

专论与综述

高分子材料的老化及防老化研究

史继诚

(大连交通大学环境科学与工程学院, 辽宁大连, 116028)

摘要: 介绍了环境因素如温度、湿度、氧气、光、化学介质、微生物等对高分子材料老化的影响机理, 在此基础上, 提出了高分子材料的防老化方法。

关键词: 高分子材料, 老化, 防老化

中图分类号: TQ 316.6

The Study on Aging and Stability of Polymer Materials

SHI Ji-cheng

Abstract: The influence of environmental factors on polymer materials ageing was introduced including temperature, humidity, oxygen, light, chemical medium and microorganism. Further more, the methods of polymer materials ageing resistance was put forward.

Key words: polymer materials, ageing, ageing resistance

目前, 全世界的高分子合成工业的规模已经达到年产 1.5 亿吨左右, 超过了钢铁工业的年总产量, 发达国家的年人均产量达 80~120 公斤, 我国现有年产量人均仅有 12 公斤左右, 有待发展。从最普通的日常生活用品到最尖端的高科技产品都离不开高分子材料, 高分子材料是材料领域中发展最为迅速的一类^[1]。

在高分子材料的使用过程中, 由于受到热、氧、水、光、微生物、化学介质等环境因素的综合作用, 高分子材料的化学组成和结构会发生一系列变化, 物理性能也会相应变坏, 如发硬、发粘、变脆、变色、失去强度等, 这些变化和现象称为老化, 高分子材料老化的本质是其物理结构或化学结构的改变。以下介绍了环境因素对高分子材料老化的影响机理及防老化措施。

1 环境因素的影响机理

高分子材料表现出来的物理性能与其化学结构

和聚集态结构有密切关系, 化学结构是高分子借助共价键连接起来的长链结构, 聚集态结构是许多大分子借助分子间作用力排列、堆砌起来的空间结构, 如结晶态、无定型、结晶无定型^[1]。维持聚集态结构的分子间作用力包括离子键力、金属键力、共价键力和范德华力, 环境因素会导致分子间作用力的改变、甚至是链的断裂或某些基团的脱落, 最终会破坏材料的聚集态结构, 使材料的物理性能发生改变。

1.1 温度的影响

温度升高, 高分子链的运动加剧, 一旦超过化学键的离解能, 就会引起高分子链的热降解或基团脱落, 目前高分子材料的热降解有大量文献报导^[2,3]; 温度降低, 往往会影响材料的力学性能, 与力学性能密切相关的临界温度点包括玻璃化温度 T_g 、粘流温度 T_f 和熔点 T_m , 材料的物理状态可划分为玻璃态、高弹态、粘流态, 在临界温度两侧, 高分子材料的聚集态结构或高分子长链会产生明显

的变化，从而使材料的物理性能发生显著的改变。

橡胶属于高度交联的、无定形聚合物，使用环境应保证其处于高弹态下，使用温度须高于玻璃化温度、低于粘流温度及分解温度；纤维是高度结晶的高分子材料，要求使用温度远低于熔点 T_m ，以便于熨烫；对于结晶型塑料，玻璃化温度 T_g < 使用温度 < 熔点 T_m ，但对于无定型塑料，使用温度须小于玻璃化温度 T_g 约 $50\sim75^{\circ}\text{C}$ ^[4]。

在极寒地区，温度对于塑料及橡胶制品的性能影响极大。对于结晶型塑料，如果环境温度低于材料的玻璃化温度，会使高分子链段的自由运动受到阻碍，表现为塑料变脆、变硬而易折断；寒冷环境对于无定型塑料的影响不大。对于橡胶制品，温度低于玻璃化温度的表现会与结晶型塑料相似，丧失了橡胶应有的性能。寒冷环境对于纤维材料的物理性能没有影响。

1.2 湿度的影响

湿度对高分子材料的影响可归结于水分对材料的溶胀及溶解作用，使维持高分子材料聚集态结构的分子间作用力改变，从而破坏了材料的聚集状态，尤其对于非交联的无定形聚合物，湿度的影响极其明显，会使高分子材料发生溶胀甚至聚集态解体，从而使材料的性能受到损坏；对于结晶形态的塑料或纤维，由于存在水分渗透限制，湿度的影响不是很明显。

