

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.07.008

## 汽车拉索护套用增韧 PP 的性能

叶淑英<sup>1,2</sup>

(1. 重庆科聚孚工程塑料有限责任公司, 重庆 401332; 2. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400037)

**摘要:** 研究了聚丙烯 (PP) 基体树脂、增韧剂种类对增韧 PP 复合材料撕裂力和热氧老化性的影响。结果表明: PP K8003 / 三元乙丙胶 (EPDM) 撕裂力高于 PP B8101 / EPDM, 而耐热氧老化性劣于 PP B8101 / EPDM; 三种增韧剂 EPDM, 乙烯-辛烯共聚物 (POE) 和苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SEBS) 对增韧 PP 的撕裂力和热氧老化性影响不同, PP/SEBS 复合材料的撕裂力和热氧老化性最好, PP/POE 次之、PP/EPDM 最差; 当 POE 质量百分数为 35% 时, PP/POE 复合材料的撕裂力为 217 N, 经 140℃ × 1 000 h 热氧老化后拉伸强度和断裂伸长率保持率分别为 131% 和 82%; 采用 PP/POE 复合材料挤出成型的汽车拉索护套各项性能可满足使用要求, 达到客户的预期目标。

**关键词:** 聚丙烯; 增韧剂; 热氧老化; 撕裂力; 汽车拉索护套

**中图分类号:** TQ325.1+ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)07-0041-05

### Properties of Toughened PP for Automotive Cable Sheath

Ye Shuying<sup>1,2</sup>

(1. Chongqing Copolyforce Engineering Plastics Co., Ltd., Chongqing 401332, China;

2. China Coal Technology Engineering Group Chongqing Research Institute, Chongqing 400037, China)

**Abstract:** The effects of the polypropylene (PP) matrix resin and toughening agent on tearing strength and thermal oxidative aging of the toughened PP composites were investigated. The results show that the tearing strength of PPK8003 / ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) is higher than that of PP B8101 / EPDM, and its thermostability is inferior to PP B8101 / EPDM. EPDM, poly(octene-ethylene) (POE) and styrene-ethylene-butylene-styrene three block copolymer (SEBS) shows different effects on PP by tearing force and thermal aging. The results show that PP/SEBS composite aging is with the best effect, then PP/POE, lastly PP/EPDM. When the mass fraction of POE is 35%, PP/POE composite's tearing force is 217 N, and after 140℃ × 1 000 h thermal aging, its tensile strength and elongation rate are 131% and 82% separately; the performance of automotive cable sheath by PP/POE composite extrusion can meet the use requirement, and it achieves the desired target of customers.

**Keywords:** polypropylene; toughener; thermal oxidative ageing; tear strength; automotive cable sheath

汽车拉索护套主要用于保护拉索, 延长拉索使用寿命, 降低更换成本。汽车拉索护套常用材料有聚丙烯 (PP)、尼龙 6 和聚氯乙烯 (PVC) 等。PP 因具有较高的性价比和优异的弯折性能, 越来越多地用于汽车拉索护套。因汽车拉索护套长期使用于各种复杂的自然环境, 其材料不仅要具有良好低温性, 还要具有较高撕裂力和较好耐热氧老化性。但 PP 存在耐低温性差、易脆断、耐候性差等缺点, 限制其在拉索护套中的应用。特别是 PP 分子主链中含有带甲基的叔碳原子, 极易受热、氧、紫外线等外界因素的引发脱出叔碳原子上的氢而成为叔碳自由基; 叔碳自由基活跃度非常高, 能引起链增长、链降解等各种分子链反应的发生, 从而造成 PP 性能下降, 甚至丧失。

为改进 PP 耐低温性, 与三元乙丙胶 (EPDM)、乙烯-辛烯共聚物 (POE)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SEBS) 或苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 等增韧剂共混改性是主要方法<sup>[1-6]</sup>, 很多学者对其进行了系统研究, 包括增韧机理、增韧前后相态和结构的变化、增韧剂种类及含量对 PP 低温性的影响等。改进热氧老化性主要关注热老化性能、机理及影响因素等方面研究<sup>[7-9]</sup>, 而几乎未发现 PP 树脂和增韧剂种类对增韧 PP 热氧老化性影响的研究。

