



工程塑料老化与防老化

广州合成材料老化研究所

前 言

塑料、橡胶、涂料、纤维等高分子材料，在成型加工、贮存和使用过程中，受到许多物理、化学和生物因素（光、热、氧、水份等）的作用后，大分子内部会发生降解和交联，使其性能变坏，乃至丧失使用价值。这就是人们常说的“老化”。由于塑料存在着老化问题，影响了它在各方面的应用。因此，减缓塑料的老化过程从而延长其使用寿命，是塑料应用中的一项重要工作。

塑料在各种各样的情况下应用时，所受到的外界因素作用是不同的。有的只受一种因素的作用，有的则受多种因素的综合作用。显然，同一种塑料在受到不同的外因作用后，将会产生不同程度的老化。

外因是变化的条件，内因是变化的根据。塑料老化的内在因素，主要是合成树脂化学结构上的弱点，例如ABS的不饱和双键，聚碳酸酯的酯键，尼龙的酰胺键，聚甲醛的半缩醛端基，聚砜的碳硫键等等。在受到外界因素作用时，这些老化弱点往往先被攻破。随后便进行各种类型的老化过程：有的以降解过程为主，有的以交联过程为主，有的在老化初期以降解为主而后期则以交联过程为主等等。因此，不同品种的塑料，不仅老化性能不同，而且老化机理也有异差。

既然塑料的老化有外因和内因，那么塑料的防老化，就可以从这两方面去着手：一方面，可用添加防老剂的方法来抑制光、热、氧等外界因素对塑料的作用，也可用物理防护方法使塑料避免受到外界因素的作用；另一方面，可用改进聚合和成型加工工艺或改性的方法，提高塑料本身对外界因素作用的抵抗能力。但是由于每一种塑料的老化机理不同，故防老化的方法也不可能完全一样。例如，在采用添加防老剂的方法中，有的采用胺类和酚类抗氧剂较好，有的采用有机磷化合物较好，而有的则采用无机化合物较好。因此，在防护塑料老化时应根据实际情况作具体分析，力求做到“对症下药”，才能有效地延长塑料的使用寿命。

现根据我所和一些国外的试验研究情况，就工程塑料老化与防老化的问题，作一个扼要的介绍。

A B S

ABS塑料是六十年代后期发展最迅速的工程塑料之一。它是以丙烯腈、丁二烯、苯乙烯或其衍生物为原料制得的。由于ABS综合性能好，应用广泛，故近年来获得很大发展。

ABS是工程塑料中产量较大和老化问题较为突出的一种塑料，故近年来许多国家对

于ABS的老化与防老化进行了大量的工作。我们也于70年下半年开始研究ABS在热、光及其他条件作用下的老化性能和各种添加剂的稳定效果。

ABS的最大缺点之一，是其室外老化性能（特别是耐候性）较差。

如果在室内使用的话，ABS还是比较稳定的。尽管没有采取任何防老化措施，ABS小试样在室内（不见光）存放三年之后机械性能并无显著变化。这可能是因为它是没有受到紫外光的作用。同样道理，土埋（深度1公尺）大试样（10×15×120毫米）*在大约两年半之后性能也几乎不变。

未经稳定的ABS几乎不能在户外使用。如国产乳液共聚的ABS，户外曝露不满一个月抗冲强度（缺口小试样，尺寸为4×6×55毫米）便下降了80%。无缺口小试样在户外曝露前，用40公斤·厘米冲击机打不断（即抗冲强度可能超过220公斤·厘米/厘米²），但户外曝露三个星期后就可打断了，且抗冲强度只剩下2.8公斤·厘米/厘米²。

据资料介绍，丙烯腈——苯乙烯共聚物和丁腈橡胶经机械混炼制得的ABS小试样，

*文中未注明大小者均为大试样。

在60℃下经历4个月后，其抗冲强度仍基本不变。热老化试验数据表明，ABS不宜在90℃下使用。未添加任何防老剂的ABS小试样，在90℃下只经过15小时，其抗冲强度（缺口）已降低了一半。

ABS在热和光的作用下，会逐渐变硬发脆。这可能由于ABS中弹性的橡胶嵌段在老化过程中发生了降解，使其韧性降低，刚性提高，以致逐渐变成脆性材料之故。据红外光谱研究证明，ABS在热老化和光老化初期，只有丁二烯组份的吸收带有变化，这是由于它里面含有不饱和双键所致。所以，不饱和双键的存在，是ABS容易老化的主要内在原因。

提高ABS的耐热老化性能，主要是采用添加抗氧剂的方法。由金属（锌、钙、钡、镁等）的硫化物、酚类、胺类、亚磷酸酯类和含硫酯类化合物组成的并用体系，有显著的稳定效果。例如，加有2%硫化锌和0.5%二氨基对苯二胺（防老剂DNP）的ABS薄片（厚0.5毫米），在100℃热老化情况下，变脆时间长达125天，而空白薄片仅一天就脆了。在我们的试验中，热稳定较好的配方有以下几个（表1）：

