

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.027

抗氧剂对阻燃 ABS 老化性能的影响

孙超正¹, 宋晓辉¹, 王亮², 肖华明¹, 付锦锋², 杨霄云²

(1. 天津金发新材料有限公司, 天津 300308; 2. 金发科技股份有限公司, 广州 510663)

摘要: 将添加不同抗氧剂的阻燃丙烯腈—丁二烯—苯乙烯塑料 (ABS) 进行了热氧老化及氙灯老化评估。通过测试色差变化评估不同抗氧剂效能。热氧老化测试结果显示, 添加抗氧剂的阻燃 ABS 材料长期热氧老化后的总色差都能实现有效降低, 抗氧剂具体所稳定的色相有一定差异。氙灯老化测试结果显示, 抗氧剂与光稳定剂存在协同作用, 降低光老化过程颜色变化。对改善老化性能的材料进行了力学性能表征, 阻燃 ABS 的拉伸强度为 45.8~46.5 MPa, 弯曲强度为 69.6~69.7 MPa, 悬臂梁缺口冲击强度 14~15 kJ/m²。改善老化性能的材料同时具备良好的阻燃性能, 垂直燃烧能够达到 UL94 V-0 级, 适用于暖风机外壳, 除湿机外壳等应用。

关键词: 抗氧剂; 阻燃丙烯腈—丁二烯—苯乙烯塑料; 热氧老化; 氙灯老化

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)09-0144-05

The Influence of Antioxidant on Aging Property of Flame-Retardant ABS

Sun Chaozheng¹, Song Xiaohui¹, Wang Liang², Xiao Huaming¹, Fu Jinfeng², Yang Xiaoyun²

(1. Tianjin Kingfa Advanced Materials Co. Ltd., Tianjin 300308, China; 2. Kingfa Sci Tech Co. Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: Thermo-oxidative aging test and Xenon lamp aging test were used to investigate flame retardant acrylonitrile butadiene styrene plastics (ABS) adding different antioxidant. The function of different antioxidant was measured by color change test. The result of thermo-oxidative aging shows that the color change after longtime thermo-oxidative aging can be reduced by adding antioxidant and the certain hue that the antioxidant stabilized differed. The Xenon lamp aging test shows that antioxidant additives synergizes with light stabilizer, reducing the color change of the samples after Xenon lamp aging test. The mechanical properties of the materials with improved aging performance were characterized. The tensile strength of the materials is 45.8~46.5 MPa, the bending strength is 69.6~69.7 MPa, and the Izod notched impact strength is 14~15 kJ/m². The materials with improved aging performance also have good flame retardant properties. Vertical combustion can reach the grade of UL94 V-0, suitable for applications such as heater casings and dehumidifier casings.

Keywords: antioxidant; flame retardant acrylonitrile butadiene styrene plastics; thermo-oxidative aging; xenon lamp aging

丙烯腈—丁二烯—苯乙烯塑料 (ABS) 具有光泽度高、出模收缩率小、韧性良好、耐化学腐蚀等优点, 广泛应用于家用电器、视听设备、汽车配件等领域^[1-2]。在受热及高温环境, 材料需要具有阻燃性能以保障应用安全性。现有技术对 ABS 进行阻燃改性以溴系阻燃剂为主, 包括十溴二苯乙烷、四溴双酚 A 等^[3-5], 溴系阻燃剂虽然具备高效阻燃、对材料力学性能影响较小、与材料相容性较好等优点^[6-7], 也存在对加工温度敏感、容易发生变色等不足^[8]。

人工加速老化是模拟材料长期使用所采用的

表征方法, 主要采用的方法有热氧老化、湿热老化、光老化等。

一般来讲, ABS 材料在受热、受光照后颜色会变黄变暗, 与初始颜色形成色差, 在受热、受光照的场合应用需要进行防老化改性, 以保证材料在长期使用过程中的稳定性。

为了提高阻燃 ABS 材料在受热、受光照作用的颜色稳定性, 笔者考察了不同抗氧剂对阻燃 ABS 材料热氧老化、氙灯老化颜色稳定性的影响, 并对测试结果进行了分析比较。

通讯作者: 孙超正, 工程师, 主要从事苯乙烯类材料的改性研究及应用 E-mail: sunchaozheng@kingfa.com.cn

收稿日期: 2019-06-26

引用格式: 孙超正, 宋晓辉, 王亮, 等. 抗氧剂对阻燃 ABS 老化性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9): 144-148.

