

纳米级金红石型二氧化钛与受阻胺光稳定剂协同改进 ABS 的抗老化性能研究*

郭 刚^{1,2} 于 杰^{1**} 罗 筑¹ 钱志勇² 涂铭旌²

(¹ 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心 贵州省材料技术创新基地 贵阳 550025)

(² 四川大学材料科学与工程学院 成都 610064)

摘 要 分别采用纳米级金红石型 TiO_2 和受阻胺光稳定剂(HALS)对 ABS 进行改性,通过熔融共混法制备了 ABS/纳米 TiO_2 、ABS/纳米 TiO_2 /HALS 和 ABS/HALS 复合材料,采用 GB/T16422.2 ~ 1999 所述的塑料实验室光源暴露实验方法,用氙灯气候试验机对其进行 28 天人工加速老化,通过测定其老化过程中的无缺口和缺口试样冲击强度的变化来对其抗老化性能进行表征,同时利用光学显微镜和扫描电镜对其老化过程中的冲击断口形貌变化进行了研究.结果表明,纳米 TiO_2 在 ABS 基体中分散良好,改性后的复合材料均具有较好的抗老化性能,纳米 TiO_2 与 HALS 复合改性 ABS 对其耐候性的提高具有明显的协同作用,其老化后的抗冲击性能超过了单一使用 HALS 或纳米 TiO_2 的改性效果,老化 28 天后纯 ABS 树脂试样的无缺口冲击强度保持率只有 20% 左右,添加 2.0 wt% 纳米 TiO_2 后,老化 28 天后的 ABS/纳米 TiO_2 /HALS 复合材料试样的保持率则提高到 47.9%,为纯 ABS 树脂试样的 2.5 倍.

关键词 纳米级金红石型二氧化钛,受阻胺光稳定剂,ABS,冲击性能,抗老化,断口形貌

ABS 作为一种用途极广的热塑性工程塑料,广泛应用于电子、电器和汽车等领域. ABS 树脂中聚丁二烯存在双键,容易被太阳光波中的 300 ~ 380 nm 紫外波段所破坏,产生自由基,造成双键含量减少,导致冲击强度明显降低,制约了 ABS 树脂在工程领域更广泛的应用^[1~5].

传统改善 ABS 光稳定性的方法主要是添加紫外线吸收剂(UVA)和受阻胺光稳定剂(HALS),但 UVA 和 HALS 作为有机物,随着曝晒时间的延长,其保护性能会逐渐降低,最终失效^[2~7]. 与有机光稳定剂相比,纳米 ZnO 、金红石型纳米 TiO_2 等半导体材料,具有强的紫外线屏蔽功能,而且具有无毒、稳定、不迁移等优良特性,能较好地克服上述有机稳定剂的不足,应用这些纳米材料作为高分子材料防老化助剂已经成为近年来的研究热点之一^[8~13]. 周长兰和 Ammala 等^[5,11] 采用纳米 ZnO 和纳米 TiO_2 等材料分别对 ABS、PP 等高分子材料进行抗老化改性,发现其改性效果要优于 HALS,紫外光幅照 532 h 后,HALS 改性 PP 的黄色指数绝对变化值为 26,而 1% 纳米 ZnO 改性后仅

为 5. Allen^[12,13] 等研究发现在 PE、丙烯酸酯等高分子材料中添加适量的金红石型纳米 TiO_2 后,材料老化过程中的光泽度下降和颜色变化被有效控制. 本文采用纳米级金红石型 TiO_2 与受阻胺光稳定剂复合改性 ABS 材料,发现纳米 TiO_2 与 HALS 并用对 ABS 耐候性的提高有明显的协同作用,其老化后的抗冲击性能超过了单一使用 HALS 的改性效果,同时冲击断口形貌特征变化亦对此进行了印证.

1 实验部分

1.1 主要原材料及试剂

ABS 树脂,牌号 HI-121H,熔融指数 22 g/10 min, LG 宁波乐金甬兴化工有限公司产品;抗氧剂,牌号 1010、168,瑞士 Ciba-Geigy Corp.;受阻胺光稳定剂 HALS,牌号 1001,瑞士 Ciba-Geigy Corp.;纳米级金红石型 TiO_2 ($n\text{-TiO}_2$),牌号 YTR-21,粒径约为 30 ~ 50 nm^[9],攀钢研究院纳米工程中心;铝酸酯偶联剂,牌号 DL-411D,福建师范大学高分子化工厂.

