

无机纳米粒子对ABS抗紫外线老化性能的影响

周长兰

王旭 胡燕

(济南广播电视大学,济南 250001) (浙江工业大学化学工程与材料科学学院,杭州 310014)

摘要 通过在(丙烯腈/苯乙烯/丁二烯)共聚物(ABS)树脂中使用纳米ZnO、抗氧剂、光稳定剂、紫外线吸收剂等,获得抗老化性能优良的ABS共混物。研究表明,ZnO、TiO₂/SiO₂复合体系和抗氧剂168复合使用对改善ABS的抗紫外线老化性能有显著的协同效果。

关键词 (丙烯腈/苯乙烯/丁二烯)共聚物 抗老化性 纳米ZnO

(丙烯腈/苯乙烯/丁二烯)共聚物(ABS)由于具有优良的力学性能、表面光泽度、加工流动性等特点,可广泛应用于机械、电子、汽车、仪器、纺织、建筑、包装等行业。由于ABS中的丁二烯组分存在双键结构,使得ABS极易受热、氧、光的作用而老化,因此,提高ABS的抗老化性能,延长其使用寿命非常重要。

提高材料抗光老化性能的传统方法是添加有机紫外线吸收剂或紫外线屏蔽剂^[1]。有机紫外线吸收剂对聚合物的防护作用是通过优先吸收机理来实现的,但存在一些固有缺陷和不足^[2],如其本身是有机物,也会受紫外线侵害,从而影响其使用的持久性;有机紫外线吸收剂对光具有选择性强吸收,使用过程中因吸收一部分可见光而使制品变色等。传统的紫外线屏蔽剂为炭黑,虽然炭黑是效能最高的光屏蔽剂,但是不适用于非黑色制品。而某些无机纳米材料如纳米TiO₂、纳米ZnO等对紫外线具有强吸收作用,并且能较好地弥补有机紫外线吸收剂的不足。另一方面,目前抗老化剂向复合多功能方向发展^[3],利用主、辅抗老化剂的协同作用,可更加有效地达到抗老化效果。

笔者研究了无机纳米材料及其与有机抗氧剂协同使用对ABS的抗紫外线老化性能的影响,并初步讨论了抗老化机理和抗老化剂之间的协同作用,以期获得性能优异的ABS抗老化材料提供理论指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS: HI-121H, 宁波乐金甬兴化工有限公司;

ZnO: ZP06(粒径60 nm)、ZP10(粒径100 nm)、

ZP15(粒径150 nm), 武进市五菱化工厂;

SiO₂/TiO₂复合体系: HDUV, 华东理工大学;

抗氧剂: 168, 上海高桥汽巴化学有限公司;

抗氧剂: TNPP, 瑞士汽巴精化公司;

光稳定剂: 944、327, 瑞士汽巴嘉基有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: GH-10DQ型, 北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机: TE-35型, 南京科亚有限公司;

注塑机: SZ-160/80NB, 浙江宁波塑料机械厂;

人工老化试验箱: 自制;

微机控制电子万能试验机: CMT5014型, 深圳新三思材料检测有限公司。

1.3 工艺流程

工艺流程如图1所示。

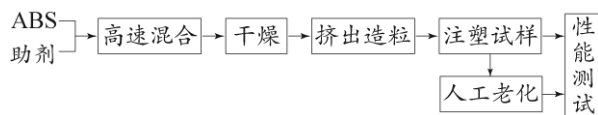


图1 工艺流程

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试, 拉伸速率为50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径纳米ZnO对ABS拉伸强度的影响

在纯ABS中加入质量分数3%不同粒径的纳米ZnO, 试样经老化试验测得的拉伸强度保持率见图2。由图2可知, 未添加纳米ZnO的纯ABS在老化试验后拉伸强度很快降低。在ABS中加入抗老化剂纳米ZnO后, 拉伸强度降低的趋势在一定程度上得到减缓, 特别是粒径60 nm的ZnO对保持高的拉伸强度贡献最大。ZnO是无机粒子, 相对于有机紫外线吸收剂不会发生挥发和迁移, 因而可在较长时间内发挥作用。

纳米ZnO提高ABS抗老化性能的根本原因在于对紫外线的吸收^[4]。由于ZnO的半导体特性,

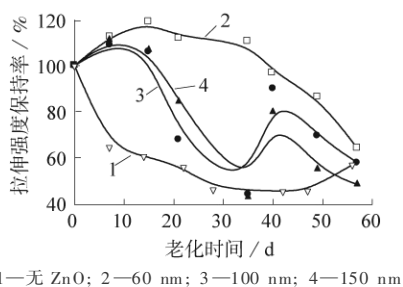


图 2 不同粒径纳米 ZnO 对 ABS 拉伸强度的影响

使得当激发光子能量高于半导体带隙能时, 半导体就能吸收该光子的能量。纳米 ZnO 的禁带宽度为 3.0 eV, 根据 $E = h\nu$ (E 为光量子的能量, h 为普朗克常数, ν 为光量子的频率) 计算出它所需的激发光最大波长为 410.3 nm, 因此, 波长小于 410.3 nm 的光可以被纳米 ZnO 吸收, 从而在紫外光区域形成宽的吸光带。

