(5)П·И·Левин, В·В·Михайлов, Успехи Химии 39,9,1688(1970)
(6)Ф·М·Еридис, И.П. МаслъВа, Хим.Пром.46,8,3(1970)
(7)G.Scott,Brit.Polymer Journal 3,№1,24(1971)
(8)广州合成材料老化研究所"抗氧剂调查报告"(未发表, 1971年)
(9)Modern Plastics 47,№9,102(1970)
(10)Modern Plastics Encyclopedia 1970—1971, 840
(11)池边繁昭 プラスチックス 21, 1 1,39(1970)
(12)Modern Plastics Vol.46, №9, 100,(1969)
(13)太原化工研究所: 抗氧剂(未发表,1970)
(14)U.S.P.3,175,010(1965); B.P. 991,223(1962)
(15)特公昭 37—8718; 39—6811
(16)U.S.P 3,458,473(1969)
(17)S.African 6,802,966; B.P.1, 223,992 (1971)
(18)Ger.Offen 1,908,027(1969)
(19) U.S.P 3,450,746 (1969); Fr, 1,569,498
(20)Fr. 1,569,498
(21)U,S.P 3,449,441(1969); Fr. 1,535,193
(22)U.S.P 3,449,441 (1969)
(23)B.P 1,162,129
(24)U.S.P 3,546,272(1970)
(25)U.S.P 3,186,993(1965)
(26)Ger.Offen 1,963,568
(27)U.S.P 3,451,932(1969)
(28)S.African 6,807,199(1968)
(29)U.S.P 3,539,528(1970)
(30)U.S.P 3,446,876(1969)
(31)B.P 1,000,209
(32)特公昭 44—02568
(33)U.S.P 3,224,972
(33)U.S.P 3,538,092; 特公昭43—20366(1968)
(35)特公昭 40—6216

老化所抗氧剂小组

老化基础知識讲座

(一) 高分子材料的老化

近年来，高分子材料（从应用上分类有塑料、纤维、橡胶、涂料、胶粘剂等）在品种和数量方面获得了飞跃的发展，这是因为高分子材料具有比重小，介电性能好，耐腐蚀等许多优异的性能，而且原料来源丰富，成型加工方便，生产率高等优点，可以多方面满足科学技术发展的要求，因此，在我们日常生活用品、机械制造、电子电讯技术、化学工业、交通运输、医疗卫生、原子能、航空工业和宇宙航行等国民经济的各个领域中得到了广泛的应用。

高分子材料虽然是一类具有发展前途的新材料，但是它本身也存在着某些方面的缺点：容易老化；强度不高；不耐高温；易于燃烧。其中老化是较主要的一个缺点，因此，我们在这里着重地来谈一谈这个问题。所谓

老化是指高分子材料在加工，储存和使用的过程中，由于内外因素的综合影响，使材料逐步失去原有的优良性能，以致最后丧失使用价值。

高分子材料的老化现象，在我们日常生活中是屡见不鲜的，例如农用塑料薄膜，经过日晒雨露以后，会变色、变脆、破裂，最后丧失使用价值；户外架设的电缆电线，由于受大气作用而变硬、破裂，影响绝缘性能，以致不能使用；仓库中储存的汽车轮胎及其他橡胶制品，有时会发生龟裂现象；飞机上使用的有机玻璃会出现银纹现象，使透光性能下降；桥梁、船舶用的涂料，由于老化而产生变色，粉化、起泡、龟裂、脱落、斑点、锈蚀等，以致失去防腐效能。概括起来，高分子材料在发生老化作用时，会有以下的一些现象发生：第一、材料表面外观的变化：材料发粘、变软、变硬、变脆、龟裂变形、污渍、长霉、出现斑点、银纹、裂缝喷霜、粉化、光泽颜色的改变等。第二、物理性能方面的变化：溶解性、溶涨性和流变性能的变化、耐热、耐寒、透气、透水、透光等性能的变化。第三、机械性能的变化：抗张强度、伸长率、抗冲击强度、抗弯曲强度等性能的变化。第四、电性能的变化：绝缘电阻、介电常数、介电损耗、击穿电压等电性能的变化。

总之，高分子材料由于品种多，加工、储存和使用的环境条件不同，它们的老化现象是多种多样的，因而不能一概而论。

老化因素是由内因和外因构成的，**“外因是变化的条件，内因是变化的根据，外因通过内因而起作用。”**外在的因素有物理的因素，化学的因素和生物的因素，内在的因素有组成高分子材料的基本成份——高分子本身结构状态（包括化学结构和物理状态）的因素和高分子材料体系内部组份与配方的因素；以及成型加工条件的因素等。我们认为成型加工是外因通过内因而变化的一个因素，因为高分子材料在成型加工时，受到外界不同热应力的作用，因而使材料内部起了不同的变化，所以不同成型条件的制品具有不同的耐老化性能。

物理的因素包括有热的作用、光的作用、电的作用、高能幅射的作用和机械应力的作用等。化学的因素包括有氧化作用和化学介质（水、酸、碱、醇、盐雾等）的作用等。生物的因素包括有微生物的作用、昆虫的作用和海生生物的作用等。

