

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.05.004

石蜡油、环烷油填充 SEBS/PBT 共混物性能对比

邓益祺^{1,2}, 严岩^{1,2}, 姜旭^{1,2}, 王辉^{1,2}, 郝旭飞^{1,2}

(1. 武汉理工大学现代汽车零部件技术湖北省重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学汽车零部件技术湖北省协同创新中心, 武汉 430070)

摘要: 选取石蜡油 KP6030 以及环烷油 KN4010 作为两种填充油, 分别制备了聚苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SEBS)/聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 共混物。研究了不同填充油以及不同的 PBT 含量对共混物的力学性能、流动性能的影响。同时使用扫描电子显微镜 (SEM) 对部分 SEBS/PBT 共混物的断面形貌进行了分析研究。结果表明: 两种填充油对共混物性能的影响效果基本相似, 以石蜡油为填充油的 SEBS/PBT 共混物力学性能更优, 但流动性能较差。随着 PBT 含量的增加, 共混物的相容性呈现由差到好的趋势, 导致共混物的熔体流动速率 (MFR) 先下降后上升。同时力学性能测试结果表明, 随着 PBT 含量的提高, 两组共混物的拉伸强度以及硬度均出现了显著的提升, 拉伸强度分别由 2.75 MPa 及 2.46 MPa 提升至 4.93 MPa 及 5.57 MPa, 硬度分别由 42.5 及 45.8 提高至 67.2 及 72。力学性能得到有效的改善, 但 PBT 含量的提高抑制了共混物的流动性能, MFR 呈现一定程度的下降, 石蜡油组共混物的 MFR 由 18.5 g/10min 下降至 16.6 g/10min, 环烷油组共混物的 MFR 由 27.4 g/10min 下降至 24.5 g/10min。

关键词: 聚苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯; 聚对苯二甲酸丁二酯; 性能; 填充油

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)05-0018-05

Properties Comparison of SEBS/PBT Blends Filled with Paraffinic Oil and Naphthenic Oil

Deng Yiqi^{1,2}, Yan Kui^{1,2}, Jiang Xu^{1,2}, Wang Hui^{1,2}, Hao Xuifei^{1,2}

(1. Wuhan University of Technology, Hubei Key Laboratory of Advanced Technology of Automotive Parts, Wuhan 430070, China;

2. Wuhan University of Technology, Hubei Collaborative Innovation Center of Technology of Automotive Parts, Wuhan 430070, China)

Abstract: Blends of styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS)/polybutylene terephthalate (PBT) were prepared by using paraffinic oil KP6030 and naphthenic oil KN4010 as the two kinds of extender oil. The effects of different extender oil and PBT content on the mechanical properties and flowability of the blends were studied. Meanwhile, the cross-sectional morphology of some SEBS/PBT blends was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The results show that the effects of the two kinds of extender oils on the performance of the blends are basically similar. The mechanical properties of SEBS/PBT blends with paraffinic oil as the extender are better, but the flowability is poorer. With the increase of PBT content, the compatibility of the blends show a trend from poor to good, leading to the melt index of blends decreasing first and then increasing. At the same time, the mechanical properties test results show that with the increase of PBT content, the tensile strength and hardness of the blends of the two groups have been improved significantly, and the tensile strength of blends has been increased from 2.75 MPa and 2.46 MPa to 4.93 MPa and 5.57 MPa. The hardness of the blends of the two groups have been increased from 42.5 and 45.8 to 67.2 and 72. The mechanical properties of the blends are effectively improved, but the increase of PBT content inhibits the flow properties of the blends, the melt index shows a certain degree of decline, and the melt index of the paraffinic oil blends decrease from 18.5 g/10 min to 16.6 g/10 min. The melt index of the naphthenic oil blend decrease from 27.4 g/10 min to 24.5 g/10 min.

Keywords: styrene-ethylene-butylene-styrene; polybutylene terephthalate; property; filler oil

聚苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SEBS) 是一种新型的热塑性弹性体, 是通过聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 不饱和双键加氢制得的^[1]。SEBS 具有优异的耐老化性能, 既具有可塑性, 又具

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51305318), 中国博士后科学基金项目 (2015M582484), 湖北省自然科学基金项目 (2015CFB277)

通讯作者: 邓益祺, 硕士, 主要从事汽车内饰材料改性研究 E-mail: 644538047@qq.com

收稿日期: 2018-03-08

引用格式: 邓益祺, 严岩, 姜旭, 等. 石蜡油、环烷油填充 SEBS/PBT 共混物性能对比 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(5): 18-22.

