

塑料和橡胶 的 气候老化

化学工业部合成材料老化研究所译

上海科学技术文献出版社

塑料和橡胶的气候老化

化学工业部合成材料老化研究所译

*

上海科学技术文献出版社出版
(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海海峰印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/32 印张: 11.625 字数: 281,000

1980年12月第1版 1980年12月第1次印刷

印数: 1—4,450

书号: 15192·118 定价: 1.45元

《科技新书目》178-137

前 言

本书译自 1977 年出版的国际论文集预印本, 共有三十三篇最新的研究论文, 原作者皆是从事高聚物研究的知名教授、博士和专家。本论文集内容包括: 气候老化的化学历程; 气候老化条件的测量、选择和控制; 耐候试验技术的研究; 玻璃纤维增强树脂、聚氯乙烯、弹性体、粘合剂及涂料等材料的耐候性试验结果及其寿命的预报; 聚烯烃的稳定; 橡胶的稳定; 以及塑料建筑材料和农用塑料等的应用。本论文集内容比较丰富和新颖, 反映了目前高聚物老化研究的最新水平, 对于我们学习国外先进技术, 发展高分子材料工业, 提高高分子材料的耐老化性能以及扩大它们在各个领域中的应用, 并对从事高聚物的研究、生产和使用部门的科技人员、管理人员、高等院校有关专业的师生均具有很大的参考价值。

本论文集承上海市化工局副总工程师郭寿源同志总审, 顺此志谢。

编 者

尼龙高聚物的光降解	(1)
ABS 及有关的共混物的光降解(摘要)	(13)
世界范围内太阳紫外辐射的连续观测及其结果讨论	(15)
人工气候老化箱的辐射、温度和湿度	(25)
氙弧灯紫外辐射的控制	(37)
聚合材料加速老化的展望	(47)
推荐研究塑料大气老化行为的有效方法	(56)
自然老化和人工老化关系的某些观察结果	(71)
玻璃纤维增强聚酯的气候老化和耐久性的研究	(82)
纤维复合材料在有害环境中的老化	(90)
塑料在应力条件下的气候老化	(98)
研究玻璃纤维环氧树脂复合材料气候老化的新技术	(111)
改进增塑聚氯乙烯的耐候性	(125)
聚氯乙烯耐候性的预报技术	(140)
聚氯乙烯耐候性的预报	(149)
聚氨酯弹性体的老化——热带气候户外曝露的结果	(160)
作建筑接缝用的氯丁橡胶的老化	(172)
密封材料大气老化的研究	(183)
环氧树脂粘合剂的气候老化	(202)
户外老化对有机结构粘合剂的影响	(214)
耐候性塑料的涂层	(225)
稳定剂在半结晶聚烯烃中的分布	(245)

抗氧剂对聚丙烯光稳定性的影响——自然老化和人工

老化的相互关系	(255)
含 ZnO 增效组份的聚烯烃的稳定作用	(268)
表面接枝屏蔽剂的聚合物的光稳定作用	(280)
阻燃性不饱和聚酯的光稳定作用	(293)
阻燃剂对玻璃纤维增强聚酯树脂气候老化的影响	(301)
用石蜡保护橡胶	(315)
橡胶的臭氧龟裂与防护	(326)
聚合物涂层	(340)
塑料建筑材料的耐久性	(344)
增强聚酯建筑材料的耐候性	(356)
农用低密度聚乙烯薄膜的老化	(360)