表 1

配 方 （ 按 树 脂 重 量 计 ）	100℃下薄片变脆时间（天）
2% 硫化锌 + 0.5% 防老剂 DNP	125
0.5% 1010 + 0.5% DLTP	95
1.0% 防老剂H + 5% TiO ₂	91
0.5% CA + 0.5% DLTP	65
1.0% 261 + 0.5% 亚磷酸苯二异辛酯	38
0.5% 季戊四醇 + 0.5% 亚磷酸苯二异辛酯	23
空 白	1

在提高ABS的耐候性方面，国内外都做了不少工作。大致有以下几种方法：

一、添加防老剂

添加紫外光吸收剂或它与抗氧剂并用，

是提高塑料耐候性的常用的方法。然而，对ABS单独添加紫外光吸收剂，还不能得到良好的稳定效果。空白薄片在户外曝露半个月后变脆，单独添加二苯甲酮类、苯并三唑类和三嗪类紫外光吸收剂(用量0.5%)的薄片的变脆时间，都不过只有20天。曾有文献报导，即使紫外光吸收剂在大用量(1%)的情

况下，对ABS也无多大的防护作用。紫外光吸收剂与抗氧剂并用，可以改善ABS的耐候性(见表2)。为增大稳定效果，除紫外光吸收剂之外，可再添加镍盐。例如，每100份(重量)ABS树脂，加入0.5份UV—P和0.5份AM101。

表 2

配方 (按树脂重量计)	户外曝露薄片变脆时间(月)
空 白	1/2
0.1%264 + 0.1%1010 + 0.1%2246 + 0.1%三嗪—5	>3
0.3%1010 + 0.3%2246 + 0.3%三嗪—5	>4
0.3%1010 + 0.2%2246 + 0.2% UV—9	>3
0.3%264 + 0.2%1010 + 0.3% DLTP + 0.2%UV—327	>4
0.5%1010 + 0.5%2246 + 0.5%三嗪—5	>5

如果制品的颜色不拘，则添加碳黑能极有效地提高ABS的耐候性。这是因为碳黑能强烈反射紫外光，屏蔽光对材料的破坏作用

之故。但加入碳黑，会使光能转变为热能，加速了热氧化，所以碳黑和抗氧剂并用效果更佳，例如(表3)：

表3

配方(按树脂重量计)	户外曝露时间(月)	抗冲强度保留值(小试样) (公斤·厘米/厘米 ²)
2% 碳 黑	36	37.6
2% 碳黑 + 0.3% 2246	36	59.3
	58	36.9
空 白	1/2	2.8

二、物理防护

碳黑的加入，会使制品染成黑色，所以在彩色或浅色制品的场合下，不能采用这种方法。目前，对于ABS户外使用制品的防护，大多数是采用涂漆层、电镀、着色和薄膜层压等物理防护方法。

四机部武汉某厂提供的、表面有军绿色涂层的ABS(日本牌号S—10)制品，壁厚

3毫米，户外曝露三年另两个月后，从1.5米高处落到水泥地上不破裂；裁成试样(3×6×55毫米)测抗冲强度，还保留有29.4公斤·厘米/厘米²。

据报导，高冲击型ABS涂了防护漆(三聚氰胺白漆、环氧白漆、丙烯酸酯白漆和灰漆)之后，在户外曝露两年后抗张和抗冲强度基本不变，而未涂漆的试样在半年之内就

急剧下降了。

长期以来，塑料镀金属的研究几乎都是为了使塑料表面具有金属的特性，从而扩大塑料制品的应用范围。实际上，塑料表面镀上一层金属膜，能有效地隔开光、氧、水份等环境因素，对塑料制品还起到了良好的防老效果。对于ABS来说，由于它与金属的密着性比其他塑料好，较容易电镀，而且电镀后可提高其机械性能和使用寿命，因此国外在这个方面发展较快。

三、共混

据资料介绍，ABS与聚氯乙烯共混后，可以改进耐候性。

四、改变共聚单体

前已述及，ABS的耐候性是由其中含有的聚丁二烯所决定，聚丁二烯中的双键是引起材料老化的主要原因。ABS的老化率与共聚物中丁二烯组份的含量成正比。要想提高ABS的耐老化性能，但用降低丁二烯组份含量的方法是不现实的，因为这种方法会使其宝贵的耐冲击性能变坏。因此，改进耐候性的另一种措施，是用其他弹性嵌段如丙烯酸酯、氯化聚乙烯、三元乙丙胶等来代替ABS中的丁二烯类嵌段，以消除它的老化弱点一不饱和双键，从而获得耐候性比ABS远为优异的三元共聚物。据资料介绍，AAS（丙烯酸—丙烯酸酯—苯乙烯三元共聚物）在户外可以使用几年。

