



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104334630 B

(45)授权公告日 2018.03.20

(21)申请号 201280073663.5

(22)申请日 2012.06.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104334630 A

(43)申请公布日 2015.02.04

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.02

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2012/076437 2012.06.04

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/181784 ZH 2013.12.12

(73)专利权人 神华集团有限责任公司
地址 100011 北京市东城区西滨河路22号
神华大厦
专利权人 北京低碳清洁能源研究所

(72)发明人 陈学连 梁文斌 牛艳华 赖世耀

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 徐国栋 林柏楠

(51)Int.Cl.
C08L 23/06(2006.01)
C08L 23/08(2006.01)
C08K 5/14(2006.01)
C08K 5/13(2006.01)

(56)对比文件
US 20020177671 A1,2002.11.28,
CN 101134826 A,2008.03.05,
CN 102140193 A,2011.08.03,
US 4267080 ,1981.05.12,
CN 102140193 A,2011.08.03,
US 4267080 ,1981.05.12,

审查员 于诗宇

权利要求书1页 说明书14页 附图5页

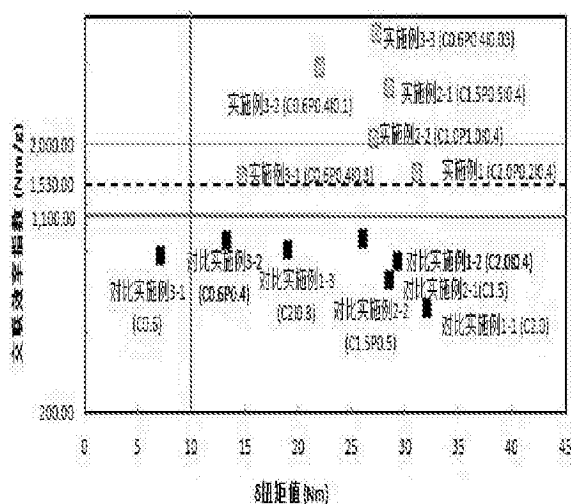
(54)发明名称

一种加工性能改善的交联聚乙烯组合物

(57)摘要

本发明公开了一种加工性能改善的交联聚乙烯组合物,包括:100份(重量)聚乙烯、0.03-5份(重量)交联剂、0.03-5份(重量)交联促进剂、和0.01-1.5份(重量)游离基抑制剂,其中聚乙烯是共聚物和/或均聚物,含有至少90重量%乙烯基和至少一个C₃-C₈ α 烯烷基,密度为0.920-0.970g/cm³,熔融指数为2.5-17.5g/10min;交联剂为过氧化物交联剂;交联促进剂为含马来酰亚胺基、(甲基)丙烯酸酯基、和/或烯丙基的有机物,和/或乙烯基含量高于50%的聚合物;游离基抑制剂为有机抗氧化剂、氢醌、和/或取代的氢醌。本发明交联聚乙烯组合物在200℃下交联效率指数大于1100Nm/g、δ 扭矩值大于10Nm,与传统交联聚乙烯组合物相比,其安全加工温度和交联滞后时间获得明显提高,使其特别适合用于滚塑成型制品。

CN 104334630 B



1. 一种加工性能改善的交联聚乙烯组合物,包括:100重量份聚乙烯,0.03-5重量份交联剂、0.03-5重量份交联促进剂、和0.01-1.5重量份游离基抑制剂,其中聚乙烯是共聚物和/或均聚物,含有至少90重量%乙烯基和至少一个C₃-C₈α烯烷基,密度为0.920-0.970g/cm³,熔融指数为2.5-17.5g/10min,所述熔融指数根据ASTM D1238测定;交联剂为过氧化物交联剂;交联促进剂为含马来酰亚胺基、(甲基)丙烯酸酯基、和/或乙烯基含量高于50%的聚合物;游离基抑制剂为氢醌、和/或取代的氢醌,其特征在于:

所述交联聚乙烯组合物在200℃下交联效率指数大于1100Nm/g、 δ 扭矩值大于10Nm。

2. 根据权利要求1所述的交联聚乙烯组合物,包括:100重量份聚乙烯,0.1-3重量份交联剂、0.1-3重量份交联促进剂、和0.03-1.0重量份游离基抑制剂。

3. 根据权利要求2所述的交联聚乙烯组合物,包括:100重量份聚乙烯,0.3-2重量份交联剂、0.3-2重量份交联促进剂、和0.1-0.8重量份游离基抑制剂。

4. 根据权利要求1所述的交联聚乙烯组合物,其中聚乙烯密度进一步为0.930-0.965g/cm³;熔融指数为4-15g/10min。

5. 根据权利要求4所述的交联聚乙烯组合物,其中聚乙烯密度进一步为0.935-0.960g/cm³;熔融指数为6-10g/10min。

6. 根据权利要求1所述的聚乙烯组合物,其中乙烯基含量高于50%的聚合物是1,2-聚丁二烯。

7. 根据权利要求1-6任何之一所述的交联聚乙烯组合物,其中所述过氧化物交联剂是1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、2,7-二甲基-2,7-二(叔丁基过氧)辛二炔-3,5、2,7-二甲基-2,7-二(碳酸过氧乙酯)辛二炔-3,5、3,6-二甲基-3,6-二(碳酸过氧乙酯)辛二炔-4,3,6-二甲基-3,6-二(叔丁基过氧)辛二炔-4,2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酸过氧酯)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(碳酸过氧正丙酯)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(碳酸过氧异丁酯)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(碳酸过氧乙酯)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(α -枯基过氧)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(碳酸过氧 β -氯乙酯)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3、丁基4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯、过氧化二(2,4-二氯苯甲酰)、过氧化二(4-甲基苯甲酰)、二(叔丁基过氧异丙基)苯、过氧化二苯甲酰、过氧化二枯基、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯基、叔丁基过氧-3,5,5-三甲基己酸酯、苯甲酸叔丁基过氧酯、和/或碳酸叔丁基过氧2-乙己酯、或它们的衍生物。

8. 根据权利要求1-6任何之一所述的交联聚乙烯组合物,其中所述交联促进剂是顺-1,2-聚丁二烯、对苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯、三聚氰酸三烯丙酯、和/或三聚氰酸三烯丙酯、三烯丙基异氰酸酯、或它们的衍生物。

9. 根据权利要求1-6任何之一所述的交联聚乙烯组合物,其中所述取代的氢醌是4,4'-硫代二(6-叔丁基-3-甲基-酚)、2,2'-硫代二(4-甲基-6-叔丁基酚)、2,2'-硫代二(4-甲基-6-特丁基酚)、2,2'-硫代二(2-叔丁基对甲酚)、2,2'-硫代二(4-氯-6-异丙基-3-甲基酚)、4,4'-硫代二(6-特丁基间甲酚)、4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基酚)、4,4'-硫代二(2-叔丁基-5-甲基酚)、和它们的混合物或衍生物。

一种加工性能改善的交联聚乙烯组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种加工性能改善的交联聚乙烯组合物及一种聚乙烯组合物交联助剂,特别是涉及一种安全加工温度和/或交联滞后时间都得到提高、从而使得加工性能得到极大改善的交联聚乙烯组合物,本发明也涉及特别适合用于滚塑成型的聚乙烯组合物。

背景技术

[0002] 迄今为止,聚乙烯仍是用挤塑、吹塑、注塑、膜塑、滚塑、或其它各种成型方法制造各种不同形状制品的最重要的材料之一。此类制品典型例子包括管、鼓、瓶、箱、膜、片等等。然而,不同的制品要求聚乙烯原料具有不同的物理性能和加工性能,以便获得合格制品。某些特殊的制品,例如管、瓶和膜,不仅要求聚乙烯具有优异的物理性能和加工性能,而且要求聚乙烯原料的物理性能和加工性能达到良好的平衡。对聚乙烯原料的严格要求大大增加了聚乙烯材料微观结构设计、特别是材料组成和分子结构设计的难度。

[0003] 显然,在所有聚乙烯制品中,大体积中空制品的成型是最困难的,特别是对于滚塑成型而言,因为滚塑成型要求聚乙烯组合物物理性能和加工性能达到很好平衡,但是许多已知的聚乙烯原料,尤其是常规交联聚乙烯组合物,并不能完全满足上述严格要求。一般而言,聚乙烯的分子结构设计决定了其特定的用途和成型方法,因为分子结构与材料的物理机械性能及加工性能直接相关。

