

讲 座

聚合物光老化、光稳定机理与光稳定剂(上)

吴茂英

(广东工业大学轻工化工学院, 广州 510090)

摘要:大多数聚合物材料,包括塑料、橡胶、纤维、涂料等,在户外使用时会发生光老化而使使用寿命缩短。为有效防止聚合物材料的光劣化,人们已对聚合物的光老化和光稳定机理进行了广泛的研究并先后研发出了几个类型的光稳定剂。但由于户外应用范围不断扩大和环境不断恶化正使聚合物的光老化变得越来越复杂而光防护难度也日益加大,因此国内外有关聚合物光老化、光稳定机理的研究和光稳定剂的研发一直十分活跃。本文上篇主要阐述聚合物的光老化机理。

关键词:聚合物;光老化;机理

引言

塑料、橡胶、纤维、涂料等聚合物材料,暴露在日光或强的荧光下,会出现外观和物理机械性能劣化,通常表现为变色、失去光泽、出现银纹、侵蚀、龟裂以及拉伸强度、冲击强度、伸长性和电性能下降等,这种现象称为光老化^[1]。虽然结构不同的聚合物的光老化速率存在显著的差异,但所有未经稳定化处理的有机聚合物暴露在日光下,无论有没有氧存在,都会发生光老化。聚合物材料光老化的最终结果是使用寿命缩短,如聚丙烯制品,如果不作稳定化处理,其户外使用寿命只有几个月,这就大大影响了聚合物材料户外使用的经济性和环保性,限制了其应用范围。因此,研究弄清聚合物材料发生光老化作用的原因及其具体物理-化学机理,并在此基础上研究开发出有效的聚合物材料光稳定方法,对于聚合物材料工业及相关行业的发展具有非常重要的意义。

近年来,由于聚合物材料应用范围不断扩大,农业、建筑、汽车、家具等需消费大量耐候性聚合物材料的行业持续发展,而环境污染造成的大气臭氧层破坏却使聚合物材料的光老化危害不断加剧,因此,国内外有关光稳定剂的研究日趋活跃,光稳定剂已成为目前各类聚合物材料添加剂中增长速度最快的一类(1999 年我国光稳定剂消费量约 1000t,而根据“十五”合成材料发展规划,2005 年将达到约 2200t^[2];BRG Townsend 咨询公司的最新全球性调研报告^[3]“2002 年光稳定剂”指出,光稳定剂消费增长速率比 CNP 增长速率高一倍,市场前景十分看好)。

本文阐述聚合物的光老化和光稳定机理并综述光稳定剂的研发进展。

1 聚合物光老化机理

1.1 吸收紫外线

由太阳辐射出来的电磁波包含从 X 射线到远红外的连续光谱,其波长范围从 0.7nm 一直延续到 10000nm 以上。但在通过外空间和高空大气层(特别是臭氧层)后,290nm 以下的紫外光和 3000nm 以上的红外光几乎全部被滤除,实际到达地面的太阳波谱为 290~3000nm。由表 1-1 可见,在垂直照射到地表的

基金项目:广东省自然科学基金资助项目(04009462);

作者简介:吴茂英(1963-),男,副教授,主要从事稀土应用与高分子材料助剂研究,已发表论文 30 余篇。Tel:020-38457990,13660436329;E-mail:wumy@gdut.edu.cn 或 ggwmy@163.com)

太阳光中,大部分为可见光(400~800nm)和红外光(800~3000nm),290~400nm 的紫外线仅占约 5 %左右^[1,4,5]。

表 1-1 到达地面的太阳光的组成

Table 1-1 Composition of the terrestrial solar radiation

波长/nm	所占比例/ %	波长/nm	所占比例/ %
~290	0. 0	480~600	21. 9
290~320	2. 0	600~1200	38. 9
320~360	2. 8	1200~2400	21. 4
360~480	12. 0	2400~4300	0. 4

