

新型丁腈酯橡胶的加氢及耐热性能研究

魏新鹏¹, 张立群^{1,2}, 岳冬梅^{1,2*}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子材料教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要:以三苯基膦氯化铑为催化剂, 对丁腈酯橡胶(BNBR)进行均相溶液加氢处理, 研究催化剂质量分数和反应温度对氢化丁腈酯橡胶(HBNBR)加氢度的影响, 并研究 BNBR 和 HBNBR 的耐热性能。结果表明: 当催化剂质量分数为 0.003 8、反应温度为 100 ℃ 时, HBNBR 的加氢度达到 99%; 与 BNBR 相比, HBNBR 的热稳定性和耐热老化性能大幅提高。

关键词:丁腈酯橡胶; 氢化丁腈酯橡胶; 加氢; 热稳定性

中图分类号: TQ333.99 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)04-0197-04

丁腈酯橡胶(BNBR)是由丁二烯、丙烯腈和丙烯酸丁酯三元聚合得到的一种新型聚合物, 含有大量的 $-\text{CN}$, $-\text{COOR}$ 和 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基团, 具有优异的综合性能, 在航天航空工业领域具有广泛的应用。但由于 BNBR 分子链含有大量不饱和碳-碳双键, 其耐热性能较差。

化学改性是改善不饱和聚合物性能的一种极好的方法, 加氢是常用的化学改性方法之一^[1]。加氢可以将不饱和聚合物转化为饱和聚合物, 提高聚合物的耐热性能^[2-3]。H. Buding 等^[4]将三苯基膦氯化铑 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ 用作丁腈橡胶(NBR)的加氢催化剂, 制备了高饱和度的氢化丁腈橡胶(HNBR), HNBR 具有优异的耐热、耐油、耐臭氧老化以及耐硫化氢腐蚀等性能。S. Bhattacharjee 等^[5]采用 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 为催化剂, 研究得出 NBR 最适宜的加氢条件为: 催化剂的物质的量为 0.02 mmol, 氢气压力为 5.6 MPa, 温度为 100 ℃, 反应时间为 11 h, 加氢度可达 95% 以上。S. Inoue 等^[6]研究了铑系络合物对天然橡胶(NR)加氢的影响, 制备出饱和度大于 95% 的具有优异耐热性能的氢化 NR。

本工作将 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 作为加氢催化剂, 对 BNBR 进行均相溶液加氢, 研究催化剂质量分数和反应温度对加氢度的影响, 并对加氢前后 BNBR 的耐热性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

三苯基膦(PPh_3), 分析纯; 水合氯化铑, 分析纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司产品。三氯甲烷, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司产品。BNBR, 丙烯腈质量分数为 0.21, 中国石油吉林石化分公司产品。炭黑 N330, 天津海豚炭黑有限公司产品。防老剂 RD 和 MB, 江苏强盛化工有限公司产品。硫化剂双 25, 江苏南通全益橡胶有限公司产品。助交联剂 TAIC, 上海方锐达化学品有限公司产品。

1.2 试验配方

BNBR(或 HBNBR) 100, 炭黑 N330 45, 防老剂 RD 1, 防老剂 MB 1, 助交联剂 TAIC 1.5, 硫化剂双 25 2(或 5)。

1.3 试验设备和仪器

$\Phi 160 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$ 两辊开炼机, 广东湛江橡塑机械制造厂产品; 25 t 电热平板硫化机, 上海橡胶机械制造厂产品; 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪, 德国 Bruker Optik GmbH 公司产品; TGA/DSC1 型同步热重(TG)分析仪, 瑞士 Mett-

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20774009); 教育部留学回国人员启动基金资助项目(LX2008-04)

作者简介:魏新鹏(1984—), 男, 河北尚义县人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事不饱和聚合物加氢研究。

* 通信联系人

ler-Toledo 公司产品;LRXPlus 型电子拉力试验机,英国 Lloyd 公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 催化剂

