



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111433280 A

(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 201880078593.X

(22)申请日 2018.10.31

(30)优先权数据

2017-236200 2017.12.08 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.06.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/040432 2018.10.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/111598 JA 2019.06.13

(71)申请人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72)发明人 铃木翔子 浦田智裕

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

*C08L 23/22*(2006.01)

*B60C 5/14*(2006.01)

*C08K 3/04*(2006.01)

*C08K 3/36*(2006.01)

*C08K 7/00*(2006.01)

*C08L 45/00*(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

橡胶组合物、内衬橡胶及轮胎

(57)摘要

本发明的橡胶组合物包含:橡胶成分;增强性填充材料,其包含增强性填充材料A和增强性填充材料B;层状或板状的矿物,其长径比为3~30;以及,树脂,其玻璃化转变温度为41~75℃,增强性填充材料A是氮吸附法比表面积小于50m<sup>2</sup>/g的炭黑,增强性填充材料B是氮吸附法比表面积为100m<sup>2</sup>/g以上的炭黑或氮吸附法比表面积为100m<sup>2</sup>/g以上的二氧化橡胶组合物化硅,所述橡胶组合物能够制造阻气性和低温耐久性优异的硫化橡胶。

1. 一种橡胶组合物,其包含:

橡胶成分;

增强性填充材料,其包含增强性填充材料A和增强性填充材料B;

层状或板状的矿物,其长径比为3~30;以及,

树脂,其玻璃化转变温度为41~75℃,

所述增强性填充材料A是氮吸附法比表面积小于50m<sup>2</sup>/g的炭黑,所述增强性填充材料B是氮吸附法比表面积为100m<sup>2</sup>/g以上的炭黑或氮吸附法比表面积为100m<sup>2</sup>/g以上的二氧化硅。

2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中,所述橡胶成分含有80质量%以上的改性或未改性的丁基橡胶。

3. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,所述树脂选自由二环戊二烯系树脂和氢化C9系树脂组成的组中的至少一种。

4. 根据权利要求1~3中的任一项所述的橡胶组合物,其中,作为硫化橡胶特性,-40℃下的断裂伸长率为330%以上。

5. 一种内衬橡胶,其使用权利要求1~4中的任一项所述的橡胶组合物。

6. 一种轮胎,其使用权利要求5所述的内衬橡胶。

## 橡胶组合物、内衬橡胶及轮胎

### 技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶组合物、内衬橡胶及轮胎。

### 背景技术

[0002] 为了长期保持轮胎的气压,要求轮胎的内衬具有耐空气透过性,另外,要求具有即使受到反复的弯曲变形也不会产生裂纹(龟裂)的耐裂纹性。以往,在内衬中使用各种橡胶中尤其是耐空气透过性优异的丁基系橡胶。另一方面,近年来,开发了功能性树脂薄膜,也存在许多阻气性优于丁基系橡胶的树脂薄膜。

[0003] 例如,专利文献1公开了一种内衬用橡胶组合物,其通过使用丁基系橡胶作为橡胶成分,并以特定的比率组合配混平均长径比为3以上且小于30的粘土和炭黑作为其填充物,从而确保充分的分散性,在橡胶组合物整体中实现了低空气保持性、耐弯曲性和低温性。

[0004] 另外,专利文献2中,在以丁基系橡胶和二烯系橡胶的共混橡胶为橡胶成分的内衬用橡胶组合物中,通过使不同的特定填充材料在各橡胶中不均匀地存在,实现了兼顾低温时的耐裂纹性和气密性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2002-88206号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平9-316256号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 本发明的课题在于,提供一种能够制造阻气性和低温耐久性优异的硫化橡胶的橡胶组合物、以及阻气性和低温耐久性优异的内衬橡胶和轮胎。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] <1>一种橡胶组合物,其包含:橡胶成分;增强性填充材料,其包含增强性填充材料A和增强性填充材料B;层状或板状的矿物,其长径比为3~30;以及,树脂,其玻璃化转变温度为41~75℃,前述增强性填充材料A是氮吸附法比表面积小于50m<sup>2</sup>/g的炭黑,前述增强性填充材料B是氮吸附法比表面积为100m<sup>2</sup>/g以上的炭黑或氮吸附法比表面积为100m<sup>2</sup>/g以上的二氧化硅。

