

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 11 月 14 日 (14.11.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/230271 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 23/26 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08L 61/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2024/078251
- (22) 国际申请日: 2024 年 2 月 23 日 (23.02.2024)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310528702.6 2023年5月11日 (11.05.2023) CN
- (71) 申请人: 常州浩达科技股份有限公司
(**CHANGZHOU HAODA TECHNOLOGY CO., LTD.**)
[CN/CN]; 中国江苏省常州市新北区罗溪空港
工业园旺田路15号, Jiangsu 213133 (CN)。江苏大
学(**JIANGSU UNIVERSITY**) [CN/CN]; 中国江苏省
镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。
- (72) 发明人: 袁新华(**YUAN, Xinhua**); 中国江苏省镇江
市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。陈泽宇
(**CHEN, Zeyu**); 中国江苏省常州市新北区罗溪空
港工业园旺田路15号, Jiangsu 213133 (CN)。胡振

国(**HU, Zhenguo**); 中国江苏省镇江市学府路301号,
Jiangsu 212013 (CN)。贾宇菲(**JIA, Yufei**); 中国江
苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。
杨华(**YANG, Hua**); 中国江苏省常州市新北区罗溪
空港工业园旺田路15号, Jiangsu 213133 (CN)。倪
侃(**NI, Kan**); 中国江苏省常州市新北区罗溪空港
工业园旺田路15号, Jiangsu 213133 (CN)。费宏伟
(**FEI, Hongwei**); 中国江苏省常州市新北区罗溪空
港工业园旺田路15号, Jiangsu 213133 (CN)。

(74) 代理人: 北京方圆嘉禾知识产权代理有限公司
(**BEIJING FINELAND IP FIRM**); 中国北京市海淀区
彩和坊路8号11层1104-2, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) **Title:** DIBENZYLIDENEACETONE MODIFIED HYDROPHOBIC BUTYL RUBBER DAMPING COMPOSITE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种二苄叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料及其制备方法

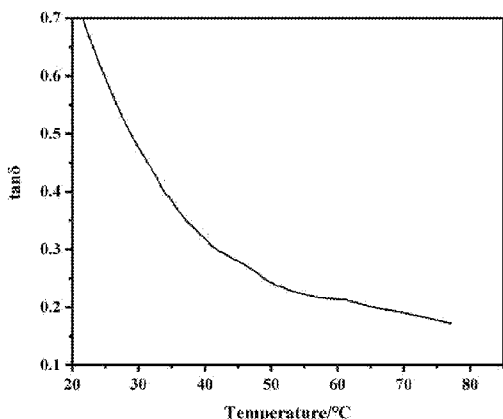


图 1

(57) **Abstract:** The present invention belongs to the field of polymer-based damping materials. Disclosed are a dibenzylideneacetone modified hydrophobic butyl rubber damping composite material and a preparation method therefor. The preparation method comprises: reacting butyl rubber, sodium hydride and dibenzylideneacetone in a torque rheometer for a period of time, then mixing the rubber material using a double-roll mixing mill, sequentially adding stearic acid, zinc oxide, tetramethylthiuram disulfide, dibenzothiazyl disulfide, sulfur, a lignin modified phenolic resin and a montmorillonite filler thereto until mill banding occurs and the materials are uniformly mixed, taking out the resulting mixture, and putting the mixture aside for 24-36 hours to remove bubbles, so as to prepare raw rubber; and vulcanizing the raw rubber on a plate vulcanizing machine, so as to obtain a hydrophobic butyl rubber damping composite material. In the present application, the lignin modified phenolic resin is added and combined with the solvent-free modified butyl rubber, so the present application is green and environmentally friendly, and the operation is simple; and a benzene ring rigid group is introduced, such that the damping temperature range of the butyl rubber is widened, the damping factor is increased, the damping material has hydrophobic performance, and the application fields of the butyl rubber damping material are widened.



SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本申请属于高分子基阻尼材料领域, 公开了一种二苄叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合
材料及其制备方法。将丁基橡胶、氢化钠、二苄叉丙酮在转矩流变仪中反应一段时间, 然后在双辊混
炼机上混炼胶料, 按顺序加入硬脂酸、氧化锌、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化二苯并噻唑、硫磺、木
质素改性酚醛树脂、蒙脱土填料直至包辊并混炼均匀, 取出放置24 ~ 36h除去气泡制得生胶; 将所述生
胶在平板硫化机上硫化, 获得疏水型丁基橡胶阻尼复合材料。本申请加入木质素改性酚醛树脂与无溶
剂改性丁基橡胶相结合, 绿色环保, 操作简单, 引入苯环刚性基团, 拓宽了丁基橡胶阻尼温域, 提高
了阻尼因子, 并使阻尼材料具有疏水性能, 拓宽了丁基橡胶阻尼材料的应用领域。

说明书

发明名称: 一种二苄叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料及其制备方法

[0001] 本申请要求于2023年05月11日提交中国专利局、申请号为CN202310528702.6、发明名称为“一种二苄叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料及其制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

[0002] 本申请涉及一种二苄叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料及其制备方法，属于高分子基阻尼材料领域。

背景技术

[0003] 目前，已有许多新材料和新技术不断应用于阻尼减震，其中高分子材料，尤其是橡胶阻尼减震材料以其优异的性能越来越引起人们的重视。采用橡胶阻尼材料，可以最大限度降低机械噪声和减轻机械震动，提高工作效率，提高产品质量。一些常用的车用沥青基阻尼垫在使用时会散发出萘、蒽、菲等致癌物质，而且阻尼效果比较差，达不到我们所需的舒适、健康、安静的出行体验要求。高分子基阻尼材料极大地减少了车内有毒物质排放，在常温及以上阻尼效果好，同时还可使用可再生原材料，具有可持续发展、安全、健康、环保等优点。

