http://pmse.scu.edu.cn

聚烯烃材料光氧老化机理及抗老化研究进展

刘鑫浩[1]，姜 宁[1,2]，李雪娇[1]，李 迪[1]，徐家川[1]
（1.山东理工大学 交通与车辆工程学院，山东 淄博 255049；2.宏源防水科技集团有限公司，山东 潍坊 262700）

摘要：聚烯烃是一类产量大应用广的高分子材料，其在使用过程中受到太阳光紫外辐射的影响会发生光氧老化，这会改变聚烯烃的物理特性和化学组成，导致其变色、开裂、力学性能和耐久性下降，影响聚烯烃的使用寿命。因此，针对聚烯烃光氧老化进行寿命预测，对保证其安全使用至关重要。为了延缓光氧老化的产生和发展，可采用一定的抗老化措施以增强聚烯烃的抗光氧老化能力，延长使用寿命。文中阐述了基于自由基的光氧老化机理，总结了光氧老化对聚烯烃材料外观和微观特性、力学特性及热性能的影响，介绍了光氧老化寿命预测方法，综述了现行抗老化材料的研究进展，为聚烯烃材料光氧老化的深入研究提供了参考。

关键词：聚烯烃；光氧老化机理；理化特性；寿命预测；抗老化材料
中图分类号：TQ325.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）08-0159-10

聚烯烃由一种或几种烯烃单独聚合或共聚合制成[1]，现阶段年产量约为2.2亿吨，约占全球塑料产量的57%[2]，因其具有耐化学腐蚀、质量轻、可塑性强和加工成本低等优点，在多个领域发挥着重要作用[3]。

聚烯烃在加工、贮存及使用过程中会受到外界光、氧、热及水分等各种环境因素的影响，引起材料老化。紫外线引起的光氧老化被认为是聚烯烃主要损伤来源之一，聚烯烃在吸收紫外线的能量后会发生化学键断裂，物理及化学性能改变，表现为变色、开裂及力学性能下降等，严重影响其使用寿命。因此，明确聚烯烃光氧老化机理、研究理化特性的变化并进行寿命预测以及提升材料的抗光氧老化能力对其实际应用具有重大意义。

本文首先总结了聚烯烃的光氧老化机理，从形貌、热性能及力学性能3个方面概述了光氧老化对聚烯烃的影响，其次，基于公式模型介绍了光氧老化的寿命预测方法；再次，论述了现行的抗光氧老化材料及其抗老化机理；最后对聚烯烃光氧老化的研究方向进行了展望。

1 光氧老化机理

1.1 紫外辐射

紫外光是一种波长比可见光短的电磁波，按照波长可分为短波（UVC）、中波（UVB）和长波（UVA），波长分别为200～280 nm、280～320 nm和320～400 nm，由于大气中臭氧的吸收，到达地球表面的紫外线辐射主要由UVA组成[4]。在紫外辐射作用下，聚烯烃分子链从基态转化为激发态，使聚烯烃在氧的催化下发生光氧老化反应。

1.2 聚烯烃光氧老化机理

目前聚烯烃光氧老化机理的理论主要是自由基理论，光氧老化过程遵循聚合物基本自氧化方案过程[5]，这一过程涉及一系列自由基链式反应，包括链引发、链增长和链终止3个阶段，如Fig.1所示，从分子角度阐释了聚烯烃光氧老化的原因和过程。

聚烯烃主要由C—C键和C—H键构成，键能分别为375 kJ/mol和420 kJ/mol，与波长为320 nm和290 nm的紫外线光子能量一致，所以，当聚烯烃暴露

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0158
收稿日期：2024-08-12
基金项目：国家自然科学基金资助项目(12302182)
通讯联系人：姜宁，主要从事高分子材料耐久性研究，E-mail: jiangning@sdut.edu.cn

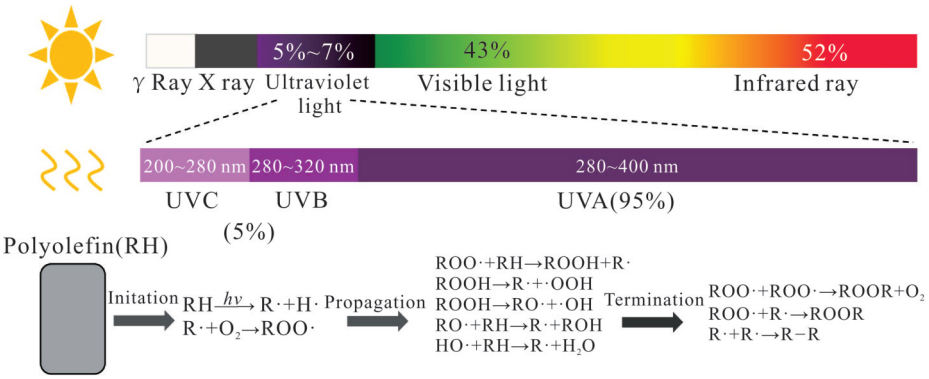


Fig. 1 Photo-oxygen aging mechanism diagram

在太阳光下时，太阳光中的紫外光会引起其C—C键和C—H键的断裂。在引发阶段，聚烯烃吸收紫外线的能量，当能量累计到一定程度后，RH链上的C—H键断裂形成烷基自由基R•和氢自由基H•，R•再与氧气反应生成过氧自由基ROO•，即自由基链式反应中的初始自由基[6]。

