

产品应用

氢化丁腈橡胶的特殊品种及应用

谢忠麟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 为进一步提高氢化丁腈橡胶的性能, 原材料开发商研制生产了包括低温氢化丁腈橡胶、耐热氢化丁腈橡胶、易加工氢化丁腈橡胶、丙烯酸盐增强氢化丁腈橡胶、氢化羧基丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶/塑料共混胶等一系列特殊品种。

关键词: 氢化丁腈橡胶; 特殊改性品种

氢化丁腈橡胶(HNBR)是将乳聚丁腈橡胶(NBR)溶液在催化和高压下, 对NBR上的双链选择性加氢而制成, 通过加氢使NBR主链的双键饱和或大部分饱和, 而侧链却保留, 从而赋予它一系列突出的性能: (1)强度高, 拉伸强度可达30 MPa以上, 特殊改性品种可达60 MPa; (2)高耐磨, 耐磨性是NBR的1.8倍; (3)优异的耐热性, 工作上限温度为155℃, 125℃下使用寿命为10 000 h; (4)优良的耐油性, 对含腐蚀性添加剂的润滑油、含硫化氢/胺/腐蚀抑制剂的原油、ATF(自动转向液)、柴油、生物柴油和掺醇汽油等有相当好的抗耐性; (5)耐新型制冷剂R-134A; (6)极好的耐臭氧性等。虽然HNBR的价格昂贵, 但应用面和量都不断扩大, 主要用于汽车同步带、油田配件、密封制品、胶辊、胶管、减震器、电线电缆等方面。市场上出售的HNBR的丙烯腈(ACN)含量为17%~50%; 门尼粘度 $[ML(1+4)100^{\circ}Q]$ 为57~135; 不饱和度(RDB, 残余双键摩尔含量)为1%(几乎完全氢化)~20%(氢化率80%), 而不饱和度4%~10%的HNBR广泛使用。目前, HNBR的主要生产商为日本瑞翁(Zeon)公司, 产品牌号为瑞特波尔(Zetpol); 德国朗盛(Lanxess, 原拜耳)的产品牌号为德馨(Therban)。为进一步提高HNBR的性能, 还开发了一系列特殊的品种。

1 低温 HNBR(LT HNBR)

HNBR链段中的结晶趋势会影响它的低温

性能, 解决这个问题的办法是向未氢化的NBR中引入少量第三单体, 这些单体是大体积的柔性基团, 打乱了分子链的规整性, 从而提高了耐寒性。

朗盛生产以下4个牌号的LT HNBR: Therban LT 2157, LV VP KA8886(对模具污染轻), LT VP KA 8882(对模具污染轻)和AT LT 2004 VP{低门尼粘度 $[ML(1+4)100^{\circ}Q]$ 为39, 易加工}。

以ACN为34%的品种为例, LT HNBR的玻璃化温度(T_g)约为-40℃, 而HNBR约为-25℃。耐寒试验表明: LT HNBR的耐低温性能比HNBR提高-15~-20℃(见表1), 在低温下LT HNBR的硬度比HNBR低, 而且低温动态性能显著提高。在耐油性能(耐1号和3号油性能)方面, ACN含量21%的LT HNBR与ACN含量28%的普通NBR相当, 抗低温压缩永久变形LT HNBR比HNBR好。

2 耐热 HNBR(HT HNBR)

朗盛公司生产的Therban HT VP KA 8805, 是利用该公司的耐热技术(HT)生产的含有特殊稳定剂的HNBR母胶, 它的基础胶的ACN含量为34%, 母胶的门尼粘度 $[ML(1+4)100^{\circ}Q]$ 为45。

普通HNBR常用的热稳定剂包括二苯胺类防老剂和防老剂ZMMBI(二甲基巯基苯并咪唑), 胶料经150℃×240 h老化后, 红外光谱图未出现1 715 cm^{-1} 处的羰基峰, 只在1 567 cm^{-1}

表 1 LT HNBR 与 HNBR 的耐寒性比较

项 目	LT HNBR			HNBR	
	LT2157	KA8882	KA8886	A3407	C3467
ACN 含量/ %	21	21	21	34	34
RDB/ %	5.5	< 0.9	5.5	< 0.9	5.5
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	70	67	74	70	68
吉曼(Gehman)低温试验					
θ ₁₀ / ℃	- 35	- 33.5	- 34.5	- 15.0	- 18.0
低温回缩(TR)试验					
θ ₁₀ / ℃	- 36.1	- 34.3	- 35.2	- 20.0	- 24.0
θ ₃₀ / ℃	- 32.7	- 29.4	- 31.4	- 16.0	- 20.0

