

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.06.023

滑石粉在 SEBS/PP 热塑性弹性体中的应用

宋建强¹, 曾国元¹, 曾晓勇¹, 崔跃龙¹, 彭鹤松¹, 王光硕^{1,2}

(1. 江西广源化工有限责任公司, 江西吉安 331500; 2. 河北工程大学材料科学与工程学院, 河北邯郸 056038)

摘要: 采用不同细度的滑石粉作为无机填料, 详细研究了滑石粉的引入对苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SEBS)/聚丙烯 (PP) 热塑性弹性体拉伸性能、密度、硬度及熔体流动速率 (MFR) 的影响, 并分析了滑石粉颗粒在 SEBS/PP 热塑性弹性体中的分散情况。结果表明, SEBS/PP 热塑性弹性体的拉伸性能和 MFR 随着滑石粉添加量的增加呈现先增大后减小的趋势, 密度和硬度随着滑石粉添加量的增加而增大; 从总体上看, 所用滑石粉的粒径越小, SEBS/PP 热塑性弹性体的拉伸性能越好, MFR 越小。当滑石粉的填充质量分数为 30% 时, SEBS/PP 热塑性弹性体的拉伸性能和 MFR 达到最优, HS-338, HS-538, HS-638 和 HS-738 滑石粉填充改性 SEBS/PP 热塑性弹性体的拉伸强度分别为 9.89, 10.53, 10.31, 12.69 MPa, MFR 分别为 22.36, 20.17, 17.27, 11.14 g/(10 min)。

关键词: 滑石粉; 热塑性弹性体; 苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物; 聚丙烯; 力学性能; 熔体流动速率
中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)06-0123-05

Application of Talcum Powder in SEBS/PP Thermoplastic Elastomer

Song Jianqiang¹, Zeng Guoyuan¹, Zeng Xiaoyong¹, Cui Yuelong¹, Peng Hesong¹, Wang Guangshuo^{1,2}

(1. Jiangxi Guangyuan Chemical Co., Ltd., Jian 331500, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: Talcum powder with different particle sizes was used as inorganic fillers to modify styrene-ethylene/butene-styrene triblock copolymer (SEBS)/polypropylene (PP) thermoplastic elastomer, and the effects of talcum powder on the tensile properties, density, hardness and melt flow rate (MFR) of SEBS/PP thermoplastic elastomer were investigated in detail, and the dispersion of talcum powder particles in SEBS/PP thermoplastic was also studied. The results show that the tensile properties and MFR of SEBS/PP thermoplastic elastomer firstly increase and then decrease with the increase of talcum powder content, and the density and hardness of SEBS/PP thermoplastic elastomer increase with the increase of content of talcum powder. In general, the talcum powder with smaller particle size results in the better tensile properties and smaller MFR of SEBS/PP thermoplastic elastomer. The tensile properties of SEBS/PP reach the optimum value when the content of talcum powder is 30%, the tensile strengths of SEBS/PP thermoplastic elastomer filled with HS-338, HS-538, HS-638 and HS-738 talcum powder are 9.89, 10.53, 10.31 and 12.69 MPa, MFR are 22.36, 20.17, 17.27 and 11.14 g/(10 min), respectively.

Keywords: talcum powder; thermoplastic elastomer; styrene-ethylene/butene-styrene triblock copolymer; polypropylene; mechanical property; melt flow rate

苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SEBS) 是一种介于橡胶和树脂之间的一种新型热塑性弹性体, 具有优异的电绝缘性、良好的耐候耐老化性、较宽的使用温度范围和较好的气密性等综合性能。但是, SEBS 存在价格昂贵、加工难度较大、压缩变形大和刚性过大等诸多不足, 因此现在应用

的 SEBS 基的热塑性弹性体材料主要是通过和热塑性塑料共混改性制得。其中, 聚丙烯 (PP) 是 SEBS 改性最常用的改性塑料^[1], 制得的 SEBS/PP 热塑性弹性体被广泛应用于电线电缆、运动器材、汽车配件、密封圈和医疗卫生等行业^[2-6]。

目前人们对 SEBS/PP 热塑性弹性体的改性

通讯作者: 宋建强, 工程师, 硕士, 从事无机非金属材料超细粉体的生产及其在下游领域中的应用研究 E-mail: 281701019@qq.com

收稿日期: 2019-03-19

引用格式: 宋建强, 曾国元, 曾晓勇, 等. 滑石粉在 SEBS/PP 热塑性弹性体中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6): 123-127.

