

连载

合成材料的大气老化

胡行俊

(广州合成材料研究院, 广东广州, 510665)

摘要: 以高分子光化学原理为基础, 系统地阐述了高分子材料气候老化的机理, 包括老化特征、光老化历程——光激发的物理化学过程与光诱导的氧老化过程; 结合我们实际的研究工作论述了影响高分子材料大气老化的主要因素。大气环境因素包括太阳紫外辐射与能量、氧与臭氧、温度、雨水的相对湿度和微生物; 主要因素还涉及到高分子自身的杂质与添加剂和制备工艺的影响。

报导了 20 多年来我院承担国家自然科学基金重大项目, 开展了塑料、橡胶、涂料、胶粘剂四大合成材料在我国 8 大气候区域进行气候老化的研究结果与老化规律研究, 我们认为高分子材料老化不是高分子材料一个孤立而单一的行为, 它与高分子自身的特性、配方(防老化)、改性、工艺成型等实属一个整体行为, 彼此间是相关联的结果。并简要探讨了合成材料大气老化寿命与人工光加速试验间的相关性问题。

关键词: 气候老化, 高分子材料, 紫外光辐射, 光氧老化

中图分类号: TQ31

The Weathering of Polymer

HU Xing-jun

(Guangzhou Research Institute of Synthetic Materials, Guangzhou 510665, Guangdong, China)

Abstract: This article described in a systematic way the weathering mechanism of synthetic materials based on polymer photochemistry. It includes characteristics of aging, photodegradation process—photoexcited physical-chemical process and photoinduced oxy-aging process; Explained natural main factors caused aging of synthetic materials combined our research work. Natural environment factors include solar UV irradiation and spectrum, oxygen and ozone, temperature, rain and humidity, microbe; Impurity, additives and polymer processing in their own.

This article covered our Institute undertook major project supported by National Natural Science Fund more than 20 years which carried out Plastics, Rubbers, Paints and Adherents exposed at eight climatic areas in China, got great research results and the regularity of weathering. We affirm also that the aging of synthetic materials is not an isolation behaviour or an one-track mind, it connects actually with polymer's character, additives compounded, modification, processing situation as a whole. They are an organic relatives.

Key words: weathering, polymer materials, UV radiation, photo-oxidation aging

1 合成材料的大气老化机理

1.1 老化特征

高分子材料在户外曝露于太阳光和大气的环境下, 因吸收紫外光而发生一系列复杂而有害的过程, 人们常称这种过程为大气环境中的光氧老化

(光氧降解)过程, 实质上就是高分子链发生了种种物理和化学变化的结果。如表现在外观变色、表面龟裂、物理力学和电性能变坏等。这些老化的物理行为随不同高分子而不同, 如烯烃类光氧老化后外观常变黄色; 聚氯乙烯呈棕褐色; 而有些高分子材料会发生形变如弯曲或收缩; 弹性体会变硬等。

由于表面龟裂或变脆, 往往导致材料韧性和强度急剧下降以致最终丧失力学性能。光氧老化的化学变化导致链断裂或交联, 且伴随生成含氧基团如酮、羧酸、过氧化物和醇等, 对于聚烯烃和许多其他的高分子, 常因具有良好的介电性能而广泛用作介电体, 可是光氧老化常引起极性基团聚集使介电常数和表面电阻发生了显著的变化, 致使电性能变坏。

上述种种老化程度随高分子的结构不同而有很大差异, 如聚四氟乙烯因极强的碳-氟键使它具有优越的光氧稳定性; 聚甲基丙烯酸甲酯因仅对短波紫外线有较低的吸收能力, 所以能在户外较长期使用; 聚碳酸酯吸收紫外光后能以光化学重排消耗掉吸入的能量, 所以也具有良好的光氧稳定性; 聚烯烃特别是聚丙烯因分子链中存在弱键, 所以光氧稳定性很差。

关于光氧降解过程和防止这种降解过程的发生, 已有很多研究报导。这些研究工作的基础是光化学效应, 即物质在吸收光后所发生的反应。近年来尤其有机光化学领域的发展, 不仅有助于光氧降解过程知识的深化, 而且更推动了对该过程的分析研究, 只有清楚理解了降解机理才能更有效更直接地提出光氧稳定化的措施和稳定化的方向。

1.2 老化历程^[1-3]

1.2.1 光激发

物质只有吸收光才能受光的作用发生种种过程。光和物质的初级相互作用是一个分子和一个光子间的相互作用, 光子和分子作用结果可使分子激发到转动激发态、振动激发态或电子激发态。而高分子的光降解反应就在分子的电子激发态上发生的, 即分子的一个或几个电子被激发到较高的能量轨道上, 形成激发态分子 M^* :