处有一个很弱的羰基吸收峰。说明 HT HNBR 在热老化过程中中断氧化链反应, 起到优良热稳定剂的效果。

试验对比了传统防老化体系和 HT HNBR 对 HNBR 胶料在 160 ℃下的长期老化性能。结果得出, 随老化时间的延长, 传统防老化体系胶料的硬度增加很快, 而拉断伸长率下降很大, 含 HT HNBR 的胶料的硬度变化小, 拉断伸长率下降较缓; 普通 HNBR 胶料与含 HT HNBR 的 HNBR 胶料, 在 160 ℃下初始压缩永久变形大致相同, 而在超过 500 h 的长期老化后, 含 HT HNBR 的胶料的压缩永久变形明显改善。

实践证明, 使用 HT HNBR 母胶(用量小于 10 份), 可使 HNBR 的耐热性能提高 10 ~ 20 ℃, 使其耐热性能高达 165 ℃, 在 165 ℃下保持其性能达到 1 000 h, 即相当于使用寿命延长 100% ~ 200%。HT HNBR 对硫黄或过氧化物不干扰, 不被非极性液体抽出, 而且挥发性很低, 并保持 HNBR 原有的优良性能。

3 易加工 HNBR(AT HNBR)

HNBR 生胶的门尼粘度比较高, 门尼粘度 [ML(1+4)100 ℃] 一般在 70 左右, 有些型号高达 85 以上, 甚至 97(Therban C4369), 100(Therban C4309)和 135(Zetpol 2010H)。我国兰化试生产的两个牌号——LH9901 和 LH9902 的门尼粘度分别高达 119 和 125, 而新近研制的低门尼粘度 HNBR(N31/N21/LNBR 的氢化品)的门尼粘度虽有降低, 但仍为 70 ~ 80。门尼粘度高会影响胶料的加工性能, 为此, 朗盛公司开发了 AT 技术(Advanced Technology, 先进技术), 共推出 5 种 AT HNBR(笔者称之为易加工 HNBR), 它们

的门尼粘度很低, 只有 39(见表 2)。

AT HNBR 与普通 HNBR 相比, 注射硫化时可以快速充模, 缩短产品生产周期, 基础加工时产量高, 能耗低, 表面更光滑(见表 3), 根据需要, 可以通过并用 AT HNBR 来调节 HNBR 胶料的门尼粘度。

4 丙烯酸盐增强 HNBR(ART HNBR)

研究发现, 含氧化锌和甲基丙烯酸的过氧化物硫化 HNBR 胶料, 具有很高的强度和优异的耐磨性能。在此基础上, 拜耳和瑞翁公司都开发出丙烯酸盐增强 HNBR(ATR HNBR), 此类 HNBR 也称之为 ZDA(丙烯酸锌)增强 HNBR。表 4 中的 ART HNBR 都是含有 ZDA 的 HNBR

表 2 AT HNBR

牌 号	ACN 含 量/ %	门尼粘度 ¹⁾	RDB/ %	密度/ (g · cm ⁻³)
Therban AT VP KA	34	39	< 0.9	0.95
Therban AT A 3904 VP	39	39	< 0.9	0.96
Therban AT C 3443 VP	34	39	4.0	0.95
Therban AT A 4304 VP	43	39	< 0.9	0.98
Therban AT C 4364 VP	43	39	5.5	0.98
Therban AT LT 2004 VP	21	39	< 0.9	0.98

注: 1) [ML(1+4)100 ℃]。

表 3 挤出试验结果对比

项 目	普通 HNBR ¹⁾	AT HNBR ²⁾
挤出速度(质量)/ (g · min ⁻¹)	245	294(+ 20%)
转矩/(N · m)	99	90(- 10%)
物料压力/MPa	11.9	8.9(- 25%)
口型膨胀率/ %	27	18(- 33%)
挤出物温度/ ℃	90	91(+ 1%)
能耗/ kW	5.7	4.3(- 26%)
外观	一般	良好

注: 1) 门尼粘度 [ML(1+4)100 ℃] 为 70; 2) 括号内数据为 AT HNBR 性能值与普通 HNBR 性能值的差率。

表 4 ART HNBR 的品种和规格

公司	牌 号		ACN 含量/ %	门尼粘度 [ML(1+4)100 ℃]	RDB/ %	密度/(g · cm ⁻³)
	现牌号	原牌号				
朗盛(德)	Therban VP KA 8796	Therban A RT 3429	34.0	22	5.5	1.14
	Therban XQ 536	Therban A RT 3425	34.0	25	5.5	1.16
瑞翁(日)	ゼオフォルテスパー ワロ イZSC 2295		36.0	95	10.0	1.24
	ゼオフォルテスパー ワロ イZSC 2295L		36.0	70	10.0	1.24
	ゼオフォルテスパー ワロ イZSC 2298H			75		1.24

