

反式1,4-聚异戊二烯弹性体的应用研究进展

付文^{1,2}, 刘安华¹, 李建雄¹, 王丽²

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州 510640; 2. 广东石油化工学院化工与环境工程学院, 广东茂名 525000)

摘要:介绍反式1,4-聚异戊二烯(TPI)的性能特点、来源以及TPI弹性体的应用研究现状。TPI的性能特点主要是滚动阻力小、生热低、耐磨和耐疲劳等性能好。其来源主要包括天然提取和人工合成。TPI主要以与天然橡胶、氯丁橡胶和丁苯橡胶等并用应用于绿色轮胎中,能有效改善胎面胶的综合性能。

关键词:反式1,4-聚异戊二烯;来源;并用;应用

中图分类号:TQ333.3;TQ332.2;TQ336.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2013)07-0440-07

反式1,4-聚异戊二烯(trans-1,4-polyisoprene,简称TPI),又称杜仲胶、古塔波胶或巴拉塔胶。TPI与天然橡胶(NR)具有完全相同的化学组成,但其分子链为反式构型,等同周期短,常温下为具有高硬度和高拉伸强度的结晶型聚合物,常被作为塑料使用。

1984年,严瑞芳^[1]提出了“反式-聚异戊二烯硫化橡胶制法”,基本理论是通过适当交联以抑制TPI结晶,使其变成弹性体材料。这种弹性体最大的特点是滚动阻力小、生热低、耐磨和耐疲劳性能好,适用于制备高性能节能、环保、长寿命轮胎和高速火车、汽车减震制品。这一研究成果大大拓宽了TPI的功能和应用领域。

本文对TPI的天然提取、人工合成方法和应用研究进展进行概述。

1 TPI来源

1.1 天然提取

目前已知可提取TPI的植物有3种:东南亚的山榄科植物(提取古塔波胶)、巴西的山榄科植物(提取巴拉塔胶)和我国特有的杜仲树(提取杜仲胶)。J. Tangpakdee等^[2]分析了杜仲胶、古塔

波胶与巴拉塔胶的化学结构和在植物体内的生成机理,研究发现三者生物合成机理基本相同,分子结构也完全相同,差别是杜仲胶以酯基(—OR)封端,而古塔波胶和巴拉塔胶以羟基(—OH)封端。

杜仲胶是一种天然高分子化合物,存在于杜仲树的皮、叶、果实和种子等的含胶细胞中。由于含胶细胞中胶含量较低,不能像NR一样直接收集,因此杜仲胶的提取工艺比较特殊,其提取工艺主要分为三大步骤,包括细胞壁的破除、橡胶的浸提、橡胶与溶剂的分离和回收。

1.1.1 细胞壁的破除

含胶细胞的细胞壁主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。要有效提取杜仲胶,必须先破碎外层细胞壁。目前细胞壁的破除方法主要有3种。

(1)机械法。主要依靠高速搅拌将细胞壁打碎,游离出杜仲胶,此法适于连续大规模生产,但强力打碎、冲洗会造成胶丝严重流失、产率低且胶中杂质较多。

(2)化学法。主要依靠酸、碱对植物组织产生水解破坏作用,使组织结构疏松,便于胶体从含胶细胞中浸出。张学俊等^[3]研究表明,以碱液水解时,可采用质量分数为0.05的氢氧化钠溶液,提高碱液的浓度对浸提效果影响不大。以酸液水解时,可采用质量分数控制在0.15~0.20范围内的硫酸液,浓度过高会导致杜仲胶降解。此法主要依赖酸碱水解,消耗的酸碱量太大,成本高,环境

基金项目:广东省自然科学基金资助项目(S2011040001765);广东高校石油化工污染控制与清洁生产工程技术开发中心资助项目(203517)

作者简介:付文(1983—),男,湖北天门人,华南理工大学在读博士研究生,主要从事橡胶并用改性的研究。

污染严重,不符合国家环保要求,目前已基本废弃。

(3)生物法。该法主要利用微生物发酵,有效破坏含胶细胞壁中的纤维素、半纤维素和木质素等,增大溶剂与目标提取物的接触面积,可更加方便快速提取杜仲胶。可用于微生物发酵法的细菌包括假单胞菌属、杆菌属中的芽孢杆菌、枯草杆菌和地衣球菌等^[4];真菌包括霉菌、酵母菌和担子菌等^[5];放线菌包括诺卡氏菌属、节杆菌、链霉菌属、高温放线菌属和小单胞菌属等^[6]。这些微生物主要通过分泌纤维素酶、半纤维素酶和木质素酶来分解细胞壁。

