

高性能轮胎用聚异戊二烯橡胶的研究进展

牛忠福¹, 辛 欣¹, 郎秀瑞¹, 宗成中^{1*}, 姜 波²

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 青岛瑞林材料科技有限公司, 山东 青岛 266000)

摘要:聚异戊二烯橡胶的化学组成与天然橡胶相同, 通常用于轮胎和橡胶制品等生产领域。采用不同的催化体系, 可以得到3种性能截然不同的同分异构体。本文分析了不同结构聚异戊二烯橡胶的研究现状, 着重介绍了3种聚异戊二烯橡胶的结构、催化体系、性能特点及其在轮胎工业中的应用。提出我国应致力于解决国内钛系聚异戊二烯橡胶凝胶含量高、顺式含量和相对分子质量较低、相对分子质量分布指数宽等问题。

关键词:聚异戊二烯橡胶; 催化体系; 高性能轮胎; 研究进展

中图分类号: TQ333.3; TQ336.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-8171(2018)00-0000-08

天然橡胶(NR)受地理位置、气候条件和社会环境的影响, 不能持续供应, 而且价格变动较大, 使得生产成本不稳定。随着车辆时速的不断提高以及高质量公路的建设, 汽车行驶安全性标准也得到提高, 该标准在轮胎行业是以牵引性能和抗湿滑性能衡量, 因此单纯的NR已经不能满足需求。聚异戊二烯橡胶是由异戊二烯单体通过本体聚合或者溶液聚合, 在催化剂作用下制得的一种合成橡胶, 是结构和性能最接近NR的合成橡胶胶种, 与NR共混用于轮胎生产, 可以避免轮胎使用时滚动阻力和生热的增大, 改善轮胎的磨损性能。近年来, 随着我国乙烯产业的迅猛发展, C5分离技术的提高, 生产聚异戊二烯橡胶的原料来源得到保障, 因此聚异戊二烯橡胶成为替代轮胎用NR或者与NR并用的新型理想胶种。

1 聚异戊二烯橡胶概述

聚异戊二烯橡胶在聚合时, 由于单体的非对称性可以采用不同的加成方式, 得到4种不同微观结构的异构体, 包括顺式-1,4-结构、反式-1,4-结构、1,2-结构和3,4-结构。不同结构的聚异戊二烯橡胶具有不同的性能, 通常所说的聚异戊二烯

橡胶是指顺式-1,4-结构聚异戊二烯橡胶, 性能和NR类似, 反式-1,4-结构聚异戊二烯橡胶与自然界中的杜仲橡胶性能类似, 4种结构中1,2-结构和3,4-结构在自然界中目前未被发现。工业上采用不同催化体系聚合的聚异戊二烯橡胶是在通用合成橡胶中应用最普遍和用量最大的胶种。

1.1 高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶

因我国的地理气候和环境因素, NR在我国是一种比较匮乏的战略资源, 主要来源于马来西亚等国的进口, 是一种战备隐患。高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶具有与NR相似的化学组成、立体结构和力学性能, 是NR的重要替代品, 因此, 对于高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶生产工艺以及催化体系的开发, 在社会以及我国经济发展上具有重要意义。

高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶俗称异戊橡胶, 是一种顺式-1,4-结构质量分数为0.92~0.95的人工合成橡胶, 是轮胎行业的重要原材料。顺式-1,4-结构含量增大, 可以显著提高橡胶的性能。锂系、钛系、稀土系催化剂都可以合成高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶。锂系高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶在日本、美国和俄罗斯都有工业化生产, 此类橡胶具有凝胶含量小、相对分子质量可调控的特点, 但是顺式结构质量分数最高仅为0.92^[1]; 钛系催化体系是世界上高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶工业化最普遍采用的体系, 缺点为此法生产的高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶易结晶、相

基金项目: 国家国际科技合作专项资助项目(2013DFR50240)

作者简介: 牛忠福(1990—), 男, 山东德州人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事稀土催化剂催化丁二烯与异戊二烯共聚性能及其充油性能的研究。

*通信联系人(qdpolymer@126.com)

对分子质量较低且相对分子质量分布指数较大以及门尼粘度高,但顺式-1,4-结构质量分数是几类催化体系中最高的,可以达到0.98^[2];稀土高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶的工业化在我国较多,此类高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶的优点是生胶相对分子质量较高且分布指数小、工艺操作简单且催化剂用量小,顺式-1,4-结构质量分数也可达到0.98,缺点是工业生产成本太高。随着生活中对橡胶性能的要求越来越高,开发顺式结构含量更高的聚异戊二烯橡胶具有光明的应用前景。

