

ABS 湿热海洋大气环境室内外老化行为及相关性研究

熊俊¹, 吴德权², 王长朋², 刘昌鹏²

(1.成都飞机工业(集团)有限责任公司, 成都 610073; 2.西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: 目的 研究丙烯腈 (Acrylonitrile)、丁二烯 (Butadiene)、苯乙烯 (Styrene) 3 种单体的三元共聚物 (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene, ABS) 在湿热海洋大气环境室内外的老化行为及其相关性。方法 开展湿热海洋大气暴露 (室外) 试验及多因子循环加速老化 (室内) 试验, 通过观测外观形貌、力学、化学结构等性能变化, 定性探究 ABS 室内外老化规律。通过灰色关联度与主成分分析, 定量探索 ABS 室内外老化行为的相关性。结果 ABS 黄色指数等与表面性能相关的指标在户外暴露 6 个月及室内加速老化 300 h 左右就基本达到饱和值 50 和 45, 而与整体性能相关的拉伸强度在老化过程中先下降、后上升, 断裂伸长率、冲击强度、缺口冲击强度等指标在户外暴露 2 个月或室内老化 200 h 快速下降近 60% 后, 再缓慢降低。分子链中丁二烯单体的双键或苯环侧链中的季碳受到环境中光、氧、水等的作用, 分解生成酮与羟基。通过主成分分析, 将 ABS 多种性能指标组合成综合老化指标, 客观定量评价 ABS 室内外老化灰色关联度高达 0.93。结论 ABS 老化是分子链断链及交联的动态竞争过程, 湿热海洋大气环境室内外老化行为的相关性较高。

关键词: ABS; 湿热海洋环境; 老化; 多因子循环加速; 相关性; 主成分分析

中图分类号: TB324 文献标识码: A 文章编号: 1672-9242(2022)05-0117-09

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.05.015

Indoors and Outdoors Aging Behavior and Correlation Research of ABS in Humid and Hot Marine Atmospheric Environment

XIONG Jun¹, WU De-quan², WANG Chang-peng², LIU Chang-peng²

(1. Chengdu Aircraft Industrial (Group) Co., Ltd., Chengdu, 610073, China;

2. Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: This paper is to study the aging behavior and its correlation between the ABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) of three monomers, that is, acrylonitrile, butadiene, and styrene, indoors and outdoors in a humid and hot marine atmospheric environment. Humid and hot marine atmospheric exposure (outdoor) tests and multi-factor cyclic accelerated aging (indoor) tests were conducted to qualitatively explore the indoor and outdoor aging behavior law of ABS through properties changes such as appearance, morphology, mechanics, and chemical structure, etc. and to quantitatively explore the correlation between indoor and outdoor aging behavior of ABS through Gray Relation Degree and Principal Component Analysis (PCA). ABS yellow index

收稿日期: 2022-04-17; 修订日期: 2022-04-25

Received: 2022-04-17; Revised: 2022-04-25

作者简介: 熊俊 (1982—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为计量与质量管理。

Biography: XIONG Jun (1982-), Male, Master, Senior engineer, Research focus: measurement and quality management.

引文格式: 熊俊, 吴德权, 王长朋, 等. ABS 湿热海洋大气环境室内外老化行为及相关性研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(5): 117-125.

XIONG Jun, WU De-quan, WANG Chang-peng, et al. Indoors and Outdoors Aging Behavior and Correlation Research of ABS in Humid and Hot Marine Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(5): 117-125.

and other indicators related to surface properties basically reach saturation values of 50 and 45 after 6 months of outdoor exposure and 300 h of indoor accelerated aging; while tensile strength related to overall properties first decreases and then increases during aging, and indicators such as elongation at break, impact strength, and notched impact strength, etc. decrease rapidly by nearly 60% after 2 months of outdoor exposure or 200 h of indoor aging, and then slowly decrease. The change is smooth during the environmental test; the double bond of the butadiene monomer in the molecular chain or the quaternary carbon in the side chain of the benzene ring is decomposed to produce ketones and hydroxyl groups by the action of the environment such as photo-oxygenated water. A variety of ABS properties indicators were combined into a comprehensive aging indicator through PCA to objectively and quantitatively evaluate the Gray Relation Degree of ABS indoor and outdoor aging up to 0.93. ABS aging is a dynamic competitive process of molecular chain breaking and cross-linking, and the correlation between indoor and outdoor aging behavior in humid and hot marine atmospheric environment is high.

KEY WORDS: ABS; humid and hot marine atmospheric environment; aging; multi-factor cyclic accelerated aging; correlation; Principal Component Analysis (PCA)

湿热海洋气候环境具有高温、高湿、高盐雾、长日照的环境特点,材料设施尤其是高分子材料,在海洋大气环境服役需要承受严酷的环境应力^[1]。因此,探究高分子材料在湿热海洋大气环境的老化机制及快速评价材料的环境适应性,对于保障产品在海洋服役具有重要意义。

ABS 是国民生产生活中广泛应用的高分子材料,其综合性能较好,冲击强度较高,电性能良好;同时尺寸稳定性好,耐腐蚀性优良,光泽度高,素有通用塑料中的“工程塑料”之称。其在机械工业中可用来制齿轮、泵叶轮、各种仪器仪表的外壳、电镀塑料零件;在电气工业中可用作各种通讯电器的零件;低发泡的 ABS 塑料可代替木材,作为建筑材料、家具代用品^[2]。

由于 ABS 是由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯组成的三元共聚物,其分子链中含有丁二烯的部分双键,是典型的老化薄弱结构,因此 ABS 的耐候性较差,在紫外线或热的作用下易氧化分解降解^[2-4],这极大影响了 ABS 实际应用中的性能寿命。因此,ABS 湿热海洋大气老化行为及环境适应性评估关乎许多产品的安全服役,具有较高的研究价值^[5]。

