



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102120835 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 13

---

(21) 申请号 201010604015. 0 *C08K 3/22* (2006. 01)  
(22) 申请日 2010. 12. 24 *C08K 3/06* (2006. 01)  
(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所 *C08K 3/04* (2006. 01)  
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 *C08J 3/24* (2006. 01)  
号 *B29C 35/02* (2006. 01)  
申请人 山东玉皇化工有限公司  
(72) 发明人 王胜伟 赵鹏飞 刘海燕 于琦周  
张学全 李柏林 张新惠  
(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任  
公司 22001  
代理人 马守忠  
(51) Int. Cl.  
*C08L 9/00* (2006. 01)  
*C08L 57/02* (2006. 01)  
*C08K 13/02* (2006. 01)  
*C08K 5/09* (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 4 页

---

(54) 发明名称

一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法

(57) 摘要

本发明提供一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,把高分子量稀土顺丁橡胶、双环戊二烯石油树脂、硬脂酸、氧化锌、硫黄、硫化促进剂、防老剂和炭黑按配比依次投入到混炼设备中混合均匀得到混炼胶,将混炼胶在平板硫化机上硫化制得硫化胶。选用成本低廉的双环戊二烯石油树脂加到橡胶中能显著降低橡胶的成本。本发明的加工方法可显著减少混炼胶的塑炼时间,降低混炼加工能耗。本发明的加工方法能显著提高高分子量稀土顺丁橡胶硫化胶的拉伸强度、断裂伸长率在 410-702% 之间、拉伸强度可提高 7 ~ 26%,最高可达 27MPa 以上,撕裂强度在 40 ~ 106kN · m<sup>-1</sup> 之间。

1. 一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,其特征在于步骤和条件如下:

采用的高分子量稀土顺丁橡胶的重均分子量( $\overline{Mw}$ )范围在  $6 \sim 17.5 \times 10^5 \text{g/mol}$  之间,分子量分布( $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ )范围为  $3 \sim 14$ ,顺式 -1,4 含量为  $87 \sim 99\%$ ;

所采用的双环戊二烯石油树脂的软化点为  $120 \sim 150^\circ\text{C}$ ;

(a) 按照高分子量稀土顺丁橡胶:双环戊二烯石油树脂:硬脂酸:氧化锌:硫黄:硫化促进剂:防老剂:炭黑的质量比为  $100 : 5 \sim 30 : 2 : 3 : 2 \sim 4 : 0.9 : 1 : 50 \sim 60$ ,将高分子量稀土顺丁橡胶、双环戊二烯石油树脂、硬脂酸、氧化锌、硫黄、硫化促进剂、防老剂和炭黑依次投入到混炼设备中,混合均匀后取出,得到混炼胶;

(b) 将混炼胶在  $150^\circ\text{C}$ 、 $10\text{MPa}$  条件下,按正硫化点时间硫化,制得硫化胶。

2. 如权利要求 1 所述的一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,其特征不在于,其步骤和条件如下:

(a) 按照高分子量稀土顺丁橡胶:双环戊二烯石油树脂:硬脂酸:氧化锌:硫黄:硫化促进剂:防老剂:炭黑的质量比为  $100 : 20 : 2 : 3 : 3 : 0.9 : 1 : 60$ ,将高分子量稀土顺丁橡胶、双环戊二烯石油树脂、硬脂酸、氧化锌、硫黄、硫化促进剂、防老剂和炭黑依次投入到混炼设备中,混合均匀后取出,得到混炼胶;所述的高分子量稀土顺丁橡胶的  $\overline{Mw}=17.5 \times 10^5 \text{g/mol}$ ,  $\overline{Mw}/\overline{Mn}=7$ ,顺式 -1,4 含量为  $98.8\%$ ,所述的双环戊二烯石油树脂的软化点为  $134^\circ\text{C}$ ;

