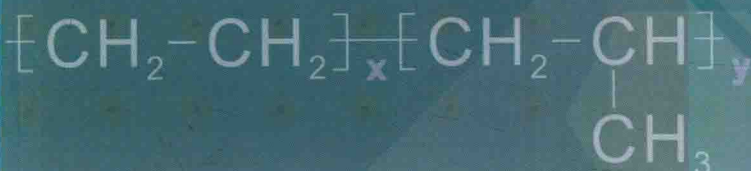


合成橡胶技术丛书

SYNTHETIC RUBBER TECHNOLOGY SERIES

主 编 曹湘洪
副主编 张爱民



第六分册

配位聚合二烯烃橡胶

Coordination Polymerized Diene Rubbers

张爱民 姜连升 姜森 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

第六分册

配位聚合二烯烃橡胶

张爱民 姜连升 姜森 等 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了配位聚合二烯烃橡胶中的主要工业化产品顺式 1,4-丁二烯橡胶(顺丁橡胶)、顺式 1,4-异戊二烯橡胶、高乙烯基丁二烯橡胶、低结晶间同高 1,2-丁二烯橡胶、反式 1,4-异戊橡胶的结构与性能、聚合理论、催化剂和聚合工艺、工业化生产技术、产品的加工和应用。并论述了国内外技术现状和发展趋向。对丁二烯橡胶性能的特殊要求和生产技术,本分册也作了阐述。

本书可供从事合成橡胶专业的科研、生产、设计、教学及管理人员借鉴参考。

图书在版编目(CIP)数据

配位聚合二烯烃橡胶 / 张爱民等编著.
—北京:中国石化出版社, 2016. 10
(合成橡胶技术丛书 / 曹湘洪主编; 6)
ISBN 978-7-5114-3797-6

I. ①配… II. ①张… III. ①聚丁二烯橡胶 IV. ①TQ333.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 199292 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路 9 号
邮编:100020 电话:(010)59964500
发行部电话:(010)59964526
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail:press@sinopec.com
北京科信印刷有限公司印刷
全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 42 印张 1059 千字
2017 年 1 月第 1 版 2017 年 1 月第 1 次印刷
定价:150.00 元

《合成橡胶技术丛书》

编委会委员

主任委员：曹湘洪

副主任委员：张爱民

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	金关泰	张 勇	张传贤
张学全	李成国	武冠英	赵 怡	姜连升
姜 森	梁爱民	龚光碧	焦书科	程曾越
葛蜀山	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
-----	-----	-----	-----	-----

《配位聚合二烯烃橡胶》

分册编著人员

各章编写人员：	张爱民	姜连升	姜 森	等	编著
第1章	张爱民	姜连升	姜 森		
第2章	张爱民	谢克令	姜 森		
第3章	武冠英				
第4章	姜连升				
第5章	张爱民	姜 森			
第6章	冯连芳	虞乐舜	张爱民	姜 森	
第7章	李花婷				
第8章	姜连升				
第9章	虞乐舜				
第10章	黄宝琛	邵华锋	姚 薇		

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。钕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,中国石油化工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》《配位聚合二烯烃橡胶》《乳液聚合丁苯橡胶》《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。

郭树忠

前言

早在 1879 年,德国、前苏联已开始了双烯烃合成橡胶的工业化生产,采用金属钠催化剂以气相块状聚合方法得到聚丁二烯橡胶,但是产品性能低劣、工艺落后。所以在 20 世纪 50 年代以前,二烯烃合成橡胶生产技术发展缓慢。直到 1954 年,德国学者 K. Ziegler 和意大利学者 G. Natta 首次应用烷基铝和过渡金属化合物组成了 Ziegler-Natta 催化体系,合成出了二烯烃的等规和间规聚合物,从此开辟了配位聚合新领域,引发了二烯烃从无规聚合向立构规整聚合发展,得到了性能更为优异的配位聚合二烯烃橡胶,从而使配位聚合二烯烃橡胶获得了大发展。1956 年,就实现了丁二烯橡胶、异戊橡胶等立构规整配位聚合二烯烃橡胶工业化生产。美国、欧洲众多化工公司分别采用钛、钴、锂催化体系相继建成了顺式 1,4-聚丁二烯橡胶(顺丁橡胶)生产装置。1965 年,日本公司开发了镍系催化剂。到 1970 年,全世界已有 34 套生产装置,分别采用上述 3 种 Ziegler-Natta 催化体系和锂系催化剂生产顺式 1,4-聚丁二烯橡胶,总生产能力达到 1660kt/a。采取钛催化体系和锂催化体系生产的异戊橡胶有 9 套生产装置,总生产能力达到 830kt/a。

