

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 23/26

C08K 5/54 C08J 3/24



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02151548.4

[43] 公开日 2004年7月14日

[11] 公开号 CN 1511873A

[22] 申请日 2002.12.31 [21] 申请号 02151548.4

[71] 申请人 中国石化齐鲁股份有限公司

地址 255408 山东省淄博市临淄区 124 信箱

[72] 发明人 段景宽 王秀丽 李 静 滕谋勇  
张广明

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 硅烷交联高密度聚乙烯组合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种新型硅烷交联聚乙烯组合物及其制备方法，采用两步法硅烷交联技术制备聚乙烯组合物，该组合物可用于交联聚乙烯管材、交联聚乙烯铝塑复合管材等的生产。通过选择复配交联剂、增加一种复配阻聚剂以防止接枝料过早交联，解决了现有技术中贮存时间短的问题，采用 HDPE 解决了材料强度低的问题，并选择了合适的载体树脂，解决了硅烷等液体助剂损失的问题，得到了一种新型硅烷交联聚乙烯组合物，其制备的铝塑复合管材和交联聚乙烯管材加工适应性强，产品性能优异。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种硅烷交联聚乙烯组合物, 包括:

接枝料 A, 在组合物中含量: 重量份数: 85-95;

接枝料 A 组成: a: 基础树脂: 乙烯共聚物, 用量为 75-90;

b: 载体: 乙烯共聚物, 用量为 10-25;

c: 复配交联剂: 有机不饱和硅烷和过氧化物自由基引发剂, 两者之比为: (2-15):1, 用量为 1-4;

d: 复配阻聚剂: 饱和甲氧基硅烷和酰胺类化合物, 两者之比为: (1-4):1, 用量为 0.2-2.0;

e: 抗氧剂: 用量为 0.05-0.5;

催化料 B, 在组合物中含量: 5-15;

催化料 B 组成: f: 基础树脂: 聚乙烯, 用量为 65-90;

g: 载体: 乙烯共聚物, 用量为 10-35;

h: 催化剂: 有机金属化合物, 其用量为 0.1-3.0;

i: 抗氧剂: 用量为 0.2-1.5;

其中: 组分 a 为 MFR 大于 1.0g/10min 聚乙烯; 组分 b 和组分 g 分别为堆密度小于 600kg/m<sup>3</sup> 的蓬松粉末状乙烯共聚物; 组分 c 中的有机不饱和硅烷的化学通式为 R'RSiY<sub>3</sub>, 式中 R 为一价烯属不饱和烃基, Y 为可水解的有机基团, R' 为不同于酯族不饱和烃基的一价烃基或与 Y 相同的基团, 组分 c 为有机不饱和硅烷、过氧化物自由基引发剂按比列混合的复配物; 组分 d 为饱和甲氧基硅烷和酰胺类化合物的复配物, 组分 e 为非自由基俘获类型的抗氧剂; 组分 f 为 MFR ≤ 5g/10min 的聚乙烯。

2. 如权利要求 1 所述之组合物, 其特征是组分 a 为 MFR 大于 2.0g/10min, 密度 ≥ 0.940g/cm<sup>3</sup> 的高密度聚乙烯。
3. 如权利要求 1 所述之组合物, 其特征是组分 b 为堆密度小于 550kg/m<sup>3</sup> 的蓬松粉末状 α-烯烃共聚物。
4. 如权利要求 1 所述之组合物, 其特征是组分 c 中的硅烷选自乙烯

基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷及其混合物，过氧化物自由基引发剂选自过氧化二异丙苯、过氧化二特丁基，用量为1.5-3.0份。

5. 如权利要求1所述之组合物，其特征是组分d为饱和甲氧基硅烷和酰胺类化合物按(1-2):1比例的复配物，用量为0.5-1.5。
6. 如权利要求1所述之组合物，其特征是组分e为亚磷酸酯类的抗氧剂，用量为0.1-0.4；组分f为MFR $\leq$ 3g/10min，密度 $\geq$ 0.940g/cm<sup>3</sup>的HDPE；组分g为 $\alpha$ -烯烃共聚物；组分h选自二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡，用量为0.5-2.0。
7. 如权利要求1所述之组合物，其特征是组分e为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯；组分i为四[ $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯和三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯按1:1比例混合物，组分i用量为0.4-1.0份。
8. 如权利要求1所述之组合物的制备方法：