1.3 氧气的影响

氧是引起高分子材料老化的主要原因，由于氧的渗透性，结晶型聚合物较无定型聚合物耐氧化。氧首先进攻高分子主链上的薄弱环节，如双键、羟基、叔碳原子上的氢等基团或原子，形成高分子过氧自由基或过氧化物，然后在此部位引起主链的断裂，严重时，聚合物分子量显著下降，玻璃化温度降低，而使聚合物变粘，在某些易分解为自由基的引发剂或过渡金属元素存在下，有加剧氧化反应的趋势。

1.4 光老化

聚合物受光的照射，是否引起分子链的断裂，取决于光能与离解能的相对大小及高分子化学结构对光波的敏感性。由于地球表面存在臭氧层及大气层，能够到达地面的太阳光线波长范围为 $290\text{nm}\sim4300\text{nm}$ 之间，光波能量大于化学键离解能的只有

紫外区域的光波，会引起高分子化学键的断裂。表 1 是化学键键能及具有相近能量的紫外线波长对照表，紫外波长 $300\text{nm}\sim400\text{nm}$ ，能被含有羰基及双键的聚合物吸收，而使大分子链断裂，化学结构改变，而使材料性能变差；聚对苯二甲酸乙二醇酯对 280nm 的紫外线具有强烈吸收，降解产物主要是 CO 、 H_2 、 CH_4 ；只含有 C - C 键的聚烯烃对紫外线无吸收，但在存在少量杂质的情况下，如羰基、不饱和键、氢过氧化基团、催化剂残基、芳烃和过渡金属元素，可以促进聚烯烃的光氧化反应^[5]。

表 1 化学键键能及具有相近能量的紫外线波长

化学键	键能 / (KJ/mol)	波长 /nm	光波能量 (KJ/mol)
C-H	413. 6	290	418
C-F	441. 2	272	446
C-O	351. 6	340	356
C-C	347. 9	342	354
C-N	290. 9	400~410	303~297
C-Cl	328. 6	350~364	346~333
N-H	389. 3	300~306	404~397
O-H	463	259	468

1.5 化学介质的影响

化学介质只有渗透到高分子材料的内部，才能发挥作用，这些作用包括对共价键的作用与次价键的作用两类。共价键的作用表现为高分子链的断链、交联、加成或这些作用的综合，这是一个不可逆的化学过程；化学介质对次价键的破坏虽然没有引起化学结构的改变，但材料的聚集态结构会改变，使其物理性能发生相应改变。

环境应力开裂、溶裂、增塑等物理变化，是高分子材料的化学介质老化的典型表现。当双向受力的聚合物表面存在少量的非溶剂的液体介质时，会出现微小的裂纹或银纹，称为环境应力开裂，这种表面现象是在化学介质的增塑和材料表面应力集中作用下，材料局部地方的表面应力超过其屈服应力的结果。在某些场合，环境应力开裂可借助改变聚合物的结晶类型和结晶度来防止，增加分子量和链支化度可以减少聚合物的结晶性，提高其耐环境应力开裂性。当少量溶剂与受应力的聚合物接触时，可引起溶裂，溶裂在无定型和结晶型聚合物中都能发生，形态学的研究表明，溶裂实际上是聚合物在应力方向上重新定向的结果。消除溶裂的方法是消除材料的内应力，在材料的成型加工后退火，有利于消除材料的内应力。增塑是在液体介质与高分子

材料持续接触的场合, 高分子与小分子介质间的相互作用部分代替了高分子之间的相互作用, 使高分子链段较易运动, 表现为玻璃化温度降低, 材料的强度、硬度与弹性模量下降, 断裂伸长率增加等^[6,7]。

1.6 生物老化

聚合物材料长期处于某种环境中, 由于微生物具有极强的遗传变异性, 会逐步进化出能够分解利用这些高聚物的酶类, 从而能够以其为碳源或能源生长, 尽管降解速率极低, 但这种潜在危害是确实存在的, 但对于某些高分子包装物, 使用后却希望其能够迅速被生物降解。