[0013] <2>根据<1>所述的橡胶组合物,其中,前述橡胶成分含有80质量%以上的改性或未改性的丁基橡胶。

[0014] <3>根据<1>或<2>所述的橡胶组合物,其中,前述树脂选自由二环戊二烯系树脂和氢化C9系树脂组成的组中的至少一种。

[0015] <4>根据<1>~<3>中的任一项所述的橡胶组合物,其中,作为硫化橡胶特性,-40℃下的断裂伸长率为330%以上。

[0016] <5>一种内衬橡胶,其使用<1>~<4>中的任一项所述的橡胶组合物。

[0017] <6>一种轮胎,其使用<5>所述的内衬橡胶。

[0018] 发明的效果

[0019] 根据本发明,可以提供一种能够制造阻气性和低温耐久性优异的硫化橡胶的橡胶组合物、以及阻气性和低温耐久性优异的内衬橡胶和轮胎。

### 具体实施方式

[0020] <橡胶组合物>

[0021] 本发明的橡胶组合物包含:橡胶成分;增强性填充材料,其包含增强性填充材料A和增强性填充材料B;层状或板状的矿物,其长径比为3~30;以及,树脂,其玻璃化转变温度为41~75℃,前述增强性填充材料A是氮吸附法比表面积小于50m<sup>2</sup>/g的炭黑,前述增强性填充材料B是氮吸附法比表面积为100m<sup>2</sup>/g以上的炭黑或氮吸附法比表面积为100m<sup>2</sup>/g以上的二氧化硅。

[0022] 轮胎的内衬会抑制轮胎内的空气透过、即使受到反复的弯曲变形也能防止裂纹(龟裂),从而具有长期保持轮胎的气压的功能。

[0023] 以往,如专利文献1和2记载的橡胶组合物那样使用1种填充材料作为增强性填充材料,但在该情况下,增强性填充材料颗粒间的空间大,留有空气透过的余地。

[0024] 与之相对,本发明中,使用氮吸附法比表面积不同的2种以上的增强性填充材料。认为通过组合使用氮吸附法比表面积小于50m<sup>2</sup>/g的大粒径的炭黑和氮吸附法比表面积为100m<sup>2</sup>/g以上的小粒径的炭黑或二氧化硅,小粒径的炭黑或二氧化硅会进入大粒径的炭黑颗粒间的间隙,由此能够提高阻气性。

[0025] 认为本发明的橡胶组合物通过进一步包含玻璃化转变温度为41~75℃的树脂,得到的硫化橡胶获得增强,即使在达到-40℃的低温环境下施加外部载荷,也难以产生龟裂。

[0026] 由此,认为本发明的橡胶组合物能够制造阻气性和低温耐久性优异的硫化橡胶。

[0027] 以下,对本发明的橡胶组合物进行详细说明。

[0028] (橡胶成分)

[0029] 本发明的橡胶组合物含有橡胶成分。

[0030] 橡胶成分没有特别限制,可以使用二烯系橡胶,也可以使用非二烯系橡胶,但从阻气性的观点出发,优选包含非二烯系橡胶、特别是改性或未改性的丁基橡胶(IIR)。

[0031] 作为改性丁基橡胶,可列举出氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶、将该氯化丁基橡胶和溴化丁基橡胶进一步改性而得到的橡胶等卤化丁基橡胶等。

[0032] 改性丁基橡胶可以使用市售品。例如,作为氯化丁基橡胶,可列举出Enjay Chemical Company制造的“Enjay Butyl HT10-66”,作为溴化丁基橡胶,可列举出Exxon Corporation制造的“Bromobutyl2255”、“Bromobutyl2222”等。

[0033] 丁基橡胶可以单独使用一种,也可以共混两种以上使用。

[0034] 从提高由本发明的橡胶组合物得到的内衬橡胶等硫化橡胶的阻气性的观点出发,橡胶成分优选含有80质量%以上的改性或未改性的丁基橡胶。橡胶成分中的改性或未改性的丁基橡胶的含量更优选为95质量%以上,也可以为100质量%。