接枝料A的制备：

组分c复配交联剂的制备：将有机不饱和硅烷和过氧化物自由基引发剂按比例加入到混合设备中，密封，在温度 $\leq$ 23 $^{\circ}$ C，转速50-100转/分钟条件下混合时间 $\geq$ 0.5h后取出备用；

组分d复配阻聚剂的制备：将饱和甲氧基硅烷和酰胺类化合物按比例加入到混合设备中，密封，在温度 $\leq$ 23 $^{\circ}$ C，转速50-100转/分钟条件下混合时间 $\geq$ 0.5h后取出备用；

将经过上述两个步骤复配好的组分c、组分d及组分b和组分e一同加入到高速捏合机中，在温度低于35 $^{\circ}$ C条件下低速混合2-5分钟，再按比例加入组分a，混合2-3分钟出料，混好的料在反应性挤出机上挤出造粒，造粒的工艺条件为：温度范围在130-210 $^{\circ}$ C。螺杆的长径比在(32-44):1，螺杆的转速应保证物料在料筒中的停留时间不低于2分钟，挤出机必须有有效的真空排气装置；挤出的料条热切制得接枝料A，将制备的接枝料A用铝塑复合袋真空包装；

催化料B的制备：

按比例将组分g、组分h和组分i放在高速捏合机中混合2-5分

钟后，再按比例加入组分 f，混合 3-10 分钟出料，将混合好的料在挤出机中造粒，温度同接枝料 A 的温度，使用热切造粒，制得催化料 B，将催化料 B 用铝塑复合袋真空包装；

组合物的制备：

在生产管材时，将接枝料 A 和催化料 B 按比例加入高速混合机中混合 2-3 分钟即得硅烷交联聚乙烯组合物。

9. 如权利要求 8 所述之制备方法，其特征是接枝料 A 采用循环水冷切造粒，然后将冷切后的接枝料经过料斗式干燥器干燥，其条件为：温度为 70-80℃，时间为 1-2 小时。

## 硅烷交联高密度聚乙烯组合物及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种交联聚乙烯组合物及其制备方法，属高分子组合物技术领域。本发明采用两步法硅烷交联技术制备聚乙烯组合物，用于交联聚乙烯管材、交联聚乙烯铝塑复合管材等的生产。

### 背景技术

传统上给水管（包括热水管）、排水管、燃气管等管道多采用金属管，目前包括交联聚乙烯管在内的多种塑料管道越来越广泛的应用于上述领域。工业上生产交联聚乙烯的方法有三种，分别是辐射交联、过氧化物交联和硅烷交联。由于辐射交联设备昂贵，其应用受到了极大的限制，而过氧化物交联由于过程不易控制，制品的质量较难得到保证，所以人们研究的方向逐渐转移到硅烷交联技术上来。目前发展较为成熟的硅烷交联聚乙烯有以下两种方法：一种是美国Dowcorning公司开发的两步法，称为Sioplas法，另一种是瑞士Nokia-Maillefer公司开发的一步法，称为Monosil法。这两种工艺各有特点：一步法硅烷交联是将基础树脂、引发剂、交联剂、催化剂及其他助剂混合后一起加入管材挤出机中，其成型工艺简单，设备少，生产较为经济，但需要特殊类型的挤出机，而且在加工过程中会产生一定的预交联物，使物料的流动性下降，给生产带来一定困难。两步法需要分别将基础树脂、引发剂、交联剂及其他助剂制备成接枝料，将基础树脂、催化剂和其他助剂制备成催化料，然后将接枝料和催化料混合，加入挤出机中成型制品，两步法与一步法相比虽然增加了工艺步骤，但工艺易于控制，可在成型过程中防止过早的产生预交联，物料流动性较好。目前两步法与一步法硅烷交联工艺均用于工业化生产聚乙烯管材。

有关硅烷交联聚乙烯的研究近年来十分活跃，一步法硅烷交联聚乙烯专利可见CN 1198177A、CN 1245187A；两步法硅烷交联聚乙

烯专利可见 CN 1195673A, EP 0548565A1。

目前两步法硅烷交联聚乙烯工业化生产尚存在下述问题：

第一，接枝料储存时间短：由于接枝上的硅烷很容易与空气中的水发生反应而产生预交联，从而影响管材成型生产，这就决定了其保存期较短（通常为 6 个月左右），给企业安排生产带来较大的困难和不便。

