



塑料的光老化

本文介绍了塑料老化的原因以及老化试验的相关知识，能帮助读者较深入的理解为什么塑料在光照环境下很容易发生破损。

1、太阳光的紫外光谱

由于太阳辐射至地球大气外层的阳光是一个连续的能量光谱，其波长范围为 0.7nm 至约 3000nm。穿过大气层后，部分长波辐射被水蒸汽和二氧化碳吸收。最后，只有红外辐射的短波部分达到地区表面。

波长小于 175nm 的短波紫外辐射被高于地球表面 100 公里的大气层中的氧所吸收，而 175nm—290nm 的辐射则为同温层臭氧所吸收。臭氧层的最低平均纬度为海拔 15 公里，在海拔 25—30 公里外密度最大。被臭氧层吸收后所剩余的太阳光中的紫外部分，即波长为 290—400nm 的辐射，可引发户外塑料的降解。

除了考虑臭氧层吸收后还剩余的部分紫外线辐射外，大气中的空气分子和气溶胶粒子（水、液滴、尘埃）对日光的散射作用也是不能忽视的。因此，引起塑料老化的辐射，即达到地球表面的辐射，应包括直接的阳光（太阳辐射）和散射光（空间辐射）两部分。

研究发现，尽管在阴天，太阳的直接辐射由于被云层吸收而减少，但总辐射中的紫外部分则有可能由于易于达到地球表面的短波长散射的增加而增加。这个问题近来已引起了人们的注意。业已发现，从积聚云侧面的散射可使太阳总辐射增高 20%，此值高于中午太阳的最大直接辐射。

按一级近似，总辐射的强度及光谱分布是太阳位置的函数，当然，是随每天的时刻及季节而变化的。实际上，太阳的位置决定了光必须穿过空气层的厚度，因而也决定了光被吸收的情况。表 1 所示说明了垂直入射光的整体辐射强度。可以看出，引起高聚物降解的辐射能量仅为总辐射的 6%。

