

我国聚异戊二烯橡胶生产技术进展

崔小明

(中国石化北京北化院燕山分院,北京 102500)

摘要:从催化剂、合成工艺、新产品、生产装置以及分析检测技术等方面概述我国聚异戊二烯橡胶生产技术的研究进展,并提出发展建议。今后应不断完善现有生产技术,尤其是催化技术,重点是开发催化效率高、使用周期长、生产成本低的新型催化剂,以进一步提高橡胶品质。此外,还应该加快新型装置设备的应用,改进生产工艺,提高装置运行稳定性,降低成本,加快新产品开发和应用力度,拓展其应用范围。

关键词:聚异戊二烯橡胶;催化剂;合成工艺;装置;技术进展

中图分类号:TQ333.3

文献标志码:B

文章编号:2095-5448(2019)11-0605-06

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.11.0605



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

聚异戊二烯橡胶是由异戊二烯单体在催化剂作用下,通过本体聚合或者溶液聚合制得的一种合成橡胶。因其微观分子结构与天然橡胶接近,故又俗称合成天然橡胶。根据异戊二烯单元结构的不同,聚异戊二烯橡胶可分为顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶(简称异戊橡胶)、反式-1,4-聚异戊二烯橡胶(又称人工合成杜仲橡胶、古塔波胶或巴拉塔胶)、顺式-3,4-聚异戊二烯橡胶和1,2-聚异戊二烯橡胶4种异构体,其中仅有顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶和反式-1,4-聚异戊二烯橡胶已经实现工业化。在顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶中,按顺式-1,4-结构含量可以分为高顺式和中顺式聚异戊二烯橡胶;按引发体系可以分为锂系、钛系和稀土系聚异戊二烯橡胶等^[1-3]。

高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶主要是替代天然橡胶用于生产客车轮胎、半钢轿车子午线轮胎与轻型载重子午线轮胎等,此外也可用于生产输送带、胶管、胶带、海绵、胶粘剂、胶鞋、电线电缆、运动器械以及医用材料等。

反式-1,4-聚异戊二烯橡胶主要用于生产轮胎、高速列车和汽车用减震制品,也可用于制造医用材料、形状记忆材料以及鞋用材料等^[4]。

以下主要从催化剂、合成工艺、新产品开发、

作者简介:崔小明(1966—),男,江西宁都人,中国石化北京北化院燕山分院高级工程师,硕士,主要从事化工产品情报信息研究工作。

装置设备以及分析检测等方面介绍我国聚异戊二烯橡胶技术进展。

1 催化剂

催化剂是聚异戊二烯橡胶生产的关键,主要包括稀土系、锂系、铁系、钛系、钴系、镍系催化剂等。不同催化剂的开发大大促进了聚异戊二烯橡胶生产和应用的发展。

王庆刚等^[5]开发出一种烷基吡啶亚胺铁系催化剂。该铁系催化剂由主催化剂和助催化剂组成,主催化剂为吡啶亚胺铁配合物,助催化剂为甲基铝氧烷或烷基铝,助催化剂与主催化剂的物质的量比为(20~1 000):1。该铁催化体系在异戊二烯聚合中表现为超高活性,得到的聚合物相对分子质量高,相对分子质量分布窄。聚合物的微观结构可以通过调节主催化剂结构来调控,反应活性取决于不同取代基的主催化剂和不同种类助催化剂;聚合物微观结构的选择性对温度的依赖性较小。

李晓芳等^[6]开发出一种双吡咯甲烯型稀土金属配合物的制备方法。该方法是先制备双吡咯甲烯型配体,再制备双吡咯甲烯型稀土金属配合物。该配合物、烷基铝试剂和有机硼盐组成的催化体系可催化均聚或共聚反应,得到具有荧光性质的聚合材料;聚合时双吡咯甲烯基配体与烷基铝的置换反应证明配位聚合机理的存在;配合物

在催化异戊二烯的聚合反应中表现出高活性,顺式-1,4-聚合选择性高达97%,可获得具有荧光性质的聚异戊二烯。

谢忠等^[7]开发出一种合成反式-1,4-聚异戊二烯催化剂的方法。该方法是将氯化镁(MgCl_2)溶解于大量有机溶剂中,并在无水无氧条件下多次倒入二氧化硅(SiO_2)粉末中,每次添加量均能快地被 SiO_2 吸附,不仅能够避免因 MgCl_2 自沉淀形成不规则形状物体,而且 SiO_2 孔道不会被沉淀物堵塞,更重要的是负载到 SiO_2 表面的 MgCl_2 更加均匀,有利于后续氯化钛(TiCl_4)负载的均匀性。该方法操作简单,负载均匀,有利于工业化生产。

