

日本瑞翁公司氢化丁腈橡胶的性能及应用介绍

郑长伟

(化工部沈阳橡胶工业制品研究所 110021)

摘要 介绍了日本瑞翁公司氢化丁腈橡胶的主要牌号及性能指标、主要特性(包括耐油性、耐热性、耐寒性、耐磨性、耐介质性能等)及应用领域。阐述了氢化丁腈橡胶的配合原则,如硫化体系、补强体系、增塑剂及防老剂的选择等。列出了4个实例配方及性能。

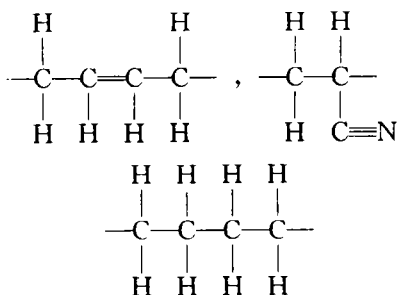
关键词 氢化丁腈橡胶,硫化体系,耐油性,耐寒性

氢化丁腈橡胶(以下简称 HNBR)是80年代中期开发并投入批量生产的一种新型橡胶。目前世界上的生产厂家有日本瑞翁公司、德国拜耳公司和加拿大宝蓝山公司(后两者现已合并),其中瑞翁公司在日本国内的生产能力为 $1800\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$,最近在美国得克萨斯州新建的工厂也已投产,生产能力为 $1500\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$,其产量占世界总产量的60%以上。我国目前尚无此胶种的生产,其使用也仅处于起步阶段。本文拟介绍该胶种的独特性能、应用及其加工使用方法,以便进一步开发应用该胶种。

1 HNBR 的制备方法及其结构特点

现在 HNBR 已工业化生产的方法都是用乳聚 NBR 溶液加氢法,即把乳聚 NBR 溶于溶剂中在铂、铑、钯等金属催化剂作用下加氢。由于这种方法需要高压设备,溶剂用量大,回收设备多,能耗大,流程长,因而目前市售 HNBR 价格很高。正在试验中的方法有乳液加氢法和丙烯腈-乙烯共聚法。其中乳液加氢法是在丁腈橡胶胶乳中,加水合肼、 Cu^{2+} 、过氧化氢作催化剂,在常压、40—70℃条件下加氢,此法可获得90%以上饱和度的 HNBR,是一种非常具有前途的加氢方法。

由于在加氢过程中并未破坏侧链上的氰基,因此 HNBR 由以下几种结构单元构成:



2 瑞翁公司 HNBR 的主要牌号及性能指标

瑞翁公司 HNBR 的主要牌号及性能指标见表1。其中 PBZ 123为 HNBR 与 PVC 的共混体,表中给出的结合丙烯腈含量和吸碘值为其中的 HNBR 的性能指标。从表中可以看出,瑞翁公司的 HNBR 中既有只能用过氧化物硫化的牌号,又有可以用硫黄硫化的牌号。其中门尼粘度 $ML(1+4)100^\circ\text{C}$ 最低为58,是现有 HNBR 中最低的,适合于注射成型。

3 HNBR 的性能特点及其应用

3.1 HNBR 的性能特点

(1)耐油性和耐热性。由于对热敏感的双键部分被消除,因而耐热性明显提高,同时由于保留了氰侧基,仍具有 NBR 的耐油性能。例如 Zetpol 2000用过氧化物硫化,在 160°C 的空气环境中可连续使用1000h以上。

表1 瑞翁公司 HNBR 的主要牌号及性能指标

品 种	结合丙烯腈	门尼粘度	吸碘值
	含量, %	ML(1+4)100 °C	g·(100g) ⁻¹
Zetpol 0020	50	67.5	25
Zetpol 1010	44	80	10
Zetpol 1020	44	75	25
Zetpol 2000	36	85	4
Zetpol 2000L	36	65	4
Zetpol 2010	36	85	11
Zetpol 2010L	36	65	11
Zetpol 2010H	36	135	11
Zetpol 2020	36	80	28
Zetpol 2020L	36	58	28
Zetpol 2030L	36	57.5	57
Zetpol 3110	26	88	12
Zetpol 4110	17	85	11
PBZ 123	44	125	25
ZSC 2295	36	80	25

