



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104945724 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201410114509. 9

F16L 9/147(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 03. 25

B32B 15/082(2006. 01)

B32B 15/085(2006. 01)

(71) 申请人 神华集团有限责任公司

地址 100011 北京市东城区安外西滨河路
22 号神华大厦

申请人 北京低碳清洁能源研究所

(72) 发明人 马伊 梁文斌 张寅灵 赖世耀

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 王崇 李婉婉

(51) Int. Cl.

C08L 23/08(2006. 01)

C08L 23/12(2006. 01)

C08F 255/02(2006. 01)

C08L 51/06(2006. 01)

C08F 291/06(2006. 01)

C08L 23/14(2006. 01)

C08L 23/16(2006. 01)

C08L 53/02(2006. 01)

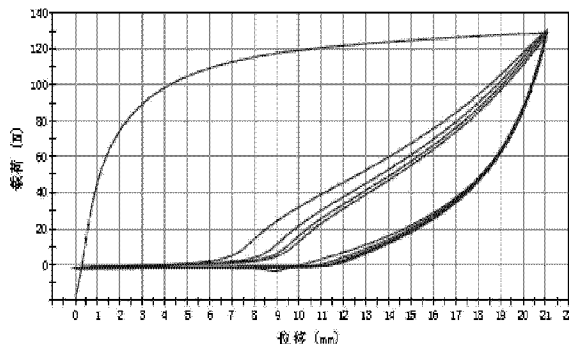
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种丙烯基聚合物组合物及其制备方法和钢塑复合体

(57) 摘要

本发明公开了一种丙烯基聚合物组合物及其制备方法和钢塑复合体。所述组合物通过将一种混合物进行接枝反应而制得,所述混合物含有丙烯基聚合物和弹性体,以所述混合物中丙烯基聚合物和弹性体的总量为基准,丙烯基聚合物的含量为大于等于 25 重量%且小于 80 重量%,弹性体的含量为大于 20 重量%且小于等于 75 重量%所述丙烯基聚合物组合物适用于钢塑复合体。



1. 一种丙烯基聚合物组合物,其中,该组合物通过将一种混合物进行接枝反应而制得,所述混合物含有丙烯基聚合物和弹性体,以所述混合物中丙烯基聚合物和弹性体的总量为基准,丙烯基聚合物的含量为大于等于 25 重量%且小于 80 重量%,弹性体的含量为大于 20 重量%且小于等于 75 重量%。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,所述丙烯基聚合物为丙烯均聚物和/或丙烯共聚物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中,所述弹性体为乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、乙烯-丁烯橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、乙烯-己烯共聚物、乙烯-甲基戊烯共聚物、乙烯-庚烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、马来酸酐接枝的乙烯-辛烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物及其盐、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的组合物,其中,由该组合物在 190℃的温度和 150 巴的压力条件下制得的国际标准 ISO527.2 中的 5A 型样条具有以下性质:

(1) 依据国家标准 GB/T1040-1992 测定的剥离强度为 50N/25mm 以上;

(2) 依据国家标准 GB/T1040-1992 测定的断裂伸长率为 100% 以上、拉伸断裂强度为 20MPa 以上;

(3) 100% 拉伸形变回复率为 45% 以上。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的组合物,其中,所述混合物还含有极性单体和共单体。

6. 根据权利要求 5 所述的组合物,其中,所述极性单体选自顺丁烯二酸酐、富马酸、衣康酸、柠康酸、柠康酸酐、乙烯基琥珀酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸环氧基丙酯中的一种或多种;所述共单体选自苯乙烯、二乙烯基苯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和马来酸二异丙酯中的一种或多种。

7. 根据权利要求 5 所述的组合物,其中,相对于 100 重量份的丙烯基聚合物,极性单体的含量为 0.1-15 重量份,优选为 0.5-5 重量份;共单体的含量为 0.1-10 重量份,优选为 0.5-3 重量份。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的组合物,其中,所述混合物还含有引发剂,相对于 100 重量份的丙烯基聚合物,引发剂的含量为 0.1 ~ 5 重量份。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物,其中,所述引发剂为烷基过氧化物、芳基过氧化物、酰基过氧化物和酮过氧化物中的一种或多种;优选为过氧化二异丙苯,过氧化苯甲酰,2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷中的一种或多种。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的组合物,其中,所述混合物还含有交联助剂和/或抗氧化剂,相对于 100 重量份的丙烯基聚合物,交联助剂的含量为 0.01 ~ 10 重量份,抗氧化剂的含量为 0.1 ~ 5 重量份。