1.2 高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶

天然杜仲橡胶和古塔胶是高反式-1,4-结构的聚异戊二烯橡胶,具有塑料和橡胶的双重特性,是制备高性能轮胎的共混胶料品种,但产量较低。人工合成反式-1,4-结构的聚异戊二烯橡胶,是顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶的同分异构体,俗称人工合成杜仲橡胶,反式-1,4-结构质量分数大于0.96,其结构规整,分子链易结晶,在室温条件下呈现塑料的结晶状态,具有高硬度和高拉伸强度,温度达60℃时呈现结晶软化,可以通过硫化等交联方式,变为优异的弹性体,具有低动态生热、低滚动阻力以及优异的耐屈挠性能和形状记忆功能。制备反式-1,4-聚异戊二烯橡胶采用的催化体系有钛系、钒系以及钒钛3种。其晶体构型包括 α 、 β 、 γ 三种。

1.3 3,4-和1,2-聚异戊二烯橡胶

3,4-聚异戊二烯橡胶是一种以3,4-加成构型为主链结构的合成橡胶,特点是分子链有巨大侧基。研究^[3]表明,3,4-结构可以影响到橡胶的弹性,3,4-结构越多橡胶弹性越小。橡胶的抗湿滑性能受弹性影响,弹性越小抗湿滑性能越好。G. Natta等^[4]采用钛醇盐-烷基铝制备了3,4-聚异戊二烯橡胶,并用X射线分析出聚合物为非晶形态。徐召来等^[5]采用改性的钼系催化剂制备了3,4-结构的产物,3,4-结构质量分数可以达到0.61。1,2-聚异戊二烯橡胶大都作为合成顺式、反式、3,4-结构聚异戊二烯橡胶的混合结构存在,很少有以1,2-结构为主聚合的报道。

2 聚异戊二烯橡胶的研究进展

聚异戊二烯橡胶作为合成通用橡胶中用量最

大的品种,按照引发体系可以分为氯化钛/羟基铝组成的齐格勒-纳塔催化剂、有机锂催化剂、稀土系催化剂以及最早铁系催化剂,近年来,随着对聚异戊二烯橡胶性能要求的不断提高,一种新型催化体系逐渐发展。但是,工业化生产用聚异戊二烯橡胶催化剂,在世界范围内主要以钛系催化剂为主,锂系聚异戊二烯橡胶只有少数几家公司,如俄罗斯RUV公司、日本可乐丽公司、美国科腾聚合物公司等生产,稀土系聚异戊二烯橡胶只有我国和俄罗斯少量生产。

2.1 铁系聚异戊二烯橡胶

早在20世纪70年代,铁系催化剂就被研究用于共轭二烯烃的聚合,主要为二元催化体系,产物以二聚体和三聚体为主,只有极少量的高聚物。H. Noguchi等^[6]较为系统地探究了催化体系对于异戊二烯的催化活性、产物结构及催化剂各组间作用机理等方面的影响,把制备齐聚物作为这一阶段的目标。

H. E. Swift等^[7]发现了含氮配体(给电子体)的铁系催化剂,并采用三乙酰丙酮铁/三乙基铝/氰基吡啶催化体系聚合异戊二烯,产物中包含顺式-1,4-和3,4-等二元结构,缺点是要保持高活性必须在-23℃下进行聚合反应,推测是活性种在高温下分解失活。Q. Sun等^[8]采用三乙酰丙酮铁/三异丁基铝/含氮化合物(对苯二胺,2,2'-联吡啶等)首次聚合出3,4-结构质量分数达0.7、结晶型的聚异戊二烯橡胶,经测定结晶度和结晶尺寸随给电子体不同而变化,结晶状态为球晶状;缺点是聚合物中凝胶质量分数太大,最大达0.1,结晶熔融温度为121℃,结晶温度为65℃。W. L. Hsu等^[9]在Q. Sun等^[8]的研究基础上在体系内引入水和烷基铝,提高了催化活性,使聚合物凝胶含量大大减小。

胡雁鸣等^[10]以亚磷酸二乙酯(结构如图1所示)为第三组分的三乙酰丙酮铁/三异丁基铝铁系催化剂聚合异戊二烯,聚合产物的3,4-和1,2-结构质量分数为0.6,具有窄的相对分子质量分布(接近2)且凝胶渗透色谱淋出曲线呈单峰分布,表明体系活性中心单一。其课题组经探索还发现亚磷酸酯中烷基影响聚合活性的顺序由大到小为:乙基~甲基,正丁基,异辛基,猜测是活性中心配

位数受到空间位阻大小的影响。另外以改性甲基烷氧铝(MMAO)为第三组分的铁系催化剂也具有上述性质。

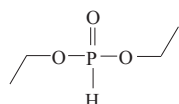


图1 亚磷酸二乙酯结构

除以上两种用于聚异戊二烯橡胶的给电子体铁系催化剂外,还有一种不含给电子体的铁系催化剂,通常第三组分采用卤化物(一氯二乙基铝、苄基氯或烯丙基氯)。X. Z. Ji等^[11]采用沉淀法合成三氯化铁和三氯化钪的1,10-邻菲啰啉的三元配合物,在铝作用下聚合异戊二烯,经证实其体系中含有两种活性中心,且共聚产物微观结构中顺式-1,4-结构质量分数在0.22~0.94之间变化,3,4-结构质量分数在0.06~0.78之间变化。

