



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117567691 A

(43) 申请公布日 2024.02.20

(21) 申请号 202210946252.8	C08L 23/12 (2006.01)
(22) 申请日 2022.08.08	C08L 23/14 (2006.01)
(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司	C08L 87/00 (2006.01)
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街 22号	C08K 5/14 (2006.01)
申请人 中石化(北京)化工研究院有限公司	C08K 7/26 (2006.01)
	C08K 3/26 (2006.01)
	C08K 3/34 (2006.01)
(72) 发明人 吕鹏飞 徐一兵 王超 吴卫东	
(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 255/02 (2006.01)	
C08F 222/06 (2006.01)	
C08G 81/02 (2006.01)	
C08L 23/16 (2006.01)	

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

增容剂、热塑性弹性体组合物、热塑性弹性体及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及热塑性弹性体材料领域,公开了一种增容剂、EPDM/PP热塑性弹性体组合物、EPDM/PP热塑性弹性体及其制备方法和应用。本发明的增容剂含有马来酸酐与聚丙烯和三元乙丙橡胶共接枝物(PP-MAH-EPDM)。本发明通过使用特定的PP-MAH-EPDM增容剂,提高了EPDM/PP相容性,制备的EPDM/PP TPV断裂伸长率大幅提高,压缩永久变形得到极大的改善。

1. 一种增容剂,其特征在于,所述增容剂含有马来酸酐与聚丙烯和三元乙丙橡胶共接枝物。

2. 根据权利要求1所述的增容剂,其中,所述增容剂为马来酸酐与聚丙烯和三元乙丙橡胶共接枝物。

3. 根据权利要求1或2所述的增容剂,其中,所述马来酸酐与聚丙烯和三元乙丙橡胶共接枝物通过在路易斯酸存在下使马来酸酐接枝聚丙烯与EPDM进行狄尔斯-阿尔德反应而得到;

优选地,所述路易斯酸为氯化亚锡、氯化锌和三氯化铝中的一种或多种;

优选地,以100重量份的EPDM计,所述路易斯酸的用量为0.3-0.8重量份;

优选地,以100重量份的EPDM计,所述马来酸酐接枝聚丙烯的用量为0.5-1重量份;

优选地,所述狄尔斯-阿尔德反应的条件包括:反应温度为150-160℃,反应时间为3-5min;

优选地,所述马来酸酐接枝聚丙烯的接枝率为0.6-1%。

4. 一种EPDM/PP热塑性弹性体组合物,其特征在于,所述组合物含有EPDM、PP、增容剂、任选的溶剂油、任选的无机填料、硫化剂和抗氧剂,其中,所述增容剂为权利要求1-3中任意一项所述的增容剂。

5. 根据权利要求4所述的组合物,其中,以所述组合物的重量100重量份为基准,所述组合物含有20-60重量的EPDM、10-50重量份的PP、0.9-3重量份的增容剂、0-40重量份的溶剂油、0-15重量份的无机填料、0.5-3重量份的硫化剂、0.2-0.6重量份的抗氧剂;

优选地,所述组合物含有30-50重量的EPDM、10-30重量份的PP、1-3重量份的增容剂、10-38重量份的溶剂油、1-12重量份的无机填料、0.5-2.5重量份的硫化剂、0.2-0.5重量份的抗氧剂;

更优选地,所述组合物含有35-40重量的EPDM、10-20重量份的PP、1-2重量份的增容剂、20-35重量份的溶剂油、3-10重量份的无机填料、0.5-2重量份的硫化剂、0.2-0.4重量份的抗氧剂;

更优选地,所述组合物含有38-40重量的EPDM、10-15重量份的PP、1.2-1.6重量份的增容剂、30-35重量份的溶剂油、5-10重量份的无机填料、0.7-1重量份的硫化剂、0.3-0.4重量份的抗氧剂。

6. 根据权利要求4所述的组合物,其中,以所述EPDM的总重量为基准,所述EPDM中乙烯结构单元的含量为40-70重量%、第三单体的含量为4-10重量%;

优选地,所述第三单体为1,4-己二烯、双环戊二烯(DCPD)和5-亚乙基-2-降冰片烯中的一种或多种;

优选地,所述EPDM的重均分子量为10万-40万。

7. 根据权利要求4-6中任意一项所述的组合物,其中,所述PP为均聚聚丙烯和/或无规共聚聚丙烯;

