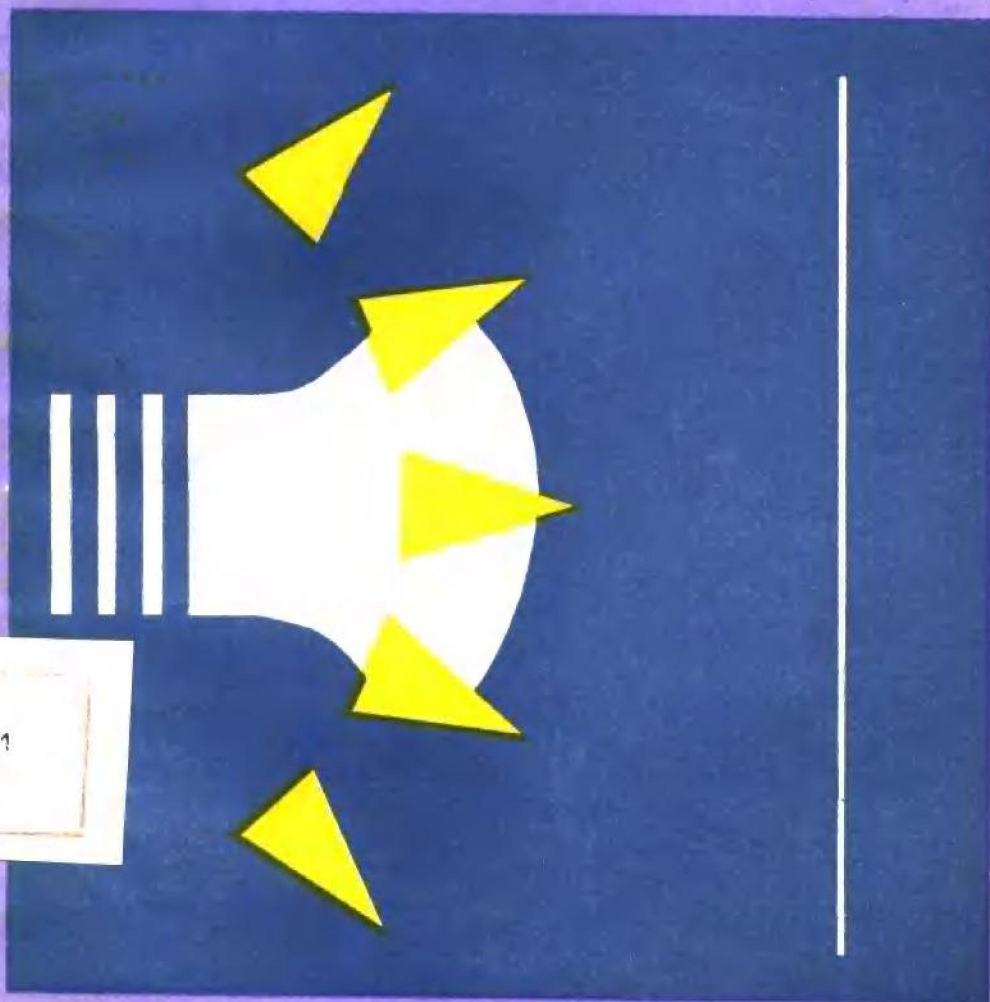


电绝缘材料的光稳定性



6
M21

电绝缘材料的光稳定性

Ю. В. Авакян
Г. П. Казанчян

魏铭炎 译
张国旗 校

★
中国标准出版社出版
(北京复外三里河)

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

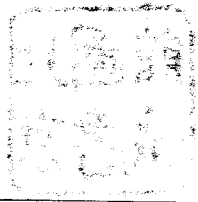
★
开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 $3 \frac{1}{4}$ 字数 76,000

1985年10月第一版 1985年10月第一次印刷

印数 1—3,500

★
书号: 15169·3—303 定价 1.05 元

★
标目 25—4



原 书 前 言

日光会引起各技术领域使用的几乎所有聚合材料严重老化。材料老化会直接影响由其制作的产品的可靠性，缩短这些产品的使用寿命；对国民经济的许多部门，尤其是对产品的所有部件提出高可靠性要求和长使用寿命的部门来说，老化问题是至关重要的〔1、2〕。

