



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118290636 A

(43) 申请公布日 2024.07.05

(21) 申请号 202310004855.0 *C08F 4/642* (2006.01)
(22) 申请日 2023.01.03 *C08L 23/16* (2006.01)
(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司 *C08K 5/14* (2006.01)
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街 *C08K 3/22* (2006.01)
22号
申请人 中石化(北京)化工研究院有限公司
(72) 发明人 徐一兵 吕鹏飞 王超
(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283
专利代理师 王崇 李婉婉
(51) Int. Cl.
C08F 210/18 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 232/08 (2006.01)
C08F 4/68 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

三元乙丙橡胶及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及合成橡胶领域,公开了一种三元乙丙橡胶及其制备方法和应用。本发明的三元乙丙橡胶以5-乙烯基-2-降冰片烯为第三单体,以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,来自所述第三单体的结构单元的含量为0.1-3重量%,来自丙烯的结构单元的含量为50重量%以上。本发明的三元乙丙橡胶,采用5-乙烯基-2-降冰片烯为第三单体,可以有效地与乙烯、丙烯发生共聚,聚合活性较高,共聚单体的转化率高,与传统的三元乙丙橡胶相比,既可硫磺硫化,同时又有利于过氧化物硫化,具有良好的力学和加工性能,同时可以降低生产成本,有利于工业化。

1. 一种三元乙丙橡胶,其特征在于,所述三元乙丙橡胶以5-乙烯基-2-降冰片烯为第三单体,以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,来自所述第三单体的结构单元的含量为0.1-3重量%,来自丙烯的结构单元的含量为50重量%以上。

2. 根据权利要求1所述的三元乙丙橡胶,其中,以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,来自丙烯的结构单元的含量为50-90重量%,优选为50-80重量%;

优选地,以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,来自所述第三单体的结构单元的含量为0.2-2.8重量%,优选为0.3-2.5重量%。

3. 根据权利要求1所述的三元乙丙橡胶,其中,所述三元乙丙橡胶的重均分子量为10-100万,优选为20-80万。

4. 根据权利要求1所述的三元乙丙橡胶,其中,所述三元乙丙橡胶的分子量分布为2-6,优选为2-4。

5. 一种三元乙丙橡胶的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:在惰性气氛和溶剂存在下,通入包含乙烯、丙烯和氢气的混合气体后,加入第三单体和催化剂,进行聚合反应,得到所述三元乙丙橡胶,

其中,所述第三单体为5-乙烯基-2-降冰片烯,所述第三单体的用量使得所述三元乙丙橡胶中来自所述第三单体的结构单元的含量为0.1-3重量%,所述丙烯的用量使得所述三元乙丙橡胶中来自所述丙烯的结构单元的含量为50重量%以上。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述混合气体中,乙烯和丙烯的摩尔比为1:1-30;优选地,以混合气体的总物质的量为基准,所述氢气的摩尔含量为0.1-1mol%。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述聚合反应的条件包括:聚合压力为0.1-3MPa,优选为0.5-2MPa;聚合温度为-30~120℃,优选为0℃~110℃;聚合时间为10-30min,优选为15-25min。

8. 根据权利要求5-7中任意一项所述的方法,其中,所述催化剂为钒铝体系催化剂;优选地,所述钒铝体系催化剂含有钒化合物、烷基铝化合物和活化促进剂;

优选地,所述烷基铝化合物与所述钒化合物的摩尔比为10-80:1,优选为20-60:1;

优选地,所述活化促进剂与所述钒化合物的摩尔比为1-30:1,优选为3-20:1;

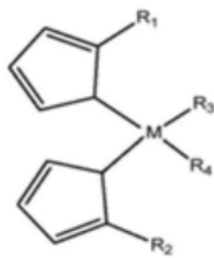
优选地,所述烷基铝化合物选自 AlR_3 、 AlR_2X 、 $Al_2R_3X_3$ 和 $AlRX_2$ 中的至少一种,其中R分别为 C_1 - C_8 的烷基,X为卤素;

