(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116018378 B
(45)授权公告日 2023.09.26

(21)申请号 202180053997.5
(22)申请日 2021.08.02
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116018378 A
(43)申请公布日 2023.04.25
(30)优先权数据
2020-147326 2020.09.02 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.01
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/028569 2021.08.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/049958 JA 2022.03.10

(73)专利权人 优迈特株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 斋藤智
(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270
专利代理师 李雪 姚开丽

(51)Int.Cl.
C08L 33/14(2006.01)
(56)对比文件
JP 2002265531 A,2002.09.18
JP 2006274111 A,2006.10.12
JP 2011225645 A,2011.11.10
CN 101932556 A,2010.12.29
审查员 肖刚

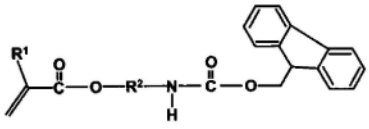
权利要求书1页 说明书19页 附图8页

(54)发明名称

丙烯酸系弹性体共聚物及其交联性组合物

(57)摘要

本发明提供一种丙烯酸系弹性体共聚物，所述丙烯酸系弹性体共聚物是(A)(甲基)丙烯酸烷基酯和/或(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯单体、(B)α，β-不饱和羧酸单体和(C)由下述通式[I](式中，R^1为氢原子或甲基，R^2为碳原子数1～10的二价脂肪族烃基。)表示的具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物。本发明还提供一种交联性组合物，所述交联性组合物是在该丙烯酸系弹性体共聚物中配合交联促进剂而成的。



[I]

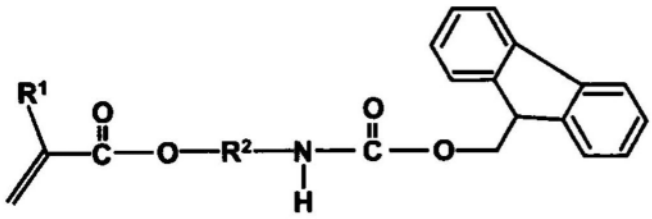
CN 116018378 B

1.一种丙烯酸系弹性体共聚物,其是下述(A)、(B)和(C)的共聚物,

(A)(甲基)丙烯酸烷基酯单体,

(B)α,β-不饱和二元羧酸单烷基酯单体,

(C)由下述通式[I]表示的具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体,



〔I〕

式中,R^1为氢原子或甲基,R^2为碳原子数1～10的二价脂肪族烃基,

所述丙烯酸系弹性体共聚物为(甲基)丙烯酸烷基酯单体90重量%～99.8重量%、α,β-不饱和二元羧酸单烷基酯单体0.1重量%～5重量%、由通式[I]表示的(甲基)丙烯酸酯单体0.1重量%～5重量%的共聚物。

2.一种交联性组合物,其中,每100重量份的权利要求1所述的丙烯酸系弹性体共聚物,配合0.1重量份～5重量份的交联促进剂。

3.根据权利要求2所述的交联性组合物,其中,交联促进剂为1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯或其有机酸盐、1,3-二苯基胍或1,3-二邻甲苯基胍。

丙烯酸系弹性体共聚物及其交联性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种丙烯酸系弹性体共聚物及其交联性组合物。更详细地，涉及一种共聚具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体而成的丙烯酸系弹性体共聚物及其交联性组合物。

背景技术

[0002] 从全球规模的气候变化对策和能源的有效利用的观点考虑，存在以汽车发动机为代表的内燃机所排放的二氧化碳和NO_x气体等的排放量管制日益严格的倾向。作为其对策，要求汽车发动机具有高输出功率、高热效率以及减少排放气体和对排放气体进行无害化处理，因此存在发动机室内的温度上升的倾向。与此相伴，对于其周围所使用的橡胶、塑料等高分子材料，要求进一步提高耐热性。

[0003] 作为具体例，搭载有涡轮增压系统的车辆(以改善发动机的油耗为目的)正在普及。由于从该涡轮增压器引入中冷器或发动机的空气是高温高压空气，因此，要求输送这种空气的橡胶制软管材料具有较高的耐热性。

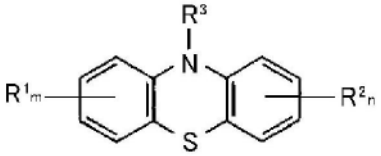
[0004] 这样，随着汽车发动机所使用的高分子材料的使用环境的高温化或长寿命化的要求，作为其对策，可采取提高橡胶产品构件的原料橡胶本身的耐热性的措施或在橡胶产品构件中添加适当的抗老化剂。

[0005] 例如，作为提高丙烯酸类橡胶本身的耐热性的措施，可通过将交联部位单体由含活性氯的不饱和单体变为α,β-不饱和羧酸单体，从而形成能够承受高温环境下使用的坚固的交联结构。

[0006] 另外，作为用于提高橡胶构件的耐热寿命的代表性的抗老化剂，可使用酚系抗老化剂或胺系抗老化剂，特别是在更高温度的使用环境下所使用的橡胶构件中，可使用胺系抗老化剂。

[0007] 例如，在丙烯酸橡胶的情况下，作为抗老化剂，可使用以4,4'-双(α,α-二甲基苄基)二苯胺为代表的胺系抗老化剂(专利文献1～4)。然而，即使使用上述胺系抗老化剂，也无法充分满足近来的耐热要求。

[0008] 近年来，认为吩噻嗪系抗老化剂作为橡胶材料的抗老化剂是有效的，在专利文献5中记载了一种硫化特性、机械特性和热老化特性优异且特别适合于防振橡胶用途的橡胶材料，其含有(A)二烯系橡胶、(B)双马来酰亚胺化合物和(C)下述吩噻嗪化合物。

[0009] 

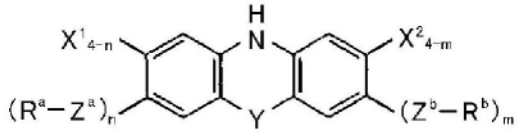
[0010] R^1、R^2：氢原子；可被芳香族环取代的C_1～C_8的烷基、烷氧基；卤原子；氰基。

[0011] R^3：氢原子、C_1～C_6的链状或环状的烷基、乙烯基、芳香族基团。

[0012] m、n：0～2。

[0013] 还已知有5位的硫原子为-SO_2-的吩噻嗪化合物，例如被记载于专利文献6中。

[0014] 在上述专利文献6中记载了一种由下述通式表示的稠合杂环化合物和含有该稠合杂环化合物的有机材料组合物，据描述该有机材料组合物能够对易受到氧化、热或光诱发性衰变(photoinduced breakdown)影响的聚合物等有机材料赋予较高的加工稳定性、耐热性、长寿命。

[0015] 

[0016] Y：化学性单键、-S(=O)-、-SO_2-。

[0017] R^a、R^b：可具有取代基的C_1～C_{30}有机基团。

[0018] Z^a、Z^b：化学性单键、-SO_2-。

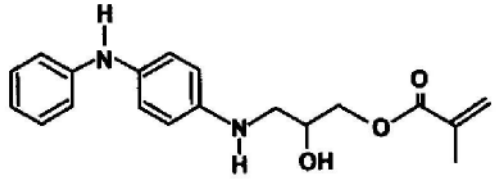
[0019] X^1、X^2：氢原子、卤原子、烷基、氰基、硝基、-OR^1、-O-CO-R^1、-CO-OR^1、-O-CO-OR^1、-NR^2R^3、-NR^2-CO-R^1、-CO-NR^2R^3、-O-CO-NR^2R^3。

[0020] n、m：0～2，其中任意一方不为0。

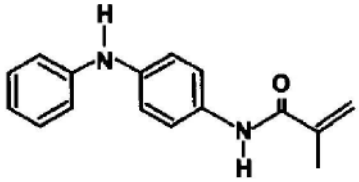
[0021] 另外，为了防止胺系抗老化剂从橡胶构件中挥发，正在进行胺系抗老化剂的高分子量化和高熔点化的研究。然而，随着抗老化剂的高分子量化、高熔点化，存在在橡胶中的分散性和在橡胶内部的迁移性降低等问题。

[0022] 进而，为了实现防止抗老化剂挥发、延长高温环境下的橡胶部件的寿命的目的，还正在研究在原料橡胶中共聚具有聚合性不饱和基团的抗老化剂的方法(专利文献7)。

[0023] 作为上述抗老化剂，可例示例如具有聚合性不饱和基团的抗老化剂Nocrac G-1(大内新光化学工业产品)、APMA(精工化学产品)(非专利文献1～2)。

[0024] 

Nocrac G-1



APMA

[0025] 然而，在上述抗老化剂中，因二苯基氨基的自由基聚合抑制作用而导致在实用上难以进行与聚合性不饱和单体的自由基共聚。

[0026] 另一方面，已经公开了几种通过弹性体聚合物的改性反应将二苯基氨基结构引入聚合物中的方法。已知有例如：将具有烯属不饱和基团的弹性体的侧链加氢甲酰化后引入二苯基氨基的方法(专利文献8)；在游离基产生剂的存在下使二烯系共聚物加成马来酸酐后引入二苯基氨基的方法(专利文献9)等。然而，这些方法还需要在制造基础共聚物后引入二苯基氨基的改性工序，从制造成本方面考虑不实用。

[0027] 如上所述，无论是采用提高原料橡胶本身的耐热性、提高各种抗老化剂的性能以及使抗热老化成分与原料橡胶化学键合的方法中的哪一种方法，都无法充分满足近来的耐热需求。