许多研究人员在最近几十年内致力于光和光-气候老化研究、制订加速老化试验方法以及材料光稳定性评定方法。

在天然气候条件下，在标准的天然老化样品架上进行材料试验，能提供最可靠的数据。但是这些试验的价值大为下降，因为其试验周期特别长，会耽误试制期限和这些材料在生产中的应用，招致经济损失，并降低技术进展的速度。

制订关于可靠性（此处指光稳定性）的加速试验的客观方法问题，与缩短新材料和新结构的试制期限及其在国民经济中的应用问题密切相关。

根据对光与物质相互作用过程的科学分析，书中介绍了作者制定的聚合材料光稳定性的新原理研究方法。这些方法采用由加速试验专用的日光试验装置发出的高强度光辐射，探讨了电气工业中使用的聚合材料的光稳定性问题；提出了材料光稳定性的某些实验数据；并阐明了试验结果的变换系数以及在日光起主要作用的天然条件下运行时计算材料使用寿命问题的解决途径。关于聚合物光稳定性及其寿命问题的各种不同看法，已在一些文章中用各种不同的物理、化学和物理-化学老化性能，作了充分的说明。但是，在这些文章里，对聚合物的光稳定性试验方法，并没有给予应有的注意，而且至今尚无一本阐明在天然条件下和老

化设备中进行试验的理论和方法问题的专著。作者认为，本书在一定程度上能填补这一空白。

作 者

目 录

原书前言

第一章 关于聚合物材料光老化的基本概念·····	(1)
(一) 光与物质的相互作用·····	(1)
(二) 电工用聚合物材料光稳定性的基本原理·····	(5)
(三) 对电工用聚合物材料光稳定性的要求·····	(15)
第二章 材料光稳定性的试验方法与试验设备·····	(17)
(四) 天然气候条件下材料老化的基本因素·····	(17)
(五) 天然条件下材料光稳定性的测定方法·····	(20)
(六) 材料光稳定性的加速老化试验方法·····	(25)
(七) 用人工气候设备进行材料光稳定性的试验方法·····	(30)
(八) 材料光稳定性加速试验用日光试验装置的主要种类和 作用原理·····	(35)
第三章 试验安排和主要结果·····	(56)
(九) 试样与在日光试验装置上老化性能指标的测定方法·····	(56)
(十) 聚合物材料在日光试验装置上和天然条件下的试验结 果·····	(63)
(十一) 加速试验结果变换系数的某些问题·····	(79)
(十二) 在研究聚合物材料光稳定性时实验数学程序的采用·····	(86)
参考文献·····	(95)

第一章

关于聚 合材料光老化的基本概念

(一) 光与物质的相互作用

在探讨光与物质（此处指聚 合材料）发生相互作用的过程以及制定用提高光辐射来进行材料的加速光稳定性试验的新方法时，必须以光本性和物质老化的明确概念为出发点。光和物质的本性非常复杂，全面介绍光与物质的相互作用，需涉及电子的波动性和光的量子性。

假如从象电磁波那样的光的概念出发，并在洛伦兹电子理论的范围内探讨物质，则可以确定，当其电场强度为 $E = E_0 \sin \omega t$ 的电磁波对物质发生作用时，电子完成强迫振荡，其振幅 A 由公式求得：

$$A = e E_0 / m \sqrt{(\omega_i^2 - \omega^2) + 4 \beta^2 \omega^2} \quad (1)$$

式中： m 和 e —— 电子质量和电子电荷；

β —— 衰减系数；

ω_i —— 电子固有振荡角频率。

由式（1）得出，光波频率 ω 越接近电子固有振荡频率 ω_i ，则当光与物质相互发生作用时，强迫振荡的振幅 A 越大，吸收系数也相应增大。因此，电介质中光吸收的特点是有选择性的，或者象通常所说的，是具有选择性质的。

