

综述

# 合成橡胶 化学及技术进展



武冠英

(北京化工大学 52 号信箱, 北京 100029)

**[摘要]** 文章从合成橡胶的化学基础出发, 叙述了合成橡胶工业二十世纪以来的过去、现状, 并展望未来。着重讨论了合成化学基础及相应聚合工艺过程的进步这两方面的问题。指出合成橡胶化学基础中活性聚合、可控聚合, 包括茂金属催化剂仍为近期的重点; 气相聚合工艺将会得到较大的发展; 高效聚合釜的研究仍是核心问题; 环保问题应更受到重视。

**[关键词]** 合成橡胶; 合成化学; 活性/控制聚合; 气相聚合

## 1 合成橡胶工业历史简单的回顾

表 1 列出合成橡胶工业规模生产的历史过程。从表 1 可以看出世界各胶种发展的先后次序。

聚合化学反应类型的变化依次为原始的阴离子型、自由基型、阳离子型、配位型(齐格勒-纳他催化剂); 而相应的聚合工艺过程演变则为液相本体、乳液、溶液聚合工艺。其中 1960—1963 年是新胶

表 1 合成橡胶工业发展历史

Table 1 The history of synthetic rubber industry

年代	胶种	聚合化学类型	生产过程类型
1914~1918	甲基橡胶	不详	本体聚合
1931~1934	CKB, CKB (苏), CR (美)	离子型	液相本体聚合, CR 后转为乳液
1937~1938	E-SBR NBR	自由基型	乳液聚合
1943	IIR	阳离子型	淤浆聚合
1961~1963	BR、EPR、EPDM	配位型 (Z-N)	溶液聚合
1962~1963	高顺 IR	配位型 (Z-N)	溶液聚合
1964	S-SBR (LiR)	阴离子型	溶液聚合
1965	SBS (LiR)	阴离子型	溶液聚合
1967	IR (Al-Ti)	配位型 (Z-N)	溶液聚合

注: 1. CR 氯丁橡胶, E-SBR 乳液丁苯橡胶, NBR 丁腈橡胶, IIR 丁基橡胶, BR 聚丁二烯橡胶, IR 聚异戊二烯橡胶, ERP (EPDM) 二(三)元乙丙橡胶, S-SBR 溶液丁苯橡胶, SBS 聚(苯乙烯-b-丁二烯-b-苯乙烯)热塑弹性体, CKB (丁钠橡胶), CKB (丁锂橡胶)。

2. 表中所列胶种是按单体分类的主要通用橡胶, 且只列出各品种最先工业化大生产的胶种品牌及时间。

[收稿日期] 1999-08-13; 修回日期 1999-10-11

[作者简介] 武冠英 (1926-), 男, 江苏南京市人, 北京化工大学教授

种工业化较集中的年代, 这应与活性阴离子聚合的发现和配位催化体系的崛起有很大关系。这里有一点值得特别介绍的就是前苏联 30 年代生产的 CKB, 即用金属锂为引发剂制得的聚丁二烯橡胶。它事实上是“活性”阴离子聚合的前驱, 且采用气相本体聚合的工艺, 也为当今气相(本体)聚合的雏型。其产物的微观结构与后来锂系溶液法聚丁二烯基本一致, 耐寒性能卓越。开始人们对阴离子聚合引发剂并不理解, 直到 50 年代, Szwarc 提出  $\text{Li}$ 、 $\text{LiR}$  是有“活性”的引发体系, 并定义活性阴离子聚合体系是无链转移、无链终止的聚合体系(即  $R_{tr} = 0$ ,  $R_t = 0$ ), 由此引出用这种引发体系可以控制产物分子量大小及分子量分布宽窄。后来又发现这种引发体系还有一定控制产物微观结构的能力及控制共聚物中单体序列分布的能力。在认识这种体系优点及特性之后, 就产生了高分子设计、大分子工程的概念及设想, “量体裁衣”合成我们所设想性能的橡胶(tailored polymer)开始逐渐实现。例如, 60 年代后期, 还没有以新单体合成的