称取一定量的 PPh_3 加入配有回流冷凝管的圆底烧瓶中,加入脱气后的无水乙醇(氮气保护),水浴加热至 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 回流使 PPh_3 完全溶解。再从冷凝管上端加入溶于乙醇的水合氯化铑,氮气保护,回流搅拌反应 2 h。将反应沉淀物过滤、洗涤、干燥至恒质量,得催化剂 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 。

1.4.2 HBNBR

将质量分数为 0.05 的丁腈酯橡胶二甲苯溶液加入高压反应釜中,脱空气后加入催化剂 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$,升温、通入氢气至预设的反应压力,反应若干小时后出料。反应产物用异丙醇凝聚后置于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥 72 h,得到 HBNBR。

1.4.3 硫化胶

将生胶置于两辊开炼机上,塑炼包辊后依次加入防老剂、炭黑和硫化剂等进行混炼,混匀出片。采用平板硫化机对胶料进行硫化,条件为 $160\text{ }^\circ\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 加氢度

先称取 $30\sim 40\text{ mg}$ 试样加入 250 mL 碘量瓶中,加入 20 mL 三氯甲烷进行溶解,再加入 2 mL 碘化溴溶液,放置 30 min 后先后加入 20 mL 质量分数为 0.1 的碘化钾溶液和水。用硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)标准溶液进行滴定,记录消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积,不饱和度(X)的计算公式^[7]如下:

$$X = N(V_1 - V_2) / 2m \quad (1)$$

式中 N —— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的当量浓度, $\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$;

V_1 ——空白试样消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积, mL ;

V_2 ——试样消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积, mL ;

m ——试样的质量, mg 。

采用公式(2)计算加氢度(H)。

$$H = \frac{X_0 - X}{X_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 X_0 和 X 分别为聚合物加氢前后的不饱和度。

1.5.2 热稳定性

胶料的热稳定性采用 TG 分析仪进行测试,试验条件为:氮气气氛,温度范围 $30\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.5.3 物理性能

硫化胶的拉伸性能按 ASTM D 412(A)—2002《硫化橡胶和热塑性弹性体拉伸试验方法》进行测定。

2 结果与讨论

2.1 加氢度

2.1.1 催化剂质量分数

催化剂 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 质量分数对 HBNBR 加氢度的影响如图 1 所示。

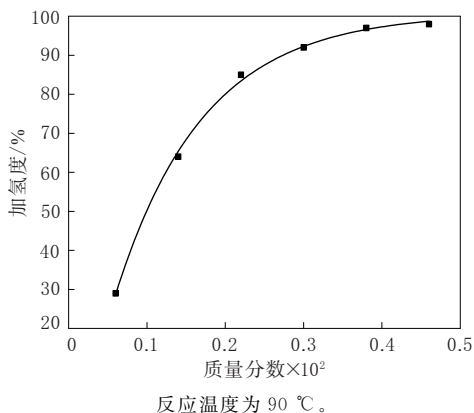


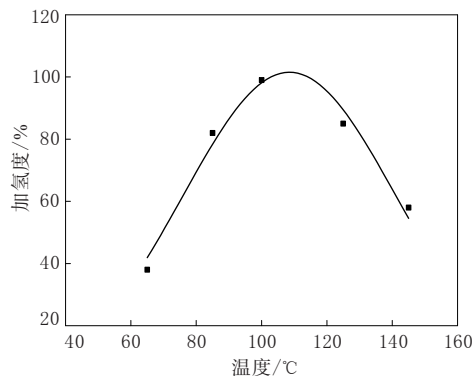
图 1 催化剂质量分数对 HBNBR 加氢度的影响

从图 1 可以看出,随着催化剂质量分数的增大,HBNBR 的加氢度先增大后趋于稳定。分析认为,随着催化剂质量分数的增大,加氢过程中形成的催化活性中心增多,更多的氢气参与反应,相同时间内有更多的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 键被加氢,因此加氢度增大较显著。当催化剂质量分数继续增大时,由于 BBNBR 几乎完全反应,溶液中 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 浓度极低,而催化活性中心浓度相对过量,加氢度保持不变。因此,催化剂适宜的质量分数为 0.003 8。