笔者针对汽车拉索护套用增韧 PP 的热氧老化

联系人: 叶淑英, 副研究员, 主要从事高分子材料的改性与应用研究

收稿日期: 2017-05-04

性和撕裂性两方面进行研究,通过加速老化和共混改性的方法,考察 PP 树脂和增韧剂种类对增韧 PP 复合材料的热氧老化性和撕裂力的影响,研制出满足汽车拉索护套用增韧 PP 复合材料。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PP K8003: 嵌段共聚,熔体流动速率(MFR)=2.5 g/10 min,中韩(武汉)石油化工有限公司;

PP B8101: 嵌段共聚, MFR=0.5 g/10 min,中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司;

POE: 8150,美国陶氏化学公司;

EPDM: 3745,美国杜邦公司;

SEBS: YH-501,中国石化集团资产经营管理股份有限公司巴陵石化分公司;

抗氧剂: 1010,168,市售;

PE 蜡: 108,市售。

### 1.2 主要仪器及设备

电子万能实验机: CMT4204 型,深圳新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-3700N 型,日本日立公司;

同向双螺杆挤出机: TE-65 型,江苏科亚化工装备有限公司;

高速混合机: SHR-200 型,张家港亿利机械有限公司;

干燥机: SD-9 型,广州佳银塑机公司;

注塑机: SZ-90 型,广东东华塑料机械公司。

### 1.3 试样制备

按表 1 比例称量 PP, EPDM, POE, SEBS 及各种助剂,投入高速混合机混合均匀,采用双螺杆挤出机熔融造粒。挤出温度设定范围 190~220℃,螺杆转速 360 r/min。颗粒料 80℃烘 2 h,190~210℃温度条件下采用注塑机成型标准测试样条。

表 1 试样配方

| 样品编号  | PPB8101 | PPK8003 | EPDM | POE | SEBS | 抗氧剂 | 润滑剂 |
|-------|---------|---------|------|-----|------|-----|-----|
| PP-01 | 64      |         | 35   |     |      | 0.5 | 0.5 |
| PP-02 |         | 64      | 35   |     |      | 0.5 | 0.5 |
| PP-03 |         | 64      |      | 35  |      | 0.5 | 0.5 |
| PP-04 |         | 64      |      |     | 35   | 0.5 | 0.5 |

### 1.4 性能测试

拉伸强度按 ASTM D638-2014 测试,测试速度 50 mm/min;

撕裂力按 ASTM D624-2000 测试,测试速度 50 mm/min;

热氧老化测试: 试样在热氧老化箱中进行老化试验,温度 140℃,时间 1000 h,分别在 100,300,600,800,1000 h 取样测试拉伸强度和断裂伸长率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PP 树脂对增韧 PP 复合材料性能的影响

#### (1) 对撕裂力的影响。

图 1 为不同 PP 树脂种类时 PP/EPDM 复合材料的撕裂力。由图 1 可看出,以 PPK8003 和 PPB8101 为基体树脂,分别加入质量分数为 35% 的 EPDM 时,PPK8003/EPDM 复合材料的撕裂力大于 PPB8101/EPDM。不同增韧 PP 撕裂力存在差异可能与 PP 分子质量有关,两者均为嵌段共聚物,PPK8003 的 MFR 为 2 g/10 min,PPB8101 的 MFR 为 0.5 g/10 min, MFR 与分子量之间存在指数关系<sup>[10]</sup>,  $MFR \propto \overline{M}_w^{-3.84}$ , MFR 越小,分子量  $M_w$  越大,由此推导出 PPB8101 分子量高于 PPK8003,分子量越大,结晶速度越慢<sup>[11]</sup>。因此受到外力作用时,PPK8003 因分子量低分子链易于运动而更易结晶并使结晶度也增大,抵抗外力作用的能力加强,故 PPK8003/EPDM 撕裂力较高;反之,PPB8101/EPDM 撕裂力则较低。

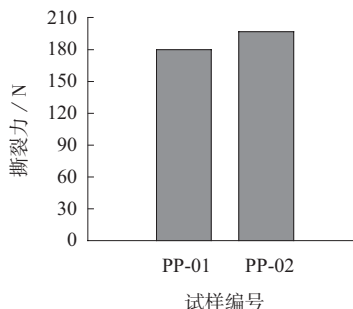


图 1 不同 PP 树脂种类时 PP/EPDM 复合材料的撕裂力

#### (2) 对热氧老化性的影响。

图 2 为 PP 树脂对 PP/EPDM 复合材料热氧老化(140℃×1000 h)后力学性能的影响。由图 2 可见,在 1000 h 热氧老化期间,PP/EPDM 复合材料拉伸强度先上升而后下降,PPK8003/EPDM 和 PPB8101/EPDM 的拉伸强度达到最大值时间点分别为 300 h 和 600 h;而断裂伸长率一直呈现下降趋势,其中 PPK8003/EPDM 的衰减程度相对较小。