[0004] 众所周知,对于大体积中空制品来说,最好的成型方法是滚塑方法,因为滚塑法得到的中空制品是一体的,没有熔接线或熔接接头,这无疑有助于制品物理性能的改善。通常,滚塑成型方法包括以下步骤:(1)将塑料树脂粉末置于中空模具中;(2)加热中空模具以熔化其中的树脂粉末;(3)旋转中空模具,以利用离心力使熔化的树脂粉末紧紧贴在旋转的中空模具内壁上,从而实现成型,并达到自密实;(4)通过喷空气和/或水等冷却介质冷却中空模具和其中成型的树脂制品;(5)从冷却的中空模具中取出成型制品。上述滚塑成型的细节请参考“ROTATIONAL MOLDING TECHNOLOGY”,2001,第2-第13页,以及US4029729和US4115508。

[0005] 滚塑成型的交联树脂制品具有一系列重要的优点,例如较高的热变形温度(HDT)、较高的玻璃转变温度、较高的抗拉强度、较低的热膨胀系数、较好的抗环境应力开裂性能(ESCR)、优异的耐候性、和突出的抗化学溶剂性能等等。

[0006] 多种聚合物树脂都可用滚塑法成型,例如聚乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚氯乙烯等等,其中各种形式的聚乙烯制品,由于低廉的成本、优异的可加工性、和良好的耐化学侵蚀性,而使之占据85%以上的市场份额。然而,常规的聚乙烯产品仍然会受到烃、汽油、和其它化学物质一定程度的侵害,尤其是会受到酯化和/或卤化烃的侵害。另外,较差的抗蠕变性也是另一个限制聚乙烯产品最终用途的缺点。当需要制备化学品储罐或大体积、无支撑的化学品储存容器时,往往要求用于制备这类制品的高密度聚乙烯组合物成型时发生交联,以图改善最终制品性能。

[0007] 成型组合物的分子量对于加工流动性以及交联成型制品的整体力学性能至关重

要。已有报道称使用了其中引入有机过氧化物交联剂的高流动性聚乙烯。在US3876613、US5367025、US4267080、和US4029729中公开了一些滚塑用交联聚乙烯组合物。在上述专利文献中,用于滚塑成型的聚乙烯组合物是熔融指数至少是10g/10min、例如20g/10min的聚乙烯均聚物或共聚物。然而,众所周知,聚乙烯成型组合物的熔融指数越高,交联效率越低,最终制品的抗冲击强度和抗环境应力的性能(ESCR)就越差。

[0008] 人们还高度期望使用高密度聚乙烯,以便使最终的制品获得尽可能高的抗化学侵蚀性、韧性、和软化温度。例如,US3876613公开了一种密度为0.920-0.970g/cm³、优选为0.940-0.970g/cm³的交联聚乙烯组合物,该组合物的耐化学侵蚀性非常优异。

[0009] 通常使用交联剂使塑料树脂、例如聚乙烯组合物发生交联。理想的交联剂应使聚乙烯组合物具有较高的交联滞后时间(scorch time),从而避免组合物过早交联影响成型,以增加组合物的可加工性。

[0010] 用于使滚塑成型的聚乙烯组合物发生交联的交联剂通常是各种有机过氧化物。然而,绝大多数过氧化物交联剂在约150°C之前就开始分解,而在约180°C时分解就已结束,上述过氧化物交联剂过低的分解温度使得交联聚乙烯成型组合物在成型达到密实前或期间就发生过早的交联,因此它们的使用效果并不理想。

[0011] 为了解决滚塑成型的聚乙烯组合物过早交联的技术难题,向以过氧化物为交联剂的交联聚乙烯组合物中加入助剂以提高交联滞后时间是一种办法。US7842759、US7056967、和US6864323公开了一些游离基抑制剂,但上述文献公开的聚乙烯组合物是熔融指数非常低、例如低于1.0g/10min的电线、电缆用聚乙烯组合物,例如,在这些文献中使用了硝基氧化合物和1,1-二苯基乙烯作为延迟交联的游离基抑制剂,使用这些抑制剂的树脂组合物经挤出成型,用于制备电线、电缆、和管。

[0012] 已知氢醌和抗氧化剂可作为以过氧化物为交联剂的交联树脂组合物的交联阻滞剂,但由于氢醌和抗氧化剂的加入恶化了 δ (delta)扭矩值,致使固化后的制品最终性能变差,上述技术细节可参考US5292791和US5245084。

[0013] 在高流动性聚乙烯中引入有机过氧化物交联剂的另一个问题是:这些有机过氧化物分解时会形成低分子量游离基,它会抢夺聚乙烯中的氢,从而形成低沸点物质,这些低沸点物质会使最终的成型制品中形成气泡,并放出刺激性的气味。

[0014] 为了防止上述气泡的形成,JP18296/1979(公开)建议人们使用向其中引入乙炔化不饱和过氧化物和二烯烃聚合物的交联聚乙烯组合物,US4267080则公开了一种用于避免气泡形成和改善脱模性能 of 的交联助剂,其选自于1,2-丁二烯、三聚氰酸三烯丙酯(TAC)、和/或三烯丙基异氰酸酯(TAIC)。

[0015] 上述所有文献在此全文引入以作参考。

[0016] 迄今为止,还没有任何文献公开在滚塑成型的聚乙烯组合物中同时使用交联剂、交联促进剂、和游离基抑制剂,以防止聚乙烯组合物在滚塑成型时过早交联和避免在成型制品中形成气泡的技术内容,因为交联促进剂和游离基抑制剂对交联的作用正好是相反的,二者同时使用作用可能相互抵消,同时使用游离基抑制剂可能导致成型制品的交联度和固化(养护)速度大大降低。

[0017] 但是,本发明旨在另辟蹊径,利用交联促进剂和游离基抑制剂发挥作用的时间和温度可能存在差异的特点,在滚塑成型的聚乙烯组合物中同时使用交联剂、交联促进剂、和

游离基抑制剂,从而寻找到一种加工性能改善的交联聚乙烯组合物,使得交联聚乙烯组合物的交联滞后时间明显增加,从而有效防止交联聚乙烯组合物成型时过早交联和避免在成型制品中形成气泡,同时复合使用高温交联剂、交联促进剂、和游离基抑制剂,显著提高了交联聚乙烯组合物的安全加工温度。

[0018] 上述含有交联剂、交联促进剂、和游离基抑制剂的交联聚乙烯组合物特别适用于制做滚塑成型的大体积中空制品。

发明内容

[0019] 本发明主要目的是提供一种加工性能改善的交联聚乙烯组合物,该组合物在用滚塑法成型时,可防止其在密实前过早交联、和在成型制品中形成气泡,同时交联聚乙烯组合物固化(养护)速度也被提高,从而最终达到减少加工时间、提高生产率、和改善成型制品质量的目的。

[0020] 本发明另一个目的是提供一种聚乙烯组合物交联助剂,其可提高聚乙烯组合物的安全加工温度和交联滞后时间,并避免在成型制品中形成气泡。

[0021] 根据本发明第一方面,提供一种加工性能改善的交联聚乙烯组合物,包括:包括:100份(重量)聚乙烯,0.03-5份(重量)交联剂、0.03-5份(重量)交联促进剂、和0.01-1.5份(重量)游离基抑制剂,其中聚乙烯是共聚物和/或均聚物,含有至少90重量%乙烯基和至少一个C₃-C₈ α 烯烷基,密度为0.920-0.970g/cm³,熔融指数为2.5-17.5g/10min;交联剂为过氧化物交联剂;交联促进剂为含马来酰亚胺基、(甲基)丙烯酸酯基、和/或烯丙基的有机物,和/或乙烯基含量高于50%的聚合物;游离基抑制剂为有机抗氧化剂、氢醌、和/或取代的氢醌。

[0022] 优选地,上述交联聚乙烯组合物,包括:100份(重量)聚乙烯,0.1-3份(重量)交联剂、0.1-3份(重量)交联促进剂、和0.03-1.0份(重量)游离基抑制剂;更优选地,上述交联聚乙烯组合物,包括:100份(重量)聚乙烯,0.3-2份(重量)交联剂、0.3-2份(重量)交联促进剂、和0.1-0.8份(重量)游离基抑制剂。