新胶种出现, 但通过有控制分子微观结构形态、分子量及其分布能力的新引发体系却合成了多种性能优异的新品种, 如下面将详细介绍的 S-SBR、SBS 等。

## 2 合成橡胶化学近期进展

近二三十年来, 聚合合成化学及结构物性的研究开发取得了长足的进展, 为高效多能的引发/催化体系, 省能降耗的生产过程及符合环保的工艺流程创造了条件, 从而进一步促进大分子工程的进程。下面主要分四个方面介绍这些情况:

### 2.1 前程似锦的活性聚合、可控聚合——大分子工程或高分子设计的有力工具

#### 2.1.1 活性阴离子聚合

活性阴离子聚合正在扩大其应用领域, 通过近年来的深入研究, 人们知道阴离子聚合有多方面控制聚合物分子参数的本领, 今举 S-SBR、SBS、SIBR 三个具体例子说明:



图 1 扩大高分子设计自由度的 S-SBR<sup>[1]</sup>

Fig.1 S-SBR as an example to extend the freedom of polymer design

自由基聚合的乳液丁苯橡胶转变为用活性阴离子聚合的溶液工艺之后制得的溶液丁苯橡胶, 要求苯乙烯单元要无规地分布于聚合链中。另外由于其 1, 2 结构含量较低, 故耐寒性能远比 E-SBR 为好, 其抗湿滑性之改进则应与其化学组成、微观结构、序列分布等之优化组合有关。此外, 用  $\text{SnCl}_4$  偶联的 S-SBR 在疲劳性能上, 更具优点。

总之, S-SBR 是一篇扩大高分子设计的杰

作, 将原来有矛盾的滚动摩擦与抗湿滑性能巧妙地集合于一体, 成为一种既省能又节耗、公害小、更理想的胎面胶种。据悉, 东南亚国家多计划筹建这个胶种, 我国也应从已有基础的高起点出发, 迅速改、扩建 S-SBR 的生产装置。

在这一段期间, 另一类采用活性阴离子聚合生产的胶种则为热塑弹性体(TPE), 它的特点是分子链由硬段(A)与软段(B)组成, 硬段为塑

性段，软段为弹性段。TPE 通常为三嵌段或五嵌段共聚物。从相态上看，许多分子链硬嵌段集合、呈相分离，形成微区，以物理（玻璃态、离子、结晶等）或化学作用“交联”。TPE 加热则微区解

体，可象热塑性材料那样加工，降温之后又恢复微区，具有弹性的性质。因此，加工远较经典的硫化方便。

由表 2 看出，其中 TPS 产量最大，用途广泛。

表 2 1995 年欧洲各类 TPE 的用途及用量 (kt)

Table 2 The fields of application and consumption of TPE in European countries in 1995

应用领域	TPS	TPO	TPV	TPU	TPEE	TPAE	合计
汽车	6	62	6	2	1	2	79
电线电缆	0	5	1	2	1	0	9
胶鞋	47	0	0	7	1	1	56
聚合物改性	11	3	3	-	-	-	17
胶管	0	2	2	2.5	1	1	8.5
工业制品	1	6.5	5	4.5	1.5	1	19.5
沥青改性	30	0	0	0	0	0	30
建筑	-	0	2.5	-	0	0	2.5
胶粘剂、涂料	16	0	0	11	-	-	27
薄膜片材	0	0	0	1	0	0	1
其它	117	79	20	31	8	5	260
合计	228	157.5	39.5	61	13.5	10	509.5

注：TPS 代表 SBS 和 SEBS；TPO 为热塑性聚烯烃；TPU 为热塑性聚氨酯弹性体；TPEE 为聚酯型热塑弹性体；TPV 为利用动态全硫化技术制成的热塑硫化胶，如 EPDM/PP；TPAE 为聚酰胺类热塑弹性体

热塑弹性体，由于其热可塑性，加工方便，故近年来发展甚快。举 SBS 为例，自 1965 年首产以来，1992 年产量为 726 kt/a，1995 年消费量已超过 900 kt/a，据 IISRP 预测 2000 年世界 TPE 的消费量将达到 1.126 Mt/a，1995~2000 年间，消费量共增长 29%，平均年增长为 5.8%。1999 年 TPE 消耗量约占 SR 总消耗量的 10%，是非常值得重视研究发展的一类型弹性体。

