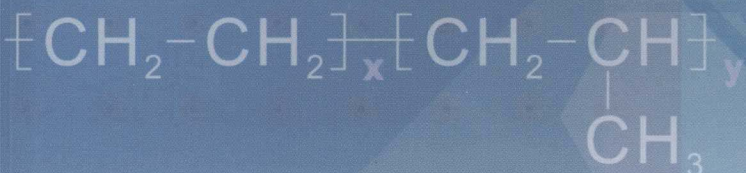
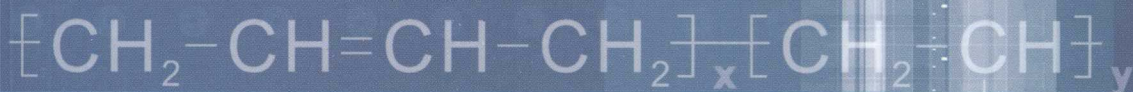


# 合成橡胶技术丛书

SYNTHETIC RUBBER TECHNOLOGY SERIES

主 编 曹湘洪  
副主编 张爱民



## 第三分册

# 乙丙橡胶及聚烯烃类热塑性弹性体

## Ethylene-Propylene Rubber and Polyolefin

## Thermoplastic Elastomers

蔡小平 陈文启 关颖等 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

第三分册

# 乙丙橡胶及聚烯烃类 热塑性弹性体

蔡小平 陈文启 关颖等 编著

中国石化出版社

# 《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	张学全	李成国	武冠英	赵 怡
姜连生	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

# 《乙丙橡胶及聚烯烃类热塑性弹性体》

## 分册编著人员

蔡小平 陈文启 关 颖等 编著

各章编写人员：

第1章	李 贺	关 颖		
第2章	关 颖	蔡小平		
第3章	陈文启			
第4章	关 颖	蔡小平		
第5章	陈文启	蔡小平		
第6章	关 颖	王玉璞		
第7章	姜治伟	李超群	唐 涛	王玉荣
第8章	王积悦	张 涛		

# 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。

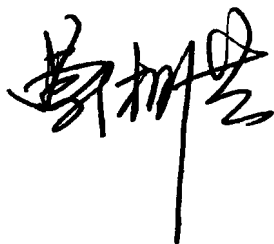
经济全球化的大趋势促使世界合成橡胶企业不断进行业务重组和整合，我国汽车工业的大发展为合成橡胶工业的发展提供了广阔的市场空间，汽车节能、环保和安全要求制造车用轮胎的合成橡胶具有更优异的综合性能，使我国合成橡胶工业面临新的发展机遇和严峻挑战。世界合成橡胶科学技术的重大进步，使具有特定几何结构的茂金属催化剂在合成弹性体中得到了应用，大幅度提高

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》《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。



# 前 言

自聚烯烃类弹性体问世以来,其催化体系、生产工艺及产品结构等得到了全面的发展,已成为高分子材料家族中不可或缺的重要一员。作为聚烯烃类弹性体之一的乙丙橡胶,是近年合成橡胶中发展最快的胶种之一,并促进了聚烯烃类热塑性弹性体的发展。

乙丙橡胶从传统的齐格勒-纳塔催化剂催化的乙烯、丙烯、非共轭二烯溶液聚合技术出发,经过茂金属催化剂催化、单中心催化剂催化等聚合技术,以及悬浮、气相等聚合工艺的成功应用,其制造技术正在不断趋于完善,产品结构不断变化,改性技术发展迅速,应用开发方兴未艾,配方设计正趋环保化,在合成材料中具有不可替代的地位。

截止到2009年,全球有16个地区13个公司生产乙丙橡胶,全球乙丙橡胶总产能约132万吨/年,总供应量约122万吨。中国是世界乙丙橡胶需求增长最快的国家,2009年表观消费量为19万吨。

聚烯烃类热塑性弹性体是聚烯烃弹性体的重要分支,以动态硫化技术和反应釜合成等为主的新型制造技术赋予了这类合成材料以独特的性能、功能内涵。从聚烯烃类热塑性弹性体(TPO)到热塑性硫化橡胶(TPV),从乙烯/辛烯共聚物到乙烯/丁烯共聚物等,聚烯烃类热塑性弹性体已突破传统种类构成,应用领域更加宽阔。随着中国汽车工业、建筑业等国民经济相关产业的发展,对性能优异的乙丙橡胶以及聚烯烃类热塑性弹性体的需求将有着更加广阔的发展前景。