优选地,所述钒化合物选自+4价的金属钒化合物和/或+5价的金属钒化合物,优选为卤化物,卤氧化物、有机酸盐和有机酸酯中的至少一种;

优选地,所述钒化合物为 $V(acac)_3$ 、 $VC1_4$ 、 $VOCl_3$ 、 $VO(OR)_3$ 、 $VO(OR)_2Cl$ 和 $VO(OR)Cl_2$ 中的至少一种,式中R为 C_1 - C_4 的烷基;

优选地,所述的活化促进剂为卤化物、磺酰氯化物和含氧含氮化合物中的至少一种,优选为三氯乙酸乙酯。

9. 根据权利要求5-7中任意一项所述的方法,其中,所述催化剂含有式(1)所示的主催化剂金属化合物、助催化剂铝化合物和硼化合物,



式 (1)

式(1)中,M选自Ti、Zr和Hf,优选为Ti; R_1 和 R_2 各自独立地选甲基、乙基、丙基、环己基、环戊基、苯基和萘基; R_3 和 R_4 各自独立地选自苯基和被 C_1-C_4 的烷基单点或多点取代的苯基;

优选地,以金属元素计的所述式(1)所示的主催化剂金属化合物、以铝元素计的所述铝化合物和以硼元素计的所述硼化合物摩尔比为1:50-1500:0.5-5;

优选地,所述式(1)所示的主催化剂金属化合物为双-(环己基-环戊二烯基)二间甲苯基钛、双-(甲基-环戊二烯基)二对甲苯基钛、双-(甲基-环戊二烯基)二间甲苯基钛、双-(环己基-环戊二烯基)二苯基钛、双-(苯基-环戊二烯基)二对甲苯基钛和双-(苯基-环戊二烯基)二间甲苯基钛中的至少一种;

优选地,所述铝化合物为甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、叔丁基铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丁基铝、三己基铝、二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二丙基氯化铝、二异丁基氯化铝、二己基氯化铝、甲基二氯化铝、乙基二氯化铝、丙基二氯化铝、异丁基二氯化铝、己基二氯化铝、二甲基氢化铝、二乙基氢化铝、二丙基氢化铝、二异丁基氢化铝和二己基氢化铝中的至少一种;

优选地,所述硼化合物为三(五氟苯基)硼烷、三苯甲基四(五氟苯基)硼酸钠和N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸钠中的至少一种。

10. 根据权利要求5-7中任意一项所述的方法,其中,该方法还包括在聚合反应后,加入终止剂和/或防老剂;

优选地,所述终止剂选自水和/或醇,优选为乙醇;

优选地,所述防老剂选自酚类防老剂和/或胺类防老剂;

优选地,以三元乙丙橡胶的总重量计,所述防老剂的用量为0.005-2重量%,优选为0.01-1重量%。

11. 由权利要求5-10中任意一项所述的方法制备得到的三元乙丙橡胶。

12. 权利要求1-4和11中任意一项所述的三元乙丙橡胶在制备橡胶制品和热塑性弹性体复合材料中的应用;

优选地,所述三元乙丙橡胶在汽车零件、建材、电线电缆和家用电器中的至少一种中的应用。

三元乙丙橡胶及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及合成橡胶领域,具体地,涉及一种三元乙丙橡胶及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 乙丙橡胶是乙烯、丙烯共聚物,为方便硫化引入少量非共轭二烯烃,通常作为热固性橡胶或是EPDM/PP动态硫化热塑性弹性体TPV材料广泛用于家用电器、建筑、汽车等行业。目前,三元乙丙橡胶通常使用乙叉降冰片烯ENB作为第三单体。ENB反应活性高,生成的共聚物硫化速度快,是工业使用最广泛的第三单体。但是,其在EPDM/PP动态硫化热塑性弹性体TPV的制备中要使用较多的过氧化物进行硫化,生产成本较高。

