

引用格式:吉海军,杨慧,王欣,等.生物基衣康酸酯橡胶的设计开发与工业应用[J].北京化工大学学报(自然科学版),2022,49(5):13-21.

JI HaiJun, YANG Hui, WANG Xin, et al. Design, development and industrial application of bio-based itaconate rubber [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022,49(5):13-21.

生物基衣康酸酯橡胶的设计开发与工业应用

吉海军¹ 杨慧¹ 王欣² 侯红霞² 郑红兵² 王润国^{1*} 张立群¹

(1.北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029; 2.山东京博中聚新材料有限公司,滨州 256505)

摘要:利用可再生资源开发新一代生物基橡胶材料对于实现我国合成橡胶工业可持续发展具有重要意义。多年来,北京化工大学先进弹性体材料研究中心对生物基衣康酸酯橡胶进行了系统的分子设计、应用开发与工程放大研究。实验室阶段的研究主要包括生物基单体的选择、橡胶分子链的构建及聚合体系的优化、官能化技术开发、结构/胎面指标的灵活调控。在此基础上,与山东京博中聚新材料有限公司合作,历经2 L小试—200 L中试—千吨级的生产过程,解决了衣康酸酯橡胶在工业化进程中出现的实际问题,最终建立了千吨级聚合装置以及适配的絮凝干燥线,实现了衣康酸酯橡胶的稳定生产。与山东玲珑股份有限公司合作,基于该生物基橡胶材料的特点,研发了相适配的混炼配方及生产工艺,制备了首批双B级生物基子午线轮胎。生物基衣康酸酯橡胶的生产技术成果转化可以实现生物质资源的高附加值利用,促进我国橡胶产业的绿色可持续发展。

关键词:生物基衣康酸酯橡胶; 乳液聚合; 工业化; 胎面应用

中图分类号: TB383.1 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.05.002

引言

橡胶作为一种重要的高分子材料,广泛应用于交通、军事、建筑、航天、化工、农业和卫生等领域。由于地理位置的限制,我国天然橡胶的自给率低下,85%以上的天然橡胶依赖进口。而合成橡胶又严重依赖日益匮乏的石油资源,并且目前几乎所有的合成橡胶生产技术都被国外所垄断,严重制约着我国橡胶产业的发展。因此,开发新的橡胶产品生产技术并实现工业化应用对于我国橡胶产业的可持续发展具有重要的意义。

生物质资源作为一种重要的可再生能源,具有资源丰富、开发潜力大等优点,以生物基化学品为原料开发生物基材料符合可持续发展的科学发展观和循环经济的理念,这种生物质化工线路无疑是未来化工行业的发展方向之一。目前,生物基聚酯纤维和生

物基塑料产品已经在市场上得到了推广,然而在市场上大规模应用的生物基橡胶产品却鲜有出现。利用可再生资源开发新一代生物基橡胶材料为解决我国合成橡胶工业可持续发展问题提供了新的思路。目前,欧美国家对生物基橡胶的研究主要集中在传统橡胶合成单体的生物基化方面^[1-8],这类生物基传统合成橡胶的结构与性能与相应的石油基橡胶一致,可以直接应用于市场。一些国际知名公司如Genencor、Lanxess、Goodyear等已成功开发出一系列具有代表性的生物基传统橡胶,例如生物基异戊橡胶^[1-2]、生物基乙丙橡胶^[3-4]、生物基丁基橡胶^[5-6]及生物基顺丁橡胶^[7-8]等。但是受生物发酵技术的限制,这类石油基烯烃的生物化过程非常复杂,生产成本较高,短时间难以实现大规模应用。

为了解决上述问题,北京化工大学张立群院士团队率先提出了“生物基工程弹性体”(bio-based engineering elastomer, BEE)的概念和内涵,即以生物发酵技术直接获得或者经简单改性获得的生物基单体为原料,结合分子结构特性,采用相适配的聚合体系制备新型结构的生物基合成橡胶。经多年的技术攻坚,目前该团队基于大宗生物基单体衣康酸,成功

收稿日期: 2022-06-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0306903)

第一作者: 男,1995年生,博士生

* 通信联系人

E-mail: wangrg@mail.buct.edu.cn

合成了高分子量、低玻璃化转变温度、高环境稳定、易于加工的生物基衣康酸酯橡胶,省去了中间生物基传统单体的转化过程,简化了制备工艺,提高了生产效率^[9-10]。此外,该团队还对衣康酸酯橡胶结构进行了官能化改性,提高了基体与填料之间的相互作用,这些改性的衣康酸酯橡胶包括环氧官能化衣康酸酯橡胶^[11]、羧基官能化衣康酸酯橡胶^[12-13]、吡啶官能化衣康酸酯橡胶^[14-15]等。根据衣康酸酯橡胶的大分子结构,该团队还设计开发了面向不同工程应用的潜在产品,涉及的领域包括轮胎^[16-17]、耐油^[18-20]、阻尼^[21]、气密^[15]及介电^[22]等。总体而言,这类新型结构的生物基合成橡胶的制备及应用技术日趋完善,相应的产品逐步向商业化推进,可以作为天然橡胶及传统石油基橡胶的有效补充,同时有助于打破我国合成橡胶缺乏原创产品、长期处于追赶和模仿国外产品的现状。