本分册共分8章,全面系统地阐述了乙丙橡胶及聚烯烃类热塑性弹性体的工艺技术及其最新进展,旨在为广大读者提供一个认识乙丙橡胶、研究乙丙橡胶、使用乙丙橡胶和发展乙丙橡胶(包括聚烯烃类热塑性弹性体)的专业性参考读物,促进我国乙丙橡胶产业的发展,提高我国乙丙橡胶的竞争力。

第1章概论,概括阐述了乙丙橡胶发展历程、生产现状、技术进展、消费市场及需求状况,并简述了聚烯烃类热塑性弹性体总体概况。第2章单体,详细介绍了乙丙橡胶用主要单体乙烯、丙烯的基本特性、规格及来源(包括非石油来源),阐述了非共轭二烯烃类第三单体的种类、结构特点、生产方法以及在聚合物中的作用,并讨论了除常用的三种第三单体以外的其他共聚单体(第三单体或第四单体)在三元或四元乙丙橡胶合成中的应用。第3章乙烯、丙烯和非共轭二烯烃共聚反应,讨论了乙烯、丙烯共聚基础理论、聚合反应动力学和反应机理,全面阐述了三元乙丙共聚物组成、结构和性能。第4章生产工艺及其技术进展,详细讨论了溶液聚合工艺、悬浮聚合工艺及气相聚合工艺这三种基本生产技术的基本原理、催化剂种类、典型工艺路线及其流程,并对这三种工

艺技术进行比较分析,全面阐述了乙丙橡胶合成技术的最新进展。第5章茂金属催化剂合成乙丙橡胶,从茂金属催化剂的发展历程出发,介绍了茂金属催化剂的基本构成、性能特点和应用前景,讨论了茂金属烯烃聚合催化体系,重点论述了茂金属催化剂催化二元、三元乙丙共聚合的催化特点。第6章乙丙橡胶化学改性,重点介绍了乙丙橡胶卤化改性、离子化改性、接枝改性和环氧化改性几种化学改性的主要技术及方法、产品特性及其应用领域。第7章聚烯烃类热塑性弹性体,从聚烯烃类热塑性弹性体的历史沿革出发,详细讨论了聚烯烃类热塑性弹性体的各种制备技术(共混技术、烯烃共聚技术、RTPO合成技术等)的技术原理、工艺特点、流程描述、有关设备的工程分析、催化剂特性以及相应产品的性能。第8章乙丙橡胶配方设计及应用,从生胶选择、硫化体系、补强体系、防老体系等方面系统讨论了乙丙橡胶的应用配方设计体系,全面介绍了乙丙橡胶的加工工艺,详细阐述了乙丙橡胶的应用领域。

本分册由蔡小平、陈文启、关颖等编著。

各章编写人员:

第1章 李贺 关颖(中国石油吉林石化公司研究院)

第2章 关颖 蔡小平(中国石油吉林石化公司研究院)

第3章 陈文启(中科院长春应用化学研究所)

第4章 关颖 蔡小平(中国石油吉林石化公司研究院)

第5章 陈文启(中科院长春应用化学研究所)

蔡小平(中国石油吉林石化公司研究院)

第6章 关颖 王玉瑛(中国石油吉林石化公司研究院)

第7章 姜治伟 李超群 唐涛(中科院长春应用化学研究所)

王玉荣(大连理工大学)

第8章 王积悦(中国石油吉林石化公司研究院)

张涛(中国石油吉林石化公司销售管理部)

在本分册的编写过程中,得到了中国石油化工集团公司、中国合成橡胶工业协会、中国石油吉林石化公司、中国石油吉林石化公司研究院和中科院长春应用化学研究所的大力支持,丛书主编、丛书编委会,特别是编审组的有关专家、教授对本书提出了宝贵的修改意见及建议,在此一并表示衷心感谢。虽经反复推敲核证,因水平有限,仍难免有不妥甚至错误之处,诚望广大读者提出宝贵意见并不吝指正。

