



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108424552 B

(45)授权公告日 2020.05.12

(21)申请号 201810306119.X	<i>C08K 3/36</i> (2006.01)
(22)申请日 2018.04.08	<i>C08K 3/06</i> (2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号	<i>C08K 5/18</i> (2006.01)
申请公布号 CN 108424552 A	<i>C08K 5/3437</i> (2006.01)
(43)申请公布日 2018.08.21	<i>C08K 5/47</i> (2006.01)
(73)专利权人 贾中将	(56)对比文件
地址 053300 河北省衡水市武强县武强镇	CN 105418993 A,2016.03.23,说明书第
顺河街15巷39号	0005、0009段.
(72)发明人 贾中将	CN 105418995 A,2016.03.23,说明书第
(51)Int.Cl.	0005、0009段.
<i>C08L 7/00</i> (2006.01)	CN 105461978 A,2016.04.06,说明书第
<i>C08L 61/06</i> (2006.01)	0005、0009段.
<i>C08L 71/02</i> (2006.01)	CN 105524305 A,2016.04.27,说明书第
<i>C08K 13/06</i> (2006.01)	0005、0010段.
<i>C08K 13/02</i> (2006.01)	CN 104448425 A,2015.03.25,全文.
<i>C08K 9/06</i> (2006.01)	CN 102604170 A,2012.07.25,全文.
<i>C08K 3/34</i> (2006.01)	CN 105348573 A,2016.02.24,全文.
<i>C08K 3/22</i> (2006.01)	US 2008113259 A1,2008.05.15,全文.
<i>C08K 5/09</i> (2006.01)	审查员 李颀
<i>C08K 3/04</i> (2006.01)	权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

一种高抗硫化返原性能的橡胶减震器

(57)摘要

本发明涉及化工领域,具体涉及到一种高抗硫化返原性能的橡胶减震器。所述橡胶减震器由高抗硫化返原性能的橡胶组合物制备得到,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂2~5、氧化锌2~5、硬脂酸0.5~2、硫化促进剂0.5~2.0、炭黑5~15、白炭黑20~30、硫磺2~5、抗硫化返原剂0.2~1.0、分散剂1~3、酚醛树脂2.5~5.0。

1. 一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,其特征在于,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂2~5、氧化锌2~5、硬脂酸0.5~2、硫化促进剂0.5~2.0、炭黑5~15、白炭黑20~30、硫磺2~5、抗硫化返原剂0.2~1.0、分散剂1~3、酚醛树脂2.5~5.0;所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物还包括3~8重量份的助剂;所述助剂至少包含碳化硅;所述碳化硅由氮化物结合碳化硅和改性黑碳化硅组成;所述改性黑碳化硅为硅氧烷改性黑碳化硅;所述硅氧烷改性黑碳化硅的制备方包括如下步骤:

(1) 将10mmol端羟基聚二甲基硅氧烷加入到100ml无水二甲基亚砷中搅拌溶解,并在氮气保护下滴加20mmol的六亚甲基二异氰酸酯和0.05g二月桂酸二丁基锡,然后反应2.5小时;

(2) 第(1)步所得的溶液中加入16mmol的山羊豆碱,然后体系升温至60℃,保温反应1.5小时;

(3) 第(2)步所得的溶液中加入10g黑碳化硅,并且通入氮气,体系升温至85℃,保温反应3小时后,冷却至室温,浓缩,甲苯洗涤,干燥得到所述硅氧烷改性黑碳化硅。

2. 如权利要求1所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物,其特征在于,所述白炭黑为沉淀白炭黑;所述沉淀白炭黑的比表面积为200~230m²/g。

3. 如权利要求1所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物,其特征在于,所述酚醛树脂在20℃下的黏度至少为0.13Pa·s。

4. 如权利要求1所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物,其特征在于,所述抗硫化返原剂的组分包括0.6重量份的主抗硫化返原剂和1.5重量份的辅助抗硫化返原剂;所述辅助抗硫化返原剂为硅69。

5. 如权利要求1所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物,其特征在于,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75。

6. 如权利要求1~5任意一项所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中80℃,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在135~175℃下硫化10~30min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

7. 如权利要求1~5任意一项所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物的应用,其特征在于,应用于橡胶减震器。

一种高抗硫化返原性能的橡胶减震器

技术领域

[0001] 本发明涉及化工领域,具体涉及到一种高抗硫化返原性能的橡胶减震器。

技术背景

[0002] 当今现代工业快速发展,震动已经成为严重影响各个领域的问题,例如,环境震动危及建筑物尤其是高层建筑物的安全稳定,工业震动影响设备和仪器的准确性,一些震动产生的后果将直接对人身和财产安全构成巨大威胁。减少或者消除震动源的震动是消除震动最根本的和最好的途径,但从实际情况来看,该震动不可能完全消除,因此应从其它途径入手。目前,工业中以应用各种减震制品为主要方法,橡胶减震制品是其中重要的组成部分。

[0003] 橡胶的弹性兼具弹性和粘性的特点,又称为粘弹性。弹性源于其卷曲的长链分子的构象变化,但长链分子的运动受到橡胶分子间相互作用的妨碍,因此又表现出粘性,这也是橡胶应力和应变不平衡的原因。这种粘弹性令橡胶具有良好的减震和缓冲性能,能够有效地隔离震动物体和减缓震动体震动,因此被广泛地应用于各种交通工具、仪器设备、桥梁、建筑的减震。与金属弹簧相比,橡胶减震的特殊之处主要包括:首先是不但能自由选择形状,还能通过配方设计获取不同性能以满足不同的刚度和强度;二是具有应力松弛和滞后特性,能通过分子间的运动,能将震动吸收转化为其它形式;三是静刚度、动刚度、冲击刚度依次增大,即冲击刚度与动刚度之比大于1,动刚度与静刚度之比大于1,这能减小冲击变形和动变形。

[0004] 天然橡胶由于其突出的综合性能和较低的动静刚度比而被广泛应用于橡胶减震领域,如各种机械和仪表的减震垫、桥梁和建筑减震支座等,但天然橡胶的耐屈挠疲劳性和耐老化性差等缺陷也制约了其发展。

发明内容

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明的第一方面提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂2~5、氧化锌2~5、硬脂酸0.5~2、硫化促进剂0.5~2.0、炭黑5~15、白炭黑20~30、硫磺2~5、抗硫化返原剂0.2~1.0、分散剂1~3、酚醛树脂2.5~5.0。