发明内容

[0003] 基于上述现有技术状况,为降低乙丙橡胶在TPV生产中的应用成本改善产品性能,本发明提供一种三元乙丙橡胶及其制备方法和应用,本发明的三元乙丙橡胶,采用5-乙炔基-2-降冰片烯(VNB)为第三单体,可以有效地与乙烯、丙烯发生共聚,聚合活性较高,共聚单体的转化率高,与传统的三元乙丙橡胶相比,既可硫磺硫化,同时又有利于过氧化物硫化,具有良好的力学和加工性能,同时可以降低生产成本,有利于工业化。

[0004] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供一种三元乙丙橡胶,其中,所述三元乙丙橡胶以5-乙炔基-2-降冰片烯为第三单体,以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,来自所述第三单体的结构单元的含量为0.1-3重量%,来自丙烯的结构单元的含量为50重量%以上。

[0005] 优选地,以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,来自丙烯的结构单元的含量为50-90重量%,优选为50-80重量%。

[0006] 优选地,以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,来自所述第三单体的结构单元的含量为0.2-2.8重量%,优选为0.3-2.5重量%。

[0007] 优选地,所述三元乙丙橡胶的重均分子量为10-100万,优选为20-80万。

[0008] 优选地,所述三元乙丙橡胶的分子量分布为2-6,优选为2-4。

[0009] 根据本发明第二方面,提供一种三元乙丙橡胶的制备方法,其中,该方法包括以下步骤:在惰性气氛和溶剂存在下,通入包含乙烯、丙烯和氢气的混合气体后,加入第三单体和催化剂,进行聚合反应,得到所述三元乙丙橡胶,其中,所述第三单体为5-乙炔基-2-降冰片烯,所述第三单体的用量使得所述三元乙丙橡胶中来自所述第三单体的结构单元的含量为0.1-3重量%,所述丙烯的用量使得所述三元乙丙橡胶中来自所述丙烯的结构单元的含量为50重量%以上。

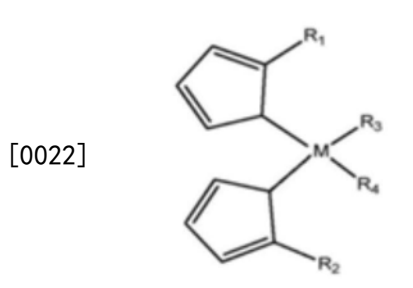
[0010] 优选地,所述混合气体中,乙烯和丙烯的摩尔比为1:1-30。

[0011] 优选地,以混合气体的总物质的量为基准,所述氢气的摩尔含量为0.1-1mol%。

[0012] 优选地,所述聚合反应的条件包括:聚合压力为0.1-3MPa,优选为0.5-2MPa;聚合温度为-30~120℃,优选为0℃~110℃;聚合时间为10-30min,优选为15-25min。

[0013] 优选地,所述催化剂为钒铝体系催化剂。

- [0014] 优选地,所述钒铝体系催化剂含有钒化合物、烷基铝化合物和活化促进剂。
- [0015] 优选地,所述烷基铝化合物与所述钒化合物的摩尔比为10-80:1,优选为20-60:1。
- [0016] 优选地,所述活化促进剂与所述钒化合物的摩尔比为1-30:1,优选为3-20:1。
- [0017] 优选地,所述烷基铝化合物选自 AlR_3 、 AlR_2X 、 $Al_2R_3X_3$ 和 $AlRX_2$ 中的至少一种,其中R分别为 C_1 - C_8 的烷基,X为卤素。
- [0018] 优选地,所述钒化合物选自+4价的金属钒化合物和/或+5价的金属钒化合物,优选为卤化物、卤氧化物、有机酸盐和有机酸酯中的至少一种。
- [0019] 优选地,所述钒化合物为 $V(acac)_3$ 、 $VC1_4$ 、 $VOCl_3$ 、 $VO(OR)_3$ 、 $VO(OR)_2Cl$ 和 $VO(OR)Cl_2$ 中的至少一种,式中R为 C_1 - C_4 的烷基。
- [0020] 优选地,所述的活化促进剂为卤化物、磺酰氯化物和含氧含氮化合物中的至少一种,优选为三氯乙酸乙酯。
- [0021] 优选地,所述催化剂含有式(1)所示的主催化剂金属化合物、助催化剂铝化合物和硼化合物,