第二，交联不均匀且成本较高：CN 1195673A 公开了一种两步法制备硅烷交联聚乙烯铝塑复合材料及制法。这一方法中，第一步配方在高速捏合过程中硅烷交联剂易挥发而且极易粘附在捏合机壁上。另外，在接枝造粒过程中硅烷不可避免与挤出机料斗和料筒以及螺杆接触，从而造成硅烷交联剂损失，降低了价格昂贵的硅烷交联剂的利用率，另外，硅烷交联剂的损失是随机的，极易造成交联不均匀。

第三，组合物及所制备的管材强度较低，难于达到制品性能要求：在硅烷交联聚乙烯（包括低密度聚乙烯 LDPE、线性低密度聚乙烯 LLDPE 和高密度聚乙烯 HDPE）中，在达到同样接枝率的情况下，高密度聚乙烯相对比较困难，而且接枝后其加工也相对困难，易造成制品的外观质量较差，故目前多用 LDPE、LLDPE 组合物制备硅烷交联聚乙烯管材，而这种管材的强度、耐压能力较低。

本发明通过对硅烷交联聚乙烯组合物各组分及其制备方法的锐意研究，提出了一种新型硅烷交联聚乙烯组合物及其制备方法，通过选择复配交联剂、增加复配阻聚剂从而提高了接枝均匀性、防止接枝料过早交联、延长了长期贮存稳定性，并选择了合适的载体树脂，解决了现有技术中硅烷等助剂损失的问题，得到了一种新型硅烷交联聚乙烯组合物，其制备的铝塑复合管材和交联聚乙烯管材加工适应性强，产品性能优异。

## 发明内容

本发明的目的之一在于提供一种硅烷交联聚乙烯组合物。

本发明的目的之二在于提供一种制备该组合物的方法。

两步法硅烷交联聚乙烯组合物的生产过程：第一步在聚乙烯中加入自由基引发剂和不饱和硅烷以及其他助剂，在单或双螺杆反应性挤出机中进行接枝反应，制备接枝料，第二步在聚乙烯中加入硅醇缩合

催化剂和其他助剂，在单或双螺杆挤出机中挤出造粒，制备催化料。最后将接枝料和催化料共混得到硅烷交联聚乙烯组合物。

本发明采用了一种蓬松粉末状  $\alpha$ -烯烃共聚物作为接枝料的助剂载体，同时采用了一种复配的交联剂（包括不饱和硅烷和自由基引发剂）和一种复配的阻聚剂，从而很好地解决了硅烷交联高密度聚乙烯的交联度低、质量不稳、加工困难、长期稳定性差等缺点，尤其是复配阻聚剂的使用既降低了接枝过程中预交联反应的发生，降低了挤出机的扭矩，提高了接枝料加工性能，同时又解决了因水解而造成的接枝料长期稳定性差的问题。

本发明详述如下：

我们知道，聚乙烯可分为 HDPE、LDPE 和 LLDPE。这三类聚乙烯在大分子结构上存在很大的差异，而且在合成过程中往往选择的添加剂也不同，这些因素会对聚乙烯硅烷接枝和交联产生较大的影响。在硅烷交联聚乙烯接枝过程中，聚合物在游离基引发剂，如过氧化物，热解成的自由基作用下失去聚乙烯分子叔碳原子上的 H 原子或者打开主链上的 C=C 双键产生自由基，该自由基与乙烯基硅烷的  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  基反应，同时发生链转移，从而生成了含有三氧基硅酯基的聚合物，即接枝聚合物，因此聚乙烯大分子的支化度对其硅烷接枝效率影响很大。一般来说，支化度越大，大分子的链结构越不规整，其支链越多，从而大分子中所含有的叔碳原子数目越多，在过氧化物引发剂的作用下产生的大分子自由基就相对越多，与不饱和硅烷的接枝数目和几率就越大，也就是说聚乙烯大分子越易接枝。并且聚乙烯大分子的支链越多，其分子越易伸展，密度相对减小，结晶度相应降低，在温水交联过程中水份越易渗透，这样越有利于接枝物的水解和交联的进行；反之聚乙烯大分子的支化度越低，大分子越规整，其支链就越少，大分子中所含有的叔碳原子数目就越少，因此过氧化物不易在大分子链上脱氢形成大分子自由基，所以大分子发生接枝的数目和几率就越少，表现出接枝率越小。并且支化度小引起聚乙烯大分子的链结构规整度增加，有利于密度的提高，使结晶度上升，从而不利于接枝聚乙烯的水解与交联。我们知道，LDPE、LLDPE、HDPE 三者的化学成分虽然相似，但是其链结构存在差异，LDPE 分子中存在着许多长短不一的支