1.1.2 浸提工艺

浸提工艺主要是利用有机溶剂对杜仲胶的高溶解性,通过长时间反复浸提将胶从含胶细胞中提取出来。杜仲胶含有双键,有一定极性,常用的溶剂包括苯、甲苯和氯仿等低极性溶剂。试验发现,氯仿的溶解度最大,但溶解在氯仿中的杜仲胶很难被析出,如果采用蒸馏法除去溶剂,得到的胶块致密,很难脱色精制^[3]。杜仲胶在热(60~90℃)石油醚中也具有较大的溶解度。

溶剂法的不足之处在于长时间抽提胶料,但抽提率也不高。主要是由于低极性溶剂与极性细胞壁之间的亲和性差,因此可以适当加入少量高极性溶剂以提高溶剂对细胞壁的穿透性,从而提高胶料的溶出率。但目前可用的有机溶剂一般易燃、毒性较大。

1.1.3 回收工艺

回收主要有 3 种方法。一是早期应用的离心分离法,此法设备投资大,且会造成胶丝的大量流失,产率低,目前已基本不用。二是沉淀法,此法主要利用杜仲胶只溶解于低极性溶剂中而不溶于高极性溶剂的特点来实现杜仲胶的提取与纯化。具体做法是在浸取液中加入乙醇、丙酮等极性溶剂改变溶液的溶解度参数,使杜仲胶从溶液中沉淀下来。三是冷冻法,此法主要是利用杜仲胶在热(60~90℃)石油醚中具有较大的溶解度,而在冷石油醚中几乎不溶解的特点来实现杜仲胶与溶剂的分离。

1.2 人工合成

TPI 的人工合成最早见于 1960 年的专利报

道^[7]。20 世纪 60—70 年代,加拿大宝兰山公司、英国邓禄普公司和日本 Kuraray 公司先后实现了工业化生产 TPI,均为几百吨的小规模装置。这些公司均采用了钒系或钒/钛混合催化体系,在芳烃或脂肪(环)烃溶剂中进行溶液聚合合成 TPI,工艺路线类似于溶液聚合的顺丁橡胶(BR)或异戊橡胶装置。由于催化效率低,工艺复杂,体系粘度极高,聚合操作浓度低,能耗、物耗很高,规模小,因此生产成本难以降低,产品国际市场价格一直较高,难以获得推广应用。我国吉林化学工业公司研究院于 20 世纪 80 年代曾引进加拿大宝兰山公司技术开展过此项研究,目前已停产。

从 20 世纪 90 年代至今,青岛科技大学黄宝琛课题组在国家相关基金支持下,经过十余年研究开发出了一种新型 TPI 的合成技术,已取得中国、美国、俄罗斯发明专利。该技术采用二氯化镁负载钛催化本体沉淀法聚合,工艺流程简单,投资小,效率高,能耗和物耗少,基本上无三废排放,环境污染小,合成成本低。青岛科技大学以该技术入股,与有关方面合作成立了青岛科大方泰材料工程有限公司(简称科大方泰),2006 年年底,该公司年产 500 t 的 TPI 工业试验装置成功投产。另外该公司计划在未来 5 年内投资 10 亿元,在青岛建设年产量为 10 万 t 的 TPI 工业装置,其中一期年产量为 3 万 t 的 TPI 工业装置于 2012 年下半年建成投产,随后的二期将续建年产能达 5 万~6 万 t 的装置,三期计划续建年产能达 10 万 t 装置,最终建成世界最大的 TPI 研发和生产基地。

日本 Kuraray 公司与科大方泰合成 TPI 的主要技术指标比较如表 1 所示。

表 1 两种工业合成 TPI 主要技术指标比较

项 目	生产厂家	
	日本 Kuraray	科大方泰
催化体系	钒或钒/钛混合	二氯化镁负载钛
催化活性	1.7 kg TPI/1 g 钒	50 kg TPI/1 g 钛
聚合方式	溶液聚合	本体沉淀聚合
反式 1,4-结构质量分数	大于 0.99	大于 0.98
年产能/t	400	500
形态	细小颗粒状	粉末状
价格/(万元·t ⁻¹)	20	6~10
目前主要应用领域	医用材料	医用材料和弹性体

