

http://pmse.scu.edu.cn

## 氢化丁腈橡胶复合材料研究与应用进展

李思源, 汤赫男, 陈晶晶, 李云龙, 杨斌, 王宁

(沈阳工业大学 机械工程学院, 辽宁 沈阳 110000)

**摘要:**氢化丁腈橡胶(HNBR)具有耐热性、耐氧化性和耐化学腐蚀性等优点,适用于高压氢气密封、汽车零部件制造、油田深井、航空航天、工业管道等苛刻环境。随着全球对环保要求的提高,氢化丁腈橡胶作为一种环境友好型材料,在取代传统橡胶方面的应用前景也备受瞩目。文中梳理了HNBR复合材料研究现状,对HNBR复合材料的组成及其在不同领域的应用情况进行了综述,对其材料改性、复合技术及催化剂开发等未来研究方向提出了展望,以推动HNBR在更广阔领域的应用和性能提升。

**关键词:**氢化丁腈橡胶;复合材料;纳米填料;O型圈;锂电子黏结剂

**中图分类号:**TQ333.7

**文献标识码:**A

**文章编号:**1000-7555(2026)01-0173-08

氢化丁腈橡胶(HNBR)是在丁腈橡胶(NBR)基础上进行氢化处理得到的高性能合成橡胶,是一种多功能的弹性体材料,其优越的性能使其在多个领域都有广泛应用。HNBR因其良好的耐热、耐氧化、耐化学腐蚀和出色的回弹性、耐压缩变形、耐低温及抗老化等特性,在 $-50\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内都有稳定的表现,在高压氢气密封、汽车零部件、油田深井、航空航天及工业管道等恶劣环境中备受青睐<sup>[1-3]</sup>。

尽管HNBR具有诸多优点,但其低温性能和耐磨性仍有待改善。在低温时,HNBR因其内在的结晶结构,分子链的活动性显著降低,导致材料的柔韧性和弹性下降,使得HNBR在低温环境中的密封性和动态性能表现较差,容易发生材料开裂或失效。而在高温环境中,HNBR的力学性能也会明显下降,主要体现在硬度、强度和弹性模量的降低。这种退化通常归因于分子链的热降解和交联密度的变化,导致材料在动态载荷或密封应用中难以长期维持其功能性。这些问题表明,HNBR在极端温度条件下的适用性需通过材料改性或复合技术进行改善,以

提高其耐低温性能和抗磨损能力<sup>[4,5]</sup>。

针对以上问题,研究者们通过改变HNBR的配方来提升其低温性能、力学性能和耐磨性。与其他弹性体(如硅酮、氟橡胶)和添加剂混合,可以提高柔韧性和力学性能。加入炭黑、石墨烯或碳纳米管等纳米填料,可以提高耐热、力学和耐磨性能。加入先进的加氢反应催化剂(如 $\text{Pd/CeO}_2-x$ ),有利于更高效地生产和材料精炼。

本文系统分析了HNBR复合材料及其制品的研究进展及研究现状,指出了HNBR材料科学领域中需要深入探索的关键问题。通过综述HNBR复合材料的研究和发展方向,为相关领域的研究者和工程师提供了有价值的参考,以期推动HNBR在未来能够更好地满足复杂和严苛的应用需求。

## 1 氢化丁腈橡胶

### 1.1 丁腈橡胶

HNBR是通过在NBR中的丁二烯碳碳双键选择性加氢制备的一种独特弹性体材料。由氰基、亚

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0014

收稿日期: 2024-12-18

基金项目: 辽宁省教育厅高校基本科研项目(LJ212410142137, LJ212410142007)

通讯联系人: 汤赫男, 主要从事摩擦学、特种密封研究, E-mail: 28775147@qq.com

甲基链及少量碳碳双键构成,氰基的存在赋予材料卓越的耐油性能,使其在油性环境中表现出色,饱和的亚甲基链为其提供了坚实的力学支撑,也赋予材料耐高温和耐老化特性。相较于传统的 NBR, HNBR 改善了其耐热性、耐候性及耐臭氧性。然而,纯 HNBR 在力学性能上仍有不足,因此,人们引入了硫磺硫化体系和过氧化物硫化体系来增强其性能,不饱和羧酸金属盐也用于进一步提升 HNBR 的性能。

