



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101613495 B

(45) 授权公告日 2013.03.27

(21) 申请号 200910150258.9

(22) 申请日 2009.06.23

(66) 本国优先权数据

PCT/CN2008/001215 2008.06.23 CN

(73) 专利权人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 克里斯托弗·翁 斯蒂芬·帕斯克

郭湘瑶 张勇 卢兰

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 吴贵明 张英

(51) Int. Cl.

C08L 9/02 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08K 3/06 (2006.01)

B29C 45/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1990541 A, 2007.07.04, 实施例 1-9.

CN 1554693 A, 2004.12.15, 权利要求 3, 说明书第 2 页第 2-3 段.

DE 102007042496 A1, 2008.05.15, 权利要求 1-28.

JP 特开 2005-15668 A, 2005.01.20, 实施例

1-2.

CN 1550517 A, 2004.12.01, 权利要求 4、6, 说明书第 3 页第 16 行 - 第 4 页第 16 行, 第 5 页第 10-11、14-15、21-22 行, 第 7 页第 21-22 行, 第 9 页第 20-25 行, 第 8 页第 1 段、第 20 行, 第 19 页第 6-7 行, .

Liu Yunfang et al..Preparation of carbon nanotubes/ hydrogenated nitrile rubber composite by ultrasonic technique.《合成橡胶工业》.2003, 第 26 卷 (第 6 期), 第 379 页.

审查员 李洁

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

含纳米碳管的橡胶组合物

(57) 摘要

本发明提供包含一种特别的氢化丁腈橡胶、至少一种交联剂、以及纳米碳管的可固化的组合物,用于制备此种组合物的一种方法及其用于制备固化橡胶制品的用途。所述固化橡胶制品显示出优异的热性能、耐油性、以及机械强度。

1. 一种可固化的组合物,包括一种氢化羧基丁腈橡胶 HXNBR、至少一种交联剂、以及纳米碳管,其中,所述氢化羧基丁腈橡胶 HXNBR 具有的在 100℃ 下在 ML 1+4 下的门尼粘度的范围为 65 至 85,且其中,所述纳米碳管是基于按重量计 100 份的氢化羧基丁腈橡胶以按重量计 1-10 份的量存在。

2. 根据权利要求 1 所述的可固化的组合物,其中这些纳米碳管或者是一种单壁纳米碳管或者是一种多壁纳米碳管。

3. 根据权利要求 1 至 2 中任一项所述的可固化的组合物,其中这些纳米碳管具有在 5nm 和 30nm 之间的一个平均直径。

4. 根据权利要求 1 至 2 中任一项所述的可固化的组合物,其中该氢化羧基丁腈橡胶包括以下范围内的

a) 从 40 至 85 重量百分比的重复单元,这些重复单元衍生自一种或多种共轭二烯,

b) 从 15 至 60 重量百分比的重复单元,这些重复单元衍生自一种或多种 α , β - 不饱和和腈,以及

c) 从 0.1 至 30 重量百分比的重复单元,这些重复单元衍生自具有至少一个羧基基团的一种或多种单体或它的一种衍生物,

其中这三种单元 a)、b) 以及 c) 必须在给定的范围内选择,这样使它们总计达 100 重量百分比。

5. 根据权利要求 1 至 2 中任一项所述的可固化的组合物,其中该交联剂或者是一种过氧化物,一种释放过氧化物的化合物、或者是硫磺。

6. 根据权利要求 1 至 2 中任一项所述的可固化的组合物,包括

1) 按重量计 100 份的 HXNBR

2) 基于按重量计 100 份的 HXNBR,按重量计 1 份至 10 份的至少一种交联剂,以及

3) 基于按重量计 100 份的 HXNBR,按重量计 1 份至 10 份的碳纳米管。

7. 根据权利要求 4 所述的可固化的组合物,所述共轭二烯为丁二烯,所述 α , β - 不饱和和腈为丙烯腈。

8. 根据权利要求 4 所述的可固化的组合物,所述 c) 从 0.1 至 30 重量百分比的重复单元衍生自一种 α , β - 不饱和的单 - 或二羧酸。

9. 根据权利要求 4 所述的可固化的组合物,所述 c) 从 0.1 至 30 重量百分比的重复单元衍生自马来酸、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、或丙烯酸叔丁酯。

10. 根据权利要求 6 所述的可固化的组合物,所述至少一种交联剂按重量计为 4 份至 8 份。

11. 用于制备根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的可固化的组合物的一种方法,其中将 HXNBR、这些纳米碳管、以及该交联剂混合在一起。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中该混合是在从 20℃ 到 200℃ 的范围内的一个温度下进行。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的方法,其中该混合是在一种溶剂存在下进行的,然后该溶剂在混合之后被除去。

