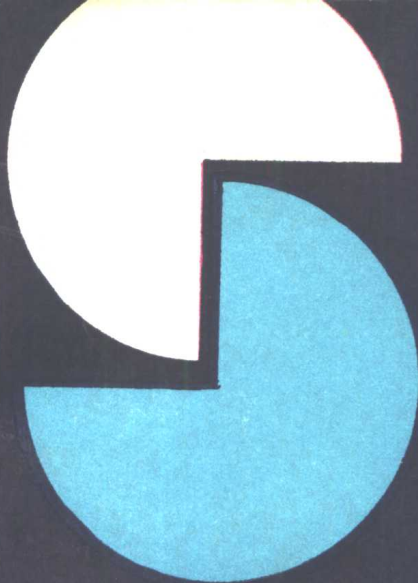




聚合物的稳定化

[美] W·L·霍金斯 著

吕世光 译

POLYMER STABILIZATION



聚合物的稳定化

[美]W·L·霍金斯 著

吕 世 光 译

轻工业出版社

Polymer Stabilization

W.Lincoln Hawkins

John Wiley & Sons, Inc. 1972.

Printed in the United States of America

聚合物的稳定化

[美] W.L. 霍金斯 著

吕世光 译

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

南充报社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米 1/32 印张: $19\frac{16}{32}$ 插页: 3 字数: 428千字

1981年12月 第一版第一次印刷

印数: 1—3,300 定价: 2.30元

统一书号: 15042·1636

译 者 的 话

聚合物稳定化的基本目的是延长材料的使用寿命。近年来围绕着这一课题进行了大量的研究，这是聚合物科学和工艺中一个非常活跃的领域。

聚合物的劣化及其稳定是一个非常复杂的问题，受到聚合物内在因素和外界因素的多方面影响。它既包含着丰富的理论问题，又需要高度的工艺技巧。对于不同聚合物和不同环境的劣化来说，既存在着一些共性的问题，又存在着大量的个性问题，因此，要成功地稳定聚合物，需要理论和实践的完善结合。

本书对聚合物在各种环境中的劣化机理和稳定机理、现状和问题，作了深入浅出的全面介绍，使人读后有知其然更知其所以然的感觉。这对于激发人们更加深入地研究聚合物稳定化这一课题，创造性地运用以往所积累的知识去从事聚合物稳定实践，很有参考意义。

由于聚合物的应用领域极其广泛，工艺技术多种多样，加上历史的发展，所以“术语”的使用比较复杂，同一事物从不同的角度可作出不同的描述，定出不同的用语。这些术语有些只是说法上的不同，没有什么实质上的区别，或者仅有微妙的区别。例如劣化(deterioration)、降解(degradation)和老化(aging)，这三个词的含意在许多场合是混同的，但使用起来却不一样。这种情况对于熟悉事业的人不存在什么问题，但对这一领域比较陌生的人，则容易造成迷惑。鉴于国

内对一些术语的使用并不统一，在翻译中，一个术语凡有⁵意义类似的用语存在时，均用括号列出，并在书末的索引中对照标出。

在翻译过程中，对原书个别错误的地方做了改正。为了帮助读者更好地理解书中的内容，译者加了一些注释和说明，补充了一些附图和附表，并收集了各类稳定剂的主要品种，简要地介绍了它们的特性和应用。

本书的翻译得到山西大学严德浩教授和太原工学院朱景梓教授的热情鼓励和指导、山西大学化学系索奎铃和生物系陈柔如两同志的大力帮助，译稿并承严德浩教授惠予审校，在此表示深切的谢意。由于译者水平所限，译文中不当之处在所难免，望提出批评指正。

