



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109575408 A

(43)申请公布日 2019.04.05

(21)申请号 201710897102.1

C08K 5/098(2006.01)

(22)申请日 2017.09.28

(71)申请人 中国石化扬子石油化工有限公司

地址 210048 江苏省南京市六合区大厂新华路777号

申请人 中国石油化工股份有限公司

(72)发明人 鲍光复 徐振明 傅勇 姜志荣

(74)专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 高玲玲

(51) Int. Cl.

C08L 23/08(2006.01)

C08K 5/134(2006.01)

C08K 5/13(2006.01)

C08K 5/526(2006.01)

C08K 5/372(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种土工膜用聚乙烯组合物

(57)摘要

本发明公开了一种土工膜用聚乙烯组合物,包括:70~90质量份的高密度聚乙烯树脂、10~30质量份的线性低密度聚乙烯树脂、0.1~0.4质量份的主抗氧化剂、0.1~0.4质量份的辅助抗氧化剂和0.1~0.2质量份的润滑剂。本发明所涉及的土工膜用聚乙烯组合物,具有优异的耐应力开裂性能和耐老化性能,拉伸负荷应力开裂(NCTL)时间大于2000h,氧化诱导时间大于100分钟,能够很好地满足下游用户的生产和使用要求。

1. 一种土工膜用聚乙烯组合物,其特征在于包括:70~90质量份的高密度聚乙烯树脂、10~30质量份的线性低密度聚乙烯树脂、0.1~0.4质量份的主抗氧化剂、0.1~0.4质量份的辅助抗氧化剂和0.1~0.2质量份的润滑剂。

2. 根据权利要求1所述的土工膜用聚乙烯组合物,其特征在于:所述高密度聚乙烯树脂为乙烯和1-丁烯共聚物。

3. 根据权利要求2所述的土工膜用聚乙烯组合物,其特征在于:所述高密度聚乙烯树脂的密度为 $0.947\sim 0.952\text{g}/\text{cm}^3$ , $190^\circ\text{C}$ 、5.0kg砝码下的熔体流动速率为 $0.2\sim 0.4\text{g}/10\text{min}$ 。

4. 根据权利要求1所述的土工膜用聚乙烯组合物,其特征在于:所述线性低密度聚乙烯树脂为乙烯和1-己烯共聚物。

5. 根据权利要求4所述的土工膜用聚乙烯组合物,其特征在于:所述线性低密度聚乙烯树脂的密度为 $0.914\sim 0.922\text{g}/\text{cm}^3$ , $190^\circ\text{C}$ 、2.16kg砝码下的熔体流动速率为 $1.0\sim 3.0\text{g}/10\text{min}$ 。

6. 根据权利要求1所述的土工膜用聚乙烯组合物,其特征在于:所述主抗氧化剂为两种受阻酚类抗氧化剂的混合物。

7. 根据权利要求6所述的土工膜用聚乙烯组合物,其特征在于:所述受阻酚类抗氧化剂为四[ $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯和1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯,两种质量配比为1:0.5~2。

8. 根据权利要求1所述的土工膜用聚乙烯组合物,其特征在于:所述辅助抗氧化剂为亚磷酸酯类抗氧化剂和硫酯类抗氧化剂的混合物,亚磷酸酯类抗氧化剂和硫酯类抗氧化剂质量配比为1:0.5~2,所述亚磷酸酯类抗氧化剂为三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯,所述硫酯类抗氧化剂为硫代二丙酸二(十八醇)酯。

9. 根据权利要求8所述的土工膜用聚乙烯组合物,其特征在于:所述润滑剂为硬质酸钙或硬脂酸锌。

## 一种土工膜用聚乙烯组合物

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料科学与技术领域,特别涉及一种土工膜用聚乙烯组合物。

### 背景技术

[0002] 土工膜是用于土木工程起防水作用具有极低渗透性的膜状材料。它的水蒸气渗透系数小于 $1 \times 10^{-13} \text{g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ,与传统的防水材料相比,土工膜具有渗透系数低、低温柔性好、形变适应性强、质量轻、强度高、整体连接性好、施工方便等优点。因此它不但能满足水土工程的要求,而且还可以应用于屋顶防漏、园林绿化、河堤坝坡的保土、农田水渠的防渗和水土保持、滩涂围垦造田、环境工程中垃圾填埋、三废处理和环境整治、防止沙漠化等。

