

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08L 19/00

C08L 9/02 C08L 71/03



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96190596.4

[43]公开日 1997年7月30日

[11] 公开号 CN 1155893A

[22]申请日 96.4.23

[30]优先权

[32]95.4.28 [33]FR[31]95 / 05125

[32]95.12.21[33]FR[31]95 / 15244

[86]国际申请 PCT / FR96 / 00618 96.4.23

[87]国际公布 WO96 / 34048 法 96.10.31

[85]进入国家阶段日期 97.2.3

[71]申请人 埃尔夫阿托化学有限公司

地址 法国上塞纳省

[72]发明人 伊莎贝拉·贝特里米尤克斯

帕特里克·亚历克斯 菲利普·马克

克里斯琴·道森

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用热塑性塑料改性的硫化橡胶

[57]摘要

本发明涉及一种硫化混合物：(i) 至少一种官能化橡胶，和 (ii) 至少一种热塑性塑料，其用量足以使在低伸长率下的模量增加而断裂应力的减少不超过 10%。热塑性塑料可以选自聚酰胺和含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物。

(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

---

1、硫化混合物: (i)至少一种官能化橡胶和(ii)至少一种热塑性塑料, 其用量足以使在低伸长率下的模量增加而断裂应力的减少不超过 10 %。

5        2、如权利要求 1 所述的混合物, 其中官能化橡胶是 H - NBR, X - NBR 或氯醚橡胶。

3、如权利要求 1 或 2 所述的混合物, 其中热塑性塑料是含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物。

10       4、如前述权利要求中任一项所述的混合物, 其中热塑性塑料用量可达每 100 份未配制橡胶 60 份, 优选 5 至 50 份。

5、如前述权利要求中任一项所述的混合物的制造方法, 其中热塑性塑料是在熔融状态混入橡胶中直至分散在橡胶基体中。

# 说明书

## 用热塑性塑料改性的硫化橡胶

5

本发明涉及用热塑性塑料改性的硫化橡胶，尤其是涉及(i)官能化的橡胶和(ii)热塑性塑料的硫化混合物。这些混合物可以通过在橡胶中混入熔融状态下的热塑性塑料，然后进行硫化来制造。

10 在橡胶领域，在一些应用中(轮胎，传送带及类似物)能在低伸长率下增加应力而不遇到如下问题是有利的：在使用中或置于动态负荷下硫化组份发热或因常规解决方法，如用炭黑增强或高度交联而引起的老化。

U.S.5,239,004 认为天然橡胶，SBR(丁苯橡胶)，X-NBR(羧基丁腈橡胶)或EPDM(三元乙丙橡胶)可以用二硫化二酸及含聚醚嵌段和聚酰胺嵌段的共聚物改性。这种改性使得伸长率为50、100和300%下的模量增加。实  
15 施例只涉及到与1wt.%的二硫代二丙酸混合的天然橡胶。然后向此橡胶中加入4wt.%的含聚醚嵌段和聚酰胺嵌段的不同共聚物或聚酰胺-12，然后进行硫化。

可以观察到，伸长率为50，100，和300%下，模量增加，然而断裂应力下降了20~35%。

20 本发明的组合物在伸长率为50，100和300%下，同样地模量显著增加，但这些组合物呈现出较好的断裂应力。

本发明描述了在不使用二硫代二酸时橡胶部分性能(增强，撕裂强度及类似性能)的改善，同时热塑性塑料在橡胶网络中具有精细而均匀的分散。

EP40060 描述了聚酰胺-6和聚酰胺-66或聚酰胺6，聚酰胺-66和  
25 聚酰胺-610与氯醚橡胶的热塑性混合物。这些混合物是以聚酰胺为基体，其中含有氯醚橡胶球粒。实施例将含硫化球粒的混合物与含未硫化球粒的混合物作了比较。

本发明的产品不是热塑性的。

30 本发明涉及用一种或几种热塑性塑料对橡胶进行的改性。所选择的热塑性塑料是与橡胶相容的。这种改性使得橡胶在保持其弹性性能(压缩永久变形，断裂伸长率)和耐油性的同时，部分性能的改善成为可能：

- 在低伸长率下增加混炼胶，也就是硫化前胶料的“生胶强度”或模量。
- 在低伸长率下增加硫化橡胶的模量或增加补强效果。
- 增加撕裂强度和断裂应力。
- 增加硬度。

5 另外，在某些情况下，尤其是对 XNBR，混入含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段型的共聚热塑性塑料，除了上述的改善外，还对低温行为如伸长率有显著贡献。

本发明是这样一种硫化混合物：

- i)至少一种官能化的橡胶
- 10 ii)和至少一种热塑性塑料，其用量足以使在低伸长率下模量增加而断裂应力的减少不超过 10 %。

官能化橡胶和热塑性塑料在硫化前混合。然后加入硫化剂和可能的催化剂并接着进行硫化。甚至可以在与热塑性塑料混合的过程中加入硫化剂和催化剂，只要在混合所达到的温度下它们还未呈现出活性。

15 作为官能化橡胶的例子，可以提到的有丙烯酸酯类橡胶，氯醚类橡胶，接枝有活性基团如羧酸，胺或环氧官能团的橡胶，氯化橡胶或已被氯化的橡胶。

也可以使用上述一种橡胶与非官能化橡胶，如丁苯橡胶(SBR)，天然橡胶或三元乙丙橡胶(EPDM)的混合物。

20 在丙烯酸酯类橡胶中，可以提到的有丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶。氯醚类橡胶在 Kirk - Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, Vol.8, 弹性体部分, 第 568 等页中被描述。

25 这些是含有氯醚单元的聚合物，这些聚合物也可以含有氧化乙烯，氧化丙烯或取代的氧化丙烯单元。在接枝橡胶中，可以提到羧基丁腈橡胶。在氯化橡胶中，可以提到氯丁二烯橡胶。

橡胶官能团含量优选是官能化橡胶重量或官能化橡胶/非官能化橡胶混合物重量的 0.3 ~ 10wt. %。

30 热塑性塑料定义为在低伸长率下增加官能化橡胶的模量的产品，也就是说本发明硫化混合物的模量比硫化官能化橡胶(i)的模量要高。在伸长率达到 300 % 的情况下，模量可以增加 10 倍。