目前针对 ABS 环境试验及室内外老化相关性方面的研究只有少量报道。王俊等^[6]研究了直接大气暴露、玻璃板和百叶窗下暴露 3 种自然暴露方法,分析了光、热、氧对 ABS 老化性能的影响。结果表明,自然环境下,氧是引起 ABS 老化的主要因素,光和热加速了氧对 ABS 的作用。王雀等^[7]研究了紫外光照射等因素对 ABS 中丁二烯双键的作用,认为 ABS 老化是开裂、降解、交联的共同作用。陈金爱等^[8]研究发现,在人工加速老化试验中,经 1 000 h 黄色指数成倍增加;在自然大气暴露试验中,仅 7 d 就出现了变白现象。分析表明,在暴露初期,ABS 变白是光源中蓝和蓝绿区域的可见光谱辐照引致,而在后续的暴露中,由紫外辐照引起的光化学变黄起主要作用。以上报道主要集中于 ABS 某性能变化规律研究,针对 ABS 环境试验

相关性评价方面的研究较少,尤其缺少定量评价^[8-11]。如何开展自然环境试验与室内加速老化试验,在试验具有较高相关性的前提下,准确合理评价材料环境耐老化性能,是工程领域非常关心的问题。

本文针对典型硬质塑料材料 ABS,在我国典型湿热海洋大气环境开展自然暴露试验 1 a,同时开展室内多因子循环加速老化试验 800 h。以 ABS 各项表现性能、力学性能、微观形貌和化学结构的变化,定性对比分析室内外 ABS 老化行为规律的异同,并定量计算室内外各项老化行为相关度及综合老化行为相关度。

1 试验

1.1 材料

项目使用典型硬质塑料材料 ABS (燕山石化公司生产)。采用 GB/T 1040—2018 规定的 II 型拉伸试样、GB/T 9341—2008 规定的标准弯曲试样和 GB/T 1843—2008 所规定的冲击试样,采用 GB/T 17037.3—2003 中的注塑方法制备小方片试样 (70 mm×50 mm×3 mm)。

1.2 方法

1.2.1 大气暴露试验

湿热海洋大气暴露试验按照 GB/T 3681—2011 进行,试验地点为典型的热带海洋气候永兴岛,该地区年平均气温为 28.5 ℃,年平均相对湿度为 83.5%。材料暴露方向应面向正南,与水平面倾角为 45°,距海边约 150 m。大气暴露试验共设定有 9 个周期,分别为 1、2、3、4、5、6、8、10、12 个月,试验历时 1 a。每周期试验都各有拉伸试样 (II 型样) 5 个,弯曲试样 5 个,冲击试样 5 个,缺口冲击试样 5 个,色板试样 6 个。

1.2.2 室内多因子循环加速老化试验

室内多因子循环加速老化试验为人工氙灯辐照+

降雨喷淋+湿热+人工氙灯辐照+中性盐雾多程序循环加速试验,以模拟湿热海洋大气环境中各项环境因子的作用。通过人工氙灯辐照模拟强日照等因子,通过喷淋模拟降雨因子,通过湿热程序模拟高温高湿因子,通过中性盐雾模拟海洋 Cl⁻ 等环境介质因子。

试验设备为自主研发多环境因子耦合试验箱,其

中灯管为 U 形 5 000 W 交流氙灯,滤光片为 XENOCHROME 300 型日光滤光片,滤光罩为 SUPRAX 紫外专用,样品相对氙灯光源呈圆周阵列式摆放,样品暴露面与光源距离为(40±3)cm。试验条件见表 1。设置老化周期共 9 个周期,分别为 25、75、150、300、450、500、600、700、800 h。

表 1 室内多因子循环加速老化试验方案

Tab.1 Program of indoor multi-factor cyclic accelerated aging test

序号	过程	试验条件	运行时间 /min
1	人工氙灯辐照	光谱辐照强度为 60 W/m ² ,试验黑板温度为(65±2)℃,室温为(55±2)℃,相对湿度为 75%±5%	108
2	降雨喷淋	喷淋中性去离子水,喷头水压为 50 MPa; 喷水量为(3±0.5) mL/(cm ² ·min)	12
3	湿热	相对湿度为 90%±2%,箱内温度为(55±2)℃	60
4	人工氙灯辐照	光谱辐照强度为 60 W/m ² ,试验黑板温度为(65±2)℃,室温为(55±2)℃,相对湿度为 75%±5%	60
5	中性盐雾	中性盐雾溶液为 3.5% NaCl,箱内温度为(55±2)℃,盐雾沉积速率为 1.8 mL/(80 cm ² ·h)	60

1.3 测试方法

1) 光泽度测量依据 GB/T 8807—2008,采用镜向光泽度计(XGP 系列便携式,天津信通光达科技有限公司),以 60°入射角光线,测量镜向光泽度。

2) 依据 GB/T 3979—2008,采用 COLOREYE XTH 计(美国 GretagMacbeth 公司)测量色差。

3) 采用 JSM 6480 LV 型 X 射线扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司)观察微观形貌。

4) 静态拉伸试验依据 GB/T 1040—2018 进行,以测定拉伸强度、拉伸断裂强度。试验设备为微机控制电子万能试验机(长春市朝阳试验仪器有限公司,WDS-5 型)。

5) 弯曲试验依据 GB/T 9341—2008 进行,对试样施加静态三点式弯曲负荷的弯曲性能的测定方法。预加载力为-50 N,试验段加载为-30 N,加载速度为-2 mm/min,试验段加载速度为-2 mm/min。

6) 依据 GB/T 1843—2008,采用电子冲击试验机(承德市金建检测仪器有限公司,XJJD-5 型)进行冲击强度测试。

7) 依据 GB/T 3398—2008,采用邵氏 D 硬度计(北京时代之峰科技有限公司,TH210 型)测试硬度。

8) 采用傅里叶红外拉曼光谱仪(Perkin-Elmer 公司,Spectrum GX 型)分析塑料暴露面暴露前后分子结构的变化。

1.4 计算方法

1.4.1 灰色关联度分析

采用灰色关联度定量比较 ABS 室内加速试验老化行为与户外自然大气暴露试验老化行为之间的相关性。灰色关联分析对样本容量和分布规律没有过多要求,它是计算室内老化环境下 ABS 性能数据列和室外材料老化数据列几何形状的相似程度^[12],由式(1)计算^[13]。

$$\xi_{ij}(k) = \frac{\min_i \min_k \Delta c_{ij}(k) + \rho \max_i \max_k \Delta c_{ij}(k)}{\Delta c_{ij}(k) + \rho \max_i \max_k \Delta c_{ij}(k)} \quad (1)$$

