

ABS 塑料 的 老 化

ABS塑料是六十年代后期国际上发展最迅速的工程塑料之一。它是丙烯腈和苯乙烯在聚丁二烯上的接枝产物或三元共聚物，或者是三种均聚物、均聚物和共聚物或两种共聚物的机械混和物〔1〕。它综合了丁腈橡胶、丁苯橡胶和丙烯腈——苯乙烯共聚物（AS）的特性，因而具有良好的电绝缘性、耐冲击性和耐药品性，而且它还有质轻、易加工、价廉等优点，故必将在我国社会主义建设中得到广泛应用。

因为丁二烯分子中含有双键，所以ABS塑料的耐候性较差。据报导〔2〕，它在户外曝露半年后，其最宝贵的性能——抗冲强度便下降了45%。这是ABS塑料的主要缺点。

在我国，目前ABS是工程塑料中产量较大和老化问题突出的一种塑料。近年来，不少生产厂和使用部门都急需了解它的老化性能和防止它老化的方法。因此，开展对于ABS塑料老化与防老化的研究是很有意义的。

1970年8月，根据兰州304厂等单位的要求，我们进行了第一批试验。现除土埋、耐化学腐蚀和贮存试验外，其他试验已经结束。目的在于研究ABS塑料在热、光及其他条件作用下的老化性能和几种添加剂的稳定效果。

试 验

第一批试验共做了八个配方：

1° 264 1% （按树脂重量计，以下同）

2° 碳黑 2%

3° 碳黑 2% + 2246 0.3%

4° UV—P 0.3%

5° UV—P 0.3% + 2246 0.3%

7° 同1°（树脂为耐寒型ABS）

9° 纯树脂

10° 同1°（试样规格不同）

1°3°5°9°四个配方做热老化，2°3°4°5°9°五个配方做大气老化。老化过程中测定抗冲和抗弯强度。试样为55×6×4毫米的压注法长条（一部份用机械加工方法开有缺口）。热老化在LD65型老化试验箱内进行，试样平放在架上，温度90℃。大气老化试样（无缺口）曝露在广州天河曝露场，缺口试样曝露在本所试验大楼楼顶。试样固定在曝露架的木框上，架面朝正南，前者与地平面倾斜45°，后者23°08′。

7°配方做耐寒试验。试样尺寸：120×15×10毫米。试样放入低温箱，在-20、-40、-60℃下各放置24小时和-60℃下放置不同的时间。取出后立即测定抗冲强度（缺口）。

10°配方做耐化学腐蚀和土埋试验。试样尺寸均为120×15×10毫米。耐化学腐蚀试验在装有36%硫酸液的玻璃缸（放在室内）中进行，测定重量变化百分率和抗冲强度（缺口）的变化。土埋试样埋在离地面1米深度的泥土中，测定抗冲（缺口）和抗弯强度的变化。

