

塑料老化 与防老化技术

SULIANGUOYU
YU FANGLAHUA JISHU

■ 杨育农 胡行俊 龚浏澄 主编



化学工业出版社

塑料老化与防老化技术

杨育农 胡行俊 龚浏澄 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

塑料是一种比较容易老化的材料,塑料制品的质量和使用寿命与塑料的老化有着密切关系。因此,在塑料的科研生产和加工应用中,防老化是一项非常重要的技术。本书以塑料材料的老化机理为基础,介绍了塑料老化的评估、塑料制品的防老化配方设计、塑料老化的检测方法与设备以及塑料材料老化试验评价方法。这些内容对于从事塑料制品生产与应用的技术人员和管理人员有直接的参考作用。

图书在版编目(CIP)数据

塑料老化与防老化技术/杨育农,胡行俊,龚浏澄主编.
北京:化学工业出版社,2007.5
ISBN 978-7-122-00251-8

I. 塑… II. ①杨…②胡…③龚… III. ①塑料-老化
②塑料-防老化 IV. TQ320.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 052680 号

责任编辑:白艳云 李胤
责任校对:郑捷

装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:北京市兴顺印刷厂
850mm×1168mm 1/32 印张7¼ 字数185千字
2007年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:22.00 元

版权所有 违者必究

序

合成材料在现代社会普遍使用，已经成为现代生活方式不可分割的一部分。然而，合成材料在使用过程中，在各种环境因素的作用下，自身结构会发生变化，常常导致性能的劣化。这就是合成材料的老化。老化的合成材料变脆变弱、变色失光，不仅可能影响制品的使用功能，而且可能涉及使用者的安全以及影响自然和人居环境。

因此，深入了解合成材料的老化规律，并采取科学有效的对策，是科技发展的基本要求，更是现代社会的迫切需要。

广州合成材料研究院在合成材料老化领域奋斗逾半个世纪，是我国合成材料老化领域的一支主力军。《塑料老化与防老化技术》一书汇集了本领域科技工作者的最新成果，内容包括合成材料的老化机理、稳定化方法、老化监控和检测、评估方法等，可供合成材料业内人士、科研工作者、经济管理人员以及社会各界人士参考。

本书的出版，必将有利于促进合成材料的改良和合理使用，有利于改善合成材料的环境效应，有利于提高合成材料的使用性能和安全性。

谨以此作序，愿合成材料的应用对我们的社会作出积极、健康、和谐的贡献。

广州合成材料研究院院长

孙卫

2007年3月28日

目 录

1 塑料的大气老化与防老剂的应用技术	1
1.1 概述	1
1.2 户外大气暴露试验技术	4
1.3 塑料气候老化的主要影响因素	8
1.3.1 太阳紫外辐射	8
1.3.2 太阳紫外光能量	9
1.3.3 氧和臭氧	11
1.3.4 温度	11
1.3.5 雨水与相对湿度	12
1.3.6 微生物	13
1.4 塑料耐候性及规律性研究	13
1.5 防老剂的应用技术	15
1.5.1 受阻胺、紫外光吸收剂与受阻酚并用	15
1.5.2 紫外光吸收剂与猝灭剂的并用	15
1.5.3 炭黑与受阻酚并用	16
1.5.4 受阻胺的高分子化	17
1.6 结束语	18
参考文献	18
2 塑料人工气候老化试验	21
2.1 概述	21
2.2 塑料人工气候老化试验方法	21
2.2.1 碳弧灯人工气候老化试验	22
2.2.2 氙灯人工气候老化试验	22
2.2.3 荧光紫外灯人工气候老化试验	25
2.3 塑料材料及其制品老化性能评价	27
2.3.1 外观变化	27
2.3.2 力学性能变化	28

2.3.3 其他性能变化	29
2.4 塑料自然气候老化与人工气候老化的相关性	29
2.4.1 相关性	29
2.4.2 实用相关性举例	31
2.5 结束语	34
参考文献	35
3 合成材料光加速试验与人工光源的关系	37
3.1 概述	37
3.2 试验与结果	37
3.2.1 试验仪器	37
3.2.2 几种人工光源紫外光谱分析	38
3.2.3 太阳紫外谱图	39
3.2.4 采用光电分光光度计的试验	40
3.3 试验结果讨论	42
3.4 结束语	43
参考文献	43
4 不同型号氙灯人工加速老化试验	45
4.1 概述	45
4.2 试验部分	45
4.3 结果与讨论	46
4.3.1 塑料薄膜在不同型号氙灯人工老化箱的试验结果	46
4.3.2 汽车面漆在不同型号氙灯人工老化箱的试验结果	47
4.3.3 外墙涂料在不同型号氙灯人工老化箱的试验结果	49
4.3.4 不同氙灯人工老化箱的特点差异	50
4.4 结束语	51
参考文献	51
5 有机光致变色化合物光化学稳定性能研究	53
5.1 概述	53
5.2 几种有机光致变色化合物的光化学稳定性	54
5.2.1 螺吡喃、螺噁嗪	54
5.2.2 俘精酸酐	55

