

高分子材料的老化及防老化研究

牛海霞

海目星激光智能装备(成都)有限公司 四川 成都 610000

摘要: 高分子材料在使用中受内外因素作用发生老化, 导致化学结构与性能劣化。本文阐述老化的基本概念与机理, 分析热氧、光氧等多种老化类型及特征, 探究分子结构、环境等影响因素, 以及老化对材料力学、物理和化学性能的作用。同时研究添加防老剂、材料改性等防老化技术, 为提升高分子材料耐久性提供理论参考。

关键词: 高分子材料; 老化机理; 老化类型; 防老化技术

引言: 高分子材料凭借优异性能在各领域发挥重要作用, 却易受环境因素影响发生老化, 造成性能下降、寿命缩短, 给生产生活带来不便与损失。深入探究其老化规律, 研发有效的防老化技术, 对延长材料使用寿命、提高资源利用率、推动相关产业发展至关重要。本文围绕高分子材料老化的理论基础、类型特征、影响因素、对性能的影响及防老化技术展开探讨。

1 高分子材料的老化机制与类型

1.1 化学老化

1.1.1 氧化老化

氧化老化是最常见的老化形式, 本质为自由基链式反应。高分子链在外界能量作用下生成活性自由基, 与氧气结合形成过氧自由基。过氧自由基夺取分子链中的氢原子, 生成氢过氧化物并产生新的自由基, 引发链式反应^[1]。最终氢过氧化物分解为酮、醛等极性基团, 导致分子链断裂或交联。几乎所有高分子材料在氧气存在下均会发生不同程度的氧化反应, 这一过程会不断消耗分子链中的稳定结构, 逐步破坏材料的完整性。聚乙烯因氧化导致分子链断裂, 力学强度显著下降。天然橡胶因双键氧化交联, 逐渐失去弹性而变硬发脆。

1.1.2 光氧化老化

紫外线是主要诱因, 其能量被分子链中的发色团吸收, 使分子链发生光解或激发, 直接引发自由基反应。羰基化合物在光照射下可能发生诺里什反应, 导致主链断裂产生小分子挥发物。这些挥发物会进一步加剧材料表面的损伤, 形成恶性循环。聚氯乙烯中的氯原子在紫外线照射下易引发脱氯化氢反应, 导致材料变色并伴随链断裂。聚丙烯在户外暴晒后易发生光氧化, 表面迅速粉化。

1.1.3 热老化

高温加速高分子链的热运动, 使分子链中的薄弱键断裂, 或引发解聚、环化等反应。温度每升高一定幅度, 老化反应速率会呈现明显的加快趋势。聚氯乙烯在

较高温度下易发生热降解, 释放氯化氢气体, 导致材料交联脆化。聚甲醛在高温下会发生解聚反应, 释放甲醛并伴随力学性能下降。温度的持续升高会进一步加剧这些反应的速率, 使材料的老化进程加快。

1.1.4 化学介质老化

酸、碱、盐、有机溶剂等通过溶胀、溶解、催化降解等方式破坏材料结构。不同介质对材料的作用方式虽有差异, 但最终都会导致材料结构的破坏和性能的下降。聚酯材料在酸碱条件下易发生水解, 分子链断裂, 进而影响材料的整体性能。橡胶制品接触机油等有机溶剂时会因溶胀导致体积膨胀、强度降低, 失去原有的使用功能。

1.1.5 生物降解老化

微生物分泌的酶破坏分子链结构, 将高分子分解为可被微生物代谢的小分子物质, 在潮湿且富含营养的环境中易发生。微生物的繁殖和代谢活动会为老化反应提供更适宜的条件。农田地膜在长期使用后, 因土壤中的微生物作用而逐渐降解, 失去原有的强度和完整性。污水处理滤材也会因接触大量微生物, 其结构会被逐渐破坏, 影响过滤效果。

1.2 物理老化

1.2.1 结晶与取向变化

分子链因温度波动或应力作用发生重排, 导致结晶度升高、晶粒变大, 或取向结构松弛, 表现为材料变硬、韧性下降。聚丙烯制品在低温储存后, 结晶度增加会导致冲击强度降低, 使用时容易出现破损。这种结构的变化虽然不改变分子的化学组成, 但会显著影响材料的物理性能。

1.2.2 增塑剂迁移与挥发

增塑剂因温度升高或与介质接触发生迁移、挥发, 导致材料失去柔韧性而变硬、开裂, 是含增塑剂制品的常见老化现象。聚氯乙烯制品在长期使用过程中, 增塑

剂的逐渐流失会使其从柔软状态变得僵硬，表面出现裂纹，影响外观和使用性能。

1.2.3 应力开裂

在持续机械应力与环境介质共同作用下，材料内部产生微裂纹并逐渐扩展，最终导致宏观断裂。聚乙烯管道在长期水压与土壤介质作用下，容易发生应力腐蚀开裂，影响管道的使用寿命和安全性。这种开裂是物理作用与环境因素共同影响的结果，会使材料的结构完整性遭到破坏。

