(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104311904 B
(45)授权公告日 2016.02.17

(21)申请号 201410619047.6
(22)申请日 2014.11.07
(73)专利权人 南京东润特种橡塑有限公司
地址 211316 江苏省南京市高淳经济开发区桃园北路35号
(72)发明人 江文养 王敏 周婷媛
(74)专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200
代理人 李纪昌
(51)Int.Cl.
C08L 7/00(2006.01)
C08K 13/06(2006.01)
C08K 9/04(2006.01)
C08K 3/34(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)
C08K 3/22(2006.01)
C08K 3/06(2006.01)
C08K 5/09(2006.01)
C08K 5/18(2006.01)

审查员 赵泽丽

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种高水头用的耐磨水封橡胶及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高水头用的耐磨水封橡胶及其制备方法，属于橡胶材料技术领域。包括有按重量份计的如下组分：天然橡胶100份、硫化剂4～6份、促进剂0.5～1份、氧化锌4～6份、硬脂酸2～3份、炭黑55～65份、防老剂3.5～4.5份、软化剂2～5份。现有常规的超高水头闸门水封干摩擦系数为0.08～0.13，水润滑摩擦系数为0.10～0.15，拉伸强度为20。本发明水封的干摩擦系数为0.08，水润滑摩擦系数为0.08，拉伸强度为27，具有高强度、高耐磨的特性，适用于超高水头用高耐磨水封的生产。

CN 104311904 B

1. 一种高水头用的耐磨水封橡胶，其特征在于，包括有按重量份计的如下组分：天然橡胶 100 份、硫化剂 4 ～ 6 份、促进剂 0.5 ～ 1 份、氧化锌 4 ～ 6 份、硬脂酸 2 ～ 3 份、炭黑 55 ～ 65 份、防老剂 3.5 ～ 4.5 份、软化剂 2 ～ 5 份；所述的耐磨水封橡胶中还包括有碳化硅 3 ～ 5 份。

2. 根据权利要求 1 所述的高水头用的耐磨水封橡胶，其特征在于：所述的炭黑是指 N330 炭黑。

3. 根据权利要求 1 所述的高水头用的耐磨水封橡胶，其特征在于：所述的硫化剂为硫磺或其预分散体。

4. 根据权利要求 1 所述的高水头用的耐磨水封橡胶，其特征在于：所述的促进剂为 2- 硫醇基苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑中的其中一种或两种的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的高水头用的耐磨水封橡胶，其特征在于：所述的防老剂为防老剂 4010NA、石蜡的一种或两种的混合物。

6. 根据权利要求 1 所述的高水头用的耐磨水封橡胶，其特征在于：所述的软化剂为机油。

7. 根据权利要求 6 所述的高水头用的耐磨水封橡胶，其特征在于：所述的碳化硅是经过环氧树脂包覆改性的。

8. 根据权利要求 7 所述的高水头用的耐磨水封橡胶，其特征在于：所述的环氧树脂是脂环族环氧树脂，其环氧当量为 150 ～ 250。

一种高水头用的耐磨水封橡胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高水头用的耐磨水封橡胶及其制备方法，属于橡胶材料技术领域。

背景技术

[0002] 门水封是水电工程闸门的一个重要组成部分，是保证闸门密闭封水、正常运行的关键部件。好的闸门水封应该具有相对造价低、结构简单、运行操作简便、止水效果好、安全、适用寿命长等优点，要实现此效果，首先应解决的问题是水封的型式及于之相适应的材质。闸门水封材料可以根据水头高低和孔口大小等具体条件进行选择，最常用的是橡胶闸门水封。超高水头（水深 180~250 米）水封因承受的作用力相对于常规水封较大，其受磨程度也相应比较大，目前国内的超高水头水封的强度及耐磨性能仍存在缺陷，需进一步提高。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是：解决超高水头用的水封橡胶的强度及耐磨性能不高的问题，对于组成及制备方法进行了改进，提出一种高水头用的耐磨水封橡胶及其制备方法。

