

绪论



第一节 塑料工业

一、塑料

塑料一般分成通用热塑性塑料(包括高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、聚丙烯。聚苯乙烯、ABS树脂和聚氯乙烯)、工程塑料(包括聚酰胺、聚碳酸酯、热塑性聚酯、聚甲醛等)、通用热固性树脂(包括酚醛树脂、聚氨酯、不饱和聚酯和环氧树脂)、特种工程塑料(包括聚苯硫醚、液晶聚合物、聚醚砜、聚醚醚酮和聚芳酯)以及其他树脂。由于篇幅所限,本书主要涉及通用热塑性塑料和工程塑料。若以质量计,最重要的单一品种为聚烯烃(聚乙烯和聚丙烯,约占通用热塑性塑料的60%),因此本书在论述中以聚烯烃为主,其他热塑性塑料和工程塑料为辅,包括苯乙烯类聚合物、聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲醛、热塑性弹性体及聚氯乙烯。热塑性塑料应用很广,包括:农用塑料、包装、建筑工程、电子、汽车、玩具、运输、医疗及其他。

二、塑料工业现状

尽管在其不同发展阶段有不同的发展重点,但整体而言,塑料工业发展极为迅速。据统计,2015年全世界塑料材料总产量为3.22亿t,是1994年的2.8倍。其中中国已经成为世界上最大的塑料生产国,占28%的份额,北美和欧洲分别占19%和18%的比重。

通用热塑性塑料材料在塑料中所占比例最高,2015年全世界仅聚烯烃和苯乙烯类聚合物这两类通用热塑性塑料,产量已达近1.7亿t,聚氯乙烯达4200万t。工程塑料占全球塑料市场的10%左右。

塑料材料人均年消费量反映了一个国家的工业水平,2014年PE、PP和PVC人均消费量排名前三位的分别是美国(68kg)、欧洲(50kg)和日本(46kg),中国进步幅度最大,已排名第四(38kg)^[1]。

世界塑料工业除了数量上的增长外,还表现在质量上的提高和技术上的进步。塑料工业已是一个比较成熟的工业,各国为适应市场需要,不断地注入大量资金,一方面对现有品种进行改性以提高技术和经济性能,扩大应用领域;另一方面开发新工艺、新技术、新催化剂以及新产品。塑料工业的发展是一把双刃剑,塑料生产的大幅度增长也带来了日益严峻的环境问题,例如在一次性使用的塑料包装领域。21世纪是环保世纪,环境保护问题已经成为发展中必须协同考虑的问题,以节约日益紧张的资源 and 能源。这对塑料行业即是一个挑战,也是一个机遇,塑料包装材料除要求能满足市场包装质量和效益等日益提高的要求外,还进一步要求低资源能源消耗、易回收利用或易环境降解等,这些新的要求将促进塑料包装材料正向高性能、多功能、绿色的方向发展,推进行业向使用新型原材料、新工艺、新设备及拓宽应用领域等方向发展。对于长期使用的塑料制品,防老化的措施将使塑料制品延长寿命,为降低资源能源的消耗

做出贡献。



第二节 塑料老化与防老化

一、塑料老化

高分子材料在其合成、贮存及其加工和最终应用的各个阶段都可能发生变质,即材料的性能变坏,例如泛黄、分子量下降、制品表面均裂、光泽丧失,更为严重的是导致抗冲击强度、抗挠曲强度、抗张强度和伸长率等机械性能大幅度下降,从而影响高分子材料制品的正常使用。这种现象称为塑料的老化。从化学的角度上看,塑料材料无论是天然的还是合成的,都具有一定的分子结构,其中某些部位具有一些弱键,这些弱键自然地成为化学反应的突破口。塑料老化的本质无非是一种化学反应,即以弱键发生化学反应(例如氧化反应)为起点并引发一系列化学反应。它可以由许多原因引起,例如热、紫外光、机械应力、高能辐射、电场等等,可以单独一种因素,也可以多种因素共同作用。其结果是高分子材料的分子结构发生改变及分子量下降或产生交联,从而材料性能变坏,以致无法使用。