[0004] 水存在于大自然的每个角落，但在某些领域不希望有水长时间存在，这时就需要疏水材料。疏水材料的应用面相当广泛，出现在生活中的方方面面，可涵盖航天、军工、交通工具、农业、建筑、医疗、日用纺织品等各个方面，前景非常广阔。疏水材料的接触角一般在 90° 以上，其制备主要围绕两方面，一方面是在材料中加入低表面能的物质，如含有长烷基链的物质或者含氟的物质，另一方面就是制备具有微纳结构的粗糙表面；但这两种制备疏水材料的方法有利有弊，一般目前工业化生产疏水材料的主要是加入疏水母粒，即加入低表面能的物质，但该方法疏水效果一般，只可以满足一般的疏水要求；通过构建粗糙界面制备疏水材料的方法，虽然制备的疏水材料效果较好，但制备过程相对来

说比较繁琐，且粗糙界面容易被破坏，使得疏水效果大幅度下降，需要定时更换，因此成本较高；目前，一般生产疏水材料的理想制备方法为两方面结合，起到协同作用，即不仅构建粗糙的表面，还有在其表面覆盖低表面能的物质，但工艺相对来说，还未达到完全工业化，大规模生产的能力。

[0005] 对于传统的沥青基或粘弹性阻尼材料来说，由于丁基橡胶含有极性官能团，一般为亲水性材料，使用过程中常常会产生吸潮现象，加上热稳定性较差，导致传统的阻尼材料使用寿命通常较短，开发一种具有良好的抗潮性及高热稳定性能的阻尼材料势在必行。但目前针对阻尼材料进行疏水性研究的文献较少。北京化工大学的陈博(陈博.有机硅改性聚丁二烯型聚氨酯阻尼材料及性能研究[D],北京化工大学,2017)用端羟基的聚二甲基硅氧烷(HTPDMS)和端羟基聚丁二烯(HTPB)作为共混软段与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)进行嵌段共聚反应，一缩二丙二醇(DPG)和丙三醇(GLY)作为扩链剂，用预聚体法和浇注的方式来制备PU阻尼材料，材料表面疏水性增加，将七甲基三硅氧烷接枝端羟基聚丁二烯(HTMS-g-HTPB)与聚四氢呋喃醚二元醇(PTMEG2000)作为混合链段，之后再与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和扩链剂一缩二丙二醇(DPG)通过预聚体法制得聚氨酯阻尼弹性体。通过调节软段两相之间的配比，随着HMTS-g-HTPB含量的升高，材料的力学性能综合提高，表面的疏水能力增强。藏雨(藏雨，雷天阳，青木俊树，等.含氟丙烯酸酯大分子单体接枝改性聚酯的研究[J].齐齐哈尔大学学报(自然科学版)，2020,36(03):77~80)等研究甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸十三辛酯接枝含氟支链对材料亲水性的影响，发现经过接枝改性后材料的接触角增大至 128.8° ，由亲水性材料变为疏水材料。这两种方法虽可提高阻尼材料疏水性能，但阻尼材料制备过于复杂，且价格较高，工业化应用受到限制。

[0006] 发明内容

[0007] 本申请的目的是提供一种二苄叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料的制备方法，通过加入生物基酚醛树脂，用NaH活化改性丁基橡胶的同时引入刚性基团苯环，拓宽丁基橡胶的阻尼温域，提高阻尼性能，制备绿色环保疏水型阻尼复合材料，操作简单。

[0008] 本申请的技术方案是：

- [0009] 本申请提供一种二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料的制备方法，包括以下步骤：
- [0010] (1)按比例将丁基橡胶(IIR)和NaH加入到转矩流变仪中反应10~15min，再加入二苳叉丙酮继续反应10~15min，反应结束后，取出胶料；
- [0011] (2)将步骤(1)获得的胶料在双辊混炼机上进行塑化，按顺序加入硬脂酸、氧化锌、四甲基秋兰姆TMTD、二硫化四甲基秋兰姆DM、硫磺、木质素改性酚醛树脂、蒙脱土填料，共混均匀，打三角包，薄通，下片，放置去除气泡，制得生胶；
- [0012] (3)将步骤(2)获得的生胶在平板硫化机上进行硫化，获得二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料。
- [0013] 优选的，步骤(1)中，按质量份数，所述丁基橡胶为100份，二苳叉丙酮5~20份，NaH为5~20份。
- [0014] 优选的，步骤(2)中，当步骤(1)中，丁基橡胶为100份时，步骤(2)中各物质按质量份计，蒙脱土填料为20~40份，木质素改性酚醛树脂为10~20份，硬脂酸为1~3份，氧化锌3~7份，TMTD 1~4份，DM 0.5~2份，硫磺1~4份。
- [0015] 优选的，步骤(2)中，放置去除气泡的时间24~36h。
- [0016] 优选的，步骤(3)中，硫化的温度为140~160℃，硫化的压力为10~16MPa。
- [0017] 优选的，步骤(1)中，转矩流变仪替换为密炼机。
- [0018] 优选的，所述制备方法的原料中无溶剂。
- [0019] 本申请还提供了一种二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料，是通过上述技术方案所述制备方法制得的。
- [0020] 优选的，所述二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料的高温阻尼温域 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 。
- [0021] 优选的，所述二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料70℃阻尼因子为0.37或0.35。
- [0022] 优选的，所述二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料的水接触角为94.6°、97.8°、101.9°或103.1°。