链增长阶段的反应为ROO•与RH反应生成氢过氧化物ROOH，ROOH分解为烷氧自由基RO•与羟基•OH或R•与过氧化氢自由基•OOH，对应的解离能分别为175.85 kJ/mol(RO—OH)和293.08 kJ/mol(R—OOH)。RO—OH和R—OOH解离能的差异意味着形成RO•和•OH自由基的反应占主导地位，RO•从RH中夺取H生成R•和醇ROH，•OH与RH反应生成R•，R•与氧气继续反应生成更多的ROO•，这驱动了氧化反应的循环进行，加速了分子链的断裂[7]。ROOH分解生成的RO•和•OH能够与RH反应生成多种羰基化合物（如醛、酮、羧酸等），羰基化合物受紫外光激发后会引发次级反应（即Norrish I型反应和Norrish II型反应），该反应主要生成物为羰基和乙烯基氧化产物，这2种产物的生成会加剧聚烯烃的光氧老化降解[8]。

在链终止反应阶段，光氧老化停止的方法是“清除”自由基并产生惰性产物，包括以下3个反应：(1) 2个ROO•反应生成二烷基过氧化物ROOR和O_2；(2) ROO•与R•反应生成二烷基过氧化物ROOR；(3) 2个R•反应生成二烷基R—R。当氧含量高时，终止反应几乎完全按照反应(2)进行；当氧含量低时，3种反应都会发生；当不能维持足够的氧含量时，反应(3)占据重要地位[9]。

聚烯烃的光氧老化是光和氧共同作用的复杂过程，聚烯烃中的化学键吸收紫外线的能量发生断裂生成自由基，自由基与氧气反应生成过氧化物自由基，进一步反应生成更多的自由基和产物，这会改变聚烯烃的理化特性，同时光氧老化会受到光照强度、氧气浓度等因素的影响。深入理解聚烯烃的光氧老化机理，可以优化其配方和加工工艺，改善性能并延长使用寿命。

2 光氧老化对聚烯烃性能的影响

2.1 对形貌的影响

随着光氧老化的发生，聚烯烃表面会出现裂纹。光氧老化过程中材料分子链的断裂会造成相对分子质量和结晶度发生变化，结晶度的增加会改变材料内部的应力分布，从而引起材料表面收缩，材料表面收缩及相对分子质量的降低会促进表面裂纹的形成[10]。

Chen等[11]发现，聚丙烯（PP）及添加了聚多巴胺纳米颗粒(PDA)的PP/PDA复合材料经过144 h，288 h及408 h的紫外加速老化后，试样表面均出现了裂纹，PP和PP/PDA417试样甚至在老化288 h后出现了明显的裂缝网，如Fig.2(a)所示。聚烯烃在紫外线照射过程中再结晶产生的内应力引起的表面收缩是裂纹形成的初始原因，并且材料相对分子质量随着时间延长不断下降，加剧了材料降解。Cai等[12]发现聚乙烯（PE）、PP和聚苯乙烯（PS）经紫外线照射1个月后表面均出现裂纹，并随着时间的延长裂纹数量增加深度加深。此外，紫外线的辐照强度会影响光氧老化程度。吴照举[13]发现，经紫外加速老化120 d

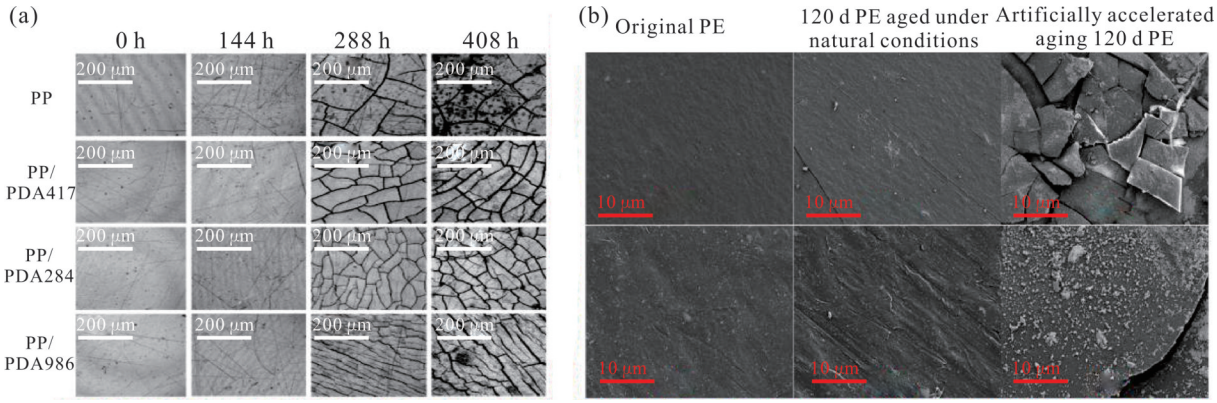


Fig. 2 (a) Evolution in surface morphologies of PP and PP/PDA composites during photo-oxidation; (b) changes in surface morphology of PE before and after aging[11, 13]

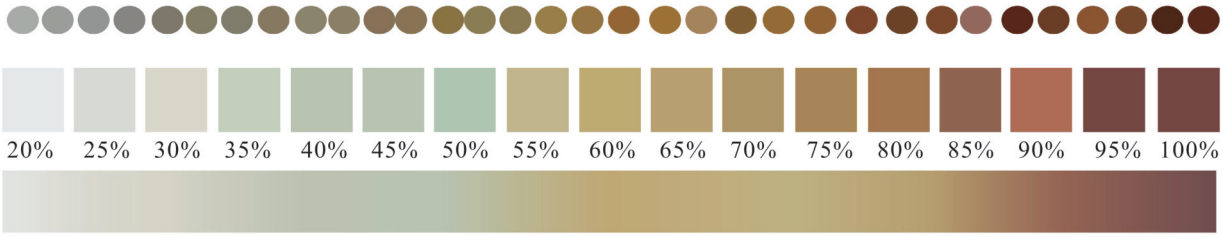


Fig. 3 Color palette for yellowness index[20]