最常见的致老化因素为热和紫外光,因为塑料从生产、贮存、加工到制品使用接触最多的环境便是热和阳光(紫外光)。研究由这两类环境造成的塑料老化对于实际操作者具有特别重要的意义。因此本书着重讨论塑料的热老化和紫外光老化及其防老化技术。若读者对其他老化和防老化技术感兴趣,请参考有关方面的专门书籍。

二、塑料防老化

所谓防老化,也叫稳定化,就是采取一定的措施,阻止或延缓至老化的化学反应。严格来讲,不可能完全阻止老化,只能延缓老化过程。目前较为适用的防老化措施有以下四个方面:

- ①改进共聚物的化学结构,引进含有稳定基团的结构,如采用含有抗氧剂的乙烯基基团单体进行共聚改性^[2];
- ②对活泼端基进行消活稳定处理,该法主要用于聚缩醛类高聚物;
- ③物理稳定化,如拉伸取向;
- ④加入添加剂,如抗氧剂和光稳定剂。

其中,方法④是塑料防老化最通用的方法,其优点在于简单、有效、灵活。通常,添加剂的用量在0.1%~1%的范围,加入添加剂的时间,从高聚物的合成直至最终应用各个阶段均可,但原则上以尽可能早加入为好。在应用中,核心问题是如何正确选择添加剂体系,这不仅仅是一个技术问题。一个正确的选择是由很多因素综合作用的结果,包括技术、经济、社会 and 立法等诸多因素。例如,除要考虑树脂类型和其制品用途以及成本外,还必须考虑用户接受程度、食品应用许可、环保要求、法律限制以及与应用有关的一切技术发展情况等。



第三节 塑料添加剂

一、塑料添加剂分类及作用

塑料添加剂是一个整体概念,它涉及的范围相当广泛,包括抗氧剂、光稳定剂、增塑剂、润

滑剂、填充剂、增强剂、着色剂、阻燃剂、抗静电剂、生物抑制剂、发泡剂、交联剂、成核剂等^[3]。如上所述,本书着重讨论塑料的热老化和紫外光老化及其防老化技术,因此本书涉及的塑料添加剂主要是抗氧剂和光稳定剂。

塑料添加剂与塑料工业密切相关,因为很多树脂在贮存、加工或使用过程中很容易受各种环境因素的影响而发生老化,以至于部分或全部失去物理或机械性能。聚丙烯树脂便是一个典型的例子。聚丙烯是一种优良的热塑性塑料,在工业领域有着广泛的应用,但若不加抗氧剂,在加工前的存储阶段,就已发生老化而分子量下降,以致根本无法加工和应用。抗氧剂的加入不仅保证了聚丙烯的加工性能,而且还延长了使用寿命,降低了成本。对于大部分热塑性塑料情况也是一样。在一些户外应用的制品中加入光稳定剂,可以防止由紫外光引起的老化,延长制品的使用寿命。因此可以说,离开塑料添加剂的应用,塑料工业将不能成为一门真正的应用领域。

二、技术经济状况

随着塑料工业的飞速发展和应用领域的扩展,除了塑料添加剂的用量不断增加,其应用范围也不断扩大。由于对塑料制品的质量性能要求越来越高,对塑料添加剂的要求也越趋严格,塑料添加剂的作用和地位越加突出。有资料表明,2015 年全球添加剂市场超过 380 亿美元,预计到 2020 年将达到 508 亿美元,每年的复合增长率为 4.9%^[4]。据统计,亚太地区塑料添加剂市场约占世界市场 40% 的份额,预计到 2020 年这个比重将上升到 60% 左右,特别是随着人们节约自然资源意识的不断增强,未来亚太塑料添加剂市场将进一步加速增长。据报道,2014 年中国的抗氧剂产量大约为 15.92 万 t^[5],2012 年中国光稳定剂产量大约 12000t,而需求量为 34000t 左右^[6]。