2.2 锂系聚异戊二烯橡胶

锂系聚异戊二烯橡胶装置产量和性能不能与钛系和稀土系聚异戊二烯橡胶装置相比,但其具有独特的优点,在某些方面具有不可替代的作用。锂系聚异戊二烯橡胶制品颜色浅、结构可调整、流动性优异等特点使其可以在一些场合代替NR;在轮胎用胶中作为增塑剂使用,则可以改善胶料物理性能和化学稳定性,又因其为NR的同分异构体,不存在析出问题,绿色环保。锂系顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶纯度较高,无污染,其胶乳常用于替代天然胶乳。

Charles^[12]采用仲丁基锂作为催化剂并用水改性制得聚异戊二烯橡胶,顺式-1,4-结构质量分数为0.96。J. William^[13]采用主催化剂丁基锂,助催化剂1,3-二溴苯和三苯基膦合成聚异戊二烯橡胶,顺式-1,4-结构质量分数最高可达0.98,还证实了单体中不加三苯基膦和加三苯基膦均会使这一数值下降。

Ayano Satosh等^[14]在己烷溶剂中以四氢呋喃为调节剂,主催化剂为蔡基锂聚合异戊二烯,产物中3,4-结构的质量分数为0.93。W. Hellermann^[15]采用锂作为主催化剂,在加入调节剂不对称醚的基础上,引入新的组分二乙烯基苯作为偶联剂聚合异戊二烯,发现单体转化率随二乙烯基苯的加入而提高,产物主要为3,4-结构,质量分数达

0.8。W. L. Hsu等^[16]尝试了叔胺类极性调节剂,发现产物中3,4-结构质量分数随叔胺用量的增大而增大,在0.85~0.9之间。杨性坤等^[17]采用正丁基锂/阿霉素(DOX)为催化体系,以阴离子聚合方法在正己烷中聚合异戊二烯,产物3,4-结构质量分数可达0.9以上。聚异戊二烯橡胶中3,4-结构含量大可以具有低滚动阻力和高抗湿滑性能,适合用于高性能轮胎生产。

采用锂系催化剂合成聚异戊二烯橡胶很少有高反式结构产物的报道,与其他几类催化体系相比,锂系聚异戊二烯橡胶较大的优点是可以做成液体橡胶。

2.3 钛系聚异戊二烯橡胶

钛系催化体系是目前国际上聚异戊二烯橡胶工业生产普遍采用的催化体系,其价格相对于其他几类催化体系低廉,生产的聚异戊二烯橡胶性能可以与NR媲美。但是我国对此类催化体系研究还有一定的局限,因此自主开发新型工业化钛系催化体系对我国聚异戊二烯橡胶工业发展有着深远的意义。

钛系催化体系是一种典型齐格勒-纳塔催化剂,生产的聚异戊二烯可以有3种结构:顺式-1,4-结构、反式-1,4-结构和3,4-结构。早在20世纪六七十年代,就陆续有很多关于钛系聚异戊二烯催化剂的专利发表。H. E. Adams等^[18]采用四氯化钛-烷基铝催化体系通过调整组分配比合成了不含反式-1,4-结构的高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶,且其特性粘度很低(2.0~2.5)。W. M. Saltman等^[19]探索了含碘的三异丁基铝-四碘化钛和四氯化钛-碘-三异丁基铝两种钛系催化体系对异戊二烯聚合的影响,证实了此催化体系的活性中心为三碘化钛。

除了传统的二元钛催化体系外,近来研究较多的是添加第三组分乃至第四组分改性剂的钛系催化体系。我国成都工学院四系^[20]探索了在钛系催化体系中加入第三组分三正丁胺和二丁醚聚合异戊二烯,产物中顺式-1,4-结构质量分数达到0.97,且只有质量分数为0.05的凝胶。Castner等^[21]发明了一种加入第三组分对苯乙烯化二苯基胺的三元钛催化体系,明显降低了聚异戊二烯橡胶中的凝胶含量。王超等^[22]采用加入第三组分醚

类的钛系催化体系聚合异戊二烯,不仅聚异戊二烯橡胶的顺式-1,4-结构质量分数达到0.98,而且门尼粘度为60~90。

我国对钛系聚合高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶研究较多且比较成熟的是青岛科技大学黄宝琛课题组,已经报道过的合成反式-1,4-聚异戊二烯橡胶的钛催化体系有如负载钛(四氯化钛/氯化镁)-三异丁基铝、正辛醇改性负载钛-三异丁基铝和负载钛-三乙基铝-钛酸正戊酯^[23-25]等。目前已有小规模工业化生产。