预混母胶,除ZDA外,还添加了专用的粘度控制剂和防焦剂,含胶率一般50%。它们不能用硫黄硫化,只能用过氧化物硫化。

ART HNBR 一般不单独使用,而是与普通 HNBR 并用。添加了 ART HNBR 母胶的 HNBR 胶料,拉伸强度和耐磨性能大大提高,而且有很好的耐热老化性(见表5),同时还能在很宽的温度范围内保持优异的动态性能。

Therban XQ536(ART 3425)的重要用途是汽车同步带,此混炼胶的硫化体系是无卤的,非亚硝酸胺环保体系,贮存稳定性极佳,低粘度有利于胶带成型,特别是它的动态性能和耐热性能极佳,因此是制造同步带的理想材料。ART HNBR 由于强度高、高耐磨,而且与金属粘合性极佳,也是制造高线压力造纸胶辊和高硬度钢铁胶辊的好材料。

在 HNBR 中加入的二甲基丙烯酸锌(Zn-MAA)会产生原位聚合,实现纳米级分散状态,生成的聚二甲基丙烯酸锌在与已交联的 HNBR 大分子之间接枝聚合,从而获得极佳的物理性能。这种 HNBR/ZnMAA 纳米复合弹性体的拉伸强度大于50MPa,拉断伸长率大于500%,可以在苛刻条件下使用(例如用于坦克履带板衬胶等)。

5 氢化羧基丁腈橡胶(HXNBR)

朗盛公司生产的 HXNBR 牌号是 Therban XT VP KA 8889,它是在羧基丁腈橡胶(XNBR)中的C=C双键上进行选择加氢而制成的,但并没有改变XNBR原有的羧基功能基团。

Therban XT VP 8889的ACN含量为33%,羧基含量为5%,RDB为3.5%,门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]为77,密度为0.97 g · cm⁻³。

与常规的 HNBR 相比(见表6),HXNBR 在高温下显示出很高的撕裂强度和优异的磨耗性能。

与 HNBR 和 XNBR 相比, HXNBR 还有较高的拉伸强度和硬度,与锦纶帘线的高温(125 ℃)粘合强度高,而且提高了粘合耐热性能,因而在石油钻探配件(如钻头密封件)、造纸胶辊、汽车用高

表 5 ART HNBR 与 HNBR 性能对比

项 目	配方 1	配方 2
Therban ART 3425	0	50
Therban C 3467	100	75
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	76.8	51.0
门尼焦烧时间 t ₅ (120 ℃)/ min	14.4	> 30.0
邵尔 A 型硬度/ 度	72	73
100%定伸应力/ MPa	3.8	5.4
300%定伸应力/ MPa	16.2	28.8
拉伸强度/ M Pa	24.6	34.2
拉断伸长率/ %	445	345
直角型撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	89.9	78.8
新月型撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	45.7	39.0
皮克 (Pico)磨耗指数	1.6	3.2
DIN 磨耗量/mm ³	87	67
老化性能(150 ℃× 168 h)		
硬度变化/ 度	+ 13	+ 12
100%定伸应力变化率/ %	+ 258.0	+ 68.0
拉伸强度变化率/ %	- 28.8	- 25.0
拉断伸长率变化率/ %	- 63.5	- 39.8

注: 配方 1—HNBR(C3467) 100, 活性氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂 4020 1, 防老剂 RD 1, 防老剂 ZMMBI 1, 炭黑 N650 45 增塑剂 TODTM 5, 促进剂 DM 1.5, 促进剂 TMTD 1.5, 促进剂 TMTM 0.5, 硫黄 0.5; 配方 2—ART HNBR (ART 3425) 50, HNBR 75, 活性氧化锌 10, 防老剂 RD 1, 防老剂 ZMMBI 1, 增塑剂 TODTM 5, BIPB(40%) 6.5, TODTM, 商品名 Whitamol 218, 环保型增塑剂, 成分为 3-*n*-辛基-二癸三苯六甲酸酯, 拜耳公司产; BIPB, 双(叔丁基过氧)二异丙苯, 俗称“无味 DCP”。

表 6 HXNBR 与 HNBR 性能比较

项 目	HXNBR(XT VP KA 8889)	HNBR (A3407)
邵尔 A 型硬度/ 度	77	66
100%定伸应力/ MPa	10.0	4.1
拉伸强度/ M Pa	26.0	23.0
拉断伸长率/ %	230	300
直角型撕裂强度/(kN · m ⁻¹)		
23 ℃	59.0	41.0
150 ℃	39.5	33.5
皮克 (Pico)磨耗指数	1 336	1 304
门尼焦烧时间 t ₅ (120 ℃)/ min	30	30