假如从现代量子理论来探讨光与物质的相互关系，则传输给物质的量子能量 ϑ 可由下式求得： $\vartheta = \nu h$

式中： h —— 普朗克常数。

对于光紫外线来说，能量 ϑ 与聚合物的化学键是可比拟的，并能导致其断裂（见表1）。由表1看出，物质与光的相互作用

特点及结果，同光的波长的关系有多大。

表 1 造成共价键断裂的能量值与
引起键离解的入射光的最大波长〔4〕

光解作用时的化学反应	能量, 千焦/ 克分子	入射光波长, 毫微米
$\text{CH}_3-\text{CH}_3 \rightarrow 2 \dot{\text{C}}\text{H}_3$	350	340
$\text{HCl} \rightarrow \dot{\text{H}} + \dot{\text{Cl}}$	433	277
$\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{Cl}}$	336	355
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H} + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	455	264
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3 \rightarrow \dot{\text{C}}_6\text{H}_5 + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	370	323
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow \dot{\text{C}}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	263	454
$\text{CH}_4 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{H}}$	426	280
$(\text{CH}_3)_3\text{CH} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}} + \dot{\text{H}}$	376	318
$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \dot{\text{C}}_6\text{H}_5 + \dot{\text{H}}$	426	280

综上所述，可以得出结论，材料进行人工加速老化试验的一个主要要求，是精确地再现天然日光光谱。

在制定专用的日光老化试验装置来提高日光辐射强度以进行材料加速老化试验的方法时,这一要求得到了最大程度的考虑(见第 6 节)。

现在我们来探讨一下物质吸收光的过程以及在上述条件下物质的热状态。

按照浦盖尔 - 拉姆佩尔特〔3〕定律，当光通过物质层时，光强度的减弱程度（即力能照度、物质照度，瓦特/米²），取决于层厚 x ，并以下面的方程式表示：

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

式中： I_0 ——入射光的强度；
 μ ——给定物质的吸收系数。

吸收系数取决于光波的长度，但与光的强度无关，因此，它不取决于吸收层的厚度。

我们来测定一下单位厚度层上的光强度相对减少的情况。如果强度 I 的光通过 dx 层，其强度变为 dI ，则单位厚度内的强度相对减少等于 $-dI/dx$ （负号“-”表示强度的减少），因此：

$$-dI/dx = I_0 e^{-\mu x} \mu dx / I_0 e^{-\mu x} dx = \mu$$

也就是说，吸收系数 μ 是单位厚度内的光强度相对减少。

μ 同光强度和层厚无关联性，使我们能得出一个非常重要的结论：物质吸收光射线的过程，不取决于光辐射的强度。它是不变的，因为吸收系数是恒定的。假如是指当量值的光化学定律的话，则这一点是容易理解的。光量子吸收的概念，乃是当量值定律的基础。光吸收只有用整个光量子才能进行。在这种情况下，为了吸收一个光量子，总是需要一个分子，因此吸收分子的数量，等于被吸收光量子的数量。爱因斯坦的当量值定律的实质也就在于此。

因此，分子的吸收光量子数量是

$$n = \mathfrak{Q} / \nu h$$

被吸收的光量子数与化学上起反应的分子数之比，称为量子灵敏度，或者叫量子输出。实践表明，量子输出并不经常等于个位数。这样，我们应该假定当量值定律只与光化学的最初过程有直接关系，并且认为，第一过程因其后的反应和第二过程而变得复杂；在光反应中，我们应该确定第一和第二过程之间的差别。

其实，在光反应中，第一过程是光化学过程。由于第一反应而被激活的反应，称为第二反应。譬如在聚合物损坏时光引发链反应等，就属于此种情况。

在对光化学过程进行各种划分后，就可以断定，第一过程是严格遵照爱因斯坦的当量值定律的，而第二过程服从于其它规律性。

一般认为，在第二反应中，光的作用可忽略不计，因为在反应中产生的中间产物由于其反应能力很大，处于不可能吸收相当大部分光的微小浓度，因此不可能受其影响。

当然，这些第二过程在很多方面取决于其它反应条件，例如聚合物发生光氧化时，就取决于氧、温度等。因此，可以认为，当量值定律对于引发阶段的光化学反应来说，是有根据的。后来在材料中进行服从于其它规律性的第二反应。

