

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.11.004

耐刮擦、高流动 PP/SEBS 热塑性弹性体的研制^{*}

阳范文¹, 尹朝辉², 徐蒙蒙¹, 欧阳效州¹, 陈美曦¹, 洗彩虹¹, 张雅欣¹, 李健婷¹, 谭泳琳¹, 陈晓明¹, 王晗³, 陈新度³

(1. 广州医科大学生物医学工程系, 广州 511436; 2. 江西中辉新材料有限公司, 江西新余 338019; 3. 广东工业大学机电学院, 广州 510006)

摘要: 采用熔融共混法制备了聚丙烯(PP)/氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)热塑性弹性体, 研究了乙烯丙烯酸酯共聚物润滑偶联改性剂(YY-503和YY-5031)、芥酸酰胺和高分子量硅酮(E525)4种改性剂对PP/SEBS弹性体的加工性能、力学性能和耐刮擦性能的影响。结果表明, 4种改性剂的加入能显著提高弹性体的熔体流动速率(MFR), 添加YY-503和E525的弹性体MFR提升更为显著, 分别为12.6 g/10 min和13.5 g/10 min, 比未添加时提高了2471.4%和2655.1%; 添加芥酸酰胺的弹性体拉伸强度和断裂伸长率最低, 比未添加改性剂时分别下降了58.5%和63.2%, 添加YY-503和YY-5031的弹性体拉伸强度分别为10.6 MPa和9.8 MPa, 比未添加改性剂时分别提高23.2%和19.5%; 未添加改性剂弹性体的色差值(ΔL)为18.5, 而添加YY-503和YY-5031的弹性体 ΔL 仅为1.3和1.5; 扫描电子显微镜测试发现, 添加YY-503和YY-5031的弹性体中没有出现明显孔洞, 碳酸钙良好分散, 与基体结合力良好。添加质量分数为2%的YY-503可获得力学性能、加工性能和耐刮擦性能优异的PP/SEBS弹性体。

关键词: 聚丙烯; 氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物; 高流动; 耐刮擦; 弹性体

中图分类号: TB324, TQ334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)11-0019-05

Research on PP/SEBS Elastomer with Scratch Resistant and High Flow

Yang Fanwen¹, Yin Zhaohui², Xu Mengmeng¹, Ouyang Xiaozhou¹, Chen Meixi¹, Xian Caihong¹, Zhang Yaxin¹, Li Jianting¹, Tan Yonglin¹, Chen Xiaoming¹, Wang Han³, Chen Xindu³

(1. Biomedical Engineering Department, Guangzhou Medical University, Guangzhou 511436, China; 2. Jiangxi Zhonghui New Material Co. Ltd., Xinyu 338019, China; 3. Mechanical and Electrical College of Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: PP/SEBS elastomers were prepared by melt blending, the effects of four modifiers such as ethylene acrylate copolymer lubricating coupling modifier (YY-503 and YY-5031), erucic acid amide and high molecular weight silicone (E525) on the processability, mechanical properties and scratch resistance of PP/SEBS elastomers were studied. The results show that the addition of the four modifiers can increase the melt flow index (MFR) of the elastomers obviously. The MFR of elastomer with YY-503 and E525 are increases more obviously, which is 12.6 g/10 min and 13.5 g/10 min respectively, increased by 2471.4% and 2655.1% higher than that of the elastomer without modifier. The tensile strength and elongation at break of elastomer with erucic acid amide are lowest, which decreases respectively by 58.5% and 63.2% lower than those of the elastomer without modifier. The tensile strength of the elastomer with YY-503 and YY-5031 is 10.6 MPa and 9.8 MPa respectively, which increases 23.2% and 19.5% higher than that without modifier respectively. The color difference value of the elastomer without any additive is 18.5, while they are only 1.3 and 1.5 with YY-503 and YY-5031. The SEM results show that there were no obvious hole for elastomers with YY-503 and YY-5031 respectively, which shows that calcium carbonate is well dispersed and the interface binding is good. The elastomer with 2% YY-503 has good mechanical properties, high processability and excellent scratch resistance.

