



合成材料的大气老化 (续)

胡行俊

(广州合成材料研究院, 广东广州, 510665)

2 合成材料大气老化的主要影响因素

2.1 大气环境因素

2.1.1 太阳紫外辐射

高分子材料及其制品在户外大气环境下使用, 受到许多环境因子如紫外辐射、氧、臭氧、水、温湿度、微生物等的作用会发生大气老化, 但是主导高分子材料最初光化学过程的是太阳光谱中的近紫外光波段。太阳光谱是一种连续光谱, 当通过大气层被部分吸收后到达地球表面的紫外光谱的波长在 290~400 纳米范围内, 这部分紫外辐射约占到达地面太阳总辐射的 7% 左右, 表 2 列有到达地面太阳光的组成比例。由于太阳近紫外光谱(如 $\lambda < 313\text{nm}$)同时还受太阳高度、地理纬度、季节、一天中的时间以及地区气候条件等的影响, 所以我们应该认为到达地面的紫外辐射实际上是各种状态下的太阳直射和天空散射的结果, 图 4 展示了太阳紫外光随季节的变化。

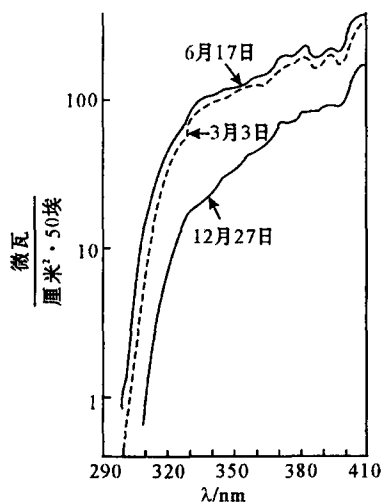


图 4 太阳紫外线能谱图

表 2 地面太阳光的组成

波长/nm	所占比例/%
290~320	2.0
320~360	2.8
360~480	12.6
480~600	21.9
600~1200	38.9
1200~2400	21.4
2400~4300	0.4

图 5 和图 6 分别是 1966 年 8 月 24 日 14 时和 1981 年 1 月 5 日 14 时在广州合材院站用分光光谱仪实测太阳近紫外能谱图(天空晴朗)^[5]。各种结果都再次证明了地面所能接收的是太阳近紫外连续光谱。

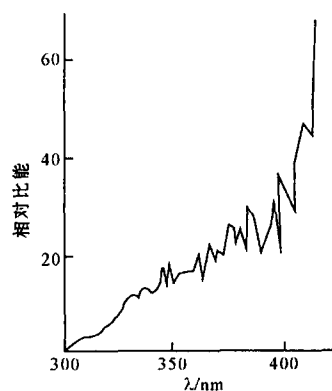


图 5 1966 年 8 月 24 日 14 时太阳紫外能谱^[6] (广州合材院站)

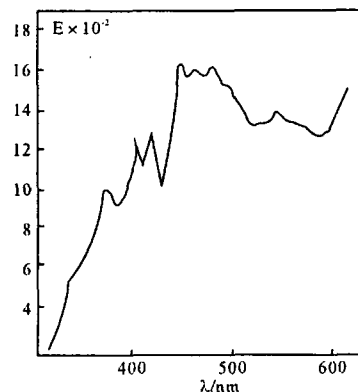


图 6 1981 年 1 月 5 日 14 时太阳紫外能谱图^[6] (广州合材院站)

收稿日期: 2005-01-24

2.1.2 太阳紫外光能量

光虽然具有二象性，即波动和微粒二重性质，可是自1905年Einstein确立了光量子的概念以来，光子就成为研究光化学反应主要特征的基础，因此光的强度取决于单位体积光子数目的多寡。光化学第二法则或称Einstein光化学当量法则，确立了光的吸收是以光量子为单位进行的，分子在同一瞬间只能获取一个光量子，所以光的能量大小对高分子材料的光老化是一个重要因素。虽然波长在290~400毫微米范围的紫外光所占比例不大，但其能量却是以对高分子老化产生显著的影响，因为这个范围内的紫外光能量一般高于引起高分子链中化学键断裂所需要的能量，见表3。值得注意的是当有其他取代基存在时，会影响键强度，所以高分子链是否断裂、氧化以及是否稳定取决于吸收波长的能量和高分子的键能。表4列出了部分高分子对紫外辐射的最敏感波长。

