



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110229429 A

(43)申请公布日 2019.09.13

(21)申请号 201910540908.4 *C08L 53/02*(2006.01)
(22)申请日 2019.06.21 *C08K 13/02*(2006.01)
(71)申请人 李保 *C08K 3/26*(2006.01)
地址 233700 安徽省蚌埠市固镇县刘集镇 *C08K 3/30*(2006.01)
圩东村大北队21号 *C08K 5/47*(2006.01)
C08K 13/06(2006.01)
(72)发明人 李保 *C08K 9/06*(2006.01)
(74)专利代理机构 上海微策知识产权代理事务
所(普通合伙) 31333
代理人 谭慧

(51) Int. Cl.
C08L 23/16(2006.01)
C08L 91/06(2006.01)
C08L 9/00(2006.01)
C08L 23/12(2006.01)
C08L 51/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

(54)发明名称

一种新硫化体系TPV材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及TPV制备领域,更具体地涉及到一种新硫化体系TPV材料的制备方法,至少包括如下步骤:(1)塑炼:将10重量份的三元乙丙橡胶、(1~5)重量份的顺丁橡胶加入到单螺杆挤出机中,并加入(5~14)重量份的白油,在70~90℃下进行冲油处理,得到橡胶组分;(2)混炼:将步骤(1)中所得的橡胶组分加入到双螺杆挤出机中,并加入(1~3)重量份的聚丙烯、(0.1~0.5)重量份的接枝聚丙烯、(3~8)重量份的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、(0.1~0.4)重量份的硫化剂、(0.1~0.4)重量份的硫化促进剂、(0.01~0.15)重量份的抗氧化剂、(3~12)重量份的填料,并在165~200℃下进行混炼,然后进行造粒,硫化即得TPV材料。

1. 一种新硫化体系TPV材料的制备方法,其特征在于,所述新硫化体系TPV材料的制备方法至少包括:

(1) 塑炼:将10重量份的三元乙丙橡胶、1~5重量份的顺丁橡胶加入到单螺杆挤出机中,并加入5~14重量份的白油,在70~90℃下进行冲油处理,得到橡胶组分;

(2) 混炼:将步骤(1)中所得的橡胶组分加入到双螺杆挤出机中,并加入1~3重量份的聚丙烯、0.1~0.5重量份的接枝聚丙烯、3~8重量份的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、0.1~0.4重量份的硫化剂、0.1~0.4重量份的硫化促进剂、0.01~0.15重量份的抗氧剂、3~12重量份的填料,并在165~200℃下进行混炼,然后进行造粒;

(3) 硫化:将步骤(2)中所得的粒料进行热塑成型,并在185~250℃下进行硫化得到所述TPV材料;

所述接枝聚丙烯为马来酸酐接枝聚丙烯,其接枝率为0.8~1.2wt%。

2. 根据权利要求1所述的新硫化体系TPV材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中白油为5~7重量份,所述步骤(2)混炼过程中加入了5~7重量份的白油。

3. 根据权利要求1所述的新硫化体系TPV材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中混炼时间为5~30min,辊距为2~5mm。

4. 根据权利要求1所述的新硫化体系TPV材料的制备方法,其特征在于,所述聚丙烯在230℃,2.16kg载荷下的熔融指数为8~12g/10min。

5. 根据权利要求1所述的新硫化体系TPV材料的制备方法,其特征在于,所述顺丁橡胶占所述三元乙丙橡胶的10~20wt%。

6. 根据权利要求1所述的新硫化体系TPV材料的制备方法,其特征在于,所述三元乙丙橡胶的第三单体为亚乙基降冰片烯,其含量为三元乙丙橡胶的5~10wt%。

7. 根据权利要求1所述的新硫化体系TPV材料的制备方法,其特征在于,所述三元乙丙橡胶中,丙烯占所述三元乙丙橡胶的36~45wt%。

8. 根据权利要求1所述的新硫化体系TPV材料的制备方法,其特征在于,所述填料为钡盐和钙盐,重量比为1:(1~3)。

9. 根据权利要求1所述的新硫化体系TPV材料的制备方法,其特征在于,所述钙盐为碳酸钙,所述碳酸钙中含有30~50wt%改性碳酸钙。

10. 根据权利要求1~9任意一项所述的新硫化体系TPV材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)混炼过程中加入0.1~0.3重量份的杀菌剂。

一种新硫化体系TPV材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及TPV制备领域,更具体地涉及到一种新硫化体系TPV材料的制备方法。

背景技术

[0002] TPV为热塑性三元乙丙动态硫化弹性体,是高度硫化的三元乙丙橡胶微粒分散在连续聚丙烯相中组成的高弹弹性体材料,具有橡胶的弹性和工程塑料的强度,与橡胶相比,它具有更好的加工性能和更长的使用寿命;与工程塑料相比,同样具有强度高、柔韧性和动态力学性能更好。且TPV材料具有高塑性高弹性,可以重复加工、使用和回收。目前TPV材料的应用相当广泛,如汽车配件用软管、汽车防尘罩、汽车密封条、普通及高档电线电缆绝缘层及护套、各类密封材料及消费用品领域。但TPV材料的加工性能、力学性能、耐低温性能、耐磨性能等还有待进一步提高,进而扩大TPV材料的应用。

发明内容

[0003] 为了解决上述问题,本发明提供了一种新硫化体系TPV材料的制备方法,所述新硫化体系TPV材料的制备方法至少包括:

[0004] (1) 塑炼:将10重量份的三元乙丙橡胶、1~5重量份的顺丁橡胶加入到单螺杆挤出机中,并加入5~14重量份的白油,在70~90℃下进行冲油处理,得到橡胶组分;

[0005] (2) 混炼:将步骤(1)中所得的橡胶组分加入到双螺杆挤出机中,并加入1~3重量份的聚丙烯、0.1~0.5重量份的接枝聚丙烯、3~8重量份的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、0.1~0.4重量份的硫化剂、0.1~0.4重量份的硫化促进剂、0.01~0.15重量份的抗氧化剂、3~12重量份的填料,并在165~200℃下进行混炼,然后进行造粒;

[0006] (3) 硫化:将步骤(2)中所得的粒料进行热塑成型,并在185~250℃下进行硫化得到所述TPV材料;

[0007] 所述接枝聚丙烯为马来酸酐接枝聚丙烯,其接枝率为0.8~1.2wt%。

[0008] 作为本发明一种优选的技术方案,所述步骤(1)中白油为5~7重量份,所述步骤(2)混炼过程中加入了5~7重量份的白油。

[0009] 作为本发明一种优选的技术方案,所述步骤(2)中混炼时间为5~30min,辊距为2~5mm。

[0010] 作为本发明一种优选的技术方案,所述聚丙烯在230℃,2.16kg载荷下的熔融指数为8~12g/10min。

[0011] 作为本发明一种优选的技术方案,所述顺丁橡胶占所述三元乙丙橡胶的10~20wt%。

[0012] 作为本发明一种优选的技术方案,所述三元乙丙橡胶的第三单体为亚乙基降冰片烯,其含量为三元乙丙橡胶的5~10wt%。

[0013] 作为本发明一种优选的技术方案,所述三元乙丙橡胶中,丙烯占所述三元乙丙橡胶的36~45wt%。

[0014] 作为本发明一种优选的技术方案,所述填料为钡盐和钙盐,重量比为1:(1~3)。

[0015] 作为本发明一种优选的技术方案,所述钙盐为碳酸钙,所述碳酸钙中含有30~50wt%改性碳酸钙。

[0016] 作为本发明一种优选的技术方案,所述步骤(2)混炼过程中加入0.1~0.3重量份的杀菌剂。

[0017] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果:本发明提供的新硫化体系TPV材料的制备方法工艺简单,加工性能优良;制备出的TPV材料具有高的止滑性、耐低温性、抗菌性和抗磨性,且具有轻量化、环保等优点以及优秀的综合力学性能;可应用在医疗场所、化工厂等。

具体实施方式

[0018] 参选以下本发明的优选实施方法的详述以及包括的实施例可更容易地理解本发明的内容。除非另有限定,本文使用的所有技术以及科学术语具有与本发明所属领域普通技术人员通常理解的相同的含义。当存在矛盾时,以本说明书中的定义为准。

[0019] 如本文所用术语“由…制备”与“包含”同义。本文中所用的术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”或其任何其它变形,意在覆盖非排它性的包括。例如,包含所列要素的组合物、步骤、方法、制品或装置不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的其它要素或此种组合物、步骤、方法、制品或装置所固有的要素。

[0020] 连接词“由…组成”排除任何未指出的要素、步骤或组分。如果用于权利要求中,此短语将使权利要求为封闭式,使其不包含除那些描述的材料以外的材料,但与其相关的常规杂质除外。当短语“由…组成”出现在权利要求主体的子句中而不是紧接在主题之后时,其仅限定在该子句中描述的要素;其它要素并不被排除在作为整体的所述权利要求之外。

