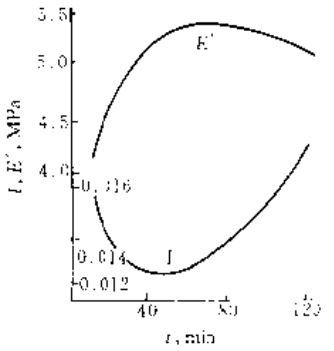


图7.5 弹性模量E'和损耗系数I与硫化时间t的关系

7.5. 橡胶空气弹簧

7.5.1. 概 述

橡胶空气弹簧在汽车上使用始于1953年。美国首先应用在公共汽车上，其后在旅游汽车、长距离的大客车上也开始应用，后来又发展到载重汽车。小轿车也在1957年开始应用。但由于可靠性及成本等原因，没有推广。进入80年代以来，由于电子技术进步、控制水平提高，以高级轿车为中心，也开始装用空气弹簧。载重车、公共汽车初期应用的橡胶空气弹簧除囊式外，也研究了各种隔膜式空气弹簧，现以囊式葫芦状及外部没有限制部件的套筒形两种为主。

据报道，空气弹簧是随汽车及铁路车辆的发展而发展的，以日本的发展最为突出。在1964年时，联邦德国55种公共汽车中有38种采用空气弹簧，美国在25种公共汽车中有23种采用空气弹簧。日本的空气弹簧从1957年进入实用阶段以后，1959年开始普及。目前，日本空气弹簧在铁路车辆、汽车或是其他方面的应用，都比其他国家为快。另如法国为提高高速铁路车辆的舒适性，在TCV的第二代车辆上已采用空气弹簧，旧有车辆的钢制弹簧也在逐步更换为空气弹簧。美国几乎所有的大型客车都采用空气弹簧。

从各国空气弹簧的使用情况来看，囊式空气弹簧仍占主要地位，但目前开发的膜式空气弹簧有逐步取代囊式空气弹簧的趋势。这是因为膜式空气弹簧的自振频率可以低达 0.5Hz。空气弹簧的规格正在向大型化方向发展。

橡胶空气弹簧的应用范围在不断扩大，除了汽车和铁路车辆之外，不少国家还把它应用到机械上作为防震缓冲元件使用。

随着中国铁路和公路向快速以及向高速方向的发展，在铁路车辆及汽车上采用橡胶空气弹簧代替普通钢制弹簧也已成为发展方向。

7.5.2. 作用及优点

橡胶空气弹簧具有三大作用，即弹簧作用、减震作用及制动作用。

橡胶空气弹簧与金属弹簧比较，有以下优点。

(1) 通过控制机构可使车身高度始终保持不变　与载重的增减无关，这是金属弹簧难以解决的问题。

(2) 容易降低刚度　空气弹簧可通过增大附加气室的容积来降低刚度，并刚度与载荷无关。而金属弹簧将刚度降至极小值比较困难。

(3) 可以提供适当的阻尼力　无需液压减震器或者减小其容积即可获得。

(4) 刚度可随载荷变化进行增减　车体的垂直自振频率在载荷和空载时差别不太大，载荷和空载时，舒适性均良好。

(5) 隔离高频振动的效果显著　空气弹簧可以充分吸收高频振动，隔振效果显著。此外，还可以较好地吸收固体噪音。

(6) 使用寿命长　用于车辆空气悬挂系统中的弹簧进行疲劳试验，钢板弹簧仅振动数十万次便折断，而橡胶空气弹簧在振幅±40mm，频率 2.7Hz (160 次/min) 的条件下振动 500 万次后仍未破坏。

7.5.3. 分类和特性

橡胶空气弹簧的基本结构与无内胎轮胎相似，以帘线为耐压层，内有气密性橡胶层，外有防油耐老化的橡胶层。

橡胶空气弹簧虽种类较多，但基本上可分作三大形式：长枕式、曲囊式和膜式。其结构如图 7.6 所示。

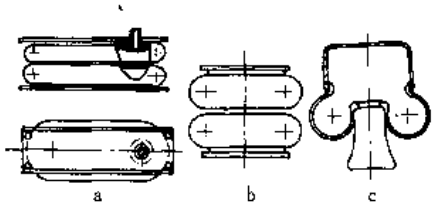


图 7.6　橡胶空气弹簧的类型
a. 长枕式；b. 曲囊式；c. 膜式

(1) 长枕式橡胶空气弹簧　承载能力大于曲囊式和膜式，用于拖拉机和载重量较大的牵引车。其刚度较高、工艺复杂、原材料（胶料和帘布层、金属配件等）的消耗量较大，因而近年逐渐为其他形式所取代。

(2) 曲囊式橡胶空气弹簧　目前应用比较广泛，多用于载重汽车、公共汽车、铁路车辆和工业机械，有单曲、双曲、三曲和四曲等形式，双曲以上的又称折叠灯笼式。一般以四曲为限。车辆悬挂系统多采用单曲、双曲和三曲式。工业机械以采用单曲式为宜。双曲以上的胶囊其曲与曲之间均加有镀锌或包胶的金属腰环，以防胶囊在充压时产生中部径向膨胀和两断面的相互摩擦。其与膜式胶囊相比则刚度较大，固有振动频率较高（一般为 1.2Hz～3Hz）。为获得较低的频率，一般需另加附加空气室。

用于车辆的曲囊式橡胶空气弹簧，其规格特征如表 7.8 所示。

(3) 膜式橡胶空气弹簧　膜式橡胶空气弹簧的刚度较小，固有振动频率较低，轮廓尺寸较小，附加空气室很

表 7.8　用于车辆的曲囊式橡胶空气弹簧的规格和特征

规　格	120	120-Ⅱ	260-Ⅱ	310	390	520	200-Ⅱ	280-Ⅱ
曲数	3	2	2	2	2	2	3	3
帘布层数	2	2	2	2	4	4	2	2
标准外径，mm	120	200	260	310	390	520	200	280
标准高度①，mm	178	172	172	172	172	178	218	246
承压面积，cm^2	50	154	314	490	850	1660	170	380
承载能力，kg	300	860	1500	2940	6000	12000	800	1750
弹簧自重，kg	0.4	1.2	1.6	2.2	4.0	7.2	1.5	2.0
应用范围	微型汽车 电瓶车	吉普车 载重汽车	载重汽车 公共汽车 挂车	无轨电车 公共汽车	轻便列车	普通列车	载重汽车 公共汽车	载重汽车 公共汽车

① 标准高度为弹簧在标准负荷及标准内压下的设计高度。

小甚至可以不要，因而重量轻、安装方便。另外，横向承载性能较长枕型和曲囊型好些。但这类弹簧的工作压力较高、压缩行程大，因而强度要求较大、疲劳寿命短、与其他元件固定连接处的气密性较差。用于车辆的膜式橡胶空气弹簧的规格和特征，如表7.9所示。

表7.9 用于车辆的膜式橡胶空气弹簧的规格和特征

规 格	BM-130	BM-140	BM-220	BM-420
类型	半约束式	自由膜式	半约束式	自由膜式
层数	2	2	2	2
外径，mm	192	200	282	500
弹簧高度，mm	92	76	92	96
承压面积，cm^2	133	154	380	1380
承载能力，kg	800	1100	1900	8500
弹簧自重，kg	0.5	0.65	1.1	3.0
应用范围	载重汽车	小汽车	载重汽车	轻快列车

7.5.4. 自由膜式橡胶空气弹簧的生产工艺

(1) 主要原材料 帘布主要选取四层轮胎用人造丝帘布。帘布胶及钢丝圈胶采用人造丝轮胎的相应配方，内、外层胶则选取耐老化、耐屈挠、气密性较好的顺丁胶与NR并用。胶料配方举例如表7.10所示。

表7.10 自由膜式橡胶空气弹簧胶料配方

原 材 料	内外层胶	帘布胶	三角胶	钢丝胶
NR	50	100	100	100
BR	50			
硫黄 ≥	1.7	2.5	2.5	7
ZnO	3		10	5
促进剂 NOBS	0.8			
促进剂 M		0.5	0.7	
促进剂 DM		0.4		
促进剂 TMTD		0.03		
防老剂 A		1.0		
防老剂 D	1.0	1.5	1.1	
防老剂 H	0.35			
防老剂 MB			0.3	
防老剂 W			0.6	
防老剂 4010	1.0			
高耐磨炉黑	25			
灯烟炭黑	25		20	
灯烟半补强炭黑		30	35	80
碳酸钙				40
硫酸钡				140
硬脂酸	3.0	1.5	1.5	3.5
石蜡	1			
三线油	6			
松焦油		1		
松香				3.5
古马隆				4.0
合计	167.85	138.43	172.7	383

(2) 工艺流程 橡胶空气弹簧的外形与材料配置与轮胎相近，生产工艺流程也与轮胎相同。膜式橡胶空气弹簧的生产工艺流程如图7.7所示。

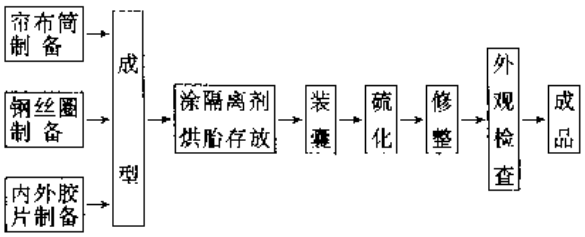


图7.7 膜式橡胶空气弹簧的生产工艺流程

成型采用半鼓式成型机头；硫化在双模硫化机内进行。

7.5.5. 橡胶空气弹簧的检测

(1) 性能测试 按产品标准规定进行：

a. 物理机械性能测试。

b. 压力试验 空气的压力为空气弹簧常用最大压力的2.5倍，3min后检查胶囊各部位有无异常，如漏气、胶囊剥离等。

c. 气密性（漏气）试验 要求24h内压力下降量不得超过0.02MPa。

d. 伸张压缩试验 使弹簧处于标准高度，压入常用最高内压空气，使胶囊缓慢而反复地进行5次（每次间隔时间为30s）最大伸张和压缩之后，再恢复到标准高度，观察胶囊变形是否均匀、压盖是否偏移和漏气等。

e. 膨胀试验 使胶囊处于允许的极限伸张高度，压入压力为常用最高压力的空气，停放3min后检查胶囊各处的变化状态。

f. 爆破试验 即强度试验。测定弹簧的帘线及腰环、法兰盘、金属固接螺钉等的强度。试验时，将空气弹簧按使用情况装配法兰盘或塞芯，用两块压板将弹簧限制在标准高度，向胶囊注入压力水使弹簧的内压升高，上升速率低于1MPa/min，最后测出爆破时的最大压力（表压）铁道车辆和汽车使用的橡胶空气弹簧的常用最高压力为0.5MPa，安全倍数为5倍，因此爆破压力应高于2.5MPa。

g. 疲劳试验 要求产品在破损前的伸缩总次数超过10^6次。

此外，还要对弹簧进行静力学特性和动力学特性测定。

(2) 对每个产品都要进行的检验

a. 外观检查 以确定产品等级。在实际中经常遇到的缺陷有脱层、表面胶重皮、缺胶、子口密封部位缺胶、帘线移位或稀松、水胎偏位及因而引起的内层胶缺陷等。

b. 结构检验 对受力最大部位检验帘布层各层帘

线的密度、角度和帘线均匀度等。

c. 外缘尺寸及径向变形的测定　利用卡尺直接测定其在充气和未充气状态下的尺寸，以检查其变形尺寸是否符合设计要求。

7.6. 橡胶护舷

橡胶护舷的发展与船舶、港口的技术发展密切相关。橡胶护舷有易弯性大、变形自由度大、弹性收缩率小、耐磨、耐剪切、耐老化等许多优良性能。它是美国在 1932 年首先使用和生产的，欧洲是在 40 年代开始使用和生产。到 50 年代，在码头上，尤其是在油码头上使用橡胶护舷就更多了。日本在 1954 年 11 月开始在横岛丸善油公司码头上使用，于 1956 年开始成批生产。自 1961 年日本建造大型油轮之后，为适应超级油轮停靠和系泊的需要，开发了很多新式大型橡胶护舷，如日本石桥生产的ヤル型橡胶护舷，可称是世界上最大级的橡胶护舷，可供 100 万吨级油轮靠岸。现在，在一些海运发达国家已普遍采用橡胶护舷。

7.6.1. 种　类

橡胶护舷按用途分，可分为船用和岸用两类。船用多为充气式或轮胎式，大型的充气护舷规格可达 3.3m×10.6m（直径×长度）。岸用护舷品种较多，按结构可分为剪切型、转动压缩型、压缩型、充气型、水压型五种。

(1) 剪切型　此种防冲设备单位反力的吸能值较大，缺点是对船舶沿码头方向作用的摩擦力抵抗较差，由于尺寸较大占地也大。

(2) 转动型　利用防冲设备的转动和压缩变形吸收船舶的撞击能量，其特点是可以转动，自身不产生剪切应变、仅有压缩变形。一般适用于水位比较平稳、潮差较小的港口和船坞口处。

(3) 压缩型　其品种较多，有圆筒形、D 形、V 形、H 形、鼓形和 π 形等。其中，圆筒形与 D 形为早期产品，近年应用有所减少；V 形为 60 年代出现的产品，直到目前应用仍较多；H 形、鼓形和 π 形是为满足大型船舶靠泊的需要，于近几年出现的产品。

(4) 充气型　是用织物两面覆以橡胶制成的贮存压缩空气的特殊容器。其利用压缩空气作为缓冲来吸收船舶的撞击能量，共分为飘浮式（简称充气胶囊）和固定式（简称 A、B、F 型）两种。前者用链条吊挂在码头上、飘浮在水中，随潮位变化而升降；后者用螺栓直接锚固在码头上。

(5) 水压型　利用水为缓冲介质，靠水在被挤击过程中吸收船舶的撞击能量，因水为非弹性体，对船舶无反弹力，故可使船舶平稳靠泊，适于渡船码头和客运码头使用。

中国橡胶护舷生产已有 2 个系列（压缩型和充气型）10 多个品种，且已有 10 多个企业生产护舷。沈阳胶管厂为国家重点工程黄岛油港 20 万吨级码头配套生产的 H3000 鼓形橡胶护舷高 3m，直径 3.5m，重 18t，具有吸收能量大、反力低、耐磨等特点。广州橡胶六厂也已开发生产了 D 形、π 形橡胶护舷，后者是用于万吨级泊位上的护舷。目前，中国护舷生产虽已初具规模，但产品规格型号不全，一些大型、高性能护舷尚需进口。

国外在橡胶护舷新品种开发方面有些新的成果，如日本シバタ工业以独立气泡的发泡体来代替充填空气的シバタPS 型充泡沫护舷；日本住友橡胶公司开发一种比一般 V 形护舷提高吸收能量 25%的顶部较宽、单位受压低的 β 型护舷等。

7.6.2. 胶料配方设计与胶料粘合

(1) 胶料配方设计　对橡胶护舷最基本的要求是吸收能量高、反力低、对船体的单位面压小。此外，还要求橡胶具有耐磨、耐海水、耐油和粘合强度高等性能。

由于天然橡胶综合性能优越，国外多采用天然橡胶作为防冲设备的材料；但也有采用天然橡胶与合成橡胶并用的，也有采用复合层结构的，如内层采用 SBR 与 NR 并用，外层采用耐天候老化、耐油性能较好的 CR 制造。也有人认为 NR 已很耐用，采用复合结构成本高、工艺复杂，不一定合算。为使橡胶防冲设备在夜间发光，有的在胶料中配入荧光物质。胶料参考配方如表 7.11 所示。

表 7.11　护舷胶料参考配方及物理性能

原料名称及物性	配方 1	配方 2
配　方		
NR	100	60
BR		40
炭黑	40	65.7
硬脂酸	3	3
白蜡	1	
氧化锌	16	4
松焦油	4	
硫黄	2.9	1.6
古马隆		7
促进剂	1	1.2
防老剂	1.5	1.5
软化剂		16
合计	169.4	200
含胶率，%	59	50
物　性		
硬度（邵尔 A）	60	64
拉伸强度，MPa	23	20
扯断伸长率，%	540	590
扯断永久变形，%	35	16
冲击弹性，%	43	37

日本石桥橡胶公司，运输省港务局1957年规定的橡胶防冲设备用胶料物理机械性能指标如表7.12所示。

表7.12 日本橡胶防冲设备物理机械性能指标

测试方法	项目		石桥标准	港务局标准
JISK6301的规定	老化前	拉伸强度，MPa	≥16	≥16
		硬度(邵尔A)	≤72	≤72
		扯断伸长率，%	≥350	≥350
		压缩永久变形，%	≤30	≤30
		撕裂强度，kN/m	≥70	
		磨耗①，cm^3	≤1.5	
	老化后	拉伸强度，MPa	≥13	≥老化前的80%
		硬度(邵尔A)	≤+8	+8以下或≤76
		扯断伸长率，%	≥280	≥老化前的80%
	动态测试			
	拉伸强度，MPa			≥6.7tf
	压缩永久变形			≤1.0mm
	耐油试验			
	重油，%(体积)			≤20
	工业汽油，%(体积)			≤60

① 为阿克隆（Akron）磨耗。

注：1tf=9.80665kN。

(2) 橡胶与纤维及金属的粘合

a. 橡胶与纤维的粘合　充气胶囊和水压型护舷的橡胶袋均采用纤维作骨架材料；V形和鼓形则在底部采用钢板增强，以利应力分散。因此，粘合问题十分重要。尼龙和人造丝与橡胶的粘合，国外目前主要沿用RFL（间苯二酚、甲醛、胶乳）浸渍法。RFL液的pH值对粘合质量影响较大，而促进剂和炭黑的品种则影响橡胶与聚酯的粘合。橡胶和纤维的粘合除采用RFL浸胶法之外，也有采用间苯二酚、甲醛（或甲醛给予体）、白炭黑加入胶料中进行直接粘合的。

橡胶与纤维的粘合，还有采用NR胶粘剂和CR胶粘剂方法进行的。

b. 橡胶和金属（钢板）的粘合　钢胶粘合的质量是钢板加强橡胶护舷的技术关键。常采用的粘合方法有：

(a) 硬质胶法，是以硬质胶片贴在（或涂在）金属表面上，在此表面再逐层贴合软质胶片。此法与胶辊和实芯胎制法相同。硬质胶与金属（如3号钢、不锈钢、铸铁、生黄铜、硬铝等）的粘合强度可达4～6MPa。

(b) 以硫化磷（一般为五硫化二磷）约1.6份左右直接加入胶料中混炼即可，其钢胶粘合强度亦可达4.5MPa。此法对大型护舷不够理想。此外，硫化磷遇水分解导致粘合强力降低。

(c) 异氰酸酯法，即常用的列克纳胶粘剂，其成分为4,4',4''-三苯甲烷三异氰酸酯的20%二氯乙烷溶液。二氯乙烷虽对人体有害，但因其粘合强度高、耐高温、耐酸碱，应用上仍有发展；但在成型操作中必须采用防护措施。

在粘合中对金属表面进行喷砂处理以提高粘合强度，这是极为重要的工序。如钢板与天然橡胶粘合，经喷砂处理的强度可达6.04MPa。酸洗的可达5.3MPa，但以车床加工的只有2.75MPa、磨光的只有2.40MPa。

7.6.3. 成型与硫化

以帘布为加强层的充气胶囊和水压型护舷胶袋的成型，国外大体分为二种方法：中小型的采用纸壳模芯，由里向外贴合成型；大型的则采用金属外模，由外向里成型，工艺较为复杂；无芯成型法，即先内充气使胶囊定型，成型后进行硫化。

充气胶囊成型后，内部通入压力为0.1MPa的空气，加压4h以检查成型质量。而后整体送入卧式硫化罐中进行硫化。硫化时，内外通入0.3MPa压力的蒸汽及空气，硫化时间与温度视规格大小而定，硫化温度在110～130℃之间，硫化时采用逐步升温逐步降温方法。脱模时先卸去囊体两端模具，而后在金属模具与囊体间加入0.1MPa的压力水进行脱模。

成品需进行耐压、漏气及外观检查。耐压检查是在水池中，将囊体内部通入0.25MPa的压力水以检查耐压情况；漏气检查是通入0.005MPa压力的空气，停放24h，而后测其内压变化情况及有无漏气。

采用纸芯内模的小型充气胶囊不设外模，硫化后纸芯内模可不拆除。成品也要进行耐压、漏气及外观检查。

压缩型橡胶护舷大部采用模压硫化工艺。由于护舷体积大，可采用两种不同的方法。一种是采用先将模型预压成型，然后送入硫化罐硫化；另一种是采用空芯夹套模具在大型平板压力机上压实后，直接在夹套中通入蒸汽进行硫化，此法质量优于前者。

7.7. 桥梁橡胶支座

7.7.1. 概　述

世界交通运输事业迅猛发展。中国自改革开放以来，高速公路、城市立交桥、大跨度桥梁比比皆是。在公路建设中，必将相应地有大量的桥梁工程，在桥梁建设中必须具有多种高功能的橡胶配件，如橡胶桥梁支座、橡胶伸缩缝等。

桥梁橡胶支座主要用于公路、铁路以及城市各种跨度的桥梁上。它与传统的钢支座比有以下的各项优点：

(1) 橡胶支座工作性能可靠，结构简单，用钢量少，其成本仅为钢支座的三分之一。

(2) 改善桥梁受力状况，延长桥梁使用寿命。

(3) 在使用过程中可以省去定期除锈、涂漆、加油等维护保养工作。

(4) 安装简单、省力省时、便于更换。

在国外 50 年代已开始使用橡胶支座，到 60 年代已有较多的国家采用橡胶支座。中国于 1965 年在上海枫泾及广东肇庆公路桥安装使用了板式橡胶支座。铁道部门也经过进一步测定性能后于 1969 年在安徽固镇、京包线上开始使用橡胶支座。

7.7.2. 类型与用途

目前，在桥梁工程上应用的橡胶支座按其产品结构分类有板式、盆式、聚四氟乙烯板组合式三种。

(1) 板式橡胶支座　是较早的一种，由多层橡胶片、钢板经粘合、加热加压硫化制成。主要适用于中小跨度的桥梁需要。其圆形板式橡胶支座，主要用于圆柱形柱墩等立交桥的桥梁。

板式橡胶支座具有结构简单、支座高度低、节省钢板、成本低、加工制造容易等优点。

(2) 聚四氟乙烯板组合式橡胶支座　是在板式支座的基础上发展起来的，其构造与板式基本相同，只是在橡胶支座的顶部有一层 1.5～3.0mm 的聚四氟乙烯面板（也有矩形和圆形的不同形状），通常该表面层留有深 0.75～1.5mm、ϕ12mm 的球冠状贮油槽。四氟板引入支座是利用聚四氟乙烯优良的自润滑性及耐老化性，特别是在高压下具有摩擦系数低的特点，如在 1MPa 压力下，当贮油槽加入硅油时，不锈钢与四氟板的摩擦系数为 0.08；而在 10MPa 压力下的摩擦系数仅为 0.06，这就可以满足大跨度梁体所需的较大水平位移及转角等需要，而且对墩台的剪切力比其他类型支座要小得多。因而可使墩台设计得小一些，从而降低了桥梁的造价。

(3) 盆式橡胶支座　是聚四氟乙烯板与盆式橡胶件的组合支座。适用于各种大跨度桥梁，故而发展迅速。它是由上支座板、密封圈、聚四氟乙烯板、橡胶块、下支座钢盆、支座锚栓等组成。盆式橡胶支座利用被密封在钢盆内的橡胶块其变形受到约束而处于三向应力状态，因而大大提高了抗压刚度和承载能力，可以依靠橡胶本身变形以适应梁端的转动；可以依靠聚四氟乙烯板与不锈钢之间的低摩擦系数来实现梁的水平位移。橡胶密封圈主要起隔绝雨水与空气的老化作用。此外，它的安全性能好，有一定的抗震性能，使用寿命约在 40～50 年。

橡胶支座除用于桥梁外，也发展用作建筑物的底座以隔离振源；用于地震的防护装置；以及应用在水域建筑工程中，海上石油生产的海上设施使用的橡胶底座，起到了噪音和振动的隔离和增强电讯的灵敏度。

目前，中国对橡胶支座的生产已形成系列化产品，主要品种规格如下：

(1) 板式橡胶支座和聚四氟乙烯板式橡胶支座

平面尺寸，mm	100×100～1000×1000
厚度，mm	14～16
荷载，kN	100～10000

(2) 圆形板式桥梁橡胶支座

直径，mm	100～1000
支座总厚度，mm	14～350
荷载，kN	100～1000

(3) TCYB 系列球冠圆板式橡胶支座

直径，mm	100～500
支座总高度，mm	10～132
荷载，kN	80～3000

(4) 桥梁盆式橡胶支座　其规格类型如表 7.13 所示。

表 7.13　桥梁盆式橡胶支座规格类型

支座系列	承载力，kN	类　型		
GPZ 系列	1000～50000	单向活动 (DX)	双向活动 (SX)	固定 (GD)
TPZ 系列	1000～50000	纵向活动 (ZX)	多向活动 (DX)	固定 (GD)
SY-PZ 系列	1000～40000	单向活动 (MOW)	多向活动 (MOW-ALL)	固定 (FIX)
SH-PZ 系列	1000～40000	单向活动	多向活动	固定

7.7.3. 橡胶材料及配方设计

橡胶材料大致分为由英国开发的天然橡胶系、由法国开发的氯丁橡胶系。在橡胶支座国际标准草案中也主要制订了这两种橡胶材料的标准。此外，并列举了可供选择的三元乙丙橡胶、丁基橡胶、氯化丁基橡胶等。中国幅员广大，地理条件不同，应按具体情况合理选择。

(1) 氯丁橡胶支座配方（份）　CR 100～120，MgO 4.0，ZnO 5.0，防老剂 4010 1.0，微晶石蜡 1.0，硬脂酸 1.0，N330 炭黑 30，邻苯二甲酸二辛酯 10，Na-220.5。

(2) 天然橡胶支座配方（份）　1 号烟片胶 100，氧化锌 6、10 或 30，硬脂酸 1，增塑剂 2，防老剂 D 1，防臭氧剂 UOP88 4，硫黄 2.5，炭黑 15、35、60，促进剂 CZ 0.7。

(3) 三元乙丙橡胶支座配方（份）　三元乙丙胶 100，氧化锌 5，硬脂酸 0.5，炉法炭黑 50 或 60，促进剂 DCP 4，防老剂 RD 0.5，防老剂 MB1，石蜡系操作油 5。

中国桥梁板式橡胶支座技术条件如表 7.14 所示。

表 7.14 中国交通部公路桥梁板式橡胶支座技术条件

性能 \ 胶种	氯丁橡胶	天然橡胶	三元乙丙橡胶
硬度(邵尔A)	60±5	60±5	60±5
拉伸强度,MPa	≥17.0	≥17.5	≥15.2
扯断伸长率,%	≥400	≥400	350～400
橡胶与钢板粘接的剥离强度 kN/m	>7	>7	>7
脆性温度,℃	≤−40	≤−50	≤−60
压缩永久变形(70℃×22h),%	≤20	≤25	≤25
臭氧老化(0.25～0.50cm³/m³, 20%伸长,40℃×96h)	无龟裂	无龟裂	无龟裂
热空气老化(106℃×70h;70℃×168h;100℃×70h)			
拉伸强度变化率,%	<15	<15	<15
扯断伸长率变化率,%	<40	<20	<40
硬度(邵尔A)	+15		+10
聚四氟乙烯板与橡胶粘接的剥离强度,kN/m	>4	>4	>4

在国际标准草案中，将CR及NR列为质量性能规范，见表7.15。

表 7.15 质量控制性能规范

性能		氯丁橡胶	天然橡胶
国际橡胶硬度（IRHD）		45～75	45～75
拉伸强度，MPa	≥	15	15.5
扯断伸长率,%	≥		
45～55IRHD		400	450
56～65IRHD		400	400
66～75IRHD		300	300
压缩永久变形（70℃×22h),%	≥	20	30
耐热老化性能			
老化温度,℃		100	70
老化时间，h		70	168
性能变化最大值			
硬度(IRHD)		+15	+10
拉伸强度变化率,%		−15	−15
扯断伸长率变化率,%		−40	−20

7.7.4. 生产工艺

桥梁橡胶支座多以模型法生产，生胶制成混炼胶经停放和返炼后，按需要尺寸压延出片并裁断成需要规格的半成品。钢板亦按要求规格冲裁，其规格尺寸应比橡胶支座小5mm左右。钢板表面需经喷砂或进行酸处理，经清洗干净后，然后涂刷列克那（JQ-1溶液）两次或采用CH205及CH220胶粘剂。对四氟板的粘合，可选择原料易得、质量稳定、效果优异的金属钠-萘-THF（四氢呋喃）络合物腐蚀法。将四氟板泡于由金属钠23g、萘123g、THF 1L组成的处理剂中3～5min，取出后冲洗、晾干、擦拭、涂上Megum-3270胶粘剂后，投入模腔中硫化。成品粘接强度可高达18kN/m。

硫化模具采用全封闭式结构，此模具的模腔比产品的体积大，同时胶料不易直接从上、下模缝中排出，投料容易，胶料受压大（要求硫化压力不低于8MPa），硫化胶质地密实。

硫化工艺：为确保产品质量，要求做到钢板与胶料粘接牢固；钢板之间的橡胶层厚度要均匀；各层钢板平行并不能外露。为此，必须严格控制胶片厚度、成型尺寸、成型重量及钢板处理工艺。

7.7.5. 力学性能试验

为掌握橡胶支座的力学性能情况以及为设计提供依据，要对橡胶支座进行试验，包括：中心受压试验、偏心受压试验、剪切试验、反复荷载试验、振动试验、破坏试验、静摩擦系数试验等。

在现代桥梁工程中使用的另一种重要橡胶产品是橡胶伸缩缝，它主要用于公路桥梁、城市立交桥和高架桥的桥面接缝处，以保证桥梁体自由伸缩和车辆平稳行驶。

橡胶伸缩缝的主体橡胶材料可以选用通用型氯丁橡胶，以满足胶料具有优良的耐天候老化、耐臭氧老化和在气温变化时各种性能变化小的要求以及金属与橡胶有较高的粘合性能的要求，而在温度低于−35℃的寒冷地区，则可选用三元乙丙橡胶。

橡胶伸缩缝目前尚未制订国家标准。日本的标准为：拉伸强度≥14.7MPa，恒定压缩永久变形(70℃×22h)≤25%，扯断伸长率≥400%，硬度（邵尔A）50±5；老化（70℃×96h）后拉伸强度≥13.0MPa，扯断伸长率≥300%，硬度（邵尔A）变化≤10。

7.8. 导电、绝缘和电子橡胶制品

7.8.1. 导电橡胶

硫化导电橡胶的体积电阻率因弹性体的种类不同而异，天然橡胶为$10^{15}\Omega\cdot cm$左右。通过选择配合剂的品种与用量，可使体积电阻率降到$1\sim10^{15}\Omega\cdot cm$。此种能降低体积电阻率的硫化橡胶称为导电橡胶。导电橡胶的主体材料可为通用橡胶、聚氨酯橡胶和硅橡胶等。导电填料可用乙炔炭黑、导电性金属粉、金属氧化物、石墨粉、铝金属片、金属纤维等。

导电橡胶按其功能可分为3种：

a. 等向性导电橡胶，它的各方向具有均一的导电性，主要用于台式计算器和个人用计算机的触点键盘开关。

b. 异向性导电橡胶，它的导电性具有一定的方向性，即沿体积的某一方向有导电性，而另外方向则呈绝缘

性，可用于液晶显示的高电阻连接器或印刷电路板、集成电路触头的低电阻连接器。

c. 压敏导电橡胶，此种材料的导电性随压力增减而变化，压力增加电阻变小，电流增强。可用于个人计算机、文字信息处理机等的传感器及接触开关。此外，还有透明抗静电橡胶，此种材料介于导电性和绝缘性中间的材料，具有缓慢传导电荷的作用。

导电胶板、胶垫在集成电路或大规模集成电路等电子原器件工厂里，静电危害十分突出，为保证设备安全及产品质量，在工作台及地面上铺设导电橡胶垫子或橡胶地板将静电接地。导电胶板在半导体工厂、各种空调车间、医院等场所的需求量不断增加。此外，由于多数电子设备产生电磁波，影响其他机械的正常运转，为防止电磁波干扰向四方传播，可采用导电硅橡胶制的电磁波屏蔽材料。再如以导电性胶粘剂代替电器和电子工业中需要接通电路的地方焊料焊接，是一种既干净又精密的焊接方法。可广泛应用于雷达、无线电通讯设备、电子计算器电视机等电器和电子工业中。

7.8.2. 橡胶绝缘制品

橡胶绝缘性能的好坏一般常用介电常数、介电损耗、体积电阻率、击穿电压和功率因数等的数值高低来衡量。橡胶的电性能与其分子结构有极为密切的关系。按分子结构来看橡胶有极性与非极性之分。非极性橡胶有 NR、SBR、BR、硅橡胶等。一般电绝缘橡胶制品都可选用非极性橡胶来制造。但异戊橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶由于在合成过程中加入的乳化剂其残留物是电介质，特别是水溶性离子对电性能有极大影响，所以要控制橡胶纯度。在工艺中，生胶和胶料要过滤注意清洁，不能混入机械杂质。在高电压使用时，应考虑电晕放电对橡胶的影响，以选用耐热、耐臭氧性能好的硅橡胶、三元乙丙橡胶、丁基橡胶、低不饱和度丁苯橡胶为好。

极性橡胶不宜用作电绝缘材料。氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氯化丁基橡胶可作低绝缘程度的材料。氯醚橡胶、氟橡胶、丁腈橡胶等与聚氯乙烯并用可用作耐热、阻燃、耐油的电绝缘材料。为改善电性能和提高制品耐热性、耐老化性能，可采用不同橡胶并用或橡胶与电性能好的塑料并用。

绝缘橡胶制品的主要品种如下：

(1) 绝缘橡胶手套　可在 1000V 以上高压电力设备上作为辅助安全用品，在 1000V 以下的电力设备上作为基本安全用品。主体材料一般选用 1 号烟片胶或白绉片橡胶。

(2) 绝缘橡胶地毯　主要用于配电所或高、低压电力设备，作为电绝缘的辅助安全用具。主体材料可选用天然橡胶与不污染丁苯胶 1502 并用。

(3) 电源橡胶插头　一般由绝缘橡皮头与两片铜插脚组成，主要用作 250V 以下的移动式电器具或家用电气与单相电源连结之用。一般选用天然橡胶或丁苯橡胶。

(4) 电视机用绝缘橡胶制品　此类产品要求有优异的电绝缘性能、耐热和阻燃性能。

a. 彩色显像管偏转线圈用橡胶楔子　要求有较高的介电性能(体积电阻率大于 $10^{10}\Omega\cdot cm$，击穿电压强度大于 10MV/m，阻燃性 UL-94V-0 级等)。主体材料一般选用有机硅改性乙丙橡胶制造。

b. 行输出变压器用高压帽、高压护套、聚焦护套　击穿电压强度大于 20kV/mm。主体材料一般选用阻燃乙丙胶和阻燃硅橡胶制造。

c. 大功率管垫片　要求体积电阻率大于 $10^{14}\Omega\cdot cm$，击穿电压大于或等于 15kV/mm。采用绝缘、阻燃、导热胶料制造。

(5) 架空输电线路用复合式绝缘子　长期以来主要使用绝缘陶瓷制品，但由于陶瓷表面易形成水膜，加上空气中尘埃和工业污染物的沉积，会形成有一定碱度的脏膜，会导致飞弧，造成供电事故。自 70 年代起已出现了以合成材料为芯棒、绝缘性及耐候性的橡胶材料为伞裙的复合式绝缘子，可以满足使用要求。它与同规格陶瓷绝缘子比较，重量仅为陶瓷的 1/10。主体材料可使用硅橡胶与乙丙橡胶，也有使用硅橡胶与三元乙丙橡胶共混胶料的。乙丙橡胶用在高压输电线路上不够理想，它的耐电晕能力只有硅橡胶伞裙复合绝缘子的 50%～60%。硅橡胶伞裙复合绝缘子则可用于超高压线路。

此外，还有如绝缘胶带(或称绝缘胶布)供 380V 或以下的导线包扎绝缘用，在工业电气和家电上广泛应用。主体材料可选用 1 号烟片胶。

7.8.3. 家电及办公机械用橡胶配套件

家电产品包括录像机、收录机、电视机、电冰箱、洗衣机、空调器等，国外称之为消费类电子产品。它是中国电子工业的支柱，占电子产品年销售收入的 60%～70%。

办公机械包括信息处理机、复印机、打印机、胶印机、台式电子计算器、现金记帐机、缩微照相机等。

所谓电子橡胶制品就是家电产品，办公设备等不可缺少的橡胶配套件。

(1) 家电产品用橡胶配件

a. 录像机用橡胶配件有传动带、压带轮，所用主体材料是 NBR 和 PU 橡胶。

b. 电视机用橡胶配件有高压帽、高压护套、橡胶楔子、各种垫片、防爆胶粘带等。彩电用橡胶配件多以硅橡胶制造，黑片的则以硅橡胶、EPDM、CR 制造。

c. 收录机用橡胶配件有压带轮、卷带轮和传动带，所用主体材料有 NBR、CR、EPDM。

d. 电冰箱用橡胶配件有门密封条、磁性胶条、电机

用防震橡胶，磁性胶条的主体材料选用氯化聚乙烯。

e. 空调器用橡胶配件有绝缘套块、漏水嘴、排气管配重锤、橡胶套、防水盖、毛细管防震套、回流管配重锤、风扇电机橡胶圈、密封环、橡胶轴承缓冲套、连通管等十多种。所用主体材料有NR、NBR等。

(2) 办公机械用橡胶配件

a. 复印机用橡胶配件主要是硅橡胶胶辊，可采用海绵胶与实心胶相粘合、表面喷涂并粘贴聚四氟乙烯的结构。

b. 传真机用橡胶配件有输纸辊、热敏辊，光电感应辊等。主体材料选用硅橡胶和氯丁橡胶。

c. 在打印机、绘图机等计算机终端机、复印机、传真机及打字机等还广泛使用齿形带。在各种办公机器上还广泛使用环形传动带，是以高强力聚酯帘线或帆布为带芯，采用导电性、耐屈挠性、耐磨耗及耐臭氧性良好的合成橡胶（如丁腈胶、氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、热固性聚氨酯橡胶等）为覆盖胶。

电子橡胶制品产品小、品种多、技术精，因此，采用合理的生产规模、走专业化生产道路、加速新技术、新工艺、新材料的推广应用、提高产品质量和生产技术水平乃当务之急。

7.9. 橡胶海绵与硬质橡胶制品

7.9.1. 橡胶海绵制品

橡胶海绵制品，因选材和性能要求上的不同，而品种繁多、形状各异。按孔眼结构分为开孔、闭孔和混合孔三种；在产品结构方面还有海绵与实心胶料的复合材、金属与树脂的粘接材等。所用主体材料分为干胶与乳胶两类。干胶海绵可用天然橡胶和多种合成胶制作，在应用上，汽车用以使用EPDM为主；建筑用则以CR、EPDM和硅橡胶为主。由于橡胶海绵密度小、体轻、弹性和柔软性好、有很好的缓冲性和密封性，因而广泛地用作密封、减震、隔热、隔音、印染、冷藏、绝缘和吸水材料。在日本有80%以上的橡胶海绵用于汽车工业，此外则用于家电、建筑、鞋类、乒乓球拍、铁路车辆等。

海绵橡胶在质量上最重要的一点是生成均匀的孔眼结构，为此，应选用分解温度与硫化温度相近的发泡剂。发泡剂与填充剂的粒度要求细小。塑炼胶要求有较高的可塑度，通常采用四段塑炼，NR的可塑度一般要求在0.6以上。混炼时力求配合剂分散均匀。停放时间长些有利于发泡，一般应停放一周后再用。由于可塑度高，停放2个月以上也不易发生自硫化现象。但如使用EVA生产海绵时，不经停放就能正常发孔。海绵橡胶的孔眼结构除上述影响外，与硫化方法也有较大关系。采用无机发泡剂、水等可得开孔结构；无机与有机发泡剂并用可得混合孔海绵，如鞋用海绵底等；单用有机发泡剂如偶氮二甲酰胺（发泡剂AC）、二亚硝基五次甲基四胺（发泡剂H）等一般可得闭孔结构，如鞋用海绵微孔外底。

海绵橡胶制品硫化后收缩率最高达15%左右。采用二段硫化法或把硫化后的制品投入沸水中煮沸一定时间，以及在配方中加入适量经粉碎的边角余料或并用适量PE、PS树脂等均可降低收缩率。

(1) 聚氨酯泡沫 在现代弹性体多孔材料中，聚氨酯(PU)泡沫体发展迅速，日本1992年生产软质PU泡沫体18.76万吨，硬质体10.7万吨。主要原料为多元醇化合物，有机多异氰酸酯和催化剂、发泡剂、泡沫稳定剂、阻燃剂、链增长剂、防老剂、颜料等。通过改变分子中链节的构造可制成软质、半硬质、硬质三种泡沫体。按所用多元醇品种则分为聚酯型、聚醚型和蓖麻油型三种泡沫体。软质的主要用于家具、床具、防寒衣料、衬垫、地毯垫材以及用作吸音、隔音、过滤、减震、绝热保温等材料。其高载荷泡沫体则适用于飞机、汽车、火车的坐垫及缓冲减震材料。半硬质的主要用作车辆、飞机等的缓冲减震材料、座垫材料、隔热和吸音材料以及防寒衣料、鞋类等。硬质的广泛地应用于保温、保冷和车辆、飞机、船舶等的防音，现已渗透到建筑、石油化工、冷藏库、冷藏车辆、电气、造船、机械等部门作为绝热防腐材料与结构材料。

(2) 硅橡胶海绵 以硅橡胶制成的海绵，有耐高能量冲击和高电热绝缘等性能，能满足电子工业和空间技术的要求，并能解决对封装材料的所需的防震、防潮、防腐蚀的三防要求。硅橡胶还具有生理惰性、无毒、无臭、无腐蚀，而且容重小、柔软、富有弹性，可用作医疗上的矫型材料、医用橡胶制品和包敷料。硅橡胶的气孔结构有开孔和闭孔两种。

硅橡胶按其硫化特性分为热硫化型及室温硫化型二种。热硫化硅橡胶海绵的组分包括热硫化型硅橡胶(最常用的是甲基乙烯基硅橡胶)、交联剂(如过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯)、补强剂（如二氧化硅)、结构控制剂(如二苯基硅二醇、羟基硅油)、发泡剂及发泡助剂(如发泡剂AC、发泡剂H，发泡助剂如尿素、水杨酸、明矾、氧化锌、甘油等)。室温硫化硅橡胶是一种液体橡胶，与热硫化硅橡胶不同的是其分子链两端带有一个或二个官能团。加入适量硫化剂和催化剂后在室温或稍高于室温条件下，可产生交联，成为弹性体。室温硫化硅橡胶海绵常用端羟基聚二甲基硅氧烷（如硅橡胶107号）来制造，它的配方组分中还包括专用的补强剂和结构控制剂、交联体系、发泡体系和溶剂（用以调节海绵浇注胶料的粘度）等。

7.9.2. 硬质橡胶

在二烯类橡胶（如NR、SBR、BR、NBR）中加入大量硫黄，经硫化后均能制成硬质橡胶；在不配合大量硫黄

的情况下，在 200～300℃高温、高压和无氧的条件下，经过长时间加热亦可制成无硫硬质橡胶。它在室温下是黑色的坚硬物质，其化学稳定性好(耐化学药品和有机溶剂的腐蚀)，有较低的吸水性、很高的拉伸强度，并有极好的电绝缘性能。它主要用于化工耐腐蚀槽、管、泵的衬里，蓄电池的外壳和钢笔的笔舌、乐器、软质橡胶与金属粘结的粘结层以及制造胶辊、轻载荷实心轮胎等。以微孔硬质橡胶制成的胶片大量应用于蓄电池中作为正、负极的隔板。

硬质橡胶均以硫黄为硫化剂。用不含游离亚硫酸的硫黄可以生产电性能要求高的硬质橡胶。硫化胶的分子式除 $(C_5H_8S)_n$ 外，还有 $(C_5H_8S_x)_n$、$[(C_5H_8)_2S]_n$、$[(C_5H_8)_2S_x]_n$ 等形式，同时还有游离硫存在。随硫黄用量增加，它的拉伸强度、耐热、耐溶剂和耐水性能提高，但抗冲击性能下降。促进剂 TMTD 在硬质胶中的促进效果不如促进剂 808 或促进剂 D，常用的无机促进剂为氧化镁。在硬质胶中使用软化剂能改善混炼、压延和压出工艺。使用凡士林、石蜡能使硬质橡胶变形减小。石蜡和亚麻仁油可使制品增加光泽。沥青和古马隆树脂能增加胶料粘性。硬质橡胶最好的填充剂是硬质胶粉，而使用碳酸钙能获得耐光老化和耐热制品。

硬质胶硫化：

(1) 表面质量要求不高的薄型制品或细小棒材、管等可采用直接蒸汽硫化法。

(2) 蓄电池胶槽、胶盖以及棒、管和板材可用平板硫化法。

(3) 水浴硫化法，如含胶率较高的板材以及用含水硅酸为填料的蓄电池用微孔隔板。

(4) 制品先在平板硫化机上模压定型，取出脱模后，集中放入硫化罐再以直接蒸汽进行第二次硫化。此法用于批量大的产品。

(5) 对含胶量较高的产品宜采用先平板硫化后水浴硫化的分段硫化法。

(6) 对硫化过程中生热量高、易爆的硬质橡胶制品尚需采用三段甚至是多段硫化方法。对于硫化条件的确定，对硬质橡胶来说非常重要，一般除配方中含有大量填充剂并采用模压加压法外，硫化条件多采用阶梯逐步升温法或升降交替逐步升温。二段或多段硫化的每段间隔、降温要求等均应按实践酌定。

7.10. 橡胶辊筒

橡胶辊筒是在铁芯上被覆硫化橡胶的产品。其外形虽似简单，但多为各种机械的重要配套件加以使用。其质量的优劣将对产品发生很大的影响，为此，应适应用途的不同而合理选用主体橡胶以及严格其加工精度。此外，铁芯与橡胶的粘合、硫化、成型、磨削等加工工程都要求有较高的技术。在用途方面，广泛应用于钢铁、造纸、纸浆、纺织、印染、印刷、三合板、塑料行业以及办公机械、音响制品、照相和农机具（磨米用）等许多领域。

(1) 据报道日本 1992 年生产的胶辊按用途分类的生产比例是钢铁用占 17.6%、造纸用占 9.9%、印刷用占 25.8%、染色化纤用占 8.1%、办公机械用占 20.6%、其他占 18.1%；按材质分类的生产比例是橡胶占 91.6%、树脂占 8.4%。

(2) 由于用途不同，胶辊品种繁多、规格各异。最小的胶辊直径和长度各为 1in (1in=0.0254m)；最大直径为 6ft (1ft=0.3048m)，长度超过 30ft。胶辊最低硬度(邵尔 A)约 6～10，最高硬度类似玻璃为 100。采用的主体材料有通用橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、氟橡胶。挂胶辊心通常是用钢铁制造。

(3) 胶辊在印刷工业中用量最大，它在印刷过程将油墨传送到印刷版中去，这些胶辊通常是用能抗亚麻仁油、机油和煤油的弹性体制作。为克服印版凹凸不平，要求胶辊硬度低，铅版印刷在 6～25 (邵尔 A) 之间，胶版印刷在 30～39 范围，凹版印刷胶辊硬度较高，如四色轮转凹印机其胶辊硬度为 90 左右。

(4) 在造纸工业的长网和圆网造纸机上，其所用胶辊硬度伏辊为 30～40，而挤水辊和压榨辊硬度为 80～90，人造石压榨辊(以橡胶和石英砂混合制成)最高硬度达 98 以上。

(5) 钢铁工业使用的炼钢制铁胶辊，用于连续酸洗生产线、热处理生产线、镀锌生产线、钢板涂层生产线、表面特殊处理生产线、研磨微抛光生产线等设备中。这些胶辊要求耐磨、抗化学腐蚀、耐热等各种性能。其直径在 6～36in (1in = 0.0254m)，长度为 4～6ft (1ft = 0.3048m)。

(6) 在印染工业中也离不开胶辊，例如浆砂机要使用带有微孔的上浆辊；在练漂、染色、印花过程要使用耐酸碱抗漂白剂的轧液胶辊、八色印花胶管等。

此外，应用于金属涂层要求使用耐各种涂料溶剂的 20～50 度的胶辊；在皮革加工过程中要求使用耐油、弹性好的中等硬度胶辊；在粮食加工中要使用碾米辊；在塑料加工过程中要求使用耐热性好、不粘塑料薄膜的硅橡胶辊等。

(7) 办公机械中所使用的胶辊仅次于印刷胶辊。此类胶辊以复印机用胶辊需用量为最大，每台复印机至少要用 5 个胶辊，其中定影辊和压辊使用温度在 170～200℃，既要耐热又要不能粘附炭粉，以硅橡胶制造并需经特殊处理。

在复印机、油印机和电子计算机中，采用橡胶辊送纸时，纸与辊紧密接触，容易积累静电，需使用导电胶辊。辊的外层采用天然橡胶或合成橡胶，加入导电炭黑或金属粉末，在辊的外层附上一层厚度为 100μm 的抗静电硅橡胶泡沫胶层。

复印机的送纸辊一般是用天然橡胶或合成橡胶制造，但由于复印量的增加，厚型纸的使用及高速传送等原因，将逐渐改用不伤纸的聚氨酯泡沫辊筒。在聚氨酯泡沫的基础上，加入硫化胶粉和金属纤维，开发出一种耐磨性是一般聚氨酯泡沫辊筒10倍的新型胶辊。另如用硅橡胶制造的在高温下使用的复印机传送辊或压辊，国外开发出一种在加热硫化时内层胶的发泡与外层胶实心层的硫化同时进行，从而制出质量均匀的复合胶层辊筒。复印机的热定影响辊一般是用常温固化硅橡胶制造，使用寿命为1～2万张；为解决低分子硅油化合物在160～200℃的温度下使用时随着油的挥发或被纸张带走而降低了寿命，新的措施是先在金属芯型外侧浇注一层硅油含量为10%～20%的常温固化硅树脂组成物，再在其上浇注一层硅油含量为25%～40%的常温固化硅树脂组成物，这一方面保证了胶与金属芯的粘合强度，另方面可提高复印数量到4万张以上。

7.11. 纺织用橡胶制品

在纺织工业中的纺织和织造过程中都需大量的专用橡胶配件，如牵引机构中的并条、粗纱、细纱用的橡皮辊、粗纱、细纱橡胶皮圈和织机投梭机构中的纺织胶布皮结等。由于纺织工业向高速度、重加压、大牵伸方向发展，化学纤维在纤维中的比例不断增大。原来的牛皮、羊皮皮辊、皮圈和皮结的性能已不能满足使用要求，从而被NBR等合成橡胶制品所取代。

(1) 纺织橡胶牵伸皮圈　按所用纤维品种不同，基本分成三类：

a. 棉纺皮圈，用于棉纺。

b. 毛纺皮圈，用于毛纺。

c. 化纤皮圈，用于人造棉及合成纤维。目前纺织牵伸皮圈基本都采用丁腈橡胶为主体材料，一般采用中等丙烯腈含量为宜。在毛纺中因毛条含有毛油，为防止皮圈膨胀变形，以选用高丙烯腈含量者为宜。而NBR与塑料并用改性则可满足牵伸工艺向重加压、大牵伸高速、高效发展的要求。含有适量醋酸乙烯酯(5%～15%)与氯乙烯的共聚体(氯醋树脂)与丁腈橡胶的相容性极佳。此种并用胶较NBR与PVC并用胶有更生的物性。

(2) 纺织皮辊胶管　用于纯棉纤维纺织、化纤纺织、棉纤与化纤混纺等机台的牵伸。根据用途分为并条皮辊胶管、精梳皮辊胶管，粗纺皮辊胶管及细纱皮辊胶管。其主体材料一般选用NBR及特种NBR、CNBR制造，也有NBR与PVC及其他树脂并用制造的。

(3) 毛纺、麻纺、绢纺、化纤纺织橡胶皮辊　用于并条、精梳、粗纺及细纺等机台的压条和牵伸。其胶辊各自分为有铁芯和无铁芯两种。常用胶辊的硬度(邵尔A)为：毛纺75～80；麻纺85～90；绢纺75；化纤纺82～87。皮辊的主体材料除采用体积电阻率较低的NBR制造外，尚可辅以表面活性剂平平加O、二硫化钼、抗静电剂、生热低导电性好的补强喷雾炭黑等。

(4) 纺织胶布皮结　是纺织机投梭机构的重要部件，在织造过程中它直接承受梭子及打梭棒高冲击力的作用。

皮结的骨架材料一般选用帆布，按帆布厚度分为轻型布(150g/m² 以下)、中型布(150～300g/m²)及重型布(300g/m² 以上)，一般采用28×36(21/8×8)为皮结骨架。皮结成型时表面一般贴一层涂胶浆细布或府绸。

丁腈橡胶/酚醛树脂胶浆是皮结广泛应用的胶浆，酚醛树脂是丁腈橡胶/酚醛树脂胶浆中的重要组分，一般采用2123热塑性酚醛树脂，其分子量以350～450为宜。一般皮结身体中酚醛树脂用量为50份左右。但立仁部分由直接受打梭棒的冲击和摩擦，酚醛树脂用量一般高达70份以上。丁腈橡胶一般选用中、高丙烯腈含量为宜。

8. 医用橡胶制品[8.1～8.11]

8.1. 概　述

医用橡胶制品是指采用天然橡胶或合成橡胶制成的用于医学医疗的(包括各种医疗器具以及植入体内使用的人工器官)各种橡胶制品。

医用橡胶制品在医学领域的应用已有悠久的历史。早在19世纪就有用天然橡胶制作的各种导管和胶乳手套等用于临床。随着合成橡胶特别是硅橡胶的出现，医用橡胶制品不断增加，其使用范围也不断扩大，由体外的护理用品发展到植入体内的人工器官。目前，医用橡胶制品在医院的临床各科都得到应用。

医用橡胶制品按加工方法分类，有模压制品、压出制品、压延制品、浸渍制品和注压制品等。从医用橡胶制品的生物学评价要求出发，可按其临床使用部位进行分类，分为间接接触、表面接触、体内与体外接触和体内植入等四类，如表8.1所示。

表8.1　医用橡胶制品分类

类别	类　型	制品举例
Ⅰ	间接接触类	抗生素胶塞、输液瓶塞、生物药品胶塞、血压计球、灌肠球等
Ⅱ	表面接触类(皮肤、粘膜、损伤表面)	橡皮膏、气垫、腰侧尿袋、鼻饲管、各类导尿管等
Ⅲ	体内与体外接触类(骨、组织、血液)	静脉导管、外科用胶乳手套、腹膜透析管、动静脉外瘘管、硅橡胶负压引流装置、人工肺等
Ⅳ	体内植入类(骨、组织、血液)	脑积水引流装置、人工鼻梁、人工耳廓、人工心脏二尖瓣、皮下埋植剂等

每一大类又可按接触时间分为临时接触(≤24h)、短中期接触(1～29d)和长期接触(≥30d)三类。

8.2. 材　料

最早用于制造医用橡胶制品的材料是天然橡胶，主要产品是胶塞、导管、气垫等间接接触和表面接触的一类橡胶件及护理用品。随着医疗卫生保健事业的发展，对医用橡胶制品提出了新的要求。近年来，合成橡胶的研究和应用开发为制作体内与体外接触的橡胶件和植入体内的人工器官提供了宝贵的物质基础，使众多的医用橡胶制品广泛地应用于医学的各科(如外科、内科、神经科、泌尿科、妇产科和小儿科等)。

目前应用的主要橡胶有天然橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶、反式 1,4-聚异戊二烯橡胶和丁基橡胶。

8.2.1. 主要医用橡胶材料及其特性

8.2.1.1. 天然橡胶　具有优良的弹性、强度、抗撕性、耐疲劳性及无毒性等，因此，它仍然是目前制造医用橡胶制品最广泛的一种材料。但是，它含有多种蛋白质、多糖、胶料中常用的配合剂及其他低分子物质，其中某些物质会对人体组织产生不良影响。同时，它也不耐生物老化，故一般只用于制作间接接触、表面接触和体内与体外临时接触的医用橡胶制品。

如果用天然橡胶制成符合体内与体外接触(短中期接触)的医用材料，必须对它进行处理。一般有以下三种方法。

(1) 纯化　通过多级高速离心分离除去天然胶乳中的杂质，然后采用此纯化橡胶不加硫化剂而用辐射硫化工艺制成产品。这种方法成本较高，目前不能大量推广。

(2) 表面改性　在天然橡胶制品表面涂一层生物学性能好的硅橡胶分散液，美国 Dow Corning 公司在普通胶乳导尿管表面涂上 Q_7-2630、Q_7-2640 等硅橡胶分散液，提高了生物学性能，减少了膀胱三角炎及尿道口炎的发生，从而受到病人的欢迎。其生物学性能对比见表 8.2。

表 8.2　表面改性胶乳导尿管与普通胶乳导尿管的生物学性能对比

试验内容	表面改性胶乳导尿管(涂硅橡胶分散液)	普通胶乳导尿管
细胞培养	通　过	不通过
U. S. P. Class Ⅵ试验	通　过	通　过
热原试验	通　过	通　过
短期使用	优	较　好
长期使用	优	不　良

(3) 表面生物化　将天然橡胶制品表面结合肝素、明胶等天然物质，以改善其抗凝血性和组织相容性。

8.2.1.2. 硅橡胶　是一种特种合成橡胶，按其硫化体系可分为热硫化硅橡胶、室温硫化硅橡胶和加成硫化硅橡胶。室温硫化硅橡胶按包装又可分单组分和双组分两种。

硅橡胶具有其他弹性体所无可比拟的生理惰性，它不会被组织液作用而明显改变其性能，且与周围组织液有较好的相容性、异物反应小、加工造型容易、不致癌、不引起过敏反应、不因各种消毒措施而发生变形等。因此，它既是目前应用最广泛的体内植入材料，又是体外辅助装置中能与血液较长时间接触的血液相容性材料。

美国 Dow Corning 公司首创医用级硅橡胶。1959 年，该公司设立了“协助医用研究中心”，1962 年又调整为“医用制品公司”。60 年代初期中国开始研制医用硅橡胶制品。1964 年，上海橡胶制品研究所开始采用上海树脂厂生产的甲基乙烯基硅橡胶，并与上海医疗器械研究所共同研制成“人工心脏球型二尖瓣”。1965 年第二军医大学长海医院为一例二尖瓣闭塞不全患者做了更替手术，取得成功。人民日报为此发表社论。接着上海橡胶制品研究所又与常州市第一人民医院、华山医院、上海医疗器械研究所共同研制脑积水引流装置。由此，为中国医用高分子生物材料及制品的研究和开发奠定了基础。目前医用硅橡胶制品在临床各科中都有应用。

8.2.1.3. 聚氨酯橡胶　是一种主链上含有较多氨基甲酸酯基团 $-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-$ 的弹性体材料，一般由聚酯、聚醚和聚烯烃等低聚物与多元醇、多异氰酸酯或二胺类扩链剂逐步加成聚合而成。它是一种介于一般橡胶、塑料之间的高分子材料，既具有橡胶的一般高弹性，又具有塑料的高强度，它的伸长率大、硬度范围宽广、耐磨、生物相容性特别是抗凝血性突出，多用作人工心脏的血泵材料。目前认为较好的材料是聚醚型聚氨酯。如商品名为 Biomer 的是由四甲基醚醇{$H[O(CH_2)_4]_{n+1}OH$}与二苯甲烷-4,4′-二异氰酸酯($OCN-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NCO$)反应，又由二胺作为扩链剂逐步聚合而成的，是一种热塑性材料，国外已用于人工心脏辅助泵的试用材料，其疲劳试验数据已超过 1.5 亿次。商品名为 Arcothane 51 的是聚醚聚氨酯和聚二甲基硅氧烷的嵌段共聚物，其抗凝血性特别优异，一般用于血管涂层。已商品化的医用聚氨酯橡胶见表 8.3。聚氨酯优良的耐屈挠疲劳寿命和物理机械性能以及优异的血液相容性和生理惰性，是发展医用橡胶制品的优选材料。

8.2.1.4. 反式 1,4-聚异戊二烯橡胶　是一种可取代石膏的新型固定材料，可制成有孔板材。其在加热下(60～80℃)软化定型，作为骨折、扭挫后的固定材料十分方便。国内已合成并加工成制品，可供临床使用。

8.2.1.5. 丁基橡胶和三元乙丙橡胶　这类橡胶具

表 8.3 商品化医用聚氨酯橡胶

牌 号	生产厂商	应 用
Biomer (R)	Ethicon Inc.	人工心脏及辅助装置、血管涂层等
Arcothane 51	Kontron Inc.	人工心脏及辅助装置、血管涂层等
Pellethane	Upjohn Chermical North Horen CT	人工心脏、心导管、血液透析器等
Tecoflex	Thermo Elecl ron Corp.	心脏辅助装置（双组分）

有低的透气和透水性、耐蒸汽和大气老化性、耐化学药品性、耐穿刺性和密封性、安全性等。因此，它可用于制造间接接触的各种医药密封包装用的胶塞。

8.2.1.6. 其他类橡胶 氯丁橡胶或丁腈橡胶具有耐油等特性，一般用于制造油剂型药物介质中使用的胶塞。

8.2.2. 主要性能要求与评价

无论是间接接触、表面接触的医用橡胶制品，还是体内与体外接触、体内植入的医用橡胶制品，都应考虑到它的多种性能。一般以三个方面来评价：

(1) 具有一定的物理机械性能。

(2) 具有与安全性相关的化学性能。

(3) 具有相应的生物学性能。

8.2.2.1. 物理机械性能与测试 医用橡胶材料必须具有良好的物理机械性能。

天然橡胶具有良好的物理机械性能，完全能符合制作间接接触、表面接触的医用橡胶制品及临时接触的体内与体外接触的医用制品的要求。硅橡胶物理机械性能一般较低；为用于医用制品，必须经过配合，使其物理机械性能等达到一定水平。为此，各国都已制定了标准。

原苏联以硅橡胶 CKTB-M 为基础的医用硅橡胶混炼胶 52-336/4，用于制造各种医用胶管及其他模压制品，其硫化胶各项物理机械性能指标如表 8.4 所示。

表 8.4 医用硅橡胶混炼胶 52-336/4 的物理机械性能指标

项目名称	技术条件 TY38-103212-80
卡列尔可塑度	0.45～0.60
硬度（邵尔 A）	48～63
拉伸强度，MPa	≥6.4
扯断伸长率，%	≥300
扯断永久变形，%	≤8
回弹率，%	≥25

美国 Dow Corning 公司 Q_7-4700 系列医用级高抗撕硅橡胶胶料（此系列属加成硫化型）的物理机械性能见表 8.5。

表 8.5 医用级硅橡胶混炼胶 Q_7-4700 系列的物理机械性能

试验项目	Q_7-4735	Q_7-4750	Q_7-4765
相对密度	1.10	1.14	1.20
硬度（邵尔 A）	35	50	61
撕裂强度（B 型），kN/m	35.0	40.3	42.0
拉伸强度（C 型），MPa	9.032	8.687	2.584
200%定伸应力，MPa	1.03	2.28	3.03
扯断伸长率，%	1310	810	900
300%拉伸变形，%	14.1	11.6	27.1
收缩率，%	2.09	1.75	1.65

中国卫生部对医用热硫化甲基乙烯基硅橡胶也制定了标准 WS-5-1—87，其物理机械性能要求如表 8.6 所示。

表 8.6 医用甲基乙烯基硅橡胶的物理机械性能

项目名称	技术要求	测试方法
拉伸强度，MPa	≥7.00	GB 528—82
扯断伸长率，%	≥250	GB 528—82
100%定伸应力，MPa	≥1.50	GB 528—82
扯断永久变形，%	≤8	GB 528—82
撕裂强度，kN/m	≥1.40	GB 530—81
硬度（邵尔 A）	35～70	GB 531—83

以上物理机械性能均为静态力学性能，某些制品应当增加有关的物理机械试验项目，如人工掌指关节。该类产品一般按 ASTM D 813 的方法检测多次变形条件下的抗龟裂性能，并在专门设计的模拟屈挠试验的台架上测定屈挠次数；人工乳房则必须做压缩检漏试验；脑积水引流装置应百分之百测其流量；胶管应做扯力试验；抗菌素胶塞应做耐针刺试验；胶塞还应做自封性试验等。

8.2.2.2. 化学性能与测试 与安全性相关的化学性能测试包括聚合物中残留的单体量测定、催化剂和硫化剂残留量测定、溶出物试验、耐消毒性能测定、微量金属杂质含量测定等。

天然橡胶尽管物理机械性能良好，但未经纯化的天然橡胶含有蛋白质、多糖类等杂质，会对组织产生刺激作用，不能久置。硅橡胶聚合时残留的 D_3、D_4 等单体以及残留的催化剂或硫化剂分解物也会产生组织反应。聚氨酯橡胶中残留单体二异氰酸酯对粘膜有刺激性。对于这些单体和杂质的含量及毒性程度尚未精确规定，但严格限制它们的含量是十分必要的，卫生部颁布的“医用热硫化甲基乙烯基硅橡胶标准”WS-5-1—87 中规定医用硅橡胶生胶应达到的技术指标要求如表 8.7 所示。

表 8.7　医用硅橡胶生胶技术指标

项目名称	技术指标
外　观	清晰透明，无可见杂质
溶解性	甲苯中全溶
挥发分（150℃×3h），%	≤1.5
乙烯基含量，%（摩尔）	0.07～0.22
分子量	(40～70) ×10⁴

生胶指标的测试方法按化工部标准“HG_2-1493—83.110 甲基乙烯基硅橡胶”进行。

WS-5-1—87 中还规定医用硅橡胶的溶出物试验的技术指标要求如表 8.8 所示。

表 8.8　硅橡胶硫化胶溶出物试验的技术指标要求

项目名称	技术指标
外　观	无色透明
pH 变化量	<1.5
蒸发残留物，mg/L	<50
氯离子（Cl^-），%	<0.00025
铵离子（NH_4^+），%	<0.00025
$KMnO_4$ 消耗量，mg/L	<20
紫外吸收光谱（220nm）	<0.3
重金属含量，mg/kg	<1

溶出液的制备：取厚 0.5～1.0mm 的胶片，正反面累计总表面积 300cm²，切成 5cm×0.5cm 的细条。用注射用水（或去离子水）洗涤至少三次，将试样置磨口锥形瓶中，加注射用水（或去离子水）100mL 在 70±1℃烘箱中浸泡 24h（或 121±1℃浸泡 1h、50±1℃浸泡 72h），取出，冷却至室温，以同批注射水（或去离子水）对照，做以下试验。

（1）外观检查　取溶出液，置比色管内，目测。

（2）pH 值的测定　取溶出液与制备溶出液的同批注射用水（或去离子水），用酸度计分别测试 pH 值。

（3）蒸发残留物的测定　取溶出液 20mL 置于已恒重的蒸发皿中，在水浴上蒸干，残渣在 105℃干燥 2h，另取同批注射用水（或去离子水）按同样方法进行空白试验。按下式计算蒸发残留物

$$R=\frac{(a-n)\times 1000}{S}\times 1000$$

式中　R——蒸发残留物，mg/L；

a——蒸发皿和样品试验前后重量差，g；

n——蒸发皿空白试验前后重量差，g；

S——溶出液量，mL。

（4）氯离子测定　取溶出液 15mL，照中国药典 1985 年版二部附录 35 页氯化物检查法检查。如果发生混浊，则与标准氯化钠溶液（1mL 相当于 2.5μg 的 Cl）15mL 制成的对照液比较，不得更浓。

（5）铵离子测定　取溶出液 15mL 置于比色管中，加氢氧化钠试液呈碱性，碱性碘化汞钾试液 0.3mL，密闭振摇，放置 5min。若显色，则与标准氯化铵溶液 15mL 制成的对照液颜色进行比较，不得更浓。

标准氯化铵溶液的配制方法如下。

精密称取经 105℃恒重的氯化铵 0.297g，置于 100mL 量瓶内，加无氨蒸馏水适量，使溶解并稀释至刻度，摇匀，即得每毫升相当于 100μg NH_4^+ 的氯化铵溶液。再稀释至每 1mL 含 2.5μg NH_4^+ 的标准溶液。

（6）高锰酸钾消耗量　在磨口锥形瓶内加玻璃珠数粒，蒸馏水 100mL、硫酸（1→3）5mL 及高锰酸钾溶液（0.002mol/L）5mL，煮沸 5min 后弃去，用水冲洗至少 3 次，取溶出液 20mL，置于上述锥形内，加硫酸（1→3）5mL，准确加入高锰酸钾溶液（0.002mol/L）10mL，煮沸 5min，立即准确加入草酸钠液（0.002mol/L）10mL，脱色后趁热用高锰酸钾溶液（0.002mol/L）滴定至呈微红色。按同样方法进行空白试验，高锰酸钾消耗量按下式计算：

$$G=\frac{(a-b)\times M\times 31.6}{V\times 1000}\times 100\%$$

式中　G——高锰酸钾消耗量，%；

a——溶出物消耗高锰酸钾液的量，mL；

b——空白液消耗高锰酸钾液的量，mL；

M——高锰酸钾浓度，mol/L；

V——溶出液的体积，mL。

（7）重金属含量测定　取溶出液 15mL，置于比色管内，加氢氧化钠试液 5mL，硫化钠试液 5 滴，摇匀，与标准铅溶液 1.5mL 同样处理后的溶液比较，不得更浓。

标准铅溶液的配制如下。

按中国药典 1985 年版二部附录 39 页配制后相应地稀释为每 1mL 相当于 1μg Pb 的标准溶液。

（8）紫外吸收度的测定　取溶出液，照中国药典 1985 年版二部附录 20 页紫外分光光度法，在 220nm 波长处测定。

WS-5-1—87 还规定：医用硅橡胶硫化胺中微量元素和重金属总量应达到表 8.9 指标。

表 8.9　医用硅橡胶硫化胺中微量元素和重金属总含量的技术指标

项目名称	指　标
铅（Pb），%	≤0.0005
镉（Cd），%	≤0.0005
砷（As），%	≤0.0005
铬（Cr），%	≤0.001
铁（Fe），%	≤0.003
重金属总含量，%	≤0.0025

微量金属元素的测定一般采用原子吸收光谱法测定，也可参照中国药典1985年版，用化学分析法进行检测。

8.2.2.3. 生物学评价与试验方法 第六届国际生物材料年会对“生物材料”一词所下的定义为：生物材料是一种植入躯体活系统内或与活系统相结合而设计的物质，它与躯体不起药理反应。这一定义规定了生物材料是指置换或恢复活组织及其功能，对机体呈生理惰性的植入材料。近年来，广大生物材料研究者事实上已把生物材料广义定义为：与人体组织、体液或血液接触和相互作用，而对人体无毒副作用，不凝血、不溶血，不引起人体细胞的突变、畸变和癌变，不引起免疫排异反应的一类材料。这就不仅仅是植入材料，还包括那些在介入疗法中应用的需要与血液和体液直接接触的医用导管材料，以及医疗器械中需要进入体内的探头和电极材料，还包括大部分齿科材料、皮肤创面积保护膜等。由此可见，医用橡胶应是生物材料中的一种。因此，医用橡胶制品的生物学评价可参照生物材料和制品的生物学评价。

(1) 生物学评价项目的选择 生物材料和制品是近30年发展起来的新兴学科，目前已在临床中广泛应用。如何保证生物材料和制品的安全性问题越来越受到各国政府和学术界的重视。但由于对材料与组织或血液接触界面的复杂反应及相互作用机理了解不够，以及由于体外模拟试验、动物模型、生物学测试方法的不同，使世界各国制订的评价指标和方法也不尽相同。在60年代，美国NIH(National Institute of Health)的一项人工心脏材料研究中就注意到生物学评价。1972年澳大利亚制定的外科植入物塑料标准中生物学评价试验包括动物试验、病理学观察、组织培养、同位素研究、细菌学试验、过敏试验、热原试验、血栓形成试验、溶血试验、致癌试验。1979年国际外科学会(ADA)制定了口腔材料的生物学评价标准。1982年，美国材料和试验学会(ASTM)制定了“医用材料和装置选择的一般生物学试验方法的实施标准”。其中规定了装置的使用分类和相应的生物相容性试验(如表8.10所示)以及相关的评价方法。1986年美国、加拿大、英国卫生部门的专家联合制定了生物材料和制品的生物相容性评价指南。1989年国际标准化组织(ISO)新成立“技术委员会”，专门研究生物材料和制品生物学评价标准，一共成立12个分委员会，制定了12个相关标准。在70年代后期中国开始研究生物材料和制品的生物学评价方法。1987年卫生部颁布的“医用热硫化甲基乙烯基硅橡胶标准”(WS-5-1—87)中对硫化胶生物相容性试验作了规定，如表8.11所示。1994年，由中国药品生物制品检测所、天津医药科学研究所、上海第二医科大学等单位起草的“生物材料和制品的生物学评价标准(草案)”已通过审定。该标准规定了生物材料和制品生物学评价项目，如表8.12所示。若在表8.13中所做的生物学评价试验出现问题或使用有的生物材料和制品特

表8.10 装置的使用分类和相应的生物相容性试验

材料或装置的分类和应用 \ 相应的试验			1.细胞毒性试验	2.皮肤刺激试验	3.肌肉埋植试验	4.血液相容性试验	5.溶血试验	6.致癌试验	7.长期植入试验	8.口腔粘膜刺激试验	9.全身注射急性毒性试验	10.皮下注射(刺激)试验	11.过敏试验	12.改突变试验	13.热原试验
体外用	接触体表			×									×		
	接触损伤体表		×	×							×	×	×		
导入体内与体腔接触										×			×		
半体内用	导入体内与组织体液接触	手术期间	×							×	×	×			×
		短期(<30d)	×		×					×	×	×			×
		长期(>30d)	×		×					×	×	×	×		×
	导入体内与血液接触	间接接触	×		×	×	×				×	×	×		×
		直接短期(<24h)	×		×	×	×				×	×	×		×
		直接长期	×		×	×	×				×	×	×		×
体内用	与骨接触		×					×	×		×		×	×	×
	与组织接触		×		×			×	×		×	×	×	×	×
	与血液接触		×		×	×	×	×	×		×	×	×	×	×

注：打×为必须做的试验项目，表11、表12、表13同。

表 8.11　医用热硫化硅橡胶硫化胶按用途选择的生物相容性试验项目

应用分类 \ 相应的生物相容性试验			1. 细胞毒性试验	2. 原发性皮肤刺激试验	3. 急性全身毒性试验	4. 溶血试验	5. 血液相容性试验	6. 皮内刺激试验	7. 短期肌肉埋植试验	8. 口腔粘膜刺激试验	9. 眼睫膜刺激试验	10. 过敏试验	11. 热原试验
体外	与体表接触			×								×	
	与损伤体表接触		×	×	×			×				×	
体内（≤30d）	与体腔接触	口　腔	×		×			×		×		×	
		其　他	×		×			×			×	×	
	与软组织、骨接触	口　腔	×		×	×		×	×	×		×	×
		其　他	×		×	×		×	×		×	×	×
	间接或直接与血液接触		×		×	×	×	×	×			×	×

表 8.12　生物材料和制品生物学试验项目的补充选择

接触部位	生物材料和制品分类	接触时间 A：一时接触（24h 之内） B：短、中期接触（1～29d） C：长期接触（≥30d）	生物学试验 1. 亚慢性毒性试验	2. 慢性毒性试验	3. 致癌试验	4. 毒性试验	5. 生殖和发育
表面接触	皮肤	A B C					
	粘膜	A B C	×				
	损伤表面	A B C	×				
体外与体内相接触	间接与血液流路	A B C	×	×	×		
	骨组织	A B C			×		
	循环血液	A B C	×	×	×		
体内植入	骨组织	A B C		×	×		
	血液	A B C	×	×	×		

表 8.13 生物材料和制品生物学评价试验项目选择

生物材料和制品分类				生物学试验								
接触部位			接触时间： A：一时接触（24h之内） B：短、中期接触（1～29d） C：长期接触（≥30d）	1. 细胞毒性试验	2. 过敏试验	3. 刺激试验	4. 急性毒性试验	5. 溶血试验	6. 热原试验	7. 遗传毒性试验	8. 植入试验	9. 血液相容性试验
I	表面接触	皮肤	A	×	×	×						
			B	×	×	×						
			C	×	×	×						
		粘膜	A	×	×	×						
			B	×	×	×	×					
			C	×	×	×	×	×		×		
		损伤表面	A	×	×	×						
			B	×	×	×	×					
			C	×	×	×	×	×		×		
II	体外与体内相接触	间接与血液流路	A	×	×	×	×	×	×			
			B	×	×	×	×	×	×			
			C	×	×		×	×	×	×		×
		骨组织	A	×	×	×						
			B	×	×					×	×	
			C	×	×			×		×	×	
		循环血液	A	×	×	×	×	×	×			×
			B	×	×	×	×	×	×	×		×
			C	×	×	×	×	×	×	×		×
III	体内植入	骨组织	A	×	×	×						
			B	×	×					×	×	
			C	×	×			×		×	×	
		血液	A	×	×	×	×	×	×		×	×
			B	×	×	×	×	×	×	×	×	×
			C	×	×	×	×	×	×	×	×	×

殊用途时，则要按表 8.12 做补充的生物学试验。

（2）用于生物学试验的浸提液制备 在对生物材料或制品本身进行生物学评价时，应尽量使用生物材料或制品本身进行试验，当无法用生物材料或制品进行试验时，才采用其浸提液，但应认识到浸提液做试验所得结果是有一定局限性的，为了提供一个相互比较的基础，规定了制备用于生物学试验的浸提液的方法。

a. 试验品 按表 8.14 要求，根据样品表面积或重量加入浸提介质，浸提介质应淹没整个试样。

b. 浸提介质

① 极性溶剂：生理盐水。

② 非极性溶剂：植物油（例如棉籽油、芝麻油）。为了排除劣质或变质的植物油，植物油必须符合以下试验要求：选 3 只健康兔，剪去背部表面的毛，选 10 个注射点，每点注射 0.2mL 植物油，注射后 24h、48h、72h 观察动物，以注射点为圆心、直径 5mm 以外的区域不显示

表 8.14　试样表面积（或重量）和浸提介质的比例

材料形状	材料厚度，mm	试样表面积(重量)/浸提介质
薄膜或片状	<0.5	$6cm^2/mL$①
	0.5～1	$3cm^2/mL$
管状	<0.5	$6cm^2/mL$②
	0.5～1	$3cm^2/mL$
平板或管状	>1	$3cm^2/mL$③
弹性体片状或不规则	>1 按重量	$1.25cm^2/mL$④
		0.1g/mL
不规则形状	按重量	0.2g/mL

① 为双面面积之和。

② 内层和外层面积之和。

③ 总接触表面积。

④ 总接触表面积，并不再分割。

水肿或红斑。

c. 浸提温度　按需要可任选下列条件中的一种。

① 37℃±1℃持续 120h。

② 50℃±2℃持续 72h。

③ 70℃±2℃持续 24h。

④ 121℃±2℃持续 1h。

浸提后的浸提液应在 22～30℃下贮存，并且必须在浸提后 24h 内使用。

(3) 生物学试验方法

a. 细胞毒性试验（琼脂覆盖法）

① 目的　评价医用材料可浸提成分的急性细胞毒性。

② 试样制备、细胞株、培养基和试剂　试验样品均应经无菌处理，并制成 $100mm^2$ 的圆形，要求边缘整齐，液体材料用 0.1mL 的样品吸收在同面积的无菌滤纸片或纤维素片上。

阴性样品：认为高密度聚乙烯为已知无毒材料(反应指标为%)，制备方法同试样。

阳性样品：认为含锡的聚氯乙烯为已知的有一定毒性的材料（反应指标为%），制备方法同试样。

细胞株：推荐使用 L929 细胞株（小鼠皮下成纤维细胞），试验用细胞为传代 48～72h 生长旺盛细胞。

磷酸盐缓冲液（PBS-Complete）：

成　分	重量，g
NaCl	8.0
KCl	0.2
Na_2HPO_4	1.15
KH_2PO_4	2.0
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.5
$CaCl_2$	1.0

加水至 1000mL，过滤灭菌，4℃贮存。

中性红浓缩液：

成　分	重量，g
中性红	2.0

加水至 200.0mL，用磁力搅拌器搅拌 1h 后，过滤、高压消毒，4℃避光贮存。

中性红活体染液：

成　分	容量，mL
中性红浓缩液	1.0
PBS-Complete	99.0

避光，新鲜配备。

消化液：0.25%胰酶与 0.02% EDTA 混合液，其配比为 1∶9。

培养液：Eagle's MEM，内含牛血清 10%～15%，青链霉素为每 1mL 培养液 100 单位。

Eagle's 琼脂培养基：

成　分	物质量
3%琼脂	一半
2 倍 Eagle's 培养基	一半

把加热熔化的琼脂和 2 倍 Eagle's 培养基无菌混合后置于 50℃水浴中备用。

③ 试验步骤　制备好细胞悬液、平板细胞单层和琼脂培养基平板，然后染色，在染色后应立即将样品对称地放在琼脂表面（最迟不超过染色后 1h），在放置样品后 30min 内将培养皿放入 CO_2 培养箱内培养 24h。

④ 评价　反应的大小用反应指标“R”来表示

$$R=Z/L$$

式中　Z——区域指标，与脱色区大小有关，分 0，1，2，3，4，5；

L——细胞溶解指标，与区域内细胞溶解的范围有关，分 0，1，2，3，4，5。

反应指标应用两个数来报告（不是一个分数）。

b. 皮肤致敏试验（最大剂量实验）

① 目的　将一定量的生物材料或生物材料浸提液与豚鼠皮肤接触，以检测生物材料是否具有引起皮肤致敏的潜在性。

② 试样的制备　供皮内注射的试样，按规定制备浸提液。

供局部应用的试样：将材料研磨成粉状，按重量比凡士林配成 25%的软膏。

对照材料：3%～5%甲醛溶液或 2,4-二硝基氯苯作为阳性对照。

试验动物：豚鼠体重 300～500g，1～3 月龄，每组 10 只。

③ 试验步骤　剃除豚鼠肩背部 4cm×6cm 区域的毛发，用 70%乙醇清洁暴露区域，第二天在每一豚鼠去毛区域做 6 点对称的皮内注射，各点相距 1～2cm，皮内

注射7d后，在第一阶段试验背部再去毛，用70%乙醇清洁，并用10%十二烷基硫酸钠石蜡液(SLS)涂擦每一试验区，24h后，用2cm×4cm的试液饱和滤纸，敷贴于注射部位，封闭固定48h。

④ 评价 将敷贴物取下后1h、24h和48h，分别观察该处红斑和水肿，按表8.15、表8.16给各点记分并分级，如试样分级为2或大于2，则认为致敏。

表8.15 致敏反应和记分标准

红 斑	记分	水 肿
无红斑	0	无水肿
极轻微红斑（刚可察出）	1	很轻微水肿（刚可察出）
局限性红斑（淡红色）	2	轻微水肿（边缘和高度均局限）
中度到重度红斑（鲜红色）	3	中度水肿（边缘升高近1mm）
重度红斑（紫红色到轻微焦痂形成）	4	严重水肿（高度超过1mm，边界边接触区）

表8.16 致敏反应率

致敏率，%	分 度	分 级
0～8	Ⅰ	与阴性对照无差别
9～28	Ⅱ	轻微反应
29～64	Ⅲ	中度反应
65～80	Ⅳ	强烈反应
81～100	Ⅴ	极强反应

c. 刺激试验（皮肤刺激试验）

① 目的 将生物材料或生物材料浸提液与完整的皮肤在规定时间内相接触，以评价生物材料对局部皮肤的刺激作用。

② 试样制备 按规定制备材料的浸提液，在24h以内使用。

阴性对照：生理盐水。

阳性对照：3%～5%甲醛溶液。

试验动物：体重>2kg的家兔，每组至少3只。

③ 试验步骤 将每只家兔背部去毛，24h后，在脊柱两侧各选二个2～3cm²的去毛区斑贴，斑贴4h后，除去斑贴物，并标记斑贴部位，用温水或70%乙醇清洁斑贴并吸干，在移去斑贴物24h、48h、72h后，对实验部位的红斑和水肿按表8.17进行记分评价。

④ 评价 在移去斑贴物24h、48h和72h后，红斑和水肿的总分除以观察的总数，如果计算结果在0～0.4分则为无刺激、0.5～1.9分为轻度刺激、2.0～4.9分为中等刺激、5.0～8.0分为强刺激。

表8.17 皮肤反应记分标准

反 应	说 明	记分
红斑和焦痂	无红斑	0
	极轻微红斑（几乎看不到）	1
	边缘清晰的红斑（淡红色）	2
	中等红斑（红色、界限分明）	3
	严重的红斑（呈紫红色）并有轻微的焦痂形成	4
水肿	无水肿	0
	极轻微水肿（刚可察觉）	1
	轻度水肿（边缘明显高出周围皮肤）	2
	中度水肿（水肿区高出周围皮面约1mm）	3
	严重水肿（水肿高出皮面约1mm以上，面积超出斑贴区）	4

d. 全身急性毒性试验

① 目的 将试验材料或材料浸提液通过静脉注射到动物体内，观察其生物学反应，以判定材料的急性毒性作用。

② 试样制备 按规定的办法制备材料的浸提液。

试验动物：体重在17～23g未做过任何试验的健康小白鼠。

③ 试验步骤 通过小鼠尾静脉，按每千克体重注射50mL该材料的生理盐水浸提液或生理盐水空白对照液、注射24h、48h和72h后，对两组小鼠进行称重，观察各种反应，并记录。

④ 评价 注射24h、48h和72h后观察，按表8.18进行评价。

表8.18 注射后观察动物反应的指标

程 度	症 状
无毒	未见毒性症状
轻度毒性	轻度症状，但无运动减少，呼吸困难或腹部刺激等症状
明显毒性	有腹部刺激症状，呼吸困难，运动减少，眼睑下垂，腹泻，体重通常下降至15～17g
重度毒性	衰竭、发绀、震颤、严重腹部刺激症状、眼睑下垂、呼吸困难、体重减轻、通常<15g
死亡	注射后死亡

如果注射浸提液的动物反应不大于对照组，则认为该材料符合全身毒性试验要求。如果注射材料浸提液的动物有2只以上出现轻度毒性症状或1只明显毒性症状

或5只动物体重均下降，则需加倍动物数重复，再行评价。如果注射材料浸提液后有2只发生死亡或3只以上出现明显毒性症状或动物普遍出现进行性体重下降，则认为该材料不符合全身毒性试验要求。

e. 溶血试验

① 目的　将生物材料与血红细胞直接接触后，测定红细胞溶解和血红蛋白游离的程度，以此评价材料的溶血程度。

② 试样制备　取材料或制品5g共3份，先用自来水冲洗，再用适量蒸馏水摇洗2次，每次约1min，将试样切成5mm×（25～30）mm小条，置于试管内。

新鲜抗凝的稀释兔血：取8mL新鲜抗凝兔血，加0.9%氯化钠溶液10mL稀释。

③ 试验步骤　在装有试样的试管内，加0.9%氯化钠溶液10mL，置于37℃水浴中保持30min，再加入0.2mL新鲜的稀释兔血，轻轻摇匀，37℃水浴继续保温60min，750g离心5min。同样用蒸馏水作阳性对照，用0.9%氯化钠溶液作阴性对照。然后分别吸取各试管上层清液移入比色皿中，用分光光度计在545nm波长处测定吸收度。

④ 评价　溶血程度用%来表示，按下列公式计算

$$\text{溶血程度}=\frac{D_t-D_{nc}}{D_{pc}-D_{nc}}\times 100$$

式中　D_t——试样吸收度；

D_{nc}——阴性对照吸收度；

D_{pc}——阳性对照吸收度。

若材料溶血率≤5%，则该材料符合生物材料溶血试验要求。若材料溶血率＞5%，则预示材料有溶血作用。

f. 热原试验

① 目的　将一定量的试验材料浸提液由静脉注射入兔体内，在规定时间内，观察兔体温变化，以确定浸提液中所含热原量是否符合人体应用的要求。

② 试样制备　试样用同一批号灭菌的0.9%氯化钠溶液冲洗三遍。然后按上面要求制备浸提液，凡是与浸提液接触的容器、量器等玻璃器皿均应先置于干燥箱内250℃加热30min或180℃加热2h去除热原物质。

选用健康、成年的新西兰兔，体重2.5～3.0kg，在试验前7d内预测体温，每隔1h测1次，共测4次，4次体温均在38.3～39.6℃范围内，最高最低体温差不超过0.4℃。

③ 试验步骤　选用肛温计测量直肠内温度，肛温计插入的深度各兔相同（一般约为6cm左右），每隔60min测1次，共测2～3次，两次体温之差不得超过0.2，以此两次体温的平均值作为该兔的正常体温。

一组选用3只符合要求的家兔，在测定其正常体温后15min内，自耳静脉缓慢注入试验材料浸提液（液温37℃），剂量为10mL/kg。注射后每隔1h测一次体温，共测3次，以3次中体温最高的一次减去正常体温，即为该兔体温的升高度数。

④ 评价　在初试的3只家兔中，体温升高均在0.6℃以下，且3只家兔的体温升高总数在1.4℃以下，或在复试的5只家兔中，体温升高≥0.6℃的总数仅有1只，并且初、复试合并8只家兔的体温升高总数不超过3.5℃时，均应认为该材料符合热原检查要求。

在初试的3只家兔中仅有1只体温升高0.6℃以上，或复试的5只家兔中体温升高≥0.6℃的兔数超过1只，或在初、复试合并8只兔的体温升高超过3.5℃，均认为该材料不符合热原检查要求。

g. 遗传毒性、致癌性及生殖毒性试验

① 目的　遗传毒性试验是应用哺乳动物或非哺乳动物细胞培养技术测定材料、制品或材料浸提液是否能引起细胞的基因突变、染色体结构的改变或DNA和基因的改变。

致癌性试验是将材料、制品或浸提液用其中单一的或复合的接触试验动物整个的生命周期，以检测其潜在的致癌作用。

生殖毒性试验是评价材料、制品、浸提液对实验动物的生殖功能、胚胎生长发育（致畸性）和出生前、出生初期生长发育等的潜在影响。

② 试样制备　遗传毒性的样品应是最终产品或按上规定的浸提液。

致癌性试验的样品应是圆形膜片，厚度≤0.5mm，直径10mm，置于生理盐水中煮沸灭菌30min，24h内备用。

生殖毒性试验的样品应是最终产品或制成适合体内植入用的形状进行试验。缓释装置样品应将计划用于人的多倍剂量植入动物体内进行试验。

③ 试验步骤　体外遗传毒性试验可参照中国新药审批办法中推荐的进行微生物回复突变试验，哺乳动物培养细胞染色体畸变试验。

体内遗传毒性试验可参照中国新药审批办法推荐的选做啮齿类动物微核试验，但生殖系统的材料与制品应进行显性致死试验。

致癌性试验是在体重为60～80g的大鼠背部头侧皮下植入试验样品，植入时间为2年，试验终了时，试验组和对照组各至少应有16只动物。当试验组和对照组肉眼观察到局部有肿瘤疾病或可疑肿瘤病变时，应对全身主要器官进行病理组织学检查。

生殖毒性试验可参照中国新药审批办法中规定选用一般生殖毒性试验。

h. 植入试验（肌肉植入）

① 目的　采用活体埋植试验可从宏观和微观水平

来评价组织的局部反应。

② 试验周期 植入物的局部反应观察期包括亚慢性（短期）和慢性（长期）两个时期。

短期试验：不超过90d。如植入后7d、15d、30d、60d、90d。

长期试验：超过90d。如植入后180d、360d。

③ 试样制备 用蒸馏水冲洗表面光滑、边缘平整的直径1mm、长10mm的圆柱硫化橡胶三次，生理盐水浸洗二次，然后以121℃×30min高压蒸汽消毒。

对照物：已知合格医用橡胶。

试验动物：体重2.5kg以上健康家兔。

④ 试验步骤 选用符合要求的健康家兔，剪去背毛，进行常规消毒术，在脊柱两侧旁1.5cm处等距离各选四个植入点，各点间距为2cm，一侧植入试样4条，另一侧同法植入对照样品4条。用止血钳轻轻分离肌肉，将试样和对照品植入深度为1～2cm的肌肉里，缝合肌筋膜和皮肤切口。

分别在植入后的第7d、第15d、第30d、第60d、第90d、第180d、第360d分别以气检法或2.5%戊二醛血管灌注法处死动物，每个时间组不少于2只，仔细切取样品周围0.5～1.0cm厚的肌组织，置于10%甲醛溶液中固定，用石蜡包埋，伊红-苏木素和VG（Van-Gitison）染色，组织块修整后，每块肌肉做两种染色、每种染色各做2张组织学切片，显微镜下做组织学检查。

⑤ 评价 结果应小于或符合以下标准，才是合格。

植入7d后，炎症细胞反应程度≤Ⅳ级，无束壁形成。

植入15d后，炎症细胞反应程度≤Ⅲ级，束腔形成至少为Ⅳ级。

植入30d后，炎症细胞反应程度≤Ⅱ级，束腔形成至少为Ⅲ级。

植入60d后，炎症细胞反应程度≤Ⅰ级，束腔形成至少为Ⅱ级。

植入90d后，束腔形成状况为Ⅰ级。

植入180d、360d后，两种反应状况均为<Ⅰ级。

8.3. 配合与工艺

医用橡胶制品是用于各种医疗场合，如间接接触、表面接触、体内与体外接触、体内植入的一类特殊橡胶制品。因此，对医用橡胶胶料的配合及制品制造工艺都有严格的要求。

8.3.1. 配合要点

根据医用橡胶制品的分类及生物学评价的要求，在胶料配方设计时要考虑如下几个方面。

(1) 生胶力求纯洁，符合医用要求。硅橡胶生胶要选用医用硅橡胶；天然胶要选用烟熏味较淡、杂质较少的国产颗粒胶或标准生胶，绝不能含有硼酸、对硝基苯酚或五氯酚钠等有害物质。

(2) 配方力求简单，辅助材料尽量少加或不加。

(3) 各种配合材料要求纯净，严禁有毒物加入，如拉开粉、防老剂D、五氯酚钠等都不能使用；在着色剂方面，不能用水溶性的、醇溶性的、油溶性的及不能耐其他一切消毒剂的品种；不能用含有可溶性铅、汞、钡、砷等的化合物作配合剂，直接法氧化锌是绝对不能用的；不能配用苦味和特殊难闻、刺激内脏粘膜及容易引起皮肤过敏的一类原材料。

(4) 配方要适合其制品的特殊要求，如有的导管在治疗使用时需观察其插入的部位，就必须放入适当的显影剂，使其在X射线的透视下能清楚地被观察到。又如外科手术用的麻醉机橡胶配件必须添加抗静电剂，否则在外科手术室操作时容易引起麻醉气体的爆炸事故。

(5) 配方合理，能使制品具备其特殊功能的物理性能。如塞类产品要有一定的弹性，针刺后仍能保持原有的密封性和气密性，并且不能有橡皮屑掉下；此外，还需具有耐介质、不污染或吸收药物等性能。有的药剂要长期在低温条件下贮藏，则需具有耐寒性；有的药剂直接注射在人体静脉内，则还需要注意是否有溶血现象。

(6) 使用的各种配合剂应在与酸、碱及药剂接触时不变质、不分解、不析离；少用或不用容易喷出制品表面的品种。

8.3.2. 制造工艺

医用橡胶制品品种多，涉及到各种制造工艺（一般配合、混炼、压出、贴胶、硫化等），与其他橡胶制品相近。由于医用橡胶制品的要求高，它的制造过程必须在清洁级或净化环境中进行。第一、二类制品应在清洁级环境中制造；第三类制品应在10000级净化室中制造；第四类制品应在100级净化室或净化操作台上制造。清洁级（10万级）为净化后的1ft³（0.0283m³）空气中大于0.3μm的尘埃数不超过100000粒。10000级（1万级）为净化后的1ft³（0.0283m³）空气中大于0.3μm的尘埃数不超过10000粒。100级为净化后的1ft³（0.0283m³）空气中大于0.3μm的尘埃数不超过100粒。

8.4. 医用橡胶制品

医用橡胶制品一般分为四类：第一类制品主要为塞类和球类；第二、第三类制品主要为胶管类、胶乳导管类、特殊结构类和导用器械类；第四类制品主要为整形材料和制品、人工器官和药物释放载体等。

8.4.1. 第一类医用橡胶制品（间接接触类）

8.4.1.1. 塞类

(1) 名称 塞类产品主要是指医药密封包装用的橡

胶瓶塞。有抗生素塞（含粉针剂、片剂）、油剂抗生素塞、生物药品胶塞、喷射药剂胶塞、输液胶塞等。

（2）结构与规格　塞类产品结构大致可分为锥形、T 形和翻边形 3 类（见图 8.1）。



图 8.1　医药密封包装用橡胶塞结构
Ⅰ—锥形；Ⅱ—T 形；Ⅲ—翻边形

中国医药胶塞已规定统一型号和规格的抗生素瓶塞，如表 8.19 所示。

表 8.19　抗生素瓶塞规格尺寸，mm

结构类型	外径 D		内径 d		总高 H		分高 h	
	尺寸	公差	尺寸	公差	尺寸	公差	尺寸	公差
A	19.5	+0.30 −0.10	13.0	+0.20 −0.30	8.3	+0.40 −0.20	2.8	+0.40 −0.20
B	19.5	+0.40 −0.20	13.0	+0.30 −0.20	8.5	+0.40 −0.20	2.8	+0.40 −0.20
C	19.5	+0.30 −0.20	13.0	+0.40 −0.10	9.0	+0.70 −0.30	3.0	+0.30 −0.10

（3）质量要求

a. 不含铅、汞、砷、钡等有毒的可溶性化合物。

b. 不与所装药剂起作用，以免破坏药剂的效力和影响药剂的澄明度。

c. 表面不能有喷出物，如游离硫、蜡和其他一切有机物质等。

d. 表面光滑，不得有裂缝、气泡和其他杂质异物存在，以免影响洗涤和造成消毒困难，表面有一定的润滑性，能在自动分装机上运行良好。

e. 应有一定弹性，按规定的针刺数穿刺后不掉屑，并仍能保持其原有的密封性。

（4）配方设计要点　根据各种产品的用途，提出以下配方设计要点。

a. 抗生素塞　生胶以天然橡胶、丁基橡胶为主。含胶率为 50%～60%；填料一般用碳酸钙、陶土、四飞粉、滑石粉、白炭黑等；软化剂含蜡量应低于一定量；促进剂以 M、D、DM 并用较普遍，也可用二硫代氨基甲酸锌或 TMTD 等超促进剂；硫黄用量一般不超过 2 份；颜料一般用较稳定的无机颜料。

b. 油剂抗生素塞　生胶一般采用丁腈橡胶，含胶率为 55%左右；硫黄用量宜低一些，以减少游离硫的析出；硫化促进剂以促进剂 M、DM 并用较普遍。

c. 生物药品胶塞　生胶以天然橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、硅橡胶为主，含胶率一般较高，填料最好为白炭黑；硫化一般采用低硫或无硫硫化体系；一般不加着色剂，氧化锌含量要尽量少。

d. 喷射药剂胶塞　生胶以丁腈橡胶、氯醚橡胶为主，含胶率为 60%左右；硫化剂一般不用硫黄；填料最好为白炭黑；一般不加着色剂。

e. 输液胶塞　生胶以天然橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶为主，含胶率为 50%左右；填料以碳酸钙、四飞粉、白炭黑为最普遍；硫化一般采用低硫或无硫硫化体系；一般不加着色剂或加少量无机颜料。

根据上述医药胶塞设计要点，其配方举例如表 8.20 所示。

表 8.20　医药用橡胶瓶塞配方

原材料名称	抗生素塞	油剂青霉素塞	眼药水塞	网塞	血浆塞
1 号烟片胶	100		100	100	
白绉片					100
丁腈橡胶		100			
氧化锌	10	7.5	4	4	2
硫黄	1.6	1.5	1.8	1.5	1
促进剂 D	0.1			0.2	
促进剂 A	0.4	0.4		0.7	
促进剂 DM	0.3	0.5			
促进剂 808			1.3		
促进剂 TMTD					0.9
防老剂 264			0.7		1
硬脂酸	2	1.5		1	0.5
硬脂酸锌			1	5	
凡士林	3	2			1
立德粉			25		
碳酸钙	46	35	62		
白炭黑				40	20
氧化铁红			2.5		
群青	2.3				
白油			2		
钛白粉				4	
邻苯二甲酸二丁酯		15			
白蜡		1.5			

（5）工艺流程　塞类产品工艺流程图如图 8.2 所示。

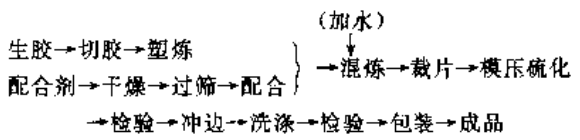


图 8.2　塞类产品工艺流程图

8.4.1.2. 球类 产品主要是指在临床中用于局部冲洗和加一定压力的各种形状的橡胶球。有梨形洗涤球、吸奶器球、洗牙球、灌肠球、血压计球、洗耳球、气喘喷雾器球等等。

(1) 质量要求

a. 不含有毒可溶性化合物。

b. 表面不能有喷出物，如游离硫、含蜡物质和其他一切有机物质。

c. 外观色泽均匀鲜艳。

d. 不得有裂缝、气泡。

e. 富有弹性。

(2) 工艺流程 流程图如图 8.3 所示。

生胶→切胶→塑炼
配合剂→干燥→过筛→配料
→混炼→出片→裁剪→
模压硫化→脱模→修边→检验→酸处理→装配→
检验→包装→成品

图 8.3 球类医用橡胶制品工艺流程

8.4.2. 第二、第三类医用橡胶制品

8.4.2.1. 胶管类 该产品是指在临床中诊断、造影、冲洗、引流及治疗所用的橡胶胶管。其产品种类很多，有泌尿系统冲洗诊断用导管、腹膜透析管、各种导尿管等；胃肠道引流、灌注、冲洗用导管、胃管、灌肠管等；呼吸系统供气、给氧、吸痰用导管；肝腹水引流管；输送营养的静脉导管等。

医用胶管规格都以直径表示。体外用医疗胶管用内外径毫米数表示，如血压计管 ϕ7mm×4mm，即外径为7mm，内径为4mm。体内用医疗胶管则用一定号数表示。中国产各种体内医用橡胶导管的规格如表 8.21 所示。

表 8.21 中国产各种体内医用橡胶导管规格

导管号数	外径，mm	导管号数	外径，mm
8	2.6～3.2	26	8.6～9.2
10	3.3～3.9	28	9.3～9.9
12	4.0～4.5	30	10.0～10.5
14	4.6～5.2	32	10.6～11.2
16	5.3～5.9	34	11.3～11.9
18	6.0～6.5	36	12.0～12.5
20	6.6～7.2	38	12.6～13.2
22	7.3～7.9	40	13.3～13.9
24	8.0～8.5	42	14.0～14.5

导管号数基本上按其内、外径相乘所得积数来标定。

国际上通常使用三种医用导管标准规格体系，均以胶管外径为基础。三种标准的规格换算如表 8.22 所示。

法国夏里埃标准规定每一单位规格的增值是1/3mm，法国班尼克标准规定每一单位规格的增值是1/6mm，英国标准规定每一单位规格的增值是1/2mm。

表 8.22 导管各标准规格换算表

班尼克标准（法）	夏里埃标准（法）	英国标准	班尼克标准（法）	夏里埃标准（法）	英国标准
1			20	10	
2	1		21		5
3		60	22	11	
4	2		23		
5			24	12	
6		0	25		
7			26	13	
8			27		7
9		1	28	14	
10	5		29		
11			30	15	8
12	6	2	31		
13			32	16	
14	7		33		9
15		3	34	17	
16	8		35		
17			36	18	10
18	9	4	37		
19			38	19	

中国导管规格标准基本上与法国夏里埃规格标准相同，区别是国产导管只采用偶数号而不用奇数号。

(1) 质量要求

a. 无毒、无味、耐消毒、不褪色。

b. 导管柔软、富有弹性、管壁光滑、均匀、无裂痕。

c. 封闭端光滑、无毛刺、无大小麻点、表面有一定的光洁度。

d. 表面不能有硫黄等喷出物。

e. 尺寸、规格符合要求，无软颈（导尿顶端附近管壁较薄）现象。

(2) 配方设计要求 单腔导管和多腔导管配方举例如表 8.23 和表 8.24 所示。

表 8.23 单腔人模导管配方

原材料名称	十二指肠管	开花留置导尿管	气管导管	原材料名称	十二指肠管	开花留置导尿管	气管导管
1号烟片胶	100	100	100	石蜡	0.5	1.4	2
氧化锌	12	6	32	碳酸钙	60	80	16
硫黄	3	2	14	碳酸镁	20		64
促进剂 TMTM	1.4	1.5		白炭黑			10
促进剂 TMTD			1.4	凡士林		6	
促进剂 M		0.3		氧化铁红		3	0.4
防老剂 264	1	1.4	2.4				
硬脂酸	2	2	0.8	IC 大红	0.4	0.5	0.8
硬脂酸锌			24	桔黄	0.4		

表 8.24　多腔导管配方

原材料名称	双腔胃肠导　管	双腔止血导尿管	食道细胞采取器
1 号烟片胶	100	100	100
氧化锌	7	4.2	8
促进剂 TMTM	1.3		1.2
促进剂 TMTD		1	
促进剂 M		0.6	
硫黄	2.8	2.1	3
防老剂 264	1.4		
防老剂 MB		1.1	1.2
硫酸钡		3.5	
钛酸钡	3.5		
硬脂酸	3	2.8	2
凡士林	5	8.4	4
氧化钛		3.5	4
碳酸钙	80	125	100
LC 大红	0.36		
桔黄	0.70		
聚乙烯			100
2,5-二甲基-2,5-过氧化叔丁基已烯			0.5
碳酸镁			20

（3）工艺流程　单腔压出胶管工艺流程如图 8.4 所示。

生胶→切胶→塑炼
配合剂→干燥→过筛→配料　→混炼→压出→加水→硫化→充气放水→检验→包装→成品

图 8.4　单腔压出胶管工艺流程

多腔导管工艺流程如图 8.5 所示。

生胶→切胶→塑炼
配合剂→干燥→过筛→配料　→混炼→压出→加水→硫化→充气放水→洗涤→接头或接尾→打孔→扎气囊→检验→包装→成品

图 8.5　多腔导管工艺流程图

8.4.2.2.　胶乳导管　指用离心浓缩的天然胶乳制成的医用导管，多用于对柔软性和透明度要求较高的内脏部位。这类导管有 T 形胆囊，引流管、菌状头导尿管、早产儿鼻饲管及输氧管等。

（1）质量要求

a. 无毒、无味。

b. 导管特别柔软、透明。

c. 表面光滑、内壁无粘搭现象，且有一定刚性。

（2）配方设计要求

a. 使用的胶乳必须离心浓缩。

b. 如遇陶土细度不合规格或密度较小时，应预加适量的水，在球磨机中球磨 24h 以上方可使用。

c. 淀粉及阿拉伯树胶必须在用温水溶解后方可投入定量氯化钙水溶液。

（3）工艺流程　以菌状头号尿管为例，其工艺流程如图 8.6 所示。

凝固剂
胶乳→化验→称重
配合剂→化验→配合→球磨　→混合→硫化→停放→过滤→模型浸渍→干燥→打孔→脱模→冲洗→泡洗→表面处理→干燥→检验包装→成品

图 8.6　胶乳导管工艺流程

8.4.2.3.　特殊结构类　为满足医疗手术或特殊要求，必须使用具有特殊结构的医用橡胶制品。如用于耻骨上膀胱导尿引流的开花留置导尿管；用于五官科的裂腭或缺唇等修补麻醉手术的钢丝弹簧气管导管；供痔科病人及瘫痪病人用的气垫及结扎大动脉出血时压迫止血用的木珠止血带等。

（1）结构　木珠止血带结构如图 8.7 所示。

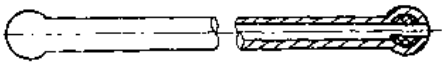


图 8.7　木珠止血带结构图

（2）质量要求

a. 无毒、无味、无臭。

b. 导管光滑，有一定硬度，在接口处及边缘处不能留有刀剪裂缝。

c. 开花留置导尿管顶端的花瓣与胶管要结合得牢固，要经受断裂试验。

d. 气垫粘结处不能漏气。

（3）配方设计要点　与胶管类相同。开花留置导尿管的花瓣料伸长率要大。

（4）工艺流程　以开花留置导尿管为例，列出其工艺流程如图 8.8 所示。

生胶→切胶→塑炼
配合剂→干燥→过筛→配料　→混炼→压出→硫化→结花→修边→烙平→打孔→检验→包装→成品

图 8.8　开花留置导尿管工艺流程

其中关键工艺是结花。为了使花瓣与橡胶管结合得牢固，在单腔入模硫化导管时应稍欠硫，同时在结花模型

装料时要排除空气，让胶料填满模腔，使硫化的导管顶端没有气泡和缺胶等缺陷。

8.4.2.4. 兽医器械类橡胶制品 在兽医器械配件和人工配件方面作为人工采精及授精器工具用的橡胶制品，如兽用导尿管、兽用人工采精器。

(1) 规格 兽用假阴道内胎规格如表8.25所示。

表8.25 兽用假阴道内胎规格

名 称	长度，mm	阔度，mm	厚度，mm
马内胎	840～860	135～140	0.8～1.3
牛内胎	710～730	92～96	0.7～1.2
猪内胎	490～510	92～96	0.7～1.2
羊内胎	320～340	50～54	0.5～0.9

(2) 质量要求

a. 兽用导尿管表面光滑，有一定的硬度和弹性。

b. 导管管身要硬，导管顶部要柔软。

c. 假阴道内胎要求柔软、光滑、并富有一定弹性。

(3) 配方设计要点

a. 所用原材料不能对精液有杀害作用。

b. 不能用酸性物质及杀菌性配合剂（如秋兰姆类促进剂）。

c. 不能用吸水性高的原材料（如天然胶乳等）。

兽用采精器胶料配方举例如表8.26所示。

表8.26 兽用采精器配方

原材料名称	假阴道内胎	半假阴道外壳	马用输精管	原材料名称	假阴道内胎	半假阴道外壳	马用输精管
1号烟片胶	100	100	100	凡士林	3.5	10	2
氧化锌	13		13	硫黄	1.6	40	2.5
碳酸钙	16	30	16	陶土		30	
防老剂264	1		1	碳酸镁		30	
促进剂808	1.3		1.4	沥青		5	
促进剂D		2.5		半补强炉黑		10	
促进剂M		0.3		邻苯二甲酸二丁酯			5
硬脂酸	1.2		1.2				
石蜡	1.5	10	1.5				

(4) 工艺流程 兽用导尿管工艺流程如图8.9所示。

生胶→切胶→塑炼→混炼→压出→停放→裁断→
配合剂→干燥→过筛→配料→混炼→压出→停放→裁断→
→粘结→塞头→停放→送头→入模→充气套塞→停放→硫化→
→脱模→管端→抛光→打孔→洗涤→检验→包装→成品

图8.9 兽用导尿管工艺流程

8.4.2.5. 硅橡胶负压引流装置 各种外科手术后都要用负压吸引泵或烟卷引流条将淤血、积液、渗液吸出，使伤口痊愈，否则会感染，伤口不易愈合。现在用硅橡胶制成的负压引流装置，完全能达到预期的引流作用。

硅橡胶负压引流装置由8个部分组成，如图8.10所示。硅橡胶负压引流装置用于外科的各种手术时，只要将吸液管1置于术后伤口处，在囊体7呈负压时，积液、淤血及渗液可通过单向阀5而流入囊体，计流量后通过塞头8排出，重建囊体负压，再作引流。

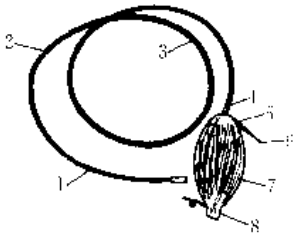


图8.10 负压引流装置

1 吸液管；2—接头；3—导液管；4—聚丙烯盖；5—单向阀门；6—垫片；7—囊体；8—塞头

8.4.3. 第四类医用橡胶制品

第四类医用橡胶制品是植入人体体内的橡胶制品。到目前为止，该类产品已有整形制品、人工器官和药物载体等三类。其质量要求和配方设计要点基本相同，应符合如下要求。

(1) 无毒、无味、无臭、无杂质。

(2) 具有一定的物理机械性能，能满足其使用要求。

(3) 具有化学惰性，不会与体液或血液作用而引起变性。

(4) 不损伤邻近组织。

(5) 不致癌。

(6) 不引起过敏反应或干扰肌体的免疫机制。

(7) 不引起中毒和变态反应。

(8) 不破坏电解质的平衡，不参与人体的新陈代谢。

(9) 耐体内老化性能好，长期埋植体内后其物理机械性能损失较小。

(10) 能经受高温或药物消毒而不变性。

8.4.3.1. 整形制品 用于整复组织畸形（或凹陷缺损）的医用橡胶制品。有硅橡胶整形块、硅橡胶人工鼻、耳、活动义眼；硅橡胶人工乳房、人工睾丸、硅橡胶涤纶丝网颅骨成型片等。

(1) 使用说明 硅橡胶整形块是供医生雕刻特殊形状的整形制品。

硅橡胶人工鼻、人工耳是用硅橡胶制成鼻梁、耳廓形状、有大、中、小几种不同规格，供医生选用，为鼻梁塌陷及缺损者植入修复。

硅橡胶人工乳房、人工睾丸是用于皮下乳腺、睾丸切除或乳腺癌、睾丸癌术后的再造。美国已有 200 万妇女接受硅凝胶人工乳房隆乳术，每年约 15 万例。1989 年美国加利福尼亚大学研究指出连接组织病变（硬化癌——皮肤严重硬化）与硅凝胶人工乳房包膜中渗泄有关。在 1992 年 1 月 6 日，美国食品和药物管理局在收到大约 2500 份报告诉说硅凝胶人工乳房可引起自身免疫或连续组织功能紊乱等疾病后，提出暂停使用硅凝胶人工乳房，要求整形外科医师在该局召集顾问小组对其安全性的新信息作出评估并提出推荐意见。

近来，已用生理盐水代替硅凝胶注入硅橡胶薄壁囊中制成了新的类似产品。另外，近来还研究在硅橡胶上加敷胶原的方法来减少胶囊形成，以防止纤维反应。

硅橡胶涤纶丝网颅骨成型片是用于植入体内、修复外伤或其他原因造成的颅骨缺损。

（2）工艺流程　以硅橡胶涤纶丝网颅骨成型片为例，工艺流程如图 8.11 所示。

配料→混炼→停放→出片→模压硫化→修边→打孔→
涤纶丝网→裁剪→
→烘箱硫化→检验→包装→消毒→成品

图 8.11　硅橡胶涤纶丝网颅骨成型片工艺流程

8.4.3.2.　人工器官　具有人体器官所特有的硅橡胶制品植入人体体内，长期发挥作用而达到治疗的目的，这种植入人体的制品为人工器官。用硅橡胶制成的人工器官有脑积水引流装置、肝腹水引流装置、人工心脏二尖瓣、人工尿道括约肌、人工阴茎支撑体。

（1）产品图及使用说明　脑积水引流装置如图 8.12 所示。

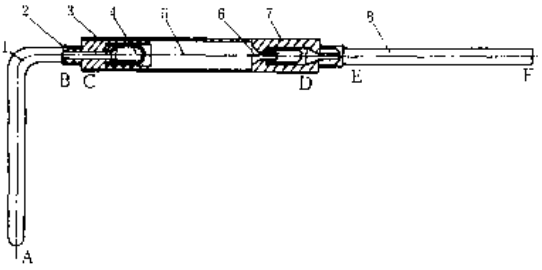


图 8.12　NJS-4 型脑积水分流装置结构示意图
1—脑室引流管，又称 A、B 管；2—上接头；3—上护套；4—阀门；5—橡压管，又称 C、D 管；6—内接头；7—下护套接头；8—腹腔（或心房）引流管，又称 E、F 管

积水引流装置是采用硅橡胶制成的体内分流装置。使脑积水从脑室到腹腔（或从脑室到心房）单向引流而达到脑积水治疗的目的，国内有 NJS-4、NJS-5、NJS-6 几种型号，其结构由脑室管、阀门、腹腔管（或心房管）组成。为了在治疗中起施药、冲洗、抽样检验等作用，最近又有一种多功能脑积水引流装置——NJS-7 型。除以上功能外，在必要时还能关闭装置，且具有抗虹吸作用。其结构如图 8.13 所示。



图 8.13　NJS-7 型脑积水分流装置
1—脑室管；2—闭塞装置；3—注液泵；4—差压阀；5—钮子开关阀；6—抗虹吸阀；7—腹腔管

人工心脏二尖瓣是由金属支架、硅橡胶小球构成，植入心脏内以替换二尖瓣闭塞不全患者的器官。

人工尿道括约肌是一种通过硅橡胶制成的人工装置，是生理机制代偿的仿生学设计。其优点是既能恢复排尿节制，又能通过正常尿道排尿，因而是一种治疗尿失禁的有效手段，在国外已广泛应用于临床。其作用原理如图 8.14 所示。

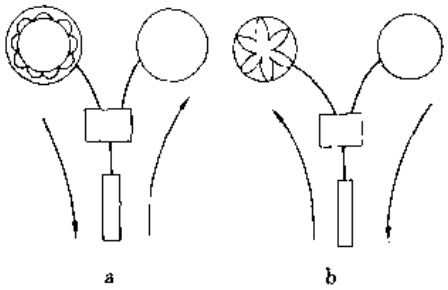


图 8.14　人工尿道括约肌工作原理
a. 排空状态；b. 充盈状态

当病人有尿感时，按动控制泵，由于泵产生负压，系统内液体通过导向阀而从套袖流向贮液囊、套袖排空、排出小便，如图 8.14a 所示。待尿液排完后，由于阀体中的微量回流孔在贮液囊弹性压力作用下使液体返回套袖中，使之充盈，尿道重又关闭，如图 8.14b 所示。

人工阴茎支撑体也由硅橡胶制成，植入体内，用于治疗阳痿病人。

（2）工艺流程　以脑积水引流装置为例，工艺流程如图 8.15 所示。

配料→混炼→停放→出片→模压硫化→修边→烘箱硫化→
压片→造型→硫化→打孔→
→检验→总装→流量测试→检验→包装→消毒→成品

图 8.15　脑积水引流装置工艺流程

8.4.3.3. 药物释放载体 利用硅橡胶对某种药物有透过的特性，使药物包埋或混入硅橡胶内并植入人体，药物通过硅橡胶不断自动地向病人提供。这种硅橡胶就称为药物释放载体。主要有甲硅环、长效避孕埋植剂、ST-1435 缓体皮下埋植剂等。

(1) 产品图及使用说明 产品图见图 8.16 所示。

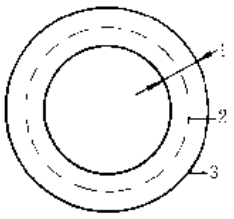


图 8.16 甲硅环产品结构图
1—硅胶管；2—甲地孕酮药芯；3—硅胶管壁

甲硅环是一种长效避孕装置，由甲地孕酮置于硅橡胶中的空环内制成。放置于妇女的后穹隆，甲地孕酮通过硅橡胶管壁渗透至体内。起到避孕作用，有效避孕期为一年。

长效避孕埋植剂是 18-甲基炔诺酮（别名十八甲）包埋在硅橡胶薄管内制成的。通过注射器将其埋植于妇女的手臂皮下，十八甲基炔诺酮通过硅橡胶管壁渗入主体内，起到避孕作用，有效避孕期为五年。

(2) 工艺流程 以甲硅环为例，其工艺流程如图 8.17 所示。

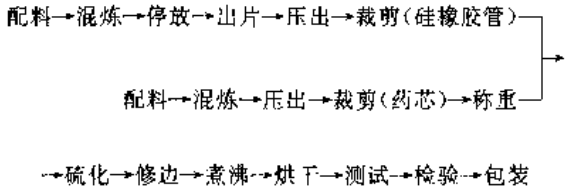


图 8.17 甲硅环的工艺流程

8.5. 临床应用与经济概况

8.5.1. 临床应用

医用橡胶制品应用于临床始于 19 世纪，最初产品是采用天然橡胶制作的医用导管，外科手套及水褥等。嗣后，由于合成橡胶的诞生和医疗技术的发展，医用橡胶制品的品种和数量不断增加，并逐步由体外护理用品发展到体内组织修复和器官的部分代替。目前，医用橡胶制品的主要临床应用范围如表 8.27 所示。

表 8.27 部分医用橡胶制品的临床应用举例

科 别	医用橡胶制品
脑外科	脑积水引流装置，人工硬脑膜、人工头盖骨
胸外科	心脏球瓣、生物瓣缝合环、起搏器罩、心肺机泵管、人工肺、负压引流装置
整形外科	人工乳房，人工鼻、耳、下颌，人工睾丸，注射型硅橡胶，颌面膺复材料，医用胶粘剂
普外科	乳胶手套、负压引流装置
骨科	人工掌指关节、人工肌腱、固定型材
泌尿科	人工阴茎、各种导尿管、动静脉瘘管、腹膜透析管、腰侧尿袋
妇产科	阴道避孕环、宫内节育器、胎儿吸引器、月经杯、输卵管扎带、皮下埋植器、阴道洗涤器、汲奶器
五官科	青光眼引流阀、耳咽通气管、视网膜剥离环扎带、人工喉、人工晶体、活动义眼座、洗牙球、洗耳球
消化科	胆道引流管、肝腹水引流管、内堵肠瘘片、灌肠球、鼻饲管
口腔科	印模材料、托牙软衬垫
一般治疗	气垫、橡皮膏、冰囊、冰袋、冰帽
药品与器械配件	抗生素胶塞、生物药品胶塞、输液瓶塞、血压计球

8.5.2. 经济概况

医用橡胶制品的大量应用已促使一个独特的医用高分子产业门类逐步形成。近 20 多年来，发展尤为迅速。发达国家医用橡胶及高分子制品销售量急剧增加，1980 年为 200 亿美元，1990 年为 500 亿美元，其年递增速度为 20%～50%。

美国医用橡胶制品销售量如下（亿美元）：

1972 年	1981 年	1988 年	1996 年（估算值）
2.26	14.66	51.50	154.67

中国医用橡胶制品产业已有近 50 年历史，产品品种和数量已有长足发展，能基本满足医疗卫生事业发展的需要，但耗胶量仍处于较低的水平。目前年耗胶量约为 10kt，销售额达 2 亿元人民币以上。随着医疗卫生业水平的不断提高和改革开放事业的发展，中国医用橡胶制品业也必将有较大、较新的发展。

9. 翻 胎[9.1~9.23]

轮胎经使用磨损到一定程度或伴随出现可修复的损伤，经翻新和修补使轮胎恢复或部分恢复其使用性能的加工称翻胎。按翻胎方法分类可分为模型法（包括金属模型和柔性模型）、非模型法（包括预硫化胎面法，胎面刻花法）。按翻新的轮胎部位分类可分为顶翻新、肩翻新、全翻新。轮胎修补按硫化方式可分热补、冷补两类。

翻新部位划分见图 9.1。其中，T 部位翻新：顶翻新；

T＋S 部位翻新：肩翻新；

T＋S＋W 部位翻新：全翻新（斜交轮胎）；

T＋W 部位翻新：全翻新（子午线轮胎）。

各种翻新和修补方法在选胎、清洁处理、打磨方面是相似的，但在覆胶及成型、硫化方法上不同。

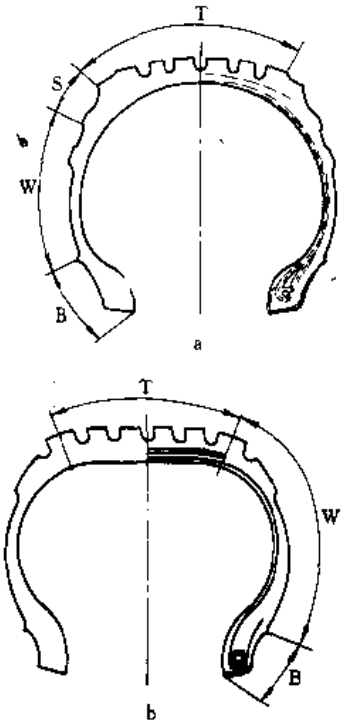


图 9.1　轮胎翻修部位划分图

a. 斜交轮胎；b. 子午线轮胎

W—胎侧；S—胎肩；T—胎冠；B—子口

9.1.　金属模型法翻胎

金属模型可分为两半模（上、下两块）、活络模（曲折断面由多块组成）两类，它适应各种规格、结构的轮胎翻新。可对轮胎实施顶翻新、肩翻新、全翻新。因此是国际上应用最为广泛的一种翻胎方法。

金属模型法翻胎的特点是旧胎经打磨贴胶成型后置于金属模内，往模腔内通以热蒸汽介质，而在轮胎内腔中装入硫化内胎（或由硫化机自带硫化胶囊），并向硫化内胎（或硫化胶囊）内通以具有压力的介质或加热介质（如压缩空气、蒸汽、压力热水）进行硫化。即通过模型对翻新胎施以内外加压加热进行硫化。无内胎轮胎翻新硫化时（如内密封层无破损时），也可在翻新胎内腔内不装硫化内胎或胶囊，而直接通以加热加压介质从而可大大缩短硫化时间和节约能源、降低成本。

9.1.1.　基本工艺

不同品种及规格的轮胎其翻新工艺不尽相同，如有平衡要求的胎应在翻新硫化前进行平衡检验及处理、巨型工程胎贴胶后应预热后再硫化等。以子午线轿车胎翻修工艺流程为例（见图 9.2），将基本工艺分述如下。

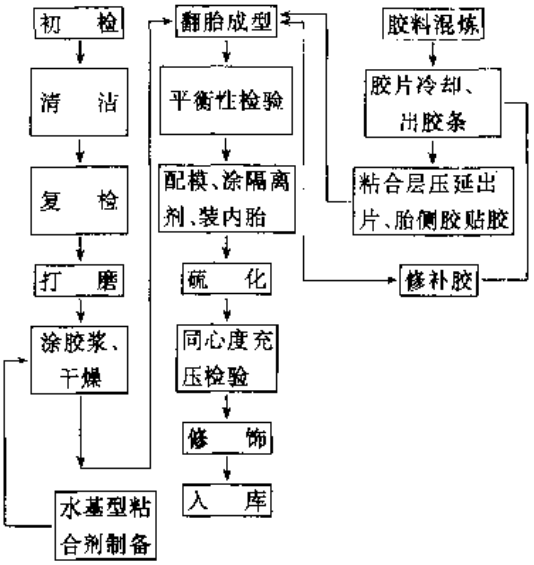


图 9.2　模型法翻新子午线轿车胎工艺流程图（全翻新）

9.1.1.1.　翻新前检验分初检和复检　初检目前是检出用肉眼能观察出的轮胎缺陷，对已超过可翻胎标准的轮胎予以预剔除。初检是判断有无翻新价值，经检验合格后用钢丝刷洗或水洗、干燥以清除轮胎上及破损处的泥污，然后在验胎机上逐条对轮胎进行检视及敲听，如有必要再经充压验胎机、超声波验胎机及钉眼检出机进行检验，以检出肉眼及敲听不能检出脱层、钉眼、断线的轮胎[9.1,9.2]。

9.1.1.2.　磨胎　经检验合格后的轮胎应送入磨胎工序。磨胎即将旧轮胎上的旧胶层根据翻新要求用磨胎机打磨。顶翻新只磨去旧胎胎冠部分；肩翻新则对旧胎磨到胎肩防擦线以上；全翻新对旧胎磨至胎侧下安装线以上（见图 9.1）。较先进的磨胎机采用计算机操作和控制各项打磨参数。载重轮胎胎冠打磨半径在 400～560mm 之间，肩部打磨弧度在 25～50mm[9.3]。

胎面胶厚度较大的载重胎及工程胎为除去旧胶层可采用先削后磨的仿型磨胎机打磨，磨胎机的磨轮分横向（与被磨轮胎可相互垂直）与纵向（与被磨轮胎平行旋转方向相反）两类。为防止磨胎机磨头过热可向磨头锯片喷水雾。磨面粗度以 3 号样板为宜[9.4]。

应特别重视磨后胶面断面形状以及贴胶与硫化模型的配合。贴胶硫化后胶面断面形状及厚度的配合应与原有新胎断面相似，以防止贴胶过厚或胎肩过厚影响载重胎或工程胎在使用中过热。一般子午胎使用温度最高不得超过 88℃。充分注意翻新胎使用中散热，防止局部过热是翻新胎使用质量的关键问题之一[9.5,9.6]。

9.1.1.3.　补充打磨　轮胎用磨胎机打磨后，应检

查磨面有无漏磨及需要处理的部位，若有局部漏磨应使用小型磨头加以补充打磨。

9.1.1.4. 打磨尺寸、贴合尺寸与模型尺寸 磨去旧胎面的轮胎应利用磨胎机上的标尺或读数装置量出磨后轮胎直径及断面周长，以便为贴合及硫化选模提供依据。

如发现胎体有损伤应进行局部损伤部位测量，超过可翻标准应予报废、属可修补范围可在贴胎面胶前进行修补。

轮胎打磨尺寸、贴合尺寸与模型尺寸关系经验公式[9.7]如下。

(1) 斜交胎（普通花纹）打磨直径与翻新贴合直径及模型直径三者关系（单位：mm）为：

$$\text{贴合直径}=\text{模型直径}-1\text{个胎面胶厚度} \quad (9.1)$$

$$\text{打磨直径}=\text{贴合直径}-2\text{个胎面花纹深} \quad (9.2)$$

(2) 斜交胎（普通花纹）打磨断面周长、贴合断面周长与模型断面周长的关系（单位：mm）为：

$$B_2=B_1 \quad B_1\times(3\%\sim4.5\%) \quad (9.3)$$

$$B_3=B_2 \quad \delta \quad (9.4)$$

式中 B_1——模型断面周长；

B_2——轮胎贴胶后断面周长；

B_3——轮胎打磨后断面周长；

δ——胎面胶贴胶厚度。

式中 3%～4.5%与胎面花纹有关，标准花纹用3%，深、大花纹用4.5%。

(3) 子午线轮胎模型尺寸与轮胎打磨、贴合尺寸的经验公式如下（单位：mm）：

$$d_2=d_1-0.6\times h \quad (9.5)$$

$$d_3=d_2-2b \quad (9.6)$$

式中 d_1——模型直径；

d_2——轮胎贴合直径；

d_3——轮胎打磨直径；

h——胎面花纹深；

b——贴胶厚度。

$$b_2=b_1-0.6f \quad (9.7)$$

$$b_3=b_2-\delta \quad (9.8)$$

式中 b_1——模型断面周长；

b_2——轮胎贴合断面周长；

b_3——轮胎打磨断面周长；

δ——轮胎贴胶片厚度的2倍；

f——胎面花纹深。

9.1.1.5. 胎体打磨后喷涂胶浆与干燥 经打磨后的胎体为防止磨面胶料表面氧化，特别是钢丝子午胎裸露的钢丝应立即（15min内）涂以胶浆。目前使用的胶浆有两类：① 溶剂型的橡胶胶浆，有易燃及毒性的缺点；② 水基型翻胎专用化学胶浆（如EF-10型）可用于各种翻胎工艺及修补衬垫粘合，但价格较溶剂性胶浆高，使用不很方便[9.6]。为使胶浆快干，喷涂溶剂性胶浆浓度配比应为1∶16左右（水基型胶浆一般干燥时间在15min左右）。室温干燥应置于通风处，干燥时间不宜超过2h。干燥温度不宜超过50℃以防胶浆表面蒸发过快形成表面胶膜而掩盖胶浆聚集的地方导致胶浆不干。

9.1.1.6. 粘合胶片的制备与使用 为增加翻胎胎面胶与经打磨及喷涂胶浆的胎体间粘合，一般贴一层1～1.2mm厚的粘合胶片层（胎体质量好的轿车胎也可不必贴粘合胶层），胎体骨架层裸露者可在粘合胶中掺增粘剂。

9.1.1.7. 翻新胎胎面胶、胎侧胶的制备与使用 用模型法翻胎，其胎面胶制备目前有3种方法：

(1) 用冷喂料胶条挤出机按胎面断面结构要求及给定参数或缠模板要求贴成一定形状的胎面，目前国际上使用较广。

(2) 经冷喂料或热喂料挤出机挤出一定断面形状的胎面，冷却和收缩后经胎面热贴体系贴于已贴粘合胶层的胎体上。

(3) 用开放式炼胶机或挤出机挤出一定形状的胶片，经冷却收缩、定长切头后再贴于胎体上即“冷贴”。

三者以胎面缠贴应用最广、可适应各种轮胎自轿车至巨型工程胎的翻新。为满足全翻新需要，有的胎面缠贴设备配有胎侧贴合部分，它是以成卷胶条供胶，有的翻胎成型机贴轿车胎时班产可达500条[9.8]。

9.1.1.8. 翻新胎的成型与贴合 经涂胶干燥后的胎体送至翻胎成型架或成型机上，一方面对胎体轻度损伤处进行填胶、补疤，可在胎体成型机上进行；另一方面是成型，成型时在轮胎内充气（气压在0.1～0.2MPa），胎体贴粘合胶片后再缠贴胎面及胎侧。

9.1.1.9. 硫化前的检查和配模 翻新胎贴胶成型后应注意测量轮胎直径和断面周长以便于配模，确定翻新硫化的轮胎进入哪台硫化机。入模前轮胎应检查有无漏修漏补处，有平衡要求的轿车胎应进行动、静平衡检验，看结果是否合格并予补充加工。硫化前在胎腔内涂以隔离剂，装入硫化内胎。巨型工程胎在硫化前可置于烘房内预热以缩短硫化时间和改善胶料流动性能，防止重皮、缺胶。

9.1.1.10. 翻新胎模型硫化 翻新胎的硫化条件视轮胎品种、规格、所用材料不同而有差异。一般胎体薄、传热快，用合成胶比例大及钢丝帘布为胎体骨架的轮胎翻新时可用较高硫化温度，如150℃以上。硫化压力轿车胎翻新硫化压力是1.4MPa左右，载重胎翻新硫化压力为2.0MPa左右，而大型工程胎翻新硫化压力在2.5MPa以上。

