



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116496551 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 28

(21) 申请号 202211249056.1

C08K 7/26 (2006.01)

(22) 申请日 2022.10.12

C08K 5/098 (2006.01)

C07D 207/452 (2006.01)

(71) 申请人 江苏锐巴新材料科技有限公司

地址 222200 江苏省连云港市灌云县临港
产业区经八路东侧

(72) 发明人 孙仙平 何铭彬 陈朝晖 邹立经
吴再生 林强

(51) Int. Cl.

C08L 7/00 (2006.01)

C08K 5/36 (2006.01)

C08K 3/06 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/3437 (2006.01)

C08K 5/18 (2006.01)

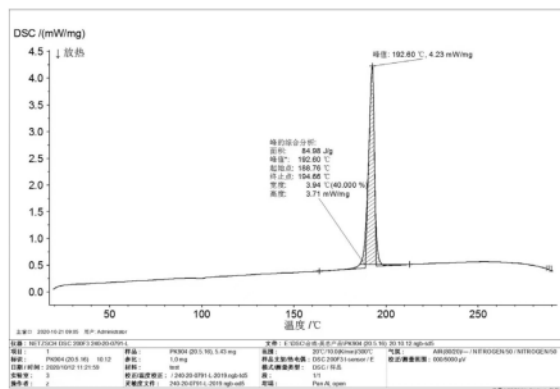
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种具有高定伸应力的橡胶组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种具有高定伸应力的橡胶组合物及其制备方法,涉及的是橡胶材料领域。本发明中通过添加橡胶、填料、活化剂、防老剂、硫磺、促进剂、助剂等添加剂,制备得到的橡胶组合物具有高定伸应力,而且所得橡胶组合物具有优异的耐磨耗性能,与金属板/钢丝帘线间的粘合力强,在外力作用下的抵抗变性的能力优异。此外,本发明中通过将制备原料按照不同的添加顺序进行添加,结合特定的橡胶制备工艺得到具有高定伸应力的橡胶组合物,制备工艺简单可调控,而且与现有技术相比,本发明更加符合绿色环保的要求,具有普适性强、适合大规模生产的优点,可以广泛用于矿山轮胎和载重子午线轮胎等橡胶厚制品。

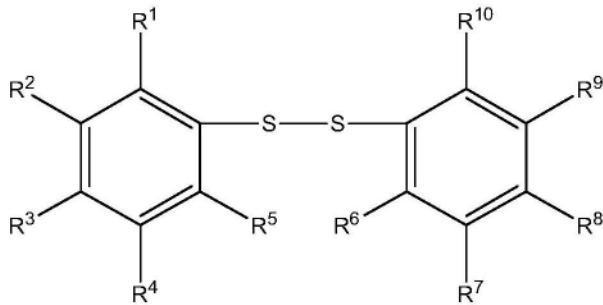


CN 116496551 A

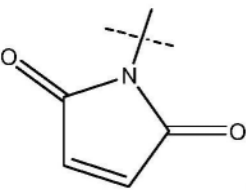
1. 一种具有高定伸应力的橡胶组合物,其特征在于,其制备原料包括:橡胶、填料、活化剂、防老剂、硫磺、促进剂、金属有机物、助剂。

2. 根据权利要求1所述的一种具有高定伸应力的橡胶组合物,其特征在于,按质量份计,其制备原料包括:橡胶100份、填料20~100份、活化剂2~17份、防老剂0.5~5份、硫磺0.5~10份、促进剂0.1~8份、金属有机物0~3份、助剂0.5~10份。

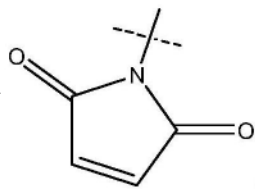
3. 根据权利要求1或2所述的一种具有高定伸应力的橡胶组合物,其特征在于,所述助剂的分子结构如下式所示:



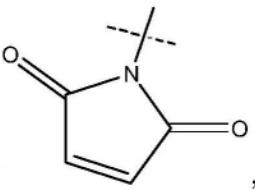
其中, R^1-R^5 相同或不同,选自氢, C_{1-10} 烷基, C_{3-10} 烯基, C_{1-10} 烷氧基, C_{1-10} 卤代烷基, C_{2-10} 卤代烯基, 羟基, 羧基, 氨基, 硝基, 被氢, C_{1-10} 烷基, C_{2-10} 烯基, C_{1-10} 烷氧基, C_{1-10} 卤代烷基, C_{2-10} 卤代烯基, 羟基, 羧基, 氨基, 硝基中的一个或多个基团取代的乙烯基, 被氢, C_{1-10} 烷基, C_{2-10} 烯基, C_{1-10} 烷氧基, C_{1-10} 卤代烷基, C_{2-10} 卤代烯基, 羟基, 羧基, 氨基, 硝基中的一个或多个基

团取代的  其中,至少有一个取代基为被氢, C_{1-10} 烷基, C_{1-10} 烯基, C_{1-10} 烷氧

基, C_{1-10} 卤代烷基, C_{1-10} 卤代烯基, 羟基, 羧基, 氨基, 硝基中的一种或多种基团取代的乙烯基, 或被氢, C_{1-10} 烷基, C_{1-10} 烯基, C_{1-10} 烷氧基, C_{1-10} 卤代烷基, C_{1-10} 卤代烯基, 羟基, 羧基, 氨

