

综 述

复杂条件下高分子材料老化规律、寿命预测与防治研究新进展

黄亚江^{1*}, 叶 林¹, 廖 霞¹, 黄光速¹, 淡 宜¹, 郭少云¹, 陶友季², 揭敢新², 李光宪¹

(1. 高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子科学与工程学院, 四川大学高分子研究所, 成都 610065;

2. 中国电器科学研究院有限公司, 工业产品环境适应性国家重点实验室, 广州 510663)

摘要:复杂条件下有机高分子材料的老化、寿命预测和防治研究对满足相关行业发展的迫切需求, 实现节能减排、环境保护及可持续发展等战略目标具有重大意义。本文重点综述了近年来针对聚烯烃、工程塑料、橡胶、涂料等大宗高分子材料在我国复杂大气环境中的自然老化及人工模拟加速老化研究的新进展, 对材料老化失效基本规律和分子机理、老化数据库的建立及老化分级图谱的绘制进行了介绍, 探讨了户外自然环境和人工模拟环境下材料老化失效规律的对应关系、服役寿命理论的预测模型及失效防治延寿新方法, 并对其中存在的问题及下一步发展方向进行了展望。

关键词:高分子材料; 复杂条件; 老化分子机理; 服役寿命预测; 稳定化

引言

与金属和无机材料相比, 由共价键长链形成的有机高分子材料极易在光、氧、热、应力、酸碱介质等外界环境因素作用下发生降解或交联等涉及分子结构改变的化学老化, 或发生蠕变、松弛等涉及分子构象及聚集态结构改变的物理老化, 导致材料性能劣化或功能失效^[1]。据统计^[2], 自 20 世纪 50 年代初以来短短的 60 余年中, 人类已经生产了 83 亿吨高分子材料, 其中已有 63 亿吨由于老化、降解而彻底成为废弃物。目前, 我国各类高分子材料的消费量已超过 9000 万吨(居世界第二位), 每年产生的废弃高分子材料约为 900~1100 万吨, 占年消费总量的 10% 以上^[3]。高分子材料的老化降解不仅造成了巨大的资源浪费, 也产生了严重的土壤、海洋环境问题。同时, 材料在各种复杂服役环境中的性能加速劣化也会严重影响许多国防和行业重大工程的质量和安全性, 阻碍我国企业产品走向国际化。因此, 开展各种复杂服役环境中高分子材料老化失效规律研究和背后分子机理认识, 在此基础上建立和发展对高分子材料服役寿命预测和验证理论和方法, 及探索有效的老化失效防治手段, 不仅可极大节省石化资源和能源消耗, 降低温室气体的排放量, 实现向低碳经济转变, 也对完成节能减排、环境保护及可持续发展目标等挑战性任务具有重大科学意义。

目前, 国内外研究者针对各类高分子材料的老化问题开展了大量较为系统、深入的研究, 但是多数工作还局限于相对简单的环境条件(通常为单一环境因子)下, 对材料在物理(应力)-化学(辐照、温度)等多环境因子耦合作用下老化机理的研究和认识依然十分缺乏^[4]。我国幅员辽阔、自然气候环境复杂多样, 高分子材料在不同使用环境尤其是在一些特殊、严酷工况下服役时往往会发生加速老化失效, 出现许多在单一环境条件下难以遇到的问题。对大宗高分子材料在各类典型环境下户外老化失效数据积累和相关规律的认识甚少, 老化区域等级划分工作尚属空白, 更缺乏实验室人工加速老化与户外自然老化的关

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.10.006

收稿: 2017-07-31; 修回: 2017-08-08;

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51133005, 50533080);

作者简介: 黄亚江, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子材料老化降解、寿命预测与防治, 多组分高分子材料结构与性能等相关研究;

* 通讯联系人, E-mail: hyj@scu.edu.cn.

联研究和内在对应关系的认识,对于如何从短期实验结果准确评价、推算预测高分子材料户外长期使用寿命的研究,这方面理论研究与实际重大工程和关键领域迫切需求相比,差距显著,这也是该领域的一个世界级难题。此外,大部分实际应用的高分子材料是经过加工改性的“复杂材料”,而现有研究大多集中于组成单一的简单材料,对多组分和结构复杂的高分子材料的老化行为及分子机理缺乏系统认识。因此,随着高分子应用领域的不断扩大,原有基于相对简单条件下得到的高分子材料老化和稳定化规律的认识已无法满足人们对其在复杂条件下的老化失效基本规律和分子机理认识的需要,难以为各类复杂环境下材料的选材设计、安全评价及服役寿命预测提供足够科学依据和可靠解决途径。因此,迫切需要掌握复杂环境条件下高分子材料老化失效基本规律和分子机理,开展其寿命预测及验证、失效防治延寿新方法研究,满足国家和行业发展需求。

高分子材料工程国家重点实验室(四川大学)相关课题组在国家自然科学基金重点项目的支持下,开展了在我国各类典型复杂自然环境中开展了高分子材料自然老化行为和规律及评价方法、室内多重老化因子耦合条件下各类高分子材料及其复杂体系的老化失效规律和分子机理、高分子材料室内外老化规律的对应关系及服役寿命的理论预测、复杂条件下高分子材料耐老化和高效稳定化新原理新方法等研究工作,本文将综述以上四个研究方面的最新进展,并对其中存在的问题加以评述。

1 复杂自然环境中高分子材料的自然老化行为规律及分级评价

户外自然老化试验虽然周期长、成本高,但能为高分子材料实际服役性能(力学、外观等)的评估提供最真实、无可替代的宝贵数据^[4]。高分子材料在不同气候环境中经历的紫外光、氧、温度/湿度等侵蚀程度会存在较大差别,同时也会随着季节发生周期性变化。对大多数高分子材料而言,尤以紫外辐照强度和温度影响最大。例如,Pickett 等^[5]研究了 24 种芳香族工程热塑性树脂在全球 9 个代表性地区的自然老化行为,发现材料大部分的老化行为与各地的辐照量差异密切相关,而与温度、湿度和降雨量等关系不大。对聚酯、酰胺类等极性较大的材料而言,湿度则是一个决定性老化因子。总的来说,目前国内外针对高分子材料在分类气候条件下的户外老化规律的研究,无论在材料品种还是气候类型上涉及面依然较窄,研究较为碎片化,缺乏系统性工作,较难通过不同气候条件下降解行为的对比来可靠地确定材料的关键性环境老化因子,导致对材料在复杂环境下的户外老化规律及分子机理的认识不甚全面、较为粗浅。

四川大学与中国电器科学研究院有限公司(工业产品环境适应性国家重点实验室)进行合作,针对聚烯烃、工程塑料、橡胶、涂料等四大类九种典型高分子材料在琼海(湿热)、广州(亚湿热)、拉萨(寒温 II)、海拉尔(寒冷)、青岛(暖温)、若羌(干热)等 6 个国家标准暴晒老化试验站开展了为期 5 年的典型气候自然老化试验。通过对获取的 2 万余组户外自然老化数据进行分析,系统掌握了这些材料的自然老化失效规律,并利用红外光谱(FTIR)、凝胶色谱(GPC)、差示扫描量热法(DSC)、正电子湮灭寿命谱(PALS)等技术从微观层面上揭示了这些材料在户外复杂条件下的老化分子机理^[6~15]。以聚氯乙烯(PVC)为例(如图 1 所示),研究发现其在干旱、高辐射的若羌地区比在湿热、低辐射的琼海地区更易变黄、变红。通过结合各典型气候环境的老化因素强度进行分析,确定太阳辐射和温度是影响 PVC 自然老化过程中宏观性能和分子结构变化的主要环境因素,更易导致 PVC 发生脱除 HCl 反应、生成更多长共轭序列的 C=C 结构^[14]。

