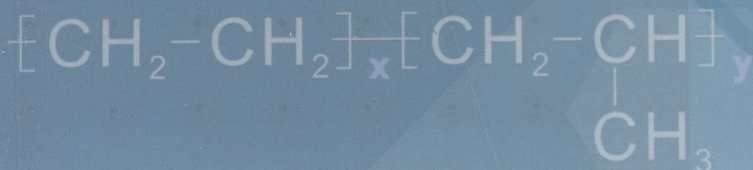
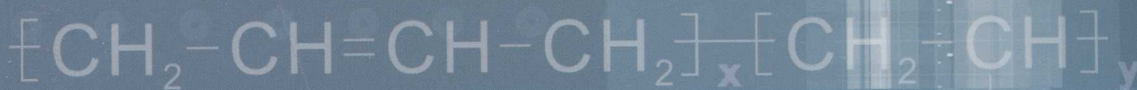


# 合成橡胶技术丛书

SYNTHETIC RUBBER TECHNOLOGY SERIES

主 编 曹湘洪  
副主编 张爱民



## 第二分册

# 锂系合成橡胶及热塑性弹性体

## Lithium-Based Synthetic Rubbers and Thermoplastic Elastomers

王德充 梁爱民 韩丙勇等 编著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

合成橡胶技术丛书

主 编 曹湘洪

副主编 张爱民

第二分册

# 锂系合成橡胶及 热塑性弹性体

王德充 梁爱民 韩丙勇等 编著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书介绍了锂系负离子聚合的基础理论和应用。全书共八章,分别介绍了锂系负离子聚合的发展史、聚合理论、聚合物结构与性能关系以及世界技术现状。对我国在这一领域的研发、生产和应用情况也作了较全面的介绍。工业应用包括:不同1,2-结构含量聚丁二烯橡胶、苯乙烯类热塑性弹性体及其氢化、溶聚丁苯橡胶和透明抗冲苯乙烯树脂,对其聚合过程的设备和工程也进行了分析。

本书可供从事负离子聚合和有关领域的科研生产、设计、教学人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

锂系合成橡胶及热塑性弹性体/曹湘洪主编;王德充,梁爱民,韩丙勇编著. —北京:中国石化出版社,2007  
(合成橡胶技术丛书)  
ISBN 978-7-80229-275-8

I. 锂… II. ①曹… ②王… ③梁… ④韩… III. ①聚合-合成橡胶-研究 ②热塑性-弹性体-研究 IV. TQ330.53  
TQ325

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 066400 号

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京密云红光制版公司排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 25.5 印张 618 千字

2008 年 10 月第 1 版 2008 年 10 月第 1 次印刷

定价:68.00 元

# 《合成橡胶技术丛书》

## 编委会委员

主任委员：曹湘洪

委员：（按姓氏笔画排序）

王玉庆	王德充	付志峰	刘大华	齐润通
华 炜	吴棣华	金关太	张 勇	张爱民
张传贤	武冠英	赵 怡	梁爱民	焦书科
程曾越	蔡小平			

编审组成员：（按姓氏笔画排序）

刘大华 齐润通 吴棣华 张爱民 程曾越

# 《锂系合成橡胶及热塑性弹性体》

## 分册编著人员

王德充 梁爱民 韩丙勇等 编著

各章编写人员：

第一章	王德充	梁爱民
第二章	韩丙勇	金关太
第三章	王德充	梁爱民
第四章	王德充	梁爱民
第五章	王德充	梁爱民
第六章	王德充	梁爱民
第七章	王德充	梁爱民
第八章	孙建中	

## 序

合成橡胶是一种极为重要的合成材料。尽管在三大合成材料产量中，它占有的比例最小，但是在经济和社会发展中的重要地位是无法由其他材料取代的。大到数吨重的巨型工程轮胎，小到不足一克的人工角膜，合成橡胶在汽车、建筑、机械、电器仪表、信息、航空航天、医疗卫生、生活用品等各个领域中都有极为广泛的应用，而且往往是不可或缺的重要材料，也被公认是一种重要的战略物资。