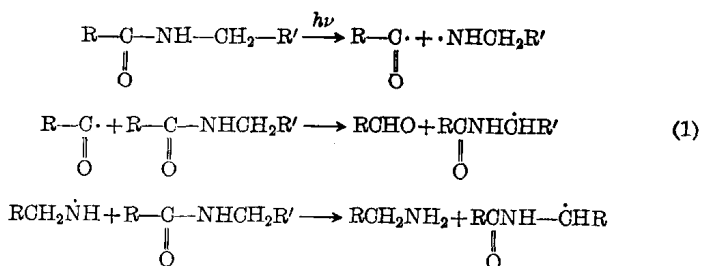
尼龙高聚物的光氧化和光稳定性

N. S. Allen 等

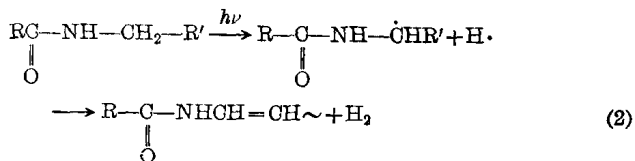
一、引言

在早期尼龙高聚物光氧化研究过程中, 认为酰胺键是主要研究对象^[1,2]。尼龙高聚物的光氧化实际上有两种机理:

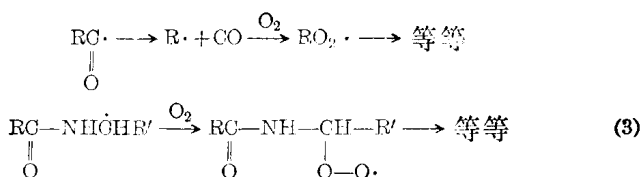
1) 酰胺键上的 C—N 键直接断裂, 产生多种游离基, 这些游离基进一步和尼龙分子反应, 例如:



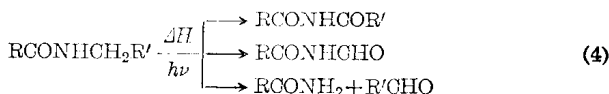
2) 羰基/酰胺基团或者某些杂质发色团能把尼龙高分子中的氢拉出来, 例如:



上述游离基能和氧发生链增长反应, 生成过氧化游离基, 例如;



通过模型试验,证实了上述两种机理,而且还证明模型酰胺经过热氧化和光化学反应,可以形成下列羰基物^[3]:



但是,由于酰胺基团不吸收波长 >260 毫微米的光^[4],显然,杂质发色团是引起太阳光诱导降解的原因,实际上是杂质发色团使尼龙高聚物显示出荧光和磷光,这些杂质发色团吸收波长为 $200\sim 400$ 毫微米的光^[5~10]。

现在介绍一下尼龙 6、66、610 和尼龙 11 高聚物的荧光和磷光特性。由于我们也知道很多商品高聚物的光稳定性与它以前受热的过程有密切的关系^[11,12],因此我们已经研究了热氧化和光化学氧化对于尼龙 66 高聚物磷光的影响。此外研究了尼龙 66 的酰胺模型 (N, N'-二正丁基己二酰二胺和 N, N'-二己酰环己烷二胺) 的热氧化发光性能,为我们了解发光引起高聚物光诱导降解的原因提供了有价值的情报。本文最后一部分研究了含有 TiO_2 颜料(作消光剂用)的尼龙 66 高聚物的发光特性和锰化合物的光稳定作用。

详细的试验情况记录在以前的报告^[7~9,11]中。

二、结 果

1. 各种尼龙高聚物的发光

所研究的各种尼龙高聚物的荧光光谱具有宽的无结构特征的谱带,其波长(λ)的最大值在 400 和 450 毫微米间。这些最大值随激发波长而改变(表 1)。

表 1 尼龙高聚物的荧光特征

激 发 (λ /毫微米)	尼 龙 66	尼 龙 6	尼 龙 610	尼 龙 11
	发 射 (λ /毫微米)			
320	405	402	407	405
330	415	405 _{最大值}	410	410 _{最大值}
340	425	413	420	417
350	435	430	435 _{最大值}	430
360	440 _{最大值}	443	445	440

所有尼龙高聚物的磷光光谱,除尼龙 66 外(表 2)都具有宽的无结构特征的谱带,最大波长在 400 和 500 毫微米间。发射波长最大值随激发波长而产生显著的变化。而且,也发现磷光寿命也有显著的不同,其发射波长的最大值也很不相同。