[0006] 作为一种优选的技术方案,所述白炭黑为沉淀白炭黑;所述沉淀白炭黑的比表面积为200~230m²/g。

[0007] 作为一种优选的技术方案,所述酚醛树脂在20℃下的黏度至少为0.13Pa·s。

[0008] 作为一种优选的技术方案,所述抗硫化返原剂的组分包括0.6重量份的主抗硫化返原剂和1.5重量份的辅助抗硫化返原剂;所述辅助抗硫化返原剂为硅69。

[0009] 作为一种优选的技术方案,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75。

[0010] 作为一种优选的技术方案,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物还包括3~8重量份的助剂;所述助剂至少包含碳化硅;所述碳化硅由氮化物结合碳化硅和改性黑碳化硅组成。

[0011] 作为一种优选的技术方案,所述改性黑碳化硅为硅氧烷改性黑碳化硅。

[0012] 作为一种优选的技术方案,所述硅氧烷改性黑碳化硅的制备方包括如下步骤:

[0013] (1) 将10mmol端羟基聚二甲基硅氧烷加入到100ml无水二甲基亚砷中搅拌溶解,并在氮气保护下滴加20mmol的六亚甲基二异氰酸酯和0.05g二月桂酸二丁基锡,然后反应2.5小时;

[0014] (2) 第(1)步所得的溶液中加入16mmol的山羊豆碱,然后体系升温至60℃,保温反应1.5小时;

[0015] (3) 第(2)步所得的溶液中加入10g黑碳化硅,并且通入氮气,体系升温至85℃,保温反应3小时后,冷却至室温,浓缩,甲苯洗涤,干燥得到所述硅氧烷改性黑碳化硅。

[0016] 本发明的第二个方面提供上述高抗硫化返原性能的橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0017] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中80℃,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在135~175℃下硫化10~30min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0018] 本发明的第三个方面提供上述高抗硫化返原性能的橡胶组合物的应用,应用于橡胶减震器。

[0019] 有益效果:本发明提供的高抗硫化返原性能的橡胶减震器由本发明提供的橡胶组合物制备得到,所述橡胶组合物具有很高的拉伸强度、断裂伸长率、定伸应力、撕裂强度,以及较低的压缩升温,使橡胶减震器在使用过程中老化生热少,而且产生的热量也容易散发出去,避免制品内部局部过热导致减震器的老化和综合性能的下降。此外,采用的助剂可以在提高橡胶组合拉伸强度等机械性能等同时,也可以通过产生新的物理化学交联键的方式补偿使用过程中的损失的多硫键,避免橡胶减震器在使用过程中失去弹性;改善橡胶组合物的导热性能,延长减震器的使用寿命。

具体实施方式

[0020] 参选以下本发明的优选实施方法的详述以及包括的实施例可更容易地理解本发明的内容。除非另有限定,本文使用的所有技术以及科学术语具有与本发明所属领域普通技术人员通常理解的相同的含义。当存在矛盾时,以本说明书中的定义为准。

[0021] 如本文所用术语“由...制备”与“包含”同义。本文中所用的术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”或其任何其它变形,意在覆盖非排它性的包括。例如,包含所列要素的组合物、步骤、方法、制品或装置不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的其它要素或此种组合物、步骤、方法、制品或装置所固有的要素。

[0022] 连接词“由...组成”排除任何未指出的要素、步骤或组分。如果用于权利要求中,此短语将使权利要求为封闭式,使其不包含除那些描述的材料以外的材料,但与其相关的常规杂质除外。当短语“由...组成”出现在权利要求主体的子句中而不是紧接在主题之后时,

其仅限定在该子句中描述的要素;其它要素并不被排除在作为整体的所述权利要求之外。

[0023] 当量、浓度、或者其它值或参数以范围、优选范围、或一系列上限优选值和下限优选值限定的范围表示时,这应当被理解为具体公开了由任何范围上限或优选值与任何范围下限或优选值的任一配对所形成的所有范围,而不论该范围是否单独公开了。例如,当公开了范围“1至5”时,所描述的范围应被解释为包括范围“1至4”、“1至3”、“1至2”、“1至2和4至5”、“1至3和5”等。当数值范围在本文中被描述时,除非另外说明,否则该范围意图包括其端值和在该范围内的所有整数和分数。

[0024] 单数形式包括复数讨论对象,除非上下文中另外清楚地指明。“任选的”或者“任意一种”是指其后描述的事项或事件可以发生或不发生,而且该描述包括事件发生的情形和事件不发生的情形。

[0025] 说明书和权利要求书中的近似用语用来修饰数量,表示本发明并不限于该具体数量,还包括与该数量接近的可接受的而不会导致相关基本功能的改变的修正的部分。相应的,用“大约”、“约”等修饰一个数值,意为本发明不限于该精确数值。在某些例子中,近似用语可能对应于测量数值的仪器的精度。在本申请说明书和权利要求书中,范围限定可以组合和/或互换,如果没有另外说明这些范围包括其间所含有的所有子范围。

[0026] 此外,本发明要素或组分前的不定冠词“一种”和“一个”对要素或组分的数量要求(即出现次数)无限制性。因此“一个”或“一种”应被解读为包括一个或至少一个,并且单数形式的要素或组分也包括复数形式,除非所述数量明显旨指单数形式。

[0027] “聚合物”意指通过聚合相同或不同类型的单体所制备的聚合化合物。通用术语“聚合物”包含术语“均聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”与“共聚体”。

[0028] “共聚体”意指通过聚合至少两种不同单体制备的聚合物。通用术语“共聚体”包括术语“共聚物”(其一般用以指由两种不同单体制备的聚合物)与术语“三元共聚物”(其一般用以指由三种不同单体制备的聚合物)。其亦包含通过聚合四或更多种单体而制造的聚合物。“共混物”意指两种或两种以上聚合物通过物理的或化学的方法共同混合而形成的聚合物。

[0029] 为了解决上述技术问题,本发明的第一方面提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂2~5、氧化锌2~5、硬脂酸0.5~2、硫化促进剂0.5~2.0、炭黑5~15、白炭黑20~30、硫磺2~5、抗硫化返原剂0.2~1.0、分散剂1~3、酚醛树脂2.5~5.0。

[0030] 天然橡胶大部分为采集自三叶橡胶树的三叶橡胶,一种以顺1,4-聚异戊二烯为主要成分的不饱和非极性天然高分子化合物,顺1,4-聚异戊二烯含量在97%以上,还含有2%~3%的3,4-键合结构。天然橡胶具有较高的弹性,并且作为侧基较少、较小的非极性橡胶,天然橡胶具有较低的损耗因子和动态生热,对于橡胶的减震十分有利。本发明中的天然橡胶可以选自国产标准胶SCR橡胶、马来西亚标准胶(SMR)、印度尼西亚标准胶(SIR)、泰国标准胶(TTR)、越南标准胶(SVR)。优选的,本发明中所述天然橡胶选用SMR20胶。