SBS 目前尚存在一些缺点：①易老化，耐候性较差；②耐温性不好，用途受到限制。前者可用加氢的办法解决，后者则须从硬段单体考虑改进。至于生产本身，则需注意操作，尽量减少两嵌段“杂质”混入。

近年来，还用锂系引发剂合成聚（苯乙烯-丁二烯-异戊二烯）三元共聚物（SIBR）。希望从共聚物中单体的组成、大分子链形态、序列分布、微观结构及微观相态等五个方面来调节优化橡胶的性能，使之可制得耐磨、湿抓着性能好、滚动摩擦小等综合性能更优良的橡胶。这种合成技术，将单体、微观结构、序列分布等合理组合，优化诸参数集成于一体制得的橡胶，叫做集成橡胶。SIBR 就是其中一项尝试，它是大分子设计思想的体现，显然有极强的生命力。表 3 列出 SIBR 的初步实验结果与其他 S-SBR、E-SBR 的性能比较，以供参

考。

表 3 不同橡胶物理性能及疲劳性能的比较

Table 3 The comparison of physico-mechanical and fatigue properties of different rubbers using LiR as initiator

项 目	锡偶联 SIBR-2	S-SBR 2305	S-SBR SL552	E-SBR
物理性能				
邵氏 A 硬度	70	74	74	64
300% 定伸/MPa	15.8	13.1	12.3	10.6
拉伸强度/MPa	19.2	22.2	22.0	25.4
扯断伸长率/%	352	480	460	618
撕裂强度/kN m <sup>-1</sup>	45.3	50.5	49.5	60
扯断永久变形/%	8	12	12	14
疲劳性能				
阿克隆性能/cm <sup>3</sup>	0.142	0.159	0.192	-
表面温升/℃	20	22	20.5	26
压缩永久变形/%	2.34	3.0	2.8	-

注：S-SBR2305 溶液丁苯橡胶为燕山石化产品；S-SBR SL552 为日本 JSR 之锡偶联溶液丁苯胶；E-SBR 为吉化乳液 SBR-1500 产品；锡偶联 SIBR-2 为北京化工大学初步实验数据

### 2.1.2 活性/可控阳离子聚合

七八十年代阳离子聚合的重大突破——向活性

/可控聚合方向迈进。阳离子聚合的特点是高速( $\sim 10^{-3}$ 秒),且往往须在低温下( $\sim -100^\circ\text{C}$ )聚合,才能得高分子量产品,因此带来研究及生产上的困难。70年代以来J. P. Kennedy(美国)与T. Higashimura(日本)在这方面做出了突出贡献。从大分子工程的角度出发,通过inifer过程,可合成氯端基遥爪聚异丁烯,此遥爪聚合物可用作大分子引发剂,也可用来合成热塑弹性体等;此外还可间接或直接合成端羟基或端烯基遥爪聚合物。端羟基遥爪聚异丁烯可直接用于火箭推进剂的组分,由于它100%饱和,故可与强氧化剂相容。也可用于合成聚氨酯的软段,改善其耐老化性及抗水解性能。端烯基遥爪聚异丁烯则可作为大分子单体,进一步得到许多有用的衍生物。用活性阳离子聚合方法制得的聚(苯乙烯-b-异丁烯-b-苯乙烯)三嵌段热塑弹性体,其拉伸强度已达到 $\sim 23$  MPa,扯断伸长为 $\sim 400\%$ ,其中的技术关键问题如嵌段效率等均已解决,达到实用化程度,但目前成本还略高,有待进一步改进。

### 2.1.3 活性自由基聚合

活性自由基聚合包括引发-转移-终止剂(iniferter)、Tempo、原子转移自由基聚合(ATRP)及可加成断裂链转移自由基聚合(RAFT)。今举较早的iniferter和最近出现的RAFT进行说明。

所谓iniferter的概念就是一种试剂能兼起引发、链转移及链终止的作用,阻止体系中其他试剂对活性链的转移,阻止歧化和偶合终止反应。

利用ATRP技术,已成功地合成苯乙烯与异丁烯、丁二烯等的嵌段共聚物。近年来发现的RAFT使活性自由基聚合更臻完善,其反应机理与活性阳离子聚合机理颇相似。RAFT技术可广泛用于多种单体,可在较低温度( $60\sim 70^\circ\text{C}$ )下进行本体、溶液、悬浮和乳液聚合,产物的分子量及分子量分布可控。此外,用它还可合成嵌段共聚物,但目前尚难合成很高分子量的产物。