从20世纪初期开始用金属钠催化剂聚合二甲基丁二烯生产甲基橡胶至今，经过近百年的发展，世界已形成了丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁二烯橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶、异戊橡胶、苯乙烯类嵌段共聚物热塑性弹性体等生产规模较大的通用合成橡胶和以聚氨酯、氟橡胶、硅橡胶为代表的特种橡胶等种类齐全的合成橡胶研究开发和生产应用体系。2007年世界合成橡胶的总产量已超过1300万吨。

我国合成橡胶工业的起步较晚，但是经过近50年的努力，合成橡胶的生产能力及总体技术水平已跃居世界前列。生产的品种也覆盖了除异戊橡胶外的所有胶种。2007年我国合成橡胶的产量已达到200万吨以上，我国已成为名列世界第二位的合成橡胶生产大国和名列世界第一位的合成橡胶消费大国。

更为重要的是我国的从事合成橡胶研究开发的科技人员经过半个多世纪的努力，相继实现了氯丁橡胶、镍系顺丁橡胶、稀土系顺丁橡胶、SBS，SIS，SEBS、溶聚丁苯橡胶、羧基丁苯胶乳和多种特种合成橡胶的工业化，并且形成了自主知识产权。同时对引进的乳聚丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶的生产技术在消化吸收的基础上进行了再创新，使生产技术水平不断提高。目前国产化技术生产的合成橡胶的生产能力已占我国合成橡胶总生产能力的50%以上，合成橡胶生产技术成为我国石油化工领域中自主研究开发并取得重大成就的范例，为我国炼油、石化及化工领域加强科技创新、实现科技成果产业化积累了宝贵的经验。

经济全球化的大趋势促使世界合成橡胶企业不断进行业务重组和整合，我国汽车工业的大发展为合成橡胶工业的发展提供了广阔的市场空间，汽车节能、环保和安全要求制造车用轮胎的合成橡胶具有更优异的综合性能，使我国合成橡胶工业面临新的发展机遇和严峻挑战。世界合成橡胶科学技术的重大进步，使具有特定几何结构的茂金属催化剂在合成弹性体中得到了应用，大幅度提高

了聚合活性位的可设定性和催化剂的生产效率,大大扩展了包括单烯烃在内的合成弹性体单体的种类,使橡塑合流技术的发展有了新的推动。双锂、多锂引发剂及载体催化剂气相聚合的研究开发,官能团、多官能团在活性负离子聚合物端基上的精确定位技术,实现了多种功能化、高性能化,大范围扩展了活性负离子聚合物的应用范围。质子阱技术的发现,大大提高了正离子聚合的可控性。离子聚合和茂金属催化剂等方面的进展使合成橡胶领域中的大分子设计,无论在研究开发,还是工业应用上都有了突破。钽系等新催化体系的发展和工业应用,显著提高了二烯烃类合成橡胶的性能。乙丙橡胶气相聚合工艺实现工业化、系列反应器或多元催化剂直接合成聚烯烃热塑性弹性体的新工艺,标志着合成橡胶生产技术取得了重大进展。而节约能源和资源,环境友好日益成为重要的技术发展要求。这些都是我国从事合成橡胶技术开发和产业化的科技人员必须面对和回应的课题。

为了适应世界合成橡胶工业依靠科技进步取得不断发展的形势,进一步推动我国合成橡胶领域科技创新和产业发展,中国石化集团公司和中国合成橡胶工业协会组织编写了这套《合成橡胶技术丛书》。全面系统收集和评估了国际合成橡胶的最新科学理论和技术成就,汇集总结了我国合成橡胶工业生产、科研开发各领域所取得的主要成果和成熟经验。“丛书”初选了《橡胶弹性物理及合成化学》《锂系合成橡胶及热塑性弹性体》《乙丙橡胶及聚烯烃类热塑性弹性体》《二烯烃合成橡胶》《乳聚丁苯橡胶》《丁腈橡胶》和《氯丁橡胶》七个分册。其中第一分册是以橡胶的结构-性能为主线,从橡胶弹性原理、橡胶合成化学、聚合方法和加工技术等方面论述,并对合成橡胶发展前景进行了前瞻性的讨论。第二至第七分册基本上按合成橡胶胶种分卷,系统讨论各个胶种生产技术所涉及的合成化学、结构和性能、生产工艺技术原理、聚合反应工程、产品改性、加工应用技术、世界最新的技术和发展势态。《合成橡胶技术丛书》力求使读者对现有合成橡胶科学技术的有关基础理论、制约提高现有技术水平的实质问题和世界最新最先进技术及其发展趋势能有全面的了解和掌握,从而对引进技术的消化吸收和改进提高,对自主创新、研究开发具有自主知识产权的先进技术工作有所裨益。