吕世光

目 录

序言	1
第一章 聚合物的环境劣化.....(W·L·霍金斯)	
一、引言.....	2
二、聚合物劣化概述.....	2
三、影响聚合物劣化的一般因素.....	5
四、聚合物劣化中的热效应.....	15
五、其它辐射效应对聚合物劣化的影响.....	20
六、聚合物劣化的其它类型.....	23
七、聚合物对各种环境因素的敏感性.....	25
八、抗氧剂理论的发展.....	26
参考文献	29
第二章 抗热氧的稳定.....(J·R·谢尔顿)	
一、引言.....	34
二、热自动氧化.....	35
三、聚合物结构和氧化稳定性的关系.....	51
四、使用稳定剂防止热氧化.....	65
五、链断裂型抗氧剂的稳定机理.....	74
六、预防型抗氧剂的稳定机理.....	95
七、抗热氧稳定剂的并用	123
八、结语	134
参考文献	135
附表2.1* 各类抗氧剂的性能比较	145

附表2.2* 塑料和橡胶用抗氧剂主要品种	146
----------------------------	-----

第三章 热降解及其稳定

(L·D·洛恩和F·H·温斯洛)

一、引言	156
二、失去单体的连续消除降解(开拉链降解)	161
三、不失去单体的连续消除降解	166
四、无规断链过程	182
五、结语	197
参考文献	199
附表3.1 聚氯乙烯用热稳定剂品种	208
附表3.2 耐热性聚合物典型品种	214

第四章 光氧化稳定(A·M·特洛佐罗)

一、引言	222
二、紫外线辐射	223
三、氧化光降解的机理	229
四、光稳定的一般方法	257
五、光稳定剂的选择	274
六、展望	278
参考文献	281
附表4.1 常用的光稳定剂	294

第五章 臭氧降解的防止(R·W·默里)

一、引言	294
二、物理稳定法	309
三、化学稳定法-抗臭氧剂的使用	312
四、抗臭氧剂的稳定机理	319
参考文献	327

第六章 辐射分解的防护

(B·J·莱昂斯和V·L·兰扎)

一、引言	340
二、辐射防护	347
三、清除动力学	349
四、清除效果的评价方法	361
五、聚合物辐射防护的研究现状	368
六、结语	401
参考文献	403
附表6.1* 高能辐射对塑料机械性能的影响 ^a	430
附表6.2* 高能辐射对橡胶性能的影响	434

第七章 阻燃稳定.....(P·C·沃伦)

一、引言	436
二、聚合物燃烧性的宏观认识	438
三、聚合物的火焰反应及其抑制	450
四、聚合物的凝相反应及其抑制	462
五、结语	473
参考文献	474
附图7.1 氧指数测定装置示意*	483
附表7.1 常用阻燃剂在聚合物中的适用性	插页

第八章 抗化学剂的稳定.....(B·D·格斯纳)

一、引言	485
二、渗透	486
三、化学降解的类型及其稳定	489
四、结语	508
参考文献	509

附表8.1 聚合物的耐化学侵蚀性.....	512
第九章 聚合物的生物降解及其稳定.....	

(W·科斯卡雷里)

一、聚合物的生物降解	514
二、有害生物	521
三、环境因素对聚合物生物降解的影响	525
四、生物降解机理	528
五、生物降解的防护	533
参考文献	536
附表9.1 增塑剂对真菌的敏感性.....	542
附表9.2 常用杀菌剂品种.....	543

第十章 稳定剂效力的测定法	
---------------------	--

(W·L·霍金斯)

一、引言	546
二、耐候性试验	548
三、热稳定性加速试验	568
四、其它加速试验方法	579
五、稳定性评价指标	582
参考文献	584
索引	594

序 言

本书的主要内容是介绍聚合物稳定化的基本方法。在以后诸章中，分别讨论了造成聚合物劣化的各种主要因素及其与稳定的关系。对稳定剂抑制或减缓这些劣化过程的基本机理，凡是有可靠实验数据的，均加以阐述。在机理尚未明确的场合，则以聚合物防护的科学研究为基础来展开讨论。可以断言，掌握了聚合物稳定化的理论，就能为实践中科学地选用稳定剂奠定良好的基础。因此，本书的最终目的在于向学习聚合物化学的学生，和从事聚合物实用的化学家，介绍研究聚合物防护方法所必须了解的稳定化基本原理。

