



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01809297.7

[43] 公开日 2003 年 7 月 9 日

[11] 公开号 CN 1429247A

[22] 申请日 2001.5.10 [21] 申请号 01809297.7

[30] 优先权

[32] 2000.5.12 [33] CA [31] 2308876

[86] 国际申请 PCT/CA01/00657 2001.5.10

[87] 国际公布 WO01/85834 英 2001.11.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.11

[71] 申请人 拜尔公司

地址 加拿大安大略

[72] 发明人 C·W·冯赫伦斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

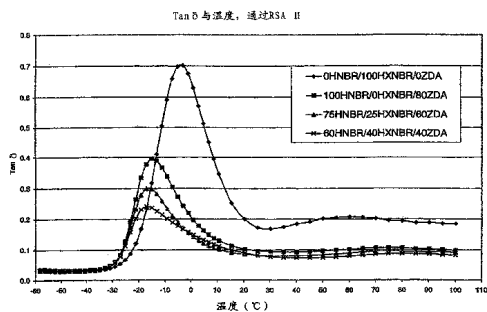
代理人 王景朝 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图 15 页

[54] 发明名称 改进的橡胶组合物

[57] 摘要

本发明涉及新型的可交联羧基丁腈橡胶组合物，该组合物还包含有机酸多价盐和过氧化物交联剂。所述组合物可以同时包含与羧基丁腈橡胶混合的丁腈橡胶。所述橡胶可以是氢化的。由所述可交联组合物制造的固化组合物显示改善的性能，尤其是出人意料高的模量。



1. 可交联的组合物，其包含氢化羧基丁腈橡胶或羧基丁腈橡胶、过氧化物交联剂和有机酸的多价盐。
2. 权利要求1的组合物，其中所述多价离子是二价的和所述有机酸  
5 是最多含6个碳原子的脂肪族酸。
3. 权利要求1的组合物，其中所述盐是二丙烯酸锌。
4. 权利要求1的组合物，其中所述盐是二甲基丙烯酸锌。
5. 权利要求1-4任何一项的组合物，其包含氢化羧基丁腈橡胶以及包含氢化丁腈橡胶。
- 10 6. 权利要求5的组合物，其中氢化丁腈橡胶的量至少为25重量%，基于氢化羧基丁腈橡胶加氢化丁腈橡胶的重量。
7. 权利要求5或6的组合物，其中氢化丁腈橡胶的量不大于75重量%，基于氢化羧基丁腈橡胶加氢化丁腈橡胶的重量。
8. 权利要求1-7任何一项的组合物，其中有机酸多价盐的量至少为  
15 每100重量份橡胶2重量份。
9. 权利要求1-8任何一项的组合物，其包含乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯共聚物。
10. 通过交联权利要求1-9任何一项的组合物形成的组合物。
11. 用于制备可交联的组合物的方法，其包括将氢化羧基丁腈橡胶  
20 或羧基丁腈橡胶、过氧化物交联剂及多价离子盐和羧酸混合。
12. 权利要求11的方法，其中将氢化羧基丁腈橡胶与所述过氧化物交联剂以及多价离子盐和羧酸混合。
13. 权利要求12的方法，其中还有混合的氢化丁腈橡胶。
14. 权利要求13的方法，其中氢化丁腈橡胶的量为约25-约75重量  
25 %，基于氢化丁腈橡胶加氢化羧基丁腈橡胶的重量。
15. 权利要求11-14任何一项的方法，其中所述盐是丙烯酸锌。
16. 权利要求11-14任何一项的方法，其中所述盐是二甲基丙烯酸锌。

## 改进的橡胶组合物

5 本发明涉及新型的具有改善的性能的可交联羧基丁腈橡胶组合物。

## 发明背景

10 橡胶组合物的重要特征是其弹性模量或劲度。为了测定橡胶组合物的这些特征，对组合物的试样进行测试，于是得到施加到样品上的应力与观测的应变图。通常用于橡胶组合物的引用参数为在100%伸长时的应力，即，达到样品双倍长度时需要的应力。为了某些目的，希望的是该应力应该尽可能地高。其他重要的特征是断裂伸长率，和引起断裂需要的应力。同样，为了某些目的，尤其是动态目的，希望的是这些应该尽可能地高。

## 发明概述

15 本发明的一方面是用于改善羧基丁腈橡胶、尤其是氢化羧基丁腈橡胶的所述性能、尤其是为了动态应用的重要性能的方法。另一方面是具有改善的性能的羧基丁腈橡胶、尤其是氢化羧基丁腈橡胶。

20 因此，本发明提供可交联的橡胶组合物，该橡胶组合物包含羧基丁腈橡胶(XNBR)或氢化羧基丁腈橡胶(HXNBR)、过氧化物交联剂和有机酸的多价盐。

本发明还提供用于制备可交联的橡胶组合物的方法，该方法包括将羧基丁腈橡胶或氢化羧基丁腈橡胶、过氧化物交联剂和有机酸的多价盐共混。

## 优选实施方案说明

25 许多共轭二烯烃用于丁腈橡胶和这些可以全部用于本发明。提到的有1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和间戊二烯，其中1,3-丁二烯是优选的。

所述腈一般地是丙烯腈或甲基丙烯腈或 $\alpha$ -氯代丙烯腈，其中丙烯腈是优选的。

30 所述 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和酸可以是，例如，丙烯酸类、甲基丙烯酸类、乙基丙烯酸类、巴豆酸类、马来酸类(可以其酸酐形式)、反丁烯二酸类或衣康酸，其中丙烯酸类和甲基丙烯酸类是优选的。

所述共轭二烯通常占共聚物的约50-约85%，所述腈通常占共聚物的约15-50%和所述酸约为0.1-约10%，这些百分数是按重量计算。所述聚合物可以同时包含一定量的、通常不超过约10%的另外的可共聚单体，例如，不饱和酸的酯，例如乙基、丙基或丁基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，或乙烯基化合物，例如，苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯或相应的在苯基环上具有取代烷基的化合物，例如，p-烷基苯乙烯如p-甲基苯乙烯。

本发明的组合物可以包含除XNBR或HXNBR之外的其他聚合物，和尤其是丁腈橡胶(NBR)和氢化丁腈橡胶(HNBR)。丁腈橡胶的氢化是众所周知的，并且丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶两者在商业上是可得到的。作为氢化丁腈橡胶的例子是从Bayer在商标Therban下可得到的产品。可以存在的其它聚合物是EPDM，即乙烯、丙烯和例如环状或脂肪族二烯烃例如己二烯、双环戊二烯或优选地亚乙基降冰片烯的非共轭二烯的三元共聚物。

羧基丁腈橡胶同样是商业上可得到的，并且提及的是可从Bayer以商标Krynax获得的橡胶。

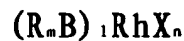
不是氢化的丁腈橡胶和羧基丁腈橡胶包含碳-碳不饱和键。这些聚合物的氢化提高这些聚合物的某些性能，但是，当然，加氢过程增加成本。发现如果氢化的聚合物与未氢化的聚合物共混，共混物的性能更紧密地接近未氢化聚合物的性能而非氢化聚合物的性能。在共混的氢化和非氢化聚合物中，未看到优势。因此，本发明的优选实施方案包括组合物，该组合物包含XNBR和NBR的共混物和HXNBR和HNBR的共混物，但是，XNBR和HNBR的共混物、或NBR和HXNBR的共混物不是优选的。

已经提出氢化羧基丁腈橡胶，如存在通过羧基丁腈橡胶的催化氢化制备这些化合物的建议。不能得到工业HXNBR产品。据信，在完成选择加氢中遇到困难，所述选择加氢使碳-碳双键被氢化但羧基不被氢化。进行了试图解决该问题的的工作，其通过氢化丁腈橡胶和随后通过将不饱和酸加入到所述氢化丁腈橡胶中进行羧化。该方法是昂贵和难以控制的。用这样的方式制造的产品是市场上可买到的，但并不容易，可能因为生产问题妨碍获得具有一致性能的产品。

现在本申请人已经发现用于选择性地氢化羧基丁腈橡胶的碳-碳双键而不伴随羧基和腈基团的氢化的方法。该方法和氢化羧基丁腈橡胶

而不氢化羧基和腈基团的产品是我们待审的加拿大专利申请序号 2,304,501的主题。用于本发明的优选氢化羧基丁腈橡胶是该选择性加氢过程的产品。

5 该选择加氢可以通过含铑催化剂完成。优选的催化剂具有下述通式：



其中每个R是C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-环烷基基团、C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-芳基基团或C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-芳烷基，B是磷、砷、硫或亚砷基团S=0，X是氢或阴离子、优选卤化物和更优选氯化物或溴化物离子，1是2、3或4，m是2或3和n是1、  
10 2或3、优选1或3。优选的催化剂是三(三苯基膦)-铑(I)-氯化物、三(三苯基膦)-铑(III)-氯化物和三(二甲基亚砷)-铑(III)-氯化物和通式为((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>RhH的四(三苯基膦)-铑氢化物，和相应的化合物，其中三苯基膦部分被三环己基膦部分替代。可以少量使用所述催化剂。用量范围按重量计算为0.01-1.0%、优选0.03%-0.5%、最优选0.06%-  
15 0.12%、尤其是约0.08%，基于所述聚合物的重量是适合的。

所述催化剂与助催化剂一起使用，该助催化剂是通式为R<sub>m</sub>B的配位体，其中R、m和B与上述定义一样，并且m优选3。优选地，B是磷，和所述R基团可以是相同或不同的。因此，可以使用三芳基、三烷基、三环烷基、二芳基单烷基、二烷基单芳基、二芳基单环烷基、二烷基单  
20 环烷基、二环烷基单芳基或二环烷基单芳基助催化剂。助催化剂配位体的例子示于US专利No4,631,315，将其中公开引为参考。所述优选的助催化剂配位体是三苯基膦。所述助催化剂配位体的用量优选地为0.3-5%、更优选0.5-4%(重量)，基于所述三元共聚物的重量。同样优选地，含铑催化剂化合物与助催化剂的重量比为1:3-1:55、更优选  
25 1:5-1:45。基于一百份的橡胶的重量，所述助催化剂的重量适宜地为0.1-33、更适宜地为0.5-20和优选1-5、最优选大于2到小于5。

助催化剂配位体对所述选择加氢反应有好处。然而应该使用不大于获得该益处所必需的量，因为所述配位体将存在于所述氢化产品中。例如，三苯基膦难以从所述氢化产品中分离出来，和如果其以任何显著  
30 的量存在，在所述产品的处理中可能产生某些困难。

所述氢化反应可以在溶液中进行。所述溶剂必须是将溶解羧基丁腈橡胶的一种。该限制排除了未被取代脂肪族烃的使用。适合的有机溶

剂是芳族化合物，其包括6-12个碳原子的卤代芳基化合物。优选的卤素是氯和优选的溶剂是氯苯、尤其是一氯苯。其他可以使用的溶剂包括甲苯、卤代脂族化合物、尤其是氯代脂族化合物、酮如甲基乙基酮和甲基异丁基酮、四氢呋喃和二甲基甲酰胺。在所述溶剂中聚合物的浓度不是特别关键的，但适宜地为1-30%（重量）、优选2.5-20%（重量）、更优选10-15%（重量）。溶液的浓度可能取决于将要氢化的羧基丁腈橡胶的分子量。较高分子量的橡胶更难以溶解，因此在较低的浓度使用。

所述反应可以在很宽的压力范围内进行，从10-250atm和优选从50-100atm。所述温度范围也可以是宽的。温度从60-160℃、优选100-160℃是适合的和从110-140℃是优选的。在这个条件下，所述氢化通常在约3-7小时完成。优选所述反应在有搅拌的高压釜中进行。