[0035] 二烯系橡胶使用选自自由天然橡胶(NR)和合成二烯系橡胶组成的组中的至少一种。

[0036] 作为合成二烯系橡胶,具体而言,可列举出聚异戊二烯橡胶(IR)、聚丁二烯橡胶

(BR)、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)、丁二烯-异戊二烯共聚物橡胶(BIR)、苯乙烯-异戊二烯共聚物橡胶(SIR)、苯乙烯-丁二烯-异戊二烯共聚物橡胶(SBIR)等。二烯系橡胶可以单独使用一种,也可以共混两种以上使用。

[0037] (增强性填充材料)

[0038] 本发明的橡胶组合物包含至少2种增强性填充材料:增强性填充材料A和增强性填充材料B,增强性填充材料A是氮吸附法比表面积小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的炭黑,前述增强性填充材料B是氮吸附法比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上的炭黑或氮吸附法比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上的二氧化硅。

[0039] 本发明的橡胶组合物通过包含这些增强性填充材料,小粒径的增强性填充材料会进入大粒径的增强性填充材料颗粒之间,在提高硫化橡胶的阻气性的同时,橡胶成分与增强性填充材料彼此的接触面积也增大,从而能够进一步提高硫化橡胶的耐裂纹性。

[0040] 当增强性填充材料A的氮吸附法比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上、或增强性填充材料B的氮吸附法比表面积小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 时,增强性填充材料B无法进入增强性填充材料A之间的间隙,从而阻气性下降。

[0041] 从提高硫化橡胶的阻气性的观点出发,增强性填充材料A的氮吸附法比表面积优选为 $25\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选为 $30\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。从同样的观点出发,增强性填充材料B的氮吸附法比表面积优选为 $100\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选为 $120\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0042] 增强性填充材料A和B可以各自独立地单独使用1种,也可以混合2种以上使用。

[0043] 增强性填充材料可以含有除增强性填充材料A和B以外的其它增强性填充材料。作为其它增强性填充材料,可列举出氧化铝、氧化锆等金属氧化物。

[0044] 相对于橡胶成分100质量份,本发明的橡胶组合物中的增强性填充材料的含量(包含增强性填充材料A和B以及其它增强性填充材料的总含量)优选为 $30\sim 95$ 质量份,更优选为 $40\sim 85$ 质量份。

[0045] 相对于橡胶成分100质量份,本发明的橡胶组合物中的增强性填充材料A的含量优选为 $10\sim 69$ 质量份,更优选为 $25\sim 58$ 质量份。

[0046] 相对于橡胶成分100质量份,本发明的橡胶组合物中的增强性填充材料B的含量优选为 $1\sim 20$ 质量份,更优选为 $2\sim 15$ 质量份。

[0047] (层状或板状的矿物)

[0048] 本发明的橡胶组合物包含长径比为 $3\sim 30$ 的层状或板状的矿物。

[0049] “长径比为 $3\sim 30$ ”是指矿物的形状为板状,层状的矿物的长径比也为 $3\sim 30$ 。

[0050] 通过使橡胶组合物包含所述形状的矿物,能够提高由橡胶组合物得到的硫化橡胶的阻气性。

[0051] 矿物的种类没有特别限制,从阻气性的观点出发,优选为无机粘土矿物。无机粘土矿物可以是天然品,也可以是合成品,例如,可列举出高岭土、粘土、云母、长石、二氧化硅、氧化铝的含水复合体等。它们可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0052] 其中,从阻气性的观点出发,优选高岭土质粘土和绢云母质粘土。

[0053] 相对于橡胶成分100质量份,橡胶组合物的上述矿物的含量优选为 $10\sim 50$ 质量份,更优选为 $20\sim 40$ 质量份。

[0054] (树脂)

[0055] 本发明的橡胶组合物含有玻璃化转变温度(Tg)为41~75℃的树脂。

[0056] 树脂的玻璃化转变温度小于41℃时,无法充分发挥阻气性,大于75℃时,无法确保低温时的耐裂纹性。从高的阻气性和低温时的耐裂纹性的观点出发,树脂的玻璃化转变温度优选为41~75℃。树脂的玻璃化转变温度可以通过差示扫描量热法(Differential scanning calorimetry、DSC)进行测定。

