

用于包覆丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的热塑性聚氨酯弹性体的性能研究

郝 樑¹, 周家辉², 陈 翔²

(1. 上汽大众汽车有限公司, 上海 201805; 2. 南京京锦元科技实业有限公司, 江苏 南京 211200)

摘要:通过熔融共混法制备用于包覆丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)的热塑性聚氨酯弹性体(TPU), 研究TPU流动性和硬度对其与ABS之间粘合强度的影响以及硅酮粉用量、光稳定剂HA10/紫外线吸收剂UV-P/抗氧剂1010体系和抗氧剂1098/168/626体系对TPU耐磨性能和耐老化性能的影响。结果表明:TPU与ABS之间的粘合强度随着TPU熔融指数增大而增大, 随着TPU硬度增大先增大后减小, 当TPU的邵尔A型硬度为85度时, 粘合强度达到最大, 为 $16 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$; 硅酮粉可以提高TPU的耐磨性能, 光稳定剂HA10/紫外线吸收剂UV-P/抗氧剂1010体系可以使TPU灰度等级小于4的试验时间延长至380 h, 抗氧剂1098/168/626体系可以有效提高TPU的耐磨性能和耐老化性能。

关键词:丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物; 热塑性聚氨酯弹性体; 包覆; 硅酮粉; 光稳定剂; 抗氧剂; 粘合强度; 耐磨性能; 耐老化性能

中图分类号: TQ334.1

文献标志码: A

文章编号: 2095-5448(2019)01-0021-04

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2019.01.0021

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)具有较优的物理性能、较强的刚性以及良好的抗冲击性能和尺寸稳定性, 广泛应用于汽车、家电和建筑等行业。但ABS注塑制品存在硬度高、表面滑等缺点, 其制得的汽车内饰件缺乏质感和手感, 因此ABS的应用受到一定限制。热塑性聚氨酯弹性体(TPU)通常由二异氰酸酯类分子与大分子多元醇共聚而成, 既具有塑料的高强度、热加工性, 又具备橡胶的高弹性, 可作为高模量的特种塑料以及高弹性的橡胶和纤维材料等使用^[1-2]。

TPU与ABS具有较好的相容性, 采用注塑法将TPU包覆在ABS上可以使制品的质感提高, 该技术已成功运用于汽车中央通道滑帘(见图1)。

本工作研究TPU的流动性和硬度对其与ABS粘合强度的影响, 探讨硅酮粉、光稳定剂/紫外线吸收剂/抗氧剂体系和抗氧剂体系对TPU物理性能的影响, 以期进一步提高汽车中央通道滑帘的性能。

作者简介:郝樑(1982—), 男, 上海人, 上汽大众汽车有限公司资深主管, 硕士, 主要从事非金属材料的研究和应用工作。

E-mail: jialiang@csvw.com



图1 TPU包覆ABS汽车中央通道滑帘

1 实验

1.1 主要原材料

TPU, 牌号3370AL, 3375AL, 3380AL, 3385AL-(A—E), 3390AL和3395AL, 上海益弹新材料有限公司产品; 硅酮粉(RM4-7081), 美国道康宁公司

产品;光稳定剂HA10,紫外线吸收剂UV-P,抗氧剂1010,1098,168和626,德国巴斯夫公司产品。

1.2 主要设备和仪器

SHJ-30型双螺杆挤出机,南京杰恩特机电有限公司产品;UTM5305型万能材料试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司产品;TH220型邵氏硬度计,上海精帛仪器设备有限公司产品;JMH-76型阿克隆磨耗试验机,江苏新真威试验机械有限公司产品;1200型氙灯试验仪,德国Heraeus公司产品;QL-400B型熔体流动速率仪,厦门群隆仪器有限公司产品。

1.3 试样制备

将不同牌号TPU与硅酮粉、光稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧剂按一定比例在高速混合机上混合均匀,然后经双螺杆挤出机熔融共混,挤出温度为200℃。

