

氢化丁腈橡胶的研究进展及分子模拟技术的应用

张振山,吴剑铭,王小蕾,王春芙*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院,山东 青岛 266042)

摘要:概述氢化丁腈橡胶(HNBR)的国内外研究状况以及制备方法,介绍应用分子模拟技术对HNBR分子结构和性能进行模拟和预测的方法。HNBR的规模生产主要采用溶液加氢法;采用分子模拟技术对HNBR分子结构与性能进行模拟和计算并与试验数据对比,可有效预估HNBR分子结构参数对性能的影响,从而为制备高性能的HNBR提供理论依据,实现HNBR结构与性能的可控制备。

关键词:氢化丁腈橡胶;研究进展;分子模拟技术;溶液加氢法;结构参数

中图分类号:TQ333.7

文章编号:1000-890X(2019)04-0314-05

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.04.0314

丁腈橡胶(NBR)大分子链上存在腈基(-CN),具有很好的耐油性和强极性以及较小的压缩永久变形,其性能优于丙烯酸酯橡胶等。现阶段NBR大面积应用于汽车、航天、军工等高科技领域^[1],尤其因为其耐油性能优异,被广泛用于制作耐油型密封材料,是目前用量最大的耐油橡胶^[2]。但是NBR中腈基含量增大容易带来压缩永久变形大、难加工等弊端,同时因其大分子链中存在不饱和烯烃链段单元,也导致其耐热和耐天候性能一般,从而限制了应用^[3]。

氢化丁腈橡胶(HNBR)是对NBR中碳-碳双键进行选择加氢制得,由腈基、亚甲基链和少量的碳-碳双键组成,腈基的存在赋予其良好的耐油性能,而达到饱和的亚甲基链则赋予其高强度,并提高其耐热氧化性能^[4],其氧化稳定性与NBR相比提高约1 000倍,热降解温度比NBR高30~40℃。当氢化度超过80%时,HNBR的耐热氧化性能更为凸显,压缩永久变形也在一定程度上减小;由于HNBR分子链基本达到饱和状态,活性的烯烃链段所剩无几,因此其耐油、耐热及耐天候性能得到极大改善。HNBR制品能够适应苛刻的使用环

境,在石油开采、航空航天以及汽车等领域得到广泛应用^[5-7]。

本文重点介绍近些年来国内外HNBR的研究进展,并且概述分子模拟技术在HNBR制备方面的应用。

1 HNBR研发现状

HNBR的产生源于对NBR性能的改进研究^[8-9]。目前,在HNBR生产领域,可以进行HNBR规模化生产的公司较少,主要有德国朗盛、日本瑞翁和荷兰帝斯曼3家公司。

朗盛公司生产的高性能HNBR——Therban AT系列产品的优点是门尼粘度较低,该公司后来又推出了具有很好流动性的新产品,方便流体注射成型和就地成型垫片,而且在制造硬度较小的密封圈时不需添加增塑剂。该公司还开发出结合丙烯腈含量极高(质量分数最高可达0.505)的HNBR(耐绿色燃料的溶胀性能好),其中5005 VP和5008 VP牌号产品双键含量低,耐老化性能好,被用于生产生物燃料汽车用耐油橡胶制品。近年来,该公司开发了耐低温HNBR、耐热HNBR和易加工HNBR等专用产品,并开发出在高温条件下具有很高撕裂强度和较好耐磨耗性能的羧基氢化丁腈橡胶(HXNBR)^[10]。

日本瑞翁公司于20世纪80年代末在以二氧化硅为载体的钨催化剂方面取得重大研究进展,这

基金项目:山东省重点研发计划(军民科技融合)资助项目(2018JMRH0205)

作者简介:张振山(1991—),男,山东德州人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事氢化丁腈橡胶的研制以及应用分子模拟技术研究其分子结构和性能。

*通信联系人(2825203421@qq.com)

种催化剂的活性和选择性都很高,可用于HNBR的生产。该公司特定型号HNBR产品具有极好的耐高低温性能:耐热种类可在170 °C下长时间使用;耐寒种类可在-39 °C下使用,被用于发动机内部齿轮件密封、减震器及动力转向用油封。帝斯曼公司推出了商品名为Thortan的HNBR。