同时，热塑性塑料对断裂应力的影响不能大于 10 %，也就是说，与硫

化官能化橡胶(i)的断裂应力相比, 本发明的硫化混合物的断裂应力不能减少 10%。大多数情况下, 这个应力甚至会得到改善。

5 作为热塑性塑料的例子, 可以提到的有共聚醚酯类。这类共聚物具有衍生自聚醚二醇(如聚乙二醇(PEG), 聚丙三醇(PPG), 或聚丁二醇(PTMG))的聚醚单元, 二羧酸单元(如对苯二甲酸)和醇(乙二醇)或 1, 4 - 丁二醇单元。聚醚和二酸的交联形成共聚醚酯的柔性链段而醇或丁二醇与二酸的交联形成共聚醚酯的刚性链段。

这些共聚醚酯在 EP402,883 和 EP405,227 中已描述。它们的内容引入本申请中。

10 作为热塑性塑料, 也可以提到聚醚型聚氨酯, 如那些含有二异氰酸酯单元, 衍生自无定形聚醚二醇的单元和衍生自乙二醇或 1, 4 - 丁二醇的单元的聚醚型聚氨酯。

也可以提到聚酯型聚氨酯, 如那些含有二异氰酸酯单元, 衍生自非晶聚酯二醇的单元和衍生自乙二醇或 1, 4 - 丁二醇的单元的聚酯型聚氨酯。

15 热塑性塑料也可以是聚酰胺。

聚酰胺是指如下物质的缩聚产物:

- 一种或几种氨基酸, 如氨基乙酸, 7 - 氨基庚酸, 11 - 氨基十一烷酸和 12 - 氨基十二烷酸, 其来自一种或几种内酰胺, 如己内酰胺, 庚内酰胺和  $\omega$  - 十二碳内酰胺;

20 - 一种或几种二胺与二酸的盐或混合物, 其中二胺如己二胺, 十二亚甲基二胺, 间苯二甲胺, 双(p - 氨基环己基)甲烷和三甲基己二胺, 二酸如间苯二酸, 对苯二酸, 己二酸, 壬二酸, 辛二酸, 癸二酸和十四双酸;

或能生成共聚酰胺的部分单体的混合物。

25 可以使用聚酰胺混合物。优选使用 PA - 11, PA - 12 和含六单元和十二单元的共聚酰胺(PA - 6/12)。

热塑性塑料也可以是聚酰胺和聚烯烃的混合物。聚酰胺可以从上面选取。

聚烯烃是指含有烯烃单元, 如乙烯, 丙烯或 1 - 丁烯单元或类似单元的聚合物。

30 可以提到, 作为例子的是:

- 聚乙烯, 聚丙烯或乙烯与  $\alpha$  - 烯烃的共聚物。对这些产品, 用不饱和

羧酸酐，如马来酸酐或不饱和环氧化物，如甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝是可能的。

5 - 乙烯与从下面选取的至少一种产品的乙烯共聚物：(i)不饱和羧酸，其盐或其酯，(ii)饱和羧酸的乙烯基酯，(iii)不饱和二羧酸，其盐，其酯，其半酯或其酐，或(iv)不饱和环氧化物。用不饱和二羧酸酐或不饱和环氧化物对这些乙烯的共聚物进行接枝是可能的。

- 苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯(SEBS)共聚物，其可选择性地(optionally)马来化。

可以使用两种或多种这些聚烯烃的混合物。

10 优选使用

- 聚乙烯

- 乙烯和一种 $\alpha$ -烯烃的共聚物，

- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物，

15 化，  
- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐的共聚物，马来酸酐被支化或共聚

- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物，甲基丙烯酸缩水甘油酯被支化或共聚化，

- 聚丙烯。

20 为促进聚酰胺基体的形成，并且如果聚烯烃只有很少或没有促进相容化作用的官能团，推荐加入相容化剂。

相容化剂本身是一种以使聚酰胺和聚烯烃相容而著称的产品。

作为例子，可以提到：

- 聚乙烯，聚丙烯，乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丁烯共聚物，所有这些产品均被马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯支化，

25 - 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物，马来酸酐被支化或被共聚化，

- 乙烯/乙酸乙烯酯/马来酸酐共聚物，马来酸酐被支化或被共聚化，

- 上述两种共聚物，其中马来酸酐被甲基丙烯酸缩水甘油酯代替，

- 乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物，选择性地其盐，

30 - 聚乙烯，聚丙烯或乙烯-丙烯共聚物，这些聚合物被有一个位置与胺反应的产品支化；这些支化的共聚物然后与聚酰胺或具有单个胺端基的聚酰

胺齐聚物缩合。

这些产品在 FR2,291,225 和 EP342,006 中被描述，其内容引入到本申请中。

形成基体的聚酰胺的量可以在 55 ~ 95 份/5 ~ 45 份聚烯烃。

5 相容化剂的用量应足以使聚烯烃以球粒状分散在聚酰胺基体中。用量可达到聚烯烃重量的 20 %。这些聚合物的制造是根据常规的在熔融状态下的混合技术(双螺杆, 布斯(Buss), 单螺杆)混合聚酰胺, 聚烯烃和选择性地相容化剂。

10 混合物优选含有聚酰胺 - 6(PA - 6)或聚酰胺 - 66(PA - 6,6)基体, 其中分散有低密度聚乙烯和乙烯, (甲基)丙烯酸烷基酯和马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物的混合物的球粒或聚丙烯的球粒。这样的产品在 U.S.5,070,145 和 EP564,338 中被描述。

15 在使用聚丙烯的情况下, 加入了相容化剂, 相容化剂优选为被马来酸酐支化, 然后接着与一氨己内酰胺齐聚物缩合的乙烯/丙烯共聚物, 其中丙烯单元占多数。

这些聚酰胺和聚烯烃混合物可以被塑化并可以选择性地含有填料, 如炭黑或类似物。这些聚酰胺和聚烯烃混合物在 US5,342,886 中被描述。

作为热塑性塑料的例子, 也可以提到含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物。

20 含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物由含活性端基的聚酰胺序列与含活性端基的聚醚序列共缩聚而成, 例如, 尤其是:

1)含二胺链端基的聚酰胺序列和含二羧基链端基的聚乙二醇序列。

2)含二羧基链端基的聚酰胺序列和由  $\alpha$ ,  $\omega$  - 二羟基化脂族聚乙二醇序列(称作聚醚二醇)经氰乙基化和氢化而得到的含二胺链端基的聚乙二醇序列。

25 3)含二羧基链端基的聚酰胺序列和聚醚二醇, 在此特定情况下, 得到的产品是聚醚酯酰胺。

30 含二羧基链端基的聚酰胺序列由, 例如, 从内酰胺生成的  $\alpha$ ,  $\omega$  - 氨基羧酸或二羧酸与二胺在限制链的二羧酸存在下共缩聚生成。聚酰胺嵌段优选包含聚酰胺 - 12 或聚酰胺 - 6。

聚酰胺序列的数均分子量 Mn 在 300 至 15,000 之间, 优选在 600 至 5000

之间。聚醚序列的数均分子量 Mn 在 100 至 6000 之间，优选在 200 至 3000 之间。

含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物也可以包含随机分布的单元。这些聚合物可由聚醚和聚酰胺嵌段的前体同时反应而制得。

5 例如，聚醚二醇，一种内酰胺(或一种  $\alpha, \omega$  - 氨基酸)和一种限制链的二酸可以在少量水存在下反应。得到的聚合物主要具有长度变化大的聚醚嵌段和聚酰胺嵌段，但也具有随机反应的多种反应物，这些反应物沿着聚合物链统计分布。

10 这些具有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物，不管它们是从预选制好的聚酰胺和聚醚链共缩聚而得到，还是由一步反应得到，均呈现出，例如肖氏 D 硬度在 20 至 75 之间，优选 30 至 70 之间，特性粘度在 0.8 至 2.5 之间，此数据在 250 °C 下间甲苯酚溶液中在初始浓度为 0.8g/100ml 下测得。

15 不管聚醚嵌段是衍生自聚乙二醇，还是聚氧化丙二醇(polyoxypropylene glycol)还是聚氧化丁二醇，它们或以原样使用或被用作与含羧基端基的聚酰胺嵌段共缩聚或被胺化以转化成聚醚二胺并与含羧基端基的聚酰胺嵌段缩合。也可以将它们与聚酰胺前体及链限制剂混合以生成含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段且具有统计分布单元的聚合物。

20 含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物在 US4,331,786 , US4,115,475 , US4,195,015 , US4,839,441 , US4,864,014 , US4,230,838 , US4,332,920 中被描述。

聚醚可以是，例如，聚乙二醇(PEG)，聚丙二醇(PPG)，或聚丁二醇(PTMG)。后者也被称作聚四氢呋喃(PTHF)。

25 含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物链中的聚醚嵌段不管是以二醇形式存在还是以二胺形式存在，它们均被简单地称作 PEG 嵌段或 PPG 嵌段或 PTMG 嵌段和含 PA - 6 嵌段和 PTMG 嵌段的聚合物。

如果聚醚嵌段含有不同的单元，如衍生自乙二醇的单元(- OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - )，衍生自丙二醇的单元(- O - CH - CH - )或衍生自丁二醇的单元(- O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - )，

(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> - )，也不应超出本发明的范围。

30 含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物优选包含单一类型的聚酰胺嵌段和单一类型的聚醚嵌段。优选使用含 PA - 12 和 PTMG 嵌段的聚合物和含



PA - 6 嵌段和 PTMG 嵌段的共聚物。

也可以使用这两种含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物的混合物。

含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物优选聚酰胺占主要重量份，也就是说，嵌段形式的和选择性地统计分布在链中的聚酰胺占含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物的 50wt.% 或更多。聚酰胺的量与聚醚的量的比率(聚酰胺/聚醚)优选在 1/1 至 3/1。

此热塑性塑料也可以包含塑化剂，抗氧化剂或防紫外线辐射剂。

该热塑性塑料也可以是至少一种含聚酰胺和聚醚嵌段的聚合物和至少一种聚烯烃的混合物。此聚烯烃和选择性地一种相容化剂可以根据聚酰胺和聚烯烃的混合物从上面提到的物质中选取。

该热塑性塑料也可以是聚酰胺和含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物的混合物，从上面已经提到的产品中选取这些产品是可能的。

该热塑性塑料也可以是含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的非晶聚合物。它可以通过含羧酸端基的聚酰胺嵌段和聚酯二醇的缩合来制造。

热塑性塑料的用量，例如，可以达到 60 份/100 份未配制橡胶，也就是说 100 份 XNBR 或 HNBR。

即使是加入少数几份也已经观察到显著的影响。模量的增加随热塑性用量的增加而变化。此用量依赖于所需求的性能，通常在 5 至 50 份之间。

在本发明的含义内，低伸长率是指伸长率低于 350 %，优选在 50 ~ 300 % 之间。

(本发明的硫化混合物的)断裂应力在热塑性塑料用量在 5 份/100 份未配制橡胶范围内可以下降不超过 10 %，然后随热塑性塑料用量的增加而增加并超过不含热塑性塑料的橡胶的断裂应力。对热塑性塑料，如含 PA - 12 嵌段和 PTMG 嵌段的聚合物可以观察到断裂应力的下降，然后上升以及增加(与不含热塑性塑料的橡胶相比)。对其它热塑性塑料，尤其是含 PA - 6 嵌段和 PTMG 嵌段的聚合物，PA - 11 和 PA - 12，与不含热塑性塑料的橡胶相比，断裂应力总是增加的。