三、回顾与展望

塑料添加剂在与塑料工业共同发展的过程中,已经形成了一个具有鲜明特色的精细化工行业,其发展很大程度上取决于塑料品种的构成、制品应用领域的拓宽、成型工艺的发展以及卫生性、安全性法规的制定等各种因素。

对历史的回顾可以看到,添加剂在为塑料工业解决加工和应用方面的问题上起到何等重要作用:

20 世纪 30 年代以前聚氯乙烯树脂的生产,由于聚合物有稳定性问题,在工业上没有什么实际价值。而 40 年代聚氯乙烯的加工和应用带动了热稳定剂等加工和改性剂的发展,形成稳定化添加剂的基本框架。

石油化工的崛起为聚烯烃树脂的应用创造了机遇。解决抗热氧化、光氧化等老化降解一度成为塑料加工行业和添加剂行业关注的焦点。20 世纪 50 年代在紫外光稳定化方面出现了突破;而在 60 年代又在抗氧剂方面出现了突破,开发出一批性能优良的抗氧剂和光稳定剂。为塑料制品的应用,特别是户外及高性能的应用奠定了基础。

70 年代成功地开发了受阻胺类光稳定剂,这项革命性的成果使塑料的紫外线稳定化处理及抗老化上升到新的水平。

80 年代出现了性能更完善的亚磷酸酯加工稳定剂,提高亚磷酸酯的水解稳定性及加工稳定性能。非对抗性受阻胺光稳定剂的推出,使得在某些应用中出现的对抗性问题在某种程度上得到了解决。

90年代推出了全新的一体化稳定体系。这种体系集加工稳定化、长效热稳定化和紫外光稳定化为一体,使得添加剂的使用更为方便,生产效率更为提高以及生产成本降低。此外,塑料制品寿命和性能更为提高。添加剂的复配化已成为潮流。因为它可以提高生产率、降低成本。

当具有特殊功能的工程塑料和聚合物合金进入应用时,抗氧化剂和光稳定剂的应用相应地扩展到新的应用领域,赋予这类塑料良好的加工稳定性和使用寿命提高。

以上可见,当真正可以实际应用的塑料制品诞生之日,也是塑料添加剂作为塑料伴侣开始应用之时。添加剂工业的每一个进步都为塑料工业带来福音。

在过去的一二十年里,新型添加剂的研究开发方兴未艾,新产品出现的周期缩短,新功能添加剂开始崭露头角。例如,受阻胺氮-烷氧基取代结构大大降低了哌啶受阻胺的碱性,一定程度上解决了长期围绕受阻胺光稳定剂应用中的对抗性问题,拓宽了受阻胺的应用范围。

另一方面,文明社会越来越重视添加剂的卫生性和安全性,社会对此的敏感程度越加提高,各国政府的立法也越加严格。例如,由于限制镉、铅类热稳定剂的法规更加严格,替代品钡-锌、钙-锌等复合金属皂热稳定剂和有机锡热稳定剂的产耗量迅速增加。另外一个例子是含镍猝灭剂。尽管其作为光稳定剂在聚乙烯农膜应用中具有良好的性能,但用于在处理含有这类光稳定剂的农膜时,会产生危害环境的有毒产物。所以有关添加剂供应商已停止供应该类产品。取而代之的是对环境无害的诸如受阻胺这类光稳定剂。

环保型或“绿色”添加剂已崭露头角,例如维生素E作为聚烯烃加工稳定剂。这种产品作为现有抗氧化剂的一种补充,特别适用于食品或药品包装材料的加工。

产品形态越来越引起重视。传统的粉料越来越不能满足工业卫生和安全的需要,低粉尘或无粉尘、颗粒状等易流动粒料等添加剂形式开始普及。

由于社会对环保的要求日益提高,对使用过的塑料回收和再生工作开始注意。已经出现了用于再生塑料的新型稳定剂体系。使用这种稳定剂体系可以将“废”旧塑料再生或将它们“修补”而重新获得使用价值。这对保护环境,减少消耗有限的自然资源具有积极的意义。

