



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1690109 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200510066747.8

(22) 申请日 2005.04.27

(30) 优先权数据

2,465,301 2004.04.28 CA

(73) 专利权人 兰科瑟斯有限公司

地址 加拿大安大略

专利权人 金斯顿皇后大学

(72) 发明人 约翰·斯科特·帕伦特

拉尔夫·艾伦·惠特尼

安德烈亚·利斯科瓦

鲁伊·雷森德斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 刘明海

(51) Int. Cl.

C08L 9/00 (2006.01)

C08K 5/50 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 1172405 A1, 2002.01.16, 权利要求 1 - 10, 说明书 0006 段 - 0020 段, 0025 - 0027 段, 0035 段, 0040 - 0043 段, 0049 段、实施例.

US 6552108 B1, 2003.04.22, 说明书 2 栏

50 - 6 栏 8 行, 实施例.

EP 1408074 A1, 2004.04.14, 说明书 3 页 33 - 4 页 5 行, 权利要求 1 - 10.

CN 1469901 A, 2004.01.21, 权利要求书, 说明书 3 页 24 行 - 4 页 17 行, 6 页 24 行 - 7 页 8 行, 10 页 11 行 - 11 页 23 行.

GB 2276387 A, 1994.09.28, 说明书发明内容部分.

WO 0231049 A1, 2002.04.18, 说明书 4 页 28 - 10 页 10 行, 实施例, 权利要求书.

审查员 高志纯

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

生产二氧化硅填充弹性体胶料的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种制备填充卤化丁基弹性体的方法, 该方法包括将卤化丁基弹性体与至少一种矿物填料和至少一种膦改性剂混合, 并任选采用硫磺或其它硫化体系将填充弹性体硫化。根据本发明制备的填充卤化丁基弹性体具有改进的填料分散水平, 这导致胶料硬度的降低和提高的拉伸强度。

1. 一种制备填充卤化丁基弹性体的方法,该方法包括将至少一种卤化异烯烃-二烯烃共聚物与至少一种矿物填料和至少一种膦基改性剂掺混,

其中该至少一种卤化异烯烃-二烯烃共聚物和该至少一种膦基改性剂形成离聚物,该离聚物与该至少一种矿物填料的极性表面相互作用。

2. 根据权利要求1的方法,其中卤化丁基弹性体为溴化丁基弹性体或氯化丁基弹性体。

3. 根据权利要求1的方法,其中膦基改性剂具有中性三配位磷中心,该磷中心具有孤对电子,所述孤对电子以中性三配位磷为中心并且具有的电子和空间环境使得磷中心是亲核的。

4. 根据权利要求3的方法,其中膦基改性剂采用选自羟基、甲硅烷基醚基团和其组合的一种或多种基团官能化。

5. 根据权利要求1的方法,其中二烯烃为  $C_4$ - $C_6$  共轭二烯烃。

6. 根据权利要求3的方法,其中膦基改性剂为三苯基膦。

7. 根据权利要求1的方法,其中矿物填料选自普通或高度分散性二氧化硅、硅酸盐、粘土、石膏、氧化铝、二氧化钛、滑石及其混合物。

8. 根据权利要求7的方法,其中矿物填料为二氧化硅或粘土。

9. 根据权利要求2的方法,其中卤化丁基弹性体为溴化丁基弹性体。

10. 根据权利要求1的方法,其中掺混的膦基改性剂的量为 0.1-20 份 /100 份弹性体。

11. 根据权利要求1的方法,其另外包括将弹性体硫化。

12. 根据权利要求1的方法,其中在掺混至少一种矿物填料之前,将至少一种卤化异烯烃-二烯烃共聚物和至少一种膦基改性剂掺混。

13. 一种改进包含至少一种卤化丁基弹性体的填充硫化弹性体组合物的拉伸强度的方法,该方法包括将卤化异烯烃-二烯烃共聚物与至少一种矿物填料和至少一种膦基改性剂掺混,并将弹性体组合物硫化。