[0031] 防老剂为橡胶在使用或硫化过程中起到阻止橡胶分子链断裂,阻碍橡胶综合性能下降的化合物。防老剂有胺类防老剂、苯酚类防老剂等,具体为辛基化二苯胺、二辛基化二苯胺、4,4'-(α , α -二甲基苄基)二苯胺、对(对甲苯磺酰胺)二苯胺、二苯胺与丙酮的反应物、二苯胺与异丁烯的反应物、N-(1,3-二甲基)丁基-N'-苯基对苯二胺、二苯胺与丙酮和苯胺

的反应物、各种烷基化二苯胺等二苯胺类防老剂;N,N'-二苯基对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基对苯二胺、N,N'-二-2-萘基对苯二胺、N-环己基-N'-苯基对苯二胺、N-苯基-N'-(3-甲酰氧基-2-羟基丙基)对苯二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺、混合二芳基对苯二胺、苯基己基对苯二胺等对苯二胺类防老剂;苯基- α -萘胺、苯基- β -萘胺等萘胺类防老剂;2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉等喹啉类防老剂;其它芳香族胺与脂肪族胺的缩合物,丁醛与苯胺的缩合物等。它们可单独使用,也可2种以上并用。

[0032] 作为苯酚类防老剂,有2,6-二叔丁基对甲酚、2-叔丁基-4-甲氧基苯酚、3-叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-仲丁基苯酚、2-(1-甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚、2,6-二叔丁基- α -二甲氨基对甲酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、苯乙烯化苯酚、烷基化苯酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、正十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2-叔丁基-6-(3'-叔丁基-5'-甲基-2'-羟基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羟基-3,5-二叔丁基-3,5-二叔戊基苯基)-乙基]-4,6-二叔戊基苯基丙烯酸酯。作为苯酚类防老剂,有2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双[6-(1-甲基环己基)苯酚]、2,2'-亚甲基双(4-甲基环己基)对甲酚、2,2'-亚甲基双(6- α -甲基苄基对甲酚)、亚甲基交联的多元烷基苯酚、双[3,3-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸]乙二醇酯、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基间甲酚)、2,2'-亚乙基双(4-仲丁基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,1-双-(4-羟基苯基)环己烷、2,2'-二羟基-3,3'-(α -甲基环己基)-5,5'-二甲基二苯基甲烷、3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、烷基化双酚、对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应生成物、聚丁基化双酚A等。

[0033] 此外,作为苯酚类防老剂,有1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(2-羟乙基)-S-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮的3,5-二叔丁基-4-羟基氢肉桂酸三酯、四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷等。此外,作为苯酚类防老剂,还可例举4,4'-硫代双(6-叔丁基间甲酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基邻甲酚)、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫醚、2,2-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2-硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,4-双[(辛硫基)甲基]邻甲酚、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基硫基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺)-1,3,5-三嗪、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸乙酯)钙、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯等。

[0034] 作为磷类防老剂,可例举亚磷酸三苯酯、二苯基-2-乙基己基亚磷酸酯、二苯基异辛基亚磷酸酯、二苯基异癸基亚磷酸酯、二苯基十三烷基亚磷酸酯、二苯基壬基苯基亚磷酸酯、二丁基氢亚磷酸酯、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯基二(十二烷基))亚磷酸酯、亚磷酸三(2-乙基己基)酯、亚磷酸三异癸酯、亚磷酸三(十三烷基)酯、亚磷酸三(壬基苯)酯、

亚磷酸三(二壬基苯)酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、二壬基苯基季戊四醇二亚磷酸酯、三(4-氧代-2,5-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(4-氧代-3,5-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-二(十三烷基)亚磷酸-5-叔丁基苯基)丁烷、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、四苯基二丙二醇二亚磷酸酯、四苯基四(十三烷基)季戊四醇四亚磷酸酯、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基二(十三烷基)亚磷酸酯)、2,2'-亚乙基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)氟代亚磷酸酯、环新戊烷四基双(十八烷基)亚磷酸酯、4,4'-异亚丙基联苯酚烷基(C12~C18)亚磷酸酯、环新戊烷四基双(2,4-二叔丁基苯基亚磷酸酯)、环新戊烷四基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基亚磷酸酯)、环新戊烷四基双(壬基苯基亚磷酸酯)、氢化双酚A·季戊四醇亚磷酸酯聚合物等。还可以为2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物。

[0035] 本发明中的防老剂采用N-(1,3-二甲基)丁基-N'-苯基对苯二胺(防老剂4020)和2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物(防老剂RD),重量份为防老剂4020为2.5重量份,防老剂RD为1.5重量份。

[0036] 白炭黑是白色粉末状X-射线无定形硅酸和硅酸盐产品的总称,主要是指沉淀二氧化硅、气相二氧化硅、超细二氧化硅凝胶和气凝胶,也包括粉末状合成硅酸铝和硅酸钙等。白炭黑是多孔性物质,其组成可用 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示,其中 $n\text{H}_2\text{O}$ 是以表面羟基的形式存在。

[0037] 在一种优选的实施方式中,所述白炭黑为沉淀白炭黑;所述沉淀白炭黑的比表面积为 $200 \sim 230 \text{m}^2/\text{g}$ 。

[0038] 所述沉淀白炭黑为采用水玻璃溶液与酸反应,经沉淀、过滤、洗涤、干燥和煅烧而得到的白炭黑。申请人发现本发明中的沉淀白炭黑与天然橡胶混合使用过程中可以在一定程度上降低脱硫反应的程度,可能是由于沉淀白炭黑表面的吸附作用阻碍天然橡胶交联分子的断裂,抑制硫化返原。此外,采用BET比表面积为 $200 \sim 230 \text{m}^2/\text{g}$ 的沉淀白炭黑时上述效果比较明显,可能的原因是比表面积小时与天然橡胶分子之间的吸附作用等作用力弱,而比表面积太大则使沉淀白炭黑微粒之间容易团聚,起不到该有的吸附作用。本发明中的沉淀白炭黑可以从市面上购买获得,例如可以购买自上海顶央耐火材料有限公司。