式中: i 为序列在子系列中的编号, $i=1,2,3$; j 为序列在母系列中的编号; k 为序列内数值的序号; ρ 为分辨系数, ρ 越小,分辨力越大。一般 ρ 在[0, 1]区间取值,通常取 $\rho=0.5$ 。

1.4.2 主成分分析

主成分分析法通过对原始变量相关矩阵或协方差矩阵内部结构关系的研究,将原来多个指标线性组合成一组互相无关的新成分,并尽可能多地反映原来指标的信息^[14-15]。进行计算前,需要对原始数据进行归一化,通过计算老化性能相对于原始性能的变化率,将老化数据转化为[0,1]的范围,见式(2)。

$$X_i = \frac{a_i - a_0}{A_{\max} - A_{\min}} \quad (2)$$

式中: A 为某老化数据序列; A_{\max} 为该老化数据组中最大数; A_{\min} 为该老化数据组中最小数; a_i 为数组中第 i 个老化数据; a_0 为原始性能数据, X_i 为 a_i 归一化后数值。

归一化后老化性能数据组 A 形成变量矩阵 X ,如式(3)所示。

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1p} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & \cdots & x_{np} \end{bmatrix} = (X_1, X_2, \cdots, X_p) \quad (3)$$

进行线性变换形成新的主成分变量 Y 为:

$$\begin{aligned} Y_1 &= u_{11}X_1 + u_{12}X_2 + \cdots + u_{1p}X_p \\ Y_2 &= u_{21}X_1 + u_{22}X_2 + \cdots + u_{2p}X_p \\ &\vdots \\ Y_m &= u_{m1}X_1 + u_{m2}X_2 + \cdots + u_{mp}X_p \end{aligned} \quad (4)$$

对 m 个主成分进行加权求和, Y_k 为第 k ($k < m$) 个主成分因子权重,每个主成分得分的方差贡献率占

总方差贡献率的百分比为 $\lambda_k / \sum_{i=1}^m \lambda_i$ ，求得综合评价指标 Z 为：

$$Z = \sum_{k=1}^m (\lambda_k / \sum_{k=1}^m \lambda_k) Y_k \quad (5)$$

式中： X_p 为原始数据中第 p 个变量； Y_m 为第 m 个主成分变量； u_{mp} 为原始变量的组合系数； λ_k 为第 k 个主成分的分方差贡献率。

2 结果与讨论

2.1 宏观形貌分析

ABS 平板从原样到老化过程的宏观照片(左侧列为大气暴露环境,右侧列为室内加速环境)如图 1 所

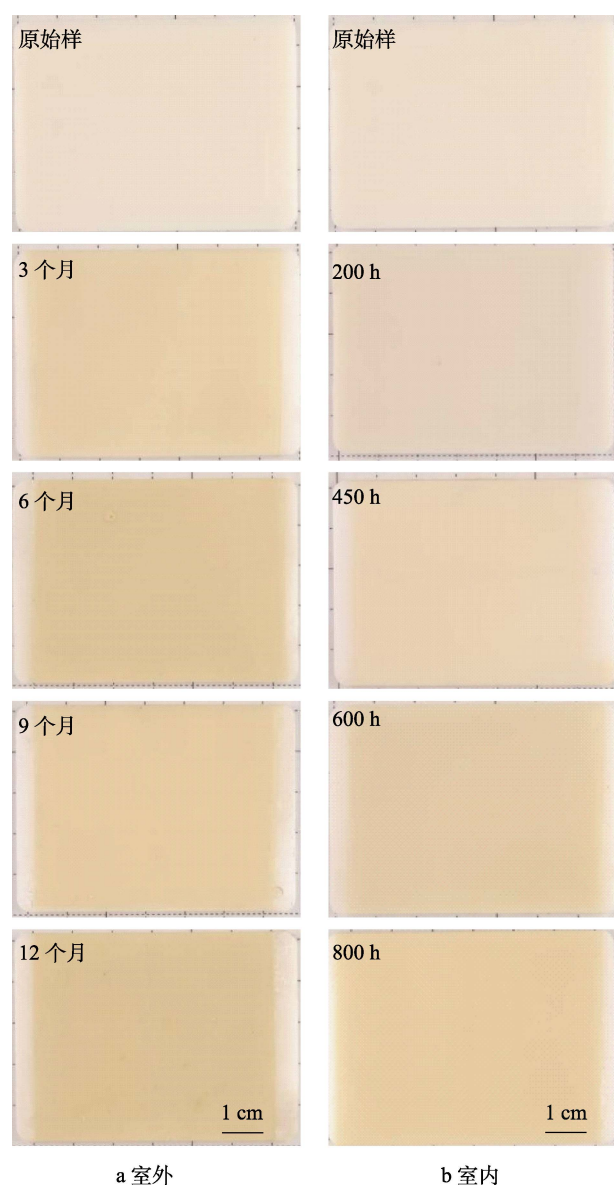


图 1 ABS 室内外老化过程中试样暴露面照片

Fig.1 Photos of the exposed surface of ABS samples during (a) outdoor and (b) indoor aging process

示。在自然大气暴露试验中,ABS 老化 3 个月,平板颜色略微变黄,随着老化进行,黄色越来越深,这种现象主要是由于分子内部链段结构发生变化,老化产物中生成发色基团。当老化超过 6 个月时,变色情况没有继续增加。与户外大气暴露试验结果类似,ABS 在室内多因子循环加速老化 100 h 后,颜色略有变黄。当试验 600 h 后,颜色不再明显加深。

除直观形貌照片外,还通过黄色指数、色差、光泽度、透光率等方法定量表征 ABS 表观性能变化规律,如图 2 所示。黄色指数与色差变化规律基本接近,随着老化时间增加逐渐变大,且在试验前期增加较大。这是因为黄色指数与色差都是反应老化产物的性能指标,在环境作用的前期变化更敏感。后期黄色指数与色差变化速率下降,逐渐达到稳定值。光泽度在老化过程中呈近似线性降低,而透光率下降后逐渐稳定在较小值。这是因为透光性能下降到一定程度后,变化不再明显。ABS 试样在湿热海洋大气环境与室内多因子循环加速老化试验环境下各项表观性能的变化规律非常接近,具有较好的相关性。

