



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106397882 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(21)申请号 201610908321.0 *C08K 3/34(2006.01)*

(22)申请日 2016.10.18 *C08K 3/26(2006.01)*

(71)申请人 南京利德东方橡塑科技有限公司 *C08K 3/04(2006.01)*

地址 211599 江苏省南京市六合经济开发区宁六路581号

(72)发明人 王定东 苗珍珍 邹惠芳

(74)专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司 32218

代理人 徐冬涛 邢贤冬

(51) Int. Cl.

C08L 9/02(2006.01)

C08L 27/06(2006.01)

C08K 13/02(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

C08K 5/09(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种高耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物

(57)摘要

本发明公开了一种高耐热老化臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物,由以下质量份的组分制备而成:丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶100质量份;氧化锌3~10质量份;硫化剂1.5~15质量份;硬脂酸0.5~2质量份;防老剂1.5~8质量份;补强剂0~220质量份;增塑剂10~35质量份;所述的硫化剂为硫化剂TMTD、硫化剂DM和硫化剂DTDM-80的混合硫化剂;所述的防老剂为防老剂MB和防老剂4010NA的混合防老剂;所述的补强剂为滑石粉、轻质碳酸钙、快压出炭黑N550、半补强炭黑N774中的至少一种。本发明提高了丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物的耐热老化、臭氧老化性能,延长橡胶软管在汽车的使用寿命。

1. 一种耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物,其特征在於它是由以下质量份的组分制备而成:

丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶	100 质量份
氧化锌	3~10 质量份
硫化剂	1.5~15 质量份
硬脂酸	0.5~2 质量份
防老剂	1.5~8 质量份
补强剂	0~220 质量份
增塑剂	10~35 质量份。

2. 根据权利要求1所述的耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物,其特征在於所述的丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物是由以下质量份的组分制备而成:

丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶	100 质量份
氧化锌	4~6 质量份
硫化剂	3.5~10 质量份
硬脂酸	0.8~1.2 质量份
防老剂	2.3~4.5 质量份
补强剂	30~185 质量份
增塑剂	18~30 质量份。

3. 根据权利要求1所述的耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物,其特征在於所述的硫化剂为硫化剂TMTD、硫化剂DM和硫化剂DTDM-80的混合硫化剂;其中,每100质量份丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶使用0.5~5质量份硫化剂TMTD、0.5~5质量份硫化剂DM、0.5~5质量份硫化剂DTDM-80。

4. 根据权利要求3所述的耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物,其特征在於每100质量份丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶使用1~3质量份硫化剂TMTD、1~3.5质量份硫化剂DM、1.5~3.5质量份硫化剂DTDM-80。

5. 根据权利要求1所述的耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物,其特征在於所述的防老剂为防老剂MB和防老剂4010NA的混合防老剂;其中,每100份质量份丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶使用0.5~3质量份防老剂MB、1~5质量份防老剂4010NA。

6. 根据权利要求5所述的耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物,其特征在於每100份质量份丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶使用0.8~1.5质量份防老剂MB、1.5~3质量份防老剂4010NA。

7. 根据权利要求1所述的耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物,其特征在於所述的补强剂为滑石粉、轻质碳酸钙、快压出炭黑N550、半补强炭黑N774中的至少一种;其中,每100份质量份丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶使用0~60质量份滑石粉、0~60质量份轻质

碳酸钙、0~50质量份快压出炭黑N550、0~50质量份半补强炭黑N774。

8. 根据权利要求7所述的耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物,其特征在于每100份质量份丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶使用10~45质量份滑石粉、10~60质量份轻质碳酸钙、5~35质量份快压出炭黑N550、5~45质量份半补强炭黑N774。

9. 根据权利要求1所述的耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物,其特征在于所述的增塑剂为增塑剂TOTM。