对高分子材料在各类典型气候环境区域中的户外自然老化行为进行综合评价、获得其在不同区域的老化严酷度分级谱图可为高分子材料的正确选材和寿命评估提供科学依据。考虑到不同的结构或性能指标对材料老化过程的敏感性存在较大差异,使用单一的结构或者性能指标作为材料老化程度的衡量判据缺乏全面性,我们提出利用“主成分(PCA)综合加权”方法^[6, 16],整合材料的主要宏观及微观结构性能指标(包括力学性能、外观、分子结构信息等),获得了一个能够较为全面地反映材料降解行为的综合老化程度(IAD)。图 2 给出了等规聚丙烯(iPP)在我国典型气候环境区域中的 IAD 随时间的变化情况。由图

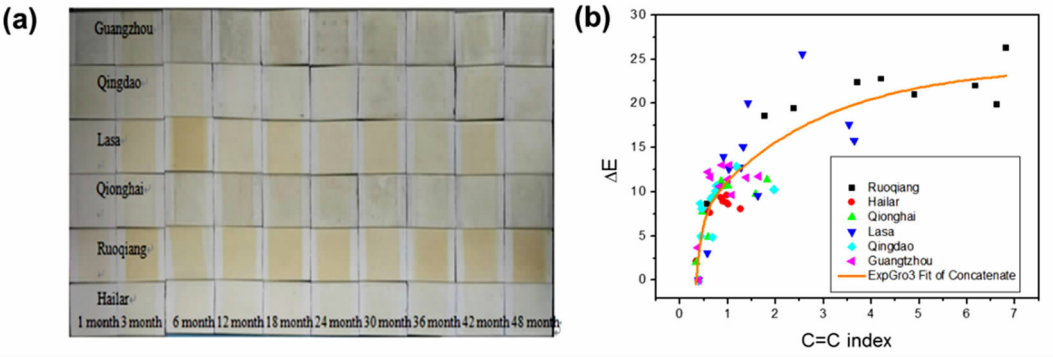


图 1 PVC 在我国 6 种典型气候环境中的自然老化行为^[14]

(a) 外观;(b) 色差与双键含量关系

Figure 1 Aging behavior of PVC in six typical climates in China

(a) appearance; (b) dependence of chromatic aberration on $C=C$ index

可见,前期 iPP 的 IAD 值在高温、高辐照的琼海及广州最高,中后期若羌最高,在低温、低辐照的海拉尔及青岛则一直保持较低水平,而拉萨老化程度仅稍高于海拉尔及青岛。基于利用暴晒试验站点的 IAD 数据来反映材料在相应气候环境下的老化严酷度的绘制原理,绘制得到了各类高分子材料在我国典型气候区域中的老化严酷度分级谱图。总的来说,在老化 18 月后,iPP 及丁苯橡胶(SBR)在各地的结构性能劣化趋势均非常明显;聚碳酸酯(PC)主要在强紫外线烈高原寒温 II 气候中(如拉萨)降解显著;而尼龙 6 (PA6)、PVC 和高密度聚乙烯(HDPE)等材料主要在温度高、紫外线强烈和湿度大的暖湿地区老化较快。

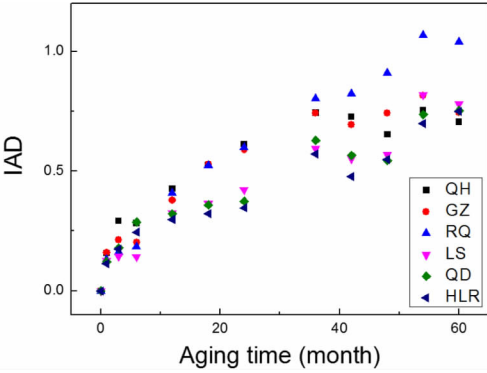


图 2 iPP 综合老化程度(IAD)随老化时间的变化趋势

Figure 2 Variation of integrate aging degree (IAD) of iPP with aging time

假定各种环境因子(如温度、湿度、辐照及氧含量)对材料老化程度的影响具有线性加和性,通过拟合使综合环境指数与材料老化程度相关系数最大,或通过主成分分析绘制的二维载荷图,可确定各类高分子材料的敏感性老化因子。表 1 列出了代表性高分子材料在 6 类典型环境中的户外老化规律及相应的敏感性环境因子。对大多数高分子(包括 iPP、HDPE、SBR、PVC、ABS 等)而言,温度及辐照强度均是敏感的环境老化因子;而对 PA6 和 PC 一些极性材料而言,湿度的影响不容忽视。依据所获得的 5 年户外自然老化数据,我们建立了较为系统的高分子材料老化数据库,同时开通了“高分子材料环境老化科学数据共享服务网站”,为各行业高分子材料老化评估和使用寿命预测提供服务。

2 室内多因子耦合条件下高分子及其复杂体系的老化失效规律和分子机理

室内加速老化实验是一种在强化、可控的温度、辐照及湿度等环境下快速评价材料制品的耐候性的

手段。现有室内加速老化试验的缺点是大多局限于考察材料在单一老化因子作用下老化前后的宏观性能及简单分子结构的变化,对材料在物理(应力)-化学(辐照、温度)等耦合条件下快速失效的分子机理缺乏有效表征手段和深入认识,也无法与户外数据进行较好对应。

表 1 代表性高分子材料在 6 类典型环境中的户外老化规律

材料	老化程度排序	敏感环境因子(及排序)
iPP、HDPE	琼海、广州>若羌>青岛>拉萨>海拉尔	温度>氧压>辐照强度
PA6	琼海、广州>青岛>拉萨、若羌>海拉尔	温度、湿度>降雨量>辐照强度
PC	拉萨>琼海、广州>若羌>青岛、海拉尔	辐照强度>温度、湿度
SBR	若羌、拉萨>广州、琼海、青岛>海拉尔	辐照强度、温度
PVC	拉萨>若羌>广州>琼海>青岛>海拉尔	辐照强度>温度
ABS	广州>琼海、若羌>拉萨>青岛>海拉尔	温度>辐照强度