2.2 微观形貌分析

通过 SEM 观察 ABS 老化前后微观形貌变化,结果如图 3 所示。ABS 大气暴露 12 个月,表面明显出现较宽的裂纹,宽裂纹周围是密集、整齐的小裂纹,表明材料已经发生较为严重的老化,分子链断键严重。室内多因子循环加速老化试验 800 h 后,ABS 表面也出现裂纹,但是裂纹较窄,表明老化程度没有户外大气暴露严重,但是表面依然布满密集的小裂纹,ABS 分子链段也发生了明显的老化断键。

2.3 力学性能分析

力学性能的变化主要是 ABS 材料内部分子链断键与重组,长分子链在环境介质作用下断裂为活性端基团的小分子链段,如过氧化物或自由基,因其活性较高,过氧化物与自由基因既会导致链段分解,也会相互交联组合^[16-17]。ABS 在湿热海洋大气环境下与室内多因子循环加速老化条件下力学性能的变化规律如图 4 所示。拉伸强度在户外老化前 7 个月,下降速度较快,是因为高分子链段在环境介质作用下分解为过氧化物或自由基。拉伸强度在后期反而小幅度上升,可能是过氧化物与自由基浓度较高,交联反应会占据主导,促进了链段的部分连接。与此规律类似,室内环境下,ABS 拉伸强度下降近 60%后,在 600 h 左右小幅度上升。断裂伸长率与弯曲强度在户外与室内老化过程中逐渐缓慢下降,而冲击强度与缺口冲击强度对材料的柔韧性较敏感,在户外老化 2 个月内快速下降。以上力学性能测试结果表明,ABS 强度在老化初期下降明显,但是后期上升幅度小,而韧性在老化过程中不断降低。硬度在老化过程中没有明显变化

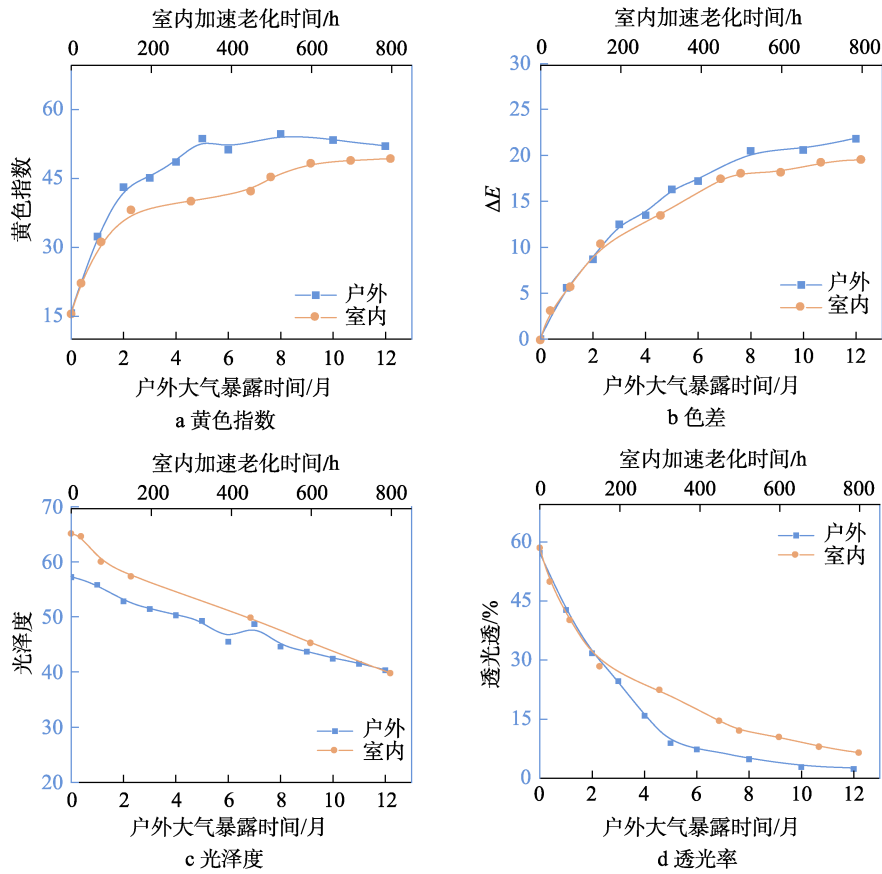


图 2 ABS 室内外观性能变化规律

Fig.2 Variation of appearance properties of ABS during indoor and outdoor aging test: a) yellow index; b) color aberration; c) glossiness; d) light transmittance