2.1.2 反应温度

反应温度对 HBNBR 加氢度的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着反应温度的升高,HB-



催化剂质量分数为 0.003 8。

图2 反应温度对 HBNBR 加氢度的影响

NBR 的加氢度先增大后减小。当反应温度升至 100 °C 时, HBNBR 的加氢度达到 99%。分析认为, 反应温度升高, 大分子和催化剂分子的运动速率增大, 分子间接触碰撞几率增大, 反应速率增大。但如果温度过高, 容易造成络合的催化剂发生部分分解, 失去活性, 加氢度减小。因此, 适宜的反应温度为 100 °C 左右。

2.2 FTIR 分析

BNBR 和 HBNBR 的 FTIR 谱如图 3 所示。

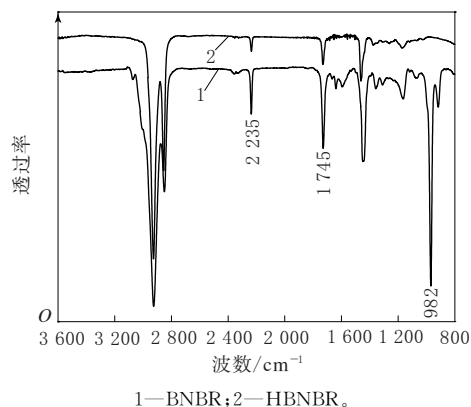
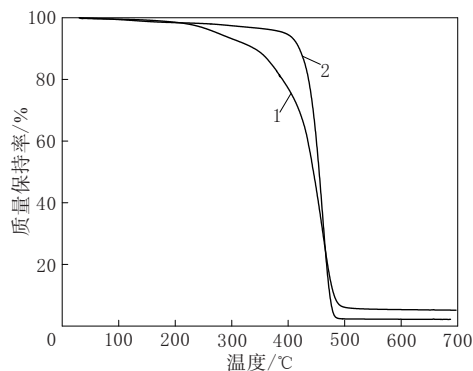


图3 BNBR 和 HBNBR 的 FTIR 谱

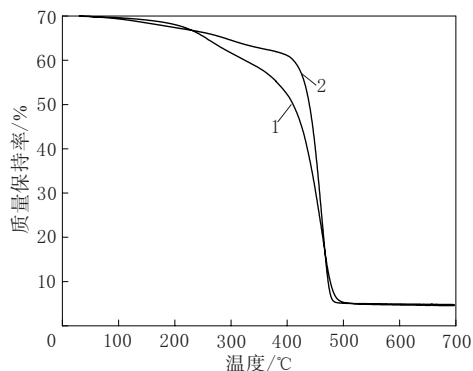
从图 3 可以看出, BNBR 在 982 cm^{-1} 处存在较强的碳-碳双键上氢的面外变形振动峰, 但 HBNBR 不存在此峰, 说明加氢后碳-碳双键被还原为单键。BNBR 和 HBNBR 在 2335 和 1745 cm^{-1} 处分别存在氰基的面外变形振动峰和酯基的强伸缩振动吸收峰, 说明加氢后氰基和酯基未发生变化。

2.3 热稳定性能

BNBR 和 HBNBR 生胶和硫化胶的 TG 曲线如图 4 所示。



(a) 生胶



(b) 硫化胶

注同图 3。

图4 BNBR 和 HBNBR 生胶和硫化胶的 TG 曲线

从图 4 可以看出, BNBR 生胶的起始热分解温度和最大分解速率温度比 HBNBR 生胶低, BNBR 硫化胶的起始热分解温度也比 HBNBR 硫化胶低。

分析认为, 加氢反应将 BNBR 碳-碳双键上弱的 π 键转化为强的 C—H 键^[8], 使 HBNBR 在高温下更稳定, 从而提高热稳定性。BNBR 硫化胶的起始分解温度低于生胶的起始分解温度, 可能是硫化后的一些副产物以及未反应的填料加速橡胶分解造成的^[9]。

