

http://pmse.scu.edu.cn

## 乳液加氢法制备氢化羧基丁腈橡胶及其应用性能

王磊<sup>1</sup>, 林金胜<sup>3</sup>, 李铁柱<sup>4</sup>, 王善福<sup>4</sup>, 初玲玲<sup>5</sup>, 韩晶杰<sup>1</sup>, 王辉<sup>2</sup>

(1. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042;

3. 青岛豪纳化工科技有限公司, 山东 青岛 266042; 4. 中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司科技创新中心, 甘肃 兰州 730060;  
5. 青岛黑猫新材料研究院有限公司, 山东 青岛 266400)

**摘要:**氢化羧基丁腈橡胶(HXNBR)是一种特种合成橡胶,与氢化丁腈橡胶(HNBR)相比,羧基的引入使得HXNBR在物理力学强度等方面更具优势,能够满足航空航天、石油钻井等新一代橡胶制品的高性能要求。然而,传统有机溶液催化加氢技术存在环境不友好和工艺复杂等问题,亟需开发更高效环保的加氢工艺。文中基于新型钨系催化剂,对XNBR胶乳直接催化加氢,成功实现了HXNBR的绿色制备。通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱等表征,确认了HXNBR的结构。通过研究氢气压力、催化剂用量等不同加氢条件对XNBR乳液加氢反应的影响,优化了加氢工艺,实现了在氢气压力8 MPa、胶乳固含量10%、搅拌桨转速450 r/min的条件下,催化剂质量分数仅为0.013%时,反应7 h,加氢度可达到95.42%。将自制HXNBR(ZZ)与同系列进口产品Therban®XT VP KA 8889(商品胶HXNBR)经混炼及硫化加工后进行了性能对比评价。结果表明,自制HXNBR(ZZ)的物理力学性能、耐热空气老化性能和耐油性能等与商品胶HXNBR相当,可以实现氢化羧基丁腈橡胶的国产化替代。

**关键词:**钨系催化剂;氢化羧基丁腈橡胶;乳液加氢;应用性能

中图分类号:TQ333.7

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2026)03-0001-12

羧基丁腈橡胶(XNBR)在丁腈橡胶(NBR)合成过程中引入了羧基极性基团,能极大地改善聚合物的综合性能,使其具有更广泛的工业应用<sup>[1]</sup>。具体来说,XNBR中丙烯腈链段的存在使得其继承了NBR的耐油、耐溶剂、耐磨等优良特性<sup>[2]</sup>,丁二烯链段的存在赋予橡胶一定的弹性,羧基基团的存在增强了橡胶基体与其他材料的黏结性能,因此,改性后的XNBR表现出更加优异的力学性能和耐油性、可交联性及加工性能<sup>[3,4]</sup>。然而,XNBR分子结构中的不饱和双键容易在高温发生热裂解、氧化等反应,导致其在耐高温、抗氧化性能等方面表现不佳<sup>[5]</sup>。对XNBR中的不饱和双键进行选择性加氢制备高饱和度氢化羧基丁腈橡胶(HXNBR)成为提升XNBR综

合性能,满足高温、高压、化学腐蚀等苛刻环境的工作需求的一种重要的可行方法<sup>[6]</sup>。

目前,国外HXNBR的工业化产品是通过溶液加氢技术,使用间歇法进行生产。溶液加氢法是将固体羧基丁腈橡胶破碎后溶解在适当的有机溶剂(氯苯、丙酮等)中,以贵金属钨、铑等为催化剂,用氢气进行选择性的加氢。该方法需要在高温高压的环境中进行,且存在生产工艺复杂、副反应多、成本高昂、环境污染严重等问题,严重制约了其在工业应用中的推广<sup>[7-9]</sup>。相比于有机溶液催化加氢法,基于水相的橡胶乳液催化加氢具有非常明显的优势,反应条件相对溶液加氢温和,反应流程少,不需使用有机溶剂,从而可以节约能源并降低污染,还可以生产出各

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0045

收稿日期: 2025-02-17

基金项目: 军委装备发展部慧眼行动成果转化应用项目(B096A9BE); 山东省泰山学者工程项目(ts201712047)

通讯联系人: 韩晶杰, 主要从事新型碳材料、水凝胶、纳米粒子的分散复合新技术、射流场下制备高性能橡胶复合材料、剪切力场作用下复合体系的结构和性能等研究, E-mail: hjj0812@163.com;

王辉, 主要从事特种合成橡胶的开发及产业化研究, E-mail: hwang@qust.edu.cn

种牌号的氢化丁腈橡胶胶乳产品,具有较好的市场价值及差异化竞争优势<sup>[10,11]</sup>。

近年来,随着橡胶工业技术的不断进步和环保要求的日益提高,乳液加氢技术在我国逐步实现了多次技术突破<sup>[12,13]</sup>。国内外众多学者对丁腈橡胶乳液加氢工艺进行了深入研究,探索了不同催化剂体系、反应条件及加氢产物的性能变化规律等。Schulz等<sup>[14]</sup>开发了一种利用含硒催化剂和水合肼生成二酰亚胺的方法,在氧气环境中对NBR胶乳进行氢化反应。该工艺不仅反应时间短,转化率高,而且产物中硒含量极低。Zhou等<sup>[15]</sup>采用硼酸作为催化剂,结合水合肼和过氧化氢体系对NBR胶乳进行氢化。研究发现,通过调节水合肼、硼酸与C=C的摩尔比及控制反应时间,可以有效促进加氢反应,获得加氢度超过90%的可溶性HNBR胶乳。

本文筛选了一种高效稳定的钌系催化剂,成功实现了对XNBR胶乳的高效加氢。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)等表征,确认了HXNBR的基本结构。研究了催化剂用量、氢气压力等不同条件对XNBR乳液加氢反应的影响,并将获得的氢化羧基丁腈橡胶与国外同类产品进行了物理力学性能、耐热空气老化性能和耐油性等性能对比。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

羧基丁腈橡胶胶乳:NANTEX®660,南帝化学工业股份有限公司;氢化羧基丁腈橡胶:Therban®XT VP KA 8889,阿朗新科高性能弹性体有限公司;[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷基]二氯[[2-(1-甲基乙氧基)-5-硝基苯基]亚甲基]-钌(C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Ru):纯度97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氮气:99.99%,青岛鲁东气体有限公司;氢气:99.99%,青岛鲁东气体有限公司;丁酮:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;无水乙醇:分析纯,北京国药集团化学试剂有限公司;氧化锌:工业级,莱茵化学(青岛)有限公司;硬脂酸:工业级,莱茵化学(青岛)有限公司;氧化镁:工业级,营口菱镁化工集团;炭黑:N550,工业级,卡博特化工有限公司;偏苯三酸三辛酯:TOTM,工业级,江阴鑫博化工

