

ABS的老化及其防老化

申屠宝卿 解孝林 蔡启振

(浙江大学,杭州 310027)

内容提要 讨论了ABS老化及其防老化机理,研究了抗氧化剂和紫外线吸收剂对ABS耐老化性能的影响。结果表明,抗氧化剂1076和紫外线吸收剂UV-327能有效改善ABS的耐老化性能。

关键词 ABS 老化 防老化 抗氧化剂 紫外线吸收剂

1 前言

ABS是一种性能优良,用途广泛的工程塑料。它具有耐热性好、表面硬度高、尺寸稳定、耐化学药品性及电性能良好、易于成型和机械加工等特点。但是ABS的耐气候性较差,它在储存、成型、使用过程中,随着时间的延长而发生结构变化,出现物理力学性质的劣化。这是由于其分子中丁二烯所含双键在紫外线作用下,易氧化降解所致。它若经受 3.5×10^{-7} m以下波长的紫外线照射时,氧化作用更甚,其氧化速度与光的强度和波长的对数成正比。实际使用的结果是ABS塑料在室外暴露半年后,冲击强度下降45%,这是ABS性能上的最大不足之处。变硬发脆是ABS塑料在紫外线和热作用下的老化特征,反映在冲击强度上是在老化的初期强度剧降,但到后期变化甚微。有关文献报道,添加紫外线吸收剂、炭黑和抗氧化剂后,可在不同程度上提高它的耐老化性能^[1]。本文通过添加抗氧化剂和紫外线吸收剂,有效地解决了ABS在加工和使用过程中可能产生的热、氧、光老化降解问题。

2 实验部分

2.1 原材料

ABS:301,兰州化学工业公司合成橡胶厂;

抗氧化剂:1010,工业品,市售;

抗氧化剂:2246,工业品,市售;

抗氧化剂:1076,工业品,市售;

抗氧化剂:DLTP,工业品,市售;

抗氧化剂:DSTP,工业品,市售;

紫外线吸收剂:UV-327,工业品,市售;

紫外线吸收剂:UV-531,工业品,市售;

紫外线吸收剂母料:工业品,市售。

2.2 实验设备仪器

双辊混炼机:SK-160B,上海橡胶机械厂生产;

万能制样机:ZHY-W,河北承德试验机厂生产;

液压成型机:45t,上海第一橡胶机械厂生产;

冲击试验机:XCJ-50,河北承德试验机厂生产;

万能试验机:WD-10E,长春第二试验机厂生产;

老化试验箱:DL401A,上海电理仪器厂生产。

2.3 试样制备

ABS的自然老化配方见表1,耐热氧化配方见表2。根据配方分别称取ABS、抗氧化剂、紫外线吸收剂等,把双辊混炼机前辊温度控制在170℃,后辊温度控制在160℃,先将ABS粒料倒入双辊混炼机中塑炼成片,再分别加入各种助剂塑炼10 min后出片。将塑

炼好的样品在油压机上压成4 mm厚的板,再用万能制样机制得标准拉伸和冲击试样。

表1 ABS的自然老化配方

| 项目 | 配方(质量份) | | | | |
|---------------|---------|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| ABS | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 抗氧剂 1010 | | | 0.5 | | 0.5 |
| 抗氧剂 DLTP | | | 0.3 | | 0.3 |
| 紫外线吸收剂 UV-531 | | | 0.3 | | |
| 紫外线吸收剂 UV-327 | | | | | 0.3 |
| 紫外线吸收剂母料 | | 0.5 | | 5 | |

表2 ABS的耐热氧老化配方

| 项目 | 配方(质量份) | | | |
|---------------|---------|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ABS | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 抗氧剂 1010 | | 0.5 | | |
| 抗氧剂 2246 | | | 0.5 | |
| 抗氧剂 1076 | | | | 0.5 |
| 抗氧剂 DSTP | | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 紫外线吸收剂 UV-327 | | 0.3 | 0.3 | 0.3 |

2.4 老化试验

(1)自然老化:将制得的试样装在一个直接连在试样架上的夹具中。试样架按45°定位,面朝赤道。试样经过一定的时间后,从试样架上取下来,经过外观评价、电性能和力学性能测试,将其结果和对照试样测试的结果加以比较。

(2)热氧老化:将标准的拉伸和冲击试样放入90℃的老化试验箱中,间隔取样,进行拉伸强度和冲击强度测试。

2.5 测试方法

按GB/T1040-92、GB/T 1043-93等国家标准分别测试材料拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度等,以评价材料的耐老化性能。

