

高分子材料的环境行为与老化机理研究进展

刘景军, 李效玉

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:总结了有关高分子材料在环境因素作用下老化研究的历史与现状, 阐述了环境场(如光、热和化学介质)对高分子老化的影响, 提出了材料老化的一些主要机理。在探讨了一些新研究手段的发展和取得的成果的基础上, 进而展望了高分子材料老化及防护措施的研究动向和发展趋势。

关键词: 高分子; 老化; 环境因素; 机理; 进展

高分子学科自上世纪 20 年代提出高分子结构的大分子观念以来, 在短短几十年间已取得惊人的进展, 产量如此之大, 发展如此之快, 其速度也是其它学科难以比拟的。无论是在超高温的工程技术, 还是超低温的冷冻技术, 也不管是太空的宇航, 还是大海的深潜, 都离不开高分子材料。假如 19 世纪是蒸汽机和电的时代, 那么 20 世纪则是原子能和高分子时代。高分子材料的优点在于是可利用的再生资源, 而且可实现分子设计, 不但可以用于结构材料, 而且在功能性材料方面有着广泛的发展前景。然而, 高分子材料的老化与防止问题, 已成为一个非常重要的问题, 其实际老化造成的危害要比人们想象中的严重得多, 尤其是在苛刻环境条件下, 常导致设备过早失效, 材料大量流失, 不但使经济上受到很大损失, 导致资源的浪费, 甚至因材料的失效分解对环境的污染, 高分子的老化失效问题已成为限制高分子材料进一步发展和应用的关键问题之一。学者们认为, 国际上目前还有许多老化的基本问题需进一步研究: 如: 在老化试验中, 人工加速的寻求; 各种防老剂间的协同效应研究; 超分子结构和老化的关系; 光引发机理和光稳定机理仍需进一步研究; 自毁性高分子研究和应用以及废高分子材料的回收利用等^[1~15]。国内外有众多的学者从事这方面的工作, 取得了一些进展^[15~25]。综合相关的文献报道看, 目前老化研究主要集中在探讨这些材料老化的规律、机理, 以及环境因素对材料老化的影响等方面, 取得了一些有价值的结果。这些工作对于发展新的实验技术和测试方法, 改善材料的生产技术、研制特种材料、逐步达到按指定性能设计新材料等具有重大的指导作用。

1 高分子老化研究的历史回顾

各国在很早就对高分子材料的失效(老化)进行了研究。

1870 年, Bogge 首先用 β 萘胺和对苯胺作为橡胶制品的抗降解剂(Antidegrader), 而大大改进了橡胶的使用寿命^[1]。显然, 上述二个化合物是属于今天的芳胺抗氧剂。Moureon 首先提出抗氧剂(Antioxidant)一词; 而作为工业规模生产的抗氧剂则是从 1921 年开始的。Dickens 认为人们是在 1935 年首次开始对聚苯乙烯的降解进行了研究^[2], 这属于对合成材料老化最早的研究。直至 40 年代末, 人们才开始较系统地研究聚合物的降解等问题^[3~5], 这些研究着重于探索提高聚合物稳定化的可行性。曾以弹性体为例, 证明了可以提高聚合物材料的稳定性^[3]。之后, 50 年代, 这些研究着重于橡胶的降解、聚烯烃的老化、均聚物的热氧老化^[6~8]、聚丙烯腈的化学降解^[3,9], 以及硅橡胶的热老化机理等方面^[10~12], 并进一步提出了主要研究聚烯烃老化过程的定量动力学方法。随后有很多学者也开始了这方面的工作^[5], 60 年初期, 由于材料实际应用的需要, 人们将研究范围进一步拓宽, 开始重点研究无规聚丙烯、聚硅氧烷等高分子材料的热氧老化问题, 这大大促进了塑料的广泛使用^[13,14]。上世纪 70 年代起, 聚碳酸酯的光氧老化的研究开始引起人们的注意, 并对高分子材料老化试验研究的状况及手段进行改进和分析^[15]。到了 80 年代, 高分子在

作者简介: 刘景军, 讲师, 博士生, 主要研究方向为材料的环境行为与失效机理。

E-mail: Liujingjun@mail.buct.edu.cn

自然及人工环境下的光老化和光氧老化问题及稳定化逐渐成为人们关注的重点之一^[16]。

近年来,许多学者开始转入高分子老化的研究^[17~20],目前研究的热点主要集中在:高分子材料的热、光老化、热氧老化、光氧老化、化学介质中的老化机理及稳定化进行深入研究,这也是高分子老化科学的首要研究内容。