有限公司;双(叔丁基过氧化异丙基)苯:BIPB-40,工业级,上海鸿塑塑化有限公司;三烯丙基异三聚氰酸酯:TAIC-70,工业级,三门海川化工有限公司。

### 1.2 实验设备

不锈钢高压反应釜:300 mL,美国Parr公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):Bruker TENSOR II,布鲁克(北京)科技有限公司;核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)仪:Bruker AVANCE NEO 400 MHz型,布鲁克(北京)科技有限公司;元素分析仪:5E-CHN2200型,长沙开元仪器有限公司;哈普转矩流变仪:RM-200C型,哈尔滨哈普电气有限责任公司;开炼机:MM150×300VF型,法国FARREL公司;无转子硫化仪:MDR premier型,美国Alpha科技公司;平板硫化机:RCM NP24-100T4CE型,金伦科技香港有限公司;万能拉力试验机:Z005型,德国ZwickRoell公司;多功能橡胶硬度计:Digi Test II型,德国巴瑞斯仪器有限公司;密度计:XPE204型,梅特勒-托利多国际贸易有限公司。

### 1.3 实验过程

**1.3.1 HXNBR的制备:**首先称取一定量的催化剂,将其加入到按照固含量配置好的XNBR胶乳中,然后加入到反应釜中,在200 r/min的搅拌速度下通入氮气30 min以排出釜内空气,随后将搅拌速度调至450 r/min并开始升温,达到指定温度并稳定0.5 h后,将一定压力的氢气通入釜中,开始加氢反应。反应过程中每小时通过取样管取样1次,并使用FT-IR进行XNBR加氢度的评估,当加氢度达到96%左右即为加氢反应完成,停止反应。

**1.3.2 混炼胶的制备:**生胶100 phr, ZnO 5 phr, SA 1 phr, MgO 3 phr, 炭黑N550 50 phr, 偏苯三酸三辛酯8 phr, 双(叔丁基过氧化异丙基)苯8 phr, 三烯丙基异三聚氰酸酯2 phr。首先,将生胶加入到密炼机内塑炼2 min,而后加入氧化锌、硬脂酸和氧化镁,间隔1 min加入一半炭黑和TOTM的混合物,再间隔1.5 min加入另一半炭黑和TOTM的混合物,然后在6 min时加入BIPB-40和TAIC-70,8 min时清扫,10 min排胶。将开炼机的温度设置为50℃,胶料在开炼机上打6次三角包,然后再进行3次搓卷,将辊距调至1.5 mm下片,最后将混炼胶放置12 h以备硫化。

**1.3.3 硫化胶的制备:**将混炼胶在 180 ℃ 的条件下硫化 10 min, 硫化完成的胶料停放 12 h 进行性能测试。

#### 1.4 测试与分析

**1.4.1 傅里叶变换红外光谱分析:**首先取少量 HXNBR 胶乳放入烧杯中, 加入乙醇使其形成固体胶, 待固体胶干燥后, 用丁酮将其溶解, 用滴管取少量溶解后的溶液均匀地滴在溴化钾片上, 然后放在红外卤素灯下烘烤, 直至形成一层胶膜, 最后在红外光谱仪上进行测试。

**1.4.2 核磁共振氢谱分析:**取 0.005 g 固体 HXNBR 于核磁管中, 向其中滴入 0.5 mL 氘代氯仿, 待完全溶解后制得样品溶液。用核磁共振氢谱仪进行分析。光谱宽度为 20.484, 扫描次数为 64, 发射机频率为 6.175, 延时 1 s。

**1.4.3 加氢度计算方法:**依据 Bruck 和 Bhattacharjee 所介绍的方法, 在 FT-IR 光谱中, 2236  $\text{cm}^{-1}$ , 970  $\text{cm}^{-1}$  和 723  $\text{cm}^{-1}$  处对应的特征峰存在明显差异, 不同的特征峰分别对应不同的吸光度。因此, 以不同特征峰对应的吸光度(A)来计算氢化转化率。其中, 2236  $\text{cm}^{-1}$  处对应的为腈基(C≡N)特征峰, 970  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应 1, 4-反式双键特征峰, 723  $\text{cm}^{-1}$  处对应的是亚甲基的摇摆振动峰[(—CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, n>4]。吸收比率定义为

$$A(723)/A(2236) = \bar{A}(723)$$

$$A(970)/A(2236) = \bar{A}(970)$$

$$F = 1 + \bar{A}(970)/K(970) + \bar{A}(723)/K(723)$$

$$C(\text{BR}) = \bar{A}(970)/[K(970)F]$$

$$C(\text{HBR}) = \bar{A}(723)/[K(723)F]$$

式中:  $K(970) = 2.3$ ,  $K(723) = 0.255$ , 是 HNBR 的特定系数;  $C(\text{BR})$ ——HNBR 中剩余碳碳双键的含量;  $C(\text{HBR})$ ——NBR 加氢后形成的亚甲基含量。

加氢度(HD)的计算如式(1)所示

$$HD = 1 - \frac{C(\text{BR})}{[C(\text{BR}) + C(\text{HBR})]} \quad (1)$$

**1.4.4 相对分子量及分子量分布测试:**首先将干燥后的 XNBR/HXNBR 和四氢呋喃配置成 1 mg/mL 的溶液, 并通过带有 45 nm GHP 膜(PallCor)的 13 nm 注射器进行过滤, 然后将其注射进 GPC 分析柱

