

Light Stabilizer and Its Application Technology

光稳定剂及其应用技术

隋昭德 李 杰 张玉杰 刘 罡 编著



中国轻工业出版社

光稳定剂及其应用技术

隋昭德 李 杰
张玉杰 刘 罡 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

光稳定剂及其应用技术/隋昭德等编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2010. 1

ISBN 978-7-5019-7121-3

I. ①光… II. ①隋… III. ①光-稳定剂 IV. ①TQ572.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 155508 号

责任编辑: 王 淳

策划编辑: 王 淳 责任终审: 孟寿萱 封面设计: 锋尚设计

版式设计: 王超男 责任校对: 燕 杰 责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市世纪兴源印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2010 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 25

字 数: 396 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-7121-3 定价: 46.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

81378K4X101ZBW

前言

光稳定剂是国内外 30 年来发展最快的塑料添加剂之一。添加光稳定剂,可使室外塑料制品使用寿命延长数倍至数十倍,从而显著地提高了塑料对金属、木材等其他材料的竞争力,并使某些塑料制品在室外应用成为可能。全球加有光稳定剂的塑料制品每年产量多达数千万吨,每年节约的合成树脂以千万吨计。科学合理地使用光稳定剂,不但可为人类节约大量的石油等宝贵资源,而且对节能减排,保护生态环境等,亦具十分重要的经济和社会价值。

除了塑料制品,光稳定剂还广泛应用于涂料、橡胶、纺织、日化、造纸、染料、杀虫剂、除草剂、油品和石蜡等行业,以及电子信息记录材料、有机电子材料等高科技领域。上述行业和领域为光稳定剂提供了广阔的市场和科技进步的原动力;同时,光稳定剂的快速发展,也推动了汽车、农业、建筑、塑料等产业的进步和发展。

令人遗憾的是,光稳定剂的科学合理应用,并未被国人充分地认知。依据统计数据分析,我国废弃塑料年产生量约为 1000 万吨,其中一部分是因为光稳定剂添加问题而产生的,并因此每年浪费的合成树脂数量上百万吨。

光稳定剂是一种朝阳产业和科技。全球使用的光稳定剂品种 50% 以上是近 30 年才出现的,并占有 60% 的消费量。国内光稳定剂工业尚未届而立之年。光稳定剂涉及多学科、多专业和多产业,其中包括光物理学,光化学,高分子物理和化学,精细化学化工等学科。国内编辑出版一册光稳定剂专著,或许对推动光稳定剂及其相关产业的发展不无裨益,这也是本书出版的初衷和企望。

《光稳定剂及其应用技术》论述了国内外光稳定剂工业现状、差距和发展前景,着重叙述了光稳定剂应用和配方设计原理,列举了较多应用配方实例,其中包括光稳定剂国内外最新应用研究动态和成果;同时介绍了光屏蔽剂,紫外线吸收剂,猝灭剂和受阻胺光稳定剂的重要品种物化数据、合成工艺、质量指标等,有些是国内尚未工业化的品种。该书试图对高分子材料的光降解理论、光稳定化原理和途径,作出深入浅出和简明易懂的叙述,努力兼顾光稳定剂的相关理论和实践,而刻意偏重于实用性,前瞻性和可读性。