1 基于衣康酸的橡胶分子链构建

1.1 生物基单体衣康酸

衣康酸是一种可以进行化学修饰的重要单体^[23-25],在过去几年中受到广泛关注。目前,工业上衣康酸是通过碳水化合物与土霉菌发酵得到的^[26],2012年其全球生产量达到8~10万吨^[27]。衣康酸的结构包含两个羧基和一个 α, β -不饱和双键,羧基的存在可以使衣康酸作为丙烯酸或甲基丙烯酸的替代物;不饱和双键的存在可以使衣康酸进行自聚或者与其他单体共聚。此外,衣康酸还可以衍生出诸如2-甲基-1,4-丁二醇、3-甲基吡咯烷等重要的化学品,是一种非常有潜力的生物基平台化合物。

1.2 基于衣康酸的橡胶分子链结构设计

衣康酸分子中含有两个羧基和一个双键,如果采用自由基聚合的方式构建全碳链弹性体,羧基会终止自由基反应,难以制备出高分子量的衣康酸聚合物。因此,需要采用一元醇对衣康酸进行酯化封端,得到衣康酸二烷基酯。由于聚衣康酸酯呈饱和结构且玻璃化转变温度较高,不具备有效的交联点及柔顺长链,因此可以将衣康酸酯与共轭二烯烃(如异戊二烯、丁二烯)进行共聚,得到生物基衣康酸酯橡胶^[9],其设计路线如图1所示。相比于传统石油基橡胶,衣康酸酯橡胶具有更好的结构-性能调控能力,原因为:衣康酸酯

与二烯烃的共聚比可调节;衣康酸酯的侧基长度可调节;衣康酸酯橡胶容易通过共聚的方式进行官能化修饰。这些优势也是后续衣康酸酯橡胶多功能化的基础。

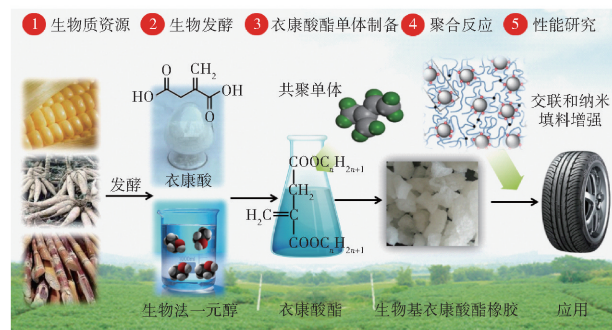


图1 基于生物基衣康酸单体构建橡胶大分子链的设计路线

Fig. 1 Design route for construction of rubber macromolecular chain based on bio-based itaconic acid monomer

1.2.1 异戊二烯基衣康酸酯橡胶

柔性链段与反应位点对于橡胶分子链的高弹性至关重要。本课题组^[28]在初始的生物基衣康酸酯橡胶分子设计中,分别选用双环戊二烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙叉降冰片烯及异戊二烯作为交联单体,经筛选,以异戊二烯为共聚单体制备的衣康酸酯橡胶的分子量较高,玻璃化转变温度较低,其合成路线如图2所示。此外,本课题组^[28-29]还制备了不同侧链长度的衣康酸酯-异戊二烯共聚物,其数均分子量均在20万以上,与传统丁苯橡胶相当,达到了橡胶材料对分子量的基本要求。将非石油基白炭黑作为补强填料与衣康酸酯橡胶复合,分析了衣康酸酯的侧链长度对复合材料静态和动态力学性能的影响,结果如图3所示。由图3(a)可以看出,衣康酸二丁酯-异戊二烯共聚物/白炭黑复合材料表现出最大的拉伸强度(12.3 MPa);由图3(b)可以看出,随着侧链长度增加,衣康酸酯-异戊二烯共聚物/白炭黑复合材料的损耗峰幅度增加,半峰宽变窄,表明白炭黑与衣康酸酯橡胶基体之间的相互作用减弱。对于胎面应用材料,常用0℃所对应的损耗因子($\tan \delta$)表征湿抓地阻力,该值越大代表行驶安全性越高;用60℃所对应的损耗因子表征滚动阻力性能,该值越小代表能耗越低。综合考虑滚动阻力与湿抓地阻力的平衡,最终确定衣康酸二丁酯是作为胎面用材料的合适单体。