[0028] 现有技术文献

[0029] 专利文献

[0030] 专利文献1：日本特开平11-21411号公报

[0031] 专利文献2:WO 2011/58918 A1

[0032] 专利文献3:日本特开2010-254579号公报

[0033] 专利文献4:WO 2006/001299 A1

[0034] 专利文献5:日本特开2015-227402号公报

[0035] 专利文献6:WO 2011/093443 A1

[0036] 专利文献7:日本特开2009-209268号公报

[0037] 专利文献8:日本特开平4-264106号公报

[0038] 专利文献9:日本特开平5-230132号公报

[0039] 专利文献10:日本特开2009-036960号公报

[0040] 专利文献11:日本特开2010-235955号公报

[0041] 非专利文献

[0042] 非专利文献1:Rubber Chem.Technol.,第46卷,第106页(1973年)

[0043] 非专利文献2:Rubber Chem.Technol.,第52卷,第883页(1979年)

[0044] 非专利文献3:Journal of Photopolymer Science and Technology,第18卷,第3期,第419页(2005年)

[0045] 非专利文献4:Material Technology,第25卷,第6期,第285页(2007年)

发明内容

[0046] 发明要解决的课题

[0047] 本发明的目的在于提供一种特别是在不使用交联剂的情况下也可改善交联物的耐热性的丙烯酸系弹性体共聚物及其交联性组合物。

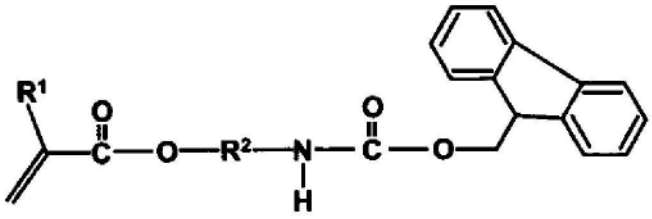
[0048] 用于解决课题的技术手段

[0049] 本发明可通过如下所述的丙烯酸系弹性体共聚物来实现,所述丙烯酸系弹性体共聚物是下述(A)、(B)和(C)的共聚物,

[0050] (A)(甲基)丙烯酸烷基酯和/或(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯单体,

[0051] (B)α,β-不饱和羧酸单体,

[0052] (C)由下述通式[I]表示的具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0053] 

〔I〕

[0054] (式中,R^1为氢原子或甲基,R^2为碳原子数1～10的二价脂肪族烃基。)

[0055] 本发明的丙烯酸系弹性体共聚物通过在其中配合交联促进剂而形成交联性组合物。

[0056] 发明效果

[0057] 根据本发明,通过将由上述通式[I]表示的具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体引入含羧基的丙烯酸系弹性体中,可提供一种特别是不需要交联剂的自完成交联型(self-completed crosslinkable)丙烯酸系弹性体共聚物。在上述交联体系中,所共聚的

具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体的氨基甲酸酯部分通过热和碱的作用发生分解而使氨基游离,游离出的氨基与所共聚的α,β-不饱和羧酸单体的活性部位发生反应而进行交联。需要说明的是,认为在该交联中同时发生了分子内交联和分子间交联。

[0058] 上述丙烯酸系弹性体共聚物可以改善在交联物热氧化劣化的初始阶段出现的机械强度的降低(软化劣化),因此,可发挥提高丙烯酸系弹性体共聚物的耐热性的优异效果。

[0059] 需要说明的是,虽然专利文献10、非专利文献3～4中记载了由上述通式[I]表示的具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体与丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯等(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物,但该共聚物是用来与光产碱剂一起形成感光性平版印刷版材料的图像形成层,而不是用来与交联促进剂一起形成交联性组合物。

[0060] 虽然专利文献11中也记载了使用二氨基甲酸酯化合物$R^2(SO_2)_m(CH_2)_nOCONH\text{-}R^1\text{-}NHCOO(CH_2)_n(SO_2)_mR^2$($R^1$:二价脂肪族亚烷基、二价脂环式亚环烷基、二价芳香族基团;R^2:含芴基的基团;n:0～2;m:0～1)可以交联具有羧基的丙烯酸橡胶,但是,对于使由上述通式[I]表示的具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体与(甲基)丙烯酸烷基酯和/或(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯单体和α,β-不饱和羧酸单体共聚、以提高丙烯酸橡胶的耐热性的丙烯酸系弹性体共聚物,没有任何文献给出过教导或暗示。

[0061] 由于该丙烯酸系弹性体共聚物在制造交联性组合物时可以在不添加芳香族或脂肪族多胺系交联剂的情况下进行交联,因此可以省略添加交联剂的工序,并且也可以消除交联剂在丙烯酸系弹性体共聚物中分散不良的风险。

[0062] 进而,以本发明的丙烯酸系弹性体共聚物为主要成分的交联性组合物还具有通过一次交联能获得具有充分的机械强度的交联物的效果。

附图说明

[0063] 图1是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在190℃下的100％模量变化率的示意图(实线:实施例4,虚线:比较例4)。

[0064] 图2是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在190℃下的断裂强度变化率的示意图(实线:实施例4,虚线:比较例4)。

[0065] 图3是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在190℃下的断裂时伸长率变化率的示意图(实线:实施例4,虚线:比较例4)。

[0066] 图4是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在175℃下的100％模量变化率的示意图(实线:实施例4,虚线:比较例4)。

[0067] 图5是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在175℃下的断裂强度变化率的示意图(实线:实施例4,虚线:比较例4)。

[0068] 图6是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在175℃下的断裂时伸长率变化率的示意图(实线:实施例4,虚线:比较例4)。

[0069] 图7是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在190℃下的100％模量变化率的示意图(实线:实施例5,虚线:比较例5)。

[0070] 图8是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在190℃下的断裂强度变化率的示意图(实线:实施例5,虚线:比较例5)。

[0071] 图9是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在190℃下的断裂时伸长率变化率的示

意图(实线:实施例5,虚线:比较例5)。

[0072] 图10是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在175℃下的100%模量变化率的示意图(实线:实施例5,虚线:比较例5)。

[0073] 图11是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在175℃下的断裂强度变化率的示意图(实线:实施例5,虚线:比较例5)。

[0074] 图12是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在175℃下的断裂时伸长率变化率的示意图(实线:实施例5,虚线:比较例5)。

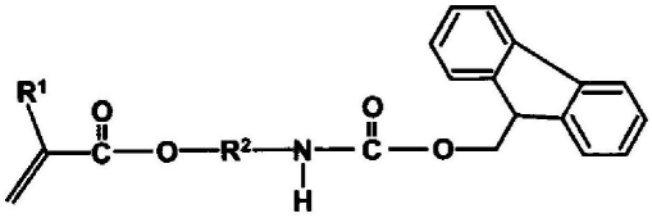
[0075] 图13是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在190℃下的100%模量变化率的示意图(实线:实施例6,虚线:比较例6)。

[0076] 图14是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在190℃下的断裂强度变化率的示意图(实线:实施例6,虚线:比较例6)。

[0077] 图15是表示丙烯酸系弹性体共聚物交联物在190℃下的断裂时伸长率变化率的示意图(实线:实施例6,虚线:比较例6)。

具体实施方式

[0078] 本发明的丙烯酸系弹性体共聚物以(A)(甲基)丙烯酸烷基酯单体和/或(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯单体、(B)α,β-不饱和羧酸单体、(C)由下述通式[I]表示的具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体为构成单体而成。

[0079] 

〔I〕

[0080] (式中,R^1为氢原子或甲基,R^2为碳原子数1～10的二价脂肪族烃基。)

[0081] 上述各单体以下述比例共聚:(A)(甲基)丙烯酸烷基酯单体和/或(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯单体90重量%～99.8重量%、优选90重量%～99重量%;(B)α,β-不饱和羧酸单体0.1重量%～5重量%、优选0.5重量%～5重量%;以及(C)由通式[I]表示的具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体0.1重量%～5重量%、优选0.5重量%～5重量%。

[0082] 作为构成本发明的丙烯酸系弹性体共聚物的(甲基)丙烯酸烷基酯单体和/或(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯单体,可使用选自具有碳原子数1～8的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯、具有碳原子数7～20的芳烷基的(甲基)丙烯酸芳烷基酯和具有碳原子数2～8的烷氧基烷基的(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯中的至少一种(甲基)丙烯酸酯。这里,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0083] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可使用例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸环己酯等。

[0084] 作为(甲基)丙烯酸芳烷基酯,可使用例如(甲基)丙烯酸苄酯等。

[0085] 另外,作为(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯,可使用例如(甲基)丙烯酸甲氧基甲酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸正丁氧基乙酯、(甲基)

丙烯酸乙氧基丙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯等。

[0086] 丙烯酸烷氧基烷基酯和丙烯酸烷基酯可以分别单独使用，优选以前者为约60重量％～0重量％、且后者为约40重量％～100重量％的比例使用，在共聚丙烯酸烷氧基烷基酯的情况下，耐油性和耐寒性的均衡良好，但若以高于上述范围的比例共聚，则可见常态物性和耐热性降低的倾向。

[0087] 作为构成本发明的丙烯酸系弹性体共聚物的α,β-不饱和羧酸单体，可举出α,β-不饱和一元羧酸、α,β-不饱和二元羧酸或α,β-不饱和二元羧酸单烷基酯。