Song Jianqiang, Zeng Guoyuan, Zeng Xiaoyong, et al. Application of talcum powder in SEBS/PP thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6): 123-127.

进行了广泛研究,主要目的是利用无机填料降低 SEBS/PP 制品的价格成本并提升综合物理力学性能。刘开文等^[7]研究了不同 CaCO_3 添加量对 SEBS/PP/ CaCO_3 三元复合材料性能的影响,发现 CaCO_3 的加入可以提高三元复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量。刘永焯等^[8]研究了纳米 CaCO_3 对 SEBS/PP 共混体系物理力学性能的影响,发现添加适量纳米 CaCO_3 对 SEBS/PP 共混体系具有增强增韧的作用。吴盾等^[9]研究了纳米 CaCO_3 和普通 CaCO_3 对 SEBS/PP 共混材料性能的影响及其分散情况,表明纳米 CaCO_3 的补强效果和分散性好于普通 CaCO_3 。滑石粉作为应用广泛的无机填料之一,在填充改性高分子材料中占有重要的地位,发挥着特有优势^[10-12]。但是,目前滑石粉作为无机填料填充改性 SEBS/PP 热塑性弹性体的研究报道较少。

笔者采用滑石粉填充改性 SEBS/PP 热塑性弹性体,考察滑石粉在 SEBS/PP 热塑性弹性体基体中的分散规律,重点研究滑石粉添加量和颗粒粒径对 SEBS/PP 热塑性弹性体性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

SEBS: YH-503, 中国石化集团资产经营管理有限公司巴陵石化分公司;

滑石粉: HS-338, HS-538, HS-638, HS-738, 江西广源化工有限责任公司;

PP: PPH-T03, 中国石化集团茂名石油化工有限公司;

石蜡油: 150, 常州中壳润滑油有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机组: SHJ-36 型, 长径比为 50, 螺杆直径为 35.5 mm, 南京杰恩特机电有限公司;

立式注塑机: V35R2 型, 东莞市台富机械有限公司;

微机控制万能试验机: CMT-6104 型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

经济型固体密度计: DH-300 型, 北京仪特诺电子科技有限公司;

邵氏硬度计: TH200 型, 上海伦捷机电仪表有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: ZRZ1452 型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): SU8010 型, 日本日立公司;

电子密度计: DH-300 型, 北京伊若特电子仪器公司。

1.3 样品制备

将滑石粉置于 120℃ 恒温烘箱中干燥 30 min, 取出后置于干燥器内冷却至室温, 备用。在 SEBS 中加入一定质量的石蜡油, 混合搅拌 1 h, 再加入计量的滑石粉和 PP, 混合均匀, 静置 3 h, 然后将混合好的原料加入到双螺杆挤出机中熔融挤出造粒, 挤出加工温度为 170~215℃, 再将粒子经立式注塑机注塑成标准样条, 注塑温度为 180~210℃, 备用。

表 1 实验配方

原料名称	用量
SEBS	300
滑石粉	0, 83.3, 187.5, 321.4, 500, 613
石蜡油	300
PP	150

注: 滑石粉用量分别为 0, 83.3, 187.5, 321.4, 500, 613 g 时, 其质量分数分别为 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 45%。

1.4 性能测试

拉伸性能按照 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率为 250 mm/min;

密度按照 GB/T 1033.1-2008 测试;