5.2.3	二芳基乙烯类化合物	55
5.2.4	希夫碱类光致变色化合物	56
5.3	提高光化学稳定性的方法	56
5.3.1	结构因素	56
5.3.2	外加助剂和保护层	57
5.4	结论	57
	参考文献	57
6	国内外实验室光源加速老化试验设备	59
6.1	概述	59
6.2	碳弧灯光源设备	59
6.3	氙弧灯光源设备	61
6.3.1	氙弧灯耐候试验箱的组成	62
6.3.2	氙弧灯老化试验箱生产厂家	62
6.4	荧光紫外线光源设备	64
6.5	金属卤化物光源	66
6.6	结束语	67
	参考文献	68
7	应用阿累尼乌斯图推算高分子材料的贮存寿命和最高使用温度	69
7.1	概述	69
7.2	阿累尼乌斯方程式	69
7.2.1	阿累尼乌斯图推算高分子材料贮存寿命和最高使用温度的适用范围	71
7.2.2	阿累尼乌斯图推算高分子材料贮存寿命和最高使用温度的应用	72
7.2.3	临界值的选择	72
7.2.4	试样	72
7.2.5	老化试验时间	73
7.2.6	试验温度	73
7.2.7	热老化箱	73
7.2.8	试验程序	74

7.2.9 结果的评价	74
7.3 利用阿累尼乌斯图推算高分子材料寿命的示例	75
7.4 影响试验结果的因素	77
7.4.1 评价指标(测试性能)的选择	77
7.4.2 临界值的选择	78
7.4.3 实际贮存环境与试验环境的差异	78
参考文献	78
8 塑料抗氧剂、光稳定剂的作用功能、评价方法及选用	
原则	79
8.1 概述	79
8.2 抗氧剂、光稳定剂的作用功能与分类	79
8.2.1 抗氧剂	79
8.2.2 光稳定剂	81
8.2.3 受阻胺光稳定剂的热氧稳定作用与功能	82
8.3 抗氧剂、光稳定剂作用功能的评价方法	83
8.4 抗氧剂、光稳定剂的选用原则	85
8.4.1 选用抗氧剂、光稳定剂的参考原则	85
8.4.2 常用抗氧剂、光稳定剂与常用树脂的对应选择关系	87
8.5 结论	88
参考文献	88
9 抗氧剂、光稳定剂在 POM、PET 等塑料材料中的应用	91
9.1 概述	91
9.2 抗氧剂、光稳定剂改善 POM、PET、PVC/ABS 耐候性	91
9.2.1 改性聚甲醛	91
9.2.2 PBT 耐候专用料	93
9.2.3 PVC/ABS 共混改性料	93
9.3 受阻胺光稳定剂 HALS 在聚氯乙烯中的应用	95
9.3.1 HALS 用于聚氯乙烯膜	95
9.3.2 HALS 用于 PVC 硬制品	96
9.4 结论	98

参考文献	98
10 削弱或抑制抗氧剂、光稳定剂作用功能的若干因素	99
10.1 概述	99
10.2 配方中的其他化学助剂	99
10.3 填充材料	101
10.4 加工过程	102
10.5 使用环境	103
10.6 结论	104
参考文献	105
11 PVC 热稳定剂的发展趋势与锌基无毒热稳定剂技术	
进展	107
11.1 概述	107
11.2 PVC 热稳定剂的发展趋势	108
11.2.1 现用 PVC 热稳定剂体系及其性能特点	108
11.2.2 国内外的有关环保法规和行业自律行动	109
11.2.3 PVC 热稳定剂的发展趋势	112
11.3 锌基无毒热稳定剂技术进展	113
11.3.1 组分开发进展	113
11.3.2 产品性能水平	116
11.4 结束语	117
参考文献	118
12 无铅化稳定剂及应用研究进展	121
12.1 概述	121
12.2 稀土热稳定剂特性	123
12.3 作为热稳定剂的稀土元素化合物特性	124
12.3.1 稀土化合物的热稳定作用	124
12.3.2 稀土元素化合物的颜色及放射性	127
12.4 无铅化稀土/钙/锌多功能复合稳定剂	128
12.5 结束语	131
参考文献	131

