

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.021

ABS 的耐候老化研究

陆园^{1,3}, 张晓璐^{1,2}, 蔡智奇^{1,2,3}, 余小红^{1,2}, 黄关明¹, 张子俊⁴, 王轲¹

[1. 新秀化学(烟台)有限公司, 山东烟台 264000; 2. 山东省聚合物耐候防老化工程技术研究中心(筹), 山东烟台 264000;

3. 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510000; 4. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030000]

摘要: 主要对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)的不同耐候性能进行了研究,通过人工加速老化试验,对比老化前后色差变化,考察光稳定剂对ABS耐候性能的影响。结果表明,添加光稳定剂能够有效地改性ABS耐候性能;受阻胺光稳定剂与紫外线吸收剂复配使用对ABS有很好的耐候效果;适当地提高受阻胺光稳定剂含量有利于提高ABS的耐候性能。

关键词: 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料;受阻胺光稳定剂;紫外线吸收剂;老化;色差

中图分类号: TQ 325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0087-04

Study on Weather Resistance of ABS

Lu Yuan^{1,3}, Zhang Xiaolu^{1,2}, Cai Zhiqi^{1,2,3}, Yu Xiaohong^{1,2}, Huang Guanming¹, Zhang Zijun⁴, Wang Ke¹

[1. Sunshow (Yantai) Specialty Chemical Company Limited, Yantai 264000, China; 2. Shandong R & D Center of Polymer Weathering (Preparatory),

Yantai 264000, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510000,

China; 4. North University of China, School of Materials Science and Engineering, Taiyuan 030000, China]

Abstract: The effects of light stabilizers on weathering resistance of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) were studied by artificial accelerated aging test and the color change before and after aging was contrasted. The results indicate that hindered amine light stabilizer (HALS) can effectively improve the weather resistance of ABS. Using HALS with UV absorbers has good weather resistance effect to ABS. Increasing the HALS content properly can improve the weather resistance of ABS.

Keywords: acrylonitrile butadiene styrene; hindered amine light stabilizer; UV absorber; aging; chromatic aberration

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)是丙烯腈、1,3-丁二烯、苯乙烯3种单体的接枝共聚物^[1],具有良好的表面光泽、耐冲击性、耐热性和耐化学药品性,广泛用于各种电子电器、机械、交通运输、仪器仪表、纺织、建筑、通讯器材、橡塑改性等领域^[2]。由于ABS中的丁二烯存在双键,耐候性较差^[3],为提高ABS的耐候性,笔者通过人工加速老化试验,寻找适用于ABS的光稳定剂。

ABS吸收太阳光能量达到激发态,产生自由基,自由基与空气中氧气发生反应产生过氧化自由基,过氧化自由基引发聚合物进一步降解形成过氧化物,自由基链段不断增长,从而导致材料力学性能降低,表面失光,直至失去使用价值^[4]。

常用的光稳定剂有紫外线吸收剂和自由基捕捉剂,新型受阻胺类光稳定剂(HALS)作为自由基捕捉剂的典型代表,近期成为研究的热门课题^[5]。近年来,新秀化学(烟台)有限公司专注于聚合物耐候防老化助剂的开发,针对HALS^[6]、受阻酚类抗

氧剂、特殊硫代酯类抗氧剂等助剂进行研发与产业化。

笔者将HALS与紫外线(UV)吸收剂复配使用,旨在ABS达到激发态前,UV吸收剂吸收太阳光的能量,通过化学结构的转变消耗热能,阻止ABS达到激发态。吸收剂需要一定的光程,所以对制品内部起到很好的保护作用。当ABS在光、热的作用下产生自由基,HALS通过捕获基材产生的自由基,阻止其继续产生自由基而终止光老化进程。因此,HALS与UV吸收剂的复配使用,可产生良好的协同效应,最大限度地提高ABS的耐候性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS: PA-757K, 镇江奇美化工有限公司;