## 生产二氧化硅填充弹性体胶料的方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种制备二氧化硅填充卤化丁基弹性体,如溴化丁基弹性体 (BIIR) 的方法。

### [0002] 发明背景

[0003] 已知增强填料如炭黑和二氧化硅大大改善了弹性体胶料的强度和疲劳性能。还已知弹性体与填料之间发生化学相互作用。炭黑与高度不饱和弹性体如聚丁二烯 (BR) 和苯乙烯丁二烯共聚物 (SBR) 之间良好的相互作用由于共聚物中存在的大量碳碳双键而发生。丁基弹性体可能只具有 BR 或 SBR 中所发现的碳碳双键的十分之一或更少,并且已知由丁基弹性体制备的胶料与炭黑的相互作用差。例如,通过将炭黑与 BR 和丁基弹性体的组合混合制备的胶料产生含有大部分炭黑的 BR 区域和含有很少量炭黑的丁基弹性体区域。还已知丁基胶料的耐磨性差。

[0004] 加拿大专利申请 2, 293, 149 教导了可以通过将卤化丁基弹性体与二氧化硅和特定的硅烷组合而生产具有改进的物理性能的填充丁基弹性体组合物。这些硅烷用作卤化丁基弹性体和填料之间的分散剂和粘合剂。但是,使用硅烷的一个缺点是在制备方法过程中和可能地在使用通过该方法生产的制品的过程中析出醇。另外,硅烷明显提高了所得到的制品的成本。

[0005] 同时待审的加拿大专利申请 2, 418, 822 教导了一种制备包含卤化丁基弹性体和至少一种矿物填料的组合物的方法,所述矿物填料在将(预反应的)填料与卤化丁基弹性体掺混之前已与至少一种含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基的有机化合物和任选至少一种硅氮烷化合物反应。根据 CA 2, 418, 822, 该弹性体由于采用 DMAE 和 / 或 HMDZ 将二氧化硅预官能化而具有改进的性能,如拉伸强度和耐磨性。

[0006] 同时待审的加拿大申请 CA 2, 368, 363 公开了填充卤化丁基弹性体组合物,该组合物包含卤化丁基弹性体、在含有至少一个碱性含氮基团和至少一种羟基的有机化合物和至少一种硅氮烷化合物的存在下的至少一种矿物填料。

[0007] 同时待审的加拿大专利申请 2, 339, 080 公开了包含某种有机化合物的填充卤化丁基弹性体胶料,所述有机化合物含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基,其增强了卤化丁基弹性体与炭黑和矿物填料之间的相互作用,导致改进的胶料性能如拉伸强度和耐磨性 (DIN)。

[0008] 根据本发明的填充卤化丁基弹性体胶料利用膦作为新一类改性剂。根据本发明的膦改性的丁基是离聚物型,因而对极性亲水填料如二氧化硅具有增强的亲合力。与引用的现有技术中已知的胺改性剂不同,根据本发明的膦改性剂是不挥发的,因而可以更安全地使用。

### [0009] 发明概述

[0010] 本发明提供了一种制备包含卤化丁基弹性体和至少一种矿物填料的组合物的方法,所述矿物填料在至少一种膦基改性剂的存在下制备。

[0011] 令人惊奇的是,已发现膦基胶料增强了卤化丁基弹性体与矿物填料的相互作用,

导致改进的胶料性能如拉伸强度和耐磨性 (DIN)。据信采用膦基改性剂,例如其中 Ph 是芳族  $C_6H_5$  取代基的  $PPh_3$  处理 BIIR 导致了热稳定的聚合物键合的  $IIR-[PPh_3]^+Br^-$  位点,所述位点有利地与矿物填料如二氧化硅和 / 或纯净粘土或亲有机物质改性的粘土的极性表面相互作用。

[0012] 因此,本发明还提供了一种方法,该方法包括将卤化丁基弹性体与至少一种矿物填料和至少一种膦基改性剂混合,然后将所得到的填充卤化丁基弹性体硫化。根据本发明,所得到的填充卤化丁基弹性体具有改进的性能。

[0013] 附图简述

[0014] 附图解释说明了用  $PPh_3$  制备的含二氧化硅的胶料和在  $PPh_3$  不存在的情况下制备的胶料的应力应变曲线。

[0015] 发明详述

[0016] 本文使用的术语“卤化丁基弹性体”指的是氯化 and / 或溴化丁基弹性体。优选溴化丁基弹性体,并且以例举方式参考这样的溴化丁基弹性体对本发明进行解释说明。但是,应该理解本发明包括使用氯化丁基弹性体。