将1°2°3°4°5°9°六个配方的部份试样，放在室内不见光的地方，作贮存试验。试验过程中测定开有或未开缺口试样的抗冲强度。

上述各项试验所用的试样均由兰州304厂提供。树脂为丙烯腈和苯乙烯接枝到聚丁二烯骨架上的乳液共聚物（通用型）。

结果与讨论

(一) 老化过程中机械性能的变化

ABS塑料在户外曝露和热老化过程中抗冲强度的变化如图1、2所示。从图上可以看出，所有配方的抗冲强度在初期都急剧下降，后期却变化甚微。

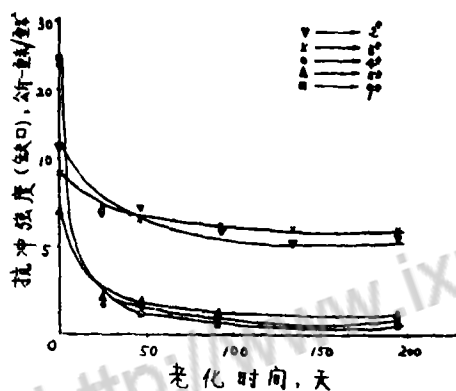


图1 抗冲强度在户外曝露时的变化

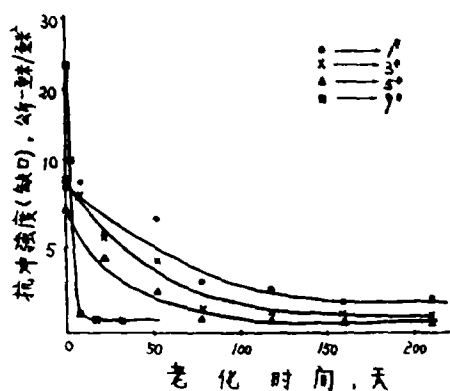


图2 抗冲强度在热老化时的变化

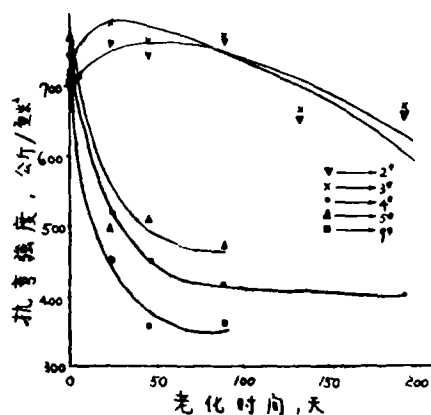


图3 抗弯强度在户外曝露时的变化

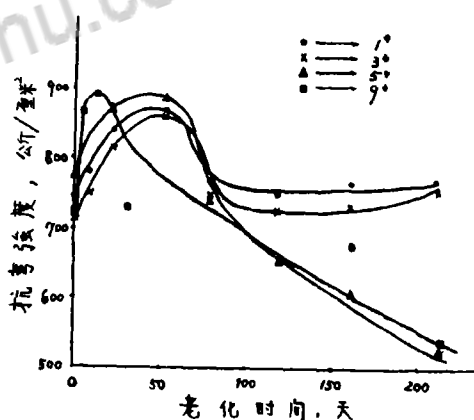


图4 抗弯强度在热老化时的变化

ABS塑料由于受到紫外线和热的作用，逐渐会在表面上出现一层脆性层。通常，这种脆性层在老化初期增加很快，后期却逐渐减慢，达到一定时间后便停止。看来，ABS塑料在老化过程中抗冲强度的变化规律可用这个观点〔³〕来解释。

抗弯测试时，发现在户外曝露和热老化初期试样只能压弯，强度反而升高；后期却

可压断，强度逐渐下降（图3和图4）。这可能是由于ABS塑料中弹性的橡胶微粒在老化过程中发生降解，使其韧性降低，刚性提高，以致逐渐变成脆性材料之故。因为4°5°9°三个配方的耐候性极差，在户外曝露时很快发脆，所以它们的抗弯强度没有先经过升高的阶段就马上下降了（图3）。

从以上情况看来，ABS塑料的热老化和大气老化都是一个变硬发脆的过程。

（二）添加剂的稳定效果

纯树脂（9°配方）在受到热和光的作用时，性能迅速变坏。虽然它的原始抗冲强度（缺口）最高（表1），达23.9（公斤—厘米/厘米²），但在90°C下经15小时后，抗冲强度已降为12.1，即差不多下降了50%，5天后只剩下1.0（图2）。户外曝露仅24天，就下降到1.92（图1）。

表1：加有或未加添加剂ABS的原始强度

强 度 \ 配 方	1°	2°	3°	4°	5°	9°
抗冲强度(缺口) $\frac{\text{公斤—厘米}}{\text{厘米}^2}$	8.38	11.8	8.96	23.5	7.13	23.9
抗弯强度 公斤/厘米^2	750	706	715	748	777	726

表2：抗冲强度在户外曝露时的变化（公斤—厘米/厘米²）

老化时间 (天) 配 方	0	20	42	72	75	100	130	168	243	930
2°	不断	不断	不断	—	84.4	86.3	38.8	39.5	70.3	—
3°	不断	不断	不断	—	不断	不断	不断	81.0	98.2	47.1
4°	不断	2.92	2.29	1.45	—	1.36	1.55	0.77	—	—
5°	不断	3.10	2.45	1.75	—	1.42	1.71	0.86	—	—
9°	不断	2.78	2.38	1.37	—	1.13	1.13	0.79	—	—