郭丽华等^[8]开发出一种铁系催化剂,它由主催化剂和助催化剂组成,主催化剂为吡啶亚胺铁配合物,助催化剂为甲基铝氧烷,助催化剂中的铝元素与主催化剂中的铁元素的物质的量比为500:1。该铁系催化剂催化异戊二烯表现出较高的活性,得到的聚合物相对分子质量高,相对分子质量分布窄,同时聚合物的微观结构可通过主催化剂结构的调节进行调控,顺式-1,4-结构占比可调范围为62.7%~86.7%,反式-1,4-结构占比可调范围为2.8%~8.2%,3,4-结构占比可调范围为6.7%~34.5%。此外聚合物微观结构对反应温度不敏感。

张春雨等^[9]开发出一种用于聚二烯烃合成的催化剂及其制备方法。该催化剂包含主催化剂和助催化剂,其中主催化剂包含球型载体和负载在球型载体上的活性组分及磷酸酯类化合物;球型载体为氯化镁醇合物或球型二氧化硅;活性组分为钛的卤化物、钒的卤化物、钛的卤氧化物和钒的卤氧化物中的一种或多种。该方法通过球型载体氯化镁醇合物或球型二氧化硅,负载特定的活性组分和磷酸酯类化合物,使催化剂的颗粒形状呈规则的球形,活性更高;进一步以二(2,6-二叔丁基苯酚)异丁基铝、三异丁基铝、二异丁基-2,6-二叔丁基苯酚铝或三(2,6-二叔丁基苯酚)铝为助催化剂。采用该催化剂制备的聚二烯烃结晶度低,形态、流动性好,反式含量高。

谭金枚等^[10]开发出一种稀土催化剂组合物及其制备方法。该组合物包括稀土化合物、含铝化合物和卤素化合物。含铝化合物为烷基铝和/或

烷基氢化铝,稀土化合物具有 $\text{Ln}(\text{R})_3 \cdot \text{HR}$ 结构,其中, Ln 为镧系元素, R 为碳原子数为7—12的羧酸根。采用该方法制备的稀土催化剂组合物能够克服现有技术中稀土催化剂组合物中杂质含量高以及催化效率低的缺陷,此外,该稀土催化剂组合物在用于催化共轭二烯烃聚合时,能够明显提高聚合物产品中的顺式结构含量,并且相对分子质量分布窄。

2 合成工艺

王庆刚等^[11]开发出一种高反式-1,4-聚异戊二烯的制备方法。在惰性气体氛围下,将主催化剂、溶剂、异戊二烯单体和助催化剂混合进行聚合反应,制备高反式-1,4-聚异戊二烯。所使用的催化剂体系能在较温和的条件下催化异戊二烯的聚合,得到相对分子质量高、相对分子质量分布窄的异戊橡胶。反应对温度比较敏感,聚合物的微观结构可通过温度的调节进行调控,反式-1,4-结构占比可调范围为68%~99%,顺式-1,4-结构占比可调范围为0~23%,3,4-结构占比可调范围为0~7%。

马海芳等^[12]以溶液型磷酸酯钕 $[\text{Nd}(\text{P}_2\text{O}_4)_3]$ 为主催化剂,在有少量单体异戊二烯存在下的三异丁基铝 $[\text{Al}(\text{i-Bu})_3]$ 及二乙基氯化铝 (AlEt_2Cl) 催化体系催化异戊二烯聚合,考察了此催化剂组分的陈化方式、聚合温度及时间等对异戊二烯聚合的影响。结果表明,催化剂陈化方式为异戊二烯 $+\text{Al}(\text{i-Bu})_3+\text{Nd}(\text{P}_2\text{O}_4)_3+\text{AlEt}_2\text{Cl}$,异戊二烯/ $\text{Nd}(\text{P}_2\text{O}_4)_3$ 物质的量比为10, $\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{Nd}$ 物质的量比为10, $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{P}_2\text{O}_4)_3$ 物质的量比为2,在10℃陈化3h的条件下得到的聚异戊二烯橡胶顺式-1,4-结构质量分数在0.98以上,相对分子质量分布指数小于2.5。通过在 $\text{Nd}(\text{P}_2\text{O}_4)_3$ 中加入丙二醇制备出溶液型主催化剂的方法解决了 $\text{Nd}(\text{P}_2\text{O}_4)_3$ 的非均相问题,同时此方法无需皂化反应,减少了废水排放。