14. 制备多种聚合物固化橡胶制品的一种方法,该方法包括使根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的组合物经受一个固化处理。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,所述固化处理在注塑模制过程中进行。

16. 一种聚合物固化橡胶制品,该聚合物固化橡胶制品通过根据权利要求 14 所述的方法可获得。

17. 根据权利要求 16 所述的聚合物固化橡胶制品,该聚合物固化橡胶制品处于以下的形式:一个密封件、一个辊覆盖层、一条带、一个定子、或用于附装到一个履带车辆的履带上的一个支撑垫。

含纳米碳管的橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含一种特定的氢化丁腈橡胶、一种交联剂、以及纳米碳管的可固化的组合物,用于制备此类组合物的一种方法,固化处理及其用途。

背景技术

[0002] 原则上,已经发现弹性体在大量应用中的广泛应用。更进一步讲,可以获得许多特种橡胶,它们具有可供支配的广泛的机械的、化学的以及物理的性质。丁腈橡胶 (NBR) 以及它的氢化产物,即氢化丁腈橡胶,也缩写为“HNBR”,代表此类特种橡胶。具体地是 HNBR 具有非常良好的耐热性、优异的臭氧以及化学品耐受性、以及还有优异的耐油性。HNBR 用于(例如)汽车领域中的密封件、软管、皮带以及夹紧元件,还用于油提取领域中的定子、油井密封件和阀门密封件,并且还用于航空工业、电子工业、机械工程和造船业中的许多部件。

[0003] 然而,随着技术的发展,现代工业对功能性橡胶的附件 (functional rubbery accessory) 的要求变得更加严格。必要的是寻找使特种橡胶与添加剂结合的新的可固化的化合物以改进弹性体材料的性能。自从发现了纳米碳管 (CNT),由于其优异的机械、电以及热性质,它们就吸引了许多研究者的注意。作为掺入至弹性体的增强填充剂的 CNT 可以有效地改进基质的机械性能。

[0004] 纳米碳管可以认为是伸长的富勒烯 (Nature, 1985, Vol. 318, 162)。类似于富勒烯,纳米碳管是由六边形、仅在末端用五边形制成的。结构上,一个 CNT 的形状可以想像成一个单层石墨片卷成具有末端的无缝盖、同时具有 1000 或更高的非常高的长径比的形式细管。尽管这些 CNT 的密度低,它们作为单个的分子仍被认为是导致了高强度的一种无缺陷结构。

[0005] 对纳米碳管来说有两种基本形式,从一种单一石墨片层生产的那些,称作单壁纳米管 (SWNT),以及由一些同心片层制成的那些纳米管叫做多壁纳米管 (MWNT)。SWNT 已经由关于该主题的一些相关综述而在学术界产生了相当大的兴趣,这些综述包括以下各位所做的那些,如: Bahr & Tour (J. Mater. Chem., 2002, 12, 1952)、Hirsch (Angewandte Chemie-International Edition, 2002, 41, 1853)、Colbert (Plastics Additives & Compounding, January/February 2003, 18)、以及 Baughman & Heer (Science, 2002, 297, 787)。

[0006] 自从二十多年前发现纳米碳管以来,已经出现了多种开发了用于生产它们的技术。Iijima (Nature, 1991, 354, 56) 首先观察到多壁纳米管。几年后, Iijima 等人以及 Bethune 等人 (Nature, 1993, 363, 605) 独立地报道了单壁纳米管的合成。用于单以及多壁纳米碳管的主要合成方法包括电弧放电 (Nature, 1997, 388, 756)、激光消融 (Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1998, 67, 29)、从一氧化碳开始的气相催化生长 (Chemical Physics Letters, 1999, 313, 91)、以及从烃类开始的化学气相沉积 (CVD) (Applied Physics Letters, 1999, 75, 1086; Science, 1998, 282, 1105)。随后需要纯化步骤以分离这些管。这些气相方法趋于产生具有更少杂质的纳米管并且是更易于大规模处理

的。迄今为止,虽然没有低成本、大规模的生产方法,但传统方法正在被进一步发展并且新方法例如流化床反应器正在被研究以产生一种稳定的、适度价格的 CNT 供应。低的 CNT 可得性以及它的高价格已经限制了聚合物 -CNT 复合材料用于许多实际应用的实现。

[0007] 通过羧基腈-共轭二烯橡胶(也缩写为“XNBR”,是包括至少一种共轭二烯、至少一种不饱和腈、至少一种羧基化单体、以及可任选地另外的共聚单体的重复单元的一种共聚物)的选择加氢制备的氢化羧基丁腈橡胶(也缩写为“HXNBR”)是具有非常良好的耐热性、优异的臭氧以及化学品耐受性、以及优异的耐油性的特种橡胶。连同该橡胶的高水平的机械性能(特别是高耐磨损性)因此发现 XNBR 以及 HXNBR 在除其他领域之外还在汽车(密封件、软管、支撑垫)、石油(定子、井口密封件、阀片)、电力(电缆护套)、机械工程(轮胎、辊)和造船业(管道密封件、接头)中得到了广泛的应用就不足为奇了。