对胎面花纹深、纵向花纹或平衡性要求好的轮胎，特别是钢丝子午线轮胎宜使用活络模硫化，以利装卸并防止胎体钢丝变形。

加热介质一般在硫化模腔内充以过热蒸汽，在轮胎内腔装入的硫化内胎或胶囊内充以压缩空气(轿车胎)或过热水(载重胎及工程胎)。由于热水系统投资较大，亦可采取先向硫化内胎内通以压力蒸汽、经一定时间后再通压缩空气进行"混气硫化"的方法，其缺点是硫化时间长。

确定翻新胎的硫化时间应在翻新胎胎面各部位特别是有修补处埋入热电偶进行测定。

无内胎轮胎如果密封层未遭破坏，用硫化机硫化时可直接向胎腔内通以热压介质，可大大缩短硫化时间，节省硫化内胎或胶囊。这种方法多于无内胎轿车胎翻新硫化。但必须严格选择胎体，若密封层已破损而未被发现而直接通入压力介质硫化，易造成翻新硫化胎报废。

9.1.2. 翻新胎用胶料的物理机械性能要求

一些国家对翻新胎用胶料规格及物理机械性能以国家标准的形式加以规定。中国 1992 年发布的"翻新和修补轮胎（斜交胎）国家标准"(GB 7037—92) 也对胎面胶的物理机械性能提出了具体要求。近年来由于这些产品质量标准向商品标准发展，对翻新胎用胶的类型及物理机械性能要求逐渐被取消，代之以成品检测指标[9.9~9.11]。

9.2. 柔性模及充气柔性硫化体系翻胎法翻胎[9.12]

柔性模(flex cure)翻胎法是 80 年代初由美国 AMT 公司研制的，它是用氯磺化聚乙烯（CSM）橡胶制成硫化模型，翻新胎贴胶后，用机械将橡胶模套于翻新并经贴胶后的轮胎上，靠硫化加热及轮胎硫化时的充气膨胀、模型收缩使翻新胎面上压出花纹。一般在硫化罐内硫化，硫化后用机械将橡胶模从轮胎上取下。据称一副橡胶模可用 200 次，迄今未能推广。

充气柔性硫化体系是美国 Oliver 橡胶公司 1992 年开发的一种用橡胶带与六块铝花纹块组合成一整圆的硫化模型(顶翻胎用)。使用时，当翻新轮胎贴胎面胶后，橡胶模型由夹持机构将模型张开并套于要翻新硫化的轮胎上，夹持机构松开并退出，模型及硫化轮胎即在硫化罐内加热硫化。由于橡胶收缩，模型花纹块花纹压入胎面胶内形成轮胎花纹，可用于子午线轮胎硫化，迄今只个别厂试用。

9.3. 预硫化胎面翻胎法翻胎

预硫化胎面翻胎属无模硫化，不需昂贵的活络模硫化机，主要适用于载重轮胎翻新，由于它翻新硫化时不要模型、不同规格可在同一硫化罐内硫化、翻新胎里程高，因此特别适用于子午线载重轮胎翻新。在载重轮胎翻新中，90 年代中期用预硫化胎面法翻新的载重胎在美国占 75%（其中子午胎占 85%），欧洲主要国家平均占 63%，到 2000 年还将进一步发展，美国每年递增约 1.5%，而欧洲将达 73%[9.13,9.14]。

预硫化胎面翻胎法中，胎面是用模型(有条形与环形两种)在较高硫化压力(5～7.5MPa)下硫化出来的模型制品。翻胎时将这种胎面贴于经打磨并贴过粘合胶层的胎体上，用包封套将这种翻新胎包覆后在特别的硫化罐内进行"二次硫化"以硫化粘合胶层使胎面与胎体粘成一体而达到轮胎翻新的目的。由于胎面在较高硫化压力下制成的胎面较密实，故在预硫化胎面与胎体粘合时，胎面在胎体上处于应力松弛或压缩状态下（一般模型法翻胎的胎面在胎体上使用时，往往处于"应力伸长"状态)。预硫化法胎面胶料质量高、胎体要求高，因此采用预硫化胎面翻新的轮胎有较好的耐磨性和耐刺扎性能，行驶里程可达到新胎水平。

预硫化胎面中以条形预硫化胎面应用较广、发展较快。而环形预硫化胎面因劳动生产率低、成本较高、灵活性较差，而发展缓慢。

9.3.1. 条形预硫化胎面翻胎工艺流程

其流程图如图 9.3 所示。

9.3.2. 预硫化胎面翻胎的主要工艺及装备

9.3.2.1. 胎面的制备

(1) 条形预硫化胎面的制备　其胶坯一般可用销钉式(φ150mm)冷喂料挤出机挤出长约 10m 的胶坯并用塑料垫布卷取成卷送至胎面硫化机供料架上，通过输送辊床，由夹持机构牵引喂入长约 10m、四层鄂式平板机内硫化。一般硫化压力在 5.0MPa 以上，硫化温度在 150℃以上，硫化时间在 20min 左右。

硫化完毕硫化模端自动开启，由牵引装置夹持预硫化胎面端头，揭模取出胎面(并在揭模时向模板上喷涂脱模剂）送至输送及卷取辊床上冷却及加塑料垫布卷取。

(2) 环形预硫化胎面的制备　挤出胎面胶坯进行接头，在环形胎面硫化机内硫化(机器由加热鼓及十个活络模块组成，环形胎面置于加热鼓内模上，活络块在液压缸推动下合拢成圆形，由于活络块上有加热室、下有花纹块，硫化时花纹挤入胶内硫化）而成。

(3) 预硫化胎面技术的发展　进入 90 年代预硫化胎面翻胎技术及结构有了较大进步，开发了翼形胎面(美国称 Laser 胎面，欧洲称 Scorpions 胎面)。近年又发展了可供全翻新的预硫化胎面翻胎技术，可提高胎面耐磨性、粘着性、牵引力和外观质量[9.15,9.16]。

9.3.2.2. 胎面与胎体的配合选择　预硫化胎面翻胎在胶体上选择较严，一般穿洞的胎体要先修补后才能使用预硫化法翻新，因此应尽量少用这种胎体，对要更换带束层的子午线轮胎用预硫化法翻新时应使用翼形预硫化胎面翻新。

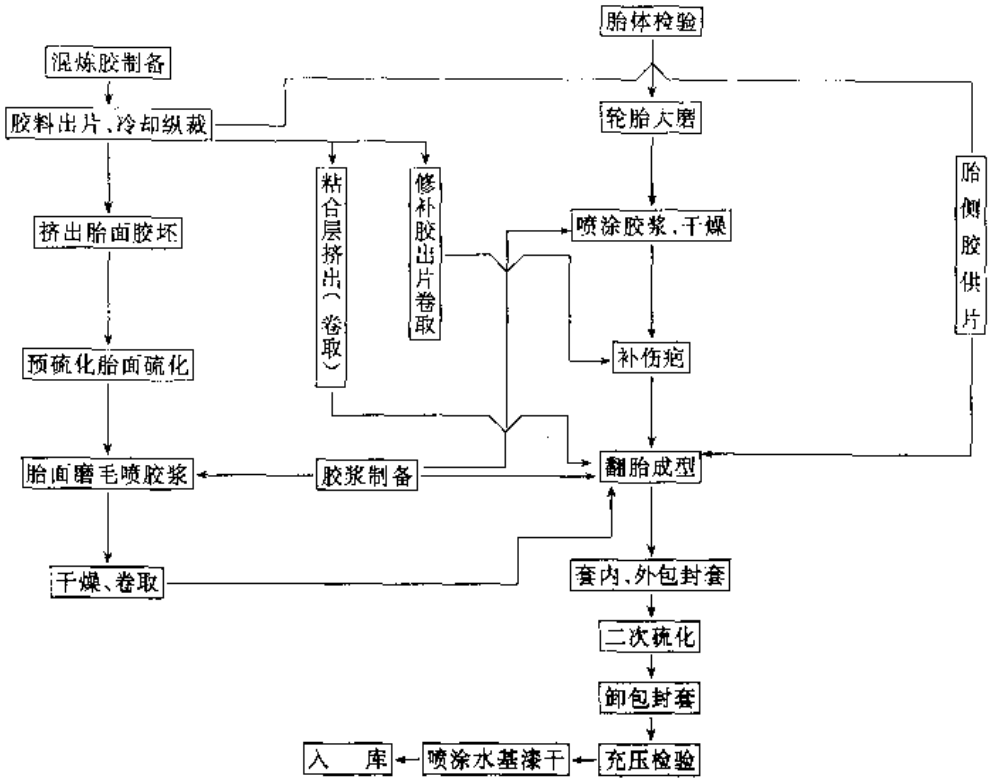


图 9.5 条形预硫化胎面翻胎法工艺流程图

9.3.2.3. 胎面贴合前的加工 一般要求在胎面背面用钢丝轮磨毛、喷涂粘合胶浆，干燥后贴以粘合胶片(也可不贴粘合胶片而在成型时直接将胎面贴于胎体上)，再用塑料垫布卷成卷供应市场或下道工序。

9.3.2.4. 粘合胶片的制备 一般其厚度在1.0～1.2mm[9.17,9.18]。美国大多为低温硫化配方[硫化条件在(80～100)℃×30min左右]而欧洲多用硫化条件为100℃×30min的粘合胶片，为增加粘着力可在配方中加有少量增粘剂。为防止早期硫化，贮存温度应不高于25℃。

粘合胶片可采取压延机生产，近年德国AZ公司生产了一种预硫化翻胎成型机，其粘合层由挤出机挤出并直接贴于胎体上，班产可达100条以上[9.19]。

9.3.2.5. 轮胎硫化前的套包封套 这是预硫化胎面翻胎法的一大特色。过去在轮胎翻新硫化前，轮胎要套上胶包封套，并装入硫化内胎、垫带、硫化钢圈，因此劳动强度大、效率低、能源消耗大、成本高。现改为轮胎套包封套后，用夹持环使包封套边缘与轮胎子口密合，省去了上内胎、垫带、硫化钢圈工艺和附件，大大提高了劳动效率、节省了能源(主要适用于钢丝子午胎)[9.20,9.21]。另一种办法是使用内、外两包封套将轮胎包裹，也省去了上硫化内胎、垫带、钢圈等工艺，收到了良好效果[9.22]。

9.3.2.6. 硫化 使用的硫化罐最好与推式运输链组成一循环体系，硫化罐有前后两个门，以利轮胎进出，达到快装快卸。选择硫化条件时美国强调低温硫化(100℃以下)，欧洲主张中温(125℃以下)硫化。这是由于欧美在硫化温度对轮胎构成损伤程度上的看法不同。一般预硫化法翻胎的硫化压力在0.6MPa。硫化温度与硫化时间关系选择如下：如果粘合层硫化条件相同，其硫化时间如100℃要4.5h、121℃为2.5h、154℃则为1h，因此提高硫化温度可大大缩短硫化时间；但如果调整粘合层及胶浆的硫化条件，则低温硫化也可不需如此长的时间。

9.4. 胎面胶刻花翻新法

工程胎特别是巨型工程胎用模型法翻新时，由于模具及硫化机制造价格昂贵且这些工程胎数量不多而规格花纹品种多，用模型法翻新投资太大，因此采取翻新胎缠贴胎面后进行刻花工艺可大大节约投资和提高经济效益。

9.4.1. 生产工艺

翻新胎体经打磨、涂胶及修补、贴粘合胶后，由胎面缠贴成型机按要求缠出一定形状及厚度的胎面。经冷却收缩到一定程度后，由胎面刻花机按花纹要求刻出一定形状的花纹和间距，为加快硫化速度、缩短硫化时间、改善胶料性能，一般应在烘房内预热(如60℃)数小时。硫化是将轮胎挂于硫化罐中可使轮胎旋转的支架上，每隔一定时间轮胎旋转一个角度，以免硫化时胎面胶下垂变形，硫化压力一般为0.4～0.5MPa，用蒸汽及压缩空气混合加热加压硫化。硫化完毕后应喷冷却水冷却后再开

罐取出。硫化时间按翻修胎面胶及贴胶厚度测算，一般1mm 厚的胶层硫化时间为 5min。

9.4.2. 装　备

现国际上只有意大利和美国少数公司生产胎面刻花设备。意大利 marangoni 公司生产的为多功能刻花机，适应的轮胎规格为 1600-24，4000-57，53.5/80-57，称 Mammuth System，可对旧胎面进行削、磨、缠贴胎面、刻花。美国生产的 800series OTR tread shaper 胎面刻花机只对经过缠贴胎面的未硫化胎进行刻花，可适应 1600-24～3600-51 规格的轮胎。

专用硫化罐美国 WSF Industries Inc. 生产的"Rapid Capper"硫化罐系列分手动及自动两种型号，硫化罐直径为 2286～3600mm。

意大利 marangoni 公司可供硫化罐直径为 2500mm、3000mm、3500mm、4000mm 四种规格。

9.4.3. 胎面刻花翻新轮胎的适应范围

胎面刻花翻新轮胎可节省投资、灵活性高，对宽基、超宽基工程胎翻新不失为一种好办法。但外观较差，对使用条件苛刻的（如自卸车）轮胎翻新质量不如模型法。

9.5. 直接挤出胎面法翻胎

直接挤出胎面法翻胎由英国 Barwell 机械和橡胶集团公司于 80 年代研制成功。

该翻胎工艺是将经预热的一定规格及重量的胶卷置于真空挤出机装胶室内，由液压缸推动胶卷通过口型板挤出一定形状的胎面胶，亦可挤出具有花纹的胎面，并直接贴于经打磨及涂胶浆干燥后（小胎也可不涂胶浆）的胎体上（胎体安装在膨胀鼓上，并充入 0.2MPa 的压缩空气），胎体缓慢旋转使胎面贴于胎体，贴完后可自动切断胶条，经停放一定时间后送入模型内硫化或刻出胎面花纹后在硫化罐内硫化。这方法优点是可省去涂胶浆、贴粘合胶，因此成本低，每小时可产 20 条。但此项技术在国际上迄今未能推广。

9.6. 翻胎质量控制与要求

80 年代以前各国对翻新胎质量控制多以胎面胶的物理机械性能和胎面结构尺寸为依据。中国 80 年代中制订的 ZB G41001—86《翻新和修补轮胎（子午线轮胎）》及 GB 7037—86《翻新和修补轮胎（斜交胎）》。其缺点是不能真正反映翻新胎的使用质量，新胎质量控制不统一。

90 年代欧美各翻胎大国对翻新胎质量控制标准以翻新胎动态性能指标为基础，并趋向于与新胎检验指标统一。考虑到翻新胎实际质量，翻新后的轮胎应重新标定负荷指数及速度等级，如英国 BSAU 144E- 1993 标准、美国 DOT—119 号标准、中国 1992 年及 1993 年制订的新翻胎国标 GB 7037—92 及 GB 14646—93。对翻新胎的质量控制正转向耐久性和高速性指标。作为过渡，对斜交胎还保留了胎面胶的物理机械性能要求应达到的指标。

随着交通运输事业的发展，对轮胎质量要求日趋苛刻，因此从发展来看对翻新胎或新胎要求应趋于一致，只是对翻新后的轮胎应按质量重新划定使用级别，以利用户选用。

9.7. 充气轮胎修补

轮胎在使用过程中，由于机械等原因导致损伤，损伤部位及程度又属于可修补范围时（各国均制订了轮胎修补标准，中国翻胎国标 GB 7037- 92 及 GB 14646- 93 亦详细列有修补要求与标准）可采取修补后继续使用。修补方法及要求随着轮胎的结构、规格、部位、损伤大小、损伤性质不同而不同，为便于说明，按修补方法大致可分为热修补、冷修补、热补洞、冷补垫几种类型。

9.7.1. 基本工艺

对损伤轮胎的损伤面清理、损伤部位的测量、损伤面的整理、涂胶浆及干燥、填补胶料、加补衬垫、硫化等工艺称基本工艺。

9.7.1.1. 损伤部位的清理　采取用水或溶剂清洗损伤部位割、磨、锉等方法除去损伤部位的污物及部分橡胶、骨架材料，并磨锉出新鲜表面。一般对损伤部位钢丝可用砂轮型磨头清理，对纤维及橡胶的清理用钢丝轮或氮化钨磨头、钉轮磨头清理。

损伤部位的打磨方法按图 9.4 进行。

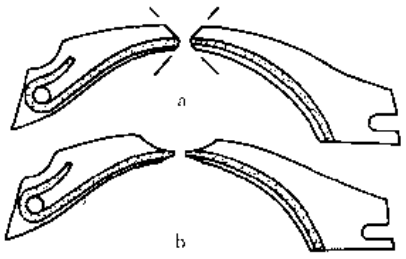


图 9.4　轮胎损伤部位打磨

a、错误；b 正确

打磨胶面粗度应按 3 号标准执行。

切忌磨面过热引起橡胶剧烈氧化冒烟、纤维烧焦、钢丝表面氧化变色导致失去可粘性。

9.7.1.2. 损伤面的测量　是在损伤面经清理后进行，应量取损伤部位骨架材料最大处尺寸如图 9.5 所示。

9.7.1.3. 损伤部位涂胶浆　应在损伤部位处理干净及磨锉后立即进行，防止新磨面氧化或吸附水汽，新磨出的钢丝面应在 15min 内涂以胶浆。为增加胶浆粘性可掺少量增粘剂，修补胶浆不可过浓。一般胶与溶剂比在

1∶(10～16)，使用水溶性胶浆应注意充分干燥后才可贴填胶。

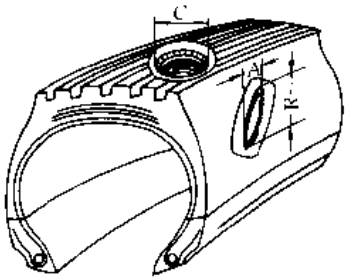


图 9.5 轮胎损伤部位尺寸测量办法

9.7.1.4. 洞口部位填补修补胶 以胎冠部穿洞性损伤为例如图 9.6 所示。补洞用的胶应为无污染橡胶，温度在 20℃以上的胶应填实且高于原胶面。为排出填胶中空气，必要时应埋棉帘线引气线。

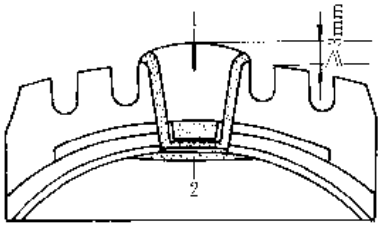


图 9.6 胎面损伤填胶方法
1—胎面胶；2—补洞胶

9.7.1.5. 轮胎修补部位加修补补强补垫 贴补部位如图 9.7 所示。对穿洞性损伤直径超过 6mm 以上时，即应加有骨架材料的补强衬垫。现修补用的垫，其规格及

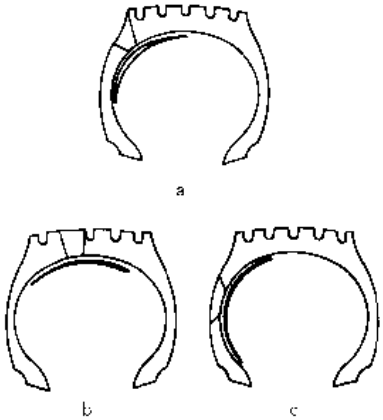


图 9.7 轮胎损伤部位修补垫的贴补位置
a. 胎肩的修补；b. 着地面的修补；c. 胎侧面的修补

所用材料品种很多，根据用途大致可分为：

(1) 适用于无内胎轿车胎及载重胎损伤直径在 15mm 以下者，其修补的补垫有各种纤维塞条、金属杆蘑菇垫、塑料杆蘑菇垫（为冷补型）。

(2) 适应斜交胎修补的各种十字垫（热冷两类）。

(3) 适应钢丝子午胎修补的钢丝扇形垫（补胎侧）及修补胎冠的矩形垫。

(4) 适应子午胎胎冠和胎侧修补的各种骨架材料为尼龙的矩形衬垫。

(5) 为适应各种工程轮胎多层骨架材料需修补的特点而选用的高强度、弯曲性能好的编织垫、翼形垫、蝶形垫、椭圆形垫（热补型）。

(6) 供冷补用的专用衬垫。

9.7.1.6. 修补衬垫的尺寸与层数的配置 由于轮胎规格、损伤部位、损伤尺寸、骨架材料各异，一般专售衬垫的公司或生产企业均按经验编制配垫施工表。国内外翻胎行业也提出过一些计算使用衬垫长度的经验公式，如前苏联提出的计算修补垫的长度和宽度公式。

(1) 矩形垫配垫长度

$$L=L_0+2b_1-2b_2+\varphi \qquad (9.9)$$

式中 L——配垫长度；

L_0——轮胎损伤洞口长度；

b_1——常数（一般为 8～15cm 视洞口大小而定，洞口大取大值）；

b_2——修补衬垫的层间差级（为补垫层数减 1），cm；

φ——与洞口所在部位有关的系数，（洞口在胎冠处为 0，肩部为 2，肩以下为 4 或 6、8、10，愈往下取值愈大），cm。

(2) 矩形及十字配衬垫宽度与长度经验公式

$$B=M+30+(m-1)\times 20 \qquad (9.10)$$

$$L=2B-(N/4-1)20\times M/50 \qquad (9.11)$$

式中 B——修补衬垫宽度，mm；

M——轮胎损伤处宽度，mm；

m——轮胎帘布层偶数序号；

L——修补垫长度，mm；

N——衬垫帘布的层数。

9.7.1.7. 补衬垫施工工艺

(1) 热补工艺 在轮胎损伤区域的胎体内层或胎冠胶层下打磨出比要补衬垫区域周边长 10～20mm（视轮胎补垫大小而定）的范围，经涂胶浆填补洞胶（填补洞胶工艺如图 9.6 所示）后加补垫其中心应对准胎体损伤部位中心（如图 9.7 所示）。衬垫贴补处应先贴一层 1mm 左右的补垫胶，经充分压实，无空气泡残留在衬垫与补胎胶之间（必要时应加排气棉帘线导出气泡），然后由局部修补硫化机在热及压力下硫化。一般中、小规格轮胎可在局部硫化机模腔内通入蒸汽，而在胎腔内加有充压缩空气的气囊以形成硫化压力。近年多用橡胶电热片夹于要修补部位，在胎腔内及轮胎外部加气囊充气形成硫化压力，而硫化模则改为充气袋捆缚式包住轮胎以求简化修

补设备。

(2) 热补洞、冷补垫工艺　对破损处填以补洞胶后用加热硫化方式进行修补。衬垫采取用化学胶浆常温粘接方法，其优点是由于衬垫不需加热硫化而大大简化了修补设备。大型工程胎气密层不需削除即可直接粘贴衬垫，因此在大型工程胎修补被广泛采用。

(3) 冷补工艺及材料　对穿洞损伤不大的轿车胎、载重胎、农用胎（一般洞伤直径在 5～10mm 以下，农用胎可达 50mm）可用各种橡胶或金属材料制成蘑菇状塞式衬垫进行修补。

修补工艺为：对伤洞处用专用工具进行清理及打磨成圆洞，涂以化学胶浆后将与伤洞相适应的衬垫插入洞中，粘合剂固化后将长出修补周边的垫杆除去，即可使用。

10.　胶乳制品[10.1～10.3]

胶乳是高聚物粒子在水介质中形成的稳定的胶体分散体系。以胶乳为主体材料制得的产品称胶乳制品。胶乳制品种类繁多，广泛用于日常生活、医疗卫生及气象探测等方面，在国民经济中占有一定的地位。按制造方法分，有浸渍制品、海绵制品、压出制品、注模制品和非纯胶制品等类型。其原料胶乳主要为天然胶乳。但随着高分子化学工业的发展，出现了各种合成胶乳。其中有的价格便宜，有的具有天然胶乳不能满足的特殊性能，因而使胶乳制品的原材料来源更为广泛，制品使用性能更加全面。

胶乳制品的生产已逐步实现机械化、联动化、自动化，并逐渐采用了电子计算机、原子辐射、远红外线加热等新技术。

用胶乳制造产品与用干胶制造产品相比有以下优点：

(1) 工艺流程简单，不需重型设备，易于配料加工，便于联动化、自动化生产。

(2) 胶乳在加工过程中，因橡胶分子没有受到机械的破坏作用，故使胶乳制品仍能保持高聚物原有的优良性能。

(3) 利用胶乳的特性可制造一些干胶不能制造或难以制造的产品。

当然，直接利用胶乳制造产品也存在一些问题。如胶乳的稳定性不易控制，不易补强，半成品的干燥和脱水比较麻烦等。一旦这些问题得到解决，胶乳工业将会以更快的速度向前发展。

10.1.　浸渍制品

10.1.1.　概　述

将模型浸入配合胶乳中，滞留适当时间后小心提起，便在模型表面形成均匀的胶膜，而后经硫化、干燥等处理，所得制品叫浸渍制品，这一工艺叫浸渍工艺。浸渍制品在胶乳工业中生产最早，应用范围最广，品种也较多。主要有气象气球、玩具气球、医用手套、检查手套、家用手套、工业手套、避孕套、奶嘴等。

胶乳制品的浸渍方法有直浸法、凝固剂浸渍法和热敏浸渍法三种。直浸法是将模型直接浸入配合胶乳中，慢慢提起，再对粘附在模型上的胶层进行干燥和硫化。直浸一次得到的胶模厚度通常在 0.05 mm 左右。该方法宜用于薄制品如避孕套的生产。凝固剂浸渍法是浸渍工业中应用最广的浸渍方法。模型先浸入凝固剂溶液，提起干燥后浸胶，达到预定的滞留时间后，慢慢提模后再干燥和硫化。该法获得的胶膜厚度约 0.2～0.8 mm。在热敏浸渍中，将胶乳与某种在升温后能引起胶乳胶凝的试剂（即热敏剂）配合，把模型加热到 50～80℃，并用直浸法浸渍。该法可获得的胶膜厚度约 1 mm，宜用于厚制品如橡皮奶嘴、假奶头等的生产。

浸渍设备主要包括浸渍制品用模型、浸渍槽、浸渍机及干燥与硫化设备。浸渍制品用模型可用木材、玻璃、陶瓷、铝合金等材料制成，以满足不同制品的要求。浸渍槽可用搪瓷、塑料、不锈钢或涂有防腐层的钢板制成，应附有夹套或其他形式的温度调节装置。最好配备易装卸的过滤筛，以便除去胶乳中的结皮和凝块。浸渍机有两种类型：一种是浸渍槽固定，模型可以上下移动；另一种是模型固定，浸渍槽上下移动。前者可节省动力，浸渍槽中的胶乳液面容易保持水平，因此应用很广。后者现已很少使用。模型的升降方法有手摇式、压缩空气式、油压推动式等。浸渍机的上下移动速度必须均匀稳定，并有一定的变速范围。近年来多采用连续式浸渍机，即全部操作从模型浸胶、卷边、干燥、硫化到脱模连续进行。干燥和硫化通常用热空气烘箱进行，热能来自于空气和蒸汽的热交换，或者直接来源于电热器。也可使用红外线干燥器，它最适于干燥非常薄的制品。

10.1.2.　胶乳气球

用胶乳制成且可充气膨胀的球状制品称胶乳气球。主要有气象气球、玩具气球、广告气球等。常采用天然胶乳或氯丁胶乳制造。生产方法有凝固剂浸渍法和热敏胶乳铸模法。主要用途为高空大气探测、广告、节日庆祝及儿童玩乐等。

10.1.2.1.　气象气球　分为测风（或测云）和探空气球两种，是一种简便、经济、飞行时间长的高层大气探测工具。用于探测大气温度、气压、湿度、风向等，提供气象资料以满足气象预报和军事方面的需要。常用天然胶乳或氯丁胶乳或二者并用来制造。天然胶乳成膜性好、湿凝胶强度高，物理机械性能也较好。氯丁胶乳的耐光、耐热、耐臭氧老化性及气密性比天然胶乳好，但耐寒性稍差。国外几个主要生产气球的国家都设有专门的研究和

生产机构。美国的Kaysam公司、前苏联的胶乳和胶鞋研究所、日本的气球制造所均为气象气球研究生产单位。中国自50年代开始研制各类探空和测风气球，60年代已形成了10号到200号的系列，80年代初研究开发出从10～1500g的新系列。新系列气球升空高度与国外同规格气球的水平相当，老化性能好。但是，就目前中国气象气球的综合技术、原材料质量等方面来看，还与先进国家存在着一些差距。

(1) 规格 气象气球规格有两种系列：一是按气球的公称质量分，以克为单位；二是按气球的原始直径厘米数分，以号为单位。目前，一般按新标准以克代号，如表10.1所示。

表10.1 气象气球规格

类型	规格 g	重量 g≥	球体长度 cm≥	球柄长度 cm≥	颜色	平均升速 m/min	平均升空高度 m
测风	10	10	16	4	红色、		
测云	30	30	31	6	黑色或		
气球	100	100	47	6	本色		
	300	300	118	8		≥350	20000
探空	500	500	170	10	本色	≥350	25000
气球	750	750	200	10	或棕	350～400	28000
	950	950	220	10	黄色	350～400	29000
	1200	1200	250	10		350～400	31000

(2) 配方 气象气球在升空过程中要经受高空中的低温、低压、臭氧、紫外线以及其他诸多因素的影响。如何在提高胶膜的耐寒、耐老化性能的同时使胶膜有足够的伸长率供其在升空中膨胀，这是配方设计中要考虑和研究的问题。其配方主要由胶乳和必须的助剂组成。所用胶乳为天然胶乳和氯丁胶乳。天然胶乳气象气球常用胺类防老剂，用量为1～2份。氯丁气球则用防老剂D和抗氧剂NBC进行防护，用量分别为2份和3份。硫化促进剂用二硫代氨基甲酸盐类，尤以锌盐为多，如乙基苯基二硫代氨基甲酸锌，用量为1～2份。美国氯丁胶乳气球应用超细硅酸镁作为补强填充剂，它赋予气球较高的模数，以满足地面操作的需要及防止气球升空过程中严重变形。无论是用天然胶乳还是氯丁胶乳，配方中都要加耐寒增塑剂，如癸二酸二丁酯、油酸丁酯等。气象气球的典型配方如表10.2所示。

浸渍法生产气象气球选用陶土凝固剂，配方如下：

氯化钙	18～24
陶 土	22～32
正丁醇	0.5
水	60～44

表10.2 气象气球配方(干质量份)

组 分	Ⅰ	Ⅱ
天然胶乳	100	
氯丁胶乳		100
稳定剂	0.15～0.3	0.2
硫黄	1.0	1.0
氧化锌	≥1.0	5.0
促进剂	1.0～2.0	2.0
防老剂	1.0～2.0	2.0

(3) 生产工艺 气象气球主要有两种生产方法。一是凝固剂浸渍法。是用配合胶乳浸渍，再对湿凝胶进行沥滤，利用该湿胶膜在硫化前具有塑性流动的特性，通过压缩空气充气定型而达到气球所要求的规格尺寸。二是热敏注模法(参见注模制品)。此法用配有热敏化剂的胶乳注入气球模型中，采用适当的涂布机构使胶乳均匀涂覆在模型内壁，加热使胶乳胶凝，然后取出凝胶膜进行沥滤、充气定型和硫化而得制品。浸渍法生产工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂→浸胶乳→沥滤→脱模→洗涤→涂粉→充气定型→硫化→检查→包装→成品。

10.1.2.2. 玩具气球 用天然胶乳制成，具有各种形状、包彩和图案字样，可以充气膨胀，以供儿童玩乐、节日庆祝及商业广告用的气球称玩具气球，俗称“小彩球”。美国、墨西哥、日本、荷兰、中国等都是玩具气球产量较大的国家。国外以供商业广告用为主，儿童玩乐为次。产品上大都印刷图案。美国和西欧地区多用套色机械印刷，日本则用网板印刷。从发展趋势看，气球形状仍以圆形为主，并在彩球表面逐步扩大生产印花、螺旋花纹、云彩花纹等，同时图案造型更多、更逼真。另外，玩具气球与其他玩具组合配套制品的前景看好。

(1) 规格品种 玩具气球品种繁多，规格上各生产厂家亦不尽相同。一般按形状分，有圆形、长形、节头形、叫泡、动物形等。习惯上，日本和东南亚地区生产扁形气球较多，美国和西欧生产圆形气球较多。

(2) 性能 其性能指标如表10.3所示。

表10.3 玩具气球物理机械性能

项 目	指 标
拉伸强度,MPa	≥16.67
扯断伸长率,%	≥800
扯断永久变形,%	≤16
老化系数(72℃×72h)	≥0.75

(3) 配方 玩具气球要求外观鲜艳，胶膜厚薄均匀，易吹，易缩。配方中要选用颗粒细小、不易沉降的有机颜

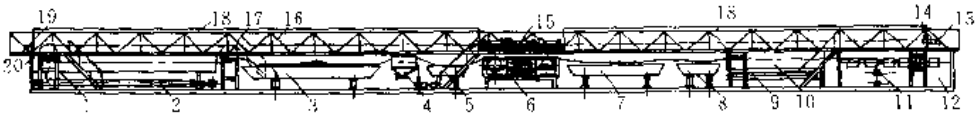


图 10.1　玩具彩球浸渍联动线示意图

1—主传动支架；2，9—风道；3，7—热水槽；4—脱模装置；5—酸洗槽；6—洗模装置；8—凝固剂槽；10—干燥室；11—浸渍槽；12—浸渍室；13，19—风机；14—淋花着色装置；15—卷边装置；16—栏杆；17—中间传动装置；18—干燥硫化室；20—机架

料，硫黄、氧化锌和促进剂应采用低剂量，可加入增塑剂（如锭子油、机油、邻苯二甲酸二丁酯等）以软化胶膜。其典型胶乳配方如下：

天然胶乳	100
硫黄	1.0
氧化锌	0.5
促进剂 TMTD	0.75
防老剂 D	1.0
二氧化钛	5.0
有机着色剂	2.0

浸渍用凝固剂配方为：

氯化钙	10～20
淀粉	0.5～1
桃胶	0.5～1
水	适量

（4）生产工艺　玩具气球采用玻璃或木模型，以凝固剂浸渍工艺制造。可用手工、半机械化或联动化进行生产其联动线示意图如图 10.1 所示。其工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂→干燥→浸胶乳→定型、淋花→干燥→卷边→干燥→浸隔离剂→脱模→硫化→清洗→干燥→检查→包装。

10.1.3.　胶乳手套

在胶乳制品中，手套占有重要的位置，它在浸渍制品中占总耗胶量的首位。如美国 60 家主要胶乳制品厂中，生产浸渍制品者占一半多，其中三分之二的厂家均有手套生产。中国上百家胶乳制品厂中，大多数也生产手套。

胶乳手套分医用手套、检查手套、家用手套、工业手套以及某些特殊用途的防护手套（如电工手套、防毒手套、防辐射手套、防腐蚀手套等）。它们广泛用于工业、农业、渔业、医疗卫生、服务行业、家庭生活以及军事工程上作为耐酸、耐碱、耐溶剂、耐电、耐油、防毒、防菌、防辐射等防护用具。

医用手套和检查手套在花色品种方面比较单调。而家用手套则不同，在手型结构上，掌部与腕部的宽窄、手指粗细以及统口边部都在不断变化花样，加上色泽、花纹以及衬里上的变化，其花色品种多样。防护手套则以其规格品种多样为特点，分为织物衬里和不带织物两种。

医用手套和检查手套生产联动线为立式链条传动环形线，而工业手套则多采用板框式水平环行流水线进行生产。

10.1.3.1.　医用手套　一般指医疗卫生用的橡胶防护手套，常用浓缩天然胶乳制造。产品必须无毒。分光面、麻面两种。

（1）规格　医用手套的规格如表 10.4 所示。

表 10.4　医用手套的规格

规　格	7	$7\frac{1}{2}$	8	$8\frac{1}{2}$	9	$9\frac{1}{2}$
长度①≥ mm	260	260	270	270	270	280
宽度②≥ mm	77±5	83±5	89±5	95±5	102±6	108±6
单层厚度≥ mm	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

① 指中指至腕口的长度。

② 指拇指根手掌处展平的宽度。

（2）性能　医用手套的性能如表 10.5 所示。

表 10.5　医用手套的性能

项　目	指　标
拉伸强度，MPa	≥24
扯断伸长率，%	≥750
300%定伸应力，MPa	≤3
热空气老化（100℃×22h）后	
拉伸强度，MPa	≥18
扯断伸长率，%	≥56
蒸煮 6 次（蒸煮条件 0.098MPa×30min）后	
拉伸强度，MPa	≥20
扯断伸长率，%	≥750

（3）配方　医用手套要求有足够的拉伸强度和伸长率，定伸应力不宜过高，且要耐热空气和蒸汽老化。因此除选用不含对人体有害保存剂的天然胶乳外，胶乳配方通常都采用低硫或无硫配合，以提高耐热老化性能。防老剂宜用耐热的仲胺类，它与不变色的酚类并用更佳。浸渍用的预硫化胶乳配方如下：

天然胶乳	100
酪素	0.5
氢氧化钾	0.1

促进剂（先加）	1
硫黄	0.3
氧化锌	0.3
硫脲	0.5
促进剂（后加）	0.5
硫黄（后加）	0.2
防老剂	1
羊毛脂	0.5

控制指标：总固体含量36%～38%，氯仿值三初～二中。

浸渍用的凝固剂有水基型和酒精型。水基型凝固剂配方如下：

氯化钙	11
淀粉	0.75
阿拉伯树胶	0.5
石炭酸	2.0
水	85.75

（4）生产工艺　医用手套以陶瓷模型用凝固剂浸渍工艺方法制造。可用半机械化或联动化进行生产。工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂→干燥→浸胶乳→沥滤→涂色、卷边→胶膜干燥→浸隔离剂粉水→脱模→水硫化→甩水、干燥→成品检查→包装。

该手套常用改性淀粉作隔离剂，但在手术后会给病人带来过敏症。近来出现了一种无粉手套。该手套是在表面浸上一层亲水性水凝胶聚合物（如聚丙烯酰胺凝胶）而起隔离和润滑作用。即在胶膜经过沥滤和酸、碱、水处理后，再浸入含有三价金属盐（如Al^{3+}）、交联剂和亲水凝胶聚合物的溶液中，然后干燥使水凝胶粘附于胶膜。这种手套很受欢迎。

10.1.3.2.　检查手套　是医疗卫生防护用的一次性胶乳手套，亦称“随用随弃”手套。其胶膜较薄，不分左右手，有大、中、小三种型号。80年代，由于爱滋病的蔓延，检查手套的生产得到了大量发展。从产品换代来看，它经历了滑石粉型——改性淀粉型　无粉手套型三代。生产无粉手套有卤化处理和水凝胶涂覆两种工艺方法，后一种方法前景更好。

（1）规格　分大、中、小三种规格，尺寸如表10.6所示。

表10.6　检查手套规格尺寸

型　号	宽度，mm	长度，mm	双层厚度，mm
L	110±10	≥230	≥0.16
M	95±10	≥230	≥0.16
S	80±10	≥230	≥0.16

（2）性能　要求穿戴方便，手感良好，操作灵活，符合有关医用制品的法规，其物理机械性能如下：

拉伸强度，MPa	≥21
扯断伸长率，%	≥700
100℃×22h热空气老化后	
拉伸强度，MPa	≥16
扯断伸长率，%	≥500

（3）配方　用离心浓缩天然胶乳作原料胶乳，所加配合剂要求对人体无毒无害。其胶乳配方原则类似于医用手套，如：

天然胶乳	100
氢氧化钾	0.2
硫黄	1.0
氧化锌	0.5
促进剂	0.5
防老剂	0.8
石蜡	0.5
羊毛脂	0.5

（4）生产工艺　检查手套用陶瓷模型以凝固剂浸渍工艺方法生产。所用设备一般为联动生产线。生产工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂→干燥→浸胶乳→沥滤→卷边→胶膜干燥→浸隔离剂粉水→脱模→硫化→干燥→检查→包装。

10.1.3.3.　家用手套　供家庭生活、饮食卫生工作防护用的手套称家用手套。一般分光里和绒里两种类型。采用天然胶乳以浸渍法制造。也可用聚氯乙烯或聚乙烯糊用树脂加增塑剂和相应的助剂配成的增塑糊，经浸渍、塑化制得。

（1）规格　一般有大、中、小三种规格，其长度大都在31cm左右。但在手型、式样，特别是在花纹方面琳琅满目，以适应市场需求。

（2）性能　其性能如表10.7所示。

表10.7　家用手套的性能

项　目		物理性能		耐洗涤剂性能
		常规	100℃×22h老化后	浸后
拉伸负荷，N/cm	≥	78	59	59
扯断伸长率，%	≥	600	500	500
400%定伸变形，%	≤	10		

（3）配方　家用手套常用离心浓缩天然胶乳作原料，浸渍用预硫化胶乳配方为：

天然胶乳	100
硫黄	1.5
氧化锌	0.5
促进剂	1.2
氢氧化钾	0.15

酪素	0.15
羊毛脂	0.35
防老剂	1.0
颜料	0.22
碳酸钙	10.0

控制指标：总固体含量44%以上，氯仿值 一中~二初。

植绒用的绒毛胶料配方为：

硫化胶乳	100
酪素	1.82
水	140~150
绒毛	56
CMC（羧甲基纤维素）	62

(4) 生产工艺　家用手套用陶瓷模型以凝固剂浸渍法生产。生产线可以是环形流水线或联动线（见图10.2）。工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂→干燥→浸胶乳→干燥定型→浸胶粘剂→植绒→干燥、浸热水、清洗→卷边→干燥→脱模→硫化→干燥→检查→包装。

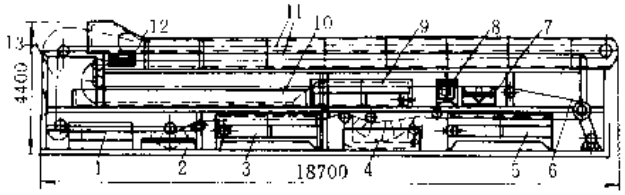


图10.2　立式家用手套生产设备

1—模型清洗装置；2—凝固剂浸渍装置；3—隧道式烘箱；4—胶乳浸渍装置；5—隧道式烘箱；6—冷却装置；7—胶粘剂浸渍装置；8—上绒装置；9—隧道式烘箱；10—清洗装置；11—卷边装置；12—隧道式烘箱；13—脱模装置

光里手套生产工艺较简单，但要进行表面处理，可用氯化处理或在手套表面涂覆树脂涂层等方法进行。

绒里手套的质量与绒毛的品质和上绒工艺有关。羊毛、腈纶、丝光人造丝、绵等均可作为绒毛材质，其中以棉质最好，腈纶次之。把绒毛加入胶乳中再浸渍上绒的方法现已不多用。将未干燥的光里手套浸一层胶粘剂，再用撒布、喷涂、振荡或静电等方法粘接一层干绒毛的上绒方法较好。通常以天然胶乳、接枝改性天然胶乳、改性丁腈或丁苯胶乳、交联型丙烯酸树脂乳液、乙烯-乙酸乙烯共聚乳液等作胶粘剂，其中又以交联型丙烯酸树脂乳液应用最广。用香精处理过的绒毛还可制成香型家用手套。

10.1.3.4.　工业手套　指作为接触普通酸碱或一般工业操作的防护用手套，分为带织物衬里、绒里和不带衬里三种。一般用天然胶乳作原料胶乳。对于供特殊用途的工业手套可用合成胶乳（如丁腈胶乳、氯苯胶乳、丁基胶乳等）为原料。

(1) 规格　根据不同用途有长袖、中袖、短袖及厚型、薄型和光面、麻面等各种花色品种。

(2) 性能　工业手套性能如下：

拉伸强度，MPa	≥19.6
扯断伸长率，%	≥700
600%定伸永久变形，%	≤12

酸处理后的性能（处理条件为68%硫酸 70℃×16h）：

拉伸强度，MPa	≥17.65
扯断伸长率，%	≥650

碱处理后的性能（处理条件为40%氢氧化钠 70℃×10h）：

拉伸强度，MPa	≥17.65
扯断伸长率，%	≥650

(3) 配方　工业手套浸渍用预硫化胶乳配方如下：

天然胶乳	100
硫黄	0.6
氧化锌	0.3
促进剂	0.35
防老剂	1
硫酸钡	1
羊毛脂	适量
稳定剂	适量

控制指标：总固体含量48%~52%，氯仿值三中~三末。

浸渍用凝固剂配方为：

氯化钙	30~36
淀粉	1.74~2.4
桃胶	0.61
新洁尔灭	0.0109~0.0218
甘油	1.74~3.43
水	适量

(4) 生产工艺　工业手套用陶瓷模型以凝固剂浸渍法生产。浸渍用胶乳为配合胶乳或预硫化胶乳，生产线为半机械化或联动化生产线。不带衬里的工业手套生产工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂→干燥→浸渍胶乳→干燥→浸热水→卷边→干燥→涂隔离剂→脱模→硫化→干燥→检查→包装。

带织物衬里的工业手套生产时，需先将模型套衬里，经涂胶干燥后，再进行胶乳浸渍工艺过程。在胶乳中加橡胶粉末可制得麻面花纹手套，加绒毛或用其他方法上绒可制得绒里手套。现在还采用积层加工方法生产特殊用途的工业手套。如以天然胶乳作衬底，外浸一层很薄的具有特殊性能的氯丁胶乳，可制得耐溶剂、耐酸碱、耐老化性能好的氯丁积层工业手套。其制作的关键是保证二层胶膜之间粘合牢固。

10.1.3.5.　其他胶乳手套　随着合成材料的发展，

人们希望在更复杂、更苛刻的介质中使用保护手套以及为了操作方便、使用舒适等原因，先后出现了各种各样的手套。

(1) 丁腈手套 由丁腈胶乳采用凝固剂浸渍法制得。该手套具有突出的耐油性能，用作与各种油类和脂类物质接触的防护。分光里和衬里两类。每类一般有特大、大、中、小四种规格。其性能指标为：

拉伸强度，MPa	≥14.7
扯断伸长率，%	≥14.3
300%定伸永久变形，%	≤16

生产工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂→干燥→浸胶乳→定型→沥滤→干燥→浸脱模剂→脱模→浸隔离剂→干燥→检查→包装。

(2) 聚氨酯胶乳工业手套 由聚氨酯胶乳制得，能耐二甲苯、三氯代乙烯等溶剂，耐腐蚀性比丁腈手套好。另外，聚氨酯与氯丁橡胶和丁腈橡胶具有较好的粘接性，采用积层工艺可制得能发挥各胶料优越性的产品。

(3) 防毒手套 俗称66型手套。采用凝固剂浸渍法浸渍丁基胶乳而制得。具有良好的抗撕裂性能和优异的气密性能。用作抗御化学毒品对人体的毒害。生产工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂→干燥→浸丁基胶乳→修补→浸热水→干燥→套衬里→浸丁基胶乳→干燥→卷边→脱模→半成品修补→低温干燥→硫化→热水处理→干燥→检查→包装。

(4) 长臂氯丁手套 由氯丁胶乳采用凝固剂浸渍法制得。具有良好的气密性和耐酸碱、耐老化性能，是防氟渗透的佳品。生产工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂→干燥→浸配合氯丁胶乳→沥滤→干燥→卷边→脱模→硫化→干燥→检查→包装。

(5) 丁基尼龙衬里手套 以丁基胶乳为主要原材料，采用凝固剂浸渍法制得。具有良好的抗撕裂性、气密性和化学稳定性。适用于化工、建筑、印染、养殖、制盐等行业中保护操作人员手部免受伤害。生产工艺流程如下：

模型→浸热水→浸凝固剂→干燥→浸丁基配合胶乳→定型→沥滤→干燥→套纤维手套→淋热水→抹下→纤维面浸胶乳→干燥→卷边→干燥→硫化→脱模→干燥→检查→包装。

(6) 防射线手套 以天然胶乳为主要原材料，加入含铅配合剂和其他配合剂，采用凝固剂浸渍工艺制得。用于射线实验室或实验箱的工作人员防护射线。生产工艺流程如下：

模型→浸凝固剂→干燥→浸渍复衬胶→热定型→浸渍含铅胶乳→定型→浸渍复衬胶→沥滤→卷边→干燥→脱模→水硫化→干燥→检查→包装。

(7) 绝缘手套 是电工用于低压安全操作的防护用品，高压操作的辅助安全用具。有良好的耐电性能和极低的吸水性，以及足够的强度、弹性和耐磨性。可分为大、中、小三种规格，长度在350～420 mm之间，双层厚度1.9～2.3 mm。耐电性能要求高压品在5 min内不被12kV交流电压击穿，低压品在1min内不被3kV交流电压击穿，最大泄漏电流必须在12mA以下。目前多用陶瓷模型以直浸法或离子沉积法制造。用直浸法生产的产品电绝缘性较好，但浸渍次数多，生产效率低。离子沉积法生产效率高，半成品中的凝固剂必须尽量沥滤干净，且配合剂要少用吸水性物质，以免影响电绝缘性。其生产工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂→干燥→浸胶乳→干燥→沥滤→卷边→干燥→脱模→硫化→干燥→检查→包装。

(8) 夹色积层家用手套 首先将手套模型浸塑溶胶或胶乳以形成一层薄的透明胶膜，经干燥胶凝后，再浸入用低沸点溶剂为介质的颜料分散体中形成着色胶膜。干燥后再浸胶形成较厚的胶膜。这样就制成了着色部分夹在透明胶膜与手套主体胶膜之间的式样新颖的夹色积层家用手套。

(9) 聚乙烯醇抗腐蚀手套 是利用聚乙烯醇对有机溶剂有较高的抗腐蚀性和其具有很好的成膜性能的特点，用浸渍法生产的劳动保护手套。先将浓缩的聚乙烯醇与甘油进行混合（在有夹套加热的容器中进行），经耐热管道输入到装有加热控制器和搅拌器的浸渍槽中，通过多次浸渍，浸得所要求厚度的手套，经干燥后制得制品。

(10) 聚氯乙烯手套 又称塑料薄膜手套。在棉布衬里上浸渍聚氯乙烯增塑糊而制得。有平口、罗口两种型号。此种手套具有良好的耐磨、耐撕裂、耐酸碱和耐机油性能，价廉物美，用作工矿企业、渔业等一般性防护用品。生产工艺流程如下：

模型→套棉毛布衬里→浸PVC增塑糊→塑化→脱模→剪边→检查→包装。

10.1.4. 避孕用具

10.1.4.1. 避孕套 系圆筒形薄膜制品，为男用避孕器具。具有质地柔软，弹性好，透明度高，无泄漏等优点。其花色品种多样，且发展快，深受用户喜爱。一般用天然胶乳以直浸法制造。近年来又研究出许多用其他高分子材料制造的避孕套，如聚氨酯避孕套。

(1) 品种规格 避孕套一般分大、中、小三种规格，如表10.8所示。由于对产品结构等方面研究较多，避孕套出现了许多新品种，概括起来有二类：①防滑脱避孕套；②有印刷图案避孕套；③头部涂有水溶性润滑剂，其余部分涂有疏水性润滑剂的避孕套。此外，还可添加香精、颜料以提高避孕套的外观质量和商品价值。

表 10.8　避孕套规格尺寸

规　格	长度，mm≥	宽度，mm	质量，g
φ35	160	55±2	1.4
φ33	160	52±2	1.2
φ31	160	49±2	1.0

(2) 性能　避孕套的物理性能和爆破性能如表 10.9 所示。测试方法按 ISO 4074 进行。

表 10.9　避孕套的拉伸性能和爆破性能

项　目	拉伸性能		爆破性能			
	拉伸强度 MPa≥	扯断伸长率 %≥	爆破容量，dm^3≥ φ35	φ33	φ31	爆破压力 kPa
制造之日起 12 个月	17	650	17	15	13	≥1.0
制造之日起 12～18个月	15	650	13	12	11	≥0.9

(3) 配方　由于避孕套在使用时直接与人体接触，因此配方中除选用不含五氯苯酚钠等有毒助剂的优质天然胶乳外，各种配合剂也必须无毒，防老剂还要求是非污染型的。为了使制品柔软而又有一定弹性，硫黄、促进剂、氧化锌的用量要适中。各种配合剂的颗粒要细，易于分散。浸渍用胶乳配方如下：

天然胶乳	100
硫黄	1.2
促进剂 PX	0.35
促进剂 ZDC	0.1
干酪素	0.25
扩散剂	0.15
平平加 O	0.10
防老剂 264	1.0
氧化锌	0.65
氨水	适量

(4) 生产工艺　避孕套用玻璃或不锈钢模型直接浸渍配合好的天然胶乳来生产。生产线为联动化生产线(见图 10.3)，其工艺流程如下：

模型清洗→干燥→冷却（30～50℃）→模型熏蒸汽（浸渍室内相对湿度保持在 90%以上）→第一次浸胶（胶温 28～35℃）→干燥→冷却→熏蒸汽→第二次浸胶→卷边→干燥→浸氨水（45～65℃）→水压脱模→收集半成品→离心脱水→整理→成品干燥→电检→包装→成品。

产品常用硅油做隔离剂以提高透明度。用半自动化或自动化机械进行密封包装，同时注意装潢设计。电检合格的产品仍需作充水、充气爆破试验，以保证使用时绝对安全。

近年来研究出用其他高分子材料制造的避孕套，如：

(1) 聚乙烯醇避孕套　该产品薄而有吸水性，润湿性良好，耐老化性亦好，和皮肤接触无异物感。用平均聚合度为 1400～2500 的聚乙烯醇，加入适量增塑剂（如甘油），以浸渍法成膜，经热处理即成。

(2) 聚氨酯避孕套　在聚氨酯聚合物的溶液和硬化剂溶液中交替浸渍，可制得厚度为 10～20 μm 的聚氨酯避孕套。它有薄而均匀，针孔少，透明性好，耐老化等优点。

(3) 乙烯和醋酸乙烯共聚物避孕套　用模型在乙烯和醋酸乙烯共聚物的溶液和悬浮中浸渍，经干燥可制得厚度为 0.06～0.08 mm 的避孕套。制品不需硫化，也不用隔离剂。

10.1.4.2.　避孕隔膜　又称避孕帽或子宫帽。为女性避孕用具，是以天然胶乳与钢丝弹簧组成的扁圆形薄膜制品。其使用方法需经医生指导。它的性能执行企业标

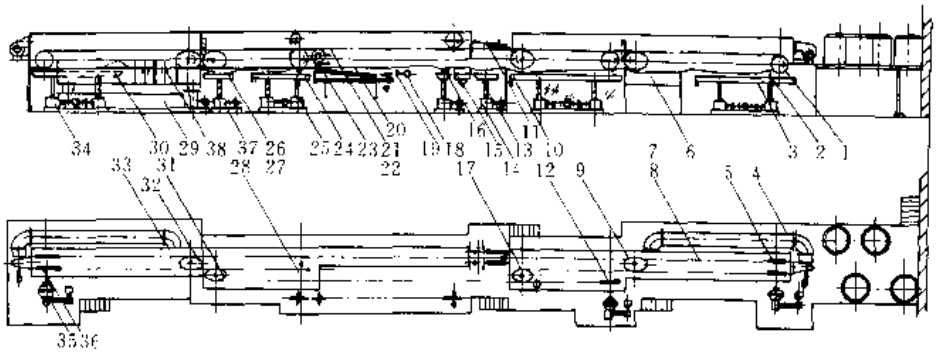


图 10.3　避孕套浸渍-电检“一机化”设备示意图

1—不锈钢模型；2—主链条；3—一、三次浸胶槽装置；4—上热风循环（后）；5—后链轮；6—冷却装置；7—保温柜；8—排管；9—后斜轮；10—二次胶槽装置；11—卷边；12—中后链轮；13—热水槽；14—升降机构；15—洗模水槽；16—洗头槽装置；17—中后斜轮；18—脱模装置；19—废品脱模装置；20—卷取装置；21—导轨；22—刷链条装置；23—电检信号寄存装置；24—隔离剂槽；25—升降机构 1500；26—电检水槽；27—电检查装置；28—中前链轮；29—下热风循环；30—沥滤水槽；31—中前斜轮；32—前斜轮；33—上热风循环；34—升降机构（6000）；35—主传动装置；36—前链轮；37—单位散热器；38—电热远红外线

准，一般指标为：

拉伸强度，MPa	≥17.6
扯断伸长率，%	≥700
600%定伸变形，%	≤10
老化系数（70℃×72h）	≥0.85

其生产工艺流程如下：

模型准备→浸渍硫化胶乳→干燥→第二次浸胶→干燥→第三次浸胶→卷边→干燥→脱模→定型→泡洗→干燥→检查→包装。

10.1.5. 其他浸渍制品

10.1.5.1. 胶乳球胆 是体育用品配套产品，可用于足球、篮球、排球、橄榄球等。有变形小、弹力大、气密性好等优点。用木质或铝合金模型、天然或丁基胶乳配合胶乳、离子沉积法、半机械化进行生产。然后与干胶膜压球嘴粘合。生产工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂(硫酸钙型)→浸胶乳→定型(室温放置1 min后用90℃以上的热水浸泡4 min)→脱模→水洗、沥滤（25℃×2h）→水硫化（90～95℃×60min）→干燥→配嘴→检验→成品。

10.1.5.2. 胶乳奶嘴 是婴儿哺乳用具。其形状为奶头形，表面光滑，胶膜较厚，柔软而富有弹性，无毒(符合食品卫生法中的规定)，透明度好。配方中一般选用不含对人体有害保存剂的离心浓缩天然胶乳以及各种无毒配合剂。硫黄、促进剂、氧化锌用量要适中。用碳酸锌代替氧化锌可提高制品的透明度。一般不用或只用1份防老剂264。多用玻璃或铝模型，以凝固剂浸渍法或热敏化胶乳浸渍法生产。后者较常用，其工艺流程短，沉积速度快，生产效率高且能改善操作卫生条件。常用的热敏剂有硝酸钙、聚乙烯甲基醚、聚醚缩甲醛等。热敏化胶乳可用预硫化胶乳或配合胶乳配制。用低氨、中等模数的预硫化胶乳可提高制品的透明度，而用配合胶乳则使制品的柔软性较好。用热敏化胶乳浸渍法生产奶嘴的工艺流程如下：

模型清洗→模型预热［(70～80)℃×5min］→浸热敏化胶乳（20～30s）→卷边和干燥→脱模→沥滤→干燥→硫化→干燥→表面处理→检查→包装。

10.1.5.3. 胶乳指套 系用于医疗检查和工农业等方面的手指防护套。分医用指套、工业指套和农业指套，结构上有伞形和非伞形两种。其性能执行企业标准，指标为：

拉伸强度，MPa	≥19.6
扯断伸长率，%	≥750
600%定伸变形，%	≤16
老化系数（70℃×72h）	≥0.75

胶乳指套用天然胶乳以凝固剂浸渍法制造。可采用医用手套和工业手套胶乳配方分别生产医用指套和工业指套。例如工业指套配方：

天然胶乳	100
平平加O	0.1
氢氧化钾	0.1
防老剂D	1.0
硫 黄	1.2
氧化锌	0.5
促进剂TMTD	1.0

控制指标：总固体含量为47%～48%，氯仿值二末～三初。

其生产工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂→干燥→浸预硫化胶乳→干燥→卷边→脱模→水洗→硫化→干燥→检查→包装。

10.1.5.4. 医用气囊导管 是用于腔内泌尿外科手术的一种带气囊的新型导液管。有止血、冲洗、导尿等多种功能。其式样规格较多，如单腔、双腔、多腔等。性能指标执行企业标准。要求材质无毒，刺激性小，表面光滑。用天然胶乳凝固剂浸渍工艺经多次积层而制得。所用模型可用不锈钢或铝材等制作，设计上需做些巧妙的安排。其生产工艺较复杂，目前一般以手工半机械化生产为主，工艺流程如下：

模型→浸凝固剂→干燥→浸胶乳→干燥→浸胶乳→干燥→上气囊→浸胶乳→干燥→脱模→沥滤→硫化→干燥→检查→包装。

10.1.5.5. 防潮套 又称炸药袋，用于矿山、筑路等行业进行爆破作业时装放炸药。其能防止水分渗透，使装入套内的物料保持干燥状态。由天然胶乳采用直浸法制得。

10.1.5.6. 胶乳气门芯 是自行车、力车胎气门嘴密封用品。其气密性好，使用方便。由天然胶乳采用凝固剂浸渍法制得。

10.1.5.7. 76型食管细胞采集器 用作早期诊断食道喷门癌，采集细胞做病理分析。该产品无丝网，气囊体积小，单腔管外径小，对受检者刺激性小。由天然胶乳采用凝固剂浸渍法制得。

10.1.5.8. 滴管皮头 又称吸水球，是各种滴管移液管的配套产品，将其安装在玻璃管上，用作吸取液体。由天然胶乳采用凝固剂浸渍法制得。

10.1.5.9. HSG-79型面具 又称隔绝式化学生氧防毒面具。该产品由各种组合件（橡胶件、塑料件、金属件等）组装而成，可供化工、冶炼、石油、消防等部门受过专门训练的人员在有毒气体环境中佩戴，以进行工作抢救之用。

10.1.5.10. 胶乳雨衣 用作工矿企业防水工作服和民用雨衣。有轻便、柔软等特点。由天然胶乳采用刮胶法制造。

10.1.5.11. 胶乳胶圈 俗称橡皮筋，广泛用于各

行业及家庭生活中箍扎小件物品。有伸长率大、回弹性好的特点。由天然胶乳采用凝固剂浸渍法制得。

10.1.5.12. 云彩游泳帽　用于游泳、淋浴、美容等。以天然胶乳为主要原材料，用凝固剂浸渍法制造。其生产工艺流程如下：

模型→浸凝固剂→浸胶乳→翻板→停放→浸色胶→干燥→脱模→硫化→干燥→检查→包装。

10.1.5.13. 回肠膀胱腹壁集尿装置　俗称尿袋，用于泌尿系统患者手术后需在肠道、膀胱造口排尿的病人集尿。有防止尿液倒流和造口漏液的功能。以天然胶乳为主要原材料，采用凝固剂浸渍法制得。

10.2. 海绵制品

10.2.1. 胶乳海绵

胶乳海绵是一种低密度的多孔橡胶材料，亦即橡胶质的连续气泡体，有弹性高、能吸收震动、耐压缩疲劳、承载性好、舒适耐久等优点。可分为模型制品和非模型制品二大类。模型制品包括垫类海绵（又分带芯栓、不带芯栓和针芯海绵三种）和平板类海绵，主要用于车辆座垫、靠垫、高级家具以及室内装饰。非模型制品主要用于纺织物涂布及地毯海绵衬垫。

胶乳海绵以天然胶乳、丁苯胶乳、氯丁胶乳或丁腈胶乳为主体材料，用邓禄普法或塔勒莱法生产。后一种方法生产过程高度自动化，产品质量好。

胶乳海绵的应用已从座垫发展到汽车工业、航空业、化学工业、医疗器械、冷冻工程以及隔音、防震、隔热、生活卫生和体育用品等许多方面。成为生产、生活的重要用品。它所耗用的胶乳占整个胶乳总量的 39%左右。

10.2.1.1. 性能　胶乳海绵是多孔的连续气泡体，每立方厘米海绵体积中约含有 $1.5\times10^4\sim2\times10^5$ 个气孔，且充满了空气，使胶乳海绵具有重量轻、体积大、缓冲性能优良和富有弹性、能在变形后迅速复原的特点，且有较好的耐蠕变和抗永久变形的能力。其物理机械性能如表 10.10 所示。

表 10.10　胶乳海绵的物理机械性能

项　　目	指　标
密度，g/cm³	60～220
拉伸强度，kPa	20～150
硬度（邵尔 A），	6～50
老化系数（70℃×96h，按硬度变化）	1.1～1.4
回弹性，%	75～95
永久变形（25 万次压缩 50%），%	<7.5
压缩永久变形（−40℃下），%	0～20
体积热容率，kJ/(m³·K)	670
热导率（发泡 3 倍），W/(m·K)	0.039

10.2.1.2. 品种　分为模型制品和非模型制品两类。模型制品又分五种：

（1）单面使用的组合件　其顶面平滑、底面有巢孔，可以有各种规格、形状和硬度，主要用于整体家具件。

（2）双面使用的组合件。

（3）巢孔板材　用于手工造形的部件。

（4）海绵平板　用于人工造形的壁材料及扶手垫、座垫、靠垫、跪垫等。

（5）针芯孔海绵　可双面使用，两面都有针芯状孔，用于床垫、枕垫及各种人工造形件。

非模型制品有衬里海绵、涂布海绵等，主要用于纺织物涂布胶乳和地毯用海绵衬垫等方面。

10.2.1.3. 生产方法　目前生产胶乳海绵最常用的方法有邓禄普法和塔勒莱法。

（1）邓禄普法　1929 年英国邓禄普橡胶公司提出用硅氟化钠来胶凝泡沫胶乳的办法，完整地形成了邓禄普方法。该法是在液态胶料中加入皂类起泡剂和泡沫稳定剂，用机械起泡、化学胶凝剂胶凝，然后经硫化、洗涤、干燥而制成海绵。又称机械打泡法、迟缓胶凝法。用此法可间歇或连续生产。其工艺过程如下：

将原料胶乳进行除氨和熟成→加入各分散体→再熟成→将胶乳送至起泡机头并使之与空气按比例均匀混合而起泡→注入氧化锌和硅氟化钠→再在模型中进行胶凝、硫化。

邓禄普法对原料胶乳的要求较高：

a. 总固体含量高，55%以下时不易制得泡沫结构均匀的海绵制品。

b. 为阴离子型胶乳，pH 值为 10～11 较宜。

c. 湿凝胶强度高。

d. 胶乳颗粒大，粒径分布广，适应高浓度胶乳的流动性。

e. 粘度适当。

一般用天然胶乳、丁苯胶乳作原料胶乳。还可利用氯丁胶乳的阻燃性制成阻燃海绵，利用丁腈胶乳的耐油性制得耐油海绵。

常用的起泡剂有脂肪酸的铵皂和钾皂，如油酸铵、蓖麻油钾皂、油酸三乙醇胺等。泡沫稳定剂有三类：季铵皂和三甲基铵内酯，如溴化十六烷基三甲基铵、溴化十六烷基吡啶盐等；胺类，如三亚乙基三亚甲基胺、三亚乙基四胺等；蛋白质类，如酪素、动物胶等。

迟缓胶凝剂有硅氟化钠、硅氟化钾、钛氟化钠等。需用球磨机、胶体磨、砂子磨等制成浓度为 15%～25%的水分散体，加入到泡沫胶乳中。

（2）塔勒莱法　系 1936 年由塔勒莱提出，并成功地得到发展。早期是把发泡剂加到胶乳中进行化学起泡，然后冷冻凝固，经硫化、干燥等工序制得海绵。但这样发泡不易控制，工艺上也受限制。后来在此基础上加以改进，

即先以机械法部分起泡，将这种发泡倍数小的胶乳注入密闭的模型中，进行真空膨胀使之充满模型，再迅速冷冻使空气-乳清体系成为具有一定机械强度的主体网状结构的冰体，此后，通入二氧化碳使橡胶-乳清体系胶凝，最后进行硫化、洗涤和干燥而得海绵制品。这样避免了通常化学胶凝易出现的破泡、塌泡、脱层等缺陷发生。

塔勒莱法生产海绵所用的胶料中，一般要加增稠剂，加大粘度至400mPa·s以上以稳定泡沫。胶乳的表面张力要求不高于40mN/m (40dyn/cm)。可加入冷敏剂（如明胶等动物胶）使泡沫胶乳在较低的温度下能迅速定型。该法的胶乳胶凝机理为：通入的二氧化碳与胶乳中的氨反应生成碳酸铵，碳酸铵与氧化锌互相作用生成可溶性碳酸锌氨络合物，该络合物可与橡胶粒子表面的脂肪酸皂反应生成不溶性锌皂，从而使胶乳胶凝。

该法生产的海绵泡沫结构均匀，气孔直径大小一致，产品密度低、弹力高。同时，生产中工艺流失少，机械化程度高，是一种较先进的工艺方法。但由于其模型、设备复杂，投资大以及频繁地加热与冷却而使能耗大等原因，使得塔勒莱法未能得到广泛的工业应用。到目前为止，世界上采用邓禄普法生产胶乳海绵仍占多数。

10.2.1.4. 生产工艺

(1) 胶乳的配制 通用型胶乳海绵一般采用天然胶乳、丁苯胶乳或二者并用作为主体材料，特殊性能的胶乳海绵则多用氯丁胶乳或丁腈胶乳。总的说来，要求胶乳总固体含量高，粘度小，化学稳定性适中。

天然胶乳以离心浓缩法胶乳最佳，膏化法胶乳次之。因一般浓缩法天然胶乳的氨含量在0.7%左右，这样高的氨含量在制造海绵过程中会带来许多不利影响（如需要多加胶凝剂、泡沫稳定性差、泡孔结构粗糙以及氨大量挥发影响操作环境卫生等），因此需要把胶乳的氨含量降低到0.2%～0.25%左右。常用甲醛法和搅拌吹风法除氨。前者除氨速度快，但甲醛的刺激味大，同时胶乳易产生凝胶块；后者去氨速度慢。也可以直接采用低氨胶乳生产海绵。天然胶乳海绵的胶料配方中硫黄用量较大，约2～3份；用超速促进剂二硫代氨基甲酸盐与噻唑类并用作促进剂；用3～5份氧化锌作活性剂，要求氧化锌纯度高、粒度细、含铅量低，以免使泡沫不稳定。宜用非污染型防老剂，用量比一般胶乳制品多1～2倍。为降低成本，可根据需要加入填充剂，如滑石粉、陶土、碳酸钙、脲醛树脂、酚醛树脂、聚氯乙烯树脂等。

丁苯胶乳可以单用或与天然胶乳并用来制造海绵。要求丁苯胶乳粒径大，总固体含量高，粘度低，pH值在10左右，表面张力为3.3～3.5Pa，结合苯乙烯含量为25%左右，与天然胶乳并用时，丁苯胶乳用量一般为40%～70%。胶料配方中，硫黄、促进剂、活性剂、防老剂的种类和用量基本与天然胶乳海绵相同。丁苯胶乳海绵的弹性和强度稍低于天然胶乳海绵，但耐老化性能较好，且生产成本低，很有发展前途。

氯丁胶乳海绵一般用2～15份氧化锌作硫化剂；用二丁基二硫代氨基甲酸钠、硫脲和邻苯二酚等作促进剂；可根据需要选用污染型和非污染型防老剂；石蜡、凡士林等可作为泡沫孔壁的润滑剂，以降低泡沫孔壁的内粘性，并能提高海绵的回弹性、降低压缩永久变形。氯丁胶乳海绵具有良好的耐燃性、耐油性和耐化学药品性，常用于船舶床垫、座垫、经常需要用蒸汽消毒及清洗油污的医院用床垫和火车轴润滑油托等。

丁腈胶乳海绵配方与天然胶乳相似，多用EZ和MZ并用作促进剂。它有极好的耐油性和耐溶剂性，常用于耐油制品及地毯背衬。

胶乳海绵所用胶料配方如表10.11和表10.12所示。

表10.11 天然胶乳海绵配方

原材料名称	纯胶海绵	地毯海绵	耐热海绵	填料海绵
天然胶乳	100	100	100	100
硫黄	2.7	2.7		2.7
促进剂M	1.8	1.2	1.5	1.2
促进剂PX	1.2	1.7		1.2
促进剂TMTD			5.0	
硫脲			3.0	
防老剂DBH	0.75	0.75		0.75
防老剂MB	0.75	0.75	2.0	0.75
滑石粉				20
废胶末		100		
软皂	1.7	2.7	0.5～1.0	1.0
泡沫稳定剂			0.2～0.5	
氧化锌	3.0	3.0	5.0	3.0
硅氟化钠	0.9	0.9	1～2	1.1
氢氧化钾	0.1～0.2	0.1～0.2		0.1～0.2
硫酸铵	1.5	1.7		1.8
胰酶				0.05

胶乳海绵所用胶料有两种配制方法。一种是把硫化剂、促进剂、防老剂等先加入胶乳中，熟成24～72h，然后加入起泡剂起泡，最后加入氧化锌和胶凝剂。此法多用于纯胶海绵。另一种方法是在起泡时把起泡剂、硫化剂、促进剂相继加入，最后加入氧化锌和胶凝剂。此法多用于填料海绵。

(2) 胶乳起泡 胶乳起泡有机械打泡法和真空发泡法两种。

a. 机械打泡法 按所用设备不同又分为间歇打泡法和连续打泡法。

间歇打泡法最常用的设备是霍伯特（Hobart）打泡机。该机利用笼状搅拌子的高速搅拌，使空气与胶乳混合均匀而起泡。网笼和盛胶乳的容器一般用不锈钢或铝制

表 10.12　合成胶乳海绵配方

原材料名称	丁苯海绵	氯丁海绵	丁腈海绵
丁苯胶乳	100		
氯丁胶乳		100	
丁腈胶乳			100
油酸钾	0.6		0.5
硫黄	2.5	2.0	2.0
氧化锌	3～5	7.5	5.0
促进剂 EZ	1.0		
促进剂 MZ	1.0		2.0
促进剂 CA		2.0	
促进剂 TP		2.0	
促进剂 BZ			0.5
防老剂 SP	1.0		
防老剂 D		2.0	
防老剂 2246			2
三乙基三亚甲基三胺			1.5
凡士林		3.0	
泡沫稳定剂		0.1	
硅氟化钠	4	1	2
硅氟化钾		1	
滑石粉	20		20
多聚磷酸钠	0.4		

造。搅拌子的转速分快、中、慢三档，网笼每公转一周，其自转约二周。起泡开始时快速搅拌，当达到所需的体积时降低转速以使泡沫均匀。然后改用中速搅拌并加入氧化锌、胶凝剂，再用慢速搅拌并注模。不同的胶乳，其粘度、总固体含量、乳化类型不同，起泡速度也不一样，需根据具体情况加入不同用量的起泡剂。该法灵活性大，适于生产品种多、规格不大的海绵制品。

连续打泡法常采用奥克斯（Oakes）连续打泡机。用胶乳泵把胶乳连续打入打泡机内，并压入温度适当的空气，在机头的高速搅拌和剪切作用下使空气与胶乳混匀，并在短时间内起泡。该机的生产能力的 200～900kg/h 胶乳，胶料在机内停留时间约数十秒。本法效率高，起泡速度快，泡孔均匀，密度稳定，胶料损耗少，废品率低，适于生产大批量、大规格的海绵制品。

b. 真空发泡法　即用总固体含量高的胶乳，按常规配入的起泡剂和其他助剂，不需除氨和熟成，直接用机械打泡膨胀到 3～4 倍后计量注入密闭模型中，抽真空到 0.084～0.095MPa，使模内的低倍数泡沫胶乳膨胀而充满模型。

(3) 泡沫胶乳胶凝　有三种胶凝方法。

a. 迟缓胶凝法　即在胶乳起泡并匀化后加入氧化锌，同时加入迟缓胶凝剂（如硅氟化钠）使泡沫胶乳缓慢胶凝。

b. 热敏化胶凝法　即在胶乳中加入热敏化剂（如锌氨络合物），在一定的温度下使泡沫胶乳胶凝。

c. 冷冻胶凝法　即在密闭模型中真空发泡的胶乳急剧冷冻（约 -34℃），然后通入二氧化碳气体使之胶凝。

(4) 胶乳海绵的模型及注模工艺　胶乳海绵的模型多用铝合金或不锈钢制造。用邓禄普法生产海绵，其模型比较简单，通常只分模盖和模底。较厚的制品模盖采用有芯栓的结构。芯栓的形状以结构简单、表面光滑、便于脱模为原则，常用圆锥形。用塔勒莱法生产海绵时，模型比较复杂。模具以铝浇铸或焊接而成，整个模体结构必须非常严密，以便于真空操作。模型分内外二层，外层铝板中有细长的通道，沿模型纵向平行循环，用于高速热传导，同时附有管路通向内层，以便抽真空和通入二氧化碳气体。整个模体固定在一对平行可升降的压力板上，以确保在高度真空和冷热骤变时不变形。为了保温，在压力板上加有橡胶保温层。上下二个分模上有数千个直立和倒立的针芯。海绵制品有收缩现象，设计模型时应根据不同制品的不同收缩率情况相应放大。一般长宽收缩率在 7%～14%范围内，厚度收缩率在 5%～8%范围内。

泡沫胶乳在注模前，模型必须处理干净。厚制品带芯栓的模盖需均匀喷涂隔离剂，如甘油加水或聚乙烯醇溶液。模型温度要适中，过高时制品表面易出现气泡、硬皮，过低时易出现皱皮或松皮。注模时要以平稳的速度注入模型一端或中部，然后振平，并在胶凝出现前迅速加盖，且加盖要准确，盖下后不得再移动。塔勒莱法自动计量注模，不需涂隔离剂，模温也为自动控制。

(5) 工艺流程　胶乳海绵制品一般采用邓禄普法间歇或连续生产，工艺流程如下：

天然胶乳→去氨→熟成→加配合助剂→起泡→加胶凝剂→注模→定型→硫化→脱模→沥滤→干燥→检查→包装。

10.2.1.5.　性能测试　胶乳海绵的软硬程度及其在外力等因素作用下的变形关系到产品的使用寿命和使用舒适感。为控制其质量，主要考核海绵的硬度、恒定压缩永久变形及动压缩疲劳等物理机械性能。硬度按 ISO 2439 和中国 HG-1195 规定测试，恒定压缩永久变形按 ISO 1856 测试，动压缩疲劳按 ISO 3385 测试。

10.3.　压出制品

指在静压力或外加压力的作用下使胶乳通过压出口得到实心或空心的凝胶，再经加工而成的胶乳制品。主要有胶乳胶丝和胶乳胶管。

10.3.1.　胶乳胶丝

通常指用压出法生产的弹性橡胶线状制品。是通过

细小的压出嘴，将配合胶乳压入凝固剂池，使胶乳胶凝，再经洗涤、干燥、硫化而得制品。胶乳胶丝主要用于纺织业，如各种松紧带、运动器材、紧身内衣、袜口等。主要生产方法为压出酸凝法，也有热敏胶凝压出法和溶融纺丝法。

10.3.1.1. 规格性能 胶丝的规格以2.54cm（即1 in）的内胶丝并排的支数表示。有20～125支内的多种规格，但以30～90支内居多。其性能指标如表10.13所示。

表10.13 压出法胶丝性能(ISO 4088)

项 目	标准产品	高伸长产品	高模量产品	高耐热产品
扯断伸长率，% ≥	500	700	500	500
拉伸强度，MPa ≥	30	30	30	30
滞后损失，MPa (Schwartz法)	1	1	1.5	1
70℃×14d老化后的拉伸强度保持率，% ≥	50	50	50	50

10.3.1.2. 配方 胶乳胶丝可用天然胶乳、氯丁胶乳、聚异戊二烯胶乳、丁腈胶乳、聚氨酯胶乳等来制造。天然胶乳因综合性能好而使用最多。用天然胶乳和丁腈胶乳并用可制得耐汗水腐蚀胶丝，可改善胶丝的低温回弹性能。

胶乳胶丝对原材料胶乳要求严格。胶乳总固体含量应大于60%，非胶组分的含量要少，以降低胶丝的永久变形。多用离心浓缩天然胶乳和膏化天然胶乳。配合后胶乳的总固体含量控制在50%～55%，粘度在40mPa·s左右。粘度过高，则杂质和凝胶块不易沉降和过滤，气泡也不易逸出，易堵塞压出嘴；粘度过低，压出速度太快，则胶凝效果不好。

配合胶乳所用粉状配合剂必须充分研磨成分散体，粒度尽可能细，分散要好，防止堵塞压出嘴。硫黄可以分散体或胶体硫黄的形式加入，用量不超过1.5份，细丝可用低硫或无硫配合。促进剂多采取并用，以噻唑类促进剂为主并用二硫代氨基甲酸盐，可提高胶丝的弹性模数。氧化锌用量一般2～3份，最多可达5份，以提高胶丝的定伸应力，但要注意避免生成过多的锌氨络合物而降低了胶乳的稳定性。防老剂常用抗氧剂CA与防老剂DBH并用，用量1～2份。胶丝要求柔软且永久变形小，填充剂用量要少。表10.14和表10.15列举了天然胶乳和氯丁胶乳胶丝的配方。

10.3.1.3. 生产工艺 胶乳胶丝的生产需经过从压出到干燥卷取中的一系列工艺过程，采用多嘴联动设备来进行，其示意见图10.4。

表10.14 天然胶乳胶丝配方

原材料名称	1#	2#
天然胶乳	100	100
氢氧化钾	0.1～0.3	0.1～0.3
酪素	0.1～0.2	0.1～0.2
硫黄	1.2	1.0
氧化锌	3.0	3.0
促进剂MZ	1.2	1.2
促进剂BZ		0.8
促进剂TMTD	0.5	
防老剂DNP	0.5	0.5
防老剂DBH	1.2	1.2
钛白粉	2.0	5.0
酞青蓝	0.02	0.005
液体石蜡		0.8～1.0

表10.15 氯丁胶乳胶丝配方

原材料名称	1#	2#
氯丁胶乳	100	100
氧化锌	15.0	8～10
硫黄	1.0	
二苯硫脲	2.0	
防老剂	2.0	2.0
促进剂TP		1.0
陶土		2～3
二氧化钛	10.0	
烷基磺酸钠	0.25	
硅酸钠	1.5	0.5～1.0
乙二胺	0.25	

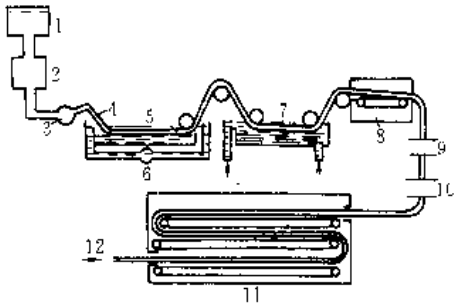


图10.4 胶乳胶丝生产过程示意图

1—高位槽；2—调节器；3—集流腔总管；4—压出嘴；5—凝固槽；6—泵；7—水洗槽；8—烘箱；9—涂粉；10—并带；11—干燥和硫化箱；12—二次硫化

胶乳胶丝的生产工艺流程如下：

天然胶乳→预硫化（或配合、熟成）→过滤→压出→胶凝→水洗→涂隔离剂→干燥→硫化→卷取→检查→包装。

（1）胶乳的配制 是指胶乳预硫化或者配合熟成。

需先用甲醛去氨法或搅拌吹风法将天然胶乳的氨含量降低到 0.3%左右，以提高初凝状胶丝的胶凝强度及防止产生使配合胶乳不稳定的锌氨络合物。胶乳的预硫化一般在 70℃时加配合剂于胶乳中进行热处理至氯仿值三级左右。胶乳的配合熟成则在胶乳加入配合剂后，再在室温或 35～40℃下静置一段时间，以改善胶丝的压出性能，降低凝胶的自粘性。上述两种胶料都要静置停放 2～6d，经过滤后才能用于压出。

(2) 压出、胶凝　该工艺是利用压缩空气或静压力使配合胶乳由一毛细管喷嘴以一定的速度压出并凝固而成胶丝的过程。压出嘴可用玻璃、白金、镍、不锈钢、陶瓷等材料制成，目前多用玻璃压出嘴。凝固剂一般用 20%～60%的乙酸或 10%～20%的盐酸。生产中要不断地往凝固剂槽中补充酸液或碱液，保持其浓度恒定。也可用热敏化胶乳压出胶丝，然后在热水中使胶乳胶凝，或者用蒸汽或热水使压出嘴保持一定温度，让胶乳经由压出嘴受热凝固。

胶丝的粗细和均匀度与诸多因素有关，一般按下式控制

$$D=22.15R^2d_m\sqrt{\frac{ht}{Ld_tSZ}}$$

式中　D——胶丝直径，cm；

R——压出喷嘴毛细管半径，cm；

d_m——配合胶乳的密度，g/mL；

h——配合胶乳的液面高度，cm；

t——配合胶乳的总固体含量，cm；

L——喷嘴毛细管长度，cm；

d_t——胶丝密度，g/cm³；

S——胶丝传动线速度，cm/s；

Z——配合胶乳粘度，mPa·s。

通过上式调节各参数，可用同一喷嘴生产一定范围内的几种规格的胶丝。

(3) 洗涤、沥滤　胶乳凝固成丝后进入热水槽进行水洗和沥滤，以除去凝固剂和胶丝内部的水溶性物质，同时使湿凝胶丝进一步脱水硬化。热水槽温度控制在 70～80℃左右。随后进入碱液（或酸液）槽中和残余的酸液（或碱液），继而进入流动热水槽漂洗。然后通过隔离剂（加滑石粉或碳酸钙）槽，再引入干燥硫化柜中干燥、硫化。

(4) 干燥、硫化　胶丝的干燥与硫化可同时在干燥柜中进行（一次硫化法），也可以先干燥卷取后，再进行硫化（二次硫化法）。细丝多用一次硫化法。干燥柜的前段为干燥段，温度在 70℃左右，后段为硫化段，温度为 120～130℃。粗丝则用二次硫化法。胶丝从干燥柜出来只是部分硫化，需将其放入热水中泡洗一段时间，再放入硫化罐中硫化，最后干燥。干燥、硫化的热源一般为蒸汽或热空气。

用以上方法生产的是单根胶丝。为了便于纺织，现在多以并带形式生产胶丝。胶乳压出成丝后，经过 70～80℃干燥，然后浸于石蜡或无水硅胶的分散液中，使其表面形成一层液膜，然后集束成带，并进行硫化处理，这样就生产出带状胶丝，称并带胶丝。也可利用胶丝半干燥状态下的自粘性并带或用胶粘剂并带来生产并带胶丝。并带胶丝有成卷省事、使用时不会打结等优点而被广泛采用。

10.3.1.4.　性能测试　胶乳胶丝的测试与其他胶乳制品差别较大。除测试拉伸强度和扯断伸长率等常规物理性能外，更为重要的是测试支数（直径）、预定伸长下的应力（Schwartz 值和 Schwartz 滞后值）和定伸负荷伸长等指标。ISO 2321 详细规定了其试验方法。

10.3.2.　胶乳胶管

胶乳胶管系指用胶乳生产的管状制品。常用天然胶乳以热敏压出法生产，也可用凝固剂浸渍法生产。

10.3.2.1.　规格性能　胶乳胶管包括输血胶管、输液导管、听诊胶管等。输血胶管的规格和性能分别列于表 10.16 和表 10.17。

表 10.16　输血胶管的规格

规格，mm（内径×外径）	内径，mm		壁厚，mm	
	基本尺寸	极限偏差	基本尺寸	极限偏差
2×4	2.0	±0.2	1.0	±0.2
3×5	3.0	±0.3	1.0	±0.2
4×6	4.0	±0.3	1.0	±0.2
5×7	5.0	±0.3	1.0	±0.2
6×9	6.0	±0.3	1.5	±0.2

表 10.17　输血胶管性能

性　能	老化前	老化后（70℃×72h）
拉伸强度，MPa	≥19.6	≥17.6
扯断伸长率，%	≥700	≥650
600%定伸永久变形，%	≤12	
耐蒸煮性能（饱和蒸汽 0.0981MPa×30min）	蒸煮 12 次不发粘	

10.3.2.2.　配方　胶乳胶管配方中一般用一级离心浓缩天然胶乳，胶乳中不得含有对人体有害的保存剂如五氯酚钠等。配合剂要求无毒、硫化效果好、耐蒸煮老化，用硫黄作硫化剂；以秋兰姆类和噻唑类并用作促进剂，以使制品有较平坦的硫化曲线和良好的耐老化性能；用碳酸锌作活化剂，以提高制品的透明度；常用锌氨络合

物作热敏化剂，也可用有机高分子热敏剂，如聚乙烯甲基醚、聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚硫醚、聚有机硅氧烷等。用锌氨络合物配制的热敏胶乳具有胶凝温度高、凝胶性能好的优点，但胶乳稳定性差，压出速度慢。用有机热敏剂配制的热敏胶乳，其胶凝温度低、胶凝速度快且均匀，可以提高压出速度和产品质量。但在贮藏和使用过程中，要注意控制配合胶乳的温度，以免胶凝。胶乳在进行热敏化配合前，可适当加些非离子型表面活性剂如平平加O等，以提高胶乳的稳定性。胶乳胶管的配方如表10.18所示。

表10.18 胶乳胶管配方

原材料名称	1#	2#	3#
天然胶乳	100	100	100
平平加O	0.03		0.8～1.0
扩散剂NF			0.55
酪素		0.1	
甲醛			适量
硫黄	0.8	1.0	1.87
氧化锌		0.75	1.5
碳酸锌	1.0		
促进剂TMTD		0.7	
促进剂PX			1.0
促进剂EZ	0.4		
促进剂DM	0.6	0.5	
氯化铵	1.0	1～2.5	
聚乙烯甲基醚			1.5

10.3.2.3. 生产工艺 胶乳胶管常用压出工艺生产，也可用凝固剂浸渍法生产。浸渍法生产的胶管透明度、管壁均匀度及工艺性能均较好，早期用浸渍工艺只能生产较短的胶管，后来发明了连续浸渍工艺，即用琼脂或具有类似琼脂性能(热溶冷凝)的合成材料加上凝固剂作芯型，可连续浸渍生产长度不限的胶管。此外，马来西亚以热敏法连续压出天甲胶乳（甲基苯丙烯酸甲酯接枝天然胶乳）制造胶管。其优点是在管壁减薄的情况下，胶管仍保持适当的韧度。天然胶乳压出法生产胶管的工艺流程如下：

胶乳配合→胶乳预硫化→停放过滤→与热敏剂等配合→压出→沥滤→半成品预干燥→硫化→干燥→检查包装。

(1) 胶乳的配制 压出胶管一般用预硫化胶乳。用软水把原料胶乳稀释至总固体含量为55%左右后，加入稳定剂、硫黄、促进剂、氧化锌或碳酸锌，然后用水浴加热，搅拌，预硫化胶乳至氯仿值三初，冷却，停放，最后加热敏化剂，过滤，再停放，方可进行压出，亦可用配合胶乳熟成后加热敏化剂压出。

(2) 压出、沥滤 一般用静压法压出胶管。胶乳置于高位槽中，从上而下流入带有夹套的压出嘴，夹套内通热水，胶乳受热敏化而胶凝脱水，在静压力作用下连续压出胶管。胶乳胶凝速度要适中，过快则压出速度慢或完全压不出，过慢则胶管出现竹节现象甚至冲浆。压出的胶管接入盛装清水的盆中，一边压出，一边沥滤。再移入流动水槽中继续沥滤5～6h，内壁用水冲洗2h以上，以除去胶管中对医疗有妨碍的各种水溶性物质。

(3) 干燥、硫化 胶管在50～60℃的热风循环干燥柜或洞道干燥室内进行干燥至透明为止，然后硫化。硫化的方法有水硫化法、蒸汽硫化法和热空气硫化法。最后可用氯化或溴化法对胶管进行表面处理。

10.4. 铸模制品

铸模制品是指用铸模法生产的胶乳制品。铸模法是用特定的模型使胶乳在其内表面沉积一层凝胶而制得制品的方法。铸模法应用很广，既可制造中空和实心胶乳制品，又可制造硬质胶制品。如防毒面具、鞋、靴、玩具、探空气球、生物标本等。

10.4.1. 概 述

铸模工艺的模型材料多用石膏和金属材料。石膏宜选用吸附胶乳水分能力强、强度高、表面加工光滑的品种。其成本低，适于生产形状复杂、数量较少的制品。金属材料可用铝或镁合金，但不能含有铜和锰，以免影响制品的性能。用金属材料制作的模型需厚度均匀，以利于均匀传热，从而保证制品的厚度均匀。金属模型比较耐用，制得的产品重现性好，但制品收缩率大，适用于制作橡胶含量高的制品。当然，也可以用橡胶、塑料及带面带涂覆层的其他材料来制作模型。

铸模法的成型方法有中空成型、旋转成型和浇注成型三种。中空成型是在模型内腔注入胶乳，使胶乳在模型内腔壁面按一定的形状形成凝胶，到一定时间后倒出余胶，再经干燥硫化而得制品。石膏和金属模型均可应用于中空成型。旋转成型是按照制品的厚度要求，将胶乳计量后注入模型，然后让模型做二维以上旋转，并加热到所需的胶凝温度而成型。取出后，利用湿凝胶膜的可塑性进一步充气膨胀，可制得比原模型尺寸大得多的薄制品。浇注成型是将胶乳注入阴阳模之间使其胶凝而成型。

铸模制品所用胶料为热敏胶乳或配合胶乳。热敏胶乳即加有热敏化剂的胶乳。常用的热敏化剂有锌铵盐、胰酶、有机热敏化剂等类型。金属模型多用热敏胶乳进行生产。配合胶乳即加有常用配合剂的胶乳，多用于石膏模型。因石膏有吸水性，故胶料配方中应避免使用水溶性促进剂。同时，胶料中不宜使用酪素类胶乳稳定剂，以免影响成膜速度和干燥速度。

10.4.2.　多孔模型配合胶乳铸模制品

多孔模型一般用精细的石膏粉兑一定比例的水制造（一般为 1∶2）。为了便于制品脱模，模型应制成两部分或更多部分，且留有充注孔。配合胶乳由胶乳和配合剂组成，其配制方法与一般胶乳制品基本相同，并可加入大量填充剂，以制成各种硬度的产品，同时降低了生产成本。主要产品包括广告陈列品、玩偶等。其生产工艺比较简单。即将配合胶乳注模，停放一定时间以便得到所需形状和厚度的沉积物，然后从模型中倒出余胶，经干燥和硫化即得制品。用多孔模型配合胶乳铸模工艺可生产软质胶制品和硬质胶制品，所用胶乳配方如表 10.19 所示。

表 10.19　石膏模型注模用胶乳配方

原材料名称	软质胶制品	硬质胶制品
天然胶乳	100	100
平平加 O		适量
硫黄	1.5	50.0
促进剂 EZ	1.0	5.0
氧化锌	1.5	5.0
硫酸铝	0.8	
陶土		100

10.4.3.　金属模型热敏化胶乳铸模制品

此种铸模制品是指用热敏化胶乳注入金属模型中，加热使胶乳胶凝成型而制得的胶乳制品。如探空气球、防毒口罩、无缝球胆等。

10.4.3.1.　防毒口罩胶膜

（1）配方

天然胶乳	100
硫黄	1.0
促进剂	1.0
硫酸铵	3.0
氧化锌	1.0
防老剂	1.0
颜料	0.03
软水	适量

（2）胶料配制　将离心浓缩天然胶乳用一层纱布过滤，并称取所需用量，然后在搅拌下依次加入硫黄、促进剂、防老剂、颜料、氧化锌、硫酸铵和软水等，再搅拌 5min 过滤待用。

热敏胶控制指标：总固体含量 50%±2%，凝胶点 8～17s，pH>8。

（3）生产工艺　模型洗净、合好后，放斜，安上胶环，用配合好的热敏胶乳注模。停放一定时间后再放入热水中使胶乳热敏化而胶凝，取出冷却。然后启模，取出带内膜的半成品，置于冷水槽中浸泡，经硫化干燥后脱模。最后进行表面处理。

10.4.3.2.　热敏化探空气球　其生产方法的原理参见气象气球（10.1.2.1.），其胶料配方只是需要在热敏剂上进行专门工作。生产工艺简单介绍如下。

按成品所需规格取一定数量的热敏化配合胶乳注入模型内，模型沿互相垂直的二个方向旋转（即公转和自转），同时浸入一定温度的热水中或放入热空气中加热，使胶乳在模型内壁上均匀分布并胶凝；再把胶凝后的球体从模型中取出，经泡水沥滤后按一定直径充分定型；最后硫化、干燥而制得气球。

用这种方法制得的气球球壁厚度均匀，球柄较小，便于施放操作。同时，可用较小的模型制得较大的气球，生产完后不留底胶、气球单耗胶量少。但对模型内表面的光洁度要求较高，厚度要均匀一致，因此模型造价较高。目前只有日本已工业化生产。

10.5.　其他胶乳制品

胶乳在其他方面应用很广（如胶粘剂、涂料、纸加工、地毯加工、无纺布等），是生活中不可缺少的高分子材料。就胶乳的消耗量来说，主要用于非橡胶工业部门。

10.5.1.　胶乳胶粘剂

胶乳胶粘剂是聚合物在水介质中的分散体，具有成本低、不燃烧、污染小、粘度低等优点。广泛用于制鞋、建筑、包装、密封、地毯背衬等方面。但有初粘性差，固化慢，粘合强度低，耐水性差等缺点。其主要包括天然胶乳胶粘剂、氯丁胶乳胶粘剂、丁腈胶乳胶粘剂、丁苯胶乳胶粘剂、丁吡胶乳胶粘剂等类型。

10.5.1.1.　天然胶乳胶粘剂　天然胶乳是最早用作胶粘剂的原材料之一。其胶粘剂有总固体含量高、稳定性好、成膜性好、初粘性好等优点。但对极性大的纤维或表面能低的塑料粘合性差，且耐老化、耐油、耐化学药品性能亦较差。一般选用离心浓缩天然胶乳，加入适量的增粘剂（如多萜树脂等）调配而成。为提高其耐热、耐老化性能，可采用需要硫化的胶粘剂配合。主要类型及配方如下。

（1）陶瓷砖用胶粘剂配方（干重量份，下同）

天然胶乳	100
甲基纤维素	适量
膨润土	10
表面活性剂	1.0
石膏	130～200
增粘树脂	20

（2）胶鞋围条用胶粘剂配方

天然胶乳	100
硫黄	0.5
防老剂	1.5

渗透剂	1.0
氧化锌	0.5
促进剂	0.5
羧甲基纤维素	0.1

(3) 汽车内装饰用胶粘剂配方

天然胶乳	100
羧甲基纤维素	2.0
防老剂	2.0
陶土	50
古马隆树脂	20

(4) 纸和皮革粘合用胶粘剂配方

天然胶乳	100
酪素	15
氧化锌	2
硫黄	2
促进剂 BZ	1
防老剂 DNP	1
分散剂	0.5

(5) 天然胶乳压敏胶粘剂配方

天然胶乳	100
氢氧化钾	0.5
防老剂 2246	2
氧化锌	0.5
硫黄	0.5
促进剂 MZ	1.65
促进剂 EZ	0.41
α-蒎烯多萜树脂乳液	100
非离子型表面活性剂	0.5

10.5.1.2. 氯丁胶乳胶粘剂 氯丁胶乳作为胶粘剂除了具有胶乳胶粘剂的一般特点外，还因为它的橡胶分子结构均一、易结晶、带有极性基团，所以胶膜即使不经硫化也有较高的内聚力，且与极性被粘物的亲和性好，耐老化性、耐燃性、耐油性、耐化学药品性也较好。其用途很广，如用于铝箔与聚乙烯薄膜的层合、装饰板与木板的粘合、鞋底的粘合等。它的配方中，氧化锌用量为5～25份，防老剂2份。为了调节胶粘剂的浓度、便于涂刷，可加入滑石粉、陶土、碳酸钙作填充剂。为了增加粘着性，可加入萜烯树脂、香豆酮茚树脂、松香树脂等。多元共聚的羧基氯丁胶乳含有活性基团，可以在室温下通过金属氧化物或反应性树脂进行交联，提高其内聚力和粘着力。不同用途的氯丁胶乳胶粘剂配方如下（干重量份）。

(1) 通用型氯丁胶乳胶粘剂配方

氯丁胶乳	100
表面活性剂	适量
氧化锌	10
防老剂	2
萜烯-酚醛树脂	35
液态萜烯树脂	50

(2) 铝箔与聚氯乙烯粘合用胶粘剂

氯丁胶乳	100
氧化锌	15
防老剂	2
酪蛋白	15～25
硅酸钠	0.25
铬酸钾	适量
消泡剂	适量

(3) 制鞋用氯丁胶乳胶粘剂配方 其基本配方如表10.20所示。

表10.20 制鞋用氯丁胶乳胶粘剂基本配方

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
氯丁胶乳 LDR 503	100	100	40
氯丁胶乳 LDR 403			60
平平加O	1.0	2.0	1.0
氧化锌	5.0	5.0	5.0
古马隆树脂	30～50		30～50
萜烯树脂		30～50	
陶 土		0～20	10～20
轻质碳酸钙	0～30		

(4) 羧基氯丁胶乳压敏胶粘剂配方

氯丁胶乳 400型或750型	100
氧化锌	3～10
非污染型防老剂	2
萜烯-酚醛树脂	25～75
氧（杂）茚树脂	10～30

(5) 可硫化的氯丁胶粘剂配方

氯丁胶乳 LDR 503	100
平平加O	0.5～2
渗透剂 JFC	0.5～1
氧化锌	5～25
防老剂D	1～2
促进剂 CA	1～2
促进剂 D	1～2
硫黄	0.5～2
增粘树脂	10～20
增稠剂	3～5

10.5.1.3. 丁腈胶乳胶粘剂 丁腈胶乳具有很强的极性，且耐油、耐热性能较好，其作为胶粘剂主要用于织物加工、纸加工等。丁腈胶乳与酪素、酚醛树脂、聚酯树脂以及松香衍生物配合能制成多种胶粘剂，若用羧基丁腈胶乳则粘接效果更佳。丁腈胶乳中加入大量的酪素后能作为聚氯乙烯薄膜与尼龙、人造丝或纸张的胶粘剂；加入酚醛树脂能制得浸渍用的胶粘剂；加入聚酯树脂可制得用于铝箔、木材、皮革、钢材等的自身胶粘剂，亦可粘合棉布与天然橡胶、毡呢与聚氯乙烯。低分子量的丁腈胶乳还可制成压敏胶，或者作为蜡纸、金属箔、透明纸等

的涂胶材料。

10.5.1.4.　丁苯胶乳胶粘剂　丁苯胶乳是产量最大、品种最多的合成胶乳，作为胶粘剂其极性小，粘接强度也较差。但因价格便宜，常用作胶粘剂的基材。它在纸加工业上用量最多，其次是塑料、织物加工、帘线浸渍和建筑行业。在丁苯胶乳中加入松香、古马隆树脂、多异氰酸酯可提高其粘合性能。在其大分子中引入羧酸基团制得的羧基丁苯胶乳能提高粘着性能。用于纸加工和织物加工的丁苯胶乳胶粘剂配方如下（干重量份）：

丁苯胶乳	100
酪朊酸钾	2
硫黄	1
氧化锌	2
促进剂	3
防老剂	1
水	6
增稠剂	适量

10.5.1.5.　丁基胶乳胶粘剂　丁基橡胶以溶剂溶解后再乳化即制得丁基胶乳。该胶乳中橡胶分子不饱和键少，化学惰性高，具有良好的耐寒、耐油、耐老化性和气密性。其作为胶粘剂主要用于织物加工和包装业，如用于粘接聚酰胺织物的丁基胶乳胶粘剂配方（重量份）为：

丁基胶乳	29.6
氧化锌	0.3
间苯二酚	2.4
甲醛	3.9
水	63.8

10.5.1.6.　丁吡胶乳胶粘剂　丁吡胶乳是丁二烯-苯乙烯-乙烯基吡啶三元共聚胶乳。由于它的橡胶分子上含有极性很强的吡啶基，故其粘着性能很好。它对人造丝和合成纤维的粘着力显著高于天然胶乳和其他合成胶乳。可用于轮胎帘线浸渍和粘接以尼龙、聚酯等合成纤维作基材的橡胶制品。用于织物浸渍的丁吡胶乳胶粘剂配方（重量份）如下：

丁吡胶乳	10.68～11.24
环氧树脂	0.23～0.3
酚醛树脂	0.84～0.97
亚甲基双苯二异氰酸酯	0.57～0.71
甲醛	0.46～0.53
金属化合物	0.003～0.006
水	适量

10.5.1.7.　聚醋酸乙烯乳液胶粘剂　聚醋酸乙烯及其共聚物的乳液是乳液胶粘剂中最重要的品种。由于它具有粘接强度大、耐久性好、粘缝富有弹性、无毒、无气味等优点，其用途较广，主要用于粘合纤维素质材，如木材、纸制品等。该胶粘剂中除高分子乳液外，还含有增稠剂、增塑剂、溶剂、填料、消泡剂和防腐剂等配合剂。增稠剂有聚乙烯醇、甲基纤维素等。加入溶剂能提高乳液胶粘剂的稠度和粘性，一般用氯化烷烃、芳烃或酯类溶剂。常用邻苯二甲酸二丁酯作增塑剂，能提高胶膜的柔性和耐水性。填料可分树脂、惰性颜料和淀粉衍生物三类。醇类化合物和硅油是有效的消泡剂。此外，还可加入甲醛、苯酚等作为防腐剂。该胶粘剂配方如下（重量份）：

水	50
聚乙烯醇	5
粘土	10
聚醋酸乙烯乳液	31
邻苯二甲酸二丁酯	3.5
防腐剂	0.3
消泡剂	0.2

10.5.1.8.　聚丙烯酸酯乳液胶粘剂　该胶粘剂具有优良的耐老化、耐溶剂和耐水性能，且低温弹性好。其应用很广，如粘贴壁纸、粘合木材等。目前，聚丙烯酸酯压敏胶粘剂前景更好。其配方中除胶乳外，还包括活性剂、增粘剂、消泡剂等。例如粘贴壁纸用的胶粘剂配方如下（重量份）：

丙烯酸酯胶乳	100
活性剂 A	0.14
活性剂 B	0.50
增粘剂	0.60
消泡剂	0.2
氨水	适量

10.5.2.　胶乳涂料

涂料系指涂覆在物体表面能形成保护膜或装饰膜的一类工程材料，又称“油漆”。胶乳涂料是以胶乳为主要成膜物质的涂料。它具有无溶剂、毒性小、不易燃等优点，而且能赋予涂料本身良好的弹性和屈挠性、耐水性、耐化学腐蚀性及耐候性。主要用作建筑物室内外墙壁的涂料，也可用作石料、混凝土、灰渣板、木板、金属等的表面涂料。但由于用水作为分散介质，故存在抗冻性差、不能在低温下施工、成膜速度慢、光泽性差等缺点。常用的胶乳为天然胶乳、丁苯胶乳、聚醋酸乙烯乳液、聚丙烯酸酯乳液等。常用的配合剂包括乳化剂、稳定剂、分散剂、增稠剂、填充剂、硫化剂、促进剂、防老剂等。配合的关键是涂料的稳定性，需先在胶乳中加入适当的稳定剂或抗凝剂，再加入其他配合剂。常用碱类、阴离子表面活性剂、酪素、明胶、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺等作保护剂。该涂料涂覆方法有刷涂、辊压和喷涂等。

10.5.2.1.　建筑用内墙涂料　主要指聚醋酸乙烯乳液类。它的涂膜是多孔而透气的，有一定的耐酸碱性。另外，含有 60%苯乙烯的丁苯胶乳亦可作内墙涂层；其涂膜有优越的耐洗擦和耐磨性能。

（1）聚醋酸乙烯乳液内墙涂料配方

二氧化钛	250
白垩粉	70

羟基乙基纤维素	45
乙基羟基乙基纤维素	10
偏磷酸钠	10
重晶石	100
有机汞杀菌剂	3
85/15 醋酸乙烯-二乙基丙烯酸酯共聚物	232
丁基乙二醇醚	20
水	270

(2) 丁苯胶乳内墙涂料配方

50%丁苯胶乳	100
锌钡白	300
二氧化钛	50
陶土	150
甲基纤维素	7.0
五氯酚钠	2.0
油酸羟基乙胺	3.0
乙醇	3.0
松油	1.5
磷酸三丁酯	5.0
湿润剂	5.0

10.5.2.2. 外墙涂料 可用醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚乳液(乙丙乳液)、苯乙烯-丙烯酸共聚乳液(苯丙乳液)等原材料制备。乙丙乳液涂料以水为溶剂,安全、无毒、不易燃,施工简便,既能涂刷又能喷涂、滚涂,工效高,造价合理,涂膜的老化性能、耐污染性能、盖底力及装饰感较好。苯丙乳液涂料对水泥砂浆衬地粘接良好,硬化速度较快,且耐龟裂性、防水性优良。其粘度大,可塑造出凹凸花样。另外,以氢氧化铝为骨架材料时有自行灭火的功能。

(1) 乙丙乳液外墙涂料配方

乙丙乳液	100
氨水	1
乙二醇	8
氧化锌	15
硫酸钡	10
滑石粉	15
六偏磷酸钠	0.2
云母粉	30~35
水	16
增稠剂	3~10
消泡剂	0.1
防霉剂	2

(2) 苯丙乳液外墙涂料配方

苯丙乳液	50
萘磺酸钠甲醛水缩合物	1
六偏磷酸钠	1
2,2,4 三甲基-1,3 戊二醇单异丁酯	1
羟丙甲基纤维素	适量
碳酸钙	22.5
氧化钛	22.5
颜料	1

10.5.2.3. 化学铣切保护胶乳涂料 化学铣切工艺是一种新型的金属加工工艺。以往所用的化铣保护胶涂料都是溶剂型的,不仅耗费大量溶剂,而且污染环境,损害人体健康。使用以天然胶乳为基材的水性保护胶乳涂料则可以克服上述缺点。例如铝合金化铣保护涂料,可选用天然胶乳作原料,加入树脂来改善其耐热性能和粘合性能。其配方如下:

天然胶乳	100
稳定剂	2
树脂	40~60
填料	15~25

其制备工艺为:先将稳定剂缓慢加入胶乳中,搅匀,再将制备好的树脂分散体、填充剂分散体在搅拌中加到胶乳中,搅匀,过滤即可。

已涂覆保护涂料的化铣件必须对涂膜进行硫化,使涂料分子交联,从而提高涂层的物理机械性能,使之能经受高温、强碱的浸煮,并使涂层与铝合金有较高的粘着力。硫化条件一般为100℃×1h。

10.5.2.4. 聚硫-偏丙胶乳耐油涂料 聚硫胶乳是采用二氯乙烷、二氯丙烷和多硫化钠为基本原料在水分散体系中进行缩聚反应而成的。偏丙树脂胶乳(简称偏丙胶乳)由偏氯乙烯与丙烯腈用乳液共聚法制得。它的品种有二元共聚物(偏氯乙烯、丙烯腈)、三元共聚物(丙烯酸丁酯、丙烯腈、偏氯乙烯)以及四元共聚物(偏氯乙烯、丙烯腈、丙烯酸丁酯、丙烯酸),其中四元共聚物也称四元偏丙胶乳。以聚硫胶乳和偏丙胶乳并用制得的涂料具有耐油性、耐水性好,透气性低以及对非金属材料粘着性良好等优点,宜用于混凝土壁体的内表面涂层。其配方如下:

聚硫胶乳	70
四元偏丙胶乳	30
酪素	20

制备方法:除去聚硫胶乳上层的水分,加入酪素溶液并搅拌均匀,在搅拌中加入偏丙胶乳混匀即可。

10.5.3. 地毯背衬

在地毯工业上,胶乳主要作为背衬材料来使用。其耗胶量已居非纯胶制品的首位。地毯采用胶乳代替过去常用的淀粉、动物胶、天然树脂等作背涂浆料后,提高了绒毛束与基布的固着性及纤维间的粘着性,减少了绒头的梭口;提高了毯边的不擦散性,使地毯可按照需要的尺寸任意切割,毯边不需再进行粘着处理。同时,使地毯具有柔软而舒服的手感、尺寸稳定、耐水、防潮、耐磨、耐皱折、不打滑等性能。用胶乳作背涂的地毯有三种类型:机织地毯、栽绒地毯、泡沫胶乳海绵作底垫或背涂的地毯。地毯背面上胶有辊筒浸涂、刮涂和喷涂三种方法,其中辊

筒浸涂法应用最普遍。

地毯背面涂胶胶乳的配方比较简单，但对配合胶乳的要求较高：总固体含量尽可能高且固定；粘度一致，触变性小，不易起泡；表面张力足够低；有较高的机械稳定性。常用的胶乳有天然胶乳、丁苯胶乳（特别是羧基丁苯胶乳）、丙烯酸类乳液、聚乙酸乙烯乳液。可用碳酸钙、陶土等作填充剂；用淀粉、淀粉衍生物、纤维素衍生物等作增稠剂。其中羧基丁苯胶乳应用最广。它具有良好的物理性能，且粘着力强、工艺性能好。

10.5.3.1.　机织地毯背衬　天然胶乳和多数合成胶乳大都可用于机织地毯背衬上胶，一般多用丁苯胶乳（包括羧基丁苯胶乳）、丙烯酸共聚物胶乳和聚醋酸乙烯胶乳。地毯用的丁苯胶乳在化学稳定性、机械稳定性、增稠效果等方面比天然胶乳好，且易获得总固体含量高的配合胶乳。如用丁苯胶乳作背衬的胶料配方为：

羧基丁苯胶乳	100
轻质碳酸钙	400
可溶于冷水的淀粉	40
聚丙烯酸钠	2

机织地毯一般采用辊筒浸涂法衬胶。地毯坯经由张力辊引入，背刷辊除去松散纤维后，用半浸于胶乳槽中运转的可调速浸涂辊筒背涂胶乳，其后装置刮刀控制涂层厚度，并使胶料渗入绒毛束中，涂层应平整，多余的胶料则刮送回胶乳槽中，然后进入热空气的干燥硫化烘箱，干燥后先冷却再把地毯卷聚即可。

10.5.3.2.　栽绒地毯背衬　栽绒地毯的背衬上胶过去仅使用天然胶乳，现在已广泛使用丁苯胶乳，尤其是羧基丁苯胶乳。羧基丁苯胶乳能产生自交联，所需配合剂种类少，容易进行配合。例如下列胶料配方：

羧基丁苯胶乳	100
重质碳酸钙	200
聚硅氧烷乳液	0.1
聚丙烯酸钠	0.7

栽绒地毯背衬分单层背衬和双层背衬两种。单层背衬的栽绒地毯，只在地毯坯背面直接涂上一层白色的配合胶乳即可。而双层背衬的栽绒地毯，先在地毯坯基布底预涂一层底涂层，趁湿把第二层衬布（一般为粗麻布）贴上。这种地毯性能好，常用于档次较高的产品。双层背衬的上胶有一次上胶和二次上胶两种方法。一次上胶法中，把加有填充剂的配合胶乳背涂到地毯坯基布的第二层衬布上，然后直接贴合，最后进行干燥和硫化。二次上胶法中，则是把配合胶料涂到地毯坯基布背面上，使之干燥或部分干燥，接着在第二背衬织物的一面涂胶粘剂，然后通过贴合辊使地毯背面与第二层衬布的涂胶面接触贴合，最后进行干燥和硫化。一次上胶法使用普遍，二次上胶法虽可减少上胶量且背衬外观较好，但由于生产总成本高而受限制。

10.5.3.3.　地毯海绵背衬　指用胶乳海绵作背涂或底垫的地毯背衬。地毯背涂是把泡沫胶乳直接涂在地毯背面，其绒头可用或不用胶乳预涂层；地毯底垫则是把泡沫胶乳涂在粗麻布上再贴到地毯背面。海绵背衬使用最普遍的胶乳是天然胶乳、高固含量的丁苯胶乳和羧基丁苯胶乳。胶料配方中包括起泡剂、硫化剂、防老剂以及大量的填充剂（如碳酸钙）。加水合氧化铝、三氯化锑、氯化石蜡及含磷化合物可提高耐燃性。加炭黑或导电纤维材料可提高抗静电性。地毯海绵背衬配方如下：

天然胶乳	100
油酸钾	4
硫黄	2.0
促进剂 MZ	1.5
促进剂 ZDC	1.5
氧化锌	4.0
防老剂	1.0
填充剂	0～200
油酸铵	2.5
增稠剂	0.5

泡沫胶乳有两种胶凝方法：热敏化法和自胶凝法。地毯胶乳海绵背衬涂布的设备及工艺流程示意如图 10.5 所示。

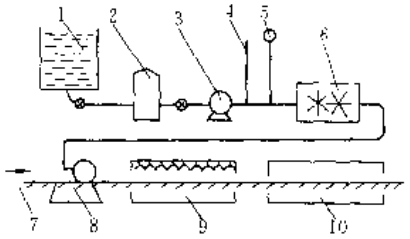


图 10.5　胶乳海绵涂布的设备及工艺流程示意图

1—配合胶乳贮槽；2—过滤器；3—输胶泵；4—空气进口；5—压力表；6—打泡机；7—地毯；8—工作台；9—红外胶凝加热器；10—干燥及硫化装置

10.5.4.　胶乳纸张

指经处理而有胶乳涂层的纸张。它有很好的柔软性、抗撕裂性、耐折性和耐水性，且表面光亮，能提高书写和印刷质量、节省油墨。可用作书写纸、印刷纸、防水纸、卡片纸、浮标纸以及工业上的垫圈材料和砂纸基纸等。其制造方法有打浆法、浸渍法和涂布法三种。

打浆法是指纸张形成之前，纸浆还处于分散状态时，将胶乳加入纸浆中，使胶乳与纸浆充分混合后，再使胶乳固定于纸纤维的方法。胶乳在加入纸浆前，先在纸浆中加入占干胶量5%～10%稳定剂 NF，然后加入 10%左右的胶乳，最后加入过量的多价金属阳离子凝结剂（如明矾类），使胶乳粒子凝固于纸张纤维表面，当纸浆由淡乳状逐渐变为透明时，可按抄纸法制纸，经干燥便得胶乳纸

张。也可以在胶乳中加入热敏化剂使胶乳受热而在纤维中凝固，或用阳性胶乳使之在带阴性的纸浆中自然胶凝附着。打浆法操作简单，应用广泛，可制得优质的包装纸、纸板、衬垫和砂纸的基纸等。但胶乳在凝固过程中不一定为纤维所吸附，易在纸面上留下污点。可在纸浆中预先加入阳性胶体蜜胺树脂，使之为纤维表面所吸附，这样阴离子胶乳容易在纸纤维上均匀胶凝。打浆法中常用的胶乳有天然胶乳、氯丁胶乳、丁苯胶乳、丁腈胶乳和羧基丁腈胶乳。丙烯酸类树脂乳液和乙酸乙烯乳液也可用于打浆法处理纸张。

浸渍法是利用浸渍操作将胶乳渗入纸中的方法。此法比打浆法用得广，又分湿纸浸渍和干纸浸渍两种。前者是纸张形成后还处于润湿状态即进行浸胶处理；后者是待纸张形成并干燥后再进行浸胶。干纸浸渍操作简单，为目前纸张浸胶的主要方法。浸渍法用的胶乳有天然胶乳、丁苯胶乳、丁腈胶乳、氯丁胶乳等。但近年来使用最多的还是合成树脂胶乳，其中又以丙烯酸类树脂胶乳为主。浸渍胶乳纸用途相当广，如用于宣传画、地图用印刷纸、油脂性包装纸、耐水耐药性滤纸、瓷砖背纸、壁纸、砂纸的基纸、纸带、垫圈、衬垫、印刷硬板纸、皮包类衬里、仿革基纸等。

涂胶法是使用某些胶料涂覆于成纸表面以改善纸性能的方法。可改善纸的平滑度、光泽度、白色度、手感性能、表面强度、防水性、提高纸的商品价值。该法主要用于生产较厚的铜板纸、卡片等。用于涂覆纸张的胶料主要由胶乳、填充剂和增粘剂组成。所用胶乳主要是合成胶乳，以丁苯胶乳和丁腈胶乳为主。用粘土、锌钡白、硫酸钡等作填充剂；用动物胶和酪素作增粘剂。涂纸方法有两种，一种是在抄纸机上进行，另一种是用专门的涂纸机（如计量刀涂纸机）上涂纸。纸张涂胶后，经干燥、压花，最后进行压光整理。

10.5.5. 不织布

不织布又称无纺布，是利用纺织的下料——碎棉纤维、毛纤维做成不规格的网状体以胶粘剂固定而形成的布料材料。所用胶粘剂以胶乳型最多。

不织布的生产方法简单，可充分利用纺织物的废料或其他不宜纺织的合成纤维。产品具有重量轻、不变形、不变色、有弹性、裁断部分无绽线及价格低廉等优点。其用途广，制品种类达四五百种。如服装衬垫、占布等日用品；手术衣、口罩、卫生巾等医疗卫生用品；过滤布、包装布、人造革的底衬等工业材料。现在，不织布正向“一次性使用”的制品方向发展，如一次性的餐巾、尿布等。

不织布的制造过程包括纤维的梳整、成网、固定、干燥及加工整理等。固定所用的胶粘剂开始以天然胶乳类为主，其后逐渐被合成胶乳（如丁苯胶乳、丁腈胶乳）和合成树脂乳液（如聚乙酸乙烯乳液、丙烯酸类乳液）取代。

10.5.6. 胶乳水泥

胶乳水泥指将胶乳加入水泥砂浆中配合而成的具有一定弹性的水泥材料。它与普通水泥砂浆比较，具有弹性好、耐冲击、耐化学腐蚀等优点，能与钢材、木材、混凝土等粘合。胶乳水泥除具有普通水泥砂浆的用途外，还可作船舶甲板敷料、地下工程的防水涂层、太阳能海水淡化装置中的密封材料、飞机跑道及填缝材料等。其缺点是成本高、压缩强度偏低。

胶乳水泥的胶料配方较简单，包括胶乳、稳定剂、防老剂等。常用胶乳为天然胶乳和氯丁胶乳（主要是阳离子氯丁胶乳）。用酪素或平平加O作稳定剂，以免胶乳与水泥、砂石混合时过早胶凝。也可在水泥中加硅酸钠溶液，使其润湿水泥而有利于胶乳和水泥混合。在胶乳水泥中加乳化沥青，可改善其耐水性能。配好后的胶乳水泥应立即使用，存放不得超过15h。施工方法同普通水泥砂浆。

10.5.7. 胶乳沥青

胶乳沥青是指用胶乳改性后的沥青。改性后的沥青强韧性增加，弹性增大，软化点升高，渗透性降低，延展性、粘接性提高，流动性降低。主要用于路面处理、修补，或作防水密封剂。一般认为改性是胶乳中橡胶成分被沥青溶胀或部分溶解，从而把橡胶的特性带给了沥青。天然胶乳、丁苯胶乳、氯丁胶乳都可用于沥青改性。另外，胶乳沥青的特性也与沥青的质量有关，特别与沥青中芳烃的含量有关。

胶乳和沥青需在加热搅拌下进行混合。先将沥青加热至熔化，然后在搅拌下加入胶乳。胶乳用量视胶乳沥青的用途而定，一般掺用1%～5%左右。胶乳中可加树脂以提高粘着性，而不需加其他配合剂。胶乳沥青的熬制温度约150℃，时间约1h。

10.5.8. 毛毡垫

毛毡垫是指由动物纤维（如猪毛、马毛）、植物纤维、合成纤维等经胶乳粘合而成的一种衬垫材料。它有一定的弹性，密度小，尺寸稳定性好，成本低，可代替金属弹簧座垫和胶乳海绵座垫、靠垫、床垫。工业上可用作空气过滤材料，建筑上用作隔音、绝热、吸震材料，仪器仪表行业用作包装衬垫材料。如椰棕垫，其生产工艺流程为：

选棕→制绳→垫处理→切断→松绳→铺棕→喷胶乳→干燥→硫化。

其中喷胶工序所用胶料可用一般配方的天然胶乳或合成胶乳。可加蜜胺甲醛树脂来提高制品的压缩模数，加润湿剂来改善对纤维的润湿性，加矿物填料来降低成本，加阻燃剂来提高阻燃性。

10.5.9. 人造革

人造革是用纸和织物为底衬、以胶乳作粘接材料或涂层而制成的一种皮革代用品。广泛用于箱子、皮带、鞋、袋及许多廉价小物品的生产。主要品种有人造面革、人造麂皮、人造毛皮和再生革。

10.5.9.1. 人造面革　用纸或织物为底衬，表面涂胶，然后经装饰、压花、硫化即可制得人造面革。主要用于皮箱、皮包、书籍封面及皮鞋衬里的制作。涂胶所用胶料为一般配方的天然胶乳或合成树脂乳液。例如下述胶乳配方：

天然胶乳	100
稳定剂	1～2
超促进剂	0.5
硫黄	1～2
氧化锌	3.0
锌钡白	25.0
高岭土	200～300
矿物油	10.0

制备上述胶料时，可另加增稠剂以制成适于刮胶机上使用的粘稠液体。

10.5.9.2. 人造麂皮　是以斜纹布为底衬，经双面涂胶而成。涂胶胶料要配入大量软化剂，以使其胶膜柔软，涂胶干燥后在表面撒涂隔离剂粉，再进行硫化。常用的胶料配方为：

天然胶乳	100
硫黄	2.0
促进剂	0.3
防老剂	1.0
氧化锌	4.0
白油膏	50

10.5.9.3. 人造皮毛　是在不上浆和未着色的织物上涂覆胶乳，然后用喷射、筛撒或静电植绒的方法将棉、毛、蚕丝或人造丝绒毛固定在胶膜上，再进行干燥、梳整、硫化而得。涂胶用胶料配方为：

天然胶乳	100
硫黄	3.0
促进剂 M	0.5
促进剂 TMTD	0.5
氧化锌	5.0
酪素	0.5
陶土	100

10.5.9.4. 再生革　是用废皮革纤维制成的人造革。需先用打浆机或类似设备搅打废皮革纤维，并使其悬浮于水中形成纤维浆，再加入配合胶乳（用量以干胶计算约为皮革纤维的 20%～25%），混合均匀后用明矾使胶乳絮凝。然后压片干燥，低温下硫化，再进行表面涂饰或压花即成。

参考文献

[1.1] 《橡胶工业辞典》编写组，《橡胶工业辞典》，化学工业出版社，北京，1989 年 11 月。

[1.2] 郑正仁、黄崇期等编，《汽车轮胎制造与测试》，化学工业出版社，北京，1987 年。

[1.3] 于清溪，《橡胶工业发展史略》，百花文艺出版社，北京，1992 年 8 月。

[1.4] Babbif, R. (ed.), "The Vanderbilt Rubber Handbook", 12th edition, R. T. Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, CT, 1978.

[1.5] 刘世平编，《橡胶新产品开发情报调研》，化学工业部科学技术情报研究所，1991 年（内部资料）。

[1.6] 林孔勇、金晟娟主编，《橡胶工业手册·第六分册》，修订版，化学工业出版社，北京，1993 年 6 月。

[1.7] 《橡胶译丛》编辑部，《八六年国际橡胶会议论文译文集》，63 页，1988 年。

[1.8] 合成橡胶工业，(2)183、216，(1987)。

[1.9] 金日光，《关于橡塑高分子材料高性能化研究路线的战略转移》，化学工业部技术委员会报告，北京，1995 年。

[1.10] 吕百龄，"液体聚氨酯注射成型轮胎的现状与前景"，在橡胶学会交流会上的报告，1995 年 9 月。

[1.11] Günter Oertel, "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers, 1985.

[1.12] 山西省化工研究所编，《聚氨酯弹性体》，化学工业出版社，北京，1985 年。

[1.13] 傅明源等，《聚氨酯弹性体及其应用》，化学工业出版社，北京，1994 年。

[1.14] 严瑞芳，化学进展，7(1)，Mar(1995).

[1.15] Yan Ruifang, "IRC'92", Beijing, China, p. 304～307, Oct, 1992.

[1.16] Yan Ruifang, "IRC'93", Orlando, U. S. A., No. 60, Oct, 1993.

[1.17] Lu Bailing, "IRC'93", Orlando, U. S. A., No. 132, Oct, 1993.

[1.18] Lu Bailing, "IRC'95", Kobe, Japan, No. 27c-13, Oct, 1995.

[1.19] Löwenhaupt, B., "IRC'95", Kobe, Japan, No. 27c-12, Oct, 1995.

[1.20] Nakao, K., "IRC'95", Kobe, Japan, No. P-35, Oct, 1995.

[1.21] *Scrap Tire News*, 7(5), May, 1993.

[2.1] Dick, J. S., *Elastomerics*, **113**(1), 25～30(1981).

[2.2] Dinsore, R. P., *Rubber World*, **138**(5), 249～260(1958).

[2.3] Robert, E. W., et al., *Rubber World*, **166**(4), 40～50(1972).

[2.4] Wallace, E. H., et al., *Rubber World*, **152**(6), 73～75(1965).

[2.5] 轮胎工业，(6)，21～22(1993).

