



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106188698 A

(43)申请公布日 2016.12.07

(21)申请号 201610739081.6

C08K 3/06(2006.01)

(22)申请日 2016.08.29

B29C 35/02(2006.01)

(71)申请人 樊之雄

地址 030000 山西省太原市小店区坞城路
92号

(72)发明人 樊之雄

(51)Int.Cl.

C08L 9/02(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

C08L 63/10(2006.01)

C08L 67/08(2006.01)

C08K 13/02(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

C08K 5/09(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种耐热耐油橡胶密封圈及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种耐热耐油橡胶密封圈及其制备方法。制备方法如下:(1)按重量份比例称取各原料,将丁腈橡胶、氧化锌、硬酸酯、硫磺、四硫化双五亚甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸锌、聚羟基异丙基对苯二胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物、硅烷偶联剂SG-Si996、偏苯三酸酯、海因环氧树脂、双马来酰亚胺改性环氧树脂、固化剂704投入密炼机中密炼;(2)将密炼好的胶料投入开炼机,然后按重量份比例加入炭黑、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂、醇酸树脂下混炼成型;(3)将成型后的橡胶料放入到硫化设备中的模具内,进行硫化处理;(4)进行修边、检验、包装、入库。本发明的密封圈耐油,耐高温性能优异。

1. 一种耐热耐油橡胶密封圈,其特征在于,由以下成分按重量份制备而成:丁腈橡胶55-65份、炭黑30-40份、氧化锌4-7份、硬脂酸1-2份、硫磺1-2.5份、四硫化双五亚甲基秋兰姆0.5-2份、二甲基二硫代氨基甲酸锌0.5-2份、聚羟基异丙基对苯二胺0.2-1.5份、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物0.2-1.5份、硅烷偶联剂SG-Si996 1-2份、偏苯三酸酯4-10份、海因环氧树脂4-15份、双马来酰亚胺改性环氧树脂2-8份、固化剂704 1.2-2.5份、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂8-15份、醇酸树脂5-10份。

2. 根据权利要求1所述的一种耐热耐油橡胶密封圈,其特征在于,由以下成分按重量份制备而成:丁腈橡胶58-62份、炭黑33-38份、氧化锌5-6份、硬脂酸1.2-1.8份、硫磺1.5-2份、四硫化双五亚甲基秋兰姆0.8-1.5份、二甲基二硫代氨基甲酸锌0.8-1.5份、聚羟基异丙基对苯二胺0.5-1份、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物0.5-1份、硅烷偶联剂SG-Si996 1.2-1.8份、偏苯三酸酯5-8份、海因环氧树脂7-12份、双马来酰亚胺改性环氧树脂4-6份、固化剂704 1.5-2份、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂10-12份、醇酸树脂6-8份。

3. 根据权利要求1和2任一项所述的一种耐热耐油橡胶密封圈,其特征在于:固化剂704为2甲基咪唑与环氧丙烷丁基醚的加成物。

4. 根据权利要求1和2任一项所述的一种耐热耐油橡胶密封圈,其特征在于:硅烷偶联剂SG-Si996为双(3-三乙氧基硅烷丙基)二硫化物。

5. 一种耐热耐油橡胶密封圈的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按上述重量份比例称取各原料,将丁腈橡胶、氧化锌、硬脂酸、硫磺、四硫化双五亚甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸锌、聚羟基异丙基对苯二胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物、硅烷偶联剂SG-Si996、偏苯三酸酯、海因环氧树脂、双马来酰亚胺改性环氧树脂、固化剂704投入密炼机中于80-100℃下密炼8-12分钟;

(2) 将密炼好的胶料投入开炼机,然后按照上述重量份比例加入炭黑、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂、醇酸树脂于80-110℃下混炼4-6分钟,成型;

(3) 将成型后的橡胶料放入到硫化设备中的模具内,进行硫化处理,温度为160-180℃,加压160-180Kgf/cm²,硫化时间为3-5分钟;

(4) 进行修边、检验、包装、入库。

6. 根据权利要求5所述的一种耐热耐油橡胶密封圈的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中密炼温度为85-95℃,时间为10分钟。

7. 根据权利要求5所述的一种耐热耐油橡胶密封圈的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中混炼温度为90-100℃,时间为5分钟。