[0003] 对于土工膜材料,要求耐老化、强度高、抗刺穿性好,同时柔软性、可焊性好,以适用于各种复杂的施工现场及恶劣环境。目前使用最广泛的是聚乙烯(PE)。通过对膜料防渗、混凝土防渗、浆砌石防渗、沥青防渗等多种防渗方案的对比,聚乙烯原料以其集造价低、防渗性能好、耐低温、耐腐蚀性好等诸多优点于一身而被广泛选用。

[0004] 聚乙烯土工膜按照产品的制造工艺可分为两种:吹塑膜和平挤膜。从理论上分析,平挤膜的优点是尺寸稳定性好,厚度控制精度高,但生产设备造价昂贵;吹塑膜采用的树脂MFR低,小分子物质含量低,性能更为优异,且生产设备相对便宜,但尺寸控制精度较低。

[0005] 近年来随着国内聚乙烯土工膜用量的不断提高,国产生产设备逐渐开发成熟,不少民营企业看准了发展机会,纷纷建厂或投资设备,因此行业发展迅速。但是目前市场上提供的聚乙烯土工膜原料牌号较少,且性能不够稳定,部分性能如耐应力开裂性能和耐老化性能欠佳,导致所生产土工膜在短时间内即发生应力开裂和老化现象,给最终产品的质量和安全带来很大隐患,也导致下游生产企业无法正常批量生产。

### 发明内容

[0006] 本发明克服现有技术的不足,提供了一种土工膜用聚乙烯组合物,该组合物具有优异的耐应力开裂性能和耐老化性能,能够很好地满足下游用户的生产和使用要求。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用以下方案:一种土工膜用聚乙烯组合物,包括:70~90质量份的高密度聚乙烯树脂、10~30质量份的线性低密度聚乙烯树脂、0.1~0.4质量份的主抗氧化剂、0.1~0.4质量份的辅助抗氧化剂和0.1~0.2质量份的润滑剂。

[0008] 进一步地,高密度聚乙烯树脂为乙烯和1-丁烯共聚物。

[0009] 进一步地,高密度聚乙烯树脂的密度为 $0.947 \sim 0.952 \text{g}/\text{cm}^3$ , $190^\circ\text{C}$ 、5.0kg砝码下的熔体流动速率为 $0.2 \sim 0.4 \text{g}/10\text{min}$ 。优选密度为 $0.948 \text{g}/\text{cm}^3$ ,优选熔体流动速率为 $0.3 \text{g}/10\text{min}$ ( $190^\circ\text{C}$ ,5.0kg砝码)。

[0010] 进一步地,线性低密度聚乙烯树脂为乙烯和1-己烯共聚物。

[0011] 进一步地,线性低密度聚乙烯树脂的密度为 $0.914 \sim 0.922 \text{g}/\text{cm}^3$ , $190^\circ\text{C}$ 、2.16kg砝码下的熔体流动速率为 $1.0 \sim 3.0 \text{g}/10\text{min}$ 。优选密度为 $0.918 \text{g}/\text{cm}^3$ ,优选熔体流动速率为

2.0g/10min(190℃,2.16kg砝码)。

[0012] 进一步地,主抗氧剂为两种受阻酚类抗氧剂的混合物。

[0013] 进一步地,受阻酚类抗氧剂为四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯和1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯,两种质量配比为1:0.5~2,优选配比为1:1。

[0014] 进一步地,辅助抗氧剂为亚磷酸酯类抗氧剂和硫酯类抗氧剂的混合物,亚磷酸酯类抗氧剂和硫酯类抗氧剂质量配比为1:0.5~2优选配比为1:1。

[0015] 进一步地,亚磷酸酯类抗氧剂为三[2.4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯。

[0016] 进一步地,硫酯类抗氧剂为硫代二丙酸二(十八醇)酯。

[0017] 进一步地,润滑剂为硬脂酸钙或硬脂酸锌,优选硬脂酸钙。

[0018] 具体制备方法:

[0019] 将高密度聚乙烯树脂、线性低密度聚乙烯树脂、主抗氧剂、辅助抗氧剂和润滑剂在高速混合机中混合3~5分钟后,通过双螺杆挤出机熔融塑化、挤出造粒得到土工膜用聚乙烯组合物。其中,双螺杆挤出机的螺杆的长径比为25~33,双螺杆挤出机的螺杆直径为30~45mm。双螺杆挤出机的加工温度为190~220℃。

[0020] 与现有技术相比,本发明所涉及的土工膜用聚乙烯组合物,具有优异的耐应力开裂性能和耐老化性能,拉伸负荷应力开裂(NCTL)时间大于2000h,氧化诱导时间大于100分钟,能够很好地满足下游用户的生产和使用要求。

### 具体实施方式

[0021] 下面对本发明的具体实施方式进行详细说明,但是需要指出的是,本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制,而是由权利要求书来确定。

[0022] 实施例1

[0023] 土工膜用聚乙烯组合物配比如下:

[0024] 高密度聚乙烯树脂 70(质量份,下同)

[0025] 线性低密度聚乙烯树脂 30

[0026] 添加剂:

四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯 0.2

[0027] 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯 0.1

三[2.4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯 0.2

硫代二丙酸二(十八醇)酯 0.1

[0028]

硬脂酸钙 0.2

[0029] 其中高密度聚乙烯树脂密度0.949g/cm<sup>3</sup>,熔体流动速率为0.4g/10min(190℃,5.0kg砝码)。线性低密度聚乙烯树脂密度为0.914g/cm<sup>3</sup>,熔体流动速率为3.0g/10min(190℃,2.16kg砝码)。

[0030] 具体制备方法:将高密度聚乙烯树脂、线性低密度聚乙烯树脂和添加剂在高速混合机中混合5分钟后,将混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机中熔融、塑化、挤出、造粒并烘干后得到该组合物。其中,双螺杆挤出机的螺杆的长径比为25,螺杆直径为35mm,加工温度

为190~220℃。

[0031] 该土工膜用聚乙烯组合物的性能见表1。

[0032] 实施例2

[0033] 土工膜用聚乙烯组合物配比如下：

[0034] 高密度聚乙烯树脂 80 (质量份,下同)

[0035] 线性低密度聚乙烯树脂 20

[0036] 添加剂：

四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯 0.15

1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯 0.15

[0037] 三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯 0.15

硫代二丙酸二(十八醇)酯 0.15

硬脂酸钙 0.1

[0038] 其中高密度聚乙烯树脂密度0.948g/cm<sup>3</sup>,熔体流动速率为0.3g/10min(190℃,5.0kg砝码)。线性低密度聚乙烯树脂密度为0.918g/cm<sup>3</sup>,熔体流动速率为2.0g/10min(190℃,2.16kg砝码)。

[0039] 具体制备方法:将高密度聚乙烯树脂、线性低密度聚乙烯树脂和添加剂在高速混合机中混合5分钟后,将混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机中熔融、塑化、挤出、造粒并烘干后得到该组合物。其中,双螺杆挤出机的螺杆的长径比为33,螺杆直径为45mm,加工温度为190~220℃。

[0040] 该土工膜用聚乙烯组合物的性能见表1。

[0041] 实施例3

[0042] 土工膜用聚乙烯组合物配比如下：

[0043] 高密度聚乙烯树脂 90 (质量份,下同)

[0044] 线性低密度聚乙烯树脂 10

[0045] 添加剂：

四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯 0.05

1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯 0.05

[0046] 三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯 0.05

硫代二丙酸二(十八醇)酯 0.05

硬脂酸锌 0.2

[0047] 其中高密度聚乙烯树脂密度0.952g/cm<sup>3</sup>,熔体流动速率为0.2g/10min(190℃,5.0kg砝码)。线性低密度聚乙烯树脂密度为0.922g/cm<sup>3</sup>,熔体流动速率为1.0g/10min(190℃,2.16kg砝码)。