优选地,所述PP在温度为230℃、载荷为2.16kg下的熔融指数为1-20g/10min。

8. 根据权利要求4-6中任意一项所述的组合物,其中,所述溶剂油为环保型石蜡油、环烷油和环保型芳烃油中的一种或多种。

9. 根据权利要求4-6中任意一项所述的组合物,其中,所述无机填料为白炭黑、碳酸钙

和滑石粉中的一种或多种,优选为白炭黑。

10. 根据权利要求4-6中任意一项所述的组合物,其中,所述硫化剂为过氧化物硫化剂;优选地,所述硫化剂为过氧化二苯甲酰、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷和过氧化异丙基碳酸叔丁酯中的一种或多种,更优选为过氧化异丙基碳酸叔丁酯。

11. 根据权利要求4-6中任意一项所述的组合物,其中,所述抗氧剂为胺类防老剂、喹啉类防老剂和苯并咪唑类防老剂中的一种或多种。

12. 根据权利要求4-6中任意一项所述的组合物,其中,所述组合物还含有脱模剂和/或抗紫外剂的其他组分;

优选地,以所述组合物的重量100重量份为基准,所述其他组分的含量为0.3-0.4重量份。

13. 一种EPDM/PP热塑性弹性体,其由权利要求4-12中任意一项所述的EPDM/PP热塑性弹性体组合物成型而成。

14. 一种EPDM/PP热塑性弹性体的制备方法,其特征在于,该方法使用权利要求4-12中任意一项所述的EPDM/PP热塑性弹性体组合物,包括以下步骤:

1) 将所述EPDM、所述PP、所述增容剂、任选的所述溶剂油、任选的所述无机填料和所述抗氧剂进行挤出造粒,得到橡塑共混母粒;

2) 将步骤1)得到的橡塑共混母粒与所述硫化剂进行动态硫化。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中,所述动态硫化包括:将所述橡塑共混母粒和所述硫化剂分别送入到双螺杆挤出机中进行动态硫化,并挤出造粒。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述动态硫化的条件包括:动态硫化的温度为190-200℃,动态硫化的时间为2-2.5min,转速为200-300rpm。

17. 一种EPDM/PP热塑性弹性体,其通过权利要求14-16中任意一项所述的EPDM/PP热塑性弹性体的制备方法制备得到。

18. 权利要求13或17所述的热塑性弹性体在制备电线电缆、建筑材料、汽车密封件及内饰或家用电器中的应用。

增容剂、热塑性弹性体组合物、热塑性弹性体及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性弹性体材料领域,具体地,涉及一种增容剂、EPDM/PP热塑性弹性体组合物、EPDM/PP热塑性弹性体及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] EPDM/PP热塑性弹性体材料是最早走向市场的一类热塑性弹性体,具有良好的物理性能,并且可以采用热塑性塑料加工设备和工艺进行加工,广泛应用于家用电器、电线电缆、建筑、汽车等行业。随着应用范围不断扩大,EPDM/PP TPV作为“第三代橡胶”逐渐取代传统橡胶,但因其拉伸强度较低,压缩永久变形较高,从而限制了其应用范围。

[0003] 文献(朱旭等,N,N'-间苯基双马来酰亚胺对三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性硫化橡胶性能的影响;塑料工业,2017,第45卷第8期:113~116页)研究了硫化剂N,N'-间苯基双马来酰亚胺(PDM)和引发剂2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷添加量对TPV硫化特性、拉伸性能、压缩永久变形、凝胶含量和微观形貌的影响。结果表明,随着硫化剂用量的增加,TPV胶料所需硫化时间缩短,硫化速率加快,压缩永久变形减少,凝胶含量增加,但其拉伸强度较低。

[0004] CN101597378A公布了一种热塑性动态硫化橡胶的制备方法,具体操作步骤如下:(1)将三元乙丙橡胶、聚丙烯、滑石粉、抗氧剂1010在高速混料器中混合均匀,在180℃下经双螺杆挤出机熔融共混,同时经液体加注口填充环烷油软化剂;(2)将(1)产物、叔辛基酚醛树脂硫化剂、氯化亚锡经高速混料器混合均匀后在180℃下经双螺杆挤出机动态硫化,同时填充环烷油软化剂;(3)将(2)产物、黑色母经高速混料器混合均匀后在180℃下经双螺杆挤出机熔融挤出,同时填充环烷油软化剂。这种制备方法其硫化剂叔辛基酚醛树脂用量高达7%,其制备的动态硫化热塑性弹性体材料,断裂伸长率低,表面粗糙,加工性能差。