(2) 强伸性能和耐磨性能。用一般配方, HNBR 的拉伸强度可达到 30MPa 以上。瑞翁公司还在此基础上用甲基丙烯酸锌对 HNBR 进行接枝改性, 开发出 ZSC(瑞翁公司超级复合材料的英文缩写) 系列产品, 其拉伸强度高可达 60MPa。

(3) 耐寒性。与在油中有相同体积变化率的 NBR 相比, HNBR 的脆性温度低 7—10℃。

(4) 耐介质性能。HNBR 对热水(150℃)、有机酸(30%醋酸)、无机酸(如 25%盐酸、20%磷酸、25%硝酸)、碱(如 30%氢氧化钠、28%氨水)、盐(30%氯化钠、10%碳酸钠)、脂肪烃、醇(甲醇、乙醇)等多种介质有良好的抗耐性。此外, 与 NBR、氟橡胶(FKM)和丙烯酸酯橡胶(ACM)相比, HNBR 对润滑油中各种添加剂的抗耐性也是最好的。如 Zetpol 2020 在含有各种添加剂的 150℃ 的 ASTM 2[#] 油中浸泡 168h 后, 仍具有很高的拉伸强度保持率。

(5) 加工性能。HNBR 的加工性能与 NBR 相似, 比 FKM 好, 且可以填充较多的填料, 因而成本较低。使用同样的粘合剂, HNBR 可获得与 NBR 相近的与金属间的粘合强度。

3.2 HNBR 的应用

(1) 在汽车燃油系统部件中的应用。由于 HNBR 的耐劣化燃油和耐臭氧性能优异, 其成本效益较氟橡胶高, 加工性能也较好, 因此被广泛应用于汽车燃油系统部件中。

(2) 在汽车传动带中的应用。汽车齿形同步带最初使用的是 NBR, 由于 NBR 的动态性能和耐臭氧性能较差, 因此产品寿命很短。后改用氯丁橡胶(CR), 耐臭氧性能有所改善, 但随着汽车的小型化, 发动机周围温度升高, 已不能满足要求。HNBR 比 CR 耐热温度高约 30℃, 除具有高强度、高耐磨、耐臭氧等特点外, 更由于它的动态弹性随温度变化小, 在较大温度范围内可保持动力的准确传递, 是目前齿形同步带最理想的橡胶材料。日本、欧、美的各大汽车公司几乎均采用 HNBR 齿形同步带, 这种同步带几乎与发动机同寿命。

(3) 在各种耐油橡胶件中的应用。由于 HNBR 优良的耐添加剂、耐劣化油性能以及高温下仍具有高强度、高模量等特点, 因此非常适于制作发动机、高压机械油循环系统的输油管等部件。

(4) 在油田橡胶制品中的应用。由于 HNBR 具有耐热、耐硫化氢及各种减蚀剂、耐水蒸汽和耐发泡等特点, 因而在使用条件苛刻的油井环境中广泛应用。更由于它的高强度及与金属间良好的粘接性能, HNBR 可用来制作要求很高的防喷器、封隔器、超深井用潜油泵电缆护套及定向采油用铰子电机等。

此外, HNBR 还可用来制作印刷胶辊、工业胶辊、各种 O 形圈、衬垫、膜片等。

4 HNBR 的配合原则

4.1 硫化体系

氢化程度较高的 Zetpol 2000 和 Zetpol 2000L 只能用过氧化物硫化, 国外最常用的过氧化物商品名为 Peroximon F-40, 这种过氧化物的硫化效率较高。由于 HNBR 中的不