[0021] 当量、浓度、或者其它值或参数以范围、优选范围、或一系列上限优选值和下限优选值限定的范围表示时,这应当被理解为具体公开了由任何范围上限或优选值与任何范围下限或优选值的任一配对所形成的所有范围,而不论该范围是否单独公开了。例如,当公开了范围“1至5”时,所描述的范围应被解释为包括范围“1至4”、“1至3”、“1至2”、“1至2和4至5”、“1至3和5”等。当数值范围在本文中被描述时,除非另外说明,否则该范围意图包括其端值和在该范围内的所有整数和分数。

[0022] 单数形式包括复数讨论对象,除非上下文中另外清楚地指明。“任选的”或者“任意一种”是指其后描述的事项或事件可以发生或不发生,而且该描述包括事件发生的情形和事件不发生的情形。

[0023] 说明书和权利要求书中的近似用语用来修饰数量,表示本发明并不限于该具体数量,还包括与该数量接近的可接受的而不会导致相关基本功能的改变的修正的部分。相应的,用“大约”、“约”等修饰一个数值,意为本发明不限于该精确数值。在某些例子中,近似用语可能对应于测量数值的仪器的精度。在本申请说明书和权利要求书中,范围限定可以组合和/或互换,如果没有另外说明这些范围包括其间所含有的所有子范围。

[0024] 此外,本发明要素或组分前的不定冠词“一种”和“一个”对要素或组分的数量要求(即出现次数)无限制性。因此“一个”或“一种”应被解读为包括一个或至少一个,并且单数形式的要素或组分也包括复数形式,除非所述数量明显旨指单数形式。

[0025] 以下通过具体实施方式说明本发明,但不局限于以下给出的具体实施例。

[0026] 本发明提供了一种新硫化体系TPV材料的制备方法,所述新硫化体系TPV材料的制备方法至少包括:

[0027] (1) 塑炼:将10重量份的三元乙丙橡胶、1~5重量份的顺丁橡胶加入到单螺杆挤出机中,并加入5~14重量份的白油,在70~90℃下进行冲油处理,得到橡胶组分;

[0028] (2) 混炼:将步骤(1)中所得的橡胶组分加入到双螺杆挤出机中,并加入1~3重量份的聚丙烯、0.1~0.5重量份的接枝聚丙烯、3~8重量份的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、0.1~0.4重量份的硫化剂、0.1~0.4重量份的硫化促进剂、0.01~0.15重量份的抗氧化剂、3~12重量份的填料,并在165~200℃下进行混炼,然后进行造粒;

[0029] (3) 硫化:将步骤(2)中所得的粒料进行热塑成型,并在185~250℃下进行硫化得到所述TPV材料;

[0030] 所述接枝聚丙烯为马来酸酐接枝聚丙烯,其接枝率为0.8~1.2wt%。

[0031] 在一种实施方式中,本发明所述步骤(1)中白油为5~7重量份,所述步骤(2)混炼过程中加入了5~7重量份的白油。

[0032] 在一种优选的实施方式中,本发明所述步骤(2)中混炼时间为5~30min,辊距为2~5mm。

[0033] 在一种优选的实施方式中,本发明所述步骤(1)中塑炼温度为80℃。

[0034] 在一种优选的实施方式中,本发明所述步骤(2)中混炼温度为180℃。

[0035] 在一种优选的实施方式中,本发明所述步骤(3)中硫化温度为200℃。

[0036] TPV即热塑性三元乙丙动态硫化弹性体或热塑性三元乙丙动态硫化橡胶,是高度硫化的三元乙丙橡胶EPDM微粒分散在连续聚丙烯PP相中组成的高分子弹性体材料。TPV常温下的物理性能和功能类似于热固性橡胶,在高温下表现为热塑性塑料的特性,可以快速经济和方便地加工成型。TPV热塑性三元乙丙动态硫化弹性体/橡胶将硫化橡胶材料通过动态硫化使三元乙丙橡胶EPDM以低于2微米尺寸的微粒分散在聚丙烯PP塑料基体中,把橡胶与塑料的特性很好的结合在一起,得到综合性能优异的高性能弹性体材料。主要具有如下优点:易于焊接、可重复使用、环保无毒;优异的抗老化性能和良好的耐候、耐热性能;优异的抗永久变形性能;优异的抗张强度、高韧性和高回弹性;优异的环保性能和可重复使用;优异的电绝缘性能;硬度范围广泛;使用温度范围广泛;容易加工成型。

[0037] 通过本发明新硫化体系TPV材料的制备方法制备得到的TPV材料的硬度为55-70ShoreA,密度(25℃)为0.9-1.0g/cm³,熔融指数(230℃,5kg)为7-13g/10min,且具有高的耐低温性能。

[0038] 硬度是材料局部抵抗硬物压入其表面的能力称为硬度。根据测量方法的不同,硬度单位不同。本发明所述硬度为肖氏硬度,肖氏硬度是指材料硬度的一种测试和表示方法。测试原理是将规定的金刚石冲头从固定的高度落在试样的表面上,冲头弹起一定高度,将弹起高度与下落高度之比用以计算肖氏硬度。

[0039] 密度是对特定体积内的质量的度量,可用本领域技术人员熟知的方法测得,如天平法和比重瓶法。

[0040] 熔融指数是一种表示塑胶材料加工时的流动性的数值。本发明所述熔融指数的测试方法是先让塑料粒在一定时间(10分钟)内、一定温度(230℃)及载荷(2.16kg)下,融化成

塑料流体,然后通过直径为2.095mm圆管所流出的克(g)数。

[0041] 三元乙丙橡胶

[0042] 三元乙丙橡胶,缩写是EPDM,是乙烯、丙烯和非共轭二烯烃的三元共聚物。非共轭二烯烃具有特殊的结构,只有两键之一的才能共聚,不饱和的双键主要是作为交链处。另一个不饱和的不会成为聚合物主链,只会成为边侧链。三元乙丙的主要聚合物链是完全饱和的。这个特性使得三元乙丙可以抵抗热,光,氧气,尤其是臭氧。三元乙丙本质上是无极性的,对极性溶液和化学物具有抗性,吸水率低,具有良好的绝缘特性。三元乙丙橡胶中的第三单体为非共轭二烯烃类是通过与乙烯和丙烯的共聚,在聚合物中产生不饱和键,以便实现硫化,随着二烯烃第三单体的增加,将会有更快的硫化率,更低的压缩形变率,高的定伸强度,提高生产过程中的防焦性。

[0043] 优选地,本发明所述三元乙丙橡胶的第三单体为亚乙基降冰片烯,所述亚乙基降冰片烯占所述三元乙丙橡胶的5~10wt%。

[0044] 更优选地,本发明所述亚乙基降冰片烯占本发明所述三元乙丙橡胶的7.5wt%。

[0045] 亚乙基降冰片烯作为第三单体,与乙烯、丙烯共聚可得三元乙丙橡胶,制备的橡胶的硫化速度比其他第三单体快,可以克服乙丙乙丙橡胶硫化速度慢的缺点。且亚乙基降冰片烯具有耐臭氧、耐化学药品(溶剂、酸、碱等)、耐放电、耐水蒸气等性能。

[0046] 进一步优选地,本发明所述三元乙丙橡胶中,丙烯占所述三元乙丙橡胶的36~45wt%。

[0047] 更进一步优选地,本发明所述三元乙丙橡胶中,丙烯占所述三元乙丙橡胶的42.5wt%。

[0048] 在一种优选的实施方式中,本发明所述三元乙丙橡胶购自美国杜邦-陶氏,牌号为EPDM5565(第三单体是亚乙基降冰片烯,占三元乙丙橡胶的7.5wt%,丙烯占三元乙丙橡胶的42.5wt%)。

[0049] 本发明所述三元乙丙橡胶中第三单体和丙烯含量由本领域技术人员熟知的方法测得,如ASTM D6047-2015和ASTM D3900-2015。

[0050] 由于三元乙丙橡胶第三单体的存在,以及顺丁橡胶、聚丙烯等聚合物分子链中的保留的不饱和双键在交联剂的作用下,通过化学交联形成三维网络结构,使成型的制品具有好的弹性恢复率。同时,由于三元乙丙橡胶、聚丙烯等聚合物相对于聚乙烯等高分子的分子链规整度差,不容易有序排列,化学键的内旋转不受阻,内旋转位垒较低,玻璃化转变温度低,从而可以使制品在较低温度下依然可以保持很好的弹性,材料表面具有较高的摩擦系数。

[0051] 顺丁橡胶

[0052] 顺丁橡胶是顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的简称,缩写是BR,顺丁橡胶是由丁二烯聚合而成的合成橡胶。顺丁橡胶分子结构规整性好,无侧基,分子链非常柔顺,是一种结晶橡胶,但结晶能力不强,弹性好。顺丁橡胶是仅次于丁苯橡胶的第二大合成橡胶。与天然橡胶和丁苯橡胶相比,硫化后其耐寒性、耐磨性和弹性特别优异,动负荷下发热少,耐老化性尚好。顺丁橡胶特别适用于制造汽车轮胎和耐寒制品,还可以制造缓冲材料及各种胶鞋、胶布、胶带和海绵胶等。在制备TPV材料时使用可提高止滑系数,提高防滑性。

