

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03807019.7

[51] Int. Cl.

C08L 33/04 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

F16L 11/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1312211C

[22] 申请日 2003.3.27 [21] 申请号 03807019.7

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 27 [33] JP [31] 87947/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/003889 2003.3.27

[87] 国际公布 WO2003/080723 日 2003.10.2

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.27

[73] 专利权人 日本油脂株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 杉浦基之 田村亨 加纳崇光

加藤徹

[56] 参考文献

JP 2002 - 20576 A 2002.1.23

审查员 刘 瑶

[74] 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

代理人 徐申民 董红曼

权利要求书 3 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

烯烃热塑性弹性体及其模件

[57] 摘要

一种性能改善的烯烃热塑性弹性体，可通过熔融并捏合接枝共聚物、丙烯酸橡胶、交联剂和共交联剂制得。接枝共聚物由非极性 α - 烯烃单体形成的烯烃聚合物链段和由乙烯基单体形成的乙烯基聚合物链段组成，其中一个链段的颗粒分散于另一链段中，颗粒直径为 $0.01 \sim 1 \mu m$ 。丙烯酸橡胶可由含有丙烯酸甲氧乙酯的单体混合物聚合制得。

1. 一种将组分熔融并捏合而得的烯烃热塑性弹性体，其组分包括：

由一种烯烃聚合物链段或一种烯烃共聚物链段和一种乙烯基共聚物链段组成的接枝共聚物，所述烯烃聚合物链段或烯烃共聚物链段由非极性 α -烯烃单体形成，所述接枝共聚物中一个链段的颗粒分散于另一链段中，所述颗粒直径为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ ；

丙烯酸橡胶；

以接枝共聚物和丙烯酸橡胶的总量为基准， $0.01\sim 10\text{wt}\%$ 的交联剂；以及

以接枝共聚物和丙烯酸橡胶的总量为基准， $0.01\sim 10\text{wt}\%$ 的共交联剂，

所述弹性体的特征在于，所述丙烯酸橡胶由含有丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸烷基酯、丙烯腈以及甲基丙烯酸烯丙酯作为主要成分的单体混合物形成，以所述丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸烷基酯、丙烯腈和甲基丙烯酸烯丙酯的总量为基准，丙烯酸甲氧乙酯的量为 $10\sim 90\text{wt}\%$ ，丙烯酸烷基酯的量为 $5\sim 85\text{wt}\%$ ，丙烯腈的量为 $5\sim 15\text{wt}\%$ ，以及甲基丙烯酸烯丙酯的量为 $0.1\sim 10\text{wt}\%$ ，并调整所述丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸烷基酯、丙烯腈和甲基丙烯酸烯丙酯的量使得这些成分的总量为 100% 。

2. 如权利要求 1 所述的烯烃热塑性弹性体，其特征在于，所述乙烯基聚合物链段具有可交联的官能团。

3. 如权利要求 1 所述的烯烃热塑性弹性体，其特征在于，所述接枝聚合物与所述丙烯酸橡胶的重量比为 $95:5\sim 5:95$ 。

4. 一种将组分熔融并捏合而得的烯烃热塑性弹性体，其组分包括：

由烯烃聚合物或烯烃共聚物的颗粒和乙烯基单体与可自由基聚合有机过氧化物的共聚物组成的接枝预聚体，所述烯烃聚合物或烯烃共聚物由非极性 α -烯烃单体形成，所述共聚物分散于颗粒中使得每个颗粒具有所述共聚物的分散相；

丙烯酸橡胶；

以接枝共聚物和丙烯酸橡胶的总量为基准， $0.01\sim 10\text{wt}\%$ 的交联剂；以及

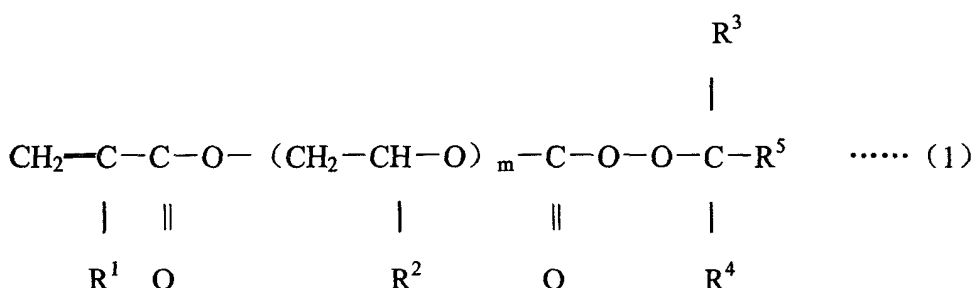
以接枝共聚物和丙烯酸橡胶的总量为基准， $0.01\sim 10\text{wt}\%$ 的共交联剂，

所述弹性体的特征在于，所述丙烯酸橡胶由含有丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸烷基酯、丙烯腈以及甲基丙烯酸烯丙酯作为主要成分的单体混合物形成，以所述丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸烷基酯、丙烯腈和甲基丙烯酸烯丙酯的总量为基准，丙烯酸甲氧乙酯的量为 $10\sim 90\text{wt}\%$

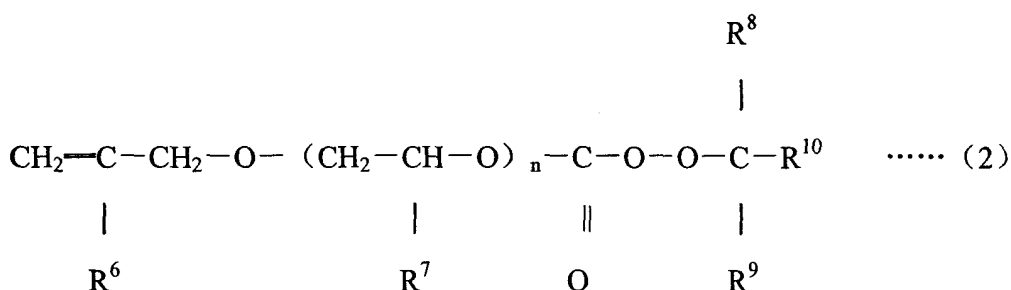
%, 丙烯酸烷基酯的量为 5~85wt%, 丙烯腈的量为 5~15wt%, 以及甲基丙烯酸烯丙酯的量为 0.1~10wt%, 并调整所述丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸烷基酯、丙烯腈和甲基丙烯酸烯丙酯的量使得这些成分的总量为 100%。

5. 如权利要求 4 所述的烯烃热塑性弹性体, 其特征在于, 所述接枝预聚体是通过将乙烯基单体、可自由基聚合的有机过氧化物以及自由基聚合引发剂加入到聚合物颗粒中使它们吸收入聚合物颗粒, 并将乙烯基单体和可自由基聚合的有机过氧化物共聚合制得的。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的烯烃热塑性弹性体, 其特征在于, 所述可自由基聚合的有机过氧化物为由式 (1) 或 (2) 表示的化合物:



其中, R^1 代表氢原子或 $\text{C}_1\sim\text{C}_2$ 烷基, R^2 代表氢原子或甲基, R^3 和 R^4 代表 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基, R^5 代表 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ 烷基、苯基、烷基取代苯基、或者 $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ 环烷基, m 代表整数 1 或 2;



其中, R^6 代表氢原子或者是 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基, R^7 代表氢原子或者甲基, R^8 和 R^9 代表 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基, R^{10} 代表 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ 烷基、苯基、烷基取代苯基、或者 $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ 环烷基, n 代表整数 0、1 或 2。

7. 如权利要求 4 所述的烯烃热塑性弹性体, 其特征在于, 所述乙烯基单体使用的是具有可交联的官能团的单体。

8. 如权利要求 4 所述的烯烃热塑性弹性体, 其特征在于, 所述接枝预聚体和丙烯酸橡胶的重量比在 95:5~5:95。

9. 如权利要求 1~8 中任一项所述的烯烃热塑性弹性体, 它进一步含有由非极性 α -烯烃单体形成的烯烃聚合物或烯烃共聚物。

10. 如权利要求 9 所述的烯烃热塑性弹性体, 其特征在于, 所述由非极性 α -烯烃单体形成的烯烃聚合物或烯烃共聚物为耐油乙烯-丙烯共聚物。

11. 如权利要求 1~10 中任一项所述的烯烃热塑性弹性体, 它进一步含有选自增塑剂、增量剂、润滑剂和抗氧剂中的至少一种添加剂。

12. 如权利要求 1~11 中任一项所述的烯烃热塑性弹性体, 它进一步含有至少一种其它的热塑性树脂或橡胶。

13. 用如权利要求 1~12 中任一项所述的烯烃热塑性弹性体制模得到的模件。

14. 如要求 13 所述的模件, 其特征在于模件为软管或密封垫。

烯烃热塑性弹性体及其模件

技术领域

本发明涉及一种烯烃热塑性弹性体以及由该弹性体制成的模件。

背景技术

丙烯酸橡胶具有良好的耐油性、耐热性、耐臭氧性，因此常被用于各种软管和密封件中，如衬垫和密封垫。

使用丙烯酸橡胶的软管和密封件是将丙烯酸橡胶和填料、抗氧化剂、加工助剂、硫化剂混合后，经硫化成型，再进行二次硫化而制得。硫化工序使丙烯酸橡胶模件的制造过程复杂化，并难以对丙烯酸橡胶模件或者在模件制造中产生的缺陷产品进行回收。