- [0023] 优选的,所述二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料包括引入到大分子主链上的不饱和双键官能团和刚性基团苯环。
- [0024] 本申请的有益效果为:
- [0025] 用木质素替代部分石油原料合成生物质基酚醛树脂,既可以充分利用可再生资源,又可以减少环境污染。用木质素代替苯酚合成酚醛树脂已成为解决树脂环保和重现性问题的方向。
- [0026] 在加工的同时对橡胶进行化学改性,其最大的优点是反应能够在通用的橡胶加工设备(如转矩流变仪、密炼机等)中进行,是一种无溶剂的改性方法,制备工艺简单,实验设备要求低的特点。
- [0027] 本申请制得的丁基橡胶阻尼复合材料解决了传统的沥青基阻尼材料常温及以上阻尼效果不好的问题,拓宽了阻尼温域,提高了阻尼因子,制备了一种新型的疏水型丁基橡胶阻尼复合材料,进一步拓宽了阻尼复合材料应用领域。

附图说明

- [0028] 图1为纯丁基橡胶的 $\tan \delta \sim T$ 关系曲线;
- [0029] 图2为对比例1加入10份木质素改性酚醛树脂后丁基橡胶水接触角图;
- [0030] 图3为对比例2加入20份木质素改性酚醛树脂后丁基橡胶水接触角图;
- [0031] 图4为添加木质素改性酚醛树脂的阻尼橡胶的 $\tan \delta \sim T$ 关系曲线;1-对比例1;2-对比例2;
- [0032] 图5为实施例3加入15份二苳叉丙酮后丁基橡胶水接触角图;
- [0033] 图6为实施例1~4的阻尼橡胶的 $\tan \delta \sim T$ 关系曲线;
- [0034] 图7为不同添加剂下得到的阻尼复合材料的红外光谱图,其中1为纯丁基橡胶;2为对比例1添加填料和生物基酚醛树脂;3为实施例1加NaH和二苳叉丙酮;4为对比例4加二苳叉丙酮,未加NaH。

具体实施方式

- [0035] 本申请将丁基橡胶(100份)和NaH(5~20份)加入到转矩流变仪中反应10~15min,再加入二苳叉丙酮(5~20份)继续反应10~15min,反应结束后,取出胶料;将获得的胶料在双辊混炼机上进行塑化,按顺序加入硬脂酸(1~3份)、氧化

锌(3~7份)、四甲基秋兰姆(TMTD)(1~4份)、二硫化四甲基秋兰姆(DM)(0.5~2份)、硫磺(1~4份)、木质素改性酚醛树脂(10~20份)、蒙脱土填料(20~40份),共混均匀,打三角包,薄通,下片,放置24~36h去除气泡,制得生胶;最后将获得的生胶在平板硫化机上进行硫化,硫化温度(140~160℃),硫化压力(10~16MPa),获得宽温域疏水型丁基橡胶阻尼复合材料。

[0036] 下面结合具体实施例,对本申请作进一步的详细说明,所描述的具体实施例仅用于解释本申请,并不用于限定本申请。在整个说明书中,对“一个实施例”、“实施例”、“一个示例”或“示例”的提及意味着:结合该实施例或示例描述的特定特征、结构或特性被包含在本申请至少一个实施例中。因此,在整个说明书的各个地方出现的短语“一个实施例”、“实施例”、“一个示例”或“示例”不一定都指同一实施例或示例。

[0037] 图1为纯丁基橡胶的 $\tan \delta \sim T$ 关系曲线;从图1中可以看出,纯丁基橡胶在常温及以上的阻尼效果不佳。

[0038] 对比例1:

[0039] 取丁基橡胶100份,木质素改性酚醛树脂10份,蒙脱土填料30份,硬脂酸2份,氧化锌5份,TMTD 2份,DM 1份,硫磺2份。

[0040] 将丁基橡胶在双辊混炼机上进行塑化,按顺序加入硬脂酸、氧化锌、TMTD、DM、硫磺、木质素改性酚醛树脂、蒙脱土填料,共混均匀,打三角包,薄通,下片,放置24h去除气泡,制得生胶;最后将获得的生胶在平板硫化机上进行硫化,硫化温度160℃,硫化压力14MPa,硫化时间16min,获得宽温域丁基橡胶阻尼复合材料。

[0041] 对比例1制备出的改性丁基橡胶高温阻尼温域 $>60^{\circ}\text{C}$, 60°C 阻尼因子0.33,如图4的曲线1。水接触角为 86.9° ,并没有表现出疏水性能,如图2。

[0042] 对比例2:

[0043] 取丁基橡胶100份,木质素改性酚醛树脂20份,蒙脱土填料30份,硬脂酸2份,氧化锌5份,TMTD 2份,DM 1份,硫磺2份。

[0044] 将丁基橡胶在双辊混炼机上进行塑化,按顺序加入硬脂酸、氧化锌、TMTD、DM、硫磺、木质素改性酚醛树脂、蒙脱土填料,共混均匀,打三角包,薄

通，下片，放置24h去除气泡，制得生胶；最后将获得的生胶在平板硫化机上进行硫化，硫化温度160℃，硫化压力14MPa，硫化时间16min，获得宽温域丁基橡胶阻尼复合材料。