活性自由基聚合,虽然迄今尚无工业化商品出现,但由于其可用单体的广泛性及反应条件较温和,从橡胶性能设计的观点出发,其前途光明是可以预计的。

此外,也应提到配位聚合,如稀土催化体系等,在一定条件下也有活性聚合的性质,值得引起人们注意。

## 2.2 茂金属催化体系在合成橡胶中的应用

90年代,另一个值得十分重视的新型催化体系——茂金属体系(metallocene),它主要是Zr、Hf、Ti等金属与环戊二烯型化合物的夹层络合物,结构式见图2所示。

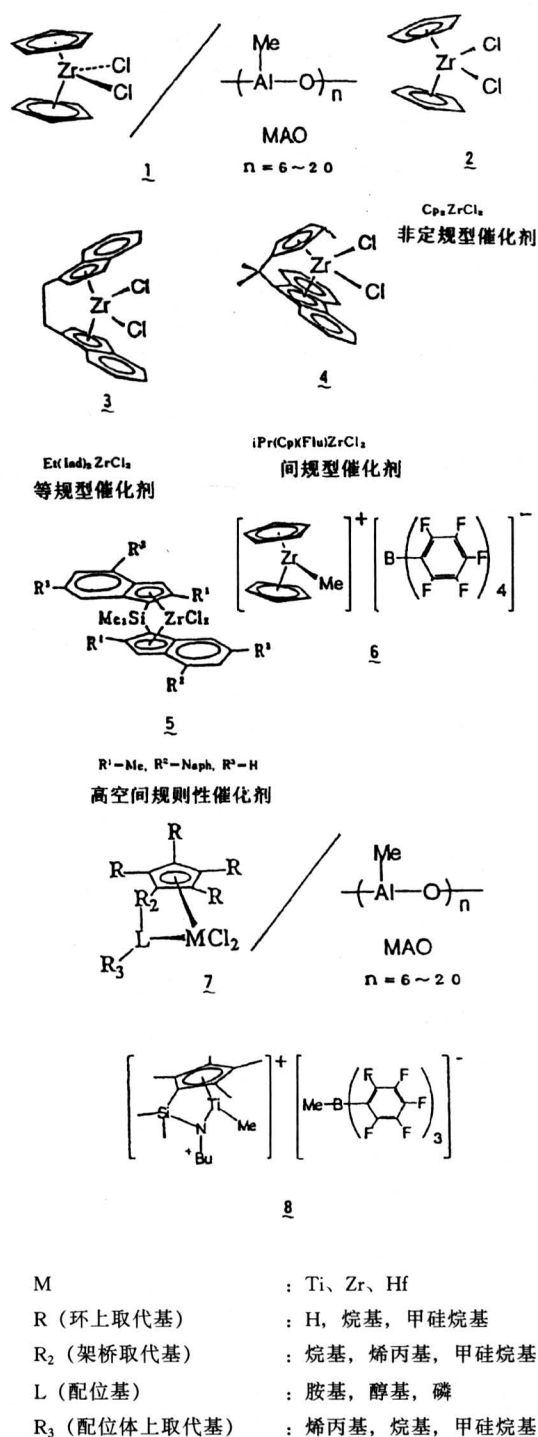


图2 茂金属催化体系化学结构式举例<sup>[2]</sup>

Fig.2 Examples of chemical structures of metallocene system

这类型催化剂是一种单向活性点催化剂 (SSC), 控制立体规则性能力强、对乙烯之活性及所得产物分子量均甚高、分子量分布窄、共聚物组成分布均匀并具有活性聚合的特征。因此, 从大分子工程方面来察, 它是一种大有前途的新秀。