M^* 是具有额外能量的新的化学粒子, 它具有自己特殊的化学和物理性质。

假如高分子链所吸收光的能量比键解离能大时, 会发生链断裂。共价键的断裂可分为非均性裂解和均性裂解两种, 通常键解离能指的是均裂某一键所需要的能量。对不同类型的键固然键解离能不同, 即使相同的 C-H 键, 不同状况时解离能也不同, 如伯 C-H > 仲 C-H > 叔 C-H, 这是因为键断裂所生成的自由基越稳定, 这种键就越容易均裂, 所

以自由基稳定度 $R_3C \cdot > R_2HC \cdot > RH_2C \cdot$ 。有时被吸收光的能量不一定能使链断裂, 而形成电子激发状态, 激发的分子本身发生反应, 有时也能把毗连的分子引进反应。

从太阳光来的光能足够使许多高分子的单键发生断裂, 因此化学反应是消散电子能的一种形式, 它包括了形成自由基、离解、环化、分子重排、裂解作用; 此外尚有许多辐射和非辐射的物理过程也能消散所吸收的能量。光稳定化过程实质上是要确保处于激发态的能量仅以光物理过程的形式消散掉。

(1) 光物理过程

有机分子吸收光子后, 在大部分情况下发生电子能级由最低的基态 (S_0) 向单线激发态的跃迁 ($S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2$), 在稍低于单线激发态的地方, 常由于电子自旋的相互作用而产生能级分裂形成三线态 (T_1), 见图 1。

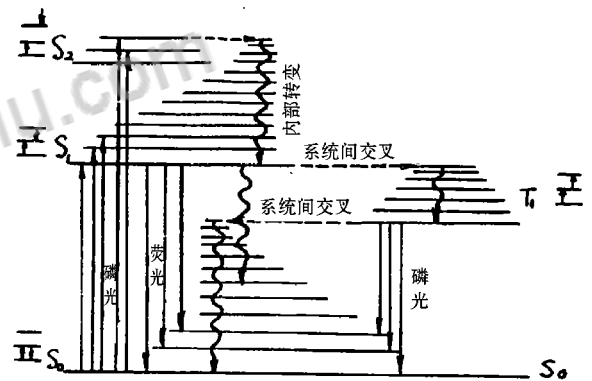
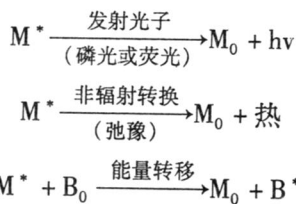


图 1 分子的光物理过程

分子在单线态和三线态的电子对处于不同轨道, 是相对独立的, 而且其自旋既可能像在基态一样地相反 (), 也可以平行 (或), 但三线态的自旋平行的两个电子不能同时在它们各自轨道的重叠区出现。它们平均距离的间隔要大于单线态, 而且电子的库仑排斥要小些, 因此三线态处于较低的能量级。在初级跃迁后的一瞬间, 在激发态分子发生次级反应之前, 分子内部还会迅速地发生许多变化, 使一个受激分子 M^* 通过各种不同的过程来降低活性, 如: 内部能量转换 (驰豫), 即在单线激发态上的电子要从较高的能级无辐射地转换掉能量 (内部转换), 回到较低的能级; 单线激发态的最低能级 (S_1) 和三线态间有着竞争而发生系间串跃, 有些能量通过无辐射转换 (驰豫) 到三

线态(T_1), 这种系间窜跃属于自旋禁阻(不相容)过程。三线态又可通过放出光子(发射磷光)而回到基态或者以系间窜跃($T_1 \rightsquigarrow S_0$)回到振动激发的基态 S_0 ; 也可以通过单线激发态的最低能级(S_1)放出光子(发射荧光)或将激发态转变成振动能(内部转换)回到基态。除分子本身内部去活外, 另一种是分子间的光物理过程, 是由单线态(S_1)或三线态(T_1)将能量转移到另外的分子以致去活, 此时只有当接收能量转移的分子可以生成能量比激发态分子低的激发态时, 能量才可能转移, 而且当这两者的能垒很大时, 这种转移实际上是不可逆的。这种能量转移的过程也就提供了稳定化的方法。

总括起来有三种降低活性的过程:



不管分子是处于单线态还是三线态, 其能量都是比较高的, 都有可能发生初级光化学过程, 曾发现多数有机光化学过程的起始点是最低激发单线态(S_1)和三线态(T_1)。