(b) 将混炼胶在  $150^\circ\text{C}$ 、 $10\text{MPa}$  条件下,按正硫化点时间在平板硫化机上硫化,制得硫化胶。

3. 如权利要求 2 所述的一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,其特征不在于,所述的步骤 (a) 的高分子量稀土顺丁橡胶的  $\overline{Mw}=7.5 \times 10^5$ ,  $\overline{Mw}/\overline{Mn}=14$ ,顺式 -1,4 含量为  $98.8\%$ 。

4. 如权利要求 2 所述的一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,其特征不在于,所述的步骤 (a) 的高分子量稀土顺丁橡胶的  $\overline{Mw}=8 \times 10^5$ ,  $\overline{Mw}/\overline{Mn}=8.1$ ,顺式 -1,4 含量为  $87\%$ 。

5. 如权利要求 1 所述的一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,其特征不在于,其步骤和条件如下:

(a) 按照高分子量稀土顺丁橡胶:双环戊二烯石油树脂:硬脂酸:氧化锌:硫黄:硫化促进剂:防老剂:炭黑的质量比为  $100 : 20 : 2 : 3 : 3 : 0.9 : 1 : 55$ ,将高分子量稀土顺丁橡胶、双环戊二烯石油树脂、硬脂酸、氧化锌、硫黄、硫化促进剂、防老剂和炭黑依次投入到混炼设备中,混合均匀后取出,得到混炼胶;所述的高分子量稀土顺丁橡胶的  $\overline{Mw}=6 \times 10^5$ ,  $\overline{Mw}/\overline{Mn}=3.2$ ,顺式 -1,4 含量为  $98.2\%$ ,双环戊二烯石油树脂的软化点为  $120^\circ\text{C}$ ;

(b) 将混炼胶在  $150^\circ\text{C}$ 、 $10\text{MPa}$  条件下,按正硫化点时间在平板硫化机上硫化,制得硫化胶。

6. 如权利要求 1 所述的一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,其特征不在于,其步骤和条件如下:

(a) 按照高分子量稀土顺丁橡胶:双环戊二烯石油树脂:硬脂酸:氧化锌:硫黄:硫化促进剂:防老剂:炭黑的质量比为  $100 : 5 : 2 : 3 : 2 : 0.9 : 1 : 60$  将混炼母

胶、硬脂酸、氧化锌、硫黄、硫化促进剂、防老剂和炭黑依次投入到混炼设备中,混合均匀后取出,得到混炼胶;所述的高分子量稀土顺丁橡胶的 $\overline{Mw}=17.5 \times 10^5 \text{g/mol}$ , $\overline{Mw}/\overline{Mn}=7$ ,顺式-1,4含量为98.8%,双环戊二烯石油树脂的软化点为150℃;

(b) 将混炼胶在150℃、10MPa条件下,按正硫化点时间在平板硫化机上硫化,制得硫化胶。

7. 如权利要求1所述的一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,其特征在于,其步骤和条件如下:

(a) 按照高分子量稀土顺丁橡胶:双环戊二烯石油树脂:硬脂酸:氧化锌:硫黄:硫化促进剂:防老剂:炭黑的质量比为100:30:2:3:4:0.9:1:50,将高分子量稀土顺丁橡胶、双环戊二烯石油树脂、硬脂酸、氧化锌、硫黄、硫化促进剂、防老剂和炭黑依次投入到混炼设备中,混合均匀后取出,得到混炼胶;所述的高分子量稀土顺丁橡胶的 $\overline{Mw}=17.5 \times 10^5 \text{g/mol}$ , $\overline{Mw}/\overline{Mn}=7$ ,顺式-1,4含量为98.8%,双环戊二烯石油树脂的软化点为140℃。