Keywords: polypropylene; SEBS; high flow; scratch resistance; elastomer

热塑性弹性体是一种在常温下显示橡胶弹性, 在高温下能够塑化成型的高分子材料。其中, 苯乙烯类嵌段共聚型热塑性弹性体包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、氢化 SBS (SEBS)、氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物等品种, 具有性价比高、可反复加工、材料来源广泛等优点^[1-3]。以聚丙烯(PP)和 SEBS 为主要成分的热塑性弹性

体具有耐黄变、弹性优异和可反复加工等优点^[4-8],

^{*} 广州市高校创新创业教育平台建设重点项目(201709P05), 广东省攀登计划项目(pdjh2017a0410), 2017年度广医-江西中辉新材料联合研究项目, 2017年度广州医科大学基础学院协同育人项目

联系人: 阳范文, 博士, 教授, 主要研究方向为生物医用高分子材料和医疗器械

收稿日期: 2017-08-20

在日用品、电动工具、儿童玩具、建筑建材和运动器材等领域应用广泛^[9-15]。然而,由于近年来 SEBS 材料价格高居不下,导致产品成本价格较高,利润空间不断缩小,很多厂家为了降低成本大量添加廉价的无机填料如碳酸钙、滑石粉等。然而,添加太多的填料容易引起材料表面出现刮痕、光泽度降低和加工流动性变差等问题^[15-17]。

针对耐刮擦改性的要求,现有技术有:(1)添加爽滑剂如芥酸酰胺和油酸酰胺,当其迁移到表面时形成一个爽滑层,降低摩擦系数提高耐刮擦性能,其优点是价格便宜、效果较好,但是容易导致表面发雾,严重时出现起霜白花^[18-19];(2)添加含氟或含硅改性剂可克服迁移起霜的不足,并获得良好的耐刮擦效果,然而其需要的添加量较高、成本高昂。对于高填充的 PP/SEBS 弹性体而言,导致耐刮擦性能不佳的主要原因在于填料含量太高,上述改性方法性价比不合理,所制产品没有竞争能力^[20]。

笔者针对该体系高填充的特点,向 PP/SEBS 弹性体中添加不同的改性剂,以求通过提高填料和高分子基体之间的相容性来提高耐刮擦性能。对比 2 种乙烯丙烯酸酯共聚物润滑偶联改性剂、芥酸酰胺和高分子量硅酮对高填充 PP/SEBS 热塑性弹性体流变性能、硬度、拉伸性能、耐刮擦性能以及微观形态结构的影响,为耐刮擦性能优异、性价比高和流动性好的热塑性弹性体新材料制备与应用提供借鉴与指导。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: 320, 茂门石化公司;

SEBS: 503T, 岳阳石化公司;

乙烯丙烯酸酯共聚物润滑偶联改性剂: YY-503 和 YY-5031, 广州源泰合成材料公司;

黑色母: SF602, 广东波斯科技股份有限公司;

高分子量硅酮: E525, 市售;

芥酸酰胺、软化油和碳酸钙: 市售。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: SHT-40 型, 长径比 40, 南京橡塑机械有限公司;

注塑机: HTB80 型, 宁波海天机械有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 测试仪: MTM1000 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

转矩流变仪: RT01-55 / 20 型, 广州市普同实验分析仪器有限公司;

邵氏硬度计: LX-A 型, 厦门雄发仪器仪表公司;

万能试验机: CMT40204 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): MVE 0329591690 型, 复纳科学仪器 (上海) 有限公司;

表面光泽计: micro-TRI-gloss 4430 型, 德国 BYK Gardner 公司。

1.3 试样制备

将 PP, SEBS, 软化油, 碳酸钙和 4 种改性剂 (芥酸酰胺, YY-503, YY-5031, E525) 按照表 1 配方混合, 采用双螺杆挤出机进行熔融共混制备样料, 设定温度 190℃、转速 400 r/min。