参加本“丛书”编撰的有科研、高等院校和生产企业等二十多个单位的作者,他们都是合成橡胶技术领域的资深专家、教授。在编著过程中,他们查阅了大量文献资料,进行了浩繁的归纳整理;总结了自己从事和参与合成橡胶相关理论研究和技术开发的成果。各分卷的稿件都经过“丛书”编审组和编著者认真讨论,反复修改和审查,力求使丛书具有较高的质量和学术水平。我发自肺腑地对他们为此书的成稿所付出的辛勤劳动表示敬佩和感谢。

对本丛书的编写，我们力求高起点、高水平，既具有前瞻性、指导性，又具有实用性，但是由于内容多，涉及面广，又由于我们的水平有限和经验不足，书中可能会有错误和不妥之处，恳请读者指正。

A handwritten signature in cursive script, likely the author's name, written in black ink. The characters are stylized and fluid, typical of a personal signature.

# 前 言

锂系聚合物合成技术的产业化已有四十多年历史，在经历多次研究和发  
展高潮后，生产格局已由初始的几家演变为众多公司竞相争夺的局面，这充分展  
示出该技术蓬勃的生命力和巨大的潜能。目前，全世界约有 30 多个国家和地区  
开展锂系聚合物的研发和生产，产品类型涵盖了橡胶、热塑性弹性体和树脂，  
牌号多达数百种，总生产能力逾 3 Mt/a，成为合成橡胶和弹性体行业中产量大、  
品种多的一个单独门类。

我国锂系聚合物合成技术的全面研发工作始于 20 世纪 70 年代，经过 30 多  
年的不懈努力，已取得长足进展。其基础应用研究、工业技术开发和产业化成  
套技术，总体上已达到了国际先进水平，并实现了多套技术的对外转让。为了  
系统总结我国锂系聚合物合成技术的基础理论研究、科研开发、工业化生产的  
科技成果，同时，对当今世界在这一领域内现状和发展趋势作出全面的综述和  
评估，中国石油化工集团公司和中国合成橡胶工业协会特组织中国石化北京燕  
山分公司研究院、北京化工大学等单位编著《锂系合成橡胶及热塑性弹性体》这  
一分册，以进一步推动我国在这一领域的科学技术创新和产业创新，提升我国  
的竞争能力。

本分册全面阐述负离子聚合的基础理论与实际应用。全书共分八章：第一  
章概论，扼要介绍负离子聚合的发展史、聚合机理、聚合特点以及世界技术现  
状，重点对我国在该领域内研发、生产和应用情况作了较全面介绍；第二章负  
离子聚合理论，主要包括负离子聚合反应特点和聚合技术、共轭二烯烃均聚和  
共轭二烯烃/苯乙烯共聚的聚合理论及其微观结构的调控、聚合物结构与性能关  
系以及大分子设计及合成；第三章至第七章为负离子聚合技术的工业实践，主  
要内容有：丁二烯橡胶(第三章)、苯乙烯类热塑性弹性体(第四章)、氢化苯乙  
烯类嵌段共聚物(第五章)、溶聚丁苯橡胶(第六章)和透明抗冲丁苯树脂(第七  
章)，较全面地阐明负离子聚合在上述工业领域内的具体实施和最新进展，着  
重介绍不同产物在聚合过程中的特点以及加工和应用；第八章聚合过程装备及  
工程分析，主要介绍间歇聚合工艺和连续聚合工艺的聚合反应器及相关的聚合反  
应工程，并初步介绍聚合过程的节能降耗技术。