表3 太阳紫外光能量与键强度

波长(nm)	辐射能量(KJ/mol)	键型	键强度(KJ/mol)
200	600	C-F	449
290	418	C-H	355~418
300	397	N-H	314~335
340	352	C-O	314~335
350	340	C-Cl	293~360
400	297	C-N	250~272

表4 高分子最敏感的波长

品种	波长(nm)
聚乙烯	300
聚丙烯	300
聚苯乙烯	318
聚氯乙烯(均聚)	320
不饱和聚酯	325
聚甲基丙烯酸甲酯	290~315
聚碳酸酯	280~305和330~360
聚甲醛	300~320
聚乙烯醇缩醛	300~320
氯乙烯醋酸乙烯共聚物	327和364

1993年我们采用了日本PH-11积算照度计实录了广州合材院站全年的太阳分光能量值(地理纬度角 $23^{\circ}08'$)，见表5。

表5 1993年广州合材院站太阳分光能量累积值

累积值(MJ/m ²)		
300~400nm	400~700nm	700~1200nm
258.0	1810.7	1987.0

综上所述，我们能清楚理解只有当光子所具有的能量和高分子的键能相等的情况下，这时的光才构成光化学的活性。此外人们为进一步深化对高分子

材料老化的研究，寻求光快速老化效应和光加速老化试验方法。我国曾在六十年代初期，开展了各种人工光源的研制，这是人工加速仪的心脏部分。因为，首先光源的能谱与太阳光能谱的相似性，直接影响了老化试验结果的可靠性；其次，光源的辐射强度决定着试验的加速倍率，所以选用理想的光源不仅对试验方法的有效性，而且对求取人工气候老化与大气老化之间的相关性和预测高分子材料的户外耐久性都具有极为重要的意义。经我们对各类人工光源试验的结果，认为人工氙灯是一类理想的人工光源。图7为实测国产6KW水冷式管状氙灯能谱图。

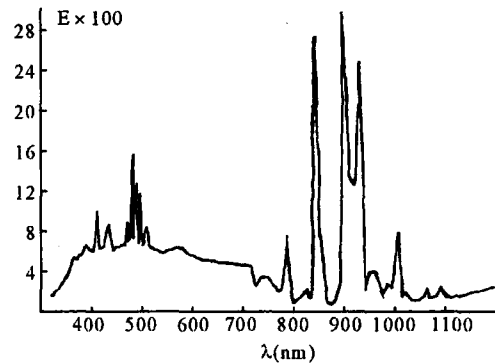


图7 国产6KW水冷氙灯能谱图^[6]

在六十年代初国外亦发展了一种大气加速试验仪，利用程序跟踪太阳(光源)，再配上聚光、鼓风、喷水功能，使试样能接受到比自然阳光辐射更强的能量，从而达到在大气环境中的加速作用。这种装置称为EMMAQUA试验仪，见图8。该仪器是在EMMA(Equatorial Mount with Mirrors for Acceleration)仪基础上增加喷水装置，能对试样进行人工降雨。

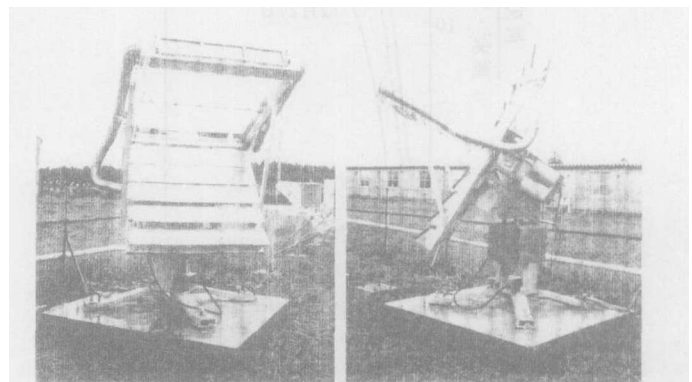


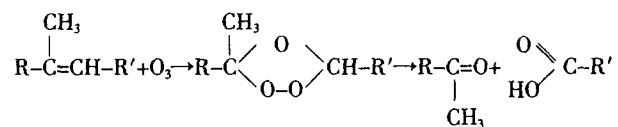
图8 EMMAQUA 试验仪

2.1.3 氧和臭氧

大气环境中的氧几乎约占整个空气容积的 1/5 强。当空气中氧受光辐射和放电作用会形成臭氧, 一般情况地层大气中臭氧含量很少, 瞬时浓度约为体积分数 $(1 \sim 30) \times 10^{-8}$, 可是高层大气常因太阳短波紫外辐射和雷雨放电高电场的作用, 臭氧浓度相当高。