但是,由表 1-2 可以看到,这小部分的太阳光紫外线具有足以打断聚合物中化学键的能量^[6,7]。

表 1-2 太阳光紫外线的能量与聚合物中典型化学键的键能

Table 1-2 Energy of solar ultraviolet rays and typical chemical bonds in polymers

光波长/nm	光能量/(kJ · E ⁻¹)	化学键	键能/(kJ · mol ⁻¹)
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	297	C—N	320~330

因此,实际上的确大多数聚合物会受太阳光作用而老化降解。表 1 - 3 列出了几种常见聚合物的光降解最敏感波长^[8~10]。

表 1-3 常见聚合物的光降解最敏感波长

Table 1-3 Most sensitive wavelength responsible for photodegradation of common polymers

聚合物	最敏感波长/nm	聚合物	最敏感波长/nm
聚乙烯	300	聚酯酸乙烯	< 280
聚丙烯	310	聚苯乙烯	318
聚氯乙烯	310	聚碳酸酯	295
聚甲基丙烯酸甲酯	290~315	聚对苯二甲酸乙二醇酯	290~320

根据光化学第一定律,只有被分子吸收的光才能有效引起光化学反应。聚砜、聚对苯二甲酸酯及若干聚氨酯等,其主链结构的吸收峰就位于太阳光紫外线区;聚苯乙烯、聚脂肪酸酯、纤维素酯、聚甲基丙烯酸甲酯及聚酰胺等,其主链结构的吸收峰虽位于比 290nm 略短的波长位置,但吸收带明显拖尾到太阳光紫外线区,因此,它们对太阳光紫外线敏感是可以理解的。但是,聚烯烃、聚氯乙烯以及其它乙烯基聚合物在太阳光紫外线区没有吸收,为什么也会发生太阳光老化作用呢?有关的研究揭示,这是因为这些聚合物中难以避免含有残留催化剂及在合成、加工、储存过程中产生的微量氢过氧化物、羰基化合物、电荷转移络合物等杂质,它们都能吸收太阳光紫外线^[11,12]。

1. 2 发生光氧化降解反应

聚合物分子吸收光能后,即被激发到电子激发态。电子激发态是不稳定的,它将会通过各种光物理和光化学过程消散激发能,见图 1-1^[13]。

尽管太阳光紫外线的能量足以打断聚合物中的化学键,但它们吸收紫外线并非总是导致光降解,这是因为激发态可以进行多种光物理过程消散激发能回到基态:(1) 发射荧光,或先经系间穿越到最低激发三线态,然后发射磷光;(2) 通过内部转换释放热能(振动能);(3) 通过能量转移将激发能传递给其它分子(即双分子去活或激发态猝灭)。

但是,激发态分子如果未能及时通过光物理过程消散激发能,它将可能发生化学反应。在这种情况下,发生化学反应的分子数与吸收光子的分子数的比值称为量子产率。据文献报道^[14~16],聚合物的光降解量子产率不大,大多数在 10⁻²~10⁻⁵ 之间,即每吸收 100~100000 个光子才有一个分子发生降解。与小

分子的光化学情况相比,这个量子产率的数值是很小的。这说明聚合物体系能够有效地以无害的方式消散绝大部分的激发能。这可能是由于聚合物中局部吸收的初始能量可通过光物理过程分散到邻近的区域,因而降低了分子链断裂的几率,与此同时,固态聚合物存在笼蔽效应,一些已经断裂的分子链又可重新结合起来。但尽管如此,由于太阳光紫外线年辐射能达到约 $320\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$ (相当于约 940mol 光子 $\cdot \text{m}^{-2}$)^[17] (粗略平均值,不同地区的实际情况可能存在不小差别),因此,在人们期望的使用寿命范围内,户外使用聚合物的光老化是明显的。