贺继东等^[13]开发出一种用负载钛催化剂合成高纯度反式-1,4-聚异戊二烯的新方法。该聚合方法得到的熔点为65℃的 α 晶型反式-1,4-聚异戊二烯是带有两个分子链的单斜晶系,分子链之间的距离较短,所以其结晶速率较慢,而且晶

体尺寸较小即晶界面积较大。聚合过程在精氮气保护下,依次加入溶剂、异戊二烯、烷基铝、催化剂,在搅拌下分段聚合直至生成聚合物浆体。该工艺的催化效率高,聚合时间仅为6 h,反应液粘度低,易散热,反应条件温和且易于操作。对聚合物进行简单的纯化处理后,反应液易分离回收,产物中残留的金属离子如Ti和Al的体积分数小于 300×10^{-6} 。

郎秀瑞等^[14]开发出一种合成高顺式聚二烯烃的新方法。该方法以二烯烃单体如异戊二烯为原料,以沸点低的液态丁烷为溶剂,在无氧密闭条件下,经稀土复合催化剂的催化进行聚合反应,得到高顺式聚二烯烃。反应溶液在密闭容器中的填充度为30%~70%。反应结束后丁烷在室温下即可挥发,降低了产物中的溶剂残留,得到的产物易回收、易分离,产物后处理温度降低,节约能源。

王庆刚等^[15]将助催化剂、咪唑亚胺镍配合物、异戊二烯单体溶解到溶剂中,在氩气保护、25℃下搅拌反应2~4 h,分离提纯得到聚异戊二烯产品。该合成方法高效环保,具有很高的聚合选择性。

李长英^[16]开发出一种磷酸二异辛酯改性六价钼催化体系催化异戊二烯聚合的方法。它包括配体和主催化剂六价钼的制备、间甲酚取代的三异丁基铝以及聚合等过程。该方法通过磷酸二异辛酯改性六价钼聚合体系所得聚异戊二烯具有更多的1,2-结构和3,4-结构,可以赋予橡胶良好的抗湿滑性能和耐老化性能。

王耀斌^[17]开发出一种高顺式锂系异戊橡胶的合成方法。首先用高纯度氮气将反应釜清洗3遍;清洗后的反应釜中加入5 mL溶剂和5 g异戊二烯单体;启动搅拌反应釜直至混合均匀;当温度达到引发温度时,加入少量正丁基锂脱除杂质;除杂质之后再加入一定量的正丁基锂引发反应,最后加入终止剂终止反应;胶液经过水蒸气凝聚,并进行挤压脱水干燥。采用该方法制备的异戊橡胶纯净、无凝胶,性能较好而且产量较高,适合于大面积推广使用。

于丽萍等^[18]开发出一种提高反式-1,4-聚异戊二烯聚合速率的方法。以负载型钛系催化剂为主催化剂,铝剂为助催化剂,向催化剂体系中添加

第3组分,催化异戊二烯聚合成具有反式-1,4-结构的结晶型聚合物。第3组分与催化剂共同作用,提高了反式-1,4-聚异戊二烯聚合速率,缩短了生产周期,降低了成本。该方法适用性强。

马海芳等^[19]开发出一种调节低顺式聚异戊二烯橡胶相对分子质量分布的方法。该方法选用的催化体系中磷酸钼、共轭双烯烃、烷基铝、有机硼盐的物质的量比为1:(5~15):(5~20):(0.5~5),得到的聚异戊二烯相对分子质量分布可调(分布指数为1.2~6.0),重均相对分子质量在600 000~1 500 000,顺式-1,4-结构质量分数大于0.87。该制备过程可以在较高温度下聚合异戊二烯,聚合反应可以为溶液聚合或本体聚合,聚合收率高。该方法通过调整催化体系加料顺序可以实现窄单峰相对分子质量分布到宽双峰相对分子质量分布的调整。该方法不用改变工艺路线,可以实现同一装置生产多种橡胶牌号,满足不同用户需求。