2 国内外研究热点

2.1 热氧老化

由于高分子热氧老化现象极其普遍,目前是许多学者以及工作的重点内容之一^[21]。热氧老化过程受到诸如氧、热和杂质等许多因素的影响,使老化的行为和机理极为复杂。Gijssman^[22]采用热老化箱方法研究了尼龙 46 和 66 的高温分解,并将结果进行比较时发现,在长时间内 145℃尼龙 46 比 66 的耐热氧老化性能要好,这主要由于外界氧难以通过尼龙 46 表面向内部扩散所致,分解过程主要受的热氧老化的第一阶段(形成自由基)所控制。Scott^[23]也认为乙烯基聚合物在大气中的热氧老化往往是由于产生自由基的扩散引起的,但自由基的引发过程至今尚不清楚。Day^[24]在研究了含有氧化铜、铁和杂质的 PP、ABS、PU 和 PVC 材料热氧老化反应常数和动力学参数时发现,一定浓度的金属杂质会影响反应常数和活化能,对热氧老化过程起催化作用。Andrieic^[25]则采用 TGA 法研究了 PVC 的热氧老化,试图通过研究 PVC 老化动力学参数(反应活化能)来进一步解释热氧老化机理,但也承认 PVC 的热氧老化比高温降解更复杂,且各个学者得出的反应常数、反应活化能也不尽相同,难以得出一致的结论^[26]。

为此,不少学者提出了另外一些研究方法。有学者^[27]运用聚合物的溶胀理论和化学动力学,研究了硝酸酯基聚醚聚氨酯的老化降解过程,表明这类聚氨酯的降解遵从一级反应动力学规律。McNeill^[7]则从分子反应动力学方面出发,进一步研究材料热氧降解对分子链化学键的影响,这也是目前研究的热点和难点之一。

近年来,由于兴起塑料等高分子废旧制品的重新回收利用,材料的高温降解方面研究,或开发具有更高热稳定性的特种材料开始逐渐为人们重视^[24]。

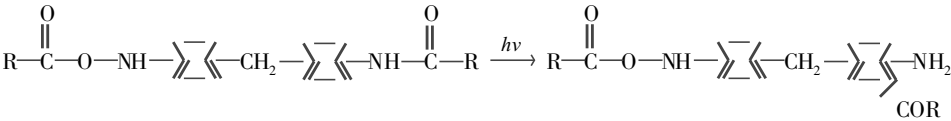
2.2 光氧老化

受光照射(自然光、紫外光等)所引起的老化降解反应称为光氧老化。这也是高分子材料老化研究的热点之一^[28~33]。

Factor^[34]在利用各种紫外光源研究双酚-A 聚碳酸酯的老化时,对降解产物、吸氧量进行了测定,发现同时存在光氧反应(Photo-Oxidation)、光化反应(Photo-Fries)两种反应过程^[13],但光氧反应(Photo-Oxidation)占主要作用。Allen^[16]的研究工作表明:聚烯烃光降解和光氧老化过程中发现,在有氧气存在时往往会使过程更加复杂,氧是引发光氧老化的重要因素,且降解速度受氧的影响很大。为此,有学者^[16]对不同光氧老化的引发物催化作用进行比较后认为,除了羰基、氢过氧化物等主要光降解引发剂外,氧也可以产生类似的作用。

有研究表明,温度对光降解没有直接的影响,但对降解过程中生成的自由基所进行的一系列反应(暗反应),影响却很大^[35]。Torikai^[36]通过研究 PE 和 LLDPE 的密度及结晶尺寸、组织形态时,也得出了类似的结论。另外,湿度对某些高分子的光氧老化影响较大,常起催化光氧老化的作用,影响材料光氧老化的因素较多^[37]。

为了确定材料自身结构对光氧老化的影响,Bajsic^[38]在研究聚氨酯弹性体中软段分子量对其光老化降解稳定性的影响时发现,在 290~400nm 之间,吸收一定波长的光后,聚合物中分子键断裂或链交联,放出 CO₂。有人采用了薄层层析法和非水滴定法来定量检测降解产物中的胺,较为系统地研究了硝酸酯基聚醚聚氨酯的老化降解,并推断其降解机理为氨基甲酸酯中 C-N 键的断裂^{39,40}。当聚氨酯材料吸收 330~340nm 波长的光后,发生 photofries 重排,生成伯芳胺,进一步降解,产生变黄产物:



在相关的文献报道中,高分子光稳定剂的研究近年来大量出现^[39,41~47]。例如,Turton^[44]研究了稳定

剂对聚氨酯光降解行为的影响,随紫外线吸收剂或受阻胺类或受阻酚类稳定剂用量的增加,聚氨酯拉伸强度的保持率也相应较好^[40]。

目前聚合物光稳定化的主要进展似乎已从发现新产品逐渐转向建立更有效的光稳定配方、改良光稳定剂的结构以及光稳定剂高分子量化方面^[46-47]。

2.3 化学降解

目前,由于大量的高分子结构材料进入建筑、化工等领域,材料在腐蚀性介质中的稳定性,即在化学介质作用下高分子材料的老化,日益受到学者们的关注,开展了化学介质对材料的老化过程的研究,也是目前的一个热点^[48,49]。