本发明的混合物是以橡胶基体形式和热塑性塑料球粒的形式提供的。其中球粒的尺寸优选小于 1  $\mu$  m。

撕裂强度是热塑性塑料含量的正函数，然而，如果添加的是炭黑而不是热塑性塑料，撕裂强度随炭黑含量增加而增加，在通过一最大值后，总是随

炭黑含量增加而降低。

与掺有炭黑的混合物相比，本发明的混合物也呈现出良好的动态性能，因而降低了滞后百分比。

因而，当本发明混合物受到动态负荷，尤其是压缩负荷时，只出现轻微内热，而掺有炭黑的橡胶却不是这样的。

本发明的混合物在依 NFT46.045 进行动态负荷测试时呈现出比无热塑性塑料的橡胶和掺有炭黑的橡胶小的  $\text{tg } \delta$ 。

本发明的另一个优点是其良好的耐油性，尤其是在油中的膨胀比不含热塑性塑料为填充剂的橡胶，包括 HNBR 和 XNBR 橡胶的要小。

这是尤为突出的一点，因为这些橡胶被认为是耐油性最好的橡胶。

本发明的改性橡胶可以在一阶段也可以在两阶段制造，实际上，热塑性塑料的可以在橡胶配制前混入也可以在橡胶配制过程中混入。

热塑性塑料在足以使其处于熔融状态的温度下混入。然后进行混合直至分散在橡胶基体中。

热塑性塑料优选其熔融温度与未配制橡胶的熔融温度或与配制好的橡胶的胶料温度相近。通过一个橡胶/热塑性塑料的非硫化母料中间过程，然后将母料混入剩余的橡胶中来进行混合也是可能的。

混合时间在 1 至 10 分钟之间，优选 5 至 8 分钟。

得到的混合胶具有橡胶基体，可以象常规橡胶一样在辊筒上进行配制，由于热塑性塑料的混入使得在低伸长率下生胶强度或模量增大，因而具有比原料胶更易于使用的优点。

根据使用目的，该橡胶优选与炭黑或浅色填充剂，增粘树脂，操作助剂型添加剂一起配制，如聚乙二醇，硬脂酸，氧化锌及类似物。

这些配方可以在有或没有促进剂存在下用含硫体系硫化，或在有或没有活性助剂的情况下用过氧化剂硫化或用酚醛树脂硫化。硫化体系的选择依赖于橡胶本身的性质及在使用温度下所希望的硫化动力学。

如果硫化温度实质上与混合橡胶和热塑性塑料所用温度(硫化前)相同或比它高，促进剂，如过氧化物，可以在混合过程中或在混入热塑性塑料前的配制过程中加入。

如果硫化温度实质上比混合橡胶和热塑性塑料所用温度低，那么优选在配制好的橡胶与热塑性塑料的混合物冷却后再混入促进剂。此混入可以在辊

筒上进行，然后进行硫化。

一旦硫化，就能观察到改性橡胶在低伸长率下模量的显著增加。在轮胎，传送带及类似的需材料具有高强度的领域，热塑性塑料的这种增强效果是有利的。

- 5 硫化体系本身是已知的，例如可以使用在 EP550,346 中描述的体系，该专利的内容引入本申请中作为参考。

本发明也涉及未硫化的热塑性塑料和橡胶母料。这些母料就是前面描述过的混合物，只是其中热塑性塑料的含量要高一些。这些母料接着被混入橡胶中然后进行硫化。

#### 10 实施例

在下面的实施例中 ECO 橡胶是含氧化乙烯、氯醚(epichlorohydrin)和烯丙基缩水甘油醚单元的 GECO 型三元聚合物。是 Nippon Zeon 生产的 T70X1 醇。

完成实施例所用 HNBR 是 Nippon Zeon 生产的 Zetpol 2000。

- 15 XNBR 是 Chemigum PX7439 丁腈胶，是 Goodyear 生产的含 10 % 碳酸钙的粉末级 NX775。

所用 Pebax1(聚酰胺嵌段醚 1)由 50 % 聚酰胺 - 12 序列( $M_n = 1000$ )和 50 % 聚丁二醇序列( $M_n = 1000$ )组成，其特征在于其熔点为 147 °C，特性粘度为 1.60，在 25 °C 下浓度为 0.5g/100g 的间甲苯酚溶液中测得。

- 20 所用 Pebax2(聚酰胺嵌段醚 2)由 80 % 聚酰胺 - 12 序列( $M_n = 4000$ )和 20 % 聚丁二醇序列( $M_n = 1000$ )组成，其特征在于其熔点为 170 °C，特性粘度为 1.40，在 25 °C 下浓度为 0.5g/100g 的间甲苯酚溶液中测得。

- 25 所用 Pebax3(聚酰胺嵌段醚 3)由 66 % 聚酰胺 - 6 序列( $M_n = 1300$ )和 34 % 聚丁二醇序列( $M_n = 650$ )组成，其特征在于其熔点为 195 °C，特性粘度为 1.55，在 25 °C 下浓度为 0.5g/100g 的间甲苯酚溶液中测得。

所用 Pebax4(聚酰胺嵌段醚 4)由 80 % 聚酰胺 - 6 序列( $M_n = 2600$ )和 20 % 聚丁二醇序列( $M_n = 650$ )组成，其特征在于其熔点为 207 °C，特性粘度为 1.52，在 25 °C 下浓度为 0.5g/100g 的间甲苯酚溶液中测得。

机械性能

#### 30 实施例 1

90 % 的 HNBR 橡胶和 10 % 的聚酰胺嵌段醚 1 在 Brabender 混炼机上在

165 °C 下混炼 7 ~ 8 分钟。然后将改性橡胶在开炼机上按如下配方(份数)在 30 °C 下进行配制:

	Zetpol 2000	100
	Pebax 1	11.1
5	烘好的高岭土	30
	硅烷 A187	1
	PEG 4000	1
	硬脂酸	0.55
	氧化锌	3.33
10	Perkadox 1440	6.7
	TiO <sub>2</sub>	5

实施例 2

采用与实施例 1 相同的方法制备, 在第一阶段将 20 % Pebax·1 混入 HNBR, 并在第二配制阶段采用如下配方:

15	Zetpol 2000	100
	Pebax 1	25
	烘好的高岭土	30
	硅烷 A187	1
	PEG 4000	1
20	硬脂酸	0.65
	氧化锌	3.75
	Perkadox1440	7.5
	TiO <sub>2</sub>	5