模量同步带和耐磨密封件、粘合剂、涂料上有很大的潜在用途。

HXNBR/HNBR(并用比 65/35)并用,用 4.5 份过氧化锌(有效含量 50%)和 9 份过氧化物(有效含量 40%)作硫化剂,再添加交联助剂 PB(1,2-乙烯基聚丁二烯)或 TAIC 的炭黑胶料,综合性能良好;焦烧时间长、硬度高、拉伸强度高及耐高温(135℃)和耐热空气老化性能优异,适用于油田钻头密封件。

AT HNBR 与 HXNBR 并用,例如配方为 AT HNBR 75, HXNBR 25, 防老剂 ODA(烷基化二苯胺) 0.5, 防老剂 ODPA(辛基化二苯胺) 1.5, 炭黑 N660 50, 增塑剂 TOTM(偏苯三酸三辛酯) 5, 氧化锌(有效含量 50%) 7, 过氧化物(有效含量

40%) 7.5, TAIC 1.5, 合计 173。该胶料不但加工性能好,焦烧时间长,强度高,高低温撕裂强度大,耐磨、耐热、抗高温压缩永久变形性良好,而且对汽车用 SF105 油、锂基润滑脂、聚脲(Polyurea)润滑脂和动力转向液的高温(135℃)抗耐性极佳,在汽车橡胶制品方面,例如在汽车发动机密封件、车轮密封件、CVJ 防尘罩等中有很好的应用前景。

6 HNBR/PVC 共混胶

日本瑞翁公司生产的 HNBR/PVC 共混胶,牌号为 PBZ123,共混比为 70/30,ACN 含量为 44%,RDB 10%,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为 48。

试验表明,HNBR/PVC 共混胶的耐燃油性能比 NBR/PVC 共混胶好得多。

黄海集团双复合挤出贴胶工艺改进

日前,青岛黄海橡胶集团有限责任公司将全钢子午线轮胎生产线双复合挤出工序的手工敷贴胶片工艺改造为热贴胶片工艺。

双复合挤出工序主要生产胎侧。改造前手工敷贴胶片的工艺过程为:先压延胶片,然后由多刀纵裁工序纵裁胶片,最后手工敷贴胶片。此操作不但需要多道工序配合进行,而且在具体实施中还存在较多问题:每卷胶片的长度有限,纵裁胶片过程中形成的接头多,导致正常生产胎侧时回料多;胶片与胎侧贴合时温度低,胶片与胎侧之间达不到理想贴合状态,易出现不粘、带水、气泡等现象,对产品质量造成一定影响;多工序配合导致人工成本和能源消耗增加。为改变现状,使贴胶工艺达到理想的操作状态,技术部门高度重视,联合生产线上的设备、电仪、工艺等技术人员积极探讨,通过查询资料、设定技术参数、进行可行性研究等工作,最终确定采用胶片热贴工艺代替手工敷贴胶片工艺。设备技术人员对双复合工序 Φ90 挤出机设备进行改造,设计加工与挤出机配套的机头和口型板;电仪技术人员对挤出系统程序进行完善,纠正了现存的运输带输送方向问题,最终实现了挤出速度与输送速度同步,完全满足了胶片热贴工艺的需要;工艺技术人员对口型板反复

调试后,最终完成了胎侧的试制工作。通过挤出型胶,实现了胎侧与型胶热贴。此项工艺的改进,有效避免了胎侧胶片接头的出现,大大降低了回料数量,同时免去了胶片压延和多刀纵裁两道工序。

该项工艺改造不但大大提高了生产率,更好地保证了全钢子午线轮胎质量,而且降低了能耗。如果按日产轮胎 1 800 条计算,每日可节约塑料垫布费用 1 700 元,每月节约电费、燃料费 900 元,全年可节约资金约 67 万元。 吕晓梅

运用高科技手段 营造野生动物生存的环境

近日,一种新型环保产品仿生藤在北京动物园安全使用。这是北京动物园与北京橡胶工业研究设计院两家科技人员共同合作研制的环保产品。研究人员运用了高科技手段采用新型高分子材料试制而成,产品仿藤逼真,维护便捷。

仿生藤技术的研发和应用,大大地节约了树木资源,为动物世界生存提供了保障,对人类生态保护有着深远的意义。这种新产品正在国内动物园及野生动物园推广使用,科技人员正在加紧研发系列仿生藤产品,扩展模仿野生环境的领域,为动物园营造更好的近似野生的环境。 樊文茹