近十几年来,有许多学者对材料化学降解的影响因素及老化机理进行了工作^[48-53]。

Khatua^[53]利用 FTIR 技术研究了聚醚聚氨酯在氯气中的化学降解过程,指出聚醚聚氨酯的拉伸性能随氯浓度和作用时间延长而下降。Hollande^[52]研究了聚醚聚氨酯在水存在下的样品重量的变化,在无水气氛下,失重量有限,当样品持续与水或水蒸汽接触下,失重率是恒定的并依赖于老化条件。这表明介质水是影响化学降解另外一个重要因素^[51]。Severini^[48]在研究苯乙烯-丙烯腈共聚物在碱性溶液中的化学降解时发现,溶液碱浓度和温度条件对苯乙烯-丙烯腈共聚物化学降解影响强烈,但降解速度要比聚丙烯腈慢得多。

为了进一步深入解释降解动力学过程,Troev^[49]研究了弹性聚酯聚氨酯泡沫在磷酸二烷基酯中的化学降解行为,采用 NMR 技术对降解产物进行分析,提出了可能的降解机理。从分子动力学的角度看,硝酸对 PVC 的作用仅是 NO₂ 对链内双键加成,沿主链上含氮氧基团的支链,局部的原子团转变不会严重影响大分子链的稳定性,在一定的温度范围内,聚氯乙烯对硝酸有优良的稳定性^[30]。McCartney 等^[3]研究了聚丙烯腈在极性溶剂与 KOH 的化学降解,发现其降解过程导致了聚丙烯腈高分子链的结构变化,同时存在着无规断链和相互环化过程。

除此之外,化学降解机理的研究有助于实现高分子废弃物的回收和再利用。Troev^[54]研究了多孔聚氨酯弹性体在磷酸酯中的降解过程和机理。Kisc^[55]则从材料改性的角度,研究了碱溶液对聚氯乙烯的影响,通过利用季胺卤化物的相转移催化作用,成功地缩短了聚氯乙烯薄膜在与氢氧化钠水溶液接触过程发生的化学变化的实验周期,并找到对聚氯乙烯薄膜改性来制造极化薄膜的实用技术。这两个方面研究目前逐渐引起了人们广泛的兴趣。

2.4 物理老化

近十多年来,高分子物理老化的研究非常活跃^[56-58]。就聚合物而言,化学介质与材料之间的相互作用可以归纳为共价键与次价键作用两类。物理老化^[57](Physical aging)仅指由于物理作用而发生的可逆性的次价键变化,不涉及分子结构的改变,如环境应力龟裂、增塑、低分子添加剂迁移等等。从动力学过程来看,高分子材料的化学老化主要发生主键的断裂^[30],有时次价键的破坏也属化学老化,如溶胀与溶解、环境应力开裂、渗透破坏等。

Hamza^[56]认为最初对物理老化的研究是经测量体积弛豫,或用 DSC 的方法通过热焓弛豫来观察物理老化现象,因为聚合物的玻璃化转变为可逆过程,而热焓松弛现象为不可逆过程,故可以将两者分离开来,而得到清晰的 T_g 。Agrawal^[59]用 DSC 研究了不同分子量的无规聚苯乙烯在不同温度下物理老化行为得出了热焓松弛(ΔH)同时是温度和分子量的函数这一结论。Hertzberg^[60]微观力学研究表明,疲劳破坏是材料受晶粒取向、尺寸、晶间夹杂物和残余微应力波动等诸多随机因素综合作用的影响,导致了相同载荷下疲劳损伤及失效寿命具有随机性。大量的研究表明高聚物性能的改变与玻璃态聚合物的分子运动和结构变化有关^[61]。

有学者^[57]认为物理老化引起结构(凝聚态结构)变化的同时,必然对材料的粘弹性质产生影响,但研究分子运动的常规手段,如动态力学分析(Dynamic Mechanical Analysis)和介电分析(Dielectric Analysis)的研究不少,但还没有取得令人满意的结果^[62,61]。因此,研究玻璃态分子链的转变与性能之间的关系,特别是对通用聚合物材料,更具有较高的理论和实际意义。

综上所述,高分子材料老化的研究已从诸多方面展开。目前,研究分子间相互作用对聚合物体内降解过程动力学的影响,超分子结构对聚合物氧化的影响,研究聚合物母体结构物理特性对老化过程的影响,聚合物的光降解和光稳定化,橡胶的臭氧老化、聚合物在加工过程中的稳定化,二氧化碳在固相中与