[0017] 溴化丁基弹性体可以通过丁基橡胶(其为异烯烃的共聚物,通常是异丁烯和通常为  $C_4-C_6$  共轭二烯烃的共聚单体,优选异戊二烯的共聚物-(溴化异丁烯-异戊二烯共聚物 BIIR))的溴化获得。可使用非共轭二烯烃的共聚单体,例如烷基取代的乙烯基芳族共聚单体如  $C_1-C_4$ -烷基取代苯乙烯。可商购的这种弹性体的实例为溴化异丁烯甲基苯乙烯共聚物 (BIMS),其中共聚单体为对甲基苯乙烯。

[0018] 溴化丁基弹性体典型地包含 0.1-10 重量%衍生自二烯烃(优选异戊二烯)的重复单元和 90-99.9 重量%衍生自异烯烃(优选异丁烯)的重复单元(基于聚合物的烃含量)和 0.1-9 重量%的溴(基于溴代丁基聚合物)。典型的溴代丁基聚合物具有的分子量为 25-60,以根据 DIN53 523(ML1+8,于 125°C 下)的门尼粘度表示。

[0019] 根据本发明,溴化丁基弹性体优选包含 0.5-5 重量%衍生自异戊二烯的重复单元(基于聚合物的烃含量)和 95-99.5 重量%衍生自异丁烯的重复单元(基于聚合物的烃含量)和 0.2-3 重量%,优选 0.75-2.3 重量%的溴(基于溴化丁基聚合物)。

[0020] 可以将稳定剂加入到溴化丁基弹性体中。适合的稳定剂包括硬脂酸钙和位阻酚,优选以 0.5-5 重量份 / 100 重量份溴化丁基橡胶 (phr) 的量使用。

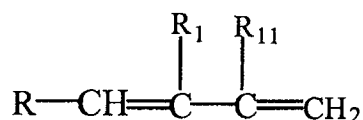
[0021] 适合的溴化丁基弹性体的实例包括可商购自 Bayer 的 Bayer Bromobutyl® 2030、Bayer Bromobutyl® 2040 (BB2040) 和 Bayer Bromobutyl® X2。Bayer BB2040 具有的门尼粘度 (ML 1+8@125°C) 为  $39 \pm 4$ ,溴含量为  $2.0 \pm 0.3\text{wt}\%$ ,且重均分子量约为 500,000 克 / 摩尔。

[0022] 在本发明的方法中使用的溴化丁基弹性体还可以为溴化丁基橡胶和基于共轭二烯烃单体的聚合物的接枝共聚物。同时待审的加拿大专利申请 2,279,085 涉及一种通过将固体溴化丁基橡胶与基于共轭二烯烃单体的固体聚合物混合而制备接枝共聚物的方法,所述共轭二烯烃单体还包含一些 C-S-(S)<sub>n</sub>-C 键,其中 n 为 1-7 的整数,所述混合在温度高于 50°C 下进行,并持续足以导致接枝的时间。考虑到此程序允许的权限,在此将该申请的公开内容引入以作参考。

[0023] 接枝共聚物的溴化丁基弹性体可以是上述的任一种。可以引入到接枝共聚物中的

共轭二烯烃通常具有以下结构式：

[0024]



[0025] 其中 R 为氢原子或含有 1-8 个碳原子的烷基,且其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>11</sub> 可以相同或不同并选自氢原子和含有 1-4 个碳原子的烷基。适合的共轭二烯烃的非限定性实例包括 1,3-丁二烯、异戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、4-丁基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、2,3-二丁基-1,3-戊二烯、2-乙基-1,3-戊二烯、2-乙基-1,3-丁二烯等等。优选含有 4-8 个碳原子的共轭二烯烃单体,更优选 1,3-丁二烯和异戊二烯。

