

光化学与热加速老化

〔美〕罗伯特·L·费勒 著 / 陈海玲 译

Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects



科学出版社

本书由中国敦煌石窟保护研究基金会副理事长徐子望先生资助出版

光化学与热加速老化

〔美〕罗伯特·L. 费勒 著 / 陈海玲 译

科学出版社

北 京

图字：01-2019-1397 号

内 容 简 介

本书以化学理论为框架，以文物保护研究需求为导向，以丰富生动的文献资料为案例，系统全面地阐述了材料失效和老化这一重要基础科学问题。内容包括稳定性等级、材料性能随时间的变化测定、变化的动力学分析、预测使用寿命、光化学劣化理论、波长的影响、试验的实践方面、水分在氧化降解中的作用、氧气的作用、热诱导氧化劣化等。

本书中文版的出版发行，将为我国从事文物保护材料研究的科研人员和文物保护机构管理人员增添一部系统、实用的专业工具书，同时也可作为高等院校的教材、参考书以及广大想要了解文物材料老化知识人士的案头之作与重要读物。

Chinese Edition © 2019 China Science Publishing & Media Ltd.
First Published in English as *Accelerated Aging* by the Getty Conservation Institute, Los Angeles © 1994 J. Paul Getty Trust

图书在版编目(CIP)数据

光化学与热加速老化 / (美) 罗伯特·L. 费勒 (Robert L. Feller) 著; 陈海玲译. —北京: 科学出版社, 2019.6

书名原文: Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects

ISBN 978-7-03-061038-6

I. ①光… II. ①罗… ②陈… III. ①加速老化—研究 IV. ①O631.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 070793 号

责任编辑: 李明楠 / 责任校对: 杜子昂
责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 蓝正设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码: 100717
<http://www.sciencep.com>

河北鹏润印刷有限公司印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019年6月第一版 开本: 720×1000 1/16
2019年6月第一次印刷 印张: 13 1/2
字数: 272 000

定价: 128.00 元
(如有印装质量问题, 我社负责调换)

盖蒂保护研究所

盖蒂保护研究所是让·保罗·盖蒂信托（The J. Paul Getty Trust）的下属机构，致力于提高世界文化遗产保护重要性的公众意识，以及推动保护领域科学知识的发展与专业实践。盖蒂保护研究所在多个重要领域开展研究、培训、文献工作以及保护活动，这些领域包括器物 and 收藏、考古遗址与遗迹及历史建筑和古迹。

《保护研究》

该丛书是为了使盖蒂保护研究所及其科研合作单位和个人的研究成果及最高水准的保护文献综述服务于大众。每一册都涵盖文物保护人员目前感兴趣和关注的不同专题。其他保护研究系列丛书包括：《硝酸纤维素在文物保护中的应用》（1988）、《艺术品保护研究中的统计分析》（1988）、《纤维素醚在文物保护中的应用评价》（1990）、《保护艺术品免受大气臭氧的危害》（1990）、《环氧树脂在石质文物保护中的应用》（1992）和《博物馆中的大气颗粒物》（1993）。

中译本序

文物保护材料的稳定性和耐久性长久以来一直都是文物保护工作者关注的热点和难点问题。“不改变原状”和“修旧如旧”已成为文物保护工作所必须遵守的原则。文物有不可再生的特性，因此对文物保护修复中所使用的材料除能够满足上述特性外，其稳定性和耐久性就成为了文物保护材料性质评价的重要问题。文物材质种类繁多，保存环境各异，大量关于材料加速老化研究中所涉及的实验条件难以适用于文物保护研究，此外一般关于加速老化的文献都是涉及特定材料的稳定性，或许这些正是针对文物保护领域的材料老化研究缺乏综合性专著的原因。

由美国盖蒂保护研究所科学家罗伯特·L. 费勒 (Robert L. Feller) 撰写的《光化学与热加速老化》(*Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects*) 一书是美国盖蒂保护研究所出版的文物保护研究系列丛书之一。该书英文版早在 1994 年出版发行，但国内至今未见有类似的专著问世。该书聚焦文物保护关于材料失效和老化这一重要基础科学问题，对材料的稳定性分类，材料使用寿命预测评估以及材料光化学与热加速老化机理等方面阐明了各种观点和概念，是指导文物保护科学工作者开展此方面研究的科学基础。书中所列参考文献达 500 多篇，从这些参考文献可以看出，原作者在写作过程中，已将有关该科学问题的重要论著大致搜罗殆尽。原著近 300 页，其中附录、参考文献、索引等占据 110 页，相当于全书三分之一的篇幅，由此足见原作者治学的严谨态度，同时广泛的参考文献也为广大的文物保护工作者提供了进一步研究和探索的宝贵资源。