[0088] 作为α,β-不饱和一元羧酸，可举出丙烯酸、甲基丙烯酸等。

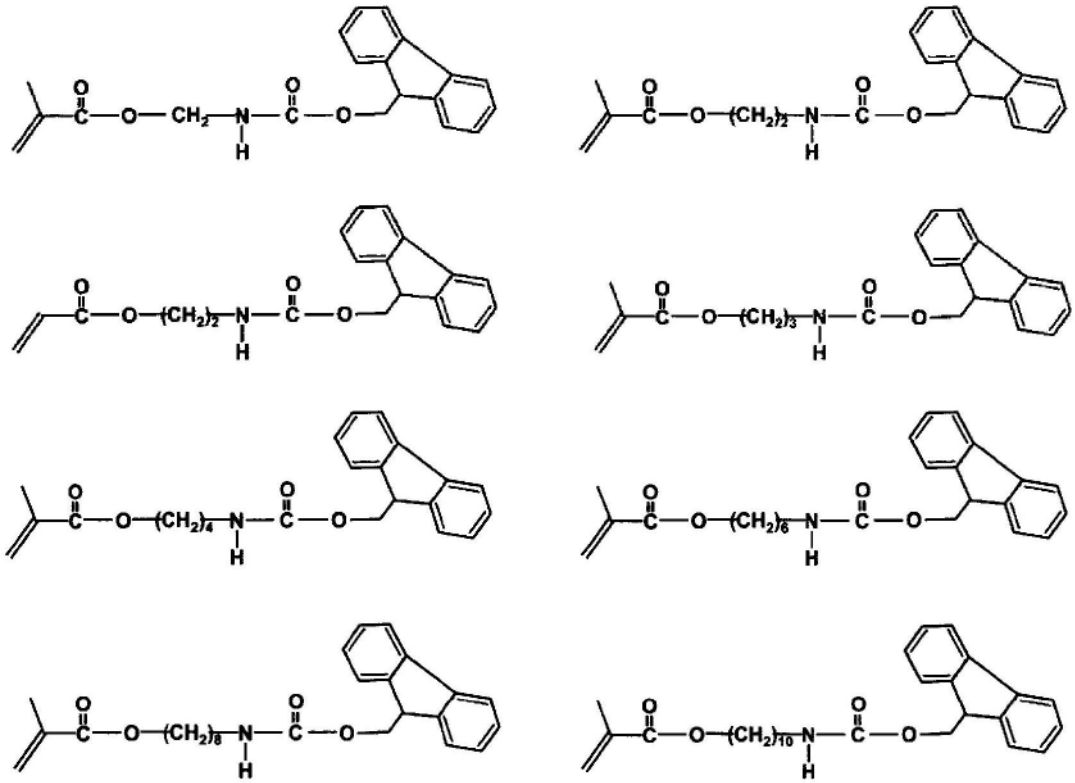
[0089] 作为α,β-不饱和二元羧酸，可举出马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸等。

[0090] 作为α,β-不饱和二元羧酸单烷基酯，可举出马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸的单烷基酯等。作为具体例，可举出马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单正丙酯、马来酸单异丙酯、马来酸单正丁酯、马来酸单异丁酯、马来酸单正己酯、马来酸单环己酯、富马酸单甲酯、富马酸单乙酯、富马酸单正丙酯、富马酸单异丙酯、富马酸单正丁酯、富马酸单异丁酯、富马酸单正己酯、富马酸单环己酯等。

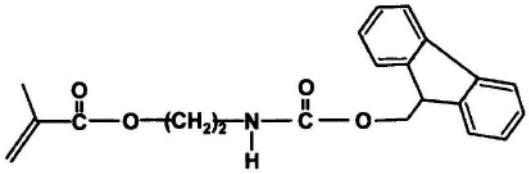
[0091] 本发明的丙烯酸系弹性体共聚物中的α,β-不饱和羧酸单体以0.1重量％～5重量％、优选0.5重量％～5重量％的比例共聚。

[0092] 作为构成本发明的丙烯酸系弹性体共聚物的由通式[I]表示的具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体的具体例，可举出下述结构式所示的单体等，

[0093]



[0094] 从容易制造的观点考虑，优选使用下述结构式所示的单体。

[0095] 

[0096] 在氨基甲酸酯化催化剂的存在下，使丙烯酸异氰酸根合烷基酯或甲基丙烯酸异氰酸根合烷基酯与9-芴基甲醇反应，从而可以容易地制造由通式[I]表示的具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0097] 作为氨基甲酸酯化催化剂，可以使用有机锡化合物、有机钛化合物、有机锆化合物、有机铋化合物。这里，作为有机锡化合物，可举出二月桂酸二丁基锡、双(2-乙基己酸)锡、双乙酰丙酮基二丁基锡(dibutyltin(2,4-pentanedionate))等，作为有机钛化合物，可举出二异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)钛等，作为有机锆化合物，可举出二丁氧基双(乙酸乙酯)锆、乙酰丙酮锆等；作为有机铋化合物，可举出三(新癸酸)铋等。

[0098] 反应是在苯、甲苯、二噁烷、甲基乙基酮、环己烷等有机溶剂中、在40℃～80℃的温度下进行。

[0099] 在本发明的丙烯酸系弹性体共聚物中，由通式[I]表示的具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体以约0.1重量％～5重量％、优选约0.5重量％～5重量％的比例共聚。若以高于上述范围的比例共聚由通式[I]表示的具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体，则有时会过度进行交联，交联物的弹性降低；另一方面，若以低于上述范围的比例使用，则会使交联不充分，可见交联速度和交联物的机械强度降低的倾向。

[0100] 由通式[I]表示的具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体与α,β-不饱和羧酸单体的构成比的大致基准由W1/W2＝M1/M2求出，也可以考虑交联速度及交联物的各种物性等因素来适当调节。

[0101] W1(wt％)：具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体的重量分数组成

[0102] W2(wt％)：α,β-不饱和羧酸单体的重量分数组成

[0103] M1(g/mol)：具有氨基甲酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体的分子量

[0104] M2(g/mol)：α,β-不饱和羧酸单体的分子量

[0105] 然而，在交联时将本发明的丙烯酸系弹性体共聚物与通常的含羧基的丙烯酸系弹性体掺混来使用的情况下，或在本发明的丙烯酸系弹性体共聚物中新添加多元胺交联剂的情况下，W1/W2比不受上式限定，可根据各个情况适当调节。

[0106] 另外，除了上述本发明的丙烯酸系弹性体共聚物的主要成分以外，还可以根据需要使用其他聚合性不饱和单体。

[0107] 作为聚合性不饱和单体，可举出例如苯乙烯、α-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸酰胺、乙酸乙烯酯、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、乙烯、丙烯、间戊二烯(piperylene)、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、环戊二烯、氯乙烯、偏二氯乙烯等。

[0108] 本发明的丙烯酸系弹性体共聚物可通过一般的丙烯酸橡胶的聚合方法来制造。共聚反应可以通过乳液聚合法、悬浮聚合法、溶液聚合法、本体聚合法等任意方法来进行，优选使用乳液聚合法或悬浮聚合法，在约-10℃～100℃、优选约5℃～80℃的温度下进行反应。

[0109] 作为反应的聚合引发剂，可单独使用或者作为氧化还原体系使用：过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、叔丁基过氧化氢、异丙苯基过氧化氢、对亚甲基过氧化氢等有机过氧化物或氢过氧化物；偶氮二异丁腈、偶氮二异丁基脒等重氮化合物；以过硫酸铵为代表的铵盐、钠盐、钾盐等过氧化盐等。

[0110] 作为特别优选的乳液聚合法中所使用的乳化剂，阴离子系或非离子系的表面活性剂可以以如下形成的水溶液等的形式来使用：根据需要利用酸或碱进行pH调节，用无机盐制成缓冲溶液。

[0111] 持续进行聚合反应至单体混合物的转化率达到90％以上为止。对于所得到的水性乳胶，通过盐-酸凝固法、使用如氯化钙、硫酸镁、硫酸钠、硫酸铵等盐的方法、使用硼酸、硼砂等硼化合物的方法、利用热的凝固法、冷冻凝固法等使其凝固，并对所得到的共聚物充分水洗、干燥。该丙烯酸橡胶具有约5～100、优选约20～80的门尼粘度PML_{1+4}(100℃)。

[0112] 对于以本发明的丙烯酸系弹性体共聚物为主要成分的交联性组合物，可以通过添加交联促进剂来形成，交联促进剂优选为胍化合物、二氮杂双环烯烃化合物或其有机酸盐等。

[0113] 作为胍化合物，可举出四甲基胍、四乙基胍、1,3-二苯基胍、1,3-二邻甲苯基胍等，可优选举出1,3-二苯基胍、1,3-二邻甲苯基胍或它们的组合。

[0114] 作为二氮杂双环烯烃化合物或其有机酸盐，优选为1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯或其有机酸盐。

[0115] 作为1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯的有机酸盐所用的有机酸，可举出一元有机酸或二元有机酸。作为一元有机酸，可举出正己酸、正庚酸、正辛酸、2-乙基己酸、正癸酸、正月桂酸、对甲苯磺酸、苯酚等，作为二元有机酸，可举出己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、苯二甲酸等，可优选举出碳原子数6～18的单羧酸或二羧酸。

[0116] 上述交联促进剂以相对于本发明的丙烯酸系弹性体共聚物100重量份为约0.1重量份～5重量份、优选约0.3重量份～3重量份的量来使用。若交联促进剂的用量少于上述范围，则有时会导致交联速度显著降低，交联后的丙烯酸系弹性体的机械物性降低和热老化后的机械物性降低。另一方面，若交联促进剂的用量多于上述范围，则有时会导致丙烯酸系弹性体的耐压缩永久变形特性变差。