北京加成助剂研究所孙书适,计汝文,郑忻,夏飞等高级工程师参加了本书部分章节的编写。北京天罡助剂有限责任公司张玉杰,李昭德,

刘罡，杜振霞高级工程师参加了本书第 8 章的部分编写。

本书由北京加成助剂研究所所长，中国塑料加工工业协会专家组李杰高级工程师策划和审核修订。

化学工业出版社龚浏澄先生，中国轻工业出版社王淳先生，石油和化学工业规划院董立芝先生，北京化工大学史绍慧先生等，为本书编著提供了指导性意见，谨致衷心的感谢。

衷心感谢北京加成助剂研究所，北京天罡助剂有限责任公司等单位 and 行业同仁对本书编辑出版的支持。

参加本书资料收集、整理和技术支持的还有张玉琴，隋芳，赵景涛，隋庆斌，孙金月等人，谨致谢意。

由于作者知识水平所限，错误与不妥之处在所难免，殷切期望读者给予批评和指正。

李 杰 隋昭德

2009.6.9

目录

1	高分子材料的光老化及稳定化机理	1
1.1	光老化和光稳定剂	1
1.2	光化学反应和高分子材料的光降解	2
1.3	高分子材料光氧化过程	8
1.4	高分子材料光稳定化机理和途径	10
1.5	高分子材料光稳定剂的协同效应	13
2	国外光稳定剂工业现状与发展	34
2.1	历史沿革和现况	34
2.2	北美光稳定剂工业现状	39
2.3	西欧光稳定剂工业现状	40
2.4	日本光稳定剂工业现状	41
3	国内光稳定剂工业现状与发展	44
3.1	历史沿革和现况	44
3.2	国内光稳定剂应用概况	48
3.3	国内光稳定剂发展预测	67
4	光稳定剂的基本性能与分类	70
4.1	光稳定剂应具备的基本性能	70
4.2	光稳定剂的分类	71
5	紫外线屏蔽剂	77
5.1	炭黑	77
5.2	钛白粉	95
6	紫外线吸收剂	120
6.1	水杨酸酯类紫外线吸收剂	125
6.2	羟基二苯甲酮类紫外线吸收剂	136
6.3	羟基苯并三唑类紫外线吸收剂	164
6.4	羟苯基三嗪类紫外线吸收剂	197

7	猝灭剂	215
7.1	光稳定剂 NBC	217
7.2	光稳定剂 1084	223
7.3	光稳定剂 2002	225
7.4	小结	230
8	受阻胺光稳定剂 (HALS)	232
8.1	GW-480 (GW-770)	265
8.2	GW-540	283
8.3	GW-622	295
8.4	GW-944	313
8.5	GW-3346	336
8.6	Goodrite UV-3034 及受阻哌嗪酮类 HALS	345
8.7	HALS-362	361
8.8	HALS 在涂料中的应用	363
	参考文献	382

1 高分子材料的光老化及稳定化机理

1.1 光老化和光稳定剂

日常使用的塑料、橡胶、纤维、染料、涂料、颜料等，经常会暴露在空气中，如果在阳光或强的人造光源照射下，会加速变色、变脆、涂料层龟裂或脱落，染料和颜料褪色，以上现象称之为材料的老化。除了合成材料自身存在的缺陷外，造成材料老化的外部因素很多，如温度、湿度、机械力、电流和电压、高能辐射、降水、添加剂、加工工艺和设备、制品的厚薄和尺寸形态、接触的气固液化学介质、微生物和海洋生物、昆虫，以及大气中的氧气、臭氧、无机和有机污染物等，均能引起材料的老化。但引起材料老化最主要的原因之一，是这些材料吸收了光能，特别是紫外光能量，产生了光化学反应和自动氧化反应，使材料的化学组分因此产生了变化，使得制品外观和物理力学性能变坏，这一过程称之为光氧老化或光老化，也称为光氧化降解或光降解。

光稳定剂 (Light Stabilizer)，也称紫外光稳定剂或紫外线稳定剂 (UV Stabilizer)，是添加于塑料和其他有机材料中，能够抑制或减缓材料光老化速度，提高材料耐光性的物质。它是合成材料加工助剂重要门类之一。由于 20 世纪中期使用的大多数光稳定剂能够吸收紫外光，故习惯又称它为紫外线吸收剂 (UV Absorber)，其实，紫外线吸收剂只是光稳定剂中的一个门类。除了紫外线吸收剂以外，光稳定剂的种类还有：光屏蔽剂 (UV Screener)、猝灭剂 (Excited-state Quencher)、受阻胺光稳定剂 (Hindered Amine Light Stabilizer, HALS)。