材 料	表 1 PP/SEBS 弹性体各组分质量分数 %				
	试样编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
PP	16	16	16	16	16
SEBS	34	32	32	32	32
软化油	10	10	10	10	10
碳酸钙	40	40	40	40	40
芥酸酰胺		2			
YY-503			2		
YY-5031				2	
E525					2

采用注塑机在温度 200℃、注塑压力 120 MPa、注射速度 100 mm/s 的条件下将样料注塑成厚度为 6 mm 的硬度测试用圆片以及尺寸为 100 mm × 100 mm × 2 mm 的方板, 在方板上用裁刀裁取拉伸性能测试用试样。

1.4 测试与表征

MFR 按 ISO 1133-2011 测试, 温度 230℃、载荷 5 kg。

转矩流变性能测试: 设定温度 190℃、转速 80 r/min, 添加 50 g 的弹性体测试其转矩-时间曲线, 测试 6 min, 记录最大扭矩和平衡扭矩。

邵氏 A 硬度按 ISO 868-2003 测试, 延迟时间 15 s。

拉伸强度和断裂伸长率按 ISO 37-2011 测试, 拉伸速率为 500 mm/min。

SEM 测试: 将弹性体试样在液氮下低温淬断, 对其表面进行镀金后测试其微观形态结构。

耐刮擦性能测试: 在上述制备的弹性体试样基础上, 添加 2 份的黑色母注塑色板, 常温条件下放置 48 h 后, 按交叉刮擦法 (GM W14688-2003) 在刮划力 5 N 的条件下进行划痕, 测试刮划前后划痕区域的色差值 (ΔL)。

2 结果与讨论

2.1 流变性能

聚合物共混物材料的流变性能是表征材料加工性能的重要指标,工业生产过程一般采用 MFR 进行简单测试与表征,而其熔融、共混和塑化过程的流变性能可采用转矩流变仪进行测试。

采用不同改性剂制备的 PP/SEBS 弹性体的 MFR 如图 1 所示。由图 1 可以看出,不添加改性剂所制备弹性体试样 (1[#]) MFR 最小,为 0.49 g/10 min;添加 4 种改性剂后,弹性体的 MFR 均有明显提升,其中添加 YY-503 (3[#]) 和 E525 (5[#]) 的 MFR 增幅更为显著,分别达到 12.6 g/10 min 和 13.5 g/10 min,比未添加时分别提高了 2471.4% 和 2655.1%,流动性能得到显著改善。

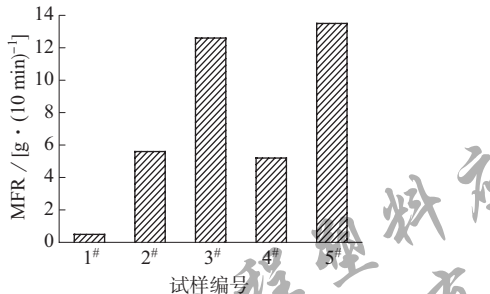


图 1 不同改性剂制备的 PP/SEBS 弹性体的 MFR

采用转矩流变仪研究了不同改性剂制备的弹性体在熔融共混过程中的流变性能,在熔融共混过程中各材料的扭矩随时间的变化趋势基本一致,都是在共混初期出现急剧上升,在较短的时间内达到最大值后即开始下降,最终趋于平稳。表 2 为采用不同改性剂制备的 PP/SEBS 弹性体的特征转矩。从表 2 可知,最大转矩以添加芥酸酰胺 (2[#]) 和 E525 (5[#]) 的较高,添加 YY-503 (3[#]) 和 YY-5031 (4[#]) 的较小;平衡转矩则以添加 YY-503 (3[#]) 和 E525 (5[#]) 的相对较小,说明这两种弹性体的流动性较好,与 MFR 测试结果一致。