11. 根据权利要求 10 所述的组合物,其中,所述抗氧化剂为 Irganox1010、Irganox168、Irganox1076、Irganox1098、Irganox1330、叔丁基对苯酚、氢醌、硫代二丙酸双十八醇酯、硫代二丙酸二月桂酯中的一种或多种;所述交联助剂为 1,2-聚丁二烯、三烯丙基氰酸酯、三烯丙基异氰酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二硫化四甲基秋兰姆中的一种或多种。

12. 一种制备权利要求 1-11 中任一项所述的丙烯基聚合物组合物的制备方法,该方法

包括将一种混合物挤出造粒,从而制得所述丙烯基聚合物组合物,所述混合物含有丙烯基聚合物和弹性体,以所述混合物中丙烯基聚合物和弹性体的总量为基准,丙烯基聚合物的含量为大于等于 25 重量%且小于 80 重量%,弹性体的含量为大于 20 重量%且小于等于 75 重量%。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,利用双螺杆挤出机进行所述挤出造粒,双螺杆挤出机的操作温度为 160-230°C,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为 0.5-10min。

14. 一种钢塑复合体,包含钢质主体和附着在钢质主体表面的塑料层,其特征在于,所述塑料层由权利要求 1-11 中任意一项所述的组合物制成。

一种丙烯酸聚合物组合物及其制备方法和钢塑复合体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种丙烯酸聚合物组合物及其制备方法和钢塑复合体。

背景技术

[0002] 钢塑复合管以其耐中高压、高结构强度、使用寿命长等特点,在市政排水、矿山、化工、油气输送领域得到广泛应用。然而,钢、塑界面因为彼此热膨胀率不同导致的脱层问题限制了其发展。采用聚合物内层与钢层不接触的中空结构可以避免脱层问题的发生,如 CN200810207973 所公开的双壁缠绕波纹管, CN201210111828 所公开的带有空心夹层的缠绕管道等,但当聚合物内层所承受的管道内正压超过其聚合物本身耐压强度时,内部易发生变形和凹陷,进而影响管道内流体输送。此外,采用特殊的钢骨架结构可以增强钢、塑界面的粘结性,如 CN201110166413 所公开的由纵横交错的钢丝组成的钢骨架增强体, CN200910225151 所公开的钢质梯形带材增强体, CN200510021225 所公开的带有孔网结构的筒形金属增强体等,虽然其结构的复杂性对钢、塑界面脱层有一定的限制作用,但同时提高了加工的难度和成本,而热熔胶或粘结层依然存在发生内聚破坏或破裂的可能。因此,改善粘结性材料对较大程度变形的承受力,允许钢、塑界面发生滑移的同时保持粘结力,可以减少脱层问题的发生。

[0003] 在现有技术中,采用极性单体接枝的聚丙烯组合物作为金属与聚丙烯之间的粘结剂是比较常用的方法,如 US4409364 所公开的采用接枝聚乙烯、高密度聚乙烯和聚丙烯共混的粘结性树脂,其与聚丙烯的剥离强度为 7.1 磅/英寸(约合 32N/25mm);CN200610080836 所公开的粘结性聚烯烃树脂组合物,其与金属的粘结强度超过 80N/10mm(约合 200N/25mm);CN1443823A 所公开的聚丙烯、金属用热熔粘合剂,以聚丙烯、接枝单体、引发剂、增粘树脂和无机填料为原料,采用反应挤出工艺也得到了粘结强度较高的聚丙烯组合物,然而,大部分粘结性组合物的断裂伸长率小于 100%,且均未报道其粘结性组合物的弹性回复率。综上所述,同时具有较高的金属粘结性、断裂伸长率、拉伸强度和形变回复率的聚丙烯基粘结性组合物尚未见于现有技术。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种同时具有较高的金属粘结性、断裂伸长率、拉伸强度和形变回复率的丙烯酸聚合物组合物。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供了一种丙烯酸聚合物组合物,通过将一种混合物进行接枝反应而制得,所述混合物含有丙烯酸聚合物和弹性体,以所述混合物中丙烯酸聚合物和弹性体的总量为基准,丙烯酸聚合物的含量为大于等于 25 重量%且小于 80 重量%,弹性体的含量为大于 20 重量%且小于等于 75 重量%;优选丙烯酸聚合物的含量为大于 30 重量%且小于 70 重量%,弹性体的含量为大于 30 重量%且小于等于 70 重量%。

[0006] 优选地,本发明的组合物通过将该用量范围内的丙烯酸聚合物和弹性体进行接枝反应,丙烯酸聚合物和弹性体共接枝至少部分形成双连续相。

[0007] 优选地,由该组合物在 190℃ 的温度和 150 巴的压力条件下制得的国际标准 ISO527.2 中的 5A 型样条具有以下性质:

[0008] (1) 依据国家标准 GB/T1040-1992 测定的剥离强度为 50N/25mm 以上;

[0009] (2) 依据国家标准 GB/T1040-1992 测定的断裂伸长率为 100% 以上、拉伸断裂强度为 20MPa 以上;

[0010] (3) 100% 拉伸形变回复率为 45% 以上。

[0011] 本发明提供的组合物中,丙烯基聚合物和弹性体共接枝,并且组合物具有上述性质,适合用于钢塑复合管。

[0012] 所述接枝反应可以通过将所述混合物在挤出机中进行挤出造粒而实现。所述挤出机可以为单螺杆挤出机和/或双螺杆挤出机,优选为双螺杆挤出机。优选地,双螺杆挤出机的操作温度为 160-230℃,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为 0.5-10min。

[0013] 所述丙烯基聚合物可以为用于钢塑复合体的各种丙烯基聚合物,例如可以为聚丙烯和/或丙烯共聚物。

[0014] 所述丙烯共聚物可以为嵌段共聚物或无规共聚物。所述丙烯共聚物可以为丙烯与乙烯或 C₄-C₁₂ α-烯烃的共聚物。所述 C₄-C₁₂ α-烯烃的实例包括但不限于丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯和癸烯。

[0015] 丙烯的均聚物和共聚物可以例如使用 Ziegler-Natta 催化剂或茂金属等催化剂聚合,在 230℃ 和 2.16kg 下的熔融指数为 0.1 ~ 50g/10min,优选为 0.1 ~ 8g/10min。

[0016] 所述热塑性弹性体可以为用于钢塑复合体的各种热塑性弹性体,例如包含未经极性单体接枝的热塑性弹性体和/或接枝有极性单体的热塑性弹性体。所述热塑性弹性体的实例包括但不限于乙烯-丙烯橡胶,乙烯-丙烯-二烯橡胶,乙烯-丁烯橡胶,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,乙烯-己烯共聚物,乙烯-甲基戊烯共聚物,乙烯-庚烯共聚物,乙烯-辛烯共聚物,马来酸酐接枝的乙烯-辛烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物及其盐(离子键聚合物),乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等的一种或多种。所述热塑性弹性体优选为采用茂金属催化剂聚合的乙烯-辛烯共聚物,在 190℃ 和 2.16kg 下的熔融指数为 0.1 ~ 10g/10min,更优选为 0.5 ~ 5g/10min。

[0017] 优选地,该组合物还同时含有极性单体和共单体。所述极性单体为顺丁烯二酸酐、富马酸、衣康酸、柠康酸、柠康酸酐、乙烯基琥珀酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸环氧基丙酯中的一种以上。所述共单体为苯乙烯、二乙烯基苯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和马来酸二异丙酯中的一种以上。按照该优选实施方式,可以进一步提高组合物的金属粘结性。

[0018] 相对于 100 重量份的丙烯基聚合物,极性单体的含量可以为 0.1-15 重量份,优选为 0.5-5 重量份,共单体的含量可以为 0.1-10 重量份,优选为 0.5-3 重量份。

[0019] 优选地,所述混合物还含有引发剂,相对于 100 重量份的丙烯基聚合物,引发剂的含量可以为 0.1 ~ 5 重量份。

[0020] 所述引发剂可以为烷基过氧化物、芳基过氧化物、酰基过氧化物和酮过氧化物中的一种或多种,优选为过氧化二异丙苯,过氧化苯甲酰,2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷中的一种或多种。

[0021] 所述混合物还可以含有交联助剂。相对于 100 重量份的丙烯基聚合物,交联助剂

的含量可以为 0.01-10 重量份,优选为 0.05-5 重量份。所述交联助剂优选为 1,2-聚丁二烯、三烯丙基氰酸酯、三烯丙基异氰酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二硫化四甲基秋兰姆中的一种或多种。

[0022] 所述混合物还可以含有抗氧化剂、增粘树脂、粘度调节剂和其它助剂。助剂的含量可以为其各自的常规含量,相对于 100 重量份的丙烯酸聚合物,抗氧化剂的含量可以为 0.1-5 重量份,增粘树脂的含量可以为 0.1-5 重量份,粘度调节剂的含量可以为 0.1-5 重量份,其它助剂的含量可以为 0.1-5 重量份。

[0023] 所述抗氧化剂可选自 Irganox1010、Irganox168、Irganox1076, Irganox1098, Irganox1330,叔丁基对苯酚、氢醌、硫代二丙酸双十八醇酯、硫代二丙酸二月桂酯中的一种或多种。优选为 Irganox1010 和 Irganox168。