[0039] 在一种优选的实施方式中,所述氧化锌由间接法氧化锌和纳米氧化锌组成,其中氧化锌的含量占氧化锌总重量的40~55%。

[0040] 所述间接法氧化锌一般以锌锭为原料,锌锭在石墨坩埚内于 1000°C 的高温下转换为锌蒸汽,随后被鼓入的空气氧化生成氧化锌,并在冷却管后收集得到产品氧化锌颗粒。所述纳米氧化锌的粒径可以为 $50 \sim 200 \text{nm}$,可以从市面上购买获得。申请人发现采用纳米氧化锌代替部分间接法氧化锌可以降低天然橡胶的硫化返原概率。可能的原因是,纳米氧化锌代替部分间接法氧化锌时,在天然橡胶在硫化后期可以促进促进剂、硫磺等形成一种锌盐复合体系,有助于形成更多的单硫键,而单硫键的键能高,不易断裂,具有较好的热稳定性,表现为橡胶组合物具有良好的抗硫化返原性能。然而当纳米氧化锌的含量太高时因形成了过多的多硫键,橡胶组合物抗硫化返原性下降。

[0041] 氧化锌和硬脂酸反应生成锌皂增大氧化锌在橡胶中的溶解度和分散性,和促进剂生成络合物,提高天然橡胶的硫化效率。而且,氧化锌和硬脂酸能够生成可螯合交联先驱体的可溶性锌盐,起到保护弱键、生成较短的交联键、增加新交联键的作用。此外,在橡胶制品的使用过程中,硫化胶的多硫键发生断裂,这一过程生成了硫化氢,能够加剧橡胶的老化,

而氧化锌能够和硫化氢发生反应生成硫化锌,使硫化氢减少,从而保护了交联网络;不仅如此,氧化锌还能缝合断开的硫键,稳定交联网络。

[0042] 硫化促进剂为可缩短橡胶硫化时间,降低硫化温度,减少硫化剂用量和提高橡胶的物理机械性能等的物质,主要是含氮和含硫等的有机化合物,有醛胺类(如硫化促进剂H)、胍类(如硫化促进剂D)、秋兰姆类(如硫化促进剂TMTD)、噻唑类(如硫化促进剂M)、二硫代氨基甲酸盐类(如硫化促进剂ZDMC)、黄原酸盐类(如硫化促进剂ZBX)、硫脲类(如硫化促进剂NA-22)、次磺酰胺类(如硫化促进剂CZ)等。

[0043] 本发明中的硫化促进剂由0.5重量份的4,4'-二硫代二吗啉(DTDM)和0.8重量份的N-(氧化二亚乙基)-2-苯并噻唑次磺酰胺(NOBS)组成。

[0044] 炭黑,又名碳黑是一种无定形碳。本发明中所述的炭黑采用等重量的N660黑炭黑和N774黑炭黑的混合物。

[0045] 酚醛树脂也叫电木,又称电木粉,是苯酚和甲醛在酸性或碱性的催化剂作用下,通过缩聚反应生成酚醛树脂。申请人发现在天然橡胶中加入一定重量的酚醛树脂不仅可以提高其拉伸强度等机械性能,还可以在在一定程度上抑制其硫化返原。但是申请人发现并非所有的酚醛树脂都可以起到明显的有力作用,所用的酚醛树脂的黏度太高或太低时所起的效果不明显。本发明的一种优选的实施方式中,所述酚醛树脂在20℃下的黏度至少为0.13Pa·s。上述酚醛树脂可以从市面上购买,例如购自天津市静海县静南树脂有限公司的203酚醛树脂。

[0046] 抗硫化返原剂是利用组织橡胶中多硫键的断裂、通过新生成交联结构类补偿交联结构的损失等手段反抗破坏橡胶交联结构的物质。橡胶硫化返原的原因是多硫键在高温下不稳定,一方面失去部分硫原子,形成键能较高的双硫键和单硫键或者产生分子内环化;另一方面断裂引起主链改性,产生共轭双键或三键,导致总交联密度下降,从而使胶料的性能下降。所述抗硫化返原剂可以选自Flexsys公司生产的PK900、PK2900、DL2268、德国朗盛公司生产的KA9188、SL2273等产品;优选的选用通过形成多硫键来补偿减震器损失的交联结构的抗硫化返原剂。

[0047] 在一种优选的实施方式中,所述抗硫化返原剂的组分包括0.6重量份的主抗硫化返原剂和1.5重量份的辅助抗硫化返原剂;所述辅助抗硫化返原剂为硅69。在一种优选的实施方式中,所述主抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷(KA9188)。所述1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷购自德国朗盛产公司生产的产品。

[0048] 所述硅69为双-(γ -三乙氧基硅烷基丙基)-四硫化物,在天然橡胶硫化时,由于硅69结构中含有硫,能作为硫给予体参与橡胶的硫化反应,但其达到正硫化的速度比硫磺满,因此在硫化过程中因为多硫交联键断裂导致的交联密度的下降可以由硅69生成的新的交联键补偿,从而保持交联密度动态平衡,使硫化橡胶的物理化学性能处于稳定状态。

[0049] 分散剂是指提高各个组分与天然橡胶之间分散作用的化合物,对其没有特别的限定,可以选自聚醚醇类分散剂。本发明中优选采用聚乙二醇;更优选的选用分子量为4000的聚乙二醇。

[0050] 在一种优选的实施方式中,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原

剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75。

[0051] 在一种优选的实施方式中,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物还包括3~8重量份的助剂;所述助剂至少包含碳化硅;所述碳化硅由氮化物结合碳化硅和改性黑碳化硅组成;优选的其重量比例为1:2.2。

[0052] 本发明中的氮化物结合碳化硅是 Si_3N_4 为结合相的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 复合材料,其中的主晶相为 SiC ,次晶相为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,此外还含有少量或微量的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 和游离 Si 。由于该氮化物结合碳化硅的结构可以决定其导热能力、稳定性、与其它基体之间的分散性等,所以对天然橡胶组合物的显微结构和性能影响较大。其中结合相(即基质部分)中的纤维状或针状 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的含量可以很明显的影晌所得橡胶组合物的导热能力,影响天然橡胶的抗硫化返原能力。

[0053] 在一种优选的实施方式中,所述氮化物结合碳化硅的基质部分至少含有80wt%以上的纤维状或针状 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。

[0054] 在一种优选的实施方式中,所述改性黑碳化硅为硅氧烷改性黑碳化硅。

[0055] 上述碳化硅可以从市面上购买获得,例如可以购买自上海顶央耐火材料有限公司。

[0056] 所述黑碳化硅是指具有金属光泽,含 SiC 95%以上的碳化硅,可以从市面上购买获得。

[0057] 在一种优选的实施方式中,所述硅氧烷改性黑碳化硅的制备方包括如下步骤:

[0058] (1) 将10mmol端羟基聚二甲基硅氧烷加入到100ml无水二甲基亚砷中搅拌溶解,并在氮气保护下滴加20mmol的六亚甲基二异氰酸酯和0.05g二月桂酸二丁基锡,然后反应2.5小时;

[0059] (2) 第(1)步所得的溶液中加入16mmol的山羊豆碱,然后体系升温至 60°C ,保温反应1.5小时;

[0060] (3) 第(2)步所得的溶液中加入10g黑碳化硅,并且通入氮气,体系升温至 85°C ,保温反应3小时后,冷却至室温,浓缩,甲苯洗涤,干燥得到所述硅氧烷改性黑碳化硅。

[0061] 本发明中,通过氮化物结合碳化硅和改性黑碳化硅特殊的晶体结构,使其分散在天然橡胶中可以提高天然橡胶的导热系数,使硫化胶制品在制备和使用过程中易于散热,避免制皮被局部过热导致其中多硫键、单硫键的断裂,有助于硫化胶的抗硫化返原性能,提高硫化胶制品的使用寿命。而且由于改性黑碳化硅是由聚二甲基硅氧烷、山羊豆碱等改性制备得到,其大致的聚合物结构会有 R-NH-COO-R_1 结构、 $\text{R}_2\text{-NH-CO-NH-R}_3\text{-NH-CO-R}_4$ 结构等,而这些结构可以在分子间形成大量的氢键,提高天然橡胶制品的弹性能的同时,由于该分子链可能与氧化锌和硬脂酸反应生成的可溶性锌盐其作用,锌离子通过络合作用将该聚合物分子链之间的作用力变强,使橡胶制品在使用过程中多硫键、单硫键等共价交联键即便发生断裂,也不会使制品发生撕裂,提高其断裂伸长率。此外,由于该改性黑碳化硅的分子结构上还具有双键,在橡胶制品在发热使其中的硫共价键断裂的同时,可以打开该碳碳双键,提高聚合物体系中的交联键密度,提高天然橡胶制品的综合性能。

[0062] 本发明的第二个方面提供上述高抗硫化返原性能的橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0063] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中 80°C ,并且在100rpm转速

下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在135~175℃下硫化10~30min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0064] 本发明的第三个方面提供上述高抗硫化返原性能的橡胶组合物的应用,应用于橡胶减震器。

[0065] 下面通过实施例对本发明进行具体描述。有必要在此指出的是,以下实施例只用于对本发明作进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的专业技术人员根据上述本发明的内容做出的一些非本质的改进和调整,仍属于本发明的保护范围。

[0066] 另外,如果没有其它说明,所用原料都是市售的,购于国药化学试剂。

[0067] 实施例

[0068] 实施例1

[0069] 实施例1提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂2、氧化锌2、硬脂酸0.5、硫化促进剂0.5、炭黑5、白炭黑20、硫磺2、抗硫化返原剂0.2、分散剂1、酚醛树脂2.5。

[0070] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶;所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD,其重量比例为5:3;所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS,其重量比例为5:8;所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑,其重量比例为1:1;所述白炭黑为沉淀白炭黑;所述抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷和Si69,其重量比例为3:5;所述分散剂为聚乙二醇,重均分子量为4000;所述酚醛树脂为酚醛树脂203。

[0071] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0072] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中80℃,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在135℃下硫化30min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0073] 实施例2

[0074] 实施例2提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂5、氧化锌5、硬脂酸2、硫化促进剂2、炭黑15、白炭黑30、硫磺5、抗硫化返原剂1、分散剂3、酚醛树脂5。

[0075] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶;所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD,其重量比例为5:3;所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS,其重量比例为5:8;所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑,其重量比例为1:1;所述白炭黑为沉淀白炭黑;所述抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷和Si69,其重量比例为3:5;所述分散剂为聚乙二醇,重均分子量为4000;所述酚醛树脂为酚醛树脂203。

[0076] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0077] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中80℃,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在150℃下硫化10min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0078] 实施例3

[0079] 实施例3提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75。

[0080] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶;所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD,其重量比例为5:3;所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS,其重量比例为5:8;所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑,其重量比例为1:1;所述白炭黑为沉淀白炭黑,其平均比表面积约为 $220\text{m}^2/\text{g}$;所述抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷和Si69,其重量比例为3:5;所述分散剂为聚乙二醇,重均分子量为4000;所述酚醛树脂为酚醛树脂203。

[0081] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0082] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中 80°C ,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在 150°C 下硫化10min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0083] 实施例4

[0084] 实施例4提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75。

[0085] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶;所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD,其重量比例为5:3;所述氧化锌中含有45%重量份的纳米氧化锌;所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS,其重量比例为5:8;所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑,其重量比例为1:1;所述白炭黑为沉淀白炭黑,其平均比表面积约为 $220\text{m}^2/\text{g}$;所述抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷和Si69,其重量比例为3:5;所述分散剂为聚乙二醇,重均分子量为4000;所述酚醛树脂为酚醛树脂203。

[0086] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0087] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中 80°C ,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在 150°C 下硫化10min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0088] 实施例5

[0089] 实施例5提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75、助剂5。

[0090] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶;所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD,其重量比例为5:3;所述氧化锌中含有45%重量份的纳米氧化锌;所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS,其重量比例为5:8;所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑,其重量比例为1:1;所述白炭黑为沉淀白炭黑,其平均比表面积约为 $220\text{m}^2/\text{g}$;所述抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷和Si69,其重量比例为3:5;所述分散剂为聚乙二醇,重均分子量为4000;所述酚醛树脂为酚醛树脂203;所述助剂为碳化硅,所述碳化硅由氮化物结合碳化硅和改性黑碳化硅组成;优选的其重量比例为1:2.2;其中氮化物结合碳化硅的基质

部分含有的纤维状或针状 α - Si_3N_4 少于50wt%。

[0091] 所述改性黑碳化硅为硅氧烷改性黑碳化硅,其制备方包括如下步骤:

[0092] (1) 将10mmol端羟基聚二甲基硅氧烷(重均分子量为800,购自道康宁)加入到100ml无水二甲基亚砷中搅拌溶解,并在氮气保护下滴加20mmol的六亚甲基二异氰酸酯(CAS号为822-06-0)和0.05g二月桂酸二丁基锡,然后反应2.5小时;

[0093] (2) 第(1)步所得的溶液中加入16mmol的山羊豆碱(CAS号为20284-78-0,购自上海源叶生物科技有限公司),然后体系升温至60℃,保温反应1.5小时;

