

可降解聚环戊烯橡胶的开发

1 背景及意义

我国每年废弃的橡胶材料超过 1000 万吨，这些对环境造成了巨大的压力。中国石化联合会发布的“十四五”发展指南强调，我国石化行业发展要推行“绿色化学”理念，推动废橡胶的环保再生利用，扩大可降解高分子材料使用比例。现行的橡胶降解方法主要通过生物酶进攻橡胶骨架中异戊二烯结构单元中的双键的方式完成。这种方式只对特定的橡胶种类起效，且不能使橡胶完全降解。因此开发一种新型的性能优良，且能完全降解的橡胶品种对我国合成橡胶工业有重要意义。

近年来我国 C5 产量逐步提升，预计在 2022 年可达到 300 万吨以上，其中双环戊二烯(DCPD)和环戊烯(CP)是 C5 重要馏分。聚环戊烯橡胶由环戊烯单体聚合得到，是一种可完全降解，且立构可控，耐低温性能好，易于改性的新一代合成橡胶。其特殊的性能在未来有望通过单独与其他橡胶共混的方式制造高性能轮胎产品及其他官能化橡塑产品。因此对聚环戊烯橡胶的开发有现实意义和应用前景。

2 技术优势

聚环戊烯橡胶制备采用开环易位聚合机理，主要采用以钨、钼、钨三种核心金属原子构建的催化剂进行催化合成。其中，钨体系催化效果好，但价格昂贵，工业化成本过高。现有钨体系价格低，但活性太高，聚合过程难以控制。基于此，为完善钨催化体系催化能力，使其具有工业化可行性。团队对钨体系催化剂进行深入研究，明确催化剂配体的空间位阻和电子效应对催化剂活性和聚合过程立构规整度的影响。成功制备除了一系列高反式聚环戊烯橡胶。聚环戊烯聚合过程分子量可控，且分子量高，可达 100000-500000 kg/mol；分子量分布相对较窄，达 1.5 左右；反式结构含量在 85 % 以上。所得橡胶玻璃化转变温度在 -100 °C 以下，比传统橡胶低约 20 °C。聚环戊烯橡胶未来的主要应用前景之一是部分取代顺丁橡胶，在与其他橡胶共混的情况下作为轮胎的胎面橡胶和胎侧橡胶使用。因此，团队对聚合得到的聚环戊烯橡胶与其他橡胶共混硫化做出了相应研究，结果表明，在常温下，聚环戊烯橡胶/天然橡胶和聚环戊烯橡胶/丁苯橡胶的共混橡胶强度与顺丁橡胶/天然橡胶和顺丁橡胶/丁苯橡胶共混橡胶相似，而模量更高。在低温下（-20 °C 以下），聚环戊烯橡胶/丁苯橡胶共混胶模量比顺丁橡胶/丁苯橡胶共混橡胶高 30% ~40%。动态力学测试结果显示，相比于顺丁橡胶与天然橡胶，丁苯橡胶的共混胶，聚环戊烯橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶共混胶在地面行驶性，湿路面抓地力，冰面抓地力和冬季抓地力等方面大部分有较大程度提升。其中，聚环戊烯橡胶/丁苯橡胶共混胶的冰面抓地力（-10 °C 时损耗因子值）比顺丁橡胶/丁苯橡胶共混胶提高了一倍以上。此外，聚环戊烯橡胶还拥有应力结晶性能，这使其在受力下强度提升，使用可靠性得到进一步保证。以上数据说明聚环戊烯橡胶在低温条件下是一种理想的顺丁橡胶替代物，可进一步提高轮胎在低温条件下的性能。

开环易位聚合反应是一种可逆反应，在不改变催化剂，只改变反应条件的情况下，可以完成高分子量聚合物的完全解聚。通过以上原理，团队成功通过控制反应温度的方式在 120 分钟的时间内将呈凝胶状态，分子量为 150000 kg/mol 的聚环戊烯橡胶解聚，使其最终成为稀溶液状态，

