



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109627539 A

(43)申请公布日 2019.04.16

(21)申请号 201710930768.2

C08K 5/3415(2006.01)

(22)申请日 2017.10.09

C08J 3/24(2006.01)

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 255400 山东省淄博市临淄区124信箱
齐鲁石化公司科技处

(72)发明人 王日辉 郭锐 王群涛 高凌雁

许萍 裴小静 王秀丽

(74)专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有
限公司 37212

代理人 裘娜 耿霞

(51)Int.Cl.

C08L 23/06(2006.01)

C08L 71/02(2006.01)

C08L 23/08(2006.01)

C08K 5/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物及其
制备方法

(57)摘要

本发明属于高分子材料改性领域,具体涉及一种具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物及其制备方法。包括以下重量份数的组分:HDPE树脂100份、交联剂0.03~0.15份、活化剂0.05~0.5份、聚乙二醇0.5~1.5份、弹性体8~15份、助剂0~1.0份。交联剂为1min半衰期温度为140~165℃、活化能 $\geq 130\text{kJ/mol}$ 的有机过氧化物。本发明具有较原HDPE树脂高的耐环境应力开裂性能,同时保持原HDPE树脂的刚性和加工性能,可用于对耐环境应力开裂性能要求较高的塑料中空容器的生产原料。本发明还提供其制备方法,工艺简单合理,易于工业化生产。

1. 一种具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物,其特征在于:包括以下重量份数的组分:

HDPE树脂	100份
交联剂	0.03~0.15份
活化剂	0.05~0.5份
聚乙二醇	0.5~1.5份
弹性体	8~15份
助剂	0~1.0份。

2. 根据权利要求1所述的具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物,其特征在于:HDPE树脂的密度为 $0.945\sim 0.955\text{g}/\text{cm}^3$,熔体流动速率MFR为 $1.5\sim 40\text{g}/10\text{min}$,所述的MFR是在 190°C , 21.6Kg 负荷下的测定值。

3. 根据权利要求1所述的具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物,其特征在于:交联剂为 1min 半衰期温度为 $140\sim 165^\circ\text{C}$ 、活化能 $\geq 130\text{kJ}/\text{mol}$ 的有机过氧化物。

4. 根据权利要求3所述的具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物,其特征在于:有机过氧化物为特丁基过氧化乙酸酯、特丁基过氧化异丙基碳酸酯、2,2-双(特丁基过氧化)辛烷或2,2-双(特丁基过氧化)丁烷中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物,其特征在于:活化剂为N,N'-亚苯基二马来酰亚胺。

6. 根据权利要求1所述的具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物,其特征在于:聚乙二醇的分子量为 $4000\sim 8000$ 。

7. 根据权利要求1所述的具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物,其特征在于:弹性体为聚烯烃弹性体或乙烯-醋酸乙烯共聚物弹性体中的一种或两种的混合物。

8. 根据权利要求1所述的具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物,其特征在于:助剂为抗氧化剂、光稳定剂或颜料中的一种或几种。

9. 根据权利要求1所述的具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物,其特征在于:还包括溶剂,溶剂为丙酮,丙酮的加入量为交联剂和活化剂总重量的 $10\sim 20$ 倍。

10. 一种权利要求1-9任一所述的具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将交联剂和活化剂溶入丙酮中,稀释后采用喷雾法加入到搅拌的盛有弹性体的高速混合机中,搅拌至温度达到 $40\sim 45^\circ\text{C}$,混合时间为 $10\sim 20$ 分钟;

(2) 丙酮彻底挥发后,再将剩余物料投入到高速混合机中混合 $1\sim 2\text{min}$;

(3) 将步骤(2)的混合物置于同向双螺杆挤出机中,挤出机加料段温度 $120\pm 5^\circ\text{C}$,压缩段最高温度 $150\pm 5^\circ\text{C}$,均化段最高温度 $180\pm 5^\circ\text{C}$,机头温度 $190\pm 5^\circ\text{C}$,每一段的温度呈阶梯逐步升高,螺杆转速 $150\sim 200\text{r}/\text{min}$,喂料速度 $80\sim 120\text{r}/\text{min}$,挤出造粒后干燥、打包即得产品。