硬度按照 GB/T 2411-2008 测试;

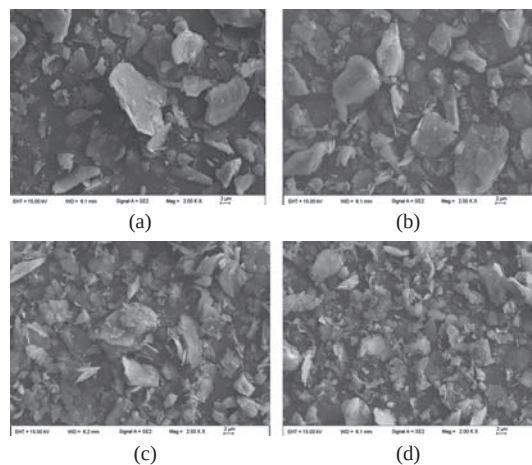
MFR 按照 GB/T 3682-2000 测试, 温度为 190℃, 压力为 3.8 kg;

断面形貌观察: 将样条经液氮脆断后喷金, 采用 SEM 观察断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 滑石粉形貌和物理性质

图 1 为四种滑石粉的 SEM 照片。从图 1 可以观察到, 四种滑石粉均呈现典型的多重片层结构, 片状颗粒均匀分散, 未观察到明显的团聚现象。



a—HS-338; b—HS-538; c—HS-638; d—HS-738

图 1 四种滑石粉的 SEM 照片

表 2 列出了四种滑石粉的物理性质指标。由表 2 可知,四种滑石粉的蓝光白度值、吸油量和硅含量分别在 93%,37 mL/g 和 43% 左右,较高的蓝光白度、合适的吸油量和较高的硅含量使滑石粉在制备高白度和高性能的高分子基复合材料中显现出巨大的应用潜力。所用滑石粉按照牌号不同其粒径也不同,HS-338, HS-538, HS-638, HS-738 的粒径(D_{97}) 分别为 17.29,16.36,15.21,14.57 μm 。

表 2 四种滑石粉的物理性质指标

牌号	蓝光白度 / %	D_{97} / μm	吸油量 / ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	硅含量 / %
HS-338	93.9	17.29	35	42.44
HS-538	93.4	16.36	36	42.01
HS-638	92.7	15.21	37	43.13
HS-738	93.0	14.17	40	42.82

注: D_{97} 是指颗粒粒度分布中,从小到大累积分布百分数达到 97% 时对应的粒径值。

2.2 滑石粉对 SEBS/PP 热塑性弹性体拉伸性能的影响

图 2 为不同滑石粉用量下 SEBS/PP 热塑性弹性体的拉伸强度。

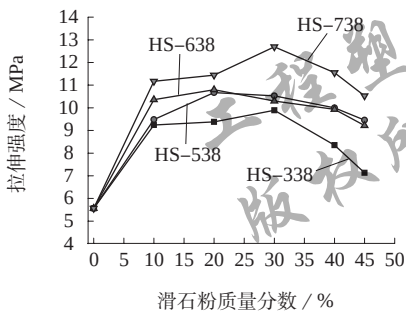


图 2 不同滑石粉用量下 SEBS/PP 热塑性弹性体的拉伸强度

从图 2 可清楚地观察到,滑石粉的粒径对 SEBS/PP 热塑性弹性体拉伸强度有较大的影响。总体看,在同等用量下,滑石粉的粒径越小,填充制备的 SEBS/PP 热塑性弹性体的拉伸强度越大,在填充质量分数为 30% 时,HS-338, HS-538, HS-638 填充 SEBS/PP 热塑性弹性体的拉伸强度分别为 9.89,10.53,10.31 MPa,而 HS-738 填充改性的 SEBS/PP 热塑性弹性体的拉伸强度达到最大值,为 12.69 MPa,相比于纯 SEBS/PP 热塑性弹性体基体的拉伸强度 5.56 MPa,增大了 128.2%,表明添加滑石粉对 SEBS/PP 热塑性弹性体基体有明显的增强改性效果。此外,滑石粉的填充量也对 SEBS/PP 热塑性弹性体拉伸强度有较大的影响。由图 2 可以看出,随着滑石粉填充量的增加,SEBS/PP 热塑性弹性体的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势,在填