高聚物材料加入酚类以及含铜、汞或锡的有机化合物, 可以防止其菌解; 对于希望其发生菌解的高聚物, 可以考虑利用天然的高分子材料, 经化学或物理改性后, 以增加其强度, 作为包装物。20世纪 90年代以后, 天然高分子淀粉类、纤维素类、甲壳素类及其改性高分子化合物被广泛应用于可降解塑料的各个应用领域。多糖类天然高分子及其改性化合物通过与通用塑料的共混改性等手段可以加工成可降解的一次性薄膜、片材、容器、发泡制品等, 其废弃物可以通过自然环境中广泛存在的淀粉酶等多糖类天然高分子分解酶的介入, 逐步水解成小分子化合物, 并且最终分解成无污染的二氧化碳和水, 回归生物圈。基于这些优点, 以淀粉为代表的多糖类天然高分子化合物至今仍为可降解塑料的一个重要组成部分^[8]。

2 防老化措施

2.1 温度

对于结晶型塑料及橡胶, 要求使用温度应处于玻璃化温度以上, 但低温环境有可能会使材料的使用温度低于玻璃化温度, 材料的物理性能发生改变而影响使用性能。在高分子材料生产加工过程中, 降低材料的结晶度、提高大分子链的柔性和适当降低交联度, 玻璃化温度也会相应降低; 或在材料的成型加工过程中, 加入增塑剂, 在提高材料可加工性的同时, 可以降低玻璃化温度而提高了材料的耐寒性。增塑剂的作用机理包括分子增塑(含内增塑)和结构增塑, 分子增塑是增塑剂在分子水平上

与高分子混溶, 降低了高分子链之间的相互作用力, 而增加了高分子链的柔顺性; 内增塑是通过共聚的方法改变聚合物的化学组成使高分子之间的相互作用减弱而达到增塑的目的; 结构增塑是增塑剂以分子尺寸的厚度分布于聚合物的聚集态结构之间, 而起到一种特殊的润滑作用。

无定型塑料的使用温度须低于玻璃化温度, 结晶型塑料与纤维的使用温度须远低于熔点, 橡胶的使用温度须低于粘流温度。某些高分子材料如长期处于高温下使用, 也存在老化的风险, 增加高分子链的刚性如在侧链中引入苯环, 适当提高材料的结晶度、交联程度和分子量, 可以提高熔点或粘流温度, 但材料的可加工性有可能变的困难。

2.2 湿度

聚酯、聚缩醛、聚酰胺和多糖类高聚物在酸或碱催化下, 遇水能够发生水解, 在空气污染严重, 频繁产生酸雨的地域, 这类高分子材料的使用会受到限制。如能够在这类材料的表面覆盖一层防水薄膜, 就可降低甚至避免水解老化现象的发生。

2.3 氧

在高聚物加工过程中, 加入胺类抗氧化物、酚类抗氧化物、含硫有机化合物和含磷化合物, 它们能够与过氧自由基迅速反应, 而使连锁反应提早终止。根据作用机理, 抗氧剂分为自由基受体型和自由基分解型, 自由基受体型抗氧剂如某些胺类和酚类抗氧剂, 其能够与高分子自由基或过氧自由基迅速反应, 使其活性降低, 而自身也变成活性低, 不能继续链反应的自由基; 自由基分解型抗氧剂如含硫有机化合物和含磷化合物, 能够使高分子过氧自由基转变成稳定的羟基化合物。但对于酚类抗氧剂, 由于存在氢过氧化物自分解成自由基的趋势, 最佳的稳定剂体系应由抗氧剂与氢过氧化物均裂抑制剂组成。如果自由基受体型抗氧剂与自由基分解型抗氧剂共同使用, 往往会产生较好的协同效果。由于某些过渡金属元素的存在会加剧高分子材料的氧化老化, 所以在成型加工过程中, 须加入金属螯合剂, 与其形成络合物而使其失去催化作用。