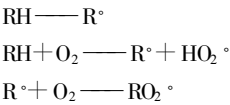
含有 C=C 键的大分子的相互作用等方面逐渐引起人们的重视。

3 材料老化的主要机理

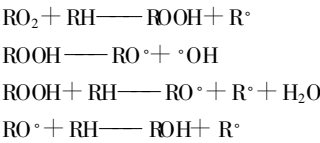
3.1 游离基反应机理

有研究表明, 高分子材料在光、热和氧共同作用下老化是一个自动催化过程, 主要是按照游离基反应历程进行^[64~69]:

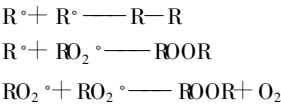
链的引发:



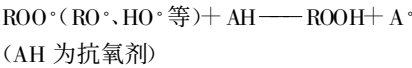
链的增加和传递:



链的终止:



链的阻化:



许多研究工作表明^[21,69], 引发阶段的反应活化能高, 是整个反应过程中较难进行的一步。链的增加阶段的反应活化能很低, 极容易进行, 而氢过氧化物分解反应活化能较高, 反应较慢, 所以高聚物的氧化速度由它来决定。

高聚物热氧化的引发难易程度, 取决于材料的分子结构^[67]。由于氧引起的自由基在分子链上各个位置都有可能产生, 反应的主要产物是过氧化氢, 在适当的条件下, 过氧化氢分解为游离基。Rivaton^[70]认为当高聚物分子被引发后会产生活性中心, 氢过氧化物在分解时也会产生活性中心, 且后者比前者所需要的能量要少得多, 所以氧化过程具有自动催化的特点, 这些游离基能进一步引发链的连锁反应。但Scott^[23]认为聚合物降解反应的引发阶段的机制至今尚不十分清楚, 通常认为是分子中 C—C 和 C—H 极性键的均裂或者氧直接与聚合物反应产生的自由基的引发作用的传统观点值得商榷。为此, Day^[24]在研究不同聚合物老化行为及动力学反应系数时, 认为微量的具有引发作用的杂质和添加的防老剂对高聚物的老化有重大影响。

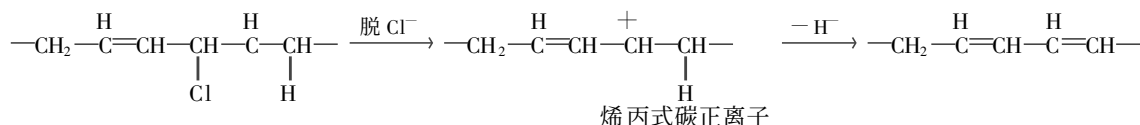
此外, Bateman 研究了烯烃类光老化的机理认为, 光氧老化与热氧老化机理之间的差别仅在于链引发, 亦即只是在游离基发生机理上不同, 后面的链增长和链终止机理可能完全相同^[71]。一般认为光氧老化反应的引发一般可以分为以下三个过程: 即主光化学引发反应, 次光化学引发反应, 黑暗反应^[30, 64~66, 71]。Tidjam^[31]认为光氧反应过程中所产生的过氧化氢、酮、羧酸以及高分子光氧反应一旦开始后, 一系列新的引发反应可以取代原来的引发反应, 吸收紫外光后, 可以再引发新的光氧化反应。一些学者^[70, 72]认为, 造成聚合物光氧老化的主要原因有: (1) 残留催化剂的光引发作用; (2) 热致氢过氧化物的引发作用; (3) 羰基的引发作用; (4) 单线态氧的引发作用; (5) 不饱和结构的引发作用。当这些反应产生游离基之后, 便引发高聚物光氧化, 其过程仍按游离基链式反应机理进行, 并与热氧老化的历程类似。

比较高分子热氧、光氧老化的过程可见, 光氧化与热氧老化的机理基本是相同的, 都是自由基链式反应, 两者的区别在于, 热氧反应经过诱导期和自催化阶段^[30, 67], 而光氧反应没有自催化阶段, 这种现象可以用光氧过程的高引发速率和短动力学链长来解释^[66]。

3.2 离子—分子机理

这种机理认为^[64, 65, 73], 聚氯乙烯分解脱 HCl 反应的引发, 起因在于 C—Cl 极性键及邻近受其能量活化

的 C—H 键,使相邻的碳原子上的氢带上部分正电荷,于是靠在静电吸引力作用下,形成了活化环状体,发生电子的转移(转移方向见箭头所示),脱出 HCl 和在主链上形成双键。双键是一个活泼官能团,在烯丙基氯结构的超共轭效应的作用下,使脱 HCl 的反应继续进行,以致产生共轭双键结构,反应如下:



另一种观点认为,活泼的 HCl 的存在,在活化环状体中,由于电子的迁移导致聚氯乙烯催化脱 HCl。关于聚氯乙烯分解脱出的 HCl 对聚氯乙烯分解的作用,研究得较多,但说法不一,多数意见认为 HCl 有加速作用^[74]。