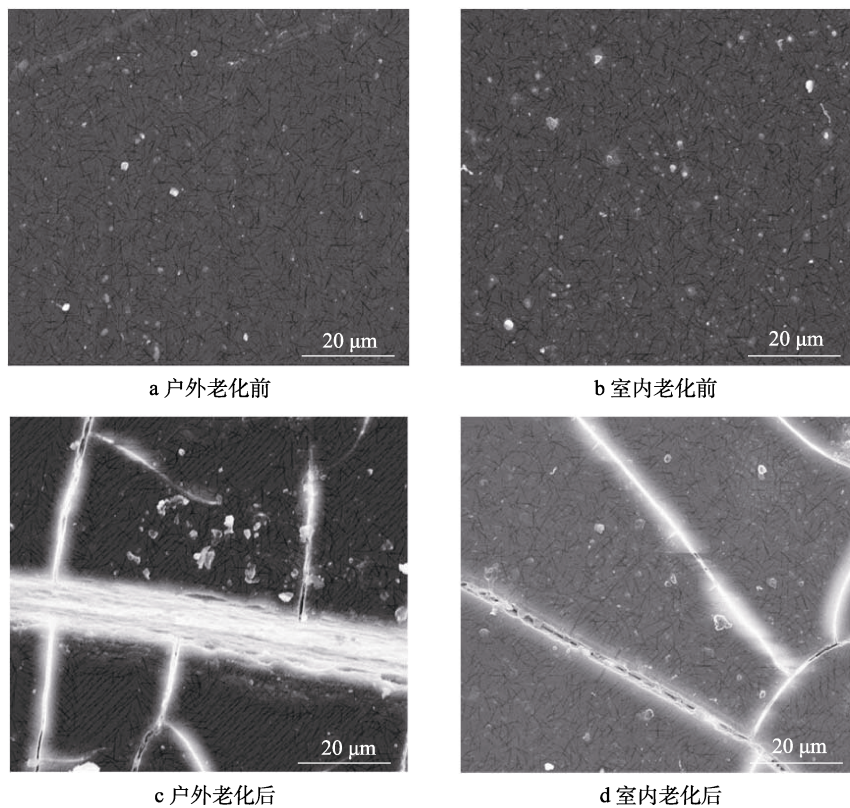


图 3 ABS 室内外观老化前后微观 SEM 形貌

Fig.3 SEM micro-morphology of ABS during outdoor (a, c) and indoor (b, d) aging test before (a, b) and after (c, d) degradation

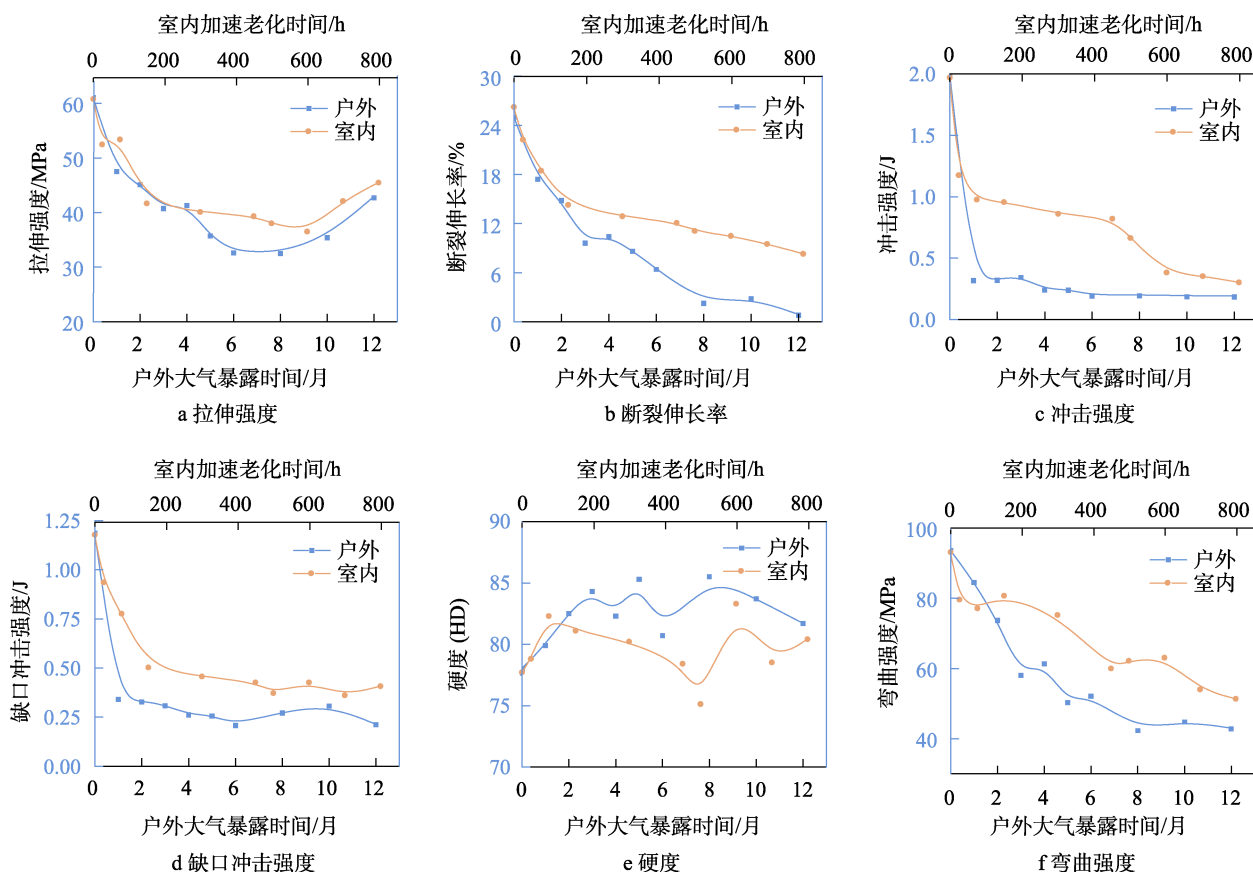


图4 ABS 室内外老化力学性能的变化规律

Fig.4 Variation of mechanical properties of ABS during indoor and outdoor aging test: a) tensile strength; b) elongation at break; c) impact strength; d) notch impact strength; e) hardness; f) bending strength

规律, 在户外暴露前2个月及室内加速试验前200 h 硬度增加, 而后期波动较大, 这可能是表观老化引起的表面硬度迅速增加^[18]。从各项力学性能指标看, ABS 拉伸强度室内外变化规律较为接近。部分力学性能指标, 如断裂伸长率、冲击强度、缺口冲击强度等, 在室内多因子循环加速老化试验中, ABS 下降程度略小于户外大气暴露的结果, 可能是户外环境应力对 ABS 的作用更大。

2.4 化学结构

通过红外光谱, 观察 ABS 原始样品和室内外环境试验后, 老化产物基团的变化, 结果如图5所示。ABS 在户外大气环境及室内多因子循环加速老化环境试验的红外光谱峰位置几乎一致, 表明老化产物没有明显区别。ABS 老化前与老化后的红外光谱中, C=N (2237 cm^{-1}) 振动和苯乙烯吸收峰 (701、761、1028、1452、1494、1602 cm^{-1}) 没有变化, 说明丙烯腈和苯乙烯链节基本不变, 而聚-1,2-丁二烯 (910 cm^{-1}) 和聚-反式-1,4-丁二烯 (1637 cm^{-1}) 的 C—H 形变振动峰发生变化, 说明 ABS 丁二烯分子链遭到氧化^[19-20]。羰基区 (1709 cm^{-1}) 出现较宽频带, 表明产生了较明显的羰基振动峰, 或对应二酮—C=O—C=O—的伸缩振动峰, C—O 伸缩振动 (1452 cm^{-1})