Sun Chaozheng, Song Xiaohui, Wang Liang, et al. The influence of antioxidant on aging property of flame-retardant ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 144-148.

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS: 台湾奇美实业股份有限公司;
溴系阻燃剂: 以色列死海溴公司;
三氧化二锑: 闪星锑业有限公司;
光稳定剂: 巴斯夫(中国)有限公司;
抗氧化剂 1010, 抗氧化剂 168: 瑞士汽巴公司;
抗氧化剂 412S: 巴斯夫(中国)有限公司;
抗氧化剂 608: 奇钛科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

高速混合机: SHR-100A 型, 江苏张家港市科达机械有限公司;

双螺杆挤出机: STS-35 型, 科倍隆(南京)机械有限公司;

注塑机: BS80-III 型, 博创机械股份有限公司;

电子万能试验机: UTM4104 型(拉伸), UTM6103 型(弯曲), 深圳三思纵横科技股份有限公司;

冲击试验机: RKP 450 型, 德国兹韦克集团;

氙灯老化箱: CI4000 型, 美国阿特拉斯公司;

测色分光光度计: Color Eye 7000A 型, 美国爱色丽公司。

1.3 试样制备

将 ABS、溴系阻燃剂、三氧化二锑、抗氧化剂、光稳定剂及其它助剂按一定配比加入高速混合机中先进行预混, 然后将预混物投入双螺杆挤出机挤出造粒, 双螺杆挤出机的料筒温度分 10 段控制, 温度控制在 170~210℃, 主机转速 350 r/min, 挤出造粒制备出阻燃 ABS 粒子。其中 ABS 含量保持为 78%。制备的阻燃 ABS 粒子在 80℃ 条件下进行 3 h 烘干, 由精密注塑机注塑成为标准测试试样及样板。共制备 4 个试样, 见表 1, 其中 0[#] 为空白样, 不添加抗氧化剂, 1[#] 试样添加抗氧化剂 1010 及抗氧化剂 168, 2[#] 试样添加抗氧化剂 1010 及抗氧化剂 608, 3[#] 试样添加抗氧化剂 1010 及抗氧化剂 412S。

表 1 试样的组分

试样编号	抗氧化剂组分
0 [#]	未添加
1 [#]	抗氧化剂 1010+ 抗氧化剂 168
2 [#]	抗氧化剂 1010+ 抗氧化剂 608
3 [#]	抗氧化剂 1010+ 抗氧化剂 412S

1.4 性能测试

拉伸性能: 按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲性能: 按 GB/T 9341-2008 测试, 测试速率 2 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度: 按 GB/T 1843-2008 测试, 45° V 型缺口;

垂直燃烧: 按 UL 94-2006 测试;

氙灯老化: 按 ISO 4892-2-2006 测试, 测试条件选择 Cycle no.1;

热氧老化: 在精密烘箱中进行, 温度分别为 60, 70, 80℃, 对氙灯老化及热氧老化前后的样板按 GB/T 3979-1997 测量颜色数据;

色差 (ΔE) 通过老化前后样板的颜色数据计算而得, 即 $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$, 其中 $\Delta L = L_{\text{老化后}} - L_{\text{老化前}}$, $\Delta a = a_{\text{老化后}} - a_{\text{老化前}}$, $\Delta b = b_{\text{老化后}} - b_{\text{老化前}}$, L 值表示样板的明暗度, a 值表示样板的红绿度, b 值表示样板的黄蓝度。