表 2 不同改性剂制备的 PP/SEBS 弹性体的特征转矩 N · m

试样编号	最大转矩	平衡转矩
1 [#]	19	8
2 [#]	22	8
3 [#]	18	7
4 [#]	18	8
5 [#]	24	7

2.2 拉伸性能

采用不同改性剂制备的 PP/SEBS 弹性体的拉伸强度和断裂伸长率如图 2 所示。由图 2 可以看出,添加芥酸酰胺的弹性体 (2[#]) 拉伸强度和断裂伸长率最小,分别为 3.4 MPa 和 353%,比未添加改性

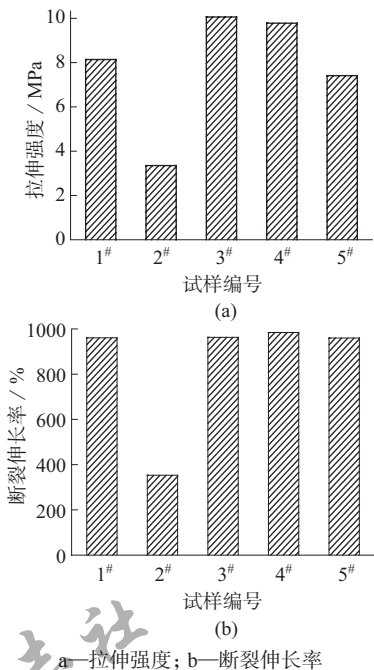


图 2 不同改性剂制备的 PP/SEBS 弹性体的拉伸性能

剂的弹性体 (1[#]) 分别下降了 58.5% 和 63.2%;添加 E525 的弹性体 (5[#]) 拉伸强度为 7.16 MPa,比未添加改性剂时下降了 13.4%,而断裂伸长率基本没有变化;添加 YY-503 和 YY-5031 的弹性体 (3[#] 和 4[#]) 拉伸强度分别为 10.6 MPa 和 9.8 MPa,比未添加改性剂时分别提高 23.2% 和 19.5%,断裂伸长率则变化不大,其中 4[#] 试样略有提高。以上现象说明添加 YY-503 或 YY-5031 有利于改善弹性体的拉伸性能。导致上述现象的原因在于芥酸酰胺和 E525 只有单纯的润滑功能,对碳酸钙不能起到偶联或增容的效应;而 YY-503 和 YY-5031 均是具有多官能团的偶联增容改性剂,其官能团一端能与碳酸钙表面产生偶联效应,另一端与高分子基体具有较好的相容性,有效改善碳酸钙与基体之间的结合力,故拉伸强度和断裂伸长率有明显改善。

2.3 邵氏 A 硬度

采用不同改性剂制备的 PP/SEBS 弹性体的硬度如图 3 所示。从图 3 可知,不同改性剂制备的弹性体硬度值均保持在 89~90,相差不大。弹性体的硬度主要取决于 PP/SEBS 的配比和软化油的用量,而 4 种改性剂的含量较低,本身对硬度影响较小,故各弹性体之间的硬度差异很小。

2.4 耐刮擦性能

材料的耐刮擦性能常用的评判标准有表面刮伤的难易程度、表面发白的程度,不同力度下的划痕深度,划痕深处的发白程度等,往往以 ΔL 来描述其

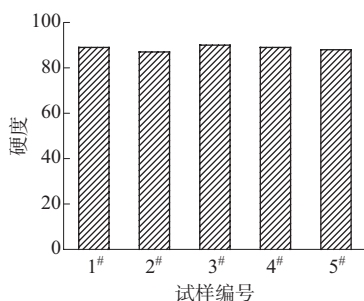
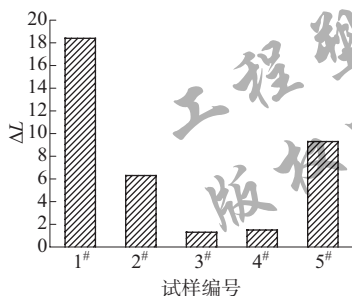