[0024] 所述增粘树脂可以为无定形态聚丙烯、石油树脂、松香树脂、萘烯树脂和对叔丁基苯酚-聚乙炔树脂中的一种或多种。

[0025] 所述粘度调节剂可以为石蜡、微晶石蜡、和聚乙烯蜡中的一种或多种。

[0026] 所述其他助剂的例子包括但不限于加工助剂(不包括矿物油及其他增塑剂)、抗光老化剂、热稳定剂、抗滴落剂、流变性添加剂、脱模剂、抗粘连/滑动剂、成核剂。

[0027] 本发明还提供了所述丙烯酸聚合物组合物的制备方法,该组合物通过将一种混合物挤出造粒而制得,所述混合物含有丙烯酸聚合物和弹性体,以所述混合物中丙烯酸聚合物和弹性体的总量为基准,丙烯酸聚合物的含量为大于等于 25 重量%且小于 80 重量%,弹性体的含量为大于 20 重量%且小于等于 75 重量%。

[0028] 在本发明中,优选挤出机进行所述挤出造粒。利用双螺杆挤出机进行所述挤出造粒,双螺杆挤出机的操作温度可为 160-230℃,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间可为 0.5-10min。

[0029] 所述混合物的组分在上文中已做详细说明,在此不再赘述。所述混合物可以通过将各种组分混合而得到。

[0030] 本发明的组合物,具有较好的形变回复率和拉伸强度,同时具有较强的金属粘结力。应可以承受较大程度的变形而不发生破裂(内聚破坏),适用于作为以聚丙烯作为塑料层的钢塑复合管的粘结层。优选地,所述的聚丙烯基粘结性组合物具有与金属表面较高的粘结强度,其剥离强度大于等于 50N/25mm;具有较高的断裂伸长率,其数值大于等于 100%;具有较高的拉伸强度,其拉伸断裂应力大于等于 20MP;具有较高的形变回复率,其 100%拉伸形变回复率大于等于 45%。

[0031] 本发明还提供了一种钢塑复合体,包含钢质主体和附着在钢质主体表面的塑料层,其特征在于,所述塑料层由本发明的组合物制成。

[0032] 所述钢质主体可以为常规的钢质主体,例如为钢管,所述组合物通过常规方法(例如热塑成型)在钢管内壁上形成保护层。

[0033] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0034] 图 1 是形变回复率定义示意图。

[0035] 图 2 是实施例 4 的组合物循环拉伸的形变-载荷曲线图。

具体实施方式

[0036] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0037] 实施例 1

[0038] 29.4 重量份的丙烯均聚物(在 230℃和 2.16kg 下的熔融指数为 3.0g/10min),65.2 重量份乙烯-辛烯共聚物(在 190℃和 2.16kg 下的熔融指数为 5g/10min),0.5 重量份过氧化二异丙苯,0.2 份三烯丙基异氰酸酯,3.5 重量份顺丁烯二酸酐,1 重量份苯乙烯,0.1 重量份四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯抗氧剂(Irganox1010),0.1 重量份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)抗氧剂(Irganox168)。过氧化物、交联助剂、极性单体和共单体提前与聚合物充分混合均匀。所有上述组分的混合物用双螺杆挤出机挤出造粒,其操作条件温度为 170℃,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为 1.5min,并依据国际标准 ISO527.2 中 5A 型样条的尺寸规格,将经过挤出的聚丙烯基粘结性组合物颗粒在 190℃,150bar 压力下热压成型。即得到所需测试用样条。样品的剥离强度(粘结性能)依据国家标准 GB/T2791-1995 测定,拉伸性能依据国家标准 GB/T1040-1992 测定,结果列于表 1 中。

[0039] 形变回复率的定义和测试方法如下:

[0040] 将具有一定弹性的聚合物材料制成样条后采用万能材料试验机进行循环拉伸试验,可得到以图 1 为典型代表的形变(应变)-载荷(应力)曲线(其应力变化按图中 1→2→3 所示)。定义形变回复率 $\epsilon = (1 - L_2/L_1) * 100\%$ 。具体的测试方法是依据国际标准 ISO527.2 中 5A 型样条的尺寸规格,将经过挤出的聚丙烯基粘结性组合物颗粒在 190℃,150bar 压力下热压成型。样条的拉伸速率为 50mm/min,循环 5 次,并采用第 5 次的数据通过计算得到 100% 拉伸形变回复率。图 1 中 L1 为样条标距的 100%,(样条标距为 21mm),L2 为实际测试得到。