该书译者陈海玲女士长期从事文物保护研究工作，先后就职于敦煌研究院保护研究所和敦煌研究院保护研究部，在文物保护实践中积累了大量经验，对文物保护研究所面临的问题有着深刻的认识和体会。2013 年译者向我表达了她对 Robert L. Feller 先生撰写的《光化学与热加速老化》这部书的浓厚兴趣以及想要将其汉译的想法，其中既有她希望了解国外文物保护研究发展状况的意愿，也有使这部佳作为更多我国学界同行所了解的热忱。她恳请我帮助其获得美国盖蒂保护研究所的版权授权，我欣然应允并促成此事。时隔 5 年，译作完成，她送来书稿并请我作序，我很高兴能把这一学术作品介绍给大家。译者中、英文造诣丰厚，中译本语言流畅、用词准确，尽量保持了原作者的意图和表达形式，深入领会原

作者的主张和见解，并传神达意。该书中译本的出版，可为国内从事该方面研究的专业工作者提供重要理论指导，同时从该书的内容和结构上，或许也可窥知西方学者看待涉及多学科的保护问题的视角和解决这一复杂问题的方法，是一本难得的系统性强而内容丰富的专业工具书，必将受到学术界同行和读者的欢迎。

敦煌研究院副院长



2019年5月

序

加速老化中固有的困境可以用孵化鸡蛋形象地表现。在某一温度下老化鸡蛋，你会得到一个臭鸡蛋；在高得多的温度下老化，变成煎蛋；温度控制在两者之间，你会得到一只小鸡。在对鸡蛋进行分类、预测煎蛋卷的结构或描述小鸡的破坏机理时，这三种条件下产生的结果明显不同。

在 Robert L. Feller 的前言中，他说在写作多年之后，他敢断定“人们很多时候是为自己而写作”以试图了解一个新的领域——因此，作者成为自己最重要的读者。这必然是基于作者敏锐的洞察力，也表明了 Feller 毕生献身于科学研究的志向，这只部分解释了这本书的由来，也是多年来通过与作者的大量交谈我开始理解的事。

在 Feller 的职业生涯之初，他刚刚开始进行产品分级、使用寿命评估和保护材料劣化机理的研究时，20 世纪五六十年代的他最想要的是手头能有一份囊括所有问题解决方法以及介绍加速老化潜力的综述。还没有人写过这样的综述，但是人们清楚地知道这一隐患一直是存在的。在当时，对加速老化认识的不足令人焦躁不安，它像达摩克利斯之剑一样悬在谨慎或鲁莽的研究者头上。唯一的区别是鲁莽者从不抬头看，而 Feller 选择向上看，无疑他对自己可能轻易犯错、而达摩克利斯之剑随时会掉落感到恐惧。人们或许能在很大程度上原谅从事工业或生产消费品的科学家们的疏忽，因为通常这些科学家最关心的不是生产出无需更换的商品，但是对于倡导将材料应用于无价艺术品的科学家而言，不意识到这一点将是灾难性的。

那些隐患仍然存在，而必须要考虑这些隐患复杂性的读者已经大大增加。曾经在美国专职进行艺术品工艺研究的所有人员能同时坐入一辆出租车。到 Robert Feller 开始致力于保护涂料时，这一团体的人数已经猛增到大约 20 人，同时“保护科学”的概念慢慢开始出现。该“学科”如此新奇、自由开放且涉及多传统学科，George Stout 将它看作“用爪子撕开学术樊篱的杂交幼犬”。然而，从那以后在全世界范围内该学科的发展已经扩大了十倍，而当初那个“幼犬”现在已经形成学术谱系。