充量为 30% 时达到最大值。这是由于滑石粉填充量超过 30% 时,滑石粉在 SEBS/PP 热塑性弹性体基体中难以均匀分散,出现团聚现象,当受到外界作用力时,滑石粉团聚而形成的界面会成为应力集中点,从而导致 SEBS/PP 热塑性弹性体的拉伸强度下降^[13-14]。

图 3 为不同滑石粉用量下 SEBS/PP 热塑性弹性体的断裂伸长率。

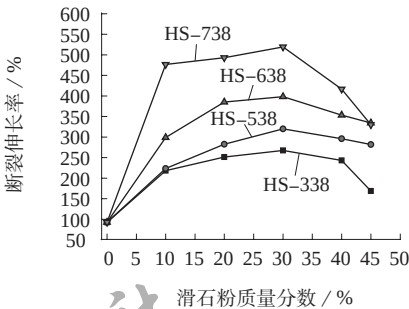


图 3 不同滑石粉用量下 SEBS/PP 热塑性弹性体的断裂伸长率

从图 3 可以清楚地观察到,滑石粉的粒径和填充量对 SEBS/PP 热塑性弹性体的断裂伸长率都有明显的影响。随着滑石粉粒径的减小,SEBS/PP 热塑性弹性体的断裂伸长率逐渐增大;随着滑石粉填充量的增加,SEBS/PP 热塑性弹性体的断裂伸长率呈现先增大后减小的趋势。当滑石粉填充质量分数为 30% 时,HS-338, HS-538, HS-638, HS-738 四种滑石粉填充改性 SEBS/PP 热塑性弹性体的断裂伸长率均达到最大值,分别为 267.5%,320.1%,398.3% 和 519.2%。

2.3 滑石粉对 SEBS/PP 热塑性弹性体密度的影响

图 4 为不同滑石粉用量下 SEBS/PP 热塑性弹性体的密度。从图 4 可以看出,滑石粉的粒径对 SEBS/PP 热塑性弹性体的密度影响不大,未呈现出明显的规律性。在相同添加量情况下,四种粒径滑石粉填充改性 SEBS/PP 热塑性弹性体的密度相差不大,均在误差范围之内。这主要是由于密度是材料的基本物理性质,不同粒径的滑石粉其密度基本保持不变。由图 4 可明显观察到,滑石粉的填充量对 SEBS/PP 热塑性弹性体的密度有明显的影。四种粒径滑石粉填充改性 SEBS/PP 热塑性弹性体的密度均随着填充量的增加而逐渐增大,在滑石粉质量分数为 30% 的情况下,HS-338, HS-538, HS-638, HS-738 四种滑石粉填充改性 SEBS/PP 热塑性弹性体的密度分别为 1.16,1.087,1.098,1.113 g/cm^3 。