中进行测试, 流速为 1.0 mL/min, 测试温度为 40 ℃。

**1.4.5 丙烯腈含量测试:**使用元素分析仪对丙烯腈含量进行测定。结合丙烯腈含量(AN)的计算如式(2)所示

$$AN = (m_N/M_N) * M_{AN} \quad (2)$$

式中:  $m_N$ ——元素分析中氮元素的含量;  $M_N$ ——N 相对分子质量;  $M_{AN}$ ——丙烯腈相对分子质量。

**1.4.6 羧基含量测试:**使用元素分析仪对羧基含量进行测定。羧基含量( $W_{\text{COOH}}$ )的计算如式(3)所示

$$W_{\text{COOH}} = (m_O/M_O) * M_{\text{COOH}} \quad (3)$$

式中:  $m_O$ ——元素分析中氧元素的含量;  $M_O$ ——O 相对分子质量;  $M_{\text{COOH}}$ ——羧基相对分子质量。

**1.4.7 加工性能测试:**硫化特性按照国标 GB/T 16584—1996 进行测试, 测试温度为 180 ℃, 测试时间为 20 min; 拉伸应力应变性能按照国标 GB/T 528—2009 进行测试, 拉伸速率为 500 mm/min; 热空气老化性能按照国标 GB/T 3512—2014 进行测试, 测试温度为 150 ℃, 测试时间为 72 h; 耐油测试按照国标 GB/T 1690—2010 进行测试, 测试温度为 150 ℃, 测试时间为 72 h; 压缩永久变形按照国标 GB/T 7759—2009 进行测试, 测试温度为 150 ℃, 测试时间为 72 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶乳加氢催化剂的传质机制

在 HXNBR 胶乳的加氢反应过程中, 催化剂的传质机制是一个至关重要的环节, 其过程如图 1 所示。将一定量的催化剂加入到预先准备好的 XNBR 胶乳体系中。随后, 立即启动搅拌系统, 以确保催化剂与 XNBR 胶乳能够充分混合。随着搅拌的持续进行, 原本团聚在一起的催化剂颗粒逐渐被打散, 均匀地分布在 XNBR 胶乳中。这一过程中, 催化剂颗粒与 XNBR 胶乳的接触面积大大增加, 为后续的催化反应奠定了良好的基础。值得注意的是, 在此过程中, 部分催化剂分子不仅能够停留在胶乳表面, 还会进一步渗透到 XNBR 胶粒内部<sup>[16]</sup>。这种渗透作用对于加氢反应来说至关重要, 因为它使得催化剂能够更直接、更有效地与胶粒内部的反应物接触, 从而加速反应进程。当体系达到指定的温度且通入氢气

后,加氢反应正式开始。在这一阶段,催化剂发挥了关键作用,它降低了加氢反应的活化能,使得氢气分

子能够更容易地与 XNBR 分子中的不饱和碳碳双键发生反应,生成饱和的 HXNBR 分子。

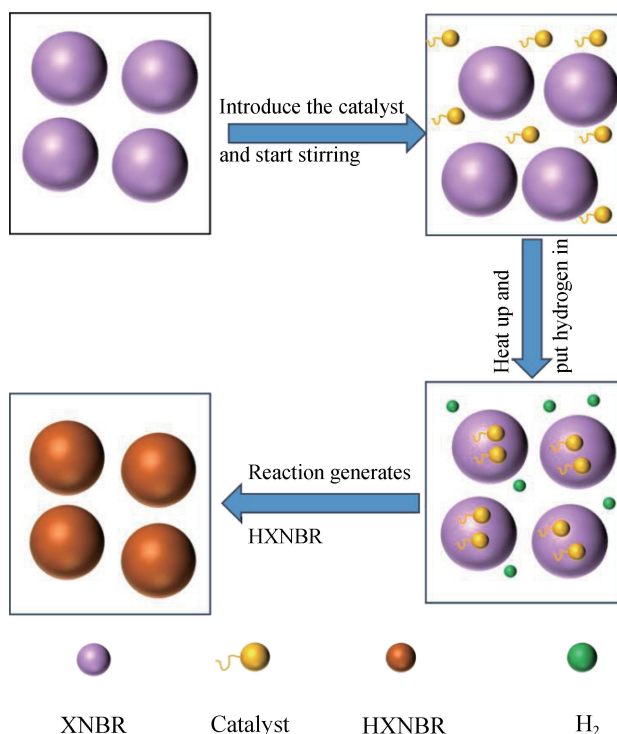


Fig. 1 Mass transfer of catalyst in the hydrogenation of HXNBR latex

## 2.2 加氢压力对反应速率的影响

氢气压力是影响加氢反应速率快慢的关键参数。在催化剂质量分数为 0.013%, 胶乳固含量为 15%, 搅拌转速为 450 r/min 的条件下, 如 Fig.2(a) 所示, 当氢气压力在 5~8 MPa 时, 随着加氢反应中氢气压力的逐步提升, 加氢速率呈现显著的增长趋势。这是由于氢气压力的增加促进了氢气在水中溶解度的增大, 进而使得更多的氢气分子能够与反应原料

有效接触并参与反应, 从而加速整个加氢过程的进行。但当氢气压力为 8 MPa 时, 反应 7 h 后加氢度达到了 92.13%, 氢气压力为 9 MPa 时, 反应 7 h 后加氢度为 94.14%, 加氢速率增长趋势变小。进一步观察 Fig.2(b) 可以发现, 随着反应压力的不断攀升, 平均加氢速率同样呈现出稳步上升的趋势。值得注意的是, 瞬时加氢速率随着反应时间的推移而逐渐降低。这一变化反映了加氢反应动力学特征, 即在反应初

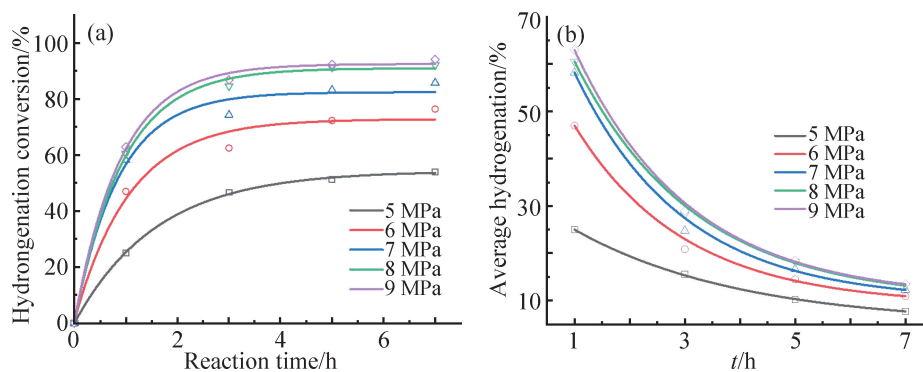


Fig. 2 (a) Effect of hydrogenation pressure on reaction rate; (b) effect of hydrogenation pressure on average hydrogenation rate