中国根据国情,一直致力于开发配位聚合二烯烃橡胶生产技术。早在 20 世纪 60 年代,中国科学院长春应用化学研究所几乎与日本同时开发了镍催化体系聚丁二烯橡胶技术。1970 年,在有关生产、科研、设计单位的共同参与下,建成了中国第一套万吨级工业装置,投入运行后针对存在的问题又组织了联合技术攻关,解决了相关工艺、工程、设备、环保、质量问题,形成了成熟的成套工业化技术。到 2013 年,在中国采用此技术已建成 14 套顺丁橡胶工业生产装置,总生产能力达到 1660kt/a。

中国也是最早发现和研究开发稀土催化体系聚丁二烯橡胶技术的国家之一,1964 年在世界上最早以论文形式公开发表了其技术内容,并率先实现稀土催化体系异戊橡胶的合成,是继德国 Lanxess 公司、意大利 Polymeri Europa 公司第三个建立稀土催化体系丁二烯橡胶工业化装置的国家。目前是世界首先建立稀土催化体系异戊二烯橡胶工业化装置的国家,国外只有前苏联在 20 世纪 80 年代,开始批量生产性能优异的稀土异戊橡胶 СКН-5。

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,进一步发挥中国在配位聚合二烯烃橡胶生产技术的已有优势,特组织有关专家系统总结中国生产配位聚合二烯烃橡胶技术的基础理论研究、科研开发、工业化生产的科技成果,对当今世界在这一领域的现状、发展趋势作出全面的综述和评估,撰写了《配位聚合二烯烃橡胶》一书。