分子量为 1600 kg/mol 的低聚物，完成了橡胶的解聚。因此，聚环戊烯橡胶作为一种绿色环保、可以轻松实现完全降解的橡胶，有着良好的开发、使用前景。

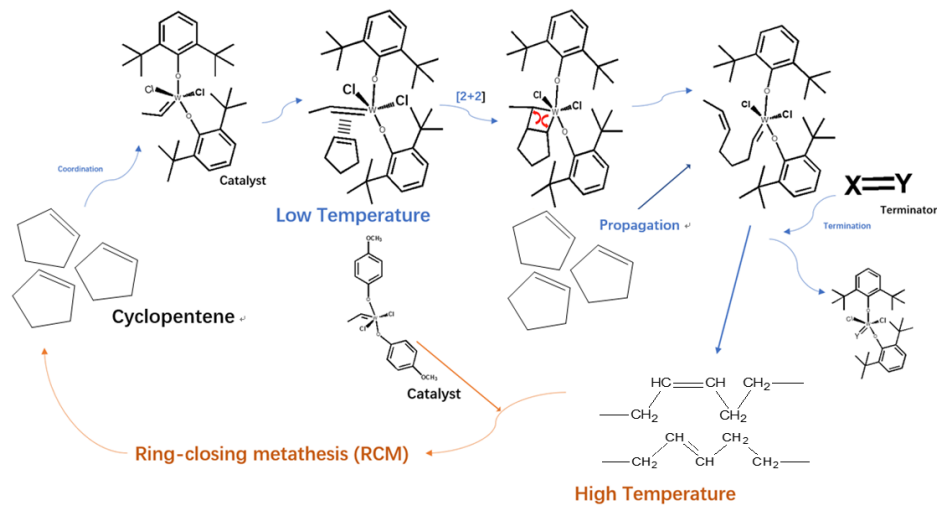


图 1 聚环戊烯橡胶聚合-解聚过程机理图

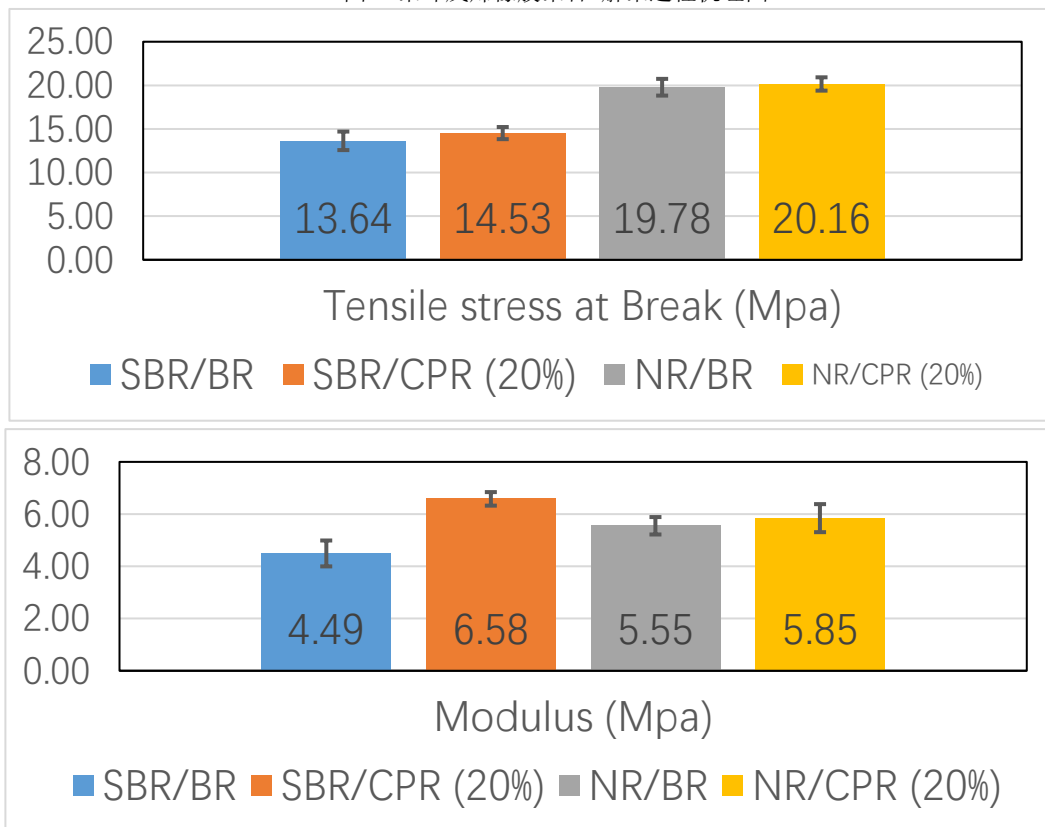


图 2 聚环戊烯橡胶与丁苯橡胶、天然橡胶共混胶拉伸性能与顺丁橡胶与丁苯橡胶、天然橡胶共混胶对比

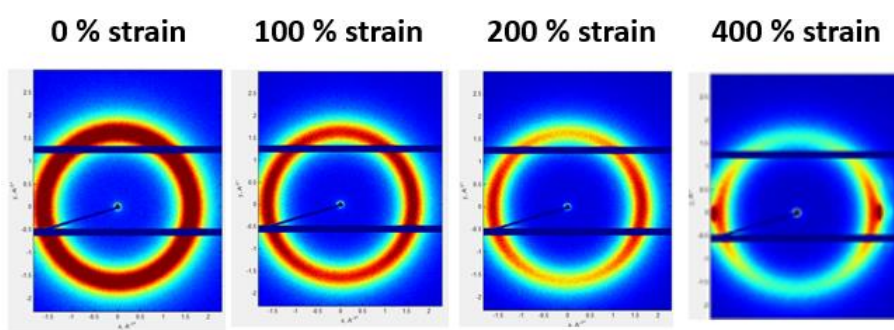


图3 聚环戊烯橡胶 WXR D 拉伸结晶图

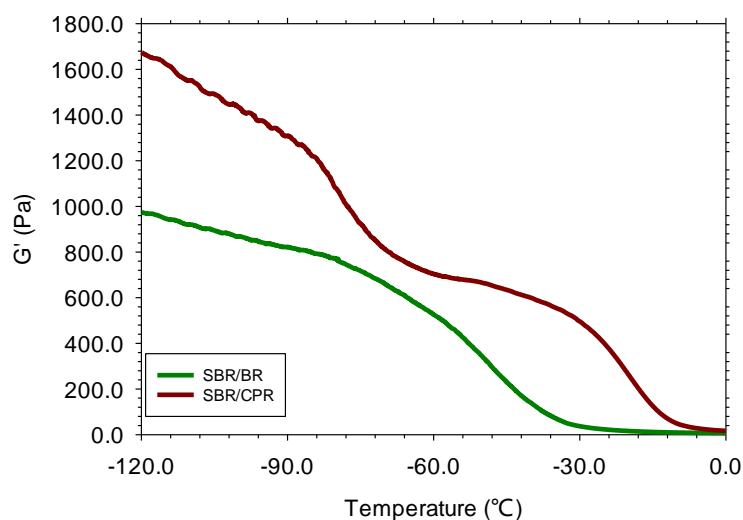


图4 低温下聚环戊烯橡胶/丁苯橡胶共混胶和顺丁橡胶/丁苯橡胶共混胶的模量对比图

3 推广应用

聚环戊烯橡胶由环戊烯单体聚合得到，是一种可完全降解，且立构可控，耐低温性能好，易于改性的新一代合成橡胶。其特殊的性能在未来有望通过单独或与其他橡胶共混的方式制造高性能轮胎产品及其他官能化橡塑产品，市场前景良好。目前，团队已经为钨体系催化聚环戊烯橡胶技术申请了一份发明专利。

基于该技术的发明专利

专利名称	专利号
一种羧基化聚苯乙烯微球的合成方法	ZL 2018102759645
一种微通道法制备硫酸钡颗粒的方法	ZL 2018107677919

4 联系方式

联系人：刘若凡博士

联系电话：19933063829

邮箱：Ruofanliu@bipt.edu.cn