

国内外氢化丁腈橡胶的生产现状与展望

李晶¹, 魏绪玲^{1,2}, 龚光碧¹

(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 100083; 2. 西北师范大学 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘要:介绍国内外氢化丁腈橡胶(HNBR)的生产现状。目前世界HNBR生产厂家主要有德国朗盛公司、日本瑞翁化学公司和荷兰帝斯曼公司,均采用丁腈橡胶(NBR)溶液加氢法;国内HNBR的生产和研究进展相对缓慢,但近年来也取得了重大突破,有望成为独立掌握HNBR生产技术的国家。国外HNBR主要用于汽车同步带,国内HNBR制品主要用于石油钻井作业。HNBR性能优异,我国对HNBR的潜在需求强劲,建议国内企业加快溶液加氢NBR工业技术开发与完善,开发具有自主知识产权的HNBR工业技术,尽快实现产业化生产。

关键词:氢化丁腈橡胶;生产;现状;展望

中图分类号:TQ333.7 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2016)01-0055-05

氢化丁腈橡胶(HNBR)是对丁腈橡胶(NBR)中的丁二烯碳碳双键进行选择性加氢制得的一种弹性体材料,由氰基、亚甲基链和少量的碳碳双键构成,氰基赋予材料优异的耐油性能,饱和的亚甲基链赋予材料优异的机械强度,碳碳双键的清除率从95%增大到99%以上,因此HNBR具有非常好的耐热氧化性能,其氧化稳定性比NBR高约1 000倍,其热降解温度随着氢化度的提高而提高,比NBR高30~40 ℃。当氢化度大于80%时,HNBR的耐热氧化性能显著改善,压缩永久变形明显减小^[1]。HNBR被广泛用于汽车行业中各种油罐、密封件、燃料泵隔膜和阀门套衬垫等以及油田工业中深井钻井管密封、钻井管保护层、井口密封等的制造^[2],同时也满足新型航空装备对橡胶材料的更高要求,推动了耐油橡胶制品的发展。国外对航空橡胶制品的发展给予了高度重视,HNBR是目前NBR发展的趋势。

1 国内外HNBR发展现状

1.1 国外HNBR发展现状

目前,世界HNBR生产厂家主要有德国朗盛公司、日本瑞翁化学公司和荷兰帝斯曼公司。

作者简介:李晶(1974—),女,甘肃兰州人,中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院高级工程师,硕士,主要从事合成橡胶等高分子材料的研究开发工作。

HNBR首先由德国拜耳公司(现为朗盛公司)投入生产,1982年拜耳公司开发出牌号为Therban 1707和1907的HNBR,氰基质量分数分别为0.34和0.38^[3]。2006年德国朗盛公司HNBR生产能力达到0.66万t·a⁻¹,朗盛的HNBR产品以Therban(德馨)品牌在市场上销售,它是由早期宝兰山公司的Tornac品牌和拜耳公司的Therban品牌组成的,德国本土装置的生产能力为0.30万t·a⁻¹,在美国得克萨斯州生产装置的产能为0.36万t·a⁻¹。2011年朗盛公司投资数百万欧元对其德国勒沃库森以及美国得克萨斯州奥兰治的HNBR生产基地进行扩能,使产能提高40%,达到1.0万t。Therban系列产品以物理性能、动态性能和耐低温性能优异,耐高温、耐油和耐磨性能良好而著称。

朗盛公司高性能HNBR——Therban AT系列产品的门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]平均为39,而普通产品的门尼粘度一般为70以上。2009年9月21日,朗盛公司Therban AT系列推出新产品——具有特佳流动性的Therban AT 3400 VP^[4],该产品在传统加工温度下的粘度为100~1 000 Pa·s,流动性比门尼粘度为39的现有高流动性Therban AT产品高1 000~10 000倍,可用于流体注射成型和就地成型垫片,还可用于制造邵尔A型硬度小于40度、特别柔软的密封圈,无需添加增塑剂。朗盛公司的HNBR一直是NBR与Levathern F等氟