2.4 稀土系聚异戊二烯橡胶

稀土系聚异戊二烯橡胶各项性能指标均不低于、甚至某些方面还优于钛系聚异戊二烯橡胶,其生胶平均相对分子质量大,相对分子质量分布窄,硫化加工时间短,催化剂用量小,主要缺点是链节中顺式-1,4-结构质量分数比钛系聚异戊二烯橡胶低0.02左右,这对橡胶的抗张性能具有直接影响,且稀土元素价格昂贵,生产成本低。

美国的联合碳化物公司首先采用三价稀土螯合物/卤素化合物/烷基铝合成了聚异戊二烯橡胶。我国是稀土资源大国,为开发符合我国国情的聚异戊二烯橡胶,20世纪60年代中国科学院长春应用化学研究所(简称长春应化所)开始采用稀土元素进行共轭二烯烃的制备,稀土系聚异戊二烯橡胶主要为顺式-1,4-结构。

王佛松等^[26]使用钹化合物/烷基铝/氯化烷基物和三氯化钹/醇/三烷基铝两种稀土系催化体系、采用本体聚合工艺聚合异戊二烯,证实了稀土系催化体系聚合异戊二烯橡胶的高顺式结构。之后长春应化所对稀土系催化体系的聚合机理及聚合工艺和聚合动力学进行了大量探索,归纳在《稀土催化合成橡胶文集》中。继中国之后,美国菲利浦公司采用一种新型稀土系催化剂聚合异戊二烯,在聚合过程中表现出“拟活性高分子”机理,产物中顺式-1,4-结构质量分数为0.98,且相对分子质量在 $10^4 \sim 10^7$ 之间可以调控。法国米其林公司通过一定方法配制了磷酸钹/三异丁基铝/一氯二乙基铝的稀土系催化体系,用于异戊二烯的聚合可以得到高顺式-1,4-结构(质量分数为0.98)、相对分子质量分布指数低于2.5的产物,缺点是工艺复杂,催化体系各组分多相悬浮液,且必须保持

低温配制催化体系^[27]。目前,只有我国和俄罗斯进行了稀土系聚异戊二烯橡胶的工业化生产,且只有俄罗斯进行了大规模生产。

2.5 新型催化体系聚异戊二烯橡胶

近年来,各国对聚异戊二烯橡胶催化体系不断研究,除对原有几类体系进行改良外,还研发出新型的、具有钳形结构的催化剂。新型催化剂具有特殊几何对称结构,共同特点是都具有超高定向性,产品的顺式-1,4-结构质量分数均最高可达0.99。

L. X. Zhang等^[28]合成了一种有双(膦苯基)配体的 $[(PNPph)Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x]$ 型稀土金属配合物,其中 $\{(PNPph)=[2-(Ph_2P)C_6H_4]_2N;$
 $Ln=Sc, x=0; Ln=Y, x=1; Ln=Lu, x=1\}$,称为PNP型稀土金属配合物,用其与 $[PhMe_2NH][B(C_6F_5)_4]$ 在 C_6D_5Cl 溶剂中进行异戊二烯聚合,聚异戊二烯橡胶的相对分子质量分布指数很小,在1.05~1.13之间,且顺式-1,4-结构质量分数可以大于0.99,80℃下进行聚合时产物微观结构和性能没有变化,此体系具有良好的热稳定活性中心。W. Gao等^[29]合成了一种 $[2,6-(2,6-C_6H_3R_2NCH)_2-C_6H_3]LnCl_2(THF)_2$ 的芳基二亚胺NCP型二氯化物的稀土金属化合物,它可以与烷基铝或 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 一起形成一种新型的齐格勒-纳塔催化体系,呈现均相状态,用这种新型催化体系在25℃下进行异戊二烯聚合,证实了体系的高热稳定性,聚异戊二烯橡胶链节顺式-1,4-结构质量分数也达0.988。

这类新型钳形催化体系对异戊二烯具有高的定向能力,但是缺点也很明显,制备的聚异戊二烯橡胶相对分子质量相对较低,且催化效率低。该类聚异戊二烯橡胶催化体系目前还没有工业化报道,但是为一大研究热点。

3 聚异戊二烯橡胶的性能及其在轮胎中的应用

迄今为止,聚异戊二烯橡胶得到应用的结构有高顺式-1,4-结构、高反式-1,4-结构和3,4-结构。聚异戊二烯各同分异构体具有不同的性质,在生活中应用场所不同。

3.1 高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶

NR的规整度和相对分子质量最高,因此结晶

性能最好,拉伸时会产生大量的结晶,为此在加工过程中为降低NR相对分子质量要先进行塑炼。人工合成高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶因为规整度比NR低,拉伸时结晶少,不需要进行塑炼。不同催化体系高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶的结构如表1所示。