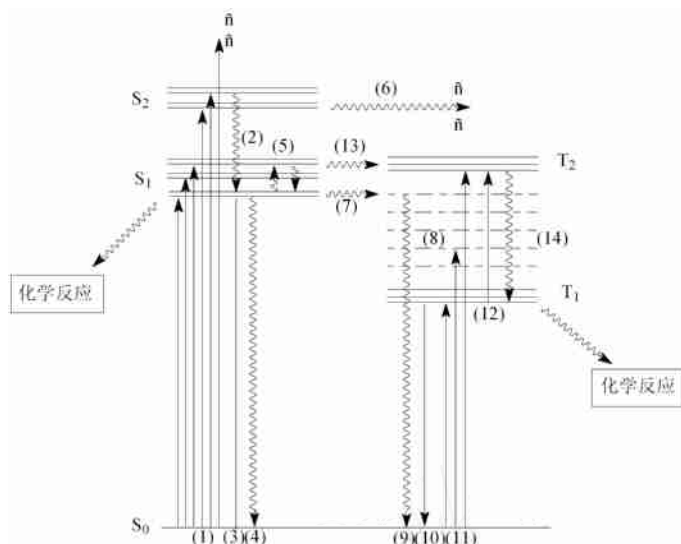


图 1-1 激发态有机分子物理过程及化学转化点的简化能级 (Jablonsky) 图

S_0, S_1, S_2 : 单线电子态; T_1, T_2 : 三线电子态。过程: (1) 电子激发 ($h\nu$); (2) 较高单线态向第一单线态弛豫; (3) 荧光 ($h\nu_f$); (4), (8), (9), (14) 内部转换 (IC); (5) 振动弛豫 (VR); (6) 激发态自动引发; (7), (13) 系间穿越 (ISC); (10) 磷光 ($h\nu_p$); (11) 单线态-三线态吸收 (仅在高光强时发生); (12) 三线态-三线态吸收。

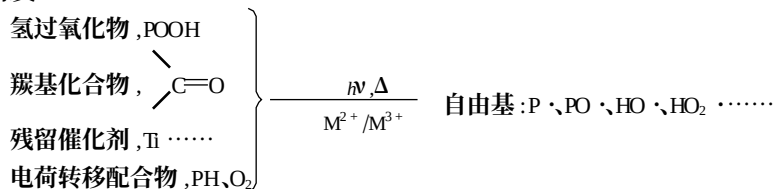
Figure 1-1 Simplified energy level (Jablonsky) diagram characterizing physical pathways sites of chemical transformation of an excited organic molecule

S_0, S_1, S_2 : singlet electronic states; T_1, T_2 : triplet electronic states. Processes: (1) electronic excitation ($h\nu$); (2) relaxation of higher singlet states into the first singlet state; (3) fluorescence ($h\nu_f$); (4), (8), (9), (14) internal conversion (IC); (5) vibrational relaxation (VR); (6) autoinitiation of the excited state; (7), (13) intersystem crossing (ISC); (10) phosphorescence ($h\nu_p$); (11) singlet-triplet absorption (at high light intensity only); (12) triplet-triplet absorption.

根据已经测量得到的结果,大多数聚合物最低激发单线态 S_1 寿命较短,为 $10^{-9} \sim 10^{-6}\text{s}$,而最低激发三线态 T_1 较长,达到 $10^{-3} \sim 20\text{s}$ 。因此,虽然处于 S_1 和 T_1 态的分子都可能发生光化学反应,但在 T_1 态发生光化学反应的情况更为普遍^[5]。

有关聚合物光化学的研究已弄清,在大气环境中,聚合物(PH)光老化主要是由于发生光氧化反应所致,其机理与热氧化相似,也是按自由基反应历程进行的,其一般过程可表示如下^[18~21]:

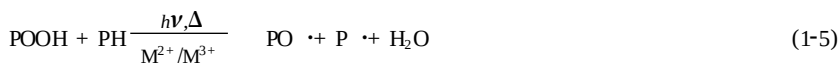
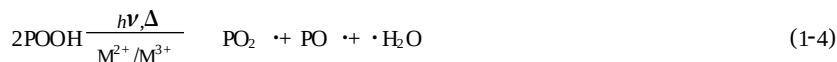
链引发