13 国产钛白粉 R-996 在 PVC 异型材中的应用	133
13.1 概述	133
13.2 生产设备及工艺	134
13.2.1 主要设备	134
13.2.2 配方及混料工艺	134
13.2.3 混料与原配方混合工艺条件	134
13.3 挤出异型材工艺	135
13.4 产品物理性能及耐候性	135
13.4.1 物理性能	135
13.4.2 耐候性测试	136
13.5 结论	136
参考文献	137
14 ABS/PVC 合金耐候性能的研究	139
14.1 概述	139
14.2 试验部分	140
14.2.1 原材料	140
14.2.2 主要仪器设备	140
14.2.3 工艺流程	140
14.2.4 试验与检测	140
14.3 结果与讨论	140
14.3.1 ABS/PVC 合金广州户外老化试验结果	141
14.3.2 ABS/PVC 合金的氙灯人工加速老化试验	141
14.3.3 ASA 广州老化试验结果	142
14.3.4 ABS/PVC 合金与 ASA 耐候性能的比较	143
14.4 结论	143
参考文献	144
15 碳酸钙对聚丙烯户外老化性能的影响	145
15.1 概述	145
15.2 试验部分	145
15.3 结果与讨论	146
15.4 结论	147

16 园艺透明覆盖材料的功能性与材料寿命同步性研究	149
16.1 概述	149
16.2 延长覆盖用透明合成材料耐候性的研究	150
16.3 覆盖用透明合成材料长寿性与功能性的同步性研究	152
16.3.1 覆盖材料基材选择	152
16.3.2 光温功能助剂的选择和配合使用	156
16.3.3 薄膜的制造技术和应用技术	158
16.4 结论	159
17 复合助剂 JC-568 在硬聚氯乙烯型材中的耐候稳定作用	161
17.1 概述	161
17.2 试验部分	162
17.2.1 试验配方	162
17.2.2 异型材样品的制备	163
17.2.3 挤出工艺参数	163
17.3 结果与讨论	164
17.3.1 动态热稳定性能试验	164
17.3.2 模拟快速光老化性能的试验	165
17.3.3 4000h 和 6000h 老化试验	166
17.4 结论	167
参考文献	168
18 高密度聚乙烯单丝耐老化性能的研究	169
18.1 概述	169
18.2 试验部分	169
18.2.1 试验材料	169
18.2.2 试验设备	170
18.2.3 试样的制备	170
18.2.4 单丝的制备	170
18.2.5 性能测试	170
18.3 结果与讨论	171
18.3.1 聚合物材料的自动氧化作用与抗氧剂的作用机理	171

18.3.2	不同抗氧剂体系对 HDPE5000S 物性的影响	172
18.3.3	HDPE5000S 产品的拉丝试验	176
18.4	结论	176
	参考文献	177
19	pH 值对单向玻纤增强 BMI 复合材料老化行为的影响	179
19.1	概述	179
19.2	试验方法与原材料	181
19.2.1	试验原材料	181
19.2.2	试验方法	181
19.3	结果与讨论	181
19.3.1	吸水结果	181
19.3.2	D 的计算	182
19.3.3	结构分析	184
19.3.4	pH 值对老化力学性能的影响	186
19.3.5	pH 值对老化复合材料热力学性能的影响	187
19.4	结论	187
	参考文献	188
20	高全同聚 1-丁烯的防老化研究	189
20.1	概述	189
20.2	试验部分	189
20.2.1	原料	189
20.2.2	试验过程	190
20.2.3	性能测试	190
20.3	结果与讨论	190
20.3.1	聚 1-丁烯的自动氧化及防老化机理	190
20.3.2	<i>i</i> -PB-1 室内放置自动老化现象	191
20.3.3	主抗氧剂 1010 用量对 <i>i</i> -PB-1 加工稳定性的影响	191
20.3.4	辅助抗氧剂 DLTP 对 <i>i</i> -PB-1 加工稳定性的影响	192
20.3.5	主抗氧剂 1010 组分对 <i>i</i> -PB-1 长效稳定性的影响	193
20.3.6	辅助抗氧剂 DLTP 对 <i>i</i> -PB-1 长效稳定性的影响	194
20.4	结论	195
	参考文献	195