抗氧剂: SUNOX[®]542B, SUNOX[®]542F, SUNO

联系人: 黄关明, 学士, 国内业务总监, 专业从事聚合物添加剂生产和销售

收稿日期: 2016-02-22

X[®]592, SUNOX[®]559, SUNOX[®]215, SUNOX[®]225, 新秀化学(烟台)有限公司;

HALS: SUNOVIN[®]622, SUNOVIN[®]770, SUNOVIN[®]905, SUNOVIN[®]909, 新秀化学(烟台)有限公司;

UV吸收剂: SUNOVIN[®]5350, SUNOVIN[®]5519, SUNOVIN[®]5521, SUNOVIN[®]5522, SUNOVIN[®]5523, SUNOVIN[®]5524, 新秀化学(烟台)有限公司;

HALS与UV吸收剂复配产品: SUNOVIN[®]5592, SUNOVIN[®]5592B, 新秀化学(烟台)有限公司。

1.2 仪器及设备

分光测色仪: CM-2600D型, 上海精密仪器仪表公司;

紫外加速老化试验机: QUV型, 美国Q-Lab公司;

双螺杆挤出机: SJSZ92型, 南京杰恩特机电有限公司;

注塑机: VJ/1220BCE型, 宁波威力仕高科机械有限公司;

混合机: V型, 南京鑫达干燥臭氧设备厂;

热氧老化箱: 101-1A型, 广州市康恒仪器有限公司。

1.3 试样制备

先将ABS在80℃下干燥2h, 然后按一定质量分数依次加入抗氧剂、光稳定剂和其它加工助剂, 经混合机高速混合均匀后, 通过双螺杆挤出机挤出造粒, 挤出温度设为200~215℃, 最后注塑成型, 注塑温度设为170~235℃, 最终得到可用于老化测试的ABS试样。

(1) HALS与UV吸收剂比例确定。

分别按HALS:UV质量比=1:1和3:1(其它组分添加量相同)制备试样, 实验配方如表1所示(质量分数)。

表1 HALS与UV吸收剂比例确定试验配方

材 料	试样编号					%
	1-0 [#]	1-1 [#]	1-2 [#]	1-3 [#]	1-4 [#]	
ABS	97.6	96.8	96.8	96.8	96.8	
钛白粉	2	2	2	2	2	
润滑剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
SUNOX [®] 592	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
SUNOVIN [®] 770	-	0.4	0.6	0.4	0.6	
SUNOVIN [®] 5524	-	0.4	0.2	-	-	
SUNOVIN [®] 5350	-	-	-	0.4	0.2	

(2) UV吸收剂筛选。

在其它组分一致的前提下, 配方2-1[#], 2-2[#], 2-3[#], 2-4[#], 2-5[#], 2-6[#]中UV吸收剂分别选用SUNOVIN[®]5350, SUNOVIN[®]5521, SUNOVIN[®]5523, SUNOVIN[®]5524, SUNOVIN[®]5519, SUNOVIN[®]5522, 实验配方如表2所示(质量分数)。

表2 UV吸收剂筛选试验配方

材 料	试样编号							%
	2-0 [#]	2-1 [#]	2-2 [#]	2-3 [#]	2-4 [#]	2-5 [#]	2-6 [#]	
ABS	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8	
钛白粉	2	2	2	2	2	2	2	
润滑剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
SUNOX [®] 592	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
SUNOVIN [®] 770	0.8	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
UV吸收剂		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	

(3) HALS筛选。

在其它组分一致的前提下, 配方3-1[#], 3-2[#], 3-3[#], 3-4[#], 3-5[#]中HALS分别选用SUNOVIN[®]622, SUNOVIN[®]770, SUNOVIN[®]909, SUNOVIN[®]905, SUNOVIN[®]5592, SUNOVIN[®]5592B, 实验配方如表3所示。

