



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104558975 B

(45)授权公告日 2018.10.30

(21)申请号 201410777905.X

审查员 王亚龙

(22)申请日 2014.12.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104558975 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(73)专利权人 东莞东阳光科研发有限公司

地址 523871 广东省东莞市长安镇上沙振
安路368号东阳光科技园

(72)发明人 杨策宇 汤诚 陆翠方

(51)Int.Cl.

C08L 27/12(2006.01)

C08K 13/02(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08K 5/14(2006.01)

B29B 7/72(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种改性氟橡胶混炼胶及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种改性氟橡胶混炼胶,包括以下重量份的组分:氟橡胶生胶,100;热裂解炭黑30-50;加工助剂,0.2-0.8;硫化剂,1.0-5.0;共硫化剂,4-8。本发明还公开了上述改性氟橡胶混炼胶的制备方法。通过该方法制备的混炼胶硬度可控制在70-85间,加工性好、成本低廉、方法简单、易于产业化。

1. 一种改性氟橡胶混炼胶,其特征在于,包括以下重量份的组分:氟橡胶生胶,100;热裂解炭黑,30-50;加工助剂,0.2-0.8;硫化剂,1.0-5.0;硫化助剂,4-8;

其中,所述的氟橡胶生胶分子中含有碘和/或溴;

所述的加工助剂选自硬脂酸钠、硬脂酸钙、硬脂酸锌、巴西棕榈蜡、聚乙烯蜡、氟聚醚油或液体氟橡胶;

所述的硫化剂为双叔丁基过氧异丙基苯;

所述的硫化助剂为三甲代烯丙基异氰脲酸酯;

且所述的改性氟橡胶混炼胶通过以下的制备方法制备得到:

1) 加入氟橡胶生胶,辊温50-60℃,辊速18-30rpm,调整辊距,保证两辊之间有堆积胶;
2) 按顺序加入以下组分,每加入一组,吃粉后反转双辊3-6次,开刀打3-6个三角包,辊压1-2分钟:

a) 加工助剂;

b) 热裂解炭黑;

c) 硫化剂和硫化助剂;

3) 胶料混炼均匀后薄通8-15次出片,常温下静置12-36h;

4) 控制辊温在55-65℃,辊距0.2-0.4mm,辊速20-25rpm,返炼薄通10-15次,再调整辊距1-3mm出片即得;

其中,步骤4)中所述的返炼为打三角包。

一种改性氟橡胶混炼胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于橡胶混炼胶制备领域,具体涉及改性氟橡胶混炼胶的制备。

背景技术

[0002] 氟橡胶是指主链或侧链的碳原子上接有氟原子的一种合成高分子弹性体,该类高分子材料具有优异的耐热性、耐候性、耐臭氧性、耐油性、耐化学品性,气体透过率低,且属于自熄型橡胶,在所有合成橡胶中其综合性能最佳。现有的氟橡胶混炼胶,硫化后具有高强度(拉伸强度 $>20\text{MPa}$)的一般弹性较差,而具有高弹性(扯断伸长率 $>500\%$)的一般强度又较小,难以同时具有高强度和高弹性。随着汽车发动机的转速越来越高,且汽油中添加许多对橡胶腐蚀作用极强的小分子(如甲醇、乙醇、甲基叔丁基醚),恶劣的工况条件使氟橡胶密封件必须具有高强度、高弹性和高耐油,因此开发高强高弹耐油氟橡胶混炼胶及其制备方法迫在眉睫。

[0003] 中国专利申请CN102585402A公开了高强度(拉伸强度 $\geq 16\text{MPa}$)氟橡胶混炼胶,但弹性和耐油性能没有明确的数据。中国专利申请CN1919921A公开了高强度(拉伸强度 $\geq 18\text{MPa}$)和高弹性(扯断伸长率 $\geq 320\%$)氟橡胶混炼胶,但没有给出具体数据,也未涉及耐油性能。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种高强度、高弹性、高耐油的氟橡胶混炼胶。本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0005] 本发明的技术方案的第一方面提供了一种改性氟橡胶混炼胶,包括以下重量份的组分:氟橡胶生胶,100;热裂解炭黑,30-50;加工助剂,0.2-0.8;硫化剂,1.0-5.0;共硫化剂,4-8;

[0006] 其中,所述的氟橡胶生胶分子中含有碘和/或溴;所述的加工助剂选自硬脂酸钠、硬脂酸钙、硬脂酸锌、巴西棕榈蜡、聚乙烯蜡、WS280(美国Strucktol公司)、全氟聚醚油或液体氟橡胶;所述的硫化剂为有机过氧化物;所述的共硫化剂选自三烯丙基异氰脲酸酯、三甲代烯丙基异氰脲酸酯、N-苄基马来酰亚胺或N,N'-间苯撑双马来酰亚胺。

