Development History and Current Status Analysis of Polyisoprene Rubber Industry

Binbin Zhang Jiankang Wang

Shaanxi Shanmei Xiechuangda New Materials Co., Ltd., Weinan, Shaanxi, 715599, China

Abstract

Polyisoprene rubber, owing to its molecular structure highly analogous to natural rubber, has emerged as a strategic and core substitute material. The current global industrial landscape and technological routes exhibit significant divergence. This paper systematically reviews the capacity distribution of leading enterprises worldwide and the characteristics of their technical routes, while comprehensively comparing the performance of three major catalytic systems: titanium-based, lithium-based, and conventional rare-earth-based. A multidimensional analysis—covering policy, market, and technology—is conducted on the industrial development status of polyisoprene rubber in China. Finally, recommendations for the industry's advancement are proposed, including: Prioritizing industrial chain integration to reduce production costs; Optimizing production processes to enhance product quality; Intensifying R&D efforts in novel catalysts to strengthen core competitiveness.

Keywords

Polyisoprene rubber, cis-1,4-structure, Catalytic systems, Industrialization

聚异戊二烯橡胶产业发展历程和现状分析

张彬彬 王健康

陕西陕煤协创达新材料有限公司,中国·陕西 渭南 715599

摘 要

聚异戊二烯橡胶凭借与天然橡胶高度近似的分子结构,已成为战略性的核心替代材料。当前全球产业格局与技术路线呈现显著分化。本文系统梳理了国内外头部企业产能分布及其技术路线特性,深度对比了钛系、锂系和传统稀土系三大催化体系的综合性能。针对我国聚异戊二烯橡胶的产业发展现状进行了政策、市场和技术等多维度分析,并最终给出重视产业链整合降低生产成本、优化生产工艺提高产品质量、加大新型催化剂研发力度提高核心竞争力等行业发展建议。

关键词

聚异戊二烯橡胶;顺1,4-结构;催化体系;工业化

1引言

聚异戊二烯橡胶(IR)是一种通过化学合成方法制备的高分子弹性体,其核心价值在于成功模拟了天然橡胶(NR)的关键分子结构——顺1,4-结构(cis-1,4),故又称"人造天然橡胶"。IR 的化学本质是由异戊二烯单体聚合而成的长链聚合物,当前工业生产主要采用钛系(Ti)、锂系(Li)和稀土钕系(Nd)催化剂,生产出 cis-1,4 结构含量在 92-98%之间的异戊橡胶,使其微观构型与天然橡胶极为接近[12]。高 cis-1,4 结构含量赋予了 IR 高弹性、低滞后生热、良好的拉伸强度与耐磨性、优异的低温韧性以及易加工性等性能^[3]。

与 NR 相比, IR 在其未填充胶的某些力学性能(如纯胶强度、撕裂强度)有时略逊于优级 NR,且 IR 的生产成

【作者简介】张彬彬(1993-),男,中国甘肃庆阳人,硕士,从事烯烃催化聚合工艺研究、异戊橡胶性能研究。

本通常高于 NR,这在一定程度上限制了其更广泛的应用。但 IR 在高纯度与一致性方面具有显著优势。IR 完全不含 NR 中存在的蛋白质等生物杂质,彻底避免了由此引发的过敏风险 ^[4],同时具有批次间性能稳定、颜色纯净浅淡等优势。这些显著优势使得 IR 成为医用制品领域(如避孕套、医用手套、导管等)天然橡胶的最佳替代品 ^[5]。此外,凭借其低生热和高弹性,IR 也广泛应用于高性能轮胎(特别是胎侧、赛车胎、飞机胎)、耐疲劳机械制品(减震件、密封件、胶辊)、日用及体育用品以及高端粘合剂等领域 ^[6,7]。

IR 凭借其"合成天然橡胶"的特质,展现出独特且不可比拟的价值。其本质是人类通过化学合成精准复制并优化天然材料特性的杰出范例。NR 中 cis-1,4 结构含量在 98%以上,比目前一般合成的 IR 的 cis-1,4 结构含量高,这也是造成两者性能差异的核心因素。因此, IR 中 cis-1,4 结构含量的高低成为行业评判胶品优劣的关注重点。