碳-碳双键的氢化改善所述聚合物的各种性能、尤其是抗氧化性。氢化80%的存在的碳-碳双键是优选的。为了某些目的，希望消除全部碳-碳双键，和进行氢化直到全部或至少99%的所述双键被消除。然而，为了某些其他目的，可能需要某些残余碳-碳双键，于是反应可以仅仅进行至90%或95%的所述键被氢化。通过所述聚合物的红外光谱学或<sup>1</sup>H-NMR分析可以测定所述氢化度。

在某些情况，可以通过测量碘值测定所述氢化度。这不是特别精确的方法，和其不能用于三苯膦存在的情况，因此碘值的使用不是优选的。

可以通过常规试验确定什么条件和反应时间导致特定氢化度。在任何预选的氢化度停止所述氢化反应是可能的。可以通过ASTM D5670-95测定所述氢化度。也参见Dieter Brueck, Kautschuk + Gummi Kunststoffe, Vol 42, No 2/3(1989), 在此将其公开引为参考。本发明的方法当其使得用于特定功用的氢化聚合物的所述性能最佳化时，容许具有很多优势的控制程度。

如陈述的，碳-碳双键的氢化不伴随羧基的还原。如在下述实施例中指明的，通过红外线分析羧基丁腈橡胶的95%的所述碳-碳双键被还原，而羧基和腈基团没有还原。然而，所述可能性是存在的，羧基和腈基团的还原可能以不明显程度发生，因此本发明可以延伸到包括羧基还原发生不明显的任何工艺或制备方法。不明显意味着小于0.5%、优选小于0.1%的原来存在的所述羧基或腈基团被还原。

为了从所述氢化混合物中抽提聚合物,可以通过任何适合的方法处理该混合物。一种方法是将所述溶剂蒸馏出去。另一种方法是将蒸汽注入,然后干燥所述聚合物。另外的方法是加入醇,以便使所述聚合物凝聚。

5 所述催化剂可以通过吸收铈的树脂柱再生,如US专利No4,985,540所描述的,在此将其中公开引为参考。

本发明的氢化羧基丁腈橡胶可以被交联。因此,其可以用已知的方式使用硫或含硫硫化剂硫化。硫的硫化作用要求在所述聚合物中存在一些不饱和碳-碳双键,以便作为用于交联添加的硫原子的反应位点。  
10 如果所述聚合物用硫硫化,因此,控制所述氢化度以便获得具有希望的残余双键数的产品。对于多种目的,基于最初存在双键的数目,导致约3或4%残余双键(RDB)的氢化度是适合的。如上所述,本发明的方法使所述氢化度的精确控制成为可能。

所述HXNBR也可以用已知的方式用过氧化物交联剂交联。过氧化物  
15 交联不需要在所述聚合物中存在双键,并且导致含碳交联而不是含硫交联。提及的过氧化物交联剂有过氧化二枯基、过氧化二叔丁基、过氧化苯甲酰、2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3和2,5-二甲基2,5-二(苯甲酰基过氧)己烷等等。它们适宜地量为每100份橡胶约0.2-20重量份、优选1-10重量份。

20 所述HXNBR也可以借助于所述羧基交联,通过多价离子、尤其是金属离子,也就是说离子地键接于在两个不同的聚合物链上的羧基。这是可以做的,例如,用锌、镁、钙或铝盐。所述羧基还可以通过与所述羧基起化学反应的胺、尤其是二胺交联。提及的有 $\alpha, \omega$ -亚烷基二胺类如1,2-乙二胺、1,3-丙二胺和1,4-亚丁基二胺以及1,2-丙二胺。

25 将所述羧基丁腈橡胶或氢化羧基丁腈橡胶与多价阳离子盐和有机酸混合。适合的多价阳离子衍生自金属,其中锌、镁、钙和铝是提到的。作为有机酸类,提到的是具有最多8个碳原子、优选最多6个碳原子的脂肪族饱和和不饱和酸。优选的有机酸类为丙烯酸类和甲基丙烯酸类和优选的盐为丙烯酸锌和甲基丙烯酸锌。

30 所述盐的量应该至少为每100重量份(phr)橡胶约2份、优选至少约5重量份。加入的盐越多,提高所述固化组合物模量的作用越大,如下述实施例中说明的。所述盐的上限量不是特别关键的。每100重量份

的橡胶可以使用最多约100重量份的盐。

按已知的方式将羧化腈橡胶或氢化羧基丁腈橡胶与盐和过氧化物交联剂混合并交联。适合的有机过氧化物交联剂包括过氧化二枯基、过氧化二叔丁基、过氧化苯甲酰、2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)-己炔3和2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧)己烷等等。它们适宜地量为每100份橡胶约0.2-20重量份、优选1-10重量份。

本发明的组合物可以包括通常的成分如增强填料,例如炭黑、白炭黑、碳酸钙、二氧化硅、粘土、滑石粉、增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂等等。

如在以下实施例所说明的,本发明的组合物具有较低的 $\tan\delta$ 最大值,而且最大值发生在相同或比那些不含本发明所称的聚合物共混物的组合物低的温度。本发明的组合物通常的应力/应变曲线还显示较陡的梯度,即较高的模量,并且多数情况下,显示增加的断裂伸长率。这使它们特别适用于动态应用如在坚固的用于造纸机器的轱上,在汽车的调速带中和在用于自动无级传动的皮带上。

在下面的实施例和附图中将进一步说明本发明,其中:

图1是各种组合物的 $\tan\delta$ 对温度图:

图2是图1的组合物的弹性模量对温度的图:

图3是图1的组合物的损耗模量对温度的图:

图4是各种组合物的应力应变曲线图:

图5是各种组合物的 $\delta$ 扭矩对组成图:

图6-13是各种组合物的应力应变曲线图:

图14是 $\delta$ 扭矩对含盐量的图:和

图15是各种组合物的应力应变曲线图。

实施例1

在该实施例中,作为HNBR使用的是组合物,其包含50%的氢化丁腈橡胶,该氢化丁腈橡胶包含34%的丙烯腈,余量的丁二烯,并且其残余双键含量(RDB)为6%,40%的二丙烯酸锌(ZDA)和10%的环氧大豆油增塑剂。作为HXNBR使用的是羧基丁腈橡胶,其包含28%的丙烯腈、7%的甲基丙烯酸和余量的丁二烯,氢化到RDB为5%。按照申请人的共同待审加拿大专利申请序号2,304,501,在作为催化剂的铈化合物存在下,通过氢化羧基丁腈橡胶获得HXNBR。典型的氢化步骤如下,以供参考。还使

用炭黑(N 330 VULCAN 3),氧化锌和过氧化锌的50-50混合物(STRUKTOL ZP 1014)和过氧化苯甲酰交联剂(VULCUP 40 KE)。

#### HXNBR的制备

在具有6%聚合物填充量的实验室实验中, 将用184g的统计甲基丙烯酸-丙烯腈-丁二烯三元共聚物, 其含28%(重量)的丙烯腈、7%甲基丙烯酸、65%丁二烯, ML 1+4/100°C=40(Krynac X 7.40, 从Bayer商购得到), 在2.7kg的氯苯中, 引入2 US加仑Parr高压反应器中。用纯的H<sub>2</sub>(100-200psi)在充分搅拌下将所述反应器脱气3次。将所述反应器的温度升到130°C, 然后将0.139g(0.076phr)的三-(三苯基膦)-铑-(I)氯化物催化剂和2.32g助催化剂三苯基膦(TPP)在60ml氧含量低于5ppm的一氯苯中的溶液在氢气下加入到所述反应器。将温度升到138°C和将所述反应器的压力设定在1200psi(83atm)。在全部反应中将所述反应器的反应温度和氢压保持恒定。通过某一反应时间后取样, 接着通过样品的Fourier Transfer Infra Red Spectroscopy(FTIR)分析监测所述氢化度。在83大气压的氢压下于138°C将反应进行140min。其后通过蒸汽的注入将所述氯苯除去并且将聚合物在80°C烘箱中干燥。所述氢化度为95%(通过红外光谱和<sup>1</sup>H-NMR测定)。FTIR结果显示所述聚合物的腈基团和羧酸基团在氢化后完整无损, 表明氢化仅仅对C=C键具有选择性。显示碳-碳双键的峰氢化后几乎完全消失, 这与存在5%的残余双键一致。显示腈基团和羧基的羰基的峰保留下来, 这表明没有可检测的腈和羧基的还原。

按照示于表1的详述共混以下组合物。

表 1

		a	b	c	d
	ZDA	80	60	48	0
	HNBR	100	75	60	0
	HXNBR	0	25	40	100
HNBR	1A	200	150	120	0
HXNBR	1A	0	25	40	100
炭黑, N 330 VULCAN 3	1B	30	30	30	30
STRUKTOL ZP 1014	1C	7	7	7	7
VULCUP 40KE	1C	6	6	6	6
	总量	243	218	203	143
比重		1.22	1.2	1.187	1.109

按照以下步骤在于30℃提供冷却水的1000g容量的6x12英寸的研磨机中将组合物混合:

混合说明

	0min	橡胶包辊(1A)
5	2min	慢慢地加入“1B”：进行3/4切割
	11min	慢慢地加入“1C”：进行3/4切割
	12min	脱除和精炼(6次通过)

所述组合物的特征示于表2。

表 2

	00KZ...	a	b	c	d
	ZDA	80	60	48	0
	HNBR	100	75	60	0
	HXNBR	0	25	40	100
混炼胶门尼粘度		31	61.6	88.7	103
ML 1+4' @ 100°C					
混炼胶门尼焦烧 大转子					
t5 @ 135°C (min)		24.0	11.2	7.3	15.3
运动模头流变仪 (MDR) 硫化 特性 频率 1.7Hz; 170°C; 0.5°arc; 60'.					
MH (最大 扭矩) (dN.m)		81.02	142.32	139.32	17.22
ML (最小 扭矩) (dN.m)		0.42	0.82	1.53	1.58
$\delta$ MH-ML (dN.m)		80.6	141.5	137.79	15.64
		25	26	27	30
	ZDA	80	60	48	0
	HNBR	100	75	60	0
	HXNBR	0	25	40	100
应力应变 (哑铃型)					
硫化时间, 170°C, (min)		11	10	9	26
	于23 °C 测试				
应力 @ 10 (MPa)		6.81	10.03	10.41	0.94
应力 @ 25 (MPa)		10.89	15.24	15.86	1.73
应力 @ 50 (MPa)		15.60	21.38	22.02	2.96
应力 @ 100 (MPa)		22.40		31.06	7.17
应力 @ 200 (MPa)					23.15
应力 @ 300 (MPa)					
极限抗张强度 (MPa)		23.25	30.06	31.96	27.07
极限伸长率 (%)		106	99	105	225
硬度 Shore A2 Inst. (pts.)		90	91	93	76

明显地看到, 用ZDA和HXNBR的组合物, 即组合物b和c显示的 $\delta$  MH-ML和模量对比组合物和a及d的值高。

#### 5 实施例2

在该实施例中, HNBR与用于实施例1中的相同, 除其不与二丙烯酸锌与环氧豆油共混以外。所述HXNBR与用于实施例1中的相同。也使用环氧豆油 (PARAPLEX G-62)、二丙烯酸锌 (SARTOMER 633)、二甲基丙

---

烯酸锌 (SARTOMER 634)、抗氧化剂 (VULKANOX ZMB-2/C5 (ZMMBI)) 和过氧化苯甲酰交联剂 (VULCUP 40 KE)。

制备组合物，其详述示于表3。

表 3

	a		b		c		d		e		f		g		h		i		j			
	HNR	HXNR	HNR	HXNR	HNR	HXNR	HNR	HXNR	HNR	HXNR	HNR	HXNR	HNR	HXNR	HNR	HXNR	HNR	HXNR	HNR	HXNR		
聚合物																						
ZDA量	0	0	5	5	5	5	5	5	10	10	10	10	20	20	20	20	40	40	40	40	40	
HNR	100		100		100		100		100		100		100		100		100		100		100	
HXNR		100		100		100		100		100		100		100		100		100		100		100
101299 (J-11492)																						
PARAPLEX G-62	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SARTOMER 633 (SR633)	0	0	5	5	5	5	5	5	10	10	10	10	20	20	20	20	40	40	40	40	40	40
VULCUP 40KE	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
总量	111	111	116	116	116	116	116	116	121	121	121	121	131	131	131	131	151	151	151	151	151	151
比重	0.971	0.971	0.988	0.988	0.988	0.988	0.988	0.988	1.003	1.003	1.003	1.003	1.032	1.032	1.032	1.032	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082



