

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 45/00 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410093146.1

[43] 公开日 2006年6月21日

[11] 公开号 CN 1789326A

[22] 申请日 2004.12.17

[21] 申请号 200410093146.1

[71] 申请人 上海华向橡胶制品有限公司

地址 200331 上海市真南路 1550 号

[72] 发明人 张 丰

[74] 专利代理机构 上海华工专利事务所

代理人 应云平 谢世杰

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

高阻尼耐油性橡胶组合物

[57] 摘要

一种以聚降冰片烯橡胶为主体的高阻尼耐油性橡胶组合物，其特征是，该组合物以聚降冰片烯橡胶与丁腈橡胶的掺合共混为基础，以过氧化二异丙苯为共交联剂，以三烯丙基异氰尿酸酯为助交联剂。所述的丁腈橡胶的丙烯腈含量为 23 ~ 30%。聚降冰片烯橡胶与丁腈橡胶的掺合共混比，以重量计为：85 ~ 75/15 ~ 25，优选 80/20。

- 1、一种以聚降冰片烯橡胶为主体的高阻尼耐油性橡胶组合物，其特征是，该组合物以聚降冰片烯橡胶与丁腈橡胶的掺合共混为基础，以过氧化二异丙苯为共交联剂，以三烯丙基异氰尿酸酯为助交联剂。
- 2、根据权利要求1所述的高阻尼耐油性橡胶组合物，其特征是，所述的丁腈橡胶的丙烯腈含量为23~30%。
- 3、根据权利要求1所述的高阻尼耐油性橡胶组合物，其特征是，聚降冰片烯橡胶与丁腈橡胶的掺合共混比，以重量计为：85~75/15~25。
- 4、根据权利要求1所述的高阻尼耐油性橡胶组合物，其特征是，聚降冰片烯橡胶与丁腈橡胶的掺合共混比，以重量计优选80/20。
- 5、根据权利要求1所述的高阻尼耐油性橡胶组合物，其特征是，所述共交联剂过氧化二异丙苯的用量，以聚降冰片烯橡胶和丁腈橡胶加和在一起为100重量份计，为2~3重量份。
- 6、根据权利要求1所述的高阻尼耐油性橡胶组合物，其特征是，所述的交联助剂三烯丙基异氰尿酸酯的用量，以聚降冰片烯橡胶和丁腈橡胶加和在一起为100重量份计，为1~2重量份。

高阻尼耐油性橡胶组合物

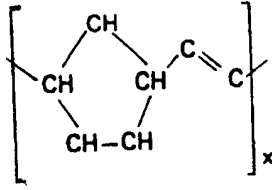
技术领域

本发明涉及一种用于制造减震阻尼橡胶制品的橡胶组合物，具体地说，涉及一种以本身具有高阻尼性能为特征的聚降冰片烯橡胶为主体的高阻尼耐油性橡胶组合物。

背景技术

随着人类生活水平的不断提高，人们对所处环境的要求也越来越高，而科学技术的发展促使机器设备的功率增大，转速加快，由此而造成的振动和噪声危害愈来愈突出，即除了会影响机器设备的使用寿命，造成设备早期损坏外，还会对人们的工作效率，身心健康产生有害影响，对付这类振动和噪声有效手段是运用高效的阻尼材料来吸收、阻隔、屏蔽震动或噪声的转播。橡胶是一种具有高内摩擦性能的材料，能够有效地把震动和噪声的机械能转化为热能，而且橡胶材料加工方便，可以通过挤出、模压、注射等各种加工方法，制成各种形状，满足不同的使用条件。因此，橡胶是工程中使用最广泛的阻尼材料之一。

聚降冰片烯橡胶最初是由法国 CDF Chimie 公司开发成功的，它是通过 Diels-Alder 催化剂由乙烯与环戊二烯开环共聚合得到。具有如下的分子结构，ASTM 命名代号为 PNR。



这种橡胶的最大特征是十分柔软，可以制得硬度范围包含海绵橡胶和各种固体橡胶的弹性体材料，鉴于它的高减震阻尼性，可以在汽车、铁路、航海、建筑、体育用品等方面制作防震、减轻噪音的元部件，可望开发适应全频谱的隔震材料（参见于清溪主编《橡胶原材料手册》，化学工业出版社，1996年，P308-310）。但是，聚降冰片烯橡胶的最大缺点是，它像天然橡胶一样，不具备足够的耐油性（参见

Dr.-Ing. W. Goht, 《Elastomere Dicht- und Konstruktionswerkstoffe》，P38），当它供减震阻尼应用时，特别是用于一些机械设备时，往往要求它能具有一定的耐油性，因此，提高聚降冰片烯橡胶的耐油类介质性能具有相当的现实意义。