[0045] 对比例2制备出的改性丁基橡胶高温阻尼温域 $>60^{\circ}\text{C}$ ， 60°C 阻尼因子0.31，如图4的曲线2；水接触角为 80.2° ，并没有表现出疏水性能，如图3。

[0046] 从图2、3中可以看出，加入木质素改性酚醛树脂后，由于木质素改性酚醛树脂改性树脂分子链上含有一定量的羟基，阻尼复合材料并没有表现出疏水性能。

[0047] 实施例1：

[0048] 取丁基橡胶100份，二苳叉丙酮5份，NaH 5份，木质素改性酚醛树脂10份，蒙脱土填料30份，硬脂酸2份，氧化锌5份，TMTD 2份，DM 1份，硫磺2份。

[0049] 将丁基橡胶和NaH加入到转矩流变仪中反应10min，再加入二苳叉丙酮继续反应10min，反应结束后，取出胶料；将获得的胶料在双辊混炼机上进行塑化，按顺序加入硬脂酸、氧化锌、TMTD、DM、硫磺、木质素改性酚醛树脂、蒙脱土填料，共混均匀，打三角包，薄通，下片，放置24h去除气泡，制得生胶；最后将获得的生胶在平板硫化机上进行硫化，硫化温度160℃，硫化压力14MPa获得宽温域疏水型丁基橡胶阻尼复合材料。

[0050] 实施例1制备出的改性丁基橡胶高温阻尼温域 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ ， 70°C 阻尼因子0.30，如图6的曲线1；水接触角为 94.6° 。

[0051] 实施例2：

[0052] 取丁基橡胶100份，二苳叉丙酮10份，NaH 10份，木质素改性酚醛树脂10份，蒙脱土填料30份，硬脂酸2份，氧化锌5份，TMTD 2份，DM 1份，硫磺2份。

[0053] 将丁基橡胶和NaH加入到转矩流变仪中反应10min，再加入二苳叉丙酮继续反应10min，反应结束后，取出胶料；将获得的胶料在双辊混炼机上进行塑化，按顺序加入硬脂酸、氧化锌、TMTD、DM、硫磺、木质素改性酚醛树脂、蒙脱土填料，共混均匀，打三角包，薄通，下片，放置24h去除气泡，制得生胶；最后将获得的生胶在平板硫化机上进行硫化，硫化温度160℃，硫化压力14MPa获得宽温域疏水型丁基橡胶阻尼复合材料。

- [0054] 实施例2制备出的改性丁基橡胶高温阻尼温域 $>70^{\circ}\text{C}$ ， 70°C 阻尼因子0.35，如图6的曲线2；水接触角为 97.8° 。
- [0055] 实施例3：
- [0056] 取丁基橡胶100份，二苳叉丙酮15份，NaH 15份，木质素改性酚醛树脂10份，蒙脱土填料30份，硬脂酸2份，氧化锌5份，TMTD 2份，DM 1份，硫磺2份。
- [0057] 将丁基橡胶和NaH加入到转矩流变仪中反应10min，再加入二苳叉丙酮继续反应10min，反应结束后，取出胶料；将获得的胶料在双辊混炼机上进行塑化，按顺序加入硬脂酸、氧化锌、TMTD、DM、硫磺、木质素改性酚醛树脂、蒙脱土填料，共混均匀，打三角包，薄通，下片，放置24h去除气泡，制得生胶；最后将获得的生胶在平板硫化机上进行硫化，硫化温度 160°C ，硫化压力14MPa，获得宽温域疏水型丁基橡胶阻尼复合材料。
- [0058] 实施例3制备出的改性丁基橡胶高温阻尼温域 $>70^{\circ}\text{C}$ ， 70°C 阻尼因子0.37，如图6的曲线3；水接触角为 101.9° 。
- [0059] 实施例4：
- [0060] 取丁基橡胶100份，二苳叉丙酮20份，NaH 20份，木质素改性酚醛树脂10份，蒙脱土填料30份，硬脂酸2份，氧化锌5份，TMTD 2份，DM 1份，硫磺2份。
- [0061] 将丁基橡胶和NaH加入到转矩流变仪中反应10min，再加入二苳叉丙酮继续反应10min，反应结束后，取出胶料；将获得的胶料在双辊混炼机上进行塑化，按顺序加入硬脂酸、氧化锌、TMTD、DM、硫磺、木质素改性酚醛树脂、蒙脱土填料，共混均匀，打三角包，薄通，下片，放置24h去除气泡，制得生胶；最后将获得的生胶在平板硫化机上进行硫化，硫化温度 160°C ，硫化压力14MPa，获得宽温域疏水型丁基橡胶阻尼复合材料。
- [0062] 实施例4制备出的改性丁基橡胶高温阻尼温域 $>70^{\circ}\text{C}$ ， 70°C 阻尼因子0.35，如图6的曲线4；水接触角为 103.1° ，如图5。
- [0063] 从图5中可以看出，加入木质素改性酚醛树脂与NaH活化改性丁基橡胶相结合，在丁基橡胶主链上引入大量刚性基团苯环，由于大量芳香基团苯环的存在，使阻尼复合材料具有疏水性能。

