

用于汽车行业高效泡沫的苯乙烯类热塑性弹性体

章羽 编译

(全国橡塑机械信息中心, 北京 100143)

摘要: 本文探讨了苯乙烯类热塑性弹性体 (SEBS) 在汽车行业作为高效泡沫材料的应用。研究的起因是汽车行业对减轻车辆重量以降低温室气体排放的需求。文章通过实验分析了 SEBS 对聚丙烯 (PP) 泡沫配方的影响, 以及不同 SEBS 结构、浓度和滑石粉浓度对泡沫机械性能的影响。研究表明, 加入 SEBS 可以增强 PP 泡沫的抗冲击性和弹性, 提高泡沫的柔韧性和降低脆性, 即使在减重 50% 的情况下, SEBS 配制的泡沫仍保持良好的机械和结构特性, 有助于实现汽车轻量化, 减少二氧化碳排放。

关键词: SEBS; 车辆减重; 机械性能; 二氧化碳排放

减少汽车行业的温室气体排放迫在眉睫。如果能降低汽车直接和间接排放的二氧化碳, 就能缓解不可逆转的气候变化。汽车设计师们正在做出巨大努力, 重新设计汽车部件, 在不降低任何性能或安全性的前提下减轻重量。如今, 塑料占汽车重量的10%。使用最多的塑料是聚丙烯 (PP), 其次是聚氨酯 (PU) 和聚氯乙烯 (PVC)。对这些材料进行重新配方, 争取使其重量减轻10%至40%。塑料在减轻汽车重量 (轻量化) 方面的作用已得到广泛认可, 但由于其机械性能受到影响, 在汽车行业的应用十分有限。例如, 当使用聚丙烯发泡生产零件时, 材料的断裂特性会发生变化。它从具有韧性变为易碎性, 韧性急剧下降, 导致抗冲击性降低70%以上。

热塑性弹性体 (TPE) 是聚合物的一个系列, 它将弹性体的柔韧性和热塑性成型性结合在一起, 性能更佳, 加工效率更高。一种常用的热塑性弹性体 (TPE) 由苯乙烯- (丁烯-乙炔)-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 与聚丙烯 (PP) 和油组成。这种材料将PP相的刚性和SEBS相的橡胶性和谐地结合在一起, 因此在运动器材、家居用品、汽车部件和卫生用品等各个领域都有广泛的用途。多项研究证实, SEBS具有很强的抗降解性。在贮存状态下加入化学发泡剂, 可形成聚合物/气体均相, 然后将该体系引入模腔进行发泡。根据模具孔径的不同, 材料的密度也会发生变化。

FIM工艺有几个优点, 如效率高或零件设计灵活等。

本研究探讨了在聚丙烯 (PP) 泡沫配方中加入 SEBS 的影响。通过改变密度 (即减重程度), 改性材料显示出更强的弹性, 从而改善了整体机械性能。

1 实验

1.1 材料

使用的聚丙烯 (PP) 是Repsol公司生产的普通商用牌号 (Isplen084D2M)。根据ASTMD1238工艺, 聚丙烯的熔体流动指数为20 g/10 min, 测量温度为230 °C, 重量为2.16 kg。

研究中使用的氢化苯乙烯热塑性弹性体包括: Dynasol集团生产的CalpreneH6215S、CalpreneH6182X和Dyne174 (开发中产品)。表1详细列出了调查中使用的SEBS的特性: 结构、苯乙烯总含量和在230 °C和2.16 kg下测量的熔体流动指数 (MFI)。使用的无机填料是Imerys公司的MistrocellL88滑石粉和VibaMasterbatch公司的PP99455炭黑母料。使用的内发泡化学发泡剂是来自Clariant公司的HydrocerolCF40。