[0007] 本发明的技术方案的第二方面提供了上述技术方案中氟橡胶混炼胶的制备方法,包含以下步骤:

[0008] 1) 加入氟橡胶生胶,辊温 $50-60^{\circ}\text{C}$,辊速18-30rpm,调整辊距,保证两辊之间有堆积胶;

[0009] 2) 按顺序加入以下组分,每加入一组,吃粉后反转双辊3-6次,开刀打3-6个三角包,辊压1-2分钟:

[0010] a) 加工助剂;

[0011] b) 热裂解炭黑;

[0012] c) 硫化剂和硫化助剂;

[0013] 3) 胶料混炼均匀后薄通8-15次出片,常温下静置12-36h;

[0014] 4) 控制辊温在55-65℃,辊距0.2-0.4mm,辊速20-25rpm,返炼薄通10-15次,再调整辊距1-3mm出片即得。其中,氟橡胶生胶、热裂解炭黑、加工助剂、硫化剂、共硫化剂的成分和含量与本发明技术方案的第一方面相同。

[0015] 本发明的技术方案的第三方面提供了根据本发明技术方案第二方面的方法制备的改性氟橡胶混炼胶的成型品。

[0016] 本发明所述氟橡胶生胶是能够进行过氧化物交联,且分子中含有碘和/或溴的氟橡胶,例如大金公司制造的三元氟橡胶G-902。

[0017] 本发明所述硫化剂为有机过氧化物类,具体可选自过氧化二异丙苯(DCP)、双叔丁基过氧异丙基苯(BIPB)、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷(DBPMH)、六亚甲基-N,N'-双(叔丁基过氧氨基甲酸酯)(HBTBP)、亚甲基双-4-环己基-N,N'-(叔丁基过氧氨基甲酸酯)(MBTBP)、过氧化叔丁基苯甲酸酯(TPB)或过氧化叔丁基异丙基碳酸叔丁酯(TBPV)。

[0018] 本发明所述共硫化剂为多官能团不饱和化合物,具体可选自三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、三甲代烯丙基异氰脲酸酯(TMAIC)、N-苄基马来酰亚胺或N,N'-间苯撑双马来酰亚胺。

[0019] 根据本发明的技术方案的第二方面提供的方法,在一些实施方式中,步骤2)和步骤4)中所述的返炼为打三角包。

[0020] 除非明确地说明与此相反,否则,本发明引用的所有范围包括端值。例如,“辊温40-50℃”表示辊温的范围T为 $40^{\circ}\text{C} \leq T \leq 50^{\circ}\text{C}$ 。

[0021] 本发明使用的术语“或”表示备选方案,如果合适的话,可以将它们组合,也就是说,术语“或”包括每个所列出的单独备选方案以及它们的组合。例如,“硫化剂选自过氧化二异丙苯(DCP)、双叔丁基过氧异丙基苯(BIPB)或2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷(DBPMH)”表示所述的硫化剂可以是DCP、BIPB、DBPMH中的一种,也可以是其一种以上的组合。

[0022] 本发明使用的术语“返炼”是一种开炼机混炼的操作,包括打三角包、捣炼、左右斜刀、打扭等。在本发明的实施方式中,优选打三角包作为返炼的操作方式。

[0023] 本发明使用的术语“吃粉”,是指胶料接受粉体填料混入的过程。

[0024] 本发明使用的术语“薄通”,是使用开放式炼胶机时常被采用的典范性操作,本发明指开炼机的辊距调节到0.5-1mm。

[0025] 本发明的技术方案提供的氟橡胶混炼胶的制备方法,在每加入一步待吃粉后反转双辊3-6次,可以使粉料不易滑落,保证吃粉完全,并可以减少混炼均匀所需的时间,提高硫化胶的机械性能,得到的高强高弹耐油氟橡胶混炼胶硫化后硬度可控制在70-85间,加工性好、成本低廉、方法简单、易于产业化。

具体实施方式

[0026] 以下所述的是本发明的优选实施方式,本发明所保护的不限于以下优选实施方式。应当指出,对于本领域的技术人员来说在此发明创造构思的基础上,做出的若干变形和改进,都属于本发明的保护范围。