表3 HALS光稳定剂筛选试验配方

材 料	试样编号						%
	3-0 [#]	3-1 [#]	3-2 [#]	3-3 [#]	3-4 [#]	3-5 [#]	
ABS	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8	
钛白粉	2	2	2	2	2	2	
润滑剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
SUNOX [®] 592	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
SUNOVIN [®] 5524	0.8	0.2	0.2	0.2	-	-	
HALS光稳定剂		0.6	0.6	0.6	0.8	0.8	

(4) 抗氧剂筛选。

在其它组分一致的前提下, 配方4-1[#], 4-2[#], 4-3[#], 4-4[#], 4-5[#], 4-6[#]中抗氧剂分别选用SUNOX[®]542B, SUNOX[®]542F, SUNOX[®]592, SUNOX[®]559, SUNOX[®]215, SUNOX[®]225, 实验配方如表4所示。

表4 抗氧剂筛选试验配方

材 料	试样编号							%
	4-0 [#]	4-1 [#]	4-2 [#]	4-3 [#]	4-4 [#]	4-5 [#]	4-6 [#]	
ABS	97.8	97.4	97.4	97.4	97.4	97.4	97.4	
钛白粉	2	2	2	2	2	2	2	
润滑剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
抗氧剂	-	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	

1.4 测试方法

(1) 人工加速老化测试。

按ISO 4892-3-2006做老化试验, 将ABS试样放入照射波长为340nm的紫外加速老化试验机内, 按8hUV照射, 箱内温度保持(60±3)℃, 然

后 4 h 黑暗冷凝,箱内温度 $(50 \pm 3)^\circ\text{C}$, 如此往复循环持续进行 168 h。最后按 ISO 7724-2-1984, ISO 7724-3-1984 规定测量样品色差 ΔE (ABS 试样老化前后颜色差异)。

(2) 热氧老化测试。

将制备好的 ABS 试样放到热氧老化箱中,在 90°C 恒温条件下放置 96 h 后,按 ISO 7724-2-1984、ISO 7724-3-1984 规定测试样老化前后的色差 ΔE 。

2 结果与讨论

2.1 HALS 与 UV 吸收剂比例确定

图 1 为经 168 h 紫外灯老化后 HALS 与 UV 吸收剂不同比例对 ABS ΔE 的影响。

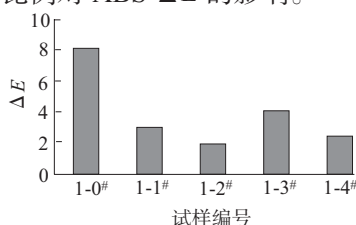


图 1 HALS 与 UV 不同比例对 ABS ΔE 的影响

从图 1 可以看出,经 168 h 紫外灯老化后,通过 1-0# 与其它试样对比,发现添加光稳定剂能够有效地改善 ABS 的耐候性能,色差减少 50% 以上;另外,1-2# 试样 (770 : 5524=3 : 1) 色差小于 1-1# 试样 (770 : 5524=1 : 1),1-4# 试样 (770 : 5350=3 : 1) 色差小于 1-3# 试样 (770 : 5350=1 : 1),说明同种类 HALS 和 UV 吸收剂,适当提高 HALS 含量有利于提高 ABS 的耐候性能。这是由于 UV 吸收剂的作用机理是在 ABS 树脂达到激发态前吸收太阳光的能量,通过化学结构的转变将热能消耗掉,阻止 ABS 树脂达到激发态,而由于太阳光不断照射,UV 吸收剂不断被消耗,当 ABS 树脂在光、热的作用下产生自由基,这个时候需要 HALS 捕获基材产生的自由基,阻止其继续产生自由基从而终止光老化进程。所以户外制品长期使用过程中应该适当增加 HALS 的使用量。

