

热塑性弹性体SEBS的制备及其研究进展

孟玲¹ 庞绍龙² 林桂芳²

(1. 连云港职业技术大学, 江苏 连云港 222006; 2. 上海蓝星化工新材料厂工程中心, 上海 201419)

摘要: 本文主要介绍了近几年苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)的制备方法, 并对其共混改性方面和应用方面进行了总结。

关键词: 热塑性弹性体; SEBS; 制备; 共混物

The Preparation and the Progress in Research of Thermoplastic Elastomer SEBS

MENG Ling¹, PANG Shao-long², LIN Gui-fang²

(1. Lianyungang Techninal College, Lianyungang 222006; 2. Shanghai Bluestar Chemical New Material Factory Project Center, Shanghai 201419)

Abstract: This paper resumes the methods for preparation of SEBS recently. The properties of SEBS blends and its complication were concluded in the article.

Keyword: thermoplastic elastomer; SEBS; preparation; blends

苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)是一类新型的热塑性弹性体^[1], 是SBS经加氢处理后的产物。SEBS不但具有优异的耐老化性能, 且具有较好的力学性能, 断裂伸长率可以高达150%, 超过了硫化橡胶, 不仅对臭氧、紫外线、电弧具有良好的耐受性, 还具有较好的耐油、耐化学品腐蚀性以及优异的耐低温性。其产品无色透明、无毒、无味、着色性能优异、密度低且与其它材料有较强的粘接力, 因此被广泛应用于粘合剂、涂料、塑料改性剂、汽车部件、电线电缆、食品、医疗等领域。

1 SEBS的制备

1.1 SEBS的结构与特征

SEBS是聚苯乙烯-聚乙烯-聚丁烯-聚苯乙烯嵌段共聚物, 是一种用途广泛的新型热塑性弹性体, 它的分子链结构末端链段为硬相的聚苯乙烯球形相区, 具有物理交联点的作用; 中间链段为饱和聚丁二烯软段, 见图1。在常温下, SEBS的聚苯乙烯(PS)段硬塑性嵌段, 与中间的乙烯/丁烯(EB)弹性体嵌段, 这两种嵌段在热力学上彼此是不相容的, 从而产生两相结构, 呈微观相分离状态。SEBS的PS段形成相区, 分散于EB段形成的橡胶相中, 并与EB段形成物理交联网络。

由于SEBS中间链段饱和, 使其除具备热塑性弹性体所特有的弹性、易加工、有利于环保等性质外, 还具有: ①优异的耐候性, 对臭氧、紫外线、电弧有良好的耐受性; ②耐低温好, 在-60℃条件下仍保持良好的柔韧性; ③密度相对较低; ④着色性能优秀, 颜料分散均匀, 无流痕, 不褪

色; ⑤优良的电性能: 体积电阻10~100Ω·cm, 电气强度高达39MV/m。

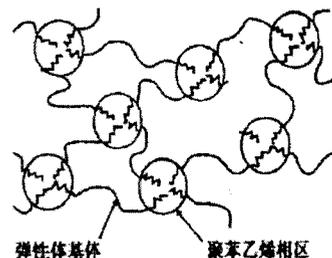


图1 SEBS微观相区结构

1.2 SEBS的制备

目前SEBS的制备方法主要是由嵌段共聚物SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)选择性加氢制得。所谓选择性加氢是指主要对其聚丁二烯段加氢(加氢度一般大于90%), 而对聚苯乙烯段的苯环基本不加氢(加氢度小于10%)。加氢反应式如图2所示。

SEBS软段PB中存在大量活泼双键。而通过对SBS软段双键的选择性加氢, 使PB段成为乙烯与丁烯的共聚物, 则可在保留SBS原有优良性能的同时又极大地克服上述缺陷。SEBS主链的高饱和性使其具有比SBS优良的稳定性、耐热性、耐氧化性、耐候性和耐溶剂性, 使得SEBS在实际应用中比普通的线型和星型SBS更为广泛。

收稿日期: 2007-12-30 修回日期: 2008-01-22

作者简介: 孟玲(1980-), 女, 汉族, 学士, 助教, 主要从事化工的理论教学和实践教学研究。

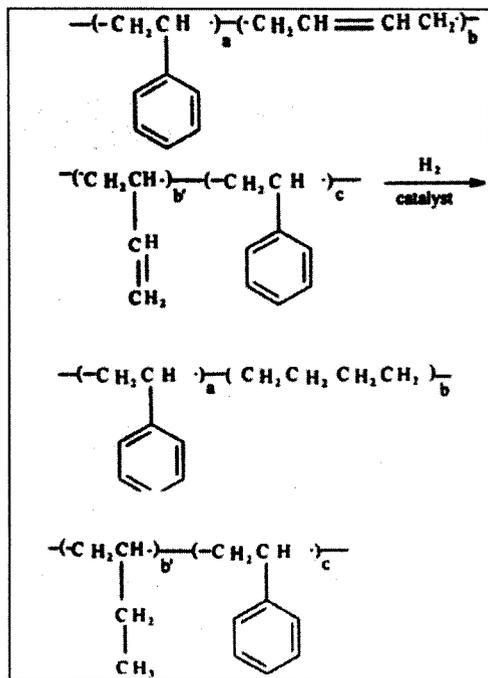


图2 SEBS加氢反应示意图

2 SEBS的研究进展

关于弹性体SEBS的研究很多^[2-6],主要集中在两个方面:一方面SEBS自身作为相容剂和增韧剂,增加共混物的相容性;另一方面就是SEBS做为基体参与材料的共混。