上述现象是热氧老化过程中交联和降解综合反应所引起。老化初期,EPDM 因热氧老化交联并占据主导作用,故能一定程度提高 PP/EPDM 复合材料的拉伸强度,且交联形成致密层覆盖在样品表面,阻隔氧气进入材料内部而延缓热降解作用;老化中期,降解程度增加,交联与降解之间竞争状态处

于平衡,因此 PP/EPDM 复合材料拉伸强度略有下降,但变化不大;老化后期,降解占据主导作用,拉伸强度下降幅度增加。交联和降解都会引起断裂伸长率下降,故老化过程中断裂伸长率不断下降。随老化时间延长,不同 PP/EPDM 热氧老化表现不同,PPB8101/EPDM 拉伸强度升高趋势持续到 600 h,比 PPK8003/EPDM 延后 300 h,且断裂伸长率下降幅度也较大,说明 PPB8101/EPDM 处于交联状态时间较长,交联程度更高,耐热氧老化性优于 PPK8003/EPDM,这可能是由于 PPB8101 分子量较高的缘故,抗热氧老化能力相对较强。

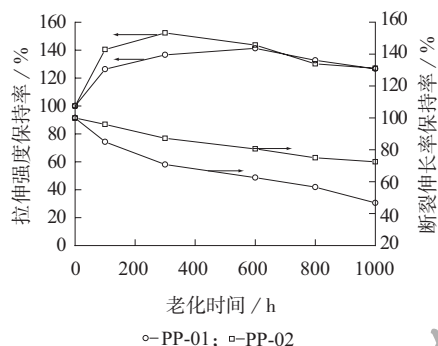


图2 不同PP树脂时PP/EPDM复合材料热氧老化后力学性能

图3是不同PP/EPDM复合材料经 $140^{\circ}\text{C} \times 1000\text{ h}$ 热氧老化后的微观形貌变化。图3a表面粗糙不平,可能是因热氧老化过程中PP降解而导致的;图3b表面平整、密实,可能是因交联在表面形成致密层而抑制了降解。说明PPB8101/EPDM耐热氧老化能力优于PPK8003/EPDM,也进一步验证前述力学性能的测试结果。

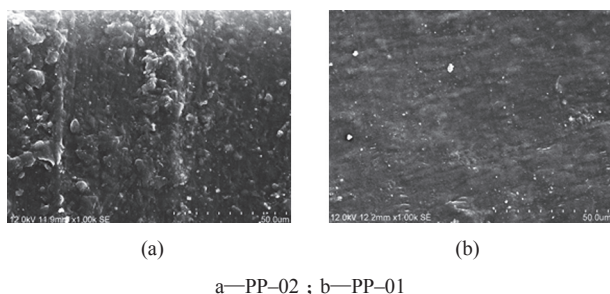


图3 热氧老化后PP/EPDM复合材料的SEM表面形貌

虽然PPK8003耐热氧老化性略低,但其断裂伸长率损失相对较小,且撕裂力更高,从综合性能来讲,PPK8003更适合做有柔韧性要求的汽车拉索护套基材,故后续研究基体树脂选择PPK8003。

## 2.2 增韧剂种类对增韧PP复合材料性能的影响

### (1) 对撕裂力的影响。

以PPK8003为基体树脂,三种增韧剂EPDM,

POE, SEBS含量分别为15%,25%,35%,45%,55%,图4为不同增韧剂种类及含量时PP复合材料的撕裂力。由图4看出,随增韧剂含量增加,PP/EPDM、PP/POE和PP/SEBS复合材料的撕裂力均呈现逐渐下降趋势,PP/SEBS的降幅最小,PP/POE次之,PP/EPDM最大。