具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料改性领域,具体涉及一种具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 用于制备包装工业化学品及药品、食品等中空容器的高密度聚乙烯(HDPE)结晶度高、刚性大,使用过程中易发生环境应力开裂,因此提高耐环境应力开裂性能是研制中空容器制品的一个重要研究方向。

[0003] 目前对HDPE材料的耐环境应力开裂的改进方法主要有2种:一是物理共混改性,二是化学改性。物理共混改性是通过与橡胶类弹性体或柔性聚乙烯共混改性,但此方法降低了材料的刚性,现有技术一般还要与其它刚性大的材料共混。CN 105924751A公开了一种用于中空容器的耐环境应力开裂HDPE复合材料,利用聚酰亚胺纤维、甲基丙烯酸甲酯、多壁碳纳米管提高材料的力学性能,乙烯-辛烯嵌段共聚物为增韧剂,马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物为相容剂,提高材料的韧性及耐环境应力开裂的性能,缺点是由于材料中含有无机填料,制品制不成本色;CN 101283037A公开了一种用于吹塑的具有改善的抗应力开裂性/刚度关系的聚乙烯组合物,该组合物是通过常规的乙烯均聚法或共聚法制备出具有超分子量聚乙烯组分(A),再通过机械混合法或原位混合法与两种分子量不同的聚乙烯基础树脂(B)、(C)混合而制备,但此方法后加工企业很难得到应用。化学改性一般通过接枝或交联(包括化学交联和辐照交联)进行改性;CN 106232638A公开了一种具有优异耐环境应力开裂性的聚烯烃,通过聚合反应制备的一种高分子量、宽分子量分布和高的长支链含量聚烯烃,具有优异的耐环境开裂性和可加工性。但此方法后加工企业也很难得到应用;CN 105924584A则公开了一种耐环境应力开裂的长链支化高密度聚乙烯材料,通过熔融反应加工法对高密度聚乙烯加入二官能度接枝单体进行长链支化改性以提高其耐环境应力开裂性能,但加工流动性降低,且反应不易控制;CN 102924774 B是以HDPE树脂为基料,通过超低密度聚乙烯(ULDPE)耐候母粒和有机过氧化物微交联改性来实现。但采用三次螺杆挤出加工,加工成本高。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明的目的是提供一种具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物,具有较原HDPE树脂高的耐环境应力开裂性能,同时保持原HDPE树脂的刚性和加工性能,可用于对耐环境应力开裂性能要求较高的塑料中空容器的生产原料;本发明还提供其制备方法,工艺简单合理,易于工业化生产。

[0005] 本发明所述的具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物,包括以下重量份数的组分:

	HDPE树脂	100份
	交联剂	0.03~0.15份
	活化剂	0.05~0.5份
[0006]	聚乙二醇	0.5~1.5份
	弹性体	8~15份
	助剂	0~1.0份。

[0007] 其中:

[0008] HDPE树脂的密度为 $0.945\sim 0.955\text{g}/\text{cm}^3$,熔体流动速率MFR为 $1.5\sim 40\text{g}/10\text{min}$,所述的MFR是在 190°C , 21.6Kg 负荷下的测定值。

[0009] 交联剂为有机过氧化物,优选为 1min 半衰期温度为 $140\sim 165^\circ\text{C}$ 、活化能 $\geq 130\text{kJ}/\text{mol}$ 的有机过氧化物。采用半衰期温度相对低的和活化能相对高的过氧化物做为交联剂,可在生产加工温度和加工时间条件下充分完成分解,并引发聚合物的链增长;此类有机过氧化物通过渗吸法均匀分散于树脂中,可在生产加工温度和加工时间条件下分解完成,并均匀引发聚合物的链增长或交联。