W·L·霍金斯

第一章 聚合物的环境劣化

W·L·霍金斯

一、引言

聚合物稳定化的基本前提是充分了解其劣化机理。在我们的讨论中,所谓劣化(或称老化——译者)是指聚合物的使用性能在外界环境作用下的不可逆劣变。在大多数场合,劣化是聚合物的主化学键断裂所致,但次价键的分裂往往也能引起劣化。聚合物在加工、贮存及使用过程中的劣变机理随其结构及环境条件而异,因此,为了使读者更好地掌握聚合物的稳定原理及方法,本书将详细介绍各种基本的劣化机理。有关聚合物劣化中普遍存在的一些共性问题将在本章内讨论。

天然聚合物和合成聚合物的劣化变质都是环境条件所造成的。聚合物的组成和结构的变化引起了使用性能的变坏,以至最后完全丧失使用价值。橡胶的龟裂、棉织品的变黄、塑料的脆化等,都是典型的劣化现象。诸如此类的劣化现象是在各种各样的条件下发生的,一般将这些条件统称为环境影响。

二、聚合物劣化概述

在同样的环境条件下,各种聚合物的耐劣化性能有很大差异。这主要是由于它们化学结构不同的缘故,同时,所含

微量杂质的不同也影响到其稳定性。促使聚合物劣化的杂质，可能是外加的物质，如残存的聚合用催化剂；也可能是聚合物分子本身的一部分。局部降解的分子是聚合物中常见的一种杂质，这些变性分子常会引起劣化。在许多情况下，极微量的杂质就会给聚合物的稳定性带来显著影响。此外，聚合物的稳定性还与其物理结构和形态有关。

1 环境影响

化学反应物和能源均能使聚合物劣化。环境中能使聚合物劣化的化学反应物有很多，但最重要的是氧。所有聚合物，在剧烈条件下，亦即在燃烧温度下，都同氧发生反应；有许多聚合物还在相当低的温度下，就大量发生氧化。与氧的反应是绝大多数聚合物在使用条件下劣化破坏的主要原因，其中包括作为氧的形态之一的臭氧在应力条件下对不饱和聚合物的侵袭。

环境中另一个重要的化学反应物是水，其在聚合物劣化中的重要性仅次于氧。虽然水的破坏作用在缩聚物的水解中最为显著，可是一些加聚物也易遭受水的破坏；侧基，例如酯基的水解就能给主要性能造成损害。正和它们的低分子量的类似物一样，微量的酸或碱常能促进聚合物的水解。工业烟雾中含有各种各样的化学成分，其中有不少能引起聚合物的劣化。此外，在一些特殊用途中，聚合物可能接触到的许多化学品，也应当看作是环境的一部分，其中包括染料、粘合剂、溶剂、洗涤剂、金属等外界物质。

能源是聚合物环境劣化中的又一个基本要素，聚合物对某些能量形式的吸收能够引发或加速其劣化反应。各种辐射能和机械应力对聚合物都有破坏作用。热能无论在有无化学反应物存在的条件下，都能促使聚合物降解，这是一个普遍

现象。紫外光辐射可以引发很多聚合物的劣化。机械应力对聚合物也有破坏作用，特别是在成形加工过程中与热能相结合时危害更甚。

在聚合物的整个寿命中，有两个主要的劣化时期。第一个时期是在聚合物加工成制品的阶段。这一时期的特征是聚合物在短时间内处于较高的温度下。有些聚合物甚至在合成过程中就能发生劣化，但此时一般很难进行防护，因为能够抑制劣化的稳定剂多数具有阻滞聚合反应的作用。在加工过程中，聚合物所处的条件，不论是温度还是机械应力，都可能非常严峻，在此条件下，少数聚合物分子往往形成活性基团，这些活性基团作为微量杂质能促使聚合物在使用期间劣化。