的吸收峰增加, 可能是重新组合成—C—O—C—基团^[21]。以上分析表明, 结构中的聚丁二烯孤立双键在受到氧的作用后, 生成氢过氧化物, 并引发 SAN 相的降解, 使分子链上新成了羰基等生色团。在 1050、1064 cm^{-1} 等处明显有连续多个波峰存在, 分别对应仲醇—CH—OH、叔醇—C—OH 等振动峰, 说明橡胶在老化过程中, 生成了醇等含羟基的物质。这可能是碳链上连接苯环或 C—N 键的叔碳发生氧化 (苯环侧链碳与叔碳也是紫外光照攻击的薄弱点), 湿热水汽与自由基反应生成醇, 或者湿热水汽与双键断裂形成的羰基结合。因此, 1709 cm^{-1} 处的波峰也可能是脂肪族饱和酸的羰基—C=O—H 振动峰, 可能有羧酸存在。

由以上老化产物及力学性能分析可以推断, 聚丁二烯中的不饱和双键由于受到氧的作用发生断键, 生成大量羰基—C=O—, 以及苯环侧链碳、叔碳等断键生成自由基, 引起 ABS 内部的裂纹, 大大降低了 ABS 的强度与韧性^[22]。由于 ABS 结构中的聚丁二烯相失去了增韧作用, ABS 表观呈现出硬化特征, 而冲击强度迅速下降。老化后期, 随着大量双键破坏, 以及叔碳产生大量自由基, 自由基之间随机组合发生再交联, 因此拉伸强度有小幅上升, 并在老化产物中生成二酮—C=O—C=O—或碳氧键—C—O—C—类产物^[23]。具体反应如图6所示。

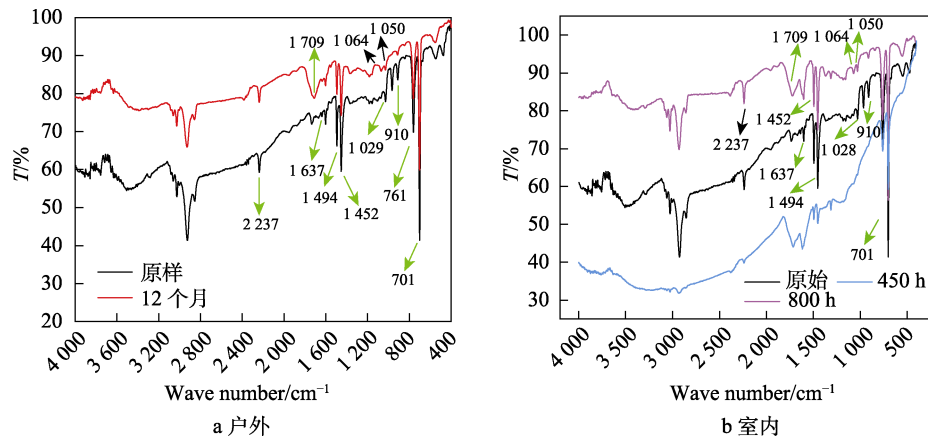


图 5 ABS 室内外老化过程红外光谱图

Fig.5 Infrared spectra of ABS during indoor and outdoor aging process: a) outdoor; b) indoor

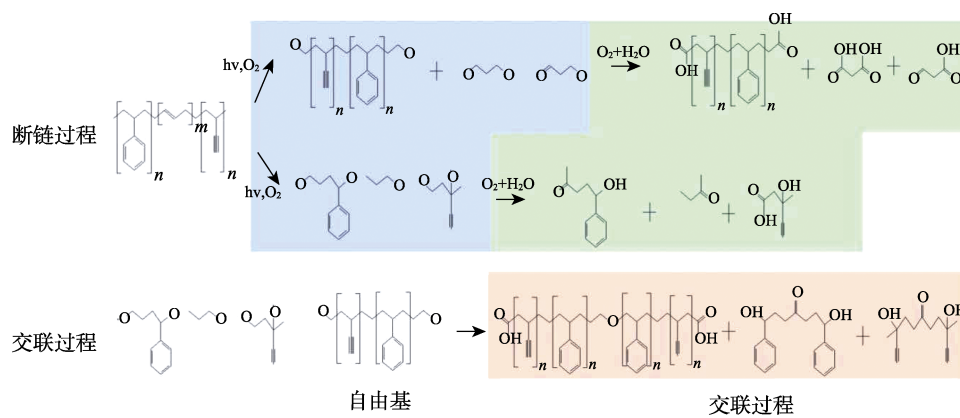


图 6 ABS 老化过程机理

Fig.6 Mechanism plot of ABS aging

2.5 相关性计算

上述已经从表观性能、力学性能、化学结构等角度定性分析了 ABS 在室内多因子循环加速老化环境及户外自然大气暴露环境下老化失效行为的趋同程度。为了定量计算室内外环境试验相关性,通过式(1)计算得到 ABS 各项老化性能指标灰色关联度为 0.78~0.95, 结果如图 7 所示。

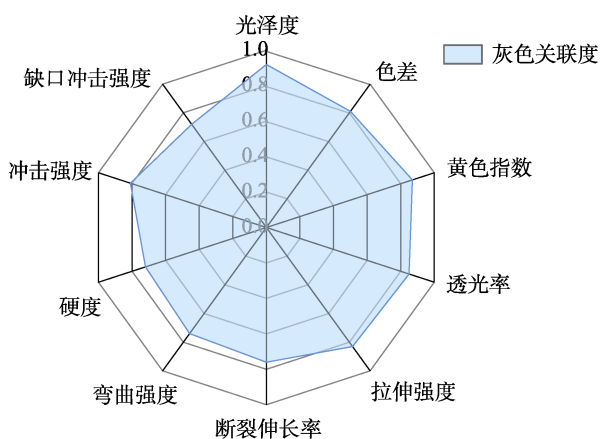


图 7 ABS 各项性能室内外老化灰色关联度

Fig.7 Grey Relation Degree of different properties of ABS during indoor and outdoor aging tests