10. 权利要求1所述的耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物的制备方法,其特征在于步骤如下:按照配方称取丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶、氧化锌、硫化剂、硬脂酸、防老剂、补强剂和增塑剂;在密炼机中同时加入丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶、氧化锌和防老剂,搅拌加热50~70s,待温度达到70℃,加入补强剂和增塑剂,继续搅拌加热100~120s,待温度达到100℃,加入硬脂酸和硫化剂,继续搅拌,当密炼机温度达到130℃时,停止搅拌和加热,排胶;得到的混炼胶在开炼机上薄通2~3次、出胶条,胶条经防粘液后,通过风冷设备,冷却至20~35℃;其中,所述的防粘液为2%的硬脂酸锌水溶液。

一种高耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明属于橡胶技术领域,具体涉及一种高耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物。

背景技术

[0002] 随着汽车行业的快速发展,汽车橡胶软管作为汽车的一个重要安全部件受到越来越多汽车厂家的关注。由于汽车橡胶软管通常处于高温半封闭环境中工作,特别是路况不好的情况下它会在一定臭氧浓度的复合环境下工作,这就要求汽车橡胶软管具有较高的耐热和耐臭氧性能,即在120℃环境下200h伸长率变化小于50%、硬度变化不超过15,且在100pphm×40℃×伸长20%臭氧环境下240h不出现龟裂现象。丁腈橡胶(NBR)具有耐油性、耐磨性、低的压缩永久变形、良好的加工性能,但其属于不饱和高分子化合物,容易出现臭氧龟裂。因此,开发一种高耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶配方具有广阔的市场应用前景。

发明内容

[0003] 本发明的主要目的是提供一种高耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物。

[0004] 本发明的技术方案是:

[0005] 一种耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物,它是由以下质量份的组分制备而成:

丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶(NBR/PVC合金胶)	100 质量份
氧化锌	3~10 质量份
硫化剂	1.5~15 质量份
[0006] 硬脂酸	0.5~2 质量份
防老剂	1.5~8 质量份
补强剂	0~220 质量份
增塑剂	10~35 质量份。

[0007] 优选的,本发明所述的耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物,它是由以下质量份的组分制备而成:

[0008] 丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶	100 质量份
氧化锌	4~6 质量份

硫化剂	3.5~10 质量份
硬脂酸	0.8~1.2 质量份
[0009] 防老剂	2.3~4.5 质量份
补强剂	30~185 质量份
增塑剂	18~30 质量份。

[0010] 本发明以丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶作为生胶；所述的丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶中丁腈橡胶和聚氯乙烯的质量比为7:3；所述的丁腈橡胶中丙烯腈含量为33%。该丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶的优点是丁腈橡胶和聚氯乙烯的质量比适中，丁腈橡胶中丙烯腈含量较高，所制备的混炼胶加工安全性和储藏性均较好，制得的硫化胶综合性能优异。

[0011] 所述的硫化剂为硫化剂TMTD、硫化剂DM和硫化剂DTDM-80的混合硫化剂。其中，每100质量份丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶使用0.5~5质量份硫化剂TMTD、0.5~5质量份硫化剂DM、0.5~5质量份硫化剂DTDM-80；优选的，每100质量份丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶使用1~3质量份硫化剂TMTD、1~3.5质量份硫化剂DM、1.5~3.5质量份硫化剂DTDM-80。所述的硫化剂TMTD为四甲基二硫代秋兰姆；所述的硫化剂DM为2,2'-二硫代二苯并噻唑；所述的硫化剂DTDM-80为4,4'-二硫代二吗啉。本发明由硫化剂TMTD、硫化剂DM和硫化剂DTDM-80构成硫化体系。由于传统的硫化体系通常含有硫磺，制备的混炼胶门尼焦烧时间偏短，不利于混炼胶的储存。本发明采用的硫化体系，不含有硫磺，不仅具有传统硫化胶所具有的物理性能，而且门尼焦烧时间有较大的改善。

[0012] 所述的防老剂为防老剂MB和防老剂4010NA的混合防老剂。其中，每100份质量份丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶使用0.5~3质量份防老剂MB、1~5质量份防老剂4010NA；优选的，每100份质量份丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶使用0.8~1.5质量份防老剂MB、1.5~3质量份防老剂4010NA。所述的防老剂MB为2-巯基苯并咪唑；所述的防老剂4010NA为N-异丙基-N'-苯基对苯二胺。