8. 根据权利要求5所述的一种耐热耐油橡胶密封圈的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中硫化温度为170℃,加压至170Kgf/cm²,硫化时间4分钟。

一种耐热耐油橡胶密封圈及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶复合材料加工领域,具体涉及一种耐热耐油橡胶密封圈及其制备方法。

背景技术

[0002] 橡胶具有良好的综合性能,与金属粘结性、力学性能、疲劳性能、耐老化、生热低等性能都较高。橡胶密封圈被应用于各行各业中,橡胶密封圈是由一个或几个零件组成的环形罩,固定在间隙内形成弹性的阻隔,起到阻隔和密封作用。分为液密封和气密封,液密封中以油的密封较为复杂。例如在车发动机上的气缸、活塞等部件上使用的橡胶密封圈,其不仅要实现阻隔密封作用,同时因为所密封的介质是燃油或者润滑油,所以橡胶密封圈必须要耐油、耐高温、防火的特性,目前的橡胶密封圈常常遇到耐热、耐油、耐臭氧、抗拉强度低等不良问题,在机械部件中安装使用寿命短。人们对橡胶密封圈的质量要求也不断的提高,迫切需要一种高性能的耐用橡胶密封圈材料。丁腈橡胶是由丁二烯和丙烯腈经乳液聚合法制得的,耐油性极好,耐磨性较高,耐热性较好,粘接力强,一般最高使用温度为120℃。随着汽车行业的发展,人们对车辆安全性、舒适性也要求更高,因此对汽车零部件的使用温度及使用寿命也越来越高,如汽车发动机及周边涉及到橡胶零部件耐温要求提高到150℃,一般的丁腈橡胶就无法满足要求,只能选择耐温性能更好的丙烯酸酯橡胶、氟橡胶、氢化丁腈橡胶等,但是这些橡胶的价格是丁腈橡胶的数倍。

[0003]

发明内容

[0004] 要解决的技术问题:本发明的目的是提供一种耐热耐油橡胶密封圈,本发明目的是提供一种丁腈橡胶复合材料,以丁腈橡胶为主要载体,通过添加不同的橡胶助剂,使得橡胶圈具有良好的耐热和耐油性能。

[0005] 技术方案:一种耐热耐油橡胶密封圈,由以下成分按重量份制备而成:丁腈橡胶55-65份、炭黑30-40份、氧化锌4-7份、硬脂酸1-2份、硫磺1-2.5份、四硫化双五亚甲基秋兰姆0.5-2份、二甲基二硫代氨基甲酸锌0.5-2份、聚羟基异丙基对苯二胺0.2-1.5份、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物0.2-1.5份、硅烷偶联剂SG-Si996 1-2份、偏苯三酸酯4-10份、海因环氧树脂4-15份、双马来酰亚胺改性环氧树脂2-8份、固化剂704 1.2-2.5份、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂8-15份、醇酸树脂5-10份。

[0006] 进一步优选的,一种耐热耐油橡胶密封圈,由以下成分按重量份制备而成:丁腈橡胶58-62份、炭黑33-38份、氧化锌5-6份、硬脂酸1.2-1.8份、硫磺1.5-2份、四硫化双五亚甲基秋兰姆0.8-1.5份、二甲基二硫代氨基甲酸锌0.8-1.5份、聚羟基异丙基对苯二胺0.5-1份、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物0.5-1份、硅烷偶联剂SG-Si996 1.2-1.8份、偏苯三酸酯5-8份、海因环氧树脂7-12份、双马来酰亚胺改性环氧树脂4-6份、固化剂704 1.5-2份、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂10-12份、醇酸树脂6-8份。

[0007] 进一步的,所述的一种耐热耐油橡胶密封圈,所述的固化剂704为2甲基咪唑与环氧丙烷丁基醚的加成物。

[0008] 进一步的,所述的一种耐热耐油橡胶密封圈,所述的硅烷偶联剂SG-Si996为双(3-三乙氧基硅烷丙基)二硫化物。

[0009] 上述耐热耐油橡胶密封圈的制备方法,包括以下步骤:

(1) 按上述重量份比例称取各原料,将丁腈橡胶、氧化锌、硬酸酯、硫磺、四硫化双五亚甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸锌、聚羟基异丙基对苯二胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物、硅烷偶联剂SG-Si996、偏苯三酸酯、海因环氧树脂、双马来酰亚胺改性环氧树脂、固化剂704投入密炼机中于80-100℃下密炼8-12分钟;