橡胶之间的桥梁产品,饱和分子链使其具有极强的抗老化和耐化学腐蚀能力,极性使其耐油性与NBR相当。虽然其耐热性不如氟橡胶,但其性价比及动态力学特性却更为出色。朗盛公司最新牌号的Therban系列HNBR包括Therban AT A 5005, Therban AT C 5065和Therban A 5008(标准门尼粘度)^[5]。朗盛公司开发出结合丙烯腈含量极高的HNBR,商品名为Therban AT 5065 VP, Therban AT 5005 VP和Therban AT 5008 VP,其结合丙烯腈质量分数最高可达0.505,对绿色燃料具有更好的耐溶胀能力,尤其Therban AT 5005 VP和Therban AT 5008 VP这两个品种,由于残留的双键质量分数低于0.009,耐老化性能大幅提高,耐久性能与氟橡胶相似,即使在植物油甲酯类溶剂和生物乙醇中浸泡和储存后,仍具有卓越的动态性能,因此是生物燃料汽车用耐油橡胶制品的理想材料^[6]。

朗盛公司开发的强度和耐热性能优异的Therban系列HNBR被克林格有限公司用于生产性能可靠和耐久性能更好的新型密封垫片,该密封垫片是无石棉垫片中首款完全由HNBR粘合的纤维补强产品,是性能最好的无石棉密封垫片^[7]。

近年来,朗盛公司开发了耐低温HNBR(LT HNBR)、耐热HNBR(HT HNBR)和易加工HNBR(AT HNBR)等专用产品^[8]。LT HNBR主要有4个牌号,包括Therban LT 2157、对模具污染轻的LVVP KA8886和LTVP KA8882以及易加工的AT LT 2004 VP。这些LT HNBR的耐低温性能较普通HNBR降低了15~20℃,在低温下LT HNBR的硬度比HNBR低,且低温动态性能显著提高。HT HNBR的牌号为Therban HT VPKA 8805,是利用朗盛公司的耐热技术(HT)生产的含有特殊稳定剂的HNBR母胶,其基础胶的结合丙烯腈质量分数为0.34,母胶门尼粘度[ML(1+4)100℃]为45。AT HNBR的生胶门尼粘度比较高,门尼粘度一般在70左右,有些型号高达85以上,其中Therban C4369门尼粘度为97, Therban C4309门尼粘度为100。此外,朗盛公司还开发了羧基氢化丁腈橡胶(HXNBR),牌号是Therban XTVPKA8889, Therban XTVPKA8889中结合丙烯腈质量分数为0.33,羧基质量分数为0.05,氢化度为3.5%,门尼粘度为77,密度为0.97 Mg·m⁻³。与HNBR相比,

HXNBR在高温下表现出很高的撕裂强度和优异的磨耗性能。

日本瑞翁公司早在20世纪70年代就开展了HNBR的研究工作,1978年开发成功高活性、高选择性的以二氧化硅为载体的钨催化剂,1980年HNBR中试成功,1984年4月在日本高岗建厂,其产品牌号为Zetpol。瑞翁公司现有两个生产HNBR的工厂,一个为日本本土的高岗工厂,生产能力为3 950 t·a⁻¹,另一个为1990年建成、位于美国得克萨斯州休斯顿的年产2 000 t的HNBR装置。瑞翁公司生产的HNBR产品牌号有Z-2000, Z-2000L, Z-2010, Z-2010L和Z-2010H等。其中Z-2010H门尼粘度超过了120,新开发的易加工的牌号为Z-2010E,满足了密封条和众多注射成型制品的需求。近年来,为满足不同应用领域的需求,瑞翁公司的HNBR除结合丙烯腈质量分数为0.186(4310型)和0.236(3310型)的产品外,还有极高丙烯腈型、高丙烯腈型、中高丙烯腈型和耐寒型等系列产品。耐热性方面,3310和4310两种型号的HNBR产品可在170℃下连续使用;耐寒性方面,3310型产品可在-36℃、4310型产品可在-39℃下连续使用。这些产品主要通过对NBR分子结构中丁二烯单元的控制来实现耐寒性和耐热性的改进,都可用硫黄或过氧化物硫化,其主要用途是生产密封制品,以往以NBR和氟橡胶为主的齿轮箱轴密封、减震器油封及动力转向油封都逐渐改用HNBR。瑞翁公司开发的易加工的Zetpol 2010H门尼粘度为135。2006年日本瑞翁公司生产能力为0.56万t·a⁻¹,2013年对产品耐热性能进行改进,新建了500 t新品牌设备,扩建后产能达到1.25万t·a⁻¹。