[0013] 所述的补强剂为滑石粉、轻质碳酸钙、快压出炭黑N550、半补强炭黑N774中的至少一种。其中，每100份质量份丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶使用0~60质量份滑石粉、0~60质量份轻质碳酸钙、0~50质量份快压出炭黑N550、0~50质量份半补强炭黑N774；优选的，每100份质量份丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶使用10~45质量份滑石粉、10~60质量份轻质碳酸钙、5~35质量份快压出炭黑N550、5~45质量份半补强炭黑N774。

[0014] 由于对硫化胶的耐热老化和臭氧老化综合性能要求较高，所以对补强体系和防护体系的配比比较关键，本发明采用的快压出炭黑N550、半补强炭黑N774、滑石粉和轻质碳酸钙的组成补强体系，防老剂4010NA和防老剂MB组成的防护体系，既能够保证硫化胶料满足基本性能，又能够达到技术要求的耐热老化和臭氧老化综合性能。

[0015] 所述的增塑剂为增塑剂TOTM，即偏苯三酸三辛酯。

[0016] 本发明的另一个目的是提供丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物的制备方法，步骤如下：

[0017] 按照配方称取丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶、氧化锌、硫化剂、硬脂酸、防老剂、补强剂和增塑剂；在密炼机中同时加入丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶、氧化锌和防老剂，搅拌加热50~70s，待温度达到70℃，加入补强剂和增塑剂，继续搅拌加热100~120s，待温度达到100

℃,加入硬脂酸和硫化剂,继续搅拌,当密炼机温度达到130℃时,停止搅拌和加热,排胶;得到的混炼胶在开炼机上薄通2~3次、出胶条,胶条经防粘液后,通过风冷设备,冷却至20~35℃。其中,所述的防粘液为2%的硬脂酸锌水溶液。

[0018] 本发明的有益效果是:

[0019] 本发明显著提高了丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物的耐热老化和臭氧老化性能,延长橡胶软管在汽车的使用寿命,保证其安全性。

具体实施方式

[0020] 下面通过具体实施方式对本发明的技术方案作进一步描述。

[0021] 实施例1-5的高耐热老化和臭氧老化丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物的组分及用量如表1所示,由以下方法制备而成:按照配方称取各组分;在密炼机中同时加入丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶、氧化锌和防老剂,搅拌加热50~70s,待温度达到70℃,加入补强剂和增塑剂,继续搅拌加热100~120s,待温度达到100℃,加入硬脂酸和硫化剂,继续搅拌,当密炼机温度达到130℃时,停止搅拌和加热,排胶;得到的混炼胶在开炼机上薄通2~3次、出胶条,胶条经防2%的硬脂酸锌水溶液后,通过风冷设备,冷却至20~35℃。

[0022] 表1实施例1-5丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物的组分及用量(质量单位:克)

组分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实 施 例 4	实施例 5
NBR/PVC 合金橡胶	100	100	100	100	100
氧化锌	6	5	4	6	5
[0023] 硫化剂 TMTD	3	2	2.5	1	1.5
硫化剂 DM	1	2.5	1.5	3.5	2
硫化剂 DTDM-80	3	2.5	2	1.5	3.5
硬脂酸	1	0.8	0.8	1.2	1.2
防老剂 MB	0.8	1	1.5	1	1.5
防老剂 4010NA	3	2	2.5	2.5	1.5
滑石粉	45	30	10	20	25
轻质碳酸钙	10	25	60	50	40
[0024] 快压出炭黑 N550	10	20	35	25	5
半补强炭黑 N774	35	20	5	15	45
增塑剂 TOTM	22	25	20	30	18
合计	239.8	235.8	244.8	256.7	249.2

[0025] 对比例1:丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶100质量份;氧化锌6质量份;硫磺3质量份;硫

化剂DM 1质量份;硫化剂DTDM-80 3质量份;硬脂酸1质量份;防老剂MB 0.8质量份;防老剂4010NA 3质量份;滑石粉45质量份;轻质碳酸钙10质量份;快压出炭黑N550 10质量份;半补强炭黑N774 35质量份;增塑剂TOTM 22质量份。