一般来讲,发射光的寿命是随着激发光的波长从短波到长

表 2 尼龙高聚物的磷光性质

激 发	尼 龙 66 片 材	尼 龙 66 纤 维	尼 龙 6 片 材	尼 龙 610	尼 龙 11
λ /毫微米	发 射 τ^* λ /毫微米 秒	发 射 τ λ /毫微米 秒	发 射 τ λ /毫微米 秒	发 射 τ λ /毫微米 秒	发 射 τ λ /毫微米 秒
280	410 2.3	455 _{最大值} 1.3	435 _{最大值} 1.4	445 0.75	450 0.74
300	420 1.6 460 0.6	465 0.5	460 0.8	455 _{最大值} 0.7	460 _{最大值} 0.60
320	430 0.5 475 0.25	490 0.35	475 0.4	470 0.7	465 0.60

* τ 为磷光的寿命

波而下降的。用 300~320 毫微米波长激发尼龙 66 切片时,发现有结构特征的磷光发射光谱谱带。表 2 表示了一个很有趣的现象:经过纺丝以后的尼龙 66 的磷光,其发射光谱的最大值向长波方向移动,而且结构特征消失。

2. 热氧化

(1) 高聚物

尼龙 66 片材在 180°C 的空气中热氧化,能得到一个新的较长波长的磷光谱带,而原来较短的谱带(410 毫微米)就消失(图 1)。高聚物的激发光谱最大值也移到波长 >300 毫微米进入太阳光的近紫外区。使人感兴趣的是在尼龙 66 纤维纺丝时,因受到某种程度的热氧化,也具有类似于片材热氧化时所呈现出的较长(波长)的磷光谱带。在热氧化时,磷光发射的最大波长也逐渐移向较长的波长处。在无氧的情况下,高聚物的发光没有明显的改变。

(2) 模型酰胺

上述两个尼龙 66 模型化合物在加热以前,或甚至在真空条件下,刚刚超过熔点温度时加热 30 分钟以后,都没有明显的发光现象,而在相同条件下,在空气中加热以后,可以发现有些非常特殊的荧光和磷光发射现象。对这些现象已进行了介绍而且与尼龙 66 相应的发射光谱进行了比较。

两种模型化合物发射的荧光都具有一个宽的谱带,其最大波长约为 450 毫微米,这个最大波长随激发光波长而变化,并且和正常的尼龙 66 荧光非常相似(图 2)。

将模型化合物的磷光和荧光相比,则具有明显的结构特征和最大波长不随激发波长而变化,激发光的寿命约为 5 毫秒。在 77 K° 时将模型化合物溶解在 EPA* 玻璃中,可以正确的测量