发明内容

[0005] 本发明的目的是克服现有EPDM/PP TPV制备技术中EPDM与PP黏度比较大时,EPDM/PP相容性较差,制得的TPV材料断裂伸长率较低、压缩永久变形较高等问题,提供一种增容剂、EPDM/PP热塑性弹性体组合物、EPDM/PP热塑性弹性体及其制备方法和应用。本发明通过使用特定的马来酸酐与聚丙烯和三元乙丙橡胶共接枝物(以下,也简称为PP-MAH-EPDM)增容剂,提高了EPDM/PP相容性,制备的EPDM/PP TPV断裂伸长率大幅提高,压缩永久变形得到极大的改善。

[0006] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供增容剂,其中,所述增容剂含有马来酸酐与聚丙烯和三元乙丙橡胶共接枝物。

[0007] 优选地,所述增容剂为马来酸酐与聚丙烯和三元乙丙橡胶共接枝物。

[0008] 优选地,所述马来酸酐与聚丙烯和三元乙丙橡胶共接枝物通过在路易斯酸存在下使马来酸酐接枝聚丙烯与EPDM进行狄尔斯-阿尔德反应而得到。

- [0009] 优选地,所述路易斯酸为氯化亚锡、氯化锌和三氯化铝中的一种或多种。
- [0010] 优选地,以100重量份的EPDM计,所述路易斯酸的用量为0.3-0.8重量份。
- [0011] 优选地,以100重量份的EPDM计,所述马来酸酐接枝聚丙烯的用量为0.5-1重量份。
- [0012] 优选地,所述狄尔斯-阿尔德反应的条件包括:反应温度为150-160℃,反应时间为3-5min。
- [0013] 优选地,所述马来酸酐接枝聚丙烯的接枝率为0.6-1%。
- [0014] 根据本发明第二方面,提供一种EPDM/PP热塑性弹性体组合物,所述组合物含有EPDM、PP、增容剂、任选的溶剂油、任选的无机填料、硫化剂和抗氧剂,其中,所述增容剂为本发明第一方面所述的增容剂。
- [0015] 优选地,以所述组合物的重量100重量份为基准,所述组合物含有20-60重量的EPDM、10-50重量份的PP、0.9-3重量份的增容剂、0-40重量份的溶剂油、0-15重量份的无机填料、0.5-3重量份的硫化剂、0.2-0.6重量份的抗氧剂;更优选地,所述组合物含有30-50重量的EPDM、10-30重量份的PP、1-3重量份的增容剂、10-38重量份的溶剂油、1-12重量份的无机填料、0.5-2.5重量份的硫化剂、0.2-0.5重量份的抗氧剂;更优选地,所述组合物含有35-40重量的EPDM、10-20重量份的PP、1-2重量份的增容剂、20-35重量份的溶剂油、3-10重量份的无机填料、0.5-2重量份的硫化剂、0.2-0.4重量份的抗氧剂;更优选地,所述组合物含有38-40重量的EPDM、10-15重量份的PP、1.2-1.6重量份的增容剂、30-35重量份的溶剂油、5-10重量份的无机填料、0.7-1重量份的硫化剂、0.3-0.4重量份的抗氧剂。
- [0016] 优选地,以所述EPDM的总重量为基准,所述EPDM中乙烯结构单元的含量为40-70重量%、第三单体的含量为4-10重量%。
- [0017] 优选地,所述第三单体为1,4-己二烯、双环戊二烯(DCPD)和5-亚乙基-2-降冰片烯中的一种或多种。
- [0018] 优选地,所述EPDM的重均分子量为10万-40万。
- [0019] 优选地,所述PP为均聚聚丙烯和/或无规共聚聚丙烯。
- [0020] 优选地,所述PP在温度为230℃、载荷为2.16kg下的熔融指数为1-20g/10min。
- [0021] 优选地,所述溶剂油为环保型石蜡油、环烷油和环保型芳烃油中的一种或多种。
- [0022] 优选地,所述无机填料为白炭黑、碳酸钙和滑石粉中的一种或多种,更优选为白炭黑。
- [0023] 优选地,所述硫化剂为过氧化物硫化剂;更优选地,所述硫化剂为过氧化二苯甲酰、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷和过氧化异丙基碳酸叔丁酯中的一种或多种,更优选为过氧化异丙基碳酸叔丁酯。
- [0024] 优选地,所述抗氧剂为胺类防老剂、喹啉类防老剂和苯并咪唑类防老剂中的一种或多种。
- [0025] 优选地,所述组合物还含有脱模剂和/或抗紫外剂的其他组分。
- [0026] 优选地,以所述组合物的重量100重量份为基准,所述其他组分的含量为0.3-0.4重量份。
- [0027] 根据本发明第三方面,提供一种EPDM/PP热塑性弹性体,其由本发明第二方面所述的EPDM/PP热塑性弹性体组合物成型而成。
- [0028] 根据本发明第四方面,提供一种EPDM/PP热塑性弹性体的制备方法,其中,该方法