期,由于氢气浓度高且反应物充足,瞬时加氢速率较快;随着反应的继续,反应物浓度下降,氢气消耗增加,导致瞬时速率逐渐减缓。因此,综合上述,加氢速率及工业生产中压力增加会对设备安全、成本等的要求进一步提高,本文将 8 MPa 作为加氢压力进一步进行讨论。

### 2.3 催化剂用量对加氢反应的影响

催化剂用量对加氢反应影响的结果如 Fig.3(a) 所示。在氢气压力为 8 MPa,胶乳固含量为 15%,搅拌桨转速为 450 r/min 的条件下,随着催化剂用量增加,加氢反应速率显著提高。当催化剂质量分数为 0.01% 时,反应 7 h 后加氢度仅为 88.31%;当催化剂质量分数为 0.013% 时,反应 7 h 后加氢度为 92.13%;而当催化剂质量分数为 0.015% 时,反应 5 h 后加氢

度即可达到 96.15%。同时,进一步研究了该体系的平均加氢速率和瞬时加氢速率。如图 Fig.3(b) 所示,该反应平均加氢速率随着催化剂用量的增加而增加,瞬时加氢速率随反应时间的增加而降低,这说明催化剂的利用率随着反应时间的延长而减少。氢化丁腈橡胶的工业生产中,氢化反应时间一般控制在 5~7 h 最为适宜,不会对胶乳分子产生破坏影响。而本文氢气压力 8 MPa,胶乳固含量 15%,搅拌桨转速 450 r/min 的条件下,催化剂的质量分数为 0.013% 时,原料的加氢度在 7 h 后高于 90%,可达到 92.13%。结合所用催化剂成本高、回收工艺繁琐,后续研究基于催化剂质量分数为 0.013%,进一步优化固含量及搅拌桨转速等反应条件。

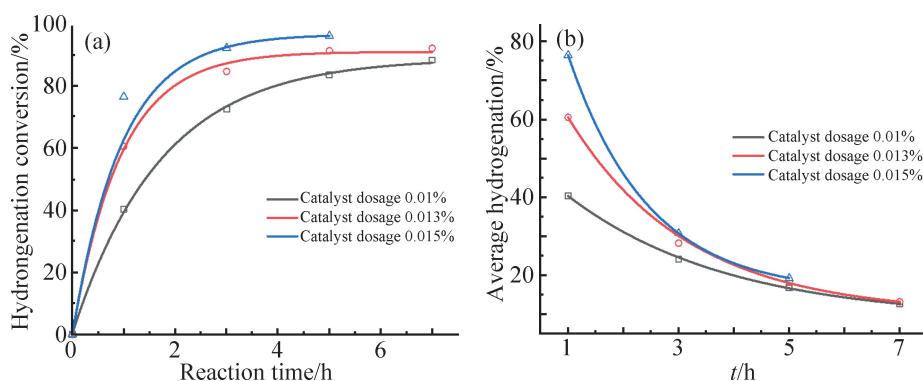


Fig. 3 (a) Effect of catalyst dosage on hydrogenation reaction; (b) effect of catalyst dosage on average hydrogenation rate

### 2.4 胶乳固含量对加氢反应的影响

胶乳固含量也是影响加氢反应的重要因素。在氢气压力为 8 MPa,催化剂质量分数为 0.013%,搅拌桨转速为 450 r/min 的条件下,如图 Fig.4(a) 所示,随着胶乳固含量增加,加氢反应速率逐渐降低。当 XNBR 胶乳的固含量为 5% 时,反应 5 h, XNBR 的加氢度就可达到 96.23%,当 XNBR 胶乳的固含量为 10% 时, XNBR 胶乳的加氢度在 7 h 后达到了 95.42%,当 XNBR 胶乳的固含量为 15% 时, XNBR 胶乳的加氢度在 7 h 后达到了 92.13%,当 XNBR 胶乳的固含量为 20% 时,反应 7 h, XNBR 胶乳的加氢度只达到了 84.46%,当 XNBR 胶乳的固含量为 25% 时,反应 7 h, XNBR 胶乳的转化率仅为 81.98%。由此可以得出,随着胶乳固含量增加, XNBR 胶乳的氢化转化率逐渐降低。Fig.4(b) 为 XNBR 胶乳的加氢

反应速率,随着胶乳固含量增加, XNBR 胶乳的平均加氢速率降低,这是由于固含量越高,胶乳黏度越大,催化剂在胶乳中的分散性、传质效果等越差,加氢速率越低。如上分析,本文在氢气压力为 8 MPa,催化剂质量分数为 0.013%,搅拌桨转速为 450 r/min 的条件下, XNBR 胶乳的固含量为 5% 时, XNBR 的加氢速率最快,5 h 后可达到 96.23%,但固含量为 5% 对应工业生产效率低; XNBR 胶乳的固含量为 10% 时,7 h 后加氢度为 95.42%,实现了目标加氢度  $96.5\% \pm 1\%$  (商品胶 HXNBR),加氢时间满足上述提到的工业生产中,氢化反应时间一般控制在 5~7 h 最为适宜;当 XNBR 胶乳的固含量大于 10% 时,7 h 后加氢度均不能实现目标加氢度  $96.5\% \pm 1\%$  (商品胶 HXNBR)。因此,本文优选固含量 10% 的胶乳进行进一步加氢研究。

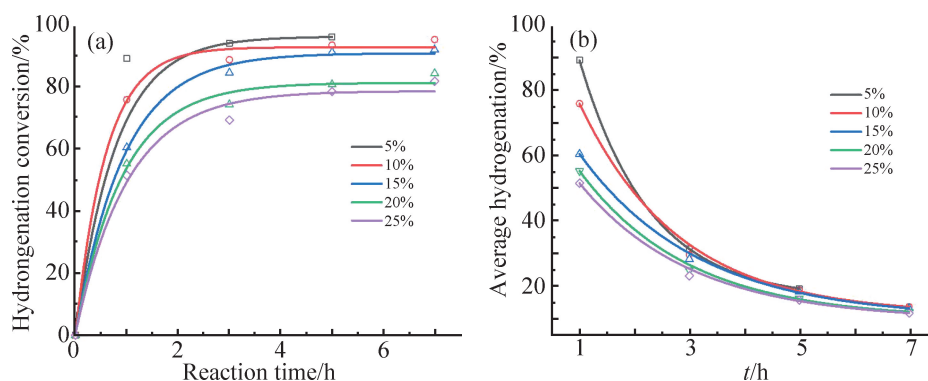


Fig. 4 (a) Effect of solid content of latex on hydrogenation reaction; (b) effect of solid content of latex on average hydrogenation rate