[0117] 本发明的丙烯酸系弹性体共聚物可以在不添加交联剂的情况下形成交联性组合物，但为了调节交联速度或交联物的机械强度，也可以进一步添加交联剂。

[0118] 作为交联剂，可以使用脂肪族多元胺化合物、脂肪族多元胺化合物的碳酸盐、氨基被有机基团保护的脂肪族多元胺化合物、芳香族多元胺化合物。

[0119] 作为脂肪族多元胺化合物，可举出例如六亚甲基二胺。另外，作为脂肪族多元胺化合物的碳酸盐，可举出六亚甲基二胺氨基甲酸酯。作为氨基被有机基团保护的脂肪族多元胺，可举出N,N'-二次肉桂基-1,6-己二胺(N,N'-dicinnamylidene-1,6-hexanediamine)或专利文献11中公开的化合物。

[0120] 作为芳香族多元胺化合物，可举出4,4'-亚甲基二苯胺、间苯二胺、对苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、间苯二甲胺、对苯二甲胺、1,3,5-苯三胺、4,4'-(间亚苯基二异亚丙基)二苯胺、4,4'-(对亚苯基二异亚丙基)二苯胺、2,2-双[4-(4-

氨基苯氧基)苯基]丙烷、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺(4,4'-diaminobenzanilide)等。

[0121] 上述所列举的多元胺化合物可以单独使用,也可以组合两种以上来使用,优选使用六亚甲基二胺氨基甲酸酯、4,4'-二氨基二苯醚、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷。

[0122] 上述交联剂的添加量可根据所需的交联速度、交联物的机械强度和热老化特性等来适当调节。

[0123] 在以本发明的丙烯酸系弹性体共聚物为主要成分的交联性组合物中,可以根据需要配合例如抗热老化剂、填充剂、加工助剂、增塑剂、软化剂、着色剂、稳定剂、粘接助剂、脱模剂、导电性赋予剂、导热性赋予剂、表面非粘合剂、增粘剂、柔韧性赋予剂、耐热性改善剂、阻燃剂、紫外线吸收剂、耐油性改进剂、防焦剂、润滑剂等各种添加剂。

[0124] 作为填充剂,可举出:碱性二氧化硅、酸性二氧化硅等二氧化硅;氧化锌、氧化钙、氧化钛、氧化铝等金属氧化物;氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化钙等金属氢氧化物;碳酸镁、碳酸铝、碳酸钙、碳酸钡等碳酸盐;硅酸镁、硅酸钙、硅酸钠、硅酸铝等硅酸盐;硫酸铝、硫酸钙、硫酸钡等硫酸盐;二硫化钼、硫化铁、硫化铜等金属硫化物;合成水滑石、硅藻土、石棉、立德粉(Lithopone;硫化锌/硫化钡)、石墨、炭黑(MT炭黑、SRF炭黑、FEF炭黑等)、氟化碳、氟化钙、焦炭、石英微粉末、锌白、滑石、云母粉末、硅灰石、碳纤维、芳纶纤维、各种晶须、玻璃纤维、有机增强剂、有机填充剂等。

[0125] 作为加工助剂,可举出:硬脂酸、油酸、棕榈酸、月桂酸等高级脂肪酸;硬脂酸钠、硬脂酸锌等高级脂肪酸盐;硬脂酰胺、油酰胺等高级脂肪酸酰胺;油酸乙酯等高级脂肪酸酯;硬脂胺、油胺等高级脂肪族胺;巴西棕榈蜡、地蜡等石油类蜡;乙二醇、丙三醇、二乙二醇等聚乙二醇;凡士林、石蜡等脂肪族烃;硅酮系油、硅酮系聚合物、低分子量聚乙烯、邻苯二甲酸酯类、磷酸酯类、松香、(卤化)二烷基胺、(卤化)二烷基砜、表面活性剂等。

[0126] 作为增塑剂,可举出例如环氧树脂、邻苯二甲酸衍生物或癸二酸衍生物,作为软化剂,可举出例如润滑油、工艺油(process oil)、煤焦油(coal tar)、蓖麻油、硬脂酸钙,作为抗老化剂,可举出例如苯二胺类、磷酸酯类、喹啉类、甲酚类、苯酚类、二硫代氨基甲酸酯金属盐(dithiocarbamate metal salts)等。

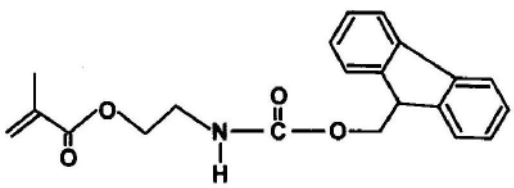
[0127] 以本发明的丙烯酸系弹性体共聚物为主要成分的交联性组合物可以通过如下方法来制备:在本发明的丙烯酸系弹性体共聚物中配合交联促进剂和根据需要所使用的其他配合剂等,使用班伯里密炼机或加压捏合机、开放辊等进行混合。对于该交联性组合物的交联,进行约120℃～250℃、约1分钟～60分钟的一次交联和根据需要的约120℃～200℃、约1小时～20小时的烘箱交联(二次交联)。

[0128] 实施例

[0129] 下面,针对实施例来说明本发明。

[0130] 参考例

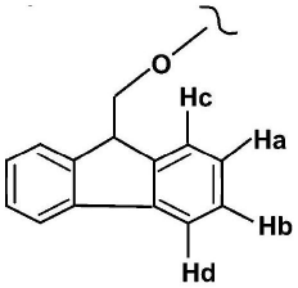
[0131] 9FMM的制造

[0132] 

〔9FMM〕

[0133] 在具备磁力搅拌器、温度计、氮气导入口和排出口以及回流冷凝管的容量500ml的四口烧瓶中，投入9-芴基甲醇14.7g(75毫摩尔)、甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯14.0g(90毫摩尔)、二月桂酸二丁基锡0.6g和苯240ml，在氮气气氛下、80℃下使其反应2小时。

[0134] 将反应混合物冷却至室温后，加入对甲氧基苯酚30mg，接着在减压下蒸馏除去苯，得到粗反应产物31.2g。通过使其在450ml乙醇中进行重结晶，得到23.2g的9FMM，为无色结晶(收率为88％)。

[0135] 

[0136] ^{1}H-NMR(400MHz，丙酮d6、δppm)：

[0137] 1.91(s,3H,CH_2＝C($C\underline{H}_3$)-C(＝O)-O-)

[0138] 3.47(q,J＝5.6Hz,2H,-O-$CH_2C\underline{H}_2$-NH-C(C＝O)-)

[0139] 4.21(t,J＝5.6Hz,2H,-O-CH_2CH_2-NH-C(C＝O)-)

[0140] 4.23(t,J＝7.2Hz,1H,-C(＝O)-OCH_2-C$\underline{H}$-Ar_2)

[0141] 4.35(d,J＝7.2Hz,2H,-C(＝O)-O$C\underline{H}_2$-CH-Ar_2)

[0142] 5.62(s,1H,相对于羰基，trans-$C\underline{H}_2$＝C(CH_3)-C(＝O)-O-)

[0143] 6.10(s,1H,相对于羰基，cis-$C\underline{H}_2$＝C(CH_3)-C(＝O)-O-)

[0144] 6.73(brs,1H,-O-CH_2CH_2-NH-C(C＝O)-

[0145] 7.32(t,J＝7.6Hz,2H,Ar-Ha)

[0146] 7.41(t,J＝7.6Hz,2H,Ar-Hb)

[0147] 7.68(d,J＝7.6Hz,2H,Ar-Hc)

[0148] 7.86(d,J＝7.6Hz,2H,Ar-Hd)

[0149] 实施例1

[0150] 在具备温度计、搅拌器、氮气导入管和蛇形冷凝管的可分离烧瓶内，装入下述物质：

[0151]	水	187重量份
[0152]	月桂基硫酸钠	2重量份
[0153]	聚氧乙烯月桂醚	2重量份
[0154]	装入单体混合物	
[0155]	丙烯酸乙酯[EA]	97.8重量份
[0156]	富马酸单正丁酯[MBF]	0.8重量份
[0157]	9FMM	1.4重量份

[0158] 进行氮气置换而充分去除了体系内的氧气后，加入下述物质：

[0159]	甲醛次硫酸氢钠(富士胶片和光纯药工业产品Rongalite)	0.008重量份
[0160]	叔丁基过氧化氢(日油产品Perbutyl H69)	0.0047重量份

[0161] 在室温条件下开始聚合反应，持续进行反应直至聚合转化率达到90％以上为止。

用10重量%的硫酸钠水溶液使所得到的水性胶乳凝析后，进行水洗、干燥，从而得到丙烯酸系弹性体共聚物A。

[0162] 所得到的丙烯酸系弹性体共聚物A的门尼粘度PML_{1+4}(100℃)为46。使用下式由^1H-NMR(400MHz、$CD_3C(=O)CD_3$、δppm)求出摩尔分数组成，结果9FMM为0.40摩尔%，EA+MBF为99.60摩尔%。

[0163] α:6.4-8.1ppm的信号的积分值

[0164] β:3.2-5.0ppm的信号的积分值

[0165] 9FMM(mol%)＝200×α/(9β-5α)

[0166] EA+MBF(mol%)＝100-9FMM(mol%)

[0167] 另外，由下式求出近似重量分数组成，结果9FMM为1.4重量%，EA+MBF为98.6重量%。

[0168] 9FMM(wt%)＝(9FMM(mol%)×351.4×100)/[9FMM(mol%)×351.4+(EA+MBF(mol%))×100.5)]

[0169] EA+MBF(wt%)＝100-9FMM(wt%)