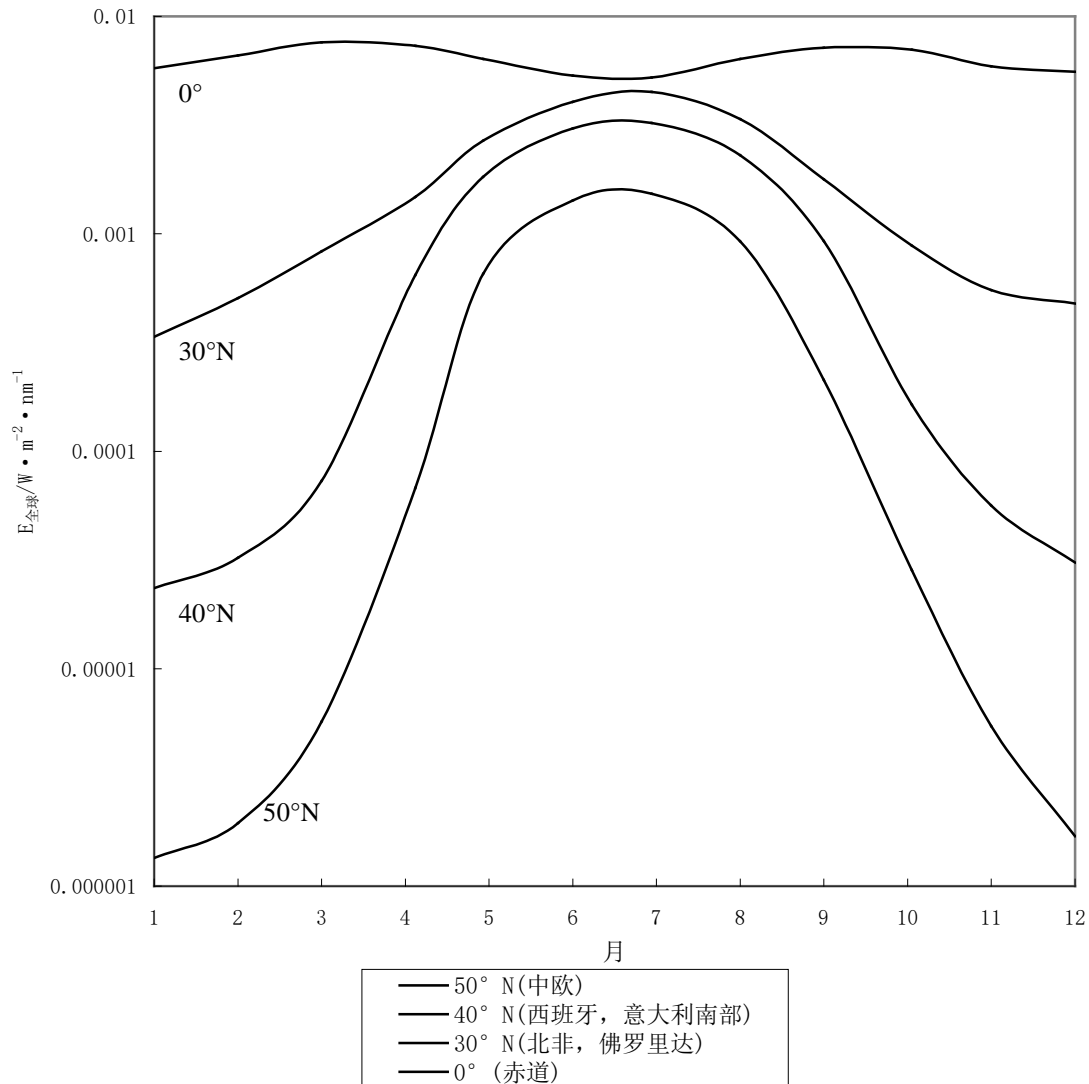


表 1 垂直入射光的整体辐射强度

波长/nm	强度/W · m ⁻²	比例/%
<280	0	0
280~320	5	0.5
320~360	27	2.4
360~400	36	3.2
	Σ = 68	Σ = 6.1
400~440	56	5.0
440~480	73	6.5
480~520	71	6.3
520~560	65	5.8
560~600	60	5.4
600~640	61	5.5
640~680	55	4.9
680~720	52	4.6
720~760	46	4.1
760~800	41	3.7
	Σ = 580	Σ = 51.8
800~1000	156	13.9
1000~1200	108	9.7
1200~1400	65	5.8
	Σ = 329	Σ = 29.4
1400~1600	44	3.9
1600~1800	29	2.6
1800~2000	20	1.8
2000~2500	35	3.1
2500~3000	15	1.3
	Σ = 143	Σ = 12.7

如上面所提及的，波长 175—290nm 间的紫外辐射能为大气臭氧层所吸收。因臭氧层随季节及地区而异，所以短波被吸收的量，短波辐射的强度，于地理位置及季节非常有关。计算所得的波长 297.5nm 的辐射强度随纬度及季节的变化如图 1 所示，该计算是根据当天太阳所处最高位置对垂直于直接辐射方向的平面进行的。在赤道处，辐射强度随季节的变化甚少，而在北纬 50° 处，这种变化可达 3 个数量级。

图1 波长297.5nm辐射强度对季节和纬度而变化



除了紫外辐射外，还必须考虑不同气候地区温度和湿度的差异。事实上，热氧化降解相对于光氧化降解的重要性，随温度的增高而逐渐位居主导地位，且在一般情况下，热氧化降解总是与光氧化降解重叠的。而水也会参与到某些颜料（如TiO₂）的光化学反应或发生水解或萃取，影响高聚物的降解过程。

