關於合成橡膠研究工作的簡要報告*

錢保功　高國經　刘達夫　錢人元　李斌才

（中國科学院应用化学研究所）

橡膠是近代生活中不可缺乏的原材料之一，同時也是科学研究的重要对象之一。

解放前，我國既無天然橡膠的生產，也無合成橡膠工業，这方面的科学研究工作也未曾進行。

在解放後，國家着手解决橡膠这一資源問題，有關的科学研究工作也遂得以展開。

过去幾年間，我們曾对幾种重要合成橡膠及其單基物的合成條件進行了試驗，包括当時所需進行的工業化條件試驗在內，对合成过程的進一步研究創造了前提。在最近一二年來，又開始接觸到了橡膠的基本性能与化学結構方面的問題。

在过去幾年，我們先後試製成了幾种合成橡膠。这些橡膠的試製皆自單基物的催化合成与精製開始，通过聚合配方与聚合條件的確定，並再經过硫化或加工以檢定其机械性質。对於合成橡膠的特殊应用，如橡膠一金屬膠粘劑的配製，耐寒耐油橡膠的配煉，亦曾涉及。在合成橡膠試製成功的基礎上，結合着天然橡膠生產与使用部門所提出的關鍵問題，对於橡膠類物質的化学鑑定与分析，橡膠的物理-化学性質，如分子量与分子量分佈、粘-彈性質等方面，也開始了若干工作。

本文準備將上述研究工作中具有一定代表性的工作及其主要結果作簡單的介紹。

一　單基物的催化合成

在試製合成橡膠中，首先須解决單基物的催化合成問題。就丁苯橡膠所需的兩种單基物——丁二烯与苯乙烯而言，尤須选擇適当的異相催化劑並確定其催化反应的條件。現以列別捷夫法自乙醇合成丁二烯的催化劑的选擇与反应條件的確定作例來說明我們在这方面的工作。

对於自乙醇催化合成丁二烯-[1,3] 的列別捷夫反应，

$$2C_2H_5OH \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2O + H_2$$

須选擇一种能直接合成的催化劑，初步选用的是以 $MgO(40):SiO_2(60):Cr_2O_3(0.8-2.0)$ 製成的催化劑。其中所含的鎂和鉻均係以氫氧化物的狀態存在，在使用前經焙燒处理轉化成爲相应的氧化物；SiO_2 則爲精製的矽藻土。

在这种催化劑中，Cr_2O_3 有降低反应溫度和促進收率的效果。这在調整焙燒处理時間並適当變更催化劑中各組份的配合比時可以見到（見下表）。

由表上所得的結果是：(1)加Cr_2O_3作爲助化劑後，最適反应溫度爲 400°C。当增至 420°C 時，副反应增加，理論收率降低，單程收率無增進。(2)当 $MgO:SiO_2=40:60$ 時，以Cr_2O_3爲 MgO 的 2—5% 爲宜。(3)当Cr_2O_3爲MgO 量的 5% 時，$MgO:SiO_2=30:70$ 能得較高的理論收率与較低的單程收率；而 $MgO:SiO_2=40:60$ 則能得較高的單程收率与較低的理論收率。

在催化劑的配合比与反应條件確定後，尙須观察其在長時間使用時的效率。一代表性的催化劑在 415°C 時進行 40—42 小時的反应，其收率情况如圖 1。其反应效果爲：在反应開始期間，單程收率爲 33.2%，理論收率爲 48.0%；反应22小時，平均單程收率 32.8%，平均理論收率爲 47.1%；使用至 30 小時後，其活性度降低至最初的 $^3/_4$。初復活後之活度，能恢復至最初活度；復活後使用至 14—18 小時，其活性度降低至最

* 本文曾在 1955 年 6 月中國科学院学部成立大会上宣讀，發表時作者曾加删改。

催化劑，重量配合比		焙燒/反应温度，°C	焙燒時間 小時	丁二烯收率(以克分子計) 單程收率，%	理論收率，%
催化劑用量—100毫升， 反应時間—3小時， 乙醇流速—0.3 l.h.s.v.					
甲. 焙燒及反应温度；焙燒時間					
$MgO:SiO_2=30:70$	$Cr_2O_3=0$	400	1	18.7	43.8
	$MgO:Cr_2O_3=100:5$	400	1	31.3	54.2
		400	1¼	31.3	54.6
		400	1½	25.8	52.6
	$Cr_2O_3=0$	420	1	24.9	48.8
	$MgO:Cr_2O_3=100:5$	420	1	29.4	46.2
		420	1¼	32.0	45.5
		420	1½	25.5	44.9
乙. Cr_2O_3 配合量					
$MgO:SiO_2=40:60$	$MgO:Cr_2O_3=100:2$	400	1	33.8	49.1
	$MgO:Cr_2O_3=100:3.5$	400	1	35.1	47.9
	$MgO:Cr_2O_3=100:5$	400	1	36.5	49.3
	$MgO:Cr_2O_3=100:8$	400	1	26.7	39.5