- [0064] 从图6中可以看出,随着NaH活化改性丁基橡胶加入二苄叉丙酮份数的提高,阻尼复合材料的阻尼温域和阻尼因子都有所提高,实施例3中加入15份二苄叉丙酮时,在温度75℃下,阻尼因子可高达0.37。加入木质素改性酚醛树脂与NaH活化引入刚性基团苯环改性丁基橡胶相结合可以提高丁基橡胶阻尼性能,拓宽阻尼温域,并使阻尼复合材料具有疏水性能。
- [0065] 对比例3:
- [0066] 取丁基橡胶100份,NaH 10份,木质素改性酚醛树脂10份,蒙脱土填料30份,硬脂酸2份,氧化锌5份,TMTD 2份,DM 1份,硫磺2份。
- [0067] 将丁基橡胶和NaH加入到转矩流变仪中反应10min,反应结束后,取出胶料;将获得的胶料在双辊混炼机上进行塑化,按顺序加入硬脂酸、氧化锌、TMTD、DM、硫磺、木质素改性酚醛树脂、蒙脱土填料,共混均匀,打三角包,薄通,下片,放置24h去除气泡,制得生胶;最后将获得的生胶在平板硫化机上进行硫化,硫化温度160℃,硫化压力14MPa,获得宽温域丁基橡胶阻尼复合材料。
- [0068] 对比例3制备出的改性丁基橡胶高温阻尼温域 $\geq 60^{\circ}\text{C}$,60℃阻尼因子0.31,水接触角为82.4°。
- [0069] 对比例4:
- [0070] 取丁基橡胶100份,二苄叉丙酮10份,木质素改性酚醛树脂10份,蒙脱土填料30份,硬脂酸2份,氧化锌5份,TMTD 2份,DM 1份,硫磺2份。
- [0071] 将丁基橡胶和NaH加入到转矩流变仪中反应10min,反应结束后,取出胶料;将获得的胶料在双辊混炼机上进行塑化,按顺序加入硬脂酸、氧化锌、TMTD、DM、硫磺、木质素改性酚醛树脂、蒙脱土填料,共混均匀,打三角包,薄通,下片,放置24h去除气泡,制得生胶;最后将获得的生胶在平板硫化机上进行硫化,硫化温度160℃,硫化压力14MPa,获得宽温域丁基橡胶阻尼复合材料。
- [0072] 将本申请实施例1~4、对比例1~3所述方法制备的宽温域阻尼疏水丁基橡胶与只加入木质素酚醛树脂和填料的丁基橡胶进行对比,具体性能请参阅图1~7及表1。

[0073] 表1

细则 91,
07.04.2024

配方	拉伸强度 /MPa	拉断伸长 率/%	100%定伸应 力/MPa	300%定伸应 力/MPa	静态接触角/°
对比例 1	6.3	1608	0.44	0.77	86.9
对比例 2	3.1	1540	0.48	0.61	80.2
实施例 1	7.3	1340	1.41	2.3	94.6
实施例 2	7.9	1500	1.37	2.33	97.8
实施例 3	8.5	1720	1.21	1.87	101.9
实施例 4	7.8	1740	1.33	1.89	103.1
对比例 3 (加 NaH, 未加二苳叉丙酮)	4.8	1480	0.57	1.03	82.4

[0074] 从表1和图4中可以看出，加入木质素改性酚醛树脂后，阻尼复合材料的拉伸强度和断裂强度有所改善。加入木质素改性酚醛树脂能够改善丁基橡胶复合材料的阻尼性能。木质素改性酚醛树脂的分子链含有的大量极性羟基在进入橡胶基质后，明显增强了分子链运动的内摩擦作用力。木质素改性酚醛树脂与丁基橡胶相互贯穿，具有一定的互穿网络结构。

[0075] 从图7中可以看出，曲线1和曲线2对比发现，加入木质素改性酚醛树脂和蒙脱土填料并没有改变丁基橡胶的主链结构；曲线3为使用NaH活化丁基橡胶引入二苳叉丙酮，曲线4只加入二苳叉丙酮，没有使用NaH进行活化丁基橡胶中的双键，对比可以发现不饱和双键官能团和刚性基团苯环引入到大分子主链上。

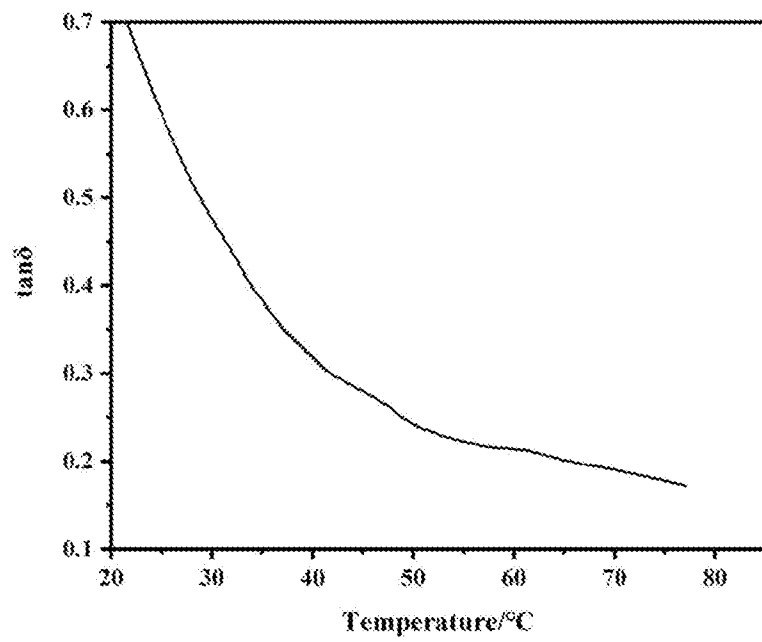
[0076] 尽管上述实施例对本申请做出了详尽的描述，但它仅仅是本申请一部分实施例而不是全部实施例，人们还可以根据本实施例在不经创造性前提下获得其他实施例，这些实施例都属于本申请保护范围。