[0057] 对于树脂,只要玻璃化转变温度为41~75℃,则没有特别限制,例如,可列举出选自萜烯树脂、酚醛树脂、香豆酮-茛树脂、二甲苯树脂、松香树脂、芳香族系烃树脂、脂肪族系烃树脂、脂环族系烃树脂中的至少一种树脂。

[0058] 萜烯树脂是以萜烯聚合物或其改性物为主要成分的树脂,可列举出Yasuhara Chemical Co.ltd.制造的商品名“YS RESIN PX”、“YS RESIN PXN”、“YS RESIN TO”和“YS RESIN TR”的各系列;Hercules,Inc.制造的商品名“Piccolite”系列等。

[0059] 酚醛树脂优选酚醛清漆系热塑性酚醛树脂,可列举出住友电木(株式会社)制造的商品名“SUMILITERESIN PR”系列、荒川化学工业(株式会社)制造的商品名“Tamanol 501”等。

[0060] 香豆酮-茛树脂是使煤焦油中的香豆酮、茛、苯乙烯等聚合而成的树脂,可列举出神户油化学工业(制)的香豆酮树脂系列等。

[0061] 二甲苯树脂是使二甲苯和甲醛缩合而得到的树脂或其改性物,可列举出Lignyte Inc.制造的商品名“Lignol”系列等。

[0062] 作为松香树脂,可列举出松香的季戊四醇/酯、松香的甘油/酯、聚合松香、氢化松香等。

[0063] 芳香族系烃树脂是由C9馏分制造的石油树脂,可列举出:JX Nippon Oil&Energy Corp.制造的商品名“Nisseki Neopolymer”系列等;荒川化学工业株式会社的“ARKON P90”、“ARKON P100”、“ARKON P115”等。

[0064] 脂肪族系烃树脂是由C5馏分制造的石油树脂,可列举出Exxon Mobil Corporation制造的商品名“ESCOREZ”系列、日本瑞翁株式会社制造的商品名“Quintone 100”系列等。

[0065] 脂环族系烃树脂优选使用二环戊二烯系树脂(DCPD系树脂),所述二环戊二烯系树脂是以将环戊二烯二聚化而得到的高纯度的二环戊二烯为主要原料制造的。二环戊二烯系树脂可以是部分氢化或完全氢化的氢化树脂,也可以是未氢化树脂。

[0066] 作为二环戊二烯系树脂,优选列举出:Exxon Mobil Corporation制造的“ESCOREZ 8190P”等;Zeon Corporation制造的“TD401”、“Quintone1105”、“Quintone1325”、“Quintone1340”等;KOLON INDUSTRIES,INC.的“SU210”等。

[0067] 以上物质中,从与丁基橡胶的亲和性良好的观点出发,更优选氢化或未氢化的、二环戊二烯系树脂(DCPD系树脂)和C9树脂以及酚醛树脂,更优选氢化或未氢化的二环戊二烯系树脂和氢化或未氢化的C9树脂,进一步优选氢化或未氢化的二环戊二烯系树脂和氢化C9树脂。树脂可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0068] 从进一步提高硫化橡胶的低温耐久性的观点出发,相对于橡胶成分100质量份,橡胶组合物中的玻璃化转变温度为41~75℃的树脂的含量优选为5~25质量份,更优选为10~20质量份。

[0069] (硫化剂)

[0070] 本发明的橡胶组合物优选包含硫化剂。

[0071] 硫化剂没有特别限制,通常使用硫,例如,可列举出粉末硫、沉淀硫、胶体硫、表面处理硫、不溶性硫等。

[0072] 相对于橡胶成分100质量份,硫化剂的含量优选为0.1~10质量份。通过使该含量为0.1质量份以上,可以充分地进行硫化,通过使其为10质量份以下,可以抑制内衬橡胶等硫化橡胶的耐老化性。

[0073] 相对于橡胶成分100质量份,橡胶组合物中的硫化剂的含量更优选为0.2~5质量份,进一步优选为0.4~3质量份。

[0074] (硫化促进剂)