使用本发明第二方面所述的EPDM/PP热塑性弹性体组合物,包括以下步骤:

[0029] 1) 将所述EPDM、所述PP、所述增容剂、任选的所述溶剂油、任选的所述无机填料和所述抗氧剂进行挤出造粒,得到橡塑共混母粒;

[0030] 2) 将步骤1)得到的橡塑共混母粒与所述硫化剂进行动态硫化。

[0031] 优选地,所述动态硫化包括:将所述橡塑共混母粒和所述硫化剂分别送入到双螺杆挤出机中进行动态硫化,并挤出造粒。

[0032] 优选地,所述动态硫化的条件包括:动态硫化的温度为190-200℃,动态硫化的时间为2-2.5min,转速为200-300rpm。

[0033] 根据本发明第五方面,提供一种EPDM/PP热塑性弹性体,其通过本发明第四方面所述的EPDM/PP热塑性弹性体的制备方法制备得到。

[0034] 根据本发明第六方面,提供本发明第三方面和第五方面所述的热塑性弹性体在制备电线电缆、建筑材料、汽车密封件及内饰或家用家电中的应用。

[0035] 通过上述技术方案,本发明通过使用特定的PP-MAH-EPDM增容剂,提高了EPDM/PP相容性,制备的EPDM/PP TPV断裂伸长率大幅提高,压缩永久变形得到极大的改善。

具体实施方式

[0036] 在本文中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,提供一种增容剂,其中,所述增容剂含有PP-MAH-EPDM

[0038] 在本发明中,所述PP-MAH-EPDM是指马来酸酐接枝聚丙烯接枝三元乙丙橡胶,具体而言,先使马来酸酐接枝在聚丙烯得到马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)后,在使用所述PP-g-MAH对EPDM进行接枝而得到的马来酸酐接枝聚丙烯接枝三元乙丙橡胶。

[0039] 作为上述马来酸酐接枝聚丙烯可以通过商购得到,也可以按照本领域的常规合成方法制备得到。

[0040] 例如,可以将聚丙烯(PP)、马来酸酐(MAH)与过氧化二异丙苯(DCP)加入到双螺杆挤出机中进行熔融挤出的同时完成接枝,得到所述PP-g-MAH。

[0041] 在上述实施方式中,以100重量份的PP计,所述马来酸酐的用量可以为2-4重量份,所述过氧化二异丙苯的用量可以为0.2-0.4重量份。

[0042] 此外,在通过熔融挤出得到所述PP-g-MAH后,为了便于所述PP-g-MAH接枝在所述EPDM上,优选将熔融接枝得到的PP-g-MAH进行造粒。造粒可以采用本领域通常的方法进行,例如可以使用水下切粒机造粒。

[0043] 根据本发明,所述马来酸酐接枝聚丙烯的接枝率可以为0.6-1%,优选为0.8-1%,特别优选为1%。

[0044] 根据本发明,优选地,所述PP-MAH-EPDM通过在路易斯酸存在下使马来酸酐接枝聚丙烯与EPDM进行狄尔斯-阿尔德反应而得到。

[0045] 优选地,所述路易斯酸为氯化亚锡、氯化锌和三氯化铝中的一种或多种;更优选地,所述路易斯酸为氯化亚锡。作为所述氯化亚锡例如可以使用二水合氯化亚锡。

[0046] 优选地,以100重量份的EPDM计,所述路易斯酸的用量为0.3-0.8重量份;更优选地,以100重量份的EPDM计,所述路易斯酸的用量为0.4-0.6重量份。