[0170] 进而，通过测定丙烯酸系弹性体共聚物A的酸值来求出MBF(wt%)，结果为0.6重量%。

[0171] 比较例1

[0172] 在实施例1中，使用下述装入单体混合物，得到丙烯酸系弹性体共聚物B。

[0173] 装入单体混合物

[0174] 丙烯酸乙酯[EA] 98.4重量份

[0175] 富马酸单正丁酯[MBF] 1.6重量份

[0176] 所得到的丙烯酸系弹性体共聚物B的门尼粘度PML_{1+4}(100℃)为32。另外，通过测定丙烯酸系弹性体共聚物B的酸值来求出MBF(wt%)，结果为1.2重量%。

[0177] 实施例2

[0178] 在实施例1中，使用下述装入单体混合物，得到丙烯酸系弹性体共聚物C。

[0179]

丙烯酸乙酯[EA]	57.8 重量份
丙烯酸正丁酯[BA]	40.0 重量份
富马酸单正丁酯[MBF]	0.8 重量份
9FMM	1.4 重量份

[0180] 所得到的丙烯酸系弹性体共聚物C的门尼粘度PML_{1+4}(100℃)为33。另外，通过测定丙烯酸系弹性体共聚物C的酸值来求出MBF含量(wt%)，结果为0.6重量%。

[0181] 另外，使用下式由^1H-NMR(400MHz、$CD_3C(=O)CD_3$、δppm)求出摩尔分数组成，结果9FMM为0.43摩尔%，EA+BA+MBF为99.57摩尔%。

[0182] α:6.4-8.1ppm的信号的积分值

[0183] β:3.2-5.0ppm的信号的积分值

[0184] 9FMM(mol%)＝200×α/(9β-5α)

[0185] EA+BA+MBF(摩尔%)＝100-9FMM(摩尔%)

[0186] 另外，由下式求出近似重量分数组成，结果9FMM为1.4重量％，EA+BA+MBF为98.6重量％。

[0187] 9FMM(wt％)＝(9FMM(mol％)×351.4×100)/[9FMM(mol％)×351.4+(EA+BA+MBF(mol％))×110.3)]

[0188] EA+BA+MBF(wt％))＝100-9FMM(wt％)

[0189] 比较例2

[0190] 在实施例1中，使用下述装入单体混合物，得到丙烯酸系弹性体共聚物D。

[0191] 丙烯酸乙酯[EA] 58.4重量份

[0192] 丙烯酸正丁酯[BA] 40.0重量份

[0193] 富马酸单正丁酯[MBF] 1.6重量份

[0194] 所得到的丙烯酸系弹性体共聚物D的门尼粘度PML_{1+4}(100℃)为24。另外，通过测定丙烯酸系弹性体共聚物D的酸值来求出MBF含量(wt％)，结果为1.2重量％。

[0195] 实施例3

[0196] 在实施例1中，使用下述装入单体混合物，得到丙烯酸系弹性体共聚物E。

[0197]

丙烯酸乙酯[EA]	52.8 重量份
丙烯酸正丁酯[BA]	40.0 重量份
甲基丙烯酸甲酯[MMA]	5.0 重量份
富马酸单正丁酯[MBF]	0.8 重量份
9FMM	1.4 重量份

[0198] 所得到的丙烯酸系弹性体共聚物E的门尼粘度PML_{1+4}(100℃)为40。另外，通过测定丙烯酸系弹性体共聚物E的酸值来求出MBF含量(wt％)，结果为0.6重量％。

[0199] 另外，使用下式由^{1}H-NMR(400MHz，$CD_3C(=O)CD_3$，δppm)求出摩尔分数组成，结果9FMM为0.44摩尔％，EA+BA+MMA+MBF为99.56摩尔％。

[0200] α:6.4-8.1ppm的信号的积分值

[0201] β:从3.2-5.0ppm的信号的积分值中减去γ而得到的值

[0202] γ:3.4-3.6ppm的信号的积分值

[0203] 9FMM(mol％)＝600×α/(27β-13α+18γ)

[0204] EA+BA+MMA+MBF(mol％)＝100-9FMM(mol％)

[0205] 另外，由下式求出近似重量分数组成，结果9FMM为1.4重量％，EA+BA+MMA+MBF为98.6重量％。

[0206] 9FMM(wt％)＝(9FMM(mol％)×351.4×100)/[9FMM(mol％)×351.4+(EA+BA+MMA+MBF(mol％))×110.3)]

[0207] EA+BA+MMA+MBF(wt％)＝100-9FMM(wt％)

[0208] 比较例3

[0209] 在实施例1中，使用下述装入单体混合物，得到丙烯酸系弹性体共聚物F。

[0210]

丙烯酸乙酯[EA]	53.4 重量份
丙烯酸正丁酯[BA]	40.0 重量份
甲基丙烯酸甲酯[MMA]	5.0 重量份
富马酸单正丁酯[MBF]	1.6 重量份

[0211] 所得到的丙烯酸系弹性体共聚物F的门尼粘度PML_{1+4}(100℃)为31。另外,通过测定丙烯酸系弹性体共聚物F的酸值来求出MBF含量(wt%),结果为1.2重量%。

[0212] 实施例4

[0213]

丙烯酸系弹性体共聚物 A	100 重量份
FEF 炭黑（Tokai Carbon 产品 Seast GSO）	60 重量份
硬脂酸（Miyoshi 油脂产品 TST）	1 重量份
聚氧乙烯硬脂醚磷酸酯（东邦化学工业产品 phosphanol RL-210）	0.5 重量份
交联促进剂（Safic-Alcan 公司产品 Vulcofac ACT55）	1 重量份
4,4'-双（α,α-二甲基苄基）二苯胺（大内新光化学工业产品 Nocrac CD）	2 重量份

[0214] 用班伯里密炼机将以上各成分中的丙烯酸系弹性体共聚物A、FEF炭黑、硬脂酸和聚氧乙烯硬脂醚磷酸酯进行混合。用开放辊将所得到的混合物和剩余的各成分进行混合,得到丙烯酸系弹性体共聚物组合物。

[0215] 用100吨加压成型机将该组合物进行180℃、8分钟的一次交联,得到厚度约2mm的片状交联物(非后固化片材(non-post cured sheet))。另外,进一步在175℃下进行4小时的烘箱交联,得到厚度约2mm的片状交联物(后固化片材(post cured sheet))。

[0216] 如下操作来测定丙烯酸系弹性体共聚物组合物的交联特性和其交联物的物性。

[0217] 门尼焦烧试验:依据对应于ISO 289-1的JIS K6300-1(125℃)

[0218] 使用东洋精机制作所制造的门尼粘度计AM-3,测定最小门尼粘度(ML_{min})和焦烧时间(t5)的值

[0219] 交联试验:依据对应于ISO 6502的JIS K6300-2(180℃、12分钟)

[0220] 使用东洋精机制作所制造的无转子流变仪RLR-3,测定ML、MH、tc(10)和tc(90)的值

[0221] ML:最小扭矩

[0222] MH:最大扭矩

[0223] tc(10):至交联扭矩达到ML+(MH-ML)×0.1所需的时间

[0224] tc(90):至交联扭矩达到ML+(MH-ML)×0.9所需的时间

[0225] 常态物性:依据对应于ISO 37的JIS K6251、对应于ISO 7619-1的JIS K6253,分别

针对非后固化片材和后固化片材进行测定

[0226] 空气加热老化试验:依据对应于ISO 188的JIS K6257,针对后固化片材进行测定(试验温度:175℃、190℃)。

[0227] 比较例4

[0228] 在实施例4中,使用丙烯酸系弹性体共聚物B代替丙烯酸系弹性体共聚物A,且进一步添加了0.6重量份的六亚甲基二胺氨基甲酸酯(Unimatec产品Cheminox AC6F)。

[0229] 实施例5

[0230] 在实施例4中,使用丙烯酸系弹性体共聚物C代替丙烯酸系弹性体共聚物A。

[0231] 比较例5

[0232] 在实施例4中,使用丙烯酸系弹性体共聚物D代替丙烯酸系弹性体共聚物A,且进一步添加了0.6重量份的六亚甲基二胺氨基甲酸酯(Unimatec产品Cheminox AC6F)。

[0233] 实施例6

[0234] 在实施例4中,使用丙烯酸系弹性体共聚物E代替丙烯酸系弹性体共聚物A。

[0235] 比较例6

[0236] 在实施例4中,使用丙烯酸系弹性体共聚物F代替丙烯酸系弹性体共聚物A,且进一步添加了0.6重量份的六亚甲基二胺氨基甲酸酯(Unimatec产品Cheminox AC6F)。

[0237] 以上的实施例4～6和比较例4～6中所得到的结果示于下面的表1～表3和图1～图15中。

[0238] 表1

[0239]

测定结果		实施例 4	比较例 4
门尼焦烧试验（125℃）			
Mlmin	（pts）	70	66
t5	（分钟）	3.7	3.1
交联试验（180℃）			
tc（10）	（分钟）	0.53	0.48
tc（90）	（分钟）	5.73	5.03
ML	（N·m）	0.25	0.31
MH	（N·m）	0.93	1.13
常态物性（非后固化）			
硬度	（Duro A）	60	62
100%模量	（MPa）	5.4	4.8
断裂强度	（MPa）	16.1	14.6
断裂时伸长率	（%）	260	280
常态物性（后固化）			
硬度	（Duro A）	64	69
100%模量	（MPa）	6.6	6.5
断裂强度	（MPa）	16.3	16.9
断裂时伸长率	（%）	210	230
热老化试验（190°C、168 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+11	+8
100%模量变化率	（%）	-29	-46
断裂强度变化率	（%）	-35	-54
断裂时伸长率变化率	（%）	+11	+39
热老化试验（190°C、288 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+14	+9
100%模量变化率	（%）	-39	-54
断裂强度变化率	（%）	-57	-73