除了光屏蔽剂，目前世界光稳定剂年消费量在 2.5 万 t 以上；如果包括光屏蔽剂，光稳定剂年消费量则超过 100 万 t。添加光稳定剂的室外塑料制品，其使用寿命可以成倍。甚至数倍或数十倍地延长，从而提升了塑料材料对其他材料经济技术竞争力，也才使某些塑料制品的室外应用成为可能。因此绝大部分光稳定剂用于塑料工业，估计目前世界添加光稳定剂的塑料制品年产量高达数千万吨，产品成千上万种，从而每年节约了上千万吨合成树脂。

光稳定剂的应用，不但为人类节约了大量石油等宝贵资源和能源，减少了

二氧化碳排放和环境污染，而且为制品的终端用户和广大消费者节约了大量的资本，光稳定剂的应用产生了巨大的经济效益和社会效益。光稳定剂的应用，还推动了塑料工业的发展，而且促进了其他相关产业的进步和繁荣。例如，添加光稳定剂的农业塑料棚膜和地膜的推广应用，提升了农作物的产量和品质，改变了农产品的种植和收获季节，很大程度丰富和改善了人们的生活水准；添加光稳定剂的车用塑料，减轻了汽车的重量，减少了耗油量和污染物的排放，汽车跑得更快、更省、更好；汽车涂料中添加了光稳定剂，才使汽车长时间保持了亮丽的色彩。甚至科学合理地使用光稳定剂，还能保障建筑和人们生命财产安全。例如，只有那些添加了足量优质光稳定剂的塑钢门窗，才可能避免狂风暴雨等灾害性天气带来的次生灾难。

光稳定剂已经渗透至人们的日常生活，如：人们穿戴的具有紫外线防护功能的服装、手持的遮阳伞、皮肤涂敷的防晒化妆品、佩戴的太阳镜、足蹬的旅游鞋、携带的数码相机和手持电话、笔记本电脑、多姿多彩的照片、各种交通工具等都极有可能添加了光稳定剂；甚至曾患有白内障的老人，其术后使用的人工晶状体，添加紫外线吸收剂，才能更好地保护老人视网膜免受紫外线的伤害。

1.2 光化学反应和高分子材料的光降解

光稳定剂主要用于抑制和延缓高分子材料光氧老化，显著提升塑料、橡胶等高分子材料的使用寿命。高分子材料光老化是其分子吸收了太阳光中紫外光能量，即吸收了紫外线光量子（现称光子），从而引发的高分子材料光化学反应，亦称光化反应。因此研究高分子材料光老化，以及光稳定化，都有必要探讨光化反应和太阳光等基本概念。

众所周知，微波电磁炉加热食物，是因为食物中的水分子吸收了频率为24.5亿赫兹左右微波的能量，水分子因此高频转动摩擦产生热量所致。不同频率（波长）的电磁辐射具有不同能量，对物质分子产生的作用不同，具体作用过程见图1-1。

微波能量相对较低，微波辐射并没有引起水分子化学变化，是物理过程。但比微波频率更高的电磁辐射，因具有较高能量，有可能引发物质化学变化。光化学是研究光与物质相互作用引起化学变化的分支学科，光化学所涉及光的波长范围为100~1000nm，即由紫外至近红外波段。比紫外波长更短的电磁辐射，如X射线和 γ 射线所引起的光电离和有关化学变化，则属于辐射化学的范畴。至于远红外或波长更长的电磁波，一般认为其光子能量不足以引起光化学过程。

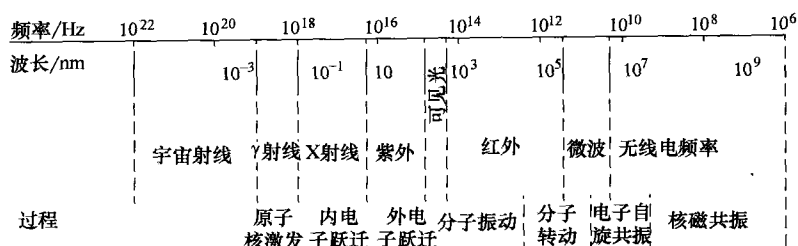
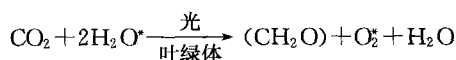