[2.6] 郑正仁、黄崇期等,《汽车轮胎制造与测试》,12页,化学工业出版社,北京,1987年。
[2.7] Curtiss, W. W., *Tire Science and Technology*, **1**(1), (1973).
[2.8] 曹利贞,橡胶工业,(3),74～75(1978)。
[2.9] 同[2.6],224～320页。
[2.10] Davisson, J. A., Design and Application of Commercial Type of Tire, SAE Transaction, 69001(1969).
[2.11] 叶可舒,轮胎工业,(11),6～20(1989)。
[2.12] 于清溪,轮胎工业,(2),3～12(1994)。
[2.13] Dunn, John R. 著,吴秀兰译,轮胎工业,(2),15～21(1994)。
[2.14] 吕存生译,轮胎工业,(3),7～10(1994)。
[2.15] Setright, L. J. K., "Automobile Tyres", pp. 137～146, Chapman and Hall Ltd, London, 1972.
[2.16] Bridge Stone, "Tire Date Book", 1989～1990.
[2.17] Michelin, "Radial Tire Fitment Guide", 1993.
[2.18] 胡幼学,橡胶工业,(6),29～34(1978)。
[2.19] 同[2.6],78～147,323页。
[2.20] 山下晋三等,"ゴム技術の基礎",日本ゴム工業協会,1987年.
[2.21] 梁守智主编,《橡胶工业手册·第四分册》,化学工业出版社,北京,1989年。
[2.22] 轮胎工业,(1),42～51(1995)。
[2.23] 轮胎研究室编译,《充气轮胎理论基础》,化工部北京橡胶工业研究设计院,1990年。
[2.24] W. 霍夫曼著,王梦蛟、曾泽新、江岳新译,《橡胶硫化与硫化配合剂》,石油化学工业出版社,北京,1975年。
[2.25] Hofferberth, W., *Kautchuk Gummi*, **9**(9), 225(1956).
[2.26] Kaga, H., *Tire Sci. Technol.*, **5**(2), 102(1977).
[2.27] Ridha, R. A., *International Rubber Conference*, (1), 54(1994).
[2.28] 黄世权,橡胶工业,**38**(7),427(1991)。
[2.29] Chow, C. L., *Tire Sci. Technol.*, **20**(2), 106(1992).
[2.30] Tseng, N. T., *Tire Sci. Technol.*, **19**(1), 2(1991).
[2.31] Walters, M. H., *Tire Sci. Technol.*, **21**(4), 202(1993).
[2.32] Sakata, T., *Tire Sci. Technol.*, **18**(2), 68(1990).
[2.33] Nakajima, Y., *Tire Sci. Technol.*, **21**(2), 66(1993).
[2.34] Chakko, M. K., *Tire Sci. Technol.*, **12**(1), 3(1984).
[2.35] Clark, J. D., *Tire Sci. Technol.*, **16**(2), 78(1988).
[2.36] Potts, G. R., *Tire Sci. Technol.*, **3**(3), 196(1975).
[2.37] Kennedy, *Tire Sci. Technol.*, **15**(4), 243(1987).
[2.38] Murakoshi, H., *Tire Sci. Technol.*, **20**(4), 212(1992).
[2.39] Klingbeil, *Tire Sci. Technol.*, **18**(1), 13(1990).
[2.40] 王维秋,轮胎工业,(8),19(1993)。
[2.41] 陈宗青译,轮胎工业,(1),43(1989)。
[2.42] 刘大众译,轮胎工业,(1),55(1989)。
[2.43] 刘登祥译,轮胎工业,(6),24(1988)。
[2.44] 刘登祥译,轮胎工业,(1),22(1990)。
[2.45] 刘登祥译,轮胎工业,(8),40(1990)。
[2.46] 刘登祥译,轮胎工业,(5),39(1989)。
[2.47] 刘登祥译,轮胎工业,(8),25(1988)。
[2.48] 刘大众译,轮胎工业,(2),33(1990)。
[2.49] 刘登祥译,轮胎工业,(7),249(1990)。
[2.50] 郑正仁、王洪士、毛寿昌编著,《子午线轮胎技术与应用》,141～171页,中国科学技术大学出版社,合肥,1994年。
[2.51] 钟延埙,汽车车轮,(4),37～50;(5),23～29(1988)。
[2.52] 全国轮胎轮辋标准化技术委员会秘书处编,《轮胎轮辋气门嘴标准汇编》,1～687页,中国标准出版社,北京,1993年。
[3.1] 荒川民雄、上島健一,ラバーインダストリ,**25**(4),1989.
[3.2] 钟美玉,胶管工业(3),46～48(1992)。
[3.3] ラバーインダストリ,**4**(1),6(1978);
令村高昭、田島義夫,日本ゴム協会誌,**53**(3)148(1980);
日本ゴム協会誌,128(1983).
[3.4] *Fluid Power Testing Symposium*, (5), 15～17(1979).
[3.5] US 4384595.
[3.6] US 3905398.
[3.7] US 4699178.
[3.8] Contitech Schiauch Gmbh, "*Kaulschuk. Gummikunststoffe*, **46**(4), 262(1993).
[3.9] White, Liz'Staff, E. R. J., **174**(10), 34(1992).
[3.10] 濱田裕,日本ゴム協会誌,**61**(11)741,(1988).
[3.11] US 4905736(1990).
[3.12] Johnson, J., *Elastomerics*, **6**, 38～42(1988).
[3.13] US 4923541(1990).
[3.14] 特許公報 平1-164896(1989).
[3.15] US 4867205(1989).
[3.16] 唐玺胶管工业,(3),4～5(1992);胶管工业,(4),1～6(1992)。
[3.17] *Plaste und Kantschuk*, (13), 21(1981)。
[3.18] ラバーインダストリー,**26**(6),49(1990).
[3.19] 特許公報 平1-164886.
[3.20] ラバーインダストリ,**17**(5),8～11(1981).
[3.21] 八代功雄ラバーインダストリ,**17**(3),4(1982).
[3.22] Norvath, J. W., *Rubber World*, **107**(3), 21(1987).
[3.23] 李延林主编,《橡胶工业手册·第五分册》,修订版,化学工业出版社,北京,1990年。
[3.24] Colin, W. Evans, "Hose Technology", 2nd, ed., p. 7, Applied Science Publishers Ltd., London, 1979.
[3.25] 小松公崇、寺西不,日本ゴム協会誌,**61**(2),74(1988).
[3.26] 同[3.23],393～394页。
[3.27] GB 3683—83;GB 10544—89.
[3.28] ISO 1436—78;ISO 3862—1980.
[3.29] GB 5568—85.
[3.30] ISO 6802—1982;ISO 6803—1984.
[4.1] 范仁德,橡胶工业,**40**(5),310～314(1993)。
[4.2] 陈根度,特种橡胶制品,**15**(3),9(1994)。

[4.3] 青平译，胶带工业，(11)，16～35(1985)。
[4.4] 江伟，胶带海洋制品情报，(3)，1～23(1983)。
[4.5] Betz, E., *Bulk Solids Handling*, **6**(2), (1986).
[4.6] W.C. 韦克、D.B. 伍顿编，袁世珍等译，《橡胶的织物增强》，39页，化学工业出版社，北京，1988年。
[4.7] 周世元，胶带工业，(6)，18～23(1994)。
[4.8] 《国外橡胶工业生产技术资料》，第四辑，28页，化学工业部科学技术情报研究所，1977年。
[4.9] Hoechst, Technische Information F210 "Herstellung Von Transportbändern aus ® TREVIRA HOCHFEST", 23～25.
[4.10] 西德瓦富拉纺织公司来华技术交流资料，北京，1988年。
[4.11] Germany, OLBO-Textilwerke GmbH Straight, Warp Fabrics.
[4.12] 毕莲英译，胶带工业，(2)，17～19(1987)。
[4.13] Teijin, Fibers in Tire and Rubber Industries General Guidance.
[4.14] Val Mehler Aktiengesellschaft Technical Details of V-belt Cord Made Form Kevlar.
[4.15] 《橡胶工业手册》编写小组，《橡胶工业手册·第一分册》，第1版，469页，燃料化学工业出版社，北京，1974年。
[4.16] 毕莲英译，胶带工业，(10)，31～57(1990)。
[4.17] Bekaert, "Steel Cord Catalogue", Feb, 1987.
[4.18] 高洪，橡胶工业，**40**(10)，623～626(1993)。
[4.19] Joachim Holz, *Glückauf- Forschungshefte*, **52** (4), 167～170(1991).
[4.20] 马培瑜，橡胶工业，**41**(9)，555～556(1994)。
[4.21] 李延林、吴宇方、翟祥国主编，《橡胶工业手册·第五分册》，修订版，1～69页，化学工业出版社，北京，1990年。
[4.22] Phoenix, Conveyor Belts with Aramid Tension Element.
[4.23] Phoenix, Conveyor Belts Technology in Rubber and Steel.
[4.24] 黄振名译，连续输送机械，(3)，14～16(1989)。
[4.25] 刘镇心，连续输送机械，(1)，2～11(1988)。
[4.26] Rainer Hinkelmann, Ulrike Sander, *Bulk Solids handling*, **13**(6), 581～588(1993).
[4.27] 富堅和也，ラバーインダストリ，**17**(9)，2～5 (1981).
[4.28] Chiorino, Production Program Conveyor Belts.
[4.29] Koster, K., "Leichttransport-Bandte-chnik", 2, Auflage, Vulkan-Verlag, Essen.
[4.30] 同[4.6]，147页。
[4.31] Ф. А. 马赫利斯等著，刘孝宝译，胶带海洋制品情报，(3)，21(1984)。
[4.32] 刘兴久，橡胶工业，(3)，7～12(1985)。
[4.33] 刘孝宝译，胶带海洋制品情报，(8)，(1983)。
[4.34] Blow, C. M., "Rubber Technology and Manufacture", p. 373, Published for the Institution of the Rubber Industry Butterworths, London, 1971.
[4.35] 化二部科学技术情报所编译，国外公司橡胶制品配方集。
[4.36] 河冈丰著，《橡胶配方手册》，284～285页，化工部橡胶工业科技情报中心站，1989。
[4.37] 法国专家 Maurice Claudel 来华技术交流"多层织物橡胶输送带生产技术"，沈阳胶带总厂，1990年。
[4.38] 范仁德，橡胶工业，**40**(7)，435～438(1993)。
[4.39] 王英权译，橡胶技术与装备，(3)，23(1992)。
[4.40] Siempelkamp, Presses and Plants for the Rubber Industry.
[4.41] Berstorff, AUMA.
[4.42] 杨顺根、白仲元主编，《橡胶工业手册·第九分册下册》，修订版，206～228页，化学工业出版社，北京，1994年。
[4.43] 高允东，胶带工业，(2)，6～14(1993)。
[4.44] 高允东，胶带工业，(3)，13～23(1993)。
[4.45] 高允东，胶带工业，(10)，13～18(1993)。
[4.46] 高允东，胶带工业，(11)，15～20(1993)。
[4.47] 同[4.9]，40页。
[4.48] 同[4.21]，39～43页。
[4.49] 同[4.42]，228～230页。
[4.50] 普利司通，《运输机胶带设计指南》，42～43页，1985。
[4.51] ISO 283—1983.
[4.52] DIN 22102—1991.
[4.53] DIN 22131—1988.
[4.54] 张锡山、徐铁华编，《带传动技术》，纺织工业出版社，北京，1988年。
[4.55] GB 616—89.
[4.56] GB 11063—89.
[4.57] GB 11544—89.
[4.58] GB 12733—91.
[4.59] GB 11616—89.
[4.60] Bando, "Power Tranmission Belts Selector Guide", Feb, 1988.
[4.61] 福厚節雄，ポリマーの友，(3)，183～188(1983).
[4.62] John Merry, *Rubber World*, **197**(4), 14(1987).
[4.63] Bayer, "Formulary for the Industry" p. 56.
[4.64] 曹建农译，胶带工业，(9)，27～50(1986)。
[4.65] 王作龄译，胶带工业，(3)，33～60(1990)。
[4.66] Rogeks, J. W., *Rubber World*, **183**(6), 27～31(1981).
[4.67] 公開特許公報　昭62—106146(1987).
[4.68] 吴贻珍，橡胶工业，**39**(5)，299～303(1992)。
[4.69] Pillow, J. G., "Paper 19. 136th Meet. Rubber Div. Am. Chem. Soc. Detroit", Michigan Oct., 17 ～ 20 (1989).
[4.70] C. 海普本著，阎家宾译，《聚氨酯弹性体》，辽宁科学技术出版社，沈阳，1985年。
[4.71] 同[4.21]，89～240页。
[4.72] 张惠敏，胶带工业，(1)，18～23(1993)。
[4.73] В. А. Жуков 著，毕连英译，胶带工业，(4)，13～38 (1987)。

[4.74] 公開特許公報 昭54—21469(1979).
[4.75] 同[4.42],89～192页。
[4.76] 西德肖斯(SCHOLZ)公司,橡胶三角带及同步带先进生产线设备,1985年。
[4.77] 井泉,胶带工业,(2),7(1992)。
[4.78] 同[4.21],100、154、236页。
[4.79] 生田陽伸,機械工作者,(4),8～14(1973)。
[4.80] 曹家助,橡胶工业,36(3),153(1989)。
[4.81] 生田陽伸,日本ゴム協会誌,63(7),409～415(1990).
[4.82] 何遒纶,橡胶工业,(1),1～8(1985)。
[5.1] 李士忠编,《胶鞋制造》,化学工业出版社,北京,1980年。
[5.2] 赵光贤主编,《橡胶工业手册·第七分册》,1～217页,化学工业出版社,北京,1990年。
[5.3] 山西化工研究所编,《聚氨酯弹性体》,化学工业出版社,北京,1985年。
[5.4] 金关泰主编,《热塑性弹性体》,523页,化学工业出版社,北京,1985年。
[5.5] 李长源著,《现代胶鞋制造技术》,化学工业部科技情报研究所,北京,1987年。
[5.6] Colin W. Erans, "Developments in Rubber and Rubber Composites — 2", Applied Science Publisher Ltd., London, 1983.
[5.7] 郁元春,胶鞋信息,(4),17～22(1993)。
[5.8] 赵凤祥,橡胶工业,38(7),403—406(1991)。
[5.9] 孙矶天,胶鞋工业,(2),10～18(1987)。
[6.1] Лецетов, В. А., "Резиновые технические изделия", Изд. «Химия», Москва, 1976.
[6.2] 李延林主编,《橡胶工业手册·第五分册》,修订版,化学工业出版社,北京,1990年。
[7.1] 林孔勇主编,《橡胶工业手册·第六分册》,修订版,化学工业出版社,北京,1993年。
[7.2] 橡胶杂品信息,(1),42～43(1995)。
[7.3] "'94ゴム年鑑",p. 145～154,株式会社ポスライコーポレーション,1994.
[7.4] 同[7.3],177页。
[7.5] 《中国橡胶工业产品市场预测及开发动向》,141～144页,中国化工信息中心,北京,1996年。
[7.6] 中国橡胶,(4),19～20(1996)。
[7.7] 中国汽车工业总公司科技司,中国化工信息中心,《中国汽车工业用化工材料现状与发展预测》,127,226～229页,中国化工信息中心,北京,1993年。
[7.8] 《橡胶杂品专题资料(87～88年)》,1,2,6,9页,化学工业部情报技术研究所,北京市橡胶制品研究设计院,北京,1988年。
[8.1] 《ASTM标准年鉴》,13.01卷,医学和外科用材料及装置标准F748(82),1982年。
[8.2] 章基凯,有机硅材料及应用,(5),1～5(1990)。
[8.3] 医用高分子通讯,(1),34～46(1992)。
[8.4] 黄嘉琪、李佐邦、苏梅英,《橡胶工业手册·第七分册》,修订版,化学工业出版社,北京,1990年。
[8.5] WS 5—1—87。
[8.6] 《生物材料和制品的生物学评价标准(草案)》,1994年5月。
[8.7] 《生物材料学科的发展战略研究——中国生物医学工程学科发展战略研究》之生物材料分题,1992年。
[8.8] *Journal of Biomedical Materials and Research*, **26**, 1517～1534(1992).
[8.9] 苏梅英,"有机硅在医学上的应用及最新进展",1990年在珠海全国生物材料专家研讨会上发表。
[8.10] *Europea Rubber Journal*, **171**(8), 6(1989).
[8.11] 参考消息,1992.2.12。
[9.1] "Tire Retread Processing", National Tire Dealers & Retreaders Association U. S. A. RMA, p. 15～35, 1980.
[9.2] Tire Review, *Repair Journal*, (5), 19(1995).
[9.3] *Tyre & Accessories*, (4), 31(1995).
[9.4] Retreading, *Tepair Journal*, (1), 15(1994).
[9.5] Tire Review, *Repair Journal*, (7), 4～9(1995).
[9.6] "Marangoni Meccanica: Spa Technical Data", p. 17～22, 1990。
[9.7] *Tyre & Accessories*, (4), 41(1993).
[9.8] GB 7037—92.
[9.9] 更生タイヤ, JIS K 6329—1986.
[9.10] Malaysian Standard, MS 224—1993.
[9.11] Retreading, *Repair Journal*, (11), 5, 36(1992).
[9.12] *Tyre & Accessories*, (12), 46(1994).
[9.13] Retreading, *Repair Journal*, (4), 4～15(1995).
[9.14] Retreading, *Repair Journal*, (12), 32(1992).
[9.15] *Tyre & Accessories*, (5), 51(1994).
[9.16] Malaysian Standard, MS 1208—1991.
[9.17] Malaysian Standard, MS 1348—1994.
[9.18] Tire Review, *Repair Journal*, (6), 15(1994).
[9.19] Tire Review, *Repair Journal*, (8), 40(1991).
[9.20] Tire Review, *Repair Journal*, (4), 61(1995).
[9.21] Tire Review, *Repair Journal*, (6), 10～11(1992).
[9.22] "Marangoni Meccanica: Mammuth System", p. 19～21, 1985.
[10.1] 胡又牧、魏邦柱等编著,《胶乳应用技术》,化学工业出版社,北京,1990年。
[10.2] 赵志贤主编,《橡胶工业手册·第七分册》,修订版,化学工业出版社,北京,1990年。
[10.3] R. J. 诺勃耳著,顾之翰等译,《胶乳工业》,化学工业出版社,北京,1958年。

xiaoduji he fangfuji

消毒剂和防腐剂 Disinfectants and Antiseptics

高福成 无锡轻工大学食品工程系
郇延军 无锡轻工大学食品工程系
王柏琴 中国食品发酵工业研究所

1. 概述 …… 1017
1.1. 概念 …… 1017
1.2. 发展历史 …… 1017
1.3. 抗菌机制 …… 1018
2. 无机类 …… 1018
2.1. 卤族 …… 1018
2.1.1. 氯系 …… 1018
2.1.2. 碘系 …… 1020
2.2. 盐类 …… 1021
2.2.1. 汞盐 …… 1021
2.2.2. 银盐 …… 1021
2.3. 其他 …… 1022
2.3.1. 过氧化物与臭氧 …… 1022
2.3.2. 其他氧化剂或还原剂 …… 1023
3. 有机类 …… 1024
3.1. 醇类 …… 1024
3.2. 酚类 …… 1025
3.2.1. 苯酚衍生物 …… 1025
3.2.2. 间苯二酚衍生物 …… 1025
3.2.3. 羟基苯甲酸及酯 …… 1026
3.2.4. 亚烷基双酚类 …… 1026
3.2.5. 8-羟基喹啉及其衍生物 …… 1027
3.3. 酸类 …… 1028
3.3.1. 苯甲酸 …… 1028
3.3.2. 山梨酸 …… 1029
3.3.3. 丙酸 …… 1029
3.4. 表面活性剂类 …… 1029
3.4.1. 阳离子表面活性剂 …… 1029
3.4.2. 两性表面活性剂 …… 1030
3.4.3. 阴离子表面活性剂 …… 1031
3.5. 脲、硫脲、胍衍生物 …… 1031
3.5.1. 脲衍生物 …… 1031
3.5.2. 硫脲衍生物 …… 1031
3.5.3. 胍衍生物 …… 1032
3.6. 有机氯 …… 1032
3.7. 有机汞 …… 1033
3.8. 其他 …… 1033
3.8.1. 环氧乙烷、环氧丙烷及甲醛 …… 1033
3.8.2. 染料 …… 1034
3.8.3. 抗生素 …… 1035
4. 研究开发应用的发展趋势 …… 1036
基本参考文献 …… 1036

1. 概 述

1.1. 概 念

有许多化学物质能抑制或杀死微生物。根据它们的功能可分为灭菌作用、消毒作用和防腐作用。灭菌作用是指杀死一切微生物及其芽孢；消毒作用是指毁灭能引起感染的病原微生物，而不一定能毁灭一切微生物或其芽孢。起消毒作用的化学物质称消毒剂。在适当浓度下能杀死孢子的消毒剂可作为灭菌剂。防腐作用是指抑制感染性病原微生物的生长和繁殖，而不一定能杀死它们。引起这样作用的化学物质称为防腐剂。

消毒剂和防腐剂没有本质区别。一种化学物质在某一浓度下是消毒剂，而在更低的浓度下是防腐剂。它们对微生物的作用无非是杀菌或抑菌，从机理上看，它们具有共同之处，那就是它们对微生物具有毒害作用，因此可以将消毒剂和防腐剂统称为抗菌剂（antibacterial）。

1.2. 发展历史

消毒剂和防腐剂使用历史久远。早在人们利用烟熏、

腌制以及将某些植物提取素用于食品的保藏；利用燃烧雪松、桧属类芳香植物以防止瘟疫和疾病传染的时候，消毒剂和防腐剂就已逐渐被人们所认识，但是，当时人们在防止疾病传染方面的研究工作并不普遍。当时的一些科学家，如16世纪的Fracastorins、17世纪的Robert Boyle，已经比较肯定地猜测到某些有害的生物或物质是导致疾病发生和传染的根源。16世纪Pringle和Tillet也认识到食品中存在某些腐败菌，并利用一些化学药剂进行食品保藏的研究。不过他们未能科学正确地认识传染病与致病菌之间的联系以及食品保存与腐败菌之间的联系，因而也未能科学地利用化学药剂或其他手段杀灭微生物以防止食品的腐败和疾病的传染。直到18世纪，人们才开始对疾病、腐败、发酵三者之间内在联系有比较深刻的认识，并开始系统而深入地研究它们，科学地作出解释，揭示出它们之间的奥秘。

到了19世纪，消毒剂和防腐剂用于防止疾病发生和食品腐败的研讨发展很快。1825年Labaraglle利用次氯酸溶液处理伤口，防止伤口发炎、化脓。1827年Alcock利用次氯酸溶液进行水的消毒，使水质得到净化。1843年Leferre在他广泛研究的基础上，指出次氯酸是一种应用面十分广的消毒剂。1846年Semmetweis把次氯酸溶液用于医生手术前的洗手消毒。1860年Pasteur公布有关疾病传染的重要研究成果，系统阐述了食品腐败变质的原理，最早科学地证实了饮料和啤酒的变质是由微生物生长繁殖造成的，并利用杀菌方法达到食品保藏的目的。在此后的研究中，Lister和Cock等科学家对抗菌剂汞化合物、乙醇、苯酚进行了深入广泛的研究，并且成功地将这些抗菌剂应用于伤病员的护理及其他工作中。

目前，消毒剂与防腐剂的研究及应用已十分普遍，无论在医疗卫生、食品保藏方面，还是在环境保护和工矿企业生产领域中，都占有重要的地位。

1.3. 抗菌机制

抗菌剂的种类繁多，其抗菌机制各不相同，同一种抗菌剂对不同的微生物产生的杀菌或抑菌效果也不一样。部分抗菌剂的抗菌机制如表1所示。

表1 部分抗菌剂的抗菌机制

抗菌剂	作用机制
酒精	使蛋白质变性，溶菌，妨碍微生物的代谢机能
苯酚	破坏细胞膜，与蛋白质发生反应
卤素	氧化，破坏酶蛋白、核蛋白的—SH基
甲醛	与酶蛋白及其他活性基发生反应，对细胞膜产生作用
戊二醛	阻碍核酸和蛋白质的合成，损坏细胞膜
环氧化物	与核酸成分发生反应
β-丙酸丙酯	破坏细胞膜，与核酸成分发生反应
季铵盐	损坏细胞膜，使酶蛋白变性
双氯苯双胍已烷	抑制酶，损坏细胞膜，使蛋白质、核酸变性沉淀
聚六亚甲基缩二胍	使细胞质沉淀，损坏细胞膜
双酚	损坏细胞膜
银盐	损坏电子传递系统，损坏细胞膜，与DNA结合

抗菌剂的作用范围也不一样，并不是一种抗菌剂对任何微生物都产生抗菌作用和效力，而是有其抗菌选择性。另外，在使用抗菌剂时，欲达到良好的抗菌效果，还必须掌握对其抗菌效力的评价。

按抗菌剂的化学结构可分为无机类和有机类。

2. 无机类

2.1. 卤族

2.1.1. 氯系

氯是地球上分布广泛的元素之一，氯气的漂白作用在很早以前就受到人们的重视，早在1785年就用它作纤维漂白剂在市场出售。1825年Labarraquce将次氯酸钙用于治疗伤口感染；1827年Alcock用次氯酸钙来净化水；1854年英国皇家污水治理委员会将次氯酸钙正式列为水的处理、脱臭的药剂；1881年Koch用纯培养细菌证实次氯酸盐的杀菌作用；1886年美国公共卫生协会宣布将次氯酸盐作为杀菌剂使用。

氯系杀菌剂的杀菌作用，通常认为是氯的氧化作用所致。氯在微生物体内，由于其氧化作用破坏了微生物体内的酶，从而杀死或抑制了微生物的生长。

$$Cl_2+H_2O \longrightarrow HOCl+H^++Cl^-$$
$$NaClO+H_2O \longrightarrow Na^++OCl^-$$
$$OCl^-+H^+ \rightleftharpoons HOCl$$

从以上关系式可以看出，氯系杀菌剂使用时会有很多含氯的分子或离子，如：HOCl、Cl^-、OCl^-，其主要杀菌作用来自HOCl。这是由于溶液中的微生物表面一般带有负电荷，而OCl^-、Cl^-都是负离子，很难扩散并吸附到微生物表面，从而很难产生杀菌作用。HOCl是一个中性分子，容易吸附到微生物表面，进而穿过细胞膜进入微生物内部而产生杀菌作用。当然，OCl^-也有一点杀菌作用，在相同的浓度和其他条件下，其杀菌作用一般约为HOCl的1/8。

在工业水处理及食品加工等领域，应用氯系杀菌剂时常用下列专用术语。

(1) 有效氯 (available chlorine)　指某化合物所含可被释放的氯量。它不能直接反映该化合物的杀菌能力，仅表示该化合物所具有的氯杀菌的潜力。一般情况下，有效氯含量高的化合物，其杀菌能力也强。

(2) 加氯量　添加到待杀菌物中的氯量，该用量随杀菌对象的不同而有所变化。在杀菌对象中，若有机物质含量高，污染严重，加氯量就高。

(3) 作用氯　与待杀菌物中的微生物、有机物相互作用而消耗掉的氯量。

(4) 残留氯　经一段作用时间后，残留在待杀菌物中的氯量。

残留氯＝加氯量－作用氯

残留氯的主要作用是为了防止杀菌对象经氯杀菌后，重新被微生物污染。其规定用量随杀菌对象及使用的目的而不同。食品工厂用水一般控制残留氯量在 5～7mg/kg。当一天工作结束，进行清洗时，残留氯量还要高，一般控制在 20～25mg/kg。中国饮用水的残留氯量一般控制管网末端的浓度为 0.10～0.3mg/kg。残留氯含量高，虽然可以提高杀菌效果，防止微生物的再污染，但是会产生氯臭味。

无机氯抗菌剂种类很多，应用较多的有次氯酸的碱金属和碱土金属盐；次氯酸盐与磷酸盐形成的复合盐及二氧化氯等。部分无机氯抗菌剂的有效氯含量如表 2 所示。

表 2　部分无机氯抗菌剂的有效氯含量，%（重量）

名　称	有效成分分子式	有效氯含量
次氯酸钙	$Ca(OCl)_2$	65～70
次氯酸锂	LiOCl	30～35
次氯酸钠	NaOCl	12～15
氯化磷酸三钠	$(Na_3PO_4 \cdot 11H_2O)NaOCl$	3.5
二氧化氯	$ClO_2 \cdot 11H_2O$	17

大多数无机氯抗菌剂都程度不同地与水分子相结合，其纯度也不同。使用时要辨明其有效氯含量。如漂白粉，其主要成分是 $Ca(OCl)_2$，可根据其纯度不同，分为普通漂白粉和高效漂白粉。普通漂白粉的有效氯含量一般是 25%～40%，而高效漂白粉的有效氯含量一般是在 60%以上。

有效氯含量的计算可以采用下式：

$$\text{有效氯}=\frac{\text{有效成分中的氯量}}{\text{有效成分分子量}}\times\text{抗菌剂的纯度}$$

(1) 氯气　氯气能杀菌是由于反应过程中生成的 HOCl 具有杀菌作用。

$$Cl_2+H_2O \rightleftharpoons HOCl+H^++Cl^-$$

若氯气用量少，生成的 HOCl 少，则杀菌强度低；氯气用量多，虽然可以生成较多的 HOCl，但氯气也因含量高更易挥发，造成浪费，且处理过的样品往往带有较强烈的氯臭味。若将氯气和氨气混合使用，使之形成氯胺，可以改善以上不足。其反应如下：

$$NH_3+HOCl \longrightarrow NH_2Cl+H_2O$$
$$NH_3+2HOCl \longrightarrow NHCl_2+2H_2O$$
$$NH_2Cl+HOCl \longrightarrow NHCl_2+H_2O$$
$$NH_3+3HOCl \longrightarrow NCl_3+3H_2O$$
$$NHCl_2+HOCl \longrightarrow NCl_3+H_2O$$

实际应用时，在投氯前或投氯后，往水中按比例加入氨或氯胺。一般氯和氨的比例为 2∶1～5∶1。当氯氨比例在 4 左右或稍低于 4 时，有少许余氯存在，可以防止由于大量的余氯存在而产生氯臭味。

(2) 次氯酸盐类　次氯酸盐类是应用比较多的无机氯抗菌剂。市售产品主要有以 $Ca(OCl)_2$ 为主要成分的漂白粉。漂白粉不太稳定，受热、光、水分的影响易使有效氯含量下降。另外，漂白粉中含有 $Ca(OH)_2$、$CaCl_2$，溶解时会形成 $Ca(OCl)_2 \cdot CaCl_2 \cdot nCa(OH)_2$ 或 $Ca(OCl)_2 \cdot nCa(OH)_2$($n=2,4$)的不溶于水的复盐。因此，用漂白粉处理水或食品易造成浑浊沉淀，使水的硬度提高。因而一般用它们作水质的前期杀菌处理，或用于果蔬的清洗等预处理。在使用漂白粉时，先用 9～10 倍的水溶解，再按用量加入到待杀菌物中，可以在一定程度上减少复盐的生成。

次氯酸钠也是一种无机氯抗菌剂，通常以 $NaOCl \cdot 7H_2O$、$NaOCl \cdot 5H_2O$、$NaOCl \cdot H_2O$ 的形式存在。该杀菌剂在水溶液中不太稳定，只有在 pH>11 时才能保存。

次氯酸盐对微生物营养体都具有杀菌作用，但对细菌芽孢和霉菌的杀菌能力稍弱。若干种微生物在次氯酸盐浓度 1～10mg/kg 下，短时间内就能起作用，如表 3 所示。

次氯酸盐在 10mg/kg 以下时，对设备几乎不产生腐蚀作用。但当浓度升高，尤其有硫酸盐和氯化物存在时，就会程度不同的对设备产生腐蚀。另外，氯还能与油漆发生反应，使用时务必注意。

次氯酸盐的杀菌作用受 pH、温度、有机物含量的影响。在 pH 为 2.0 左右时，溶液中以分子态氯居多；pH 为 4～5 时，大部分以 HOCl 形式存在；pH 为 7.5～9.5 时，以 OCl^- 居多；pH>10 时，完全以 OCl^- 的形式存在。因此，一般在 pH 为 4.0～4.5 时使用，杀菌效果最好。

温度对次氯酸盐的杀菌作用影响也很大。在 5～50℃内，温度每上升 10℃，杀菌效果可以提高一倍以上。

表4所示为有效氯为4.5mg/kg、pH6.5时，温度对次氯酸盐杀肉毒梭状芽孢杆菌的影响。

表3 次氯酸盐的杀菌作用

微生物	pH	温度,℃	有效氯 mg/kg	时间 min	致死率 %
大肠杆菌	7.9	25	12.5	0.059	90
铜绿色假单胞菌	8.0	20	2	0.125	90
金黄色葡萄球菌	7.0	20	0.07	5	99.8
粪链球菌	7.5	20～25	0.6	0.317	90
乳酸链球菌	8.4	25	6.0	1.0	100
蜡状芽孢杆菌	6.5	21	50	3	99
枯草杆菌	7.2	20～25	2.5～2.6	20.5	90
软化芽孢杆菌	6.5	25	7.5	8	99.9
凝结芽孢杆菌	4.5	20	5	21	90

表4 温度对次氯酸盐杀菌作用的影响

温度,℃	杀菌时间，min		
	A型	B型	F型
5	35	40	24
15	15	20	10
25	6	6	4

次氯酸能与水中的有机物质作用而使其杀菌能力下降，有含氮有机物存在时，其杀菌力下降尤甚。表5所示为水中有机物对次氯酸钠杀菌作用的影响。

表5 有机物对水中次氯酸钠杀菌作用的影响

微生物	有效氯含量，mg/kg	
	无有机物	血清含量，10%
铜绿色假单胞菌	5	500
金黄色葡萄球菌	10	500
普通变形杆菌	8	250

注：该有效氯量为在20℃时5min致微生物99.99%死亡的需要量。

(3) 二氧化氯 二氧化氯(ClO_2)是一种杀菌力较强的抗菌剂，由次氯酸钠与氯反应而生成。它在水溶液中不分解，而以分子形式存在。因此，它与次氯酸一样，在水中能扩散并吸附到带负电荷的微生物表面，进而穿过细胞膜进入微生物内部，对微生物产生作用。它的特点是氧化性强，与有机物质结合能力弱，能分解酚类化合物。因此，适用于含大量有机物的水的处理。使用中，ClO_2受pH影响较小，在pH为6～10内，都能产生较好的杀菌效果。表6所示为ClO_2对部分微生物的杀菌作用。

表6 ClO_2的杀菌作用

微生物	离有效氯 mg/kg	pH	温度 ℃	时间 min	致死率 %
大肠杆菌	0.25	6.5	20	0.68	90
金黄色葡萄球菌	0.12	7.0	20	5	99.99
痢疾杆菌	0.01	7.0	20	5	99.9
枯草杆菌	1.0	7.0	20	10	99.9
马铃薯杆菌	2.0	7.0	室温	10	99.9
嗜热脂肪芽孢杆菌	25	6.5	25	12	99.99
软化芽孢杆菌	20	6.5	25	11	99.9
产孢梭状芽孢杆菌 PA369	100	6.5	25	34	99.9
肉毒梭状芽孢杆菌 115B	125	6.5	25	14	99.9
肉毒梭状芽孢杆菌 62A	130	6.7	25	13	99.9

2.1.2. 碘 系

碘系列抗菌剂是为一种重要的卤素抗菌剂。溴虽然也有一定的抗菌作用，但其杀菌能力较小，不太为人们所重视。碘的水溶液、碘酒和界面碘剂是经常使用的碘系抗菌剂。

(1) 碘液 碘溶于水发生以下变化：

$$I_2+H_2O \rightleftharpoons HOI+I^- +H^+$$

在以上几种碘的存在形式中，I_2的杀菌作用最强，其次是HOI。其他离子几乎不具备杀菌能力。碘在水中的溶解度十分小，25℃时每100mL水能溶解33mg碘。因此，即使使用碘的饱和溶液，其杀菌能力也会在短时间内因碘的耗尽而消失。要提高碘的杀菌能力，就必须提高其溶解能力，常用的方法是，往碘中加入I^-。

$$I_2+I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

溶液的pH小于8时，碘的主要存在形式是I_2和I_3^-，它们之间的比例取决于碘的浓度。在杀菌过程中，随着I_2的不断消耗，I_3^-会不断分解，重新释放出I_2，从而提高了I_2的杀菌能力。

(2) 碘酒 碘酒的使用范围十分广泛，在浓度2%～7%内，都有十分好的杀菌效果。将碘酒用于皮肤的消毒处理，能除掉97.5%～100%的微生物，并且作用十分迅速。碘还能杀死结核菌。因此碘酒很适合用于医疗门诊的温度计消毒、外科手术器械的消毒，还可用于餐具的清洁消毒、污水的消毒。用碘对水处理时，在8mg/kg的浓度10min内，能使水中肠道菌从1百万个/mL降到5个/mL。

(3) 界面碘剂 界面碘剂(Iodine surfactant complex)是碘与水溶性的有机溶剂(通常是表面活性剂)相结合而产生的复合体，它的杀菌作用取决于复合体内

有效碘的含量。

碘在界面碘剂中的溶解量随载体的增多而上升。界面碘剂在水溶液中稳定，无臭味，具有染色性，对皮肤的刺激作用小，通常用碘与非离子型表面活性剂相结合形成胶粒。使用时用水稀释，使胶粒分离，碘从载体中游离出来，产生杀菌作用。最常用的非离子型表面活性剂有丁氧基聚丙氧基聚乙氧基乙醇、壬基苯氧基聚乙氧基乙醇、二氧乙氧基聚乙氧基乙醇。用这些表面活性剂与碘结合可得含碘浓度达 30%的界面碘剂。用水稀释时，约有 90%的碘被释放出来，产生杀菌效力。

除了与非离子型表面活性剂相结合以外，碘还能和阳离子表面活性剂(主要是季铵盐类化合物)相结合产生复合体。该复合体的杀菌作用与非离子型界面碘剂的作用十分相似，不对皮肤及粘膜产生刺激作用。碘与阳离子表面活性剂相结合产生的复合体，在遇到非离子型表面活性剂时不会产生沉淀，因而也不影响其杀菌效果。

除了以上复合体之外，碘还能与甘氨酸形成二甘氨酸碘化氢碘 $(HO_2CCH_2NH_2)_2 \cdot 2HI \cdot I_2$，该复合体中有效碘的含量约为 30.5%～32%。使用时与其他的复合体一样，慢慢释放碘而产生杀菌效果。

在使用界面碘剂时，一般控制 pH 在 5.0 左右。它与碘的水溶液一样，对多种微生物都具有杀菌作用。对无芽孢细菌、酵母、霉菌的杀菌作用不亚于次氯酸盐，而对细菌芽孢则需要 10～100 倍的高浓度。界面碘剂对部分微生物的杀菌作用如表 7 所示。

表 7　界面碘剂对部分微生物的杀菌作用

微　生　物	pH	温度，℃	浓度 mg/kg	作用时间 s	致死率 %
大肠杆菌	6.6	20～25	12.5	4	90
金黄色葡萄球菌	2.5	20	10	30	99.99
乳酸链球菌	6.8	20～25	6	13	90
胚芽乳杆菌	6.7	20～25	6	11	90
酵母	4.4	15	25	8	90
枯草杆菌	2.3	21	100	240min	99
软化芽孢杆菌	6.5	25	500	＞60min	99.99
梭状芽孢杆菌	6.5	25	500	＞60min	99.99

2.2. 盐　类

2.2.1. 汞　盐

氯化汞，$HgCl_2$，是较早知道的杀菌防腐剂之一。Koch 在早期的研究中确信氯化汞具有特异的杀死细菌和芽孢的能力。但是，在 Koch 的研究仅仅几年后，Gepper指出，将炭疽菌芽孢用氯化汞处理后，再进行培养时，虽然它不能重新生长繁殖，但仍具有传染能力。他还发现，在有硫酸铵存在时，0.1%的氯化汞溶液在 24h 内不能杀死炭疽菌芽孢。他利用链球菌、葡萄球菌、大肠杆菌及传染性病毒进行实验，也得到了同样的结论。因此，Gepper 认为，氯化汞的作用主要在于抑制微生物的生长而不是杀死微生物。

2.2.2. 银　盐

银盐的胶体分散状态所产生的微动力学作用（某些重金属元素所产生的杀菌作用)是由于银离子的生成，银离子被细菌细胞吸附产生细胞毒素而杀菌。

银化合物的杀菌作用的大小，取决于溶液中所含有的银离子的浓度。硝酸银在水中是完全离解的，因此，在相同条件下表现出的杀菌作用也最强。将 0.5%的硝酸银涂布于烧伤口的表面，能十分好的抑制革兰氏阳性菌的生长。不过，由于硝酸银的刺激作用，目前它只是偶尔被使用，它已被效果更好、刺激性更小的杀菌剂如青霉素取代。

不溶于水的氯化银、碘化银，当它们以胶体状态分散于溶液中和浓度较高时，也具有抑菌作用。不溶于水的磺胺嘧啶银，也具有很好的抑菌效果，它一般做成膏状物使用。他的含量在 1%时，就能十分有效地抑制烧伤口表面的细菌生长和繁殖。

除了以上化合物外，还有许多银的胶体状态的化合物具有抗菌作用，如胶态的氧化银以及不溶于水的由银离子和蛋白质形成的复合体。

除了银和汞之外，其他的一些金属及其盐类也具有一定的抗菌作用，但其作为抗菌剂的地位已很不重要。表 8 为部分盐在 10min 内杀死伤寒沙门氏菌和金黄色葡萄球菌所需溶液的最低浓度。

表 8　部分盐的抗菌作用

盐	最低浓度	
	伤寒沙门氏菌	金黄色葡萄球菌
$ZrCl_2$	1∶8	
ZnI_2	1∶30	1∶10
$Zr(C_2H_3O_2) \cdot 2H_2O$	1∶3	
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	1∶3	
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	1∶5	1∶3
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1∶3	1∶3
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	1∶20	1∶6
$Co(NO_3)_2$	1∶5	1∶5
$Pb(NO_3)_2$	1∶3	
$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$	1∶3	
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	1∶350	1∶70
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1∶200	1∶10
$Fe_2(SO_4)_3$	1∶500	1∶30

在实验中发现，若将某些还原态和氧化态盐混合起来，其杀菌效果会有很大的提高。如氯化铁和氯化亚铁的

混合物。氯化锡和氯化亚锡的混合物的杀菌效果都大于单独使用它们时的杀菌效果。另外，碘、苯酚的氧化态还原态混合物存在时，也能提高杀菌效果。某些稀有元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eo、Yb)的氧化物也具有杀菌作用。在研究中发现，其他稀有元素氯化物的杀菌作用随其原子量的增大而升高。

2.3. 其 他

2.3.1. 过氧化物与臭氧

过氧化物的杀菌作用一般认为主要来自其分子内含有的自由基 OH 的作用。这些化合物对不同的微生物表现出不同的敏感性。通常，厌氧菌对过氧化物表现得更为敏感。

(1) 过氧化氢 H_2O_2 早就被用于漂白、脱臭及伤口的处理。在食品领域中，它也经常用于容器、工具、设备表面的消毒和对包装材料的处理，偶尔也用于部分食品原料的处理。它对广泛的微生物都具有杀菌作用，其使用浓度一般在3%左右，若浓度太高，大于30%时，便会对皮肤和生理组织产生腐蚀或灼伤。表9所示为 H_2O_2 对部分微生物的杀菌作用。

表9 过氧化氢对部分微生物的杀菌作用

微 生 物	浓度 %	温度 ℃	作用时间 min	致死率 %
金黄色葡萄球菌	3.5	25	5～8	100
表皮链球菌	3	25	10	100
SP 小球菌	3	25	10	100
雕存沙雷氏菌	3	20	9	90
枯草杆菌	3	25	150	100
嗜热脂肪芽孢杆菌	30	30	5	100
凝结芽孢杆菌	26	25	1.8	90
肉毒梭状芽孢杆菌 169B	30	30	35	100
梭状芽孢杆菌 PA3697	30	30	5	100
黑曲霉	3.5	20	30～35	100
柑桔青霉	3.5	20	25～30	100

铁离子、铜离子、氯化钾、硫酸钴及硫酸镁能提高 H_2O_2 的杀菌作用。H_2O_2 能与磷酸盐相互结合形成对热比较稳定的结晶复合体。这种复合体能在水溶液中重新释放出 H_2O_2，产生的杀菌作用与单独使用 H_2O_2 时相同。另外 H_2O_2 还能与尿素形成固体化合物，其中 H_2O_2 的含量可以高达35%以上，将该种化合物溶于无水甘油或8-羟基喹啉中，可以很好地防止由于微生物引起的耳朵和眼睛疾病的感染。

H_2O_2 在食品加工中多用于鲜牛奶消毒。挤奶后立即在奶中加入0.06%～0.08%的 H_2O_2，可使微生物的污染率降低90%～95%。每立升牛奶中加入0.1～0.4g的 H_2O_2 对牛奶的风味没有很大的影响，但维生素C全部被破坏。H_2O_2 对维生素B和脂溶性维生素的影响较少。

在食品加工中不可避免地存在 H_2O_2 残留，以前认为经过加热，可以较容易地除去。但是现在有人认为它能和淀粉形成环氧化合物。1980年日本厚生省还报道 H_2O_2 有致癌性，不能残留在食品中。根据其毒性，联合国食品添加剂委员会规定：H_2O_2 仅限于牛奶防腐的急用措施。中国食品添加剂使用卫生标准1988年增补品种中规定，H_2O_2 只准在内蒙古、哈尔滨用于生牛奶的保鲜，最大用量为每立升牛奶中加3%的过氧化氢2mL和硫氰酸钠16.71mL。

超声波与 H_2O_2 同时使用，可以产生杀菌协同效应。

(2) 过氧化锌 它对需氧菌和厌氧菌均能产生杀菌作用。药用过氧化锌是包含硫酸锌和氢氧化锌的混合物，常用于伤口的消毒处理。使用时可将它与赋形剂结合制成软膏或与滑石粉混合制成悬浮液，涂抹或喷洒于伤口表面。

(3) 臭氧 作为一种杀菌剂，其杀菌效果甚佳。一般而言，臭氧的杀菌作用对需氧菌比对厌氧菌的作用敏感。它非常容易杀死营养型细菌，而要杀死芽孢则需要较高的浓度。表10为臭氧对部分微生物的杀菌作用。

表10 臭氧对部分微生物的杀菌作用

微 生 物	浓度 mg/kg	温度 ℃	作用时间 min	致死率 %
金黄色葡萄球菌	0.5	25	0.25	100
伤寒沙门氏杆菌	0.5	25	0.25	100
埃希氏大肠杆菌	0.5	25	0.25	100
蜡状芽孢杆菌	2.29	28	5	100
巨大芽孢杆菌	2.29	28	5	100
软化芽孢杆菌	2.0	25	1.7	99.9
嗜热脂肪芽孢杆菌	3.5	25	9	99.9
肉毒梭状芽孢杆菌	5	25	9	99.9

臭氧的用途十分广泛，效果也很好，它经常用于自来水、池水的消毒，也经常用于废水的脱臭消毒和空气的净化，其中水的净化处理的应用尤其受到重视。与氯气用于水的杀菌处理相比较，臭氧对水的杀菌处理所需成本高，投资大。但其杀菌彻底，并且速度快，经臭氧杀菌的水中不会有残留有毒或有味的物质。另外，它能脱除水中的异味，但是臭氧能引起橡胶材料的氧化，并且具有较强的腐蚀性；臭氧在水中能迅速消失，但在空气中浓度稍高就有毒性，即使在低浓度下，其毒性也较强，人对臭氧的耐剂量是0.04mg/kg。制取臭氧较不方便，制取高浓度的臭氧更难，且臭氧很不稳定，通常只能在应用时现场制取。

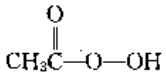
(4) 脱氢乙酸 分子式为 $C_8H_8O_4$，具有较强的抑制

细菌、霉菌、酵母的能力，对霉菌的抑制效果尤甚。它对热的稳定性很好，120℃时加热 20min 对其抗菌作用不产生影响。其抗菌作用也不受 pH 的限制和影响。在 pH 为 5 时其对酵母菌的抗菌效力是苯甲酸钠的 5 倍，对灰绿青霉菌和黑曲霉菌的抗菌效力是苯甲酸钠的 25 倍。使用时对细菌的有效抑制浓度为 0.1%～0.4%，对霉菌的有效抑制浓度 0.005%～0.1%。

脱氢乙酸是一种较好的食品防腐剂，在腐乳、酱菜、酱油、炼乳、蛋糕、面包等食品中的应用十分广泛，它在制品中的最大用量是 0.3g/kg。它难溶于水，用量又少，使用时为了使其与样品混合均匀，通常先配成 1%～2% 的弱碱性水溶液备用。也可以将该溶液喷洒于食品的表面或包装材料的表面作为表面杀菌剂使用。

脱氢乙酸在使用量小时对人体基本无毒害作用，但当用量增大到每千克体重的摄取量为 200mg 时，会引起生长和组织的生理病变，出现肾损伤、痉挛、呕吐和腹泻等症状。脱氢乙酸与醋酸、醋酸铜并用时，会引起混浊和沉淀，影响杀菌效果。

(5) 过乙酸　别名过氧乙酸，其结构式为



过乙酸对细菌繁殖体、芽孢、真菌，病毒都有高度杀灭效果，是广谱、高效、速效的杀菌剂，一般浓度在 0.2% 左右即可有效地杀死霉菌、酵母以及细菌的繁殖体，对抵抗力很强的腊状芽孢杆菌的芽孢用 0.3% 溶液作用 3min 亦可杀死。在低温下仍然保持良好的杀菌能力，对在有机物保护下的微生物，也具有杀灭效力。

过乙酸在杀菌过程中即开始挥发，故杀菌后一般不留有残留气味，其分解产物是醋酸、水和氧，故一般认为对人体无害。但高浓度（如 40%）时，可使皮肤变白起泡，立即用水冲洗，便不会引起皮肤灼伤。

近年来我国很多地区推广使用这种杀菌剂，主要用于车间喷雾消毒、工具和容器浸泡消毒、水果蔬菜霉菌控制等。

(6) 过碳酸钠　过碳酸钠的分子式为 $Na_2C_2O_6$。它与过乙酸类似，杀菌作用很强，对细菌、酵母和霉菌均有效，而且使用浓度很低，仅 1～50mg/kg，是一种很有前途的杀菌剂。

2.3.2. 其他氧化剂或还原剂

(1) 高锰酸钾　高锰酸钾作为一种抗菌剂，早就用于水的处理。但使用不久便发现残留的锰具有毒性。因此，它的使用受到限制。在医疗方面，它是一种极有价值的氧化防腐剂和解毒剂，也经常用于水的消毒处理和被污染的废弃物的消毒处理。在食品工业，一般不用它作防腐剂，中国食品添加剂使用卫生标准中规定，可用于酒、木薯淀粉的脱色、除臭，最大用量为 0.5g/kg，酒中的残留量（以锰计）不超过 0.002g/kg。

高锰酸钾对不同的微生物所表现出的杀菌能力有很大的差异，表 11 所示为在 1h 内，致死率为 100%时，所需的最低浓度。

表 11　高锰酸钾的杀菌作用

微　生　物	浓　　度
普通变形杆菌	1∶4000
金黄色葡萄球菌	1∶4000
埃希氏大肠杆菌	1∶16000
铜绿色假单胞菌	1∶60000

(2) 亚硫酸盐类　二氧化硫及其盐类对许多细菌均有抑制作用，对酵母菌也能产生一定的抑制作用。其抑菌的机理一般被认为是由于二氧化硫与半胱氨酸结合成硫酯而造成的。二氧化硫对酵母菌的抑制作用不同，有时它能够抑制酵母菌的代谢，但有时酵母菌能够对二氧化硫产生耐药性。如一般二氧化硫对酵母菌的有效抑制浓度为 0.1～20.2mL/L，但有时有些酵母菌株可耐受高达 1000mL/L。大部分霉菌对二氧化硫都具有耐药性，只有当二氧化硫的浓度十分高时才能抑制霉菌生长。亚硫酸盐的抑菌作用受温度和 pH 的影响较大。温度升高，会促进亚硫酸盐分解，降低溶液中二氧化硫的浓度，从而也使其抑菌效果下降。pH 低时，其抑菌效果下降。pH 在 3.2 以下、二氧化硫浓度为 120mL/L（游离态和结合态浓度总和）时，即可抑制丙-乳发酵菌的生长；游离二氧化硫的浓度为 30mL/L 时，可显著抑制丙-乳发酵菌的生长，15d 内能将其完全杀死。而在 pH 为 6.0、二氧化硫的浓度为 320mL/L 时才能抑制阿拉伯糖乳杆菌的生长，浓度为 651mL/L 时，才能抑制干酪乳杆菌的生长。

亚硫酸盐类的溶液不稳定，易挥发或分解而失效。在有铁、铜、锡及其他金属离子存在时易被氧化而失去抑菌作用，当食品或水中含有这些离子时，使用金属离子螯合剂（如 EDTA）可改善其抑菌作用。常用的亚硫酸盐如表 12 所示。

(3) 亚硝酸钠　亚硝酸钠既有氧化性又有还原性。它能抑制多种厌氧性梭状芽孢菌，如抑制肉毒梭状芽孢杆菌、丁酸梭菌、产孢梭菌、产气荚膜梭菌、绿色乳杆菌等。其抑菌作用的机理不是单一的，亚硝酸钠与梭菌细胞内的非血红素铁结合，从而阻断了细菌体内的电子传递、能量代谢及酶的活性，抑制了它们的生长。在产气荚膜梭菌和金黄色葡萄球菌中，亚硝酸钠可阻断细菌细胞内的巯基活性部位，从而影响辅酶 A 或硫辛酸对丙酮酸盐的代谢，而导致这些微生物的死亡。对于枯黄假单胞杆菌，亚硝酸钠可以氧化磷酸化中的细胞色素氧化酶而阻断电

子传递系统，从而将微生物杀死。在培养基中，亚硝酸钠的抑菌浓度一般为0.04%～0.3%。

表12 常用的亚硫酸盐抑菌剂

化合物	分子式	SO_2含量%(重量)	溶解度 g/L
二氧化硫	SO_2	100	110(20℃)
亚硫酸钾	K_2SO_3	33	250(20℃)
亚硫酸钠	Na_2SO_3	50.8	280(40℃)
含水亚硫酸钠	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	25.4	240(25℃)
亚硫酸氢钾	$KHSO_3$	53.5	1000(20℃)
亚硫酸氢钠	$NaHSO_3$	61.6	3000(25℃)
焦亚硫酸钾	$K_2S_2O_5$	57.6	250(0℃)
焦亚硫酸钠	$Na_2S_2O_5$	67.4	540(20℃)
低亚硫酸钠	$Na_2S_2O_4$	73.56	

亚硝酸钠的抑菌作用与pH的关系比较密切。在肉制品中，添加0.1～0.2g/kg的亚硝酸钠，在pH为6.0时具有显著的抑菌效果；pH>6.5时，抑菌效果明显下降；当pH>7.3时，抑菌效果基本失去。亚硝酸钠与食盐共用时可增加抑菌效果。

在一定的条件下，亚硝酸钠在体内能够与仲胺结合成亚硝胺。这是一类强致癌物。因此，亚硝酸钠的使用受到很大的限制，只有在肉类制品中，因为它同时具有发色和抑制微生物（主要是肉毒梭状芽孢杆菌）生长的作用，目前还被用在肉类制品中，但是必须对其用量加以限制。中国规定，亚硝酸钠的用量在肉类制品中不得超过0.15g/kg；残留量以亚硝酸计，肉类罐头不得超过0.05g/kg；肉制品不得超过0.03g/kg。

3. 有机类

3.1. 醇类

醇类作为杀菌剂的研究已有很长的历史，若干脂芳醇的抗菌效果早已知晓。人们曾研究过从甲基到辛基的单羟基醇用作大肠杆菌的培养基质，发现甲醇以及从丁醇到辛醇不能用作基质，因为它们抑制了其他基质的脱氢，且其抑制能力随醇链的增长而加强。但已醇和丙醇则不同，在低浓度时起基质作用，高浓度时起脱氢抑制剂作用。通常认为，正一元醇的杀菌作用随其碳链的增长而增强，但不同碳链的醇对不同微生物所表现出的杀菌作用有很大差异。从甲醇到辛醇其杀菌效力(以醇的分子系数表示）与苯酚系数值存在着以下关系：

$$\text{醇的分子系数}=\frac{\text{醇的摩尔质量}}{\text{苯酚的摩尔质量}}\times\text{苯酚系数}$$

虽然醇类物质一般都具有杀菌作用，但在工业、医疗卫生及食品领域中应用最多的还是乙醇和异丙醇。因这两种醇产生杀菌作用的浓度范围广，并且对大多数不同种类的微生物都能表现出较好的杀菌效果。但它们对细菌芽胞则不产生杀菌作用，而只是抑菌。这两种醇价格比较便宜；除了具有杀菌作用外，还具有洗涤功能；并且很易挥发，残留物易于除去。

(1) 乙醇 用乙醇作杀菌剂时，对于营养状态的细胞，其浓度在30%以上就能产生出十分好的杀菌效果。当浓度大于50%时，对于大多数微生物的营养体，在一分钟内就能将其杀死。乙醇对部分微生物的杀菌作用如表13所示。

表13 乙醇的对部分微生物的杀菌作用

微生物	浓度,%	时间
大肠杆菌	60	5min
金黄色葡萄球菌	70～80	5min
铜绿色假单孢菌	30～100	10s
粘质赛氏杆菌	60～100	10～90s
斑疹伤寒沙门氏菌	40～60	≤5min
催产克雷伯氏杆菌	76～82	10s
细菌芽孢	50～100	24h无效

乙醇的杀菌作用来自它的脱水，使蛋白质变性。即使在有机物质含量比较高时，其杀菌作用也能充分发挥。它的杀菌作用受水分的影响较大，在浓度较高时表现更加突出，表14所示为水分对其杀菌作用的影响。

表14 水分对乙醇杀菌作用的影响

乙醇浓度%	杀金黄色葡萄球菌的时间,min		杀结核分枝杆菌的时间,min	
	湿润系	干燥系	水悬浮液	水干燥后的膜
30	2(h)	7(h)	>60	
40	5	15		
50	≤5	10	>5	0.25～1
60	≤5	5		
70	≤5	5	1	2
80	≤5	10		
90	≤5	30		
95	≤5	≤24(h)	0.25	>30
99	≤5	≥24(h)	0.5	>30

乙醇是医疗方面使用最早和很广泛的杀菌剂之一，也常用于对器材的表面进行杀菌、用喷雾对空间进行杀菌、对食品容器和包装材料的杀菌。

(2) 异丙醇 异丙醇的杀菌作用有时表现得比乙醇更加突出。用50%的异丙醇处理金黄色葡萄球菌，在20℃时，1min内就能将其杀死。其杀菌作用同样受水分的影响较大，在干燥情况下其杀菌作用与乙醇十分

相似。

3.2. 酚　类

酚类作为杀菌、消毒剂的应用已有十分悠久的历史，尤其是苯酚，很早以前就被人们所熟知而获得应用。直到现在，苯酚还在杀菌剂的实验研究工作中，有着广泛的应用。

通过长期研究，人们得知，酚类化合物的杀菌作用与它们的亲水性和亲脂性密切相关，亲脂性高的衍生物杀菌作用强。同时，酚类化合物的表面活性作用对其杀菌强度也有很大的影响，这主要是由于表面活性的作用改变了微生物细胞壁的渗透性，其作用方式类似于表面活性物质杀菌剂。

酚类的杀菌机制是：首先被微生物细胞吸附，进而穿过细胞壁进入细胞内部，抑制了酶的活性，破坏了微生物的新陈代谢，从而阻止了微生物的生长繁殖，甚至导致微生物的死亡。但是，这一作用机制并不是专一的、固定不变的，它只是一个大概的过程，即使是同一种酚，在浓度不同时，其作用机制也存有一些差异。一般认为，在浓度较高时，这些化合物能快速穿过并破坏细胞壁，其作用犹如细胞原生质的毒素；在浓度较低时，其作用是引起谷氨酸之类的细胞成分和其他的代谢物慢慢的泄出，并使某些特殊的酶系失活。

3.2.1. 苯酚衍生物

实验发现，苯酚的单烷基衍生物的化学组成与它们的杀菌作用存在着一定的联系和规律，如表 15 所示。

表 15　苯酚衍生物杀菌作用的苯酚系数

取代基	伤寒沙门氏菌	金黄色葡萄球菌	结核分枝杆菌	白假丝酵母
无取代基	1.0	1.0	1.0	1.0
2-甲基	2.3	2.3	2.0	2.0
3-甲基	2.3	2.3	2.0	2.0
4-甲基	2.3	2.3	2.0	2.0
4-乙基	6.3	6.3	6.7	7.8
2,4-二甲基	5.0	4.4	4.0	5.0
2,5-二甲基	5.0	4.4	4.0	4.0
2,6-二甲基	3.8	4.4	4.0	3.5
4-正丙基	18.3	16.3	17.8	17.8
4-正丁基	46.7	43.7	44.4	44.4
4-正戊基	53.3	125.0	133.0	156.0
4-叔戊基	30.0	93.8	111.1	100.0
4-正己基	33.3	313.0	389.0	333.0
4-正壬基	16.7	625.0	667.0	556.0

从表 15 可以看出，在正戊基衍生物之前，这几种衍生物对四种微生物的杀菌作用随分子量的增加而增强。另外，从丁基到戊基，随着分子量的增大，对其中三种微生物的作用猛增，而对伤寒沙门氏菌的作用有下降趋势。

在烷基氯代苯酚中，其杀菌作用也与化学组成存在一定的关系。

(1) 卤素取代基增强了苯酚衍生物的杀菌能力，且卤素取代基在羟基对位时的杀菌能力，大于在邻位时的杀菌能力。

(2) 在卤代苯酚的苯环上如果有脂族基团或芳族基团，则其杀菌能力增强，且增强程度取决于取代基的碳原子的数目。

(3) 在碳原子的数目相同的情况下，直链取代基衍生物的杀菌能力比支链取代基衍生物的杀菌能力大。

(4) 对-氯代苯酚的邻烷基衍生物的杀菌能力大于邻-氯代苯酚的对烷基衍生物的杀菌能力。

将苯酚衍生物合适的组合，可产生广谱杀菌效果，且毒性很小、甚至无毒。它们对动物组织不会产生腐蚀、刺激，稀释使用时也不会产生异味。

百里酚 (thymol)、香芹酚 (carvacrol)、氯代百里酚 (chlorothymol) 和氯代香芹酚 (chlorocarvacrol) 已被用作杀菌防腐剂。而多卤代苯酚衍生物，如：二氯代苯酚、五氯代苯酚是非常有效的杀真菌剂。

3.2.2. 间苯二酚衍生物

间苯二酚的杀菌效力较弱，但是被烷基取代后的几个衍生物却具有较强的杀菌力。如：正己基间苯二酚就是具有很强杀菌力的杀菌剂。

对于间苯二酚的衍生物，其取代基可以是烷基也可以是单醚基。无论是什么取代基，其杀菌作用与前述的苯酚衍生物的杀菌作用十分相似。从间苯二酚的化学结构上分析，也可以明显地看出，其取代基无论是在邻位还是在对位，对其杀菌作用没有影响。

当取代基的总碳原子的数目相同，但取代基的数目不同时，所表现出的杀菌效力不完全一样，且无规律可循。如：4,6-二乙基间苯二酚与其同分异构体 4-正丁基间苯二酚的杀菌效力几乎相同，前者的苯酚系数为 10，后者为 8；而 4,6-二(正)丙基间苯二酚和 4-正己基间苯二酚，其杀菌效力就完全不一样，前者的苯酚系数为 18，后者的苯酚系数为 45。

与烷基苯酚一样，当烷基间苯二酚的苯环上接上氯取代基后，其杀菌效力大大增强，尤其是对金黄色葡萄球菌而言。但是，有机物质的存在和脂肪酸盐的存在会大大降低间苯二酚的杀菌效力，这一点又与长分子链取代基的烷基苯酚和烷基氯苯酚相似。

除了以上衍生物外，2,4,4'-三氯-2-羟基二苯基醚，对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌、酵母和真菌都表现出很强的杀菌力。

3.2.3. 羟基苯甲酸及酯

羟基苯甲酸类抗菌剂所产生的抗细菌作用和抗真菌作用主要来自苯环上羟基的反应作用。由此可以推想，邻羟基苯甲酸（水杨酸）几乎不具备抗菌作用，因这种化合物分子上羟基的反应作用被这种化合物羧基上的羟基经分子内氢键结合而消失。相反，卤素取代的水杨酰替苯胺则是一种常用的商业杀菌剂。在肥皂及化妆品中，最早使用的羟基苯甲酸衍生物杀菌剂是3,3′,4,5′-四氯水杨酰替苯胺。但在使用中发现，含有该种化合物的肥皂虽具有杀菌作用，却能引发光敏性皮炎。因此，这一杀菌剂在肥皂和化妆品中经过短期应用后就被禁用。此外，溴代水杨酰替苯胺也会引发光敏性皮炎，如：3,5-二溴-3′-三氟甲基水杨酰替苯胺，3,4,5′-三溴水杨酰替苯胺。

对羟基苯甲酸乙酯（ethyl-*p*-hydroxgbenzoate），常称尼泊金（nipagin）乙酯，分子式为$C_9H_{10}O_3$。它微溶于水，易溶于乙醇、丙二醇、花生油。它在易腐烂有机物质的防腐中起着重要的作用。该化合物对于真菌、酵母菌都具有强抑菌作用，对革兰氏阴性菌和乳酸菌的作用弱。它的抗菌机制在于抑制微生物细胞的呼吸酶系与电子传递酶系的活性，以及破坏微生物的细胞膜结构。其抑菌作用不受pH的影响，一般在pH4～8内都具有良好的抗菌效果。有机物质对其抗菌效果的影响也很小，但酯酶类可降低其抑菌作用。因此，在碳水化合物、蛋白质含量高的食品原料及产品中，在脂肪、表面活性剂含量高的化妆品中以及在药物中都经常使用对羟基苯甲酸乙酯作为杀菌防腐剂。

对羟基苯甲酸乙酯（包括其他对羟基苯甲酸酯类）的用量通常以对羟基苯甲酸的量计，乙酯的用量一般相当于苯甲酸的1.2倍。在醋及清凉饮料中的用量一般为0.1g/kg。在酱油及果蔬汁中一般用0.2～0.25 g/kg。用于水果及蔬菜的表皮清洗时一般控制在0.012g/kg以下。

对羟基苯甲酸丙酯（propyl-*p*-hydroxybenzoate），常称尼泊金丙酯（propylparaben）。它难溶于水，易溶于乙醇、丙二醇和丙醇，溶于甘油和花生油。它的抗菌作用大于尼泊金乙酯，对青霉、黑根霉、啤酒酵母、耐渗透压酵母等抗菌力强。

除了上述对羟基苯甲酸乙酯和丙酯外，对羟基苯甲酸甲酯，对羟基苯甲酸丁酯也具有杀菌作用，表16为几种对羟基苯甲酸酯的杀菌效力的比较。

表16 对羟基苯甲酸酯类的苯酚系数

种 类	抑制发酵	对葡萄球菌	
		抑 菌	杀 菌
乙酯	5.3	8.0	7.0
丙酯	25.0	17.0	15.0
丁酯	40.0	32.0	37.0

由表16可以看出，其抑菌作用的强度依次为：丁酯＞丙酯＞乙酯，丁酯的作用一般为乙酯的3～6倍。

表17所示为对羟基苯甲酸酯类对部分微生物的抑制作用。

表17 被对羟基苯甲酸酯类抑制的微生物的存活率，%

微生物	甲 酯	乙 酯	丙 酯	丁 酯
伤寒沙门氏菌	0.2	0.1	0.1	0.1
埃希氏大肠杆菌	0.4	0.1	0.1	0.4
金黄色葡萄球菌	0.4	0.1	0.05	0.0125
普通变形杆菌	0.2	0.1	0.05	0.05
铜绿色假单胞菌	0.4	0.4	0.8	0.8
黑曲霉	0.1	0.04	0.02	0.02
黑根霉	0.05	0.025	0.0125	0.00625
球形毛壳菌	0.05	0.025	0.00625	0.003125
交插发癣菌	0.008	0.008	0.004	0.002
白假丝酵母	0.1	0.1	0.0125	0.0125
啤酒酵母	0.1	0.05	0.0125	0.00625

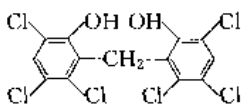
对羟基苯甲酸酯类除了具有较强的杀菌作用外，还具有毒性低、刺激性小，不易被人体及动物吸收和排泄快等特点。它们的毒性相似，产生的中毒症状也相似，一般症状是出现动作失调，麻痹等，但恢复较快。乙酯小鼠经口的LD_{50}为5000mg/kg体重。丙酯小鼠经口的LD_{50}为8000mg/kg体重，丁酯大鼠经口的LD_{50}为16000mg/kg体重，甲酯与丙酯MNL为1000mg/kg体重。因此，对羟基苯甲酸酯类十分适合用作医药、食品及饲料的杀菌防腐剂。

3.2.4. 亚烷基双酚类

在这类化合物中有许多具有较强的杀菌力。

（1）二氯酚（dichlorophene） 它的化学名称是2,2′-亚甲基双（4-氯苯酚）或2,2′-二羟基-5,5′-二氯代二苯基甲烷。这种化合物能很好的抑制微生物的生长，它经常用于防止纺织品的发霉，是一种商品抗菌剂。

（2）六氯酚（hexachlorophene） 它的化学名称是2,2′-亚甲基双（3,5,6-三氯苯酚），也称为双（3,5,6-三氯-2-羟基苯）甲烷。它是一种十分重要的双（羟基苯酚）链烷化合物，也是一种商品抗菌剂。其结构式如下：



该化合物在有脂肪酸盐存在的情况下仍不丧失抗菌活力，这一点不同于其他大多数酚类化合物，因此它经常

表 18　部分六氯酚同分异构体的杀菌效力

微　生　物	抑制浓度，μg/mL							
	A	B	C	D	E	F	G	H
金黄色葡萄球菌	0.93	0.61	0.39	10	2.5	20	1.56	25
表皮链球菌	0.93	0.78	0.23	12.5	2.4	20	1.56	25
枯草杆菌	0.19	0.39	0.19	3.9	1.9	9.9	1.56	15.6
产氨杆菌	0.39	0.48	0.19	15.6	2.4	40	1.56	31.5
普通变形杆菌	3.9	1.9	3.9	25		63	10	63
大肠杆菌	25		12.5					
伤寒沙门氏菌	40		10					
铜绿色假单胞菌	25		50					
荧光假单胞菌	0.23	0.61	0.19	12.5	2.4	31.5	1.56	25
肺炎克雷伯氏菌	50		15.6					
红色四链球菌	4.4	3.12	8.9	8.9	3.1	1.56	1.74	9.9
须癣四链球菌	1.74	3.12	3.12	8.9	8.9	6.25	4.4	6.25
破伤风梭状芽孢杆菌	0.19	0.39	0.09	1.56	0.27	1.74	0.19	4.4
普通假丝酵母	3.12	4.4	8.9			17.8	4.4	17.8

注：1. A 为 2,2′-亚甲基双（3,4,6 三氯苯酚）；B 为 2,2′ 亚甲基双（4,5,6-三氯苯酚）；C 为 2,2′-亚甲基双（3,4,5-三氯苯酚）；D 为 3,3′-亚甲基双（2,4,6-三氯苯酚）；E 为 3,3′-亚甲基双（2,4,5-三氯苯酚）；F 为 3,3′-亚甲基双（2,5,6 三氯苯酚）；G 为 3,3′-亚甲基双（4,5,6 三氯苯酚）；H 为 4,4′-亚甲基双（2,3,6-三氯苯酚）。

2. 表格中的空白处表示在 100μg/mL 时无显著生长现象。

作为抗菌剂添加到肥皂中去。含有该化合物的肥皂能十分有效的降低皮肤上的菌数。六氯酚也可以添加到无皂清洁剂的基料中去。含有该化合物的肥皂和清洁剂可用于手术前的消毒，或用来防止葡萄球菌引起的感染以及用于其他的医疗目的。用这种肥皂擦洗时，可以在一段时间内，靠残留在皮肤上的少量的六氯酚起到抑制细菌的增长繁殖和杀死细菌的作用。

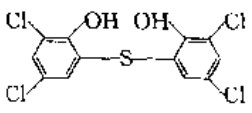
六氯酚还可以用于接种，用极少量就可以抑制金黄色葡萄球菌的生长，根据接种物的大小，稀释浓度为 $1:10^6 \sim 1:5\times10^6$。六氯酚对埃希氏大肠杆菌的抑制作用较小。一般情况下，其抑制细菌生长的浓度为 $1:1\times10^4 \sim 1:5\times10^4$。

六氯酚有许多的同分异构体，它们程度不同地具有杀菌作用，部分同分异构体的杀菌效力如表 18 所示。

六氯酚应用于肥皂，对分解汗液产生臭味的微生物的生长与繁殖，能够十分有效的加以控制。

长期使用六氯酚，没有发现对人体有毒害作用。但是，大剂量六氯酚应用于鼠、猴和未成熟的婴儿，则发现对机体有麻痹作用。为此，FDA 规定在肥皂、化妆品、药品中六氯酚含量不得超过 0.1%。

（3）二噻醇（bithionol）　亦称硫双二氯酚。它的化学名称是：2,2′-硫双（4,6′-二氯苯酚）。二噻醇与六氯酚的化学结构式极为相似，其结构式如下：



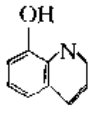
除了结构相似外，其杀菌作用也与六氯酚极为相似，它能抑制金黄色葡萄球菌，其作用比抑制伤寒沙门菌的作用强，相应的浓度为 $1:10^6$ 和 $1:10^3$。它也曾用作肥皂和化妆品的添加剂，但后来发现对人体有光敏反应，因而停用。

以八种噻醇对某种发癣菌所作的抗菌实验，说明噻醇有很强的抑真菌能力。

因噻醇与三氯酚都能螯合铁离子和其他金属离子，故能使微生物细胞中的含铁酶失活而抗菌。

3.2.5.　8-羟基喹啉及其衍生物

羟基喹啉有 7 种异构体，但仅有 8-羟基喹啉具有抗微生物的特性。这是由于它能螯合某些金属离子，而这些金属离子是微生物体内某些主要生物机制必不可少的部分。8-羟基喹啉的化学结构是：



8-羟基喹啉可以单独使用，也可以以它的硫酸盐或苯甲酸盐的形式使用，其作用主要是抑制细菌或抑制真菌，而非杀死微生物。它对革兰氏阳性菌的作用大于对革兰氏阴性菌的作用。表 19 所示为抑制几种微生物生长的浓度。

8-羟基喹啉的卤代衍生物中有 5-氯-7-碘-8-羟基喹啉、5,7-二碘-8-羟基喹啉、7-碘-8-羟基喹啉磺酸钠对某些真菌引起的皮肤传染病和癣疾有较好的医疗作用。

8-羟基喹啉的铜化合物（8-羟基喹啉铜）能够较好地防止纺织品和木材由于真菌引起的腐烂。

表19 8-羟基喹啉的抑菌浓度

微生物	抑制浓度
葡萄球菌	$1:1\times10^5$
链球菌	$1:5\times10^4$
伤寒杆门氏菌	$1:1\times10^4$
肖特缪勒沙门氏菌	$1:5\times10^3$

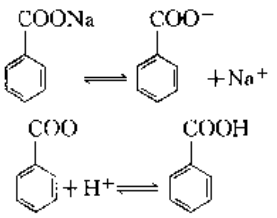
3.3. 酸 类

3.3.1. 苯甲酸

苯甲酸也称安息香酸，它在食品中是一种应用十分广泛的防腐剂。它对酵母、霉菌和一般细菌都具有较强的抑制作用；对霉菌、酵母的作用稍强；对细菌芽孢基本无作用。准确的讲，苯甲酸只能抑制微生物的生长，而不能杀死微生物。其抗菌机理一般认为是由于苯甲酸干扰微生物细胞膜的渗透性而抑制细胞膜对氨基酸的吸收。另外，它还能引起氧化硫酸化电子传递系统与底物之间的解偶联反应（uncoupling），使ATP的合成反应受到障碍。再者，苯甲酸还能抑制微生物体内的某些酶系统，尤其是脂肪酶、α-酮戊二酸脱氢酶及琥珀酸脱氢酶。

苯甲酸微溶于水，易溶于酒精和乙醚。在17.5℃的水溶液中，最高浓度可达0.12%。苯甲酸在水中会离解生成其酸根离子和H^+，但是起防腐效果的只是未解离的酸。因溶液中的微生物都带有负电荷，只有酸分子才能吸附并穿过细胞膜进入微生物内部。

由于苯甲酸难溶于水，直接使用苯甲酸比较困难。因此，通常使用的是其钠盐——苯甲酸钠。但起抑菌作用的仍是苯甲酸。



从以上关系式可以看出，苯甲酸钠在水中离解，只有当酸根离子与H^+结合生成苯甲酸，防腐效果才能表现出来，因此，它只有在pH较低时才具有较好的效果。表20所示为不同浓度的苯甲酸钠溶液在不同的pH时对多态鲁氏酵母菌的影响。

糖的利用率越低说明酵母菌的活力越低。从上表可以清楚地看出，随pH的降低，苯甲酸钠的抑菌作用增大。也可以说，苯甲酸的离解度越小，其抗菌作用越强。苯甲酸在不同pH的离解度列于表21。

从上表可以看出，当pH>5.0时，溶液中未离解的酸的含量已经很少，此时基本无防腐作用。故苯甲酸及其钠盐一般在pH≤5.5应用。苯甲酸在不同pH时对部分微生物的抗菌能力见表22。

表20 不同的苯甲酸钠浓度和不同的pH对多态鲁氏酵母菌糖利用率的影响

浓度，%	糖的利用率，%				
	pH				
	6.0	5.5	5.0	4.5	4.0
0.025	31	29	26	25	12
0.050	23	18	19	13	13
0.075	15	14	7	0	0
0.1	13	9	5	0	0

表21 不同pH时苯甲酸的离解度

pH	未离解的酸，%
3	93.5
4	59.3
5	12.8
6	1.14
7	0.144

表22 不同pH值时苯甲酸的抗菌能力
（完全抑菌的最低浓度），%

微生物	pH				
	3.0	4.5	5.5	6.0	6.5
黑曲霉	0.013	0.1	<0.2	<0.2	
娄地青霉	0.006	0.1	<0.2	<0.2	
黑根霉	0.013	0.05	<0.2	<0.2	
啤酒酵母	0.013	0.05	0.2	<0.2	<0.2
毕赤氏皮膜酵母	0.025	0.05	0.1	<0.2	
异形汉逊氏酵母	0.013	0.05	<0.2	<0.2	
纹膜醋酸杆菌		0.2	0.2	<0.2	
乳酸链球菌		0.025	0.2	<0.2	
嗜酸乳杆菌		0.2	0.2	<0.2	
肠膜状明串珠菌		0.05	0.4	0.4	<0.4
枯草芽孢杆菌			0.05	0.1	0.4
凝结芽孢杆菌			0.1	0.2	<0.4
巨大芽孢杆菌			0.05	0.1	0.2
浅黄色小球菌				0.1	0.2
醇基尔假单孢菌				0.2	0.2
普通变形杆菌			0.05	0.2	<0.2
产脂梭状芽孢杆菌				<0.2	
丁酸梭状芽孢杆菌				0.2	<0.2

苯甲酸及其钠盐常用于高酸性水果、浆果、果汁、果酱等酸性食品的保藏防腐。在使用时应充分考虑其特性——抑菌而非杀菌。若原料或食品中的原始菌数太高，那么即使应用也难取得好的效果。因此，用苯甲酸及其钠盐作防腐剂时，最好与其他的杀菌手段配合使用，以便最大

限度地降低原料或食品中的菌数。苯甲酸在人体中，有66%～95%在肝脏内与甘氨酸结合生成马尿酸，而马尿酸对人体无毒害作用，24h 内就会由肾脏排出，其余部分与葡萄糖醛酸结合，也由尿排出。反应式如下：

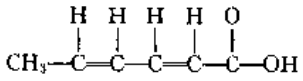
$$C_6H_5COOH+CH_2NH_2COOH \longrightarrow C_6H_5CONHCH_2COOH$$

苯甲酸　　甘氨酸　　马尿酸

故一般认为苯甲酸对人体不一定会产生毒害作用。但是也有资料报道，在大剂量使用时也会产生一定的毒害作用，故使用时一定要控制用量。

3.3.2. 山 梨 酸

山梨酸（sorbic acid）是不饱和六碳脂肪酸，即：2,4-己二烯酸，结构式如下：



山梨酸为无色结晶或白色结晶性粉末，无味或稍带刺激性臭味，对光、热稳定，微溶于水，可溶于热水，易溶于多种有机溶剂。与苯甲酸一样，它对酵母、霉菌、一般性细菌（主要是需氧菌）有明显的抑制作用，对霉菌的抑制作用最强。它的作用也主要是抑制微生物的生长，而非杀死微生物。其抑菌机理一般认为是抑制了微生物体内的各种酶系统，其中主要是含硫基的酶类，如酵母和霉菌的延胡索酸酶、天门冬氨酸酶、琥珀酸脱氢酶和酵母的脱氢酶。此外还认为山梨酸能抑制烯醇化酶、蛋白酶和过氧化氢酶，并在乙酰辅酶 A 处竞争乙酸，从而抑制微生物的呼吸。

山梨酸的抑菌效果来自未离解的山梨酸，所以 pH 越低，防腐作用也越强。它一般适合于 pH5.5 以下的食品的防腐（最高不得超过 pH6.5）。不同 pH 下山梨酸的离解度如表 23 所示。

表 23　不同 pH 时山梨酸的离解度，%

pH	未解离的酸
7.0	0.6
6.0	6.0
5.8	7.0
5.0	37.0
4.4	70.0
4.0	86.0
3.7	93.0
3.0	98.0

山梨酸在水中的溶解度十分小，使用很不方便。因此应用中主要是其钾盐，但起抑菌作用的主体成分仍然是未离解的山梨酸，只有在低 pH 下才有好的抑菌效果。

使用山梨酸钾作防腐剂时，其抑菌的有效浓度为 0.05%～0.3%。因它的主要作用是抑菌而非杀菌，故与其他杀菌手段配合使用，同时尽量降低原料或食品中的原始菌数，才会达到好的防腐效果。

通常认为，山梨酸进入人体后会参与正常的新陈代谢而分解，因而对人体不会产生毒害。目前，它被认为是最安全的食品防腐剂之一。

3.3.3. 丙　酸

丙酸作为防腐剂使用由来已久。它的主要作用也是抑制微生物的生长，尤其是对霉菌的作用最强烈，而对细菌的作用十分有限，它仅能使枯草杆菌、八叠球菌、变形杆菌等细菌延迟发育 5d，对酵母毫无影响。丙酸的抑菌作用是由于他能影响某些微生物 β-丙氨酸的合成。

在应用中通常使用丙酸的钙盐和钠盐，它们是非常安全和有效的防腐剂，在 20℃时，100g 水可溶解 39.9 克丙酸钙，溶解 100 克丙酸钠。丙酸钙抑制霉菌的有效剂量比丙酸钠小，但钙盐能影响化学膨松剂的作用，因此在面包、糕点、卷饼等食品中多用其钠盐。不过应用钙盐也有它的优点，即能增加食品中的钙质。丙酸钙用于面团发酵时，可抑制枯草杆菌的增殖。pH 为 5.0 时，最小抑菌浓度为 0.01%；pH 为 5.8 时，需 0.188%。丙酸及其盐类的使用一般在 pH 为 5.5 以下，效果较好。

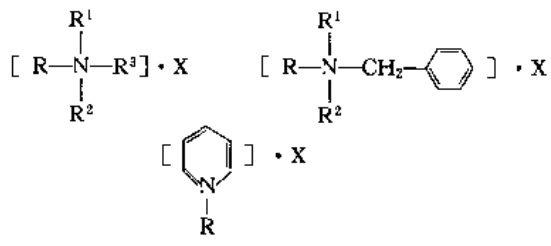
丙酸是人体正常代谢的中间产物，可被代谢和利用，安全无毒，被认为是最安全的防腐剂之一。

3.4. 表面活性剂类

表面活性剂是具有降低表面张力的一类化合物的总称。这一类化合物，根据其溶于水时所带的电荷，可以分为阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子型表面活性剂。这些化合物除了具有乳化、渗透、发散、洗涤、发泡性能外，其中不少化合物还具有抑制微生物生长和杀死微生物的作用，在这些化合物中，以阳离子表面活性剂的杀菌作用最强。

3.4.1. 阳离子表面活性剂

在阳离子表面活性剂中，用作杀菌剂的主要是季铵盐。某些伯铵盐等也具有杀菌作用，但没有季铵盐强，因此也不受重视。季铵盐这类阳离子表面活性杀菌剂的主体成分的简式如下：



式中 R 一般为 C_8～C_{18}的长链烷基、烯基或其衍生物；

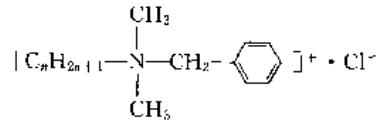
R^1、R^2、R^3是烷基、烯丙基、杂环等；X是氯离子或溴离子。在目前使用的阳离子表面活性杀菌剂中，R^3多为苯甲基，也有的用含氮杂环取代了氮原子，如：吡啶、甲基吡啶、喹啉等。季铵盐是弱碱性的，因此，在碱性和酸性溶液中都能很好地溶解。其杀菌作用和表面活性作用都来自它的脂肪族长链铵基。

在水溶液中，它的主体部分离解为阳离子，与普通肥皂的电性相反，因而也叫作逆性肥皂或阳性肥皂。正因为如此，它与其他高分子阳离子化合物相似，当与普通肥皂或其他高分子阴离子化合物相接触时，会发生沉淀而丧失应有的作用。不过，若与其接触的阴离子化合物的分子量很小，这种现象也可以避免。

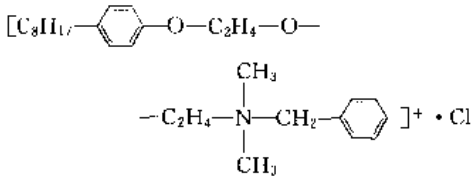
属于季铵盐杀菌剂的化合物很多，主要有氯化（或溴化）三甲基铵、氯化（或溴化）二甲基乙基铵、溴化十八碳烯二甲基乙基铵、氯化鲸蜡基二甲基乙基铵、溴化甲基十二烷基苄基三甲基铵、氯化月桂二甲基苄基铵、氯化肉豆蔻酰胺丙基二甲基苄基铵、氯化月桂基氯化吡啶盐、氯化多烷基萘甲基吡啶盐。

部分化合物结构式如下：

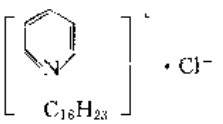
（1）氯化烷基二甲基苄基铵



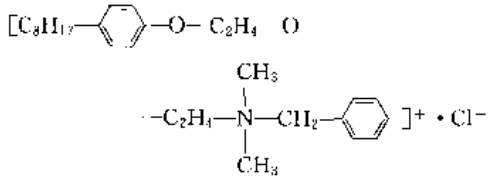
（2）氯化二异丁基苯氧基乙氧基乙基二甲基苄基铵



（3）氯化十六烷基吡啶铵



（4）氯化二异丁基甲苯氧基乙氧基乙基二甲基苄基铵



季铵盐在较稀的溶液中就能抑制细菌的生长，其抑菌作用主要来自于它能抑制某些酶的活性。它的杀菌作用，主要在于能破坏细菌细胞。它对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌都有很强的杀菌力，但对霉菌和分枝杆菌的杀菌作用不明显，对细菌芽孢有很强的抑制力，但无杀灭力。表24为某些季铵盐对金黄色葡萄球菌的杀菌作用。

表24 某些季铵盐对金黄色葡萄球菌的杀菌作用

化合物	杀菌浓度 mg/kg
氯化正十二烷基二甲基苄基铵	50
氯化正十四烷基二甲基苄基铵	50
溴化正十六烷基二甲基乙基铵	50
溴化正十八碳-9-烯基二甲基乙基铵	40
溴化正十四烷基二甲基丙烯基铵	70
溴化正十四烷基三甲基铵	80
溴化十八碳-9-烯基二甲基丙基铵	30
溴化十八碳-9-烯基二甲基-*r*-苯丙基铵	60

注：杀菌浓度为处理5min存活；处理10min死亡的浓度。

季铵盐的杀菌应用很广泛，如：用于餐具的清洁消毒，工厂设备的消毒，乳品厂及其他食品厂用杀菌剂，鸡蛋的清洗，纺织品的消毒及皮肤的消毒等。在进行皮肤消毒时，用酊剂（用50%的酒精和10%的丙酮稀释）溶液的杀菌效果远胜于水溶液。

季铵盐的杀菌作用随温度的升高而增大。当温度超过40℃以上，对细菌芽孢也会产生杀灭作用。pH的影响也很显著。除吡啶氯化铵及少许化合物的杀菌作用受pH影响较小之外，其余化合物在酸性条件下杀菌力弱，在中性和碱性条件杀菌力强。阳离子表面活性剂能够与Ca^{2+}、Mg^{2+}离子产生沉淀，因此，水的硬度，主要是Ca^{2+}，Mg^{2+}离子的含量对其杀菌力有很大的影响，硬度越高，杀菌力丧失越甚，铁离子也能降低其杀菌强度。另外，季铵盐与阴离子表面活性剂、非离子型表面活性剂、松油、磷脂等有机化合物共存时，其杀菌作用会显著下降。

在一般浓度下，季铵盐杀菌剂无色、无味、无腐蚀性，对皮肤也无毒性。它能吸附于物体表面，较长时间保持其抑菌作用。在食品、医疗、环境卫生等方面使用时，其浓度一般控制在0.01%～0.1%。

3.4.2. 两性表面活性剂

两性表面活性剂是一种在一个分子中正、负离子都带电荷的表面活性剂。如：



目前，欧洲市场上销售的一种取名为“Tego”的商品，实际上就是两性表面活性杀菌剂。这类化合物从化学结构上讲，一般为烷基或烯丙基为取代基的氨基酸，通常

足甘氨酸。表 25 所示为目前广泛使用的几种“Tego”杀菌剂。

表 25　“Tego”杀菌剂

商品名	分　子　式
Tego01035	$R^1NHC_2H_4NHC_2H_4NHCH_2COOH$
Tegolan	$R^1NHC_3H_6NH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}HCH_2COOH$
Tego103	$R^2NHC_2H_4NHC_2H_4NHCH_2COOH+(R^2NHC_2H_4)_2NCH_2COOH$
Tego51	$R^1NHC_2H_4NHC_2H_4NHCH_2COOH$
Tego51B	$R^2NHC_2H_4NHC_2H_4NHCH_2COOH$
Tego15DL	$R^1NHC_2H_4NHC_2H_4NHCH_2COOH+R^1NHC_3H_6NHCH_2COOH$

注：R^1 为 $C_{12}H_{25}$；R^2 为 $C_{10}H_{21}$～$C_{14}H_{29}$。

这类杀菌剂对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌、酵母和病毒都具有较强的杀菌作用；对霉菌的作用力较弱；对细菌芽孢具有抑制作用。在 40℃以上时，其杀菌作用与季铵盐相似。部分甘氨酸类两性表面活性剂对金黄色葡萄球菌的杀菌作用如表 26 所示。

表 26　部分甘氨酸类两性表面活性剂对金黄色葡萄球菌的杀菌作用

杀　菌　剂	浓度 %	所需杀菌时间，min
$C_{12}H_{25}NH_2CH_2COOH$	0.05	10
$C_{12}H_{25}NHC_2H_4NH_2CH_2COOH$	0.05	5
$C_{12}H_{25}NHC_2H_4NHC_2H_4NH_2CH_2COOH$	0.05	1

两性表面活性剂作杀菌剂有以下优点：蛋白质、阳性肥皂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、Ca^{2+}、Mg^{2+}、其他金属离子对其杀菌作用影响小；它的热稳定性、发泡性、润湿性也很好；由于它是氨基酸衍生物，毒性很弱；使用后，生物降解性能良好。因此，它广泛地用于食品、乳制品、及酿造中作为消毒、清洁剂；也广泛地用于医院手术前、地板及墙壁的消毒；也可以作为某些医药、食品容器的消毒清洁剂。

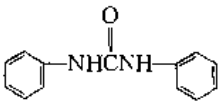
3.4.3.　阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂具有去污洗涤等表面活性剂所固有的特性。但是，它对微生物的作用很弱，只有在有硫酸盐、脂肪酸盐等物质存在时才具有一定的抑菌作用。Lewandowski 曾经将酸与阴离子表面活性剂混和，制出了比较有效的杀菌剂，当 pH 在 2～3，浓度在 200mg/kg 的情况下，它对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌都有效。所以，阴离子表面活性剂的应用多半是与酸或其他杀菌剂配合，制成洗涤、抑菌复合制剂。

3.5.　脲、硫脲、胍衍生物

3.5.1.　脲衍生物

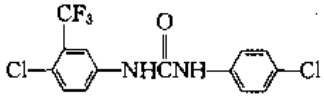
脲（尿素，urea）的化学式为 $(NH_2)_2CO$。每个氨基中的一个氢原子为苯环所取代而成的衍生物称为对称二苯脲（carbamilide），其结构式如下：



具有强抑菌作用的二苯脲衍生物是苯环上具有卤素取代基的化合物。大量的研究证明，某些化合物具有极强的抑菌能力。例如：3,4,3′-三氯二苯脲，3,4,4′-三氯二苯脲，3,3′,4,4′,-四氯二苯脲，3,3′,4,5,5′,-五氯二苯脲。对金黄色葡萄球菌，前两者的抑菌稀释倍数为 $1:3\times10^7$，后两者为 $1:10^7$。

(1) 3,4,4′-三氯二苯脲　商品名 TCC，它的结构式为：$Cl_2C_6H_3NHCONHC_6H_4Cl$。因它是有效的皮肤消毒剂和脱臭剂，故在商业应用上主要作为肥皂的添加剂。它除对金黄色葡萄球菌有抑菌作用外，在稀释 $1:10^7$ 时，尚能抑制肺炎双球菌、白喉棒状杆菌、产氨杆菌及绿色链球菌。对 β 和 γ 溶血链球菌悬浮时的抑制则需浓度 $1:10^6$。但是，大多数革兰氏阴性菌和病原真菌在 $1:10^3$ 浓度时得不到抑制。TCC 与六氯酚联用可以产生抗细菌的协同效应。

(2) 3-(三氟甲基)-4,4′-二氯二苯脲　是在苯环上有氟甲基和氯代基的对称二苯脲，结构简式如下。

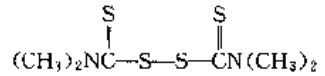


它也经常用作肥皂的添加剂。

3.5.2.　硫脲衍生物

硫脲的结构式为 $(NH_2)_2CS$。其中每个氨基中的氢原子可被烷基取代，经缩合而成为二硫代氨基甲酸盐类化合物（dithiocarbamates）。对这类化合物早已在防治番茄、豆类、马铃薯等的真菌性病变方面作过研究。后来发现某些化合物对人体的致病真菌有强烈的抑制作用，如对须疮发癣菌、卷毛表皮菌、旋藻小孢子菌等。另外，有关它们的化合物与它们的抗细菌、真菌活力之间的关系的研究发现，各类氨基甲酸盐中，以硫脲的硫化物和甲酯、乙酯化合物的抗菌活力最强，而高级链烷衍生物较弱。

四甲基硫脲二硫化物简称 TMTD，其结构式如下：

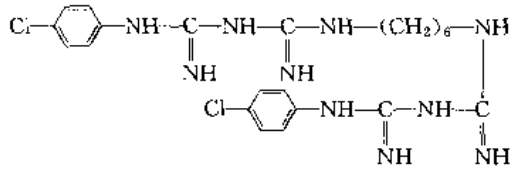


它对致病真菌和细菌最为有效；对化脓链球菌、粪链球菌和金黄色葡萄球菌作用的敏感性远大于埃希氏大肠杆菌和铜绿色假单胞菌。

3.5.3. 胍衍生物

在胍衍生物中以双胍为取代基的一类化合物可作抗菌剂。

(1) 双氯双胍己烷 其结构式如下：



双氯双胍己烷对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌都有很强的杀菌作用。其抑菌作用也比季铵盐和酚类衍生物强。该化合物对部分微生物作用的苯酚系数如表27所示。

表27 双氯双胍己烷对部分微生物的苯酚系数

微 生 物	苯酚系数
鼠伤寒沙门氏菌	150
金黄色葡萄球菌	125～131
伤寒沙门氏杆菌	333
枯草杆菌	250
铜绿色假单胞菌	150

该化合物是强碱性物质，与酸反应成盐，当水的硬度（主要是Ca^{2+}、Mg^{2+}离子）高时，会产生沉淀。它的硅酸盐、硫酸盐等也会沉淀。它本身是带正电荷的物质，因此与阴离子表面活性剂一起使用时，其杀菌作用下降。当与大量的非离子型表面活性剂共存时，也会导致活力下降。它可以与阳离子表面活性剂共用，提高润湿性和洗涤性。该化合物毒性很低，在医疗行业中被广泛地作为杀菌剂使用。

(2) 聚六亚甲基双胍盐酸盐 它是双氯双胍己烷的同系物。与双氯双胍己烷一样，对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌都有很强的杀菌作用。对许多芽孢杆菌和芽孢也具有杀菌效果，但对霉菌效果较差，它对部分微生物的杀菌作用如表28所示。

该化合物是以阳离子形式存在的，与阴离子表面活性剂接触会产生沉淀，与强碱、磷酸盐、次氯酸钠混合也会产生沉淀。有机物质对其杀菌效力影响不大。它对金属无腐蚀性，这种抗菌剂主要用于食品工业中机械、器具、容器、工厂环境的消毒，也常作牛、羊皮的消毒和水池的消毒。

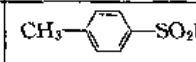
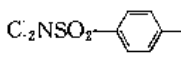
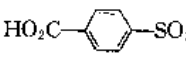
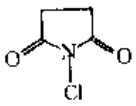
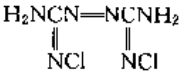
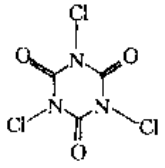
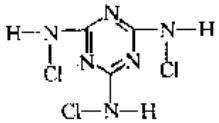
表28 聚六亚甲基双氯双胍盐酸盐的杀菌效果

微 生 物	浓度，%	时间，min
枯草杆菌	0.05	>1
金黄色葡萄球菌	0.025	>1
铜绿色假单胞菌	0.2	>3
埃希氏大肠杆菌	0.2	>1
黑曲霉	2.0	>60
凝结芽孢杆菌	0.08	20
坚硬芽孢杆菌	0.08	20

3.6. 有机氯

这类抗菌剂由胺的芳类衍生物构成，胺中三价氮中的一个或两个价键为氯所接纳，如：  或  。这些基团在水中能迅速水解成亚氨基和HOCl。因此，它们与次氯酸盐类抗菌剂有许多相似之处，只不过需要较长时间和较高的浓度才会有杀死细菌芽孢的作用。表29所示为部分有机氯抗菌剂的有效氯含量。

表29 部分有机氯抗菌剂的有效氯含量

名 称	结 构 式	有效氯，%
氯胺T		23～26
二氯胺T		56～60
哈拉宗		48～52.5
琥珀酰氯亚胺		50～54
N-*n*-二氯偶氮甲脒		75～79
三氯异氰尿酸		88～90
三氯嗪胺		70～129

有机氯抗菌剂较无机氯抗菌剂的作用速度慢，尤其对芽孢，速度更慢。有些有机氯抗菌剂受pH影响较小，有些受pH影响较大。表30所示为pH对有机氯抗菌剂的影响。

表 30　pH 对有机氯抗菌剂的影响

化合物	不同 pH 时有效氯的浓度，mg/kg				
	6	7	8	9	10
二氯异氰尿酸	125	200	200	200	250
三氯异氰尿酸	125	160	175	200	250
氯氨 T	50	150～120	500～1000	3000	3000～4000

注：该有效氯浓度为 pH8.5、温度 20℃时，与 200mg/kg 有效氯的次氯酸钠具同等杀菌力的浓度。

从上表可以看出，氯胺 T 的杀菌作用受 pH 影响较大，而另外两种化合物受 pH 的影响较小，这主要与化合物的结构有关。

有机氯化合物的杀菌作用，除了与杀菌过程中生成的 HOCl 有关外，大分子的吸附缔合也起作用。此外，在有机氯抗菌剂中加入溴或碘的盐类，可进一步提高其杀菌能力。

常用的有机氯抗菌剂有：

(1) 氯胺 T (chloramine T)　在第一次世界大战期间就已广泛地应用氯胺 T 于伤口的处理和口腔卫生等方面。它也可用于食品装卸搬运设备和容器、工具的清洁、消毒。不过，它的作用比次氯酸盐的作用明显慢。食具用氯胺 T 消毒一般是在 0.3%浓度下，浸泡 2～5min。

(2) 二氯胺 T (dichloramine T)　作用与氯胺 T 相似，但不溶于水，而溶于许多有机溶剂，如氯化石蜡中。

(3) 哈拉宗 (halazone，*N*,*N*-dichloro-*p*-carbonybenzenesulfonamide)　其作用与琥珀酰氯亚胺 (*N*-chlorosuccinimide) 相似，适用于污水处理。

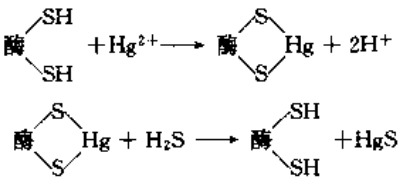
(4) 氯化异氰尿酸衍生物 (chloronated cyanuric acid derivatives)　包括二氯异氰尿酸及其钾钠盐、三氯异氰尿酸。这些化合物可作为清洁消毒剂或添加于某些产品中作防腐剂。

(5) 三氯密胺 (tirchloromelamine)　是三氨基三吖嗪经氯化后的产物，可用于宠物的清洗消毒及果蔬的清洗消毒。

3.7. 有机汞

有机汞抗菌剂的汞原子直接与碳原子相连，并且在溶液中不离解。如果有机汞离解，生成的不是汞离子，而是 $R—Hg^+$。致使病菌用有机汞处理后，即使培养时不能生长繁殖，也仍然具有传染能力。因此，有机汞的作用主要在于抑菌，而不在于杀菌。体外实验还发现，血浆能够逆转有机汞和无机汞的抑菌作用。

汞对微生物的抑制作用，通常认为是汞对微生物内部的酶系统产生了破坏作用。汞能够与酶蛋白上的 SH 基相结合而使酶失活。但是，这一作用是可逆的，在一定的条件下，汞还能够从—SH 基上解脱下来。

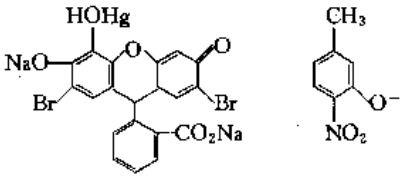


经长期的研究发现的主要有机汞抑菌剂如表 31 所示。

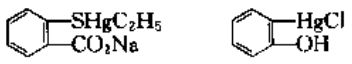
表 31　有机汞抑菌剂

化学名	通用名	专用名
2,7-二溴-4-羟基汞荧光黄酸钠	汞溴红	红汞(mercurochrome)
硝基苯汞	硝基汞	美芬尼(merphene)
4-硝基-3-羟基汞基甲酚酞	硝基汞甲酚	梅塔芬(metaphene)
乙基汞硫代水杨酸钠	水杨乙汞	雷柳汞，硫柳汞(merthiolate)
邻羟基苯甲酚汞氯化物		石炭酸汞(mercarbolide)
乙酰汞-2-乙基己基苯磺酸		美托克索(mertoxol)
2-乙酰基汞-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚		美贝克(merbak)

部分有机汞防腐剂的结构式如下：



红汞　　梅塔芬



雷柳汞　　石炭酸汞

许多体外实验的报道对水溶性有机汞的防腐作用有争议。有机汞一般都是从有机汞的酊剂得到的，该酊剂的溶剂由 50 份乙醇、10 份丙酮与 100 份水混合而成。因此有人认为该酊剂的防腐作用也有可能来自乙醇或丙酮。

Elkhouly 和 Yousef 曾经用氯化汞、雷柳汞和苯甲酚汞的三种钠盐分别与金黄色葡萄球菌和铜绿色假单胞菌进行抑菌作用的实验。结果发现对前者的抗菌作用有机汞比氯化汞强；对后者的抗菌作用有机汞与氯化汞无多大区别。

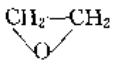
3.8. 其他

3.8.1. 环氧乙烷、环氧丙烷及甲醛

有些杀菌对象，如环境的杀菌，空间的杀菌，某些器具、设备表面的消毒杀菌，如果采用气态或喷雾的形式使

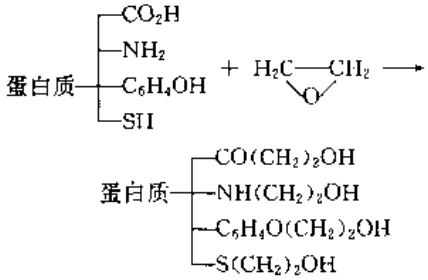
用，就会有很好的杀菌效果。用作气体杀菌剂的药物很多，最经常使用的药剂是甲醛、环氧乙烷和环氧丙烷。

(1) 环氧乙烷 (ethylene oxide) 又称为乙烯化氧，是一种环氧类型的醚。是乙烯催化氧化所得的活性中间体。它的结构式是：



1928年，Cotton 和 Roavkhoyt 发现，用环氧乙烷作为熏蒸剂具有杀菌效果。在此之后，对环氧乙烷的杀菌作用进行过大量的研究。

环氧乙烷多是以气态形式使用，其液态形式也具有杀菌效果。该化合物的杀菌机制通常认为是使细菌中蛋白质的功能基团乙氧基化的结果：



细菌芽孢的抗药性往往大于营养型细胞，环氧乙烷对芽孢和营养型细菌的杀菌力之比为1：(2～10)。用该化合物杀菌时，细菌芽孢的死亡过程基本符合对数法则。它对芽孢杀菌作用的浓度指数值为1.0，温度系数 Q_{10} 约为2～3。

枯草杆菌、肉毒梭菌的芽孢对环氧乙烷的抗性最强，耐热性和耐辐射性的嗜热脂肪芽孢杆菌、凝结芽孢杆菌、短小芽孢杆菌、产孢梭菌的芽孢对环氧乙烷的作用十分敏感，痘菌病毒和脑炎心肌炎病毒于室温下、8h就能被环氧乙烷杀灭，环氧乙烷对霉菌也有很好的效果。

环氧乙烷的杀菌作用受温度、浓度、湿度的影响很大，温度对其杀菌效果的影响尤大。常温下，环氧乙烷的浓度为33%时，杀菌效力达到最高值。湿度越高(RH75%)杀菌力最强，当湿度低于25%时对杀菌力基本无影响。

有机物质对环氧乙烷的杀菌作用影响较小，若微生物夹在晶体内部或处于干燥状态，其杀菌作用大大下降。

气体的渗透性对杀菌效果的影响很显著。环氧乙烷的渗透性比其他的气体杀菌剂强，但是它在空间的扩散速度较慢，使用时应注意到这一点。

对象物经环氧乙烷杀菌后，即使经过脱气，也会有残留。经一定时间后残留量也难以完全消除。表32所示为部分调味品经环氧乙烷杀菌后的残留量。

不同的包装材料对环氧乙烷的吸附量也不同，聚四氟乙烯、聚酰胺、玻璃对其吸附量小，而纸、乳胶、硅橡胶、聚氯乙烯等材料对其吸附量较大。

表32 用环氧乙烷杀菌后的残留量，mg/kg

调味品	2d	6d	14d
小豆蔻	115～191	0～85	0～42
芫荽	81～331	0～98	0～26
姜	213～286	0～79	0
丁香	26～67	0～18	0～16
多香果	139～287	0～123	0～31
黑胡椒	123～422	40～87	0～63
白胡椒	139～537	102～355	0～48

注：杀菌时环氧乙烷用量为550g/m³。

在食品中环氧乙烷仅用于调味品的杀菌，使用时必须充分考虑残留量及对产品品质的影响。

环氧乙烷是易燃、易爆化合物，使用时不是以纯的形式使用，而是与一些惰性气体如二氧化碳、氟化烷烃相混合。市售环氧乙烷气体杀菌剂一般都混合了90%以上的二氧化碳。

(2) 环氧丙烷 或称氧化丙烯、甲基氧丙烷。环氧丙烷的杀菌力比环氧乙烷低，但它也能对广泛范围内的微生物产生杀菌作用，而对细菌芽孢的杀菌力稍弱。环氧丙烷的沸点高，用后不易消除，经处理后的产品及材料中会有较多的残留量，但它的毒性比环氧乙烷低。在美国，环氧丙烷的使用量是被认可的，FDA还对部分产品的残留量作了规定，如淀粉中的残留量≤300mg/kg，调味品中的残留量≤300mg/kg，李干中的残留量≤700mg/kg等。表33所示为环氧丙烷对玉米粉的杀菌效果。

表33 环氧丙烷对玉米粉的杀菌效果

浓度，g/L	残留细菌数，个/g	残留霉菌数，个/g
对照	1100000	580000
1.0	100	<100
2.1	<100	<100

(3) 甲醛 甲醛曾以气态用于病房、家具及物品的杀菌消毒。后来发现在一般条件下，用气态甲醛消毒价值不大，只是在温度较高，浓度几乎饱和的情况下，在密闭房间内才有较好的杀菌效果。

甲醛的酒精溶液在外科手术器材的消毒方面广泛应用，它与六氯酚的混合物在这方面也有很多的应用。目前仍用作泌尿类抗菌剂的环六亚甲基四胺(乌洛托品)的抗菌作用就是由于它能在pH<5.6的尿中缓慢释放甲醛。环六亚甲基四胺扁桃酸盐同时利用了乌洛托品与扁桃酸盐的泌尿抗菌作用。当尿中含有30～50g/100L的浓度时，它对金黄色葡萄球菌、普通芽孢杆菌、大肠杆菌属及产气杆菌属均具有抑制作用。

3.8.2. 染 料

有许多染料可以作为抗菌剂使用(见染料)。通常染

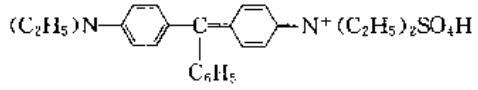
料的抑菌性大于灭菌性。以前曾认为带正电荷的碱性染料抗菌剂对革兰氏阳性菌有效；带负电荷的染料抗菌剂对革兰氏阴性菌有效。但是，通过对细菌细胞的龙胆紫染色吸收的定量测定，发现染料的杀菌作用与革兰氏性质无任何联系。

像三苯甲烷、吖啶衍生物这样的碱性染料，它们对细菌的抑制作用归结于它们中的碱性离子与细菌细胞中某些组分(可能是细胞结构中的核蛋白)的酸性基团形成了非电离的或微电离的复合体。同样，像品红 (fuchsin) 这样的酸性染料的抑菌作用归结于它们的酸性离子与细菌细胞中碱性受体反应形成了不离解的复合体。当体系的pH高时，细菌对碱性染料的敏感性增强；当pH低时，则对酸性染料的敏感性增强。

因此，一种染料的抑菌效力应是它电离强度的函数。电离强度越大，染料与细菌组分作用产生的复合体的抗水解能力也越强，相应的抗菌能力也越大。人们用电位滴定法测定了氨基吖啶同分异构染料的碱性强度，从碱性最弱的染料(1-氨基吖啶或1,9-二氨基吖啶)开始到碱性最强的染料(5-氨基吖啶或5-氨基-1-甲基吖啶)为止。从若干被检微生物的测定结果分析，随碱性增强(电离强度也随之增大)，抗菌效力有递增的趋势。电离与抗菌作用的关系在其他的杂环染料中也是如此。

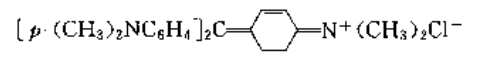
有些染料抗菌剂现在虽仍被使用，但已被限制在很小的范围。常用的如下。

(1) 亮绿 (brilliant green)　亮绿是醌型染料，化学名称为双 (对二乙氨基) 三苯基甲醇酐。其结构式如下：



亮绿在稀释 $1:5\times10^4$ 倍时，对金黄色葡萄球菌有抗菌力。但用10%的血液作培养基作为复原剂时，在 $1:2\times10^3$ 的浓度下也不具备杀菌力。

(2) 龙胆紫 (gentian violet)　也称结晶紫，它实际上是六甲基对蔷薇苯胺盐酸盐。其结构式如下：



在 $1:1\times10^6$ 或更高的稀释倍时，它就能抑制嗜酸乳杆菌和柑桔小球菌的生长，它很早就被应用于防止伤口尤其是烧伤口的感染。

(3) 亚甲基蓝 (methylene blue)　可对病原菌着色，而且对包括结核分枝杆菌在内的几种病原菌都有抑制作用。

(4) 吖啶黄素 (acriflavin)　又称3,6-二氨基-10-甲基氯化吖啶，是一种典型的抗菌剂。但作为药物则有其局限性。其衍生物利凡诺 (rivanoe) α-乙氧基-6,9-二氨基吖啶乳酸酯，在实验室进行实验时，它的抗菌作用比吖啶黄素还要好。

(5) 黄蒲剂 (flavicid)　曾经用它作伤口敷料的外科杀菌剂和作为淋病治疗的高效的抗菌剂。

3.8.3. 抗生素

(1) 微生物抗生素　某些微生物在新陈代谢中产生的一种对其他的微生物有杀害作用的物质称为微生物抗生素，如：金霉素、氯霉素和土霉素都为放线菌的代谢产物；枯草杆菌素为枯草杆菌的代谢产物；乳酸链球菌素为乳酸链球菌的代谢产物。抗生素的抗菌效力一般是普通化学抗菌剂的100～1000倍 (见抗生素)。但是抗生素的抗菌效能具有很强的专一性，如链霉素只对革兰氏阴性菌有效；青霉素只对革兰氏阳性菌有效；土霉素对两者都有效。除了抗菌的专一性外，还必须注意微生物会逐渐对抗生素产生适应力，在经过变异后会产生对抗生素有适应力的新菌种。

微生物抗生素自发明以来，在防治人类疾病和动植物病害方面得到了广泛的应用，在战争与和平年代拯救了千万人的生命，在自然灾害时期挽回了巨大的经济损失。

人们对微生物抗生素在食品防腐方面也作了一定的研究。例如乳酸链球菌素可以用于干酪的生产，以抑制厌氧芽孢菌的生长，提高干酪的质量，延长其货架期。金霉素可用于肉、禽、乳等在低温条件下贮存的蛋白质类食品，有效地延长其贮存时间。在3℃下贮存，细菌数为100百万个/g的样品，若用3～30mg/kg的金霉素溶液浸半小时，贮存时间可达14～21d，而没有处理的样品仅能贮存7d。土霉素、链霉素和枯草杆菌素也具有类似的作用，只是效果较差，而青霉素则毫无作用。枯草杆菌素和乳酸链球菌素能抑制肉毒杆菌和其他嗜热芽孢菌的生长，因此在低酸性食品中使用，可以改善其杀菌条件，降低其所需杀菌强度。如在低酸性蔬菜罐头中加入5～20mg/kg的枯草杆菌素后，在沸水中杀菌5～20min，就能长期保存，而在一般情况下，这类产品必须进行高温杀菌。冷水中添加土霉素对鸡贮存时间的影响如表34所示。

表34　土霉素对鸡贮存时间的影响

实验编号	贮存时间,d	
	对照样	碎冰水中加入土霉素,20mg/kg
1	4	6
2	4	5
3	3	4
4	3	4
5	6	9

但是，抗生素在食品方面应用研究的进展较慢，使用抗生素保藏食品的领域仍有待探索和发展。这主要是由于如果人类无限制的应用抗生素，就可能使有害病原菌

产生抵抗力，发育成新的病原菌，当需要用抗生素治疗疾病时，就会有失效之虑。因此对抗生素的使用必须有所节制，在食品中使用抗生素时必须考虑以下的问题。

a. 使用的抗生素经口服后对人体无害，最好是经人体代谢后可以消化，至少能消化成惰性物质从体内排除。

b. 一般是在使用其他防腐剂效果很差，而该抗生素使用方便、成本低廉、防腐效果好，且有可靠检验和控制方法的情况下使用。

(2) 植物抗生素 在大蒜、香桃木、桧属植物、芹菜、辣根、莳萝菜、芥菜籽及不少香辛料中含有抑制微生物生长的成分。这些成分叫作植物抗生素。一般来讲，植物抗生素的抗菌作用具有高度的专一性，即：一种植物抗生素只对某一类微生物具有抗菌作用。如：芥菜籽中的植物抗生素的主要成分为硫氰酸烯丙酯，它只对酵母有作用，对霉菌和细菌无作用。它的浓度在1.0%时，就开始对酵母产生抑制作用，当浓度达到2%时，就完全抑制了它的生长发育。

植物抗生素取自新鲜的植物，一般对人体无毒害作用。十分适合用作食品和药品的抗菌防腐剂。植物抗生素在植物中的含量及其抗菌效力与植物的新鲜程度有密切的关系。在新鲜的刚刚成熟的植物中植物抗生素的含量最高，这时抗菌的效力也最大。历年来，人们对植物抗生素及其化学结构和性质的研究比较少。但是随着人们生活水平的提高，对合成消毒防腐剂的安全性提出了越来越高的要求，植物抗生素的应用和研究必将进一步深入。

4. 研究开发应用的发展趋势

目前研究应用较多的抗菌剂主要是微生物的代谢产物。以乳酸链球菌素(nisin)为代表的微生物代谢产物不同于青霉素等霉菌或放线菌产生的抗菌剂，它们多为细菌在生长代谢中产生，且多为短肽结构，抗腐败菌效果好，在食品领域应用安全。文献多有报道，实际中也有应用，如应用于蘑菇罐头、消毒牛奶和奶酪。中国的传统产品如红曲的开发应用正在研究之中，主要应用于食品工业。生物型抗菌剂目前的研究与应用仍在不断进展，用于饲料添加剂的杆菌肽是另一种细菌代谢产物，不同的是它是一种混合多酞，研究表明：它的抗菌活性也不同以往的青霉素、四环素等效价下降多的特点，它的活性稳定、效价下降很少。

另外，对于某些对现有抗菌剂有抗性的细菌的研究也是新型抗菌剂的一个研究领域。如抗汞细菌和对某些抗菌剂产生耐药性的菌株的研究均是生物领域的新课题，试图从微生物的内在机制入手，研究更新的抗菌剂。

总之，随着生物技术的发展，开发新型抗菌剂的工作将逐渐深入，由原来的单一型转向复合型，由原有的化工合成物质逐渐向天然型、生物型产品转化。新型抗菌剂毒副作用将更小、更安全、更高效。

基本参考文献

1. 天津轻工业学院食品工业教学研究室，《食品添加剂》，修订版，轻工业出版社，北京，1985年。
2. 马同江、杨冠丰编，《新编食品添加剂手册》，农村读物出版社，1989年。
3. 无锡、天津轻工业学院，《食品工艺学》，上、中、下册，轻工业出版社，北京，1981年。
4. 杨嘉铨，《工业用水处理》，人民教育出版社，北京，1979年。
5. GB 2760—86 中华人民共和国食品添加剂使用卫生标准。
6. 续光清编著，《食品化学》，台湾，徐氏基金会。
7. 邵长富、赵晋府主编，《软饮料工艺学》，轻工出版社，北京，1989年。
8. NR·Y·斯塔尼尔，E·A·阿德尔伯格著，《微生物世界》翻译组译，《微生物学》，科学出版社，北京1983年。
9. H. N. 多伊尔著，郭杰炎等译，《细菌的新陈代谢》，科学出版社，北京，1983年。
10. 戴华生、邱文芳主编，《环境微生物学》，江西教育出版社，南昌，1985年。
11. 南京药学院主编，《药物化学》，人民卫生出版社，北京，1977年。
12. H. O. 席尔德著，周全英等译，《应用药理学》，人民卫生出版社，北京，1985年。
13. Block, S. S., "Disinfoction, Sterilization and Preservation" 2nd ed., Lea & Febiger, Philadelphia, Pa., 1977.
14. Ito, K. A., Denny C. B., Brown C. K., Yao, M., Soeger M. L., *Food Technologg*, **27**(11), 58(1973).
15. Smith, O. J., Brown, K. L., *Food Technology.*, **15**, 169 (1980).
16. Kissinger, J. C., *J. Milk Food Technol.*, **33**, 326(1970).
17. Benton, N. C., *J. Food Frot*, **42**, 584(1979).
18. Jordy, A., Suhr, H. *Appl. Microbiol.*, **20**, 598(1973).
19. Kereluk, K., *Progress in Indastrial Microbiolgy*, **10**, 105 (1971).
20. American Public Health Association, *Am. J. Pubcic Health*, **8**, 506(1918).
21. 刘稳等，"乳酸菌肽发酵条件的研究"，食品与发酵工业，(3)，(1996)。
22. 王柏琴等，"红曲色素、乳酸链球菌素、山梨酸钾对肉毒梭状芽孢杆菌抑制研究"，食品与发酵工业，(6)，(1995)。
23. 王世强，"中草药防腐剂的杀菌作用"，微生物学通报，**21**(1)(1994)。
24. 李传友，"杆菌肽及其在畜牧兽医上的应用"，微生物学通报，**21**(4)，1994。
25. 刘志培，"抗汞细菌的遗传"，微生物学通报，**20**(1)，1993。
26. 俞大绂等编，《微生物学》，科学出版社，北京，1985年。
27. 钱存柔等编，《微生物学实验》，北京大学出版社，北京，1990年。
28. 黄天守编译，《化学化工药学大辞典》，大学图书公司，台北，1982年。

xiaopaoji

消泡剂 Defoamers; Defoaming Agent

戴乐蓉 北京大学化学系

1. **概述** …… 1037
2. **消泡剂的作用原理** …… 1038
2.1. 泡沫的产生及性质 …… 1038
2.2. 表面活性与消泡作用 …… 1038
2.2.1. 消泡剂的铺展作用 …… 1038
2.2.2. 消泡剂的插入作用 …… 1039
2.3. 疏水质点对水体系的消泡作用 …… 1039
2.4. 疏水质点和油的混合物对水体系的消泡作用 …… 1040
3. **消泡剂各成分的功能** …… 1040
3.1. 主要防泡剂 …… 1040
3.2. 辅助防泡剂 …… 1041
3.3. 载体 …… 1041
3.4. 乳化剂与展开剂 …… 1041
3.5. 稳定剂与配合剂 …… 1041
4. **常用的消泡物质** …… 1041
4.1. 聚硅氧烷 …… 1041
4.2. 酰胺 …… 1042
4.3. 聚氧化烯 …… 1042
4.4. 羧化物与脂肪醇 …… 1042
4.5. 磷酸酯 …… 1042
5. **消泡剂的类型** …… 1043
5.1. 油型 …… 1043
5.2. 膏脂型 …… 1043
5.3. 分散体型 …… 1043
5.4. 乳液型 …… 1043
5.5. 固体或粉末型 …… 1043
6. **工业中的泡沫问题及有关消泡剂** …… 1043
6.1. 纺织工业 …… 1043
6.2. 纸浆与造纸 …… 1044
6.3. 涂料工业 …… 1045
6.4. 食品工业 …… 1045
6.5. 发酵工业 …… 1045
6.6. 石油工业 …… 1045
参考文献 …… 1046

1. 概 述

在许多生产过程中，由于各种不同的原因会产生大量泡沫，使生产不能正常运行，或使产品质量受影响。例如，利用微生物生产抗菌素或维生素类药物，发酵槽内经常充满泡沫，它不仅对微生物的培养不利，而且给菌体的分离、浓缩、产品分离等工艺过程造成许多困难，人们常常采用加入消泡剂的办法消除泡沫。

消泡剂是以低浓度加入到起泡液体中，能控制泡沫的物质之总称。在习惯上还有不同的名称，如破泡剂(foam breaker)、防泡剂或抑泡剂(foam inhibitor)等。破泡，是强调能破坏已存在泡沫的作用。防泡或抑泡，则强调防止和抑制气泡形成。具有破泡能力的物质叫破泡剂，有防泡或抑泡能力的物质叫防泡剂或抑泡剂。例如丁醇有破泡能力，但抑泡能力差，硅油则破泡能力不及其防泡能力强。作为一种较好的商品消泡剂，它应该既能迅速破坏已形成的泡沫，又能在相当长的时间内防止新的泡沫产生，即具有破泡与防泡的双重功能。

在造纸、涂料、纺织、食品、制药及化学工业中，消泡剂是生产过程中不可缺少的助剂。它不仅能除去液面上的泡沫，而且还可改善过滤、脱水、洗涤和各种类型浆体的排液效果，确保各类容器的处理容量，提高蒸馏和蒸发装置的效率。

各种工业生产中起泡体系性质和生产条件不同，所能使用的消泡剂亦不同。例如，在纸浆生产过程中需要耐高温和耐强碱的消泡剂，在食品加工过程中需要对人体无害的消泡剂。有时，对一种产品在生产流程的不同阶段还需使用不同的消泡剂。由此可知，为满足各种生产需要，应生产出品种多样化、性质各异的消泡剂。作为消泡剂在其物理及化学性质方面应符合以下几方面。

(1) 消泡剂对起泡体系有高效地消泡作用。消泡剂应比起泡介质有更低的表面张力，不溶于起泡介质，并能不受起泡体系的增溶作用和降解作用的影响，在起泡体系中展开系数或插入系数为正值。

(2) 消泡剂对起泡体系是惰性的、不能起化学反应，必须对最终产物无副作用，不能影响产品的性能与外观。此外，消泡剂应满足生产过程中对特殊条件，如pH、温度的要求。

(3) 在使用过程中容易处理，自身有较好的贮存稳定性。消泡剂有液体、膏体或固体等多种形式，要求在使用时操作方便，加入体体系时能较快地、均匀地分散到消泡体系中。长期存放仍保持稳定，不变性。乳剂不发生破乳。

(4) 对人和生态安全，对环境无污染。

2. 消泡剂的作用原理[1]

2.1. 泡沫的产生及性质[2]

当含有起泡物质的溶液被搅动或被通入气体时，在溶液上部会形成许多泡沫。泡沫是气体分散在液体中的分散体系。其中液体所占的体积分数很小，也就是说泡沫可占有很大的体积，但是形成泡沫的起泡液体体积却非常小，气体被连续的液膜分隔开，形成大小不等的气泡，具有很大的气-液表面。在重力作用下，液膜中的液体不断向下流动，使液膜的厚度逐渐变薄。在表面张力的作用下，相邻两气泡间的液膜应具有最小的表面积才能稳定，因此，泡沫中的气泡不是球形的，而是呈多面体型。在多面体面上的液膜是平直的，在多面体顶角的液膜交界处，液膜是弯曲的，称之为Plateau边界，弯曲液面压力差的Laplace公式：

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R}$$

式中 Δp 为弯曲表面的附加压力；γ 为液体的表面张力；R 为液体的曲率半径

根据公式可知，Plateau边界处的压力小于平液膜内的压力，因此，这种压差的存在，更加速了气泡间平液膜向边界处的排液作用，使液膜变得更薄。当液膜厚度低于一临界值时，液膜破裂。由此可知泡沫是一个不稳定的体系。

溶液中若存在起泡物质，会使泡沫的排液作用和液膜变薄的过程减缓，使泡沫维持一定时间而不破裂，其作用可考虑以下方面。

(1) 起泡剂通常是具有一定表面活性的物质，在气-液界面上有强烈的吸附作用，可使起泡液体的表面自由能降低，体系的不稳程度减弱。

(2) 当液膜受力形变或局部表面扩张的瞬间，该处起泡剂在表面上的浓度降低，导致局部表面张力上升，此时在液膜上产生的表面压(表面张力梯度)促使膜形变处四周表面吸附的起泡剂分子迅速向形变处扩散，从而带动其底层的液体一起移动，可修复因受力而变薄的液膜，称之为Marangoni效应。这种修复能力通常用Gibbs弹性模量 E 来表示：

$$E = \frac{2d\gamma_F}{d\ln A}$$

式中 $d\gamma_F$ 为起泡液体的表面张力的变化，$d\ln A$ 为液膜面积自然对数变化。

它表明，液膜面积发生改变所引起的表面张力的调整应力越大，E 的数值就高，膜的修复能力就较强。

(3) 起泡剂能使液膜的表面粘度和液体粘度提高，使排液速度减缓。

(4) 液膜两边吸附的起泡剂分子若带有电荷，液膜会形成两个带同号电荷的表面，与起泡分子带相反电荷的离子则扩散地分布在膜内的溶液中，与表面形成两个扩散双电层。当液膜变薄到两个双电层发生重叠时，就会产生电的排斥作用，阻止液膜进一步变薄，使液膜保持一定厚度。

起泡剂上述各种作用越显著，泡沫的相对稳定程度就较好。泡沫虽是热力学不稳定的，但一种有效的起泡剂可使泡沫维持相当长的时间，数小时，甚至更长的时间不破裂。

2.2. 表面活性与消泡作用

作为液体消泡剂，一般要求它不溶于起泡介质中，若消泡剂与起消液体成为一相，消泡能力会大大削弱，有时甚至起相反的作用。例如，消泡剂磷酸三丁酯和甲基异丁基甲醇对十二烷基硫酸钠和油酸钠水溶液的消泡作用，当这两种物质用量超过它们的溶解度时，有很好的消泡效果，但这些油性消泡剂被增溶于起泡剂的胶团中成为均相溶液时，表现出很弱的消泡效果[3,4]。当防泡物质的浓度低于它们溶解度时，溶解于起泡介质中的消泡剂甚至会增加泡沫的稳定性，例如，有防泡作用的聚二甲基硅氧烷溶解在烃类润滑油中有助长泡沫的效果[5]。因而，可以认为在均相体系中消泡剂的消泡效果很差。

目前所采用的化学消泡剂有两个特点。

(1) 是不溶于起泡介质的物质。它们以液滴，或包裹固体质点的液滴，或固体质点的形式，被喷洒到起泡体系中。

(2) 消泡剂比起泡介质有更低的表面张力，它们能自发地进入液膜，使气泡破裂。基于后一个特点，对消泡过程提出以下两种机制。

2.2.1. 消泡剂的铺展作用[7]

作为消泡剂，它除了不溶于起泡介质外，还必须有较

低的表面张力，能自动在泡沫表面上展开，有正的铺展系数 S[6]。

$$S=\gamma_F-\gamma_{FD}-\gamma_D>0$$

式中 γ_F、γ_D 分别为起泡液体和消泡剂的表面张力；γ_{FD} 为起泡液体与消泡剂的界面张力；S 为消泡剂最初喷洒在泡沫上的铺展系数。

若满足上述条件，不溶性的消泡剂能迅速在泡沫表面上展开，例如，油酸在水膜上的铺展速度可达 13m/s，消泡剂分子立即在液膜上形成覆盖的单分子层。此时消泡剂在表面上抑制了防止膜破裂的 Marangoni 效应，降低了液膜弹性。另一方面，引起表面粘度下降，使排液速度增加。由于铺展过程中，表面张力梯度剪切力的冲击作用和下层液体被拖带运动，使下层液体离开铺展源，而突然变薄，液膜在此破裂。图 1 为展开作用破泡机制示意图。

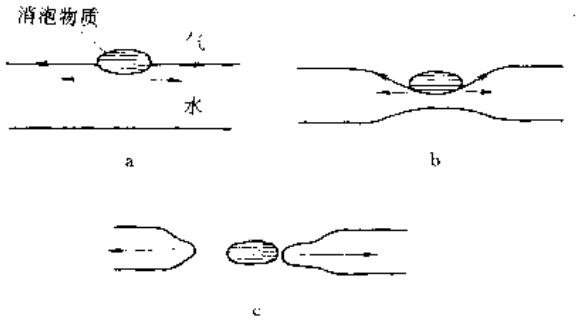


图 1　展开作用破泡机制示意图

a. 消泡物质（液滴或固体质点）在表面上铺展；
b. 消泡物质周围液膜变薄；c. 液膜断裂

在消泡剂与起泡剂互相溶解的过程中，它们的表面张力与界面张力将发生变化，展开系数的数值会逐渐降低，随着时间变化，达到饱和互溶，得到最终的铺展系数 S'。

$$S'=\gamma'_F-\gamma'_{DF}-\gamma'_D$$

式中 γ' 代表起泡液体与消泡剂之间相互饱和后的表面、界面张力数值。如果有 $S'>0$，表明随时间变化，消泡剂还有铺展作用，仍有消泡效果；若出现 $S'<0$ 的情况，表明此时消泡剂已不能在泡沫表面上展开，靠铺展产生的消泡效应消失，再多加消泡剂，也无济于事。

2.2.2.　消泡剂的插入作用[8]

一些消泡剂在泡沫表面上不能铺展，$S<0$，但仍有消泡作用。可用消泡剂在液膜中的插入作用说明其消泡的机制。

当消泡剂液滴分散在起泡液体中，它可能自体相进入表面，如果此过程发生，体系表面自由能的变化可用插入系数 E 表示。

$$E=\gamma_F+\gamma_{FD}-\gamma_D>0$$

若插入系数 $E>0$，消泡剂能进入泡膜表面；$E<0$，则不能进入表面。插入作用的破泡过程如图 2 所示。如果插入系数 $E>0$，而展开系数 $S<0$，消泡剂液滴能自发地由起泡液体内部进入液体的表面（图 2a 和图 2b），但它不能在泡沫的液膜上展开，而以透镜状的液滴停留在液膜的表面，泡沫的液膜并不立即破裂。当液膜的排液作用使液膜变薄，直到透镜状的消泡剂液滴接通液膜两边的表面时，泡沫在此出现一个薄弱环节（图 2c），起泡溶液会从消泡剂四周回缩（图 2d），直至液膜的两表面与消泡剂油滴的接触线汇合为一（图 2e），由于不润湿而出现小孔，使膜破裂。

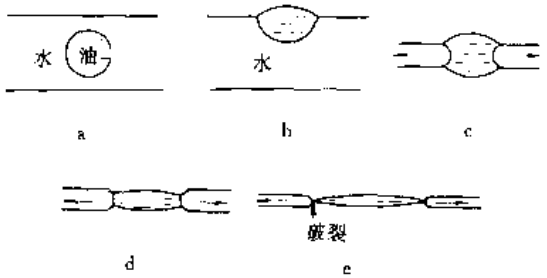


图 2　插入作用破泡机制的示意图

a. 油滴在起泡水溶液中；b. $E>0$，油滴进入表面呈透镜状；
c. 油滴接通液膜；d. 液膜回缩；
e. 液膜两表面与消泡剂接触线汇合

2.3.　疏水质点对水体系的消泡作用[9]

以前人们就发现润湿性差的固体质点对水溶液泡沫有不利的影响，比较疏水的质点会降低泡沫液膜的厚度，并加速膜的破裂，而亲水的质点则无这种效果。分散得很细小的（约 5μm）聚四氟乙烯粉末，它具有惰性和疏水的特征，能破坏水溶液的泡沫[10]。当前大量使用疏水化的二氧化硅细粉，正是依靠疏水质点的消泡作用。

疏水质点能消泡与疏水质点进入泡沫液膜，在膜中架桥有关。例如，一个疏水的球形质点处于两边皆是气-液表面的液膜中，在三相接触线上，接触角应大于 90°（见图 3a）。由 Laplace 公式所得出的质点附近的毛细压力 Δp 是不平衡的。

$$\Delta p=\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)$$

式中 R_1 与 R_2 是在质点附近气-液表面上两个相互垂直方向上的曲率半径；γ 是液体的表面张力。R_1 与 R_2 的曲率半径不同。不平衡的毛细压力的方向取决于 R_1 与 R_2 的相对大小，通常 $R_2/R_1\ll1$，则 $\Delta p\approx\frac{\gamma}{R_2}$。对于液膜中的

疏水质点不能形成力学的平衡条件，毛细压力作用的方向是使液体排出液膜的作用增加，排液的过程将持续进行到两个三相接触线在质点表面上相重合（图3b），在重合处液膜有小孔洞形成，由于质点的疏水性质，孔洞将自发地增大，最终导致液膜破裂[11]。

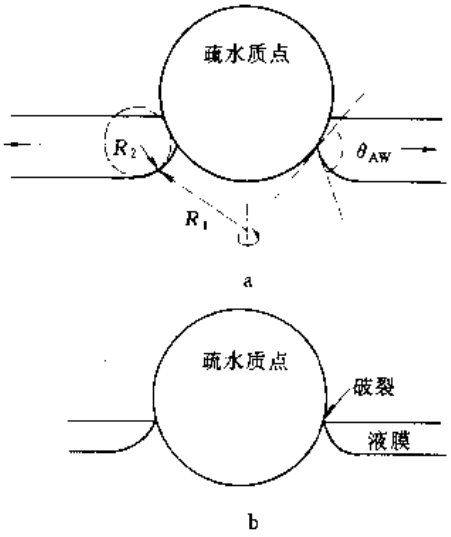


图3 接触角 $\theta_{AW}>90°$ 的球形质点使泡膜破裂的示意图

a. 毛细压力使液膜排液作用增大；

b. 两条三相接触线在质点表面重合

2.4. 疏水质点和油的混合物对水体系的消泡作用

消泡行为一个很突出的特点是不溶性的疏水质点和疏水性油的混合物组成的消泡剂对水体系的消泡有显著地增效作用。例如，在浓度为 1.4×10^{-3}mol/L 的商品烷基苯磺酸钠水溶液起泡体系中，加入矿物油，对泡沫行为几乎无影响。若单独使用二甲基硅氧烷处理过的二氧化硅疏水质点，只有很弱的消泡作用，但将两者（矿物油中仅含百分之几的疏水二氧化硅质点）混合后加入，表现出很好的消泡作用。疏水的二氧化硅和聚硅氧烷[12]，疏水的玻璃质点与烃等混合物也有类似的结果[13]。

虽然不溶性液体或疏水质点都可能消泡，但在它们各自单独使用时，常因不溶性液体在膜中成桥过程太慢或疏水质点与起泡介质的接触角不够大，使得消泡效果不明显。当两者混合使用时，疏水质点分散在不溶性液体（油）中，对消泡产生增效作用的原因如下。

（1）不溶性液体存在，加大了固体与起泡介质的接触角。

（2）固体质点存在，增强了不溶性液体在液膜中成桥的能力[13]。

两种破泡的机制同时发挥作用，使得消泡效率显著提高。

此外，疏水质点存在于油中，能促使消泡剂的分散体更快地进入起泡体系的表面液膜中。

图4为疏水质点和油的混合物消泡机制示意图。在这种混合物组成的消泡剂中，疏水质点与油在消泡过程中起着不同的作用。通常，这些疏水质点在油-水界面上的接触角 θ_{OW} 需满足 $90°<\theta_{OW}<180°$ 的关系。当疏水质点和油组成的混合消泡剂被分散在水介质中时，油滴中的疏水质点较多地处在油-水界面上（图4a）。当起泡介质中有气泡掠过消泡剂油滴的瞬间，由于在油-水界面上存在疏水的固体质点，它能促使隔离油滴和气泡的水膜破裂，使分散在介质中的油滴被气泡捕获（图4b），并粘附在泡沫的表面上。多数情况下，油的平衡展开系数 $S'<0$，但插入系数 $E>0$，首先油滴在液膜一边的气-水界面上形成油滴的透镜（图4c），接着再进入膜的另一面，使油滴贯通液膜，在气-水-气泡沫液膜中形成油桥（图4d）在油滴边缘上，气-水界面与油-水界面切线间夹角 $\theta>90°$，由于越过油-气表面的 Laplace 压力 Δp_{OA} 不等于越过油-水界面的压力 Δp_{OW}，油滴无法形成力学稳定的外形。同时，不平衡的毛细力引起水膜中的水朝远离油透镜方向的排液速度增加，在此，泡沫的排液作用有重要影响，导致油透镜被拉伸（图4e）泡沫液膜变薄，在液膜与油桥之间出现小孔洞，最终使膜破裂（图4f）。

