



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115418045 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 20

(21) 申请号 202211222663.9

B29C 48/15 (2019.01)

(22) 申请日 2022.10.08

B29C 35/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115418045 A

(56) 对比文件

CN 1059533 A, 1992.03.18

JP S62256851 A, 1987.11.09

(43) 申请公布日 2022.12.02

CN 105860284 A, 2016.08.17

(73) 专利权人 宁波汉吉高分子材料有限公司

CN 110964265 A, 2020.04.07

地址 315300 浙江省宁波市慈溪市长河镇

CN 114292461 A, 2022.04.08

工业区戴家北路518号

CN 114381069 A, 2022.04.22

(72) 发明人 叶其红

CN 1465614 A, 2004.01.07

JP S62256850 A, 1987.11.09

(51) Int. Cl.

US 2002137835 A1, 2002.09.26

C08L 23/06 (2006.01)

US 4130535 A, 1978.12.19

C08L 83/07 (2006.01)

US 5714545 A, 1998.02.03

C08L 23/16 (2006.01)

US 6380312 B1, 2002.04.30

C08L 61/06 (2006.01)

WO 0068287 A1, 2000.11.16

C08K 5/14 (2006.01)

审查员 魏燕

C08K 3/22 (2006.01)

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

一种热塑性聚烯烃组合物及其制备方法与应用

(57) 摘要

本申请涉及高分子材料技术领域,具体公开一种热塑性聚烯烃组合物及其制备方法与应用。该组合物包括以下质量份数的原料:聚乙烯45-75份、交联剂0.2-0.8份、乙烯基硅油0.5-1.5份、三元乙丙橡胶5-15份、酚醛树脂0.2-0.8份、抗氧化剂0.1-0.5份和抗UV剂0.1-0.5份。先将聚乙烯、交联剂和乙烯基硅油进行熔融共混反应接枝,再加入其他组分熔融共混得到组合物。聚乙烯摩擦系数低,能增强耐磨性。乙烯基硅油在交联剂的作用下接枝在聚乙烯上,进一步降低聚乙烯的摩擦系数。组合物和需要共挤成型并共同硫化的EPDM橡胶都具有三元乙丙橡胶成分,酚醛树脂在硫化时和组合物之中的三元乙丙橡胶成分以及EPDM橡胶起交联反应,使组合物牢固的附着在EPDM橡胶上,提高EPDM橡胶的耐磨性。

CN 115418045 B

1. 一种热塑性聚烯烃组合物,其特征在于,包括以下质量份数的原料:聚乙烯45-75份、交联剂0.2-0.8份、乙烯基硅油0.5-1.5份、三元乙丙橡胶5-15份、酚醛树脂0.2-0.8份、抗氧化剂0.1-0.5份和抗UV剂0.1-0.5份;将所述聚乙烯、所述交联剂和所述乙烯基硅油混合均匀,加热至160-210℃熔融共混以进行接枝反应,接枝反应后和所述三元乙丙橡胶、所述酚醛树脂、所述抗氧化剂以及所述抗UV剂混合,加热至180-210℃熔融共混得到所述组合物;

按质量份数计,所述聚乙烯包括高分子量聚乙烯30-50份和中分子量聚乙烯15-25份;所述高分子量聚乙烯为高密度聚乙烯,按照ISO-1133测试标准,在190℃熔融状态下,荷载为2.16kg,MFR $\leq$ 0.1g/10min;所述中分子量聚乙烯为高密度聚乙烯,按照ISO-1133测试标准,在190℃熔融状态下,荷载为2.16kg,MFR为5~20g/10min。

2. 根据权利要求1所述的热塑性聚烯烃组合物,其特征在于,所述交联剂选自2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔和过氧化二异丙苯中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的热塑性聚烯烃组合物,其特征在于,按质量份数计,所述组合物的原料还包括聚丙烯5-15份,所述聚丙烯加入到所述聚乙烯、所述交联剂和所述乙烯基硅油接枝反应之后的混合物中。

4. 根据权利要求1所述的热塑性聚烯烃组合物,其特征在于,所述组合物的原料还包括活化剂,所述活化剂为0.2-0.8质量份的氧化锌或0.2-0.8质量份的硬脂酸锌,所述活化剂加入到接枝反应后的混合物中。

5. 根据权利要求1所述的热塑性聚烯烃组合物,其特征在于,所述组合物的原料还包括着色剂,所述着色剂加入到接枝反应之前或之后的混合物之中;

所述组合物的原料还包括滑剂,所述滑剂加入至接枝反应之后的混合物之中。

6. 一种热塑性聚烯烃组合物的制备方法,其特征在于,包括:

按质量份数计,将聚乙烯45-75份、交联剂0.2-0.8份和乙烯基硅油0.5-1.5份喂入挤出造粒设备并加热至160-210℃,以进行接枝反应,得到混合物;

按质量份数计,将聚丙烯5-15份、三元乙丙橡胶5-15份、酚醛树脂0.2-0.8份、活化剂0.2-0.8份、抗氧化剂0.1-0.5份和抗UV剂0.1-0.5份喂入挤出造粒设备,和接枝反应后的所述混合物混合,加热至180-210℃熔融共混得到所述组合物。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,

按质量份数计,将高分子量聚乙烯40份、中分子量聚乙烯20份、交联剂0.5份和乙烯基硅油1份喂入挤出造粒设备并加热至160-210℃,以进行接枝反应,得到混合物;

按质量份数计,将聚丙烯10份、三元乙丙橡胶10份、酚醛树脂0.5份、活化剂0.5份、抗氧化剂0.4份和抗UV剂0.4份喂入挤出造粒设备,和接枝反应后的所述混合物混合,加热至180-210℃熔融得到所述组合物。