## 2.5 搅拌速度对加氢反应的影响

反应釜搅拌速度对加氢反应的影响如图 5(a) 所示。在氢气压力为 8 MPa, 催化剂质量分数为 0.013%, 胶乳固含量为 15% 的条件下, 当搅拌速度为 250 r/min 时, 反应 7 h 后加氢度为 90.26%, 当搅拌速度为 350 r/min 时, 反应 7 h 后加氢度为 91.98%, 当搅拌速度为 450 r/min 时, 反应 7 h 后加氢度为 92.13%, 当搅拌速度升至 500 r/min 时, 虽然反应 7 h 后的氢化转化率可以达到 95.39%, 但胶乳出现轻微的破乳现象, 这会影响胶乳的物理化学性能及化学

稳定性能; 当转速设置为 550 r/min 时, 釜内胶乳破乳严重, 反应 7 h 后加氢度仅达到了 60.98%, 加氢失败。搅拌速度对平均加氢速率的影响如图 5(b) 所示。当搅拌速度在 250~500 r/min 之间时, 随着搅拌速度的增加, 平均加氢反应速率升高, 但上升幅度不大, 当搅拌速度为 550 r/min 时, 加氢速率大幅度下降, 这可能是由于搅拌速度过快使乳化剂从体系中剥离或重新分布, 破坏了乳液的稳定性, 导致破乳, 进而使得速率降低。因此, 将 450 r/min 定为此反应的最佳搅拌速度。

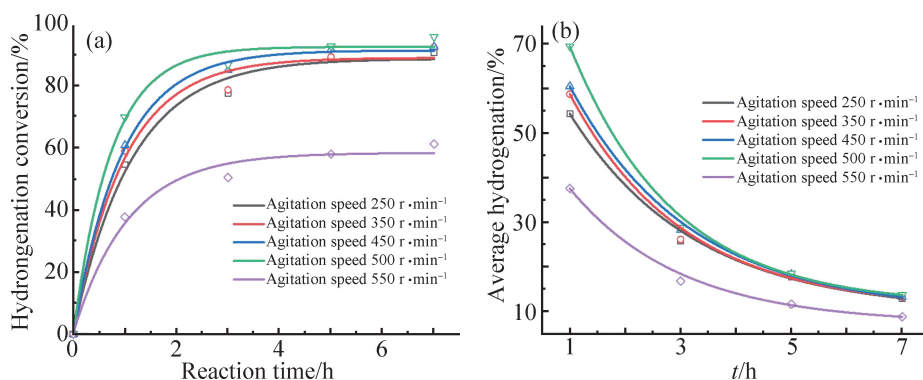


Fig. 5 (a) Effect of stirring speed on the hydrogenation reaction; (b) influence of stirring speed on the average hydrogenation rate

以上研究了不同反应条件对 XNBR 胶乳加氢反应的影响。首先是反应压力, 在 5~8 MPa 范围内, 加氢速率随压力升高而增加, 但达到 9 MPa 后提升幅度明显减小。而催化剂用量的增加显著提升了加氢反应速率, 催化剂质量分数为 0.01% 时, 反应 7 h 仅能实现加氢度 88.31%, 当催化剂质量分数增至 0.015% 时, 反应 5 h 即能实现加氢度 96.15%。另外,

胶乳固含量和搅拌速率也会对加氢反应产生影响。随着 XNBR 胶乳固含量的增加, 氢化转化率逐渐降低, 当固含量大于 10% 时, 反应 7 h 后加氢度不能实现目标加氢度  $96.5\% \pm 1\%$  (商品胶 HXNBR)。在 250~500 r/min 范围内, 反应速率虽然随着转速的增加而增加, 但上升缓慢, 并且当转速达到 500 r/min 时会出现破乳现象。由此可见, 在本文研究体系中,

催化剂用量对加氢反应起到了决定性作用。

## 2.6 光谱分析

Fig.6(a)为在反应压力 8 MPa, 催化剂质量分数 0.013%, 搅拌浆转速 450 r/min, 胶乳固含量 5% 的条件下, XNBR 和加氢度为 96.23% 的 HXNBR (加氢时间 5 h) 的 FT-IR 谱图。从图中可以看出, 加氢前的 XNBR 和加氢后的 HXNBR 在  $2236\text{ cm}^{-1}$  处的腈基特征峰基本没有变化, 这说明该钌系催化剂可以在不破坏腈基的前提下完成加氢反应; 而在  $970\text{ cm}^{-1}$

处的 1,4-反式结构和  $917\text{ cm}^{-1}$  处的 1,2-乙烯基特征峰在加氢后峰强减弱;  $723\text{ cm}^{-1}$  处的亚甲基峰逐渐增强。因此, 此加氢过程在保留了 XNBR 原有的腈基的基础上, 成功地实现了 XNBR 分子链上  $\text{C}=\text{C}$  的选择性加氢。Fig.6 (b) 是加氢度为 96.23% 的 HXNBR 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图。从图中可以看出,  $\delta 2.5$  处的腈基质子吸收峰基本没有变化,  $\delta 5.5$  处对应的烯烃基团质子的吸收峰峰强明显降低, 这进一步证明了加氢反应的成功。

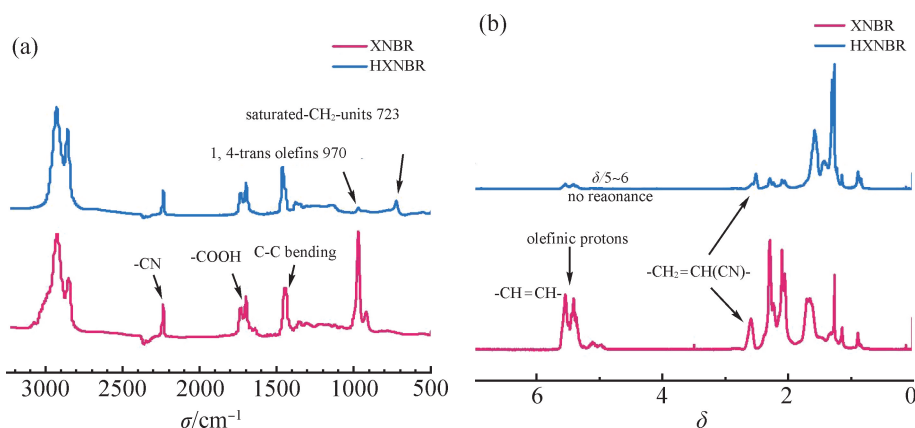


Fig. 6 (a) Fourier spectra before and after hydrogenation; (b) nuclear magnetic resonance hydrogen spectra before and after hydrogenation