链，特别是含有较多的长支链；LLDPE的聚合单体— $\alpha$  烯烃在共聚时其分子链上引进了许多短支链，使得大分子的支化度增大；HDPE的大分子是线型结构，很少有支链；所以聚乙烯支化度大小顺序为LDPE>LLDPE>HDPE。因而LDPE最易接枝，LLDPE次之，HDPE最不易接枝。从结晶度来看，不同聚乙烯的结晶度大小顺序为HDPE >LLDPE>LDPE，因而接枝聚乙烯水解和交联的难易顺序为HDPE>LLDPE>LDPE。因此现有技术中大多采用LLDPE或LDPE高支化度的聚合物制备硅烷交联聚乙烯管材组合物，但该组合物制备的管材强度、耐压能力较低。为解决接枝率与管材强度之间的矛盾，本发明选择是使用两种或两种以上的聚乙烯做基础树脂，既保证了一定的接枝率，又保证了材料的强度。

本发明组合物包括：

接枝料 A，在组合物中含量：重量份数（下同）：85-95；

接枝料 A 组成：a：基础树脂：聚乙烯，用量为 75-90；

b：载体：乙烯共聚物，用量为 10-25；

c：复配交联剂：有机不饱和硅烷和过氧化物自由基引发剂，两者之比为：(2-15):1，用量为 1-4；

d：复配阻聚剂：饱和甲氧基硅烷和酰胺类化合物，两者之比为：(1-4):1，用量为 0.2-2.0；

e：抗氧化剂：用量为 0.05-0.5；

催化料 B，在组合物中含量：5-15；

催化料 B 组成：f：基础树脂：聚乙烯，用量为 65-90；

g：载体：乙烯共聚物，用量为 10-35；

h：催化剂：有机金属化合物，其用量为 0.1-3.0；

i：抗氧化剂：用量为 0.2-1.5。

具体地：

接枝料 A 组成中组分 a 为熔体质量流动速率（MFR）大于 1.0g/10min（190℃，2.16Kg 砝码，除另有注明外下同），较佳为 MFR 大于 2.0g/10min，密度 $\geq 0.940\text{g/cm}^3$ 的高密度乙烯共聚物或不同聚乙烯的共混物，组分 a 用量为 75-90；组分 b 为乙烯共聚物，而且最好



为堆密度小于  $600\text{kg}/\text{m}^3$  的蓬松粉末状  $\alpha$ -烯烃共聚物, 组分 b 用量为 10-25, 低于该用量则接枝料 A 中聚乙烯支化度过低达不到交联度要求, 高于该用量则接枝料 A 中聚乙烯支化度过高, 降低了组合物的密度, 达不到管材强度要求; 组分 c 中的有机不饱和硅烷的化学通式为  $\text{R}'\text{RSiY}_3$ , 式中 R 为一价烯属不饱和烃基, Y 为可水解的有机基团,  $\text{R}'$  为不同于酯族不饱和烃基的一价烃基或与 Y 相同的基团, 且组分 c 中的硅烷选自乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷及其混合物, 组分 c 中的过氧化物自由基引发剂选自过氧化二异丙苯、过氧化二特丁基等, 组分 c 为有机不饱和硅烷、过氧化物自由基引发剂按比例混合的复配物, 组分 c 用量优选为 1.5-3.0 份, 用量过低则达不到交联度要求, 用量过高则不但增加了材料成本, 而且可能引起预交联和粘料; 组分 d 为饱和甲氧基硅烷和酰胺类化合物 (如 N, N-二甲基乙酰胺等) 的混合物, 其用量优选为 (1-4):1, 组分 d 用量优选为 0.5-1.5, 组分 d 用量过低则不能起到防止预交联的作用, 用量过高则达不到交联度要求, 在硅烷接枝和交联过程中往往有很多副反应发生, 这些副反应对组合物的加工和储存不利, 所以在组合物的加工过程中应尽量减少这类反应的发生, 为此, 我们采取了加入组分 d 来解决, 加入酰胺类化合物可降低接枝过程中 C-C 偶合的发生, 提高接枝料 A 的加工性能, 加入饱和甲氧基硅烷, 由于饱和硅烷与接枝上的硅烷水解的速率不同, 可提高接枝料 A 的储存稳定性; 本发明与现有技术不同点之一就在于加入了组分 d, 组分 d 两组分复配使用达到提高接枝料 A 的储存稳定性和加工性能的目的; 组分 e 抗氧化剂, 在接枝料 A 中优选使用非自由基俘获类型的抗氧化剂, 如亚磷酸酯类的抗氧化剂: 三(2, 4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯等, 其较佳的用量为 0.1-0.4 份。