添加剂供应商在不断开发高效添加剂品种、满足塑料制品日益苛刻的加工应用性能的同时,不断提高性能-价格比,为客户提供更优良的产品和完善的服务,不断满足塑料工业提出的新的要求。为了适应市场的需要,特别是经济蓬勃发展的亚太地区的需要,世界各著名添加剂供应商开始注意生产和供应的全球化,并且在亚太地区包括中国建立添加剂生产基地以及扩展销售网络。除了供应产品之外,添加剂供应商越来越重视产品的售后服务和技术服务。特别重要的是添加剂供应商重视同客户的关系。注意了解客户的需要,帮助他们解决生产和产品中的问题,提供迅速、准确和完善的服务。

展望未来,全球塑料工业将不断增长,毫无疑问,服务于塑料工业的添加剂工业也将随之增长。随着对塑料老化机理的深入研究,相信人们会更深刻地了解老化的本质,会有新型的抗氧化剂和光稳定剂出现。然而,研究开发一个全新的品种并非易事,因此更多的技术进步可能是体现在复配和集装技术上,成本-效能比会更趋于合理。

塑料的老化与防老化是一门理论与实际密切结合的学科,本书力图做到两者有机地结合:在理论部分(第一章、第二章)论述热氧化老化和紫外光老化机理、抗氧化剂及光稳定剂作用机理,力图给读者一些理论方面的指导,并介绍国内外的最新进展;在应用部分(第四章、第五章)分别以实例说明热塑性塑料防老化技术。并汇总了常用抗氧化剂、光稳定剂和防老化母料的商品名称,以便读者查阅。作为理论与应用之间的桥梁(第三章),读者可以了解添加剂加

入的方法、添加剂分析方法以及热塑性塑料防老化评价方法。

有关塑料添加剂的原理与应用技术,国外与国内已有不少书籍出版,其中比较经典且全面的是参考文献[7]。

参考文献

- [1] World Per - Capita Consumption of PE, PP & PVC Resins (2014), Plastics Insight, March 24, 2016.
- [2] U. S. Patent 3'658'769 (1969) The Goodyear Tire and Rubber Co.
- [3] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed. vol. 1, John Wiley & Sons, 1985, p. 472.
- [4] Plastic Additives Market by Type, Plastic and by Application - Global Trends & Forecast to 2021, Markets and Markets, August 2016.
- [5] 2016 - 2022 年中国抗氧剂行业发展现状调研与市场前景预测报告, 中国调研报告网, [www. baogaobaogao. com](http://www.baogaobaogao.com).
- [6] 2013 年中国光稳定剂市场研究报告, 宇博智业市场研究中心, 2013. 12.
- [7] Gaechter, R. ; Mueller, H. : ed. " Plastics Additives Handbook ", 3rd. ed. , Hanser Publishers, 1990.

第一章

塑料热氧化老化与防老化

第一节 高分子材料自动氧化机理

一、一般自动氧化机理

(一) 自动氧化

当高聚物与空气接触时,会与空气中的氧进行化学反应而被氧化,这种氧化反应是“自动”进行的^[1],所以称之为“自动氧化”。自动氧化有两个特点:一是由于高聚物里通常总会含有少量杂质,所以氧化反应通过杂质而自动催化;二是由于在高分子材料里通常加有抗氧剂,所以氧化反应又由于抗氧剂的存在而被抑制。这是典型的自由基反应,因此自动氧化反应一般属于自由基连锁反应。

高聚物对氧化降解的敏感程度在很大程度上取决于其本身的分子结构,例如,含有 α -氢的聚丙烯就比聚乙烯对氧化反应敏感得多。除氧化降解外,有些高聚物还易受到水解作用而降解,例如聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯等。水解降解不属于本书讨论的范围。