表 4

聚合物	a		b		c		d		e		f		g		h		i		j		
	HNBR	HXNBR	HNBR	HXNBR	HNBR	HXNBR	HNBR	HXNBR	HNBR	HXNBR	HNBR	HXNBR	HNBR	HXNBR	HNBR	HXNBR	HNBR	HXNBR	HNBR	HXNBR	
ZDA 量	0	0	5	5																	
MDR 硫化特性																					
频率： 1.7Hz; 170°C; 1/2°; 60'																					
MH (dN.m)	15.00	10.99	17.87	13.35	20.59	14.28	26.44	25.70	45.74	71.58											
ML (dN.m)	0.65	0.87	0.76	1.68	0.75	2.25	0.68	2.04	0.61	2.70											
δ (dN.m)	14.36	10.12	17.10	11.67	19.85	12.03	25.76	23.66	45.13	68.88											
应力应变 (哑铃型)																					
硫化时间, 170°C, (min)	15	31	16	12	16	10	16	8	14	9											
应力 @ 5 (MPa)	0.15	0.15	0.18	0.20	0.22	0.28	0.31	0.55	0.71	1.87											
应力 @ 10 (MPa)	0.26	0.26	0.32	0.35	0.37	0.49	0.57	0.98	1.25	3.29											
应力 @ 15 (MPa)	0.35	0.35	0.43	0.47	0.51	0.69	0.77	1.38	1.71	4.57											
应力 @ 20 (MPa)	0.43	0.42	0.54	0.57	0.64	0.95	0.95	1.75	2.10	5.68											
应力 @ 25 (MPa)	0.50	0.49	0.62	0.67	0.75	1.00	1.12	2.16	2.47	6.60											

表 4 续

聚合物	a		b		c		d		e		f		g		h		i		j		
	HNBR	HNBR	HXNBR	HXNBR	HNBR	HNBR	HXNBR	HXNBR	HNBR	HNBR	HXNBR	HXNBR	HNBR	HNBR	HXNBR	HXNBR	HNBR	HNBR	HXNBR	HXNBR	
ZDA 量	0		0		5		5		10		10		10		20		20		40		40
MDR 硫化 特性																					
应力 (MPa) @ 50	0.76		0.71		0.97		1.05		1.16		1.77		1.81		4.68		4.41		10.84		10.84
应力 (MPa) @ 100	1.05		0.95		1.50		1.93		1.97		3.91		3.75		12.03		8.87		19.58		19.58
应力 (MPa) @ 200	1.69		1.40		3.90		6.74		5.62				12.09				21.11				
应力 (MPa) @ 300	3.53		2.79																		
极限抗张 强度 (MPa)	4.58		5.20		5.55		10.36		7.06		5.40		13.38		19.95		24.36		34.20		34.20
极限伸长率 (%) Shore A2 Inst. (pts.)	330		371		233		238		230		112		206		151		219		167		167
硬度 Shore A2 Inst. (pts.)	45		44		51		55		55		60		64		72		75		90		90

将看到，ZDA的添加改善HNBR和HXNBR两者的模量，但是，出人意料地，在HXNBR中较高含量的ZDA的改善比在HNBR中高。这也示于图14中。

### 实施例3

- 5 该实施例比较了在75HNBR/25HXNBR共混物中ZDA和ZDMA的效果。所述组合物示于表5。

表 5

	a	b	c	d	e	f	g	h
ZDA 量	0	10	20	40	0	0	0	20+A/O
ZDMA 量	0	0	0	0	10	20	40	0
HNBR	75	75	75	75	75	75	75	75
HKNBR	25	25	25	25	25	25	25	25
NAUGARD 445								1.1
PARAPLEX G-62	5	5	5	5	5	5	5	5
SARTOMER 633 (SR633)	0	10	20	40	0	0	0	20
SARTOMER 634 (SR634)	0	0	0	0	10	20	40	0
VULKANOX ZMB-2/C5 (ZMMBI)								0.4
VULCUP 40KE	6	6	6	6	6	6	6	6
总量	111	121	131	151	121	131	151	132.5
比重	0.971	1.003	1.032	1.082	1.001	1.027	1.071	1.034

将所述组合物在容量为1000g的6英寸x12英寸能提供于30℃冷却水的研磨机中混合。所述混合条件如下

混合说明

- 5                    0min    将橡胶“1A”包辊：进行3/4切割  
                      2min    慢慢地加入“1B”：进行3/4切割  
                      9min    慢慢地加入“1C”：进行3/4切割  
                      10min   取出  
                      精炼(6次通过)

结果示于表6

表 6

00KZ...		a	b	c	d	e	f	g	h
ZDA 量		0	10	20	40	0	0	0	20+A/O
ZDMA 量		0	0	0	0	10	20	40	0
MDR 硫化特性									
频率 : 1.7Hz; 170°C;									
0.5° arc; 60'									
MH	(cN.m)	12.97	22.13	34.74	70.94	19.87	29.5	51.96	30.65
ML	(cN.m)	0.74	1.03	1.07	1.09	0.96	0.99	1.13	0.98
δ	MH-ML (cN.m)	12.24	21.1	33.68	69.85	18.91	28.51	50.84	29.66
应力应变 (哑铃型)									
硫化时间, 170°C, (min)		16	15	14	12	16	16	15	14
应力 @ 5 (MPa)		0.14	0.31	0.59	1.50	0.31	0.66	1.54	0.59
应力 @ 10 (MPa)		0.24	0.52	1.02	2.51	0.56	1.09	2.33	1.02
应力 @ 15 (MPa)		0.33	0.70	1.37	3.25	0.77	1.46	2.91	1.34
应力 @ 20 (MPa)		0.40	0.87	1.67	3.89	0.96	1.73	3.35	1.64
应力 @ 25 (MPa)		0.47	1.02	1.93	4.41	1.12	1.96	3.72	1.90
应力 @ 50 (MPa)		0.71	1.65	3.10	6.91	1.72	2.88	5.38	2.92
应力 @ 100 (MPa)		0.97	3.01	5.81	12.39	2.76	4.74	8.71	5.18
应力 @ 200 (MPa)		1.48	8.61		25.59	6.21	9.66	15.04	12.62
应力 @ 300 (MPa)		3.13					16.61	22.43	
极限抗张强度 (MPa)		4.49	9.92	14.34	25.59	10.07	18.02	28.15	17.82
极限伸长率 (%)		342	217	198	200	273	314	358	259
硬度 Shore A2 Inst. (pts.)		72	62	70	75	75	70	85	69

#### 实施例4

在该实施例中，在60HNBR/40HXNBR共混物中试验不同量的ZDA和ZDMA。所述组合物示于表7。

所述混合条件和用于上述实施例的一致。结果示于表8。

5

表 7

	a	b	c	d	e	f	g	h
ZDA 量	0	10	20	40	0	0	0	20
ZDMA 量	0	0	0	0	10	20	40	0
HNBR	60	60	60	60	60	60	60	60
HXNBR	40	40	40	40	40	40	40	40
NAUGARD 445								1.1
PARAPLEX G-62	5	5	5	5	5	5	5	5
SARTOMER 633 (SR633)	0	10	20	40	0	0	0	20
SARTOMER 634 (SR634)	0	0	0	0	10	20	40	0
VULKANOX ZMB-2/C5 (ZMMBI)								0.4
VULCUP 40KE	6	6	6	6	6	6	6	6
总量	111	121	131	151	121	131	151	132.5
比重	0.971	1.003	1.032	1.082	1.001	1.027	1.071	1.034

表 8

	a	b	c	d	e	f	g	h
	0	10	20	40	0	0	0	20
	0	0	0	0	10	20	40	0
<b>MDR 硫化特性</b>								
频率 : 1.7Hz; 170°C; 0.5° arc; 60'								
MH (dN.m)	12.38	20.99	36.10	103.62	18.16	34.65	93.72	33.04
ML (dN.m)	0.77	1.19	1.27	1.32	1.14	1.27	1.61	1.16
δ MH-ML (dN.m)	11.60	19.80	34.83	102.30	17.02	33.38	92.11	31.88
ts 1 (min)	0.98	0.49	0.52	0.63	0.60	0.68	0.93	0.59
ts 2 (min)	1.44	0.58	0.56	0.67	0.76	0.75	1.02	0.62
t' 10 (min)	1.05	0.58	0.61	0.75	0.71	0.83	1.20	0.70
t' 50 (min)	3.68	2.25	1.54	1.15	3.08	2.65	2.56	1.68
t' 90 (min)	13.96	8.96	6.91	4.89	9.87	8.98	7.75	7.18
δ t'50-t'10 (min)	2.63	1.67	0.93	0.40	2.37	1.82	1.36	0.98
应力应变(哑铃型)								
硫化时间, 170°C,								
(min)	19	14	12	10	15	14	13	12
应力 @ 5 (MPa)	0.15	0.29	0.69	3.27	0.34	0.80	3.08	0.75
应力 @ 10 (MPa)	0.26	0.51	1.20	5.08	0.60	1.43	4.54	1.31
应力 @ 15 (MPa)	0.34	0.70	1.68	6.33	0.81	1.87	5.47	1.80
应力 @ 20 (MPa)	0.42	0.87	2.07	7.32	1.02	2.27	6.09	2.21
应力 @ 25 (MPa)	0.49	1.03	2.43	8.22	1.02	2.58	6.64	2.60
应力 @ 50 (MPa)	0.72	1.70	3.97	11.62	1.89	3.74	8.47	4.16
应力 @ 100 (MPa)	0.97	3.15	7.15	17.69	3.10	5.65	11.92	7.16
应力 @ 200 (MPa)	1.48	7.72	16.51		6.38	10.41	17.99	15.34
应力 @ 300 (MPa)	3.08					17.01	25.30	

表 8 续

	a	b	c	d	e	f	g	h
	0	10	20	40	0	0	0	20
	0	0	0	0	10	20	40	0
MDR 硫化特性								
极限抗张强度 (MPa)	4.16	11.31	21.86	28.84	10.99	20.04	28.83	15.80
极限伸长率 (%)	339	201	243	192	286	337	343	209
硬度 Shore A2 Inst. (pts.)	48	60	76	90	62	78	89	74

图1是 $\tan \delta$ 对温度的图，其包括HXNBR、HNBR与80份的ZDA共混物、75HNBR/25HXNBR/60ZDA和60HNBR/40HXNBR/40ZDA。希望的是 $\tan \delta$ 的峰值，与玻璃化转变温度 $T_g$ 有关，其应该尽可能的低和应该在尽可能低的温度出现。将看到，按照本发明两个后面的组合物都优于两个对比组合物。图2显示相同组合物的弹性模量对温度的关系，并且又证明了按照本发明的组合物的优势。图3是损耗模量 $E''$ 对温度的图，并且再次证明了本发明的组合物的优势。

图4显示五种组合物于23℃的应力-应变曲线，其中两个是按照本发明的组合物。可以看到，这两种组合物，组成为60HNBR/40HXNBR/48ZDA和75HNBR/25HXNBR/60ZDA，显示比其他三种组合物明显高的模量。