## 2.7 微观结构分析

HXNBR (ZZ) 和竞品胶 HXNBR 的丙烯腈含量、羧基含量、相对分子质量等微观结构表征如 Tab.1 所示。XNBR 加氢前后丙烯腈含量、羧基含量、相对分子质量及分子量分布基本没有变化。HXNBR 中的丙烯腈含量对橡胶的耐化学性、耐热性、耐油性和力学性能方面有着重要的影响。使用元素分析仪对丙烯腈含量进行测定, HXNBR (ZZ) 与竞品 HXNBR 的丙烯腈含量相近; HXNBR (ZZ) 的羧基含量比竞品

胶稍高一些, 在加工时与填料的相容性要稍好一些, 耐油性和耐化学性可能会更优越。HXNBR 的相对分子质量直接影响加工性能, 与 HXNBR (ZZ) 相比, 竞品胶 HXNBR 的相对分子质量高, 加工时的流动性相对于 HXNBR (ZZ) 较差, 加工难度较高。橡胶的分子量分布是影响其加工性能的重要因素之一, Tab.1 显示, 2 种橡胶的分子量分布相似, 说明其分子链长度接近, 加工性能相似。

Tab. 1 Micro-performance test of HXNBR and HXNBR (ZZ)

| Sample product                  | XNBR  | HXNBR | HXNBR (ZZ) |
|---------------------------------|-------|-------|------------|
| Acrylonitrile content/%         | 30.18 | 32.50 | 31.94      |
| Carboxyl content/%              | 5.518 | 4.113 | 5.738      |
| $\overline{M}_w \times 10^{-4}$ | 34.9  | 37.8  | 35.0       |
| PDI                             | 3.67  | 3.48  | 3.25       |

## 2.8 硫化特性

HXNBR(ZZ)和竞品胶 HXNBR 的硫化特性曲线如 Fig.7 所示。2 种样品的硫化曲线比较接近。由 Tab.2 可知, HXNBR(ZZ)和竞品胶 HXNBR 的  $t_{10}$  接近, 说明 2 种胶的焦烧时间接近, 具有类似的加工安全性; 二者的  $t_{90}$  也相近, 说明二者的硫化速度相差不大。转矩差 ( $M_H - M_L$ ) 是评估硫化胶性能的一个重要指标, 差值越大, 说明在硫化过程中形成的交联网状结构越密集, 性能越好。相对而言, HXNBR(ZZ) 的交联程度高于竞品胶 HXNBR。总体来说, 2 种胶的硫化特征基本类似, 在硫化过程中形成的交联网状结构基本一致。

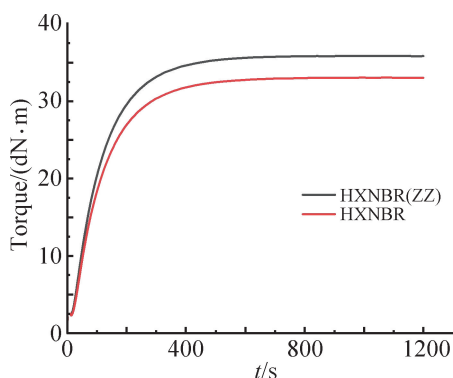


Fig. 7 Vulcanisation characteristic curves of HXNBR and HXNBR (ZZ)

Tab. 2 Vulcanisation properties of HXNBR and HXNBR (ZZ)

| Sample product                             | HXNBR | HXNBR (ZZ) |
|--|-------|------------|
| $t_{10}/\text{min}$                        | 0.55  | 0.53       |
| $t_{90}/\text{min}$                        | 4.74  | 4.58       |
| $M_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$         | 2.27  | 2.48       |
| $M_H / (\text{dN} \cdot \text{m})$         | 33.05 | 35.86      |
| $(M_H - M_L) / (\text{dN} \cdot \text{m})$ | 30.78 | 33.38      |

## 2.9 物理力学性能、老化性能及耐油性能分析

Tab.3 为采用钨系催化剂制备的 HXNBR(ZZ) 与竞品胶 HXNBR 的物理力学性能对比。如 Tab.3 所示, HXNBR(ZZ) 的邵氏硬度为 83.4, 拉伸强度为 31.7 MPa, 100% 定伸应力为 21.3 MPa, 均优于竞品胶 HXNBR, 断裂伸长率为 196.8%, 略低于竞品胶 (202.1%), 但二者相差不大。

Tab. 3 Physical and mechanical properties

| Sample product                 | HXNBR | HXNBR (ZZ) |
|--------------------------------|-------|------------|
| Shore A hardness               | 82.3  | 83.4       |
| Tensile strength/MPa           | 31.3  | 31.7       |
| Modulus at 100% elongation/MPa | 20.7  | 21.3       |
| Elongation at break/%          | 202.1 | 196.8      |

采用钨系催化剂制备的 HXNBR(ZZ) 与竞品胶 HXNBR 的热空气老化性能和老化后的力学性能变化率如 Tab.4 所示。由于热老化会使橡胶交联结构密度增加, 而交联密度的增加会影响橡胶的延展性和弯曲性, 导致橡胶变硬。因此, 在 150 °C 的环境中放置 3 d 后, HXNBR(ZZ) 与竞品胶 HXNBR 的硬度均增加, 且 HXNBR(ZZ) 的硬度变化稍低于竞品胶 HXNBR, 说明其稳定性优于竞品胶。同时, 老化后 HXNBR(ZZ) 与竞品胶 HXNBR 的拉伸强度均变大, 这是由于在老化过程中橡胶的网络结构被破坏, 双键消失, 分子间键的数量增多, 使得橡胶材料的聚合性和交联性增强。Tab.3 数据显示, 2 种橡胶拉伸强度变化率相似, 说明二者老化后能够承受的最大应力基本相同。竞品胶 HXNBR 老化后的 100% 定伸应力变化率为 68.12%, 略优于 HXNBR(ZZ) 的 71.36%。竞品胶 HXNBR 与 HXNBR(ZZ) 老化后的断裂伸长率变化率相差不大, 说明二者的交联程度变化和分子链断裂程度相似, 性能衰退机制基本相同。HXNBR(ZZ) 的压变为 27.6%, 与竞品胶 HXNBR(28%) 相当。老化系数是反应橡胶老化性能的一个重要指标。HXNBR(ZZ) 的老化系数为 63.36%, 稍优于竞品胶 HXNBR(62.98%), 说明其老化后具有更稳定的性能。