8. 一种如权利要求1-5任意一项所述的热塑性聚烯烃组合物的应用,其特征在于,所述组合物作为一个组分,用于和另一组分的EPDM橡胶共同挤出,再硫化成型。

9. 根据权利要求8所述的热塑性聚烯烃组合物的应用,其特征在于,将所述组合物熔融挤出并涂覆到EPDM橡胶上,接着通入硫化通道,控制硫化温度为220-280℃和硫化时间为6-10min,硫化后得到所述组合物修饰的EPDM硫化橡胶。

## 一种热塑性聚烯烃组合物及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本申请涉及高分子材料技术领域,更具体地说,涉及一种热塑性聚烯烃组合物,以及该组合物的制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] EPDM硫化橡胶(硫化后的三元乙丙橡胶)具有优异的耐候性、耐热性和高温压缩永久变形小的特点,广泛应用于制作玻璃导槽、门框密封条等汽车零部件。然而,由于EPDM硫化橡胶存在耐磨性差、摩擦系数大的弊端。当用于玻璃导槽、门框密封条时,如果不对其表面进行处理,会造成车辆在使用过程中出现异响、密封条磨损、玻璃升降卡死等问题。

[0003] 针对玻璃导槽,目前的一种解决方案是将第一组分(聚烯烃母料)与第二组分(交联母粒)按一定比例混合均匀,通过熔融塑化后与EPDM橡胶共挤成型的方式,在橡胶导槽底部与玻璃边缘接触的表面涂覆一层润滑耐磨的涂层来解决这些问题。

[0004] 上面这种方案的挤出方式,存在挤出工艺窄,挤出外观容易变化,容易出现死胶、粒点等弊端,并且在挤出设备停机后需要立刻排空物料并清理干净,容易出现操作不及时等原因而造成物料在螺筒中交联固化。

### 发明内容

[0005] 为了改善EPDM橡胶耐磨性差的问题,本申请提供一种热塑性聚烯烃组合物,以及该组合物的制备方法与应用。将该组合物涂覆于EPDM橡胶表面,能降低橡胶表面摩擦系数,提高橡胶表面耐磨性,并提升挤出工艺的可操作性,还能提升产品耐热性等性能。

[0006] 第一方面,本申请提供一种热塑性聚烯烃组合物,并采用如下的技术方案:

[0007] 一种热塑性聚烯烃组合物,包括以下质量份数的原料:聚乙烯45-75份、交联剂0.2-0.8份、乙烯基硅油0.5-1.5份、三元乙丙橡胶5-15份、酚醛树脂0.2-0.8份、抗氧剂0.1-0.5份和抗UV剂0.1-0.5份;将所述聚乙烯、所述交联剂和所述乙烯基硅油混合均匀,加热至160-210℃熔融共混以进行接枝反应,接枝反应后和所述三元乙丙橡胶、所述酚醛树脂、所述抗氧剂以及所述抗UV剂混合,加热至180-210℃熔融共混得到所述组合物。

[0008] 通过采用上述技术方案:该组合物可以和EPDM橡胶共挤成型并共同硫化。由于聚乙烯有较低的摩擦系数,将其结合在EPDM橡胶上能增强EPDM橡胶的耐磨性;乙烯基硅油在交联剂的作用下可以接枝在聚乙烯上,进一步降低聚乙烯的摩擦系数,从而提高该组合物的耐磨特性。由于组合物之中添加了三元乙丙橡胶成分,使得组合物和需要共挤成型的EPDM橡胶具有相同的成分,并且酚醛树脂可以在橡胶硫化时和组合物之中的三元乙丙橡胶成分(EPDM)以及EPDM橡胶起交联反应,使得组合物可以牢固的附着在EPDM橡胶上,从而可以提高EPDM橡胶的耐磨性,酚醛树脂还可以提高组合物的耐热性。抗氧剂和抗UV剂,能够提高组合物的抗氧化和抗UV能力。

[0009] 需要说明的是,组合物之中添加的三元乙丙橡胶的英文缩写也为EPDM,在本申请中,和上述EPDM橡胶属于两个不同的组分。

[0010] 作为该组合物的一种改进,按质量份数计,所述聚乙烯包括高分子量聚乙烯30-50份和中分子量聚乙烯15-25份;所述高分子量聚乙烯为高密度聚乙烯,按照ISO-1133测试标准,在190℃熔融状态下,荷载为2.16kg,MFR $\leq$ 0.1g/10min;所述中分子量聚乙烯为高密度聚乙烯,按照ISO-1133测试标准,在190℃熔融状态下,荷载为2.16kg,MFR为5~20g/10min。

[0011] 通过采用上述技术方案:高分子量聚乙烯的摩擦系数小,耐磨性好,但其在挤出时流速慢,不易挤出,成型性较差,故添加了一定比例的中分子量聚乙烯,提高聚乙烯的流速,提高成型性。

[0012] 作为该组合物的一种改进,所述交联剂选自2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔和过氧化二异丙苯中的一种或多种。

[0013] 通过采用上述技术方案:上述过氧型的交联剂,可以打开乙烯基硅油的双键,使之能够接枝在聚乙烯上。

[0014] 作为该组合物的一种改进,按质量份数计,所述组合物的原料还包括聚丙烯5-15份,所述聚丙烯加入到所述聚乙烯、所述交联剂和所述乙烯基硅油接枝反应之后的混合物中。

[0015] 通过采用上述技术方案:聚丙烯掺杂进入接枝物中,可以进一步提高熔融组合物的流动性,提高挤出的流畅性。

[0016] 作为该组合物的一种改进,所述组合物的原料还包括活化剂,所述活化剂为0.2-0.8质量份的氧化锌或0.2-0.8质量份的硬脂酸锌,所述活化剂加入到所述聚乙烯、所述交联剂和所述乙烯基硅油接枝反应后的混合物中。