氢化丁腈橡胶主要有 3 种制备方法——溶液加氢法、乳液加氢法及乙烯-丙烯腈共聚法<sup>[6]</sup>。吴克鹏等<sup>[7]</sup>发现,溶液共混母胶法可使纳米石墨更均匀地分散在 HNBR 基体中;与传统机械共混法相比,用溶液共混母胶法制备的复合材料硫化性能和力学性能更优,但该工艺对复合材料拉伸强度和耐磨性能的提高作用不明显。溶液加氢法根据催化剂的分布状态,可分为均相溶液加氢法和非均相溶液加氢法。由于贵金属基催化剂易从产品中分离,与均相加氢相比,非均相加氢策略在工业生产中越来越受到关注。Wang 等<sup>[8]</sup>研究发现, Pd/SiO<sub>2</sub> 可成功构建具有梯度孔径的催化剂,用于 NBR 加氢,可以完全消除 NBR 的内部扩散限制,从而提升 NBR 加氢性能。He 等<sup>[9]</sup>以富含氧空位的 CeO 支持的单原子 Pd<sub>2-x</sub> 纳米棒 (Pd<sub>1</sub>/CeO<sub>2-x</sub>) 作为选择性氢化 NBR 的新型催化剂,促进了 HNBR 的低成本制造和单原子催化剂的选择性加氢探索。Zhang 等<sup>[10]</sup>研究发现,当 Pd/CN<sub>x</sub>@SiO<sub>2</sub>-500 催化剂用于 NBR 的加氢反应时,显示出 98.0% 的高加氢活性和 100% 的 C=C 选择性,优于 Pd/SiO<sub>2</sub> 不带 CN<sub>x</sub> 和 Pd/CN<sub>x</sub>@SiO<sub>2</sub> 在其他温度的制备。制备具有高活性和稳定性的 Pd 催化剂,为 NBR 的加氢提质提供了解决方案。

在氢化丁腈橡胶的制备过程中,随着加氢反应的进行,分子链中的聚丁二烯序列会转变为四亚甲基序列,这种变化使得橡胶更易于结晶。因此,为了获得具有低温性能的 HNBR,通常需要通过调整分子链的柔韧性,降低分子规整性<sup>[11]</sup>。原位金属盐接枝聚合技术首先成为创造高性能低温级氢化丁腈橡胶 (LTG-HNBR) 的有吸引力的领域之一。王琳等<sup>[12]</sup>提供了一种新颖简单的耐低温 HNBR 制备方法,用 MPEG-1000 (HXNBR-g-1000) 接枝的 As 制备

的氢化 XNBR 显示出最低的玻璃化转变温度 ( $T_g$ , -29.8 °C) 和最佳的耐低温性。Liang 等<sup>[13]</sup>采用酸酐与环氧基反应的方式,在 HNBR 中引入酯基,从而进一步破坏结构,EHNBR 接枝丙酯在压缩下的耐寒系数为 0.36,表现出优异的低温性能。通过接枝反应或共聚的方式,在 HNBR 的分子结构中引入第三单体作为柔性侧基,将接枝后的 XNBR 进行选择性的氢化,去除分子链中的不饱和双键,能进一步提高橡胶分子的柔韧性和耐老化性能。另一方面,可将有机黏土混合到 LTG-HNBR 中,通过热捏合开发橡胶纳米复合材料。Zhang 等<sup>[14]</sup>制备了 LTG-HNBR 与有机改性蒙脱土 (OMMT) 的复合材料,LTG-HNBR 的力学性能因黏土的良好分散而大大提高。通过分子结构优化和先进加工技术结合,有望实现高性能 HNBR 的规模化生产。这将为其在极端低温环境中的应用开辟更广阔的前景,进一步推动橡胶工业的技术升级和产品创新。

## 1.2 硫化剂

HNBR 的硫化交联体系类型与 NBR 相似,应用较多的是硫磺硫化体系和过氧化物硫化体系。HNBR 的硫化体系选择依赖于其氢化度的高低。对于氢化度较低的 HNBR (氢化度小于 96.5%),硫磺或二硫化四烷基秋兰姆 (TMTD) 硫化体系是其理想的选择<sup>[15]</sup>。对于完全氢化的 HNBR (氢化度大于 99.0%),则必须选用过氧化物类的自由基给予体进行硫化,常用的有过氧甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷及二叔丁基过氧化物等。为使 HNBR 胶料实现低压缩永久变形与高断裂伸长率的理想平衡状态,需要合理调配胶料的填充体系、硫化体系和增塑体系<sup>[16]</sup>。

硫化剂可引起橡胶分子链交联反应,使线型分子形成三维网络结构,从而改变物质的性质,提高橡胶的硬度、弹性、耐磨性和耐老化性等。不同的硫化体系对 HNBR 性能的影响不同,采用过氧化物硫化的 HNBR 具有较好的耐热性能、力学性能和较低的压缩永久变形。国外在橡胶硫化技术领域,常用的过氧化物硫化剂主要有 Vulcup 40KE 和 Peroximom F-40<sup>[17]</sup>。硫化促进剂苯烯基二马来酰胺 (HVA-2) 和三烯丙基异氰尿酸酯 (TAIC)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA) 等可以提高硫化速率,防止胶