从这一观点来看，人们早就应该仔细考虑处理加速老化问题，因为我们的终

极渴望和梦想是材料和工艺能够像它们所应用的物体那样持久。如果那种情况发生在今天，我们将不需要保护科学家；但是过去二十年间调查研究的增多以及许多文物保护工作者公开表示担忧和怀疑，这清楚地说明保护距离那个目标还有多远。本书是写给那些将使用加速老化特别是光化学和热老化方法来尽可能突破这些产品性能极限，以及用这些方法协助使其实验结果更富有意义且关联性更好的人们。那么，这意味着读者仅限于保护科学家吗？盖蒂保护研究所的同仁相信读者一定广泛得多。对大多数人而言，像这样的一本书需要投入一定程度的精力，一些文物保护人员可能会遇到困难。然而，在材料科学发展的背景下，Robert Feller 为交流加速老化这一概念带来了相当独特且振奋人心的礼物。他精心挑选了一些文献和资料来强化他的观点，论述内容翔实同时再现了基本原理。如果一直读下去，读者一定会发现不同地方的许多内容之间互相关联。

盖蒂保护研究所
保护科学家

James R. Druzik

前言

20 世纪五六十年代,当我第一次开始研究文物保护工作者所感兴趣的有机涂层劣化的根本原因时,同时伴随的是寻找具有高稳定性的涂料种类,令人意外的是文献中极少有关于保护涂层劣化化学机理的信息。今天,该领域有大量的出版物。在过去的每一年里知识和认识增长得如此迅速以至于人们难以跟上。期刊《聚合物降解与稳定性》现在已经开办 16 年了;《聚合物测试》也有 14 年了。就在刚刚过去的两三年,在国际上享有盛誉的工业界和学术界专家已经开始为我们了解保护相关聚合物的降解做出重大贡献,这里仅举几例如 N. S. Allen、N. Grassie、J. Lemaire 和 D. M. Wiles。后两位专家曾在加拿大保护研究所 1991 年的学术研讨会上发言,在本书大部分已完成的时候该研讨会的论文集还没有出版(Grattan, 1993)。英国皇家化学会的会议论文集《保护中的聚合物》也刚刚出版,其收录了 N. S. Allen、J. S. Crighton、I. C. McNeill、D. J. Priest 和学术界其他科学家关于降解化学的重要综述。这些学者和其他学者关于各个方面的光化学劣化都有著述,他们都比我更有经验且更加权威。那么,我希望现在这本综述能实现怎样的目标呢?在 1987 年我发表了一篇题为“加速老化试验中应当考虑的若干因素”的简短综述。在某种意义上,接下来要做的是对那个专题的扩展;使用相同的标题应该也是合适的。它应当有助于描述公认的难点以及为了规避这些难点可以做什么和已经做了什么,而不仅仅是抨击通过加速老化试验预测使用寿命其中存在的困难。

谁会是读者呢?坦白说,经过这么多年我敢断定人们常常是为自己而写作。为了了解一个不熟悉的学科,整理要点并且写一篇综述是很有用的做法。文中呈现的资料是基于用以支持梅隆研究所(现为卡内基梅隆研究所)研究中心进行的艺术品和保护材料研究而在几十年间汇编的资料。正如它带给我的收获,我相信这一综述将是该专题一个很好的入门材料,特别指出其具有相当宽泛的广度的同时不乏一些公认的局限性。大量参考文献用于帮助那些想要对不同方面进行更深入探索的人们。

个别专题值得进行更加广泛和教学式地讨论,而不应仅限于此处所达到的程度。许多重要专题此处完全没有涉及。这里看不到实验设计、室外大气曝露试验本身或者风化条件人为循环的专题;也未涉及微生物作用或大气污染物的影响。

紫外线吸收剂和抑制剂的应用仅有少量触及。单重激发态和三重激发态分子的光物理行为以及单重态氧的潜在作用也都未涉及。化学光量测定法几乎未提及。这些专题留待其他人去完成。

没有尝试全面彻底地搜索文献；许多文献证明是重复的或者并不特别贴切的。引用的文献也不一定是最好和最重要的。挑选出的文献主要用于支持专题的阐述以及证明文中提出的各种观点和概念。