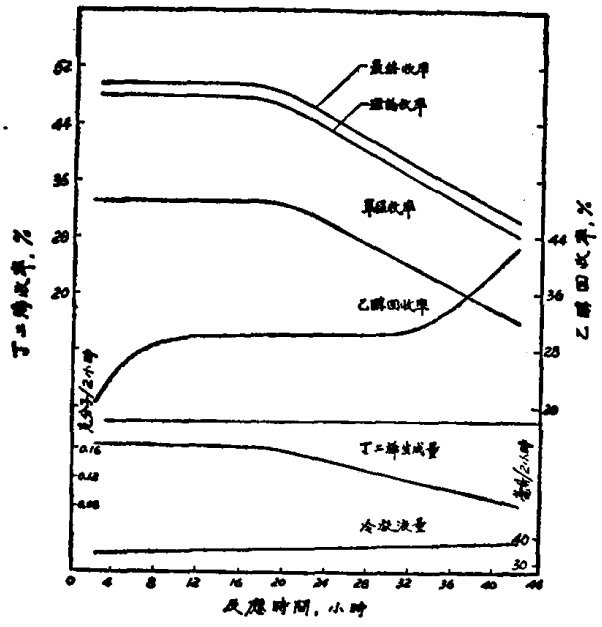


圖1 鎂-矽-鉻催化劑的反应情况与反应時間的關係

初的¾。故知此項催化劑尚能復活使用。

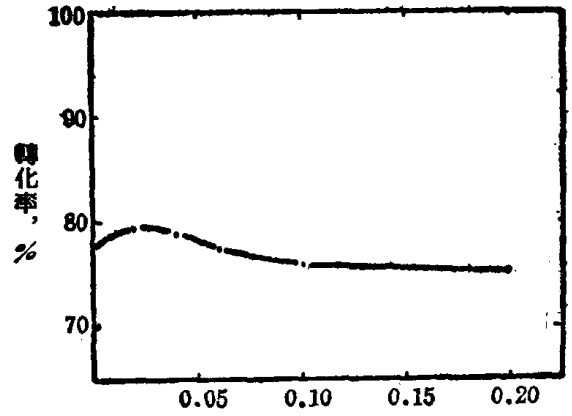
二 乳液聚合配方與聚合條件的確定

自單基物聚合成合成橡膠，一般皆採用乳液聚合法。对於已知的聚合配方，須根據我國的原材料加以驗証。驗証的方法主要係就配方中各成分的用量進行條件試驗，通过聚合轉化百分率与聚合度(或用特性粘數[η]表示)來確定。茲以丁二烯与苯乙烯的共聚合——即50°C肥皂乳液聚合的丁苯橡膠作例來說明。

$$CH_2=CH-CH=CH_2+CH=CH_2\longrightarrow$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5$$
$$[-CH_2-CH=CH-CH_2-CH-CH_2-]$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5$$

在50°C進行的丁二烯与苯乙烯(兩者純度皆爲99.3%)的乳液聚合，現採用过硫酸鉀作引發劑，脂肪酸皂作乳化劑，C_{12}-硫醇作調節劑。在驗証單基物爲10克量的GR-S配方時，首先須使乳濁液穩定並具有適当的聚合速率；其次須使聚合物的分子調節得具有較長的分子鏈而少含交联的聚合物(凝膠)。因而須進行脂肪酸皂的比較与用量試驗，氧对聚合反应的影响試驗，氫氧化鈉、引發劑、調節劑等用量試驗。