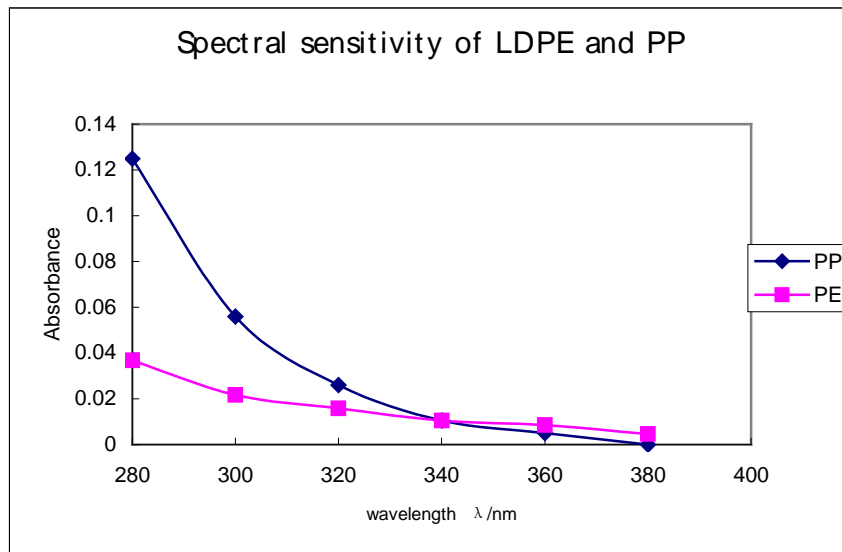
考虑到大气的光学性质，由于人类活动造成的各种影响也是应当注意的。一方面，光化学反应导致形成多种氧化剂（烟雾），特别是对流层中的臭氧。另一方面，人类活动也可干扰同温层臭氧的水平，因而使到达地面的短波紫外线增加。同温层臭氧损耗对聚合物光降解的可能作用，正日益引起人们的关注。

2、光氧化

聚合物被光辐照时，由于聚合物内的吸收官能团被激化，于是产生自由基和氢过氧化物，进而引发链降解。

图 3 比较了 LDPE 和 PP 对光氧化的光谱敏感性。该图所示的数据含能量已归一化为 $1\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。由图可以看出，波长小于 330nm 时，PP 比 LDPE 敏感；但波长大于 330nm 时，LDPE 比 PP 敏感。

图 3 LDPE 和 PP 对光谱敏感性 (1720cm^{-1} 处测定的吸收)



由于 PP 对紫外辐射特别敏感，因此 PP 的任何应用必须考虑到这一问题。用于室内或室外的 PP 制品，均必须考虑光稳定化。未经光稳定化的 PP 在室外曝光时，失去光泽，表面开裂，颜色不再鲜艳，且力学性能下降。当然，即使经光稳定化的 PP，也会产生上述现象，但要经过较长时间才发生。

3、人工老化

经过多年的研究发展，国际上对人工加速老化已形成了完善的检测手段。老化装置一般是一个实验小室，装有空气循环设备，和老化光源。采用调控手段，使实验室内温度保持恒定。选择适当的程序，对试样可以喷水，或者交替循环曝光。常用的光源有氙灯、炭弧灯和荧光紫外灯。与日光相比，炭弧灯在波长 $290-400\text{nm}$ 范围内的强度过高，现已不太采用。目前国际上比较通用的是 Q-Panel 公司的 QUV、QSUN，和 Atlas 公司的 Weather Omester、UV2000。



光辐射的国际划分标准如表 2。与日光比较，UV-A 辐射不含短波长的紫外光，而 UV-B 辐射所含紫外光的波长已足够短。

表 2 光辐射的国际划分标准

范围	波长/nm	小类
紫外区	100~280	UV-C
	280~315	UV-B
	315~380	UV-A
可见区	380~440	紫
	440~495	蓝
	495~580	绿
	580~640	黄
	640~750	红
红外区	750~1400	IR-A
	1400~3000	IR-B
	3000~ 1000000	IR-C

4、自然老化

发达国家在塑料制品的防老化研究上，有一套非常完整的研究体系。在全球有气候代表性的地方都有自然曝晒场，专门致力于制品的户外老化研究。户外老化时，试样通常是固定的，但当采用所谓 EMMA 或 EMMAQUA 装置时，试样是随太阳移动，以保证最好地曝光。通过用镜面将入射光聚集，可实现加速户外老化。