后PE较自然老化表面褶皱和裂纹更多，如Fig.2(b)所示，这表明高强度的紫外线会加速聚烯烃老化。

聚烯烃在光氧老化过程中生成的酮类、醇类、羧酸类等发色团会改变其原始颜色导致其变黄，这称为黄变，是大多数白色、灰白色或半透明聚烯烃常见的老化结果[14]。

曾祥英[15]观察到，经紫外线照射15 d后，PS由白色变为黄色，这是由于PS的芳香结构吸附紫外线辐射，在老化过程中产生了羰基等发色团。Chen等[16]对PS进行了2周的光照射处理发现了同样的现象，黄变十分明显。Lv等[17]将PP置于不同气候条件下自然风化1.5年后，发现几乎所有样本都由半透明变为深黄，他们认为是由材料在老化过程中产生了羰基和氢过氧化物等发色团引起的。

随着光氧老化时间的延长，聚烯烃的黄变程度逐渐加深。刘炼[18]发现，超高分子量聚乙烯（UHMWPE）随紫外线照射时间的延长，其颜色由乳白色逐步变黄。Xuan等[19]对不同紫外线照射时间的PP复合材料进行了比色分析，所有样品的亮度因子(ΔL^*)和颜色变化ΔE值都随老化时间的延长而增加。Abaroa等[20]根据120个PE颗粒的黄度指数创建了参考调色板（Fig.3），以此为参考可以粗略得到PE的黄度指数，黄度指数越高，降解程度越高。

2.2　对热性能的影响

在聚烯烃的光氧老化过程中，随着自由基链式反应的不断进行，分子链逐渐断裂，相对分子质量降低，这会影响聚烯烃的熔融温度（T_m）、玻璃化转变温度（T_g）和结晶度等热性能。

光氧老化会造成分子链断裂，为聚合物非晶区游离片段提供更大的迁移率，重排成结晶相，从而使结晶度增加。Padermshoke等[21]发现，高密度聚乙烯（HDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）和线型低密度聚乙烯（LLDPE）经紫外线照射4周后结晶度均有所增加，这是由于材料老化消耗了自身的非晶区。Wu等[22]研究了PS在不同环境中老化后的结晶度，发现结晶度依次为原始PS（62.5%）<海水老化PS（63.9%）<海水中紫外线老化PS（65.0%）<紫外线老化PS（66.8%），这说明光氧老化对PS降解程度的影响最大。结晶度的变化会引起T_m的变化。Kang等[23]发现PP的T_m随着光照时间的延长先升高后降低，老化初期T_m升高是由于晶体厚度增加，即PP结晶度提高，而随着老化加剧，PP的结晶区遭到破坏，T_m随之

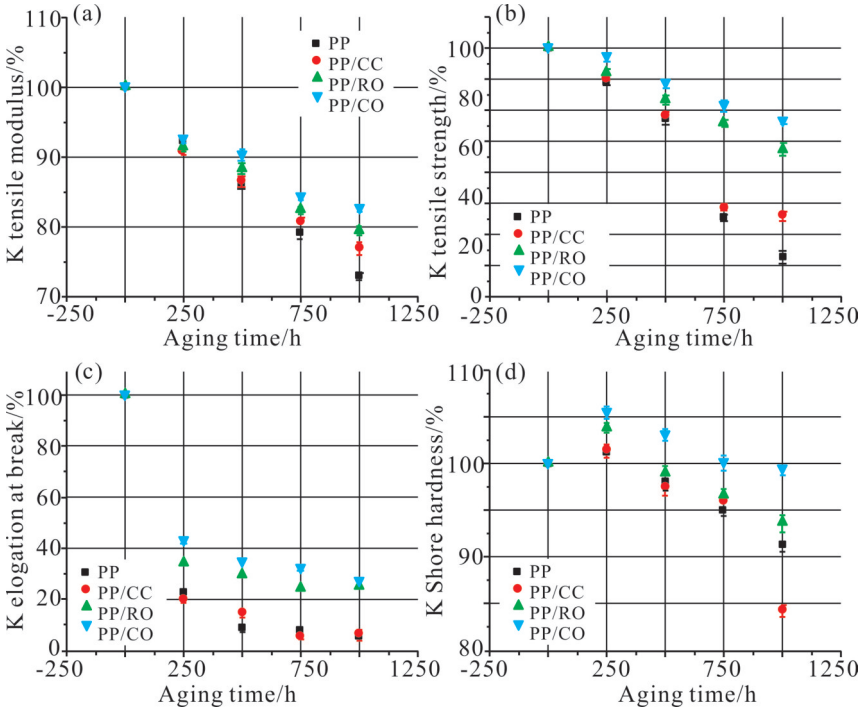


Fig. 4 Changes in mechanical properties of PP and its composites after accelerated aging (*K* coefficient)[27]

降低。

光氧老化引起的聚烯烃相对分子质量的变化也会影响材料的热性能。Ainali等[24]发现，随着光照时间的延长，LDPE和HDPE的熔点逐渐降低，这归因于老化造成的相对分子质量降低产生了更小晶体，使得材料在较低的温度就可以融化。PS的T_g先升高是因为分子链交联反应提高了材料相对分子质量，再降低则是链断裂反应造成相对分子质量的降低。