聚碳酸酯

聚碳酸酯是工程塑料的一个重要品种。其中以双酚A型聚碳酸酯为最多，故下面就用它作例子说明聚碳酸酯的老化与防老化问题。

济南53所提供的未经稳定的国产聚碳酸酯（小试样），在户外暴露5个月后抗冲强度由150降至3.9公斤·厘米/厘米²。清华大学提供的未经稳定的聚碳酸酯，未老化前用

6公斤·米冲击机打不断，而在130℃下只经40小时或70℃和相对湿度为95%的条件下只经22天就能打断了。看来，聚碳酸酯如果不采用防老措施，在户外、高温或湿热条件下使用，寿命是不长的。

除了户外环境因素、高温和湿热的作用会引起聚碳酸酯老化外，聚合工艺和成型工艺对聚碳酸酯的老化性能有很大的影响。

聚碳酸酯中，常常含有有机杂质和无机杂质。有机杂质中主要有过量未参加反应的双酚A；无机杂质中主要有氯化钠和硫酸钠。硫酸钠对聚碳酸酯的老化性能影响甚微，而氯化钠和双酚A都会加速（特别是在高温情况下）聚碳酸酯的老化过程。

聚碳酸酯中的酯键对水份敏感。尽管常温下它的吸水率不大，但是只要有微量的水份存在，在成型加工的高温情况下就会导致聚碳酸酯水解，分子量迅速降低，同时机械性能严重变坏。

因此，除了采取防老化措施外，必须对聚碳酸酯树脂进行净化处理和成型加工前进行充分的干燥。

为了提高聚碳酸酯的耐光性，可添加紫外光吸收剂：二苯甲酮类可采用UV-9、UV-0、UV-24等；苯并三唑类常采用UV-1P；此外，还可采用水杨酸酯类紫外光吸收剂。紫外光吸收剂可以在缩聚前或缩聚之后，以粉末或其二氯甲烷溶液的形式，添加到聚碳酸酯中去，用量0.1—3%。

聚碳酸酯耐光性的另一种改进方法，是将聚碳酸酯的制品浸入含有紫外光吸收剂的溶液中，或用这些溶液对聚碳酸酯的制品进行喷涂，使其制品表面有一防护层。例如，300×300×4毫米聚碳酸酯塑料板，在3.5%的UV-9溶液（含有47.5份异丙烷，30份1,2-二氯乙烷和22.5份水）中浸30秒钟，然后经过干燥，使表面每1平方米含有6~20克的UV-9。这种经浸涂的聚碳酸酯塑料板，在高压水银灯下照射5000小时（相对湿

度65%)后不变黄,并保持原有的光泽和冲击强度。

改善聚碳酸酯的耐热老化性能,主要是添加抗氧化剂。常用的芳族胺类、酚类和含硫酚类的抗氧化剂,在高温情况下是不能稳定聚碳酸酯的。为了使它在高温情况下能稳定,可采用含有各种共轭双键体系的抗氧化剂和含醌的聚合物。如果采用含醌聚合物,则聚碳酸酯在未除净杂质氯化钠的情况下,也能得到满意的稳定效果。这可能是因为氯化钠和双酚A作用后分解出来的氯化氢被醌类聚合物作用生成盐,排除了氯化钠对聚碳酸酯热氧降解的加速作用。但由于它们都含有有显色基团(共轭双键或醌类结构),会污染制品,故在浅色制品场合下不能采用。

在防护聚碳酸酯热老化时,常采用的三价有机磷化合物,如三(壬基苯基)亚磷酸酯、亚磷酸三苯酯等单亚磷酸酯,也可采用二亚磷酸酯和多亚磷酸酯。它们都不会污染制品。用量2%为宜。添加三价有机磷化合物之后,可以使聚碳酸酯在成型加工和使用情况下得到稳定,且不容易变色和老化。这可能是因为三价有机磷化合物能够终止氧化游离基、抑制氧化链蜕变支化、破坏氧化时产生的显色基团,以及抑制以杂质形式存在于聚合物中的变价金属衍生物的有害作用。

据报导,加1%三(壬基苯基)亚磷酸酯的聚碳酸酯薄膜,在130℃下经历15天后相对伸长率还保留50%;而未经稳定者基本上失去了伸长值。未经稳定的聚碳酸酯薄膜,在150℃下经历5天后便完全丧失伸长值,而且变脆发黄;而经稳定的薄膜相对伸长率变化不大,并且保持原有的颜色。

在聚碳酸酯中加入邻(或对)苯二甲酸酯,不仅可以降低熔融粘度,避免聚碳酸酯在成型加工过程中发生降解,而且还能起到稳定作用。故它们既是聚碳酸酯的增塑剂,又是聚碳酸酯的稳定剂。这种方法是避免刚性链聚合物在成型加工过程中发生降解的方

法之一。

用于聚碳酸酯的稳定剂,还有邻苯二甲酸酐、苯甲酸酐、硬脂酸酐、月桂酸酐等脂肪和芳香族的酸酐,用量0.01~5重量%。

此外,据资料介绍,0.1%三(烷基芳基)亚磷酸酯和0.2%四芳基锡并用的稳定体系,对聚碳酸酯的防护有极好的效果。

如果聚碳酸酯在室内使用,只加入抗氧化剂或稳定剂即可,有时也可以采用它们的混合物。在户外使用的聚碳酸酯,一般除了添加紫外光吸收剂之外,还要加入抗氧化剂或稳定剂,才能得到显著的稳定效果。