编著者于吉林



# 目 录

第1章 概论 .....	( 1 )
1.1 乙丙橡胶的发展沿革 .....	( 1 )
1.2 乙丙橡胶发展现状及进展 .....	( 4 )
1.2.1 世界乙丙橡胶产业概况 .....	( 5 )
1.2.2 技术发展现状及进展 .....	( 8 )
1.2.3 中国乙丙橡胶发展概况及前景 .....	( 10 )
1.3 乙丙橡胶发展趋势 .....	( 11 )
1.3.1 生产技术发展趋势 .....	( 11 )
1.3.2 产品发展趋势 .....	( 12 )
1.4 聚烯烃类热塑性弹性体概况 .....	( 12 )
参考文献 .....	( 12 )
第2章 单体 .....	( 14 )
2.1 主要单体 .....	( 14 )
2.1.1 基本性质及其规格 .....	( 14 )
2.1.2 基本来源 .....	( 15 )
2.1.3 其他来源(乙烯、丙烯的新型制备技术) .....	( 15 )
2.2 第三单体 .....	( 24 )
2.2.1 第三单体的种类及聚合特点 .....	( 24 )
2.2.2 5-亚乙基-2-降冰片烯 .....	( 25 )
2.3 其他共聚单体 .....	( 27 )
2.3.1 其他第三单体 .....	( 27 )
2.3.2 第四单体 .....	( 29 )
参考文献 .....	( 31 )
第3章 乙烯、丙烯和非共轭二烯共聚合反应 .....	( 32 )
3.1 乙(烯)丙(烯)共聚催化剂与共聚反应类型 .....	( 32 )
3.2 乙丙无规共聚 .....	( 34 )
3.2.1 二元共聚 .....	( 34 )
3.2.2 均相钒系催化剂催化乙丙二元共聚机理及动力学 .....	( 45 )
3.2.3 均相茂金属催化剂催化乙丙共聚机理及动力学 .....	( 57 )
3.2.4 三元共聚 .....	( 58 )
3.2.5 非均相 V-Al、Ti-Al 催化剂和茂金属载体催化剂 .....	( 72 )

3.2.6	乙丙共聚条件及其控制 .....	( 72 )
3.2.7	共聚物分子链的序列结构和序列分布测定方法 .....	( 78 )
3.2.8	乙丙共聚物中乙烯单元结合量及其结晶性 .....	( 82 )
3.2.9	乙丙共聚物的分子量和分子量分布 .....	( 84 )
3.3	乙烯-丙烯嵌段共聚及其嵌段共聚物 .....	( 90 )
3.3.1	乙丙嵌段共聚催化剂及聚合方法 .....	( 91 )
3.3.2	非均相钛系催化剂催化乙丙共聚动力学和反应机理 .....	( 92 )
3.3.3	乙-丙嵌段共聚物的表征和性能 .....	( 97 )
3.3.4	含等规聚丙烯(iPP)和无规聚丙烯(aPP)的两嵌段共聚物的 合成与表征 .....	( 100 )
3.4	乙丙交替共聚及其交替共聚物 .....	( 101 )
3.4.1	催化剂和合成方法 .....	( 101 )
3.4.2	交替序列结构的实验证据 .....	( 102 )
3.4.3	立构规整乙丙交替共聚物 .....	( 104 )
3.4.4	乙丙交替共聚机理 .....	( 105 )
3.4.5	乙丙交替共聚的意义 .....	( 105 )
	参考文献 .....	( 106 )
<b>第4章</b>	<b>生产工艺及其技术进展 .....</b>	<b>( 110 )</b>
4.1	溶液聚合技术 .....	( 110 )
4.1.1	催化剂类型及其特点 .....	( 110 )
4.1.2	主要聚合工艺及其技术特征 .....	( 112 )
4.1.3	两种不同催化体系溶液聚合工艺技术经济比较 .....	( 140 )
4.2	悬浮聚合技术 .....	( 141 )
4.2.1	基本原理 .....	( 141 )
4.2.2	催化剂类型及其特点 .....	( 142 )
4.2.3	基本工艺特征 .....	( 143 )
4.2.4	典型工艺路线 .....	( 143 )
4.2.5	主要工艺参数及其影响分析 .....	( 143 )
4.3	气相聚合技术 .....	( 146 )
4.3.1	催化剂类型 .....	( 146 )
4.3.2	工艺流程 .....	( 146 )
4.3.3	聚合反应釜 .....	( 147 )
4.3.4	工艺参数 .....	( 148 )
4.3.5	聚合反应特征 .....	( 148 )
4.3.6	产品性能特点 .....	( 149 )
4.4	三种聚合技术的比较分析 .....	( 150 )
4.4.1	基础工艺设计比较 .....	( 150 )
4.4.2	技术经济分析 .....	( 152 )