料在加工过程中焦化<sup>[18]</sup>。这些材料的应用使橡胶制品在耐高温、抗氧化等方面表现出色。过氧化二异丙苯(DCP)或双叔丁基过氧化异丙基苯(BIPB)和2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷(DHBP)是国内常用的硫化剂<sup>[19]</sup>。其中,DCP因其稳定的性能和经济的成本而备受青睐,国内许多学者对此进行了深入研究。玉树等<sup>[20]</sup>在实验中探讨了DCP用量对HNBR硫化胶物性的影响,发现,当DCP用量为4 phr时,HNBR硫化胶的物理性能和耐热空气老化性能最佳,用量超过5 phr会导致胶料性能下降。赵桂英等<sup>[21]</sup>探讨了不同硫化体系对混合橡胶性能的影响,研究发现,在过氧化物和硫磺的共硫化体系下,复合材料的力学性能介于以上2种体系之间,耐热性、耐油性能好,综合性能达到了最佳,特别是拉伸应力和拉伸强度,明显优于其他体系,这一发现为提高橡胶制品的性能提供了新的方向。以上研究成果为HNBR的硫化工艺提供了重要的参考,有助于优化HNBR的硫化体系,提高橡胶制品的性能和使用寿命。

### 1.3 功能填料

在橡胶制备过程中,填料发挥了至关重要的作用。在聚合物材料中添加碳黑<sup>[22]</sup>、二氧化硅、碳纳米管、石墨烯等纳米粒子可提高聚合物的力学、电学性能<sup>[23,24]</sup>。碳黑等填充物的存在使得体系的力学性能变得更加复杂,其主要原因是填充颗粒的局部行为与填料和聚合物之间的化学键高度异质,并且填料聚集体的不规则几何形状中的物理截流限制了分子链的移动<sup>[25]</sup>。

采用纳米填充材料可以解决常规填充材料存在的黏弹性变化等问题。其优点是界面作用强、填料用量少。相对于传统的60%碳黑填充,纳米炭黑具有添加量少(不超过20%)、性能优异等优点<sup>[26]</sup>。近年来,随着纳米科技与材料科学的进步,人们开始向橡胶中掺入碳纳米管(CNTs)和石墨烯(GE),以改善其热学、力学及摩擦等性能。Qian等<sup>[27]</sup>研究表明,抗氧化剂6PPD与GE对HNBR复合材料具有较好的协同强化作用。相对于无机材料,聚酰胺(PA)具有高强、高弹性、高耐磨、耐腐蚀等优点,Zhang等<sup>[28,29]</sup>将聚酰胺1212(PA1212)引入到HNBR体系中,通过对PA1212加入量的调节,发现其能有效地

提高基体的力学性能和摩擦性能。研究表明,纳米填充材料的使用在橡胶改性领域展现出显著的优势,不仅提升了橡胶的性能,还减少了填料的使用量。同时,抗氧化剂和聚酰胺的引入为橡胶材料的性能改善提供了新的途径。

## 2 应用领域

### 2.1 氢气密封领域

HNBR具有较低的氢气渗透率,这使得其在氢气密封应用中非常关键,能够有效防止氢气泄漏。氢气作为现代清洁能源的代表,凭借其清洁、高效、可再生的特性,在全球范围内引起了广泛的关注和应用<sup>[30]</sup>。从发电站的能源供应,到交通工具的动力源,再到工业制造与医疗领域的广泛应用,氢气的身影无处不在。然而,随着氢能的广泛应用,其制备与存储过程中的技术挑战也日益凸显。在这一技术链条中,HNBR以其卓越的密封与减振性能,发挥着不可或缺的关键作用。

相较于塑料材料,橡胶材料具有更大的自由体积和更高的链段运动性,使得氢气在其中的溶解与吸附更容易,从而导致更强的氢气渗透性。在天然气含氢输送管道中,为防止快速气体减压(RGD)引起的密封材料开裂失效,工业应用中需要优先选用抗RGD的橡胶材料,科研人员通过深入研究,不断改进橡胶的分子结构,提升其耐氢气渗透的能力,以期能够延长密封件的使用寿命<sup>[31]</sup>。在众多类型的橡胶材料中,NBR,HNBR和氟橡胶(FKM)因其在氢环境中的优异表现备受青睐。Zaghdoudi等<sup>[32]</sup>选取多种FKM和HNBR材料,在酸性条件下(80℃和160℃)对其耐腐蚀性进行了测试,同时还进行了O形圈的密封腐蚀测试。实验结果显示,相较于FKM,HNBR在抗温度敏感性和抗变形能力方面展现出了显著的材料性能变化。Lin等<sup>[33]</sup>对高压储氢钢瓶加注阀进行了有限元分析(FEA),以分析氢化丁腈橡胶垫片在充气阀密封对中的密封接触性能。这为深入研究氢气环境中HNBR材料的摩擦磨损机制,以及如何通过材料改性来优化这些性能提供了参考依据。