希望本分册能对从事负离子聚合领域的科研人员以及相关生产、设计和教  
学人员有所裨益和参考。

本分册编写分工：

第一章、第三章～第七章 中国石化北京燕山分公司研究院 王德充  
梁爱民



## 前 言

---

第二章                   北京化工大学                   韩丙勇 金关太  
第八章                   浙江大学                         孙建中

作为《合成橡胶技术丛书》之一，本分册在编著过程中，一直得到“丛书”主编曹湘洪院士的直接指导，得到中国石油化工集团公司和中国合成橡胶工业协会的全力支持；中国石化北京燕山分公司研究院承担了本分册文献资料的查找、借阅、实验数据的收集整理、文字的打印、排版和校核以及初稿的审核；张爱民教授对本书的编著始终给予了很大的鼓励和支持；特别值得一提的是，本分册有关章节得到刘大华、吴棣华、程曾越等多位编委会专家的审阅并提出了许多中肯意见；北京化工大学金关太教授对本分册内容作了全面审定。在此，作者一并表示衷心地感谢和敬意。

考虑到各章节的相对完整性，部分内容稍有重复，请读者见谅。

由于作者水平有限，书中谬误之处在所难免，尚祈读者不吝指正。

编著者于北京

# 目 录

第1章 概论 .....	( 1 )
1.1 负离子聚合的发展史 .....	( 1 )
1.1.1 概述 .....	( 1 )
1.1.2 锂系聚合物的开发应用 .....	( 1 )
1.2 负离子聚合反应的特点 .....	( 2 )
1.2.1 概述 .....	( 2 )
1.2.2 负离子聚合特点 .....	( 2 )
1.3 世界负离子聚合技术现状和发展趋势 .....	( 3 )
1.3.1 技术现状 .....	( 3 )
1.3.2 工业生产现状 .....	( 6 )
1.3.3 发展趋势 .....	( 8 )
1.4 我国负离子聚合技术的研发和工业生产 .....	( 9 )
1.4.1 锂系聚合物的开发 .....	( 9 )
1.4.2 新技术研发 .....	( 10 )
1.4.3 工业生产 .....	( 11 )
参考文献 .....	( 12 )
第2章 负(阴)离子聚合理论 .....	( 16 )
2.1 负离子聚合反应 .....	( 16 )
2.1.1 链引发反应 .....	( 16 )
2.1.2 链增长反应 .....	( 19 )
2.1.3 链终止和转移反应 .....	( 20 )
2.2 负离子聚合技术 .....	( 22 )
2.2.1 单体 .....	( 22 )
2.2.2 引发剂 .....	( 25 )
2.2.3 溶剂 .....	( 29 )
2.2.4 添加剂 .....	( 31 )
2.2.5 基本操作 .....	( 36 )
2.3 有机锂的缔合与解缔 .....	( 37 )
2.3.1 有机锂的特点及活性种的缔合 .....	( 37 )
2.3.2 络合与解缔 .....	( 40 )
2.3.3 活性种的活性 .....	( 42 )
2.4 共轭二烯烃的聚合机理及其聚合物的微观结构 .....	( 43 )

2.4.1	二烯烃的聚合机理	(43)
2.4.2	聚二烯烃的微观结构	(48)
2.4.3	聚二烯烃微观结构的调节及其定量关系式	(50)
2.5	聚合反应动力学	(51)
2.5.1	苯乙烯负离子聚合	(52)
2.5.2	共轭二烯烃负离子聚合	(54)
2.6	溶剂极性经验参数 $E_T$ 的应用	(57)
2.6.1	$E_T$ 的导出	(57)
2.6.2	$E_T$ 在负离子聚合中的应用	(58)
2.7	共聚合原理	(60)
2.7.1	非极性单体的无规共聚合	(60)
2.7.2	共聚合反应及共聚物的微观结构	(61)
2.8	聚合物的结构与性能	(65)
2.8.1	二烯烃均聚物	(65)
2.8.2	苯乙烯/共轭二烯烃共聚物	(66)
2.9	聚合物的分子设计和合成	(69)
2.9.1	大分子单体和引发剂	(69)
2.9.2	官能化聚合物	(70)
2.9.3	枝化共聚物	(73)
2.9.4	嵌段共聚物	(74)
	参考文献	(76)
<b>第3章</b>	<b>丁二烯橡胶</b>	<b>(83)</b>
3.1	概述	(83)
3.2	低顺式丁二烯橡胶	(84)
3.2.1	发展概况	(84)
3.2.2	结构和基本性能	(86)
3.2.3	聚合反应基本规律	(89)
3.2.4	聚合工艺	(95)
3.2.5	聚合溶剂的选择和聚合工艺的优化	(98)
3.2.6	聚合过程的监测	(101)
3.2.7	配合、加工和应用	(102)
3.2.8	主要技术进展	(104)
3.3	中乙烯基丁二烯橡胶	(110)
3.3.1	概述	(110)
3.3.2	结构与性能	(113)
3.3.3	结构和分子量的调控	(115)
3.3.4	聚合反应的特点	(117)
3.3.5	MVBR 的改性	(119)