图5显示在60HNBR/40HXNBR和75HNBR/25HXNBR共混物中 $\delta$ 扭矩对丙烯酸酯值的关系，其说明增加二丙烯酸锌和二甲基丙烯酸锌的量导致 $\delta$ 扭矩的增加，ZDA比ZDMA稍微更有效。抗氧化剂(A/O)的存在不显著地影响该结果。

图6比较了不包含丙烯酸酯、含10%ZDA和10%ZDMA的75HNBR/25HXNBR的应力-应变曲线。ZDA在增加模量方面更有效，但是ZDMA赋予较大的断裂伸长率。图7和8显示分别为20%和40%的ZDA和ZDMA的相似曲线，并且显示相似的结果。

图9、10和11类似于图6、7和8，除所述共混物是60HNBR/40HXNBR以外。结果类似于在图6、7和8中所显示的。

图12比较了含20份的ZDMA的60HNBR/40HXNBR和75HNBR/25HXNBR组合物的应力-应变曲线。所述曲线是类似的，60/40组合物显示略微的优势。图13显示用40份ZDMA的有些类似的结果，60/40组合物的优势更明显。

图14显示在100%HNBR和100%HXNBR中 $\delta$ 扭矩对ZDA含量的关系，证明了ZDA的较高含量在HXNBR中的效果明显大于在HNBR中的效果。

图15显示不包含ZDA和含40份的ZDA的100%HNBR和100%HXNBR的应力-应变曲线。值得注意的是，在没有ZDA的情况下，所述橡胶具有很类似的性能，然而，含有40份ZDA的HXNBR的模量明显增加，不仅超过不含ZDA的组合物，而且超过含40份ZDA的HNBR组合物。