1.4 性能测试

硬度按照GB/T 23651—2009进行测试,拉伸强度按GB/T 1447—2005进行测试,粘合强度按照GB/T 2790—1995进行测试,灰度等级按照大众汽车公司标准PV 1303进行测试,塑料熔体质量流动速率按照GB/T 3682—2000进行测试,耐磨性能按照GB/T 1689—2014进行测试。

2 结果与讨论

2.1 TPU流动性对粘合强度的影响

熔融指数是高分子粘流态时粘度的表征参数,一定程度上反映材料的流动性。不同熔融指数TPU与ABS之间的粘合强度如表1所示(试样取自成品汽车中央通道滑帘)。

表1 不同熔融指数TPU与ABS之间的粘合强度

TPU熔融指数/ (g·min ⁻¹)	粘合强度/(N·m ⁻¹)			
	远端	中部	近端	平均值
8	6	4	5	5.0
10	7	4	5	5.3
12	10	6	7	7.7
15	12	11	12	11.7
20	16	13	12	13.7

注:熔融指数为8,10,12,15和20 g·min⁻¹的TPU对应牌号分别为3385AL-A,3385AL-B,3385AL-C,3385AL-D和3385AL-E。

从表1可以看出,随着TPU熔融指数增大,TPU与ABS之间的平均粘合强度增大。这是因为

为,TPU作为一种嵌段聚合物,是由聚酯柔性长链构成的软段和以二异氰酸酯、扩链剂构成的硬段交替排列组成^[3];TPU硬段部分的氨基甲酸酯基(—NHCOO—)与ABS中的丙烯腈基(—CH₂CHCN—)存在氢键,聚酯软段与丙烯腈基之间存在偶极-偶极作用。

2.2 TPU硬度对粘合强度的影响

不同硬度TPU与ABS之间的粘合强度如表2所示(试样取自成品汽车中央通道滑帘)。

表2 不同硬度TPU与ABS之间的粘合强度

TPU邵尔A型 硬度/度	粘合强度/(N·m ⁻¹)			
	远端	中部	近端	平均值
70	16	13	12	13.7
75	17	14	14	15.0
80	18	14	15	15.7
85	18	15	15	16.0
90	16	12	12	13.3
95	12	9	8	9.7

注:硬度为70,75,80,85,90和95度的TPU对应牌号分别为3370AL,3375AL,3380AL,3385AL-E,3390AL和3395AL。

从表2可以看出,随着TPU硬度增大,TPU与ABS之间的平均粘合强度先增大后减小,当TPU邵尔A型硬度为85度时,平均粘合强度达到最大,为16 N·m⁻¹。这是因为,TPU硬度与其分子链中硬段部分的氨基甲酸酯基浓度呈正相关,与软段柔性链酯基的浓度呈负相关^[4]。当TPU邵尔A型硬度小于85度时,TPU与ABS的结合力由TPU分子链硬段部分的氨基甲酸酯基与ABS分子链中的丙烯腈基之间氢键引力主导,随着TPU分子链硬段部分的氨基甲酸酯基浓度增大而增大;当TPU邵尔A型硬度超过85度后,TPU分子链中聚酯软段与ABS分子链中的丙烯腈基之间的偶极-偶极作用更强,随着TPU分子链中柔性链酯基的浓度减小,TPU与ABS的结合力减小。

2.3 硅酮粉用量对TPU耐磨性能的影响

硅酮粉用量为0,0.5,1,1.5,2和2.5份时的TPU阿克隆磨耗量分别为62,60,55,48,44和40 mm³(TPU牌号为3385AL-E,TPU/硅酮粉用量为100份)。

由此可知:随着硅酮粉用量增大,TPU的阿克隆磨耗量减小,耐磨性能提高。但当硅酮粉用量达到2.5份时,硅酮粉开始析出至材料表面。分析

认为,硅酮粉是一种刚性粒子,具有良好的自润滑性能,添加到TPU后,一方面能够提高TPU的弹性、降低摩擦系数^[5],另一方面可迁移至TPU的表层,形成润滑剂分子薄层,起到表面润滑作用,从而提高TPU的整体耐磨性能。但硅酮与TPU的相容性较差,当硅酮粉用量增大到一定值时,硅酮粉发生团聚而析出表面的现象加剧,严重影响材料外观。综合考虑,硅酮粉适宜用量为2份。