图 1-1 电磁辐射全谱及引发的过程，光谱学名词术语

光化学反应随处可见，光化学过程是地球上最普遍、最重要的过程之一。例如绿色植物和某些微生物的光合作用，空气的光化学污染，塑料、涂料等高分子材料的光氧化老化，以及照相、光刻、有机化学反应的光催化等，无不与光化学过程有关。光化学过程对于距离地表 25~30km 的臭氧层的形成和保护，被认为是地球生命得以存在和发展的前提之一。现在的研究表明，人和动物的视觉的本质，也与光化学过程有关。

光合作用是植物、藻类和某些细菌利用叶绿素，于常温在可见光作用下，将水和二氧化碳转化为有机物，并生成氧气的光化学反应和生化过程；也是将太阳辐射到地球总光能的其中极少的一部分，以化学能的形式，储存于光合作用产物的过程。光合作用可用下列反应式表示：



地球上的光合作用每年制造了四五千亿吨有机物，五千多亿吨氧气，两者都远远超过了世界工业品的总产量，光合作用为人类和动物的生存及发展提供了丰富的食物、氧气和部分能源。当代主要能源石油、煤和天然气，也是远古时代光合作用将太阳能转化为化学能，自然界馈赠给人类的宝贵遗产。从而可见太阳光能量之巨大，所以它也完全有能力在常温下，每年使数以千万吨计的塑料制品光解为废旧塑料。

众所周知，水和二氧化碳并不吸收可见光，而是叶绿素吸收了可见光的光子能量后，首先将水分子光解为氢离子和氧气，然后氢将二氧化碳还原为碳水化合物，每转化一个 CO_2 分子或释放一个 O_2 分子，至少要进行 8 次光化学反应，吸收 8 个光子。

光化学反应和热化学反应是最常见的两类化学反应，光化学反应不同于热化学反应，主要有以下几点：

(1) 热反应的活化能来自分子的相互碰撞；光化反应活化能来源于吸收的光子，并且一般小于热化反应活化能，光化反应活化能只有 30kJ/mol 左右，

所以只要受到阳光辐射，塑料等高分子材料就可能光降解。

(2) 进行热反应时体系的 Gibbs 自由能降低；光化反应吸收了光子的能量，体系的 Gibbs 自由能常常升高，例如光合作用即是典型实例。

(3) 热反应的速率一般随温度升高而加大；光化反应的速率受温度影响很小，在很低温度下即能进行，例如光合作用在常温下进行，绝大部分塑料光氧老化也是在常温进行的。

(4) 入射光的波长和强度一般不影响热反应的热力学和动力学特性，但对光化反应影响很大，并且光化反应的速率是光源频率（波长）和强度的函数。引发塑料等高分子材料的光源是紫外光，所以添加光屏蔽剂或紫外线吸收剂，屏蔽或吸收紫外线，降低紫外线的辐射强度，都可以减缓高分子材料的光氧老化速度。

(5) 热化学和光化学的主要区别，在于前者为基态化学，后者为电子激发态化学；热化学反应物分子处于基态，光化学反应物分子处于电子激发态。以辐射荧光、磷光或热的方式将激发态能量散发掉，使激发态分子失活，重新回到基态，即可以阻断光化反应的进行。因此往往向高分子材料添加猝灭剂，使激发态高分子退活到基态，从而规避高分子材料的光降解。

光是一种电磁波，具有波动和微粒二重性。光子的能量随光波长的增大而下降，因为一个光子的能量 ϵ 为

$$\epsilon = h\nu$$

因波长 λ 为

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

则

$$\epsilon = \frac{hc}{\lambda}$$

式中 h ——普朗克常数

c ——光速

ν ——频率

由格罗杜斯 (Grothius) 和德拉波 (Draper) 创立的光化学第一定律指出：只有被分子吸收的光子才能引起光化学反应。但该定律并不是说只要分子吸收了光子就一定会引起光化学反应，前文已经论述了分子吸收光子以后，可以通过某些途径退活到基态，因此该退活到基态的分子只有再次吸收光子，才可能引发光化学反应。

在光化学反应中分子吸收光子的原则是由斯塔克 (Stark) 和爱因斯坦 (Einstein) 提出来的，即光化学第二定律：在初级反应中，一个反应分子吸收一个光子而被活化。