全书共分10章。第1章扼要介绍了配位聚合二烯烃橡胶的发展史、配位聚合的基本概念、配位聚合二烯烃橡胶的生产技术现状和技术进步动向。第2章扼要介绍了聚合用主要单体的理化性质、生产方法和最新技术进展。全面比较了三种丁二烯抽提技术的优缺点,讨论了降低异戊二烯生产成本的重要性和必要性。第3章介绍了“二烯烃配位聚合基本概念”、“配位聚合的催化体系”、“配位聚合反应动力学及机理”、“影响聚合物立构的主要因素”。配位聚合理应归属于配位反应类别,系由可以给出孤对电子或多个不定域电子的离子或分子(配体)和具有接受上述电子的空轨道的中心原子(通常是过渡金属原子或离子)通过电子授受作用形成一定组成和空间构型的新化合物。这种电子授受作用的表现形式为呈现不同极性的配价键合,但一般认为仍属于共价键合本质,并通常将配位时形成的活性种以 $M^{\delta+} \cdot R^{\delta-}$ 形式表示,以有别于离子型和自由基型聚合。编者认为:从广义上理解配位聚合,它既有别于离子聚合和自由基聚合,而且配位的活性种也有可能经常处于不同程度的“离子化”状态,在某些特定条件(如低温或一定介质存在下等)下可能产生离子对,向离子聚合性质转化。本书第3章作者武冠英教授根据近年来国内外对配位聚合活性种特性的讨论提出了自己的观点,为本书在技术层面上增添了新意,请读者审读研究。第4章介绍了用于顺丁橡胶聚合的Ziegler-Natta催化体系有钛系催化剂、钴系催化剂、镍系催化剂、 π -烯丙基催化剂、稀土(钽系)催化剂、茂金属催化剂等国内外的研究成果,镍系和稀土系催化剂聚合反应机理及反应动力学研究,顺丁橡胶有关分子结构、聚集态结构、黏弹性能的各种表征技术。后者应是本章一个亮点。第5章全面讨论了镍系、钴系、钛系、稀土系顺丁橡胶的工艺技术、流程特点、产品性能。讨论既重视理论依据又极为强调工厂实践经验,有很大实用价值。内容包括工艺配方、工艺条件、产品质量控制、严重挂胶的生成机理、聚合物支化度的控制、微量水的理论依据和工业实际经验,以及国外顺丁橡胶工艺技术介绍。第6章介绍为了推动我国合成橡胶生产装置有关工程问题的研究,从工程技术角度审视中国顺丁橡胶聚合反应器目前存在的问题,并提出几种改进提高的可能性,对耗能重点装置凝聚工序及设备也进行较详尽的工程解析。第7章介绍了顺丁橡胶、稀土顺丁橡胶、高乙烯基丁二烯橡胶的加工技术及其应用领域,详尽讨论了两胶种的性能特点、配合技术中各个体系、加工工艺中各个工序的技术要求。第8章系统论述了乙烯基聚丁二烯橡胶的基本性能,包括玻璃化转变温度与橡胶性能、橡胶动态性能、中乙烯基丁二烯橡胶硫化胶性能、高乙烯基丁二烯橡胶独特性能。介绍了采用Ziegler-Natta型配位铁系催化剂合成中乙烯基丁二烯橡胶的聚合规律、聚合机理、结构表征、橡胶性能。重点讨论了钼系、铁系的高乙烯基聚丁二烯橡胶的聚合催化剂类型、聚合规律、聚合动力学及活性中心结构、橡胶性能和特点,铁系催化剂合成的高乙烯基聚丁二烯在微观结构上的特点。第9章系统介绍了顺式异戊橡胶的结构和性能及天然

橡胶优于异戊橡胶的技术原因。全面论述了合成锂系、钛系、稀土系异戊橡胶的引发剂、生产工艺、生产设备、聚合规律、聚合反应动力学、聚合机理及其加工应用技术。还讨论了顺式异戊橡胶在合成、官能化、分子量降解、配合加工阶段的改性技术。第10章介绍的反式异戊橡胶是中国自主研究开发的科技成果，它使本属于高生产成本、塑料性质的反式异戊橡胶降低了生产成本，并能用于制造轮胎、热塑性弹性体、热塑体。论述了该技术的原理、和其他合成橡胶共混合加工技术、共混胶所具有特别适用高性能轮胎的性能及该技术的工程开发过程，并介绍了反式异戊橡胶的环氧化改性、丁二烯和异戊二烯的反式共聚、反式异戊橡胶和异戊二烯的共聚、复合胶等改性橡胶的生产、产品特性、加工、应用技术。

在本分册的编写过程中得到中国石油化工集团公司、中国合成橡胶工业协会、中国科学院长春应用化学研究所、中国石油兰州化工研究中心、北京化工大学、浙江大学、烟台大学、青岛科技大学、北京橡胶研究设计院、中国石化北京燕山分公司、中国石化上海石化分公司、中国石化北京化工研究院等单位领导的大力支持和有关同志的鼎力相助。丛书主编对本书的编写方针给予了及时的指导，丛书编委会部分成员及编审组的专家反复审阅和校改了书稿的全文，在此一并表示谢意。