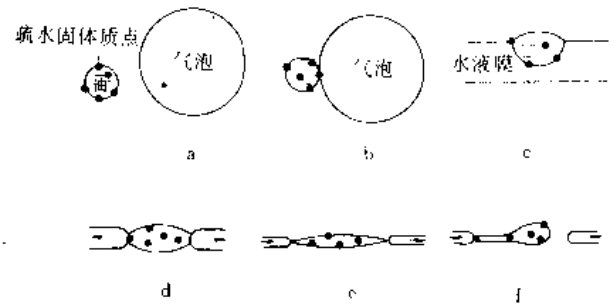


图4 疏水质点和油的混合物消泡机制示意图

a. 固体质点在油水界面上；b. 油滴被气泡捕获；

c. 油滴进入液膜表面；d. 贯通液膜形成油桥；

e. 油桥被拉伸；f. 油桥与液膜间断裂

3. 消泡剂各成分的功能

消泡剂通常并非由一种物质组成，常常含有多种成分，少则2～3种，多则5种以上，按各自的基本功能可分为5类：主要防泡剂、辅助防泡剂、载体、乳化剂或展开剂、稳定剂或配合剂。

3.1. 主要防泡剂

主要防泡剂是消泡剂中的主要活性成分，通常是不溶性的颗粒状物质，如疏水的二氧化硅（用硅油处理过）、

脂肪胺、石蜡、脂肪酸和脂肪酸酯等。主要防泡剂既不溶于载体中，也不溶于起泡介质中。有一些化学防泡剂在低温下可溶于起泡介质中，当温度升高超过其浊点时，则不溶解，会从溶液中析出，如聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物。主要防泡剂是消泡剂中最重要的配方，有时它在消泡剂的混合成分中的含量并非最多。

3.2. 辅助防泡剂

辅助防泡剂是起调节作用的活性组分，它们存在对主要防泡剂可产生增效作用。辅助防泡剂的加入可调节主要防泡剂在载体或在起泡介质中的溶解度、结晶度和铺展作用，最终能改善主要防泡剂的表面效应。辅助防泡剂是脂肪醇、脂肪酸酯、聚硅氧烷（硅油）和某些非油溶性聚合物。

3.3. 载　体

载体对主要防泡剂和辅助防泡剂起支持介质的作用，便于将它们掺入起泡体系中。载体占消泡剂配方的大部分，它们经常为烃类油或水，有时也使用其他物质，如脂肪醇，脂肪酯或溶剂。

除上述作用外，载体对产品的效能还有促进作用，例如，在特殊的 pH 值、温度和使用条件下，某些载体效果最好，这些载体应优先选用。若从原料来源与价格考虑，以水作为消泡剂的载体最为经济和方便。

3.4. 乳化剂与展开剂

消泡剂的主要活性成分与起泡介质是不相混溶的，但在消泡过程中，它必须迅速乳化、分散进入起泡体系或在泡沫表面铺展，为此在消泡剂中必须加入乳化剂或展开剂。它们与主要防泡剂、辅助防泡剂、载体等主要成分掺合在一起加入起泡体系，使消泡剂的主要成分在起泡介质中立即分散，帮助消泡剂更快、更多地接触表面，从而提高消泡剂的展开效率。常用的乳化剂或展开剂为酯、乙氧基化产品、脱水山梨糖醇羧酸酯、非离子硅氧烷表面活性剂和醇的硫酸酯等。

3.5. 稳定剂与配合剂

稳定剂与配合剂是提高消泡剂的稳定性和贮存时间的添加剂，它们经常是主要防泡剂、或辅助防泡剂和载体的助溶剂。在水基消泡剂中稳定剂可以是一种防腐剂，以防止产品在长期存放过程中被细菌破坏。有时，增稠剂也是一种稳定剂，如羧甲基纤维素能提高消泡剂粘度，保持水基消泡剂的稳定性。配合剂常使用油酸、已二醇、脂肪醇、萘磺酸酯、丁醇和甲醛等。

消泡剂中的组分应具有上述 5 种基本功能，但具体到每一种消泡剂，各自所含的组分数目可以有很大差别。有时一种组分可以满足上述基本功能的许多方面，如脂肪酸酯，可以作主要防泡剂、辅助防泡剂，也可以作为载体使用。有时，消泡剂中可能有两种或更多的主要防泡剂，几种辅助防泡剂，一种载体和几种稳定剂。消泡剂的制造与使用有很强的针对性。例如在纸浆生产中，纸浆黑液的母液中含有大量的木质磺酸皂和其他表面活性物质，它们有很强的乳化作用，在此过程中使用的消泡剂可不含乳化剂与展开剂。此外，任何消泡剂都有选择性，在某些起泡介质中有非常好的消泡作用，但在另一些起泡体系中则消泡效果很差，甚至完全无效。消泡剂的选择性与起泡体系的性质、种类、浓度、温度、压力、搅动条件等因素有关。在选择使用消泡剂之前，必须进行认真的试验。消泡剂的配方、用量、加入方法皆对消泡效果有影响。

4. 常用的消泡物质

消泡剂常由多种组分配制而成，其中活性组分种类繁多。在工业中常用的消泡物质，按其化学组成可大致分为聚硅氧烷、酰胺、聚氧化烯、羧化物与脂肪醇、磷酸酯等。

4.1. 聚硅氧烷[14,15]

聚硅氧烷（硅油）是一类应用最广的高效消泡物质，通常有以下类型：

a. 聚二甲基硅氧烷

$$Me_3SiO(Me_2SiO)_nSiMe_3$$

b. 氟硅氧烷

$$Me_3SiO(MeSiO)_nSiMe_3$$
$$\quad\quad\quad

水体系的消泡。

4.2. 酰 胺

含氮化合物的消泡物质中，酰胺为最有效的消泡剂，如二硬脂酰乙二胺、二硬脂酰癸二胺等。在酰胺中以单酰胺与双酰胺最常使用[17~19]。其中单酰胺为 $RCONHR^1$（$R = C_{17\sim31}$；$R^1 = H$，$C_{1\sim22}$），双酰胺为 $R^1CONRCH_2NCOR^3$、$R^1CH_2NCOCONCH_2R^3$、$R^1CH_2NCORCONCH_2R^3$（$R = C_{1\sim8}$；$R^{1,3} = C_{11\sim53}$；$R^{2,4} = H$，$C_{1\sim24}$）。作为消泡剂的单酰胺、特别是双酰胺都具有较高的熔点，如月桂酰胺熔点为102℃，二硬脂酰乙二胺熔点为140℃。它们需与其他添加剂，如聚硅氧烷、油、蜡及其他烃类或皂共同使用。因为它们不能很好地分散在烃油和其他价格较低的载体中，在使用前必须采用不同的方法使酰胺分散到作为载体的油相中。例如，可预先加热使其在油中融化，经过匀化器分散，并快速冷却，可得到均匀分散在油中的细小酰胺质点。经这样处理后，载体携带着酰胺小质点掺入起泡液体中，使酰胺能较均匀地分散在起泡介质中，并能较快地转移到泡沫的气-水表面上，充分发挥其消泡作用。在配制酰胺消泡剂时，可根据消泡的条件选择酰胺的链长。例如，对双酰胺 R^1 和 R^3 的链长范围为 $C_{12\sim14}$，最佳的消泡温度范围在20～60℃。链长增至 $C_{18\sim22}$，对应的温度为60～100℃。双酰胺的另一特点是它的消泡作用不受起泡体系中表面活性剂类型和水硬度的影响。此类消泡剂消泡效果较好，它的剂量范围约在0.1%～3%。单酰胺可用于锅炉水的消泡，双酰胺常用于碱性纸浆液和洗涤剂生产过程中的泡沫控制。

含氮的消泡剂除酰胺外，还有三烷基三聚氰胺、氰尿酰氯三聚氰胺和脂肪胺等物质[20,21]。

4.3. 聚氧化烯[22]

在表面活性剂消泡剂中，大量使用的是聚氧化烯类型消泡剂，它包括以下几类。

(1) 聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物[23] 其结构为 $HO(EO)_a(PO)_b(EO)_aH$（正常式，末端亲水），或 $HO(PO)_a(EO)_b(PO)_aH$（相反式，末端亲油），其中EO为—CH_2CH_2O—，PO为—$CH_2CH(CH_3)O$—。这两种结构类型的嵌段共聚物中聚氧丙烯与聚氧乙烯的摩尔比为(4～9)∶1，分子量>2000时，皆有很好的消泡作用[24]。此类表面活性剂的特点是随温度升高，它们在水中的溶解度降低，当起泡溶液的温度超过它们的浊点时，表面活性剂自溶液中析出。增加嵌段共聚物中聚氧乙烯的摩尔比，可增加分子的亲水性。例如，$HO(EO)_a(PO)_b(EO)_aH$ 消泡剂，$a=2$，$b=32$ 时，其10%的水溶液浊点为17℃，若增加 a/b 的比例，可以使浊点升至100℃以上。

(2) 乙烯二胺基聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物 其结构为 $[H(EO)_a(PO)_a]_2NCH_2CH_2N[(PO)_a(EO)_aH]_2$（正常式），同样也有对应的相反式结构。它们的分子量大于聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物，一般为3500，浊点也可自10℃变化至100℃以上。

(3) 多元醇聚氧化烯 各种多元醇，如甘油、山梨醇醇、季戊四醇等，可作为起始基与聚氧化烯形成不同结构的消泡剂，其消泡性能优于聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物。若采用不同部位聚氧化烯补充反应，可得到多功能的消泡剂。

(4) 脂肪醇基聚氧化烯 此类化合物可表示为：$RO(EO)_a(AO)_bH$，其中 $R=C_{8\sim18}$，AO为氧化丙烯或氧化丁烯。这类物质与其他消泡物质相比有较好的生物降解性。通常其分子量应较小，a 与 b 小于10。

(5) 脂肪醇聚氧化烯烷基醚 它的分子结构为 $RO(EO)_a(AO)_bR^1$，其中 $R^1 \leqslant C_4$。R^1 在分子末端出现，可以减少或完全代替 $(AO)_b$，并仍具有很高的疏水性及生物降解性。

聚氧化烯类表面活性剂常作为发酵、制糖、淀粉生产、食品工业及餐具机械洗涤操作过程的消泡剂。

4.4. 羧化物与脂肪醇[25]

羧化物在此可包括三类物质：a. 脂肪酸 ROOH（$R=C_{8\sim18}$），如月桂酸、棕榈酸等。b. 脂肪酸酯，多数为脂肪酸甘油酯，包括动物脂（猪、牛油），植物油（豆油、橄榄油、亚麻仁油、蓖麻油等）和失水山梨糖醇羧酸酯等。c. 脂肪酸金属皂，如硬脂酸和棕榈酸的铝、钙、镁皂等。

脂肪酸与脂肪酯作为消泡剂使用的历史已很长久，虽然它们的消泡力并不很强，但它们可以当做营养品与消泡剂的结合物仍在大量使用，主要用于食品与发酵工业中。

脂肪酸金属皂为水不溶性皂类方能作消泡剂使用，它们的消泡性能也不强，可用于造纸，纤维加工与洗涤剂生产中。

脂肪醇包括直链醇 ROH（$R=C_{8\sim18}$）及具有分支结构的醇（如二乙基己醇、二异丁基甲醇等）。它们与天然油脂一样，消泡效果不佳，作为消泡剂已有些过时，只在发酵工业中有时被使用。

4.5. 磷酸酯

磷酸酯类化合物也可作为消泡剂[26,27]，它们包括单烷基磷酸酯、双烷基磷酸酯和氯化烷基磷酸酯等类型，其中烷基为 $C_{8\sim20}$。磷酸酯有较好的消泡能力，使用剂量为0.5%～3%。常用于洗涤剂产品中的泡沫控制。

5. 消泡剂的类型

消泡剂按形式分，可有五种类型：油型、膏脂型、分散体型、乳液型、固体或粉末型。

5.1. 油 型

油型消泡剂为油性液体。如纯硅油或硅油在烃中或其他溶剂中的溶液，脂肪酸和脂肪醇在油中的溶液等。可将它们直接加入消泡体系中使用，如在润滑油中只需加入1~100mg/kg的甲基硅油就可以达到抑制泡沫的效果。油型消泡剂主要用于非水体系的消泡。例如纯硅油和硅油溶液常用于石油工业、油漆油墨、树脂聚合、润滑油及切削油的生产过程中。

5.2. 膏脂型

膏脂型消泡剂为粘稠状的膏体。它们常由饱和脂肪酸酯、石蜡、矿物油、脂肪酸皂和其他乳化剂、稳定剂组成的不流动的油在水中的乳状液。这些粘稠的膏体消泡剂中所含的有效成分较高，在加入起泡体系前需稀释成浓度较稀的乳状液。它们常作为纸浆和造纸、粘结剂、水基涂料和化学工业中的消泡剂。

5.3. 分散体型

这类产品是被粉碎得十分细小的固体质点掺合在各种不溶性载体中的分散体系。分散相通常为具有晶态结构的质点，如二氧化硅、滑石、粘土、脂肪胺、重金属皂类和高熔点的聚合物等[28]，这些质点的表面事先被一种或多种聚合物处理或改性（通常用有机硅或其他不同性质的高聚物处理），使表面疏水化，或使表面的结晶性和表面张力发生变化[29]。分散介质通常为矿物油、煤油、植物油、脂肪醇、有机硅等液体。生产此类消泡剂时，用均化器与高剪切的混合装置将上述质点与分散介质充分混合，可制得分散均匀，而且稳定的产品。这类产品中还加有表面活性剂作为乳化剂或分散剂，使消泡剂在加入起泡体系时能自动分散在起泡介质中，形成乳液(O/W)型乳状液。

分散体型消泡剂的粘度和倾点都较低，不会因温度较低而凝固，也不需加溶剂作浊点抑制剂。与膏脂型消泡剂相比，在使用时操作更方便。

5.4. 乳液型

乳液型（O/W）消泡剂是油性消泡物质分散在水中的稳定乳状液。通常是分散体型与油型消泡剂在水中乳化后所形成的产品，又称为水基消泡剂。其流动性好，产品直接加入起泡介质中能立即分散。在起泡介质中乳液被稀释而变得不稳定，这可促使消泡剂的活性组分更快的进入气-水表面，加速消泡作用的进行。乳液型消泡剂使用方便，容易操作，便于泵输。此类消泡剂中的油相是消泡剂的活性组分，常为硅油或矿物油（油中也可含有疏水质点）等各种油性消泡物质。乳化剂为聚乙二醇脂肪酸酯、萘磺酸盐、脂肪酸甘油酯、山梨糖醇脂肪酸酯及脂肪酸皂等。稳定剂可用聚丙烯酸酯、醋酸乙烯顺丁烯二酸酯共聚物和黄原酸树脂等。乳液型消泡剂中油滴的大小和分布对消泡效率和存放的稳定性都有影响。近年来已制备出油在水中的微乳状液消泡剂，具有非常好的稳定性[30]。

5.5. 固体或粉末型

固体型是将消泡剂制成块状或片状的固体。它们由蜡、脂肪醇、酯类和皂类组成，便于包装、运输及贮放。在使用时选择合适的分散介质，配制成稀溶液（浓度<0.5%）输入起泡体系。

粉末型消泡剂是将一些固体表面用液体消泡剂经处理而成，它可以作为添加物直接掺合进干的粉状产品中，如加入到淀粉、水泥及堵缝物质中。当这些产品与水混合形成淀粉或水泥稀浆时，混合在其中的粉末消泡剂可起消泡作用。粉末消泡剂在钻井水泥的使用中起重要作用，也常作为无泡粉状洗涤剂的组分。

6. 工业中的泡沫问题及有关消泡剂[31~33]

6.1. 纺织工业

在纺织纤维和织物的染色和精加工过程中，为使染料能很均匀地分散在染液中，并能充分地润湿与渗透进入织物，牢固地吸附在纤维和织物上继而发生反应，在染槽中必须加入各种助剂，其中许多是表面活性剂，它们具有较高的表面活性。同时在染色与整理过程中，机械搅动、母液高速循环和纺织原料的缠绕运动，都使空气进入体系，从而产生大量泡沫。为了提高染色效率和降低能耗，目前采取降低染料母液与织物的比例，提高染料与助剂的浓度，缩短处理时间的射流染色等革新措施，使生产中的泡沫问题变得更加突出。为此对控制泡沫的问题要求十分严格，因泡沫存在会使织物原料漂浮，纤维和织物在浸染过程中吸收液体的性能受到影响，致使染色不均匀。有时泡沫还会引起泵空转，不能抽吸液体，干扰测量和计量的进行。它既严重影响产品的质量，又给生产带来很多困难。

在纺织工业中所使用的消泡剂除能消除泡沫和防止泡沫继续生成外，还应容易在染槽中分散，不与染料和助剂反应，本身无色、无气味、稳定性好、不在织物上沉积、对人体和环境无影响。在纺织工业的染色过程中可以使用不同种类的消泡剂，它们包括：脂肪酸、脂肪醇和它们的乙氧基化物，聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物，矿物油或

硅油与疏水二氧化硅的分散体，聚乙二醇硅氧烷，磷酸酯等。以上消泡剂中脂肪醇、磷酸酯、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物、聚乙二醇硅氧烷的消泡性能较差。在常规染色过程中普遍使用油与疏水二氧化硅乳液消泡剂，有很好的消泡效果。其中油可为植物油、矿物油（如液体石蜡、煤油、石油馏分、环烷油等）或硅油（聚二甲基硅氧烷或其他液态聚硅氧烷）与疏水二氧化硅质点混合，构成消泡剂的活性组分，再加入适量的乳化剂制成水包油型乳状液。例如，硅油/二氧化硅消泡剂乳液的制备[34]：先将按重量比为88%液体聚二甲基硅氧烷（25℃，350mm²/s即cSt）与9%聚烷氧烷树脂［组成为$Me_3SiO_{0.5}$：SiO_2=（0.6～1.2）：1］混合，在70～120℃加热1～3h，再加入3%二氧化硅（气溶胶），在130～175℃加热2h，制得硅油/二氧化硅的分散体。再按以下配方制成消泡剂：10%（重量）硅油/二氧化硅分散体；4%（重量）乳化剂（聚氧乙烯单硬脂酸酯和单硬脂酸甘油酯）；2%（重量）稳定剂（水溶性增稠剂、甲基纤维素或羟乙基纤维素）；84%（重量）水。根据生产的需要，硅油/二氧化硅分散体含量可由10%增至30%。

在高温、高切速的射流染色过程中（操作温度约160℃，通过射流进入整体染槽的时间仅有20～30s），对消泡剂要求较高，既要保持高效的消泡性能，还需在100℃以上的高温下保持稳定性。普通的硅油/二氧化硅乳液在此生产条件下不稳定，硅油沉积在被染织物上，留下斑点和弄脏被染物。为克服此问题，目前采用硅氧烷乙二醇共聚物或硅氧烷聚醚作为消泡剂[35]，它们的结构为：$Me_3SiO(MeGSiO)_m(Me_2SiO)_nSiMe_3$，$GMe_2SiO(MeGSiO)_m(Me_2SiO)_nSiMe_2G$，$MeSi[(OSiMe_2)_n(OSiMeG)_mOSiMe_3]_3$，$MeSi[(OSiMe_2)_n(OSiMeG)_mOSiMe_2G]_3$，其中G为$-(CH_2)_3(OC_2H_4)_x(OC_3H_6)_yOR$或$-(OC_2H_4)_x(OC_3H_6)_yOR$，R为封端基团。对上述聚合物，改变分子中二甲基硅氧烷、聚氧乙烯和聚氧丙烯之间的相对比例，可显著地改变其溶解性，按需要控制它的浊点，使它溶于冷水，不溶于热水。它在高温喷流染色过程中是不溶解的物质，能起消泡作用，当染色母液冷却时，则变为可溶的，后继的淋洗过程可以将它们清洗掉，不在织物上留下任何痕迹。操作过程中需注意的是当消泡剂加入时，染料槽的温度必须低于聚合物的浊点，使之能迅速溶解和通过增溶作用分散到染液中，否则该种消泡剂的优点不能得到发挥。为提高它们的消泡效果，常在聚合物中掺入少量的烘制过的二氧化硅细粉（约2%）。将此混合物加入染槽母液中，温度升至125℃，在染色过程中能长时间地控制泡沫，织物上无任何硅氧烷的斑痕。

此外，一些非硅油类消泡剂也有很好的消泡作用。例如，按重量比把双硬脂酰乙二胺（3.3%）与菜籽油（26.1%）的混合分散体加入聚乙烯蜡（2.3%）在矿物油的分散体中，搅拌混合均匀，再加入等摩尔比的$C_{17}H_{33}CO(OC_2H_4)_{5.5}OCOC_{17}H_{33}$与$C_{17}H_{33}CO(OC_2H_4)_{6.5}OH$混合乳化剂（8.2%）和疏水的二氧化硅（3.0%），最后再加矿物油（含量达57.1%），得到稳定的分散体型消泡剂[36]。

6.2. 纸浆与造纸

纸浆生产与造纸过程是将造纸用植物破碎后，用碱或亚硫酸盐等在高温下蒸煮，使木质素溶出与纤维素分离，得到黑色纸浆液。经洗涤、过滤、漂白后，再洗涤，得到含纤维素的白色纸浆。经纸浆磨打浆、上胶、加入填料和纸张所需的添加剂，精制后脱水烘干，制得产品纸。在生产过程中碱、亚硫酸盐与木质材料反应会产生许多具有表面活性的物质。在纸浆精制时加入添加剂，打浆和洗涤过程的搅拌使生产过程中出现大量泡沫。特别是纸浆黑液的洗涤与分离过程中泡沫问题最为严重，它会使纸浆液从装置中溢出，造成腐蚀与灼伤操作人员。除表面上的大量泡沫外，粘稠的纸浆液中常夹带许多细小的气泡，这些稳定的小气泡附着在纤维表面上，防碍洗涤废液通过真空转筒时，穿越纤维过滤网的排液作用，导致较多应回收的化学试剂混入纤维，影响了纸浆质量。小气泡混夹在纤维中还使纸浆液低于所需的密度。因此在纸浆生产与造纸过程所使用的消泡剂必须克服表面泡沫和夹带在纤维中的气泡问题。

早期曾使用煤油、松油、亚麻仁油破坏表面上的泡沫。50年代以脂肪酸、脂肪醇、脂、蜡、硫酸化动物脂肪及饱和脂肪酸皂类等物质的O/W型乳液作为消泡剂。此后，以硅油分散在水（或轻油）中的消泡剂广泛地使用。在纸浆黑液生产与纸浆洗涤过程的高温（90℃）和高碱性（pH=12～13）条件下，硅油是一种真正有效的消泡剂。在造纸生产中，由于硅油对纸张物理性质、印刷及上胶性质的干扰，在纸张生产的最后阶段中不宜使用。但是以疏水质点分散在油中的分散体型消泡剂有很好的效果，例如，矿物油/疏水二氧化硅质点[37]，轻油/疏水酰胺质点[38]，轻油/二氧化硅＋酰胺疏水质点等消泡剂皆可使用。近年来，由于石油产品价格上升和对环境污染问题的重视，逐渐将上述油性分散体型消泡剂改为油包水乳液型（在分散体中加少量水）和水包油乳液型（在分散体中加大量水），以减少消泡剂中矿物油的用量和降低废物处理工厂对污水中废油的处理量。

此外，水基凝胶型消泡剂的使用有增长的趋势，这种消泡剂是由长链脂肪皂、脂肪醇和水形成的凝胶质点分散在水中而制成[39]，其中水是凝胶质点的组成部分，它使凝胶质点具有液晶的结构。这些凝胶质点是十分亲水的，因而它不能穿透气-水界面进入液膜表面。当它被加入含有高价离子的起泡体系中（如含铝离子的明矾松香体系），立即生成疏水的硬脂酸铝外壳，一旦这些凝胶质点具有疏水性质，就能穿透气-水界面，进入两气泡间的

液膜表面。凝胶质点的内部的消泡物质有很高的表面活性，它在表面铺展，会促使凝胶质点爆裂成较小的质点，导致气泡间液膜破裂，这种凝胶类消泡剂呈块状出售，它不含油、蜡、硅胶和溶剂。在使用时必须用水把它配制成很稀的液体加入起泡体系。它们适用于造纸过程的湿加工范围。

6.3. 涂料工业

涂料是固体颜料和粘合剂分散在有机溶剂或水中的分散体系。在颜料的研磨、配料混匀和分散过程中，因搅拌和混合而夹带气泡并产生泡沫，特别是制备水基乳液涂料时，需加表面活性剂和高聚物使涂料稳定，此时泡沫问题更为突出。涂料生产中的泡沫问题表现为装罐时大量气泡混在涂料中，经贮放后逐渐释放，使涂料不能充满容器。涂料使用时，在涂层中埋藏的小气泡形成许多“鱼眼”。若小气泡表面破裂，涂层表面出现环形坑状的斑点。它们影响涂层的表观性能与光亮度，并对涂料的保护功能起破坏作用。

涂料工业中所用的消泡剂应与起泡介质不相溶，还不能影响涂层的质量，同时有消泡性能和排除涂料中所夹带的小气泡的能力。烃类（煤油、柴油）、脂肪酸、高级醇、脂肪酸酯、磷酸酯类都被采用。目前多数使用疏水质点和油类的分散体（疏水二氧化硅质点/硅油或矿物油，疏水滑石粉与酰胺质点/烃油等）、聚氧化烯类、乙二醇硅氧烷等消泡剂。这些物质在不同的温度范围内均能显示出较好的消泡性。其中硅油的用量不宜多，否则会出现油斑。对于水基涂料可使用各种水包油型乳液消泡剂，其中包括如下几种。

（1）烃/脂肪酸/脂肪酸酯混合物的乳液型乳状液[40]　例如，按重量比鲸状蜡和石蜡油各为5%，单硬脂酸甘油酯5%，甲基蓖麻油酯10%，单硬脂酸酯10%的混合物加入64%水中，添入少量浓度为40%的甲醛水溶液作防腐剂而形成的消泡剂。

（2）疏水质点/油的混合物构成的乳液型乳状液　疏水质点可为二氧化硅、饱和脂肪酸（$C_{18\sim22}$）、滑石粉、聚氯乙烯、聚丙烯、二硬脂酰乙二胺等；油可为矿物油和各种硅油；分散剂可为聚氧乙烯单油酸和双油酸酯、萘磺酸盐、硬脂酸甘油酯、壬基酚乙氧基化物；稳定剂可使用聚丙烯酸盐、醋酸乙烯-顺丁烯二酸共聚物。可根据需要采用不同配方制成O/W型乳液消泡剂，直接加入水基涂料中使用。

6.4. 食品工业

随着食品加工的现代化，对食品生产中的消泡问题也不能忽视。例如，食品的蒸发与脱水，速溶咖啡、水果饮料、软饮料的生产，甜菜糖加工，糖浆的制造，食用油、奶制品、腌制食品的加工过程中，常因产生泡沫而出现溢流事故，泡沫堵塞管线和影响过滤操作，使混合与泵输出现故障等。由于食品直接与人的生命安全有关，作为食品等级的消泡剂限制比较严格。它必须遵守有关食物法规，对人体无害，应具有无臭、无味、能被生物降解、用量应尽可能低、消泡效能高等性质。

在食品工业中常用的消泡剂为脂肪酸、植物油、动物脂肪、聚丙二醇、硅油、脂肪酸或脂肪醇的聚氧化烯等物质。由于食品法规的限制越来越严格，一些过去使用的消泡剂将不允许使用，在一些国家中规定矿物油为不合格的食品消泡剂。中国已公布“中华人民共和国食品添加剂使用卫生标准”，其中对食品消泡剂的范围也作出明确规定。乳化硅油、高碳醇脂肪酸酯、山梨糖醇、聚氧乙烯聚氧丙烯季戊四醇醚、聚氧乙烯聚氧丙醇胺醚、聚氧丙烯甘油醚、聚氧丙烯氧化乙烯甘油醚皆可使用[41]。

6.5. 发酵工业

发酵工业是利用微生物的发酵过程生产不同的产品，如抗菌素、维生素等药品、酶、酵母、单细胞蛋白质、酒类、有机酸、醋及酱油等。在复杂的有机化合物生物合成和分解的发酵过程中，发泡是必然发生的现象，特别是利用空气搅拌的好气性发酵，会产生大量气泡。这些泡沫对微生物的培养过程和以后的菌体分离、浓缩、产品的分离造成许多困难。发酵工业中使用的消泡剂除在低浓度下具有高消泡活性外，还有独特的要求，即对生产中使用的微生物无害，不影响其新陈代谢和氧的转换，高温灭菌时具有耐热性，无毒、无色、无味。

发酵工业中常用的消泡剂为天然油脂，如大豆油、花生油、橄榄油、玉米油和猪油等。它们的优点是既能作消泡剂，又具有一定的营养价值，而且价格便宜，但其消泡力并不强。有时在微生物酶的作用下，油脂被水解生成游离脂肪酸会起阻碍作用，致使天然油脂的消泡能力下降。长链脂肪醇（碳原子数>8）也可作为消泡剂，消泡力也不强。聚醚型化合物（如聚丙二醇，环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物）有很强的消泡力。在嵌段共聚物中，环氧丙烷的最佳聚合度约为40（对应分子量约为2000），相应的环氧烷的比例不宜大，否则会使消泡能力下降。硅油也是效果很好的消泡剂，常制成分散体型和乳液型消泡剂使用。

6.6. 石油工业

在石油工业中，从原油的开采到加工炼制皆存在许多泡沫问题。原油自油井深处到达地面，压力降低，溶于原油中的气体迅速释放，在油气分离器中产生大量的泡沫，许多原油会随气泡带走，干扰原油生产的精确计量。由于原油中存在许多天然表面活性物质，在炼制与加工过程中会出现大量泡沫。例如原油分馏时，产生的泡沫会淹没分馏塔盘，使分馏失效。因此，消泡剂也广泛地用于石油开采与石油加工工业中。在该领域内起泡液体是原

油或精制加工的油类，所涉及的是非水体系的泡沫问题。许多在水体系中有效的消泡剂，因能溶于油中而失去其消泡能力。为此，石油工业中所使用的消泡剂必须在各种原油和加工油中不溶或溶解度很低，并有较低的表面张力，当接触到泡沫的油-气界面时能贯穿油膜，使泡沫破裂。聚硅氧烷类消泡剂能满足上述条件。

在石油工业中，多数情况下使用的消泡剂是聚硅氧烷消泡剂。在油-气分离时，通常用高粘度和分子量较高的聚二甲基硅氧烷。由于它们完全不溶于原油中，因而它们不可能自发地分散在油-气界面上。为此，在加入起泡体系前，要将它们先溶解在柴油中，再输入油气分离器内，控制泡沫所要求的聚硅氧烷的浓度是1～10mg/kg，有时甚至1μg/kg也可消泡。根据原油的性质选择合适的聚硅氧烷十分重要，如果聚硅氧烷能溶于起泡的原油中，它将不是消泡剂，甚至可能成为泡沫促进剂。对于那些泡沫问题难于解决的原油，可以选用氟化硅氧烷消泡剂。

在原油分馏加工、热裂解、延迟焦化等过程中，高分子量的聚硅氧烷常作为消泡剂。

在润滑油中存在泡沫会干扰润滑作用，使用低分子量的聚硅氧烷或烷基聚丙烯酸酯有较好的消泡能力。

参考文献

[1] Garrett, P. R., "Defoaming Theory and Industrial Applications", in "Surfactant Science Series", vol. 45, pp. 1～113, Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.

[2] Bikerman, J. J., "Foams", pp. 1～30, Springer-Verlag, Berlin, 1973.

[3] Ross, S., Haak, R. M., *J. Phy. Chem.*, **62**, 1260(1958).

[4] Ross, S., Bramfitt, T. H., *J. Phy. Chem.*, **61**, 1261(1957).

[5] Shearer, L. T., Akers, W. W., *J. Phy. Chem.*, **62**, 1269(1958).

[6] Harkins, W. D., *J. Chem. Phys.*, **9**, 552(1941).

[7] Ewers, W. E., Sutherland, K. L., *Aust. J. Sci. Res.*, **5**, 697(1952).

[8] Roberts, K. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 264(1977).

[9] Frye, G. C., Berg, J. C., *J. Colloid Interface Sci.*, **127**, 222(1989).

[10] Garrent, P. R., *J. Colloid Interface Sci.*, **69**, 107(1979).

[11] De Vries, A. J., *Rec. Trav. Chim.*, **77**, 383(1958).

[12] Kulkarni, E. D. et al., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **16**(4), 472(1977).

[13] Frye, G. C., Berg, J. C., *J. Colloid Interface Sci.*, **130**, 54(1989).

[14] Kerner, H. T., "Foam Control Agents", pp. 303～341, Noyes Data Corporation, Park Ridge, 1976.

[15] Colbert, J. C., "Foam and Emulsion Control Agents and Processes Recent Developments", pp. 3～49, Noyes Data Corporation, Park Ridge, 1981.

[16] 吴森纪编著，《有机硅及其应用》，584，585，609～615页，科学技术文献出版社，北京，1990年。

[17] US 3231508 (1966), Lew, H. Y. (Chevron Research Co.).

[18] US 3285856 (1966), Lew, H. Y. (Chevron Research Co.).

[19] EP 75433(1986), Garrett, P. R. (Unilever PLC).

[20] 同[14], pp. 22～29, pp. 342～343.

[21] 同[15], pp. 67～73.

[22] 同[1], pp. 301～303.

[23] US 2674619(1954), Lundsted, L. G. (Wyandott Chemical Co.).

[24] Shick, M. J., "Nonionic Surfactant", pp. 314～316, pp. 745～747, Marcel Dekker, New York, 1967.

[25] 同[15], pp. 83～88.

[26] 同[1], pp. 235～236.

[27] Lagman, P. L., *Chem. Eng. News Jan.*, **23**, 31(1984).

[28] US 2843551(1968), Leonard, F. J. et al. (Nopco Chemical Co.).

[29] US 3951883(1976), Suwala, D. W. (Diamond Shamrock Co.).

[30] US 4208301(1980), Gammon, C. T. (Diamond Shamrock Co.).

[31] 同[1], pp. 119～323.

[32] 同[14], pp. 3～301.

[33] 同[15], pp. 93～267.

[34] US 3455839(1969), Rauner, L. A. (Dow Corning Co.).

[35] Colquhoun, J. A., *Textile Industries (Atlanta)*, **137**(8), 100～105(1973).

[36] GB 2112767(1983), Danner, B. (Sandoz Ltd.).

[37] US 3076768(1963), Boylan, F. J. (Hercules Inc.).

[38] US 3652453(1972), Mac Donnell, T. F. (Diamond Shamrock Co.).

[39] US 4340500(1982), Boylan, F. J. (Drew Chemical Co.).

[40] US 2715614 (1955), Snook, C. E. (Nopco Chemical Co.).

[41] 刘志皋、高彦祥等编著，《食品添加剂基础》，221，248，271，276，280页，中国轻工业出版社，北京，1994年。

xiaohua

硝 化 Nitration; Nitrification

欧育湘 北京理工大学化工与材料学院

1. **概述** …… 1047
2. **硝化反应历程与硝化反应动力学** …… 1048
2.1. 硝化反应历程 …… 1048
2.1.1. 正离子型反应历程 …… 1048
2.1.2. 自由基型反应历程 …… 1048
2.1.3. 芳香族化合物硝化反应历程近代进展 … 1049
2.2. 芳香族化合物硝化反应动力学 …… 1050
2.2.1. 硝化反应动力学方程 …… 1050
2.2.2. 定位效应与反应活性 …… 1050
2.3. 硝化过程中的副反应 …… 1051
2.3.1. 氧化反应 …… 1051
2.3.2. 聚合反应 …… 1051
3. **硝化剂** …… 1051
3.1. 硝酸 …… 1051
3.2. 硝酸与硫酸的混合物 …… 1052
3.3. 硝酸与乙酸或乙酸酐的混合物 …… 1053
3.4. 硝鎓盐 …… 1053
3.5. 氮的氧化物 …… 1053
3.5.1. 一氧化氮 …… 1053
3.5.2. 三氧化二氮 …… 1053
3.5.3. 二氧化氮和四氧化二氮 …… 1054
3.5.4. 五氧化二氮 …… 1054
3.6. 其他 …… 1054
4. **硝化工艺** …… 1054
4.1. 液相硝化工艺 …… 1054
4.1.1. 芳烃间断液相硝化工艺 …… 1054
4.1.2. 芳烃连续液相硝化工艺 …… 1055
4.1.3. 链烷烃液相硝化工艺 …… 1055
4.2. 气相硝化工艺 …… 1056
4.3. 影响芳烃液相硝化反应的主要因素 …… 1056
4.3.1. 温度 …… 1056
4.3.2. 硝化酸组成及相比 …… 1056
4.3.3. 搅拌强度 …… 1056
5. **硝化器** …… 1057
5.1. 立罐式硝化器 …… 1057
5.2. 管式硝化器 …… 1057
6. **间接硝化法** …… 1058
6.1. 硝基取代磺酸基 …… 1058
6.2. 硝基取代卤素 …… 1058
6.3. 硝基取代重氮基 …… 1058
6.4. 硝基取代烷基、烷氧基或羧基 …… 1058
6.5. 氧化含氮基团为硝基 …… 1059
6.6. 由加成反应制备硝基化合物 …… 1059
7. **安全与环境保护** …… 1059
参考文献 …… 1059

1. 概 述

向有机分子中引入硝基的反应称为硝化反应。硝化反应可分成*C*-硝化、*N*-硝化和*O*-硝化（酯化），分别用于形成硝基化合物（硝基与碳原子相连）、硝胺（硝基与氮原子相连）及硝酸酯（硝基与氧原子相连）[1]。反应式如下：

$$-\overset{|}{\underset{|}{CH}} + HNO_3 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-NO_2 + H_2O$$

$$\diagup NH + HNO_3 \longrightarrow \diagup N-NO_2 + H_2O$$

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH + HNO_3 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-NO_2 + H_2O$$

除上述用硝基直接取代有机化合物中氢原子的直接硝化法外，有时也用硝基置换分子中的其他原子或官能团（如卤原子、磺酸基、重氮基等）以形成硝基化合物，或通过氧化（将亚硝基或氨基氧化为硝基）、加成（如烯烃与硝酰氯的反应）等方法向分子中引入硝基，这类方法

称为间接硝化法[2]。这些方法虽然在化学合成上具有一定的价值和潜在的用途，但目前在工业上的应用很有限。就工业价值而言，应用最广泛和最重要的是芳香族化合物的直接硝化，它在19世纪有机化学工业发展的初期就已经是大规模应用的化工单元反应，现在则更成了制造炸药、溶剂、药物、染料中间体的一个基本过程，所以这一类硝化是人们研究得最多可能也是了解得最深的有机反应之一[3]。

20世纪40和50年代，C. K. Ingold及其同事在伦敦大学对硝化进行过很出色的研究，他及他的学派所发表的一系列论文一直被认为是用以了解硝化反应的最基本和最正统的文献[4~10]。与此同时，前苏联 A. И. Титов对硝化的研究也卓有成效，为混酸及硝化理论奠定了初步基础[11,12]。在Ingold论文发表后的近20年间，硝化理论进展甚微，因为当时人们认为有关硝化的所有重要研究已告完成，除了Ingold学派所提出的为化学界公认的观点外不能再获得什么新的见解了。但到了70年代，硝化又重新引人注目，并很快成为很活跃的研究领域之一，人们对硝化理论及硝化实践两方面都进行了深入的研究，并取得了卓有成效的进展，提出了π络合物理论[13]、碰撞对理论[14]、自（积）位（ipso）硝化[15]、单电子转移机理[16]等新观点，同时在硝化剂、硝化动力学、硝化副反应、硝化新工艺等方面发表了大量试验结果，使硝化至今仍充满诱人的活力[17]。

2. 硝化反应历程与硝化反应动力学

2.1. 硝化反应历程

硝化历程通常与被硝化物、硝化剂及硝化条件有关，可分为离子型反应历程与自由基反应历程两种。芳香族化合物、很多杂环化合物、羟基化合物（如乙二醇、丙三醇、纤维素等）及胺类用硝酸、硝硫混酸及硝鎓盐硝化时多按离子型反应历程进行，而烷烃、环烷烃和烯烃的硝化则多遵循自由基反应历程[18]。在极少数情况下，芳香族化合物也通过自由基反应被硝化[19]。

2.1.1. 正离子型反应历程[20~23]

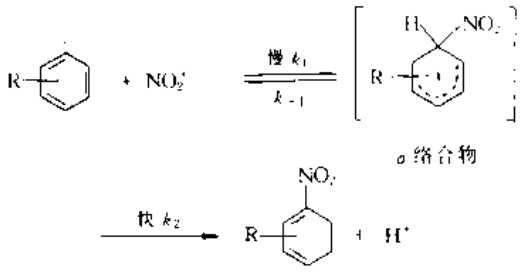
绝大部分芳香族物质的硝化都是按芳烃正离子反应历程进行的，由于此历程系双分子反应，所以也称为双分子芳烃亲电取代反应（S_EAr2）历程。此历程系两步过程，第一步是硝化试剂硝鎓离子（NO_2^+）进攻芳香环，转移芳香体系的π电子对形成带正电荷的中间体（芳烃正离子，也叫σ络合物或Wheland中间体），芳香环π体系的稳定化作用已不复存在，所以非常活泼，因而在随后的第二步反应中很易于脱掉离去基团（最简单的离去基团是质子），恢复芳香环结构，而转变为稳定产物。在此两步反应中，生成σ中间体的第一步通常是速度控制步骤。

在多种硝化体系中硝化试剂都是硝鎓离子（NO_2^+）[18]。如果考虑到NO_2^+的生成，整个芳烃正离子硝化反应历程可表示如下（以硝硫混酸为硝化剂）：

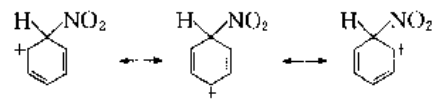
$$H_2SO_4+HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + HSO_4^-$$
$$H_2NO_3^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O$$
$$H_2O+H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

总反应为

$$HNO_3+2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$



关于σ中间体的结构，一般认为是NO_2^+与芳香环以σ键相连，其正电荷已分散至环上。以苯的硝化为例，σ络合物可采用如下的共振式表示[24]：



芳烃正离子反应历程现已得到公认，因为它有下述事实支持[21]。

（1）动力学同位素效应　大多数芳香族硝化反应的k_H/k_D值接近1，即没有一级动力学同位素效应。

（2）碱对反应速度及k_H/k_D值的影响　碱的催化作用可改变k_2/k_{-1}的比值。对某些具有显著同位素效应的硝化反应，足够量的碱浓度可增大k_2/k_{-1}值，因而可减少或消除同位素效应。

（3）σ络合物的分离和鉴定　迄今为止已分离出几种σ络合物，还有一些σ络合物为紫外可见光谱及核磁共振谱所鉴定。

（4）σ络合物的捕获　一些活性甚高的σ络合物已在一定条件下由亲核试剂捕获，并由捕获物的结构推断了σ络合物的存在。

2.1.2. 自由基型反应历程[25~28]

以硝酸或二氧化氮为硝化剂在气相或液相中硝化脂肪烃的反应，大多遵循自由基反应历程，其基本过程是形成烷基自由基及该自由基与硝化试剂反应生成硝基烷烃，同时伴随有氧化反应及其他副反应。

以硝酸为硝化剂的脂肪烃气相硝化的主要反应如下：

$$3RH+HNO_3 \longrightarrow 3R\cdot + 2H_2O + NO$$

$R\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow RNO_2$（$\cdot NO_2$ 由硝酸分解产生）

$R\cdot + HNO_3 \longrightarrow RNO_2 + \cdot OH$

其中生成烷基自由基 R · 的反应是整个反应的速度控制步骤。反应温度应在 350℃以上。

以二氧化氮为硝化剂时，主要反应如下：

$$2RH + NO_2 \longrightarrow 2R\cdot + H_2O + NO$$

$$R\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow RNO_2$$

其中生成烷基自由基 R' · 的反应可能是速度控制步骤。所需反应温度取决于被硝化的脂肪烃，一般应在 200℃以上。

以二氧化氮为硝化剂的脂肪烃液相硝化的主要反应同上，反应中生成的一氧化氮可被硝酸氧化为二氧化氮后再参与反应。液相硝化时脂肪烃物料常分为两相，二氧化氮必须从一相传递至另一相中，因而使反应复杂化。

在烷烃自由基硝化反应中，不论是以硝酸还是以二氧化氮为硝化剂，主要的副反应是生成烷基亚硝酸酯的反应：

$$R\cdot + \cdot ONO \longrightarrow RONO$$

烷基亚硝酸酯不稳定，可分解为一氧化氮和烷氧自由基，后者可发生一系列 C—C 键断裂和氧化反应，生成醇、醛、酮（它们可能继续氧化为酸、二氧化碳和水）、硝酸酯和碳原子数较少的烷基自由基（它们可继续与亚硝酸或二氧化氮反应，生成相应的硝基烷烃）。

液相硝化时，R · 与一氧化氮生成亚硝基烷 RNO 的副反应不能忽视，亚硝基烷能重排为肟，后者可被二氧化氮氧化为偕二硝基（两个硝基连在同一个碳原子上）化合物。但高温下的气相自由基硝化则不生成偕二硝基化合物，因为在高温下的气相硝化反应不易生成亚硝基烷，而且偕二硝基化合物在高温下分解。

芳香族化合物的硝化也存在自由基反应机理。例如，将密度为 1.1g/mL 且含氮氧化物的稀硝酸与苯在密封管中加热至 135～150℃，可生成间二硝基苯、对二硝基苯、对称三硝基苯及氧化产物，如用四氧化二氮代替稀硝酸，则在 80℃即可发生上述反应。显然，此反应非离子型反应，而是自由基反应，因为如此低浓度的稀硝酸不可能通过芳烃正离子机理将苯硝化为三硝基苯[19]。

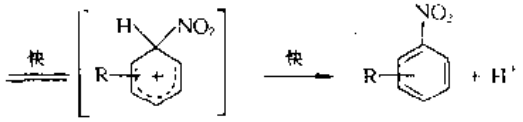
2.1.3. 芳香族化合物硝化反应历程近代进展

上述的芳烃正离子型反应机理的证据主要来自 Ingold等在 20 世纪 40～50 年代进行的动力学研究，当时所观察到的很多实验现象都与这一历程相符。但 60 年代以来相继发现了一些与该历程相悖的实验结果，因而对芳烃硝化进行了更深入的研究，在理论上取得了不少新发展。

（1）π 络合物和碰撞对历程　1961 年，G. A. Olah 在有机溶剂中以硝鎓盐竞比硝化一元芳香族化合物时，发现对比甲苯活性更高的一元芳香族化合物的作用物选择性（分子间选择性）非常低，而位置选择性（分子内选择性）则很高[29]。后来 R. B. Moodie 和 K. Sehofield 在含水硫酸中硝化活泼芳香族化合物时也发现了同样的现象，这与芳烃正离子反应历程服从 Hammett 方程及选择关系式这一点不符[23,30]。为了解释这一现象，Olah 认为香族化合物的某些硝化的速度控制步骤是作用物与硝鎓离子生成 π 络合物（此步骤决定作用物选择性），然后再由 π 络合物转变成 σ 络合物（此步骤决定位置选择性），整个反应历程可表示如下：



π 络合物

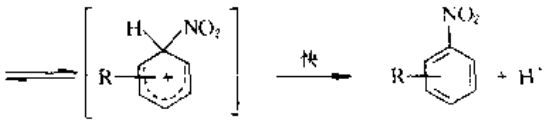


σ 络合物

Moodie 和 Sehofield 则根据含水硫酸中的硝化结果，认为速度控制步骤是生成碰撞对，然后经由一个控制产物的步骤生成 σ 络合物，反应如下：



碰撞对



σ 络合物

碰撞对与 π 络合物不同，前者中的硝鎓离子与芳环间没有相互作用，仅仅是被溶剂包围在一起，故作用物选择性低。

无论是 π 络合物历程还是碰撞对历程都尚未被普遍接受，现还存在一些争议，有待进一步完善。

（2）单电子转移机理　1977 年，C. L. Perrin 提出了硝化的单电子转移历程，即作用物首先将一个电子转移给硝鎓离子，生成自由基-正离子自由基对，然后经由 σ 络合物生成产物[16]，此历程可表示如下：

$$ArH + NO_2^+ \xrightarrow{\text{扩散控制}} \underset{\text{自由基-正离子自由基对}}{[ArH^+\cdots NO_2]} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{碰撞对}}{[ArHNO_2^+]} \longrightarrow \underset{\text{产物}}{ArNO_2} + H^+$$

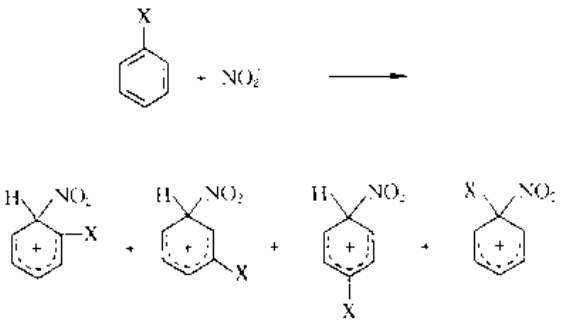
单电子转移历程能解释低的作用物选择性及高的位置选择性，同时也已为很多实验结果所支持。

(3) 自(积)位(ipso)硝化　硝鎓离子进攻芳环上已有取代基位置的硝化称为自(积)位硝化，这是1970年A. Fischer等人发现的，这一年他们由邻二甲苯硝化液中分离出一对立体异构加成物(1)及(2)[31,32]：



(1)　　(2)

为了描述这一现象，Perrin等人于1971年提出自位硝化的概念[16]。由于存在自位进攻，芳香族化合物硝化中生成的σ络合物应有两种，一种是硝鎓离子进攻芳环上氢原子所在位置生成的，另一种则是自位进攻生成的，反应式如下：



有些自位芳烃正离子的结构已得到鉴定，这类离子也可被捕获，还可能发生碳基迁移、自位取代及其他副反应。研究自位进攻有助于深入理解硝化反应历程，重新认识位置选择性和更有效地控制副反应。

2.2. 芳香族化合物硝化反应动力学

2.2.1. 硝化反应动力学方程

(1) 有机溶剂中的硝化[34]　在有机溶剂(如CH_3NO_2)中以过量硝酸硝化芳香族化合物时，随被硝化物的活性不同，反应级数在0与1之间。

① 对苯和活性比苯高的被硝化物，反应为零级，动力学方程为：

$$-d[ArH]/dt=k_0$$

在这种情况下NO_2^+的形成是速度控制步骤，且$[HNO_3]$可视为定值。所以，在有机溶剂中以过量硝酸进行硝化时，苯、甲苯、乙苯、对二乙苯、1,3,5-三甲苯的硝化速度相同。

② 对活性远比苯低的被硝化物，如苯甲酸乙酯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯等，反应为一级，动力学方程为：

$$-d[ArH]/dt=k_1[ArH]$$

这是因为此时反应的速度控制步骤是NO_2^+对芳环的进攻，而$[HNO_3]$又被视为定值之故。

③ 如被硝化物的活性介于苯与二氯苯之间，则动力学方程为：

$$-d[ArH]/dt=k_n[ArH]^n \quad (0<n<1)$$

被硝化物活性接近苯者，n趋近于0；被硝化物活性接近二氯苯者，n趋近于1。

(2) 硝酸中的硝化[34]　在硝酸中硝化芳香族化合物，硝酸既是硝化剂又是溶剂，如硝酸用量很大，则对活性高的被硝化物(如甲苯)硝化为零级反应，对活性不高的被硝化物(如硝基苯)硝化为一级反应。这与在有机溶剂中以过量硝酸硝化的情况是类似的。

(3) 硝硫混酸中的硝化[35]　实验证明[36~38]，在硫酸或其他强酸中以适量硝酸硝化许多芳香族化合物，硝化反应为二级，动力学方程为：

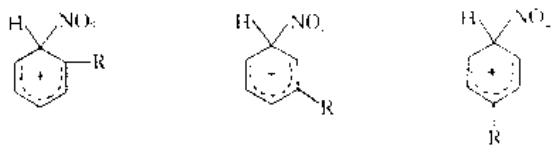
$$-d[ArH]/dt=k_2[ArH][HNO_3]$$

硝硫混酸中的水含量显著影响硝化速度。在硫酸含量为90%(重量)的无水硝硫混酸中，很多芳香族化合物的硝化速度常数k_2达极大值[23]，这是由于多种因素综合作用造成的，如被硝化物的活度系数、硝酸解离为NO_2^+的比例、被硝化物质子化或形成络合物的程度、介质的极性等[39]。

2.2.2. 定位效应与反应活性[40,41]

可根据电子效应和空间效应定性地说明芳香族化合物硝化时的定位效应及反应活性。一般来说，能降低σ中间体过渡态能量或使之稳定的因素均能提高反应活性，芳香族化合物中有利于稳定过渡态的位置也是硝基优先进入的位置。

在芳烃正离子硝化反应历程中，生成σ中间体的过渡态，其上的正电荷由硝鎓离子与苯环共享，硝化试剂进攻单取代苯时，可生成3个异构中间体(3)、(4)、(5)(自位硝化的中间体除外)和3个过渡态，它们的能量取决于取代基与苯环上正电荷间的相互作用。



(3)　　(4)　　(5)

根据分子轨道理论计算，在σ络合物及其过渡态中，苯环上的正电荷主要集中于进攻点的邻位和对位上，所以当苯环上已存在供电子取代基D(donor)时，硝基主要进入邻、对位，这样D与环上带部分正电荷的碳原子直接相连，D也参与正电荷的分散，使正电荷离域性增大，芳烃正离子的稳定性增高；而当苯环上已存在吸电子取代基A(acceptor)时，硝基则主要进入间位，这样A不与带部分正电荷的碳原子直接相连，因而芳烃正离子

也比硝基进入邻、对位时较为稳定。同理，也可得出人们熟知且为实践证明了的反应活性规则：供电子取代基（电子给予体）使硝化反应加速，吸电子取代基（电子接受体）使硝化反应减速。

单取代苯邻、间、对位的硝化相对速度（f_o，f_m，f_p）可定量地描述取代基的定位效应和致活（钝）作用，它是指硝基进入芳烃衍生物单个邻位、间位和对位的反应分速度常数（k_o，k_m，k_p）与在相同条件下硝基进入苯的单个位置的反应分速度常数（$k_B/6$，k_B 为苯的硝化反应总速度常数）之比。若以 k_R 表示单取代苯的硝化反应总速度常数，w_o、w_m、w_p 分别表示硝化产物中邻、间、对位 3 种异构体的质量分数，则：

$$f_o=\frac{6k_o}{k_B}=\frac{6}{k_B}\frac{k_R w_o}{2}=3\frac{k_R}{k_B}\cdot w_o$$

$$f_m=3\frac{k_R}{k_B}\cdot w_m$$

$$f_p=6\frac{k_R}{k_B}\cdot w_p$$

根据 f 值可了解硝化反应活性的两个方面，即作用物选择性和位置选择性。人们常采用 $\lg f_p$ 来表征作用物选择性，它系指硝基对不同作用物的选择性，是取代基对某一作用物致活（钝）的标志。而 $S_f=\lg f_p/f_m$ 称为指向因子或选择性因子，它可作为位置选择性的度量，系指硝基对同一作用物不同位置的选择性。

2.3. 硝化过程中的副反应[42]

芳香族化合物硝化中的主要副反应是氧化反应和聚合反应。副反应增加原材料消耗，降低产品质量，严重时可引起燃烧、爆炸事故。

2.3.1. 氧化反应

硝化系统中的硝酸、氮氧化物、硝鎓离子及硝基化合物都是可能的氧化剂，硝硫混酸中的硫酸在硝化温度过高时也具有一定的氧化能力，但硝化过程中的主要氧化物是高价态的氮氧化物。氧化既可在有机相中发生，也可在酸相中发生。

主要的氧化副反应如下。

（1）苯环被氧化　活性高的被硝化物易发生此类氧化，结果在苯环中引入羟基，形成硝基酚衍生物，如硝化甲苯时生成硝基酚、硝基甲酚等[43]。

（2）取代基被氧化　硝化带某些取代基的芳香族化合物时，不仅苯环上可发生氧化，取代基也能被氧化，例如二甲苯中的一个甲基被氧化为羟甲基、甲酰基或羧基，乙苯被氧化为苯乙酮、苯甲酸及 1-苯乙醇等。在粗制的硝基甲苯中也含有侧链氧化产物硝酸苯甲酯。除了烷基氧化外，某些其他取代基特别是氨基也可被氧化。芳香胺的氧化中间产物可相互络合，形成深色的树脂状物。

（3）苯环破裂　共轭体系的苯环在一般情况下不易破裂，但某些硝基酚在硫酸作用下可导致苯环破裂，如 2-硝基对甲苯酚在硫酸作用下可转变成 2-甲基己二烯二酸内酯。硝化过程中，苯环有可能破裂生成一氧化碳、二氧化碳、氢氰酸、氮、草酸和水等。将二硝基甲苯硝化为三硝基甲苯或将二硝基苯硝化为三硝基苯时，苯环破裂生成少量的硝基甲烷。

硝化时的氧化副反应十分复杂，从甲苯硝化所得的一硝基甲苯中已分离出 14 种氧化副产物，其中 10 种已经鉴定，如硝基甲酚、二硝基甲酚、对硝基酚、2,4-二硝基酚、3-硝基-4-羟基苯甲酸等。研究指出，甲苯硝化时生成的氧化副产物量与生成的亚硝酸量（摩尔）相等，增高混酸中硫酸的浓度和相比均可减少氧化副产物量[44]。

2.3.2. 聚合反应

硝化过程的聚合反应导致形成络合物或树脂状物。例如，用硝硫混酸硝化苯时，如硝酸量不足而混酸中又有亚硝酸存在，则反应液变成褐色，这是因为生成了组成为 $(C_6H_6)_x(HNSO_5)_y(H_2SO_4)_z$ 的络合物。以硝硫混酸硝化甲苯时，如混酸硝化能力不足，也可生成组成为 $(C_7H_8)(HNSO_5)_2(H_2SO_4)_3$ 的络合物，此时硝化液显褐色，如不及时采取措施，反应液可转变成黑色，并在有机相中生成树脂状物。及时往硝化体系中加入硝酸，可破坏此络合物，使之转变成硝基甲苯[45]。将萘硝化成二硝基萘时，产品中也可含一定数量的树脂状物。实践证明，化合物愈容易硝化则愈容易形成络合物，而硝化活性较低的化合物时则不易发生形成络合物的副反应。有时，树脂状物的生成可能与氧化反应有关。

3. 硝化剂

硝化剂是硝化反应所用的试剂，即用来往被硝化物中引入硝基的反应试剂。硝化剂种类很多，常用的是硝酸及硝酸与质子酸特别是与硫酸的混合物（即硝硫混酸）。

3.1. 硝　酸[46,47]

在工业上及实验室中，硝酸用于硝化高活性的芳香族化合物（如芳胺、酚类）、脂肪烃（如硝化烷烃制备硝基烷烃和硝化乙炔制备三硝基甲烷及四硝基甲烷）、胺[如硝化六亚甲基四胺制备环三亚甲基三硝胺（黑索今）]、醇[如硝化季戊四醇制备其四硝酸酯（太安）]等。但工业上较少用硝酸硝化一般的芳香族化合物，这是因为硝酸的硝化能力较弱，硝化生成的水易将硝酸稀释，故为了保证硝化安全需使用大大过量的硝酸，另外硝酸的强氧化性及腐蚀性也是它作为硝化剂的缺点。然而硝酸硝化工艺简单，酸度较低，不易使被硝化物质子化，故特别适用于碱性化合物的硝化。

在高浓度硝酸中存在硝鎓离子 NO_2^+，这已为拉曼（Raman）光谱[48,49]及红外光谱[50]证实。在无水硝酸中，

约有3%的硝酸解离。反应式如下：

$$HNO_3+HNO_3 \overset{快}{\rightleftharpoons} H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

$$H_2NO_3^+ + HNO_3 \overset{慢}{\rightleftharpoons} NO_2^+ + H_3O^+ + NO_3^-$$

总反应为

$$3HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2NO_3^-$$

所以，目前普遍认为高浓度硝酸中的硝化进攻试剂为NO_2^+或其载体。在浓度低于95%的硝酸中，NO_2^+的光谱线消失[18]；但采用同位素技术发现，硝酸浓度即使低于70%，其中尚含有NO_2^+，这说明这时的硝化试剂仍可能是NO_2^+[51,52]。

对某些高活性的被硝化物（如苯酚及苯胺），其硝化可在浓度很低（25%以下）的硝酸水溶液中进行，此时的硝化可能遵循亚硝化-氧化机理，反应式如下：

$$ArH+HNO_2 \longrightarrow ArNO+H_2O$$

$$ArNO+HNO_3 \longrightarrow ArNO_2+HNO_2$$

但也有人认为，即使在浓度相当低的硝酸中，硝化进攻试剂仍可能为NO_2^+或其载体，但稀硝酸生成NO_2^+的方式可能与高浓度硝酸不同[53]。

硝酸中常含有亚硝酸，因而存在亚硝鎓离子(NO^+)，它也是一种亲电试剂。另外，硝酸易分解形成氮氧化物，其中的二氧化氮(NO_2)分子具有自由基性质，可引发自由基反应。

硝酸既是硝化剂，也是强氧化剂。酸的浓度愈高，硝化能力愈强，而氧化能力则相对减弱；酸的浓度愈低，硝化能力愈弱，而氧化能力则相对增强。提高硝化温度，硝化速度增高，但氧化副反应也加剧。

3.2. 硝酸与硫酸的混合物[54]

硝酸与硫酸的混合物通称硝硫混酸，是实验室及工业上应用最广泛、最重要的硝化剂，用于硝化多种不同活性的芳香族化合物、脂肪烃、脂肪族仲胺及叔胺、芳香族杂环化合物、醇等[55]。往硝酸中加入硫酸，硝化试剂NO_2^+的浓度显著提高，因而可大大提高硝化能力[56~59]。

当无水混酸中的硝酸浓度在12%以下时，其中的硝酸几乎全部解离为NO_2^+。如混酸中硝酸浓度再增高，硝酸解离为NO_2^+的比例下降。当混酸中硝酸与硫酸的摩尔比一定时，酸中NO_2^+的浓度随水含量的增高而降低。如混酸中水含量大于50%，则不论硝酸与硫酸的比例如何，采用光谱技术已检测不出酸中NO_2^+的存在。但动力学方法证明，用含水高至60%的硝硫混酸硝化苯甲醚时，硝化试剂仍可能是NO_2^+。

表示硝硫混酸硝化能力的最佳参数应当是NO_2^+的浓度，但此浓度不易测定，且如前所述，当NO_2^+浓度低于光谱技术的检测限时，硝化试剂仍可能是NO_2^+，所以用NO_2^+浓度来表示硝化能力存在实际困难，因而在工业硝化中常以废酸（硝化后的混酸）的硫酸脱水值（DVS，也称废酸强度）或废酸的硫酸有效浓度（ϕ）来表示混酸的硝化能力。

DVS是废酸中硫酸质量分数与水质量分数之比，即：

$$DVS=\frac{w(H_2SO_4)}{w(H_2O)}$$

式中 $w(H_2SO_4)$——废酸中硫酸的质量分数；

$w(H_2O)$——废酸中水的质量分数（废酸中含的水应包括混酸带入的水及硝化反应中生成的水两部分）。

ϕ是废酸中硫酸质量分数与硫酸和水质量分数之和的比值，即：

$$\phi=\frac{w(H_2SO_4)}{w(H_2SO_4)+w(H_2O)}\times 100\%$$

上式中各符号的意义同前。计算ϕ值时，应考虑废酸中三氧化二氮（N_2O_3）与硫酸作用所消耗的硫酸量和生成的水量。

ϕ值只能表示硝酸含量适当的混酸的硝化能力，对硝酸含量较大的混酸无意义。硝酸含量不高的混酸，ϕ值越大，硝化能力愈强。

硝硫混酸作为硝化剂具有如下优点[60]：①硝化能力强；②硫酸能与氮氧化物作用生成亚硝基硫酸，故采用混酸硝化可减少氮氧化物引起的副反应；③硫酸热容较大，不致引起反应温度剧升；④可减少硝酸过用量，提高硝酸的利用率；⑤对设备的腐蚀性比硝酸低；⑥价廉。但硝硫混酸不适于胺类等碱性化合物的硝化。此外，没有一个简单的方法可将稀硫酸中的水全部除去。

处理硝化后的硝硫混酸时，一般是先用蒸汽将废酸中的硝酸及有机物除去，然后真空浓缩至96%或以烟道气浓缩至93%，最后再补加三氧化硫增浓至98%或大于98%后循环使用。

也可采用发烟硫酸或二氧化硫与高浓度硝酸的混合物作为硝化剂。这种硝化剂含有游离的三氧化硫，即为硫酸-三氧化硫-硝酸体系，是贫水混酸，它们的硝化能力高于含水或无水混酸，而且可防止某些硝化产物在含水混酸中分解。

在发烟硫酸中存在以下的平衡：

$$H_2SO_4+SO_3 \rightleftharpoons H_2S_2O_7$$

而硝酸则与焦硫酸反应生成NO_2^+：

$$HNO_3+2H_2S_2O_7 \rightleftharpoons NO_2^+ + HS_2O_7^- + 2H_2SO_4$$

$$HNO_3+HS_2O_7^- \rightleftharpoons NO_2^+ + 2HSO_4^-$$

硝化反应生成的水又与三氧化硫结合生成硫酸，使反应体系处于无水状态：

$$SO_3+H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4$$

3.3. 硝酸与乙酸或乙酸酐的混合物

硝酸与乙酸的混合物作为硝化剂可使硝化反应在均相条件下进行，故研究硝化历程时常使用这种硝化剂。乙酸的酸性弱于硝酸，故在二者的混合物中，乙酸为碱，硝酸为酸，并按下式反应[61]：

$$HNO_3+CH_3COOH \rightleftharpoons NO_3^- + CH_3COOH_2^+$$
$$CH_3COOH_2^+ \rightleftharpoons CH_3CO^+ + H_2O$$

因此，往硝酸中加入乙酸会降低体系中 NO_2^+ 的浓度、减弱体系的硝化能力，但却能硝化芳烃支链。例如，用乙酸与硝酸的混合物硝化甲苯，在适当条件下可生成相当量的苯基硝基甲烷。

前已述及，硝酸中的二氧化氮可引发自由基反应，在硝酸中加入乙酸后，NO_2^+ 浓度下降，按芳烃正离子型历程进行的亲电硝化反应速度下降，但对自由基反应的影响不大，因而在适当的条件下，自由基反应变得更为明显[61]。

硝酸与乙酸酐的混合物是一种具有较大实用意义的硝化剂，可用于硝化芳香族化合物（可提高邻位产物比例）、脂肪族化合物、烯烃，且特别适用于硝化胺类以制备硝胺（如黑索今及奥克托今）。在硝酸与乙酸酐的混合物中，随两者的比例不同，可形成不同的产物，见表 1[62~64]。

表 1　硝酸与乙酸酐的反应

硝酸质量分数	反　　应
0～0.38	$(CH_3CO)_2O+HNO_3 \rightleftharpoons CH_3COONO_2+CH_3COOH$
0.38～0.693	$CH_3COONO_2+HNO_3 \rightleftharpoons [CH_3COOHNO_2]^+NO_3^-$
0.693～0.744	$[CH_3COOHNO_2]^+NO_3^- \rightleftharpoons CH_3COOH+N_2O_5$
>0.744	$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^-$

由表 1 可知，在硝酸与乙酸酐的混合物中存在乙酰硝酸酯、质子化的乙酰硝酸酯、共价硝酐分子和硝鎓离子及硝酸，其硝化进攻试剂应视具体情况而论。

光谱分析证明，硝酸与乙酸酐混合物中硝酸质量分数达 0.579 时体系中开始产生 NO_2^+，硝酸质量分数为 0.876 时体系中 NO_2^+ 浓度达最大值[65]。

硝酸与乙酸酐混合物的硝化能力不仅与其组成有关，而且与配制条件（如配制温度）有关[66]。此混合物随配随用。

硝酸与乙酸酐混合物的氧化副反应较少，但价格较昂贵，腐蚀性较强，且回收设备复杂。

3.4. 硝鎓盐[67~71]

硝鎓盐的通式是 $NO_2^+A^-$（A^- 为 BF_4^-，PF_6^-，ClO_4^- 等）。最重要的硝鎓盐是四氟硼酸硝鎓盐（$NO_2^+BF_4^-$），它是将无水氢氟酸加到溶有硝基甲烷或二氯乙烷等溶剂的硝酸中，然后用三氟化硼将溶液饱和制得的[68,69,72]，反应式如下：

$$HNO_3+HF+2BF_3 \longrightarrow NO_2^+BF_4^- + BF_3 \cdot H_2O$$

$NO_2^+BF_4^-$ 是无色晶体，极易吸潮，相当稳定，高于 170℃才分解，在高温下可长期贮存[73]。

硝鎓盐溶液的拉曼光谱和红外光谱都显示很强的 NO_2^+ 谱线，所以它作为硝化剂时进攻试剂仍为 NO_2^+ 或其离子对[74]。硝鎓盐具有很强的硝化能力，反应通常在无水溶剂（如环丁砜、乙腈、硝基甲烷等）中进行，可用于硝化芳香族化合物和脂肪族化合物[72,75,76]，也能与醇反应生成硝酸酯，但用于硝化带碱性基团的芳香族化合物时效果不佳[77,78]，硝化芳胺时只生成硝胺[79]。

硝鎓盐本身不易发生复杂的化学反应，因此适宜用于研究硝化历程，这也是目前硝鎓盐的主要应用领域，大大加深了人们对芳香族化合物亲电硝化历程的认识。近年来，硝鎓盐的用途正在稳步增长，有人认为它将成为一种广泛使用的硝化剂[80]。

3.5. 氮的氧化物

除一氧化二氮（N_2O）外，其他氮的氧化物均可作为硝化剂。

3.5.1. 一氧化氮

一氧化氮（NO）为无色气体，熔点－163.6℃，常压下沸点－156.8℃，不易形成二聚体，易被氧气或空气氧化为二氧化氮。

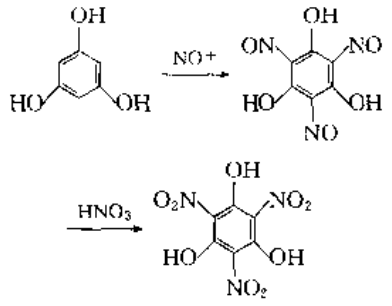
一氧化氮可与烯烃加成，生成二亚硝基化合物，后者可被氧化为硝基化合物，或重排为肟再被氧化为硝基化合物[81]。

3.5.2. 三氧化二氮

三氧化二氮（N_2O_3）常温下为气体，熔点－102℃，常压下沸点 3.5℃，沸腾时分解为一氧化氮和二氧化氮。

三氧化二氮的硫酸溶液中只存在亚硝酰离子（NO^+）[82,83]，只能与高活性的芳香族化合物（如酚、芳胺）反应生成亚硝基化合物[84,85]，但后者可再被氧化为硝基化合物。此法具有一定的实用价值，如用于制造硝基数与羟基数相等的硝基酚类化合物。反应式如下：

$$N_2O_3+3H_2SO_4 \rightleftharpoons 2NO^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$



二氧化二氮与三氟化硼按摩尔比1∶1形成络合物 $NO^+BF_4^-$：

$$3N_2O_3+8BF_3 \longrightarrow 6NO^+BF_4^- + B_2O_3$$

$NO^+BF_4^-$ 是良好的亚硝化试剂，也表现出很弱的硝化能力，如长时间与芳烃反应也能往苯环中引入硝基[86,87]。

此外，亚硝酸可将脂肪醇转变为亚硝酸酯，将脂肪族叔胺转变为亚硝胺，与烯烃反应生成亚硝基脂肪酸等[88]。

3.5.3. 二氧化氮和四氧化二氮

四氧化二氮（N_2O_4）熔点－9.3℃，常压下沸点21.3℃，常温下为黄色液体，其中含约1%的二氧化氮（NO_2），100℃时约有90%分解成二氧化氮。二氧化氮与四氧化二氮间存在下述平衡：

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

降低温度或增高压力，均使平衡向左方移动。

单纯的二氧化氮和四氧化二氮已用于硝化芳烃（苯、萘、蒽等）[89,90]、苯酚及芳胺（苯胺、*N*,*N*-二甲基苯胺），生成相应的一硝基、二硝基甚至三硝基化合物，且收率尚可，但很难硝化杂环化合物（如吡啶、噻吩）。

二氧化氮也是脂肪烃气相硝化及液相硝化的硝化剂。

四氧化二氮的硫酸溶液可以硝化很多芳香族化合物，因为此溶液按下式生成 NO_2^+ 及 NO^+[82,83]：

$$N_2O_4+3H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

四氧化二氮与路易斯（Lewis）酸形成的络合物也是良好的硝化剂，例如四氧化二氮与三氟化硼按下式生成硝鎓盐 $NO_2^+BF_4^-$ 与亚硝鎓盐 $NO^+BF_4^-$ 的混合物[91]：

$$3N_2O_4+8BF_3 \rightleftharpoons 3NO_2^+BF_4^- + 3NO^+BF_4^- + B_2O_3$$

3.5.4. 五氧化二氮

五氧化二氮（N_2O_5）为无色晶体，熔点30℃，沸点47℃，熔化时分解为二氧化氮、一氧化氮和氧。

五氧化二氮的硫酸溶液是很强的硝化剂，按下式产生 NO_2^+[83]：

$$N_2O_5+3H_2SO_4 \rightleftharpoons 2NO_2^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

五氧化二氮与三氟化硼生成络合物 $NO_2^+BF_4^-$：

$$3N_2O_5+8BF_3 \longrightarrow 6NO_2^+BF_4^- + B_2O_3$$

$NO_2^+BF_4^-$ 可用于硝化硝基苯、苯甲酸、三氟化苄、氯苯、苯腈等芳香族化合物[92]。

五氧化二氮的非质子溶剂（如四氯化碳）的溶液可用于硝化甲苯、苯、溴苯等化合物，特别适于硝化对水敏感的芳烃[93]。五氧化二氮也是脂肪烃的硝化剂。

3.6. 其 他[94~96]

可作为硝化剂使用的其他化合物或混合物还有很多，但它们由于某些原因，大多未获工业应用。这些硝化剂有：硝酸与其他强酸（三氟甲磺酸[97]、高氯酸、磷酸[98]）的混合物，硝酸-硝酸镁混合物[99]，硝酸盐及其与质子酸或路易斯酸的混合物[100~105]，硝酰卤[106~109]，硝酸与磺酸或磺酸离子交换树脂的混合物[110,111]，硝酸酯[112~121]，多硝基烷[122~126]，偕二硝胺[127]，含金属催化剂的硝化体系等。

4. 硝化工艺

硝化工艺按操作方式可分为间断法及连续法；按物料的物态可分为气相硝化、气-液相硝化及液相硝化，液相硝化按物料间的互溶性又可分为均相硝化及非均相硝化。在工业生产中，连续液相硝化工艺是最常见的。

4.1. 液相硝化工艺

很多芳香族化合物的工业硝化都属于液相硝化，且多为两相反应其中一相是无机相（酸相），另一相是有机相（油相），前者是有机物（被硝化物和硝化产物）在酸中的饱和溶液，后者是酸（硝酸、硫酸、水）在有机相中的饱和溶液。在两相硝化系统中，大部分硝基化合物存在于有机相中，而水存在于酸相中，硝化主要在两相界面或靠近两相界面的酸相中进行[128~130]，因此被硝化物及硝化产物都要发生相转移，所以硝化速度不仅受化学反应动力学控制，而且受两相间的传质过程控制。采用充分的搅拌可保持非均相混合物的尽可能大的相界面，从而可促进传质过程。以二硝基甲苯硝化成三硝基甲苯为例，当二硝基甲苯与硝化混酸接触后，一部分二硝基甲苯溶入混酸中，一部分混酸溶于二硝基甲苯中，构成两相。二硝基甲苯在酸相中硝化为三硝基甲苯，随后再转移入有机相，而有机相中的二硝基甲苯则不断转移至酸相中硝化，如此循环不已，直至反应完毕。

4.1.1. 芳烃间断液相硝化工艺[130]

间断硝化多采用立罐式硝化器，器内装有高效搅拌

器和传热装置(一般为夹套或蛇管冷却器,有时也采用外部热交换器)。间断硝化时,通常是先往硝化器中加入全部被硝化物(或硝化剂),再缓慢加入硝化剂(或被硝化物),通过调节加料速度和通入的冷却水量维持硝化温度。加料后,都需提高硝化温度并保温一定时间以使硝化完全,随后将硝化物与硝化剂分离,硝化物经洗涤和提纯制为成品,硝化剂经处理后循环使用。硝化反应常需 1h 至数小时,加料、卸料和清洗设备约需 2～5h。

间断硝化时,反应物和产物浓度及反应速度均随时间而变化,但在理想混合条件下整个反应器内各处物料的浓度在同一时间是相同的,反应速度也一样。此外,间断硝化通常是分段进行的,各段只完成部分硝化,然后分离出中间产品,再用硝化能力更强的硝化剂进行下一步硝化。

间断硝化的优点是停、开工方便;缺点是操作麻烦,生产能力低,操作费用高,副反应多,产品质量不够均匀,又不易实现自动和集中控制,且生产安全性差。间断硝化目前只用于小规模生产中。

4.1.2. 芳烃连续液相硝化工艺[131]

最近 20～30 年来,连续硝化工艺得到了广泛的应用,特别是在硝基苯、二硝基苯、一至三硝基甲苯、硝化甘油等的生产中。与间断硝化工艺相比,连续硝化工艺的突出优点是反应器容积小,操作安全,操作费用低(能耗和劳动力消耗低),硝化条件能较好地控制。

连续硝化可采用立罐式硝化器或管式硝化器。采用立罐式硝化器时,常以多个硝化器串联,硝化物料可以并流或逆流,还可是混合式,即几个硝化器的物料采用并流,其余的采用逆流。并流时,原料连续地加入第一个硝化器(也可在后面的硝化器中补加原料),溢流物料依次通过以后的硝化器,产品由最后一个硝化器流入分离装置,再分离为产品及废酸。这种流动方式适于硝化速度适中的均相硝化。逆流时,两种互溶性不大的原料分别自反应系统的两端加入反应器,反应混合物在分离器中分离为两相后相向逆流,产品自最后一个分离器分出,废酸则自第一个分离器分出(见图 1)。逆流时,未硝化物与较稀的酸接触,而已部分硝化的化合物与较浓的酸接触,这是合理的。这种流动方式适于反应速度较低且能形成两相的非均相反应系统。

采用管式反应器连续硝化时,原料混合后用泵自管的一端送入,以保证物料在管内呈湍流,在管内完成反应后,产品由管的另一端流出后进入分离器分离。在稳态操作和管内物料呈活塞流时,管内各点物料组成是物料流经管长的函数,而与时间无关。对非均相反应,管内物料应保持高度湍流,以免分层。与立罐式反应器相比,管式反应器生产能力大,单位容积所具有的传热面积大,生产本质安全程度高,且易于实现自动化和集中控制,但不适于反应速度低的非均相硝化。图 2 是制造硝基苯的管式连续硝化工艺流程图[132]。

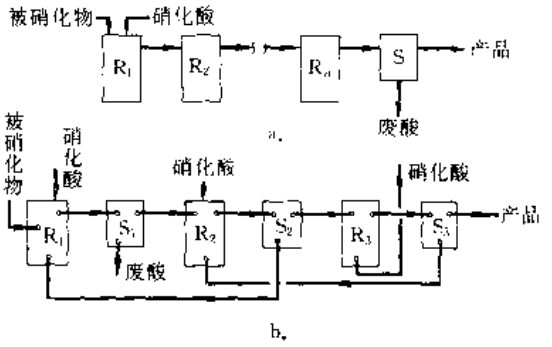


图 1　连续立罐式硝化系统的流动方式

a. 并流式;b. 逆流式

R—反应器;S—分离器

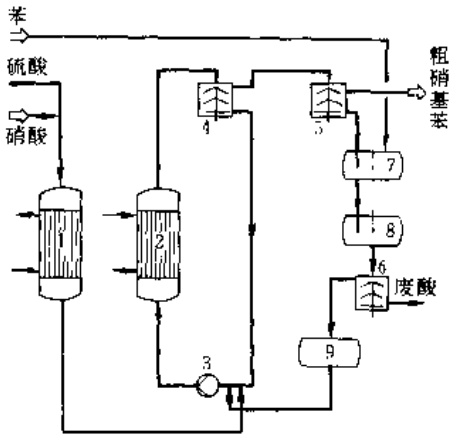


图 2　制造硝基苯的管式连续硝化工艺流程图

1,2—冷却器;3—泵循环反应器;4～6—离心分离器;7,8—搅拌槽;9—苯贮槽

4.1.3. 链烷烃液相硝化工艺

一般状态下为液体的链烷烃可采用液相硝化,反应主要按自由基历程进行。根据被硝化物的性质采用不同的硝化剂,但对于非极性的链烷烃,高度离子化的混酸不是有效的硝化剂,常用的硝化剂是单一的硝酸(60%～70%)和二氧化氮。

采用硝酸为硝化剂时,主要的有效试剂是具有自由基性质的二氧化氮,适宜的硝化温度为 100～200℃。由于温度较低,所以被硝化物的碳链很少断裂。硝化压力为 0.4～20MPa[133],以使原料和产物处于液态,并使硝化副产物溶于液相为宜。以硝酸为硝化剂的液相硝化存在两液相,因此搅拌程度对物料乳化特征是非常重要的。如硝化压力过低,则可能同时存在液相及气相,两相均存在时腐蚀性加剧。

采用二氧化氮为硝化剂时,反应过程中生成硝酸,硝酸也起部分硝化作用。如反应系统中存在脱水剂(如无水

硫酸铜），则可防止硝酸生成。常压下以二氧化氮硝化烷烃时反应时间长，转化率低，因此常令反应在加压下进行，并适当提高反应温度，以缩短反应时间，提高转化率。

对大多数链烷烃的液相硝化，如采用管式硝化器，物料停留时间为1～4min，通过一次反应只有10%～20%的硝化剂转化为硝基烷。

4.2. 气相硝化工艺

气相硝化（以硝酸蒸气或二氧化氮为硝化剂）是目前工业上用于制造碳原子数不超过3个的一硝基烷的方法。也可用于制造碳原子数更多的硝基烷，但此时碳链发生断裂，使产品成分过于复杂，分离困难。通常气相硝化在高温及适当压力下进行，以使被硝化物、硝化剂及产物的混合物处于气态。气相硝化收率（通过一次反应得到的硝基烷中所含碳原子与消耗的烷烃所含碳原子数的百分比）和每次反应的转化率（通过一次反应得到的硝基烷与投入的硝化剂的摩尔百分比）都不高，为了提高原料利用率，通常是将反应后的气体冷却后循环利用。

工业上常以50%～60%的硝酸为硝化剂，硝化温度多为350～450℃（温度愈高，副反应愈加强），压力为0.7～1.5MPa（实验室气相硝化常在常压下进行），被硝化物与硝酸的摩尔比为4～15，硝化时间仅0.1～0.5s，但转化率只有20%（甲烷硝化）或40%（丁烷硝化）。相当量的硝酸分解为二氧化氮、一氧化氮、一氧化二氮和水。另外，硝化时还生成相当量的副产物，由于硝酸的氧化作用而生成醛（特别是甲醛）、一氧化碳、二氧化碳、水、低级烷烃、烯烃和少量的醇和酮。一般来说，被硝化烷烃的分子量增大，转化率提高。

只含伯碳原子的甲烷和乙烷比含仲碳原子的丙烷和其他高级烷烃更难硝化。往硝化系统中加入适量的氧、臭氧或卤素（氯、溴）可提高转化率，同时提高反应速度，因为这些添加剂能加速烷基自由基的生成[134～137]。但通入氧导致生成副反应产物，而加入卤素则导致生成具有腐蚀性的卤化氢[138]。不过氧化反应放出的热量可调节硝化反应温度，使硝化在绝热条件下进行，同时氧可抑制硝酸分解为一氧化氮。气相硝化烷烃时常发生C－C键的断裂，生成碳原子数比被硝化物少的硝基烷，例如硝化丙烷时生成1-硝基丙烷、2-硝基丙烷、硝基乙烷和硝基甲烷[139]。

以二氧化氮为硝化剂的链烷烃气相硝化，硝化温度为200～450℃，压力为0.7～1.5MPa，被硝化物与硝化剂的摩尔比为4～15，反应时间为0.5～240s。转化率低于以硝酸为硝化剂的气相硝化，硝化丙烷时仅27%。

影响烷烃气相硝化的主要因素有被硝化物与硝化剂的摩尔比[140]，硝化温度、时间[141]与压力，添加剂[135,142,143]、稀释剂，反应器型式及材质[144,145]。

为了便于很好地控制气相硝化反应，可采取如下措施：①采用过量的被硝化物（被硝化物与硝化剂摩尔比大于或等于4∶1）；②在反应系统中加入惰性气体（水蒸气或氮气）；③采用有效的热交换表面和流化床反应器；④利用反应热蒸发和加热硝酸等。

4.3. 影响芳烃液相硝化反应的主要因素

4.3.1. 温 度

温度升高，硝化反应速度常数增加（氧化副反应也加剧），硝化产物在酸相中的溶解度加大（这有利于在邻近两相界面的酸相中的硝化反应），物料粘度下降，扩散系数增高（这有利于传质）。另外，温度还影响两相界面的表面张力，因而改变两相相面面积，进而改变两相间的传质阻力。还有，因为生成NO_2^+的可逆反应基本上是平衡反应，所以酸相中NO_2^+及其他离子的浓度也与温度有关。

4.3.2. 硝化酸组成及相比

酸相和有机相组成影响反应物在各相的浓度、两相相互溶解度、物料粘度、扩散系数及两相间的表面张力，进而影响反应系统的传质和传热情况，改变硝化反应速度。当然，组成不同的酸相硝化能力不同。另外，酸相与有机相的体积比（相比，俗称模数）与乳化液的类型关系很大，在大多数工业硝化中由搅拌引起的剪切力在较大程度上被扩展至连续相（很可能是酸相）而不是分散相中。

4.3.3. 搅拌强度[146～148]

在两相液相硝化中，为了促进两相间的平衡，在立罐式搅拌器中必须采用搅拌。搅拌有利于两相的混合及两相间的物理传递过程，减少传质阻力，低浓度的硝化酸剧烈搅拌时的传质阻力很小。此外，分散相中液滴大小及液滴内循环也与搅拌叶轮的转速有关，对于细小液滴，提高叶轮转速可加速物料在分散相与连续相间的传质过程。但搅拌强度过大，会使两相分离困难，动力消耗增大。

两相硝化的硝化速度受化学因素及物理因素影响，前者取决于硝化温度及硝化物料组成，后者则取决于两相间的传质情况。对于化学反应速度很低的硝化体系，硝化速度常为化学反应控制；对于化学反应速度很高的硝化体系，硝化速度常为传质过程控制或同时为化学反应与传质过程两者控制。有时，加快搅拌速度或采取其他加速传质过程的措施，可使硝化由传质控制转化为化学反应控制。例如，用硝硫混酸硝化甲苯时，在一定条件下增强搅拌，硝化速度增加，但当搅拌强度超过一定限度后，改变搅拌速度对硝化速度不再有明显影响，因为此时的硝化速度系为化学反应控制。

当然，搅拌强度还与硝化物料的给热系数关系很大，

良好的搅拌是及时移走硝化热所不可缺少的。同时，充分的搅拌可保证硝化器内各点的物料组成及温度均一，不致引起局部物料过热而导致事故。

5. 硝化器

5.1. 立罐式硝化器[149]

立罐式硝化器属于混流型反应器，是目前普遍应用的硝化器，在连续硝化工艺中常串联使用。这类硝化器由机体、传热装置、搅拌装置、提升器、分离器等主要部件构成，是一个完成硝化反应、传热、传质、提升、分离等过程的组合体，其具体构造见图 3。

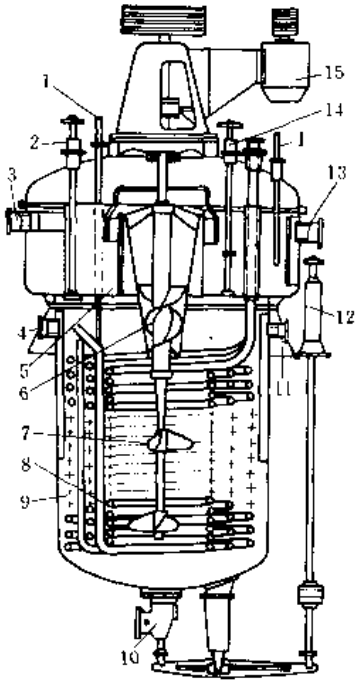


图 3　立罐式硝化器

1—温度计；2—废酸回流阀；3—硝化物出料管；4—进料管；5—重力分离器；6—提升器；7—搅拌器；8—蛇管；9—硝化机体；10—安全阀；11—进料管；12—手轮；13—废酸出料管；14—硝化物回流阀；15—电机

有些立罐式硝化器的分离器是单独的设备。分离器有静态的及动态的两种。

立罐式硝化器的设计与物料流动模式有关。一种是内循环式硝化器[150]，它装有引流管，反应乳化液通过引流管可内循环很多次，但并非系统中所有的硝化器均需采用内循环技术，不过各硝化器的乳化液必须分离成酸相及有机相。串联立罐式内循环连续硝化系统常用于甲苯的三硝化，即制造梯恩梯。还有一种环路硝化器[151]，它是在内循环硝化器的基础上改进而成的，系通过一环路使物料循环，此环路包括一个用以混合和搅拌物料的泵、一个用以进行大部分硝化反应及传递硝化热的热交换器以及一个用以使大部分乳化液循环的回路。环路硝化器已用于甲苯和苯的一硝化。

5.2. 管式硝化器

管式硝化器是一种连续操作的硝化器，有直管式、螺管式和列管式等几种，列管式的构造见图 4。

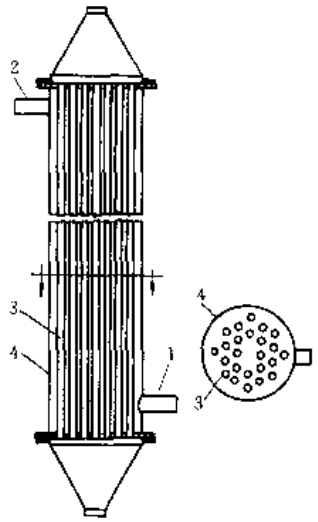


图 4　列管式管式硝化器

1—冷却剂进口；2—冷却剂出口；3—列管；4—花板

采用管式硝化器时，原料由管子的一端加入，在管内流动时发生反应，至流出管子时反应已经完成。为了保证反应物混合均匀，物料在进入管式反应器前要先经过混合，可采用喷射器、二通管及离心泵作为混合装置[152]。管式硝化器装配有传热性能极佳的热交换器。管中物料应有足够高的流速，以形成湍流和保持良好的乳化状态。乳化液流出管式反应器后分离为酸相及有机相，一部分酸可用泵通过热交换器再循环使用，但有机相是很少循环反应的。

管式硝化器也可串联使用，两硝化器串联装置可用于制备三硝基甲苯，方法是在第一个硝化器中于 10s 内完成全部一硝化及大部分二硝化，而在第二个硝化器中于 2～6min 内完成三硝化。

采用单个的管式硝化器或串联的管式硝化器以连续法制备一硝基苯及一硝基甲苯时[153]，被硝化物只微过量，硝化在绝热下于 80～120℃和稍高于大气压的压力下（以防止物料蒸发）进行，酸相中的硝酸几乎全部用于反应，而反应后的硫酸采用真空蒸发器回收后循环使用。物料在硝化器中的停留时间仅 0.5～1.2min，产物含副产物极微。

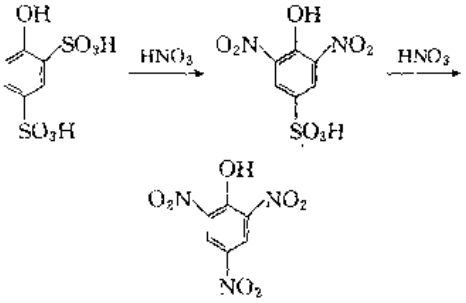
管式硝化器的优点是反应物的平均浓度较混流反应器高，反应速度较大，物料在管内停留时间较均匀。管式连续硝化已用于生产三硝基甲苯及硝化甘油。

6. 间接硝化法[2,154]

硝基取代有机化合物中的氢原子以生成硝基化合物的方法称为直接硝化法，而间接硝化法则是指硝基取代化合物中其他基团（如磺酸基、卤素、重氮基等）或通过其他反应（如氧化、加成）以形成硝基化合物的方法。但除取代磺酸基法已获得一定的工业应用外，其他间接方法仅具有合成化学价值和潜在的应用前景。

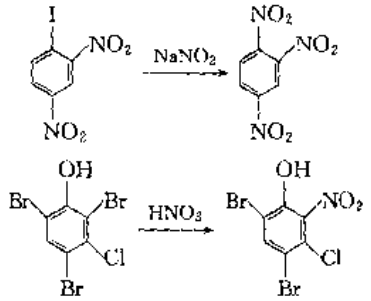
6.1. 硝基取代磺酸基

当苯环上存在—OH、—NH_2、—OR 及—Cl 等基团时，环上的磺酸基能被硝基取代。工业上制造苦味酸（2,4,6-三硝基苯酚）即采用此法，反应式如下：



6.2. 硝基取代卤素

以硝酸或亚硝酸硝化多卤代酚或多卤代酚醚时，苯环上的卤素可被硝基取代，各卤素被取代的活性次序为 I>Br≥Cl。例如，在常温下以亚硝酸钠水溶液处理 2,4-二硝基碘苯可生成 1,2,4-三硝基苯，以硝酸处理 2,4,6-三溴-3-氯苯酚生成 2-硝基-3-氯-4,6-二溴苯酚等，反应式如下：



此外，某些脂肪族卤代物（多为碘化物或溴化物）用亚硝酸盐（银、钾、钠、汞盐）处理，卤代物主链或侧链上的卤素均可被硝基取代，生成相应的硝基化合物，同时还生成亚硝酸酯，但两者易于分离。本法只用于在实验室制备难于以直接硝化法制得的伯硝基烷。反应式如下：

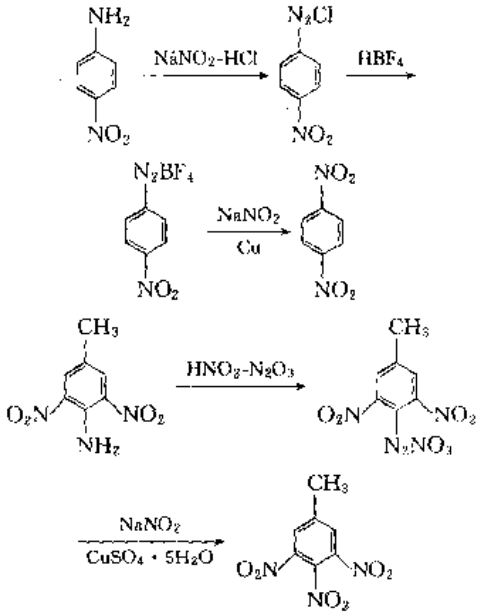
$$RX+AgNO_2 \longrightarrow \underset{\text{（主产物）}}{RNO_2} + \underset{\text{（副产物）}}{RONO} + AgX$$

$$RX+NaNO_2 \longrightarrow \underset{\text{（主产物）}}{RONO} + \underset{\text{（副产物）}}{RNO_2} + NaX$$

6.3. 硝基取代重氮基

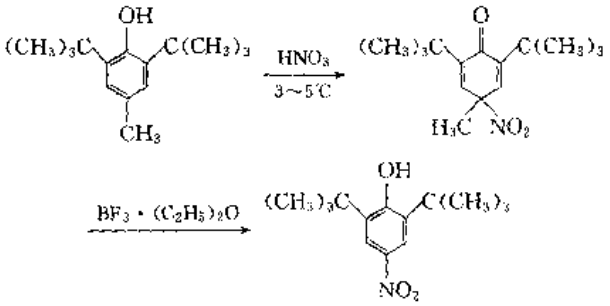
在亚硝酸盐存在下，以铜、铜的氧化物或铜盐为催化剂（有时不用催化剂），芳香族重氮盐上的重氮基能为硝基取代，此制备硝基化合物的反应称为硝基-桑得迈耶（Nitro-Sandmayer）反应。利用此法可制得一些用直接硝化法不易制得的硝基化合物，所以它在制备纯化合物方面具有实用价值。

以硝基-桑得迈耶反应合成硝基化合物时，要先将芳胺重氮化，随后在催化剂存在下令重氮盐在溶剂中与亚硝酸盐反应。下面是两个实例：

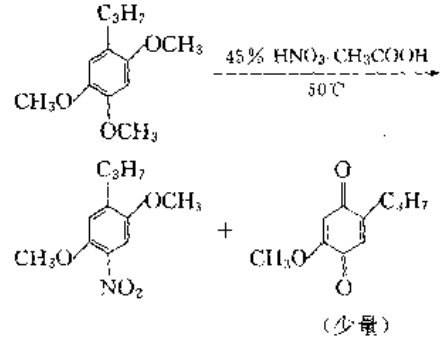


6.4. 硝基取代烷基、烷氧基或羧基

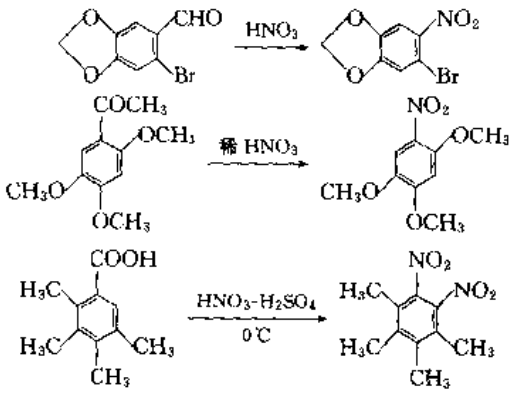
（1）取代烷基　这是自位(ipso)硝化。反应式如下：



（2）取代烷氧基　反应式如下：

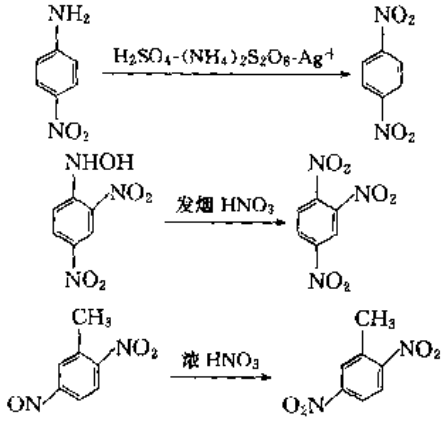


(3) 取代羰基　反应式如下：



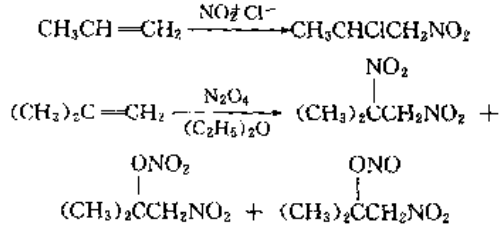
6.5. 氧化含氮基团为硝基

将含氮基团（如氨基、亚硝基、羟氨基等）氧化为硝基的方法可用于制备直接硝化不易制得的硝基化合物，如硝基互处于邻、对位的多硝基芳烃。常用的氧化剂是过氧酸，如过氧化二硫酸、过氧化硫酸（Caro 酸）、过氧化乙酸、过氧化三氟乙酸、过氧化顺丁烯二酸等，硝酸、过氧化氢、高锰酸盐、次氯酸盐等也是适用的氧化剂。用 Caro 酸氧化时，通常只能将氨基化合物氧化成亚硝基化合物，需随后再用过氧化氢或硝酸将其氧化为硝基化合物。反应式如下：



6.6. 由加成反应制备硝基化合物

脂肪烯烃可与硝酰氯（通过离子型反应）或氮氧化物（经由自由基反应）加成制得硝基化合物。反应式如下：



7. 安全与环境保护[155~157]

芳香族化合物、脂肪烃、醇类、胺类及其他许多有机化合物的硝化都是激烈的放热反应（如甲苯一硝化的平均反应热约 120kJ/mol），故必须保持适宜的反应温度。如反应温度过高，将使硝化速度过快，反应放热量过多，副反应加剧，而这又引起反应温度上升，如不适时控制，最终可导致燃烧甚至爆炸。为了防止硝化中出现高温，要采用合理的工艺流程，严格控制工艺条件，保持良好的传热和搅拌，严防硝化器冷却蛇管渗漏，设置供水的自控联锁装置和备用电源等。另外，硝化机的温度宜自动控制和调节，并应和自动停料、放料系统联锁保护，当硝化达事故温度时能自动停止加料，当硝化达危险温度时硝化机内物料可自动排入安全水池，并同时启动安全水池压空搅拌和蒸汽喷射硝烟。再有，硝化用的冷却水泵应经常保持良好，并配有备用泵和事故水池。

硝酸是强氧化剂，要防止其与可燃物接触而引起高温或燃烧。

硝化物一般都有毒，它们可通过呼吸道和皮肤吸入中毒，损害人的消化系统、神经系统和血液，所以硝化环境应保持通风，以保持空气中硝化物及氮氧化物的浓度在国家规定的允许浓度以下，工人进入硝化物浓度高的区间（如槽、罐等）工作时应配戴防毒面具，并采取其他防护措施。

大多数硝化物易燃，二硝基化合物具有轻微爆炸性，三硝基或多硝基化合物是猛烈的炸药，它们应远离热源和火源，严禁对其撞击与摩擦，不使其与任何氧化剂接触。此外，硝化工场应使用防爆马达和开关，配置自动灭火装置，并避免在工场产生静电火花。

硝化中产生大量硝烟（氮氧化物）、废酸及废水。硝烟应用水或碱液吸收；废酸应处理（脱硝或安定处理后浓缩）后循环使用；废水可采用中和、吸附、萃取、光氧化、生物降解等方法处理，使之达到排放标准后排放，此外，还宜通过改革工艺、加强管理、实行工艺水内循环等方法尽量减少三废的产生。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 15, p. 841, 1981.

[2] 顾可权、林吉文编著，《有机合成化学》，186～191 页，上海科学技术出版社，上海，1987 年。

[3] P. 怀斯曼著，马祝宁等译，《工业有机化学概论》，161 页，高等教育出版社，北京，1986 年。

[4] Hughes, E. D., Ingold, C. K., *J. Chem. Soc.*, 2400 (1950).

[5] Halberstad, E. S., Ingold, C. K., *J. Chem. Soc.*, 2441 (1950).

[6] Gold, V., Ingold, C. K., *J. Chem. Soc.*, 2452, 2467 (1950).

[7] Bunton, C. A., Ingold, C. K., *J. Chem. Soc.*, 2628 (1950).

[8] Galzer, J., Ingold, C. K., *J. Chem. Soc.*, 2657 (1950).
[9] Hughes, E. D., Jones, G. T., *J. Chem. Soc.*, 2678 (1950).
[10] Blackall, E. L., Ingold, C. K., *J. Chem. Soc.*, 28 (1952).
[11] Титов, А. И., Жур. Общ. Хим., **10**, 1880 (1940); **17**, 382 (1947); **18**, 190, 733 (1948); **19**, 517 (1949); **22**, 1329, 1335 (1952).
[12] Титов, А. И., Докл. Акад. Наук, СССР, **66**, 1101 (1949); **83**, 243 (1952).
[13] Olah, G. A., Kobayashi, S., Tashiro, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7448 (1972).
[14] Barnett, J. W., Moodie, R. B., Schofield, K. et al., *Perkin Trans. I*, *J. Chem. Soc.*, 648 (1975).
[15] Perrin, C. L., Skinner, G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3389 (1971).
[16] Perrin, C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5516 (1977).
[17] L. F. 奥尔布赖特、C. 汉森主编，欧育湘主译，《工业与实验室硝化》，化学工业出版社，北京，1984年。
[18] 《兵器工业科学技术辞典》编辑委员会，《兵器工业科学技术辞典·火药与炸药》，15—90～15—91页，国防工业出版社，北京，1991年。
[19] 孙荣康、任特生等编著，《猛炸药的化学与工艺学》，151～152页，国防工业出版社，北京，1981年。
[20] R. A. Y. 琼斯著，欧育湘等译，《物理和机理有机化学》，237～249页，北京理工大学出版社，北京，1992年。
[21] 余从煊、欧育湘等编著，《物理有机化学》，270～276页，北京理工大学出版社，北京，1991年。
[22] Haggett, J. G., Moodie, R. B. et al., "Nitration and Aromatic Reactivity", Cambridge University Press, London, 1971.
[23] Schofield, K., "Aromatic Nitration", Cambridge University Press, London, 1980.
[24] 孙荣康、魏运洋编著，《硝基化合物炸药化学与工艺学》，67页，兵器工业出版社，北京，1992年。
[25] 同[19]，465～470页。
[26] 同[24]，397～401页。
[27] 同[1]，pp. 850～851.
[28] Albright, L. F., *Chem. Eng.*, **73** (12), 149 (1966).
[29] 同[24]，88页。
[30] Coombes, R. L., Moodie, R. B., Schofield, K., *J. Chem. Soc.*, *B*, 800 (1968).
[31] Blackstock, D. J., Fischer, A., Richards, K. E. et al., *J. Chem. Soc.*, *Chem. Comm.*, 641 (1970).
[32] Blackstock, D. J., Cretney, J. R., Fischer, K. et al., *Tetrahedron*, **11**, 2793 (1970).
[33] 同[2]，172～173页。
[34] B. 兰伯特著，余从煊译，《物理有机化学习题解答》，81～83页，国防工业出版社，北京，1988年。
[35] 同[24]，73～76页。
[36] Martinson, H., *J. Phys. Chem.*, **50**, 385 (1904); **59**, 605 (1907).
[37] Oda, R., Ueda, U., *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Japan*, **20**, 335 (1941).
[38] Westheimer, E. H., Kharach, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1871 (1946).
[39] 同[19]，141页。
[40] 高振衡编著，《物理有机化学》，下册，141～158页，高等教育出版社，北京，1983年。
[41] 周发岐主编，《炸药合成化学》，238～241页，国防工业出版社，北京，1984年。
[42] 同[19]，152～157页。
[43] 同[1]，p. 845.
[44] Dadak, U. et al., *J. Chem. Prumsyl.*, **12**, 69, 352 (1962); **13**, 241 (1963).
[45] 同[19]，199页。
[46] 同[41]，269～277页。
[47] 同[24]，6～13页。
[48] Feneant, S., Chedin, J., *Compt. Rend. Paris*, 244 (1947).
[49] Angus, W. R., Leckie, A. H., *Proc. Roy. Soc. London A*, **149**, 237 (1935).
[50] Marcus, R. A., Frescoe, J. M., *J. Chem. Phys.*, **27**, 564 (1957).
[51] Bunton, C. A., Halevi, E. A., *J. Chem. Soc.*, 4917 (1952).
[52] Bunton, C. A., Halevi, E. A., Llewellyn, D. R., *J. Chem. Soc.*, 4913 (1952).
[53] Urbanski, T., Kutkiewicz, W., *Tetrahedron Suppl.*, **1**, 97 (1964).
[54] 吕春绪编著，《硝化理论》，10～22页，江苏科学技术出版社，南京，1993年。
[55] 同[24]，13～22页。
[56] Ingold, C. K., Millen, D. J., *J. Chem. Soc.*, 2612 (1950).
[57] Ingold, C. K., Millen, D. J., Poole, H. G., *J. Chem. Soc.*, 2576 (1950).
[58] Baylis, N. S., Watts, D. W., *Aust. J. Chem.*, **16**, 943 (1963).
[59] Bennett, G. M., Brand, J. C. D., Williams, G., *J. Chem. Soc.*, 875 (1946).
[60] 同[19]，22页。
[61] 同[19]，23～24页。
[62] Chedin, J., Feneant, S., *Compt. Rend. Paris*, **229**, 115 (1949).
[63] Stotskii, A. A. et al., *Chem. Abstr.*, **82**, 48231W (1975).

[64] Nunciata, C., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 1361 (1977).
[65] 同 [24]，24 页。
[66] Fordwoll, F. G., Garbisch, E. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3588 (1960).
[67] Goddard, D. R., Hughes, E. D., Ingold, C. K., *J. Chem. Soc.*, 2559 (1950).
[68] Olah, G. A., Kuhn, S. T., *Chem. Ind (London)*, 98 (1956).
[69] Olah, G. A., Kuhn, S. T., Mlinko, A., *J. Chem. Soc.*, 4257 (1956).
[70] Olah, G. A., *Acct. Chem. Res.*, **4**, 240 (1971).
[71] Olah, G. A., Lin, H. C., *Synthesis*, 444 (1974).
[72] Kuhn, S. J., Olah, G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4564 (1961).
[73] 同 [17]，3～4 页。
[74] Olah, G. A., Kuhn, S. J., Flood, S. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3687 (1962).
[75] 同 [17]，4～17 页，60～62 页。
[76] Olah, G. A., Kuhn, S. J., *Org. Synth.*, **47**, 56 (1967).
[77] Jones, T., *Tetrahedron Lett.*, 2117 (1964).
[78] Olah, G. A., Olah, J. A., Overchuk, N. A., *J. Org. Chem.*, **30**, 3373 (1965).
[79] Ингощин, М. А., Голд, Е. Л., Гидаспов, Б. В., Жур. Орг. Хим., **13**, 11 (1977).
[80] 同 [17]，13 页。
[81] 同 [17]，42 页。
[82] Gillespie, R. J., Graham, J., Hughes, E. D. et al., *J. Chem. Soc.*, 2504 (1950).
[83] Millen, D. J., *J. Chem. Soc.*, 2600 (1950).
[84] Koslenecki, S., Feinstein, B., *Ber.*, **21**, 3123 (1888).
[85] Blangey, L., *Helv. Chim. Acta*, **21**, 1579 (1938).
[86] Bachman, G. B., Hokama, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4370 (1957).
[87] Evans, J. C., Rinn, H. W., Kuhn, S. J. et al., *Inorg. Chem.*, **3**, 857 (1964).
[88] 同 [17]，44 页。
[89] Wieland, H., *Ber.*, **54**, 1776 (1921).
[90] Meisenheimer, J., *Ann.*, **330**, 147 (1904).
[91] 同 [24]，29 页。
[92] Bachman, G. B., Dever, T. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5871 (1958).
[93] 同 [24]，30 页。
[94] 同 [54]，29～44 页，52～58 页。
[95] 同 [19]，29～38 页。
[96] 同 [24]，31～57 页。
[97] Coon, G. L., Blucher, W. G., Hill, M. E., *J. Org. Chem.*, **38**, 4243 (1973).
[98] 同 [17]，343～353 页。
[99] 同 [24]，44 页。
[100] Uemura, S., Toshimitsu, A., *Chem. Express*, **1** (2), 99 (1986).
[101] Banerji, A., Nandi, G., *Heterocycles*, **26** (5), 1221 (1987).
[102] Sura, T. P., Ramann, M. M. V., Kudav, N. A., *Synth. Commun*, **18**, 2161 (1988).
[103] Prague, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1059 (1960).
[104] Peterson, J. R. et al., *Can. J. Chem.*, **66** (7), 1670 (1988).
[105] Chaudhuri, K., Chawla, H. M., *Indian J. Chem. B*, **26B** (3), 272 (1987).
[106] Hetherington, J. A. et al., *J. Chem. Soc.*, 3512 (1954).
[107] Kuhn, S. J., Olah, G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4546 (1961).
[108] Olah, G. A., Noszko, L., Paulathe, A., *Nature*, **179**, 146 (1957).
[109] Collis, M. J. et al., *J. Chem. Soc.*, 438 (1958).
[110] Wright, O. L., Teipel, J., Thoennes, D., *J. Org. Chem.*, **30** (4), 1301 (1965).
[111] US 2948759 (1960), Wright, O. L..
[112] Kuhn, L. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1974 (1947).
[113] Feuer, H., Shepherd, J. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4364 (1956).
[114] Feuer, H., Hall, A. M., Goloden, S. et al., *J. Org. Chem.*, **33**, 3622 (1968).
[115] Feuer, H., Pivanet, P. M., *J. Org. Chem.*, **31**, 3152 (1966).
[116] Feuer, H., Lawrence, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1856 (1969).
[117] Feuer, H., Friedman, H., *J. Org. Chem.*, **40**, 187 (1975).
[118] Fetell, A. I., Feuer, H., *J. Org. Chem.*, **43**, 497 (1978).
[119] Feuer, H., Monter, R., *J. Org. Chem.*, **34**, 991 (1969).
[120] Gholain, H. H., Hashem, S., Hamide, Z. et al., *Helv. Chim. Acta*, **67** (3), 906 (1984).
[121] Feuer, H., Spinicelli, L. F., *J. Org. Chem.*, **41**, 2981 (1976).
[122] Soklovsky, M. et al., *Biochem.*, **5**, 3582 (1966).
[123] Shulgin, A. T., *J. Med. Chem.*, **9**, 445 (1966).
[124] Алтудов, К. В. et al., Щур. Орг. Хим., **5**, 2246 (1969).
[125] Маянч, А. Г., Щресцба, К. Г., Гордилук, С. С., Щур. Орг. Хим., **22**, 2120 (1986).
[126] Маянч, А. Г., Щресцба, К. Г., Щур. Орг. Хим., **23**, 2236 (1987).

[127] Лукошное, О. А., Шур. Орг. Хим., **14**, 2384 (1978).
[128] Hanson, C., Ismail, H. A. M., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **25**, 319 (1975); **26**, 111 (1976).
[129] Hanson, C., Ismail, H. A. M., *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 775 (1977).
[130] 同 [19], 159～160 页。
[131] 同 [1], pp. 846～847.
[132] "Ullmann", 5th ed., vol. A17, p. 417, 1991.
[133] Albright, L. F., *Chem. Eng.*, **73** (12), 149 (1966).
[134] Bachman, G. B., Hass, H. B., Addison, L. M., *J. Org. Chem.*, **17**, 914 (1952).
[135] Bachman, G. B., Hass, H. B., Hewett, J. V., *J. Org. Chem.*, **17**, 928 (1952).
[136] Bachman, G. B., Hewett, J. V., Millikan, A., *J. Org. Chem.*, **17**, 935 (1952).
[137] Bachman, G. B., Kohn, L., *J. Org. Chem.*, **17**, 942 (1952).
[138] Albright, L. F., *Chem. Eng.*, **73** (12), 149 (1966).
[139] Bachman, G. B., Addison, L. M., Hewett, J. V. et al., *J. Org. Chem.*, **17**, 906 (1952).
[140] Hass, H. B., Shechter, H., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 817 (1947).
[141] Hibsman, H. J., Pearson, E. H., Hass, H. B., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 427 (1940).
[142] Hass, H. B., Alexander, L. G., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2266 (1949).
[143] Bachman, G. B., Pollack, M., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 713 (1954).
[144] Albright, L. F. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 221 (1960).
[145] Coldison, D. C., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 991 (1958).
[146] Albright, L. F., *Chem. Eng.*, **73** (9), 169 (1966); **73** (10), 161 (1966).
[147] Hanson, C., Marsland, J. G., Wilson, G., *Chem. Ind.* (*London*), 675 (1966).
[148] 同 [17], 236～246 页。
[149] 叶毓鹏主编,《炸药工艺设计》, 178 页, 国防工业出版社, 北京, 1988 年。
[150] 同 [1], p. 846.
[151] US 3092671 (1963), Humphrey, S. B., Smoak, D. R..
[152] US 2951746 (1960), US 2951877 (1960), Kouba, D. L., Paul, J. T., Stow, F. S..
[153] US 4021498(1977), US 4091042(1978), Alexanderson, V., Trecek, J. B., Marsden, C..
[154] 同 [19], 104～115 页。
[155] 欧育湘主编,《太安》, 192～198 页, 兵器工业出版社, 北京, 1993 年。
[156] 侯佐民、刘世强编著,《火炸药生产安全技术》, 国防工业出版社, 北京, 1984 年。
[157] 孙荣康、瞿美林等编著,《火炸药的污染及其防治》, 兵器工业出版社, 北京, 1990 年。

xiaoji fangting

硝基芳烃 Nitroaromatics

欧育湘 北京理工大学化工与材料学院

1. **概述** …… 1063
2. **结构** …… 1064
3. **性质** …… 1064
3.1. 物理性质 …… 1064
3.2. 化学性质 …… 1064
3.2.1. 酸对硝基芳烃的作用 …… 1064
3.2.2. 与亲核试剂生成σ络合物的反应 …… 1064
3.2.3. 芳环上的亲核取代反应 …… 1065
3.2.4. 氧化-还原反应 …… 1065
3.2.5. 芳环上的亲电取代反应 …… 1065
3.2.6. 还原反应 …… 1066
3.2.7. 氧化反应 …… 1066
3.2.8. 其他反应 …… 1066
3.3. 热安定性及爆炸性能 …… 1066
4. **制备方法** …… 1066
5. **分析方法** …… 1067
5.1. 定性鉴定 …… 1067
5.2. 定量测定 …… 1067
6. **毒性和工业卫生** …… 1067
7. **贮存及运输** …… 1067
8. **用途** …… 1067
9. **重要的芳香族硝基化合物** …… 1067
9.1. 硝基苯 …… 1067
9.1.1. 物理和化学性质 …… 1067
9.1.2. 生产方法 …… 1069
9.1.3. 经济概况 …… 1070
9.2. 一硝基甲苯 …… 1070
9.2.1. 物理和化学性质 …… 1070
9.2.2. 生产方法 …… 1072
9.2.3. 经济概况 …… 1073
9.3. 其他重要的芳香族一硝基化合物 …… 1073
9.4. 芳香族二硝基化合物 …… 1078
9.4.1. 二硝基甲苯 …… 1078
9.4.2. 间二硝基苯 …… 1079
9.4.3. 二硝基萘 …… 1079
9.4.4. 二硝基苯胺 …… 1080
9.4.5. 2,4-二硝基氯苯 …… 1080
参考文献 …… 1081

1. 概 述

硝基芳烃系指芳香族硝基化合物，其中的硝基与芳环直接相连，可视为芳环母体中的氢原子被硝基取代生成的衍生物。它属于叔碳硝基化合物。

硝基芳烃根据分子中硝基的数目可分为一硝基、二硝基、三硝基及多硝基化合物；根据芳环母体的种类可分为单环、多环、稠环、杂环几大类，每类又包括若干分支。本条目主要叙述单环一硝基和二硝基化合物，三硝基和多硝基化合物见炸药。

最早的芳香族硝基化合物是1834年Mitscherlich以发烟硝酸处理由煤焦(焦油)得到的芳烃制得的。1835年，Laurent研究了萘的硝化。1938年，Dale在英国科学进展协会的年会上，报道了由粗苯制得的混合硝基化合物。1854年，Hofmann和Muspratt报道了他们以硝硫混酸硝化苯制备一硝基苯和二硝基苯的系统研究工作[1]。

第一个生产硝基苯的小型装置以蒸馏法纯制硝基苯，得到带苦杏仁味的黄色液体，当时用于制造肥皂和香水。1854年，Bechamp公布了在醋酸存在下用铁还原硝基苯制造苯胺的工艺，这使苯胺的供应大为改善。Perkin于1856年发现的苯胺紫染料开创了欧洲苯胺染料工业的新纪元，并成为后来欧洲合成颜料工业的基础。直至今日，绝大多数芳香胺仍系以相应的芳香族硝基化合物以还原工艺制造[1]。

硝基芳烃原料来源充足，制造简便，成本低廉，用途广泛，使用最多的是苯、甲苯、二甲苯、卤代苯、苯胺、

苯酚及萘的硝基衍生物。

2. 结 构

硝基芳烃分子一般为平面结构，即硝基与苯环处于同一平面中，硝基π电子轨道与苯环π电子轨道平行，互相重叠，所以硝基对芳环的电子效应除了诱导效应外还有共轭效应，因而使分子趋于稳定。X射线分析表明，对二硝基苯即具有平面结构[2]。但如硝基邻位带有体积较大的取代基，则由于空间阻碍作用，硝基会绕C—N键旋转一定角度，或C—N键扭曲，以致出现硝基与苯环不共平面的现象[3]，这可导致共轭效应受阻，分子偶极矩降低，例如3-硝基-1,2,4,5-四甲基苯中的硝基即不与苯环共平面[4]。有时，硝基间位的取代基也会使硝基偏离苯环平面，例如间二硝基苯即不是平面结构[4]。

硝基芳烃在240nm(λ_{max})附近有一最大的紫外吸收，其摩尔消光系数(ε_{max})约为1000L/(cm·mol)。增大溶剂极性，紫外光谱红移；芳环上硝基数增多，紫外光谱紫移，且ε_{max}增大。

硝基芳烃红外光谱中的特征谱带对定性鉴定具有很大的实用意义，硝基的对称伸展振动波数为1300～1360cm^{-1}(波长7.69～7.35μm)，不对称伸展振动波数为1500～1560cm^{-1}(波长6.66～6.41μm)[5]。除上述两特征谱带外，硝基芳烃红外光谱中的其他谱线可见文献[6,7]。

3. 性 质

3.1. 物理性质

大多数硝基芳烃在常温下为固体，少数一硝基化合物为高沸点液体。单取代的一硝基化合物的熔点和沸点以邻位异构体最高，间位异构体次之，对位异构体最低。

硝基芳烃除硝基酚在水中有一定的溶解度外，一般难溶于水，易溶于极性有机溶剂、浓硫酸、硝酸，它们在硝硫混酸中的溶解度比相应的芳烃大。液态硝基芳烃是良好的溶剂，能溶解其他硝基芳烃，并形成低共熔物。很多固态硝基芳烃能互溶，形成分子化合物或低共熔物。

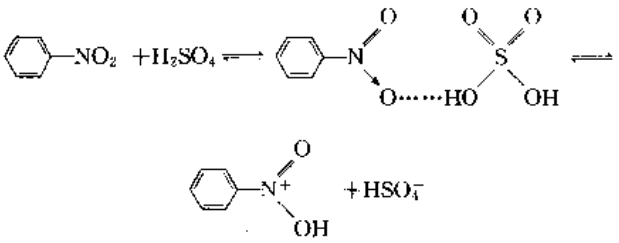
3.2. 化学性质

硝基芳烃属于叔碳硝基化合物，不含α氢，所以不进行由α氢原子引起的反应。由于硝基通过诱导及共轭效应使苯环电子云密度降低，故使酸性增强，碱性减弱，且对苯环上的取代反应产生较大影响。

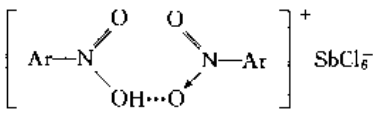
3.2.1. 酸对硝基芳烃的作用[8]

硝基芳烃对酸稳定，在常温下溶于酸中后用水稀释可重行析出而不发生变化。

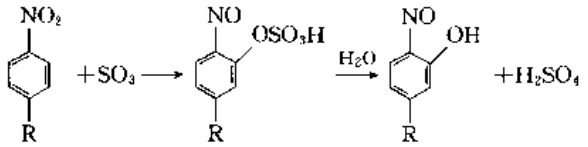
硝基芳烃在无水硫酸中可发生电离，并与硫酸形成加合物[9]。硝基数越多，电离度越小。电离反应式如下：



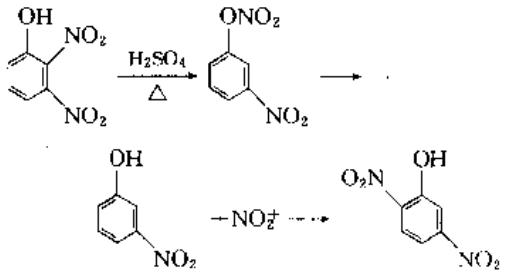
硝基芳烃与其他强酸也能形成络合物，例如与$SbCl_5$和HCl的混合物（为强Lewis酸）形成如下的离子型络合物：



某些芳香族硝基化合物在发烟硫酸或浓硫酸中异构化为亚硝基酚[10]，反应式如下：



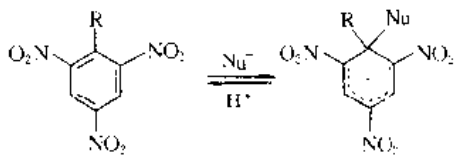
苯酚及苯胺的硝基化合物与硫酸共热时可发生重排(异构化)[11,12]，反应式如下：



3.2.2. 与亲核试剂生成σ络合物的反应

很多硝基芳烃可与一系列亲核试剂反应生成σ络合物，后者常为芳香族亲核取代反应的中间体。

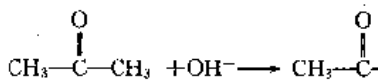
(1) Jackson-Meisenheimer反应[13] 系硝基互处于间位的三硝基芳烃与亲核试剂生成σ络合物的反应。此反应也是一可逆反应，加酸可使起始的硝基化合物析出。反应式如下：

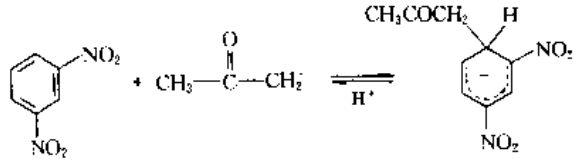


R=RO, ArO, H, R, NR_2, OH;

Nu=RO^-，HO^-，NH_3，NHR_2，SO_3^{2-}，CN^-

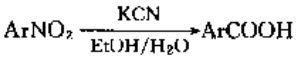
(2) Janovsky 反应[14~16]　硝基互处于间位的芳香族二硝基特别是三硝基化合物的丙酮溶液与碱溶液作用时，能生成具有强烈色彩的 σ 络合物，并使溶液带色，此反应称为 Janovsky 反应，广泛用于硝基化合物的定性鉴定。σ 络合物系一加成化合物，有的可以分离出来。例如，间二硝基苯的丙酮溶液与浓的氢氧化钠乙醇溶液作用生成的蓝色 σ 络合物即可分离，反应式如下：



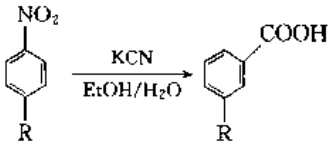


Janovsky 反应是可逆的，加酸可使原来的硝基化合物析出。有少数芳香族硝基化合物的 Janovsky 反应产物是无色的。而一硝基化合物及芳环上取代基过多的二硝基、三硝基化合物不发生 Janovsky 反应[17]。

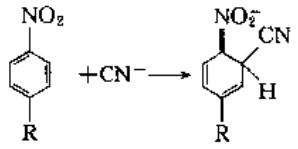
(3) Von Richter 反应[18]　此反应系一硝基芳烃与氰化钾在乙醇水溶液中于约 150℃加压下反应生成芳香族羧酸：



在形成的羧酸中，羧基不是取代硝基的位置，而是进入硝基的邻位：



实际上，反应的第一步是 CN^- 进攻芳环生成 σ 络合物：

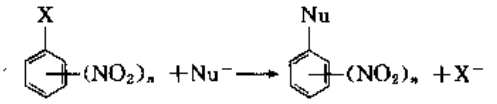


再经过一系列复杂反应才形成羧酸。

Von Richter 反应在有机反应机理研究中久负盛名。

3.2.3. 芳环上的亲核取代反应[19,20]

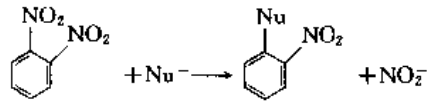
由于硝基具有吸电子作用，硝基芳烃易于接受亲核试剂的进攻，特别是在硝基的邻、对位。芳环上硝基愈多，反应速度愈大。芳环上的卤素、硝基、氢、烷氧基、氨基均可被亲核试剂取代。反应式如下：



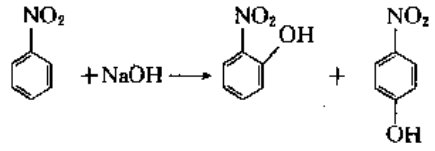
X=F，Cl，Br，I；

Nu=$CH_3COCH_2^-$，N_3^-，SCN^-，NH_3；

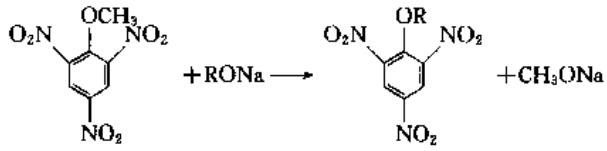
n=1，2，3

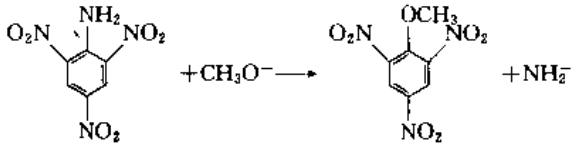


Nu=RO^-，HO^-，NH_2^-，$NaOSO_2^-$，ArS^-



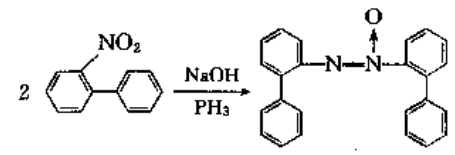
(少量)

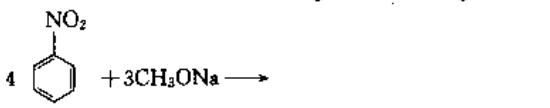


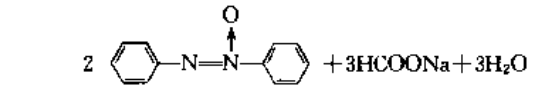


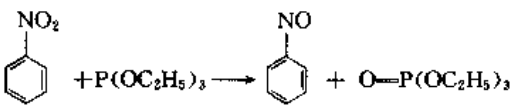
3.2.4. 氧化-还原反应

一硝基芳烃(卤代苯的硝基化合物除外)与碱(不包括胺)能发生氧化-还原反应。例如，在乙醇水溶液中，氢氧化钠和磷化氢可将一硝基联苯还原为氧化偶氮化合物[21]；在稍高温度下，醇钠或醇的碱溶液可将一硝基化合物还原为氧化偶氮苯[22]；亚磷酸酯可将硝基苯还原为亚硝基苯[23]。苯环上的吸电子取代基使反应加速，给电子取代基使反应减慢。反应式如下：









3.2.5. 芳环上的亲电取代反应

对芳环上的亲电取代反应，硝基是致钝基团，为间位

定位基，所以硝基芳烃的亲电反应比其母体芳环要慢得多。例如将苯硝化为硝基苯的速度是将硝基苯硝化为二硝基苯的 $10^5 \sim 10^7$ 倍[24]。且硝基芳烃不发生 Friedel-Crafts 反应。如芳环上硝基过多，对亲电试剂的活性很低。但对易于质子化的芳胺，在芳环上引入硝基后，由于不易质子化而可采用硝硫混酸硝化。

3.2.6. 还原反应

硝基芳烃上的硝基很容易被还原，还原产物随还原剂、介质 pH 值及温度不同而不同，可为亚硝基化合物、羟胺、偶氮化合物、芳胺等。将硝基化合物还原为胺，是工业上制造芳胺及定量测定硝基芳烃的基础。例如硝基苯以不同还原系统还原得到不同的产物，见 9.1.2.。

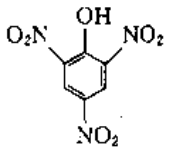
3.2.7. 氧化反应

硝基芳烃的氧化反应有 3 类：

(1) 苯环上的取代基被氧化，如烷基苯硝基衍生物中的烷基被氧化为羟烷基、羧基、醛基、酮基等。

(2) 苯环被氧化，如在硝基芳烃的苯环中引入羟基形成酚类硝基衍生物等。

(3) 苯环破裂，如硝基芳烃与硝硫混酸较长时间共热生成四硝基甲烷，三硝基芳烃可被王水、次氯酸盐或氯的水溶液氧化为三氯硝基甲烷（氯苦）等。三硝基芳烃氧化为氯苦的反应如下：



$$+11HOCl \longrightarrow 3CCl_3NO_2+2HCl+3CO_2+6H_2O$$

3.2.8. 其他反应

硝基芳烃所能发生的其他化学反应还有以下几种。

(1) 卤素-金属交换反应　如低温下硝基芳烃中硝基邻位的卤素可被有机锂化物中的锂取代[25]。

(2) 光化学反应[26~28]　如在光照射下，硝基芳烃中的硝基被激发，从而转变为亚硝基化合物、偶氮化合物、羟胺及胺等，并使芳环上的其他取代基也发生变化。光照射也诱发芳环上的亲核取代反应。一般认为，硝基邻位存在含氢基团的所有硝基化合物都是对光敏感的。

(3) 自由基反应　如羟基自由基、甲基自由基及芳基自由基均可取代芳环上的氢而生成相应的化合物。硝基增加芳环对自由基取代的活性，且硝基为邻、对位定位基[29]。

3.3. 热安定性及爆炸性能

硝基芳烃的热安定性优于硝胺及硝酸酯，热分解温度较高，且通常具有一定的诱导期。以二硝基甲苯（2,4-及 2,6-异构体的混合物）为例，它在 100℃、150℃及 206℃时的热分解诱导期分别为 175000h、1040h 及 18h[30]。几种硝基化合物的热分解活化能和频率因子列于表 1。

表 1　几种硝基化合物的热分解活化能（E）和频率因子（P）[31]

硝基化合物	E, kJ/mol	lg$P$	t,℃
2,4,6-三硝基甲苯（梯恩梯）	113.0	11.4	
2,4,6-三硝基苯酚（苦味酸）	161.5	11.6	183～270
1,3,5-三硝基苯	217.1	13.6	270～355
间二硝基苯	220.1	12.7	345～410
硝基苯	223.4	12.65	345～445

一般认为，硝基芳烃由固态转变为液态时热安定性下降。

硝基芳烃热分解时可通过电子转移或氢原子转移形成自由基，硝基愈多，形成自由基愈容易[32]。生成的自由基可参与进一步的反应，显著影响硝基化合物的热安定性。

一硝基芳烃无爆炸性；二硝基芳烃具有较弱的爆炸性；三硝基芳烃及多硝基芳烃是常用的炸药，但其爆炸性低于元素组成相似的硝基烷烃，也低于硝胺及硝酸酯炸药（见炸药）。

4. 制备方法

工业和实验室中最常用的制备硝基芳烃的方法是用硝硫混酸硝化相应的芳香族化合物，且工业上多采用连续硝化工艺（见硝化）。

苯和烷基苯都较易硝化为硝基化合物。以连续法生产硝基苯时，采用含硫酸 56%～65%、硝酸 20%～28%、水 15%～18%的混酸，硝化温度 50～100℃，反应时间 10～30min，收率为理论收率的 96%～99%[33]。以连续硝化法生产一硝基甲苯时，硝化温度比生产硝基苯低，为 30～55℃，硝化用酸组成为硫酸 56%～57%、硝酸 24%～26%、水 17%～20%，所得产物系 3 种一硝基甲苯异构体的混合物，总收率可为理论收率的 98%[33]。

