

产品应用

氢化丁腈橡胶生产与应用进展

金 霖

(中石化南京化工厂, 江苏 南京 210038)

氢化丁腈橡胶(HNBR)与传统的丁腈橡胶(NBR)相比, 不仅具有 NBR 的耐油、耐磨等性能, 而且具有优异的耐热、耐氧化、耐化学品性能, 在许多方面取代了氟橡胶或其他特种橡胶, 广泛应用于石油、汽车及其他工业领域, 成为倍受关注的新型材料。

1 生产技术

HNBR 的制备方法有乙烯-丙烯腈共聚法、溶液加氢法和乳液加氢法三种。丙烯腈-乙烯共聚法制备 HNBR 时, 由于共聚反应中各单体反应速率差异比较大, 非常难控制, 且聚合性能不是很理想, 因此该法尚处在小试阶段。目前工业化应用或者具有工业化前景的主要有: 溶液加氢法和乳液加氢法。

1.1 溶液加氢法

NBR 溶液加氢法首先将 NBR 粉碎, 然后溶于适宜溶剂中, 以贵金属钯、钌、铑等为催化剂, 用氢气进行加氢。NBR 分子链上的丙烯腈决定了它的耐油性, 氢化 NBR 时, 只对二烯单元的双键选择性加氢还原成饱和键, 并不氢化丙烯腈单元的侧链腈基; 加氢产物经沉析后进入挤压机, 最后进行干燥和包装。目前国外主要 HNBR 生产公司均采用该法生产, 但是在催化剂选择方面有所不同, 由于是选择性加氢, 因此 NBR 加氢工艺的关键在于催化剂的选择与应用。目前已开发的加氢催化剂有钯、铑、钌等Ⅷ族贵金属元素的均相配位催化剂和非均相载体催化剂。钯系催化剂主要是羧酸钯, 如乙酸钯、硬脂酸钯、酒石酸钯、和丙酸钯, 其中以乙酸钯加氢效果最好, 氢化度可以达到 96%。铑系催化剂主要有 $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ 、

$\text{RhH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$, 若以前者进行加氢, 溶液中的催化剂共聚物没有加氢活性, 可以通过加入过量的三苯基膦来提高催化剂的活性。钌系催化剂主要有: $\text{RuCl}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}_3]$ 和 RuXCICOL_2 (其中 X 为 H 或者 β -苯乙烯基, L 为三环己基膦或三异丙基膦), 前者进行催化加氢时, 不必添加配位化合物, 氢化度可藉反应时间控制。近年来又开发出 2-吡啶羟基络合物等稳定性好、活性又高的钌系络合物催化剂。综合看来, 钯系催化剂对水和空气稳定, 储运方便, 但是使用过程中易于分解, 不易控制; 钌系催化剂价格较铑系催化剂便宜, 但是存在加氢过程中 HNBR 相对分子质量增加的问题, 虽然可以通过添加各种化学品予以降低, 但是又增加了 HNBR 的灰分, 从而对 HNBR 的物理机械性能产生不利影响。铑系催化剂氢化 NBR 具有非常高的活性和选择性, 氢化度接近 100%, 是目前较理想的催化剂, 德国拜耳公司就是采用该系列催化剂生产 HNBR。非均相载体催化剂的载体一般选用二氧化硅、炭黑、硅酸铝、碱金属碳酸盐等, 其中以钯/二氧化硅性能最好, 日本瑞翁公司就采用该催化剂进行合成 HNBR。加氢产物中的催化剂残留物不必分离, 但是 NBR 催化剂残留物或者聚合用的助剂有可能粘附于载体表面或滞留在微孔内, 易导致催化剂活性急剧下降, 影响催化剂使用寿命。另外, 近年来国外科研人员研究发现: 铑系催化剂氢化 NBR 时具有非常高的活性和选择性, 已成为 HNBR 合成催化剂的开发热点之一。

目前, 国内也采用铑系催化剂溶液法均相催化加氢技术进行氢化 NBR 试验, 并采用离子交换树脂脱除残余催化剂, 加氢深度达到 98%, 该

技术已获得中国专利, 目前正进行年产 15t 的中试研究; 吉化公司研究院采用乙酸钼均相络合催化剂, 在高压反应器中, 反应温度为 50℃, 氢气压力为 5.0MPa, 反应时间为 4h, NBR 与溶剂丙酮的质量比为 1/9, 催化剂浓度为 $2.5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 条件下, 制得氢化度为 90% 的 HNBR, 产品性能与日本瑞翁公司牌号为 Zetpol 2020L 产品相当。