当高分子材料暴露于大气环境中, 不可避免地受到氧和臭氧作用而发生氧化; 若果材料暴露于户外大气, 还受到阳光辐射, 这时高分子材料在光诱发的氧化速度会大大加快。我们的试验结果也表明, 当高分子材料处于室温和避光条件下, 氧化速度是相当缓慢的, 例如在广州合材院站长期试验的通用高分子材料来看, 烯炔类塑料户外 0.5 年至 1 年几乎丧失了主要的力学性能, 而室内贮存 8~10 年, 主要力学性能仅稍有下降或基本未变; 硬聚氯乙烯户外 5 年主要力学性能已有明显下降, 可室内贮存 15 年各项力学性能都仍保留原值; 其他工程塑料情况也是如此, 户外 1 年或 2 年缺口冲击性能已显著下降, 可室内贮存 10 年未变。又如几大类橡胶在室内外试验的结果也是相差很大, 天然、顺丁、丁苯、丁腈、氯丁等生胶室内贮存 10 年仍有较好的可塑性, 可是硫化胶在户外仅 1~2 年, 力学性能却都有较明显的变化。

对于不饱和双烯类高分子材料, 如双烯类橡胶, 因其双键易受臭氧侵袭, 因此臭氧老化较为特殊。反应式如下:



当橡胶处于无应力状态时, 臭氧对橡胶的作用很缓慢, 老化后生成的产物在橡胶表面形成一层屏蔽膜, 阻止了裂纹向纵深发展, 可是当橡胶处于应力状态时, 屏蔽膜遭破坏, 臭氧老化极迅速导致表面龟裂并迅速向纵深发展, 至最终主链断裂。例如顺丁胶硫化胶在广州合材院站户外试验, 在自由状态下力学性能下降 50% 约需 2 年; 若果拉伸 20% 状态下仅需 0.5 年。

各种纯胶耐氧化性顺序大致如下: 硅橡胶 > 聚酯橡胶 > 丁基橡胶 > 聚硫橡胶 > 氯丁橡胶 > 高顺丁橡胶 > 丁苯橡胶 > 丁腈橡胶 > 天然橡胶。

为了快速而深入地研究臭氧老化对橡胶的特殊影响与规律以及臭氧老化的特征和防范措施, 人们已开发出了能强化大气中臭氧条件、模拟大气中臭氧老化的试验仪, 其特点是采用高压放电装置产生不同浓度的臭氧, 体积分数范围大致为 $10^{-7} \sim 10^{-3}$, 可适宜于低、中、高浓度使用。无论怎样, 总之在有光诱导情况下的臭氧老化会加速进行, 光臭氧老化比纯臭氧老化更为强烈, 因此氧、臭氧和太阳辐射同是引起高分子材料大气老化的重要因素。

2.1.4 温度

大气环境温度高低也是高分子材料热氧老化的因素之一, 是除太阳光、氧之外影响高分子材料老化的第三要素。我国地域辽阔, 区域气温差别很大, 如夏季烈日当头的南方极端气温可高达 $38 \sim 40^\circ\text{C}$, 此时地面温度甚至高达 $65 \sim 75^\circ\text{C}$, 再加上太阳紫外辐射, 使高分子材料户外大气环境老化更加严酷, 因此由光诱发的热氧老化速度大大加快。表 6 列出我国仅几年来几个地区年平均气温和相对湿度情况:

表 6 地区年平均气温与相对湿度

	万宁	广州	武汉	吐鲁番	江津	北京	哈尔滨	海拉尔
气温($^\circ\text{C}$)	24.2	22.3	16.8	14.3	17.9	11.9	3.5	-1.2
相对湿度(%)	86	76.0	77.0	40.0	81.0	57.0	65.4	71.0

人们为了强化空气温度曾做过不少尝试, 如玻璃板下暴露、黑箱暴露等, 宗旨仍然是强化光诱发的热氧老化。而现时采用的热空气老化试验(烘箱法)完全是避光下的热老化试验, 是按评定需要而进行的。