[0010] 有机过氧化物为特丁基过氧化乙酸酯、特丁基过氧化异丙基碳酸酯、2,2-双(特丁基过氧化)辛烷或2,2-双(特丁基过氧化)丁烷中的一种或几种。

[0011] 交联剂完全分解由其半衰期温度决定,需要一定的分解温度和时间。生产过程中温度和时间是渐进的,当温度达到HDPE的熔融温度,HDPE也开始逐渐地熔融,熔融的HDPE与未分解的交联剂混合后,可与弹性体一起进行交联。随着温度 and 时间的逐步增加,交联剂完全分解。HDPE交联程度主要由挤出机的温度和螺杆转速决定,本发明交联剂主要引起弹性体的交联,HDPE仅参与少量的交联。

[0012] 活化剂为N,N'-亚苯基二马来酰亚胺,该活化剂具有降低交联剂的分解温度的特性,并可提高化学反应速度,交联剂在生产加工温度和加工时间条件下可充分分解。

[0013] 聚乙二醇的分子量为 $4000\sim 8000$ 。

[0014] 弹性体为聚烯烃弹性体(POE)或乙烯-醋酸乙烯共聚物弹性体(EVA)中的一种或两种的混合物。POE与EVA的MFR均在 $1.0\sim 12\text{g}/10\text{min}$ (190°C , 2.16Kg)。

[0015] 助剂为抗氧化剂、光稳定剂或颜料中的一种或几种,优选添加 $0.5\sim 1.0$ 份。

[0016] 优选地,还包括溶剂,溶剂为丙酮,丙酮的加入量为交联剂和活化剂总重量的 $10\sim 20$ 倍。在制备过程中加入溶剂来溶解交联剂和活化剂。

[0017] 制备方法如下:

[0018] (1) 将交联剂和活化剂溶入丙酮中,稀释后采用喷雾法加入到搅拌的盛有弹性体的高速混合机中,搅拌至温度达到 $40\sim 45^\circ\text{C}$,混合时间为 $10\sim 20$ 分钟;

[0019] (2) 丙酮彻底挥发后,再将剩余物料投入到高速混合机中混合 $1\sim 2\text{min}$;

[0020] (3) 将步骤(2)的混合物置于同向双螺杆挤出机中,挤出机加料段温度 $120\pm 5^\circ\text{C}$,压缩段最高温度 $150\pm 5^\circ\text{C}$,均化段最高温度 $180\pm 5^\circ\text{C}$,机头温度 $190\pm 5^\circ\text{C}$,每一段的温度呈阶梯逐步升高,螺杆转速 $150\sim 200\text{r}/\text{min}$,喂料速度 $80\sim 120\text{r}/\text{min}$,挤出造粒后干燥、打包即得产品。

[0021] 综上所述,本发明具有以下优点:

[0022] (1) 本发明所述的具有优异耐开裂性能的聚乙烯组合物,具有较原HDPE树脂高的耐环境应力开裂性能,同时保持原HDPE树脂的刚性和加工性能,可用于对耐环境应力开裂性能要求较高的塑料中空容器的生产原料。该聚乙烯组合物具有优良的可加工性,生产的容器具有良好的耐环境应力开裂性能及较高的刚性。

[0023] (2) 塑料中空容器采用的树脂一般要求密度高,适当的熔体流动速率,保证制品具有一定的刚度、机械强度和熔体强度。通过化学交联和加入弹性体可提高树脂的耐环境应力开裂性能。HDPE树脂通过化学交联后在提高耐环境应力开裂性能同时,刚性也得到增加,但熔体流动速率下降也较快,影响制品的加工性能,过度交联后甚至不能成型。本发明采用熔融温度低的弹性体,可在具有低分解温度的交联剂条件下交联,交联后的弹性体仍具有优良的韧性,且可很大程度提高其强度。

[0024] (3) 本发明引入一种可降低交联剂分解温度的活化剂,并选择半衰期温度相对低的过氧化物做为交联剂,通过渗吸法均匀分散到弹性体树脂中,树脂再与HDPE混合,控制挤出机的加工温度和转速,挤出造粒后得到的组合物生产的容器具有良好的耐环境应力开裂性能及较高的刚性。