[0023] 同样优选地,上述聚乙烯密度进一步为0.930-0.965g/cm³;熔融指数为4-15g/10min;更优选地,上述聚乙烯密度进一步为0.935-0.960g/cm³;熔融指数为6-10g/10min。

[0024] 根据本发明第二方面,提供一种聚乙烯组合物交联助剂,以聚乙烯重量为基准,包括:0.03-5份(重量)%交联剂、0.03-5份(重量)%交联促进剂、和0.01-1.5份(重量)%游离基抑制剂,其中聚乙烯是共聚物和/或均聚物,含有至少90重量%乙烯基和至少一个C₃-C₈ α 烯烷基,密度为0.920-0.970g/cm³,熔融指数为2.5-17.5g/10min;交联剂为过氧化物交联剂;交联促进剂为含马来酰亚胺基、(甲基)丙烯酸酯基、和/或烯丙基的有机物,和/或乙烯基含量高于50%的聚合物;游离基抑制剂为有机抗氧化剂、氢醌、和/或取代的氢醌。

[0025] 上述聚乙烯组合物交联助剂用于提高聚乙烯组合物的安全加工温度和/或交联滞后时间,并避免在成型制品中形成气泡。

[0026] 根据本发明第一和第二方面,上述乙烯基含量高于50%的聚合物的实例是1,2-聚丁二烯。

[0027] 根据本发明第一和第二方面,优选地,所述过氧化物交联剂是1,1-二(叔-丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、2,7-二甲基-2,7-二(叔-丁基过氧)辛二炔-3,5、2,7-二甲基-2,

7-二(碳酸过氧乙酯)辛二炔-3,5,3,6-二甲基-3,6-二(碳酸过氧乙酯)辛炔-4,3,6-二甲基-3,6-二(叔-丁基过氧)辛炔-4,2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酸过氧酯)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(碳酸过氧正丙酯)己炔-3、己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(碳酸过氧异丁酯)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(碳酸过氧乙酯)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(α -枯基过氧)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(碳酸过氧 β -氯乙酯)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3(DTBH)、丁基4,4-二(叔-丁基过氧)戊酸酯、过氧化二(2,4-二氯苯甲酰)、过氧化二(4-甲基苯甲酰)、二(叔-丁基过氧异丙基)苯、过氧化二苯甲酰、过氧化二枯基(DCP)、过氧化二叔-丁基、过氧化叔-丁基枯基、叔-丁基过氧-3,5,5三甲基己酸酯、苯甲酸叔-丁基过氧酯、和/或碳酸叔-丁基过氧2-乙己酯、或它们的衍生物。

[0028] 根据本发明第一和第二方面,同样优选地,所述交联促进剂是顺-1,2聚丁二烯(1,2-BR)、对苯二甲酸二烯丙酯(DATP)、二乙烯基苯(DVB)、三聚氰酸三烯丙酯(TAC)、和/或三聚氰酸三烯丙酯(TAP)、三烯丙基异氰酸酯(TAIC)、或它们的衍生物。

[0029] 根据本发明第一和第二方面,仍然优选地,所述取代的氢醌是4,4'-硫代二(6-叔丁基-3-甲基-酚)、2,2'-硫代二(4-甲基-6-叔丁基酚)、2,2'-硫代二(4-甲基-6-特丁基酚)、2,2'-硫代二(2-叔丁基对甲酚)、2,2'-硫代二(4-氯-6-异丙基-3-甲基酚)、4,4'-硫代二(6-特丁基间甲酚)、4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基酚)、4,4'-硫代二(2-叔丁基-5-甲基酚)、和它们的混合物或衍生物。

附图说明

[0030] 图1是三个实验样品在200℃下用Haake流变仪测定的扭矩值与时间对应关系的流变图。

[0031] 图2是三个实验样品在200℃下用Haake流变仪测定的扭矩值与时间对应关系的流变图。

[0032] 图3是高熔融指数和低熔融指数的聚乙烯在200℃下用Haake流变仪测定的扭矩值与时间对应关系的流变图。

[0033] 图4是实施例5和对比实施例5的交联聚乙烯组合物在200℃下的储能模量 G' (Pa)与时间对应关系的曲线图。

[0034] 图5是实施例1-3和对比实施例1-3中各种交联聚乙烯组合物的交联效率指数和 δ 扭矩值的对比示意图。

[0035] 图6是实施例5的交联聚乙烯组合物成型制品表面外观形貌。

[0036] 图7是对比实施例5的交联聚乙烯组合物成型制品表面外观形貌。

[0037] 图8是铜嵌件在实施例5的交联聚乙烯组合物成型制品中的表面及其附近区域的形貌。

[0038] 图9是铜嵌件在对比实施例5的交联聚乙烯组合物成型制品中的表面及其附近区域的形貌。

具体实施方式

[0039] 通过下面参考附图的描述进一步详细解释本发明,以便使本发明所属技术领域的普通技术人员清楚地理解本发明的精髓和原理。但是,下述描述仅是示范性的,不意味着对

本发明的范围进行任何形式的限制。

[0040] 可使用Z-N催化剂、Cr基催化剂、和/或茂金属催化剂经聚合制备本发明所用的聚乙烯,也可将商购聚乙烯作为本发明所用的聚乙烯。

[0041] 现有技术中已知:在一般条件下,当聚乙烯交联时,其力学特性和热性能将被大大改进。聚乙烯交联是本发明所属技术领域的普通技术人员非常熟知和长期公认的技术,例如,US 3079379公开了一种化学交联聚乙烯的方法,而英国专利1294154也公开了化学交联聚乙烯方法的各种改进方案。

[0042] 事实上,很多作为交联剂用于交联聚乙烯组合物的过氧化物都可商购,通常选择相对稳定的过氧化物作为交联剂,以便于储存和混合,但为了提供恰当的交联滞后安全性,交联剂应在交联温度下非常容易地快速形成游离物质,例如游离基。

[0043] US3214422,US3876613、US3974114、US774564、和EP87210公开了很多常规的过氧化物交联剂。这些文献在此全文引入以作参考。

[0044] 包括商购产品的过氧化物交联剂的实例有1,1-二(叔-丁基过氧)-3,3,5三甲基环己烷、2,7-二甲基-2,7-二(叔-丁基过氧)辛二炔-3,5,2,7-二甲基-2,7-二(碳酸过氧乙酯)辛二炔-3,5,3,6-二甲基-3,6-二(碳酸过氧乙酯)辛炔-4,3,6-二甲基-3,6-二(叔-丁基过氧)辛炔-4,2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酸过氧酯)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(碳酸过氧正丙酯)己炔-3、己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(碳酸过氧异丁酯)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(碳酸过氧乙酯)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(α -枯基过氧)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(碳酸过氧 β -氯乙酯)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3(DTBH)、丁基4,4-二(叔-丁基过氧)戊酸酯、过氧化二(2,4-二氯苯甲酰)、过氧化二(4-甲基苯甲酰)、二(叔-丁基过氧异丙基)苯、过氧化二苯甲酰、过氧化二枯基(DCP)、过氧化二叔-丁基、过氧化叔-丁基枯基、叔-丁基过氧-3,5,5三甲基己酸酯、苯甲酸叔-丁基过氧酯、碳酸叔-丁基过氧2-乙己酯、或它们的衍生物。

[0045] 然而,上述所有过氧化物当作为聚乙烯组合物交联剂使用时,普遍存在的一个问题是交联聚乙烯组合物的加工温度范围非常窄,加工温度或处理温度通常在150℃以下,同时交联聚乙烯组合物的典型交联温度也非常低,通常小于185℃,这将导致聚乙烯组合物过早发生交联,使得加工性能变差,从而不仅限制了挤出机或滚塑模具的产量,而且也对成型制品最终性能产生不良影响。

[0046] 值得庆幸的是:本发明人经过无数次的试验,利用交联促进剂和游离基抑制剂发挥作用的时间和温度可能存在差异的特点,在聚乙烯组合物中同时使用交联剂、交联促进剂、和游离基抑制剂,从而寻找到一种加工性能改善的交联聚乙烯组合物,其克服了过早交联和交联度低的缺陷。上述交联聚乙烯组合物特别适合用于滚塑成型。