[0094] (3) 第(2)步所得的溶液中加入10g黑碳化硅,并且通入氮气,体系升温至85℃,保温反应3小时后,冷却至室温,浓缩,甲苯洗涤,干燥得到所述硅氧烷改性黑碳化硅。

[0095] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0096] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中80℃,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在150℃下硫化10min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0097] 实施例6

[0098] 实施例6提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75、助剂5。

[0099] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶;所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD,其重量比例为5:3;所述氧化锌中含有45%重量份的纳米氧化锌;所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS,其重量比例为5:8;所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑,其重量比例为1:1;所述白炭黑为沉淀白炭黑,其平均比表面积约为220m²/g;所述抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷和Si69,其重量比例为3:5;所述分散剂为聚乙二醇,重均分子量为4000;所述酚醛树脂为酚醛树脂203;所述助剂为碳化硅,所述碳化硅由氮化物结合碳化硅和改性黑碳化硅组成;优选的其重量比例为1:2.2;其中氮化物结合碳化硅的基质部分含有的纤维状或针状 α - Si_3N_4 多于80wt%。

[0100] 所述改性黑碳化硅为硅氧烷改性黑碳化硅,其制备方包括如下步骤:

[0101] (1) 将10mmol端羟基聚二甲基硅氧烷(重均分子量为800,购自道康宁)加入到100ml无水二甲基亚砷中搅拌溶解,并在氮气保护下滴加20mmol的六亚甲基二异氰酸酯(CAS号为822-06-0)和0.05g二月桂酸二丁基锡,然后反应2.5小时;

[0102] (2) 第(1)步所得的溶液中加入16mmol的山羊豆碱(CAS号为20284-78-0,购自上海源叶生物科技有限公司),然后体系升温至60℃,保温反应1.5小时;

[0103] (3) 第(2)步所得的溶液中加入10g黑碳化硅,并且通入氮气,体系升温至85℃,保温反应3小时后,冷却至室温,浓缩,甲苯洗涤,干燥得到所述硅氧烷改性黑碳化硅。

[0104] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0105] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中80℃,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在150℃下硫化10min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0106] 对比例1

[0107] 对比例1提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75、助剂5。

[0108] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶;所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD,其重量比例为5:3;所述氧化锌中含有45%重量份的纳米氧化锌;所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS,其重量比例为5:8;所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑,其重量比例为1:1;所述白炭黑为沉淀白炭黑,其平均比表面积约为 $220\text{m}^2/\text{g}$;所述抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷和Si69,其重量比例为3:5;所述分散剂为聚乙二醇,重均分子量为4000;所述酚醛树脂为酚醛树脂203;所述助剂为碳化硅,所述碳化硅由氮化物结合碳化硅和改性黑碳化硅组成;优选的其重量比例为1:2.2;其中氮化物结合碳化硅的基质部分含有的纤维状或针状 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 多余80wt%。

[0109] 所述改性黑碳化硅为硅氧烷改性黑碳化硅,其制备方包括如下步骤:

[0110] (1) 将10mmol端羟基聚二甲基硅氧烷(重均分子量为800,购自道康宁)加入到100ml无水二甲基亚砷中搅拌溶解,并在氮气保护下滴加20mmol的六亚甲基二异氰酸酯(CAS号为822-06-0)和0.05g二月桂酸二丁基锡,然后反应2.5小时;

[0111] (2) 第(1)步所得的溶液中加入16mmol的山羊豆碱(CAS号为20284-78-0,购自上海源叶生物科技有限公司),然后体系升温至 60°C ,保温反应1.5小时;

[0112] (3) 第(2)步所得的溶液中加入10g黑碳化硅,并且通入氮气,体系升温至 85°C ,保温反应3小时后,冷却至室温,浓缩,甲苯洗涤,干燥得到所述硅氧烷改性黑碳化硅。

[0113] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0114] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中 80°C ,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在 150°C 下硫化10min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0115] 对比例2

[0116] 对比例2提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75、助剂5。

[0117] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶;所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD,其重量比例为5:3;所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS,其重量比例为5:8;所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑,其重量比例为1:1;所述白炭黑为沉淀白炭黑,其平均比表面积约为 $220\text{m}^2/\text{g}$;所述抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷和Si69,其重量比例为3:5;所述分散剂为聚乙二醇,重均分子量为4000;所述酚醛树脂为酚醛树脂203;所述助剂为碳化硅,所述碳化硅由氮化物结合碳化硅和改性黑碳化硅组成;优选的其重量比例为1:2.2;其中氮化物结合碳化硅的基质部分含有的纤维状或针状 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 多余80wt%。

[0118] 所述改性黑碳化硅为硅氧烷改性黑碳化硅,其制备方包括如下步骤:

[0119] (1) 将10mmol端羟基聚二甲基硅氧烷(重均分子量为800,购自道康宁)加入到100ml无水二甲基亚砷中搅拌溶解,并在氮气保护下滴加20mmol的六亚甲基二异氰酸酯

(CAS号为822-06-0)和0.05g二月桂酸二丁基锡,然后反应2.5小时;

[0120] (2) 第(1)步所得的溶液中加入16mmol的山羊豆碱(CAS号为20284-78-0,购自上海源叶生物科技有限公司),然后体系升温至60℃,保温反应1.5小时;

[0121] (3) 第(2)步所得的溶液中加入10g黑碳化硅,并且通入氮气,体系升温至85℃,保温反应3小时后,冷却至室温,浓缩,甲苯洗涤,干燥得到所述硅氧烷改性黑碳化硅。

[0122] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0123] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中80℃,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在150℃下硫化10min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0124] 对比例3

[0125] 对比例3提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75、助剂5。

[0126] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶;所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD,其重量比例为5:3;所述氧化锌中含有45%重量份的纳米氧化锌;所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS,其重量比例为5:8;所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑,其重量比例为1:1;所述白炭黑为沉淀白炭黑,其平均比表面积约为220m²/g;所述抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷和Si69,其重量比例为3:5;所述分散剂为聚乙二醇,重均分子量为4000;所述酚醛树脂为酚醛树脂203;所述助剂为碳化硅,所述碳化硅为氮化物结合碳化硅。

[0127] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0128] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中80℃,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在150℃下硫化10min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0129] 对比例4

[0130] 对比例4提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75、助剂5。

[0131] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶;所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD,其重量比例为5:3;所述氧化锌中含有45%重量份的纳米氧化锌;所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS,其重量比例为5:8;所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑,其重量比例为1:1;所述白炭黑为沉淀白炭黑,其平均比表面积约为220m²/g;所述抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷和Si69,其重量比例为3:5;所述分散剂为聚乙二醇,重均分子量为4000;所述酚醛树脂为酚醛树脂203;所述助剂为碳化硅,所述碳化硅为改性黑碳化硅组成。