**表4 茂金属催化剂与 Ziegler - Natta 催化剂体系比较**

Table 4 Comparison of metallocene and Ziegler - Natta systems<sup>[2]</sup>

茂金属催化剂	Ziegler - Natta 催化剂
单向活性点催化剂 (single site catalyst SSC)	多向活性点催化剂 (multi - site catalyst)
分子量分布窄	分子量分布宽
共聚合时组成分布均一	共聚合时组成分布不均
高级烯烃可与环状烯烃共聚合	高级烯烃与环状烯烃不易共聚合
能得到间规聚合物	不能制得间规聚合物
聚合物末端可为 $\alpha$ - 烯烃或亚乙烯基	聚合物末端不为 $\alpha$ - 烯烃或亚乙烯基
可进行活性聚合	不易进行活性聚合
可进行烯烃与极性单体共聚合	不易进行烯烃与极性单体共聚合
可生成空间有规间结构的嵌段聚合物	很难制取空间有规间结构的嵌段聚合物

**表5 Dow 公司 CGC - EPDM 的特征**

Table 5 The property of EPMD (Dow) by metallocene catalyst [2]

特征	原因
即使粘度变化, 仍有相同的抗剪切能力	共聚物组成分布均匀, 分子量分布窄
挤出加工性良好, 熔体加工性不佳	牛顿流动性
填料分散均匀	分子量分布窄
高 ENB (乙叉降冰片烯) 硬凝胶生成少	无水洗后的干燥过程
优异的电绝缘性	无水洗过程
低的永久压缩变形	分子量分布窄
$\tan\delta_{\max}$ 高	线性分子, 长链枝化少
$T_g$ 高	分子构造中无反转现象
兼具耐寒性与高生胶强度	丙烯分布均匀
硫橡胶的强度及模量较高	分子量分布窄及分子构造均一
架桥速度略快	分子量分布窄及分子构造均一

将茂金属催化剂用于乙烯 - 苯乙烯共聚合, 可得无规高分子量产品, 当其中苯乙烯的质量分数在 45% ~ 75% 时, 产物为弹性体。

在茂金属催化体系的作用下, 乙烯与环烯烃可共聚。例如乙烯与双环戊烯的共聚, 得到共聚体 (EPO) 为弹性聚烯烃, EPO 之  $T_g$  随共聚单体的

含量而变化。

### 2.3 合成橡胶的改性

除了上述合成化学这条可能引起合成橡胶工业革命性变化的主渠道外, 还要注意化学改性原有胶种带给这个行业的新局面。所谓化学改性 (chemical modification) 就是将已有的合成橡胶再经过化学处理, 改变聚合物的链结构, 改进其某一方面的性能, 以符合用户的需要。化学改性的内容包括: 加氢 (hydrogenation)、卤化 (halogenation)、环化 (cyclization)、环氧化 (epoxidation)、离子化反应等。后者是在原有橡胶分子中引入极性官能团, 如  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{SO}_3^-$ , 然后以盐中和之, 则可制得类似热塑性弹性体的离聚体 (ionomer)。又如向聚氨酯链中引入极性基团, 可使微观相分离程度更加明显, 因而力学性能得到进一步改善。

加氢的合成橡胶产品有加氢丁腈橡胶 (H - NBR) 与加氢 SBS (SEBS)。丁腈橡胶原为耐油胶种, 加氢之后可使其耐热氧化等性能大大提高。加氢率大于 98% 的产品, 在  $\sim 200^\circ\text{C}$  的热油中可较长时间使用, 其老化系数约为 0.60。H - NBR 在油田中用途甚广, 用量大, 在很多场合可以代替价值昂贵的含氟橡胶来使用。SBS 热塑性弹性体, 由于软段是聚丁二烯, 含有双键, 故易老化, 使用受到一定的限制, SBS 加氢后, 老化性能明显改善。

丁基橡胶 (IIR) 是一种耐热、气密性极好的胶种, 但是它的硫化速率太慢, 与其他胶种相容性 (compatibility) 差, 粘结性差。这些性能经卤化后均可得到解决。目前作为高速轮胎如子午胎内层、无内胎涂层所用的胶种就是溴化或氯化丁基橡胶。据报导在北美卤化丁基橡胶的比重已达全部丁基橡胶的 70% 以上。我国引进的丁基橡胶将于 1999 年四季度投产, 而卤化丁基橡胶生产尚属空白。因此, 我国开发氯化/溴化丁基橡胶实属当务之急。在 IIR 中顺便提起, 用对 - 甲基苯乙烯代替原有的异戊二烯, 则由于竞聚率接近, 共聚单体分布均匀且饱和度进一步提高, 有利于改善抗热老化性能。此外, 星形共聚物的商品问世, 也应引起我们重视。