4.5 乙丙橡胶合成技术进展 .....	(154)
4.5.1 溶液聚合工艺的技术进展 .....	(154)
4.5.2 悬浮聚合工艺的技术进展 .....	(163)
4.5.3 气相聚合技术进展 .....	(165)
参考文献 .....	(167)
<b>第5章 茂金属催化剂合成乙丙橡胶 .....</b>	<b>(170)</b>
5.1 概论 .....	(170)
5.1.1 茂金属催化剂的组成 .....	(170)
5.1.2 茂金属催化剂的特点 .....	(170)
5.1.3 茂金属催化剂的发展历程和应用前景 .....	(171)
5.2 茂金属烯烃聚合催化体系 .....	(176)
5.2.1 茂金属催化体系中主催化剂 .....	(176)
5.2.2 茂金属催化剂催化烯烃聚合机理 .....	(187)
5.2.3 茂金属烯烃聚合助催化剂 .....	(196)
5.3 茂金属催化剂的载体化 .....	(198)
5.3.1 载体化作用 .....	(198)
5.3.2 载体类型 .....	(199)
5.3.3 负载方法 .....	(199)
5.4 茂金属催化剂催化乙丙二元共聚合 .....	(205)
5.4.1 均相茂金属催化剂 .....	(205)
5.4.2 载体茂金属催化剂 .....	(213)
5.4.3 Ti, V 和 Zr 三种催化剂制得的乙丙共聚物性能对比 .....	(218)
5.5 茂金属催化剂催化乙烯、丙烯和非共轭双烯三元共聚合 .....	(222)
5.5.1 第三单体与茂金属催化剂体系 .....	(222)
5.5.2 第三单体结构及其共聚合能力 .....	(225)
5.5.3 EPDM 的合成与表征 .....	(228)
5.5.4 第三单体结合量及其在共聚物中的分布 .....	(235)
5.5.5 三元共聚过程中凝胶的形成 .....	(236)
5.5.6 钒、钛系齐格勒-纳塔催化剂与茂金属催化剂合成 EPDM 工艺对比 .....	(236)
5.5.7 mEPDM 的性能和商品牌号 .....	(238)
参考文献 .....	(240)
<b>第6章 乙丙橡胶化学改性 .....</b>	<b>(247)</b>
6.1 卤化改性 .....	(247)
6.1.1 卤化反应基本机理 .....	(247)
6.1.2 主要卤化改性技术 .....	(249)
6.1.3 基本工艺过程 .....	(251)
6.1.4 卤化反应影响因素及分析 .....	(252)