[0053] 优选地,本发明所述顺丁橡胶占所述三元乙丙橡胶的10~20wt%。

[0054] 申请人发现顺丁橡胶含量过多,虽然可以在一定程度上提高制品的撕裂强度、拉伸强度等性能,但是会使制品的抗湿滑性能降低,可能是由于在其它条件不变的情况下,当顺丁橡胶含量过高,其中的不饱和双键含量变高,可能导致体系中的交联网络含量随之变多,而顺丁橡胶的支化度低,摩擦系数不高,导致止滑效果受到影响。

[0055] 白油

[0056] 白油,别名石蜡油、白色油、矿物油,是由石油所得精炼液态烃的混合物,主要为饱和的环烷烃与链烷烃混合物,可用于改善橡胶的加工性能和使用性能,可以增加胶料的塑性,降低胶料黏度和混炼时的温度,改善分散性与混合性,提高硫化胶的拉伸强度、伸长率和耐磨性。本发明所述白油作为软化剂,可用于改善橡胶的加工性能和使用性能,增加胶料的塑性,降低胶料黏度和混炼时的温度,改善分散性与混合性,提高硫化胶的拉伸强度、伸长率和耐磨性。

[0057] 聚丙烯

[0058] 聚丙烯缩写是PP,是由丙烯聚合而制得的一种热塑性塑料。按甲基排列位置分为等规聚丙烯、无规聚丙烯和间规聚丙烯三种。一般使用的聚丙烯树脂中,主要为等规结构,结构规整,是一种半结晶的热塑性塑料。耐热、耐腐蚀,韧性高、抗酸碱腐蚀、耐溶剂。密度小,是最轻的通用塑料。缺点是耐低温冲击性差,较易老化,但可分别通过改性予以克服。在一定程度上,可通过顺丁橡胶的协同作用,改善顺丁橡胶的抗湿滑性。

[0059] 优选地,本发明所述聚丙烯在230℃,2.16kg载荷下的熔融指数为8~12g/10min。

[0060] 更优选地,本发明所述聚丙烯在230℃,2.16kg载荷下的熔融指数为10g/10min。

[0061] 进一步优选地,本发明所述聚丙烯购自台湾乔福泡绵股份有限公司,牌号为PP212LB。

[0062] 接枝聚丙烯

[0063] 接枝聚丙烯是通过接枝的方法对聚丙烯进行改性,如接上弹性组分,可改善聚丙烯的脆性;接上极性组分,可提高聚丙烯的亲水性、黏结性等。

[0064] 优选地,本发明所述接枝聚丙烯为马来酸酐接枝聚丙烯,其接枝率为0.8~1.2wt%。

[0065] 接枝率即接枝效率,接枝效率=[已接枝单体质量/(已接枝单体质量+接枝单体均聚物质量)]×100%,可用滴定法测量,具体测定方法为称取0.2g纯化后的马来酸酐接枝聚丙烯于250mL的烧瓶中,并加入100mL二甲苯加热至140℃。待温度冷却至70℃后,加入10mL 0.05mol/L的氢氧化钾-乙醇溶液,100℃回流2h,冷却至70℃。加5滴酚酞指示液,0.05mol/L盐酸-异丙醇溶液趁热滴定至溶液无色。马来酸酐聚丙烯接枝率计算公式: $G = \frac{M(\text{马来酸酐})}{[C(\text{氢氧化钾-乙醇})V - C(\text{盐酸-异丙醇})(V_1 - V_2)]} \times 10^{-3/2m}$,其中,M(马来酸酐):马来酸酐的摩尔质量,单位为g/mol;C(氢氧化钾-乙醇):氢氧化钾-乙醇溶液的浓度,单位为mol/L;V:氢氧化钾-乙醇溶液的体积,单位为mL;C(盐酸-异丙醇):盐酸-异丙醇溶液的浓度,单位为mol/L;V₁:滴定前盐酸-异丙醇溶液的体积数值,单位为mL;V₂:滴定后盐酸-异丙醇溶液的体积数值,单位为mL;m:马来酸酐接枝聚丙烯的质量,单位为g。

[0066] 更优选地,本发明所述接枝聚丙烯为马来酸酐接枝聚丙烯,其接枝率为1.0wt%。

[0067] 马来酸酐接枝聚丙烯也叫做PP-g-MAH,在非极性的聚丙烯分子主链上引入了强极性的马来酸酐侧基,使材料具有高的极性和反应性,能大大提高复合材料的相容性和填料

的分散性,从而提高材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度等力学性能,且可以改善加工流变性,提高表面光洁度。

[0068] 进一步优选地,本发明所述接枝聚丙烯购自东莞市盛美塑化科技有限公司,为马来酸酐接枝聚丙烯,接枝率为1.0wt%。

[0069] 申请人发现通过调控EPDM、BR等的用量比例,聚丙烯的熔融指数等参数,可以改善制品的拉伸强度的同时还能有效提高制品的止滑系数,改善其防滑效果,使其更加适用于医疗场所、战士靴鞋等中。申请人认为其可能的原因是,在将EPDM、BR、PP等物料共混制备制品时,由于EPDM,顺丁橡胶等橡胶相柔性聚合物分子链之间的相容性较好,易于分散成连续的相态。但是由于硫化促进剂、抗氧化剂、填料、抗菌剂等物料的极性相对较大,与上述橡胶、弹性体等组分之间的相容性不好,影响TPV材料的性能。而通过采用具有合适熔融指数和流动性的马来酸酐接枝PP,能够促进上述极性组分的有效分散,使其在橡胶、弹性体相中分散得到类似海岛结构。其中,由于EPDM、BR、PP等聚合物分子链结构中没有极性基团,与填料、抗氧化剂、硫化促进剂等组分之间的相容性差,通过使用接枝PP可以有效改善此问题,而其中马来酸酐的接枝率不宜过高,否则会影响制品的弹性、断裂伸长率等性能,使材料变得很脆,加工性能也变差,徒增生产成本。

[0070] 氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物

[0071] 氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物缩写是SEBS,是以聚苯乙烯为末端段,以聚丁二烯加氢得到的乙烯-丁烯共聚物为中间弹性嵌段的线性三嵌共聚物。SEBS不含不饱和双键,因此具有良好的稳定性和耐老化性,且SEBS具有良好的耐候性、耐热性、耐压缩变形性和优异的力学性能,且具有良好的溶解性能、共混性能和优异的充油性,比重较轻。SEBS既具有可塑性,又具有高弹性,无需硫化即可加工使用,边角料可重新使用,广泛用于生产高档弹性体、塑料改性、胶粘剂、润滑油增粘剂、电线电缆的填充料和护套料等。

[0072] 优选地,本发明所述SEBS包含线性SEBS和星形SEBS。

[0073] 更优选地,本发明所述星形SEBS和线性SEBS的重量比例为1:(0.8~2)。

[0074] 进一步优选地,本发明所述星形SEBS和线性SEBS的重量比为1:1.2。

[0075] 更进一步优选地,本发明所述线性SEBS在25℃,10wt%甲苯溶液中的黏度为1400~1600mPa·s。

[0076] 在一种优选的实施方式中,本发明所述线性SEBS在25℃,10wt%甲苯溶液中的黏度为1500mPa·s。

[0077] 黏度也可以称为粘度,是指流体对流动所表现的阻力。本发明所述黏度为黏度计测试得到的弹性体在25℃,10wt%甲苯溶液中的黏度。

[0078] 在一种更优选的实施方式中,本发明所述线性SEBS中丁二烯摩尔含量为65~70%。

[0079] 在一种进一步优选的实施方式中,本发明所述线性SEBS中丁二烯的摩尔含量为67%。

[0080] 在一种更进一步优选的实施方式中,本发明所述线性SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-503。

[0081] 在一种优选的实施方式中,本发明所述星形SEBS中丁二烯摩尔含量为60~68%。

[0082] 在一种更优选的实施方式中,本发明所述星形SEBS中丁二烯摩尔含量为65%。

[0083] 在一种进一步优选的实施方式中,本发明所述星形SEBS在25℃,10wt%甲苯溶液中的黏度为750~900mPa·s。

[0084] 在一种更进一步优选的实施方式中,本发明所述星形SEBS在25℃,10wt%甲苯溶液中的黏度为800mPa·s。

[0085] 在一种更进一步优选的实施方式中,本发明所述星形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-602。

[0086] 申请人发现通过采用复配的SEBS弹性体,可以在一定程度上提高制品的机械性能的同时,还有助于提高其止滑系数。申请人推测其可能是由于星形结构的SEBS聚合物分子链中有较多缠结的支链结构,导致其物理交联程度相对较高,制品在受到外力拉伸、撕裂等过程中其内部微观结构中网络解缠结速度较慢,网络强度下降慢,分子间的滑脱相对较不容易,从而提高制品的机械性能。

[0087] 此外,申请人发现星形SEBS的加入虽然在一定程度上可以提高制品的拉伸强度、撕裂强度等性能,但是若不对其中丁二烯含量、相对黏度等参数进行限定,则会严重影响其加工性能、弹性、伸长率等性能。申请人通过将星形SEBS在25℃、10wt%甲苯溶液中的黏度控制在750~900mpa.s内,丁二烯含量在60~68%内,上述问题得到解决,得到强度高、弹性好,而且容易加工的材料。