由于编著者的水平所限，本分册中谬误之处在所难免，恳请读者批评指正。

编著者于北京

目 录

第1章 概论	(1)
1.1 配位聚合二烯烃橡胶的发展史	(1)
1.1.1 概述	(1)
1.1.2 配位聚合二烯烃橡胶的开发应用	(1)
1.2 二烯烃配位聚合的基本概念	(3)
1.2.1 配位聚合历程	(3)
1.2.2 二烯烃配位聚合的特点	(3)
1.2.3 关于配位聚合活性种特性的讨论	(4)
1.3 配位聚合二烯烃橡胶的技术现状和发展动向	(4)
1.3.1 生产技术现状	(4)
1.3.2 技术发展动向	(9)
参考文献	(14)
第2章 配位聚合二烯烃橡胶的合成单体——丁二烯和异戊二烯	(17)
2.1 丁二烯	(17)
2.1.1 性质	(17)
2.1.2 丁二烯工业生产方法	(19)
2.1.3 丁二烯抽提工业生产方法的比较	(20)
2.1.4 丁二烯抽提技术的进展	(30)
2.1.5 安全和环保问题	(35)
2.2 异戊二烯	(37)
2.2.1 概述	(37)
2.2.2 异戊二烯的性质	(40)
2.2.3 异戊二烯的工业制备方法	(42)
2.2.4 阻聚剂	(61)
2.2.5 各种生产工艺的技术经济比较	(62)
2.2.6 三废治理	(62)
2.2.7 技术进展	(64)
2.2.8 异戊二烯的发展前景	(67)
参考文献	(68)
第3章 二烯烃配位聚合基础理论	(71)
3.1 二烯烃配位聚合的基本概念	(71)
3.1.1 配位聚合历程	(71)
3.1.2 共轭双键的化学结构及特性	(71)
3.1.3 共轭二烯烃配位聚合的特点	(72)

3.2 配位聚合催化体系	(73)
3.2.1 Ziegler-Natta 催化剂	(73)
3.2.2 茂金属催化剂	(74)
3.2.3 后过渡金属催化体系	(75)
3.2.4 稀土催化体系	(77)
3.2.5 π 烯丙基金属催化体系	(79)
3.3 配位聚合反应动力学及机理	(81)
3.3.1 聚合动力学方程和参数	(81)
3.3.2 聚合反应机理	(82)
3.4 影响聚合物立构的主要因素	(84)
3.4.1 配位聚合活性种	(85)
3.4.2 单体配位方式及与活性链端碳原子连接位置	(87)
3.4.3 配体	(93)
3.5 对配位聚合活性种特性的讨论	(95)
3.5.1 对 $Mt-R$ 键性质的不同看法	(95)
3.5.2 离子对和 M^+-R^- 的命名	(95)
3.5.3 M^+-R^- 与离子对的关系	(96)
参考文献	(97)
第4章 顺丁橡胶合成用催化剂、聚合反应机理及结构性能表征	(99)
4.1 概述	(99)
4.1.1 聚丁二烯橡胶的发展	(99)
4.1.2 聚丁二烯的结构与性能	(101)
4.1.3 顺丁橡胶的性能与应用	(109)
4.2 配位聚合催化剂及其聚合规律	(110)
4.2.1 丁二烯配位聚合催化剂研发	(110)
4.2.2 钛系催化剂	(113)
4.2.3 钴系催化剂	(116)
4.2.4 镍系催化剂	(122)
4.2.5 稀土(钨)系催化剂	(136)
4.2.6 茂金属催化剂	(148)
4.3 聚合动力学与聚合机理	(160)
4.3.1 镍系催化剂合成顺式聚丁二烯的动力学及反应机理	(160)
4.3.2 稀土催化丁二烯聚合动力学及反应机理	(174)
4.4 顺丁橡胶的表征	(204)
4.4.1 顺丁橡胶分子结构的表征	(204)
4.4.2 顺丁橡胶聚集态结构的表征	(219)
4.4.3 顺丁橡胶黏弹性能的表征	(227)
参考文献	(235)

