

新型铈-钕双金属催化体系氢化丁腈橡胶的性能研究

姚 明¹ 张东恒¹ 徐瑞清¹ 许贵显² 钟毓镇²

1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京, 100029;

2. 南帝化学工业股份有限公司, 台湾 高雄, 832

关键词：铈-钕双金属催化剂 氢化丁腈橡胶 机械性能

氢化丁腈橡胶 (HNBR) 是以改善丁腈橡胶 (NBR) 的耐热性、耐候性、耐臭氧老化等性能为目的而开发的特种耐油橡胶。由于其具有优异的综合性能, 被广泛地应用于许多工业领域。

HNBR 的研究始于上世纪七十年代, 主要采用丁腈橡胶溶液加氢的技术路线, 并于八十年代相继投入工业化生产。加氢所用催化剂有非均相和均相两类。非均相催化剂加氢活性相对较低, 催化剂用量大, 加氢反应条件苛刻, 但加氢后催化剂和加氢胶液容易分离, 后处理简单, 非均相催化剂主要有负载于碳黑、 SiO_2 等上的金属钯^[1-2]; 均相催化剂, 如威尔金森催化剂^[3], 加氢活性高, 用量少, 产物的最后加氢度可达 99% 以上, 比非均相催化剂更受到生产者的亲赖, 但缺点是催化剂成本高, 产物中催化剂的脱除、回收较困难。

北京化工大学研制的铈-钕双金属催化剂用于 NBR 溶液加氢^[4], 具有与威尔金森催化剂相当的高加氢活性和选择性, 加氢度可达 99% 以上, 而且由于钕部分取代铈的用量, 所以加氢成本相对较低。本文主要研究用这种催化剂体系在 5 升高压反应釜中制得的 HNBR (加氢度 99% 以上, 腈含量 33%) 的与国外相应氢化丁腈橡胶产品, 日本 Zeon 公司的 Zetpol 2000L (腈含量 44.2%) 和德国 Bayer 公司的 Therban A3406 (腈含量 34%) 进行对比。

HNBR 的制备按文献[4], 加氢用丁腈橡胶为台湾南帝化学工业股份有限公司生产 Nancan1052, 腈含量 33%; 硫化胶样的基本配方 (质量份) 为: HNBR 100, 硫化剂 7, 防老剂 1, 碳黑 50。

Table1 Relative molecular mass and relative molecular mass distribution

Sample	NANCAR NBR 1052	HNBR	Therban A3406	Zetpol 2000L
$M_n \times 10^{-5}$	1.24	1.27	0.87	0.89
$M_w \times 10^{-5}$	3.37	3.64	2.47	2.31
$M_z \times 10^{-5}$	8.06	8.59	6.34	5.56
M_w / M_n	2.71	2.86	2.83	2.59

表 1 是 GPC 测得试样的相对分子量及分子量分布结果，HNBR 与加氢前 NBR 和进口 HNBR 比较可知，NBR 加氢后分子量稍有增大，这是因为 C=C 加氢后转变为 -CH₂-CH₂- 结构，亚甲基在相同溶剂中比 C=C 更易伸展，分子流体力学体积变大，所以测定的相对分子量数值稍大。但与 Zeon 公司和 Bayer 公司相应产品比较，铈-钨双金属催化剂制备的 HNBR 具有较高的分子量，这可能由于我们所用的加氢基础胶 NBR 分子量偏高所致。

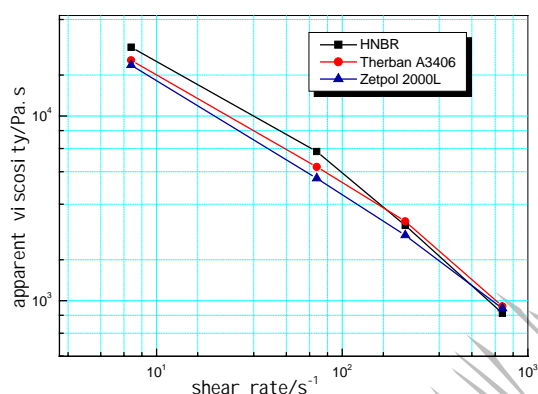


Fig 1 Theological curves at 130°C

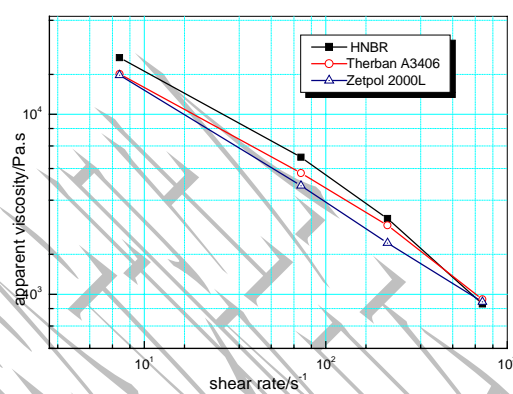


Fig 2 Theological curves at 140°C

高聚物相对分子量的大小对其粘性流动性能影响很大，当高聚物的相对分子量较大时，其熔体黏度与 M_w 关系符合 $\eta_a = AM_w^{3.4}$ ，其中 η_a 为零剪切黏度， A 为常数。因此高聚物分子量增大，其表观黏度 (η_a) 也增加。从图 1 和图 2 可以知道，当剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 小于 100 s^{-1} 时，HNBR 具有相对较高 η_a ，而且 HNBR 的 η_a 对 $\dot{\gamma}$ 很敏感，随着 $\dot{\gamma}$ 的增大， η_a 迅速降低。因为表观粘度与剪切速率的关系为： $\eta_a = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$ ，所以 $\lg \eta_a \sim \lg \dot{\gamma}$ 也应为线性关系。从图中看出，在剪切速率小于 100 s^{-1} 的范围内，实验数据较好的符合此关系式，当剪切速率增大时，由于不稳定流动的出现而使三种 HNBR 橡胶的表观粘度 - 剪切速率关系均偏离线性关系， M_w 越大，偏离越明显。