[0004] 技术方案：

[0005] 一种高水头用的耐磨水封橡胶，包括有按重量份计的如下组分：天然橡胶 100 份、硫化剂 4 ～ 6 份、促进剂 0.5 ～ 1 份、氧化锌 4 ～ 6 份、硬脂酸 2 ～ 3 份、炭黑 55 ～ 65 份、防老剂 3.5 ～ 4.5 份、软化剂 2 ～ 5 份。

[0006] 所述的炭黑是指 N330 炭黑。

[0007] 所述的硫化剂为硫磺或其预分散体。

[0008] 所述的促进剂为 2- 硫醇基苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑中的其中一种或两种的混合物。

[0009] 所述的防老剂为防老剂 4010NA、石蜡的一种或两种的混合物。

[0010] 所述的软化剂为机油。

[0011] 所述的耐磨水封橡胶中还包括有碳化硅 3 ～ 5 份。

[0012] 所述的碳化硅是经过环氧树脂包覆改性的。

[0013] 所述的环氧树脂的环氧当量在 150 ～ 250 之间。

[0014] 所述的环氧树脂是脂环族环氧树脂，其环氧当量为 180。

[0015] 所述的高水头用的耐磨水封橡胶的制备方法，包括如下步骤：

[0016] 第 1 步：使用天然橡胶，加入氧化锌、硬脂酸、炭黑、防老剂、软化剂通过混炼制得混炼胶；

[0017] 第 2 步：将混炼胶再单独加入硫化剂、促进剂即得胶料；

[0018] 第 3 步：将上述胶料返炼、预成型，得到预成型的胶料；

[0019] 第 4 步：将聚四氟乙烯带涂刷粘接剂，得到涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带；

[0020] 第 5 步：将上述预成型的胶料和涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带放入模具，在平板硫化机或鼓式硫化机进行硫化，即得。

[0021] 所述的第 1 步中，还加入碳化硅 3 ～ 5 份。

[0022] 有益效果

[0023] 现有常规的超高水头闸门水封干摩擦系数为 0.08 ～ 0.13，水润滑摩擦系数为 0.10 ～ 0.15，拉伸强度为 20。本发明水封的干摩擦系数为 0.08，水润滑摩擦系数为 0.08，拉伸强度为 27，具有高强度、高耐磨的特性，适用于超高水头用高耐磨水封的生产。

具体实施方式

[0024] 实施例 1

[0025] 高水头用的耐磨水封橡胶，由如下组分所制成：天然橡胶 100Kg、硫化剂 4 Kg、促进剂 0.5Kg、氧化锌 4 Kg、硬脂酸 2Kg、炭黑 55Kg、防老剂 3.5Kg、软化剂 2Kg；炭黑是指 N330 炭黑，硫化剂为硫磺，促进剂为二硫化二苯并噻唑，防老剂为防老剂 4010NA，软化剂为机油。

[0026] 制备方法包括如下步骤：

[0027] 第 1 步：使用天然橡胶，加入氧化锌、硬脂酸、炭黑、防老剂、软化剂通过混炼制得混炼胶，混炼温度 110℃，混炼时间 4min；

[0028] 第 2 步：将混炼胶再单独加入硫化剂、促进剂即得胶料；

[0029] 第 3 步：将上述胶料返炼、预成型，得到预成型的胶料，反炼温度 100℃，时间 3min；

[0030] 第 4 步：将聚四氟乙烯带涂刷粘接剂，得到涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带；

[0031] 第 5 步：将上述预成型的胶料和涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带放入模具，在平板硫化机进行硫化，硫化温度 150℃，硫化时间 30min，硫化压力 10 MPa，即得船闸用高耐磨水封橡胶。

[0032] 实施例 2

[0033] 高水头用的耐磨水封橡胶，由如下组分所制成：天然橡胶 100Kg、硫化剂 6 Kg、促进剂 1 Kg、氧化锌 6 Kg、硬脂酸 3 Kg、炭黑 65 Kg、防老剂 4.5 Kg、软化剂 5 Kg；炭黑是指 N330 炭黑，硫化剂为硫磺，促进剂为二硫化二苯并噻唑，防老剂为防老剂 4010NA，软化剂为机油。