或者说，被活化的反应物分子数等于被吸收的光子数。反应物吸收光子，

电子跃迁到激发态的时间约为 10^{-15} s，激发态分子极不稳定，寿命约为 10^{-8} s。激发态分子一般很快就失去活性，不可能再吸收第二个光子。

根据光化学第二定律，若要活化 1mol 分子，则需吸收 1mol 光子，1mol 光子的能量称为 1 “爱因斯坦”，用符号 U 表示，即

$$\begin{aligned} U &= Lh\nu = \frac{Lhc}{\lambda} \\ &= \frac{6.02 \times 10^{23} \times 6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{\lambda} \\ &= \frac{0.1197}{\lambda} \text{ (J} \cdot \text{m/mol)} \end{aligned}$$

式中 L ——阿伏伽德罗 (Avogadro) 常数, $12\text{g }^{12}\text{C}$ 元素含有的碳原子个数, $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$
 h ——普朗克 (Planch) 常数, $6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$
 c ——光速, m/s
 ν ——光波的频率, Hz
 λ ——波长, nm

根据该公式计算波长 $290 \sim 400\text{nm}$ 的紫外线爱因斯坦值，即该波长的每 mol 光子的能量，其数值为 $419 \sim 279\text{kJ/mol}$ ，列于表 1-1。同时，在表 1-1 中和有机化合物的键能比较，可知紫外线光子的能量明显高于高分子化合物键能，因此有可能引发高分子材料的降解。

表 1-1 不同紫外光波长的能量和高分子材料的键能

波长/nm	爱因斯坦值/(kJ/mol)	键的类型	键能/(kJ/mol)
290	419	C-H	380~420
300	398	C-C	340~350
320	375	C-O	320~380
350	339	C-Cl	300~340
400	300	C-N	320~330

爱因斯坦值对高分子化合物光化反应和光降解有特殊意义。高分子化合物相对分子质量往往高达数万至数百万，比普通有机化合物相对分子质量高数百到上万倍。所以同样 1 爱因斯坦的能量，可能引起的高分子化合物光降解质量，可能是普通有机化合物的数百到一万倍；或者说，同样的一个光子所引发降解高分子化合物的质量，可能是普通有机化合物的数百到一万倍。

分子吸收光子被激发后，可能发生多种光物理变化，分子吸收光子的各种光物理过程 and 变化可用雅布伦斯基 (Jablenski) 图来说明 (见图 1-2)。分子吸收一个光子后，电子从基态 (S_0) 被激发跃迁到高能级的第一单线态 (S_1)

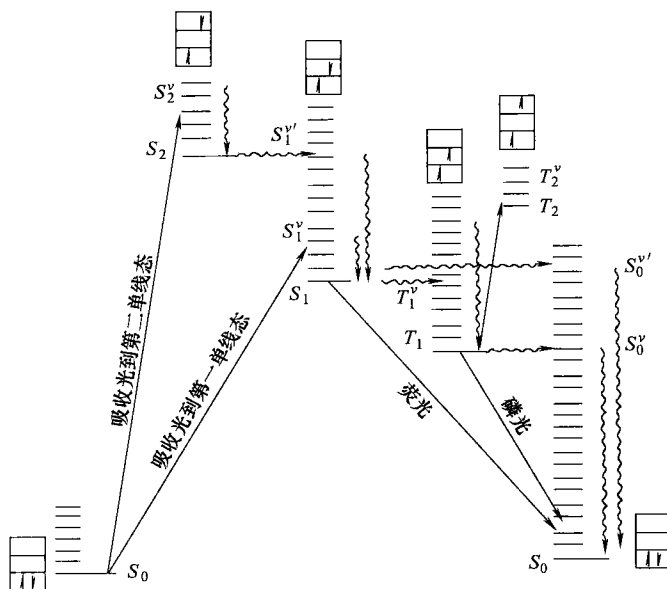
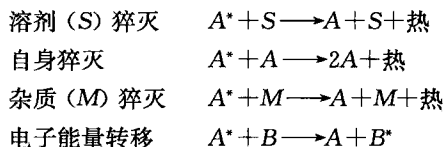