催化料 B 的组成中组分 f 为  $\text{MFR} \leq 5\text{g}/10\text{min}$  的聚乙烯, 优选为  $\text{MFR} \leq 3\text{g}/10\text{min}$ , 密度  $\geq 0.940\text{g}/\text{cm}^3$  的 HDPE, 其用量为 65-90; 组分 g 载体为蓬松状粉末  $\alpha$ -烯烃共聚物, 可以使用同接枝料 A 中组分 b, 用量为 10-35; 组分 h 催化剂为有机金属化合物, 选自二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡等, 组分 h 用量优选为 0.5-2.0 份, 用量过低则达不到催化效率, 用量过高则交联不稳定;

组分 i 为抗氧化剂, 可选自自由基俘获剂为主的抗氧化剂 (如四[β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯等) 和亚磷酸酯类的抗氧化剂 (如三(2, 4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯等), 两者的比例优选为 (1-2):1, 组分 i 用量优选为 0.4-1 份。

在硅烷交联聚乙烯组合物中接枝料 A 的含量为 85-95 份, 催化料 B 的含量为 5-15 份, 催化料 B 含量过低则达不到促进组合物交联的效果, 催化料 B 含量过高则组合物的凝胶含量和拉伸性能降低。

组合物制备方法:

接枝料 A 的制备:

1. 组分 c 复配交联剂的制备: 将有机不饱和硅烷和过氧化物自由基引发剂按比例加入到混合设备中, 然后将容器密封, 在温度  $\leq 23^{\circ}\text{C}$ , 转速 50-100 转/分钟条件下混合时间  $\geq 0.5\text{h}$  后取出备用;

2. 组分 d 复配阻聚剂的制备: 将饱和甲氧基硅烷和酰胺类化合物按比例加入到混合设备中, 然后将容器密封, 在温度  $\leq 23^{\circ}\text{C}$ , 转速 50-100 转/分钟条件下混合时间  $\geq 0.5\text{h}$  后取出备用;

3. 将经过上述两个步骤复配好的组分 c、组分 d 及组分 b 和组分 e 一同加入到高速捏合机中, 在温度低于  $35^{\circ}\text{C}$  条件下低速混合 2-5 分钟, 再按比例加入组分 a, 混合 2-3 分钟出料, 混好的料在单或双螺杆反应性挤出机上挤出造粒, 造粒的工艺条件为: 温度范围在  $130-210^{\circ}\text{C}$ 。螺杆的长径比在 (32-44): 1, 螺杆的转速应保证物料在料筒中的停留时间不低于 2 分钟, 此外挤出机必须有有效的真空排气装置。挤出的料条热切和循环水冷切均可, 但是用循环水冷切后的接枝料必须经过料斗式干燥器干燥, 其条件为: 温度为  $70-80^{\circ}\text{C}$ , 时间为 1-2 小时, 即制得接枝料 A, 将制备的接枝料 A 用铝塑复合袋真空包装。

催化料 B 的制备:

按比例将组分 g、组分 h 和组分 i 放在高速捏合机中混合 2-5 分钟后, 再按比例加入组分 f, 混合 3-10 分钟出料, 将混合好的料在单或双螺杆挤出机中造粒, 温度同接枝料 A 的温度, 使用热切造粒, 即制得催化料 B, 将催化料 B 用铝塑复合袋真空包装。

组合物的制备:

在生产管材时, 将接枝料 A 和催化料 B 按比例加入高速混合机中

混合 2-3 分钟即得硅烷交联聚乙烯组合物，再加入到管材挤出机中生产交联聚乙烯铝塑复合管材或交联聚乙烯管材。

本发明通过加入组分 b 蓬松粉末状  $\alpha$ -烯烃共聚物作为接枝料 A 的助剂载体，同时加入组分 c 复配交联剂和组分 d 复配阻聚剂，由于组分 b 蓬松粉末状  $\alpha$ -烯烃共聚物作为载体充分吸收了组分 c 和组分 d，从而提高了组分 c 和组分 d 的利用率，并且由于加入了组分 b，使组分 c 和组分 d 能均匀分散，同时解决了硅烷损失造成的成本较高的问题；采用复配方法制备组分 c 交联剂，使有机不饱和硅烷和过氧化物自由基引发剂能够均匀分散，因此解决了现有技术中交联不均匀的问题。通过加入组分 d 复配阻聚剂降低了接枝过程中预交联反应的发生，降低了挤出机的扭矩，提高了接枝料 A 的加工性能，由于阻聚剂水解能力高于硅烷的水解能力，从而解决了现有技术中接枝料 A 长期稳定性差的问题。

本发明主要采用 HDPE 作为基础树脂，组合物密度  $\geq 0.940\text{g/cm}^3$ ，同时制备的管材具有较高的交联度，从而提高了用本发明组合物制备管材的耐压能力。

综上所述，本发明制备的硅烷交联聚乙烯组合物与现有技术相比有明显的优点。该方法可保证各种组分混合均匀，硅烷得到有效利用，制备出的组合物性能优良，其硅烷等助剂损失率低、工艺简单、质量稳定、可较长期储存（大于 10 个月），同时材料的交联度高、物理机械性能和加工性能良好，而且应用广泛，除用在铝塑复合管领域，还可以用于交联管和交联电缆等领域。

### 具体实施方式

下面以具体实施方式说明本发明的效果。表 1 为组合物的组成及性能，组合物均采用本发明所述制备方法制备。

原材料为：

组分 a：HDPE1 密度  $0.954\text{g/cm}^3$ ，MFR  $1.0\text{g}/10\text{min}$ ；HDPE2 密度  $0.955\text{g/cm}^3$ ，MFR  $7.0\text{g}/10\text{min}$ ；

组分 b： $\alpha$ -烯烃共聚物 密度  $0.920\text{g/cm}^3$ ，MFR  $1.9\text{g}/10\text{min}$ ，堆密度  $550\text{kg/m}^3$ ；

组分 c：

1 列出的是乙烯基三乙氧基硅烷与过氧化二异丙苯的比例，采用本发明制备方法复配后使用；

2 列出的是乙烯基三乙氧基硅烷与过氧化二异丙苯的比例，单独使用，非复配；

3 列出的是乙烯基三乙氧基硅烷与过氧化二特丁基的比例，采用本发明制备方法复配后使用；

4 列出的是乙烯基三乙氧基硅烷与过氧化二特丁基的比例，单独使用，非复配；

组分 d: 列出的是甲基饱和硅烷与 N, N—二甲基乙酰胺的比例，采用本发明制备方法复配后使用；

组分 e: 三(2, 4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯；

组分 f: HDPE 密度  $0.954\text{g/cm}^3$ , MFR  $1.0\text{g}/10\text{min}$ ；

组分 g:  $\alpha$ -烯烃共聚物 密度  $0.922\text{g/cm}^3$ , MFR  $2.0\text{g}/10\text{min}$ , 堆密度  $530\text{kg/m}^3$ ；

组分 h: 二月桂酸二丁基锡；

组分 i: 四[ $\beta$ -(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯和(三(2, 4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯)。

#### 测试方法说明：

1. 液体助剂的渗透性能：通过高速混合机表面的残留量判断，液体助剂包括组分 c、组分 d 和组分 h；
2. 维卡软化点：GB/T 1633-1989，负荷 1Kg；
3. 交联度：ASTM D2655-1995；
4. 拉伸性能(拉伸强度、断裂伸长率)：GB/T 1040-1992, 拉伸速率为  $50\text{mm}/\text{min}$ ；
5. 接枝料 A 加工性能：通过挤出料条表面的质量判断；
6. 接枝料 A 的长期稳定性用 MFR 变化率来表示, 将接枝料 A 制备后立即测  $\text{MFR}_i$  (条件:  $190^\circ\text{C}$ , 5Kg, 下同), 将接枝料 A 用铝塑复合袋真空包装数袋, 每月测试其中一袋的  $\text{MFR}_i$ ,

$$\text{MFR 变化率} = (\text{MFR}_i - \text{MFR}_{i-\text{min}}) / \text{MFR}_i ;$$

其中:  $i$  表示测试时间的顺序;  $\text{MFR}_{i-\text{min}}$  表示  $\text{MFR}_i$  中的最小值

MFR 变化率越小则表明材料的稳定性越好;

