



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112778745 B

(45) 授权公告日 2022.09.20

(21) 申请号 201911090052.1

(22) 申请日 2019.11.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112778745 A

(43) 申请公布日 2021.05.11

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(72) 发明人 吕鹏飞 王超 徐一兵 李洪真
姜科 徐林

(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.

C08L 71/12 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

C08L 23/20 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101602887 A, 2009.12.16

CN 107936449 A, 2018.04.20

US 2006084740 A1, 2006.04.20

郭建明等. 聚丁烯在改性聚苯醚中的应用.
《塑料工业》. 2009,

审查员 余晓兰

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

改性聚苯醚和热塑性弹性体及它们的制备
方法和应用及用于制备热塑性弹性体的组合物

(57) 摘要

本发明涉及热塑性弹性体材料领域,公开了
改性聚苯醚和热塑性弹性体及它们的制备方
法和应用及用于制备热塑性弹性体的组合物,制备
改性聚苯醚的方法包括:将聚苯醚、抗冲击性聚
苯乙烯、聚丁烯-1和线性低密度聚乙烯加入挤出
机中进行塑化和挤出造粒。本发明提供的改性聚
苯醚具备高物理机械性能、高耐热性及良好的阻
燃性能,采用该改性聚苯醚能够提高TPE材料的
机械及阻燃性能。

1. 一种用于制备热塑性弹性体的组合物,该组合物中含有氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、聚丙烯、软化剂、硼酸锌、补强剂、氮磷阻燃剂和改性聚苯醚,且该组合物中任选含有交联剂,其中,所述改性聚苯醚由包括以下步骤的方法制得:

将聚苯醚、抗冲击性聚苯乙烯、聚丁烯-1和线性低密度聚乙烯加入挤出机中进行塑化和挤出造粒,以所述聚苯醚、抗冲击性聚苯乙烯、聚丁烯-1和线性低密度聚乙烯的总用量为基准,所述聚苯醚的用量为45-55重量%,所述抗冲击性聚苯乙烯的用量为15-25重量%,所述聚丁烯-1的用量为5-15重量%,所述线性低密度聚乙烯的用量为15-25重量%;所述塑化和挤出造粒的温度为200-240℃;

以所述组合物的总重量计,所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的含量为15-40重量%,所述聚丙烯的含量为5-30重量%,所述软化剂的含量为10-30重量%,所述交联剂的含量为0-0.1重量%,所述硼酸锌的含量为0.01-3重量%,所述补强剂的含量为0.5-5重量%,所述氮磷阻燃剂的含量为18-30重量%,所述改性聚苯醚的含量为10-25重量%。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,以所述组合物的总重量计,所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的含量为20-30重量%,所述聚丙烯的含量为10-20重量%,所述软化剂的含量为15-20重量%,所述交联剂的含量为0.01-0.02重量%,所述硼酸锌的含量为0.5-1.5重量%,所述补强剂的含量为2-4重量%,所述氮磷阻燃剂的含量为20-22重量%,所述改性聚苯醚的含量为15-20重量%。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物中的苯乙烯结构单元的含量为13-33重量%,邵氏硬度为47-72A;

所述交联剂为2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷、过氧化二异丙苯和交联剂BIBP中的至少一种;

所述软化剂为白矿油、石蜡油和环烷油的至少一种;

所述补强剂为端乙烯基硅油;

所述氮磷阻燃剂为Doher-6000-1、塑诺弗320、EPFR-APP241中的至少一种。

4. 一种制备热塑性弹性体的方法,该方法应用权利要求1-3中任意一项所述的用于制备热塑性弹性体组合物中的各组分进行,包括:将氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、聚丙烯、软化剂、硼酸锌、补强剂、氮磷阻燃剂和改性聚苯醚,任选地以及交联剂加入挤出机中进行依次进行微交联、共混和挤出造粒。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述挤出机为双螺杆挤出机。

6. 根据权利要求4或5所述的方法,其中,所述微交联的条件包括:温度为180-240℃,转速为100-500 rpm。

7. 由权利要求4-6中任意一项所述的方法制备得到的热塑性弹性体。

8. 权利要求7所述的热塑性弹性体在新能源汽车车内线缆及充电桩线缆中的应用。

改性聚苯醚和热塑性弹性体及它们的制备方法和应用及用于 制备热塑性弹性体的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性弹性体材料领域,具体地,涉及一种制备改性聚苯醚的方法以及由该方法制备得到的改性聚苯醚和该改性聚苯醚在制备热塑性弹性体中的应用、一种用于制备热塑性弹性体的组合物、一种制备热塑性弹性体的方法以及由该方法制备得到的热塑性弹性体和该热塑性弹性体在新能源汽车车内线缆及充电桩线缆中的应用。