2.2 纳米 ZnO 与有机抗氧剂复合使用对 ABS 拉伸强度的影响

纳米 ZnO 能够提高 ABS 的抗老化能力, 但效果不是很明显。综合考虑纳米 ZnO 的价格、在基体中分散的难易程度, 以及对 ABS 拉伸强度保持率的贡献等因素, 选择粒径为 100 nm 的 ZnO 与有机抗氧剂复合使用, 考察其对 ABS 力学性能的影响。图 3 为 ZnO 与有机抗氧剂复合 (质量比为 2:1), 用量分别为 0、0.75%、1.5%、2.25% 和 3% 时对 ABS 拉伸强度影响。从图 3 可以看出, ABS/ZnO/抗氧剂 168 体系的抗老化性能优于 ABS/ZnO/抗氧剂 TNPP 体系。特别是 ZnO/抗氧剂 168 复合抗老化剂含量为 0.75% 时, 试样老化 64 d 后拉伸强度保持率仍有 73% 左右, 远高于纯 ABS 的 38%。可见, 不同的抗氧剂与 ZnO 的协同作用是不一样的。亚磷酸酯类抗氧剂 168 与纳米 ZnO 具有较好的协同效应; 抗氧剂 TNPP 与纳米 ZnO 复合使用的效果不理想, 可能是两者相互发生化学反应而使抗老化效力下降所致^[3]。由图 3b 可知当复合抗老化剂含量为 1.5%, 试样老化试验 50 d 后拉伸强度保持率低于纯 ABS。

ZnO 是光稳定剂又是一种光活化剂, ZnO 与 O_2 经光照后产生氧阴离子自由基, 这种氧阴离子自由基与水反应形成过氧化氢自由基和羟基自由基^[6]。这两种自由基都会进一步引发聚合物的降解反应。因此 ZnO 作为光稳定剂使用时, 与亚磷酸酯等过氧化物分解剂并用才能降低过氧化氢自由基和羟基自由基的数量, 发挥优良的协同作用。这是抗氧剂 168 与 ZnO 协同使用效果较好的原因。

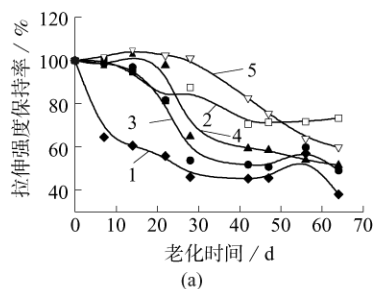


图 3 ZnO 与有机抗氧剂复合对 ABS 拉伸强度的影响

2.3 SiO₂/TiO₂ 复合体系与有机抗氧剂复合使用对 ABS 拉伸强度的影响

SiO₂/TiO₂ 复合体系 (HDUV) 与有机抗氧剂复合使用对 ABS 拉伸强度的影响见图 4。从图 4 可知, 在老化试验过程中, ABS/HDUV/抗氧剂 168 体系的拉伸强度保持率最为稳定且比纯 ABS 高得多, 在老化 57 d 之后, 拉伸强度保持率仍达 90% 左右, 具有较好的应用价值。

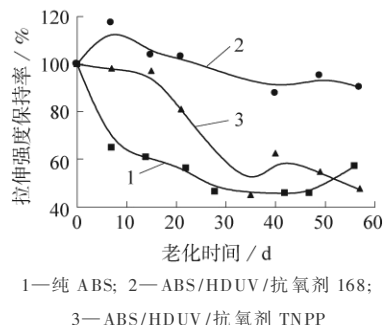
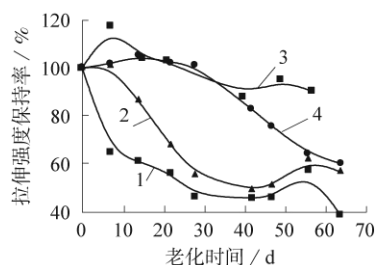


图 4 HDUV 与有机抗氧剂复合对 ABS 拉伸强度的影响

HDUV/抗氧剂 168 与有机紫外线吸收剂 (944/327) 和 ZnO/抗氧剂 168 的抗老化效果比较见图 5。从图 5 可以看出, HDUV/抗氧剂 168 抗老化剂对 ABS 抗紫外线能力的改善要明显优于有机抗紫外线吸收剂和 ZnO/抗氧剂 168 复合抗老化剂。

3 结论

(1) 纳米 ZnO 对改善 ABS 的抗紫外线能力具有一定效果, 与抗氧剂 168 复合使用具有较好的协同效应, 可以显著改善 ABS 的抗紫外线老化能力。



1—纯 ABS; 2—ABS/944/327;