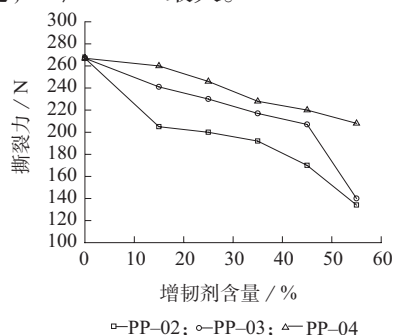


图4 不同增韧剂时PP复合材料的撕裂力

出现上述结果的原因:增韧剂加入降低PP撕裂力,一是因PP分子链规整性被破坏而使结晶度降低,二是增韧剂弹性模量低,在撕裂过程易变形而形成空穴。不同增韧剂对撕裂力影响不同是由其与PP的相容性及自身分子结构差异造成的,因撕裂主要发生在复合材料两相界面处,界面结合力越高,则撕裂力越大;EPDM与PP共混后形成“海-岛”结构,两相界面粘接力较小<sup>[12]</sup>;而POE和SEBS分子结构中的长链与PP分子链缠结,两相界面结合力较大;且EPDM, POE, SEBS分子结构中侧链体积依次增大,则自身强度依次增大;故抵抗撕裂的能力PP/SEBS > PP/POE > PP/EPDM。

### (2) 对热氧老化性的影响。

图5为不同增韧剂种类时PP复合材料热氧老化( $140^{\circ}\text{C} \times 1000\text{ h}$ )后的力学性能。

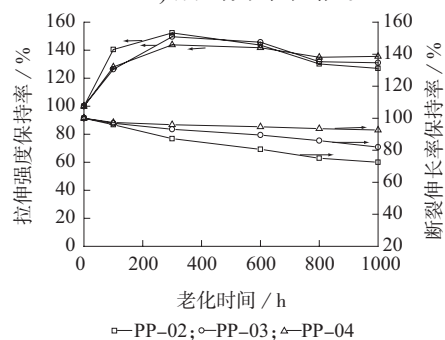


图5 不同增韧剂时PP复合材料热氧老化后力学性能

从图5看出,在1000 h热氧老化期间,PP/EPDM, PP/POE、PP/SEBS复合材料的拉伸强度变化表现趋势相似,先增大而后下降,其中PP/SEBS的衰减程度较小;PP/EPDM和PP/POE的

断裂伸长率均呈逐渐下降趋势,而 PP/SEBS 则先基本保持不变而后略有下降。对比三种增韧体系在老化过程中力学性能的变化发现,PP/SEBS 的热氧老化效果最好、PP/POE 其次、PP/EPDM 最差。

引起上述性能差异的原因与交联、结晶及降解三个因素有关:PP/EPDM 热氧老化过程变化前面已阐述,PP/POE 热氧老化与 PP/EPDM 表现相似,是交联和降解两因素相互竞争而产生的综合结果。PP/SEBS 热氧老化则与结晶和降解相关<sup>[13]</sup>,因 PP 是半结晶型聚合物,在老化前期,结晶发挥主导作用,故 PP/SEBS 复合材料的拉伸强度增大;在老化中期,结晶和降解处于平衡状态,故拉伸强度平稳中略有下降;老化后期,降解发挥主导作用,拉伸强度不断下降;结晶对 PP/SEBS 断裂伸长率影响不大,而降解则对其有轻微影响,故老化前中期变化不大,老化后期开始下降。同时由于 EPDM, POE 和 SEBS 分子结构不同而使 PP/EPDM, PP/POE, PP/SEBS 耐热氧老化性各不相同,EPDM 因主链中含有少量的非共轭双键,耐热氧老化相对较差;POE 和 SEBS 分子主链饱和度高,耐热氧老化性能较强;尤其 SEBS 中聚丁二烯嵌段加氢后链段高度缠结而使化学键键能增大,故其耐热氧老化最好。

图 6 为 PP/EPDM, PP/POE, PP/SEBS 复合材料在 140℃ 热氧老化 1000 h 后表面形貌的 SEM 照片。

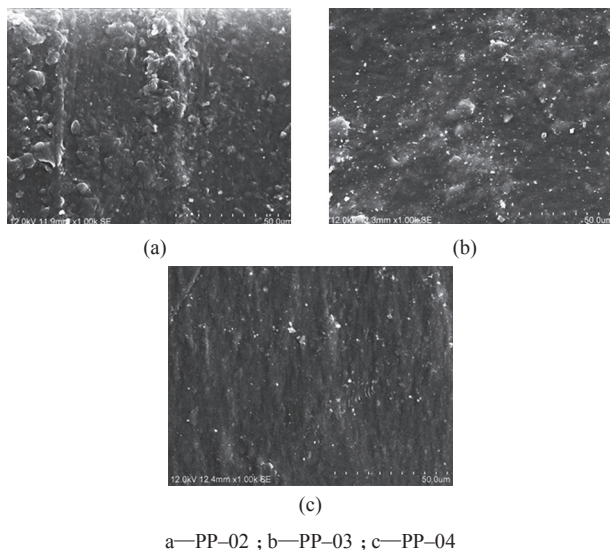


图 6 不同增韧剂时 PP 复合材料热氧老化后 SEM 表面形貌

从图 6a~ 图 6c 表面粗糙度逐渐降低、平整度逐步提高,表明 PP/EPDM, PP/POE, PP/SEBS 复合材料的抗热氧老化性依次变好。SEM 表面形貌结果进一步验证了力学性能的分析结果。