[0041] 测得的形变回复率数值为 67.5%。

[0042] 实施例 2

[0043] 33.1 重量份的丙烯均聚物(在 230℃和 2.16kg 下的熔融指数为 3.0g/10min),61.5 重量份乙烯-辛烯共聚物(在 190℃和 2.16kg 下的熔融指数为 5g/10min),0.5 重量份 2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷,0.1 份三烯丙基异氰酸酯,3.5 重量份顺丁烯二酸酐,1 重量份苯乙烯,0.1 重量份四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯抗氧剂,0.1 重量份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)抗氧剂。过氧化物、交联助剂、极性单体和共单体提前与聚合物充分混合均匀。所有上述组分的混合物用双螺杆挤出机挤出造粒,其操作温度为 180℃,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为 1.5min,并依据国际标准 ISO527.2 中 5A 型样条的尺寸规格,将经过挤出的聚丙烯基粘结性组合物颗粒在 190℃,150bar 压力下热压成型。即得到所需测试用样条。样品的剥离强度(粘结性能)依据国家标准 GB/T2791-1995 测定,拉伸性能依据国家标准 GB/T1040-1992 测定,结果列于表 1 中。按照与实施例 1 相同的方法测定 100% 拉伸形变回复率,其数值为 71.4%。

[0044] 实施例 3

[0045] 37.8 重量份的丙烯均聚物(在 230℃和 2.16kg 下的熔融指数为 3.0g/10min),56.8 重量份乙烯-辛烯共聚物(在 190℃和 2.16kg 下的熔融指数为 5g/10min),0.5 重量份过氧

化二异丙苯,0.2份 1,2-聚丁二烯,3.5重量份顺丁烯二酸酐,1重量份苯乙烯,0.1重量份四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯抗氧化剂,0.1重量份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)抗氧化剂。过氧化物、交联助剂、极性单体和共单体提前与聚合物充分混合均匀。所有上述组分的混合物用双螺杆挤出机挤出造粒,其操作温度为180℃,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为2.5min,并依据国际标准ISO527.2中5A型样条的尺寸规格,将经过挤出的聚丙烯基粘结性组合物颗粒在190℃,150bar压力下热压成型。即得到所需测试用样条。样品的剥离强度(粘结性能)依据国家标准GB/T2791-1995测定,拉伸性能依据国家标准GB/T1040-1992测定,结果列于表1中。按照与实施例1相同的方法测定100%拉伸形变回复率,其数值为59.4%。

[0046] 实施例4

[0047] 47.3重量份的丙烯均聚物(在230℃和2.16kg下的熔融指数为3.0g/10min),47.3重量份乙烯-辛烯共聚物(在190℃和2.16kg下的熔融指数为5g/10min),0.5重量份2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷,0.2份三烯丙基异氰酸酯,3.5重量份顺丁烯二酸酐,1重量份苯乙烯,0.1重量份四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯抗氧化剂,0.1重量份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)抗氧化剂。过氧化物、交联助剂、极性单体和共单体提前与聚合物充分混合均匀。所有上述组分的混合物用双螺杆挤出机挤出造粒,其操作温度为180℃,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为1.5min,并依据国际标准ISO527.2中5A型样条的尺寸规格,将经过挤出的聚丙烯基粘结性组合物颗粒在190℃,150bar压力下热压成型。即得到所需测试用样条。样品的剥离强度(粘结性能)依据国家标准GB/T2791-1995测定,拉伸性能依据国家标准GB/T1040-1992测定,结果列于表1中。按照与实施例1相同的方法测定100%拉伸形变回复率,其数值为57.1%。

[0048] 实施例5

[0049] 58.1重量份的丙烯均聚物(在230℃和2.16kg下的熔融指数为3.0g/10min),38重量份乙烯-辛烯共聚物(在190℃和2.16kg下的熔融指数为5g/10min),0.5重量份2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷,0.2份1,2-聚丁二烯,2重量份顺丁烯二酸酐,1重量份苯乙烯,0.1重量份四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯抗氧化剂,0.1重量份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)抗氧化剂。过氧化物、交联助剂、极性单体和共单体提前与聚合物充分混合均匀。所有上述组分的混合物用双螺杆挤出机挤出造粒,其操作温度为190℃,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为1.5min,并依据国际标准ISO527.2中5A型样条的尺寸规格,将经过挤出的聚丙烯基粘结性组合物颗粒在190℃,150bar压力下热压成型。即得到所需测试用样条。样品的剥离强度(粘结性能)依据国家标准GB/T2791-1995测定,拉伸性能依据国家标准GB/T1040-1992测定,结果列于表1中。按照与实施例1相同的方法测定100%拉伸形变回复率,其数值为61.2%。