聚 甲 醛

聚甲醛是聚缩醛中重要的一种工程塑料。它可分成两种:一种是由无水甲醛或三聚甲醛聚合而得的均聚甲醛;另一种常是由三聚甲醛和少量二氧五环共聚而得的共聚甲醛。一机部上海材料研究所提供的国产共聚甲醛,在未老化之前抗冲强度超过200公斤·厘米/厘米²;户外暴露4个月后抗冲强度便只剩下7.7公斤·厘米/厘米²;120℃下经历约3个月后抗冲强度仅保留7.5公斤·厘米/厘米²。聚甲醛中的醚键(-CH₂-O-CH₂)较易水解。未经稳定的共聚甲醛在70%和相对湿度为95%的湿热条件下,经历300小时后抗冲强度就明显下降。

聚甲醛有不稳定的半缩醛端基(-O-CH₂-OH),在热的作用下,半缩醛键会自链端开始逐步断裂,放出甲醛(HCHO)气体。均聚甲醛会一直断裂到绝大部分成为甲醛气体为止;共聚甲醛则一直裂解到碳-碳键为止。因此,不论均聚甲醛还是共聚甲醛,在聚合以后都必须进行后处理(大分子链的末端处理),以得到热稳定的产物,否则连成型加工关都过不了。如果聚甲醛因后处理不完全而使大分子链端仍存在有上述不稳定的端基,则受热时便裂解出气态甲醛,

甲醛氧化成甲酸，从而引起进一步酸解，致使聚甲醛过早老化变质。因此，聚甲醛后处理很重要，处理得完全不全会直接影响到聚甲醛的老化性能。

虽然聚甲醛经过后处理，但是它在长时间的户外暴露或热作用的情况下，只要大分子链中间一断裂，就会重新出现不稳定的半缩醛端基。这样，便同未处理的聚甲醛一样，会迅速分解而老化。所以，为了延长聚甲醛的使用寿命，除了必须进行后处理之外，还应该采取一些防老化措施。

提高聚甲醛的耐热老化性能，常用的方法是添加防老剂。一般的胺类和酚类抗氧化剂都可用来防护聚甲醛的热老化。在这些抗氧化剂中，芳胺类防老剂的抗氧化效果好且又具有弱碱性甲醛吸收剂的作用，故效能比酚类抗氧化剂大。但芳胺类会污染聚合物，特别是在它们氧化后含有醌类结构时更甚，所以只能在深色制品中使用。

在芳胺类抗氧化剂中，比较有效的是对苯二胺、萘胺和二苯胺的衍生物，如防老剂DNP、防老剂H、防老剂D、4,4'-二甲氧基二苯胺等。酚类抗氧化剂中常用的是2246。现将资料介绍的一些具体配方和稳定效果列于表4。

表 4

配方(按树脂重量计)	220℃热空气中共聚甲醛的热分解诱导期(分)
0.5% 防老剂DNP	>300
1.0% 防老剂H	>120
1.0% 防老剂D	105
1.0% 4,4'-二甲氧基二苯胺	>190
1.0% 2246	25

除了上述抗氧化剂之外，还可以采用变价金属的碱或盐、碱金属的钼酸盐和钨酸盐以及这两种化合物的混合物。它们的效能与其碱性有关，碱性愈强者效能就愈大。现将资

料介绍的部分配方和稳定效果列于表5。

表 5

配方(按树脂重量计)	共聚甲醛在220℃热空气中1小时后的分解百分率(%)
空 白	85
2.0% 油酸铜	12
2.0% 硬脂酸铜	17
2.4% 钼酸钠 +2.0%油酸铜	8
2.0% 钨酸钠 +1.0%硬脂酸铜	10

此外，还可采用硫化物如二苯酰硫化物和四甲基秋兰姆硫化物，以及亚磷酸酯，但它们稳定聚甲醛的效果并不好。

为了防止聚甲醛中分解出来的甲醛氧化成甲酸，从而使其老化过程加剧，最好加入甲醛接受体如尿素及其衍生物、双氰胺及其衍生物以及聚酰胺等。目前，在均聚物中常采用聚酰胺，共聚物中则采用双氰胺。如果抗氧化剂如1010、H、STA-1、2246和聚酰胺或双氰胺并用，都可以有效地防护聚甲醛的老化。如加有0.5%STA-1和0.3份双氰胺的共聚甲醛薄片(厚0.3毫米)，在140℃下长达906小时才变脆，而对比薄片仅1.5小时就变脆。现将资料介绍的研究结果举例如表6、7。

由表7数据看来，少量的二氧化钛可能起来了成核剂的作用，使聚甲醛得到比较紧密的超分子结构，阻碍氧向聚合物扩散，从而提高了聚甲醛的耐热氧化性能。

为了改进聚甲醛的耐候性，可添加紫外光吸收剂，如二苯甲酮类、苯并三唑类和三嗪类紫外光吸收剂。紫外光吸收剂和抗氧化剂并用，效果更好。例如，添加0.3%UV-9、UV-531、UV-327紫外光吸收剂的国产聚甲醛薄片(厚0.3毫米)，都在户外曝露302天以上才变脆；由0.5%2246+0.5%丙烯酸胺+1.0%三嗪-5+0.3%UV-9或