Deng Yiqi, Yan Kui, Jiang Xu, et al. Properties comparison of SEBS/PBT blends filled with paraffinic oil and naphthenic oil [J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5): 18-22.

有高弹性,广泛用于生产高档弹性体、塑料改性、胶粘剂、润滑油增粘剂、电线电缆的填充料和护套料等。同时由于 SEBS 还具有好的耐候性、耐热性、耐压缩变形性和优异的力学性能等一系列的优异性能,被广泛运用在汽车行业、建筑业、航空业等^[2]。

然而,一般情况下,纯的 SEBS 不单独作为热塑性弹性体材料来使用。其原因主要有三个:一是 SEBS 与传统的硫化橡胶相比,存在刚性过大、密度高等缺点,且使用温度、耐溶剂性、耐油性等通常不及传统的硫化橡胶;二是 SEBS 自身的流动性较差,不易在塑料成型加工设备上加工;三是 SEBS 价格昂贵,难以实现大规模的生产^[3]。因此,目前所应用的 SEBS 基弹性体材料大多是 SEBS 通过填充油改善流动性后,再与热塑性塑料共混来满足工业上对其力学性能等的要求。目前国内外对于 SEBS 的研究主要是通过添加不同的热塑性塑料后对共混物性能进行研究,常见添加的热塑性塑料主要包括有:聚丙烯(PP),聚苯乙烯(PS),聚酰胺(PA)等^[4-7]。

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是对苯二甲酸与1,4-丁二醇的缩聚物,是五大通用工程塑料之一,具有强度高、耐疲劳性、耐磨、耐油、耐化学腐蚀、电绝缘性能好、热性能优良、和加工性能强、成型快等优点,已在电子电器、汽车工业、机械设备等领域得到了广泛应用^[8]。由于 PBT 本身力学性能优异,价格成本低等优点,得到了较多的研究^[9-10]。笔者采用 PBT 为基体来改性 SEBS,同时选用石蜡油 KP6030 以及环烷油 KN4010 作为两种填充油,对共混物 SEBS/PBT 的力学性能以及加工性能进行研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

SEBS: Taipol 6150, 粉状, 苯乙烯含量 29%, 25℃甲苯黏度 1000~1900 (20%, cP), 台橡股份有限公司;

PBT: 熔体流动速率 13~19 g/(10 min), 密度 1.4 g/cm³, 断裂伸长率 70%, 420SEO-1001, 沙伯基础创新塑料(中国)有限公司;

石蜡油 KP6030: 黏度 32.82 mm²/s (100℃), 密度 887.6 kg/m³, 闪点 292℃, 新疆克拉玛依公司;

环烷油 KN4010: 黏度 10.28 mm²/s (100℃) 密度 901.8 kg/m³, 闪点 220℃, 新疆克拉玛依公司;

抗氧化剂: B215, 德国巴斯夫公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: SSM-80U 型, 东莞信易电热机械

有限公司;

同向双螺杆挤出机: SHJ-20 型, 南京杰恩特机电有限公司;

注塑机: HDX50 型, 广东海达注塑机有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: MFI-1211 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S4800 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

将 SEBS, PBT 及抗氧化剂放入干燥机中干燥 3 h 后, 按照表 1 所示的配比进行共混。首先将 SEBS 及填充油放入混料机中, 以 600 r/min 的转速, 在 50℃下混合 30 min, 混合均匀后在室温下放置 24 h 以上, 得到充油 SEBS 热塑性弹性体。再将充油 SEBS, PBT 及抗氧剂按照配比放入混料机中, 以 1000 r/min 的转速, 在 60℃下混合 30 min。随后将共混后的材料再一次进行干燥处理。将干燥处理后的共混材料加入双螺杆挤出机的喂料口中, 从挤出机喂料口到机头温度设定为 190, 210, 210, 210, 205℃。熔体温度 210℃。将挤出后的材料进行水冷处理后切粒, 于 90℃干燥机中烘干 6 h 以上。最后将干燥完成的物料在注塑机中注塑成哑铃状标准样条, 为后续的力学性能测试做准备。