2.3 对力学性能的影响

聚烯烃的力学性能变化是其物理和化学性能共同影响的结果，包括相对分子质量、链的支化交联、裂纹缺陷、结晶和非晶区域的状态以及之间的相互作用[25]。在聚烯烃光氧老化的一系列过程中，力学性能的变化直接决定材料能否安全使用，因此，评估力学性能的变化是众多研究的关键。

聚烯烃的光氧老化过程中，分子链断裂会引起其力学性能的下降。Ainali等[24]发现，HDPE和PP分别经紫外线照射20 d和45 d后拉伸强度就几乎降为零。申朋龙等[26]测得HDPE的断裂伸长率保留率经紫外线照射28 d后便低于50%，即材料完全失效。Jakubowska等[27]测试了PP及PP复合材料经紫外线照射1000 h后的力学性能（Fig.4），发现2种材料的弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率均下降，这是材料分子链断裂造成相对分子质量下降导致的，同时邵氏硬度出现先增加后下降的趋势，则是因为结晶度先增大后减小。Xuan等[19]研究了PP复合材料经紫外线照射后的力学性能变化，所有试样的弯曲、拉伸和冲击性能均降低，其中，材料表面微裂纹的产生使弯曲性能下降最明显。

老化过程中不仅会发生分子链的断裂反应，也会发生交联反应，二者共同影响聚烯烃的力学性能。Liu等[28]研究发现，HDPE的光氧老化过程有1个临界期，当老化时间小于临界时间时，材料的屈服伸长率没有明显变化，因为在老化初期HDPE分子链的交联和断裂反应会相互竞争，当老化时间超过临界时间后，链断裂反应占据主导地位，相对分子质量下降，分子更易于发生相互运动，试样的屈服伸长率明显变大。

3 寿命预测

3.1 Schwarzschild定律

大多数高分子材料可以通过互易定律来建立不同光老化试验条件之间的相关性。互易定律指出所有的光化学反应机理只与材料所吸收的累积紫外辐

照能有关，而与决定累积紫外辐照能总量的紫外辐照强度（I）和辐照时间（t）无关[29]。互易定律的形式如式(1)所示

$$It=\text{constant} \tag{1}$$

即当I和t的乘积一定时，不同紫外辐照强度下材料的老化程度是相同的，但互易定律在实际应用时并不准确。Therias等[30]通过引入常数(p)优化了互易定律，提出了Schwarzschild定律，即在不同紫外辐照强度下，当紫外辐照强度的p次方与时间的乘积一定时，材料的老化效果等效，如式(2)所示

$$I^p t=\text{constant} \tag{2}$$

蒋秀亭[31]对HDPE膜进行了2种不同紫外光源的人工加速老化试验，得出当p = 2.06时，HDPE在2种光源下的老化性能具有很好地相关性。张敏[32]计算得到，p = 0.79时可以很好地建立HDPE自然老化和人工加速老化的相关性；当p = 1.89时可以一定程度上建立添加炭黑的HDPE膜材料自然老化和人工加速老化之间的等效关系。

利用Schwarzschild定律可以建立聚烯烃人工加速老化与自然老化的相关性，但p系数的值因材料而异，并且在某些情况下会随着辐射通量的变化而变化，因此，精确得到p值是更好地建立材料在不同老化实验条件下相关性的关键。

3.2　Arrhenius公式

Dakin[33]最早提出用线性关系动力学模型预测材料的老化寿命。他认为，在一定老化温度下，材料性能残余值(p)与老化时间(t)满足关系式(3)

$$f(p) = Kt \tag{3}$$

式中：K——反应速率常数。温度会影响聚合物老化过程中的反应速率，Arrhenius公式能够描述反应速率常数与温度之间的关系[34]，如式(4)所示

$$K = A\exp(-\frac{E}{RT}) \tag{4}$$

式中：A——指前因子；E——活化能；R——摩尔气体常数，数值为8.314 J/(mol · K)；T——热力学温度。将式(4)代入式(3)，然后将式(3)的等号两边取对数，可得式(5)

$$\lg t= \lg[f(p_e)A] + E/(2.303RT) = a+bT^{-1} \tag{5}$$

式中：t——材料的平均寿命；p_e——性能临界值；a，b——均为待定参数。可通过最小二乘法对数据进行拟合，得出待定参数a和b，再利用外推法，将实际正常工作时的温度带入，即可得到材料在该温度的寿命。

李泽[35]以断裂伸长率下降至初始值的50%作为失效指标对聚氯乙烯（PVC）板桩进行了光氧老化条件下的寿命预测，根据公式预测材料在25 ℃时使用寿命为11年。赵兴民等[36]以氧化诱导时间（OIT）为1.7 min时作为失效指标预测了HDPE管材经光氧老化后的寿命，结合公式预测得材料在常温的寿命为7.82年。

综上所述，基于性能指标和失效标准，结合Arrhenius公式可以预测聚烯烃在光氧老化条件下的使用寿命。但性能指标的变化是基于人工加速老化实验得出的结论，环境条件较为单一，与材料在实际应用过程中的变化存在差异，并且在不同评价指标下得到的结论也不同，因此，预测结果只能作为材料实际使用寿命的参考值。

4　聚烯烃的防光氧老化材料

4.1　纳米氧化物

纳米二氧化钛（TiO_2）具有高折光性和高光活性，抗紫外能力强，常被用作紫外线屏蔽剂。纳米二氧化硅（SiO_2）呈絮状和网状的准颗粒结构，具有对抗紫外线的光学性能，并能提高其他材料的强度。纳米氧化锌（ZnO）颗粒比面积较大，能有效吸收紫外光的能量并转化为热能，具有屏蔽紫外线的作用。