权利要求书

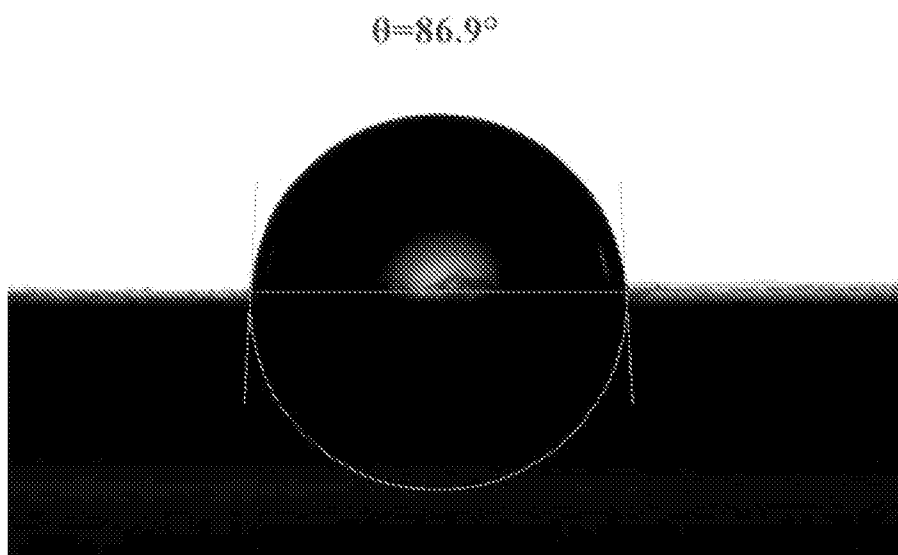
- [权利要求 1] 一种二苄叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
- (1)按比例将丁基橡胶和NaH加入到转矩流变仪中反应10~15min，再加入二苄叉丙酮继续反应10~15min，反应结束后，取出胶料；
- (2)将步骤(1)获得的胶料在双辊混炼机上进行塑化，按顺序加入硬脂酸、氧化锌、四甲基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆、硫磺、木质素改性酚醛树脂、蒙脱土填料，共混均匀，打三角包，薄通，下片，放置去除气泡，制得生胶；
- (3)将步骤(2)获得的生胶在平板硫化机上进行硫化，获得二苄叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的制备方法，其特征在于：步骤(1)中，按质量份数，所述丁基橡胶为100份，二苄叉丙酮5~20份，NaH为5~20份。
- [权利要求 3] 如权利要求1所述的制备方法，其特征在于：当步骤(1)中，丁基橡胶为100份时，步骤(2)中各物质按质量份计，蒙脱土填料为20~40份，木质素改性酚醛树脂为10~20份，硬脂酸为1~3份，氧化锌3~7份，四甲基秋兰姆1~4份，二硫化四甲基秋兰姆0.5~2份，硫磺1~4份。
- [权利要求 4] 如权利要求1所述的制备方法，其特征在于：步骤(2)中，放置去除气泡的时间24~36h。
- [权利要求 5] 如权利要求1所述的制备方法，其特征在于：步骤(3)中，硫化的温度为140~160℃，硫化的压力为10~16MPa。
- [权利要求 6] 如权利要求1所述的制备方法，其特征在于：步骤(1)中，转矩流变仪替换为密炼机。
- [权利要求 7] 如权利要求1所述的制备方法，其特征在于：所述制备方法的原料中无溶剂。

- [权利要求 8] 一种二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料，其特征在于，是通过权利要求1~7任一项所述制备方法制得的。
- [权利要求 9] 如权利要求8所述的二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料，其特征在于，所述二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料的高温阻尼温域 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 。
- [权利要求 10] 如权利要求8或9所述的二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料，其特征在于，所述二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料的高温阻尼因子为0.37或0.35。
- [权利要求 11] 如权利要求8或9所述的二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料，其特征在于，所述二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料的水接触角为 94.6° 、 97.8° 、 101.9° 或 103.1° 。
- [权利要求 12] 如权利要求8所述的二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料，其特征在于，所述二苳叉丙酮改性疏水型丁基橡胶阻尼复合材料包括引入到大分子主链上的不饱和双键官能团和刚性基团苯环。

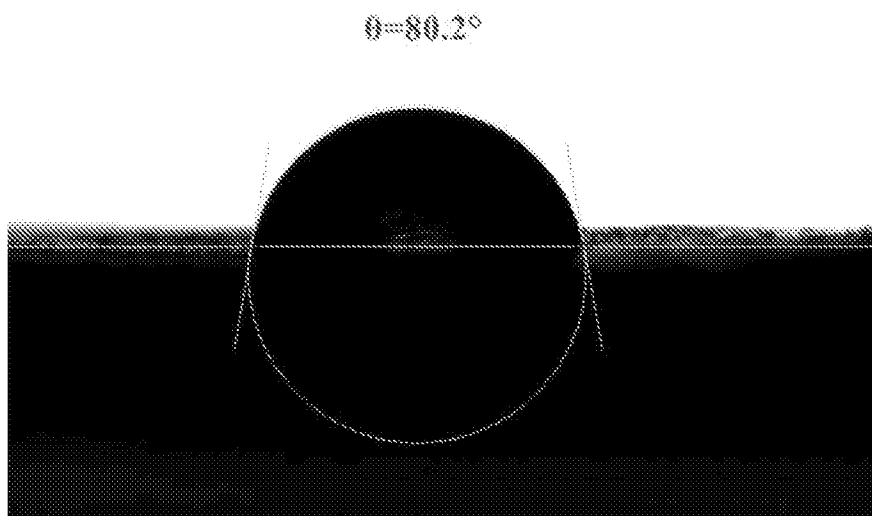
[图 1]