[0075] 另外,为了促进橡胶成分的硫化,橡胶组合物优选含有硫化促进剂。

[0076] 作为硫化促进剂,可列举出亚磺酰胺系硫化促进剂、噻唑系硫化促进剂、二硫代氨基甲酸酯系硫化促进剂、黄原酸盐系硫化促进剂、秋兰姆系硫化促进剂等。这些硫化促进剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0077] 相对于橡胶成分100质量份,橡胶组合物中的硫化促进剂的含量优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。

[0078] 本发明的橡胶组合物中,可以与上述成分一起含有通常的橡胶组合物中配混使用的配混剂。例如,可列举出硅烷偶联剂、硫化促进剂、硫化延迟剂、各种操作油等软化剂、氧化锌、硬脂酸、蜡、防老剂、增容剂、操作性改善剂、润滑剂、增粘剂、紫外线吸收剂、分散剂、均化剂等通常配混的各种配混剂。

[0079] 在获得橡胶组合物时,上述各成分的配混方法没有特别限制,可以将所有成分原料一次性配混进行混炼,也可以分2个阶段或3个阶段配混各成分进行混炼。需要说明的是,混炼可以使用辊、密炼机、班伯里密炼机等混炼机。进而,在成型为片状、带状等时,可以使用挤出成型机、冲压机等公知的成型机。

[0080] 如上所述得到的橡胶组合物的硫化橡胶具有优异的低温耐久性,具体而言,具有在-40℃下的断裂伸长率为330%以上的硫化橡胶特性。因此,本发明的橡胶组合物适合用于内衬橡胶、胎侧橡胶等会承受反复的弯曲变形的轮胎橡胶构件。

[0081] 需要说明的是,硫化橡胶的断裂伸长率(Eb:Elongation at break)可以用实施例所述的方法测定。

[0082] <内衬橡胶、轮胎>

[0083] 本发明的轮胎是将本发明的橡胶组合物用于内衬部位并通过常规方法来制造的。即,根据需要,将配混上述各种成分而得到的本发明的橡胶组合物在未硫化的状态下加工成内衬用构件,并通过以往的制造工序成型、加工为轮胎的内衬橡胶。内衬橡胶可以以内衬层与胎体相邻层的层叠体(内衬用层叠体)的形式构成,本发明的橡胶组合物适合用作构成内衬层的内衬橡胶。对于内衬层的硫化,成型为轮胎后,在130℃以上的硫化温度下进行硫化。

[0084] 本发明的轮胎的制造方法优选包括:在轮胎的内衬用层叠体上层叠其它轮胎构件以成型生胎的工序;和,对前述生胎进行硫化的工序。

[0085] 由于本发明的内衬橡胶具有优异的阻气性和低温耐久性,因此可以使内衬层的厚

度比以往薄。

[0086] 实施例

[0087] <实施例1~8、比较例1~7>

[0088] (橡胶组合物的制备)

[0089] 以下述表1和2所示的配方组成混炼各成分,从而制备橡胶组合物。

[0090] 需要说明的是,表1和2所示各成分的具体情况如下。

[0091] (1) 橡胶成分

[0092] 溴化丁基橡胶:Exxon Mobil Corporation制造、“Bromobuty 2222”

[0093] (2) 增强性填充材料

[0094] 填充材料A1:CABOT CORPORATION制造、“STERLING V”(氮吸附法比表面积=30m<sup>2</sup>/g)

[0095] 填充材料B1(CB):炭黑、CABOT CORPORATION制造、“VULCAN 7H”(氮吸附法比表面积=125m<sup>2</sup>/g)

[0096] 填充材料B2(二氧化硅):通过下述制造方法得到的二氧化硅(氮吸附法比表面积=108m<sup>2</sup>/g)

[0097] 填充材料C1:CABOT CORPORATION制造、“Showa black N326”(氮吸附法比表面积=85m<sup>2</sup>/g)

[0098] (填充材料B2的制造方法)

[0099] 在具备搅拌机的180升的带夹套的不锈钢反应槽中,加入水65升和硅酸钠水溶液(SiO<sub>2</sub> 160g/升、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O摩尔比3.3) 1.25升,加热至96℃。生成的溶液中的Na<sub>2</sub>O浓度为0.015mol/升。

