

国内外钕系聚丁二烯橡胶生产技术

张洪林, 于晓霞
(中国石化齐鲁分公司橡胶厂, 山东 淄博 255438)

摘要: 介绍了钕系聚丁二烯橡胶的生产状况和生产技术特点, 从催化体系、聚合工艺和改性技术三方面综述了钕系聚丁二烯橡胶的技术研发热点, 提出了我国钕系聚丁二烯橡胶的发展建议。
关键词: 钕系催化剂; 聚丁二烯橡胶; 生产技术; 改性

钕系聚丁二烯橡胶(BR)是以稀土钕化合物为主催化剂制得的具有高顺式-1, 4-结构含量的聚丁二烯, 又称钕系顺丁橡胶。它具有高度的立构规整性, 在拉伸作用下表现出类似天然橡胶的诱导结晶性能, 因而具有较高的生胶强度。钕系BR自粘性好, 加工性能优异, 在耐磨耗、抗疲劳、耐老化以及生热和滚动阻力等方面优于传统的镍系、钛系、钴系BR, 符合高性能轮胎在高速、安全、节能、环保等方面的需要, 是当今发展最快的BR品种。

1 国内外钕系 BR 生产状况

根据国际合成橡胶生产者协会(IISRP)统计, 2006 年世界钕系BR生产装置总生产能力约为38万t, 见表1。

德国朗盛公司既是全球最大的钕系BR生产

商, 又是该产品生产技术的代表。其生产技术特点为: (1) 催化剂为均相, 不同于以往的非均相; (2) 门尼粘度易于调整, 产品牌号较多, 有4个门尼粘度的Buna CB 22, 23, 24, 25基础胶和1个充油37.5份的充油胶Buna29; (3) 产品的微观结构可调, 除生产用于轮胎等橡胶制品的品种, 还生产胶液粘度低、凝胶含量很少的高顺式BR如Buna22PS和24PS, 用于耐冲击性聚苯乙烯(HIPS)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)改性; (4) 在聚合反应过程中, 采用了低温进料、绝热聚合技术, 能耗大大降低; (5) 引发剂在聚合过程中形成的大分子具有准活性特征, 生产过程的可控性较强, 能制得嵌段共聚物和进行改性; (6) 钕元素不易变价, 钕系催化剂属非氧化型催化剂, 对成品胶无影响, 其用量与丁二烯的用量比为0.0001。

表 1 国内外钕系 BR 生产情况

生产商	牌 号	年能力/万 t	备 注
德国朗盛公司	Buna22, 23, 24, 25, 29	10	利用钛系 BR 装置
美国朗盛公司	Buna22, 23, 24, 25, 29	5	德国技术
意大利欧洲聚合物公司	Europrene NeocisBR40, 60, OE	8	利用钛系异戊橡胶装置
俄罗斯Sibur 公司	CKД 26, CKДИ	10	
韩国锦湖化学公司		5	
美国费尔斯通聚合物公司	910081, 910069		未工业化生产
南非Sentrachem 公司	Europrene NeocisBR40, 60, OE		意大利技术, 未工业化生产
中国台湾奇美公司	KIBPOI PR-40		未工业化生产, 100 m ³ 多功能装置
中国石油锦州石油化工公司	BR9100-41, 47, 53		未工业化生产, 利用镍系 BR 装置
日本JSR 公司	HCBN-2, 4, 5, 11, 12		未工业化生产, 利用镍系 BR 装置
法国米其林公司			未工业化生产, 窄相对分子质量分布稀土胶
合计		38	