* EPA 玻璃=乙醚:异戊烷:乙醇=5:2:2 (体积)——译者

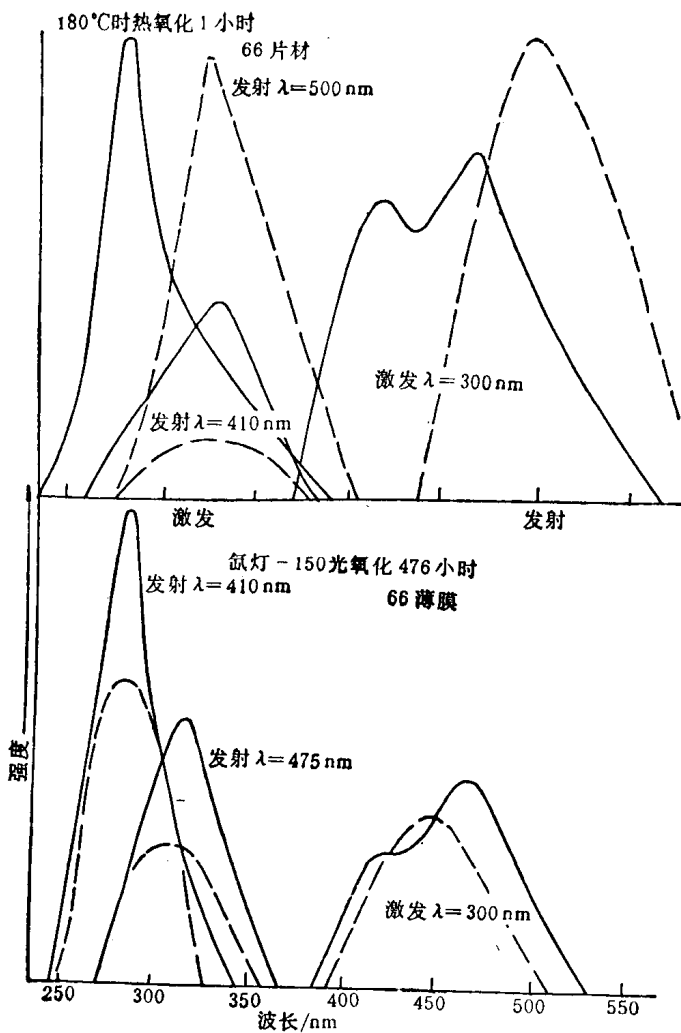


图1 尼龙66热和光化学氧化的磷光效应(-----)

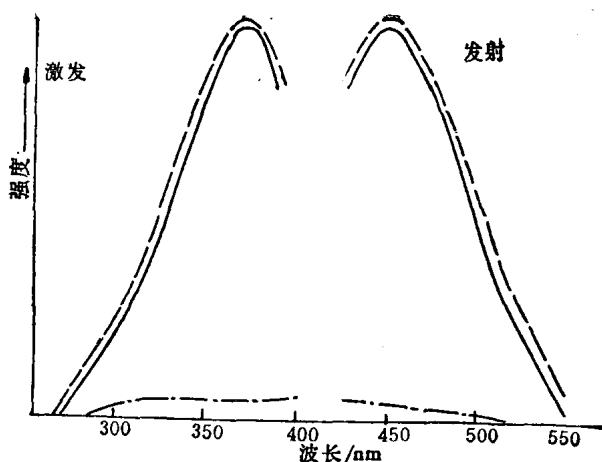


图2 尼龙66片材

(—) 与模型酰胺在真空中加热前后
 (---) 及与在 180°C 空气中加热后
 (- · -) 荧光光谱的比较

发射的振动, 所得到的值为 1640 ± 50 厘米 $^{-1}$ (表3)。

对模型化合物的磷光发射和尼龙66的磷光进行了比较(图3)。虽然尼龙磷光谱带随激发波长而变化, 但它们的极大值与模型化合物接近, 并且平均振动为 1700 厘米 $^{-1}$ 。

表3 尼龙66切片和经过热氧化的模型酰胺的
 荧光发射光谱峰的波数

	λ /毫微米	ν (厘米 $^{-1} \times 10^2$)	$\Delta\nu$ (厘米 $^{-1} \times 10^2$)
尼龙66片材	410~420	244~238	17.00
	450~460	222~217	
	475~480	210~208	
模型酰胺	415	240.9	$16.40 \pm 50^*$
	446	224.7	
	480	208.1	