图 1-2 雅布伦斯基 (Jablonski) 图

或第二单线态 (S_2)，但两种单线态的价电子自旋方向没有改变，第二单线态 (S_2) 比第一单线态 (S_1) 能级高，并且通过能量释放跃迁为第一单线态 (S_1)。第一单线态 (S_1) 可能通过辐射荧光跃迁到基态 (S_0)，也可能通过能量释放跃迁为第 1 三线态 (T_1)，第 1 三线态 (T_1) 可能辐射磷光，能量释放后回到基态 (S_0)，也可能跃迁至第 2 三线态 (T_2)，第 2 三线态 (T_2) 也可以释放能量回到基态 (S_0)。第 1 三线态 (T_1) 和第 2 三线态 (T_2) 价电子自旋方向相反。

激发态分子可视为处于基态的该分子的电子同分异构体，具有更高的能量，比基态分子更活泼，更容易发生化学反应。但激发态分子除了分子自身能量释放跃迁回到基态外，也可能和其他分子发生碰撞，能量转移而失活，即称之为猝灭。例如：



量子产率 ϕ ，或称量子效率 ϕ ，即光化反应产物数量或分子数占吸收了辐射光的物质质量或光子数的比例，可用以下公式表示：

$$\phi_{\text{产物}} = \frac{\text{生成产物的物质的量或分子数}}{\text{吸收辐射光的物质的量或光子数}}$$

高分子聚合物的量子产率一般为 $10^{-2} \sim 10^{-5}$ ，即 $100 \sim 100000$ 个吸收了光子的高分子化合物分子，实际上只有一个分子被光降解，其原因就是激发态分子通过各种途径失活而回到基态，所以避免了进一步发生光化学反应。但这并不是说高分子聚合物不容易发生光降解，恰恰相反，只要高分子材料暴露在太阳光下，紫外线的光子供给是充裕的，光子是以天文数计的。

辐射到地球外层空间的太阳光是一个连续的能量光谱，其波长范围从 $0.7 \sim 3000\text{nm}$ ，而波长低于 175nm 的紫外光在海拔高于 100km 时就被氧所吸收， $185 \sim 290\text{nm}$ 之间的辐射被同温层中的臭氧层所吸收，到达地球表面的太阳光波长为 $290 \sim 3000\text{nm}$ ，组成列于表 1-2。其中，可见光 $400 \sim 800\text{nm}$ ，占阳光强度的 51.8% ；紫外光 $280 \sim 400\text{nm}$ ，只占到达地球表面阳光总强度的 6% ，但其光子能量巨大，是引发高分子聚合材料光老化主要能量来源。

表 1-2 到达地球表面的太阳光组成

波长/nm	强度/(W/m ²)	比例/%	波长/nm	强度/(W/m ²)	比例/%
<280	0	0	800~1400	320	29.4
280~400	68	6.1	1400~3000	143	12.7
400~800	580	51.8			

地球上的不同位置 and 不同季节，以及不同的时间，决定了太阳光到达该位置必须穿透过的大气层的厚度，基本决定了光被吸收的多少和该位置光照强度。图 1-3 是波长 297.5nm 的太阳紫外线强度随地球位置和季节变化情况，强度是根据当天 12:00 该位置对太阳垂直平面辐射的计算值，从中可见不同位置（纬度）和同一位置的不同月份，其辐射强度可能相差三个数量级。另外，海拔高度也会影响紫外线辐射强度，同纬度高原的太阳紫外线辐射强度明显高于平原地区。所以设计高分子材料配方时，应当考察该材料使用地的太阳辐射强度，以及当地气温、湿度、降雨等其他气候条件。

