

## 四、合成橡胶工业发展的历史

人工合成橡胶的思路渊源于人们对天然橡胶的剖析和仿制，合成橡胶工业的诞生和发展取决于原料来源、单体制造技术的成熟程度，以及单体、催化剂和聚合方法的选择。此外，由于橡胶是交通运输工具（汽车、飞机的轮胎等）的主要材料，因而它的发展又和战争对橡胶的需求密切相关。

第一次世界大战期间诞生了合成橡胶，并且有少量生产以应战争急需。20世纪30年代初期建立了合成橡胶工业。第二次世界大战促进了多品种、多性能合成橡胶工业的飞跃发展。50年代初，发明了齐格勒—纳塔催化剂，单体制造技术也比较成熟，使合成橡胶工业进入合成立构规整橡胶的崭新阶段。60年代以后，合成橡胶的产量开始超过了天然橡胶。

### （一）天然橡胶的剖析和仿制

1826年，M·法拉第首先对天然橡胶进行化学分析，确定了天然橡胶的实验式为 $C_5H_8$ 。

1860年，C·G·威廉斯从天然橡胶的热裂解产物中分离出 $C_5H_8$ ，定名为异戊二烯，并指出异戊二烯在空气中又会氧化变成白色弹性体。1879年，G·布查德用热裂解法制得了异戊二烯，又把异戊二烯重新制成弹性体。尽管这种弹性体的结构、性能与天然橡胶差别很大，但至此人们已完全确认从低分子单体合成橡胶是可能的。

### （二）合成橡胶的诞生

1900年，H·孔达科夫用2,3-二甲基-1,3-丁二烯聚合成革状弹性体。第一次世界大战期间，德国的海上运输被封锁，切断了天然橡胶的输入，他们于1917年首次用2,3-二甲基-1,3-丁二烯生产了合成橡胶，取名为甲基橡胶W和甲基橡胶H。

甲基橡胶W是2,3-二甲基-1,3-丁二烯在70℃热聚合历经5个月后制得的，而甲基橡胶H是上述单体在30~35℃聚合历经3~4个月制成的硬橡胶。在战争期间，甲基橡胶共生产了2350t。这种橡胶的性能比天然橡胶差得多，而且当时单体的合成和聚合技术都很落后，故战后停止生产。

### （三）合成橡胶工业的建立和发展

1927—1928年，美国的J·C·帕特里克首先合成了聚硫橡胶（聚四硫化乙烯）。W·H·卡罗瑟斯利用J·A·纽兰德的方法合成了2-氯-1,3-丁二烯，制得了氯丁橡胶。1931年杜邦公司进行了小量生产。前苏联利用C·B·列别捷夫的方法从酒精合成了丁二烯，并用金属钠作催化剂进行液相本体聚合，制得了丁钠橡胶，1931年建成了万吨级生产装置。在同一时期，德国从乙炔出发合成了丁二烯，也用钠作催化剂制取丁钠橡胶。30年代初期，由于德国H·施陶丁格的大分子长链结构理论的确立（1932）和苏联H·H·谢苗诺夫的链式聚合理论（1934）的指引，为聚合物学科奠定了基础。同时，聚合工艺和橡胶质量也有了显著的改进。在此期间出现的代表性橡胶品种有：丁二

烯与苯乙烯共聚制得的丁苯橡胶,丁二烯与丙烯腈共聚制得的丁腈橡胶。1935年德国法本公司首先生产丁腈橡胶,1937年法本公司在布纳化工厂建成了苯橡胶工业生产装置。丁苯橡胶由于综合性能优良,至今仍是合成橡胶的最大品种,而丁腈橡胶是一种耐油橡胶,目前仍是特种橡胶的主要品种。40年代初,由于战争的急需,促进了丁基橡胶技术的开发和投产。1943年,美国开始试生产丁基橡胶,至1944年,美国和加拿大的丁基橡胶年产量分别为1320t和2480t。丁基橡胶是一种气密性很好的合成橡胶,最适于作轮胎内胎。稍后,还出现了很多特种橡胶的新品种,例如美国通用电气公司在1944年开始生产硅橡胶,德国和英国分别于40年代初生产了聚氨酯橡胶等。第二次世界大战期间,由于日本占领了马来西亚等天然橡胶产地,更加促使北美和苏联等加速合成橡胶的研制和生产,使世界合成橡胶的产量从1939年的23.12kt剧增到1944年的885.5kt。战后,由于天然橡胶恢复了供应,在1945—1952年间,合成橡胶的产量在432.9kt~893.9kt范围内波动。

#### (四) 发展新阶段

50年代中期,由于发明了齐格勒-纳塔和锂系等新型催化剂;石油工业为合成橡胶提供了大量高品级的单体;人们也逐渐认识了橡胶分子的微观结构对橡胶性能的重要性;加上配合新型催化剂而开发的溶液聚合技术,使有效地控制橡胶分子的立构规整性成为可能。这些因素使合成橡胶工业进入生产立构规整橡胶的崭新阶段。代表性的产品有60年代初投产的高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶,简称异戊橡胶又称合成天然橡胶;高反式-1,4-聚异戊二烯,又称合成杜仲胶;及高顺式、中顺式和低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶,简称顺丁橡胶。此外,尚有溶液丁苯和乙烯-丙烯共聚制得的乙丙橡胶等。在此期间,特种橡胶也获得了相应的发展,合成了耐更高温度、耐多种介质和溶剂或兼具耐高温、耐油的胶种。其代表性品种有氟橡胶和新型丙烯酸酯橡胶等。60年代,合成橡胶工业以继续开发新品种与大幅度增加产量平行发展为特征,出现了多种形式的橡胶,如液体橡胶、粉末橡胶和热塑性橡胶等,其目的是简化橡胶加工工艺,降低能耗。到70年代后期,合成橡胶已基本上可代替天然橡胶制造各种轮胎和制品,某些特种合成橡胶的性能是天然橡胶所不具备的。

合成橡胶的产量,1950年约达600kt,50年代以后,由于石油化工高速度发展,相应的合成橡胶产量也几乎是每5年增加1000kt左右(见表13-1)。到1979年突破了9000kt,达到高峰,1980年产量开始下降,以后几年稳定在8000kt左右,约为天然橡胶产量的两倍,合成橡胶的年生产能力约达12Mt。

#### (五) 中国概况

中国自50年代初期开始研制合成橡胶,1958年在四川建成氯丁橡胶生产装置。1958年兰州化学工业公司合成橡胶厂建成丁苯橡胶装置。1960年开始研制顺丁橡胶。1966年在锦州建成年产千吨装置,1971年后,在北京、上海等地建成4套工业生产装置。70年代以后,合成橡胶主要大品种和一些特种橡胶都有生产,1983年合成橡胶的总产量为168kt。

表 13 - 1 世界合成橡胶产量 ( kt )

年份	世界总产量	美国	苏联	日本	联邦德国
1950	540	484	—	—	—
1955	1175	986	—	—	11
1960	2021	1460	—	19	81
1965	3231	1842	540 ~ 600	161	173
1970	5893	2232	800	698	302
1975	6855	1989	1600	789	316
1979	9360	2725	2030	1107	418
1980	8625	2150	2040	1094	389
1981	8625	2200	2130	1010	385
1982	7835	1825	1950	930	383
1983	7935	1810	1957	967	399