6.1.5	卤化乙丙橡胶性能 .....	(254)
6.1.6	卤化乙丙橡胶应用 .....	(257)
6.2	离子化改性 .....	(258)
6.2.1	磺化反应机理、分子结构 .....	(259)
6.2.2	主要离子化技术 .....	(261)
6.2.3	磺化反应影响因素及分析 .....	(263)
6.2.4	S-EPDM 性能及其影响因素 .....	(265)
6.2.5	S-EPDM 的应用 .....	(267)
6.3	接枝改性 .....	(267)
6.3.1	接枝改性反应机理及分子结构 .....	(268)
6.3.2	接枝反应影响因素及分析 .....	(270)
6.3.3	接枝改性工艺 .....	(272)
6.3.4	主要性能及应用 .....	(276)
6.4	环氧化改性 .....	(277)
6.4.1	环氧化反应机理及分子结构 .....	(277)
6.4.2	环氧化反应影响因素及分析 .....	(278)
6.4.3	环氧化改性工艺 .....	(279)
6.4.4	主要性能及应用 .....	(280)
	参考文献 .....	(281)
<b>第7章</b>	<b>聚烯烃类热塑性弹性体 .....</b>	<b>(284)</b>
7.1	发展历史 .....	(284)
7.2	制备技术及产品特性 .....	(286)
7.2.1	共混法及产品特性 .....	(286)
7.2.2	烯烃共聚法及产品特性 .....	(309)
7.2.3	反应器 TPO 合成技术及产品特性 .....	(322)
	参考文献 .....	(339)
<b>第8章</b>	<b>乙丙橡胶配方设计及应用 .....</b>	<b>(343)</b>
8.1	乙丙橡胶配方设计 .....	(343)
8.1.1	生胶的选择 .....	(343)
8.1.2	硫化体系 .....	(347)
8.1.3	补强填充体系 .....	(355)
8.1.4	增塑软化体系 .....	(358)
8.1.5	防老体系 .....	(362)
8.1.6	发泡剂 .....	(364)
8.1.7	其他要求的配方设计体系 .....	(365)
8.2	乙丙橡胶的加工工艺 .....	(367)
8.2.1	乙丙橡胶的贮存 .....	(367)

---

8.2.2 塑炼工艺 .....	(368)
8.2.3 混炼工艺 .....	(368)
8.2.4 挤出工艺 .....	(370)
8.2.5 压延工艺 .....	(372)
8.2.6 硫化工艺 .....	(373)
8.3 乙丙橡胶的应用 .....	(375)
8.3.1 汽车内胎 .....	(376)
8.3.2 汽车密封条 .....	(381)
8.3.3 电线电缆 .....	(387)
8.3.4 防水卷材 .....	(391)
8.3.5 减震制品 .....	(395)
8.3.6 润滑油黏度改性剂 .....	(397)
参考文献 .....	(400)

# 第 1 章 概 论

乙丙橡胶[Ethylene Propylene Diene Monomer, EP(D)M; 国内曾称 EPR]是以乙烯和丙烯为基础单体合成的共聚物。橡胶分子链中依单体单元组成不同,有二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶之分。前者为乙烯和丙烯的共聚物,以 EPM 表示;后者为乙烯、丙烯和少量的非共轭二烯烃第三单体的共聚物,以 EPDM 表示<sup>[1]</sup>,二者统称为乙丙橡胶[EP(D)M]。乙丙橡胶因其主链是由化学稳定的饱和烃组成,只在侧链中含有不饱和和双键,故其耐臭氧、耐热、耐候等耐老化性能优异,具有良好的耐化学品、电绝缘性能、冲击弹性、低温性能、低密度和高填充性及耐热水性和耐水蒸气性等,可广泛用于汽车部件、建筑用防水材料、电线电缆护套、耐热胶管、胶带、汽车密封件及其他制品等。

热塑性弹性体是指在常温下具有橡胶的弹性,加工成型可以采用热塑性塑料加工工艺的一类聚合物材料。聚烯烃类热塑性弹性体(TPO)由橡胶和聚烯烃构成:通常橡胶组分为三元乙丙橡胶(EPDM),丁腈橡胶(NBR)和丁基橡胶(IIR);聚烯烃组分主要为聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)。TPO 广泛用于汽车、建筑等领域。乙烯-辛烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物等乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚而成的一类弹性体也称为聚烯烃类热塑性弹性体,因单体和制备方法不同而以 POE 表示。由于 POE 分子链饱和、结构可人为控制,因此 POE 具有与聚烯烃亲和性好、低温韧性突出、性能价格比高等优点,使其在聚烯烃的增韧改性,医用包装材料、汽车配件、电线电缆、日用制品、玩具等方面得到了广泛的应用。

## 1.1 乙丙橡胶的发展沿革

乙丙橡胶的开发有赖于齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂的发明,是继聚乙烯和聚丙烯的出现而问世的一种以单烯烃乙烯和丙烯为基本单体的共聚物。乙丙橡胶的发展经历了实验室理论研究、工业化研究、工业生产和应用研究等主要阶段。表 1-1 列出了乙丙橡胶的开发及发展历程<sup>[2-10]</sup>。