目前,室内加速老化研究的重点一方面在于发展新的研究手段来深入揭示材料老化机理,另一方面在于深入考察多因子耦合、材料聚集态结构等因素对老化过程的影响。在研究手段方面,Liu 等^[17]通过改装 FTIR 样品池,发展了一套可在不同加热、紫外辐照及气氛条件下进行快速原位老化表征的方法,研究发现丁基橡胶热氧老化过程中的红外特征吸收峰与力学性能之间存在较好的线性关系。我们^[18~23]采用动态及二维红外光谱追踪了热氧老化过程中丁基橡胶、硅橡胶、丁苯橡胶官能团的变化情况,分析了老化中自由基形成羰基的顺序及转化过程,从分子结构层面证实了热氧降解链引发老化机理。发现对 SBR 而言,老化的引发主要发生在烯丙基位及苄基位,老化的增长阶段会产生多种含氧基团,相对增长速率为 α,β 不饱和羰基>脂肪族醛酮>过酸及内酯等;其中 α,β 不饱和羰基在老化过程中不稳定,先快速增加而后又呈现降低的趋势,此为自由基进攻双键所导致。此外,我们采用正电子湮没寿命谱(PALS)研究了 iPP 样品在拉伸蠕变过程中结晶结构的变化及微观分子机理^[24~26],分析了单环境因素及多环境因素、晶型类型对蠕变失效的影响,确立了蠕变过程中微观变化的三个阶段:较小形变时,无定形区的拉伸以及片晶内小晶块的滑移;中等形变时,分子链的取向重排和应力诱导片晶内小晶块的破碎-重结晶;较大形变时,无定形区分子链的解缠结以及晶体受力拉伸形成纤维结构。

多重老化因素的耦合、协同作用通常会使材料的降解过程得到加速^[27]。例如,White 等^[28]发现氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)的光氧老化的速率与温度密切相关,温度与湿度的同时引入可显著加速光氧降解。而应力的引入则使降解问题变得相对复杂^[27]。Busfield 等^[29]发现施加相当于屈服应力值 47.5%~95%的应力可以加速取向 HDPE 的光氧老化过程,其机理可归结为应力降低了断链自由基的再结合效率。但是,Akay 等^[30]发现 HDPE 应力冷拉以后,其抗紫外辐照降解能力得到了提高。我们^[31]发现,紫外辐照的引入可以加速 iPP 材料的拉伸蠕变失效速率,但是并不改变材料失效应变,存在所谓的“临界失效应变”行为;临界失效应变的大小在一定温度范围内与温度无关(均为 10%~17%),但会受到材料分子结构(均聚或共聚)的影响。

近年来,我们还从分子及凝聚态结构层面揭示了紫外、温度、应力、湿度等多重化学-物理老化因子耦合条件下聚烯烃、聚氯乙烯、聚碳酸酯、尼龙 6、橡胶等高分子材料的老化失效规律和分子机理,同时研究了具有分子取向、晶型、共混、复合等复杂组成和凝聚态结构材料的失效规律^[24~26, 32~37]。例如,我们^[38~40]研究了分子取向对尼龙 6(PA6)热氧/湿热老化行为的影响,发现无定形区的分子取向和致密的取向结晶结构的形成可抑制水分子渗入尼龙 6 基体内,也大幅提高其氧气阻隔性,限制氧气分子跃迁扩散路径,提高其氧化活化能,从而显著抑制其力学性能下降、分子降解、表面破坏及变色程度(如图 3 所示)。针对 β 成核剂对 iPP 薄膜热氧老化影响的研究表明^[32], β 晶的形成导致无定形相较慢的分子运动

性、结晶相与无定形相之间增强的机械耦合以及其较低的溶解度与扩散系数,最终提高了薄膜的热氧稳定性。此外,我们^[25-26]通过 PALS 技术发现 DMDBS(α 晶成核剂)和 TMB-5(β 晶成核剂)的加入可减少 iPP 晶区与非晶区界面的缺陷数目,从而显著降低拉伸蠕变失效速率。

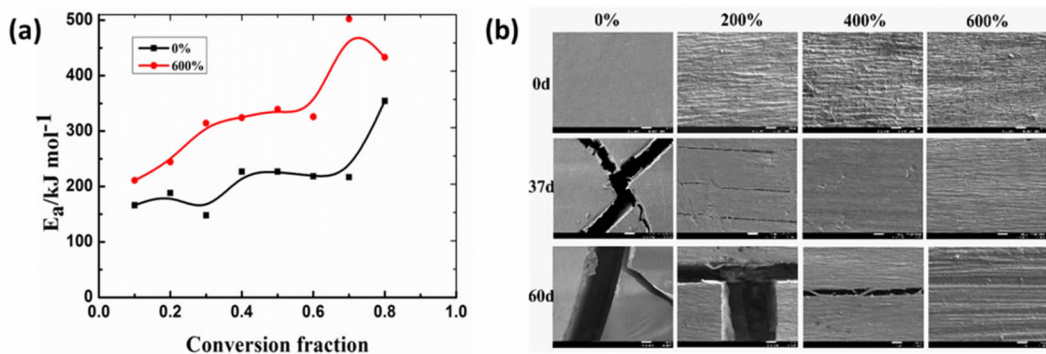


图3 分子取向对PA6湿热老化行为的影响

(a) 活化能; (b) 表面形貌

Figure 3 Influence of molecular orientation on the hygrothermal aging of PA6

(a) activation energy; (b) surface morphology

此外,结构相对复杂的高分子复合材料体系也是室内加速老化研究的重点。这是因为大部分实际应用的高分子材料并非单一的简单材料,而是经过加工改性的多组分和结构复杂的高分子材料。研究表明,依据结构尺寸及成分的不同,蒙脱土、二氧化硅等纳米粒子可以通过迷宫效应、捕获效应、纳米受限、对挥发性产物的物理/化学吸附等作用来抑制高分子基体的降解^[41, 42]。但是对于天然纤维(麻、竹等)或玻纤等增强材料,不少研究发现,它们在改善高分子材料力学性能、降低成本的同时,其亲水性本质及与树脂基体之间形成的薄弱界面往往为水汽、氧等老化因子的攻击提供了起始点及路径,导致高分子材料的自然降解行为更为复杂^[43~45]。例如, Mouzakis 等^[46]设计了湿度、温度和紫外辐照交替循环作用加速老化试验,对玻纤增强聚酯复合材料的耐环境性能进行研究,发现水分子在材料界面导致的膨胀及水解导致了材料界面处发生降解现象。因此,在设计复合材料的配方组成时,增强材料的含量必须要在力学性能与耐久性两个方面取得平衡^[45]。

3 高分子材料室内外老化规律的对应关系及服役寿命的理论预测

实现室内外老化规律的对应/相关及材料服役寿命预测/评估的一个重要前提是确保室内外老化机理的一致性,通常可以通过降解产物的种类与比例进行判断^[28, 47]。同一种材料在室内外老化的机理上出现偏差一般是由于室内加速条件无法真实、全面地模拟自然老化条件^[48]。在室内外老化机理一致的前提下,高分子材料的服役寿命预测通常包含两个重要内容,即老化规律的正确描述和失效判据的合理确定。由于失效判据通常依据使用性能来确定,因此对老化规律的描述往往成为了服役寿命预测的关键。

考虑到太阳辐照和温度变化的昼夜、季节性变化,多数进行室内外关联的研究选择以累积辐照量为依据,通过平移因子(也称加速因子 ASF)将室内外的老化数据进行叠加关联,然后通过室内加速数据来预测材料在户外的长期老化规律及服役寿命^[48~50]。例如, Gijssman 等^[48]发现,通过对辐照量坐标轴施加一个 0.67 的平移因子, PC 在法国滨海萨纳里 Atlas 测试服务站的自然老化数据可以较好地与通过 Suntest XXL⁺老化箱中得到的室内数据进行叠加,在老化箱(腔体温度 40℃、辐照强度 0.49 W/m²/nm @ $\lambda=340$ nm)中老化 980h 相当于在法国 Sanary 地区户外自然老化 1 年。