[0008] 用于制备 HXNBR 聚合物的方法已经描述于 WO-A-2001/077185 中,同时已经提交了就 HXNBR 聚合物而论涉及不同复合技术的一些其他专利申请,例如像 WO-A-2005/080493 以及 WO-A-2005/080492。

[0009] 纳米碳管,有时被认为是“极限”纤维,具有不同的以及有意义的应用。尚未详细探讨的一个是将这些管掺入弹性体材料的问题。迄今,已经将溶剂混合、熔体混合、以及喷雾干燥法用作处理方法来制备一些橡胶 /CNT 复合材料。在目前研究中的橡胶基质包括天然橡胶(NR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、氯丁二烯橡胶、硅橡胶、氟烷弹性体(FKM)、以及氢化丙烯腈橡胶(HNBR)。

[0010] 在 Composites Science & Technology, 2003, 63, 1647 中,研究了将碳纳米颗粒用于硅酮基弹性体时对得到的样品机械性能的影响。使用单壁纳米碳管或更多量碳的纳米原纤导致了作为填充剂载荷的一个函数的所得到的样品的最初模量的提高,然而,伴随有最终性能的下降。

[0011] 对于许多种聚合物例如硅氧烷、异戊二烯橡胶、丁腈橡胶、氟聚合物(FKM)、以及氢化丁腈橡胶(HNBR),已经探讨了将纳米碳管掺入聚合物基质中。

[0012] 在 Journal of Material Science, 2006, 41, p. 2541 中,描述了 MWNT 对 HNBR 的固化以及机械性能的影响。两种方法用于制备纳米复合材料。在第一种方法中,在 50°C 将 CNT 与一种固化剂在双辊炼胶机中直接混合入 HNBR 中 10min,并且然后将相应的化合物在 170°C 通过热压固化 T90。第二种方法包括将低分子液态 HNBR(LHNBR) 首先溶解在丙酮中,随后,将表面改性的 CNT 加入该溶液,并且然后对该混合物进行超声波分散。通过真空干燥从该混合物除去丙酮,获得了具有预分散在 LHNBR 中的 CNT 的化合物。当使用这种溶剂方法时,HNBR/MWNT- 复合材料(具有 25phrMWNT 含量)的最高拉伸强度是 18.6MPa。

[0013] CN 1554693 披露了通过纳米碳管改性 HNBR 以提高 HNBR 的耐热性、耐磨损性、以及机械强度。为制备 HNBR 复合橡胶材料,首先将纳米碳管以及液态橡胶超声地进行混合并且然后加入部分氢化的丁腈橡胶以制备一种母料;然后将该母料与剩余量的氢化丁腈橡胶、碳黑、氧化锌、以及硫化剂进行混合。将该混合物在一个辊式混炼机或一个班伯里机上进行共混;并且然后通过固化处理,生产了纳米碳管改性的氢化丁腈橡胶。

[0014] US 2006/0061011 传授了一种聚合物-纳米碳管复合材料的热导率与这些纳米碳管的取向相关的依赖性。推荐的聚合物基质包括苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、以及氢化丁腈橡胶(HNBR)。这些聚合物-纳米碳管复合材料已经被用于生产车辆用

的充气轮胎、以及轮胎。

[0015] CA 2, 530, 471 描述了用于生产纳米碳管-弹性体复合材料的方法。它进一步披露了此类复合材料的拉伸模量被提高了。作为弹性体,提及的是:聚硅氧烷、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚异丁烯、卤化的聚异戊二烯、卤化的聚丁二烯、卤化的聚异丁烯、低温环氧类、EPDM、聚丙烯腈、丙烯腈丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、EPM、以及其他 α -烯烷基共聚物,以及特别是一些含氟共聚物。

[0016] JP 2003/322216 传授了一种齿状带的生产,其中该齿状带的表面包括一种聚合物胶乳,例如苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁二烯橡胶、丁腈橡胶、以及氢化丁腈橡胶。这些聚合物复合材料是通过在间苯二酚甲醛树脂存在下混合纳米碳管而产生的。

[0017] 考虑到对弹性体化合物的稳定需求,本发明的目的是提供使特种橡胶与添加剂结合的新的可固化的化合物。氢化羧基丙烯腈丁二烯橡胶(“HXNBR”)本身已经具有包括耐油性、耐磨性、以及对金属良好的粘合力、有吸引力的特性分布轮廓(profile)。然而,由于HXNBR中具体的羧基基团的含量还没有像其他商品弹性体那样详细地进行研究,所以其在任何组合物中的性质基于对其他更典型的弹性体来说这些可能是可获得的结果是不可预知的。然而,因为对于HXNBR可能会适合的应用是些极端性的(少见的)应用,如油井的特殊件、高性能皮带、以及辊覆盖层,对于改进以及基于HXNBR的新组合物仍存有空间。