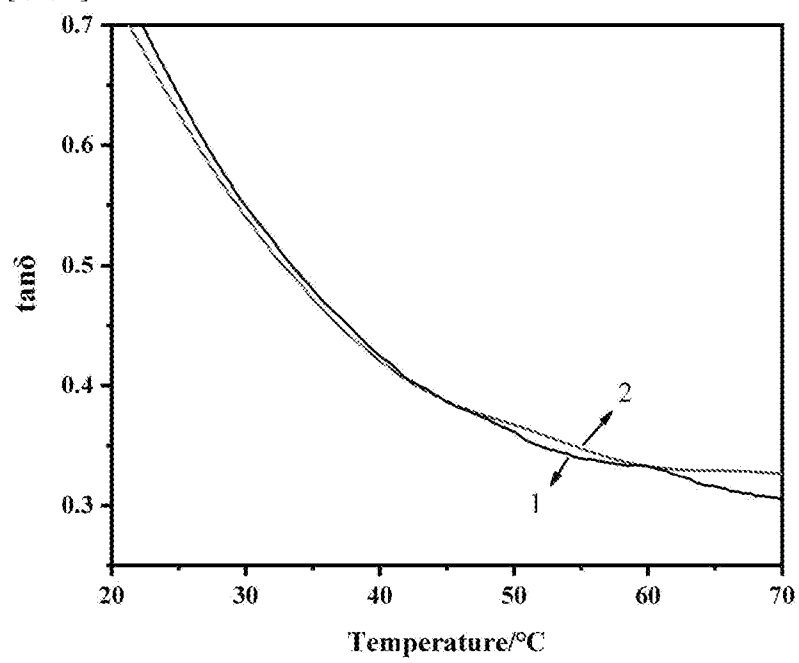
[图 2]



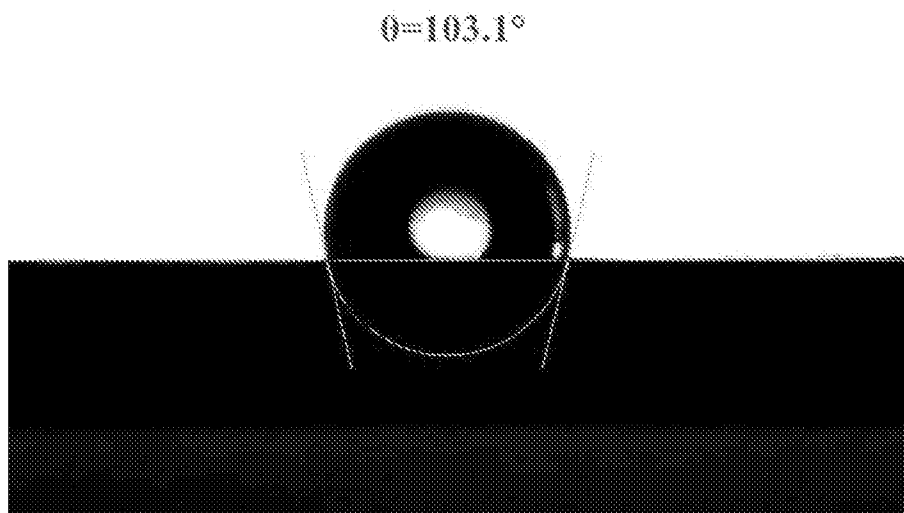
[图 3]



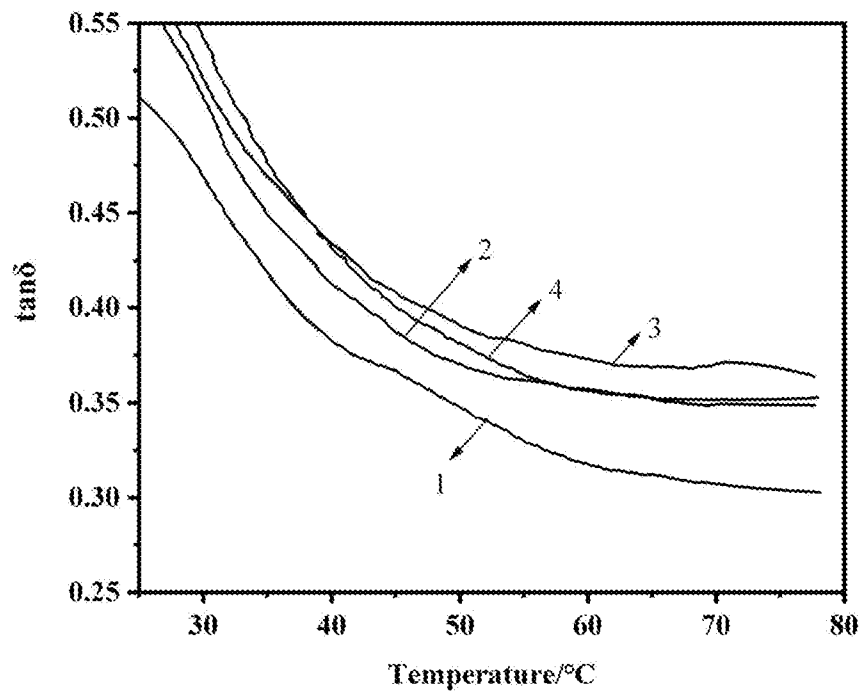
[图 4]