3.3.6 加工和应用 .....	(123)
3.4 高乙烯基丁二烯橡胶 .....	(125)
3.4.1 概述 .....	(125)
3.4.2 结构与性能 .....	(126)
3.4.3 聚合工艺 .....	(128)
3.4.4 加工和应用 .....	(129)
3.4.5 科研进展 .....	(130)
参考文献 .....	(133)
<b>第4章 苯乙烯类热塑性弹性体 .....</b>	<b>(141)</b>
4.1 概述 .....	(141)
4.1.1 基本概念 .....	(141)
4.1.2 苯乙烯类热塑性弹性体的发展史 .....	(141)
4.2 嵌段结构与形态学 .....	(143)
4.3 合成方法 .....	(146)
4.3.1 线型嵌段共聚物 .....	(146)
4.3.2 星型支化嵌段共聚物 .....	(154)
4.4 基本物理性能 .....	(155)
4.5 性能与组成的关系 .....	(159)
4.5.1 结合 St 含量 .....	(159)
4.5.2 PS 嵌段分子量( $M_{ps}$ ) .....	(159)
4.5.3 聚二烯烃(PD)嵌段(弹性体)类型 .....	(161)
4.5.4 均聚物和两嵌段物及其影响 .....	(161)
4.6 聚合反应和工艺过程 .....	(165)
4.6.1 恒温聚合反应 .....	(165)
4.6.2 变温聚合反应 .....	(166)
4.6.3 聚合物体系黏度 .....	(170)
4.6.4 聚合物分子量对产物性能的影响 .....	(171)
4.6.5 快速聚合工艺 .....	(172)
4.7 充油 SBS .....	(174)
4.7.1 基础胶 .....	(174)
4.7.2 填充油 .....	(174)
4.7.3 我国 SBS 填充油概况 .....	(176)
4.8 配合与加工 .....	(177)
4.8.1 配合 .....	(177)
4.8.2 加工 .....	(179)
4.9 应用领域的进展 .....	(182)
4.9.1 黏合剂 .....	(182)
4.9.2 SBS 改性沥青 .....	(187)