发明内容

[0018] 本发明涉及包括一种氢化羧基丁腈橡胶、至少一种交联剂、以及纳米碳管的一种可固化的组合物,涉及用于制备此种可固化的组合物的一种方法并且涉及此类组合物的固化处理以及用于制备成型制品的用途。

具体实施方式

[0019] 根据本发明的可固化的组合物包括一种氢化羧基丁腈橡胶、至少一种交联剂、以及纳米碳管。

[0020] 如贯穿本说明书使用的,术语“氢化羧基腈聚合物”或HXNBR意思是指包括具有多个重复单元的一种聚合物,这些重复单元衍生自 a) 至少一种共轭二烯, b) 至少一种 α , β -不饱和腈, c) 具有至少一个羧基基团的至少一种单体或它的一种衍生物,以及 d) 可任选地另外的一种或多种可共聚的单体,其中,已经将存在于起始羧基腈聚合物中大于 50% 的残余双键(RDB)的聚合物进行氢化,优选将大于 90% 的 RDB 进行氢化,更优选将大于 95% 的 RDB 进行氢化并且最优选将大于 99% 的 RDB 进行氢化。

[0021] 共轭二烯可以是任何性质的。优选使用(C_4 - C_6)共轭二烯类。特别优选的是 1, 3-丁二烯、异戊二烯、2, 3-二甲基丁二烯、戊间二烯、或它们的混合物。非常特别优选的是 1, 3-丁二烯和异戊二烯或它们的混合物。尤其优选的是 1, 3-丁二烯。

[0022] 作为 α , β -不饱和腈,有可能使用任何已知的 α , β -不饱和腈,优选一种(C_3 - C_5) α , β -不饱和腈例如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈、或它们的混合物。特别优选的是丙烯腈。

[0023] 作为具有至少一个羧基基团的一种单体或它的一种衍生物,有可能使用例如 α , β -不饱和一元羧酸或二元羧酸、它们的酯类或酰胺类。

[0024] 作为 α , β - 不饱和一元羧酸或二羧酸, 优选的是富马酸、马来酸、丙烯酸、以及甲基丙烯酸。

[0025] 作为 α , β - 不饱和羧酸的酯类, 优选使用它们的烷基酯类、和烷氧基烷基酯类。特别优选的 α , β - 不饱和羧酸的烷基酯类是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、以及丙烯酸辛酯。特别优选的 α , β - 不饱和羧酸的烷氧基烷基酯类是(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、以及(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯。还有可能使用烷基酯类(例如, 以上提及的那些)与烷氧基烷基酯类(例如, 以以上提及的那些的形式)的混合物。

[0026] 在一个优选的实施方案中, 使用基于丙烯腈、丁二烯、以及马来酸的一种氢化三聚物。在一个另外优选的实施方案中, 使用基于丙烯腈、丁二烯以及 α , β - 不饱和羧酸的一种烷基酯(特别是丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、以及丙烯酸叔丁酯)的一种氢化三元共聚物。

[0027] 典型地, 该氢化羧基腈聚合物包括以下范围内的

[0028] a) 从 40 至 85 重量百分比的重复单元, 这些重复单元衍生自一种或多种共轭二烯, 优选丁二烯,

[0029] b) 从 15 至 60 重量百分比的重复单元, 这些重复单元衍生自一种或多种 α , β - 不饱和的腈, 优选丙烯腈, 以及

[0030] c) 从 0.1 至 30 重量百分比的重复单元, 这些重复单元衍生自具有至少一个羧基基团的一种或多种单体或它的一种衍生物, 优选衍生自一种 α , β - 不饱和的一元-或二元羧酸, 并且更优选马来酸、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、或丙烯酸叔丁酯,

[0031] 其中这三种单元 a)、b)、以及 c) 必须在给定的范围内选择, 这样使它们总计达 100 重量百分比。

[0032] 优选, 该氢化羧基腈聚合物包括以下范围内的

[0033] a) 从 55 至 75 重量百分比的重复单元, 这些重复单元衍生自一种或多种共轭二烯, 优选丁二烯,

[0034] b) 从 25 至 40 重量百分比的重复单元, 这些重复单元衍生自一种或多种 α , β - 不饱和腈, 优选丙烯腈, 以及

[0035] c) 从 1 至 7 重量百分比的重复单元, 这些重复单元衍生自具有至少一个羧基基团的一种或多种单体或它的一种衍生物, 优选衍生自一种 α , β - 不饱和的一元-或二元羧酸, 并且更优选马来酸、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、或丙烯酸叔丁酯,