不含 Pebax 1 的对比实施例的混合物及实施例 1 和 2 的混合物在 180 °C 90bar 的静态条件下在一平板硫化机(Press)上硫化 12 分钟, 以制备 2mm 厚的胶板。在 23 °C 测量由这些胶板制成的测试样品的机械性能。

表 1: 用 Pebax 1 改性的 HNBR 的性能

实施例	50 % 模量 MPa	100 % 模量 MPa	300 % 模量 MPa	断裂应力 MPa	撕裂强度 N/mm	断裂伸长率 %
不含 Pebax1 的对比例 1	1.0	1.3	3.7	12.4	28.7	742
实施例 1	1.3	1.8	4.9	13.1	31.8	726
实施例 2	1.8	2.4	5.5	14.8	38.4	733

### 实施例 3

90 % 的 XNBR 橡胶和 10 % 的聚酰胺嵌段醚 1 在 Brabender 混炼机上在 165 °C 下混炼 7 ~ 8 分钟。然后将改性橡胶在开炼机上按如下配方(份数)在

10 30 °C 下进行配制:

XNBR	PX7439	110
Pebax 1		11.1
烘好的高岭土		30
硅烷 A187		1
15 PEG 4000		1
硬脂酸		0.55
氧化锌		3.33
Perkadox1440		0.83
TiO <sub>2</sub>		5

### 20 实施例 4

采用与实施例 3 相同的方法制备, 在第一阶段将 20 % Pebax1 混入 XNBR, 并在第二配制阶段采用如下配方:

XNBR	PX7439	110
Pebax 1		25
25 烘好的高岭土		30
硅烷 A187		1
PEG 4000		1
硬脂酸		0.65
氧化锌		3.75
30 Perkadox1440		0.94
TiO <sub>2</sub>		5

将不含 Pebax 1 的对比实施例的混合物及实施例 3 和 4 的混合物在 180 °C 90bar 的静态条件下在一平板硫化机上硫化 12 分钟，以制备 2mm 厚的胶板。在 23 °C 和 - 35 °C 测量由这些胶板制成的测试样品的机械性能。

表 2：用 Pebax 1 改性的 XNBR 的性能

5

实施例	50 % 模量 MPa	100 % 模量 Mpa	300 % 模量 Mpa	断裂应力 MPa	撕裂强度 N/mm	- 35 °C 断裂 伸长率 %	23 °C 断裂伸 长率 %
不含 Pebax1 的对比例 2	1.8	2.9	9.8	14.5	33.8	25	492
实施例 3	2.1	3.4	10.3	13.8	34.2	34	428
实施例 4	2.8	4.2	10.6	15.7	38.3	64	498

10

### 实施例 5

此实施例的配制是按如下组成(份数)直接在开炼机上进行，该组成是与 95 % HNBR 每 5 % Pebax2 相对应的：

	Zetpol 2000	100
15	Pebax 2	5.5
	烘好的高岭土	30
	硅烷 A187	1
	PEG 4000	1
	Naugard 445	2
20	硬脂酸	0.5
	氧化锌	3
	Perkadox1440	6
	TiO <sub>2</sub>	5

### 实施例 6

25 采用与实施例 5 相同的方法，按如下配方(90 % HNBR/10 % Pebax2)

制备：

	Zetpol 2000	100
	Pebax2	11.1
	烘好的高岭土	30
30	硅烷 A187	1
	PEG 4000	1

	Naugard 445	2
	硬脂酸	0.55
	氧化锌	3.3
	Perkadox	6.7
5	TiO <sub>2</sub>	5

实施例 7

采用与实施例 5 相同的方法, 按如下配方(80 % HNBR/20 % Pebax2)

制备:

	Zetpol 2000	100
10	Pebax2	25
	烘好的高岭土	30
	硅烷 A187	1
	PEG 4000	1
	Naugard 445	2
15	硬脂酸	0.65
	氧化锌	3.75
	Perkadox1400	7.5
	TiO <sub>2</sub>	5

20 通过硫化前在低伸长率下模量的测量, 证明了就实施例 5, 6 和 7 的配制而言, 生胶强度的增加和加工助剂外观的改善。

表 3: 用 Pebax 2 改性的 HNBR 的生胶性能

实 施 例	50 % 模量 MPa	100 % 模量 MPa	300 % 模量 MPa
不含 Pebax 2 的 对比例 3	0.82	0.85	1.06
实施例 5	0.89	0.87	0.90
实施例 6	1.13	1.21	1.58
实施例 7	2.43	2.84	3.03

将不含 Pebax 2 的对比实施例的混合物及实施例 5、6 和 7 的混合物在 180 °C, 90bar 的静态条件下在平板硫化机上硫化 12 分钟, 以制备 2mm 厚的胶板。在 23 °C 测量由这些胶板制成的测试样品的机械性能。

25 表 4 由 Pebax 2 改性的 HNBR 性能

实施例	50 % 模量 MPa	100 % 模量 MPa	300 % 模量 MPa	断裂应力 MPa	断裂伸长率 %	肖氏 A 硬度	CS(22h) 100 °C
不含 Pebax2 的对比例 3	1.06	1.32	3.63	12.92	641	56	32
实施例 5	1.21	1.64	5.85	12.55	592	60	31.5
实施例 6	1.47	2.09	7.16	14.23	541	65	30.5
实施例 7	2.35	3.41	9.53	13.90	442	75	32

5

### 实施例 8

此实施例的配制是按如下组成(份数)直接在开炼机上进行, 该组成是与

10 95 % XNBR 每 5 % Pebax2 相对应的:

	XNBR PX7439	110
	Pebax 2	5.5
	烘好的高岭土	20
	硅烷 A187	1
15	PEG 4000	1
	Naugard 445	2
	硬脂酸	0.5
	氧化锌	3
	Perkadox1440	0.8
20	TiO <sub>2</sub>	5

### 实施例 9

采用与实施例 8 相同的方法, 按如下配方(90 % XNBR/10 % Pebax2)

制备:

	XNBR PX7439	110
25	Pebax 2	11.1
	烘好的高岭土	20
	硅烷 A187	1
	PEG 4000	1
	Naugard 445	2
30	硬脂酸	0.55
	氧化锌	3.3



Perkadox1440 0.83

TiO<sub>2</sub> 5

实施例 10

采用与实施例 8 相同的方法, 按如下配方(80 % XNBR/20 % Pebax2)

5 制备:

XNBR PX7439 110

Pebax2 25

烘好的高岭土 20

硅烷 A187 1

10 PEG 4000 1

Naugard 445 2

硬脂酸 0.65

氧化锌 3.75

Perkadox1440 0.94

15 TiO<sub>2</sub> 5

将不含 Pebax 2 的对比实施例的混合物及实施例 8、9 和 10 的混合物在 180 °C 90bar 的静态条件下在平板硫化机上硫化 12 分钟, 以制备 2mm 厚的胶板。在 23 °C 测量由这些胶板制成的测试样品的机械性能。

表 5: 用 Pebax 2 改性的 XNBR 的性能

20

实施例	50 % 模量 MPa	100 % 模量 MPa	300 % 模量 MPa	断裂应力 Mpa	断裂伸长率 %	肖氏 A 硬度	压缩永久 变形 % 22h , 100 °C
不含 Pebax2 的对比例 4	1.08	1.51	4.36	11.51	611	65	27.5
实施例 8	1.33	1.99	6.00	12.74	566	68	30
实施例 9	1.77	2.84	8.30	15.05	534	70	34
25 实施例 10	2.85	4.63	10.87	17.58	492	75	36

实施例 11

此实施例的配制是按如下组成(份数)直接在开炼机上进行, 该组成是与 95 % ECOT 每 5 % Pebax2 相对应的:

30 T70X1 醇 100

Pebax2 5.5

	烘好的高岭土	30
	硅烷 A187	1
	PEG 4000	1
	Naugard 445	2
5	硬脂酸	1
	Maglite D	3
	Zisnet F	1.2
	CaCO <sub>3</sub>	5
	TiO <sub>2</sub>	5
10	实施例 12	
	采用与实施例 11 相同的方法, 按如下配方(90 % ECOT/10 % Pebax2)	
	制备:	
	T70X1 醇	100
	Pebax2	11.1
15	烘好的高岭土	30
	硅烷 A187	1
	PEG 4000	1
	Naugard 445	2
	硬脂酸	1
20	Maglite D	3
	Zisnet F	1.5
	CaCO <sub>3</sub>	5
	TiO <sub>2</sub>	5
	实施例 13	
25	采用与实施例 11 相同的方法, 按如下配方(80 % ECOT/20 % Pebax2)	
	制备:	
	T70X1 醇	100
	Pebax2	25
	烘好的高岭土	30
30	硅烷 A187	1
	PEG 4000	1

	Naugard 445	2
	硬脂酸	1
	Maglite D	3
	Zisnet F	1.7
5	CaCO <sub>3</sub>	5
	TiO <sub>2</sub>	5

将不含 Pebax 2 的对比实施例的混合物及实施例 11、12 和 13 的混合物在 180 °C 90bar 的静态条件下在平板硫化机上硫化 12 分钟，以制备 2mm 厚的胶板。在 23 °C 测量由这些胶板制成的测试样品的机械性能。

10 表 6：用 Pebax 2 改性的 ECOT 的性能

实施例	50 % 模量 MPa	100 % 模量 Mpa	300 % 模量 Mpa	断裂应力 Mpa	断裂伸长率 %	肖氏 A 硬度	压缩永久 变形 % 22h , 100 °C
不含 Pebax2 的对比例 5	0.89	1.50	4.97	5.74	337	49	8
15 实施例 11	1.24	2.29	-	5.54	225	57	13
实施例 12	2.00	3.80	-	6.59	183	65	23
实施例 13	3.05	5.27	-	7.62	166	77	32.5

#### 实施例 14

按如下配方(份数)在辊筒上配制 XNBR：

20	XNBR PX7439	110
	CaCO <sub>3</sub>	30
	PEG 4000	3
	Naugard 445	2
	硬脂酸	0.5
25	氧化锌	3

将 88.7 % 的配制好的 XNBR 和 10 % Pebax3 用 Brabender 混炼机在 200 °C 混炼 7 ~ 8 分钟。然后冷却并在辊筒上(roller)加入 1.3 % 的 Peroxymon F40。

#### 实施例 15

30 根据实施例 14 的方法，配制 XNBR，78.9 % 的 XNBR 和 20 % 的 Pebax3 在 Brabender 混炼机上在 200 °C 下混炼 7 ~ 8 分钟。然后冷却并在辊筒上加入 1.1 % 的 Peroxymon F40。

入 1.1 % 的 Peroxymon F40。

### 实施例 16

根据实施例 14 的方法, 配制 XNBR, 69 % 的 XNBR 和 30 % 的 Pebax3 在 Brabender 混炼机上在 200 °C 下混炼 7 ~ 8 分钟。然后冷却并加入 1 % 的 Peroxymon F40 加到辊筒上。

将不含 Pebax 3 的对比实施例的混合物及实施例 14、15 和 16 的混合物在 180 °C 90bar 的静态条件下在平板硫化机上硫化 12 分钟, 以制备 2mm 厚的胶板。在 23 °C 测量由这些胶板制成的测试样品的机械性能。

表 7: 用 Pebax 3 改性的 XNBR 的性能

10

实施例	50 % 模量 MPa	100 % 模量 MPa	300 % 模量 MPa	断裂应力 MPa	断裂伸长率 %	撕裂强度 N/mm	肖氏 A 硬度	压缩永久变形 % 22h, 100 °C
不含 Pebax3 的对比例 6	1.04	1.46	3.14	12.10	500	21.6	53	10
实施例 14	1.75	2.63	6.81	14.60	450	30.2	60	18
实施例 15	2.58	4.36	7.82	19.90	430	42.4	66	26
实施例 16	4.03	6.66	17.10	22.10	390	53.8	74	34