[0047] 通常,交联促进剂是多功能有机物,其对游离基具有高反应活性,它们用作反应活性添加剂有助于提高交联剂的交联速度。最常用的交联促进剂包括含马来酰亚胺基、(甲基)丙烯酸酯基、和/或烯丙基的有机物,和/或乙烯基含量高于50%的聚合物,例如1,2-聚丁二烯。可商购的交联促进剂的实例包括顺-1,2聚丁二烯(1,2-BR)、对苯二甲酸二烯丙酯(DATP)、二乙烯基苯(DVB)、三聚氰酸三烯丙酯(TAC)、和/或三聚氰酸三烯丙酯(TAP)、三烯丙基异氰酸酯(TAIC)、或它们的衍生物。

[0048] 上述交联促进剂通过抑制不良副反应可大大改善本发明交联剂的交联速度,其中

不良副反应包括断链反应和链非均衡反应。

[0049] 本发明中,游离基抑制剂是有机抗氧化剂、氢醌、和/或取代的氢醌,实例包括4,4'-硫代二(6-叔丁基-3-甲基-酚)、2,2'-硫代二(4-甲基-6-叔丁基酚)、2,2'-硫代二(4-甲基-6-特丁基酚)、2,2'-硫代二(2-叔丁基对甲酚)、2,2'-硫代二(4-氯-6-异丙基-3-甲基酚)、4,4'-硫代二(6-特丁基间甲酚)、4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基酚)、4,4'-硫代二(2-叔丁基-5-甲基酚)、和它们的混合物或衍生物。

[0050] 通常,扭矩值在交联前可反映熔体粘度,在交联后反映交联度。在本说明书中,“M”代表在200℃下测试的扭矩值;“M_{max}”和“M_{min}”分别代表在200℃下测试的最大扭矩值和最小扭矩值;t(M_{max})和t(M_{min})分别代表对应于在200℃下测试的最大扭矩值和最小扭矩值的时间;凝胶含量用δ扭矩值表示,δ(delta)扭矩值用“M_{max}”-“M_{min}”计算;安全加工窗口(范围)用“交联滞后时间”表示;“交联滞后时间”用t(M_{min}+2)表示;交联速度用(0.8M_{max}-1.2M_{min})/(t(0.8M_{max})-t(1.2M_{min}))表示,交联效率指数(Crosslinking Efficiency Index,i.e CEI)为单位有效氧引发的交联滞后时间与交联速度的乘积,其用((0.8M_{max}-1.2M_{min})/(t(0.8M_{max})-t(1.2M_{min}))×t(M_{min}+2)/交联体系中有效氧的质量。

[0051] 在本说明书中,根据ASTM 1505测定聚乙烯或聚乙烯组合物的密度;根据ASTM D1238测定聚乙烯或聚乙烯组合物的熔融指数。

[0052] 实施例

[0053] 下面用详细的示范性实施例进一步描述本发明,但这些实施例不构成对本发明的任何限制。

[0054] 在以下实施例中,重量百分数(重量%)都是以聚乙烯树脂的重量为基准,除非另有说明。

[0055] 实施例1

[0056] 在200℃下测试含过氧化物交联剂、交联促进剂、和游离基抑制剂的高密度聚乙烯(HDPE)成型组合物的流变性能。

[0057] 向HAKKE扭矩流变仪中加入45克HDPE树脂颗粒(型号为DGDA8007,购自神华包头煤化工有限责任公司)、0.9克(2.0重量%)2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3(DTBH)过氧化物交联剂、0.18克(0.4重量%)4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基酚)(h-TEMPO)游离基抑制剂、和0.09克(0.2重量%)三烯丙基异氰酸酯(TAIC)交联促进剂,将所形成的混合物的旋转速度设定为大约40(rpm),混合温度设定为200℃,在整个混合搅拌过程中实时测量和记录扭矩值,并计算交联效率指数和δ扭矩值,其结果表示在下面的图5中。

[0058] 对比实施例1-1

[0059] 在200℃下测试含过氧化物交联剂、但不含游离基抑制剂和交联促进剂的高密度聚乙烯(HDPE)成型组合物的流变性能。

[0060] 向HAKKE扭矩流变仪中加入45克HDPE树脂颗粒(型号为DGDA8007,购自神华包头煤化工有限责任公司)和0.9克(2.0重量%)2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3(DTBH)过氧化物交联剂,将所形成的混合物的旋转速度设定为大约40(rpm),混合温度设定为200℃,在整个混合搅拌过程中实时测量和记录扭矩值,并计算交联效率指数和δ扭矩值,其结果表示在下面的表1中,根据试验结果绘制附图中的图1和图5。

[0061] 对比实施例1-2

[0062] 在200℃下测试含过氧化物交联剂和游离基抑制剂的高密度聚乙烯 (HDPE) 成型组合物的流变性能。

[0063] 向HAKKE扭矩流变仪中加入45克HDPE树脂颗粒(型号为DGDA8007,购自神华包头煤化工有限责任公司)、0.9克(2.0重量%) 2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3 (DTBH) 过氧化物交联剂、和0.18克(0.4重量%) 4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基酚) (h-TEMPO) 游离基抑制剂,将所形成的混合物的旋转速度设定为大约40 (rpm),混合温度设定为200℃,在整个混合搅拌过程中实时测量和记录扭矩值,并计算交联效率指数和 δ 扭矩值,其结果表示在下面的表1中,根据试验结果绘制附图中的图1和图5。

[0064] 对比实施例1-3

[0065] 在200℃下测试含过氧化物交联剂和游离基抑制剂的高密度聚乙烯 (HDPE) 成型组合物的流变性能。

[0066] 向HAKKE扭矩流变仪中加入45克HDPE树脂颗粒(型号为DGDA8007,购自神华包头煤化工有限责任公司)、0.9克(2.0重量%) 2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3 (DTBH) 过氧化物交联剂、和0.36克(0.8重量%) 4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基酚) (h-TEMPO) 游离基抑制剂,将所形成的混合物的旋转速度设定为大约40 (rpm),混合温度设定为200℃,在整个混合搅拌过程中实时测量和记录扭矩值,并计算交联效率指数和 δ 扭矩值,其结果表示在下面的表1中,根据试验结果绘制附图中的图1和图5。

[0067] 表1

[0068]

参数	对比实施例 1-1 (C2.0)	对比实施例 1-2 (C2.0I0.4)	对比实施例 1-3 (C2.0I0.8)
过氧化物交联剂 (C) 种类	DTBH	DTBH	DTBH
交联剂 (C) 用量 (重量%)	2.0	2.0	2.0
游离基抑制剂 (I) 种类	-	h-TEMPO	h-TEMPO
游离基抑制剂(I)用量(重量%)	-	0.4	0.8
气孔数 (个/平方厘米)	20	9	4
δ 扭矩值 (Nm)	32.0	29.3	19.0
交联滞后时间 (秒)	97	173	209
交联速度 (Nm/s)	0.220	0.209	0.170

[0069]

表面外观	粗糙	光滑	光滑
------	----	----	----

[0070] 在上面表1中,DTBH代表2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3;h-TEMPO代表4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基酚)。

[0071] 从表1和图1中明显看出:游离基抑制剂的加入使成型制品中形成的气泡大大减少,,这说明成型制品的表面外观显著改善,同时,交联滞后时间也大幅度提高,这也有助于防止成型组合物在成型时过早交联,但向聚乙烯组合物中仅加入上述游离基抑制剂和过氧化物交联剂会一定程度地损害 δ 扭矩值和交联速度。

[0072] 对比实施例1-2-1

[0073] 除了将实施例2中的高密度聚乙烯(HDPE)树脂颗粒(型号为DGDA8007,购自神华包头煤化工有限责任公司)替换为低分子量聚乙烯树脂颗粒(HDPE8920,购自神华包头煤化工有限责任公司)外,重复对比实施例1-2(C2.0I0.4)的实验过程。将实验结果表示在附图中的图3中。

[0074] 在本对比实施例中,经按照ASTM D1238中所述的方法测定,上述高密度聚乙烯(HDPE)树脂颗粒的熔融指数为8g/10min;上述低分子量聚乙烯树脂颗粒(HDPE8920)的熔融指数为22g/10min。

[0075] 从图3中明显看出:在相同的情况下(相同的交联温度,交联时间,和交联剂及游离基抑制剂用量等),熔融指数低的交联聚乙烯组合物的最大扭矩远高于熔融指数高的交联聚乙烯组合物的最大扭矩,这表明:熔融指数低的交联聚乙烯组合物成型后的交联度大大高于熔融指数高的交联聚乙烯组合物成型后的交联度,这对于成型制品物理性能的改善非常有帮助。