[0047] 优选地,以100重量份的EPDM计,所述马来酸酐接枝聚丙烯的用量为0.5-1重量份;更优选地,以100重量份的EPDM计,所述马来酸酐接枝聚丙烯的用量为0.7-0.9重量份。

[0048] 优选地,所述狄尔斯-阿尔德反应的条件包括:反应温度150-160℃,反应时间为3-5min。

[0049] 根据本发明第二方面,提供一种EPDM/PP热塑性弹性体组合物,其中,所述组合物含有EPDM、PP、增容剂、任选的溶剂油、任选的无机填料、硫化剂和抗氧剂,其中,所述增容剂为本发明第一方面的增容剂。

[0050] 在本发明中,所述增容剂含有PP-MAH-EPDM。虽然除了含有所述PP-MAH-EPDM之外,在不影响本发明效果的范围内,所述组合物还可以含有本领域通常用于促进PP与EPDM相容的各种增容剂,但由于使用所述PP-MAH-EPDM的效果要优于其他常规的增容剂,因此,本发明中优选所述PP-MAH-EPDM在增容剂的含量越多越好,特别优选所述增容剂为PP-MAH-EPDM。

[0051] 在本发明中,以所述组合物的重量100重量份为基准,所述组合物含有20-60重量的EPDM、10-50重量份的PP、0.9-3重量份的增容剂、0-40重量份的溶剂油、0-15重量份的无机填料、0.5-3重量份的硫化剂、0.2-0.6重量份的抗氧剂;优选地,所述组合物含有30-50重量的EPDM、10-30重量份的PP、1-3重量份的增容剂、10-38重量份的溶剂油、1-12重量份的无机填料、0.5-2.5重量份的硫化剂、0.2-0.5重量份的抗氧剂;更优选地,所述组合物含有35-40重量的EPDM、10-20重量份的PP、1-2重量份的增容剂、20-35重量份的溶剂油、3-10重量份的无机填料、0.5-2重量份的硫化剂、0.2-0.4重量份的抗氧剂;更优选地,所述组合物含有38-40重量的EPDM、10-15重量份的PP、1.2-1.6重量份的增容剂、30-35重量份的溶剂油、5-10重量份的无机填料、0.7-1重量份的硫化剂、0.3-0.4重量份的抗氧剂。

[0052] 作为所述EPDM的含量的具体例子,例如可以举出:20重量份、21重量份、22重量份、23重量份、24重量份、25重量份、26重量份、27重量份、28重量份、29重量份、30重量份、31重量份、32重量份、33重量份、34重量份、35重量份、36重量份、37重量份、38重量份、39重量份、40重量份、41重量份、42重量份、43重量份、44重量份、45重量份、46重量份、47重量份、48重量份、49重量份、50重量份、51重量份、52重量份、53重量份、54重量份、55重量份、56重量份、57重量份、58重量份、59重量份、60重量份等,以及它们中任何两个数值所构成的范围。

[0053] 作为所述PP的含量的具体例子,例如可以举出:10重量份、11重量份、12重量份、13重量份、14重量份、15重量份、16重量份、17重量份、18重量份、19重量份、20重量份、21重量份、22重量份、23重量份、24重量份、25重量份、26重量份、27重量份、28重量份、29重量份、30重量份、31重量份、32重量份、33重量份、34重量份、35重量份、36重量份、37重量份、38重量份、39重量份、40重量份、41重量份、42重量份、43重量份、44重量份、45重量份、46重量份、47重量份、48重量份、49重量份、50重量份等,以及它们中任何两个数值所构成的范围。

[0054] 作为所述增容剂含量的具体例子,例如可以举出:0.9重量份、1重量份、1.1重量份、1.2重量份、1.3重量份、1.4重量份、1.5重量份、1.6重量份、1.7重量份、1.8重量份、1.9重量份、2重量份、2.1重量份、2.2重量份、2.3重量份、2.4重量份、2.5重量份、2.6重量份、2.7重量份、2.8重量份、2.9重量份、3重量份等,以及它们中任何两个数值所构成的范围。