布齐-洛斯柯定律证实，光化学反应物量 Q 可由光强度 I 和

照射时间 t 的乘积求出:

$$Q = K I t$$

式中: K ——常数。

这一定律也叫做照射强度与时间的互换性定律。这样, 当提高光照射强度(即提高量子流密度)而其光谱不失真, 则根据当量值定律, 最初光化学反应应该发生成比例的增强; 在这种情况下, 可以期待光化学过程加速而其性能不失真。

光照射时材料的热老化。众所周知, 材料受光照射就会发热。其发热程度随其颜色、表面状况、材料的物理常数等而异。

物体吸收和放射辐射能之间存在一种用基尔赫高夫定律表示的关系。

基尔赫高夫指出, 不同物体的辐射和吸收能力是相互有联系的。对于所有物体来说, 其物体辐射比

$$r_{\lambda} / a_{\lambda} = f(\lambda, T) \quad (2)$$

由式(2)可以得出, 物质的吸收和反射之比, 与光照射强度无关, 而只取决于光波长 λ 和温度 T 。

当温度发生变化时, 这一比例变化的规律性很强, 但在任何温度下, 它对所有的物体都是一样的。

综上所述, 可以得出下列结论: ①当光照射对物质发生作用时, 其吸收和反射之比, 与其强度无关, 概不发生变化; ②当温度升高时, 这一比例对于所有物质来讲, 都在同一程度上起变化。这就是说, 在温度发生变化时, 所有物质的动力平衡在同一程度上起变化, 而与其化学组分、颜色、光密度和其它物理常数无关。

由于对光辐射与物质的相互作用定律进行了分析, 可以得出一个重要的结论:

作用于材料的光谱不失真的光辐射级的提高, 应该导致性能不失真的光化学过程强度的增强。

电绝缘材料在天然条件下用加强的日光辐射进行加速老化的新方法的理论根据, 也就在于此(见第2章)。

因此, 日光作用于聚合材料, 会导致在这些材料中发生实质

性的不可逆变化。这一过程一般称为材料的光老化。发生光老化时，材料中进行着由光引发的非常复杂的化学和物理过程。

(二) 电工用聚合物材料光稳定性的基本原理

1. 在光老化过程中聚合物内发生的变化。

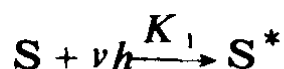
研究聚合物及其制品随其受日光（或人造光）照射时间不同而发生我们关心的变化，能提供有关聚合物使用性能的情况。但是，为了提高聚合物的光稳定性和制定可靠的研究方法，必须知道所观察的变化的内部机理。

将聚合物机械性能与化学结构和超分子结构联系在一起的数量依赖关系的研究，还处于发展阶段〔4、5、6〕。在光化学转化中，化学结构、超分子和晶体结构、物理机械和介电性能变化之间的相互关系，还远非是经常清楚的。在研究光对聚合物的作用时，必须注意聚合物中发生的整个转化环节。只有在这种情况下，才有希望确定光老化的第一个和最后一个阶段的数量关系。

从动力学的观点来看，聚合物的光老化过程可以分为一系列阶段。每一个阶段的特征是其速度不同。在文献〔7〕中，曾试图为这个过程的不同阶段及其分析编制一个动力方程式组。

下列由六个阶段组成的程序图，基本上符合许多著作的叙述原理。

(1) 引发

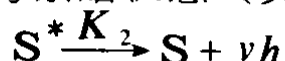


式中：S——照射前含有基本上呈单一态吸收基团而处于原始状态的大分子；

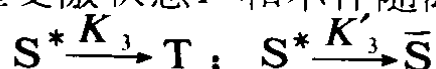
S^* ——含有受激单一态吸收基团的同一大分子。

(2) 有受激部位的大分子的转变

① 通过光照转变为原始状态（荧光）

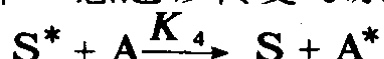


② 转变为三重受激状态 T 和不伴随离解的未辐射迁移



式中: $\bar{S}$ ——受激振动状态的分子。

③ 通过能量的单一态迁移转变为原始状态 (荧光熄灭)