[0036] 其中这三种单元 a)、b)、以及 c) 必须在给定的范围内选择, 这样使它们总计达 100 重量百分比。

[0037] 更优选, 该氢化羧基腈聚合物包括以下范围内的

[0038] a) 从 55 至 75 重量百分比的重复单元, 这些重复单元衍生自一种或多种共轭二烯, 优选丁二烯,

[0039] b) 从 25 至 40 重量百分比的重复单元, 这些重复单元衍生自一种或多种 α , β - 不饱和腈, 优选丙烯腈, 以及

[0040] c) 从 1 至 30 重量百分比的重复单元, 这些重复单元衍生自具有至少一个羧基基

团的一种或多种单体或它的一种衍生物,优选衍生自一种 α , β -不饱和的一元-或二元羧酸,并且更优选马来酸、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、或丙烯酸叔丁酯,

[0041] 其中这三种单元 a)、b)、以及 c) 必须在给定的范围内选择,这样使它们总计达 100 重量百分比。

[0042] 在一个替代实施方案中,有可能使用除共轭二烯、 α , β -不饱和腈、以及具有至少一个羧基基团的单体或它的一种衍生物之外的一种或多种另外的可共聚的单体。此类可共聚的单体对本领域的那些技术人员是已知的。因此,该氢化羧基腈聚合物可以进一步包括衍生自一种或多种可共聚的单体(例如烷基丙烯酸酯或苯乙烯)的重复单元。由此类另外的可共聚的单体衍生的重复单元将替代该丁腈橡胶中的 α , β -不饱和腈或共轭二烯部分,并且对于本领域的技术人员而言明显的是上述的数字必须经过调整以达到 100 重量百分比。

[0043] 本领域的那些技术人员充分了解通过上述这些单体的聚合反应以及随后的氢化来制备氢化羧基腈聚合物,并且在聚合物文献中对此有全面的说明。此类氢化羧基腈聚合物典型地是通过自由基乳液聚合进行制备。氢化羧基腈聚合物也是可商购的,例如像,来自 Lanxess Deutschland GmbH 的商品名为 **Therban®** 产品范围的产品。

[0044] 根据本发明用于制备可固化的组合物的氢化羧基腈聚合物典型地具有在从 5 至 90、优选从 65 至 85 范围内的门尼粘度(在 100°C 时, ML 1+4)。这对应的重均分子量 M_w 在 50000-500000 的范围内,优选在 200000-450000 的范围内。而且,所用的氢化羧基丁腈橡胶还具有一种多分散性 $PDI = M_w/M_n$, 其中 M_w 为重均分子量并且 M_n 为数均分子量,处于 1.7-6.0 的范围内并且优选处于 2.0-3.0 的范围内。

[0045] 门尼粘度(在 100°C 时, ML 1+4)的确定是根据 ASTM 标准 D 1646 进行的。

[0046] 在本发明中氢化优选被理解为存在于起始腈聚合物/NBR 中的大于 50% 的残余双键(RDB)被氢化,优选大于 90% 的 RDB 被氢化,更优选大于 95% 的 RDB 被氢化并且最优选大于 99% 的 RDB 被氢化。

[0047] 本发明不限于一种用于制备氢化羧基丁腈橡胶的特定的方法。然而,在本发明中优选的 HXNBR 是易于获得的,正如在 WO-A-01/077185 中所披露的。对于允许该操作的司法管辖区,通过引用将 WO-A-01/77185 结合在此。

[0048] 根据本发明可固化的组合物包括单壁纳米碳管(SWNT)或多壁纳米碳管(MWNT)。

[0049] 一种 SWNT 是具有两个关键结构参数的一种分子级丝网。通过将单层石墨片弯折成一个圆柱体,这样使在单层石墨平面上的一个晶格矢量的开头和结尾连接起来。这些指数确定纳米管的直径,以及还有所谓的‘手性’。这些管是‘扶手椅’管(‘arm-chair’ tubes),因为环绕圆周的这些原子是处于一个扶手椅型的。考虑到沿着圆周的原子构型,所以这些纳米管叫做‘Z 字形’(‘zigzag’)。纳米管的其他类型是手性的,其中六边形的这些排沿着纳米管的轴线盘绕(Surface Science, 2002, 500(1-3), p. 218)。

[0050] 多壁纳米管(MWNT)包括自身卷起来的多层石墨以形成一个管的形状。

[0051] 此类纳米碳管是可商购的或是按照从现有技术已知的方法可以制备的:用于单以及多壁纳米碳管的主要合成方法包括电弧放电法(Nature, 1991, 354, p. 56)、激光消融法(Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1998, 67(1), p. 29)、从一氧化碳开始的气相催化生长法(Chemical Physics Letters, 1999, 313, p. 91)、以及从烃类开始的