2 国内外聚异戊二烯橡胶的发展历程和生产 现状

2.1 发展历程

全球 IR 大规模工业化生产开始于上世纪 60 年代。1954 年美国 goodyear 公司采用 Ti 系催化剂首次合成 IR,其 cis-1,4 结构含量达到 98% 左右; 1955 年美国 firestone tire & rubber 公司采用 Li 系催化剂合成 IR,其 cis-1,4 结构含量约 92%,该公司于 1988 因经营困难被日本普利司通公司收购。1960 年,美国 shell 公司建成 3.6 万吨 / 年 Li 系 IR 生产装置,荷兰、前苏联、意大利、法国等国后续相继实现了 IR 工业化生产 ^[8,9]。

我国 IR 产业发展较晚,20世纪70年代中国科学院长春应用化学研究所率先开展了稀土系异戊橡胶,1975年完成中试试验,cis-1.4结构含量超过95%^[10]。我国工业起步较晚,异戊二烯来源和工业化生产技术相对薄弱等问题制约了IR 的工业化进程^[11]。2010年茂名鲁华泓锦化工有限公司建成了1.5万吨/年IR 生产装置,标志着我国实现了IR 工业化生产,自此我国实现了所有通用合成橡胶的自主化工业生产。之后几年时间,我国聚异戊二烯橡胶迎来了快速发展,中石化燕山石化、抚顺伊科斯、新疆天利石化、山东神驰等公司相继建成了异戊橡胶工业化生产线,2015年我国异戊橡胶生产产能达到25万吨/年以上,成为仅次于俄罗斯的世界第二大异戊橡胶生产国^[12]。

截止 2024 年,全球 IR 工业化生产工艺基本延续了 Ti 系、Li 系和 Nd 系,其他一些催化体系,如铁系(Fe) $^{[13]}$ 、新型稀土系(Y) $^{[14]}$ 等,还停留在研究开发阶段,因技术或经济性等问题尚未实现工业化 $^{[15]}$ 。不同催化体系各具特点,比较如表 1 所示。

表 1. 异戊橡胶不同催化体系特点比较

催化体系	Ti-IR	Li-IR	Nd-IR						
主催化剂	四氯化钛	烷基锂	环烷酸钕盐						
Cis-1,4(%)	96-98	90-93	> 94						
优点	顺式结构含 量高	分子量分布窄; 灰 分低, 洁净度高	顺式结构含量较 高;凝胶含量极 低;灰分低						
缺点	分子量分布 宽;凝胶含 量高;灰分 较高	顺式结构含量低; 聚合条件对原料要 求苛刻	催化剂溶解性较差;易引起橡胶变色,浅色制品应用受限						

Ti-IR 采用配位溶液聚合方式,顺式结构含量可达98%,但缺陷在于催化剂用量较大、分子量分布宽、凝胶含量高、灰分较高,另外较高的门尼粘度导致合成过程容易出现严重的内挂胶^[16];Li-IR 采用阴离子溶液聚合方式,相比于 Ti-IR,优点在于引发剂用量少、分子量和分子结构可设计性强,凝胶含量低、单程转化率高,灰分较少,但顺式结构含量基本不超过93%,且催化剂敏感度高,易变质失活,

对物料纯度有着严格要求 [17,18],Li-IR 在物理机械性能方面较差,其难以大量应用在轮胎等行业,应用领域受到较大限制,目前异戊胶乳主要是 Li 系异戊橡胶制备 [19,20];Nd-IR 采用配位溶液聚合,由我国率先开发,该催化体系催化活性高,分子量分布窄,凝胶含量低、灰分较少,合成过程不易出现挂胶及堵管问题,但常规聚合条件下,顺式结构含量低于 Ti-IR,基本在 94-97% 之间,且 Nd 系催化聚合得到的 IR 中的变价金属易引起胶料变色,浅色制品应用受限 [21]。

2.2 产业现状

2009年之前,全球 IR 生产能力约70万吨/年,随着我国2010年实现异戊橡胶工业化后,全球 IR 产能迅速攀升至100万吨/年以上^[22],后因经济性不高、天然橡胶市场冲击等问题,在2017年后全球 IR 产能出现下降趋势,主要是中国市场变化较大。截止2024年,全球范围内 IR 产能整体维持相对稳定,主要生产国有俄罗斯、美国、日本、中国、南非等,全球产能约83万吨/年,具体产能分布如表2所示。