近年来，汽车内部件和外部件以及电器领域所使用的硫化橡胶广泛被烯烃热塑性弹性体所替代。

例如，已知的有：一种含聚丙烯和乙烯-丙烯橡胶的烯烃热塑性弹性体（见专利文献1：日本公开专利号 No.48-26838（第38-60页））以及一种含聚丙烯和丙烯腈-丁烯橡胶（后文称NBR）的烯烃热塑性弹性体（见专利文献2：日本公开专利号 No.4-48817（第5-12页））。

由于烯烃树脂和丙烯酸橡胶本身互不相容，如果将烯烃树脂和丙烯酸橡胶简单混合，就得不到满意的烯烃热塑性弹性体。在这方面，已知的是通过添加能够增强烯烃树脂和丙烯酸橡胶之间的相容性的相容剂而制得的烯烃热塑性弹性体（见专利文献3：日本早期公开专利号 NO.60-156738（第38-69页））。

然而，专利文献1披露的烯烃热塑性弹性体耐油性较差，而专利文献2披露的烯烃热塑性弹性体虽具有良好的耐油性，但耐热性和耐候性较差。因此，由专利文献1和专利文献2的弹性体制备的部件不适合用于同时要求耐油和耐热的场所，如汽车发动机舱。而专利文献3所披露的烯烃热塑性弹性体中，由于烯烃树脂和丙烯酸橡胶之间不能充分相容，故由弹性体制成的部件没有足够的耐油性。

如上所述，先前技术中的烯烃热塑性弹性体不能满足耐油性、耐热性、力学性能（本

说明书中指压缩形变、拉伸强度、断裂伸长率（或破裂伸长率）以及硬度）、成模性以及回收利用性等的需求。

发明内容

本发明的目的在于提供一种性能改善的烯烃热塑性弹性体。

按照本发明，烯烃热塑性弹性体通过将各组分熔融捏合制得，这些组分包括：接枝共聚物，其包含由非极性 α 烯烃单体形成的烯烃聚合物链段或烯烃共聚物链段和乙烯基聚合物链段，其中粒径为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 的链段分散于另一链段中；丙烯酸橡胶，其由单体混合而得，作为主要成分的是 $10\sim 90\text{wt}\%$ 甲氧基乙基丙烯酸酯、 $5\sim 85\text{wt}\%$ 的丙烯酸烷基酯、 $5\sim 15\text{wt}\%$ 的丙烯腈以及 $0.1\sim 10\text{wt}\%$ 的烯丙基甲基丙烯酸酯；以接枝共聚物和丙烯酸橡胶的总重量为基准，含有 $0.01\sim 10\text{wt}\%$ 的交联剂；以及以接枝共聚物和丙烯酸橡胶的总重量为基准，含有 $0.01\sim 10\text{wt}\%$ 的共交联剂。

具体实施方式

在下面的描述中，“烯烃聚合物链段或烯烃共聚物链段”简称为“烯烃（共）聚合物链段”。

本发明的烯烃热塑性弹性体是通过将接枝共聚物，由以甲氧基乙基丙烯酸酯、丙烯酸烷基酯、丙烯腈或是烯丙基甲基丙烯酸酯为主要成分的单体混合物制得的丙烯酸橡胶，交联剂，以及共交联剂经熔融、捏合后制得的。

首先描述接枝共聚物。接枝共聚物通常具有以烯烃聚合物链段为主链，乙烯基聚合物链段为支链的结构。但是，根据不同条件可能会产生H形结构的接枝共聚物或是不规则多相结构的接枝共聚物。具多相结构的接枝共聚物的实例包括：一种共聚物，其一种链段形成分散相（海岛），作为微小颗粒分散于另一种链段形成的基质（海洋）中。本发明所用的接枝共聚物由非极性 α 烯烃单体形成的烯烃（共）聚链段和乙烯基聚合物链段组成，其中一种链段的颗粒分散于另一种链段中。颗粒直径优选 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ ，进一步优选 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 。如果粒径小于 $0.01\mu\text{m}$ 或是大于 $1\mu\text{m}$ ，所得到的接枝共聚物与丙烯酸橡胶的相容性不足，烯烃热塑性弹性体模件的外表或弹性体的力学性能都恶化而不能令人满意。

烯烃（共）聚合物是非极性 α 烯烃单体的均聚物或是两种或两种以上非极性 α 烯烃单体的共聚物，其通过高压自由基聚合反应、中压或低压离子聚合反应或此类反应制得。

非极性 α 烯烃单体的实例包括：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯以及4-甲基-1-

戊烯。上述单体中，优选乙烯和丙烯。

烯烃（共）聚合物的具体实例包括低密度聚乙烯、极低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、低分子量聚乙烯、聚丙烯，以及乙烯-丙烯共聚物。在上述聚合物中，从耐油性和力学性能的角度出发，优选聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物。尤其优选耐油的乙烯-丙烯共聚物。耐油的乙烯-丙烯共聚物是均聚物、乙烯含量在 10wt% 或以下的乙烯-丙烯嵌段共聚物、或者是乙烯含量在 5wt% 或以下的乙烯-丙烯无规共聚物。两种或两种以上的上述烯烃（共）聚合物的混合物也可采用。

烯烃（共）聚合物的重均分子量优选 5,000~3,000,000，进一步优选 10,000~2,000,000，再进一步优选 50,000~1,000,000。如果重均分子量低于 5,000 或者高于 3,000,000，烯烃热塑性弹性体的力学性能和成模性将趋于降低。

接着描述乙烯基聚合物链段，作为形成乙烯基聚合物链段的主要原料的乙烯基单体优选与丙烯酸橡胶高度相容的单体。单体实例有：乙烯基芳香族化合物，如苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯以及氯乙烯； α 取代苯乙烯，如 α 甲基苯乙烯和 α 乙基苯乙烯；（甲基）丙烯酸单体，如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸戊酯、（甲基）丙烯酸己酯、（甲基）丙烯酸庚酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸辛酯、（甲基）丙烯酸壬酯、（甲基）丙烯酸癸酯、（甲基）丙烯酸十二酯；丙烯酸烷氧基烷酯单体，如丙烯酸乙氧乙酯、丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸丁氧乙酯以及丙烯酸乙氧丙酯；丙烯腈单体，如丙烯腈和甲基丙烯腈；以及含羟基的单体，如（甲基）丙烯酸羟乙酯和（甲基）丙烯酸羟丙酯。以上单体可以单独使用，也可两种或更多种组合使用。上述单体中，特别优选苯乙烯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸甲氧乙酯、丙烯腈以及（甲基）丙烯酸羟丙酯。

可使用由乙烯基单体和多官能团单体或是具有可交联官能团的单体聚合而得的乙烯基聚合物。具体的说，具有可交联官能团的单体为含活性氯的单体、含环氧基团的单体、含羧基的单体或是含不饱和基团的单体。

多官能团单体的实例有：双官能团丙烯酸酯、双官能团甲基丙烯酸酯、三官能团丙烯酸酯、三官能团甲基丙烯酸酯以及二乙烯苯。

含活性氯的单体的实例包括：2-氯乙基乙烯醚、氯乙烯苯、氯代醋酸乙烯酯、氯代丙烯酸烯丙酯、氯代乙酸烯丙酯。优选 2-氯乙基乙烯醚和氯代醋酸乙烯酯。

含环氧基团的单体的实例有：丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、2-甲基烯丙基缩水甘油醚、3,4-环氧丁烯、3,4-环氧基-甲