2.2 UV 吸收剂筛选

图 2 为经 168 h 紫外灯老化后,加入不同 UV 吸收剂后 ABS 的耐候效果图。

从图 2 可以看出,经 168 h 紫外灯老化后,通过 2-0# 与其它试样对比,发现 HALS 添加量相同的情况下,HALS 复配 UV 吸收剂使用的耐候效果优于单纯使用 HALS;另外,2-2# 耐候性能最好,色差为 2.74,2-4# 次之,色差为 3.07,说明其它组分相同

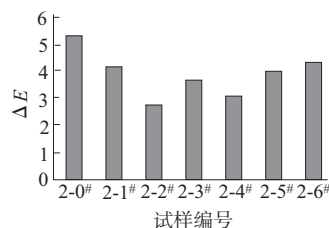


图 2 加入不同 UV 吸收剂后 ABS 的耐候效果

的情况下, SUNOVIN®5521 和 SUNOVIN®5524 的效果较好。这是由于与其它苯并三唑类产品相比, SUNOVIN®5521 和 SUNOVIN®5524 结构中都含有 Cl, Cl 取代 H 后吸收光谱红移,吸收效率提高,有利于提高 ABS 的耐候性能。

2.3 HALS 筛选

图 3 为经 168 h 紫外灯老化后,加入不同 HALS 的 ABS 的耐候效果图。

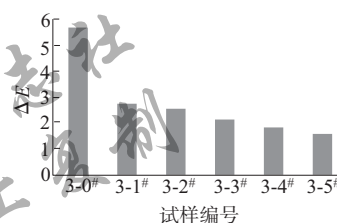


图 3 加入不同 HALS 光稳定剂 ABS 的耐候效果

从图 3 可以看出,经 168 h 紫外灯老化后,通过 3-0# 与其它试样对比,发现 HALS 添加量相同的情况下,HALS 复配 UV 吸收剂使用的耐候效果优于单纯使用 UV 吸收剂,色差减少 50% 以上。这是由于 UV 吸收剂在 ABS 达到激发态前吸收太阳光的能量,阻止 ABS 达到激发态,而当 ABS 树脂在光、热的作用下产生自由基后,HALS 会通过捕获基材产生的自由基,阻止其继续产生自由基而终止光老化进程。所以 HALS 与 UV 吸收剂的复配使用,可产生良好的协同效应,最大限度地提高 ABS 树脂的耐候性能。3-4# 和 3-5# 色差最小,能够达到 2 以下,耐候效果最好。SUNOVIN®5592 和 SUNOVIN®5592B 是新秀化学(烟台)有限公司专门针对 ABS 耐候研发的新型高效复配型光稳定剂,能有效地抑制 ABS 在加工过程中的热降解,延缓使用过程中的热氧老化和光老化。

2.4 抗氧剂筛选

图 4 为经 96 h 热氧老化后,加入不同抗氧剂后阻燃 ABS 的耐热氧效果图。

从图 4 可以看出,经 96 h 热氧老化后,通过 4-0# 与其它抗氧剂对比发现,添加抗氧剂对阻燃 ABS 的耐热氧性能有不同程度的提高,其中 542B

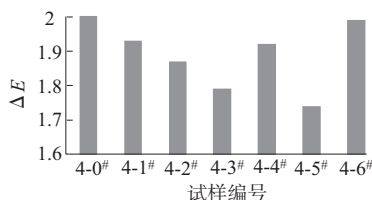


图4 加入不同抗氧化剂后阻燃ABS的耐热氧效果

和542F为无机盐类抗氧化剂复配酚类抗氧化剂,其它为受阻酚类抗氧化剂复配亚磷酸酯类抗氧化剂。从试验结果看,SUNOX[®]592和SUNOX[®]215效果较好,其中SUNOX[®]215将阻燃ABS耐热氧性能提高10%以上。