第5章 顺丁橡胶工业生产工艺	(244)
5.1 工业化生产高顺式丁二烯橡胶的催化剂体系	(244)
5.2 丁二烯的溶液聚合	(245)
5.2.1 溶剂的选择	(245)
5.2.2 聚合基本生产工序	(250)
5.3 镍催化体系顺丁橡胶生产工艺	(250)
5.3.1 中国的生产工艺	(251)
5.3.2 国外的生产工艺	(273)
5.4 钴系催化剂顺丁橡胶生产工艺	(281)
5.4.1 生产工艺	(281)
5.4.2 橡胶品种	(287)
5.5 钛系催化剂顺丁橡胶生产工艺	(290)
5.5.1 技术特点	(290)
5.5.2 生产工艺	(291)
5.5.3 钛系催化剂顺丁橡胶性能	(293)
5.6 钽系催化剂顺丁橡胶生产工艺	(294)
5.6.1 钽系催化剂的组成	(295)
5.6.2 中国的生产工艺	(295)
5.6.3 国外的生产工艺	(303)
5.7 四种催化体系的优缺点比较	(304)
参考文献	(305)
第6章 中国顺丁橡胶生产聚合装置及溶液聚合凝聚装置工程解析	(307)
6.1 聚合装置的工程解析	(307)
6.1.1 聚合反应动力学解析	(307)
6.1.2 聚合物的分子量及其分布	(312)
6.1.3 催化体系的预分散技术	(313)
6.1.4 聚合首釜的工程分析与设计优化	(317)
6.1.5 后聚合釜的工程分析与设计优化	(321)
6.1.6 国外新型搅拌式聚合釜	(324)
6.1.7 聚合工艺流程设计与分析	(324)
6.1.8 发展建议	(327)
6.2 溶液聚合凝聚装置的工程解析	(328)
6.2.1 溶液聚合凝聚过程的机理及动力学	(328)
6.2.2 溶液聚合凝聚过程的相平衡	(332)
6.2.3 溶液聚合凝聚过程的主要工艺参数	(337)
6.2.4 溶液聚合凝聚釜的气相负荷	(345)
6.2.5 溶液聚合凝聚过程的能量消耗	(347)
6.2.6 溶液聚合凝聚过程的工艺流程	(348)
6.2.7 溶液聚合凝聚过程凝聚釜的设计	(353)

6.2.8 溶液聚合凝聚过程存在的问题与发展方向	(360)
参考文献	(363)
第7章 丁二烯橡胶的加工技术和应用	(367)
7.1 顺丁橡胶的加工技术	(367)
7.1.1 顺丁橡胶的性能特点	(367)
7.1.2 配合技术	(368)
7.1.3 加工工艺	(374)
7.2 顺丁橡胶的应用	(376)
7.2.1 轮胎中的应用	(376)
7.2.2 在其他方面的应用	(381)
7.2.3 充油顺丁橡胶的性能特点和应用	(384)
7.3 稀土顺丁橡胶的加工技术	(386)
7.3.1 生胶性能	(386)
7.3.2 混炼胶性能	(387)
7.3.3 硫化胶性能	(389)
7.4 稀土顺丁橡胶的应用	(390)
7.4.1 在乘用车胎侧胶中的应用	(390)
7.4.2 在斜交载重轮胎中的应用	(392)
7.4.3 在全钢载重子午线轮胎中的应用	(395)
7.4.4 在高性能轮胎中的应用	(397)
7.5 高乙烯基丁二烯橡胶的加工应用技术	(397)
参考文献	(400)
第8章 乙烯基聚丁二烯橡胶	(402)
8.1 概述	(402)
8.1.1 乙烯基聚丁二烯橡胶发展变化	(402)
8.1.2 乙烯基聚丁二烯合成催化剂	(403)
8.1.3 乙烯基聚丁二烯橡胶的应用	(404)
8.2 乙烯基聚丁二烯橡胶的基本性能	(405)
8.2.1 乙烯基聚丁二烯的玻璃化转变温度与链节结构的关系	(405)
8.2.2 橡胶的玻璃化转变温度与橡胶的基本性质	(406)
8.2.3 乙烯基聚丁二烯橡胶的动态性能	(407)
8.2.4 乙烯基聚丁二烯橡胶并用共混胶料特点	(409)
8.2.5 中乙烯基聚丁二烯橡胶的硫化胶性能	(411)
8.2.6 高乙烯基聚丁二烯的独特性能	(413)
8.2.7 高乙烯基聚丁二烯橡胶硫化胶性能	(415)
8.3 中乙烯基聚丁二烯橡胶(MV-BR)	(417)
8.3.1 Ziegler-Natta 催化剂合成的 MV-BR 结构特征	(417)
8.3.2 铁系催化剂及聚合规律	(419)
8.3.3 铁系催化剂活性中心结构及聚合机理	(426)