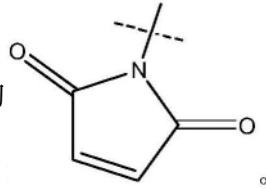
基, 硝基中的一个或多个基团取代的  ;

R^6-R^{10} 相同或不同,选自氢, C_{1-10} 烷基, C_{3-10} 烯基, C_{1-10} 烷氧基, C_{1-10} 卤代烷基, C_{2-10} 卤代烯基, 羟基, 羧基, 氨基, 硝基, 被氢, C_{1-10} 烷基, C_{2-10} 烯基, C_{1-10} 烷氧基, C_{1-10} 卤代烷基, C_{2-10} 卤代烯基, 羟基, 羧基, 氨基, 硝基中的一个或多个基团取代的乙烯基, 被氢, C_{1-10} 烷基, C_{2-10} 烯基, C_{1-10} 烷氧基, C_{1-10} 卤代烷基, C_{2-10} 卤代烯基, 羟基, 羧基, 氨基, 硝基中的一个或多个基团取代

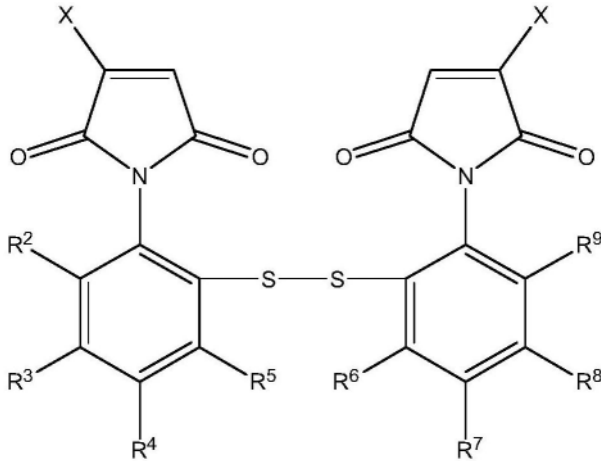
的  其中,至少有一个取代基为被氢, C_{1-10} 烷基, C_{1-10} 烯基, C_{1-10} 烷氧基、

C_{1-10} 卤代烷基, C_{1-10} 卤代烯基, 羟基, 羧基, 氨基, 硝基中的一种或多种基团取代的乙烯基, 或被氢, C_{1-10} 烷基, C_{1-10} 烯基, C_{1-10} 烷氧基, C_{1-10} 卤代烷基, C_{1-10} 卤代烯基, 羟基, 羧基, 氨基, 硝基

中的一个或多个基团取代的



4. 根据权利要求3所述的一种具有高定伸应力的橡胶组合物,其特征在于,所述助剂的分子结构如下式:



其中, R^2 - R^9 如上定义,X选自氢、C1-10烷基、C2-10烯基、C1-10烷氧基、C1-10卤代烷基、C2-10卤代烯基、羟基、羧基、氨基、硝基中的至少一种。

5. 根据权利要求1或2所述的一种具有高定伸应力的橡胶组合物,其特征在于,所述橡胶选自天然橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶、异戊二烯橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、三元乙丙橡胶、丁基橡胶的至少一种。

6. 根据权利要求5所述的一种具有高定伸应力的橡胶组合物,其特征在于,所述填料选自炭黑、白炭黑、陶土、重晶石粉、滑石粉、碳酸钙粉、高岭土、云母粉中的至少一种。

7. 根据权利要求6所述的一种具有高定伸应力的橡胶组合物,其特征在于,所述防老剂选自酚类防老剂、酮胺类防老剂、苯并咪唑类防老剂、对苯二胺类防老剂、硫脲类防老剂中的至少一种。

8. 根据权利要求7所述的一种具有高定伸应力的橡胶组合物,其特征在于,所述硫磺选自充油不溶性硫磺、硫磺预分散体、粉末硫磺、胶体硫磺、沉降硫磺、表面处理硫磺中的至少一种;

所述促进剂选自噻唑类、秋兰姆类、次磺酰胺类、胍类、二硫代氨基甲酸盐类、醛胺类、黄原酸盐类、硫脲类中至少一种。

9. 根据权利要求8所述的一种具有高定伸应力的橡胶组合物,其特征在于,所述金属有机物选自硬脂酸钴、癸酸钴、环烷酸钴、新癸酸钴、硼酰化钴、新癸酸硼酸钴中至少一种。

10. 一种根据权利要求1-9任一项所述的具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法,其特征在于,包括:

(1) 一段混炼:将橡胶在密炼机中密炼后加入活化剂、助剂、填料后混炼,然后继续加入填料、防老剂混炼,排胶后停放;

(2) 二段混炼:将(1)所得混合物在开炼机上薄通,加入硫磺、促进剂和金属有机物,搓卷、打包,出片即得。

一种具有高定伸应力的橡胶组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是橡胶材料领域, C08L7/00, 尤其涉及一种具有高定伸应力的橡胶组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 矿山轮胎和载重子午线轮胎等橡胶厚制品主要是由天然橡胶制备的。天然橡胶/异戊二烯橡胶在高温长时间的加工过程中, 往往伴随着硫化返原现象的发生, 使转矩和交联密度随着时间延长而逐渐下降, 最终导致轮胎的力学性能(尤其是定伸应力)和寿命下降。为了解决上述问题, 期望的是通过加入一些新型的环保橡胶助剂来改善天然橡胶/异戊二烯橡胶的硫化返原现象(即降低胶料的返原率), 从而提高硫化胶在过硫化阶段的定伸应力(包括100%定伸应力和300%定伸应力)。