Li等[37]将SiO_2包覆的TiO_2纳米棒（AO-KH550-SiO_2-TiO_2）加入到PP，经光氧老化后，PP复合材料相比PP最大裂纹深度减小，氧化诱导时间延长，即抗光氧老化能力提高。这是因为TiO_2纳米棒具有优异的紫外线屏蔽效果，能够防止紫外线破坏PP基体，并且纳米棒表面的抗氧化剂可以捕获PP基体老化过程中产生的自由基（Fig.5）。Lu等[38]将含氨基纳米SiO_2（CCS)加入到HDPE中，HDPE/CCS复合材料经光照150 h后羰基指数保持不变，这表明CCS有效抑制了HDPE的老化降解。这是因为CCS上的氨基消耗了HDPE老化过程中产生的过氧化物，从而抑制了HDPE老化，并且SiO_2作为支撑材料限制了氨基的移出，使CCS长期发挥作用。Zhang等[39]将ZnO纳米棒包覆在聚丙烯无纺布（PPNWF）上，与普通的

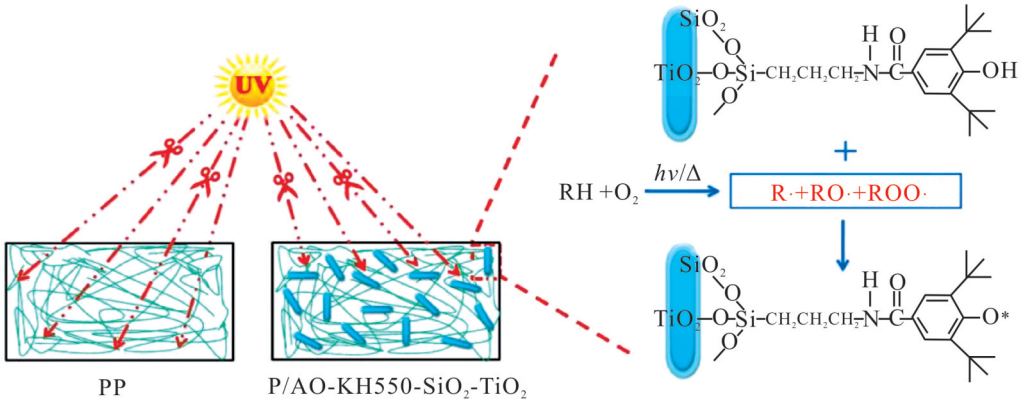


Fig. 5 Antiaging mechanism of AO-KH550-SiO_2-TiO_2 in PP[37]

PPNWF共同在紫外线下照射72 h。结果表明，普通PPNWF表面出现了许多裂纹，纵、横向拉伸强度分别下降了62%和49%，而ZnO纳米棒包覆的PPNWF表面未发现明显裂纹，纵、横向拉伸强度仅分别下降了30%和18%，这归功于ZnO纳米棒良好的紫外线屏蔽性能，提升了材料的抗光氧老化性能。

纳米氧化物作为一种阻光材料具有吸光性好，自身结构稳定等优点，广泛地应用在聚烯烃的抗老化中。但纳米氧化物由于纳米级的尺寸和极高的表面积，容易在介质中发生团聚，需要通过改性的方法增强纳米氧化物的分散能力，以便能更好地提升聚烯烃抗光氧老化能力。

4.2 矿物

层状硅酸盐特殊的层状结构能够阻止空气中氧气和水分子的渗入，因此可用来增强材料的抗氧化性能，现常用的层状硅酸盐以有机蒙脱土为主。炭黑通常呈颗粒状或结晶状，具有高比表面积和孔隙结构，能够有效地吸收紫外线能量并将其转化为热量。

Dintcheva等[40]将有机改性蒙脱土（AO）OMMMt引入到PE中并进行人工加速老化。结果表明，材料的光氧老化速率大幅降低，这是因为黏土接枝的AO分子可以有效清除自由基，且有机蒙脱土能够牢牢固定AO分子消除其损失的可能性。Plota等[41]将炭黑加入到乙烯-降冰片烯（EN）共聚物中，由于炭黑能够吸收紫外线能量，EN共聚物在光照900 h后仍然无法用肉眼观察到黄变的发生。Sahua等[42]发现，掺入炭黑的HDPE暴露在紫外线前后结晶温度几乎相同，未受到紫外线的影响，这表明炭黑可以作为HDPE的光稳定填料。

矿物可以利用自身的特殊结构来屏蔽紫外线或抵御氧气渗入，提高聚烯烃的抗光氧老化能力，然而层状硅酸盐作为抗老化材料单独使用时效果并不如与助剂结合使用，但二者结合使用时会造成生产成本的增加。炭黑的加入虽然会提高聚烯烃的抗光氧老化能力，但会造成冲击强度的降低，这可能是由于基体和填料之间的界面黏附造成的，因此，加入炭黑提高聚烯烃光氧老化能力的方法并不适用于对冲击强度有要求的材料。

4.3 助剂

紫外线吸收剂（UVA）可以吸收光辐射并将其转化为热能，并阻止老化初期自由基的形成。抗氧化剂（AO）可以通过捕获自由基的方式终止链反应，或通过分解过氧化物来降低链反应速率，从而提高材料的抗老化性能。受阻胺光稳定剂（HALS）通过与过氧自由基或单线态氧反应将自身的胺转化为氮氧自由基（NO•），NO•进一步偶联R•来阻止材料老化降解。