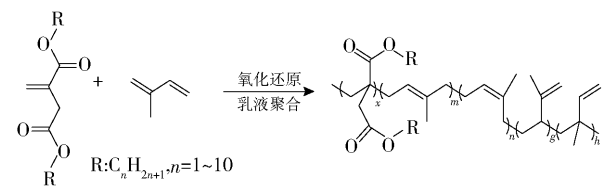


图 2 衣康酸酯-异戊二烯共聚物的合成^[28]
Fig. 2 Synthesis of itaconate-isoprene copolymer^[28]

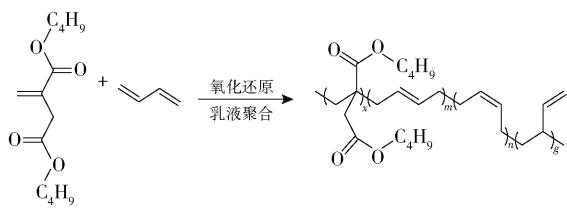
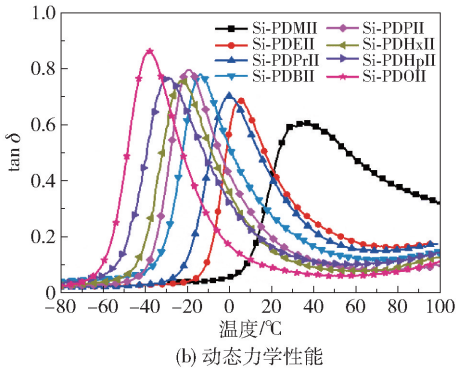
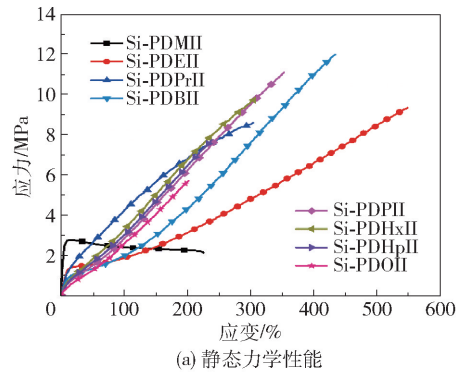


图 4 衣康酸二丁酯-丁二烯共聚物的合成^[30]
Fig. 4 Synthesis of dibutyl itaconate-butadiene copolymer^[30]



DMI—衣康酸二甲酯, DEI—衣康酸二乙酯, DPI—衣康酸二丙酯, DBI—衣康酸二丁酯, DPI—衣康酸二戊酯, DHxI—衣康酸二己酯, DHPi—衣康酸二庚酯, DOI—衣康酸二辛酯。

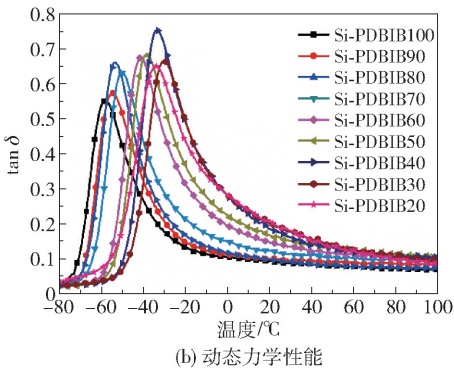
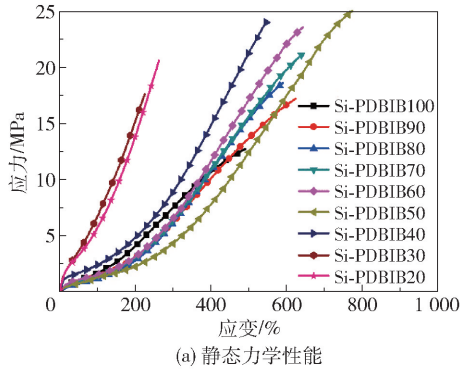
图 3 衣康酸酯侧链长度对衣康酸酯-异戊二烯共聚物/白炭黑复合材料静态和动态力学性能的影响^[28]

Fig. 3 Effect of side chain length of itaconate on static and dynamic mechanical properties of itaconate-isoprene copolymer/silica composites^[28]

1.2.2 丁二烯基衣康酸酯橡胶

为了进一步优化衣康酸酯橡胶的静态和动态力学性能,采用丁二烯代替异戊二烯与衣康酸二丁酯共聚合,制备了衣康酸酯-丁二烯橡胶(PDBIB),其数均分子量均大于 23 万,合成路线如图 4 所示^[30]。此外还测定了衣康酸二丁酯与丁二烯的竞聚率及分子序列结构,结果表明衣康酸二丁酯与丁二烯更倾向于共聚,并且属于无规共聚。将白炭黑与衣康酸酯-丁二烯橡胶复合,分析了不同丁二烯含量对复

合材料静态和动态力学性能的影响,结果如图 5 所示。由图 5 (a) 可以看出, Si - PDBIB40 ~ Si - PDBIB90 的拉伸强度可达 17 MPa 以上,并且断裂伸长率大于 500%,其力学性能与市售的石油基橡胶相当。由图 5 (b) 可以看出,在所测试的复合材料中, Si - PDBIB40 在 0 °C 时的 tan δ 值较高,表明其湿抓地阻力较大,行驶安全性较好;在 60 °C 时的 tan δ 值较低,表明其滚动阻力较小,节油能力较好。综合考



