

## 产品应用

# 氢化丁腈橡胶的应用及现状

颜晋钧

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 氢化丁腈橡胶具有优异的耐油性、耐候性和耐介质性, 介绍了氢化丁腈橡胶在石油工业和汽车工业方面的应用及国内外现状。

关键词: 氢化丁腈橡胶; 耐油性; 耐介质性

氢化丁腈橡胶(HNBR)是对丁腈橡胶(NBR)主链双键有选择地氢化得到的。自1977年德国拜尔公司公布HNBR制造方法的专利之后,日本瑞翁公司于1984年利用自己的技术也开始了正规的商品化生产。商品化的HNBR一般按其丙烯腈含量和氢化率进行分类,有丙烯腈含量从17%~50%的品种,以及氢化率从80%至聚合物主链中几乎不含双键的99%以上的品种。实际使用时可根据所要求的耐油性级别选择丙烯腈含量,根据所要求的耐热性、耐天候性、耐化学品性等的级别选择氢化率。HNBR的出现填补了普通NBR和氟橡胶之间使用温度的空白区域。HNBR在保持NBR耐油性的同时,还改善了耐热性、耐介质性和耐候性,而且脆性温度要比NBR优异(HNBR的脆性温度可达 $-50^{\circ}\text{C}$ ),为解决极性橡胶的耐寒性开辟了一条新途径。HNBR的耐寒性优于氟橡胶,且刚度低、工艺性能好、密度低,可以加入更多的填料。HNBR的耐热性不如聚丙烯酸酯橡胶,但HNBR强度高,耐水性、耐磨性好,弹性和耐油性优越,特别是工艺性好。目前,HNBR已成为倍受关注的新型密封材料,被广泛应用于石油工业、汽车工业等领域。

## 1 石油工业方面的应用

近年来,油气井深度越来越大,井下环境和温度条件日益苛刻,要求橡胶制品必须耐受高温、高压以及硫化氢、甲烷、酸、蒸汽等的考验。HNBR在上述介质中的综合性能优于NBR和氟橡胶,

具有高强度及与金属间良好的粘接性能,广泛用作石油开采橡胶制品,例如油井封隔器胶筒、超深井用潜油泵电缆护套、防喷器、定向采油用铰子电机、海洋石油钻井平台配套软管等。湖北密封件厂通过生产深井密封胶筒、牙轮钻头环形密封圈的实践,对HNBR用于制造石油工业密封件的配方和工艺进行了探讨,使橡胶密封件在耐硫化氢和腐蚀液体、耐突然压降和高压变形、耐磨和耐高温方面得到提高。

最近的技术发展已将氢化和羧化结合起来,并且已有人申请了氢化羧基丁腈橡胶(HXNBR)的专利。新型HXNBR具有令人感兴趣的综合性能,该聚合物经适当配合后,可用于开发能满足油井钻探和胶辊工业的苛刻要求的胶料,油井钻探和胶辊工业是高磨蚀应用场合。HXNBR的这些性能得益于对HXNBR中残留的双键,形成交联键的反应性羧酸基团的浓度及决定离子交联键网络密度的金属氧化物用量的控制。HXNBR与低粘度HNBR共混,能达到物理性能与动力学性能平衡,改进其耐热空气、耐油性、耐化学品性和耐磨性,对 $150^{\circ}\text{C}$ 汽车汽油显示出高密封性。

## 2 汽车工业方面的应用

近年来,为了保护环境,降低汽油中的含铅量,提高汽油的辛烷值,国外已在使用汽油与甲醇或乙醇混合作为燃料油,或在汽油中加入甲基叔丁基醚,或在汽油中增加芳香族化合物的含量。根据燃料油今后的发展趋势,混合型燃油以及氧化燃料油必将取代目前所用的汽油。HNBR的

耐混合燃油性较 NBR 有所改善。对酸性(氧化)燃油来说,其中的氢过氧化物可使硫化胶的性能恶化,而 HNBR 耐酸性燃油的性能较好。另外,HNBR 比 NBR、丙烯酸酯橡胶和氟橡胶对发动机润滑油中添加剂的稳定性更好。