3 新产品开发

随着新型催化剂和合成技术的发展,液体橡胶、功能化橡胶、环氧化橡胶、改性橡胶等聚异戊二烯橡胶新产品不断被开发出来,极大丰富了产品品种,满足了不同行业的需求。

白晨曦等^[20]开发了一种改性氟硅异戊橡胶,它是由异戊二烯单体、含氟硅烷单体和类蛋白质聚合制得。该方法通过嵌段共聚的方式,调控适当的异戊二烯单体以顺式-1,4-结构与氟硅高分子进行嵌段共聚,更好地调控链段结构、长度以及多分散性等,实现可控合成,使氟硅高分子与聚烯烃相互改性,将氟硅橡胶的耐老化、耐高低温等优异特性与异戊橡胶的高弹性、高拉伸强度等特点有机结合起来,又特别选择了具有二级结构的类蛋白质,与氟硅异戊橡胶相结合,制备可控、低蛋白含量且具有超高强度、弹性等力学性能的高性能人工合成仿生改性氟硅异戊橡胶,改善了新材料的性能,拓宽了其应用范围。

王润国等^[21]开发出一种采用自由基引发的乳液聚合制备耐低温聚异戊二烯弹性体的方法。在聚合装置中,加入异戊二烯、乳化剂、电解质、活化剂、去离子水,将聚合装置封闭,先抽真空,再充氮

气;然后将引发剂加入到聚合装置中,在0~40 °C的条件下反应3~15 h;异戊二烯、乳化剂、电解质、活化剂、引发剂和去离子水的质量比为100:(1~10):(1~10):(0.1~5):(0.01~1):(100~1 000);乳液经破乳干燥得到耐低温的聚异戊二烯弹性体。聚异戊二烯的数均相对分子质量为30 000~1 000 000,分子结构中同时存在顺式-1,4-聚异戊二烯结构和反式-1,4-聚异戊二烯结构,通过顺式和反式结构的交替抑制结晶行为,保证了材料在冬季低温环境中的高弹性。

万晓波等^[22]开发出一种合成环氧化反式-1,4-聚异戊二烯橡胶的方法。制备方法一是均相环氧化法,将反式-1,4-聚异戊二烯橡胶粉(疏松)溶解于溶剂中,加入酮、碱、蒸馏水,调节pH值至7~11,缓慢加入过氧硫酸氢钾复合盐,在-5~25 °C下反应,蒸馏除去溶剂、水洗、干燥,得到环氧基团在聚合物中均匀分布的环氧化反式-1,4-聚异戊二烯橡胶。制备方法二是非均相反应法,将反式-1,4-聚异戊二烯橡胶粉悬浮在溶胀剂中,其余步骤同方法一,得到环氧基团在反式-1,4-聚异戊二烯橡胶分子链上有一定梯度分布的结构。该方法不使用有机过氧酸,无副反应,环氧度易控制。

贺小进等^[23]采用烷基锂为引发剂,在非极性溶剂中合成了线型及星型聚异戊二烯橡胶。研究了线型聚异戊二烯橡胶相对分子质量与1,4-结构含量的关系,相对分子质量升高,顺式-1,4-结构含量升高,总1,4-结构含量稍有升高,得到了相对分子质量与顺式-1,4-结构含量的关系曲线,当重均相对分子质量大于1 600 000时,顺式-1,4-结构质量分数可以达到87%。同时研究了线型、星型聚异戊二烯橡胶及国外样品的相对分子质量与特性粘度及支化因子的关系,国外样品与线型聚异戊二烯橡胶曲线吻合较好,合成的锂系聚异戊二烯橡胶中顺式-1,4-结构含量达到甚至超过国外样品,相对分子质量及其分布与国外样品相当。

马庆海^[24]开发出一种液体聚异戊二烯橡胶的合成方法。在抽真空干燥并充氮气保护下,向异戊二烯的二甲苯溶液中加入显色剂吡啶,于水浴中预热至反应温度,然后逐滴加入n-BuLi催化剂,直至聚合液显浅黄色,加入配制好的异戊二烯的二甲苯溶液,再加入引发剂和调聚剂,在30 °C下进

行聚合反应,反应1 h后用乙醇溶液终止,加入异戊二烯质量2%的二甲苯的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚溶液,将聚合瓶内的聚合液倒入干燥培养皿中,放入通风橱内晾干,至无明显流动的液体为止,在不高于60 °C真空干燥箱内烘干至质量恒定。该方法采用阴离子调节聚合的方法制备液体聚异戊二烯橡胶,收率高,产品稳定好。