Si - PDBIB20 ~ Si - PDBIB100 代表衣康酸酯-丁二烯共聚物/白炭黑复合材料,其中数字代表丁二烯在共聚物中的含量(质量分数)。

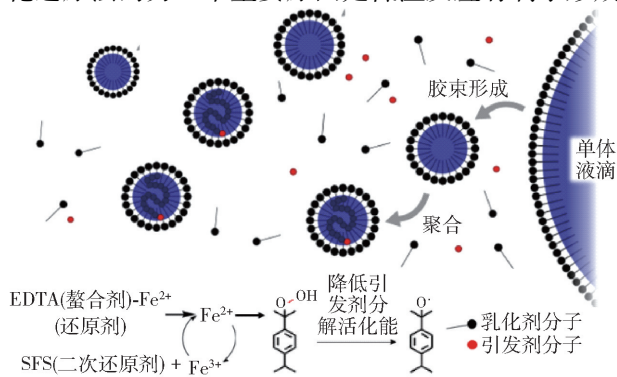
图 5 不同共聚组成对衣康酸二丁酯-丁二烯共聚物/白炭黑复合材料静态和动态力学性能的影响^[30]

Fig. 5 Effects of different copolymerization compositions on static and dynamic mechanical properties of dibutyl itaconate-butadiene copolymer/silica composites^[30]

虑力学性能、湿抓地阻力和滚动阻力,最终确定 Si-PDBIB40、即丁二烯含量为 40% (质量分数) 的衣康酸二丁酯-丁二烯共聚物/白炭黑复合材料的综合性能最佳,有望用于生产作为轮胎胎面材料使用的生物基衣康酸酯弹性体^[16,30-31]。

1.3 聚合体系的选择及优化

选择源自生物质的基本单体只是开发可持续和环境友好的聚合物的第一步,事实上,聚合体系的合理选择对于提高工艺的整体可持续性也是非常重要的。目前使用的聚合体系主要有自由基聚合体系、阴(阳)离子聚合体系、配位聚合体系及缩合聚合体系等,其中乳液自由基聚合体系由于具有工艺简单、易于操作、无溶剂等特点而广泛应用于橡胶行业,例如乳聚丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶都可以通过乳液聚合工艺生产。因此,本课题组采用乳液聚合的方式合成生物基衣康酸酯-二烯烃共聚物。在实验室阶段,分别对热引发的乳液聚合体系及氧化还原引发的乳液聚合体系进行了研究,考察了乳化剂和引发剂的种类及用量、聚合温度、反应时间等因素对聚合动力学、转化率的影响。在比较了两种聚合体系后,优先选用低温氧化还原体系,其原理如图 6^[9]所示:以 Fe^{2+} 作为还原剂降低引发剂的分解活化能,从而大大降低聚合温度,以吊白粉(SFS)作为二次还原剂将体系中的 Fe^{3+} 再次还原为 Fe^{2+} ,该体系在低温或常温下就能够产生足够的自由基以引发聚合,反应条件简单易行。选择低温氧化还原法的另一个重要原因是低温反应有利于形成



EDTA—乙二胺四乙酸, SFS—吊白粉。

图 6 氧化还原反应产生自由基及聚合物分子链增长示意图^[9]

Fig. 6 Schematic diagram of the generation of free radicals by redox reactions and the growth of polymer molecular chains^[9]

大分子和比较规整的分子链。最终以优化后的低温氧化还原乳液聚合配方制备了生物基衣康酸酯橡胶,其数均分子量可达 20 万以上,具有良好的加工性,有利于后续的工业化应用。

1.4 衣康酸酯橡胶的官能化改性

目前,白炭黑作为补强填料在绿色胎面材料中得到广泛应用,但是亲水的白炭黑与传统橡胶分子链之间的相容性较差,同时大量的羟基存在使得白炭黑极易团聚。加入硅烷偶联剂可以在很大程度上解决白炭黑的分散问题,但是不可避免地产生了大量的挥发性有机化合物(VOC),造成环境污染。与传统石油基橡胶不同,生物基衣康酸酯橡胶的侧链具有极性酯基,与白炭黑之间存在氢键作用,二者的相容性极好。当在衣康酸酯橡胶分子链中引入环氧官能团时,利用环氧基团与白炭黑硅羟基之间的开环反应可以提高复合材料的界面强度和白炭黑的分散性(图 7)^[11],从而改善衣康酸酯橡胶复合材料的静态和动态力学性能,使其满足高性能绿色轮胎材料的应用要求。另外,由于未引入硅烷偶联剂,在混炼过程中无需热处理,可以显著减少 VOC 的排放与能耗。