[0048] 具体制备方法:将高密度聚乙烯树脂、线性低密度聚乙烯树脂和添加剂在高速混合机中混合5分钟后,将混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机中熔融、塑化、挤出、造粒并烘干后得到该组合物。其中,双螺杆挤出机的螺杆的长径比为30,螺杆直径为35mm,加工温度

为190~210℃。

[0049] 该土工膜用聚乙烯组合物的性能见表1。

[0050] 实施例4

[0051] 土工膜用聚乙烯组合物配比如下：

[0052] 高密度聚乙烯树脂 75 (质量份,下同)

[0053] 线性低密度聚乙烯树脂 25

[0054] 添加剂：

四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯 0.1

1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯 0.2

[0055] 三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯 0.1

硫代二丙酸二(十八醇)酯 0.2

硬脂酸锌 0.1

[0056] 其中高密度聚乙烯树脂密度0.947g/cm<sup>3</sup>,熔体流动速率为0.3g/10min(190℃,5.0kg砝码)。线性低密度聚乙烯树脂密度为0.920g/cm<sup>3</sup>,熔体流动速率为1.0g/10min(190℃,2.16kg砝码)。

[0057] 具体制备方法:将高密度聚乙烯树脂、线性低密度聚乙烯树脂和添加剂在高速混合机中混合5分钟后,将混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机中熔融、塑化、挤出、造粒并烘干后得到该组合物。其中,双螺杆挤出机的螺杆的长径比为30,螺杆直径为35mm,加工温度为190~210℃。

[0058] 该土工膜用聚乙烯组合物的性能见表1。

[0059] 实施例5

[0060] 土工膜用聚乙烯组合物配比如下：

[0061] 高密度聚乙烯树脂 85 (质量份,下同)

[0062] 线性低密度聚乙烯树脂 15

[0063] 添加剂：

四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯 0.2

1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯 0.2

[0064] 三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯 0.2

硫代二丙酸二(十八醇)酯 0.2

硬脂酸钙 0.1

[0065] 其中高密度聚乙烯树脂密度0.951g/cm<sup>3</sup>,熔体流动速率为0.3g/10min(190℃,5.0kg砝码)。线性低密度聚乙烯树脂密度为0.916g/cm<sup>3</sup>,熔体流动速率为3.0g/10min(190℃,2.16kg砝码)。

[0066] 具体制备方法:将高密度聚乙烯树脂、线性低密度聚乙烯树脂和添加剂在高速混合机中混合5分钟后,将混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机中熔融、塑化、挤出、造粒并烘干后得到该组合物。其中,双螺杆挤出机的螺杆的长径比为30,螺杆直径为35mm,加工温度

为190~210℃。

[0067] 该土工膜用聚乙烯组合物的性能见表1。

[0068] 表1 实施例和对比例性能

[0069]

序号	项目	测试方法	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	对比例
1	密度, g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183.2	0.938	0.937	0.939	0.937	0.938	0.937
2	熔体流动速率 (190℃,2.16kg) g/10min	GB/T 3862	0.20	0.12	0.10	0.14	0.18	0.13
3	拉伸屈服强度, MPa	GB/T 1040.3	23.0	23.8	23.6	23.4	23.5	20
4	断裂伸长率, %	GB/T	842	896	863	875	868	700

[0070]

		1040.3						
5	直角撕裂强度, N	QB/T 1033	312	345	336	315	318	200
6	抗穿刺强度, N	QB/T 1033	635	676	660	638	652	480
7	氧化诱导时间 200℃, min	GB/T19 466.6	>100	>100	>100	>100	>100	50
8	拉伸负荷应力 开裂(NCTL),h	-	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	500

[0071] 对比例为某土工膜用中密度聚乙烯商品料,密度0.937g/cm<sup>3</sup>,熔体流动速率为0.13g/10min,为工业化装置生产的成品料。

[0072] 以上虽然已结合实施例对本发明的具体实施方式进行了详细的说明,但是需要指出的是,本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制,而是由权利要求书来确定。本领域技术人员可在不脱离本发明的技术思想和主旨的范围内对这些实施方式进行适当的变更,而这些变更后的实施方式显然也包括在本发明的保护范围之内。