图3 不同改性剂制备的 PP/SEBS 弹性体的硬度

程度; ΔL 越大,说明发白越严重,耐刮擦性能越差。

采用不同改性剂制备的 PP/SEBS 弹性体的 ΔL 如图 4 所示。从图 4 可知,未添加改性剂的弹性体 (1#) 的 ΔL 为 18.5,说明划痕发白的情况非常严重。添加了芥酸酰胺和 E525 的弹性体 (2# 和 5#),其 ΔL 相比 1# 下降明显,分别为 6.3 和 9.3,但仍存在较明显的发白现象。添加 YY-503 和 YY-5031 的弹性体 (3# 和 4#), ΔL 仅为 1.3 和 1.5,只出现了轻微的发白现象。以上现象说明添加 2% 的 YY-503 和 YY-5031,可有效降低划痕发白现象,提高材料的耐刮擦性能。

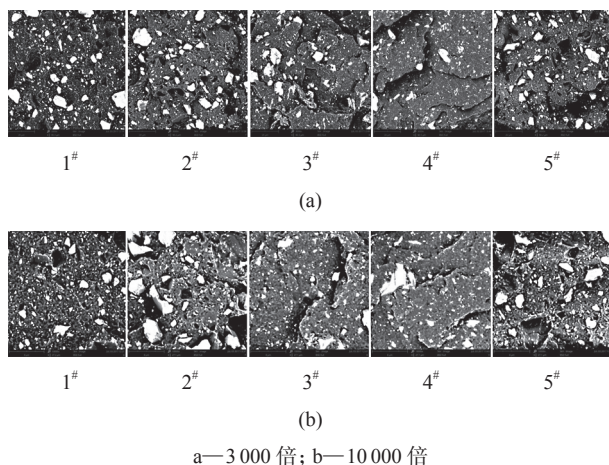
图4 不同改性剂制备的 PP/SEBS 弹性体的 ΔL

2.5 微观形态结构

采用不同改性剂制备的 PP/SEBS 弹性体淬冷断面的 SEM 照片如图 5 所示,其中图 5a 是放大 3 000 倍的照片,图 5b 是放大 10 000 倍的照片。

从图 5 可以看出,黑色连续相是 PP/SEBS 基体,白色颗粒状的分散相是碳酸钙,不同弹性体试样的分散相碳酸钙的粒径、数量及其与基体的结合状态存在明显差异。

对于碳酸钙的分散情况,2# 中的碳酸钙粒径最大,1# 和 5# 次之,3# 和 4# 最小。与 1# 比较可知,芥酸酰胺的加入对碳酸钙的分散产生不利影响。这是因为芥酸酰胺是一种爽滑剂和开口剂,在熔融共混过程中主要起到外润滑作用,可能会降低熔体黏度,这样会导致剪切力减小,从而使团聚颗粒难以打散,加上其无增容和偶联效应,故碳酸钙在弹性体中分散性能很差,颗粒产生团聚,粒径较大。类似地, E525 也

图5 不同改性剂制备的 PP/SEBS 弹性体淬冷断面的 SEM 照片
主要起外润滑效应,故碳酸钙的分散情况也不理想。

另外,可以观察到,1# 和 2# 配方孔洞较多,部分碳酸钙与基体的界面出现了明显的空隙;5# 出现了少量孔洞,也能观察到碳酸钙与基体的界面出现脱离情况;而 3# 和 4# 几乎没有出现明显孔洞,碳酸钙与基体的结合力良好。