2 高分子材料老化的影响因素

2.1 内在因素

分子结构对老化性能起着基础性作用。含不饱和双键的材料容易老化，极性基团的存在会降低材料的稳定性，支链结构会使材料更易受到外界因素攻击。分子链规整的材料耐老化性能更优，键能高的材料抗降解能力强，含苯环等芳香结构的材料在长期使用中表现出较好的抗老化特性。分子量与分子量分布影响老化速率^[2]。分子量较高且分布窄的材料通常抗老化性能更好，分子链之间的相互作用更强，能够更好地抵抗外界因素的侵蚀。分子量较低或分布宽的材料因分子链末端较多，这些末端容易成为老化反应的起点，导致老化速率加快。聚集态结构与耐老化性密切相关。结晶度高、晶粒规整的材料分子链排列紧密，能有效阻碍氧气、水分等渗透，耐老化性优于非晶或低结晶度材料。但过度结晶可能导致材料脆性增加，在受到外力作用时更容易出现开裂，进而加速老化。添加剂的变化会改变材料的抗老化能力。增塑剂的挥发会使材料失去原有的柔韧性，硬度增加，抵抗老化的能力下降。稳定剂在发挥作用的过程中逐渐消耗，当消耗到一定程度，材料的抗老化能力会显著降低。

2.2 外在因素

环境参数对老化进程影响显著。温度升高会加快分子链的运动速度，使分子间的作用力减弱，加速老化。湿度增大为水解反应提供了有利条件，促进材料的化学降解。光照强度与波长影响光氧老化的程度，特定波长的光线能引发材料分子链的断裂。温度湿度光照的协同作用会形成更为复杂的老化环境，显著加速老化。氧气分压影响氧化老化的程度。在富氧环境中，材料与氧气的接触更充分，氧化反应更易发生，老化更为剧烈。机械应力会促进老化的发展。持续的外力作用会破坏材料内部的应力平衡，使材料内部容易形成微裂纹，这些微裂纹会不断扩展，与化学老化相互作用，进一步加快老化。生物因素能加速材料的老化。微生物可以分泌酶，

这些酶会分解高分子材料的分子结构。微生物还可能在材料表面形成生物膜，改变材料表面的环境，加速物理或化学老化。

3 老化对材料性能的影响

3.1 力学性能变化

拉伸强度的变化呈现阶段性特征。老化初期分子链发生交联，分子间结合力增强，拉伸强度出现小幅上升。随着老化程度加深，分子链断裂成为主导过程，分子间作用力减弱，拉伸强度进入持续下降阶段^[3]。断裂伸长率的变化更为直观，从材料初始状态的良好延展性逐渐降低，这一过程直接体现材料韧性的丧失，使材料在受力时难以承受较大形变。冲击强度的下降与材料内部结构劣化密切相关，分子链断裂和微裂纹产生导致材料吸收冲击能量的能力减弱，受外力作用时更易发生无预兆的突发性断裂。弯曲模量的升高反映材料刚性的增加，原本具有一定柔韧性的材料逐渐向硬脆状态转变，弯曲过程中弹性形变范围缩小，更易出现折痕或直接断裂。材料的抗疲劳性能也会随之衰退，在反复受力作用下，内部微缺陷不断扩展，缩短材料在动态载荷下的服役时间。

3.2 物理与化学性能变化

密度的改变与老化类型相关。交联型老化中分子链形成更紧密的网络结构，分子排列更为规整，材料整体密度呈现增加趋势。降解型老化则因分子链断裂产生小分子片段，分子间间隙增大，导致密度下降。热性能的变化体现在多个方面，玻璃化转变温度的偏移与分子链结构变化相关，氧化交联使分子链运动受阻，玻璃化转变温度随之升高；分子链断裂则降低分子间作用力，使玻璃化转变温度向低温方向移动。热分解温度的降低是热稳定性下降的直接表现，材料在加工或使用过程中耐受高温的能力减弱，更易因温度升高引发进一步降解。光学性能的劣化主要源于老化过程中生成的羰基、羟基等发色基团，这些基团对光线的吸收和散射作用增强，导致材料透光率降低，表面逐渐出现泛黄或变灰现象，原本透明的材料可能变得浑浊。电性能的改变与材料内部结构和化学组成相关，极性基团的产生使分子极化能力增强，介电常数相应提高；而微裂纹的存在破坏材料内部的连续性，导致介电强度下降，影响材料在电场环境中的使用稳定性。化学性能的变化还包括耐溶剂性降低，分子链结构的破坏使材料更易被化学介质渗透和侵蚀，进一步加速性能劣化。

