

知识介绍

高 分 子 老 化 与 防 老 化

刘 绍 基

(化工部合成材料研究院, 510655)

高分子(包括塑料、橡胶、纤维、涂料)是很优异的防腐蚀材料。但高分子本身有容易老化的缺点,因此,它的使用范围有一定的局限性。如果采用适当的防老化措施,提高它的耐久性能,将更可以发挥高分子在防腐蚀方面的功能。

一、老化现象

1、外观的变化:出现污渍、斑点、银纹、裂缝、喷霜、粉化及光泽颜色的变化;

2、物理性能的变化:包括溶解性、溶胀性、流变性,以及耐寒、耐热、透水、透气等性能的变化;

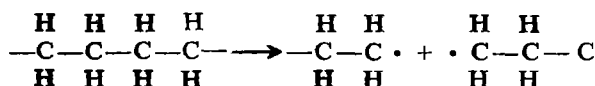
3、力学性能的变化:如抗拉强度、抗

弯强度、抗冲击强度的变化;

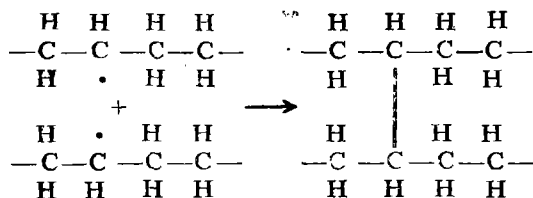
4、电性能的变化:如绝缘电阻、电击穿强度等的变化。

高分子老化可分化学老化与物理老化两大类。

(1)、化学老化。化学老化是一种不可逆的化学反应,它是高分子分子结构变化的结果,例如塑料的脆化、橡胶的龟裂,这种变化是不可逆的,不能恢复的。化学老化主要有降解和交联两种类型。降解是高分子的化学键受到光、热、机械作用力等因素的影响,分子链发生断裂,从而引发的自由基连锁反应,如



交联是指断裂了的自由基再互相作用产生交联结构,如



降解和交联对高聚物的性能都有很大的影响。降解使高分子的分子量下降,材料变软发粘,抗拉强度和模量下降;交联使材料变硬、变脆、伸长率下降。

(2)、物理老化。物理老化不涉及分子结构的变化,它仅仅是由于物理作用而发生的

可逆性变化。例如增塑的软聚氯乙烯塑料,假如所使用的增塑剂耐寒性不够低,在北方较寒冷的地区使用时,由于增塑剂的凝固,使软聚氯乙烯塑料变硬,天暖后,又会恢复原状。其它还有很多流变性能方面可逆性的变化,都是属于物理老化的范畴。

二、老化因素

影响高分子发生老化作用的因素有内在和外在的两种因素。

外在的因素有化学的和物理的:

化学的因素包括有氧、臭氧、水(湿气)等;

物理的因素包括有光、热、高能辐射、机械作用力等。

内在的因素有：

1、高分子化学结构：高分子发生老化与它的化学键有密切的关系，弱键部位容易断裂，成为自由基引发老化反应的起始点。

2、物理形态：高分子的老化性能，不仅和它的化学结构有关，还和它的物理形态有关。高分子的分子链有些是有序排列的，有些是无序的。有序排列的，可形成结晶区，无序排列的为非晶区，而很多高分子的物理形态并不均一，它们是半结晶状态的，既有晶区，也有非晶区，老化反应首先是在非晶区开始。

3、立体规整性：高分子的立体规整性与它的结晶度有密切关系。按照正常观点，具有规整性高的高分子要比无规结构耐老化性能好，但是由于立体规整高分子如聚丙烯，有比较规整的定向叔—C—H键，在氧化时生成的过氧化自由基容易引起在分子内部的链增长反应，所以耐老化性能反而差一些。

4、分子量和分子量分布：一般情况，分子量大小与老化关系不大，但分子量分布对高分子的老化性能有很大影响。分子量分布越宽，越容易老化，这是因为分布越宽，端基越多，因而越容易引起老化反应。

5、微量金属杂质和其他杂质：高分子在加工时，要和金属接触，有可能混入微量金属，或在聚合时，残留一些金属催化剂，这都会影响自动氧化（即老化）的引发作用。

三、防 老 化

高分子虽具有多种优异性能，特别是防腐蚀性能，但不象无机材料（如陶瓷）那样具有稳定的耐久性能，而是容易老化变质，对于这个缺点，可以采取以下几种方法加以改善，使其延长寿命。主要的办法有：