[0055] 作为所述溶剂油的含量的具体例子,例如可以举出:1重量份、2重量份、3重量份、4重量份、5重量份、6重量份、7重量份、8重量份、9重量份、10重量份、11重量份、12重量份、13重量份、14重量份、15重量份、16重量份、17重量份、18重量份、19重量份、20重量份、21重量份、22重量份、23重量份、24重量份、25重量份、26重量份、27重量份、28重量份、29重量份、30重量份、31重量份、32重量份、33重量份、34重量份、35重量份、36重量份、37重量份、38重量份、39重量份、40重量份等,以及它们中任何两个数值所构成的范围。

[0056] 作为所述无机填料的含量的具体例子,例如可以举出:1重量份、2重量份、3重量份、4重量份、5重量份、6重量份、7重量份、8重量份、9重量份、10重量份、11重量份、12重量份、13重量份、14重量份、15重量份等,以及它们中任何两个数值所构成的范围。

[0057] 作为所述硫化剂的含量的具体例子,例如可以举出:0.5重量份、0.6重量份、0.7重量份、0.8重量份、0.9重量份、1重量份、1.1重量份、1.2重量份、1.3重量份、1.4重量份、1.5重量份、1.6重量份、1.7重量份、1.8重量份、1.9重量份、2重量份、2.1重量份、2.2重量份、2.3重量份、2.4重量份、2.5重量份、2.6重量份、2.7重量份、2.8重量份、2.9重量份、3重量份等,以及它们中任何两个数值所构成的范围。

[0058] 作为所述抗氧剂的含量的具体例子,例如可以举出:0.2重量份、0.21重量份、0.22重量份、0.23重量份、0.24重量份、0.25重量份、0.26重量份、0.27重量份、0.28重量份、0.29重量份、0.3重量份、0.31重量份、0.32重量份、0.33重量份、0.34重量份、0.35重量份、0.36重量份、0.37重量份、0.38重量份、0.39重量份、0.4重量份、0.41重量份、0.42重量份、0.43重量份、0.44重量份、0.45重量份、0.46重量份、0.47重量份、0.48重量份、0.49重量份、0.5重量份、0.51重量份、0.52重量份、0.53重量份、0.54重量份、0.55重量份、0.56重量份、0.57重量份、0.58重量份、0.59重量份、0.6重量份等,以及它们中任何两个数值所构成的范围。

[0059] 根据本发明,所述EPDM可以为本领域中常用的各种三元乙丙橡胶,例如以所述三元乙丙橡胶的总重量为基准,所述三元乙丙橡胶中乙烯结构单元的含量为50-70重量%、第三单体的含量为4-6重量%。所述三元乙丙橡胶的重均分子量为10万-40万;所述第三单体可以为本领域中常用的各种第三单体,例如可以为1,4-己二烯、双环戊二烯(DCPD)和5-亚乙基-2-降冰片烯中的一种或多种,优选为5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0060] 根据本发明,所述PP为均聚聚丙烯和/或无规共聚聚丙烯,所述PP在230℃下、2.16kg载荷作用下的熔融指数为1-20g/10min。为了能够更进一步提高硫化橡胶的力学性能,优选地,所述无规共聚聚丙烯的共聚单体为乙烯。

[0061] 根据本发明,优选地,所述溶剂油为环保型石蜡油、环烷油和环保型芳烃油中的一种或多种;优选地,所述溶剂油为环保型石蜡油。

[0062] 根据本发明,优选地,所述无机填料可以为白炭黑、碳酸钙和滑石粉中的一种或多种;更优选地,所述无机填料为白炭黑。

[0063] 根据本发明,优选地,所述硫化剂为过氧化物硫化剂;更优选地,所述硫化剂为过氧化二苯甲酰、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷和过氧化异丙基碳酸叔丁酯中的一种或多种;进一步优选地,所述硫化剂为过氧化异丙基碳酸叔丁酯。

[0064] 根据本发明,所述抗氧剂可以为胺类防老剂、喹啉类防老剂和苯并咪唑类防老剂中的一种或多种。具体地,所述胺类抗氧化剂为萘胺类抗氧化剂和/或对苯二胺类抗氧化剂。更具体地,所述萘胺类抗氧化剂为萘胺及其衍生物;所述对苯二胺类抗氧化剂为对苯二