8.3.4 乙烯基聚丁二烯微观结构分析表征	(432)
8.3.5 铁系中乙烯基聚丁二烯橡胶的性能	(438)
8.4 高乙烯基聚丁二烯橡胶(HV-BR)	(441)
8.4.1 钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶	(441)
8.4.2 铁系高乙烯基聚丁二烯橡胶(HV-BR)	(453)
8.5 间同1,2-聚丁二烯热塑弹性体	(463)
8.5.1 低结晶度间同1,2-聚丁二烯(LC-1,2-SPB)的合成及结构特征	(464)
8.5.2 LC-1,2-SPB的基本化学性质	(467)
8.5.3 LC-1,2-SPB的基本物理性能	(469)
8.5.4 JSR RB系列商品的加工及成型制品的特性	(471)
8.5.5 LC-1,2-SPB的应用	(472)
参考文献	(479)
第9章 顺式异戊二烯橡胶	(485)
9.1 概述	(485)
9.1.1 发展概况	(485)
9.1.2 异戊橡胶结构与品种	(488)
9.1.3 聚异戊二烯结构与性能	(493)
9.1.4 聚合催化剂	(497)
9.1.5 异戊橡胶与天然橡胶的差异	(499)
9.1.6 用途	(505)
9.2 锂系异戊橡胶	(505)
9.2.1 发展概况	(505)
9.2.2 聚合工艺	(506)
9.2.3 生产工艺及特点	(510)
9.3 钛系高顺式异戊橡胶	(511)
9.3.1 催化体系	(511)
9.3.2 聚合反应	(513)
9.3.3 聚合反应动力学及机理	(518)
9.3.4 生产工艺及主要设备	(520)
9.4 稀土异戊橡胶	(528)
9.4.1 催化剂的特点	(528)
9.4.2 聚合反应工艺及影响因素	(529)
9.4.3 聚合反应机理及动力学	(534)
9.4.4 稀土异戊橡胶合成技术的改进	(537)
9.4.5 稀土异戊橡胶的特性与生产工艺特点	(540)
9.4.6 国内稀土异戊橡胶的技术发展方向	(542)
9.5 顺式异戊二烯橡胶的加工	(545)
9.5.1 异戊橡胶的加工特点	(545)
9.5.2 配合技术	(547)

9.5.3 加工工艺	(552)
9.5.4 锂系与稀土异戊橡胶的加工性能	(558)
9.6 顺式异戊橡胶的改性	(559)
9.6.1 合成阶段的改性	(559)
9.6.2 配合加工阶段的改性	(567)
参考文献	(570)
第10章 反式1,4-聚异戊二烯橡胶	(576)
10.1 概述	(576)
10.1.1 发展史	(576)
10.1.2 结构特征	(578)
10.1.3 一般理化性能	(581)
10.1.4 加工及流变性能	(582)
10.1.5 硫化	(583)
10.1.6 炭黑对TPI的补强作用	(587)
10.1.7 充油TPI(OTPI)	(588)
10.2 合成	(590)
10.2.1 引发体系	(590)
10.2.2 合成工艺	(592)
10.2.3 合成TPI的工业化	(594)
10.3 混炼胶及应用	(598)
10.3.1 加工工艺	(598)
10.3.2 混炼胶	(601)
10.3.3 应用	(616)
10.4 反式异戊橡胶的改性和新材料	(623)
10.4.1 环氧化反式聚异戊二烯(ETPI)	(623)
10.4.2 低分子反式聚异戊二烯蜡(LMTPIW)	(633)
10.4.3 反式丁二烯-异戊二烯共聚及复合橡胶(TBIRR)	(639)
参考文献	(649)