[0132] 所述改性黑碳化硅为硅氧烷改性黑碳化硅,其制备方包括如下步骤:

[0133] (1) 将10mmol端羟基聚二甲基硅氧烷(重均分子量为800,购自道康宁)加入到

100ml无水二甲基亚砷中搅拌溶解,并在氮气保护下滴加20mmol的六亚甲基二异氰酸酯(CAS号为822-06-0)和0.05g二月桂酸二丁基锡,然后反应2.5小时;

[0134] (2) 第(1)步所得的溶液中加入16mmol的山羊豆碱(CAS号为20284-78-0,购自上海源叶生物科技有限公司),然后体系升温至60℃,保温反应1.5小时;

[0135] (3) 第(2)步所得的溶液中加入10g黑碳化硅,并且通入氮气,体系升温至85℃,保温反应3小时后,冷却至室温,浓缩,甲苯洗涤,干燥得到所述硅氧烷改性黑碳化硅。

[0136] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0137] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中80℃,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在150℃下硫化10min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0138] 对比例5

[0139] 对比例5提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75、助剂5。

[0140] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶;所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD,其重量比例为5:3;所述氧化锌中含有45%重量份的纳米氧化锌;所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS,其重量比例为5:8;所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑,其重量比例为1:1;所述白炭黑为沉淀白炭黑,其平均比表面积约为220m²/g;所述抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷;所述分散剂为聚乙二醇,重均分子量为4000;所述酚醛树脂为酚醛树脂203;所述助剂为碳化硅,所述碳化硅由氮化物结合碳化硅和改性黑碳化硅组成;优选的其重量比例为1:2.2;其中氮化物结合碳化硅的基质部分含有的纤维状或针状 α -Si₃N₄多余80wt%。

[0141] 所述改性黑碳化硅为硅氧烷改性黑碳化硅,其制备方包括如下步骤:

[0142] (1) 将10mmol端羟基聚二甲基硅氧烷(重均分子量为800,购自道康宁)加入到100ml无水二甲基亚砷中搅拌溶解,并在氮气保护下滴加20mmol的六亚甲基二异氰酸酯(CAS号为822-06-0)和0.05g二月桂酸二丁基锡,然后反应2.5小时;

[0143] (2) 第(1)步所得的溶液中加入16mmol的山羊豆碱(CAS号为20284-78-0,购自上海源叶生物科技有限公司),然后体系升温至60℃,保温反应1.5小时;

[0144] (3) 第(2)步所得的溶液中加入10g黑碳化硅,并且通入氮气,体系升温至85℃,保温反应3小时后,冷却至室温,浓缩,甲苯洗涤,干燥得到所述硅氧烷改性黑碳化硅。

[0145] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0146] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中80℃,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在150℃下硫化10min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0147] 对比例6

[0148] 对比例6提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑

26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75、助剂5。

[0149] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶；所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD，其重量比例为5:3；所述氧化锌中含有45%重量份的纳米氧化锌；所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS，其重量比例为5:8；所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑，其重量比例为1:1；所述白炭黑为沉淀白炭黑，其平均比表面积约为220m²/g；所述抗硫化返原剂为Si69；所述分散剂为聚乙二醇，重均分子量为4000；所述酚醛树脂为酚醛树脂203；所述助剂为碳化硅，所述碳化硅由氮化物结合碳化硅和改性黑碳化硅组成；优选的其重量比例为1:2.2；其中氮化物结合碳化硅的基质部分含有的纤维状或针状 α -Si₃N₄多余80wt%。

[0150] 所述改性黑碳化硅为硅氧烷改性黑碳化硅，其制备方包括如下步骤：

[0151] (1) 将10mmol端羟基聚二甲基硅氧烷(重均分子量为800,购自道康宁)加入到100ml无水二甲基亚砷中搅拌溶解,并在氮气保护下滴加20mmol的六亚甲基二异氰酸酯(CAS号为822-06-0)和0.05g二月桂酸二丁基锡,然后反应2.5小时；

[0152] (2) 第(1)步所得的溶液中加入16mmol的山羊豆碱(CAS号为20284-78-0,购自上海源叶生物科技有限公司),然后体系升温至60℃,保温反应1.5小时；

[0153] (3) 第(2)步所得的溶液中加入10g黑碳化硅,并且通入氮气,体系升温至85℃,保温反应3小时后,冷却至室温,浓缩,甲苯洗涤,干燥得到所述硅氧烷改性黑碳化硅。

[0154] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤：

[0155] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中80℃,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在150℃下硫化10min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0156] 对比例7

[0157] 对比例7提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75、助剂5。

[0158] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶；所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD，其重量比例为5:3；所述氧化锌中含有45%重量份的纳米氧化锌；所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS，其重量比例为5:8；所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑，其重量比例为1:1；所述白炭黑为沉淀白炭黑，其平均比表面积约为70m²/g；所述抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷和Si69，其重量比例为3:5；所述分散剂为聚乙二醇，重均分子量为4000；所述酚醛树脂为酚醛树脂203；所述助剂为碳化硅，所述碳化硅由氮化物结合碳化硅和改性黑碳化硅组成；优选的其重量比例为1:2.2；其中氮化物结合碳化硅的基质部分含有的纤维状或针状 α -Si₃N₄多余80wt%。

[0159] 所述改性黑碳化硅为硅氧烷改性黑碳化硅，其制备方包括如下步骤：

[0160] (1) 将10mmol端羟基聚二甲基硅氧烷(重均分子量为800,购自道康宁)加入到100ml无水二甲基亚砷中搅拌溶解,并在氮气保护下滴加20mmol的六亚甲基二异氰酸酯(CAS号为822-06-0)和0.05g二月桂酸二丁基锡,然后反应2.5小时；

[0161] (2) 第(1)步所得的溶液中加入16mmol的山羊豆碱(CAS号为20284-78-0,购自上海源叶生物科技有限公司),然后体系升温至60℃,保温反应1.5小时；

[0162] (3) 第(2)步所得的溶液中加入10g黑碳化硅,并且通入氮气,体系升温至85℃,保温反应3小时后,冷却至室温,浓缩,甲苯洗涤,干燥得到所述硅氧烷改性黑碳化硅。

[0163] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0164] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中80℃,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在150℃下硫化10min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0165] 对比例8