2.1.5 雨水与相对湿度

大气环境中的水表现在降雨、湿度、凝露、霜、雪、冰雹等多种形式。

降雨能冲洗掉暴露于户外高分子材料表面的灰尘, 也能将材料所含的添加剂部分的带走, 从而加速了材料老化; 雨水, 尤其是凝露于材料表面的水膜, 可能渗入到材料的内部, 使某些水溶性物质、增塑剂和含亲水性基团(如羟基、羧基)的物质被水溶解、抽提或吸收, 从而改变了材料的组合比例, 从而加速了材料老化; 含水解基团(如酯基、酰胺基、缩醛基等)的高分子材料, 在水或水汽的长期作用下, 会产生水解反应, 也加速了材料的老化。作为电绝缘材料使用的高分子, 也常因吸水后, 其绝缘电阻和介电强度下降, 介质损耗增加。

在我国南方除太阳辐射强、气温高外，另一个环境因素是高湿，因此对高分子材料大气老化又增添了一项严厉的考核指标。一项人工加速的湿热试验就是为此而设计的。这项试验能快速有效的检验对湿热较敏感的高分子材料，如尼龙、聚胺酯、聚碳酸酯、氯丁胶、丁腈胶及涂料品种等。试验时的相对湿度一般在 90% ~ 100% 可调，试验温度一般可在 40 ~ 70℃ 之间选择。

2.1.6 微生物

侵袭高分子材料的微生物有多种，主要是霉菌、细菌、放线菌。凡高分子材料体系中含有增塑剂及油脂类化合物，特别是含脂肪醇结构的化合物很易感染霉菌，在湿热的环境中，霉菌的分泌物会引起材料分解转化为醇类、有机酸等物质，这些又为霉菌生长繁殖提供了养料，促使了霉菌向纵深发展，形成生物降解。此外还有昆虫类、啮齿类动物的咬食。

2.2 杂质与添加剂^[7]

2.2.1 杂质

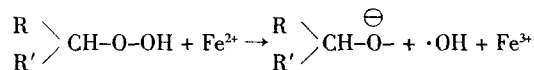
主要指在聚合高分子化合物时所引入的、且在后处理阶段又未能被彻底清除掉的物质。如催化剂残渣、乳化剂、原料单体和副产物、溶剂等，以及与金属设备接触时所带入的金属离子如铁、铜、锰等都是促进高分子材料日后老化的隐患。

2.2.2 添加剂

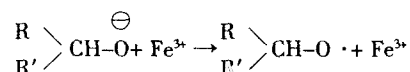
将高分子材料生产成各种制品时，必须添加各种各样的助剂或添加剂。首先户外用制品必须添加紫外光稳定剂和抗氧化剂(防老剂)，这是一类应用范围非常广的助剂品种，应依据各种高分子类型与其制品使用环境科学地添加，主要目的是改善制品的耐候性。其次是根据制品不同用途或某些特殊用途所必须添加的种种助剂，如增塑剂、润滑剂、着色剂(颜料)、填充剂、改性剂、阻燃剂、抗静电剂、铜抑制剂、硫化剂和硫化促进剂、固化剂、引发剂等等。在使用这些助剂时，不仅要注意它的本身效应，还必须注意它们与其他添加剂，包括各种稳定剂之间协同作用及反协同作用，出现反协同作用也就是对防老化无益，对制品的耐候性不利。

在生产有色制品时，通常要添加颜料。颜料中有时常含微量金属以及金属氧化物，如铁、铜、钴等，它们会对高分子材料起着催化氧化反应的作用，导致材料加速老化，如含有 Fe^{2+} 时会与大分

子氢过氧化物反应，反应式如下：



反应产生的 $\text{HO}\cdot$ 会再次连锁引发大分子氢过氧化物分解；而反应生成的阴离子会使 Fe^{3+} 还原为二价铁离子继续起催化作用，如下式：



金属氧化物同样存在上述问题。如钛白粉(TiO_2)是塑料、涂料、化纤中常用添加剂，由于其结晶形态不同，所起的作用也显然不同。通常钛白粉存在金红石型和锐钛型，它们虽同属四方结晶，但晶格常数、介电常数和折光性差别很大，且发现金红石型钛白晶格较锐钛型稳定，光化学活性较小，所以将金红石型钛白添加至硬聚氯乙烯和油漆中，能增进聚氯乙烯耐候性和油漆耐老化性，真正能起到紫外光屏蔽作用；反之锐钛型钛白却不能。在色漆中颜料的添加量较大，颜料对油漆涂层耐老化性能的影响又是很大的，所以要特别注意添加颜料的性质、结构和添加量。