2 TPI作弹性体应用现状

2.1 绿色轮胎

TPI与NR、丁苯橡胶(SBR)和BR等轮胎通用橡胶有很好的共混、共硫化特性。当TPI与其他橡胶的并用比为20/80~40/60时,不仅能保持或提高原橡胶的各项物理性能,而且对动态性能,特别是滚动阻力、生热性能、耐疲劳和耐磨性能等改善效果明显,顺应了国际上以反式橡胶为主发展长寿命、安全、节能“绿色轮胎”的趋势。

2.1.1 NR/TPI并用

NR具有较好的加工性能和物理性能,其硫化胶强度大,与钢丝帘线的粘合力高,适合作为载重子午线轮胎各部件的生产用胶。目前在大、中型载重轮胎胎面胶中,主要采用NR以满足耐磨、耐刺扎和低生热性能要求。将NR与TPI并用,可以在保持NR优良性能的同时,提高其耐疲劳性能和降低生热。

王付胜^[8]研究了TPI用量对TPI/NR并用胶物理性能和动态性能的影响。结果表明,当TPI/NR并用比为20/80时,并用胶具有优异的物理性能和动态性能,滞后损失减小,滚动阻力降低,动态生热得到改善,但混炼胶较硬,后续加工困难。齐立杰等^[9]针对该问题,进行了配方优化。研究表明,当TPI与NR并用比为15/85时,加入0.5份硫载体DTDM、3份C₉₀石油树脂、4份白炭黑,在保持并用胶压缩生热性能、疲劳性能和撕裂强度的基础上,可以提高混炼胶的粘合强度,同时降低混炼胶的硬度,基本不影响并用胶的硫化特性,且能保持较好的物理性能。

付丙秀等^[10]探讨了NR/TPI并用胶适宜的硫化体系。结果表明:采用1份促进剂NOBS和2~3份硫黄的普通硫化体系时,NR/TPI并用胶的混炼加工性能、硫化特性均可达到预期水平;拉伸强度、撕裂强度、回弹性、耐磨性能等均保持较高的水平,硬度和定伸应力大大提高,拉断伸长率有所降低,耐屈挠龟裂性能及压缩生热性能得到改善。

王韵然等^[11]研究了炭黑品种对NR/TPI并用胶性能的影响。结果表明:随着炭黑粒径的增大,NR/TPI并用胶焦烧时间延长,交联程度下降;填充炭黑N330的NR/TPI并用胶具有较好

的综合物理性能;随着炭黑粒径的增大,NR/TPI并用胶的损耗模量逐渐降低;随炭黑比表面积的增加,当温度低于0℃时,并用胶损耗因子减小;当温度高于0℃时,损耗因子增大。

齐立杰等^[12]研究了增塑体系对NR/TPI并用胶物理性能和动态性能的影响。结果表明,NR/TPI并用比为85/15,在并用胶中加入2~4份芳烃油,与NR相比,并用胶的耐磨性能提高15%~20%,屈挠性能提高近1倍,混炼胶具有适中的硬度、粘合强度,利于胶料后续半成品的加工,是一种较为理想的全钢子午线轮胎胎面胶。

2.1.2 氯丁橡胶(CR)/TPI并用

CR由于具有生胶强度高和耐酸碱性、耐天候性、耐水性好等特点,应用十分普遍。但CR加工性能不佳,表现为粘辊。加入TPI可很好地改善CR的加工性能,大大降低混炼时的能耗,并明显改善其动态疲劳性能。

王庆富等^[13]研究了TPI用量对CR性能的影响。结果表明,TPI/CR并用比为20/80时,并用胶的焦烧时间和正硫化时间缩短,加工性能改善,物理性能达到较好水平,且一定程度上改善了CR的耐低温性能。

王付胜等^[14]研究了不同TPI门尼粘度对CR/TPI并用胶性能的影响。研究表明,随着TPI门尼粘度的增大,CR/TPI并用胶硬度、定伸应力、拉伸强度和压缩永久变形均增大,拉断伸长率减小,撕裂强度变化不大,而耐屈挠性能在TPI门尼粘度为46时达到最大值。

刘玉鹏等^[15]研究了不同促进剂对CR/TPI并用胶性能的影响。研究表明:与促进剂DM和NA-22相比,添加促进剂TMTD的并用胶具有较好的加工性能和耐屈挠疲劳性能;针对CR与TPI相容性不佳的问题,适当添加氯化反式1,4-聚异戊二烯(CTPI)后不仅能有效改善CR和TPI的相容性,还能改善CR/TPI共混体系的耐屈挠疲劳性能,但CTPI用量较大时,硫化胶的动态生热也较高^[16]。

