

高分子材料 老化与防老化

化学工业部合成材料老化研究所编

化学工业出版社

56.573
149

高 分 子 材 料 老 化 与 防 老 化

化学工业部合成材料老化研究所 编

化 学 工 业 出 版 社

本书系统介绍了高分子材料老化与防老化的基本知识。全书共分八章，主要阐述了高分子材料老化的基本概念、影响老化的主要因素、老化的主要机理和主要试验方法、老化的评定、防老化的基本理论和措施，还列举了部分材料的防老化配方。

本书可供从事高分子材料生产、科研、使用单位及有关部门的技术人员、工人和管理干部学习，也可供高等院校和中等专业学校师生学习参考。

本书由曾宪丰、甘润德、胡行俊、陈经盛、杨逊博、李耀荣、唐福培、罗祖波、沈其昕、郭安泉同志编写。

高分子材料老化与防老化

化学工业部合成材料老化研究所 编

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张14字数307千字印数1-9,460

1979年12月北京第1版1979年12月北京第1次印刷

书号15063·3125定价1.45元

编 者 的 话

几十年来，包括塑料、合成橡胶、涂料、合成纤维在内的高分子材料获得迅速发展，并成为国民经济各部门、国防建设和人民生活不可缺少的材料。但由于高分子材料容易老化，故影响着它的应用和发展，这是当前必须要研究解决的问题。

高分子材料老化与防老化是研究高分子在一定条件因素作用下，性能逐渐变坏的过程和规律及其如何防护的科学。对老化的研究不仅能改进材料的性能，扩大使用范围、延长使用时间，而且会丰富高分子科学理论。

大力研究和发展材料科学技术是实现我国四个现代化的需要，是当前全国科技发展规划中的八项重点任务之一。而高分子材料是材料科学研究的内容之一。我们要革新高分子材料的生产技术；要研制满足国防和新兴技术所需要的特殊材料；要开展材料科学的基础研究，发展新的实验技术和测试方法，逐步达到按指定性能设计新材料等。所有这些任务都直接或间接地同老化研究有关。例如，要实现按指定性能设计新材料，就必须对材料的宏观性能与微观结构间的关系作深入的研究和理论上的探讨，这对高分子材料来说，就要涉及老化性能与老化机理的研究。

为了交流老化研究的经验，普及老化基本知识，在所党委的直接关怀和大力支持下，我们写了这本书。编写时考虑了普及与提高相结合，以普及为主，在内容上以防老化为侧

重点，以便使读者在了解高分子材料老化问题之后，懂得防老化的基本途径和措施。

本书引用了有关兄弟单位的一些报告或数据，编写过程中还得到所内很多同志的支持和帮助。我们特在此表示感谢！

由于我们水平不高，知识有限，书中的缺点和错误一定不少，望读者给予批评和指正。

编 者

一九七八年九月于广州

目 录

第一章 高分子材料老化及其特征	1
第一节 老化.....	1
第二节 老化特征.....	2
第二章 高分子材料老化的原因	4
第一节 高分子材料老化的内因.....	5
一、塑料老化的内因.....	5
二、橡胶老化的内因.....	13
三、涂料老化的内因.....	17
第二节 高分子材料老化的外因.....	21
一、大气环境因素的影响.....	21
二、成型加工条件因素的影响.....	31
三、机械应力对橡胶老化的影响.....	34
参考文献.....	35
第三章 高分子材料老化的主要机理	38
第一节 塑料老化的主要机理.....	39
一、聚烯烃.....	39
二、聚氯乙烯.....	47
三、聚甲醛.....	54
第二节 橡胶老化的主要机理.....	57
一、不饱和与饱和碳链橡胶的氧化机理.....	58
二、杂链橡胶的氧化机理.....	59
三、不饱和和碳链橡胶的臭氧老化机理.....	61
参考文献.....	62
第四章 高分子材料老化试验的主要方法	64