[0017] 通过采用上述技术方案:氧化锌或硬脂酸锌在组合物中,和其他有机物配合,提供偏碱性的环境,活化了酚醛树脂的交联能力,有利于酚醛树脂更好的交联三元乙丙橡胶成分。

[0018] 作为该组合物的一种改进,所述组合物的原料还包括着色剂,所述着色剂加入到所述聚乙烯、所述交联剂和所述乙烯基硅油进行接枝反应之前或之后的混合物之中。所述组合物的原料还包括滑剂,所述滑剂加入至所述聚乙烯、所述交联剂和所述乙烯基硅油进行接枝反应之后的混合物之中。

[0019] 通过采用上述技术方案:着色剂可以采用炭黑、色母等,赋予组合物颜色,以满足不同的使用需求。滑剂可以是有机硅类、脂肪酸/盐、酰胺类、聚乙烯蜡类等一种或多种,滑剂可以更进一步的降低组合物表面摩擦系数。

[0020] 第二方面,本申请还提供了一种热塑性聚烯烃组合物的制备方法,并采用如下的技术方案。

[0021] 一种热塑性聚烯烃组合物的制备方法,包括:

[0022] 按质量份数计,将聚乙烯45-75份、交联剂0.2-0.8份和乙烯基硅油0.5-1.5份喂入挤出造粒设备并加热至160-210℃,以进行接枝反应,得到混合物;

[0023] 按质量份数计,将聚丙烯5-15份、三元乙丙橡胶5-15份、酚醛树脂0.2-0.8份、活化剂0.2-0.8份、抗氧剂0.1-0.5份和抗UV剂0.1-0.5份喂入挤出造粒设备,和接枝反应后的所述混合物混合,加热至180-210℃熔融得到所述组合物。

[0024] 通过采用上述技术方案:聚乙烯具有较小的摩擦系数,能提高组合物成型后的耐磨性。在160-210℃下,交联剂作用于乙烯基硅油,使乙烯基硅油接枝在聚乙烯上,进一步降

低聚乙烯的耐磨系数,提高耐磨性。抗氧剂和抗UV剂可以有效防止组合物和EPDM橡胶硫化时的粉化。聚丙烯结合接枝后的聚乙烯,能提高组合物的流动性,提高挤出顺畅度,提高成型效果。三元乙丙橡胶和酚醛树脂在180-210℃下,未引发交联反应,因而组合物可以在和待改良的EPDM橡胶结合后,进行高温加热,使得酚醛树脂可以和组合物之中的三元乙丙橡胶以及外部的EPDM橡胶均进行交联反应,提高组合物和外部的EPDM橡胶之间的附着力。组合物中存在的三元乙丙橡胶和外部的EPDM橡胶存在相同的成分,提高了组合物和外部的EPDM橡胶之间的相容性,进一步提高了组合物和外部的EPDM橡胶之间的附着力。活化剂可以提高酚醛树脂的交联能力,促进酚醛树脂和三元乙丙橡胶之间的交联反应的进行。

[0025] 作为上述制备方法的一种改进,按质量份数计,将高分子量聚乙烯40份、中分子量聚乙烯20份、交联剂0.5份和乙烯基硅油1份喂入挤出造粒设备并加热至160-210℃,以进行接枝反应,得到混合物。按质量份数计,将聚丙烯10份、三元乙丙橡胶10份、酚醛树脂0.5份、活化剂0.5份、抗氧剂0.4份和抗UV剂0.4份喂入挤出造粒设备,和接枝反应后的所述混合物混合,加热至180-210℃熔融共混得到所述组合物。

[0026] 通过采用上述技术方案:高分子量聚乙烯具有较小的摩擦系数,能提高组合物成型后的耐磨性,但高分子量聚乙烯的流动性较小,挤出速度慢,成型效果差,加入中分子量聚乙烯可以提高流动性,提高成型效果,得到的组合物成型后的耐磨性、断裂伸长率和耐热性达到最佳状态。上述挤出造粒设备可以是双螺杆挤出机,挤出机可以包括第一至第十四区,材料依次从第一区流经第十四区。挤出机可以设置为,第一区不加热,二区温度为160℃~200℃,三区温度为170℃~210℃,四区温度为170℃~210℃,五区温度为170℃~210℃,六区温度为170℃~210℃,七区温度为170℃~210℃,八区温度为170℃~210℃,九区温度为180℃~210℃,十区温度为180℃~210℃,十一区温度为180℃~210℃,十二区温度为180℃~210℃,十三区温度为180℃~210℃,十四区温度为180℃~210℃。高分子量聚乙烯、中分子量聚乙烯、交联剂和乙烯基硅油可以喂入第一区;聚丙烯、三元乙丙橡胶、酚醛树脂、活化剂及其余下组分可以喂入第九区。熔融后可以挤出造粒,得到颗粒状的所述组合物。

[0027] 第三方面,本申请还提供了一种热塑性聚烯烃组合物的应用,并采用如下的技术方案。

[0028] 一种热塑性聚烯烃组合物的应用,所述组合物作为一个组分,用于和另一组分的EPDM橡胶共同挤出,再硫化成型。

[0029] 通过采用上述技术方案:在较低的熔融温度下,组合物中的酚醛树脂基本未与三元乙丙橡胶进行交联反应,挤出较为流畅,提高了成型效果,而在较高的硫化温度下,酚醛树脂会与组合物内的三元乙丙橡胶和另一组份的EPDM橡胶进行交联反应,从而提高组合物和EPDM橡胶的附着力。

[0030] 作为该应用的一种优选方式,将所述组合物熔融挤出并涂覆到EPDM橡胶上,接着通入硫化通道,控制硫化温度为220-280℃和硫化时间为6-10min,硫化后得到所述组合物修饰的EPDM硫化橡胶。