(2) 光化学过程

光物理过程虽排除了多数激发能, 可是仍然会发生某些反应而导致一系列其他的反应发生。如激发态分子 M^* 可能进行化学反应, 或者通过重排或者通过与另外分子 B 作用, 使能量接受者 B^* 可能作进一步的反应生成产物。在化学上这个包含有激发态分子 M^* 的步骤, 属于初级光化学过程。



此后产物还可能进行进一步的反应, 称为次级过程, 这些是暗反应, 其结果是生成最终的、稳定的产物。

从研究能量衰减过程中的寿命得知, 多数有机分子 S_1 的荧光寿命在 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ 秒范围内, T_1 磷光寿命在 $10^{-3} \sim 20$ 秒范围内, 这说明三线态的寿命比单线态的寿命长, 因此有较长的时间和机会参加化学反应。所以多数有机光化学是 T_1 态的化学, 而且能量转移过程也需要较长些时间, 所以三线态

比单线态更有可能参与能量转移过程, 因此对三线态光化学的研究就显得格外重要。

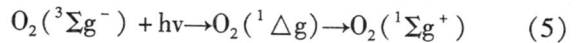
(3) “热”基态反应

当激发态分子由 S_1 转换它的激发能量去活成振动能回到基态 S_0 时, 此时的处于高振动能级的分子有可能发生如同热激发基态所发生的反应, 好似光诱导的热反应。

1.2.2 光氧老化

(1) 单线态氧的形成

基态的氧分子是三线态分子 [$O_2(^3\Sigma_g^-)$], 两个电子自旋平行呈顺磁性, 它能够有效地猝灭电子激发态的单线态和三线态分子, 而自身激发成为单线态分子。单线态氧分子有两种激发态存在, 第一激发态($O_2(^1\Delta_g)$)和第二激发态($O_2(^1\Sigma_g^+)$):



它们的性质列于表 1。

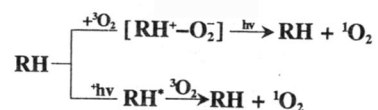
表 1 单线态氧的性质

氧分子的状态	最高填充分子轨道的电子排布	相对能量 (千卡/克分子)	在液相中寿命(秒)
基态氧 $O_2(^3\Sigma_g^-)$	$\uparrow \quad \uparrow$	0	
第一激发态 $O_2(^1\Delta_g)$	$\uparrow \quad \downarrow$	22.48	约为 10^{-4}
第二激发态 $O_2(^1\Sigma_g^+)$	$\uparrow \quad \downarrow$	37.54	约为 10^{-10}

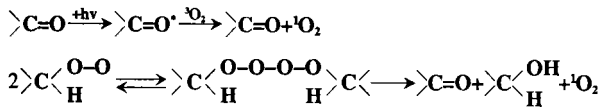
通常将第一激发态氧分子称为单线态氧(简写成 1O_2), 在空气中它能存在 0.1 秒或更长时间。在初级光化学引发过程中单线态氧被认为是主要成份。该过程包含了“纯”高分子、氧和高分子的络合物、氧分子、臭氧或臭氧和高分子的络合物在吸收紫外光时所发生的一系列的化学反应。

在聚合物链中产生单线态氧的过程是多种多样的, 如: 激发态的高分子与氧分子作用, 将能量传递给氧分子时产生单线态氧; Chien 等提出高分子-氧相互作用可形成一种电荷转移络合物(或称 CT 络合物), 这种络合物可吸收紫外光后被激发, 通过能量转移(激发的电荷-转移态)产生单线态氧而引发光氧化反应:

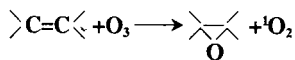
总括起来有三种降低活性的过程:



高分子链中某些降解产物与氧作用或自由基终止反应过程中都能产生单线态氧:



此外，臭氧也能被紫外光和可见光光解形成氧原子和单线态氧分子： $O_3 + hv \rightarrow ^1O_2 + O(3p)$ ；高分子-臭氧间的作用可产生臭氧络合物，该络合物也能分解产生单线态氧；高分子链中某些不饱和键、某些含 N、S、P 等元素的添加剂也易与臭氧化反应而产生单线态氧：



上述种种情况下形成的单线态氧能与高分子链反应，尤其是与高分子链中不饱和键反应，生成大分子氢过氧化物，该物能进一步分解引发导致自动氧化降解。

(2) 高分子链降解

高分子受光激发后在有氧存在的大气环境中所发生的一系列氧化反应过程即高分子的光氧降解历程。从目前对多种高分子的光氧老化过程进行研究的结果，认为它是无规降解过程，在降解进行中表现出分子量降低很快，单体量析出很少，量子产率很低（量子产率指每吸收一个光量子最终形成或分解的分子数目，它是光化学反应效率的一个重要参数）。