[0025] (4) 采用渗吸法将交联剂均匀溶入到弹性体树脂中,可使交联剂均匀分散并首先引发弹性体的交联;引入可降低交联剂分解温度的活化剂,可降低交联剂的分解温度,并可提高化学反应速度。

[0026] (5) 本发明还提供其制备方法,工艺简单合理,易于工业化生产。

具体实施方式

[0027] 下面结合实施例对本发明做进一步说明。

[0028] 实施例中使用的HDPE树脂见表1。

[0029] 表1HDPE树脂

[0030]

	DGDA6098	DMD 6145
MFR (21.6kg), g/10min	11.3	16.2
密度, g/cm ³	0.9529	0.9538
生产商	中国石化齐鲁分公司	中国石化齐鲁分公司

[0031] 实施例1

[0032] 一种聚乙烯组合物,由以下重量份数的组分组成:

DGDA6098	100
特丁基过氧化乙酸酯	0.03
活化剂	0.05
[0033] PEG6000	0.8
POE(5371)	9
抗氧剂 (B225)	0.2。

[0034] 制备方法如下:

[0035] 将交联剂及活化剂溶入二者总重量的10~20倍的丙酮中,采用喷雾法加进高速搅拌的盛有弹性体的高速混合机中,搅拌至温度达到40~45℃,混和时间为10~20分钟。丙酮彻底挥发后,再将剩余物料投入到高速混合机中混合1~2min,将混合物置于同向双螺杆挤出机中,螺杆直径为40mm,螺杆长径比为44,挤出机加料段温度120℃,压缩段最高温度150℃,均化段最高温度180℃,机头温度190℃,每一段的温度呈阶梯逐步升高,螺杆转速180r/min,喂料速度100,挤出造粒后干燥、打包即得本发明组合物。

[0036] 组合物在吹塑机组上吹塑成型中空容器。吹塑成型条件为:挤出机加料段温度140℃,压缩段温度170℃,均化段温度185℃,机头温度185℃,储料温度180℃,模具温度40℃,吹气压力0.5~0.6MPa,螺杆转速40r/min,注射压力9MPa,制得2.5L的HDPE桶,桶的悬挂试验及应力开裂试验的测试结果见表2。

[0037] 实施例2

[0038] 一种聚乙烯组合物,由以下重量份数的组分组成:

[0039]	DGDA6098	100
	2, 2-双(特丁基过氧化)辛烷	0.12
	活化剂	0.5
	聚乙二醇(PEG8000)	1.2
[0040]	弹性体(POE 8450)	12
	抗氧化剂(B225)	0.4。

[0041] 实施例2的制备方法与实施例1相同。

[0042] 实施例3

[0043] 一种聚乙烯组合物,由以下重量份数的组分组成:

[0044]	DGDA6098	100
	特丁基过氧化乙酸酯	0.12
	活化剂	0.4
	聚乙二醇(PEG4000)	1.5
	弹性体(EVA 260)	10
	抗氧化剂(B225)	0.4。

[0045] 实施例3的制备方法与实施例1相同。

[0046] 实施例4

[0047] 一种聚乙烯组合物,由以下重量份数的组分组成:

[0048]	DGDA6098	100
	特丁基过氧化乙酸酯	0.08
	活化剂	0.3
	聚乙二醇(PEG6000)	1.2
	弹性体(EVA E180F)	15。