表 1 SEBS/PBT 共混物配比 份

组号	SEBS	PBT	石蜡油	环烷油	抗氧化剂
A0	100	0	70	0	1
A1	100	10	70	0	1
A2	100	20	70	0	1
A3	100	30	70	0	1
A4	100	40	70	0	1
A5	100	50	70	0	1
B0	100	0	0	70	1
B1	100	10	0	70	1
B2	100	20	0	70	1
B3	100	30	0	70	1
B4	100	40	0	70	1
B5	100	50	0	70	1

1.4 性能测试

拉伸性能: 参照 GB/T 528-2009 进行测试, 拉伸速率为 50 mm/min。

硬度: 参照 GB/T 2411-2008 测定压痕硬度(邵氏硬度)。

MFR: 参照 GB/T 3682-2000 测定, 测试条件 230℃, 2.16 kg。MFR 值由以下公式求得:

$$\text{MFR} = (m \times 60) / t \quad (1)$$

式中, m 为剪断样条的平均质量, t 为剪断样条的间隔时间。

SEM 测试: 将样条在液氮下冷冻至低温后脆断, 并在表面喷金用于 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 不同的填充油种类对共混物性能的影响

由于 SEBS 存在流动性极差的问题, 工业上常在 SEBS 中加入填充油来改善这一问题。表 2 是填充油种类对 SEBS 性能的影响, 选取 A0、B0 组作对比。由表 2 可看出, 石蜡油填充 SEBS 的整体力学性能优于环烷油填充 SEBS 的力学性能, 如拉伸强度、硬度及断裂伸长率均较好。但是流动性能方面, 环烷油的填充效果明显优于石蜡油, 两者差别较大。

表 2 不同填充油对共混物性能的影响

项目	填充油种类	
	石蜡油	环烷油
拉伸强度 / MPa	2.75	2.46
邵氏硬度 / HA	47.2	45.8
断裂伸长率 / %	456.42	435.99
MFR / (g · 10min ⁻¹)	18.5	27.4

2.2 PBT 含量对不同填充油共混物力学性能的影响

图 1~图 3 分别是石蜡油以及环烷油作为共混物的填充油时, 改变 PBT 的含量, 两组共混物的各项力学性能的变化曲线图, 横坐标为 PBT 占 SEBS 的百分比, 0%~50% 分别对应表 1 中以石蜡油为填充油的 A0 组至 A5 组以及以环烷油为填充油的 B0 组至 B5 组。纵坐标为两组共混物各项力学性能指标。图 1 是随着 PBT 含量的变化, 两组共混物的拉伸强度的变化曲线图。从图中可以明显的看出, 随着 PBT 含量的增加, 由于 PBT 自身优异力学性能, 两组共混物的拉伸强度均呈现出上升的趋势, 且变化幅度明显, 改善效果优异。当 PBT 含量 ≤ 20% 时, 两组共混物的拉伸强度增长迅速。当 PBT 含量介于 20%~30% 时, 增幅趋缓。当 PBT 含量大于 40% 时, 石蜡油组呈现下降的趋势, 而环烷油组则继续上升。当 PBT 含量为 50% 时, 以石蜡油为填充油的共混物的拉伸强度由 2.75 MPa 提升到了 4.93 MPa, 以环烷油为填充油共混物拉伸强度则由 2.46 MPa 提升到了 5.57 MPa。从图 1 中可以看出, 以石蜡油为填充油的共混物拉伸强度总体优于以环烷油为填充油的共混物。

图 2 为两组共混物断裂伸长率的变化曲线图。当 PBT 含量 < 10% 时, 共混物的断裂伸长率基本

保持不变。当 PBT 含量为 10%~30% 时, 断裂伸长率骤降, 主要是由于 PBT 与 SEBS 极性不同^[1], 随着 PBT 的增加, 两者相容性差, 导致断裂伸长率的减小。当 PBT > 30% 时, 两者相容性由差趋好, 断裂伸长率下降趋势趋缓, 但由于 PBT 本身的断裂伸长率为 70%, 共混物整体断裂伸长率仍然呈现下降的趋势。

图 3 为两组共混物的硬度随着 PBT 含量而变化的曲线图。由于 PBT 属于热塑性树脂中硬度较高的一种, 加入了 PBT 后共混物整体的硬度提升, PBT 含量由 0% 至 50% 的过程中, 两组共混物的硬度分别由 42.5 及 45.8 提升到了 67.2 及 72, 且 PBT 含量越高, 硬度提升效果越佳。