(b) 将混炼胶在150℃、10MPa条件下,按正硫化点时间在平板硫化机上硫化制得硫化胶。

## 一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,属于橡胶加工技术,具体涉及一种双环戊二烯石油树脂作为高分子量稀土顺丁橡胶的增强剂的加工方法。

### 背景技术

[0002] 高分子量稀土顺丁橡胶通常是相对于普通分子量的镍系顺丁橡胶 BR9000 来说的,其重均分子量( $\overline{Mw}$ )通常在  $5 \times 10^5 \text{g/mol}$  以上。高分子量稀土顺丁橡胶材料具有非常好的物理机械性能和耐老化性能,然而加工和成型困难,往往需要塑炼以破坏大分子链或通过充油的方法来改善加工性能,但同时也损失了物理机械性能。(吴鑫干·镍催化体系顺丁充油橡胶的生产和性能 [J]. 合成橡胶工业. 1984, 7(4):260 ~ 263)。

[0003] 双环戊二烯石油树脂是  $C_5$  分离产品中的双环戊二烯经过自由基反应聚合而成的一种精细化工产品。双环戊二烯石油树脂具有良好的亲和性、热稳定性和良好的溶解性,广泛用于油漆、油墨、粘合剂、橡胶等行业。(李淑杰. 乙烯装置副产  $C_5$  合成 DCPD 石油树脂的试验 [J]. 黑龙江化工. 1998, 4:16 ~ 18)。

[0004] 在高分子量稀土顺丁橡胶中加入双环戊二烯石油树脂,目的是解决高分子量稀土顺丁橡胶塑炼时间长,加工性能差等缺点。本发明之技术方案未见之于文献。

### 发明内容

[0005] 本发明在高分子量稀土顺丁橡胶中加入双环戊二烯石油树脂,目的是解决高分子量稀土顺丁橡胶塑炼时间长,加工性能差等缺点。加入双环戊二烯石油树脂后的橡胶硫化胶拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度都得到了明显的提高。

[0006] 高分子量稀土顺丁橡胶通常是相对于普通分子量的镍系顺丁橡胶 BR9000 来说的,其重均分子量( $\overline{Mw}$ )通常在  $5 \times 10^5 \text{g/mol}$  以上。

[0007] 本发明提供一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,其步骤和条件如下:

[0008] (a) 按照高分子量稀土顺丁橡胶:双环戊二烯石油树脂:硬脂酸:氧化锌:硫黄:硫化促进剂:防老剂:炭黑的质量比为 100:5~30:2:3:2~4:0.9:1:50~60,将高分子量稀土顺丁橡胶、双环戊二烯石油树脂、硬脂酸、氧化锌、硫黄、硫化促进剂、防老剂和炭黑依次投入到混炼设备中,混合均匀后取出,得到混炼胶;

[0009] 采用的高分子量稀土顺丁橡胶为专利产品(中国专利号 01128289.4),其重均分子量( $\overline{Mw}$ )范围在  $6 \sim 17.5 \times 10^5 \text{g/mol}$  之间,分子量分布( $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ )范围为 3~14,顺式-1,4 含量(cis-1,4)为 87~99%;

[0010] 采用的双环戊二烯石油树脂为中国山东玉皇化工有限公司产品,软化点为 120~150°C;

[0011] (b) 将混炼胶在 150°C、10MPa 条件下,按正硫化点时间硫化,制得硫化胶。

[0012] 有益效果:1) 本发明提供的一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,在高分子量稀土顺丁橡胶中加入成本低廉的双环戊二烯石油树脂,加到橡胶中能显著降低橡胶的成

本。2) 本发明提供的加工方法可显著减少混炼胶的塑炼时间,降低混炼加工能耗。3) 本发明提供的加工方法显著提高了顺丁橡胶硫化胶的拉伸强度,断裂伸长率在 410-702%之间,其硫化胶的拉伸强度可提高 7 ~ 26%,最高可达 27Mpa 以上,撕裂强度在 40 ~ 106KN · m<sup>-1</sup> 之间。