基-1-丁烯、3,4-环氧基-1-戊烯、3,4-环氧基-3-甲基戊烯以及 p-缩水甘油苯乙烯。优选丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基缩水甘油醚。

含羧基单体的实例包括：丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、衣康酸以及肉桂酸。优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

含不饱和基团的单体的实例包括：丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯以及烯丙基缩水甘油醚。优选甲基丙烯酸烯丙酯。

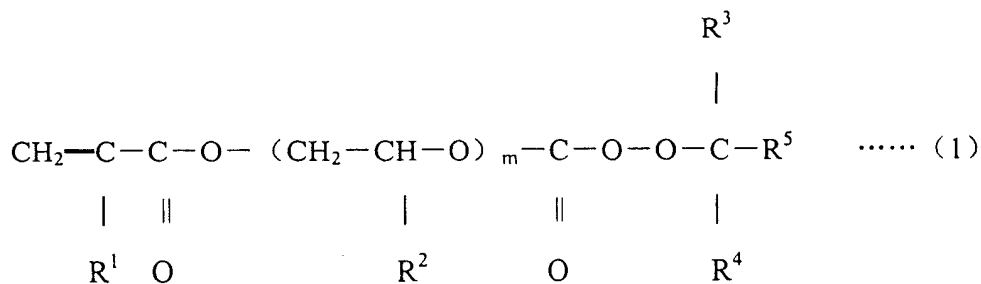
多官能单体或具有可交联官能团的单体在乙烯基共聚物中的含量为 20wt% 或更低，优选 10wt% 或更低。如果百分含量超过 20wt%，则烯烃热塑性弹性体的成模性能和力学性能都趋于恶化。具有可交联官能团的单体可依据交联剂的类型适当选取。

作为乙烯基聚合物链段的乙烯基共聚物的数均聚合度优选 5~10,000，进一步优选 10~5,000，最优选 100~2,000。如果数均聚合度低于 5，则烯烃热塑性弹性体的成模性被改善，但是，这样的接枝共聚物和丙烯酸橡胶之间的相容性恶化了，烯烃热塑性弹性体的模件的外表也趋于恶化。如果数均聚合度超过 10,000，则烯烃热塑性弹性体的熔融粘度变大，模件的表面光泽趋于降低。

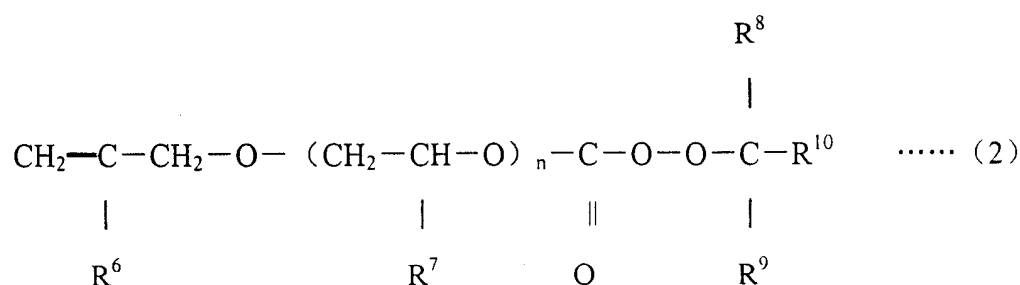
由非极性 α 烯烃单体制得的烯烃（共）聚合物链段在接枝共聚物中的百分含量优选 5~95wt%，进一步优选 20~90wt%，最优选 30~80wt%。相应的，乙烯基共聚物的百分含量优选 95~5wt%，进一步优选 80~10wt%，最优选 70~20wt%。如果由非极性 α 烯烃单体制得的烯烃（共）聚合物链段在接枝共聚物中的百分含量低于 5wt%，则烯烃热塑性弹性体的成模性能改善不足；与此相反，如果百分含量超过 95wt%，虽成模性能被充分改善，但接枝共聚物和丙烯酸橡胶之间的相容性降低，并且烯烃热塑性弹性体的力学性能也趋于降低。

下面描述接枝预聚体。接枝预聚体具有这样的结构：其中，乙烯基单体的共聚物和可自由基聚合的有机过氧化物（后文简称“具有过氧键的乙烯基共聚物”）分散于上述由非极性 α 烯烃单体制得的烯烃（共）聚合物颗粒中。

可自由基聚合的有机过氧化物为含有烯键式不饱和基和过氧键的单体。过氧化物优选为式（1）或式（2）表示的单体：



其中, R^1 代表氢原子或 $\text{C}_1\sim\text{C}_2$ 烷基, R^2 代表氢原子或甲基, R^3 和 R^4 代表 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基, R^5 代表 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ 烷基、苯基、烷基取代苯基, 或 $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ 环烷基, m 为整数 1 或 2;



其中, R^6 代表氢原子或者是 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基, R^7 代表氢原子或者甲基, R^8 和 R^9 代表 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基, R^{10} 代表 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ 烷基、苯基、烷基取代苯基, 或是 $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ 环烷基, n 为整数 0、1 或 2。

上述可自由基聚合有机过氧化物中, 优选叔丁基过氧化丙烯酰氧乙基碳酸酯、叔丁基过氧化甲基丙烯酰氧乙基碳酸酯、叔丁基过氧化烯丙基碳酸酯和叔丁基过氧化甲基烯丙基碳酸酯。

由非极性 α 烯烃单体制得的烯烃(共)聚合物部分的在接枝预聚体中的百分含量优选 5~95wt%, 进一步优选 20~90wt%, 最优选 30~80wt%。相应的, 乙烯基共聚物的百分含量优选 95~5wt%, 进一步优选 80~10wt%, 最优选 70~20wt%。

如果由非极性 α 烯烃单体制得的烯烃(共)聚合物的百分含量低于 5wt%, 则成模性能的改进效果不足; 而如果由非极性 α 烯烃单体制得的烯烃(共)聚合物的百分含量超过 95wt%, 虽成模性能得到改善, 但与丙烯酸橡胶之间的相容性降低, 并且力学性能也趋于降低。

本发明中, 用以制备乙烯基聚合物链段的具有过氧键的乙烯基共聚物的数均聚合度优选 5~10,000, 进一步优选 10~5,000, 最优选 100~2,000。

如果数均聚合度低于 5, 虽烯烃热塑性弹性体的成模性得到改善, 但接枝预聚体和丙烯酸橡胶之间的相容性降低, 且模件的外表趋于恶化; 如果数均聚合度超过 10,000, 则烯烃热塑性弹性体的熔融粘度过高, 成模性能降低, 模件的表面光泽趋于降低。

本发明所用的接枝共聚物可通过将接枝预聚体熔融捏合而制得。乙烯基共聚物中的过氧键在熔融捏合过程中受热断裂而产生自由基，自由基从由非极性 α 烯烃单体制得的烯烃（共）聚合物中捕获氢原子。乙烯基共聚物连续的接枝到烯烃（共）聚合物上形成接枝聚合物。这样的制备方法比较简单，接枝效率比较高，不会因受热而引起乙烯基聚合物链段的二次团聚，使得接枝共聚物易于和丙烯酸橡胶共混，且乙烯基聚合物和烯烃（共）聚合物之间表现出良好的相互作用。

用以熔融和混合的混合机，具体的说，可以是 Bandury 混合器、压力捏合机、捏合挤出机、双轴挤出机或辊压机。捏合温度优选 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，进一步优选 $120\sim 280^{\circ}\text{C}$ 。如果温度低于 100°C ，熔融不充分，熔体粘度大，混合效果不充分，因此在模件中形成不希望出现的相分离或分层；相反，如果温度高于 300°C ，则用以混合的树脂容易发生不希望的分解或凝胶化。

下面详细描述本发明中接枝预聚体的制备方法。

接枝预聚体可通过将乙烯基单体、可自由基聚合有机过氧化物以及自由基引发剂浸渍于由非极性 α 烯烃单体制得的烯烃（共）聚合物颗粒中，而后将乙烯基单体和可自由基聚合有机过氧化物共聚合而制得。具体讲，100 重量份由非极性 α 烯烃单体制得的烯烃（共）聚合物悬浮分散于水中。并制备溶液，溶液中含 5~1,900 重量份的至少一种上述乙烯基单体、0.1~10 重量份（以 100 重量份的乙烯基单体为基准）以式（1）或（2）所示的可自由基聚合有机过氧化物的一种或两种或两种以上混合物、0.01~5 重量份（以 100 重量份乙烯基单体和可自由基聚合有机过氧化物总量为基准）半衰期为 10 小时、分解温度为 $40\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的自由基引发剂。将此溶液加到悬浮液中制得水悬浮液。