表 1-1 乙丙橡胶的开发及发展历程

时 间	发明者或研究者	发明或技术进步	主 要 内 容
1951 ~ 1953	Karl Ziegler (原联邦德国)	发现了新一类烯烃聚合反应催化剂,即齐格勒(Ziegler)催化剂,发明了聚乙烯	使用由过渡金属卤化物与有机金属还原剂相结合而构成的催化剂可使乙烯等烯烃发生聚合反应。采用 $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 为代表的催化剂于常温下合成出直线型结晶性聚乙烯,开创了合成新型高分子材料的新时代
1954 ~ 1957	Giulio Natta 等人 (意大利)	发展并形成了齐格勒-纳塔催化剂;发明了二元乙丙橡胶,进行了乙烯丙烯共聚合反应的研究	拓展和完善了齐格勒催化剂。采用过渡金属钒的氯化物与三乙基铝组成的立体规均相催化剂新体系首次合成了乙烯丙烯弹性体共聚物——二元乙丙橡胶。将齐格勒催化剂发展成为经典的齐格勒-纳塔催化剂。在国际橡胶会议上,发表了 $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ 为催化剂合成乙烯丙烯弹性体的实验室研究成果,奠定了乙丙橡胶发展的理论基础

续表

时 间	发明者或研究者	发明或技术进步	主 要 内 容
1957	Dunlop 公司 (英国)	发明乙丙橡胶用第三单体	发明了用双环戊二烯作第三单体的三元乙丙橡胶, 使乙丙橡胶实现了硫磺硫化的目标。三元乙丙橡胶成为通用胶种的可能性出现了
1958	Montedison 集团公司 (意大利)	建立二元乙丙橡胶工业化中试装置	建立了乙丙橡胶中间试验装置, 为工业规模的生产提供过渡性生产研究装置。1959 年首次以工业规模生产了二元乙丙橡胶, 商品名为 C23。揭开了乙丙橡胶工业化生产的序幕
1961 ~ 1962	Exxon 化学公司 (美国)	首先建立乙丙橡胶工业生产装置	以工业装置生产出二元乙丙橡胶, 商品名为 EPR - 404, 也是世界上第一个乙丙橡胶商品牌号。乙丙橡胶首次实现商业化
1961 ~ 1962	DuPont 公司 (美国)	发明 1,4 - 己二烯为第三单体; 发明 HD - EPDM	将 1,4 - 己二烯确定为乙丙橡胶的另一个重要的第三单体。发明了用 1,4 - 己二烯作第三单体的三元乙丙橡胶。Montedison 集团公司发表悬浮聚合原理
1963	Exxon 化学公司、 DuPont 公司(美国)、 Montedison 集团公司 (意大利)	采用溶液法生产出三元乙丙橡胶工业化产品	是世界迅速发展乙丙橡胶工业化生产的一年, Exxon、Montedison 工业化生产出 DCPD - EPDM; DuPont 工业化生产 HD - EPDM, 产品的商品名为 Nordel; Montedison 还开发出溶液法生产二元乙丙橡胶工艺
1965 年	Uniroyal 公司	首次公开发表乙丙橡胶溶液聚合工艺流程	发表了至今仍沿用的乙丙橡胶溶液聚合工艺流程, 开始了第一代乙丙橡胶的生产历史。最早披露活性剂在工业生产中的应用
1967	Union Carbide 公司 (美国)	发明 ENB, 建立 ENB 的工业生产装置; 发明 ENB - EPDM	最先进行 5 - 亚乙基 - 2 - 降冰片烯(ENB)作三元乙丙橡胶第三单体的研究, 用 ENB 作第三单体, 可合成出快速和超快速硫化的三元乙丙橡胶(ENB - EPDM); 同年建立了 2268t/a ENB 中试生产装置, 经过几次扩产改造后, 成为世界上第一个生产 ENB 的公司; 成功发明了 ENB - EPDM。这是乙丙橡胶发展过程的重大技术突破
1968	Union Carbide 公司 (美国)	实现了工业化生产 ENB - EPDM	在发明和生产出 ENB 的基础上, 工业化生产出可用硫磺快速硫化的三元乙丙橡胶, 从此 ENB - EPDM 成为 EPDM 的主要品种。标志着乙丙橡胶快速发展时代的到来
1969	Montedison 集团公司 (意大利)和 Goodrich 公司(美国)	发明悬浮聚合技术; 建立工业化生产装置; 发表悬浮聚合工艺流程	根据 Montedison 1961 年发明的悬浮聚合原理, 与 Goodrich 公司共同发明悬浮聚合生产技术, 并发表了乙丙橡胶悬浮聚合工业化研究报告和工艺流程
1961 ~ 1971		在世界范围内实现了工业化生产, 生产能力迅速扩大	这 10 年间, 是世界乙丙橡胶迅速扩能的阶段。1961 年美国 Uniroyal 公司, 1966 年荷兰 DSM 公司, 1968 年美国 Copolymer Rubber & Chemical 公司, 1969 年英国 ISR 公司, 1970 年日本 Mitsui 公司和日本 Sumitomo(住友)公司及日本 JSR 公司, 1971 年原联邦德国 Buna Werke Hüls 公司先后以本公司技术或在 Montedison 技术基础上相继建成溶液聚合生产装置, 进行 EPM 或 EPDM 商品生产