帝斯曼公司也已推出商品名为Thortan的HNBR,正式进入HNBR市场。目前,朗盛公司和瑞翁公司已实现HNBR工业化大批量生产,总产能扩至2.25万t·a⁻¹,2014年全球产能约4万t。

1.2 国内HNBR发展现状

我国HNBR的生产和研究进展缓慢,虽有几家研究单位涉足HNBR领域,但均处于实验研究阶段,只有浙江赞昇新材料有限公司于2014年新建一套1 000 t·a⁻¹的HNBR工业装置。国内HNBR的研究开发始于1992年,北京化工大学与中国台湾南帝化学工业股份有限公司合作率先开展NBR

的加氢催化剂和加氢工艺研究,申请了2项美国发明专利和5项中国发明专利;随后,中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心(原中国石油兰州石化公司石油化工研究院)于20世纪90年代中期开始对HNBR的研发,1999年开发成功,采用自主开发技术建成 $30\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 的HNBR中试装置,并有批量产品投放市场,牌号为LH-9901和LH-9902^[9];中国石油吉林石化研究院也曾开展过HNBR的相关研究,但未申请发明专利;华南理工大学曾开展贮氢合金催化NBR双键加氢研究工作,并申请1项中国发明专利。2013年底,道恩集团与北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室共同攻关完成的HNBR规模化制备技术取得重大突破,该技术实现产业化后,将使我国成为全球第3个独立掌握HNBR生产技术的国家。

目前国内拥有HNBR工业装置的浙江赞昇新材料有限公司是赞南科技(上海)有限公司的全资子公司,其以建成的 $1\ 000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 的HNBR工业装置作为高分子新材料HNBR项目的实体研发生产基地,从事HNBR的研发、生产和销售工作,并提供与产品相关的技术咨询和服务。

2 HNBR的生产工艺进展

HNBR主要有3种制备方法:乙烯-丙烯腈共聚法、NBR乳液加氢法和NBR溶液加氢法^[10-14]。乙烯-丙烯腈共聚法在反应过程中容易发生自由基重排,最终影响产品的加工性能;NBR乳液聚合由于存在严重的交联反应使产物容易形成凝胶,导致产品分离困难。目前,乙烯-丙烯腈共聚法及NBR乳液聚合均停留在实验室研究阶段,没有工业化应用的先例。唯一工业化的是NBR溶液加氢法,德国朗盛公司、日本瑞翁公司和荷兰帝斯曼公司均采用该方法。

聚合物加氢改性始于1900年,最早由Staudinger Harries和Pummeren提出^[15]。NBR溶液加氢法包括非均相溶液加氢法和均相溶液加氢法,操作时将NBR粉碎,溶于合适的溶剂,置于高温高压反应器中,在贵金属催化剂作用下与氢气反应。非均相溶液加氢法采用的非均相催化剂是以钨、铑、钌等为活性组分^[16-17],以氧化铝、氧化硅、活性炭、炭黑、碱土金属碳酸盐等为载体的负

载型催化剂,在加氢反应完成后直接采用过滤或离心分离方法将加氢产品与催化剂分离。日本瑞翁公司于20世纪80年代最早将负载型催化剂用于NBR加氢反应^[18-19],非均相载体催化剂是以碳为载体的钨/碳催化剂,催化剂选择性高,氢化率最高达95.6%,但在加氢反应中,由于碳易吸附橡胶分子而导致凝聚结块,影响产品性能。Y. Kubo等^[20]对不同载体负载钨、铑等活性组分的催化体系进行了详细研究,结果表明:钨/二氧化硅催化剂的催化活性和选择性最高,瑞翁公司最终将该催化剂实现了工业化。但二氧化硅作为载体催化HNBR时存在与碳一样的缺点:聚合物易粘附在催化剂孔道内部及表面,使催化剂活性急剧下降,导致催化剂重复利用率很低。随后Y. Kubo等^[21]以二氧化钛及二氧化锆为载体、负载钨做催化剂,使催化剂易分离,氢化效率高,可循环使用;但催化剂重复利用多次后,活性仍会下降,由于聚合物堵塞在催化剂孔道内部,不易清洗,导致活化困难,必须采用大量溶剂进行洗涤。非均相载体催化剂主要优点是催化剂易于分离,但是加氢催化剂活性及选择性受环境影响大。此外,采用传统方法制备的负载型催化剂的活性组分大部分分布在孔道内部,NBR分子必须扩散至孔道内部才能进行加氢反应,为提高反应速率,必须控制在高压、强搅拌的条件下进行反应,且反应时间较长,过程能耗高,导致聚合物性能易变坏。