张志磊等^[17]研究了嵌段共聚物苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)用量对TPI/CR并用胶性能的影响。结果表明,适量加入SIS可以有效改善共混体系的相容性,缩短并用胶的正硫化时间,提高

并用胶的拉伸强度、撕裂强度和电绝缘性能。

刘玉鹏等^[18]研究了白炭黑对 CR/TPI 并用胶的影响。结果表明,白炭黑能缩短 CR/TPI 并用胶的焦烧时间,同时降低并用胶的硫化速度。加入白炭黑对并用胶的物理性能有显著的补强作用,但略微降低了其耐老化性能。在白炭黑补强 CR/TPI 并用胶中加入少量硅烷偶联剂 Si69 后可以改善并用胶的硫化特性和物理性能,但过大的偶联剂用量对并用胶性能无明显提高。当偶联剂 Si69 与白炭黑用量比为 1/12 时,并用胶的综合性能最好。

2.1.3 SBR/TPI 并用

SBR 广泛用于轿车轮胎胎面胶,但 SBR 生热大的缺点限制了其在高速低滚动阻力轮胎中的应用。SBR 与 TPI 并用可在一定程度上可解决此问题。

孟凡良等^[19]研究了硫化体系类型、硫黄用量和促进剂 NOBS 用量对 SBR/TPI 并用胶性能的影响。结果表明:当采用普通硫黄硫化体系,硫黄用量为 2.5 份、促进剂 NOBS 用量为 1.2 份时,SBR/TPI 并用胶可以获得良好的综合性能;当硫黄用量较小时,并用胶的热老化性能较好;适当增大促进剂 NOBS 用量,可改善并用胶的动态生热性能。

孟凡良等^[20]还研究了炭黑对 TPI 及 SBR/TPI 并用胶性能的影响。结果表明:填充炭黑后,TPI 胶料的结晶度和物理性能下降;采用粒径较小的炭黑补强 SBR/TPI 并用硫化胶的物理性能较好,但动态性能较差;采用粒径较大的炭黑补强并用胶的动态性能较好,但物理性能较差;采用炭黑 N330 补强并用胶的综合性能较好,可用作高速低滚动阻力轮胎胎面胶。

孟凡良等^[21]还研究了白炭黑和硅烷偶联剂对 SBR/TPI 并用胶性能的影响。结果表明:在 SBR/TPI 并用胶中加入白炭黑可以保持或提高其物理性能,降低生热;当白炭黑/炭黑并用比为 32/18 时,并用硫化胶的综合性能较好;在 SBR/TPI 并用胶中加入硅烷偶联剂可以提高其定伸应力和拉伸强度等,减小磨耗量和降低生热,但硅烷偶联剂用量超过 6 份时,并用胶的撕裂强度和抗湿滑性能降低。

刘付永等^[22]研究了充油 TPI/SBR 并用硫化胶的性能。结果表明,与 TPI/SBR 并用体系相比,充油 TPI/SBR 并用胶的物理性能、滚动阻力和动态生热变化不大,耐屈挠龟裂性能提高。

刘付永等^[23]还研究了混炼工艺对 TPI/SBR 并用胶性能的影响。结果表明:混炼工艺对 TPI/SBR 并用胶硫化特性和物理性能总体影响不大;采用先制备炭黑/TPI 母炼胶、再与 SBR 及其他配合剂混炼的工艺,并用胶的动态疲劳性能较好,滚动阻力较低。

2.1.4 TPI 与其他胶种并用

宋红梅等^[24]研究了 TPI/IR 并用胶的性能,并与 NR 硫化胶性能进行对比。结果表明,当 TPI 用量为 15~25 份,硫黄用量为 1.7 份时,并用胶可以获得良好的综合性能。与 NR 硫化胶相比,除定伸应力和撕裂强度外,TPI/IR 并用胶的其他性能均达到或优于 NR 硫化胶。

张文禹等^[25]研究了 TPI/高乙烯基顺丁橡胶(HVBR)并用胶的性能。结果表明,当 TPI/HVBR 并用比为 40/60 时,0℃下的损耗因子($\tan\delta$)值(表征抗湿滑性能)增大了近 7 倍,60℃下的 $\tan\delta$ 值(表征滚动阻力)和 80℃下的 $\tan\delta$ 值(表征动态生热)均减小。