我国HNBR研发较为缓慢,仅有几家可生产HNBR的公司,且只处于试验探索阶段^[11]。国内HNBR的研发始于1992年,由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,研发NBR的加氢催化剂和加氢工艺。中国石油兰州化工研究中心于20世纪90年代中开始探索与研发HNBR,在1999年取得重大突破^[12]。华南理工大学致力于贮氢合金催化NBR加氢工艺的开发。2013年年底,北京化工大学与山东道恩集团有限公司合作开发了HNBR规模化制备技术,此技术使我国成为拥有HNBR自主生产技术的国家^[13-14]。现今,国内拥有HNBR工业装置的公司是浙江赞昇新材料有限公司。

2 HNBR的制备

HNBR的制备方法主要有3种:NBR胶乳溶液加氢法、NBR胶乳乳液加氢法和乙烯与丙烯腈共聚法。在规模化生产的工厂中,溶液加氢法最受青睐^[15-17]。

2.1 溶液加氢法

溶液加氢法主要是将NBR溶解于适宜的溶剂中,加入催化剂和氢气,设置一定的压力和温度进行加氢^[18]。加氢反应所用催化剂分均相和非均相两种^[19-20]。催化剂的存在会使HNBR灰分增多,性能受到影响,因此加氢后需对催化剂进行脱除与回收,乳液凝聚过程与溶聚橡胶相似。NBR溶液加氢法虽实现了工业化,但还存在一些缺点,如生产过程中使用的大量溶剂会产生一定的污染,也相应提高了成本。

2.1.1 均相催化加氢

均相催化加氢所用催化剂有铈系催化剂、钡系催化剂(羧酸钡盐催化剂和其他钡系催化剂)、钨催化剂和钨钨双金属催化剂。其中钨催化剂催化加氢过程中会发生分子交联导致HNBR相对分

子质量增大,影响HNBR性能;而钨钨双金属催化剂则克服了氢化过程中易产生凝胶的弊端,且具有高选择性和高活性^[21]。均相催化时,催化剂活性种以分子形式分散在聚合物溶液中,乳液浓度、温度、氢气压力、催化剂浓度、反应时间等对加氢反应都有重要影响^[22]。

2.1.2 非均相催化加氢

非均相催化加氢工艺采用负载型催化剂,用催化剂金属等的溶液浸泡载体,然后进行加氢还原。其加氢活跃度与很多因素有关,例如所用金属、所用载体以及载体粒径(孔径)等。载体孔径过小,活性降低;孔径过大,虽活性升高,但载体强度降低,反应期间容易破碎或者分离。载体粒径偏小,虽然可以提高催化剂的活性,但是会带来催化剂分离困难的问题。因此在挑选催化剂载体时要兼顾催化剂活性与分离两方面因素^[23]。

2.2 乳液加氢法

乳液加氢法采用的催化剂有3种:二酰亚胺、水溶性催化剂和油溶性催化剂。

2.2.1 二酰亚胺催化剂

在常压,特定温度范围内,变价金属催化剂(铜和铁等)、氧气或过氧化氢和其他助剂作用下,水合肼生成二酰亚胺,其作为催化剂将NBR分子链上的双键还原,可制得氢化度接近97%的HNBR。水合肼/过氧化氢/ Cu^{2+} 氢化体系制备HNBR的配方为:NBR胶乳 100,五水合硫酸铜 0.008,十二烷基硫酸钠 0.15,消泡剂 视实际情况定量,水合肼 15.68,过氧化氢 16.66。其工艺过程为在45~50 °C下将水合肼加入NBR胶乳中,然后滴加过氧化氢,滴加时间为7 h左右,在一定温度下搅拌1 h,制得HNBR胶乳,然后进行凝聚、干燥、包装等^[24]。胶乳加氢中每个乳胶粒均可视为一个参与反应的容器。该氢化体系具有高活性、高选择性特点,副产物为氮气和氨,不产生其他有害气体或液体,也不会对环境产生污染。

此方法制得的HNBR性能较好,且此方法可以用于HNBR乳胶产品生产,制得的HNBR胶乳机械稳定性较好。与溶液加氢法相比,此方法具有更为突出的工艺安全性,但存在反应过程中产生凝胶的缺点,除此之外产品的氢化度偏低。在过氧

化氢和水合肼反应过程中添加羟胺类阻聚剂可以抑制凝胶的生成。

2.2.2 水溶性催化剂

在第3种溶剂中,NBR胶乳、水溶性催化剂[三(三苯基膦)间苯磺酸钠]氯化铑和氢气三者接触,在75℃、常压下催化加氢12 h,制得氢化度达60%以上的HNBR。反应温度对凝胶的产生没有太大影响,但在很大程度上影响HNBR的氢化度。该方法对设备要求低,但产品的凝胶含量高和氢化度低,且所用催化剂较为昂贵,影响了其工业化推广^[25]。