7. 接枝料 A 料的接枝均匀性和稳定性受接枝料 A 料残留物含量的影响，其测试方法为：

设备：TGA2950-热失重仪，美国 TA 公司产，

条件：在氮气中以 10 °C/min 升温，用 200°C 的热失重率表示接枝料 A 的残留物含量，接枝料 A 料残留物含量越低则材料接枝均匀性和稳定性越好。

从表 1 可见，本发明组合物性能优良。而对比例 1 由于在接枝料 A 中未使用载体树脂，液体助剂的渗透性能不好，接枝料 A 料残留物含量较高；对比例 2 和对比例 3 由于在接枝料 A 中组分 c 使用了非复配交联剂，所以接枝料 A 的加工性能不好，而且长期稳定性不好、残留物含量增加；对比例 4 由于在接枝料 A 中未使用组分 d，所以接枝料 A 的加工性能不好，而且长期稳定性不好、残留物含量增加。

本发明不仅限于上述说明和实施方案，只要以本发明原理制备的该组合物，均在本发明涉及的范围内。

表 1. 本发明组合物的组成及性能

组合物组成及性能			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	
接 枝 料 A	组 分 a	组 成	HDPE1: HDPE2	75:25	75:25	75:25	75:25	75:25
		重 量 份 数		90	85	75	85	85
	组 分 b 重 量 份 数			10	15	25	15	15
	组 分 c	组 成	1	5:1	5:1	5:1	10:1	3:1
			2					
			3					
			4					
	重 量 份 数			2	2	2	2	2
	组 分 d	组 成		2:1	2:1	2:1	2:1	2:1
		重 量 份 数		1	1	1	1	1
	组 分 e 重 量 份 数			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	密 度 g/cm <sup>3</sup>			0.954	0.955	0.942	0.944	0.954
	MFR g/10min			0.33	0.56	0.55	0.67	0.31
	催 化 料 B	组 分 f 重 量 份 数			65	65	65	65
组 分 g 重 量 份 数			35	35	35	35	35	
组 分 h 重 量 份 数			1	1	1	1	1	
组 分 i 重 量 份 数			0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	
组 合 物	接 枝 料 A 重 量 份 数			95	95	95	95	95
	催 化 料 B 重 量 份 数			5	5	5	5	5
效 果 与 性 能 指 标	液 体 助 剂 的 渗 透 性 能			好	优良	优良	优良	优良
	维 卡 软 化 点 ℃			120.0	122.0	121.0	120.1	123.0
	交 联 度 %			67.1	70.3	68.1	65.6	73.4
	拉 伸 强 度 MPa			24.0	22.0	23.0	22.5	25.0
	断 裂 伸 长 率 %			430	450	460	440	460
	接 枝 料 A 加 工 性 能			好	优良	优良	优良	好
	接 枝 料 A 长 期 稳 定 性 %			17.0	16.0	15.5	16.2	16.5
	接 枝 料 A 残 留 物 含 量 %			0.030	0.020	0.020	0.030	0.035

续表 1.