2 结果与讨论

2.1 不同抗氧化剂对阻燃 ABS 材料热氧老化变色的影响

由于 ABS 材料含有强极性基团—C≡N, 并且溴系阻燃剂的 C—Br 也具备一定的极性, 因此阻燃 ABS 材料易吸收空气中的水分, 通常需要烘干处理。然而, 阻燃 ABS 材料在很大程度上保持了 ABS 本身的高光泽特性, 通常作为外观制件应用, 烘烤若带来较大的颜色变化, 会导致整体产品的颜色不匹配, 终端消费者体验度下降, 此外, 阻燃 ABS 材料通常用于受热家电部件, 包括暖风机外壳, 除湿机外壳等, 因此, 阻燃 ABS 材料在短期及长时间受热烘烤过程保持颜色稳定性具有很高的实用价值。

所评估抗氧化剂类别见表 1。其中抗氧化剂 1010 属受阻酚抗氧化剂。抗氧化剂 168 及抗氧化剂 608 均属于亚磷酸酯类抗氧化剂, 一般认为亚磷酸酯类抗氧化剂能够与氢过氧化物反应且与酚类抗氧化剂有一定协同作用^[9]。抗氧化剂 412S 为硫醚类抗氧化剂。一般认为, 不同类别的抗氧化剂发挥的效能会有一定差别, 有必要优选出最优搭配^[10-16]。0[#]~3[#] 试样所制备的样板 80℃ 热氧老化变色情况如图 1 所示。结果表明, 1[#]~3[#] 添加抗氧化剂的试样比 0[#] 未添加抗氧化剂的试样, 长时间的热氧老化色差都实现了明显降低, 其中 1[#] 及 2[#] 试样 80℃ 烘烤 200 h 的总色差 ΔE 均实现了小于 1.0 的效果。

进一步分析色相 Lab 值变化可知, 阻燃 ABS 试样热氧老化 L 值变化是降低趋势, 添加抗氧化剂均有助于减小长期热氧老化后 L 值变化幅度。其中 2[#]

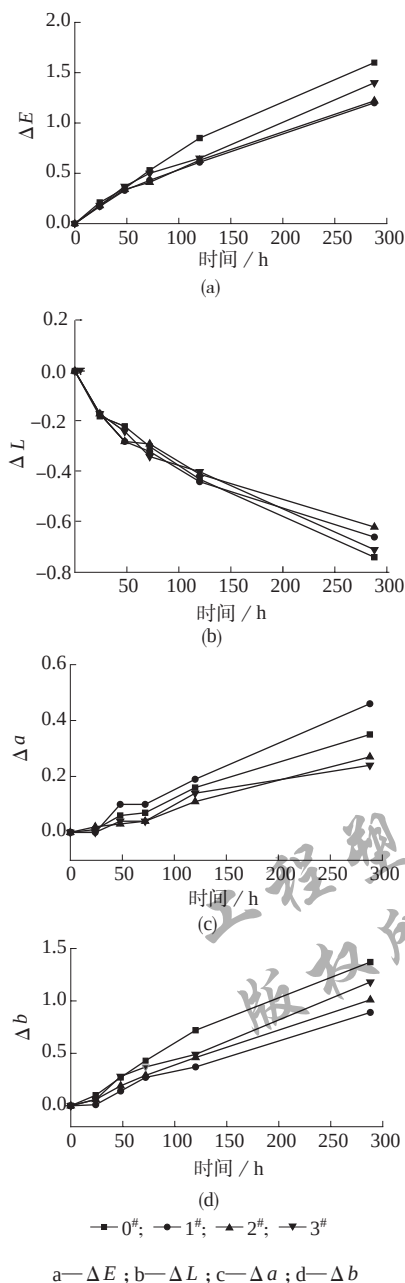


图1 不同抗氧剂阻燃 ABS 热氧老化颜色变化

试样,即添加抗氧剂 1010 及抗氧剂 608 的试样 L 值实现了最小的变化幅度。

在热氧老化后,4 个试样的 a 值都是增加趋势。其中 1# 试样的 a 值增加幅度,在 50 h 及以后的取样点测试中超过了未额外添加抗氧剂的 0# 试样。2# 及 3# 试样则在一定程度上降低了 a 值的变化幅度。