综上所述,1#,2# 和 5# 中,碳酸钙颗粒与基体之间发生了明显脱离,淬冷断面出现了很多孔洞,产生孔洞的原因是碳酸钙与基体结合力较差,在划痕试验中容易受到破坏,出现较严重的发白现象,耐刮擦性能较差。YY-503 和 YY-5031 结构几乎相同,是一种集分散、偶联和增容于一体的复合多功能改性剂,能改善碳酸钙与基体相容性,促进碳酸钙的良好分散,提高碳酸钙与基体之间的界面结合力,在淬冷折断过程中与基体结合良好,故没有出现孔洞;其拉伸强度和断裂伸长率较好,耐刮擦性能较佳。其中,与 YY-5031 相比,添加 YY-503 的弹性体在流动性能方面更好,这可能是因为两者的共聚单体比例不一致造成的。故当添加质量分数为 2% 的 YY-503 时,可使 PP/SEBS 弹性体获得最佳的综合性能。

3 结论

(1) 添加 4 种改性剂后, PP/SEBS 弹性体的流动性能和加工性能明显提高,添加质量分数为 2% 的 YY-503 和 E525 的弹性体 MFR 提升更为显著,分别为 12.6 g/10 min 和 13.5 g/10 min,比未添加时分别提高了 2 471.4% 和 2 655.1%。

(2) 添加芥酸酰胺的拉伸强度和断裂伸长率最小,比未添加的差, E525 的加入对材料拉伸强度不利,而添加质量分数为 2% 的 YY-503 和 YY-5031 的弹性体拉伸强度比未添加时分别提高 23.2% 和 19.5%。

(3) 添加 4 种改性剂后,弹性体的耐刮擦性能有不同程度的改善,其中添加质量分数为 2% 的 YY-503 和 YY-5031 的弹性体 ΔL 分别从未添加时的 18.5 下降到 1.3 和 1.5,刮擦性能显著改善。

(4) SEM 分析结果表明添加芥酸酰胺和 E525 的弹性体中碳酸钙粒径大、界面结合力差,对碳酸钙分散产生负面效应;添加质量分数为 2% 的 YY-503 可改善碳酸钙分散、提高界面结合力,产生良好的分散和增容效果,获得良好的流动性能、力学性能和耐刮擦性能。