* 2007-09-26 收稿,2008-01-31 修稿 国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2003AA32X230)和贵州省科学基金(基金号 黔基合计字(2002)3006 号)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: jiejyu100@tom.com

1.2 试样制备

原料在使用前均经干燥处理,并对纳米 TiO_2 进行表面处理^[9],按实验配方将一定比例的纳米 TiO_2 、HALS、ABS 在双螺杆混炼挤出造粒机组中熔融共混挤出,由 PQ 100/200 塑料切粒机切粒,将制得的改性 ABS 粒料在 $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下干燥 12 ~ 15 h 后再经注塑成型机注塑成标准测试样条 (80 mm $\times$ 10 mm $\times$ 4 mm),以供人工加速老化前后的性能测试表征.

1.3 测试

按照 GB/T16422.2-1999 塑料氙灯光源曝露试验标准,采用 SH60B II 型氙灯气候试验机(重庆银河试验仪器有限公司)对试样进行了 28 天的人工气候加速老化,并按照 GB/T 1043-1993 标准在 XJC-25 冲击试验机上对老化前后的测试样条进行悬臂梁冲击试验.将预制缺口试样浸泡于液氮中 2 h 后取出立即脆断,然后将其断口表面与冲击试样断面喷镀约 10 ~ 20 nm 厚的金膜,借助日本电子 JSM-5900LV 扫描电镜对纳米 TiO_2 在 ABS 中的分散情况进行观察;在 OLYMPUS 光学显微镜下对老化前后试样的冲击断面进行宏观断口分析,然后在扫描电镜下进行微观观察并拍照.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的结构表征

图 1(a)和(b)分别是预制缺口的样条经过液氮浸泡脆断的不同含量纳米级金红石型 TiO_2 粒子的 ABS/ n - TiO_2 /HALS 复合材料断口扫描电镜照片.由电镜照片中可以看出,橡胶相在 ABS 中为分散相,由于样条浸泡在液氮温度下,快速冲断时,橡胶相呈脆性断裂,故断面上的部分空洞及球形突出物即为橡胶相被侧向快速冲击时断裂形成^[14~17].并且看出纳米 TiO_2 在 ABS 中分散良好,没有明显大团聚颗粒的存在,纳米 TiO_2 的粒径与原始粒子尺寸接近.

2.2 老化过程中的力学性能变化

由于 ABS 在紫外线作用下易氧化降解,导致它在储存、成型、使用过程中会随着时间的延长而发生结构变化,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^[3~7].

图 2(a)和(b)所示分别为纯 ABS、ABS/0.5 wt% n - TiO_2 、ABS/0.6 wt% HALS 和 ABS/0.5 wt%

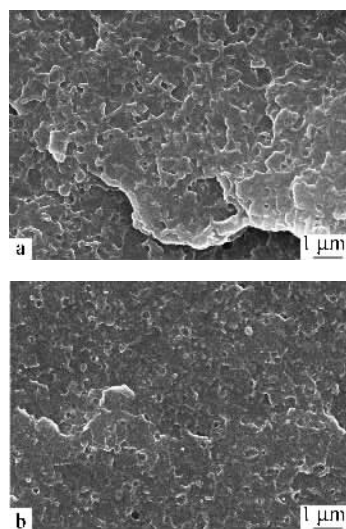


Fig. 1 SEM photographs of ABS/ n - TiO_2 /HALS composites
a) 0.5 wt% n - TiO_2 , b) 1.0 wt% n - TiO_2

n - TiO_2 /0.6 wt% HALS 复合材料的无缺口和缺口冲击强度与人工氙灯气候加速老化时间的关系.从图 2(a)可以看出,纯 ABS 树脂的无缺口冲击强度初始值为 77.5 kJ/m^2 ,经过 4 天加速老化后,无缺口冲击强度即大幅度降低,只有 14.8 kJ/m^2 ,下降到与缺口冲击强度同一数量级,保持率只有 19.1%,老化 28 天后的缺口冲击强度保持率只有 73.1%,可以看出未采取任何抗老化措施的纯 ABS 耐候性能非常差.经过 0.5 wt% 的纳米 TiO_2 单一改性 ABS 老化 4 天后的无缺口冲击强度为 60.0 kJ/m^2 ,保持率为 89.7%,相比同期的纯 ABS 提高 70% 以上,老化 28 天后的缺口冲击强度则基本未发生变化.老化 28 天后的 ABS/0.6 wt% HALS 复合材料无缺口冲击强度为 21.1 kJ/m^2 ,保持率为 29.2%.采用复合改性 ABS 比纳米 TiO_2 或 HALS 单一改性 ABS 的抗老化效果好,ABS/0.5 wt% n - TiO_2 /0.6 wt% HALS 复合材料经 28 天老化后的无缺口冲击强度为 29.3 kJ/m^2 ,保持率相比纯 ABS 提高了 12 个百分点,而缺口强度保持率提高到 96% 以上.