2 国内外钕系 BR 技术研究

钕系 BR 生产技术是目前世界合成橡胶界的研究热点,近年来钕系 BR 的研发热点主要集中在催化体系、聚合工艺和改性技术三个方面。

2.1 催化体系的研究

2.1.1 国外情况

1. 朗盛公司

1987 年,德国拜耳公司(现朗盛公司)利用钕系 BR 装置生产钕系 BR,1988 年在世界上首先实现了钕系 BR 的工业化生产,目前产品有 7 个牌号。在开发过程中,该公司深入研究了 $\text{Nd}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_3/\text{AlEt}_3/\text{AlH}(\text{i-Bu})_2$ 催化体系在正己烷中催化丁二烯的聚合规律,发现只有含 10 个碳原子的叔丁基羧酸钕盐能较好地溶于非极性脂肪烃中,并具有很高的聚合活性;催化剂采用单独加入方式较预陈化方式活性高,相对分子质量分布主要通过卤素与稀土元素的比值加以控制。资料显示,朗盛公司钕系 BR 橡胶的生产技术要点是以正己烷为溶剂,在 $\text{Nd}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_3/\text{AlEt}_3/\text{AlH}(\text{i-Bu})_2$ 催化体系作用下,采用绝热连续或间歇聚合方式,控制聚合反应温度在 $40\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内。聚合反应 $4\sim 5\text{ h}$ 后,加入终止剂,在聚合物凝聚前加入稳定剂,聚合物经过蒸发、沉淀、凝聚、分离等工序后,于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 真空下干燥即形成产品。朗盛公司可以生产门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100\text{ }^\circ\text{C}]$ 为 $30\sim 90$ 、长链支化度为 $3\%\sim 20\%$ 、顺式-1,4-结构含量为 $88\%\sim 99\%$ 的稀土钕系 BR。与采用传统立构 BR 相比,用该公司钕系 BR 制造的轮胎质量高一级,因此通过调节钕系 BR 的微观结构及宏观结构,可以很好地满足现代轮胎生产对橡胶的性能要求。

2. 欧洲聚合物公司

1989 年意大利欧洲聚合物公司(Polimeri Europa Co., 原 Enichem 公司)利用钕系异戊橡胶装置实现了钕系 BR 的工业化生产,其产品有 3 个牌号,包括两个基础胶 Neocis BR40, BR60 和 1 个充油胶 Neocis BROE。

Wilson 等在评价钕盐/二异丁基氢化铝/氯代叔丁烷催化体系时指出,影响催化剂均相态、活性及聚合物性能的主要因素是催化剂各组分的加入顺序、立构模型和卤化物种类。Garbassi F 等

在 $\text{Nd}(\text{OMe})_3$ 悬浮液中加入 AlMe_3 溶液,制得 $\text{Nd}(\text{OMe})_3-(\text{AlMe}_3)_4$ 络合物,然后以其为催化剂在甲苯中使丁二烯聚合,聚合物平均相对分子质量为 91.4 万,顺式-1,4-结构含量为 96.8% ,反式-1,4-结构含量为 2.7% ,1,2-乙烯基含量为 0.5% 。

Ansell P J 等以丁二烯作为催化体系第四组分,所得聚合物的相对分子质量分布窄,顺式-1,4-结构含量高;按支链型 C_{10} 烷基钕盐/二异丁基氢化铝/四氯化锡/丁二烯摩尔比为 $1/3/15/35$ 配制的催化剂老化液在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下能保持 6 天活性。Viola 等采用支链烷烃羧酸钕催化体系,制备出了丁二烯转化率高于 99% 、支化指数为 $0.9\sim 0.96$ 、门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100\text{ }^\circ\text{C}]$ 为 $39\sim 46$ 的顺式-1,4-聚丁二烯橡胶。调整高顺式 BR 的支化度,能更好地平衡橡胶的粘度与弹性,使橡胶的加工性能得到进一步的改善。

3. 米其林公司

法国米其林公司申报的专利主要涉及所用的催化体系、催化体系的制备以及双烯烃的聚合技术。所用催化体系为一种共轭的二烯单体如 1,3-丁二烯;有机磷酸的一种或多种稀土金属盐(如三[双(2-乙基己基)磷酸]钕);通式为 AlR_3 或 HAlR_2 的烷基铝烷基化试剂(如三烷基铝、氢化二异丁基铝);由卤化烷基铝组成的卤素给予体(如氯化二乙基铝)。所述盐悬浮在至少一种脂肪族或脂环族的情性且饱和的烃溶剂中,其中烷基化试剂与稀土金属盐的摩尔比为 $1\sim 5$ 。

4. 韩国锦湖化学公司

近几年,锦湖化学公司对钕系 BR 的研究也非常活跃,申报了一系列相关专利,内容涉及新型钕系催化剂的合成和橡胶的制备工艺等多个方面。

2.1.2 国内情况

长期以来,我国对钕系 BR 的研究一直非常活跃,相关的专利文献也很多,专利集中掌握在中科院长春应用化学研究所、中国石油锦州石化分公司、中国石油化工股份有限公司及几家高校手中,主要有:(1)CN 99121287,涉及芳烃改进的双烯烃聚合稀土催化剂及制备方法;(2)CN 99123072,涉及可用于双烯烃聚合和共聚合的稀土催化剂;(3)CN 01128284,涉及一种稀土催化体系及丁二烯聚合工艺;(4)CN 01128289,涉及