* 疑为 16.40 ± 0.50 之误——译者

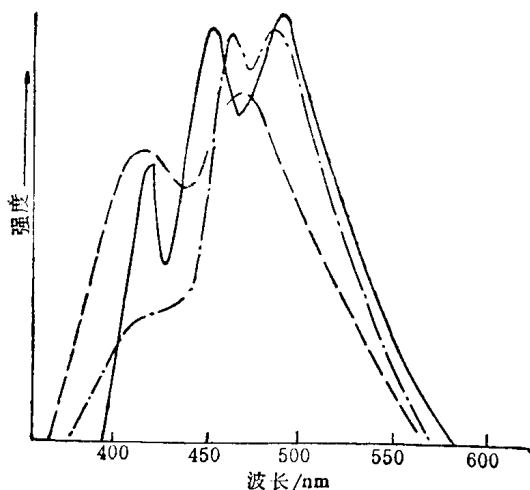


图3 尼龙66片材磷光发射比较

激发 $\lambda 300$ 毫微米(-----) 灵敏度300, 激发 $\lambda 310$ 毫微米(-.-.-) 灵敏度450, 和模型酰胺在空气中加热后, 激发 $\lambda 340$ 毫微米(——)

高聚物的两个主要磷光发射谱带的平均寿命比模型化合物长得多。

3. 光氧化

在尼龙66薄膜的太阳光模拟光氧化试验中(氙灯试验-150; 相对湿度40%; 45%)出现了很有意思的现象(图1), 光照时, 当长波发射谱带强度减弱时, 而发射强度最大的波长移到较短波长处。但当荧光发射强度也减弱时, 最大波长却没有改变。

4. 着色高聚物的结果

从图4中可以看到, 当高聚物中锐钛颜料的浓度增加, 它的发射光谱($\lambda_{\text{最大}} = 540$ 毫微米)就明显。实际上, 浓度为2%时, 用约大于300毫微米波长的光来激发高聚物, 其总的发射光谱等于颜料的发射光谱。而金红石的发射比较弱, 并且在长波时

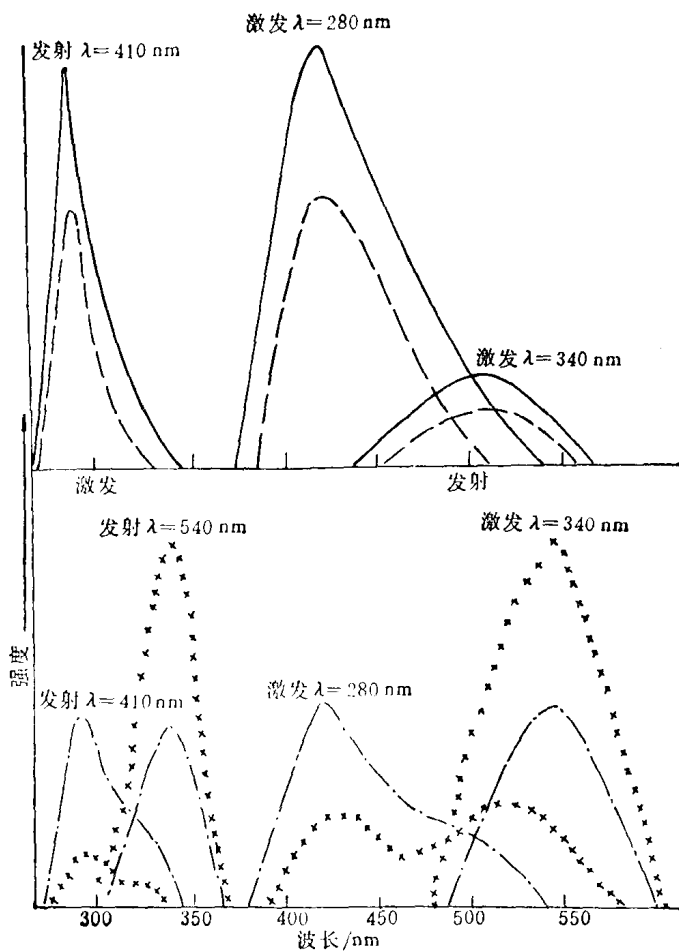


图4 尼龙66的磷光光谱

未含有 TiO_2 (灵敏度 300), 0.5% (灵敏度 500) 和 2% (灵敏度 1000) Mn^{2+} 涂覆的锐钛(——), 0.5% 金红石, 0.5% 金红石 + 25 ppm Mn^{2+} 离子(-----)(灵敏度 300), 0.5% 锐钛, 0.5% 锐钛 + 25 ppm Mn^{2+} 离子(一·一·一)和 2.0% 锐钛($\times \times \times$)(灵敏度 300)