[0027] 实施例1

[0028] 按照表1的配方配置原料。

[0029] 从开炼机大齿轮一侧加入氟橡胶生胶, 辊温40-55℃, 辊速20-25rpm, 调整辊距, 以两辊之间有堆积胶为准; 按顺序加入助剂: ①加工助剂聚乙烯蜡, ②热裂解炭黑, ③硫化剂BIPB、硫化助剂TMAIC; 每加入一步待吃粉后反转双辊5次, 开刀打5个三角包, 辊压1分钟, 待胶料混炼均匀后薄通12次出片, 常温下静置18小时; 控制辊温在55℃, 辊距0.4mm, 辊速24rpm, 进行返炼打三角包薄通15次, 再调整辊距2mm出片, 即得氟橡胶混炼胶。

[0030] 分别测量制得的混炼胶硫化后的拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度、Shore A硬度、脆性温度数据, 硫化条件为一段硫化: 160℃×10分钟; 二段硫化: 200℃×8小时; 及耐燃油质量变化率、体积变化率, 条件为40℃×168h。其中, 拉伸强度和扯断伸长率按GB/T528-2009试验方法测试, 撕裂强度按GB/T529-2008试验方法测试, 邵尔硬度按GB/T531.1-2008试验方法测试, 耐燃油C按GB/T1690-2006试验方法测试, 结果见表2。

[0031] 实施例2

[0032] 按照表1的配方配置原料。

[0033] 操作步骤除加工助剂为硬脂酸钙, 反转双辊后开刀打3个三角包, 辊压2分钟, 返炼时辊温设定60℃, 辊距为0.3mm以外同实施例1。

[0034] 性能测试项目同实施例1, 结果见表2。

[0035] 实施例3

[0036] 按照表1的配方配置原料。

[0037] 操作步骤除加工助剂为硬脂酸钠, 反转双辊后开刀打1个三角包, 返炼时辊温设定60℃, 辊距为0.2mm以外同实施例1。

[0038] 性能测试项目同实施例1, 结果见表2。

[0039] 实施例4

[0040] 按照表1的配方配置原料。

[0041] 操作步骤除加工助剂为巴西棕榈蜡, 反转双辊后开刀打3个三角包, 辊压2分钟, 常温下静置36小时, 返炼时辊距为0.3mm以外同实施例1。

[0042] 性能测试项目同实施例1, 结果见表2。

[0043] 实施例5

[0044] 按照表1的配方配置原料。

[0045] 操作步骤除加工助剂为WS280, 反转双辊后开刀打1个三角包, 常温下静置36小时, 返炼时辊温设定60℃, 辊距为0.2mm以外同实施例1。

[0046] 性能测试项目同实施例1, 结果见表2。

[0047] 实施例6

[0048] 按照表1的配方配置原料。

[0049] 操作步骤除加工助剂为全氟聚醚油, 辊压2分钟, 待胶料混炼均匀后薄通1, 5次出片, 常温下静置36小时, 返炼时辊距为0.3mm以外同实施例1。

[0050] 对比例1

[0051] 氟橡胶混炼胶的原料组成为:

[0052] 氟橡胶生胶100份, 热裂解炭黑20份, 加工助剂聚乙烯蜡0.6份, 硫化剂BIPB 2份, 硫化助剂TMAIC 5份。

[0053] 操作步骤除吃粉后未反转双辊同实施例1。

[0054] 性能测试项目同实施例1,结果见表2。

[0055] 对比例2

[0056] 氟橡胶混炼胶的原料组成为:

[0057] 氟橡胶生胶100份,热裂解炭黑50份,加工助剂聚乙烯蜡0.6份,硫化剂BIPB 2份,硫化助剂TMAIC 3份。

[0058] 操作步骤除吃粉后未反转双辊同实施例1。

[0059] 性能测试项目同实施例1,结果见表2。

[0060] 表1实施例1-6和对比例1-2的配方

[0061]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	对比例1	对比例2
混炼胶配方重量份	氟橡胶生胶	100	100	100	100	100	100	100	100
	热裂解炭黑	30	30	40	40	50	50	20	50
	加工助剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	硫化剂	1.5	2	1.5	2	1.5	2	2	2
	硫化助剂	4	5	4	5	4	5	5	3

[0062] 表2测试结果

[0063]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	对比例1	对比例2
硫化	拉伸强度/MPa	20.6	20.9	21.2	22.0	21.2	21.9	18.1	21.5
	扯断伸长率/%	567	574	536	541	504	508	603	378
	Shore A 硬度	72	75	76	79	80	84	64	81
耐燃油C	质量变化率/%	2.33	2.47	2.31	2.36	2.39	2.48	3.35	3.26
	体积变化率/%	5.56	5.72	5.34	5.49	5.81	5.92	8.02	7.54

[0064] 实施例1-6制备的氟橡胶混炼胶,其拉伸强度均 $>20\text{MPa}$,扯断伸长率均 $>500\%$,耐燃油C体积变化率均 $<6\%$,高强、高弹、耐油综合性能优势明显。