1.2 乳液加氢法

近年来国外 NBR 乳液加氢法的开发十分活跃, 其是利用甲基磺酰肼热分解产生得到二酰亚胺, 是有效的加氢还原剂。最早人们开发了二酰亚胺作为还原剂制备乳液 HNBR 的工艺技术, 研究发现 NBR 胶乳可在水合肼、氧气或双氧水以及铜、铁等金属离子引发剂作用下直接生成 HNBR。美国固特异公司在肼(或其水合物)、硫酸铜、氧或过氧化氢及其他助剂作用下, 在 40~70℃、常压下使 NBR 胶乳氢化, 氢化度为 97%; 日本合成橡胶公司以双(三苯基膦)铑-环辛烯-1, 5-四氟硼酸为催化剂对 NBR 胶乳进行加氢, 溶剂为体积 1/1 丙酮和甲苯, 氢气压力为 4.5MPa, 反应时间 8h, 反应温度 100℃, 氢化度为 94%。加拿大 Polysar 公司采用钌络合物作为催化剂, 如羰基苯乙烯基-2-(三环己基膦)钌或者二氯二(三苯基膦)钌, 溶剂为甲乙酮, 氢气压力为 7.0MPa, 反应时间 4.5h, 氢化度 97%。另外拜耳公司、Olin 公司等也进行大量的 NBR 胶乳氢化研究工作。尽管目前乳液加氢尚处在实验室研究阶段, 但是这种方法不仅保留了溶液法 HNBR 的优异性能, 而且其应用范围可能扩大到相关的胶乳行业, 同时生产成本大幅度下降, 因此乳液加氢成为今后的行业发展方向。

2 生产与应用

鉴于 HNBR 的优异性能和重要用途, 尤其是在汽车、航空航天和油田等领域的良好应用前景, 自 20 世纪 80 年代中后期以来, 国外许多著名化工公司相继投产了 HNBR 生产装置。目前主要生产公司有德国拜耳公司、日本瑞翁公司、加拿大 Polysar 公司、日本合成橡胶公司等, 前三大公司的商品名分别为 Zetpol、Therban、Tomic 等, 其中瑞翁公司的生产能力约为年产 4200t。德国拜

耳公司生产能力为年产 3000t、加拿大 Polysar 公司生产能力约为 3000t, 2003 年全球 HNBR 的总生产能力约为 14000t 左右。

我国也对 HNBR 合成技术和应用进行了大量研究, 兰化公司采用铑系催化剂溶液法均相催化加氢技术进行氢化 NBR, 并建成年产 15t 的中试生产装置, 并有部分产品问世; 吉化公司研究院也进行了以乙酸钼均相络合催化剂氢化 NBR 的研究工作, 并取得一定成绩。但是由于溶液加氢 NBR 生产技术条件苛刻, 对催化剂选择性和活性要求较高, 在工业化生产中有一定难度, 国内唯一的兰化中试装置, 由于铑回收率低, 生产成本相对较高, 无法进行规模化生产, 目前国内需求主要依赖进口。

HNBR 在保持 NBR 原有优异的耐油性的同时, 又具有非常好的耐热性, 其耐高温性为 130~180℃, 耐寒性为 -55~-33℃, 耐臭氧性能和机械性能都非常突出, 其应用领域已经突破了 NBR 的传统领域。从经济角度上看 HNBR 价格比 NBR 价格贵的多, 但是比氟橡胶价格要低的多, 而且由于 HNBR 的刚度低, 工艺性能好, 密度低, 可以加入更多的填料, 同时 HNBR 制品体积单位只有氟橡胶的一半, 其综合性能远远超过氯化聚乙烯和氯磺化聚乙烯等, 因此将成为氟橡胶等特种弹性体的代用品。它的耐热、耐寒和机械性能特别适合汽车和油田领域的需求。

由于现代汽车已逐渐采用电子燃油喷射装置及其他系统, 这就需要橡胶零件必须具有耐氧化汽油性能, 并且要求一些特殊介质具有耐久性, 此外还要求橡胶材料具有高强度、高伸长率、低压缩永久变形、耐高低温性能, 因而势必采用 HDI-TII, NBR 可以制造各种类型的液压胶管、空调器软管、功率助推控制系统软管、动力转向装置软管、冷却和燃油管等; 轴承、水泵油封、冷却泵及发动机用密封件等。