[0088] 然而申请人在配方调试过程中发现,需要对SEBS中的线性和星形组分的用量以及SEBS中丁二烯(B)含量进行控制,星形SEBS的含量过高会显著影响制品的弹性,甚至也会影响止滑系数,尤其是当SEBS中丁二烯含量少,聚合物柔性不足的时候上述影响更加显著。可能是由于其中的物理交联网络过于密集,聚合物链段的移动所需的能量变高,在受到外部刺激,聚合物分子链不能很快的改变其构象,通过形变等方式吸收能量,并对该刺激作出响应,从而降低材料的弹性等性能。同时,过高的交联密度也会显著影响SEBS与EPDM、BR、PP等物料之间的相互分散性。过高交联密度下,物料在密炼或混炼过程中聚合物分子链不容易打入到上述物理交联网络内部,不能很好的形成均匀连续的相态结构,甚至在上述物料之间存在一定的界面和应力集中点,从而显著影响其断裂伸长率、冲击强度等性能。

[0089] 此外,对星形和线性SEBS成分的调控也有助于体系中填料、白油等成分的相容性和分散性,在提高塑性、不影响物料加工性能的前提下,有效避免白油等成分往制品表面的迁移,避免因此降低材料的摩擦系数。可能是由于体系中的物理交联结构所形成的空腔能够在一定程度上提高上述极性组分在橡胶和弹性体相中的稳定性。

[0090] 硫化剂

[0091] 硫化剂是能在一定条件下使橡胶发生硫化的物质,所谓硫化是使橡胶线性分子结构通过硫化剂的“架桥”而变成立体网状机构,从而使橡胶的机械物理性能得到明显的改善。

[0092] 在一种实施方式中,本发明所述硫化剂选自喹啉类硫化剂、硫醇基三嗪类硫化剂、双酚类硫化剂、硫磺类硫化剂、过氧化物类硫化剂的一种或多种。

[0093] 作为喹啉类硫化剂的实例,包括但不限于,喹啉-2,3-二硫醇、1,3-二硫戊环并[4,5-b]喹啉-2-酮、6-甲基-1,3-二硫戊环并[4,5-b]喹啉-2-酮、5,8-二甲基-1,3-二硫戊环并[4,5-b]喹啉-2-酮。

[0094] 作为硫醇基三嗪类硫化剂的实例,包括但不限于,2,4,6-三硫醇基-1,3,5-三嗪、

6-己基氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇、6-二乙基氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇、6-环己基氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇、6-二丁基氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇、2-苯胺基-4,6-二硫醇基三嗪、6-苯基氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇。

[0095] 作为双酚类硫化剂的实例,包括但不限于,双酚AF、双酚S。

[0096] 作为硫磺类硫化剂的实例,包括但不限于,粉末硫磺、不溶性硫磺、沉降硫黄、胶体硫磺。

[0097] 作为过氧化物类硫化剂的实例,包括但不限于,叔丁基过氧化氢、对盖烷过氧化氢、二枯基过氧化物、叔丁基过氧化物、二-(叔丁基过氧化异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、无味DCP。

[0098] 优选地,本发明所述硫化剂为无味DCP。

[0099] 硫化促进剂

[0100] 硫化促进剂是促进硫化作用的物质。可缩短硫化时间,降低硫化温度,减少硫化剂用量和提高橡胶的物理机械性能等。

[0101] 在一种实施方式中,本发明所述硫化促进剂选自次磺酰胺类、噻唑类、秋兰姆类、硫脲类、胍类、二硫代氨基甲酸盐类、醛胺类、醛氨类、咪唑啉类、黄原酸盐类硫化促进剂中的一种或多种。

[0102] 作为次磺酰胺类硫化促进剂的实例,包括但不限于,选自N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-氧二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺。

[0103] 作为噻唑类硫化促进剂的实例,包括但不限于,2-巯基苯并噻唑、二硫代二苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑的钠盐、2-巯基苯并噻唑的锌盐、2-巯基苯并噻唑的铜盐、2-巯基苯并噻唑的环己基胺盐、2-(2,4-二硝基苯基)巯基苯并噻唑、2-(2,6-二乙基4-吗啉基硫代)苯并噻唑。

[0104] 作为秋兰姆类硫化促进剂的实例,包括但不限于,四甲基秋兰姆二硫化物、四乙基秋兰姆二硫化物、四甲基秋兰姆一硫化物、双五亚甲基秋兰姆二硫化物、双五亚甲基秋兰姆一硫化物、双五亚甲基秋兰姆四硫化物、双五亚甲基秋兰姆六硫化物、四丁基秋兰姆二硫化物、五亚甲基秋兰姆四硫化物。

[0105] 作为硫脲类硫化促进剂的实例,包括但不限于,硫脲、二乙基硫脲、二丁基硫脲、三甲基硫脲、二邻甲苯硫脲。

[0106] 作为胍类硫化促进剂的实例,包括但不限于,二苯胍、二邻甲苯胍、三苯胍、邻甲苯双胍、二苯胍邻苯二甲酸酯。

[0107] 作为二硫代氨基甲酸盐类硫化促进剂的实例,包括但不限于,乙基苯基二硫代氨基甲酸锌、丁基苯基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二戊基二硫代氨基甲酸锌、二丙基二硫代氨基甲酸锌、五亚甲基二硫代氨基甲酸锌和哌啶的复盐、十六烷基异丙基二硫代氨基甲酸锌、十八烷基异丙基二硫代氨基甲酸锌、二苄基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸钠、五亚甲基二硫代氨基甲酸哌啶、二甲基二硫代氨基甲酸硒、二乙基二硫代氨基甲酸碲、二戊基二硫代氨基甲酸镉。

[0108] 作为醛胺类或醛氨类硫化促进剂的实例,包括但不限于,乙醛-苯胺反应物、丁醛-

苯胺缩合物、六亚甲基四胺、乙醛-氨反应物。

[0109] 作为咪唑啉类硫化促进剂的实例,包括但不限于,2-巯基咪唑啉。

[0110] 作为黄原酸盐类硫化促进剂的实例,包括但不限于,二丁基黄原酸锌。

[0111] 优选地,本发明所述硫化促进剂为二硫化四甲基秋兰姆。

[0112] 抗氧化剂

[0113] 抗氧化剂是一类化学物质,当其在聚合物体系中仅少量存在时,就可延缓或抑制聚合物氧化过程的进行,从而阻止聚合物的老化并延长其使用寿命。

[0114] 在一种实施方式中,本发明所述抗氧化剂选自酚类抗氧化剂、亚磷酸类抗氧化剂、复合型抗氧化剂和绿色抗氧化剂中的一种或多种。

[0115] 作为受阻酚类抗氧化剂的实例,包括但不限于,2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(抗氧化剂2246)、N,N-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰]六甲撑二胺、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、3,9-双[1,1-二甲基-2-[(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺、二叔丁基对苯二酚。

[0116] 作为亚磷酸类抗氧化剂的实例,包括但不限于,亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、(2,4-二叔丁基酚)-4,4-联苯基二亚磷酸酯。

[0117] 作为复合型抗氧化剂的实例,包括但不限于,N,N'-双[3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酰己二胺(抗氧化剂1098)。

[0118] 作为绿色抗氧化剂的实例,包括但不限于, α -维生素E、对甲苯酚与双环戊二烯丁基化合反应的生成物。

[0119] 填料

[0120] 填料指被填充于其他物体中的物料。在化工产品中,填料又称填充剂,是指用以改善加工性能、制品力学性能并(或)降低成本的固体物料。

[0121] 优选地,本发明所述填料为钡盐和钙盐,重量比为1:(1~3)。

[0122] 更优选地,本发明所述钡盐为硫酸钡。

[0123] 进一步优选地,本发明所述钙盐为碳酸钙,所述碳酸钙中含有30~50wt%改性碳酸钙。

[0124] 硫酸钡

[0125] 硫酸钡具有化学惰性强,稳定性好,耐酸碱,硬度适中,高比重,高白度,能吸收有害射线等优点,是一种具有环保功能的材料,因此广泛用于各种涂料,中高档油墨,医药合成化工,橡胶、造纸、陶瓷、化妆品等领域。当用于橡胶和塑料制品时,提高制品硬度、强度、刚度、耐磨性、耐高温、耐酸碱性、抗紫外线和耐水性等性能,防止表面老化,降低产品的成本。

[0126] 优选地,本发明所述硫酸钡的粒径为0.1~0.3 μm 。

[0127] 更优选地,本发明所述硫酸钡购自嘉鑫化工,粒径为0.1 μm 。

[0128] 碳酸钙

[0129] 碳酸钙是橡胶工业中使用最早且量最大的填充剂之一,碳酸钙大量填充在橡胶之中,可以增加制品的容积,从而节约昂贵的天然橡胶达到降低成本的目的,碳酸钙填入橡胶能获得比纯橡胶硫化物更高的抗张强度耐磨性,撕裂强度,并在天然橡胶和合成橡胶中有显著的补强作用,同时可以调整稠度。