表1 不同催化体系聚异戊二烯橡胶的结构

项 目	NR	聚异戊二烯橡胶		
		钛系	锂系	稀土系
各结构质量分数				
反式-1,4-结构	0.98	0.96~ 0.98	0.91~ 0.92	0.94~ 0.995
1,2-结构	0	0	0	0
3,4-结构	0.02	0.02~ 0.04	0.08~ 0.09	0.005~ 0.06
数均相对分子 质量 $\times 10^{-4}$	100~ 1 000	70~ 130	122	130~ 250
重均相对分子 质量 $\times 10^{-4}$		19~40	62	26~100
相对分子质量分布	>3.0	2.4~4.0	2.0	2.2~5.6
凝胶质量分数	0.15~0.3	0.04~0.3	0~0.01	0~0.03

对比表1中NR和聚异戊二烯橡胶结构数据,整理出人工合成高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶的优点如下。

(1) 混炼简单,无塑炼工序。人工合成聚异戊二烯橡胶合成工艺条件可控,可制得具有合适门尼粘度的生胶,省去了塑炼步骤,节省了时间。

(2) 流动性能优异。由于聚异戊二烯橡胶相对分子质量较小,与NR相比具有良好的流动性,在轮胎配件的压延和挤出过程中加工性能良好。

(3) 纯度高,质量均一,且膨胀和收缩小。NR因为产地和气候季节、胶园管理的区别具有不同品质,此外,NR中除了需要的顺式-1,4-聚异戊二烯链节外还具有非橡胶成分和杂质。人工合成聚异戊二烯橡胶保持配方和工艺的统一就能生产出结构和性能稳定的生胶,具有凝胶含量和相对分子质量较小,膨胀和收缩小的特点。

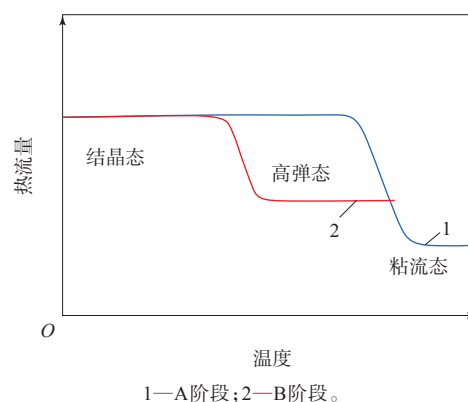
(4) 纯胶颜色浅,拉伸性能低。NR通常为茶褐色,不适用于浅色配方及医用橡胶,聚异戊二烯橡胶接近无色透明。生胶强度与相对分子质量、结晶能力、相对分子质量分布及极性基团有关,聚异戊二烯橡胶的拉伸强度和格林强度均比NR差,会导致硫化装模困难,对成型技术要求高,因此聚

异戊二烯橡胶用于轮胎制造时需进行改性。

综合以上特点,高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶目前在国内主要用于全钢载重子午线轮胎生产。

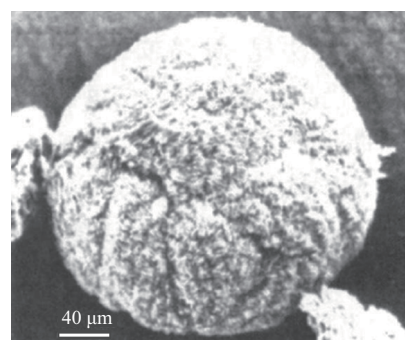
3.2 高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶

杜仲橡胶用于胎面胶具有滚动阻力和生热低的特点,满足高性能轮胎的要求。高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶分子链具有高反式有序性,差示扫描量热(DSC)曲线见图2,A阶段室温下呈现晶态无弹性,主要有 α 和 β 两种晶型(见图3);B阶段在

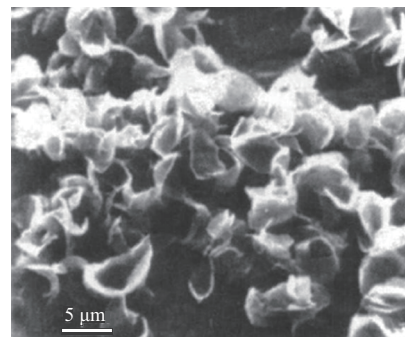


1—A阶段;2—B阶段。

图2 杜仲橡胶的DSC曲线



(a) α -球晶



(b) β -折叠链片晶

图3 高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶晶型的SEM照片

60 ℃时结晶软化,冷后又恢复原状;当交联度达到临界值后,室温下结晶受阻,表现出柔软弹性体特征。

具有双键、反式有序性和分子链柔顺性是高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶的3个特征,使其具有以下特性。