4.10 发展趋势 .....	(192)
参考文献 .....	(193)
<b>第5章 氢化苯乙烯类嵌段共聚物 .....</b>	<b>(200)</b>
5.1 概论 .....	(200)
5.2 加氢基础胶的合成 .....	(202)
5.2.1 加氢基础胶的结构组成 .....	(202)
5.2.2 加氢基础胶的合成 .....	(204)
5.3 催化加氢 .....	(206)
5.3.1 非均相催化体系 .....	(206)
5.3.2 均相催化体系 .....	(208)
5.4 加氢产物中催化剂金属残渣的脱除 .....	(236)
5.4.1 概论 .....	(236)
5.4.2 Ziegler - Natta 催化剂残渣的脱除 .....	(237)
5.4.3 锂金属残渣的脱除 .....	(246)
5.4.4 钛催化剂残渣的脱除 .....	(247)
5.4.5 加氢产物的脱色处理 .....	(248)
5.4.6 脱除金属残渣方法的新进展 .....	(249)
5.5 SDS 加氢产物的性能和应用 .....	(251)
5.5.1 SDS 加氢工艺的现状 .....	(251)
5.5.2 SBS 系列加氢产物的性能和应用 .....	(251)
5.5.3 SIS 系列加氢产物的性能和应用 .....	(259)
参考文献 .....	(266)
<b>第6章 溶(液)聚(合)丁苯橡胶 .....</b>	<b>(275)</b>
6.1 概论 .....	(275)
6.1.1 基本概念和特征 .....	(275)
6.1.2 S - SBR 发展史 .....	(275)
6.1.3 S - SBR 生产现状 .....	(277)
6.2 丁二烯 - 苯乙烯共聚反应特点和合成方法 .....	(277)
6.2.1 S/B 在非极性溶剂中的共聚特点 .....	(277)
6.2.2 S - SBR 的合成方法 .....	(279)
6.3 S - SBR 合成技术进展 .....	(280)
6.3.1 丁二烯链段结构、苯乙烯结合量及其序列分布的调节 .....	(280)
6.3.2 集成橡胶及其代表性产品——SIBR .....	(285)
6.3.3 新型引发剂 .....	(294)
6.3.4 新型结构调节剂 .....	(298)
6.3.5 新型偶联剂 .....	(302)
6.3.6 端基官能化 .....	(303)

6.4 聚合工艺及设备 .....	(305)
6.4.1 S-SBR 连续聚合工艺 .....	(305)
6.4.2 S-SBR 新型聚合工艺 .....	(307)
6.4.3 分段进料聚合工艺(Split Feed Technology, SFT) .....	(310)
6.4.4 双釜分段聚合和设备 .....	(313)
6.5 直接脱挥工艺及其设备 .....	(315)
6.5.1 直接脱挥工艺的特点 .....	(316)
6.5.2 直接脱挥操作过程 .....	(316)
6.5.3 直接脱挥工艺的经济评估 .....	(317)
6.6 S-SBR 研发展望 .....	(318)
6.6.1 S-SBR 的分子设计技术 .....	(318)
6.6.2 S-SBR 的官能化 .....	(319)
参考文献 .....	(320)
<b>第7章 透明抗冲丁苯树脂 .....</b>	<b>(326)</b>
7.1 概论 .....	(326)
7.1.1 国外发展史 .....	(326)
7.1.2 国内发展史 .....	(327)
7.2 基本特征 .....	(329)
7.2.1 分子结构 .....	(329)
7.2.2 透明性 .....	(330)
7.2.3 抗冲性能 .....	(330)
7.2.4 力学性能 .....	(330)
7.2.5 加工性能 .....	(331)
7.3 树脂的合成 .....	(332)
7.3.1 合成方法及其分类 .....	(332)
7.3.2 嵌段序列结构和合成方法解析 .....	(333)
7.4 生产工艺和过程特点 .....	(344)
7.4.1 生产工艺 .....	(344)
7.4.2 过程特点 .....	(346)
7.5 SBC 的回收 .....	(347)
7.5.1 概述 .....	(347)
7.5.2 湿法工艺 .....	(348)
7.5.3 干法工艺 .....	(350)
7.6 原材料的选择 .....	(352)
7.6.1 溶剂 .....	(353)
7.6.2 几种主要添加剂 .....	(355)
7.7 改进 SBC 雾度的几种方法 .....	(362)
7.7.1 影响雾度的因素 .....	(362)

---

7.7.2 雾度与储存时间的关系 .....	(362)
7.7.3 几种改进雾度的方法 .....	(362)
7.8 SBC 的研发进展 .....	(366)
7.8.1 共混改性 .....	(366)
7.8.2 用在线 NMR 系统预测 SBC 树脂中 St 含量 .....	(370)
7.8.3 氢化 SBC .....	(370)
7.8.4 SBC 的官能化 .....	(371)
参考文献 .....	(371)
<b>第 8 章 聚合过程装备及工程分析 .....</b>	<b>(376)</b>
8.1 间歇聚合 .....	(376)
8.1.1 聚合反应器 .....	(376)
8.1.2 过程分析与模型 .....	(377)
8.1.3 反应器的放大 .....	(380)
8.2 连续聚合 .....	(381)
8.2.1 聚合反应器 .....	(381)
8.2.2 过程分析与模型 .....	(383)
8.3 节能降耗技术 .....	(388)
8.3.1 本体聚合技术 .....	(388)
8.3.2 绝热聚合技术 .....	(389)
8.3.3 反应器与闪蒸槽匹配技术 .....	(389)
8.3.4 热泵技术 .....	(389)
参考文献 .....	(389)