对于缺乏户外数据而仅能依靠室内数据进行寿命预测的场合,基于反应速率论的 Arrhenius 方程通

常被用来计算老化曲线的平移因子,再利用材料在相对高温条件下的老化数据来外推预测低温或者常温条件下的老化规律。但是,现有基于 Arrhenius 方程的寿命预测研究大多假定在考察的温度范围内材料的降解活化能是一个定值。而最近不少研究表明,像聚丙烯、乙丙橡胶、丁基橡胶、聚氨酯等这样的材料,其活化能会由于氧气扩散限制或者残余催化剂的存在等原因而随着温度发生变化,即出现所谓的非线性 Arrhenius 行为^[51]。此时,可以利用活化能拆分或分段拟合的方法来加以解决。总的来说,原始的 Arrhenius 方程仅限于预测材料在单一温度老化因子作用下的老化规律,无法准确预测同时存在辐照、湿度或者应力等多种物理、化学老化因子耦合条件下材料的失效行为及寿命。

最近,我们依据几类材料的敏感性老化因子,建立了其实际服役寿命的理论预测模型,关联了户外自然环境和人工模拟环境老化失效行为^[6, 52~56]。例如,主成分分析表明 iPP 材料的敏感性老化因子主要是温度、辐照和氧压(在我国高原及平原地区差异较大)。我们将 Arrhenius 方程与现有的辐照、氧压的单因素老化规律相结合,提出了包含了温度、辐照和氧压的改进的三参数 Arrhenius 方程^[6, 52],

$$\alpha_{ITO} = \left(\frac{I_2}{I_1}\right)^p e^{\frac{-E_a}{R}(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1})} \left(\frac{O_2}{O_1}\right)^q \tag{1}$$

式中 α_{ITO} 为加速因子, T 为温度, I 为辐照光强, O 为氧压(户外用当地氧分压数据), E_a 为活化能, R 为气体常数, p 和 q 为与材料有关的常数;下标 1 代表户外,下标 2 代表室内。将各地的气象参数代入改进的三参数 Arrhenius 方程计算得到的加速因子,可以将 iPP 的室内老化数据与户外自然老化数据(包括羰基指数和分子量)进行较好的关联,且在各地均具有较好的相关性(如图 4 所示)。iPP 老化加速因子在海拉尔最大($\alpha_{ITO} = 30$)、在琼海最小($\alpha_{ITO} = 8.2$),这与海拉尔老化程度最轻而琼海老化最严重有关,取决于相应的气象环境数据。对于极性的尼龙 6,我们将 Arrhenius 模型与 Eyring 反应论模型相结合,引入温度、湿度和光照辐射强度,建立了多环境因子老化寿命预测模型,利用室内加速数据较好地预测了其在中国典型气候地区的服役寿命^[55, 57]。

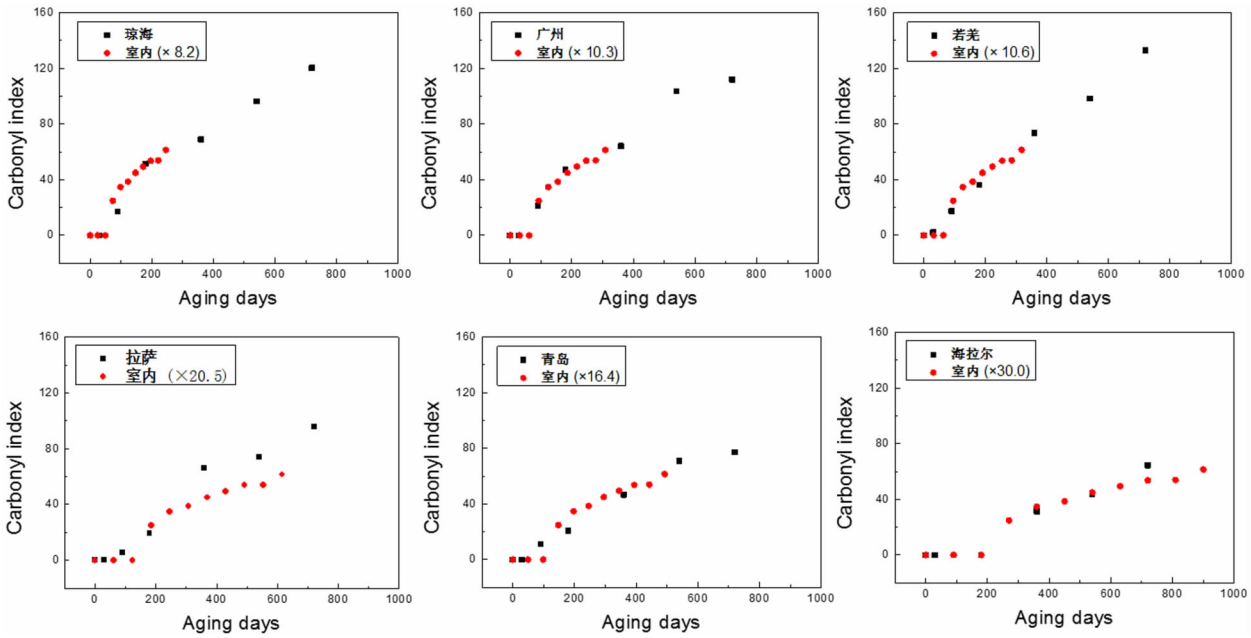


图 4 iPP 在室内加速老化与户外自然老化中的羰基指数

Figure 4 Carbonyl index of iPP under laboratory accelerated and outdoor weathering conditions

对受力作用下高分子材料老化服役寿命的评估则比较复杂,不仅会涉及到化学降解导致的失效,也可能会涉及到蠕变松弛导致的结构力学失效。对于前者,应力对老化速率的影响可以通过应力对降解活化能的改变加以考虑。以应力作用下的热氧老化为例,Zhurkov^[58] 提出一个改进的 Arrhenius 方程来考

考虑应力对热氧老化速率的影响,

$$k = A \exp[-(\Delta E_a - B\sigma)/RT] \quad (2)$$

式中 k 为反应速率, σ 为应力, A 、 B 为常数。类似的思想也可以用于应力存在条件下的水解老化过程^[59]。与 Arrhenius 方程不同, Williams-Landel-Ferry(WLF)方程^[60]更适合对于高分子材料的老化由粘弹性过程(应力松弛及蠕变)所控制的场合,

$$\log(\alpha_T) = \left(\frac{-a(T - T_0)}{b + (T - T_0)} \right) \quad (3)$$

式中 α_T 为平移因子, T_0 为参考温度, a 和 b 为依赖于材料的可调整参数。当不同温度下的主曲线具有本质上相同的形状时, 可以利用上式计算不同温度的实验曲线间的平移因子。WLF 方程还可应用于时间-应力的叠加。Huy 等^[61]考察了不同温度及应力下丁苯橡胶/天然橡胶(SBR/NR)共混物的长期压缩蠕变行为, 通过 WLF 方程建立主曲线, 成功对材料长达 50 年的老化行为进行了预测。结晶性高分子材料在受到长期应力作用时易发生片晶/晶块、大分子链之间的滑移、解缠, 导致蠕变失效。针对 iPP, 我们利用不同高应力条件下的蠕变数据建立柔量主曲线, 以在 iPP 中发现的临界失效应变^[31]为判据, 实现了对 iPP 及其粘土复合材料在低应力及不同温度下的蠕变失效寿命的预测^[54]。