第一节 大气老化试验	65
一、大气老化试验条件的选择	67
二、大气老化试验方法	76
第二节 其他类型的大气老化试验	85
一、棚内曝露试验	85
二、橡胶大气动态老化试验	86
三、耐光性试验	87
四、加速大气老化试验	87
第三节 人工气候试验	94
一、人工气候箱的类型和基本结构	94
二、各种人工老化光源的特点	97
三、试验条件的选择	107
四、试验程序与要求	116
五、关于人工气候试验与大气老化试验 之间的换算关系	117
第四节 热空气老化试验	125
一、试验设备	125
二、试样	126
三、试验条件	126
四、试验程序	127
五、影响试验结果的因素	128
六、关于贮存期的估算	130
第五节 热氧化吸氧试验	133
一、基本原理	133
二、测量方法概要介绍	134
三、影响试验的因素	135
四、试验装置和方法	138
五、应用实例	141
第六节 湿热老化试验	146

一、试验设备	148
二、试验条件	149
三、试验用水	150
四、试样、性能测试等的选取	150
五、影响试验结果的因素	150
第七节 臭氧老化试验	151
一、试验设备	151
二、试验方法	153
三、影响因素讨论	159
第八节 盐雾腐蚀试验	162
一、概况	162
二、基本原理	164
三、影响试验的因素	164
四、试验设备	166
五、试验条件	167
第九节 二氧化硫腐蚀试验	168
一、概况	168
二、基本原理	168
三、影响试验的因素	169
四、试验方法	172
第十节 人工抗霉试验	174
一、高分子材料抗霉性试验菌种	174
二、试样	175
三、试验方法	175
参考文献	177
第五章 高分子材料老化的评定	179
第一节 塑料老化的评定	180
一、常用指标	180
二、特殊指标	184

三、不同使用场合下的指标选用	186
四、不同制品的指标选用	186
五、综合评定	186
第二节 橡胶老化的评定	187
一、生胶	187
二、硫化胶	189
三、橡胶制品	196
第三节 涂料老化的评定	196
一、漆膜外观检查的评价指标	197
二、特种涂料的评价	199
参考文献	201
第六章 物化分析在老化研究中的应用	202
第一节 分子量及其分布的测定	202
一、测定高聚物分子量及其分布在老化研究上的意义	202
二、用粘度法测定分子量	203
三、用沉淀分级法和凝胶渗透 色谱法测定分子量分布	205
四、应用实例	206
第二节 热分析方法	216
一、热重分析法 (TGA)	218
二、差热分析 (DTA) 与差示扫描量热法 (DSC)	229
第三节 红外光谱分析	240
一、基本原理	240
二、红外光谱分析在老化研究中的应用	247
第四节 化学发光分析	264
一、高分子材料的化学发光	264
二、高分子材料化学发光测量装置	266
三、应用举例	267
第五节 电学性能测试	272

一、基本原理·····	272
二、测量仪器·····	276
三、在高分子材料老化研究中的应用·····	276
参考文献·····	284
第七章 高分子材料的防老化 ·····	287
第一节 改进聚合和后处理工艺·····	287
一、减少不稳定结构·····	288
二、封闭端基·····	293
三、减少或除去催化剂残留物·····	294
四、除去其他杂质·····	295
第二节 改进成型加工和后处理工艺·····	296
一、原料预处理·····	297
二、成型加工工艺·····	299
三、制品及其模具设计·····	304
四、热处理·····	304
五、定向·····	306
第三节 改性·····	307
一、共聚·····	308
二、共混·····	312
第四节 物理防护·····	315
一、涂漆·····	315
二、镀金属·····	316
三、防老剂溶液的浸涂和涂布·····	317
第五节 添加防老剂·····	318
一、抗氧化剂·····	319
二、紫外光稳定剂·····	336
三、热稳定剂·····	343
四、防霉剂·····	348
参考文献·····	350

第八章 防老体系与配方	353
第一节 聚烯烃	353
一、提高热氧化稳定性.....	354
二、光稳定化.....	357
三、钝化金属离子的催化作用.....	359
四、配方实例.....	361
第二节 聚氯乙烯	364
一、硬质制品.....	365
二、软质制品.....	370
三、配方实例.....	374
第三节 其他通用塑料	385
一、聚苯乙烯和改性聚苯乙烯.....	385
二、有机玻璃.....	386
三、线型聚酯.....	387
四、聚胺酯和泡沫聚胺酯.....	388
第四节 工程塑料	392
一、ABS.....	392
二、聚碳酸酯.....	396
三、聚酰胺.....	400
四、聚甲醛.....	404
五、聚苯醚.....	408
六、聚氯醚.....	411
七、聚酰亚胺.....	414
八、聚-4-甲基戊烯-1	415
第五节 橡胶	417
一、橡胶防老体系选择的原则.....	417
二、各种橡胶的防老化措施及其配方.....	420
参考文献	428