由于硝基对芳烃亲电取代反应具有致钝作用，制造二硝基及三硝基化合物需要采用浓度更大的硝化酸和更高的硝化温度。

卤代苯的硝化较苯困难，但苯酚及苯胺则极容易硝化（带有烷基时更甚），但也易被氧化，所以工业上系将苯酚先磺酸化再硝化以制造二硝基酚，而以先令苯胺酰化或成盐然后硝化的方法制造苯胺的硝基衍生物。

还有很多其他硝化剂可用于芳烃硝化[34]，但用途远

不如硝硫混酸广泛。

还可采用间接硝化方法制备硝基芳烃（见硝化），但这类方法大多未获工业应用。

5. 分析方法

5.1. 定性鉴定

可采用红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱、质谱及色谱定性鉴定硝基芳烃。工业上更广泛应用的方法是显色反应（特别是硝基处于间位的二硝基及三硝基芳烃）[35]，如可令硝基苯与二苯胺共热以生成红黄色产物，或将硝基苯硝化为间二硝基苯，再令后者的丙酮溶液与氢氧化钠的乙醇溶液反应生成紫红色产物（见3.2. 化学性质）。但显色鉴定法常不是专一的。

5.2. 定量测定

硝基芳烃的定量测定大多采用还原滴定法，即用还原剂将硝基还原为氨基，再滴定过量的还原剂或还原剂的氧化产物，以计算硝基化合物的含量或纯度。可用的还原剂有亚钛盐、亚铬盐和亚铁盐等[36,37]。例如，以过量硫酸亚钛或氯化亚钛在酸性介质中将硝基苯还原，再用标准硫酸铁铵反滴定多余的亚钛盐，然后计算硝基苯的纯度。

此外，极谱法、气相色谱法、高压液相色谱法、紫外/可见光谱法等也常用于硝基芳烃的定量测定[38]。例如，将一硝基甲苯溶于硫酸，测定溶液在436nm和365nm处的吸光度，可分别测得试样中邻位和对位异构体的含量。

6. 毒性和工业卫生

硝基芳烃及其转化产物均有毒，它们能将血红蛋白中的2价铁氧化为3价铁，使正常的血红蛋白转变为无输氧功能的高铁血红蛋白，从而导致由于组织缺氧而引起的一系列中毒症状。而且，硝基芳烃也能氧化其他组织中的含铁蛋白。此外，某些芳香族硝基化合物或其转化产物能与球蛋白中的巯基作用而使球蛋白变性，引起溶血性贫血。硝基芳烃可损害肝（中毒性肝炎、肝萎缩）、眼（中毒性白内障）、肾（尿蛋白、血尿）、皮肤（红斑、坏死）、神经系统及心血管系统。

硝基芳烃可通过呼吸道吸入、皮肤吸收及消化道侵入中毒。在体内的代谢作用主要是氧化还原反应和羟基化反应，当硝基全部或部分转化成羟基及氨基后，可随尿排出。

往硝基芳烃中引入—OH、—COOH或$-SO_3H$可降低毒性，引入—NO_2、—NH_2或—Cl可提高毒性。此外，硝基互为邻、对位时比互为间位时毒性大。几种硝基化合物的LD_{50}及空气中的允许极限浓度见表2。

表2 几种硝基化合物的LD_{50}及空气中允许极限浓度

硝基化合物	LD_{50}（大鼠，经口），mg/kg	空气中允许极限浓度 mg/m³
硝基苯	640[39]	5（美）[43]
一硝基甲苯	约1700[40]	30（美）[43]
2,4-二硝基甲苯	约600[41]	1.5（美）[43]
2,4,6-三硝基甲苯	约1000[42]	0.5（美）[44]，1.0（中）[44]

为了防止硝基化合物的中毒，生产设备要密闭，车间要通风，杜绝明火，采用防爆电器，操作人员应穿戴防护用具，下班后淋浴，皮肤被污染时应用肥皂和热水彻底冲洗。当车间空气中硝基化合物的浓度高于阈限值时，操作人员应戴防毒面具。班前班后忌饮酒，因为酒精能大大加剧硝基化合物的毒性。对二硝基及三硝基化合物，要防止火灾及爆炸危险（见炸药）。

7. 贮存及运输

采用铁桶、纤维板桶、木桶、纸板桶、麻袋（内衬塑料袋）包装，贮存于阴凉通风处。贮运中要防火、防晒、防潮，严禁接触氧化剂，并按易燃有毒品的规定贮运。对具有爆炸危险的硝基化合物的贮运见炸药。

8. 用 途

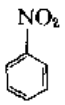
硝基芳烃的用途非常广泛，用于制造染料中间体、药物、农业化学品、颜料、涂料、显影剂、合成材料助剂、洗涤剂、光化学品、橡胶化学品、溶剂、缓冲剂、异氰酸酯等，某些二硝基化合物及三硝基化合物用作炸药。

9. 重要的芳香族硝基化合物

在此仅叙述重要的一硝基及二硝基化合物，三硝基化合物见炸药。

9.1. 硝基苯

硝基苯（nitrobenzene，MNB）[98-95-3]（1），也叫苦杏仁油（oil of mirbane），分子式$C_6H_5O_2N$，分子量123.11。



(1)

硝基苯于1834年由E. Mitscherlich以发烟硝酸处理苯首次合成[45]。1847年，硝基苯的制造在英国获得专利。1848年，法国开始硝基苯的工业生产[46]。

9.1.1. 物理和化学性质

硝基苯是淡黄色至黄棕色（取决于纯度）液体，具有苦杏仁气味。它仅微溶于水，在水中20℃及80℃的溶解

度分别为0.19g/100g及0.8g/100g；但易溶于大多数有机溶剂，且与乙醚及苯能以任意比例互溶。硝基苯本身也是一种良好的有机溶剂，因为它溶解三氯化铝，所以用作Friedel-Crafts反应的溶剂。它的物理性质列于表3。

表3 硝基苯的物理性质[47]

项 目	指 标
熔点，℃	5.85
沸点，℃	210.9(101.3kPa) 184.5(53kPa) 139.9(13kPa) 120.2(6.7kPa) 108.2(4.0kPa) 85.4(1.3kPa) 53.1(0.13kPa)
密度，g/cm³	1.344(1.5℃，固体) 1.323(0℃，过冷液体) 1.213(10℃) 1.199(25℃)
折射率 n_D^{20}	1.55296
粘度(15℃)，mPa·s	0.217×10^{-3}
表面张力(20℃)，mN/m	43.35
介电常数(25℃)	34.89
比热容(30℃)，kJ/(kg·℃)	1.418
蒸发潜热，kJ/kg	331
熔化潜热，kJ/kg	94.1
定容燃烧热，MJ/kg	24.99
闪点(闭杯法)，℃	88
自燃点，℃	482
空气中的爆炸极限(93℃)，%(体积)	1.8
蒸气相对密度(以空气密度为1)	4.1

硝基苯的化学反应包括苯环上的取代反应及涉及硝基的反应两类。硝基苯可进行卤代、磺化、硝化反应[48]，但不能进行Friedel-Crafts反应。硝基可促进其邻位和对位的亲核取代反应。硝基苯的化学反应如图1所示。

硝基苯的还原通常在气相或溶液中以催化加氢的方式进行，或采用铁屑和稀盐酸为还原剂（如Béchamp过程）。硝基苯的还原取决于反应条件，可生成一系列产物[48]，其中最重要的是苯胺、亚硝基苯及*N*-苯基羟胺。亚硝基苯和*N*-苯基羟胺在碱性溶液中缩合可生成氧化偶氮苯，而后者又可还原为偶氮苯及二苯基肼。硝基苯的还原如图2所示。

用于硝基苯的各种还原剂及其相应的还原产物示于表4。

表4 用于硝基苯的还原剂及其相应的还原产物[48]

还 原 剂	还原产物
Fe，Zn或Sn+HCl	苯胺
H_2+金属催化剂(气相或液相)	苯胺
$SnCl_2+CH_3COOH$	苯胺
Zn+NaOH	二苯基肼，偶氮苯
$Zn+H_2O$	*N*-苯基羟胺
Na_3AsO_3	氧化偶氮苯
$LiAlH_4$	偶氮苯
$Na_2S_2O_3+Na_3PO_4$	苯基氨基磺酸钠

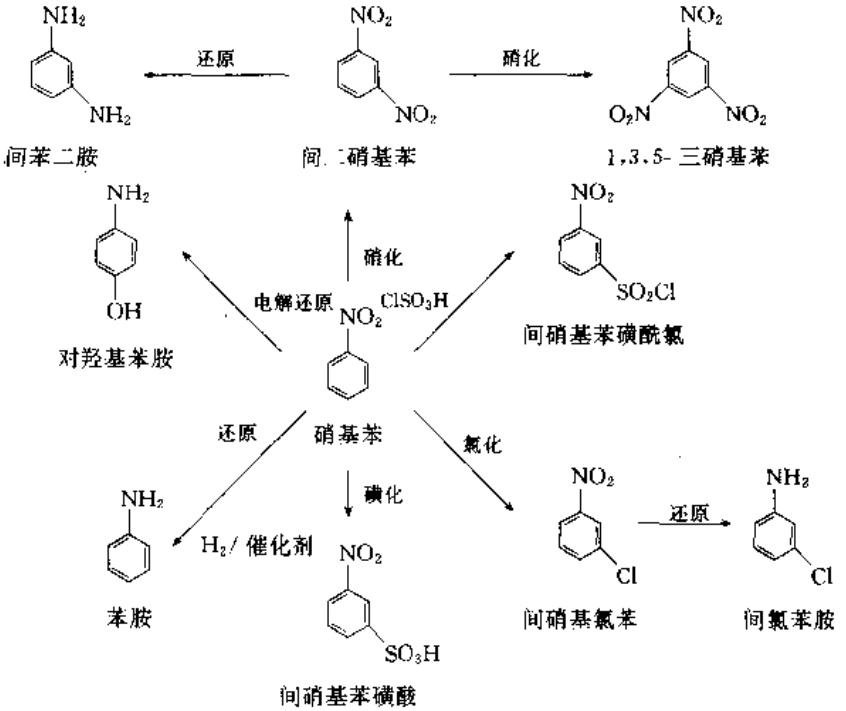


图1 硝基苯的化学反应

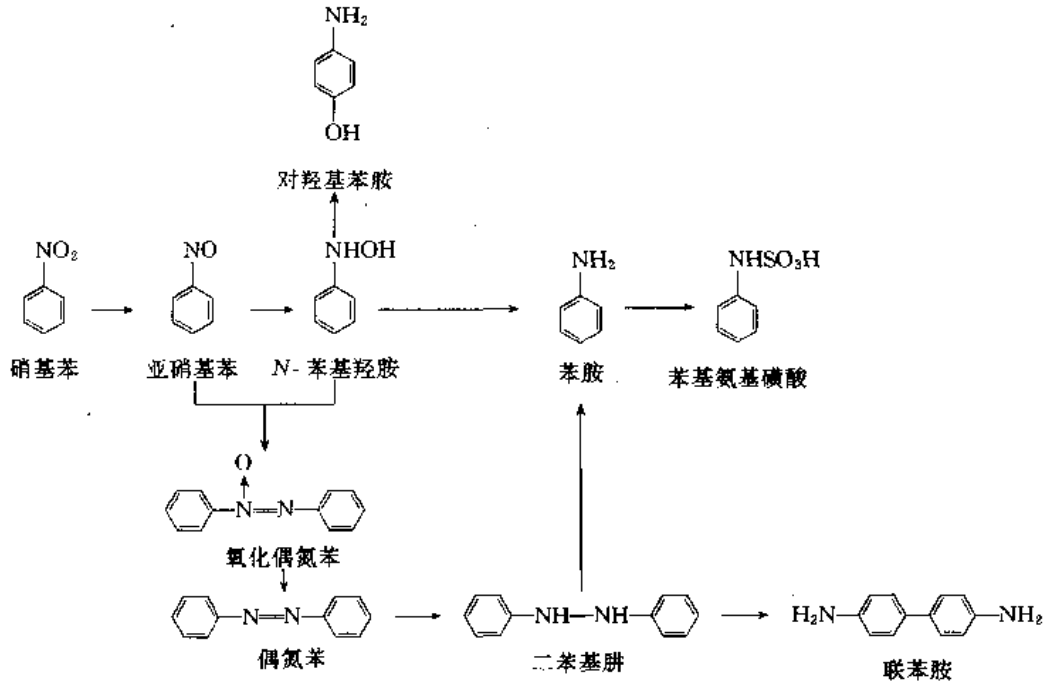


图 2　硝基苯的还原

9.1.2.　生产方法

工业上用硝硫混酸硝化苯以制造硝基苯，目前多采用连续硝化法（见 4. 制备方法），其工艺流程见图 3[33]。

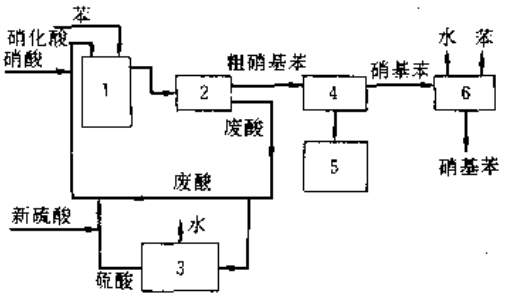


图 3　连续硝化法制造硝基苯流程图

1—硝化器；2—分离器；3—硫酸浓缩器；4—洗涤器；5—废水处理器；6—蒸馏塔

近年来，发展了一系列生产硝基苯的新工艺，例如绝热硝化法[49,50]和恒沸硝化法[51,52]。绝热硝化法的副产品少，且不需要采用强烈的冷却，硝化热可用于浓缩硫酸。绝热法所用混酸组成为硫酸 60%～70%、硝酸 5%～8.5%、水＜25%，起始硝化温度为 60～75℃，最终硝化温度为 105～145℃，反应时间仅 0.5～7.5min。以恒沸硝化制备硝基苯，可部分或完全避免浓缩硫酸。此硝化在 120～160℃下进行，过量的水与苯形成的恒沸液由硝化器蒸出，分离出硝基苯后的废酸可直接用于硝化。有一种生产硝基苯的双工艺[52]，即第一阶段为恒沸硝化，第二阶段为混酸硝化，第一阶段所蒸出的部分或全部苯用于第二阶段硝化。还有一种以单一硝酸硝化苯的工艺[53]，此工艺采用 40%～68%的硝酸为硝化剂，硝化温度为 50～90℃，硝酸与苯的料比（摩尔比）为（6∶1）～（15∶1），以蒸馏法浓缩废酸，且用全氟磺酸聚合物膜分离苯与硝酸[54]。以硝硫混酸硝化苯时，加入二氯甲烷作为溶剂，可有效地萃取出未反应物料，且提高收率[55]。

除了采用槽式硝化器外，也采用管式硝化器生产硝基苯[56]。此法系用泵令物料通过反应器，以保持器内物料呈湍流状态而提高混合强度。有些新型管式硝化系统，硝化反应实际上是在循环泵内进行[57]，而反应时间可少于 1s[57]。

美国经二次蒸馏的硝基苯的规格见表 5，中国经精馏制得的硝基苯的规格见表 6。

表 5　美国经二次蒸馏的硝基苯的规格[58]

项　目		指　标
纯度，%	≥	99.8
色泽		淡黄至棕色
冰点，℃	≥	5.13
初馏点，℃	≥	207
沸程（蒸出 95%），℃		207～210
干点①，℃		212
水分含量，%	＜	0.1
酸含量（以 HNO_3 计），%	＜	0.001

① 指无液体剩余时的温度。

表6 中国生产的硝基苯的规格[59]

项目	指标	
	分析纯	化学纯
外观	黄色至浅黄色透明液体	黄色至浅黄色透明液体
沸点，℃	209.5～211.5	208.5～212.0
凝固点，℃ ≥	5.5	5.0
密度(20℃)，g/cm³	1.202～1.204	1.202～1.205
游离酸含量(以 HNO_3 计)，% ≤	0.001	0.003
二硝基噻吩试验	合格	合格

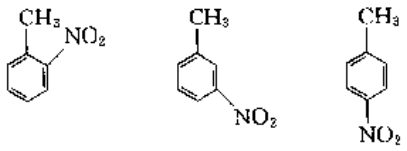
9.1.3. 经济概况

硝基苯主要用于制造苯胺。美国生产的硝基苯有97%～98%被还原为苯胺，而苯胺中的50%用于制造4,4'-亚甲基双苯基二异氰酸酯(MDI)和聚合MDI，27%用于橡胶工业，6%用于制造染料和染料中间体，5%用于制造对苯二酚，3%用作药物，9%用于除草剂、纤维工业及溶剂等。硝基苯还用于制造间氯硝基苯、间硝基苯磺酸、对羟基苯胺等一系列化合物（见图1）[58]。

全球主要的硝基苯制造厂家是Cyanamid、Bayer、Du Pont、Mobay、ICI、Rubicon等公司[60]，中国南京化工厂、河南化工厂、兰州化学工业公司有机化工厂、四川染料厂、吉林化学工业公司染料厂均生产硝基苯[59]。

9.2. 一硝基甲苯

一硝基甲苯（mononitrotoluene，MNT），分子式 $C_7H_7O_2N$，分子量137.14。它有3种异构体，即邻硝基甲苯 [88-72-2] (2)、间硝基甲苯 [99-08-1] (3) 和对硝基甲苯 [99-99-0] (4)。



(2) (3) (4)

9.2.1. 物理和化学性质

邻硝基甲苯在常温下为黄色清亮液体，在苯、乙醚及乙醇中能无限互溶，也溶于大多数有机溶剂，微溶于水(30℃时溶解度为0.065g/100g)。间硝基甲苯为黄色清亮液体，易溶于乙醇、苯和乙醚，也溶于大多数有机溶剂，微溶于水(30℃时溶解度为0.05g/100g)。对硝基甲苯为淡黄色菱形结晶，溶于甲醇和乙醇，易溶于丙酮、乙醚和苯，微溶于水(30℃时溶解度为0.044g/100g)。三种一硝基甲苯异构体的物理性质示于表7。

表7 三种一硝基甲苯异构体的物理性质[61]

项目	指标		
	邻硝基甲苯	间硝基甲苯	对硝基甲苯
熔点，℃	−9.55 (α型)	16.1	44.5 (不稳定型)
	−3.85 (β型)		51.7 (稳定型)
沸点，℃	221.7 (101kPa)	231.9 (101kPa)	238.5 (101kPa)
	50.0 (0.13kPa)	50.2 (0.13kPa)	53.7 (0.13kPa)
密度，g/cm³	1.163(20℃)	1.1571(20℃)	1.286(20℃)
	1.124(60℃)		1.123(55℃)
			1.1038(75℃)
折射率 n_D	1.5474 (20℃)	1.5470 (21℃)	1.5346 (62.5℃)
表面张力，mN/m	42.3(15℃)	39.9(30℃)	36.8(60℃)
粘度，mPa·s	0.0262(15℃)	0.0178(30℃)	0.01204(60℃)
定容燃烧热 MJ/kg	27.34	27.21	27.11
蒸气相对密度(以空气密度为1)	4.72	4.72	4.72
闪点(闭杯法)，℃	106	106	106

邻硝基甲苯上强吸电子的硝基增加了甲基的活性，所以此甲基易被氧化。以高锰酸钾和重铬酸钾氧化，邻硝基甲苯可生成邻硝基苯甲酸。与氢氧化钠溶液共热，邻硝基甲苯可发生分子内氧化还原而生成邻氨基苯甲酸。当以二氧化锰和硫酸为氧化剂时，根据反应条件不同，邻硝基甲苯可被氧化为邻硝基苯甲酸或邻硝基苯甲醛。邻硝基甲苯可被铁粉加盐酸还原为邻甲苯胺；如以铁或锌在碱性溶液中还原，则随反应条件不同，可被逐步还原为氧化偶氮苯、偶氮苯及1,2-亚肼基化合物。邻硝基甲苯可被硝化为2,4-二硝基甲苯和2,6-二硝基甲苯；在无铁存在下被氯化为邻硝基苄基氯，但当存在铁时则被氯化为2-硝基-6-氯甲苯和2-硝基-4-氯甲苯。由邻硝基甲苯衍生出的中间体如图4所示[62,63]。

间硝基甲苯上的甲基不甚活泼，在碱性溶液中易被铬酸或六氰高铁酸钾氧化为间硝基苯甲酸。间硝基甲苯电解氧化的主要产物是间硝基苯甲醛，而酸性、中性或催

化还原则生成间甲苯胺。硝化间硝基甲苯时，主要得到3,4-二硝基甲苯，也生成少量 2,3-二硝基甲苯和 2,5-二硝基甲苯。由间硝基甲苯衍生出的重要中间体如图 5 所示。

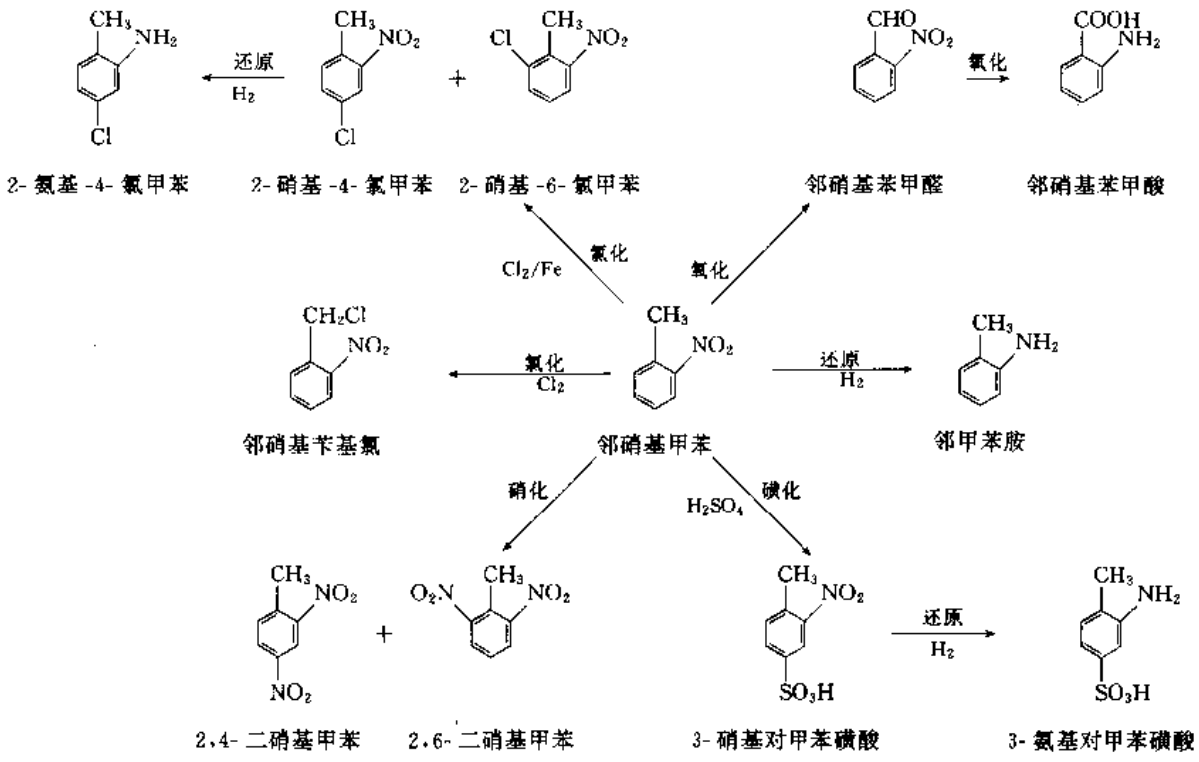


图 4　邻硝基甲苯的化学反应

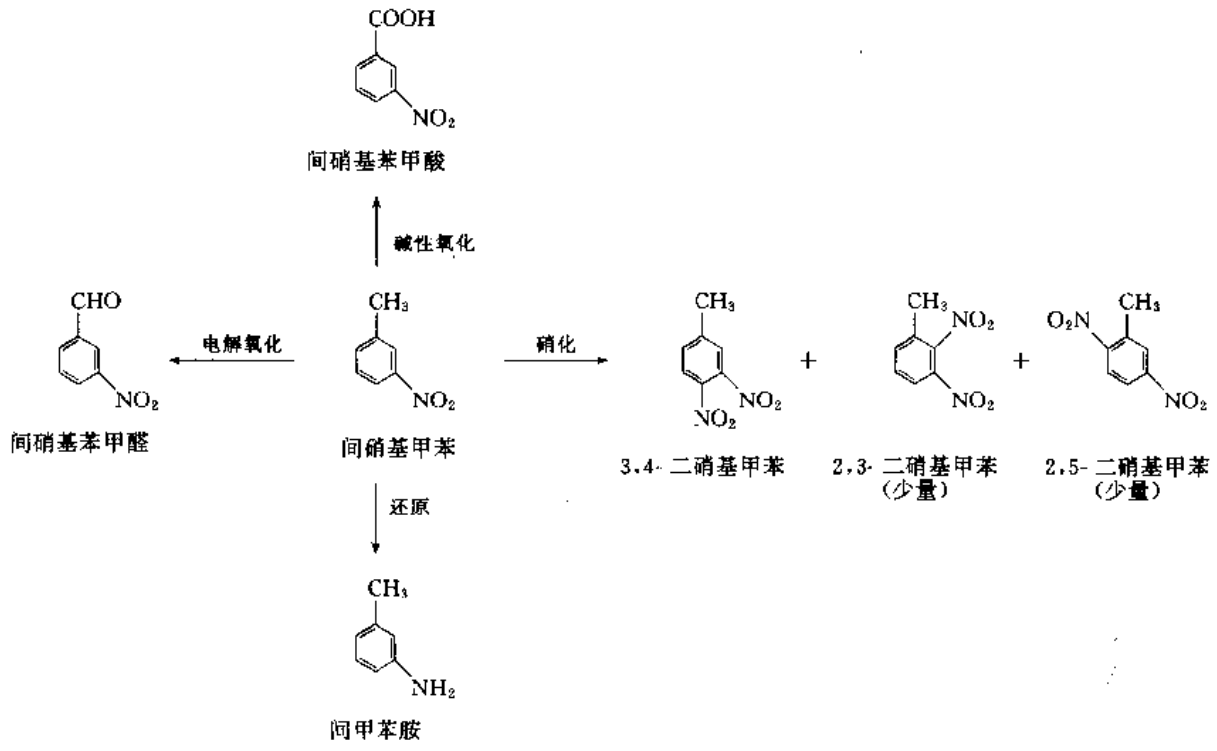


图 5　间硝基甲苯的化学反应

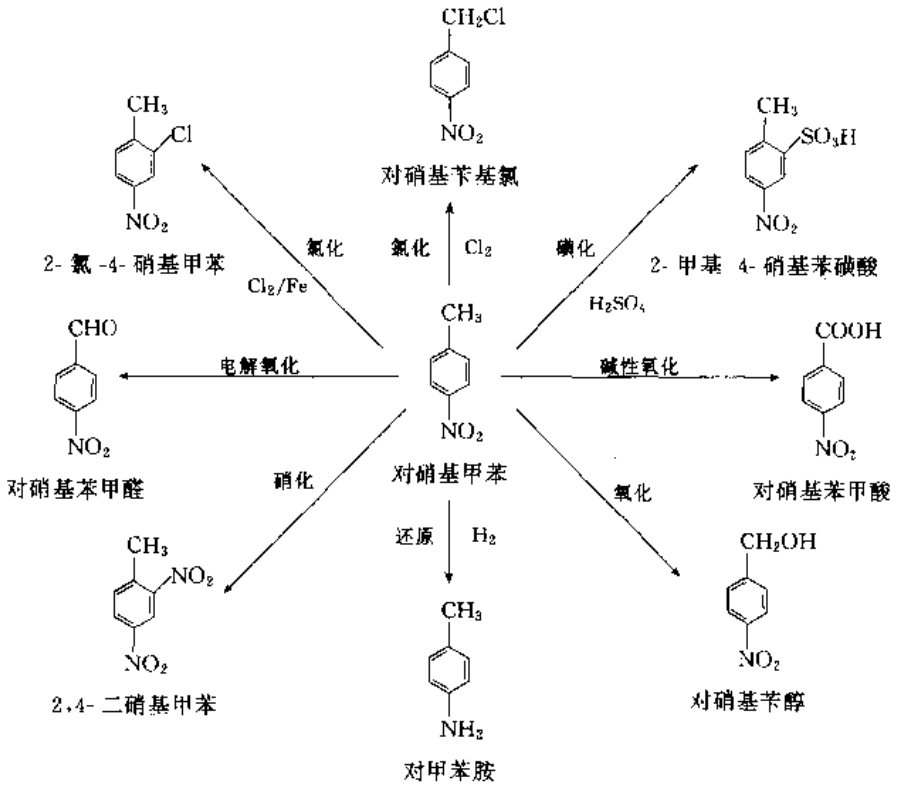


图6 对硝基甲苯的化学反应

对硝基甲苯能被六氰高铁酸钾（在碱性溶液中）、高锰酸钾或重铬酸钾氧化为对硝基苯甲酸，在醋酸/硫酸混合液中被电解氧化，或在浓硫酸中被二氧化铅氧化为对硝基苯甲醛，被铁加盐酸还原为对甲苯胺，在碱性介质中被铁还原为氧化偶氮苯、偶氮苯和1,2-亚肼基化合物的混合物。对硝基甲苯硝化生成2,4-二硝基甲苯。它的氯化可在芳香环上或甲基上进行，生成的产物取决于所用的催化剂和反应条件，自由基反应生成对硝基苄基氯，在三氯化铁或三氯化锑存在下则生成2-氯-4-硝基甲苯。对硝基甲苯磺化可生成2-甲基-4-硝基苯磺酸，与氢氧化钾乙醇溶液共热则形成4,4′-二硝基芪。由对硝基甲苯衍生出的重要中间体如图6所示。

9.2.2. 生产方法

工业上生产一硝基甲苯的方法与硝基苯相同，即以硝硫混酸硝化甲苯制得3种一硝基甲苯的混合物（见4.制备方法），它含有36%～38%的对位异构体、58%～59%的邻位异构体和4%～5%的间位异构体[66]。此混合物系橙黄色至樱红色的油状液体，20℃时密度约1.162g/cm³。

改进甲苯硝化工艺的主要努力在于增加对硝基甲苯的收率，因为在硝基甲苯的3种异构体中对位异构体需求量最大。当以硝硫混酸为硝化剂时，硝化产物中对硝基甲苯与邻硝基甲苯之比（*p/o*）一般是0.6，但适当增大混酸中硫酸对水的摩尔比可增高*p/o*，同时降低间位异构体含量[65,66]。以硝酸和磷酸的混合酸为硝化剂时，*p/o*可增至1.11[65,67～69]。在多种芳香族磺酸存在下，以硝酸硝化甲苯时（反应在溶液中或载体上进行），*p/o*可达0.8～1.5[69～73]，但此工艺甲苯需大大过量，且需使用相当大量的催化剂和高浓度的硝酸。以磺酸化树脂为催化剂，也可提高*p/o*[74～77]。另一个增加对位硝化的途径是在硝化系统中加入与硝化中生成的水量等摩尔的无水硫酸钙，此时可使*p/o*增至1.20～1.35[78]。也可在载体上用硝酸气相硝化甲苯，所用载体为浸有高沸点无机酸的二氧化硅及三氧化铝，硝化过程在甲苯大大过量的情况下于0.7～6.7kPa压力及100～140℃下进行，*p/o*可达1.2～2.0[79,80]。不同催化剂对一硝基甲苯异构体分布的影响见表8。

可采用蒸馏-结晶法分离一硝基甲苯各异构体[81]。真空（1.6kPa）分馏时，塔顶（96～97℃）馏出物是比较纯的邻硝基甲苯，可以结晶法进一步提纯。从间硝基甲苯与对硝基甲苯混合物中可蒸出前者，再通过二次蒸馏和结晶纯制。蒸馏后留于塔釜的产物送入结晶器冷却，可析出对硝基甲苯，再重结晶，即可制得相当纯的对位异构体。也可采用连续蒸馏法分离3种一硝基甲苯[81]。

工业纯的对硝基甲苯可通过多次重结晶制得。

纯的邻硝基甲苯和间硝基甲苯可用间接方法制得。例如，将2,4-二硝基甲苯用硫化铵处理，随后重氮化，并

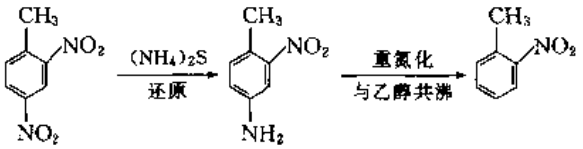
表 8　不同催化剂对一硝基甲苯异构体分布的影响

硝　化　剂	对硝基甲苯含量，%	邻硝基甲苯含量，%	间硝基甲苯含量，%	*p*/*o*	参考文献
一般硝硫混酸	38	58	4	0.6	[64]
硝酸-磷酸	50.2	45.1	4.3	1.11	[68]
间苯二磺酸	43.6	53.8	2.9	0.81	[73]
载于 Celite 45 上的间苯二磺酸				1.53	[72]
无水硫酸钙	54.4	43.2	2.3	1.26	[78]
载于三氧化铝上的硫酸	62.5	34.0	3.5	1.84	[79]

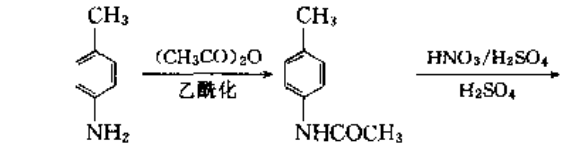
表 9　一硝基甲苯的规格[84]

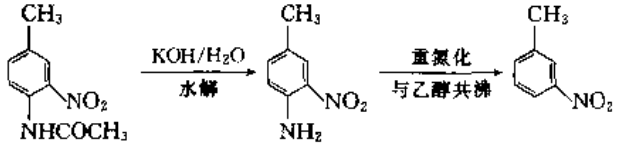
项　　目		指　　标				
		邻硝基甲苯		间硝基甲苯		对硝基甲苯
		一 级 品	二 级 品	优 级 品	一 级 品	
外观		浅黄至浅棕色油状透明液体，无可见杂质	浅黄至浅棕色油状透明液体，无可见杂质	黄色晶体	黄色晶体	黄色斜方六面晶体
含量，%	≥			99.0	98.0	
干品初熔点，℃	≥	−4.2	−5			50.6（凝固点）
二硝基甲苯含量，%		0	0			
对硝基甲苯含量，%	≤	1	2			
水分含量，%（体积）	≤	0.1	0.1	0.06	0.1	0.1
未硝化物含量，%（体积）	≤	0.2	0.2			

再与乙醇共沸，可制得邻硝基甲苯[82]：



将对甲苯胺乙酰化、硝化、脱乙酰、重氮化并再与乙醇共沸，可制得间硝基甲苯[83]：





中国生产的一硝基甲苯的规格见表 9。

9.2.3.　经济概况

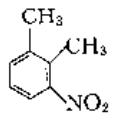
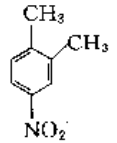
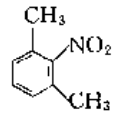
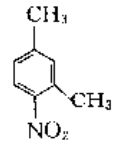
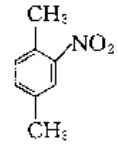
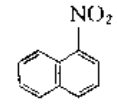
邻硝基甲苯用于合成偶氮染料、硫化染料、橡胶化学品及农业化学品的中间体，如邻甲苯胺、邻硝基苯甲醛、2-硝基-4-氯甲苯、2-硝基-6-氯甲苯等。对硝基甲苯主要用于合成偶氮染料及硫化染料的中间体，如对甲苯胺、对硝基苯甲醛、4-硝基-2-氯甲苯等。此外，一硝基甲苯大量用于制造二硝基甲苯，后者是生产甲苯二异氰酸酯的主要原料。

全球主要的一硝基甲苯制造厂家是 Bayer、Du Pont 公司等[85,86]，中国的常州染料厂、宁波农药厂、吉林化学工业公司染料厂、湘潭有机化工厂等均生产一硝基甲苯[84]。目前西方各国一硝基甲苯的年总产量约为 200kt[86]。

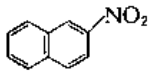
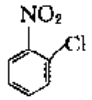
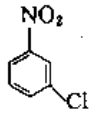
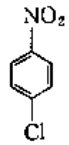
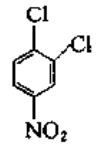
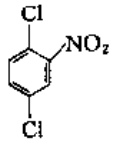
9.3.　其他重要的芳香族一硝基化合物

工业上生产和应用的重要的芳香族一硝基化合物有一硝基氯苯（邻、间、对 3 种异构体）、1,2-二氯-4-硝基苯、1,4-二氯-2-硝基苯、一硝基二甲苯（5 种异构体）、硝基萘（2 种异构体）、一硝基苯胺（3 种异构体）、一硝基酚（3 种异构体），它们的性能、制法及用途汇总于表 10 和表 11。

表 10 某些芳香族一硝基化合物的主要物理性质[87～94]

中文名称	英文名称	缩写名	CAS登录号	分子式	分子量	结构式	结构式编号	外观	熔点 ℃	沸点 ℃	密度 g/cm³	溶解性
1,2-二甲基-3-硝基苯	1,2-dimethyl-3-nitrobenzene	DMNB	[83-41-0]	$C_8H_9O_2N$	151.16		(5)	针状结晶（乙醇）	15	246	1.140	微溶于水，溶于大多数有机溶剂
1,2-二甲基-4-硝基苯	1,2-dimethyl-4-nitrobenzene	DMNB	[99-51-4]	$C_8H_9O_2N$	151.16		(6)	黄色棱柱状结晶（乙醇）	28～30	258	1.139	微溶于水，溶于大多数有机溶剂
1,3-二甲基-2-硝基苯	1,3-dimethyl-2-nitrobenzene	DMNB	[81-20-9]	$C_8H_9O_2N$	151.16		(7)	液体	15	222	1.112	微溶于水，溶于大多数有机溶剂
1,3-二甲基-4-硝基苯	1,3-dimethyl-4-nitrobenzene	DMNB	[89-87-2]	$C_8H_9O_2N$	151.16		(8)	液体	9	244	1.126	微溶于水，溶于大多数有机溶剂
1,4-二甲基-2-硝基苯	1,4-dimethyl-2-nitrobenzene	DMNB	[89-58-7]	$C_8H_9O_2N$	151.16		(9)	淡黄色结晶	25	240	1.132	微溶于水，溶于大多数有机溶剂
1-硝基萘	1-nitronaphthalene	1-MNN	[86-57-7]	$C_{10}H_7O_2N$	173.17		(10)	淡黄色针状结晶（乙醇）	60～61	304	1.331	不溶于水，溶于氯仿、乙醇及乙醚，易溶于二硫化碳

续表

中文名称	英文名称	缩写名	CAS登录号	分子式	分子量	结构式	结构式编号	外观	熔点/℃	沸点/℃	密度/g/cm³	溶解性
2-硝基萘	2-nitronaphthalene	2-MNN	[581-89-5]	$C_{10}H_7O_2N$	173.17		(11)	片状结晶（乙醇）	79	312（97.4kPa）		不溶于水，溶于氯仿、乙醇及乙醚
邻硝基氯苯	*o*-nitrochlorobenzene	*o*-MNCB	[88-73-3]	$C_6H_4O_2NCl$	157.55		(12)	淡黄色单斜针状结晶	32.5	246	1.368（22℃） 1.305（80℃）	不溶于水，易溶于苯、乙醚和热乙醇
间硝基氯苯	*m*-nitrochlorobenzene	*m*-MNCB	[121-73-3]	$C_6H_4O_2NCl$	157.55		(13)	淡黄色棱柱结晶（乙醇）	46（稳定型） 24（不稳定型）	236	1.534（22℃） 1.310（80℃）	不溶于水，溶于丙酮、氯仿和热乙醇，易溶于苯和乙醚
对硝基氯苯	*p*-nitrochlorobenzene	*p*-MNCB	[100-00-5]	$C_6H_4O_2NCl$	157.55		(14)	淡黄色单斜棱晶	83	242	1.520（20℃） 1.298（91℃）	不溶于水，易溶于苯、乙醚和热乙醇
1,2-二氯-4-硝基苯	1,2-dichloro-4-nitrobenzene	DCNB	[99-54-7]	$C_6H_3O_2NCl_2$	191.99		(15)	黄色针状结晶（乙醇）	42～43（α型），β型常温下为液体，15℃转化为α型	263	1.459（75℃）	不溶于水，溶于乙醚、热乙醇和苯
1,4-二氯-2-硝基苯	1,4-dichloro-2-nitrobenzene	DCNB	[89-61-2]	$C_6H_3O_2NCl_2$	191.99		(16)	棱柱状或片状结晶（乙醇）	56	266	1.439（75℃）	不溶于水，溶于热乙醇、乙醚和苯

续表

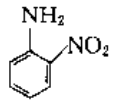
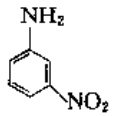
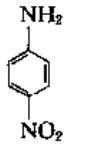
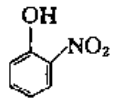
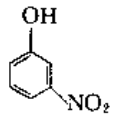
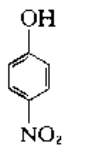
中文名称	英文名称	缩写名	CAS登录号	分子式	分子量	结构式	结构式编号	外观	熔点/℃	沸点/℃	密度/g/cm³	溶解性
邻硝基苯胺	*o*-nitroaniline	*o*-MNA	[88-74-4]	$C_6H_6O_2N_2$	138.13		(17)	橙黄色片状或针状结晶(水)	71.5	284(分解)	1.443(15℃)	易溶于乙醚，溶于乙醇和氯仿，微溶于冷水
间硝基苯胺	*m*-nitroaniline	*m*-MNA	[99-09-2]	$C_6H_6O_2N_2$	138.13		(18)	黄色针状结晶(水)	114	307(分解)	1.43(15℃)	溶于甲醇和乙醚，适度溶于苯，微溶于冷水
对硝基苯胺	*p*-nitroaniline	*p*-MNA	[100-01-6]	$C_6H_6O_2N_2$	138.13		(19)	黄色针状结晶(水)	148	331(分解)	1.437(15℃)	溶于甲醇、乙醇和乙醚，适度溶于苯和甲苯，微溶于冷水
邻硝基苯酚	*o*-nitrophenol	*o*-MNP	[88-75-5]	$C_6H_5O_3N$	139.11		(20)	黄色针状结晶(乙醇)	45	216	1.495(20℃) 1.276(60℃)	溶于乙醇、乙醚、二硫化碳、苯、热水，微溶于冷水
间硝基苯酚	*m*-nitrophenol	*m*-MNP	[554-84-7]	$C_6H_5O_3N$	139.11		(21)	黄色结晶(稀盐酸)	97	194(9.3kPa)	1.485(20℃) 1.280(100℃)	易溶于乙醇和乙醚，溶于热水(90℃，13%)和热氯仿，不溶于石油醚
对硝基苯酚	*p*-nitrophenol	*p*-MNP	[100-02-7]	$C_6H_5O_3N$	139.11		(22)	黄色针状结晶(α型与β型混合物)(甲苯)	114	279	1.479(20℃) 1.270(120℃)	易溶于乙醇、乙醚和热水(100℃，30%)

表 11　某些芳香族一硝基化合物的主要化学反应、制法及用途[94～96]

结构式编号	化合物名称	主要化学反应	制　法	主 要 用 途
(5) (6) (7) (8) (9)	1,2-二甲基-3-硝基苯 1,2-二甲基-4-硝基苯 1,3-二甲基-2-硝基苯 1,3-二甲基-4-硝基苯 1,4-二甲基-2-硝基苯	可被还原为相应的氨基二甲苯(二甲基苯胺)，被硝化为二硝基化合物。被氧化时，视氧化剂及氧化条件不同，可将其中的一个或两个甲基转变为羧基，例如化合物(6)可被稀硝酸氧化为2-甲基-4-硝基苯甲酸，以高锰酸钾为氧化剂时，化合物(7)可被氧化为2-硝基间苯二甲酸，化合物(8)可被氧化为4-硝基间苯二甲酸及3-甲基-4-硝基苯甲酸的混合物	均系以硝硫混酸在25～35℃下硝化二甲苯，然后分离纯化制得，收率为85%～95%。硝化对二甲苯得化合物(9)，硝化间二甲苯得化合物(7)与(8)的混合物，二者可通过蒸馏分离。硝化邻二甲苯得化合物(5)与(6)的混合物，二者的比例接近1，且沸点相近，故分离较难，可采用先真空蒸馏然后发汗的方法纯制	主要用于制造二甲苯胺，作为生产医药、农业化学品和染料的原料。如3,4-二甲基苯胺用于生产维生素B_2，2,6-二甲基苯胺用于生产农业化学品，2,4-二甲基苯胺及2,5-二甲基苯胺用于生产染料
(10) (11)	1-硝基萘 2-硝基萘	1-硝基萘可在5位及8位、2-硝基萘可在5位发生卤代，二者均可在5位发生磺化。1-硝基萘上的硝基可被氯取代，可被还原为氨基及羟氨基。1-硝基萘也可被还原为氧化偶氮、偶氮及联亚氨基衍生物，氧化为1-羟基-4-硝基萘，氨化为2-氨基-4-硝基萘。两种硝基萘均可硝化为二硝基及三硝基衍生物	在50～60℃下以硝硫混酸(含硝酸33%、硫酸48%及水19%)硝化萘，再真空蒸馏纯化，可制得1-硝基萘。2-硝基萘可由2-萘胺通过Nitro-Sandmeyer反应制备	以催化还原法制造萘胺，进而制备多种萘的衍生物
(12) (13) (14)	邻硝基氯苯 间硝基氯苯 对硝基氯苯	邻硝基氯苯及对硝基氯苯均可硝化为二硝化物，部分还原为相应的中间体或全部还原为氯代苯胺，磺化为苯磺酸，氯化为二氯化物。通过亲核进攻，芳香环上的氯可被—OH、—OCH_3、—OC_2H_5、—OC_6H_5、—NH_2等取代，生成相应的硝基苯酚、硝基苯甲(乙)醚、硝基二苯醚、硝基苯胺。此外，对硝基氯苯及邻硝基氯苯均可与苯胺缩合生成4-或2-硝基二苯胺，对硝基氯苯可与二硫化钠反应生成4,4′-二硝基二苯基二硫醚	以硝硫混酸(含硝酸35.5%、硫酸52.5%及水12%)在40～70℃下硝化氯苯，可制得含34%～36%邻位、62%～65%对位及约1%间位异构体的混合物，将此混合物冷至略高于其凝固点(约15℃)时，大部分对位异构体缓慢结晶析出，分离出对硝基氯苯后的液态异构体混合物可再通过分馏及结晶分离。在Lewis酸存在下，于35～45℃将硝基苯氯化，可制得含86%间硝基氯苯的异构体混合物，再用蒸馏和结晶分离，得到粗间硝基氯苯，可令其碱性水解，使对位及邻位异构体转化为硝基酚而被洗去	邻硝基氯苯用于合成染料中间体(邻氯苯胺、邻硝基苯胺、邻甲氧基苯胺、邻氨基苯酚等)，制造缓蚀剂、颜料和农业化学品。对硝基苯胺用于生产染料中间体(对氯苯胺、对硝基苯胺、对甲氧基苯胺、对氨基苯酚、对硝基苯酚、对苯二胺、2-氯-对甲氧基苯胺、2,4-二硝基氯苯、1,2-二氯-4-硝基苯等)，制造药物、光化学品、橡胶化学品(如抗氧剂)和农药。间硝基氯苯用于制造染料中间体(间氯苯胺)
(15)	1,2-二氯-4-硝基苯	可被还原为相应的苯胺，氨化为2-氯-4-硝基苯胺，与氟化钾在非质子溶剂中反应可生成3-氯-4-氟硝基苯	用硝硫混酸在35～60℃下硝化1,2-二氯苯，可得含10%1,2-二氯-3-硝基苯及90%1,2-二氯-4-硝基苯的混合物，再用结晶法分离。另一个制法是在90～100℃下氯化熔融的4-氯硝基苯	用于合成农业化学品(如除草剂)和染料中间体

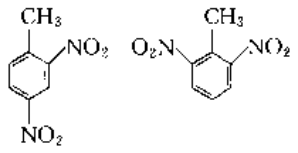
续表

结构式编号	化合物名称	主要化学反应	制法	主要用途
(16)	1,4-二氯-2-硝基苯	可还原为相应的苯胺，再磺化为苯磺酸。氨化为4-氯-2-硝基苯胺，水解为4-氯-2-硝基苯酚，甲氧基化为4-氯-2-硝基苯甲醚。与苯酚缩合生成4-氯-2-硝基二苯醚，并可再进一步还原为4-氯-2-氨基二苯醚	以硝硫混酸在35～65℃下硝化1,4-二氯苯，可得到基本上纯的1,4-二氯-2-硝基苯，收率为98%	用于合成染料中间体
(17)	邻硝基苯胺	可用铁在酸中或催化加氢还原为邻苯二胺，乙酰化后还原为2-氨基乙酰苯胺	于180℃及4MPa压力下以过量浓氨水与邻硝基氯苯反应制得	用作染料及颜料中间体
(18)	间硝基苯胺	乙酰化后还原生成3-氨基乙酰苯胺，重氮化、还原及水解生成3-硝基苯基肼	在热硫酸镁水溶液中以硫氢化钠与1,3-二硝基苯反应制得	用作染料中间体
(19)	对硝基苯胺	可进行还原、乙酰化、氯化、溴化、重氮化、光气化反应	在230～240℃及20MPa压力下令对硝基氯苯与40%氨水反应制得	用于合成染料、颜料的中间体，也用于生产药物
(20) (21) (22)	邻硝基苯酚 间硝基苯酚 对硝基苯酚	邻硝基苯酚和对硝基苯酚可被钯/炭还原为邻氨基苯酚和对氨基苯酚（但对氨基苯酚主要由催化还原硝基苯制得）	将苯酚硝化可制得含55%邻硝基苯酚及45%对硝基苯酚的混合物，二者可用水蒸气蒸馏分离；也可通过氯代硝基苯的碱性水解制备邻硝基苯酚及对硝基苯酚。将间硝基苯胺重氮化及水解可制得间硝基苯酚	用于制造染料、植物保护剂、药物、显影剂等

9.4. 芳香族二硝基化合物

9.4.1. 二硝基甲苯

二硝基甲苯（dinitrotoluene，DNT），分子式$C_7H_6O_4N_2$，分子量182.14。它有6种异构体，即2,3-二硝基甲苯[602-01-7]、2,4-二硝基甲苯[121-14-2]、2,5-二硝基甲苯[619-15-8]、2,6-二硝基甲苯[606-20-2]、3,4-二硝基甲苯[610-39-9]及3,5-二硝基甲苯，其中在工业上具有重要意义的是2,4-二硝基甲苯（**23**）和2,6-二硝基甲苯（**24**）。



（**23**） （**24**）

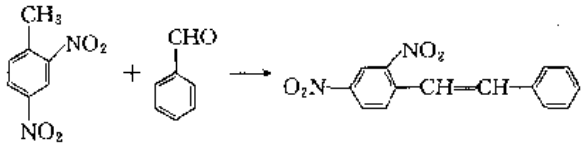
2,4-二硝基甲苯及2,6-二硝基甲苯均为黄色结晶，溶于一系列的有机溶剂，但微溶于水，其主要物理性质列于表12。

表12 2,4-二硝基甲苯和2,6-二硝基甲苯的主要物理性质[97]

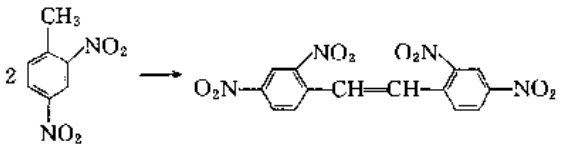
项目	指标	
	2,4-二硝基甲苯	2,6-二硝基甲苯
熔点，℃	70～71	65.5
沸点(101.3kPa)，℃	300（微分解）	290
密度，g/cm³		
15℃	1.521	1.538
71℃	1.321	
蒸气相对密度(以空气密度为1)	6.21	6.21
燃烧热，MJ/kg	16.59	
熔化热，kJ/kg	109	94

2,4-二硝基甲苯和2,6-二硝基甲苯可被铁-酸或催化氢化还原为相应的二氨基甲苯。如以计算量的氢与铂/炭黑或以等摩尔量的氯化锡(Ⅱ)与盐酸为还原剂进行控制性还原，则可将其中的一个硝基还原，生成相应的氨基硝基甲苯。以稀硝酸或高锰酸钾为氧化剂，可将其氧化为二硝基苯甲酸。

由于芳环上存在两个硝基，二硝基甲苯上的甲基较活泼，它们可参与一系列缩合反应，如在吡啶存在下2,4-二硝基甲苯可与苯甲醛缩合[98]：



在碱和氧化剂（空气中的氧或次氯酸钠）作用下，2,4-二硝基甲苯可转变为2,2′,4,4′-四硝基二苯基乙烯[98]：

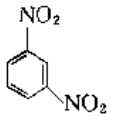


以硝硫混酸硝化对硝基甲苯，再以亚硫酸钠溶液精制硝化产品以除去3,4-二硝基甲苯，可制得纯的2,4-二硝基甲苯。用硫化氢将2,4,6-三硝基甲苯还原为2,6-二硝基-4-氨基甲苯，后者再经重氮化脱氨基即可制得2,6-二硝基甲苯。以硝硫混酸硝化甲苯或工业一硝基甲苯可制得2,4-二硝基甲苯/2,6-二硝基甲苯（80∶20）的混合物，硝化邻硝基甲苯可制得2,4-二硝基甲苯/2,6-二硝基甲苯（67∶33）的混合物。

大部分二硝基甲苯被催化氢化还原为相应的二氨基甲苯，再转变为甲苯二异氰酸酯以制造聚氨酯，还有一部分二硝基甲苯被进一步硝化为三硝基甲苯作为炸药，少量二硝基甲苯用作混合炸药组分。

9.4.2. 间二硝基苯

间二硝基苯（*m*-dinitrobenzene，*m*-DNB）[99-65-0]（**25**），也称1,3-二硝基苯，分子式$C_6H_4O_4N_2$，分子量168.1。



（**25**）

由乙醇中重结晶得到的间二硝基苯为淡黄色斜方双锥结晶，具挥发性，熔点91℃，沸点307℃，100℃时的密度为1.372g/cm³，偶极矩3.88D，溶解度如下：0.081%（水，25℃）、3.5%（乙醇，20℃）、39.5%（苯，18℃）、32.4%（氯仿，18℃）[99]。

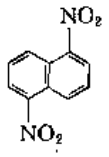
间二硝基苯随反应条件不同可被还原为间硝基苯胺或间苯二胺。在温和的反应条件下，间二硝基苯不与氢氧化钠水溶液或亚硫酸钠水溶液反应，但邻二硝基苯和对二硝基苯可与它们反应分别生成溶于碱性溶液中的硝基酚或硝基苯磺酸，利用此反应可除去间二硝基苯中的少量异构体杂质。

以高浓度无水硝硫混酸（含硝酸33%、硫酸67%）在60～90℃下硝化硝基苯可制得间二硝基苯。硝化完毕后，将反应液加入水中，可分离出热的油状物（含10%邻二硝基苯、2%对二硝基苯及2%硝基酚杂质），以氢氧化钠-亚硫酸氢钠水溶液处理此油状物可除去上述杂质。所得最后产物的熔点为88～89℃，纯度99%，收率82%[99]。

间二硝基苯主要用于以催化氢化法制造间苯二胺，少量用于以硫化钠水溶液还原制造间硝基苯胺。间二硝基苯还曾用作混合炸药组分、润滑剂、聚合抑制剂和抗蚀剂。

9.4.3. 二硝基萘

（1）1,5-二硝基萘　1,5-二硝基萘（1,5-dinitronaphthalene，1,5-DNN）[605-71-0]（**26**），分子式$C_{10}H_6O_4N_2$，分子量218.17。



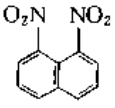
（**26**）

从苯、乙酸或丙酮中结晶的1,5-二硝基萘为无色针状晶体，熔点219℃。

1,5-二硝基萘在酸中以铁还原或硫化加氢，可得1,5-二氨基萘；在乙醇中以锌-氯化铵还原，生成5,5′-二硝基-1,1′-氧化偶氮萘；以硫化铵还原，可生成5-硝基-1-氨基萘；进一步硝化可得1,4,5-三硝基萘。用含三氧化硫20%的发烟硫酸处理时，磺化成1,5-二硝基-3-萘磺酸；用硝酸在150℃下氧化，可生成3,5-二硝基苯甲酸、3-硝基邻苯二甲酸及苦味酸的混合物。

以硝硫混酸（含硝酸22%、硫酸58%及水20%）在40～80℃下硝化萘，生成1,5-二硝基萘和1,8-二硝基萘的混合物，此两种异构体可用分部结晶（以二氯乙烷为熔剂）或最好以溶剂萃取法分离，可制得纯度都达99%的1,5-及1,8-异构体[100]。用作生产5,8-二氧-1,4-萘醌和1,5-二氨基萘的中间体，而1,5-二氨基萘主要用于生产1,5-萘二异氰酸酯。

（2）1,8-二硝基萘　1,8-二硝基萘（1,8-dinitronaphthalene，1,8-DNN）[602-38-0]（**27**），分子式$C_{10}H_6O_4N_2$，分子量218.7。



（**27**）

由乙醇或氯仿中结晶的1,8-二硝基萘为无色或淡

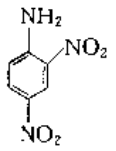
黄色片状结晶，熔点170～172℃，难溶于有机溶剂，不溶于水。

1,8-二硝基萘可被氯化为1,4,5-三氯萘，硝化为1,3,8-三硝基萘和1,3,6,8-四硝基萘，磺化为4,5-二硝基-2-萘磺酸，但在40～50℃下以发烟硫酸处理则生成4-亚硝基-5-硝基-1-萘酚，选择性加氢（以铂黑为催化剂）可得8-硝基-1-氨基萘。

1,8-二硝基萘的制造方法见（1）1,5-二硝基萘。用于生产1,8-二氨基萘，后者主要用作染料中间体。如1,5-二硝基萘的需求量（用于生产异氰酸酯）增加，则相应增产的1,8-二硝基萘可用于直接转化为硫化染料。

9.4.4. 二硝基苯胺[101]

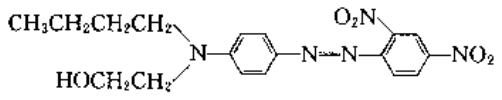
（1）2,4-二硝基苯胺　2,4-二硝基苯胺（2,4-dinitroaniline，2,4-DNA）[97-02-9]（**28**），分子式$C_6H_5O_4N_3$，分子量183.12。



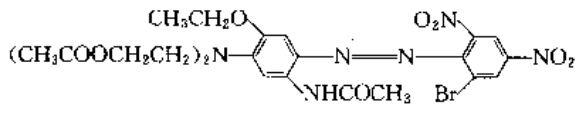
（**28**）

从含水醋酸中结晶的2,4-二硝基苯胺为黄色针状晶体，熔点188℃，密度1.615g/cm³，难溶于乙醇，不溶于水。

2,4-二硝基苯胺是在加压及70～120℃下以氨水将2,4-二硝基氯苯氨化制得的。用于制造1,2,4-三氨基苯（用铁在酸中还原）、3,4-二氨基硝基苯（以硫化钠还原）、2,4-二氨基乙酰苯胺（乙酰化及还原）及6-溴-2,4-二硝基苯胺（在硫酸溶液中溴化），它们都是染料工业或制造杂环硝基化合物的中间体。此外，2,4-二硝基苯胺用作重氮组分与芳胺偶合制造分散紫红（**29**），6-氯（或6-溴）-2,4-二硝基苯胺用作重氮组分制造分散蓝79（**30**）。

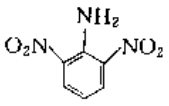


（**29**）



（**30**）

（2）2,6-二硝基苯胺　2,6-二硝基苯胺（2,6-dinitroaniline，2,6-DNA）　[606-24-4]　（**31**），分子式$C_6H_5O_4N_3$，分子量183.12。



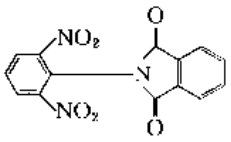
（**31**）

从乙醇中结晶的2,6-二硝基苯胺为黄色针状晶体，熔点142℃。

2,6-二硝基苯胺由4-氯苯磺酸经硝化、去磺酸基及氨化制得，反应式如下：



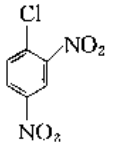
2,6-二硝基苯胺用于生产除草剂，例如与邻苯二甲酸酐反应生成*N*-(2,6-二硝基苯基)邻苯二甲酰亚胺除草剂（**32**）。



（**32**）

9.4.5. 2,4-二硝基氯苯

2,4-二硝基氯苯（2,4-dinitrochlorobenzene，2,4-DNCB）[97-00-7]（**33**），分子式$C_6H_3O_4N_2Cl$，分子量202.55。



（**33**）

2,4-二硝基氯苯有3种晶型，稳定型（α型）熔点53.4℃，不稳定型（β型及γ型）熔点分别为43℃和27℃，工业品熔点为47～47.4℃。由乙醚中重结晶得到的α型为淡黄色斜方晶体，沸点315℃，密度（22℃）1.697g/cm³，闪点（闭杯法）194℃，相对蒸气密度（以空气密度为1）6.98。2,4-二硝基氯苯不溶于水，溶于苯、热乙醇、乙醚和二硫化碳[102]。

2,4-二硝基氯苯的制法是，以硝硫混酸经两次硝化氯苯（也可采用一硝化工艺），再经洗涤、分离即可制得主要组分是2,4-二硝基氯苯和2,6-二硝基氯苯[606-21-3]的产品（熔点约47℃）。如欲制备纯2,4-二硝基氯苯，可将硝化氯苯所得的一硝基氯苯冷却结晶，分离出对硝基氯苯，然后二硝化制得[103]。

2,4-二硝基氯苯上的氯相当活泼，易于被取代，故用作染料、农药、医药的原料，如制造硫化黑染料、冰染色剂、糖精、二硝基苯酚、二硝基苯胺、苦味酸和对硝基邻氨基苯酚等。

参考文献

[1] "Ullmann", 5th ed., vol. A17, pp. 411～412, 1991.
[2] Liewellyn, F. J., *J. Chem. Soc.*, 884 (1947).
[3] Арбузов, Б. А., Тишошева, А. П. и др., *Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Хим.*, **9**, 2007 (1976).
[4] 孙荣康、魏运洋编著，《硝基化合物炸药化学与工艺学》，123～124 页，兵器工业出版社，北京，1992 年。
[5] Conduit, C. P., *J. Chem. Soc.*, 3272 (1959).
[6] Pristera, F., Halik, M. et al., *Anal. Chem.*, **32**, 459 (1960).
[7] 欧育湘编著，《炸药分析》，35～36 页，兵器工业出版社，北京，1994 年。
[8] 孙荣康、任特生等编著，《猛炸药的化学与工艺学》，上册，67～70 页，国防工业出版社，北京，1981 年。
[9] Brand, J. C. D., Horning, W. C. et al., *J. Chem. Soc.*, 1374 (1952).
[10] Horyna, J., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **24**, 3579 (1959).
[11] Pausacker, K. H., Scroggie, J. G., *Chem. Ind. (London)*, 1290 (1954).
[12] Pausacker, K. H., Scroggie, J. G., *J. Chem. Soc.*, 1897 (1955).
[13] 同 [4]，139～140 页。
[14] Foster, R., Fyfe, C. A., *J. Chem. Soc. B*, 53 (1966).
[15] Severin, T., Schmitz, R., *Angew. Chem.*, **75**, 420 (1963).
[16] Kimura, M., *J. Pharm. Soc. Japan*, **73**, 1219 (1953).
[17] 同 [7]，27 页。
[18] R. A. Y. 琼斯著，欧育湘、杨志军译，《物理和机理有机化学》，2～5 页，北京理工大学出版社，北京，1992 年。
[19] 同 [4]，143～152 页。
[20] 同 [8]，82～90 页。
[21] Bellarat, A. C., *Tetrahydron*, **21**, 3285 (1965).
[22] Ogata, Y., Mibae, J., *J. Org. Chem.*, **27**, 2048 (1962).
[23] 同 [8]，77 页。
[24] 同 [8]，66 页。
[25] 同 [8]，79～80 页。
[26] Kaneko, C., Yamada, S. et al., *Tetrahedron Lett.*, **7**, 4729 (1986).
[27] Hurley, R., Testa, A. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4330 (1966).
[28] George, M. V., Scalano, J. C., *J. Phys. Chem.*, **84**, 492 (1980).
[29] Hey, D. H., *J. Chem. Soc.*, 1974 (1952).
[30] 同 [8]，129 页。
[31] 同 [8]，128 页。
[32] Janzen, E. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3531 (1965).
[33] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 15, pp, 918～920, pp. 928～929, 1981.
[34] 同 [4]，6～62 页。
[35] 同 [7]，26～31 页。
[36] 同 [7]，91～140 页。
[37] 张志贤、张瑞镐编著，《有机官能团定量分析》，397～418 页，化学工业出版社，北京，1990 年。
[38] Yinon, J., Zitrin, S., "The Analysis of Explosives", Pergaman Press, New York, 1981.
[39] Budavari, S. (ed.), "The Merk Index", 11th ed., p. 1042, the Merk & Co., Inc., Rahway, N. J., 1989.
[40] 程景才编著，《炸药的毒性与防护》，134 页，兵器工业出版社，北京，1994 年。
[41] 同 [40]，115 页。
[42] 同 [40]，77 页。
[43] Sittig, M., "Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens", 3rd ed., Noyes Publications, N. J., 1991.
[44] 孙荣康、瞿美林等编著，《火炸药工业的污染及防治》，8 页，兵器工业出版社，北京，1990 年。
[45] Mitscherlich, E., *Am. Phys.*, **31**, 625 (1834).
[46] Frank, H. G., Stadelhofer, J. W., "Industrial Aromatic Chemistry", p. 194, Springer-Verlage, Berlin, 1988.
[47] 同 [33]，p. 917.
[48] 同 [1]，pp. 416～417.
[49] US 2256999 (1941), Castner, J. B..
[50] US 4021498 (1977), Alexanderson, V., Trecek, J. B. et al..
[51] US 3928975 (1975), Dassel, M. W..
[52] US 3981935 (1976), McCall, R..
[53] US 4112005 (1978), Thiem, K., Hamers, A. et al..
[54] US 3976704 (1976), Vaughan, R. J..
[55] Davis, G., Cook, N., *Chem. Tech.*, **7**, 626 (1977).
[56] US 3092671(1963), Humphrey, S. B., Smoak, D. R..
[57] Erlandsson, G., *Chem. Ztg.*, **104**, 353 ～ 358 (1980).
[58] 同 [33]，pp. 922～923.
[59] 化学工业部科学技术情报研究所，《化工产品手册·有机化工原料》，下册，235 页，化学工业出版社，北京，1985 年。
[60] 同 [33]，p. 921.
[61] 同 [33]，pp. 926～927.
[62] 同 [1]，pp. 420～422.
[63] 同 [33]，pp. 926～928.
[64] 同 [4]，178～184 页。
[65] L. F. 奥尔布赖特、C. 汉森主编，欧育湘主译，《工业与实验室硝化》，339～343 页，化学工业出版社，北京，1984 年。

[66] Milligan, B., *IEC Fundam.*, **25**, 783 (1986).
[67] 同 [65], 343～353 页。
[68] FR 1541376 (1968), Hakansson, C. L., Arvidsson, A. A. et al..
[69] 亀尾贵等, 日本化学会誌, 1543 (1973).
[70] GB 1436954 (1976), Effenberger, F. et al..
[71] 同 [4], 181 页。
[72] 亀尾贵等, 日本化学会誌, 122 (1974).
[73] US 3196186 (1965), Sogn, A. W., Natoli, G..
[74] US 2948759 (1964), Wrigh, O. L..
[75] Wright, O. L. et al., *J. Org. Chem.*, **30**, 1301 (1965).
[76] US 3976704 (1976), Vaughan, R. J..
[77] Olah, G. A. et al., *J. Org. Chem.*, **43**, 4628 (1978).
[78] US 3957889 (1976), Milligan, B., Miller, D. G..
[79] US 4112006 (1978), Schubert, H., Wunder, F..
[80] GB 1560349 (1980), Schubert, H..
[81] 同 [4], 192～195 页。
[82] Beilstein, F. K., Kuhlberg, A., *Ann.*, **155**, 1 (1870); **156**, 81, 206 (1870); **169**, 81 (1873).
[83] T. 乌尔班斯基著, 孙荣康译, 《火炸药的化学与工艺学》, 第1卷, 217 页, 国防工业出版社, 北京, 1976 年。
[84] 同 [59], 237 页, 239 页, 240 页。
[85] 同 [33], p. 929.
[86] 同 [46], p. 237.
[87] Buckingham, J. (ed.), "Dictionary of Organic Compounds", 5th ed., Chapman and Hall, New York, 1982.
[88] I. 海耳布伦、H. M. 邦伯里编, 中国科学院自然科学名词编订室译, 《汉译海氏有机化合物辞典》, 科学出版社, 北京, 1965 年。
[89] Sax, I. N., Lewis, R. J. (reviewer), "Hawley's Condensed Chemical Dictionary", 11th ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1987.
[90] "CRC Handbook of Data on Organic Compounds", 2nd ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1989.
[91] Dean, J. A., "Lange's Handbook of Chemistry", 12th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1979.
[92] "CRC Handbook of Data on Organic Compounds", 1st ed., 2nd printings, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1985.
[93] 樊能廷等主编, 《英汉精细化学品辞典》, 北京理工大学出版社, 北京, 1994 年。
[94] 同 [1], pp. 423～431, pp. 434～435, pp. 446～449.
[95] 同 [33], pp. 923～925.
[96] 同 [83], 325～326 页, 343～344 页, 361～362 页, 424 页。
[97] Köhler, J., Meyer, R., "Explosives", 4th ed., pp. 110～111, VCH Publishers, New York, 1993.
[98] 同 [8], 214 页。
[99] 同 [1], pp. 418～419.
[100] DE 2517437～2517439 (1975), Blank, H. U. et al..
[101] 同 [1], pp. 436～437.
[102] 同 [33], p. 925.
[103] 同 [8], 353 页。

xiaojifunan

硝基呋喃 Nitrofurans

见合成抗菌药物。

xiaojijiaben

硝基甲苯 Nitrotoluenes

见硝基芳烃。

xiaoji wanting

硝基烷烃 Nitroparaffins，Nitroalkanes

叶达恩 化学工业部西南化工研究院南通阳光科技研究所

1. **物理性质** …… 1083
2. **化学性质** …… 1086
2.1. 异构化反应 …… 1086
2.2. 成盐与硝基烷阴离子的烷基化反应 …… 1087
2.3. 无机酸的作用 …… 1088
2.4. 卤代 …… 1088
2.5. 缩合——亨利反应 …… 1089
2.6. 曼尼期反应 …… 1090
2.7. 氧化与还原 …… 1090
2.8. 加成——迈克尔反应 …… 1090
2.9. 其他化学反应 …… 1091
3. **生产方法** …… 1091
3.1. 单硝基烷烃的合成 …… 1092
3.1.1. 实验室制备 …… 1092
3.1.2. 气相硝化法生产低级硝基烷烃 …… 1092
3.1.3. 其他合成工艺 …… 1095
3.2. 多硝基烷烃的合成 …… 1095
3.2.1. 不饱和烃的硝化 …… 1095
3.2.2. 硝基烷烃对硝基烯的加成 …… 1096
3.2.3. 其他合成方法 …… 1096
4. **硝基烷烃衍生物** …… 1096
5. **分析测试方法与产品质量标准** …… 1097
6. **健康与安全** …… 1098
7. **用途** …… 1098
7.1. 溶剂 …… 1098
7.2. 燃料与爆炸物 …… 1099
7.3. 杀虫剂 …… 1099
7.4. 药物中间体 …… 1099
7.5. 其他用途 …… 1100
8. **贮运** …… 1100
参考文献 …… 1101
基本参考文献 …… 1103

硝基烷烃（nitroparaffins，nitroalkanes）属脂肪族硝基化合物（aliphatic nitro compounds），由烷烃分子中的一个或多个氢原子被带负电性的硝基（—NO_2）取代的烷烃衍生物，它的同分异构体为亚硝酸酯（RONO）。

分子含单个硝基称单硝基烷烃，由硝基所在位的差异又称伯硝基烷（RCH_2NO_2）、仲硝基烷（R_2CHNO_2）和叔硝基烷（R_3CNO_2）。含多个硝基的多硝基烷烃，其中包括同一碳原子上含二个硝基的“偕”（gem），三个硝基的“连”（vic）硝基烷烃。少数硝基烷烃用习惯命名，如氯化苦（Cl_3CNO_2）、硝仿［$HC(NO_2)_3$］和硝基异丁基甘油（$(HOCH_2)_3CNO_2$等。

伯、仲硝基烷烃与氮羧酸存在互变异构现象。

低级单硝基烷烃可由烷烃与硝酸直接硝化法制取[1]。

1. 物理性质

低级单硝基烷烃是无色透明的油状液体，略具芳香味，有一定的挥发度，不溶于或部分溶于水和烷烃，但能与大多数有机溶剂互溶。其沸点远高于相对应的同分异构体（CH_3NO_2沸点101.2℃；CH_3ONO沸点－12℃）。

多硝基烷烃在室温下多为无色晶体或蜡状固体，它的氮羧酸式常带淡黄色，具樟脑香味，不溶于水，溶于多数有机溶剂。

硝基烷烃的碱金属盐，分子式$C_nH_{2n}NO_2M$（M为碱金属离子）均为白色晶体，溶于水，不溶于碳氢化合物、醚和高级醇等非极性溶剂。

高碳数硝基烷的热性能与硝基甲烷不同，如硝基丙烷借分子内含的氧燃烧时提供的能量仅为硝基甲烷的20%，若在空气或氧中燃烧则为硝基甲烷的两倍。

低级单硝基烷烃的物理性质见表1，碳四和部分单硝基烷烃的物理常数见表2，有关蒸气压的关联式见参考文献[2]，临界温度及二元、三元系的物性见参考文献[3]，与水和有机物质的共沸物特征见参考文献[4，5]，纯物质蒸气压列表3。

多硝基烷烃的物理性质列表4。

硝基烷烃能与芳香族碳氢化合物、醇、酮、酯、醚和羧酸混溶，但与烃、环烷烃相溶性极差。

硝基烷烃是低敏感性爆炸物，当有不纯物或有胺类存在时，受强烈撞击可能发生爆炸。

L. O. Brockway 等人通过电子衍射、红外和质谱分析，测得硝基甲烷分子中 O—N—O 实际键角为 120°[6]。

表1 低级单硝基烷烃的物理性质

物 性	硝基甲烷	硝基乙烷	1-硝基丙烷	2-硝基丙烷
CAS登录号	[75-52-5]	[79-24-3]	[108-03-2]	[79 46-9]
分子式	CH_3NO_2	$CH_3CH_2NO_2$	$CH_3CH_2CH_2NO_2$	$CH_3CH(NO_2)CH_3$
分子量	61.041	75.068	89.095	89.095
沸点 (101.31kPa)，℃	101.20	114.07	131.18	120.25
蒸气压，kPa				
20℃	3.64	2.11	1.01	1.73
25℃	4.89	2.79	1.36	2.40
冰点，℃	−28.55	−89.52	−103.99	−91.32
密度，g/cm^3				
20℃	1.138	1.051	1.001	0.988
30℃	1.124	1.039	0.991	0.977
密度系数 dD/dt	0.001377			0.00104
折射率 n_D^{20}	1.38188	1.39193	1.40160	1.39439
n_D^{30}	1.37738	1.38754	1.39755	1.39028
表面张力 (20℃)，mN/m	37.48	32.65	30.64	29.87
动力粘度，mPa·s				
10℃	0.731	0.769	0.972	0.883
20℃	0.647	0.677	0.844	0.770
25℃	0.610	0.638	0.790	0.721
30℃	0.576	0.602	0.740	0.677
蒸气相对密度				
空气=1	2.11	2.58	3.06	3.06
燃烧热 (l)				
(25℃)，kJ/mol	−708.4	−1362	−2016	−2000
汽化热 (l)				
(25℃)，kJ/mol	38.27	41.6	43.39	41.34
(沸点)，kJ/mol	34.4	38.0	38.5	36.8
生成热 (l)				
(25℃)，kJ/mol	−113.1	−141.8	−168.0	−180.7
比热容				
(25℃)，J/(mol·℃)	106.0	138.5	175.6	175.2
导电率				
(25℃)，$\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	6.56×10^{-7}	5.0×10^{-7}		5.0×10^{-7}
介电常数 (30℃)	35.87	28.06	23.24	25.52
偶极距，C·m				
(g)	11.68×10^{-30}	11.94×10^{-30}	12.41×10^{-30}	12.44×10^{-30}
(l)	10.58×10^{-30}	10.64×10^{-30}		
蒸发速度				
($CH_3COOC_4H_9$=1)	1.39	1.21	0.88	1.10
膨胀系数，$℃^{-1}$	0.00122	0.00112	0.00101	0.00104
自燃点，℃	421	419	420	428

续表

物　　性	硝基甲烷	硝基乙烷	1-硝基丙烷	2-硝基丙烷
闪点(开杯)，℃	44.4	41.1	48.9	37.8
闪点(闭杯)，℃	35	30.6	35.6	27.8
爆炸低限				
(对空气%)	7.3	4.0	2.6	2.6
含水的恒沸物				
沸点，℃	83.59	87.22	91.63	88.55
硝基烷烃(NP)组成				
%(重量)	76.4	71.0	63.5	70.6
0.01mol/L 水溶液				
25℃pH	6.4	6.6	6.0	6.2
在水中溶解度，%(重量)				
20℃	10.5	4.6	1.5	1.7
25℃	11.1	4.7	1.5	1.7
>0℃	19.3	6.6	2.2	2.3
水在硝基烷烃中的溶解度，%(重量)				
20℃	1.8	0.9	0.6	0.5
25℃	2.1	1.1	0.6	0.5
70℃	7.6	3.0	1.7	1.6
燃烧低限，%(重量)	7.1	3.4	2.2	2.6
燃烧高限，%(重量)				11.0
临界温度，℃	315	324	340	326
临界压力，kPa	6.309	4.98	4.33	4.49
临界密度，g/cm^3	0.353	0.329	0.314	0.318
Antoine's 常数				
$\lg P_{kPa}=A-B/(t+c)$				
A	6.399073	6.300057	6.252442	6.208143
B	1441.610	1435.402	1474.299	1422.898
C	226.939	220.184	215.986	218.341
电离常数 K_{nitro}	6.1×10^{-11}	3.5×10^{-9}		2.1×10^{-8}
K_{aci}	5.6×10^{-4}	3.9×10^{-5}	2.0×10^{-5}	7.7×10^{-6}

表 2　其他硝基烷烃的主要物性

物　　性	1-硝基丁烷	2-硝基丁烷	1-硝基-2-甲基-丙烷	2-硝基-2-甲基丙烷
CAS 登录号	[627-05-4]	[600-24-8]	[625-74-1]	[594-70-7]
分子式	$CH_3CH_2CH_2CH_2NO_2$	$CH_3CH_2CH_2CH(NO_2)CH_3$	$CH_3CH(CH_3)CH_2NO_2$	$(CH_3)_2C(NO_2)CH_3$
分子量	103.12	103.12	103.12	103.12
沸点，℃	152.77	139.50	141.72	127.16
冰点，℃	−81.33		−76.85	26.23
蒸气压 (20℃)，kPa	0.36	0.77	0.64	(S)
密度 (25℃)，g/cm^3	0.96848	0.96036	0.95848	(S)
折射率 n_D^{20}	1.41019	1.40407	1.40642	1.39175^{30}
Antoine's 常数				
$\lg P_{kPa}=A-B/(t+C)$				
A	6.220403	6.202795	6.199044	6.112625
B	1523.797	1494.318	1483.643	1396.948
C	208.778	216.542	212.905	212.989

表3 纯硝基烷烃的饱和蒸气压，kPa

温度 ℃	硝基甲烷	硝基乙烷	1-硝基丙烷	2-硝基丙烷	1-硝基丁烷	2-硝基丁烷	1,1-二硝基丙烷	2,2-硝基丙烷
10	2.149	1.14	0.53	0.94	0.16	0.37		
20	3.72	2.09	1.00	1.73	0.33	0.73		
25	4.83	2.79	1.33	2.30	0.47	1.00		
30	6.22	3.65	1.80	3.02	0.64	1.35		
40	10.03	6.16	3.10	5.08	1.18	2.31		
50	15.61	9.94	5.12	8.18	2.07	3.82	0.22	
60	23.76	15.09	8.16	12.70	3.47	6.16	0.44	
70	35.03	23.19	12.58	19.15	5.61	9.56	0.85	1.44
80	50.36	33.89	18.79	28.13	8.74	14.43	1.48	2.38
90	70.69	48.15	27.27	39.88	13.27	21.17	2.50	3.75
100	97.39	66.59	38.60	55.52	19.44	30.41	4.07	5.71
110		90.21	53.49	75.23	27.61	42.51	6.52	8.61
120			72.68		39.00	58.20		12.58
130			97.09		53.25	77.88		18.11
140					71.17	101.33		23.80
150					92.80			34.60
160								48.11
170								65.53

表4 多硝基烷烃的主要物性

序	名 称	CAS登录号	分子量①	熔点，℃	沸点，℃(kPa)	密度，g/cm³	折射率 n_D^{20}
1	二硝基甲烷	[625-76-3]	106.4		39～40(0.266)	1.524	1.4480
2	三硝基甲烷	[517-25-9]	151.04	14.3(d)	45～47(2.933)	1.5967^{24}	1.4451^{24}
3	四硝基甲烷	[509-14-8]	196.04	13.8	125.7(101.3)	1.6377^{24}	1.43416^{21}
4	1,1-二硝基乙烷	[600-40-8]	120.07		185～186(101.3)	1.3503^{23}	1.4346
5	1,2-二硝基乙烷	[7570-26-5]	120.07	39～40	135(0.8)	1.4597	1.4488
6	1,1,1-三硝基乙烷	[595-86-8]	165.07	57	68(2.266)	1.4223^{17}	1.4171^{17}
7	1,1-二硝基丙烷	[601-76-3]	134.09	−42		1.2610	1.4339
8	2,2-二硝基丙烷	[595-49-3]	134.09	54	185.5(101.3)	1.30	
9	1,3-二硝基丙烷	[6125-21-9]	134.09	−20		1.354	1.4654
10	1,1-二硝基环己烷	[4028-15-3]	170.16	36	142(0.632)	1.2452^{21}	1.4732^{21}
11	1-硝基-2-甲基-丙烷	[625-74-1]	103.12	−76.85	141.72(101.3)	0.95848	1.40642
12	1-硝基戊烷	[628-05-7]	117.12		66(2.133)	0.953	1.418
13	2-硝基-2-甲基-丙烷	[594-70-7]	103.12	26.23	127.16(101.3)	(S)	1.39175^{30}
14	1-硝基己烷	[646-14-0]	131.12		82(2.0)	0.940	1.423
15	六硝基乙烷	[918-37-6]	300.07	142			

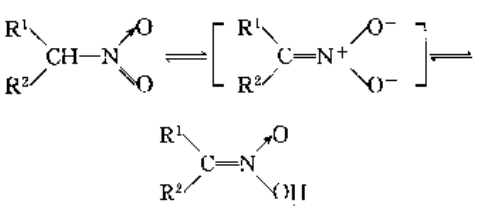
① 计算值。

2. 化学性质

硝基烷烃具有活泼的化学性质，因为它很容易生成氮酸盐阴离子，因此广泛用于脂肪族、芳香族和杂环化合物等的合成[7～12]。

2.1. 异构化反应

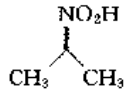
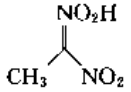
硝基烷烃是配价键，又是共价键和离子键，属半极性物质。伯、仲硝基烷烃与氮羧酸存在互变异构现象：



其中 R^1、R^2 分别为H或烷基。

硝基烷烃在碱性条件下平衡向右移动生成氮羧酸的盐，酸性条件下可逆转生成氮羧酸。如硝基甲烷的钠盐又

表 5　某些硝基烷烃的互变异构体

硝基烷	英文名	CAS 登录号	结构式	俗　名
异硝基乙烷	isonitroethane	[4202-72-6]	$CH_3CH{=}NO_2H$	酸式硝基乙烷，乙烷氮羧酸
2-异硝基丙烷	2-isonitropropane	[79-46-9]		酸式-2-硝基丙烷，2-丙烷氮羧酸
异硝基丙烷	isonitropropane	[76433-35-7]	$CH_3CH_2CH{=}NO_2H$	酸式-1-硝基丙烷，丙烷氮羧酸
1 异硝基-1-硝基乙烷	1-isonitro-1-nitroethane	[5923-46-6]		酸式-1，1-二硝基乙烷，1-硝基-1-乙烷氮羧酸
三硝基甲烷	trinitromethane	[517-25-9]	$HC(NO_2)_3$	硝仿
2-硝基乙醛肟	2 nitroacetaldehyde oxime	[5653-21-1]	$O_2NCH_2CH{=}NO_2H$	

可称酸式硝基甲烷钠盐或称甲烷氮羧酸钠 [25854-38-0]。一些氮羧酸就可以通过氮羧酸盐的酸解来制取。在溶液中，氮羧酸又会渐渐异构化为稳定态的硝基烷烃。

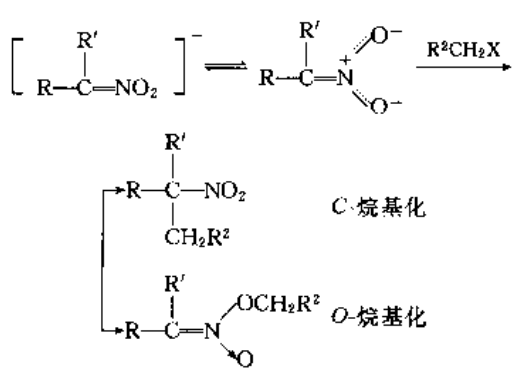
与单硝基烷烃相比，多硝基烷烃的酸性要强得多，可谓属强酸，如硝仿[$HC(NO_2)_3$]和[$HC(NO_2)_2{-}CH_3$]的电离常数分别为 1×10^{-2}和 $1\times10^{-(2\sim3)}$，所以中和的速度很快。

一些硝基烷烃的互变异构体见表 5。

2.2.　成盐与硝基烷阴离子的烷基化反应

单硝基烷烃与碱反应是缓慢的双分子反应，除中和反应生成盐外，还能发生氧化还原反应直至分解。伯硝基烷烃与无机碱性物质反应生成乙腈和嗯唑，与胺生成 β-二肟；仲硝基烷烃与碱发生氧化还原反应，生成肟和 α-硝基烯；多硝基烷与碱发生降解；偕硝基烷比较稳定。

硝基烷烃的盐可分解成双边配位的阴离子，所以它的碳原子和氧原子均有烷基化能力[13]。硝基烷烃的盐与卤代烷、丙烯基和卤代苄反应，通常生成羰基化合物，中间体为氮酸酯，表现出典型的 *O*-烷基化。但卤代硝基苯性能独特，取代常发生在与硝基相邻的碳原子位置，因此该过程是 *C*-烷基化反应。例如：2-丙烷氮酸盐 [1238-98-4] 与对氯硝基苯或对硝基苯三甲胺的碘化物反应，产物是 2-甲基-2-硝基-1-（对硝基苯）丙烷 [5440-67-5][14]。



伯硝基烷烃的碱式盐与酰基氯通过 *C*-烷基化反应，生成 α-硝基酮[15]。

$$RCH{=}NO_2M + R'COCN \longrightarrow R'COCH(NO_2)R + MCN$$

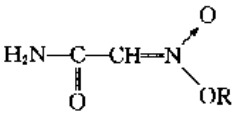
烷基化的双重性的许多研究表明，烷基化的方向取决于过渡态阴离子的性质，过渡态的正碳性越强，阴离子中氧的负电性也越强，*O*-烷基化的可能也越大。

卤代烷对硝基烷烃的烷基化时，反应几乎只发生在氧原子上，并已成功地分离出氮羧酸酯及其分解产物。例如 2-硝基丙烷的钾盐与各种卤代烷反应，可获得醛或丙酮肟。

$$RCHBrR' + (CH_3)_2C{=}NO_2^-K^+ \xrightarrow[-KBr]{} RCOR' + (CH_3)_2C{=}NOH$$

硝基乙酰胺的银盐与各种卤代烷反应，获稳定的氮羧酸酯类。

$$H_2N{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH{=}NO_2^-Ag^+ + RI \xrightarrow[-AgI]{}$$



苄卤和苄卤的对位衍生物，如—CN、$—CF_3$、$—N^+(CH_3)_3$、$—COCH_3$、$—COOCH_3$、—Br 和$—CH_3$ 取代基的苄卤，与 2-硝基丙烷的盐进行烷基化时，反应只发生在 2-硝基丙烷阴离子中氧原子上。

三硝基甲烷阴离子的烷基化方向，在很大程度上既与阴离子的特性有关，也与烷基化剂有关，硝仿与碘丁烷和碘乙烷反应同时按两个方向进行，*C*-烷基化产物的收率约占 34%。而用碘代异丙烷或氯代叔丁烷时，则发生 *O*-烷基化反应。

无论是伯硝基烷烃或仲硝基烷烃的盐，与大多数的酰基化试剂作用，通过 *O*-酰基化反应，首先得到氮酸酐，

再重排生成亚硝基酰基氧化物[16]。

单硝基烷烃的有机胺溶液，当其长期贮存、酸化或受热时，会发生不同类型的反应。单硝基烷烃盐溶液酸化也生成羰基化合物和氧化亚氮，这就是Nef反应。酸化的最佳条件是弱酸性物质，如醋酸、尿素、二氧化碳或羟胺基氯化物，若用无机酸则应在0℃下进行。

$$CH_3CH(NO_2Na) \xrightarrow[0℃]{HCl} CH_3CH(O) + N_2O$$

仲硝基烷烃的盐与叠氮化合物的钠盐反应，经重排得*N*-取代基的胺类[17]。伯或仲硝基烷烃的盐与二氧化硫反应得亚氨基二磺酸盐[18]。硝仿的钾盐与硝酰氯反应几乎获得定量的四硝基甲烷[19]。

硝基甲烷即使在100℃也不与苯基异氰酸酯反应，但它的氮羧酸盐在苯溶液中能与苯异氰酸酯反应，得硝基乙酰苯胺。

2.3. 无机酸的作用

硝基烷烃不被水水解，但在水中加入催化量的强无机酸，水解即发生。在酸性介质中，首先生成酸式硝基烷，中间产物为氧化腈和氧肟酸，最终产物为相对应的脂肪酸和羟胺的无机酸盐。

$$RCH{=}NOOH \xrightarrow{H^+} RCH{=}\overset{+}{N}(OH)_2 \xrightarrow[-H_2O]{} RCH{=}\overset{+}{N}{=}O \xrightarrow[H^+]{} RC{\equiv}N\rightarrow O$$

$$RC{\equiv}N\rightarrow O \xrightarrow{-H_2O} RCONHOH \xrightarrow{-H_2O} RCOOH+NH_2OH$$

$$CH_3CH_2CH_2NO_2+H_2O+H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} C_2H_5COOH+H_3NOH\cdot HSO_4$$

低温下，当稀酸作用于硝基烷的酸式或盐时，产生水解，产物是醛或酮。

$$R_2C{-}NOOH \underset{-H^+}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R_2C{=}\overset{+}{N}(OH)_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} R_2C(OH)N(OH)_2$$

$$R_2C(OH)N(OH)_2 \underset{-H_2O}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} R_2C(OH)N{=}O \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} R_2C(OH)N{=}\overset{+}{O}H$$

$$R_2C(OH)N{=}\overset{+}{O}H \longrightarrow H^+ + R_2CO + HON:$$

低温下用酸酐，与硝基烷烃反应，产物是羟肟酸。

$$CH_3CH_2NO_2 \xrightarrow[HCl]{无水物} CH_3C(=NOH)OH$$

硝基烷烃水解速度按下列顺序递减：

$$CH_3CH_2NO_2 > 1\text{-}C_3H_7NO_2 > CH_3NO_2$$

无机酸催化水解能力按下列顺序递减：

$$H_2SO_4 \gg HCl > HClO_4$$

亚硝酸作用于硝基烷烃时，呈现另一种特征：

伯硝基烷烃与亚硝酸反应，形成能重排为硝肟酸的硝基亚硝基化合物，溶于碱生成亮红色的盐；仲硝基烷烃与亚硝酸反应，形成不能重排的硝肟酸的硝基亚硝基化合物，称之为假硝醇，不溶于碱，溶液或熔体呈蓝色或蓝绿色；叔硝基烷烃不与亚硝酸反应。三者形成鲜明差别，可作为分辨的测试方法和分离手段的参考。

$$RCH{=}NOOH + HNO_2 \longrightarrow [RCH(NO)NO_2 + H_2O] \longrightarrow RC(-NOH)NO_2 + H_2O$$

$$RC(-NOH)NO_2 + NaOH \longrightarrow RC(NO){=}NO_2Na + H_2O$$

$$R_2C{-}NOOH + HNO_2 \longrightarrow R_2C(NO)NO_2 + H_2O$$

2.4. 卤代

硝基烷烃的卤代产物有两类：一类是硝基和卤原子位于同一碳原子的*α*-卤代硝基烷；另一类是硝基和卤原子位于不同碳原子的*β*-或*γ*-卤代硝基烷。

在碱性条件下或碳酸钙存在下，氯原子能逐个取代硝基烷烃中与硝基位于同一碳原子上所有的*α*-氢原子，生成一个或多个氯原子取代基的卤代硝基烷，但它们的取代速度完全不同，发生一取代速度最慢，二取代速度最快，它们的一卤代、二卤代和三卤代的速度比为1∶200∶1000。

硝基甲烷有三个*α*-氢原子，逐一被取代生成三氯硝基甲烷[76-06-2]。其他卤素如溴、碘也可获得三溴硝基甲烷[464-10-8]和三碘硝基甲烷[39247-25-1]，但它们均不很稳定。

卤代硝基烷烃也可发生在与硝基不同碳原子上，硝基烷烃在无水介质通过辐射辅助作用，直接卤代获非双取代基的卤代硝基化合物[20]，硝基乙烷氯化产物为1-氯-2-硝基乙烷[625-47-8]；1-硝基丙烷氯化产物为2-氯-1-硝基丙烷[503-76-4]和3-氯-1-硝基丙烷[16694-52-3]。3-氯-1-硝基丙烷在丙酮溶液中与碘化钠产生碘-氯基团交换，获3-碘-1-硝基丙烷，再用碱处理得硝基环丙烷[13021-02-8][21]。硝基醇中的羟基发生卤代获邻卤代硝基烷烃。以二甲基甲酰胺为溶剂，三溴化磷与硝基醇的羟基反应获邻溴硝基烷烃[27]。重要卤代硝基烷烃见表6。

表6 重要卤代硝基烷烃

名 称	CAS登录号
三氯硝基甲烷	[76-06-2]
三溴硝基甲烷	[464-10-8]
三碘硝基甲烷	[39247-25-1]
1-氯-1-硝基乙烷	[598-92-5]
1-氯-2-硝基乙烷	[625-47-8]

续表

名　　称	CAS 登录号
1,1-二氯-1-硝基乙烷	[594 72-9]
1,1 二氯-2-硝基乙烷	[56813-76-4]
1-溴-1-硝基乙烷	[563-97-3]
1-溴-2-硝基乙烷	[5432-38-2]
2-溴-2-硝基乙烷	[10524-56-8]
1,1-二溴-1-硝基乙烷	[7119-88-2]
1-氟-1-硝基乙烷	[17003-27-9]
1-氟-2-硝基乙烷	[4528-33-6]
2-氟-1,1,1-三硝基乙烷	[15892-91-8]
1-氯-1-硝基丙烷	[600-25-9]
1-氯-2-硝基丙烷	[2425-66-3]
1-氯-3-硝基丙烷	[16694-52-3]
2-氯-1-硝基丙烷	[503-76-4]
2-氯-2-硝基丙烷	[594-71-8]
3-氯-1-硝基丙烷	[16694-52-3]
1-氯-1,2-二硝基丙烷	[64008-10-2]
2-氯-1,2-二硝基丙烷	[4749-29-5]
1-溴-1-硝基丙烷	[5447-96-1]
2-溴-2-硝基丙烷	[5447-97-2]
1,1-二溴-1-硝基丙烷	[684-96-8]
2,2-二溴-1-硝基丙烷	[64008-08-8]
1-氯-1,1-二氟-2-硝基丙烷	[93696-71-0]
1,1-二氯-1-氟-2-硝基丙烷	[93696-70-9]
3-碘-1-硝基丙烷	[57308-87-9]
2-碘-2-硝基丙烷	[38590-81-7]
1-氯-1-硝基丁烷	[81668-01-1]
1-氯-2-硝基丁烷	[54113-40-5]
1-氯-3-硝基丁烷	[81668-05-5]
1-氯-4-硝基丁烷	[41168-66-5]
2-氯-1-硝基丁烷	[57988-25-7]
2-氯-2-硝基丁烷	[22236-53-9]
2-氯-3-硝基丁烷	[81668-04-4]
3-氯-1-硝基丁烷	[81668-02-2]

2.5. 缩合——亨利反应

伯、仲硝基烷烃与醛、酮表现出典型的醇醛缩合反应，产物为硝基醇[23,24]。低级硝基烷烃与甲醛的缩合物在工业上有较高的实用价值，此类硝基醇常用于制造胺基醇。

硝基烷烃与醛的缩合反应是可逆反应，常以碱、氯化锌、异丙基铝、酸或离子交换树脂作催化剂。超声波的振荡波能改善反应速率和收率。

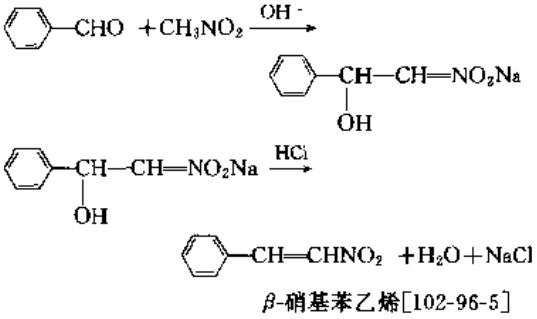
$$CH_3NO_2+CH_2O \xrightarrow{OH^-} CH_2(CH_2OH)NO_2$$

$$CH_2(CH_2OH)NO_2+CH_2O \xrightarrow{OH^-} CH(CH_2OH)_2NO_2$$

$$CH(CH_2OH)_2NO_2+CH_2O \xrightarrow{OH^-} C(CH_2OH)_3NO_2$$

三羟甲基硝基甲烷[126-11-4]

在催化剂存在下，芳醛或芳酮与硝基也能发生缩合反应，生成芳族硝基或硝基烯。



β-硝基苯乙烯[102-96-5]

多硝基烷烃的钾盐与醛缩合，生成相应的多硝基的醇类。共轭不饱和的醛或酮与硝基烷烃反应，首先是形成硝基取代基的羰基化合物，然后转化为硝基醇。含酮基的醛或含酮基的酯其缩合产物都是硝基醇。就含酮的醛而言，缩合反应首先发生在醛的官能团上[25]。

卤代硝基烷烃与醛的缩合反应需在非水介质中进行，缩合产物为卤代硝基醇[26]。

通常，大多数硝基烷烃不能直接与酮反应，只有在烷氧化合物催化下，缩合才能进行，硝基甲烷与低级脂肪酮缩合得硝基醇，当脂肪胺存在时，则生成二硝基化合物。

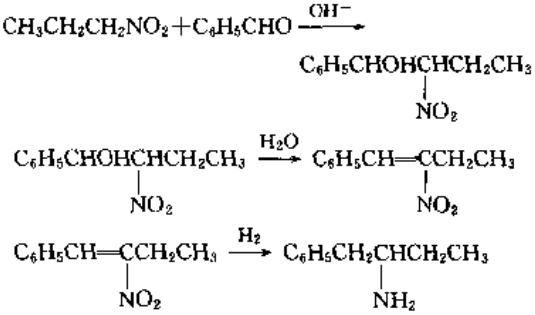
$$(CH_3)_2CO+CH_3NO_2 \xrightleftharpoons{RNH_2} (CH_3)_2C{=}CHNO_2+H_2O$$

$$(CH_3)_2C{=}CHNO_2+CH_3NO_2 \xrightleftharpoons{RNH_2}$$

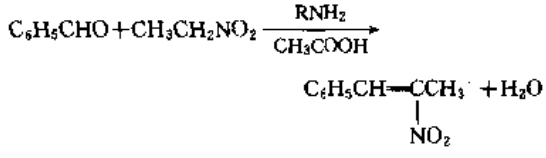
$$(CH_3)_2C(CH_2NO_2)_2$$

[762-98-1]

芳烃的硝基醇脱水生成硝基烯的芳烃衍生物，还原得芳烃的胺类，例如硝基丙烷与苯甲醛通过缩合、脱水、加氢三步反应获得药物中间体 2-氨基-1-苯基丁烷。

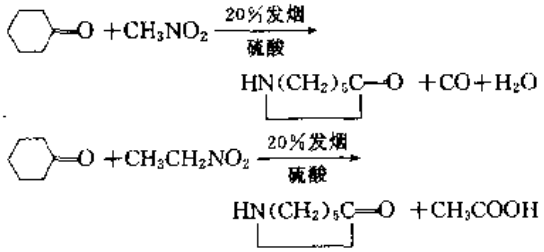


当有弱酸性胺盐存在时，芳醛与硝基烷烃缩合直接生成硝基烯烃。



在发烟硫酸催化下，硝基烷烃与环己酮缩合获 ε-己

内酰胺。



在碳水化合物领域中，缩合反应有重要的意义，其中硝基甲烷与乙醇醛、甘油醛或D-葡萄糖的缩合，与单糖的反应可以实现碳水化合物增长碳链的可靠方法[27]。

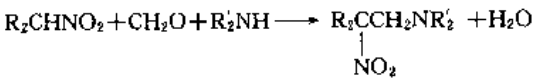
随着反应物分子量的增大，它们的反应能力递减。但是大分子的硝基烷与最简单的醛反应，十分容易进行，反之五碳以上的醛与最简单的硝基烷烃，反应却十分困难。仲硝基烷烃比伯硝基烷烃反应缓慢，多硝基烷烃又比单硝基烷烃容易进行缩合反应。

缩合反应速度与许多因素有关：如反应试剂的性质、催化剂、溶剂的电离能力等。越易电离的硝基烷烃，即质子越容易从α-碳原子上脱离，缩合就越容易进行。事实上，硝基烷烃对醛的反应能力，与其电离速度次序相同。

$$CH_3NO_2>C_2H_5NO_2>1\text{-}C_3H_7NO_2>$$
$$1\text{-}C_4H_9NO_2>2\text{-}C_3H_7NO_2>2\text{-}C_4H_9NO_2$$

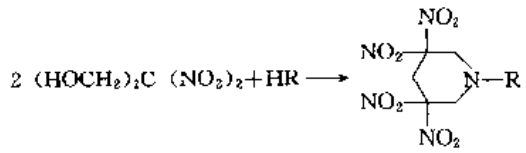
2.6. 曼尼期反应

硝基烷烃中，活泼的α-氢原子能参于醛类和胺类的反应，生成曼尼期碱（Mannich bases）——酮胺类——硝基胺。仲硝基烷烃、甲醛和伯或仲胺一步合成得曼尼期碱：



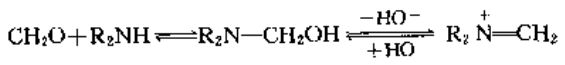
伯硝基烷烃与二分子甲醛和二分子胺反应，生成2-硝基1,3-丙二胺。当甲醛过量时，伯硝基烷与伯胺形成曼尼期碱能进而生成四羟基-1,3-噁唑或六羟基嘧啶之类的硝基取代的环状衍生物[28]。在三氟化硼的存在下，一部分曼尼期碱热解生成硝基烯[29]。

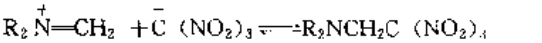
二硝基甲烷、甲醛和伯胺，在pH=4的介质条件下，形成环状产物。



R=CH_2COOH，$CH_2COOC_2H_5$

三硝基甲烷参于的曼尼期反应，硝仿阴离子对中间形成的亚胺离子的加成是反应的决定步骤：

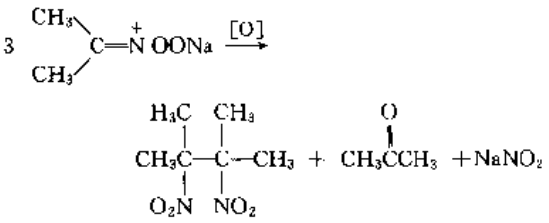




类似曼尼期反应，1-硝基丙烷、甲醛和亚硫酸钠，在微热条件下，生成2-硝基丁烷-1-磺酸钠［76794-27-9］[30]。

2.7. 氧化与还原

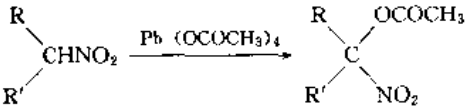
硝基烷烃比较难以氧化，在常温下，仅能被少数强氧化剂，如高锰酸钾、二氧化锰和过氧化铅反应，然而氮酸盐却很容易被氧化。如2-硝基丙烷的盐，在过硫酸盐或电解氧化条件下，生成2,3-二甲基-2,3-二硝基丁烷［3964-18-9］、丙酮和亚硝酸离子。而高锰酸钾氧化仅得到丙酮。



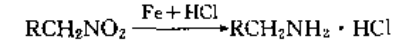
［3964-18-9］

硝基乙烷在二氧化硒氧化下，获少量的α-硝基乙醛［5007-21-6］，产物在空气中即被氧化为硝基醋酸［625-75-2］，进而脱羧生成硝基甲烷。

用四醋酸铅氧化硝基烷，生成乙酰基氧硝基化合物。



硝基烷烃的还原比较容易获得相应的胺。还原剂可以用锌和盐酸、醋酸或硫酸，铁粉和盐酸还原也获得满意的收率。高压下，H_2-Ni或贵金属催化剂更具有高收率和高选择性的效果，还原范围可扩大到烯键或羰基的硝基烷烃[31]。



生成的胺即使在室温下，也能与伯、仲硝基烷烃反应，生成异噁唑，副反应随温度升高而加速，因此，应选择高活性的催化剂。

硝基醇还原获得兼有胺和醇双重官能团的氨基醇。

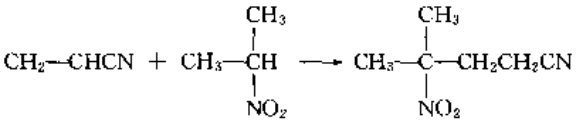
伯、仲硝基烷以锌和醋酸还原得醛肟和肟[32]。

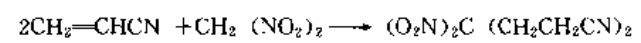
2.8. 加成——迈克尔反应

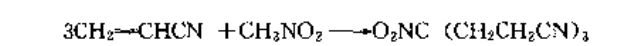
硝基烷的加成首推迈克尔（Michael）反应，氮羧酸阴离子与不饱和羰基化合物、腈、酯和其他活泼烯烃反应[33~37]。如硝基甲烷与丙烯腈，在碱性条件下，α-氢转移到丙烯腈的双键中，生成三（β-氰乙基）硝基甲烷［1466-48-4］，2-硝基丙烷与丙烯腈生成4-甲基-4-硝基丁基氰［16507-00-9］；这一反应，只需要用烯丙基化合物

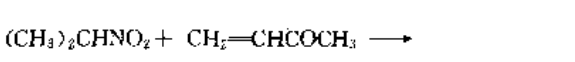
在液氨中就能完成，无需催化剂。

酸式硝基烷烃与不饱和碳氢化合物的加成反应是电负性取代反应，反应的实质是烯键上产生烷基化反应。伯、仲硝基烷与 α、β 不饱和酯、醛、酮、腈和砜都可发生加成反应。伯硝基烷烃还能与多个烯烃反应。





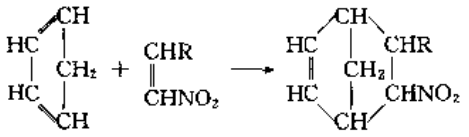




若有苯基异氰酸酯或三氯氧磷等脱水剂存在下，硝基烷烃与甲基丙烯酸酯的加成生成噁唑[38]。

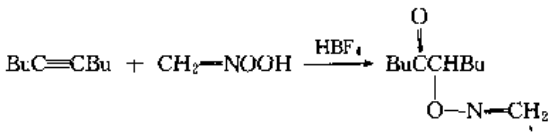
硝基烯本身也可作为接受体与硝基烷烃发生加成，生成多硝基化合物[39]。

硝基烯烃同样可以与马来酸酐或蒽等共轭双烯烃进行 Diels-Alder 反应，生成高级硝基烷烃和环己烷类衍生物。

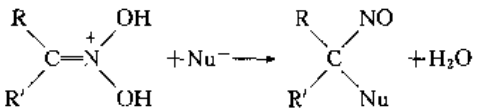


2-硝基-Δ⁵-降莰烯

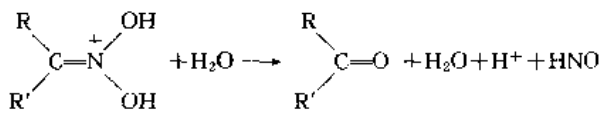
硝基甲烷的质子和氮羧酸离子，在 HBF_4 存在下，与 5-十炔烃进行共轭加成[40]



硝基烷烃的另一类加成反应，发生在氮羧酸分子内的 C=N 键内。在酸性介质中，质子化的氮羧酸与亲核离子（Nu^-）如卤离子和羟基离子发生加成，硝基变成亚硝基。

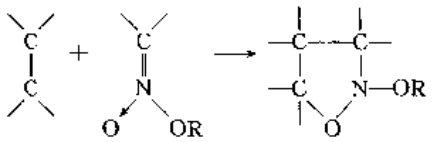


从合成的角度出发，水的加成生成醛或酮（Nef 反应）是很重要的：



氮羧酸可以参加亲电加成反应，硝基烷烃盐的卤化、亨利反应和迈克尔加成均属此列。

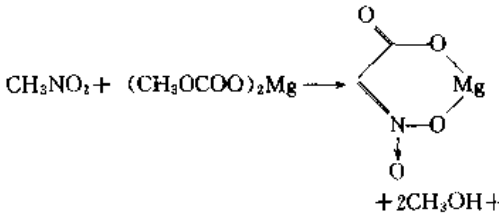
氮羧酸酯对烯烃的 1，3-偶极环化加成，用于制备 2-烷氧基异噁唑烷类化合物。提供 $\overset{1}{C}\!=\!\overset{2}{N}\!\rightarrow\!\overset{3}{O}$ 体系的氮羧酸酯起着 1，3-偶极化作用。能参于该反应的有：带官能



团的硝基化合物、脂肪-芳香族的硝基化合物、偕硝基烷烃、三硝基甲烷制备氮羧酸酯，以及环状氮羧酸酯——异噁唑啉 *N*-氧化物等。可以参加 1，3-环化加成的烯烃有：正构烯烃、异构烯烃、环烯烃、α，β-不饱和酸和酯、腈、酮、烯丙醇、氯丙烯和炔烃。

2.9. 其他化学反应

硝基烷烃与甲基碳酸镁或三异丙基铝和二氧化碳反应，生成 α-氨羧酸或它们的酯[41~43]，产物即刻被还原为 α-氨基酸。



1，1-二硝基烷烃在苛性钠-亚硝酸盐的溶液中，通过电解硝化制成 1，1，1-三硝基烷烃[44]。

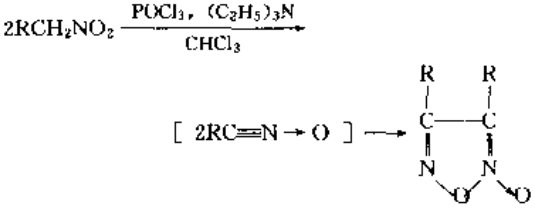
仲硝基烷烃通过电解氧化使聚合成二聚体[45]。如 2-硝基丙烷产生 2，3-二甲基-2，3-二硝基丁烷和 2，2-二硝基丙烷。

硝基烷烃上的亚硝基能被臭氧氧化，生成二硝基烷烃，如 2-亚硝基-2-硝基丙烷[5275-46-7]氧化，生成2，2-二硝基丙烷[46]。

在无水醋酸钠存在下，2-硝基丙烷与烯酮或醋酐在 70～80℃下反应，发生 O-烷基化[47]。

氯乙烯酮处理 2-硝基丙烷的钠盐，在 2-硝基丙烷的“1”位产生乙烯酮化反应[48]。

两分子硝基烷烃脱水生成呋喃噁烷[49]。



伯、仲硝基烷烃与二氧化硫反应，生成亚氨基二磺酸盐。

3. 生产方法

硝基烷烃是重要的精细化学品，品种近 200 多种，生产方法各异[50]。

3.1. 单硝基烷烃的合成

3.1.1. 实验室制备

1872 年到 1876 年间，H. T. Kolbe 与 V. Meyer 首先分别用氯乙酸钠、亚硝酸钠和卤代烷、亚硝酸银反应制得硝基甲烷和硝基烷烃。

$$ClCH_2COONa + NaNO_2 \longrightarrow O_2NCH_2COONa \xrightarrow{H^+} CH_3NO_2$$

$$C_2H_5I + AgNO_2 \longrightarrow C_2H_5NO_2 + AgI\downarrow$$

此后，Ptitgl，Walden 和 Rodionou 相继研究了硫酸二甲酯、甲苯磺酸酯和氯甲烷合成硝基甲烷的方法。概称之为置换法或亚硝酸盐的烷基化法，可用于小批量工业生产。

$$(CH_3O)_2SO_2 + 2NaNO_2 \xrightarrow{OH^-} 2CH_3NO_2 + Na_2SO_4$$

$$CH_3Cl + NaNO_2 \xrightarrow{(CH_3)_2SO} CH_3NO_2 + NaCl$$

置换法的特点是存在两个平行竞争反应，亚硝酸盐以两种形态参于反应，一旦烷基与氧原子联结时，产物为亚硝酸酯，只有当烷基与氮原子联结时，产物才是硝基烷烃。

$$RCl + MNO_2 \begin{cases} \longrightarrow RONO \\ \longrightarrow RNO_2 \end{cases}$$

竞争反应的能力取决于烷烃和金属亚硝酸盐的性质，此外，还与介质和反应的条件有关。卤代烷与亚硝酸钠在二甲基甲酰胺或二甲基亚砜介质中，可获良好的收率。

在 1，2-二氯乙烷介质中通过间氯过苯甲酸的氧化，由胺类制备伯、仲硝基烷烃的一步法已有报道[51]。这种方法对于品种繁多的实验室数量的硝基烷烃特别有用，因为大量的胺类可由酮通过肟还原而易以获得，并且这种反应对于硝基烷烃是特别有效的。

共轭硝基烯烃的还原制备硝基烷烃时，用硼氢化钠为还原剂时，有良好的收率，反应时应注意介质的 pH 值，须保持在 3～6 之间，以抑制硝基烯的迈克尔加成反应。

$$RCH{=}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}{-}NO_2 \xrightarrow{NaBH_4} RCH_2{-}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}{-}NO_2$$

$$+\ RCH_2{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}}}}{-}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}{-}\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}}{-}CHNO_2$$

直链羧酸在六甲基磷酰三胺介质条件下，与硝酸正丙酯反应，经酸化脱羧，生成硝基烷。

$$RCH_2COOH \xrightarrow[C_3H_7ONO_2]{P[N(CH_3)_2]_3,\ LiN(C_3H_7)_2}$$

$$\left[RC(NO_2)(COOLi) \rightleftharpoons RC(=N{-}O{-}COOLi)(=O) \right] \xrightarrow[-CO_2]{H^+} RCH_2NO_2$$

伯胺的臭氧氧化得硝基烷，收率在 25%～53%左右，副产物是醛、酮、酸和酰胺。*N*-烷基羟胺臭氧化，硝基烷的收率为 43%。

在 45～75℃烷基硝酸酯与金属亚硝酸盐作用，硝基烷烃的收率达 40%。高碳数硝基烷烃多是以低碳数硝基烷烃为母体，经缩合、还原或相应的硝基烯烃加氢等方法制取[52]。

3.1.2. 气相硝化法生产低级硝基烷烃

脂肪烃具有极高的化学稳定性，常温下不能与硝酸反应。直至本世纪 30 年代，H. B. Hass 采用高温下气相硝化后，硝基烷烃才实现工业规模生产。1955 年，美国 Commerial Solvent Co.❶ 在 Louisiana 州的 Sterlington 建成以丙烷与硝酸为原料生产硝基甲烷、硝基乙烷、1-硝基丙烷和 2-硝基丙烷工厂。

70 年代，中国建成甲烷与硝酸为原料生产硝基甲烷工厂。

近十多年有不少硝基烷烃合成新工艺发表[53～56]。不久前，W. R. Grace & Co. 在美国 Texas 州的鹿岛新建硝基烷烃工业装置投入运行。Grace 工艺采用乙烷和丙烷的混合气为原料，在管式反应器中完成硝化的自由基反应过程，硝化剂为 NO_2，该工艺的主要产物为硝基甲烷和硝基乙烷。

法国 Grande Paroisse Co. 的研究成果为丙烷-N_2O_4-Ar 三元系。

(1) 反应机理 低温下，浓硝酸硝化饱和烃时，得到的是大量的氧化物，硝基烷烃收率极低，随着硝化温度的升高，硝基烷烃收率明显提高。烷烃中，叔氢原子容易被硝基取代，仲氢原子次之，伯氢原子最难。

饱和脂肪烃具有较高的化学稳定性，碳原子数增加其稳定性明显下降，因此低碳数烷烃硝化需要很高的活化能，目前还只能在高温下进行，通常需要 350～480℃高温。

气相硝化是一个复杂的化学过程：

主反应：$RCH_3 + HNO_3 \xrightarrow{\triangle} RCH_2NO_2 + H_2O$

副反应：$RCH_2NO_2 \xrightarrow{\triangle} C_nH_{n+2}、C_nH_n、RCHO、CO、CO_2、NO、H_2、CN$

❶ Commerial Solvent Co. 即现在的 Angus Chemical Companies.

$$C_nH_{n+2}+O_2 \xrightarrow{\triangle} ROH、RCHO、RCOOH、RCOR'$$

$$HNO_3 \xrightarrow{\triangle} NO_2、NO—NO_3、N_2O、O_2、H_2O、N_2$$

硝化过程，除获硝基烷还有醇、醛、酸、酮、亚硝酸酯、硝基烯、氢、氮的氧化物、游离氮和少量未反应的硝酸、过量的烷烃，还会有痕量的聚合物和氰化物。当反应温度过高时，还伴有胺的形成，使产物呈碱性。

烷烃气相硝化实际上包括硝化反应、硝基烷烃的热分解、烷烃的高温氧化和硝酸的热分解四个过程。

Mc Clearly 首先提出，硝化过程中，烷烃和硝酸首先形成活泼的自由基，而后再生成硝基烷烃。

$$HNO_3 \xrightarrow{300\sim500℃} NO_2^{\cdot} + HO^{\cdot}$$

$$RCH_3 + HO^{\cdot} \longrightarrow RCH_2^{\cdot} + H_2O$$

$$RCH_2^{\cdot} + NO_2^{\cdot} \longrightarrow RCH_2NO_2$$

$$RCH_2^{\cdot} + HONO_2 \longrightarrow RCH_2NO_2 + HO^{\cdot}$$

总反应式：

$$RCH_3 + HONO_2 \xrightarrow{300\sim500℃} RCH_2NO_2 + H_2O + 112.158kJ$$

G. Schay 根据自由基反应机理建立甲烷硝化反应动力学方程式：

$$d[CH_3NO_2]/dt = K[CH_4]^{0.5}[HNO_3]$$

$$K = 0.9\times10^{15}\exp(-46000/RT)$$

从自由基理论出发，引入能提高自由基引发能力和自由基浓度的催化剂和寻求防止、减少自由基消毁，将有助于提高硝化反应的收率。许多研究证实，氧、氯、溴具有诱发自由基生成的能力，因此它们是烷烃硝化的均相催化剂，但由于它们本身具有很强的反应能力，致使副反应产物品种和数量急剧地增加，使产物分离精制造成困难，从而降低了它们在工业上的实用价值。

当用 NO_2 为硝化剂时，加入氧则有特殊的作用。采用 NO_2-N_2O_4-O_2 三元体系为硝化剂，能有效地提高反应收率。

金属和金属氧化物，诸如 Fe_2O_3、B_2O_5、PtO_2、Cu、Pb、Au 能促进自由基销毁，具有负催化作用；氧化硅、金属盐类，诸如石英砂、玻璃和低熔硝酸盐有阻止或减少自由基销毁的能力，因此有助催化作用。此外，自由基引发还可以通过外加能量来实现，无声放电、紫外线、放射性 ^{60}Co 的 γ 射线照射，能提高烷烃的转化率，而产物的组成不变。

（2）影响烷烃硝化因素　诸因素包括反应物的组成、温度、压力、停留时间和器壁条件等对反应产生直接影响。

硝化反应物组成主要反映在选用硝化剂，通常以硝酸为佳，稀硝酸或浓硝酸均可。用恒沸物组成为 68% 的硝酸可先经汽化进入反应器，浓硝酸则可直接注入反应器。当有氧存在时，氧化氮亦可获得较高的收率，两者硝化剂硝化的反应物组成有较大的差别。

压力对硝化反应的转化率和收率尤重大的影响，但压力对提高反应器的生产能力近乎正比关系，通常硝化反应在 0.81～1.2MPa（8～12atm）下进行。

停留时间和反应温度则是相互影响的反应参数，两者都有互相制约的最佳条件，例如当停留时间为 0.5s 时，最佳反应温度为 490℃。温度对伯、仲、叔氢原子的烷基取代关系影响重大。氢较烷基所需的活化能低，例如，150℃硝化 2-甲基丙烷时，产物中几乎仅有叔硝基丙烷，随着温度增加，烷基裂变产物就有明显增加，尽至烷基裂变占主导地位，见表 7[57]。

（3）甲烷气相硝化过程　甲烷气相硝化可以获得单一的硝基甲烷，纯属伯位的取代过程，反应条件比较苛刻。

甲烷与水蒸汽或其他稀释介质，经预热送至硝酸汽化器，与硝酸混合后的反应物进入反应器。反应产物经冷凝、吸收、回收氮的氧化物后送作燃料。冷凝液与吸收液经化学处理、分馏、精制得硝基甲烷[58]。流程见图 1。

甲烷硝化时，原料比率为 H_2O : CH_4 : HNO_3 = (3～10) : (6～9) : 1，停留时间为 0.5～1.0s，反应温度为 400～460℃，反应压力 0.394～1.08MPa（4～12kgf/cm²）。硝化反应器可用列管式或绝热式。因为硝化反应是强放热反应，要求反应器有较好传热条件。硝化产物可用水吸收、冷冻或吸附法加以回收，以水吸收法较为经济简便。甲烷硝化转化率，以硝酸计为 98%，以甲烷计仅为 6%～8%，收率分别为 15%～18% 和 2%～4%。原料

表 7　温度对伯、仲、叔氢原子和烷基取代关系

2-甲基丙烷	150℃ %(摩尔)	420℃ %(摩尔)	取代形式	丙　烷	505～510℃ %(摩尔)	790～795℃ %(摩尔)	取代形式
CH_3NO_2		5.8	裂变	CH_3NO_2	22.0	32.3	裂变
$(CH_3)_2CHNO_2$		23.1	裂变	$CH_3CH_2NO_2$	16.6	24.2	裂变
$(CH_3)_3CNO_2$	99.0	7.0	叔位取代	$CH_3CH_2CH_2NO_2$	13.2	24.2	伯位取代
$(CH_3)_2CHCH_2NO_2$	—	64.1	伯位取代	$CH_3CHNO_2CH_3$	48.2	19.2	仲位取代
裂变：取代	0	0.407		裂变：取代	0.628	1.30	

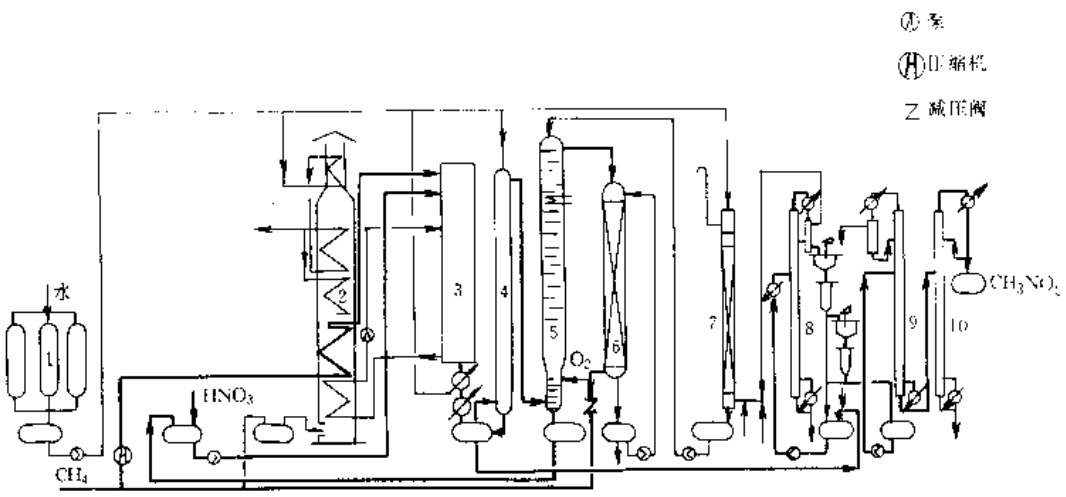


图1 甲烷气相硝化流程示意图

1—水处理；2—预热炉；3—反应系统；4—吸收塔；5—氧化吸收塔；6 碱洗塔；7 废气处理塔；8—初馏塔；9—脱水塔；10—成品塔

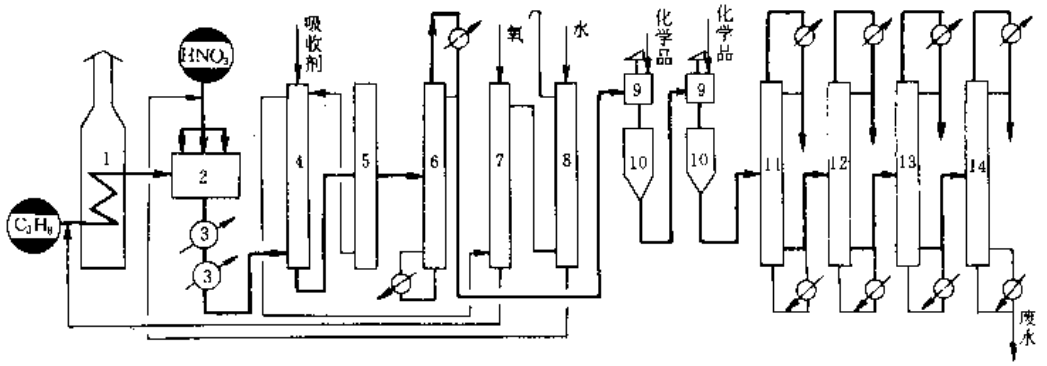


图2 CSC法丙烷气相硝化流程

1—预热器；2—反应器；3—冷却器；4—吸收塔；5—解吸塔；6—初分塔；7—氧化塔；8—硝酸回收塔；9—洗涤槽；10—分相器；11—硝基甲烷塔；12—硝基乙烷塔；13—2-硝基丙烷塔；14—1-硝基丙烷塔

消耗定额见表8[68]。

表8 甲烷硝化原料消耗定额

（以1t硝基甲烷计）

名　　称	数量	备　　注
甲烷（约95%），m^3	6000	包括燃料和尾气回收
硝酸（98%），t	1.86	包括NO回收
碳酸钠（工业级），kg	25	
亚硫酸氢钠（工业级），kg	37	
水蒸汽（6kgf/cm²①），t	3	

① $1kgf/cm^2=98.0665kPa$。

（4）丙烷气相硝化过程　按硝化剂划分为以硝酸为硝化剂的CSC工艺和以氮的氧化物为硝化剂的GP工艺。

CSC工艺由硝化反应、产物回收、硝酸回收和产品精制四个部分组成，工艺流程见图2。

丙烷经蒸发、预热进入反应器，在反应器的不同部位喷入60%～70%的硝酸，硝酸在反应器内气化并与丙烷在430℃左右进行绝热硝化反应。反应物经冷却冷凝再进入吸收塔用盐酸羟胺去除羰基化合物，送氧化氮和丙烷分离系统，氮的氧化物以硝酸的形式加以回收，回收的丙烷与硝酸循环至反应区。冷凝、吸收液在解吸塔得粗硝基烷烃，粗成品在初分塔除去低沸点馏分，经化学洗、水洗至精制系统，分别获硝基甲烷、硝基乙烷、1-硝基丙烷和2-硝基丙烷。

主要工艺条件：操作压力0.83MPa（8.5kgf/cm²），反应温度430～450℃，丙烷：硝酸≥4：1。当使用工业纯丙烷和60%～70%硝酸时，硝酸转化率为90%～99%，收率在30%～38%，损耗高达40%。过量丙烷经液化循环至反应器，收率在60%～80%。

表 9　CSC、GP 工艺的产物分配

工　艺	原　料　组　成	CH_3NO_2 %（重量）	$C_2H_5NO_2$ %（重量）	1-$C_3H_7NO_2$ %（重量）	2-$C_3H_7NO_2$ %（重量）
CSC	C_3H_8：HNO_3=24：1	28	8	18	46
GP	NO_2/C_3H_8/空气=0.21/1/0.28	34	6.1	12.8	46.6
	NO_2/C_3H_8/2-NP/空气=0.21/1/0.07/0.238	44	10	18	28
	NO_2/C_3H_8-C_2H_6/空气=0.21/1/0.053	29.7	17.6	14.7	38

注：2-NP—二硝基烷烃。

CSC 公司选用绝热式硝化反应器，反应器由金属外壳和耐腐蚀材料衬里组成，内分若干段，每段均装有硝酸喷嘴。丙烷先预热至 430℃进入第一段，雾状硝酸借热丙烷汽化并使之反应，由于反应使反应物温度上升，再喷入冷硝酸，重复汽化-反应-汽化-反应的若干过程。反应器出口温度约为 420℃。绝热反应器造价低廉，操作简便。

GP 公司采用 NO_2-N_2O_4-空气三元硝化剂硝化丙烷，反应压力 0.88～1.08MPa（9～12kgf/cm²），反应物组成 C_3H_8：NO_2：空气=61：14：24，反应温度为 180～340℃，停留时间为 10s。产物分配随原料比例而定，典型产物分配见表 9。

（5）液相硝化工艺　仅有少数 C_4 以上的硝基烷烃采用液相法硝化。液相硝化，碳氢化合物的链长、浓度、选用硝化剂、反应温度、压力和目的产物有关。环己烷液相硝化法已用于生产硝基环己烷[1122-60-7]，硝基环己烷经环己酮肟用于大规模生产己内酰胺。环己烷硝化在 100～200℃，0.2～1.0MPa（4～10kgf/cm²），用 45%～75%硝酸为硝化剂，二氧化氮为促进剂进行连续液相反应，产物的伴生物为己二酸、戊二酸和丁二酸等氧化物。

硝化剂除硝酸外，二氧化氮、混酸（HNO_3-H_2SO_4、HNO_3-CH_3COOH）、苯酰基硝酸酯（$C_6H_5COONO_2$）、乙酰基硝酸酯（CH_3COONO_2）也可采用，但它们都可与产物构成爆炸混合物，安全不容忽视。二氧化氮的沸点仅 21℃，只有在加压下才能使用，五氧化二氮是良好的硝化剂，但较昂贵且有多硝基化合物生成。

C_{10} 以上烷烃乃至更高碳数的石蜡烃硝化可采用 Grundmann 多相硝化法，硝酸或氮的氧化物以气相形式进入液相烷烃，反应温度控制在硝酸和水的恒沸点以上，此时硝化反应速度快而氧化反应速度较慢。当反应温度在 140～210℃，烷烃：硝酸=（1～2）：（2～1），经3～5h 硝基烷的转化率可达 60%。

液相反应器选用钛钼耐腐合金钢，但腐蚀仍比较严重。

3.1.3.　其他合成工艺

醇类、羧酸直接代替烷烃，或添加羧酸的碳氢化合物硝化制备硝基烷烃的方法不断涌现。这一类工艺的特点均采用了固相催化剂。如甲醇与硝酸在第 I 族元素 Mg、Ca、Sr、Ba 的盐类催化硝化下获硝基甲烷。甲醇、硝酸经汽化与稀释剂氮混合，并预热至 100～250℃进入催化床，当原料配比为：CH_3OH：HNO_3：N_2=4：1：24，反应温度在 210～300℃，停留时间为 4～10s 时，甲醇的最高转化率可达 17%，硝基甲烷的选择性高达 70%[59～61]。

W. R. Grace 公司还致力推动羧酸硝化制硝基烷烃的技术开发。当以乙酸、二氧化氮为原料，水或氮为稀释剂，氧为促进剂时，在 300℃、1.0MPa（10kgf/cm²）通过管式反应器，羧酸转化为 C_1 化合物的单程转化率可达 40%，硝基甲烷的收率达 37%[62～64]。

此类工艺均处于研究中，尚有许多技术问题待解决。

3.2.　多硝基烷烃的合成

多硝基烷烃的合成方法可归纳为：不饱和烃的硝化法、硝基烯烃的加成法和一些特殊的合成方法[65]。

3.2.1.　不饱和烃的硝化

四氧化二氮与烯烃作用，比较顺利地形成多硝基烷烃。以液相硝化比较安全，产物为邻二硝基烷、硝基醇和硝基硝酸酯。也可用硝硫混酸代之。70%硝酸硝化 2-硝基丁烯-2 时，得 2，2，3-三硝基丁烷。