1.2 制备聚苯乙烯-苯乙烯-丁二烯共聚物泡沫

在双螺杆挤压机 (CollinZK25T, L/D=24) 中, 按照170~190 °C的温度曲线和150 r/min的螺杆转速, 将聚丙烯与SEBS和无机填料混合。通过添加10%、20%和30%的SEBS以及从0%到20%不等的滑石粉,

表1 氢化苯乙烯热塑性弹性体的特性

	结构	苯乙烯含量/%	230 °C和2.16 kg (g/10 min) 时的MFI
CalpreneH6215S	SB/SEBS	13	13
Calprene®H6182X	SEBS	13	25
Dyne174	SEBS	30	25

生产出了不同的配方；所有配方中的炭黑含量均为3.85%(质量分数)。在发泡过程之前，对化合物进行了造粒。泡沫是通过著名的发泡技术Core-back生产的，该技术的特点是使用Baby-Plast公司的微型注射器6/10P进行注射成型，获得所需形状和尺寸(80 mm×15 mm×4 mm)的材料。在这种发泡工艺中，气相溶解在聚合物基质中，并通过机械方式增加模具的体积来促进细胞的成核和生长。制得的泡沫厚度分别为2.8 mm、3.0 mm和3.4 mm，相当于重量损失的30%、40%和50%。泡沫是在西班牙巴利亚多利德的细胞材料实验室(CellMat)制备和评估的。

1.3 泡沫特性分析

根据UNE-ENISO291标准，在进行任何测试之前，先将材料在23 °C、湿度50%的正常环境中放置24 h。

根据UNEENISO66032:2001标准，使用直径为60 mm的圆形试样测量抗冲击性。使用的设备是Microtest公司的穿刺测试系统。最大力是指测试过程中冲击器在冲击方向上对试样施加的最大力。穿刺能量是指直到力降至最大力一半时所消耗的能量。材料在多轴测试中的抗冲击性取决于试样厚度的平方。由于发泡过程导致分析的试样厚度不同，因此有必要用厚度的平方对结果进行统一处理，以评估不同特性与密度的关系。

冲击破坏类型根据UNEENISO66032:2001标准进行分类。根据该标准，被测材料的机械性能可能属于以下类型：YD（屈服后出现深拉伸）、YS（屈服后出现至少部分稳定裂纹）、YU（屈服后出现不稳定裂纹）和NY（无屈服）。

在弯曲模量（MEF）测试中，根据UNEENISO178标准制作了10 mm×80 mm的试品。使用的设备是Instron公司生产的0.5级通用试验机5500R6025。

使用Hita-chi生产的FlexSEM1000型仪器，利用扫描电子显微镜（SEM）分析不同泡沫成分的细胞结构，以评估不同配方之间的区别。文章中报告的图像与试样中心相对应。

2 结果与讨论

2.1 SEBS结构的影响

图1和图2显示了减重30%的多轴冲击试验结果。图中显示了SEBS（20%，（质量分数））和滑石粉（20%，（质量分数））含量相同的配方之间的比较。使用CalpreneH6215S时，最大力和穿刺能都有所增加，这可能是由于其具有33%二嵌段的特殊结构。如图3所示，与其他替代材料相比，苯乙烯含量较高的Dyne174的弯曲模量略有增加。