高分子光氧降解过程是非自由基过程和自由基过程的结合。首先表现在高分子链含氧量增加，然后发生一系列由氧化引起的主链断裂。实验证实，在链断裂形成的氢过氧化物 (ROOH) 和羰基 ($>C=O$) 高分子链的吸光基团或称为生色团，这两个基团在吸收紫外光后能进一步诱发光氧化反应，是引起进一步光氧降解反应的主要基团。

RO-OH 键的解离能较小，而在相同浓度下 $>C=O$ 对紫外光能量的吸收要比 ROOH 约大八倍，所以 ROOH 的光分解速率比 $>C=O$ 快得多。



实验证明 ROOH 的分解也促进了 $>C=O$ 的生成，所以在引发反应初期以 ROOH 为主，而后，随着 ROOH 的迅速分解，量子产率大于 1 ($\phi_{ROOH} > 1$)，在分子链中 $>C=O$ 含量急剧增高，此时的降解反应以 $>C=O$ 为主。

酮类羰基每当吸收一个适当能量的光子后会出三种电子激发形式，如图 2 所示。电子从定域在

氧原子上的非键 n 轨道跃迁到脱定域的反键 π^* 轨道、 π^* 轨道；或者也可能从较低能量的成键 π 轨道跃迁到能量最高的 π^* 轨道，形成激发 ($n - \pi^*$) 态或 ($\pi - \pi^*$) 态，而且 $^1(n - \pi^*)$ 单线态可能通过系间窜跃形成 $^3(n - \pi^*)$ 三线态，这两种激发态都有可能发生裂解反应。因而受激发分子将按能量递增的顺序跃迁到 ($n - \pi^*$) 态、($\pi - \pi^*$) 态、($n - \pi^*$) 态，如图 3 所示。

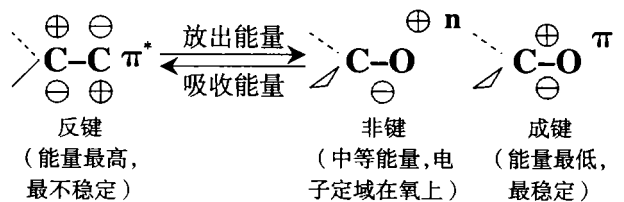


图 2 酮类羰基三种电子激发形式

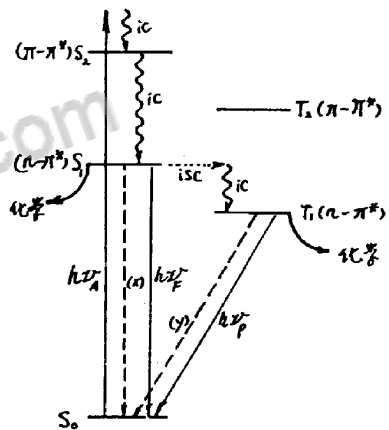
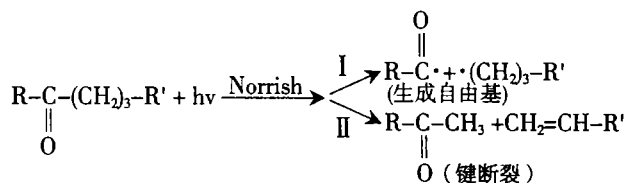


图 3 羰基化合物的能级图

含酮高分子的光化学反应如脂肪酮，主要有二种类型的断裂反应：



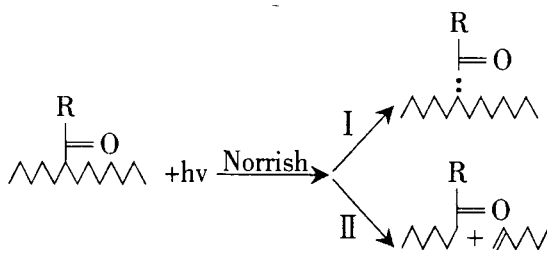
该裂解过程的量子产率一般小于 1 ($\phi < 1$)。羰基的位置不同反应的量子产率也不同，如一个主链含羰基的固态高分子，当发生光化学反应时，由 Norrish (D) 型反应生成的两个长分子链自由基，因分子量大，在固体状态时活动性很小，以致自由基两端离开不远，所以很容易再重新结合而失去活性，这种现象在有机光化学反应中（下转第 38 页）