王韵然等^[26]研究了 NR/BR/TPI 并用胶的性能。结果表明,与 NR/BR 并用胶相比,NR/BR/TPI 并用胶的正硫化时间缩短,耐屈挠性能改善,动态生热降低,硫化胶与金属的粘合性能显著提高。

黄宝琛等^[27]研究了 NR/TPI/HVBR 并用胶的性能。结果表明,与 NR/SBR1500(并用比为 60/40)传统配方硫化胶相比,NR/TPI/HVBR(并用比为 60/20/20)胎面胶配方硫化胶的滚动阻力降低了 22.8%,动态生热减小了 30.2%,抗湿滑性能基本保持不变。

张文禹等^[28]对 TPI/HVBR/SBR 并用胶的综合物理性能和动态力学性能进行了研究。结果表明,TPI/HVBR/SBR 并用比为 10/20/70 时,并用胶具有较低的滚动阻力和动态生热、优异的耐屈挠疲劳性和耐磨性能,与 TPI/SBR(并用比为 30/70)相比,0℃下的 $\tan\delta$ 值增大 76.3%。当 SBR 用量为 70~50 份、TPI 用量为 15~25 份和

HVBR 用量为 15~35 份范围内,并用胶具有良好的综合性能,滚动阻力和抗湿滑性获得平衡,同时具有优异的耐磨性能和耐屈挠疲劳性能,是高性能胎面胶的较理想配合。

2.2 其他应用

2.2.1 橡胶助剂造粒

橡胶加工助剂造粒是橡胶助剂的发展趋势。由于大多数的橡胶助剂如氧化锌、促进剂、硫黄等都呈粉末状,在操作过程中容易产生粉尘飞扬,不仅造成环境污染,同时也很难保证橡胶制品的质量。复合造粒是以聚合物为载体将粉状助剂与之捏合、挤出、切粒。用作载体的聚合物要求成粒后在常温下具有一定强度,不易破碎,而在混炼时又具有良好的流动性,极易分散,且对胶料性能无不良影响。

TPI 在室温下结晶为固体,炼胶温度下软化弹性体,可以作为聚合物载体,对各种橡胶的粉状助剂进行预分散造粒。此外,TPI 具有特殊性能,还可以同时起到改善加工性能和成品使用性能的效果,是一种比较理想的母粒原材料。另外,TPI 还可以参与到硫化过程中,不会析出影响制品性能。随着 TPI 研究的深入,特别是新品种如低相对分子质量 TPI 的工业化生产,其在助剂造粒方面也会占据一定市场。

杜爱华等^[29]以低相对分子质量反式 1,4-聚异戊二烯蜡(LMTPIW)为载体,分别对促进剂 NA-22 和氧化锌进行造粒,研究助剂造粒对 CR 胶料性能的影响。结果表明,促进剂 NA-22 和氧化锌造粒均可增大 CR 胶料的门尼粘度,缩短胶料的正硫化时间。其中促进剂 NA-22 造粒对硫化胶的物理性能影响不大,而氧化锌造粒可显著提高硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度。另外,在氧化锌造粒过程中加入表面活性剂,可提高胶料的混炼速度,改善胶料的表面光洁度。对于加入硬脂酸或亚磷酸酯的硫化胶,能大幅提高撕裂强度。

刘方彦等^[30]以 LMTPIW 为载体对硫黄、氧化锌和促进剂 CZ 进行造粒。结果表明,助剂造粒后 NR/SBR 胶料的门尼粘度增大,正硫化时间和物理性能变化不大。在助剂造粒过程中加入表面活性剂,可提高 BR/SBR 胶料的混炼速度,改

善加工性能,对硫化胶的物理性能影响不大。

2.2.2 氯化或环氧化 TPI

氯化或环氧化是一种很好的改性不饱和橡胶的方法。改性后的聚二烯烃类橡胶既保持了原来的性能,又因为分子链中引入新的基团而赋予材料许多新的优良性能。例如,环氧化天然橡胶分子链中引入环氧基团后,具有优异的气密性和耐油性能、良好的粘合性能以及与其他聚合物较好的相容性。氯化改性后橡胶具有优良的粘附性、耐化学腐蚀性能、耐磨性能、快干性、防透水性和难燃性等。