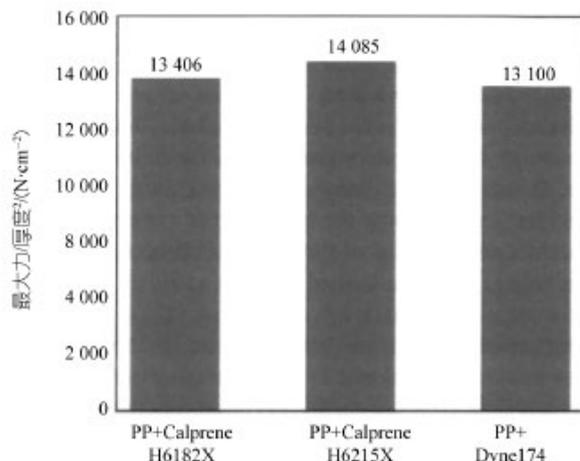


图1 在重量减轻30%的情况下，采用不同SEBS结构的PP泡沫的最大力结果

2.2 SEBS浓度的影响

研究了CalpreneH6215S浓度对所得泡沫机械特性的影响。图4~图6报告了无机填料含量相同的情况下，用两种不同浓度（20和30%）的CalpreneH6215S制备的泡沫的特性。可以看出，SEBS的含量越高，化合物的弹性越大（弯曲模量越低）。虽然所受的最大力没有发生任何变化，但穿刺能量却增加了，从而使材料的脆性降低。

2.3 滑石粉浓度的影响

在塑料泡沫配方中添加滑石粉等无机填料是一种常见的做法，以弥补聚烯烃在发泡时所损失的弯曲模量。图7和图8显示了滑石粉浓度对泡沫机械性能的影响。配方中SEBS的浓度保持不变，为20%(质量分数)，滑石粉的浓度在0%(质量分数)到20%(质量分