[0026] 对比例2:丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶100质量份;氧化锌6质量份;硫化剂TMTD 3质量份;硫化剂DM 1质量份;硫化剂DTDM-80 3质量份;硬脂酸1质量份;防老剂MB 0.5质量份;防老剂4010NA 0.8质量份;滑石粉45质量份;轻质碳酸钙10质量份;快压出炭黑N550 10质量份;半补强炭黑N774 35质量份;增塑剂TOTM 22质量份。

[0027] 对比例3:丁腈橡胶/聚氯乙烯合金胶100质量份;氧化锌6质量份;硫化剂TMTD 3质量份;硫化剂DM 1质量份;硫化剂DTDM-80 3质量份;硬脂酸1质量份;防老剂MB 0.8质量份;防老剂4010NA 3质量份;滑石粉75质量份;轻质碳酸钙35质量份;快压出炭黑N550 20质量份;半补强炭黑N774 0质量份;增塑剂TOTM 22质量份。

[0028] 上述实施例的实验性能检测如表2:

[0029] 表2实施例1-5制得的丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物的性能参数

检验项目		技术要求	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
[0030]	硬度 邵氏 A	65±5	65	67	66	63	66
	拉伸强度 MPa	>10	12.47	12.91	13.15	11.78	12.86
	伸长率 %	>250	440.02	435.31	377.06	448.24	403.73
	耐热老化 120℃×200 h	硬度变化 邵氏 A	0~15	9	9	8	10
拉伸强度变		0~30	10.25	7.46	4.67	9.18	6.39
[0031]	化率 %						
	伸长率变化 率%	>-50	-44.95	-45.65	-46.54	-43.22	-46.42
	压缩永久变形 120℃×72h %	<80	60	55	57	58	54
	耐燃油 C 体积变化 40℃×24h %	<40	35.81	36.91	37.27	28.79	32.42
	耐臭氧 100pphm×40℃× 伸长 20%	240h 内 无 龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂
	直角撕裂强度 N/mm	>30	46.64	45.94	43.92	44.37	45.61
	门尼焦烧时间 120℃/min		15.3	14.6	14.9	13.8	15.1

[0032] 对比例1制得的丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物硬度66(邵尔A),拉伸强度12.62MPa,伸长率429.57%,直角撕裂强度46.89N/mm。120℃下测得的门尼焦烧时间为7.9min,相较实施例1,门尼焦烧时间少7.4min。在120℃环境下200h,伸长率变化大于50%,变化率为-63.59%。在100pphm×40℃×伸长20%臭氧环境下,240h内出现龟裂。

[0033] 对比例2制得的丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物硬度65(邵尔A),拉伸强度12.53MPa,伸长率437.34%,直角撕裂强度46.71N/mm。在120℃环境下200h,伸长率变化大于50%,变化率为-61.37%。在100pphm×40℃×伸长20%臭氧环境下,240h内出现龟裂。

[0034] 对比例3制得的丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物硬度69(邵尔A),拉伸强度12.94MPa,伸长率435.31%,直角撕裂强度41.32N/mm。在120℃环境下200h,伸长率变化大于50%,变化率为-58.83%。在100pphm×40℃×伸长20%臭氧环境下,240h内出现龟裂。

[0035] 通过以上几组配方所得结果分析,按照本发明配方制成的橡胶组合物在120℃环境下200h伸长率变化小于50%、硬度变化不超过15,且在100pphm×40℃×伸长20%臭氧环境下240h不出现龟裂现象。说明本发明配方显著提高了丁腈/聚氯乙烯橡胶组合物的耐热老化和臭氧老化性能,延长橡胶软管在汽车的使用寿命,保证其安全性。

[0036] 上面所述的实施例仅仅是对本发明的优选实施方式进行了描述,并非对本发明的构思和范围进行限定,在不脱离本发明设计构思前提下,本领域中普通工程技术人员对本发明的技术方案作出的各种变型和改进,均应落入本发明的保护范围,本发明请求保护的技术内容已经全部记载在权利要求书中。