表 6 均 聚 甲 醛

配 方 (按 树 脂 重 量 计)	100℃ 热老化 60 天后特性粘度的变化
2 % 聚酰胺 (己内酰胺和六亚甲基双胺己二酸盐的共缩聚产物)	降 低 45 %
2 % 聚酰胺 (同上) + 0.8 % 2246	基 本 上 不 变

表 7 共 聚 甲 醛

配 方 (按 树 脂 重 量 计)	200℃ 和氧压为 200 毫米汞柱条件下的氧化诱导期 (分)
0.4 % 双 氰 胺	1 5
0.4 % 双 氰 胺 + 0.6 % 2 2 4 6	最 长 可 达 1 3 5
0.4 % 双 氰 胺 + 0.6 % 2246 + 少量 (<0.5 %) 金 红 石 型 TiO ₂	1 5 0

0.5% 2246 + 0.5% 双氰胺 + 1.0% 三嗪—5 + 0.3% UV—9 混合体系稳定的薄片，在曝露 405 天以后，仍未变脆，而未经稳定的薄片只经 57 天便发脆。若对制品的色泽无甚要求则可添加碳黑。据报导，未经稳定的聚甲醛经过一年的户外曝露，抗冲强度可降低 83%，添加紫外光吸收剂者仅降低 30%，而对于加碳黑者只降低 8%。

还有资料建议，为了使聚甲醛在长期户外曝露下能保持原有的物理—机械性能和外观，表面应涂上色漆。

尼 龙

尼龙是工程塑料的老品种。由于它的性能优良，应用广泛，所以目前仍是工程塑料中的一个品种。主要有尼龙 6、尼龙 66、尼龙 610、尼龙 1010 和 MC 尼龙。

尼龙如同其他工程塑料一样，在使用过程中，由于受到光、热、氧、水份等因素的作用，会逐渐变硬发脆，而且颜色变黄。据报导，尼龙 6 在 60℃ 下热老化 8 天后抗冲强度便下降 40% 左右，在 100℃ 下经 8 天后则降

低 60%。我们做过 MC 尼龙、尼龙 610 和和尼龙 1010 老化试验，发现不经过稳定的尼龙，老化性能较差。例如 MC 尼龙在 120℃ 下经 10 天抗冲强度就下降 77%；尼龙 610 在在户外曝露 5 个月后变脆，尼龙 1010 在户外曝露 8 个月后机械性能严重变坏。

此外，用尼龙制得的摩擦部件，在使用时摩擦生热，也是尼龙发脆和机械性能变坏的重要原因。

尼龙的防老化方法大多数是采用添加防老剂的方法。用于耐热老化的稳定剂有无机稳定剂和有机稳定剂两大类。

无机稳定剂常采用碱金属的溴盐和碘盐、铜和铜化合物以及磷酸的各种无机及有机衍生物。在碱金属的溴盐和碘盐中，最有效的是碘化钾、溴化铜、溴化钠、溴化钾，用量一般在 0.5~1% 范围。由于铜难于分散到尼龙中去，故不宜采用金属铜作稳定剂。铜的化合物可采用无机酸的一价铜盐和二价铜盐，其中比较有效的是环烷酸铜。上述三类化合物中的双组份和三组份的混合物，具有协同效应。据资料介绍，0.1% 碘化钾与 0.1% 萘酚铜所组成的双组份混合稳定剂，对于尼龙的热老化有显著的防护效果。从我

们的试验结果也可以看出,由0.1%碘化钾、0.026%醋酸铜、0.15%亚磷酸所组成的三组份混合稳定剂,能有效地防护尼龙1010的热老化。例如,经上述三组份混合稳定剂稳定的尼龙1010,在80℃下经8050小时(11个月左右)后,只是其断裂伸长率变化较大(100毫米降至21毫米),抗冲强度变化不大,抗张强度和抗弯强度则反而略有提高。

有机稳定剂有芳胺类、酚类等抗氧化剂。芳胺类中,防老剂DNP、防老剂H和防老剂D较好。特别是由1%防老剂H与2%碘化钾所组成的混合稳定剂,在防护尼龙热老化时获得显著的稳定效果。据报导,由这种混合稳定剂稳定的尼龙6,在150℃下经100小时后抗张强度和抗冲强度均无下降;而未经稳定的尼龙6,抗张强度下降了将近一半,抗冲强度下降了70%以上。酚类抗氧化剂如264、2246等,对于尼龙而言,是低效的稳定剂,