组合物组成及性能			实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	
接 枝 料 A	组 分 a	组 成	HDPE1:HDPE2	75:25	75:25	75:25	75:25	75:25
		重 量 份 数		85	85	85	85	85
	组 分 b 重 量 份 数			15	15	15	15	15
	组 分 c	组 成	1	5:1	5:1			
			2					
			3			10:1	5:1	3:1
			4					
	重 量 份 数			2	2	2	2	2
	组 分 d	组 成		1.3:1	2:2	2:1	2:1	2:1
		重 量 份 数		1	1	1	1	1
	组 分 e 重 量 份 数			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	密 度 g/cm <sup>3</sup>			0.954	0.954	0.942	0.955	0.955
	MFR g/10min			0.35	0.55	0.55	0.43	0.43
催 化 料 B	组 分 f 重 量 份 数			65	65	65	65	65
	组 分 g 重 量 份 数			35	35	35	35	35
	组 分 h 重 量 份 数			1	1	1	1	1
	组 分 i 重 量 份 数			0.5	0.6	0.6	0.6	0.6
组 合 物	接 枝 料 A 重 量 份 数			95	95	95	95	90
	催 化 料 B 重 量 份 数			5	5	5	5	10
效 果 与 性 能 指 标	液 体 助 剂 的 渗 透 性 能			优良	优良	优良	优良	优良
	维 卡 软 化 点 ℃			122.0	122.5	121.0	122.4	123.0
	交 联 度 %			70.5	69.5	68.1	67.6	68.0
	拉 伸 强 度 MPa			24.5	23.5	23.0	24.2	24.3
	断 裂 伸 长 率 %			465	465	460	470	467
	接 枝 料 A 加 工 性 能			优良	优良	优良	优良	好
	接 枝 料 A 长 期 稳 定 性 %			15.0	14.0	16.7	16.2	16.5
接 枝 料 A 残 留 物 含 量 %			0.015	0.010	0.035	0.031	0.033	

续表 1.

组合物组成及性能			实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	
接 枝 料 A	组 分 a	组 成	HDPE1: HDPE2	75:25	75:25	80:20	80:20
		重量份数		85	85	85	85
	组分 b 重量份数			15	15	15	15
	组 分 c	组 成	1			5:1	5:1
			2				
			3	5:1	5:1		
			4				
	重量份数			2	2	2	2
	组 分 d	组 成		1.3:1	2:2	2:1	2:1
		重量份数		1	1	1	1
	组分 e 重量份数			0.1	0.1	0.1	0.1
	密度 g/cm <sup>3</sup>			0.953	0.954	0.951	0.952
	MFR g/10min			0.42	0.42	0.30	0.55
	催 化 料 B	组分 f 重量份数		65	65	65	65
组分 g 重量份数		35	35	35	35		
组分 h 重量份数		1	1	1	1		
组分 i 重量份数		0.6	0.6	0.6	0.6		
组 合 物	接枝料 A 重量份数		85	95	95	95	
	催化料 B 重量份数		15	5	5	5	
效 果 与 性 能 指 标	液体助剂的渗透性能		优良	优良	优良	优良	
	维卡软化点℃		123.0	123.2	119.5	115.1	
	交联度%		67.0	66.2	68.6	67.3	
	拉伸强度 MPa		23.1	23.5	23.1	20.1	
	断裂伸长率%		470	467	478	565	
	接枝料 A 加工性能		好	好	优良	优良	
	接枝料 A 长期稳定性 %		16.1	16.7	16.3	15.3	
接枝料 A 残留物含量%		0.030	0.032	0.023	0.020		



续表 1.

组合物组成及性能			对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	
接 枝 料 A	组 分 a	组 成	HDPE1: HDPE2	75:25	80:20	85:15	85:15
		重量份数		100	85	85	85
	组分 b 重量份数			0	15	15	15
	组 分 c	组 成	1	5:1			5:1
			2		5:1		
			3				
			4			5:1	
	重量份数			2	2	2	2
	组 分 d	组 成		2:1	2:1	2:1	
		重量份数		1	1	1	0
	组分 e 重量份数			0.1	0.1	0.1	0.1
	密度 g/cm <sup>3</sup>			0.954	0.954	0.954	0.954
	MFR g/10min			0.35	0.25	0.22	0.66
	催 化 料 B	组分 f 重量份数			65	65	65
组分 g 重量份数			35	35	35	35	
组分 h 重量份数			1	1	1	1	
组分 i 重量份数			0.6	0.6	0.6	0.6	
组 合 物	接枝料 A 重量份数			95	95	95	95
	催化料 B 重量份数			5	5	5	5
效 果 与 性 能 指 标	液体助剂的渗透性能			不好	好	好	好
	维卡软化点℃			119.0	117.0	119.3	120.3
	交联度%			67.0	66.0	64.6	65.5
	拉伸强度 Mpa			20.3	20.0	22.0	23.0
	断裂伸长率%			350	350	456	465
	接枝料 A 加工性能			一般	不好	不好	不好
	接枝料 A 长期稳定性 %			16.5	17.8	17.2	18.9
接枝料 A 残留物含量%			0.040	0.043	0.042	0.045	