天然橡胶经环化后可制涂层、膜及热塑性弹性体等。三元乙丙橡胶经环氧化后, 可作为粘度指数调节剂, 它还可以进一步通过化学反应生成许多有用的衍生物。当然, 羧化、羟化等改性也可使某些合成橡胶胶种 (如合成聚异戊二烯橡胶) 的生胶强



度 (green strength) 等性能明显改善。

此外, 还可通过合成橡胶的机械化学改性, 制取新型弹性体, 它主要包括以下两个方面: ①热塑性动态硫化胶 (TPV), 将现有 SR 和树脂尤其是聚烯烃树脂以及助剂添加剂等优化组合, 进行熔融共混, 同时就地硫化交联, 并被切成微米级粒子均匀地分散在树脂连续相中。例如, 80 年代的 EPDM/PP 型 TPV, 90 年代的 NBR/HNBR/PVC 型 TPV。后者的特点是橡胶相高度交联并化学结合在 PVC 上, 形成新的基体, 因而压缩变形小, 兼具耐油、耐臭氧和优良的力学性能材料。可以看出这一类 TPV 的制备体现了聚合物的分子设计与增容技术的特点。②弹性体合金材料 (EA), 采用反应加工技术将两种以上含官能团的弹性体 (或塑性体) 进行高温共混, 官能团互相反应形成交联网络, 生成性能不同的 EA。EA 由于无需外加硫化剂, 不存在共硫化问题, 而可自行硫化交联故又称自硫化 EA。例如, ENR (环氧化天然橡胶) 可与 XNBR (羧基丁腈橡胶) 高温共混, 通过环氧基与羧基反应, 产生酯交联网络。ENR 与 CR 共混, 环氧基与氯反应交联生成部分相容的 ENR/CR 合金, 使耐油性能优异。这样可将 NR 优良的综合性能与 NBR、CR 等的耐油性能集于一体。

### 3 合成橡胶工艺过程的进展

30 年代, 乳液聚合工艺, 促进了自由基型聚合工艺过程的发展, 烷基锂型引发剂及齐格勒-纳他型催化剂体系易被水破坏的事实促使溶液聚合之诞生。值得注意的是, 最近某些高效催化剂的诞生为简化溶液聚合流程创造条件。这就是在提高催化剂效率的前提下——达到残留于聚合物中的催化剂不影响橡胶的质量, 不用溶剂, 省去脱除催化剂、脱除溶剂及溶剂回收工序, 使流程大大简化。因此, 气相本体聚合流程就应运而生的原因。

#### 3.1 气相聚合

在塑料生产 (如聚丙烯) 中, 气相聚合已经付诸实施; 对合成橡胶工艺来说, 部分或大部分工艺过程也必然会走上这条道路。例如, 用气相聚合工艺已成功地合成了三元乙丙橡胶 (Unipol EPDM, 1992 年), 产品为颗粒橡胶 ( $\phi = 0.6 \sim 0.7$  mm), UCC 公司原计划 1997 年进行工业化, 规模为 90 kt/a (其流程、说明见图 3、图 4)。

将丙烯/乙烯/乙叉降冰片烯/氢气 (摩尔比:

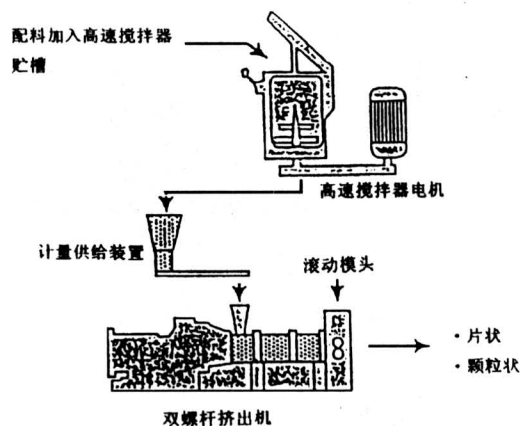


图 3 粒状 EPDM 连续混合生产线自动进料流程图<sup>[2]</sup>

Fig. 3 Automatic feeding scheme of continuous powdered EPDM production

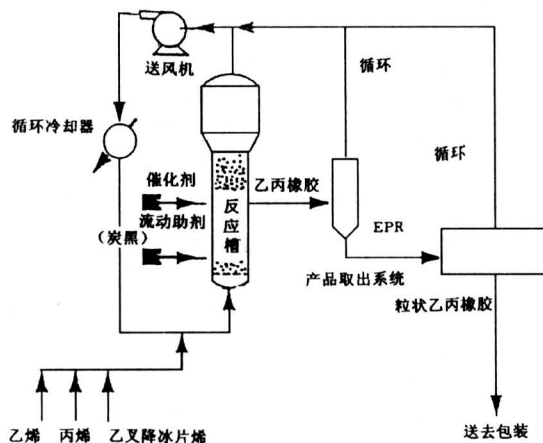


图 4 乙丙橡胶 UCC 气相流化床聚合流程<sup>[2]</sup>

Fig. 4 Polymerization scheme of UCC-EPDM by gas fluidized bed process

1.2/1/0.08/0.125) 及流动助剂炭黑 (高结构型, GP 级), 送入反应器中: 催化剂为三乙酰基丙酮钒载于硅胶上 ( $0.5 \text{ mol/kg}$ ), 将一氯二乙基铝溶于戊烷, 并加入促进剂三氯乙酸, 其摩尔比为  $x(\text{AlEt}_2\text{Cl})/x(\text{Cl}_3\text{CCOOH})/x(\text{V})(\text{acac})_3 = 68.42/14.38/1.0$ ; 反应温度  $35^\circ\text{C}$ , 反应时间 5 小时, 反应压力  $2.04 \text{ MPa}$ 。催化剂效率: 胶、钒比为  $1747 \text{ kg/mol}$ , 产物之结晶化程度  $13.83\%$ , 制胶粒中注意控制炭黑在  $15 \sim 25\%$ 。由于未用溶剂, 故气提

之后的所有步骤均可取消，从而流程大大简化。此外，由于产物是胶粒状，可直接加入高速混合机，加工时间大大缩短，混合温度及能量也大幅度下降，填料分散及充油速度均提高。用双螺杆挤压机可自动进料连续混合。

此外，Bayer 与柏林工业大学等分工协作，1994 年对丁二烯的气相聚合过程进行了基础研究和经济评价，以 50 kt/a 聚丁二烯为基础，用铍系负载催化剂、气相聚合流化床估算，结果表明：气相聚合的总投资比溶液聚合要低 22%，年生产成本要低 9%<sup>[3,4]</sup>。

另外，粉末橡胶在后加工中节能、降耗、省时，无疑是橡胶成品的一种好形式，应该发展。

### 3.2 聚合反应器

合成橡胶在生产过程中，另一个值得提到的是核心设备——聚合反应器的研究。其中“聚异丁烯湍流反应器”是一条十年前相当惊人，但却未引起足够重视的报导。1990 年第 9 期，原苏联科技新闻报导美国石油公司的聚异丁烯反应塔容积大于 22 立方米，有三层楼高，重 7.5~40 吨，价值几十万美元；而苏联的“聚异丁烯湍流反应器”，在相近的生产能力下，只有 0.02~0.06 立方米，重仅几十公斤，它有一系列的优点：耗电少 15~20%、耗料少 10~15%、催化剂用量少 35~50%，有害废水排放量大大减少。这些优点推测是来源于搅拌充分，温度恒定，反应物在反应区滞留时间减少到塔式反应器的 1%~10%。这是一个高效传质传热的反应器，虽然报导不详，但应足够重视，它很可能带动一场设备的技术革新或革命。

## 4 对我国合成橡胶工业近期发展的建议

根据七十年代以后科研开发现状，在下世纪初的合成橡胶科研开发中建议我国合成橡胶化学及工艺方面考虑下列研究内容：

①深入活性聚合、可控聚合的研究。对阴离子聚合锂系、阳离子聚合酯或醚或醇/Lewis 酸体系、自由基聚合 ATRP 和 RAFT 等活性聚合体系及茂金属催化剂体系的规律性进行更深入全面的研究，