Jiang等[43]将2种不同的AO（Irganox1010和Irgafos168）和2种不同的UVA（UV531和UV326）分别添加到HDPE中，对应的材料分别为PEA和PEU，研究了它们对抗光氧老化的能力。抗老化机理如Fig.6所示，PEU中的UVA能吸收大部分紫外线能量来防止基质破坏，PEA中的AO通过捕获自由基以及分解过氧化物来减缓降解速度。PEU的拉伸强度在老化600 h内几乎未发生下降，而PEA拉伸强度虽然高于HDPE，但下降趋势和HDPE相同，PEA抗老化能力更强。Wang等[44]发现，同时添加AO和UVA的HDPE在紫外线照射800 h后仍能保持较高的拉伸强

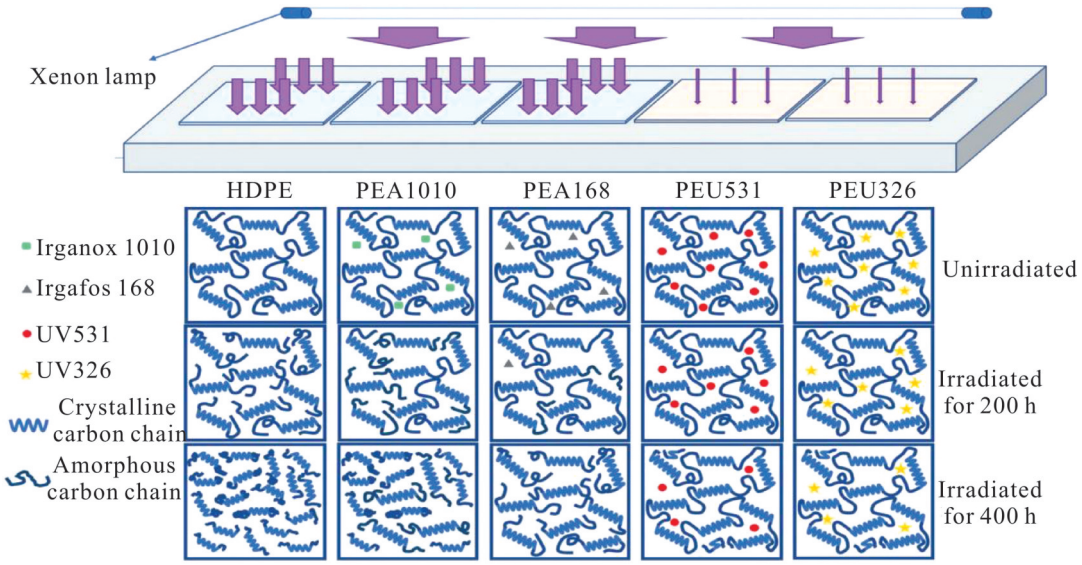


Fig. 6 UV resistance mechanism of all samples[43]

度。这是由于UVA吸收转换了紫外线，同时AO能持续捕捉材料中的自由基，因此HDPE的降解速度明显减慢。

Zhang等[45]将低分子量HALS和聚合物HALS分别添加到HDPE中人工加速老化2000 h，发现所有试样的拉伸强度仅下降约5 MPa。两类HALS都能形成NO•，NO•能够灵活捕获大分子自由基，并通过能量转移使激发态氧分子$^1O_2$返回基态($^3O_2$)。然而，由于结构不同，低分子量HALS形成的NO•主要参与捕获自由基的反应，而聚合物HALS形成的NO•主要用来猝灭$^1O_2$，添加低分子量HALS的材料力学性能更为出色。

助剂通过吸收紫外光或者消灭自由基来延缓聚烯烃的光氧老化，提升聚烯烃的抗光氧老化能力。但不同种类的助剂抵抗光氧老化的机理不同，起到的抗老化效果也不同。在实际使用过程中，UVA和AO的结合使用对聚烯烃抗光氧老化能力的提升效果显著，明显优于仅添加1种助剂，但同时也增加了生产成本。虽然低分子量HALS在改善HDPE耐光氧老化性能方面优于聚合物HALS，然而低分子HALS易从材料表面移出，这会引起环境问题并影响消费者安全。因此，在选用助剂来提升聚烯烃抗光氧老化能力时需要多方面综合考虑。

5　结语

聚烯烃的光氧老化遵循自由基链式反应，包括链引发、链增长及链终止3个阶段。由于自由基反应的不断进行会影响聚烯烃的物理特性及化学组成，在宏观上表现为形貌、热性能及力学性能的变化。可针对聚烯烃的光氧老化机理，结合人工加速老化试验对其使用寿命进行预测，公式模型法是最常用的寿命预测方法，基于性能参数的变化来预测材料在光氧老化条件下的使用寿命。为了延长聚烯烃的使用寿命，可在其生产制造过程中加入纳米氧化物、矿物或助剂等以提升抗光氧老化能力。在未来有关聚烯烃光氧老化的研究中，仍有一些问题需要探讨。

(1)为了提升聚烯烃的阻燃性、介电性能和塑性等特性，通常在其加工过程中混合多种添加剂。然而，这些添加剂会引入新的基团，基团之间相互影响、相互作用，增加老化机理的复杂性和未知性，可结合超灵敏检测方法如荧光探针和电子自旋共振光谱等检测自由基的生成和累积浓度，对早期老化阶段进行更深入的研究，为解决聚烯烃光氧老化问题提供更多的理论基础。

(2)目前，对聚烯烃在光氧老化条件下的寿命预测主要依赖人工加速老化实验，实验条件多以恒温、循环光照为主，简化了服役环境对聚烯烃的作用机

制，不能完全体现复杂环境对其服役性能的影响。因此，未来可根据实际工况设计优化加速老化实验方法和条件，提高人工老化与自然老化之间的相关性，在此基础上实现对聚烯烃的精准寿命预测。

（3）现阶段广泛应用的抗老化材料能够利用自身特性来提升聚烯烃的抗光氧老化能力。然而，抗老化效果还没有统一的评估标准，并且各类材料的抗老化机理较为单一，不同材料结合使用能够产生更好的协同作用，但这不可避免地会使聚烯烃中引入更多杂质，影响其使用性能。未来研究的重点可放在研发兼具多种抗老化机理的复合抗老化材料以及建立统一的抗老化效果评价方法和标准上。

参考文献：

[1] Nakaji Y, Tamura M, Miyaoka S, *et al*. Low-temperature catalytic upgrading of waste polyolefinic plastics into liquid fuels and waxes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 285: 119805.