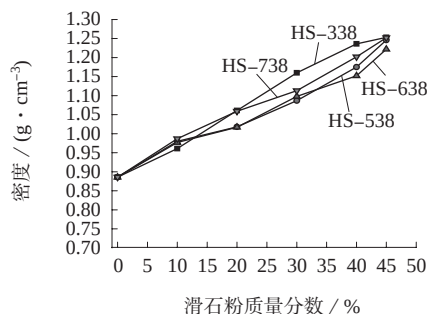


图4 不同滑石粉用量下 SEBS/PP 热塑性弹性体的密度

2.4 滑石粉对 SEBS/PP 热塑性弹性体硬度的影响

图5为不同滑石粉用量下 SEBS/PP 热塑性弹性体的硬度。从图5可以看出,滑石粉的粒径对 SEBS/PP 热塑性弹性体的硬度有较大影响。总体看,所用滑石粉的粒径越小,SEBS/PP 热塑性弹性体的硬度越大。此外,SEBS/PP 热塑性弹性体复合材料的硬度均随着滑石粉填充量的增加而增大。纯 SEBS/PP 热塑性弹性体的硬度(邵A)为 69.8,当滑石粉填充质量分数为 30% 时,HS-338, HS-538, HS-638, HS-738 四种粒径滑石粉填充的 SEBS/PP 热塑性弹性体的硬度(邵A)分别为 82.7,83.3,84.1,85.4。

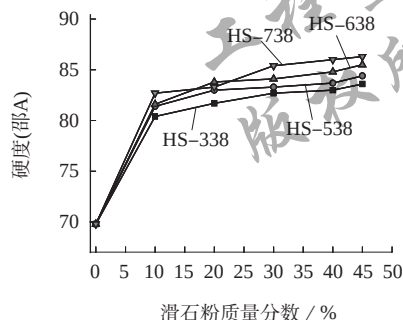


图5 不同滑石粉用量下 SEBS/PP 热塑性弹性体的硬度(邵A)

2.5 滑石粉对 SEBS/PP 热塑性弹性体 MFR 的影响

图6为不同滑石粉用量下 SEBS/PP 热塑性弹性体的 MFR。从图6可以看出,制备的 SEBS/PP 热塑性弹性体的 MFR 与滑石粉的填充量和粒径有直接的关系。随着滑石粉填充量的增加,SEBS/PP 热塑性弹性体的 MFR 呈现先增大后减小的趋势;总体看,随着滑石粉粒径的减小,其 MFR 减小。当滑石粉填充质量分数为 10% 时,HS-338, HS-538, HS-638, HS-738 四种粒径滑石粉填充的 SEBS/PP 热塑性弹性体的 MFR 分别为 16.06,14.49,13.76, 9.71 g/(10 min);当滑石粉填充质量分数增大至 30% 时,四种 SEBS/PP 热塑性弹性体的 MFR 达到最大值,依次分别为 22.36,20.17,17.27,11.14 g/

(10 min)。这是由于少量的滑石粉在 SEBS/PP 热塑性弹性体基体中分散均匀,起到良好的“润滑”效果,致使 SEBS/PP 热塑性弹性体的 MFR 增大,当滑石粉添加量超过 30% 时,大量滑石粉颗粒会影响分子链的择优取向,从而引起 SEBS/PP 热塑性弹性体的 MFR 降低^[15]。

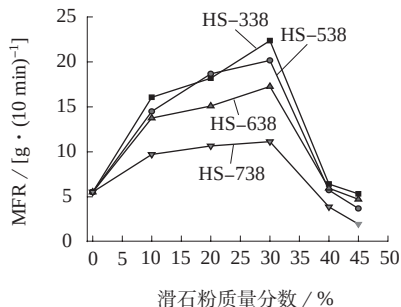
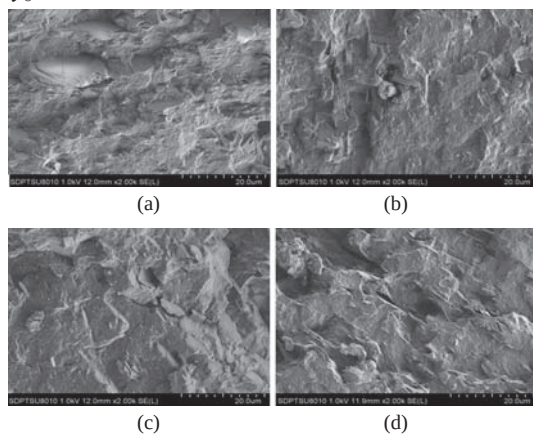