[0240]

断裂时伸长率变化率	（%）	+13	+39
热老化试验（190°C、376 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+21	+17
100%模量变化率	（%）	-23	-29
断裂强度变化率	（%）	-61	-71
断裂时伸长率变化率	（%）	-19	-26
热老化试验（190℃、500 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+31	+32
100%模量变化率	（%）	–	–
断裂强度变化率	（%）	-42	-38
断裂时伸长率变化率	（%）	-84	-87
热老化试验（175°C、70 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+7	+2
100%模量变化率	（%）	+3	-21
断裂强度变化率	（%）	-8	-22
断裂时伸长率变化率	（%）	-2	+16
热老化试验（175°C、250 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+7	+3
100%模量变化率	（%）	-17	-45
断裂强度变化率	（%）	-24	-46
断裂时伸长率变化率	（%）	+13	+35
热老化试验（175℃、500 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+9	+6
100%模量变化率	（%）	-30	-52
断裂强度变化率	（%）	-42	-63
断裂时伸长率变化率	（%）	+17	+55
热老化试验（175℃、750 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+17	+12
100%模量变化率	（%）	-30	-48
断裂强度变化率	（%）	-55	-72
断裂时伸长率变化率	（%）	+18	+32
热老化试验（175℃、1000 小时））			
硬度变化	（Duro A）	+25	+20
100%模量变化率	（%）	-5	-18
断裂强度变化率	（%）	-56	-69
断裂时伸长率变化率	（%）	-17	-22

[0241] 表2

[0242]

测定结果		实施例 5	比较例 5
门尼焦烧试验（125℃）			
Mlmin	（pts）	57	50
t5	（分钟）	3.3	3.0
交联试验（180°C）			
tc（10）	（分钟）	0.58	0.51
tc（90）	（分钟）	6.18	5.83
ML	（N·m）	0.21	0.23
MH	（N·m）	0.78	0.89
常态物性（后固化）			
硬度	（Duro A）	62	62
100%模量	（MPa）	7.4	4.8
断裂强度	（MPa）	13.0	13.6
断裂时伸长率	（%）	160	210
热老化试验（190°C、100 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+5	+1
100%模量变化率	（%）	-19	-46
断裂强度变化率	（%）	-15	-38
断裂时伸长率变化率	（%）	+15	+40
热老化试验（190°C、200 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+7	+6
100%模量变化率	（%）	-28	-50
断裂强度变化率	（%）	-28	-54
断裂时伸长率变化率	（%）	+11	+34
热老化试验（190°C、300 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+12	+13
100%模量变化率	（%）	-26	-38
断裂强度变化率	（%）	-34	-57
断裂时伸长率变化率	（%）	+4	+7
热老化试验（190°C、400 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+19	+17
100%模量变化率	（%）	+0	+6
断裂强度变化率	（%）	-34	-55
断裂时伸长率变化率	（%）	-23	-38
热老化试验（190°C、500 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+25	+23
100% 模量变化率	（%）	–	–
断裂强度变化率	（%）	-33	-43

	断裂时伸长率变化率	（%）	-51	-59
	热老化试验（175℃、250 小时）			
	硬度变化	（Duro A）	+6	-3
	100% 模量变化率	（%）	-22	-46
	断裂强度变化率	（%）	-16	-39
	断裂时伸长率变化率	（%）	+10	+32
	热老化试验（175℃、500 小时）			
	硬度变化	（Duro A）	+2	+0
	100%模量变化率	（%）	-34	-48
	断裂强度变化率	（%）	-31	-54
[0243]	断裂时伸长率变化率	（%）	+14	+22
	热老化试验（175℃、750 小时）			
	硬度变化	（Duro A）	+12	+10
	100%模量变化率	（%）	-26	-38
	断裂强度变化率	（%）	-32	-54
	断裂时伸长率变化率	（%）	+9	+17
	热老化试验（175℃、1000 小时）			
	硬度变化	（Duro A）	+22	+21
	100%模量变化率	（%）	+5	+15
	断裂强度变化率	（%）	-29	-52
	断裂时伸长率变化率	（%）	-20	-38

[0244] 表3

测定结果		实施例 6	比较例 6
门尼焦烧试验（125°C）			
Mlmin	（pts）	57	56
t5	（分钟）	3.0	3.2
交联试验（180°C）			
tc（10）	（分钟）	0.58	0.53
tc（90）	（分钟）	6.40	6.02
ML	（N·m）	0.21	0.23
MH	（N·m）	0.80	0.87
常态物性（后固化）			
硬度	（Duro A）	63	65
100%模量	（MPa）	7.5	4.4
断裂强度	（MPa）	14.3	13.1
断裂时伸长率	（%）	180	230
热老化试验（190°C、100 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+6	+1
100%模量变化率	（%）	-20	-39
断裂强度变化率	（%）	-22	-37
断裂时伸长率变化率	（%）	+5	+34
[0245] 热老化试验（190°C、200 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+9	-2
100%模量变化率	（%）	-32	-45
断裂强度变化率	（%）	-34	-53
断裂时伸长率变化率	（%）	+8	+35
热老化试验（190°C、300 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+14	+11
100%模量变化率	（%）	-33	-41
断裂强度变化率	（%）	-45	-64
断裂时伸长率变化率	（%）	+2	+22
热老化试验（190°C、400 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+16	+14
100%模量变化率	（%）	-23	-22
断裂强度变化率	（%）	-45	-60
断裂时伸长率变化率	（%）	-15	-6
热老化试验（190℃、500 小时）			
硬度变化	（Duro A）	+22	+20
100%模量变化率	（%）	+1	+17
断裂强度变化率	（%）	-42	-53
断裂时伸长率变化率	（%）	-37	-38