表 2. 世界异戊二烯橡胶企业生产能力一览表

地区	企业名称	产能(万吨)	催化体系			
美国	固特异轮胎和橡胶公司	9	Ti			
	Kraton 聚合物公司	2.5	Li			
俄罗斯	Kauchuk sterlitamak 公司	14.4	Ti 和 Nd			
	Nizhnekamskneftekhim 公司	25	Ti			
	Togliattikauchuk 公司	9	Ti 和 Nd			
日本	合成橡胶公司	4.1	Ti			
	瑞翁公司	4.0				
	可乐丽公司	0.4				
中国	新疆天利实业股份有限公司	3	Nd			
	广东鲁华化工有限公司	1.5	Nd			
	抚顺伊科思新材料有限公司	4	Nd			
	中石化北京燕山分公司	3	Nd			
	山东神驰石化有限公司	3	Nd			
南非	Karbochemg 公司	0.4				
合计	83.3					

俄罗斯当前仍然是全球最大的 IR 生产国,其产能占据全球的 58% 左右。其次为中国,产能 14.5 万吨/年,占全球的 17% 左右。美国、日本及非洲,年度总产能约 20.4 万吨,共占全球的 25% 左右。

我国 IR 产业在 2010 -2015 年迎来了快速发展,产能一度达到 25 万吨/年以上,随后受天然橡胶价格一路走低的冲击和国内 IR 同质化竞争严重导致经济性不佳等问题,部分生产企业纷纷寻求转型,选择转产 SIS 或长期停产,截止 2025 年国内 IR 产能仅剩 14.5 万吨,但实际开工率极低,有效产能仅 8.5 万吨/年。

从全球流通货源来看,主要以俄罗斯、中国和日本的货源为主。而全球 IR 的消耗也基本集中在欧洲和亚洲地区,约占到全球 70% 的消费量,北美及南美地区消费量约占全球的 30%。我国的 IR 市场货源基本来源于俄罗斯、日本和

本土生产,其中进口量约占到消费量的 50% 以上,近五年年均表观消费量在 8 万吨 / 年左右。我国近五年 IR 市场情况如表 3 所示。

表 3. 我国异戊橡胶市场消费量统计 单位: 万吨/年

年份	产能	产量	进口量	主要进口国	出口量	表观消 费量
2020	20.0	4.09	4.60	俄罗斯: 3万吨; 日本: 1.15万吨	0.15	8.57
2021	20.0	3.66	3.77	俄罗斯: 2.2 万吨; 日本: 1 万吨	0.46	7.27
2022	14.5	4.17	4.82	俄罗斯 3.4 万吨; 日本: 0.7 万吨	1.56	8.08
2023	14.5	4.11	6.56	俄罗斯: 5.91 万吨; 日本: 0.63 万吨	2.96	7.95
2024	14.5	4.15	9.46	俄罗斯: 8.72万吨; 日本: 0.64万吨	4.87	8.86

2020-2024 年期间,我国异戊橡胶产能进一步降低,目前仅新疆天利、广东鲁华、抚顺伊科思、燕山石化和神驰石化五家公司保留有异戊橡胶生产装置,合计产能 14.5 万吨/年,其中燕山石化和神驰石化长期处于停车状态。我国异戊橡胶进口量总体呈现上升趋势,俄罗斯和日本依然是主要进口国,从美国、巴西等国也有少量进口。受全球公共卫生事件和地区冲突等因素影响,在主要进口国中,俄罗斯产品比重大幅增多,日本产品比重呈逐年降低趋势,日本近年将主要产品供给给了欧洲地区。同时日本产品的价格远高于俄罗斯产品,这也导致国内部分市场被俄罗斯产品抢占。而我国自产的异戊橡胶年产量基本维持在 4 万吨左右,经与贸易商了解,出口量出现大幅上升的主要原因是从俄罗斯的部分进口产品转出口。因此,我国近五年的异戊橡胶市场整体平稳,国内消费量长期维持在 8 万吨/年左右。