[0031] 通过采用上述技术方案:组合物涂覆到EPDM橡胶上,在220-280℃下,酚醛树脂会与组合物内的三元乙丙橡胶和组合物之外的EPDM橡胶进行交联反应,从而提高组合物和EPDM橡胶的附着力。

[0032] 综上所述,本申请具有以下有益效果:

[0033] 本申请的组合物的熔融温度较低,酚醛树脂基本不与三元乙丙橡胶成分进行交联反应,可以将组合物涂布在EPDM橡胶表面并进行较高温度的硫化,在温度较高的硫化过程实现酚醛树脂与组合物内部的三元乙丙橡胶成分以及EPDM橡胶的交联反应,由于组合物存在和EPDM橡胶相同的成分,因而提高了组合物和EPDM橡胶的相容性,同时由于酚醛树脂的交联作用,提升了组合物和EPDM橡胶的结合力,实现EPDM橡胶在耐热、耐磨性能上的提升。

[0034] 本方案改善了目前一些方案由于第二组分含有的一些助剂,在和第一组分熔融时即发生交联反应,从而造成了挤出成型性差等问题。

### 具体实施方式

[0035] 下面结合实施例和对比例对本申请作进一步详细说明。

[0036] 以下为实施例和对比例中使用到的原料:

[0037] 表1实施例和对比例中使用到的原料参数

原料	质量份数	种类	规格
高分子量聚乙烯	30~50	高密度聚乙烯, 市售	190℃, 2.16kg, MFR≤0.1g/10min
中分子量聚乙烯	15~25	高密度聚乙烯, 市售	190℃, 2.16kg, MFR5~20g/10min
交联剂	0.2~0.8	BPDH (2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷), BPDY (2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔)、DCP 等一种	
乙烯基硅油	0.5~1.5	市售	25℃运动粘度 1000-2000CP
聚丙烯	5~15	均聚、嵌段共聚、无规共聚一种或多种	MFR (230℃, 2.16kg): 2-10g/10min
三元乙丙橡胶	5~15	三井化学 3092、埃克森美孚 Vistalon5601、陶氏化学 NORDEL4760P 等一种	门尼粘度 ML (1+4,125℃): 50-80; 乙烯含量: 55-70wt%; ENB 含量: 4.0-6.0wt%

[0038]

[0039]	酚醛树脂	0.2~0.8	SP1044 (羟甲基对辛基苯酚 甲醛一阶树脂)、 SP1045 (叔丁基酚醛树脂)、 SP1055 (溴化钾基酚醛树 脂)、 SP1056 (溴化钾基烷基酚醛 树脂) 等之中的一种	
	氧化锌	0.2-0.8	活性氧化锌	
	滑剂	0.5~15	有机硅类、脂肪酸/盐、酰胺 类、聚乙烯蜡类等一种或多种	
	抗氧剂	0.1~0.5	亚磷酸酯类或酚类抗氧剂	
	抗 UV 剂	0.1~0.5	受阻酚类、苯并三唑类或二苯 甲酮类	
	着色剂	1.0~3.0	炭黑、色母一种	

[0040] 本实施方式使用的挤出机设置为包括第一区至第十四区,并设置为:第一区不加热,二区温度为160℃~200℃,三区温度为170℃~210℃,四区温度为170℃~210℃,五区温度为170℃~210℃,六区温度为170℃~210℃,七区温度为170℃~210℃,八区温度为170℃~210℃,九区温度为180℃~210℃,十区温度为180℃~210℃,十一区温度为180℃~210℃,十二区温度为180℃~210℃,十三区温度为180℃~210℃,十四区温度为180℃~210℃。原料中:高分子量聚乙烯、中分子量聚乙烯、交联剂和乙烯基硅油喂入第一区;聚丙烯、三元乙丙橡胶、酚醛树脂、活化剂及余下组分喂入第九区。

[0041] 实施例1

[0042] 请参照表2的配方,按质量份数计算,将40份高分子量聚乙烯、20份中分子量聚乙烯、0.5份交联剂(BPDY)和1份乙烯基硅油加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,喂入双螺杆挤出机的第一区。

[0043] 将10份三元乙丙橡胶、0.5份酚醛树脂、0.4份抗氧剂和0.4份抗UV剂加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,通过侧喂料的方式喂入双螺杆挤出机的第九区,和经过第九区的高分子量聚乙烯、中分子量聚乙烯、交联剂(BPDY)和乙烯基硅油混合,共同输送至第十四区而挤出造粒,得到了一种融合的聚烯烃组合物。

## [0044] 实施例2

[0045] 请参照表2的配方,按质量份数计算,将30份高分子量聚乙烯、25份中分子量聚乙烯、0.5份交联剂(BPDY)和1份乙烯基硅油加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,喂入双螺杆挤出机的第一区。

[0046] 将10份三元乙丙橡胶、0.5份酚醛树脂、0.1份抗氧剂和0.1份抗UV剂加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,通过侧喂料的方式喂入双螺杆挤出机的第九区,和经过第九区的高分子量聚乙烯、中分子量聚乙烯、交联剂(BPDY)和乙烯基硅油混合,共同输送至第十四区而挤出造粒,得到了一种融合的聚烯烃组合物。

## [0047] 实施例3

[0048] 请参照表2的配方,按质量份数计算,将50份高分子量聚乙烯、15份中分子量聚乙烯、0.5份交联剂(BPDY)和1份乙烯基硅油加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,喂入双螺杆挤出机的第一区。