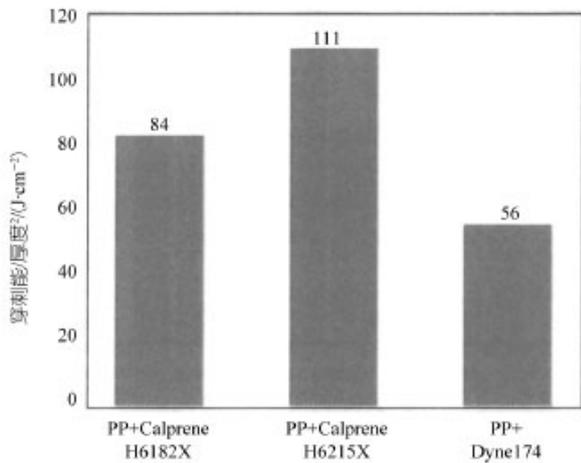


图2 当重量减少30%时,采用不同SEBS结构的PP泡沫的穿刺能变化情况

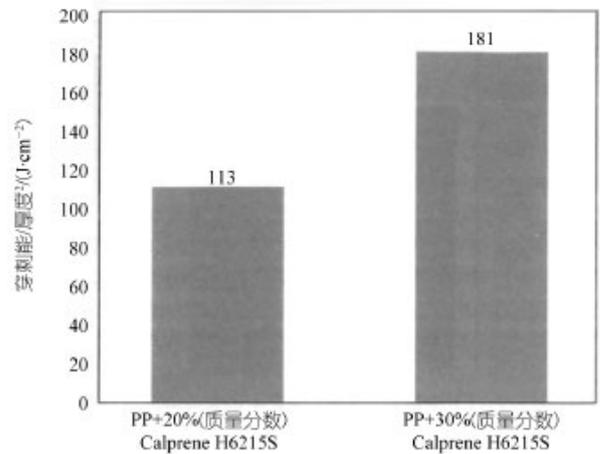


图5 PP/CalpreneH6215S 泡沫重量减轻30%时的穿刺能变化

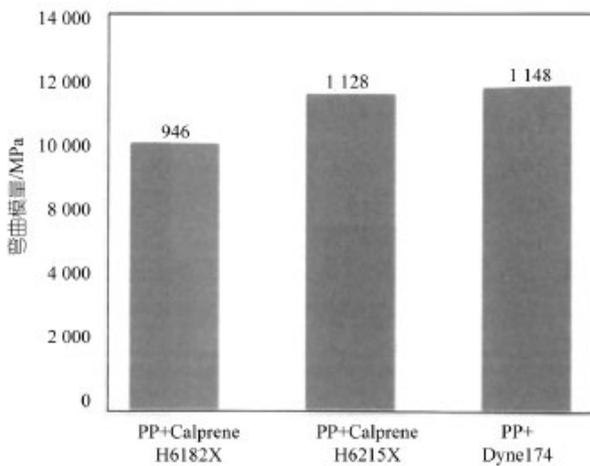


图3 SEBS 结构对弯曲模量的影响分析

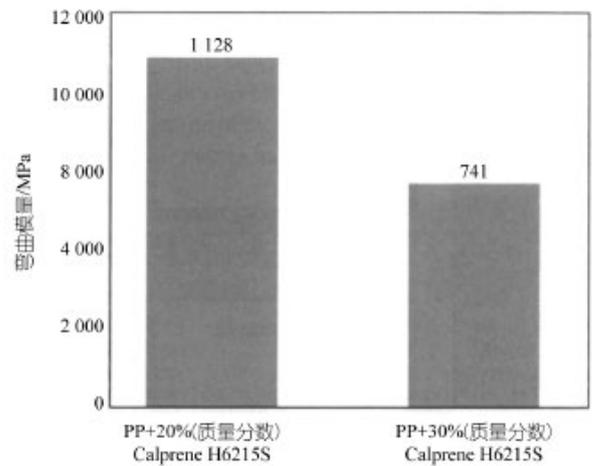


图6 SEBS 浓度对弯曲模量的影响

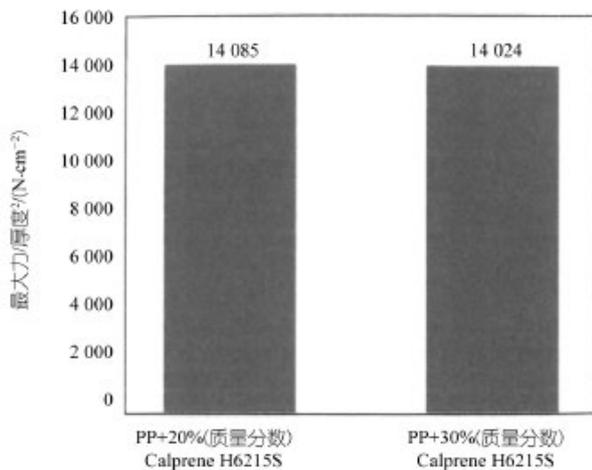


图4 减重30%的PP/CalpreneH6215S 泡沫的最大力结果

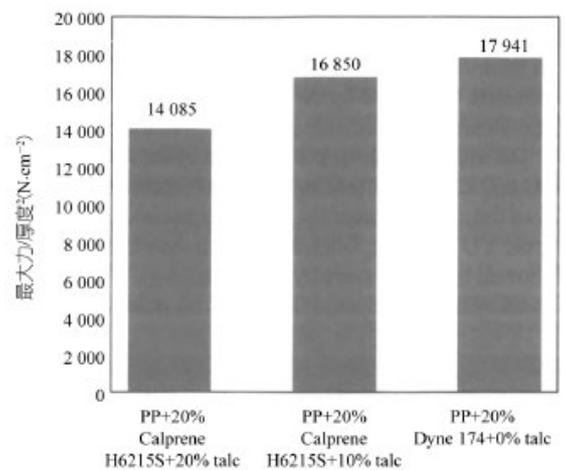


图7 不同滑石粉浓度下PP/SEBS 泡沫的最大力(重量减少30%)结果

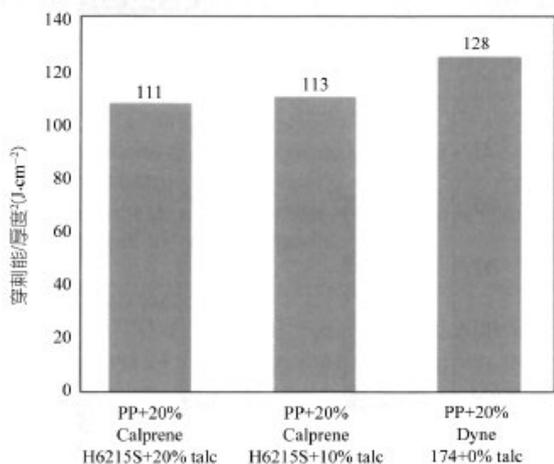


图8 当重量减少30%时, PP/SEBS泡沫的穿刺能量随滑石粉浓度的变化