由非极性 α 烯烃单体制得的烯烃（共）聚合物优选颗粒形式，粒径优选 10mm 或以下，进一步优选 5mm 或以下。

接下来，水悬浮液在自由基聚合引发剂基本不发生分解的条件下加热。通过加热，使乙烯基单体、可自由基聚合有机过氧化物和自由基聚合引发剂浸渍到极性 α 烯烃单体制得的烯烃（共）聚合物颗粒内部。然后，通过提高水悬浮液的温度，使烯烃（共）聚合物颗粒内的乙烯基单体和可自由基聚合有机过氧化物发生共聚，制得接枝预聚体。

接枝预聚体中的乙烯基共聚物优选含 0.003~0.73wt% 的活性氧。如果活性氧的含量低于 0.003wt%，预聚体的接枝能力将大幅下降，而如果含量超过 0.73wt%，将在接枝过程中产生大量不希望出现的凝胶。

活性氧的含量的计算，可以用溶剂萃取法将乙烯基共聚物从接枝预聚体中萃取出，并

以碘滴定法测定乙烯基聚合物中活性氧的含量。

本发明所用的丙烯酸橡胶可由含丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸烷基酯、丙烯腈以及甲基丙烯酸烯丙酯的单体混合物共聚制得。这四种关键单体是单体混合物的主要成分，在单体混合物中的含量通常在 50wt% 或更高。这四种关键单体改善了丙烯酸橡胶的耐油性、耐热性、力学性能和成模性能。丙烯酸甲氧乙酯的含量优选在 10~90wt%，丙烯酸烷基酯的含量优选在 5~85wt%，丙烯腈的含量优选在 5~15wt%，甲基丙烯酸烯丙酯的含量优选在 0.1~10wt%。通过这些组分含量控制在上述范围，可以使丙烯酸橡胶表现出比较平衡的耐油性、耐热性、力学性能和成模性能。

丙烯酸烷基酯的实例包括：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、2-乙基己基丙烯酸酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯以及丙烯酸十二酯。这些单体可以单独使用，也可两种或两种以上组合使用。上述单体中，特别优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯和丙烯酸丁酯。

为了改善丙烯酸橡胶的耐油性和力学性能，第二类单体，如：苯乙烯、二乙烯苯、（甲基）丙烯酸羟乙酯、（甲基）丙烯酸羟丙酯、具 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯、双官能团丙烯酸酯、双官能团甲基丙烯酸酯、三官能团丙烯酸酯、三官能团甲基丙烯酸酯； α -烯烃，如乙烯、丙烯或异丁烯；或共轭二烯，如丁二烯、异戊二烯或氯丁二烯等，可与作为丙烯酸橡胶主要成分的单体混合物进行共聚。第二类单体在单体混合物中的百分含量优选 40wt% 或更低，进一步优选 30wt% 或更低。如果百分含量高于 40wt%，则丙烯酸橡胶的耐油性和力学性能之间的平衡将会被打破。

这里，单体混合物中还进一步含有含活性氯的单体、含环氧基团的单体、或含羧基的单体，如乙烯基聚合物的情况相同。

下面详细描述本发明的丙烯酸橡胶的制备方法。

作为主要成分的含丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸烷基酯、丙烯腈以及甲基丙烯酸烯丙酯的单体混合物滴加到含有表面活性剂、水以及聚合引发剂的水溶液中进行乳化共聚合。在此例中，可预先加入一部分单体组分。乳化聚合反应结束后，用盐析法得到丙烯酸橡胶。

乳化聚合的温度优选 40~100℃，进一步优选 60~90℃。乳化聚合反应时间优选 2~12 小时，进一步优选 4~10 小时。

表面活性剂没有特别的限制，任何表面活性剂，如阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、大分子表面活性剂或者活性乳化剂均可使用。

优选使用阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。

表面活性剂可单独使用，也可两种或两种以上混合使用。以 100 重量份所有单体的总量为基准，表面活性剂的用量为 0.1~25 重量份，优选 0.5~20 重量份。如果用量低于 0.1 重量份，乳化作用将处于不稳定状态，会产生凝胶，如果用量超过 25 重量份，则乳液的粘度将过高。

对聚合反应的引发剂也没有特别的限制，聚合引发剂的实例包括：过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化乙酰、异丁基过氧化物、过氧化辛酰、过氧化癸酰、过氧化月桂酰、过氧化 3,5,5-三甲基己酰、过氧化苯甲酰、过氧化 2,4-二氯苯甲酰、二碳酸过氧化二异丙酯、叔丁基过氧化马来酸、2,2-偶氮异丁腈、2,2-偶氮（2-甲基丁腈）、2-(氨基甲酰偶氮)异丁腈、2,2-偶氮二[2-(N-苯胍)丙烷]二盐酸盐、2,2-偶氮二{2-[N-(4-羟基苯)胍]丙烷}二盐酸盐、2,2-偶氮二[2-(N-苄胍)丙烷]二盐酸盐、2,2-偶氮二(2-胍基丙烷)二盐酸盐、2,2-偶氮二{2-[N-(2-羟乙基)胍]丙烷}二盐酸盐、2,2-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2-偶氮二[2-(4,5,6,7-四氢-1H-1,3-二己二酸-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2-偶氮二[2-(3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2-偶氮二{2-[1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二盐酸盐、2,2-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟乙基)-丙酰胺]、2,2-偶氮二{2-甲基-N-[1,1-二(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺}、4,4'-偶氮二(4-蓝戊酸)以及 2,2-偶氮二[2-(羟甲基)丙腈]。

以 100 重量份所有单体的总量为基准，聚合引发剂的用量优选在 0.05~10 重量份，进一步优选 0.1~5 重量份。如果用量低于 0.05 重量份，聚合反应引发能力将下降，如果用量超过 10 重量份，则聚合的稳定性将下降。

对盐析中所用的盐析试剂类型没有特别的限制，盐析试剂的实例包括多价金属盐，如氯化钙、硝酸钙、氯化镁、硫酸铝；以及有机酸胺盐，如二甲基氨基丙酮、乙基氨基丙酮和环己基氨基丙酮。

接枝共聚物和丙烯酸橡胶的混合比例（接枝共聚物/丙烯酸橡胶，重量比）优选 95/5~5/95，进一步优选 90/10~10/90，尤其优选 85/15~15/85。接枝预聚体和丙烯酸橡胶的混合比例（接枝预聚体/丙烯酸橡胶，重量比）优选 95/5~5/95，进一步优选 90/10~10/90，尤其优选 85/15~15/85。如果丙烯酸橡胶的百分含量超过 95wt%，则成模性能趋于下降，且模件的机械强度会下降。如果其百分含量低于 5wt%，则模件的压缩形变变差，且硬度上升。

接下来，使用本发明的交联剂，可与接枝共聚物和丙烯酸橡胶中所含的可交联官能团反应，或与接枝预聚体和丙烯酸橡胶中所含的可交联官能团反应。

例如，如果可交联官能团为活性氯、环氧基、羧基或是不饱和基团，则选择含有可与这些基团反应的官能团的交联剂。交联剂的实例有：硫磺、含硫有机化合物、含胺基化合物、含酸酐化合物、含羟基化合物、含异氰酸基化合物、含环氧基化合物、树脂交联剂以及有机过氧化物。该交联剂优选和传统的交联剂联合使用。

含硫有机化合物包括：秋兰姆，如二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆以及二硫化双五亚甲基秋兰姆；连二硫酸盐，如 s-二乙基二硫代连二氨基甲酸盐、t-二乙基连二氨基甲酸以及 2-二甲基连二氨基甲酸盐；二硫化吗啉，以及二硫化烷基酚。

含胺基化合物的实例包括：脂肪二胺，如，三甲基己二胺、乙二胺、1,4-二氨基丁烷；脂肪多胺，如，三亚乙基四胺、五亚乙基六胺、氨乙基乙醇胺；以及芳香胺，如苯二胺、4,4'-亚甲基二苯胺、甲苯二胺以及二胺基联甲苯砒。

含酸酐或含羧基的化合物的实例包括：偏苯三酸酐、苯均四酸酐、对苯二酸、异邻苯二甲酸、己二酸、癸二酸以及三聚氰酸。

含异氰酸酯的化合物的实例包括：异氰酸酯，如，甲苯二异氰酸酯以及末端为异氰酸基的预聚物。

含环氧基团的化合物实例包括：环氧化物，如双酚 A 的缩水甘油醚、间苯二酚、对苯二酚，诸如此类。

树脂交联剂的实例包括：烷基酚-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛缩合物、三嗪-甲醛缩合物、六甲氧基甲基-三聚氰胺缩合物。