3 结果与讨论

3.1 自然老化对ABS性能的影响

ABS制品在室外长期受阳光、热、氧作用后,出现泛黄、变脆、龟裂、表面失去光泽、力学性能大大下降等现象,最终丧失使用价

值。日光的波长从 $2 \times 10^{-7} \text{m}$ 一直延续到 $1 \times 10^{-5} \text{m}$ 以上,不同波长的光具有不同的能量。一般共价键断裂所需的能量在160~600 kJ/mol之间,紫外光(波长 $3 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-7} \text{m}$)的能量为290~400 kJ/mol,足够引起各种有机物质发生化学键的断裂,说明引起高聚物光老化的主要原因是紫外光。紫外线吸收剂对紫外光具有强烈的吸收作用,它们能溶于高聚物,并选择吸收对高聚物有害的紫外光,将其能量转变成对高聚物无害的振动能或次级辐射(荧光)等,从而使高聚物免于遭受紫外光的破坏而得到保护,为此我们在ABS中添加适量紫外线吸收剂。

高聚物暴露在空气中会与空气中氧发生反应而老化。这种反应对于含不饱和键的高聚物(ABS中丁二烯双键)较为显著,可能引起力学性能的完全丧失。高聚物的氧化反应在室温和避光的条件下是十分缓慢的,但受热和光照射后会加速进行,使材料迅速老化,这种反应往往是自加速过程,具有自由基型连锁反应的特征。因此防老化的原则是:一不让连锁反应开始;二是一旦开始应迅速使连锁反应终止。

高分子被氧化以后,生成的过氧化基团,会进一步按自由基型分解并引起一连串的连锁反应,从而使高聚物老化。酚类抗氧剂,如抗氧剂1076、1010、2264能吸收自由基,终止已经开始了的氧化连锁反应。含硫或磷的化合物,如辅助抗氧剂DLTP、DSTP可以使过氧化基团按自由基型机理破坏掉。

为此我们采用表1的配方制备试样,根据文献[2]分别测定其拉伸强度和断裂伸长率与自然老化时间的关系(图1和图2)来评价自然老化对ABS性能的影响。

由图1和图2可知,ABS未添加抗氧剂和紫外线吸收剂的试样暴露于户外(曲线1)时,非常容易受光、氧的作用,随着自然暴晒时间的延长,拉伸强度和断裂伸长率迅速下

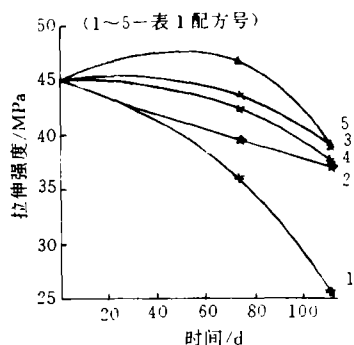


图1 ABS的拉伸强度与老化时间的关系

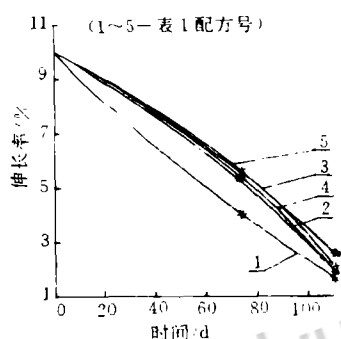


图2 ABS的断裂伸长率与老化时间的关系

降,由图1和图2可计算出经过111d拉伸强度和断裂伸长率的保持率分别为56%和18%。在ABS中加入抗氧化剂和紫外线吸收剂后(曲线2~5),ABS的拉伸强度和断裂伸长率下降速度变慢,也即延缓了ABS的老化过程。曲线3和曲线5比单纯加入紫外线吸收剂母料的曲线2和曲线4耐老化性能更好,也即ABS不但受到紫外光作用而断链降解,而且还受到氧的作用而老化。从曲线2和曲线4的比较可看出,随紫外线吸收剂用量增加,ABS耐老化性能提高,且紫外线吸收剂UV-327的效果比UV-531好(曲线3和曲线5)。

3.2 热氧老化对ABS性能的影响

ABS在热氧老化试验中得到的拉伸强度、冲击强度与时间的关系分别见图3和图4。从图3和图4可知,在ABS中加入抗氧化剂和紫外线吸收剂后,它的耐老化性能显著提高,当添加的抗氧化剂和紫外线吸收剂种类不

同时,ABS耐老化性能提高程度不同。从图3可见曲线4的拉伸强度在试验时间内变化不大;从图4可见曲线4的冲击性能与其它相比也属最佳。而两图中曲线4与曲线2相比,从拉伸强度上看显然前者耐老化性能优于后者,其不同之处在于曲线4的配方中添加了抗氧化剂1076。由此可见抗氧化剂1076发挥了大的作用。分析认为,在抗氧化剂1010、2246和1076之中,抗氧化剂1076的熔点(50~55℃)最低,是酚类抗氧化剂中比较好的品种之一。抽出和挥发是抗氧化剂损失的两个重要途径,而抗氧化剂1076是高分子量的受阻酚类化合物,挥发性低、热稳定性极好、耐水抽提性优良,且与ABS有良好的相容性。此外它无臭、无毒、无污染,这表明抗氧化剂1076是ABS热氧老化配方中不可缺少的组分。