2.4 热老化性能

BNBR 和 HBNBR 硫化胶热老化性能如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 老化后, HBNBR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率保持率较 BNBR 硫化胶大。分析认为, HBNBR 硫化胶经热老化后未分解的过氧化物充分分解, 分子链交联数目增多, 拉伸强度增大, 而 HBNBR 分子链不容易断裂, 使拉断伸长率下降较小, 说明 HBNBR 硫化胶的耐

表 1 BNR 和 HBNBR 硫化胶的热老化性能

项 目	BNBR 硫化胶	HBNBR 硫化胶
拉伸强度/MPa		
老化前	18.2	25.3
老化后 ¹⁾	5.1	28.5
拉伸强度保持率/%	28	113
拉断伸长率/%		
老化前	488	266
老化后 ¹⁾	68	194
拉断伸长率保持率/%	14	73

注:1)150 ℃×72 h。

热老化性能较好。

3 结论

- (1)当催化剂质量分数为 0.003 8、温度约为 100 ℃时,HBNBR 的加氢度达到 99%。
- (2)与 BNR 相比,HBNBR 的热稳定性和耐热老化性能均大幅提高。

参考文献:

[1] Mcmanus N T,Rempel G L. Chemical Modification of Polymers: Catalytic Hydrogenation and Related Reactions[J]. Journal of Macromolecular Science,Part C:Polymer Reviews, 1995,35(2):239-285.

[2] Ikeda Y,Phinyocheep P,Kittipoom S,et al. Mechanical Characteristics of Hydrogenated Natural Rubber Vulcanizates

[J]. Polymers Advanced Technologies,2008,19(11):1608-1615.

[3] Simma K,Rempel G L,Prasassarakich P. Improving Thermal and Ozone Stability of Skim Natural Rubber by Diimide Reduction[J]. Polymer Degradation and Stability,2009,94(11):1914-1923.

[4] Buding H,Konigshofen H,Szentivanyi Z,et al. Production of Hydrogenated Nitrile Rubbers[P]. USA: USP 4 581 417, 1986-04-08.

[5] Bhattacharjee S,Bhowmick A K,Avasthi B N. High-Pressure Hydrogenation of Nitrile Rubber: Thermodynamics and Kinetics[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1991,30(6):1086-1092.

[6] Inoue S,Nishio T. Synthesis and Properties of Hydrogenated Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007,103(6):3957-3963.

[7] 岳冬梅,沈曾民,徐瑞清,等. 新型双金属双配体催化剂对 NBR 加氢的影响[J]. 化工学报,2006,57(1):41-45.

[8] Hinchiranam N,Lertweerasirikum W,Poonsawad W,et al. Hydrogenated Natural Rubber Blends: Aspect on Thermal Stability and Oxidative Behavior[J]. Journal of Applied Polymer Science,2009,113(3):1566-1575.

[9] Rajeev R S,De S K,Bhowmick A K,et al. Studies on Thermal Degradation of Short Melamine Fibre Reinforced EPDM, Maleated EPDM and Nitrile Rubber Composites[J]. Polymer Degradation and Stability,2003,79(3):449-463.

收稿日期:2011-10-03

Hydrogenation of New Butadiene-Acrylonitrile-Butylacrylate Rubber and Its Heat Resistance

WEI Xin-peng ,ZHANG Li-qun ,YUE Dong-mei
(Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029,China)

Abstract: Using RhCl(PPh₃)₃ as catalyst,butadiene-acrylonitrile-butylacrylate rubber(BNBR) was hydrogenated in homogenous solution. The effects of catalyst concentration and reaction temperature on the hydrogenation degree of hydrogenated BNBR(HBNBR),and the heat resistance of BNBR and HBNBR were investigated. The results showed that,when the mass fraction of catalyst was 0.003 8 and reaction temperature was about 100 ℃,the hydrogenation degree reached 99%. Compared with BNBR,the thermal stability and heat resistance of HBNBR increased sharply.

Key words: butadiene-acrylonitrile-butylacrylate rubber; hydrogenated butadiene-acrylonitrile-butylacrylate rubber;hydrogenation;thermal stability