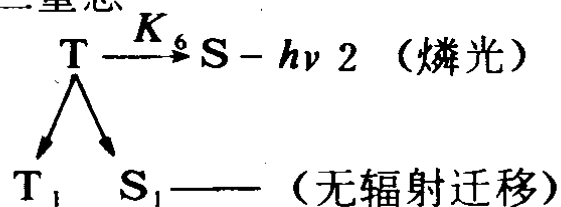


式中: A ——受体分子。

④ 转变为光解状态



(3) 变成三重态



式中: S ——基本状态;

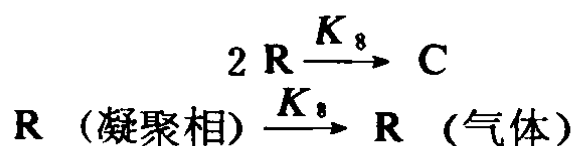
T_1 ——新的三重态。

(4) 形成光解产物

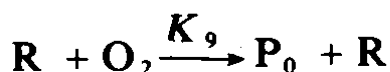


式中: M—M ——无吸收中心的大分子链段。

(5) 聚合基体的微小基团的交联 (链终止) 与扩散 (线性断裂)



(6) 氧化过程



在上列公式中, P_0 ——氧化产物;

$K_1 - K_9$ ——相应过程的固定速度;

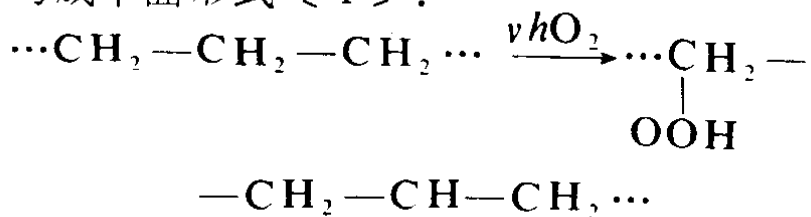
ν ——作用光的频率;

ν' ——发荧光时放射的光频 (一般场合下 $\nu \neq \nu'$)。

这些阶段可以连续, 也可以并行进行。在后一种情况下, 会出现一系列竞争反应, 其中之一视条件而定, 可能成为主要的。

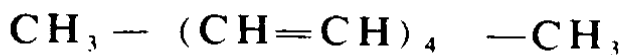
一般来说, 前面四个描述光活化作用和减活作用物理过程的阶段, 组成一个引发过程〔4、8〕。例如, 聚乙烯的光氧化引

发阶段可写成下面形式〔4〕：



类似公式使理解光老化的最重要阶段——引发阶段,变得困难,而如系光解作用,则在日光(波长 $\lambda > 290$ 毫微米)的作用下,光吸收中心的性质变得完全不清楚,因为例如在上述波长范围内,四个烷属烃是透明的。

如果这样来看问题，那么许多聚合物对于地球上日光辐射（ $\lambda \geq 290$ 毫微米）来说，似乎都是稳定的〔7〕。最通用的聚合物，如聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺等，其吸收谱在 $\lambda \sim 290 \sim 300$ 毫微米范围内，是没有吸收带的。但是这些聚合物很快地受到日光的破坏。由此可以得出，恰恰是日光在300毫微米以下的不大的短波辐射部分，引发会导致聚合物光老化的光化学过程。归于羰基（ $C=O$ ）和多烯（烃）共轭结构的吸收带，都属这一范围。