- [0023] 式(1)中,M选自Ti、Zr和Hf,优选为Ti; R_1 和 R_2 各自独立地选甲基、乙基、丙基、环己基、环戊基、苯基和萘基; R_3 和 R_4 各自独立地选自苯基和被 C_1 - C_4 的烷基单点或多点取代的苯基。
- [0024] 优选地,以金属元素计的所述式(1)所示的主催化剂金属化合物、以铝元素计的所述铝化合物和以硼元素计的所述硼化合物摩尔比为1:50-1500:0.5-5。
- [0025] 优选地,所述式(1)所示的主催化剂金属化合物为双-(环己基-环戊二烯基)二间甲苯基钛、双-(甲基-环戊二烯基)二对甲苯基钛、双-(甲基-环戊二烯基)二间甲苯基钛、双-(环己基-环戊二烯基)二苯基钛、双-(苯基-环戊二烯基)二对甲苯基钛和双-(苯基-环戊二烯基)二间甲苯基钛中的至少一种。
- [0026] 优选地,所述铝化合物为甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、叔丁基铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丁基铝、三己基铝、二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二丙基氯化铝、二异丁基氯化铝、二己基氯化铝、甲基二氯化铝、乙基二氯化铝、丙基二氯化铝、异丁基二氯化铝、己基二氯化铝、二甲基氢化铝、二乙基氢化铝、二丙基氢化铝、二异丁基氢化铝和二己基氢化铝中的至少一种。
- [0027] 优选地,所述硼化合物为三(五氟苯基)硼烷、三苯甲基四(五氟苯基)硼酸钠和N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸钠中的至少一种。
- [0028] 优选地,该方法还包括在聚合反应后,加入终止剂和/或防老剂。
- [0029] 优选地,所述终止剂选自水和/或醇,优选为乙醇。
- [0030] 优选地,所述防老剂选自酚类防老剂和/或胺类防老剂。

[0031] 优选地,以三元乙丙橡胶的总重量计,所述防老剂的用量为0.005-2重量%,优选为0.01-1重量%。

[0032] 根据本发明第三方面,提供本发明第二方面所述的方法制备得到的三元乙丙橡胶。

[0033] 根据本发明第四方面,提供本发明第一方面和第三方面所述的三元乙丙橡胶在制备橡胶制品和热塑性弹性体复合材料中的应用。

[0034] 优选地,所述三元乙丙橡胶在汽车零件、建材、电线电缆和家用电器中的至少一种中的应用。

[0035] 通过上述技术方案,本发明的三元乙丙橡胶,采用VNB为第三单体,可以有效地与乙烯、丙烯发生共聚,聚合活性较高,共聚单体的转化率高,与传统的三元乙丙橡胶相比,既可硫磺硫化,同时又有利于过氧化物硫化,具有良好的力学和加工性能,同时可以降低生产成本,有利于工业化,并且,由于提高了三元乙丙橡胶中丙烯单元的含量,有利于EPDM与PP在共混时的相容性,从而改善TPV材料的性能。

具体实施方式

[0036] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0037] 根据本发明第一方面,提供一种三元乙丙橡胶,其中,所述三元乙丙橡胶以5-乙炔基-2-降冰片烯为第三单体,以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,来自所述第三单体的结构单元的含量为0.1-3重量%,来自丙烯的结构单元的含量为50重量%以上。

[0038] 根据本发明,通过采用VNB为第三单体,可以有效地与乙烯、丙烯发生共聚,聚合活性较高,共聚单体的转化率高,与传统的三元乙丙橡胶相比,既可硫磺硫化,同时又有利于过氧化物硫化,具有良好的力学和加工性能,同时可以降低生产成本,有利于工业化,并且,由于提高了三元乙丙橡胶中丙烯单元的含量,有利于EPDM与PP在共混时的相容性,从而改善TPV材料的性能。