在期待 HNBR 向汽车工业进一步发展的过程中,今后要求耐热性的等级大概会更高。因此,不仅需要更高水准的聚合物设计,而且也需要更高水准的聚合、硫化技术。朗盛公司开发的耐热型 Therban HT VP KA8805,含有一种新型的可延迟老化过程开始的热稳定剂,对其胶料定伸应力和拉断伸长保持率的研究结果显示:HNBR 的有效操作温度可提高约  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,或在现行的操作温度下的使用寿命有望延长约 2 倍。瑞翁公司的 Zetpol 2000 用过氧化物硫化,在  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  的空气环境中可连续使用 1 000 h 以上。

由于现代汽车已采用电子燃油喷射装置,要求橡胶零部件必须具有优异的抗氧化燃油和耐臭氧性能,HNBR 综合性能优于 NBR 和氯醚橡胶,加工性能也较氟橡胶好,因此被广泛应用于汽车燃油系统部件中。HNBR 还用于改善动力转向胶管的耐冲击性能和吹塑胶管的耐热性,更因其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,是制造汽车发动机凸轮轴与曲轴联动的同步带的理想橡胶材料。随着我国汽车零部件标准越来越高,采用传统的材料 CR 橡胶制造的 V 型传动带、齿型带已经不能满足材料强力高、模量大、热稳定性好的要求。HNBR 有取代 CR 的趋势,由 NBR 材料制作的油封、燃油管等部件也正在被 HNBR 同类部件取代;原来由 NBR/CR 材料制造的动力转向软管,也开始使用 HNBR/CSM 材料。

### 3 HNBR 的现状

2003 年,世界 HNBR 总年生产能力约为 1.4 万 t,主要生产厂家有德国朗盛公司、日本瑞翁公司。2005 年,世界 HNBR 需求量约为 1.7 万 t,预计 2010 年需求量将达到 2.2 万 t。我国尚无 HNBR 规模化生产,需求仍然依赖进口,唯一的兰州石化铈系催化加氢中试装置,仅有少量产品投放市场。

随着在更苛刻的条件下和宽广温度范围内使用 HNBR 的情况增多,要求 HNBR 具有耐热性和耐寒性是必然的,而综合性能平衡、加工性能改善的低门尼粘度 HNBR 也是开发的重点之一。有报道称通过控制分子结构开发出了耐油性和耐寒性均衡而优异的 HNBR,玻璃化温度( $T_g$ )低约  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,门尼粘度较低,强度特性下降幅度不大。朗盛公司的 HNBR Therban 是由早期 Polysar 公司的 Tornac 和拜耳公司的 Therban 组成。其中,耐制冷剂 R134A 的 Therban LT2157 (XN535C),Therban KA8805 和 Therban A3406 用于汽车空调密封件;适宜注射、挤出工艺的低门尼粘度 Therban AT KA8966 VP,胶料流动性好,因不含或极少含增塑剂,能将老化造成的恶劣影响降至最低,并且硫化胶强度高,抗挤压、抗负压,是防喷器优选的最佳材料之一;低门尼粘度扩展系列(门尼值为 39)Therban VP AT C3443 和 Therban VP AT A3904 易加工,具有更优异的混炼性能和加工性能,耐老化性好,相对分子量分布窄,使物理性能得到提高。

瑞翁公司生产的 Zetpol 2000 系列中,Zetpol 2000 LL 具有最低门尼粘度、最易加工性能和最高拉伸强度,同时保持了良好的物理性能、耐热性和耐液体老化性能;高饱和 Zetpol 4200 具有优异的耐寒性与耐油性;Zetpol 4300 系列为低温级 HNBR,包括 3310,4310 和 4300,具有低温动力学密封性能,优异的耐高温性能和物理性能,用途广泛。为响应汽车制造商的要求,瑞翁公司开发了使用温度高达  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  仍保持低温弹性的 HNBR;用于石油工业的 HNBR 可以在  $180\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  短时间使用,在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  下可长时间使用。

国内 NBR 氢化技术的研究集中在对新型廉价催化剂的开发和昂贵催化剂的再利用上。兰化研究院采用自制的  $\text{RhCl}[\text{P}(\text{Ph}_3)_3]_3$  为催化剂,以氯苯为溶剂进行了加氢工艺研究,开发出新加氢工艺技术路线,制备的两种 HNBR 产品,加氢度和门尼粘度分别为 90%,96%和 75,90,相应等同于日本瑞翁公司的 Zeptol 2010,Zeptol 2020。吉化研究院也采用乙酸钨均相络合催化剂制得 HNBR,产品性能与 Zeptol 2020L 相当。近年