### 具体实施方式

#### [0013] 实施例 1

[0014] 本发明提供一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,其步骤和条件如下:

[0015] (a) 按照高分子量稀土顺丁橡胶:双环戊二烯石油树脂:硬脂酸:氧化锌:硫黄:硫化促进剂:防老剂:炭黑的质量比为 100 : 20 : 2 : 3 : 3 : 0.9 : 1 : 60,将高分子量稀土顺丁橡胶、双环戊二烯石油树脂、硬脂酸、氧化锌、硫黄、硫化促进剂、防老剂和炭黑依次投入到混炼设备中,混合均匀后取出,得到混炼胶;所述的高分子量稀土顺丁橡胶的  $\overline{Mw}=17.5 \times 10^5 \text{g/mol}$ ,  $\overline{Mw}/\overline{Mn}=7$ , Cis-1,4 含量 = 98.8%,所述的双环戊二烯石油树脂的软化点为 134°C ;

[0016] (b) 将混炼胶在 150°C、10MPa 条件下,按正硫化点时间在平板硫化机上硫化,制得硫化胶。硫化胶的拉伸撕裂性能见表 1。

#### [0017] 对比例 1

[0018] 混炼胶的配方中不加双环戊二烯石油树脂,高分子量稀土顺丁橡胶:硫黄质量比为 100 : 1.5,其它步骤及配方与实施例 1 同。硫化胶的拉伸撕裂性能见表 1。

#### [0019] 实施例 2

[0020] 本发明提供一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,其步骤和条件如下:

[0021] (a) 按照高分子量稀土顺丁橡胶:双环戊二烯石油树脂:硬脂酸:氧化锌:硫黄:硫化促进剂:防老剂:炭黑的质量比为 100 : 20 : 2 : 3 : 3 : 0.9 : 1 : 60,将高分子量稀土顺丁橡胶、双环戊二烯石油树脂、硬脂酸、氧化锌、硫黄、硫化促进剂、防老剂和炭黑依次投入到混炼设备中,混合均匀后取出,得到混炼胶;所述的高分子量稀土顺丁橡胶的  $\overline{Mw}=7.5 \times 10^6$ ,  $\overline{Mw}/\overline{Mn}=14$ , Cis-1,4 含量 = 98.8%,双环戊二烯石油树脂的软化点为 134°C ;

[0022] (b) 将混炼胶在 150°C、10MPa 条件下,按正硫化点时间在平板硫化机上硫化,制得硫化胶。硫化胶的拉伸撕裂性能见表 1。

#### [0023] 对比例 2

[0024] 步骤 (a) 的混炼胶的配方中不加双环戊二烯石油树脂,高分子量稀土顺丁橡胶:硫黄质量比为 100 : 1.5,其它步骤及配方与实施例 2 同。硫化胶的拉伸撕裂性能见表 1。

#### [0025] 实施例 3

[0026] 本发明提供一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,其步骤和条件如下:

[0027] (a) 按照高分子量稀土顺丁橡胶:双环戊二烯石油树脂:硬脂酸:氧化锌:硫黄:硫化促进剂:防老剂:炭黑的质量比为 100 : 20 : 2 : 3 : 3 : 0.9 : 1 : 60,将高分子量稀土顺丁橡胶:双环戊二烯石油树脂、硬脂酸、氧化锌、硫黄、硫化促进剂、防老剂和炭黑依次投入到混炼设备中,混合均匀后取出,得到混炼胶;所述的高分子量稀土顺丁橡胶的  $\overline{Mw}=8 \times 10^5$ ,  $\overline{Mw}/\overline{Mn}=8.1$ , Cis-1,4 含量 = 87%,双环戊二烯石油树脂的软化点为

134℃；

[0028] (b) 将混炼胶在 150℃、10MPa 条件下,按正硫化点时间在平板硫化机上硫化,制得硫化胶。硫化胶的拉伸撕裂性能见表 1。

[0029] 实施例 4

[0030] 本发明提供的一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,其步骤和条件如下:

[0031] (a) 按照高分子量稀土顺丁橡胶:双环戊二烯石油树脂:硬脂酸:氧化锌:硫黄:硫化促进剂:防老剂:炭黑的质量比为 100:20:2:3:3:0.9:1:55,将高分子量稀土顺丁橡胶、双环戊二烯石油树脂、硬脂酸、氧化锌、硫黄、硫化促进剂、防老剂和炭黑依次投入到混炼设备中,混合均匀后取出,得到混炼胶;所述的高分子量稀土顺丁橡胶的  $\overline{Mw}=6 \times 10^5$ ,  $\overline{Mw}/\overline{Mn}=3.2$ , Cis-1,4 含量=98.2%,双环戊二烯石油树脂的软化点为 120℃;

[0032] (b) 将混炼胶在 150℃、10MPa 条件下,按正硫化点时间在平板硫化机上硫化,制得硫化胶。硫化胶的拉伸撕裂性能见表 1。

[0033] 实施例 5

[0034] 本发明提供的一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,其步骤和条件如下:

[0035] (a) 按照高分子量稀土顺丁橡胶:双环戊二烯石油树脂:硬脂酸:氧化锌:硫黄:硫化促进剂:防老剂:炭黑的质量比为 100:5:2:3:2:0.9:1:60 将混炼母胶、硬脂酸、氧化锌、硫黄、硫化促进剂、防老剂和炭黑依次投入到混炼设备中,混合均匀后取出,得到混炼胶;所述的高分子量稀土顺丁橡胶的  $\overline{Mw}=17.5 \times 10^5 \text{g/mol}$ ,  $\overline{Mw}/\overline{Mn}=7$ , Cis-1,4 = 98.8%,双环戊二烯石油树脂的软化点为 150℃;

[0036] (b) 将混炼胶在 150℃、10MPa 条件下,按正硫化点时间在平板硫化机上硫化,制得硫化胶。硫化胶的拉伸撕裂性能见表 1。

[0037] 实施例 6

[0038] 本发明提供的一种高分子量稀土顺丁橡胶的加工方法,其步骤和条件如下:

[0039] (a) 按照高分子量稀土顺丁橡胶:双环戊二烯石油树脂:硬脂酸:氧化锌:硫黄:硫化促进剂:防老剂:炭黑的质量比为 100:30:2:3:4:0.9:1:50,将高分子量稀土顺丁橡胶、双环戊二烯石油树脂、硬脂酸、氧化锌、硫黄、硫化促进剂、防老剂和炭黑依次投入到混炼设备中,混合均匀后取出,得到混炼胶;所述的高分子量稀土顺丁橡胶的  $\overline{Mw}=17.5 \times 10^5 \text{g/mol}$ ,  $\overline{Mw}/\overline{Mn}=7$ , Cis-1,4 = 98.8%,双环戊二烯石油树脂的软化点为 140℃;

[0040] (b) 将混炼胶在 150℃、10MPa 条件下,按正硫化点时间在平板硫化机上硫化制得硫化胶。硫化胶的拉伸撕裂性能见表 1。

[0041] 表 1 不同条件下得到硫化胶的物理机械性能表

[0042]

性能	拉伸强度, MPa	伸长率, %	撕裂强度, $\text{KN} \cdot \text{m}^{-1}$	拉伸强度 提高比例, %	生胶塑炼时 间 (min)
实施例 1	26.3	610	61	25.9	15
对比例 1	20.9	484	31		35
实施例 2	23.6	616	104	22.9	10
对比例 2	19.2	410	39		30
实施例 3	24.2	702	43	—	—
实施例 4	27.1	556	43	—	—
实施例 5	22.5	513	41	7.6	—
对比例 5	20.9	484	31		—
实施例 6	24.2	680	96	—	—