[0049] 将10份三元乙丙橡胶、0.5份酚醛树脂、0.5份抗氧剂和0.5份抗UV剂加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,通过侧喂料的方式喂入双螺杆挤出机的第九区,和经过第九区的高分子量聚乙烯、中分子量聚乙烯、交联剂(BPDY)和乙烯基硅油混合,共同输送至第十四区而挤出造粒,得到了一种融合的聚烯烃组合物。

## [0050] 对比例1

[0051] 请参照表2的配方,按质量份数计算,将60份高分子量聚乙烯、10份中分子量聚乙烯、0.5份交联剂(BPDY)和1份乙烯基硅油加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,喂入双螺杆挤出机的第一区。

[0052] 将10份三元乙丙橡胶、0.5份酚醛树脂和0.4份抗氧剂加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,通过侧喂料的方式喂入双螺杆挤出机的第九区,和经过第九区的高分子量聚乙烯、中分子量聚乙烯、交联剂(BPDY)和乙烯基硅油混合,共同输送至第十四区而挤出造粒,得到了一种融合的聚烯烃组合物。

## [0053] 对比例2

[0054] 请参照表2的配方,按质量份数计算,将20份高分子量聚乙烯、35份中分子量聚乙烯、0.5份交联剂(BPDY)和1份乙烯基硅油加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,喂入双螺杆挤出机的第一区。

[0055] 将10份三元乙丙橡胶、0.5份酚醛树脂和0.4份抗UV剂加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,通过侧喂料的方式喂入双螺杆挤出机的第九区,和经过第九区的高分子量聚乙烯、中分子量聚乙烯、交联剂(BPDY)和乙烯基硅油混合,共同输送至第十四区而挤出造粒,得到了一种融合的聚烯烃组合物。

## [0056] 表2实施例1-3和对比例1-2的组合物质量份数配方

[0057]

原料	实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2
高分子量聚乙烯	40	30	50	60	20
中分子量聚乙烯	20	25	15	10	35
交联剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
乙烯基硅油	1	1	1	1	1
三元乙丙橡胶	10	10	10	10	10



酚醛树脂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
抗氧化剂	0.4	0.1	0.5	0.4	0
抗UV剂	0.4	0.1	0.5	0	0.4

[0058] 应用例1

[0059] 将实施例1所得聚烯烃组合物经挤出机熔融挤出涂覆于EPDM橡胶表面,与EPDM橡胶共同硫化。控制硫化温度为260℃,硫化时间为8min。硫化后得到所述聚烯烃组合物修饰的EPDM硫化橡胶。

[0060] 应用例2

[0061] 将实施例2所得聚烯烃组合物经挤出机熔融挤出涂覆于EPDM橡胶表面,与EPDM橡胶共同硫化。控制硫化温度为260℃,硫化时间为8min。硫化后得到所述聚烯烃组合物修饰的EPDM硫化橡胶。

[0062] 应用例3

[0063] 将实施例3所得聚烯烃组合物经挤出机熔融挤出涂覆于EPDM橡胶表面,与EPDM橡胶共同硫化。控制硫化温度为260℃,硫化时间为8min。硫化后得到所述聚烯烃组合物修饰的EPDM硫化橡胶。

[0064] 应用对比例1

[0065] 将对比例1所得聚烯烃组合物经过挤出机熔融挤出涂覆于EPDM橡胶表面,与EPDM橡胶共同硫化。控制硫化温度为260℃,硫化时间为8min。硫化后得到所述聚烯烃组合物修饰的EPDM硫化橡胶。

[0066] 应用对比例2

[0067] 将对比例2所得聚烯烃组合物经挤出机熔融挤出涂覆于EPDM橡胶表面,与EPDM橡胶共同硫化。控制硫化温度为260℃,硫化时间为8min。硫化后得到所述聚烯烃组合物修饰的EPDM硫化橡胶。

[0068] 表3应用例1-3和应用对比例1-2的产品性能比较

[0069]

性能	标准	单位	应用例 1	应用例 2	应用例 3	应用对 比例 1	应用对 比例 2
密度	GB/T 1033.1, 方 法 A	g/cm <sup>3</sup>	0.92	0.92	0.92	0.93	0.92
邵氏硬度	GB/T 531.1, 15 秒读数	D	50	50	50	51	50
拉伸强度	GB/T 528,1 型, 200mm/min	Mpa	13.0	12.8	13.0	13.3	12.1
断裂伸长率	GB/T 528,1 型, 200mm/min	%	276	272	265	281	257
撕裂强度	GB/T 529, 方法 B, 500mm/min	kN/m	95	92	94	96	89

[0070]

耐磨性（玻璃磨头（150#砂纸打磨），3kg，10000次，频率：60次/min）	GB/T 21282，附录 B	——	无磨损，与 EPDM 橡胶无分离	无磨损，与 EPDM 橡胶无分离	无磨损，与 EPDM 橡胶无分离	无磨损，与 EPDM 橡胶无分离	部分位置出现磨穿现象，与 EPDM 橡胶无分离
静摩擦系数（200g，100mm/min）	GB 10006	——	0.234	0.240	0.230	0.226	0.254
动摩擦系数（200g，100mm/min）	GB 10006	——	0.208	0.222	0.203	0.201	0.237
耐磨 3000 次后静摩擦系数（200g，100mm/min）	GB 10006	——	0.270	0.273	0.259	0.256	0.294
耐磨 3000 次后动摩擦系数（200g，100mm/min）	GB 10006	——	0.249	0.255	0.243	0.231	0.269
耐热性目视色泽变化（260℃，8min）	GB/T 3512	——	++	++	++	++	++
耐热性粉化程度（260℃，8min）	GB/T 3512	——	表面无粉化	表面无粉化	表面无粉化	表面粉化	表面粉化