[0076] 实施例2-1

[0077] 在200℃下测试含过氧化物交联剂、交联促进剂、和游离基抑制剂的高密度聚乙烯(HDPE)成型组合物的流变性能。

[0078] 向HAKKE扭矩流变仪中加入45克HDPE树脂颗粒(型号为DGDA8007,购自神华包头煤化工有限责任公司)、0.675克(1.5重量%)2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3(DTBH)过氧化物交联剂、0.18克(0.4重量%)4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基酚)(h-TEMPO)游离基抑制剂、和0.225克(0.5重量%)三烯丙基异氰酸酯(TAIC)交联促进剂,将所形成的混合物的旋转速度设定为大约40(rpm),混合温度设定为200℃,在整个混合搅拌过程中实时测量和记录扭矩值,其结果表示在下面的表2中,计算交联效率指数和 δ 扭矩值,根据试验结果绘制附图中的图2和图5。

[0079] 实施例2-2

[0080] 在200℃下测试含过氧化物交联剂、交联促进剂、和游离基抑制剂的高密度聚乙烯(HDPE)成型组合物的流变性能。

[0081] 采用0.45克(1.0重量%)的2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3(DTBH)过氧化物交联剂,0.18克(0.4重量%)4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基酚)(h-TEMPO)游离基抑制剂、和0.45克(1.0重量%)的三烯丙基异氰酸酯(TAIC)交联促进剂重复实施例2-1实验过程,其结果表示在下面的表2中,计算交联效率指数和 δ 扭矩值,根据试验结果绘制附图中的图2和图5。

[0082] 表2

[0083]

参数	对比实施例 1-2 (C2, 0I0, 4)	实施例 2-1 (C1, 5P0, 5I0, 4)	实施例 2-2 (C1, 0P1, 0I0, 4)
过氧化物交联剂 (C) 种类	DTBH	DTBH	DTBH
交联剂 (C) 用量 (重量%)	2.0	1.5	1.0
游离基抑制剂 (I) 种类	h-TEMPO	h-TEMPO	h-TEMPO
游离基抑制剂 (I) 用量 (重量%)	0.4	0.4	0.4
交联促进剂 (P) 种类	TAIC	TAIC	TAIC
交联促进剂 (P) 用量 (重量%)	0	0.5	1.0
δ 扭矩值 (Nm)	29.3	28.9	27.0
交联滞后时间 (秒)	173	176	230
交联速度 (Nm/s)	0.209	0.60	0.465

[0084] 在上面表2中,DTBH和h-TEMPO与表1中含义相同,TAIC代表三烯丙基异氰酸酯。

[0085] 从表2和图2中明显看出:复合使用交联促进剂和游离基抑制剂可以使交联聚乙烯组合物 δ 扭矩值的损失小到忽略不计,同时又可成倍地增加交联速度,而且,交联滞后时间还可大幅度提高,从而有效防止交联聚乙烯成型组合物在成型时过早交联,因此,复合使用交联促进剂和游离基抑制剂有效克服了单独使用游离基抑制剂所产生的不足。

[0086] 对比实施例2-1

[0087] 在200℃下测试含过氧化物交联剂、但不含游离基抑制剂和交联促进剂的高密度聚乙烯(HDPE)成型组合物的流变性能。

[0088] 向HAKKE扭矩流变仪中加入45克HDPE树脂颗粒(型号为DGDA8007,购自神华包头煤化工有限责任公司)和0.675克(1.5重量%)2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3(DTBH)过氧化物交联剂,将所形成的混合物的旋转速度设定为大约40(rpm),混合温度设定为200℃,在整个混合搅拌过程中实时测量和记录扭矩值,并计算交联效率指数和 δ 扭矩值,根据试验结果绘制附图中的图5。

[0089] 对比实施例2-2

[0090] 在200℃下测试含过氧化物交联剂和交联促进剂、但不含游离基抑制剂的高密度聚乙烯(HDPE)成型组合物的流变性能。

[0091] 向HAKKE扭矩流变仪中加入45克HDPE树脂颗粒(型号为DGDA8007,购自神华包头煤化工有限责任公司)、0.675克(1.5重量%)2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3(DTBH)过氧化物交联剂、和0.225克(0.5重量%)三烯丙基异氰酸酯(TAIC)交联促进剂,将所形成的混合物的旋转速度设定为大约40(rpm),混合温度设定为200℃,在整个混合搅拌

过程中实时测量和记录扭矩值,并计算交联效率指数和 δ 扭矩值,根据试验结果绘制附图中的图5。

[0092] 实施例3-1

[0093] 在200℃下测试含过氧化物交联剂、交联促进剂、和游离基抑制剂的高密度聚乙烯(HDPE)成型组合物的流变性能。

[0094] 向HAKKE扭矩流变仪中加入45克HDPE树脂颗粒(型号为DGDA8007,购自神华包头煤化工有限责任公司)、0.27克(0.6重量%)2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3(DTBH)过氧化物交联剂、0.135克(0.3重量%)、4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基酚)(h-TEMPO)游离基抑制剂、和0.18克(0.4重量%)三烯丙基异氰酸酯(TAIC)交联促进剂,将所形成的混合物的旋转速度设定为大约40(rpm),混合温度设定为200℃,在整个混合搅拌过程中实时测量和记录扭矩值,并计算交联效率指数和 δ 扭矩值,根据试验结果绘制附图中的图5。

[0095] 实施例3-2

[0096] 在200℃下测试含过氧化物交联剂、交联促进剂、和游离基抑制剂的高密度聚乙烯(HDPE)成型组合物的流变性能。

[0097] 除了将4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基酚)(h-TEMPO)游离基抑制剂的用量变为0.045克(0.1重量%)外,重复实施例3-1实验过程,在整个混合搅拌过程中实时测量和记录扭矩值,并计算交联效率指数和 δ 扭矩值,根据试验结果绘制附图中的图5。

[0098] 实施例3-3

[0099] 在200℃下测试含过氧化物交联剂、交联促进剂、和游离基抑制剂的高密度聚乙烯(HDPE)成型组合物的流变性能。

[0100] 除了将4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基酚)(h-TEMPO)游离基抑制剂的用量变为0.0135克(0.03重量%)外,重复实施例3-1实验过程,在整个混合搅拌过程中实时测量和记录扭矩值,并计算交联效率指数和 δ 扭矩值,根据试验结果绘制附图中的图5。

[0101] 对比实施例3-1

[0102] 在200℃下测试含过氧化物交联剂、但不含游离基抑制剂和交联促进剂的高密度聚乙烯(HDPE)成型组合物的流变性能。

[0103] 向HAKKE扭矩流变仪中加入45克HDPE树脂颗粒(型号为DGDA8007,购自神华包头煤化工有限责任公司)和0.27克(0.6重量%)2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3(DTBH)过氧化物交联剂,将所形成的混合物的旋转速度设定为大约40(rpm),混合温度设定为200℃,在整个混合搅拌过程中实时测量和记录扭矩值,并计算交联效率指数和 δ 扭矩值,根据试验结果绘制附图中的图5。

[0104] 对比实施例3-2

[0105] 在200℃下测试含过氧化物交联剂和交联促进剂、但不含游离基抑制剂的高密度聚乙烯(HDPE)成型组合物的流变性能。

[0106] 向HAKKE扭矩流变仪中加入45克HDPE树脂颗粒(型号为DGDA8007,购自神华包头煤化工有限责任公司)、0.27克(0.6重量%)2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3(DTBH)过氧化物交联剂、和0.18克(0.4重量%)三烯丙基异氰酸酯(TAIC)交联促进剂,将所形成的混合物的旋转速度设定为大约40(rpm),混合温度设定为200℃,在整个混合搅拌过程中实时测量和记录扭矩值,并计算交联效率指数和 δ 扭矩值,根据试验结果绘制附图中的图5。

[0107] 图5是上述实施例1-3和对比实施例1-3中各种交联聚乙烯组合物的交联效率指数和 δ 扭矩值的对比示意图。从图5中可明显看出：本发明实施例1-3中所有交联聚乙烯组合物在200℃下交联效率指数都大于1100Nm/g、 δ 扭矩值都大于10Nm，而与此相对应，现有技术对比实施例1-3中所有交联聚乙烯组合物在200℃下交联效率指数都小于1100Nm/g，尽管它们的 δ 扭矩值大多数也都大于10Nm。因此，可以看出：本发明交联聚乙烯组合物的加工性能、特别是滚塑加工性能被明显改善。