[0026] 基于共轭二烯单体的聚合物可以是均聚物,或由两种或更多种共轭二烯单体组成的共聚物或与乙烯基芳族单体的共聚物。

[0027] 对可任选使用的乙烯基芳族单体加以选择以使其可与使用的共轭二烯烃单体共聚。通常,可以使用已知采用有机碱金属引发剂聚合的任一种乙烯基芳族单体。

[0028] 适合的乙烯基芳族单体通常含有 8-20 个碳原子,优选 8-14 个碳原子。可共聚的乙烯基芳族单体的实例包括苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和包括对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、4-乙烯基甲苯等等的各种烷基苯乙烯。优选将苯乙烯用于与单独的 1,3-丁二烯共聚或用于与 1,3-丁二烯和异戊二烯两者三元共聚。

[0029] 卤化丁基弹性体可单独使用或与其它弹性体组合使用,所述其它弹性体为例如：

[0030] BR - 聚丁二烯

[0031] ABR - 丁二烯 / 丙烯酸-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基酯共聚物

[0032] CR - 聚氯丁二烯

[0033] IR - 聚异戊二烯

[0034] SBR - 苯乙烯含量为 1-60wt%, 优选 20-50wt 的苯乙烯 / 丁二烯共聚物

[0035] IIR - 异丁烯 / 异戊二烯共聚物

[0036] NBR - 丙烯腈含量为 5-60wt%, 优选 10-40wt% 的丁二烯 / 丙烯腈共聚物

[0037] HNBR - 部分氢化或完全氢化的 NBR

[0038] EPDM - 乙烯 / 丙烯 / 二烯共聚物

[0039] 填料由矿物粒子构成,且实例包括二氧化硅、硅酸盐、粘土(如膨润土)、石膏、氧化铝、二氧化钛、滑石等等及其混合物。

[0040] 另外的实例包括：

[0041] - 高度分散性二氧化硅,例如通过硅酸盐溶液的沉淀或卤化硅的火焰水解制备,具有的比表面积为 5-1000,优选 20-400m<sup>2</sup>/g (BET 比表面积),且初级粒子尺寸为 10-400nm;二氧化硅还可任选作为与其它金属氧化物,如 Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr 和 Ti 的氧化物的混合氧化物形式存在；

[0042] - 合成硅酸盐,如硅酸铝和碱土金属硅酸盐；

[0043] - 硅酸镁或硅酸钙,具有的 BET 比表面积为 20-400m<sup>2</sup>/g,且初级粒子直径为 10-400nm；

[0044] - 天然硅酸盐,如高岭土和其它天然存在的二氧化硅；

[0045] - 玻璃纤维和玻璃纤维产品(编织品、挤出产品)或玻璃微球；

[0046] - 未改性的粘土或亲有机物质改性的粘土,包括天然存在的粘土和合成的粘土,如蒙脱土粘土;

[0047] - 金属氧化物,如氧化锌、氧化钙、氧化镁和氧化铝;

[0048] - 金属碳酸盐,如碳酸镁、碳酸钙和碳酸锌;

[0049] - 金属氢氧化物,如氢氧化铝和氢氧化镁;或其组合。

[0050] 一些矿物粒子在其表面上具有羟基,使其亲水和疏油。这使在填料粒子与丁基弹性体之间获得良好的相互作用的难度加大。对于许多目的,优选的矿物为二氧化硅,优选通过硅酸钠的二氧化碳沉淀制备的二氧化硅。

[0051] 根据本发明适于使用的干燥无定形二氧化硅粒子具有的平均团聚粒子尺寸为1-100微米,优选10-50微米,且更优选10-25微米。优选少于10体积%的团聚粒子的尺寸低于5微米或高于50微米。此外,适合的无定形干燥二氧化硅具有的BET表面积为50-450平方米/克,根据DIN(德国工业标准)66131测定;且DBP吸收为150-400克/100克二氧化硅,根据DIN53601所测;且干燥失重为0-10重量%,根据DIN ISO 787/11所测。适合的二氧化硅填料可以商标HiSi1®210、HiSi1®233和HiSi1®243购自PPG Industries Inc。还适合的是购自Bayer AG的Vulkasil S和Vulkasil N(Vulkasil为Bayer AG的注册商标)。

[0052] 另外,根据本发明,矿物填料优选为粘土。更优选亲有机物质改性的粘土。

[0053] 那些矿物填料可与已知的非矿物填料组合使用,所述非矿物填料例如:

[0054] - 炭黑;此处所用炭黑通过灯黑、炉黑或气黑法制备并且具有的BET比表面积为20-200m<sup>2</sup>/g,如SAF、ISAF、HAF、FEF或GEF炭黑;或

[0055] - 橡胶凝胶体,特别是基于聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物、丁二烯/丙烯腈共聚物和聚氯丁二烯的橡胶凝胶体。

[0056] 在本发明的卤化丁基弹性体组合物中通常不将非矿物填料用作填料,但是,非矿物填料可以最高达40phr的用量存在。在这些情况下,优选矿物填料应构成填料总量的至少55重量%。如果将本发明的卤化丁基弹性体组合物与另一种弹性体组合物共混,则所述另一种组合物可含有矿物填料和/或非矿物填料。

[0057] 用于本发明的适合的膦基改性剂包括中性三配位磷中心的存在,该磷中心具有孤对电子(以中性三配位磷为中心),所述孤对电子的电子和空间环境使得磷中心是亲核的。另外,适合的膦基改性剂可任选具有一个或多个游离的羟基官能团和/或一个或多个甲硅烷基醚官能团。适合的膦基化合物的实例为三苯基膦PPh<sub>3</sub>。

[0058] 增强的弹性体胶料中所含有的膦基改性剂的用量典型地为0.1-20份/100份弹性体,优选2-10,更优选3-5份/100份弹性体。

[0059] 根据本发明的橡胶胶料还可包含具有一个或多个硅氮烷基团的硅氮烷化合物,如二硅氮烷。优选有机硅氮烷化合物。适合的硅氮烷化合物包括但不限于六甲基二硅氮烷、七甲基二硅氮烷、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,3-双(氯甲基)四甲基二硅氮烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷和1,3-二苯基四甲基二硅氮烷。

[0060] 加入到卤化丁基弹性体中的填料的用量可在宽范围内变化。填料的典型用量为20份-250份,优选30份-100份,更优选40-80份/100份弹性体。

[0061] 此外,还可在弹性胶体料中存在最高达40份的加工油,优选5-20份,基于100份弹性体。另外,润滑剂,例如脂肪酸,如硬脂酸,可以最高达3份,更优选最高达2份/100份

弹性体的量存在。

[0062] 与矿物填料和膦基改性剂掺混的卤化丁基弹性体可在与另一种弹性体或弹性体胶料的混合物中。卤化丁基弹性体应构成任一种这样的混合物的多于 5%。优选卤化丁基弹性体应构成任一种这样的混合物的至少 10%。更优选卤化丁基弹性体构成任一种这样的混合物的至少 50%。在多数情况下, 优选不使用混合物, 而使用卤化丁基弹性体作为唯一的弹性体。但是, 如果使用混合物, 则另一种弹性体可以是, 例如天然橡胶、聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯或聚氯丁二烯或含有一种或多种这些弹性体的弹性体胶料。

[0063] 可将填充卤化丁基弹性体硫化以获得例如在耐磨性和拉伸强度方面具有改进的性能的产品。硫化可采用硫磺进行。硫磺的优选用量为 0.3-2.0 份/100 份橡胶。还可使用活化剂, 如氧化锌, 其用量为 0.5 份-2 份/100 份橡胶。还可在硫化之前向弹性体中加入其它成分, 如硬脂酸、抗氧化剂或促进剂。然后采用已知方式进行硫磺硫化。例如, 参见“Rubber Technology(橡胶技术)”的第 2 章, “The Compounding and Vulcanization of Rubber(橡胶的混炼与硫化)”, 第 3 版, 由 Chapman&Hall 出版, 1995, 考虑到此程序允许的权限在此将其公开内容引入以作参考。

[0064] 还可使用已知用于将卤代基弹性体硫化的其它硫化剂。已知许多化合物用于将卤化丁基弹性体硫化, 如 bis dieneophiles(亲二烯化合物)(如间亚苯基双马来酰亚胺, HVA2)、酚醛树脂、胺、氨基酸、过氧化物、氧化锌等等。还可使用前述硫化剂的组合。本发明的矿物填充卤化丁基弹性体可在采用硫磺进行硫化之前与其它弹性体或弹性体胶料掺混。