[0130] 优选地,本发明所述碳酸钙的粒径为1250~1500目。

[0131] 更优选地,本发明所述碳酸钙购自青州宇信钙业股份有限公司。

[0132] 申请人发现通过对步骤(2)中的填料进行组分、用量比例和粒径等参数进行调控,能够有效改善制品的耐摩擦能力,提高止滑系数。尤其在调控SEBS相应组分的前提下,进一步使用特定复配的填料,所得制品的力学性能、止滑效果等均得到显著改善。可能是由于在接枝PP等成分的作用下,填料能够有效分散到EPDM等橡胶相和SEBS等弹性体等成分内部,又由于其中的物理化学交联形成的网络空腔结构,有助于有效固定和束缚碳酸钙等无机粒子,而分散在橡胶、弹性体中的这些无机粒子能够吸收材料所受到的力,避免应力的进一步扩散,从而进一步改善制品的机械性能。

[0133] 此外,可能是由于不同大小粒径的硫酸钡、碳酸钙等无机粒子在橡胶、弹性体等组分之间的分散性以及迁移性等均不同,粒径小的无机粒子可能更容易迁移到制品表面,增加其粗糙度,提高止滑系数。申请人发现如果采用相同粒径的无机粒子作为填料,所得制品的止滑系数提升的不明显,可能是由于在不同粒径的无机粒子在体系中的分散和迁移能够相互促进,提高分散性的同时改善其表面粗糙度,从而提高止滑系数。

[0134] 本发明所述改性碳酸钙的制备方法为:将一定量的碳酸钙中加入去离子水分散30min(可以采用超声辅助,提高分散效果),然后将体系温度加热至60~70℃,加入有机硅表面活性剂,搅拌反应2~3小时,冷却至室温后,过滤,滤饼水洗,烘干,研磨即得。

[0135] 表面活性剂指加入少量能使其溶液体系的界面状态发生明显变化的物质。具有固定的亲水亲油基团,在溶液的表面能定向排列,表面活性剂的分子结构具有两亲性:一端为亲水基团,另一端为疏水基团。

[0136] 更进一步优选地,本发明所述有机硅表面活性剂为C3~C8烷基硅氧烷。

[0137] 在一种优选的实施方式中,本发明所述有机硅表面活性剂为丙基三甲氧基硅烷和辛基三甲氧基硅烷,重量比为1:1。

[0138] 申请人发现填料的加入虽然能改善制品的拉伸强度、撕裂强度等性能,但是其回弹性、加工性能等均有所降低。虽然体系中的接枝PP能够在一定程度上提高填料与EPDM、BR、SEBS等有机非极性组分之间的相容性,但是其改善程度还有待提高。本发明中在填料中加入一定量的改性碳酸钙之后,申请人发现制品的拉伸强度等性能并没有受到明显影响,甚至也得到提高,而其弹性、断裂伸长率、加工性能等得到显著改善。可能是由于对碳酸钙进行表面改性,在其表面形成非极性链段,提高其与橡胶、弹性体等组分中的相容性。

[0139] 此外,申请人预料不到的发现,通过对碳酸钙进行特定有机硅表面活性剂表面改性,还能改善制品的防滑能力和耐磨能力,提高止滑系数。同时申请人发现C3烷基硅氧烷和C8烷基硅氧烷复配使用时,上述性能的改善最为显著。可能是由于对碳酸钙进行表面改性之后,在提高其相容性的同时,还能进一步改变其在体系中的迁移和扩散能力,使碳酸钙能够迁移到材料的表面,形成相对粗糙的表面,从而提高材料表面的止滑系数和耐摩擦性能。而申请人发现当烷基链硅氧烷的碳链过小或过大时,其对制品的止滑系数和耐磨性的改善均不显著,甚至当碳链过长时还会进一步降低止滑系数。可能是碳链长度的变化显著影响碳酸钙的迁移能力,使得材料表面的粗糙度变化不大,耐磨性和防滑效果的改善不显著。

[0140] 在一种实施方式中,本发明所述TPV材料的原料还包括杀菌剂。

[0141] 杀菌剂

- [0142] 杀菌剂是能有效地控制或杀死微生物的化学制剂。
- [0143] 优选地,本发明所述步骤(2)混炼过程中加入0.1~0.3重量份的杀菌剂。
- [0144] 更优选地,本发明所述杀菌剂为有机杀菌剂和/或无机杀菌剂。
- [0145] 作为有机杀菌剂的实例,包括但不限于,异噻唑啉酮类杀菌剂、有机氯杀菌剂、有机硫杀菌剂。
- [0146] 作为异噻唑啉酮类杀菌剂的实例,包括但不限于,5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、2-甲基-4,5-亚丙基-4-异噻唑啉-3-酮、4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮。
- [0147] 作为有机氯杀菌剂的实例,包括但不限于,双氯酚、十二烷基苄基氯化铵、溴氯海因、氯氰菊酯、二氯异氰尿酸钠、三氯异氰尿酸
- [0148] 作为有机硫杀菌剂的实例,包括但不限于,1,2-亚乙基双二硫代氨基甲酸铵、二甲基二硫代氨基甲酸锌。
- [0149] 作为无机杀菌剂的实例,包括但不限于,氧化钛、氧化镁、硼酸。
- [0150] 申请人发现通过在本发明所述TPV材料中添加杀菌剂,可有效提高杀菌性能。
- [0151] 由于三元乙丙橡胶(EPDM)是一种无定型的非结晶橡胶,其分子主链上的乙烯与丙烯单体单元无规则排列,失去了聚乙烯或聚丙烯结构的规整性,成为具有弹性的橡胶体。但是由于EPDM橡胶的塑炼效果差,不能像天然橡胶等一样易于塑炼,而EPDM与其它组分之间混炼效果不好的情况下,会影响其硫化速度和硫化效果。尤其是,本发明中EPDM第三单体的含量和乙烯含量均相对较高,所采用的SEBS中还含有一定比例的星形结构,这些条件会直接影响其硫化速度和硫化效果,从而影响制品的加工性能和制备所得产品的力学性能。在本发明中通过将EPDM与BR组分在白油中进行冲油处理,然后再与其它SEBS、PP等成分进行混合,并且在第二步混合过程中再次加入部分白油,充分解开体系中缠结的聚合物分子链,以此改善体系中物料的流动性和分散性,提高制备所得产品的综合性能。
- [0152] 实施例
- [0153] 下面通过实施例对本发明进行具体描述。有必要在此指出的是,以下实施例只用于对本发明作进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的专业技术人员根据上述本发明的内容做出的一些非本质的改进和调整,仍属于本发明的保护范围。
- [0154] 另外,如果没有其它说明,所用原料都是市售的,购于国药化学试剂。
- [0155] 实施例1
- [0156] 本发明的实施例1提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法,新硫化体系TPV材料的制备方法为:
- [0157] (1) 塑炼:将10重量份的三元乙丙橡胶、2重量份的顺丁橡胶加入到单螺杆挤出机中,并加入12重量份的白油,在80℃下进行冲油处理,得到橡胶组分;
- [0158] (2) 混炼:将步骤(1)中所得的橡胶组分加入到双螺杆挤出机中,并加入3重量份的聚丙烯、0.5重量份的接枝聚丙烯、8重量份的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、0.4重量份的硫化剂、0.4重量份的硫化促进剂、0.15重量份的抗氧剂、12重量份的填料,并在165~200℃下进行混炼,然后进行造粒;
- [0159] (3) 硫化:将步骤(2)中所得的粒料进行热塑成型,并在250℃下进行硫化得到所述TPV材料。

- [0160] 所述步骤(2)中混炼时间为30min,辊距为5mm。
- [0161] 所述三元乙丙橡胶购自美国埃克森,牌号为EPDM8800,其中,第三单体是亚乙基降冰片烯,占三元乙丙橡胶的10wt%,丙烯占三元乙丙橡胶的36.5wt%。
- [0162] 所述顺丁橡胶购自常州市鹤山橡胶有限公司。
- [0163] 所述白油购自杭州福达物资石化有限公司,牌号为36#白油。
- [0164] 所述聚丙烯购自成都瑞一思化工产品有限公司,牌号为R200467,熔融指数为12g/10min。
- [0165] 所述接枝聚丙烯购自东莞市卡达尔塑胶原料有限公司,牌号为TY105H,为马来酸酐接枝聚丙烯,接枝率为1.0~1.2wt%。
- [0166] 所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物由线性SEBS和星形SEBS组成,重量比为1:0.8。
- [0167] 所述星形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-602,黏度为800mPa·s,丁二烯占星形SEBS的摩尔比为65%。
- [0168] 所述线形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-503,黏度为1500mPa·s,丁二烯占星形SEBS的摩尔比为67%。
- [0169] 所述硫化剂为无味DCP,购自上海方锐达化学品有限公司,牌号为FARIDA BIPB 96。
- [0170] 所述硫化促进剂为二硫化四甲基秋兰姆,CAS号为137-26-8。
- [0171] 所述抗氧化剂为二叔丁基对苯二酚,购自湖北巨胜科技有限公司。
- [0172] 所述填料为硫酸钡和碳酸钙,质量比为1:1。
- [0173] 所述硫酸钡的粒径为0.1 μ m,购自嘉鑫化工。
- [0174] 所述碳酸钙的粒径为1250目,购自青州宇信钙业股份有限公司。
- [0175] 实施例2
- [0176] 本发明的实施例2提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法,所述新硫化体系TPV材料的制备方法为:
- [0177] (1) 塑炼:将10重量份的三元乙丙橡胶、1重量份的顺丁橡胶加入到单螺杆挤出机中,并加入12重量份的白油,在80℃下进行冲油处理,得到橡胶组分;
- [0178] (2) 混炼:将步骤(1)中所得的橡胶组分加入到双螺杆挤出机中,并加入1重量份的聚丙烯、0.1重量份的接枝聚丙烯、3重量份的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、0.1重量份的硫化剂、0.1重量份的硫化促进剂、0.01重量份的抗氧剂、3重量份的填料,并在165℃下进行混炼,然后进行造粒;
- [0179] (3) 硫化:将步骤(2)中所得的粒料进行热塑成型,并在185℃下进行硫化得到所述TPV材料。
- [0180] 所述步骤(2)中混炼时间为5min,辊距为2mm。
- [0181] 所述步骤(2)混炼过程中加入0.1重量份的杀菌剂。
- [0182] 所述三元乙丙橡胶购自美国杜邦-陶氏,牌号为EPDM4640,其中,第三单体是亚乙基降冰片烯,占三元乙丙橡胶的5wt%,丙烯占三元乙丙橡胶的40wt%。
- [0183] 所述顺丁橡胶购自常州市鹤山橡胶有限公司。
- [0184] 所述白油购自杭州福达物资石化有限公司,牌号为36#白油。