附录：防老剂和增塑剂的化学名称及代号表	432
一、抗氧剂.....	432
二、紫外光稳定剂.....	434
三、热稳定剂.....	435
四、增塑剂.....	435

第一章 高分子材料老化及其特征

第一节 老 化

高分子材料（包括：塑料、橡胶、涂料、纤维等）在加工、贮存和使用过程中，由于受内外因素的综合作用，使性能逐渐变坏，以致最后丧失使用价值，这种现象称为“老化”。

老化是一种不可逆的变化，或者说是不可逆的化学反应。如聚氯乙烯薄膜出现了“斑点”之后，这种“斑点”便无法消除。斑点的出现是聚氯乙烯薄膜老化在其外观上出现的一种特征。

但是，有些高分子材料，当受到外界某种因素的影响时亦会出现类似于老化的现象。譬如，有些绝缘材料，受潮后绝缘性能下降，但干燥后，又恢复原有的绝缘性能；某些工程塑料，在温湿度不同的条件下，其机械性能呈可逆性的起伏变化等。这类可逆性的变化，实质上是一种物理过程，没有触及高分子化学结构的变化，因此，不属于“老化”。

老化是高分子材料的一种通病，几乎没有一种高分子材料是不发生老化的。按照辩证唯物论的观点，一切事物都有它产生、发展和消亡的过程。高分子材料老化有如岩石之风化、钢铁之锈蚀、生命之衰亡一样，反映了事物在一定条件下由量变到质变的过程。单体在一定条件下经过聚合或缩聚变成高聚物之后，由于内外因素的作用，按一定规律发生老

化。有的以降解为主，变成低分子量聚合物或其他化合物；有的可以变回原来的单体（如聚甲醛老化可解聚成单体甲醛）；有的以交联为主（如聚砷的热老化），最后引起质的变化。因此，高分子材料的老化也是一种不以人们的意志为转移的客观规律，要想绝对地防止高分子材料发生老化，那是不可能的。但是，人们可以通过对老化过程的研究，逐步认识和掌握高分子材料老化的规律性，并利用这种规律，采取恰当的防老化措施，以延缓其老化速度，提高材料的耐老化性能，以达到延长使用寿命的目的。认识客观世界的规律性是为了能动地改造客观世界，这也是我们研究老化问题的基本出发点。

第二节 老化特征

高分子材料发生老化时，由于材料的品种不同，贮存使用条件也不同，因而有各种不同的老化破坏特征。如农用薄膜经日晒雨淋，发生变色、变脆、透明度下降等；户外用的电缆电线包皮，使用日久会变硬、破裂；聚氯乙烯凉鞋、雨衣或其他制品，穿用久了，发生变色、开裂、长霉；有机玻璃的手表表面，用久后透明度下降，出现银纹；玻璃钢制品长期曝露在大气中，其表面逐渐露出玻璃纤维（即起毛）、逐渐变色、失去光泽、强度下降等等。

汽车轮胎和自行车胎，贮存或使用日久后发生龟裂；乳胶手套等制品，使用日久后会发粘，或者变硬、脆裂。橡胶的其他制品一般在使用过程中，出现弹性下降、变硬、开裂或者变软、发粘等。