2.2.3 油溶性催化剂

油溶性催化剂催化加氢时首先将催化剂的丙酮和苯溶液(体积比为1:1)加入NBR胶乳中,并保证水相乳液和有机溶剂以体积比3:1形成混合溶液,以此保持体系稳定。在反应温度50℃、压力3.0 MPa下通氢气反应6 h,可制得氢化度100%的HNBR。油溶性贵金属催化剂进行均相和非均相乳液加氢反应的优点是产品的可选择性好、氢化度高、工艺操作简单,缺点是反应中通入氢气危险性大、催化剂成本高、使用有机溶剂会造成一定的污染、凝胶含量高^[25-26]。

3 分子模拟技术

3.1 分类

分子模拟指利用计算机对模型分子进行计算。该项技术可用于定性、定量分析物质微观结构与宏观性能的关系,包含动静态分析,也可以研究反应的过程及机理等,还可用于各类测试分析的模拟。美国Accelrys公司开发的Materials studio软件专门用于材料科学的分子模拟,其功能强大,在各类平台上均能发挥很大作用,例如可以用于建立高分子聚合物以及单个分子等的模型,适用性很好,不仅能够减少试验样品测试等时间历程,而且能够在一定程度上减少经费投入,还可减小误差,并能同时对样品结构进行多方面的定性以及定量分析^[27]。

分子模拟技术有很多种类^[28],涉及量子化学、分子动力学、分子力学和统计力学等学科。分子动力学方法涵盖物理、机械、生物、化学等领域,通

过模拟粒子的运动过程,对不同分子间的作用力进行分析和计算,以此得到各粒子的运动规律,进而对体系中各微观粒子的状态进行计算分析,从而求出体系的宏观状态与微观结构之间的关系。该方法常用于高分子材料的计算机模拟。

蒙特卡洛方法始于20世纪40年代中期,随着科学技术的发展和计算机的发明,该方法逐步兴起,其主要指导理论是概率论,并以此进行数值计算。通过蒙特卡洛方法可以比较新分子构型与原分子构型的能量变化,从而得出其概率分布系数关系。

分子力学方法主要用于研究结构化学,在有机化学、生物化学、药物高分子等方面也被频繁使用。分子力学方法的核心是力场函数,通过函数的计算可以准确得出键长和键角。近年来,结合核磁共振分析技术的发展与生物大分子技术的进步,分子力学方法在材料研究领域逐渐推广应用。

3.2 在HNBR研究中的应用

随着计算机科学的不断进步,分子模拟技术在材料研究方面广泛应用,Račko Dušan等^[29]采用分子模拟技术对聚甲基乙烯基醚聚合物的自由体积做模拟分析;Y. S. Zhao等^[30]利用分子模拟方法分析去乙酰化酶的反应机理;王淑梅等^[31]采用分子模拟方法研究了氮气和氧气在同等温度和压力条件下在具有狭缝状膜孔的碳膜内的吸附状况,并研究了层与层之间内流体随层间宽度和长度变化。在材料的老化松弛方面也利用分子模拟技术进行了研究。M. J. Jenkins等^[32]采用分子模拟技术研究了聚3-羟基丁酸酯的玻璃化转变和物理老化等行为。

利用分子模拟方法研究聚合物分子链某些结构因素变化的效应,以此了解材料的主要结构参数,可为研制新的聚合物材料提供基本理论指导。

3.2.1 HNBR分子模拟模型构建

通过Materials studio软件(见图1)构建HNBR分子链中各组成的重复结构单元,丙烯腈、顺式-1,4-丁二烯、反式-1,4-丁二烯、1,2-丁二烯和丁烷对应的模型如图2所示。