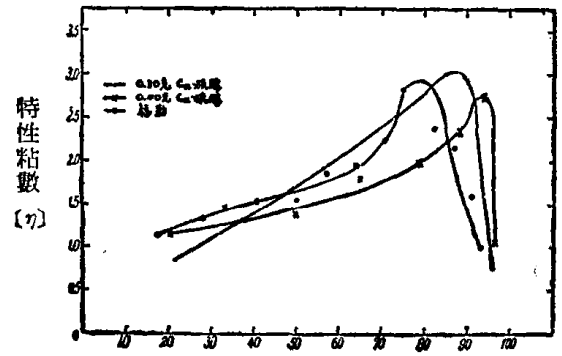
在选定硬化油-椰子油肥皂作爲乳化劑後，發現乳濁液的pH值能影响乳濁液的穩定性及聚合速率。試驗結果表示，在乳濁液中加單基物重量的0.02%的氫氧化鈉時，在12小時時的轉化率較高，達79.5%；但用量过多時則轉化率稍有遞減(見圖2)。此項碱用量爲原配方所未列者。



氫氧化鈉，克

圖 2　乳液聚合法製丁苯橡膠時碱度試驗：轉化率对氫氧化鈉用量（以單基物＝100 克計）的關係

在配方中增加氫氧化鈉後，隨即進行 C_{12}-硫醇这一調節劑的用量（單基物重量的 0.30—0.50%）对聚合時間与轉化率關係的試驗。从測定不同轉化率的聚合物的凝膠含量及聚合物的特性粘數中顯示出（圖 3）：凝膠點均到 80% 以上，



聚合轉化率，%

圖 3　乳液聚合法製丁苯橡膠時調節劑用量（以單基物＝100 克計）試驗：特性粘數与轉化率的關係

而且隨硫醇用量的增加而推移至更高的轉化率。聚合物的最大特性粘數及凝膠量則隨硫醇用量的增加而遞減。C_{12}-硫醇爲 0.30% 時，能在較大的轉化率範圍（65.6—80.3%）內使聚合物均具較大的特性粘數 [η]（2.34—2.79），至轉化率達 80.3%、[η] 爲 2.79 時尚且不含凝膠，而硫醇用量过多時，則能降低特性粘數。

曾以修正的聚合配方及條件应用於單基物量爲 100 克的擴大試驗。100 克量試驗所得的丁苯橡膠，經硫化後檢驗其抗張强度爲 242 公斤/厘米^2，伸長率爲 515%。

三　橡膠的物理-化學性質的測定

橡膠的物理-化学性質，首先是其平均分子量及其分佈以及固態時的粘-彈性質，具有理論上的与实際上的意義。前者曾就自製的丁苯橡膠進行了測定，後者曾就國產天然橡膠的本体粘性流動進行了研究。

（1）丁苯橡膠的分子量分佈

樣品爲50 °C肥皂乳液聚合的丁苯橡膠。精製後在1% 苯溶液中加入甲醇進行分級沉澱，用粘度法測定各級份在甲苯溶液中的分子量。粘度計爲烏培羅得式。採用 $[\eta] = 5.4\times10^{-4} M^{0.66}$ 計算粘度平均分子量 $\bar{M}_\eta$。

橡膠中若含有支鏈或微有交联的高分子，能在溶液粘度中顯示出來。克拉格等認爲在下列兩式中，

$$\frac{\ln\eta_r}{C} = [\eta] - \beta[\eta]^2 C$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2 C$$

当無支鏈時，β 与 k' 的數值与分子量的大小無關，而若支鏈或交联增多時則 k' 值將隨之迅速增大。

甲苯溶液的粘度數據指出（圖 4），在 $[\eta]<3$ 時，$k'=0.36$，与分子量無關，且符合 $k'+\beta=\frac{1}{2}$ 的理論關係。而当 $[\eta]>3$ 時，k' 值顯著增大，且 $k'+\beta>\frac{1}{2}$。这些差異的大小，可作爲丁苯橡膠分子支鏈或交联程度的一种度量。

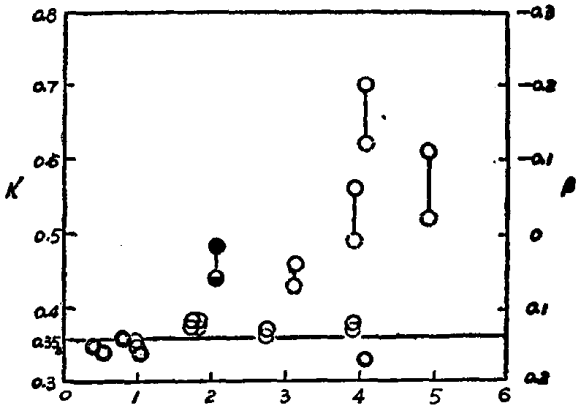


圖 4　丁苯橡膠甲苯溶液的特性粘數 [η] 与 β、k' 的關係

k'　β

○　○　分級实驗

●　◒　未分級前（平均值）

由各級份的分子量及累積重量百分數畫出累積分佈曲線，再从該曲線各點的斜率作出微分重量分佈曲線(圖5)。在微分分佈曲線中，在分子量等於50,000处有一明顯的、相当狹的高峯，与前人的結果相符。在[η]>3的級份，从其溶解度及其在甲苯溶液中的粘度數據中顯示，可認爲有顯著的支鏈和交联存在，約佔試樣的25%。