图 3(a)和(b)分别为不同含量纳米 TiO_2 粒子 (0.5 wt%、1.0 wt% 和 2.0 wt%) 的 ABS/ n - TiO_2 /0.6 wt% HALS 复合材料的无缺口和缺口试样的冲击强度与加速老化时间的关系.添加了不同含量纳米 TiO_2 的 ABS 复合材料抗老化性能相比纯 ABS 均有明显的改善.添加 1.0 wt% 纳米 TiO_2 后,老化 28 天的 ABS/ n - TiO_2 /HALS 复合材料试样的冲击强度保持率则提高到 41.5%,为纯 ABS 树脂试样的

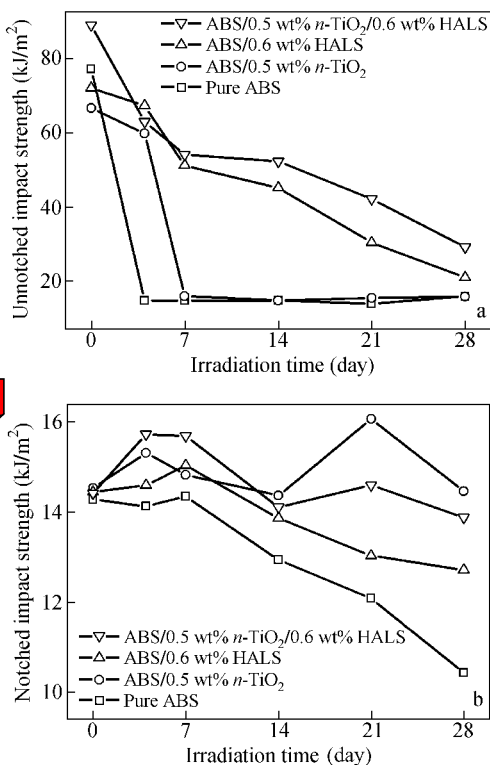


Fig. 2 Relations of Izod unnotched (a) and notched (b) impact strengths with irradiation time for ABS and ABS composites

2 倍多。添加 2.0 wt% 纳米 TiO_2 后,老化 28 天的 ABS/ $n\text{-TiO}_2$ /HALS 复合材料试样的冲击强度的保持率则提高到 47.9%,为纯 ABS 树脂的 2.5 倍。各改性 ABS 材料试样经过 28 天老化后的缺口冲击强度保持率均在 99% 以上,基本保持不变。从图 3 (a) 还发现,纳米 TiO_2 含量为 0.5 wt% 时,其无缺口试样的冲击强度相比纯 ABS 提高 15.3%,说明微量的纳米 TiO_2 对 ABS 还具有一定的增韧作用。

HALS 之所以高效主要是猝灭激发态、分解过氧化物和清除自由基自协同作用的综合结果,其会通过挥发和迁移而被耗损,甚至由于自身的光降解而失去紫外光防护功能^[2,4]。从本研究中可以看出,受阻胺光稳定剂由于受到高能紫外光幅照,其自身亦部分被消耗,未对 ABS 树脂基体起到完全保护作用;而金红石型纳米 TiO_2 能够通过超细化后的大比表面和界面漫散射掉进入 ABS 内的少部分紫外线,并通过电子跃迁吸收大部分紫外线能量后再通过电子-空穴对的复合以振动热或荧光等其它形式释放^[8~10],避免了 ABS 中含有双键的聚丁二烯分散相吸收紫外线后发生分子链断裂。另一方面,金红石型纳米 TiO_2 对紫外线的吸