稀土催化体系及其催化丁二烯顺式聚合工艺; (5)CN 02125349, 涉及一种稀土催化原位聚合纳米橡胶催化剂; (6)CN 03809547, 涉及可用于通过聚合来制备聚丁二烯的催化体系、所述催化体系的制备方法和通过此催化体系制备聚丁二烯的方法; (7)CN 03127180, 涉及稀土 BR 相对分子质量分布的调节方法; (8)CN 03127681, 涉及稀土 BR 相对分子质量分布的调节工艺, 所提供的催化体系和聚合工艺能够在同一套生产装置上生产相对分子质量分布不同的稀土 BR, 相对分子质量分布指数 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 的范围为 1.8 ~ 10.0; (9)CN 200510058831, 涉及一种稀土催化剂及一种共轭二烯烃的聚合方法; (10)CN 200610016706, 涉及用于双烯烃聚合的稀土催化剂及制备方法; (11)CN 200610016949, 涉及双烯烃聚合或共聚合的稀土催化剂的制备方法, 该催化剂适用于双烯烃聚合或共聚合, 聚合也可在无溶剂情况下进行。

2.2 聚合工艺的研究

2.2.1 本体聚合工艺

本体聚合工艺的主要优点是消除了溶液聚合系统所用大量溶剂的精制、回收过程, 简化了工艺, 降低了成本, 同时又有利于环保和节能, 因此吸引了众多研究工作者的关注。

欧洲聚合物公司采用分批加入烷基铝的本体聚合法, 较好地控制了产物门尼粘度, 以避免其过大波动。此法既适合溶液聚合法, 又可用于本体聚合工艺, 反应催化剂与溶液法相同, 由三氧化二钨、环烷酸、氢化二异丁基铝和叔丁基氯组成。为解决反应器中钨系 BR 门尼粘度不稳的问题, 还可采用添加固体粉末的本体聚合法, 所加粉末分为有机物和无机物两类, 有机物为聚乙烯、聚苯乙烯或炭黑等; 无机物为氧化锌、二氧化钛、硅酸盐或滑石粉等, 它们的加入有利于改善催化剂与单体之间的接触, 从而提高催化剂的效率, 更好地控制产物相对分子质量。粉末的加入量一般为产物量的 1% ~ 10%, 加入方式不限。

中国石油锦州石油化工公司在钨系 BR 本体聚合方面也取得了较好的成果, 中试已经通过了技术鉴定。其产物分子链结构规整, 顺式-1,4-结构含量大于 97%, 平均相对分子质量高, 相对分

子质量分布宽, 生胶强度明显高于镍系 BR, 采用的加工工艺条件与镍系 BR 不同, 但轮胎里程试验结果与镍系 BR 相当。

目前本体聚合法虽较溶液法有能耗低等优点, 但挤出机式反应器的工业放大和制造以及移热控温等工程问题难以解决。因此, 近几年来鲜有报导, 短期内钨系 BR 本体聚合技术难以达到工业化水平。

2.2.2 气相聚合工艺

气相聚合工艺与溶液聚合工艺相比, 可以省去聚合物的凝聚和溶剂回收系统, 降低了投资和操作费用, 同时也减轻了环境污染。据估计, 气相聚合工艺投资较溶液聚合工艺低 22%, 年生产成本降低 9%。

1994 年拜耳公司与柏林工业大学合作率先开展了丁二烯气相聚合的研究, 现已达到中试规模, 其后美国的联合碳化公司、日本 Ube 公司等也都加入到了这一领域。中国石化燕山石化公司与浙江大学合作, 也在这一领域开展了一系列的研究。目前, 国内外相关研究的重点都放在催化体系和聚合反应器上。

传统的均相钨系 BR 催化体系直接应用于气相聚合时, 聚合活性及产品收率均极低。因此, 丁二烯气相聚合技术的关键是开拓高活性的固体催化剂, 拜耳、JSR 公司、UCC 公司等集中研究了负载型稀土催化剂体系, 包括: (1)稀土羧酸盐/烷基铝(铝氧烷)/Lewis 酸三组分负载型催化体系; (2)氢调节相对分子质量和加入橡胶补强剂的三组分催化剂; (3)改性 π -烯丙基钨催化体系。

气相聚合用反应器主要有流化床、桨叶搅拌式和转动式三类。有关专利中实际采用的反应器多为立升级或毫升级的实验室设备, 并无工业化意义。综合分析, 只有流化床反应器和搅拌式反应器具有工业开发前景。

开发丁二烯气相聚合技术的难度较大, 至今国内外仍处于探索阶段。纵观国内外有关科研发展状况, 在催化剂方面首先应该解决高活性与稳定性的问题; 在聚合工艺方面须解决稳态运转和有效调控聚合物质量的问题。将气相聚合工艺应用到工业化生产的目标尚需时日。