用不同工艺条件硫化的三种氢化丁腈橡胶的物理机械性能见表 2。在 160、170、180 三种硫化温度下，HNBR 均具有较高的拉伸强度，并与两种进口 HNBR 有相似的伸长率及硬度。经过二次硫化后，三种橡胶的拉伸强度都有大幅度提高，而且相互之间以及不同硫化温度之间的差距明显缩小。

因此，高温硫化并辅之以二次硫化是较佳的 HNBR 硫化工艺路线。

Table 2 Mechanical Properties of Mixed and Vulcanized HNBR

Procedure	Item	vulcanize temperature ,	Sample		
			HNBR	Therban A3406	Zetpol 2000L
Vulcanized one time	Tensile strength/ MPa	160	18.5	16.9	13.4
		170	20.7	17.6	14.2
		180	20.8	15.9	12.6
	Elongation at break/%	160	741	745	766
		170	673	698	835
		180	618	734	705
	Shore A hardness	160	65	64	65
		170	65	64	63
		180	64	63	64
Vulcanized two times	Tensile strength/ MPa	160	26.9	27.3	21.5
		170	26.1	27.1	23.9
		180	26.7	26.9	22.2
	Elongation at break/%	160	458	432	596
		170	413	437	592
		180	437	427	515
	Shore A hardness	160	74	72	72
		170	74	72	72
		180	74	72	72

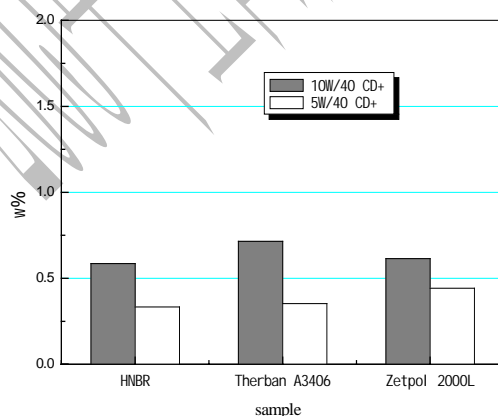


Fig 3 Comparison on oil-resistant of three kinds of HNBR

图 3 是三种 HNBR 在两种机油中经过 7 天浸泡后的重量变化率对比 5W / 40CD⁺

和 10W/40CD⁺两种机油为军工用油，腐蚀性很强。从图中可以看出，HNBR 与其它两种橡胶一样具有很好的耐油性能，重量变化率小于 1%。

从以上的研究结果可以得到：铑-钌双金属催化剂制备的 HNBR，加氢后相对分子量有所提高。其它性能同 Bayer 公司生产的 Therban A3406 和 Zeon 公司生产的 Zetpol 2000L 相比，物理机械性能较好，耐油性相似，而且在一般剪切速率范围内的加工流变性能也相似。但由于制备 HNBR 所用的催化剂体系具有经济优势，因此，用这种新型催化剂开发的 HNBR 前景十分光明。

参考文献：

- [1] S. Tominaga. JP 5,681,305. 1981
- [2] Nippon Zeon Co. Ltd. JP 181,306. 1981
- [3] Wilkinson. J.Chem.Soc.,A[J], 1966:1711
- [4] Hsu Kuei-Hsien, Wu Guanying, Xu Ruiqing. US 6,084, 033.2000

Property of Hydrogenated Nitrile Rubber Catalyzed by a Novel Rh-Ru Bimetallic System

Yao Ming¹ Zhang Dongheng¹ Xu Ruiqing¹ Hsu Kueih sien² Zhong Yuzhen²

1.College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Nantex Industry Company, Limited, Kaohsing Taiwan, 832

Abstract: Rh-Ru bimetallic complex is a novel catalyst used to hydrogenation nitrile rubber, which has high activity and high selectivity. Product with a degree of hydrogenation over 99% and gel-free was obtained using this homogeneous catalyst. In this paper, relative molecular mass and mechanical properties of three kinds of HNBR, including HNBR hydrogenated by Rh-Ru bimetallic catalyst, Therban A3406 and Zetpol 2000L were analyzed and compared. The results showed that relative molecular mass of HNBR was a little increase after hydrogenation compared to NBR, its mechanical properties were superior to those of Therban A3406 and Zetpol 2000L, and their oil resistant and theological curves at 130 and 140 in the range of shear rate $0 \sim 100\text{S}^{-1}$ were similar.

Key words: Rh-Ru bimetallic catalyst Hydrogenated nitrile rubber
Mechanical properties