化学气相沉积法 (CVD) (Applied Physics Letters, 1999, 75(8), p. 1086 ; Science, 1998, 282, p. 1105)。为在复合材料中应用纳米碳管, 需要大量的纳米管, 并且电弧放电以及激光消融技术放大的限度将使得基于复合材料的纳米管的成本无法承受。这些气相方法趋于产生具有更少杂质的纳米管并且是更适合于大规模处理的。人们相信用于生长纳米管的一些气相技术 (例如 CVD) 对用于复合材料加工的纳米管生产的放大提供了最大的潜在可能性。

[0052] 根据本发明的组合物典型地包括在每种情况下基于按重量计 100 份的氢化羧基丁腈橡胶, 按重量计 1-50 份、优选按重量计 1-20 份、并且更优选按重量计 1-10 份的纳米碳管。

[0053] 根据本发明的可固化的组合物此外包括一种或多种交联剂。本发明不局限于一种特定的交联剂。基于过氧化物的交联剂以及基于硫磺的交联剂可以单独或甚至以混合物使用。优选的是过氧化物交联剂或原位释放过氧化物的交联剂。

[0054] 本发明不局限于一种特定的过氧化物交联剂。例如, 无机或有机过氧化物都适合。优选的是有机过氧化物例如二烷基过氧化物、缩酮过氧化物、芳烷基过氧化物、过氧化物醚类、以及过氧化物酯类, 例如: 二叔丁基过氧化物、双-(叔丁基过氧异丙基)-苯、二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-己烯-(3)、1,1-双-(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基-环己烷、过氧化苯甲酰、叔丁基枯基过氧化物、叔丁基过苯甲酸酯、以及过氧化锌。此类过氧化物是易于商购的。

[0055] 通常交联剂以及具体的在可固化的组合物中的过氧化物的量是在从 1phr 至 10phr (= 每一百份橡胶, 即 HXNBR) 的范围内, 优选是在从 4phr 至 8phr 的范围内。过氧化物可能有利地以键合聚合物的形式来应用。适合的体系是可商购的, 例如来自 Rhein Chemie Rheinau GmbH 的多分散体 T(VC)D-40P, D (= 键合聚合物的二叔丁基过氧-异丙苯)。

[0056] 在一个实施方案中, 该可固化的组合物包括

[0057] a) 按重量计 100 份的 HXNBR

[0058] b) 基于按重量计 100 份的 HXNBR, 按重量计 1 份至 10 份、优选按重量计 4 份至 8 份的至少一种交联剂, 以及

[0059] c) 基于按重量计 100 份的 HXNBR, 按重量计 1 份至 50 份、优选按重量计 1 份至 20 份、并且更优选按重量计 1 份至 10 份的碳纳米管。

[0060] 填充剂:

[0061] 本发明的组合物进一步可任选地包括至少一种填充剂。该填充剂可以是一种活化的或非活化的填充剂或它的一种混合物。

[0062] 该填充剂具体可以是

[0063] - 高分散硅石, 例如通过硅酸盐溶液的沉淀或卤化硅的火焰水解法而制备的, 具有在从 $5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的比表面积, 并且具有在从 10nm 至 400nm 范围内的初级粒径; 可任选地, 这些硅石还可与其它金属氧化物例如 Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、以及 Ti 的那些而作为混合氧化物而存在;

[0064] - 合成硅酸盐, 例如硅酸铝以及碱土金属硅酸盐像硅酸镁或硅酸钙, 具有在从 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的 BET 比表面积并且初级粒径是在从 10nm 至 400nm 范围内;

[0065] - 天然硅酸盐, 例如高岭土以及其他天然存在的硅石;

[0066] - 玻璃纤维以及玻璃纤维产品 (毡块 (matting)、挤出物) 或玻璃微球;

- [0067] - 金属氧化物,例如氧化锌、氧化钙、氧化镁、以及氧化铝;优选的是氧化镁;
- [0068] - 金属碳酸盐,例如碳酸镁、碳酸钙、以及碳酸锌;
- [0069] - 金属氢氧化物,例如氢氧化铝、以及氢氧化镁;
- [0070] - 碳黑;在此备用的碳黑是通过灯黑、炉黑、或气黑方法而制备,并优选具有在从 20m²/g 到 200m²/g 范围内的 BET(DIN 66 131) 比表面积,例如, SAF、ISAF、HAF、FEF、或 GPF 碳黑;
- [0071] - 橡胶凝胶,尤其是基于聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物、丁二烯/丙烯腈共聚物、以及聚氯丁二烯的那些;