[0100] 将该溶液的温度保持在96℃,并以流量750毫升/分钟滴加与上述同样的硅酸钠水溶液,同时以流量33毫升/分钟滴加硫酸(18mol/升)。一边调整流量,一边将反应溶液中的Na<sub>2</sub>O浓度保持在0.005~0.035mol/升的范围并进行中和反应。反应溶液从反应中途开始白浊,在第30分钟粘度上升,成为凝胶状溶液。进而,继续添加,在100分钟停止反应。所生成的溶液中的二氧化硅浓度为85g/升。接着,添加与上述同样的硫酸直至溶液的pH达到3,得到硅酸浆料。通过压滤过滤得到的硅酸浆料并进行水洗,得到湿润滤饼。然后,使用乳化装置将湿润滤饼制成浆料,用喷雾式干燥机进行干燥,得到填充剂B2。

[0101] (3) 矿物:粘土、BASF公司制造、“ASP NC X-1”(长径比=20)

[0102] (4) 油:JX Nippon Oil&Energy Corporation制造、“SUPER OIL Y22”

[0103] (5) 硬脂酸:日油公司制造、“Kirijirushi STEARIC ACID”

[0104] (6) 氧化锌:Hakusui Tech Co.,Ltd.制造、“氧化锌”

[0105] (7) 硫化促进剂:二-2-苯并噻唑基二硫化物、UNIROYAL, INC.制造、“NAUGEX MBTS”

[0106] (8) 硫:鹤见化学工业公司制造、“HK200-5”

[0107] (9) 树脂

[0108] 树脂1(DCPD):Exxon Mobil Corporation制造、“ESCOREZ 8190P”(T<sub>g</sub>=47.5℃)

[0109] 树脂2(DCPD):Zeon Corporation制造、“TD401”(T<sub>g</sub>=50.0℃)

[0110] 树脂3(氢化DCPD):KOLON INDUSTRIES, INC.制造、“SU210”(T<sub>g</sub>=58.6℃)

[0111] 树脂4(改性DCPD):Zeon Corporation制造、“2940”(T<sub>g</sub>=82.0℃)

- [0112] 树脂5(氢化C9树脂):荒川化学工业公司制造、“ARKON P90”(T<sub>g</sub>=41.0℃)
- [0113] 树脂6(氢化C9树脂):荒川化学工业公司制造、“ARKON P115”(T<sub>g</sub>=66.0℃)
- [0114] (轮胎的制造)
- [0115] 使用实施例和比较例的各橡胶组合物制成内衬用橡胶组合物。
- [0116] 在成型鼓上卷绕内衬用橡胶组合物,并在其上贴附胎体,进而贴附其它的轮胎构件来形成生胎,将该生胎硫化,用常规方法制作尺寸:195/65R15的充气轮胎。
- [0117] (评价)
- [0118] 如下评价硫化橡胶和轮胎的阻气性和低温耐久性。对于低温耐久性,从低温破坏性和低温疲劳性的观点进行评价。
- [0119] 在阻气性和低温破坏性的评价中使用的硫化橡胶试验片是如下得到的:在145℃、45分钟条件下,对将实施例和比较例的各橡胶组合物压延成型而得到的未硫化试验片进行硫化,由此获得。阻气性的硫化橡胶试验片的厚度设为1mm,低温疲劳性评价的硫化橡胶试验片的厚度设为2mm。
- [0120] 1.阻气性
- [0121] 使用空气透过试验机M-C1(东洋精机公司制造)在60℃下测定硫化橡胶试验片的空气透过系数。将比较例1的空气透过系数设为100,用指数表示空气透过系数(JIS K 6275-1(2009年))。指数越小,则表示空气透过系数越小,阻气性越良好。
- [0122] 2.低温破坏性
- [0123] 对于低温破坏性,通过-40℃下的断裂伸长率(E<sub>b</sub>)进行评价。
- [0124] 具体而言,对于将厚度2mm的硫化橡胶的片材加工成环状并冷却至-40℃的样品,在-40℃下以100mm/分钟的速度进行拉伸,测定试验片断裂时的长度,能够以对于拉伸前的长度(100%)的长度的形式求出。
- [0125] 3.低温疲劳性
- [0126] 对于低温疲劳性,通过-30℃下的反复疲劳时的裂纹扩展面积进行评价。
- [0127] 具体而言,将厚度2mm的硫化橡胶的片材加工成宽度6mm的条状,预先将龟裂导入至宽度3mm处。在-30℃的气氛下,以10%应变2.8Hz对该样品反复施加输入。将龟裂扩展的面积除以输入次数,以指数的形式求出该数值。指数越大,低温疲劳性越优异。
- [0128] [表1]