刘争男^[31]采用两段升温、鼓泡法通入氯气,获得了氯质量分数在 0.65 以内的 CTPI。研究表明:氯原子在 CTPI 分子链上的无定形区链段部分中分布较多,在结晶区链段部分中分布较少,整个分子链在微观上氯化不均匀;随着氯含量的增大,CTPI 分子链的刚性、极性增大,热稳定性变好,结晶性变差。与 TPI 相比,CTPI 生胶的硬度和密度增大,门尼粘度下降,脆性提高,弹性下降,加工性能和耐紫外线老化性能变差。

丛海林等^[32]研究了水相悬浮法合成环氧化反式 1,4-聚异戊二烯(ETPI)的结构与性能。结果表明:ETPI 粉粒的结晶区和无定形区均能发生环氧化反应,但因二者反应性不同,导致环氧基团在同一分子链无定形区链段部分数目较多,而在结晶区链段部分数目较少,形成类嵌段结构,在微观上整个分子链的环氧化不均匀;随着环氧度的增大,ETPI 分子链的刚性、极性增大,结晶性变差,生胶在非极性溶剂中的溶解性变差,在甲苯中的特性粘度降低,熔点降低,邵尔 A 型硬度先降低后升高,密度、凝胶质量分数增大,门尼粘度升高,加工性能变差。

胡婧等^[33]以过氧乙酸为环氧化剂,研究了 TPI 在氯仿溶液中的环氧化改性。通过调节过氧乙酸与 TPI 中双键的摩尔比来控制环氧度,获得具有不同环氧度的 ETPI(最高可达 80%)。研究发现,当 ETPI 的环氧度超过 38% 后,其结晶完全被破坏,玻璃化温度随着环氧度的增大而升高,二者呈线性关系。

肖鹏等^[34]研究发现,利用预处理剂处理 TPI 后进行环氧化反应,可显著提高 ETPI 的

环氧度,且当预处理剂/水质比为70/130时最为适宜。

丛海林等^[35]研究了不同环氧度ETPI的硫化特性及硫化胶性能,并对其在轮胎胶料中的应用进行了探讨。结果表明,ETPI可用传统的硫磺/促进剂体系进行硫化。在3类常用促进剂(促进剂M,CZ和TMTD)中,当采用促进剂CZ时,胶料的硫化曲线最为理想。随着环氧度的增大,与未硫化TPI相比,硫化胶的弹性变差,耐磨性能、耐油性能、与帘线的粘合性能和抗湿滑性能均大幅提高,生热和滚动损失也增大。环氧度为17%~25%的ETPI综合性能最好,与SBR并用于胎面胶中可显著提高其抗湿滑性能和耐油性能,与NR并用于帘布层胶中能显著提高其与钢丝或锦纶帘线的粘合性。

3 结语

汽车工业和高速公路的迅速发展对轮胎提出了越来越高的要求。发展高性能轮胎,即同时具有低滚动阻力、高路面抓着力和优良耐磨性能三大行驶性能的轮胎,是国家科技进步的重大课题。轮胎高性能化一方面是结构子午化,另一方面则是大力发展高性能胶料。TPI具有耐疲劳性能和耐裂口产生及扩展性能优异以及压缩生热低等特点,是发展高性能子午线轮胎的理想材料。此外,TPI还可用于橡胶减震材料等领域。随着TPI成本的下降、市场的打开和应用研究的深入,TPI应用前景将会十分广阔。

参考文献:

- [1] Yan R F. A Process for the Preparation of Vulcanised Rubber from trans-Polyisoprene Crude Rubbers [P]. German: DE 3227757,1984-10-04.
- [2] Tangpakdee J, Tanaka Y, Shiba K, et al. Structure and Biosynthesis of trans-Polyisoprene from *Eucommia Ulmoides* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 75-80.
- [3] 张学俊, 周礼红, 张国发, 等. 杜仲叶和皮中杜仲胶提取的研究[J]. *贵州工业大学学报(自然科学版)*, 2001, 30(6): 11-14.
- [4] 邓桂兰, 彭超英, 卢峰. 利用微生物和酶降解粗纤维的研究[J]. *四川食品与发酵*, 2004(4): 15-20.
- [5] Eriksson K E L, Blanchette R A, Ander P. Microbial and Enzymatic Degradation of Wood and Wood Component [M]. Berlin: Springer, 1990.