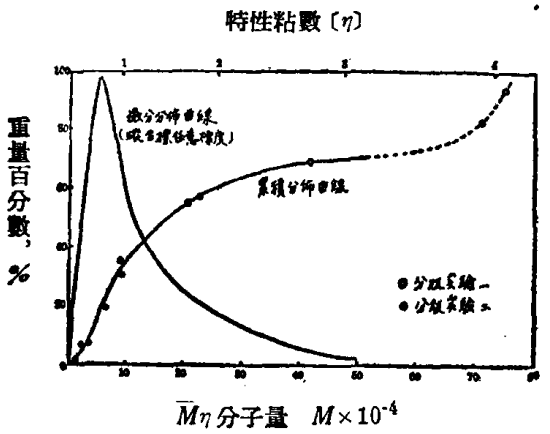


圖5 丁苯橡膠分子量分佈曲線

从所得的丁苯橡膠的分子量分佈曲線中看出，若單用粘度平均分子量$\overline{M}_\eta$(未分級的樣品爲267,000)來指示丁苯橡膠的品質是不够的，因支鏈与交联部分对$\overline{M}_\eta$的貢献佔重要地位。而尙应採用數量平均分子量$\overline{M}_n$來作指示，因这能顯示出低分子量部分分子數量所佔的比例。

(2) 天然橡膠的本体粘性流動

固態橡膠的粘性流動是無定形線鏈型聚合物粘-彈性質中的重要問題之一。現採用了定应力压縮變形法，以虎坡勒平行板塑性計作爲粘-彈儀，在較高温度(30—90°C)下对稍加捏煉的天然橡膠的本体粘性流動進行流變学与動力学的研究，以求闡明切应力(σ)、切變速率$\left(\frac{dr}{dt}\right)$、貌似本体粘度($\eta_a$)、温度($T$)間的關係。

从切變速率依賴於切应力的關係中，藉知这种粘性流動爲非牛頓式，在50—90°C之間的流動可用下式(圖6)表示：

$$\frac{dr}{dt}=\frac{\sigma}{\eta_a}=\frac{\sigma}{\eta_0}\left[1+\left(\frac{\sigma}{G_i}\right)^2\right]$$

式中η_0爲在"零应力"時的牛頓粘度，在某一温度時爲一常數；G_i爲內切模數，其值在一定温度圍範內爲不依賴於温度的常數，3.30×10^5達因/厘米^2，与前人的結果相符。

这一非牛頓流動方程式早在1933年爲艾森歇茨从流体動力学衍導而得，現由本实驗及他人的數據在高分子化合物的粘性流動中來証实。

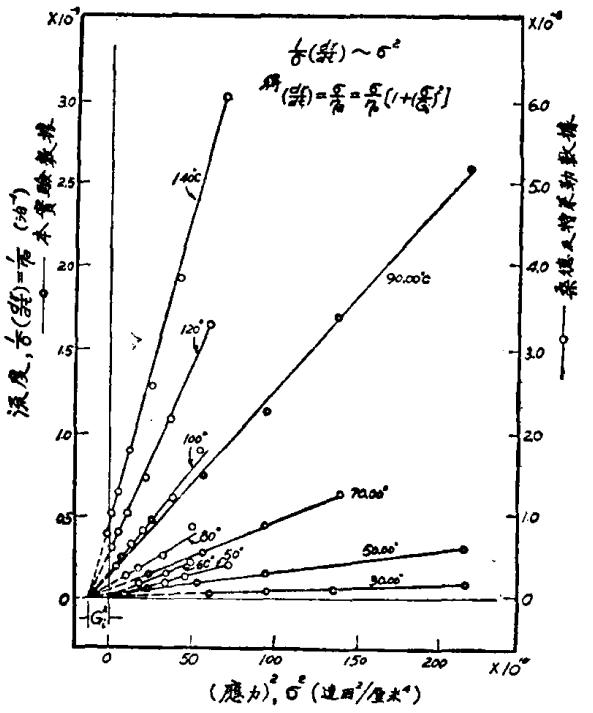


圖6 天然橡膠的本体粘性流動：在不同温度与不同应力下的流度与应力平方的關係

在这种非牛頓流動中，貌似本体粘度係隨切變速率的增高而降低。对於这一現象，最近有狄白-布赫的理論式，但未得充分例証，現若以該式中所述的單位體積內的分子數目修改爲單位体積內的彈性鏈段數目，則可用本实驗數據檢驗，基本上尙能与实驗結果相符(圖7)。