3.3 扩散控制论机理

化学介质对高分子材料的老化可以理解为聚合物材料在化学介质中发生的,并引起材料性能变化的化学与物理过程的总和^[59]。Troe 等研究了聚氨酯在有机酸中的降解,发现聚氨酯表面与材料内部的降解程度差距很大^[14,49],只有当流动的介质渗透到固态的高分子材料内部去,它们之间的相互作用才能实现。介质分子是怎样扩散穿过固态的聚合物的,现在有两种观点^[49,54]。最先提出的是 Barrer 的聚合物内部的热能起伏论^[4],另一些工作者则提出扩散的自由体积论。后者认为聚合物中变动不定的局部密度会造成自由体积或空穴,当一个足够大的空穴在渗入分子附近时,分子即移入或跳入空穴之中来达到迁移^[75],这两种理论都认为在扩散过程中牵涉的聚合物链段数目随扩散分子的尺寸的增大而增加。

除此之外,高分子材料在机械力、超声波、高能辐射、电、流动介质等作用下也会发生各种老化,且每一种老化都具有各自的特点。因此,研究特定材料的老化动力学特点及机理受到学者重视^[35,56,60,76,77]。

4 高分子老化研究的新方法及主要结果

4.1 分子量法(特性粘数)

O'Donnell 和 Bajsic 等认为分子量是表征高分子材料老化性质的一个最重要的参数之一^[38]。由于分子量对材料性能的重要性,Kuceak^[13]认为在一般条件下,高分子的老化会伴随着分子量的下降和质量损失的过程,因此,分子量的变化一般与老化过程有关^[78-79]。Bretz^[80]在研究尼龙 66 疲劳破裂与分子量间的关系时发现,随着分子量的增大,材料疲劳老化的敏感性降低,而分子大小、长度,又决定高分子材料的机械性能和溶液性质(粘度)。Gonzalez-Velasco^[81]在通过研究聚合物热氧老化动力学过程以预测 Poly(2-Hexyne)使用寿命过程中,也认为分子量指标对于评定烯烃类塑料的氧化老化,其灵敏度大大高于测定吸氧量或分析新生成的含氧基团的方法。

有人通过测定聚丙烯腈和聚酰胺特性黏度,研究了分子量和老化系数以及老化性能之间的关系,结果发现对老化过程为断链的高聚物,由于老化过程中分子量与老化系数之间存在对应关系,可以用分子量作为预测的物理量,进行老化系数的计算,在此基础上对材料的使用寿命进行预测^[82]。此外,有学者利用模拟老化方法在 0~250h 和 60℃、100℃、130℃条件下分别研究了道路沥青老化过程中组成与分子量分布的变化,通过分析直观的分子量分布变化曲线结果表明:低温短期老化时沥青的分子量增加,分散度变大,即使随着温度升高也可以观察到分子量的变化,并进一步利用聚集态和分子量的概念解释了沥青老化的机理^[83]。

4.2 交流阻抗技术的应用

交流阻抗技术在涂层作用机理研究方法,已有广泛的应用^[84,85]。电化学阻抗技术(EIS)是以小振幅的正弦波为扰动信号,将响应与扰动之间的关系以频率为变量来表示的一种电化学测试技术。在高频区反应快步骤的动力学特征,低频区反应慢步骤的动力学特征。从阻抗谱解析出的数据不仅可以评价涂料的防护性能,而且可以研究金属/涂层界面所发生的腐蚀电化学过程,进而分析涂层的老化机制。有学者^[85]利用交流阻抗技术研究一些元素相同而结构不同,空间构型不同以及的有机分子对碳钢的缓蚀性;以及新型颜料添加剂对碳钢有机涂层老化行为的影响,并指出 EIS 将有可能成为有研究涂层材料老化性能及涂层配方的筛选中的一种快速、可行的实验手段。

近年来,人们对覆盖于金属电极表面的有机聚合物涂层的电化学阻抗行为也越来越重视,取得了一

些有价值的阻抗实验数据和分析结果。例如:有人通过测定丙烯酸聚氨酯涂料在盐水中的交流阻抗图谱,对图谱数据进行精确解析,得出各等效元件的参数。提出了从涂层电容值的大小来表征涂层的吸水量,并能由涂层下电化学腐蚀电荷传递电阻估算腐蚀速度,从而得以跟踪涂层性能的变化,为其耐蚀机理提供比较完整的解释^[84]。在此基础上,有学者对有机涂层阻抗谱的某些特征值进行进一步分析时发现:交流阻抗图谱中的特征频率 f_0 、最大相位角处的频率 f_{0max} 、相位角最小值 Φ_{min} 及其所对应的频率 f_{min} 都与涂层的老化性能(包括树脂的含量,交联的密度,溶解类型等)有关^[85]。此外,有学者通过大量实验研究工作,认为用于涂层和几微米厚的聚合物膜的水传输研究时电容法比重法具有更多优点,电容法更快捷和可靠,并能同时获得诸如水的扩散率、溶解度或饱和吸水量等涂层性质^[86]。