表 8

配方(按树脂重量计)	0.3毫米厚薄片在150℃下变脆时间(小时)
1. 空 白	8
2. 0.15%亚磷酸	
0.10%碘化钾	4 0 8
0.026%醋酸铜	
3. 0.1%碘化钾	
0.035%焦磷酸钾	>8 1 0
0.020%醋酸铜	
4. 0.3%防老剂DNP	8 1 0
5. 0.3%防老剂 H	7 4 0
6. 0.035%焦磷酸钾	7 4 0
0.020%醋酸铜	
7. 0.3% 124	8 1 0
8. 0.3% 1010	5 2 0
9. 0.3% M B	>8 1 0
10. 0.5%亚硫酸钠	>8 1 0

故一般较少采用。

我们在提高尼龙耐热老化性能方面,做了些配方筛选工作,比较好的配方如表8。

用于尼龙耐光老化的稳定剂,也可采用有机稳定剂和无机稳定剂。

无机稳定剂主要是用三价的铬盐,但也可用二价和六价的铬盐。因为在尼龙成型加工过程中,二价铬可氧化为三价铬,而六价铬还原为三价铬。在尼龙大分子链中酰胺键是最弱的,因而是尼龙光老化和热老化的关键,铬盐的作用就在于强化酰胺键。

在尼龙中加入有机磷化合物,如亚磷酸酯、邻苯二酚亚磷酸酯等,也可以防护尼龙的光老化。据报导,经邻苯二酚亚磷酸月桂酯稳定的尼龙6纤维,在40℃下经人工光老化20小时后,其断裂强度和断裂伸长率分别只降低2.1%和0.5%;未经稳定的纤维却分别下降了41%和45%。

用作许多聚合物光稳定剂的紫外光吸收剂,也都能应用于尼龙。例如,未经稳定的尼龙610,在广州户外曝露6个月后伸长率就下降到零;而用UV-207紫外光吸收剂稳定的尼龙610,在户外曝露8个月后其伸长率才降到零。

此外,曾有研究指出,2,6-二特丁基苯二酚、碘化钾和环烷酸铜的混合物(各0.25%),2,6-二特丁基-4-甲苯酚的邻苯二酚亚磷酸酯(量0.5%),不仅都是尼龙热老化的有效稳定剂,而且也是尼龙光老化的有效稳定剂。另有报导,1%防老剂D与1%咪唑硫醇-[2]并用,也能有效地防护尼龙的光老化。

前已述及,能有效防护尼龙热老化的混合稳定剂—碘化钾(0.1%)、醋酸铜(0.026%)和亚磷酸(0.15%)的混合物,也能有效地防护尼龙的户外老化。例如,由上述混合稳定剂稳定的尼龙1010,在广州户外曝露两年后仅抗冲强度下降明显;抗张强度、抗弯强度和断裂伸长率却变化不大。未经稳定

的尼龙1010, 在户外曝露10个月后机械性能均已严重变坏。

此外, 还可采用极方便而又很有效的方法—添加碳黑。据报导, 这种防护尼龙光老化的方法已被采用20多年了。

聚 苯 醚

聚苯醚是由酚类化合物通过氧化偶合反应而得到的一类聚合物的总称, 也常叫作聚苯撑氧, 即PPO。

71年上半年, 上海群力塑料厂提供的聚苯醚(2,6—二甲基苯酚氧化偶合而得), 内中加有2%亚磷酸苯二异辛酯、2%环氧十八酸酯、5%钛白粉。在150℃下只经1小时, 就表现出变硬变脆现象, 其抗冲强度已有明显下降(69.2→45.3公斤·厘米/厘米²); 在170℃下, 抗弯强度和抗冲强度都急速下降, 且颜色从乳白变至咖啡色。可能由于当时所生产的树脂质量不好, 故老化性能较差。

曾有研究指出, 苯环上的甲基是引起聚苯醚老化的重要内因。除此之外, 链端羟基和大分子链中的醚键(因受甲基影响而增强反应能力)以及树脂中含有的微量杂质也会促使聚苯醚老化。

树脂中含有的杂质, 主要是低分子量级

份、氧化偶合付产物以及多余的催化剂。例如, 2,6—二甲基苯酚环上的取代基(—CH₃)虽然很小, 但仍然或多或少会在碳—碳键间发生氧化偶合, 使得聚合物中含有付产物四甲基二苯醌。有试验表明, 这种付产物会使产品变色和引起聚合物交联, 因此必须对树脂进行净化处理。

对于聚苯醚的防老化, 我们还未开展。目前, 国外除对树脂进行净化处理外, 还采用共聚、共混、封闭端基、添加防老剂、涂漆和电镀等防老化措施。共聚和共混的目的, 是使聚苯醚分子链间的距离增大, 以减少氧化交联的可能性。封闭端基是通过化学反应使链端羟基变成比较稳定的基团。例如, 可以用异氰酸酯和链端羟基反应, 使末端羟基变成氨基甲酸乙酯, 从而提高聚苯醚的耐老化性能。

酚类和含硫酚类化合物、芳胺类化合物、烯酮类化合物、金属硫化物、苯酐、烷基磷酸酯或亚磷酸酯以及苯并咪唑硫醇等, 都可作为聚苯醚的防老剂。据近年来报导, 由六烷基磷酸三胺、硼的含氧化物、胂的有机取代物所组成的混合稳定剂, 或由六烷基磷酸三胺、硼的含氧化物、磷化物所组成的混合稳定剂, 对聚苯醚的热老化和光老化都有很好的防护效果, 具体配方和效果举例如表9。