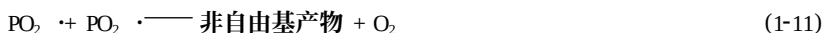
链增长



链支化



链终止

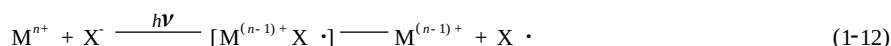


光氧化和热氧化降解的链增长和链终止的机理基本相同,其根本差别在于链引发的不同,前者是由紫外辐射能,而后者是由热能引起的。因为紫外线能量高,其能量能直接传递给化学键中的电子,因此发生断裂的就并不总是弱键,强键也可能断裂或被活化。因此,光氧化反应从一开始速度就较快,而链增长过程则不像热氧化反应那么长。引发阶段是聚合物光氧化反应的关键。

1.3 光氧化降解反应的引发

根据光吸收模式的不同,聚合物光氧化降解反应的引发可分为两个主要类型:杂质发色团光吸收引发和主体结构发色团光吸收引发。主要通过杂质发色团光吸收引发光氧化降解的聚合物包括:聚烯烃、脂肪族聚酰胺、聚二烯、聚卤乙烯、聚丙烯酸(酯)、聚苯乙烯、聚乙烯醇、脂肪族聚酯、聚醚和聚氨酯以及聚缩醛等类型;主要通过主体结构发色团光吸收引发光氧化降解的聚合物包括:芳香族聚酯、聚酰胺和聚胺酯、聚氧化苯、聚醚砜、聚碳酸酯和苯氧基树脂。实际上,如聚苯乙烯和脂肪族聚酰胺的一些聚合物,它们的光氧化引发可能同时包含两种过程^[22,23],这就进一步增大了其光氧化和光稳定过程的复杂性。

1.3.1 杂质发色团引发 (1) 金属离子引发 很多聚合物体系几乎总是不可避免的含有微量如 Fe, Ni, Ti 和 Cr 等过渡金属化合物^[24~26]。它们可能是在聚合物制造也可能是在其加工过程中引进的。铁是由于与加工设备接触而引进大多数聚合物的常见污染物。可变价过渡金属化合物可吸收太阳光紫外线并通过以下过程产生自由基:



所产生的自由基接着可提取聚合物的一个氢原子;过渡金属离子也能以下列过程催化氢过氧化物分解产生烷氧和过氧自由基:



以上反应的净结果为:



这一反应将加速聚合物在加工过程的热降解,从而降低它们随后的光稳定性。

(2) 氢过氧化物引发 在所有的含碳聚合物中,最常见也最重要的引发源是过氧化物或氢过氧化物基团。它们是在聚合和加工、储存过程通过 Bolland-Gee 自动氧化机理引进的^[22]。

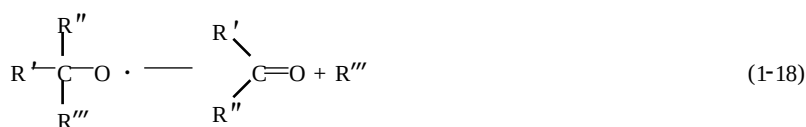
虽然聚合物氢过氧化物基团对太阳光紫外线的吸收非常弱,但能以量子产率接近 1 的高效率离解产生自由基:



PO 和 OH 自由基接着能通过氢原子提取启动自由基链锁反应,例如:

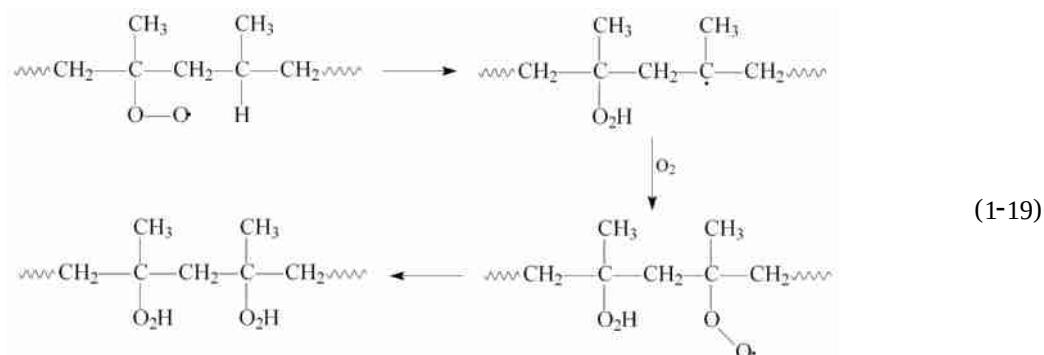


烷氧自由基主要发生 β 断裂形成大分子酮或和大分子烷烃:



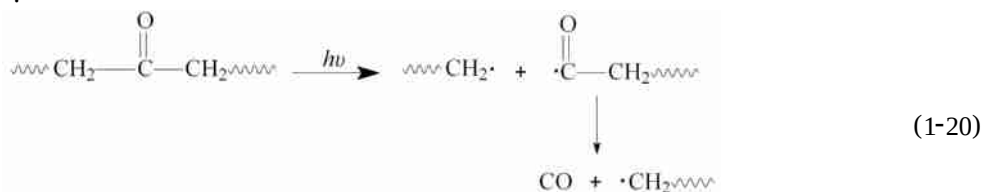
对于聚丙烯,氢过氧化物被认为是主要的光氧化引发源,因为它们可通过分子内氢原子提取非常迅速地产生^[27,28],见反应式(1-19)。

(3) 羰基引发 聚合物中的羰基是由热氧化或光氧化产生的。除上述由氢过氧化物转化产生的羰基外,过氧化自由基链终止也形成羰基化合物。羰基还可能来自聚合过程单体与 CO 共聚或户外暴露期间聚合物与 O_3 的反应。



脂肪族羰基化合物对紫外线的最大吸收在 270~290nm 之间,但吸收的波长范围超过 300nm。因吸收紫外线而被激发的含羰基的聚合物可按以下两种途径发生断链并生成自由基,从而能引发聚合物光氧化降解。

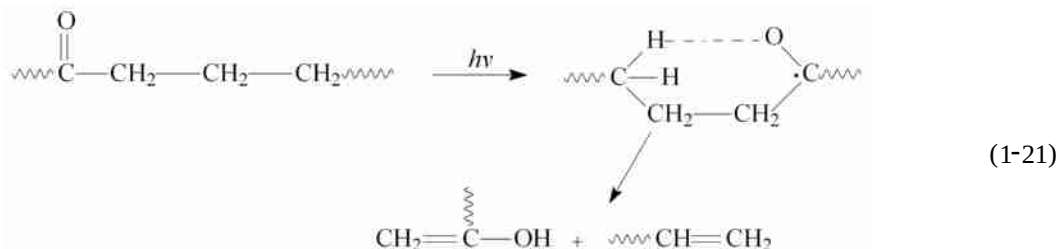
(a) 诺里什 I 型断裂^[29]:



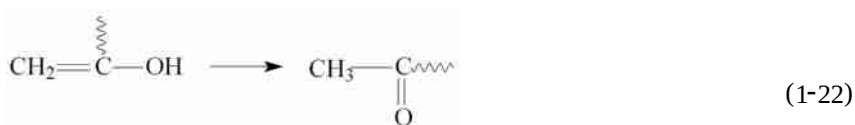
结果生成了一分子 CO 和两个自由基。

(b) 诺里什 II 型断裂^[30]:

诺里什 II 型断裂只发生在酮式羰基的 γ 碳原子上至少有一个氢原子的场合。反应的发生是通过一个六员环中间体的分子内氢原子提取实现的,结果在聚合物中产生了一个烯基和一个烯醇基:

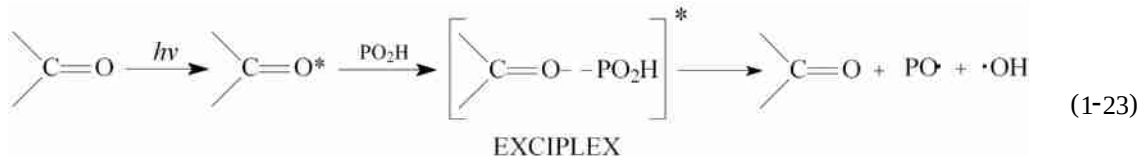


烯醇基接着重排生成酮:

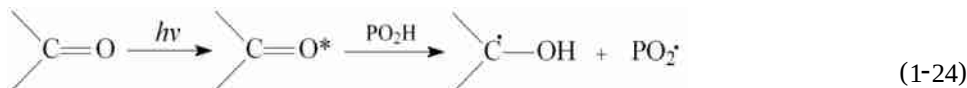


诺里什 II型断裂比 I型断裂容易进行,在常温下就能发生。

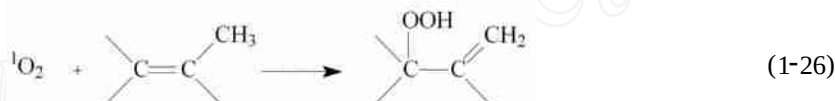
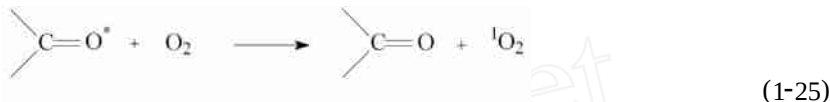
许多研究者曾认为,在聚合物的光氧化过程中,羰基的作用还在于能将所吸收的光能转移给更活泼的氢过氧化物^[31~34],或通过与氢过氧化物形成激基复合物(exciplex)促使后者更有效离解产生自由基^[32]:



也有研究者指出受激脂肪酮可从氢过氧化物基团提取氢原子而产生过氧自由基^[33]:



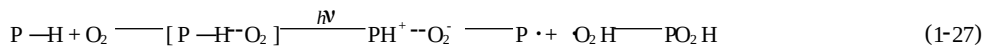
羰基也可通过更间接的途径参与聚合物的光氧化。被激发的羰基能被基态分子氧猝灭而产生激发态单线态氧(¹O₂)^[30]。接着,单线态氧可与存在于聚合物中的任何不饱和结构,如由诺里什 II型断裂生成的乙烯基,反应生成氢过氧化物:



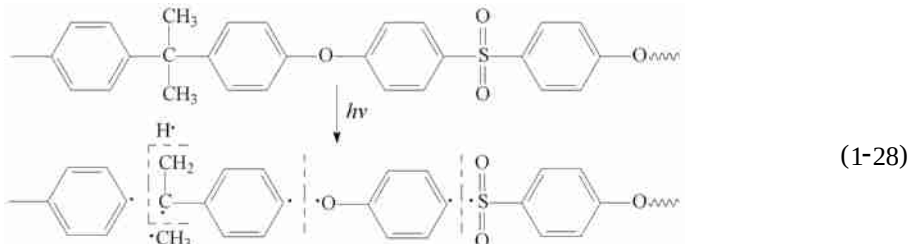
(4) 单线态氧引发 单线态氧(¹O₂)是一种电子激发态的分子氧,也可以说是基态三线态氧(³O₂)的一种电子异构体,具有很高的化学反应活性。聚合物中存在的单线态氧主要是由基态三线态氧经光物理过程以及从臭氧络合物或稠环芳烃内过氧化物分解而产生的。在聚合物中存在的单线态氧,除能与聚合物中的不饱和结构反应生成氢过氧化物外,还能提取饱和烃基的氢原子生成大分子氢过氧化物^[35]。