### 2.2 汽车工业领域

汽车发动机内使用的橡胶件、金属复合垫片等

零件的主要胶料为 HNBR,其工作环境要求 HNBR 具有较好的长期耐高低温性、较低的压缩永久变形、较好的耐 1#标准油和 3#标准油性能、长期耐 15W40 机油、冷却液(乙二醇与蒸馏水 50:50 混合液)等性能<sup>[34]</sup>。张冬娜等<sup>[35]</sup>通过分析含油介质中压缩载荷对氢化丁腈橡胶硫化试样的影响,证明随着温度的升高,HNBR 压缩永久变形持续增大;当持续压缩 28 d 时,HNBR 压缩永久变形由 80 ℃ 的 16.44% 增大至 200 ℃ 的 91.14%。Chang 等<sup>[36]</sup>基于 HNBR 的使用条件,模拟了降解的 OAT 冷却剂,通过 XRD, SEM, EDS, FT-IR 和 GC-MS 研究了 HNBR 硫化盐的溶胀机制。结果表明,具有高比表面积填料更容易与 HNBR 结合,橡胶具有较高的耐热性,可以满足实际要求。

在新能源汽车的锂离子电池应用领域中,由于 HNBR 具有良好的黏弹性、电化学稳定性和较低的价格使之成为锂离子电池黏结剂的备选材料之一。研究显示 HNBR 对电解质的化学稳定性,展示其电化学稳定性,并证明这些弹性体在锂离子电池电极中的可用性<sup>[37,38]</sup>。Nina 等<sup>[39]</sup>研究了 HNBR 的凝胶聚合物电解质(GPE)在锂离子电池中的应用。研究提出了一种由 HNBR,溶剂,双(三氟磺酰)酰亚胺锂(LiTFSI)组成的三组分系统,以确定正确的比例,为 GPE 提供有竞争力的电导率。HNBR 与 LiTFSI 共混已被证明在 5.3 V 与 Li/Li<sup>+</sup> 相比下保持稳定,使其成为一种很有前途的固体聚合物电解质材料,可用于最先进的高压阴极<sup>[40,41]</sup>。

### 2.3 油田开采领域

HNBR 因其良好的耐热性、优异的耐油性和耐化学性,广泛应用于油田的密封件、软管、井下阻隔器及机械内衬中,如螺旋杆泵定子衬套<sup>[42]</sup>。目前国内外对封隔器密封橡胶填料元件的研究主要集中在密封橡胶填料元件的力学分析、结构与改进、井下工作性能研究等方面。为更好地预测封隔器的密封性能和寿命,各国学者针对 HNBR 弹性体的热老化行为展开了研究<sup>[43,44]</sup>。Farzaneh 提出,在 150 ℃ 老化过程中,交联反应占主导地位,使 HNBR 的拉伸强度增加,断裂伸长率降低,在 150 ℃ 以上的老化温度下,聚合物表现出脆性;热分析结果表明,在 150 ℃ 以上,链断裂反应超过了老化机理,长期老化促使弹

性破坏,由于聚合物的脆性响应而易破裂<sup>[45]</sup>。为验证井下钢材在酸性环境中 O 形圈的抗腐蚀性能,在 HTHP 高压釜中测试了 HNBR 和 FM 橡胶 O 形圈的腐蚀损伤行为。经过腐蚀试验,2 种橡胶 O 形圈的力学性能均表现出退化,但 HNBR 的 O 形圈表现出比 FM 材料的 O 形圈更好的耐腐蚀性<sup>[46]</sup>。为提高橡胶密封性能,研究学者加入防老剂,可有效提高复合材料的加工性能。李汉华等<sup>[47]</sup>研究了不同防老剂单用及并用对过氧化物硫化体系 HNBR 胶料性能的影响,发现单用防老剂 445 的 HNBR 硫化胶的定伸应力最大,弹性最好,压缩永久变形和损耗因子最小,防老剂 445 是非常适合过氧化物硫化体系 HNBR 的防老剂。王增林等<sup>[48]</sup>对生物质硅炭(Si/CB)替代碳黑强化 HNBR 材料的性能和老化特性进行了系统的研究,揭示了 Si/CB 对 HNBR 材料老化行为的影响规律。