表 9

配 方 (按 树 脂 重 量 计)	0.25毫米厚薄片在175℃下变脆时间(小时)
2%六甲基磷酸三胺 + 1%硼酸 + 1%乙酰基苯胂	180
1%六甲基磷酸三胺 + 1%三乙醇胺硼酸盐 + 1%乙酰基苯胂	240
2%六甲基磷酸三胺 + 1%B ₂ O ₃ + 0.1%亚磷酸	310
空 白	30

上述这些混合稳定剂, 同样适用于改性聚苯醚。据报导, 在由聚苯乙烯改性的聚苯

醚中, 加入六甲基磷酸三胺、硼酸和乙酰基苯胂(用量均为1%)混合稳定剂后, 其薄

片(厚0.25毫米)在150℃下变脆时间为470小时,而未经稳定的薄片在25小时后就被脆了。

聚 氯 醚

聚氯醚也称氯化聚醚,即3,3-双(氯甲基)丁氧环的聚合物。聚氯醚由于具有良好的机械性能和优异的耐化学腐蚀性,因而被广泛应用于耐酸、耐碱和耐有机溶剂的制件。

由广州助剂厂提供的聚氯醚,在未经稳定的情况下,虽然其抗张强度在户外曝露8个月后仍变化不大,但抗冲强度在3个月后就下降73%,在140℃热老化情况下,只经40小时后抗冲强度便下降了85%。看来,聚氯醚和其他工程塑料一样,在使用过程中也存在老化问题。

为了防护聚氯醚的热老化,可以采用酚类和胺类抗氧化剂,以及有机硫和有机磷化合物。

采用单酚抗氧化剂如2,4,6-三特丁基苯酚和2,6-二特丁基-4-甲苯酚(264)等,是不能稳定聚氯醚的。随着抗氧化剂中酚环数目的增加,它的稳定效能便得到提高。酚环间为硫桥的硫代双酚,有高度的抗热老化效能。二氢化喹啉(124),也能有效地防护聚氯醚的热老化。在稳定聚氯醚方面,芳胺类防老剂比酚类防老剂有效,但前者的缺点在于会污染制品。现将我们和国外在提高聚氯醚热老化方面的一些研究结果举例如表10。

据最近的报导,未经稳定的聚氯醚薄片(厚200微米压制片),在150℃下寿命(对比粘度下降50%的时间)为40~60小时;由2,2-硫代双(4-甲基-6-异冰片基苯酚)、2246+环氧树脂(ЭП-5)、2,4-二羟基-5-偶氮苯基二苯甲酮、2,2-硫代双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚]+DLTP、1010等稳定的聚氯醚薄片,寿命可延长到1000~2500小时。2246与环氧树脂组成的混合体系,还可使聚氯醚薄片在125和100℃下

表 10

采用防老剂	用 量	190℃下吸氧诱导期* (小 时)	190℃下性能保持 时间** (小时)	0.3毫米厚薄片在140℃ 下变脆时间*** (小 时)
空 白		2~4(分钟)	<1/2	124
2246	0.01 克分子/公斤	3.5	>4	
	1% ”			696
300	0.01 克分子/公斤	5.5	5~6	
	1% ”			623
736	0.01 克分子/公斤		5~6	
	1% ”			551
DNP	0.01克分子/公斤	10	8	
	1% ”			2722
124	0.01克分子/公斤	8	8~12	
	1% ”			1175

*—国外数据, **—国外数据;性能是指粘度和重量, ***—我所试验数据,

的寿命分别不短于2年和1年。在聚氯醚的注射或挤出制品中,这种混合体系比DNP更有效,而在涂层方面则恰恰相反,采用DNP时的效果比它明显得多。这种情况可以说明一点,那就是成型加工的条件会影到稳定体系

的效能。

为了提高聚氯醚的耐候性,在聚氯醚中加入紫外光的吸收剂和抗氧剂并用的稳定体系,获得了较好的成效。现将国外和我们的部分试验结果分别举例如表11、12。

表 11

稳定体系	150℃下薄片寿命(小时)	紫外光照 250 小时	
		对比粘度下降百分率(%)	抗张强度下降百分率(%)
空 白	40~60	75(50小时)	—
2246 + 环氧树脂 + 1,3-二(4'-苯酰-2'-羟基-苯氧基)丙醇	4000	8	0
2,4-二羟基-5-偶氮苯基-二苯甲酮	4500	3	0
羟基萘醛丁胺镍	3500	12	6

表12

配方 (按树脂重量计)	0.3毫米厚薄片户外 曝露变脆时间(天)
1%736 + 0.5%UV-9	135
1%2246 + 1%三嗪-5	135
1%2246 + 1%UV-9	93
1%DNP + 1%UV-9	120
空 白	<30