4 其他

项曙光等^[25]开发出一种正戊酸铈的合成方法和稀土异戊橡胶生产物料的评价方法。其中,正戊酸铈的合成方法包括原料、投料比、反应控制条件及产物纯化方法,正戊酸铈产物中的铈含量为0.002 1~0.002 5 mol·g⁻¹,水分质量分数为0.01~0.02。稀土异戊橡胶生产物料的评价方法包括正戊酸铈配制聚合催化剂的工艺、聚合物料处理方法以及瓶聚合的方法。该方法不仅合成工艺简单,产品纯度高,质量稳定,而且储存、运输、使用方便且安全。基于所合成的正戊酸铈的瓶聚合评价方法比传统方法简单易行,结果的重现性好,易于形成标准的方法。

张清智等^[26]用微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)检测异戊橡胶中钛质量分数。结果表明,消解体系为硝酸/硫酸/双氧水(体积比为5/1/1),谱线波长为334.940 nm,ICP-OES仪射频功率为1 300 W,雾化气流量为0.55 mL·min⁻¹,进样量为1.5 mL·min⁻¹,等离子体流量为10 L·min⁻¹时,检测的异戊橡胶钛质量分数相对标准偏差为1.07%,加标回收率为95%~105%。该检测方法快速、准确、灵敏度高,满足异戊橡胶中钛质量分数的检测要求。

王超等^[27]开发了一种核磁共振法测定异戊二烯橡胶微观结构的新方法。该方法通过二维同核及异核相关谱对异戊二烯橡胶中顺式-1,4-结构、反式-1,4-结构、3,4-结构等进行定性分析,并仅用一维氢谱即可对异戊二烯橡胶中的3种微观结构进行定量分析,操作简便,变异系数小于0.001。

曹兰等^[28]开发出一种粉末反式-1,4-聚异戊二烯的脱挥发造粒系统。它包括离心釜、干燥器和双螺杆挤出机,干燥器包括筒体、转轴、转子、轴

承、搅拌片和波形磁控管,筒体通过回收口连通脱挥回收管,脱挥回收管连通冷凝器的进口,冷凝器的出口连通回收罐;筒体通过出料口连通干燥出料管,筒体的中轴线位置设置有转子,转子上套有搅拌片,波形磁控管设置于转子内,筒体外套设有筒加热夹套。该脱挥造粒系统使用升温干燥和微波干燥相结合的方式,不仅有效降低粉末反式-1,4-聚异戊二烯的干燥时间,提高粉末反式-1,4-聚异戊二烯的产量和质量,而且可回收异戊二烯单体,节约能源。

罗恒志等^[29]开发出一种用于异戊橡胶生产的凝聚装置。这种凝聚装置包括内部装有溶剂的凝聚釜以及向凝聚釜里喷射胶液和蒸汽的喷管,喷管设置在凝聚釜上,喷管包括管体、喷嘴、胶液入口和蒸汽入口,喷嘴置于凝聚釜内溶剂液面的上方,喷嘴和胶液入口分别设在管体的两端,蒸汽入口设置在管体的侧壁上。该装置将凝聚过程的液下喷胶改为液上喷胶,减小了阻力、蒸汽消耗、胶液中己烷的夹带量以及溶剂损失,因而降低了生产成本。

张会忱等^[30]开发一种异戊橡胶后处理工艺用膨胀干燥机。该膨胀干燥剂包括切粒装置、膨胀干燥装置和驱动装置,切粒装置采用切粒电机驱动切刀轴带动切刀组合。驱动装置采用电动机、联轴器、齿轮减速器驱动螺杆。膨胀干燥装置包括加料机筒、直机筒和螺杆,直机筒靠近进料口的一端设有进料测温螺钉,另一端设有机头测温螺钉和模板,螺杆在加料机筒处采用大螺距深螺槽进料段,螺杆的尾端连接至齿轮减速器。螺杆采用大螺距深螺槽进料、减小长径比、堆焊硬质合金,延长了螺杆的使用寿命。衬套采用堆焊硬质合金,机筒剪切销钉形式上采用圆柱形剪切螺钉,可以很好地适应异戊橡胶颗粒的物料特性。

朱伟峰等^[31]开发出一种异戊橡胶专用挤压脱水机出料模板。该模板包括切削刃结构和流线形导流锥结构,流线形导流锥结构包含分布在锥盘状模板体上的中心流线形导流锥结构和模孔流线形导流锥结构。切削刃结构采用异戊橡胶模板入口承压面的模孔棱边加工纬线切削刃和经线切削刃。该出料模板采用流线形导流锥结构,减轻了模板承受的压力并降低了挤压脱水机机筒内压