4 个试样色相 b 值的变化都是增加趋势。相关考察表明, b 值的增加主要来源于 ABS 中聚丁二烯相的化学反应^[17]。由图 1 可知,添加抗氧剂都起到了降低 b 值变化幅度的作用,其中添加抗氧剂 1010

及抗氧剂 168 的 1# 试样 b 值的增加幅度最小,添加抗氧剂 1010 及抗氧剂 412S 的 3# 试样和添加抗氧剂 1010 及抗氧剂 608 的 2# 试样的 b 值增加幅度居中。

2.2 不同抗氧剂对 ABS 氙灯老化变色影响

溴系阻燃剂对光谱中的紫外组分为敏感,会发生明显的分解现象^[18]。图 2 为不同抗氧剂阻燃 ABS 氙灯老化颜色变化。由图 2 可知,氙灯老化 168 h 所带来的样板总色差(约 7.0)幅度远超过同样时间 80℃热氧老化所带来的总色差(约 0.8)。

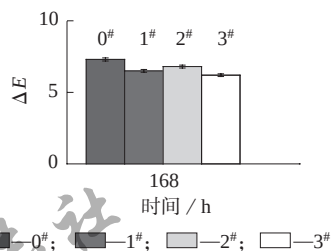


图2 不同抗氧剂阻燃 ABS 氙灯老化颜色变化

0#~3# 试样都添加了紫外线稳定剂,由图 2 可知,抗氧剂的添加都在一定幅度上降低了氙灯老化的色差,与紫外线稳定剂体现出一定协效作用,其中降低幅度的顺序为 3#>1#>2#,即添加抗氧剂 1010 及抗氧剂 412S 的试样氙灯老化变色幅度最小。

2.3 不同温度对 ABS 热氧老化变色的影响

3# 试样对氙灯老化总色差的优化幅度最优,而在 80℃热氧老化的总色差优化幅度并非最优,体现了一定差异。进一步开展了不同温度的热氧老化实验,对 3# 试样不同温度的热氧老化评估结果如图 3 所示。

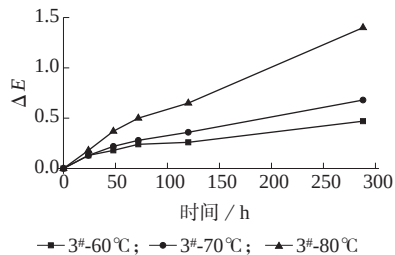


图3 3# 试样不同温度热氧老化颜色变化

由图 3 可知,在 75 h 以内,60℃与 70℃热氧老化色差接近,比 80℃热氧老化色差相对低。75 h 以后,70℃与 60℃热氧老化色差差值加大,在 60℃条件下 3# 试样可维持较好的颜色稳定性,热氧老化 288 h 总色差不超过 0.5。氙灯老化 ISO4892-2-2006 标准,测试条件选择 Cycle no.1 对应的黑标温度为 $(65 \pm 3)^\circ\text{C}$,3# 试样在 60℃,70℃热氧老化的低

变色情况与氙灯老化测试有一定对应性。硫醚类抗氧化剂的高效性在聚丙烯材料中进行过相关评估^[19]。

2.4 试样的力学性能及燃烧性能

家电暖风机、除湿机等产品需要材料具备良好的韧性以利于装配,良好的阻燃性能以保障长期运行的安全性。改善老化性能试样的力学性能及燃烧性能测试结果如表 2 所示。结果表明,改善老化性能的 1[#]~3[#] 试样的阻燃性能良好,均能达到 UL 94 V-0 级,ABS 具备良好的自熄性,有助于保障暖风机、除湿机等家电设备的使用安全性。阻燃 ABS 材料的悬臂梁缺口冲击强度为 14~15 kJ/m²,具有良好的韧性,有助于装配过程的顺利。阻燃 ABS 材料的弯曲强度为 69.6~69.7 MPa,弯曲弹性模量 2430~2460 MPa,具备良好的抗形变性能,有助于在受到外应力的情况下保持外型的稳定性。