- [0185] 所述聚丙烯购自成都瑞一思化工产品有限公司,牌号为R200467,熔融指数为12g/10min。
- [0186] 所述接枝聚丙烯购自江苏大腾新材料有限公司,牌号为DT-0918,为马来酸酐接枝聚丙烯,接枝率为0.8~1.0wt%。
- [0187] 所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物由线性SEBS和星形SEBS组成,重量比为1:2。
- [0188] 所述星形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-602,黏度为800mPa·s,丁二烯占星形SEBS的摩尔比为65%。
- [0189] 所述线形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-503,黏度为1500mPa·s,丁二烯占星形SEBS的摩尔比为67%。
- [0190] 所述硫化剂为无味DCP,购自上海方锐达化学品有限公司,牌号为FARIDA BIPB 96。
- [0191] 所述硫化促进剂为二硫化四甲基秋兰姆,CAS号为137-26-8。
- [0192] 所述抗氧化剂为二叔丁基对苯二酚,购自湖北巨胜科技有限公司。
- [0193] 所述填料为硫酸钡和碳酸钙,质量比为1:3。
- [0194] 所述硫酸钡的粒径为0.1 μ m,购自嘉鑫化工。
- [0195] 所述碳酸钙的粒径为1250目,购自青州宇信钙业股份有限公司。
- [0196] 所述杀菌剂为5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮,CAS号为26172-55。
- [0197] 实施例3
- [0198] 本发明的实施例3提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法,所述新硫化体系TPV材料的制备方法为:
- [0199] (1) 塑炼:将10重量份的三元乙丙橡胶、1.5重量份的顺丁橡胶加入到单螺杆挤出机中,并加入12重量份的白油,在80 $^{\circ}$ C下进行冲油处理,得到橡胶组分;
- [0200] (2) 混炼:将步骤(1)中所得的橡胶组分加入到双螺杆挤出机中,并加入2重量份的聚丙烯、0.2重量份的接枝聚丙烯、5重量份的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、0.15重量份的硫化剂、0.2重量份的硫化促进剂、0.05重量份的抗氧剂、8重量份的填料,并在180 $^{\circ}$ C下进行混炼,然后进行造粒;
- [0201] (3) 硫化:将步骤(2)中所得的粒料进行热塑成型,并在200 $^{\circ}$ C下进行硫化得到所述TPV材料。
- [0202] 所述步骤(2)中混炼时间为15min,辊距为3mm。
- [0203] 所述步骤(2)混炼过程中加入0.3重量份的杀菌剂。
- [0204] 所述三元乙丙橡胶购自美国杜邦-陶氏,牌号为EPDM5565,其中,第三单体是亚乙基降冰片烯,占三元乙丙橡胶的7.5wt%,丙烯占三元乙丙橡胶的42.5wt%。
- [0205] 所述顺丁橡胶购自常州市鹤山橡胶有限公司。
- [0206] 所述白油购自杭州福达物资石化有限公司,牌号为36#白油。
- [0207] 所述聚丙烯购自台湾乔福泡绵股份有限公司,牌号为PP212LB,熔融指数为10g/10min。
- [0208] 所述接枝聚丙烯购自东莞市盛美塑化科技有限公司,为马来酸酐接枝聚丙烯,接枝率为1.0wt%。
- [0209] 所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物由线性SEBS和星形SEBS组成,重量比为1:

1.2。

[0210] 所述星形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-602,黏度为800mPa·s,丁二烯占星形SEBS的摩尔比为65%。

[0211] 所述线形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-503,黏度为1500mPa·s,丁二烯占星形SEBS的摩尔比为67%。

[0212] 所述硫化剂为无味DCP,购自上海方锐达化学品有限公司,牌号为FARIDA BIPB 96。

[0213] 所述硫化促进剂为二硫化四甲基秋兰姆,CAS号为137-26-8。

[0214] 所述抗氧化剂为二叔丁基对苯二酚,购自湖北巨胜科技有限公司。

[0215] 所述填料为硫酸钡和碳酸钙,质量比为1:2。

[0216] 所述硫酸钡的粒径为0.1 μ m,购自嘉鑫化工。

[0217] 所述碳酸钙的粒径为1250目,购自青州宇信钙业股份有限公司。

[0218] 所述杀菌剂为5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮,CAS号为26172-55。

[0219] 实施例4

[0220] 本发明的实施例4提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法,所述新硫化体系TPV材料的制备方法为:

[0221] (1) 塑炼:将10重量份的三元乙丙橡胶、1.5重量份的顺丁橡胶加入到单螺杆挤出机中,并加入6重量份的白油,在80℃下进行冲油处理,得到橡胶组分;

[0222] (2) 混炼:将步骤(1)中所得的橡胶组分加入到双螺杆挤出机中,并加入2重量份的聚丙烯、0.2重量份的接枝聚丙烯、5重量份的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、0.15重量份的硫化剂、0.2重量份的硫化促进剂、0.05重量份的抗氧剂、8重量份的填料,以及6重量份白油,并在180℃下进行混炼,然后进行造粒;

[0223] (3) 硫化:将步骤(2)中所得的粒料进行热塑成型,并在200℃下进行硫化得到所述TPV材料。

[0224] 所述步骤(2)中混炼时间为15min,辊距为3mm。

[0225] 所述步骤(2)混炼过程中加入0.2重量份的杀菌剂。

[0226] 所述三元乙丙橡胶购自美国杜邦-陶氏,牌号为EPDM5565,其中,第三单体是亚乙基降冰片烯,占三元乙丙橡胶的7.5wt%,丙烯占三元乙丙橡胶的42.5wt%。

[0227] 所述顺丁橡胶购自常州市鹤山橡胶有限公司。

[0228] 所述白油购自杭州福达物资石化有限公司,牌号为36#白油。

[0229] 所述聚丙烯购自台湾乔福泡绵股份有限公司,牌号为PP212LB,熔融指数为10g/10min。

[0230] 所述接枝聚丙烯购自东莞市盛美塑化科技有限公司,为马来酸酐接枝聚丙烯,接枝率为1.0wt%。

[0231] 所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物由线性SEBS和星形SEBS组成,重量比为1:1.2。

[0232] 所述星形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-602,黏度为800mPa·s,丁二烯占星形SEBS的摩尔比为65%。

[0233] 所述线形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-503,黏度为1500mPa·s。

s, 丁二烯占星形SEBS的摩尔比为67%。

[0234] 所述硫化剂为无味DCP, 购自上海方锐达化学品有限公司, 牌号为FARIDA BIPB 96。

[0235] 所述硫化促进剂为二硫化四甲基秋兰姆, CAS号为137-26-8。

[0236] 所述抗氧化剂为二叔丁基对苯二酚, 购自湖北巨胜科技有限公司。

[0237] 所述填料为硫酸钡和碳酸钙, 质量比为1:2。

[0238] 所述硫酸钡的粒径为0.1 μ m, 购自嘉鑫化工。

[0239] 所述碳酸钙的粒径为1250目, 购自青州宇信钙业股份有限公司。

[0240] 所述杀菌剂为5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮, CAS号为26172-55。

[0241] 实施例5

[0242] 本发明的实施例5提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法, 所述新硫化体系TPV材料的制备方法为:

[0243] (1) 塑炼: 将10重量份的三元乙丙橡胶、1.5重量份的顺丁橡胶加入到单螺杆挤出机中, 并加入6重量份的白油, 在80 $^{\circ}$ C下进行冲油处理, 得到橡胶组分;

[0244] (2) 混炼: 将步骤(1)中所得的橡胶组分加入到双螺杆挤出机中, 并加入2重量份的聚丙烯、0.2重量份的接枝聚丙烯、5重量份的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、0.15重量份的硫化剂、0.2重量份的硫化促进剂、0.05重量份的抗氧剂、8重量份的填料, 以及6重量份白油, 并在180 $^{\circ}$ C下进行混炼, 然后进行造粒;