[2] Dai L, Lata S, Cobb K, *et al*. Recent advances in polyolefinic plastic pyrolysis to produce fuels and chemicals[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, 180: 106551.

[3] 刘鹏, 何爽, 张振康, 等. 聚烯烃弹性体的熔体流动速率和含量对聚丙烯树脂改性的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(10): 68-79.
Liu P, He S, Zhang Z K, *et al*. Effect of polyolefin elastomer melt flow rate and content on polypropylene resin modification[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(10): 68-79.

[4] 贾琳, 王西贤, 陶文娟, 等. 聚丙烯腈/UV327复合纳米纤维膜的防紫外线性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(3): 72-78.
Jia L, Wang X X, Tao W J, *et al*. Anti-ultraviolet properties of polyacrylonitrile/UV327 composite nanofibrous membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(3): 72-78.

[5] Smith L M, Aitken H M, Coote M L. The fate of the peroxyl radical in autoxidation: how does polymer degradation really occur?[J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51: 2006-2013.

[6] Mailhot B, Gardette J L. Polystyrene photooxidation. 1. Identification of the IR-absorbing photoproducts formed at short and long wavelengths[J]. Macromolecules, 1992, 25: 4119-4126.

[7] Singh B, Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93: 561-584.

[8] Tavares A C, Gulmine J V, Lepienski C M, *et al*. The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81: 367-373.

[9] Yousif E, Haddad R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene[J]. Springer Plus, 2013, 2: 1-32.

[10] Ishida T, Kitagaki R. Mathematical modeling of outdoor natural weathering of polycarbonate: regional characteristics of degradation behaviors[J]. Polymers, 2021, 13: 820.

[11] Chen J, Xia L, Kong M, *et al*. Optimized design of environmentally- friendly polydopamine nanoparticles for the stabilization of both thermo- and photo- oxidation of polypropylene: size effects[J]. Polymer Testing, 2022, 116: 107795.

[12] Cai L, Wang J, Peng J, *et al*. Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments[J]. Science of the Total Environment, 2018, 628: 740-747.

[13] 吴照举. 典型塑料及微塑料的老化特性研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2022.
Wu Z J. Study on aging characteristics of typical plastics and microplastics[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2022.

[14] Plota A, Masek A. Analysis of the aging and stabilization processes in cyclic polyolefins containing various natural or synthetic stabilizers[J]. Polymer, 2023, 273: 125879.

[15] 曾祥英. 基于紫外老化的微塑料理化特性及吸附抗生素实验研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2022.
Zeng X Y. Physicochemical properties of microplastics based on UV aging and antibiotic adsorption experiments[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2022.

[16] Chen Y, Gao B, Yang Y, *et al*. Tracking microplastics biodegradation through CO_2 emission: role of photoaging and mineral addition[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 439: 129615.

[17] Lv Y, Huang Y, Kong M, *et al*. Multivariate correlation analysis of outdoor weathering behavior of polypropylene under diverse climate scenarios[J]. Polymer Testing, 2017, 64: 65-76.

[18] 刘炼. 三种典型工程塑料老化行为与摩擦学性能研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2022.
Liu L. Study on aging behavior and tribological properties of

three typical engineering plastics[D]. Beijing: China Academy of Machinery and Technology, 2022.

[19] Xuan L, Han G, Wang D, *et al*. Effect of surface-modified TiO_2 nanoparticles on the anti- ultraviolet aging performance of foamed wheat straw fiber/polypropylene composites[J]. Materials, 2017, 10: 456.

[20] Abaroa P B, Ortiz M S, Hernández B J J, *et al*. Yellowing, weathering and degradation of marine pellets and their influence on the adsorption of chemical pollutants[J]. Polymers, 2022, 14: 1305.

[21] Padermshoke A, Kajiwara T, An Y, *et al*. Characterization of photo- oxidative degradation process of polyolefins containing oxo-biodegradable additives[J]. Polymer, 2022, 262: 125455.

[22] Wu J, Xu P, Chen Q, *et al*. Effects of polymer aging on sorption of 2, 2', 4, 4'- tetrabromodiphenyl ether by polystyrene microplastics[J]. Chemosphere, 2020, 253: 126706.

[23] Kang P, Wu P, Jin Y, *et al*. Formation and emissions of volatile organic compounds from homo- PP and co- PP resins during manufacturing process and accelerated photoaging degradation [J]. Molecules, 2020, 25: 2761.

[24] Ainali N M, Bikiaris D N, Lambropoulou D A. Aging effects on low- and high- density polyethylene, polypropylene and polystyrene under UV irradiation: an insight into decomposition mechanism by Py- GC/MS for microplastic analysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 158: 105207.

[25] Grause G, Chien M, Inoue C. Changes during the weathering of polyolefins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 181: 109364.

[26] 申朋龙, 倪爱清, 王继辉, 等. 膨胀阻燃高密度聚乙烯抗紫外老化改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(8): 110-117.
Shen P L, Ni A Q, Wang J H, *et al*. Anti- ultraviolet aging modification of expanded flame- retardant high- density polyethylene[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(8): 110-117.