($\lambda_{\text{最大}} = 820$ 毫微米)没有这种情况。

用锰化合物(例如磷酸锰)涂覆锐钛型 TiO_2 表面,在 540 毫微米时没有发射。由于受到设备的限制,没能观察到 1000 毫微米时的发射。用这种锰涂覆锐钛型 TiO_2 作为尼龙 66 着色剂,也没有观察到发射现象。在激发波长低于 300 毫微米,观察高聚物的磷光(图 4)时,当表面涂锰,可引起高聚物的发射强度减弱。如果在高聚物中加入相同数量的锰化合物,而不作为颜料表面的涂层,那末它不影响任何磷光的发射。

三、讨 论

这些结果清楚地表明,模型化合物在空气中加热时能发射荧光和磷光,与尼龙 66 高聚物正常的发射极其相似。也表明了不同的激发光谱最大值其发生的荧光和磷光来源也是不相同的,而且这些光都能吸收近紫外光 (300~350 毫微米),我们知道近紫外光对很多工业高聚物是有破坏作用的。

1. 磷光的光源

高聚物和模型化合物发射的磷光的特征(这些特征是由于结构上存在羰基引起的):

- 1) 它们的光谱振动能与脂肪族羰基量相同^[4];
- 2) 在热处理时,模型酰胺需要氧才能发生发射;
- 3) 在盐转化为高聚物时,氧是高聚物发射磷光所必需的气体^[10];
- 4) 很多其他工业高聚物在同一 400~500 毫微米波段内发射磷光,这是由羰基杂质产生的。

在早期的简单的 N-烷基和 N, N-二烷基酰胺热氧化研究的结果中^[3],可以看到脂肪族羰基物是按化学反应 4 生成的^[4]。

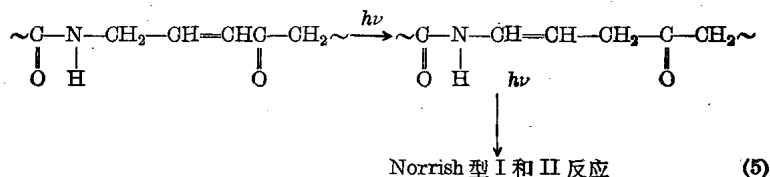
虽然研究了许多羰基物的磷光，但有趣的是没有一种磷光具有如图 3 所示的这种结构特征的光谱。假如这些基团与乙烯不饱和和键共轭，那么可以观察到类似于图 3 所示的具有结构特征的光谱^[13,14]。在模型酰胺降解的早期研究中，就用气液色层(G. L. C.)方法来鉴定微量不饱和羰基化合物，这些基团(主要包括羰基氧化物)是由醇醛型缩合反应生成的，如化学反应(4)所示。

2. 热和光氧化机理

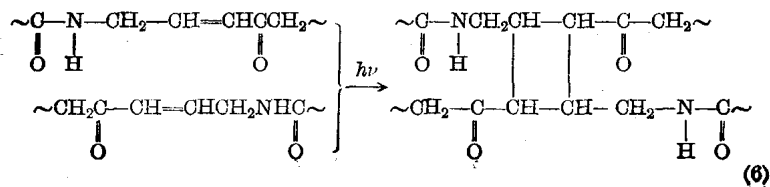
上述结果清楚地表明，热和光化学氧化对尼龙 66 高聚物的磷光影响明显的不同。实际上我们所观察到的结果与 Beavan 和 Phillips 研究聚丁二烯的热和光氧化结果极其相似，他们发现高聚物热氧化时会形成不饱和羰基，而在光氧化时，不饱和羰基能转化成饱和羰基。因此，尼龙 66 热氧化时，向红团的变化是和杂质羰基所引起的不饱和性的发展一致的。