炭黑是一类优良的光屏蔽剂，几乎对所有高分子材料都能提供最好的耐候性。当它与硫代双酚类抗氧化剂并用时，会产生很好的协同作用，可是当硫代双酚类抗氧化剂与受阻胺型光稳定剂并用时却会产生反协同作用，这是由于它们共同的作用机制所造成的。关于炭黑的光屏蔽效果与它们的颗粒大小、浓度、在分子中的分散程度以及与其他防老剂的相互作用等因素有关。如低压聚乙烯在广州合材院站户外暴露试验，通常是 1 ~ 1.5 年试件表面出现裂痕，当添加 2% 炭黑的试件可以超过 25 年。

硫黄是一般橡胶用作硫化剂的，硫的结合量影响着硫化胶的耐老化性能，人们常谓之正硫化才能达到最佳性能。此外，其他配料和加工过程所带入的微量变价金属离子，对生胶或硫化胶都具有强烈的催化氧化作用，如天然橡胶中的“铜害”。

2.3 制备工艺

高分子材料必须经过各种成型加工工艺而形成制品，在成型加工过程必然受到热、机械应力、氧等多种因素的影响，使制件在使用前已引入了老化隐患。如塑料制品的树脂多数经过螺杆在高温下的高速剪切、挤压、撕拉成型，在这(下转第 52 页)

规定实验所用基材为水泥板,但在用划格法进行附着力测试时,因刀片极易划破水泥板表面而造成涂膜崩裂,尤其在用胶带粘拉时,这无疑给试验结果的判断增加了很大的不确定度。是否可考虑用拉开法进行实验?

(2) HG/T 3608 - 1999《聚酯聚氨酯木器漆》中规定实验所用底材为马口铁,但实际木器漆是涂刷在木制品上。在马口铁板上的测试结果并不能真实反映其实际质量优劣,尤其在制备水性聚氨酯漆膜时,漆膜还未完全干燥时马口铁板已生锈,直接影响了涂膜外观,或在进行耐水性测试时,马口铁浸泡在水中也非常容易生锈。或者这只能做相对试验。是否可以参照 HG/T 3655 - 1999《紫外光(UV)固化木器漆》统一为枫木面板。表5列出了用两种底材测试同一聚酯清漆结果。

表5 不同底材测试同一聚酯清漆的实验结果

底材 项目	光泽(60°)	划格试验 /级	硬度	耐水性 /72h	耐干热性 /级
马口铁板	105.3	0	2H	无异常	1
枫木面板	95.5	2	H	无异常	0

4 结束语

对于实验室工作人员来说,数据真实准确的获得有赖标准的正确执行,既然底材的选用和处理对涂层性能测试结果影响明显,严格按照标准开展我们的实验就显得相当重要。

参考文献

- 1 化学工业标准汇编. 涂料与颜料(上下册), 中国标准出版社, 2003
- 2 虞兆年. 防腐蚀涂料和涂装. 北京: 化学工业出版社, 1994
- 3 陈学定, 韩文政. 表面涂层技术. 北京: 机械工业出版社, 1994
- 4 Miszczyk A, Szalinska H. Laboratory Evaluation of Epoxy Coatings with an Adhesion Promoter by Impedance Prog. Coat, 1995, 25: 25
- 5 Yanable H. Stabilization of the Polymer Metal Interface Prog. Coat, 2003, 28: 9

(上接第44页)

些机械力的作用下,分子链会发生断裂产生游离基,与氧结合产生过氧化物从而开始连锁降解反应。此外,树脂本身的结构影响还需作某些预先处理以便通过加工,如聚氯乙烯属于热不稳定性的塑料,它的加工温度高于它的分解温度,所以这类树脂在加工成制品之前,必须先进行稳定化处理。又如聚丙烯因分子链中含有叔碳原子,存在热不稳定性,所以在加工成粒料前,必须添加热稳定剂;同样,橡胶胶料在炼胶机上进行反复塑炼或混炼时,

受机械力的作用使大分子链断裂而降解,且硫化工艺条件是否合理,也直接影响了制品的老化性能和制件的基本物理力学性能;涂料施工工艺、成膜条件、涂装方法等,对油漆涂层的物理机械性能和老化性能都有很直接的影响,所以人们常说油漆涂层质量的好坏,一半取决于油漆本身,一半取决于施工工艺。如油漆涂层与基材的附着力,除油漆本身质量与特性外,还与底材的表面处理工艺、表面粗糙程度、球膜厚度等密切相关。(待续)