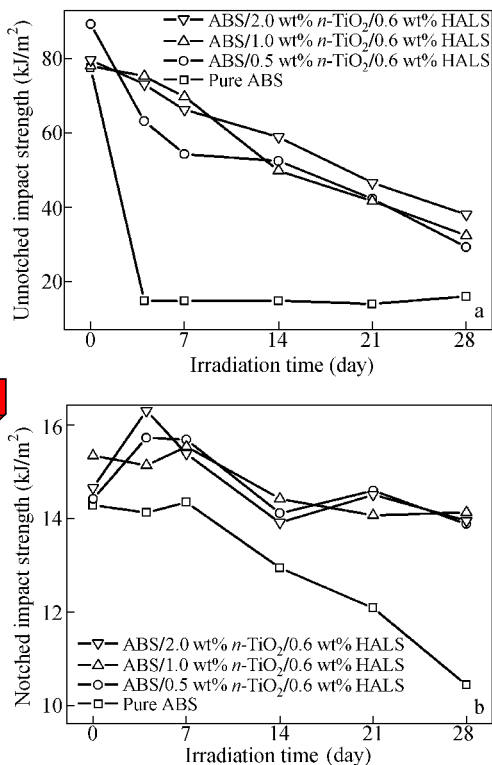


Fig. 3 Relations of Izod unnotched (a) and notched (b) impact strengths with irradiation time for ABS and ABS/ $n\text{-TiO}_2$ /HALS composites

收作用有效地保护了 HALS,使其能在更长的时间内发挥效能,从而形成迭加效应促使 ABS 的抗老化能力得到较大幅度提高。

2.3 老化过程中的冲击断口分析

断口分析是将宏观力学行为与微观机制联系起来的有效手段之一,其在探讨断裂机理、失效分析等方面的有效性已得到充分肯定^[18~20]。然而,断口分析在分子材料失效机理研究方面的应用尚处于初始阶段。图 4 和图 5 分别是经过不同时间加速老化前后的纯 ABS 无缺口冲击样条宏观和微观断口形貌照片。

如图 4(0 天)和图 5(a、b、c)所示,未经过老化的纯 ABS 断裂表面整个呈现发白, Matsuo 等^[16,19]认为此应力发白现象起源于银纹,白色区是由量非常大、尺寸相当小的银纹聚集而成,导致材料呈韧性断裂。断面由断裂源(1 区)、应力发白区(扩展区(2 区)和最后断裂区(3 区))组成,断裂源位于应力发白严重区,断裂源上有时可观察到夹杂缺陷,抛物线形貌充斥整个断面,顶点指向裂纹源(图 5a),属于 I 型抛物线^[14~17]。抛物线的边缘存在撕裂卷边和纤维(图 5b),放大特征呈岩石层状形貌,断面上暴露的橡胶颗粒及其脱落后留下的

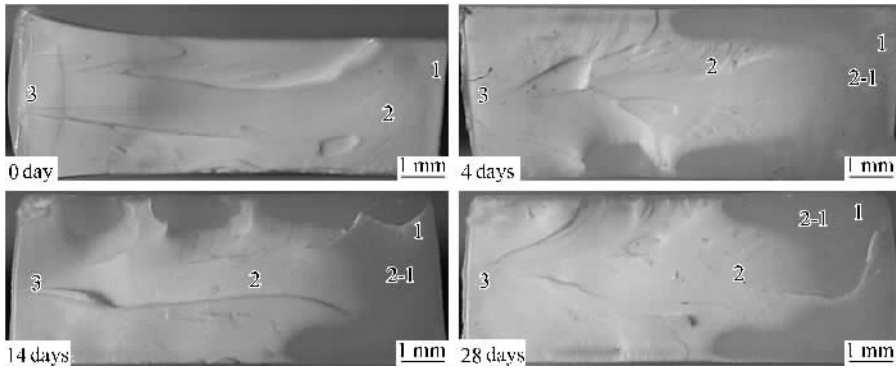


Fig. 4 The morphology of unnotched impact fractured surface of pure ABS after different irradiation time
1) Crack initiating zone ;2-1) Smooth zone ;2) Crack growth zone ;3) The last fracture zone