[0065] 将卤化丁基弹性体、填料、膦基改性剂和任选其它填料适当地在温度为 20-200°C 下混合在一起。优选温度为 50-150°C。通常混合时间不超过 1 小时, 混合时间为 2-30 分钟通常就足够了。混合适当地在双辊开炼混合器中进行, 所述双辊开炼混合器提供了填料在弹性体内的良好分散。混合还可在 Banbury 混合器中, 或在 Haake 或 Brabender 微型密闭式混合器中进行。挤出机也可提供良好的混合并具有另外的优点在于, 它允许更短的混合时间。还可以分两个或更多个阶段进行混合。此外, 混合可在不同的设备中进行, 如一个阶段可在密闭式混合器中进行且另一个阶段在挤出机中进行。

[0066] 根据本发明, 卤化丁基弹性体、填料和膦基改性剂可渐增地加入到混合装置中。优选将卤化丁基弹性体和膦基改性剂预混, 然后加入填料。

[0067] 更优选在制备根据本发明的胶料的过程中所用混合顺序包括热处理阶段, 其中将含卤化丁基弹性体和膦基改性剂的胶料在 100°C 下共混 5-60 分钟。

[0068] 填料与卤化丁基弹性体之间增强的相互作用导致对于填充弹性体而言改进的性能。这些改进的性能包括更高的拉伸强度、更高的耐磨性、更低的渗透性和更好的动态性能。这些使得填充弹性体适于许多应用, 包括但不限于, 在轮胎胎面和轮胎侧壁、轮胎内衬、油罐衬里、软管、辊、传送带、硫化胶囊、防毒面具、药用包封物和垫片中的用途。

[0069] 本发明的填充卤代丁基橡胶组合物, 如填充溴代丁基橡胶组合物可用于许多用途, 但特别提及的是在轮胎胎面组合物中的用途。

[0070] 在以下实施例中对本发明进行进一步解释说明。

## 实施例

[0071] 试验描述:

[0072] 根据 ASTM D-2240 的要求使用 A-2 型硬度计测定硬度和应力应变性能。根据 ASTM D-412 方法 A 的要求在 23°C 下生成应力应变数据。使用从 2mm 厚拉伸片材上切下的模 C 哑铃（在 160°C 下硫化 tc90+5 分钟）。根据试验方法 DIN 53516 测定 DIN 耐磨性。将 DIN 磨损分析用样品钮扣状物在 160°C 下硫化 tc90+10 分钟。根据 ASTM D-5289 使用活模流变仪 (MDR 2000E), 使用振荡频率为 1.7Hz 和 1° 弧在 170°C 下总运行时间为 30 或 60 分钟测定 tc90 时间。使用装配有 Allan-Bradley 可编程控制器的电压机 (Electric Press) 实现硫化。所述胶料的拉伸性能和磨损指数总结于表 2 中。

[0073] 成分描述:

[0074] 二氧化硅 - HiSi1® 233-PPG 产品

[0075] 含有 40wt% 的二甲基二烷基铵 (70% C<sub>18</sub>、26% C<sub>16</sub> 和 4% C<sub>14</sub>) 官能度的离子交换蒙脱土粘土 - Nanomer 1.44PA-Nanocor Inc. 的产品

[0076] 三苯基膦 - 可购自 Sigma-Aldrich (Oakville, Ontario)

[0077] BIIR - Bayer® Bromobutyl™2030-Bayer Inc. 的产品

[0078] 硬脂酸 - Emersol 132NF- 可购自 Acme Hardesty Co.

[0079] 硫磺 (NBS) - 可购自 NIST

[0080] 氧化锌 - 可购自 St. Lawrence Chemical Co.

[0081] 实施例 1- 比较

[0082] 使用 6"×12" 双辊开炼机分三个阶段混合制备实施例 1 (参见表 1 中的配方)。在第一阶段中, 辊温设定在 30°C, 这时将橡胶加入到开炼机中并使其包辊 (调节到小辊距设置的辊)。一旦获得辊压积胶 (bank), 则渐增加入剩余的胶料成分 (硫化剂除外)。在完全加入填料和改性剂时, 将辊温升至 100°C, 并使橡胶包辊总共 10 分钟。然后将胶料从开炼机中取出并让其冷却至室温。这时, 将橡胶再加入到开炼机 (辊温 = 30°C) 中并将其与硫化剂包共混。