背景技术

[0002] 基于氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)的热塑性弹性体(TPE),其基本组成包括SEBS、白油及热塑性树脂等,是一类具有通用塑料加工性能,但产品有着类似交联橡胶性能的高分子合金材料。

[0003] SEBS分子结构中的双键被饱和,因此具有耐老化的特性;组成中不含卤素,它安全无毒、稳定性好、质地柔软、外观漂亮、手感舒适、回弹性能好和很强的防湿滑性,完全避免了软质PVC比重大、手感僵硬滑腻、稳定剂毒性强、增塑剂渗析、皮质硬度随环境变化明显等缺点。不同于普通橡胶,橡胶交联后不能被回收利用,热塑性弹性体具有可回收性,因此具有环保的特点;此外,基于SEBS的TPE还具有很高的电绝缘性。基于这些特点,TPE材料可取代PVC用作电线电缆的绝缘材料。

[0004] 目前,国内无卤阻燃电线电缆料生产厂家虽然有20多家,但是一些低烟、无卤阻燃电缆料产品大多存在机械性能低、使用温度低、加工流动性能差等问题。

[0005] 为提高电线电缆料的使用温度,通常采用电子束辐射交联的方法赋予材料耐高温性能,但是电子束辐射交联的方法对材料的氧指数及断裂伸长率均有较大的影响。

[0006] 文献(潘勇军等,APP/PER阻燃SEBS/PP共混物的研究;塑料工业,2008,第2期:59~61页)报道了采用APP/PER(IFR)复合膨胀阻燃剂阻燃SEBS/PP体系,其阻燃剂添加量为30份时,SEBS/PP阻燃体系的氧指数可达27%,其拉伸强度为12.5MPa,断裂伸长率达到492.6%。

[0007] CN102898769A公开了一种电线电缆用基于磷氮复合阻燃体系的热塑性弹性体组合物,该材料是由如下重量百分比组成的组分:a) TPE基体材料体系:40~70%;b) 磷氮复合阻燃体系:25%~55%;c) 其他助剂:0~5%。通过组合物组成比例的调节,制备不同硬度和不同颜色的电线电缆材料,由该组合物材料制备的电线电缆可达到VW-1的标准,但其阻燃剂添加量大,耐热等级为105℃。

发明内容

[0008] 本发明的目的是为了克服现有技术制备无卤阻燃弹性体材料时无卤阻燃剂用量太大、耐温等级较低或制成的TPE材料机械性能较低的缺陷。

[0009] 为了实现上述目的,本发明的第一方面提供一种制备改性聚苯醚的方法,该方法包括:将聚苯醚、抗冲击性聚苯乙烯、聚丁烯-1和线性低密度聚乙烯加入挤出机中进行塑化

和挤出造粒,以所述聚苯醚、抗冲击性聚苯乙烯、聚丁烯-1和线性低密度聚乙烯的总用量为基准,所述聚苯醚的用量为45-55重量%,所述抗冲击性聚苯乙烯的用量为15-25重量%,所述聚丁烯-1的用量为5-15重量%,所述线性低密度聚乙烯的用量为15-25重量%。

[0010] 本发明的第二方面提供由前述第一方面所述的方法制备得到的改性聚苯醚。

[0011] 本发明的第三方面提供前述第二方面所述的改性聚苯醚在制备热塑性弹性体中的应用。

[0012] 本发明的第四方面提供一种用于制备热塑性弹性体的组合物,该组合物中含有氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、聚丙烯、软化剂、硼酸锌、补强剂、氮磷阻燃剂和改性聚苯醚,且该组合物中任选含有交联剂,其中,所述改性聚苯醚为前述第二方面所述的改性聚苯醚。

[0013] 本发明的第五方面提供一种制备热塑性弹性体的方法,该方法包括:将氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、聚丙烯、软化剂、硼酸锌、补强剂、氮磷阻燃剂和改性聚苯醚,任选地以及交联剂加入挤出机中进行微交联、共混和挤出造粒,其中,所述改性聚苯醚为前述第二方面所述的改性聚苯醚。