乙炔与硝酸-硫酸混合物反应合成四硝基甲烷。稍加改进可以用来合成硝仿，收率可达 73%。

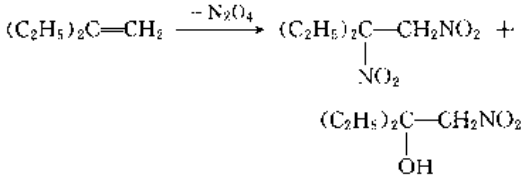
通常烯烃液相硝化在－10～25℃下进行，烯烃先溶于溶剂（乙醚、二噁烷（$(CH_2)_4O_2$）、四氢呋喃、甲酸乙酯、醋酸甲酯）再与纯二氧化氮接触、添加少量的氧以减少三氧化二氮的干扰，高碳烯烃的加成速度都高于乙烯。产物二硝基烷、硝基醇和硝基硝酸酯的分离应根据它们的物理性质，分别予以处理，C_6 以上的硝基醇宜用水萃取，二硝基烷宜在甲醇中结晶。

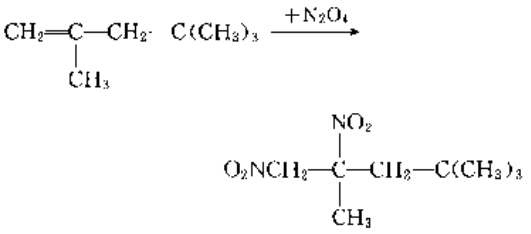
$$2CH_3CH_2CH{=}CH_2 + 4NO_2 \longrightarrow$$
$$CH_3CH_2CH(NO_2)CH_2NO_2 + CH_3CH_2CH(ONO)CH_2NO_2$$
$$CH_3CH_2CH(ONO)CH_2NO_2 + [O] \longrightarrow$$
$$CH_3CH_2CH(ONO_2)CH_2NO_2$$

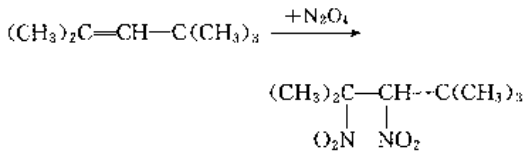
用 N_2O_4 硝化 2，3-二甲基丁烯-2，制得 2，3-二硝基-2，3-二甲基丁烷，在醚溶液中可获 22%的二硝基烷，无

溶剂时收率大大下降。另外发现异丁烯与 N_2O_4 不生成二硝基烷。

N_2O_4 与烯烃反应产物组成与烯烃的性质和硝化温度有关，在众多的产物中，只有二硝基烷烃是稳定的。



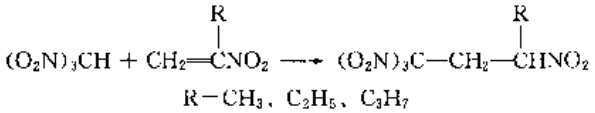




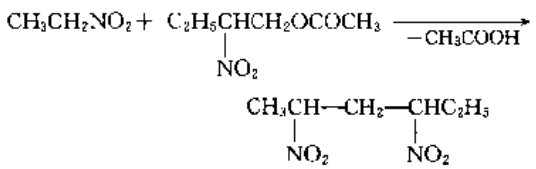
将烯烃同氧同时通入 N_2O_4 中，烯烃包括乙烯、丙烯、丁烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯和2,4,4-三甲基-2-戊烯与 N_2O_4 反应基本产物是相应的二硝基烷烃和硝基亚硝酸酯，而且亚硝酸酯是加成在氢原子最少的碳原子上。

3.2.2. 硝基烷烃对硝基烯的加成

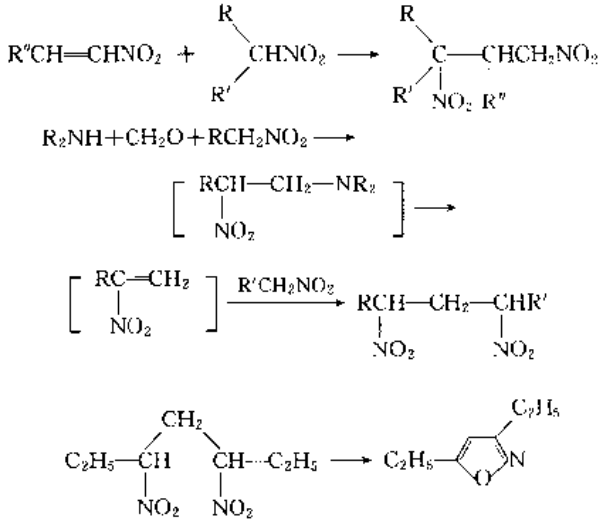
α-硝基-1-烯与硝基烷烃反应生成多硝基烷，如0℃下在甲醇溶液中，二硝基甲烷与2-硝基-1-烯反应，获得四硝基烷，反应几乎能定量进行。不仅是硝基烯，而且其他含有



容易消去基团的硝基化合物，如硝基醇的乙酸酯也能进行加成反应。

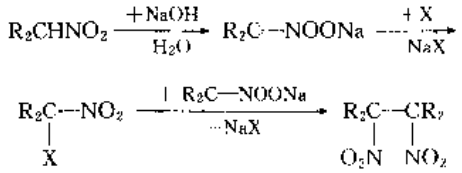


1-硝基烯-1和曼尼期碱与单硝基烷烃生成1,3-二硝基烷烃[66]。利用这一反应可合成2,4-二硝基-2-甲基己烷、3,5-二硝基庚烷、2,4-二硝基庚烷、4,6-二硝基壬烷、4,6-二硝基-2,8-二甲基壬烷、7,9-二硝基十五烷和3,5-二硝基庚烷。但这些反应的收率均较低，副反应物为异噁唑。



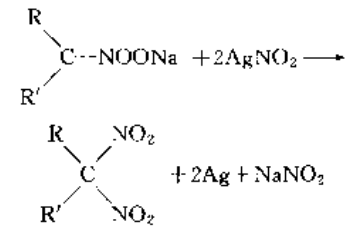
3.2.3. 其他合成方法

用碱和卤素连续处理仲硝基烷，能获得连位的二硝基烷，如将2-硝基丙烷的钠盐与2-碘-2-硝基丙烷一起加热，产物为2,3-二硝基-2,3-二甲基丁烷，收率可达43%。

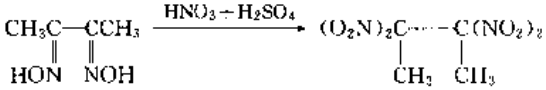


式中 X=Cl_2、Br_2 和 I_2。

硝基烷的盐在室温能被亚硝酸银硝化，生成偕二硝基烷。硝基烷的盐、银离子和亚硝酸根离子形成中间络合物，络合物分解后形成偕二硝基烷和金属银[66~67]。



肟的硝化用于合成偕多硝基烷烃。如二甲基乙二肟用硝酸-硫酸硝化制备2,2,3,3-四硝基丁烷[68]。



硝基乙烷电化法合成偕二硝基烷，在最佳条件下，硝基乙烷的转化率能达80%，同样电解法也能合成1,1-二硝丙烷和2,2-二硝基丙烷[69]。

4. 硝基烷烃衍生物

伯、仲硝基烷烃因能迅速生成氮羧酸根离子，故有较高的化学活性，能进行卤代、加成、缩合、加氢还原等许多化学反应，派生许多复杂分子的化合物。

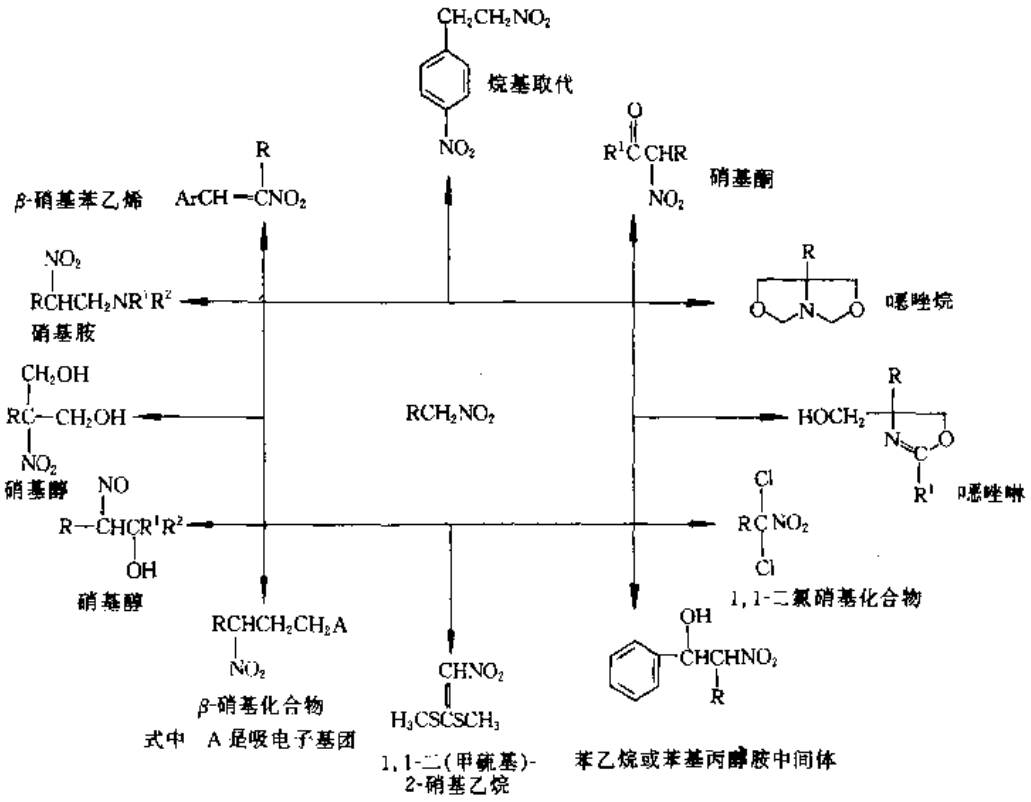


图 3　合成具有硝基烷的新型化合物

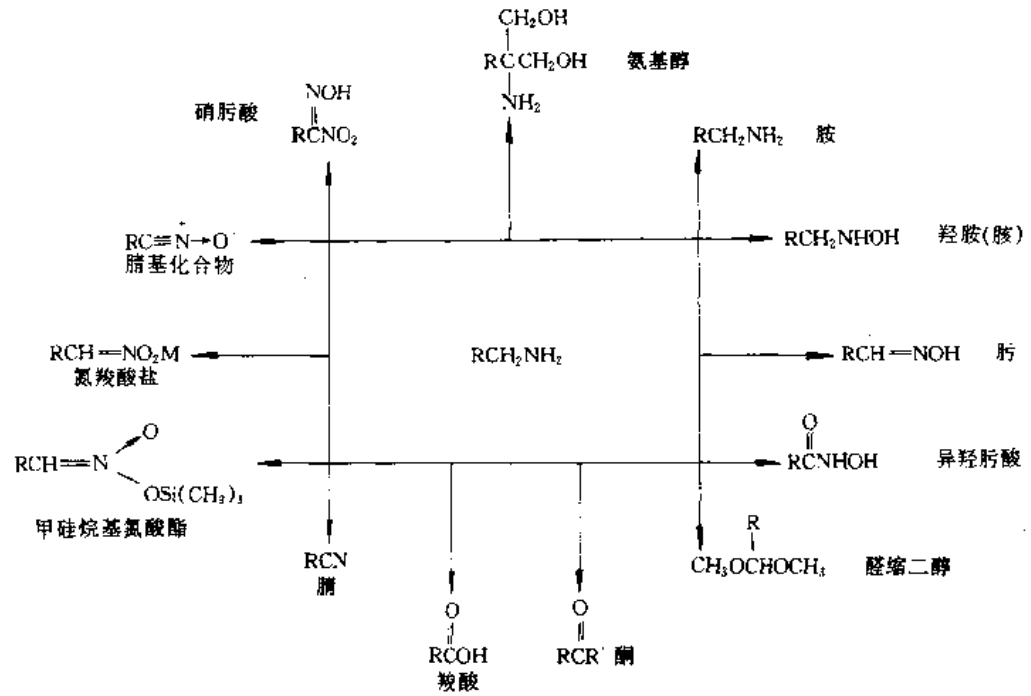


图 4　合成新官能团的新型化合物

衍生物分两类：一类属生成新的硝基化合物，如图 3 所示；另一类是硝基官能团衍变成新的其他官能团，如图 4 所示。

5.　分析测试方法与产品质量标准

硝基烷烃的测定可采用沸程法、滴定法、比色法、红

外光谱法、质谱和气相色谱法[70]。

工业硝基烷烃采用色谱法测定其含量和总硝基烷烃的含量、用卡尔-费休法测定微量水，在甲醇溶液中用稀的氢氧化钠标准溶液滴定酸度，测定时以溴甲酚绿为指示剂。

美国 Angus 公司和 W。R。Grace 公司都建立了各自的硝基烷烃质量标准，其指标大体相同，见表 10。

表 10 工业硝基烷烃的技术指标（W. R. Grace 公司）

项 目		硝基甲烷	硝基乙烷	1-硝基丙烷	2-硝基丙烷
纯度，%(重量)	>	97	97	94	94
总硝基烷烃 %(重量)	>	99	99	99	99
酸度(醋酸计) %(重量)	<	0.1	0.1	0.2	0.1
水，%(重量)	<	0.1	0.1	0.1	0.1
色度 APHA	<	20	20	20	20
密度(25℃)，g/cm³		1.124～1.129	1.042～1.047	0.997～0.999	0.984～0.988

中国已建立硝基甲烷的部颁标准。

6. 健康与安全

硝基烷烃与一般有机溶剂相似，经常接触皮肤会因脱脂而引起干燥，但无过敏和有害健康的记载[71~74]。对生产工人应尽量减少呼吸道的吸入，以免引起慢性的毒副作用。

1952 年已对 2-硝基丙烷的蒸汽对动物的毒理作了广泛的研究[75]。1976 年美国国家职业安全与保健管理局(OSHA) 要求对家兔和白鼠进行 6 个月的长时间吸入试验[76]。试验表明，硝基甲烷在 1.875g/m³ (750mg/kg) 和 0.250g/m³(100mg/kg)时，对动物没有产生诱发性疾病。2-硝基丙烷在 97.2mg/m³ (27mg/kg) 时，无论是兔或鼠长期暴露均无变化，当浓度达 0.720g/m³ (200mg/kg) 时，6 个月暴露吸入可造成肝脏损害，并发现肝肮纤维癌，对雄鼠和雌鼠在 90mg/m³ (25mg/kg) 环境中暴露吸入试验 (7h/d，5d/wk (天/周)，累计 22 个月) 无恶性病变，若雄鼠在 0.360g/m³ (100mg/kg) 环境中，暴露吸入 18 个月，出现肿瘤状肝损伤，而 0.360g/m³(100mg/kg) 1-硝基丙烷中暴露吸入 18 个月却未发现病变[77]。根据动物试验结果，美国政府工业卫生学者会议 (ACGIH)和 OSHA 把硝基烷烃定为低毒化学品。并颁布了工业生产中空气中硝基烷烃浓度的允许极限值 TLVs，见表 11[78~62]。

表 11 部分硝基烷烃的允许极限浓度 TLVs

硝基烷烃	硝基甲烷	硝基乙烷	1-硝基丙烷	2-硝基丙烷
mg/m³	250	310	90	36
(mg/kg)	(100)	(100)	(25)	(10)

硝基烷烃的着火温度较一般有机溶剂高，而且燃烧火焰较迟钝。小量硝基甲烷燃烧时常常自行熄灭，不论任何场合的火灾均可用水膜来扑救。硝基丙烷燃烧时较猛烈，但比汽油差。碳酸氢钠或钾类的干性化学灭火器不宜用于硝基甲烷和硝基乙烷的火灾扑救，但可用于硝基丙烷火灾的扑救。

硝基烷烃中，硝基甲烷的安定性较差。将其置于封闭厚壁容器中受到撞击，包括突然增加压力、受热至临界温度 (315℃)，弹击产生的热和高压，No8 雷管引爆均可能导致爆炸，但在敞口容器或封闭的薄壁容器的硝基甲烷对撞击不敏感。硝基乙烷和硝基丙烷则对热和撞击都较安定。

生产或使用硝基烷烃的场所，必须有良好的通风条件，以保持空气中的硝基烷烃在允许的极限浓度以下，若要进入高浓度硝基烷烃的场所，如槽罐，必须用空气吹洗以提供新鲜的空气，或戴防毒面具以防中毒。选用防毒面具时，应注意避免使用铜、钴、锰类氧化物的防毒面具，以防吸附硝基烷烃时发热乃至产生火花构成危险。

7. 用 途

硝基烷烃可以直接用作溶剂、燃料添加剂和火箭推进剂，更广泛用于化工合成，生产硝基醇、氨基醇、烷胺、羟胺、卤代烃、噁唑烷等，进而合成药物、杀虫剂、炸药、表面活性剂、乳化剂等[83~84]。

7.1. 溶 剂

硝基甲烷是腈基丙烯酸酯粘结剂、丙烯酸涂料的极性溶剂，也可直接用于电路板的清洁剂。硝基乙烷用于工业共沸剂和印刷油墨。

2-硝基丙烷与醇类组成的混合溶剂能溶解多种树脂，如环氧乙烷、聚尿烷、聚酯、醋酸乙烯、尿醛和酚醛树脂。这些用于印刷的油墨、罐头涂料和静电喷涂等行业。由于它具有高极性、适中的挥发度、良好的湿润效果和良好的阻抗被广泛应用[85]。

利用硝基烷烃的选择溶解能力用于分离工程，如油酸很难从混合不饱和脂肪酸中分出来，却能在 (−25℃) 下在 2-硝基丙烷中结晶。也可以用类似的方法，在室温下用硝基丙烷分离十六油酰和十八油酰[86]。用硝基丙烷回收烷烃中的芳烃[87]，从啤酒中提取乳酸、松树中提取松香、苯乙烯中回收乙苯、碳四中回收 1，3-丁二烯、硝化液中回收硝基纤维素。还可脱除碳氢化合物中二氧化

碳和硫化氢[88]。

硝基烷烃能与一些无机盐生成络合物。如硝基烷烃与三氯化铝络合产生阳离子自由基，成为三氯化铝的优良溶剂，被应用于傅列德尔-克拉夫茨反应（Frieldel-Crafts）和齐格勒（Ziegle）聚合[89~90]。

硝基烷烃还能与醇类、卤代烷和芳烃制复配溶剂，用作塑料的粘接和清洗剂。

油墨和涂料中添加硝基烷能防止铝浆与水反应[91]。

7.2. 燃料与爆炸物

硝基甲烷和 2-硝基丙烷与硝铵的混合物，用于矿山、油井和地质勘探的炸药，敏化剂有 2-氨基-2-甲基-1-丙醇。于硝基甲烷中添加 4%～6%的二乙基胺或二乙基三胺，可以提高其爆炸力[92~96]。三硝酸甲酯硝基甲烷与四硝基季戊四醇相当。低级硝基烷烃均可用作一级火箭和二级火箭发动机的燃料。硝基甲烷、硝基乙烷、2-硝基丙烷和 2，2-二硝基丙烷均作过二级火箭的燃料试验。2-硝基丙烷容易控制，具有良好的物性组合和可用性[97]。

硝基烷烃用于四冲程循环发动机燃料，能增加动力输出。典型燃料组成是蓖麻油 25%、甲醇 10%、硝基甲烷 45%和 2-硝基丙烷 20%，于 24.2℃下混合即可[98]。

硝基乙烷用作水基炸药的稳定剂，还能提高硝基甲烷在四冲程汽缸中燃烧的安定性。

柴油中添加 0.1%～0.2%的 2，2-二硝基丙烷，能增加柴油 5～10 单位的十六烷值，减少排放气中的多环芳烃和 3，4-苯并嵌二萘、氮的氧化物、氧化硫和一氧化碳等致癌物质浓度。单硝基烷烃与柴油有一定的溶解限度，如硝基甲烷溶解度为 2%，硝基乙烷为 18%，硝基丙烷能全部溶解，它们是优良的烟雾抑制剂，例如添加 50%的 2-硝基丙烷，能增加 6%的功力输出和降低 50%的烟雾。0.1%硝基丙烷能改善柴油的燃烧效果。

7.3. 杀虫剂

氯化苦是早期用于杀虫剂的含硝基化学品之一，它具有催泪和厌恶作用，也被用于化学毒剂。同用于农业杀虫剂、土壤消毒和薰蒸剂的还有 1-氯-1-硝基丙烷 [600-25-9]、2-氯-2-硝基丙烷 [594-71-8]、1-氯-2-硝基丙烷 [2425-66-3] 和 1,1-二氯-1-硝基乙烷 [594-72-9][99]。

硝基甲烷与甲醛的缩合物——三羟甲基硝基甲烷，用作杀菌和消毒剂，也用作机加工的切削油和润滑油。

硝基乙烷与对氯苯甲醛缩合物—— 2-硝基-1,1-二对氯苯基丙烷，它是高效低毒的杀虫剂，杀虫效果是 DDT 的 5 倍，而毒性仅是 DDT 的一半；与间羟基苯甲醛和丁胺缩合物——间偏甲基硝基乙烯基酚，可用作杀灭霉菌剂和驱虫剂的原料；与对特丁基苯甲醛缩合，再用二噁茂处理得 1-(4-特丁基苯)-1-(3,4-亚甲基二氧苯基)-2-硝基烷，它对家蝇和蚊子的幼虫有特效，仅亿分之几（几百 ppm）的浓度，杀死率可达 100%；与乙醛的缩合物用于合成灭多威杀虫剂，对抗棉花第三代棉铃虫有效。

1-硝基丙烷制得的左旋 2-氨基丁醇，用于合成噁唑烷类杀虫和杀菌剂。卤代酰基的噁唑烷是高效的除莠剂，性能优于硫代碳酸酯和乙酰替苯胺，用于水稻和玉米。

7.4. 药物中间体

硝基甲烷与二分子甲醛的缩合物，再加氢还原制得 2-氨基-1,3-丙二醇 [1794-90-7]（$(CH_2OH)_2CHNH_2$），用于合成 X-射线造影剂 Iopamidol 的合成[100]。硝基甲烷用于胃药尼扎替丁（nizatidine）和雷尼替丁（ranitidine）的合成[101~102]，还用于生产抗精神病药舒必利（sulpiride）[103]的合成。

$$CH_3NO_2+CS_2+KOH\longrightarrow$$

$$(KS)_2C{=}CHNO_2 \xrightarrow{(CH_3O)_2SO_2} (CH_3S)_2C{=}CHNO_2$$

$$(CH_3S)_2C{=}CHNO_2 + CH_3NH_2 \longrightarrow CH_3SC{=}CHNO_2$$

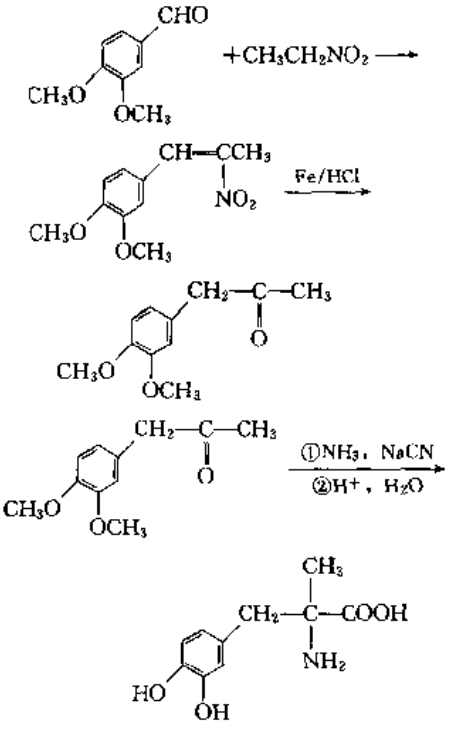
$$CH_3{-}N{-}H$$

$$\downarrow + (CH_3)_2NCH_2{-}\langle O \rangle{-}CH_2SCH_2CH_2NH_2$$

$$(CH_3)_2NCH_2{-}\langle O \rangle{-}CH_2SCH_2CH_2NHCNHCH_3 \quad (CHNO_2)$$

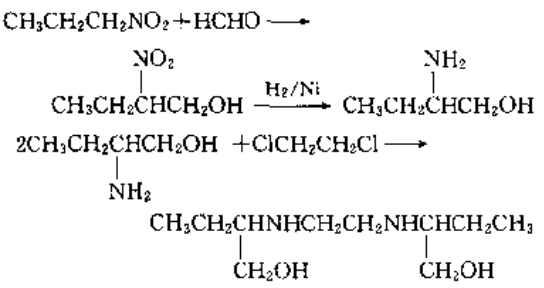
雷尼替丁（ranitidine）[66357-35-5]

硝基乙烷用于合成抗高血压药甲基多巴[104,106]、抗颠抖药卡比多巴。



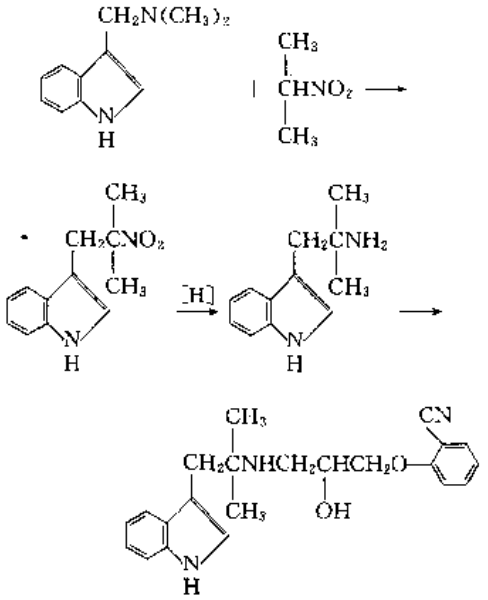
甲基多巴（methyl-DOPA）[555-30-6]

1-硝基丙烷用于合成抗结核药乙胺丁醇（ethambutol）。1-硝基丙烷与甲醛缩合再还原得2-氨基-1-丁醇，经拆分，其中右旋体与1,2-二氯乙烷反应得乙胺丁醇（ethambutol）[107]。右旋-*N*,*N*′-双（1-羟甲基丙基）1,2-二乙胺[*d*,*N*,*N*′-bis(1-hydroxymethyl propyl)ethylenediamine]。



乙胺丁醇（ethambutol）[74-55-5]

2-硝基丙烷用于封闭药布新洛尔（bucindolol），已试生产[108]。它的合成路线如下，利用2-硝基丙烷形成季胺类衍生物。



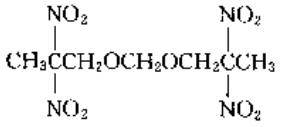
布新洛尔（bucindolol）

伯硝基烷在酸性条件下水解，产物为羟胺盐，用于合成新诺明、布洛芬等许多药物的肟化反应。

7.5. 其他用途

硝基甲烷与硝基乙烷配伍用于1,1,1-三氯乙烷的稳定剂；硝基甲烷处理聚甲基丙烯酸甲酯可提高其光学透明度和抗静电能力；直接用于处理马口铁内的水基气溶胶，能提高马口铁的耐腐蚀能力；它的钠盐用于电镀业代替电镀液中的氰化物；它的溴代硝基丙醇衍生物[52-51-7]，（$(CH_2OH)_2CBrNO_2$），商品名Bronopol，是高档化妆品的防腐防霉剂，其防腐能力是尼泊金酯类的10倍，且对人体无害。β-硝基苯乙烯[102-96-5]（$C_6H_5CH{=}CHNO_2$）用于聚合反应中低分子量的传递剂；三羟甲基氨基甲烷用于工业的缓蚀剂，也是树脂和胶粘剂的配伍。

二羟甲基硝基乙烷[77-49-6]（$CH_3CNO_2(CH_2OH)_2$）用于金属切削油的防腐蚀，其氨基衍生物2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇[109][115-69-5]（$CH_3CNH_2(CH_2OH)_2$），用于阳离子表面活性剂。硝基乙烷用于固体火箭燃料的塑化剂，塑化剂的分子结构如下[110]。



2-硝基丙烷与甲醛的缩合物2-甲基-2-硝基-1-丙醇（NMP）[76-39-1]，（$(CH_3)_2CNO_2CH_2OH$）用于增强轮胎帘布的粘结力[111]。NMP还原得2-甲基-2-氨基-1-丙醇[124-68-5]，$(CH_3)_2CNH_2CH_2OH$），是两性的表面活性剂，具有中和和增溶的效果，用于合成气中脱除硫化氢和碳酸气，自身可以还原再生[112]，还用于卫生日用品的配伍；与脂肪酸相结合用于涂料；用于清除密胺树脂、尿醛树脂和酚醛树脂中的游离甲醛；用于纺织品的增湿、乳化和防皱褶等。

硝基醇用于萃取玉米朊和麸朊。氨基醇合成的油酸皂和硬脂酸皂，具有油水兼溶性，性能稳定、无臭，用于油类、脂肪、蜡等的乳化剂和油溶性阳离子表面活性剂。

8. 贮 运

纯净的单硝基烷烃都比较稳定，但均属易燃化学品。对中碳钢的腐蚀率为0.5mm/（m^2·a），因此表10中四种硝基烷烃均可用薄壁钢桶包装与贮运。

硝基甲烷的安定性较其他硝基烷烃差，所以在贮运上有特殊的规定，其中包括包装不得用厚壁容器，不能在绝热条件下压缩或用管道输送，不能重叠堆放等。规定硝基甲烷贮存容器不得超过208L（55gal），上层宜用氮气保护，除非在用稀释剂稀释条件下，如用45%甲醇、25%环己酮、35%二噁烷、50%1,1,1-三氯乙烷、48%1-硝基丙烷和47%2-硝基丙烷稀释方能用416L（110gal）等大容积容器运输。其他硝基烷烃均可用槽车和贮槽直接运输，车间内可用管道输送，无需特殊限制。

包装容器内容物一般不超过总容积的95%，外部应有易燃危险品标记。运输时，防止强烈震动和受热，且不能与无机碱类、氧化剂、胺类、三氯化铝、六甲基苯等化学品混装、混贮和混运。

贮存场所应有良好通风，远离火种和热源，防止阳光曝晒，搬运时轻装轻卸。仓库四周应有消防水龙、干粉、砂土和二氧化碳等灭火器材。

参考文献

[1] Hass, H. B., Hodge, E. B., van Derbilt, B. M., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 339 (1936).

[2] Toops, E. E. Jr., *J. Phys. Chem.*, **60**, 304 (1956).

[3] Francis, A. W., "Liquid-Liquid Equilibriums", p. 174, p. 214, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.

[4] Horsley, L. H., *Adv. Chem. Ser.*, **116** (1973).

[5] Francis, A. W., *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 234 (1966).

[6] Aplin, R. T., Fischer, M., Becher, D., Budzikiewicz, H., Djerassi, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4888 (1965).

[7] Hass, H. B., Riley, E. F., *Chem. Rev.*, **32**, 373 (1943).

[8] Seebach, D., Colvin, E. W., Lehr, F., Weller, T., *Chimia*, **33**, 1 (1979).

[9] Baer, H. H., Urbas, L., "Activating and Directing Effects of the Nitro Group in Aliphatic Systems", in Feuer, H. (ed.), "The Chemitry of the Nitro and Nitroso Groups", part 2, pp. 75～200, Interscience Publishers, a Divison of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1970.

[10] *Tetrahedron*, **19** (Suppl. 1), (1963).

[11] Urbanski, T., *Synthesis*, 613 (1974).

[12] Shipchandler, M. T., *Synthesis*, 666 (1979).

[13] Kornblum, N., Pink, P., *Tetrahedron*, **19** (Suppl. 1), 17～22 (1963).

[14] Russell, G. A., Danen, W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5663 (1966).

[15] Bachman, G. B., Hokaman, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4882 (1959).

[16] White, E. H., Considine, W. J., *J. Am. Chem, Soc.*, **80**, 626 (1958).

[17] Donaruma, L. G., Huber, M. L., *J. Org. Chem.*, **21**, 965 (1956).

[18] Wehrmeister, H. L., *J. Org. Chem.*, **25**, 2132 (1960).

[19] Urbanski, T., Norak, Z., Morag, E., *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.*, **11** (2), 77 (1963).

[20] US 3099612 (July 30, 1963), Wilson, L. A..

[21] US 3100806 (Aug. 13, 1963), Bay, P..

[22] US 3054829 (Sept. 18, 1962), Bechman, G. B., Downs, R. O..

[23] Zheved, T. D., Altukov, K. V., in Nekrasova, G. V. (ed.), "Sint. Issled. Nitrosoedin. Aminokislot", pp. 3～5, 1983.

[24] Kanbe, S., Yasuda, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1444 (1958).

[25] Leonard, N. J, Simon, A. B., *J. Org. Chem.*, **17**, 1262 (1952).

[26] US 4922030 (May 1, 1990), Nocito, V., Bedell, L. J..

[27] Sowden, J. C., Strobach, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (4), 954 (1960).

[28] Senkus, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2967 (1950).

[29] Fmmons, W. D., Cannon, W. N., Dawson, J. W., Ross, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1993 (1953).

[30] US 2477870 (Aug. 2, 1949), Gold, M. H., Draker, L. J..

[31] Ioffe, S. L., Tartakovskii, V. A., Novikov, S. S., *Russ. Chem. Rev.*, **35**, 19 (1966).

[32] Johnson, K., Degering, E. F., *J. Org. Chem.*, **8**, 10 (1948).

[33] White, D. A., Baizer, M. M., *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3597 (1973).

[34] Partenov, E. A., Bekker, A. R., Kostereva, G. F., *Zh. Org. Khim.*, **17** (8), 1591 (1981).

[35] Smirnov, G. A. et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1981** (11), 2624 (1981).

[36] Rosini, G., Ballini, R., *Synthesis*, **1988**, 833 (1988).

[37] Torssell, K., "Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Org. Synthesis", VCH Publshers, New York, 1988.

[38] Shechter, H., Ley, D. L., Zeldin, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3664 (1952).

[39] Gold, M. H., Klager, K., 同 [10], pp. 77～84.

[40] Roitburd, G. V., *Tetrahedron Lett.*, **48**, 4935 (1972).

[41] US 3055936 (Sept. 25, 1962), Stiles, M., Finkbeiner, H. L..

[42] Finkbeiner, H. L., Stiles, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 616 (1963).

[43] Finkbeiner, H. L., Wagner, G. W., *J. Org. Chem.*, **28**, 215 (1963).

[44] Hardt, A. P., Borgart, F. G., Reed, W. L., Noble, P. Jr., *Electrochem. Technol.*, **1**, 375 (1963).

[45] Bahner, C. T., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 317 (1952).

[46] US 3267158 (Aug. 16, 1966), Havlik, A. J..

[47] Chem. Abstr., **46**, 7994 (1952).

[48] Belyaev, V. F., Shamanovs kaya, R. I., *Zh. Org. Khim.*, **1**, 1388 (1965).

[49] Mukaiyama, T., Hoshino, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5339 (1960).

[50] Larson, H. O., "Methods of Formation of the Nitro Group in Aliphatic and Alicyclic Systems", 同 [9], part 1, pp. 301～348, 1969.

[51] Gilbert, K. E., Borden, W. T., *J. Org. Chem.*, **44**, 659 (1979).

[52] Bachman, G. B., Maleski, R. J., *J. Org. Chem.*, **37**, 2810 (1972).
[53] FR 2272975 (1971), (Société Chemique de la Grande Paroisse).
[54] US 4260838(1978); 4213010(1978), (Société Chemique de la Grande Paroisse).
[55] US 4524226 (1983); 4517393 (1983); EP 85328A (1983); EP 174600A(1988), Grace, W. R. & Co..
[56] US 4421940 (1982); 4431842 (1982), Dow Chemical.
[57] Hass, H. B., Shechter, H., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 817 (1947).
[58] 叶达恩，《天然气化工技术资料》，226页，西南化工研究院，四川，1984年。
[59] Noble, P. Jr., Borgardt, F. G., Reed, W. L., *Chem. Rev.*, **64**, 7 (1964).
[60] US 4431842 (Feb. 14, 1984), Hayes, W. V..
[61] US 4517392 (May 14, 1985), Wang, Shu-Chieh, P..
[62] US 4469904 (Sep. 4, 1984), Wang, Shu-Chieh, P..
[63] US 4476336 (Oct. 9, 1984), Sherwin, M. B..
[64] 肖增禄，天然气化工，**17** (2), 45 (1992)。
[65] Cook, D., Pierce, C., McBee, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1), 83 (1954).
[66] Kaplan, R. B., Shechter, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3535 (1961).
[67] US 2997504 (Aug. 22, 1961), Shechter, H., Kaplan, R. B..
[68] Grablel, C., Bisgrove, D., Clapp, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (5), 1293 (1955).
[69] Wright, C., Levering, D., *Tetrahedron*, **19** (1), 3 (1963).
[70] Wassink, C. J., Allen, J. T., "Nitro Compounds, Organic", in Snell, F. D., Ettre, L. S. (eds), "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 16, p. 412～448, John Wiley & Sons, Inc., (1972).
[71] "Nitropropane, Nitroethane and Nitromethane, Hygienic Guide Series", American Industrial Hygiene Association, Akron, Ohio, 1978.
[72] 同[68]。
[73] "The Storage and Handling of Nitropropane Solvents, NP Tech. Data Sheet No. 20", Internatonal Minerals & Chemical Corp., Des Plaines, Ill., 1976.
[74] "Nitromethane, Industrial Data Sheet, National Safety Council", Chicago, Ill. 1981.
[75] Treon, J. F., Dutra, F. R., *A. M. A. Arch. Ind. Hyg. Occup. Med.*, 552 (1952).
[76] Lewis, T. R., Ulrich, C. E., Busey, W. M., *J. Environ. Pathol. Toxicol.*, **2**, 233 (1979).
[77] Griffin, T. B., Coulston, F., Stein, A. A., *Ecctoxicol. Environ. Saf.*, **4**, 267 (1980).
[78] Dequidt, J., Vasseur, P., Potencier, J., *Bull. Soc. Pharm. Lille*, **83**, 131, 137 (1972).
[79] General Industry Safety and Health Standards in Occupational Safety and Health Act (OSHA), 29 CFR 1910. 1000, 1989.
[80] "Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1986～1987", American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
[81] Bingham, E., Robbins, A., "Health…2 NP…", *DHHS (NIOSH) Publ. (U. S.)*, (Oct.), 80-142 (1980).
[82] 29 CFR 1910. 1000, Occupational Safety and Health Administration, U. S. Department of Labor, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1980.
[83] 朱世永，重庆化工，(1), 52 (1981)。
[84] 叶达恩，化工时刊，(6), 3 (1994)。
[85] "Benefit by Using the Nitropropane Solvents, NP tech. Bulletin No. 43", International Minerals & Chemical Corp., Des Plaines, Ill., 1976.
[86] US 3345389 (Oct. 3, 1967), Zilch, K. T..
[87] US 3244762 (April 5, 1966), Mckinnis, A. C..
[88] US 3255572 (June 14, 1966), Miller, L. N., Holbrook, O. C., Woertz, B. B..
[89] Forbes, W. F., Sullivan, P. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2862 (1966).
[90] Schmerling, L., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2072 (1948).
[91] US 2848344 (Aug. 19, 1958), Brown, M. H..
[92] US 2325064 (July, 27, 1943), Lawrence, R. W..
[93] BG 624797 (May 14, 1963), Royer, T. W., Brower, J. S..
[94] GB 824533 (Dec. 2, 1959), Egly, R. S..
[95] BG 627768 (July 30, 1963) (Aerojet-General Corp.).
[96] US 3239395 (March 8, 1966), Laurence, E. A..
[97] Egly, R. S., Starkman, E. S., "Nitroparaffin Fuels" in McKetta, J. J., Jr. (ed.), "Advances in Petroleum Chemistry and Refining", vol. 10, pp. 408～454, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965.
[98] Albright, R. E., Nelson, F. L., Raymond, L., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 929 (1949).
[99] US 3078209 (Feb. 19, 1963), Willard, J. R., Maitlen, E. G..
[100] US 4001323 (1975), Felder, E., Vitale, R. S., Piter, D. E. (Savac, A. G.)
[101] US 4375547 (1980), (Eli Lilly and Co.).
[102] GB 1565966 (1976), (Allen and Hansbury Ltd.).
[103] US 4128658 (1977), (Allen and Hansbury Ltd.).
[104] FR 2019350 (1969), (Etudes Scientifiques et Industrielie).
[105] US 2868818 (1959), (Merck and Co. Inc.).
[106] US 3158648 (1964), (Merck and Co. Inc.).
[107] Wikinson, R. G., Shepherd, R. G., Thonmas, J.

P., Baughn, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2212 (1961).
[108] DE 3421252 (1984), (Bristol Myers Co.).
[109] Frump, J. A., *Chem. Rev.*, **71** (5), 483 (1971).
[110] Hamel, E. et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.*, Dev., **1** (2), 108 (1962).
[111] US 3598690 (1967), Uniroyal Inc..
[112] 南化公司研究院,《空间位阻胺脱碳技术》(内部资料), 1990 年。

基本参考文献

1. C.C. 诺维科夫等著, 张厚生、宁扬锁译,《脂肪族和脂环族硝基化合物化学》, 1 页, 国防工业出版社, 北京, 1984 年。
2. 叶达恩,"脂肪族硝基化合物", 载于《有机化工原料大全》(魏文德主编), 第三卷, 1 页, 化学工业出版社, 北京, 1990 年。

xiaosuan

硝 酸 Nitric Acid

江 清 中国五环化学工程总公司

1. **概述** …… 1105
2. **性质** …… 1106
2.1. 物理性质 …… 1106
2.2. 化学性质 …… 1107
3. **氮氧化物** …… 1107
3.1. 一氧化二氮 …… 1107
3.2. 一氧化氮 …… 1107
3.3. 二氧化氮 …… 1107
3.4. 四氧化二氮 …… 1107
3.5. 三氧化二氮 …… 1107
3.6. 五氧化二氮 …… 1108
4. **生产方法** …… 1108
4.1. 原理 …… 1108
4.1.1. 氨催化氧化 …… 1108
4.1.2. 一氧化氮氧化 …… 1108
4.1.3. 氮氧化物的吸收 …… 1108
4.2. 稀硝酸的生产 …… 1108
4.2.1. 综合法 …… 1108
4.2.2. 中压法 …… 1109
4.2.3. 高压法 …… 1109
4.2.4. 双加压法 …… 1110
4.3. 浓硝酸的生产 …… 1110
4.3.1. 直接合成法 …… 1110
4.3.2. 间接生产法 …… 1111
4.4. 尾气的治理 …… 1112
5. **经济概况** …… 1112
6. **产品标准和分析方法** …… 1112
7. **毒性、安全和贮运** …… 1113
8. **用途** …… 1113
参考文献 …… 1113

1. 概 述

硝酸 [7697-37-2] HNO_3，分子量63.01，为无色液体，有刺激性气味，并有强腐蚀性。它是主要无机化工产品之一，是制造化肥、有机产品和半成品的重要原料，并广泛用于军事工业及其他化学制品。

早在8世纪，阿拉伯的原始文献中就记载着蒸馏"塞浦路斯硫酸盐、硝石及明矾"的混合物产生具有"高度溶解作用"的溶液，定名为Aqua fortis，后译为硝酸[1]。17世纪中叶，格劳伯（Glauber）采用浓硫酸与智利硝石作用，通过蒸馏制造发烟硝酸[2]。1784年Cavendish提出在潮湿的空气中，通过电火花作用直接生成氮氧化物，再加工成硝酸；1816年Gay-Lusac和Berthollet最后确定硝酸的成分[1]。世界上首座电弧法生产硝酸的工厂，于1905年在挪威的Notodden投入生产，由于经济原因1930年停产[3]。尔后，美国Deshen开发等离子体技术，使氧与氮反应生成氧化氮，制取硝酸[4]，仍未实现工业化。

1824年，Henry试验证明，氨通过海绵状的铂，在高温下能与氧反应生成氮的氧化物。1908年德国人首先建成氨与空气在氧化炉内通过卷成螺旋状的铂催化剂，规模为3t/d硝酸（53%）的工厂[1]；与此同时，Kaiser提出采用铂网为催化剂，将硝酸生产技术推向新的阶段[5]。1913年Haber法合成氨生产问世，原料氨充足，从此氨氧化法成为世界上生产硝酸的主要方法。

早期硝酸生产用耐酸石头砌的吸收塔，故常压操作，随着冶金工业的发展，美国杜邦（DuPont）公司于1920年首先建成0.81MPa的高压法硝酸生产装置。与此同时，Fauser-Montedison建成规模为50t/d（100%计）的综合法硝酸装置，1959年法国Grande Paroisse公司，在Lill建成第一个规模为160t/a的双加压硝酸装置[3]。

20世纪30年代，Bamag公司将液体四氧化二氮与一定比例的水混合，在高压釜中于5.1MPa绝对压力下直接合成浓硝酸，尔后各种流程相继开发。

中国第一套硝酸装置于1935年在上海天利氮气制

品厂投产，其生产规模为7t/d，1958年建成综合法装置，1968年建成中压法装置，1976年又引进了大型双加压法生产技术。浓硝酸生产，早期为单一的硫酸浓缩法，1954年建成直接合成法装置，1966年建成硝酸镁浓缩法装置[6]。

当前各国硝酸生产的发展趋势，随着合成氨和硝酸磷肥生产装置的大型化而采用大机组，提高系统压力，提高产品浓度，降低原材料及能量的消耗，降低尾气排放浓度，以减少对大气的污染[7,8]。

2. 性 质

2.1. 物理性质

纯硝酸是无色的液体，在室温下能分解出二氧化氮，并溶于硝酸中而呈黄色，当在-41℃（冰点）时，呈白色晶体。

硝酸可按任何比例溶解于水，成为硝酸水溶液，其结晶温度取决于硝酸的浓度。HNO_3-H_2O系统结晶曲线见图1[9]。图中曲线显示有两个最高点即 18℃（53.8% HNO_3），-38℃（77.5%HNO_3）和三个最低点-43℃（32.7%HNO_3），-42℃（70.5%HNO_3），-66.3℃（89.95%HNO_3）。

硝酸溶液的沸点随硝酸含量的增加而增加，当硝酸的浓度为68.4%时，其沸点达最高121.9℃，然后又重新降低。硝酸溶液的密度随浓度的升高而增加，而比热容则随浓度的升高而减小。其物理特性如表1所示。

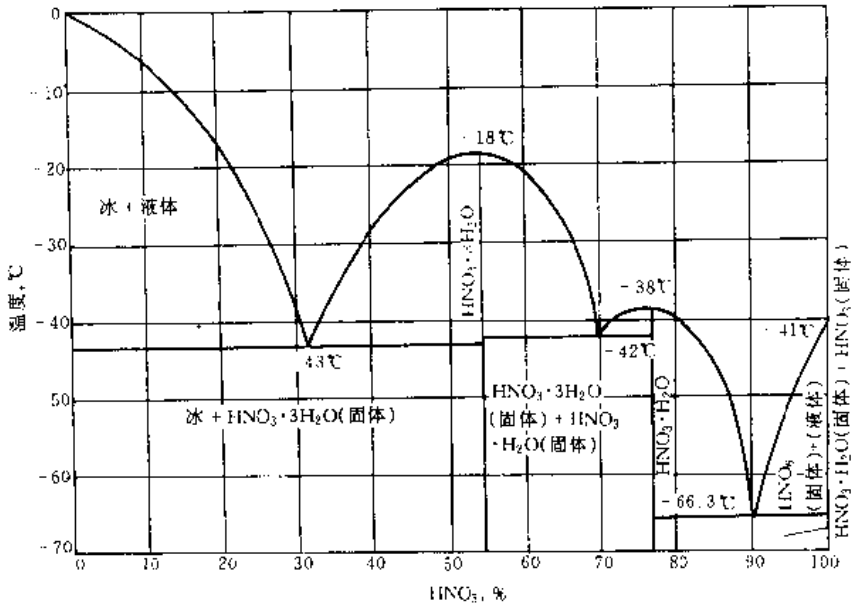


图1 HNO_3-H_2O系统结晶曲线图

表1 硝酸溶液的物理特性[10~13]

HNO_3,%（重量）	密度（20℃） kg/L	冰点 ℃	沸点 ℃	比热容（20℃） kg/(kg·K)	蒸气分压		粘度（20℃） $\times10^{-3}$Pa·s	热导率（20℃） W/(m·K)	表面张力 $\times10^{-3}$ N/m	电导率（30℃） $\times10^2$S/m
					HNO_3	H_2O				
0.00	0.99823	0	100.0	4.187		2333	1.0	0.61	72.6	0
10.0	1.0543	-7	101.2	3.726		2266	1.1	0.57	72.5	3.5
20.0	1.1150	-17	103.4	3.391		2026	1.2	0.54	71.9	5.5
30.0	1.1800	-36	107.0	3.182		1760	1.4	0.50	70.0	6.0
40.0	1.2463	-30	112.0	3.014		1440	1.6	0.47	67.7	5.7
50	1.3100	-20	116.4	2.847	27	1053	1.9	0.43	65.5	5.8
60	1.3667	-22	120.4	2.638	120	653	2.0	0.40	62.5	3.5
70	1.4134	-41	121.6	2.428	387	347	2.0	0.36	59.1	2.7
80	1.4521	39	116.6	2.219	1400	120	1.9	0.35	54.8	1.5
90	1.4826	-60	102.0	1.968	3600	27	1.4	0.31	49.1	0.4(0℃)
100	1.5129	-42	88.0	1.758	6000	0	0.9	0.28	41.0	0.4(0℃)

2.2. 化学性质

硝酸是强氧化剂，性质很活泼，容易和其他物质起化学反应。与碱类物质作用时，生成盐和水；与氨反应则生成硝酸铵。硝酸的氧化性与浓度有关，在浓硝酸中，氧化性占主要作用，而浓硝酸用水稀释后，氧化性随之减弱，酸性则更显著。除金、铂、钽、铑、铱外，浓硝酸几乎可将所有的金属氧化，非金属如硫黄、硒、磷等亦能被硝酸氧化。

纯硝酸静置时，在光或热的作用下，会分解成二氧化氮和氧气，用水稀释后，分解作用显著降低，稀硝酸蒸馏时，不会产生分解现象。

3体积浓盐酸与1体积浓硝酸混合，可以形成化学性能特别的“王水”，它能溶解所有的金属。

硝酸能腐蚀金属，腐蚀程度与硝酸浓度、温度有关。

3. 氮氧化物

3.1. 一氧化二氮

一氧化二氮，N_2O，分子量44.01。是无色、有甜味的气体。不被空气中氧所氧化。液体的一氧化二氮无色、透明、易流动，固态则为无色针形结晶。

在标准状态下，一氧化二氮气体的密度为0.45kg/L，临界温度36.5℃，临界压力7.17MPa[14]，沸点−90.7℃，冰点−102.3℃[15]。一氧化二氮能溶于水，但不能与水作用。能助燃，是一种氧化剂。它有麻醉作用，人如吸入能形成醉态，有“笑气”之称。当超过560℃时，能迅速分解为氮与氧[16]。

3.2. 一氧化氮

一氧化氮，NO，分子量30.01。是无色气体，易与氧化合，但温度高于670℃时则不能，在常温时与氧混合能生成黄色的二氧化氮气体。一氧化氮与二氧化氮在常温下相遇，即生成三氧化二氮。一氧化氮能将硝酸分解，它本身被氧化为二氧化氮，其反应如下：

$$2HNO_3+NO \rightleftharpoons 3NO_2+H_2O \quad \Delta H=-73.22kJ/mol$$

它是放热反应，温度降低，反应速度加快。它在水中溶解度甚微，在硝酸水溶液中溶解度较大，并随硝酸浓度提高而加大。

在标准状态下，一氧化氮气体密度为1.340kg/m³，在常压下当温度低达−151.4℃时，即冷凝成无色液体，临界温度为−94℃，临界压力为6.47MPa，沸点−151.2℃，冰点−161℃[17]。当−156℃时，液体密度为1.277kg/L，−153℃时其动力粘度为843.6×10^{5} Pa·s[18]。

3.3. 二氧化氮

二氧化氮，NO_2，分子量46.01，红棕色气体，有毒，有刺激性气味。其特点是在气相状态下有叠合作用，生成四氧化二氮，并为可逆反应：

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \quad \Delta H=-56.900kJ/mol$$

降低温度，提高压力，反应向四氧化二氮方向进行。

二氧化氮与四氧化二氮在一起，总是呈平衡状态，其平衡浓度依温度而定，如表2所示。

表2 NO_2与N_2O_4的平衡浓度[19]

温度，℃	状 态	平衡浓度	
		$[NO_2]$	$[N_2O_4]$
−11.2	固 态	0	100
−11.2	液 态	0.01	99.99
21.15	液 态	0.1	99.90
21.15	气 态	15.9	84.10
135	气 态	99.0	1.00

二氧化氮在温度高于600℃时，能分解为一氧化氮和氧气。二氧化氮与水反应，生成硝酸和一氧化氮；与碳酸钠反应，生成硝酸钠和亚硝酸钠[20]；与浓硫酸反应生成亚硝酸基硫酸。

$$2NO_2+H_2SO_4 \longrightarrow H(NO)SO_4+HNO_3 \quad \Delta H=-47.7kJ/mol$$

3.4. 四氧化二氮

四氧化二氮，N_2O_4，分子量92.011，它是由NO_2叠合而成，气态、固态和纯液态均为无色。随着温度的升高，二氧化氮增多，颜色变深，从褐色到赤红色。在大气压力下将其冷至21.15℃时，即冷凝成密黄色液体，达10℃时变成淡黄色，再冷到−11.2℃时，则变为无色晶体。

液态四氧化二氮的密度(−10℃)为1.5124kg/L，而固态在−79℃时为1.896kg/L[21]，液相比热容在−10～+20℃之间为1.38kJ/(kg·℃)[22]，临界温度为158℃，临界压力为10MPa[23]。

3.5. 三氧化二氮

三氧化二氮，N_2O_3，分子量76.01，是红棕色有毒气体。在氨氧化法生产硝酸的过程中，首先生成一氧化氮，随着一氧化氮的不断氧化，除生成二氧化氮和四氧化二氮外，同时也生成三氧化二氮：

$$NO+NO_2 \longrightarrow N_2O_3 \quad \Delta H=-40.17kJ/mol$$

温度降低，压力升高，更有利于生成N_2O_3，它在常温下不稳定。当温度为3.5℃时，即冷凝为蓝色的液体，并迅速分解为一氧化氮和二氧化氮。当温度为−27℃时，三氧

体二氮为深蓝色液体，温度达－103℃，变为蓝色结晶。三氧化二氮的临界温度－125℃，当－195℃时固体密度1.782kg/L，－20℃时液体的密度1.476kg/L[24]。

3.6. 五氧化二氮

五氧化二氮，N_2O_5，分子量108.01，它是无色结晶，是一种不稳定的化合物，结晶仅在0℃以下才稳定，是强氧化剂。

4. 生产方法

4.1. 原 理

目前工业上制取硝酸，均采用氨催化氧化成一氧化氮，进一步氧化成二氧化氮，然后用水吸收生成硝酸，其总反应式为：

$$NH_3(g)+2O_2+1.332H_2O(l)=\!=\!=HNO_3(l)+2.332H_2O(l)$$
$$\Delta H=-434.66kJ/mol \quad HNO_3(60\%)$$

4.1.1. 氨催化氧化

氨与氧的催化反应过程中，因催化剂性能、反应温度、压力等条件的不同，可能发生不同的反应：

$$4NH_3+5O_2=\!=\!=4NO+6H_2O \quad \Delta H=-904kJ/mol$$

在工业生产中，约97%原料氨转化为一氧化氮，此外，还可能产生下列副反应：

$$2NH_3+2O_2=\!=\!=N_2O+3H_2O \quad \Delta H=-1105kJ/mol$$
$$4NH_3+3O_2=\!=\!=2N_2+6H_2O \quad \Delta H=-1268kJ/mol$$
$$2NH_3=\!=\!=N_2+3H_2 \quad \Delta H=91.4kJ/mol$$
$$2NO=\!=\!=N_2+O_2 \quad \Delta H=-180.6kJ/mol$$
$$4NH_3+6NO=\!=\!=5N_2+6H_2O \quad \Delta H=-1810.8kJ/mol$$

在制取硝酸时应尽量避免副反应，关键是选择性能良好的催化剂[25]，控制反应温度、气体成分、气体流速等。许多学者从平衡常数、反应动力学等方面进行了大量的研究[26~28]。

4.1.2. 一氧化氮氧化

氨催化氧化后的一氧化氮，继续氧化便得高价氮氧化物：

$$2NO+O_2=\!=\!=2NO_2 \quad \Delta H=-114.0kJ/mol$$
$$2NO_2=\!=\!=N_2O_4 \quad \Delta H=-58.08kJ/mol$$
$$NO+NO_2=\!=\!=N_2O_3 \quad \Delta H=-40.17kJ/mol$$

上述反应均为放热反应，并伴随有体积减少的特征，因而降低温度，提高压力有利于反应向右进行，并能缩短氧化时间[29]。一氧化氮氧化为二氧化氮的化学平衡与反应中的温度、压力、组分等条件有关，当条件改变，平衡随之改变[30]。

4.1.3. 氮氧化物的吸收

氮氧化物与水反应生成硝酸，有许多反应式，而下式最具有代表性：

$$3NO_2+H_2O=\!=\!=2HNO_3(l)+NO(g)$$
$$\Delta H=-135.6kJ/mol$$

被水吸收的二氧化氮，只有2/3生成硝酸，其余又形成一氧化氮，它又重新被氧化成二氧化氮，再与水反应，关于吸收的化学平衡及其常数，参考文献[31,32]已有阐述。

4.2. 稀硝酸的生产

4.2.1. 综合法

综合法稀硝酸生产工艺，是在常压法与加压法基础上演变发展的，20世纪40年代不少国家已拥有这种技

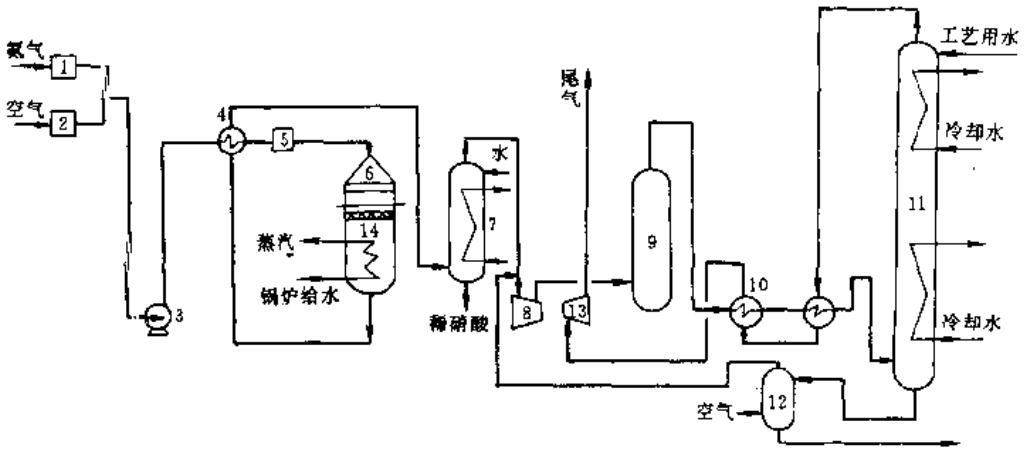


图2 综合法硝酸生产示意流程

1—氨过滤器；2—空气过滤器；3—混合气鼓风机；4—混合气预热器；5—过滤器；6—氧化炉；7—气体冷却洗涤器；8—透平压缩机；9—氧化器；10—尾气预热器；11—吸收塔；12—漂白塔；13—尾气透平；14—废热锅炉

术，法国 Ugine Kuhlmann 综合法稀硝酸生产装置是在常压下氧化，0.41MPa 压力下吸收[33]，而 Stamicarbon 流程中，氧化是略带负压的条件下操作，吸收则采用带有格板的填料塔，在 0.3～0.45MPa 压力下进行。中国在 50 年代末建成综合法装置。图 2 为中国的综合法硝酸生产示意流程。在硝酸生产中，一般工艺要求，进入氨氧化系统的气体，其杂质含量愈低愈好，因杂质会削弱催化剂活性，所以氨气必须过滤，以除掉其中的油、铁屑等机械物质。过滤后的空气与氨气经比例调节、计量后用鼓风机混合、加压，预热到 90℃进氧化炉，炉中装有 92%Pt、3.6%Rh、4%Pd 三元合金网，炉温控制在约 780℃，其下部为直流式废热锅炉，它将反应气体的显热加热盘管内的热水，使之形成过热蒸汽外输，出废热锅炉的氧化氮气体，经洗涤铵盐，冷却后进透平压缩机，出口为 0.35MPa 进入吸收塔，自下而上通过筛孔与筛板上液体接触反应，生成硝酸。尾气经回收能量后放空。

4.2.2. 中压法

中压法硝酸工艺流程始于 30 年代，荷兰、意大利、德国等都有生产装置。

中国于 60 年代建成这种装置，其规模为 270t/d。图 3 为中国的中压法硝酸生产示意流程。工艺过程为生产用的空气先经过滤器，除去悬浮杂质后进入空气透平压缩机，二段出口压力为 0.46MPa，温度约 220℃与过滤后氨气混合进入氧化炉，炉上部设有分布器，使气体分布均匀，炉中装 8 层铂网，反应温度约 850℃，氧化炉下端接废热锅炉，副产过热蒸汽作为动力，从废热锅炉出来的气体温度约 200℃，经尾气预热器与快速冷却器冷却到 55℃，进入第一吸收塔的氧化段。吸收塔为两个串联的筛板塔，漂白塔、氧化塔与第一吸收塔组合成一整体，液氨借助氧化段一氧化氮氧化为二氧化氮的反应热得以气化，而氮氧化物气体则被冷却到 40℃左右进入第一吸收塔，未被吸收的氧化氮气体进入第二吸收塔继续吸收，成品酸浓度为 56%左右。为满足环境保护要求，出塔尾气用氨催化还原法治理，使 NO_x 含量降至约 200×10^{-6}。

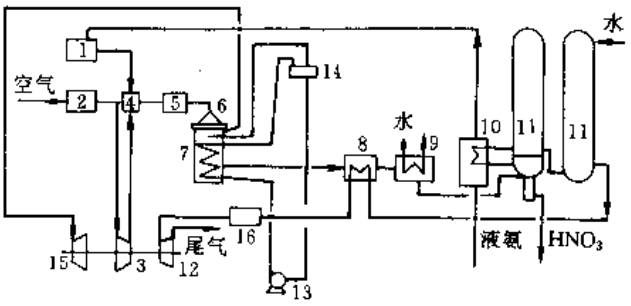


图 3　中压法硝酸生产示意流程

1—氨过滤器；2—空气过滤器；3—空气压缩机；4—混合器；5—过滤器；6—氧化炉；7—废热锅炉；8—尾气预热器；9—快速冷却器；10—氮氧化物冷却器；11—第一、二吸收塔；12—尾气透平；13—给水泵；14—汽水分离器；15—蒸汽透平；16—尾气转化器

其他公司中压法稀硝酸工艺流程，如 Stamicarbon、Bamag、Montedison[33,34]等与中国中压法硝酸生产工艺流程相近似。

4.2.3. 高压法

高压法稀硝酸生产为氨氧化与酸吸收均在 0.71～1.22MPa 压力下操作，基本工艺流程与中压法相似。美国杜邦公司早在 1920 年就建成世界上第一个高压法生产稀硝酸装置，尔后各公司在此基础上进行开发，成为不

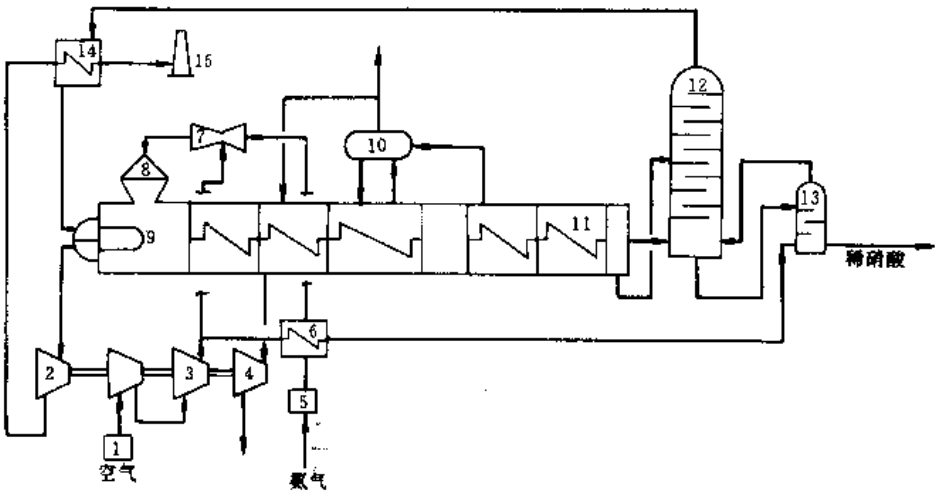


图 4　高压法硝酸生产示意流程

1—空气过滤器；2—膨胀透平；3—压缩机；4—蒸汽透平；5—氨过滤器；6—氨过热器；7—文氏管；8—氧化炉；9—废热锅炉与换热器组；10—蒸汽包；11—冷却冷凝器；12—吸收塔；13—漂白塔；14—尾气过热器；15—排气筒

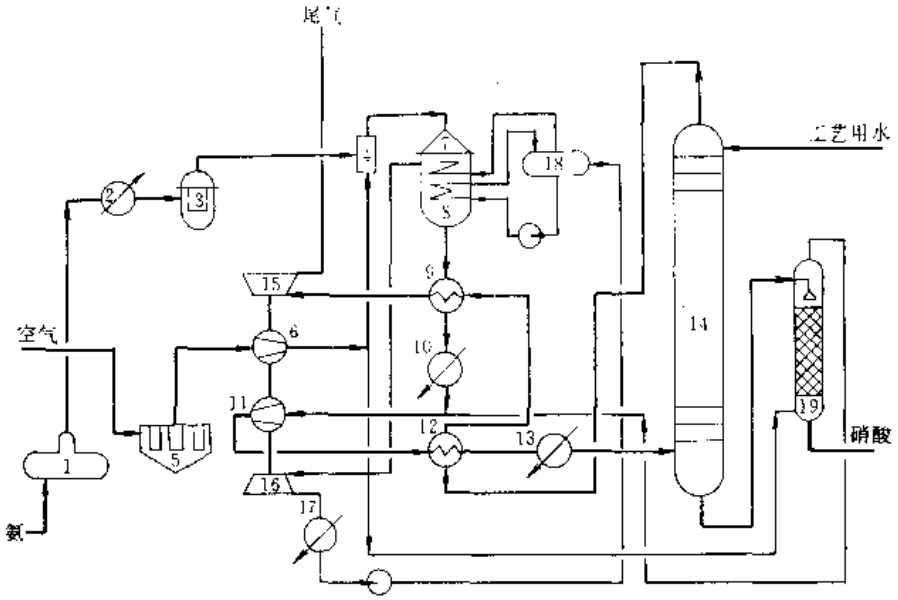


图5 Uhde公司双加压法流程

1—氨蒸发器；2—氨过热器；3—氨过滤器；4—混合器；5—空气过滤器；6—空气压缩机；7—氧化炉；8—废热锅炉；9—尾气加热器；10—冷却冷凝器；11—NO_x压缩机；12—尾气加热器；13—冷却冷凝器；14—吸收塔；15—尾气膨胀透平；16—蒸汽透平；17—蒸汽透平冷凝器；18—蒸汽包；19—漂白塔

同公司的流程。图4为高压法硝酸生产示意流程。工艺过程为1.15MPa液氨经蒸发、过滤和过热与经过滤、压缩到1MPa的空气，按混合气氨含量约10.5%（体积）通过文氏管混合，混合气温度约180℃进入氧化炉和废热锅炉，产生高压、过热蒸汽为蒸汽透平动力，再经一组换热器回收热量后，氧化氮气体降到约115℃进水冷却冷凝器，使其降到低于50℃进吸收塔，尾气经回收能量后放空。吸收塔出口浓度为60%的HNO_3进漂白塔，通热空气解吸，成品酸由漂白塔排出。

高压法的工艺特点：氧化炉铂网充填多达20层左右，铂网温度高达920℃，当氨氧化气体通过多层铂网时，接触时间延长，副作用加剧，使氨氧化率仅为95%；因压力高达0.71～1.22MPa，氧化炉中气流冲击增加，线速度大，震动较大，铂网的机械损失随之增加[35]。然而高压法投资较少，各种损失可由减少设备投资得到补偿，直到目前，该法在美国仍占主导地位，现在比较常见的有Chemico流程、TVA流程、Du Pont流程、Weatherly流程和C&I/Girdler流程等[36,37]。

4.2.4. 双加压法

双加压为氨氧化为中压，酸吸收在高压下操作。1959年法国G. P. 公司首先开发双加压法稀硝酸工艺流程，尔后世界各公司相继开发，现已工业化的有法国G. P. 流程[38]、德国Uhde流程[39,40]、Bamag流程[41]、意大利Stamicarbon流程和前苏联AK-72型流程等[42]。图5为Uhde双加压流程。该装置为600t/d HNO_3（以100%计），产品浓度为60%，其氨氧化压力为0.525MPa、酸吸收压力为1.14MPa。中国于1979年建成规模为900t/d的双加压法稀硝酸生产装置，目前世界上最大的双加压硝酸装置为1977年投产的荷兰Sluiskil厂，它采用法国G. P. 流程，其能力为1250t/d硝酸。该装置使用两台直径为4.75m的氧化炉，在0.51MPa下并联操作，炉中充填5层铂-铑网催化剂，氨、空气混合后约270℃进氧化炉，反应温度为870℃，生成的氮氧化物直接进入炉体下部废热锅炉，再经尾气热交换装置，氧化氮气体被冷却到460℃，而尾气被加热到500℃，同时产生4.25MPa、400℃高压过热蒸汽作为蒸汽透平动力，氧化氮气体再经换热设备回收热量，继而用水冷却后，入氧化氮压缩机加压到1.11MPa，经尾气预热器换热，最后用水冷却到40℃入吸收塔，生产浓度为65%硝酸，出吸收塔尾气中NO_x含量为150～170cm³/m³，压力为0.97MPa，经预热到500℃，进入膨胀透平，出透平后尾气温度为210℃，再经低压锅炉回收热量后放空。

4.3. 浓硝酸的生产

目前工业上制取浓硝酸有两种方法：即直接合成浓硝酸和间接生产浓硝酸。

4.3.1. 直接合成法

由氨催化氧化到硝酸生成全过程，可用一个连续方程式来表达：

$$NH_3+2O_2 \longrightarrow NO+\frac{3}{2}H_2O+\frac{3}{4}O_2 \longrightarrow HNO_3+H_2O$$

每生成 1mol 的硝酸，就有 1mol 水生成，因此，要获得 98%浓硝酸，必须除去 2/3 氨氧化反应生成的水。

(1) 直接合成浓硝酸[43]　直接合成浓硝酸，是用液体四氧化二氮、水和氧气在较高压力、一定温度条件下反应而成，反应如下：

$$2N_2O_4(l)+2H_2O(l)+O_2(g)=\!=\!=4HNO_3(l)$$
$$\Delta H=-78.83kJ/mol$$

在整个工艺生产中，大部分是制取液体四氧化二氮的过程。

a. 除水与氧化　氨与空气在常压下氧化制取氮氧化物，迅速通过快速冷却器，使气体骤冷到露点，以除去多余的水分，并以 2%～3%的冷凝液形式排出，再进一步冷却与氧化，即用 98%HNO_3 与尚未氧化的一氧化氮作用，使之全部氧化成二氧化氮，反应如下：

$$NO+2HNO_3=\!=\!=3NO_2+H_2O$$

反应生成的水，将 98%HNO_3 稀释成约 75%HNO_3，供高压釜合成浓硝酸原料用。

b. 冷却与吸收　完全氧化了的氧化氮气体，进入发烟硝酸吸收塔，用－10℃的浓硝酸吸收成为含 NO_2 的发烟硝酸。

$$NO_2+HNO_3\xrightarrow{-10℃}HNO_3\cdot NO_2$$

c. 漂白与冷凝　利用发烟硝酸有遇热即分解成浓硝酸和纯二氧化氮的特性，将它送漂白塔加热分解，成品酸从塔下部流出，经冷却部分返系统循环使用，另一部分为成品。而塔顶逸出的氮氧化物，经冷却、冷凝，使其成为液体四氧化二氮。

$$2NO_2(g)=\!=\!=N_2O_4(l)$$

d. 浓硝酸的合成　浓硝酸生成是在操作压力为 5.1MPa、温度为 70～80℃的高压釜中进行。将液体四氧化二氮与水（主要为稀硝酸）按摩尔比 1∶1 配合，在混合罐中使之混合均匀，用高压泵将混合料送入高压釜中，同时通入纯氧，釜中原料混合物相互发生反应，生成浓度为 98%的 HNO_3，送漂白塔解吸成为合格的成品酸。

(2) 共沸蒸馏法　共沸蒸馏是用 68.4%共沸酸吸收 NO_2，生成 73%～74%的超共沸酸，在精馏塔内将浓硝酸蒸馏分离出来，塔下共沸酸再循环并浓缩。其具体步骤是：氨在常压下氧化，以减少冷凝酸中含酸量。加入二次空气后，氧化氮气体则压缩到中压，经冷却后二氧化氮气体进入第一吸收塔，塔底产物为 73%～74%HNO_3，送漂白塔内用一部分二次空气将 73%～74%HNO_3 中的二氧化氮解吸，再将超共沸酸预热送精馏塔，最后，98%HNO_3 蒸气自蒸馏塔顶部逸出，经冷凝，部分作为回流酸，剩余即为浓硝酸产品[44]。从第一吸收塔顶出来残余的二氧化氮气体，在第二吸收塔继续吸收，含有 NO_2 的硝酸进入解吸塔，解吸后的酸循环至吸收塔，尾气经回收能量后放空。

为满足工业需要，一些公司开发出以制取 87%以下的硝酸生产工艺，若需高浓度的硝酸，则送蒸馏塔内蒸馏[45～47]。

(3) 联产法[43,48]　联产法为稀硝酸与浓硝酸在一套装置内联合生产，其特点是将目前中压法稀硝酸生产技术与传统的直接合成法生产浓硝酸的工艺结合起来，其氨氧化部分的工艺流程与普通的中压法类似。氮氧化物气体在稀硝酸吸收塔下部先进行氧化，部分氧化氮在塔上部被吸收生成稀硝酸，其余部分仍充分氧化，然后进入浓硝酸吸收塔，二氧化氮被浓硝酸吸收，送漂白塔加热解吸、冷却、冷凝，制取四氧化二氮供浓硝酸合成之用。

4.3.2.　间接生产法

硝酸水溶液的浓度逐渐增大时，其沸点一开始亦随之增高，如浓度为 50%HNO_3 时，沸点为 116.4℃；浓度 68.4%时，沸点为 121.9℃；浓度达 90%时，沸点反而降至 102℃。当含 68.4%HNO_3 的混合物为恒沸混合物，即蒸气与液体中的 HNO_3 含量相同。若采用直接蒸馏法，硝酸浓度不会大于 68.4%，只有通过脱水剂来降低沸腾的稀硝酸上面水蒸气分压才能达到目的。因此由稀硝酸间接生产浓硝酸是借助于脱水剂，通过精馏取得，目前工业上采用的有浓硫酸法和硝酸镁法。

(1) 浓硫酸法浓缩硝酸[49]　早在 1935 年中国就用浓硫酸作脱水剂，即将稀硝酸与浓硫酸混合，经蒸馏制取浓度为 97%HNO_3，稀硫酸（72%H_2SO_4）供加工为硫酸铵用。在浓缩工艺过程中，硫酸浓度愈高或被加工的稀硝酸浓度愈高，浓硫酸的用量愈少[50]。因此，工业上为减少硫酸用量，先将稀硝酸浓缩到 60%[51]。

美国 Chemico NAC/SAC 流程[52]，是经计量的 60%HNO_3 和 93%H_2SO_4 送入填料脱水塔，热量由再沸器供给，将硝酸蒸出，气化的硝酸和呈平衡状态的少量水蒸气，从塔顶排出，经冷凝、冷却得 98%HNO_3 产品。72%H_2SO_4 从塔底部排出，进入第二填料塔经气提脱硝，然后在鼓式浓缩器内与炉气接触而再浓缩至 93%，供循环使用。硫酸法浓缩工艺设备，腐蚀严重，工业发达国家部分设备采用钽、钛等贵金属[53]。

(2) 硝酸镁法浓缩硝酸　将浓硝酸镁溶液加入到稀硝酸中，便立即吸收硝酸中的水分，经萃取蒸馏制取浓硝酸产品。

1965 年美国 Hercules Powder 公司，首先开发了工业规模的硝酸镁浓缩工艺技术[54,55]，尔后，又发展新一代的硝酸镁工艺流程[56]。中国于 1964 年用硝酸镁为脱水剂中间试验装置建成投产，很快取得成功。1966 年在大连将原硫酸法装置改为硝酸镁浓缩法，使生产操作条件和环境保护得到改善。该装置设有浓缩塔，塔的下部是

提馏段，上部为精馏段，塔内所需热量由塔底部加热器供给，约50%HNO_3与72%～74%$Mg(NO_3)_2$分别计量后，进混合分配器，流入提馏段顶部，混合液自上而下与加热蒸出的硝酸蒸气进行热交换，提馏段顶部出来的115～120℃含有约90%HNO_3蒸气进入精馏段，98%HNO_3蒸气从塔顶逸出，经冷凝、冷却后，一部分作回流液，另一部分为产品。塔底排出的$Mg(NO_3)_2$溶液浓度为68%，送蒸发器浓缩到72%～74%，返回系统循环使用。

4.4. 尾气的治理[57,58]

硝酸生产装置中排出的尾气，仍含一定量带黄色的氮氧化物，通常以NO_x表示之，它能造成污染，需加以治理。各国都规定了硝酸尾气中NO_x排放标准，美国、日本规定NO_x最大允许为200cm³/m³，法国规定为500cm³/m³[59]，中国《工业"三废"排放试行标准》GB J4—73是按每小时排放量与排气筒高度不同，而规定其排放值，新建的硝酸装置规定NO_x含量＜300cm³/m³。

a. 催化还原法　目前工业中有采用非选择性催化还原，以烃类为还原剂来降低系统尾气中NO_x含量。如天然气与尾气中NO_x进行反应：

$$CH_4+4NO=2N_2+CO_2+2H_2O$$

其过程为从吸收塔出来的尾气预热后与天然气相混合，经一段催化反应炉进废热锅炉移去部分热量，再进二段催化反应炉，经废热锅炉回收热量，再进尾气透平膨胀机回收能量放空[60]。德国巴斯夫公司（BASF）的V_2O_5/Al_2O_3催化剂，能代替贵金属钯与铂催化剂，出口残氨(10～20)cm³/m³，NO_x仅（50～150）cm³/m³[61]。

为了降低能源消耗，节约基建投资及减少操作费用，20世纪70年代以后开发的选择性催化还原，以氨为还原剂，因氨与NO_x的反应速度大于氨的氧化速度，当反应温度控制在210～270℃时，通过固定床上的催化剂发生反应[62]，使NO_x还原为氮气：

$$4NO+4NH_3+O_2=4N_2+6H_2O$$
$$6NO+4NH_3=5N_2+6H_2O$$
$$6NO_2+8NH_3=7N_2+12H_2O$$

若反应温度低于210℃，易生成亚硝酸铵，有可能引起爆炸，而高于270℃则氨氧化反应呈加快的趋势。中国大庆硝酸装置的尾气治理亦采用此法，其过程为由硝酸吸收塔顶排出的尾气，经除雾器、换热器加热后与经预热后的氨气混合，控制NH_3/NO_x比例为1.2～1.4之间，进入催化反应器，尾气通过膨胀透平回收能量放空。

b. 溶液吸收法　为降低硝酸装置生产过程中尾气NO_x的含量，可采用碱液吸收[63]，工业上通常采用氢氧化钠或碳酸钠溶液治理尾气，并得到硝酸钠与亚硝酸钠副产品：

$$2NO_2+2NaOH=NaNO_2+NaNO_3+H_2O$$
$$NO+NO_2+2NaOH=2NaNO_2+H_2O$$

此外，亦有采用氨水吸收[64]、碱性高锰酸钾溶液吸收[65]、尿素溶液吸收[66]等；而法国G.P.公司采用强化吸收[67]，实质上是提高吸收压力，增加吸收塔塔板块数来强化吸收，使出吸收塔尾气不经其他治理直接达到200cm³/m³。

c. 固体吸附法　硝酸尾气治理，可用分子筛、硅胶[68]、活性炭及离子交换树脂等固体物质作吸附剂，NO_x以硝酸形式回收，但再生周期短、系统阻力大、操作费用高，大型硝酸装置中采用较少。

5. 经济概况

硝酸是无机、有机、军工原料，世界工业发达国家硝酸生产能力发展较快，特别是20世纪70年代兴建、投产装置较多，表3为1982～1991年世界硝酸的产量[69]。

表3　1982～1991年世界硝酸产量，kt/a

年份	世界总计	美国	日本	联邦德国	意大利	加拿大
1982	24943	6881	520	2286	1000	977
1983	25194	6621	540	2623	1039	855
1984	27298	7256	560	2854	1099	1100
1985	27256	7165	567	2887	1169	1128
1986	26315	5956	552	2817	1091	1024
1987	28056	6447	573	2641	1179	900
1988	27175	7164	618	2314	1171	910
1989		7233	643	2184	1106	1020
1990		7037	697	1881	1041	965
1991		6833	712	1342	983	912

中国硝酸的产量，随着国民经济的发展而同步增长，表4为中国1982～1991年浓硝酸产量[70]。

表4　1982～1991年中国浓硝酸产量，kt/a

年份	产量	年份	产量
1982	246.1	1987	290.2
1983	255.9	1988	302.1
1984	257.7	1989	402.1
1985	273.9	1990	318.0
1986	275.3	1991	343.4

6. 产品标准和分析方法

硝酸应用面广，国际标准化组织（ISO）已制定了化学分析试剂国际标准（见表5），中国亦制定了化学试剂标准（见表6），中国浓硝酸标准见表7。

美国化学学会（ACS）规定试剂级硝酸浓度应为

69%～71%（重量），无色、不含悬浮物，并严格限制了氯离子、硫酸根离子、砷、重金属和铁的最大含量。美国国防部标准 MS 26047 对用于照相制版和金属酸洗及一般化学工业品级，规定硝酸最低含量为 61%，Cl^-（以 HCl 计），不超过 0.5%，或残余酸（以 H_2SO_4 计）不超过 0.5%[72]。

表 5　化学分析试剂用硝酸的国际标准[71]

指标名称		数值
含量(HNO_3)，%	≥	65
氯化物(Cl^-)，%	≤	0.00005
硫酸盐(SO_4^{2-})，%	≤	0.0002
砷(As)，%	≤	0.000001
铜(Cu)，%	≤	0.00001
铁(Fe)，%	≤	0.00002
铅(Pb)，%	≤	0.00001
硫酸盐灰分，%	≤	0.001

表 6　中国化学试剂用硝酸标准（GB 626-89）

指标名称		优级纯	分析纯	化学纯
HNO_3 含量，%		65～68	65～68	65～68
密度，g/cm^3		1.4	1.4	1.4
灼烧残渣（以硫酸盐计），%	≤	0.0005	0.001	0.002
硫酸盐（SO_4^{2-}），%	≤	0.0001	0.0002	0.001
氯化物（Cl^-），%	≤	0.00005	0.00005	0.0002
重金属（以 Pb 计），%	≤	0.000005	0.00001	0.00005
铁（Fe），%	≤	0.00002	0.00003	0.0001
砷（As），%	≤	0.000001	0.000001	0.000005
铜（Cu），%	≤	0.000005	0.00001	0.00005

表 7　中国浓硝酸标准（GB 337—84）

指标名称		一级品	二级品
硝酸（HNO_3）含量，%	≥	98.2	97.2
亚硝酸（HNO_2）含量，%	≤	0.15	0.20
硫酸（H_2SO_4）含量，%	≤	0.08	0.10
灼烧残渣含量，%	≤	0.02	0.04

注：硫酸含量的控制，仅限于硫酸浓缩法制得的浓硝酸。

产品分析一般用普通化学分析法加以分析测试。中国国家标准规定：硝酸的定量分析按 GB 4147.1-84；亚硝酸含量按 GB 4147.2—84；硫酸含量按 GB 4147.3—84；灼烧残渣含量按 GB 4147.4—84 进行。

7. 毒性、安全和贮运

硝酸对人体皮肤会引起严重的烧伤，溅入眼睛尤其危险，氮氧化物和硝酸蒸气低浓度时会引起呼吸道粘膜刺激症状，如咳嗽等。高浓度时，引起头痛、强烈咳嗽、胸闷、严重者出现肺气肿。因此，工作场所空气中 NO_2 允许浓度，中国和前苏联规定为 0.085mg/m³、美国为 0.1mg/m³[73]，德国为 0.08mg/m³[74]。

尽管硝酸不燃烧，但它是强氧化剂，与金属粉末，有机物质等发生反应而引起燃烧或爆炸的危险[75]。

工厂为了保持硝酸生产的连续进行，并随时向外提供商品酸，在厂区需设室内式或半露天式酸库，以防烈日暴晒，宜单层建筑，不宜设在地下室，地面应耐酸腐蚀，电气设备、电线等应有耐酸防腐措施。稀硝酸容器为不锈钢材质，浓硝酸为铝质的。硝酸的运输包装标志，GB 190—90 有规定。

不慎被浓硝酸灼伤皮肤应立即用大量水或小苏打水清洗，并送医院。

8. 用途

（1）制造化肥　硝酸大部分用于生产硝酸铵和硝酸磷肥（见铵化合物；复混肥料）。

（2）制造硝酸盐　硝酸可用于制造金属硝酸盐，如：硝酸钠、硝酸镁、硝酸锂、硝酸铷等。硝酸锂熔点 264℃，分解温度为 600 ℃，用于热交换载体[76]。硝酸铷是制备丁二烯的催化剂。

（3）有机合成原料　浓硝酸可将苯、蒽、萘和其他芳香族化合物进行硝化制取有机原料。如硝酸和硫酸的混酸（工业上常用由 30%HNO_3、60%H_2SO_4 和 10%H_2O 组成的混酸）与苯反应，生成硝基苯[77,78]，再加氢生成苯胺，它是合成染料、医药、农药的中间体。

（4）制造草酸　以农作物废料如玉米芯、甘蔗渣、谷壳、花生壳等为原料与硝酸反应，制取草酸[79,80]，硝酸与丙烯或乙烯、乙二醇作用也可制取草酸[81,82]。

（5）军火工业　硝酸除用于制造 TNT 炸药外，还用它精制提取核原料。钚是重要的核燃料，在精制过程中，先将钚转化成 $Pu(NO_3)_4$ 溶液，再萃取分离[83]。

（6）合成香料　硝酸与二甲苯反应制得二甲苯麝香（muskxylene），它具有柔和的麝香气味，广泛用于调配化妆品、皂用及室内香用香料[84]。

此外，硝酸还用于化学试剂及有色金属酸洗等。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 15, p. 853, 1987.

[2] "Fertilizer Manual", p. 91, United Nations, New York, 1980.

[3] Draka, G., *British Chemical Engineering*, **8** (1), 12～20 (1963).

[4] *Nitrogen*, **201**, 37～39 (1993).

[5] 清浦雷作，堀省一郎，"工業化学全書，硫酸・硝酸・盐酸"，p. 133，日刊工業新聞社，1961.

[6] 《化肥工业大全》编辑委员会编，《化肥工业大全》，275页，化学工业出版社，北京，1988年。
[7] Roudier, L. et al., "Fertilizer Nitrogen 4th International Confernce on Fertilizer Technology", part I. pp. 561～569, London, 1981.
[8] Dittmar, H., *Nitrogen*, **152**, 124～129 (1984).
[9] 同 [6]，276页。
[10] [美] R. H. Perry 著，天振东等译，《化学工程手册·上卷》，第六版，3-112页，化学工业出版社，北京，1992年。
[11] Атрошенко, В. И. и., Каргин, С. И., "ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТНОЙ Кислоты", стр. 161, 127, Госхимиздат Москва, 1962.
[12] 《氮肥工艺设计手册·理化数据》，242，250，633页，石油化学工业出版社，北京，1977年。
[13] 同 [1], p. 855.
[14] 同 [10]，3-157页。
[15] Bailar, J. C. et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 2, pp. 3～22, Pergamon Press New york, 1973.
[16] McGraw-Hill，戴安邦、方景礼等译，《科学技术百科全书》，第七卷，48页，科学出版社，北京，1980年。
[17] 同 [10]，3-22页。
[18] 同 [15], p. 329.
[19] 同 [15], p. 340.
[20] Atnospheric Emissions from Nitric Acid Manufacturing Processes, Public Health Service Publication, No. 999—AP—27, 1966.
[21] В. И. 阿托罗先科、С. И. 卡尔金菲，周家骝译，《硝酸工学》，94页，商务印书馆，北京，1954年。
[22] Honti, G. D., "The Nitrogen Industry", part I, pp. 371～378, Akademiai Kiado Budapest, 1976.
[23] 同 [10]，3-155～3-157页。
[24] 同 [6]，280页。
[25] *Nitrogen*, **183**, 27～32 (1990).
[26] Oele, A. P., *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 146～157 (1958).
[27] 清水丰满等，化学工学论文集，**6**，(4)，378～391 (1980).
[28] Holzmann, H., *Chem. Ing. Tech.*, **39** (2), 89～95 (1967).
[29] Leters, J. B., *Chem. Eng. J.*, **23**, 211～221 (1982).
[30] "Ullmman", 5th ed., vol. A17, pp. 300～302, 1991.
[31] Suchak, N. J. et al., *AIChEJ.*, **40** (6), 944～956 (1994).
[32] Hellmer, L., *Chem. Ing. Tech.*, **55** (6), 420～424 (1972).
[33] *E. C. N.*, *Nitric Acid Suplement*, (Jan. 30), 42～44 (1970).
[34] *Nitrogen*, **165**, 34 (1987).
[35] Sperner, F. et al., *Platinum Metals Rev.*, **20** (1), 12～20 (1976).
[36] *Nitrogen*, **166**, 32～34 (1987).
[37] *Ammonia Plant Safety*, **21**, 173～182 (1979).
[38] Lesur, p., Pottier, M., "a Giant Modern Nitric Acid Plant for Todays Conditions", in More, A. I. (ed.), "Fertilizer Acid 3th. International Conference on Fetilizers", part Ⅱ, pp. Ⅱ 1～Ⅱ-13, London, 1979.
[39] Voelker, H. J., "An Economic and Technical Appraisal of Nitric Acid Production in Medium/Medium Single Pressure Plants with and Without Tail Gas Treatment and in Medium/High Dual-Pressure Plants" in More, A. I. (ed.), "Fertilizer Acid 3th. International Conference on Fetilizers", part Ⅰ, pp. Ⅰ-1～Ⅰ-28, London, 1979.
[40] *Nitrogen*, **185**, 33～36 (1990).
[41] Hellmer, L., *C. E. P.*, **68** (4), 67～71 (1972).
[42] Караваев, М. М. и др., Журнал Всесоюзного Химического Обмества, **1**, 38～44 (1979).
[43] *Nitrogen*, **129**, 32～39 (1981).
[44] *Nitrogen*, **184**, 28～30 (1990).
[45] *Nitrogen*, **106**, 35～39 (1977).
[46] *Nitrogen*, **79**, 27 (1972).
[47] Ohrui, T. et al., *Hydrocarbon Processing*, **11**, 163～169 (1978).
[48] *Nitrogen*, **75**, 41～43 (1972).
[49] Gericke, D., *Chem. Ing. Tech.*, **21**, 894～899 (1974).
[50] "Ullmanns, Encyklopädia der Technischen Chemie", Band 15, S. 35～36, Verlag Chemie Weinheim, New york, 1964.
[51] 同 [5], p. 191.
[52] Newman, D. J. et al., *C. E. P.*, **68** (4), 62～66 (1972).
[53] *Nitrogen*, **203**, 21～28 (1993).
[54] Shreve, R. N. et al., "Chemical Process Industries", 4th ed., pp. 289～291, McGraw-Hill Book Co., New york, 1977.
[55] 大类彻也，村本信幸，仲田和夫，化学工学，(7月号)，452～462 (1983).
[56] Marzo, L. M., Marzo, J. M., "Routes to Concentrated Nitric Acid", in More, A. I. (ed.), "Fertilizer Acid 3th. International Conference on Fetilizers", part Ⅵ, pp. Ⅵ 1～Ⅵ-13, London, 1979.
[57] *Nitrogen*, **171**, 25～34 (1988).
[58] *Nitrogen*, **113**, 30～33 (1978).
[59] Horton, A., "a New Pollution Free Nitric Acid Process", in More, A. I. (ed.), "Fertilizer Acid 3th. International Conference on Fetilizers", part Ⅴ, pp. Ⅴ-1～Ⅴ-13, London, 1979.
[60] Yamaguchi, M. et al., *Hydrocarbon. Process*, **55** (8), 101～107 (1976).
[61] *Nitrogen*, **152**, 124～129 (1984).
[62] *Nitrogen*, **186**, 33～35 (1990).
[63] 同 [21]，145～162页。

[64] *Nitrogen*, **95**, 44 (1975).
[65] 川崎秀雄等，石油学会誌，**17** (6)，505～508 (1974).
[66] *Nitrogen*, **93**, 32～37 (1975).
[67] *Nitrogen*, **91**, 36 (1974).
[68] Joithe, W. et al., *IECP*, **11** (3), 434～439 (1972).
[69] 《世界化学工业年鉴》编辑部编，《世界化学工业年鉴》，522 页，化学工业部科学技术情报所，北京，1992 年。
[70] 同 [69]，458 页。
[71] 《ISO 化学分析试剂国际标准》，49 页，化学工业部标准化研究所，北京，1991 年。
[72] 同 [1]，pp. 866～867.
[73] 孙桂林主编，《劳动保护技术全书》，563 页，北京出版社，北京，1992 年。
[74] 同 [30]，p. 327.
[75] 罗明泉、俞平编，《常见有毒和危险化学品手册》，1000 页，中国轻工业出版社，北京，1992 年。
[76] 段长强、孟庆芳等编，《现代化学试剂手册·第一分册》，188～207 页，化学工业出版社，北京，1988 年。
[77] *Hydrocarbon Processing*, **58** (11), 136 (1979).
[78] Lin, C. T., Young, F. K., *Hydrocarbon Processing*, **59** (8), 121 (1980).
[79] Dube, S. K. et al., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **32** (10), 909～919 (1982).
[80] Mathew, J. D. et al., *Agr. Wastes*, **11** (1), 47～59 (1984).
[81] *Hydrocarbon Processing*, **60** (11), 194 (1981).
[82] 《化工百科全书》编辑委员会、化学工业出版社《化工百科全书》编辑部编，《化工百科全书·第 2 卷》，193～200 页，化学工业出版社，北京，1991 年。
[83] 同 [82]，138～139 页。
[84] 范成有编，《香料及其应用》，261～267 页，化学工业出版社，北京，1990 年。

xiaosuan'an

硝酸铵　Ammonium Nitrate

见铵化合物；肥料。

xiaosuanlinfei

硝酸磷肥　Nitrophosphates

见复混肥料。

xieyao

泻　药　Iaxatives

见胃肠道用药。

xinxueguan jibing yaowu

心血管疾病药物 Cardiovascular Drugs

彭司沅 国家医药管理局天津药物研究院
刘益群 国家医药管理局天津药物研究院

1. 概述 …… 1119
1.1. 心血管疾病 …… 1119
1.2. 心血管药物 …… 1119
1.3. 心血管药物市场及其发展趋势 …… 1120
1.3.1. 在世界药品市场中的地位 …… 1120
1.3.2. 逐年增长概况 …… 1120
1.3.3. 各类药物销售额变化 …… 1120
1.3.4. 市场发展趋势 …… 1120
2. β受体阻滞剂 …… 1122
2.1. β受体及其功能 …… 1122
2.2. 药理学特征 …… 1122
2.3. 化学及构效关系 …… 1122
2.4. 临床应用 …… 1124
2.5. 主要品种 …… 1125
2.5.1. 普萘洛尔 …… 1125
2.5.2. 阿替洛尔 …… 1126
2.5.3. 美托洛尔 …… 1126
2.5.4. 吲哚洛尔 …… 1126
2.5.5. 拉贝洛尔 …… 1127
2.5.6. 新品种 …… 1127
3. 钙拮抗剂 …… 1128
3.1. Ca^{2+}、Ca^{2+}通道及其拮抗剂 …… 1128
3.1.1. Ca^{2+}与心血管功能 …… 1128
3.1.2. Ca^{2+}通道 …… 1128
3.1.3. 钙拮抗剂及其分类 …… 1128
3.2. 药理学特征 …… 1129
3.3. 临床应用 …… 1129
3.4. 二氢吡啶类 …… 1130
3.4.1. 结构与活性关系 …… 1130
3.4.2. 硝苯地平 …… 1130
3.4.3. 其他已上市的品种 …… 1133
3.5. 芳烷胺类 …… 1133
3.5.1. 维拉帕米 …… 1133
3.5.2. 其他品种 …… 1133
3.5.2.1. 棓帕米 …… 1133
3.5.2.2. 阿尼帕米 …… 1133
3.6. 苯并硫氮杂䓬类 …… 1133
3.6.1. 地尔硫䓬 …… 1133
3.6.2. 其他品种 …… 1134
3.7. 哌嗪类 …… 1134
3.7.1. 氟桂利嗪 …… 1134
3.7.2. 其他品种 …… 1134
3.7.2.1. 桂利嗪 …… 1134
3.7.2.2. 利多氟嗪 …… 1134
3.8. 其他类型 …… 1134
4. 作用于肾素-血管紧张素系统的药物 …… 1136
4.1. 肾素-血管紧张素系统与心血管功能 …… 1136
4.2. 血管紧张素转化酶抑制剂 …… 1136
4.2.1. 新ACEI的设计 …… 1136
4.2.2. 药理学特征 …… 1136
4.2.3. 临床应用 …… 1137
4.2.4. 主要品种 …… 1143
4.2.5. 卡托普利 …… 1143
4.2.6. 依那普利 …… 1143
4.3. 血管紧张素Ⅱ受体拮抗剂 …… 1144
4.3.1. 洛沙坦钾 …… 1144
4.3.2. 开发中的重要品种 …… 1147
5. 作用于α受体的药物 …… 1147
5.1. α受体与心血管功能 …… 1147
5.2. 影响α受体的药物 …… 1147
5.3. α_1受体阻滞剂 …… 1148
5.3.1. 哌唑嗪 …… 1148
5.3.2. 其他品种 …… 1148
5.4. α_2受体阻滞剂 …… 1148
5.5. 中枢α_2受体激动剂 …… 1148
5.5.1. 可乐宁 …… 1153

5.5.2. 莫索尼定 …… 1153
5.5.3. 其他品种 …… 1153
6. 直接血管扩张药 …… 1153
6.1. 硝酸酯类 …… 1154
6.1.1. 硝酸甘油 …… 1154
6.1.2. 单硝酸脱水山梨醇酯 …… 1154
6.1.3. 其他品种 …… 1155
6.2. 酞嗪类及其类似物 …… 1156
6.2.1. 肼屈嗪 …… 1156
6.2.2. 其他品种 …… 1156
6.3. 钾通道开放剂 …… 1156
6.3.1. 尼可地尔 …… 1156
6.3.2. 其他已上市品种 …… 1156
6.3.3. 研究中的品种 …… 1160
6.4. 直接脑血管扩张药 …… 1160
6.5. 交感神经阻滞剂 …… 1162
6.6. 5-羟色胺（5-HT）受体阻滞剂 …… 1163
7. 正性肌力药 …… 1163
7.1. 强心甙 …… 1163
7.1.1. 化学及构效关系 …… 1163
7.1.2. 药理及临床应用 …… 1164
7.1.3. 主要品种 …… 1164
7.2. 儿茶酚胺类 …… 1164
7.3. 磷酸二酯酶抑制剂 …… 1164
7.3.1. 氨力农 …… 1165
7.3.2. 其他品种 …… 1169
8. 抗心律失常药 …… 1169
8.1. 心律失常和抗心律失常药 …… 1169
8.2. 分类 …… 1169
8.3. 临床应用 …… 1170
8.4. I_a类 …… 1170
8.4.1. 奎尼丁 …… 1170
8.4.2. 其他I_a类品种 …… 1170
8.5. I_b类 …… 1170
8.5.1. 利多卡因 …… 1170
8.5.2. 其他I_b类品种 …… 1173
8.6. I_c类 …… 1173
8.6.1. 普罗帕酮 …… 1173
8.6.2. 其他I_c类品种 …… 1173
8.7. Ⅱ类 …… 1173
8.8. Ⅲ类 …… 1173
8.8.1. 胺碘酮 …… 1173
8.8.2. 其他Ⅲ类品种 …… 1176
8.9. Ⅳ类 …… 1176
8.10. 其他类抗心律失常药 …… 1176
8.10.1. 洋地黄类强心甙 …… 1176
8.10.2. 腺苷和三磷酸腺苷 …… 1176
8.10.3. 抗缓慢性心律失常药 …… 1176
9. 血脂调节药 …… 1177
9.1. 血脂紊乱与动脉粥样硬化 …… 1177
9.2. 血脂调节药 …… 1177
9.3. 苯氧乙酸类 …… 1177
9.3.1. 吉非罗齐 …… 1177
9.3.2. 其他品种 …… 1177
9.4. 树脂类 …… 1177
9.4.1. 考来烯胺 …… 1177
9.4.2. 考来替泊 …… 1181
9.4.3. 降胆葡胺 …… 1181
9.5. 烟酸类 …… 1181
9.6. 3-羟基-3-甲基戊二酰辅酶A还原酶抑制剂 …… 1181
9.6.1. 洛伐他汀 …… 1181
9.6.2. 其他品种 …… 1181
9.7. 其他类 …… 1181
10. 抗血栓药 …… 1181
10.1. 血栓形成机理和抗血栓药 …… 1181
10.2. 抗凝药 …… 1184
10.2.1. 肝素及低分子肝素 …… 1184
10.2.2. 香豆素类口服药 …… 1184
10.2.3. 新型凝血酶抑制剂 …… 1184
10.3. 抗血小板药 …… 1185
10.3.1. 抑制血小板花生四烯酸（AA）代谢过程的药物 …… 1185
10.3.1.1. 磷脂酶抑制剂 …… 1185
10.3.1.2. 环氧化酶抑制剂 …… 1185
10.3.1.3. TX合成酶抑制剂 …… 1185
10.3.1.4. TXA_2受体拮抗剂 …… 1188
10.3.1.5. 兼有TX合成酶和TXA_2受体双重抑制作用的药物 …… 1188
10.3.2. 增加血小板内*cAMP*的药物 …… 1188
10.3.2.1. 双嘧达莫 …… 1188
10.3.2.2. 前列腺素类 …… 1188
10.3.3. 血小板糖蛋白受体拮抗剂 …… 1188
10.3.3.1. 阿昔单抗 …… 1189
10.3.3.2. 英替格雷 …… 1189
10.3.3.3. 非肽类的$GP\ Ⅱ_b/Ⅲ_a$受体拮抗剂 …… 1189
10.3.4. 其他抗血小板药物 …… 1190
10.4. 溶血栓药 …… 1191
10.4.1. 链激酶类 …… 1191
10.4.1.1. 链激酶 …… 1191
10.4.1.2. 阿尼普酶 …… 1191
10.4.2. 尿激酶类 …… 1191
10.4.2.1. 尿激酶 …… 1191
10.4.2.2. 尿激酶原 …… 1191

10.4.3.　组织型纤溶酶原激活剂 …… 1191
10.4.4.　蛇毒类 …… 1191
10.4.5.　几种常用溶栓药的比较 …… 1192
11.　其他心血管药 …… 1192
参考文献 …… 1192
基本参考文献 …… 1198

1. 概　述

1.1. 心血管疾病[1~4]

心血管疾病又称心脏病或心脏大血管病，通常包括心肌、心内膜等心脏各层组织结构的病变，心脏的神经功能障碍，以及与心脏相连的大血管如主动脉、肺动脉、腔静脉和肺静脉等的病变。

心血管疾病一般按致病因素、病理解剖和病理生理变化进行诊断分类，如表 1 所示。其中以病因分类最为重要，因为病因是决定疾病发展的基本因素，对掌握疾病的发展和归转，采取预防或治疗措施，都至关重要。

表 1　主要心血管疾病的诊断分类

病因诊断	病理生理诊断	病理解剖诊断
1. 先天性心血管病	1. 心力衰竭	1. 心内膜病变
2. 后天性心血管病	2. 休克	2. 心肌病变
(1)动脉粥样硬化和冠状动脉粥样硬化性心脏病	3. 冠状循环功能不全(心肌缺血)	3. 心包病变
(2)风湿性心脏病	4. 乳头肌功能不全(瓣膜关闭不全)	4. 大中型血管病变
(3)高血压病和高血压性心脏病	5. 心律失常	5. 先天性畸型
(4)肺源性心脏病	6. 高动力循环状态	6. 肿瘤
(5)感染性心脏病	7. 血压异常	

心血管疾病严重危害人类健康，尤其是心脏病的发病散布于各个年龄段，发病和死亡率在世界多数国家都居所有疾病之首，成为夺取人类生命的“第一杀手”。为此，联合国世界卫生组织（WHO）提出将控制和防治心血管疾病作为医学科学的“第二次革命”。国际上在疾病的诊断、研究与治疗的领域中，心血管疾病是发展较快、方法众多的一门临床医学。60 年代电子科学的兴起，随后，电子学、生物工程学、免疫学及分子生物学等学科迅速发展，更加快了基础医学与临床医学的密切联系，逐步揭示了疾病的奥秘。重大概念的更新和新技术的不断涌现，使心血管疾病的诊断与治疗在近十几年取得了重大突破与进展，成千上万的病人获益。

据统计，中国的心血管疾病的患病率和死亡率逐年上升。以高血压为例，1959 年、1979 年和 1991 年 3 次全国抽样普查，高血压患病率几乎是每 10 年上升 50%，1991 年普查病人已高达 9000 余万。全国每年死于心脑血管疾病的人数在百万以上。高血压、脑卒中、冠心病等心血管疾病无疑已成为中国城乡人民最主要的流行病。

中华民族同心血管疾病的斗争有数千年的历史。古代医学家早在公元前 5～3 世纪的中医经典著作《内经·素问》中就提到“心”，“心者生之本……其华在面，其充在脉”，认为“心”是维持生命的重要器官，其活动情况可以从脸色和脉象反映出来。经过历代医家反复实践，不断充实和发展，尤其是 1949 年以后近 50 年来，通过中医和中西医结合工作者的努力奋斗，形成了一套比较完整的中医心血管疾病学术理论体系和辨证施治疗法，为防治心血管疾病作出了积极的贡献。

1.2. 心血管药物

在现代心血管疾病的诸多防治方案中，药物施治，无论是单独还是在手术前后或电转复及人工起搏前后使用，常是必需的治疗方法。心血管药物在救死扶伤、康复保健方面具有极重要的社会意义，同时也是一类经济效益显著的商品。

心血管药物品种繁多、新产品不断问世，老产品的新用途又陆续被发现，再加上众多的药物都不止一种作用，而同样病又可用多类药物治疗，以致使其分类变得很复杂。通常按药物的主要药理作用或临床用途来分类，如表 2 及表 3 所示。两种分类法各有利弊，前者较明确地反映药物的治疗学基础，线条比较清晰，并且可以避免多用途药物跨类别的重复，后者似更受临床医生的欢迎。

60 年代初，用于治疗心血管疾病的有效药物不足 15 种，而现在可供临床使用的品种已近 200 种。1985～1994 年间，世界首次上市的新药共 467 种，其中心血管药物为 93 种，几乎占全部药物的 1/5，远远超过其他各类药物。另据 1990 年统计，正在研究与开发的心血管药物总计达 1103 种，充分显示心血管药物领域是一个大有作为的天地。国际上许多制药公司为此投入了大量的人力、物力和财力。在现代科学技术的巨大推动下，再加上科学家们辛勤创造性劳动，当今心血管疾病在症状改善和病死率降低等方面取得了重大进展，某些“突破口”的攻克条件已趋成熟。专家预测，未来的 5～10 年将是心血管疾病及其防治药物的“灿烂辉煌时代”。

表2 心血管药物按主要药理作用的分类

β受体阻滞剂	强心药
血管扩张药	儿茶酚胺类
钙拮抗剂	新型正性肌力药
血管紧张素转化酶抑制剂（ACEI）	抗血栓药
α受体阻滞剂	抗凝药
中枢α受体激动剂	抗血小板药
硝酸酯类	溶血栓药
钾通道开放剂	血脂调节药
肾上腺素能神经元阻断剂	苯氧乙酸类
神经节阻断药	树脂类
β受体激动剂	烟酸类
前列腺素类	HMG-CoA还原酶抑制剂
抗心律失常药	其他类
Ⅰ～Ⅳ类	利尿药
其他类	噻嗪类
抗缓慢性心律失常药	袢利尿药
强心药	保钾利尿药
强心甙	其他心血管药

表3 心血管药物按临床用途的分类

抗高血压药	抗心力衰竭（心功能不全）药
利尿药	正性肌力药
肾上腺素受体阻滞剂	某些血管选择性钙拮抗剂
α阻滞剂	某些具有血管扩张作用的β受体阻滞剂
β阻滞剂	改善脑循环药
钙拮抗剂	脑血管扩张药
血管紧张素转化酶抑制剂	钙拮抗剂
中枢降压药	抗血栓药
神经节阻断药	循环性休克治疗药
肾上腺素能神经元阻断剂	拟交感药
其他血管扩张药	正性肌力药
抗心律失常药	血管扩张药
Ⅰ～Ⅳ类	急梗后长期治疗药
其他类	β受体阻滞剂
抗缓慢性心律失常药	ACEI
冠心病治疗药	血脂调节药
抗心绞痛药	抗血小板药
劳力型：硝酸酯等	无痛心肌缺血治疗药
变异型：钙拮抗剂等	β受体阻滞剂
混合型：β受体阻滞剂等	其他抗心绞痛药
急性心肌梗塞治疗药	心肌病治疗药
溶栓药等再灌治疗	肥厚型：β受体阻滞剂
伴发症防治药	扩张型：强心药
限制梗塞范围药	周围血管病治疗药
抗心力衰竭（心功能不全）药	血管扩张药
利尿药	抗血栓药
强心甙	代谢改善药
血管扩张药	其他心血管疾病治疗药
血管紧张素转化酶抑制剂	

据不完全统计，中国自1949年以来已有10多种心血管创新药研制成功并投入市场，这些药物有肯心酮、丹参酮Ⅱ$_A$磺酸钠、川芎嗪、氢溴酸山莨菪碱、毛冬青甲素、藻酸双酯钠、葛根黄豆甙元、灯盏花素、黄夹甙、蝮蛇抗栓酶、维丙胺和常咯啉等。尽管由于种种原因还没有一种进入国际市场，但这已充分显示，中国的心血管药物创新研究开发，已具备了一定实力并积累了较为丰富的经验，为今后进一步发展打下了基础。

1.3. 心血管药物市场及其发展趋势[5]

1.3.1. 在世界药品市场中的地位

自1987年起心血管药物销售首次超过抗感染药后，至今一直雄居世界药品市场首位，如表4所示。

表4 世界药品市场概况

药物类别	年销售额，亿美元			
	1978年	1987年	1988年	1993年
心血管药	80.00	199.10	265.90	382.25
抗感染药	93.00	177.10	259.75	344.45
中枢神经系统药		122.10	257.15	299.95
消化系统用药	78.00	171.60	215.40	271.30
呼吸系统用药	42.00	78.10	112.45	142.10
营养药	36.00		106.30	130.95
局部用药	37.00	38.50	91.30	102.60
其他类药	35.00	49.50	99.80	116.50
总 计	515.00	1100.00	1408.05	1790.10

世界药品市场每年排名的“世界十大最畅销药品”中，心血管药最多，近年约占一半，如表5所示。

1.3.2. 逐年增长概况

根据统计，从1982年～1992年，心血管药物的平均增长为10.2%，预计以后发展将稍放慢一些，增长率将为9%左右，如表6所示。

1.3.3. 各类药物销售额变化

80年代中期，β受体阻滞剂和周围血管扩张药的销售额分别居世界心血管药物市场首位和次位，然而从90年代开始，排位发生了较大变化，钙拮抗剂和ACEI后来居上，成为最畅销的两类产品，如表7所示。

1.3.4. 市场发展趋势

（1）心血管药物在世界药品市场中占有举足轻重的地位，从1987年起至今，一直高居市场销售榜首。据预测，这一状况在短期内可能不会发生变化。

（2）80年代，β受体阻滞剂占有心血管药物市场的最大份额，周围血管扩张药和利尿药居第二和第三。然而

表 5　1987～1994 年世界十大最畅销药品中的心血管药

药名(商品名)	年销售额,亿美元							
	1994 年	1993 年	1992 年	1991 年	1990 年	1989 年	1988 年	1987 年
硝苯地平(Adalat/Procardia)	23.30(2)	21.00(2)	17.50(2)	11.20(6)	11.35(5)	8.50(7)	9.71(6)	5.87(6)
依那普利(Vasotec)	21.40(5)	20.65(3)	16.85(3)	17.75(2)	15.01(2)	11.95(3)	10.00(4)	6.35(5)
卡托普利(Capoten)	15.40(10)	18.00(5)	16.50(4)	15.85(3)	14.82(3)	12.67(2)	10.65(2)	7.79(4)
普伐他汀(Mevalotin)	19.15(7)	16.51(6)						
洛伐他汀(Mevacor)			16.00(5)	10.90(8)				
地尔硫䓬(Cardizem)	16.25(9)	15.44(9)	12.56(6)			6.58(9)		
阿替洛尔(Tenormin)				11.80(5)	12.10(4)	10.20(5)	9.97(5)	8.67(3)
年销售额合计	95.50	91.60	79.35	67.50	53.28	49.90	40.33	28.26

注:销售额后括号中的数字表示世界十大最畅销药品的排名。

表 6　心血管药物逐年增长概况

年　份	1985 年	1986 年	1987 年	1988 年	1991 年	1992 年	1993 年	1997 年①
销售额 亿美元	116.45	134.4	167.47	223.48	250.00	277.00	293.60	600.50

①预测值。

表 7　1985～1993 年各类心血管药物销售额变化,亿美元

类　别	1993 年		1992 年		1991 年		1987 年		1986 年		1985 年	
	销售额	排名	销售额	排名	销售额	排名	销售额	排名	销售额	排名	销售额	排名
钙拮抗剂	62.00	1	56.30	1	48.00	1	23.28	2	15.89	3	11.99	4
ACEI	60.00	2	55.00	2	45.00	2	15.29	4	8.79	6	4.20	9
血脂调节药	48.05	3	42.50	3	32.50	3	4.39		2.80		2.50	
β受体阻滞剂	25.55	4	28.90	4	29.50	4	27.45	1	23.14	1	22.80	1
周围血管扩张药	20.00	5	18.20	5	21.86	5	19.61	3	16.85	2	14.53	2
利尿药	15.60	6	15.10	6	16.02	6	14.79	5	13.94	4	12.20	3
硝酸酯类	11.20	7	9.00	7	8.44	7	8.68	7	7.59	7	6.76	6
抗血小板药	9.70	8	8.70	8	8.00	8	10.54	6	9.80	5	9.00	5
溶栓药	9.00	9	7.00				2.97		1.94		1.81	
α受体阻滞剂	8.60	10	6.90		5.50		2.50					
强心药	7.30	11	7.60	10	7.90	9	7.80	8	6.87	8	5.77	7
抗心律失常药	7.25	12	8.50	9	7.83	10	6.01	9	5.03	9	4.51	8
中枢降压药	4.50	13	4.00									
抗凝药					3.46		3.80	10	3.21	10	2.99	10
其他药	15.00		13.80		19.54		16.18		15.36		15.02	

至 80 年代末,一批新型心血管药如钙拮抗剂、ACEI 等,已崭露头角,呈强烈增长趋势。

(3) 从 1990 年起至今,以钙拮抗剂、ACE-I 和血脂调节药等三大类新型心血管药物为首的品种类别的市场新格局已形成。1991～1993 年,排列市场前 8 位的药物呈相对稳定状态。

(4) 钙拮抗剂和 ACEI 在 1993 年的销售额都突破了 60 亿美元,血脂调节药已接近 50 亿美元,这三类药物遥遥领先于其他类药物,显然已成了 90 年代心血管药物市场的主导产品。

(5) 溶栓药和 α 受体阻滞剂尽管在市场中的比重还不大,但其发展速度之快,令人瞩目。

(6) 传统的 β 受体阻滞剂和周围血管扩张药等两类药在市场中的地位虽有所下降,但仍然是临床常用的两大类药物,其新品种和新用途的研究与开发值得关注。

(7) 硝酸酯类多年来一直稳居市场的第 7 位,主要依靠其透皮制剂的广泛使用,销售额稳步增长。

(8) 抗血小板药虽增长较快,但在市场中的地位提高不大。一些有苗头的新品种正呈取代老品种之势。随着本类药物结构变化,预计不久的将来会有较大增长。

(9) 其他药物如抗心律失常药、强心药、抗凝药等虽均属占市场份额较小的类别，但都是临床必需，不容忽视。这些类药物发展有待于优新品种的开发。

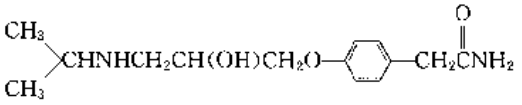
2. β受体阻滞剂

2.1. β受体及其功能[6,7]

受体是细胞的一种特殊的结构，可在细胞内或细胞膜表面，识别神经递质、激素或相关药物，使其与之结合，产生多种生理或药理效应。

肾上腺素能受体包括α、β和多巴胺三类，其中β受体又可进一步分为β_1、β_2和β_3 3种亚型。

先前报道β_1受体主要分布于心肌，β_2受体主要分布在支气管和血管平滑肌；由于认为心肌的受体只有β_1受体，故将选择性阻滞β_1受体的药物阿替洛尔 (atenolol) (1) 等称为“心脏选择性β受体阻滞剂”。现已证实，心



(1)

肌的心室和心房中，除有丰富的β_1受体外，亦有大量的β_2受体。进一步的研究发现，实际上每个器官的细胞都有β_1和β_2两种亚型受体，只是有的作用较为突出而已。β_1受体在突触裂，而β_2受体在细胞密切接触循环的部位。近年发现的β_3亚型受体，据称能影响脂肪分解和生热作用等。

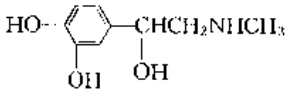
2.2. 药理学特征[8]

β受体阻滞剂治疗的药理学基础主要是β_1受体阻滞所产生的心率减慢、心肌收缩力减弱和房室传导减慢等效应，进而导致病人的心肌耗氧量减少、血压下降、心脏舒张功能改善以及某些心律失常的抑制。这类药物的毒副作用大多是由β_1受体阻滞引起的支气管痉挛、周围血管收缩所致；β_1受体阻滞作用过强或病人伴有心功能障碍时也有可能诱发心动过缓、房室传导阻滞或加重心衰病况。此外，某些β受体阻滞剂还可能对人体脂质代谢和糖代谢有不良影响。

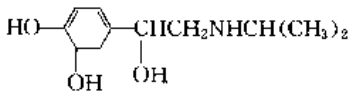
尽管各种β受体阻滞剂的基本药理作用是一致的，但在β阻滞作用强度、持续时间及作用选择性等方面却不尽相同；此外，一些其他药理特性，如内源性拟交感活性 (ISA)、膜稳定活性 (MSA) 和附加的α受体阻滞活性等，亦存在不同程度的差别。了解这些特性，有助于正确使用药物，充分发挥疗效，减轻或避免不良反应。

2.3. 化学及构效关系[9,10]

β受体阻滞剂的基本化学结构主要分为芳基乙醇胺和芳氧基丙醇胺两大类，与β受体兴奋剂肾上腺素 (epinephrine) (2) 及异丙肾上腺素 (isoproterenol) (3) 的分子结构相似，故能可逆地与β受体结合，产生竞争性β阻滞作用。



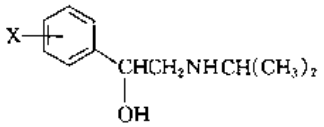
(2)



(3)

芳基乙醇胺类β受体阻滞剂研究开发较早，但成效不大 (如表8所示)。丙萘洛尔 (pronetalol) (4) 首先试用于临床，因发现致癌作用而停止开发。这类化合物中，仅索他洛尔 (sotalol) (5) 得到较广泛的应用。

表8 芳基乙醇胺类β受体阻滞剂



通式

名 称	英文名	CAS登录号	X	结构式编号
双氯异丙肾上腺素	dichloroiso-proterenol	[591-61-0]	3,4 Cl_2	(6)
索他洛尔	sotalol	[3930-20-9]	4-CH_3SO_2NH	(5)
丙萘洛尔	pronetalol	[2238-85-9]	3,4- 	(4)
硝苯洛尔	nifenalol	[7413-36-7]	4-NO_2	(7)

围绕芳氧基丙醇胺的结构改造获得了很大成功，研究开发了普萘洛尔(propranolol)等一大批临床有效的优良品种，如表9所示。

β受体阻滞剂的构效关系已做过大量深入的研究，从侧链的结构改造可以看出以下几点。

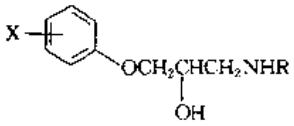
(1) 与芳基或芳氧基相连的次甲基上的氢被取代后，β阻滞活性降低，其程度与取代基团大小呈正相关；但甲基或乙基取代后以一定构型而具有某种代谢选择性。

(2) 与氨基氮相邻的次甲基上的氢被1个或2个甲基取代，其活性与氨基上的氢被叔丁基取代相似，其他取代活性降低。

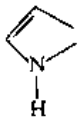
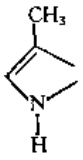
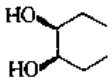
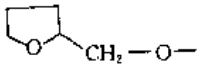
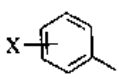
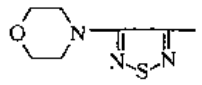
(3) 仲醇的氢被取代，很难水解或代谢成羟基，使β受体阻滞活性受到制约。

(4) 侧链的醚氧被S、CH_2或NCH_3取代时，β阻滞活性降低，但被NH取代曾获一种组织选择性的β受体阻滞剂。

表 9　芳氧基丙醇胺类 β 阻滞剂



通式

名　称	英文名	CAS 登录号	X	R	结构式编号
普萘洛尔	propranolol	[525-62-6]	2,3- 	*i*-Pr	(8)
吲哚洛尔	pindolol	[13523-86-9]	2,3- 	*i*-Pr	(9)
甲吲洛尔	mepindolol	[23694-81-7]	2,3- 	*i*-Pr	(10)
阿普洛尔	alprenolol	[13655-52-2]	2-CH_2=$CHCH_2$—	*i*-Pr	(11)
氧烯洛尔	oxprenolol	[6452-71-7]	2-CH_2=$CHCH_2$—O—	*i*-Pr	(12)
布尼洛尔	bunitrolol	[34915-68-9]	2-NC—	*t*-Bu	(13)
替普洛尔	tiprenolol	[26481-51-6]	2-CH_3—S—	*i*-Pr	(14)
妥拉洛尔	tolamolol	[38103-61-6]	2-CH_3—	H_2NCO—  —OCH_2CH_2—	(15)
喷布洛尔	penbutolol	[38363-40-5]	2- 	*t*-Bu	(16)
纳多洛尔	nadolol	[42200-33-9]	2,3- 	*t*-Bu	(17)
布诺洛尔	Bunolol	[27591-01-1]	2,3- 	*t*-Bu	(18)
普拉洛尔	practolol	[6673-35-4]	4-CH_3CONH—	*i*-Pr	(19)
阿替洛尔	atenolol	[29122-68-7]	4-H_2NCOCH_2—	*i*-Pr	(1)
美托洛尔	metoprolol	[54163-88-1]	4-$CH_3OCH_2CH_2$—	*i*-Pr	(20)
醋丁洛尔	acebutolol	[37517-30-9]	4-C_3H_7CONH— 2-CH_3CO—	*i*-Pr	(21)
普西洛尔	procinolol	[27325-36-6]	2- 	*i*-Pr	(22)
布非洛尔	bufetolol	[53684-49-4]	2- 	*t*-Bu	(23)
托利洛尔	toliprolol	[2933-94-0]	3-CH_3—	*i*-Pr	(24)
布拉洛尔	bupranolol	[14556-46-8]	5-CH_3—,2-Cl—	*t*-Bu	(25)
噻吗洛尔	timolol	[26839-75-8]	X  为： 	*t*-Bu	(26)

(5) 氨基上的氢以异丙基或叔丁基取代最宜，其余的取代活性均下降。

(6) 与仲醇相连的碳系手性中心，仅左旋光学异构体才是β阻滞活性所必需。目前临床使用的β阻滞剂均为外消旋体。

(7) 芳氧基丙醇胺类的β受体阻滞作用一般比芳基乙醇胺类强，这是由于前者含有2个分子内氢键使其结构具有一定的刚性，因而与β受体结合较好；后者仅含1个分子内氢键，有一定柔性，影响了与β受体结合，如构象图（图1）所示。

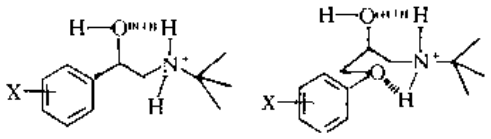


图1 芳基乙醇胺和芳氧基丙醇胺的构象

芳环的结构改造是以芳香基替代拟交感胺类的儿茶酚环，然而从众多已知的β受体阻滞剂的结构可以看出，芳环的结构变化较大，可为苯、萘、芳香杂环和稠环等，这表明芳环结构与β受体阻滞活性之间的关联并不严密。虽然芳环的大小和环上取代基的大小、数目和位置对β受体阻滞活性有不同程度的影响，然而情况十分复杂，尚无一定规律，但注意到：芳环和环上取代基过大，活性下降；苯环单取代的对位化合物常有较好的β_1受体选择性；双取代3，5位时，对侧链自由旋转影响最小，有利于保持β受体所需的构象。

2.4. 临床应用[11~14]

60～70年代，β受体阻滞剂就已在临床上广泛用于治疗高血压、心绞痛、心律失常和心肌病等心血管疾病。近年研究显示，它还能降低冠心病和脑卒中的发病率，预防心肌梗塞复发和猝死。此外，某些β受体阻滞剂试用于抗动脉粥样硬化和预防心肌坏死是研究中的热点之一。一些兼有血管扩张作用的β受体阻滞剂试用于心力衰竭已引起普遍关注。

除了心血管疾病外，β受体阻滞剂还可用于治疗甲状腺毒症、偏头痛、青光眼和焦虑等疾病。

β受体阻滞剂的主要副作用包括有非选择性药物引起的支气管痉挛、手指和脚趾发冷及间歇性跛行等；过度的β受体阻滞作用引起的心动过缓、房室传导阻滞和负性肌力作用；能侵入中枢神经系统的药物可能引起失眠、抑郁等。

β受体阻滞剂不论单用还是与其他类抗高血压药物合用，效果都很好，但应注意的是，国外使用剂量一般对中国病人都偏大，用药时宜选择小剂量，视需要再逐渐增加。每个临床医生应当充分掌握几种β受体阻滞剂的性能，其中有一种应是具有心脏选择性的；当一种药物出现副作用时，可以换用另外一种。如使用一种药物在足够剂量下仍无效时，通常换用另一种也不会有效，即使再加用一种β受体阻滞剂也不会增加疗效。从临床角度来看，现有的β受体阻滞剂之间，差别并不太大。由于病人情况千差万别，药物的某些辅助药理特征或药代动力学性质（如表10所示）可能有助于医生采取针对性的治疗措施。

β受体阻滞剂对心血管疾病治疗的主要适应征和药物的选择，如表11所示。当病人还伴有其他疾病时，只要有可能，就应避免使用β受体阻滞剂。如果必须使用，应选择心脏选择性药物或拉贝洛尔。药物的选择可参考表12。

表10 主要β受体阻滞剂的辅助药理特征及药代动力学性质

β受体阻滞剂	CAS登录号	分子式	辅助药理特征				药代动力学性质						
			心脏选择性	ISA	膜稳定作用	α受体阻滞作用	生物利用度 %	半寿期 h	脂溶性	分布容积 L/kg	蛋白结合率 %	尿中原形药 %	活性代谢物
醋丁洛尔 (acebutolol)	[37517-30-9]	$C_{18}H_{28}N_2O_4$	+	+	+	−	40	3～4 (活性代谢物8)	低	1.6	26	30～40	+
阿替洛尔 (atenolol)	[29122-68-7]	$C_{14}H_{22}N_2O_3$	+	−	−	−	40	6～7	很低	0.7	5	85*	−
倍他洛尔 (betaxolol)	[63659-18-7]	$C_{18}H_{29}NO_3$	+	−	−	−	89	14～22	很低	6.1	50	15	−
比索洛尔 (bisoprolol)	[66722-44-9]	$C_{18}H_{31}NO_4$	+	−	−	−	>90	9～12	中等	2.9	26～33	50*	−
卡替洛尔 (carteolol)	[51781-06-7]	$C_{16}H_{24}N_2O_3$	−	+	−	−	85	6	低	4.0	23～30	50～70*	+

续表

β受体阻滞剂	CAS登录号	分子式	辅助药理特征				药代动力学性质						
			心脏选择性	ISA	膜稳定作用	α受体阻滞作用	生物利用度%	半寿期h	脂溶性	分布容积L/kg	蛋白结合率%	尿中原形药%	活性代谢物
艾司洛尔(esmolol)	[84057-94-3]	$C_{16}H_{25}NO_4$	+	−	−	−		0.15	低	3.4	55	2	+
拉贝洛尔(labetalol)	[36894-69-6]	$C_{19}H_{24}N_2O_3$	−	−	+	+	25	6～8	中等/高	9.4	50	5	−
美托洛尔(metoprolol)	[54163-88-1]	$C_{15}H_{25}NO_3$	+	−	−	−	50	3～7	中等	5.6	12	5	−
纳多洛尔(nadolol)	[42200-33-9]	$C_{17}H_{27}NO_4$	−	−	−	−	30	20～24	很低	2.1	30	76*	−
喷布洛尔(penbutolol)	[38363-40-5]	$C_{18}H_{29}NO_2$	−	+	−	−	100	26	高	?	50～70	<10	?
吲哚洛尔(pindolol)	[13523-86-9]	$C_{14}H_{20}N_2O_2$	−	+	+	−	95	3～4	低	2.0	40	35～40	−
普萘洛尔(propranolol)	[525-66-6]	$C_{16}H_{21}NO_2$	−	−	+	−	36	2～3	高	3.9	93	0.5	+
索他洛尔(sotalol)	[3930-20-9]	$C_{12}H_{20}N_2O_3S$	−	−	−	−	100	5～13	很低	1.3	<1	>5	−
噻吗洛尔(timolol)	[26839-75-8]	$C_{13}H_{24}N_4O_3S$	−	−	−	−	50	4	中等	1.8	<10	15	−

注：＋有，－无，　？不明，＊伴有肾衰病人需调整剂量。

表 11　β受体阻滞剂的主要临床适应征和药物选择

适应征	β受体阻滞剂的选择
高血压	所有口服药物对原发性高血压都有效。拉贝洛尔还可用于高血压危象
心绞痛	对稳定型心绞痛，所有药物看来均有效
心律失常	最常应用的药物为普萘洛尔。目前还不清楚某些兼有ISA或α受体阻滞作用等辅助药理特征的药物是有益还是有害。普萘洛尔、美托洛尔、阿替洛尔和艾司洛尔为可供静脉注射的纯β受体阻滞剂。若需一种短效药物时，可考虑使用艾司洛尔，但它比普萘洛尔似更易引起低血压
心肌梗塞长期治疗	心脏选择性和非选择性的药物均有效，具有ISA的药物可能裨益不大，拉贝洛尔的心脏保护作用尚待证实
心肌梗塞急性治疗	仅限于选择上述有注射剂型的药物，美托洛尔较常使用。心脏选择性药物比非选择性药物有何优点尚难肯定。艾司洛尔和拉贝洛尔的好处亦未证实
肥大性心肌病	较常使用普萘洛尔

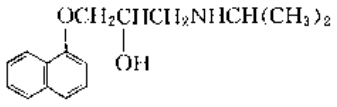
表 12　患者伴有其他疾病时对β受体阻滞剂的选择

伴有的疾病	β受体阻滞剂的选择
糖尿病	β受体阻滞剂适合大多数病人安全使用。对胰岛素依赖型糖尿病患者，最好选择心脏选择性药物
雷诺氏症，外周血管阻塞性疾病	只要有可能就应避免使用β受体阻滞剂。如果必须使用，拉贝洛尔也许是最佳的选择
心动过缓	最好选择兼有ISA活性的β受体阻滞剂(或非β受体阻滞剂)
抑郁症	可优选亲水性的β受体阻滞剂

2.5.　主要品种

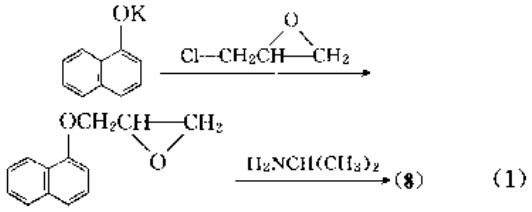
2.5.1.　普萘洛尔[15,16]

普萘洛尔(心得安，萘心安，propranolol)[525-66-6](8)，$C_{16}H_{21}NO_2$。1-[(1-甲基乙基)氨基]-3-(1-萘氧基)-2-丙醇。临床用其盐酸盐[318-98-9]，白色结晶性粉末，熔点163～164℃，易溶于水和乙醇，微溶于氯仿，不溶于乙醚。



(8)

普萘洛尔的制备方法较多，以萘酚钾盐与环氧氯丙烷缩合是合成芳氧丙醇胺类β受体阻滞剂引入侧链较好的方法，其优点为副反应产物较少，合成步骤如式(1)所示。

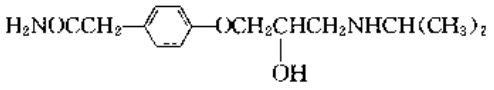


(1)