[0071]	挤出热稳定性 (230℃, $\phi$ 35 挤出机停 留 60min)	---	---	挤出外 观无死 胶、无 粒点	挤出外 观无死 胶、无 粒点	挤出外 观无死 胶、无 粒点	挤出外 观出现 死胶、 粒点	挤出外 观无死 胶、无 粒点
--------	--	-----	-----	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------

[0072] +表示光泽度变亮程度。

[0073] 表3中,密度、邵氏硬度、拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度是对聚烯烃组合物所进行的测试项目。挤出热稳定性是将聚烯烃组合物保留在挤出机中,在230℃温度中停留60min再挤出,对比挤出效果,模拟复机时的挤出效果,也可以对比出正常生产时发生异常的概率。表3中其余摩擦类测试是对硫化后得到的组合物修饰的EPDM硫化橡胶所进行的测试。

[0074] 从表3可以看出,应用例1-3和应用对比例1的产品耐磨性均较好,经过玻璃磨头在3kg负荷下摩擦10000次,摩擦频率60次/min,没有出现表层组合物层的磨穿现象,组合物层与EPDM橡胶无分离。应用对比例2的产品耐磨性较差,在耐磨性测试后,部分位置出现聚合物层磨穿现象,聚合物层与EPDM橡胶无分离。表明在组合物中,对于高分子量聚乙烯和中分子量聚乙烯的配比,高分子量聚乙烯占比过低会明显降低组合物层的耐磨性。

[0075] 从表3可以看出,应用例1-3在耐热性测试后,检视表面无粉化现象,而应用对比例1和应用对比例2均出现粉化现象,这是因为对比例1制备的组合物没有添加抗UV剂,对比例2制备的组合物没有添加抗氧剂,从而出现了表面粉化现象。

[0076] 从表3可以看出,应用例1-3和应用对比例2挤出热稳定性较好,挤出外观无死胶、无粒点,但是应用对比例1挤出热稳定性较差,挤出外观出现死胶、粒点。表明在组合物中,对于高分子量聚乙烯和中分子量聚乙烯的配比,高分子量聚乙烯占比过高会导致挤出出现死胶、粒点不良现象。

[0077] 从表3可以看出,应用例1的产品表现出高强度和低摩擦系数,表明其具有较高的强度和较佳的耐磨性。

[0078] 应用例4

[0079] 和应用例1不同的是,将其中的交联剂更换为2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷(BPDH),其他和应用例1完全相同,最后得到聚烯烃组合物修饰的EPDM硫化橡胶。

[0080] 应用例5

[0081] 和应用例1不同的是,将其中的交联剂更换为过氧化二异丙苯(DCP),其他和应用例1完全相同,最后得到聚烯烃组合物修饰的EPDM硫化橡胶。

[0082] 表4应用例1、4、5的产品性能比较

[0083]

性能	标准	单位	应用例 1	应用例 4	应用例 5
密度	GB/T 1033.1, 方 法 A	g/cm <sup>3</sup>	0.92	0.92	0.92
邵氏硬度	GB/T 531.1, 15 秒读数	D	50	50	50
拉伸强度	GB/T 528,1 型, 200mm/min	Mpa	13.0	12.9	12.8
断裂伸长率	GB/T 528,1 型, 200mm/min	%	276	261	267
撕裂强度	GB/T 529, 方法 B, 500mm/min	kN/m	95	93	96
耐磨性 (玻璃 磨头 (150#砂 纸打磨), 3kg, 10000 次, 频率: 60 次/min)	GB/T 21282, 附 录 B	—	无磨 穿, 与 EPDM 橡胶无 分离	无磨 穿, 与 EPDM 橡胶无 分离	无磨 穿, 与 EPDM 橡胶无 分离
静摩擦系数 (200g, 100mm/min)	GB 10006	—	0.234	0.241	0.245
动摩擦系数 (200g, 100mm/min)	GB 10006	—	0.208	0.218	0.221

[0084]	耐磨 3000 次 后静摩擦系数 (200g, 100mm/min)	GB 10006	—	0.270	0.277	0.286
	耐磨 3000 次 后动摩擦系数 (200g, 100mm/min)	GB 10006	—	0.249	0.251	0.264
	耐热性目视光 泽变化 (260℃, 8min)	GB/T 3512	—	++	++	++
	耐热性粉化程 度 (260℃, 8min)	GB/T 3512	—	表面无 粉化	表面无 粉化	表面无 粉化
	挤出热稳定性 (230℃, $\Phi$ 35 挤出机停 留 60min)	—	—	挤出外 观无死 胶、无 粒点	挤出外 观无死 胶、无 粒点	挤出外 观无死 胶、无 粒点

[0085] +表示光泽度变亮程度。

[0086] 表4中,密度、邵氏硬度、拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度是对聚烯烃组合物所进行的测试项目。挤出热稳定性是将聚烯烃组合物保留在挤出机中,在230℃温度中停留60min再挤出,对比挤出效果,模拟复机时的挤出效果,也可以对比出正常生产时发生异常的概率。表4中其余摩擦类测试是对硫化后得到的组合物修饰的EPDM硫化橡胶所进行的测试。

[0087] 从表4可以看出,应用例1、4、5的产品性能相近,应用例1的产品强度最大,摩擦系数最小,因而其耐磨性也较好。

[0088] 应用例6

[0089] 按质量份数计算,如表5,将配方组分中的40份高分子量聚乙烯、20份中分子量聚乙烯、0.5份交联剂(BPDY)、1份乙烯基硅油、2份着色剂(炭黑)加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,喂入挤出机的第一区。

[0090] 将配方组分中的10份聚丙烯、10份三元乙丙橡胶、0.3份酚醛树脂、0.5份氧化锌、2份芥酸酰胺(滑剂)、10份硅酮母粒(滑剂)、0.4份抗氧剂和0.4份抗UV剂加入混合机,混合均