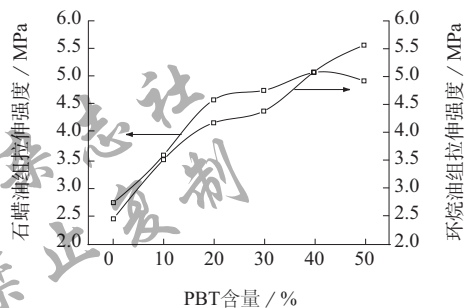


图 1 不同 PBT 用量时共混物的拉伸强度

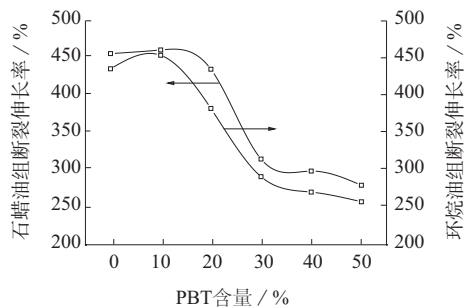


图 2 不同 PBT 用量时共混物的断裂伸长率

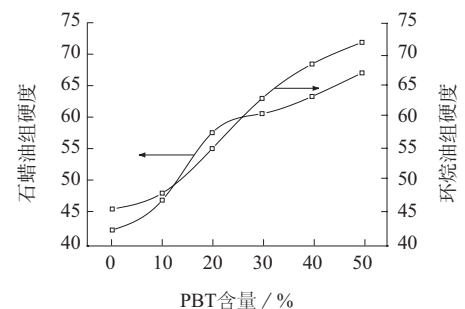


图 3 不同 PBT 用量时共混物的硬度

2.3 PBT 含量对共混物流动性能的影响

图 4 显示的是随着 PBT 含量的变化, 以石蜡油及环烷油为填充油的两种共混物的 MFR 的变化曲线。从图 4 中可以明显地看出, 尽管两组共混物的

MFR 不同,但随着 PBT 含量的变化而呈现的整体变化趋势是相同的。当 PBT 含量 $\leq 30\%$ 时,由于 PBT 与 SEBS 的极性差别,导致两者相容性差^[1],进而导致随着 PBT 的增加而呈现整体 MFR 下降的趋势。当 PBT 含量 $> 30\%$ 时,两者的相容性得到改善, MFR 上升。当 PBT 含量为 50% 时,尽管两组共混物的 MFR 均得到了一定程度的上升,但是由于两者仍然存在着一定的相容性差异,从而导致与纯充油 SEBS 相比,呈现一定程度上的 MFR 下降的现象。以 PBT 含量为 50% 的两组共混物组为对比对象,对比不加 PBT 的两组共混物组,熔融指数分别由 18.5 g/10min 及 27.4 g/10min 下降至 16.6 g/10min 及 24.5 g/10min。同时,从图中可以明显的看出,环烷油对于 SEBS 的流动性能的改善效果优于石蜡油。

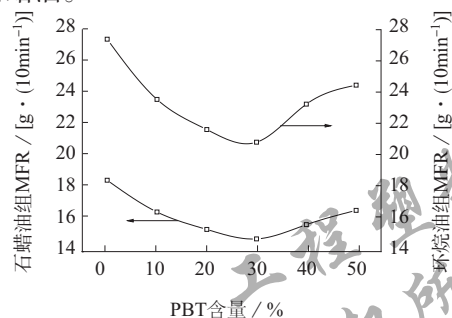
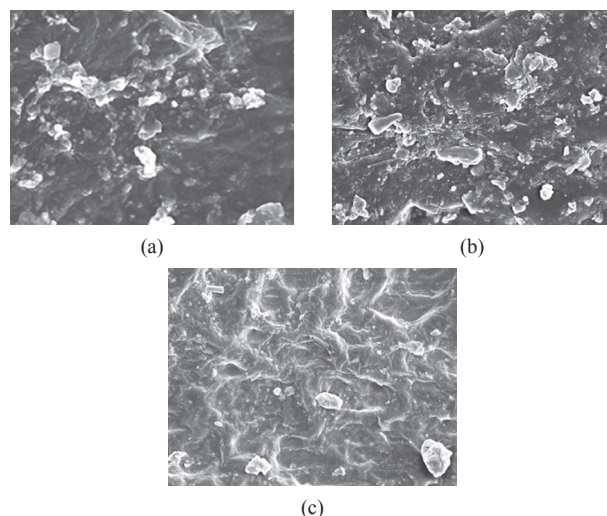