胺及其衍生物;所述喹啉类抗氧化剂为喹啉及其衍生物,如2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉;所述苯并咪唑类抗氧化剂为苯并咪唑及其衍生物,如2-巯基苯并咪唑。进一步优选地,所述抗氧化剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧化剂1010)。

[0065] 根据本发明,在不影响本发明的效果的范围内,本发明的组合物还优选含有脱模剂和/或抗紫外剂的其他组分。

[0066] 所述其他组分的含量可以为本领域通常使用的含量,例如,以所述组合物的重量100重量份为基准,所述其他组分的含量为0.3-0.4重量份。

[0067] 根据本发明第三方面,提供一种EPDM/PP热塑性弹性体,其由本发明第二方面所述的EPDM/PP热塑性弹性体组合物成型而成。

[0068] 根据本发明,由本发明所述的EPDM/PP热塑性弹性体组合物成型成本发明的EPDM/PP热塑性弹性体的方法没有特别的限定,可以采用本领域通常使用的各种成型的设备和成型条件进行。

[0069] 根据本发明第四方面,提供一种EPDM/PP热塑性弹性体的制备方法,其中,该方法使用本发明第二方面所述的EPDM/PP热塑性弹性体组合物,包括以下步骤:

[0070] 1) 将所述EPDM、所述PP、所述增容剂、任选的所述溶剂油、任选的所述无机填料和所述抗氧剂进行挤出造粒,得到橡塑共混母粒;

[0071] 2) 将步骤1)得到的橡塑共混母粒与所述硫化剂进行动态硫化。

[0072] 根据本发明,优选地,步骤1)中,将所述EPDM、所述PP、所述增容剂、任选的所述溶剂油、任选的所述无机填料和所述抗氧剂送入到双螺杆挤出机中挤出,得到所述橡塑共混母粒。在此,双螺杆挤出机温度可以为170-200 $^{\circ}$ C,转速可以为200-300rpm,停留时间可以为1-2min。

[0073] 根据本发明,优选地,步骤2)中,所述动态硫化包括:将所述橡塑共混母粒和所述硫化剂分别送入到双螺杆挤出机中进行动态硫化,并挤出造粒。

[0074] 优选地,所述动态硫化的条件包括:动态硫化的温度为190-200 $^{\circ}$ C,动态硫化的时间为2-2.5min,转速为200-300rpm。

[0075] 在本发明的一个特别优选的实施方式中,所述EPDM/PP热塑性弹性体按照以下方法制备得到,

[0076] 1) 将所述EPDM、所述PP、所述增容剂、任选的所述溶剂油、任选的所述无机填料和所述抗氧剂送入到双螺杆挤出机中挤出,得到所述橡塑共混母粒,其中,所述双螺杆挤出机温度为170-200 $^{\circ}$ C,转速为200-300rpm,停留时间为1-2min;

[0077] 2) 将所述橡塑共混母粒和所述硫化剂分别送入到双螺杆挤出机中进行动态硫化,并挤出造粒;其中,动态硫化的条件包括:双螺杆挤出机 $\phi = 35\text{mm}$ L/D=64;动态硫化温度为190-200 $^{\circ}$ C;动态硫化时间为2-2.5min;转速为200-300rpm。

[0078] 根据本发明第五方面,提供一种EPDM/PP热塑性弹性体,其通过本发明第四方面所述的EPDM/PP热塑性弹性体的制备方法制备得到。

[0079] 根据本发明第六方面,提供本发明第三方面或第五方面所述的热塑性弹性体在制备电线电缆、建筑材料、汽车密封件及内饰或家用电器中的应用。

[0080] 根据本发明的EPDM/PP热塑性弹性体,其通过使用PP-MAH-EPDM增容剂,提高了高黏度比EPDM/PP界面相容性,制备的EPDM/PP TPV断裂伸长率大幅提高,压缩永久变形得到