有机过氧化物的实例包括：过氧化酮、过氧化缩酮、过氧化氢、过氧化二烷烃、过氧化二酰、过氧化二碳酸酯以及过氧化酯。上述化合物中，优选过氧化缩酮、过氧化二烷烃和过氧化二酰。

当交联位是非共轭二烯或此类的不饱和基团，或不含官能团时，由有机过氧化物引发的交联反应非常有效。作为交联反应的有机过氧化物，则没有特别的限制，可以用任何传统的有机过氧化物。

过氧化物优选过氧化二-t-丁基、过氧化叔丁基、过氧化异丙苯基、 α, α' -二（叔丁基过氧化二异丙基）-苯、2,5-二甲基-2,5-二（过氧化叔丁基）己烷以及 2,5-二甲基-2,5-二（过氧化叔丁基）-3-己烷。

本发明中，以接枝共聚物和丙烯酸橡胶的总量或接枝预聚体和丙烯酸橡胶的总量为基准，交联剂的添加量优选 0.01~10wt%，进一步优选 0.01~5wt%。添加量可以根据交联

点的浓度和交联剂的类型进行适当的调整。如果添加量小于 0.01wt%，则烯烃热塑性弹性体的耐油性和力学性能趋向降低，而如果添加量大于 10wt%，则弹性体的成模性能趋于降低。

接下来，描述共交联剂，加入共交联剂的目的是为了进一步改善热塑性弹性体的耐油性和力学性能。共交联剂的实例包括：p-苯醌二肟、p,p'-二苯甲酰醌二肟、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、多乙二醇二丙烯酸酯、多乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚氧乙烯改性双酚 A 二丙烯酸酯、聚氧乙烯改性双酚 A 二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、己二烯酞酸酯、四烯丙基氧乙烷、三烯丙基氰酸酯、三烯丙基异氰酸酯、磷酸三烯丙酯、马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺、N,N'-m-亚苯基二马来酰亚胺、马来酸酐、衣康酸、二乙烯苯、乙烯甲苯以及 1,2-聚丁二烯。

以上化合物中，优选 p-苯醌二肟、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚氧乙烯改性双酚 A 二丙烯酸酯、聚氧乙烯改性双酚 A 二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、己二烯酞酸酯、三烯丙基异氰酸酯、磷酸三烯丙酯和二乙烯苯。

进一步优选 p-苯醌二肟、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚氧乙烯改性双酚 A 二丙烯酸酯、聚氧乙烯改性双酚 A 二甲基丙烯酸酯、三烯丙基异氰酸酯、磷酸三烯丙酯和二乙烯苯。

以接枝共聚物和丙烯酸橡胶的总量或接枝预聚体和丙烯酸橡胶的总量为基准，共交联剂的添加量在 0.01~20wt%，优选 0.01~10wt%。如果用量小于 0.01wt%，则烯烃热塑性弹性体的耐油性和力学性能趋向降低，而如果添加量超过 20wt%，则弹性体的成模性能将显著降低。

烯烃热塑性弹性体和另外的由非极性 α 烯烃单体制得的烯烃（共）聚合物可熔融并捏合。具体的烯烃（共）聚合物包括低密度聚乙烯、极低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、低分子量聚乙烯、聚丙烯以及乙烯-丙烯共聚物。

上述聚合物中，从耐油性和力学性能的角度考虑，优选聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物。

尤其优选耐油的乙烯-丙烯共聚物。耐油乙烯-丙烯共聚物可以是均聚丙烯，乙烯的含

量为 10wt%或更低的乙烯-丙烯嵌段共聚物,，或乙烯的含量为 5wt%或更低的乙烯-丙烯无规共聚物。

以烯烃热塑性弹性体为基准, 另外的烯烃(共)聚合物的添加量优选 90wt%或更低, 进一步优选 80wt%或更低, 尤其优选 70 wt%或更低。如果添加量超过 90wt%, 则模件的压缩形变下降。两种或两种以上的上述烯烃(共)聚合物的混合物也可使用。

烯烃热塑性弹性体中, 需要添加至少一种从以下组中选出的添加剂: 增塑剂、增量剂、润滑剂以及抗氧化剂。有目的的使用添加剂, 可以改善烯烃热塑性弹性体的性能。而且, 如填料、阻燃剂、着色剂、防焦剂、偶联剂或发泡剂等添加剂也可选择使用。

本发明所用增塑剂的实例包括: 邻苯二甲酸酯, 如二甲基邻苯二甲酸酯、二-2-乙基己基邻苯二甲酸酯、二辛基邻苯二甲酸酯、二异壬基邻苯二甲酸酯; 磷酸酯, 如三丁基磷酸酯和三苯基磷酸酯; 偏苯三酸酯; 脂肪族二元酸酯, 如己二酸二-2-乙基己酯、己二酸异癸酯、己二酸二丁二乙醇酯、壬二酸二-2-乙基己酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二-2-乙基己酯; 以及苯磺酰胺。

以上化合物中, 优选邻苯二甲酸酯, 如二甲基邻苯二甲酸酯、二-2-乙基己基邻苯二甲酸酯、二辛基邻苯二甲酸酯、二异壬基邻苯二甲酸酯; 以及脂肪族二元酸酯, 如己二酸二-2-乙基己酯、己二酸异癸酯、己二酸二丁二乙醇酯、壬二酸二-2-乙基己酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二-2-乙基己酯。

增量剂的实例包括(石蜡、环烷以及芳香族化合物)矿物油。

润滑剂的实例包括: 硅油、烯腊、缩聚蜡、脂肪酸、脂肪酸盐、脂肪酸酯、脂肪酸胺以及氧化亚烃衍生物。

至于抗氧化剂, 一种或多种包含有关键苯酚类抗氧化剂的抗氧化剂可用。苯酚类抗氧化剂可以单独使用, 也可与其它的抗氧化剂联合使用。可与苯酚类抗氧化剂联合使用的抗氧化剂的实例包括: 磷类抗氧化剂、硫类抗氧化剂以及胺类抗氧化剂。

酚类抗氧化剂的实例包括: 单酚抗氧化剂, 如 2,6-二-t-丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-t-丁基-4-乙基苯酚、2-t-丁基-4-甲氧基苯酚、3-t-丁基-4-甲基酚以及 n-十八烷基-3-(3,5-二-t-丁基-4-羟基苯)丙酸酯; 二苯酚抗氧化剂, 如 2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-t-丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二(4-乙基-6-t-丁基苯酚)、4,4'-硫代二(3-甲基-6-t-丁基苯酚)、4,4'-亚丁基二(3-甲基-6-t-丁基苯酚)、以及 3,9-二[1,1-二甲基-2-[β-(3-t-丁基-4-羟基-5-甲基苯酚)丙酰氧]乙基]2,4,8,10-四氧螺[5,5]十一碳烷; 以及多苯酚抗氧化剂, 如 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5'-t-丁基苯酚)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-t-丁基-4-羟基苯基)苯、四-[亚甲基-3-(3

’,5-二-*t*-丁基-4’-羟基苯酚)丙酸酯]甲烷、二[3,3’-二-(4’-羟基-3’-*t*-丁基苯酚)丁酸]乙二醇酯、1,3,5-三(3’,5’-二-*t*-丁基-4’-羟基苄基)均三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮,以及D-α-苯酚。

磷类的抗氧化剂的实例包括:三苯基亚磷酸酯、二苯基异癸基亚磷酸酯、4,4’-亚丁基-二(3-甲基-6-*t*-丁基苯基双三癸基)亚磷酸酯、十八烷基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物、10-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物、10-癸氧基-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,6-二叔丁基-4-甲苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、以及2,2’-亚甲基二(4,6-二叔丁基苯基)壬基亚磷酸酯。

硫类抗氧化剂的实例包括:二月桂基3,3-硫代二丙酸酯、二十四烷基3,3’-硫代二丙酸酯、二十八烷基3,3’-硫代二丙酸酯、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)、以及2-巯基苯咪唑啉。