为援引保护科学领域之前就这些专题有所著述的同仁们的贡献，本人作出很多努力；然而文中不免疏漏之处，请读者惠予谅解、指正。

Robert L. Feller

译者致谢

衷心感谢中国敦煌石窟保护研究基金会副理事长徐子望先生对本书的出版提供资助。敦煌研究院苏伯民副院长在本书筹备之初至最终出版的各个阶段一直给予深切关怀与大力支持，使本书得以早日面世，在此深表谢意。敦煌研究院科研处陈港泉处长在本书出版资助申请过程中给予帮助并发挥重大作用，敦煌研究院敦煌石窟监测中心王小伟主任对本书的出版提供了诸多有益指导，在此一并致谢。

特别感谢美国盖蒂保护研究所首席项目专家 Neville Agnew 先生在版权引进中给予的无私帮助，使我有幸能够承担此书的中译工作。同时也要感谢美国盖蒂出版社版权经理 Leslie Rollins 女士、美国盖蒂保护研究所出版部门经理 Cynthia Godlewski 女士、合同管理专员 Leonie Fedel 女士在版权许可协议的准备过程中所付出的巨大耐心与精力。

同样感谢科学出版社的编辑和策划，杨震先生对本书的出版给予了热情支持，李明楠女士以细致、严谨、高效的工作态度完成了大量的编辑和校对工作。感谢众多版权持有者的慷慨，允许我在本书中引用他们的图表，这些图表对相应问题的阐释起到极为有力的支撑作用。非常感谢巴斯夫大中华区孙小宇博士、中国科学院化学研究所康红卫博士在本书的翻译过程中及时提供许多宝贵建议，使中译本用词更加准确、专业。最后，我要特别感谢我的丈夫张文元先生，他提出无数非常有价值的改进建议，始终鼓励我、理解我，使我在最短的时间里以最佳的面貌将本书呈现给广大读者。

陈海玲

2019年5月

于敦煌

致 谢

非常感谢盖蒂保护研究所提供机会使关于加速老化问题的研究项目得以进行，并编制该专题的综述。特别感谢研究所前项目副主任 Frank Preusser 对研究项目的关心和支持以及为稿件所做的准备工作，比最初预想的要全面得多。研究所科学部的 James R. Druzik 不断给予我许多鼓励和建议。卡内基梅隆研究所艺术品和保护材料研究中心主任 Paul Whitmore 和盖蒂保护研究所的 Eric Hansen 提供了大量近期文献的相关参考资料以及有益的探讨。同样非常感谢盖蒂保护研究所出版部门的编辑和策划以及 Irina Averkieff、Dinah Berland、Jacki Gallagher 和 Peter Hoffman 在各个阶段的帮助。

作者向众多版权持有者致谢，感谢他们许可转载大量图表，这些图表在说明特定论点时格外有用。正如 Mary Curran 过去多年来所做的，她在我收集和查阅文献方面给予了巨大帮助。最近，在这方面仓促寻求 Catherine Bailie 的帮助，非常感谢她欣然及时回应。同样感谢卡内基梅隆研究所图书室主任 Lynn Labun 及其工作人员给予大量帮助和耐心。Sandra Melzer 一如既往地以娴熟的技巧和持续饱满的精神状态快速完成了大量草稿和相关稿件的录入、校正、整理和记录工作。

加速老化的目的

开展所谓的加速老化试验主要有三个目的。第一是在短时间内建立材料或材料物理组合的化学稳定性或物理耐久性方面的相对排名；第二是评估或“预测”材料体系在预期使用条件下的潜在长期使用性能；第三是通过在实验室加快劣化过程来说明涉及的化学反应（降解机理）及其物理结果。这一努力重要的一方面是揭示劣化的整体模式，即这些过程是否适时加速，是否存在诱导期，或者在材料失效之前是否可以观察到一些明显的阶段。调查研究的第三方面的最终目的是开发监测材料降解程度的技术和开发延长材料使用寿命的方法。文中依据其实现难易程度的大致顺序提出这三个主要目标。

目 录

中译本序	i
序	iii
前言	v
译者致谢	vii
致谢	ix
加速老化的目的	xi
引言	1
第 1 章 稳定性等级	3
1.1 稳定性范围	3
1.2 稳定性等级	4
1.3 失效概率的统计方法	6
1.4 中等或中级稳定性材料	7
1.5 小结	8
第 2 章 材料性能随时间的变化测定	9
2.1 化学性能与物理性能	9
2.2 机理	11
2.3 测量灵敏度	11
2.4 判定可接受和不可接受变化程度	13
2.5 小结	13
第 3 章 变化的动力学分析	14
3.1 表示反应物浓度变化的方程	15
3.2 反应级数	16