任何高聚物材料的性能都是通过一定分子量和分子量分布来达到的,而当高聚物受到自动氧化后其初始分子结构发生了改变,这称为“降解”。广义而言,降解包括分子量降低(断链)和分子量增加(交联)。

下面,在“自动氧化反应机理”部分将讨论未抑制的自动氧化;在“抗氧剂机理”部分将讨论抑制的自动氧化。

(二) 自动氧化反应机理

描述自动氧化反应必须考虑一系列反应,主要包括产生初级自由基的链引发反应、带来氧化产物的链增长和链歧化反应以及导致整个体系中消除自由基的链终止反应。Bolland 和 Gee^[2,3]根据对烯烃和橡胶热氧化研究而提出的氧化机理成功地应用于很多有机高分子的热氧化之中。图 1-1-1 给出自动氧化反应的一般机理。

有机高分子通常都带有催化剂残留物以及某些在生产或加工过程中产生的官能团,例如氢过氧化物,这些物质可以活化热氧化或光氧化反应。然而,链引发反应式(1-1)至式(1-3)的详细机理尚不十分清楚。一般认为,加工过程中的高温、高剪切力、紫外光或催化剂残留物导致活性非常高的烷基自由基 $P^{\cdot}$,由于反应式(1-4)活化能极低,烷基自由基非常迅速地与分子氧反应而形成过氧化自由基 $POO^{\cdot}$,如果在体系中氧浓度足够高的话。事实上,在高分子材料中总有氧存在,氧在高分子物中的溶解度取决于高分子的分子结构,例如,25℃时氧在低密度聚乙烯中的溶解度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ 。而在聚甲基丙烯酸甲酯中的溶解度高 10 倍。

链引发



链增长



链歧化



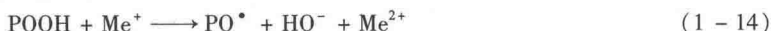
链终止



图 1-1-1 高分子热氧化图示

在链增长阶段,过氧化自由基从高分子链上获得一个氢而形成氢过氧化物 POOH,同时形成一个新的烷基自由基 $\text{P}^{\bullet}$ [式(1-5)]。这个反应决定了高分子氧化的速度,反应速度是 PH 中 C-H 键能以及所形成的烷基自由基 $\text{P}^{\bullet}$ 稳定性的函数。这就解释了为什么聚乙烯中的仲氢比聚丙烯中的叔氢稳定得多的现象。这些因素和温度在很大程度上决定了动力学链长,即链终止之前平均氧化循环数目[式(1-4)和式(1-5)],动力学链长通常可达到 100 或以上。

链歧化反应包括单分子反应式(1-6a)、假单分子反应式(1-6b)和双分子反应式(1-7)。这些反应的共同特点是氢过氧化物的分解。氢过氧化物纯热分解需要较高的活化能,特别是单分子反应式(1-6a)。因此,链歧化反应只有当温度高于 100 ~ 120℃ 时才具有重要性。但是,氢过氧化物的分解反应可以被很多金属离子所催化,其中最有效的金属离子是那些氧化数相差 1 个单位而稳定性相近的离子,例如 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ 。其催化作用可用下面两式来表达:



将上述两式加起来便可得到下式:



金属离子催化的氢过氧化物分解反应[式(1-16)]表观上与双分子反应[式(1-7)]等同,但实际上,反应速率比双分子反应速率大得多。

在链引发、链增长和链歧化阶段形成的自由基不但具有固定氧和抽提氢的能力,还能发生自身的单分子分解反应,从而发生高分子链的断裂。例如,烷氧自由基 $\text{PO}^\bullet$ 可按下式反应:

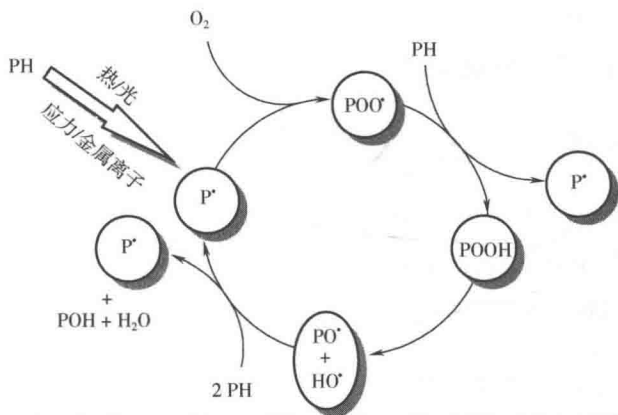
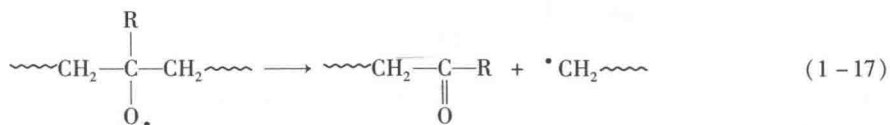


图 1-1-2 高聚物热氧化循环

从图 1-1-2 中可以看到,每经过一个循环,一个初始烷基自由基 $\text{P}^\bullet$ 变成了 3 个,即烷基自由基的浓度越来越高,反应速度相应地越来越快。这就是称这类反应为“自动”氧化反应的原因。

二、常用塑料自动氧化

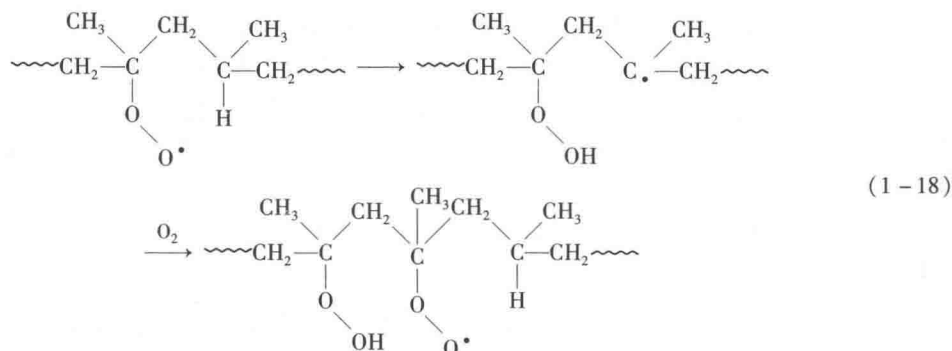
(一) 聚丙烯

聚丙烯(PP)的热氧化可以很好地用图 1-1-1 所示的机理来描述。目前对链引发阶段了解还甚少,仍需深入研究。在聚丙烯加工过程中,由于机械应力和热的作用,碳-氢或碳-碳键均裂会导致形成大分子烷基自由基,高分子与分子氧的直接作用[式(1-2)]或与催化剂残留物的相互作用也可以导致形成自由基。然而,无论链引发阶段如何,只要氧存在,所形成的自由基就会与氧反应而形成氢过氧化物。有证据表明,在加工之后聚烯烃通常都带有氢过氧化物基团。由于这些基团对热或热与过渡金属的共同作用非常敏感,所以一旦这些基团形成,它们对聚烯烃的整个氧化降解起着非常重要的作用。

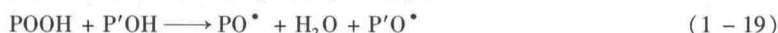
伴随 PP 热降解的化学变化主要是形成醛、酮、羧酸、酯和 γ -内酮,形成的挥发性组分主要是水[式(4-7)]。物理变化主要在于分子链断裂后的后果,即高分子分子量下降,进而造成一系列机械性能的下降。PP 含有伯、仲和叔氢。尽管 PP 的叔氢最不稳定,但在氧化反应中对仲氢的进攻也不可忽视。事实上,叔氢与仲氢反应活性之比介于 8(碳氢化合物模型)^[8] 到 10(支链聚乙烯)之间^[9]。