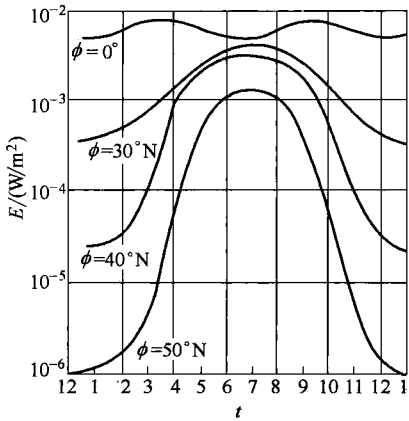


图 1-3 太阳光的 297.5nm 强度与纬度和月份关系
 $\phi=0^\circ$ —赤道 $\phi=30^\circ\text{N}$ —浙江，湖北，四川，西藏
 $\phi=40^\circ\text{N}$ —河北，北京，内蒙，新疆 $\phi=50^\circ\text{N}$ —黑龙江

1.3 高分子材料光氧化过程

理论上讲,很多高分子聚合物,诸如聚乙烯、聚丙烯等饱和烃类结构的聚合物,对阳光应当是稳定的,因为这些聚合物在理想情况下(即绝对纯净),没有吸收波长大于 290nm 的官能团,或称为发色团。但实际上这些聚合材料暴露在阳光下降解却非常迅速,这是因为这些材料的工业品含有许多能吸收紫外线的杂质,例如残存的催化剂、少量的氧化物以及加工助剂和着色剂等。由于这些杂质的存在(它们都可作为发色团而吸收紫外光),导致这些聚合物在空气中迅速发生光氧化作用,类似于绿色植物的光合作用。绿色植物的叶绿素起到光敏剂的作用,使不吸收可见光的 CO_2 和 H_2O 产生光化学反应转化为有机物;聚烯烃所含的那些杂质也起到光敏剂的作用,使不吸收紫外线的聚乙烯等高聚物产生了光氧化降解。

有机高分子材料光氧化过程可分为两个阶段。第一阶段为光物理阶段。即高分子材料吸收紫外线的光子以后,材料分子被激发,其电子跃迁为激发态。一部分激发态分子在第二阶段产生链引发、链增长、链支化、链终止一系列复杂的光化反应。现用下列过程和反应式综述高分子材料的光氧老化(PH 为聚合物)。

1.3.1 链引发

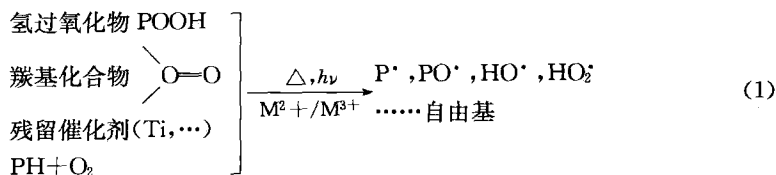
高分子材料光老化的链引发过程包括吸收光子的光物理过程,没有该光物理过程就不会发生链引发反应,高分子材料也就不会产生光降解。

有机高分子材料中的发色团吸收了紫外光而被激发,继而在材料中引发了光化学反应,产生了烷基自由基 $\text{P}^{\cdot}$ 、烷氧自由基 $\text{PO}^{\cdot}$ 、氢氧自由基 $\text{HO}^{\cdot}$ 等自由基,属于初级光化学反应。

例如聚丙烯在生产、造粒、储运过程中,较容易产生氢过氧化物 POOH ,该化合物可吸收紫外线,而且氧-氧键键能只有 167.5 kJ/mol,很容易断裂产生烷氧自由基 $\text{PO}^{\cdot}$ 和氢氧自由基 $\text{HO}^{\cdot}$ 。该反应光子效率接近 1,即每吸收两个紫外线光子,可能产生两个自由基。同样的原因,聚合物难免含有羰基发色团,羰基吸收紫外线光子以后分子可能断裂为烷基自由基 $\text{P}^{\cdot}$ 和烷氧自由基 $\text{PO}^{\cdot}$ 。

聚合物残留的催化剂,以及生产污染和添加剂引入的钛、铝等金属化合物,往往能够吸收紫外线,起到光催化剂的作用,引发聚合物的光降解。典型的实例就是将含有锐钛型钛白粉加入到高分子材料后,加速了材料的光老化。

高分子材料光老化的链引发可用反应式(1)表示:



1.3.2 链增长

高分子材料光降解过程第二阶段为反应链增长，用反应式 (2)、(3) 表示：



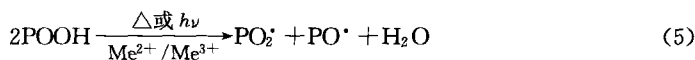
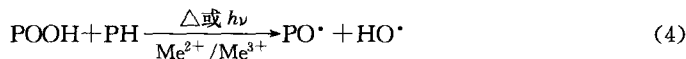
在过量氧存在下，该链增长反应能反复地进行数百次，使氢过氧化物浓度不断增加，也不断地使一部分聚合物分子化学结构和组成产生变化，同时使材料累积了大量自由基。

高分子材料光老化的链增长反应属于光化学反应的次级反应，该反应只要有氧和热能即可进行，反应活化能非常低，并且无需光子参与，是一个反应速度极快的热化反应。

该过程和高分子材料热氧老化的链增长过程相同。所以，某些具有捕获自由基和分解氢过氧化物功能的光稳定剂，同时具有抗氧剂的功效。同样，一些抗氧剂也能改善高分子材料的光稳定性。例如，和未稳定的聚丙烯试样相比，添加某些酚类抗氧剂的聚丙烯，其光稳定性可提高一个数量级；添加能分解氢过氧化物的亚磷酸酯和（或）硫醚类抗氧剂，也能提高高分子材料的光稳定性。

1.3.3 链支化

聚合物光降解第三个过程为链支化反应，用反应式 (4)~(7) 表示：



在该过程中，链增长反应所生成的氢过氧化物吸收热能和光能，又产生裂解等一系列热化学反应和光化学反应，不断地消耗氢过氧化物，同时也使一部分聚合物分子化学结构和组成产生变化。

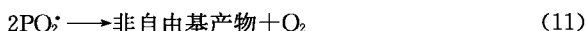
综上所述，无论是聚合物的链引发、链增长，或者链支化阶段，都使一部

分聚合物分子发生了化学变化。

1.3.4 链终止

聚合物的链引发、链增长和链支化光化学过程，使一部分聚合物分子发生变化的同时，还产生了大量的种类繁多的自由基和过氧化物。这些自由基和过氧化物化学活性都很高，在光能和热能的作用下，在有氧或无氧参与下，它们都有可能继续进行聚合物光降解的链引发、链增长或链支化过程，甚至无限反复循环继续进行下去，只要有反应物、紫外线和热，循环永无止境。

但也有一部分自由基相互碰撞而失活，断开的聚合物分子重新连接起来，或生成稳定的新的生成物，该过程称为聚合物光降解的链终止。聚合物光降解链终止过程以反应式 (8)~(11) 表示：



必须指出，链终止只是某个或某些反应链的终止，绝不是聚合物光降解的终止。另外，链终止的生成物分子的相对分子质量，有的比原聚合物下降了，有的提高了，有的甚至可能是交联产物。

上述过程使高分子材料化学结构和组分产生了变化，所以该材料物理化学性能也改变了，材料发生了光老化，材料性能劣化了，甚至丧失了使用价值。

1.4 高分子材料光稳定化机理和途径

为了防止或减缓高分子材料光老化速度，延长其使用寿命，可以在光老化进程的不同阶段，采用物理或（和）化学的措施，干预高分子材料光化反应的进行。通常采用的措施有四种：①屏蔽或（和）反射紫外线；②吸收紫外线；③猝灭激发态分子；④捕获自由基和分解氢过氧化物。

在高分子材料光老化的光物理过程中，可以采用①~③三项干预措施。

1.4.1 屏蔽或（和）反射紫外线

例如在高分子材料中添加炭黑、钛白粉（ TiO_2 ）等光屏蔽剂，屏蔽或（和）反射紫外线，减少高分子材料吸收紫外线光子的几率。或者在材料表面涂敷、包裹不透光的其他材料，彻底隔绝光线与材料的接触。

1.4.2 吸收紫外线

在高分子材料中添加紫外线吸收剂，该吸收剂能强烈吸收紫外线，其吸收