胺类抗氧化剂的实例包括烷基取代二苯胺。

如果抗氧化剂中包括了至少一种苯酚类抗氧化剂,则两种或两种以上的上述抗氧化剂可以联合使用。

填料的实例包括:炭黑、白炭黑、黏土、云母、碳酸钙以及滑石粉。

阻燃剂的实例包括:无机阻燃剂,以氢氧化镁、氢氧化钙等为代表;有机阻燃剂,以卤素阻燃剂、磷阻燃剂等为代表。

防焦剂的实例包括磺酰胺衍生物、均二苯脲以及N-(硫代环己基)酞亚胺。

以本发明的烯烃热塑性弹性体为基准,添加剂的添加量优选在200wt%以下,进一步优选在150wt%以下,如果添加量超过200wt%,则模件的力学性会降低。

在不脱离本发明范围的前提下,烯烃热塑性弹性体中也可加入其它的热塑性树脂或橡胶。

其它的热塑性树脂或橡胶包括:工程塑料,如聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚缩醛树脂、聚碳酸酯、联苯醚树脂、聚烯丙树脂;烯烃树脂,如乙烯-丙烯酸乙酯共聚物以及乙烯-甲基丙烯酸甘油酯共聚物;苯乙烯树脂,如聚苯乙烯树脂、高抗冲击聚苯乙烯树脂和丙烯腈丁二烯苯乙烯树脂;通用塑料,如丙烯酸树脂和氯乙烯树脂;热塑性弹性体,如聚酯热塑性弹性体、苯乙烯热塑性弹性体、烯烃热塑性弹性体、聚氨酯热塑性弹性体、聚酰胺热塑性弹性体和聚丁二烯热塑性弹性体;合成橡胶,如丁二烯橡胶、丁二烯-苯乙烯橡胶、丁

二烯-丙烯腈橡胶、氯丁二烯橡胶、聚环氧氯丙烷橡胶、丁基橡胶、乙烯-丙烯共聚橡胶、聚氨脂橡胶、硅橡胶、氟橡胶、硅酮橡胶和丙烯酸橡胶；以及天然橡胶。

为了改善烯烃热塑性弹性体的耐油性，优选的是丁二烯-丙烯腈橡胶、氯丁二烯橡胶、聚环氧氯丙烷橡胶、聚氨脂橡胶、氟橡胶和丙烯酸橡胶等。为了改善烯烃热塑性弹性体的低温特性和力学性能，优选的是，热塑性弹性体，如聚酯热塑性弹性体、苯乙烯热塑性弹性体、烯烃热塑性弹性体、聚氨脂热塑性弹性体、聚酰胺热塑性弹性体和聚丁二烯热塑性弹性体；丁二烯橡胶、丁基橡胶、乙烯-丙烯共聚橡胶、硅酮橡胶等。

使烯烃热塑性弹性体熔融并混合的方法可以用传统的捏合机来进行，如 Bandury 混合器、高压捏合机、捏合挤出机、双轴挤出机或辊压机。

捏合温度优选 100~300℃，进一步优选 120~280℃。如果温度低于 100℃，则由于熔融粘度过高，熔融不充分或混合不充分，因此在成型时形成不合需要的相分离或者是分层；如果温度超过 300℃，则用以混合的树脂易于发生不必要的分解或凝胶化。

烯烃热塑性弹性体可以用任何成型方法成型，如注射成型、挤出成型、真空成型或吹塑成型。从模件的流动性和外观的角度考虑，优选注射成型。如果是形成片状模件，则从成模性和外观的角度考虑，优选挤出成型。而从深拉成型性角度考虑，优选真空成型。由于使用后的产品还能作为用于成型的原材料再次使用，因而模件具有优异的循环利用特性。

要将本发明的烯烃热塑性弹性体成型得到软管，可用传统的挤出机挤出成型。使用能连续的将用以增强的纤维进料的设备，弹性体也可被加工成软管形状的具增强层的模件。

由于本发明的软管具有优异的耐油性、耐热性以及成型性，因此，它不仅可以用做软管外层或中间层的材料，也可以作为和流体直接接触的最内层的材料，并应用于各种苛刻的条件下。软管的实例有：汽车用软管，如加油管、蒸发管、燃料管、蒸汽喷射管、油箱内燃料管、动力转向管、空调管、冷却管、加热管、输油冷却管、机油冷却管、制动管、涡轮增压器排水管、燃料注射管、排气管、进气管、真空控制管、真空传感器管以及空气污染控制管；各种工业机械用软管，如水压装置用软管、风动机械用软管、集中润滑装置用软管、涂装装置用软管、化工厂用软管、溶剂或化学品输送软管、各种液化气的输送软管、与食品相关设备的软管、物理或化学装置的软管、纺织机器用软管、包装机械用软管、导电机械用软管、水处理单元用软管、流体控制装置用软管、工业机器人用软管、工业车辆用软管、农业机械用软管、建筑机械用软管、车床工具用软管、注射成型设备用软管、节约劳力的装置用软管、点焊设备用软管、蒸汽管、农业喷雾管、酿造管、潜水管、自动

输油管、气体管、空气制动管、加油站用管、油罐车管、旋转式管、消防水管、操作管、气动和电动信号用管、气动信号用管、要求有耐热、高绝缘和高频特性的装置用管；气动工具用管，如空气推进器和汽锤；以及医疗用管。

本发明的烯烃热塑性弹性体也可用作汽车或运载工具、电子或电气机械、工业产品以及建筑产品的密封垫的材料。密封垫的形状、厚薄及尺寸等则根据使用目的做适合的选择。例如，弹性体可加工成 H 形、Y 形、U 形、O 形、片状、带状、块状、盘状、线状、圆柱形、棱形或中空体。密封垫可用作：机轴垫、活塞垫、杆垫、防尘垫、轴承垫、阀门垫、防滑垫、元件结合点垫片、管式衬垫、容器内盖、容器盖的外衬垫、容器塞、O 形环、X 形环、U-衬垫、V-衬垫、油盘垫圈或者是汽缸垫圈。

本发明具有以下优点。

烯烃热塑性弹性体含有丙烯酸橡胶和接枝共聚物。接枝共聚物由烯烃（共）聚合物链段和乙烯基聚合物链段组成，其中一个链段的颗粒分散于另一个链段中。由于丙烯酸甲氧乙酯给丙烯酸橡胶提供了极性，所以接枝共聚物中的乙烯基聚合物和丙烯酸橡胶之间的相容性提高了，并且接枝共聚物很好的分散于丙烯酸橡胶的基相（连续相）中。由于丙烯酸橡胶和接枝共聚物中的烯烃聚合物表现出足够好的耐油性和力学性能，所以最终可制得耐油性和力学性能改善的烯烃热塑性弹性体。

而且，当接枝共聚物、接枝预聚体或丙烯酸橡胶中引入可交联官能团时，弹性体可被交联剂或共交联剂有效的交联。相应的，所制得的烯烃热塑性弹性体具有很高的交联密度和改善的耐油性以及力学性能。

上面的实施方式将结合实施例和对照例在下面进行详细的描述。但本发明不局限于这些实施例。

参考例 1：丙烯酸橡胶的制备（A）

带有搅拌器、温度计、冷却塔、滴加装置、氮气导入管的烧瓶中，装入 2,300g 去离子水、20g 十二烷基磺酸钠，在通入氮气并搅拌的同时，升温到 70℃。接着，加入 5g 过硫酸钾作为聚合引发剂。1608g 单体混合物（丙烯酸甲氧乙酯：320g，丙烯酸乙酯：1200g，丙烯腈：80g，甲基丙烯酸烯丙酯：8g）在 3 小时内滴加到烧瓶中，同时保持温度在 70℃。再进行 3 个小时的聚合反应，制得乳液。用动态光散射仪测定此状态下的乳液平均粒径为 90nm。

接着，用 1 小时时间将该乳液中滴入到同等重量浓度为 1% 的氯化钙水溶液以进行盐析。得到的混合物经水洗后，在 70℃ 下烘干，得到丙烯酸橡胶（A）。各组分的用量见表

1。

参考例 2：丙烯酸橡胶的制备（B）

丙烯酸橡胶（B）的制法与参考实例 1 相同，不同的是，480g 的丙烯酸甲氧乙酯、480g 的丙烯酸乙酯、480g 的丙烯酸丁酯、160g 的丙烯腈和 8g 的甲基丙烯酸烯丙酯被用来取代参考例 1 中使用的单体混合物。各组分的用量见表 1。

参考例 3：丙烯酸橡胶的制备（C）

丙烯酸橡胶（C）的制法与参考例 1 相同，不同的是，1440g 的丙烯酸乙酯、160g 的丙烯腈和 8g 的甲基丙烯酸烯丙酯被用来取代参考例 1 中使用的单体混合物。各组分的用量见表 1。