发明内容

本发明的目的是提供一种在一般橡胶加工厂都能方便地制备的耐油类介质性能获得明显改善的以聚降冰片烯橡胶为主体的高阻尼耐油性橡胶组合物，由此可使聚降冰片烯橡胶的应用范围得以进一步拓宽。

本发明是这样实现的，它是一种以聚降冰片烯橡胶为主体的高阻尼耐油性橡胶组合物，其特征是，该组合物以聚降冰片烯橡胶与丁腈橡胶的掺合共混为基础，以过氧化二异丙苯为共交联剂，以三烯丙基

异氰尿酸酯为交联剂。聚合物共混技术是目前常用于橡胶材料改性的技术，可以实现两种或多种材料的取长补短，丁腈橡胶是人们熟知通用型耐油橡胶，所以本发明就着眼于以丁腈橡胶来改善聚降冰片烯橡胶的耐油性能，鉴于聚降冰片烯橡胶的化学结构、溶解参数、共硫化性等方面与丁腈橡胶存在一定的差异，因此为了实现两者的有效共混，本发明者对丁腈橡胶的丙烯腈含量，丁腈橡胶的掺用量和硫化体系作了精心筛选。

众所周知，丁腈橡胶的耐油性能是随着丙烯腈含量的增加而提高的，所以增大丙烯腈含量，有利于提高耐油性能；但是随着丙烯腈含量的增加，丁腈橡胶的极性也会增大，于是其与非极性的聚降冰片烯橡胶的相容性变差，不利于实现两者的有效共混，导致物理机械性能下降。大量试验证明，为了实现聚降冰片烯橡胶与丁腈橡胶的有效共混，改善聚降冰片烯橡胶的耐油性能，丁腈橡胶的丙烯腈含量宜为23~30%。丙烯腈含量过低，在改善耐油性能方面效果不明显。这时，聚降冰片烯橡胶与丁腈橡胶的掺合共混比，以重量计宜为：85~75/15~25，优选80/20。丁腈橡胶的掺混比例过大，会损及聚降冰片烯橡胶固有的减震阻尼性能，反之，丁腈橡胶的掺混比例不足，会导致耐油性能降低。

两种或多种橡胶共混时，最终产物的性能在很大程度上取决于它们能否实现共硫化，而共硫化的实现，又与选用的硫化系统有着极大的关系。按照本发明，采用过氧化二异丙苯（DCP）作为这两种橡胶的共硫化剂，这首先是因为以过氧化二异丙苯作为交联剂时，两种橡

胶的交联速率相近,有利于实现共硫化,加之这种有机过氧化物通用易得,便于推广应用。制得材料耐老化、压缩永久变形等性能优良。如果使用橡胶行业通用的硫黄-促进剂硫化系统,由于这类硫化系统在聚降冰片烯橡胶和丁腈橡胶中的溶解度又很大差异,难以实现两种橡胶共混后的硫化同步,以致最终产物的物理机械性能不理想。

试验表明,作为共硫化剂的过氧化二异丙苯的适宜用量为:以聚降冰片烯橡胶和丁腈橡胶加和在一起为100重量份计,为2~3重量份。为了进一步提高交联效率,改善所得产物的物理机械性能,本发明选用三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)作为共交联助剂。其适宜用量为:聚降冰片烯橡胶和丁腈橡胶加和在一起为100重量份计,为1~2重量份。

本发明所述的以聚降冰片烯橡胶为主体的高阻尼耐油性橡胶组合物与现有技术相比,具有明显的进步,首先,它改变了聚降冰片烯橡胶耐油性不足的缺点,使之可以应用于与矿物油类相接触的场所,从而拓宽了聚降冰片烯橡胶的应用领域;其次,本发明选用过氧化二异丙苯作为共混橡胶的共硫化剂、选用三烯丙基异氰尿酸酯作为共交联助剂,这两种材料都是一般橡胶厂中常用的通用助剂,因而来源易得,便于推广应用。曾用本发明组合物制造某中外合作工程中用的减震阻尼橡胶件,经外方测试性能全面符合要求,获得认证通过。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步说明,但本发明绝不局限于这些实施例。实施例中所述的性能测试结果,均指采用相应的国家标准

规定的方法测得的数值。

掺合共混用母胶的制备

为便于显示本发明的效果,首先按表 1 所示配方分别制备聚降冰片烯橡胶和丁腈橡胶母胶,所用的聚降冰片烯橡胶为日本瑞翁公司出品的 NS×15AB,并把该母胶称为母胶 A,所用丁腈橡胶分别为丁腈-18、丁腈-26 和丁腈-40,并依次定名为:母胶 B、母胶 C 和母胶 D。