油漆涂层使用日久后，一般都会出现光泽变暗（失光）颜色不如初期鲜艳。比如白色变黄，黑色变灰等，直至失去

本色(变色);以及脱粉(粉化)、龟裂、起泡、剥落等。

纤维制品在长久使用后,主要出现强力下降、褪色、断裂等。

高分子材料的老化现象虽然很多,但归纳起来主要的变化表现以下四个方面。

1. 外观的变化

材料发粘、变硬、变软、变脆、龟裂、变形、沾污、长霉;出现失光、变色、粉化、起泡、剥落、银纹、斑点、喷霜、锈蚀等。

2. 物理化学性能的变化

如比重、导热系数、玻璃化温度、熔点、熔融指数、折光率、透光率、溶解度、分子量、分子量分布、羰基含量等的变化;耐热、耐寒、透气、透光等性能的变化。

3. 机械性能的变化

如拉伸强度、伸长率、冲击强度、弯曲强度、剪切强度、疲劳强度、硬度、弹性、附着力、耐磨强度等性能的变化。

4. 电性能的变化

如绝缘电阻、介电常数、介质损耗、击穿电压等电性能的变化。

应当指出:一种高分子材料在它的老化过程中,一般都不会也不可能同时具有或同时出现上述所有的变化和现象。实际上,往往只是其中一些性能指标的变化,并且常常在外观上出现一种或数种变化为其特征。我们研究老化的时候,应当认真注意发现和观察它的老化特征,从现象入手,揭示它的本质,从而认识和掌握材料的老化规律。

第二章 高分子材料老化的原因

高分子材料老化的原因。不外乎有二个方面，一个是高分子材料的内因；一个是它的外因。内因主要是指：构成高分子材料的基本成分——高聚物本身的结构状态（包括化学结构和物理结构）和高分子材料体系内部各组分的性质、比例等。高聚物的结构状态及其组成和配方，在极大的程度上决定着材料耐老化性能的优劣。人们见到：不同品种或同一品种而不同配方的高分子材料，其耐老化性能有很大的差异，归根到底是由于高聚物的结构、性质等这些内因不同所决定的。外因是指：外界的环境因素，有物理因素、化学因素和生物因素等。主要是太阳光、氧、臭氧、热、水分、机械应力、高能辐射、电、工业气体（如二氧化硫、氨、氯化氢等）、海水、盐雾、霉菌、细菌、昆虫等等。这些外因特别是太阳光、氧、热等是引起各种高分子材料老化的重要因素。有些试验表明：同一品种、同一配方的材料，相同厚度的试样，由于“条件”不同，老化的情况差异很大。如未经稳定的、0.3毫米厚的聚丙烯薄片，夏天在广州户外曝露10天就脆裂；而挂在室内墙上的（受部分散射光影响）一年半还未脆裂；藏在暗室里的则五年还未脆裂。这说明环境条件不同，聚丙烯的老化速度差异就这么大，主要是外因起了作用（自然，这种影响是通过内因才起作用的）。我们如果能将光、热、氧加以隔绝，则许多高分子材料几乎可以长期稳定而不老化。但实际上很难做到，所以老化还是会发生，只

是速度极慢而已。总之，老化主要是由于高分子材料内部存在着易于引起老化的弱点（如不饱和双键、支链、羰基、末端羟基等）。外因正是通过它们促成和促进了老化的发生和发展的。老化往往是内外因素相互作用、交替影响极为复杂的过程。

在搞清楚老化的内因与外因的基础上，从内因着手，并结合外因的影响条件，分别采取适宜的防老化措施，从而达到延长材料使用寿命的目的。

第一节 高分子材料老化的内因

高分子材料老化的内因，视品种不同而异。本节主要以几种塑料为例，说明高分子材料老化内因的一些共性的东西，对橡胶与涂料的情况只作简要介绍。

一、塑料老化的内因

塑料老化的内因来自以下几个方面：首先，高聚物本身分子结构上存在的一些弱点；第二，制造过程（包括聚合、成型加工）中，引进高聚物中的一些新弱点；第三，除树脂外，其他组分存在的一些弱点；第四，塑料中的微量杂质。

（一）高聚物分子结构上的弱点

1. 化学结构

高聚物的化学结构，通常是指高聚物的基本结构单元——链节的结构。

大家熟知，高分子是由许许多多结构相同的链节，一个个地以化学键连接起来而组成的。高聚物的稳定性取决于其链节结构^[1]，即化学结构。这是有的塑料容易老化，有的塑料不容易老化的根本原因。化学结构类似而老化性能差别悬殊的聚四氟乙烯和聚乙烯，就是一个很好的例子。