第1章 概 论

1.1 配位聚合二烯烃橡胶的发展史

1.1.1 概述

目前已实现工业化生产的配位聚合二烯烃橡胶主要有顺式 1,4-丁二烯橡胶(顺丁橡胶)、顺式 1,4-异戊二烯橡胶、高乙烯基丁二烯橡胶、反式 1,4-异戊橡胶。它们都是立构规整聚合物,各具特有的优越性能,非常适用于消耗量占合成橡胶总生产量 60%~70% 的轮胎制造工业,因此发展很快。至 2013 年,世界丁二烯橡胶总生产能力已达到 4718kt/a。顺式 1,4-异戊二烯橡胶总生产能力达到 806kt/a,两者之和已达到 5524kt/a,仅次于丁苯橡胶的 6620kt/a,居世界合成橡胶产能排名第二位,已超过乳聚丁苯橡胶的 4928kt/a。以烷基锂为引发剂和以 Ziegler-Natta 催化剂合成的高 1,2-丁二烯橡胶和反式 1,4-异戊橡胶一样都具有特别适用于高性能轮胎和绿色轮胎的独特性能,正越来越受到合成橡胶工业界的重视。聚苯乙烯改性专用丁二烯橡胶,因其消耗量约占丁二烯橡胶总生产量的 20%,是仅次于轮胎的一大应用领域,应受到必要的关注。因此在本书中对以上几个胶种均进行了专门的论述,其中顺式 1,4-丁二烯橡胶的生产能力占配位聚合二烯烃橡胶总生产能力的 82%。其所涉及的基本理论、催化剂体系、工程工艺技术内容较多,因此在本书中占有较多篇幅。以烷基锂为引发剂的乙烯基丁二烯橡胶中的低顺式丁二烯橡胶、中乙烯基丁二烯橡胶、高乙烯基丁二烯橡胶因在《丛书》的第二分册《锂系合成橡胶及热塑性弹性体》中已有详尽论述,因此在本分册中只在聚合物乙烯基结构和性能关系的讨论中及采用铁系催化剂合成的中乙烯基丁二烯橡胶部分有所提及,其他方面均未作重点讨论。

1.1.2 配位聚合二烯烃橡胶的开发应用

虽然早在在 1930 年前后,德国、前苏联已采用金属钠催化剂以气相块状聚合方法实现了聚丁二烯橡胶工业化生产,但是它们的产品性能低劣、工艺落后,所以在 20 世纪 50 年代以前,二烯烃合成橡胶生产技术发展很慢。直到 1954 年,德国学者 K. Ziegler 和意大利学者 G. Natta 首次应用烷基铝和过渡金属化合物组成了 Ziegler-Natta 催化体系,合成出了二烯烃的等规和间规聚合物,开辟了配位聚合(或称为定向聚合)新领域,推动了配位聚合二烯烃橡胶工业的大发展。

1956 年,Stavely 和 Korotkov 各自发表了以锂或烷基锂为催化剂合成聚异戊二烯的实验结果,Goodrich Gulf 公司公布了用 Ziegler-Natta 催化体系 $\text{AlR}_3\text{-TiCl}_4$ 制取高顺式 1,4 结构含量为 96% 异戊橡胶的专利。第二次世界大战期间,天然橡胶供不应求,促进了合成异戊橡胶的开发。1963 年前后,美国 Shell Chemical 公司、Goodyear 公司分别实现了以丁基锂和 $\text{AlR}_3\text{-TiCl}_4$ 催化剂合成异戊橡胶的工业化。随着异戊二烯来源的多样化,前苏联、意大利、法国、日本的异戊橡胶生产装置相继投产,生产能力、产量成倍增加,至 2000 年,世界总生产能力达到 1400kt/a 最高值,异戊橡胶成为合成橡胶领域中的一个重要品种。但由于异戊橡胶性能仍略低于天然橡胶,已工业化的异戊二烯生产技术均有生产成本过高问题,即使