除了上述 Arrhenius 方程及其改进形式等各种半经验方法, 一些不考虑具体老化机理及过程、基于唯象模型的方法(例如人工神经网络 ANN、灰色理论等)也可以用于材料服役寿命的预测, 而且这些方法尤其适合影响因素众多、相互作用复杂, 并且主导影响因素不确定的、不能利用现存数学模型给出精确解的户外自然老化寿命的预测。例如, 我们^[62]提出通过应用人工神经网络(ANN)构建聚合物老化寿命预测体系的思路, 该体系设计为由各自独立的、起到不同作用的 ANN 模块集合而成: S 模块-计算环境应力水平、F 模块-输出老化寿命分布特征、Sa 模块-计算加速环境应力水平、aT 模块-研究加速老化寿命分布与自然老化寿命分布的相关性、结构模块-将聚合物结构转化为结构参数矩阵。采用该方法, 基于长期的户外老化数据初步建立了 PC 材料在特定老化区域的自然老化寿命预测模型, 具有较高的精度和弹性, 预测偏差在 0.5 个月以内。这些唯象模型的局限性在于需要大量的数据进行较长时间的训练, 且不能够确切反映出高分子材料的老化机理与性能变化之间的关系, 预测可靠性没有保障。此外, 我们还以威布尔分布方程和加速寿命试验预测原理为指导, 建立了 PVC 材料在紫外光和热协同作用下的寿命概率分布函数, 对温度及辐照强度利用采用权重量化处理, 对其在国内一些典型地区的使用寿命进行了预测, 实现了用数值模拟与实验研究相结合的方法对 PVC 材料光氧老化动力学研究^[63]。

4 复杂条件下高分子材料的耐老化和高效稳定化新原理及新方法

传统高分子防老剂、稳定剂作用机理单一、效率低、用量大, 组分间易产生对抗效应; 小分子稳定剂易迁移析出使稳定效率降低^[64], 存在相容性及毒性问题, 而简单提高其分子量又易带来分散、配合性变差等问题, 无法适应复杂条件下高分子材料服役寿命防护需求。

相对于小分子或高分子链, 无机粒子尺寸较大、在树脂中迁徙速率较慢, 在其表面接枝具有热、光稳定效果的助剂可以有效地解决上述问题。Dong 等^[65]通过硅烷偶联剂的桥联作用将热稳定剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)接枝于纳米二氧化硅(SiO_2)表面, 并通过熔融共混制备聚丙烯/ SiO_2 -DOPO 纳米复合材料, 使聚丙烯降解活化能显著提高, 半失重温度($T_{50\%}$)上升达 62°C 。我们利用白炭黑表面羟基的反应活性, 通过硅烷偶联剂 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)将对氨基二苯胺(RT 培司)接枝于其表面制得了白炭黑接枝非迁移性防老剂(RT-silica), 发现在 SBR 中具有较好的抗热氧老化性能及抗迁移性能^[66, 67]。我们^[68]进一步采用溶胶凝胶法, 制备出接枝率高达 25% 的新型白炭黑接枝防老剂(P-RT), 对天然橡胶基体(NR)的增强作用优于双-(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷(TESPT)改性白炭黑, 其防老化作用和抗迁移性远强于防老剂 4010NA(如图 5 所示)。P-RT 能够促使大量橡胶分子链缠结在白炭黑表面, 并且其本身形成的填料网络能够有效增强 NR 的交联网络。防老剂

与纳米粒子还可以物理吸附的形式结合进一步发挥其防老化效果。我们^[69, 70]将紫外线吸收剂 2-羟基-4-甲氧基-5-磺酸二苯甲酮(BP)插层至水滑石(LDH)纳米片层中制成 LDH-BP,发现 LDH-BP 除了保留 BP 原有的紫外吸收特性以外,还可以散射入射光、吸附 PVC 降解产生的 HCl,抑制变色及羰基累积,从而显著提高 PVC 的耐老化特性。

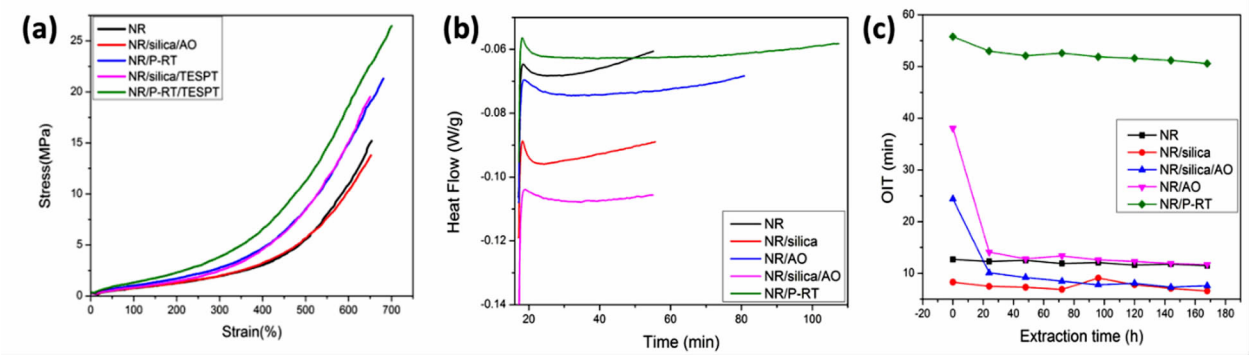


图 5 天然橡胶(NR)及其复合物的(a)应力-应变曲线及(b)-(c)氧化诱导期

Figure 5 (a) Stress curves and (b)-(c) OIT of pristine NR and its composites

与传统的抗氧剂大分子化不同,我们^[71, 72]采用反应性挤出将三甘醇双-3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯(Irganox 245, HP)受阻酚抗氧剂通过共价键直接接枝于尼龙 6 大分子主链,制得抗氧剂含量为 1.5~2.0%(wt)的受阻酚接枝尼龙 6(PA6-g-HP)。相对于直接添加型试样(PA6/Irganox 245),接枝试样(PA6-g-HP)表现出较强的抗热氧降解能力和耐迁移性(如图 6 所示)。此外,我们^[73]还将反应型受阻胺 TEMP 与单体浇铸尼龙 6 进行原位接枝共聚,发现相比未改性材料,改性后的材料在经历长期紫外辐照之后产生的凝胶含量更低、粘度下降幅度更小。