普萘洛尔为临床使用最早，至今仍广泛使用的β受体阻滞剂，主要用于治疗高血压，口服5mg，每日4次；心绞痛，口服40～80mg/d，3～4次分服；心律失常，口服10～30mg/d，分3次服，或静脉滴注1次2.5～5mg，稀释于5%～10%葡萄糖液100mL内，滴速为1mg/min等。

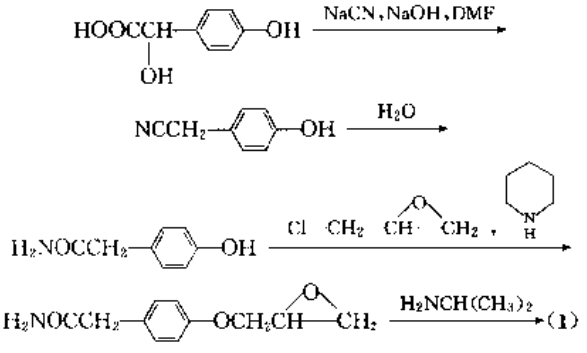
2.5.2. 阿替洛尔[17,18]

阿替洛尔(氨酰心安，atenolol，ICI-66082)[29122-68-7](1)，$C_{14}H_{22}N_2O_3$。4-[2-羟基-3-[(1-甲基乙基)氨基]丙氧基]苯乙酰胺。白色结晶性粉末，微臭，熔点146～148℃，微溶于水、氯仿，溶于乙醇，几乎不溶于乙醚。



(1)

阿替洛尔的制备方法如式(2)所示。

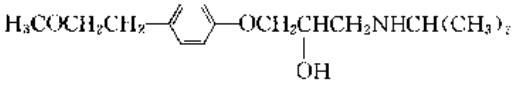


(2)

阿替洛尔从80年代中期开始成为国际上最畅销的心血管药物之一，其特点是对心肌β_1受体有强选择性，而对支气管的β_2受体影响较小。临床主要用于治疗高血压，口服每日1次50～200mg；心绞痛，口服每日1次100mg，或每日2次25～50mg；亦用4%溶液滴眼，治疗青光眼。

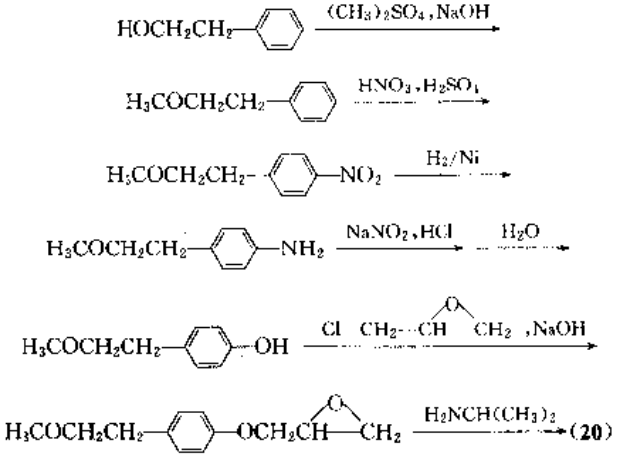
2.5.3. 美托洛尔[19,20]

美托洛尔(美多心安，甲氧乙心安，metoprolol)[37350-58-6](20)，$C_{15}H_{25}NO_3$。1-[4-(2-甲氧乙基)苯氧基]-3-[(1-甲基乙基)氨基]-2-丙醇。临床主要用其酒石酸盐(2∶1)[56392-17-7]，白色结晶性粉末，无臭，味苦。熔点120～123℃，$[\alpha]_D^{20}$+8.5，易溶于水，溶于甲醇、氯仿，几乎不溶于丙酮、乙醚。



(20)

美托洛尔的制备可采用苯乙醇为原料，经醚化等6步反应合成，如式(3)所示。

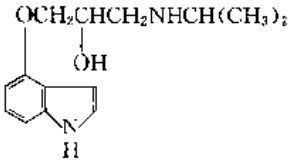


(3)

美托洛尔也是一种临床常用的具有心脏选择性的β受体阻滞剂，口服主要用于治疗高血压(每日1次100～200mg)和心绞痛(100～150mg/d，分2～3次服)，静注用于治疗室上性心律失常等心律紊乱(初剂5mg，速度1～2mg/min，间隔5min后重复注射至生效，一般总量10～15mg)。

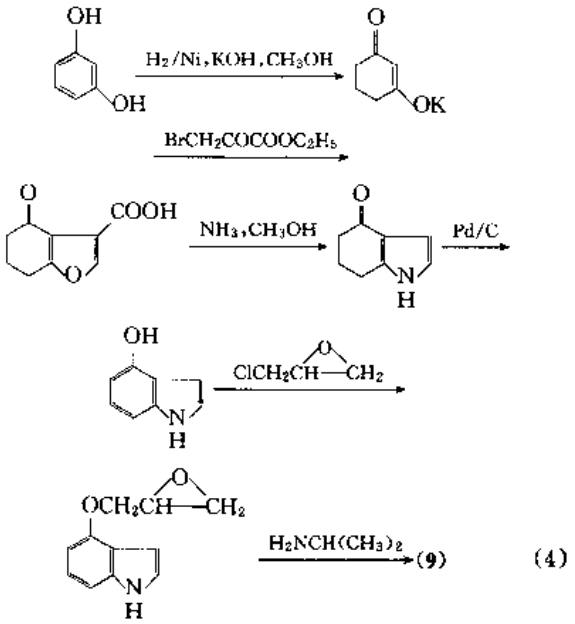
2.5.4. 吲哚洛尔[21,22]

吲哚洛尔(心得静，吲哚心安，pindolol，LB-46)[13523-86-9](9)，$C_{14}H_{20}N_2O_2$。1-(1*H*-吲哚-4-基氧)-3-[(1-甲基乙基)氨基]-2-丙醇。白色或类白色结晶性粉末，略有异臭，溶点175～176℃，易溶于乙酸，略溶于乙醇，不溶于水和苯。



(9)

吲哚心安的制备以间苯二酚为原料，经 6 步反应合成，如式(4)所示。

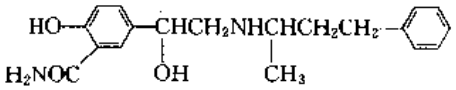


(4)

吲哚心安作用比普萘洛尔强 10 倍，且具有 ISA 作用，临床主要用于治疗窦性心动过速、阵发性室上性心动过速及早搏等心律失常（口服 1～5mg，每日 3 次；静脉滴注每次 0.2～1mg），亦可用于治疗高血压和心绞痛。

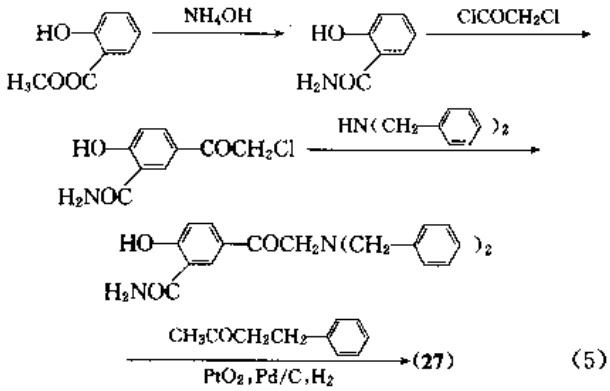
2.5.5. 拉贝洛尔[23,24]

拉贝洛尔（柳胺苄心定，labetalol）[36894-69-6]（27），$C_{19}H_{24}N_2O_3$。2-羟基-5-{ 1-羟基-2-[(1-甲基-3-苯丙基)氨基]乙基}苯甲酰胺。临床主要用其盐酸盐[32780-64-6]，白色结晶性粉末，无臭，熔点 187～189℃易溶于水，微溶于乙醇，几乎不溶于乙醚和氯仿。



(27)

拉贝洛尔的制备以水杨酸甲酯为原料，经 4 步反应合成，如式(5)所示。



(5)

拉贝洛尔为兼有 α 受体作用的 β 受体阻滞剂，还有明显的 ISA 作用，临床多用于伴有高血压的心绞痛治疗（口服 100mg，每日 3 次），亦可治疗高血压危象（于 5～10min 内缓慢静注 25～50mg）。

2.5.6. 新品种

近年上市或正在临床研究后期的新品种 β 受体阻滞剂列于表 13。

表 13　新品种 β 受体阻滞剂

药　名	CAS 登录号	分子式	上市时间或开发阶段	特　点
(1)高心脏选择性类				支气管痉挛和外周不良反应较少
倍他洛尔(betaxolol)	[63659-18-7]	$C_{18}H_{29}NO_3$	1983 年	具有脂溶性，长效，多用于高血压[25]
比索洛尔(bisoprolol)	[66722-44-9]	$C_{18}H_{31}NO_4$	1983 年	长效，高生物利用度，用于高血压、心绞痛[26]
依泮洛尔(epanolol)	[86880-51-5]	$C_{20}H_{23}N_3O_4$	登记注册	具有中度 ISA，试用于心绞痛[27]
萘必洛尔(nebivolol)	[99200-09-6]	$C_{22}H_{25}F_2NO_4$	Ⅱ期临床	长效，试用于高血压，每日服药 1 次[28]
西他洛尔(cetamolol)	[34919-98-7]	$C_{16}H_{26}N_2O_4$	Ⅱ期	具有 ISA，长效，试用于高血压、心绞痛[29]
(2)长效类				每日仅需服药 1 次，改善病人顺从性
波吲洛尔(bopindolol)	[62658-63-3]	$C_{23}H_{28}N_2O_3$	1985 年	具有 ISA，用于高血压、稳定型心绞痛[30]
特他洛尔(tertatolol)	[34784-64-0]	$C_{16}H_{25}NO_2S$	1987 年	具有 ISA，尤适用伴有肾衰的高血压[31]
替利洛尔(tilisolol)	[85136-71-6]	$C_{17}H_{24}N_2O_3$	1992 年	强效，兼有血管扩张作用，主要用于高血压[32]
(3)超短效类				避免严重不良反应，主要用于室上速，心绞痛
艾司洛尔(esmolol)	[81147-92-4]	$C_{16}H_{25}NO_4$	1987 年	具有心脏选择性，用于急症[33]
氟司洛尔(flestolol)	[87721-62-8]	$C_{15}H_{22}FN_3O_4$	Ⅰ期临床	无选择性，作用更强，但更短[34]

续表

药 名	CAS 登录号	分子式	上市时间或开发阶段	特 点
(4)兼有血管扩张作用类				更有利于高血压、心绞痛等治疗
塞利洛尔(celiprolol)	[56980-93-9]	$C_{20}H_{33}N_3O_4$	1983年	具有心脏选择性且长效，不良反应较少[35]
阿罗洛尔(arotinolol)	[68377-92-4]	$C_{15}H_{21}N_3O_2S_3$	1985年	兼有α阻滞作用，主要用于高血压、心绞痛等[36]
贝凡洛尔(bevantolol)	[59170-23-9]	$C_{20}H_{27}NO_4$	1987年	长效，心脏选择性，中等脂溶性，还用于心律失常[37]
氨磺洛尔(amosulol)	[85320-68-9]	$C_{18}H_{24}N_2O_5S$	1988年	兼有较强α阻滞作用，用于高血压，副反应少[38]
尼普洛尔(nipradilol)	[81486-22-8]	$C_{15}H_{22}N_2O_6$	1988年	兼有α阻滞作用，起效慢，主要用于高血压[39]
卡维地洛(carvedilol)	[72956 09 3]	$C_{24}H_{26}N_2O_4$	1991年	兼有α阻滞和外周血管扩张作用，用于高血压，试用于心绞痛、心衰等[40]
布普洛尔(bucindolol)	[83470-64-8]	$C_{22}H_{25}N_3O_2$	Ⅱ期临床	长效，兼有β_2兴奋、α阻滞和直接血管扩张作用，试用于CHF等[41]

3. 钙拮抗剂

3.1. Ca^{2+}、Ca^{2+}通道及其拮抗剂[42,43]

3.1.1. Ca^{2+}与心血管功能

Ca^{2+}对包括心肌和血管平滑肌在内的许多组织的功能具有重要影响，是细胞生物效应的主要信使。

对心脏的窦房结和房室结等慢反应组织，Ca^{2+}能引起细胞自发性去极，促使窦房结起搏，房室结传导；对正常心房、心室、心房传导组织、希氏束、蒲肯野氏纤维等快反应组织，Ca^{2+}与肌钙蛋白C结合，使肌动蛋白-肌球蛋白相互作用而引起肌丝滑动收缩，同时还能加速糖原分解代谢产生三磷酸腺苷(ATP)并促使其进一步水解，提供肌丝活动能源。

对平滑肌，Ca^{2+}先与调钙蛋白结合成复合物，活化肌球蛋白轻链激酶，使肌球蛋白轻链磷酸化，从而和肌动蛋白相互作用，促使肌丝滑动收缩。

3.1.2. Ca^{2+}通道

Ca^{2+}从细胞外进入细胞内产生生物效应，通常都经由特定通道。细胞膜上双脂质层中的许多蛋白质小孔为生物学离子通道，孔径为6Å (1Å=0.1nm)能选择地允许Ca^{2+}和少数其他2价阳离子通过的小孔称为钙通道(calcium channel)，由于其激活与失活的速率均较Na^+通道慢，故钙通道又称为慢通道。每个细胞约有1万多个钙通道。

钙通道可分为电压依赖性钙通道(PDC)和受体控制性钙通道(ROC)两类。PDC开闭受电压控制和环磷酸腺苷(cAMP)调节，而ROC则是通过多种神经递质和激动剂激动相应受体促进开放的，作用较为复杂。PDC又进一步分为3个类型，即T型(transient channel)、L型(long lasting channel)及N型(neuronal channel)。T型和L型在心肌、骨骼肌、平滑肌及神经元均有分布，但不同组织分布密度不同。L型电导大，失活慢，对经典的钙拮抗剂敏感；T型激活时，电位低于L型，失活快，与节律性和起搏活动有关，目前尚无特异的敏感药；N型仅存在于神经元。研究显示，神经元、平滑肌和心肌等组织上的L型通道的亚单位结构(可视为受体)以及被拮抗剂阻滞和受cAMP调控影响不尽相同，表明L型通道可能有数种亚型，这可能就是钙拮抗剂组织选择性的基础。

3.1.3. 钙拮抗剂及其分类[44]

能在某些特定组织中选择性抑制Ca^{2+}，经由钙通道进入细胞内的药物称为钙拮抗剂(calcium antagonists)，亦称钙离子拮抗剂或钙通道阻滞剂(calcium channel blockers)或慢通道阻滞剂。各类钙拮抗剂虽在化学结构上差别较大，但都是通过减少Ca^{2+}内流来调控Ca^{2+}运转以获得相应的药理效应。钙拮抗剂是继β受体阻滞剂之后迅速发展的一类重要的心血管药物。

钙拮抗剂按其化学结构可分为以下几类。

(1) 二氢吡啶类(dihydropyridines)。

(2) 芳烷胺类(phenylalkylamines)。

(3) 苯并硫氮杂䓬类(benzothiazepines)。

(4) 哌嗪类(piperazines)。

(5) 其他类型。

(1)～(3)三类通常视为经典的钙拮抗剂，临床应用广泛。这些药物能选择性抑制Ca^{2+}内流，而对Na^+和Mg^{2+}内流影响不大。(4)～(5)类药物对离子内流无特

殊选择性，对 Ca^{2+}、Na^{+}和 Mg^{2+}内流均有明显的抑制作用。

3.2. 药理学特征[45,46]

钙拮抗剂的基本药理作用如下。

(1) 扩张血管平滑肌和其他平滑肌　钙拮抗剂对冠状动脉和周围血管（如脑、肾、肠系膜及肢体血管等）均有不同程度的扩张作用，其对动脉作用强于静脉。血管扩张作用，导致冠脉阻力下降，流量增加，总外周阻力的降低，心脏后负荷减轻，心肌血氧供求改善等效应乃钙拮抗剂临床应用于冠心病、高血压、周围血管病等的药理学基础。

(2) 对心脏的负性肌力、负性频率及负性传导作用　钙拮抗剂能不同程度地抑制心肌收缩，致使心肌作功降低，心肌耗氧相应减少，显然对心绞痛病人有益。

某些钙拮抗剂能抑制慢反应纤维（窦房结、房室结）细胞的自律性和传导性，延长房室结不应期、延缓房室传导。临床藉以用于治疗室上性心动过速等心律失常。

(3) 对缺血心肌的保护作用　钙拮抗剂能抑制缺血心肌细胞的 Ca^{2+} 内流，减少 ATP 的分解，有利于线粒体内过多 Ca^{2+} 排出和降低脂肪酸异常代谢产物在细胞内的堆积，因此对心肌缺血具有保护作用。

除上述心血管药理作用外，钙拮抗剂还能抑制血小板聚集；增加肾血流量和肾小球滤过率，促进肾脏排钠和水；抑制兴奋-分泌偶联过程等。

3.3. 临床应用[47~50]

钙拮抗剂的临床应用非常广泛，主要用于治疗高血压和心绞痛，也常用于治疗室上性心动过速等心律失常和肥厚性心肌病，某些品种还可扩张脑血管，防治蛛网膜下腔出血的并发症。有关钙拮抗剂治疗心血管疾病的应用详见表 14。这类药物主要品种的不良反应如表 15 所示。表 16 归纳了一些重要钙拮抗剂的主要适应征以及其药代动力学特性。

除了心血管疾病以外，钙拮抗剂还可用于治疗其他一些疾病如偏头痛、眩晕、支气管哮喘、贲门失弛缓症以及肾功能衰竭等。

表 14　钙拮抗剂治疗心血管疾病的应用

1. 全身性高血压	8. 脑缺血和痉挛
2. 高血压危象	9. 外周血管疾病
3. 高血压性心脏肥厚	10. "雷诺"氏现象
4. 冠心病心绞痛及冠状动脉痉挛	11. 动脉粥样硬化
5. 心律失常（室上性心动过速等）	12. 原发性肺动脉高压
6. 心肌梗塞	13. 高血压性肾病
7. 心脏突发性侵害(cardial stunning)	14. 糖尿病肾病

表 15　主要钙拮抗剂的不良反应

不良反应	不良反应发生率，%		
	硝苯地平 (nifedipine)	维拉帕米 (verapamil)	地尔硫草 (diltiazem)
头晕，见光头疼	10.0	3.6	
水　肿	10.0	1.7	2.4
头　痛	10.0	1.8	2.0
潮红或热感	5.0		
恶　心	10.0	1.6	2.7
房室传导阻滞(三度)		0.8	0.4
心动过缓		1.1	2.0
心　悸	2.0		
充血性心力衰竭	2.0	0.9	
便　秘		6.3	
不良反应总发生率	17.0	8.0	4.0

表 16　重要钙拮抗剂的主要临床适应征和药代动力学特性

分类及药名	临床主要适应征	药代动力学特性					
		生物利用度 %	半寿期 h	蛋白结合率 %	分布容积 L/kg	尿中原形药 %	活性代谢物
二氢吡啶类							
硝苯地平(nifedipine)	高血压(口服)，心绞痛(口服)	40~70	2~5	92~99	0.6~1.5	<1	无
尼卡地平(nicardipine)	高血压(口服，静注)，心绞痛(口服)	35	9	95	0.6	<0.1	无
尼群地平(nitrendipine)	高血压(口服)	30	6	>95	5.4	0	无
尼索地平(nisoldipine)	高血压(口服)，心绞痛(口服)	5	10	>99	3.5	0	无
非洛地平(felodipine)	高血压(口服)	13~16	10~18	99	0.6~1.5	0	无
伊拉地平(isradipine)	高血压(口服)	17	9	97	2.9	0	无
氨氯地平(Amlodipine)	高血压(口服)，心绞痛(口服)	64	34	97	21		无
尼莫地平(nimodipine)	珠网膜下腔出血并发症(口服)	13	5	95	0.9~2.3	0.1	无

续表

分类及药名	临床主要适应征	药代动力学特性					
		生物利用度 %	半寿期 h	蛋白结合率 %	分布容积 L/kg	尿中原形药 %	活性代谢物
芳烷胺类							
维拉帕米(verapamil)	心绞痛(口服),高血压(口服) 阵发性室上性心动过速(静注) 心房扑动和颤动(口服,静注)	20～35	6～12	90	3.4～6.1	3～4	有
苯并硫氮杂䓬类							
地尔硫䓬(diltiazem)	心绞痛(口服),高血压(口服),室上性心动过速(静注),心房扑动和颤动(静注)	40	3～5	70～80	3.3～5.1	2～4	有
其他类							
苄普地尔(bepridil)	心绞痛(口服)	59	33	99	8	<1	有

3.4. 二氢吡啶类

以硝苯地平（nifedipine）为代表的二氢吡啶类是最重要的一大类钙拮抗剂，其新品种最多、应用最广、销售额最大。

3.4.1. 结构与活性关系[51]

二氢吡啶类化学结构通式见图2所示。

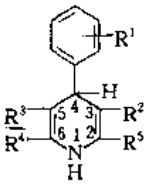


图2 二氢吡啶类化学结构通式

结构与活性研究发现如下情况。

(1) 1,4-二氢吡啶环结构是必需的，如氧化成吡啶后则活性消失。

(2) 2,6-位的取代基 R^4 和 R^5 多为甲基，烷烃增大则影响活性；个别品种保留1个甲基，另一个可被—CN、$-NH_2$或其他烷烃基取代。

(3) 3,5-位的 R^2 和 R^3 为酯基（个别为磷酯）是必要的，否则活性下降。酯基中的醇基大于甲基，一般可保持或增强活性。$R^2 \neq R^3$ 时，活性优于 $R^2=R^3$。

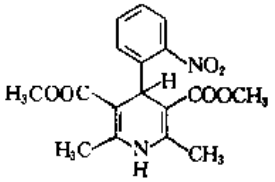
(4) 4-位碳为导性中心，不同异构体之间的活性有较大差别。

(5) 4-位的芳香取代基多为取代苯基，而取代苯基又以邻、间位取代最能增强活性。

(6) 1-位氮上的氢不被取代可保持最佳活性。

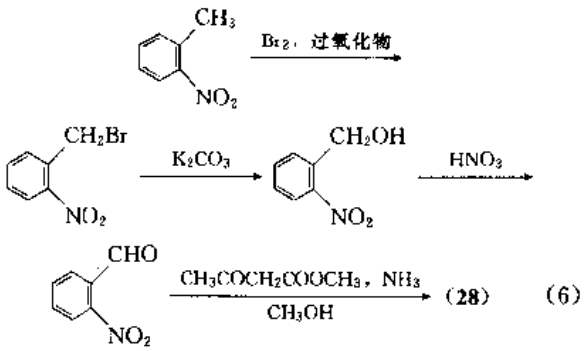
3.4.2. 硝苯地平[52～55]

硝苯地平（硝苯吡啶，心痛定，nifedipine）[21829-25-4]（**28**），$C_{17}H_{18}N_2O_6$。1,4-二氢-2,6-二甲基-4-(2-硝基苯基)-3,5-吡啶二羧酸二甲酯。黄色针状结晶或结晶性粉末，无臭，无味。熔点172～174℃。几乎不溶于水，易溶于丙酮，溶于氯仿和乙酸乙酯，略溶于甲醇、乙醇和乙醚。遇光不稳定。



(**28**)

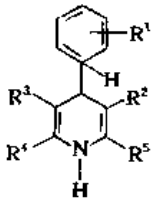
制备硝苯地平，先合成邻硝基苯甲醛，然后再按Hantzsch法与乙酰乙酸甲酯及氨在甲醇中反应制得，如式（6）所示。



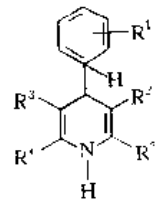
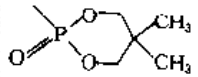
(6)

硝苯地平是一种强效的血管扩张剂，其临床应用剂量对房室结无明显影响，但对冠状动脉具有较强的扩张作用；同时还能扩张周围小动脉，其效应超过其负性肌力作用。临床广泛应用于治疗高血压（口服10～20mg，每日3次）和劳力型或寒冷诱发的心绞痛（口服10mg，每日3次），还能缓解prinzmetal氏变异型心绞痛（血管痉

表 17 已上市的二氢吡啶类钙拮抗剂

药名	CAS登录号	分子式						结构式编号	上市时间	特点
			R^1	R^2	R^3	R^4	R^5			
硝苯地平 (nifedipine)	[21829-25-4]	$C_{17}H_{18}N_2O_6$	2-NO_2	$COOCH_3$	$COOCH_3$	CH_3	CH_3	(28)	1975	本类药物代表，世界最畅销心血管药
尼卡地平 (nicardipine)	[55985-32-5]	$C_{26}H_{29}N_3O_6$	3-NO_2	$COOCH_3$	$COOCH_2CH_2N(CH_2Ph)_2$	CH_3	CH_3	(29)	1981	血管选择性强，还可通过血脑屏障扩张脑血管[56]
尼群地平 (nitrendipine)	[39562-70-4]	$C_{18}H_{20}N_2O_6$	3-NO_2	$COOCH_3$	$COOC_2H_5$	CH_3	CH_3	(30)	1985	主要扩张外周血管，能减轻左室肥厚[57]
尼莫地平 (nimodipine)	[66085-59-4]	$C_{21}H_{26}N_2O_7$	3-NO_2	$COOCH(CH_3)_2$	$COOCH_2CH_2OCH_3$	CH_3	CH_3	(31)	1985	能扩张脑血管，广泛用于脑血管疾病[58]
非洛地平 (felodipine)	[72509-76-3]	$C_{18}H_{19}Cl_2NO_4$	2-Cl 3-Cl	$COOCH_3$	$COOC_2H_5$	CH_3	CH_3	(32)	1988	对冠脉、脑血管和周围血管均有扩张作用[59]
伊拉地平 (isradipine)	[75695-93-1]	$C_{19}H_{21}N_3O_5$	2,3- 	$COOCH_3$	$COOCH(CH_3)_2$	CH_3	CH_3	(33)	1989	长效，兼有排钠利尿和抗动脉硬化作用[60]
尼伐地平 (nilvadipine)	[75530-68-6]	$C_{19}H_{19}N_3O_6$	3-NO_2	$COOCH(CH_3)_2$	$COOCH_3$	CN	CH_3	(34)	1989	血管选择性强，还可改善脑梗塞病人精神症状[61]
氨氯地平 (amlodipine)	[88150-42-9]	$C_{20}H_{25}ClN_2O_5$	2-Cl	$COOCH_3$	$COOC_2H_5$	$CH_2OCH_2CH_2NH_2$	CH_3	(35)	1990	起效慢，作用持续时间长，极少影响心肌，试用心衰[62]

续表

药 名	CAS 登录号	分子式						结构式编号	上市时间	特 点
			R^1	R^2	R^3	R^4	R^5			
尼索地平 (nisoldipine)	[63675-72-9]	$C_{20}H_{24}N_2O_6$	2-NO_2	$COOCH_3$	$COOCH_2CH(CH_3)_2$	CH_3	CH_3	**(36)**	1990	长效，较少抑制心肌，试用于 CHF[63]
马尼地平 (manidipine)	[89226-50-6]	$C_{35}H_{38}N_4O_6$	3-NO_2	$COOCH_3$	$COO(CH_2)_2$—N⟨⟩N—$CHPh_2$	CH_3	CH_3	**(37)**	1990	长效，高效，较少抑制心肌，试用 CHF[64]
拉西地平 (lacidipine)	[103890-78-4]	$C_{26}H_{33}NO_6$	2-CH=CHCOOC$(CH_3)_3$	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	CH_3	CH_3	**(38)**	1991	长效，降压作用缓和，还有抗动脉硬化作用[65]
贝尼地平 (benidipine)	[105979-17-7]	$C_{28}H_{31}N_3O_3$	3-NO_2	$COOCH_3$	COO⟨⟩N—CH_2Ph	CH_3	CH_3	**(39)**	1991	长效，高效，还能增加肾血流量[66]
巴尼地平 (barnidipine)	[104757-53-1]	$C_{27}H_{29}N_3O_6$	3-NO_2	$COOCH_3$	COO⟨⟩N—CH_2Ph	CH_3	CH_3	**(40)**	1992	长效，高效，还有利尿作用并改善肾功能[67]
依福地平 (efonidipine)	[111011-76-8]	$C_{37}H_{38}N_3O_7P$	3-NO_2		$COO(CH_2)_2N(CH_2Ph)Ph$	CH_3	CH_3	**(41)**	1994	含环膦酯结构，长效，高效，但起效慢[68]

挛性心绞痛，口服 40～80mg/d，分 3～4 次）和高血压危象（舌下含服 10mg）。急性心肌梗塞早期及 CHF 患者慎用或禁用本品。硝苯地平是目前世界最畅销的心血管药，1994 年销售额达 20 余亿美元。

3.4.3. 其他已上市的品种

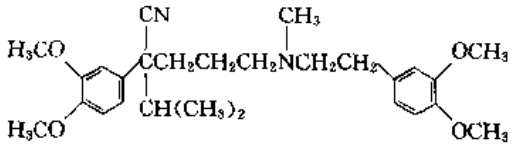
除了硝苯地平外，目前已上市的二氢吡啶类的钙拮抗剂还有 13 种，如表 17 所示。

3.5. 芳烷胺类

本类为研究开发最早的钙拮抗剂，但新品种极少。

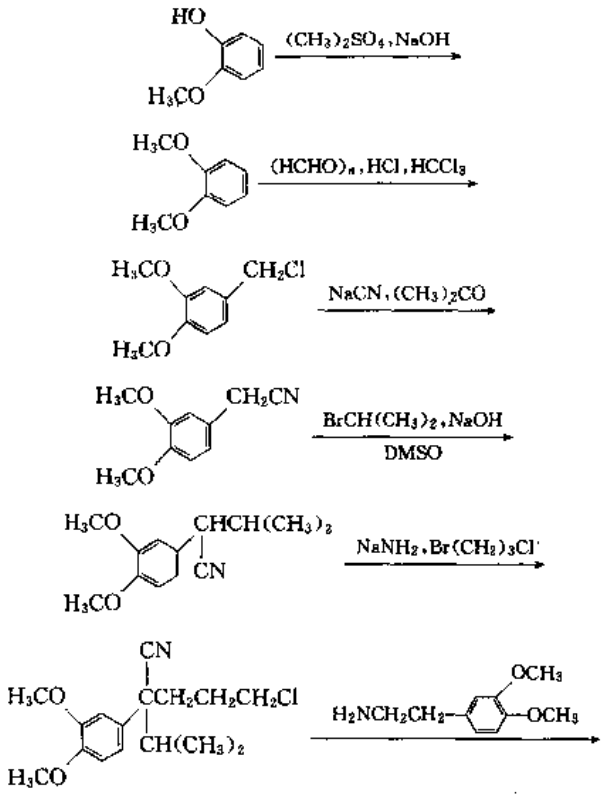
3.5.1. 维拉帕米[69,70]

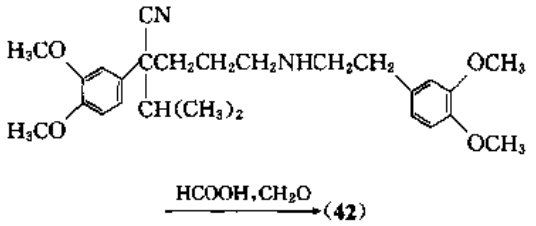
维拉帕米（异搏定，戊脉安，verapamil）[52-53-9]（**42**），$C_{27}H_{38}N_2O_4$。α-[3-[[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙基]甲氨基]丙基]-3,4-二甲氧基-α-(1-甲基乙基)-苯乙腈。临床常用其盐酸盐 [152-11-4]，白色或类白色结晶性粉末，无臭，味苦。熔点 138.5～140.5℃（分解）。溶于水、乙醇、丙酮，微溶于氯仿，易溶于甲醇。



(**42**)

制备维拉帕米，以愈创木酚为原料，经 7 步反应合成，如式（7）所示。



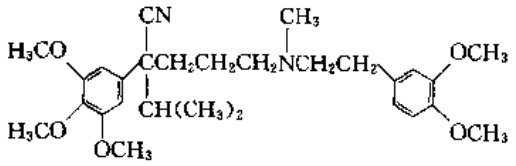


(7)

维拉帕米为芳烷胺类钙拮抗剂的代表药，1963 年始用于欧洲，至今仍在全世界广泛使用。最初维拉帕米用于治疗心绞痛（口服 240～480mg/d，分次服用）和高血压（口服 240～360mg/d，分次服用），随后又发现治疗阵发性室上性心动过速有良好疗效（一般静注 5～10mg）。中国临床偏重于用其治疗室上性心动过速和肥厚型心肌病（口服 40mg，每日 3 次）。

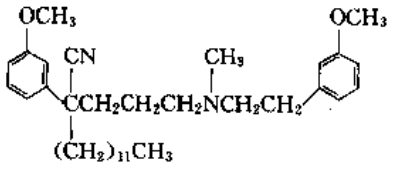
3.5.2. 其他品种

3.5.2.1. 棓帕米　棓帕米(*gallopamil*)[16662-47-8]（**43**），$C_{28}H_{40}N_2O_6$。1983 年上市，其钙拮抗作用为维拉帕米的 3～4 倍，主要用于治疗心绞痛和室上性心律失常[71]。



(**43**)

3.5.2.2. 阿尼帕米　阿尼帕米(anipamil)[83200-10-6]（**44**），$C_{34}H_{52}N_2O_2$，作用较维拉帕米强且长，试用于治疗高血压在进入Ⅱ期临床后停止。试用于抗动脉硬化，目前正在Ⅰ期临床[72]。



(**44**)

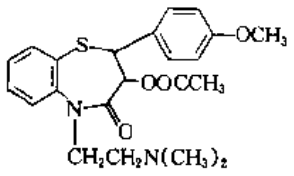
3.6. 苯并硫氮杂䓬类

本类药物对 Ca^{2+} 通道的拮抗作用与芳烷胺类大致相似，其特点为对窦房结影响较大。本类药物的新产品开发进展缓慢，20 多年来，上市品种仅地尔硫䓬 1 个。

3.6.1. 地尔硫䓬[73,74]

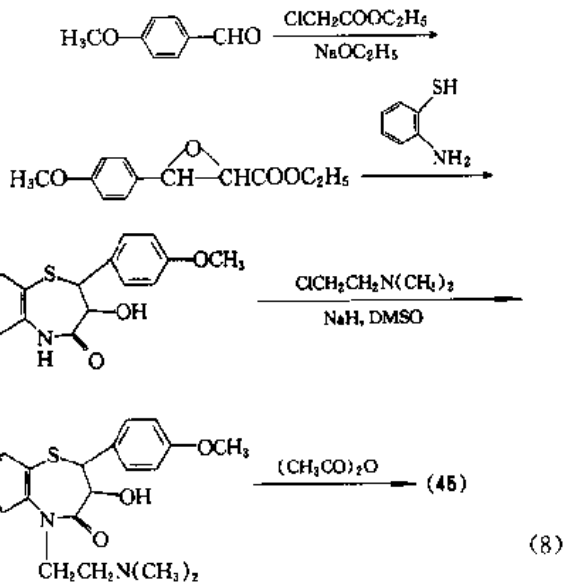
地尔硫䓬（硫氮䓬酮，diltiazem）[42399-41-7]（**45**），$C_{22}H_{26}N_2O_4S$。3-(乙酰氧基)-5-[2-(二甲氨基)乙基]-2,3-二氢-2-(4-甲氧基苯基)-1,5-苯并硫氮杂䓬-4(5*H*)-酮。临床常用其盐酸盐 [33286-22-5]，白色结晶或结晶

性粉末，熔点187～188℃。易溶于水、甲醇、氯仿，微溶于乙醇，不溶于苯。



(45)

制备地尔硫䓬，通常先合成4-甲氧基苯基缩水甘油酸酯，再与2-氨基硫酚等经3步反应制得，如式（8）所示。

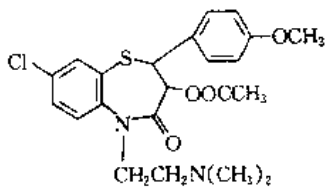


(8)

地尔硫䓬为苯并硫氮杂䓬类钙拮抗剂的代表，其分子结构中含有两个手性中心，存在4个异构体，只有（+）顺式异构体具有最强的血管扩张活性。本品临床用途基本和维拉帕米相似，用于治疗各型心绞痛（口服120～360mg/d，分4次服用）、高血压和室上性心律失常（口服120～240mg/d，分3～4次服用），副作用较少。

3.6.2. 其他品种

克伦硫䓬 克伦硫䓬（clentiazem）[96125-53-0]（**46**），$C_{22}H_{25}ClN_2O_4S$。作用比地尔硫䓬更强、更长且不良反应更少。试用于治疗高血压，已完成Ⅱ期临床研究[75]。



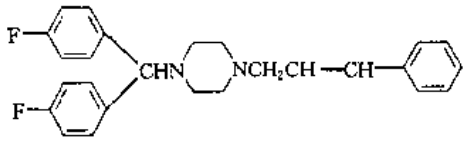
(46)

3.7. 哌嗪类

本类药物多为二苯烷基取代哌嗪的衍生物，对血管平滑肌Ca^{2+}通道具有选择性抑制作用。

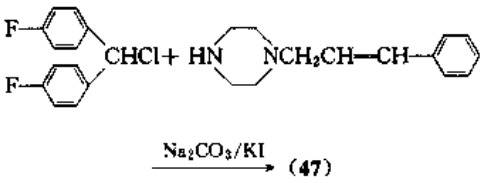
3.7.1. 氟苯桂嗪[76,77]

氟苯桂嗪（氟桂嗪，flunarizine）[52468-60-7]（**47**），$C_{26}H_{26}F_2N_2$。1-[双(4-氟苯基)甲基]-4-(3-苯基-2-丙烯基)哌嗪。临床用其二盐酸盐[30484-77-6]，结晶（乙醇/2-丙醇），熔点251.5℃。



(47)

制备方法如式（9）所示。

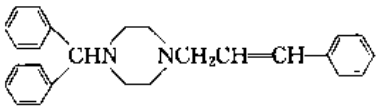


(9)

临床用于治疗心绞痛，对脑血管和慢性阻塞性周围血管疾病亦有效（口服10mg/d，晚上顿服）。

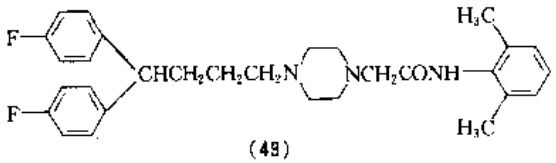
3.7.2. 其他品种

3.7.2.1. 桂利嗪 桂利嗪（脑益嗪，cinnarizine）[298-57-7]（**48**），$C_{26}H_{28}N_2$。能显著扩张脑血管和冠脉，临床主要用于治疗脑血管疾病及其后遗症等[78]。



(48)

3.7.2.2. 利多氟嗪 利多氟嗪（lidoflazine）[3416-26-0]（**49**），$C_{30}H_{35}F_2N_3O$。能选择性扩张冠脉，主要用于治疗心绞痛[79]。

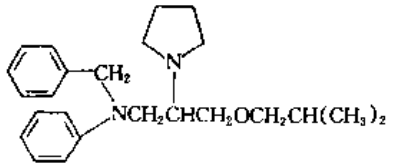
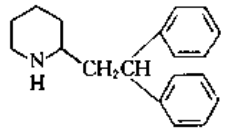
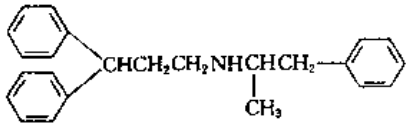
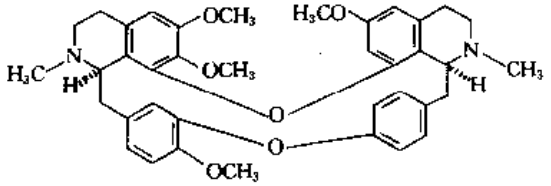
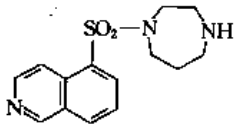


(49)

3.8. 其他类型

其他类型钙拮抗剂见表18。

表 18 其他类型钙拮抗剂

药　名	CAS 登录号	分子式	结　构　式	结构式编号	主要用途
卡普地尔 (bepridil)	[64706-54-3]	$C_{24}H_{34}N_2O$		(50)	冠心病心绞痛，室性、室上性心律失常[80]
哌克昔林 (perhexiline)	[6621-47-2]	$C_{19}H_{35}N$		(51)	心绞痛[81]
普尼拉明 (prenylamine)	[390-64-9]	$C_{24}H_{27}N$		(52)	曾用于心绞痛，因不良反应现已少用[82]
粉防己碱 (tetrandrine)	[518-34-3]	$C_{38}H_{42}N_2O_6$		(53)	高血压及其危象，室上性心动过速，冠心病[83]
法苏地尔 (fasudil)	[103745-39-7]	$C_{14}H_{17}N_3O_2S$		(54)	1995年上市用于中风后脑血管痉挛[84]

4. 作用于肾素-血管紧张素系统的药物

4.1. 肾素-血管紧张素系统与心血管功能[85,86]

肾素-血管紧张素系统（renin-angiotensin system，RAS）对正常血压起重要的调节作用，并与高血压和心力衰竭等心血管病有着密切的关系。

肾素（renin）是肾小球旁细胞在肾脏的渗透压和钠负荷降低时分泌的一种蛋白水解酶，它能将肝脏中生成的14肽血管紧张素原（angiotensinogen）裂解为无活性的10肽血管紧张素Ⅰ（angiotensin Ⅰ，Ang Ⅰ）。Ang Ⅰ在血管紧张素转化酶（angiotensin converting enzyme，ACE）的作用下，其肽链羧端被切去2个氨基酸而生成8肽的血管紧张素Ⅱ（angiotensin Ⅰ，Ang Ⅰ），Ang Ⅱ 1位的门冬氨酸被氨基肽酶切割后即变成活性较弱的血管紧张素Ⅲ（angiotensin Ⅲ，Ang Ⅲ）。

Ang Ⅱ是RAS中最重要的心血管活性物质，对小动脉具有极强的收缩作用，致使全身血管阻力和心脏前负荷增加；另一方面，还作用于肾上腺，促进肾上腺皮质产生和释放醛固（甾）酮，致使钠、水潴留，血容量和心脏后负荷增加。这些效应显然构成了高血压和心力衰竭加重的病理生理基础。此外，肾脏及血浆中的缓激肽原（kininogen）在激肽释放酶的作用下生成缓激肽（bradykinin），这是RAS中另一种重要的血管活性物质。它不仅能直接扩张血管，还能促进前列腺素释放进而扩张血管，致使后负荷和血压降低。ACE能使缓激肽降解为无活性的代谢产物。RAS及其对高血压和心力衰竭的影响如图3所示。

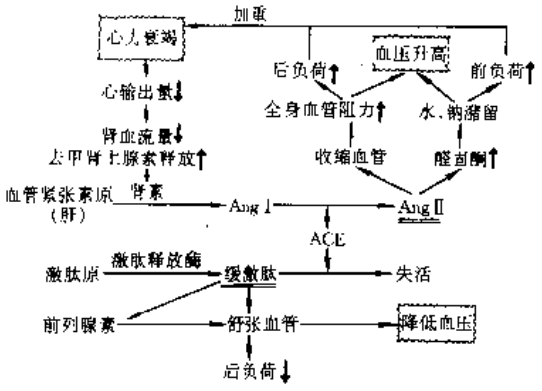


图3 RAS及其对高血压和心力衰竭的影响示意图

近年围绕RAS与心血管功能的研究获得了飞跃进展，研究开发了不同类型的RAS抑制剂，如图4所示。在心血管疾病治疗中显示了良好的前景，其中最突出的为血管紧张素转化酶抑制剂（ACE inhibitor，ACEI），已有十几个品种上市。血管紧张素Ⅱ受体拮抗剂（Ang Ⅱ receptor antagonist）发展迅速，已有2个品种推向市场，令人瞩目。其他RAS抑制剂，如肾素抑制剂等进展不大。

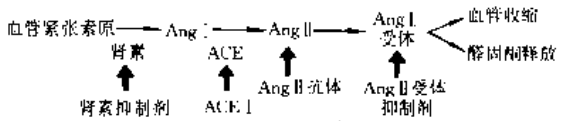


图4 RAS抑制剂作用示意图

4.2. 血管紧张素转化酶抑制剂

血管紧张素转化酶抑制剂（ACEI）是近十余年来研究开发的一类重要的心血管药物，其卓著的临床疗效和良好的耐受性为高血压和充血性心力衰竭（CHF）等症的治疗开辟了新途径，被认为是80年代心脏病治疗重大进展之一。

4.2.1. 新ACEI的设计[87~89]

最早的ACEI为从蛇素中分离得到的一种九肽：替普罗肽（teprotide，SQ20881）[35115-60-7]，它对ACE具有特异性的抑制作用并成功地应用于治疗高血压。为克服替普罗肽口服无效、必须注射、制备困难和价格昂贵等缺点，寻找口服有效、小肽类的新ACEI就成了研究的热点。然而只有在卡托普利（captopril）研制成功后，此类药物才获得较大的发展。

以卡托普利为代表的新ACEI的设计是借鉴了胰脏羧肽酶A（carboxypeptidase A）的研究经验。采用X衍射技术弄清了此酶的活性部位及其同底物和抑制剂相互作用的情况。

（1）酶活性部位的正电荷同底物末端羧基的负电荷形成离子键相结合。

（2）邻近正电荷的“疏水穴”是底物末端芳基氨基酸上的芳基结合位置。

（3）酶活性部位的锌离子极化底物的酰胺键羰基，使其易于断裂水解。

基于ACE和羧肽酶A均为含锌蛋白质，并且结构相似，推测其与底物作用方式亦相似。但ACE同时切割2个氨基酸（羧肽酶A仅切割1个），故酶活性部位正电荷与锌离子之间的距离要比羧肽酶A多1个氨基酸。由于被切割的氨基酸不含芳基，推测取代酶活性部位“疏水穴”的是能与被切割氨基酸的酰胺基羰基形成氢键的活性位置。按以上设想模型（如图5所示）并进一步加以改进，成功地合成了卡托普利等一系列有效的新ACEI。

4.2.2. 药理学特征[90,91]

ACEI是通过抑制机体RAS或局部组织中的RAS而发挥药理作用，主要涉及以下两个方面。

（1）神经体液作用 ACEI通过抑制RAS中的Ang Ⅰ生成，削弱其血管收缩作用，减少醛固酮分泌和缓

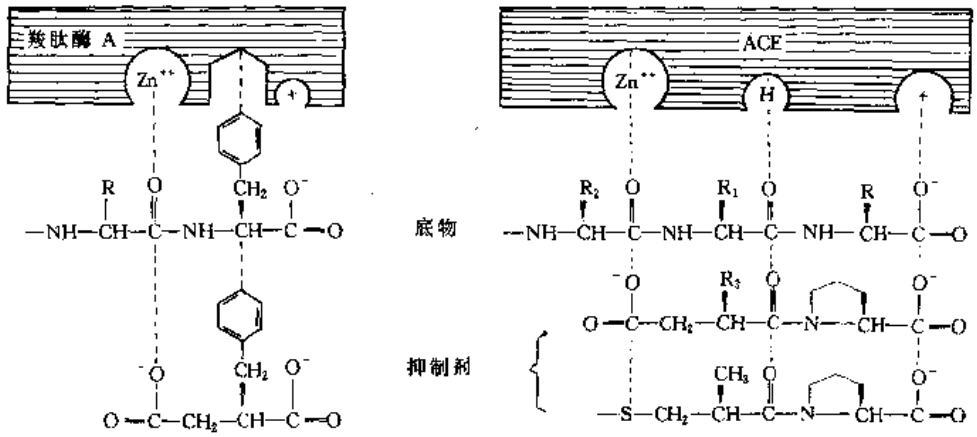


图 5　羧肽酶 A 和 ACE 的活性部位与底物和抑制剂作用模型示意图

激肽的灭活，增加前列腺素的合成。ACEI 还能减少抗利尿激素分泌，引起周围血管扩张，同时还可增加迷走神经活动改善压力反射的异常。

（2）体循环和局部血流动力学作用　ACEI 能降低体循环血管阻力和动脉压，对心衰患者还能降低右房压和肺楔嵌压，增加心排血量。ACEI 能扩张冠脉，减少心肌耗氧量，改善其氧供求比例，并减少“梗塞面积”，减轻再灌注损伤。ACEI 具有特异性的肾血管扩张作用，但对严重心衰患者，ACEI 引起的低血压有可能导致肾功能衰竭和无尿。ACEI 通常对脑血流无影响或增加。

4.2.3.　临床应用[92~98]

ACEI 虽然用于临床仅十余年历史，然而目前已在心血管疾病治疗中占有非常重要的地位，特别是对高血压和充血性心力衰竭的疗效获得了临床高度评价并被认为是最有前途的治疗药物。多项大型临床研究显示，ACEI 能保护心肌梗塞后心脏功能，对预防心衰发生和改善病人预后确有裨益。还有报道 ACEI 是对抗左心室肥厚效果最显著的心血管药物。研究还证实 ACEI 还可治疗糖尿病肾病和减轻“胰岛素抵抗”(insulin resistance)。为提高疗效，减少不良反应，本类药物常和利尿药、钙拮抗剂等药物联合使用。有关 ACEI 的临床应用详见表 19。表 20 介绍一些重要 ACEI 的药代动力学特性。

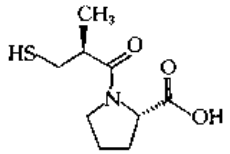
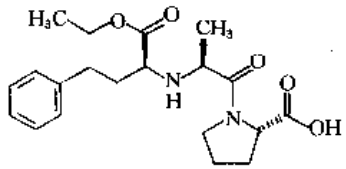
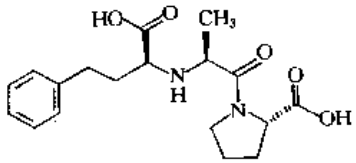
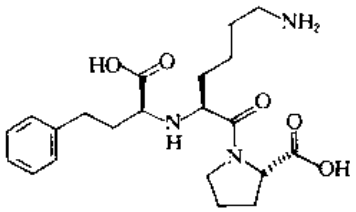
表 19　ACEI 的临床应用

高血压
1. 轻微中度高血压
2. 肾性高血压
3. 急性严重高血压
4. 常规治疗无效的高血压
5. 糖尿病性高血压
6. 高血压性肾衰早期
7. 老年高血压
充血性心力衰竭(CHF)
1. 利尿药、洋地黄治疗不佳的 CHF
2. 合并高血压的 CHF
3. 合并心绞痛的 CHF
4. 血浆活性增高的 CHF
心肌梗塞后
肾病
1. 糖尿病肾病
2. 缺血性肾衰
其他

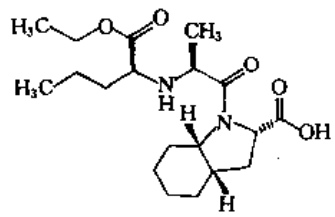
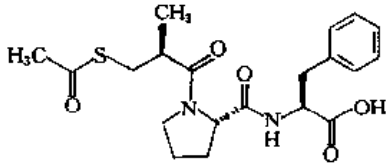
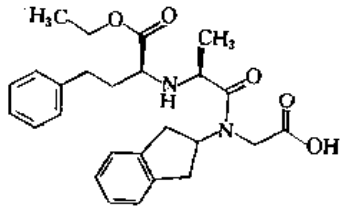
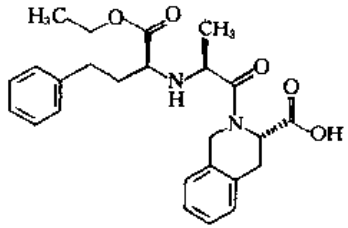
表 20　某些重要 ACEI 的药代动力学特性

药　名	生物利用度 %	半寿期 h	蛋白结合率 %	原形药排泄 %	活性代谢产物
贝那普利(benazepril)	37	10～11	95～97	1	benazeprilat
卡托普利(captopril)	60～75	1.5～2	25～30	40～50	无
依那普利(enalapril)	36～44	11	50	60～75	enalaprilat
福辛普利(fosinopril)	36	4	95	1	fosinoprilat
赖诺普利(lisinopril)	25～50	12	忽略不计	～100	无
喹那普利(quinapril)	60	1	97	3	quinaprilat
雷米普利(ramipril)	56	1.1～4.5	56	56	ramiprilat

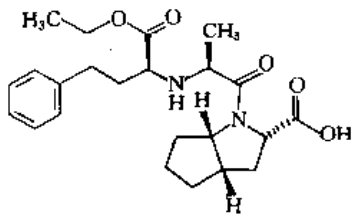
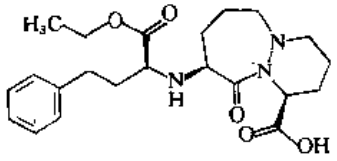
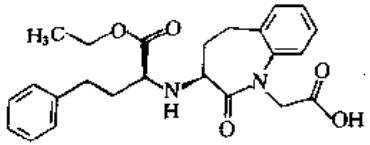
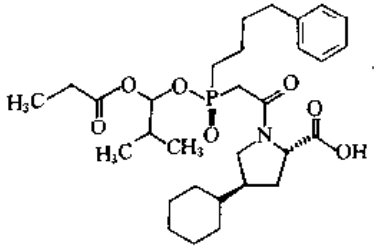
表 21 已上市的和某些正在研究中的 ACEI 品种

药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	上市时间	特　点
卡托普利 (captopril)	[62571-86-2]	$C_9H_{15}NO_3S$		(55)	1980	第一个口服有效的含—SH 基 ACEI，至今仍广泛应用[87,100]
依那普利 (enalapril)	[75847-73-3]	$C_{20}H_{28}N_2O_5$		(56)	1984	不含—SH，前体药，起效慢，在体内代谢为依那普利拉起作用，作用强于卡托普利 4 倍，且对味觉无影响，长效，每日仅服药 1 次[101]
依那普利拉 (enalaprilat)	[76420-72-9]	$C_{18}H_{24}N_2O_5$		(57)	1987	依那普利的活性代射产物，具有很强的 ACE 抑制活性，但口服吸收差，生物利用度低[102]
赖诺普利 (lisinopril)	[76547-98-3]	$C_{21}H_{31}N_3O_5$		(58)	1987	不含—SH，水溶性好，长效，每日仅用药 1 次，不经肝代谢，生物利用度好[103]

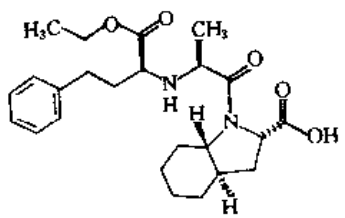
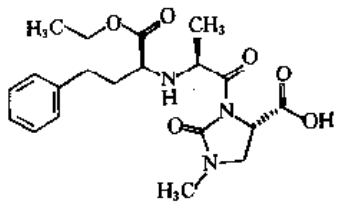
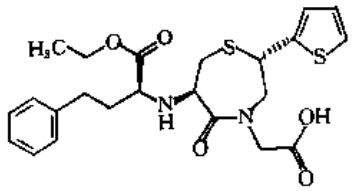
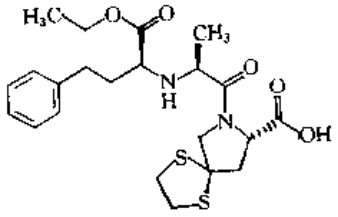
续表

药　名	CAS 登录号	分子式	结　构　式	结构式 编号	上市时间	特　点
培哚普利 (perindopril)	[95153-31-4]	$C_{19}H_{32}N_2O_5$		(59)	1988	不含—SH，前体药，长效，每日仅用药1次[104]
阿拉普利 (alacepril)	[74258-86-9]	$C_{20}H_{26}N_2O_5S$		(60)	1988	含—SH的卡托普利前体药，疗效与卡托普利相同，但作用时间较长[105]
地那普利 (delapril)	[83398-29-2]	$C_{26}H_{32}N_2O_5$		(61)	1989	不含—SH，前体药，强效，长效[106]
喹那普利 (quinapril)	[85441-61-8]	$C_{25}H_{30}N_2O_5$		(62)	1989	不含—SH，前体药，长效，耐受性好，副反应较少[107]

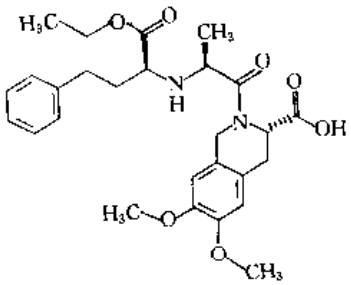
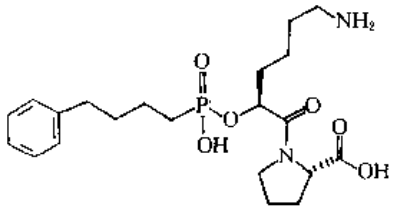
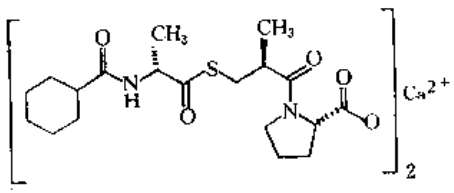
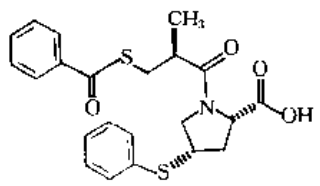
续表

药　名	CAS 登录号	分子式	结　构　式	结构式编号	上市时间	特　点
雷米普利 (ramipril)	[87333-19-5]	$C_{23}H_{32}N_2O_5$		(63)	1989	不含—SH，前体药，速效且长效，还试用于糖尿病肾病和动脉硬化[108]
西拉普利 (cilazapril)	[88768-40-5]	$C_{22}H_{31}N_3O_5$		(64)	1990	不含—SH，前体药，强效，超长效，半寿期达40h[109]
贝那普利 (benazepril)	[86541-75-5]	$C_{24}H_{28}N_2O_5$		(65)	1990	不含—SH，前体药，长效，对肾功能影响小[110]
福辛普利 (fosinopril)	[98048-97-6]	$C_{30}H_{46}NO_7P$		(66)	1991	不含—SH，前体药，具有脾脂结构，心肌亲和性高。其代谢为肝、肾双重途径，尤适用肾功能损伤患者；还试用于动脉硬化等症[111]

续表

药　名	CAS 登录号	分子式	结　构　式	结构式 编号	上市时间	特　点
依米普利 (imidapril)	[89371-37-9]	$C_{20}H_{27}N_3O_6$		(67)	1993	不含—SH，前体药、强效，长效。其干咳副作用发生率较低[112]
群多普利 (trandolapril)	[87679-37-6]	$C_{24}H_{34}N_2O_5$		(68)	1994	不含—SH，前体药，其亲脂性较强，对心脏、血管壁等靶器官渗透较强。本品与维拉帕米的复方缓释制剂在开发中[113]
特莫普利 (temocapril)	[111902-57-9]	$C_{23}H_{28}N_2O_5S_2$		(69)	1994	含硫氮杂䓬结构的前体药，速效、强效及长效。主要经胆汁排泄，颇适合肾功能损伤和老年患者[114]
舒必普利 (spirapril)	[83647-97-6]	$C_{22}H_{30}N_2O_5S_2$		(70)	1995	含二硫缩酮的前体药，强效、长效。主要经胆汁排泄。肾功能损伤者用药较安全[115]

续表

药　名	CAS 登录号	分子式	结　构　式	结构式 编号	上市时间	特　点
莫希普利 (moexipril)	[103775-10-6]	$C_{27}H_{34}N_2O_7$		(71)	1995	不含—SH，前体药，速效、强效及长效[116]
西雷普利 (ceronapril)	[111223-26-8]	$C_{21}H_{33}N_2O_6P$		(72)	完成Ⅲ期临床	新型含磷非前体药，作用强度和持续时间介于卡托普利和依那普利之间，并对糖尿病、肾病有效[117]
莫维普利 (moveltipril)	[85921-53-5]	$C_{36}H_{58}CaN_4O_{10}S_2$		(73)	Ⅲ期临床	含有卡托普利结构，降压活性与卡托普利相似，但起效慢、作用持续时间长2倍[118]
佐芬普利 (zofenopril)	[81872-10-8]	$C_{22}H_{23}NO_4S_2$		(74)	Ⅲ期临床	含硫前体药，长效。对脑组织有较高选择性，主要经胆汁排泄[119]

ACEI 的不良反应一般发生率较低，如能严格掌握用药指征和剂量，大多数患者可较好耐受。不良反应以咳嗽较多见，这是由于缓激肽的形成增多所致；其他不良反应有症状性低血压、肾功能损伤、高血钾症及血管性水肿等。

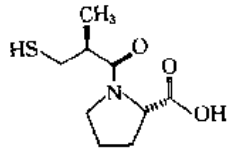
4.2.4. 主要品种

从 1980 年第一个口服有效的 ACEI 卡托普利问世以来，截至 1995 年止，共有 16 个品种投入市场。凭借可靠的临床疗效，这类药物的销售额迅猛增长，1987 年占世界心血管药物市场份额的 9.4%，排名第 5；1991 年则跃居第 2 位，市场份额增加了一倍，充分显示了这类药物的重要性[99]。

ACEI 新品种发展动向之一是追求强效、长效。近期正在研究中的兼有中性肽链内断酶（neutral endopeptidase）或心房肽酶抑制作用的新品种和含噻二唑啉结构的乙酯前体药，均旨在提高药效，此外还包括制剂处方的改良等；另一方面，为了减少这类药物长期使用的不良反应，寻找更有组织特异性的或经胆汁等特殊途径排泄或超短效的新品种。ACEI 用于治疗心肌梗塞仍是临床研究的热点，一些兼有抗动脉硬化作用的品种颇受关注。已上市或某些正在研究中的 ACEI 品种如表 21 所示。

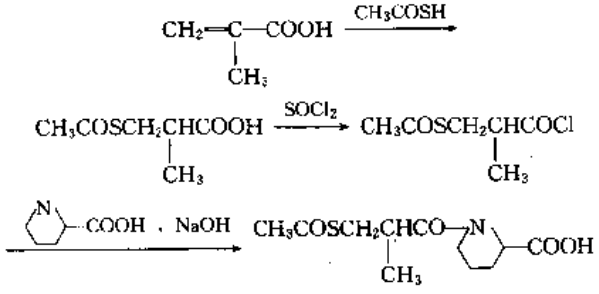
4.2.5. 卡托普利[87,99,120~122]

卡托普利（巯甲丙脯酸，captopril，SQ 14225）[62571-86-2]（**55**），$C_9H_{15}NO_3S$。(*S*)-1-(3-巯基-2-甲基-1-氧丙基)脯氨酸。白色或类白色结晶或结晶性粉末，熔点 105～106℃，$[\alpha]_D^{25}$ −126.8°（*c* = 2，乙醇）。略带类似蒜的巯基臭味，易溶于甲醇、乙醇、氯仿和丙酮，略溶于水。



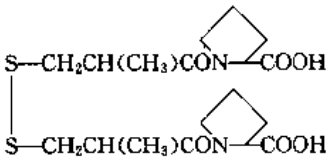
(55)

制备卡托普利的方法很多，大多数采用甲基丙烯酸为起始原料，经加成、酰氯化、缩合光学异构体分离、游离、水解等步骤合成，如式（10）所示。



$$\xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{N-COOH}} \text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{CHCO-N-COOH} \quad (55) \qquad (10)$$

为解决成品易氧化的问题，可制成二硫化物（**55a**）贮存，需要时再还原制得卡托普利。

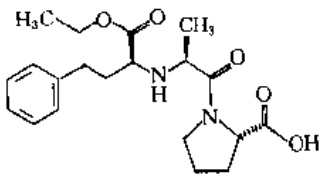


(55a)

卡托普利是开发最早，也是目前使用最广泛的 ACEI 之一，其最通常的临床适应征是高血压（25～50mg/d，分 2 次口服）和 CHF（口服 12.5mg，每日 3 次）。先前曾认为本品有严重的副作用，如味觉丧失、肾功能受损和中性细胞减少等。现认识到只要适当调整使用剂量并进行必要的监测，这些并不多见的副作用是可以避免的。与利尿药合用常可提高疗效，减轻副作用。

4.2.6. 依那普利[99,123~126]

依那普利（苯丁酯脯酸，enalapril，MK-421）[75847-73-3]（**56**），$C_{20}H_{28}N_2O_5$。*N*-[1-(*S*)-(乙氧羰基)-3-苯丙基]-L-丙氨酰-L-脯氨酸。临床常用其马来酸盐[76095-16-4]，结晶（乙腈），熔点 143～144.5℃，$[\alpha]_D^{25}$ −42.2°（*c* = 1，甲醇）。



(56)

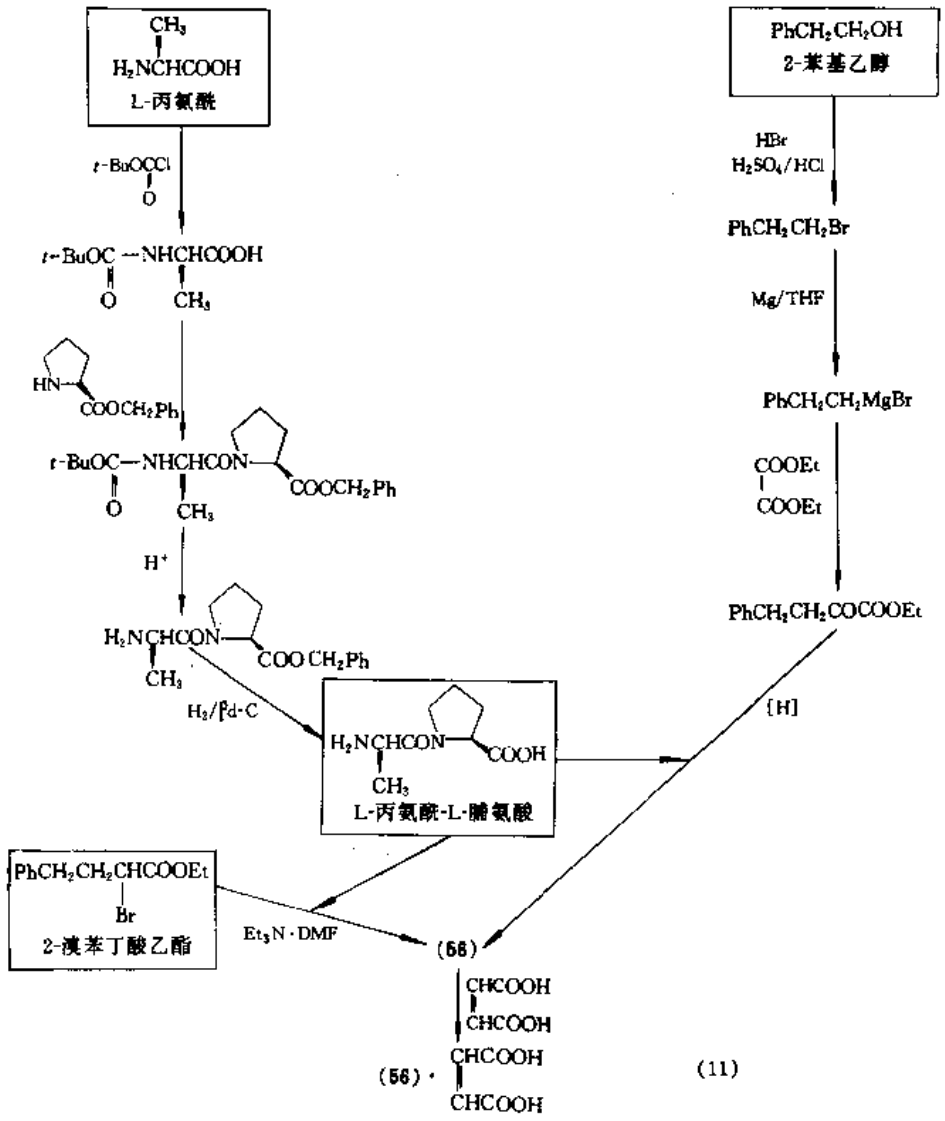
制备依那普利的方法报道甚多，归纳起来有 4 条路线，其分别采用 L-脯氨酸和 α-溴代丙酰溴、L-丙氨酸和苯甲醛、2-溴苯丁酸乙酯以及 2-苯基乙醇为起始原料。后 2 条路线均须制备关键中间体 L-丙氨酰-L-脯氨酸，工业生产较常采用如式（11）所示。

依那普利是继卡托普利之后世界上第 2 个上市的 ACEI，临床应用基本与卡托普利相似，其特点如下。

（1）起效慢，因为本品系前体药，须经肝脏代谢为活性的依那普利拉（enalaprilat）发挥疗效。

（2）作用持续时间较长，每日仅需服用 1 次（高血压和 CHF，初剂 2.5mg，维持剂量 10～20mg）。

（3）不含巯基，较少发生皮疹、味觉改变和血尿等不良反应，故更适合于长期治疗。

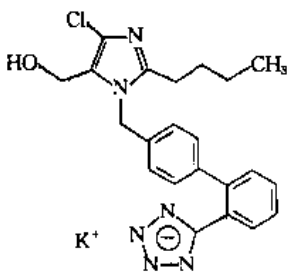


4.3. 血管紧张素Ⅱ受体拮抗剂

从图 3 和图 4 可以看出，血管紧张素Ⅱ（Ang Ⅱ）受体拮抗剂对 RAS 阻断的机理在于直接作用于 Ang Ⅱ受体，从而拮抗了 Ang Ⅱ对血管和肾上腺皮质的作用。这类药物应用于治疗高血压等症的疗效与 ACEI 相似，其优点在于不但能改善心肾功能，而且因不影响 ACE，故不引起缓激肽的增加，这就避免了咳嗽和血管性水肿等 ACEI 的主要副作用，被认为是一类很有前途的抗高血压药物。Ang Ⅱ受体拮抗剂的研究开发进展很快，已有洛沙坦钾（losartan potassium）和伐沙坦（valsartan）等 2 个品种进入市场，预计随后将还会有一大批新品种获得批准。

4.3.1. 洛沙坦钾[126~130]

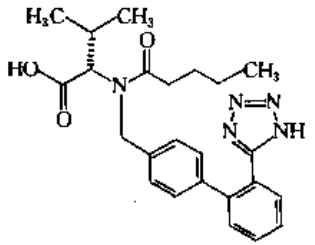
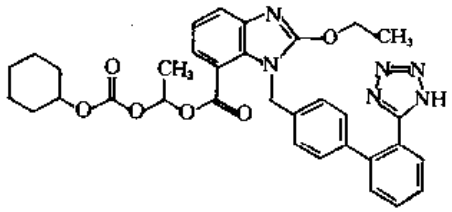
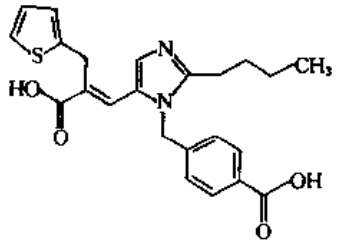
洛沙坦钾（losartan potassium，DuP-753）[124750-99-8]（**75**），$C_{22}H_{22}ClKN_6O$。2-丁基-4-氯-1-{[2′-(1*H*-四唑-5-基)[1,1′-二苯基]-4-基]}甲基-1*H*-咪唑-5-甲醇单钾盐，熔点 263～264.5℃。白色结晶。



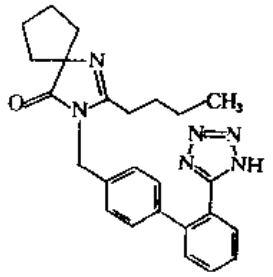
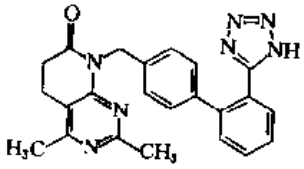
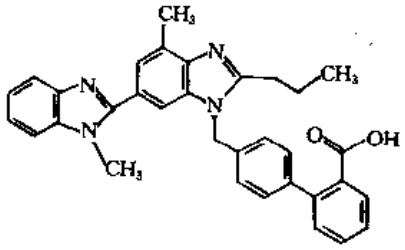
(**75**)

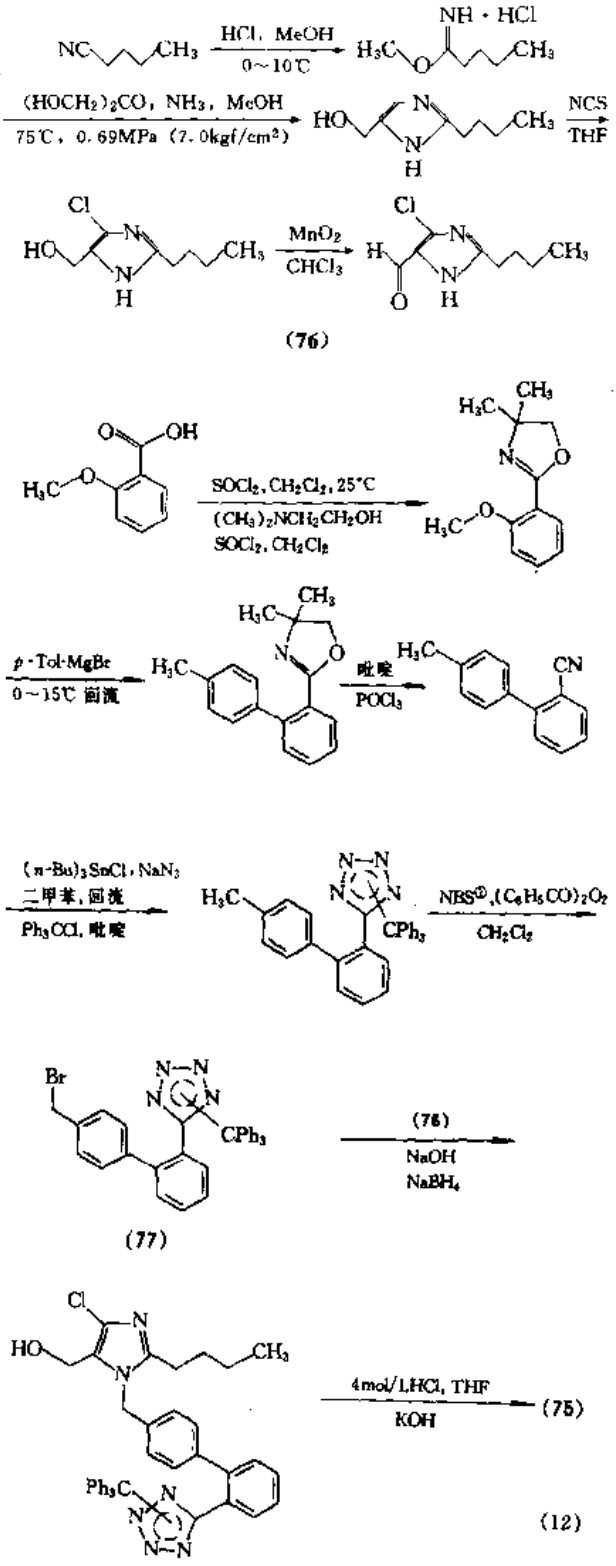
制备本品，先分别合成咪唑中间体（**76**）和二苯基四唑中间体（**77**），两者再进行缩合即得，如式（12）所示。

表 22　开发中的重要的 Ang Ⅱ受体拮抗剂

药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	开发进展	特　点
伐沙坦 (valsartan) (CGP-48933)	[137862-53-4]	$C_{24}H_{29}N_5O_3$		(78)	1996 年已上市	作用持续时间超过洛沙坦[131]
坎坦沙坦西来酯 (candesartan cilexetil)(TCV-116)	[145040-37-5]	$C_{24}H_{20}N_6O_3$		(79)	Ⅱ期临床	口服有效的 CV-11974 前体药,强效[132]
依普沙坦 (eprosartan, SKF-108566)	[133040-01-4]	$C_{22}H_{24}N_2O_4S$		(80)	Ⅱ期临床	高选择性的 Ang Ⅰ受体拮抗剂[133]

续表

药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式 编号	开发 进展	特　点
依贝沙坦 (irbesartan, SR-47436)	[138402-11-6]	$C_{25}H_{28}N_6O$		(81)	Ⅲ期 临床	长效、高选择性的 Ang Ⅱ 受体拮抗剂[134]
他索沙坦 (tasosartan, WAY-ANA-756)	[145733-36-4]	$C_{23}H_{21}N_7O$		(82)	Ⅲ期 临床	高选择性 Ang Ⅱ 受体拮抗剂[135]
替米沙坦 (telmisartan, BIBR-277)	[144701-48-4]	$C_{33}H_{30}N_4O_2$		(83)	Ⅲ期 临床	长效、强效且高选择性 Ang Ⅱ 受体拮抗剂[136]



①NBS 为 *N*-溴代丁二酰亚胺

洛沙坦钾为一种二苯四唑类的 Ang Ⅱ 受体拮抗剂，1994 年首次上市，每日口服 1 次 12.5～100mg，能 24h 有效地控制血压，病人耐受良好，无低血压、咳嗽等副作用。试用于伴有肾功能损伤的病人，剂量为 50～100mg/d 亦安全、有效。本品还可用于治疗 CHF 和预防血管成形术后血管壁肌内膜增生等。

4.3.2. 开发中的重要品种

开发中重要的血管紧张素 Ⅱ 受体拮抗剂的品种如表 22 所示。

5. 作用于 α 受体的药物

5.1. α 受体与心血管功能[137]

肾上腺素能神经末梢突触与效应器官之间存在着一种裂隙，其释放的神经介质去甲肾上腺素，须进入突触裂作用于效应细胞 α 及 β 受体才能产生一系列肾上腺素能兴奋的生理效应。和 β 受体一样，α 受体也可再分为 α_1 和 α_2 两种亚型。位于交感神经末梢的突触前 α 受体几乎全是 α_2 亚型；而位于各种效应细胞膜上的突触后 α 受体，其 α_1 与 α_2 亚型数目大致相同。心肌有 α 受体，目前认为全系 α_1 亚型，兴奋后能增强心肌缓慢收缩。中枢神经系统中的 α 受体基本上是突触后 α_2 亚型，主要分布在脑干，特别是孤束核、血管运动中枢和迷走神经核处。其兴奋后能使交感神经中枢兴奋性下降，迷走张力增加，心率及血压下降。有关 α 受体亚型及其功能，如表 23 所示。

表 23　α 受体亚型及其功能

器　官	受　体	效　应
延髓	α_2	降低交感神经传出
瞳孔	α_1	瞳孔扩大
心脏	α_1	增加心肌缓慢收缩
小动脉	α_1, α_2	缩窄
静脉	α_1, α_2	缩窄
唾液腺	α_1, α_2	粘滞的分泌
毛发运动肌	α_1	收缩
膀胱括约肌	α_1	收缩
脾囊	α_1	收缩
胰腺	α_2	减少胰岛素
肝	α_1, (β_2)	升高血糖
脂肪组织	α_2	减少脂肪分解
肾	α_2	保钠，降低肾素水平
血小板	α_2	聚集

5.2. 影响 α 受体的药物[138～141]

主要影响 α 受体的药物，如表 24 所示。目前广泛用于临床的有 α_1 受体阻滞剂和中枢 α_2 激动剂，主要适应征均为高血压；甲氧明等儿茶酚胺类 α 受体激动剂，将在正性肌力药中抗休克药物部分介绍。

表 24　主要影响 α 受体的药物

药　物	影响的受体
激动剂	
去甲肾上腺素(noradrenalin)①	$\alpha_1+\alpha_2+\beta_1$

续表

药 物	影响的受体
肾上腺素(adrenalin)①	$\alpha_1-\alpha_2+\beta_1+\beta_2$
甲氧明(methoxamine)	α_1
可乐宁(clonidine)	$\alpha_2>\alpha_1$
胍法辛(guanfacine)	$\alpha_2>\alpha_1$
氮草克唑(azepexole)	α_2
B-HT920	α_2
UK14304	α_2
阻滞剂	
酚妥拉明(phentolamine)	$\alpha_1-\alpha_2$
妥拉唑啉(tolazolin)	$\alpha_2>\alpha_1$
哌唑嗪(prazosin)	α_1
特拉唑嗪(terazosin)	α_1
曲马唑嗪(trimazosin)	α_1
拉贝洛尔(labetalol)	$\alpha_1+\beta_1+\beta_2$
柯楠碱(corynanthine)②	α_1
罗芙辛(rauwolscine)	α_2
育亨宾(yohimbine)	α_2
咪唑克生(idazoxan)	α_2

① 神经介质。

② 罗芙辛的光学异构体。

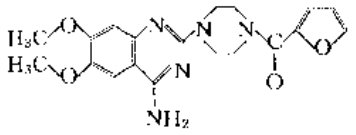
5.3. α_1 受体阻滞剂[142~144]

α_1 受体阻滞剂选择性地阻断突触后 α_1 受体，主要通过扩张周围小动脉血管而发挥降压效能；由于不影响 α_2 受体，故降压时通常不伴有反射性心动过速，亦不增加肾素的分泌。以哌唑嗪(prazosin)为代表的 α_1 受体阻滞剂，由于具有降压疗效确切、不良反应较少和对血脂的有益作用等优点，已被临床推荐作为抗高血压一线药，并被认为有可能取代一些传统的抗高血压药物。

围绕克服哌唑嗪的"首剂晕厥反应"和耐药性，近年又开发了一些新的 α_1 受体阻滞剂，它们除了上述不良反应较少外，常兼有多种心血管效应。如逆转左心室肥大、改善脂质代谢、增加外周血流量、不干扰电解质和糖代谢、对肺功能和心脏电生理无影响等；临床报道能改善病人的生活质量，并且还可治疗男性前列腺肥大，其疗效与年龄无关，长期治疗也较少发生耐药性。这些均提示本类药物可能是一类颇有前途的抗高血压药物。

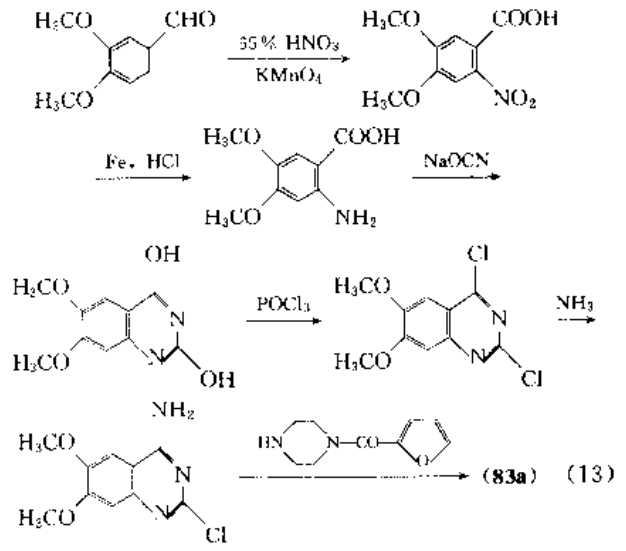
5.3.1. 哌唑嗪[145~147]

哌唑嗪（脉宁平，prazosin）[19216-56-9]（**83a**），$C_{19}H_{21}N_5O_4$。4-氨基-2-[4-(2-呋喃甲酰基)-1-哌嗪基]-6,7-二甲氧基喹唑啉。临床常用其盐酸盐[19237 84-4]，白色结晶性粉末，熔点 264℃（分解），略溶于水及等渗盐水。



(**83a**)

制备本品多以藜芦醛为原料，经硝化、氧化、还原、环合、氯化、胺化和缩合等反应合成，如式（13）所示。



(13)

哌唑嗪单用（口服，开始每次 0.5mg，每日 3 次或每日 4 次；视需要可逐渐增剂量至 1～2mg，每日 3 次或每日 4 次）或与其他药物（如 β 受体阻滞剂、利尿药等）合用，广泛地用于高血压治疗，其最大优点为对脂质代谢和糖代谢无不良影响。"首剂晕厥反应"是其主要副作用，长期使用可产生耐药性。每日只需服药 1 次的缓释制剂已广泛使用。

5.3.2. 其他品种

临床较常使用和正在研究中的 α_1 受体阻滞剂如表 25 所示。

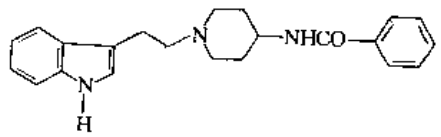
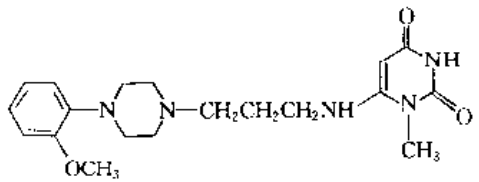
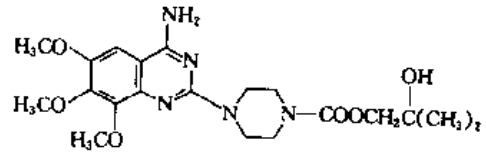
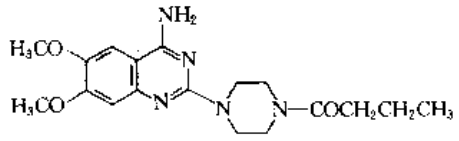
5.4. α_2 受体阻滞剂

这类药物曾用作治疗高血压，因疗效差且常引起心动过速等不良反应，现除了用于急症或嗜铬细胞瘤以外，已少作普通降压药使用。有关品种如表 26 所示。

5.5. 中枢 α_2 受体激动剂[160]

以可乐宁(clonidine)为代表的中枢 α_2 受体激动剂亦称中枢降压药，它系通过兴奋中枢 α_2 受体，降低周围交感神经张力，进而扩张周围血管，降低其阻力，治疗高血压效果确切，且有对糖和脂质代谢无不良影响等优点，其不足之处是副反应发生率较高。近年研究显示，这类药物既能兴奋中枢孤束核的 α_2 受体，还能兴奋中枢侧网状核的咪唑啉-1 受体（I_1 受体）。进一步研究证实，这类药

表 25 其他 α_1 受体阻滞剂

药名	CAS 登录号	分子式	结构式	结构式编号	上市时间或开发进展	特点
吲哚拉明 (indoramine)	[26844-12-2]	$C_{22}H_{25}N_3O$		(84)	1981	副作用较哌唑嗪轻，还有温和的扩张支气管作用[148]
乌拉地尔 (urapidil)	[34661-75-1]	$C_{20}H_{29}N_5O_3$		(85)	1981	兼有弱的 α_2 受体阻滞、弱的 β_1 受体激动和中枢 5-HT，A 受体激动活性，用于术后高血压和各种高血压[149]
曲马唑嗪 (trimazosin)	[35795-16-5]	$C_{20}H_{29}N_5O_6$		(86)	1985	选择阻滞 α_1 受体作用较哌唑嗪弱，副作用较轻，还有抗动脉硬化作用[150]
布那唑嗪 (bunazosin)	[80755-51-7]	$C_{19}H_{27}N_5O_3$		(87)	1985	选择性 α_1 受体阻滞剂，作用类似哌唑嗪，对心率几乎无影响[151]

续表

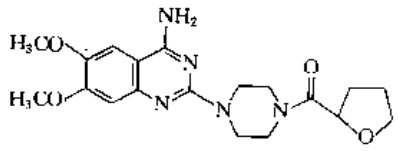
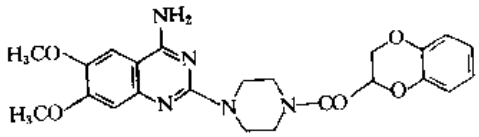
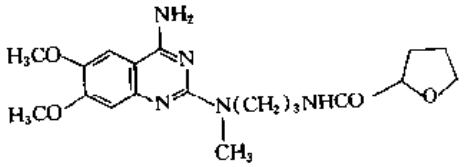
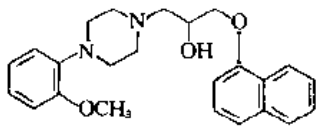
药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式 编号	上市时 间或开 发进展	特　点
特那唑嗪 (terazosin)	[63590-64-7]	$C_{19}H_{25}N_5O_4$		(88)	1985	高选择性，长效，每日仅需用药1次，对动、静脉作用较均衡，副作用较小，还用于前列腺肥大[152]
多沙唑嗪 (doxazosin)	[74191-85-8]	$C_{23}H_{25}N_5O_5$		(89)	1988	高选择性，长效，每日服药1次，用于高血压、前列腺肥大、副作用较轻，还能改善血脂，减轻动脉硬化[153]
阿呋唑嗪 (alfuzosin)	[81403-80-7]	$C_{19}H_{27}N_5O_4$		(90)	1988	作用类似于哌唑嗪，还兼有钙拮抗作用，副作用较轻，用于前列腺肥大和高血压[154,155]
萘哌地尔 (naftopidil)	[57149-07-2]	$C_{24}H_{28}N_2O_3$		(91)	完成Ⅲ 期临床	高选择性，长效，每日服药1次，无"首剂晕厥反应"等不良反应[156]

表 26 α_2 受体阻滞剂品种

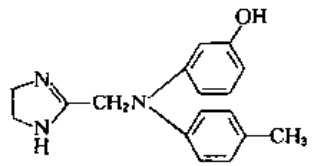
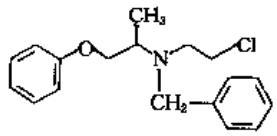
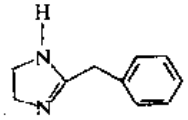
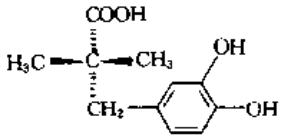
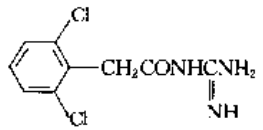
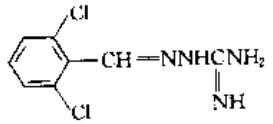
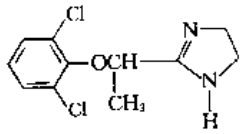
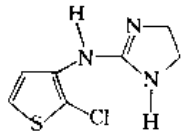
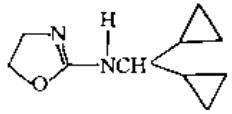
药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	上市时间	特　点
酚妥拉明 (phentolamine)	[50-60-2]	$C_{17}H_{19}N_3O$		(92)	上市 20 多年	兼有弱的 α_1 阻滞作用，主要静注用于高血压危象[157]
酚苄明 (phenoxybenzamine)	[59-96-1]	$C_{18}H_{22}ClNO$		(93)	上市 20 多年	作用慢，持续时间长，主要静注，用于嗜铬细胞瘤[158]
妥拉唑啉 (tolazoline)	[59-98-3]	$C_{10}H_{12}N_2$		(94)	上市 20 多年	兼有直接血管扩张作用，主要用于外周血管疾病[159]

表 27 其他中枢降压药

药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	开发进展	特　点
甲基多巴 (α-methyldopa)	[555-30-6]	$C_{10}H_{13}NO_4$		(97)	上市多年	经典中枢降压药之一。主要用于中度病人，尤适于肾功能不良者，副反应同可乐宁，偶发自身免疫反应[165]

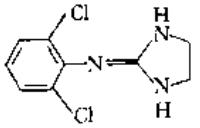
续表

药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式 编号	开发 进展	特　点
胍法新 (guanfacine)	[29110-47-2]	$C_9H_9Cl_2N_3O$		(98)	1979	长效，每日服药 1～2 次，撤药反应较可乐宁轻[166]
胍那苄 (guanabenz)	[5051-62-7]	$C_8H_8Cl_2N_4$		(99)	1982	作用类似可乐宁，但体液潴留较轻，且不发生自身免疫反应，还可降胆固醇[167]
洛非西定 (lofexidine)	[31036-80-3]	$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O$		(100)	1982	作用类似可乐宁，但副反应较少，还可用于鸦片"戒断"反应[168]
替美尼定 (tiamenidine)	[31428-61-2]	$C_8H_{10}ClN_3S$		(101)	1988	口服速效，但半寿期短，疗效同可乐宁，但副作用较少[169]
利美尼定 (rilmenidine)	[54187-04-1]	$C_{10}H_{16}N_2O$		(102)	1988	新中枢降压药，选择性激动中枢 I_1 受体，疗效和优点类似莫索尼定[170]

物的降压作用，主要是作用于 I_2 受体的结果，而对 α_2 受体的影响，则与镇静、口干等副作用相关，为此发展了一类新型的中枢降压药——选择性 I_1 受体激动剂，不仅保存了优良的降压作用，而且副作用轻微，更宜于高血压患者治疗。

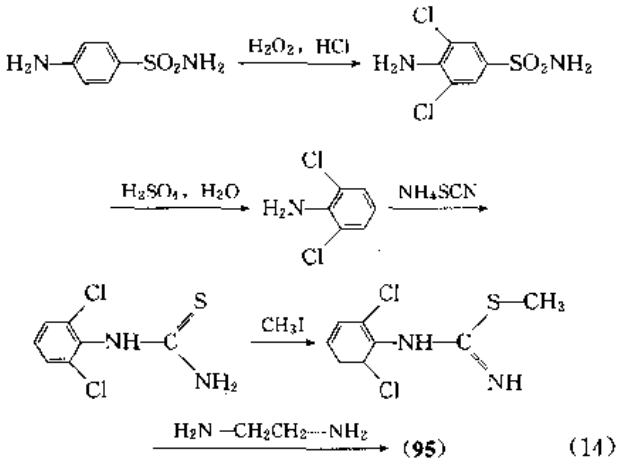
5.5.1. 可乐宁[161,162]

可乐宁（可乐定，氯压定，clonidine）[4205-90-7]（**95**），$C_9H_9Cl_2N_3$。2-（2,6-二氯苯胺基）-2-咪唑啉。临床常用其盐酸盐 [4205-91-8]。白色结晶性粉末，无臭，熔点 310～312℃。溶于水和乙醇，极易溶于氯仿，不溶于乙醚。



(**95**)

制备本品的系以磺胺为原料，经氯化、水解、缩合、甲基化、环合等反应合成，如式（14）所示。

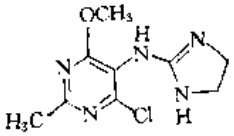


(14)

可乐宁已在临床应用多年，口服每次 0.075～0.15mg，每日 3 次和静注每次 0.15～0.3mg，加于 50% 葡萄糖液 20～40mL 中，治疗中度及严重高血压，能有效控制血压。主要副作用为镇静、口干和停药后血压反跳等。国产贴片剂近年已投入市场。

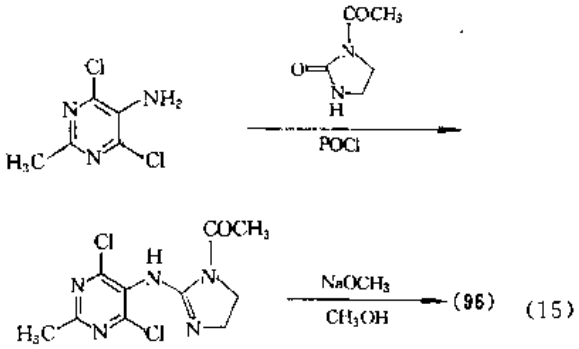
5.5.2. 莫索尼定[163,164]

莫索尼定（moxonidine）［75438-57-2］（**96**），$C_9H_{12}ClN_5O$。2-甲基-4-氯-6-甲氧基-*N*-（4,5-二氢-1*H*-咪唑-2-基）-5-嘧啶胺，临床主要用其盐酸盐，从 2-丙醇/乙醚中得到结晶，熔点 189℃。



(**96**)

本品合成方法如式（15）所示：



(15)

莫索尼定是近年开发的一种新中枢降压药，对中枢 I_1 受体具有很强的选择性激动作用而几乎很少激动 α_2 受体。此药保持了类似可乐宁的良好降压疗效，却大大减少了镇静，口干等副作用，且剂量低，仅每日 0.2mg，疗效维持时间长，每日仅需服药 1 次，停药后不会发生血压反跳现象。被认为是中枢降压药研究的重要进展。

5.5.3. 其他品种

其他品种中枢降压药如表 27 所示。

6. 直接血管扩张药[171～173]

凡能使血管床扩张，提高血管床容量，降低血管阻抗的药物统称为血管扩张药。按作用机理，这类药物可分为两大类：直接作用于血管壁以松弛血管平滑肌，降低血管张力的称作直接血管扩张药；通过自主神经系统或其他血管活性物质而起效的称为间接血管扩张药。有关血管扩张药的分类如表 28 所示。

血管扩张药是现代心血管疾病治疗学的基础之一，这类药物减少体循环血管阻力，直接改善高血压患者的

表 28　血管扩张药的分类

直接血管扩张药	间接血管扩张药	
(1)硝酸酯类：如硝酸甘油等	(1)交感神经阻滞剂：如利血平等	(5)Ang Ⅱ受体拮抗剂，如洛沙坦等
(2)酞嗪类：如肼苯哒嗪等	(2)α_1 受体阻滞剂：如哌唑嗪等	(6)β_2 受体激动剂：如沙丁胺醇等
(3)钾通道开放剂：如吡那地尔等	(3)中枢 α_2 受体激动剂：如可乐宁等	(7)多巴胺受体激动剂：如多巴胺等
(4)钙拮抗剂：如硝苯地平等	(4)ACEI：如卡托普利等	(8)5-HT_2 受体阻滞剂：如酮色林等

异常血流动力学，减少心脏的前、后负荷，解除使体循环血管阻力增加的异常反馈机制。它们还用于CHF患者，改善其心功能。血管扩张药能扩张心绞痛患者的冠状动脉，增加冠脉血流量，降低心脏负荷，进而减少心肌对氧的需求。但是血管扩张药可以激活交感神经和RAS，使心率代偿性加快，成为一种重要的副作用。有关重要的间接血管扩张药在随后的章节介绍，本节着重讨论除钙拮抗剂以外的直接血管扩张药。

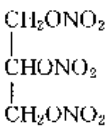
6.1. 硝酸酯类[174~176]

以硝酸甘油（nitroglycerin）为代表的硝酸酯类药物成功地用于心绞痛治疗已经100多年，至今在临床中仍占有相当重要的地位。这类药物通过直接扩张心脏血管，重新分配心脏侧枝循环的血流和从心外区向心内区的血流，增加心肌氧供应；它们还能扩张静脉容量血管最终降低心肌对氧的需求。联合使用β受体阻滞剂、强心药、利尿药或其他血管扩张药，常可提高疗效，减轻副作用。

近年硝酸酯类药物应用于治疗CHF、心肌梗塞、高血压急症和周围血管病变等疾病亦获得较好疗效，并且还发现具有抗血小板聚集作用。有关硝酸酯类的作用机理和耐药性的研究最近获得了重要进展。现已证实，硝酸酯是一种前体药，在体内血管平滑肌代谢形成一氧化氮（NO），它与血管内皮细胞合成的内皮松弛因子（EDRF）系同一种物质，具有显著的扩张血管和抑制血小板聚集活性。硝酸酯为血管细胞提供了外源性的NO即为这类药物共同的治疗学药理学基础。长期使用硝酸酯类产生耐药性，这可能是由于血管平滑肌组织中巯基（—SH）减少，从而直接影响有机的硝酸酯代谢为无机的NO。为此正在研究中的减少或预防耐药性的措施包括有补充含—SH的药物和食物，以增加NO的产生；同时采取"间歇给药法"，以避免硝酸酯的血药浓度持续偏高，使血管恢复对硝酸酯的反应性。

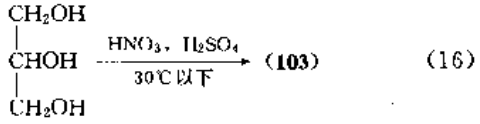
6.1.1. 硝酸甘油[177,178]

硝酸甘油（nitroglycerin，glycerol trinitrate）[55-63-0]（**103**），$C_3H_5N_3O_9$。1,2,3-丙三醇三硝酸酯。近无色不透明油状液体，略有挥发性，几乎无臭，有甜透性香甜味。密度（15℃）1.6009g/cm³，熔点2.8℃（不稳定型）、13.5℃（稳定型），闪点13℃，50～60℃开始分解。快速加热或敲打时可发生爆炸。稍溶于水（1∶800），易溶于乙醇、石油醚和大多数有机溶剂。



（**103**）

制备本品以甘油为原料，经硝化合成，如式（16）所示。

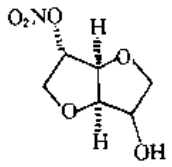


（16）

硝酸甘油是一种使用历史最悠久，至今仍广泛应用的抗心绞痛良药，一般舌下含服1片（0.3～0.6mg）即可缓解疼痛，其他一些重要的新剂型有喷雾剂（每次剂量约0.4mg）、贴片（间歇贴敷，释放约0.4mg/h）、油膏（2%油膏涂抹）及注射剂（静滴，一般从10～20μg/min开始，常用有效剂量50μg/min）等。本品还用于冠心病急性肺水肿、CHF和急性心肌梗塞等症治疗。

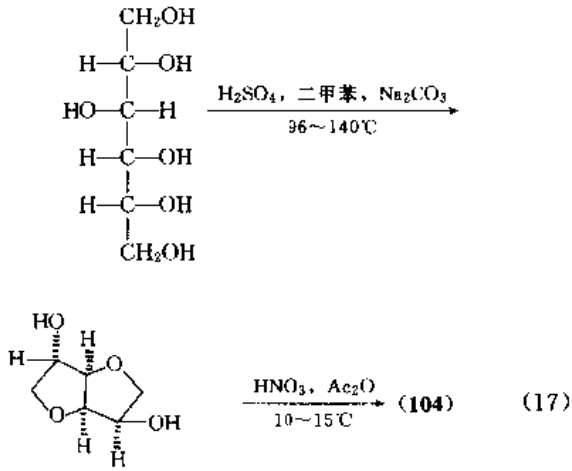
6.1.2. 单硝酸脱水山梨醇酯[179~181]。

单硝酸脱水山梨醇酯（单硝酸异山梨醇酯，异乐定，isosorbide mononitrate）[16051-77-7]（**104**）$C_6H_9NO_6$。1,4∶3,6-二脱水-D-山梨醇-5-单硝酸酯，熔点52～53℃。



（**104**）

制备本品，以山梨醇为原料，经脱水、硝化2步反应制得，如式（17）所示。控制硝化反应条件和成品的分离精制是生产的关键。本品还可以用消心痛（isosorbide dinitrate）为原料，经部分水解或微生物定向水解制备。



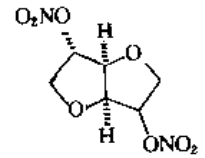
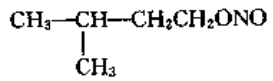
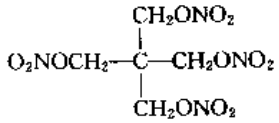
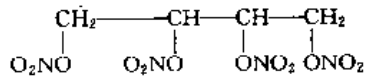
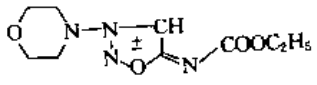
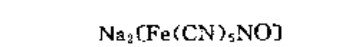
（17）

本品为消心痛的活性代谢产物，其优于消心痛等传统硝酸酯类药物的特点如下。

a. 口服后不受肝代谢"首过效应"影响，以原形药进入全身循环。

b. 半寿期长达5h左右。

表 29 其他重要硝酸酯类品种

药 名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	上市时间	特 点
消心痛 (isosorbide dinitrate)	[87-33-2]	$C_6H_8N_2O_8$		(105)	上市多年	为另一种应用最广泛的硝酸酯类药物，用途同硝酸甘油，但维持时间更长，半衰期为40～90min[182]
亚硝戊酯 (amyl nitrite)	[110-46-3]	$C_5H_{11}NO_2$		(106)	上市多年	本品为奏效最快的短效硝酸酯类药物[183]
戊四硝酯 (pentaerythrityl tetranitrate)	[78-11-5]	$C_5H_8N_4O_{12}$		(107)	上市多年	长效硝酸酯类药物。作用比硝酸甘油弱，起效缓慢而持久（40min 起效，维持 4～6h）[184]
丁四硝酯 (erythrityl tetranitrate)	[7297-25-8]	$C_4H_6N_4O_{12}$		(108)	上市多年	长效硝酸酯类药物。作用同戊四硝酯，20～30min 起效，维持 3～4h[185]
吗多明 (molsidomine)	[25717-80-0]	$C_9H_{14}N_4O_4$		(109)	上市多年	本品为环合亚硝基化合物，在体内通过活性代谢物发挥疗效，耐药性较少发生，近报道可作为 NO 供体[186]
硝普钠 (sodium nitroprusside)	[4402-89-2]	$Na_2Fe(CN)_5NO$		(110)	上市多年	类硝酸酯类，临床最古老的血管扩张药之一，兼能扩张动、静脉，通常静注用于高血压危象和低心排量心衰等[187]

c. 具有100%的生物利用度。临床抗心绞痛（口服20mg，每日3次）有效率为92%，优于消心痛。本品还可治疗CHF等。

6.1.3. 其他品种

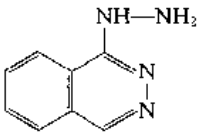
其他重要硝酸酯类品种如表29所示。

6.2. 酞嗪类及其类似物[188]

以肼屈嗪(hydralazine)为代表的酞嗪类直接血管扩张药在临床上应用于治疗高血压和心衰等已有多年，随着一些新型的血管扩张药问世，这类药物仍广泛作为高血压治疗的三线药物。其长期使用发生的耐药性限制了对CHF的应用，如与硝酸酯类合用，可维持长期疗效。近十多年来，尽管针对酞嗪结构进行结构改造发展了一些新品种，但实际进展和成效不大。

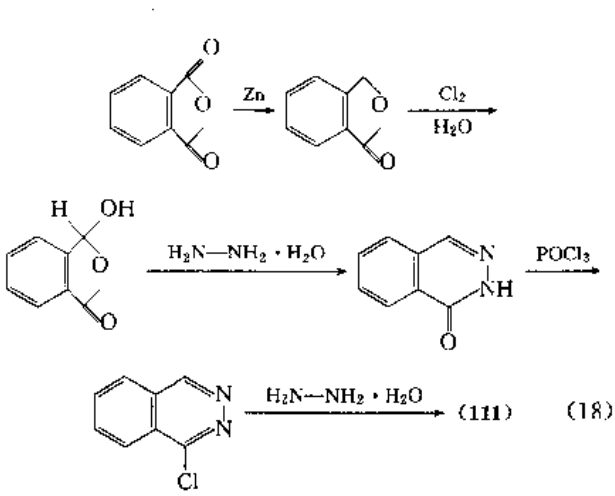
6.2.1. 肼屈嗪[189,190]

肼屈嗪（肼苯哒嗪，hydralazine）[86-54-4]（**111**），$C_8H_8N_4$。1-肼基酞嗪。临床常用其盐酸盐[304-20-1]，黄色结晶，熔点273℃（分解），溶于水（1∶25）、乙醇（1∶500），极微溶于乙醚。其2%水溶液呈酸性，遇铁器即产生颜色。



（**111**）

制备本品以苯二甲酸酐为原料，经还原等5步反应合成，如式（18）所示。



本品主要扩张动脉血管，降低后负荷，用于治疗高血压已有30多年历史，目前仍作为三线药普遍使用（40～100mg/d，分2～3次服用），临床常与β受体阻滞剂和利尿药等合用以提高疗效，减少副作用和耐药性。联合用药用于某些CHF的长期治疗，但应警惕耐药性的发生。

6.2.2. 其他品种

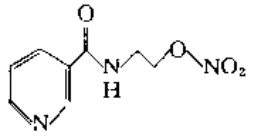
其他酞嗪类及其类似物品种如表30所示。

6.3. 钾通道开放剂

钾通道（potassium channel）是细胞膜上孔径为0.26～0.30nm的蛋白孔道，对钾离子通过具有相对选择性。研究表明，能够激活钾通道开放的药物，即钾通道开放剂（potassium channel openers），可使膜钾通透性增加，促进钾外流，引起超极化，最终导致血管平滑肌松弛，血压下降，被认为是一类颇具潜在临床价值的新型抗高血压和抗心绞痛药物。在临床上使用的钾通道开放剂均为上市以后才发现具有开放钾通道活性，随后研究开发的品种还没有获得销售。

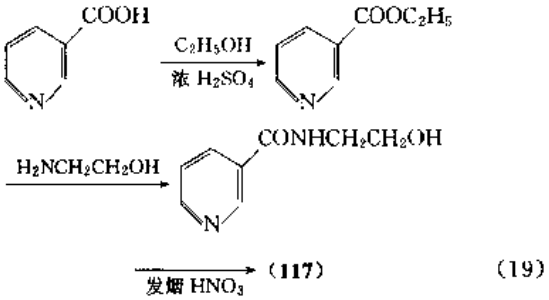
6.3.1. 尼可地尔[197,198]

尼可地尔（烟浪丁，nicorandil）[65141-46-0]（**117**），$C_8H_9N_3O_4$。*N*-（2-羟乙基）烟酰胺硝酸酯。白色或类白色针状结晶，熔点92～93℃。无臭，味苦，易溶于乙醇，溶于丙酮、氯仿，略溶于水，微溶于乙醚、苯，不溶于石油醚。



（**117**）

制备本品以烟酸为原料，经酯化等3步反应合成，如式（19）所示。



本品为选择性的冠脉扩张剂，1984年上市，后发现其血管扩张效应归因于对钾通道的开放作用。此药起效快，作用持续时间较长，主要用于心绞痛治疗（口服5mg，每日3次），一般不影响心率，同时还有抗血小板聚集作用。

6.3.2. 其他已上市品种

已上市的钾通道开放剂除尼可地尔外，还有3个品种，如表31所示。

表 30 其他酞嗪类及其类似物品种

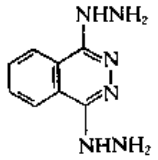
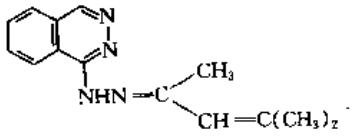
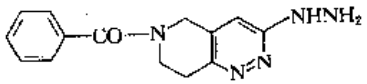
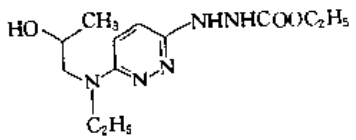
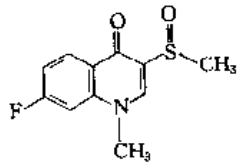
药名	CAS 登录号	分子式	结构式	结构式编号	上市时间	特点
双肼屈嗪 (dihydralazine)	[484-23-1]	$C_8H_{10}N_6$		(112)	上市多年	作用同肼屈嗪，但副作用较少。在中国较多与其他药组成复方，如"安达血平"等[191]
布屈嗪 (budralazine)	[36798-79-5]	$C_{14}H_{16}N_4$		(113)	1983年上市	作用较肼屈嗪缓和，对心率影响较小，较安全，较适用于老年患者[191]
恩屈嗪 (endralazine)	[39715-02-1]	$C_{14}H_{15}N_5O$		(114)	1983年上市	作用强于肼屈嗪，剂量低，副作用较少[192]
卡屈嗪 (cardralazine)	[64241-34-5]	$C_{12}H_{21}N_5O_3$		(115)	1988年上市	疗效与肼屈嗪相似，但作用持续时间更长，副作用较少[194]
氟司喹南 (flosequinan)	[76568-02-0]	$C_{11}H_{10}FNO_2S$		(116)	1992年上市	兼能扩张动脉和静脉，对严重心衰有效，但因增加死亡率而撤消[195,196]

表 31　其他已上市的钾通道开放剂

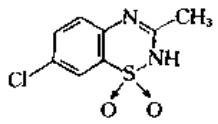
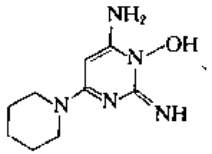
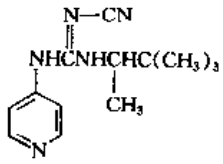
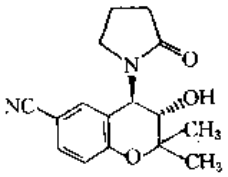
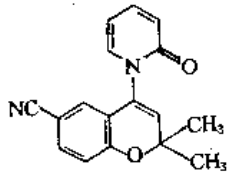
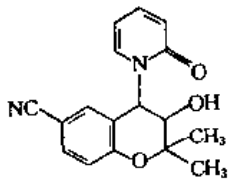
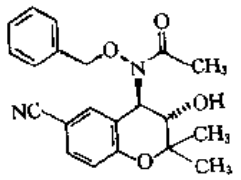
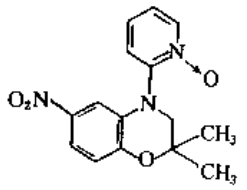
药　名	CAS 登录号	分　子　式	结　构　式	结构式编号	上市时间	特　点
二氮嗪 (diazoxide)	[364-98-7]	$C_8H_7ClN_2O_2S$		(118)	上市多年	扩张小动脉，静脉注射主要用于高血压危象和严重高血压，副反应为血压过低等[199]
米诺地尔 (minoxidil)	[38304-91-5]	$C_9H_{15}N_5O$		(119)	上市多年	扩张小动脉，口服主要用于严重高血压，特别是终末肾衰严重高血压，副作用为体液潴留和多毛症[200]
吡那地尔 (pinacidil)	[60560-33-0]	$C_{13}H_{19}N_5$		(120)	1987 年上市	兼有动、静脉扩张作用，用于高血压，起效慢，维持时间长，对血脂有良好作用，副作用有头痛、水肿等[201]

表 32　研究中的苯并吡喃类钾通道开放剂

药　名	CAS 登录号	分　子　式	结　构　式	结构式编号	开发进展	特　点
左马卡林 (lemakalim)	[94535-50-9]	$C_{16}H_{18}N_2O_3$		(121)	Ⅱ期临床后期	本品为 cromakalim 的左旋异构体，其不良反应大大减少，每日服药 1 次，试用治疗高血压[202]

续表

药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式 编号	开发 进展	特　点
比马卡林 (bimakalim) (EMD52692)	[117545-11-6]	$C_{17}H_{14}N_2O_2$		(122)	I期 临床	作用与左马卡林相似，但对冠脉具有更高的选择性，对心脏有保护作用，试用于高血压、冠心病、哮喘等[203]
依马卡林 (emakalim) (EMD56431)	[129729-66-4]	$C_{17}H_{16}N_2O_3$		(123)	正在II 期临床	作用比吡那地尔强6倍，半寿期32h，每日用药1次，试用于高血压、心绞痛等[204]
Y-27152	[127408-30-4]	$C_{21}H_{22}N_2O_4$		(124)	II期 临床	特点为起效慢，持续时间长，几乎不影响心率，对高血压有较好疗效，亦试用于心绞痛等[205]
YM-933	[136544-11-1]	$C_{15}H_{15}N_3O_4$		(125)	II期 临床	作用强于左马卡林2倍，作用持续时间6h，试用于高血压、哮喘和尿失禁等[206]

6.3.3. 研究中的品种

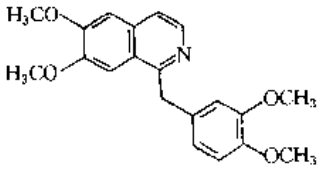
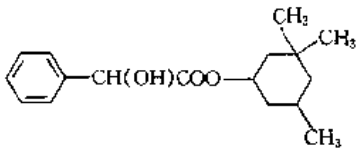
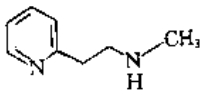
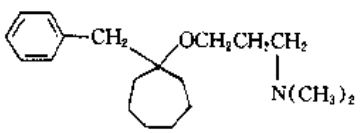
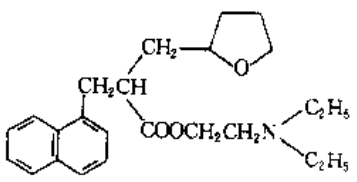
研究中的钾通道开放剂按结构大致可以分为7类：苯并吡喃类、胍或硫脲类、吡啶类、嘧啶类、苯并硫杂二嗪类、硫代甲酰胺类及二氮吡啶类等。其中以苯并吡喃类进展最快，如表32所示。

6.4. 直接脑血管扩张药

脑血管扩张药通过直接扩张脑血管，增加脑血流量，有利于神经元代谢，从而改善脑血管疾病一系列症状。治疗脑血管疾病的药物除了直接脑血管扩张药等脑循环改善药外，还包括有脑细胞代谢促进剂、中枢兴奋剂、增加胆碱能神经功能药物和兴奋性氨基酸拮抗剂等。这些药物连同通过激活脑神经元，使局部CO_2分压增加，继发性地扩张脑血管的脑循环改善药一并归入神经系统药物。

本类药物品种较多，类别复杂，但新品种不多；除共同能扩张脑血管外，大多兼有外周血管扩张性能和其他一些生理活性，这里仅介绍一些已上市多年的重点品种，如表33所示。

表33 重要的直接脑血管扩张药品种

药 名	CAS登录号	分子式	结 构 式	结构式编号	特 点
罂粟碱 (papaverine)	[58-72-4]	$C_{20}H_{21}NO_4$		(126)	经典非特异性血管扩张药。除脑血管外，还能扩张冠脉、外周血管、支气管等，多用于脑血管痉挛和脑血栓形成[207]
环扁桃酯 (cyclandelate)	[456-59-7]	$C_{17}H_{24}O_3$		(127)	作用与用途与罂粟碱相似，强度稍弱但较持久[208]
倍它司汀 (betahistine)	[5638-76-6]	$C_8H_{12}N_2$		(128)	扩张毛细血管，增加脑、内耳等的血流量，用于脑缺血后遗症及内耳眩晕等[209]
苄环烷 (bencyclane)	[2179-37-5]	$C_{19}H_{31}NO$		(129)	作用为罂粟碱的2～5倍，还有增进脑代谢和抗血小板聚集作用[210]
萘呋胺 (naftidrofuryl)	[31329-57-4]	$C_{24}H_{33}NO_3$		(130)	作用与罂粟碱相似，但缓慢、持久，对脑组织有保护作用。用于慢性脑功能不全和急性脑梗塞等[211]

续表

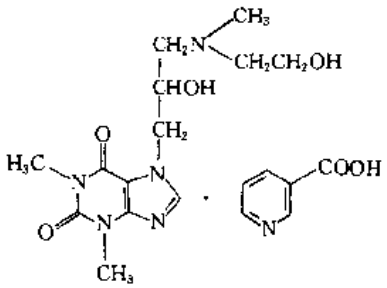
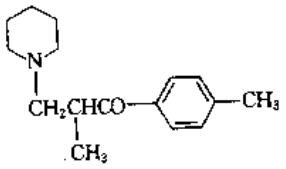
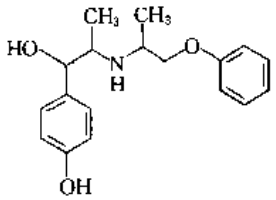
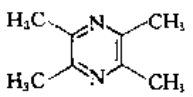
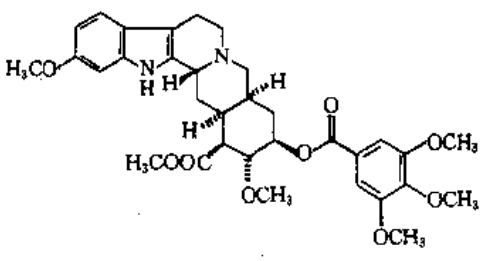
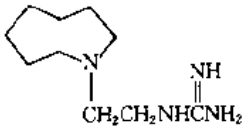
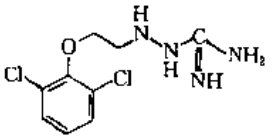
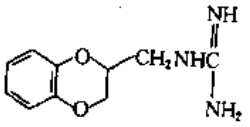
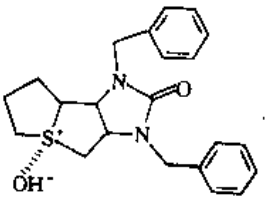
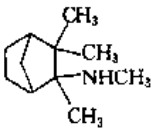
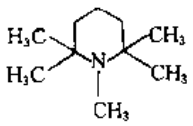
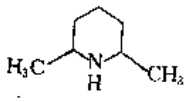
药　名	CAS 登录号	分子式	结　构　式	结构式编号	特　点
占替诺烟酸盐 (xantinol nicotinate)	[437-74-1]	$C_{13}H_{21}N_5O_4 \cdot C_6H_5NO_2$		(131)	直接扩张脑血管、冠脉及外周血管，还有降血脂等作用，用于治疗大脑功能障碍和周围循环障碍等[212]
托哌酮 (tolperisone)	[20326-13-0]	$C_{12}H_{24}N_4$		(132)	直接扩张血管平滑肌，并且还有中枢性肌肉松弛作用。主要用于中风后遗症等脑血管疾病和闭塞性血管病等[213]
异克舒令 (isoxsuprine)	[395-28-8]	$C_{18}H_{23}NO_3$		(133)	直接选择性扩张脑血管，改善脑循环，同时还有 β-受体激动作用，主要用于脑功能障碍和内耳循环障碍等[214]
川芎嗪 (ligustrazine)	[1124-11-4]	$C_8H_{12}N_2$		(134)	为川芎有效成分之一，扩张小动脉，改善微循环和脑血流，还有抗血小板聚集作用。应用于缺血性脑病及后遗症、冠心病等[215]
尼莫地平、氟桂嗪和桂利嗪等钙拮抗剂			见“钙拮抗剂”		

表 34　主要交感神经阻滞剂品种

类　别	药　名	CAS 登录号	分子式	结　构　式	结构式编号
神经元阻滞剂	利血平 (reserpine)	[50-55-5]	$C_{33}H_{40}N_2O_9$		(135)

续表

类 别	药 名	CAS 登录号	分子式	结 构 式	结构式编号
神经元阻滞剂	胍乙啶 (guanethidine)	[55-65-2]	$C_{10}H_{22}N_4$		(136)
	胍氯酚 (guanochlor)	[5001-32-1]	$C_9H_{12}Cl_2N_4O$		(137)
	胍生 (guanoxan)	[2165-19-7]	$C_{10}H_{13}N_3O_2$		(138)
神经节阻滞剂	咪噻芬 (trimetaphan)	[7187-66-8]	$C_{22}H_{26}N_2O_2S$		(139)
	美加明 (mecamylamine)	[60-40-2]	$C_{11}H_{21}N$		(140)
	潘必啶 (pempidine)	[79-55-0]	$C_{10}H_{21}N$		(141)
	那诺芬 (nanofin)	[504-03-0]	$C_7H_{15}N$		(142)

6.5. 交感神经阻滞剂[216]

交感神经阻滞剂可分为神经节阻滞剂和神经元阻滞剂两类，表34所示均为上市多年的老品种。

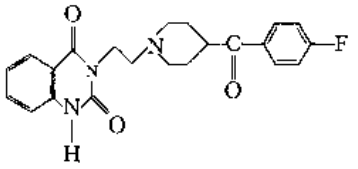
以咪噻芬（trimetaphan）为代表的神经节阻滞剂通过竞争性抑制乙酰胆碱，使交感神经冲动不能下传而导

致血管扩张，血压下降。这类药物作用强烈、迅速，但副作用较多，不适宜一般高血压治疗，仅用于抢救高血压危象等急症。

以利血平（reserpine）为代表的神经元阻滞剂曾一度较广泛使用，主要阻滞去甲肾上腺素介质释放，并耗竭其贮存，削弱交感神经对血管的控制，从而使血管舒张、血压下降。这类药物作用较强但副作用亦较多，临床现仅用于较严重高血压或复方用药。

6.6. 5-羟色胺（5-HT）受体阻滞剂

酮色林（ketanserin）　[74050-98-9]　(**143**)，$C_{22}H_{22}FN_3O_3$。1985 年上市，能选择性拮抗血管、血小板和支气管组织中的 5-HT_2 受体，使之扩张，进而导致体循环和外周血管阻力下降，对高血压有确切的疗效。本品的优点为不引起反射性心动过速和直立性低血压，停药无血压反跳，长期使用对血脂有较好影响，较适合老年患者[217]。



(**143**)

7. 正性肌力药[218]

正性肌力药（positive inotropic agents）又称强心药（cardiotonic agents），系指加强心肌收缩性的药物，主要用于治疗心力衰竭（治疗心力衰竭的药物还有利尿剂和各种血管扩张药等）。很多药物虽具有加强心肌收缩性的作用，但由于正性肌力作用选择性不高或作用微弱以及药代动力学方面的问题而不能或不宜用于治疗心衰，目前具有不同程度的临床实用价值的有：洋地黄类、儿茶酚胺类、磷酸二酯酶抑制剂和胰高血糖素。其中儿茶酚胺类作用较为复杂，某些品种主要作为抗休克药。

任何强心药，其主要作用都是增加细胞内的钙离子（使细胞外的钙离子进入细胞质和激发肌浆网的钙离子进入肌浆），钙离子与肌钙蛋白结合，兴奋收缩耦联过程，从而增强心肌收缩力。各种正性肌力药增加细胞内钙离子的机理是不同的，心脏舒张时，钙离子由肌浆进入肌浆网，部分被逐出细胞外。

7.1. 强心甙

以洋地黄（digitalis）为代表的强心甙（cardiac glycosides）尽管沿用了近 200 年，但至今仍是治疗充血性心力衰竭的常规药物。

7.1.1. 化学及构效关系[219]

强心甙又称强心性配糖体，由糖与甙元结合组成，来源于种子植物。强心甙有一级、二级之分。天然存于植物中的为一级甙；在提取过程中碱水解失去乙酰基和（或）一分子葡萄糖而产生相应的二级甙；二级甙再经酸水解脱去糖即生成相应甙元。药用强心甙大多数为二级甙，只有毛花甙 C（lanatoside C）为一级甙。迄今，从各种植物中已得到 300 多种强心甙，曾经临床应用过的有 20 多种，而常用的仅 3～5 种。

临床应用的强心甙甙元大多数属强心甾烯类（cardenolides），在甙元的 17β 位连接五元 α,β 不饱和内酯（图 6）。主要的强心甙品种如表 35 所示。

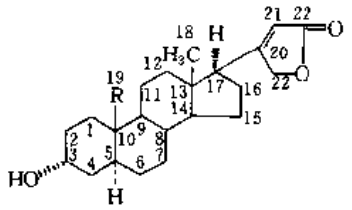


图 6　甾烯类甙元结构

强心甙类的构效关系主要归纳为如下。

（1）甙元部分（图 7）　A B 及 C-D 环均为顺式，即 18-甲基与 14-羟基、19-角甲基与 5 位的氢分别为顺式，B-C 环稠合即 8、9 位氢为反式；此外，17β 位连接的 α,β 不饱和内酯，这些结构如改变，则大部分或完全失去活性。14β-羟基不是必需，但 18-角甲基与 14-取代基必须保持顺式关系，如果 8-氢和 14-羟基或 14-羟基和 15-氢脱水成双键，则强心效应消失。几乎所有强心甙的甙元均有 3β，14β-二羟基取代。

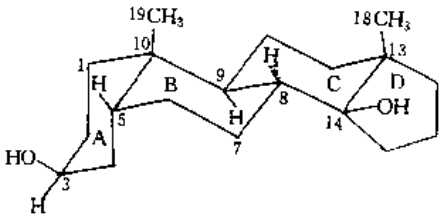
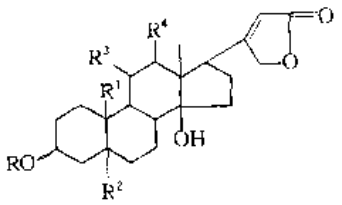


图 7　甙元结构

11-及 12-位羟基影响脂/水分配系数，而有利于增加水溶性。游离羟基越多，极性越强则分配系数下降，口服吸收较差。相反，亲脂性大的，口服吸收较好；但亲水性强的与血浆蛋白结合率低，而易进入心肌，起效快，肾脏排泄亦快，维持时间较短。

（2）糖部分　甙元 3 羟基连接的糖变化较大，有些为单糖，或是数个糖分子串联在一起；糖的种类包括葡萄糖、鼠李糖、洋地黄毒糖和加拿大麻糖等。3β-羟基连接的糖在体内被脱去后，3β-羟基迅速差向异构化（epimerization）为 3α-构型而失效，故可认为糖对羟基具有保护作用。通常连接的糖越多，活性则越强。

表35 主要的强心甙品种



药 名	CAS登录号	分子式	R	R^1	R^2	R^3	R^4	结构式编号
洋地黄毒甙(digitoxin)	[71-63-6]	$C_{41}H_{64}O_{13}$	(D-洋地黄毒糖)$_3$—	CH_3	H	H	H	(144)
地高辛(digoxin)	[20830-75-5]	$C_{41}H_{64}O_{14}$	(D-洋地黄毒糖)$_3$—	CH_3	H	OH	H	(145)
甲基地高辛(β-methyl digoxin)	[30685-43-9]	$C_{40}H_{66}O_{14}$	4-O-甲基-D-洋地黄毒糖--(D-洋地黄毒糖)$_2$—	CH_3	H	OH	H	(146)
毛花甙C(lanatoside C)	[17575-22-3]	$C_{49}H_{76}O_{20}$	D-葡萄糖-β乙酰基-(D-洋地黄毒糖)$_3$—	CH_3	H	OH	H	(147)
毒毛花甙K(strophantin K)	[560-53-2]	$C_{29}H_{44}O_{12}$	α-D-葡萄糖-β-D-葡萄糖-D-加拿大麻糖 -	CHO	H	H	OH	(148)
黄夹甙A(thevetin A)	[37933-66-7]	$C_{42}H_{64}O_{19}$	β-D-葡萄糖-β-L-黄夹竹糖--L-鼠李糖 -	CHO	H	H	H	(149)
铃兰毒甙(convallatoxin)	[508-75-8]	$C_{29}H_{42}O_{10}$		CHO	H	H	OH	(150)

7.1.2. 药理及临床应用[218,220,221]

正性肌力作用是洋地黄类强心甙最重要的药理作用，是通过抑制细胞膜的 Na^+-K^+-ATP 酶，使细胞内 Na^+增多，再通过 Na^+-Ca^{2+}交换，使细胞内 Ca^{2+}增多，直接增强心肌收缩力。这类药物还可使迷走神经活性增高和交感活性降低而减慢心率和传导；依据新近观点，强心甙降低交感活性为其重要治疗机理，因为心衰时，神经体液变化与心衰之间形成恶性循环，强心甙抑制交感神经及RAS的活性可改变上述异常，延缓病情发展。强心甙还能减慢房室传导和室率，延长心房、房室结有效不应期。其对心肌组织的电生理作用较复杂，常因剂量和组织类型不同而异。

洋地黄等强心甙最合适的适应征是慢性充血性心力衰竭合并心房颤动，它还适用于其他原因引起的房颤和急性阵发性室上性心动过速。以下情况不适合或禁忌。

a. 单纯左室舒张功能不全所致CHF。

b. 心功能为Ⅰ级，服用利尿剂即可改善临床症状和运动耐量者。

c. 单纯二尖瓣狭窄伴窦性心率并发急生肺水肿。

d. 急性心肌梗塞发病后两天内出现的急性左心衰。

e. 慢性肺心病并发的右心衰竭。

f. 无CHF的肥厚型心肌病和左至右分流的先天性心脏病。

此外，严重的房室传导阻滞、某些预激综合征和可能的洋地黄中毒(取决于整个剂量使用情况、肾功能和血中地高辛浓度的测定)也常属禁忌之列。由于洋地黄类治疗量与中毒量相距甚近，安全范围十分狭窄，在一些易感患者可发生洋地黄中毒，引起严重心律失常，加重心衰，有时可危及生命，故应注意严格掌握应用指征，除去低钾、镁等易感因素，根据病人不同情况选择最宜剂量，并警惕患者同时服用的其他药物与洋地黄之间的相互作用。

7.1.3. 主要品种[221]

强心甙品种较多，目前在临床应用的主要有地高辛、毛花甙C等，如表36所示。

7.2. 儿茶酚胺类

儿茶酚胺类正性肌力药包括有α-受体激动剂、β受体激动剂、兼有β_1激动活性的β受体阻滞剂和多巴胺受体激动剂等。这些药物大多作用复杂，除正性肌力作用强弱不同外，还兼有多种生理活性。其中以去甲肾上腺素为代表的某些儿茶酚胺能增加心率，收缩血管，升高血压，亦称为抗休克药；多巴胺和多巴酚丁胺既可用于心衰又可用于休克抢救；一批口服有效的新品种并发，主要目标在于治疗CHF。儿茶酚胺类正性肌力药如表37所示。

7.3. 磷酸二酯酶抑制剂[237,238]

磷酸二酯酶(PDE)抑制剂是80年代发展起来的一类新正性肌力药，亦称“非甙类、非儿茶酚胺类正性肌力药”或称“Inodilators”。

PDE在体内可使cAMP降解失活，而cAMP能促

表 36　临床应用的主要强心甙品种

分类和药名	给药方式	作用时间			饱和量（全效量）	每日维持量	特点
		开始	高峰	作用完全消失			
缓效							
洋地黄	口服	4～6h	12～24h	2～3 周	0.7～1.2g	0.07～0.1g	正性肌力作用不强，疗效欠佳，早期曾广泛使用
洋地黄毒甙	口服	2～4h	8～12h	2～3 周	0.7～1.2mg	0.05～0.1mg	洋地黄提纯制剂，效力约为洋地黄的 100 倍，蓄积性较强
	静注	30min	4～8h	12～20d	0.5～1.2mg		
中效							
地高辛	口服	1～2h	3～6h	4～7d	1.0～1.5mg	0.125～0.5mg	排泄快，蓄积性小，比缓效类安全
	静注	10～30min	2～4h	3～6d	0.75～1.25mg		
甲基地高辛	口服	10～20min	1h	6d	0.8～1.2mg	0.2～0.3mg	作用大于地高辛，口服吸收好，较安全
	静注	1～2min	0.5h		0.2～0.4mg		
速效							
毛花甙	静注	5～30min	1～2h	3～6d	1.0～1.6mg		奏效快，排泄快，蓄积性小
毒毛花甙 K	静注	5～15min	1～2h	1～4d	0.2～0.5mg	0.25mg	同上
铃兰毒甙	静注	20～25min	2h	5d	0.2～0.3mg	0.05～0.1mg	作用较强，但蓄积性小
黄夹甙	静注	5～10min	0.5～2h	1d	0.25～0.5mg		蓄积作用和副作用较小
	口服		2～4h	6～8h	1.5～2.0mg	0.25～0.5mg	