由于紫外光的强度随季节变化，因而聚合物的光氧化降解，与季节十分有关。所以户外老化开始的时间对实验结果会很有影响，特别是对那些寿命短的制品更是如此。由于这个原因，实验报告单中应注明老化曝光开始日期。

表 3 世界上户外老化曝晒地点的光能量（面南，45 度角）

地区	国家	Energie 光照能量	
		Kly/年	KJ/年
Florida	U.S.美国	145	610
Almeria	Southern part of Spain 西班牙南部	150	630
Pontecchio	Near Bologna,northern	110	460



Marconi	Italy 意大利		
Sicily	Italy 意大利	160	670
Bogota	Colombia 哥伦比亚	140	590
Sao Paulo	Brazil 巴西	150	630
Arizona	U.S. 美国	190	790
Basel	Switzerland 瑞士	100	420
Bandol	Southern France 法国 南部	153	640
Cairo	Egypt 埃及	180	750
Dahran	Saudi Arabia 沙特阿拉 伯	180-220	750-920
Singapore	Singapore 新加坡	140	590
Guangzhou	China 中国	120	500
Melbourne	Australia 澳大利亚	140	590
Darwin	Australia 澳大利亚	180	750
Nairobi	Kenia 肯尼亚	160	670
Spartan	South Africa 南非	170	710
Upington	South Africa 南非	240	1000

***附注：1Kly=1Kcal/cm²=4.184KJ/cm²=697.3W/m²**

5、颜料对老化的影响

在评价塑料耐老化性时，颜料可能会在几个方面影响塑料的光稳定性。有的颜料可以作为一种敏化剂，大幅度降低含紫外稳定剂的塑料的光稳定性，比如某些有机黄和有机红。

一些其他颜料，如酞菁蓝和酞菁绿，可是厚断面构件的紫外线稳定性大为提高，特别是对光稳定化的样品。某些颜料可能具有紫外线吸收剂的作用，阻止有害的辐射达到塑料的深层。

颜料还能强烈影响塑料曝光时的温度。例如，曝光塑料的表面温度与塑料所吸收的辐照强度、环境温度及空气流动情况有关。表 5 所示是 PVC 曝光时表面温度与颜料的关系。因为一般说来，氧化反应与温度非常有关，所以黑色塑料会加速氧化。

不过，塑料表面温度也不是只取决于颜料。塑料的性质对其表面温度也有明显影响，这可由表 5 看出。白色塑料与黑色塑料表面温度的差别，PMMA 就远没



有 PVC 那样大。其原因是 PMMA 对红外辐射的吸收比 PVC 高得多。

表 4 及表 5 中得塑料表面温度值并不代表上限。即使在温带区，测得的黑色塑料表面的温度也可高于 60℃。在热带，因为曝光时间长和空气温度高，黑色塑料曝光时的温度可高达 80℃。在不利的环境条件下，例如当空气通风不好时，甚至可达 90℃。

表 4 含不同颜料的 PVC 试样曝光时的表面温度

颜料颜色	表面温度/℃	颜料颜色	表面温度/℃
白	33	绿	43
黄	38	灰	47
红	40	棕	49
蓝	41	黑	50

**注：无云天气，光下室外温度 39℃，黑板温度 51℃，北 51.6°，
12:00-14:00，**

表 5 不同塑料曝光时的表面温度

聚合物及其颜色	表面温度/℃	聚合物及其颜色	表面温度/℃
PVC，白	35.4	PMMA，黑	49.1
PVC，棕黑	46.1	PE，黑	51.7
PMMA，白	44.1		

注：室外曝晒，空气温度 37℃，黑板温度 50℃。

由上文可知，草丝的老化主要是由紫外线引起的，同时，也受到温度的影响。此外，不同地区，不同年份的气候差异及不可抗拒的因素也会给制品的使用时间增加许多变数。

避免防老化产品的使用纠纷。