

塑料的老化

國防工業出版社

塑 料 的 老 化

〔日〕栗原福次

吴三硕 译

国防工業出版社

内 容 简 介

本书根据日本出版的“プラスチックの劣化”一书译出。全书共分三章:第一章概述塑料老化的主要原因;第二章介绍了各种稳定措施;第三章搜集了大量的文献资料与试验数据,较详细地叙述了各种常用塑料的热老化和紫外线老化及预防老化的措施。

本书是一本论述塑料老化方面的专论书籍。可作为从事塑料研究工作的技术人员,及生产、使用部门的工作人员的参考书。

プラスチックの劣化

[日] 栗原福次 1970

*

塑 料 的 老 化

吴三硕 译

*

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业许可証出字第074号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店经售

上海日历印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张 10 3/8 219 千字

1977年2月第一版 1977年2月第一次印刷 印数:00,001—14,000册

统一书号:15034·1506 定价:0.84元

毛主席语录

我们的方针要放在什么基点上？放在自己力量的基点上，叫做自力更生。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

古为今用，洋为中用。

外国有的，我们要有，外国没有的，我们也要有。

“自力更生为主，争取外援为辅，破除迷信，独立自主地干工业、干农业，干技术革命和文化革命，打倒奴隶思想，埋葬教条主义，认真学习外国的好经验，也一定研究外国的坏经验——引以为戒，这就是我们的路线。”

FC73 / 16

译 者 的 话

随着我国塑料工业的迅速发展，塑料制品日益增多。但是，塑料在成型加工和使用中会发生老化，使性能降低，这是塑料生产与使用中的一个正在解决和尚未真正解决的问题。

本书的主要内容是，通过大量的资料与试验数据，论述了塑料的热与紫外线老化，并提出了防老化措施。可供有关人员参考。但书中对某些问题的探讨还不够深入，内容较繁琐、零乱，甚至带有错误观点。对此，在翻译过程中酌情作了一些修改或删除，但仍希望广大读者遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导，对外国的东西，取其精华，去其糟粕，批判地吸收对我国有用的东西。

由于译者水平所限，译文中错误与不当之处在所难免，请提出批评指正。

译 者

目 录

第一章 塑料老化概论	7
1.1 老化的主要原因	7
1.2 紫外线老化的基本问题	8
1.2.1 光化学的各种法则	8
1.2.2 光的能量	11
1.2.3 光的波长与共价键的离解能	12
1.2.4 吸收波长	16
1.2.5 温度的影响	16
1.2.6 氧的作用	17
1.2.7 水分的影响	20
1.2.8 加速自动氧化反应的主要原因	24
1.2.9 光敏作用	31
1.2.10 光屏蔽剂的影响	31
1.2.11 成型加工时各种条件的影响	32
1.2.12 户外暴露试验和人工加速暴露试验	39
1.3 热老化的基本问题	56
1.3.1 耐热性与分子结构	56
1.3.2 吸氧速度	61
1.3.3 支链与双键	63
1.3.4 结晶度	64
1.3.5 分子量与分子量分布	65
1.3.6 立体规整性	66
1.3.7 杂质的影响	66
1.3.8 结晶度与球晶	69
1.3.9 热脆化与氧化脆化	74

1.4 热分解的基本问题	76
1.4.1 热重量分析	76
1.4.2 各种聚合物的热稳定性	79
1.4.3 差热分析	82
1.4.4 影响热分析的各种因素	87
1.5 耐热性评价方法	89
第二章 稳定措施	101
2.1 抗氧剂	102
2.2 抗氧剂的结构与效能	111
2.3 抗氧剂的临界浓度	117
2.4 紫外线吸收剂	119
2.5 炭黑	125
2.6 金属减活化剂	127
2.7 协同效果	129
2.8 颜料	132
2.9 填充剂	137
2.10 玻璃纤维	141
第三章 塑料的热老化和紫外线老化及其稳定措施	148
3.1 聚乙烯(PE)	148
3.2 聚丙烯(PP)	188
3.3 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETP)	198
3.4 聚苯乙烯(PS)	304
3.5 丙烯腈-苯乙烯共聚体(AS)	212
3.6 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚体(ABS)	216
3.7 丙烯酸树脂(PMMA)	226
3.8 聚氯乙烯(PVC)	235
3.9 聚酰胺	253
3.10 聚甲醛	262