3 国内聚异戊二烯橡胶行业现状分析

3.1 政策分析

我国异戊橡胶行业正处于"双碳"目标与环保法规升级的双重政策框架下。一方面,"碳达峰、碳中和"国家战略(2030/2060目标)推动高耗能产业向绿色化、集约化转型,工业园区成为减排核心载体。政策明确要求石化化工产业人园集聚发展,异戊橡胶作为石化下游产业,面临产能整合、低碳技术升级的迫切压力。另一方面,全国范围实施的重型柴油车国六排放标准(2021年7月生效)直接刺激了重卡销量短期激增,拉动全钢胎配套需求,进而传导至异戊橡胶等上游原材料领域,形成阶段性市场利好。

3.2 市场分析

我国 IR 行业市场表现承压,其主要压力依然为 NR 所带来的价格竞争力。我国 IR 主要用来替代 NR 使用,但近年我国天然橡胶供应充足,价格偏低,二者平均价差超过3000 元/吨,对 IR 使用持续性产生较大冲击。当前轮胎、

胶管、胶带、鞋材等依然是 IR 的主要应用领域,均对产品价格表现敏感,其他如添加剂及粘结剂等领域的用量很少且发展相对缓慢。

另一方面,国产 IR 产品受到进口牌号的竞争。由于进口 IR 先人为主,部分下游配方多采用进口产品,当内外盘价差不明显时,下游更换配方的意愿不强,国产 IR 被迫选择低价竞争导致企业整体利润率偏低。其次,进口 IR 产品性能整体要优于国产 IR, 故国产 IR 处于竞争劣势,产品性能仍需提高。

3.3 技术分析

异戊橡胶的性能主要受其 cis-1,4 结构含量的影响,而 cis-1,4 结构含量主要由催化剂决定,在传统催化体系中表现 出 Ti 系 >Nd 系 >Li 系。Ti 系因其较高的 cis-1,4 结构选择性已被行业普遍认可,但其较高的凝胶含量等问题也是普遍存在的。我国普遍采用 Nd 系催化体系生产异戊橡胶,虽有其独特的优势,但 cis-1,4 结构含量明显不及 Ti 系,近年来各大高校、研究机构在提高稀土系催化剂 cis-1,4 结构选择性方面做了大量工作,取得了一系列成果 [^{23]},使得 Nd 系催化体系的 cis-1,4 结构含量可媲美 Ti 系,同时保持极低的凝胶含量和较高的聚合效率,可以说综合了现有催化体系的优势,但新技术的产业化尚需较长的时间,同时新技术的成本必然处于高位,经济性短期内难以与传统催化体系形成竞争。

4 发展建议

我国天然橡胶受地理位置限制,对外依存度较高,而 异戊橡胶作为天然橡胶的最佳替代品,在保障国家橡胶战略 资源安全方面具有重要地位。本文综合评述了异戊橡胶的发 展历程、不同催化体系的特点分析,并对我国异戊橡胶行业 现状进行了不同维度的分析。

我国异戊橡胶行业整体表现出以下特点: (1)行业话语权低。异戊橡胶装置开工率较低,大部分用途为天然橡胶替代品,当前天然橡胶价格偏低,货源充足,故针对替代而言,异戊橡胶话语权偏弱; (2)技术/成本劣势。国内异戊二烯产品品质普遍低于进口,难以实现高端产品的有效替代;上游异戊二烯单体价格偏高,异戊橡胶生产企业成本承压严重。(3)投资吸引力低。现有装置闲置率较高,尚未出现变革性技术,短期内未有新建装置投入,投资吸引力低。

未来,进一步提升异戊橡胶的产品性能,使其媲美甚至超过高牌号天然橡胶依然是行业追求的目标。国内企业一方面要通过产业链整合、延伸等方式充分控制生产成本,与天然橡胶缩小价差,从而扩大异戊橡胶的市场接受度;另一方面,要优化生产工艺,提高产品稳定性,逐步改变下游企业对进口产品的依赖,实现高端产品的国产化替代。而当前异戊橡胶的溶液聚合生产工艺已趋于成熟,因此,开发高cis-1.4 结构定向性、高活性、高效率、低成本的催化剂成为