[0050] 实施例6

[0051] 66.5重量份的丙烯均聚物(在230℃和2.16kg下的熔融指数为3.0g/10min),29.1重量份乙烯-辛烯共聚物(在190℃和2.16kg下的熔融指数为5g/10min),0.5重量份过氧化二异丙苯,0.1份三烯丙基异氰酸酯,3.5重量份顺丁烯二酸酐,1重量份苯乙烯,0.1重量份四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯抗氧化剂,0.1重量份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)抗氧化剂。过氧化物、交联助剂、极性单体和共单体提前与聚合物充分

混合均匀。所有上述组分的混合物用双螺杆挤出机挤出造粒,其操作温度为 170℃,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为 3min,并依据国际标准 ISO527.2 中 5A 型样条的尺寸规格,将经过挤出的聚丙烯基粘结性组合物颗粒在 190℃,150bar 压力下热压成型。即得到所需测试用样条。样品的剥离强度(粘结性能)依据国家标准 GB/T2791-1995 测定,拉伸性能依据国家标准 GB/T1040-1992 测定,结果列于表 1 中。按照与实施例 1 相同的方法测定 100% 拉伸形变回复率,其数值为 47.6%。

[0052] 实施例 7

[0053] 56.7 重量份的丙烯均聚物(在 230℃和 2.16kg 下的熔融指数为 3.0g/10min),37.9 重量份乙烯-丙烯酸共聚物(牌号为 Primacor5980,丙烯酸含量为 20%,美国陶氏化学),0.5 重量份 2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷,0.2 份三烯丙基异氰酸酯,3.5 重量份顺丁烯二酸酐,1 重量份苯乙烯,0.1 重量份四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯抗氧化剂,0.1 重量份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)抗氧化剂。过氧化物、交联助剂、极性单体和共单体提前与聚合物充分混合均匀。所有上述组分的混合物用双螺杆挤出机挤出造粒,其操作温度为 180℃,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为 1.5min,并依据国际标准 ISO527.2 中 5A 型样条的尺寸规格,将经过挤出的聚丙烯基粘结性组合物颗粒在 190℃,150bar 压力下热压成型。即得到所需测试用样条。样品的剥离强度(粘结性能)依据国家标准 GB/T2791-1995 测定,拉伸性能依据国家标准 GB/T1040-1992 测定,结果列于表 1 中。按照与实施例 1 相同的方法测定 100% 拉伸形变回复率,其数值为 53%。

[0054] 实施例 8

[0055] 33 重量份的丙烯均聚物(在 230℃和 2.16kg 下的熔融指数为 3.0g/10min),61.6 重量份马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(牌号为 Affinity GR-216,美国陶氏化学),0.5 重量份 2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷,0.2 份三烯丙基异氰酸酯,3.5 重量份顺丁烯二酸酐,1 重量份苯乙烯,0.1 重量份四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯抗氧化剂,0.1 重量份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)抗氧化剂。过氧化物、交联助剂、极性单体和共单体提前与聚合物充分混合均匀。所有上述组分的混合物用双螺杆挤出机挤出造粒,其操作温度为 180℃,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为 2min,并依据国际标准 ISO527.2 中 5A 型样条的尺寸规格,将经过挤出的聚丙烯基粘结性组合物颗粒在 190℃,150bar 压力下热压成型。即得到所需测试用样条。样品的剥离强度(粘结性能)依据国家标准 GB/T2791-1995 测定,拉伸性能依据国家标准 GB/T1040-1992 测定,结果列于表 1 中。按照与实施例 1 相同的方法测定 100% 拉伸形变回复率,其数值为 67.7%。

[0056] 对照例 1

[0057] 23.6 重量份的丙烯均聚物(在 230℃和 2.16kg 下的熔融指数为 3.0g/10min),71.0 重量份乙烯-辛烯共聚物(在 190℃和 2.16kg 下的熔融指数为 5g/10min),0.5 重量份 2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷,0.2 份三烯丙基异氰酸酯,3.5 重量份顺丁烯二酸酐,1 重量份苯乙烯,0.1 重量份四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯抗氧化剂,0.1 重量份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)抗氧化剂。过氧化物、交联助剂、极性单体和共单体需提前与聚合物充分混合均匀。所有上述组分的混合物用双螺杆挤出机(下同)挤出造粒,其操作温度为 180℃,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为 1.5min,并依据国际标准 ISO527.2 中 5A 型样条的尺寸规格,将经过挤出的聚丙烯基粘结性组合物颗粒在

190℃,150bar 压力下热压成型。即得到所需测试用样条。样品的剥离强度(粘结性能)依据国家标准 GB/T2791-1995 测定,拉伸性能依据国家标准 GB/T1040-1992 测定,结果列于表 1 中。按照与实施例 1 相同的方法测定 100% 拉伸形变回复率,其数值为 73.8%。