[0108] 实施例4

[0109] 对含过氧化物交联剂、交联促进剂、和游离基抑制剂的高密度聚乙烯 (HDPE) 组合物进行滚塑成型，并测试成型组合物和成型制品的相关性能。

[0110] 向HAKKE挤出机中加入500克HDPE树脂颗粒(型号为DGDA8007, 购自神华包头煤化工有限责任公司)、5.0克(1.0重量%) 2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3 (DTBH) 过氧化物交联剂、5.0克(1.0重量%) 三烯丙基异氰酸酯(TAIC) 交联促进剂、和2.0克(0.4重量%) 4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基酚) (h-TEMPO) 游离基抑制剂, 在150℃下, 用双螺旋挤出机将所形成的混合物挤出, 再在水中冷却和造粒, 其中挤出速度和进料速度设定为12千克/小时, 螺杆旋转速度设定为大约90 (rpm), 上述混合物在挤出机中停留大约2.5分钟。

[0111] 将从上述挤出机中挤出、并造粒的HDPE树脂颗粒磨碎至通过35目的筛子, 从而形成粉末待用。

[0112] 将150克上述粉末放入滚塑模具中, 以便形成壁厚为4毫米的中空立方体, 模具被加热至200℃, 并在200℃下保持15分钟, 模具的旋转速度为大约40 (rpm), 在组合物成型后, 将模具和其中的成型制品冷却至室温, 并从模具中取出成型制品。

[0113] 观察成型制品的表面, 仅有极少数的针孔, 说明成型时组合物中的气泡已经极少或基本没有。成型组合物和成型制品的相关性能表示在下面表3中。

[0114] 对比实施例4

[0115] 除了将实施例4中的高密度聚乙烯 (HDPE) 树脂颗粒(型号为DGDA8007, 购自神华包头煤化工有限责任公司) 替换为线性低密度聚乙烯树脂颗粒 (LLDPE6101, 购自神华包头煤化工有限责任公司) 外, 重复实施例4的实验过程。将实验结果也表示在下面表3中。

[0116] 表3

[0117]

参数	实施例 4	对比实施例 4
聚乙烯种类	高密度聚乙烯 (HDPE)	线性低密度聚乙烯 (LLDPE)
熔融指数 (g/10min)	8	22
密度 (克/立方厘米)	0.963	0.928
过氧化物交联剂 (C) 用量, 重量%	1.0	1.0
游离基抑制剂 (I) 用量, 重量%	0.4	0.4
交联促进剂 (P) 用量, 重量%	1.0	1.0
维卡 (Vicat) 软化温度 (VST), °C	126	116

[0118] 从表3中明显看出:高密度聚乙烯组合物的维卡软化温度(VST)高于线性低密度聚乙烯组合物的维卡软化温度(VST),这将使由高密度聚乙烯组合物制备的交联成型制品受热时的尺寸稳定性变好,热变形变小,即耐热变形能力被改善,刚性变大,模量变高,而用高密度聚乙烯组合物制作大体积化学品容器时,其耐化学品腐蚀性会更优异。

[0119] 实施例5

[0120] 在200°C下测试含过氧化物交联剂、交联促进剂、和游离基抑制剂的高密度聚乙烯(HDPE)成型组合物的储能模量(G' (Pa))流变性能。

[0121] 将500克HDPE树脂颗粒(型号为DGDA8007,购自神华包头煤化工有限责任公司)、5.00克(1.0重量%)2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己炔-3(DTBH)过氧化物交联剂、2.5克(0.5重量%)三烯丙基异氰酸酯(TAIC)交联促进剂、和1.5克(0.3重量%)4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基酚)(h-TEMPO)游离基抑制剂组合物加入HAKKE双螺杆挤出机。

[0122] 双螺杆挤出机的操作温度第一段到第三段设置为135°C,第四段到第六段设置为140°C,第七段到第九段设置为145°C,第十段设置为140°C,喂料速度为4.00%,螺杆转速为90rpm。

[0123] 将上述共混后的组合物在微型注塑机中注塑成直径20mm,厚1.5mm的圆片样品,其用于旋转流变测试。注塑条件为:熔体温度为150°C,注塑压力为60bar,模具温度为50°C,在10bar下保压10秒钟。

[0124] 在MARSIII(旋转流变仪)上对上述得到的样品进行测试。测试方法为温度扫描和时间扫描结合的方法。具体为应力控制的动态振荡温度扫描,温度范围是150-200°C,应变为3%,扫描频率为1rad/s;然后在200°C下进行应力控制的时间扫描,应变和频率保持不变,实验过程中实时记录下储能模量(G' (Pa))随时间的变化。

[0125] 对比实施例5

[0126] 在200℃下测试含过氧化物交联剂和交联促进剂、但不含游离基抑制剂的高密度聚乙烯(HDPE)成型组合物的储能模量(G' (Pa))流变性能。

[0127] 除了不向组合物中加入游离基抑制剂(h-TEMPO)外,重复实施例5的实验过程。并将结果也表示在附图中的图4中。

[0128] 从图4中明显看出:向高密度聚乙烯组合物中加入游离基抑制剂(h-TEMPO)使得组合物的交联滞后时间明显提高,这将有效防止交联聚乙烯组合物成型时过早交联,并大大改善交联聚乙烯组合物成型时的加工性能,但储能模量(G' (Pa))会有一定损失。

[0129] 实施例6

[0130] 测试由实施例5中的聚乙烯组合物制备的成型制品的表面外观质量。

[0131] 将实施例5中的聚乙烯组合物放入滚塑用的模具中,一次填料为30克,用梭式机将装有成型组合物的模具送入加热炉中,进行滚塑成型,炉温设定为250℃,模具在加热炉中的停留时间为28分钟,所用模具为 Φ 15厘米×20厘米不锈钢筒状模具,形成壁厚为3.0毫米的筒状成型制品,其中,主旋转速度与副旋转速度比为5:1,主旋转速度设定为60rpm。用空气对模具和其中的成型制品强制冷却15分钟。

[0132] 所获得的成型制品外观如图6所示。

[0133] 对比实施例6

[0134] 测试由对比实施例5中的聚乙烯组合物制备的成型制品的表面外观质量。

[0135] 除了将实施例5中的聚乙烯组合物替换为对比实施例5中的聚乙烯组合物外,重复实施例6的实验过程。

[0136] 所获得的成型制品外观如图7所示。

[0137] 通过比较图6和图7,可明显看出:图6所示的表面光滑和均质,没有任何肉眼可观察到的缺陷。而图7所示的表面粗糙,并有大量凝胶微粒和/或针孔存在的迹象,这说明:加入游离基抑制剂的交联聚乙烯组合物在成型时并没有发生过早交联,因此组合物的可加工性能良好,成型制品的物理性能以及外观也都很好;而与此相反,未加入游离基抑制剂的交联聚乙烯组合物在成型时已发生过早交联,致使成型时组合物流动性变差,因此组合物的可加工性能不好,成型制品的物理性能以及外观也变差。

[0138] 实施例7

[0139] 测试铜嵌件在含过氧化物交联剂、交联促进剂、和游离基抑制剂的交联聚乙烯组合物成型制品中的表面及其附近区域的形貌。

[0140] 在成型制品中,根据制品的功能和用途,常常要求将特定的金属嵌件置入所述制品中,金属嵌件在成型制品中的牢固性或金属嵌件与成型制品的粘接强度也是成型组合物可加工性和成型制品物理性能的一个重要参数。本实施例通过测试铜嵌件在含过氧化物交联剂、交联促进剂、和游离基抑制剂的交联聚乙烯组合物成型制品中的表面及其附近区域的形貌来评价这一参数。

[0141] 除了在滚塑成型实施例5中的交联聚乙烯组合物时,向其中置入图8所示的铜嵌件外,重复实施例6的实验过程,所获得的铜嵌件在交联聚乙烯组合物成型制品中的表面及其附近区域的形貌如图8所示。