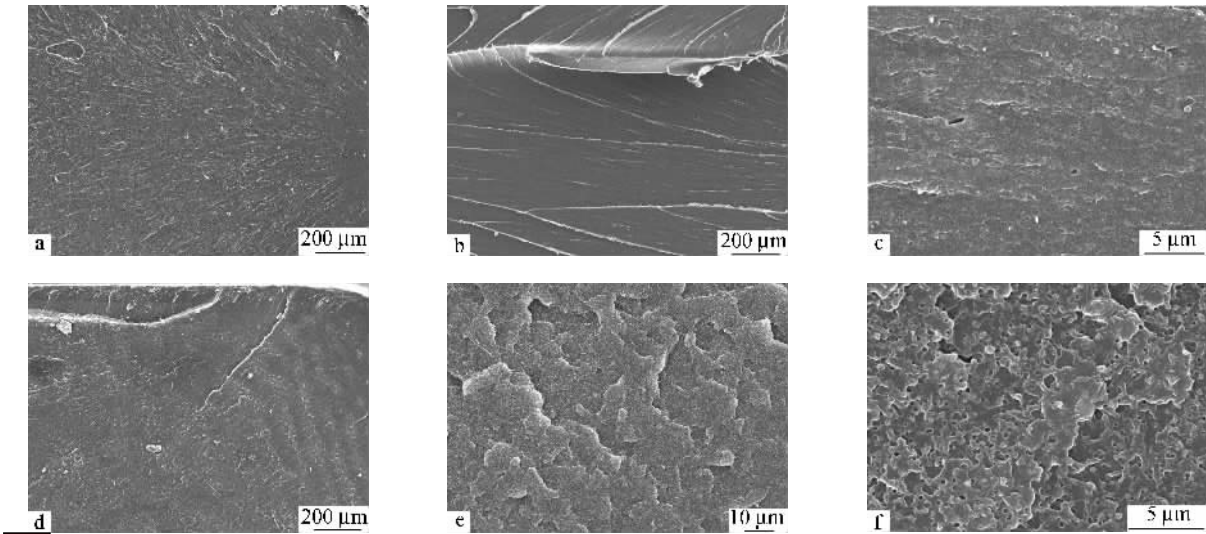


Fig. 5 The SEM morphology of unnotched impact fractured surface of pure ABS after different irradiation time
(a) ~ (c) 0 day ; (d) ~ (f) 28 days

微孔较少(图 5c)。

从图 4(4 ~ 28 天)和图 5(d、e、f)可以看出,加速老化后的 ABS 各试样无缺口冲击断面由裂纹源区(1 区)、光滑区(2-1 区)、应力发白区(包含扩展区(2 区)和最后断裂区(3 区))组成,在老化 4 天后即出现光滑区形貌,其放大特征呈肋状形态或细长条形特征花样(图 5d)^[14,15],应力发白区的高倍特征呈岩石层状形貌(图 5e),断面上存在大量降解后的橡胶颗粒及其脱落后留下的微坑(图 5f),老化 4 天以后的试样断面裂纹源区附近未出现抛物线特征或应力发白区(图 4(4 ~ 28 天))。ABS 经一定时间老化后,丁二烯橡胶粒子相在紫外光的作用下发生一定程度的降解,体现为在老化 4 天后,材料的无缺口冲击强度值即急剧下降,冲击断面塑性变形区及变形程度减小,造成 ABS 转变为脆性断裂^[4,15]。

图 6 为加速老化前后纯 ABS 冲击试样的断

面光滑区所占试样面积比例与对应老化时间下的无缺口冲击强度保持率之间的关系。断面光滑区面积根据每组纯 ABS 试样的断口光学显微镜照片(图 4),由图形分析软件 SigmaScan Pro 5 分析计算得到。由图 4(0 天)和图 5(a)可以看出,未老化试样的断面未出现光滑区,此时无缺口冲击强度

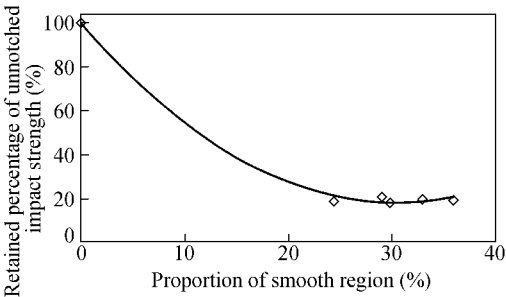


Fig. 6 The relation of proportion of smooth region and retained percentage of unnotched impact strength of pure ABS

保持率为 100%，经过 4 天老化后，试样断面即出现光滑区，同时无缺口冲击强度大幅度下降，其后光滑区大小和冲击强度保持率均保持在一小范围内小幅波动，说明断面光滑区尺寸大小与无缺口冲击强度保持率呈现出一定的对应关系。

图 7 和 8 分别是经过不同时间加速老化前后的 ABS/0.5 wt% *n*-TiO₂/0.6 wt% HALS 复合材料无缺口冲击样条宏观和微观断口形貌照片。如图 7 所示，加速老化前后的改性 ABS 复合材料的冲击断面形貌特征及分布未发生明显变化。老化前后的改性 ABS 复合材料由于橡胶微粒起应力集中体的作用，整个无缺口冲击断口均呈发白或发灰，由断裂源(1 区)、应力发白区((扩展区(2 区)和最后断裂区(3 区)))组成^[14~20]，未出现光滑区，断裂源位于应力白化严重区，整个老化过程中各