研究开发的重中之重,也是未来我国异戊橡胶行业提高核心 竞争力的不二选择。

参考文献

- [1] 王曙光,宗成中,王春英.顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶研究进展[J].中国橡胶,2007,23(005):37-40.DOI:10.3969/j.issn.1009-5640.2007.05.014.
- [2] 项曙光,王继叶.稀土异戊橡胶催化剂工业技术进展[J].青岛科技大学学报: 自然科学版, 2016, 37(4):5.DOI:10.16351/j.1672-6987.2016.04.001.
- [3] 赵姜维,张杰,张萍,等.国产稀土异戊橡胶的结构和性能[C]//中国 化工学会石油化工学术年会.中国化工学会;中国石化集团公司 资产经营管理有限公司, 2014.
- [4] 刘兴衡.低蛋白质天然胶乳的研究开发与市场前景[J].中国橡胶, 2004, 20(6):3.DOI:10.3969/j.issn.1009-5640.2004.06.002.
- [5] 高强民.异戊橡胶医用材料的制备及性能研究[D].青岛科技大学,2023.
- [6] 牛忠福,辛欣,郎秀瑞,等.高性能轮胎用聚异戊二烯橡胶的研究进展[J].轮胎工业, 2018(9):8.DOI:CNKI:SUN:LTGY.0.2018-09-003.
- [7] 赵姜维,张杰,李传清,等.稀土异戊橡胶在载重胎胎面中的应用 [J].轮胎工业, 2015, 35(2).
- [8] 崔小明.聚异戊二烯橡胶生产技术进展及国内外市场分析(上)[J].上海化工, 2010(03):42-45.DOI:CNKI:SUN:SH HG.0.2010-03-018.
- [9] 崔小明.聚异戊二烯橡胶生产技术进展及国内外市场分析(下)[J].上海化工,2010(4):4.DOI:10.3969/j.issn.1004-017X.2010.03.009.
- [10] 崔小明.我国聚异戊二烯橡胶生产技术进展[J].橡胶科技, 2019, 17(11):7.DOI:CNKI:SUN:XJKJ.0.2019-11-001.
- [11] 李江利,任海伦.异戊二烯生产工艺技术研究进展[J].弹性体, 2011, 21(1):7.DOI:10.3969/j.issn.1005-3174.2011.01.018.

- [12] 史工昌,王锋,梁滔,等.聚异戊二烯橡胶生产状况及发展分析[J].甘肃科技, 2015, 31(1):3.DOI:10.3969/j.issn.1000-0952.2015.01.010.
- [13] 材料工程.铁络合物设计合成及其催化异戊二烯聚合研究[D].中国科学院大学,2019.
- [14] 王子川,刘东涛,崔冬梅.稀土金属有机配合物催化共轭双烯 烃高选择性聚合[J].高分子学报,2015.DOI:CNKI:SUN:GF XB.0.2015-09-001.
- [15] 缪淑琴,谢桂辉.异戊二烯的生产技术现状及市场分析[J].2020.] [狄仕海,赵鹏飞.异戊橡胶生产技术及发展趋势[J].化工管理, 2022(3):3.
- [16] 汪昭玮,于俊伟,刘晓暄. 钛系催化剂合成聚异戊二烯橡胶的研究进展[J].化工进展, 2014, 33(11):6.DOI:10.3969/j.issn.1000-6613.2014.11.020.
- [17] 程珏,何辰凤,金关泰.异戊二烯阴离子聚合机理的研究[J].弹性体,1998,8(2):5.DOI:CNKI:SUN:TXTZ.0.1998-02-002.
- [18] 贺小进,石建文.锂系异戊二烯橡胶研究进展[J].化工新型材料, 2009(8):3.DOI:CNKI:SUN:HGXC.0.2009-08-010.
- [19] 李炫.锂系聚异戊二烯橡胶的合成及其胶乳的研制[D].大连理工大学,2012.
- [20] 朱永康.Cariflex公司计划在新加坡建设世界最大聚异戊二烯胶乳工厂[J].橡胶科技, 2022, 20(12):618-618.
- [21] 侯红霞,陈晓丽,苏忠魁,et al.磷酸酯钕催化体系对异戊二烯聚合的影响[J].合成橡胶工业,2015,38(6):5.DOI:10.3969/j.issn.1000-1255.2015.06.005.
- [22] 崔小明.国内外聚异戊二烯橡胶市场分析[J].橡胶科技, 2018, 16(12):7.DOI:10.3969/j.issn.2095-5448.2018.12.001.
- [23] 姚臻,张景,屠宇侠,等.高顺式聚异戊二烯橡胶的研究进展[J].化工进展, 2015, 34(1):7.DOI:10.16085/j.issn. 1000-6613.2015.01.028.