Tan δ 与温度, 通过RSA II

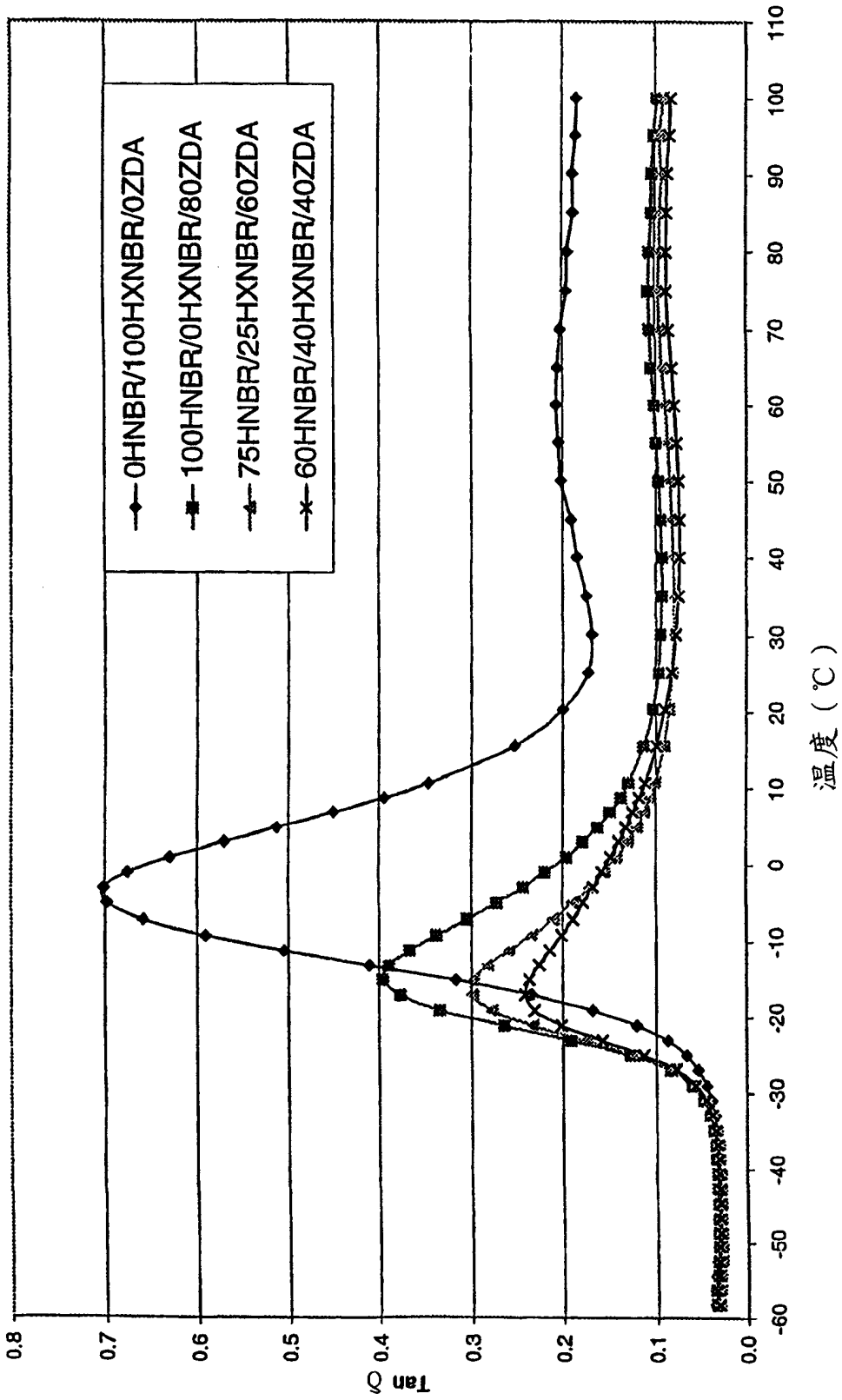


图 1

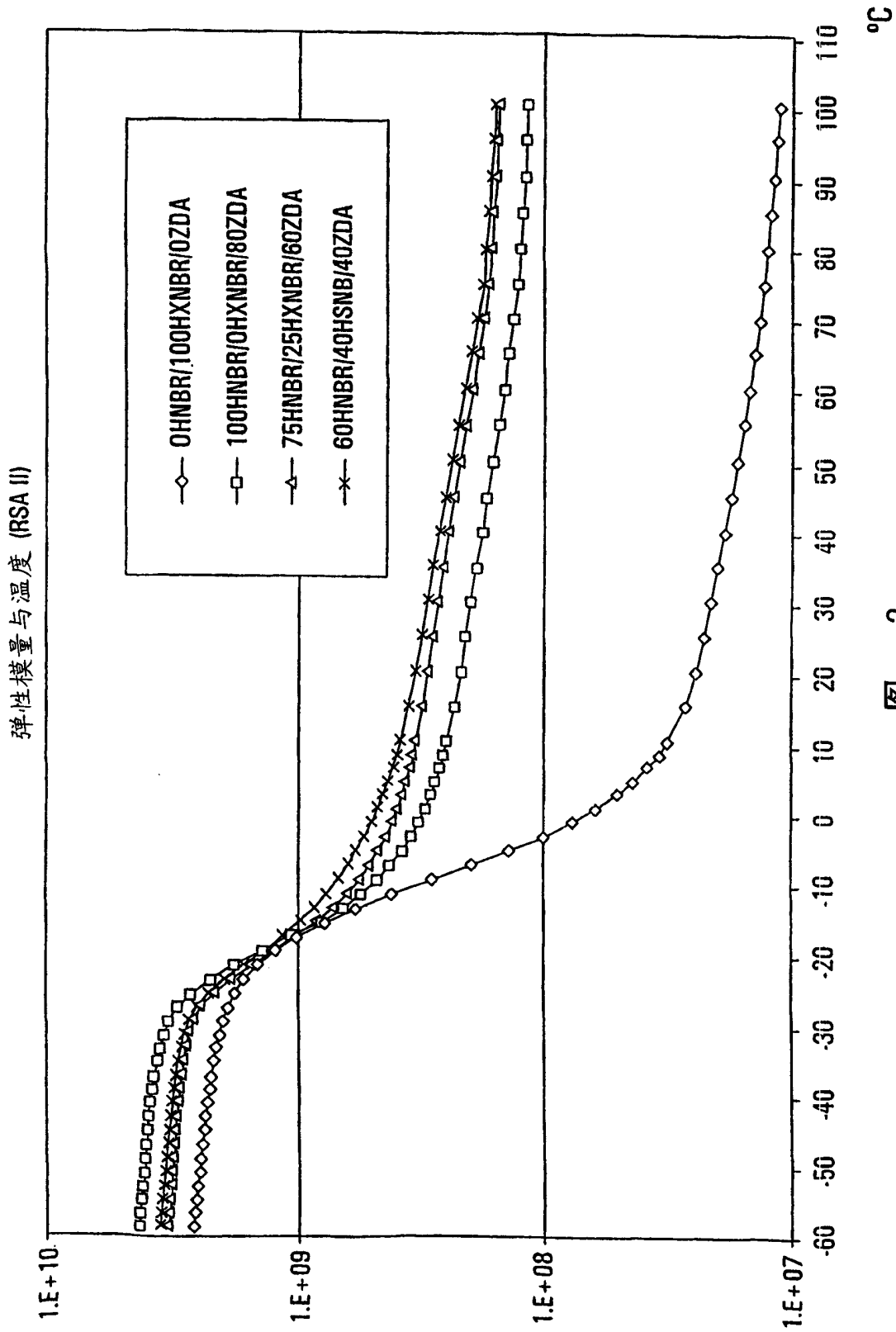


图 2

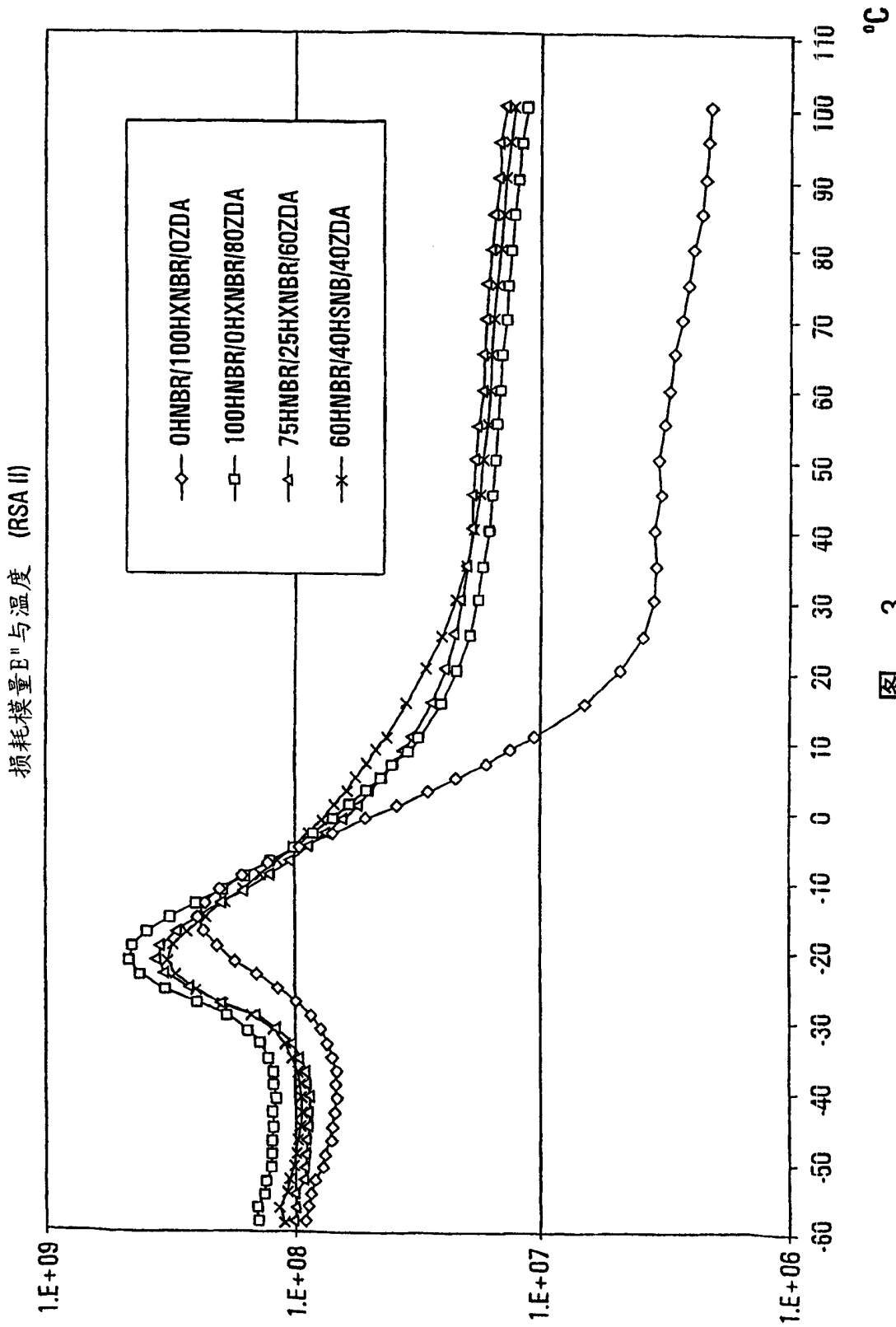


图 3

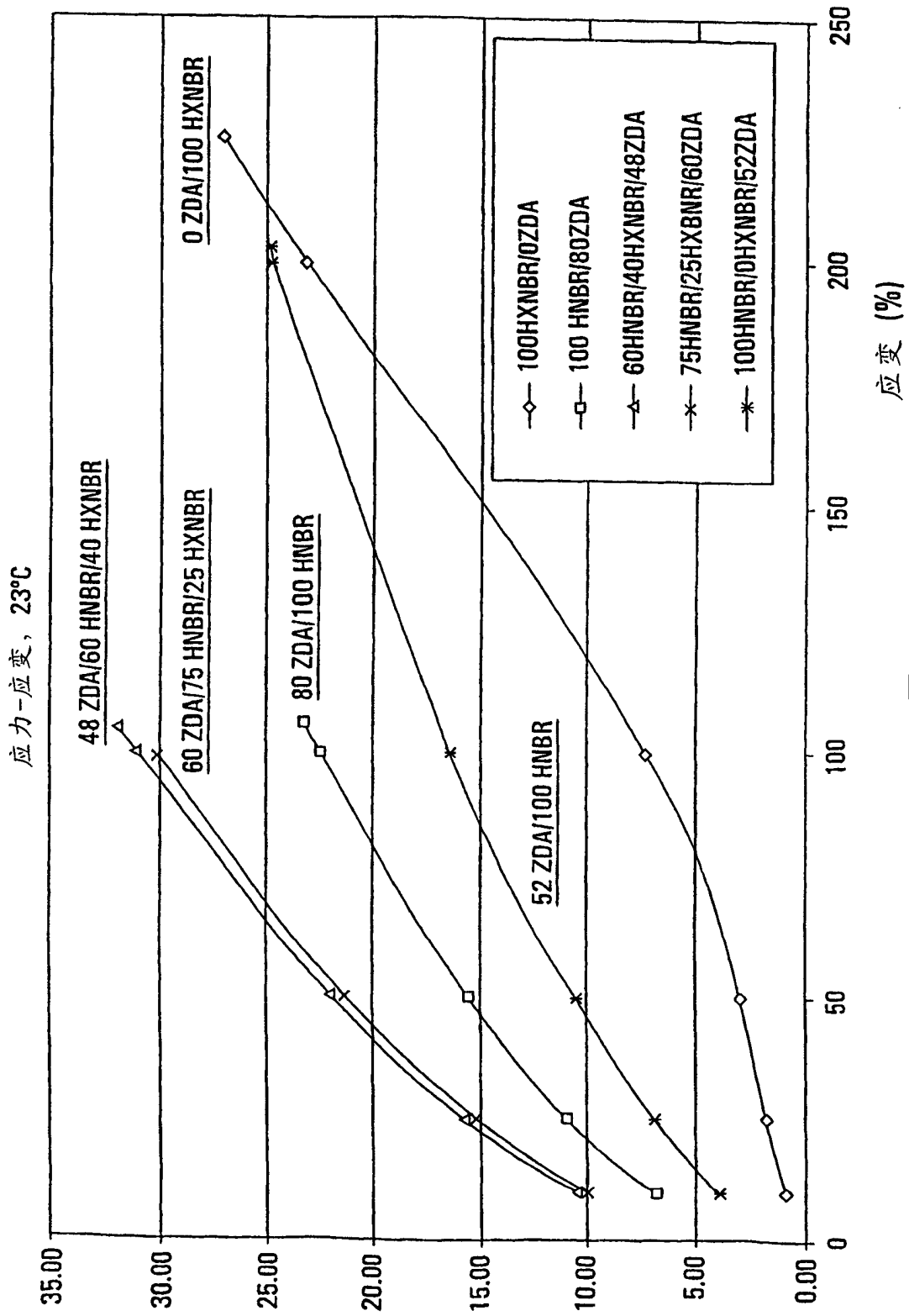


图 4

$\delta$  扭距与丙烯酸盐的量 (MDR 0.5°arc, 170°C)