# 第 1 章 概 论

## 1.1 负离子聚合的发展史

### 1.1.1 概述

负离子聚合最早始于 1877 年, 尽管有诸多负离子聚合的研究报道, 但直到 1956 年, 负离子聚合的概念才被首次明确提出。Szwarc<sup>[1~8]</sup> 通过苯乙烯聚合实验证明: 负离子聚合具有无链终止、无链转移反应的特征, 由此, 提出了活性聚合的概念, 从而引起了高分子科学工作者极大重视, 为负离子聚合的深入研究开发奠定了基础。

众多科学家又经过多年的探索, 实现了以有机锂为引发剂的负离子聚合物工业化。这些聚合物包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯类星形嵌段共聚物、无规溶聚丁苯(SSBR)、丁苯嵌段树脂、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯集成橡胶(SIBR)、低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)、中乙烯基聚丁二烯橡胶(MVBR)、高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR)、氢化 SBS(SEBS)、氢化 SIS(SEPS)、聚丁二烯调聚物和遥爪型低聚物等。

### 1.1.2 锂系聚合物的开发应用

1955 年, Firestone Tire & Rubber 公司用锂引发剂合成了异戊橡胶。1959 年, Phillips 石油公司<sup>[9]</sup> 成功合成 SSBR, 牌号为 Solprene X-40, 即后来的 Solprene1205。1969 年 Firestone 公司<sup>[10]</sup> SSBR 工业化, 牌号为 Duradene(后改为 Stereon)。20 世纪 80 年代初, Shell 公司推出了新型 SSBR, 牌号为 Cariflex901 和 902。为满足轮胎用胶性能要求, 特别是提高湿抓着力和降低滚动阻力, Shell 公司又推出了 Cariflex-S-1215。

1961 年, 美国 Firestone 轮胎及橡胶公司首先用正丁基锂( $n\text{-BuLi}$ )进行了 LCBR 的工业化生产<sup>[11]</sup>。LCBR 具有优异的回弹性、低温压缩变形小, 动态性能好, 补强填充掺合性也很突出, 主要用于子午线轮胎和斜交带轮胎胎圈护胶。

1963 年, 美国 Phillips 石油公司首次用偶联法生产出牌号为 Solprene 的线型 SBS; 此后, 众多国家的石油化工企业均进行了 SBS 工业技术的研究开发, 并相继实现工业化生产<sup>[12]</sup>。

1965 年, 美国 Shell 化学公司开发成功 SIS。1967 年, Phillips 石油公司开发了星型 SIS。之后, 意大利埃尼化学公司(ENI)、日本旭化成(Asahi)公司、日本合成橡胶公司(JSR)、可乐丽(Kuraray)公司等均开始了 SIS 工业化生产。

1967 年, Phillips 石油公司<sup>[13]</sup> 发明了丁苯嵌段树脂, 以 K 树脂定名, 并建立了第一套 K 树脂中试装置, 1972 年开始工业试生产, 之后历经三次扩能, 产能从最初的 4.5kt/a 扩大到 80kt/a。1983 年, 德国 BASF 公司兴建 10kt/a 生产装置, 牌号为“Styrolux”; 之后日本 Asahi 公司、日本 Denka 公司、美国 Firestone 公司、Petrochem 公司相继开始了类似树脂的工业生产<sup>[14]</sup>。1997 年, Phillips 公司首次将 K 树脂生产技术转让给韩国大宇公司; 1998 年, Shell 公司推出了 Kraton D-1401P 树脂。目前 Phillips 生产技术的市场份额约占 70%, 其产