ABS材料老化变黄主要是由于丁二烯中双键断裂导致,ABS材料在高温下容易产生自由基,自由基不断攻击丁二烯中的双键,从而使ABS变黄。酚类抗氧化剂可以作为氢供体,通过捕获过氧自由基对ABS进行保护,而亚磷酸酯类抗氧化剂是通过分解氢过氧化物对聚合物进行保护,所以酚类抗氧化剂和亚磷酸酯类抗氧化剂复配使用能够有效地防止ABS在加工和使用过程中的黄变。

3 结论

(1) 添加光稳定剂能够有效地改善ABS的耐候性能;在光稳定剂添加量相同的情况下,HALS复配UV吸收剂使用的耐候效果优于单纯使用HALS或单纯使用UV吸收剂。

(2) 采用相同HALS光稳定剂和UV吸收剂,适当提高HALS含量有利于提高ABS耐候性能。

(3) 其它组分相同的情况下,UV吸剂SUNOVIN[®]5521和SUNOVIN[®]5524的效果较好。

(4) HALS SUNOVIN[®]5592和SUNO

VIN[®]5592B在ABS耐候中效果显著,是针对ABS耐候研发的新型高效复配型光稳定剂,能有效抑制ABS在加工过程中的热降解,延缓使用过程中的热氧化和光老化。

参考文献

- [1] Lach B R, Grellmann W. Effects of rubber content and temperature on unstable fracture behavior in ABS materials with different particle sizes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(1):9-21.
- [2] 索延辉,张传贤. ABS树脂生产实践及应用[M]. 北京:中国石化出版社,2015.
Suo Yanhui, Zhang Chuanxian. Production practice and application of ABS resin[M]. Beijing:China Petrochemical Press, 2015.
- [3] 刘冠文. ABS耐候性研究[J]. 合成材料老化与应用, 2008(2):28-31.
Liu Guanwen. Study on ABS property of resistance to weathering[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2008(2):28-31.
- [4] 陈金爱,李明朗. ABS颜色稳定性的老化试验[J]. 合成材料老化与应用, 2003(1):8-11.
Chen Jinai, Li Minglang. Aging tests for colour stability of ABS[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2003(1):8-11.
- [5] 白福臣,程凤梅,叶永成,等. 受阻胺类光稳定剂的研究进展[J]. 塑料科技, 2002, 150(4):20-24.
Bai Fuchen, Cheng Fengmei, Ye Yongcheng, et al. Research advance of hindered amine light stabilizer[J]. Plastics Science and Technology, 2002, 150(4):20-24.
- [6] 蔡智奇,张平安,盛春蕊,等. HALS中间体三丙酮胺及其衍生物的合成技术及应用研究进展[J]. 塑料助剂, 2015(5):20-25.
Cai Zhiqi, Zhang Pingan, Sheng Chunrui, et al. Advance in research of synthesis technology and application for HALS intermediates triacetoneamine and its derivatives[J]. Plastics Additives, 2015(5):20-25.
- [7] umbellate nozzles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15):338-347.
- [13] Huang Zhengming, Zhang Y Z, Kotaki M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. Composites Science & Technology, 2003, 63(15):2223-2253.
- [14] Bhardwaj N, Kundu S C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique[J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(3):325-347.
- [15] Zhmayev E, Cho D, Yong L J. Nanofibers from gas-assisted polymer melt electrospinning[J]. Polymer, 2010, 51(18):4140-4144.

(上接第54页)

Du Yuanzhi, Xu Yang, Wei Qufu, et al. Study on preparation and process of PA6 ultra-fine fibers via melt-electrospinning[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10):38-41.

- [10] Yarin A L. Coaxial electrospinning and emulsion electrospinning of core-shell fibers[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(3):310-317.
- [11] Farrugia B L, Brown T D, Upton Z, et al. Dermal fibroblast infiltration of poly(ϵ -caprolactone) scaffolds fabricated by melt electrospinning in a direct writing mode[J]. Biofabrication, 2013, 5(2):1-25.
- [12] Li Haoyi, Chen Hongbo, Zhong Xiangfeng, et al. Interjet distance in needleless melt differential electrospinning with