[0245] (3) 硫化: 将步骤(2)中所得的粒料进行热塑成型, 并在200 $^{\circ}$ C下进行硫化得到所述TPV材料。

[0246] 所述步骤(2)中混炼时间为15min, 辊距为3mm。

[0247] 所述步骤(2)混炼过程中加入0.2重量份的杀菌剂。

[0248] 所述三元乙丙橡胶购自美国杜邦-陶氏, 牌号为EPDM5565, 其中, 第三单体是亚乙基降冰片烯, 占三元乙丙橡胶的7.5wt%, 丙烯占三元乙丙橡胶的42.5wt%。

[0249] 所述顺丁橡胶购自常州市鹤山橡胶有限公司。

[0250] 所述白油购自杭州福达物资石化有限公司, 牌号为36#白油。

[0251] 所述聚丙烯购自台湾乔福泡绵股份有限公司, 牌号为PP212LB, 熔融指数为10g/10min。

[0252] 所述接枝聚丙烯购自东莞市盛美塑化科技有限公司, 为马来酸酐接枝聚丙烯, 接枝率为1.0wt%。

[0253] 所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物由线性SEBS和星形SEBS组成, 重量比为1:1.2。

[0254] 所述星形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司, 牌号为YH-602, 黏度为800mPa·s, 丁二烯占星形SEBS的摩尔比为65%。

[0255] 所述线形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司, 牌号为YH-503, 黏度为1500mPa·s, 丁二烯占星形SEBS的摩尔比为67%。

[0256] 所述硫化剂为无味DCP, 购自上海方锐达化学品有限公司, 牌号为FARIDA BIPB 96。

[0257] 所述硫化促进剂为二硫化四甲基秋兰姆, CAS号为137-26-8。

- [0258] 所述抗氧化剂为二叔丁基对苯二酚,购自湖北巨胜科技有限公司。
- [0259] 所述填料为硫酸钡和碳酸钙,质量比为1:2。
- [0260] 所述硫酸钡的粒径为0.1 μm ,购自嘉鑫化工。
- [0261] 所述碳酸钙的粒径为1250目,购自青州宇信钙业股份有限公司。
- [0262] 所述碳酸钙中含有40wt%改性碳酸钙。
- [0263] 所述改性碳酸钙的制备方法至少包括如下步骤:
- [0264] 将一定量的碳酸钙中加入去离子水分散30min(可以采用超声辅助,提高分散效果),然后将体系温度加热至65 $^{\circ}\text{C}$,加入有机硅表面活性剂,搅拌反应2.5小时,冷却至室温后,过滤,滤饼水洗,烘干,研磨即得。
- [0265] 所述表面活性剂为丙基三甲氧基硅烷和辛基三甲氧基硅烷,重量比例为1:1。
- [0266] 所述丙基三甲氧基硅烷的CAS号为1067-25-0。
- [0267] 所述辛基三甲氧基硅烷的CAS号为3069-40-7。
- [0268] 所述杀菌剂为5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮,CAS号为26172-55。
- [0269] 实施例6
- [0270] 本发明的实施例6提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法,所述新硫化体系TPV材料的制备方法为:
- [0271] (1) 塑炼:将10重量份的三元乙丙橡胶、1.5重量份的顺丁橡胶加入到单螺杆挤出机中,并加入6重量份的白油,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下进行冲油处理,得到橡胶组分;
- [0272] (2) 混炼:将步骤(1)中所得的橡胶组分加入到双螺杆挤出机中,并加入2重量份的聚丙烯、0.2重量份的接枝聚丙烯、5重量份的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、0.15重量份的硫化剂、0.2重量份的硫化促进剂、0.05重量份的抗氧剂、8重量份的填料,以及6重量份白油,并在180 $^{\circ}\text{C}$ 下进行混炼,然后进行造粒;
- [0273] (3) 硫化:将步骤(2)中所得的粒料进行热塑成型,并在200 $^{\circ}\text{C}$ 下进行硫化得到所述TPV材料。
- [0274] 所述步骤(2)中混炼时间为15min,辊距为3mm。
- [0275] 所述步骤(2)混炼过程中加入0.2重量份的杀菌剂。
- [0276] 所述三元乙丙橡胶购自美国杜邦-陶氏,牌号为EPDM5565,其中,第三单体是亚乙基降冰片烯,占三元乙丙橡胶的7.5wt%,丙烯占三元乙丙橡胶的42.5wt%。
- [0277] 所述顺丁橡胶购自常州市鹤山橡胶有限公司。
- [0278] 所述白油购自杭州福达物资石化有限公司,牌号为36#白油。
- [0279] 所述聚丙烯购自台湾乔福泡绵股份有限公司,牌号为PP212LB,熔融指数为10g/10min。
- [0280] 所述接枝聚丙烯购自东莞市盛美塑化科技有限公司,为马来酸酐接枝聚丙烯,接枝率为1.0wt%。
- [0281] 所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物由线性SEBS和星形SEBS组成,重量比为1:1.2。
- [0282] 所述星形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-602,黏度为800mPa·s,丁二烯占星形SEBS的摩尔比为65%。
- [0283] 所述线形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-503,黏度为1500mPa·s。

s,丁二烯占星形SEBS的摩尔比为67%。

[0284] 所述硫化剂为无味DCP,购自上海方锐达化学品有限公司,牌号为FARIDA BIPB 96。

[0285] 所述硫化促进剂为二硫化四甲基秋兰姆,CAS号为137-26-8。

[0286] 所述抗氧化剂为二叔丁基对苯二酚,购自湖北巨胜科技有限公司。

[0287] 所述填料为硫酸钡和碳酸钙,质量比为1:2。

[0288] 所述硫酸钡的粒径为0.1 μm ,购自嘉鑫化工。

[0289] 所述碳酸钙的粒径为1250目,购自青州宇信钙业股份有限公司。

[0290] 所述碳酸钙中含有40wt%改性碳酸钙。

[0291] 所述改性碳酸钙的制备方法至少包括如下步骤:

[0292] 将一定量的碳酸钙中加入去离子水分散30min(可以采用超声辅助,提高分散效果),然后将体系温度加热至65 $^{\circ}\text{C}$,加入有机硅表面活性剂,搅拌反应2.5小时,冷却至室温后,过滤,滤饼水洗,烘干,研磨即得。

[0293] 所述表面活性剂为丙基三甲氧基硅烷,CAS号为1067-25-0。

[0294] 所述杀菌剂为5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮,CAS号为26172-55。

[0295] 对比例1

[0296] 本发明的对比例1提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法,其具体实施方式同实施例5,不同之处在于,所述填料为碳酸钙,购自购自青州宇信钙业股份有限公司,粒径为1250目。

[0297] 对比例2

[0298] 本发明的对比例2提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法,其具体实施方式同实施例5,不同之处在于,所述碳酸钙购自青州宇信钙业股份有限公司,粒径为0.1 μm 。

[0299] 对比例3

[0300] 本发明的对比例3提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法,其具体实施方式同实施例5,不同之处在于,所述有机硅表面活性剂为十六烷基三甲氧基硅烷,CAS号为16415-12-6。

[0301] 对比例4

[0302] 本发明的对比例4提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法,其具体实施方式同实施例5,不同之处在于,所述顺丁橡胶为10重量份,和三元乙丙橡胶的重量比为1:1。

[0303] 对比例5

[0304] 本发明的对比例5提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法,其具体实施方式同实施例5,不同之处在于,所述聚丙烯购自瑞思试剂,牌号为R766967,熔融指数为2.2g/10min。

[0305] 对比例6

[0306] 本发明的对比例6提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法,其具体实施方式同实施例5,不同之处在于,所述接枝聚丙烯为马来酸酐接枝聚丙烯,接枝率为2。

[0307] 本对比例中所述马来酸酐接枝聚丙烯的制备方法为:按重量份计,将一定量的马来酸酐、5份过氧化二异丙苯、3份苯乙烯分别加入到100份聚丙烯粉料中,在高速混合机中混合5min,然后进行挤出造粒制成母料,70 $^{\circ}\text{C}$ 干燥,加入250mL二甲苯溶解,用250mL丙酮静置、抽滤、提纯。所述挤出造粒温度为180 $^{\circ}\text{C}$,喂料螺杆转速为90r/min,主机螺杆转速为90r/

min。

[0308] 所述马来酸酐购自武汉北国丰化工有限公司；

[0309] 所述过氧化二异丙苯购自天津市博迪化工有限公司；

[0310] 所述苯乙烯购自济南世纪通达化工有限公司；

[0311] 所述二甲苯购自济南利扬化工有限公司。

[0312] 对比例7

[0313] 本发明的对比例7提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法,其具体实施方式同实施例5,不同之处在于,所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物由线性SEBS和星形SEBS组成,重量比为1:10。

[0314] 对比例8

[0315] 本发明的对比例8提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法,其具体实施方式同实施例5,不同之处在于,所述星形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-604,黏度为1500mPa·s,丁二烯占星形SEBS的摩尔比为66%。