2.3 改性技术的发展

2.3.1 偶联改性

Iwakazu 等曾将有机锡氯化物用于钕系 BR 链末端化学改性,使其偶联,耐磨性能显著提高,其它性能如 300%定伸应力为 15.8 MPa,拉伸强度为 22.1 MPa,拉断伸长率为 410%。能发生改性反应的末端键有可能是 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 提供的,因此,它是准活性钕系催化剂体系不可缺少的铝剂组分,否则得不到改性的分子链。

日本 JSR 公司研究了用二苯基甲烷二异氰酸酯、氯代三氮杂苯和苯基酰氯等有机多官能团化合物对钕系 BR 进行改性。硫化胶性能测试结果表明,用有机多官能团化合物改性的效果优于有机锡类化合物,不仅能使 BR 的耐磨性能显著提高,而且其定伸应力和拉伸强度均有所改善。

2.3.2 用 N-取代胺基类有机物改性

有机锡类化合物和某些极性化合物可有效地改善低顺式 BR 的蠕变性和回弹性,而对钕系 BR 仅能提高其耐磨性,对回弹性几乎无影响。日本瑞翁公司发现用 N-取代胺基类化合物改性钕系 BR,链末端改性率不低于 50%,可有效地改善 BR 的强度、回弹性、耐磨性、耐疲劳性以及低温性能,尤以抗撕裂性能和冲击回弹性的改善最为显著,成为制造轮胎的理想胶料。

2.3.3 用有机酯类化合物改性

为改善钕系 BR 与其它高分子材料以及填料的共混性和加工性,日本旭化成公司在研究和制备具有支化结构的钕系 BR 过程中,发现仅有羧酸酯和碳酸酯类化合物改性能有效地制得偶联度高、相对分子质量大的钕系 BR。经上述酯类化合物改性的钕系 BR 具有良好的橡胶特性,不仅加工性能好,可与天然橡胶或其它合成橡胶并用制造汽车轮胎,而且由于胶液粘度低,还可作为 HIPS 以及 ABS 等的增韧剂。

2.3.4 环化改性

钕系 BR 可在 Lewis 酸作用下,按照阳离子机理进行分子内环化反应,所得的“环化橡胶”可作为光敏固化的新材料,在光刻胶、光保护膜、胶粘剂等方面得到广泛应用。用钕系催化剂进行丁二烯的顺式聚合时,体系中应含有大量的烷基铝,烷基铝和活泼卤代烃是进行聚双烯烃环化以及单

体环聚反应的阳离子试剂。长春应化所王朝阳等采用二元氯化稀土催化剂三氯化钕/ AlEt_3 进行丁二烯的顺式聚合,在聚合过程中引入烯丙基氯,进行分子内环化反应以及单体的环聚反应。实验结果表明,烯丙基氯与体系中铝的摩尔比是控制反应的关键因素,不仅能控制产物形态,还能控制产物的特性粘数,同时对转化率和凝胶含量也有极大影响。环化温度一般以 50℃为宜,所得产物环化度大于 90%。

3 我国钕系 BR 的现状和发展建议

20 世纪 60 年代,我国最早利用钕系稀土催化剂进行丁二烯聚合研究,70 年代进行钕系 BR 生产技术开发。80 年代德国拜耳公司和意大利 Enichem 公司先后放弃了钕系超高顺式 BR 的开发,转而开发钕系 BR,分别于 1988 年和 1989 年实现工业化生产,目前产能分别为 13 万 t 和 8 万 t,牌号分别为 7 个和 3 个。

从 1971 年起,中国石油锦州石油化工公司与长春应化所联合进行了钕系 BR 的工业化开发,实现了千吨级连续化试生产。1998 年,中国石油锦州石油化工公司采用 $\text{Nd-AlR}_3\text{-AlR}_2\text{X}$ 及 $\text{NdB}_3\text{-AlR}_3\text{-AlR}_2\text{X}$ 催化体系,在其万吨级镍系 BR 生产装置上成功地实现了钕系 BR 的批量生产,生产出 BR9100-41, BR9100-47 和 BR9100-53 等 3 种不同门尼粘度的钕系 BR。2000 年、2001 年、2004 年又在万吨级装置上,对钕系 BR 的生产技术进行了较大规模、系统的工业化试验,完成了催化剂合成和钕系 BR 生产工艺技术开发,生产出不同门尼粘度的钕系 BR。2006 年中国石油独山子石化分公司与长春应化所合作对其年产 3 万 t 镍系 BR 装置进行了相应的改造,准备视市场情况转产钕系 BR。虽然我国钕系 BR 生产技术具有均相钕系催化剂体系的自主知识产权,产品的顺式-1,4-结构含量在 97%以上,初步形成了自主产品牌号系列,但是生产技术还不太成熟,产品质量不够稳定。