[0058] 对照例 2

[0059] 75.7 重量份的丙烯均聚物(在 230℃和 2.16kg 下的熔融指数为 3.0g/10min),18.9 重量份乙烯-辛烯共聚物(在 190℃和 2.16kg 下的熔融指数为 5g/10min),0.5 重量份 2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷,0.2 份三烯丙基异氰酸酯,3.5 重量份顺丁烯二酸酐,1 重量份苯乙烯,0.1 重量份四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯抗氧化剂,0.1 重量份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)抗氧化剂。过氧化物、交联助剂、极性单体和共单体需提前与聚合物充分混合均匀。所有上述组分的混合物用双螺杆挤出机(下同)挤出造粒,其操作温度为 180℃,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为 1.5min,并依据国际标准 ISO527.2 中 5A 型样条的尺寸规格,将经过挤出的聚丙烯基粘结性组合物颗粒在 190℃,150bar 压力下热压成型。即得到所需测试用样条。样品的剥离强度(粘结性能)依据国家标准 GB/T2791-1995 测定,拉伸性能依据国家标准 GB/T1040-1992 测定,结果列于表 1 中。按照与实施例 1 相同的方法测定 100% 拉伸形变回复率,其数值为 38.1%。

[0060] 对照例 3

[0061] 34.8 重量份的丙烯均聚物(在 230℃和 2.16kg 下的熔融指数为 3.0g/10min),65.0 重量份乙烯-辛烯共聚物(在 190℃和 2.16kg 下的熔融指数为 5g/10min),0.1 重量份四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯抗氧化剂,0.1 重量份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)抗氧化剂。混合物采用双螺杆挤出机(下同)挤出造粒,其操作温度为 180℃,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为 1.5min,并依据国际标准 ISO527.2 中 5A 型样条的尺寸规格,将经过挤出的聚丙烯基粘结性组合物颗粒在 190℃,150bar 压力下热压成型。即得到所需测试用样条。样品的剥离强度(粘结性能)很差,可以忽略,拉伸性能依据国家标准 GB/T1040-1992 测定,结果列于表 1 中。按照与实施例 1 相同的方法测定 100% 拉伸形变回复率,其数值为 78.9%。

[0062] 对照例 4

[0063] 33.5 重量份的丙烯均聚物(在 230℃和 2.16kg 下的熔融指数为 3.0g/10min),64.6 重量份马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(牌号为 Affinity GR-216,美国陶氏化学),0.5 重量份 2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷,0.2 份三烯丙基异氰酸酯,1 重量份苯乙烯,0.1 重量份四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯抗氧化剂,0.1 重量份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)抗氧化剂。过氧化物、交联助剂、极性单体和共单体需提前与聚合物充分混合均匀。所有上述组分的混合物用双螺杆挤出机(下同)挤出造粒,其操作温度为 180℃,混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为 2min,并依据国际标准 ISO527.2 中 5A 型样条的尺寸规格,将经过挤出的聚丙烯基粘结性组合物颗粒在 190℃,150bar 压力下热压成型。即得到所需测试用样条。样品的剥离强度(粘结性能)依据国家标准 GB/T2791-1995 测定,拉伸性能依据国家标准 GB/T1040-1992 测定,结果列于表 1 中。按照与实施例 1 相同的方法测定 100% 拉伸形变回复率,其数值为 69.0%。

表 1

配方号	实施例												对照例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4				
聚丙烯 (PP)	29.4	33.1	37.8	47.3	58.1	66.5	56.7	33	23.6	75.7	34.8	33.5				
乙烯-辛烯共聚物 (POE)	65.2	61.5	56.8	47.3	38	29.1	0	0	71	18.9	65	0				
马来酸酐接枝弹性体 (MAH-POE)	0	0	0	0	0	0	0	61.6	0	0	0	64.6				
乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA)	0	0	0	0	0	0	37.9	0	0	0	0	0				
双二五 (DHBP)	0	0.5	0	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0.5				
过氧化二异丙苯 (DCP)	0.5	0	0.5	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0				
三烯丙基异氰酸酯 (TAIC)	0.2	0.1	0	0.2	0	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0	0.2				
1, 2-聚丁二烯	0	0	0.2	0	0.2	0	0	0	0	0	0	0				
顺丁烯二酸酐 (MAH)	3.5	3.5	3.5	3.5	2	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	0	0				
苯乙烯	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1				
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2				
剥离强度 (N/25mm)	50.5	51.9	60.1	79.2	56.9	77.5	83.6	97.3	65.8	66.2	~0	47.3				
拉伸强度 (MPa)	20.7	21	22.3	21.9	24.2	21.5	26.8	29.2	18	24.1	13.9	16.8				
断裂伸长率 (%)	160.8	210.3	123.6	147.9	197.6	177.9	140.5	235.1	173.3	168.6	200.8	184.8				
100%拉伸形变回复率	67.5	71.4	59.4	57.1	61.2	47.6	53	67.7	73.8	38.1	78.9	69				