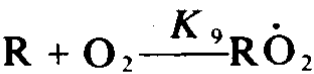


在一系列聚合物中，羰基和双键发生于聚合物聚合作用和加工时的热氧化过程中。

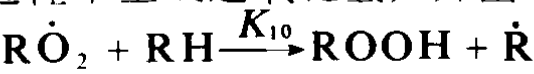
显然，对于许多聚合物来说，主链的断裂是沿着邻近属于高分子成分（对聚乙烯来说是 $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\cdots$ ）的羰基的键进行的。由于聚合物主链断裂，形成了带有自由价的自由基，所以具有很大的反应能力。受光作用激发的聚合链部分，同样有很高的反应能力。这部分聚合链不吸收光，也不引起离解。聚合链的这些受激部分，同链的相邻部分、自由基等相互起作用，引起聚合材料发生老化化学过程。再次发展起来的光化学过程，是在基消失时停止的。基的消失发生于两个基相遇时——正方形断裂，或者它们不接触时——直线断裂（阶段5）。

阶段 1 ~ 5 决定在没有氧气时的光老化的动力学, 也就是决定光解作用。阶段 1 ~ 6 的总和, 构成氧化老化。

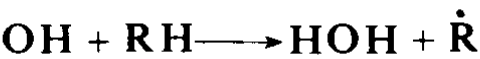
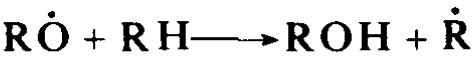
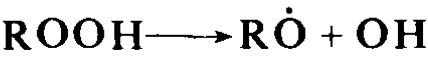
目前，对于包括橡胶在内的大多数聚合物来说，认为氧化过程是链锁反应，可由许多作者〔9〕提出的公式表示。在阶段6中， P_0 是可变基 $\dot{R}O_2$ ：



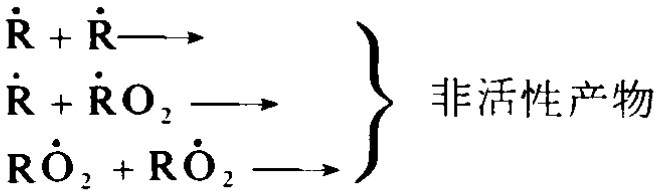
进一步的链反应是靠与脱离碳链而形成的氢原子络合物结合进行的。在这个过程中生成过氧化氢，并出现新的烃基



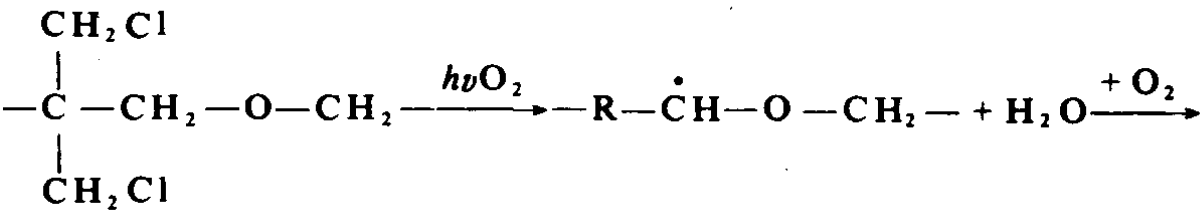
过氧氢是不稳定的，它们发生离解，形成自由基。这些自由基按链锁机理增加分解数：



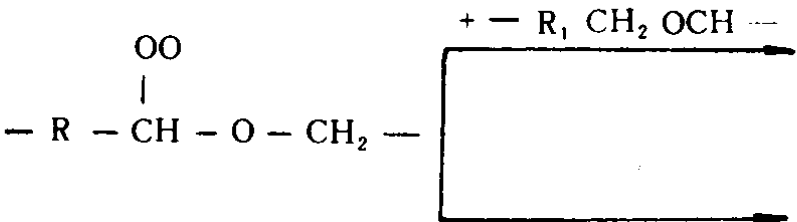
直线链反应一直持续到两个基碰撞、化合和两个链闭合：

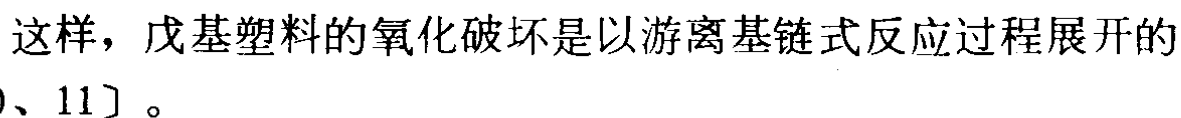
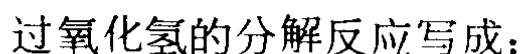