在许多聚合物体系的光氧化作用中单线态氧的重要性还是一个有争论的问题,因为许多证据来源于人为强化单线态氧作用的模型体系研究。但是,对于诸如聚丁二烯的聚二烯聚合物的光氧化,单线态氧肯定扮演重要的作用^[36]。

(5) 聚合物-氧电荷转移配合物引发 聚合物-氧电荷转移配合物是较迟才被认识到引发很多聚合物光氧化的重要杂质发色团^[37~39]。通过吸收紫外线,聚合物-氧电荷转移配合物可通过如下机理产生氢过氧化物从而引发聚合物光氧化:



1.3.2 主体结构发色团引发 如前所述,主要通过主体结构发色团光吸收引发光氧化降解的聚合物包括芳香族聚酯、聚酰胺和聚氨酯、聚氧化苯、聚醚砜、聚碳酸酯和苯氧基树脂等。所有这些聚合物在近紫外区都有强烈的吸收,并进行几种可能的键断裂过程^[21,22]。以聚醚砜为例,其可能过程如下:



参考文献:

- [1] 山西省化工研究所编. 塑料橡胶加工助剂. 北京:化学工业出版社,2002: 222~224.
- [2] 张志新. 塑料助剂, 2001, (5): 1~8,10.
- [3] BRG Townsend. Addit Polym, 2003, (2):10.
- [4] Cooney J D, Wiles D M. ACS Symp Ser, 1976, 25:307~320.
- [5] 根赫特 R, 米勒 H. 塑料添加剂手册. 成国祥, 姚康德等译. 北京:化学工业出版社,2000:109~110.
- [6] Stepek J, Daoust H. Additives for Plastics. New York: Springer-Verlag,1983:186.
- [7] Calvert J G, Pitts Jr J N. Photochemistry. New York: John Wiley & Sons Inc, 1967: 534.
- [8] Hirt R C, Searle N J. J Appl Polym Sci, Appl Polym Symp, 1967, 4:61~83.
- [9] Andradý A L. Adv Polym Sci, 1997, 128:49~94.
- [10] Searle N D. Environ Soc Pollut Control Ser, 2000, 21:605~643.
- [11] Allen N S. Chem Soc Rev, 1986, 15:373~404.
- [12] Billingham N C. Mater Sci Technol, 2000, 19(pt 2), 469~507.
- [13] Bospisil J, Nespurek S. Prog Polym Sci, 2000, 25:1261~1335.
- [14] Fox R B. Progr Polym Sci, 1967, 1:45~89.
- [15] Jellinek H H G. Pure Appl Chem, 1962, 4:419~458.
- [16] Grassie N, Weir N A. J Appl Polym Sci, 1965, 9:975~986.
- [17] Ryntz R A 主编. 塑料和涂料——耐久性 稳定化 测试. 顾媛娟译. 北京:化学工业出版社,2003:220~225.
- [18] Ranby B. J Mat Sci - Pure Appl Chem, 1993, A30(9&10):583~594.
- [19] Scott G. Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilization. New York:Elsevier Applied Science, 1990.
- [20] Gugumus F. Polym Degrad Stab, 1993, 39:117~135.
- [21] 根赫特 R, 米勒 H. 塑料添加剂手册. 成国祥, 姚康德等译. 北京:化学工业出版社,2000:114.
- [22] McKellar J F, Allen N S. Photochemistry of Man-Made Polymers. London: Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1979.
- [23] Allen N S, McKellar J F. In Grassie N Ed. Developments in Polymer Degradation-2. London:Applied Science Publishers, 1979:129~158.
- [24] Richters P. Macromolecules, 1970, 3:262~264.
- [25] Kujirai C, Hashiya S, Furuno H, Terada N. J polym Sci, Polym Chem Ed, 1968, 6:589~593.
- [26] Allen N S, Fatinkun KO, Henman T J. Eur Polym J, 1983, 19:551~554.
- [27] Garton A, Carlsson D J, Wiles D M. In Allen N S Ed. Developments in Polymer Photochemistry-1. London: Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1980:93~123.
- [28] Mayo F R. Macromolecules, 1978, 11:942~946.
- [29] Hartley G H, Guillet J E. Macromolecules, 1968, 1:165~170.
- [30] Trozzolo A M, Winslow F H. Macromolecules, 1968, 1:98~100.
- [31] Geuskens G, David C. Pure Appl Chem, 1979, 51:233~240.
- [32] Ng H C, Guillet J E. Macromolecules, 1978, 11: 937~942.
- [33] Stewart L C, Carlsson D J, Wiles D M, Scaiano J C. J Am Chem Soc, 1983, 105:3605~3609.
- [34] Geuskens G, Kabamba M S. Polym Degrad Stab, 1982, 4:69~76.
- [35] Carlsson D J, Wiles D M. Rubber Chem Technol, 1974, 47:991~1004.
- [36] Ivanov V B, Shlyapintokh V Ya. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1978, 16:899~909.
- [37] Allen N S. Polym Degrad Stab, 1982, 2:155~161.
- [38] Rabek J F, Ranby B. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1974, 12:273~294.
- [39] MacCallum J R, Ramsay D A. Eur Polym J, 1977, 13:945~948.