[0003] 中国专利申请CN113429646A公开了一种含有牺牲键的高撕裂高定伸应力的橡胶及其制备方法和应用, 原料包括异戊橡胶或天然橡胶、环氧化天然橡胶、滑石粉、氧化锌、硬脂酸、环烷油、促进剂、硫磺, 利用环氧化天然橡胶中的环氧基与滑石粉良好的交联作用, 在橡胶交联的网络中形成可逆牺牲键, 具有橡胶模量高、撕裂强度高的特点, 但是其100%定伸应力最高为1.06MPa, 300%定伸应力最高为2.22MPa, 还需要进一步提高。中国专利申请CN113861519A公开了一种改善轮胎带束层粘合的材料及其制备方法, 其中, 1,3-双(柠康亚酰胺甲基)苯(PK900)等双柠康酰亚胺助剂能较大程度地提高轮胎带束层的定伸应力, 同时提高了橡胶与钢丝帘线之间的粘合力, 但是其高定伸应力较弱。硫化胶的定伸应力反映其网状结构在外力作用下抵抗变形的能力。在合适的范围内提高定伸应力不仅有利于提高橡胶的耐磨耗性能, 还有利于提高橡胶与金属板/钢丝帘线间的粘合力。因此, 期望提供一种能在更高水平上提高定伸应力的橡胶组合物。

发明内容

[0004] 为了解决上述问题, 本发明第一方面提供了一种具有高定伸应力的橡胶组合物, 其制备原料包括: 橡胶、填料、活化剂、防老剂、硫磺、促进剂、金属有机物、助剂。

[0005] 优选地, 按质量份计, 其制备原料包括: 橡胶100份、填料20~100份、活化剂2~17份、防老剂0.5~5份、硫磺0.5~10份、促进剂0.1~8份、金属有机物0~3份、助剂0.5~10份。

[0006] 在一些优选的实施方式中, 所述橡胶选自天然橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶、异戊二烯橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、三元乙丙橡胶、丁基橡胶中的至少一种; 优选为天然橡胶和/或异戊二烯橡胶; 进一步优选为天然橡胶。

[0007] 在一些优选的实施方式中, 所述填料选自炭黑、白炭黑、陶土、重晶石粉、滑石粉、碳酸钙粉、高岭土、云母粉中的至少一种; 优选为炭黑和/或白炭黑。

[0008] 优选地, 所述炭黑的吸碘值为80~130g/kg, DBP值为72~125cm³/100g;

[0009] 进一步优选地, 所述炭黑的吸碘值为120g/kg, DBP值为125cm³/100g。

[0010] 进一步优选地,所述炭黑的吸碘值为82g/kg,DBP值为102cm³/100g。

[0011] 更进一步优选地,所述填料为炭黑和白炭黑的混合物,炭黑和白炭黑的质量比为(3~5):1;优选为4.5:1。

[0012] 优选地,所述白炭黑的比表面积为150~185m²/g,振实密度为200~230g/L;优选地,比表面积为172m²/g,振实密度为210g/L。

[0013] 在一些优选的实施方式中,所述活化剂选自氧化锌、氧化铅、氧化镁、三乙醇胺、硬脂酸、硬脂酸锌中的至少一种;优选为氧化锌和/或硬脂酸。

[0014] 在一些优选的实施方式中,所述活化剂为氧化锌和硬脂酸时,氧化锌和硬脂酸的质量比为(1~6):(0~2.5);优选为(2~4):(1.5~2.5);进一步优选为3.5:2。

[0015] 在一些优选的实施方式中,所述防老剂选自酚类防老剂、酮胺类防老剂、苯并咪唑类防老剂、对苯二胺类防老剂、硫脲类防老剂中的至少一种;优选为酮胺类防老剂和对苯二胺类防老剂。

[0016] 在一些优选的实施方式中,所述酮胺类防老剂和对苯二胺类防老剂的质量比为(0.8~2):(0.7~3);优选为(1~1.5):(1~2)。

[0017] 在一些优选的实施方式中,所述酮胺类防老剂选自防老剂RD、防老剂AW、防老剂AM/防老剂BLE中的至少一种;优选为防老剂RD。

[0018] 在一些优选的实施方式中,所述对苯二胺类防老剂选自防老剂4010、防老剂4020、防老剂4010NA、防老剂H中的至少一种;优选为防老剂4020。

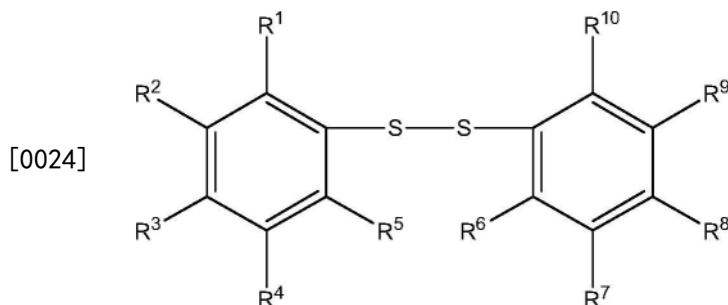
[0019] 在一些优选的实施方式中,所述硫磺选自充油不溶性硫磺、硫磺预分散体、粉末硫磺、胶体硫磺、沉降硫磺、表面处理硫磺中的至少一种;优选为充油不溶性硫磺和/或硫磺预分散体。