21 可降解高分子量聚丁二酸己二醇酯的合成与表征	197
21.1 概述	197
21.2 实验部分	198
21.2.1 原料和试剂	198
21.2.2 聚丁二酸己二醇酯 (PHS) 的合成	198
21.2.3 分析测试	198
21.3 结果与讨论	199
21.3.1 PHS 的化学结构鉴定	199
21.3.2 PHS 的性能	200
21.4 结论	201
参考文献	202
22 纳米 CaCO_3/PP/PS 复合材料的热降解行为的研究	203
22.1 概述	203
22.2 试验部分	204
22.2.1 主要原材料	204
22.2.2 仪器设备	204
22.2.3 样品制备	204
22.2.4 TGA 表征	204
22.3 结果与讨论	205
22.3.1 PP/PS 共混物的热降解行为	205
22.3.2 纳米 CaCO_3 /PP/PS 增容共混物复合材料的热降解 行为	207
22.3.3 纳米 CaCO_3 /FPP 增容 PP/PS 复合材料的热降解行为	209
22.3.4 纳米 CaCO_3 /MPP 增容 PP/PS 复合材料的热降解行为	210
22.4 结论	212
参考文献	212

1

塑料的大气老化与防老剂的应用技术

胡行俊

(广州合成材料研究院, 广东广州 510665)

1.1 概述

高分子材料在户外暴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显著的变化, 致使高分子材料的电性能变坏。

上述各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, 所以也具有较好的光氧稳定性; 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，已有很多研究报道。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，尤其是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。

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^* 。

若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，而是形成电子激发状态，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。

太阳光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。

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。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，在降解进行中表现为分子量降低很快，单体量析出很少，量子产率很低。

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，在链断裂时形成的氢过氧化物（ROOH）和羰基（ >C=O ）是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 8 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 ($\phi_{\text{ROOH}} > 1$)，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。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 (I) 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，这种现象常称之为“笼效应”。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 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。

因此 Norrish (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 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 Norrish (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，据报道仅约引起 2%~3% 的主链断裂，可它分解后的次级反应能引起主链断裂。

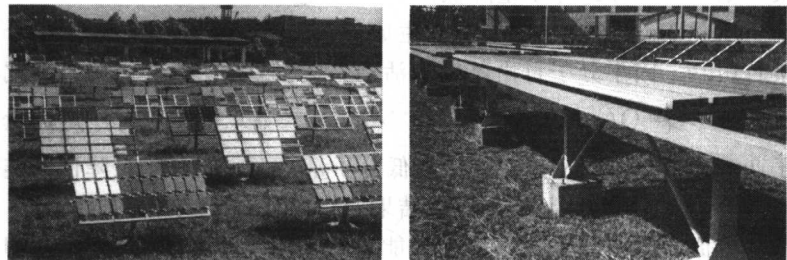
所以早期除去 ROOH 以防止高分子光降解是非常重要的^[1~3]。

1.2 户外大气暴露试验技术

塑料暴露在户外自然环境中，受光、热、氧等综合因素的影响，发生了一系列复杂而有害的过程，真实地反映了塑料的老化行为，因此自然环境的暴露试验对评价添加了稳定剂和其他助剂的塑料来讲是非常重要的。

户外自然环境条件的选择要有典型性，如地理纬度低的热带、湿热带的乡村气候；或低纬度的海洋性气候；或内陆高海拔的高原气候，甚至是沙漠气候等。广州合成材料研究院在承担 4 个五年国家自然科学基金重大项目“合成材料大气腐蚀（老化）”研究工作中^[4]，曾在中国八大区域投试了塑料、橡胶、涂料、胶黏剂等几十种牌号的试件，长期跟踪积累了二十多年三万多气候老化的有效数据，并建立了数据库，为我国合成材料和稳定剂的研究及高分子材料加工改性都打下了有益的基础。试验场地应依据标准规定，气象数据记录齐全对于塑料材料尤其是需要长期跟踪记录该试验场的太阳紫外能量年累积值很重要。

放置试件的暴露试验架方位朝南固定，标准试验架最好可调角度，如 5°角，纬度角，30°角、45°角、0°角、90°角等。图 1-1(a)和图 1-1(b) 分别为 45°角暴露架和 0°角暴露架。为适应各试件和



(a) 45°角暴露架

(b) 0°角暴露架

图 1-1 暴露架