参考例 4：丙烯酸橡胶的制备（D）

丙烯酸橡胶（D）的制法与参考例 1 相同，不同的是，320g 的丙烯酸甲氧乙酯、1200g 的丙烯酸乙酯、80g 的丙烯腈被用来取代参考例 1 中使用的单体混合物。各组分的用量见表 1。

表 1

参考例	1	2	3	4
丙烯酸橡胶	A	B	C	D
丙烯酸甲氧乙酯	320	480	-	320
丙烯酸乙酯	1200	480	1440	1200
丙烯酸丁酯	-	480	-	-
丙烯腈	80	160	160	80
甲基丙烯酸烯丙酯	8	8	8	-

参考例 5：接枝预聚体的制备（a）

在容积为 5l 的不锈钢高压釜中加入 2,000g 纯水。接着，2.5g 聚乙烯醇作为悬浮剂溶解于其中。700g 聚丙烯 A（嵌段共聚物，粒径：3mm，乙烯含量：5.9wt%）加入水中，并在搅拌作用下分散；由 1.2g 过氧化苯甲酰（自由基聚合引发剂，NOF 公司生产，商品名：Nyper B）、6g 叔丁基过氧化甲基丙烯酰氧乙基碳酸酯（可自由基聚合有机过氧化物）、300g 乙烯基单体混合物组成的单体混合物加入到釜中并搅拌。乙烯基单体混合物由 100g 苯乙烯、100g 丙烯酸丁酯、100g 甲基丙烯酸羟丙酯组成。

接着，将高压釜加热到 60~65℃，搅拌 2 小时，使自由基聚合引发剂、可自由基聚

合有机过氧化物和乙烯基单体浸渍到聚丙烯中。接着，将温度升至 80~85℃并保持 6 小时以完成聚合反应。所得到的聚合物经洗涤并干燥，即得接枝预聚体(a)。接枝预聚体(a)中的乙烯基共聚物用甲苯萃取。用 GPC 测得共聚物的数均聚合度为 850。

通过扫描电子显微镜(JEOL 有限公司制造, JEOL JSM T300)观测, 证实接枝预聚体(a)具有多相结构, 其中粒径为 0.3~0.5 μm 的树脂球均匀的分散。各组分的用量见表 2。

表 2

参考例		5	6	7	8
组 分	接枝预聚体	a	b	c	d
	聚丙烯 A	700	700	—	—
	聚丙烯 B	—	—	700	—
	聚丙烯 C	—	—	—	700
	苯乙烯	100	100	100	100
	丙烯酸丁酯	100	100	100	100
	甲基丙烯酸羟丙酯	100	—	100	—
	丙烯酸甲氧乙酯	—	100	—	100
	甲基丙烯酸烯丙酯	—	3	—	—
	过氧化苯甲酰(Nyper B)	1.2	2.4	1.2	2.4
	叔丁基过氧化甲基丙烯酸酰氧乙基碳酸酯	6	6	6	9

参考例 6: 接枝预聚体的制备(b)

接枝预聚体(b)按照参考例 5 的方法制得, 除了, 过氧化苯甲酰的用量从 1.2g 换成 2.4g, 且所用乙烯基单体混合物为 303g(苯乙烯: 100g, 丙烯酸丁酯: 100g, 丙烯酸甲氧乙酯: 100g, 甲基丙烯酸烯丙酯: 3g(单体具有可交联反应官能团))。此例中, 接枝预聚体(b)中的乙烯基共聚物的数均聚合度为 600。分散在接枝预聚体(b)中的树脂的平均粒径为 0.3~0.5 μm。

参考例 7: 接枝预聚体的制备(c)

接枝预聚体(c)按照参考例 5 的方法制得, 除了, 以 700g 聚丙烯 B(无规共聚物, 粒径: 3mm, 乙烯含量: 5.6wt%)取代参考例 5 中的聚丙烯 A。此例中, 接枝预聚体(c)中的乙烯基共聚物的数均聚合度为 900。分散在接枝预聚体(c)中的树脂的平均粒径为 0.3~0.5 μm。

参考例 8: 接枝预聚体的制备(d)

接枝预聚体(d)按照参考例5的方法制得,除了,以700g聚丙烯C(无规共聚物,粒径:3mm,乙烯含量:4.0wt%)取代参考例5中的聚丙烯A,过氧化苯甲酰的用量从1.2g换成2.4g,叔丁基过氧化甲基丙烯酰氧乙基碳酸酯的添加量由6g换成9g,且100g苯乙烯、100g丙烯酸丁酯和100g丙烯酸甲氧乙酯(总量为300g)组成的单体混合物取代参考例5中的单体混合物。此例中,接枝预聚体(d)中的乙烯基共聚物的数均聚合度为650。分散在接枝预聚体(d)中的树脂的平均粒径为 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ 。

实施例1

600g参考例5制得的接枝预聚体(a)和1,800g参考例1制得的丙烯酸橡胶(A)在预先在 190°C 下加热十分钟的高压捏合机(Moriyama有限公司制造,容积3l)中捏合。。然后,加入15g的2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷(NOF公司生产,商品名:Perhexa 25B,后文简称Perhexa 25B)作为交联剂,加入30g的聚氧乙烯改性双酚A二甲基丙烯酸酯(Shin-Nakamura化学有限公司生产,商品名:BPE-200,后文简称BPE-200)作为共交联剂。接着,捏合在此温度下进行5min以制得烯烃热塑性弹性体。烯烃热塑性弹性体输送到双轴单轴挤出机(双轴捏合,单轴挤出),螺杆温度设定为 180°C 。挤出并造粒。树脂颗粒挤压加工成片状(190°C , $35\text{MPa}/\text{cm}^2$)。样片经冲孔制成测试样(3号哑铃状)。测试样品的性质按照下面的测试方法测试,结果见表3。

硬度测试

硬度(肖氏A, ShA)按照JIS K-6253用A型硬度计测定。

拉伸测试

拉伸测试用3号哑铃状测试样品按照JIS K-6251进行,以测定拉伸强度(MPa)和断裂伸长率(%)。

压缩形变测试

压缩形变(%)按照JIS K-6262,在 120°C 下22小时后进行。

耐油性测试

在 120°C 下,测试样品(3号哑铃状)在油(IRM903)中浸渍72小时,测定样品浸渍前后的重量,并按下面的公式计算膨胀度:

$$\text{膨胀度}(\%) = [(\text{浸渍后的重量} - \text{浸渍前的重量}) / \text{浸渍前的重量}] \times 100$$

外观测试

对注塑模件表面的波纹、表面粗糙度、银纹（在湿气等影响下产生的条纹）、起霜（排气时引起的表面不规则）等进行目测，并以如下的好、中、差来做评定：

◎：模件具有优异的外观。

○：模件的外观不十分好，但可以接受。

×：模件的外观不能接受。

熔融流动率（MFR）测试

按照 JIS K-7210，在 190℃、10.0kg 的负荷下测定 MFR（g/10min）。

表 3

实施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9
组 分	丙烯酸橡胶 A	1800	1800	1750	1750	-	1650	1750	-	-
	丙烯酸橡胶 B	-	-	-	-	1800	-	-	1750	1650
	预聚体 a	600	-	-	500	-	550	500	500	-
	预聚体 b	-	-	-	-	450	-	-	-	-
	预聚体 c	-	-	500	-	-	-	-	-	-
	预聚体 d	-	-	-	-	-	-	-	-	550
	接枝共聚物	-	600	-	-	-	-	-	-	-
	Perhexa 25B	15	15	10	10	20	-	15	15	-
	Perbutyl P	-	-	-	-	-	15	-	-	10
	磷酸三烯丙酯	-	-	15	15	-	-	-	-	-
	BPE-200	30	30	-	-	60	-	100	90	-
	二甲基丙烯酸亚乙基 乙二醇酯	-	-	-	-	-	30	-	-	50
	邻苯二甲酸二辛酯	-	-	-	-	600	-	500	600	-
	己二酸二丁基二乙二 醇酯	-	-	-	-	-	400	-	-	800
	聚丙烯 E	-	-	-	-	-	200	-	300	350
	聚丙烯 F	-	-	-	-	-	-	200	-	-
性能	Irganox 1010	-	-	20	20	20	30	15	20	10
	硬度 (ShA)	80	80	80	79	67	75	72	75	70
	拉伸强度 (MPa)	6.2	5.5	8.0	7.5	4.5	5.5	5.2	6.2	5.0
	断裂伸长率 (%)	300	280	320	300	230	280	260	300	240
	压缩形变 (%)	45	48	50	49	35	43	43	40	37
	耐油性 (重量变化 (%))	12	14	15	10	0	4	2	0	0
	耐热性 (断裂伸长率 (%))	200	180	320	310	210	270	280	300	250
	表观	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	MFR (g/10min)	35	40	20	20	15	20	20	25	35