[0020] 在一些优选的实施方式中,所述促进剂选自噻唑类、秋兰姆类、次磺酰胺类、胍类、二硫代氨基甲酸盐类、醛胺类、黄原酸盐类、硫脲类中至少一种;优选为次磺酰胺类促进剂。

[0021] 在一些优选的实施方式中,所述次磺酰胺类促进剂选自促进剂CBS、促进剂DBS、促进剂NS、促进剂OTOS、促进剂NOBS中的至少一种;优选为促进剂CBS和/或促进剂DBS。

[0022] 在一些优选的实施方式中,所述金属有机物选自硬脂酸钴、癸酸钴、环烷酸钴、新癸酸钴、硼酰化钴、新癸酸硼酸钴中至少一种;优选为硬脂酸钴、环烷酸钴、新癸酸钴、硼酰化钴中的至少一种;进一步优选为新癸酸钴。

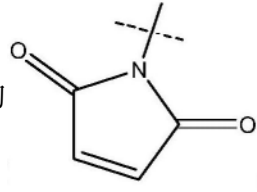
[0023] 在一些优选的实施方式中,所述助剂的分子结构如下式所示:



[0025] 其中,R1-R5相同或不同,选自氢,C1-10烷基,C3-10烯基,C1-10烷氧基,C1-10卤代烷基,C2-10卤代烯基,羟基,羧基,氨基,硝基,被氢、C1-10烷基、C2-10烯基、C1-10烷氧基、C1-10卤代烷基、C2-10卤代烯基、羟基、羧基、氨基、硝基中的一个或多个基团取代的乙烯

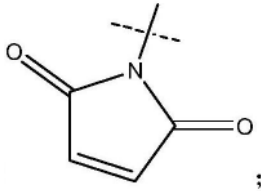
基,被氢、C1-10烷基、C2-10烯基、C1-10烷氧基、C1-10卤代烷基、C2-10卤代烯基、羟基、羧

基、氨基、硝基中的一个或多个基团取代的



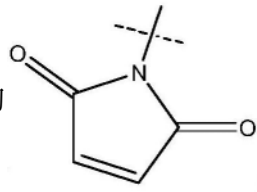
其中,至少有一个取代基为被

氢、C1-10烷基、C1-10烯基、C1-10烷氧基、C1-10卤代烷基、C1-10卤代烯基、羟基、羧基、氨基、硝基中的一种或多种基团取代的乙烯基,或被氢、C1-10烷基、C1-10烯基、C1-10烷氧基、C1-10卤代烷基、C1-10卤代烯基、羟基、羧基、氨基、硝基中的一个或多个基团取代的



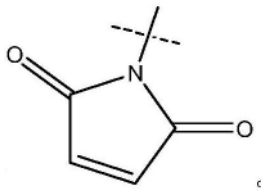
[0026] R6-R10相同或不同,选自氢,C1-10烷基,C3-10烯基,C1-10烷氧基,C1-10卤代烷基,C2-10卤代烯基,羟基,羧基,氨基,硝基,被氢、C1-10烷基、C2-10烯基、C1-10烷氧基、C1-10卤代烷基、C2-10卤代烯基、羟基、羧基、氨基、硝基中的一个或多个基团取代的乙烯基,被氢、C1-10烷基、C2-10烯基、C1-10烷氧基、C1-10卤代烷基、C2-10卤代烯基、羟基、羧基、氨基、硝基

基、硝基中的一个或多个基团取代的

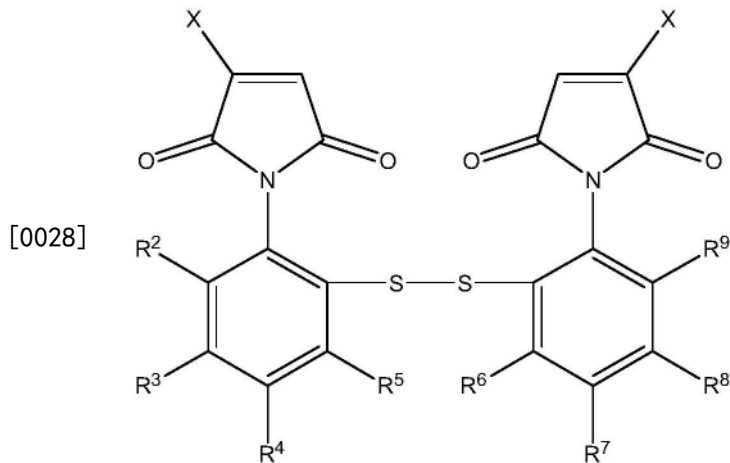


其中,至少有一个取代基为被氢、

C1-10烷基、C1-10烯基、C1-10烷氧基、C1-10卤代烷基、C1-10卤代烯基、羟基、羧基、氨基、硝基中的一种或多种基团取代的乙烯基,或被氢、C1-10烷基、C1-10烯基、C1-10烷氧基、C1-10卤代烷基、C1-10卤代烯基、羟基、羧基、氨基、硝基中的一个或多个基团取代的