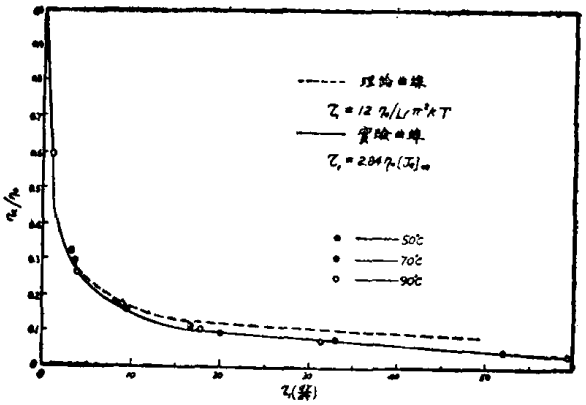


圖7 天然橡膠的本体粘度η_a依賴於切變速率$\frac{dr}{dt}$的關係

若以狄白一布赫式、艾森歇茨式相結合，則尙能給內切模數G_i以一定的理論意義。

再从貌似本体粘度依賴於温度的關係中，用

$$\frac{1}{\eta}=A\cdot e^{-\Delta E_\eta/RT}$$

这一動力学方程式，測得了在50—90°C間粘性流動的貌似活化能 $\triangle E_\eta$=12.7千卡/克分子。

若按照粘性流動的貌似活化能爲該物蒸發熱的 1/4 進行計算，則可估計出所測天然橡膠鏈型分子的粘性流動單位——粘流鏈段約爲7.5個化学鏈節，$(-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-)_{7.5}$，即每個鏈段約含30個碳原子。

四　橡膠類物質的化學分析

以往曾就各种橡膠与塑膠建立了化学鑑定的方法。現復对四种天然橡膠進行了全分析，同時發現在傳統的分析方法上尚存有若干問題。

四种天然橡膠的品种爲：我國所產的及錫蘭所產的 Hevea 橡膠，我國蘭州地區所產的一年生根及老年生根 Kok-Soghyz（橡膠草）橡膠。用丙酮抽取物、酒精碱溶液抽取物、蛋白質与灰分作爲非橡膠烃，復用溴化物法測定橡膠烃。

分析結果顯示：兩种 Hevea 橡膠中的非橡膠烃及橡膠烃含量極相似，而橡膠草橡膠的非橡膠烃成分高，且含有不存於 Hevea 中的雜質。

		Hevea		橡膠草	
		國產	錫蘭	一年根	老年根
非橡膠烃，%		6.65	6.50	17.69	14.89
橡膠烃，%	差額法	93.35	93.50	82.31	85.11
	溴化物法	93.48	93.37	77.66	69.82

在橡膠烃的定量方法上，在用溴化物法定橡膠烃的總不飽和度中，原法曾假定橡膠烃的總不飽和度爲100%，其理論因子爲 $C_5H_8/C_5H_8\cdot Br_2$=0.2988。但实驗結果所得的經驗因子与之不符，

	經驗因子	總不飽和度，%
國產 Hevea	0.2996	99.6
錫蘭 Hevea	0.3015	98.7
蘭州橡膠草	0.298	

藉知溴化物法原來所假定的100%總不飽和度並不準確，因而这個方法也就不能保証可靠。唯有对橡膠烃的結構具有充分知識後才能建立準確的橡膠烃的定量方法。

在非橡膠烃的成分方面，从实驗証明天然橡膠中存有揮發性有机物，特別是揮發性有机酸。而常用的酸價測定法係將丙酮抽取液中的丙酮蒸去後再定酸價，而若与不蒸去丙酮即測定的酸價相較，則後者常偏高。故須採用後法始能準確，且能簡化分析手續。此外復發現天然橡膠所含蛋白質不溶於苯的傳統假定亦極不準確。

*　　*　　*

以上說明了在过去的工作中，对於合成橡膠这一綜合性的研究工作曾在多方面展開，且在單基物的催化合成、乳液聚合、橡膠物理-化学性質与化学分析等方面獲得了初步結果。