### 2.4 航空航天领域

HNBR 密封材料及制品因其密封和防腐性能而发挥重要作用。飞机整体油箱常采用多硫化物密封胶和保护密封胶组合,其中 HNBR 制成的密封和保护层具有明显优势,如 Therban®XT VP KA 8889 橡胶制成的密封和保护层整体性能优异。此外,航空航天产品对密封材料的可靠性和使用寿命要求高,HNBR 能够满足这些要求,为航空航天设备提供良好的密封效果,保障其正常运行,从而广泛应用于发射器、卫星和空间站等产品中。基于航空产品的长期储存和一次性使用特性,为航空产品提供了高可靠性和长使用寿命的技术要求,评估其保质期和寿命的技术非常重要<sup>[49]</sup>。为了达到良好的密封和防腐效果,飞机的整体油箱通常采用多硫化物密封胶和保护密封胶的组合。这就要求表面密封涂料具有良好的耐燃油性、耐温性等特性,以及与油箱基材和多硫化物密封剂的良好附着力。HNBR 橡胶制成的密封和保护层具有明显的优势,其中端羧基氢化丁腈(Therban®XT VP KA 8889)橡胶制成的密封和保护层具有优异的整体性能。张斌等<sup>[50]</sup>使用 8889 氢化丁腈作为基础橡胶,A200 作为增强填料,EPS25 作为黏附剂,制成了集成油箱的高性能保护层。

### 3 展望

综合氢化丁腈橡胶(HNBR)复合材料的应用工况及前景,为了拓展国内HNBR橡胶复合材料的性能,从以下几个方面进行展望。

#### 3.1 催化加氢技术的改进

加氢反应过程往往涉及昂贵的催化剂和有毒溶剂,这增加了生产成本和环境问题。目前,开发新的生产工艺路线,降低生产成本,开发基于综合性能和价格因素的高性能氢化丁腈橡胶是解决问题的关键。开发环境友好型催化剂,减少有害化学物质的使用,降低对环境的影响,符合绿色化学和可持续发展的要求。

#### 3.2 进一步探索HNBR橡胶在储气瓶中的应用

HNBR橡胶由于优异的耐油和耐化学腐蚀性能用于制造IV型储氢瓶的密封件,包括O型圈、垫片和密封垫,因为需要承受高压和氢气的渗透。但由于HNBR橡胶的成本相对较高,特别是针对HNBR在高压气体存储系统的应用,如压缩天然气(CNG)和压缩空气领域中的应用及其密封性的提升仍需要进一步开发。

#### 3.3 严苛使役环境中适应性的拓展

耐油性测试表明,丙烯腈含量较高的HNBR复合材料在变压器油中的质量变化率较低。由于其优异的性能和耐臭氧龟裂性,通过增加增塑剂或填料含量可进一步降低质量变化率,HNBR复合材料在高海拔电网和军用级橡胶密封制品方面具有巨大的应用潜力。

#### 参考文献:

- [1] 徐林, 曾本忠, 王超, 等. 我国高性能合成橡胶材料发展现状与展望[J]. 中国工程科学, 2020, 22(5): 128-136.  
Xu L, Zeng B Z, Wang C, *et al.* Development status and prospect of high-performance synthetic rubber materials in China[J]. Strategic Study of Chinese Academy of Engineering, 2020, 22(5): 128-136.
- [2] Huang Y, Li Y, Zhao H, *et al.* Research on constitutive models of hydrogenated nitrile butadiene rubber for packer at different temperatures[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2020, 34: 155-164.
- [3] 夏羽青, 王锦艳, 胡桢, 等. 高性能高分子材料体系自立自强发展战略研究[J]. 中国工程科学, 2024, 26(3): 1-9.  
Xia Y Q, Wang J Y, Hu Z, *et al.* Research on the development