4.3 原子力显微分析

由于材料的宏观性能的变化是由微观结构的变化所引起,并且只有微观结构变化到一定程度之后才会反映到宏观性能上来,所以也常根据微观结构变化来比较快速地表征高分子材料的老化过程^[79]。Raghavan等^[87]利用AFM显微镜研究了室温下聚酯在碱性溶液中的老化特征,测量材料表面膜的成分和化学特性,对于回答许多实际问题是很有用的。这些实际问题包括:金属材料腐蚀形貌、聚合物薄膜的印染、包装薄膜的热封、橡胶的氧化以及聚合物表面发生的许多反应特性等。Suzuki^[20]认为在这些领域中化学分析光电子能量对于检查表面上的有机官能团非常有效^[88]。

近年来,有学者首次利用AFM技术研究了CdS纳米微粒在LB膜层隙聚集形态,得到了CdS微粒在LB膜夹层中的聚集形态对硬脂酸LB膜的有序结构具有影响作用这样的结论^[88]。此外,有人借助于原子力显微镜观测了未老化的、和不同老化条件下的XLPE电缆的结构形态变化,得到了nm尺度的结构细节,通过对比研究经低能电子束轰击和现场老化XLPE试样表面,发现二者具有相似的结构特征,为建立电老化与结构改变之间的关系提供了有力的手段^[89]。

除了用于材料微观结构的研究外,还有人利用原子力显微镜纳米压痕法研究GfAl复合材料热循环后的微观力学性能,进一步分析了性能与结构的关系^[90]。

4.4 定量动力学研究方法

此外,在定量动力学研究方面,由于热分析技术迅速发展,如热重分析(TGA)、差热分析(DTA)、示差扫描量热法(DSC)、(DTG; Differential weight loss)、热机械分析(TMA)和裂解气相色谱(PGC)等各种热分析方法,具有各自的特点^[91, 92],在不同升温速率下热重分析法(TGA)可以给出比较可靠的老化机理方面的信息,有利于深入研究真实的老化动力学参数。Budrugeac^[93]采用Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)方法,从实验得到的TG曲线中进一步计算出了表观活化能 E (apparent activation energy)、反应系数 A (pre-exponential factor)和微分函数 $F(\alpha)$ (differential conversion function)等聚合物热或热氧老化反应动力学三参数。而Chang^[94]则利用单一升温速率(Flynn's, Boride's Method)以及多重升温速率(Ozawa's Method)的方法,在TG曲线三个区段中分别计算出了聚氨酯热氧老化反应的表观活化能,并进一步解释了热氧老化的机理。虽然热分析作到了快速,但由于它或者不涉及到材料的实际老化过程,或者是经验性的,并且理论上只适合于老化过程属于单一活化能的反应,因而具有不足之处^[95]。

今后将在光电性能参数、腐蚀电流测量、漆膜内离子迁移、硝基氧化物衰减速率和电子自旋等先进技术基础上,获得高分子材料更多结构、性能的信息。近年来环境扫描电镜、长距离显微镜检测技术的发展,有可检测到高分子老化初期细微变化,朝精确预测材料使用寿命又前进了一大步。

5 高分子材料老化研究展望

由于实验研究的困难,采用数值模拟与实验研究相结合的方法,研究特定环境条件下,涂层材料的结构与老化性能的关系,探明材料特定成分、组织结构、分子官能团对于提高材料的应用性能,以及研究各种环境因素对涂层材料老化的交互协同作用机理,将有可能成为人们工作的重点。另外,在老化动力学研究的基础上,预测材料在环境因素作用条件下的使用寿命也是必须解决的问题之一。

参考文献:

[1] 潘江庆. 老化通讯, 1977, (4): 9.
 [2] Dickens B., Polym. Degrad and Stab., 1980, 2: 249.
 (C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [3] McCartney J R. *Modem Plastics*. 1953, 30(11): 118.
- [4] Barrer R.M. *J Phys Chem*, 1957, 61(1): 178.
- [5] Allen N.S, Rabek J.F. *New trends in the Photochemistry of Polymers*. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1985, 209.
- [6] Rudin A, Schreiber H.P, Waldman M.H. *Industry and Eng Chem*, 1961, 53(2): 137.
- [7] Matsuzaki K, Sobue H, Osawa Z.J. *Polym Sci, Part B: Polym Lett*, 1964, (2)8: 845.
- [8] Russell C.A, Pascale J.V. *J Appli Polym Sci*, 1963, 7(3): 959.
- [9] Grassie N, Hay J.N. *J Polym Sci*, 1962, 56: 189.
- [10] Howard Thomas T, Kendrick T.C. *J Polym Sci, Part A—2*, 1969, 7(2): 537.
- [11] Lewis F.M. *Rubb Chem And Technoe*, 1962, 35(2): 1222.
- [12] Broido A. *J Polym Sci, Part A—2 Polym Phys*, 1969, 7(10): 1761.
- [13] Kucera M, Lanikova J. *J Polym Sci*, 1961, 54(160): 375.
- [14] Eguchi T, Tamura N. *J Phys Chem*, 1973, 77(1): 40.
- [15] Rivaton A. *Polym Degrad and Stab*, 1995, 49: 163.
- [16] Allen N.S. *Polym Degrad and Stab*, 1980, 2: 155.
- [17] McNeill I.C. *J Analytical and Appli Pyrolysis*, 1997, 40—40: 21.
- [18] Chiang C.L, Ma C.M, Wang F.H. *Euro Polym J*, 2003, 39: 825.
- [19] Dole P, Chauchard J. *Polym Degrad and Stab*, 1996, 53: 63.
- [20] Suzuki M, Wilkie C.A. *Polym Degrad and Stab*, 1995, 47: 217.
- [21] Zhang T, Oyama T, Aoshima A, Hidaka H. *J Photochem and Photobio A: Chem*, 2001, 140: 163.
- [22] Gijssman P, Tummers D, Janssen K. *Polym Degrad and Stab*, 1995, 49: 121.
- [23] Scott G. *Polym Degrad and Stab*, 1995, 48: 315.
- [24] Day M, Cooney J.D, MacKinnon M. *Polym Degrad and Stab*, 1995, 48: 341.
- [25] Andricic B, Kovacic T, Klaric I. *Polym Degrad and Stab*, 2002, 78: 459.
- [26] Holland B.J, Hay J.N. *Polym Degrad and Stab*, 2002, 77: 435.
- [27] 朱万章. *聚氨酯工业*, 2000, 15(3):13.
- [29] Carlson D.J, Wiles D.M. *J Macro Sci, Part C: Rev in Macro Chem*, 1976, C14(2): 155.
- [30] 老化通讯. 1975, (1): 34.
- [31] Tidjani A, watanabe Y. *Polym Degrad and Stab*, 1995, 49: 299.
- [32] Chiantore O, Trossarelli L, Lazzari M. *Polymer*, 2000, 41: 1657.
- [33] Low H.Y. *Thin Solid Films*, 2002, 413: 160—166.
- [34] Factor A, Chu M.L *Polym Degrad and Stab*, 1980, 2: 203.
- [35] Inusta L, Fernandez—Berridi M.J. *Polym Degrad and Stab*, 1999, 63: 113.
- [36] Tonikai A, Shirakawa H, Nagaya S. *J Appli Polym Sci*, 1990, 40: 1637.
- [37] 贺传兰, 邓建国, 张银生. *聚氨酯工业*, 2002, 17(3): 1.
- [38] Bajsic E.G, Rek V, Sendjarevic A, Sendjarevic V. *Polym Degrad and Stab*, 1996, 52: 223.
- [39] Ulrich H. *J Elasto and Plast*, 1986, 18(3): 147.
- [40] 邓建国. *聚氨酯工业*, 2002, 17(3):1.
- [41] Stefan Oprea, Veronica Oprea. *Euro Polym*, 2002, 38: 1205.
- [42] Tunoti Muiyiwa, Okeyemi J.Y, Adeniyi J.B. *Polym Degrad and Stab*, 1998, 61: 297.
- [43] Scott G, Yusoff M.F. *Polym Degrad and Stab*, 1980, 2: 309.
- [44] Turton T.J, White J.R. *Polym Degrad and Stab*, 2001, 47: 559.
- [45] Klemchuk P.P, Gande M.E. *Polym Degrad and Stab*, 1988, 22: 241.
- [46] Kikkawa K. *Polym Degrad and Stab*, 1995, 49: 135.
- [47] Strat G. *Polym Degrad and Stab*, 2002, 76: 79.
- [48] Severini F, Gallo R. *Polym Commun*, 1983, 24:350.
- [49] Troev K, Tsekova A, Tsevi R. *J Appli Polym Sci*, 2000, 50: 2565.
- [50] 唐福培. *合成材料老化与应用*, 1997, (1):20.
- [51] Bubeck R.A, Kramer E.J. *J Appli Phys*, 1971, 42(12): 4631.
- [52] Hollande S, Laurent J. *J Appli Polym Sci*, 1999, 73: 2525.
- [53] Khatua S, Hsieh Y.L. *J Polym Sci, Part A: Polym Sci*, 1997, 35: 3263.
- [54] Troev K, Atanassov V.L, Tsevi R. *J Appli Polym Sci*, 2000, 76: 886.
- [55] Kise H. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1982, 20(11): 3189.
- [56] Hanza S.S, Abdel—Hamid M. *Polym Degrad and Stab*, 1998, 62: 171.
- [57] 宋锐, 范庆荣. *高分子通报*, 1997, (4):226.
- [58] Joss B.L, Bretzlaff R.S, Wool R.P. *Polym Eng and Sci*, 1984, 24(14): 1130.