表 2 实验试样力学及燃烧性能

项目	试样编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
拉伸强度 /MPa	46.3	45.8	46.5
断裂伸长率 /%	9	10	10
弯曲强度 /MPa	69.7	69.6	69.6
弯曲弹性模量 /MPa	2430	2440	2460
悬臂梁缺口冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	14	15	14
垂直燃烧等级	V-0	V-0	V-0

3 结论

(1) 添加抗氧化剂有助于阻燃 ABS 材料长期热氧老化色差的降低,不同类型的抗氧化剂所发挥的主要效能有一定差别,抗氧化剂 1010 及抗氧化剂 608 对控制材料的 *L* 值降低效果最明显;抗氧化剂 1010 及抗氧化剂 608 与抗氧化剂 1010 与抗氧化剂 412S 在控制材料 *a* 值增加上效果相对明显;抗氧化剂 1010 及抗氧化剂 168 在控制材料 *b* 值增加上效果最明显。

(2) 添加抗氧化剂有助于阻燃 ABS 材料的氙灯老化颜色稳定性,不同类型的抗氧化剂均体现出一定与光稳定剂的协效作用,其中抗氧化剂 1010 及抗氧化剂 412S 体系效果最明显。

(3) 所制备的阻燃 ABS 材料的阻燃性能及韧性良好,适用于暖风机外壳,除湿机外壳等应用。

参考文献

- [1] 黄金霞,宋仁刚,朱海林,等. 2017 年 ABS 树脂生产与市场分析[J]. 化学工业,2018,36(4):52-57.
Huang Jinxia, Song Rengang, Zhu Hailin, et al. Analysis of ABS resin production and market in 2017[J]. Chemical Industry, 2018, 36(4):52-57.
- [2] Friedrich K. Polymer composites for tribological applications[J].

- Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2018(1):3-39.
- [3] 沙中瑛,宋振彪,沈立新. 四溴双酚 A、十溴联苯醚对阻燃 ABS 流动性的影响[J]. 工程塑料应用,2000,28(8):18-20.
Sha Zhongying, Song Zhenbiao, Shen Lixin. Effects of tetrabromobisphenol A and decabromodiphenyl ether on the fluidity of flame retardant ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2000, 28(8):18-20.
- [4] 孙凌刚,周政懋,李响. 阻燃剂十溴二苯乙烷的合成与应用[J]. 塑料,2004,33(1):60-63.
Sun Linggang, Zhou Zhengmao, Li Xiang. Synthesis and application of flame retardant decabromodiphenylethane[J]. Plastics, 2004, 33(1):60-63.
- [5] 宋飞,徐晓楠,李响. 十溴二苯乙烷阻燃 ABS 燃烧性能评价[J]. 火灾科学,2006,15(4):251-255.
Song Fei, Xu Xiaonan, Li Xiang. Evaluation of decabromodiphenylethane flame-retardant ABS combustion performance[J]. Fire Safety Science, 2006, 15(4):251-255.
- [6] 蓝方,陈宁,蔡燎原,等. 低溴阻燃 ABS 材料的力学性能和阻燃性能[J]. 塑料工业,1999,27(3):38-39.
Lan Fang, Chen Ning, Cai Liaoyuan, et al. Mechanical properties and flame retardancy of low bromine flame retardant ABS materials[J]. China Plastics Industry, 1999, 27(3):38-39.
- [7] 贾修伟,刘治国,房晓敏. 溴化环氧树脂阻燃剂的热性能及其应用[J]. 中国塑料,2004,18(12):70-73.
Jia Xiuwei, Liu Zhiguo, Fang Xiaomin. Thermal properties of brominated epoxy resin flame retardants and their applications[J]. China Plastics, 2004, 18(12):70-73.
- [8] 秦旺平. 阻燃 ABS 的热稳定性研究[J]. 工程塑料应用,2016,44(5):82-86.
Qin Wangping. Study on thermal stability of flame retardant ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(5):82-86.
- [9] 纪巍,张学佳,王鉴. 亚磷酸酯类抗氧化剂研究进展[J]. 塑料科技,2008,36(6):88-93.
Ji Wei, Zhang Xuejia, Wang Jian. Research progress on phosphite antioxidants[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(6):88-93.
- [10] 王娜,郝殿成,朱学多,等. 抗氧化剂对 ABS 树脂加工稳定性的影响[J]. 合成材料老化与应用,2008,37(1):22-25.
Wang Na, Hao Diancheng, Zhu Xueduo, et al. Effect of antioxidants on processing stability of ABS resin[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2008, 37(1):22-25.
- [11] 申屠宝卿,解孝林,蔡启振. ABS 的老化及其防老化[J]. 工程塑料应用,1997,25(1):53-56.
Shentu Baoqing, Xie Xiaolin, Cai Qizhen. Aging and anti-aging of ABS[J]. Engineering Plastics Application, 1997, 25(1):53-56.
- [12] 黄奕涵,邵水源,管丽娜. ABS 抗热老化改性研究[J]. 塑料科技,2016,44(1):55-58.