- strategy of self-reliance and self-improvement of high-performance polymer material system[J]. Strategic Study of Chinese Academy of Engineering, 2024, 26(3): 1-9.
- [4] Akulichev A G, Alcock B, Krauklis A E, *et al.* Long-term ISO 23936—2 sweet oil ageing of HNBR[J]. Polymer Test, 2021, 102: 107343.
- [5] Zhang X, Wu J, Xu Z, *et al.* Comparative study on the molecular chain orientation and strain-induced crystallization behaviors of HNBR with different acrylonitrile content under uniaxial stretching[J]. Polymer, 2021, 219: 123520-123529.
- [6] Liu J, Sun J, Zhang Z, *et al.* One-step synthesis of end-functionalized hydrogenated nitrile-butadiene rubber by combining the functional metathesis with hydrogenation[J]. Chemistry Open, 2020, 9: 374-380.
- [7] 吴克鹏, 文薄程, 周广武. 溶液共混母胶法制备纳米石墨/氢化丁腈橡胶复合材料的性能[J]. 机械工程材料, 2021, 45(9): 62-66.  
Wu K P, Wen B C, Zhou G W. Properties of nano graphite/hydrogenated nitrile rubber composite by solution blending masterbatch method[J]. Journal of Mechanical Engineering Materials, 2021, 45(9): 62-66.
- [8] Wang S, Wang Y, Wu X, *et al.* Pore-size dependent catalytic activity of supported Pd catalysts for selective hydrogenation of nitrile butadiene rubber[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 273: 118629-118635.
- [9] He J, Zhao Z H, Li J J, *et al.* Hydrogenation of olefinic bonds in nitrile butadiene rubber on single-atom Pd<sub>1</sub>/CeO<sub>2</sub>-x catalysts with ultrahigh mass activity and stability[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 487: 150427-150435.
- [10] Zhang K, Fan B, Wang S, *et al.* Highly dispersed Pd nanoclusters anchored on CN<sub>x</sub>-modified SiO<sub>2</sub> for selective hydrogenation of nitrile-butadiene rubber[J]. Journal of Materials Science, 2024, 11: 1-12.
- [11] 毕海鹏, 关敏, 徐毅辉. 非均相溶液法制备氢化丁腈橡胶技术现状及未来研究方向[J]. 合成橡胶工业, 2023, 46(4): 279-284.  
Bi H P, Guan M, Xu Y H. Current status and future research direction of preparation of hydrogenated nitrile butadiene rubber by heterogeneous solution method[J]. Synthetic Rubber Industry, 2023, 46(4): 279-284.
- [12] Wang L, Ni Y, Qi X, *et al.* Synthesis of low temperature resistant hydrogenated nitrile rubber based on esterification reaction[J]. Polymers, 2021, 13: 4096-5006.
- [13] Liang L, Dong J, Yue D. Branched EHNBR and its properties with enhanced low-temperature performance and oil resistance[J]. RSC Advances, 2019, 9: 32130-32136.
- [14] Zhang J, Wang L, Zhao Y. Improving performance of low-