[0039] 根据本发明,从进一步改善TPV材料的性能的方面来考虑,优选地,以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,来自丙烯的结构单元的含量为50-90重量%;更优选地,以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,来自丙烯的结构单元的含量为50-80重量%。

[0040] 以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,来自丙烯的结构单元的含量的具体例子,例如可以举出:50重量%、51重量%、52重量%、53重量%、54重量%、55重量%、56重量%、57重量%、58重量%、59重量%、60重量%、61重量%、62重量%、63重量%、64重量%、65重量%、66重量%、67重量%、68重量%、69重量%、70重量%、71重量%、72重量%、73重量%、74重量%、75重量%、76重量%、77重量%、78重量%、79重量%、80重量%、81重量%、82重量%、83重量%、84重量%、85重量%、86重量%、87重量%、88重量%、89重量%、90重量%等,以及上述任何两个数值所构成的范围。

[0041] 通过使丙烯单元的含量,能够进一步有利于EPDM与PP在共混时的相容性,从而进一步改善TPV材料的性能。

[0042] 根据本发明,优选地,以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,来自所述第三单体的结构单元的含量为0.2-2.8重量%;更优选地,以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,来自所述第三单体的结构单元的含量为0.3-2.5重量%。

[0043] 以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,来自所述第三单体的结构单元的含量的具体例子,例如可以举出:0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、0.6重量%、0.7重量%、0.8重量%、0.9重量%、1重量%、1.1重量%、1.2重量%、1.3重量%、1.4重量%、1.5重量%、1.6重量%、1.7重量%、1.8重量%、1.9重量%、2重量%、2.1重量%、2.2重量%、2.3重量%、2.4重量%、2.5重量%、2.6重量%、2.7重量%、2.8重量%、2.9重量%、3重量%等,以及上述任何两个数值所构成的范围。

[0044] 在本发明中,所述三元乙丙橡胶的重均分子量可以为10-100万;优选地,所述三元乙丙橡胶的重均分子量为20-80万。

[0045] 此外,在本发明中,所述三元乙丙橡胶的分子量分布可以为2-6,优选地,所述三元乙丙橡胶的分子量分布为2-4。

[0046] 根据本发明的第二方面,提供一种三元乙丙橡胶的制备方法,该方法包括以下步骤:在惰性气氛和溶剂存在下,通入包含乙烯、丙烯和氢气的混合气体后,加入第三单体和催化剂,进行聚合反应,得到所述三元乙丙橡胶,其中,所述第三单体为5-乙基-2-降冰片烯,所述第三单体的用量使得所述三元乙丙橡胶中来自所述第三单体的结构单元的含量为0.1-3重量%,所述丙烯的用量使得所述三元乙丙橡胶中来自所述丙烯的结构单元的含量为50重量%以上。

[0047] 在本发明中,优选地,所述第三单体的用量使得所述三元乙丙橡胶中来自所述第三单体的结构单元的含量为0.2-2.8重量%;更优选地,所述第三单体的用量使得所述三元乙丙橡胶中来自所述第三单体的结构单元的含量为0.3-2.5重量%。

[0048] 在本发明中,优选地,所述丙烯的用量使得所述三元乙丙橡胶中来自所述丙烯的结构单元的含量为50-80重量%。

[0049] 具体地,所述混合气体中,乙烯和丙烯的摩尔比可以1:1-30,以混合气体的总物质的量为基准,所述氢气的摩尔含量可以为0.1-1mol%。

[0050] 根据本发明,优选地,所述催化剂为钒铝体系催化剂,所述钒铝体系催化剂含有钒化合物、烷基铝化合物和活化促进剂;优选地,所述钒铝体系催化剂由钒化合物、烷基铝化合物和活化促进剂组成。