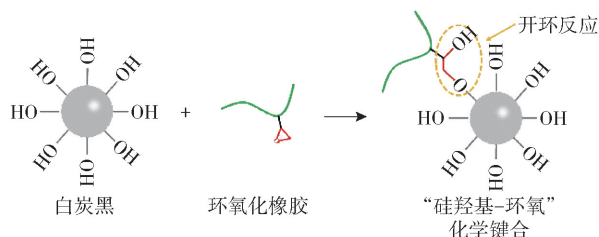


图 7 衣康酸酯橡胶分子链中的环氧基团与白炭黑硅羟基的作用机理^[11]

Fig. 7 The action mechanism between epoxy groups in the molecular chain of itaconate rubber and silicon hydroxyl group of silica^[11]

2 生物基衣康酸酯橡胶的工业化推进

生物基衣康酸酯橡胶是我国原创的合成橡胶材料,推进其产业化具有经济效应、环境效应和社会效应。从 2008 年“生物基工程弹性体”的概念被提出后至 2017 年,本课题组围绕结构-性能关系、基础应用等方面展开了系列研究,但是由于经费、装备、人员等因素的限制,尚未系统地开展生物基衣康酸酯橡胶的工业化研究。自 2017 年国家重点研发计划项目“新型生物基橡胶材料制备

技术与应用示范”启动以来,北京化工大学与山东京博中聚新材料有限公司合作,围绕生物基衣康酸酯橡胶的工业化展开了系统研究,显著推进了其产业化进程。

2.1 工业化过程中出现的问题及解决措施

实验室小试实验具有周期短、成本低的优势,是新材料工业化研究的重要组成部分。在开展千吨级连续化生产试验之前,确定工艺参数是非常重要的。本课题组首先使用实验室 2 L 反应釜进行配方优化,初步拟定了生物基衣康酸酯橡胶的生产工艺参数;然后利用 200 L 中试釜(图 8)进行中试实验,以防止剧烈的放大效应造成的严重后果;最后在千吨级生产线上进行试生产。本节总结了衣康酸酯橡胶在工业化过程中出现的问题及解决措施。



图 8 200 L 乳液聚合装置

Fig. 8 200 L emulsion polymerization equipment

2.1.1 温度失控

在 200 L 反应釜中进行衣康酸酯橡胶聚合时,在低温下加入引发剂后,会明显出现聚合单元温度无法控制的现象,短时间内升温可达 $10 \sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$,导致产品质量不一且凝胶含量很高。为了控制聚合引发后的温度,比较有效的手段是将引发剂分批次加入以及手动控制制冷装置(夹套与盘管)。

2.1.2 聚合产物的凝胶含量过高

凝胶含量是衣康酸酯橡胶工业化生产中的关键指标,在 2 L 小试到 200 L 中试的过渡中发现,除了生热较大、温度不易控制外,凝胶情况也较为严重,凝胶含量过高会导致在混炼加工过程中出现散料的现象,严重影响填料的分散。同时,由于衣康酸酯单体的高沸点导致其难以从乳液中脱除,所以从生产成本及产品质量的角度考虑,应尽可能提高单体的转化率,但转化率太高,在聚合反应后期聚合物大分子的支化和交联严重,因此转化率不宜过高。

为了制备低凝胶含量、较高转化率的生物基衣康酸酯橡胶,本课题组利用 200 L 反应釜,研究了乳化剂含量、引发剂种类及用量、活化剂用量、分子量调节剂用量对衣康酸酯橡胶的影响,并监测了单体转化率、衣康酸酯橡胶的分子量、门尼黏度以及凝胶含量随聚合时间的变化,将关键影响因素归纳为以下几点:(1)乳化剂含量降低后,聚合初期形成的胶束数目减少,即反应场所减少,聚合反应速率减慢,从而降低了前期体系中凝胶含量,但当转化率达 70% 以上时聚合物的凝胶含量急剧增加至 80% 以上;(2)引发剂用量降低后,反应时间和凝胶产生时间均延长,但是转化率达到 70% 以上时仍出现大量凝胶;(3)引发剂种类由高活性过氧化物更换为较低活性过氧化物后,低活性引发剂的引发速度较为平缓,凝胶含量较少,由于分子结构及分子量的差异,引发剂的更换对高转化率下凝胶含量的影响较大;(4)加入硫醇可以有效降低凝胶含量,但是当硫醇的加入量小于 0.05% (质量分数) 时衣康酸酯橡胶的分子量及分布在后期波动较大;当硫醇的加入量大于 0.15% 时分子量下降严重但在整个周期内较为稳定,因此硫醇的加入量应控制在 0.05% ~ 0.15%,且采用分批次加入的效果更好;(5)聚合反应时间及反应温度应在合理的范围内,反应时间长则后期凝胶含量高,反应时间短则单体转化率低且后期处理成本增加,反应温度过低则反应不稳定且聚合易失败,反应温度过高则凝胶不易控制且能耗增加。在大量实验的基础上,最后得出了合适的控制方法,即使用低活性引发剂以及加入适量的硫醇,这样保证了每批次的凝胶含量在 5% 以内,转化率在 90% 左右,同时解决了混炼加工时散料的问题,为后续制备不同用途的衣康酸酯橡胶产品打下基础。