[0166] 对比例8提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75、助剂5。

[0167] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶;所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD,其重量比例为5:3;所述氧化锌中含有45%重量份的纳米氧化锌;所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS,其重量比例为5:8;所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑,其重量比例为1:1;所述白炭黑为沉淀白炭黑,其平均比表面积约为220m²/g;所述抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷和Si69,其重量比例为3:5;所述分散剂为聚乙二醇,重均分子量为4000;所述酚醛树脂为酚醛树脂203;所述助剂为碳化硅,所述碳化硅由氮化物结合碳化硅和改性黑碳化硅组成;优选的其重量比例为1:2.2;其中氮化物结合碳化硅的基质部分含有的纤维状或针状 α -Si₃N₄多于80wt%。

[0168] 所述改性黑碳化硅为硅氧烷改性黑碳化硅,其制备方包括如下步骤:

[0169] (1) 将10mmol端羟基聚二甲基硅氧烷(重均分子量为800,购自道康宁)加入到100ml无水二甲基亚砷中搅拌溶解,并在氮气保护下滴加20mmol的六亚甲基二异氰酸酯(CAS号为822-06-0)和0.05g二月桂酸二丁基锡,然后反应2.5小时;

[0170] (2) 第(1)步所得的溶液中加入16mmol的己二胺,然后体系升温至60℃,保温反应1.5小时;

[0171] (3) 第(2)步所得的溶液中加入10g黑碳化硅,并且通入氮气,体系升温至85℃,保温反应3小时后,冷却至室温,浓缩,甲苯洗涤,干燥得到所述硅氧烷改性黑碳化硅。

[0172] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0173] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中80℃,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在150℃下硫化10min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0174] 对比例9

[0175] 对比例9提供了一种高抗硫化返原性能的橡胶组合物,所述高抗硫化返原性能的橡胶组合物包括天然橡胶100、防老剂4、氧化锌3、硬脂酸1、硫化促进剂1.3、炭黑12、白炭黑26、硫磺2.4、抗硫化返原剂2.1、分散剂1.5、酚醛树脂3.75、助剂5。

[0176] 所述天然橡胶为SMR20天然橡胶;所述防老剂为防老剂4020和防老剂RD,其重量比例为5:3;所述氧化锌中含有45%重量份的纳米氧化锌;所述硫化促进剂为促进剂DTDM和促进剂NOBS,其重量比例为5:8;所述炭黑为N660黑炭黑和N774黑炭黑,其重量比例为1:1;所

述白炭黑为沉淀白炭黑,其平均比表面积约为 $220\text{m}^2/\text{g}$;所述抗硫化返原剂为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷和Si69,其重量比例为3:5;所述分散剂为聚乙二醇,重均分子量为4000;所述酚醛树脂为酚醛树脂203;所述助剂为碳化硅,所述碳化硅由氮化物结合碳化硅和改性黑碳化硅组成;优选的其重量比例为1:2.2;其中氮化物结合碳化硅的基质部分含有的纤维状或针状 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 多余80wt%。

[0177] 所述改性黑碳化硅为硅氧烷改性黑碳化硅,其制备方包括如下步骤:

[0178] 在四口烧瓶中加入350ml甲苯、50g碳化硅微粉和32g的KH-550硅烷偶联剂,通入氮气,在氮气流下升温至 85°C 并搅拌反应6小时,冷却至室温,浓缩,甲苯洗涤,干燥得到所述硅氧烷改性黑碳化硅。

[0179] 本例还提供了上述橡胶组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0180] 将所需量的天然橡胶和所需量的酚醛树脂加到密炼机中 80°C ,并且在100rpm转速下混炼5分钟,然后分别添加所需量的防老剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑、炭黑以及分散剂,并且在100rpm转速下混炼8分钟,然后再分别加入所需量的硫化促进剂和硫磺,并用硫化机上在 150°C 下硫化10min,得到所述的高抗硫化返原性能的橡胶组合物。

[0181] 性能评价

[0182] 1. 拉伸性能:是试样被拉断时工作区域内单位面积上所受负荷的大小,按照GB/T528-2009(拉伸速度为 $500\text{mm}/\text{min}$)进行测试。定伸应力是拉伸试验在固定伸长率(300%)下,工作区域的单位面积上所承受的负荷。其中拉伸强度单位为MPa、断裂伸长率单位为%、定伸应力单位为%。

[0183] 2. 撕裂强度:撕裂强度是指直角形撕裂试样被撕裂时,单位厚度所承受的负荷。按照国家标准执行GB/T529-2008(速度 $500\text{mm}/\text{min}$)测试。其中撕裂强度单位为 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

[0184] 3. 压缩疲劳生热性能:采用Y3000E型压缩生热试验机进行测试,实验条件:实验冲程4.5mm,预应力1MPa,温度 50°C ,压缩频率30Hz,预热时间20min,实验时间25min,其中所得的压缩升温单位为 $^\circ\text{C}$ 。

[0185] 表1性能测试表

[0186]

	拉伸强度	伸长率	定伸应力	撕裂强度	压缩升温
实施例1	19.0	656	3.52	19	20.2
实施例2	19.3	650	3.54	20	20.3
实施例3	20.5	665	3.55	21	20.1
实施例4	21.2	672	3.64	23	19.3
实施例5	25.1	844	3.78	27	15.9
实施例6	27.8	863	3.86	29	12.2
对比例1	25.6	840	3.75	27	16.6
对比例2	23.9	688	3.69	25	17.0
对比例3	22.1	679	3.67	22	19.7
对比例4	24.8	861	3.66	25	19.1
对比例5	22.4	732	3.59	21	16.9
对比例6	19.6	674	3.45	20	19.8
对比例7	21.4	654	3.41	19	14.0

对比例8	25.5	706	3.77	23	13.1
对比例9	24.8	715	3.62	22	15.8

[0187] 由表1可以看出本申请提供的高抗硫化返原性能的橡胶组合物具有很好的拉伸强度、断裂伸长率、定伸应力、撕裂强度,以及低的压缩升温率,使得采用其制备得到的橡胶减震器具有很好的使用寿命和使用稳定性,符合橡胶制品的长期稳定使用。

[0188] 前述的实例仅是说明性的,用于解释本发明所述方法的一些特征。所附的权利要求旨在要求可以设想的尽可能广的范围,且本文所呈现的实施例仅是根据所有可能的实施例的组的选择的实施方式的说明。因此,申请人的用意是所附的权利要求不被说明本发明的特征的示例的选择限制。在权利要求中所用的一些数值范围也包括了在其之内的子范围,这些范围中的变化也应在可能的情况下解释为被所附的权利要求覆盖。