图6 不同滑石粉用量下 SEBS/PP 热塑性弹性体的 MFR

2.6 SEBS/PP 热塑性弹性体冲击断面的 SEM 分析

当滑石粉质量分数为 30% 时,不同粒径滑石粉填充 SEBS/PP 热塑性弹性体冲击断面的 SEM 照片如图7所示。从图7可以看出,呈片状结构的滑石粉穿插在 SEBS/PP 热塑性弹性体中,SEBS/PP 热塑性弹性体基体充分地包裹滑石粉片层,没有观察到片层结构脱出现象,表明滑石粉与树脂基体具有较好的相容性且基体和增强体之间形成良好的界面。HS-738 滑石粉(见图7d)的颗粒最细,分布最均匀。



a—HS-338 ; b—HS-538 ; c—HS-638 ; d—HS-738

图7 不同粒径滑石粉(质量分数为 30%)填充 SEBS/PP 热塑性弹性体冲击断面形貌的 SEM 照片

3 结论

(1) 采用滑石粉填充改性 SEBS/PP 热塑性弹性体,滑石粉的粒径和添加量对 SEBS/PP 热塑性弹性体的力学性能有较大的影响,在填充质量分数为 30% 时,HS-338, HS-538, HS-638 滑石粉

填充 SEBS/PP 热塑性弹性体的拉伸强度分别为 9.89, 10.53, 10.31 MPa, 而 HS-738 滑石粉填充改性 SEBS/PP 热塑性弹性体的拉伸强度达到最大值, 为 12.69 MPa, 与 SEBS/PP 热塑性弹性体基体相比, 其拉伸强度增大了 128.2%。

(2) SEBS/PP 热塑性弹性体的密度和硬度均随着滑石粉填充量的增加而逐渐增大, 在填充质量分数为 30% 的情况下, HS-338, HS-538, HS-638, HS-738 四种滑石粉填充 SEBS/PP 热塑性弹性体的密度分别为 1.16, 1.087, 1.098, 1.113 g/cm³, 硬度 (邵 A) 分别为 82.7, 83.3, 84.1, 85.4。

(3) SEBS/PP 热塑性弹性体的 MFR 随着滑石粉填充量的增加呈现先增大后减小的趋势, 滑石粉粒径越小, SEBS/PP 热塑性弹性体的 MFR 越小, 说明滑石粉具有改善 SEBS/PP 热塑性弹性体加工流动性的作用。当滑石粉填充质量分数为 30% 时, HS-338, HS-538, HS-638, HS-738 四种滑石粉填充 SEBS/PP 热塑性弹性体的 MFR 达到最大值, 依次分别为 22.36, 20.17, 17.27, 11.14 g/(10 min)。