图1 Materials studio软件图标

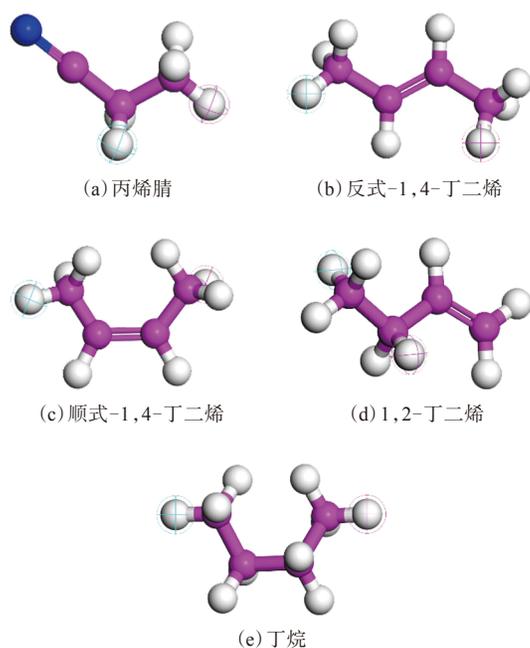


图2 HNBR分子链组成重复结构单元模型

胡涛^[27]通过核磁共振谱计算得到HNBR中各组成的质量分数,然后根据所得数据建造氢化度不同的HNBR分子链模型,保证模拟计算值与试验值一致,并对HNBR分子链进行结构优化。

本课题组参照上述方法,对HNBR建模(如图3所示)。能量达到收敛后,对头尾原子进行确定,利用Build polymers模块,在工作面板中建立HNBR分子链,其中分子链的结构单元数是50,采用确定的基团比。使用命令Discover,对所建立的分子链模型进行能量值优化,完成后选择命令Amorphous Cell,将试验得到的密度代入模块中,建立包含4根高分子链的周期性单元格,每条高分子链包含的重复结构单元数为50。

周期性结构单元建好后,使用Discover模块优化结构的能量值,然后针对体系势能偏高的问题,使用软件模拟其退火过程,降低其势能。最后对

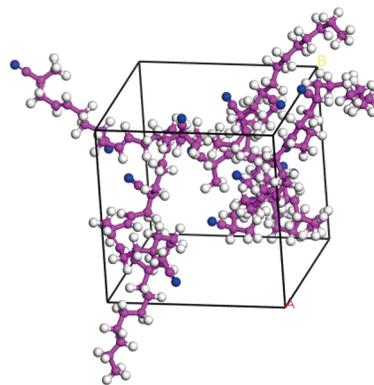


图3 HNBR周期格子示意

各类参数进行计算,并确定好温度区间和计算周期,一般以20 K为单个区间,周期是150 000。模拟计算完成后,对不同温度及不同氢化度的HNBR模拟结果进行分析,所用模块是Forcite模块,可以得出其结构参数随温度的变化情况。

3.2.2 模拟结果分析

采用核磁共振谱测定所制备的具有不同氢化度的HNBR中各组成链段的含量,进行定量分析,并以所得结果作为参考,用Materials studio软件进行建模,然后对所建立的分子模型进行模拟和计算,得到不同的HNBR密度、玻璃化温度等数据,与试验所测数据对比,结果显示模拟值与试验值基本相同,从而说明通过Materials studio软件模拟计算出的聚合物结构参数具有可靠性,可以为材料的测试提供数据参考^[33-34]。

4 结语

在我国,HNBR主要用于制造耐极性油的设备零件,如石油开采钻井设备上的钻管保护器、油封以及海上钻井平台设备上的软管等。因为石油开采设备对密封件以及耐油管的要求很高,必须具备耐高温耐高压以及耐酸等性能。HNBR在汽车工业中应用广泛,在传动系统以及转向油管等零部件制造领域不可或缺。另外,它还用在电线、电缆绝缘层以及特种密封件等中。分子模拟方法在HNBR研究领域具有重要的应用价值,是HNBR微观结构与性能研究的先进方法。