实施例 2

所有的测试均与实施例 1 的相同,除了参考例 5 所制得的接枝预聚体 (a) 被取代为,使用 Labo Plastomill 单轴挤出机 (Toyo Seiki Seisaku 有限公司制造) 将参考例 5 中制得的接枝预聚体 (a) 在 180℃ 下进行接枝反应并挤出的接枝预聚体 (a)。结果见表 3。

实施例 3

500g 参考例 7 制得的接枝预聚体 (c) 和 1,750g 参考例 1 所制得的丙烯酸橡胶 (A) 用高压捏合机 (Moriyama 有限公司制造, 容积: 3l) 捏合。之前捏合机在 190℃ 下预热 10 分钟。然后, 加入 10g 的交联剂 Perhexa 25B、15g 的共交联剂磷酸三烯丙酯、20g 的酚类抗氧剂 (商品名: Irganox 1010, 汽巴特种化学品公司生产, 后面简称 Irganox 1010)。接着, 捏合在此温度下进行 5min 以制得烯烃热塑性弹性体。烯烃热塑性弹性体输送到双轴单轴挤出机, 汽缸温度设定为 1870℃, 挤出并造粒。样品进行同样的测试, 结果见表 3。

实施例 4

进行与实施例 3 相同的测试, 除了 500g 的参考例 5 制得的接枝预聚体 (a) 用以取代 500g 接枝预聚体 (c)。结果见表 3。

实施例 5

1,800g 参考例 2 制得的丙烯酸橡胶 (B)、20g 交联剂 Perhexa 25B、60g 共交联剂 BPE-200、600g 增塑剂邻苯二甲酸二辛酯, 以及 20g 酚类抗氧剂 (Irganox 1010) 添加到 450g 参考例 6 制得的接枝预聚体 (b) 中。这些化合物用在 200℃ 下预热 20 分钟的高压捏合机捏合, 以制得烯烃热塑性弹性体。烯烃热塑性弹性体在与实施例 3 相同的条件下挤出并造粒。样品进行同样的测试, 结果见表 3。

实施例 6

1,650g 的参考例 1 制得的丙烯酸橡胶 (A)、400g 增塑剂己二酸二丁基二乙二醇酯、200g 聚丙烯 E (嵌段共聚物, 乙烯含量: 8wt%)、以及 30g 酚类抗氧剂 (Irganox 1010) 添加到 550g 参考例 5 制得的接枝预聚体 (a) 中。这些化合物在 190℃ 下预热 10 分钟的高压捏合机捏合。然后, 加入 15g 的交联剂 α, α' -二(叔丁基过氧化二异丙基) 苯 (NOF 公司生产, 商品名: Perbutyl P, 后面简称 Perbutyl P) 和 30g 的共交联剂二甲基丙烯酸亚乙基乙二醇酯。接着, 捏合在同样的温度下进行 5 分钟制得烯烃热塑性弹性体。烯烃热塑性弹性体在与实施例 3 相同的条件下 (除了汽缸温度换成 180℃) 挤出并造粒。样品进行同样的测试, 结果见表 3。

实施例 7

1,750g 的参考例 1 制得的丙烯酸橡胶 (A)、100g 共交联剂 BPE-200、500g 增塑剂邻苯二甲酸二辛酯、15g 酚类抗氧剂 (Irganox 1010) 添加到 500g 参考例 5 制得的接枝预聚体 (a) 中。这些化合物用在 180℃ 下预热 10 分钟的高压捏合机捏合。然后, 加入 15g 的

交联剂 Peroxa 25B 和 200g 聚丙烯 F (均聚物)。接着,捏合在同样的温度下进行 5 分钟制得烯烃热塑性弹性体。烯烃热塑性弹性体在与实施例 3 相同的条件下挤出并造粒。样品进行同样的测试,结果见表 3。

实施例 8

1,750g 的参考例 2 制得的丙烯酸橡胶 (B)、90g 共交联剂 BPE-200、600g 增塑剂邻苯二甲酸二辛酯、300g 聚丙烯 E (嵌段共聚物, 乙烯含量: 8wt%)、20g 酚类抗氧剂 (Irganox 1010) 添加到 500g 参考例 5 制得的接枝预聚体 (a) 中。这些化合物用在 190℃ 下预热 10 分钟的高压捏合机捏合。然后,加入 15g 的交联剂 (Peroxa 25B)。接着,捏合在同样的温度下进行 5 分钟制得烯烃热塑性弹性体。烯烃热塑性弹性体在与实施例 3 相同的条件下挤出并造粒。样品进行同样的测试,结果见表 3。

实施例 9

1,650g 的参考例 2 制得的丙烯酸橡胶 (B)、800g 增塑剂己二酸二丁基乙二醇酯、350g 聚丙烯 E (嵌段共聚物, 乙烯含量: 8wt%) 添加到 550g 参考例 8 制得的接枝预聚体 (d) 中。这些化合物用在 190℃ 下预热 10 分钟的高压捏合机捏合。然后,加入 10g 的交联剂 (Perbutyl P)、50g 共交联剂二甲基丙烯酸亚乙基乙二醇酯、以及 10g 酚类抗氧剂 (Irganox 1010)。接着,捏合在同样的温度下进行 5 分钟制得烯烃热塑性弹性体。烯烃热塑性弹性体在与实施例 3 相同的条件下挤出并造粒。样品进行同样的测试,结果见表 3。

对照例 1

进行与实施例 3 相同的操作,除了没有使用交联剂和共交联剂,测试结果见表 4。

对照例 2

进行与实施例 5 相同的操作,除了没有使用共交联剂,测试结果见表 4。

对照例 3

进行与实施例 6 相同的操作,除了,用 1,650g 参考例 3 制得的丙烯酸橡胶 (C) 取代了 1,650g 丙烯酸橡胶 (A),测试结果见表 4。

对照例 4

进行与实施例 6 相同的操作,除了,用 1,650g 参考例 4 制得的丙烯酸橡胶 (D) 取代了 1,650g 丙烯酸橡胶 (A),测试结果见表 4。

从表 3 和表 4 可以清楚的看出,实施例 1~9 的烯烃热塑性弹性体表现出优异的耐油

性，以及优异的力学性能，如拉伸强度、断裂伸长率、压缩形变、成型性以及外观，并由于交联剂或共交联剂的加入，耐油性、拉伸强度和压缩形变尤其得到改善。而且，很明显的，使用乙烯含量为 5wt% 或更低的乙烯-丙烯无规共聚物或者是乙烯含量为 10wt% 或更低的乙烯-丙烯嵌段共聚物作为由非极性 α 烯烃单体形成的烯烃聚合物，对耐油性具有显著改善。

对比之下，也证实了未添加交联剂或共交联剂的弹性体系列（对照例 1 和 2），或者是使用了不含丙烯酸甲氧乙酯或甲基丙烯酸烯丙酯的丙烯酸橡胶的弹性体系列（对照例 3 和 4）则表现出下降的力学性能和耐油性。

表 4

对照例		1	2	3	4
组 分	丙烯酸橡胶 A	1750			
	丙烯酸橡胶 B		1800		
	丙烯酸橡胶 C			1650	
	丙烯酸橡胶 D				1650
	接枝预聚体 a			550	550
	接枝预聚体 b		450		
	接枝预聚体 c	500			
	Perhexa 25B		20		
	Perbutyl P			15	15
	二甲基丙烯酸亚乙基乙二醇酯			30	30
	邻苯二甲酸二辛酯		600		
	己二酸二丁基乙二醇酯			400	400
	聚丙烯 E			200	200
	Irganox 1010	20	20	30	30
性 能	硬度 (ShA)	77	65	78	70
	拉伸强度 (MPa)	5.0	3.5	5.7	4.0
	断裂伸长率 (%)	220	190	300	220
	压缩形变 (%)	65	50	52	60
	耐油性 (重量变化 (%))	30	12	10	15
	耐热性 (断裂伸长率 (%))	200	180	270	210
	外观	○	○	◎	○
	MFR (g/10min)	70	40	25	60