在石油钻井中, 要求橡胶制品必须耐受高温、高压、酸、胺、硫化氢、甲烷等蒸汽的考验, 采用 HNBR 制备的制品可以耐酸、耐油、耐溶剂。主要用于制造钻管保护器、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等。

其他方面, HNBR 还可以用于电线、电缆绝

缘层、地质试探电极、原子能反应堆及设备用密封件、航空航天特殊系统用密封件等；此外 HNBR 胶乳可用作表面涂层、纺织、纸张、皮革、金属、陶瓷、无纺布纤维用的粘合剂，以及发泡橡胶、浸渍胶乳等产品。

目前国内也开始加大 HNBR 的改性研究，如采用 ZnO/ 甲基丙烯酸酯、过氧化物、高耐磨炭黑补强的 HNBR，其综合性能比普通 HNBR 要好；由于 HNBR 结构中含有一定的由 1, 4-结构的聚丁二烯链节氢化成的聚乙烯链段，可以与聚乙烯进行共混。此外由于 HNBR 含有 CN 基，与聚氯乙烯具有相容性，采用 HNBR 与聚乙烯和聚氯乙烯共混可以得到性能较好的热塑性橡胶或增韧性塑料。

随着我国汽车工业和油田开采业发展，对 HNBR 的需求将快速增加。以油田开采为例，目前我国许多油井进入二、三次采油期，仅大庆和胜利油田就有 2000 多口二期油井，需要潜油泵在井

深 2000m 以下，温度在 140℃ 左右下抽油，采用一般是 NBR 锭子，使用周期仅为几个月甚至更短，如果采用 HNBR 的锭子，使用周期可以达一年以上，仅此一项就需要 HNBR150t 左右。另外，随着我国汽车工业，尤其是轿车工业的快速发展，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 100t 以上，这在一定程度上影响了相关制品的应用与发展。

3 结束语

鉴于 HNBR 的优异性能和广泛用途，我国潜在市场需求强劲，目前国内仅有一套年产 15t 的中试生产装置，产量远不能满足国内需求，建议国内相关企业加快溶液加氢 NBR 的技术开发与完善，重点借鉴国外先进经验，加大催化剂选择、应用与回收研究，与此同时加快 HNBR 的加工、改性和应用研究，促进我国 HNBR 生产应用的发展。

普利司通自行车可在行驶时 自动打气

普利司通日前推出无须打气并使轮胎随时保持适当气压的自行车。该产品配备了中野铁工所开发的自动打气设备“Air hub”。定于 2005 年 1 月 25 日上市。

“Subnade Sports AH” Air hub 利用车轮旋转将空气压缩到轮毂内置的气缸内并送入内胎。由于在行驶过程中自动补充空气，因此不会出现轮胎气压低时产生的“轮圈触地”或踏板变沉等问题。当超过设置气压(约 3 个大气压)时气缸的安全设备将释放空气，从而可以随时保持理想的状态。

公司此次实现产品化共有 5 种车型，包括带 6 速变速功能的 City Sports 车“Subnade Sports AH”一种车型和 city cycle“Power Stainless King AH”4 种车型，后者还配备了大型不锈钢货篮等购物用附件和方便带儿童的功能。该公司预计上述车型每年总共销售 1 万辆。 胡春林

黄海橡胶开发全钢胎新产品

黄海橡胶集团根据澳洲市场对全钢载重子午线轮胎差异化的需求，不久前成功完成了全钢胎新产品的的设计，并已进入试制阶段。

随着黄海橡胶出口创汇工作的不断扩大和深入，黄海牌轮胎在国际市场占有率正在逐年增进。该集团技术人员根据进出口公司人员的反馈得知，澳洲市场对全钢载重子午线轮胎的需求正在呈现多样化的趋势，成功开发了新产品 255/70R22.5 YSS03 和 275/70R22.5 YSS03。这两种规格属于同系列产品，不仅采用了相同的花纹，而且在轮廓等各方面均有相通之处，最大的特点是，此系列产品是该公司全钢载重子午线轮胎产品中扁平率最低的系列，具有更高的安全性和舒适性。

此系列产品具有 5 大优良性能，分别是：滚动阻力小，能充分降低油耗；行驶生热低，而且高速行驶安全；周向变形小，耐磨耐用；缓冲性能好，减震舒适；起步速度快，加速效应灵，制动效率高。

吕晓梅