时间段下，I 型抛物线形貌均充斥整个断面，边缘存在撕裂卷边和纤维(图 8a、b 和 c)，类似于纯 ABS 未老化时的无缺口冲击断面，断面上暴露的橡胶颗粒及其脱落后留下的微孔较少(图 8d)。表明在整个老化过程中，ABS 中的聚丁二烯橡胶粒子相未明显受到紫外光的破坏，导致材料以韧性方式断裂。HALS 作为自由基清除剂的主要作用是阻止高分子氢过氧化物的光降解和使羰基以及氢过氧基的激发态失活，但由于氧化反应的扩散-控制作用，其在聚合物远离曝露面的内部的作用要小于曝露表面^[21~23]，而纳米 TiO₂ 因其优异的长效吸收紫外线能力，有效地屏蔽了辐射到曝露试样上的紫外线，使光降解反应只发生在试样外表面的一个薄层范围内^[21]，同时亦保护了 HALS 不被紫外线所降解。

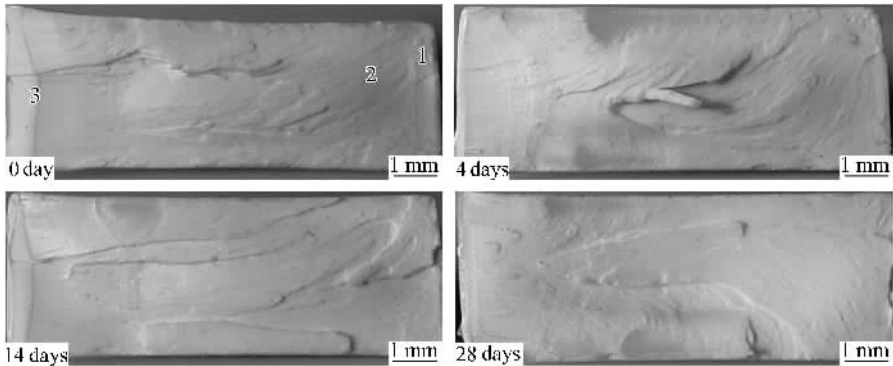


Fig. 7 The morphology of unnotched impact fractured surface of ABS/0.5 wt% *n*-TiO₂/0.6 wt% HALS composites after different irradiation time

1) Crack initiating zone ;2) Crack growth zone ;3) The last fracture zone

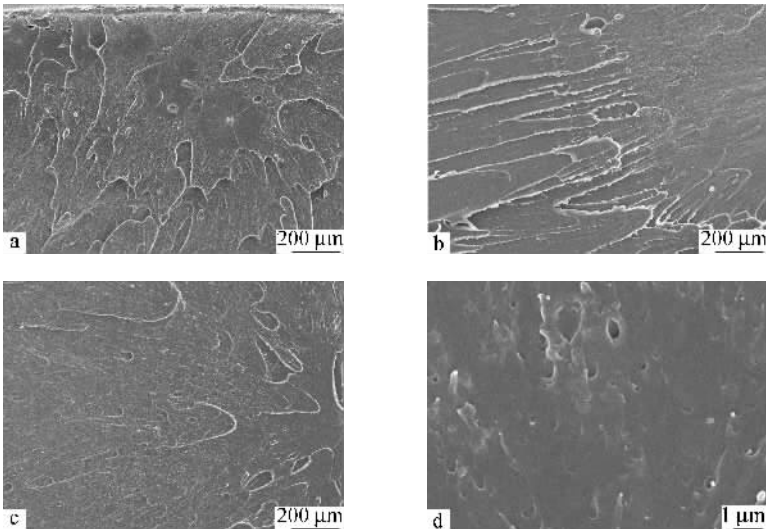


Fig. 8 The SEM morphology of unnotched impact fractured surface of ABS/0.5 wt% *n*-TiO₂/0.6 wt% HALS composites after different irradiation time

a) 0 day ;b) 4 days ;c, d) 28 days

从图 8(d) 还可以看出含量为 0.5 wt% 的纳米 TiO_2 在 ABS 中具有良好的分散性(通过扫描电镜所带能谱仪进行测试), 粒子尺寸均小于 100 nm, 同时表面处理后的纳米 TiO_2 与 ABS 树脂基体界面有很好的粘结力, 有助于应力的传递, 促使改性 ABS 复合材料发生塑性变形, 抛物线形貌特征远远多于未老化的纯 ABS 断面. 纳米 TiO_2 在 ABS 中良好的分散有助于其紫外屏蔽性能的发挥, 并且对 ABS 材料起到一定的增韧作用^[9,10]. 加速老化后复合材料的冲击强度明显高于同期纯 ABS, 亦是分散于基体中的纳米 TiO_2 分散相发挥了良好的刚性粒子增韧作用所致.