NBR均相溶液加氢使用铑系、钨系、钌系、钌-铑及钌-钨双金属等第Ⅷ族贵金属元素为催化剂,使催化剂和底物存在于同一相中,即催化剂以分子形式分散在聚合物溶液中,在催化剂的作用下使氢气活化,对聚合物进行催化加氢反应。铑系催化剂如 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 活性高,选择性好,氢化率最低为95%,但其价格昂贵,稳定性差,不易存放,大规模生产时应予以回收利用^[22-26]。用三氨基硅烷可吸收HNBR中81%的残余铑。钨系催化剂如 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ 比较稳定,贮运方便,可反复回收利用,价格便宜,但活性和选择性差;钌系催化剂价格便宜,仅为铑的1/10,但选择性差,且氢化过程需要较高的温度和氢压,易发生交联反应而产生凝胶,使产物分离困难^[27-29],影响了其加氢活性及应用前景。钌-铑及钌-钨双金属催化剂以部分价

格相对较低的钌替代铑和钯,同时也能保持较高活性和选择性。目前关于钌-铑双金属络合物催化剂的专利报道也有许多,中国台湾南帝化学工业股份有限公司也取得了相关专利^[30-31]。由于均相溶液加氢具有反应条件易于控制、产品性能稳定等优点,是目前工业化生产的主流方法之一,德国朗盛公司采用该方法生产HNBR。

国内HNBR的研发始于20世纪80年代,目前中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心取得了显著成果,开发成功了均相溶液加氢法制备HNBR技术,以铑为催化体系,氯苯为溶剂,所得产物氢化度可调控,最高达99%。北京化工大学研制成功新型钌-铑双金属单配位体加氢催化剂,该催化剂具有活性高、选择性良好和成本较低等优点^[32]。北京化工大学还研究了铑-钌双金属双配位体催化剂(Rh-Ru-T-Y),该催化剂加氢活性和选择性良好,还具有非常好的空气稳定性,可对不同结合丙烯腈含量NBR进行溶液加氢,均可获得加氢度达98%的HNBR,且无凝胶^[33]。然而,均相溶液加氢方法均存在一个共同缺点:催化剂与产品分离困难。一方面,贵金属残留在聚合物溶液中造成生产成本增加和资源浪费;另一方面,贵金属在加氢产品中的残存会导致HNBR老化速率加快,影响聚合物性能。目前虽然已开发了很多新技术用于催化剂回收,如采用离子交换树脂对贵金属进行离子交换^[34],但这些技术成本高昂,贵金属回收率低,不能完全脱除溶液中的残存。均相溶液加氢的主要特点是催化活性高,且通过对配体的适当选择可改进金属配位中心的催化活性和选择性。

3 国内外HNBR的应用

3.1 国外HNBR的应用

日本HNBR消费量的60%用于制造汽车同步带,全部日产品牌汽车均已采用HNBR制造同步带。1987年,欧洲开始在1.8 L排量的宝马汽车上采用HNBR同步带,目前已有半数以上汽车采用HNBR同步带^[35],近年来,德、法等欧洲国家采用菜籽油甲基酯作为替代燃油应用于柴油驱动车辆中^[36-37],因此柴油车也已广泛采用HNBR同步带。美国汽车由于顶阀发动机多,同步带需求量小,因此将HNBR用于同步带稍晚于日本和欧洲,但目前