数)之间变化。前两种配方使用的是CalpreneH6215S, 最后一种配方使用的是不含滑石粉的Dyne174。随着滑石粉含量的增加, 最大力和穿刺能都有所下降。这可能是由于滑石粉的添加使材料变得更脆。同样重要的是, 由于Dyne174的苯乙烯含量较高, 它可以在最大力、穿刺能和弯曲模量之间达到良好的平衡, 从而避免使用滑石粉(图9)。

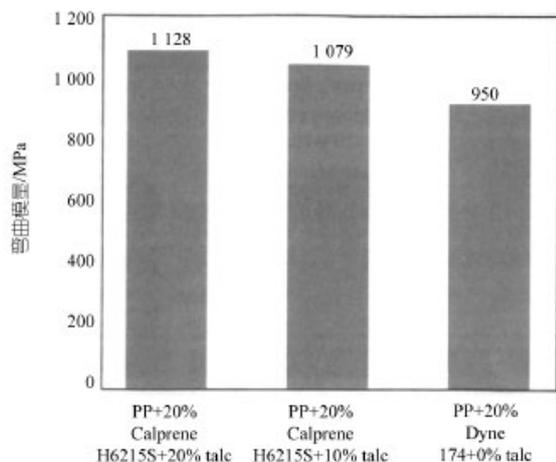


图9 滑石粉浓度对弯曲模量的影响分析

2.4 减重的影响

图10~12显示了不同减重情况下泡沫机械性能的变化。在这种情况下, 所研究的泡沫是在之前的特性分析中结果最好的泡沫: 含有CalpreneH6215S(20%(质量分数))和滑石粉(10%(质量分数))的配方, 以及仅含有Dyne174(20%(质量分数))的配方。

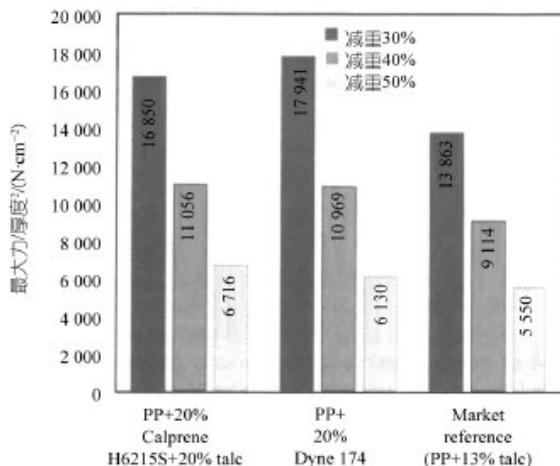


图10 PP/SEBS泡沫在减重30%~50%范围内的最大力结果

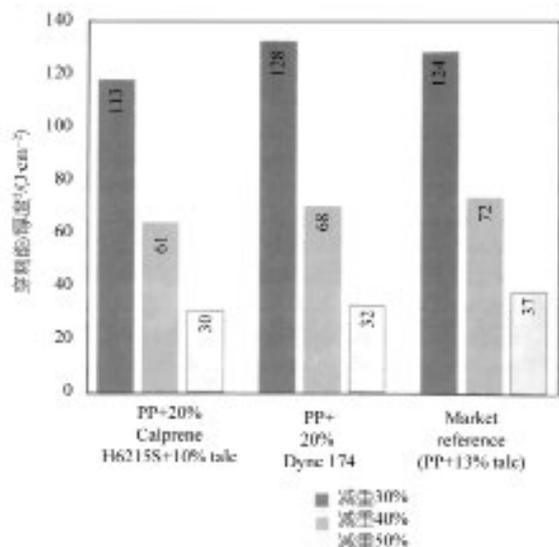


图11 重量减轻30%~50%时, PP/SEBS泡沫的穿刺能量

在这次比较中, 使用专门为汽车行业发泡而设计的聚丙烯配制的泡沫和滑石粉(13%(质量分数))作为市场参考。可以看出, 所有测量参数都随着重量的减少而降低。由于其固有的弹性特性, 采用SEBS的化合物的性能优于商用基准, 特别是含有CalpreneH6215S的化合物。