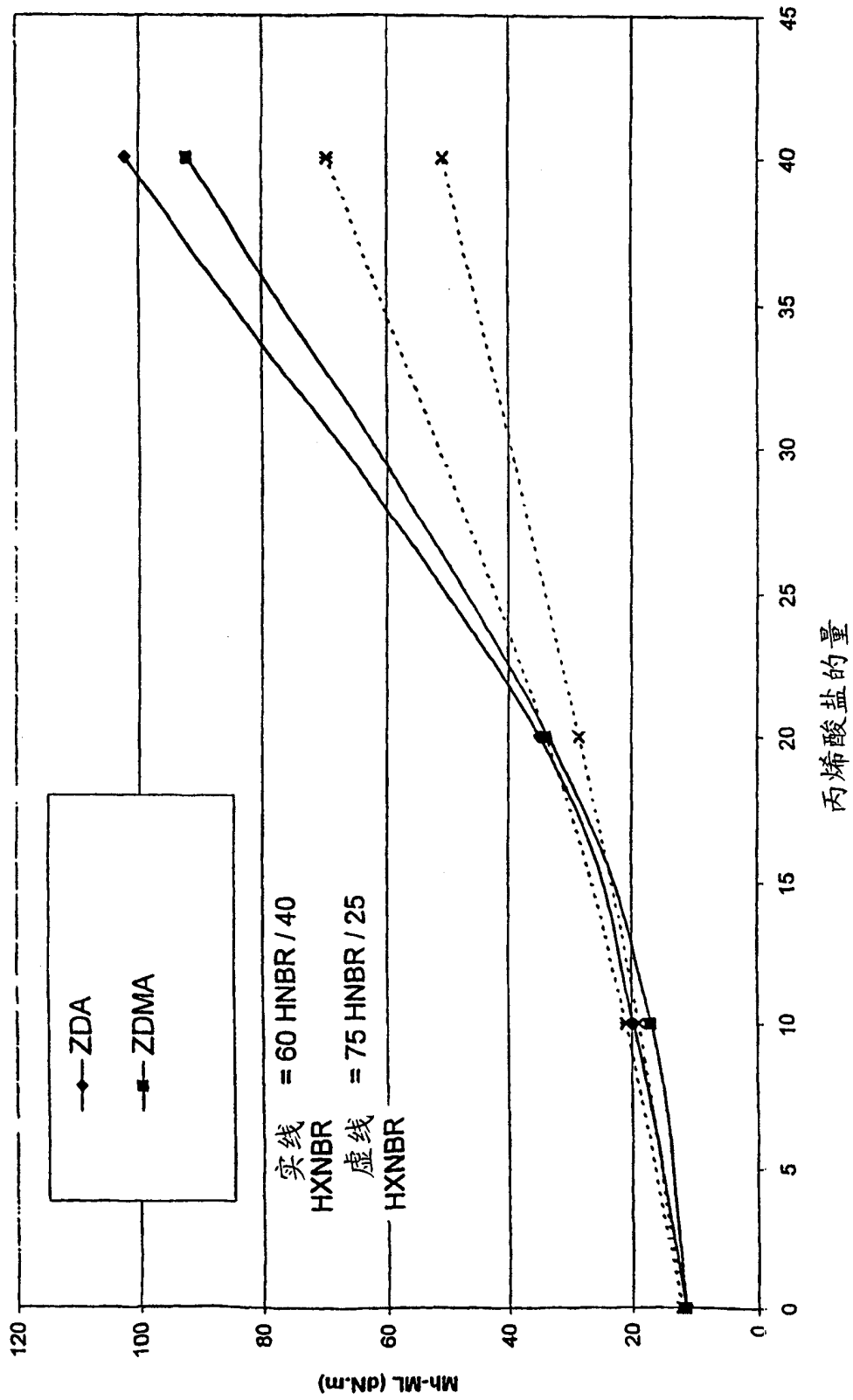


图 5

应力-应变: 75 HNBR 25 HXNBR

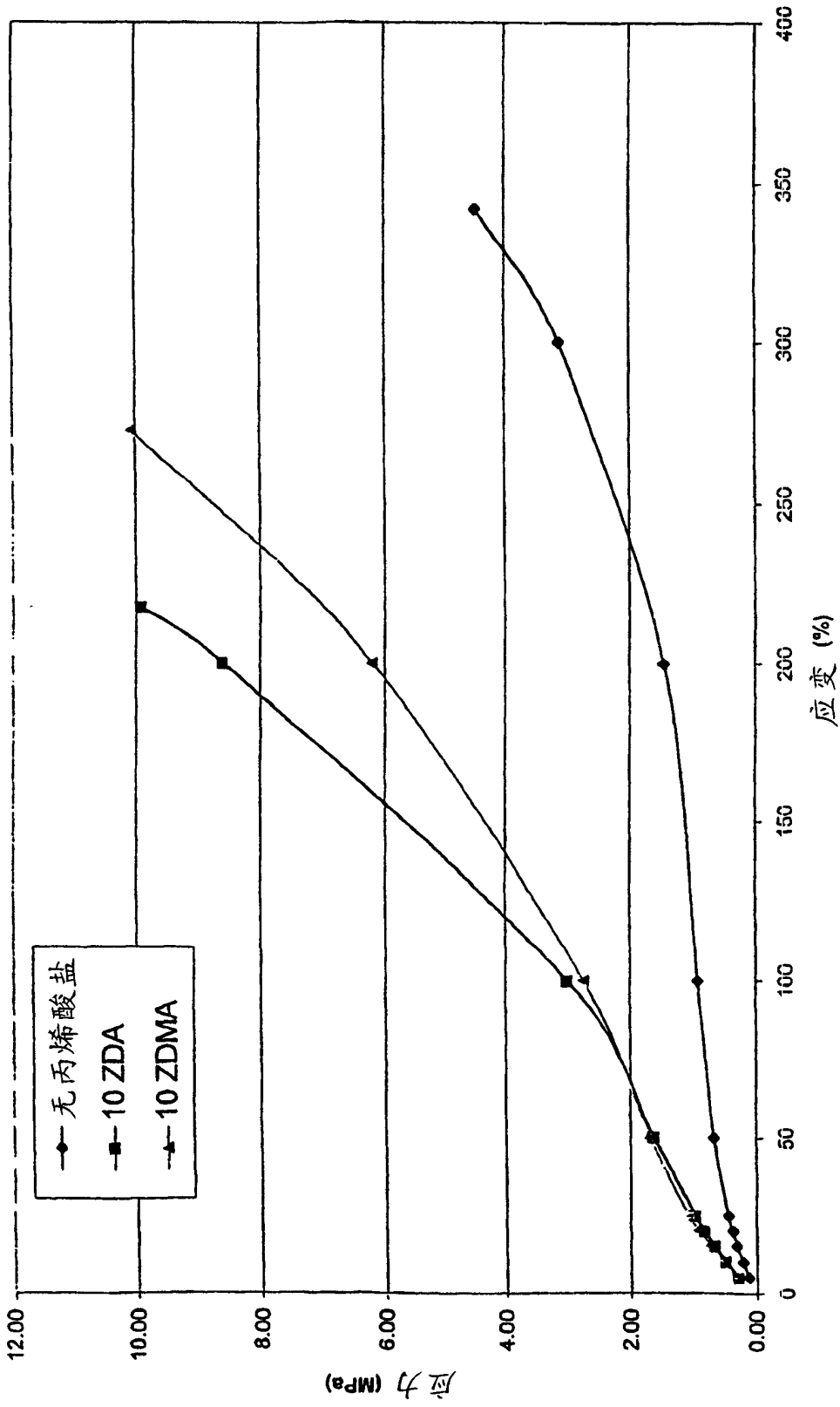


图 6

应力-应变 : 75 HNBR / 25 HXNBR

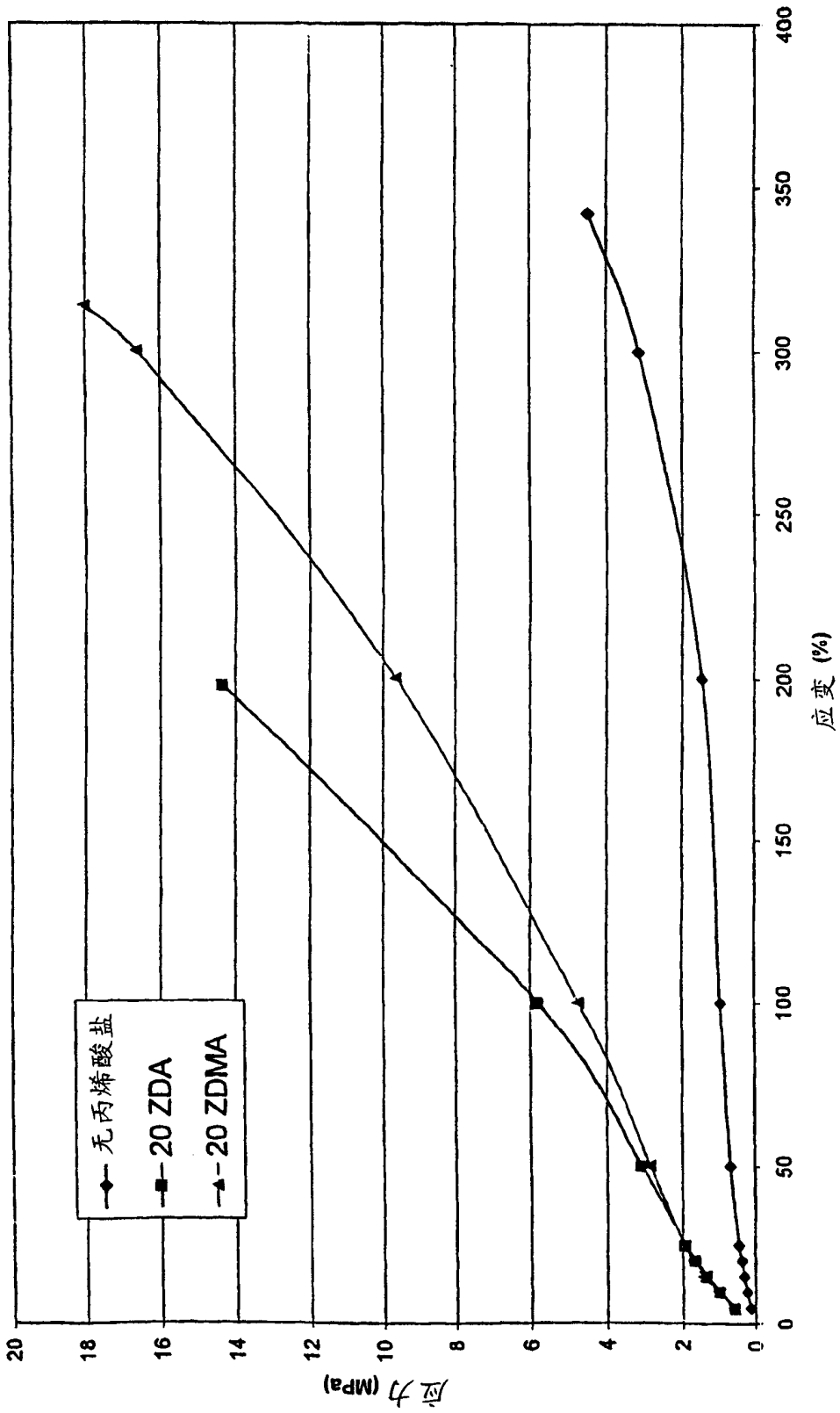


图 7

应力-应变 : 75 HNBR / 25 HXNBR

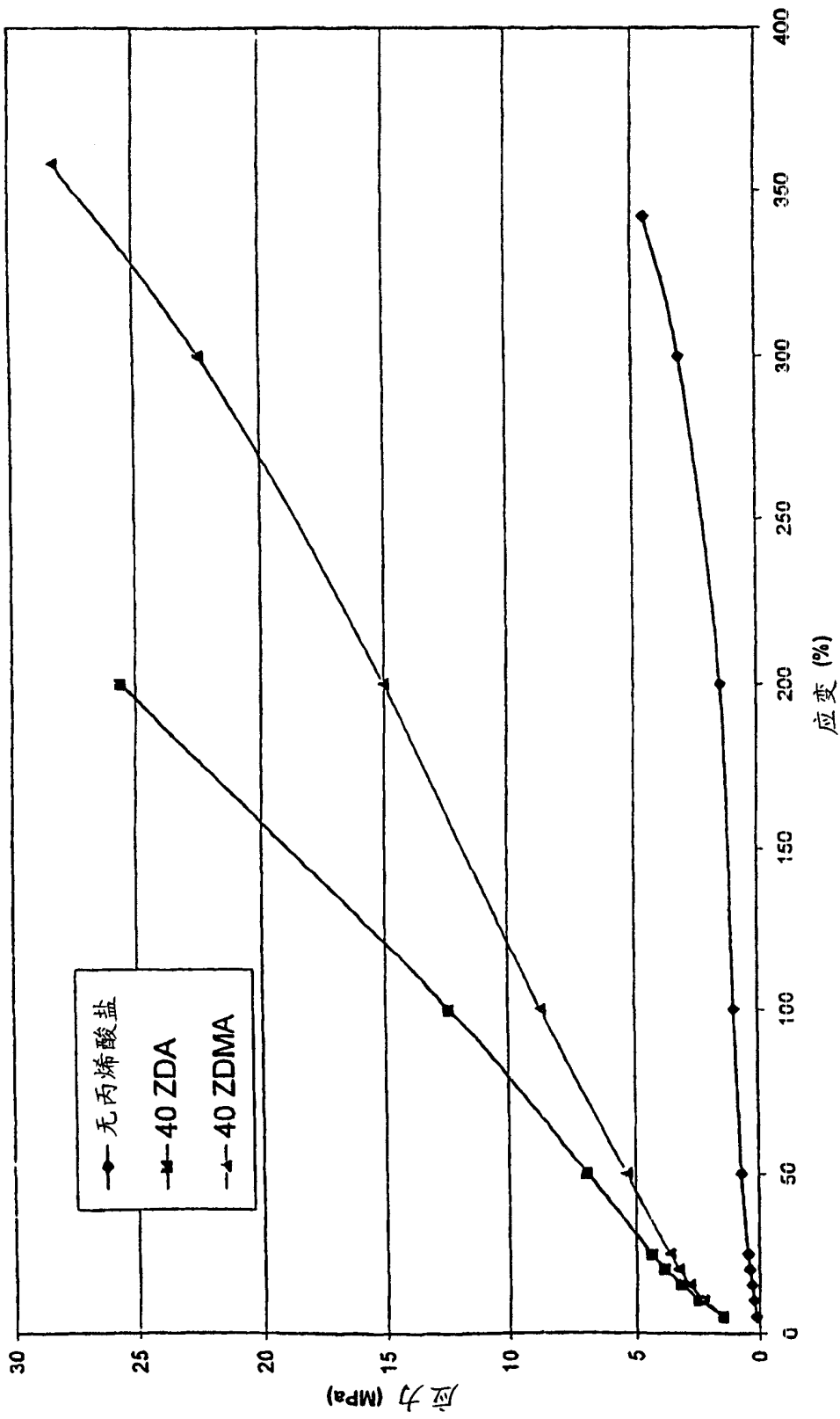