高分子材料由于受到外界某一种因素或多种因素影响的结果，使得组成高分子材料的基本成份——高分子发生变化，或者是高分子的分子链发生裂解，分子量下降，因而使得材料（如天然橡胶）变软、发粘。或者由于反应的结果，使得高分子的分子链产生交联作用，因而使材料变僵、变脆、丧失弹性。或者由于高分子链的侧基改变，使得材料的电性能、溶解性和吸湿性有所变化。一般认为老化过程主要是一种叫做游离基的反应过程，当高分子材料受到大气中氧、臭氧、光、热等的作用时，使高分子的分子链断裂，形成非常活泼的游离基，这些游离基进一步能引起整个高分子链的裂解和交联，或者侧基发生变化，最后导致高分子材料老化变质。

高分子本身的化学结构和物理状态是高分子材料耐老化性能好坏的基本因素，因为外因是要通过内因而起作用的。譬如硅氧键结构的高分子就比碳碳键结构的高分子耐老化性能好，这是因为硅氧键结合的键能比较大，因此需要外界有较大的能量才能使硅氧键断裂；聚四氟乙烯的耐老化性能也比较好，这是因为聚四氟乙烯的基本结构是由氟碳链组成的，而氟碳键也是比较牢固的键，不容易断裂；而聚丙烯的耐老化性能就比较差，这是因为在聚丙烯的分子结构中含有

叔碳原子，而联结叔碳原子的键是比较容易断裂的，所以在聚丙烯的制品中，如果不加入适当的稳定剂，它是很容易老化变质的。其他如高分子的结晶状态，无定形状态，定向或非定向的情况，直链，交联和纲状的情况，单键和双键的情况，分子量大小和分子量分布的情况等，都会影响到高分子材料的老化性能。如热固性塑料，在它固化后，因为分子结构是体型的纲状结构，所以它的耐热老化性能就比较好；天然橡胶和合成橡胶（如丁苯胶），经硫化后，在高分子结构中存在有双键，所以它们的耐氧化性能不如饱和结构的高分子化合物；支化程度大的聚乙烯比支化程度小的聚乙烯容易老化，这是因为支链多的聚乙烯有较多的季碳原子或叔碳原子存在，而联结季碳或叔碳原子的键是比较容易断裂的，同时，这些支键和十字链也是破坏晶体结构的主要原因。还有聚乙烯塑料的抗张强度，断裂现象、表面硬度、弹性系数等性能都与它的分子量和结晶度有直接的关系，因此，如果分子量和结晶度有了变化，就会影响到聚乙烯的使用性能。以上所列举的几个实例，目的是说明高分子的结构状态对于材料耐老化性能的重要性。

高分子材料体系内部组成的不同，对于材料的老化性能有很大的影响和差别。例如聚氯乙烯塑料，为了加工和使用上的要求，都要添加增塑剂、光热稳定剂、颜料等，它们的种类、性能、用量和组份，直接关系到产品的老化性能。一般情况下聚氯乙烯在130——140°C就要开始分解，如果加入稳定剂，就可以在170——180°C温度条件下进行成型加工；聚乙烯塑料加入少量碳黑，可以大大提高制品的耐侯性；在橡皮制品中有微量铜、铁、锌、钴存在时，将会大大加速它的氧化作用。

此外，成型加工条件的不同，对于制品的老化性能也有很大的差别，如用挤压法压制的成品是承受了比较强的热应力，在成型过程中使高分子发生降解作用和消耗了一部分稳定剂，因而使得产品的耐老化性能降低。有资料报导认为这种挤压法是一种苛刻的考验，如果这种挤压的制品能够有很好的耐老化性能，那么，同样的配方用其他具有较小热应力的加工方法如压制法等进行加工时，应当可以得到更好的耐老化性能的产品。

我们认为老化是一种不可逆的反应，或者把它叫做永久的化学变化。至于有些绝缘性能良好的塑料在干燥的地区使用情况良好，到了潮湿的地区由于吸收了水份，绝缘性能就下降，但是再回到干燥地区，它又恢复了原有的绝缘性能；有些工程塑料，在温湿度不同的条件下，它们的机械性能也有可逆性的变动等，这些情况，都没有触及到高分子链的变化，我们认为不属于真正老化的范畴。

毛主席教导我们：**“马克思主义的哲学认为十分重要的问题，不在于懂得了客观世界的规律性，因而能够解释世界，而在于拿了这种对于客观规律性的认识去能动的改造世界。”**

高分子材料由于老化问题给国民经济带来了重大的损失，也给科学技术的发展带来巨大的障碍，因此，我们对于高分子材料老化的研究，不仅在于揭发和认识老化现象发生的规律性，而应当在逐步认识老化规律性的基础上能动的去改造客观世界，积极地开展防老化的研究工作，把高分子材料的质量提高到一个新的水平，使它能够更好地为我国的工农业建设和国防建设服务。

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. (二)高分子材料的防老化
2. 高分子材料的老化(一)
3. 高分子材料的老化
4. 高分子材料的老化及防老化研究
5. 高分子材料的老化研究进展
6. 高分子材料光氧老化
7. 高分子材料的老化研究
8. 高分子电阻型湿敏元件的交流电激励老化的改性研究
9. 高分子材料的环境行为与老化机理研究进展
10. 论高分子材料的加速老化