~ 49

- 17 哈鸿飞, 吴季兰, 主编. 高分子辐射化学原理及应用. 北京大学出版社, 2002, 56 ~ 32
- 18 罗延龄. 高聚物辐射接枝技术及其应用. 合成橡胶工业, 1998, 21 (3): 142 ~ 145
- 19 谭绍早. 聚丙烯酸丁酯 - 丙烯酸 / 苯乙烯辐射接枝共聚物粘接性能研究. 橡胶工业, 1997, 44 (7): 393
- 20 Chen W K W. Studies on Graft Copolymers Derived by Ionizing Radiation J Polym. Sci, 1957, 23 (4 ~ 6): 903
- 21 王中央. 辐射接枝改性聚乙烯粘接性的研究. 核技术, 1989, 12 (5): 267
- 22 W irsen A Graft Polymerization of Acrylamide onto LLDPE Film by Electron Beam Preirradiation in Air or Argon I Influence of Dose, Grafting Temperature, and Monomer Concentration J. Polym. Sci Part A: 1995, 33 (2): 2039
- 23 Wang Y, Li R H. Electron Beam Irradiation Induced Graft Polymerization of Polyethylene Powder Chin Chem. Lett, 1994, 5 (4): 329
- 24 Curto D, Valenza A. Blends of Nylon - 6 with a Polyethylene Functionalized by Photooxidation J. Appl Polym. Sci, 1990, 39 (4): 865
- 25 幕内惠三著. 徐俊, 孟永红译. 聚合物辐射加工, 科学出版社, 2003年, 135
- 26 王俊环, 赵革, 王锡臣. 辐射技术在高分子材料中的应用. 塑料, 2003, 32 (2): 12 ~ 15
- 27 韩明昱, 贾润礼. 聚合物的辐射改性研究. 辽宁化工, 2004, 33 (3): 159 ~ 163

(上接第 27 页)

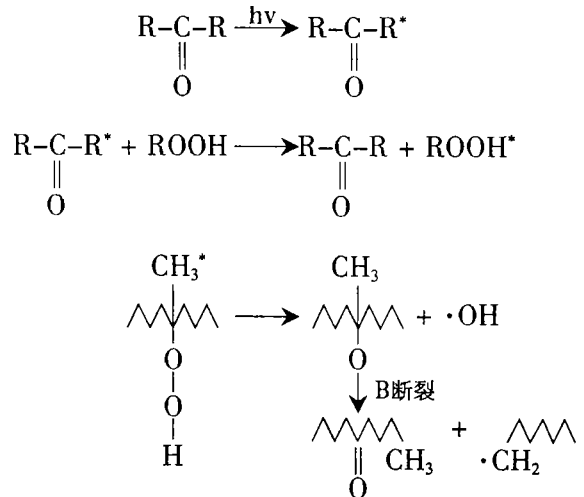
常称之为“笼效应”，即是大分子在固相中的离解反应常因这种“笼效应”而可能引起一种有效的暗逆反应，使断链复合而不能分开。因此对于主链带 >C=O 基的高分子光降解，Norrish (I 型) 反应的量子产率是低的，而 Norrish (II 型) 反应的量子产率相对会比较高，但这两种反应的结果都导致分子量降低；而支链上带 >C=O 基的高分子发生光化学反应时，按下式进行：



因此 (I 型) 反应生成一个大分子自由基和一个小分子自由基。因小分子自由基较易活动，“笼效应”不起作用，因此支链带 >C=O 基的高分子光降解，Norrish (I 型) 反应有一定的量子产率，但这个反应基本上不降低分子量，而影响分子量降低的

链断裂是由 (II 型) 反应的结果。

受激含酮高分子往往也能将能量转移给 ROOH，诱发 ROOH 的分解，但 ROOH 的分解并不直接引起主链断裂，据报导仅引起约 2% ~ 3% 的主链断裂，可它分解后的次级反应能引起主链断裂。



所以早期除去 ROOH 以防止高分子光降解是非常重要的^[1-3]。(待续)

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. [合成材料的大气老化](#)
2. [常用合成材料大气腐蚀\(老化\)数据积累及老化与防老化的研究](#)
3. [“常用合成材料大气腐蚀\(老化\)数据积累及老化与防老化研究”已取得成果](#)
4. [新粤两地签署合成材料大气环境自然老化项目合作协议](#)
5. [常用合成材料的老化与防老化研究](#)
6. [土工合成材料的老化研究](#)
7. [合成材料的大气老化\(续完\)](#)
8. [合成套氧化锌限压器裙套材料的选择及其耐大气老化性能](#)
9. [太阳能利用中合成材料大气老化及其试验的特点](#)
10. [合成材料的大气老化\(续\)](#)