[0072] 或它们的混合物。

[0073] 优选的矿物填充剂的例子包括硅石,硅酸盐,粘土例如膨润土、石膏、氧化铝、二氧化钛、滑石、这些的混合物等等。这些矿物颗粒在它们的表面上具有羟基基团,致使它们是亲水的以及疏油的。这使在填充剂颗粒和橡胶之间达到良好相互作用的难度加大了。为了多种目的,优选的矿物是硅石,尤其是通过硅酸钠的二氧化碳沉淀而制成的硅石。根据本发明适合使用的干燥无定形硅石颗粒可以具有从 1 微米到 100 微米范围内的一个平均附聚粒径,优选在 10 微米和 50 微米之间并且最优选在 10 微米和 25 微米之间。优选的是按体积计小于 10 百分比的附聚颗粒是小于 5 微米或大于 50 微米。适合的无定形的干燥的硅石此外通常具有在从 50 平方米/克至 450 平方米/克范围内的 BET 表面积(按照 DIN(德国工业标准)66131 测定的),并具有在从 150 克/100 克硅石和 400 克/100 克硅石范围内的 DBP 吸收(按照 DIN 53601 测定的),以及按重量计从 0 百分比到 10 百分比范围内的干燥损失(按照 DIN ISO 787/11 测定)。适合的硅石填充剂是来自 PPG Industries Inc. 以商标 **HiSil®** 210、**HiSil®** 233、以及 **HiSil®** 243 可获得的。还适合的是来自 Lanxess Deutschland GmbH 的 **Vulkasil®** S、以及 **Vulkasil®** N。

[0074] 经常,有利的是使用碳黑作为填充剂。通常,碳黑在聚合物复合材料中是以按重量计在从 20 份至 200 份、优选按重量 30 份至 150 份、更优选按重量计 40 份至 100 份的范围内的量而存在的。此外,可能有利的是在本发明的聚合物复合材料中使用碳黑以及矿物填充剂的组合。在此组合中,矿物填充剂与碳黑的比例通常是在从 0.05 至 20,优选 0.1 至 10 的范围内。

[0075] 另外的辅助化合物

[0076] 根据本发明的聚合物-纳米碳管组合物可以进一步包含用于橡胶的辅助化合物,例如反应促进剂、固化促进剂、固化加速助剂、抗氧化剂、起泡剂、抗老化剂、热稳定剂、光稳定剂、臭氧稳定剂、加工助剂、增塑剂、增粘剂、发泡剂、染料、颜料、蜡、增充剂、有机酸、抑制剂、金属氧化物,以及活化剂如三乙醇胺、聚乙二醇,己三醇等,这些均为橡胶工业界所知。

[0077] 这些橡胶助剂可以按常规量使用,除其他之外,这取决于预定的用途。常规量是例如基于橡胶从 0.1wt.% 至 50wt.%。优选地,该组合物包括在 0.1phr 至 20phr 范围内的一种有机脂肪酸作为辅助材料,优选在分子内具有一个、两个或更多的碳双键的一种不饱和脂肪酸,更优选地,该脂肪酸包括按重量计 10% 或更多的一种共轭二烯酸,该共轭二烯酸在其分子内具有至少一个共轭碳-碳双键。优选这些脂肪酸具有在 8-22 个、更优选 12-18 个的范围内的碳原子。例子包括硬脂酸、棕榈酸、以及油酸、以及它们的钙-、锌-、镁-、钾-、以及铵盐。

[0078] 在一个另外的实施方案中,可固化的组合物可以包括 5phr 至 50phr 范围内的一种丙烯酸酯作为一种辅助材料。适合的丙烯酸酯是从 EP-A1-0319320, 具体的是 p. 3, 1. 16 至 35, 从 US-5208294 中, 具体的是 Co1. 2, 1. 25 至 40, 以及从 US-4983678, 具体的是 Co1. 2, 1. 45 至 62 中已知的。特别提及丙烯酸锌、二丙烯酸锌、或二甲基丙烯酸锌、或一种液态丙烯酸酯, 例如三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯 (TRIM)、二甲基丙烯酸丁二醇酯 (BDMA)、以及二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EDMA)。可能有利的是使用不同丙烯酸酯和 / 或它们的金属盐的组合。经常特别有利的是使用与一种防焦剂 (例如位阻酚, 例如甲基 - 取代的氨基烷基酚, 特别是 2,6- 二叔丁基 -4- 二甲基氨基甲基苯酚) 组合的丙烯酸金属盐。