[0051] 根据本发明,优选地,所述烷基铝化合物与所述钒化合物的摩尔比为10-80:1;更优选地,所述烷基铝化合物与所述钒化合物的摩尔比为20-60:1。

[0052] 根据本发明,优选地,所述活化促进剂与所述钒化合物的摩尔比为1-30:1;更优选地,所述活化促进剂与所述钒化合物的摩尔比为3-20:1。

[0053] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述烷基铝化合物与所述钒化合物的摩尔比为20-60:1,所述活化促进剂与所述钒化合物的摩尔比为3-20:1,通过使烷基铝化合物、活化促进剂以及钒化合物的用量满足上述范围,能够获得较高的聚合活性的效果,由此制备得到的三元乙丙橡胶具有更为优异的综合性能。

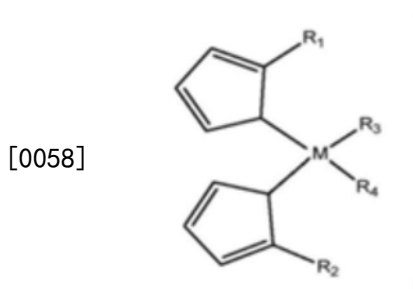
[0054] 根据本发明,优选地,所述烷基铝化合物选自 AlR_3 、 AlR_2X 、 $Al_2R_3X_3$ 和 $AlRX_2$ 中的至少一种,其中R分别为 C_1 - C_8 的烷基,X为卤素。具体地,作为 C_1 - C_8 的烷基可以举出:甲基、乙基、

丙基、丁基、戊基、己基、庚基和辛基等。作为卤素可以举出氟、氯、溴和碘等。

[0055] 根据本发明,优选地,所述钒化合物选自+4价的金属钒化合物和/或+5价的金属钒化合物,优选为卤化物、卤氧化物、有机酸盐和有机酸酯中的至少一种;更优选地,所述钒化合物为 $V(acac)_3$ 、 VCl_4 、 $VOCl_3$ 、 $VO(OR)_3$ 、 $VO(OR)_2Cl$ 和 $VO(OR)Cl_2$ 中的至少一种,式中R为 C_1-C_4 的烷基。具体地,作为 C_1-C_4 的烷基可以举出:甲基、乙基、丙基和丁基等。

[0056] 根据本发明,优选地,所述的活化促进剂为卤化物、磺酰氯化合物和含氧含氮化合物中的至少一种,优选为三氯乙酸乙酯。

[0057] 根据本发明,所述催化剂还可以是含有下述式(1)所示的主催化剂金属化合物、助催化剂铝化合物和硼化合物的催化剂,优选地,所述催化剂由下述式(1)所示的主催化剂金属化合物、助催化剂铝化合物和硼化合物组成。



[0059] 式(1)中,M选自Ti、Zr和Hf,优选为Ti; R_1 和 R_2 各自独立地选甲基、乙基、丙基、环己基、环戊基、苯基和萘基; R_3 和 R_4 各自独立地选自苯基和被 C_1-C_4 的烷基单点或多点取代的苯基。

[0060] 根据本发明,优选地,所述式(1)所示的主催化剂金属化合物为双-(环己基-环戊二烯基)二间甲苯基钛、双-(甲基-环戊二烯基)二对甲苯基钛、双-(甲基-环戊二烯基)二间甲苯基钛、双-(环己基-环戊二烯基)二苯基钛、双-(苯基-环戊二烯基)二对甲苯基钛和双-(苯基-环戊二烯基)二间甲苯基钛中的至少一种。

[0061] 根据本发明,优选地,所述铝化合物为甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、叔丁基铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丁基铝、三己基铝、二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二丙基氯化铝、二异丁基氯化铝、二己基氯化铝、甲基二氯化铝、乙基二氯化铝、丙基二氯化铝、异丁基二氯化铝、己基二氯化铝、二甲基氢化铝、二乙基氢化铝、二丙基氢化铝、二异丁基氢化铝和二己基氢化铝中的至少一种。

[0062] 根据本发明,优选地,所述硼化合物为三(五氟苯基)硼烷、三苯甲基四(五氟苯基)硼酸钠和N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸钠中的至少一种。

[0063] 优选地,以金属元素计的所述式(1)所示的主催化剂金属化合物、以铝元素计的所述铝化合物和以硼元素计的所述硼化合物摩尔比为1:50-1500:0.5-5。