2.4 光稳定剂/紫外线吸收剂/抗氧剂体系对TPU物理性能的影响

光稳定剂HA10/紫外线吸收剂UV-P/抗氧剂1010体系的TPU经光照(试验条件:黑板温度 100℃,试验温度 65℃,辐射能量 60 W·m⁻²,时间 360 h)后的物理性能如表3所示。

从表3可以看出,未添加光稳定剂、紫外线吸收剂和抗氧剂的TPU耐光照性能较差,TPU灰度小于4级的试验时间为33 h,这是由于TPU在光照老化过程中,其分子链受到光、热的攻击和氧化,氢键化的氨酯羰基增多,氢键含量增大,C—N键断裂,形成—NH·自由基,促使反应进一步形成大共轭结构与生色基烯胺^[6]。添加光稳定剂/紫外线吸收剂/抗氧剂[HA10(0.005)/UV-P(0.005)/1010(0.005)]体系的TPU灰度小于4级的试验时间延长至380 h,这归因于此体系中受阻胺类光稳定剂HA10、苯并三唑类高效紫外线吸收剂UV-P和多元受阻酚型抗氧剂1010的三元协效作用,一方面光稳定剂HA10的受阻胺类官能团在有氧状态下能够吸收光能,转化为氮氧自由基(NO·),这些氮氧自由基可捕获TPU分子链经光氧化降解产生的活性自由基,从而抑制分子链断链,起到保护的

目的;另一方面胺基与受阻酚类抗氧剂1010协同分解光照老化过程中产生的氢过氧化物,阻止了共轭键的形成,减弱了光照产生的颜色变化;同时紫外线吸收剂UV-P直接吸收紫外线的能量,将其转换为无害的热能^[7]。光稳定剂对TPU的其他物理性能无较大影响。

2.5 抗氧剂体系对TPU物理性能的影响

由于TPU的耐热氧老化性能较差,在加工和使用过程中,需添加抗氧剂来改善其耐老化性能^[8],进而延长产品(汽车中央通道滑帘)的使用寿命。抗氧剂体系中受阻酚类抗氧剂1098为主抗氧剂,能够捕获TPU加工与热氧老化过程中产生的以氧原子为中心的自由基,而亚磷酸酯类抗氧剂168和626为辅抗氧剂,能够催化TPU加工过程中产生的过氧化物非自由基分解,从而达到抑制分子链断链、提高耐老化性能的目的。抗氧剂体系对TPU物理性能的影响如表4所示。

从表4可以看出,添加抗氧剂[1098(0.001)/168(0.004)/626(0.002)]体系的TPU拉伸强度较大,耐磨性能较好。

3 结论

(1) ABS与TPU之间的粘合强度随着TPU熔融指数增大而增大,随着TPU硬度增大先增大后减小,当TPU的邵尔A型硬度为85度时,粘合强度达到最大,为16 N·m⁻¹。

(2) 硅酮粉能够提高TPU的耐磨性能,其适宜用量为2份。

(3) 添加光稳定剂/紫外线吸收剂/抗氧剂

表3 光稳定剂/紫外线吸收剂/抗氧剂体系的TPU经光照后的物理性能

光稳定剂/紫外线吸收剂/ 抗氧剂体系	灰度小于4级的 试验时间/h	熔体质量流动速率/ [g·(10 min) ⁻¹]	邵尔A型 硬度/度	拉伸强度/ MPa	阿克隆磨耗量/ mm ³
空白	33	20.0	85	32.0	44
HA10(0.002)	37	22.4	85	32.0	44
HA10(0.005)	80	21.0	85	32.1	43
HA10(0.005)/UV-P(0.002)	200	21.0	85	32.2	43
HA10(0.005)/UV-P(0.005)	201	21.0	85	32.5	43
HA10(0.005)/UV-P(0.002)/1010(0.002)	288	20.4	85	32.1	43
HA10(0.005)/UV-P(0.003)/1010(0.003)	324	20.5	85	32.1	43
HA10(0.005)/UV-P(0.005)/1010(0.005)	380	20.3	85	32.2	43