第二个主要的劣化时期是在长期老化阶段。在此阶段，聚合物处于实际的应用条件下，劣化速率比较缓慢，而且环境条件经常反复变化，这与加工过程中较为恒定的条件正好相反。这一劣化时期包括聚合物制品的贮存过程。在许多用途中，聚合物的贮存温度可能高于其使用温度。而且从时间比例上看，贮存时间往往占聚合物整个寿命的很大一段。老化阶段所处的温度和机械应力虽然一般比加工阶段低，但所经历的时间却长得多，因此实际上，聚合物的破坏变质多数发生在这一阶段。此阶段的劣化通常比较缓慢，长期内不易觉察。一旦劣化效果明显可见时，很多聚合物可能已破坏得失去使用价值。因此，研究聚合物的稳定化，应当考虑到这两种环境条件，即加工条件和长期老化条件。

2 聚合物的破坏

稳定剂对聚合物使用寿命的延长程度是衡量其效果的基本尺度，因此，对“破坏”这一概念首先应有一明确的见解，特别是在设计测试方法，以评价稳定剂效果这一方面是很重

要的(见第十章)。聚合物在使用过程中的破坏必然与其最终用途有关,用途不同,达到破坏所经历的时间长短也不同。聚合物的应用是极其广泛的,应根据其应用,对聚合物的机械性能、介电性能、内聚强度、物理外观(如透明性和色稳性)、化学纯度,以及这些性能的综合加以选择。当某一个重要性能在使用过程中发生变化,超过了设计所规定的最大限度时,则表明材料发生了破坏。聚合物的机械强度通常与其体积性质有关。聚合物制品的外观,除透明材料外,一般是一种表面性质,其电性能的破坏可由表面的或体积的介电性能来测定。

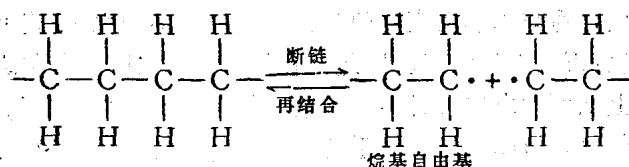
聚合物与化学反应物的劣化反应通常都是先从表面开始,然后再深入到内部。因此,在体积性质未明显变化之前,表面上就可能出现种种劣变现象,如龟裂、纹裂、变色或组织变化等。由此可见,对于要求制品外观的应用来说,即使体积性质如伸长率、抗张强度、模量、脆性等基本不变,表面的变质也意味着出现破坏。反之,在以机械强度作临界性能の場合,只要材料的机械强度不被破坏,即使表面发生很大变化,仍无妨于其使用。不过,有些体积性质易受表面性质的影响,如冲击强度会因表面的龟裂而降低。总之,在评价聚合物的稳定性或稳定剂的效果时,最重要的是要考虑到保持聚合物使用良好的临界性能。各种类型的破坏一般都与聚合物劣化的几种基本机理有关。

三、影响聚合物劣化的一般因素

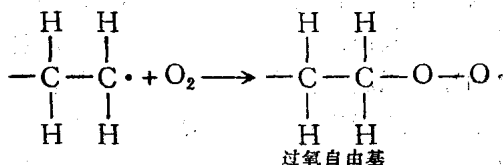
聚合物化学组成的劣变是一系列复杂反应的结果,其中许多反应都伴有分子量的很大改变,但并非全然如此,有时

聚合物分子量并无多大变化，也会出现劣化。分子量的变化起因于链的断裂和交联，在很多聚合物中这两种反应是同时存在的，其相对速率决定于聚合物的结构及反应条件。

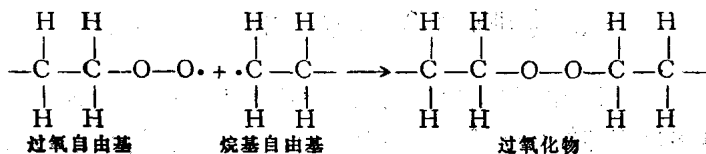
聚合物的化学键可在各种条件如机械应力、热、电离辐射及化学反应的作用下被断开，形成自由基作为最初的(非分子)产物。这些反应性聚合物自由基极不稳定，能迅速地与其它聚合物分子或周围的化学反应物起反应。当主链上的键发生不可逆的断开时，聚合物即发生链断裂。由于聚合物基体中自由基的活动受限制，这些自由基有可能重新结合成分子，这是链断裂的逆反应。但当烷基自由基周围有化学反应