表 1

| 组分名称 | 用量(重量份) |
|------------------|---------|
| 橡胶(聚降冰片烯橡胶或丁腈橡胶) | 100 |
| 高耐磨炭黑 N330 | 50 |
| 分散剂 | 1.5 |
| 微晶石蜡 | 2 |
| 防老剂 4020 | 2 |
| 偶联剂 | 1.7 |
| 共交联助剂 TAIC | 1.5 |

表 1 各组分在密炼机中混合,排胶温度控制为 120~130℃。

实施例 1~3 和比较例 1~9

按表 1 所列组分制备的母胶 A、B、C、D 母胶,按照表 2 和表 3 所示以不同方式掺合共混后,混入不同的硫化体系和用量,以 160℃×8min 硫化制成测试用标准试片,得到的测试结果归纳如表 2 和表 3。

表 2

| | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 比较例 1 | 比较例 2 | 比较例 3 | 比较例 4 |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 掺合共混比 (重量/重量) | 母胶 A/ 母胶 C =80/20 | 母胶 A/ 母胶 C =85/15 | 母胶 A/ 母胶 C =75/25 | 母胶 A/母 胶 C = 80/20[注 1] | 母胶 A/ 母胶 C =70/30 | 母胶 A/ 母胶 C =90/10 | 母胶 A/ 母胶 C =100/0 |
| 硫化系统 | DCP 2.7 重量份 | DCP 2.5 重量份 | DCP 3.0 重量份 | DCP 2.7 重量份 | DCP 2.7 重量份 | DCP 2.7 重量份 | DCP 2.7 重量份 |
| 拉伸强度, MPa | 16.77 | 16.2 | 16.9 | 14 | 13.8 | 16.3 | 17.92 |
| 扯断伸长 率, % | 523 | 527 | 520 | 500 | 400 | 511 | 565 |
| 硬度(邵尔 A) | 71 | 69 | 72 | 63 | 69 | 73 | 75 |
| ASTM No.1 油(100℃× 70h), Δ % | +13.5 | +13.7 | +12 | +20 | +8 | +26.5 | +119 |
| ASTM No.1 油(100℃× 70h), Δ % | +46 | +45 | +43 | +60 | +38 | +67 | +128.5 |
| 燃料油(室 温×168h), Δ % | +55 | +53 | +56 | +90 | +40 | +78 | +103 |

注 1: 在该例中, 母胶 A 和母胶 C 内均未加用共交联助剂 TAIC。

比较例 5 是将实施例 1 中的 DCP 硫化系统改为硫黄硫化系统,

即: 掺入 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 1.5 重量份、二硫化四

甲基秋兰姆 0.7 重量份、氧化锌 5 重量份、硫黄 1.5 重量份、二苯胍

表 3

| | 实施例 1 | 比较例 5 | 比较例 6 | 比较例 7 | 比较例 8 | 比较例 9 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 拉伸强度, MPa | 16.77 | 7.96 | 15.33 | 13.47 | 17.01 | 12.89 |
| 扯断伸长率, % | 523 | 387 | 720 | 303 | 530 | 391 |
| 硬度(邵尔 A) | 71 | 73 | 65 | 75 | 70 | 73 |
| 100℃×70h 老化后 | | | | | | |
| 拉伸强度变 化率, % | +22 | +41 | | | | |
| 扯断伸长变 化率, % | -7.5 | -13 | | | | |
| 硬度变化, 度 | +5 | +8 | | | | |
| 压缩永久变 形, (100℃× 70h×25%), % | 26 | 47 | | | | |
| ASTM No.1 油 (100℃× 70h), Δ % | +13.5 | | | | +23.4 | +19.1 |
| ASTM No.1 油 (100℃× 70h), Δ % | +46 | | | | +65 | +29 |
| 燃料油 (室温 ×168h), Δ % | +55 | | | | +73 | +31 |

0.7 重量份。比较例 6 和 7 是把实施例 1 中的 DCP 用量分别改为 1.5

和 3.5 重量份。比较例 8 和 9 分别为将实施例 1 中的母胶 A/母胶 C=80/20 改为母胶 A/母胶 B=80/20 和母胶 A/母胶 D=80/20，其余都与实施例 1 相同，试验结果与实施例 1 的比较如表 3 所示。可见，采用本发明可以在耐各种矿物油介质和物理机械性能等方面取得最佳的综合平衡。