PP 一个典型的特征,是形成一系列分子内相邻的氢过氧化物基团,这是由于分子间氢抽提被六元环结构所稳定而造成的[式(1-18)]^[10,11]。

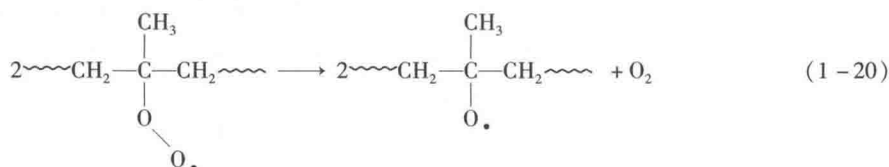
这类反应导致 β -断裂,结果是聚合物分子量降低。视高聚物类型不同,所生成的官能团也有所不同,这将在下面分别讨论。另一方面,在链终止阶段的双分子反应[式(1-10a)、式(1-12)和式(1-13)]使得高聚物分子量增加,即发生交联,并有可能形成凝聚。原则上,当体系中氧浓度足够高时,只需考虑含有过氧化自由基的反应式(1-10)和式(1-11);氧浓度低时,才考虑反应式(1-12)和式(1-13)。以上讨论的热氧化反应机理可以简化成下列一个循环:



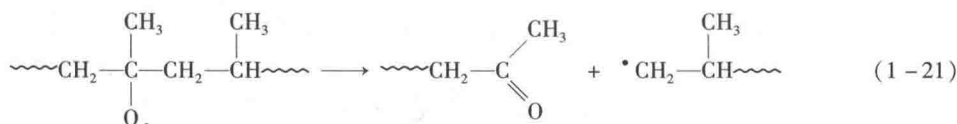
这种分子内“嵌段”结构有利于氢过氧化物基团按式(1-7)进行双分子分解,因为双分子分解的活化能低于单分子分解的活化能,因此认为“嵌段”氢过氧化物基团的双分子分解引发效率高于单个氢过氧化物基团。氢过氧化物与 PP 氧化过程中累积起来的醇之间的双分子反应^[12]可以解释为什么在氧化进程中引发速率增加[式(1-19)]。



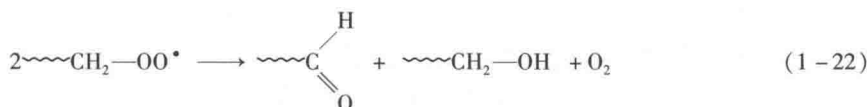
大分子烷氧自由基 $\text{PO}^\bullet$ 在 PP 氧化中是一个非常关键的中间产物,它或在氢过氧化物分解时形成[式(1-6a)、式(1-6b)、式(1-19)],或产生于两个叔过氧自由基之间的非终止型反应[式(1-20)]:



通常认为^[13],PP 的断链产生于大分子烷氧自由基的单分子断裂,产物是一个甲基酮和一个烷基自由基[式(1-21)]。



如上所述,两个叔过氧化自由基之间的反应是非终止型的,那么真正的终止反应必须至少包括一个伯或一个仲过氧自由基,链终止可以通过两个伯过氧自由基的歧化反应完成,而伯过氧自由基是由在式(1-21)中的伯烷基自由基形成的。歧化反应有可能是按 Russell 机理^[14,15]进行的[式(1-22)]。