注:光稳定剂HA10、紫外线吸收剂UV-P和抗氧剂1010后括号内的数值为添加到TPU中的质量分数。试验配方:TPU 98,硅酮粉 2。

表4 抗氧化剂体系对TPU物理性能的影响

抗氧化剂体系	熔体质量流动速率/ [g·(10 min) ⁻¹]	邵尔A型硬度/度	拉伸强度/MPa	阿克隆磨耗量/mm ³
空白	20.3	85	32.2	43
1098(0.001)	20.4	85	31.5	43
1098(0.001)/168(0.002)	21.0	85	32.5	41
1098(0.001)/168(0.004)	21.0	85	32.7	40
1098(0.002)/168(0.006)	21.0	85	32.5	41
1098(0.001)/168(0.004)/626(0.002)	20.2	85	33.0	38
1098(0.001)/168(0.004)/626(0.004)	20.1	85	33.0	39

注：抗氧化剂后括号内的数值为添加到TPU中的质量分数。基本配方：TPU 98，硅酮粉 2。

[HA10(0.005)/UV-P(0.005)/1010(0.005)]体系的TPU灰度小于4级的试验时间延长至380 h，添加抗氧化剂[1098(0.001)/168(0.004)/626(0.002)]体系的TPU拉伸强度较大，耐磨性能和耐老化性能较好。

参考文献：

[1] 陆红霞. TPU/ABS复合材料固化反应的动力学研究[J]. 中国胶粘剂, 2018, 27(3): 5-7.
[2] 陈焕江, 史新妍, 关迎东, 等. TPU/EVM动态硫化共混物的流变性能[J]. 橡胶工业, 2009, 56(4): 216-219.
[3] 陈胜, 陈俊君. 热塑性聚氨酯弹性体熔融指数影响因素的探讨[J].

化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(3): 76-78.
[4] 张敏, 夏青, 王昊, 等. 聚醚型与聚酯型聚氨酯弹性体的性能研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(2): 87-89.
[5] 黄坤, 岑兰, 刘玄, 等. 改性白炭黑和硅酮粉对丁苯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2015, 62(1): 21-26.
[6] 杨慧, 王相鹏, 郑津, 等. 热塑性聚氨酯弹性体的老化机理[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2017, 56(3): 370-377.
[7] 黄方千, 李强林, 杨东洁, 等. 有机紫外线吸收剂研究进展[J]. 印染, 2011, 37(20): 47-52.
[8] 韩间涛, 张兴东, 杨有财, 等. 聚碳酸酯型TPU的合成及耐热老化性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2017, 32(5): 15-17.

收稿日期：2018-08-16

Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomer for Coating Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer

JIA Liang¹, ZHOU Jiahui², CHEN Xiang²

(1.SAIC FAW-Volkswagen Automobile Co., Ltd, Shanghai 201805, China; 2.Nanjing Jing Jin Yuan Technology Co., Ltd, Nanjing 211200, China)

Abstract: The thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) for coating acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) was prepared by melt blending method. The effect of the fluidity and hardness of TPU on the adhesion strength between TPU and ABS and the effects of silicone powder amount, light stabilizer HA10/ultraviolet ray absorber UV-P/antioxidant 1010 system and antioxidant 1098/168/626 system on TPU wear resistance and aging resistance were investigated. The results showed that, the adhesion strength between TPU and ABS was increased with the increase of TPU melt index, and increased first and then decreased with the increase of TPU hardness. When the Shore A hardness of TPU was 85, the adhesion strength reached the maximum, which was 16 N·m⁻¹. The silicone powder could improve the wear resistance of TPU. With the light stabilizer HA10/ultraviolet ray absorber UV-P/antioxidant 1010 system, the test time that the TPU gray level was less than 4 was extended to 380 h. With the antioxidant 1098/168/626 system, the wear resistance and aging resistance of TPU were effectively improved.

Key words: acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer; thermoplastic polyurethane elastomer; coating; silicone powder; light stabilizer; antioxidant; adhesion strength; wear resistance; aging resistance

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》上刊登广告