[0034] 制备方法包括如下步骤：

[0035] 第 1 步：使用天然橡胶，加入氧化锌、硬脂酸、炭黑、防老剂、软化剂通过混炼制得混炼胶，混炼温度 120℃，混炼时间 4 ～ 5min；

[0036] 第 2 步：将混炼胶再单独加入硫化剂、促进剂即得胶料；

[0037] 第 3 步：将上述胶料返炼、预成型，得到预成型的胶料，反炼温度 110℃，时间 4min；

[0038] 第 4 步：将聚四氟乙烯带涂刷粘接剂，得到涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带；

[0039] 第 5 步：将上述预成型的胶料和涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带放入模具，在平板硫化机进行硫化，硫化温度 150℃，硫化时间 30min，硫化压力 10 MPa，即得船闸用高耐磨水封橡胶。

[0040] 实施例 3

[0041] 高水头用的耐磨水封橡胶，由如下组分所制成：天然橡胶 100Kg、硫化剂 5Kg、促进剂 0.7Kg、氧化锌 5Kg、硬脂酸 2 Kg、炭黑 60Kg、防老剂 4Kg、软化剂 4Kg；炭黑是指 N330 炭黑，硫化剂为硫磺，促进剂为二硫化二苯并噻唑，防老剂为防老剂 4010NA，软化剂为机油。

[0042] 制备方法包括如下步骤：

[0043] 第 1 步：使用天然橡胶，加入氧化锌、硬脂酸、炭黑、防老剂、软化剂通过混炼制得混炼胶，混炼温度 115℃，混炼时间 4min；

[0044] 第 2 步：将混炼胶再单独加入硫化剂、促进剂即得胶料；

[0045] 第 3 步：将上述胶料返炼、预成型，得到预成型的胶料，反炼温度 105℃，时间 3min；

[0046] 第 4 步：将聚四氟乙烯带涂刷粘接剂，得到涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带；

[0047] 第 5 步：将上述预成型的胶料和涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带放入模具，在平板硫化机进行硫化，硫化温度 150℃，硫化时间 30min，硫化压力 10 MPa，即得船闸用高耐磨水封橡胶。

[0048] 对照例 1

[0049] 与实施例 3 的区别在于：未加入防老剂。

[0050] 高水头用的耐磨水封橡胶，由如下组分所制成：天然橡胶 100Kg、硫化剂 5Kg、促进剂 0.7Kg、氧化锌 5Kg、硬脂酸 2 Kg、炭黑 60Kg、软化剂 4Kg；炭黑是指 N330 炭黑，硫化剂为硫磺，促进剂为二硫化二苯并噻唑，防老剂为防老剂 4010NA，软化剂为机油。

[0051] 制备方法包括如下步骤：

[0052] 第 1 步：使用天然橡胶，加入氧化锌、硬脂酸、炭黑、软化剂通过混炼制得混炼胶，混炼温度 115℃，混炼时间 4min；

[0053] 第 2 步：将混炼胶再单独加入硫化剂、促进剂即得胶料；

[0054] 第 3 步：将上述胶料返炼、预成型，得到预成型的胶料，反炼温度 105℃，时间 3min；

[0055] 第 4 步：将聚四氟乙烯带涂刷粘接剂，得到涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带；

[0056] 第 5 步：将上述预成型的胶料和涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带放入模具，在平板硫化机进行硫化，硫化温度 150℃，硫化时间 30min，硫化压力 10 MPa，即得船闸用高耐磨水封橡胶。

[0057] 对照例 2

[0058] 与实施例 3 的区别在于：未加入软化剂。

[0059] 高水头用的耐磨水封橡胶，由如下组分所制成：天然橡胶 100Kg、硫化剂 5Kg、促进剂 0.7Kg、氧化锌 5Kg、硬脂酸 2 Kg、炭黑 60Kg、防老剂 4Kg；炭黑是指 N330 炭黑，硫化剂为硫磺，促进剂为二硫化二苯并噻唑，防老剂为防老剂 4010NA，软化剂为机油。

[0060] 制备方法包括如下步骤：

[0061] 第 1 步：使用天然橡胶，加入氧化锌、硬脂酸、炭黑、防老剂通过混炼制得混炼胶，混炼温度 115℃，混炼时间 4min；

[0062] 第 2 步：将混炼胶再单独加入硫化剂、促进剂即得胶料；

[0063] 第 3 步：将上述胶料返炼、预成型，得到预成型的胶料，反炼温度 105℃，时间 3min；

[0064] 第 4 步：将聚四氟乙烯带涂刷粘接剂，得到涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带；