分别在 1# 标准油和 3# 标准油中对 HXNBR(ZZ) 与竞品胶 HXNBR 进行耐油性能测试, 样品的耐 1# 标准油性能及性能变化率如 Tab.5 所示。从 Tab.5 可以看出, 在 150 °C 的条件下, 在 1# 标准油中浸泡 3 d 后, 竞品胶 HXNBR 和 HXNBR(ZZ) 的各项性能指标的变化趋势一致。其中, 2 种橡胶的硬度变化基本一致; HXNBR(ZZ) 的拉伸强度变化率为 9.78%, 优于竞品胶 HXNBR 的 17.57%, 说明

HXNBR(ZZ)的分子结构更稳定;HXNBR(ZZ)的断裂伸长率变化率为-14.74%,优于竞品胶 HXNBR 的断裂伸长率变化率-21.18%,表明 HXNBR(ZZ)在1#标准油环境中能保持较好的弹性与形变能力,稳定性更好;HXNBR(ZZ)的质量变化率和体积变化率略优于竞品胶 HXNBR,说明其耐1#标准油性能更优异。综上,与竞品胶 HXNBR 相比,HXNBR(ZZ)在1#标准油环境中具有更好的耐油性能,这种差异

可能源于2种材料分子结构和交联密度的不同,HXNBR(ZZ)的分子结构可能使其在油环境中更稳定,交联密度更高,从而表现出更好的耐油性能。如Tab.6所示,在耐3#标准油测试中,HXNBR(ZZ)和竞品胶 HXNBR 的硬度变化基本一致;两者的拉伸强度变化率和100%定伸应力变化率均有相似幅度的升高;HXNBR(ZZ)与竞品胶 HXNBR 的断裂伸长率的减小幅度基本相当。橡胶的质量变化率和体积

**Tab. 4 Ageing performance of hot air and change rate of performance after ageing**

| Sample product                              | HXNBR  | HXNBR (ZZ) |
|---|--------|------------|
| Shore A hardness                            | 88.6   | 89.1       |
| Tensile strength/MPa                        | 37.8   | 38.3       |
| Modulus at 100% elongation/MPa              | 34.8   | 36.5       |
| Elongation at break/%                       | 105.4  | 103.2      |
| Performance change rate                     |        |            |
| Change of hardness/Shore A                  | 6.3    | 5.7        |
| Change rate of tensile strength/%           | 20.77  | 20.82      |
| Change rate of modulus at 100% elongation/% | 68.12  | 71.36      |
| Change rate of tensile elongation rate/%    | -47.85 | -47.56     |
| Ageing coefficient/%                        | 62.98  | 63.36      |
| Compression set/%                           | 28     | 27.6       |

**Tab. 5 1# Oil resistance and change rate of post-oil resistance performance**

| Sample product                              | HXNBR  | HXNBR (ZZ) |
|---|--------|------------|
| Shore A hardness                            | 87.9   | 89.3       |
| Tensile strength/MPa                        | 36.8   | 34.8       |
| Modulus at 100% elongation/MPa              | 31.4   | 30.8       |
| Elongation at break/%                       | 159.3  | 167.8      |
| Performance change rate                     |        |            |
| Change of hardness/Shore A                  | 5.6    | 5.9        |
| Change rate of tensile strength/%           | 17.57  | 9.78       |
| Change rate of modulus at 100% elongation/% | 51.69  | 44.60      |
| Change rate of tensile elongation rate/%    | -21.18 | -14.74     |
| Change rate of mass/%                       | -2.2   | -1.7       |
| Change rate of volume/%                     | -2.5   | -2.3       |

Tab. 6 3# Oil resistance and change rate of post-oil resistance performance

| Sample product                              | HXNBR  | HXNBR (ZZ) |
|---|--------|------------|
| Shore A hardness                            | 75.8   | 77.2       |
| Tensile strength/MPa                        | 33.6   | 35.7       |
| Modulus at 100% elongation/MPa              | 25.4   | 26.3       |
| Elongation at break/%                       | 166.4  | 155.2      |
| Performance change rate                     |        |            |
| Change of hardness/Shore A                  | -6.5   | -6.2       |
| Change rate of tensile strength/%           | 7.35   | 12.62      |
| Change rate of modulus at 100% elongation/% | 22.71  | 23.47      |
| Change rate of tensile elongation rate/%    | -17.66 | -21.14     |
| Change rate of mass/%                       | 7      | 5.9        |
| Change rate of volume/%                     | 8.8    | 7.7        |

变化率是衡量其在油类介质中耐溶胀能力的重要指标, HXNBR(ZZ)的质量变化率为 5.9%, 体积变化率为 7.7%, 略优于 HXNBR 的质量变化率(7%)和体积变化率(8.8%), 说明 HXNBR(ZZ)在 3#标准油中的耐油性能优于竞品胶。总体来说, 自制 HXNBR(ZZ)的物理力学性能、耐热空气老化性能和耐油性能与竞品胶 HXNBR 相当, 且二者在 1#标准油中的耐油性整体优于在 3#标准油中的耐油性。

### 3 结论

本文采用新型钨系催化剂, 通过乳液加氢法对 XNBR 胶乳直接进行催化加氢, 成功实现了 HXNBR 的绿色制备。通过傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱等表征, 确认了 HXNBR 的基本结构。通过研究氢气压力、催化剂用量等加氢条件对 XNBR 乳液加氢反应的影响, 优化了加氢工艺, 在氢气压力为 8 MPa, 胶乳固含量为 10%, 搅拌桨转速为 450 r/min, 催化剂质量分数为 0.013% 时, 反应 7 h 后加氢度达到 95.42%。加氢反应过程中, 催化剂用量对加氢反应速率起到了决定性作用。此外, 性能评价结果表明, 自制 HXNBR(ZZ)的物理力学性能、耐热空气老化性能和耐油性能等与国外同牌号竞品 Therban®XT VP KA 8889 相当, 进一步工业化验证后, 有望实现氢化羧基丁腈橡胶的国产化替代。