匀,经失重秤计量后,通过侧喂料的方式喂入双螺杆挤出机的第九区,和经过第九区的高分子量聚乙烯、中分子量聚乙烯、交联剂(BPDY)、乙烯基硅油和着色剂混合,得到了一种融合的聚烯烃组合物。

[0091] 将所得聚烯烃组合物经挤出机熔融挤出涂覆于EPDM橡胶表面,再送入硫化室进行硫化,控制硫化温度为260℃,硫化时间为8min。硫化后得到所述组合物修饰的EPDM硫化橡胶。

[0092] 需要说明的是,将高分子量聚乙烯、中分子量聚乙烯、交联剂(BPDY)、乙烯基硅油和着色剂加入挤出设备的第一区,聚丙烯、三元乙丙橡胶、酚醛树脂、氧化锌、滑剂、抗氧剂和抗UV剂加入第九区,而不是混合加入挤出设备的同一区中,原因在于先让乙烯基硅油接枝到聚乙烯高分子链上去,如果将聚丙烯、三元乙丙橡胶、酚醛树脂、氧化锌、滑剂、抗氧剂和抗UV剂也加入第一区,则会影响接枝反应的进行,同时聚丙烯会被过氧化物的交联剂降解,三元乙丙橡胶也会被乙烯基硅油和/或聚乙烯高分子链交联,其他助剂会被过氧化物破坏,因而采用了分区加入挤出设备的方式。

[0093] 应用例7

[0094] 按质量份数计算,如表5,将配方组分中的40份高分子量聚乙烯、20份中分子量聚乙烯、0.5份交联剂(BPDY)、1份乙烯基硅油、2份着色剂(炭黑)加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,喂入挤出机的第一区。

[0095] 将配方组分中的10份聚丙烯、5份三元乙丙橡胶、0.3份酚醛树脂、0.5份氧化锌、2份芥酸酰胺(滑剂)、10份硅酮母粒(滑剂)、0.4份抗氧剂和0.4份抗UV剂加入混合机,混合均匀,经失重秤计量后,通过侧喂料的方式喂入双螺杆挤出机的第九区,和经过第九区的高分子量聚乙烯、中分子量聚乙烯、交联剂(BPDY)、乙烯基硅油和着色剂混合,得到了一种融合的聚烯烃组合物。

[0096] 将所得聚烯烃组合物经挤出机熔融挤出涂覆于EPDM橡胶表面,再送入硫化室进行硫化,控制硫化温度为260℃,硫化时间为8min。硫化后得到所述组合物修饰的EPDM硫化橡胶。

[0097] 应用例8

[0098] 按质量份数计算,如表5,将配方组分中的40份高分子量聚乙烯、20份中分子量聚乙烯、0.5份交联剂(BPDY)、1份乙烯基硅油、2份着色剂(炭黑)加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,喂入挤出机的第一区。

[0099] 将配方组分中的10份聚丙烯、10份三元乙丙橡胶、0.6份酚醛树脂、0.5份氧化锌、2份芥酸酰胺(滑剂)、10份硅酮母粒(滑剂)、0.4份抗氧剂和0.4份抗UV剂加入混合机,混合均匀,经失重秤计量后,通过侧喂料的方式喂入双螺杆挤出机的第九区,和经过第九区的高分子量聚乙烯、中分子量聚乙烯、交联剂(BPDY)、乙烯基硅油和着色剂混合,得到了一种融合的聚烯烃组合物。

[0100] 将所得聚烯烃组合物经挤出机熔融挤出涂覆于EPDM橡胶表面,再送入硫化室进行硫化,控制硫化温度为260℃,硫化时间为8min。硫化后得到所述组合物修饰的EPDM硫化橡胶。

[0101] 应用对比例3

[0102] 按质量份数计算,如表5,将配方组分中的40份高分子量聚乙烯、20份中分子量聚

乙烯、0.5份交联剂(BPDY)、1份乙烯基硅油、2份着色剂(炭黑)加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,喂入挤出机的第一区。

[0103] 将配方组分中的10份聚丙烯、10份三元乙丙橡胶、0.5份氧化锌、2份芥酸酰胺(滑剂)、10份硅酮母粒(滑剂)、0.4份抗氧剂和0.4份抗UV剂加入混合机,混合均匀,经失重秤计量后,通过侧喂料的方式喂入双螺杆挤出机的第九区,和经过第九区的高分子量聚乙烯、中分子量聚乙烯、交联剂(BPDY)、乙烯基硅油和着色剂混合,得到了一种融合的聚烯烃组合物。

[0104] 将所得组合物经挤出机熔融挤出涂覆于EPDM橡胶表面,再送入硫化室进行硫化,控制硫化温度为260℃,硫化时间为8min。硫化后得到所述组合物修饰的EPDM硫化橡胶。

[0105] 应用对比例4

[0106] 按质量份数计算,如表5,将配方组分中的40份高分子量聚乙烯、20份中分子量聚乙烯、0.5份交联剂(BPDY)、1份乙烯基硅油、2份着色剂(炭黑)加入混合机,混合均匀后,经失重秤计量后,喂入挤出机的第一区。

[0107] 将配方组分中的10份聚丙烯、0.5份氧化锌、2份芥酸酰胺(滑剂)、10份硅酮母粒(滑剂)、0.4份抗氧剂和0.4份抗UV剂加入混合机,混合均匀,经失重秤计量后,通过侧喂料的方式喂入双螺杆挤出机的第九区,和经过第九区的高分子量聚乙烯、中分子量聚乙烯、交联剂(BPDY)、乙烯基硅油和着色剂混合,得到了一种融合的聚烯烃组合物。

[0108] 将所得组合物经挤出机熔融挤出涂覆于EPDM橡胶表面,再送入硫化室进行硫化,控制硫化温度为260℃,硫化时间为8min。硫化后得到所述组合物修饰的EPDM硫化橡胶。