以上研究表明, 选取不同的性能指标评价 ABS 老化规律或定量分析其室内外老化的相关性结果并不相同。例如, 对于仪器设备面罩、外壳等比较重视 ABS 外观性能的应用场景, 建议选择黄色指数、光泽度等指标分析; 而对于机械零件、承重件等可能比较重视 ABS 力学性能的应用场景, 建议选择拉伸强度、弯曲强度等性能指标分析^[24]。

为了进一步客观评价 ABS 性能损伤程度, 定量综合分析 ABS 室内外老化行为的相关性, 通过 PCA 方法, 利用原始性能变量的相关矩阵或协方差矩阵结构关系, 可以把多个老化性能指标转化为几个主成分, 使得每个主成分都是原始变量的线性组合, 为各主成分分配不同权重, 最终转化为综合老化指标, 具体计算方法见公式(2)~(4)。各项性能数据初始化为变化率, 归一化为 0~1 的数据, 老化程度为降序排列, 用 SPSS 软件进行主成分分析。因子提取方法选取主成分法, 迭代计算 30 次, 呈现方式为非旋转因子解。

从成分载荷系数图 8 中可以看到, 拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度、弯曲强度等力学性能指标在下项限, 而黄色指数、色差、光泽度、透光度等表观性能指标在上项限。计算得到 2 个主成分结果, 见式(6)、(7)。

$$Y_1 = 0.627X_1 + 0.416X_2 + 0.425X_3 + 0.634X_4 + 0.557X_5 + 0.303X_6 + 0.214X_7 + 0.035X_8 + 0.141X_9 + 0.023X_{10} \quad (6)$$

$$Y_2 = 0.215X_1 + 0.448X_2 + 0.336X_3 + 0.125X_4 + 0.105X_5 + 0.025X_6 + 0.615X_7 + 0.505X_8 + 0.641X_9 + 0.584X_{10} \quad (7)$$

式中： X_1 为拉伸强度； X_2 为断裂伸长率； X_3 为弯曲强度； X_4 为冲击强度； X_5 为缺口冲击强度； X_6 为硬度； X_7 为黄色指数； X_8 为色差； X_9 为光泽度； X_{10} 为透光率。

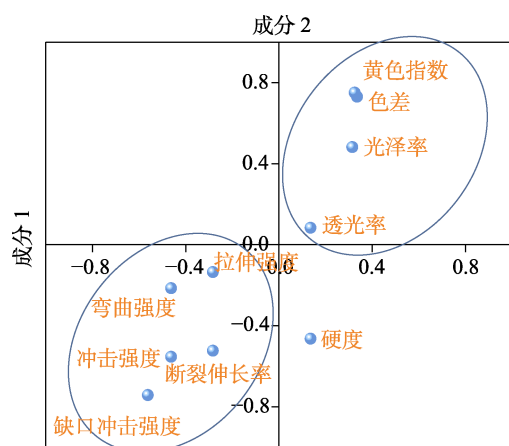


图 8 ABS 各项老化性能主成分因子的载荷系数
Fig.8 Principle component load factor diagram of ABS various aging properties

将多个主成分合并计算综合老化指标 Z 为：

$$Z = \lambda_1 Y_1 / (\lambda_1 + \lambda_2) + \lambda_2 Y_2 / (\lambda_1 + \lambda_2) = 0.427Y_1 + 0.573Y_2 \quad (8)$$

绘制 ABS 户外大气暴露试验及室内多因子循环加速老化试验的综合老化指标变化曲线，如图 9 所示。从图 9 看出，综合老化指标的变化趋势规律较为

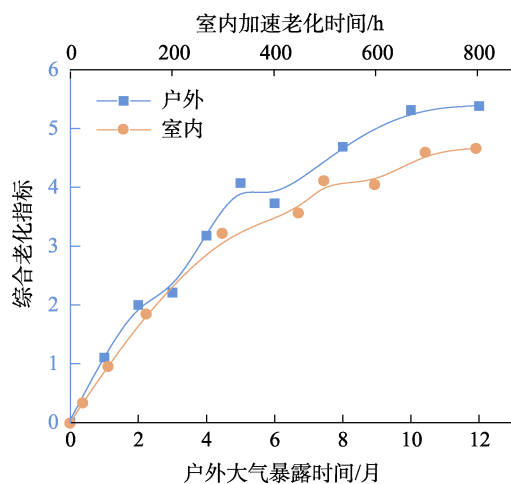


图 9 ABS 综合老化指标室内外环境试验变化规律
Fig.9 Variation of comprehensive aging indicators of ABS during indoor and outdoor aging test

明显，数据呈波动性降低，可较好体现 ABS 性能的衰退过程。通过式 (1) 灰色关联度计算得到 ABS 综合老化指标的室内外相关性为 0.93，表明 ABS 户外大气暴露试验与室内多因子循环加速老化试验总体具有较好的相关性。

3 结论

1) 表观性能及力学性能分析表明，ABS 室内外老化行为总体规律接近。黄色指数、色差与透光率试验初期变化迅速，后期趋于稳定，光泽度近乎呈线性下降。ABS 拉伸强度在试验初期下降后波动性上升，冲击强度下降迅速，而断裂伸长率与弯曲强度逐渐下降，表明 ABS 强度降低后略有升高，而韧性逐渐衰退。

2) 通过红外光谱对老化产物进行分析，推断 ABS 老化规律为分子链结构中的薄弱部分丁二烯单体中双键及丙烯腈、苯乙烯单体中的叔碳易受环境中光氧介质的攻击，断键形成碳自由基或碳氧自由基。老化后期，部分断键自由基交联，长链大分子转化为短链分子，同时自由基也与环境介质结合生成羰基或羟基。