15

### 实施例 17

根据实施例 14 的方法配制 XNBR, 将 89.7 % 的 XNBR 和 10 % 的 Pebax4 在 Brabender 混炼机上在 200 °C 下混炼 7 ~ 8 分钟。然后冷却并在辊筒上加入 1.3 % 的 Peroxymon F40。

20

### 实施例 18

根据实施例 14 的方法配制 XNBR, 将 78.9 % 的 XNBR 和 20 % 的 Pebax4 用 Brabender 混炼机在 200 °C 下混炼 7 ~ 8 分钟。然后冷却并在辊筒上加入 1.1 % 的 Peroxymon F40。

### 实施例 19

根据实施例 14 的方法配制 XNBR, 将 69 % 的 XNBR 和 30 % 的 Pebax4 在 Brabender 混炼机上在 200 °C 下混炼 7 ~ 8 分钟。然后冷却并在辊筒上加入 1 % 的 Peroxymon F40。

将不含 Pebax 4 的对比实施例的混合物及实施例 17、18 和 19 的混合物在 180 °C 90bar 的静态条件下在一平板硫化机上硫化 12 分钟以制备 2mm 厚的胶板。在 23 °C 测量由这些胶板制成的测试样品的机械性能。

30

表 8: 用 Pebax 4 改性的 XNBR 的性能

5

实施例	50 % 模量 MPa	100 % 模量 Mpa	300 % 模量 Mpa	断裂应力 MPa	断裂伸长率 %	撕裂强度 N/mm	肖氏 A 硬度	压缩永久变形 % 22h, 100 °C
不含 Pebax4 的对比例 6	1.04	1.46	3.14	12.10	500	21.6	53	10
实施例 17	1.98	3.50	11.9	17.80	380	30.9	61	13
实施例 18	3.59	6.87	19.30	21.50	330	42.5	70	17
实施例 19	6.76	13.02	22.40	27.00	260	54.8	80	20

### 实施例 20

10 根据实施例 14 的方法配制 XNBR，将 89.7 % 的 XNBR 和 10 % 的 PA - 11 用 Brabender 混炼机在 190 °C 下混炼 7 ~ 8 分钟。然后冷却并在辊筒上加入 1.3 % 的 Peroxymon F40。

### 实施例 21

15 根据实施例 14 的方法，配制 XNBR，将 78.9 % 的 XNBR 和 20 % 的 PA - 11 用 Brabender 混炼机在 190 °C 下混炼 7 ~ 8 分钟。然后冷却并在辊筒上加入 1.1 % 的 Peroxymon F40。

### 实施例 22

20 根据实施例 14 的方法配制 XNBR，将 69 % 的 XNBR 和 30 % 的 PA - 11 用 Brabender 混炼机在 190 °C 下混炼 7 ~ 8 分钟。然后冷却并在辊筒上加入 1 % 的 Peroxymon F40。

20 将不含 PA - 11 的对比实施例的混合物及实施例 20、21 和 22 的混合物在 180 °C 90bar 的静态条件下在一平板硫化机上硫化 12 分钟以制备 2mm 厚的胶板。在 23 °C 测量由这些胶板制成的测试样品的机械性能。

表 9：用 PA - 11 改性的 XNBR 的性能

25

实施例	50 % 模量 MPa	100 % 模量 Mpa	300 % 模量 Mpa	断裂应力 MPa	断裂伸长率 %	撕裂强度	肖氏 A 硬度	压缩永久变形 % 22h 100 °C
不含 PA - 11 的对比例 6	1.04	1.46	3.14	12.10	500	21.6	53	10
实施例 20	2.08	3.39	10.1	17.1	410	35.0	63	14
实施例 21	4.57	7.74	18.90	21.60	340	47.0	77	18
实施例 22	13.33	22.2	-	27.60	150	54.8	88	24

30

### 实施例 23

根据实施例 14 的方法配制 XNBR，将 89.7 % 的 XNBR 和 10 % 的 PA

- 12 用 Brabender 混炼机在 190 °C 下混炼 7 ~ 8 分钟。然后冷却并在辊筒上加入 1.3 % 的 Peroxymon F40。

#### 实施例 24

5 根据实施例 14 的方法配制 XNBR，将 78.9 % 的 XNBR 和 20 % 的 PA - 12 用 Brabender 混炼机在 190 °C 下混炼 7 ~ 8 分钟。然后冷却并在辊筒上加入 1.1 % 的 Peroxymon F40。

#### 实施例 25

10 根据实施例 14 的方法配制 XNBR，将 69 % 的 XNBR 和 30 % 的 PA - 12 用 Brabender 混炼机在 190 °C 下混炼 7 ~ 8 分钟。然后冷却并在辊筒上加入 1 % 的 Peroxymon F40。

将不含 PA - 12 的对比实施例的混合物和实施例 24、25 和 26 的混合物在 180 °C 90bar 的静态条件下在一平板硫化机上硫化 12 分钟，以制备 2mm 厚的胶板。在 23 °C 测量由这些胶板制成的测试样品的机械性能。

表 10：用 PA - 12 改性的 XNBR 的性能

15

实施例	50 % 模量 Mpa	100 % 模量 MPa	300 % 模量 MPa	断裂应力 MPa	断裂伸长率 %	撕裂强度 N/mm	肖氏 A 硬度	压缩永久变形 % 22h, 100 °C
不含 PA - 12 的对比例 6	1.04	1.46	3.14	12.10	500	21.6	53	10
实施例 23	1.92	3.08	8.30	16.70	430	31.4	62	15
实施例 24	4.17	6.49	13.60	20.10	400	41.8	75	21
实施例 25	8.41	11.95	-	22.10	300	52.4	86	27