在光氧化时，浅色团的变化和共轭的羰基杂质的消耗相对应。对尼龙 66 来说，有两种方法可用来产生 α, β 不饱和羰基的光反应：

1) 按照 Norrish I 和 II 型裂解反应会形成 β, γ 羰基，如：



2) 在相邻的 α, β 不饱和羰基间交联，会产生饱和羰基，例如：



进一步可能的反应是光激发的羰基猝灭而产生单线态氧,其所处的位置便于攻击邻近不饱和部分,然后高聚物按过氧化机理进行降解反应。

3. 光稳定化机理

在尼龙 66 中,锐钛型 TiO_2 是光化学性活泼的物质,作消光剂用,它比金红石型 TiO_2 好,而金红石型 TiO_2 有磨蚀作用^[15]。减低锐钛型 TiO_2 光活性的最有效方法是在把它加入高聚物前,先用锰化合物预涂。从上面的结果可以看到涂覆能抑制锐钛型 TiO_2 的激发态,即当 Mn(II) 离子在这种颜料表面时更显著。因为锐钛型 TiO_2 的光活性和它的半导体性有关,因此一种可能的稳定机理是 Mn(II) 离子作为高聚物/颜料交界面上的电子捕获体^[16,17]。

参 考 文 献

- [1] Stowe, B. S., Fornes, R. E. and Gilbert, R. D., "U. V. degradation of nylon 6, 6", *Polymer-Plast. Technol. Eng.*, 3, (2), (1974), 159.
- [2] Ranby, B. and Rabek, J. F., "Photooxidation, Photodegradation and Photostabilisation of Polymers", John Wiley and Sons, Inc., New York, Pub., (1975).
- [3] Sagar, B. F., *J. Chem. Soc., B*, (1967), 428; *idem-ibid*, (1967), 1047.
- [4] Zander, M., "Phosphorimetry," Academic Press, New York, (1968).
- [5] Taylor, H. A., Tincher, W. G. and Hamner, W. F., *J. App. Poly. Sci.*, 14, (1970), 141.
- [6] Dearman, H. H., Lang, F. T. and Neely, W. C., *J. Poly. Sci., Poly. Chem. Ed.*, A-2, 7, (1969), 497.
- [7] Allen, N. S., Homer, J., McKellar, J. F. and Phillips, G. O., *Brit. Poly. J.*, 7, (1975), 11.
- [8] Allen, N. S., McKellar, J. F. and Phillips G. O., *J. Poly. Sci., Poly. Chem. Ed.*, 12, (1974), 1233.
- [9] Allen, N. S., McKellar, J. F. and Phillips, G. O., *J. Poly. Sci., Poly. Chem. Ed.*, 12, (1974), 2623.

- [10] Allen, N. S., McKellar, J. F. and Chapman, C. B., *J. App. Poly. Sci.*, In the press.
- [11] Allen, N. S., Homer, J. and McKellar, J. F., *J. App. Poly. Sci.*, In the press.
- [12] Mellor, D. G., Moir, A. B. and Scott, G., *Eur. Poly. J.*, 9, (1973), 219.
- [13] Zimmermann, H. G. and Swenton, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, (1967), 906.
- [14] Beavan, S. W. and Phillips, D., *J. Photochemistry*, 3, (1974), 349.
- [15] Edgar, O. B., Ritchie, C. F., Lawrance, D. R., Hughes, W. and Lederer, G., (To Imperial Chemicals Industries Ltd. and British Titan Products Co. Ltd.) U. K. Patent, 1, 162, 799 (1967).
- [16] Addiss, R. R., Gosh, A. K. and Waken, E. G., *App. Phys. Lett.*, 12, (11), (1968), 397.
- [17] Deb, S. K., *Solid State Comm.*, 11, (1972), 713.

刘绍基 译 陈天俊 校