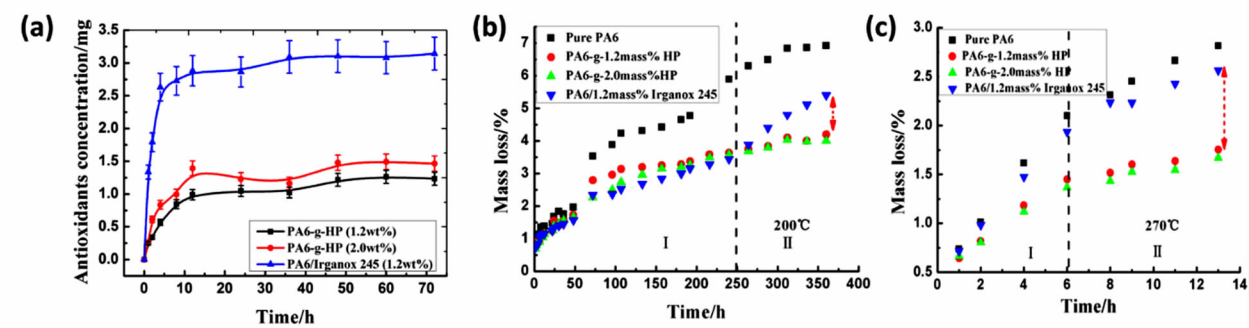


图 6 反应性挤出对 PA6 的(a)耐乙醇抽提性及(b)-(c)热失重特性的影响

Figure 6 Influence of reactive-extrusion on (a) ethanol extraction and (b)-(c) thermogravimetric characteristics of PA6

石墨烯是以 sp^2 杂化碳原子形成的、具有蜂窝晶格结构的新型二维片层碳材料,通常可作为纳米填料来显著改善高分子材料的力学、电学、光学和热等性能。近年来,我们研究了石墨烯^[74~77]作为新型稳定助剂的防老化原理及抗老化效果。研究发现,石墨烯新型纳米碳材料独特的片层阻隔作用可阻碍氧气在材料中的扩散速率,并可较好吸附材料降解过程中产生的过氧自由基^[74],可以显著增强聚烯烃、尼龙 6、ABS、丁苯橡胶等材料抵抗热氧、紫外、蠕变等老化行为的综合效果。还发现热还原石墨烯(trGO)与受阻酚类抗氧剂(AO)对 iPP 的热氧化存在较强的协同稳定作用^[75]。如图 7 所示,同时加入 0.5%(wt)AO 和 1.0%(wt)trGO 后,iPP 的 T_i (热降解温度)和氧化诱导期(OIT)显著增加,高于单独加入 AO 或 trGO 的 OIT 之和,说明二者相互协同抑制 iPP 降解。透射电镜(TEM)分析表明,AO 的引入改善了石墨烯片层在树脂基体中的分散性,提高氧气阻隔效果、增大自由基吸附面积,导致更加优异的抗老化效果。此外,我们^[78]对氧化石墨烯在丁苯橡胶(SBR)中的抗热氧老化机理研究表明,丁苯橡胶/石墨烯纳

米复合材料在热氧老化过程中拉伸断裂伸长率及拉伸断裂强度的降低程度、动态力学性能的变化程度均远小于未加石墨烯试样(如图 8 所示),石墨烯能显著降低破坏性交联反应的发生,延长其氧化诱导期,使 SBR 表现出优良的抗热氧老化性能。

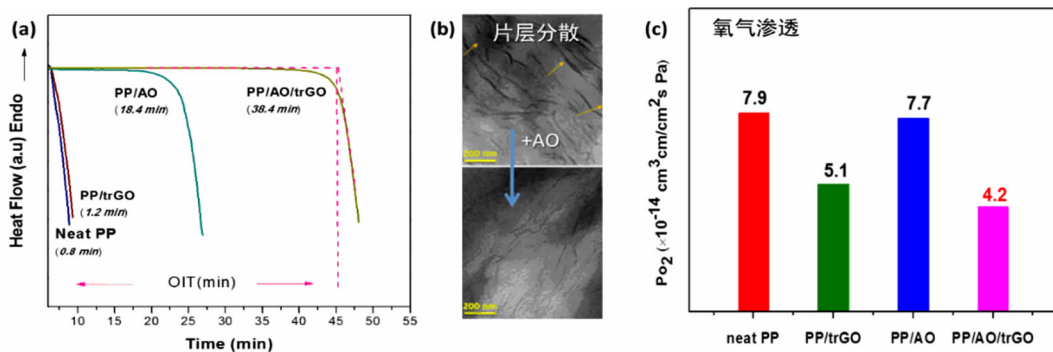


图 7 热还原石墨烯(trGO)与受阻酚类抗氧剂(AO)对 iPP 的热氧老化行为的影响

(a) 氧化诱导期;(b) 片层分散 TEM 图;(c) 氧气渗透系数

Figure 7 Influence of thermally reduced graphene oxide (trGO) and hindered phenol antioxidant (AO) on the thermal oxidation of iPP

(a) oxidation induction time (OIT); (b) dispersibility of trGO; (c) oxygen permeability coefficient

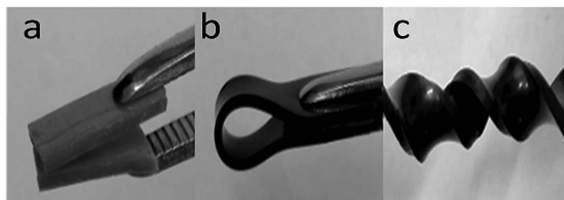


图 8 90℃热氧老化 13 天后 SBR 橡胶的耐弯折特性

(a) SBR;(b)-(c) SBR/石墨烯-7

Figure 8 The bending properties of SBR after aging at 90°C for 13 days;

(a) SBR; (b)-(c) SBR with 7% (wt) graphene

热、氧、光、水分等老化因子对高分子材料的侵蚀极大地依赖于其分子聚集态结构及凝聚态结构。近年来,我们提出了溶剂诱导结晶^[79]、分子取向^[38~40]、共混^[80, 81]等一系列防老化方法,通过聚集态结构调控来改变老化因子在材料中的作用途径及难易程度,实现了高分子材料的高效稳定化。例如,我们考察了丙酮蒸汽诱导聚碳酸酯(PC)表面结晶对其水解老化的影响^[79],发现 PC 表面结晶可以显著提高其表面疏水性,从而抑制水解进程(如图 9 所示),使材料的力学韧性得到较大程度的保留。此外,还研究了分子取向对 PA6 热氧、湿热老化的抑制作用^[38~40]以及 β 成核剂导致的晶型转变对 iPP 热氧老化^[32]和拉伸蠕变失效行为^[25, 26]的影响。上述基于材料凝聚态结构调控的稳定化方法不存在传统抗氧剂与基体的相容性、析出流失等问题,具有突出的优点。

5 结语

复杂条件下高分子材料的老化规律、寿命预测和防治研究对满足国家和行业发展的迫切需求,实现节能减排、环境保护及可持续发展等战略目标具有重大意义。本文综述了近年来我们及国内外相关课题组针对聚烯烃、工程塑料、橡胶、涂料等典型高分子材料在典型气候环境中开展的自然老化及人工加速条件下的老化规律和分子机理的研究成果,提出了老化分级图谱绘制方法及获得的严酷度分级谱图、建立的户外自然环境和人工模拟环境下材料老化失效规律的对应关系及服役寿命预测理论模型等可为在国