[0014] 本发明的第六方面提供由前述第五方面所述的方法制备得到的热塑性弹性体。

[0015] 本发明的第七方面提供前述第六方面所述的热塑性弹性体在新能源汽车车内线缆及充电桩线缆中的应用。

[0016] 本发明提供的改性聚苯醚具备高物理机械性能、高耐热性及良好的阻燃性能,采用该改性聚苯醚能够提高TPE材料的机械及阻燃性能。并且,本发明通过应用改性聚苯醚,能够明显改善TPE材料加工粘度大、流动性差的问题。

具体实施方式

[0017] 在本文中所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。

[0018] 如前所述,本发明的第一方面提供了一种制备改性聚苯醚的方法,该方法包括:将聚苯醚(PPO)、抗冲击性聚苯乙烯(HIPS)、聚丁烯-1(PB-1)和线性低密度聚乙烯(LLDPE)加入挤出机中进行塑化和挤出造粒,以所述聚苯醚、抗冲击性聚苯乙烯、聚丁烯-1和线性低密度聚乙烯的总用量为基准,所述聚苯醚的用量为45-55重量%,所述抗冲击性聚苯乙烯的用量为15-25重量%,所述聚丁烯-1的用量为5-15重量%,所述线性低密度聚乙烯的用量为15-25重量%。

[0019] 根据一种优选的具体实施方式,所述塑化和挤出造粒的温度为200-240℃。本发明的发明人发现,控制所述塑化和挤出造粒的温度为200-240℃时,制备得到的改性聚苯醚形成的TPE材料具有更大的拉伸强度和更高的耐热等级。

[0020] 在前述制备改性聚苯醚的方法中,例如可以在200-240℃下将制备所述改性聚苯醚的原料组分进行分散、塑化、挤出、造粒。

[0021] 本发明的方法能够制备出柔韧性良好的高性能改性聚苯醚。

[0022] 并且,本发明可以在例如高扭矩双螺杆挤出机中制备所述改性聚苯醚。

[0023] 优选地,所述聚苯醚(PPO)是由2,6-二取代基苯酚经氧化偶联聚合而成的热塑性

树脂。

[0024] 优选地,所述抗冲击性聚苯乙烯 (HIPS) 是通过将聚丁二烯橡胶在聚合反应之前溶于苯乙烯单体而制得,抗冲击品级的抗冲击度为1.5-2.5,弯曲强度13.8-55.1MPa;拉伸强度为13.8-41.4MPa;断裂伸长率为15-75%;密度为1.035-1.04g/ml;维卡软化点185-220°F。

[0025] 优选地,所述聚丁烯-1 (PB-1) 以石脑油裂解生成的B-B(丁烯-丁烷)馏分中的异丁烯为主要单体,在Friede-Crafts催化剂作用下聚合制得以石脑油裂解生成的B-B(丁烯-丁烷)馏分中的异丁烯为主要单体,在Friede-Crafts催化剂作用下,聚合而制得。

[0026] 优选地,所述线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 是以乙烯为主要原料,以少量 α -烯烃(如丁烯-1、辛烯-1等),在催化剂作用下经高压或低压进行气相流化床聚合制得。

[0027] 如前所述,本发明的第二方面提供了由前述第一方面所述的方法制备得到的改性聚苯醚。

[0028] 如前所述,本发明的第三方面提供了前述第二方面所述的改性聚苯醚在制备热塑性弹性体中的应用。

[0029] 如前所述,本发明的第四方面提供了一种用于制备热塑性弹性体的组合物,该组合物中含有氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、聚丙烯、软化剂、硼酸锌、补强剂、氮磷阻燃剂和改性聚苯醚,且该组合物中任选含有交联剂,其中,所述改性聚苯醚为前述第二方面所述的改性聚苯醚。

[0030] 根据一种优选的具体实施方式,以所述组合物的总重量计,所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的含量为15-40重量%,所述聚丙烯的含量为5-30重量%,所述软化剂的含量为10-30重量%,所述交联剂的含量为0-0.1重量%,所述硼酸锌的含量为0.01-3重量%,所述补强剂的含量为0.5-5重量%,所述氮磷阻燃剂的含量为18-30重量%,所述改性聚苯醚的含量为10-25重量%。

[0031] 为了进一步提高本发明的方法获得的TPE材料的机械及耐热性能,本发明提供如下另一种更优选的具体实施方式,以所述组合物的总重量计,所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的含量为20-30重量%,所述聚丙烯的含量为10-20重量%,所述软化剂的含量为15-20重量%,所述交联剂的含量为0.01-0.02重量%,所述硼酸锌的含量为0.5-1.5重量%,所述补强剂的含量为2-4重量%,所述氮磷阻燃剂的含量为20-22重量%,所述改性聚苯醚的含量为15-20重量%。