物如氧存在时，自由基就会迅速地与之加成，形成过氧自由基，而不是再结合为原来的分子。不过生成的过氧自由基相



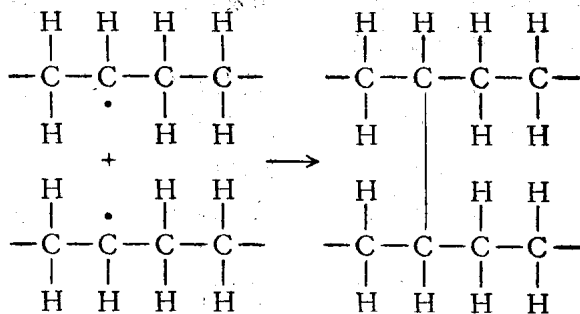
互之间或与烷基自由基可按下式发生加成反应，除了自由基能再结合外，链断裂的结果使聚合物分子量减小。



链的断裂可能是无规反应，在主链的任意位置上发生，形成较宽的分子量分布，也可能是连续的解聚反应，沿着聚合物主链逐步地进行，产生高产率的单体。聚四氟乙烯、聚 α -甲基苯乙烯和聚缩醛的劣化，断链以解聚反应为主。聚乙烯、聚丙烯和许多缩聚物的劣化，则以无规断链为主。缩聚物的水解是一个典型的断链过程。

聚合物非主链键的断裂也可以形成自由基。碳—氢键分裂形成一个聚合物自由基和一个氢原子，该氢原子可与相邻分子上的另一个氢原子结合生成分子氢和第二个聚合物自由基。若这些聚合物自由基互相结合，即形成交联结构。当有氧存在时，可在聚合物分子间形成过氧交联键。这类交联键不如碳—碳交联键稳定。与断链相反，交联的结果使分子量增加。橡胶的硫化虽然不是劣化过程，但是一个典型的聚合物交联过程。

无论是断链还是交联，对聚合物的机械性能都有严重影响。断链减小了分子量，使模量、抗张强度及其它许多与分



子量有关的性能下降。由于交联形成了网状结构，结果使聚合物变脆，伸长率减小，以至最后形成不溶性凝胶结构。虽

然在某些应用中，交联作用能改进使用性能（如利用辐射增加某些聚合物的模量和涂料的干燥）。但一般来说，交联对聚合物性能是有害的。

在聚合物的劣化中，除有断链和交联反应发生外，在聚合物分子主链上或侧基上还可能发生其它的劣化反应，但这些反应对分子量的影响不大。如果这些反应仅是消除一些低分子物，如聚氯乙烯脱氯化氢，则聚合物的分子量基本不变。侧基或支链上的反应一般不造成主链的断裂。在聚合物的劣化中还会形成一些极性基团和发色的不饱和序列，但对分子量均无很大影响。这类反应的典型例子将在第三章中讨论。

1 化学结构的影响

聚合物的劣化速率取决于其结构中化学键的强度。但聚合物分子上各个键离解时所需要的能量差别很大，这反映了大分子结构的复杂性和非均质性。分子结构的不规则，如无规支化，或活性基团的存在，使分子中的个别键特别容易离解，而这些弱键就是劣化反应的引发点。正如格言中所说“最弱的环代表着全链的强度”。

通常，聚合物分子中化学键的热离解能远低于相应的低分子类似物。拉斯 (Rice)¹ 认为，聚合物中键分裂活化能之所以较低，是因为该反应是一种低能量自由基反应，是链式机理的典型情况，本章稍后还要述及。聚合物分子中支链及某些侧基的存在也使键的强度降低，如在下列聚合物中，随着聚乙烯主链上侧基的增加，热稳定性即下降。有关化学结构与热稳定性之间的关系将在讨论高温热分解时介绍（见第三章）。

在聚合物的氧化反应中，反应速率通常决定于从聚合物