极大的改善,从而大大拓宽了EPDM/PP TPV材料的应用范围,可以广泛应用在汽车、家电、电线电缆、建筑等等行业。

[0081] 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。

[0082] 制备实施例1-5

[0083] 制备实施例1-5按照如下制备方法和表1所示用量制备PP-MAH-EPDM增容剂。

[0084] 1) 将聚丙烯(PP,F401,扬子石化)、马来酸酐(MAH,化学纯,天津市大茂化学试剂有限公司)与过氧化二异丙苯(DCP,市售)按配方比例加入双螺杆挤出机(STS35,南京科倍隆)中进行熔融挤出的同时完成接枝,得到PP-g-MAH(马来酸酐接枝聚丙烯的接枝率也表示在表1中)。然后,将熔融接枝得到的PP-g-MAH经水下切粒机造粒。

[0085] 2) 将PP-g-MAH颗粒及三元乙丙橡胶(EPDM,3092EPM,三井化学)在强路易斯酸二水合氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,市售)的催化下在双螺杆挤出机中进行狄尔斯-阿尔德反应生成PP-MAH-EPDM产物并挤出造粒,分别得到PP-MAH-EPDM增容剂A1-A5,其中,反应温度为160℃,时间为5min,双螺杆转速60rpm。

[0086] 表1

组成成分 (重量份)	制备实施例				
	1	2	3	4	5
步骤 1)					
PP	100	100	100	100	100
MAH	2	2	4	4	4
DCP	0.2	0.4	0.2	0.4	0.4
接枝率	0.6	0.8	0.8	1	1
步骤 2)					
EPDM	100	100	100	100	100
PP-g-MAH	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8
二水合氯化亚锡	0.5	0.7	0.8	0.9	1

[0087] 实施例1-12和对比例1-2

[0088] 实施例1-12按照如下制备方法和表2所示用量制备EPDM/PP热塑性弹性体,并另外设置对比例1-2。其中,实施例1、6、11和12使用PP-MAH-EPDM增容剂A1,实施例2和7使用PP-MAH-EPDM增容剂A2,实施例3和8使用PP-MAH-EPDM增容剂A3,实施例4和9使用PP-MAH-EPDM增容剂A4,实施例5和10使用PP-MAH-EPDM增容剂A5,所述制备方法为:

[0089] 1) 将EPDM、PP、增容剂PP-MAH-EPDM、环保型石蜡油(永真油品)、无机填料(白炭黑、市售)与抗氧剂(215,烟台新秀化学)按照比例加入到双螺杆挤出机中挤出制得橡塑共混母粒,双螺杆挤出机温度180℃,转速200rpm,停留时间2min。

[0090] (4) 将橡塑母粒及硫化剂(BIBP,阿科玛)按比例加入到双螺杆挤出机(STS35,南京科倍隆)中进行动态硫化,并挤出造粒,制得EPDM/PP TPV母粒。动态硫化工艺条件为:双螺杆挤出机 $\phi = 35\text{mm}$ L/D=56;动态硫化温度200℃;动态硫化时间2.5min;转速300rpm。

[0091] 表2

组成成分 (重量份)	实施例												对比例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2
[0093] EPDM	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	30	35	40	40
PP	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	25	20	15	15
石蜡油	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
白炭黑	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
PP-MAH-EPDM	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	1	1	0	0
抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
BIBP	1	1.5	0.5	1	1.5	1	1.5	2	1	1.5	1	1	1	1.5

[0094] 测试例

[0095] 使用实施例1-12和对比例1-2中的动态硫化EPDM/PP热塑性弹性体颗粒,测定以下力学性能,其结果如表3所示。

[0096] (1) 断裂伸长率

[0097] 按照ASTM D412测试,拉伸速率500mm/min。

[0098] (2) 压缩永久变形

[0099] 按照ASTM D395B测试,试验条件为70℃×22h,限制器高度9.4mm。

[0100] 表3

	实施例												对比例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2
[0101] 断裂伸长率 (%)	352	356	328	482	457	369	405	337	547	504	578	598	320	278
压缩永久变形 (%)	38	37	40	34	35	36	35	39	32	33	42	45	47	42

[0102] 通过表1-3可知,本发明的实施例通过使用PP-MAH-EPDM增容剂,提高了高黏度比EPDM/PP界面相容性,制备的EPDM/PP TPV断裂伸长率大幅提高,压缩永久变形也得到极大的改善,从而大大拓宽了EPDM/PP TPV材料的应用范围,可以广泛应用在汽车、家电、电线电缆、建筑等等行业。

[0103] 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的合适方式进行组合,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。