未来,HNBR应用领域还将不断扩大,对性能要求也会越来越高,同时还要兼顾成本,负载型催化剂是HNBR生产用催化剂的发展趋势。国内

HNBR行业任重道远,急需开发自主技术,尽快实现产业化生产。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 张喆,武欣宇,汪艳萍,等. 液压油浸泡对丁腈橡胶动态性能和循环变形的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(2): 182-185.
- [3] 周阳,邹华,冯予星,等. 氢化丁腈橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业, 2017, 64(3): 186-191.
- [4] 赵雪娜,杨洪军,矫阳,等. γ 射线辐照对氢化丁腈橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(12): 1398-1401.
- [5] 李敏. 氢化丁腈橡胶性能研究[J]. 世界橡胶工业, 2002, 29(1): 2-13.
- [6] 章菊华,王珍,张洪雁,等. 氢化丁腈橡胶的结构与性能研究[J]. 材料工程, 2011(2): 31-34.
- [7] 常宪增,逢见光,贺晓真,等. 补强和硫化体系对封隔器用氢化丁腈橡胶胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(2): 182-185.
- [8] 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.
- [9] 张如良,刘丽,张天成,等. HNBR和层状硅酸盐/HNBR纳米复合材料研究进展[J]. 橡胶工业, 2009, 56(11): 697-700.
- [10] 李振环,李妍,法锡涵,等. 氢化丁腈橡胶性能及其在机械密封中的应用[J]. 流体机械, 2003, 31(9): 26-28.
- [11] 李晶,魏绪玲,龚光碧. 国内外氢化丁腈橡胶的生产现状与展望[J]. 橡胶工业, 2016, 63(1): 55-59.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Ai C, Gong G, Zhao X, et al. Macroporous Hollow Silica Microspheres-supported Palladium Catalyst for Selective Hydrogenation of Nitrile Butadiene Rubber[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 77(8): 250-256.
- [15] Zhou W, Peng X. Preparation of a Novel Homogeneous Bimetallic Rhodium/Palladium Ionic Catalyst and Its Application for the Catalytic Hydrogenation of Nitrile Butadiene Rubber[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2016, 823: 76-82.
- [16] 赵敏. 一种氢化丁腈橡胶的制备方法[J]. 橡胶工业, 2017, 64(6): 383.
- [17] Schulz G A S, Comin E, Souza R F D. Catalytic Hydrogenation of Nitrile Rubber Using Palladium and Ruthenium Complexes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(1): 659-663.
- [18] 姚明,张东恒,徐瑞清,等. 新型铑-钌双金属催化体系氢化丁腈橡胶的性能研究[A]. 全国高分子学术论文报告会. 北京: 2005.
- [19] Bhattacharjee S, Bhowmick A K, Avasthi B N. High-pressure Hydrogenation of Nitrile Rubber: Thermodynamics and Kinetics[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991, 30(6): 1086-1092.
- [20] Wang H, Yang L J, Garry L R. Homogeneous Hydrogenation of Nitrile Butadiene Rubber: A Review[J]. Polymer Reviews, 2013, 53(2): 192-239.
- [21] Gatos K G, Sawanis N S, Apostolov A A, et al. Nanocomposite Formation in Hydrogenated Nitrile Rubber (HNBR) /Organomontmorillonite as a Function of the Intercalant Type[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(12): 1079-1086.
- [22] 陈禹霖. 新型钌络合物催化剂的制备及加氢应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [23] 周淑芹,姚明,徐瑞清. 铑钌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.
- [24] 李少毅,白华栋,文芳岱,等. 氢化丁腈橡胶的制备和表征[A]. 2004年国际橡胶会议论文集(卷A)[C]. 北京: 中国化工学会橡胶专业委员会, 2004: 274-280.
- [25] 张杰,周淑芹,姚明. 丁腈胶乳的加氢反应[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(2): 78-80.
- [26] 王建国,周淑芹,张杰. 丁腈胶乳加氢凝胶的形成及抑制[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(3): 141-143.
- [27] 胡涛. 不同氢化度氢化丁腈橡胶结构性能分析及氯丁橡胶热氧化性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [28] 张国荣,卢咏来,高悦凯,等. 不同压力条件下氢化丁腈橡胶的应力弛豫及分子动力学模拟研究[J]. 高分子学报, 2012(3): 272-277.
- [29] Dušan Račko, Capponi S, Alvarez F, et al. The Free-volume Structure of a Polymer Melt, Poly (Vinyl Methylether) from Molecular Dynamics Simulations and Cavity Analysis[J]. Journal of Chemical Physics, 2009, 131(6): 643-680.
- [30] Zhao Y S, Hou R Z, Zhang H X, et al. Insight into Reaction Mechanism of Sirtuins via Molecular Simulation and Density Functional Theory Study[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2010, 26(5): 833-837.
- [31] 王淑梅,高光华,于养信,等. 氮气和氧气在膜表面和狭缝孔内平衡吸附的分子模拟[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(11): 2113-2116.
- [32] Jenkins M J, Hay J N. Simulation of the Glass Transition and Physical Ageing[J]. Computational & Theoretical Polymer Science, 2001, 11(4): 283-286.
- [33] 吴丝竹,胡涛,周浩,等. 不同氢化度氢化丁腈橡胶的结构表征与分子模拟[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(4): 1027-1032.
- [34] Mcmanus N T, Rempel G L. Chemical Modification of Polymers: Catalytic Hydrogenation and Related Reactions[J]. Journal of Macromolecular Science: Part C, 1995, 35(2): 239-285.

收稿日期: 2019-01-16