(2) 将密炼好的胶料投入开炼机,然后按照上述重量份比例加入炭黑、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂、醇酸树脂于80-110℃下混炼4-6分钟,成型;

(3) 将成型后的橡胶料放入到硫化设备中的模具内,进行硫化处理,温度为160-180℃,加压160-180Kgf/cm²,硫化时间为3-5分钟;

(4) 进行修边、检验、包装、入库。

[0010] 进一步的,所述的一种耐热耐油橡胶密封圈的制备方法,所述步骤(1)中密炼温度为85-95℃,时间为10分钟。

[0011] 进一步的,所述的一种耐热耐油橡胶密封圈的制备方法,所述步骤(2)中混炼温度为90-100℃,时间为5分钟。

[0012] 进一步的,所述的一种耐热耐油橡胶密封圈的制备方法,所述步骤(3)中硫化温度为170℃,加压至170Kgf/cm²,硫化时间4分钟。

[0013] 有益效果:本发明的耐热耐油橡胶密封圈在经过150℃,70小时的老化试验后,最佳的密封圈的硬度变化为5.2,强度减少了7.5%,强度伸长率减少了12.4%;经过100℃,48小时的浸油试验后发现,最佳的密封圈的硬度变化为4.7,强度减少了3.8%,强度伸长率减少了10.2%。本发明的密封圈耐油,耐高温性能优异。

[0014]

具体实施方式

[0015] 实施例1

一种耐热耐油橡胶密封圈,由以下成分按重量份制备而成:丁腈橡胶65份、炭黑40份、氧化锌7份、硬脂酸2份、硫磺1份、四硫化双五亚甲基秋兰姆0.5份、二甲基二硫代氨基甲酸锌2份、聚羟基异丙基对苯二胺0.2份、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物1.5份、硅烷偶联剂SG-Si996 1份、偏苯三酸酯4份、海因环氧树脂4份、双马来酰亚胺改性环氧树脂8份、固化剂704 1.2份、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂8份、醇酸树脂10份。

[0016] 上述耐热耐油橡胶密封圈的制备方法为:(1)按上述重量份比例称取各原料,将丁腈橡胶、氧化锌、硬酸酯、硫磺、四硫化双五亚甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸锌、聚羟基异丙基对苯二胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物、硅烷偶联剂SG-Si996、偏苯三酸酯、海因环氧树脂、双马来酰亚胺改性环氧树脂、固化剂704投入密炼机中于100℃下密炼12分钟;(2)将密炼好的胶料投入开炼机,然后按照上述重量份比例加入炭黑、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂、醇酸树脂于110℃下混炼4分钟,成型;(3)将成型后的橡胶料放入到硫

化设备中的模具内,进行硫化处理,温度为180℃,加压160Kgf/cm²,硫化时间为3分钟;(4)进行修边、检验、包装、入库。

[0017] 实施例2

一种耐热耐油橡胶密封圈,由以下成分按重量份制备而成:丁腈橡胶55份、炭黑30份、氧化锌4份、硬脂酸1份、硫磺2.5份、四硫化双五亚甲基秋兰姆2份、二甲基二硫代氨基甲酸锌0.5份、聚羟基异丙基对苯二胺1.5份、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物0.2份、硅烷偶联剂SG-Si996 2份、偏苯三酸酯10份、海因环氧树脂15份、双马来酰亚胺改性环氧树脂2份、固化剂704 2.5份、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂15份、醇酸树脂5份。

[0018] 上述耐热耐油橡胶密封圈的制备方法为:(1)按上述重量份比例称取各原料,将丁腈橡胶、氧化锌、硬脂酸、硫磺、四硫化双五亚甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸锌、聚羟基异丙基对苯二胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物、硅烷偶联剂SG-Si996、偏苯三酸酯、海因环氧树脂、双马来酰亚胺改性环氧树脂、固化剂704投入密炼机中于80℃下密炼8分钟;(2)将密炼好的胶料投入开炼机,然后按照上述重量份比例加入炭黑、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂、醇酸树脂于80℃下混炼6分钟,成型;(3)将成型后的橡胶料放入到硫化设备中的模具内,进行硫化处理,温度为160℃,加压180Kgf/cm²,硫化时间为5分钟;(4)进行修边、检验、包装、入库。