[0109] 表5应用例6-8和应用对比例3-4的组合物质量份数配方



[0110]

原料	应用例 6	应用例 7	应用例 8	应用对比例 3	应用对比例 4
高分子量聚乙烯	40	40	40	40	40
中分子量聚乙烯	20	20	20	20	20
交联剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
乙烯基硅油	1	1	1	1	1
聚丙烯	10	10	10	10	10
三元乙丙橡胶	10	5	10	10	0
酚醛树脂	0.3	0.3	0.6	0	0
氧化锌	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
芥酸酰胺	2	2	2	2	2
硅酮母粒	10	10	10	10	10
抗氧化剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
抗 UV 剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
着色剂	2	2	2	2	2

[0111] 表6应用例6-8和应用对比例3-4的产品性能比较

[0112]

性能	标准	单位	应用例 6	应用例 7	应用例 8	应用对比例 3	应用对比例 4
密度	GB/T 1033.1, 方法 A	g/cm <sup>3</sup>	0.94	0.94	0.94	0.94	0.95

[0113]

邵氏硬度	GB/T 531.1, 15 秒读数	D	52	53	52	52	51
拉伸强度	GB/T 528,1 型, 200mm/min	Mpa	13.1	13.3	13.5	12.7	12.1
断裂伸长率	GB/T 528,1 型, 200mm/min	%	296	262	278	241	235
撕裂强度	GB/T 529, 方法 B, 500mm/min	kN/m	93	95	97	85	83
耐磨性 (玻 璃磨头 (150#砂纸 打磨), 3kg, 10000 次, 频率: 60 次/min)	GB/T 21282, 附 录 B	—	无磨 穿, 与 EPDM 橡胶无 分离	无磨 穿, 与 EPDM 橡胶无 分离	无磨 穿, 与 EPDM 橡胶无 分离	无磨穿, 与 EPDM 橡胶部分 分离	无磨 穿, 与 EPDM 橡胶完 全分离
静摩擦系数 (200g, 100mm/min)	GB 10006	—	0.223	0.218	0.204	0.242	0.198
动摩擦系数 (200g, 100mm/min)	GB 10006	—	0.196	0.187	0.183	0.226	0.181
耐磨 3000 次 后静摩擦系 数 (200g, 100mm/min)	GB 10006	—	0.261	0.247	0.242	0.268	0.220

[0114]	耐磨 3000 次 后动摩擦系数 (200g, 100mm/min)	GB 10006	---	0.238	0.223	0.225	0.245	0.201
	耐热性目视 光泽变化 (260℃, 8min)	GB/T 3512	---	++	++	+	+++	+++
	耐热性粉化 程度 (260℃, 8min)	GB/T 3512	---	表面无 粉化	表面无 粉化	表面无 粉化	表面轻微 粉化	表面轻 微粉化
	挤出热稳定 性 (230℃, φ 35 挤出机 停留 60min)	---	---	挤出外 观无死 胶、无 粒点	挤出外 观无死 胶、无 粒点	挤出外 观无死 胶、无 粒点	挤出外观 无死胶、 无粒点	挤出外 观无死 胶、无 粒点

[0115] 上表中:+表示光泽度变亮程度。

[0116] 表6中,密度、邵氏硬度、拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度是对聚烯烃组合物所进行的测试项目。可以看出,应用对比例3和应用对比例4的组合物的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均相对较小,这是由于应用对比例3的组合物未添加酚醛树脂,应用对比例4的组合物未添加三元乙丙橡胶成分和酚醛树脂所导致的。

[0117] 表6中,挤出热稳定性是将聚烯烃组合物保留在挤出机中,在230℃温度中停留60min再挤出,对比挤出效果,模拟复机时的挤出效果,也可以对比出正常生产时发生异常的概率。其余摩擦类测试是对硫化后得到的组合物修饰的EPDM硫化橡胶所进行的测试。

[0118] 结合表5和表6可知,应用对比例3的产品相比于应用例6,未添加酚醛树脂,在耐磨性测试中,组合物层和EPDM橡胶出现了部分分离现象,表明酚醛树脂的加入有助于提高组合物和EPDM橡胶的附着力,这是由于酚醛树脂可以和组合物之中的三元乙丙橡胶成分和上述EPDM橡胶起交联反应,从而提高组合物和EPDM橡胶的附着力。应用对比例3的产品在耐热性测试后,检视出现了表面轻微粉化现象,表明酚醛树脂的缺失,还进一步影响了其耐热性。

[0119] 结合表5和表6可知,应用对比例4相比于应用例6,未添加三元乙丙橡胶成分和酚醛树脂,在耐磨性测试中,组合物层和EPDM橡胶出现了完全分离现象,分离程度比应用对比例4更加严重,表明酚醛树脂的加入有助于提高组合物和EPDM橡胶的附着力,并且组合物之中的三元乙丙橡胶成分还能增加组合物对EPDM橡胶的亲合力。应用对比例4的产品在耐热性测试后,检视出现了表面轻微粉化现象,表明三元乙丙橡胶成分和酚醛树脂的缺失,还进一步影响了其耐热性。

[0120] 结合表5和表6可知,在耐热性目视光泽变化中,应用对比例3和应用对比例4的产品光泽度变亮程度大于应用例6-8,表明应用对比例3和应用对比例4的产品耐热性较差,说明了将三元乙丙橡胶和酚醛树脂加入组合物之中,可以提高组合物的耐热性。

[0121] 以上所述仅是本申请的优选实施例,本申请的保护范围并不仅限于上述实施例,凡属于本申请思路下的技术方案均属于本申请的保护范围。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请原理前提下的若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为落入本申请的保护范围。