2.1.3 胶乳稳定性差

胶乳稳定性差的问题在小试时没有得到关注,因为小试合成的胶乳很快进行絮凝干燥得到生胶。在工业装置上对衣康酸酯胶乳进行絮凝时,发现胶乳在输送泵的泵送过程中出现破乳现象,导致管线堵塞。针对此问题,课题组对乳化体系进行了优化,包括不同种类乳化剂的调和比例、用量以及非离子型乳化剂的复合使用,最终解决了胶乳稳定性差的问题,为絮凝干燥线的顺利开车提供了保障。

2.1.4 絮凝效果差

衣康酸酯橡胶絮凝干燥线(图 9)于 2020 年建

设完成,絮凝体系由高分子絮凝剂-酸-隔离剂组成,采用间歇投料的方式进行絮凝。存在的主要问题是絮凝剂用量比小试时的实验值高 60% ~ 70%,絮凝底液澄清,但胶粒过碎,无法通过后续工艺的固定筛进行过滤。针对此问题,课题组先后对搅拌桨桨叶、管线等进行改造,对絮凝体系的酸值进行监测以保证高分子絮凝剂充分发挥作用,对隔离剂的种类及用量进行调试优化,同时控制物料的停留时间。通过以上改进措施,衣康酸酯橡胶絮凝干燥线顺利完成试车。



图 9 衣康酸酯橡胶絮凝干燥线

Fig. 9 Itaconate rubber flocculation drying line

2.2 千吨级示范生产线的建立

在 200 L 中试实验的基础下,经多方的共同努力,2020 年在山东京博中聚新材料有限公司建成了世界上首条千吨级衣康酸酯橡胶示范生产线(图 10),该生产线主要包括化学品配制单元、扩散剂制备单元、单体精制单元、聚合及单体回收单元、絮凝干燥单元以及配套制冷单元。千吨级生产线的建立为生物基合成橡胶的首次较大规模工业化应用奠定了基础。将千吨级生产线制备的衣康酸酯橡胶(图 11)与白炭黑复合,制得纳米复合材料,并与传统石油基丁苯橡胶的性能进行对比,结果如表 1 所示。可以看出,衣康酸酯橡胶的力学性能与溶聚丁苯橡

胶 SSBR2466/顺丁橡胶 BR9000 并用胶(SSBR2466:台橡股份有限公司,BR9000:燕山石化公司)相当,略低于乳聚丁苯橡胶 ESBR1502(齐鲁石化公司);耐磨性略低于乳聚丁苯橡胶。此外,由表 1 还可以看出,与乳聚丁苯橡胶相比,生物基衣康酸酯橡胶的湿抓地阻力更大,滚动阻力更小,动态力学性能表现更优;与 SSBR2466/BR9000 并用胶相比,衣康酸酯橡胶的湿抓地阻力更大,滚动阻力稍大。综合而言,通过千吨级生产线制备的衣康酸酯橡胶具有较好的动静态力学性能以及耐磨性能,这对于低滚阻胎面应用是十分有利的。



图 10 衣康酸酯橡胶千吨级示范生产线

Fig. 10 Thousand-ton demonstration production line for itaconate rubber



图 11 千吨级生产线制备的衣康酸酯橡胶生胶

Fig. 11 Itaconate raw rubber prepared by thousand-ton production line

表 1 生物基衣康酸酯橡胶与市售丁苯橡胶的性能比较

Table 1 Comparison of performances between bio-based itaconate rubber and commercial styrene-butadiene rubber

橡胶制品	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	300%定伸 强度/MPa	硬度 (Shore A)	Akron 磨耗体积/ ($\text{cm}^3 \cdot (1.61 \text{ km})^{-1}$)	$T_g^a / ^\circ\text{C}$	$\tan \delta$ (0°C)	$\tan \delta$ (60°C)
衣康酸酯橡胶	18.9 ± 0.3	387 ± 12	14.6 ± 0.4	64	0.085	-25.9	0.463	0.088
SSBR2466/BR9000	19.2 ± 0.6	342 ± 15	15.8 ± 0.6	63	0.075	-19.2	0.368	0.083
ESBR1502	24.3 ± 0.1	584 ± 16	8.5 ± 0.5	65	0.083	-34.5	0.225	0.130