[0019] 实施例3

一种耐热耐油橡胶密封圈,由以下成分按重量份制备而成:丁腈橡胶58份、炭黑33份、氧化锌6份、硬脂酸1.2份、硫磺1.5份、四硫化双五亚甲基秋兰姆0.8份、二甲基二硫代氨基甲酸锌1.5份、聚羟基异丙基对苯二胺0.5份、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物1份、硅烷偶联剂SG-Si996 1.2份、偏苯三酸酯5份、海因环氧树脂7份、双马来酰亚胺改性环氧树脂6份、固化剂704 1.5份、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂10份、醇酸树脂6份。

[0020] 上述耐热耐油橡胶密封圈的制备方法为:(1)按上述重量份比例称取各原料,将丁腈橡胶、氧化锌、硬脂酸、硫磺、四硫化双五亚甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸锌、聚羟基异丙基对苯二胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物、硅烷偶联剂SG-Si996、偏苯三酸酯、海因环氧树脂、双马来酰亚胺改性环氧树脂、固化剂704投入密炼机中于95℃下密炼10分钟;(2)将密炼好的胶料投入开炼机,然后按照上述重量份比例加入炭黑、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂、醇酸树脂于90℃下混炼5分钟,成型;(3)将成型后的橡胶料放入到硫化设备中的模具内,进行硫化处理,温度为170℃,加压170Kgf/cm²,硫化时间为4分钟;(4)进行修边、检验、包装、入库。

[0021] 实施例4

一种耐热耐油橡胶密封圈,由以下成分按重量份制备而成:丁腈橡胶62份、炭黑38份、氧化锌5份、硬脂酸1.8份、硫磺2份、四硫化双五亚甲基秋兰姆1.5份、二甲基二硫代氨基甲酸锌0.8份、聚羟基异丙基对苯二胺1份、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物0.5份、硅烷偶联剂SG-Si996 1.8份、偏苯三酸酯8份、海因环氧树脂12份、双马来酰亚胺改性环氧树脂4份、固化剂704 2份、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂12份、醇酸树脂8份。

[0022] 上述耐热耐油橡胶密封圈的制备方法为:(1)按上述重量份比例称取各原料,将丁腈橡胶、氧化锌、硬脂酸、硫磺、四硫化双五亚甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸锌、聚羟基异丙基对苯二胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物、硅烷偶联剂SG-Si996、偏苯三

酸酯、海因环氧树脂、双马来酰亚胺改性环氧树脂、固化剂704投入密炼机中于85℃下密炼10分钟；(2)将密炼好的胶料投入开炼机，然后按照上述重量份比例加入炭黑、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂、醇酸树脂于100℃下混炼5分钟，成型；(3)将成型后的橡胶料放入到硫化设备中的模具内，进行硫化处理，温度为170℃，加压170Kgf/cm²，硫化时间为4分钟；(4)进行修边、检验、包装、入库。

[0023] 实施例5

一种耐热耐油橡胶密封圈，由以下成分按重量份制备而成：丁腈橡胶60份、炭黑35份、氧化锌5份、硬脂酸1.5份、硫磺1.8份、四硫化双五亚甲基秋兰姆1.2份、二甲基二硫代氨基甲酸锌1.2份、聚羟基异丙基对苯二胺0.8份、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物0.8份、硅烷偶联剂SG-Si996 1.5份、偏苯三酸酯7份、海因环氧树脂10份、双马来酰亚胺改性环氧树脂5份、固化剂704 1.8份、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂10份、醇酸树脂7份。

[0024] 上述耐热耐油橡胶密封圈的制备方法为：(1)按上述重量份比例称取各原料，将丁腈橡胶、氧化锌、硬脂酸、硫磺、四硫化双五亚甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸锌、聚羟基异丙基对苯二胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物、硅烷偶联剂SG-Si996、偏苯三酸酯、海因环氧树脂、双马来酰亚胺改性环氧树脂、固化剂704投入密炼机中于90℃下密炼10分钟；(2)将密炼好的胶料投入开炼机，然后按照上述重量份比例加入炭黑、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂、醇酸树脂于95℃下混炼5分钟，成型；(3)将成型后的橡胶料放入到硫化设备中的模具内，进行硫化处理，温度为170℃，加压170Kgf/cm²，硫化时间为4分钟；(4)进行修边、检验、包装、入库。