[59] Agrawal A. J Polym Sci. Part B: Polym Phys. 1989, 27(7): 1449.

[60] Hertzberg R W, Skibo M D, Manson J A. J Mater Sci. 1978, 13: 1038.

[61] Showaib E A, Wygoski M G. J Mater Sci. 2002, 37: 1895.

[62] 聚合物防老化实用手册. 北京: 化学工业出版社, 1999. 10.

[63] Milik M. Polymer, 1989, 30: 681.

[64] 化学工业部合成材料老化研究所 主编. 高分子材料老化与防老化. 北京: 化学工业出版社, 1979.

[65] 陈正钧, 杜玲仪. 耐蚀非金属材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 1985.

[66] 孙秋霞. 材料腐蚀与防护. 北京: 冶金工业出版社, 2002.

[67] 老化通讯, 1974, (2): 40.

[68] 老化通讯, 1973, (3): 23.

[69] Thomas J X, Charles A W. Polym Degrad and Stab. 1997, 56: 109.

[70] Rivaton A. Polym Degrad and Stab. 1995, 49: 11.

[71] 老化通讯, 1979, (2): 32.

[72] 何光耀. 合成材料老化与应用. 1998, 2: 36.

[73] 肖纪美, 曹楚南 编著. 材料腐蚀学原理. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[74] Troitskii B B, Troitskaya L S. Euro Polym J. 1995, 31(5): 533.

[75] Kumins C A, Kwei T K. Diffusion in Polymer, Academic Press, New York, 1968.

[76] Birkinshaw C, Buggy M, Daly S. Polym Degrad and Stab. 1988, 22: 285.

[77] Chiraglia D L, Hessel R, Oliveira O N. Polym Degrad and Stab. 2001, 74: 97.

[78] Kab Y, Carlsson D J, Wiles D M. J Appl Polym Sci. 1969, 13(7): 1147.

[79] Kells D I C, Guillet J E. J Polym Sci, Part A—2. 1969, 7(11): 1895.

[80] Bretz P E, Hertzberg R W, Manson J A. J Appl Polym Sci, 1982, 27: 1707.

[81] Gonzalez-Velasco J R, Gonzalez-Marcos J A, Delgado J A. Chem Eng Sci. 1996, 51(7): 1113.

[82] Chang J Y, Johnson J F. J Appl Polym Sci. 1973, 17(7): 2123.

[83] 刘忠安, 金鸣林. 公路, 2001, (5): 74.

[84] 程学群, 尉丹, 杨丽霞, 林安, 张三平. 腐蚀与防护, 2004, 25(1): 9.

[85] 吴丽蓉, 胡学文, 许崇武. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(3): 182.

[86] 张金涛, 胡吉明, 张鉴清. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 763.

[87] Gu X, Raghavan D, Nguyen T, VanLandingham M R. Polym Degrad and Stab. 2001, 74: 139.

[88] 杨晓敏, 顾忠泽, 陆祖宏. 物理化学学报, 1994, 10(9): 852.

[89] 张晓虹, 乐波, 蒋雄伟. 高电压技术, 1999, 25(4): 21.

[90] Liu Cheng, Zhang Guoding, Naka M. Rare Metal Mater and Eng. 2001, 30(4): 261.

[91] Zhu X, Elmaa M, Sundholm F, Lochmuller C H. Polym Degrad and Stab. 1998, 62: 487.

[92] 赵步鹏, 韦节标, 柏伟. 现代塑料加工应用, 1994, 6(2): 35.

[93] Budrugeac P. Polym Degrad and Stab. 2001, 71: 185.

[94] Chang T C, Shen W S, Chiu Y S, Ho S Y. Polym Degrad and Stab. 1995, 49: 353.

[95] Danko M, Chmela S, Hrdlovic P. Polym Degrad and Stab. 2003, 79: 333.

Progress in Study of Polymer Degradation Behaviors and Mechanisms in Various Environment Conditions

LIU Jing-jun, LI Xiao-yu

(School of Materials Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: This paper has reviewed the study of polymer degradation in various environment conditions today. Discussed the effect of several environment factors, such as photo, thermal and chemical media, on the polymer ageing; and listed some mainly degradation mechanisms introduced in recent years. At the same time, reported the newly research results by means of some updated techniques and overviewed the trend of research about polymer degradation.

Key words: Polymer; Degradation; Environment condition; Mechanism; Progress