[0027] 优选地,所述硫化助剂的分子结构如下式:

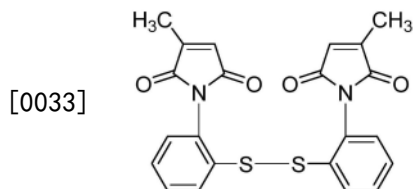


[0029] 其中,R2-R9如上定义,X选自氢、C1-10烷基、C2-10烯基、C1-10烷氧基、C1-10卤代烷基、C2-10卤代烯基、羟基、羧基、氨基、硝基中的至少一种。

[0030] 优选地,X为甲基。

[0031] 进一步优选地,所述助剂为双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物。

[0032] 所述双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物为本申请人自主研发所得,其分子结构如下式:



[0034] 在一些优选的实施方式中,所述双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物的熔点为188~194℃,灰分为0.07%,加热减量为0.13%。

[0035] 在一些优选的实施方式中,所述双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物的制备方法为:

[0036] 在高压釜中将苯并噻唑与氢氧化钠水溶液混合升温升压并搅拌反应得到第一中间体;随后加入工业盐酸进行中,然后降温后滴加工业双氧水,保温反应过滤烘干即得第二中间体;最后将第二中间体与醋酸混合滴加柠康酸酐保温搅拌,加入甲苯磺酸升温回流反应,接着回收初三,加入乙醇并冷却体系,将物料过滤烘干即得。具体参数可参照2021114041308。

[0037] 本发明中通过助剂,特别是添加双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物,与金属有机物等原料协同作用,在正硫化阶段作为硫磺,提高了胶料的交联密度,使胶料在过硫化阶段的多硫键比例上升;同时能够明显降低胶料在过硫化阶段的返原率,与过硫化阶段天然橡胶/异戊二烯橡胶主链改性生成的共轭二烯和三烯进行双Diels-Alder反应,同时补偿了多硫交联键和碳碳交联键,大幅度地提高硫化胶的定伸应力。本发明人意外发现,当助剂的添加量为1.28份,能够使所得橡胶组合物的R30仅有5.12%的同时,100%定伸应力高达4.3MPa,300%定伸应力高达17.3MPa。

[0038] 在一些优选的实施方式中,根据产品性能需要,所述具有高定伸应力的橡胶组合物的制备原料中,还可以包括其它添加剂,如偶联剂、防护蜡、阻燃剂、防焦烧剂、油。

[0039] 本发明第二方面一种具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法,包括:

[0040] (1)一段混炼:将橡胶在密炼机中密炼后加入活化剂、助剂、填料后混炼,然后继续

加入填料、防老剂混炼,排胶后停放;

[0041] (2) 二段混炼:将(1)所得混合物在开炼机上薄通,加入硫磺、促进剂和金属有机物,搓卷、打包,出片即得。

[0042] 优选地,包括:

[0043] (1) 一段混炼:100~150℃下,将橡胶在密炼机中密炼30~80s,然后加入活化剂、助剂、填料后混炼30~60s,然后继续加入剩余填料、防老剂混炼2~10min,排胶后停放12~48h;

[0044] (2) 二段混炼:25~80℃下,将二段混炼胶在开炼机上薄通2~5次,加入硫磺、促进剂和金属有机物,搓卷、打包2~6次后出片,得到所述具有高定伸应力的橡胶组合物。

[0045] 优选地,步骤(1)中所述密炼机的转子转速为40~70r/min;优选为45~60r/min;进一步优选为:

[0046] 步骤(1)中所述填料分两次加入,第一次和第二次的添加质量份相等。

[0047] 步骤(2)中所述开炼机的转子转速为40~70r/min;优选为45~60r/min;进一步优选为:

[0048] 步骤(2)中所述在开炼机上薄通的前后辊速比调节为1:(0.8~2);优选为1:1.2。

[0049] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0050] (1) 本发明中通过添加橡胶、填料、活化剂、防老剂、硫磺、促进剂、助剂等添加剂,制备得到的橡胶组合物具有高定伸应力,而且所得橡胶组合物具有优异的耐磨耗性能,与金属板/钢丝帘线间的粘合力强,在外力作用下的抵抗变性的能力优异。

[0051] (2) 本发明通过加入双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物,一方面可改进胶料的硫化返原;另一方面可以大幅度提高硫化胶的定伸应力,提升外力作用下抵抗变形的能力。

[0052] (3) 本发明中通过将制备原料按照不同的添加顺序进行添加,结合特定的橡胶制备工艺得到具有高定伸应力的橡胶组合物,制备工艺简单可调控,而且与现有技术相比,本发明更加符合绿色环保的要求,具有普适性强、适合大规模生产的优点,可以广泛用于矿山轮胎和载重子午线轮胎等橡胶厚制品。

附图说明

[0053] 图1双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物的DSC谱图

[0054] 图2双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物的红外谱图

具体实施方式

[0055] 实施例1

[0056] 1、一种具有高定伸应力的橡胶组合物,按质量份计,其制备原料包括:橡胶100份、填料50份、活化剂5.5份、防老剂2份、硫磺2份、促进剂1.2份、助剂1份。