(1)高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶分子链存在双键,可以进行硫黄硫化交联。在交联密度比较低时,呈现热塑性,软化点为60 ℃,可用于医用夹板、矫形康复器材等;其低硬度硫化交联时为热致性弹性体,具有恢复性,可用作记忆材料;当其处于一定交联密度时,分子链受到限制不能结晶,可作为轮胎用胶,具有动态生热和滚动阻力低、耐疲劳、磨耗小的特点。

(2)高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶的物理性能与其结晶性能密切相关,结晶度提高,撕裂强度和拉伸强度有所提高。硫化胶中影响结晶度的主要因素为硫黄用量,其次为炭黑用量。当硫黄用量小时,炭黑的影响小于硫黄的作用,硫黄用量增大,结晶度增大;当硫黄用量大时,炭黑的作用大于硫黄,通过阻隔分子链间作用力和作为物理交联点,使结晶度降低。已证实高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶硫化胶中硫黄最佳用量为5份,此时高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶为弹性体^[30]。在高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶中填充油会降低其100%定伸应力、弹性、耐磨性能和拉伸伸长率。

(3)高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶硫化胶在变形过程中因为其分子链有序性,链段运动引起的内耗小于无规线团的网络内耗,所以具有优异的动态力学性能^[31],这是制造高速节能轮胎的必备性能。高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶和NR并用于全钢子午线轮胎,前者用量为20份时可以提高胶料耐磨性能,降低滚动阻力,符合环保型轮胎要求和经济效益。顺丁橡胶(BR)是弹性最好的通用橡胶,具有耐磨性能和耐低温性能良好、生热和滚动阻力低等优点,但其耐湿滑性能不好,撕裂强度和抗张强度低,将其与高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶并用可以改善这些性能^[32]。文献[33-35]也对高反式-1,4-聚异戊二烯橡胶在轮胎中的应用进行了报道。

3.3 3,4-聚异戊二烯橡胶

3,4-聚异戊二烯橡胶具有弹性小、耐油性能和耐水性能好的优点,其在透气和透水性方面接近丁基橡胶,是一种高性能环保轮胎的理想胶料。目前由于催化体系不完善,生产成本低,只处于实验室研究阶段。J. Wolper^[36]曾将3,4-聚异戊二烯橡胶用作轮胎胎面胶,轮胎的抗湿滑性能提高,并具有良好的耐磨性能和低滚动阻力,结果见表2。

表2 3,4-聚异戊二烯胎面胶性能

项 目	样品1	样品2	样品3	样品4
NR用量/份	75	70	85	60
BR用量/份	15	15	15	15
3,4-聚异戊二烯橡胶用量/份	10	15	0	25
抗湿滑性能指数 ¹⁾	1.07	1.07	1.00	1.12
滚动阻力因数 ¹⁾	0.98	0.96	1.00	0.92
动态疲劳温升/℃	137	139	136	149
阿克隆磨耗量/cm ³	0.105	0.109	0.097	0.130

注:1)速度为50 km·h⁻¹。

4 聚异戊二烯橡胶的国内外生产现状

4.1 国外生产现状

1954年,美国Goodrich公司合成了高顺式钛系聚异戊二烯橡胶,紧接着1960年美国壳牌公司第1次建立了锂系聚异戊二烯橡胶的工业化生产装置,3年后,美国固特异轮胎和橡胶公司实现了铝-钛催化体系聚异戊二烯橡胶的工业化生产。此后荷兰、意大利、俄罗斯、日本等国也相继进行了工业化生产,见表3。

表3 国外聚异戊二烯橡胶生产厂家及产品特性

生产厂家	顺式-1,4-结构质量分数	年产能/万t	催化体系
俄罗斯Nizhnekamskneftekhim公司	>0.96	20	钛系
俄罗斯Togliattikauchuk公司	>0.96	13	钛系
俄罗斯Kauchuk Sterlitamak公司	>0.96	10	钛系、钽系
美国固特异轮胎和橡胶公司	0.98	9	钛系
日本瑞翁公司	0.98	4	钛系
日本合成橡胶公司	0.98	3.6	钛系
荷兰Kraton聚合物公司	0.92	2.5	锂系

4.2 国内生产现状

为了缓解国内NR供需紧张的状况,我国自

1960年起开始进行催化聚合异戊二烯研究^[37],我国稀土资源丰富,在稀土系催化聚异戊二烯橡胶方面很快取得重大突破,并且建立了中试装置,进行了几十吨级别以上的试生产,之后中国石化北京燕山分公司开发了前化工部批准的生产技术,建立了工业化生产装置,年产量可达万吨以上。