[0065] 第 5 步：将上述预成型的胶料和涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带放入模具，在平板硫化机进行硫化，硫化温度 150℃，硫化时间 30min，硫化压力 10 MPa，即得船闸用高耐磨水封橡胶。

[0066] 实施例 4

[0067] 与实施例 3 的区别在于：还加入有碳化硅 4Kg。

[0068] 高水头用的耐磨水封橡胶，由如下组分所制成：天然橡胶 100Kg、硫化剂 5Kg、促进剂 0.7Kg、氧化锌 5Kg、硬脂酸 2 Kg、炭黑 60Kg、防老剂 4Kg、软化剂 4Kg、碳化硅 4Kg；炭黑是指 N330 炭黑，硫化剂为硫磺，促进剂为二硫化二苯并噻唑，防老剂为防老剂 4010NA，软化剂为机油。

[0069] 制备方法包括如下步骤：

[0070] 第 1 步：使用天然橡胶，加入氧化锌、硬脂酸、炭黑、防老剂、软化剂、碳化硅通过混炼制得混炼胶，混炼温度 115℃，混炼时间 4min；

[0071] 第 2 步：将混炼胶再单独加入硫化剂、促进剂即得胶料；

[0072] 第 3 步：将上述胶料返炼、预成型，得到预成型的胶料，反炼温度 105℃，时间 3min；

[0073] 第 4 步：将聚四氟乙烯带涂刷粘接剂，得到涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带；

[0074] 第 5 步：将上述预成型的胶料和涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带放入模具，在平板硫化机进行硫化，硫化温度 150℃，硫化时间 30min，硫化压力 10 MPa，即得船闸用高耐磨水封橡胶。

[0075] 实施例 5

[0076] 与实施例 4 的区别在于：是将碳化硅通过环氧树脂进行包覆的。

[0077] 首先备取原料：高水头用的耐磨水封橡胶，由如下组分所制成：天然橡胶 100Kg、硫化剂 5Kg、促进剂 0.7Kg、氧化锌 5Kg、硬脂酸 2 Kg、炭黑 60Kg、防老剂 4Kg、软化剂 4Kg、碳化硅 4Kg；炭黑是指 N330 炭黑，硫化剂为硫磺，促进剂为二硫化二苯并噻唑，防老剂为防老剂 4010NA，软化剂为机油。

[0078] 再利用环氧树脂对碳化硅进行包覆，方法如下：取碳化硅 4Kg、脂环族环氧树脂(环氧当量 130)、溶剂，在 400 转 / 分的速度下搅拌 2 小时，混合均匀；然后加入固化剂和稀释剂，升温至 80℃，再在 200 转 / 分的转速下，搅拌 4 小时，将得到的粉末在 50℃的烘箱中烘干 20 个小时，得到环氧树脂包覆的碳化硅。环氧树脂的重量是碳化硅重量的 8%，溶剂的重量是碳化硅重量的 1.1 倍，固化剂的重量是重量是碳化硅的重量的 2%，稀释剂的重量是碳化硅重量的 0.4%。所述的固化剂是胺类固化剂，更优选自二乙烯三胺、间苯二胺、二氨基二苯基甲烷中的一种或者几种的混合物，本实施例中采用二乙烯三胺；所述的稀释剂选自正丁基缩水甘油醚、1,4- 丁二醇缩水甘油醚、三羟甲基丙烷缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、2- 乙基已基缩水甘油醚、间苯二酚双缩水甘油醚中的一种或者几种的混合物，本实施例中采用苯基缩水甘油醚。所述的溶剂可以采用醇类溶剂，本实施例中采用乙醇。

[0079] 接下来，再进行橡胶组合物材料的制备：

[0080] 第 1 步：使用天然橡胶，加入氧化锌、硬脂酸、炭黑、防老剂、软化剂、环氧包覆的碳化硅通过混炼制得混炼胶，混炼温度 115℃，混炼时间 4min；

[0081] 第 2 步：将混炼胶再单独加入硫化剂、促进剂即得胶料；

[0082] 第 3 步：将上述胶料返炼、预成型，得到预成型的胶料，反炼温度 105℃，时间 3min；

[0083] 第 4 步：将聚四氟乙烯带涂刷粘接剂，得到涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带；