3) 通过主成分分析，将多种性能指标转化为一种综合老化指标，结果显示，ABS 户外湿热海洋大气暴露试验与室内多因子循环加速老化试验具有较好相关性，灰色关联度达到 0.93。

参考文献：

- [1] 王玲, 牟献良, 朱蕾等. 大气环境腐蚀性分类分级研究综述[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 24-27.
WANG Ling, MU Xian-liang, ZHU Lei, et al. Review of Atmospheric Corrosivity Classification[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(6): 24-27.
- [2] 范子郁. ABS 树脂冲击强度影响因素及对策[J]. 工程技术, 2016, 2(9): 132.
FAN Zi-yu. Influencing Factors and Countermeasures of Impact Strength of ABS Resin[J]. Engineering Technique, 2016, 2(9): 132.
- [3] JANG J, KIM J, BAE J Y. Effects of Lewis Acid-Type Transition Metal Chloride Additives on the Thermal Degradation of ABS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(2): 324-332.
- [4] LEE K, YOON K, KIM J, et al. Effect of Novolac Phenol and Oligomeric Aryl Phosphate Mixtures on Flame Retardance Enhancement of ABS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81(1): 173-179.
- [5] 李晓刚, 高瑾, 张三平. 高分子材料自然环境老化规律与机理[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
LI Xiao-gang, GAO Jin, ZHANG San-ping. Polymer Materials Aging Behaviors and Degradation Mechanism in Natural Environment[M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [6] KIM J H, KIM K, KIM Y C, et al. Effect of Reactive Amphiphiles on the Silicate Dispersion and Degradation

- Behavior of ABS/Layered Silicate Nanocomposites[J]. *Polymer Journal*, 2008, 40(3): 268-273.
- [7] 王雀, 谭头文. 紫外光固化涂料对 ABS 力学性能的影响[J]. *塑料工业*, 2008, 36(3): 68-71.
WANG Que, TAN Tou-wen. Effect of UV Curable Coating on Mechanical Properties of ABS[J]. *China Plastics Industry*, 2008, 36(3): 68-71.
- [8] 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, 32(1): 8-11.
CHEN Jin-ai, LI Ming-lang. Ageing Tests for Colour Stability of ABS[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2003, 32(1): 8-11.
- [9] HU Xiao-ping, GUO Yu-yang, CHEN Li, et al. A Novel Polymeric Intumescent Flame Retardant: Synthesis, Thermal Degradation Mechanism and Application in ABS Copolymer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(9): 1772-1778.
- [10] HU Zhi, CHEN Li, LIN Gong-peng, et al. Flame Retardation of Glass-Fibre-Reinforced Polyamide 6 by a Novel Metal Salt of Alkylphosphinic Acid[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(9): 1538-1545.
- [11] GARCÍA-ROMÁN R, PÉREZ-CARREÓN J I, MÁRQUEZ-QUIÑONES A, et al. Persistent Activation of NF- κ B Related to IkappaB's Degradation Profiles during Early Chemical Hepatocarcinogenesis[J]. *Journal of Carcinogenesis*, 2007, 6: 5.
- [12] 吴德权, 高瑾, 卢琳, 等. 三元乙丙橡胶老化与气候关联性及其老化程度全国分布预测[J]. *工程科学学报*, 2016, 38(10): 1438-1446.
WU De-quan, GAO Jin, LU Lin, et al. Correlation between EPDM Aging Properties and Climate as Well as Prediction of the Distribution of EPDM Aging Degree in China[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2016, 38(10): 1438-1446.
- [13] 李晓刚. 材料腐蚀信息学: 材料腐蚀基因组工程基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
LI Xiao-gang. *Informatics for Materials Corrosion and Protection: The Fundamentals and Applications of Materials Genome Initiative in Corrosion and Protection*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [14] NAGAI N, MATSUNOBE T, IMAI T. Infrared Analysis of Depth Profiles in UV-Photochemical Degradation of Polymers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88(2): 224-233.
- [15] WU De-quan, ZHANG Da-wei, LIU Shao-peng, et al. Prediction of Polycarbonate Degradation in Natural Atmospheric Environment of China Based on BP-ANN Model with Screened Environmental Factors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125878.
- [16] VOUVUODI E C, ROUSI A T, ACHILIAS D S. Thermal Degradation Characteristics and Products Obtained after Pyrolysis of Specific Polymers Found in Waste Electrical and Electronic Equipment[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2017, 11(5): 1-10.
- [17] DEBNATH B, ROYCHOWDHURY P, KUNDU R. Electronic Components (EC) Reuse and Recycling - a New Approach towards WEEE Management[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, 35: 656-668.
- [18] BOLDIZAR A, MÖLLER K. Degradation of ABS during Repeated Processing and Accelerated Ageing[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81(2): 359-366.
- [19] ROUSSI A T, VOUVUODI E C, ACHILIAS D S. Pyrolytic Degradation Kinetics of HIPS, ABS, PC and Their Blends with PP and PVC[J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 690: 178705.
- [20] SNEGIREV A Y, TALALOV V A, STEPANOV V V, et al. Autocatalysis in Thermal Decomposition of Polymers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 137: 151-161.
- [21] SONG Pin-gan, CAO Zhen-hu, FU Shen-yuan, et al. Thermal Degradation and Flame Retardancy Properties of ABS/Lignin: Effects of Lignin Content and Reactive Compatibilization[J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 518(1-2): 59-65.
- [22] BREBU M, BHASKAR T, MURAI K, et al. The Individual and Cumulative Effect of Brominated Flame Retardant and Polyvinylchloride (PVC) on Thermal Degradation of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Copolymer[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(5): 433-440.
- [23] SHYICHUK A V, STAVYCHNA D Y, WHITE J R. Effect of Tensile Stress on Chain Scission and Crosslinking during Photo-Oxidation of Polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 72(2): 279-285.
- [24] 胡世军, 何智国. 玻纤增强 ABS 氙灯老化性能的研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2022, 51(1): 31-33.
HU Shi-jun, HE Zhi-guo. Study on Properties of Glass Fiber Reinforced ABS after Xenon Lamp Aging[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2022, 51(1): 31-33.

责任编辑: 刘世忠