图4 不同 PBT 用量时共混物的 MFR

2.4 SEBS/PBT 共混物的形态分析

从前文所述可以看出,尽管所使用的填充油不同,但共混物的力学性能以及流动性能的变化趋势总体相同,故选取 B1 (10%PBT), B3 (30%PBT), B5 (50%PBT) 这三个变化特点最明显的组别进行形态分析,如图 5 所示。从图 5a 可以看出,当 PBT 含量较少时,SEBS 与 PBT 的相容性较差,PBT 团聚成不规则的球状分散在 SEBS 基体中,但部分球体未出现明显的界面分离,两者存在着一定的相容性。从图 5b 可知,当 PBT 含量为 30% 时,PBT 与 SEBS 的相容性进一步变差,分散相 PBT 与基体 SEBS 之间呈现出明显的“海-岛”结构,两者之间界面隔离明显。从图 5c 可以看出,当 PBT 含量为 50% 时,随着 PBT 含量的逐渐增加,两者相容性得到改善,仅有少数一部分 PBT 仍然聚合成球状分散在 SEBS 基体中,剩余大部分 PBT 均匀地分散在 SEBS 中,且两者之间并没有明显的界面分离特征,证明两者相容性良好。



PBT 含量: a—10%; b—30%; c—50%

图5 SEBS/PBT 共混物冲击断面 SEM 照片 ($\times 5000$)

3 结论

(1) 以石蜡油为填充油的 SEBS/PBT 共混物整体力学性能优于以环烷油为填充油的共混物,但是当填充油为环烷油时,其流动性能更佳。

(2) 通过加入 PBT 能够有效地提升充油 SEBS 的力学性能,改善充油后 SEBS 力学性能较差的问题。但会在一定程度上降低充油 SEBS 的流动性能。随着 PBT 含量的增加,共混物的拉伸强度、硬度呈现不断上升的趋势,而由于 PBT 本身断裂伸长率较差的原因,共混物的断裂伸长率呈现下降的趋势。同时,随着 PBT 含量的增加,共混物的 MFR 先下降,而当 PBT : SEBS 的质量比大于 30 : 100 时, MFR 上升,但总体仍低于纯充油 SEBS 的 MFR。

(3) 通过 SEM 电镜观察 SEBS/PBT 共混物的形态得出,当 PBT : SEBS 的质量比 $< 30 : 100$ 时, PBT 含量越高,两者相容性越差。当质量比大于 30 : 100 时,两者相容性得到改善, PBT 含量越高,两者相容性越好。

参考文献

- [1] 周海波,贾景霞,汤明珮,等. 新型热塑性弹性体 SEBS[J]. 辽宁化工,2016,45(10):1327-1330.
Zhou Haibo, Jia Jingxia, Tang Mingpei, et al. New thermoplastic elastomer SEBS[J]. Liaoning Chemical Industry, 2016, 45(10):1327-1330.
- [2] 高军,余万能. 新型热塑性弹性体 SEBS[J]. 化工新型材料,2004,32(4):21-24.
Gao Jun, She Wanneng. New thermoplastic elastomer SEBS[J]. New Chemical Materials, 2004, 32(4):21-24.
- [3] 陈惠芬,王霞,孙静,等. 共混改性 SEBS 体系的研究进展 [J]. 塑料工业,2006,34(4):1-4