续表

时 间	发明者或研究者	发明或技术进步	主 要 内 容
1971	Montedison 集团公司 (意大利)和 Goodrich 公司(美国)	悬浮聚合法实现工业化	意大利 Montedison 集团公司和美国 Goodrich 公司先后公布建立了工业生产装置并投产。悬浮聚合工艺的工业化, 开创了第二代乙丙橡胶时代
1970 ~ 1980		乙丙橡胶气相聚合方法进入研究领域	不断完善乙丙橡胶生产技术。添加活性剂成为乙丙橡胶催化剂发展的又一个阶段。气相聚合方法进入了乙丙橡胶技术研究领域。这是乙丙橡胶合成技术的又一新进展
1980	Montedison 集团公司 (意大利)	新一代高效载体钛系催化剂开发成功, 为悬浮聚合工艺技术进步奠定了基础	在 1980 年的国际橡胶会议上, 意大利 Montedison 集团公司宣布以 $MgCl_2$ 为载体的高效钛催化剂用于乙丙悬浮共聚合的中试研究取得成功。所得聚合物性质与钕系接近, 这一成果在悬浮聚合工业装置上可用来生产二元乙丙橡胶, 并用于研究生产三元乙丙橡胶新工艺
1981	Kaminsky W. (德国)	茂金属催化剂诞生	发现了新型芳环烯金属衍生物(茂金属)催化剂可引起乙烯、丙烯等烯烃的可控结构的聚合。茂金属催化剂首次应用于烯烃聚合
1983	Kaminsky W. 等人 (德国)	茂金属应用于乙丙橡胶合成	报道了 $Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ 体系(Ind 为茚体系, MAO 为甲基铝氧烷, 一种助催化剂)催化乙烯和丙烯共聚合的初步研究结果
1991	Exxon 公司 (美国)	茂金属催化剂正式进入工业化生产聚烯烃工艺中	首次采用茂金属催化剂在 15kt/a 高压装置上生产了 LLDPE, 标志着茂金属催化剂正式进入工业化阶段
1992	Union Carbide 公司 (美国)	气相聚合法工艺进入中试阶段	采用载体型齐格勒-纳塔催化剂体系在气相流化床反应釜中成功合成了三元乙丙橡胶, 这种称为 Unipol 气相工艺是气相聚合法生产乙丙橡胶的典型代表。宣布气相法乙丙橡胶中试装置投入试生产
1994 ~ 1995	Dow 公司(美国)、 DuPont 公司(美国)	聚烯烃热塑性弹性体得到发展	1994 年 Dow 公司采用限定几何构型茂金属催化剂工业化生产了聚烯烃类热塑性弹性体乙烯-辛烯共聚物(mEOC), 并于 1995 年与美国 DuPont 公司合作, 将聚烯烃弹性体的品种系列化, 并投放市场, 这是最典型的聚烯烃类热塑性弹性体
1997	DSM(荷兰)	发表茂金属高温溶液聚合技术	在美国休斯敦 1997 金属会议上发表了用其研制的单茂钛催化剂可在高温下进行乙烯和丙烯溶液共聚合
1997	DuPont Dow 公司 (美国)	茂金属高温溶液法乙丙橡胶实现工业化生产	采用 Dow 公司开发的限定几何构型的茂钛类茂金属催化工艺(称为 Insite™ 工艺)建立生产能力 91kt/a 茂金属乙丙橡胶溶液聚合工业化装置。茂金属乙丙橡胶商品首次进入市场。商品牌号为 Nordel® IP