2.1 SEBS本身的研究

SEBS在共混体系常作为相容剂和增韧剂,为增加与聚合物的共混相容性,减小界面张力,需要对SEBS改性,以下主要概述了SEBS在接枝溶液改性方面和共混溶液改性方面的研究进展。

2.1.1 SEBS接枝溶液改性

最常见的SEBS改性方法是将其与马来酸酐(MAH)接枝^[7-10],增加分子极性,使其能与一些聚合物相容。Passaglia等人^[11]在220℃条件下,将SEBS与双乙基马来酸酐、MAH分别进行自由基聚合,研究了苯环对聚合反应的影响,提出了自由基官能化的反应机理。2-羟乙基马来酸酐与SEBS接枝以后,SEBS由疏水性聚合物变为亲水性聚合物,且其玻璃化转变温度升高,热稳定性降低^[12]。

SEBS与丙烯酸接枝改性是以过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂,在甲苯溶液中进行丙烯酸(AA)接枝SEBS树脂。随着BPO用量的增加,单体的转化率提高,到达饱和程度时继续加入BPO,单体的转化率又会慢慢下降。接枝率和接枝效率基本上随BPO用量的增加而上升。反应温度升高,单体的转化率逐渐增大,温度超过了100℃后,产物中会出现少量的交联产物。研究人员采用光电子能谱技术对接枝聚合物的表面进行分析,发现未接枝聚合物的表面氧含量很低,而接枝聚合物表面的氧含量明显提高,在532.8 eV处出现O_{1s}峰。一方面说明AA已经接枝到SEBS上,同时也说明AA主

要集中在SEBS的表面;这对于接枝聚合物用作粘合剂是非常有利的^[13]。

2.1.2 SEBS共混研究

一般情况下,SEBS不能单独作为弹性体材料使用。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的粘度较大,不易在塑料成型加工设备上加工;三是SEBS价格昂贵。据统计,50%SEBS的消耗量用于共混。

热塑性塑料如聚丙烯(PP)经常被用于改性SEBS弹性体。一方面,用热塑性塑料改性SEBS可以降低其熔融粘度,使SEBS易于加工;另一方面,热塑性塑料可有效地改善SEBS弹性体体系的力学性能;此外,热塑性塑料价格低廉,可降低SEBS弹性体材料的成本。

Bhowmick A K等^[14]发现加入30份(质量份)PP可明显提高SEBS体系的力学性能,而不影响SEBS中EB段和PS段的T_g,但降低了SEBS的EB段、PS段玻璃化转变的力学损耗峰值。扫描电镜(SEM)分析显示,加入30份PP的改性体系形成了以PP为连续相、SEBS为分散相的形态结构。PP对SEBS性能的影响主要是由于该种形态结构决定的。

Deanin R D等^[15]发现,在SEBS中加入离聚体PE,能够提高SEBS体系的硬度、拉伸屈服应力、屈服伸长率、EB段的T_g,但降低了体系的回弹性、起始模量。SEBS与PE共混物的透明度明显低于纯SEBS和纯PE。

Amornsakohai T等^[16]研究了芳纶短纤维(Conex纤维)对SEBS的增强效果。结果表明,加入未进行表面处理的短纤维,对弹性体起增强作用。随短纤维含量的增加,体系在100%、300%伸长时的模量呈线性提高,但拉伸强度降低。这主要是由于纤维/SEBS的界面粘合较差造成的。因此,通过对纤维表面进行加碱水解,并在体系中引入SEBS-g-MA作为相容剂来改善Conex纤维/SEBS的界面结合,使Conex纤维/SEBS体系的拉伸强度明显提高。对体系断裂表面进行SEM观察,发现在断裂面存在大量拉断的纤维;拔出的纤维表面粘有SEBS基体。由此可见,芳纶纤维的表面处理与SEBS-g-MA相容剂的协同作用,使纤维/SEBS的界面结合大大增强。

此外,日本的研究人员申请了一项关于含SEBS的共混高分子材料制品的专利^[17],主要通过将SEBS/PP体系中加入苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯(SEPS)及/或苯乙烯-乙烯-丙烯(SEP),降低了操作油的添加量,解决了油从制品中析出的问题。Esposito A S J等^[18]使用乙烯-α-烯烃共聚物改性SEBS,得到了硬度不变,而机械性能大大提高的弹性体材料等。