对比三种增韧 PP 撕裂力和热氧老化结果发现:PP/SEBS 复合材料综合性能最好,但 SEBS 价格昂贵;而 POE 含量为 35% 时,PP/POE 复合材料撕裂力 217 N、经 1000 h × 140℃ 热氧老化后拉伸强度和断裂伸长率保持率分别为 131% 和 82%,能满足汽车拉索护套的使用要求,性价比较高,因此,选择 POE 为增韧剂。

### 2.3 增韧 PP 应用情况

通过上述研究,确定汽车拉索护套配方为:64% PPK8003,35% POE,0.5% 抗氧剂、0.5% 润滑剂。由其制作的护套材料性能为:拉伸强度 12 MPa、断裂伸长率 350%、MFR 为 2.2 g/10 min,撕裂力 217 N;140℃ × 1000 h 热氧老化后,拉伸强度保持率 131%、断裂伸长率保持率 82%。经某客户(汽车拉索制造商)采用该材料挤出成型汽车拉索护套(见图 7),护套的物理性能、热氧老化性和撕裂力均能满足使用要求,已开始批量生产。



图 7 汽车拉索护套

### 3 结论

(1) 以 PPK8003 和 PPB8101 为基体树脂,PPK8003/EPDM 复合材料的撕裂力较大,而 PPB8101/EPDM 复合材料耐热氧老化性更好。

(2) 三种增韧剂 EPDM, POE 和 SEBS 对增韧 PP 的撕裂力和热氧老化性影响不同,PP/SEBS 复合材料的撕裂力和热氧老化性最好,PP/POE 次之、PP/EPDM 最差。

(3) POE 质量百分数为 35%,PP/POE 复合材料的撕裂力为 217 N,经 140℃ × 1000 h 热氧老化后拉伸强度和断裂伸长率保持率分别为 131% 和 82%。

(4) 采用 PP/POE 复合材料挤出成型的汽车拉索护套各项性能可满足使用要求,得到客户的认可。

### 参考文献

- [1] 梁基照,马文勇.PP/POE 共混物力学性能研究[J].塑料科技,2010,38(11):56-58.  
Liang Jizhao, Ma Wenyong. Study on mechanical properties of PP/POE blends[J]. Plastics Science and Technology, 2010,