- temperature hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber nanocomposites by using nano-clays[J]. *Materials & Design*, 2013, 50: 322-331.
- [15] Hinchiranan N, Lertweerasirikun W, Poonsawad W, *et al.* Cure characteristics and mechanical properties of hydrogenated natural rubber/natural rubber blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111: 2813-2821.
- [16] 胡海华, 徐典宏, 黄溪岱, 等. 不同氢化丁腈橡胶结构与性能对比[J]. *合成橡胶工业*, 2023, 46(6): 500-504.  
Hu H H, Xu D H, Huang X D, *et al.* Comparison of structure and properties of different hydrogenated nitrile butadiene rubber[J]. *Synthetic Rubber Industry*, 2023, 46(6): 500-504.
- [17] Li S K, Zhou H Y, Zheng F Y *et al.* Investigation of the properties and aging mechanisms of vulcanized hydrogenated nitrile rubber in different mediums[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34: 928-938.
- [18] 庄毅, 王雷雷, 郑方远, 等. 不同种类硫化剂对氢化丁腈橡胶性能的影响[J]. *合成橡胶工业*, 2023, 46(1): 51-54.  
Zhuang Y, Wang L L, Zheng F Y, *et al.* Effect of different types of vulcanizing agents on the properties of hydrogenated nitrile butadiene rubber[J]. *Synthetic Rubber Industry*, 2023, 46(1): 51-54.
- [19] 张兆红, 李培培, 邢立华, 等. WCB/HNBR/NBR 耐热密封复合材料的制备与性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(9): 66-69.  
Zhang Z H, Li P P, Xing L H, *et al.* WCB/HNBR/NBR heat-resistant sealing composites[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(9): 66-69.
- [20] 玉树, 赵素合, 杨伟锦. 高性能氢化丁腈橡胶密封胶料的制备及性能[J]. *合成橡胶工业*, 2013, 36(2): 132-137.  
Yu S, Zhao S H, Yang W J. Preparation and properties of high-performance hydrogenated nitrile butadiene rubber sealant[J]. *Synthetic Rubber Industry*, 2013, 36(2): 132-137.
- [21] 赵桂英, 王忠光, 徐彦红, 等. 硫化体系对丁腈橡胶/氢化丁腈橡胶并用胶性能的影响[J]. *橡胶科技*, 2018, 16(10): 36-38.  
Zhao G Y, Wang Z G, Xu Y H, *et al.* Effect of vulcanization system on the properties of nitrile rubber/hydrogenated nitrile rubber[J]. *Rubber Science and Technology*, 2018, 16(10): 36-38.
- [22] Kumar V, Alam M N, Manikkavel A, *et al.* Silicone rubber composites reinforced by carbon nanofillers and their hybrids for various applications: a review[J]. *Polymers*, 2021, 14: 2322-2328.
- [23] Paran S M R, Karimi M, Saeb M R. Fabrication methods of carbon-based rubber nanocomposites[M]//Carbon-based nanofillers and their rubber nanocomposites. Elsevier, 2019: 355-380.
- [24] Lainé E, Grandier J C, Benoit G, *et al.* Effects of sorption and desorption of CO<sub>2</sub> on the thermomechanical experimental behavior of HNBR and FKM O-rings-influence of nanofiller-reinforced rubber[J]. *Polymer Testing*, 2019, 75: 298-311
- [25] Alcock B, Peters T, Tiwari A. The effect of hot air exposure on the mechanical properties and carbon dioxide permeability of hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) with varying carbon black content[J]. *Polymer Testing*, 2020, 82: 6273-6283.
- [26] Choudhury A, Bhowmick A K, Ong C, *et al.* Effect of various nanofillers on thermal stability and degradation kinetics of polymer nanocomposites[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10: 5056-5071.
- [27] Qian C, Wang S, Li Y, *et al.* Comparative study on thermal-oxygen aging and tribological properties of carbon nanotubes and graphene sheet reinforced hydrogenated nitrile rubber composite materials[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 29: 2608-2619.
- [28] Zhang Y, Ye J, Nie D, *et al.* Viscoelastic-plastic transition of polyamide/hydrogenated nitrile blends based on Ostwald's ripening mechanism and its effect on mechanical and tribology properties[J]. *Tribology International*, 2024, 196: 109713-109723.
- [29] Li Y F, Nie D L, Cai Z Q. Reinforcement efficiency from weak polymer chain interaction between polyamide and hydrogenated nitrile: a comparative study of polyamide 1212 and polyamide 6[J]. *Polymer*, 2024, 290: 126504-126510.
- [30] 孟庆强, 金之钧, 刘全有, 等. 天然氢气研究的现状、进展及展望[J]. *石油与天然气地质*, 2024, 45(5): 1483-1501.  
Meng Q Q, Jin Z J, Liu Q Y, *et al.* Current status, progress and prospect of natural hydrogen research[J]. *Oil & Gas Geology*, 2024, 45(5): 1483-1501.
- [31] Kuang W, Nickerson E K, Li D, *et al.* An in-situ view cell system for investigating swelling behavior of elastomers upon high-pressure hydrogen exposure[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 71: 1317-1325.
- [32] Zaghoudi M, Kömmling A, Böhning M, *et al.* Ageing of elastomers in air and in hydrogen environment: a comparative study[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 63: 207-216.
- [33] Lin Z, Yu L, Hua T, *et al.* Seal contact performance analysis of soft seals on high-pressure hydrogen charge valves[J]. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 2022, 23: 247-256.
- [34] 徐仁义, 孙天玮, 徐闵宇. 低压缩永久变形耐油耐冷却液氢化丁腈橡胶配合研究[J]. *特种橡胶制品*, 2024, 45(3): 25-32.  
Xu R Y, Sun T W, Xu M Y. Research on the combination of