a—在 $\tan \delta$ -温度曲线中 $\tan \delta$ 达到峰值时所对应的温度,即玻璃化转变温度。

3 生物基衣康酸酯橡胶的工程应用实例

在生物基衣康酸酯橡胶千吨级生产线的基础

上,本课题组与山东玲珑股份有限公司合作研发了相适配的混炼配方及生产工艺,在工业化生产线上试制了生物基绿色轮胎(图 12)。按照轮胎的出厂

标准,生物基衣康酸酯橡胶通过了外观检测、动平衡检测、均匀性检测、刚度检测、滚阻检测、外延尺寸检测、高速检测和耐久性检测,装车试行后,其湿地性能及节油性能均达到欧盟标签法的B级水平,属于国际首批生物基衣康酸酯橡胶子午线轮胎。该生物基衣康酸酯橡胶在绿色轮胎领域的应用中获得了初步效果,有望成为现有的石油基橡胶胎面材料的补充。经估算,相比传统石油基合成橡胶,每吨官能化生物基衣康酸酯橡胶用于轮胎制备时能够减少碳排放1.44吨,可以为我国橡胶行业实施“碳达峰”、“碳中和”战略提供积极支撑。此外,通过调整侧基长度、变换共聚单体种类及官能化类型,可以制备不同极性、不同饱和度的生物基衣康酸酯橡胶,从而在高温耐油材料、阻尼材料、制鞋及输送带等领域也显示出巨大的应用潜力^[18-21],进一步拓展了衣康酸酯橡胶的应用范围。



图12 生物基衣康酸酯橡胶轮胎装车试行

Fig. 12 Loading and trial operation of bio-based itaconate rubber tires

4 结束语

生物基衣康酸酯橡胶的成功开发,突破了传统石油基合成橡胶分子设计与制备的格局,开创了基于生物质单体合成生物基弹性体的新思路,系属我国原创的新胶种。历经10多年的努力,课题组对该技术进行了系统的基础研究以及小试、中试工艺探索,最终打通了工业化生产壁垒,形成了具有自主知识产权的整套技术。该技术成果转化可以实现生物质资源的高附加值利用,促进橡胶产业的绿色可持续发展。

参考文献:

- [1] VRANOVÀ E, COMAN D, GRUISSEM W. Network analysis of the MVA and MEP pathways for isoprenoid synthesis [J]. Annual Review of Plant Biology, 2013, 64(1): 665 - 700.
- [2] YANG J M, ZHAO G, SUN Y Z, et al. Bio-isoprene production using exogenous MVA pathway and isoprene synthase in *Escherichia coli* [J]. Bioresource Technology, 2012, 104: 642 - 647.
- [3] MORSCHBACKER A. Bio-ethanol based ethylene [J]. Polymer Reviews, 2009, 49(2): 79 - 84.
- [4] FISCHER C R, PETERSON A A, TESTER J W. Production of C₃ hydrocarbons from biomass via hydrothermal carboxylate reforming [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(8): 4420 - 4424.
- [5] WILSON J, GERING S, PINARD J, et al. Bio-production of gaseous alkenes: ethylene, isoprene, isobutene [J]. Biotechnology for Biofuels, 2018, 11: 234.
- [6] VAN LEEUWEN B N M, VAN DER WULP A M, DUIJNSTEE I, et al. Fermentative production of isobutene [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012, 93: 1377 - 1387.
- [7] CESPI D, PASSARINI F, VASSURA I, et al. Butadiene from biomass, a life cycle perspective to address sustainability in the chemical industry [J]. Green Chemistry, 2016, 18(6): 1625 - 1638.
- [8] MAKSHINA E V, DUSSELIÉ M, JANSSENS W, et al. Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(22): 7917 - 7953.
- [9] WANG R G, MA J, ZHOU X X, et al. Design and preparation of a novel cross-linkable, high molecular weight, and bio-based elastomer by emulsion polymerization [J]. Macromolecules, 2012, 45: 6830 - 6839.
- [10] WANG R G, ZHANG J C, KANG H L, et al. Design, preparation and properties of bio-based elastomer composites aiming at engineering applications [J]. Composites Science and Technology, 2016, 133: 136 - 156.
- [11] QIAO H, XU W J, CHAO M Y, et al. Preparation and performance of silica/epoxy group-functionalized bio-based elastomer nanocomposite [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(4): 881 - 889.
- [12] ZHOU X X, WANG R G, LEI W W, et al. Design and synthesis by redox polymerization of a bio-based carboxylic elastomer for green tire [J]. Science China Chemistry, 2015, 58(10): 1561 - 1569.
- [13] ZHOU X X, ZHANG Q N, WANG R G, et al. Preparation and performance of bio-based carboxylic elastomer/halloysite nanotubes nanocomposites with strong interfacial interaction [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 102: 253 - 262.