[0064] 在本发明中,所述溶剂优选为 C_5-C_{10} 的饱和烷烃,更优选为戊烷、己烷、庚烷和辛烷中的至少一种,进一步优选为己烷。

[0065] 根据本发明,所述聚合反应的条件包括:聚合压力为0.1-3MPa,优选为0.5-2MPa;聚合温度为 $-30\sim 120^\circ C$,优选为 $0^\circ C\sim 110^\circ C$;聚合时间为10-30min,优选为15-25min。本发明中,在上述聚合反应条件下,进行乙烯、丙烯以及第三单体的聚合反应,能够确保催化剂体系具有较高的催化活性,使得第三单体能够与乙烯和丙烯发生共聚,并且共聚单体的转

化率较高。

[0066] 根据本发明,所述三元乙丙橡胶的制备方法还包括在聚合反应后,加入终止剂和/或防老剂。

[0067] 根据本发明,所述终止剂选自水和/或醇,优选为乙醇。

[0068] 根据本发明,所述终止剂的用量为0.1-2ml/L,优选为0.5-1.5ml/L。

[0069] 根据本发明,所述防老剂选自酚类防老剂和/或胺类防老剂。

[0070] 本发明中,所述防老剂选自防老剂1520、防老剂1010与防老剂168的复合型防老剂、防老剂1076与防老剂168的复合型防老剂、防老剂264和防老剂1076中的至少一种。

[0071] 根据本发明,以三元乙丙橡胶的总重量计,所述防老剂的用量为0.005-2重量%,优选为0.01-1重量%。

[0072] 本发明的一个具体实施方式中,所述三元乙丙橡胶按照如下所示步骤制得:

[0073] 将不锈钢反应器用氮气反复置换三次,依次加入溶剂、VNB,通入乙烯、丙烯和氢气的混合气体,控制聚合压力在0.5-2MPa之间,搅拌,最后加入催化剂在-30至120℃反应10-30min,聚合结束后,加入终止剂和防老剂,然后按常规方式进行凝聚和干燥。

[0074] 本发明第三方面提供由上述方法制备得到的三元乙丙橡胶。

[0075] 本发明第四方面提供上述三元乙丙橡胶在制备橡胶制品和热塑性弹性体复合材料中的应用。

[0076] 优选地,所述三元乙丙橡胶在汽车零件、建材、电线电缆和家用电器中的至少一种中的应用。

[0077] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述,但本发明并不仅限于下述实施例。

[0078] 在本发明中,合成的共聚物橡胶的微观结构采用美国Bruker公司Bruker AVANCE400型超导核磁共振波仪(1H-NMR)测定,溶剂为氘代氯仿 CDCl_3 ;分子量、分子量分布采用高温凝胶渗透色谱仪(GPC)测定,三氯苯为流动相,温度为135℃;玻璃化转变温度采用美国TA公司MDSC2910型差示扫描量热法(DSC)仪测定。

[0079] 实施例1-3

[0080] 在2升不锈钢搅拌釜中,在高纯氮保护下,依次加入1000ml己烷,1mmol三氯乙酸乙酯,2mmol倍半铝($\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$),一定量的VNB,通入一定乙烯、丙烯摩尔比的混合气体压力达到0.6MPa,混合气体中氢气含量为0.5mol%,搅拌,最后加入0.1mmol的 VOCl_3 在0℃反应30min。聚合结束后,加入0.5ml的终止剂异丙醇和1ml的防老剂1076,胶液用蒸汽凝聚脱去溶剂,然后在开炼机上干燥后,分别得到三元乙丙橡胶EPDM-A1至EPDM-A3,进行GPC、NMR、DSC测试,原料用量和结果见表1。