- Huang Yihan, Shao Shuiyuan, Zan Lina. Study on ABS resistance to thermal oxidation aging[J]. *Plastics Science and Technology*, 2016, 44(1):55-58.
- [13] 热依扎·别克, 马俊红, 倪玲贵. 不同抗氧剂体系对聚丙烯热氧光老化的稳定作用[J]. *中国塑料*, 2017, 31(5):78-83.
- Reyizha Biekan, Ma Junhong, Ni Linggui. Stabilization of different antioxidant systems on thermal and photo oxidation of polypropylene[J]. *China Plastics*, 2017, 31(5):78-83.
- [14] 包静严. 复合型 ABS 树脂抗氧剂的研制[J]. *塑料科技*, 2007, 35(8):98-102.
- Bao Jingyan. Development of ABS resin compound antioxidant[J]. *Plastics Science and Technology*, 2007, 35(8):98-102.
- [15] 潘朝群, 江涛, 陈作义. 抗氧剂 618 的合成及在聚合物加工中的应用[J]. *化学工业与工程*, 2006, 23(6):502-506.
- Pan Chaoqun, Jiang Tao, Chen Zuoyi. Synthesis of antioxidant 618 and its application in polymer processing[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2006, 23(6):502-506.
- [16] 张含, 高长青, 丁雪佳. 抗氧剂对 ABS 辐照性能的影响[J]. *塑料*, 2018, 47(4):35-38.
- Zhang Han, Gao Changqing, Ding Xuejia. Effect of antioxidants on ABS irradiation performance[J]. *Plastics*, 2018, 47(4):35-38.
- [17] Kulich D, Gaggari S. Weathering of acrylonitrile-butadiene-styrene plastics: compositional effects on impact and color[J]. *Polymer Durability*, 1996, 31:483-501.
- [18] 孙国新, 王杰琼, 周成智. 四溴双酚 A 在近岸海水中的光降解动力学研究[J]. *环境化学*, 2018, 37(8):1683-1690.
- Sun Guoxin, Wang Jieqiong, Zhou Chengzhi. Photodegradation kinetics of tetrabromobisphenol A in coastal waters[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(8):1683-1690.
- [19] 谭卓华, 李世昌, 敖晓娟, 等. 硫代指抗氧剂 412S 对聚丙烯加工稳定化的影响[J]. *合成材料老化与应用*, 2018, 47(2):82-86.
- Tan Zhuohua, Li Shichang, Ao Xiaojuan, et al. Effect of thioester antioxidant 412S on stabilization of polypropylene processing[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2018, 47(2):82-86.

欢迎订阅 2019 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2019 年定价 20 元/期, 全年 240 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2019 年定价 20 元/期, 全年 120 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2018 年底共 46 卷 350 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2018 年底

共 27 卷 127 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.net>