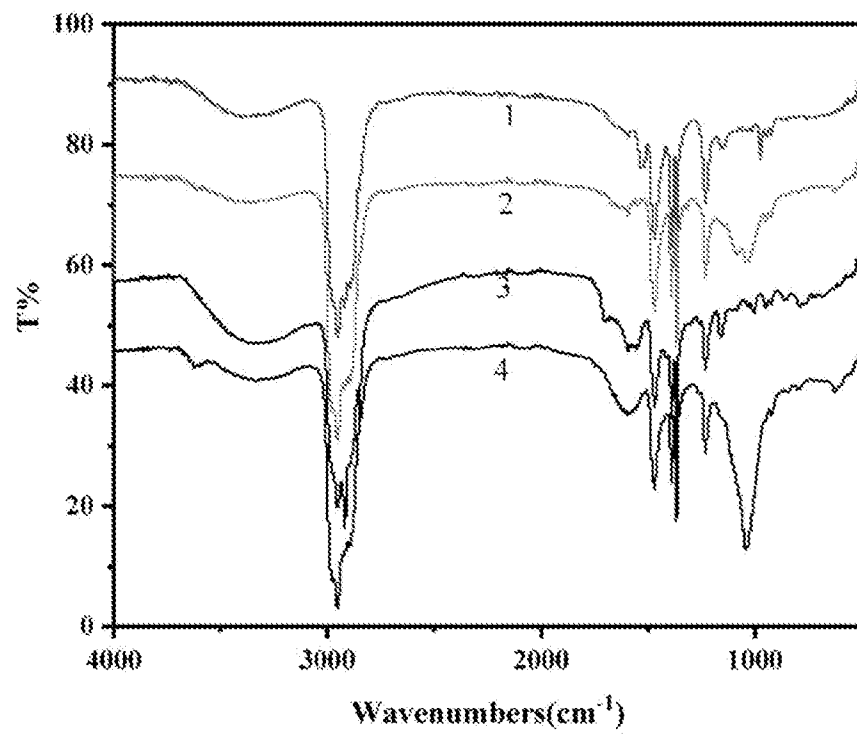
[图 5]



[图 6]



[图 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/078251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L23/26(2006.01)i; C08L61/06(2006.01)i; C08K3/34(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C08L, C08K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, VEN, CNTXT, ENTXT, ENTXTC, VCN, CNKI, ISI: 丁基橡胶, 二苯叉丙酮, 双苯叉丙酮, 二苯亚甲基丙酮, 氢化钠, 酚醛树脂, butyl, rubber, dibenzylideneacetone, NaH, sodium, hydride, phenolic		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116444906 A (CHANGZHOU HAODA TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 18 July 2023 (2023-07-18) entire document	1-12
A	CN 106751058 A (SHAANXI JUJIEHAN CHEMICAL CO., LTD.) 31 May 2017 (2017-05-31) entire document	1-12
A	CN 112457544 A (JIANGSU UNIVERSITY et al.) 09 March 2021 (2021-03-09) entire document	1-12
A	JP 2007231244 A (YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 13 September 2007 (2007-09-13) entire document	1-12
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 April 2024		Date of mailing of the international search report 18 April 2024
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/078251

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	116444906	A	18 July 2023	None		
CN	106751058	A	31 May 2017	None		
CN	112457544	A	09 March 2021	None		
JP	2007231244	A	13 September 2007	EP	1777237 A1	25 April 2007
				EP	1777237 B1	18 June 2008
				US	2007093607 A1	26 April 2007
				US	7589155 B2	15 September 2009
				DE	602006001500 D1	31 July 2008
				JP	4122033 B2	23 July 2008

A. 主题的分类

C08L23/26(2006.01)i; C08L61/06(2006.01)i; C08K3/34(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C08L, C08K

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, VEN, CNTXT, ENTXT, ENTXTC, VCN, CNKI, ISI, 丁基橡胶, 二苄叉丙酮, 双苄叉丙酮, 二苯亚甲基丙酮, 氢化钠, 酚醛树脂, butyl, rubber, dibenzylideneacetone, NaH, sodium, hydride, phenolic

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 116444906 A (常州浩达科技股份有限公司等) 2023年7月18日 (2023 - 07 - 18) 全文	1-12
A	CN 106751058 A (陕西聚洁瀚化工有限公司) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 全文	1-12
A	CN 112457544 A (江苏大学等) 2021年3月9日 (2021 - 03 - 09) 全文	1-12
A	JP 2007231244 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 2007年9月13日 (2007 - 09 - 13) 全文	1-12

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年4月17日

国际检索报告邮寄日期

2024年4月18日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

肖刚

电话号码 (+86) 010-62084458

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/078251

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	116444906	A	2023年7月18日	无			
CN	106751058	A	2017年5月31日	无			
CN	112457544	A	2021年3月9日	无			
JP	2007231244	A	2007年9月13日	EP	1777237	A1	2007年4月25日
				EP	1777237	B1	2008年6月18日
				US	2007093607	A1	2007年4月26日
				US	7589155	B2	2009年9月15日
				DE	602006001500	D1	2008年7月31日
				JP	4122033	B2	2008年7月23日