除UV—P以外，其他添加剂的加入都能在不同程度上提高ABS塑料的耐老化性能。例如，在相同的试验温度下，3°和5°两个配方分别要经160和90天后，抗冲强度（缺口）才下降到1.0。1°配方在210天后尚有1.87。又如，2°和3°两个配方在户外曝露六个半月后，抗冲强度（缺口）分别还保留5.52和5.88。所有配方未开缺口的试样，在老化

前用40公斤—厘米冲击机都冲不断（见表2）。户外曝露不到一个月，9°配方就被冲断。加有碳黑的试样具有较好的耐候性。在相同情况下，2°和3°两个配方分别要经二个半月和五个半月才被冲断，而且在八个月之后抗冲强度仍相当高。在不承受冲击力的情况下，3°配方的制品在户外至少可以使用二年半。

可能由于碳黑在高温下不能防护ABS塑料的热老化〔⁴⁹〕，所以在90°C热老化情况下3°配方的稳定效果不佳。

由表2数据可知，加有UV—P的4°和5°两个配方的耐候性极差。和纯树脂一样，它们的无缺口试样在户外曝露不满一个月就被冲断。据有些资料的红外光谱研究证明〔⁵⁷〕，ABS塑料在热和光老化时，只有丁二烯组份的吸收带有变化，这是由于它里面含有不饱和双键所致。很明显，这是和聚苯乙烯、丙烯腈——苯乙烯共聚物（AS）等塑料不同的。看来，常用于这类塑料的苯并三唑类紫外线吸收剂——UV—P〔⁸〕，不一定能适用于ABS塑料。一般来说，添加紫外线吸收剂是提高塑料耐候性的常用方法。但有试验证实〔⁹〕，能有效防护其他塑料光老化的紫外线吸收剂，甚至在大用量（1%）的情况下，对ABS塑料也无显著的稳定效果。而添加碳黑或者在表面涂上一层适宜的清漆

或薄膜〔^{3, 4, 8, 10-12}〕，则是改善ABS塑料耐候性的有效方法。正如毛主席指出的：

“不同质的矛盾，只有用不同质的方法才能解决。”这个问题还有待于今后进一步的研究。

有趣的是，除UV—P以外，碳黑和抗氧剂的加入，都会使ABS塑料缺口试样的原始抗冲强度严重降低（表1），但对无缺口试样的抗冲强度影响不大：所有配方的无缺口试样，在老化前用40公斤——厘米冲击机都冲不断，即抗冲强度可能都超过220公斤——厘米/厘米²（表2）。我们认为，这大概与缺口的开设密切相关。在今后的配方研究中，应尽量减小这种不良的影响。

（三）低温脆性

7°配方在不同温度下放置24小时和—60°C下放置不同时间后的抗冲强度（缺口）列于表3。

表3：ABS塑料在低温下的抗冲强度（缺口），（公斤—厘米/厘米²）

试验 温度，°C	放置时 间，小时	测 试 方 法	试 样 编 号					平均值
			1	2	3	4	5	
室温			18.4	14.0	16.0	16.0	12.3	15.3
—20	24	取出后立即测	1.14	1.44	2.64	1.42	4.15	2.16
—40	24	同 上	1.35	1.15	1.67	1.13	2.16	1.49
—60	1	同 上	2.35	1.80	1.65	1.44	2.91	2.03
—60	24	同 上	1.40	2.21	1.57	1.60	1.55	1.67
—60	635	同 上	1.50	1.49	1.86	1.57	2.33	1.75
—60	635	室温放置24 小时后测	15.2	—	15.0	20.6	14.7	16.4
—60	1217	取出后立即测	0.88	1.47	1.34	1.05	1.43	1.24
—60	1241	同 上	1.46	1.44	1.57	1.70	1.39	1.51

表3数据表明,这个配方的低温冲击性能较差, -20°C 下的抗冲强度(缺口)仅为室温下的15%。在 -60°C 下只经1小时,就差不多下降了90%。另外,在 -60°C 下放置635小时后的试样,取出后一部份立即测定,另一部份在室温下放置24小时后才测。前者抗冲强度(缺口)只有1.75,后者则高达16.4。由此可见,低温下抗冲强度的骤然降低只是物理上的变化,与通常所说的“老化”不同,因为上述变化是可逆的。