力,解决了挤压脱水机出口模板承受压力大、易变形等问题,延长了模板的使用寿命。

付志凯等^[32]开发出一种用于合成高反式异戊橡胶的反应釜。反应釜包括釜体和加料器,釜体底部设有火山状结构测温口,釜体上设有倾斜的催化剂加料口,釜体内部的高度和直径之比为0.5~4.0。加料器包括上盖和圆筒状的下斗,上盖设有液体加料口,加料口上设有针型阀,下斗内部为漏斗结构,在下斗下端连接出料管,出料管的下端配套有塑料密封头,下斗下端与螺纹段螺纹连接。利用加料器配合反应釜完成固体催化剂加料的过程,能够有效地避免主催化剂、助催化剂及单体与空气的接触,解决了催化剂粉末残留的问题;釜底测温口的火山状设计消除了搅拌死角,解决了物料分散不均的问题。

宋尚德等^[33]开发出一种改善异戊橡胶凝聚效果的装置及方法。装置包括:设有多个开孔的管线,呈环状绕设于凝聚釜釜内壁的周向方向,管线的进气口与压缩空气供给装置相连;双流体注入系统,包括双流体喷嘴和与其相连接的压缩空气供给装置以及胶液供给装置,来自压缩空气供给装置的压缩空气和来自胶液供给装置的胶液通过双流喷嘴注入凝聚釜内。

5 结语

自2010年我国聚异戊二烯橡胶实现工业化生产以来,国内先后有多家企业建成工业生产装置,且生产装置几乎都采用稀土催化体系。但受到天然橡胶价格以及聚异戊二烯橡胶生产技术等因素的影响,目前我国聚异戊二烯橡胶市场疲软。今后应该不断完善现有生产技术,尤其是研究催化技术,以进一步提高顺式-1,4-结构的含量,使聚异戊二烯橡胶产品在结构上具有高的链归整性(高顺式含量和序列分布)、可控的相对分子质量分布(窄相对分子质量分布)和极性化的高分子链(可末端改性)等特性,降低橡胶粘度,改善橡胶的综合性能。更重要的是应进一步降低生产成本,以提高聚异戊二烯橡胶与天然橡胶的竞争能力。催化效率高、使用周期长、生产成本低的新型催化剂是今后研究开发的重点,尤其是要加快除稀土催化剂之外的其他催化剂技术的研究和开发,

并尽快实现产业化,满足国内下游产业生产的需求。此外,还应该加快新型装置设备的应用,改进生产工艺,提高装置运行稳定性,降低成本;加快新产品开发和应用力度,拓展应用范围,以缓解我国天然橡胶长期供不应求的局面。

参考文献:

- [1] 崔小明. 国内外聚异戊二烯橡胶市场分析[J]. 橡胶科技, 2018, 16(12): 5-11.
- [2] 崔小明. 稀土催化剂在橡胶领域的应用研究新进展[J]. 精细与专用化学品, 2018, 26(2): 37-40.
- [3] 燕鹏华, 付含琦, 梁滔, 等. 稀土合成橡胶的发展状况[J]. 橡胶科技, 2018, 16(2): 5-9.
- [4] 宗绪凯, 汤琦, 吴剑铭, 等. 反式聚异戊二烯接枝马来酸酐的制备及应用研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(7): 525-528.
- [5] 王庆刚, 王亮, 王晓武, 等. 一种烷基吡啶亚胺铁系催化剂及其制备方法与应用[P]. 中国: CN 108530571A, 2018-09-14.
- [6] 李晓芳, 于超, 张鹏飞, 等. 一种双吡咯甲烯型稀土金属配合物、制备方法及应用[P]. 中国: CN 107987095A, 2018-05-04.
- [7] 谢忠, 李连杰, 于丽萍, 等. 合成反式-1,4-聚异戊二烯的催化剂的制备方法[P]. 中国: CN 105504113B, 2018-01-26.
- [8] 郭丽华, 刘燕兰, 刘文静, 等. 一种铁系催化剂及其制备方法以及在异戊二烯聚合中的应用[P]. 中国: CN 106632764A, 2017-05-10.
- [9] 张春雨, 张学全, 胡雁鸣, 等. 用于聚二烯烃合成的催化剂及其制备方法[P]. 中国: CN 104530272B, 2017-04-19.
- [10] 谭金枚, 董江舟, 张杰, 等. 稀土催化剂组合物及其制备方法和应用以及顺式1,4-聚异戊二烯及其制备方法[P]. 中国: CN 106589171A, 2017-04-26.
- [11] 王庆刚, 赵梦梦, 咸漠, 等. 一种高反式-1,4-聚异戊二烯的制备方法[P]. 中国: CN 108440698A, 2018-08-24.
- [12] 马海芳, 孙保德, 张宏, 等. 溶液型磷酸酯钨催化体系合成Cis-1,4-聚异戊橡胶[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(7): 47-50.
- [13] 贺继东, 张衡臣, 魏萌萌, 等. 负载钛催化剂合成高纯度反式-1,4-聚异戊二烯的新方法[P]. 中国: CN 107098996A, 2017-08-29.
- [14] 郎秀瑞, 姜波. 一种合成高顺式聚二烯烃的方法[P]. 中国: CN 107459596A, 2017-12-12.
- [15] 王庆刚, 王晓武, 咸漠, 等. 咪唑亚胺类配体、其镍配合物及其在聚异戊二烯合成中的应用[P]. 中国: CN 107522660A, 2017-12-29.
- [16] 李长英. 磷酸二异辛酯改性六价钨催化体系催化异戊二烯聚合的方法[P]. 中国: CN 106749812A, 2017-05-31.
- [17] 王耀斌. 一种高顺式锂系异戊橡胶的合成方法[P]. 中国: CN 107778400A, 2018-03-09.
- [18] 于丽萍, 谢忠, 蔡杰, 等. 一种提高反式-1,4-聚异戊二烯聚合速率的方法[P]. 中国: CN 105646755B, 2018-03-27.
- [19] 马海芳, 李建军, 张宏. 一种调节低顺式聚异戊二烯橡胶相对分子质量分布的方法[P]. 中国: CN 106046227B, 2019-01-04.
- [20] 白晨曦, 贺剑云, 代全权, 等. 一种改性氟硅异戊橡胶及其制备方法、仿生型航空轮胎橡胶材料及其制备方法[P]. 中国: CN 108409975A, 2018-08-17.
- [21] 王润国, 张立群, 周鑫鑫, 等. 一种耐低温的聚异戊二烯弹性体及其制备方法[P]. 中国: CN 105348423A, 2016-02-24.
- [22] 万晓波, 宫瑞英, 姜健, 等. 一种合成环氧化反式-1,4-聚异戊二烯橡胶的方法[P]. 中国: CN 106866845A, 2017-06-20.
- [23] 贺小进, 张春庆, 王雪, 等. 锂系聚异戊二烯橡胶合成及结构分析[J]. 弹性体, 2018, 28(2): 39-44.
- [24] 马庆海. 液体聚异戊二烯橡胶的合成方法[P]. 中国: CN 109280117A, 2019-01-29.
- [25] 项曙光, 王继叶, 孙晓岩, 等. 用正戊酸钨通过瓶聚合评价稀土异戊橡胶生产物料的方法[P]. 中国: CN 107236069A, 2017-10-10.
- [26] 张清智, 丁兆娟, 袁琛琛, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法检测异戊橡胶中钛质量分数[J]. 橡胶科技, 2017, 15(6): 43-46.
- [27] 王超, 刘晓媛, 吴爱芹, 等. 核磁共振法测定异戊二烯橡胶微观结构[J]. 橡塑技术与装备, 2018, 44(6): 45-48.
- [28] 曹兰, 左继强, 王凯, 等. 一种粉末反式-1,4-聚异戊二烯的脱挥造粒系统[P]. 中国: CN 207696828U, 2018-08-07.
- [29] 罗恒志, 刘泓江, 林慧忠. 用于异戊橡胶生产的凝聚装置[P]. 中国: CN 205903890U, 2017-01-25.
- [30] 张会忱, 张超, 皮静轩, 等. 一种异戊橡胶后处理工艺用膨胀干燥机[P]. 中国: CN 206551280U, 2017-10-13.
- [31] 朱伟峰, 张超, 张清强, 等. 一种异戊橡胶专用挤压脱水机出料模板[P]. 中国: CN 206501309U, 2017-09-19.
- [32] 付志凯, 谢忠, 李林杰, 等. 一种用于合成高反式异戊橡胶的反应釜[P]. 中国: CN 206152801U, 2017-05-10.
- [33] 宋尚德, 张桂荣, 黄文涛, 等. 一种改善异戊橡胶凝聚效果的装置及方法[P]. 中国: CN 106397634A, 2017-02-15.