聚 砜

聚砜与上述几种工程塑料相比,是近年来发展起来的。常见的聚砜是由双酚A钠盐与二氯二苯砜在二甲基亚砜溶剂中缩聚而得的热塑性工程塑料。聚砜有极好的耐热老化性能。聚砜在150℃下经历5000小时仍然保持着很高的机械强度。在70℃和相对湿度为95%的湿热条件下,3000小时后机械性能仍几乎不变。

然而,国内外已有不少试验证实,聚砜耐候性较差。例如,广州东风化工厂提供的聚砜在户外曝露5个月后,其抗冲强度便下降了82%(从130降到24公斤·厘米/厘米²)。

聚砜除了耐候性较差外,还有几个缺点:容易开裂、缺口抗冲击强度低和熔融流动性差。这些缺点和耐候性差相比,尤为突出。因此,目前国外都着重在研究聚砜的改性问题。如若只考虑聚砜在室内使用,那末耐候性差的缺点就不突出了。所以,对于如何改进聚砜耐候性的问题,国内外都研究得

一个化合物中同时含有二个不同的官能团,就可以一起解决热和光稳定的问题。上述的2,4-二羟基-5-偶氮苯基-二苯甲酮就属于这样的化合物。加有此物的聚氯醚薄片,可在150℃下经4500小时、紫外光照300小时和湿热气候户外曝露10年后仍保持使用性能。

近来,我们还开展了一些聚氯醚的实用老化试验。从初步结果看来,加有防老剂的聚氯醚制品(如阀门、叶轮、开关等)在高温和有腐蚀介质存在下使用,情况良好。目前,这方面的工作还正在进行中。

不多。国外资料提过,为改进聚砒耐候性,可采用表面涂漆和镀金属的办法。采用玻璃纤维增强和共混方法,可改善聚砒的耐应力开裂性、缺口强度和熔融流动性。据报导,聚砒与3%聚乙烯共混,既能使聚砒耐应力开裂,又可提高缺口抗冲强度和降低熔融粘度。降低了熔融粘度,注射温度便可降低,这样就能避免聚砒在成型加工过程中发生交联或降

解。这也是防老措施之一。采用玻璃纤维增强的方法,除了改善聚砒的耐应力开裂性之外,在一定程度上还可以提高聚砒的耐老化性能。例如,广州东风化工厂提供的、加有20%玻璃纤维的聚砒,在180℃下经3000小时后抗张、抗冲、抗弯强度都比未加玻璃纤维者为高。具体结果如表13。

表 13

样 品	试 验 条 件	抗 张 强 度 (公斤/厘米 ²)	抗 冲 强 度 (公斤/厘米/厘米 ²)	抗 弯 强 度 (公斤/厘米 ²)
未经增强聚砒	原 始	7 6 7	1 3 0	1196
	180℃、3000小时	5 5 5	3 6	1209
20%玻璃纤维增强聚砒	原 始	7 9 3	9 7	1253
	180℃、3000小时	7 6 7	4 9	1416

聚砒大分子链末端的羟基和—ONa基,以及聚砒中低分子量级份和未反应双酚A钠盐的羟基和—ONa基,都会影响到聚砒的老化性能。据最近报导,聚砒的羟基含量不同,耐热老化性能亦不同。羟基含量高或低分子量级份大的聚砒,在成型加工后特性粘度降低较剧。末端羟基被封闭后的聚砒,有优异的耐热老化性能,在成型加工后特性粘度保持不变。因此,对聚砒中的末端羟基和—ONa基加以封闭,以及将聚砒中的低分子量级份和未反应的双酚A钠盐除净,也能改进聚砒的耐老化性能。此外,为了避免聚砒在成型加工过程中发生降解,亦应除去所含有的杂质和溶剂。

的。只要我们了解塑料老化的内因、外因和规律,并采取各种适宜的防老化措施,就能大大延长塑料的使用寿命。

从上述试验结果看来,热塑性工程塑料在户外曝露时,老化问题比较突出。因此,它们若在户外应用,最好添加紫外光吸收剂等防老剂,或采用其他有效的光防护措施。若在室内应用或贮存,只添加抗氧剂即可。

老化,只是塑料应用中的一个问题。除此之外,还有原材料质量、选材、制品和模具设计、成型加工等方面的问题。它们不但常常容易与老问题混淆,而且还会影响到塑料的使用性能,所以也应重视。

结 语

事物都是一分为二的。塑料有许多宝贵性能,也有老化等一些缺点,这是不足为奇



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. 工程塑料老化与防老化概述](#)
- [2. 土工合成材料的老化性能研究](#)
- [3. 高分子材料的老化及防老化研究](#)
- [4. 化学发光方法在工程塑料老化及防老化检测中的应用\(摘要\)](#)
- [5. 聚丙烯土工合成材料的老化与防老化](#)
- [6. 工程塑料老化与防老化概述](#)
- [7. PVC/ABS共混材料老化及其防老化研究](#)
- [8. 工程塑料的防老化](#)
- [9. 工程塑料老化与防老化](#)
- [10. 工程塑料的卫士—防老化稳定剂体系](#)