[0142] 对比实施例7

[0143] 测试铜嵌件在含过氧化物交联剂和交联促进剂、但不含游离基抑制剂的交联聚乙

烯组合物流成型制品中的表面及其附近区域的形貌。

[0144] 除了将实施例5中的交联聚乙烯组合物流替换为对比实施例5中的交联聚乙烯组合物流外，重复实施例7的实验过程，所获得的铜嵌件在交联聚乙烯组合物流成型制品中的表面及其附近区域的形貌如图9所示。

[0145] 比较图8和图9，可明显发现：在图8中，铜嵌件与含游离基抑制剂的交联聚乙烯组合物流之间的界面整齐而密实，并没有气孔和空洞，这说明含游离基抑制剂的聚乙烯组合物流在成型时，没有发生过早交联，组合物流流动性良好，能与铜嵌件进行充分的接触，由于充分接触而使得铜嵌件与成型制品的粘接非常牢固，粘接强度较大；而与此相反，在图9中，铜嵌件与不含游离基抑制剂的交联聚乙烯组合物流之间的界面粗糙而疏松，并有大量气孔和空洞（图中深色部分），这说明不含游离基抑制剂的聚乙烯组合物流在成型时，组合物流流动性不好，无法与铜嵌件进行充分的接触，这从侧面说明不含游离基抑制剂的聚乙烯组合物流过早发生了交联，导致组合物流粘度变大，流动性变差，从而无法与铜嵌件充分接触，而在界面上形成了众多气孔和/或空洞，从而使得铜嵌件与成型制品的粘接非常差，粘接强度较低。

[0146] 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。

[0147] 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，本发明所属技术领域的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。