并研究它们之间的相互转化与结合，使在合成橡胶设计及大分子工程方面能更大、更自由地发挥作用，开发新胶种。

②在聚合工艺过程方面，气相聚合的开发是大势所趋。对核心设备如聚合釜（湍流反应器）的研究将会十分活跃，并进入实用阶段；进一步发展生产颗粒或粉末形式的橡胶，创造节能、降耗、洁净的加工环境。

③注意老胶种的化学与机械化学结合的改性工作，这仍是发展“新”胶种的方向。

④环境保护工作越来越受到人们的重视，包括生产过程中的三废处理及废胶的利用。

⑤弹性体用途的开发与拓宽研究，首先满足轮胎工业的需要，但也要注意开发非轮胎用途，如石油、建筑（防水、防震等）、电子工业等，使非轮胎用途比重逐步有所上升。

⑥热塑弹性体（SBS、SIS）要首先提高现有产品的质量，迅速解决加氢的工业技术问题及粘结问题，为扩大用途作好技术准备。其它胶种的改性，如丁腈橡胶的加氢，必须注意大幅度降低催化剂用量，提高催化剂回收率（以 80% 为目标），并使反应在接近常压（<1.6MPa）下操作。

⑦重视集成橡胶的研究，SIBS 及反式 1,4 聚异戊二烯橡胶的研究应同时进行。除 S-SBR 先行实现稳定生产、稳定质量外，SIBS 及反式 1,4 聚异戊二烯应分别进行开发并工业化。

### 参考文献

- [1] 佐伯康治. 合成橡胶领域中技术革新的进展与将来的课题 [J]. 化学经济 (日), 1997, 44 (6): 58~59
- [2] 山下晋三. 弹性材料的新进展. 聚合物文摘 [J], 1998, 1: 20~42
- [3] Andreas B. Vergleichende Kostenschätzungen für die Gasphase und Lösungspolymerisation von Butadien [D]. Berlin: Technical University of Berlin, 1995.
- [4] Gerd S, Hugo V. Katalysator, dessen Herstellung und Verwendung zur Gasphasepolymerisation von Konjugierten Diene [P]. Eur. Pat. Appl. EU 0647657A1, 1994

(下转第 92 页)

## 参考文献

- [1] 王保海, 袁维红, 王成明, 等. 西藏昆虫区系及其演化 [M]. 郑州: 河南科技出版社, 1992
- [2] 中国科学院青藏综合科学考察队. 西藏昆虫 (一) (二) [M]. 北京: 科学出版社, 1981~1982
- [3] 中国科学院综合科学考察队. 西藏南迦巴峰地区昆虫 [M]. 北京: 科学出版社, 1988
- [4] 印象初. 青藏高原上的蝗虫 [M]. 北京: 科学出版社, 1984

## Advance in the Study on the Insect in Tibet

Wang Baohai<sup>1</sup>, Huang Fusheng<sup>2</sup>, Li Baohai<sup>1</sup>, Wang Cuiling<sup>1</sup>, Wang Chengming<sup>1</sup>

(1. *Agricultural Research Institute, Tibetan Academy of Agricultural and Anima Husbandry Sciences, Lasa 850002, China*; 2. *Institute of Zoology, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

[**Abstract**] This paper summarized the advances and progresses in the investigation, classification, evolution of fauna, vertical distribution and evolution of adaptation of insect in Tibet, since 50s in this century. A new understanding and vision of fauna in Tibet were discussed in further. It was suggested that the Qinghai-Tibet Plateau can be regarded as a separate geographical region of fauna as equal to palaeartic region and oriental region.

[**Key words**] insect; advance in study; Tibet

(cont. from p. 85)

## The Progress on Chemistry and Technology of Synthetic Rubber in 20th Century

Wu Guanying

(*Beijing University of Chemical Technology, Box 52, Beijing 100029, China*)

[**Abstract**] The present review is related to the progress of synthetic rubber industry in this century with special emphasis on the synthetic chemistry, which is the theoretic ground of synthetic rubber. It is forecasted that the living/controlled polymerization of all kinds, their transformation and metallocene system will still take the leading trend in the near future. The progress of the corresponding technology for the manufacture of synthetic rubber will be the gas polymerization process and the polymerization reactor will remain a hot topic to be investigated.

[**Key words**] synthetic rubber; synthetic chemistry; living/controlled polymerization; gas phase polymerization process