进入 21 世纪以来,中国石化齐鲁分公司张洪林等进行了钕系新型三元催化剂丁二烯-异戊二烯聚合的研究,提出了催化剂的组成与配比,找到了共聚合的条件,他们还研究了丁异戊共聚橡胶

的流变性能,提出了在 BR 装置上生产钕系丁异戊共聚橡胶的可行性;孙艳玲等完成了用钕系催化剂生产丁异戊共聚橡胶的扩试研究,进行了 50 L 四釜连续中试,中国石化齐鲁分公司最近又与北京化工大学合作进行该研究。中国石化北京燕山石化分公司与北京化工大学开展了钕系 BR 的研究,中国石油吉化公司完成了钕系异戊橡胶的中试技术开发。

目前国内对于钕系 BR 及丁异戊共聚橡胶的研究形成了中国石油天然气股份有限公司与长春应化所合作、中国石油化工有限公司与北京化工大学合作的局面,这样不利于共同开发钕系新建技术。中国石油锦州石油化工公司和中国石油独山子石化公司在镍系 BR 装置上进行了改造,准备生产钕系 BR,但未形成规模性生产,中国石化北京燕山、高桥、齐鲁分公司也在考虑新建钕系 BR 装置。

针对我国钕系 BR 的发展提出以下建议。

1. 中国石油锦州石油化工公司和中国石油独山子石化公司应尽快完善在镍系 BR 装置上生产钕系 BR 的技术,形成镍系 BR、钕系 BR 多功能生产装置。

2. 中国石油天然气股份有限公司、中国石油化工有限公司、长春应化所和北京化工大学等应联合开发具有中国特色的钕系催化技术,建成钕系 BR、钕系异戊橡胶、钕系丁异戊共聚橡胶多功能生产装置。

3. 中国石化北京燕山、高桥、齐鲁分公司一方面应积极开发新技术,考虑采用国内技术新建钕系 BR 生产装置,另一方面应进一步研究国外技术的先进性和可靠性,采用引进钕系 BR 生产技术建新装置。

4. 加强钕系 BR 的应用开发,与下游轮胎生产商组成战略联盟。中国石油天然气股份有限公司和长春应化所对钕系 BR 进行了大量的测试和轮胎里程试验,但试验数据不完整且缺乏规律性,需要对钕系 BR 的应用进行更深入的了解。出于保密的需要,有些轮胎企业不提供试验数据或仅提供评价数据,不足以指导研发单位进行产品改进及帮助橡胶生产企业进行调整和优化。钕系 BR 开发和生产企业只有与轮胎公司组成战略联盟,才能形成双赢的局面。

参考文献:略

世纪恩卡公司轮胎帘线产量大幅缩减

印度世纪恩卡公司近日宣布,将继续缩减其尼龙轮胎帘线的产量。该公司最先于 2008 年 12 月中旬宣布这一举措。由于轮胎公司的需求减少,世纪恩卡公司已把尼龙轮胎帘线产量削减了 35%~40%。公司方面称,全球经济衰退使得该公司的库存大量增加。

艾迪

固特异实施大规模裁员

固特异轮胎公司近日宣布,该公司将在全球范围内裁减 5 000 名员工,通过关闭厂房或降低产能的方式缓解全球金融危机所带来的压力及影响。为了渡过这段困难时期,固特异计划在 2009 年削减 7 亿~8 亿美元的运营成本,其中包括裁减 5 000 名雇员所节省下来的工资以及现有员工降

低的薪酬等,目的是确保公司能成功挺过“寒冬期”。

罗永浩

锦湖公司推迟实施美国轮胎厂建设项目

锦湖轮胎(美国)有限公司日前宣布,暂停建设其在美国的第一家轮胎厂,预计推迟期为 1 年。

锦湖公司称,全球经济不景气是推迟建设这个位于加利福尼亚州梅肯市轮胎厂的直接原因。公司决定暂缓行动,并重新评估如何最好地利用这家工厂。

陈维芳 郑先群

▲东洋轮胎橡胶公司近日宣布,该公司计划裁减日本地区轮胎厂 1 600 人,以应对市场产品需求的下降。公司于 2009 年 2 月末首先裁减 800 人,然后根据 4 月左右的销售情况再确定是否裁掉另外 800 人。

罗永浩