- [6] 吴斌, 胡肆珍. 产纤维素酶放线菌的研究进展[J]. *中国酿造*, 2008(1): 5-8.
- [7] Lawton J, Leigh R C. Improvements in and Relating to Electrical Filters [P]. England: GB 834544, 1960-05-11.
- [8] 王付胜. 反式-1,4-聚异戊二烯在动态橡胶制品中的应用性研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2005.
- [9] 齐立杰, 赵志超, 黄宝琛. TPI/NR并用胶在全钢子午线轮胎胎肩垫胶中的应用[J]. *弹性体*, 2009, 19(4): 48-51.
- [10] 付秀秀, 庄涛, 周丽玲. NR/TPI并用胶硫化体系的研究[J]. *橡胶科技市场*, 2009, 7(15): 10-14.
- [11] 王韵然, 王进, 刘莉, 等. 炭黑填充NR/TPI并用胶的性能[J]. *橡胶工业*, 2010, 57(10): 594-597.
- [12] 齐立杰, 赵志超, 黄宝琛. 增塑体系对NR/TPI并用胶性能的影响[J]. *特种橡胶制品*, 2009, 30(6): 6-9.
- [13] 王庆富, 宗成中. TPI改性氯丁橡胶的性能研究[J]. *世界橡胶工业*, 2009, 36(9): 13-16.
- [14] 王付胜, 李旭东, 黄宝琛, 等. 反式-1,4-聚异戊二烯改性氯丁橡胶的研究[J]. *特种橡胶制品*, 2006, 27(3): 1-4.
- [15] 刘玉鹏, 姚薇, 黄宝琛, 等. 促进剂对氯丁胶/反式-1,4-聚异戊二烯并用胶性能的影响[J]. *世界橡胶工业*, 2007, 34(11): 9-12.
- [16] 刘玉鹏, 杜爱华, 黄宝琛, 等. 氯化反式-1,4-聚异戊二烯在CR/TPI并用胶中的应用[J]. *橡胶工业*, 2008, 55(4): 222-225.
- [17] 张志磊, 宗成中. SIS增容改性TPI/CR并用胶的性能研究[J]. *世界橡胶工业*, 2010, 37(10): 1-4.
- [18] 刘玉鹏, 杜爱华, 刘付永, 等. 白炭黑对CR/TPI并用胶性能的影响[J]. *河南化工*, 2006, 23(10): 15-17.
- [19] 孟凡良, 黄宝琛, 姚薇, 等. SBR/TPI并用胶硫化体系的研究[J]. *橡胶工业*, 2004, 51(6): 335-338.
- [20] 孟凡良, 黄宝琛, 姚薇, 等. 炭黑对TPI及其并用胶性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2004, 51(5): 267-270.
- [21] 孟凡良, 黄宝琛, 姚薇, 等. 白炭黑在SBR/TPI并用胶中的应用[J]. *橡胶工业*, 2004, 51(7): 407-410.
- [22] 刘付永, 杜爱华, 赵志超, 等. 充油对反式-1,4-聚异戊二烯及其与丁苯橡胶并用胶性能的影响[J]. *合成橡胶工业*, 2009, 32(2): 135-138.
- [23] 刘付永, 杜爱华, 赵志超, 等. 混炼工艺对炭黑补强TPI/SBR并用胶性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2008, 55(8): 472-475.
- [24] 宋红梅, 杜爱华, 赵志超, 等. TPI/IR并用胶的性能[J]. *弹性体*, 2009, 19(3): 15-18.
- [25] 张文禹, 黄宝琛, 杜爱华, 等. TPI/HVBR共混物的性能[J]. *橡胶工业*, 2001, 48(12): 709-712.
- [26] 王韵然, 王进, 刘光桦, 等. NR/BR/TPI并用胶的性能研究[J]. *橡胶工业*, 2010, 57(2): 86-89.
- [27] 黄宝琛, 张文禹, 杜爱华, 等. TPI/HVBR共混物用于胎面胶的研究[J]. *橡胶工业*, 2002, 49(3): 133-137.
- [28] 张文禹, 黄宝琛, 杜爱华, 等. TPI/HVBR/SBR共混物的性能[J]. *橡胶工业*, 2002, 49(2): 69-72.

- [29] 杜爱华,陈红,李垂祥,等.低相对分子质量反式1,4-聚异戊二烯蜡在CR助剂造粒中的应用[J].橡胶工业,2007,54(6):348-349.
- [30] 刘方彦,杜爱华,黄宝琛,等.低相对分子质量反式1,4-聚异戊二烯蜡在橡胶助剂造粒中的应用[J].橡胶工业,2005,52(6):347-349.
- [31] 刘争男.反式-1,4-聚异戊二烯的氯化改性[D].青岛:青岛科技大学,2006.
- [32] 丛海林,黄宝琛,姚薇,等.环氧化反式-1,4-聚异戊二烯的结

构与性能[J].合成橡胶工业,2003,26(1):17-20.