- Chen Huifen, Wang Xia, Sun Jing, et al. Progress in research of blending modification of SEBS [J]. China Plastics Industry, 2006, 34(4):1-4.
- [4] Wang Xia, Pang Shaolong, Yang Junhe, et al. Structure and properties of SEBS / PP / OMMT nanocomposites [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16:524-528.
- [5] Qazviniha M R, Abdouss M, Musavi M, et al. Physical and mechanical properties of SEBS / PP nanocomposites reinforced by nano CaCO_3 [J]. Mat.-wiss.u.Werkstofftech, 2016, 47(1):47-52.
- [6] 战双双,苑宾,牟晓娟,等. 充油 SEBS / PP 热塑性弹性体的制备及性能研究 [J]. 塑料科技, 2015, 43(1):46-50.
- Zhan Shuangshuang, Yuan Bin, Mou Xiaojuan, et al. Study on properties of oil-extended SEBS / PP thermoplastic elastomer and its preparation [J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(1):46-50.
- [7] 周伟平,刘先珍,朱建军,等. PA6 / SEBS / PP-g-MAH 的共混改性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(6):203-206.
- Zhou Weiping, Liu Xianzhen, Zhu Jianjun, et al. Modification of PA6 / SEBS / PP-g-MAH by blending [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004, 20(6):203-206.
- [8] 杨挺,陈立强. 国内外 PBT 树脂市场现状及未来发展趋势 [J]. 塑料工业, 2013, 41(7):123-126.
- Yang Ting, Chen Liqiang. The current situation and future development trend of PBT resin market at home and abroad [J]. China Plastics Industry, 2013, 41(7):123-126.
- [9] 张忠厚,冯丽,何领好,等. PBT / PET 阻燃材料的非等温结晶动力学 [J]. 塑料, 2014, 43(3):103-106.
- Zhang Zhonghou, Feng Li, He Linghao, et al. Non-Isothermal crystallization kinetics of PBT / PET flame retardant materials [J]. Plastics, 2014, 43(3):103-106.
- [10] 李宏,罗筑,于杰,等. PBT / PC 共混体系相容性与力学性能的研究 [J]. 功能材料, 2009, 40(1):162-165.
- Li Hong, Luo Zhu, Yu Jie, et al. Study on compatibility and mechanical properties of PBT / PC blend system [J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(1):162-165.
- [11] 林向坤,卢翔,黄锦涛,等. PBT / SEBS 共混合金的形态与性能 [J]. 塑料工业, 2014, 42(7):97-101.
- Lin Xiangkun, Lu xiang, Huang Jintao, et al. Morphology and properties of PBT / SEBS blends [J]. China Plastics Industry, 2014, 42(7):97-101.
-
- (上接第 17 页)
- [14] Yoon K, Hsiao B S, Chu B. Formation of functional polyethersulfone electrospun membrane for water purification by mixed solvent and oxidation processes [J]. Polymer, 2009, 50(13):2 893-2 899.
- [15] 郭永梅. 双酚 A 的危害及相关限制法规 [J]. 塑料助剂, 2012(3):26-28.
- Guo Yongmei. Analysis of health hazards, legal restrictions and regulations for BPA [J]. Plastic Additives, 2012(3):26-28.
- [16] Wu Shuyan, Xu Qian, Chen Tianshu, et al. Determination of bisphenol A in plastic bottled drinking water by high performance liquid chromatography with solid-membrane extraction based on electrospun nylon 6 nanofibrous membrane [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(4):503-507.
- [17] Cao Fuming, Bai Pengli, Li Haocheng, et al. Preparation of polyethersulfone-organophilic montmorillonite hybrid particles for the removal of bisphenol A [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2):791-798.
- [18] Qiu Fang, Peng Minle, Wei Zhimei, et al. Preparation of bead-on-string nanofibers and its application for the removal of bisphenol A [C]. 2015, 814:125-131.
- [19] 宫建龙,苏博,罗来盛,等. 双酚 A 分子印迹聚醚砜纳米纤维膜的制备和识别性能的研究 [J]. 高分子学报, 2011(11):1 266-1 272.
- Gong Jianlong, Su Bo, Luo Laisheng, et al. Preparation and recognition properties of molecularly imprinted polyethersulfone nanofiber membranes towards bisphenol A [J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(11):1 266-1 272.
- [20] Zhang Yijia, Wei Qiang, Zhang Quanchao, et al. Molecularly imprinted electrospinning polyethersulfone nano-scale fibers for the binding and recognition of bisphenol A [J]. Separation Science & Technology, 2011, 46(10):1 615-1 620.
- [21] Bolong N, Ismail A.F, Salim M R, et al. Negatively charged polyethersulfone hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of bisphenol A from wastewater [J]. Separation & Purification Technology, 2010, 73(2):92-99.
- [22] 张菁菁,刘峻,刘水平,等. 不同接收浴对于电纺纤维串珠结构形态影响研究 [J]. 纳米科技, 2008(6):36-39.
- Zhang Jingjing, Liu Jun, Liu Shuiping, et al. Beaded ultrafine fibers formed through different collection methods during electrospinning [J]. Nanoscience & Nanotechnology, 2008(6):36-39.