来,水溶性两相催化剂加氢和加氢甲酰化技术的研究,正是着眼于贵金属催化剂的回收利用。此外,国内也开始加大HNBR的改性研究。HNBR与PE、PVC并用可以得到性能较好的热塑性橡胶或增韧性塑料,并且HNBR/PVC改善了胶料的耐臭氧老化性能;加氧化锌/甲基丙烯酸酯、过氧化物、高耐磨炉黑的HNBR,综合性能比普通HNBR要好;HNBR/甲基丙烯酸酯共混,具有优异的物理性能、耐热性和耐化学品性,低温性能得到改善,可用于汽车、石油工业以及环境恶劣的弹性体不适用的领域。

#### 4 结语

由于生产HNBR使用的催化剂价格昂贵,生产工艺复杂,设备要求高,HNBR产品价格一直很高,多在高级耐油配件上使用。随着汽车工业和油田开采业的发展,对HNBR的市场需求日益

增大,HNBR的用量增大、产量提高,成本必将大幅度下降。随着石油开采深度的增加(如现有油井的深度已达7 km以下),原油成分的多样性,采用NBR锭子,使用周期仅为几个月甚至更短,若采用HNBR锭子,使用周期可达一年以上,大大增加了石油橡胶件的安全性和使用寿命。在汽车工业中,目前国内有部分橡胶制品厂进口HNBR生产汽车零部件,据不完全统计年进口量在100 t以上,这在一定程度上影响了相关胶种的应用与发展。面对国内HNBR主要依赖进口的局面,需要各生产厂家密切合作,将基础研发与实际生产相结合,以降低生产成本为突破口,继续完善现有生产技术,同时注重开发工艺简单的新技术,生产出成本合理的HNBR,以满足国内市场的需要。

参考文献:略

## 固特异新型轮胎上市

固特异公司的一种商品名为“Dunlop Direzza Sport Z1 Star Spec”的轮胎是经美国交通运输部(DOT)批准的夏季城市街道用轮胎。这种轮胎的轮辋直径为381~457.2 mm(15~18英寸),共有20种规格,从2007年8月起投放市场,用以替代牌号为“Dunlop Direzza Sport Z1”的轮胎。这种新型轮胎的特点是其胎面胶对干路面具有良好的抓握性能,特别适用于业余汽车越野赛及其他竞赛场合。胎面花纹呈有向性,具有纵向花纹沟,行驶时平稳性很好。

郭轶

## 火炬 OTR 轮胎再出新品

### ——18.00—25 32PR (L5-S)面市

日前,昊华南方(桂林)橡胶有限责任公司又有一款工程机械轮胎(OTR)轮胎新产品成功下线。这款新产品是无内胎超深井光面轮胎18.00—25 32PR(L5S)。这是昊华南方成立以来相继推出20多款OTR轮胎新规格之后,再次推出的新产品。上述产品是在昊华南方下属桂林轮胎厂

生产的。

由于采用了独特的配方与胎侧、胎圈结构设计,该新产品具有动力传递快、转弯灵便、耐磨、抗刺扎、抗切割的特性,使矿山井下机械操作得心应手。

邓海燕

## 齐鲁石化开发出 低凝胶含量顺丁橡胶新产品

日前,由齐鲁石油化工公司承担的“低凝胶含量顺丁橡胶的开发”项目通过了中石化集团公司组织的技术鉴定。该项目采用以环烷酸镍、三异丁基铝、BF<sub>3</sub>·D络合物为催化剂的新型镍系三元催化体系,具有以下优点:可以根据市场需求生产不同门尼粘度的顺丁橡胶产品,门尼粘度可在25~100之间任意调节,门尼粘度相同的情况下,以新型催化体系生产的顺丁橡胶的定伸应力提高;解决了其他催化体系生产高门尼粘度的品种时胶液粘度大的问题,运行稳定,工艺控制灵活,可以根据需求生产不同充油份数的充油顺丁橡胶,开发前景广阔。该技术已获得中国发明专利授权。

崔小明