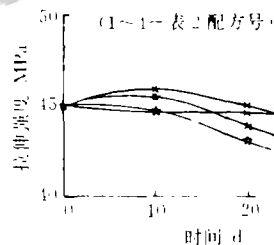


图3 ABS的拉伸强度与老化时间的关系

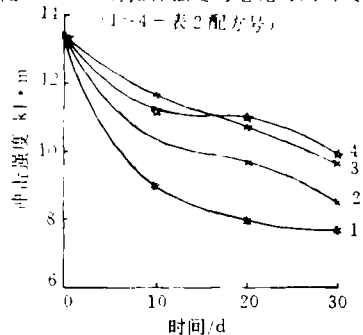


图4 ABS的冲击强度与老化时间的关系

4 结论

(1)ABS极易受到热、氧、阳光的作用而降解,导致性能的劣化,添加紫外线吸收剂和抗氧化剂后,可在不同程度上提高它的耐老化性能。

(2)抗氧化剂1076和紫外线吸收剂UV-

327 能有效地改善 ABS 的耐老化性能。

参考文献

1987

1 钱知勉. 塑料性能应用手册. 上海科学技术文献出版社,

2 朱福海. 老化与应用, 1994 (1): 22

AGEING AND ANTI-AGEING OF ABS

Shentu Baoqing, Xie Xiaolin, Cai Qizhen

(Zhejiang University, Hangzhou 310027)

SYNOPSIS The ageing and mechanism of anti-ageing for ABS were described. The effects of antioxidants and ultraviolet absorbers on the properties of anti-ageing of ABS were studied. The results showed that Antioxidant 1076 and Ultraviolet absorber UV-327 could effectively improve the properties of anti-ageing of ABS.

KEYWORDS ABS, ageing, anti-ageing, anti-oxidant, UV absorber

日本研制成功生物降解热固性树脂

日本昭和和高聚物公司宣布,研制成功了一种可生物降解的热固性树脂。该树脂是一种氨基蛋白树脂,它的生物降解性能优于天然木材,其力学性能与现有的热固性树脂相似,甚至更好,且具有良好的加

工性能。这种树脂可用于制造电视机和办公设备的外壳。昭和公司打算几年后建设一套工业规模的生产装置,大量生产该树脂并提高其市场竞争力。

(玻信)

请订阅《工程塑料应用》及《塑料手册》等书刊

塑料专业唯一获得全国首届优秀科技期刊二等奖

您可通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社办理订阅,务请注明订阅书刊的期数、册数、金额、收件人、邮编及详细地址。杂志社会将书刊和发票以挂号邮件寄给您。

《工程塑料应用》,全国性塑料专业技术刊物。中国兵器工业第五三研究所等单位主办,双月刊。在首届全国优秀科技期刊评比中荣获二等奖。期刊价目见右表。全国各地邮电局(所)订阅,邮发代号:24-42。国外读者可向中国国际图书贸易总公司(北京399信箱)订购,国外发行代号:4503 BM。

《化学计量》,中国兵器工业第五三研究所(国防科工委化学计量一级站)主办。创刊号起至1996年共出版7期,共计30元;1997年出版2期,共10元。

《塑料手册》,大型塑料专业工具书,为塑料行业有关单位所必备。书号:ISBN7-80038-190-0/TQ.6,精装本,每册120元(含邮挂费)。

《现代分析技术—在高聚物中的应用》,介绍现代分析技术在塑料等高聚物结构和性能测定方面的应用,书号:15199.2472,每册8元(含邮挂费)。

《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

| 年份 | 期数 | 每册单价/元 | 全年定价/元 | 合订本/元 |
|------------------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 1979 ~ 1985 | 10 | 0.70 | 7.00 | |
| 1986 1987 | 4 4 | 0.70 0.70 | 2.80 2.80 | 14.00 |
| 1988 1989 1990 1991 | 4 4 4 4 | 0.70 1.20 1.20 1.20 | 2.80 4.80 4.80 4.80 | 26.00 |
| 1992 1993 1994 | 4 4 6 | 1.80 1.80 2.80 | 7.20 7.20 16.80 | 40.00 |
| 1995 1996 1997 | 6 6 6 | 2.80 4.00 5.00 | 16.80 24.00 30.00 | 26.00 34.00 40.00 |

邮局汇款:

收款单位:济南市108信箱《工程塑料应用》杂志社
邮政编码:250031
电话:(0531)5930478 转 6057 5947355(直拨)

银行汇款:

户名:中国兵器工业第五三研究所
开户银行:济南市工商银行经十一路分理处
帐号:1214424059

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

1. [异氰脲酸酯保温材料及其防老化](#)
2. [阻燃ABS/PVC合金及HIPS/PPO合金的防老化研究](#)
3. [高分子材料的老化及防老化研究](#)
4. [聚丙烯土工合成材料的老化与防老化](#)
5. [氯化聚醚的防老化及其应用](#)
6. [聚合物的老化与稳定化](#)
7. [ABS的老化及其防老化](#)
8. [应力对高聚物土工合成材料老化的影响](#)
9. [PVC/ABS共混材料老化及其防老化研究](#)
10. [氯化聚醚的防老化及其应用](#)