### 参考文献:

- [1] 薛晓东, 张旭敏, 陈杰, 等. 氢化丁腈橡胶/氢化羧基丁腈橡胶/多壁碳纳米管共混胶的硫化特性及动力学[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(6): 425-430.  
Xue X D, Zhang X M, Chen J, *et al.* Vulcanization characteristics and kinetics of hydrogenated nitrile rubber/hydrogenated carboxyl nitrile rubber/multi-walled carbon nanotubes blend rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2017, 40(6): 425-430.
- [2] 胡海华, 李锦山, 朱景芬. 羧基丁腈橡胶的硫化性能[J]. 合成橡胶工业, 2005(5): 336-339.  
Hu H H, Li J S, Zhu J F. Vulcanization properties of carboxyl nitrile rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2005(5): 336-339.
- [3] 刘青, 任文坛, 张勇. 氢化羧基丁腈橡胶/环氧化 POSS 复合材料的硫化反应和性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(1): 6-10.  
Liu Q, Ren W T, Zhang Y. Study on vulcanization reaction and properties of hydrogenated carboxyl nitrile rubber/epoxidized POSS composites[J]. Special Purpose Rubber Products, 2010, 31(1): 6-10.
- [4] Paran S M R, Naderi G, Mosallanezhad H, *et al.* Microstructure and mechanical properties of carboxylated nitrile butadiene rubber/epoxy/XNBR-grafted halloysite nanotubes nanocomposites[J]. Polymers, 2020, 12: 1192.
- [5] 陈彩云, 杨西萍. 饱和丁腈橡胶的制备[J]. 合成橡胶工业, 1999(2): 56-62.  
Chen C Y, Yang X P. Preparation of saturated nitrile rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 1999(2): 56-62.

- [6] Misman M A, Azura A R, Hamid Z A A. The physical and degradation properties of starch graft-acrylonitrile/carboxylated nitrile butadiene rubber latex films[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 128: 1-10.
- [7] 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: 239-285.
- [8] Bhattacharjee S, Bhowmick A K, Avasthi B N. Hydrogenation of epoxidized natural rubber in the presence of palladium acetate catalyst[J]. Polymer, 1993, 34: 5168-5173.
- [9] Osborn J A, Jardine F H, Young J F, *et al.* The preparation and properties of tris (triphenylphosphine) halogenorhodium (I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives[J]. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1966: 1711-1732.
- [10] Papadogianakis G, Sheldon R A. Catalytic conversions in water. an environmentally benign concept for heterogenization of homogeneous catalysis[J]. Catalysis, Specialist Periodical Reports, 1997, 13: 114-193.
- [11] 王小蕾, 吴剑铭, 宗成中, 等. 丁腈胶乳原位加氢制备氢化丁腈橡胶的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35 (8): 185-190.
- Wang X L, Wu J M, Zong C Z, *et al.* Research progress on preparation of hydrogenated nitrile rubber by in-situ hydrogenation of nitrile latex[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(8): 185-190.
- [12] 王传齐, 薛浩, 刘振学, 等. 用钌系催化剂可控乳液加氢法制备高性能氢化丁腈橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2021, 44(5): 347-351.
- Wang C Q, Xue H, Liu Z X, *et al.* Preparation of high-performance hydrogenated nitrile rubber by controlled emulsion hydrogenation method with ruthenium-based catalyst[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2021, 44(5): 347-351.
- [13] 佟伟超. 可控乳液加氢法制备高性能氢化丁腈橡胶及反应动力学的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2023.
- Tong W C. Preparation of high-performance hydrogenated nitrile rubber by controlled emulsion hydrogenation method and reaction kinetics[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2023.
- [14] Schulz G A S, Comin E, Souza R F. Hydrogenation of NBR latex by diimide reduction using selenium catalysts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115: 1390-1394.
- [15] Liu X, Fu Y, Zhou D, *et al.* Hydrogenation of carboxyl nitrile butadiene rubber latex using a ruthenium-based catalyst[J]. Catalysts, 2022, 12: 97.
- [16] Gilbert R G. Emulsion polymerization: a mechanistic approach[M]. London: Academic Press, 1995.

## Preparation of Hydrogenated Carboxy Nitrile Rubber by Emulsion Hydrogenation and Its Application Properties

Lei Wang<sup>1</sup>, Jinsheng Lin<sup>3</sup>, Tiezhu Li<sup>4</sup>, Shanfu Wang<sup>4</sup>, Lingling Chu<sup>5</sup>, Jingjie Han<sup>1</sup>, Hui Wang<sup>2</sup>

1. School of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;
2. College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;
3. Qingdao Haona Chemical Technology Co., Ltd., Qingdao 266042, China;
4. Science and Technology Innovation Center of Lanzhou Petrochemical Branch of PetroChina, Lanzhou 730060, China;
5. Qingdao Black Cat New Materials Research Institute Co., Ltd., Qingdao 266400, China)

**ABSTRACT:** Hydrogenated carboxyl nitrile rubber (HXNBR) is a special synthetic rubber. Compared with hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR), the introduction of carboxyl groups gives HXNBR more advantages in terms of physical and mechanical strength, and it can meet the high-performance requirements of new-generation rubber products in aerospace, oil drilling and other fields. However, the traditional catalytic hydrogenation technology of organic solutions has problems such as environmental unfriendliness and complex processes, and there is an urgent need to develop more efficient and environmentally friendly hydrogenation processes. Based on a new ruthenium-based catalyst, this study adopted direct catalytic hydrogenation of XNBR latex and successfully achieved the green preparation of HXNBR. The structure of HXNBR was confirmed through characterizations such as Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H-NMR). At the same time, the effects of different hydrogenation conditions, such as hydrogen pressure and catalyst dosage, on the hydrogenation reaction of XNBR emulsion were studied; based on this, the emulsion catalytic hydrogenation process was optimized. Under the conditions of hydrogen pressure of 8 MPa, solid content of latex of 10%, and rotational speed of the stirring paddle of 450 r/min, when the catalyst dosage is only 0.013% (mass fraction), the hydrogenation degree of reaction could reach 95.42% after 7 h. The performance of the self-made HXNBR(ZZ) and the imported product of the same series, Therban®XT VP KA 8889 (commercial rubber HXNBR), was compared and evaluated after mixing and vulcanization processing. The results show that the physical and mechanical properties, heat resistance to air aging and oil resistance of the self-made HXNBR(ZZ) are comparable to those of the commercial rubber HXNBR, and it can achieve the domestic substitution of hydrogenated carboxylated nitrile butadiene rubber.

**Keywords:** ruthenium catalyst; hydrogenated carboxylated nitrile rubber; emulsion hydrogenation; application performance