参考文献

- [1] 霍尔登,莱格,夸克,等.热塑性弹性体[M].北京:化学工业出版社,2000:1-20.
Holton, Legge, Quark, et al. Thermoplastic elastomer[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2000:1-20.
- [2] 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(10):1327-1330.
Zhou Haibo, Jia Jingxia, Tang Mingpei, et al. New thermoplastic elastomer SEBS[J]. Liaoning Chemical Industry, 2016(10):1327-1330.
- [3] 谭捷.热塑丁苯弹性体技术进展及市场分析[J]. 上海化工,2014,39(3):31-37.
Tan Jie. Progress and market analysis of thermoplastic styrene-butadiene elastomer[J]. Shanghai Chemical Industry, 2014, 39(3):31-37.
- [4] 阳范文,陈晓明.过氧化物交联剂对 PP/EPDM/SEBS 三元体系性能的影响[J]. 工程塑料应用,2012,40(10):80-83.
Yang Fanwen, Chen Xiaoming. Effect of peroxide crosslinking agent on the properties of PP/EPDM/SEBS blends[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(10):80-83.
- [5] 阳范文,张韵弦,陈晓明,等. PP/丙烯基弹性体/SEBS 医用热塑性弹性体的性能[J]. 工程塑料应用,2016,44(12):37-42.
Yang Fanwen, Zhang Yunxian, Chen Xiaoming, et al. Properties of PP/based propylene elastomer/SEBS medical thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 44(12):37-42.
- [6] 吕玲. TPU/SEBS 无卤阻燃电缆料的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2017.
Lyu Ling. Research of TPU/SEBS halogen-free flame retardant cable material[D]. Harbin:Harbin University of Science and Technology, 2017.
- [7] 袁庆丰.改性 SEBS 热塑性弹性体的制备及其性能研究[D]. 武汉:武汉工程大学,2016.
Yuan Qingfeng. Preparation and performance of modified SEBS thermoplastic elastomer[D]. Wuhan:Wuhan University of Engineering, 2016.
- [8] 阳范文,陈晓明,徐克谋.高光泽 PP/SEBS 热塑性弹性体的研究与应用[J]. 功能材料,2013,44(3):326-328.
Yang Fanwen, Chen Xiaoming, Xu Kemou. Study and application of high gloss PP/SEBS thermoplastic elastomer[J]. Functional Materials, 2013, 44(3):326-328.
- [9] Răpă M, Matei E, Ghioca P N, et al. Structural changes of modified polypropylene with thermoplastic elastomers for medical devices applications[J]. Journal of adhesion science and Technology, 2016, 30(16):1727-1740.
- [10] 王立春.无卤阻燃 PP/SEBS 复合材料的研究[J]. 塑料助剂, 2016(4):28-32.
Wang Lichun. Study on halogen-free flame retardant PP/SEBS composites[J]. Plastics Additives, 2016(4):28-32.
- [11] Parameswaranpillai J, Jose S, Siengchin S, et al. Phase morphology, mechanical, dynamic mechanical, crystallization, and thermal degradation properties of PP and PP/PS blends modified with SEBS elastomer[J]. International Journal of Plastics Technology, 2017, 21(1):1-17.
- [12] Mae H, Omiya M, Kishimoto K. Influence of SiO₂ nanoparticles on mechanical properties of PP/SEBS blends at intermediate and high strain rates[J]. Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 2008, 2(2):254-268.
- [13] 张小林,程金星,林峰,等.填料改性充油 SEBS 力学性能的研究[J]. 弹性体,2007,17(1):53-55.
Zhang Xiaolin, Cheng Jinxing, Lin Feng, et al. Study on mechanical properties of oil-filled SEBS modified by fillers[J]. Elastomers, 2007, 17(1):53-55.
- [14] Qazviniha M R, Abdouss M, Musavi M, et al. Physical and mechanical properties of SEBS/polypropylene nanocomposites reinforced by nano CaCO₃[J]. Material Science & Engineering Technology, 2016, 47(1):47-52.
- [15] Perrin D, Léger R, Otazaghine B, et al. Hyperelastic behavior of modified sepiolite/SEBS thermoplastic elastomers[J]. Journal of Materials Science, 2017(2):1-14.
- [16] 张德强,丁雪佳,褚文娟,等. PP/SEBS 共混物的相形态、光学及力学性能[J]. 化工进展,2010,29(7):1281-1285.
Zhang Deqiang, Ding Xuejia, Chu Wenjuan, et al. Phase morphology, optical and mechanical properties of PP/SEBS blends[J]. Chemical Progress, 2010, 29(7):1281-1285.
- [17] Samsudin, S A, Hassan A, Mokhtar M, et al. Chemical resistance evaluation of polystyrene/olypropylene blends:Effect of blend compositions and SEBS content[J]. Malaysian Polymer Journal, 2006, 11(1):11-24.
- [18] 李云豹,刘华龙.医用输液器软管 TPE 材料的生产配方研究[J]. 中国医疗器械信息,2014(3):67-70.
Li Yunbao, Liu Hualong. Study on the production formula of TPE material for medical infusion hose[J]. China Medical Device Information, 2014(3):67-70.
- [19] Samsudin S A, Hassan A, Mokhtar M, et al. Effect of SEBS on the mechanical properties and miscibility of polystyrene rich polystyrene/polypropylene blends[J]. Progress in Rubber Plastics Recycling Technology, 2005, 21(4):261-276.
- [20] 江皖兰.用有机氟化物改性弹性体复合材料[J]. 世界橡胶工业, 2017, 44(1):8-11.
Jiang Wanlan. Modification of elastomer composites with organic fluoride[J]. World Rubber Industry, 2017, 44(1):8-11.