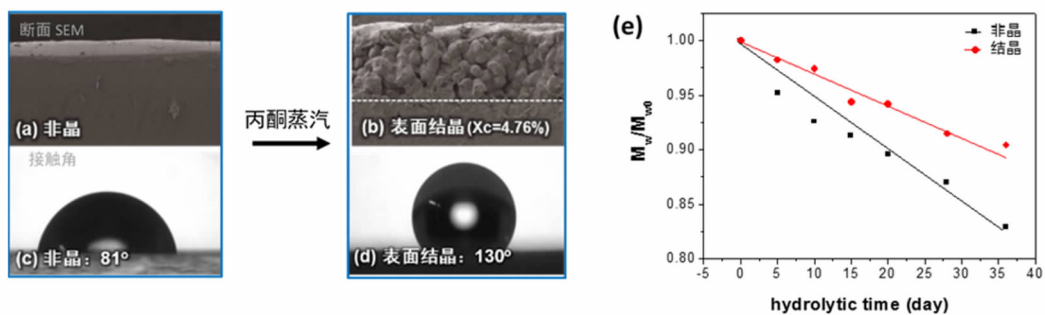


图 9 (a)-(d) 丙酮蒸汽处理对 PC 表面形貌及接触角的影响;(e) 对分子量保留率的影响
Figure 9 (a)-(d) Effect of acetone vapor on the morphology and surface contact angle of PC;
(e) the retention rate of molecular weight

防和相关行业的重大工程中正确地评价高分子材料服役行为、合理进行选材及配方设计等提供科学指导依据和可靠解决途径,建立了高效稳定化、延寿新方法新原理,对于有效延长高分子材料的服役寿命、节省石化资源和能源消耗,对节能减排、环境保护、低碳经济转变等目标的实现具有重大意义。随着新型高分子材料的出现及现有高分子材料应用面的日益扩大,需要进一步深入探讨物理-化学多重老化因子耦合竞争作用下的老化规律及分子机理,建立普适性更强、准确度更高的服役寿命预测理论,开发高效、多功能、低成本的防老化技术及原理,满足国家和行业的可持续发展需求。

参考文献:

- [1] Singh B, Sharma N. Polym Degrad Stabil, 2008, 93: 561~584.
- [2] Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Sci Adv, 2017, 3: e1700782.
- [3] 中国新材料产业发展报告(2007)—新材料与资源、能源和环境协调发展. 2008.
- [4] Martin JW, Ryntz RA, Chin J, Dickie R. Service life prediction of polymeric materials: global perspectives: Springer Science & Business Media, 2008.
- [5] Pickett J, Gardner M, Gibson D, Rice S. Polym Degrad Stabil, 2005, 90: 405~417.
- [6] Lv YD, Huang YJ, Yang JL, Kong MQ, Yang H, Zhao JC, Yang Q, Li GX. Polym Degrad Stabil, 2015, 112: 145~159.
- [7] Ni K, Zhu J, Liao X, Lv Y, Wu L, Zhang Q, An Z, Yang Q, Huang Y, Li G. J Polym Res, 2015, 22: 1~9.
- [8] Xiong J, Ni K, Liao X, Zhu JJ, An Z, Yang Q, Huang YJ, Li GX. Polym Int, 2016, 65: 1474~1481.
- [9] Shi K, Gao L, Tao Y, Ye L, Li G, Jie G. J Appl Polym Sci, 2017, 134.
- [10] 杨炬, 吕亚栋, 赵锦灿, 李光宪, 黄亚江. 高分子材料科学与工程, 2016, 32: 69~74.
- [11] 倪凯, 廖霞, 赵雪燕, 李光宪. 塑料工业, 2015, 43: 69~72.
- [12] 丁艳云, 江龙, 淡宜. 高分子材料科学与工程, 2015: 50~53.
- [13] 周名勇, 江龙, 王杉, 周雨力, 刘晗, 李光宪, 淡宜. 高分子材料科学与工程, 2013, 29: 66~69.
- [14] 徐文文, 熊英, 郭少云. 高分子学报, 2017, 1: 1~9.
- [15] Guo Y F, Tao Y J, Jie G X, Wang J, Zhang X D, Hu L F, Liu X. Appl Mech Mater, 2015, 713: 2632.
- [16] Tung C T, Lee Y J. Expert Syst Appl, 2009, 36: 5916~5920.
- [17] Liu X, Zhao J, Yang R, Iervolino R, Barbera S. Polym Degrad Stabil, 2016, 128: 99~106.
- [18] Xiang K W, Huang G S, Zheng J, Wang X A, Li G X, Huang J Y. J Polym Res, 2012, 19: 9869.
- [19] Xiang K W, Wang X A, Huang G S, Zheng J, Huang J Y, Li G X. Polym Degrad Stabil, 2012, 97: 1704~1715.
- [20] Xiang K W, Wang X A, Huang G S, Zheng J, Huang J Y, Li G X. J Therm Anal Calorim, 2014, 115: 247~254.
- [21] Guo L L, Huang G S, Zheng J, Li G X. J Therm Anal Calorim, 2014, 115: 647~657.
- [22] Xiang K W, Wu S D, Huang G S, Zheng J, Huang J Y, Li G X. Macromol Res, 2014, 22: 820~825.
- [23] Xiang K, Huang G, Zheng J, Wang X, Huang J. Macromol Res, 2013: 1~7.
- [24] Jia C, Zhang Q, Liao X, Zhu J, Wu L, Ni K, Yang Q, An Z, Li G. Polymer, 2015, 67: 92~100.
- [25] Jia C F, Liao X, Zhu J J, An Z, Zhang Q W, Yang Q, Li GX. RSC Adv, 2016, 6: 30986~30997.
- [26] Jia C F, Liao X, Zhu J J, An Z, Yang Q, Li G X. RSC Adv, 2016, 6: 84801~84809.