1、物理防护

2、聚合物改性

3、改进成型加工工艺

4、在高分子材料中加入稳定剂，组成有效的配方体系。

其中，最现实和最有效的方法，我们认为还是在高分子中加入最适宜的 稳定剂，组成最有效和最合理的配方。

防热氧老化

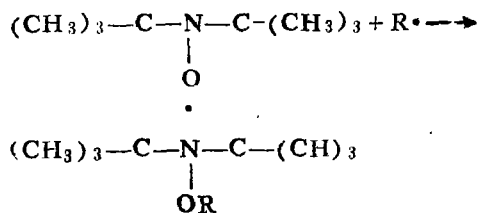
高分子在成型加工时，容易发生热氧老化。另外，高分子在贮存和使用过程中，也会发生缓慢的热氧老化反应，（因此都要采取防老化措施）最方便的防老化方法就是在配方中加入适当的稳定剂。

抗热氧老化的稳定剂，依其作用机理分为两大类。第一类是能使自由基链式反应终止的链终止剂，第二类为能抑制引发自由基反应的抑制性稳定剂。第一类稳定剂又称为 主抗氧剂，分为三类：自由基捕获体，电子给予体和氢给予体。第二类稳定剂又称辅助性抗氧剂，分为过氧化氢物分解剂和金属离子钝化剂两种。

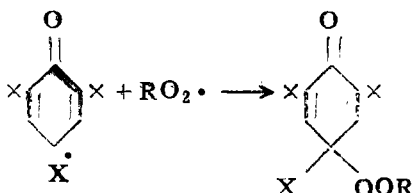
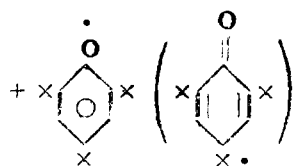
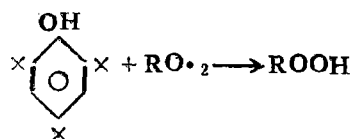
1、自由基捕获体

凡能与自由反应生成不能再引发氧化反应的物质称为自由基捕获体，例如苯酚。

稳定性的自由基也能捕获活性自由基，使反应链终止反应。如氮氧自由基与R· 活性自由基相遇，能迅速反应，生成稳定性的化合物

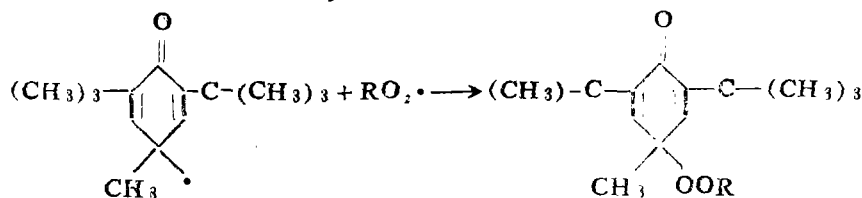
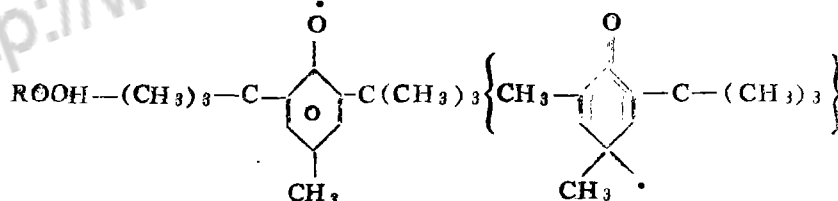
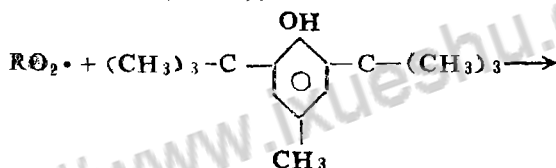


受阻酚能释出氢原子以终止活性链，同时所生成的稳定性自由基也是一个自由基的捕获体，如



2、电子给予体

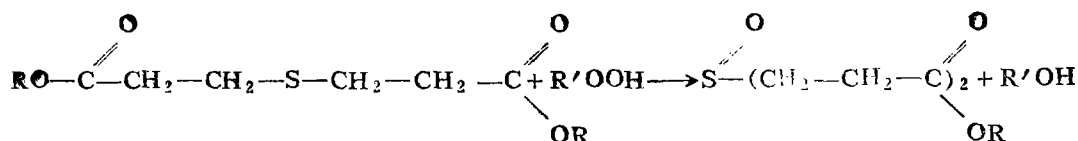
叔胺为能提供电子一类的化合物。当叔胺与自由基 $\text{RO}_2\cdot$ 相遇时,由于电子的转移,