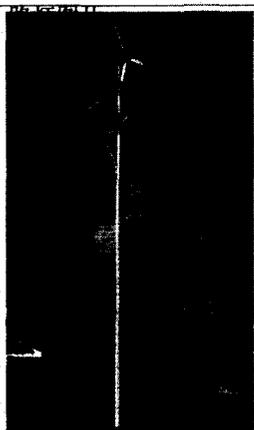
3 结语

新型的热塑性弹性体SEBS具有优异的综合性能,是一种性能优异的塑料改性剂和相容剂,尤其是官能化(如马来酸酐化)之后,在提高高分子材料之间的相容性方面效果更好(下转第26页)

日发电量则是选择风机及光电板容量和蓄电池组容量的依据。

(2) 太阳能和风能的资源状况。

项目实施地的太阳能和风能的资源状况是系统光电板和风机容量选择的另一个依据,一般根据资源状况来确定光电板和风机的容量系数,在按用户的日用电量确定容量的前提下再考虑容量系数,最后光电板和风机的容量。



5 结束语

绿色能源和可持续发展问题是本世纪人类面临的重大

课题,开发新能源,对现有能源的充分合理利用已经得到各国政府的极大重视。太阳能发电作为一种取之不尽,用之不竭的清洁环保能源将得到前所未有的发展。风光互补发电系统作为最合理的独立电源系统,有着广泛的应用领域。随着风光互补发电系统这类太阳能综合产业化进程和技术开发的深化,它的效率、性价比及实用性将得到极大的提高,它在各个领域都将得到广泛的应用,这将极大地推动中国“绿色照明工程”的快速发展。

参考文献:

- [1] 郑军. 光伏系统在通信领域的应用与研究[C]. 第十五届全国电源技术年会论文集486-488
- [2] 石建, 董天午, 李昊, 王宗文. 21世纪新能源技术应用与展望[J]. 中国电力, 2001(1):52-53
- [3] 王徽, 邱大雄, 顾树华. 我国开发太阳能资源综述[J]. 中国管理科学, 1997. 6, 42-49.
- [4] 叶杭冶. 风力发电机组的控制技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002. 5
- [5] E. Koutroulis, K. Kalaitzakis, and N. C. Voulgaris. Development of a Microcontroller-Based Photovoltaic Maximum Power Point Tracking Control System. IEEE Transactions on Power Electronics, Vol. 16, No. 1, January 2001, pp. 46-54

(上接第30页)好。如果能了解SEBS形态结构与性能的关系,它的应用范围将会更加宽广。

参考文献:

- [1] 李晓林. 橡塑并用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 222
- [2] 霍尔登G, 莱格N R, 夸克R, et al. 热塑性弹性体[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 292
- [3] 陈军, 倪海鹰, 杜跃兵等. 塑料工业[J], 2003, 31(11): 37
- [4] Bhowmick G A K, Roychowdhury N, Holden G I J Appl Polym Sci, 2000, 177: 1621
- [5] Allen N S, Edge M, Mourelatou D, et al Polym Degrad Stab, 2003, 79: 297
- [6] Allen N S, Edge M, Wilkinson A, et al Polym Degrad Stab, 2001, 71: 113
- [7] 汪晓东等. 聚苯醚与SEBS及SEBS-g-MA共混物的相容性和力学性能[J]. 北京化工大学学报, 2001, 28(1): 33~36
- [8] 郭艳, 蒋遥明, 张爱民. SEBS熔融接枝马来酸酐的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(6): 88~91
- [9] 郑红娟等. PA6/SEBS(SEBS-g-MAH)/CaCl₂共混体系的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(4): 122~126
- [10] 叶强, 张爱民等. SEBS接枝MAH改性PA6物理性能研究

- [11] Passaglia E, Ghetti S, Icchioni F P, et al. Grafting of diethylmaleate and maleic anhydride onto styrene-b-(ethylene-co-1-butene)-b-styrene triblock copolymer (SEBS) [J]. Polymer, 2000, 41(12): 4389~4400
- [12] Seo Y, Kim H J, Kim B, et al. Effect of the processing history on the morphology and properties of the ternary blends of nylon6, a thermotropic liquid crystalline polymer, and a functionalized polypropylene[J]. Polymer (Korea), 2001, 9(4): 238~246
- [13] 刘承美, 郑伦生等. SEBS-丙烯酸接枝共聚物的合成与结构分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(5): 54~57
- [14] Khastgir GD, Bhowmick A K. J Appl Polym Sci, 1998, 67: 2015
- [15] Deanin R D, Orroth S A, Bhagat H. Polym Mater Sci Eng, 1998, 78: 156
- [16] Amornsakohai T, Sinpatanapan B, Bualek-Limcharoen S. Polymer, 1999, 40: 2993
- [17] 宫冈辉男, 福井诚治. JP, 特开2002-348432. 2002
- [18] Esposito A S J, Answeaon M C. WO, 27756. 1995