[0084] 第 5 步：将上述预成型的胶料和涂刷粘接剂的聚四氟乙烯带放入模具，在平板硫化机进行硫化，硫化温度 150℃，硫化时间 30min，硫化压力 10 MPa，即得船闸用高耐磨水封橡胶。

[0085] 性能试验结果

[0086]

试验项目		指标	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对照例 1	对照例 2	试验方法
硬度，邵尔 A		72±5	68	69	69	72	73	61	59	GB/T531.1-2008
拉伸强度，MPa		≥25	27	27	28	32	32	24	23	GB/T528-2009
拉断伸长率，%		≥400	430	434	447	486	509	415	410	GB/T528-2009
压缩永久变形（B 型试样，70℃×22h），%		≤40	25	25	23	20	19	37	38	GB/T7759-1996
热空气老化（70℃×96h）拉断强度变化率，%		-20～10	-5	-5	-4	-3	-3	-11	-12	GB/T3512-2001 GB/T528-2009
蒸馏水浸泡（70℃×96h）质量变化率，%		≤5	+2.2	+2.2	+2.0	+1.6	+1.0	+4.2	+4.1	GB/T1690-2010
粘着强度（F4 与橡胶间），KN/m		≥6	10	11	11	14	16	7	7	GB/T532-2008
在 -40℃～+40℃温度环境工作		不发生冻裂或硬化	不发生冻裂或硬化							
摩擦系数	干摩擦系数	0.06～0.10	0.08	0.08	0.09	0.08	0.08	0.10	0.10	HG/T2729-2012
	水润滑摩擦系数	0.05～0.09	0.06	0.07	0.07	0.05	0.06	0.07	0.06	

[0087] 从表中可以看出，本发明提供的橡胶材料具有良好的摩擦性能，而且具有较好的拉断伸长率。通过实施例 3 和实施例 4 对比可以看出，通过加入碳化硅之后，可以提高材料耐水热浸泡的稳定性，在蒸馏水浸泡之后，质量损失率变小；另外，通过实施例 3 和实施例 5 进行对照可以看出，通过对碳化硅进行环氧树脂改性之后，可以提高橡胶材料的粘着强度，并且可以降低橡胶材料的压缩永久变形量。对比例 1 中未加入防老剂，导致橡胶材料的粘着强度有所降低，对比例 2 中未加入软化剂，导致橡胶材料的蒸馏水浸泡后的质量损失出

现增大。

[0088] 实施例 6

[0089] 与实施例 5 的区别在于：环氧树脂的环氧当量分别调整为 120、150、180、220、250；分别作为和第 1 ～ 5 组。

[0090]

试验项目		指标	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组	第 5 组	试验方法
硬度，邵尔 A		72±5	72	72	73	71	71	GB/T531.1-2008
拉伸强度，MPa		≥25	31	30	33	30	30	GB/T528-2009
拉断伸长率，%		≥400	490	420	510	480	482	GB/T528-2009
压缩永久变形（B 型试样，70℃×22h），%		≤40	18	17	14	15	18	GB/T7759-1996
热空气老化（70℃×96h）拉断强度变化率，%		-20～10	-4	-5	-2	-5	-6	GB/T3512-2001 GB/T528-2009
蒸馏水浸泡（70℃×96h）质量变化率，%		≤5	+1.4	+1.3	+0.9	+1.1	+1.2	GB/T1690-2010
粘着强度（F4 与橡胶间），KN/m		≥6	13	12	15	13	13	GB/T532-2008
在-40℃～+40℃温度环境工作		不发生冻裂或硬化	不发生冻裂或硬化					
摩擦系数	干摩擦系数	0.06～0.10	0.08	0.08	0.08	0.09	0.07	HG/T2729-2012
	水润滑摩擦系数	0.05 ～ 0.09	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07	

[0091] 从表中可以看出，第 3 组中的环氧树脂控制环氧当量在 180 时，可以提高橡胶材料的粘着强度以及经过老化之后的拉断强度变化率。