2.5 泡沫结构和破损类型

图13展示了描述泡沫内部结构的扫描电子显微镜(SEM)图像, 以及试样在重量减少50%后进行穿刺测试的直观图像。图中包括两种不同类型泡沫的照片: CalpreneH6215S(20%(质量分数))和滑石粉(10%(质量分数)), 以及Dyne174(20%(质量分数))。

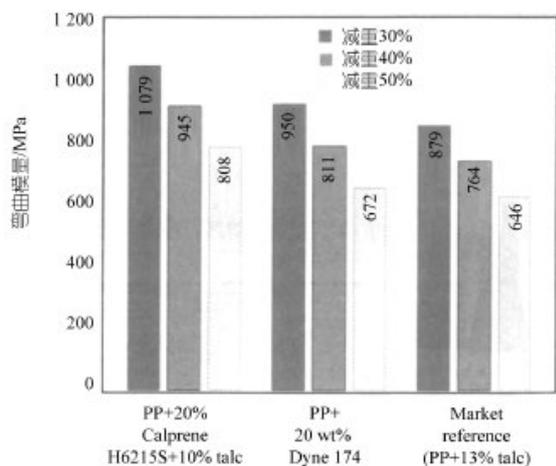


图 12 PP/SEBS 泡沫减重对弯曲模量的影响分析

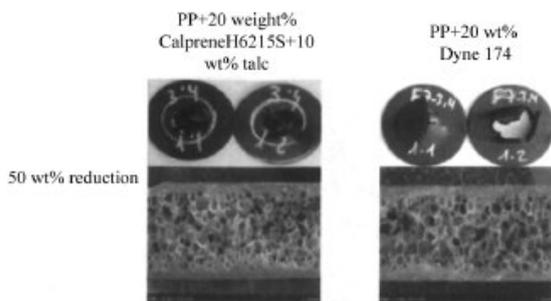


图 13 破损试样照片和重量减少50%的蜂窝结构泡沫的扫描电镜照片

在断裂类型方面，添加SEBS后，未发泡材料的断裂类型为YD，即材料未出现任何开裂；未添加SEBS

的PP材料的断裂类型为NY。当材料发泡时，由于密度较低，断裂表现为开裂；但即使重量减少50%，即材料密度极低，使用CalpreneH6215S和Dyne174材料时，也会稳定开裂。

最后，泡沫蜂窝结构表明，表皮的厚度是恒定的，与添加剂无关。添加SEBS并不妨碍获得具有良好蜂窝结构的泡沫，即使重量损失达50%。

3 结论

本文研究了在商品聚丙烯中加入不同结构的氯化苯乙烯嵌段共聚物以生产泡沫材料的问题。主要发现是加入CalpreneH6215S后，由于其二嵌段组成，可增强聚丙烯泡沫的抗冲击性并改善其弹性。此外，研究还发现，增加SEBS的浓度可使泡沫更柔韧，脆性更低。

最后，值得注意的是，即使减重50%，用SEBS配制的泡沫仍具有出色的机械和结构特性。因此，SEBS能够将传统聚丙烯转化为泡沫，从而避免使用专门用于发泡的聚丙烯。这一进步有助于实现汽车轻量化，从而减少二氧化碳排放量。

译者：章羽

原文：RUBBER WORLD No.4/2024, by Nerea Lago
Juarez, Lucia Ortega Alvarez and Ana
Garcia Henche, Dynasol Group