以小型车为主的应用也在增加。

日本HNBR国内消费量的20%用于制造密封制品,如动力转向油封、空气调节器油封以及O形密封圈、U形盘根为主的褶皱油封等。欧洲水泵密封空气调节器以HNBR为主要原材料。美国动力转向油封以HNBR为主要原材料。

日本HNBR国内消费量的10%用于燃油管及进气管绝缘体,目前各日系品牌汽车燃油系统胶管均已采用HNBR,今后随着柴油燃料中金属酯化菜籽油添加量的增多,HNBR在燃油系统中的应用也会相应增加。

日本HNBR国内消费量的5%用于钢铁和造纸胶辊。

3.2 国内HNBR的应用

在国内,由于HNBR主要依靠进口,价格昂贵,极大地限制了其应用。目前国内HNBR主要用于制造与石油钻井设备配套的钻管保护器、螺杆泵、螺杆钻、石油封隔器、油封、垫片、泥浆泵活塞和海洋石油钻井平台配套软管。石油开采的深井、超深井工况环境十分恶劣,要求橡胶制品必须耐受高温、高压、酸、胺、硫化氢、甲烷等,采用HNBR可以提高相关橡胶制品的耐酸、耐油、耐溶剂性能。

国产汽车部分采用HNBR制备汽车传动系统油封、燃油喷射系统密封件、同步带以及转向油管等部件。此外,HNBR还用于电线、电缆绝缘层以及特种密封件等。

4 展望

总体来看,均相与非均相HNBR催化加氢体系各有优缺点。从长远发展来看,随着HNBR应用范围的扩大,为提高HNBR的性能并降低生产成本,发展负载型催化剂进行NBR的非均相加氢是HNBR的技术发展方向,其催化剂的回收与再生是研究重点。

HNBR性能优异,价格昂贵,我国对HNBR的潜在需求强劲,国内HNBR装置产量远不能满足国内需求,国内企业应加快溶液加氢NBR工业技术开发与完善,开发具有自主知识产权的HNBR工业技术,尽快实现产业化生产。通过附在HNBR主链上的羧酸官能基使之形成HXNBR,以进一步提高HNBR的机械强度、粘合性能和耐磨性能,是今后

的一个重要研究方向;加强HNBR的加工应用研究,拓展HNBR的应用领域,也是HNBR的重要研究内容。

参考文献:

- [1] 李振环,班玉红,孔建. 机械密封用橡胶材料的技术进展[J]. 特种橡胶制品,2009,30(1):60-64.
- [2] 申迎军,陈波,李晓强. HNBR与EVM的并用研究[J]. 特种橡胶制品,2009,30(5):19-22.
- [3] 禹权,黄承亚,叶素娟. 氢化丁腈橡胶的研究进展[J]. 特种橡胶制品,2006,27(2):56-62.
- [4] 黄丽萍. 朗盛推出粘度大幅降低的HNBR新品[J]. 橡胶工业,2009,56(11):674.
- [5] 崔小明. 朗盛开发出新型氢化丁腈橡胶[J]. 橡胶科技市场,2009,7(9):18.
- [6] 国艺. 朗盛开发生物燃料汽车用HNBR[J]. 橡胶科技市场,2009,7(20):18.
- [7] 姜晓青. 朗盛氢化丁腈橡胶在密封垫片中的应用[J]. 橡胶科技市场,2011,9(5):46.
- [8] 谢忠麟. 氢化丁腈橡胶的特殊品种及应用[J]. 橡胶科技市场,2008,6(15):11-14.
- [9] 吴贻珍. HNBR及其在汽车传动带中的应用[J]. 橡胶工业,2002,49(4):215-221.
- [10] 尹海川,韦薇,高诚伟. 氢化丁腈橡胶的应用与研究进展[J]. 楚雄师范学院学报,2002,17(3):61-62.
- [11] Uschold R E. Electrometric Copolymers of Ethylene and Acrylonitrile[J]. Applied Polymers Symposium, 1974, 25(1):205-222.
- [12] Rempel G L. Hydrogenation of Nitrile Rubber[P]. USA: USP 5 208 296, 1993-05-04.
- [13] Hashimoto K, Todani Y, Oyama M, et al. Highly Saturated Nitrile Elastomer-Automotive Application[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1986, 59(1):161-162.
- [14] Bhattacharjee S, Bhowmick A K, Avasthi B N. Preparation of Hydrogenated Nitrile Rubber Using Palladium Acetate Catalyst: Its Characterization and Kinetics[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1992, 30(3):471-484.
- [15] Staudinger H, Fritsch J. Über Die Hydrierung Des Kautschuks und Fiber Seine Constitution[J]. Helvetica Chimica Acta, 1922, 5(5):785-806.
- [16] 浅井治海. 水素添NBR技术开发の歴史の回顾[J]. 日本ゴム協会誌, 2002, 75(5):207-209.
- [17] 王玉瑛. 氢化丁腈橡胶生产技术及市场发展[J]. 化工新型材料, 2005, 33(2):5-7.
- [18] Kubo Y, Ohishi T, Ohura K. Hydrogenation Catalyst Composed of Group 1b and/or 8 Metal on Carbon Support[P]. USA: USP 4 384 081, 1983-05-17.
- [19] Kubo Y, Ohura K. Using a Palladium and Additional Metal on a Porous Support[P]. USA: USP 4 337 329, 1982-06-29.
- [20] Kubo Y, Ohura K. A Silica-supported Platinum, Palladium or Ruthenium Catalyst[P]. USA: USP 4 452 951, 1984-06-05.
- [21] Kubo Y, Ohura K. Process for Hydrogenating Conjugated Diene Polymers[P]. USA: USP 4 954 576, 1990-09-04.
- [22] Mohammadi N A, Rempel G L. Homogeneous Selective Catalytic Hydrogenation of C=C in Acrylonitrile-Butadiene Copolymer[J]. Macromolecules, 1987, 20(10):2362-2368.
- [23] 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.
- [24] Murakami M, Tsuchiya S, Omote A. Phthalocyanine Photosensitive Materials for Electrophotography and Processes for Making the Same[P]. USA: USP 5 087 540, 1992-02-11.
- [25] Hoxmeier R J, Slaugh L H. Hydrogenation Process[P]. USA: USP 4 876 314, 1989-10-24.
- [26] Rempel G L, Azizian H. Diene Copolymer; Rhodium Hydride/Ligand Compound Catalyst, Solvent[P]. USA: USP 4 464 515, 1984-08-07.
- [27] Kubo Y, Takahashi K. Method for Hydrogenating Nitrile Group-Containing Unsaturated Copolymers[P]. USA: USP 5 164 457, 1992-11-17.
- [28] 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.
- [29] Mori O, Hisaki H, Oyama M, et al. Adhesive Compositions for Adhering Organic Synthetic Fibers to Nitrile Group-containing Highly Saturated Copolymer Rubbers, Method for Treating Organic Synthetic Fibers Using Same, and Method for Adhering Organic Synthetic Fibers to Rubbers Using Same[P]. USA: USP 5 159 010, 1992-10-27.
- [30] 许贵显,周淑芹,岳冬梅,等. 加氢催化剂,其制法及在不饱和共聚物加氢中的应用[P]. 中国:CN 1263111,2000-08-16.
- [31] 许贵显,周淑芹,王建国,等. 丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳加氢制备氢化丁腈共聚物的方法[P]. 中国:CN 1472232,2004-02-04.
- [32] 周淑芹,姚明,徐瑞清. 铑钨双金属双配体催化剂制备氢化丁腈橡胶[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2002,29(4):17-19.
- [33] 周淑芹,许显贵. 一种新型催化剂制备氢化丁腈橡胶的研究[J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(5):69-72.
- [34] Ong C, Mersmann F J. Process for Removing Ruthenium-containing Catalyst Residues from Optionally Hydrogenated Nitrile Rubber[P]. USA: USP 7 846 995, 2010-12-07.
- [35] 张防,郭强. 氢化丁腈橡胶及其应用研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(2):54-57.
- [36] Magg H. Stretching the Elastomer Envelope[J]. Material World, 1998, 6(8):485-487.
- [37] Kube O, Sandland N, Nakajima K, et al. HNBR for Use in Bio-diesel Fuel[J]. Kautschuk Gummi und Kunststoffe, 1998, 51(10):670-677.

收稿日期:2015-07-17