[0316] 对比例9

[0317] 本发明的对比例9提供一种新硫化体系TPV材料的制备方法,其具体实施方式同实施例5,不同之处在于,所述三元乙丙橡胶购自美国杜邦-陶氏,牌号为EPDM3640,第三单体为亚乙基降冰片烯,占三元乙丙橡胶的1.8wt%,丙烯占三元乙丙橡胶的43.2wt%。

[0318] 对比例10

[0319] 本发明的对比例10为一般TPV材料的制备方法,包括如下步骤:

[0320] (1) 将10重量份的三元乙丙橡胶、1.5重量份的顺丁橡胶、12重量份的白油、2重量份的聚丙烯、0.2重量份的接枝聚丙烯、5重量份的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、0.05重量份的抗氧化剂、8重量份的填料、0.3重量份的杀菌剂加入密炼机中,在170℃下混合塑炼,挤出造粒,得到TPV材料一步料。

[0321] (2) 将0.15重量份的硫化剂、0.2重量份的硫化促进剂混合均匀待用,制得A组份。

[0322] (3) 将步骤(1)制备的TPV材料一步料与A组份混合均匀后,一起从双螺杆挤出机的主喂料口加入,在双螺杆挤出机内经过200℃的熔融混炼,经水冷拉条风干切粒制得TPV材料。

[0323] 所述三元乙丙橡胶购自美国杜邦-陶氏,牌号为EPDM5565,其中,第三单体是亚乙基降冰片烯,占三元乙丙橡胶的7.5wt%,丙烯占三元乙丙橡胶的42.5wt%。

[0324] 所述顺丁橡胶购自常州市鹤山橡胶有限公司。

[0325] 所述白油购自杭州福达物资石化有限公司,牌号为36#白油。

[0326] 所述聚丙烯购自台湾乔福泡绵股份有限公司,牌号为PP212LB,熔融指数为10g/10min。

[0327] 所述接枝聚丙烯购自东莞市盛美塑化科技有限公司,为马来酸酐接枝聚丙烯,接枝率为1.0wt%。

[0328] 所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物由线性SEBS和星形SEBS组成,重量比为1:1.2。

[0329] 所述星形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-602,黏度为800mPa·s,丁二烯占星形SEBS的摩尔比为65%。

- [0330] 所述线形SEBS购自岳阳巴陵华兴石化有限公司,牌号为YH-503,黏度为1500mPa·s,丁二烯占星形SEBS的摩尔比为67%。
- [0331] 所述硫化剂为无味DCP,购自上海方锐达化学品有限公司,牌号为FARIDA BIPB 96。
- [0332] 所述硫化促进剂为二硫化四甲基秋兰姆,CAS号为137-26-8。
- [0333] 所述抗氧化剂为二叔丁基对苯二酚,购自湖北巨胜科技有限公司。
- [0334] 所述填料为硫酸钡和碳酸钙,质量比为1:2。
- [0335] 所述硫酸钡的粒径为0.1 μ m,购自嘉鑫化工。
- [0336] 所述碳酸钙的粒径为1250目,购自青州宇信钙业股份有限公司。
- [0337] 所述杀菌剂为5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮,CAS号为26172-55。
- [0338] 性能评价
- [0339] 1、动态止滑系数:将实施例1-6和对比例1-10提供的新硫化体系TPV材料的制备方法制备得到的TPV材料按照SATRA TM144测试,以瓷砖作为介质,施加规定的荷重,设定指定的摩擦次数及速度,来测知鞋底摩擦系数,以判定鞋子的止滑性。滑动速度:(1.3 \pm 0.03)m/s,测试在干的和湿的介质上的动态止滑系数,结果见表1。
- [0340] 2、加工性能:将实施例1-6和对比例1-10的配方提供的新硫化体系TPV材料的制备方法,并观察制备过程中填料和添加剂的吸收、胶的焦烧、表面形态、气泡等现象,以及在螺杆挤出时挤出物的膨胀和收缩,来评价加工性能,并对加工性能进行评级,从优到差分为1~5级,其中,1级为填料和添加剂吸收良好,无烧焦等现象,胶的表面形态平整,5级为填料和添加剂等分散严重不均,焦烧现象严重,胶的表面非常粗糙。
- [0341] 3、耐磨性:将实施例1-6和对比例1-10提供的新硫化体系TPV材料的制备方法制备得到的TPV材料按照GB/T-9867-2008硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定(旋转辊筒式磨耗机法)进行测试,辊筒的速度为(40 \pm 1)r/min,磨损行程为(40.0 \pm 0.2)m,测试试样在一定级别的纱布上进行摩擦而产生的体积磨耗量衡量耐磨性,并根据耐磨性从高到低分为优、良、合格和不合格,结果见表1。
- [0342] 4、拉伸性能测试:将实施例1-6和对比例1-10提供的新硫化体系TPV材料的制备方法制备得到的TPV材料按照中华人民共和国国家标准GB/T528-2009硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定,将样品制成哑铃型I型试样进行拉伸性能测试,测试条件:环境温度(23 \pm 2) $^{\circ}$ C,相对湿度(50 \pm 2)%,测试速率,200mm/min,每个样品测试5次,并算其平均值,获得拉伸强度、断裂伸长率和300%定伸强度,结果见表2。
- [0343] 5、撕裂强度:将实施例1-6和对比例1-10提供的新硫化体系TPV材料的制备方法制备得到的TPV材料按照中华人民共和国国家标准GB/T529-2008硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定,将样品制成直角形试样进行撕裂强度测试,在环境温度(23 \pm 2) $^{\circ}$ C,使用拉力试验机,用平行于切口平面方向的外力作用于规定的裤形试样上,测试速度为(500 \pm 50)mm/min,直至试样撕裂,将试样撕裂所需的力除以试样厚度获得撕裂强度,每个样品测试5次,并算其平均值,结果见表2。
- [0344] 6、弹性恢复率:将实施例1-6和对比例1-10提供的新硫化体系TPV材料的制备方法制备得到的TPV材料按照中华人民共和国国家标准GB/T13477.10-2017第17部分弹性恢复率测定,测试制得试样的初始宽度 W_0 ,然后将试样装入拉伸试验机以(5~6)mm/min的速度

拉伸试样,记录试件拉伸后的宽度 W_1 和弹性恢复后的宽度 W_2 ,并计算弹性恢复率 R ,

$$R = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_0} \times 100, \text{每个样品测试5次,算其平均值,结果见表2。}$$

[0345] 表1性能表征测试

[0346]

	止滑系数		加工性能	耐磨性
	干法止滑系数	湿法止滑系数		
实施例 1	0.8	0.3	2 级	良
实施例 2	0.6	0.3	2 级	良
实施例 3	0.7	0.4	2 级	良
实施例 4	0.9	0.6	1 级	良
实施例 5	1.5	1.2	1 级	优
实施例 6	1.3	1.1	1 级	优
对比例 1	1.1	0.7	3 级	良
对比例 2	1.0	0.6	2 级	合格
对比例 3	1.2	0.9	2 级	良
对比例 4	1.4	0.6	2 级	良
对比例 5	1.1	0.7	4 级	良
对比例 6	1.2	0.8	3 级	优
对比例 7	1.0	0.7	5 级	合格
对比例 8	1.1	0.8	4 级	良
对比例 9	1.2	0.9	1 级	不合格
对比例 10	1.2	0.8	4 级	良

[0347] 表2性能表征测试

[0348]

	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	300%定伸 强度 (MPa)	撕裂强度 (kN/m)	弹性恢复率 (%)
实施例 1	7.6	618	4.4	39	88
实施例 2	7.0	633	4.1	35	84
实施例 3	7.2	630	4.3	38	89
实施例 4	8.7	671	4.9	44	92
实施例 5	9.5	693	5.2	49	96
实施例 6	9.3	688	5.0	47	95
对比例 1	9.0	682	5.0	46	88
对比例 2	9.2	688	5.1	47	90

[0349]

对比例 3	9.3	691	5.1	48	93
对比例 4	9.7	622	5.3	51	91
对比例 5	8.9	549	4.9	45	82
对比例 6	9.3	662	5.1	48	91
对比例 7	9.0	567	5.0	46	88
对比例 8	9.1	551	5.0	47	89
对比例 9	5.6	724	3.8	35	81
对比例 10	7.9	643	4.5	40	82

[0350] 由表1和表2测试结果可知,本发明提供的新硫化体系TPV材料的制备方法具有优异的加工性能,通过本发明提供的TPV材料的制备方法制备出的新硫化体系TPV材料具有高的干湿止滑性能、耐磨性能和较好的力学性能,且通过添加杀菌剂等助剂,提高了制备得到的TPV材料的抗菌性能,另外,通过对本发明制备方法制得的TPV材料的密度、耐温性等的测试,发现获得的TPV材料具有轻量化及好的耐低温性能。

[0351] 前述的实例仅是说明性的,用于解释本发明所述方法的一些特征。所附的权利要求旨在要求可以设想的尽可能广的范围,且本文所呈现的实施例仅是根据所有可能的实施例的组的选择的实施的说明。因此,申请人的用意是所附的权利要求不被说明本发明的特征的示例的选择限制。在权利要求中所用的一些数值范围也包括了在其之内的子范围,这些范围中的变化也应在可能的情况下解释为被所附的权利要求覆盖。