[27] Jakubowska P, Borkowski G, Brząkalski D, *et al*. The accelerated aging impact on mechanical and thermal properties of polypropylene composites with sedimentary rock opoka- hybrid natural filler[J]. Materials, 2022, 15: 338.

[28] Liu S, Su H, Xu J, *et al*. Experimental study on tensile properties of HDPE sheath for parallel wire suspender after photo-oxidative aging[J]. Construction and Building Materials, 2024, 416: 135304.

[29] Martin J W, Chin J W, Nguyen T. Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 47: 292-311.

[30] Therias S, Rapp G, Masson C, *et al*. Limits of UV- light acceleration on the photooxidation of low- density polyethylene [J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 183: 109443.

[31] 蒋秀亭. 高密度聚乙烯(HDPE)土工合成材料光氧老化性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
Jiang X T. Study on the photo- oxidation aging of high- density polyethylene (HDPE) geosynthetics[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.

[32] 张敏. 高密度聚乙烯(HDPE)膜材料光氧老化性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
Zhang M. Study on the photo- oxidation aging of high- density polyethylene (HDPE) membrane[D]. Shanghai: Donghua University, 2017.

[33] Dakin T W. Electrical insulation deterioration treated as a chemical rate phenomenon[J]. Transactions of the American Institute of Electrical Engineers, 1948, 67: 113-122.

[34] Vyazovkin S. Activation energies and temperature dependencies of the rates of crystallization and melting of polymers[J]. Polymers, 2020, 12: 1070.

[35] 李泽. 水利工程用PVC板桩应用性能评价及寿命预测[D]. 扬州: 扬州大学, 2022.
Li Z. Applied performance evaluation and life prediction of PVC sheet pile used in water conservancy projects[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2022.

[36] 赵兴民, 赵建平, 燕集中. 高密度聚乙烯管材光氧老化性能及寿命预测[J]. 中国塑料, 2021, 35(6): 33-39.
Zhao X M, Zhao J P, Yan J Z. Photo- oxidation aging performance and life prediction for high- density polyethylene pipe[J]. China Plastics, 2021, 35(6): 33-39.

[37] Li G, Wang F, Liu P, *et al*. Antioxidant functionalized silica-coated TiO_2 nanorods to enhance the thermal and photo stability of polypropylene[J]. Applied Surface Science, 2019, 476: 682-690.

[38] Lu M, Liu P, Zhang S, *et al*. Anti- aging behavior of amino-containing co- condensed nanosilica in polyethylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 154: 137-148.

[39] Zhang G, Cheng R, Yan J, *et al*. Photodegradation property and

antimicrobial activity of zinc oxide nanorod- coated polypropylene nonwoven fabric[J]. Polymer Testing, 2021, 100: 107235.

[40] Dintcheva N T, Al M S, Arrigo R, *et al*. Novel strategic approach for the thermo- and photo- oxidative stabilization of polyolefin/clay nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 145: 41-51.

[41] Plota P A, Masek A. Influence of organic and inorganic fillers on the photoaging behavior of polyolefins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 219: 110598.

[42] Sahua A K, Sudhakar K, Sarviya R M. Influence of UV light on the thermal properties of HDPE/carbon black composites[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2019, 15: 100534-100541.

[43] Jiang T, Qi Y, Wu Y, *et al*. Application of antioxidant and ultraviolet absorber into HDPE: enhanced resistance to UV irradiation[J]. e-Polymers, 2019, 19: 499-510.

[44] Jiang T, Wang S, Zhang J. Enhanced UV resistance of solar cooling high density polyethylene/titanium dioxide composites for long outdoor life via synergy effect of UV absorber and antioxidant[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2019, 25: 303-309.

[45] Jiang T, Zhang J. Comparison of UV resistance of HDPE added with hindered amine light stabilizers with different molecular structures[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32: 1288-1300.

Progress on Research of Photo-Oxygen Aging Mechanism and Anti-Aging of Polyolefin Materials

Xinhao Liu[1], Ning Jiang[1,2], Xuejiao Li[1], Di Li[1], Jiachuan Xu[1]

(*1. School of Transportation and Vehicle Engineering*, *Shandong University of Technology*, *Zibo* 255049, *China; 2. Hongyuan Waterproof Technology Group Co., Ltd., Weifang 262700, China*)

ABSTRACT: Polyolefin, a highly productive and versatile macromolecule material, is susceptible to solar ultraviolet radiation and photooxidation aging during its usage. This exposure alters both the physical characteristics and chemical composition of polyolefin, resulting in discoloration, cracking, and the decline of mechanical properties and durability. Consequently, the service life of polyolefin is negatively impacted. Therefore, it is crucial to predict the lifetime of polyolefin based on its photooxidation aging mechanism in order to ensure its safe use. To delay the onset and progression of photooxidation aging, certain anti-aging measures can be implemented to enhance the anti-photooxidation aging capability of polyolefin and thereby prolong its service life. In this paper, the photooxidation aging mechanism based on free radicals was recommended. Furthermore, the comprehensive impacts of photooxidation aging on polyolefin materials, encompassing alterations in appearance, microstructure, mechanical properties, and thermal characteristics were summarized. Additionally, a review of the latest research advancements in anti-aging materials aimed at mitigating these effects was presented. This paper serves as a valuable reference for future endeavors in exploring and mitigating the photooxidation aging of polyolefin materials.

Keywords: polyolefins; photo-oxygen aging mechanism; physicochemical properties; life prediction; anti-aging materials