3.11 聚碳酸酯.....	272
3.12 酚醛树脂.....	282
3.13 不饱和聚酯.....	295
3.14 环氧树脂.....	303
附表.....	309
参考文献.....	316

塑 料 的 老 化

〔日〕栗原福次

吴三硕 译

国防工业出版社

内 容 简 介

本书根据日本出版的“プラスチックの劣化”一书译出。全书共分三章：第一章概述塑料老化的主要原因；第二章介绍了各种稳定措施；第三章搜集了大量的文献资料与试验数据，较详细地叙述了各种常用塑料的热老化和紫外线老化及预防老化的措施。

本书是一本论述塑料老化方面的专论书籍。可作为从事塑料研究工作的技术人员，及生产、使用部门的工作人员的参考书。

プラスチックの劣化

〔日〕栗原福次 1970

*

塑 料 的 老 化

吴三硕 译

*

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业登记证出字第074号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店经售

上海日历印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张 10 3/8 219 千字

1977 年 2 月第一版 1977 年 2 月第一次印刷 印数：00,001—14,000 册

统一书号：15034·1506 定价：0.84 元

译 者 的 话

随着我国塑料工业的迅速发展，塑料制品日益增多。但是，塑料在成型加工和使用中会发生老化，使性能降低，这是塑料生产与使用中的一个正在解决和尚未真正解决的问题。

本书的主要内容是，通过大量的资料与试验数据，论述了塑料的热与紫外线老化，并提出了防老化措施。可供有关人员参考。但书中对某些问题的探讨还不够深入，内容较繁琐、零乱，甚至带有错误观点。对此，在翻译过程中酌情作了一些修改或删除，但仍希望广大读者遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导，对外国的东西，取其精华，去其糟粕，批判地吸收对我国有用的东西。

由于译者水平所限，译文中错误与不当之处在所难免，请提出批评指正。

译 者

目 录

第一章 塑料老化概论.....	7
1.1 老化的主要原因.....	7
1.2 紫外线老化的基本问题.....	8
1.2.1 光化学的各种法则	8
1.2.2 光的能量	11
1.2.3 光的波长与共价键的离解能	12
1.2.4 吸收波长	16
1.2.5 温度的影响	16
1.2.6 氧的作用	17
1.2.7 水分的影响	20
1.2.8 加速自动氧化反应的主要原因	24
1.2.9 光敏作用	31
1.2.10 光屏蔽剂的影响	31
1.2.11 成型加工时各种条件的影响	32
1.2.12 户外暴露试验和人工加速暴露试验	39
1.3 热老化的基本问题.....	56
1.3.1 耐热性与分子结构	56
1.3.2 吸氧速度	61
1.3.3 支链与双键	63
1.3.4 结晶度	64
1.3.5 分子量与分子量分布	65
1.3.6 立体规整性	66
1.3.7 杂质的影响	66
1.3.8 结晶度与球晶	69
1.3.9 热脆化与氧化脆化	74

1.4 热分解的基本问题	76
1.4.1 热重量分析	76
1.4.2 各种聚合物的热稳定性	79
1.4.3 差热分析	82
1.4.4 影响热分析的各种因素	87
1.5 耐热性评价方法	89
第二章 稳定措施	101
2.1 抗氧化剂	102
2.2 抗氧化剂的结构与效能	111
2.3 抗氧化剂的临界浓度	117
2.4 紫外线吸收剂	119
2.5 炭黑	125
2.6 金属减活化剂	127
2.7 协同效果	129
2.8 颜料	132
2.9 填充剂	137
2.10 玻璃纤维	141
第三章 塑料的热老化和紫外线老化及其稳定措施	148
3.1 聚乙烯(PE)	148
3.2 聚丙烯(PP)	188
3.3 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETP)	198
3.4 聚苯乙烯(PS)	304
3.5 丙烯腈-苯乙烯共聚体(AS)	212
3.6 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚体(ABS)	216
3.7 丙烯酸树脂(PMMA)	226
3.8 聚氯乙烯(PVC)	235
3.9 聚酰胺	253
3.10 聚甲醛	262

3.11 聚碳酸酯.....	272
3.12 酚醛树脂.....	282
3.13 不饱和聚酯.....	295
3.14 环氧树脂.....	303
附表.....	309
参考文献.....	316