[0079] 根据本发明制备可固化的组合物

[0080] 本发明的另一个目的在于制备可固化的组合物, 其中将 HXNBR、纳米碳管、以及交联剂、以及可任选地该组合物的任何其他成分混合在一起。

[0081] 典型地该混合物是在可以在从 20°C 至 200°C 的范围内的提高的温度下进行。

[0082] 该混合可以进一步是在一种溶剂存在下进行的, 然后, 该溶剂在混合之后除去。

[0083] 正常情况下, 混合时间不超过 1 小时并且在从 2 分钟至 30 分钟范围内的时间通常是足够的。

[0084] 该混合适合在一个共混装置中进行, 例如一个密炼机像班伯里机、或 Haake、或 Brabender 微型密炼机。一个双辊炼胶机也提供纳米碳管以及其他可任选的添加剂在弹性体中的良好分散。一个挤出机也提供了良好的混合, 并使混合时间更短。有可能在两个或更多阶段进行混合, 并且可以在不同的装置中进行混合, 例如, 一个阶段在密炼机内, 而一个阶段在挤出机内。然而, 应当注意的是, 在混合阶段不发生不希望的预交联 (= 烧焦)。

[0085] 混炼以及固化处理可以按照任何本领域技术人员已知的方法进行 (例如参见 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, p. 66 et seq (Compounding) and Vol. 17, p. 666 et seq. (Vulcanization))。典型地该固化处理是在从 100°C 至 200°C、优选 130°C 至 180°C 范围内的温度下进行。在一个实施方案中, 一种聚合物固化橡胶的制备包括在注射成型过程中使本发明的组合物经受一个固化处理。

[0086] 因此本发明的另一个目的是在固化处理之后获得一种固化橡胶, 优选处于成型制品的形式, 例如一个密封件、一个辊覆盖层、一个皮带、一个定子、或用于附接到一个有履带的车辆的一个履带上的一个支撑垫。

[0087] 这些可以通过固化根据本发明的组合物获得的固化橡胶制品与 HXNBR 相比显示出增强的拉伸强度以及模量特性并维持了在断裂时的伸长以应变特性。

[0088] 实例:

[0089] 在以下实例中所用的原料的细节概述在以下表 1 中。

[0090]

原料	类型/等级	得自
HXNBR	Therban [®] XT 8999	Lanxess Deutschland GmbH
多壁纳米碳管 (MWNT)	直径 10~20 nm	Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd
MgO	化学纯度 (>98.5%)	Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd
DCP (二枯基过氧化物)	化学纯度(>98.%)	Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd

[0091] 根据本发明制备可固化的组合物

[0092] 使用密炼机以按重量计 9 : 1 的比例将 HXNBR 和 MWNT 进行混合。使用一个双辊炼胶机将含有 10wt% MWNT 的母料稀释成不同浓度的 MWNT。在 HXNBR 中的 MWNT 最终浓度是每一百份 (phr) HXNBR 中 0 份、1 份、2 份、以及 4 份 (参见表 2)。在 HXNBR/MWNT 塑炼 5min 之后,加入固化剂 DCP。最后,将 HXNBR 混合物在 10℃ 下固化 20min。

[0093] 测试工序 / 方法:

[0094] 拉伸强度测试是在 500mm/min 的十字头速度 (crosshead speed) 下在 Instron 4465 拉力试验机 (Instron Co., UK) 上进行的。哑铃形样品是 75mm 长、1mm 厚、以及 4mm 宽。肖氏 A 硬度是通过手动式的肖氏 A 硬度计根据 ASTM D2240-97 进行测量的。在 5 秒后将结果读出。动态力学分析 (DMA) 是使用 DMA 242C (NETZSCH, Germany) 在氮气下从 -60℃ 至 40℃ 的温度下以 5℃ /min 的加热速率并且以 1Hz 的频率进行的。

[0095] 在以下表 2 中,全部量是以按重量计每 100 份 HXNBR 中的份数为条件提供的。

[0096] 表 2

[0097]

样品	X1 (对比)	X2	X3	X4
HXNBR	100	100	100	100
MWNT	-	1	2	4
MgO	5	5	5	5
DCP	3	3	3	3
硬度,肖氏 A	61	63	65	67
拉伸强度 (MPa)	26, 5	28, 2	35. 3	37. 1
断裂伸长率 (%)	440	434	456	424
在 100%应变时的模量 (MPa)	1, 9	2, 2	2, 6	3, 5

在 200%应变时的模量 (MPa)	3, 4	4, 2	5, 2	7, 3
在 300%应变时的模量 (MPa)	6, 8	8, 1	9, 4	13, 2
永久变形 (%)	5	5	8	8

[0098] 如从表 2 中可见,将 MWNT 加入 HXNBR 中产生显著强化。具体的对物理性质产生相当好处的 MWNT 的加入以及性质增强的量值应是包括在复合材料配方中的纳米碳管的水平有关的。对聚合物复合材料来说的好处包括,但不局限于拉伸强度的增加,在 100%、200%、以及 300%应变下聚合物复合材料模量的增加,以及最终聚合物复合材料硬度的增加。