收稿日期: 2019-08-27

Production Technology Progress of Polyisoprene Rubber in China

CUI Xiaoming

(Yanshan Branch, Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 102500, China)

Abstract: The progress of polyisoprene rubber production technology in China was summarized from the aspects of catalyst, synthesis process, new products, production equipment and testing technology. The development suggestions were put forward. In the future, the production technology, especially catalytic

technology, should be continuously improved, with emphasis on the development of new catalysts with high catalytic efficiency, long service life and low production cost, in order to further improve the quality of rubber. It was necessary to speed up the application of new equipment, improve production technology and the operation stability, reduce costs, speed up the development and application of new products, and expand the scope of application.

Key words: polyisoprene rubber; catalyst; synthesis process; equipment; technology progress

江苏兴达钢帘线股份有限公司泰国工厂 举行开业庆典

2019年9月26日,江苏兴达钢帘线股份有限公司(以下简称兴达公司)的第一座海外工厂,同时也是我国钢帘线行业的第一座海外工厂——兴达钢帘线(泰国)有限公司正式开业。该工厂位于泰国春武里省拉差县,总投资10亿元人民币,设计年产能10万t,主要生产乘用车和载重汽车轮胎用钢帘线产品。该工厂的顺利建成开业,是兴达公司全球化征程中的又一座里程碑。

泰国政府及其相关职能部门官员、中国驻泰使馆、泰国中国企业总商会领导,泰国轮胎制造商协会、中国橡胶工业协会、印度橡胶工业协会、中国各驻泰银行、泰国正大集团以及美国固特异轮胎橡胶公司、德国大陆集团、日本住友株式会社、阿波罗轮胎有限公司、中策橡胶集团有限公司、山东玲珑轮胎股份有限公司、三角轮胎股份有限公司、赛轮集团股份有限公司、浦林成山轮胎有限公司、正新轮胎(台湾)国际集团有限公司、佳通轮胎股份有限公司等国内外知名轮胎企业代表,共计100余人出席了庆典。

泰国春武里府尹帕卡拉通先生,中国驻泰国大使馆张佩东公参,泰国中国企业总商会会长李志刚先生,中国橡胶工业协会副会长兼秘书长徐文英女士,中策橡胶集团有限公司董事长兼总经理、中策橡胶(泰国)有限公司董事长沈金荣先生,印度橡胶工业协会原主席、印度轮胎技术咨询委员会主席、阿波罗轮胎有限公司全球首席技术研发顾问P. K. 默罕默德先生,固特异轮胎管理(上海)有限公司全球骨架材料亚太区采购经理唐文娇女士,分别为庆祝兴达公司泰国工厂正式开业致辞。

兴达公司总经理刘祥在接受采访时说,“泰国兴达是兴达发展的新起点,是我们全球化战略中不可或缺的一个部分,兴达泰国工厂的建立也

表明了我们在全球市场上贴近客户、靠近服务的营销承诺。在过去的几年里,兴达的海外业务持续高速发展,兴达泰国工厂正式开业,这将使我们在全球市场上更具竞争力,同时也将会为我们今后的销售增长带来新的契机。”

兴达泰国工厂居于东南亚腹地,另得益于泰国本土的独特优势,可为当地轮胎制造商提供快速、灵活的产品解决方案,同时也将充分满足东南亚、南亚国家的市场需求。此外,兴达泰国工厂亦可有效规避国际贸易壁垒,助力兴达产品销售更上一层楼。

兴达公司响应“中国制造2025”号召,积极探索智能制造与工业自动化生产技术,泰国工厂作为兴达自主生产制造水平的新标杆,已全线采用了最新、最智能的制造设备和最先进的产品生产工艺。自动化和智能化是这座中国钢帘线行业首个海外工厂最显著的特征。

“泰国工厂是我们在中国以外地区的第一座工厂,但绝不会是最后一座。泰国工厂的建设和运营将为我们今后在其他国家设立工厂积累丰富的经验,并为兴达进一步的全球扩张铺平道路。”兴达公司董事长刘锦兰讲话中表示。

中国橡胶工业协会原会长鞠洪振感叹道,20世纪80年代末和90年代初,为了解决钢帘线国产化问题,国家投入了大量资金,但由于当时没有掌握关键技术,收效不大。外资企业来华建厂,打开了我们的视野。兴达公司等国内钢丝帘线厂真正实现了钢丝帘线生产的国产化,满足了国内子午线轮胎生产发展的需要,兴达公司已成为世界大型的钢丝帘线生产企业。这次兴达公司走出国门,标志着中国钢丝帘线技术、装备和品牌国际化,必将对中国企业在境外子午线轮胎工厂的建设、发展做出新的贡献,对“一带一路”沿线国家,特别是发展中国家的子午线轮胎发展做出贡献。

(冯涛)