辅助性抗氧剂,有以下两类:

1、过氧化物分解剂。

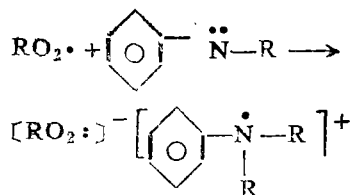
凡能和过氧化物作用使氢过氧化物分解



2、金属离子钝化剂

当金属离子和 ROOH 相遇时,形成一个

使活性反应链反应终止。

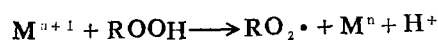
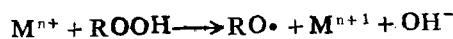


3、氢给予体

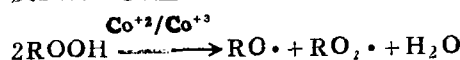
在分子抗热氧化配方中使用最广泛的主抗氧剂是仲胺类和受阻酚两大类。因为这两类抗氧剂含有 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 活性反应官能团,由于“氢”的转移,使活性自由基反应终止,同时生成一个稳定性的自由基,它又能捕获活性自由基,因此,可以终止第二个活性反应链,例如2,6-二特丁基-4-甲基酚与过氧化自由基的反应:

为非活性的物质称为抑制性稳定剂。长链脂肪族含硫酯、亚磷酸酯都可以分解氢过氧化物,阻止引发反应的发生,如

不稳定的配价络合物,跟着由于电子的转移,得到 $\text{RO}\cdot$ 或 $\text{RO}_2\cdot$ 自由基。



上式第一个反应,金属离子是还原剂,生成 $RO\cdot$ 自由基;第二个反应,金属离子是氧化剂,生成 $RO_2\cdot$ 自由基。因此,当金属离子具有两价状态时(如 Co^{+2} 和 Co^{+3}),上述两个反应都会发生,因此有下列反应式:



由于微量金属离子的催化作用,加快了 $ROOH$ 分解为自由基的速度,所以需要将残留的金属离子加以钝化。芳香胺和酰胺类化合物是比较有效的金属离子钝化剂。

防光氧老化

在户外使用的高分子,要经受太阳光的作用,如含有重键(特别是双键)的高分子能直接吸收太阳光中的紫外线,引起光氧老化反应,使高分子遭到破坏,所以要采取防光氧老化措施,以达到保护目的。

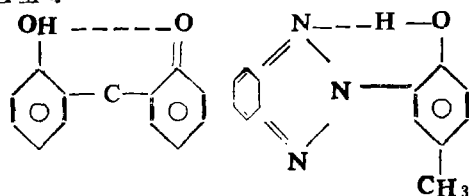
按照光稳定剂的作用机理,分为以下几种类型:

1、光屏蔽剂。光屏蔽作用的目的是使紫外线不能进入高分子内部,限制光氧老化反应仅停留在高分子表面,不能深入分子内部。颜料不透紫外线,是很好的光屏蔽剂。凡是可以吸收紫外光而又没有光敏作用的物质都可以作为光屏蔽剂。

2、紫外光吸收剂。

紫外光吸收剂对紫外光有强烈的吸收作用,并能将吸收的激发能转变为对高分子无害的振动能释放出来,从而使高分子得到保护。

多数紫外光吸收剂的分子结构都有在分子内部生成氢键的特征,如2-羟基二苯甲酮和2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑等



它们的稳定作用与氢键的强弱程度有很大关系。当紫外线吸收剂吸收紫外光后,螯合环被打开,待螯合环重新闭合时,被吸收的光能以其他无害的形式释出,因此开环所需要的能量越多,传递给高分子的越少,即氢键越稳定,抗光氧老化的性能就越好。

3、猝灭剂

猝灭剂并没有很强的吸收紫外光的能力,因为它的作用机理与紫外光吸收剂的作用机理不同。紫外光吸收剂是通过分子内部结构的变化而消散能量。猝灭剂猝灭激发能的过程有两种形式:

(a) 将激发能转移给一个非反应型的猝灭剂分子



A^* —为具有激发能的分子

(b) 形成激发态复合物,然后经过其他光物理过程而消散能量

$A^* + Q \longrightarrow [A-Q]^* \rightarrow$ 光物理过程(放射荧光:内部转化)。

4、受阻胺

受阻胺已成为当今最优良的光稳定剂。除了光稳定剂性能外,它还具有多方面的稳定功能,所以称为多功能稳定剂。

臭氧稳定性

二烯类高分子(橡胶)由于在分子链上含有较多的双键,特别是在太阳光的影响下,容易与臭氧发生反应,产生臭氧龟裂,使材料丧失使用价值。

对于防臭氧老化,可以采用物理的和化学的两种方法。

物理方法:加入石蜡,形成橡胶与臭氧不反应的复盖层,防止臭氧渗入;

化学方法:二烯橡胶类高分子的弱点是由于在分子结构上存有碳-碳双键,因此可采用氢化处理,使高分子表层不饱和度降低,以提高它的抗臭氧能力。此外,也可以

添加抗臭氧剂和光稳定剂。

四、稳定剂的并用

稳定剂的并用可以产生三种不同的效果。

1、加和效应

在正常情况下，稳定剂的并用可以发挥它们各自特性的加和作用。例如受阻酚是活性链的终止剂，它可以和氢过氧化物分解剂、紫外光吸收剂等并用，发挥各自的特点，起到加和效应。

2、协同效应

两种或两种以上稳定剂并用时，假使它们的总效应大过两者或两者以上单独使用的加和效应时，这种现象称为协同效应。

按照协同效应的反应机理，分为均匀性和非均匀性两种不同的效应。均匀性协同效应包括两种或两种以上稳定机理相同，但活性不同的稳定剂的协同效应，例如高分子量

受阻胺和低分子量受阻胺并用，以及邻位不同取代基受阻酚并用，都表现了均匀性的协同效应。非均匀性的协同效应为包括两种或两种以上稳定机理不同的稳定剂的协同效应，如一种链终止剂和一种过氧化物分解剂并用，两者作用机理是不同的。同一个分子具有两种或两种以上不同稳定机理的作用称为自协同效应，如受阻胺具有多种稳定功能，所以称为自协同效应。

3、对抗效应

一种稳定剂对另外的稳定剂产生有害影响的现象称为对抗效应，例如受阻酚是有效的抗氧剂，但当它被添加到含有炭黑的聚乙烯中时，就比没有炭黑的聚乙烯抗氧效果差，这是因为炭黑表面对酚类抗氧剂有催化氧化的作用。

含硫化合物，特别是多硫化合物对于受阻胺也产生对抗效应。

防腐文摘

金、属、和、陶、瓷、的、复、合、镀、膜

日本成蹊大学工学系与INAX公司用超微粒均匀分散的溶胶液制成金属和陶瓷的复合镀膜，其性能优于过去的同类镀膜。采用镍和氧化铝的复合膜电镀技术，如用过去的方法，氧化铝结晶粒子不能均匀分散。而用现在这种方法则能得到分散性和致密性极佳的复合膜。这种复合膜已作为新颖的金属表面处理技术而引起人们的高度重视。

这项技术主要是在电镀液上作了改进，即以一水软铝石（铝矾土的一种）为溶胶原料，其加水分解后得到的氧化铝微粒呈均匀分散，然后同含镍离子的溶液混合，制成电镀液。

这种电镀液的制造方法是：先将蒸馏水添加到市售异丙氧基铝中，在75℃的温度条件下剧烈搅拌60min，同时加水使之分解，

接着添加盐酸，在75℃的温度条件下搅拌7天使之成凝胶。用同样方法对一水软铝石添加醋酸使之凝胶，再将镍离子的磷酸溶液掺入其中制成电镀液进行电镀。

用电子显微镜及特性X射线图观察检查，证实镀液中粒子分散非常均匀。为获得优质的镀膜，需要调整浓度和pH值。

用过去的方法，氧化铝的混合比必须在10%左右，但本方法混合比仅4%便足以完成覆盖镀件。这种陶瓷复合膜不仅耐腐蚀、耐磨损，而且由于是金属的电镀，因此其致密性好。

这种复合镀膜即将实用化。

张肇富摘译自《日刊工业新闻》

1993年7月31日

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. 高分子材料的老化及防老化研究](#)
- [4. 再谈高分子防老化与癌症的防治](#)
- [5. 高分子材料的老化与防老化评价体系研究](#)
- [6. 高分子老化与防老化](#)
- [7. \(二\)高分子材料的防老化\(续\)](#)
- [8. 高分子商品的防老化](#)
- [9. PVC/ABS共混材料老化及其防老化研究](#)
- [10. 从高分子防老化谈到癌症的防治](#)