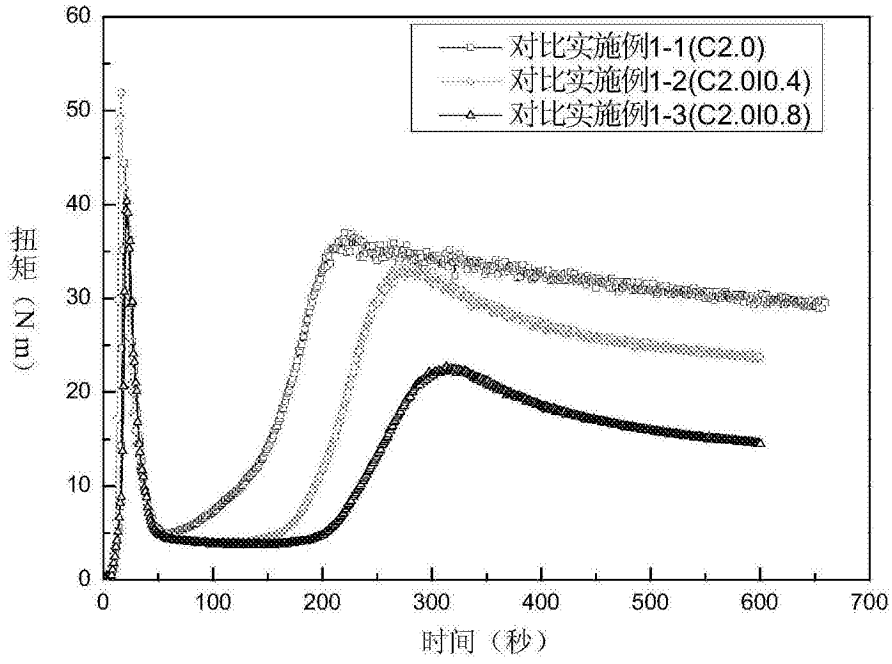


图1

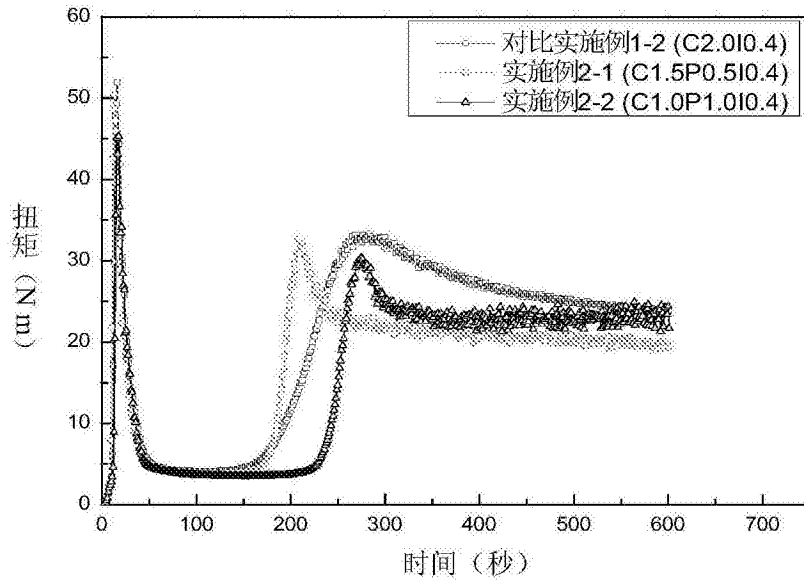


图2

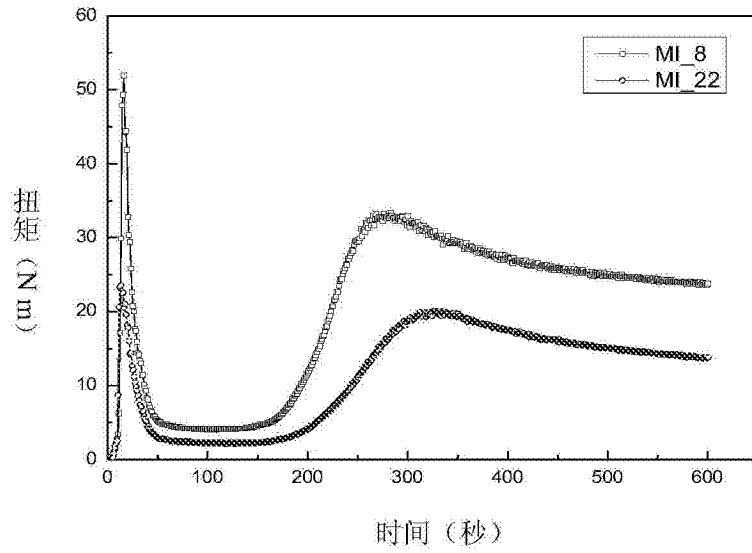


图3

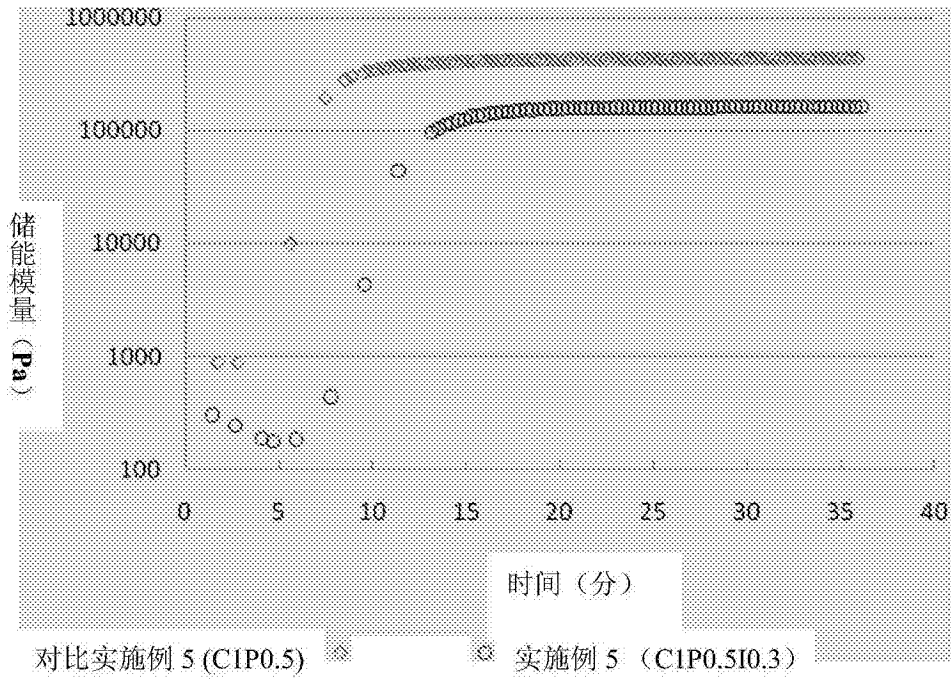


图4

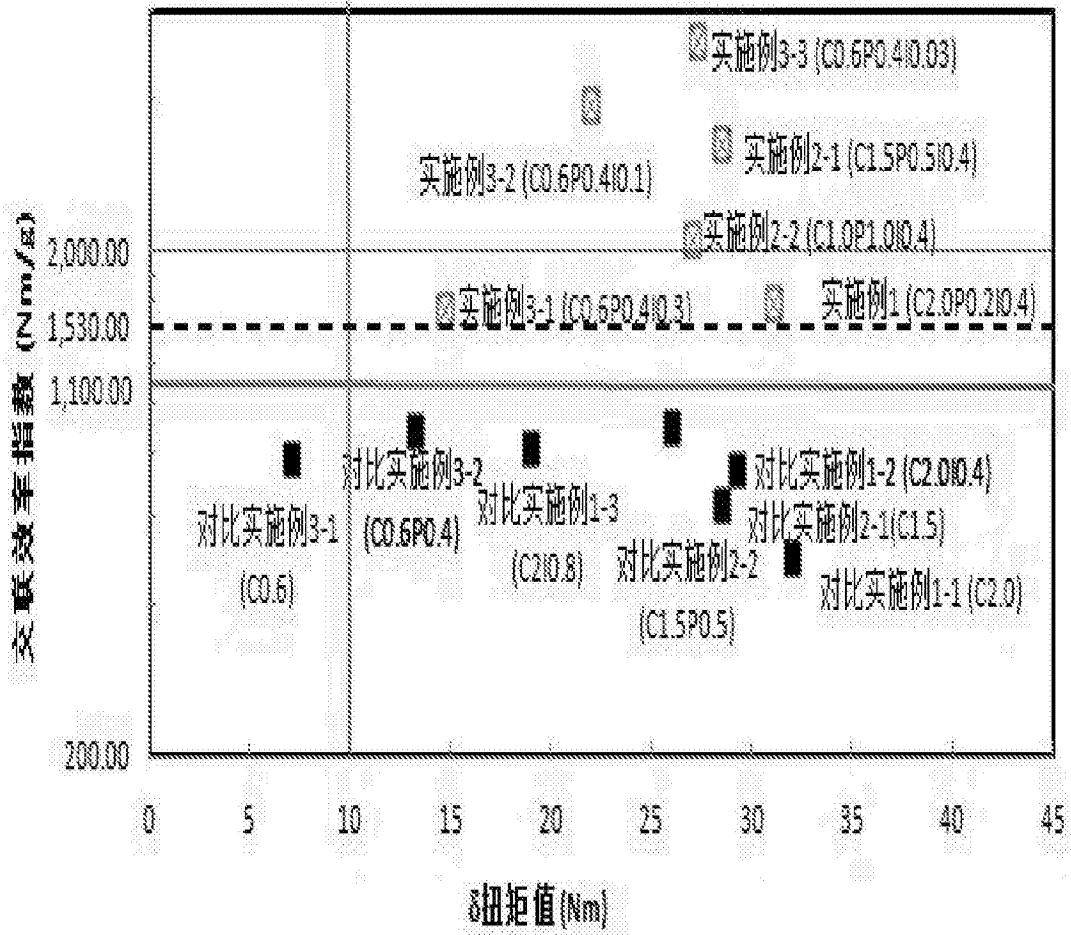


图5



图6

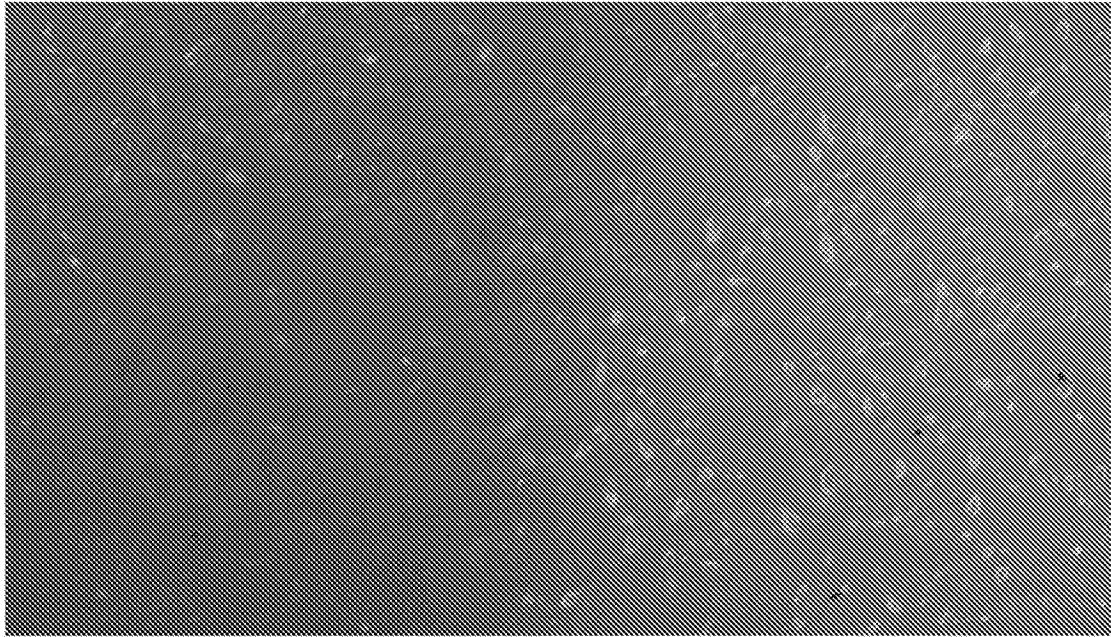


图7

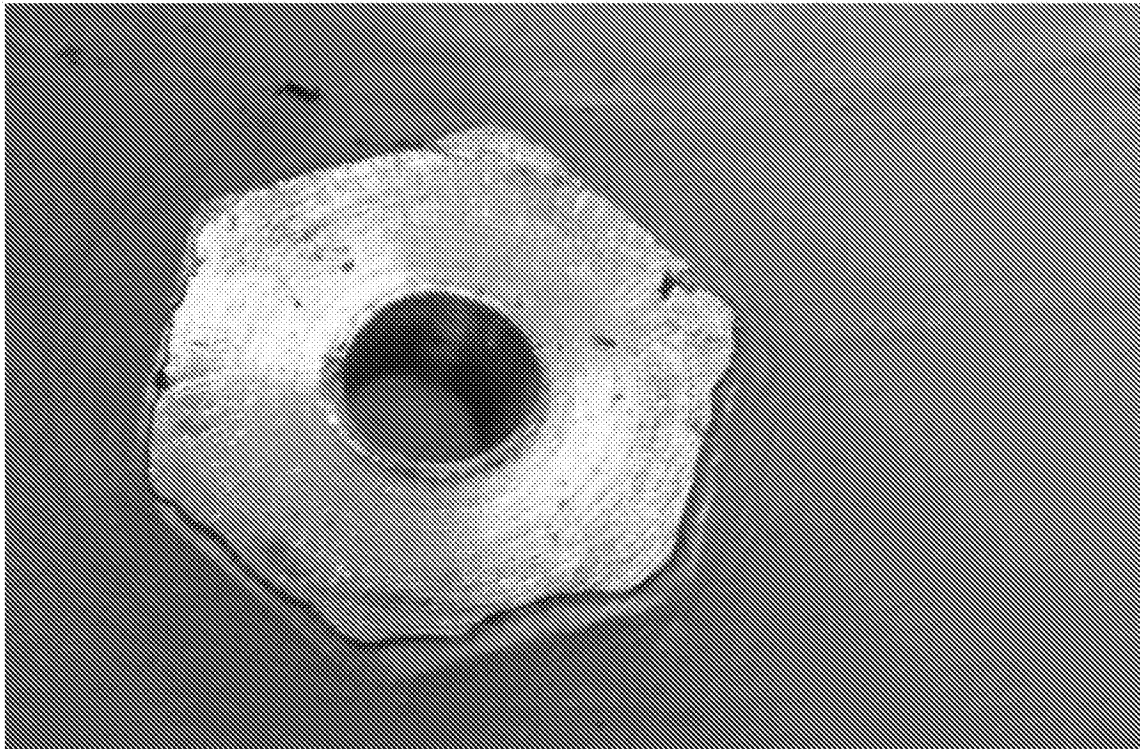


图8



图9