Photo-aging and Photostabilization of Polymers and Light Stabilizers(I)

WU Mao-ying

(Faculty of Chemical and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract: Most polymeric materials, including plastics, rubbers, fibers, coatings and so on, underwent photo-

aging when used outdoors and their services lives were thus cut down. In order to protect effectively the polymeric materials from photo-deterioration, the mechanisms of photo-aging and photostabilization of polymers had been studied widspreadly and several types of light stabilizers developed successively. But since the photo-aging of polymers had been being made more and more complicated by the continuously extended ranges of use and deteriorated environment and their photo-protection becoming more and more difficult, the study of the mechanisms of photo-aging and photostabilization of polymers and development of light stabilizers were very active all the way at home and abroad. In the first part of this paper, the mechanisms of photo-aging of polymers were expounded.

Key words: Polymer; Photo-aging; Mechanism

(上接第 51 页)

Research Progress of Epoxy Resins/Layered Minerals Nanocomposites

ZHANG Ya-Tao, JIANG Jun-Qing, ZHANG Yan-Wu, LIU Jin-Dun

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The research and development of epoxy resins/layered minerals nanocomposites during the last few years are summerized. In this paper the research progress about preparation and properties of EP/MMT, EP/LDH and EP/Graphite nanocomposites as three typical nanocomposites are introduced in detail.

Key words: Epoxy resin; Montmorillonite; Layered double hydroxides; Graphite; Nanocomposites

(上接第 59 页)

- [49] Qi L, Cölfen H, Mann S, et al. Chem Eur J, 2001, 7: 3526~3532.
- [50] Qi L, Cölfen H, Antonietti M. Angew Chem Int Ed, 2000, 39: 604~607.
- [51] Yu S H, Antonietti M, Cölfen H, et al. Nano Lett, 2003, 3: 379~382.
- [52] Bates F S. Science, 1991, 251: 898~903.
- [53] Chen Z R, Kornfield J A, Satkowski M M, et al. Science, 1997, 277: 1248~1253.

Nanomaterials Based on Block Copolymers

LIU Ying, LU Zai-jun*, LI Mei-shun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The fabrication of nanomaterials based on block copolymer self-assembly has attracted widespread attention recently. In this paper, the progress in this field has been reviewed, including block copolymers as nanomaterials, block copolymers as templates, and block copolymer-based nanocomposites. Furthermore, their advance in the future was also introduced briefly.

Key words: Block copolymers; Self-assembly; Nanomaterials