3—ABS/HDUV/抗氧剂 168; 4—ABS/ZnO/抗氧剂 168

图5 抗老化体系的抗老化效果比较

(2) 纳米 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合体系与抗氧剂 168 复合使用对 ABS 抗紫外线老化性能的改善效果要明显优于 ZnO/抗氧剂 168 复合抗老化剂和有机紫外线吸收剂。

(3) 由于分散在 ABS 基体中的无机纳米粒子具

有抗迁移和抗抽出等能力,因此,利用无机纳米粒子开发新型长效的 ABS 抗紫外线剂具有较高的实用价值。

参考文献

- 1 Ranby B, Rabek J F. Photo degradation, photo oxidation and photo stabilization of polymers. London: John Wiley and Sons, 1975.
- 2 汪斌华,黄婉霞,李彦峰,等.纳米 TiO_2 和 ZnO 的抗老化性能应用研究.四川大学学报,2003,35(4):103
- 3 包静严,王桂芝,张力民,等. ABS 树脂抗氧剂 YHK-1 复配条件的选择.精细化工,2002,19(5):278
- 4 [日]神保孝志.光电子学.北京:科学出版社,2001.
- 5 Scott G. Mechanisms of antioxidant action: the behaviour of hindered piperidine UV stabilisers during the processing of LDPE. Chem Ind, 1978, 22(7):237
- 6 山西省化工研究所.塑料橡胶加工助剂.北京:化学工业出版社,1983.5

EFFECT OF NANO INORGANIC MATERIALS ON WEATHERABILITY OF ABS

Zhou Changlan

(Jinan Radio and Television University, Jinan 250001, China)

Wang Xu, Hu Yan

(College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

ABSTRACT A new acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS) was achieved by adding nano-ZnO, antioxidant, photostabilizer and UV absorbent, and it had good weatherability. The test results showed that nano-ZnO, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ compound cooperating with antioxidant 168 for modifying the anti-UV weatherability of ABS had remarkable efficacy.

KEYWORDS acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer, weatherability, nano-ZnO

无卤无磷阻燃尼龙配混料

为了满足和适应欧盟即将公布和实施的关于废弃塑料制品处理新法规的要求,美国 CNP 工程塑料公司推出一个新的阻燃尼龙(PA)配混料系列 Starflam XGen,它是以 PA6、PA66 和 PA6/PA66 为基础树脂的改性料,6 个 Starflam XGen 牌号含 20%~40% 的短玻璃纤维和无卤、无磷阻燃剂,具有很高的阻燃性、力学强度、耐漏电起痕指数,着色性好,密度小。0.8 mm 厚的试样其阻燃性达到以前只有添加含溴阻燃剂才能达到的 UL 94 V-0 级;弯曲弹性模量最高值可达 12.5 GPa,拉伸强度最高值为 170 MPa,并有良好的冲击强度;耐漏电起痕指数高达 600 V,易着色和激光印刷,密度为 1.36~1.58 g/cm³,低于含溴和含磷阻燃 PA 配混料的密度。

(唐伟家)

PBT 发动机气体流量计探测器

两家欧洲大型汽车厂已采用 BASF 公司的玻纤增强聚对苯二甲酸丁二酯(PBT) Ultradur 制备发动机气体流量计的探测器。

Siemens VDO 汽车公司开发的 Siemens STMAT SP/1 探测器是发动机管理系统中的一个部件。PBT 牌号 Ultradur B4300 被选用的原因是其良好的耐高温性、耐化学性、尺寸

稳定性和耐热变形性。探测器由变送器和电子接插件组成,两个部件分别成型后连接在一起,因此可根据各个汽车厂要求配不同的电子接插件。变送器包括基体、外罩和导管。导管用未着色、可激光穿透的 Ultradur B4300G6 牌号制备,其它部件原料为 30% 玻纤增强 PBT 黑色料 Ultradur B4300G6 IS。探测器收集的信息送入汽车发动机管理系统,可以使空气/燃油比最佳化,提高燃烧效率,减少排放物并降低发动机负荷。

(唐伟家)

轻质工程塑料雪撬连接件

德国 Salewa 有限公司采用杜邦公司的尼龙 Zytel 和聚甲醛 Delrin 两种工程塑料,开发出新的用于连接鞋底和底架的轻质旅游雪撬连接件。

该连接件质量为 1.2 kg,比原来的连接件轻 0.5 kg,滑雪者使用起来更容易也更方便。采用耐紫外光的聚甲醛 Delrin 制备 3 个部件,另 6 个部件则采用 30% 玻纤增强尼龙 Zytel 制造。Salewa 公司选用这两种材料是由于它们具有优良的刚性和抗冲击性,甚至在 -200℃ 低温下也耐冲击,并且持久、耐用。聚甲醛摩擦系数小,因此能确保部件松动时几乎无摩擦,而尼龙树脂具有平衡的冲击强度和拉伸强度。

(唐伟家)