[0032] 优选情况下,所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物中的苯乙烯结构单元的含量为13-33重量%,邵氏硬度为47-72A。

[0033] 优选地,所述聚丙烯为均聚或共聚聚丙烯,熔融指数为1-20g/10min。

[0034] 优选地,所述交联剂为2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷(即为交联剂双25)、过氧化二异丙苯(DCP)和交联剂BIBP中的至少一种。

[0035] 优选地,所述软化剂为白矿油、石蜡油(例如环保型石蜡油)和环烷油中的至少一种。

[0036] 优选情况下,所述补强剂为端乙烯基硅油。

[0037] 优选地,所述氮磷阻燃剂为Doher-6000-1、塑诺弗320、EPFR-APP241中的至少一种。

[0038] 如前所述,本发明的第五方面提供了一种制备热塑性弹性体的方法,该方法包括:将氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、聚丙烯、软化剂、硼酸锌、补强剂、氮磷阻燃剂和改性聚苯醚,任选地以及交联剂加入挤出机中进行微交联、共混和挤出造粒,其中,所述改性聚苯醚为前述第二方面所述的改性聚苯醚。

[0039] 在本发明的第五方面中,各组分的可选种类均与本发明的第四方面中相同,为了避免重复,本发明在此不再赘述。

[0040] 并且,根据一种优选的具体实施方式,以氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、聚丙烯、软化剂、硼酸锌、补强剂、氮磷阻燃剂、改性聚苯醚和交联剂的总用量为基准,所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的用量为15-40重量%,所述聚丙烯的用量为5-30重量%,所述软化剂的用量为10-30重量%,所述交联剂的用量为0-0.1重量%,所述硼酸锌的用量为0.01-3重量%,所述补强剂的用量为0.5-5重量%,所述氮磷阻燃剂的用量为18-30重量%,所述改性聚苯醚的用量为10-25重量%。

[0041] 根据另一种优选的具体实施方式,以氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、聚丙烯、软化剂、硼酸锌、补强剂、氮磷阻燃剂、改性聚苯醚和交联剂的总用量为基准,所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的用量为20-30重量%,所述聚丙烯的用量为10-20重量%,所述软化剂的用量为15-20重量%,所述交联剂的用量为0.01-0.02重量%,所述硼酸锌的用量为0.5-1.5重量%,所述补强剂的用量为2-4重量%,所述氮磷阻燃剂的用量为20-22重量%,所述改性聚苯醚的用量为15-20重量%。

[0042] 优选情况下,在本发明的第五方面中,所述挤出机为双螺杆挤出机。优选所述双螺杆挤出机为高扭矩、长径比大的双螺杆挤出机,例如所述双螺杆挤出机 $\phi = 60\text{mm}$,且 $L/D = 45$ 以上。

[0043] 优选情况下,所述微交联的条件包括:温度为180-240℃,转速为100-500 rpm。

[0044] 例如,所述微交联过程可以控制双螺杆挤出机中入料段温度为200℃左右;熔融段温度为220-230℃左右;出料段温度为210℃左右,转速为300rpm左右。

[0045] 如前所述,本发明的第六方面提供了由前述第五方面所述的方法制备得到的热塑性弹性体。

[0046] 本发明提供的热塑性弹性体具有耐高温的特点,同时具有良好的加工性能和机械性能。

[0047] 如前所述,本发明的第七方面提供了前述第六方面所述的热塑性弹性体在新能源汽车车内线缆及充电桩线缆中的应用。

[0048] 以下将通过实例对本发明进行详细描述。以下实例中,在没有特别说明的情况下,均为市售品。

[0049] 以下每重量份表示10g。

[0050] 聚苯醚购自蓝星,牌号为LXR040。

[0051] 抗冲击性聚苯乙烯购自齐鲁石化,牌号为QG7855。

[0052] 聚丁烯-1购自东方宏业化工,牌号为030。

[0053] 线性低密度聚乙烯购自中原石化,牌号为7050。

[0054] 制备例1

[0055] 将聚苯醚、抗冲击性聚苯乙烯、聚丁烯-1、线性低密度聚乙烯加入高扭矩双螺杆挤

出机(购自南京科倍隆,型号为STS35)中,在220℃下进行分散、塑化、挤出、造粒,制备得到改性聚苯醚M1,其中,各物质的用量如表1中所示。

[0056] 制备例2、制备例3和对比制备例1的制备方法与制备例1完全相同,仅是各物质的用量不同,制备例2、制备例3和对比制备例1所得改性聚苯醚分别为M2、M3、DM1,具体如表1中所示。