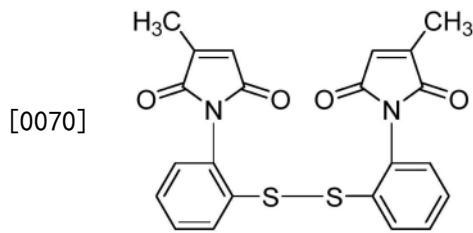
[0057] 所述橡胶为天然橡胶(天然橡胶NR,越南SVR-3L公司)。

[0058] 所述填料为炭黑。

[0059] 所述炭黑的吸碘值为120g/kg, DBP值为125cm³/100g(苏州宝化炭黑有限公司,炭黑N234)。

[0060] 所述活化剂为氧化锌和硬脂酸。

- [0061] 所述氧化锌和硬脂酸的质量比为3.5:2。
- [0062] 所述防老剂为酮胺类防老剂和对苯二胺类防老剂。
- [0063] 所述酮胺类防老剂和对苯二胺类防老剂的质量比为1:1。
- [0064] 所述酮胺类防老剂为防老剂RD。
- [0065] 所述对苯二胺类防老剂为防老剂4020。
- [0066] 所述硫磺为硫磺预分散体,具体为预分散体S-80。
- [0067] 所述促进剂为次磺酰胺类促进剂;所述为次磺酰胺类促进剂为促进剂CBS。
- [0068] 所述助剂为双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物。
- [0069] 所述双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物为本申请人自主研发所得,其分子结构如下式:



- [0071] 所述双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物的熔点为188~194℃,灰分为0.07%,加热减量为0.13%。
- [0072] 所述双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物的制备方法为:
- [0073] 在高压釜中将苯并噻唑与氢氧化钠水溶液混合升温升压并搅拌反应得到第一中间体;随后加入工业盐酸进行中,然后降温后滴加工业双氧水,保温反应过滤烘干即得第二中间体;最后将第二中间体与醋酸混合滴加柠糠酸酐保温搅拌,加入甲苯磺酸升温回流反应,接着回收初三,加入乙醇并冷却体系,将物料过滤烘干即得。具体参数可参照2021114041308中的实施例1。
- [0074] 2、一种具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法,包括:
- [0075] (1)一段混炼:130℃下,将橡胶在密炼机中密炼60s,然后加入活化剂、助剂、填料后混炼40s,然后继续加入剩余填料、防老剂混炼3min,排胶后停放12h;
- [0076] (2)二段混炼:25℃下,冷却水全开,将二段混炼胶在开炼机上薄通3次,加入硫磺、促进剂和金属有机物,左右各割刀3次、打三角包5次、薄通3次、打包3次后出片,即得。
- [0077] 步骤(1)中所述密炼机的转子转速为45r/min。
- [0078] 步骤(1)中所述填料分两次加入,第一次和第二次的添加质量份相等。
- [0079] 步骤(2)中所述开炼机的转子转速为45r/min。
- [0080] 步骤(2)中所述在开炼机上薄通的前后辊速比调节为1:1.2。
- [0081] 实施例2
- [0082] 1、一种具有高定伸应力的橡胶组合物,与实施例1的不同之处在于:
- [0083] 制备原料中包括:硫化助剂1.28份。
- [0084] 2、一种具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法,同实施例1。
- [0085] 对比例1
- [0086] 1、一种具有高定伸应力的橡胶组合物,与实施例1的不同之处在于:
- [0087] 制备原料中不包含助剂。

[0088] 2、一种具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法,同实施例1。

[0089] 对比例2

[0090] 1、一种具有高定伸应力的橡胶组合物,与实施例1的不同之处在于:

[0091] 所述助剂为PK900。

[0092] 2、一种具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法,同实施例1。

[0093] 实施例1-2、对比例1-2中具有高定伸应力的橡胶组合物体制备原料具体如表1所示。

[0094] 表1实施例1-2、对比例1-2中具有高定伸应力的橡胶组合物体制备原料

		实施例		对比例		
		1	2	1	2	
[0095]	橡胶	天然橡胶	100	100	100	100
	填料	炭黑 N234	50	50	50	50
	活化剂	氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5
		硬脂酸	2	2	2	2
	防老剂	防老剂 RD	1	1	1	1
		防老剂 4020	1	1	1	1
	硫磺	预分散体 S-80	2	2	2	2
	促进剂	促进剂 CBS	1.2	1.2	1.2	1.2
[0096]	助剂	PK900	-	-	-	1
		双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物	1	1.28	-	-
	测试结果	R30/%	1.91	0.60	6.17	4.36
		100%定伸应力/MPa	2.6	2.7	2.3	2.4
		300%定伸应力/MPa	16.6	16.9	16.0	16.3

[0097] 实施例3

[0098] 1、一种具有高定伸应力的橡胶组合物,与实施例1的不同之处在于:

[0099] 按质量份计,其制备原料包括:橡胶100份、填料55份、活化剂8份、防老剂3.5份、硫磺4.5份、促进剂1份、金属有机物1.2份、助剂1.28份。

[0100] 所述填料为炭黑和白炭黑。

[0101] 所述炭黑的吸碘值为82g/kg, DBP值为102cm³/100g (江苏锐巴新材料科技有限公司, 炭黑N330)。

[0102] 所述炭黑和白炭黑的质量比为4.5:1。

- [0103] 所述白炭黑的比表面积为172m²/g,振实密度为210g/L(白炭黑VN3)。
- [0104] 所述金属有机物为新癸酸钴。
- [0105] 所述活化剂为氧化锌。
- [0106] 所述酮胺类防老剂和对苯二胺类防老剂的质量比为1.5:2。
- [0107] 所述硫磺为不溶性硫磺,具体为充油量为10%的充油不溶性硫磺。
- [0108] 所述为次磺酰胺类促进剂为促进剂DBS。
- [0109] 2、一种具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法,同实施例1。
- [0110] 实施例4
- [0111] 1、一种具有高定伸应力的橡胶组合物,与实施例3的不同之处在于:
- [0112] 制备原料中包括:助剂2.57份。
- [0113] 2、一种具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法,同实施例1。
- [0114] 实施例5
- [0115] 1、一种具有高定伸应力的橡胶组合物,与实施例3的不同之处在于:
- [0116] 制备原料中包括:助剂3.85份。
- [0117] 2、一种具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法,同实施例1。
- [0118] 实施例6
- [0119] 1、一种具有高定伸应力的橡胶组合物,与实施例3的不同之处在于:
- [0120] 制备原料中包括:助剂5.13份。
- [0121] 2、一种具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法,同实施例1。
- [0122] 对比例3
- [0123] 1、一种具有高定伸应力的橡胶组合物,与实施例3的不同之处在于:
- [0124] 其制备原料中不包括助剂。
- [0125] 2、一种具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法,同实施例1。
- [0126] 对比例4
- [0127] 1、一种具有高定伸应力的橡胶组合物,与实施例3的不同之处在于:
- [0128] 制备原料中包括:助剂1份。
- [0129] 所述助剂为PK900。
- [0130] 2、一种具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法,同实施例1。
- [0131] 对比例5
- [0132] 1、一种具有高定伸应力的橡胶组合物,与实施例3的不同之处在于:
- [0133] 制备原料中包括:助剂2份。
- [0134] 所述助剂为PK900。
- [0135] 2、一种具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法,同实施例1。
- [0136] 对比例6
- [0137] 1、一种具有高定伸应力的橡胶组合物,与实施例1的不同之处在于:
- [0138] 制备原料中包括:助剂3份。
- [0139] 所述助剂为PK900。
- [0140] 2、一种具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法,同实施例1。
- [0141] 对比例7

- [0142] 1、一种具有高定伸应力的橡胶组合物，与实施例1的不同之处在于：
 [0143] 制备原料中包括：助剂4份。
 [0144] 所述助剂为PK900。
 [0145] 2、一种具有高定伸应力的橡胶组合物的制备方法，同实施例1。
 [0146] 实施例3-6及对比例3-7中具有高定伸应力的橡胶组合物制备原料具体如表2所示。
 [0147] 表2实施例3-6及对比例3-7中具有高定伸应力的橡胶组合物制备原料

		实施例				对比例				
		3	4	5	6	3	4	5	6	7
橡胶	天然橡胶	100	100	100	100	100	100	100	100	100
填料	炭黑 N330	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	白炭黑 VN3	10	10	10	10	10	10	10	10	10
活化剂	氧化锌	8	8	8	8	8	8	8	8	8
金属有机物	新葵酸钴	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
[0148] 防老剂	防老剂 4020	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	防老剂 RD	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫磺	10%充油不溶性硫磺	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
促进剂	促进剂 DBS	1	1	1	1	1	1	1	1	1
助剂	PK900	-	-	-	-	-	1	2	3	4
	双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物	1.28	2.57	3.85	5.13	-	-	-	-	-
测试结果	R30/%	5.12	1.63	-	-	6.23	3.41	1.25	0.45	0.01
	100%定伸应力 /MPa	3.4	3.7	4.1	4.3	2.6	3.0	3.5	3.8	4.1
[0149]	300%定伸应力 /MPa	15.3	15.6	17.1	17.3	11.8	13.3	14.8	15.4	16.7

[0150] 性能测试

[0151] 1、DSC测试：具体结果见图1。

[0152] 2、红外测试：具体结果见图2。

[0153] 硫化特性：根据标准GB/T16584-1996，采用无转子硫变仪进行测试，测试温度为150℃，测试时间60min。胶料的硫化返原率采用下式(1)计算：

$$[0154] \quad R_c = \frac{M_{15} - M_t}{M_{15} - M_e} \times 100\% \quad (1)$$

[0155] 式中, R_t 表示 t 时刻(单位:分钟)的硫化返原率, M_H 、 M_L 和 M_t 分别表示最大转矩、最小转矩和 t 时刻(单位:分钟)的转矩。

[0156] 2、100%定伸应力和300%定伸应力:在150℃下将各橡胶组合物硫化,硫化时间为30min,硫化后停放16小时待测试。采用电子拉伸试验机,根据GB/T 528-2009进行测试。

[0157] 具体测试结果见表1和表2。

[0158] 由表1和表2的测试结果明显可见,与对比例1-7对应的橡胶组合物相比,无论是PK900和双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物的份数或摩尔(mol)用量相同时,实施例1-6的橡胶组合物全部都具有更高的100%定伸应力和300%定伸应力,这说明双(2-柠康酰亚胺苯基)二硫化物不仅参与硫化反应,同时还可以提供更优良的抗硫化返原性能紧密相关。