3 结论

在 ABS 的老化过程中, 冲击强度、断面光滑区面积随人工气候加速老化的进行而发生相当大的变化, 即冲击强度下降而断面光滑区面积增大, 同时断裂机理也随老化时间而变化, 即 ABS 断口形貌特征变化与冲击性能的变化完全对应. 未采取任何抗老化措施的纯 ABS 耐候性能非常差, 而纳米 TiO_2 与 HALS 复合改性 ABS 对其耐候性的提高具有明显的协同改进作用, 其老化后的抗冲击性能超过了单一使用 HALS 或纳米 TiO_2 的改性效果, 同时断裂机理亦发生改变.

REFERENCES

- 1 Andradý A L, Hamid H S, Torikai A. Photoch Photobio Sci, 2007, (3) 311 ~ 318
- 2 White J R. C R Chim, 2006, (9) 1396 ~ 1408
- 3 Feng Jiachun(冯嘉春), Chen Mingcai(陈鸣才). Journal of Engineering Plastics Application(工程塑料应用), 2000, (10) 33 ~ 35
- 4 Zhou Dagang(周大纲), Xie Gecheng(谢鸽成). Ageing and Anti-Ageing of Plastic(塑料老化与防老化技术). Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1992. 124 ~ 127
- 5 Zhou Changlan(周长兰), Wang Xu(王旭), Hu Yan(胡燕). Journal of Engineering Plastics Application(工程塑料应用), 2005, (4) 47 ~ 49
- 6 Chen Jinai(陈金爱), Li Minglang(李明朗). Synthetic Materials Aging and Application(合成材料老化与应用), 2003, (2) 21 ~ 25
- 7 Salman S, Shamaa N, Jarrah M. Polym-Plast Technol Eng, 1992, 31(34) 213 ~ 221
- 8 Mo S D, Ching W Y. Phys Rev B, 1995, 51(19) 13023 ~ 13029
- 9 Guo Gang(郭刚), Yu Jie(于杰), Luo Zhu(罗筑), Qian Zhiyong(钱志勇), Huang Wanxia(黄婉霞), Tu Mingjing(涂铭旌). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (2) 219 ~ 224
- 10 Chen X, Mao S S. Chem Rev, 2007, (7) 2891 ~ 2959
- 11 Ammala A, Hill A J, Meakin P, Pas S J, Turney T W. J Nanopart Res, 2002, (4) 167 ~ 174
- 12 Allen N S, Edge M, Ortega A, Sandoval G, Christopher M L, Verran J, Stratton J, Robert B M. Polym Degrad and Stab, 2004, (85) 927 ~ 946
- 13 Allen N S, Edge M, Ortega A, Christopher M L, Stratton J, McIntyre R B. Dyes and Pigments, 2006, (70) 192 ~ 203
- 14 Yu Jie(于杰), Jin Zhihao(金志浩), Zhou Huijiu(周惠久). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1995, (1) 83 ~ 87
- 15 Yu Jie(于杰), Liu Yichun(刘一春), Liu Qibin(刘其斌), Luo Zhu(罗筑), Xu Tao(徐涛). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1997, (4) 109 ~ 115
- 16 Matsuo M. Polymer, 1966, 7(8) 421 ~ 425
- 17 Liu Zhehui(刘浙辉), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Zhang Xuedong(张学东), Qi Zongneng(漆宗能), Choy C L(蔡忠龙), Wang Fosong(王佛松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (1) 32 ~ 38
- 18 Pan Daocheng(潘道成). Mechanic Properties of Polymer and Its Blends(高聚物及其共混物的力学性能). Shanghai(上海): Shanghai Science and Technology Press(上海科学技术出版社), 1992. 131 ~ 137
- 19 Celina R B, Patricia M F. Polym Eng Sci, 1995, 35(21) 1705 ~ 1712
- 20 Zhang Meizhen(张美珍). Research Method of Polymer(聚合物研究方法). Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 2000. 227 ~ 229
- 21 Turton T J, White J R. Polym Degrad and Stab, 2001, (74) 559 ~ 568
- 22 Allen N S, Edge M, Teresa C, Childs A, Christopher M L, Catalina F, Peinado C, Minihan A, Aldcroft D. Polym Degrad and Stab, 1998, (61) 183 ~ 199
- 23 Bierwagen G, Shedlosky T J, Stanek K. Prog Org Coat, 2003, (48) 289 ~ 296