3.3	连续、平行和可逆反应	19
3.4	性能如何随时间变化	20
3.4.1	线性	20
3.4.2	随时间的非线性函数	21
3.4.3	阶段性	21
3.5	小结	24
第 4 章	预测使用寿命	25
4.1	经验方程	25
4.2	符合化学动力学定律的变化	25
4.3	Sizmann 和 Frank 方法	26
4.4	失效概率的统计分析	26
4.5	相关性	28
4.6	对照实验	29
4.7	小结	29
第 5 章	光化学劣化理论	31
5.1	必须吸收辐射能才能激发分子	31
5.2	光解作用	32
5.3	初级过程	34
5.4	次级过程	35
5.5	倒易原理	37
5.6	反应与光照强度的平方根成正比	37
5.7	光化学反应中温度的一般影响	38
5.8	引发	38
5.9	光对涂层的穿透深度	39
5.10	小结	43
第 6 章	波长的影响	44
6.1	活化光谱	44
6.2	广泛波长范围上观察到的效应	45
6.3	紫外线中相对宽的敏感性区域	46
6.4	对波长的强烈依赖性	47
6.4.1	磨木浆的变色	47
6.4.2	橡胶的劣化	48

6.4.3 尼龙	50
6.4.4 丙烯酸酯类聚合物	50
6.5 聚甲基丙烯酸甲酯和其他丙烯酸聚合物的解聚	51
6.6 对诱导时间的影响	52
6.7 对递减波长的表观非特异性反应	52
6.7.1 美国国家标准局/L. S. Harrison 损害因子	52
6.7.2 对数关系	53
6.8 光化学活性临界值的概念	55
6.9 280~315nm 波长的行为	56
6.9.1 未过滤与过滤的氙弧辐射效应	57
6.9.2 紫外荧光灯	58
6.10 过氧化物形成和解离的波长敏感性	60
6.10.1 聚丙烯的行为	61
6.10.2 尼龙	62
6.10.3 聚酰胺	62
6.10.4 非活性氢过氧化物	62
6.11 热诱导自氧化和光氧化的根本区别	63
6.12 小结	63
第7章 试验的实践方面	65
7.1 光源	65
7.1.1 使用的最小波长	65
7.1.2 复色光源	67
7.1.3 单色光源	68
7.2 有限光谱范围的选择	69
7.3 锐截止和窄带通滤光片	70
7.4 应力	71
7.5 试验策略	72
7.5.1 使用不同的严酷等级	72
7.5.2 周期	73
7.5.3 相互之间性能变化对比	73
7.6 特殊注意事项	74
7.6.1 玻璃滤光片的暴晒作用	74
7.6.2 发射强度下降与短波长的衰减	75
7.6.3 厚样品与薄样品	76

7.6.4	可逆的颜色变化	76
7.6.5	干涉滤光片的光化学稳定性	76
7.6.6	光照试验中的热效应	78
7.6.7	紫外线发射灯产生臭氧	79
7.6.8	紫外辐射的红斑效应和杀菌作用	80
7.6.9	光暗的交替周期	81
7.7	紫外线发射的简单测试	82
7.8	新近制备的样品与旧样品	82
7.9	小结	83
第8章	水分在氧化降解中的作用	84
8.1	正常反应	84
8.2	不规则反应	89
8.3	可忽略的相对湿度的影响	90
8.4	相对湿度为0%、100%和中间值时的行为	90
8.5	0%~100%RH, 光化学劣化的最大增量	91
8.6	与水含量成比例的反应	93
8.7	纸制品加速老化中的相对湿度	94
8.8	实验中相对湿度的调控	94
8.9	水蒸气的渗透性	95
8.10	温湿度对受防护金属制品腐蚀的影响	95
8.11	小结	96
第9章	氧气的作用	97
9.1	有氧或无氧条件下的劣化	97
9.2	氧气与惰性气体的不同比例	98
9.3	耗氧量的测定	98
9.4	高于正常的氧分压	101
9.5	样品厚度和氧气扩散的影响	102
9.6	氧化诱导时间分析	104
9.7	氢过氧化物	104
9.8	氢过氧化物的检测	105
9.9	小结	106