- [27] Tyler D R. J Macromol Sci Polym Rev, 2004, C44: 351~388.
- [28] White C C, Tan K T, Hunston D L, Nguyen T, Benatti D J, Stanley D, Chin J W. Polym Degrad Stabil, 2011, 96: 1104~1110.
- [29] Busfield W K, Taba P. Polym Degrad Stabil, 1996, 51: 185~196.
- [30] Akay G, Tincer T. Polym Eng Sci, 1981, 21: 8~17.
- [31] Liu X L, Huang Y J, Deng C, Wang X J, Tong W, Liu Y X, Huang J Q, Yang Q, Liao X, Li G X. Polym Eng Sci, 2009, 49: 1375~1382.
- [32] Lv Y D, Huang Y J, Kong M Q, Li G X. Polym Test, 2013, 32: 179~186.
- [33] Zhao X, Li X, Ye L, Li G. J Appl Polym Sci, 2013, 129: 1193~1201.
- [34] 熊英, 付宝强, 郭少云, 芦忠. 装备环境工程, 2012: 52~55.
- [35] Zhao X, Li X, Ye L, Li G. J Thermoplast Compos, 2014, 27: 1573~1586.
- [36] Zhang X, Pi H, Guo S. J Macromol Sci Phys, 2012, 51: 1303~1321.
- [37] Tao Y J, Jie G X, Zhang X D, Hu L F, Peng J, Wang J, Feng H. Adv Mater Res, 2014, 905: 82~87.
- [38] Shi K, Ye L, Li G. RSC Adv, 2015, 5: 30160~30169.
- [39] Shi K, Ye L, Li G. J Therm Anal Calorim, 2016, 126: 795~805.
- [40] Li X, Zhao X, Ye L. Polym Int, 2012, 61: 118~123.
- [41] Palza H, Vergara R, Zapata P. Macromol Mater Eng, 2010, 295: 899~905.
- [42] Kumar A P, Depan D, Tomer N S, Singh R P. Prog Polym Sci, 2009, 34: 479~515.
- [43] Hung K C, Chen Y L, Wu J H. Polym Degrad Stabil, 2012, 97: 1680~1685.
- [44] 杨睿. 高分子材料科学与工程, 2015, 31: 181~184+190.
- [45] Azwa Z N, Yousif B F, Manalo A C, Karunasena W. Mater Design, 2013, 47: 424~442.
- [46] Mouzakis D E, Zoga H, Galiotis C. Compos Part B, 2008, 39: 467~475.
- [47] Gu X, Stanley D, Byrd W E, Dickens B, Vaca-Trigo I, Meeker WQ, Nguyen T, Chin JW, Martin JW. Linking Accelerated Laboratory Test with Outdoor Performance Results for a Model Epoxy Coating System. In: Martin JW, Ryntz RA, Chin J, and Dickie RA, editors. Service Life Prediction of Polymeric Materials: Global Perspectives. Boston, MA: Springer US, 2009. pp. 3~28.
- [48] Diepens M, Gijsman P. Polym Degrad Stabil, 2011, 96: 649~652.
- [49] Pickett J, Gibson D, Gardner M. Polym Degrad Stabil, 2008, 93: 1597~1606.
- [50] Santos R, Botelho G, Cramez C, Machado A. Polym Degrad Stabil, 2013, 98: 2111~2115.
- [51] Celina M, Gillen K, Assink R. Polym Degrad Stabil, 2005, 90: 395~404.
- [52] 黄亚江, 吕亚栋, 杨其, 李光宪. 多环境因素下聚合物材料老化失效规律及寿命的预测方法, 中国发明专利, ZL 201410422607.9
- [53] Xiong Y, Chen G S, Guo S Y, Li G X. J Ind Eng Chem, 2013, 19: 1611~1616.
- [54] Lv Y D, Huang Y J, Kong M Q, Yang J L, Yang Q, Li G X. Compos Sci Technol, 2014, 96: 71~79.
- [55] Gao L, Ye L, Li G. J Macromol Sci Phys, 2015, 54: 239~252.
- [56] 郑静, 向科炜, 黄光速. 宇航材料工艺, 2013, 1: 024.
- [57] 高立花, 叶林. 高分子材料科学与工程, 2015: 111~114.
- [58] Zhurkov S, Zakrevskiy V, Korsukov V, Kuksenko V. J Polym Sci Pol Phys, 1972, 10: 1509~1520.
- [59] Ghorbel I, Akele N, ThomINETTE F, Spiteri P, Verdu J. J Appl Polym Sci, 1995, 55: 173~179.
- [60] Ferry J. Viscoelastic properties of polymers: John Wiley & Sons Inc, 1980.
- [61] Le Huy M, Evrard G. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1998, 261: 135~142.
- [62] Liu H, Zhou M Y, Zhou Y L, Wang S, Li G X, Jiang L, Dan Y. Polym Degrad Stabil, 2014, 105: 218~236.
- [63] 孙彦红, 皮红, 郭少云. 高分子材料科学与工程, 2012, 28: 133~136.
- [64] Sampers J. Polym Degrad Stabil, 2002, 76: 455~465.
- [65] Dong Q, Ding Y, Wen B, Wang F, Dong H, Zhang S, Wang T, Yang M. Colloid Polym Sci, 2012, 290: 1371~1380.
- [66] Guo L, Lei H, Zheng J, Huang G, Li G. Polym Composite, 2013, 34: 1856~1862.
- [67] Guo L L, Huang G S, Zheng J, Li G X. J Therm Anal Calorim, 2014, 116: 359~366.
- [68] Wei H, Zhou J, Zheng J, Huang G. RSC Adv, 2015, 5: 92344~92353.
- [69] Zhang X, Zhou L, Pi H, Guo S, Fu J. Polym Degrad Stabil, 2014, 102: 204~211.
- [70] Zhang X, Pi H, Guo S. Polym Eng Sci, 2013, 53: 378~388.
- [71] Shi K, Ye L, Li G. J Therm Anal Calorim, 2015, 119: 1747~1757.
- [72] Shi K, Ye L, Li G. J Thermoplast Compos, 2015, 28: 161~178.

[73] Shi K H, Ye L, Li G X. J Macromol Sci Phys, 2014, 53: 1453~1464.

[74] Yang J L, Huang Y J, Lv Y D, Zhao P F, Yang Q, Li G X. J Mater Chem A, 2013, 1: 11184~11191.

[75] Yang J L, Huang Y J, Lv Y D, Li S R, Yang Q, Li G X. Carbon, 2015, 89: 340~349.

[76] 李佳荣, 丁艳云, 陈复, 江龙, 李光宪, 淡宜. 高分子材料科学与工程, 2016, 32: 38~42.

[77] Su J, Zhao Z, Huang Y, Liao X, Yang Q. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18: 29423~29434.

[78] Tang M, Xing W, Wu J, Huang G, Xiang K, Guo L, Li G. J Mater Chem A, 2015, 3: 5942~5948.

[79] Zhou YL, Dan Y, Jiang L, Li GX. Polym Degrad Stabil, 2013, 98: 1465~1472.

[80] 陈红, 熊英, 陈光顺, 陈蓉, 郭少云. 高分子材料科学与工程, 2014: 42~47.

[81] Li J, Chen F, Yang L, Jiang L, Dan Y. Spectrochim Acta A, 2017, 184: 361~367.

The Degradation Behavior, Service Lifetime Prediction and Stabilization Strategy of Polymeric Materials under Complex Condition

HUANG Ya-jiang^{1*}, YE Lin¹, LIAO Xia¹, HUANG Guang-su¹, DAN Yi¹, GUO Shao-yun¹,
TAO You-ji², JIE Gan-xin², LI Guang-xian¹

(1. College of Polymer Science and Engineering, Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering of China, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
2. China National Electric Apparatus Research Institute Ltd., State Key Laboratory of Environmental Adaptability for Industrial Products, Guangzhou 510663, China)

Abstract:The increasing application of polymeric materials in modern society requires a deep understanding on their aging behavior and underlying molecular mechanism. In this article, we reviewed the recent progress in the aging behavior of commodity polymeric materials both in the complicated natural weathering and artificial accelerated conditions. The aging behavior and underlying molecular mechanisms of several polymers under multiple and interplaying chemical and physical aging factors (such as UV light, temperature, stress and humidity) were discussed. Effective strategies for evaluating or predicting the service lifetime of polymers were described. Recent efforts in developing high efficient, anti-migration, multifunctional stabilizers (including graphene, reactive antioxidant, fumed SiO₂-grafted antioxidant) and novel stabilization theories/techniques were introduced.

Key words: Polymeric materials; Degradation and stabilization; Complex conditions; Molecular mechanism; Lifetime prediction