续表

时 间	发明者或研究者	发明或技术进步	主 要 内 容
1998	Union Carbide 公司 (美国)	第一套气相聚合乙丙橡胶装置投入生产。出现气相法乙丙橡胶商品	91kt/a 的气相法(Unipol 技术)工业生产装置正式投产运行, 装置采用预聚合齐格勒-纳塔催化剂, 流化床反应釜, 商品牌号为 ElastoFlo, 产品为粒状品
2002	DuPont Dow 弹性体公司 (美国)	茂金属气相聚合用于乙丙橡胶生产	将茂金属催化技术应用到气相法生产中, 开发出气相法茂金属 EPDM, 商品名为 Nordel.® MG

乙丙橡胶是以齐格勒-纳塔催化剂为基本催化体系合成的一种介于通用橡胶和特种橡胶之间的合成橡胶。19 世纪 50 年代纳塔与意大利的 Montecatini(蒙特卡蒂尼, 现在为 Montedison)公司以乙烯、丙烯为原料, 采用齐格勒-纳塔型催化体系(即有机金属化合物和过渡金属卤化物)进行配位共聚合, 首先成功地合成了具有优良抗臭氧和耐热等特性的一种完全饱和的二元乙丙橡胶。1957~1959 年, Montecatini 公司开始少量生产乙丙橡胶。1963 年美国 DuPont(杜邦)公司在乙烯、丙烯单体中, 加入少量非共轭的 1,4-己二烯(1,4-HD)作为第三单体, 首先合成出分子侧链上含有少量双键的低不饱和度的三元乙丙橡胶。三元乙丙橡胶不仅保持了二元乙丙橡胶的优异特性, 而且实现了用硫磺硫化的目的。此后, 许多国家都积极致力于乙丙橡胶制造技术的开发。同年 Montedison 公司以 Dutral 商品名生产三元乙丙橡胶。1963 年以后, 美国的 Enjay(现在的 Exxon)化学公司、Uniroyal(尤尼罗伊尔)公司、Copolymer Rubber&Chemical 公司、荷兰 DSM 公司等制造的二元乙丙橡胶和不同第三单体的三元乙丙橡胶也相继问世。1968 年 ENB 开始作为第三单体用于工业生产, 1971 年美国 and 意大利共同开发了悬浮法乙丙橡胶合成技术并实现工业化。1996 年底, 美国 UCC(联合碳化物)公司在美国得克萨斯州的 Seadrift 兴建一套 91kt/a 的气相法乙丙橡胶大型工业装置, 并于 1998 年 11 月建成投产, 标志着乙丙橡胶生产技术取得了突破性进展。另外, 美国 DuPont 公司于 1997 年建成 91kt/a 溶液聚合茂金属乙丙橡胶装置; 同年日本 Mitsui 公司建成 30kt/a 溶液聚合茂金属乙丙橡胶装置, 茂金属催化剂成功合成乙丙橡胶, 标志着乙丙橡胶进入一个崭新的发展阶段。

除上述国家外, 还有德国、加拿大、法国、俄罗斯、韩国和中国等国家可生产乙丙橡胶。目前, 全球有近 13 家公司总计可生产 100 多个商品牌号的乙丙橡胶。近年来, 为满足橡胶制品特殊性能的需要, 已经生产出了高乙烯含量的高生胶强度乙丙橡胶、高不饱和度的三元乙丙橡胶、热塑性乙丙橡胶、三元乙丙橡胶与丁腈橡胶共混胶、液体乙丙橡胶以及改性乙丙橡胶等乙丙橡胶新产品。

## 1.2 乙丙橡胶发展现状及进展

乙丙橡胶是 20 世纪 80 年代以来合成橡胶品种中发展最快的一种, 其产量、生产能力和消费量仅次于丁苯橡胶和聚丁二烯橡胶, 位居世界七大合成橡胶品种中的第三位。二元乙丙