图 8

应力-应变 : 60 HNBR / 40 HXNBR

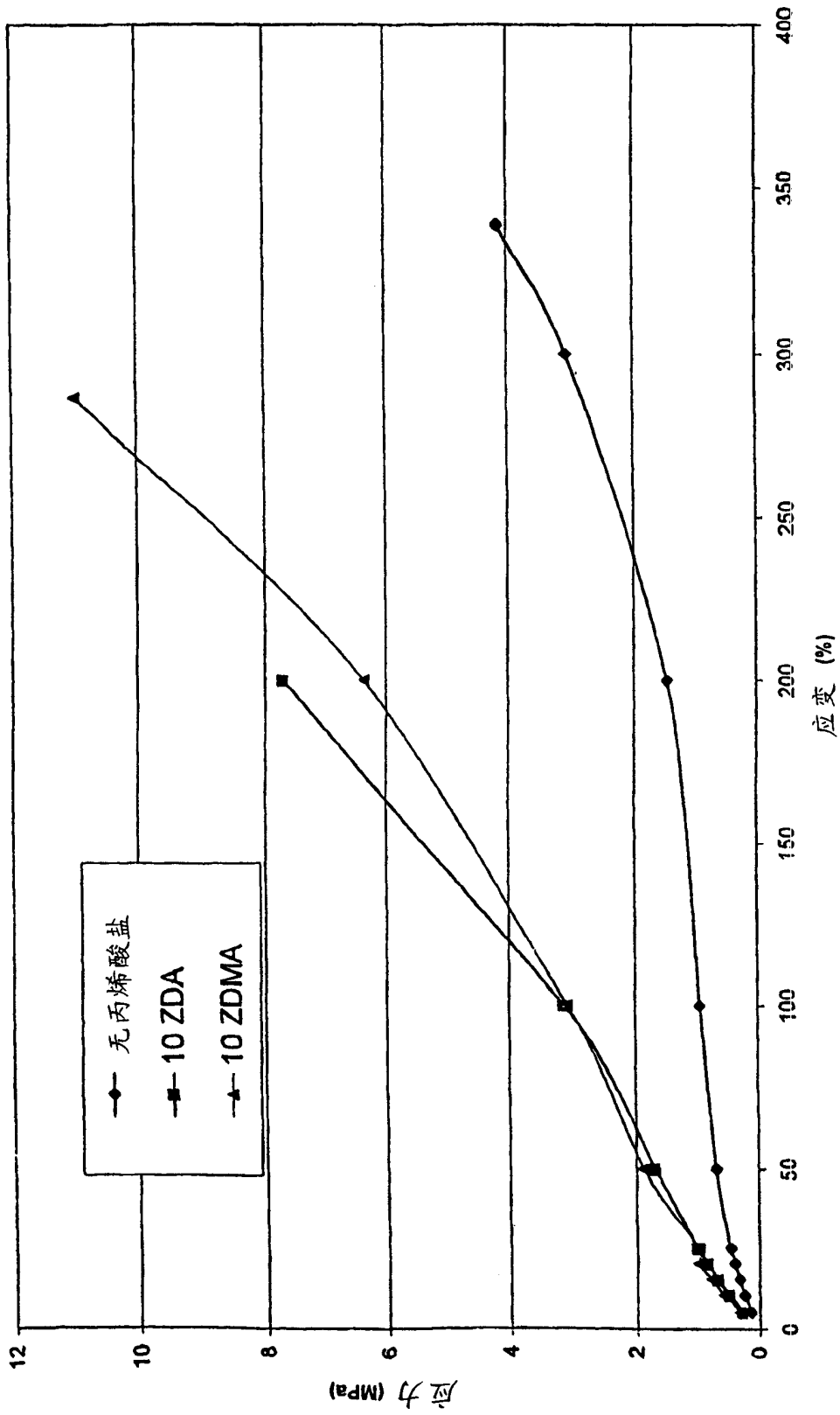


图 9

应力-应变 : 60 HNBR / 40 HXNBR

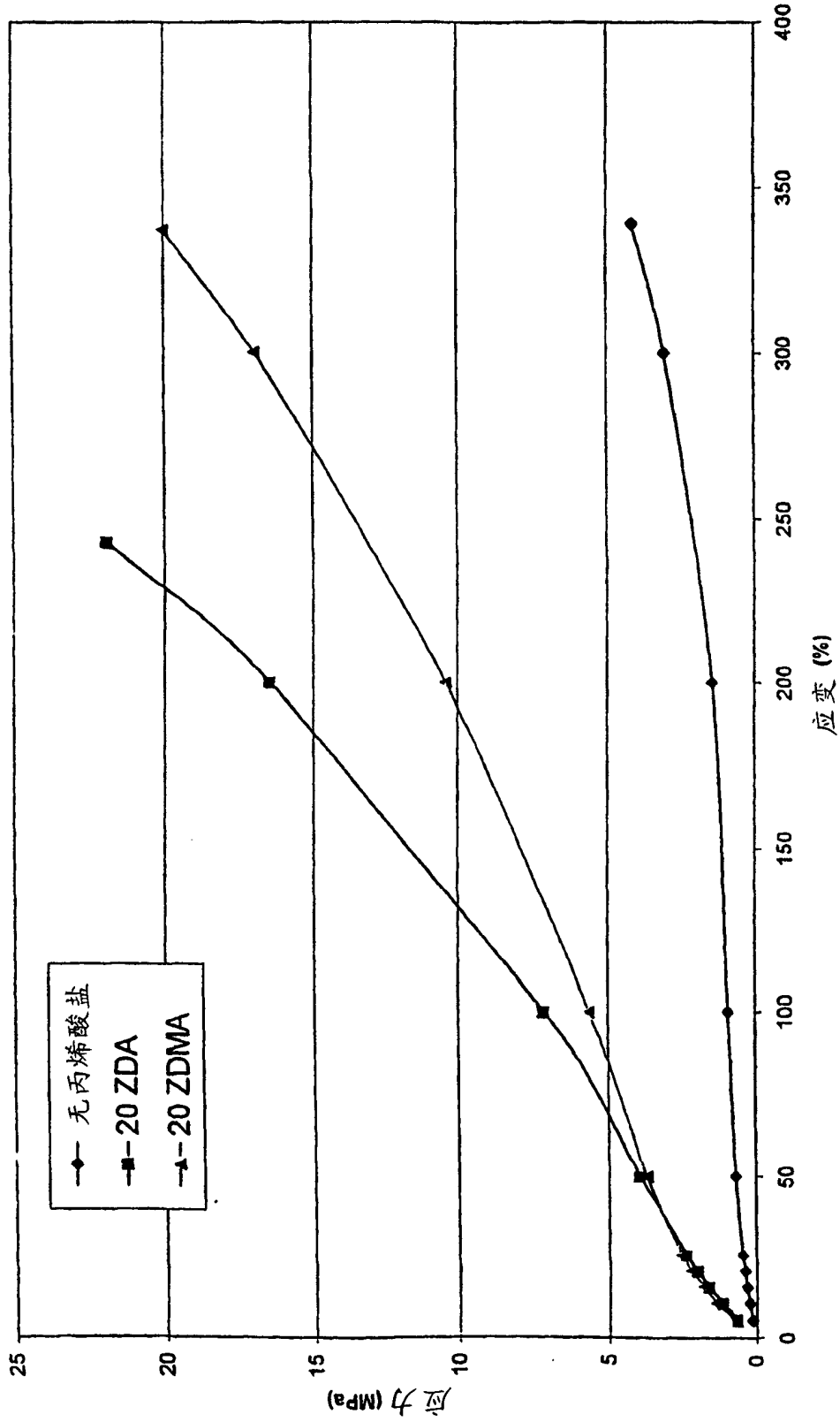


图 10

应力-应变 :60 HNBR / 40 HXNBR

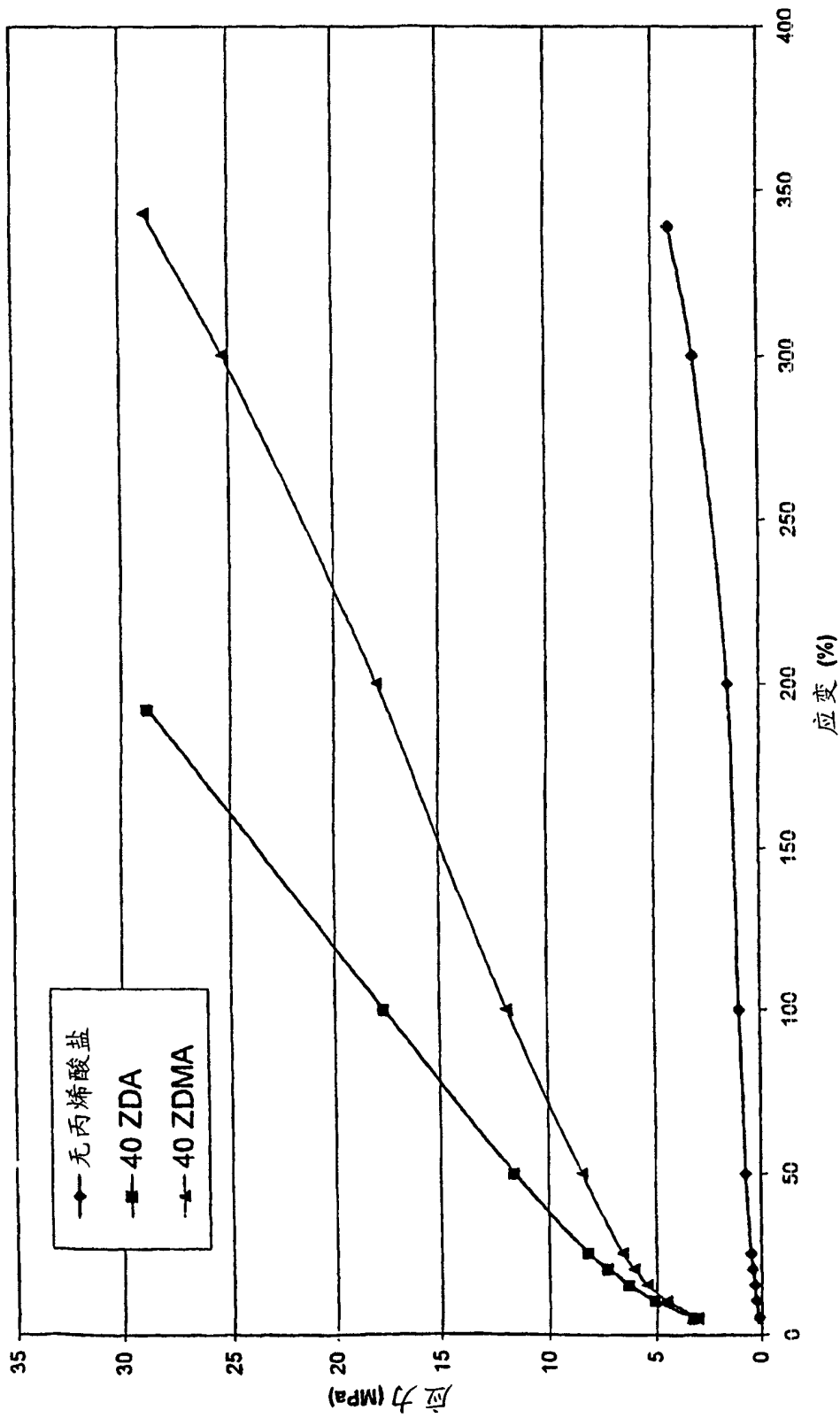


图 11

应力-应变：60/40 与 75/25; 20 ZDMA