参考文献

- [1] 钱微, 李颖, 王霞, 等. 聚丙烯对 SEBS 弹性体的改性作用与结晶行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(4): 50-54.
Qian Wei, Li Ying, Wang Xia, et al. Crystallization behaviors of polypropylene in sebs elastomer compounds [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(4): 50-54.
- [2] 李汉堂. 苯乙烯热塑性弹性体的应用 [J]. 世界橡胶工业, 2015, 42(1): 31-36.
Li Hantang. Applications of styrene-based thermoplastic elastomer [J]. World Rubber Industry, 2015, 42(1): 31-36.
- [3] Watts A, Kurokawa N, Hillmyer M A. Strong, resilient, and sustainable aliphatic polyester thermoplastic elastomers. Biomacromolecules [J]. Biomacromolecules, 2017, 18(6): 1845-1854.
- [4] 张文龙, 姜洋, 戴亚杰, 等. SEBS/SEBS-g-MAH/PP 阻燃复合材料的性能 [J]. 塑料, 2018, 47(3): 20-26.
Zhang Wenlong, Jiang Yang, Dai Yajie, et al. Properties of SEBS/SEBS-g-MAH/PP flame retardant composites [J]. Plastics, 2018, 47(3): 20-26.
- [5] 戴亚杰, 刘安琪, 张文龙, 等. SEBS-g-MAH 的制备及 SEBS/PP 阻燃材料的性能影响 [J]. 塑料, 2017, 46(2): 58-61.
Dai Yajie, Liu Anqi, Zhang Wenlong, et al. Preparation of SEBS-g-MAH and SEBS/PP the performance impact of fire-retardant materials [J]. Plastics, 2017, 46(2): 58-61.
- [6] 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/propylene-based elastomer/SEBS medical elastomers [J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(12): 37-42.
- [7] 刘开文, 张琴, 傅强. SEBS 与 CaCO₃ 协调增韧增强 PP 三元复合材料的制备及性能 [J]. 塑料工业, 2016, 44(7): 114-117.
Liu Kaiwen, Zhang Qin, Fu Qiang. Study on synergistic toughening and strengthening effect of SEBS and CaCO₃ on polypropylene [J]. China Plastics Industry, 2016, 44(7): 114-117.
- [8] 刘永焯, 游华燕, 黄健, 等. 正交设计优化纳米 CaCO₃/SEBS/PP 复合体系 [J]. 广东化工, 2016, 43(5): 78-80.
Liu Yongzhuo, You Huayan, Huang Jian, et al. Optimization of the system of nano-CaCO₃/SEBS/PP compound by orthogonal design [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(5): 78-80.
- [9] 吴盾, 李军, 刘春林, 等. 纳米 CaCO₃ 在 SEBS/PP 中的应用研究 [J]. 弹性体, 2010, 20(1): 42-45.
Wu Dun, Li Jun, Liu Chunlin, et al. Research on the application of nano-CaCO₃ in SEBS/PP blends [J]. China Elastomerics, 2010, 20(1): 42-45.
- [10] 彭鹤松, 宋建强, 李永安, 等. 超细滑石粉填充改性 ABS 的性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(9): 130-133.
Peng Hesong, Song Jianqiang, Li Yong'an, et al. Study on properties of ABS filled with ultrafine talc [J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9): 130-133.
- [11] 刘练, 韦邦风, 于伟阳. 超微细滑石粉在工程机械轮胎胎侧胶中的应用 [J]. 橡胶科技, 2014(10): 38-40.
Liu Lian, Wei Bangfeng, Yu Weiyang. Application of ultra-fine talc in the sidewall compound of OTR tire [J]. Rubber Science and Technology, 2014(10): 38-40.
- [12] 张凯舟, 郑祥, 申建初, 等. 滑石粉的不同表面处理工艺对 PVC/ABS/滑石粉合金性能的影响 [J]. 塑料科技, 2011, 39(10): 95-99.
Zhang Kaizhou, Zheng Xiang, Shen Jianchu, et al. Effect of different surface treatment technologies of talc powder on properties of PVC/ABS/talc powder alloy [J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(10): 95-99.
- [13] 付蒙, 陈福林, 岑兰. 热塑性弹性体的改性与应用进展 [J]. 塑料科技, 2014, 42(3): 130-134.
Fu Meng, Chen Fulin, Cen Lan. Research progress in modification and application of TPE [J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(3): 130-134.
- [14] 吕播瑞, 贝畅哲, 白静静. 功能化纳米 SiO₂/热塑性弹性体复合材料的制备及性能 [J]. 塑料工业, 2017, 45(12): 49-53.
Lyu Borui, Chang Beizhe, Bai Jingjing. Preparation and characterization of functional nano-silica/thermoplastic elastomer composites [J]. China Plastics Industry, 2017, 45(12): 49-53.
- [15] 项素云, 田春香, 谢洪勇, 等. 滑石粉表面改性填充 PP 复合体系研究 [J]. 塑料科技, 2006, 34(1): 19-22.
Xiang Suyun, Tian Chunxiang, Xie Hongyong, et al. The study on surface modification of talc and properties of talc-filled polypropylene system [J]. Plastics Science and Technology, 2006, 34(1): 19-22.