- hydrogenated nitrile butadiene rubber with low compression set and oil and coolant resistance[J]. *Special Rubber Products*, 2024, 45(3): 25-32.
- [35] 张冬娜, 朱文峰, 邵晓东, 等. 氢化丁腈橡胶在柴油中压缩永久变形的研究[J]. *特种橡胶制品*, 2024(1): 68-71.  
Zhang D N, Zhu W F, Shao X D, *et al.* Study on compression and permanent deformation of hydrogenated nitrile butadiene rubber in diesel fuel[J]. *Special Rubber Products*, 2024 (1): 68-71.
- [36] Chang X, Yin H, Lyu Y, *et al.* HNBR-based composite for seals used in coolant fluids: swelling related to different silicates at high temperature[J]. *Polymer*, 2019, 178: 121691-121701.
- [37] Verdier N, El K S, Lepage D, *et al.* Polyacrylonitrile-based rubber (HNBR) as a new potential elastomeric binder for lithium-ion battery electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 440: 227111-227123.
- [38] 刘中原, 计文希, 张佳慧, 等. 以氢化丁腈橡胶为锂离子电池黏结剂应用进展[J]. *石油化工*, 2024, 53(4): 608-614.  
Liu Z Y, Ji W X, Zhang J H, *et al.* Application progress of hydrogenated nitrile butadiene rubber as binder for lithium-ion batteries[J]. *Petrochemical Technology*, 2024, 53(4): 608-614.
- [39] Verdier N, Lepage D, Zidani R, *et al.* Cross-linked polyacrylonitrile-based elastomer used as gel polymer electrolyte in Li-ion battery[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 3: 1099-1110.
- [40] St A C, Lepage D, Foran G, *et al.* Relationship between the intermolecular interactions of carbonyl (PC) with nitrile (HNBR) functional groups and the flash point of a gel polymer electrolyte[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 20: 10984-10992.
- [41] Zhao Y, Tenhaeff W E. Tenhaeff. Thermally and oxidatively stable polymer electrolyte for lithium batteries enabled by phthalate plasticization[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 2: 80-90.
- [42] Gong L, Chen Y, Cai M, *et al.* Characterization and analysis of corrosion resistance of rubber materials for downhole tools in a high-stress environment with coupled H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>[J]. *Materials*, 2024, 17: 863-877.
- [43] 王世杰, 陈之举, 李云龙, 等. 采油螺杆泵定子橡胶研究综述[J]. *沈阳工业大学学报*, 2024, 46(5): 620-630.  
Wang S J, Chen Z J, Li Y L, *et al.* Review on stator rubber of progressive cavity pump for oil extraction[J]. *Journal of Shenyang University of Technology*, 2024, 46(5): 620-630.
- [44] Chen Y, Liu X, Li C. Development of rubber packing element for 105 MPa/215 °C deep-well test packer[J]. *Materials*, 2022, 15: 2024-2043.
- [45] Hassani F, Faisal N H, Nish R, *et al.* The impact of thermal ageing on sealing performance of HNBR packing elements in downhole installations in oilfield wellhead applications[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 208: 208-216.
- [46] De Z Z, Yang Z, Da Y C, *et al.* Corrosion damage behaviors of rubber O-rings under simulated acid fracturing conditions[J]. *Petroleum*, 2023, 9: 248-254.
- [47] 李汉华, 路明, 刘平, 等. 防老剂对过氧化物硫化体系氢化丁腈橡胶性能的影响[J]. *橡胶科技*, 2022, 20(9): 431-436.  
Li H H, Lu M, Liu P, *et al.* Effect of antioxidant on properties of hydrogenated nitrile butadiene rubber in peroxide vulcanization system[J]. *Rubber Science and Technology*, 2022, 20 (9): 431-436.
- [48] 王增林, 张曾, 贾庆升, 等. 生物质硅炭增强改性氢化丁腈橡胶的性能及老化规律[J]. *弹性体*, 2021, 31(1): 14-19.  
Wang Z L, Zhang Z, Jia Q S, *et al.* Performance and aging law of biomass silicon-reinforced modified hydrogenated nitrile rubber[J]. *Elastomers*, 2021, 31(1): 14-19.
- [49] Zhang Y, Zhang N, Cui B, *et al.* Failure analysis and structural improvement of helicopter landing gear seals based on experiments and three-dimensional numerical simulation[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2024, 163: 108596-108608.
- [50] 张斌, 鲍传磊, 刘涛, 等. 飞机油箱表面整体保护的密封涂料粘接性能研究[J]. *粘接*, 2022, 49(10): 53-55.  
Zhang B, Bao C L, Liu T, *et al.* Research on the adhesion performance of sealing coatings for the overall protection of aircraft fuel tank surface[J]. *Bonding*, 2022, 49(10): 53-55.

## Progress on Research and Application of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber Composites

Siyuan Li, Henan Tang, Jingjing Chen, Yunlong Li, Bin Yang, Ning Wang

(School of Mechanical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110000, China)

**ABSTRACT:** Hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) has the advantages of heat resistance, oxidation resistance and chemical corrosion resistance, and is suitable for harsh environments such as high-pressure hydrogen sealing, auto parts manufacturing, deep wells in oil fields, aerospace, industrial pipelines, *etc.* With the improvement of global environmental protection requirements, hydrogenated nitrile butadiene rubber, as an environmentally friendly material, has also attracted much attention in its application prospect in replacing traditional rubber. The research status of HNBR composites was reviewed, the composition of HNBR composites and the applications in different fields were reviewed, and the future research directions such as material modification, composite technology and catalyst development were put forward, so as to promote the application and performance improvement of HNBR in a broader range of fields.

**Keywords:** hydrogenated nitrile rubber; composites; nanofillers; O-rings; lithium electronic binder