起初由于炼油技术的限制,我国异戊二烯单

体的生产满足不了需求,聚异戊二烯橡胶的生产受到严重影响。至2005年,随着我国异戊二烯分离技术的提升以及C5分离装置的相继投产,异戊二烯单体实现了工业化规模生产,使得聚异戊二烯橡胶工业化迎来了春天。国内开始涌现大量的聚异戊二烯橡胶生产厂家,以稀土系催化体系为主,归纳于表4。

表4 国内聚异戊二烯橡胶生产厂家及生产能力

生产厂家	主要牌号	年产能/万t	催化体系	技术来源及投产时间
广东茂名鲁华有限责任公司	LHIR60,70,80,90	15	稀土	自主研发,2014年
青岛伊科思合成橡胶新材料公司	LR70,60	30	稀土	自主研发,2010年
辽宁盘锦振奥化工公司		50	稀土	2012年
淄博鲁华泓锦新材料股份有限公司	LHIR60,70,80,90	50	稀土	自主研发,2012年
青岛第派新材料有限公司	反式	30	钛系	2012年
中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司	IR70,80	30	稀土	中国石化北京化工研究院燕山分院,2013年
山东神驰石化有限公司	92	30	稀土	长春应化所

5 展望

目前,我国NR的需求自给率仅为23%,为减轻对外进口依赖程度,发展聚异戊二烯橡胶是必然趋势。2010年以后,虽然我国的聚异戊二烯橡胶生产能力不断提高,但是稀土聚异戊二烯橡胶价格较贵,又加NR价格降低,导致国内稀土聚异戊二烯橡胶生产厂家停产,产量减少。

要解决国内聚异戊二烯橡胶的生产状况,除了改变稀土聚合工艺,还应该致力于解决国内钛系聚异戊二烯橡胶的凝胶含量高、顺式含量和相对分子质量较低以及相对分子质量分布指数宽等问题,形成成熟的、可用于工业化的自主研发钛系聚异戊二烯橡胶技术。

参考文献:

- [1] Holmes Waiter L. Polymer Recovery Processes[P]. USA: USP 3031424, 1962-04-24.
- [2] 王曙光,宗成中,王春英. 顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶的研究进展[J]. 中国橡胶,2007,23(5):37-40.
- [3] Nordsiek M K H. Special Rubbers Based on 1, 2-and 3, 4-Polydienes[J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 1982, 35(12): 1032-1038.
- [4] Natta G, Porri L, Carbonaro A. Polymerization of Conjugated Diolefins by Homogeneous Aluminum Alkyl-titanium Alkoxide Catalyst Systems. II. 1, 2-Polybutadiene and 3, 4-Polyisoprene[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1964, 77(1): 126-138.
- [5] 徐召来,姚薇,黄宝琛. 改性五氯化钼催化剂合成3,4-聚异戊二烯

- [J]. 弹性体,2010,20(2):1-5.
- [6] Noguchi H, Kamkava S. New Catalyst System for the Polymerization of Conjugated Dienes[J]. J. Poly. Sci. Poly. Lett., 1964, 2(6): 593-596.
- [7] Swift H E, Bozik J E, Wu C Y. Special Catalysis with Iron Coordination Complexes[J]. Catal, 1970, 17(3): 331-340.
- [8] Sun Q, Wang F S. Synthesis of Crystalline 3,4-Polyisoprene with Fe-Based Catalyst System (in Chinese) [J]. Acta. Polym. Sin., 1988, 1(2): 145-148.
- [9] Hsu W L, Halasa A F. Preparation and Characterization of Crystalline 3, 4-Polyisoprene[J]. Rubber Chem. Technol., 1994, 67(5): 865-870.
- [10] 胡雁鸣,董为民,姜连升,等. 改性甲基铝氧烷活化的铁系催化剂聚合异戊二烯[J]. 高分子科学与工程,2005,21(3):106-109.
- [11] Ji X Z, Pang S F, Sun T, et al. Polymerization of Conjugated Dienes with Mixed Catalyst of Rare-earth and other Transition Metals. III. Study on Two Type Active Centers and Their Polymerization Mechanism (in Chinese) [J]. Chin. J. Catal., 1989, 10:409-415.
- [12] Charles. Process for Isoprene Polymerization and Polyisoprene Compositions[P]. USA:USP 3454546A, 1969-07-08.
- [13] William J. Triarylphosphine Alkylthium and 1, 3-Dihalobenzene Polymerization Initiator for Conjugated Diene Polymerization[P]. USA:USP 3699055, 1970-03-06.
- [14] Ayano Satosh, Yabe Seizo. Catalysts for Manufacture of 3, 4-Polyisoprene[P]. JP, JPN:7638356, 1976-06-04.
- [15] Hellermann W. Preparation of Polyisoprene Having High Content of 1,2-and 3,4-Structural Units by Anionic Polymerization[P]. USA: USP 4894425, 1990-01-16.
- [16] Hsu W L, Halasa A F. Alkyl Tetrahydrofuryl Ethers as Anionic Polymerization[P]. USA:USP 5336739, 1994-07-23.
- [17] 杨性坤,程珏,严自力,等. 二氧六环调节聚异戊二烯微观结构的