EFFECT OF RUTILE TITANIUM DIOXIDE NANO-PARTICLES AND HINDERED AMINE LIGHT STABILIZER ON THE AGEING RESISTANT PROPERTIES OF ABS

GUO Gang^{1,2}, YU Jie¹, LUO Zhu¹, QIAN Zhiyong², TU Mingjing²

⁽¹⁾ National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials,
Guizhou Materials Technology Innovation Base, Guiyang 550025)

⁽²⁾ College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) composites containing (i) hindered amine light stabilizer (HALS); (ii) nano-scale rutile titanium dioxide ($n\text{-TiO}_2$); and (iii) both HALS and $n\text{-TiO}_2$ were prepared by melt-blending process. To prevent agglomeration of nanoparticles, the surface of the $n\text{-TiO}_2$ nanoparticles were modified to ensure a good dispersion. The pure ABS and ABS composite samples were under accelerated aging test for 28 days with a laboratory xenon arc lamp (GB/T16422.2-1999), and their ageing resistant properties were investigated by Izod unnotched impact, Izod notched impact properties measurements and fracture surface analysis. The morphologies of the unnotched impact fractured surface of pure ABS and ABS composites samples at different irradiation time were characterized by scanning electron microscope (SEM) and optical microscope. According to the SEM photos of brittle fracture (liquid nitrogen immersion) and impact fracture, it can be seen that cavities and knobs on fracture surface were formed by rupture of rubber phases dispersed in ABS when it was under lateral impact. On the other hand, the $n\text{-TiO}_2$ less than 100 nm dispersed uniformly in ABS with no evident large agglomerated particles was helpful to its function as ultraviolet screen agents. With the UV shielding capability of nano-scale rutile TiO_2 and HALS, the ageing resistance of ABS samples was improved. Moreover, the ageing resistance of ABS/ $n\text{-TiO}_2$ /HALS composites samples is better than that of ABS/ $n\text{-TiO}_2$ and ABS/HALS composites samples, suggesting a synergistic effect between HALS and $n\text{-TiO}_2$. After 28 days exposure to xenon arc lamp the retained percentage of Izod unnotched impact strength of ABS/2.0 wt% $n\text{-TiO}_2$ /0.6 wt% HALS composites samples was 47.9%, which was more than 2.5 times as high as that of pure ABS. At the same time the retained percentage of unnotched impact strength of ABS/0.6 wt% HALS composites samples was 29.2% after 28 days exposure to xenon arc lamp, which is attributed to diffusion n -controlled oxidation. The retained percentage of Izod unnotched impact strength of ABS/0.5 wt% $n\text{-TiO}_2$ composites was only 23.8% after 28 days exposure to xenon arc lamp. The presence of $n\text{-TiO}_2$ could confine degradation in a thin region close to the exposed surface. It is obvious that $n\text{-TiO}_2$ could not only shield the ultraviolet irradiated on ABS but also prevent impurity and HALS in ABS from being destroyed by ultraviolet. ABS/0.5 wt% $n\text{-TiO}_2$ /HALS composite samples had a higher unnotched impact strength, which was increased by 15.3% compared to pure ABS samples, and the toughness of ABS was increased to a great extent. By impact fracture surface morphology analysis it was found that for unstabilized ABS specimens, there was a bigger smooth zone on fracture surface with very little impact strength retained only after four days laboratory weathering exposures. There is a correlative relation between proportion of smooth zone and retained percentage of unnotched impact strength of pure ABS samples after accelerated aging. The whole unnotched impact fractures surface of exposed and unexposed ABS/2.0 wt% $n\text{-TiO}_2$ /0.6 wt% HALS composites were white or gray, just as unnotched impact section of unexposed pure ABS, and there were few rubber particles and cavitation left by the pull-off of them exposed on the section.

Keywords Nano-scale rutile TiO_2 , HALS, ABS, Impact properties, Aging resistance, Fractured surface morphology