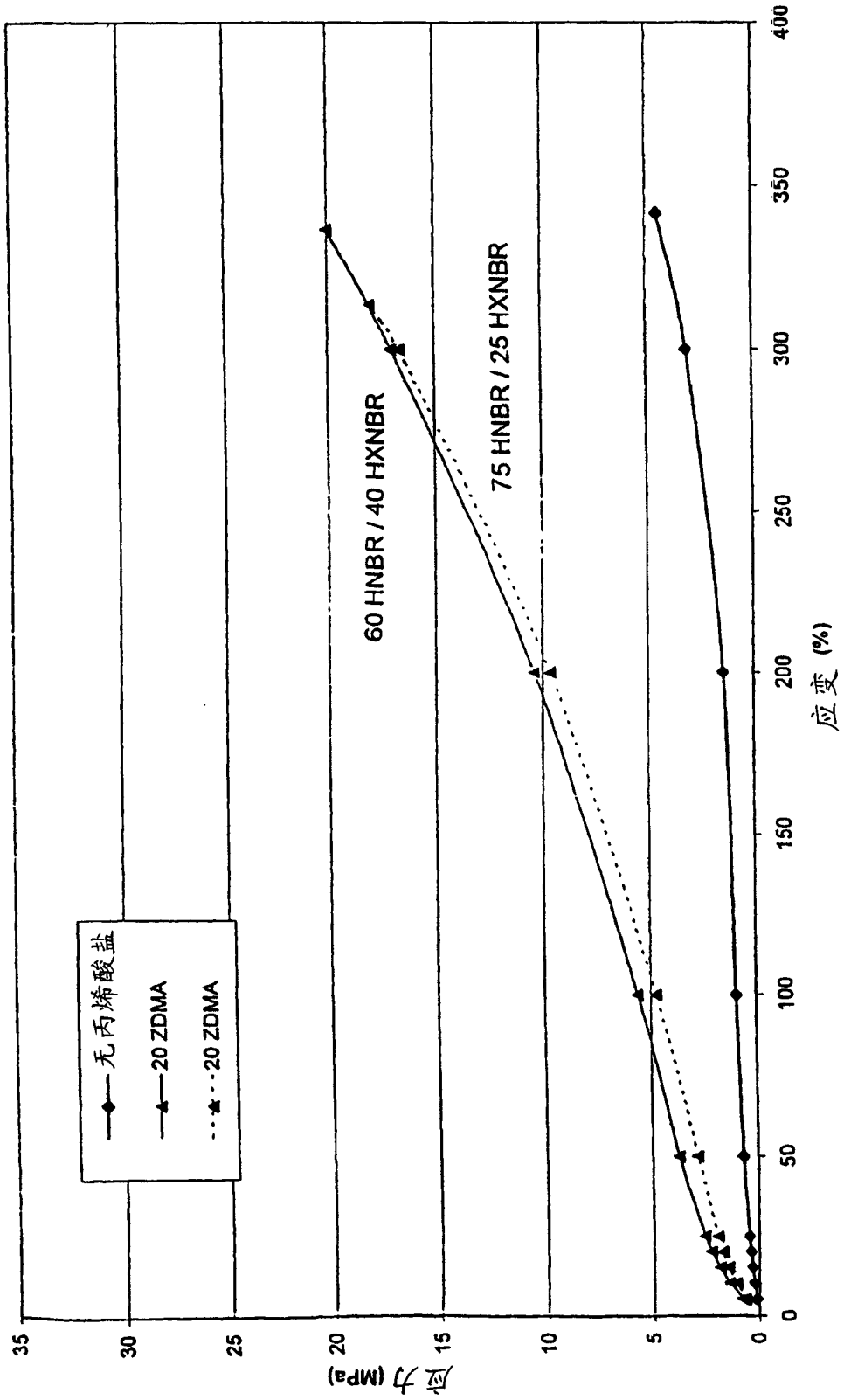


图 12

应力-应变：60/40 与 75/25

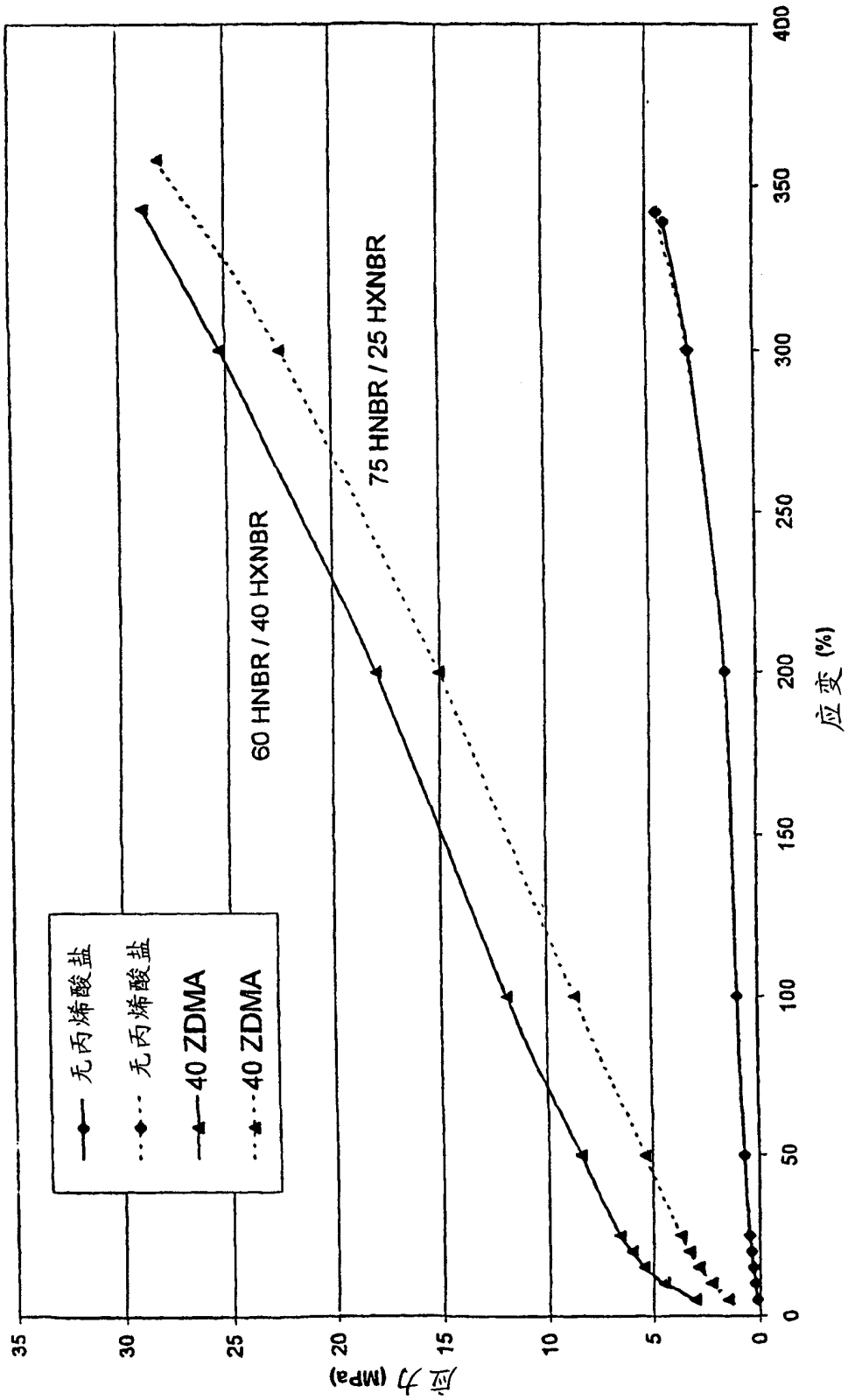


图 13

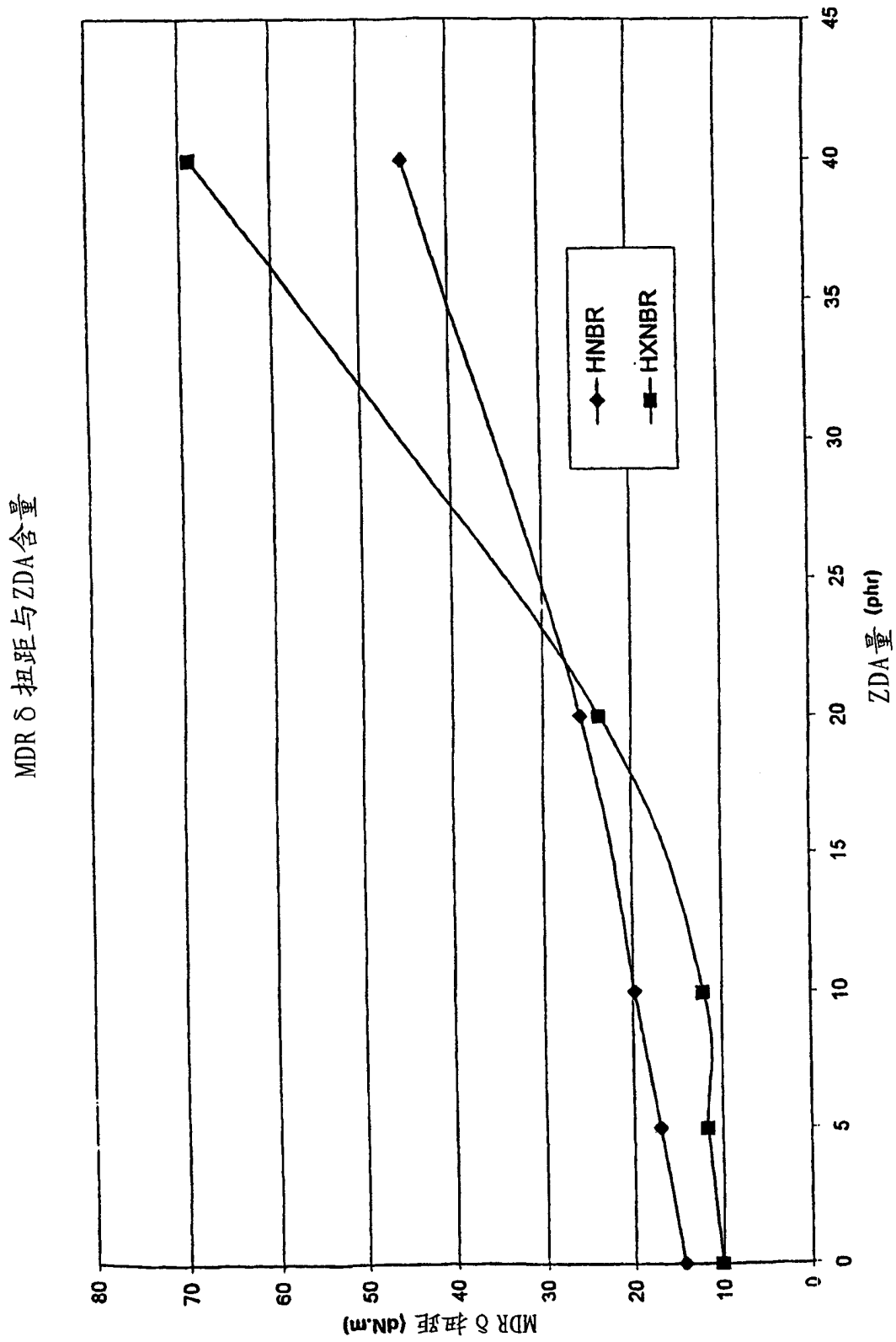


图 14

应力-应变：100 HNBR 或 HXNBR 于0和 40 ZDA 时的对比

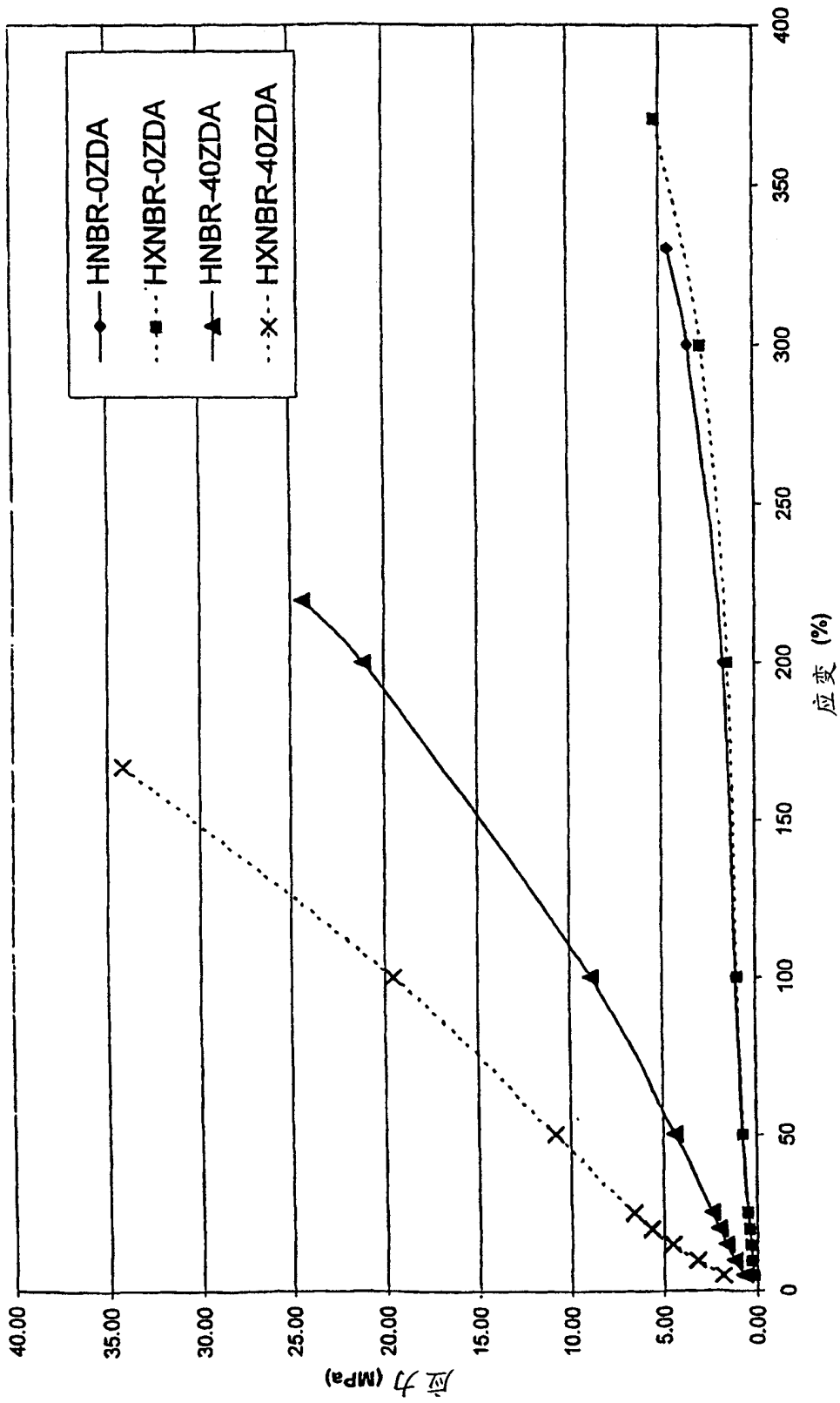


图 15