[0064]

[0065] 从表 1 和图 2 中可以看出,本发明实施例中的聚丙烯基粘结性组合物同时具有较好的 100% 拉伸形变回复率和拉伸强度,同时具有较强的金属粘结力,因此可以承受较大程

度的变形而不发生破裂(内聚破坏),适用于作为塑料层的钢塑复合管的粘结层。

[0066] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,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,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0067] 本说明书所用的术语和表述方式仅被用作描述性、而非限制性的术语和表述方式,在使用这些术语和表述方式时无意将已表示和描述的特征或其组成部分的任何等同物排斥在外。

[0068] 尽管已表示和描述了本发明的几个实施方式,但本发明不被限制为所描述的实施方式。相反,本领域普通技术人员应当意识到在不脱离本发明原则和精神的情况下可对这些实施方式进行任何变通和改进,本发明的保护范围由所附的权利要求及其等同物所确定。

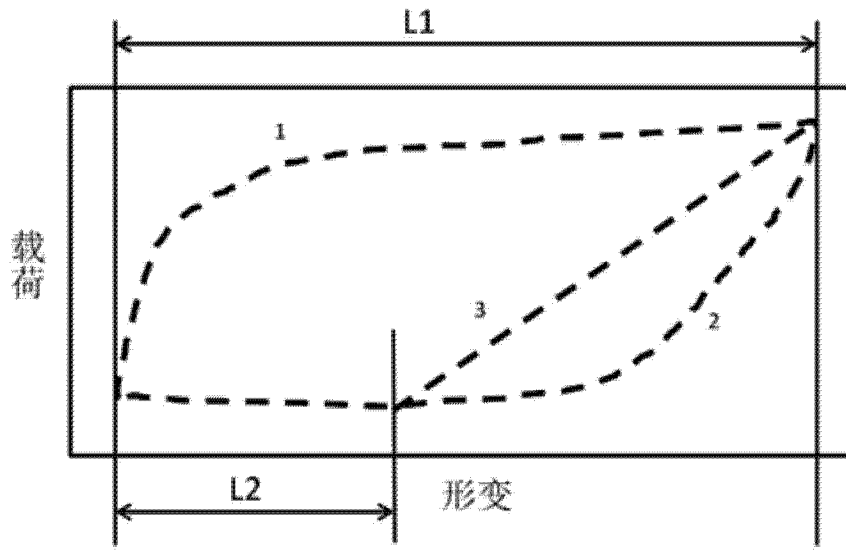


图 1

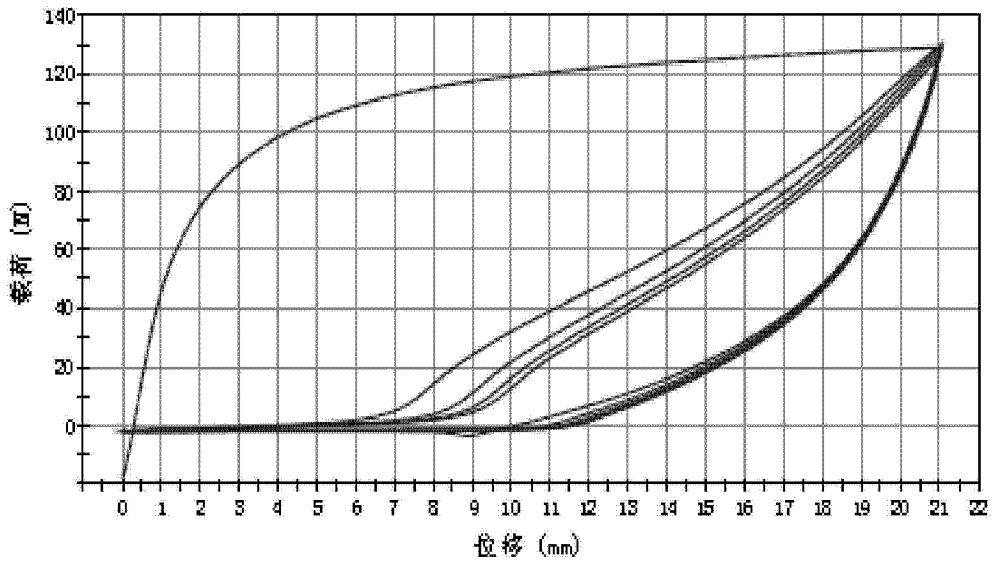


图 2