[0083] 该胶料的拉伸性能和磨损指数总结于表 2 中。

[0084] 实施例 2- 比较

[0085] 使用 Haake PolyLab R600 密闭式混合器将实施例 2 混合。将成分 (见表 1) 加入到混合器中并在 30°C 和 60rpm 下共混总共 7 分钟。然后将最终的混合物压延并压缩模塑成 2.5mm 厚的片材并在 160°C 下硫化 90 分钟。该胶料的拉伸性能在 23°C 下使用在十字头速度为 500mm/min 下操作的 INSTRON 万能试验机, 系列 3360 测定。从压缩模塑片材上切下厚度约 2.5mm 的测试样品。附图中描述了所得到的拉伸曲线 (与模量数值)。

[0086] 实施例 3

[0087] 使用 6"×12" 双辊开炼机分三个阶段混合制备实施例 (参见表 1 中的配方)。在第一阶段中, 辊温设定在 30°C, 此时将橡胶加入到开炼机中并使其包辊 (调节到小辊距设置的辊)。一旦获得辊压积胶, 则渐增加入混炼成分的剩余物 (扣除硫化剂)。在填料和改性剂完全加入时, 将辊温升至 100°C, 并使橡胶包辊总共 10 分钟。然后将胶料从开炼机中取出并让其冷却至室温。这时, 将橡胶再加入到开炼机 (辊温 = 30°C) 中并将其与硫化剂包共混。

[0088] 该胶料的拉伸性能和磨损指数总结于表 2 中。

[0089] 实施例 4

[0090] 使用 Haake PolyLab R600 密闭式混合器将实施例 4 混合。在 100°C 和 60rpm 下采用 PPh<sub>3</sub> 处理 BIIR (在密闭式混合器中) 1 小时。此时, 加入粘土并继续混合另外 20 分钟。在 100°C 下将最终的混合物压延并压缩模塑 40 分钟成为 2.5mm 厚的片材。该胶料的拉伸性能在 23°C 下使用在十字头速度为 500mm/min 下操作的 INSTRON 万能试验机, 系列 3360 测定。从压缩模塑片材上切下厚度约 2.5mm 的测试样品。附图中描述了所得到的拉伸曲线 (与模量数值)。

[0091] 前述实施例清楚地证明了 PPh<sub>3</sub> 对 BIIR- 二氧化硅配方的积极效果。对于实施例 3 而言, 所测胶料硬度 (参见对实施例 1 所记录的值) 的显著降低意味着改进的填料分散水平。因此, 实施例 3 与无 PPh<sub>3</sub> 的类似物, 实施例 1 相比具有提高的极限拉伸性能以及磨损体积损失的显著降低。这些观察结果表明, PPh<sub>3</sub> 可有效调节存在于纯净的 BIIR 与二氧化硅之间的表面能差, 从而显著改进极性填料与弹性体连续相之间相互作用的程度。

[0092] 采用 PPh<sub>3</sub> 预处理 BIIR (实施例 4) 导致形成 IIR-PPh<sub>3</sub> 离聚物, 所述离聚物可更好地与极性填料相互作用。从图中可以看出, 实施例 4 (PPh<sub>3</sub> 改性的丁基 +15wt% 的 Nanomer 1.44PA) 的增强水平超过硫化的 (ZnO/ 硬脂酸) 无 PPh<sub>3</sub> 的参比胶料 (实施例 2) 所观测到的增强水平。

[0093] 表 1 : 配方

[0094]

成分 (phr)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
BIIR-BB2030	100	100	100	100
HiSi1233	60	-	60	-
Nanomer1.44PA	-	15	-	15
MgO	1	-	1	-
PPh <sub>3</sub>	-	-	4.7	7.9
硬脂酸 (Steric Acid)	1	1	1	-
硫磺	0.5	-	0.9	-
氧化锌	1.5	5	1.5	-

[0095] 表 2 : 结果

[0096]

实施例	DIN 磨损体积损失 (mm <sup>2</sup> )	硬度 (Pts.)	极限拉伸 (MPa)	极限伸长率 (%)
1	> 450	66	7.1	763