2.4 光老化

在材料的加工过程中, 如果加入光稳定剂, 可以避免材料的老化降解。根据作用机理, 这类光稳

定剂包括光屏蔽剂、紫外吸收剂、淬灭剂和自由基捕捉剂。光屏蔽剂能反射紫外光,避免透入聚合物内部,减少光激发反应,起光屏蔽作用的稳定剂包括炭黑、钛白粉等;紫外吸收剂能吸收紫外光,自身处于激发态,然后放出荧光、磷光或热而回到基态;淬灭剂的作用机理是,高聚物吸收紫外光而处于激发态,然后将能量转移给淬灭剂,回到基态,淬灭剂最后将所获得能量以光或热的形式释放出去,而恢复到基态;自由基捕捉剂能够有效的捕捉高分子自由基而使链反应终止。

3 结论与展望

随着高分子材料的普遍应用,高分子材料的老化成为制约高分子应用的一个重要因素,根据材料应用环境的不同,材料的老化与防老研究应该同步于材料的生产加工,但目前对于材料的生产、加工方法研究的比较透彻,由于环境因素的复杂性,老化与防老化研究相对有些滞后,加强这方面的基础研究与应用研究,研究成果指导材料的生产、加工,将能使高分子材料的应用获得更大的发展。

参考文献

- 1 张德庆,张东兴,刘立柱. 高分子材料科学导论. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1999:17~20,29~34
- 2 Ma'ria Omastova', silvia Podhradska', Jan Prokes, et al Thermal ageing of conducting polymeric composites Polymer Degradation and Stability, 2003, 82: 251~256
- 3 N. Piccirelli 1, M. E. R. Shanahan Thermal ageing of a supported epoxy-imide adhesive Polymer 2000. 41: 4077~4087
- 4 潘祖仁. 高分子化学. 北京:化学工业出版社,1995:13~17
- 5 朱福海. 高分子材料光降解和光稳定. 合成材料老化与应用,1999,(1):24~26
- 6 唐福培. 在化学介质作用下高分子材料的老化. 合成材料老化与应用,1997,(1):18~24
- 7 唐福培. 在化学介质作用下高分子材料的老化(续前). 合成材料老化与应用,1997,(3):8~13
- 8 曹阿民. 绿色塑料的发展现状及趋势. 中国环保产业,2002,(2):86~87

(上接第 15 页)

- 6 杨宁,贵大勇,钱诚. 钛酸钾晶须增强聚丙烯的研究[J]. 中国塑料,2004,18(1):71~74
- 7 范文春,郭润德. β 成核剂和镁盐晶须复合改性聚丙烯研究[J]. 化工新型材料,2004,32(5):36~38
- 8 刘春林,姚汝奇. 镁盐晶须/聚丙烯复合材料的研究[J]. 塑料工业,2003,31(8):19~21
- 9 陶国良,龚方红,丁永红,等. 镁盐晶须填充改性聚丙烯材料的研究[J]. 中国塑料,2003,17(12):45~48
- 10 李广宇,李子东,叶进. 晶须的性能及其应用进展[J]. 热固性树脂,2000,(2):48~51
- 11 吕通建,于洋,范平,等. 碱式硫酸镁晶须增强阻

燃聚丙烯的研究[J]. 中国塑料,2001,15(9):66

- 12 廖明义,隗学礼. 镁盐晶须增强聚丙烯力学性能研究[J]. 工程塑料应用,2000,28(1):12~14
- 13 张立群,任社毛,冯予星,等. 晶须增强聚合物及硫酸钙晶须/聚合物复合材料[J]. 合成橡胶工业,1998,21(5):261~265
- 14 孟季茹,赵磊,梁国正,等. 无机晶须在聚合物中的应用[J]. 化工新型材料,2001,29(12):3
- 15 马承银. 晶须材料及其在塑料中的应用[J]. 现代塑料加工应用,1996,8(2):60
- 16 Scheefler L F. Why use whisker in plastics Reinforced Plastics, 1967,(4):244

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. 高分子材料老化与防老化的研究](#)
- [2. \(二\)高分子材料的防老化](#)
- [3. 常用合成材料的老化与防老化研究](#)
- [4. 高分子材料的老化及防老化研究](#)
- [5. 高分子材料的老化与防老化评价体系研究](#)
- [6. 管窥:智能高分子材料的研究进展](#)
- [7. \(二\)高分子材料的防老化\(续\)](#)
- [8. 高分子老化与防老化](#)
- [9. 高分子商品的防老化](#)
- [10. PVC/ABS共混材料老化及其防老化研究](#)