[0025] 对比例1

一种耐热耐油橡胶密封圈，由以下成分按重量份制备而成：丁腈橡胶65份、炭黑40份、氧化锌7份、硬脂酸2份、硫磺1份、四硫化双五亚甲基秋兰姆0.5份、二甲基二硫代氨基甲酸锌2份、聚羟基异丙基对苯二胺0.2份、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物1.5份、硅烷偶联剂SG-Si996 1份、偏苯三酸酯4份、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂8份、醇酸树脂10份。

[0026] 上述耐热耐油橡胶密封圈的制备方法为：(1)按上述重量份比例称取各原料，将丁腈橡胶、氧化锌、硬脂酸、硫磺、四硫化双五亚甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸锌、聚羟基异丙基对苯二胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物、硅烷偶联剂SG-Si996、偏苯三酸酯投入密炼机中于100℃下密炼12分钟；(2)将密炼好的胶料投入开炼机，然后按照上述重量份比例加入炭黑、降冰片烯基封端聚酰亚胺树脂、醇酸树脂于110℃下混炼4分钟，成型；(3)将成型后的橡胶料放入到硫化设备中的模具内，进行硫化处理，温度为180℃，加压160Kgf/cm²，硫化时间为3分钟；(4)进行修边、检验、包装、入库。

[0027] 对比例2

一种耐热耐油橡胶密封圈，由以下成分按重量份制备而成：丁腈橡胶55份、炭黑30份、氧化锌4份、硬脂酸1份、硫磺2.5份、四硫化双五亚甲基秋兰姆2份、二甲基二硫代氨基甲酸锌0.5份、聚羟基异丙基对苯二胺1.5份、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物0.2份、硅烷偶联剂SG-Si996 2份、偏苯三酸酯10份、海因环氧树脂15份、双马来酰亚胺改性环氧树脂2份、固化剂704 2.5份。

[0028] 上述耐热耐油橡胶密封圈的制备方法为：(1)按上述重量份比例称取各原料，将丁腈橡胶、氧化锌、硬脂酸、硫磺、四硫化双五亚甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸锌、聚羟基

基异丙基对苯二胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氯化喹啉聚合物、硅烷偶联剂SG-Si996、偏苯三酸酯、海因环氧树脂、双马来酰亚胺改性环氧树脂、固化剂704投入密炼机中于80℃下密炼8分钟；(2)将密炼好的胶料投入开炼机，然后按照上述重量份比例加入炭黑于80℃下混炼6分钟，成型；(3)将成型后的橡胶料放入到硫化设备中的模具内，进行硫化处理，温度为160℃，加压180Kgf/cm²，硫化时间为5分钟；(4)进行修边、检验、包装、入库。

[0029] 本发明材料的各项性能指标见下表，我们可以看到本耐热耐油橡胶密封圈在经过150℃，70小时的老化试验后，最佳的密封圈的硬度变化为5.2，强度减少了7.5%，强度伸长率减少了12.4%；经过100℃，48小时的浸油试验后发现，最佳的密封圈的硬度变化为4.7，强度减少了3.8%，强度伸长率减少了10.2%。

[0030] 表1 耐热耐油橡胶密封圈的各项性能指标

测试指标	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	对比 例 1	对比 例 2
常规硬度(邵氏 A 型)	69.8	70.1	69.9	70.2	70.4	70.2	70.1
拉伸强度 (MPa)	13.5	13.6	13.8	13.8	13.9	13.5	13.5
拉伸伸长率 (%)	372.5	374.1	379.2	378.9	385.6	372.1	372.4
150℃, 70 h 老化后							
硬度变化	7.0	7.0	6.2	6.4	5.2	9.5	6.9
强度变化率 (%)	-9.4	-9.3	-8.4	-8.3	-7.5	-14.2	-9.5
伸长率变化率 (%)	-18.8	-18.6	-15.4	-15.5	-12.4	-30.4	-18.9
100℃, 48 h 浸油 (20#机油)							
硬度变化	6.2	6.2	5.3	5.4	4.7	8.1	6.3
强度变化率 (%)	-5.6	-5.5	-4.8	-4.8	-3.8	-5.6	-7.6
伸长率变化率 (%)	-15.7	-15.5	-12.5	-12.6	-10.2	-16.0	-21.3