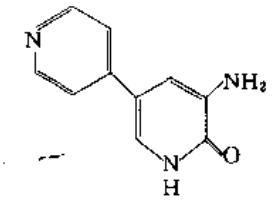
使 Ca^{2+} 进入细胞内并激发其由肌浆网进入肌浆。因此，PDE 抑制剂的药理作用即为增加心肌细胞内 Ca^{2+} 浓度，增强心肌收缩力；另外，血管平滑肌细胞内 cAMP 增多，反可减少 Ca^{2+} 由肌浆网释放进入肌浆，从而降低血管平滑肌张力，导致血管扩张。

以氨力农（amrinone）为代表的 PDE 抑制剂，由于兼有正性肌力作用和血管扩张作用，它们一问世就受到临床普遍关注，并寄望于“取代洋地黄类强心甙”。但是，随着临床的推广使用，一些严重的不良反应相继被发现，特别是有些品种如米力农，长期使用还有增加死亡率的危险，致使这类药物的发展减慢，其应用也多限于注射治疗急性心衰。

研究表明，PDE 抑制剂的不良反应多与其引起的“Ca^{2+}超负荷”有关。为此，近年发展了一类增加心肌收缩蛋白对 Ca^{2+} 敏感性（而不增加细胞内 Ca^{2+} 浓度）的又一类新型正性肌力药——钙敏剂。目前这类药仅有匹莫苯（pimobendan）上市，其主要药理作用还是 PDE 抑制作用，钙敏活性还不够强，选择性还不高。新的选择性钙敏剂正在迅速发展中，已成为强心药研究的重要热点。

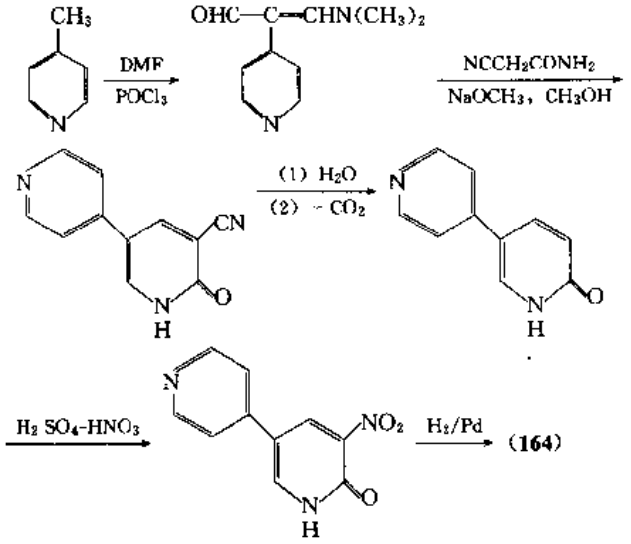
7.3.1.　氨力农[239,240]

氨力农（氨利酮，氨双吡酮 amrinone）[60719-84-8]（**164**），$C_{10}H_9N_3O$。5-氨基-3,4′-双吡啶-6（1*H*）-酮。淡黄色结晶，熔点 295℃（分解）。



(164)

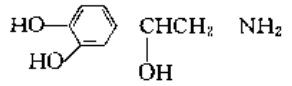
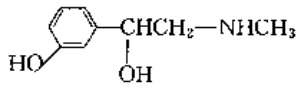
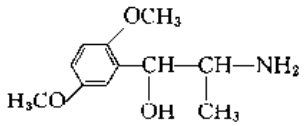
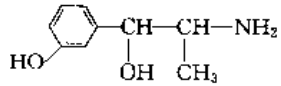
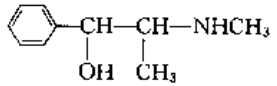
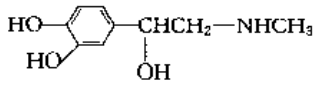
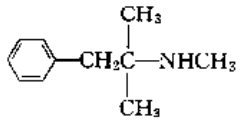
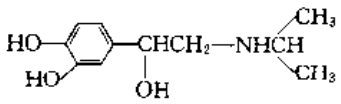
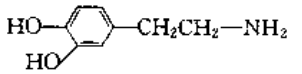
合成本品以 4-甲基吡啶为原料，经缩合等 5 步反应制备，如式 20 所示。



(20)

氨力农通过抑制PDE-Ⅲ，增加cAMP浓度，进而

表 37　主要的儿茶酚胺类正性肌力药

药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	上市时间	特　点
去甲肾上腺素 (norepinephrine)	[51-41-2]	$C_8H_{11}NO_3$		(151)	上市多年	主要兴奋 α 受体，β 受体次之。具有极强的小动脉收缩作用，升高血压，可用于除出血性休克外所有休克[222]
苯福林 (phenylephrine)	[61 76-7]	$C_9H_{13}NO_2$		(152)	同上	主要兴奋 α 受体，明显收缩血管，用途同去甲肾上腺素，其效应较弱，但维持时间长久[223]
甲氧明 (methoxamine)	[61-16-5]	$C_{11}H_{17}NO_3$		(153)	同上	和苯福林相似，主要兴奋 α 受体，收缩血管，正性肌力作用较弱。尤适用于脊椎麻醉所致低血压[224]
间羟胺 (metaraminol)	[54-49-9]	$C_9H_{13}NO_2$		(154)	同上	主要兴奋 α 受体，β 受体次之。作用弱于去甲肾上腺素，但持久。升压同时能维持心排血量。适用于各种休克、手术低血压等[225]
麻黄碱盐酸盐 (ephedrine HCl)	[50-98-6]	$C_{10}H_{15}NO_2 \cdot HCl$		(155)	同上	兴奋 α 和 β 受体，还有精神兴奋作用。常用作口服支气管扩张药，亦作为心衰治疗的辅助药[226]
肾上腺素 (epinephrine)	[51-43-4]	$C_9H_{13}NO_3$		(2)	同上	主要兴奋 β 受体（$\beta_1 > \beta_2$），少许 α 受体。能增强心肌收缩力，收缩小血管升高血压。用于心脏骤停、过敏性休克等抢救[227]
美芬丁胺 (mephentermine)	[1212-72-2]	$C_{11}H_{17}N$		(156)	同上	主要激动 β 受体，增加心肌收缩力并收缩静脉。因升压作用较弱且副作用较多，现已少用[228]
异丙肾上腺素 (isoprenalin)	[149-53-1]	$C_{11}H_{17}NO_3$		(3)	同上	纯粹的 β 受体兴奋作用（$\beta_1 + \beta_2$），用于心脏骤停，心源性休克，心脏传导阻滞和晕厥综合征等，亦常用于止喘[229]
多巴胺 (dopamine)	[51-61-6]	$C_8H_{11}NO_2$		(157)	同上	兴奋 β 受体（$\beta_1 + \beta_2$）和多巴胺（DA_1）受体，高剂量还能兴奋 α 受体，用于缺尿伴有心源性或浓毒性休克或顽固心衰等[230]

续表

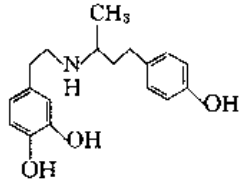
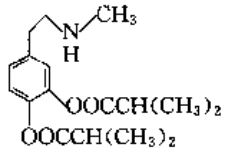
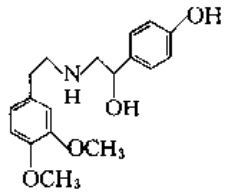
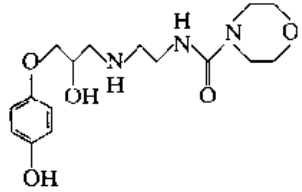
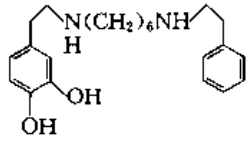
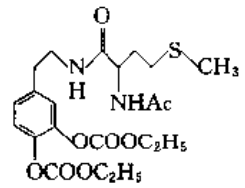
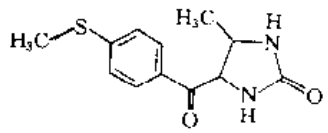
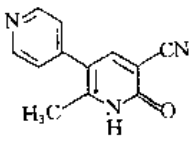
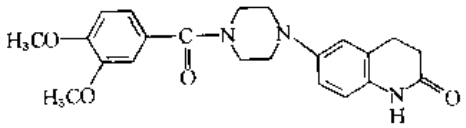
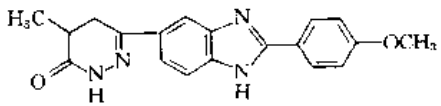
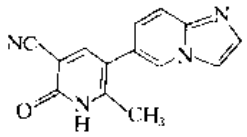
药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	上市时间	特　点
多巴酚丁胺 (dobutamine)	[34368-04-2]	$C_{18}H_{23}NO_3$		(158)	上市多年	选择性 β_1 受体激动剂，有较强的正性肌力作用并降低外周阻力，用于心源性休克、心脏手术后严重前向性心衰和 β 阻滞过度等[231]
依波帕胺 (ibopamine)	[66195-31-1]	$C_{17}H_{25}NO_4$		(159)	1984 年上市	口服有效的多巴胺前体药，能兴奋 β_1、β_2、DA_1、DA_2 受体，增加心肌收缩力，扩张血管，用于 CHF[232]
地诺帕明 (denopamine)	[71771-90-9]	$C_{18}H_{23}NO_4$		(160)	1988 年上市	口服有效的 β_1 受体激动剂，用于严重心力衰竭，对心率、血压无影响[233]
扎莫特罗 (xamoterol)	[81801-12-9]	$C_{16}H_{25}N_3O_5$		(161)	1988 年上市	口服有效的具有部分 β_1 受体激动作用的 β 受体阻滞剂，用于治疗轻、中度的 CHF，重度禁用，剧烈运动时本品可发挥 β 受体阻滞效能[234]
多培沙明 (dopexamine)	[86197-47-9]	$C_{22}H_{32}N_2O_2$		(162)	1989 年上市	口服有效，兴奋 β_1、DA_1、DA_2 受体，用于 CHF 和心脏手术后严重的心衰等[235]
多卡帕明 (docarpamine)	[74639-40-0]	$C_{21}H_{30}N_2O_8S$		(163)	1995 年上市	口服有效的多巴胺前体药，能增强心肌收缩，扩张肾血管增加尿量，对血压、心率影响不大，用于急、慢性 CHF[236]

表 38 其他主要的 PDE 抑制剂

药名	CAS 登录号	分子式	结构式	结构式编号	上市时间和开发阶段	特点
依诺昔酮 (enoximone)	[77671-31-9]	$C_{12}H_{12}N_2O_2S$		(165)	1988 年上市	口服、注射均有效，轻微增加心率，注射用于急性心衰和心脏移植术维持心功能等，口服治疗慢性心衰，疗效近似于卡托普利[241]
米力农 (milrinone)	[78415-72-2]	$C_{12}H_9N_3O$		(166)	1989 年上市	作用比氨力农强 20～50 倍，口服虽对血小板无影响，但长期服用可增加病人死亡率，故现仅注射用于急性心衰[242]
维司力农 (vesnarinone)	[81840-15-5]	$C_{22}H_{25}N_3O_4$		(167)	1990 年上市	口服有效，用于中度到重度 CHF，剂量 60 mg/d，可降低病人死亡率。不影响心率、不诱发心律失常，因有钾通道抑制作用，还可以对抗心律失常[243]
匹莫苯 (pimobendan)	[74150-27-9]	$C_{19}H_{18}N_4O_2$		(168)	1994 年上市	主要为 PDE-Ⅲ 抑制剂，同时还有钙敏作用，理论上可减少钙离子超负荷危险。口服或静注应用于治疗急、慢性心衰[244,245]
洛力农 (loprinone)	[119615-63-3]	$C_{14}H_{10}N_4O$		(169)	完成Ⅲ期临床研究待批	本品有较强的 PDE 抑制作用，口服用于 CHF 可改善左室功能，注射可用于急性心衰[246]

提高细胞内 Ca^{2+} 含量致使心肌收缩力增强；同时还有血管扩张作用。临床报道对洋地黄不能控制的顽固的 CHF 有肯定的疗效。本品既可口服，又能注射，但由于长期口服给药可诱发可逆性血小板减少等不良反应，因此口服剂型被撤消，临床仅静脉注射用于治疗急性心衰（每次 0.3～3mg/kg，速度为 5～10μg/（kg·min）。每日最大剂量不超过 10mg/kg）。

7.3.2. 其他品种

其他 PDE 抑制剂如表 38 所示。

8. 抗心律失常药

8.1. 心律失常和抗心律失常药[247]

在正常情况下，心脏的冲动起源于窦房结，依次经心房、房室结、房室束及浦氏纤维，最后传导至心室肌，致使心脏节律性收缩。在病理状态时或在药物的影响下，上述冲动形成紊乱，或传导发生障碍，或不应期异常，就产生心律失常，如窦性心动过速、心动过缓、室性和室上性心动过速、早搏、心房或心室扑动以及心房或心室颤动等。

抗心律失常药物就是预防或纠正上述那些自律性异常或传导性异常或两者兼有的一类药物；心律失常治疗措施还有电子仪器和手术等。

心脏无器质性病变者发生的心律失常，多为在生理状态下植物神经功能失调所致，预后较好。而对于各种器质性心脏病，由药物毒性、内分泌代谢病、电解质紊乱、急性感染、心脏或胸部手术和全身麻醉过程、急性颅内病变以及心脏的神经反射性或直接机械性刺激等引起的心律失常，即使开始时不严重，也可能发展为严重的心律失常，应予重视。

8.2. 分　类[248]

目前，国际上通常按“Vaughan williams 分类法”，将抗快速性心律失常的药物依据其电生理特性分为 4 大类，如表 39 所示。但抗心律失常药物中有些药物如洋地黄类、腺苷等就未包括在内，此外还有抗缓慢性心律失常药物等，在此一并归为“其他”类。

表 39　抗心律失常药物分类

分类	药　名	作用方式	心电图(ECG)变化			
			心　率	PQ 间期	QRS 时	QT 间期
I_a	奎尼丁(quinidine) 普鲁卡因胺(procainamide) 丙吡胺(disopyramide)	(1)阻滞钠通道 (2)延缓动作电位 O 相上升速度 (3)I_b 缩短动作电位时程 I_a 和 I_c 无影响或延长	增加	(延长) (缩短)	延长	延长
I_b	利多卡因(lidocaine) 苯妥因(phenytoin) 妥卡尼(tocainide) 美西律(mexiletine)		减少			
I_c	阿义马林(ajmaline) 安搏律定(aprindine) 劳卡尼(lorcainide) 氟卡尼(flecainide) 普罗帕酮(propafenone)		减少	延长	延长	
Ⅱ	普萘洛尔(propranlol)和所有 β 受体阻滞剂	β 受体阻滞作用	减少	延长		
Ⅲ	胺碘酮(amiodarone) 索他洛尔(sotalol) 溴苄铵(bretylium)	延长动作电位时程	减少			延长
Ⅳ	维拉帕米(verapamil) 格帕米(gallopamil) 地尔硫䓬(diltiazem) 苄普地尔(bepridil)	(1)钙通道阻滞 (2)缩短动作电位(窦房结和房室结)时间和坪	减少	延长		

8.3. 临床应用[249~251]

心律失常虽多并发于心脏病患者，但也见于器质性心脏病患者，治疗的目的是减轻症状或挽救生命。只有在症状明显时或判断治疗的好处明显大于可能发生的严重不良反应时，心律失常才需要治疗——这就是现代心律失常的治疗原则。

抗心律失常药物的临床应用，近年多针对恶性、致死性的心律失常，特别是为室颤的防治做了大量的工作，其重点集中于Ⅰc类和Ⅲ类药物，并寄希望于高选择性的钾离子通道阻滞剂。另一方面，国际上进行了若干多中心的大型临床研究，旨在考察受试的抗心律失常药物能不能改善病人的预后，其中最著名的"CAST"试验(cardiac arrhythmia suppression trial)的结果表明：受试的3种Ⅰc类抗心律失常药，氟卡尼、劳卡尼和莫雷西嗪，对心肌梗塞后无症状或症状轻微的室性心律失常患者，不仅无益，甚至还提高死亡率。这一结果震惊了医疗界，同时也对某些抗心律失常药的传统用法提出了挑战。另有统计表明，几乎所有的抗心律失常药物都有不同程度的心脏和心脏外毒性，特别是"促心律失常作用"(proarrhythmia)，使病人诱发或加重心律失常。这些临床研究结果重申了上述的现代的心律失常治疗原则。这种原则所反映的一些迫切需要解决的问题，将激发基础研究与临床更紧密地结合，研究并发完善的抗心律失常药。

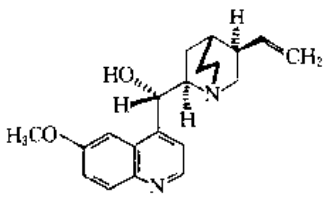
多年来缺乏良药的慢性心律失常研究取得了一些进展，otenzepad等毒蕈碱受体-2(M_2)拮抗剂显示了较好的临床疗效，有望获准上市。

8.4. Ⅰa类

Ⅰa类抗心律失常药对O相去极与复极过程具有中度抑制作用，对室性心动过速的抑制率为15%～50%，临床常用于心律失常一线治疗。

8.4.1. 奎尼丁[252,253]

奎尼丁(quinidine)[56-54-2](**170**)，$C_{20}H_{24}N_2O_2$。右旋-6-[羟基(6'-甲氧基喹啉-4-基)甲基]-3-乙烯基奎宁环。临床常用其硫酸盐[50-54-4]，白色细微的针状结晶，易结成团块，无臭，味极苦。曝于日光则渐渐变色。易溶于甲醇，溶于沸水、乙醇或氯仿，略溶于水，不溶于乙醚或苯。



(**170**)

制备本品以金鸡纳树皮提取奎宁(quinine)并分离出辛可宁(cinchonine)后的母液，经稀释、沉淀、分离、精制、成盐等工序获得，如式(21)所示。

从金鸡纳树皮提取并分离奎宁硫酸盐等后的母液 —(95%乙醇，氨水)→

→絮状物(内含辛可宁)

→母液 —(加水稀释至含醇30%，静置过夜)→

奎尼丁粗品 —(40%乙醇，活性炭，回流脱色)→

奎尼丁精品 —(硫酸，pH6～7)→ 奎尼丁硫酸盐 (21)

(**170**)

奎尼丁是典型的Ⅰa类药物，轻度延长P-R、QRS和Q-T间期，自1918年开始用于临床至今。其抗心律失常谱广，对于折返性或异位性房性或室性心动过速均有效，但房性疗效优于室性疗效，尤其是对房颤，常可迅速转复。口服，200mg，1次/6h，有效剂量为800～2400mg/d，恢复窦律后维持剂量为200～600mg/d。本品的毒副作用较多，特别是其促心律失常作用("奎尼丁晕厥")，但只要严格掌握用药指征和剂量，此药还不失为一种安全有效的广谱抗心律失常药。

8.4.2. 其他Ⅰa类品种

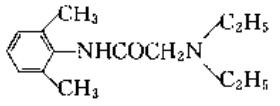
其他Ⅰa类抗心律失常药如表40所示。

8.5. Ⅰb类

Ⅰb类抗心律失常药物对O相去极与复极的抑制作用均较弱，单独应用对室性心动过速的抑制率为10%～20%，但与Ⅰa类药物联合使用，可使抗心律失常作用大大加强，并由于药物剂量降低还能减少不良反应。

8.5.1. 利多卡因[258,259]

利多卡因(lidocaine)[137-58-6](**175**)，$C_{14}H_{22}N_2O$。2-二乙氨基-2',6'-二甲基乙酰苯胺。临床常用其盐酸盐[73-78-9]，白色结晶性粉末，熔点127～129℃。无臭，有苦麻味，极易溶于水。



(**175**)

制备本品以混合二甲苯为原料经磺化等6步反应合成，如式(22)所示。

表 40　其他Ⅰa类抗心律失常药

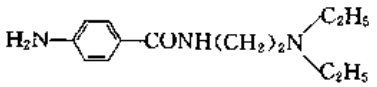
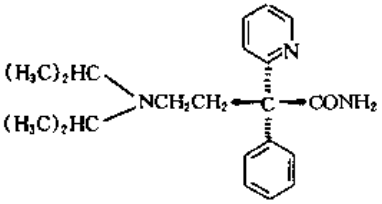
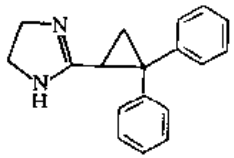
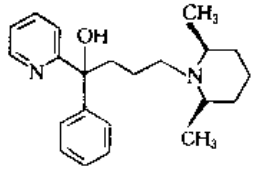
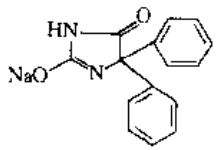
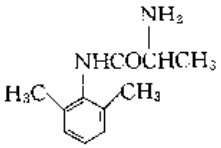
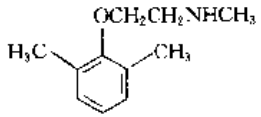
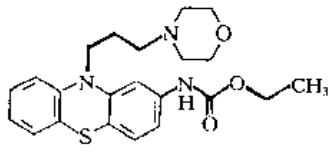
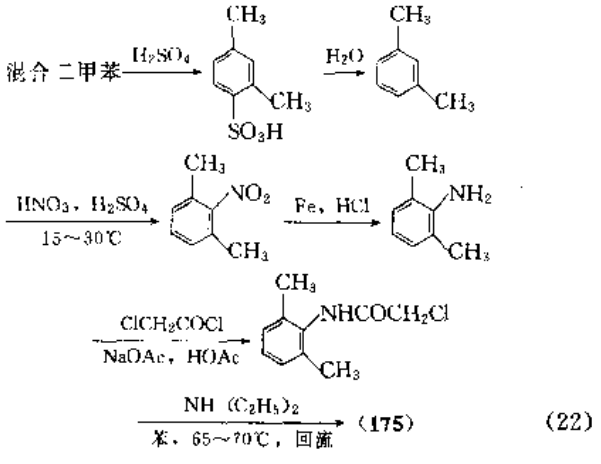
药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	上市时间	特　点
普鲁卡因胺 (procainamide)	[51-06-9]	$C_{13}H_{21}N_3O$		(171)	上市多年	常用抗心律失常药。延长 Q-T 作用弱于奎尼丁，对各种室性心律失常均有效，其 *N*-乙酰代谢物具有Ⅲ类活性。偶可发生红斑狼疮反应和粒细胞缺乏症[253,254]
丙吡胺 (disopyramide)	[3737-09-5]	$C_{21}H_{29}N_3O$		(172)	上市多年	延长 Q-T 间期，但胃肠道副作用较奎尼丁少，还有负性肌力作用。对房性室性心律失常均有效，亦可发生促心律失常作用等[255]
西苯唑啉 (cibenzoline)	[53267-01-9]	$C_{16}H_{18}N_2$		(173)	1985 年上市	还有Ⅲ、Ⅳ类活性，口服治疗室性和室上性心律失常有效，静注后 2～3min 奏效，用于急救，副反应较小[256]
吡美诺 (pirmenol)	[68252-19-7]	$C_{22}H_{30}N_2O$		(174)	1995 年上市	口服有效的长效Ⅰa类药物。可延长 QRS、Q-T，但不影响 J-T、Q-T_c 和 J-T_c，疗效类似普鲁卡因胺，副作用较小[257]

表 41 其他 Ⅰb 类抗心律失常药

药名	CAS 登录号	分子式	结构式	结构式编号	上市时间	特点
苯妥因 (phenytoin)	[630-93-3]	$C_{15}H_{11}NaN_2O_2$		(176)	上市多年	本品为抗癫痫药，现已成为治疗洋地黄中毒所致心律失常的首选药，还用于先天性心脏病手术及小儿的室性心率失常[260]
妥卡尼 (tocainide)	[41708-72-9]	$C_{11}H_{16}N_2O$		(177)	上市多年	口服有效的利多卡因类似物，几乎无负性肌力作用并且缩短 Q-T 间期，应用于有症状的严重心律失常，副反应主要为神经系统和胃肠道症状[261]
美西律 (mexiletine)	[31828-71-4]	$C_{11}H_{17}NO$		(178)	上市多年	口服有效，疗效与普尼丁相似，但不影响 QRS 和 Q-T 间期，无迷走神经阻滞作用。常用的控制室性心律失常药物，副作用为中枢和胃肠道症状[262]
莫雷西嗪 (moracizine)	[31883-05-3]	$C_{22}H_{25}N_3O_4S$		(179)	原苏联使用多年，西方 1990 年上市	延长 P-R 和 QRS 时间，但 Q-T 无变化，为一种 Ⅰb 和 Ⅰc 类混合作用药，应用于高危的室性心律失常，应警惕其促心律失常作用[263]



(22)

本品为经典的 I_b 类抗心律失常药，自 50 年代开始首先用于治疗手术过程中出现的室性心律失常，现已广泛用于各种原因引起的室性心律失常，并已作为心肌梗塞和心脏手术时发生心律失常的标准静脉用药（首剂 100～200mg，然后继以 2～4mg/min 的速度点滴 24～30h）。通常无严重副作用，其对 Q-T 间期无影响。

8.5.2. 其他 I_b 类品种

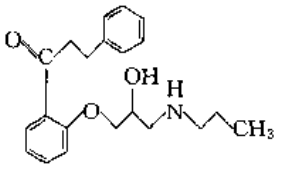
其他 I_b 类抗心律失常药如表 41 所示。

8.6. I_c 类

I_c 类抗心律失常药抑制 O 相去极作用强，而抑制复极过程作用弱，临床应用于室性异位搏动有明显的抑制作用，但对左室功能不全的病人有可能诱发较严重的不良反应。

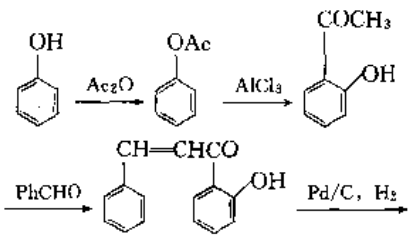
8.6.1. 普罗帕酮[264,265]

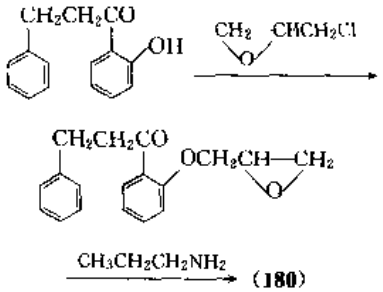
普罗帕酮（心律平，propafenone）［54063-53-5］(**180**)，$C_{21}H_{27}NO_3$。1-［2-［2-羟基-3-（丙胺基）丙氧基］苯基-3-苯基-1-丙酮。临床主要用其盐酸盐［34183-22-7］，白色或类白色结晶性粉末，熔点 173～176℃。无臭，味苦，微溶于乙醇、氯仿、冰醋酸，极微溶于水。



(**180**)

制备本品以苯酚为原料，经酰化等 6 步反应合成，如式（23）所示。





(23)

本品除了具有 I_c 类性质外，还兼有 Ⅰ、Ⅳ类药物特性，并延长 P-R 和 QRS 时程，对 Q-T 间期无影响。口服（150～300mg，每日 3 次）或静注（开始 2mg/kg，然后静滴 2mg/min）应用于治疗室性和室上性心律失常，包括预激综合征，相对较为安全。国内有人推荐作为治疗慢性室性心律失常的常规用药。副作用与剂量有关，心功能障碍的病人应警惕诱发 CHF 和促心律失常作用。

8.6.2. 其他 I_c 类品种

其他 I_c 类抗心律失常药如表 42 所示。

8.7. Ⅱ 类

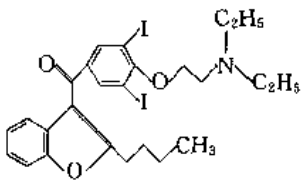
Ⅱ类抗心律失常药为 β 受体阻滞剂，这类药物通常对继发于交感神经张力过高的某些室上性心动过速以及室性心动过速有效，详见 2.β 受体阻滞剂。

8.8. Ⅲ 类[273,274]

Ⅲ类抗心律失常药是通过延长动作电位时间，因而延长有效不应期而起作用的。因其不可避免地延长 Q-T 间期，故在低血钾或一些特殊情况下易导致严重不良反应：尖端扭转型室性心动过速。这类药物极少或几乎不抑制心肌，但均抑制钾通道，因而认为是其延长动作电位和抗心室颤动的原因。

8.8.1. 胺碘酮[275～277]

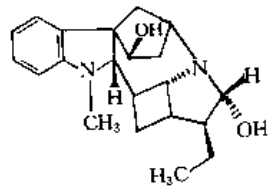
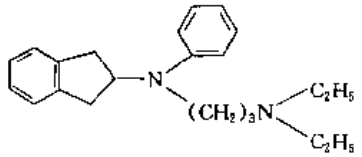
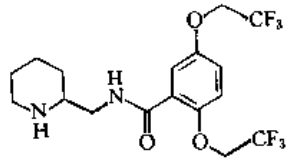
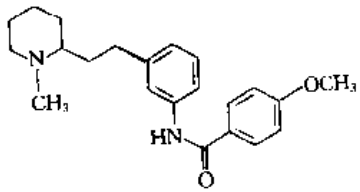
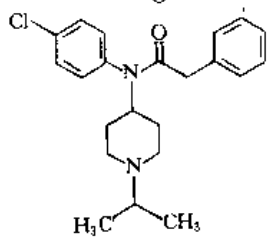
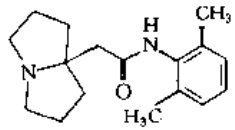
胺碘酮（乙胺碘呋酮，amiodarone）［1951-25-3］(**188**)，$C_{25}H_{29}I_2NO_3$。2-丁基-3-［3,5-二碘-4-（2-二乙氨基乙氧基）-苯甲酰基］苯并呋喃。临床常用其盐酸盐［19774-82-4］，类白色至淡黄色结晶性粉末，熔点 156℃。几乎无臭，无味，易溶于氯仿，溶于乙醇，微溶于丙酮，几乎不溶于水。



(**188**)

制备本品系以邻羟基苯甲醛为原料，经与 1-溴戊酮-2 环合等 7 步反应合成，如式（24）所示。

表 42 其他Ⅰ类抗心律失常药

药名	CAS 登录号	分子式	结构式	结构式编号	上市时间	特点
阿义马林 (ajmaline)	[4360-12-7]	$C_{20}H_{26}N_2O_2$		(181)	上市多年	萝芙木类生物碱，对房室传导有明显阻滞作用，临床应用仅限于其他抗心律失常药无效的病人。疗效类似奎尼丁，亦有将其归为Ⅰa类[266]
安搏律定 (aprindine)	[37640-71-4]	$C_{22}H_{30}N_2$		(182)	上市多年	口服或静注用于各种室上性及室性心律失常，除预激综合征外，室上性疗效逊于室性，由于治疗指数小，副作用较多[267]
氟卡尼 (flecainide)	[54143-55-4]	$C_{17}H_{20}F_6N_2O_3$		(183)	1982 年上市	延长 P-R、QRS，还有负性肌力作用。用于无左心衰的严重室性心律失常非常有效，对室上速也有效。约有 5%～12%病人发生促心律失常作用[268]
恩卡尼 (encainide)	[37612-13-8]	$C_{22}H_{28}N_2O_2$		(184)	1987 年上市	作用同氟卡尼，但负性肌力作用较小，左室功能较差的病人可谨慎用之。其促心律失常作用发生率为 17%左右[269]
劳卡尼 (lorcainide)	[58934-46-6]	$C_{22}H_{27}ClN_2O$		(185)	上市多年	欧洲广泛使用的广谱抗心律失常药，疗效与英地卡胺相似，但负性肌力作用较重。其代谢产物抗心律失常活性更高，主要副反应为神经系统障碍[270]
吡西卡尼 (pilsicainide)	[88069-67-4]	$C_{17}H_{24}N_2O$		(186)	1991 年上市	口服长效广谱抗心律失常药，其活性为丙吡胺的 2～10倍，未见严重不良反应，肾功能损伤者应减小剂量[271]

续表

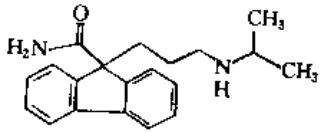
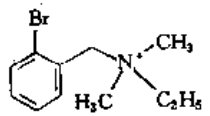
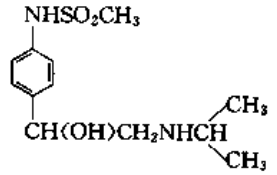
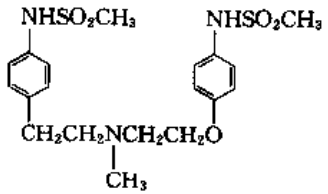
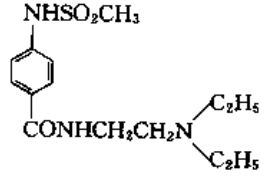
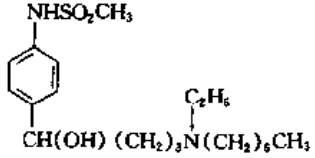
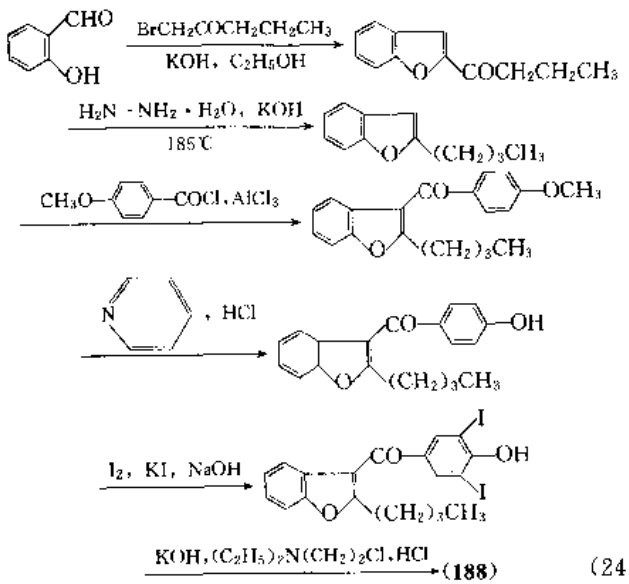
药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	上市时间	特　点
英地卡尼 (indecainide)	[74517-78-5]	$C_{30}H_{24}N_2O$		(187)	完成Ⅲ期临床，待批	作用和用途类似氟卡尼，临床口服或静注治疗严重心律失常，疗效高、副反应较少[272]

表 43　其他Ⅲ类抗心律失常药

药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	上市时间和开发阶段	特　点
溴苄铵 (bretylium)	[59-41-6]	$C_{11}H_{17}BrN^+$		(189)	上市多年	仅能延长浦顷野纤维和心室肌动作电位时间和有效不应期，故只对室性心律失常有效，临床一般作为二线药用于利多卡因无效的室速、室颤[278]
索他洛尔 (sotalol)	[3930-20-9]	$C_{12}H_{20}N_2O_3S$		(5)	上市多年	原作为抗高血压药和抗心绞痛药，近年已发展成为一种广泛使用的广谱抗心律失常药，特别是用于防治危及生命的室性心律失常，可能较胺碘酮更安全，不良反应有低血压等，特别要警惕促心律失常作用[279]
多非利特 (dofetilide)	[115256-11-6]	$C_{17}H_{27}N_3O_5S_2$		(190)	1996 年	口服静注有效，延长 Q-T 和有效不应期，对血压、心率、P-R 和 QRS 均无影响，临床对房颤、房扑、室速、室颤有效[280]
司美利特 (sematilide)	[101526-83-4]	$C_{14}H_{23}N_3O_3S$		(191)	Ⅱ期临床	延长 Q-T_c，不影响 P-R、QRS，对 PES 诱发的心律失常有效而对血流动力学和中枢无作用[281]
伊布利特 (ibutilide)	[122647-31-8]	$C_{20}H_{36}N_2O_3S$		(192)	Ⅱ期临床	兼有Ⅰ类特性，延长 Q-T，对血压、心率、P-R 及 QRS 无影响。作用机理为阻滞钾通道（高剂量激活）。对室性心律失常有效[282]



(24)

本品原作为抗心绞痛药物开发，从70年代起用于治疗心律失常，并因较好的疗效逐渐被广泛应用。临床评价认为，对于预防致命性室性心动过速和反复发作性心脏骤停，胺碘酮是现有最有效的抗心律失常药之一。此药还对预防复发性的阵发性房颤或房扑，阵发性室上性心动过速以及预激综合征等均有较好的疗效；此外还可以试用于治疗伴有严重室性心律失常的变异性心绞痛。本品严重的副作用如肺炎及肺纤维化等与使用剂量有关，在中国剂量一般宜低于欧美国家，开始口服200mg，每日3次，待心律改善后可改为每日2次，疗效欠佳时可逐渐增至800～1000mg/d，维持剂量100～200mg，每日1次，若长期服用，每周服5d，停2d。在病人低钾或与其他药物合用时，要特别警惕发生尖端扭转性室速。

8.8.2. 其他Ⅲ类品种

其他Ⅲ类抗心律失常药如表43所示。

8.9. Ⅳ 类

Ⅳ类抗心律失常药为钙拮抗剂，但并不是所有钙拮抗剂都有抗心律失常作用，临床应用得像硝苯地平那样广泛的为维拉帕米(verapamil)，曾作为阵发性室上性心动过速的首选药。另一种药物地尔硫䓬(diltiazem)也有类似效能，但较少抑制心肌，缺点是无静注制剂。苄普地尔(bepridil)兼有Ⅰ、Ⅱ及Ⅳ类活性，由于对旁路有奎尼丁样作用，应用于预激综合征伴有房颤时，不加快心室率，故优于维拉帕米。有关品种详见3. 钙拮抗剂。

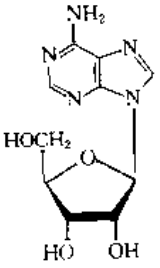
8.10. 其他类抗心律失常药

8.10.1. 洋地黄类强心甙

洋地黄类强心甙应用于治疗快速性心律失常，目前最常用的品种为地高辛(口服)和毛花甙C(静注)，首选用于心房颤动且心室率快，尤其是伴有心功能不全者，此外还可用于阵发性室上性心动过速、心房扑动等。详见7. 正性肌力药。

8.10.2. 腺苷和三磷酸腺苷

(1) 腺苷(adenosine) [58-61-7] (**193**)，$C_{10}H_{13}N_5O_4$。此药具有多种细胞效应，包括使钾通道开放，抑制窦房结等，但对房室结的抑制更强，临床主要用于治疗室上性心动过速(房室结折返心动过速，预激综合征中的房室旁道性心动过速)。由于本品半寿期极短(仅数秒至数十秒钟)，故呼吸困难等副作用短暂。在快速中止正常波型的室上速治疗中，本品有可能取代维拉帕米[283,284]。



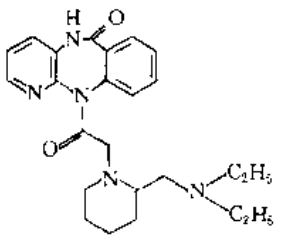
(**193**)

(2) 三磷酸腺苷(adenosine triphosphate，ATP) [56-65-5]，$C_{10}H_{16}N_5O_{13}P_3$。在体内代谢为腺苷起作用，因能较多引起房室传导阻滞等副作用，仅在维拉帕米无效时，才考虑使用。

8.10.3. 抗缓慢性心律失常药

临床常用的抗缓慢性心律失常药物为异丙肾上腺素(isoprenaline)和阿托品，一般首选后者。两药虽有一定疗效，但副反应甚多，必要时常借助于安装人工起搏器。

近年国外在研究开发口服高效、安全的抗慢性心律失常药方面取得了可喜的进展，其中最突出的为奥腾折帕(otenzepad) [102394-31-0] (**194**)，$C_{24}H_{31}N_5O_2$。此药为一种心脏选择性的毒蕈碱-2受体(M_2受体)拮抗剂，由于选择性高，完全无"阿托品样"不良反应。临床试用于有症状的心动过缓、窦性心动过缓、病窦综合征、心动过缓性房颤以及并发于心肌梗塞的心动过缓性低血压综合征，显示了较好的疗效，未发现严重的不良反应。



(**194**)

此药目前已进入Ⅱ期临床研究阶段，有望发展成为一种安全有效的抗缓慢性心律失常良药[285,286]。

9. 血脂调节药

9.1. 血脂紊乱与动脉粥样硬化[287~290]

人们早就发现血脂过高与动脉粥样硬化(atherosclerosis，简称动硬)的形成有非常密切的关系。过去较长的一段时间，基于"高血脂或高血脂蛋白是动硬的主要发病原因"的认识，发展了一类降血脂药(hypolipidemic agents 或 lipid-lowering drugs)，以图防治动硬和冠心病。

近年的研究进展显示，血脂和脂蛋白与动硬的关系并非如此简单。进一步的大规模临床试验证实，血脂代谢紊乱，包括低密度脂蛋白胆固醇(LDL-C)升高、脂蛋白(LP)和甘油三酯(TG)的升高，以及高密度脂蛋白胆固醇(HDL-C)的降低，都是动硬的独立致病因素。纠正血脂代谢异常不仅可预防冠状动脉粥样硬化的发生(胆固醇每降低1%，冠心病发病率可降低2%)，而且可使已患冠心病者冠脉狭窄进程减缓。烟酸(nicotinic acid)、吉非罗齐(gemfibrozil)及普伐他汀(pravastatin)等药物长期使用能降低病死率的报告陆续发表，更促进了这类药物新产品的开发和市场销售额的急剧增长。一种优良药物不仅要降低致动硬的LDL-C及TG，还应升高抗动脉硬化的HDL-C，并且安全，便于长期服用，最终能改善病人预后。显而易见，原先使用的"降血脂药"一词，不够准确、全面，应修订为"血脂调节药"(lipid regulating agents)。该强调的是血脂调节疗法仅仅是冠心病全面性第二步预防方案中的一个部分，首要的措施还应是膳食控制、消除吸烟等危险因素；此外，纠正血脂紊乱并不是唯一的防止动硬措施，某些钙拮抗剂、ACEI、β受体阻滞剂等新近研究亦显示出较好苗头，然而药物治疗冠状动脉粥样硬化目前尚处在极为初期阶段。

9.2. 血脂调节药

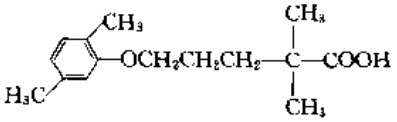
临床使用和曾经使用的血脂调节药品种较多，通常根据药物结构的特点归划为5大类，其中最具发展前途的首推3-羟基-3-甲基戊二酰辅酶A(HMGCoA)还原酶抑制剂和那些降低LDL-C、升高HDL-C的药物。

9.3. 苯氧乙酸类

苯氧乙酸类血脂调节药始创于60年代初，安妥明(clofibrate)为其代表，作用以降TG为主，类似品种有双贝特(simfibrate)、卤芬酯(halofenate)等。此后又针对安妥明降低胆固醇效果不佳，研究开发了一批既能降低TG，又能不同程度降低胆固醇或LDL-C的新苯氧乙酸衍生物如利贝特(lifibrate)等。80年代，又发展了以吉非罗齐(gemfibrozil)为代表的还兼有升高HDL-C作用的新品种。由于本类品种众多，这里仅择重要的予以介绍。

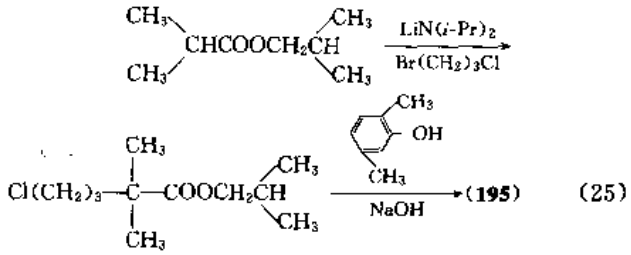
9.3.1. 吉非罗齐[291~294]

吉非罗齐(诺衡，gemfibrozil)[25812-30-0](**195**)，$C_{15}H_{22}O_3$。2,2-二甲基-5-(2',5'-二甲基苯氧基)戊酸。熔点61～63℃，在已烷中结晶，沸点158～159℃(0.02mmHg即2.67Pa)。



(**195**)

制备本品的方法以式(25)所示的合成路线最为简单，重要中间体2,5-二甲酚由煤焦油分馏获得。



(25)

本品能显著地降低血中TG和胆固醇含量，其下降幅度分别为40%～60%和16%～22%；对脂蛋白的作用是显著降低极低密度脂蛋白胆固醇(VLDL-C)，升高HDL-C(25%)，但对LDL-C影响不大。临床试用于所有类型的脂质代谢紊乱的病人，口服600mg，每日2次。一项为期5年的大型临床研究结果表明，本品可降低高血脂病人患冠心病的危险，与安慰剂对比，可使致命性和非致命性心肌梗塞发生率和猝死率减少34%，严重肝、肾功能障碍者忌用。

9.3.2. 其他品种

其他重要的苯氧乙酸类血脂调节药如表44所示。

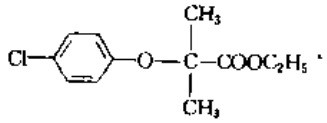
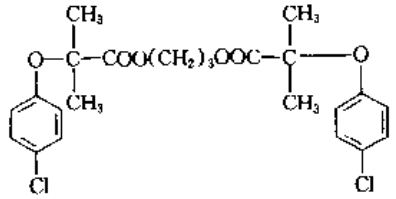
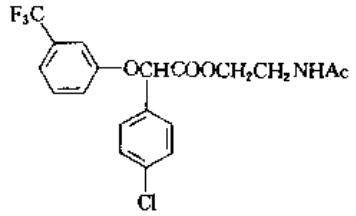
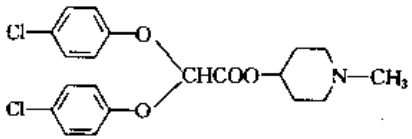
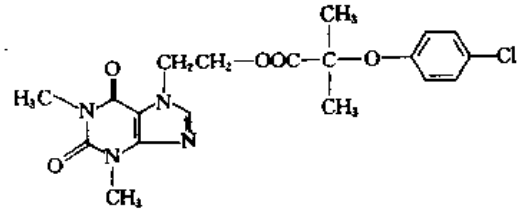
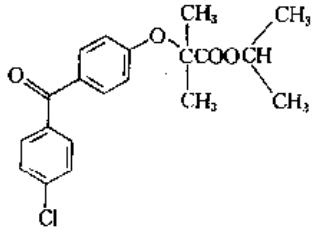
9.4. 树脂类

阴离子树脂类血脂调节药多为胆汁酸螯合剂，其共同特点是降低胆固醇较为显著。

9.4.1. 考来烯胺

考来烯胺(消胆胺，cholestyramine)[11041-12-6](**205**)，$(C_{22}H_{28}N)_x$。为一种苯乙烯型强碱性阴离子交换树脂，1974年用于治疗高血脂症，具有较强的降低胆固醇和LDL作用。报道称能减轻动硬病程，并且降低冠心

表 44 其他重要的苯氧乙酸类血脂调节药

药名	CAS 登录号	分子式	结构式	结构式编号	上市时间	特点
安妥明 (clofibrate)	[637-07-0]	$C_{12}H_{15}O_3Cl$		(196)	上市应用多年	降低 TG 作用较显著，长期应用不良反应较多，随着其他新品种问世临床现已少用[295]
双贝特 (simfibrate)	[14929-11-4]	$C_{23}H_{26}Cl_2O_6$		(197)	上市多年	为二安妥明酸丙二醇酯，作用强而持久[296]
卤芬酯 (halofenate)	[26718-25-2]	$C_{19}H_{17}ClF_3NO_4$		(198)	上市多年	降低 TG45%～50%，对胆固醇几乎无作用[297]
利贝特 (lifibrate)	[22204-91-7]	$C_{20}H_{21}Cl_2NO_4$		(199)	上市多年	能促进胆固醇氧化和胆酸排泄，降低血胆固醇 19%、TG36%[298]
益多酯 (theofibrate)	[54504-70-0]	$C_{19}H_{21}ClN_4O_5$		(200)	上市多年	强效，能明显降低胆固醇、TG 及 LDL-C，升高 HDL-C[299]
非诺贝特 (fenofibrate)	[49562-28-9]	$C_{20}H_{21}ClO_4$		(201)	1979 年上市	前体药。强效，明显降低血 TG、VLDL，升高 HDL[300]

续表

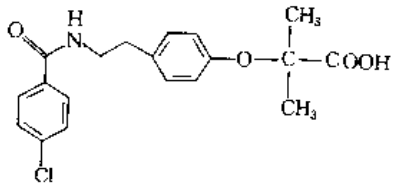
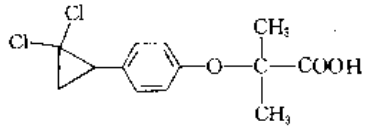
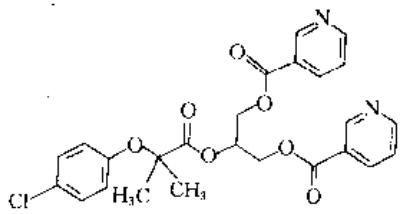
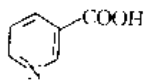
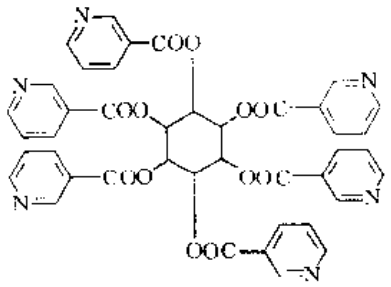
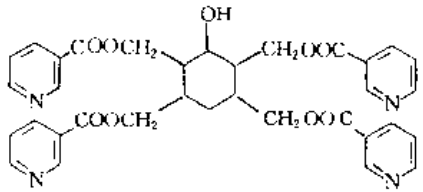
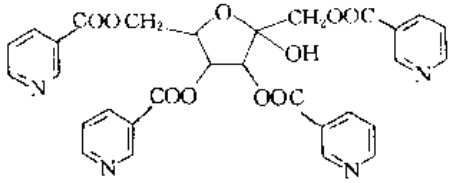
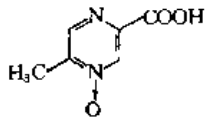
药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	上市时间	特　点
苯扎贝特 (bezafibrate)	[41859-67-0]	$C_{19}H_{20}ClNO_4$		(202)	上市多年	仅在欧洲使用，可提高 HDL-C 水平，还能降低总胆固醇、TG 及 LDL-C，还有降低血糖作用[301]
环丙贝特 (ciprofibrate)	[52214-84-3]	$C_{13}H_{14}Cl_2O_3$		(203)	1985 年上市	能降低血胆固醇 25%、TG60%、LDL-C 13%～20%，升高 HDL-C17%～21%。1995 年因对肌肉有副作用高剂量剂型被取消[302,303]
尼贝特 (binifibrate)	[69043-39-8]	$C_{25}H_{23}ClN_2O_7$		(204)	1986 年上市	能降低胆固醇 25%、TG62%，每天服用 1 次的长效制剂于 1994 年上市[304]

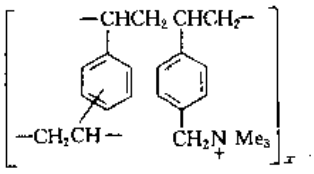
表 45　烟酸类血脂调节药

药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	上市时间	特　点
烟酸 (nicotinic acid)	[59-67-6]	$C_6H_5NO_2$		(206)	临床使用已近 40 年	剂量依赖性地降低 LDL-C、VLDA-C 和 TG 升高，HDL 同时兼有外周血管和脑血管扩张作用。有报道可降低心梗后患者的总病死率。副作用较多，主要为面潮红、头晕等[305]

续表

药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	上市时间	特　点
烟酸肌醇酯 (inositol hexanicotinate)	[6556-11-2]	$C_{42}H_{30}N_6O_{12}$		(207)	上市多年	在体内分解为烟酸起作用。疗效类似烟酸，但缓和而持久，并兼有肌醇效应[310]
尼可莫尔 (nicomol)	[27959-26-8]	$C_{34}H_{32}N_4O_9$		(208)	上市多年	能明显地抑制胆固醇的吸收，降低血 TG 并有利胆作用，副作用较轻微[311]
尼呋呋糖 (nicofuranose)	[15351-13-0]	$C_{30}H_{24}N_4O_{10}$		(209)	上市多年	作用和疗效类似烟酸，但副作用较少[312]
阿昔莫司 (acipimox)	[51037-30-0]	$C_6H_6N_2O_3$		(210)	1985 年上市	能降低有害的血脂，升高 HDL-C 还能改善糖耐量，较少发生烟酸样副反应[313]

病的发病率和死亡率。其不足之处为使用剂量较大，胃肠道不良反应多见[305,306]。



(205)

9.4.2. 考来替泊

考来替泊(降胆宁，colestipol)[26658-42-4]，为四乙烯戊胺和环氧氯丙烷的共聚物，属弱碱性阴离子交换树脂，与消胆胺有同样的作用与用途[307]。

9.4.3. 降胆葡胺

降胆葡胺(polidexide，DEAE-Sephadex)[9064-92-0]，为葡聚糖二乙氨基乙醚类阴离子交换树脂，作用同消胆胺，但无不愉快的臭味，不良反应亦较轻[308]。

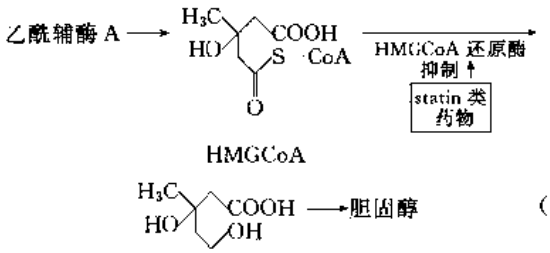
9.5. 烟酸类

烟酸(nicotinic acid)是较早使用的有效降胆固醇药，为增加综合疗效，克服烟酸的不良反应，又发展了一系列烟酸酯类和类似物，如表45所示。

9.6. 3-羟基-3-甲基戊二酰辅酶A还原酶抑制剂

3-羟基-3-甲基戊二酰辅酶A(HMGCoA)还原酶抑制剂类(简称statin类)是近年发展起来的一类新型血脂调节药，80年代中后期开始用于临床，因其卓著的疗效和轻微的副作用被认为是当今纠正血脂紊乱的一项突破性进展。

statin类药物通过竞争性抑制肝脏中HMGCoA还原酶，减少HMGCoA转化为甲羟戊酸，从而限制了内源性胆固醇的生物合成。如式(26)所示。



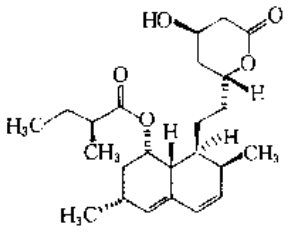
HMGCoA

甲羟戊酸　　(26)

多项大型临床研究表明，statin类药物能使高血脂症患者血中LDL-C和VLDL-C显著下降从而使患冠心病的危险大大减少；同时还能升高HDL-C，对预防冠心病大有裨益。这类药物在造福病人的同时，亦获得了巨大的经济效益，其市场销售额，已跃居畅销的心血管药物类别的行列之中。

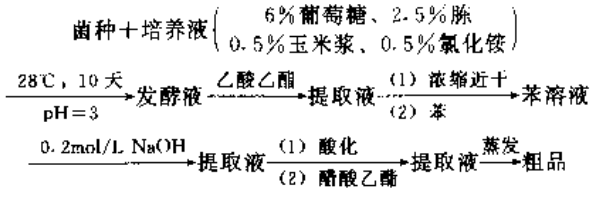
9.6.1. 洛伐他汀[99,314~318]

洛伐他汀(lovastatin)[75330-75-5](**211**)，$C_{24}H_{36}O_5$。[1*S*-[1*α*(*R**)，3*α*，7*β*，8*β*(2*S**，4*S**)，8*aβ*]]1，2，3，7，8，8*a*-六氢-3，7-二甲基-8-[2-(四氢-4-羟基-6-氧代-2*H*-吡喃-2-基)-乙基]-1-萘基-2-甲基丁酸酯。从丙酮水溶液中结晶，熔点170～171℃，$[\alpha]_D^{25}$ +307.6°(*c*=1，CH_3OH)。



(211)

本品为真菌代谢产物，经发酵培养、反复提取分离纯化精制而成。能产生本品的菌种有多种，红色红曲(*Monascus ruber*)为产生菌的生产工艺如式(27)所示。



(27)

本品为第一个上市(1987年)的statin类药，能显著降低总胆固醇和LDL-C(30%～40%)，中度降低TG(10%～30%)，轻度升高HDL-C(2%～15%)，临床主要应用于原发性高胆固醇血症，也适合于中度高胆固醇血症伴有冠心病或心肌梗塞危险因素者。口服20～80mg/d，分2次服用。不良反应轻微，常见为头痛和胃肠道反应，长期用药安全。此药为目前最畅销的心血管药物之一，1995年世界销售额为12.5亿美元。

9.6.2. 其他品种

其他的他汀(statin)类血脂调节药如表46所示。

9.7. 其他类

其他类血脂调节药如表47所示。

10. 抗血栓药

10.1. 血栓形成机理和抗血栓药[328,329]

血栓形成经历3个阶段：(a)循环血液暴露于易形

表 46　其他的他汀（statin）类血脂调节药

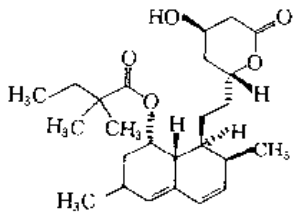
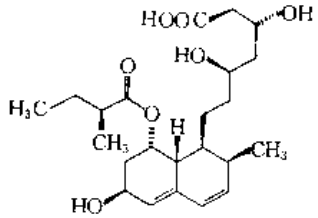
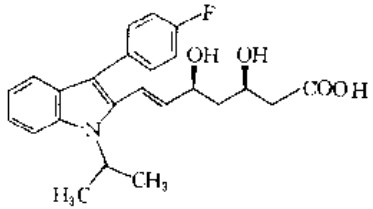
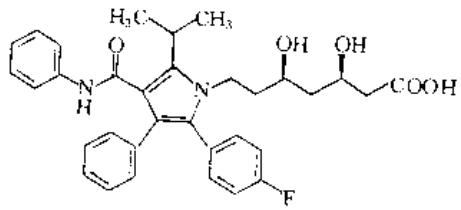
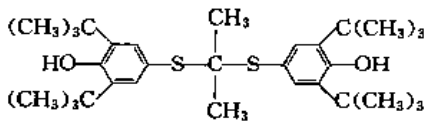
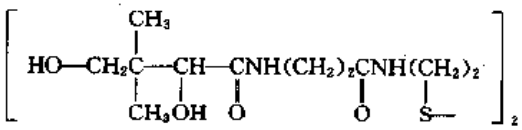
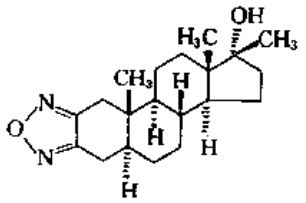
药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	上市时间	特　点
辛伐他汀 (simvastatin)	[79902 63-9]	$C_{25}H_{38}O_5$		(212)	1988 年上市	作用和疗效同洛伐他汀，但作用更强，并能中度升高 HDL-C。大型临床试验显示，能降低冠心病总死率 30%。是最畅销的 statin 类药[99,317,318]
普伐他汀 (pravastatin)	[81093-37-0]	$C_{23}H_{36}O_7$		(213)	1989 年上市	作用与疗效同洛伐他汀，虽降低胆固醇弱于辛伐他汀，但升高 HDL-C 作用更强。大型临床研究报道，能减轻动硬并改善病人预后[319]
氟伐他汀 (fluvastatin)	[93957-54 1]	$C_{24}H_{25}FNO_4$		(214)	1994 年上市	全合成制备。疗效同洛伐他汀，但长效且不良反应较少。经胆汁排泄，适用于肾功能不全的病人[320,321]
阿托伐他汀 (atorvastatin)	[134523-00-5]	$C_{33}H_{35}FN_2O_5$		(215)	1995 年上市	能强烈抑制肝中胆固醇合成。口服吸收主要分布在肝、肾、肾上腺，其他组织很少。10mg/d 疗效与洛伐他汀相似[322,323]

表 47 其他类血脂调节药

药　名	CAS 登录号	分 子 式	结 构 式	结构式编号	特　点
普罗布考 (丙丁酚，probucol)	[23288-49-5]	$C_{31}H_{48}O_2S_2$		(216)	应用多年，能使 LDL-C 降低 8%～15%，但亦使 HDL-C 降低约 25%。此药还有抗氧化作用，从而干扰动硬形成。副作用虽多但较轻，潜在危险为延长 Q-T 间期[324]
泛硫乙胺 (pantethin)	[16816-67-4]	$C_{22}H_{42}N_4O_8S_2$		(217)	为泛酸类似物，系辅酶 A 前体，可改善脂质代谢，降低有害脂质，升高 HDL-C。副作用较少[325]
二十碳五烯酸 (EPA)	[10417-94-4]	$C_{20}H_{30}O_2$		(218)	为ω-3 多烯脂肪酸能降低 LDL-C、TG 等有害脂质，升高 HDL-C，兼有抗血小板聚集、降压等活性，无严重不良反应[326]
夫拉扎勃 (furazabol)	[1239-29-8]	$C_{20}H_{30}N_2O_2$		(219)	为蛋白同化激素，能降低胆固醇、TG。适用于高血脂症。副作用为肝损伤和雄激素样作用[327]

成血栓的表面，如损伤的血管内皮；(b) 血小板在该处粘附、聚集，同时释放出多种生理活性物质，这些物质又进一步促进血小板聚集，并引起血管收缩；(c) 凝血机制激活，生成的凝血酶又是血小板聚集和粘附的强力促进剂，并使纤维蛋白原转变为纤维蛋白，聚合并粘附于血小板表面，形成稳固的动脉血栓。静脉血流较动脉缓慢，所形成的血栓类似试管内形成的血凝块，以纤维蛋白为主要成分，疏松的纤维蛋白凝块中富含红细胞。

以冠状动脉和脑血栓为核心的血栓栓塞性疾病，对病人有很高的致残率和死亡率，为此，防治血栓也就成了心血管疾病领域当今的研究热点之一。最早使用的抗血栓药为抗凝药，随后发展了抗血小板药，近年又找到了能直接溶解血栓块的溶血栓药，抗血栓药即成了以上3类药物的总称。

10.2. 抗凝药

抗凝药 (anticoagulants) 通过干扰凝血过程（如图8所示），在临床上主要用于预防血栓形成或阻止已经形成的血栓伸延、扩大，避免栓塞并发症（另见血液 3. 凝血剂和抗凝血剂）。

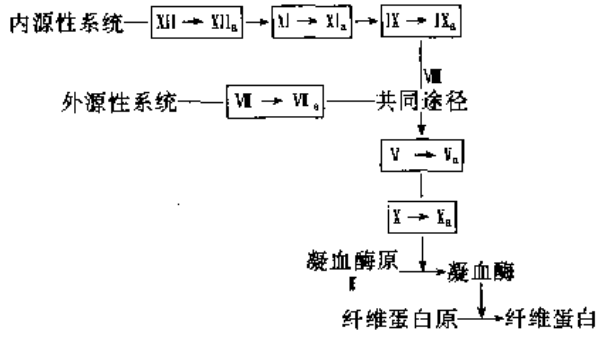


图8 凝血过程

图中罗马字表示凝血因子，下角附有 a 表示活化型

Ⅰ—凝血酶原；Ⅴ—加速因子；Ⅵ—转化因子；

Ⅷ—抗甲型血友病因子；Ⅸ—抗乙型血友病因子；

Ⅹ—自凝血酶原Ⅲ；Ⅺ—抗丙型血友病因子；

Ⅻ—接触因子

抗凝药目前可分为肝素及低分子肝素、香豆素类口服抗凝药及新型凝血酶抑制剂3大类。

10.2.1. 肝素及低分子肝素

肝素 (heparin) [9904-49-6] 为一种分子量为6000～30000的酸性粘多糖混合物（硫酸酯），是使用最广泛的传统抗凝药。它主要通过加强凝血酶Ⅲ (AT-Ⅲ) 对某些凝血因子的抑制来发挥抗凝作用，此外还可促进前列腺素 I_2 的作用，防止血小板聚集以及降低 TG 和 LDL-C 作用。临床上广泛用于血栓栓塞性疾病和防止血栓形成。近年来，由于溶栓酶等新抗血栓药物的应用，似乎掩盖了肝素的治疗价值。事实上，肝素对于急性心肌梗塞、肺栓塞、不稳定心绞痛的治疗和血栓栓塞并发症的预防都有独到的疗效。只要在全血凝固时间 (WBCT) 和部分凝血活酶时间 (PTT) 监测下用药，相对较为安全。静注或滴注，成人首剂为5000单位，加入5%葡萄糖液或生理盐水中静滴30min，以后可1000单位/h续滴；皮下注射5000～10000单位，每8～12h 1次。出血是本品最严重的副作用，其出现与剂量有关，发生率一般为10%[330～332]。

新近研究发现，肝素的抗凝活性主要在分子量为3000～5000的一个片段，为此发展了一批低分子量肝素 (LMW heparin) 新产品，如表48所示[333]。这些品种作用和疗效与肝素大致相似，但体外抗凝作用较弱，体内呈现较强抗凝活性，并且对血小板功能和脂蛋白脂酶活性影响较小，故出血等不良反应可能较少[334]。

表48 LMW肝素

药 名	分子量	上市年份
达肝素 (dalteparin)	4000～6000	1985
那屈肝素 (nadroparin)	平均4500	1986
依诺肝素 (enoxaparin)	3500～5500	1987
亭扎肝素 (tinzaparin)	平均4900	1991
伊维肝素 (eviparin)	平均3900	1993
帕肝素 (parnaparin)	4000～5110	

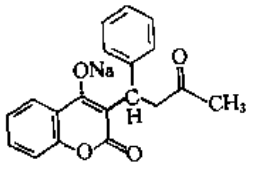
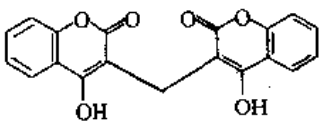
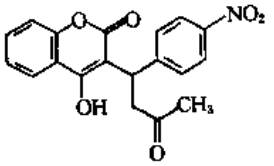
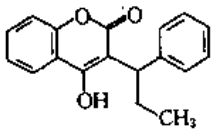
10.2.2. 香豆素类口服药

香豆素类口服抗凝药主要通过阻碍维生素K代谢，导致维生素K缺乏，使具有凝血活性的4种凝血因子在肝脏中的合成显著减少，从而发挥抗凝作用。这类药物的优点为口服有效，作用时间长，其不足之处为起效慢，不易控制。临床上对血栓栓塞性疾病的治疗，一般先用作用快的肝素，再以本类口服药维持治疗；或者合并用药，取得疗效后再减肝素。除出血外，其他不良反应较少，但服用时还须注意可能与许多药物发生相互作用，增强或削弱其作用。临床常用品种如表49所示。

10.2.3. 新型凝血酶抑制剂[340]

以水蛭素 (hirudin) 为代表的新型凝血酶抑制剂，能强烈抑制凝血酶与纤维蛋白的结合，其作用机理有别于肝素，系直接与凝血酶的活性部位（催化部位和识别部位）结合，使凝血酶失活。这类药物的优点在于能灭活血凝块上的凝血酶，不受肝素酶和血小板因子Ⅳ(抗肝素因子) 的影响，不依赖AT-Ⅲ等辅助因子的介入。因此，这类特异性的凝血酶抑制剂比肝素能更好地抗凝和抗血栓形成，在临床上不仅能应用于病人的抗凝治疗，而且能防治一些常见的血栓性疾病，特别是对经皮腔内冠脉成形术(PTCA)或溶栓后预防再栓塞，有着较好的应用前景。

表 49　香豆素类口服抗凝药

药　名	CAS 登录号	分 子 式	结　构　式	结构式编号	上市时间	特　点
华法林 (warfarin)	[129-06-6]	$C_{19}H_{15}NaO_4$		(220)	上市多年	最常用的口服抗凝药，半寿期为 44h，达峰时间 24～28h，持续 3～5d，有时引起出血，其他副反应较小，有报道预防中风有较好疗效[335,336]
双香豆素 (dicumarol)	[66-76-2]	$C_{19}H_{12}O_6$		(221)	上市多年	作用同华法林、但持续时间更长，半寿期近 60h，达峰时间 36～72h，持续 4～7d[337]
醋硝香豆素 (acenocoumarol)	[152-72-7]	$C_{19}H_{15}NO_6$		(222)	上市多年	起效介于华法林和双香豆素之间，半寿期约 20h，达峰时间 24～48h，持续时间 2～4d，有胃肠等副作用[338]
苯丙香豆素 (phenprocoumol)	[435-97-2]	$C_{18}H_{16}O_3$		(223)	上市多年	本类药物中作用时间最长的品种，半寿期为 156h，达峰时间 24～48h，可持续 7～14d[339]

尽管新型特异性的凝血酶抑制剂是抗凝、溶栓研究领域中的一大热点，但目前已上市的品种仅阿加曲班 (argatroban) 1 种，其余都尚在不同的研究治疗中。主要品种如表 50 所示。

10.3.　抗血小板药

抗血小板药 (antiplatelet drugs) 又称为血小板抑制剂 (platelet inhibitors)，主要通过抑制血小板的粘附 (adhesion)、聚集 (aggregation) 和释放 (release) 等功能，防止血栓的形成或发展。由于血小板不但在血栓形成中起重要作用，而且与动脉硬化、心肌梗塞、缺血性脑血管疾病等许多病理过程有关，因此近年来抗血小板药获得了较大的发展。抗血小板药物按其作用机理通常分为 4 大类：(a) 抑制血小板花生四烯酸特定代谢过程的药物；(b) 增加血小板内 cAMP 的药物；(c) 抗血小板糖蛋白受体药；(d) 其他抗血小板药物。

10.3.1.　抑制血小板花生四烯酸 (AA) 代谢过程的药物[340]

胶原、凝血酶、激肽、血管紧张素 (Ang)、去甲肾上腺素 (NE) 等物质可激活血小板的磷脂酶 A_2，使血小板的膜磷脂分离出 AA，然后在一系列酶的作用下，转变成能强烈引起血小板聚集和释放的血栓素 A_2 (TXA_2)，如图 9 所示。显然，从不同环节阻滞上述过程，就能达到抑制血小板功能的目的。

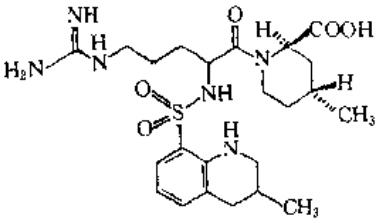
10.3.1.1.　磷脂酶抑制剂[340]　抑制磷脂酶，AA 从血小板膜磷脂的释放就会受到抑制。一些已知药物，如阿的平 (mepacrine)、氯丙嗪 (chlorpromazine) 和消炎痛 (indomethacin) 等，通过不同机理均对磷脂酶有抑制作用，但由于特异性均较差，未能发展成为一类临床用药。

10.3.1.2.　环氧化酶抑制剂　环氧化酶受到抑制，AA 代谢为 PGG_2 和 PGH_2 相应受到抑制，最终减少 TXA_2 的生成，但通常亦减少对身体调控有益的 PGI_2 的产生。有关品种如表 51 所示。

10.3.1.3.　TX 合成酶抑制剂　这类药物能选择性地阻断 PGH_2 转化为 TXA_2，目前仅有奥扎格雷钠 (ozagrel sodium) 一个品种上市。

(1) 奥扎格雷钠　奥扎格雷钠 (ozagrel sodium) [82571-53-7] (**230**)，$C_{13}H_{11}N_2NaO_2$。(*E*) -3- [4- (1*H*-1-咪唑基) 甲基苯基] -2-丙烯酸钠。白色结晶或结晶性粉末，无臭，味酸或苦。易溶于水，稍易溶于甲醇，几乎不溶于无水乙醇、丙酮或醚中。水溶液 pH 值为 9.5～10.5。遇光稍不稳定。

表 50 新型凝血酶抑制剂

药 名	CAS登录号	分子式	结构或结构式	结构式编号	上市年份或开发进展	特 点
阿加曲班 (argatroban)	[74863-84-6]	$C_{23}H_{36}N_6O_5S$		(224)	1990年	人工合成的精氨酸衍生物，能竞争性地抑制凝血酶，临床用于抗凝、溶栓辅助治疗和不稳定心绞痛有较好疗效，最近又获准用于缺血性中风，出血等[340,341]
硫酸皮肤素 (dermatan sulfate)	[24967-94-0]		本品亦称为硫酸软骨素B，其结构与硫酸软骨素A的差别在于以艾地糖醛酸替代了葡糖醛酸，手性中心在C-5位		已完成Ⅱ期临床	为天然氨基葡聚糖化合物，抗凝作用较弱，能选择性催化凝血酶-肝素复合因子Ⅰ，而对标准肝素时间无影响，用于血液透析时静脉血栓和急性血栓性休克等[342]
水蛭素 (hirudin)	[8001-27-2]		天然品为1种含65个氨基酸的蛋白质，并有多种异构体。基因重组品在第63位未硫化，与天然品作用相似		尚在Ⅱ期临床	重组水蛭素为高效特异性的凝血酶抑制剂，能直接进入血凝块与被束缚的凝血酶作用，并避免被宿主因子中和，故疗效明显优于肝素，试用于PTCA术后再狭窄、心梗和不稳定心绞痛等。有出血不良反应报道[343~345]

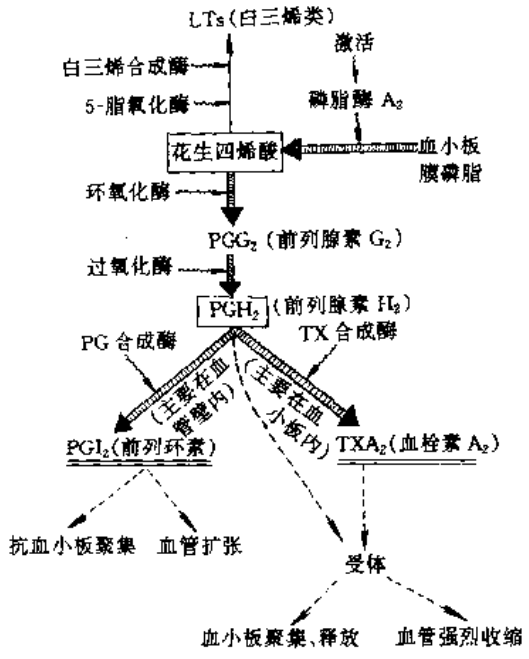
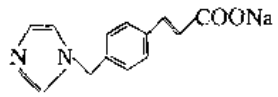
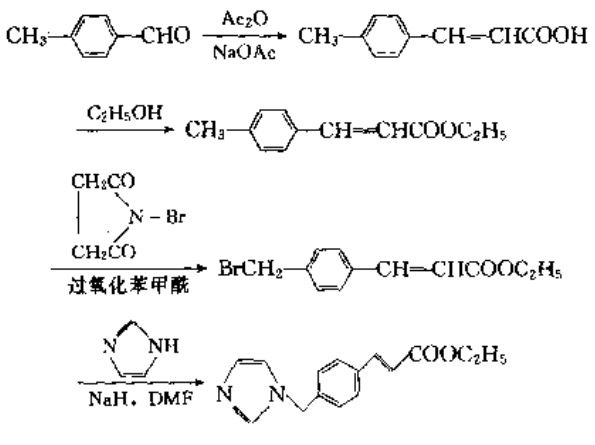


图 9 血小板聚集、释放的AA途径



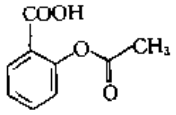
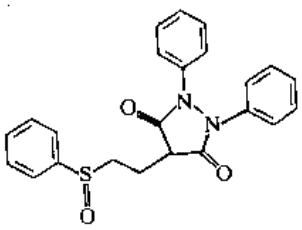
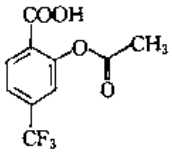
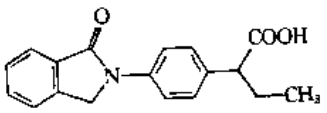
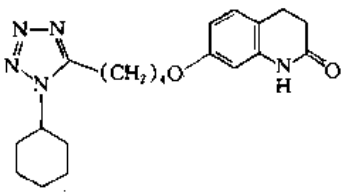
(230)

制备本品以对甲基苯甲醛为原料，经缩合等5步反应合成，如式（28）所示。



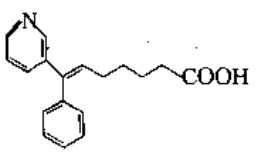
(28)

表 51　环氧化酶抑制剂

药　名	CAS 登录号	分子式	结　构　式	结构式编号	上市时间	特　点
阿司匹林 (aspirin)	[50-78-2]	$C_9H_8O_4$		(225)	上市多年	著名的消炎镇痛药，1971 年发现能不可逆抑制环氧化酶，广泛应用于预防动脉血栓形成。长期使用可降低脑卒中和心梗的死亡率，间歇疗法能改善 PGI_2 和 TXA_2 的平衡[347]
苯磺唑酮 (sulfinpyrazone)	[57-96-5]	$C_{23}H_{20}N_2O_3S$		(226)	上市多年	为抗痛风药，1965 年发现能可逆性的抑制环氧化酶，显著地抑制血小板粘附性，有报道可减少心梗幸存者的死亡率[348]
三氟柳 (triflusal)	[322-79-2]	$C_{10}H_7F_3O_4$		(227)	1981 年	为阿司匹林类似物，有较强抗栓作用，应用于预防主冠状静脉和手术后深层静脉血栓，对伴有不稳定心绞痛的心梗亦有效[349]
吲哚布芬 (indobufen)	[63610-08-2]	$C_{18}H_{17}NO_3$		(228)	1984 年	能选择性地作用于循环中的血小板，影响 AA 代谢，同时还抑制 ADP、5-HT、血小板因子Ⅳ等释放引起的血小板聚集，阻滞血栓形成，对 PGI_2 较少影响[350]
西洛他唑 (cilostazol)	[73963-72-1]	$C_{20}H_{27}N_5O_2$		(229)	1988 年	作用强于阿司匹林，还有脑血管扩张作用，用于慢性动脉栓塞病、糖尿病血管并发症和脑血管病[351]

本品能特异性地抑制 TX 合成酶，降低 TXA_2 浓度，对抗血小板聚集和脑血管痉挛，而对环氧化酶等其他 AA 代谢酶没有影响；此外，还能促进 PGI_2 的生成和降低呼吸道的高敏感性。1988 年本品首次上市应用于治疗蛛网膜下腔出血后引起的痉挛和脑缺血。静脉点滴，24h 内剂量为 80mg，连用两周。正在研究中的适应征有亚急性脑血栓形成和慢性肾小球肾炎等。副反应主要为出血倾向，偶尔发生肝功能异常等。本品的单盐酸盐口服用于治疗哮喘亦获得批准[352~354]。

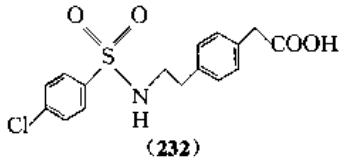
(2) 伊玻格雷　伊波格雷 (isbogrel, CV-4151) [89667-40-3] (231)，$C_{18}H_{19}NO_2$。为另一种强效、长效的 TX 合成酶抑制剂，正在Ⅱ期临床研究中[355]。



(231)

10.3.1.4. TXA_2 受体拮抗剂 通过阻滞 TXA_2 的受体对抗其聚集血小板和收缩血管等生理活性，理论上对 PGI_2 无影响。这类药物正在研究中的品种较多，但迄今还没有一种获准问世，其中进展最快的当数达曲班(daltroban)。

达曲班 (daltroban) [79094-20-5] (**232**)，$C_{16}H_{16}ClNO_4S$。为口服、长效的 TXA_2 受体抑制剂，对血小板和平滑肌中的 Ang 受体等其他受体无影响。试用于心肌缺血、出血性休克、内毒素休克、猝死、急性肾衰和动硬等，1992 年进入Ⅱ期临床[356]。



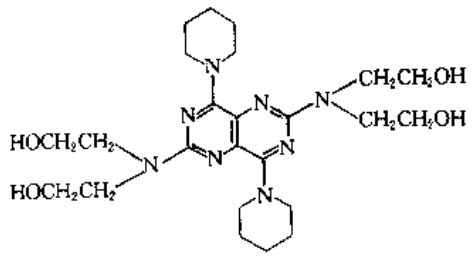
(**232**)

10.3.1.5. 兼有 TX 合成酶和 TXA_2 受体双重抑制作用的药物 抑制 TX 合成酶，可以减少 TXA_2 的生成，然而 TXA_2 的前身内过氧化物 (PGH_2) 也能和 TXA_2 受体结合，促使血小板聚集并强烈收缩血管。因此，要获得良好的抗血栓效果，就必须同时抑制 TX 合成酶和 TXA_2 受体。本类双重抑制剂就是以此为目的而设计的，由于难度较大，研究还未取得最后的突破。其代表药为 ridogrel [110140-89-1]，$C_{15}H_{17}F_3N_2O_3$。此药除了具有抗血栓作用外，还能促进血栓溶解。初步临床显示，和组织型纤溶酶原激活剂 (t-PA) 合用治疗急性心肌梗塞安全、有效[357]。该药现尚处在Ⅱ期临床研究阶段。

10.3.2. 增加血小板内 cAMP 的药物

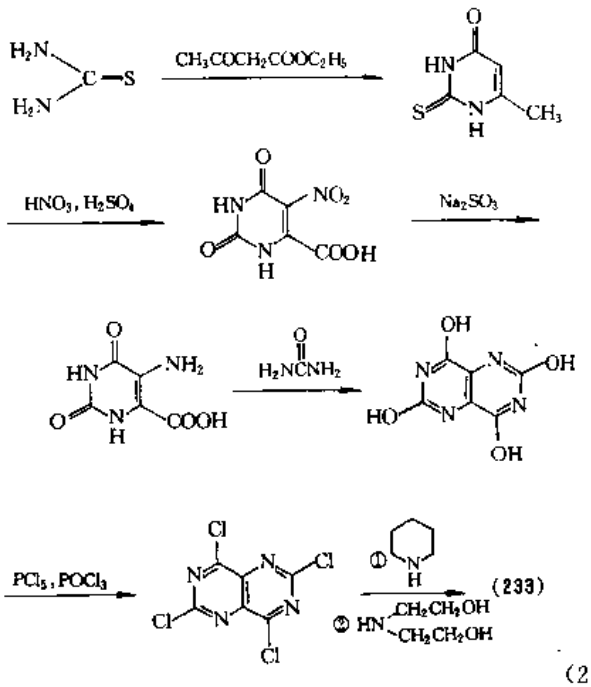
血小板内 cAMP 由 ATP 经腺苷酸环化酶催化生成，经磷酸二酯酶降解失活。血小板的聚集作用受血小板内 cAMP 调节，凡能增加血小板内 cAMP 含量的药物均可抑制血小板聚集。这类药物的共同特点为作用强，几乎对各种诱导剂引起的血小板聚集和释放都有强烈的抑制作用，此外还可抑制血小板形态变化和血小板粘附性[358]。

10.3.2.1. 双嘧达莫[358~360] 双嘧达莫 (潘生丁，dipyridamole，persantin) [58-32-2] (**233**)，$C_{24}H_{40}N_8O_4$。2，6-双 [(2-羟乙基) 氨基] -4，8-二哌啶嘧啶并 [5，4-*d*] 嘧啶。深黄色结晶性粉末，熔点 163℃。无臭，无味，微溶于水，极易溶于乙醇，溶于氯仿，几乎不溶于乙醚，水溶液带黄蓝色荧光。



(**233**)

制备本品以硫脲为原料，先与乙酸乙酯环合，再经硝化、还原等 5 步反应合成，如式 (29) 所示。



(29)

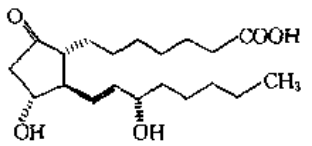
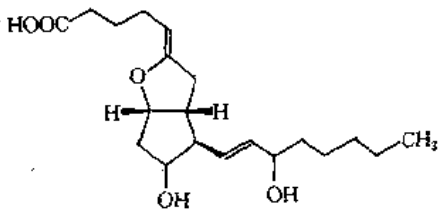
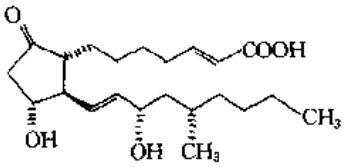
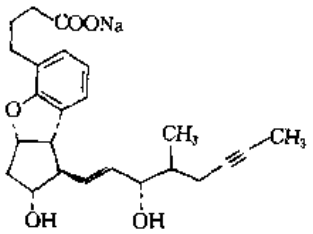
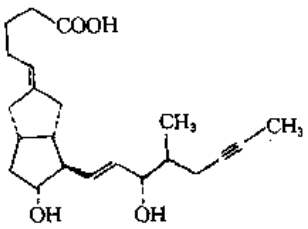
本品原为冠脉扩张药，临床广泛使用多年，60 年代发现有抗血小板作用。近年证实其作用机理主要为抑制磷酸二酯酶的活性，减少血小板中 cAMP 的降解。和阿司匹林比较，本品抑制血小板粘附作用较强，而阿司匹林则抗血小板聚集作用较强，故临床常将两药合用。用于血栓栓塞性疾病的防治，口服 400mg/d，分 4 次服用；若与阿司匹林合用，剂量为 100～200mg/d。

10.3.2.2. 前列腺素类 以前列地尔 (PGE) 和前列环素 (PEI_2) 为代表的某些前列腺素通过激活腺苷酸环化酶的活性，促进血小板内 cAMP 的合成。有关品种如表 52 所示。

10.3.3. 血小板糖蛋白受体拮抗剂

血小板的细胞膜为脂质双分子层组成的生物膜。镶嵌在双层脂质中的糖蛋白 (GP) 与血小板的粘附和聚集密切相关。正常血小板膜有 3 个主要糖蛋白带，从大到小依次分为 GP Ⅰ、GP Ⅱ和 GP Ⅲ，每条带上含有数种糖蛋白。当血小板受激并发生变形时，血小板膜上的糖蛋白即成为血小板与凝血有关物质的特殊受体，如 GPI_b 为凝血因子Ⅷ (或称 Von Willebrand 因子) 受体，GPI_a 为内膜下胶原受体，而 GP $Ⅱ_b$ 和 $Ⅲ_a$ 则为纤维蛋白原受体等。这些受体，特别是 GP $Ⅰ_b$/$Ⅲ_a$，具有两重功能，一是通过内浆网释放钙，有助于血小板激活；另外，是允许大分子物质，如凝血因子Ⅷ将多个受体串联在一起，因而促进血

表 52　前列腺素类抗血小板药

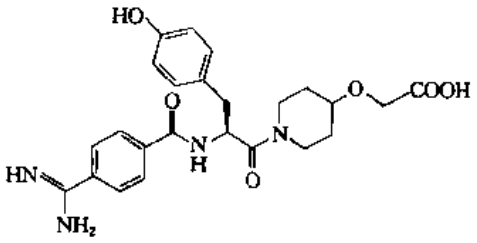
药　名	CAS 登录号	分子式	结　构　式	结构式编号	上市时间	特　点
前列地尔 (alprostadil, PGE_1)	[745-65-3]	$C_{20}H_{34}O_5$		(234)	1979 年	作用短暂，可经肺迅速分解。临床注射用于外周血管栓塞等症[361]。亦作血管扩张药
前列环素 (eporostenol, PGI_2)	[35121-78-9]	$C_{20}H_{32}O_5$		(235)	1983 年	为迄今最强的内源性抗血小板聚集剂，还有显著的扩张血管作用。主要用于体外循环以防止血栓形成和外周闭塞性血管病等。静注用药奏效快，但作用短暂[362]
利马前列素 (limaprost)	[74397-12-9]	$C_{22}H_{36}O_5$		(236)	1988 年	为稳定的 PGI_2 类似物，口服有效，用于缺血性心脏病和血栓性疾病[363]
贝雷前列素 (beraprost)	[88430-50-6]	$C_{24}H_{30}O_5$		(237)	1992 年	口服高效的 PGI_2 类似物。主要用于外周闭塞性血管病和保护再灌注后的心脏等[364]
依洛前列素 (iloprost)	[78919-13-8]	$C_{22}H_{32}O_4$		(238)	1992 年	稳定的 PGI_2 类似物，口服有效。作用时间较长，主要用于外周闭塞性血管疾病等[365]

小板粘附。第Ⅷ因子还能给于 GP Ⅰb/Ⅱa 受体，直接参与血小板聚集反应，这样就加速了血小板粘附和聚集两个过程。显然，阻滞上述这些糖蛋白受体，就抑制了血小板活化，从而防止其导致的血栓疾病。当前研究大多集中于 GP Ⅰb/Ⅱa 受体拮抗剂或称纤维蛋白原受体拮抗剂，现已有 1 个产品阿昔单抗（abciximab）投入市场[366,367]。

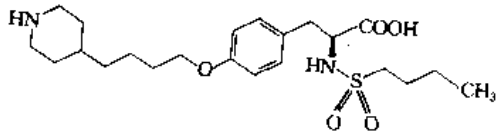
10.3.3.1.　阿昔单抗　阿昔单抗（abciximab，$7E_3$，ReoPro）[143653-53-6]，为一种鼠单克隆抗体，能特异性地复盖血小板 GP Ⅰb/Ⅲa 受体表面，阻止其与纤维蛋白结合，从而防止血栓形成。此药 1994 年首次获得美国 FDA 批准，应用于高危冠脉成形术时和术后预防血栓等[368]。

10.3.3.2.　英替格雷　英替格雷（integrelin）[157630-07-4] 为一种合成的肽类 GP Ⅰ/Ⅱa 受体拮抗剂，正在Ⅱ期临床。静注试用于治疗急性心肌梗塞、不稳定心绞痛以及心脏手术、中风和动脉血栓形成引起的血管突然闭塞等症[369]。

10.3.3.3　非肽类的 GP Ⅰb/Ⅱa 受体拮抗剂　此类药物的发展呈后来居上之势，已有 2 个品种：拉米非班（lamifiban，Ro-44-9883）[144412-49-7]（**239**），$C_{24}H_{28}N_4O_6$[370]；及替罗非班（tirofiban，MK-383）[144494-65-5]（**240**），$C_{22}H_{36}N_2O_5S$[371]。它们都已进入Ⅱ期临床研究阶段，适应征与英替格雷大体相似。



(239)

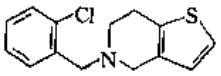
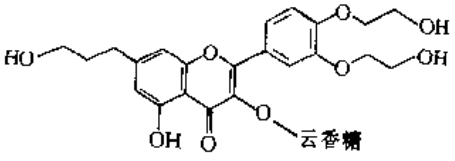
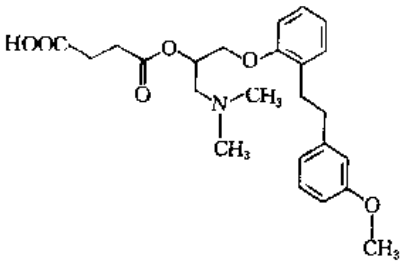
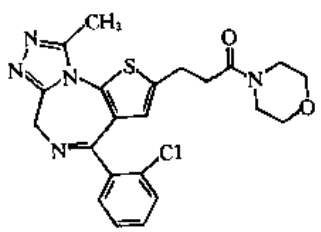


(240)

10.3.4. 其他抗血小板药物

其他抗血小板的药物一般作用机理复杂或尚未阐明，有的兼有多方面的生理活性，主要品种如表53所示。

表53 其他抗血小板药品种

药名	CAS登录号	分子式	结构式	结构式编号	上市时间	特点
噻氯匹定 (ticlopidine)	[55142-85-3]	$C_{14}H_{14}ClNS$		(241)	1978年	可能作用于血小板膜受体，抑制磷脂酶C，降低血小板内钙浓度，具有较强的抗血小板聚集作用，应用于不能耐受阿司匹林的患者，预防中风和其他血栓病，有报道疗效优于阿司匹林[372]
羟乙基芦丁 (troxerutin)	[7085-55-4]	$C_{33}H_{42}O_{19}$		(242)	上市多年	具有多种生理活性，能抑制血小板聚集，抗血栓形成，还能抗5-HT、缓激肽引起的血管损伤等。主要用于脑血栓形成、中风后遗症等[373]
沙格雷酯 (sarpogrelate)	[135159-51-2]	$C_{24}H_{31}NO_6$		(243)	1993年	通过强烈抑制5-HT_2受体来对抗血小板聚集，同时抑制5-HT与其他诱导剂并用产生的血小板活化效应，主要用于慢性动脉闭塞等血栓性疾病[374]
阿帕泛 (apafant, WEB-2086)	[105219-56-5]	$C_{22}H_{22}ClN_5O_2S$		(244)	正在I期临床	为血小板激活因子(PAF)抑制剂，在血管内皮细胞受损或受刺激时，能抑制其释放PAF，减轻PAF的促血凝和促炎作用。试用于外周血管阻塞性疾病等[375]

10.4. 溶血栓药

顾名思义，溶血栓药（thrombolytic agents），系指溶解已经形成的血栓的药物。血栓是引起许多心脑血管病的重要病因，因其可堵塞所在的血管，导致所供应的器官和组织发生缺血性坏死，如急性心肌梗塞、肺栓塞、脑血栓形成等。因纤维蛋白是血栓中的主要成分，故溶栓药又可称为纤维蛋白溶解药（fibrinolytics）。

溶栓药的作用机理为：直接和（或）间接激活体内的纤维蛋白溶酶原（纤溶酶原）转变为纤维蛋白溶酶（纤溶酶）。在短时间体内有大量的纤溶酶形成，可迅速而且比较完全地溶解新纤维蛋白凝块，使堵塞的血管重新开放，缺血部位（或相关组织）得到重新灌注，从而使因缺血濒临坏死的心肌得以复苏，保存左室功能，改善近期和远期预后。

溶栓药主要应用于急性心肌梗塞，也可用于治疗巨大的肺动脉栓塞、深部静脉血栓形成和周围动脉栓塞等，最近亦逐渐应用于脑血栓形成。早期使用和严格用药指征是溶栓疗法取得成功的重要前提。针对患者的病情，合理掌握药物的剂量和选择辅助用药，并有效地防治可能出现的出血副作用和低血压、过敏、再栓塞及再灌注引起的心律失常等并发症，则是溶栓取得成功的关键[376]。

10.4.1. 链激酶类

10.4.1.1. 链激酶 链激酶（streptokinase，SK）[9002-01-1] 为一种由乙型溶血性链球菌产生的外源性激活因子，它先与纤溶酶原形成有酶活性的复合物，然后再激活其他纤溶酶原，使之转变为纤溶酶，进而使纤维蛋白和纤维蛋白原分解为纤维蛋白降解产物。链激酶是应用最广的一种疗效可靠、价格低廉的溶栓药，主要用于急性心肌梗塞，也可用于肺动脉栓塞及深部静脉血栓形成等。除过敏反应外，其余副反应（如出血等）与其他溶栓药相似[376,377]。

10.4.1.2. 阿尼普酶 阿尼普酶（anistreplase，ASPAC）[81669-57-0] 系乙酰化纤维溶酶原链激酶激活剂复合物，为第二代链激酶类溶栓药，可视为SK的长效制剂，1988年上市。使用时注入水溶性溶媒，位于纤溶酶原活性部位的乙酰基水解，暴露出纤溶活性部位而起作用。此药半寿期较长（约90min），可单次静注，很适用于住院前急救；虽有过敏和出血倾向，但比SK发生率低[376,378]。

10.4.2. 尿激酶类

10.4.2.1. 尿激酶 尿激酶（urokinase，UK）[9039-53-6] 系人体肾小管细胞产生，早先从尿液提取制得，现可采用人类胎儿肾脏细胞组织培养的方法制备。UK亦是一种使用较广泛的溶栓药，其特点为对血凝块选择性较SK强，且无抗原性，但价格较贵，亦有出血倾向[376,379]。

10.4.2.2. 尿激酶原 尿激酶原（pro-urokinase）[82657-92-9] 为单链尿激酶型纤溶酶原激活剂（single-chain urokinae-type plasminogen activator），由肾产生，从人尿液提取[380]。现采用基因工程方法制备。品种有saruplase [99149-92-9]，1992年上市。对血凝块中的纤维蛋白有较高的特异亲和性，溶栓率高，无抗原性，但价格昂贵，作用时间较短，有轻度出血倾向[376,381]。

10.4.3. 组织型纤溶酶原激活剂

组织型纤溶酶原激活剂（tissue plasminogen activator，t-PA）对血栓的亲和力和溶栓作用均大于SK和UK，且无抗原性，对心肌梗塞、脑梗塞和肺栓塞均有较好的疗效，但价格极贵，且作用时间较短，并可能引起迟发性出血。t-PA主要生产方法有2种：一是采用组织培养的方法获得，品种有tisokinase（1991年上市）等；另一是采用大肠杆菌DNA重组技术制备，统称rt-PA，品种有阿替普酶（alteplase）（1987年上市）、辛替普酶（sinteplase）（1991年上市）和度替普酶（duteplase）（1995年上市）等[376,382]。

10.4.4. 蛇毒类[376,383]

在中国，目前已应用的蛇毒类抗栓药物有3种：去纤酶，抗栓酶和清栓酶。特别是前2种临床使用更为广泛。这些药物来自不同种类的蝮蛇蛇毒，但化学成分均属于具有类凝血酶活性的精氨酸脂酶或丝氨酸蛋白酶，与国外的安克洛酶（ancrod，arvin）[9046-56-4] 和巴曲酶（batroxobin，defibin，东菱精纯克栓酶，DF-521）[9039-61-6] 等属同一类制剂。根据1991年公布的在国际血栓与止血学会和标准委员会外源性止血因子命名委员会登记的蛇毒类凝血酶已有20余种。这类蛇毒作为抗栓药物的药理学基础是：纤维蛋白原在蛇毒类凝血酶作用下，所形成的未交联的纤维蛋白聚合物易被纤溶酶水解，从而降低血浆纤维蛋白原浓度。另外，研究还表明，这类凝血酶还有促进纤溶和抗动脉硬化作用。

蝮蛇抗栓酶（ahylysantinfarctase）为从蝮蛇蛇毒中分离的以精氨酸脂酶为主要成分的一种酶制剂，含有活性的纤溶酶，注入体内又能使体内的纤溶酶原变成纤溶酶，且明显地降低血液粘稠度，抑制血小板聚集。目前临床多用于治疗脑血栓形成和血栓闭塞性脉管炎等。0.008I.U./kg体重，加于5%葡萄糖液250mL中静滴，2h滴完，每日1次。此药可引起过敏反应和轻度出血倾向。

去纤酶（去纤维蛋白酶，defibrinogenase）系从尖吻蝮蛇（*Agkistrodon acutus*）的蛇毒经分离纯化所获的一种酶制剂。它是一种由17种氨基酸、263个残基组成的糖

表54 几种常用溶栓药的比较

对比项目	SK	APSAC	UK	rt-PA
α型半寿期，min	23	90	16	5
静注剂量	1.5×10^6 I. U. 不得少于1h	于2～5min内1次推入30I. U.	总剂量3×10^6 I. U.；于2～5min内1次推入1.5×10^6 I. U.，然后1.5×10^6 I. U./1h以上	总剂量100mg：1次推注10mg，再在第1小时内输注50mg，以后的2h内20mg/h；或1次推注15mg，再在30min内输入50mg以后35mg/h
90min内再灌率，%	50～60	60～70	60	70～80
再阻塞率，%	10～15	10～15	10～15	15～20
抗原性	有	有	无	无
与肝素合用情况	未	未	未	常合用
价格(1991年1月)，美元	313	1700	2200	2200

蛋白，具有纤溶酶活性，可溶解纤维蛋白和纤维蛋白原，还能降低血粘度，延长凝血酶原时间和凝血时间。临床用于治疗脑血栓形成、动静脉血栓形成、视网膜静脉血栓等，对心绞痛和急性心肌梗塞也有疗效。0.25～1 I. U./kg体重，加于5%葡萄糖盐水250～500mL，静脉滴注4h，每4～7天1次。

10.4.5. 几种常用溶栓药的比较[384]

几种常用的溶栓药比较如表54所示。

11. 其他心血管药

利尿药虽属泌尿系统药，然这类药(包括复方)以其确切的疗效、低廉的价格曾广泛用作高血压和心力衰竭治疗的一线药(见利尿药)。随着临床实践的深入，对这类药物长期使用的不良反应以及对心血管疾病的患病率和死亡率影响的利弊有了更深入更客观的认识，从而确立了这类药物治疗心血管疾病的应有地位。因此，利尿药在现代医疗中又常常作为一大类心血管药物。

还有一些药物如脑代谢改善药(包括促智药)、抗自由基药等亦常常交叉作为心血管药物，因作用复杂，涉及多学科，在此不再讨论。

参考文献

[1] 陈灏珠主编，《中国医学百科全书·心脏病学》，1～6页，上海科技出版社，上海，1982年。

[2] 董承琅等主编，《实用心脏病学》，第3版，586～592页，上海科技出版社，上海，1993年。

[3] 胡大一等编著，《心血管疾病现代概念与诊疗指南》，1～4页，广西科技出版社，南宁，1991年。

[4] 吴英恺，中华心血管病杂志，**23** (1)，3 (1995)。

[5] 彭司沅，医药工业研究开发信息，(4)，4～8 (1992)。

[6] Arch, J. R. S. et al., *Med. Rev.*, **13**, 1 (1993).

[7] 陈全琳编，《心血管药物十讲》，1～7页，重庆出版社，重庆，1990年。

[8] Singh, B. N. et al., "Cardiovascular Pharmacology and Therapeutics", pp. 94～98, Curchill Livingstone Inc., New York, 1994.

[9] Wolff, M. E., "Burger's Medicinal Chemistry", 4th ed., vol. 3, pp. 310～316, John Wiley & Sons Inc., New York, 1981.

[10] 彭司勋主编，《药物化学》，123～126页，化学工业出版社，北京，1988年。

[11] The AMA Division of Drugs and Toxicology, "Drug Evaluations Annual 1994", pp. 540～545, AMA, Chicago, 1994.

[12] Yusuf, S. et al., *Prog. Cardiovasc. Dis.*, **27**, 335 (1985).

[13] Frishman, W. H., *Med. Clin. North. Am.*, **72**, 37 (1988).

[14] Prichard, B. N. C. et al., *Clin Physiol. Biochem.*, **8** (suppl. 2), 1 (1990).

[15] US 3520919 (1970), Crowther., A. F. et al. (I. C. I.).

[16] Alkondon, M. et al., *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, **64**, 1455 (1986).

[17] US 3836671 (1974), Barrett, A. M. et al. (I. C. I.).

[18] Heel, R. C. et al., *Drugs*, **17**, 425 (1979).

[19] US 3873600 (1975), Brandstrom, A. E. et al. (A B Hässle).

[20] Benfield, P. et al., *Drugs*, **31**, 376 (1986).

[21] CH 472404 (1969), Troxler, F. (Sandoz).

[22] Frishman, W. H., *N. Engl. J. Med.*, **308**, 904 (1983).

[23] US 4012444 (1977), Lunts, L. H. et al. (Allen & Hanburys Ltd.).

[24] Goa, K. L. et al., *Drugs*, **37**, 583 (1989).

[25] Vermeij, P., *Pharm. Weekbl.*, **119**, 1198 (1984).
[26] Lancaster, S. G. et al., *Drugs*, **36**, 256 (1988).
[27] Pringle, T. H. et al., *Br. J. Clin. Pharmacol.*, **21**, 249 (1986).
[28] Van Bortel, L. M. A. B. et al., *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, **21**, 856 (1993).
[29] Skoutakis, V. A. et al., *J. Clin. Pharmacol.*, **28**, 467 (1988).
[30] Aellig, W. H. et al., Brit. *J. Clin. Pharmacol.*, **19**, 775 (1985).
[31] De Blasi, A. et al., *Clin. Pharmacol. Ther.*, **39**, 245 (1986).
[32] Sugai, T. et al., *Jpn. J. Pharmacol.*, **57**, 367 (1991).
[33] Benfield, P. et al., *Drugs*, **33**, 392 (1987).
[34] Pento, J. T. et al., *Drugs Fut.*, **10**, 447 (1985).
[35] Riddell, J. G. et al., *Drugs*, **34**, 438 (1987).
[36] Nagatoma, T. et al., *Jpn. J. Pharmacol.*, **34**, 249 (1984).
[37] Frishman, W. H. et al., *Drugs*, **35**, 1 (1988).
[38] Takenaka, T. et al., *J. Pharm. Pharmacol.*, **36**, 539 (1984).
[39] Shiratsuchi, M. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 632 (1987).
[40] Lessem, J. N. et al., *Cardiol.*, **82** (suppl. 3), 50 (1993).
[41] Gilbert, E. M. et al., *Am. J. Med.*, **88**, 223 (1990).
[42] 同 [7], 110～118 页。
[43] Opie, L. H., *Cardiovasc. Drugs Ther.*, **1**, 411 (1987).
[44] Godfraind, T., *Am. J. Cardiol.*, **59**, 11B (1987).
[45] Antonaccio, M. J., "Cardiovascular Pharmacology", 3rd ed., p. 107, Raven Press., Ltd., New York, 1990.
[46] 陈修主编,《心血管药理学》, 170～185 页, 人民卫生出版社, 北京, 1989 年。
[47] Opie, L. H., *Cardiovasc. Drugs Ther.*, **2**, 625 (1988).
[48] Follath, F. et al., *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, **12** (suppl. 6), 598 (1988).
[49] 同 [8], p. 186.
[50] Opie, L. H., *Cardiovasc. Drugs Ther.*, **2**, 177 (1988).
[51] 同 [10], 162 页。
[52] Pine, R. M. et al., *Clin. Ther.*, **6**, 245 (1984).
[53] Sorkin, E. M. et al., *Drugs*, **30**, 182 (1985).
[54] DE 2708115 (1977), Wolfgang, S. et al. (VEB Arzneimittelwerk Dresden).
[55] US 3511837 (1970), Bossert, F. et al. (Bayer).
[56] Sorkin, E. M. et al., *Drugs*, **33**, 296 (1987).
[57] Meyer, H. et al., *Arzneim. Forsch.*, **31**, 407 (1981).
[58] Meyer, H. et al., *Arzneim. Forsch.*, **33**, 106 (1983).
[59] Elmfeldt, D. et al., *Drugs*, **34** (suppl. 3), 1 (1987).
[60] Fitton, A. et al., *Drugs*, **40**, 31 (1990).
[61] Weir, M. R. et al., *J. Clin. Pharmacol.*, **30**, 425 (1990).
[62] Murdoch, D. et al., *Drugs*, **41**, 478 (1991).
[63] Friedel, H. A. et al., *Drugs*, **36**, 682 (1988).
[64] Ogihara, T. et al., *Clin. Rep.*, **23**, 231 (1989).
[65] Rizzini, P. et al., *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, **17** (suppl. 4), 38 (1991).
[66] Yamada, K. et al., *Jpn. Pharmacol. Ther.*, **18** (suppl. 4), 191 (1990).
[67] Yoshinaga, K. et al., *Jpn. Pharmacol. Ther.*, **18**, 247 (1990).
[68] *Drugs Fut.*, **17**, 672 (1992).
[69] 同 [10], 159～160 页。
[70] Mc Tavish, D. et al., *Drugs*, **38**, 19 (1989).
[71] Fleckenstein, A., *Arzneim. Forsch.*, **20**, 1317 (1970).
[72] *Drugs Fut.*, **11**, 171 (1986).
[73] US 3562257 (1971), Kugita, H. et al. (Tanabe).
[74] Chaffman, M. et al., *Drugs*, **29**, 387 (1985).
[75] Water, D. et al., *J. Am. Coll. Cardiol.*, **21**, 964 (1993).
[76] *Chem. Abstr.*, **78**, 29815.
[77] Holmes, B. et al., *Drugs*, **29**, 6 (1984).
[78] Spedding, M., *Arch. Pharmacol.*, **318**, 234 (1982).
[79] Vanhoutte, P. M. et al., *New Drugs Annu.*; *Cardiovasc. Drugs*, **1**, 203 (1983).
[80] Hasegawa, G. R., *Clin. Pharm.*, **7**, 97 (1988).
[81] Rowe, G. G. et al., *Arch. Int. Pharmacodyn. Ther.*, **187**, 377 (1970).
[82] Godard, P. et al., *Med. Actuelle*, **4**, 165 (1977).
[83] 同 [46], 196 页。
[84] *Inpharma.*, (1009), 22 (1995).
[85] 同 [46], 237～258 页。
[86] Craig, C. R. et al., "Modern Pharmacology", 3rd ed., pp. 223～230, Little Brown and Company, Boston, 1990.
[87] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **36**, 540 (1988).
[88] 同 [10], 172～173 页。
[89] Ondetti, M. A. et al., *Science*, **196**, 441 (1977).
[90] 张文博等主编,《如何选择心血管药物》, 116～117 页, 科学技术文献出版社, 北京, 1994 年。
[91] Ondetti, M. A. et al., *Annu. Rev. Biochem.*, **51**, 283 (1982).
[92] Gavras, H. et al., *Lancet*, **ii**, 543 (1981).

[93] Bender, W. et al., *Hypertension*, **6** (suppl. I), 193 (1984).
[94] Tschollar, W. et al., *Lancet*, **ii**, 34 (1985).
[95] Perry, I. J. et al., *Cardiovasc. Drugs Ther.*, **3**, 815 (1989).
[96] Sharpe, N. et al., *Lancet*, **i**, 255 (1986).
[97] Croog, S. H. et al., *N. Engl. J. Med.*, **314**, 1657 (1986).
[98] 同 [11], p. 572.
[99] *Scrip*, (2132), 24 (1996).
[100] Drummer, O. H. et al., *Med. Res. Rev.*, **6**, 75 (1986).
[101] Davies, R. O. et al., *Br. J. Clin. Pharmacol.*, **18** (suppl. 2), 215 (1984).
[102] Thompson, D. F. et al., *Am. J. Hosp. Pharm.*, **47**, 2530 (1990).
[103] Lancaster, S. G. et al., *Drugs*, **35**, 646 (1988).
[104] Unger, T. et al., *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, **8**, 276 (1986).
[105] Takeyama, K. et al., *Arzneim. Forsch.*, **35**, 1052 (1985).
[106] Shionoin, H. et al., *Curr. Ther. Res.*, **45**, 813 (1989).
[107] Klutchko, S. et al., *J. Med. Chem.*, **29**, 1953 (1986).
[108] Becker, R. H. A. et al., *Am. J. Cardiol.*, **59**, 3D (1987).
[109] Natoff, I. L. et al., *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, **7**, 569 (1985).
[110] Watthey, J. W. H. et al., *J. Med. Chem.*, **28**, 1511 (1985).
[111] Mordoch, D. et al., *Drugs*, **43**, 123 (1992).
[112] Vandenburg, M. J. et al., *Brit. J. Clin. Pharmacol.*, **37**, 265 (1994).
[113] Brown, M. L. et al., *Eur. J. Pharmacol.*, **148**, 79 (1988).
[114] Ogihara, T. et al., *Curr. Ther. Res.*, **52**, 81 (1992).
[115] Carlsen, J. E. et al., *Drugs Invest.*, **3**, 172 (1991).
[116] Dickstein, K. et al., *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, **24**, 247 (1994).
[117] Matsuzaki, K. et al., *J. Hypert.*, **10** (suppl. 4), 272 (1992).
[118] Salvetti, A., *Drugs*, **40**, 804 (1990).
[119] Lacourciere, Y. et al., *Br. J. Clin. Pharmacol.*, **27**, 371 (1989).
[120] Muller, F. B. et al., *Am. J. Med.*, **80**, 633 (1986).
[121] Deedwania, P. C., *Arch. Intern. Med.*, **150**, 1798 (1988).
[122] 姜林海等, 中国医药工业杂志, **24**, 274 (1993).
[123] Todd, P. A. et al., *Drugs*, **43**, 346 (1992).
[124] Todd, P. A. et al., *Drugs*, **37**, 141 (1989).
[125] 陈静等, 中国医药工业杂志, **24**, 332 (1993).
[126] *Drugs Fut.*, **16**, 305 (1991).
[127] Tsunoda, K. et al., *Am. J. Hypert.*, **6**, 28 (1993).
[128] Shaw, W. et al., *Clin. Pharmacol. Ther.*, 53, Abst. PI-19 (1993).
[129] Dickstein, K. et al., *J. Hypert.*, **12** (suppl. 2), S31 (1994).
[130] Crozier, I. et al., *Circulation*, **91**, 691 (1995).
[131] Criscione, L. et al., *Brit. J. Pharmacol.*, **110**, 761 (1993).
[132] Ogihara, T. et al., *J. Hypert.*, **12** (suppl. 9), 35 (1994).
[133] Edwards, R. M. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **260**, 175 (1992).
[134] Cazaubou, C. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **265**, 826 (1993).
[135] *Unlist. Drugs*, **47**, 83k (1995).
[136] *Unlist. Drugs*, **46**, 88a (1994).
[137] 同 [7], 2~3页.
[138] 同 [8], p. 958.
[139] Kobinger, W. et al., *Eur. J. Pharmacol.*, **73**, 313 (1981).
[140] Davey, M. J., *Clin. Sci.*, **70** (suppl. 4), 33s (1986).
[141] Van Zwieten, P. A. et al., *Adv. Drug Res.*, **13**, 209 (1984).
[142] Leren, B., *Am. J. Med.*, **82** (suppl. 1A), 31 (1987).
[143] Roufty, J. et al., *Am. J. Med.*, **80** (suppl. 2A), 100 (1986).
[144] Weinberger, M. H., *Am. J. Med.*, **82** (suppl. 1A), 44 (1987).
[145] Honkanen, E. et al., *J. Heterocyl. Chem.*, **17**, 797 (1980).
[146] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **14**, 163 (1977).
[147] Reid, J. L. et al., *Cardiol.*, **73**, 164 (1986).
[148] Holmes, B. et al., *Drugs*, **31**, 467 (1986).
[149] Rosendorff, C., *Drugs*, **35** (suppl. 6), 188 (1988).
[150] Reid, J. L. et al., *Am. Heart J.*, **106**, 1222 (1983).
[151] Baba, T. et al., *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, **15**, 826 (1990).
[152] Timmarsh, S. et al., *Drugs*, **33**, 461 (1987).
[153] Pool, J. L. et al., *Am. J. Med.*, **87** (suppl. 2A), 575 (1989).
[154] Leto di Priolo, S. et al., *Eur. J. Clin. Pharmacol.*, **35**, 25 (1988).
[155] Jardin, A. et al., *Lancet*, **i**, **337**, 1457 (1991).

[156] Farthing, M. J. G. et al., *Postgrad. med. J.*, **70**, 363 (1994).
[157] Takayanagi, I., *Arzneim. Forsch.*, **14**, 694 (1964).
[158] Benfey, B. G., *Trends Pharmacol. Sci.*, **3**, 470 (1979).
[159] Ward, R. M., *Clin. Perinatol.*, **11**, 703 (1989).
[160] 稽汝运，国外医药—合成药、生化药制剂分册，**14**，66 (1993)。
[161] US 3202660 (1965), Zeile, L. et al. (Boehringer).
[162] Jarrott, B. et al., *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.*, **14**, 471 (1987).
[163] US 4323570 (1982), Stenzel, W. et al. (Beiersdorf A G).
[164] Chrisp, P. et al., *Drugs*, **44**, 993 (1992).
[165] Van Zwieten, P. A. et al., *Br. J. Clin. Pharmacol.*, **15** (suppl. 4), 455s (1983).
[166] Scholtysik, G. et al., *Br. J. Clin Pharmacol.*, **10**, 21 (1980).
[167] Holmes, B. et al., *Drugs*, **26**, 212 (1983).
[168] Gold, M. S. et al., *Lancet*, **i**, 992 (1981).
[169] Roach, A. G. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **227**, 421 (1983).
[170] Van Zwieten, P. A., *Am. J. Cardiol.*, **61**, 6D (1988).
[171] 同 [8]，pp. 173～183.
[172] A. 希尼维斯著，高诚等译，《心血管疾病内科治疗学》，1～58 页，人民卫生出版社，北京，1988 年。
[173] 同 [7]，155 页。
[174] Palmer, R. M. J. et al., *Nature*, **327**, 524 (1987).
[175] Moncada, S. et al., *Pharmacol. Rev.*, **43**, 109 (1991).
[176] Parker, J. O., *Am. J. Cardiol.*, **72**, 3c (1993).
[177] Sorkin, E. M. et al., *Drugs*, **29**, 45 (1984).
[178] Hakimelahi, G. H. et al., *Helv. Chim. Acta*, **67**, 906 (1984).
[179] Nyberg, G., *Eur. J. Clin. Pharmacol.*, **38** (suppl. 1), S65 (1990).
[180] Rabinowitz, B. et al., *Eur. Heart J.*, **9** (suppl. A), 175 (1988).
[181] Fleche, G. et al., *Starch /Staerke*, **38**, 26 (1986).
[182] Thadani, U. et al., *Am. J. Cardiol.*, **49**, 411 (1982).
[183] Reynolds, J. E. F. et al., "Martindale The Extra Pharmacopoeia", 30th ed., p. 1019, Pharmaceutical Press, London, 1993.
[184] 同 [183]，p. 1025.
[185] 同 [183]，p. 1020.
[186] Majid, P. A. et al., *N. Engl. J. Med.*, **302**, 1 (1980).
[187] Tuzel, J. H., *J. Clin. Pharmacol.*, **14**, 494 (1974).
[188] Cohn, J. N. et al., *N. Engl. J. Med.*, **314**, 1547 (1986).
[189] Kreye, V. A. W., *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, **6**, 646 (1984).
[190] Druey, J. et al., *Helv. Chim. Acta*, **34**, 195 (1951).
[191] Van Zwieten, P. A., *Arzneim. Forsch.*, **18**, 79 (1968).
[192] Chiba, T. et al., *Arzneim. Forsch.*, **31**, 1080 (1981).
[193] Meredith, P. A. et al., *Br. J. Clin. Pharmacol.*, **16**, 27 (1983).
[194] Terauchi, Y. et al., *Arzneim. Forsch.*, **38**, 237 (1988).
[195] Smith, J. G. et al., *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, **8**, 878 (1986).
[196] *Scrip*, (1840), 19 (1993).
[197] Taira, N. et al., *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.*, **6**, 301 (1979).
[198] DE 2714713 (1977), Hiroyuki, N. et al. (Chuga Pharm Co. Ltd.).
[199] Wollweber, H. et al., *Arzneim. Forsch.*, **31**, 279 (1981).
[200] Campese, V. M. et al., *Drugs*, **22**, 257 (1981).
[201] Cohen, M. L., *Drug Dev. Res.*, **9**, 249 (1986).
[202] Omae, T. et al., *Jpn. Pharmacol. Ther.*, **22** (suppl. 7), 289 (1944).
[203] *Drugs Fut.*, **21**, 351 (1996).
[204] *Unlisted Drugs*, **44**, 107g (1992).
[205] *Drugs Fut.*, **17**, 999 (1992).
[206] *Unlisted Drugs*, **44**, 123k (1992).
[207] Neuman, M., *Drugs of Today*, **12**, 278 (1976).
[208] 同 [46]，78 页。
[209] Sakamoto, T. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 4866 (1984).
[210] Eckard, R. et al., *Arzneim. Forsch.*, **35**, 1587 (1985).
[211] Garrett, E. R. et al., *J. Pharm. Sci.*, **73**, 635 (1984).
[212] 同 [183]，p. 1313.
[213] 陈新谦等主编，《新编药物学》，第十二版，245 页，人民卫生出版社，北京，1992 年。
[214] 同 [46]，83 页。
[215] 同 [213]，237 页。
[216] 同 [46]，416～421 页。
[217] Amery, A. et al., *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, **7** (suppl. 7), 176 (1985).
[218] 同 [90]，57～65 页。
[219] 同 [10]，150～151 页。
[220] Opie, L. H., *Lancet*, **1**, 912 (1980).
[221] 同 [213]，216 页。

[222] Wilson, T. D. et al., *Anal. Profiles Drug Subst.*, **11**, 555 (1982).
[223] 同 [213], 257页。
[224] Cession-Fossion, A., *Arch. Int. Pharmacodyn. Ther.*, **172**, 421 (1968).
[225] Cabanes, L. et al., *N. Engl. J. Med.*, **326**, 1661 (1992).
[226] 同 [183], p. 1244.
[227] Szulczewski, D. et al., *Anal. Profiles Drug Subst.*, **7**, 193 (1978).
[228] 同 [183], p. 1248.
[229] Konzett, H., *Trends Pharmacol. Sci.*, **2**, 47 (1981).
[230] Carey, R. M. et al., *Recent Prog. Horm. Res.*, **42**, 251 (1986).
[231] Sonnenblick, E. H. et al., *N. Engl. J. Med.*, **300**, 17 (1979).
[232] Henwood, J. M. et al., *Drugs*, **36**, 11 (1988).
[233] Nagao, T. et al., *Jpn. J. pharmacol.*, **35**, 415 (1984).
[234] Smith, G. W. et al., *J. Pham Pharmacol.*, **39**, 636 (1987).
[235] Tseu, F. L. et al., *Br. Heart J.*, **56**, 469 (1986).
[236] Yamaguchi, I. et al., *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, **13**, 879 (1989).
[237] 同 [90], 66页。
[238] Remme, W. J. et al., *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, **24**, 730 (1994).
[239] US 4107315 (1978), Opalka, C. J. Jr. (Sterling Drug, Inc.).
[240] Ward, A. et al., *Drugs*, **26**, 468 (1983).
[241] Dage, R. C. et al., *Am. J. Cardiol.*, **60**, 10c (1987).
[242] Young, R. A. et al., *Drugs*, **36**, 158 (1988).
[243] Feldman, A. M. et al., *Am. J. Cardiol.*, **68**, 1203 (1991).
[244] Duncker, D. J. et al., *Br. J. Pharmacol.*, **91**, 619 (1987).
[245] Katz, S. D. et al., *Am. Heart J.*, **123**, 95 (1993).
[246] Endoh, M., *Cardiovasc. Drug Rev.*, **11**, 432 (1993).
[247] 同 [1], 167～172页。
[248] Vaughan Williams, E. M., *Eur. Heart J.*, **5**, 96 (1984).
[249] Akhtar, M. et al., *Circulation*, **81**, 1123 (1990).
[250] Greene, H. L. et al., *J. Am. Coll. Cardiol.*, **19**, 894 (1992).
[251] 同 [8], p. 610.
[252] 上海医药工业研究院主编，《全国原料药工艺汇编》，1094页，上海，1980年。
[253] Roden, D. M. et al., *Pharmacol. Ther.*, **23**, 179 (1983).
[254] Reynolds, R. D. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **169**, 156 (1982).
[255] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **34**, 151 (1987).
[256] Herpin, D. et al., *Curr. Ther. Res.*, **30**, 1981 (1981).
[257] Garg, D. C. et al., *J. Clin. Pharmacol.*, **28**, 812 (1988).
[258] Harms, A. F. et al., *J. Med. Chem.*, **4**, 575 (1961).
[259] Powell, M. F., *Anal. Profiles Drug Subst.*, **15**, 761 (1986).
[260] Damato, A. N. et al., *Am. Heart J.*, **75**, 51 (1970).
[261] Morganroth, J. et al., *Am. Heart J.*, **110**, 856 (1985).
[262] Schrade, B. J. et al., *Drug Intl. Clin. Pharm.*, **20**, 255 (1986).
[263] Clyne, C. A. et al., *N. Engl. J. Med.*, **327**, 255 (1992).
[264] Hege, H. G. et al., *Arzneim. Forsch.*, **34**, 843 (1984).
[265] Harron, D. W. et al., *Drugs*, **34**, 617 (1987).
[266] Petter, A. et al., *Arzneim. Forsch.*, **24**, 873 (1974).
[267] Stoel, I. et al., *Eur. Heart J.*, **1**, 147 (1980).
[268] Holmes, B. et al., *Drugs*, **29**, 1 (1985).
[269] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **34**, 519 (1987).
[270] Eiriksson, C. E. et al., *Drugs*, **27**, 279 (1984).
[271] Takabatake, T. et al., *Eur. J. Clin. Pharmacol.*, **40**, 411 (1991).
[272] Giardina, E-G. V. et al., *Clin. Pharmacol. Ther.*, **48**, 582 (1990).
[273] Torres, V. et al., *J. Am. Coll. Cardiol.*, **7**, 142 (1986).
[274] Carmeliet, E., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **232**, 817 (1985).
[275] 胡钰琴等，医药工业，(2), 1 (1980)。
[276] Weirsinga, W. M. et al., *Postgrad. Med. J.*, **62**, 909 (1986).
[277] Singh, B. N., *Am. J. Cardiol.*, **63**, 867 (1989).
[278] Carter, J. E. et al., *Anal. Profiles Drug Subst.*, **9**, 71 (1980).
[279] Singh, B. N. et al., *Drugs*, **34**, 111 (1987).
[280] Crijns, H. J. G. M. et al., *Eur. Heart J.*, **15**, 1403 (1994).
[281] Wong, W. et al., *Am. J. Cardiol.*, **69**, 206 (1992).
[282] Lee, K. S., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **262**, 99 (1992).

[283] Rankin, A. C. et al., *Am. J. Med.*, **92**, 655 (1992).
[284] Zoghbi, W. A., *Am. Heart J.*, **122**, 285 (1991).
[285] Doods, H. N. et al., *Cardiovasc. Drug Rev.*, **9**, 30 (1991).
[286] Schulte, B. et al., *Clin. Pharmacol. Ther.*, **50**, 372 (1991).
[287] 同 [90]，185 页。
[288] Lipid Research Clinic Program, *J. A. M. A.*, **251**, 351 (1984).
[289] Lipid Research Clinic Program, *J. A. M. A.*, **251**, 363 (1984).
[290] Cancer, P. L. et al., *J. Am. Coll. Cardiol.*, **8**, 1245 (1986).
[291] US 3674836 (1972), Creger, P. L. (Parke-Davis).
[292] Lewis, J. E. et al., *Pract. Cardiol.*, **9**, 99 (1983).
[293] Manninem, V. et al., *J. A. M. A.*, **260**, 641 (1988).
[294] Hardman, A. E. et al., *Br. Med. J.*, **299**, 1204 (1989).
[295] The Coronary Drug Project Research Group, *J. A. M. A.*, **231**, 360 (1975).
[296] Cavallini, L. et al., *Clin. Ter.*, **92**, 25 (1980).
[297] Mandel, L. R., *Lipids*, **12**, 34 (1977).
[298] Roberts, P. J., *Drugs Fut.*, **3**, 200 (1978).
[299] 同 [183]，p. 994.
[300] 陈曙霞等，新药与临床，(4)，86 (1985)。
[301] Abraham, D. J. et al., *J. Med. Chem.*, **27**, 967 (1984).
[302] 同 [183]，pp. 985～986.
[303] *Scrip*, (2005), 23 (1995).
[304] Bruseghini, L. et al., *Arzneim. Forsch.*, **33**, 854 (1983).
[305] Levy, R. I. et al., *Ann. Intern. Med.*, **79**, 51 (1973).
[306] Casdorph, H. R., *Med. Chem. (Academic)*, **2**, 221 (1976).
[307] Heel, R. C. et al., *Drugs*, **19**, 161 (1980).
[308] 同 [46]，508 页。
[309] DiPalma, J. R. et al., *Ann. Rev. Nutr.*, **11**, 169 (1991).
[310] 同 [46]，516 页。
[311] Kitagawa, H. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **19**, 552 (1971).
[312] 同 [183]，p. 1311.
[313] Lovisolo, P. P. et al., *Pharmacol. Res. Commun.*, **13**, 151 (1981).
[314] US 4231938 (1980), Monaghan, R. L. et al. (Merck and Co., Inc.).
[315] Henwood, J. M. et al., *Drugs*, **36**, 429 (1988).
[316] Tobert, J. A., *Am. J. Cardiol.*, **62**, 28J (1988).
[317] Simons, L. A. et al., *Med. J. Aust.*, **147**, 65 (1987).
[318] Scandinavian Simvastatin Survival Study Group, *Lancet*, **1**, **344**, 1983 (1994).
[319] Mc Tavish, D. et al., *Drugs*, **42**, 65 (1991).
[320] Sprecher, D. L. et al., *Ann. Intern. Med.*, **120**, 537 (1994).
[321] Levy, R. I. et al., *Circulation*, **87** (suppl. Ⅱ), 45 (1993).
[322] Bocan, T. M. A. et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **1123**, 133 (1992).
[323] Bocan, T. M. A. et al., *Atherosclerosis*, **111**, 127 (1994).
[324] Bilheimer, D. W. et al., *Am. J. Cardiol.*, **27**, 7H (1986).
[325] Gaddi, A. et al., *Atherosclerosis*, **50**, 73 (1984).
[326] 刘兆平等，海洋药物，(4)，9 (1984)。
[327] Kasahara, A. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 1460 (1965).
[328] 同 [46]，539 页。
[329] 龚兰生，中国心血管药理通讯，(4)，194 (1989)。
[330] Collins, R. et al., *N. Engl. J. Med.*, **318**, 1162 (1988).
[331] Hirsh, J., *N. Engl. J. Med.*, **324**, 1565 (1991).
[332] 同 [90]，157～161 页。
[333] 同 [183]，pp. 231～232.
[334] Salzman, E. W., *N. Engl. J. Med.*, **326**, 1017 (1992).
[335] Park, B. K., *Biochem. Pharmacol.*, **37**, 19 (1988).
[336] *Inpharma*, (926), 13 (1994).
[337] 同 [183]，p. 225.
[338] Shah, J., *Arzneim. Forsch.*, **16**, 876 (1966).
[339] Bourgain, R. H. et al., *Arch. Int. Pharmacodyn. Ther.*, **195**, 204 (1972).
[340] Becker, R. C., *Am. J. Cardiol.*, **69**, 39A (1992).
[341] *Scrip*, (2141), 18 (1996).
[342] Imbimbo, B. P. et al., *J. Int. Med. Res.*, **22**, 323 (1994).
[343] Bagdy, D., *Methods Enzymol.*, **45**, 669 (1976).
[344] Van de Bos, A. A. et al., *Circulation*, **88**, (pt. 1), 2058 (1993).
[345] Cannon, C. P. et al., *J. Am. Coll. Cardiol.*, **23**, 933 (1994).
[346] 同 [46]，541～543 页。
[347] Elwood, P. C., *Drugs*, **28**, 1 (1984).
[348] Margulies, E. H. et al., *Drugs*, **20**, 179 (1980).
[349] Masso, R. M. et al., *Curr. Ther. Res.*, **25**, 791 (1979).
[350] Crow, M. J. et al., *Thromb. Res.*, **38**, 303 (1985).
[351] Shimizu, T. et al., *Arzneim. Forsch.*, **35**, 1125～1208

(1985).
[352] US 4296878 (1980), Lizuka, K. et al. (Ono Kissei).
[353] Suzuki, S. et al., *Acta Neurochir.*, **77**, 133 (1985).
[354] Shikano, M. et al., *Jpn. Heart J.*, **28**, 663 (1987).
[355] Hattori, R. et al., *Jpn. Circulation J.*, **55**, 324 (1991).
[356] Löbel, P. et al., *Biomed. Biochem. Acta*, **47**, S86 (1988).
[357] RAPT Investigators, *Circulation*, **89**, 588 (1994).
[358] 同 [46], 548 页。
[359] US 3030450 (1962), Fischer, F. G. et al. (Thomae).
[360] Rivey, M. D. et al., *Drug Intl. Clin. Pharm.*, **18**, 869 (1984).
[361] Wooster, D. L. et al., *J. A. M. A.*, **245**, 1846 (1981).
[362] Moncada, S. et al., *Advan. Pharmacol. Ther.*, **6**, 39 (1982).
[363] Ishizaki, T. et al., *Chest*, **85**, 382 (1984).
[364] Kajikawa, N. et al. *Arzneim. Forsch.*, **39**, 856～876 (1989).
[365] Grant, S. M. et al., *Drugs*, **43**, 889 (1992).
[366] 周衍椒等编,《血生理与临床》, 36～38 页, 人民卫生出版社, 北京, 1987 年。
[367] Nichols, A. J. et al., *Trends Pharmacol. Sci.*, **13**, 11 (1992).
[368] *Scrip*, (1977), **23** (1994).
[369] Nicolini, F. A. et al., *Circulation*, **89**, 1802 (1994).
[370] Takiguchi, Y. et al., *Thromb. Haemostasis*, **73**, 683 (1995).
[371] Barrett, J. S. et al., *Clin. Pharmacol. Ther.*, **56**, 377 (1994).
[372] Saltiel, E. et al., *Drugs*, **34**, 222 (1987).
[373] 同 [183], p. 1342.
[374] *Drugs Fut.*, **17**, 1093 (1992).
[375] Brecht, H. M. et al., *Arzneim. Forsch.*, **41**, 51 (1991).
[376] 同 [90], 147～157 页。
[377] Goa, K. L. et al., *Drugs*, **39**, 693 (1990).
[378] Monk, J. P. et al., *Drugs*, **34**, 25 (1987).
[379] Ohshiro, T. et al., *Methods Enzymol.*, **137**, 529 (1988).
[380] Husain, S. S. et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **220**, 31 (1983).
[381] Schofer, J. et al., *Eur. Heart. J.*, **14**, 958 (1993).
[382] Collen, D. et al., *Drugs*, **38**, 346 (1989).
[383] Lowe, G. D. et al., *Angiology*, **33**, 46 (1982).
[384] Hagar, J. M., *Cardiovasc. Rev. Rep.*, **11**, 39 (1990).

基本参考文献

1. Khan, M. G., "Manual of Cardiac Drugs Therapy", 2nd ed., Bailliere Tindall, London, 1988.
2. 陈修主编,《心血管药理学》,人民卫生出版社,北京,1989年。
3. Elks, J. et al., "Dictionary of Drugs", 1st ed., Chapman and Hall, Ltd., London, 1990.
4. Reynolds, J. E. P., "Martindale the Extra Pharmacopoeia", 30th ed., The Pharmaceutical Press, London, 1993.
5. 李小鹰等,《最新心血管用药》,人民军医出版社,北京,1993年。
6. Singh, B. N. et al., "Cardiovascular Pharmacology and Therapeutics", Churchill Livingstone Inc., New York, 1994.

xin er suan
辛二酸 Suberic Acid

见二元羧酸。

xin suan
辛 酸 Caprylic Acid

见高级脂肪酸。

xin wan zhi
辛烷值 Octane Number

见汽油。

xin bai tong
锌白铜 Nickel Silver

见铜合金。