- [0049] 实施例4的制备方法与实施例1相同。
- [0050] 实施例5
- [0051] 一种聚乙烯组合物,由以下重量份数的组分组成:
- | | |
|--------------|------|
| DMD 6145 | 100 |
| 特丁基过氧化异丙基碳酸酯 | 0.08 |
| 活化剂 | 0.3 |
- [0052]
- | | |
|----------------|-----|
| 聚乙二醇 (PEG4000) | 0.7 |
| 弹性体(EVA 260) | 11 |
| 抗氧化剂 (B225) | 0.4 |
- [0053] 实施例5的制备方法与实施例1相同。
- [0054] 实施例6
- [0055] 一种聚乙烯组合物,由以下重量份数的组分组成:
- | | |
|----------------|------|
| DMD 6145 | 100 |
| 特丁基过氧化乙酸酯 | 0.09 |
| 活化剂 | 0.35 |
| 聚乙二醇 (PEG6000) | 1.0 |
- [0056]
- | | |
|---------------|-----|
| 弹性体(POE 5371) | 13 |
| 抗氧化剂 (B225) | 0.4 |
| 光稳定剂 (UV531) | 0.3 |
| 光稳定剂 (UV770) | 0.3 |
- [0057] 实施例6的制备方法与实施例1相同。
- [0058] 实施例7
- [0059] 一种聚乙烯组合物,由以下重量份数的组分组成:
- | | |
|----------------|------|
| DMD 6145 | 100 |
| 特丁基过氧化乙酸酯 | 0.15 |
| 活化剂 | 0.3 |
| 聚乙二醇 (PEG4000) | 1.5 |
- [0060]
- | | |
|----------------|-----|
| 弹性体(EVA E180F) | 12 |
| 抗氧化剂 (B225) | 0.2 |
| 光稳定剂 (UV531) | 0.3 |
| 光稳定剂 (UV770) | 0.3 |
- [0061] 实施例7的制备方法与实施例1相同。
- [0062] 实施例8

[0063] 一种聚乙烯组合物,由以下重量份数的组分组成:

DMD 6145	100
2, 2-双(特丁基过氧化)辛烷	0.05

[0064] 活化剂 0.1

聚乙二醇(PEG4000)	0.5
---------------	-----

弹性体(POE 5371)	8
---------------	---

[0065] 抗氧化剂(B225) 0.3

[0066] 实施例8的制备方法与实施例1相同。

[0067] 对比例9

[0068] 用DGDA6098粒料的HDPE在吹塑机组上吹塑成型中空容器。吹塑成型条件同实施例1,制得2.5L的HDPE桶,并进行桶的悬挂试验及应力开裂试验,测试结果见表2。

[0069] 对比例10

[0070] 用DMD6145粒料的HDPE在吹塑机组上吹塑成型中空容器。吹塑成型条件同实施例1,制得2.5L的HDPE桶,桶的悬挂试验及应力开裂试验的测试结果见表2。

[0071] 对比例11

[0072] 将DGDA6098粒料与弹性体(POE 5371)按90/10的配比在高速混合机中混合1~2min,在同向双螺杆挤出机挤出造粒后按实施例的吹塑成型条件在吹塑机组上吹塑,制得2.5L的HDPE桶,桶的悬挂试验及应力开裂试验的测试结果见表2。

[0073] 对比例12

[0074] 与实施例7所用原料相同,制备方法其它条件与实施例相同,不同之处在于HDPE树脂是与弹性体一起加入到高速混合机中,挤出造粒后也按实施例的吹塑成型条件在吹塑机组上吹塑,制得2.5L的HDPE桶,制得的桶表面不光滑,成型困难。桶的悬挂试验及应力开裂试验的测试结果见表2。

[0075] 性能测试标准:

[0076] 残留变形量:按照GB/T13508-2011中悬挂试验进行测试。

[0077] 耐环境应力开裂(F50):按照GB/T 13508-2011进行测试,记录试样开裂几率为百分之五十的时间。

[0078] 表2实施例桶的性能测试结果

	实施例	残留变形量/mm	F50/h
[0079]	实施例 1	1.6	245
	实施例 2	1.3	325
	实施例 3	1.2	287
	实施例 4	1.5	295
	实施例 5	1.2	265
	实施例 6	1.0	286
	实施例 7	0.9	312
[0080]	实施例 8	1.5	254
	对比例 9	1.3	134
	对比例 10	1.1	126
	对比例 11	2.2	235
	对比例 12	0.8	185

[0081] 通过对比例9-11测试结果与实施例1-8测试结果对比可知,对比例9-11制得的桶综合性能差,对比例11的刚性差(残留变形量大),对比例9、对比例10、对比例12的耐环境应力开裂性能差,对比例12制得的组合物加工性能较差。