能约占全世界总产能的 60% ~ 65%。

1972 年, 美国 Shell 公司研发了 SBS 用 Ni、Co 选择性加氢催化体系生产 SEBS; 20 世纪 80 年代, 日本 Asahi 公司率先开发了以茂金属为催化剂的选择性加氢工艺。1998 年, 西班牙 Repsol 公司和墨西哥 GIRSA 公司合资的 Dynasol 弹性体公司实现了 18kt/a 规模的 SBS 低压法加氢工业化; 2001 年, 意大利 Enichem 弹性体公司和中国台橡股份有限公司也建成万吨级的 SBS 低压加氢生产装置<sup>[15]</sup>。20 世纪 80 年代, 日本 Kuraray 公司首先对 SIS 进行加氢处理, 开发了 SIS 系列氢化产物(SEPS), 牌号为 Septon。SEPS 无结晶度, 其软嵌段较 SEBS 更为无规化, 因而与 SEBS 的力学性能相比, SEPS 具有较低的模量、较低的拉伸强度和较高的伸长率<sup>[16]</sup>。

1973 年, 英国 ISR 公司<sup>[17]</sup>首先开始 MVBR 工业生产, 牌号为 Intolene 50, 生产乙烯基含量为 48% 的充油胶, 并进行了一万公里里程试验, 结果表明, 其耐磨性优于充油的丁苯橡胶 SBR-1712。从最近发展来看<sup>[18]</sup>, 由于 MVBR 能提供较佳的牵引力和足够的耐磨性, 同时仍保持良好的低温性能, 可替代传统的顺丁橡胶用作全天候卡车轮胎。

1981 年, 日本 Zeon 公司<sup>[19]</sup>推出了 HVBR 产品, 牌号为 Nipol BR1240, 乙烯基含量为 71%; 意大利 Enichem 弹性体公司也生产出牌号为 Intolene-80 的 HVBR, 乙烯基含量为 80%; 俄罗斯 Efremov 公司<sup>[20]</sup>开发出一种适应轮胎用胶的 HVBR, 即 SKDSR-SH, 该胶乙烯基含量稍作降低(约为 60%), 使耐寒性和力学性能得到较好均衡。HVBR 抗湿滑性好, 滚动阻力与湿抓着性较通用橡胶具有更佳的均衡性, 用于轮胎的 HVBR 其乙烯基含量为 60% ~ 80%<sup>[21]</sup>。

1984 年, Nordsiek<sup>[22,23]</sup>提出了“集成橡胶”(Integral Rubber)的概念, 同年, 德国的 Hüls 公司通过负离子三元共聚首先成功地合成了 SIBR, 而后美国的 Goodyear 公司也相继开发出同类产品。1991 年, Goodyear 公司实现了 SIBR 的工业化, 产品牌号为 SIBRFLEX。目前, 只推出一种牌号 Sibrflex-2550(St/Ip/Bd 为 25/50/25),  $ML_{1+4,100^\circ\text{C}}$  为 75 ~ 85, 顺式含量为 14%, 1, 2-结构含量为 11%<sup>[24]</sup>。俄罗斯在 20 世纪 90 年代也进行了此方面的研究<sup>[25]</sup>。

## 1.2 负离子聚合反应的特点

### 1.2.1 概述

活性负离子聚合的最大特点是其聚合活性中心比较稳定, 可以在室温下保持几小时、几天乃至几十天不降低活性, 生长链的末端在加终止剂之前都有活性, 不分解也不异构化, 如果继续加入合适的单体, 增长反应可再次进行。负离子聚合还具有快引发、慢增长的特点。根据活性负离子聚合的上述特点, 可以比较容易地控制高分子化合物的分子量及其分布, 合成不同预定结构的高分子化合物, 为高分子的分子设计奠定了基础。

### 1.2.2 负离子聚合特点

负离子聚合为高分子设计提供了较好的理论基础和实施手段, 人们可以按设计好的分子结构去合成, 分子量分布可以很窄, 并能合成出嵌段共聚物。

负离子聚合的特点如下<sup>[26]</sup>: (1) 单体对引发剂有较强的选择性, 对两种均能进行负离子聚合的单体, 一种引发剂能引发其中一种单体, 但不一定能引发另一种单体; (2) 活性聚合, 负离子聚合活性链端带有相同的电荷, 不能发生偶合或歧化终止。聚合物的分子量随反