饱和双键含量低,硫化时一般需要过氧化物与活性助剂如 TMPT(三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯),TAIC(异氰尿酸三烯丙酯)、甲基丙烯酸镁、甲基丙烯酸锌等并用。不饱和程度相对较高的牌号如 Zetpol 1020,Zetpol 2020 和 Zetpol 2020L,既可用过氧化物硫化也可用硫黄硫化。由于 HNBR 多用于耐热要求较高的场合,因而硫黄硫化体系多为低硫高促体系。

4.2 补强体系

HNBR 既可用黑色填料也可用白色填料补强,这一点与 NBR 无明显差别。

4.3 增塑体系

HNBR 常用于高温、燃油及其它苛刻环境中,因此要求所用的增塑剂必须是难挥发、

耐抽出的。常用的品种有 Thiokol TP-95 [己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯],G 8205(分子量为1000—2000的聚酯),Adiksizer C-9N,C-8(偏苯三酸酯类)等。由于国内目前没有上述增塑剂品种,有时只得使用 DOP(邻苯二甲酸二辛酯),DOS(癸二酸二辛酯)等。

4.4 老化防护体系

尽管 HNBR 中不饱和双键含量较低,但制造在较高温度下使用的制品仍需要有效的防护体系,常用的防老化体系有 MBZ+RD 和 MBZ+Naugard 445等。

4.5 实用配方举例

表2所示为 HNBR 的实用配方及其胶料性能。

表2 瑞翁公司 HNBR 的实用配方及性能

组分及性能	配方编号				组分及性能	配方编号			
	1	2	3	4		1	2	3	4
Zetpol 2010L	100	100	100	100	老化后性能 ²⁾				
氧化锌	3	3	3	3	拉伸强度,MPa	17.7	18.0	25.3	24.9
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5	扯断伸长率,%	219	171	253	239
半补强炭黑	50	50	0	0	扯断永久变形,%	2	2	4	4
快压出炭黑	0	0	50	50	100%定伸应力,MPa	4.0	6.6	7.8	7.5
TP-95	5	5	5	5	邵尔 A 型硬度,度	67	70	77	76
防老剂 RD	1	1	1	1	1 ²⁾ 标准油浸泡试验 ²⁾				
防老剂 MB	1	1	1	1	拉伸强度,MPa	20.2	21.2	25.5	25.6
TAIC	5.0	6.3	0	0	扯断伸长率,%	268	175	291	292
DCP	5.0	5.6	5.3	6.0	扯断永久变形,%	4	6	4	2
合计	170.5	172.4	165.8	166.5	100%定伸应力,MPa	3.2	3.0	4.9	4.6
硫化胶性能 ¹⁾					邵尔 A 型硬度,度	64	68	74	74
拉伸强度,MPa	19.0	18.4	24.1	25.0	重量变化率,%	-1.0	-0.9	-0.7	-1.1
扯断伸长率,%	287	215	321	324	体积变化率,%	0	0	0.6	0.2
扯断永久变形,%	4	2	6	4	3 ²⁾ 标准油浸泡试验 ²⁾				
100%定伸应力,MPa	2.7	4.3	4.2	4.1	拉伸强度,MPa	15.8	15.8	23.1	22.6
200%定伸应力,MPa	10.9	17.5	13.2	13.6	扯断伸长率,%	244	186	301	278
300%定伸应力,MPa	—	—	22.4	23.7	扯断永久变形,%	2	2	6	4
邵尔 A 型硬度,度	64	66	73	71	100%定伸应力,MPa	2.8	4.8	4.9	5.1
压缩永久变形(150℃×72h),%					邵尔 A 型硬度,度	54	58	61	61
10mm×10mm					重量变化率,%	17.2	16.7	18.0	17.9
压缩20%	39	31	54	50	体积变化率,%	20.9	20.1	21.7	21.5
12.5mm×25.4mm									
压缩25%	18	12	34	50					

注:1)170℃×20min,150℃×4h 二次硫化;2)150℃×70h。

收稿日期 1994-10-31