- 38(11):56-58.
- [2] 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):1 281-1 285.
- Zhang Deqiang, Ding Xuejia, Chu Wenjuan, et al. Phase behavior, optical and mechanical properties of PP/SEBS binary blend[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(7):1 281-1 285.
- [3] 王芬. 不同弹性体增韧聚丙烯的性能研究 [J]. 四川文理学院学报, 2010, 20(2):53-55.
- Wang Fen. Study on performance of PP with different elastomer[J]. Sichuan University of Arts and Science Journal, 2010, 20(2):53-55.
- [4] 李跃文, 罗承友. 聚丙烯增韧改性的方法及机理 [J]. 工程塑料应用, 2007, 35(10):69-72.
- Li Yuewen, Luo Chengyou. Toughening methods and mechanisms of PP[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(10):69-72.
- [5] 冯再, 张继忠, 陈宝书. PP/SBS 复合材料共混改性及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2014, 42(9):64-66.
- Feng Zai, Zhang Jizhong, Chen Baoshu. Study on the blending modification and the property of PP/SBS composite[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(9):64-66.
- [6] 李玉虎, 王林, 程庆, 等. 不同化学结构的 PP 对热塑性弹性体复合材料性能的影响 [J]. 塑料工业, 2014, 42(10):72-74, 80.
- Li Yuhu, Wang Lin, Cheng Qing, et al. Effect of PP with different chemical structure on properties of thermoplastic elastomer composite materials[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(10):72-74, 80.
- [7] 王晓, 王辉, 苏启标, 等. 甚高温下热氧处理聚丙烯形态和力学性能研究 [J]. 中国塑料, 2011, 25(6):54-59.
- Wang Xiao, Wang Hui, Su Qibiao, et al. Study on morphology and mechanical properties of polypropylene treated by thermo-oxidative at very high temperature[J]. China Plastics, 2011, 25(6):54-59.
- [8] 陈键, 张桂云, 黄仕锋, 等. 聚丙烯热氧老化机理的研究 [J]. 中国塑料, 2015, 29(7):63-65.
- Chen Jian, Zhang Guiyun, Huang Shifeng, et al. Study on aging mechanism of polypropylene [J]. China Plastics, 2015, 29(7):63-65.
- [9] 钱欣, 郑荣华, 蔡鹏. 聚丙烯的热氧老化及其影响因素 [J]. 浙江工业大学学报, 2002, 30(5):475-480.
- Qian Xin, Zheng Ronghua, Cai Peng. Thermal oxidative ageing and thermal stabilization of polypropylene[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2002, 30(5):475-480.
- [10] 邹发生, 宋文波. 相对分子质量对等规聚丙烯性能的影响 [J]. 合成树脂及塑料, 2014, 31(6):31-34.
- Zou Fasheng, Song Wenbo. Effect of relative molecular mass on properties of isotactic polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2014, 31(6):31-34.
- [11] 陈佳, 徐涛. 聚丙烯材料分子量及其分布对结晶形态的影响 [J]. 塑料, 2011, 40(1):40-42.
- Chen Jia, Xu Tao. The effect of molecular weight and its distribution of crystalline morphology of PP materials[J]. Plastics, 2011, 40(1):40-42.
- [12] 周琦, 王勇, 邱桂华, 等. POE 与 EPDM 对聚丙烯增韧改性研究 [J]. 弹性体, 2007, 17(4):44-47.
- Zhou Qi, Wang Yong, Qiu Guixue, et al. Study on POE and EPDM in the modification of PP[J]. China Elastomerics, 2007, 17(4):44-47.
- [13] 费正东, 钟明强, 杨晋涛. 无机纳米粒子改性 PP 热氧老化性能的研究 [J]. 塑料工业, 2006, 34(10):42-44.
- Fei Zhengdong, Zhong Mingqiang, Yang Jintao. Study on thermal oxidative property of PP modified by inorganic nano-meter particle[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(10):42-44.

#### (上接第 20 页)

- of carbon fibers[J]. Composites PartA: Applied Science and Manufacturing, 2016, 91(1):262-282.
- [8] 刘伯威, 匡湘铭, 刘咏, 等. 腰果壳油摩擦粉对树脂基摩擦材料性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4):891-899.
- Liu Bowei, Kuang Xiangming, Liu Yong, et al. Effect of cashew powder on the properties of resin-based friction materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4):891-899.
- [9] 王晓芳, 姜娟, 朱文婷. W(石墨)对 NAO 摩擦材料摩擦磨损性能的影响 [J]. 华工科技, 2016, 24(2):29-32.
- Wang Xiaofang, Jiang Juan, Zhu Wenting. Effect of W (Graphite) on friction and wear properties of NAO friction materials[J]. Science & Technology In Chemical Industry, 2016, 24(2):29-32.
- [10] 朱文婷, 付业伟, 李贺军, 等. 硅酸钙颗粒改性树脂基摩擦材料的性能 [J]. 润滑与密封, 2012, 37(11):45-50.
- Zhu Wenting, Fu Yewei, Li Hejun, et al. Properties of calcium silicate particles modified resin-based friction materials[J]. Lubrication Engineering, 2012, 37(11):45-50.
- [11] 陈霞, 梅启林, 张景洁, 等. 长石粉对酚醛树脂基摩擦材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(2):13-17.
- Chen Xia, Mei Qilin, Zhang Jingjie, et al. Effect of feldspar powder on properties of phenolic resin-based friction materials[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):13-17.
- [12] 王红侠, 姚冠新. 多纤维增强汽车制动器摩擦材料的研制 [J]. 润滑与密封, 2008, 33(10):88-90.
- Wang Hongxia, Yao Guanxin. Development of multi-fiber reinforced automobile brake friction material[J]. Lubrication Engineering, 2008, 33(10):88-90.
- [13] 张丛见, 吴其胜, 张少明. 陶瓷纤维增强摩擦材料的性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37(1):15-18.
- Zhang Congjian, Wu Qisheng, Zhang Shaoming. Study on properties of ceramic fiber reinforced friction materials[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(1):15-18.