[0057] 制备例4

[0058] 采用与制备例1相似的方法进行,所不同的是,本制备例中,在190℃下进行分散、塑化、挤出、造粒,制备得到改性聚苯醚M4,其中,各物质的用量如表1中所示。

[0059] 表1

	聚苯醚 /重量份	抗冲击性聚苯乙烯 /重量份	聚丁烯-1 /重量份	线性低密度聚乙烯 /重量份	改性聚苯醚
[0060] 制备例 1	50	20	10	20	M1
制备例 2	45	25	15	15	M2
制备例 3	55	15	5	25	M3
制备例 4	50	20	10	20	M4
对比制备例 1	60	15	15	10	DM1

[0061] 实施例1

[0062] (1) 将SEBS (503,巴陵石化)、PP (F401,扬子石化)、白矿油(市售)、交联剂双25(市售)、硼酸锌(市售)、端乙烯基硅油(市售)、氮磷阻燃剂(Doher-6000-1,Doher)、改性聚苯醚(自制)按照加入高扭矩、长径比大的双螺杆挤出机(购自南京科倍隆,型号为STS35)中进行动态微交联、共混、挤出、造粒,制备热塑性弹性体材料T1,各物质的用量如表2中所示;

[0063] 动态微交联工艺条件为:双螺杆挤出机 $\phi = 60\text{mm}$, $L/D = 45$;入料段温度为200℃;熔融段温度为220-230℃;出料段温度为210℃;转速为300rpm。

[0064] 实施例2至实施例8的制备方法与实施例1完全相同,仅是各物质的用量不同,实施例2至实施例8所得热塑性弹性体材料依次命名为T2至T8,具体如表2中所示。

[0065] 对比例1

[0066] 对比例1的制备方法与实施例1相似,但是,本对比例中不加入改性聚苯醚,所得热塑性弹性体材料命名为DT1,具体如表2中所示。

[0067] 对比例2

[0068] 对比例2的制备方法与实施例1相似,但是,本对比例中不加入交联剂双25、硼酸锌、端乙烯基硅油,所得热塑性弹性体材料命名为DT2,具体如表2中所示。

[0069] 对比例3

[0070] 对比例3的制备方法与实施例1相似,但是,本对比例中采用改性聚苯醚DM1替换实施例1中的改性聚苯醚M1,具体如表2中所示。

[0071] 表2

组成成分 (重量份)	实施例								对比例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
[0072] SEBS	25	20	25	25	25	25	25	25	25	25	25

	PP	14	17	14	14	14	14	14	14	14	14	14
	白矿油	18	20	18	18	18	18	18	18	18	18	18
	双 25	0.01	0.015	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.015	0	0.01
	硼酸锌	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1
[0073]	端乙烯基硅油	2	3	4	4	3	2	2	2	3	0	2
	氮磷阻燃剂	22	21	20	20	21	22	30	22	39	25	22
	改性 PPO	18	18	18	18	18	18	10	18	0	18	18
	改性 PPO 编号	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M4	/	M1	DM1

[0074] 测试例

[0075] 将上述实施例和对比例制备得到的热塑性弹性体材料进行如下测试,测试结果如表3所示。

[0076] (1) 阻燃级别

[0077] 按照GB/T 2408—1996测试方法测试垂直燃烧时间(s)并根据所测得的垂直燃烧时间(s)确定阻燃级别,样品尺寸125mm×12.5mm×1.6mm。

[0078] (2) 氧指数%

[0079] 按照GB/T 2406—1993测试,样品尺寸85mm×10mm×3.2mm。

[0080] (3) 拉伸强度及断裂伸长率

[0081] 按照ASTM D412测试,拉伸速率500mm/min。

[0082] (4) 耐热等级

[0083] 按照GB/T32129-2015测试。

[0084] 表3

	实施例								对比例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
[0085] 阻燃级别	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
氧指数%	30.5	31.5	29.5	29.7	31	28.8	30.5	30.5	29.3	30.5	27.2
拉伸强度/MPa	12.5	13.8	11.7	12.1	13.5	10.8	10.5	10.8	5.5	8.7	8.5
断裂伸长率/%	496	560	464	475	525	439	408	442	275	420	398
耐热等级(°C)	125	125	125	125	125	125	105	105	80	105	105

[0086] 结合上述结果可以看出,本发明获得的TPE材料的机械及阻燃性能均明显提高。

[0087] 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。