- [33] 胡婧,肖鹏,邵华锋,等.用溶液法环氧化改性反式-1,4-聚异戊二烯及产物表征[J].合成橡胶工业,2011,34(1):55-58.
- [34] 肖鹏,邵华晓,邵华锋,等.预处理法合成环氧化反式-1,4-聚异戊二烯及其结构与性能[J].合成橡胶工业,2011,4(5):368-372.
- [35] 丛海林,黄宝琛,姚薇,等.环氧化反式-1,4-聚异戊二烯的硫化及硫化胶性能[J].合成橡胶工业,2002,25(5):293-299.

收稿日期:2013-01-22

国内单套产能最大丁基橡胶装置试产

中图分类号:TQ333.6 文献标志码:D

2013年5月14日,盘锦和运集团宣布,该集团6万t·a⁻¹丁基橡胶(IIR)项目历时2年建设后投入试生产。该项目应用具有完全自主知识产权的工业化生产技术,将民用廉价液化气转化为高附加值的IIR。业内专家认为,此举意味着石油液化气路线生产IIR的自主技术成形,对降低国内IIR进口依存度,平抑市场价格将起到积极作用。

据了解,盘锦和运集团为了打破该领域国外垄断,放弃了跟踪、模仿的发展思路,投入巨资实施“全面开放、跨越发展”的策略,充分利用国际、国内科技资源、科技人才和科技市场发展战略结合产业化实践,用最短时间在技术和生产上实现了与国际接轨。该集团以东北丰富的石油液化气为资源,通过国际一流、国内唯一的异构转化、脱氢转化技术获取了大量宝贵的异丁烯资源,并形成了国内最大的100万t·a⁻¹甲基叔丁基醚生产规模,为IIR项目提供了原料保障。

2009年,该集团通过引进、消化、吸收、创造,相继研发了4项具有自主知识产权的专有技术,并获得了1项国家发明专利,形成了自主知识产权的IIR生产工艺技术。2010年10月,国内单套装置产能最大的6万t·a⁻¹IIR装置破土动工。2013年5月,该项目开始试生产。目前,该集团正在组织有关技术专家进一步调试优化装置工艺技术结构,全面提升技术工艺水平。

据悉,IIR具有良好的气密性,广泛应用于汽车轮胎、硫化胶囊、医用瓶塞以及环保产业,是典型的技术、人才、资本“三密集”产品,其生产技术一直被美国、德国、俄罗斯和意大利等少数国家所控制。目前全球IIR产能主要集中在欧洲和北美

地区,我国IIR主要依赖进口。随着国内轮胎工业迅猛发展,我国对IIR的需求与日俱增,但超过60%的IIR原材料依赖进口。

该项目是国家“十二五”重点发展和支持项目,也是辽宁省政府振兴东北老工业基地百项重点工程之一、辽宁石化行业及精细化工走向高科技化、精细化和高端产业化的标志项目。

(摘自《中国化工报》,2013-05-15)

低温一步法炼胶技术获资金支持

中图分类号:TQ330.6+3 文献标志码:D

日前,由特拓(青岛)轮胎技术有限公司与山东八一轮胎制造有限公司共同申报的“低温一步法炼胶技术开发与应用”项目获得山东省自主创新专项资金支持,成为山东省科技厅重点扶持项目,项目扶持资金高达1000万元。

低温一步法炼胶技术是炼胶工艺方面的重大突破。该技术的实施使产品生产成本进一步降低,炼胶效率和产能明显提高,终炼胶的质量和稳定性也大幅提升,从而使轮胎的耐磨性能、耐久性能和使用寿命显著提高。

传统的多步混炼依靠密炼机进行多次母炼和终炼等所有混炼过程,而低温一步法炼胶技术是在密炼机里只进行胶料的剪切升温 and 塑化混合,把物料的均化和补充混炼放在后续的开炼机上进行,并在开炼机上加硫黄完成终炼,实现了从原材料投入到产出终炼胶的连续并一步完成,是一种高度自动化胶料混炼技术。低温一步法工艺由于减少了炼胶段数、采用了变频技术,因此节能效果明显,且利用开炼机的长时间混炼也提升了胶料的均匀性和加工性能,为后工序品质和效率的提升创造了条件。