(四) 其他

耐化学腐蚀、土埋和贮存试验均未结束,初步结果如下:

10°配方的试样在经受36%硫酸作用二年另三个月之后,外观未见变化,重量变化不超过0.3% (表4)。试验前的抗冲强度(缺口)为34.6公斤—厘米/厘米²,八个月后变化不大(34.2),二年另三个月后则降至7.9。

表4: ABS塑料在36%硫酸中的重量变化

试样编号 时间(月)	1	2	3	4	5
0	17.7350	18.4999	18.4807	18.5328	18.4827
8	17.7330	18.4756	18.4874	18.5310	18.4297
27	17.7545	18.4980	18.5103	18.5500	18.4498

如前所述,4°5°9°三个配方的耐候性很差,无缺口试样在户外曝露不满一个月,就能被40公斤—厘米冲击机冲断。但1°2°3°4°5°9°六个配方在室内(不见光)放置一年后也冲不断。放置二年半后,2°3°5°三个配方的无缺口试样(每一配方七条)仍皆冲不断,4°配方只冲断一条(强度105公斤—厘米/厘米²),9°配方断四条(平均强度91.2)。9°配方(纯树脂)在户外曝露24天,抗冲强度(缺口)就从23.9(公斤—厘米/厘米²)降到1.92,但在室内(不见光)放置的情况下,一年后为21.9,二年半后还有5.50。

土埋试验前抗冲强度(缺口)为34.6公斤—厘米/厘米²,抗弯强度607公斤/厘米²。土埋十一个月后,上述两个指标分别为35.8和600,二年另五个月后仍几乎不变(34.4和603)。

结 语

抗冲和抗弯强度的变化情况表明,ABS塑料的热老化和大气老化,都是一个变硬发脆的过程。在热和大气的作用下,未经稳定ABS塑料的性能会迅速变坏。添加碳黑和酚类抗氧剂之后,可在不同程度上提高它的耐老化性能。紫外线吸收剂UV—P的加入,未能提高ABS塑料的耐候性。在泥土复盖和室内贮存的情况下,ABS塑料的性能变化缓慢。低温下呈现脆性,应看作是物理变化。

(本文曾在本科科技动态1972年第二期上报导过,现作了补充和修改)

参 考 文 献

1. Р.Ж.ХИМИЯ 1969. 2 С745
2. Экспресс-Информация. синтетические высокополимерные
Материалы 1972. №45. 51—53
原载《Mater. Plast. ca elast.》1972. №7 593—594 (ИТАЛ)
3. 同2. 1972. №30. 40—45
原载《Kunststoffe》1972. №4. 250—255
4. 同2. 1968. №3. 14—20
原载《J. Appl. Polymer Sci》1967. №9. 1731—1735
5. 同2. 1969. №1. 58—61
原载《Rubber and Plast. Age》1968. 49. №10. 967—970
6. 同2. 1968. №34. 33—39
原载《J. Appl. Polymer Sci》1968. №4. 655—669
7. 同2. 1962. №34. 39—42
原载《J. Appl. Polymer Sci》1968. №4. 671—682
8. 《Переработка Пласт. Массы》. 《ХИМИЯ》1966. 60—67
9. 《プラスチック》1969, №11. 1—7
10. 同2. 1969. №15. 57—60
原载《ReV. gen. caoutchouc et Plast. Ed Plast.》1968. 5. №5.
297—300 (ФРАНЦ)
11. 《Brit. Plast.》1970. №10. 122—123
12. 《SPE Journal》1969. 25. №1. 73—75

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. ABS塑料的老化](#)
- [2. 静态样架氙灯老化试验机的应用](#)
- [3. PC及PC/PE合金热水老化过程中的PC分子量降解规律](#)
- [4. ABS塑料的老化效应](#)
- [5. 上海将推广使用新型双壁波纹塑料排污管](#)
- [6. 塑料在湿热和亚湿热气候大气暴露与人工加速试验相关性探讨](#)
- [7. ABS塑料的湿热老化性能研究](#)
- [8. 塑料人工气候老化试验](#)
- [9. 耐老化ABS/PVC共混塑料的研制](#)
- [10. 塑料实验室光源暴露试验方法：第2部分：氙弧灯](#)