许多聚合物的光老化过程是很复杂的。例如戊基塑料是一种3.3-二（氯甲基）-噁环丁烷的新型热塑性塑料，由于其化学稳定性、机械强度和软化温度都高，阻燃性和电绝缘性好，用于电气工业是很有前途的。其光老化过程可用下面方式表示〔10、11〕：



过氧基的形式是：





目前,对某些聚合物的光老化只作了一般说明;整个老化机理还研究得很不充分〔7~9、12〕。聚乙烯的光老化,首先是由日光紫外线引发和催化的氧化反应,同时,在热作用下发生的氧化,也促进这种老化。纯粹的热分解过程起的作用不大,无氧时,聚合物长时间处于高达300℃的温度下,实际上是稳定的;而氧化过程在接近100℃的温度时,是相当快的。氧化导致各种游离基的形成,最常见是羰基($C=O$, 以及 $-OOH$ 、 OH 、 $-COOH$ 、 $C=O_2$ 、 $=C-O$)。在氧化过程中,聚合物的粘度开始时很

快下降，然后随着不溶结构的积聚程度而升高。最后聚合物丧失自己原始的物理-机械和光学性能，颜色发生变化，变脆。

现在我们来观察一下高密度和低密度聚乙烯光老化过程的不同动力学〔8〕。高密度聚乙烯的 —C—O 增长很快，接近极限，而低密度聚乙烯则以不断增长的速度生成新的基。看来这一差别是由于高密度和低密度聚乙烯的结晶性程度不同造成的。高密度聚乙烯的结晶性较高；估计是结构阻碍氧渗入样品内部；氧化从比较“多孔”的无定形部位开始，因此要比结晶部位较能渗入氧气。在这种情况下，由于聚合物质量损坏的不均一性，因此在保存化学性能的情况下，机械性能发生急剧的变化。聚合物的结晶程度或无定形性程度，对发生氧化倾向的作用如何，暂且尚不知道。聚合物分子结构对氧化过程是有明显影响的。

聚烯烃的氧化过程，是有分支发生的游离基链式反应过程。

弹性体（橡胶）是材料的一个大类。橡胶在大气条件下经常发生形式复杂的老化，其中尤以“臭氧”老化为最常见〔9〕。

一般是在橡胶处于应力状态下时测其臭氧老化状况的。这种老化的特征是橡胶的颜色变化，表面层出现粘性或硬性，橡胶表面出现不规则的龟裂。在光对橡胶发生的作用中，基本过程是由光活化了的氧化。

有人断定，某些高分子化合物（例如聚氯乙烯和聚烯烃）的热氧化和光氧化过程是相似的，只发现它们在反应引发过程中有差异。

在热的作用下，能量传输给整个分子（如遇高分子化合物，则传输给其个别链段），并且通常是最弱的链发生断裂。在光的作用下，能量传输给聚合链中光最容易到达的部位，也就是说分布要不均匀得多，因此可能引起能量上比较强的链发生断裂或活化。众所周知〔9〕，在生橡胶发生光解作用时，放出氢气，也就是说 C—H 链断裂，而在发生热解作用时， C—C 链断裂。

格拉西〔12〕认为，由热作用产生的变化，与单体链段的化学结构的关系，要比光化学或机械诱发的破坏时的紧密得多，因

为在后面两种场合下，在系统中有局部集中能量的现象，会引发比较一般类型的基反应。对于橡胶来说，由于引发源不同，所以在热氧化和光氧化过程的机理方面，是有差别的〔9、12〕。