第一章 塑料老化概论

1.1 老化的主要原因

塑料在加工成型或使用时,质量会逐渐降低,这种现象叫做老化或劣化 (degradation, deterioration)。虽然在橡胶领域内早就有陈化或老化 (aging) 这个名词,但它多指随时间的变化,不适合表示广泛的性能变化。

老化的主要因素是:热、紫外线、放射线、臭氧、电气、机械、化学、微生物等的作用,而氧、水分、应变等则随着这些因素加速老化。所以,由此引起的性质变化是多种多样的,单就老化来说,具体情况也是很复杂的。

塑料的稳定性一般认为是对所要求的某种特定性能的稳定和对一般性能保持的稳定性。通常,对物理、机械、电气等性能要求比较高。但是,必须认识到塑料老化所引起的化学结构上的变化对这些性能产生影响——这个基本问题。

塑料的化学老化过程是:分子链断裂、交联、聚合物链的化学结构变化、侧链基的变化等,这些反应的组合和程度随环境而不同。

当塑料加热时,会软化或熔化。特别是在高温下暴露时,会被空气中的氧慢慢氧化。如暴露在熔点以上的高温时,不仅在空气中就是在真空中也会发生热分解。人们熟知,塑料在室外受日光直射时急剧老化,而日光的紫外线和空气中的氧作用最大。但是,若单独作用就弱了。

塑料因热和紫外线而氧化,反应一开始,物理性能就显著变化。如前所述,这是因为聚合物中的分子链断裂,产生新的键,即:再生键、支化、交联、环化。

聚合物化学随着近代仪器分析技术的进步而飞跃地发展。对化学结构的研究方法,使用了红外吸收光谱、紫外吸收光谱、气体色谱法、质量分析、电子自旋共振、放射性同位素等强有力的手段来鉴定结构变化。伴随老化而发生的链断裂、交联反应的程度,以及由此而产生的聚合物分子量的变化,用溶液法、渗透压法、光散射法、沉降法等进行研究。

聚合物的熔化、玻璃态转化那种热效应是可逆的变化。但热对聚合物能引起不可逆的或永久的化学变化。假如不存在其它活性物质和作用,那么聚合物的热稳定性就与构成聚合物的种种化学结构的键离解能有关。

另外,光化学反应是依聚合物化学结构选择吸收光辐射能而发生的。一般日光为辐射能源。引起聚合物老化的日光波长在 300~400 毫微米的紫外线范围内。

户外暴露老化是受紫外线辐射能和水分、臭氧、氧、热等主要因素,以及其它实际使用条件作用的结果。考虑到复杂的老化机理,有必要在获得各种主要因素对聚合物是怎样起作用的——这个基本认识之后,再进行总的评价。所以,为了解释在各种参数影响下聚合物稳定的复杂性,必须积累更多的基本资料,为确立实用的加速老化试验方法而努力。

1.2 紫外线老化的基本问题

1.2.1 光化学的各种法则

塑料在紫外线照射下会发生老化,是因为紫外线的能量

引起塑料产生化学变化，即所谓光化学反应。若要引起这种光化学反应，首先必须吸收光。所谓物质吸收光就是指构成物质的分子和原子能够吸收光能，使分子和原子处于高能状态。物质按其分子结构吸收特定范围波长的光。例如，据报道醛和酮的羰基吸收的波长范围是 187 毫微米、280~320 毫微米；C—C 键吸收 195 毫微米、230~250 毫微米；羟基吸收 230 毫微米。另外，众所周知，如吸收可见光线，这种物质就会带色。

吸收的光能有下列状态：

- 1) 转化为热能；
- 2) 再转化为光能；
- 3) 引起光化学反应；
- 4) 过剩的能量转移到别的分子。

光化学的基础是在进入 20 世纪之后确立的。开始研究光化学是从 18~19 世纪。1818 年，Grotthuss 和 Draper 提出“物质只有吸收光才能发生光化学反应”这条光化学的第一法则。这条法则说明要引起光化学反应必须使物质吸收光，即在光化学反应中，吸收光能是先行的。但是，吸收了光能也不一定发生光化学反应，也不一定与吸收能量的物质发生反应，如上边 4) 所述，有时其能量转移到其它分子而引起光敏反应。

18 世纪，Lambert 指出光透过厚度 d 的介质层的强度用下式表示：

$$I = I_0 e^{-\mu d}$$

式中 I ——光透过介质层的强度；

I_0 ——光在透过介质层之前的强度；