- 研究[J]. 石油化工, 2000, 29 (11): 845-848.
- [18] Adams H E, Steams R S, Smith W A, et al. Cis-1, 4 Polyisoprene Prepared with Alkyl Aluminum and Titanium Tetraachloride[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1958, 31 (4): 838-846.
- [19] Saltman W M, Lin T H. Catalytic Species in Some Alkyl Aluminum Titanium Iodide Catalysts for Cis-1, 4-polybutadiene[J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1964, 3 (3): 199-203.
- [20] 成都工学院四系. 铝钛催化体系合成顺式-1, 4聚异戊二烯[J]. 合成橡胶工业, 1978, 1 (2): 12-25.
- [21] Castner, Kenneth, Floyd. Synthesis of Cis-1, 4-polyisoprene Rubber[P]. USA: USP 5919876, 1999-07-06.
- [22] 王超, 吕鹏飞, 刘慧玲, 等. 钛系顺-1, 4-聚异戊二烯橡胶的合成及性能研究[A]. 2011年高分子学术报告会. 大连: 2011.
- [23] 黄宝琛, 贺继东, 徐玲, 等. 负载型钛系催化剂合成高反式-1, 4-聚异戊二烯的研究[J]. 青岛化工学院学报, 1990, 1 (4): 1-8.
- [24] 王鹏, 邵华锋, 姚薇, 等. 用钛酸丁酯复合钛催化体系引发异戊二烯聚合[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32 (4): 284-289.
- [25] 胡婧, 柏林, 刘庆华, 等. 负载钛-三乙基铝体系催化异戊二烯聚合[J]. 弹性体, 2010, 20 (1): 30-33.
- [26] 王佛松, 杨彩云, 郑玉莲, 等. 异戊二烯在稀土催化作用下的本体聚合[P]. 中国: CN 85102250B, 1987-03-17.
- [27] 崔小明. 聚异戊二烯橡胶生产及技术进展及国内外市场分析(上)[J]. 上海化工, 2010, 35 (3): 35-37.
- [28] Zhang L X, Suzuki T, Luo Y, et al. Cationic Alkyl Rare-earth Metal Complexes Bearing an Ancillary Bis (Phosphinophenyl) Amido Ligand: A Catalytic System for Living Cis-1, 4-polymerization and Copolymerization of Isoprene and Butadiene[J]. Angew. Chem. Int. Edit., 2007, 46 (11): 1909-1913.
- [29] Gao W, Cui D M. Highly Cis-1, 4 Selective Polymerization of Dienes with Homogeneous Ziegler-Natta Catalysts Based on NCN-Pincer Rare Earth Metal Dichloride Precursors[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130 (14): 4984-4991.
- [30] 刘奇, 杨凤, 方庆红. 杜仲橡胶与合成反式1, 4-聚异戊二烯非等温结晶性能对比[J]. 橡胶工业, 2017, 64 (4): 207-212.
- [31] 严瑞芳, 薛兆弘. 高弹性杜仲橡胶及其硫化弹性机理[J]. 弹性体, 1991, 1 (3): 12-15.
- [32] 杜爱华, 黄宝琛, 吴明生, 等. TPI/BR/NR胎侧胶的混料回归设计[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25 (3): 158-160.
- [33] 宋景社, 王名东, 黄宝琛, 等. 含反式-1, 4-聚异戊二烯的轮胎胶料的加工和使用性能[J]. 轮胎工业, 1999, 19 (1): 8-12.
- [34] 黄宝琛, 王名东, 姚薇, 等. 反式-1, 4-聚异戊二烯橡胶与绿色节能轮胎[A]. 轮胎橡胶新材料技术开发和推广应用研讨会会议资料[C]. 无锡: 2001: 24-34.
- [35] 俞华英, 刘蓉, 吴春齐. 反式聚异戊二烯橡胶对航空轮胎胎面胶性能的影响[J]. 现代橡胶技术, 2015, 41 (1): 31-34.
- [36] Wolper J. 3, 4-Polyisoprene-Containing Rubber Blend Mixtures for Tire Treads[P]. USA: USP 5104941, 1992-05-14.
- [37] 吴结义, 李晓晓, 吴明生. 天然橡胶/反式1, 4-聚异戊二烯并用比对轨道隔震垫阻尼层胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2016, 63 (7): 417-420.

收稿日期: 2017-11-15

Study Progress of Polyisoprene Rubber for High Performance Tires

NIU Zhongfu, XIN Xin, LANG Xiurui, ZONG Chengzhong, JIANG Bo