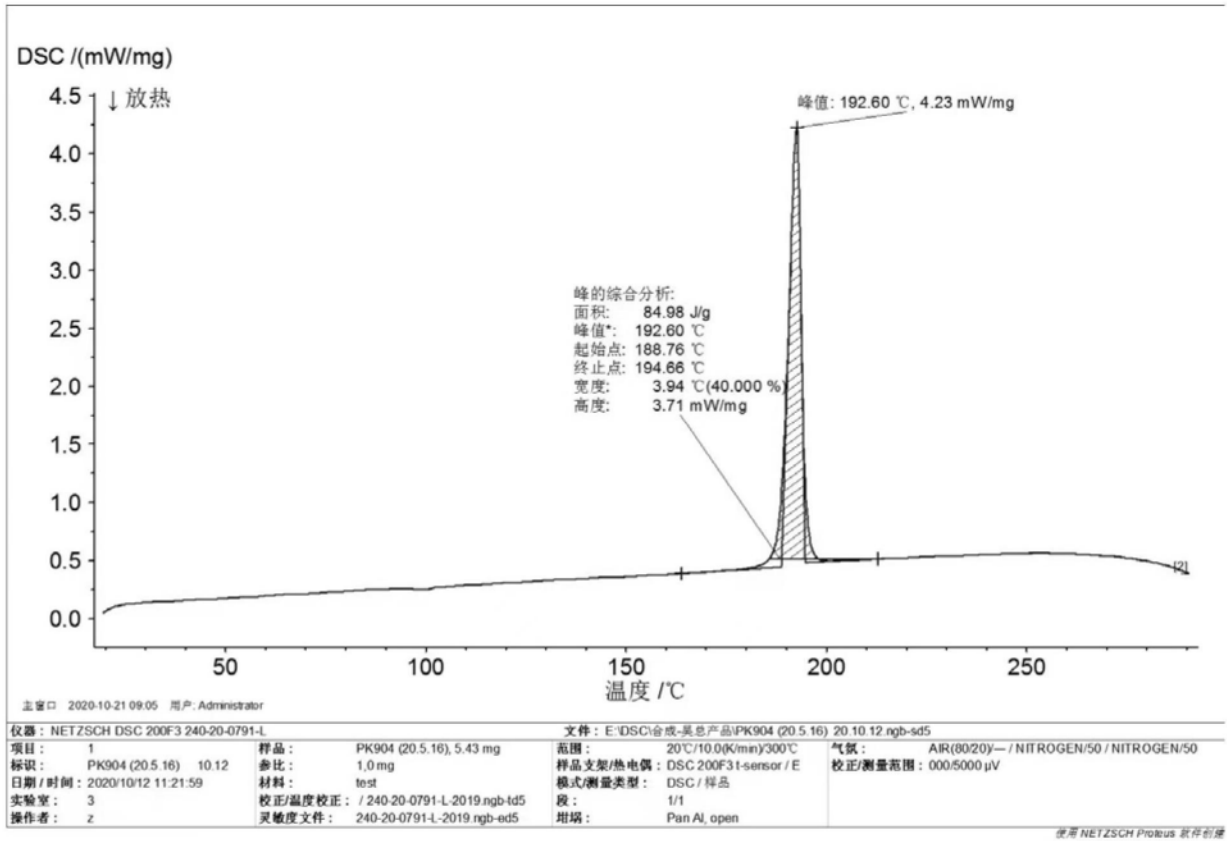


图1

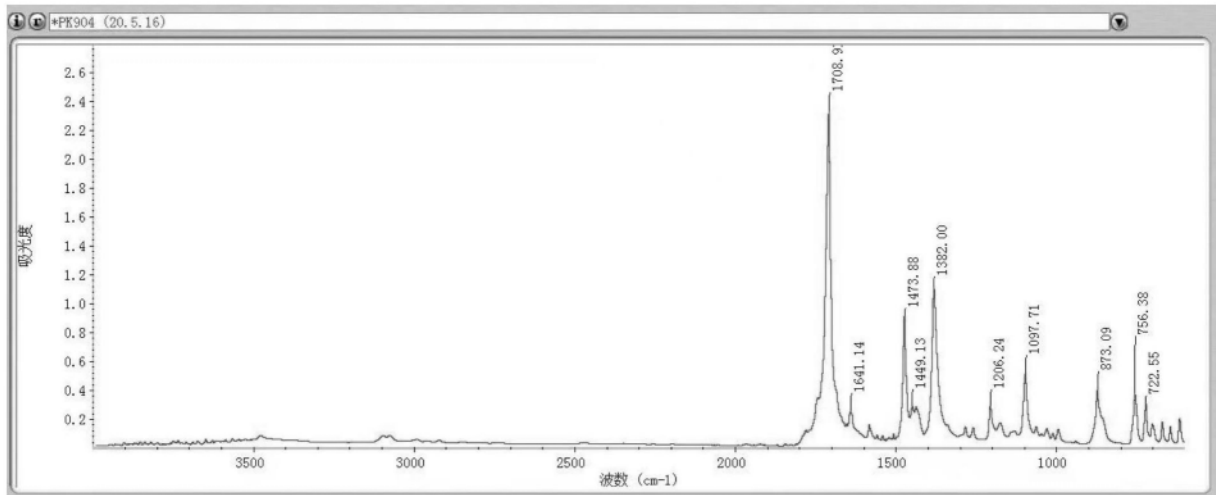


图2