光对材料的作用的特点，是在照射结束后显露出来的，称其为光的“后作用”。经光照射后，在暗处发现聚合物上有活化中心和基。这些活化中心和基好象是在热对预先经过照射的聚合物作用时，继续老化过程和特别有助于阴暗热氧化过程的发展。

在文献〔9〕中，用预先经过照射的橡胶样品，测定了在一定温度下暗处吸收氧气的情况；与未经照射的样品比较，吸收速度与预先照射的时间相对应，增长几倍；预先照射对橡胶在随后的热老化中的机械性能变化，有很大的影响。这种效应在比较透明的材料上，更为明显。

2. 聚合物防老化的方法。

防止聚合材料及由其制作的制品发生老化的方法之一，是在聚合材料中添加稳定剂。稳定化处理的任务，就词的广泛意思来说，是在不同的外界气候因素和使用环境作用下，即热、辐射、机械和化学作用（首先是氧化和水解）以及微生物作用下，能保持聚合物的原始性能〔8〕。

当不同聚合物发生老化时，其物理、化学和结构过程是各种各样的，因此不可能用统一的措施，来实现所有聚合物的稳定化处理。

在加工聚合物时，已经存在稳定化处理的必要性。之所以必要，是因为想要在高温下预防急剧发展的氧化过程。绝大部分聚合物加工时都添加稳定剂。

稳定化处理的重要任务之一，是使聚合物在使用过程中，在不同因素作用下，防止过早老化。在文献〔5〕中介绍了一般同产生自由基的过程、氧化和破坏的链反应以及探索这些过程的抑制剂有关的稳定化处理工作的传统和基本方向。该文献强调下面这些方向是有前途的：使用能影响物质化学结构和调节分子量的聚合物抑制剂；制造能确保聚合物具备最好性能的相应结构的稳

定剂；以及制造混合物或改变组分类型的聚合物。

聚合物光稳定性的研究基本上是朝着物色能延缓光损坏的有效的稳定填料的方向发展。但是其作用机理尚研究得很少〔7、13〕。

关于稳定化处理机理的最普遍的见解，在于阐明添加剂的屏蔽作用，也就是说，光稳定剂象吸收剂那样，把辐射的紫外线部分（ $\lambda = 300 \sim 400$ 毫微米）吸收掉，并以此减弱其对聚合物的作用〔9〕。但是最近发表的一些著作说，添加剂的稳定作用不是经常能够用屏蔽来解释的。

因此，在300~400毫微米范围内有很强吸收能力的含氮化合物，不能防止聚氯乙烯在这个范围内免受紫外线辐射的作用。二茂(络)铁和二苯酰间苯二酚有使许多聚合物延缓光损坏的效果，要比这些光稳定剂的屏蔽能力高几十倍。此外，在文献〔13〕中还指出，在紫外线光谱中具有吸收作用的苯酰苯，不仅对聚乙烯薄膜不起稳定作用，相反，还加速光老化，也就是说它是强化剂。

所有这些资料说明，不能用屏蔽来解释的现象，其原因可能完全是别的光稳定性机理。

文献〔7、13〕提出一种机理，根据这种机理，添加剂的保护（或强化）作用，不仅取决于它的吸收能力或光化学变化，而且还决定于这种添加剂作为受体（或供体）参与能量未照射转移过程的能力。文献〔7、13〕还提出一个建议，即造成能量从聚合物分子的受激中心未经照射传输到光稳定剂分子上的光稳定剂的保护作用，可以根据用这种光稳定剂熄灭聚合物发光的效率（在这种情况下添加剂起着能量受体的作用，在一般的 $10 \cdot A \cdot$ 耶尔晓夫动力公式中用字母 A 来表示）来评定。

实际上，由于发光强度是与聚合物受激分子的数量成正比的，所以其减少会引起倾向于分解的分子数量的减少（同一公式中的第6阶段），因此，也会降低光稳定性的效率。作者是在聚烯烃上进行这一研究的。对聚乙烯和聚丙烯进行了上述现象的实验，确定了稳定化处理的效果与发光熄灭程度的关系。在上述实验的