4 高分子材料的防老化技术

4.1 分子结构设计与改性

通过化学方法优化高分子链结构，能从根源上提升

材料耐老化性能。共聚与接枝改性是常用手段,引入耐老化单体可改变分子链化学组成。乙丙橡胶通过共聚消除天然橡胶中的双键,减少氧化活性位点,提升抗氧化与耐候性能^[4]。聚丙烯接枝苯并三唑基团后,可吸收紫外线能量转化为热能释放,减少分子链断裂,增强抗光氧化能力。交联改性通过构建三维网络结构提高稳定性。天然橡胶硫化后形成网状结构,减少薄弱键暴露,限制分子链过度运动,提升热稳定性与抗溶剂侵蚀能力。聚乙烯辐射交联形成的网络结构,能阻碍氧气和水分渗透,延缓老化。交联密度需合理,过高会使材料脆硬易损。氢化与卤化改性针对含不饱和键材料。氢化丁腈橡胶消除双键,降低氧化可能性,提升耐温性与耐油性。卤化处理引入卤原子增强分子链稳定性,减少外界破坏,延长使用寿命。

4.2 防老剂的应用

添加功能性助剂抑制老化反应,是应用最广、成本效益最高的防老化技术。抗氧化剂通过不同机制抑制氧化。主抗氧化剂如受阻酚类捕获自由基,中断氧化链式传播;辅助抗氧化剂如亚磷酸酯类分解氢过氧化物,阻止新自由基生成。两者复配产生协同效应,大幅提升抗氧化效果。聚丙烯中添加受阻酚1010与亚磷酸酯168,能有效延缓热氧老化。光稳定剂专门应对光氧化。苯并三唑、二苯甲酮类吸收紫外线转化为热能;有机镍化合物转移能量,避免分子链激发;受阻胺光稳定剂捕获自由基且具再生性,在聚烯烃中表现出色。其他助剂针对特定老化类型。抗水解剂如碳化二亚胺抑制聚酯水解;防霉剂如有机锡化合物阻止微生物繁殖,减少生物老化。防老剂选择需结合环境,户外侧重复合光稳定剂,高温需提高抗氧化剂比例。多种防老剂协同效果更优,添加需均匀分散,避免局部浓度过高影响力学性能。

4.3 表面防护技术

在材料表层构建屏障阻止老化因素侵入,适用于对表面性能要求高的场景。涂层防护通过在材料表面形成物理隔离层发挥作用。丙烯酸酯涂料耐紫外线性能突出,氟碳涂料兼具耐化学性和耐候性,这些涂料能阻挡紫外线、氧气、水分等老化因素与基材接触。户外塑料型材涂覆氟碳涂层后,表层形成有效防护,大幅延长了材料的耐候寿命,使材料能在户外长期保持外观和性能稳定。涂层的厚度和均匀性会直接影响防护效果。表面改性与镀膜通过改变表层结构提升防护能力。等离子体处理、化学接枝可在材料表面引入耐老化基团,增强表

层的抗老化性能;蒸镀 SiO_2 、 Al_2O_3 等无机薄膜能形成致密屏障,减少氧气和水汽的渗透。PET薄膜经等离子体沉积 SiO_2 涂层后,气体和水汽透过率显著降低,有效保护了内部材料,提升了薄膜的阻隔性能和稳定性。共混与复合改性将耐老化组分与基材结合。聚丙烯中添加纳米 ZnO ,橡胶中填充炭黑,这些填料能通过紫外线屏蔽、导热或自由基捕获等方式发挥作用。纳米 ZnO 可反射紫外线并催化分解过氧化物,炭黑能吸收紫外线并捕获自由基,两者都能显著提升材料的耐候性。这种方法可在保证材料整体性能的同时,通过少量添加实现防老化效果,兼顾性能与成本。

4.4 环境调控与使用优化

控制使用环境或优化设计可减少老化诱因,作为辅助防老化手段。室内用材料可通过避光储存减少紫外线照射,控制温度在玻璃化转变温度以下,降低分子链运动活性,保持干燥环境减少水分影响,从而减缓老化。户外材料可通过遮阳设计减少紫外线直接照射,合理通风降低局部温度和湿度,减轻光湿热耦合作用对材料的影响。结构设计优化能减少应力对材料的影响,减少锐角设计可降低应力集中,避免局部因应力过大产生微裂纹。采用芯层加耐候表层的复合结构,表层选用耐老化性能优异的材料,可保护芯材免受外界因素直接作用,兼顾使用性能与成本。

结束语

高分子材料老化问题复杂多样,不同因素引发的老化机理各有不同。深入掌握老化机理,精准把握老化类型及特征,是开发有效防老化技术的前提。当前防老化技术持续发展,多种技术手段的综合应用及新型防老化技术的探索,为提升高分子材料抗老化性能提供了有力支持。未来需进一步优化技术、降低成本,推动高分子材料在更广泛领域实现长期稳定应用。

参考文献

- [1] 苏连盛.高分子材料老化性能综合评价方法及全周期预测[J].材料导报,2024,38(S01):592-597.
- [2] 左书孜.高分子化工材料在化工防腐中的应用探究[J].中国科技期刊数据库工业A,2024(10):0048-0050.
- [3] 李华,张涛.高分子材料老化机理及其性能评估研究[J].材料科学与工程学报,2022,40(3):456-462.
- [4] 于良,于祝明.高分子材料老化机理与防治措施分析[J].化工管理,2021(18):100-101.