[0129]

表 1

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
溴化丁基橡胶	100	100	100	100	100	100	100
填充材料A1	40	50	70	40	40	40	40
填充材料C1	0	0	0	0	5	0	0
填充材料B1(CB)	0	0	0	0	0	5	5
粘土	30	30	0	30	30	30	30
油	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2
氧化锌	2	2	2	2	2	2	2
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1
硫	1	1	1	1	1	1	1
树脂1(DCPD)	0	0	0	15	15	0	0
树脂4(改性DCPD)	0	0	0	0	0	0	15
树脂1~6的Tg	—	—	—	47.5	47.5	—	82.0
阻气性(指数)	100	90	105	79	76	90	70
低温破坏性(断裂伸长率)	476	451	436	359	344	466	218
低温疲劳性(低温裂纹性)	100	108	103	120	117	102	95

[0130]

[表2]

[0131]

表2

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
溴化丁基橡胶	100	100	100	100	100	100	100	100
填充材料A1	40	40	40	40	40	40	40	50
填充材料B1(CB)	5	5	5	10	0	5	5	5
填充材料B2(二氧化硅)	0	0	0	0	5	0	0	0
粘土	30	30	30	30	30	30	30	30
油	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2
氧化锌	2	2	2	2	2	2	2	2
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	1	1	1	1	1	1	1	1
树脂1(DCPD)	15	0	0	15	15	0	0	15
树脂2(DCPD)	0	15	0	0	0	0	0	0
树脂3(氢化DCPD)	0	0	15	0	0	0	0	0
树脂5(氢化C9树脂)	0	0	0	0	0	15	0	0
树脂6(氢化C9树脂)	0	0	0	0	0	0	15	0
树脂1~6的Tg	47.5	50.0	58.6	47.5	47.5	41.0	66.0	47.5
阻气性(指数)	70	60	62	65	69	70	66	65
低温破坏性(断裂伸长率)	348	333	367	330	348	352	344	335
低温疲劳性(低温裂纹性)	117	115	120	122	118	119	117	115

[0132] 由表1和表2可知,由不含玻璃化转变温度为41~75℃的树脂的比较例1~3和6的橡胶组合物得到的硫化橡胶的阻气性的指数为90以上,阻气性并不优异,低温疲劳性的指数为110以下,低温耐久性并不优异。

[0133] 另外,可知由虽然包含玻璃化转变温度为41~75℃的树脂、但不含2种以上的增强性填充材料的比较例4的橡胶组合物得到的硫化橡胶的阻气性的指数大于75,阻气性不优异。同样地,可知由虽然包含玻璃化转变温度为41~75℃的树脂和氮吸附法比表面积小于50m<sup>2</sup>/g的炭黑、但不含氮吸附法比表面积为100m<sup>2</sup>/g以上的炭黑或二氧化硅的比较例5的橡胶组合物得到的硫化橡胶的阻气性的指数大于75,阻气性并不优异。

[0134] 可知由包含玻璃化转变温度大于75℃的树脂的比较例7的橡胶组合物得到的硫化橡胶虽然阻气性优异,但断裂伸长率低于330%,低温疲劳性的指数低于100,低温耐久性并不优异。

[0135] 与之相对,由包含玻璃化转变温度为41~75℃的树脂、氮吸附法比表面积小于50m<sup>2</sup>/g的炭黑、和氮吸附法比表面积为100m<sup>2</sup>/g以上的炭黑或二氧化硅的实施例的橡胶组合物得到的硫化橡胶的阻气性的指数为70以下,并且低温疲劳性的指数大于110,阻气性和低温耐久性这两者均优异。