20

下面的实施例是作为对比的。事实上，在实施例 14 的 XNBR 的配制中加入了不同量的炭黑 FEF N550，以比较热塑性塑料和炭黑的增强效果。

#### 实施例 26

根据如下配方(份数)在辊筒上配制 XNBR：

25	XNBR PX7439	110
	CaCO <sub>3</sub>	30
	N550	10
	PEG 4000	3
	Naugard 445	2
30	硬脂酸	0.5
	氧化锌	3

实施例 27

进行与实施例 26 相同的配制，只是加入的 FEF N550 炭黑是 20 份而不是 10 份。

5 实施例 28

进行与实施例 26 相同的配制，只是加入的 FEF N550 炭黑是 30 份而不是 10 份。

将不含炭黑的对比实施例的混合物及实施例 26、27 和 28 的混合物，在 180 °C 90bar 的静态条件下在一平板硫化机上硫化 12 分钟，以制备 2mm 厚的胶板。在 23 °C 测量由这些胶板制成的测试样品的机械性能。

10

表 11：用 FEF N550 炭黑改性的 XNBR 的性能

实施例	50 % 模量 MPa	100 % 模量 MPa	300 % 模量 Mpa	撕裂强度 N/mm	肖氏 A 硬度
不含炭黑的对比例 6	1.04	1.46	3.14	21.6	53
15 实施例 26	1.71	2.58	7.61	29.1	62
实施例 27	2.14	3.42	11.70	33.0	67
实施例 28	3.00	5.14	18.19	28.1	72

动态性能

在这一部分，是想比较在实施例 14，15 和 16 中制备的用 Pebax3 增强的 XNBR 混合物的动态性能和在实施例 26，27 和 28 中制备的用不同量炭黑增强的 XNBR 混合物的动态性能。

20

事实上，在这些实施例中，含热塑性塑料为填充剂的混合物和含炭黑为填充剂的混合物的增强效果(见表 7 和 11)及硬度的相等的。

在第一次测试中，比较了含炭黑为填料的混合物和用 Pebax3 改性的橡胶在测试样品(130mm × 2mm)在拉伸试验中形变范围达到 90 % 时所形成的滞后区域。

25

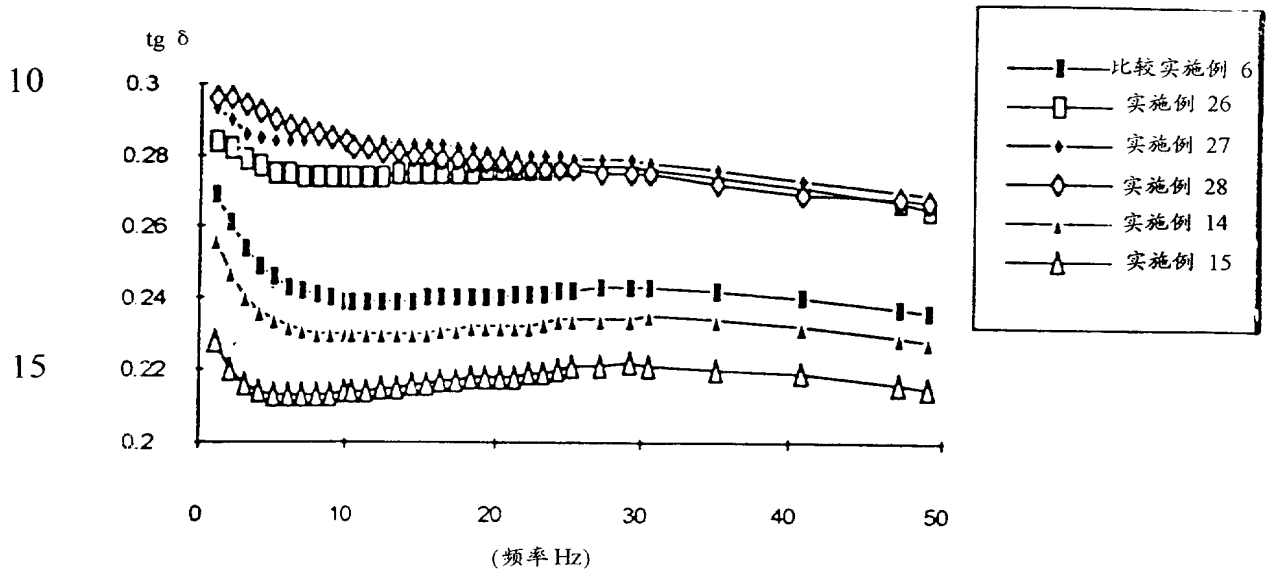
表 12：含炭黑为填料的混合物和用热塑性塑料改性的橡胶的滞后值比较。

30

含炭黑的混合物		用 Pebax3 改性的混合物	
实施例	滞后 <sup>1</sup> %	实施例	滞后 <sup>1</sup> %
实施例 26	35	实施例 14	26
实施例 27	38	实施例 15	28
实施例 28	42	实施例 16	29

<sup>1</sup> 所有滞后值均是在 5 个形变周期后测量的。

这些同样的混合物的第二次比较测试是按 NFT 标准 46.045 进行的。对圆柱状样品(d = 17.8mm, h = 25mm)施加压缩动态负荷(压力 250N, 形变幅度 1mm, 频率在 0 ~ 50Hz 之间扫描)。发现称作损耗因子的  $\text{tg } \delta$  是频率的函数, 还发现用热塑性塑料改性的混合物的  $\text{tg } \delta$  显著下降, 这是混合物较弱的内热的特征。



20

耐油性是根据 ASTM D471 的原则测定的, 将实施例 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 和 13 及它们的对比例的混合物, 放入 ASTM 3 号油中在 100 °C 浸泡 7 天, 测量其膨胀百分数。

表 13: 改性橡胶的耐油性

25

参比	组成	膨胀百分数
对比例 3	100 % HNBR	21



	实施例 5	95 % HNBR/5 % Pebax2	20
	实施例 6	90 % HNBR/10 % Pebax2	19
	实施例 7	80 % HNBR/20 % Pebax2	17
	对比例 4	100 % XNBR	18
5	实施例 8	95 % XNBR/5 % Pebax2	17.5
	实施例 9	90 % XNBR/10 % Pebax2	16
	实施例 10	80 % XNBR/20 % Pebax2	15
	对比例 5	100 % ECOT	11
	实施例 11	95 % ECOT/5 % Pebax2	10.5
10	实施例 12	90 % ECOT/10 % Pebax2	10
	实施例 13	80 % ECOT/20 % Pebax2	9