实施例	DIN 磨损体积损失 (mm <sup>3</sup> )	硬度 (Pts.)	极限拉伸 (MPa)	极限伸长率 (%)
3	234	53	15.5	583

[0097] 尽管为了解释说明,以上已详细描述了本发明,但可理解这样的详述仅为了那个目的,并且其中除了可由权利要求书限定本发明以外,本领域技术人员可进行改变,而不背离本发明的主旨和范围。

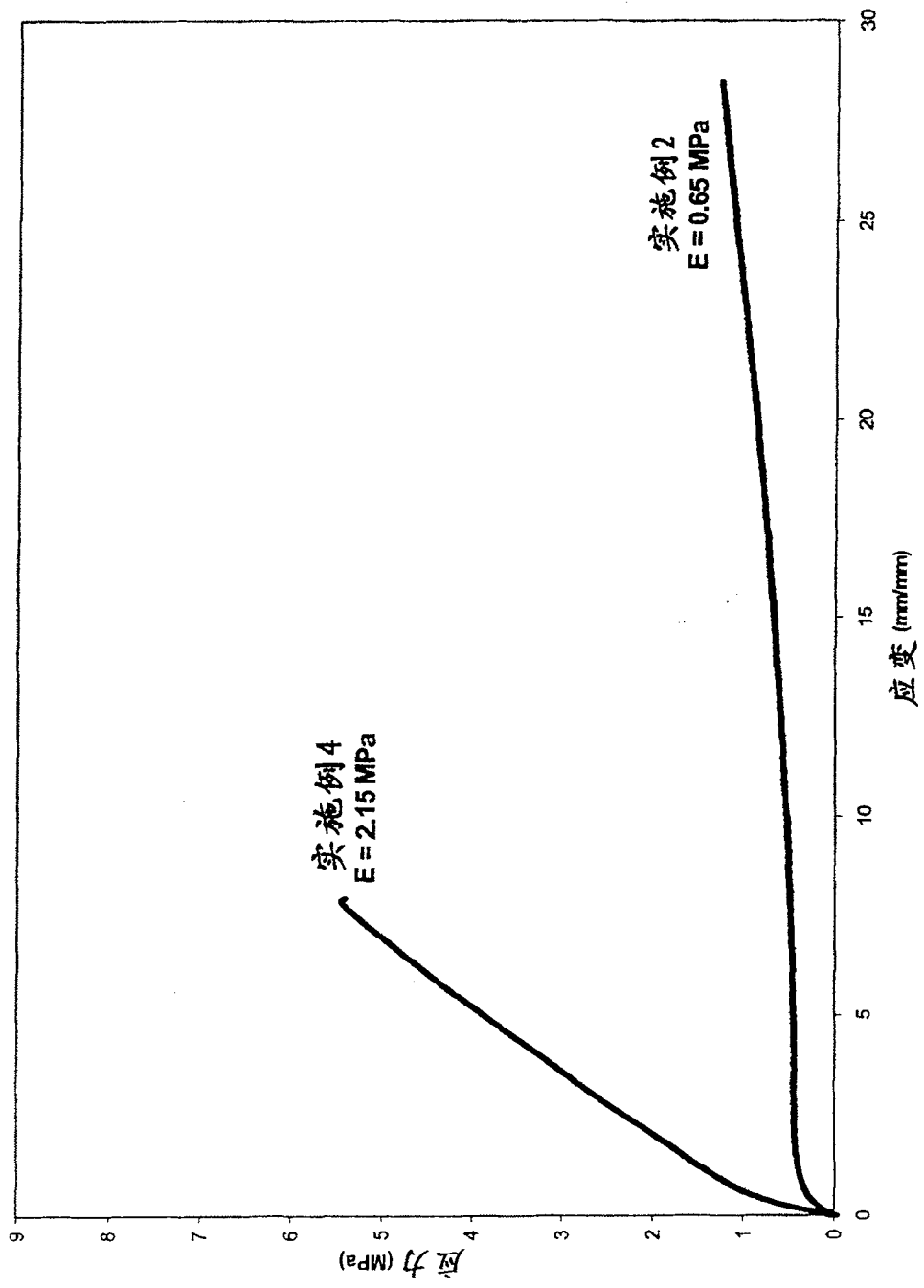


图 1