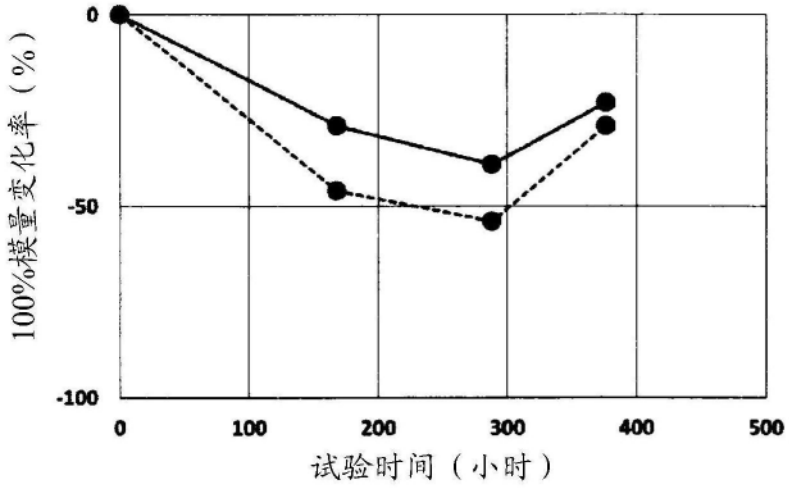

100%模量变化率（%）
0
-50
-100
0
100
200
300
400
500
试验时间（小时）

图1

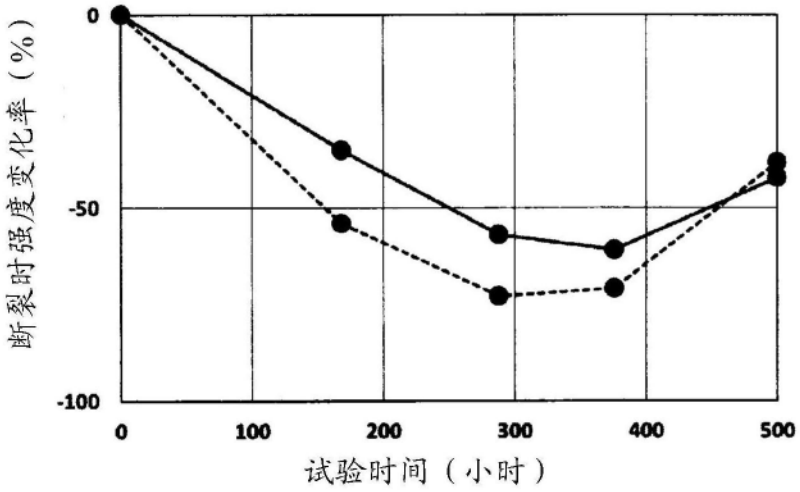

断裂时强度变化率（%）
0
-50
-100
0
100
200
300
400
500
试验时间（小时）

图2

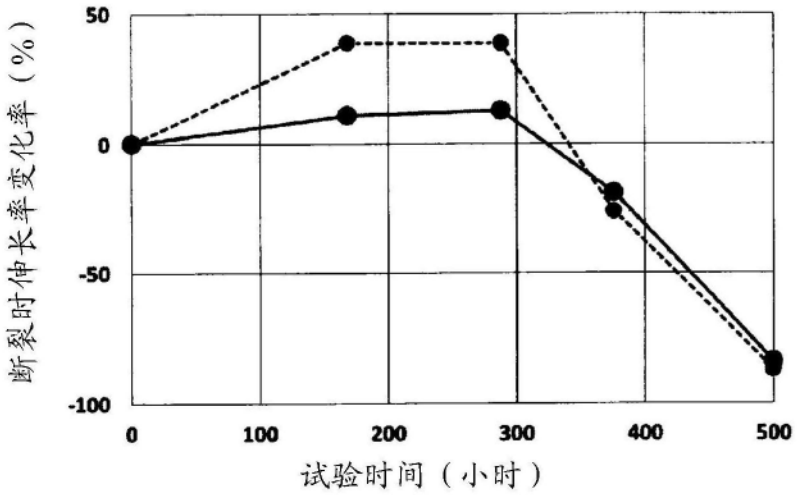

50
0
-50
-100
0
100
200
300
400
500
断裂时伸长率变化率（%）
试验时间（小时）

图3

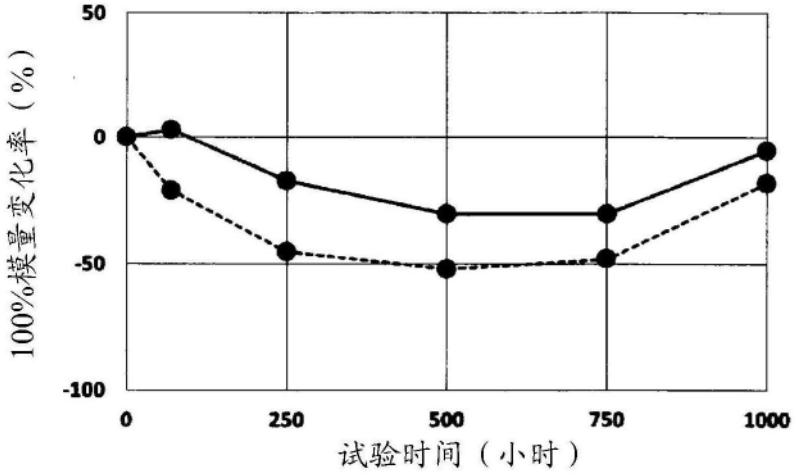

50
0
-50
-100
0
250
500
750
1000
100%模量变化率（%）
试验时间（小时）

图4

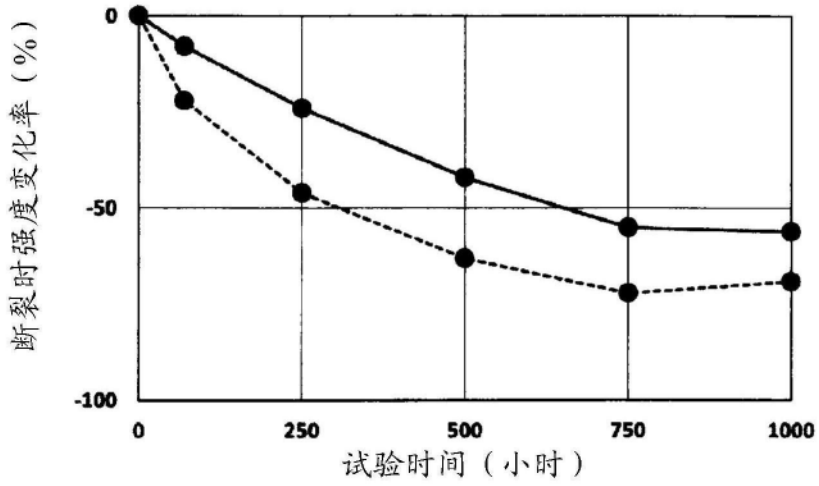

0
-50
-100
0
250
500
750
1000
断裂时强度变化率（%）
试验时间（小时）

图5

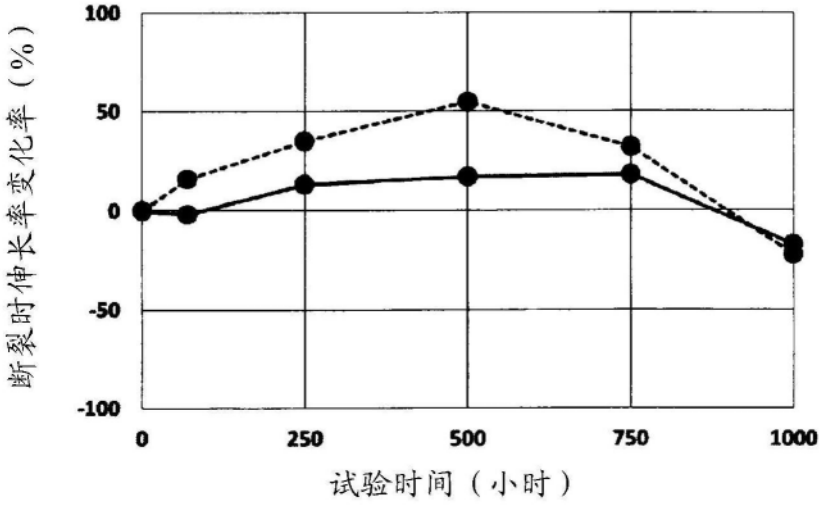

100
50
0
-50
-100
0
250
500
750
1000
断裂时伸长率变化率（%）
试验时间（小时）

图6

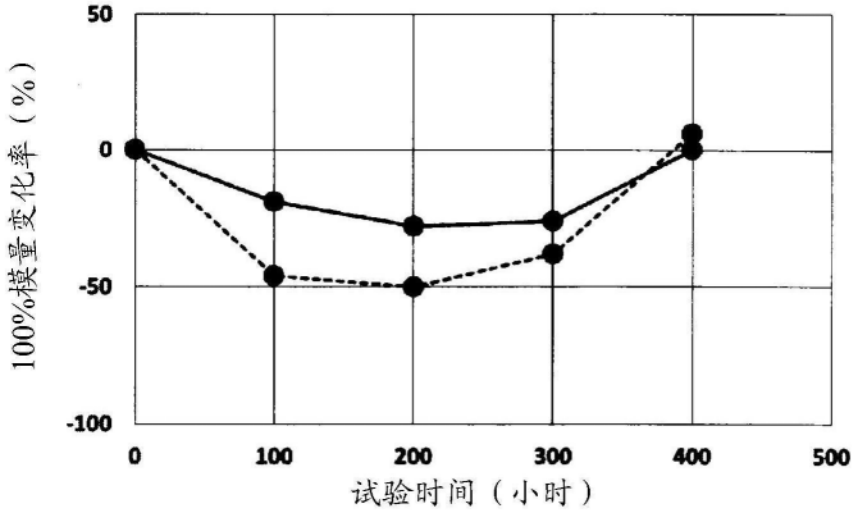

50
0
-50
-100
0
100
200
300
400
500
100%模量变化率（%）
试验时间（小时）

图7