- [14] QIAO H, WANG R G, YAO H, et al. Preparation of graphene oxide/bio-based elastomer nanocomposites through polymer design and interface tailoring[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(34): 6140–6151.
- [15] QIAO H, WANG R G, YAO H, et al. Design and preparation of natural layered silicate/bio-based elastomer nanocomposites with improved dispersion and interfacial interaction[J]. *Polymer*, 2015, 79: 1–11.
- [16] LEI W W, ZHOU X X, RUSSELL T P, et al. High performance bio-based elastomers: energy efficient, sustainable materials for tires[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(34): 13058–13062.
- [17] JI H J, YANG H, LI L W, et al. Preparation and performance of silica/ESBR nanocomposites modified by bio-based dibutyl itaconate[J]. *Polymers*, 2019, 11(11): 1820.
- [18] LEI W W, QIAO H, ZHOU X X, et al. Synthesis and evaluation of bio-based elastomer based on diethyl itaconate for oil-resistance applications[J]. *Science China Chemistry*, 2016, 59: 1376–1383.
- [19] YANG H, JI H J, ZHOU X X, et al. Design, preparation, and evaluation of a novel elastomer with bio-based diethyl itaconate aiming at high-temperature oil resistance[J]. *Polymers*, 2019, 11(11): 1897.
- [20] LEI W W, YANG X X, WANG M, et al. Green processing strategy to fabricate silica-filled biobased elastomers with excellent heat oil resistance[J]. *Polymer*, 2021, 228: 123910.
- [21] ZHOU X X, CAI L S, LEI W W, et al. Preparation and intermolecular interaction of bio-based elastomer/hindered phenol hybrid with tunable damping properties[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(8): 767–777.
- [22] LEI W W, WANG R G, YANG D, et al. Design and preparation of bio-based dielectric elastomer with polar and plasticized side chains[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(59): 47429–47438.
- [23] BOZELL J J, PETERSEN G R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(4): 539–554.
- [24] CORDES T, MICHELUCCI A, HILLER K. Itaconic acid: the surprising role of an industrial compound as a mammalian antimicrobial metabolite[J]. *Annual Review of Nutrition*, 2015, 35: 451–473.
- [25] NGUYEN T V, ALFARO A C, YOUNG T, et al. Itaconic acid inhibits growth of a pathogenic marine *Vibrio* strain: a metabolomics approach[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 5937.
- [26] TEVZ G, BENCINA M, LEGISA M. Enhancing itaconic acid production by *Aspergillus terreus*[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 87(5): 1657–1664.
- [27] 何敏超, 张宇, 许敬亮, 等. 衣康酸产业的现状与展望[J]. *中国酿造*, 2012, 31(11): 8–12.
- HE M C, ZHANG Y, XU J L, et al. Current situation and future development of itaconic acid production[J]. *China Brewing*, 2012, 31(11): 8–12. (in Chinese)
- [28] LEI W W, RUSSELL T P, HU L, et al. Pendant chain effect on the synthesis, characterization, and structure-property relations of poly (di-*n*-alkyl itaconate-*co*-isoprene) biobased elastomers[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5: 5214–5223.
- [29] WANG R G, YAO H, LEI W W, et al. Morphology, interfacial interaction, and properties of a novel bioelastomer reinforced by silica and carbon black[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(3): 1546–1554.
- [30] ZHOU X X, JI H J, HU G H, et al. A solvent-less green synthetic route toward a sustainable bio-based elastomer: design, synthesis, and characterization of poly (dibutyl itaconate-*co*-butadiene) [J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(45): 6131–6144.
- [31] LI L W, JI H J, YANG H, et al. Itaconate based elastomer as a green alternative to styrene-butadiene rubber for engineering applications: performance comparison [J]. *Processes*, 2020, 8(12): 1527.

Design, development and industrial application of bio-based itaconate rubber

JI HaiJun¹ YANG Hui¹ WANG Xin² HOU HongXia² ZHENG HongBing²
WANG RunGuo^{1*} ZHANG LiQun¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Shandong Chambroad Sinopoly New Material Co., Ltd., Binzhou 256505, China)

Abstract: The use of renewable resources to develop a new generation of bio-based rubber materials is of great significance for the sustainable development of synthetic rubber industry in China. Over the years, the Advanced Elastomer Materials Research Center of Beijing University of Chemical Technology has carried out systematic molecular design, application development and engineering scale-up research on bio-based itaconate rubber. The research in the laboratory stage mainly includes the selection of bio-based monomers, the construction of rubber molecular chains and the optimization of the polymerization system, the development of functionalization technology, and the flexible regulation of structure/tread indicators. On this basis, in cooperation with Shandong Chambroad Sinopoly New Material Co., Ltd., through the process of 2 L small test—200 L pilot test—thousand-ton production, the practical problems of the itaconate rubber in the process of industrialization were solved, and finally the thousand-ton polymerization device and the suitable flocculation drying line were established, and the stable production of the itaconate rubber was realized. In cooperation with Shandong Linglong Co., Ltd., based on the characteristics of the bio-based rubber material, a suitable mixing formula and production process were developed, and the first batch of double B-class bio-based radial tires were prepared. The transformation of production technology achievements of bio-based itaconate rubber can realize the high value-added utilization of biomass resources and promote the green and sustainable development of China's rubber industry.

Key words: bio-based itaconate rubber; emulsion polymerization; industrialization; tire tread applications

(责任编辑:于少云)