[0081] 实施例4-6

[0082] 在2升不锈钢搅拌釜中,在高纯氮保护下,依次加入1000ml己烷,10mmol MAO,一定量的VNB,通入一定乙烯、丙烯摩尔比的混合气体压力达到1.5MPa,混合气体中氢气含量为0.2mol%,搅拌,最后加入0.01mmol的双-(环己基-环戊二烯基)二对甲苯基钛在80℃反应30min。聚合结束后,加入0.5ml的终止剂异丙醇和1ml的防老剂1076,胶液用蒸汽凝聚脱去溶剂,然后在开炼机上干燥后,分别得到三元乙丙橡胶EPDM-A4至EPDM-A6,进行GPC、NMR、DSC测试,原料用量和结果见表1。

[0083] 对比例1

[0084] 按照实施例3的方法制备EPDM,不同的是:第三单体为ENB,混合气体中丙烯、乙烯的摩尔比为5。

[0085] 对比例2

[0086] 按照实施例6的方法制备EPDM,不同的是:第三单体为ENB,混合气体中丙烯、乙烯的摩尔比为3。

[0087] 表1

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 1	对比例 2
第三单体, g	1.8	2.3	3	2.5	3.0	3.5	3	3.5
C3/C2	5	7	10	10	15	18	5	3
聚合物产量, g	21.6	20.3	19.0	27.9	26.1	25.4	22.7	23.5
Mn, 万	11.5	12.1	10.9	16.2	15.7	14.5	15.3	16.1
Mw/Mn	3.6	3.8	4.1	2.3	2.3	2.1	2.6	2.1
丙烯结构单元, 重量%	50.3	55.2	61.6	58.5	65.8	70.1	45.4	40.6
第三单体结构单元, 重量%	0.5	0.7	0.9	1.0	1.5	2.1	2.6	3.5
Tg, °C	-54.8	-55.2	-55.5	-55.6	-56.3	-56.7	-54.1	-53.3

[0088] 测试例

[0090] 1) 混炼胶的制备:

[0091] 分别将100重量份由实施例1-6制得的EPDM、0.3重量份的过氧化物F40-P、2重量份的氧化锌,加入开炼机中,在 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ 下混炼20分钟,得到混炼胶H1-H6。

[0092] 分别将100重量份由对比例1-2制得的EPDM、0.6重量份的过氧化物F40-P、2重量份的氧化锌,加入开炼机中,在 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ 下混炼20分钟,得到混炼胶H7-H8。

[0093] 2) 硫化仪测试:

[0094] 本测试用于说明采用实施例1-6以及对比例1-2制得的EPDM制备的混炼胶的硫化性能。

[0095] 按照GB/T16584-1996标准分别对混炼胶H1-H8的最低扭矩(S_{\min})、最高扭矩(S_{\max})、 T_{s1} 和 T_{c90} 进行测试,测试条件包括:温度为 200°C ,测试时间为10分钟。所得结果如表2所示。其中, T_{s1} 表示胶料扭矩达到(最小扭矩+1)时的时间,代表胶料刚开始硫化; t_{90} 表示胶料达到90%硫化的时间。经计算,得到扭矩差 $\Delta S = S_{\max} - S_{\min}$ 。

[0096] 表2

项目	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8
$S_{\max}, \text{N} \cdot \text{m}$	10.34	10.4	10.34	10.36	10.17	9.45	8.31	8.46
$S_{\min}, \text{N} \cdot \text{m}$	1.38	1.36	1.32	1.31	1.28	1.27	1.74	1.68
$\Delta S, \text{N} \cdot \text{m}$	8.96	9.04	9.02	9.05	8.89	8.18	6.57	6.78
T_{s1}, min	0.49	0.51	0.51	0.53	0.53	0.55	0.39	0.37
t_{90}, min	4.91	4.60	4.27	4.13	3.61	3.22	7.73	7.60

[0098] 由表2可以看出,与对比例1-2制得的EPDM相比,实施例1-6制得的EPDM在较低的交联剂用量情况下,最低扭矩较小,而 T_{s1} 略大,同时,扭矩差则比较高。由此可以表明,本发明实施例1-6制得的EPDM在硫化过程中,在交联前期不易发生焦烧,而随着硫化时间的增加,扭矩显著增加,交联键迅速形成,交联度增加,具有更好地硫化性能,且硫化成本大为降低。

[0099] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技

术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。