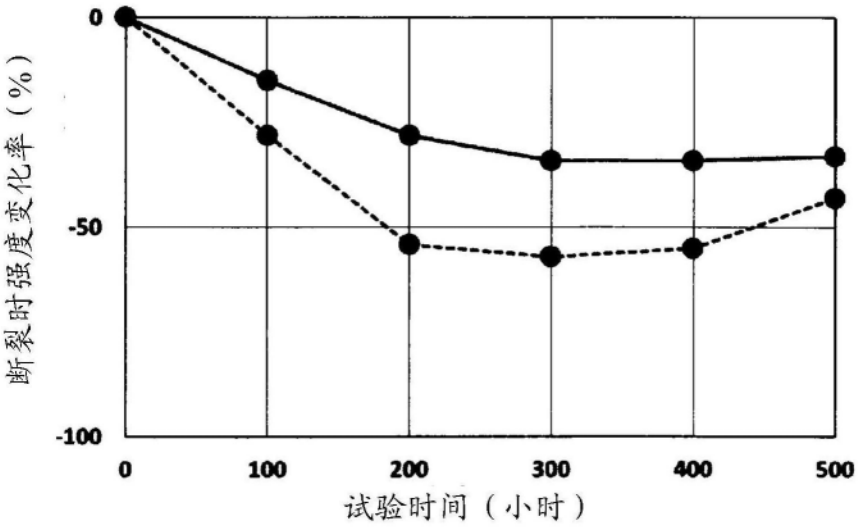

0
-50
-100
0
100
200
300
400
500
断裂时强度变化率（%）
试验时间（小时）

图8

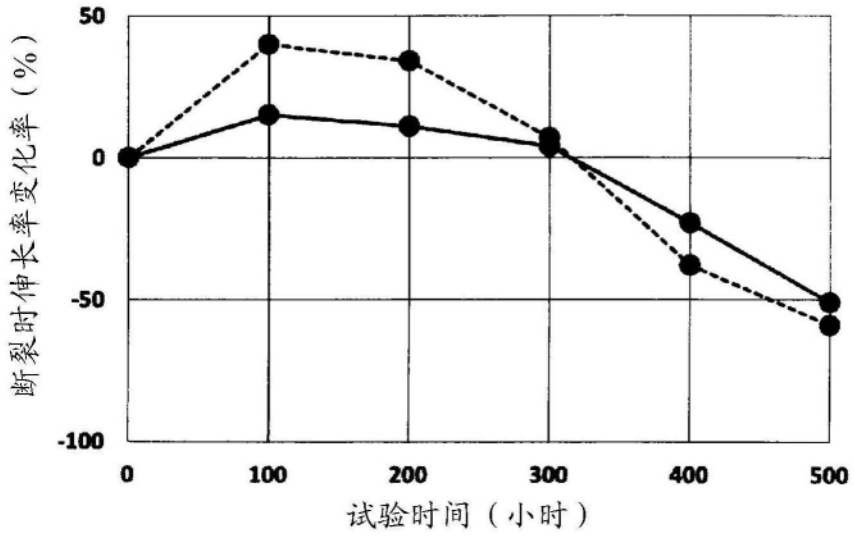

50
0
-50
-100
0
100
200
300
400
500
断裂时伸长率变化率（%）
试验时间（小时）

图9

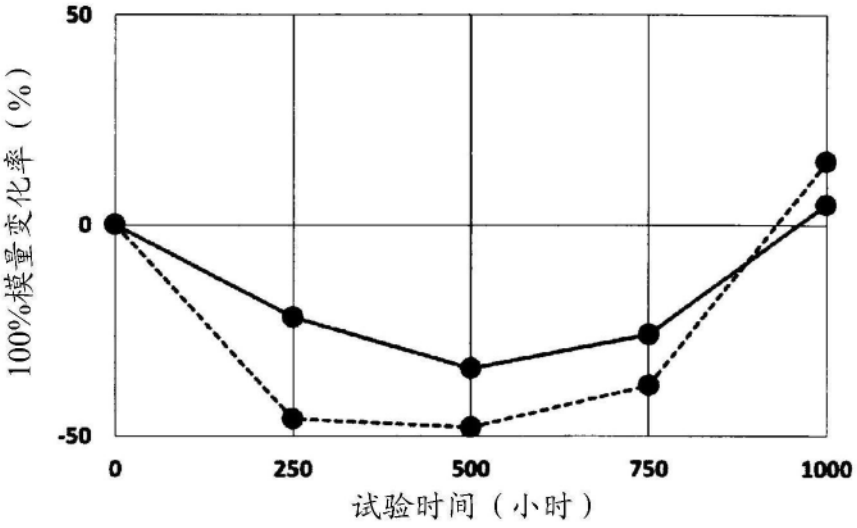

50
0
-50
0
250
500
750
1000
100%模量变化率（%）
试验时间（小时）

图10

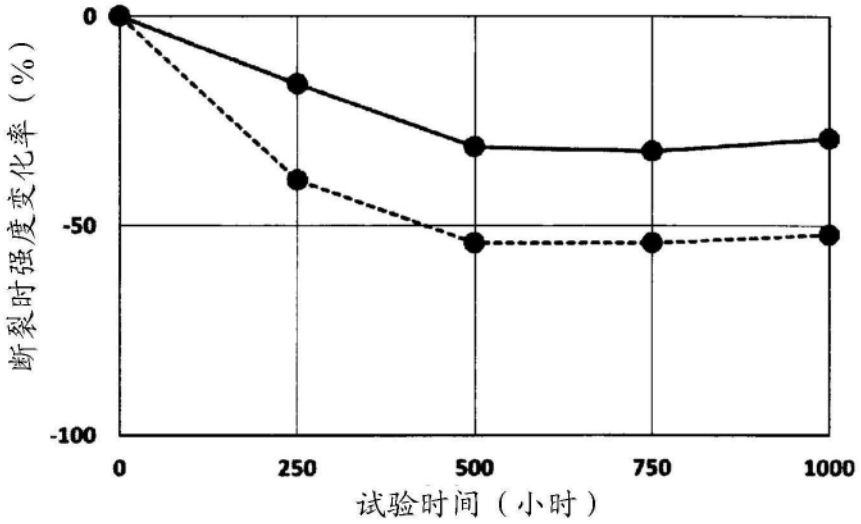

0
-50
-100
0
250
500
750
1000
断裂时强度变化率（%）
试验时间（小时）

图11

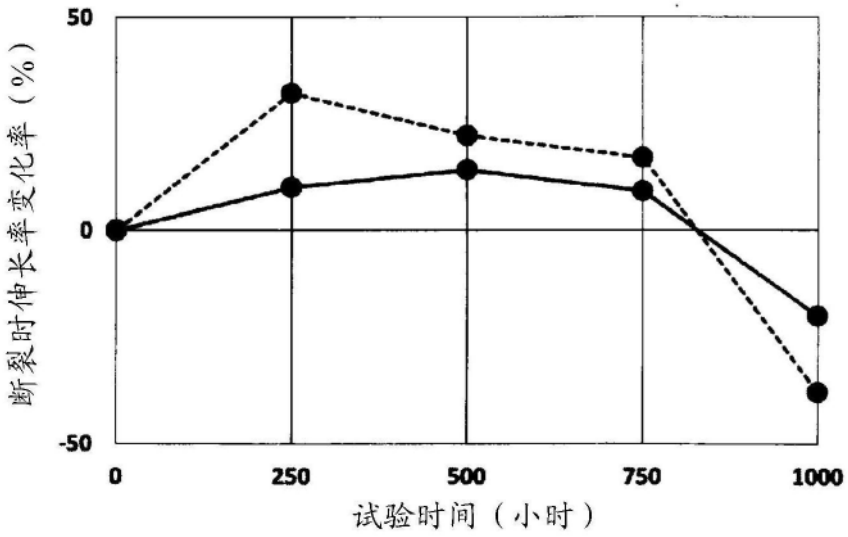

50
0
-50
0
250
500
750
1000
断裂时伸长率变化率（%）
试验时间（小时）

图12

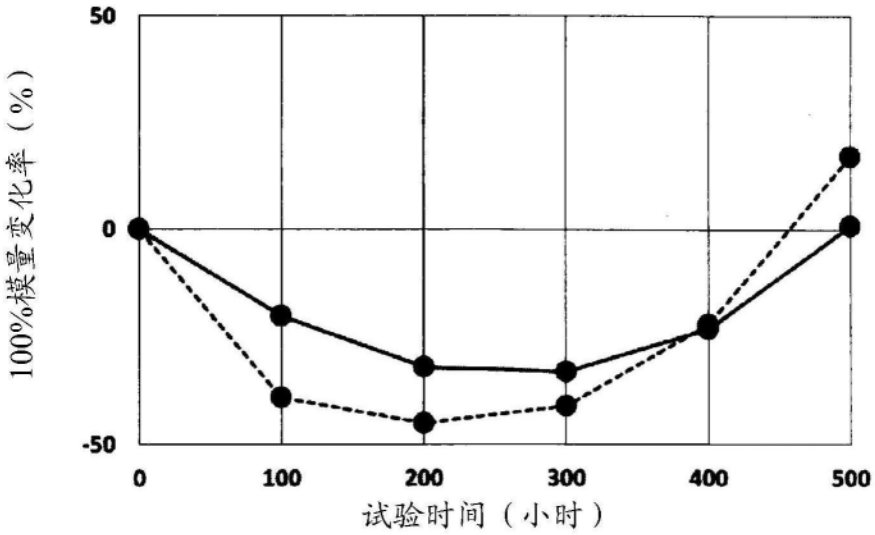

50
0
-50
100%模量变化率（%）
0
100
200
300
400
500
试验时间（小时）

图13

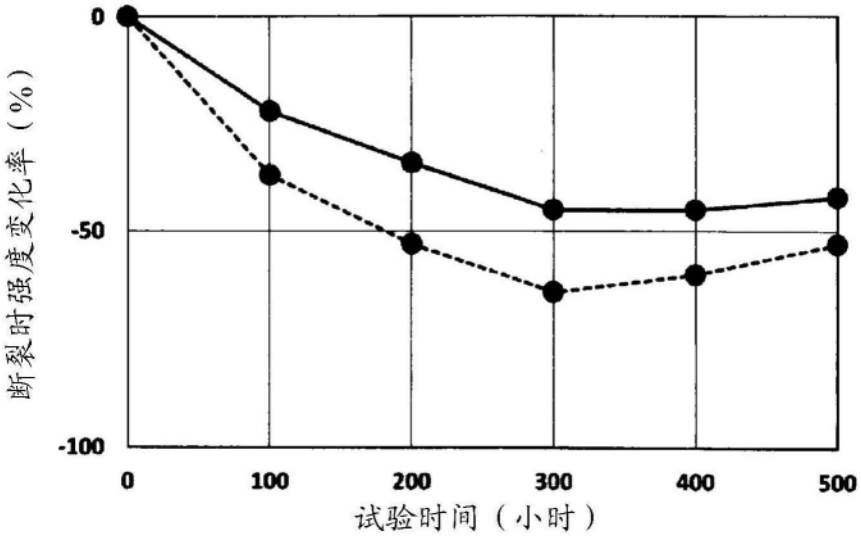

0
-50
-100
断裂时强度变化率（%）
0
100
200
300
400
500
试验时间（小时）

图14

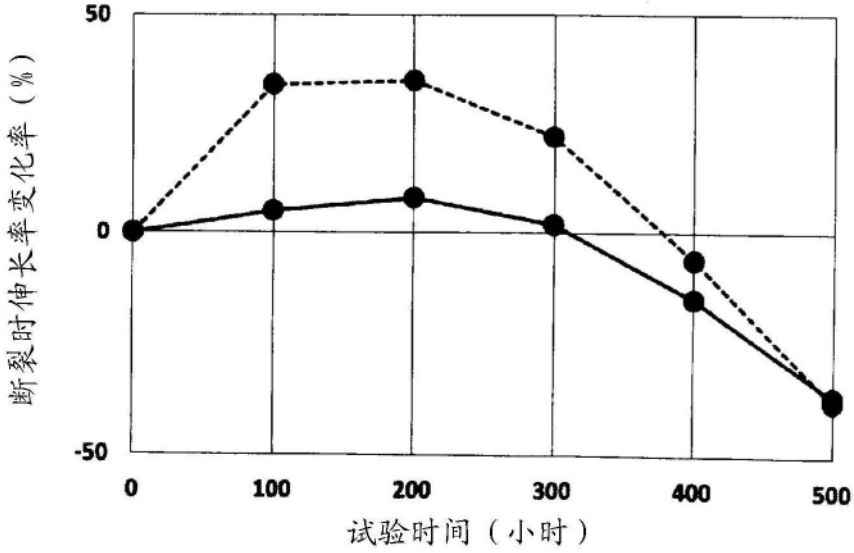


图15