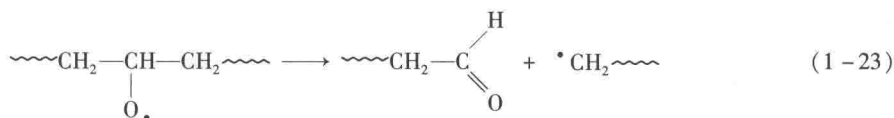


Russell 指出,对于伯过氧自由基链终止比链增长更易于发生^[15]。然而,有不同意见大多数 β -断裂导致瞬间链终止的观点,Carlsson 及其同事发现^[16],在经 γ 射线辐照的等规聚丙烯中,对每一消失的过氧自由基可以发现 4 至 5 个 β -断裂产物。通过变换角度 ESR 光谱得到证据^[17],甚至在 PP 晶区可以俘获过氧自由基,相应的结论是,氧可以扩散进入晶相,因此在一定程度上参与氧化过程。

(二) 聚乙烯

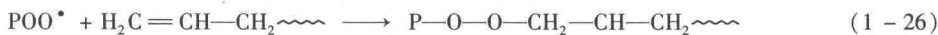
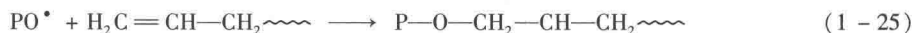
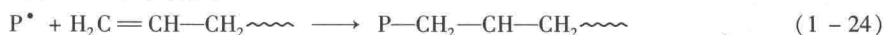
聚乙烯的热氧化类似于聚丙烯,但又有一些严格的区别。在聚乙烯热氧化中的化学变化

主要是生成酮、羧酸和挥发性组分^[4,9,18-21],只在很小的程度上形成酯和 γ -内酯,没有发现高分子量醛,这与在聚丙烯中的发现^[4]相反。如果在仲烷氧自由基断裂过程中形成醛[式(1-23)],则其必然迅速地被氧化成羧酸。只有当高温(264~289℃)氧化聚乙烯时才在挥发性组分里发现醛^[20]。



在聚乙烯热氧化中观察到的物理变化与在聚丙烯中的非常不同,在聚乙烯中断链并非主要现象,一般而言,长支链和交联比断链更具有重要意义。

交联的原因仍不十分清楚,还有不少相互矛盾的解释。过去一般认为,烷基自由基、烷氧自由基和过氧自由基的结合导致交联[式(1-10a)、式(1-12)和式(1-13)]。然而有越来越多的证据表明,自由基与双键的加成反应导致形成交联,例如,“氢化”高密度聚乙烯在经过热处理后不出现熔体指数下降^[22]。在其他一些试验中发现,降低乙烯基浓度导致交联或分子量增加^[23,24]。在流变试验中扭矩增加与LLDPE的乙烯基迅速降低有很好的相关性^[25],同时,亚乙烯基和反式-亚乙烯基基团浓度保持不变。排除支链和催化剂残留物影响,而且氢化LLDPE没有任何交联。最后,通过扭矩测试到的交联数目与LLDPE中的乙烯基初始浓度有相关性^[25]。不仅假设烷基自由基与乙烯基的加成反应,而且还设想烷氧自由基和过氧自由基与乙烯基的加成反应来解释交联^[26,27]。因此对聚乙烯而言,在图1-1-1中所示的热氧化机理应增加式(1-24)至式(1-26)来补充:



有人曾提出过通过烯丙基自由基结合而形成LDPE中的亚乙烯基基团的机理^[28]。

以上讨论主要侧重于聚乙烯不饱和度对其交联倾向的影响,然而,不饱和度也影响聚合物对热氧化降解的敏感程度,当然后者随催化剂残留物的浓度和活性以及随聚乙烯支化程度而变化。有人得出结论^[29],对于固态、熔体和溶液中的HDPE的氧化速率而言,不饱和度比金属杂质(催化剂残留物)更为重要。对LLDPE在150℃进行的氧化试验表明,氧吸收诱导期与不饱和度成反比^[30],从此结果得到结论,初级引发优先发生在烯丙基的氢原子上,氧吸收最大速率正比于支链的数目。这可以通过熟知的氧化链式反应中叔氢原子的重要作用来解释。

与上述结论相反,对HDPE、LDPE和不同类型的LLDPE的 γ -辐射诱导氧化试验得出的结论,是叔氢对聚乙烯氧化没有影响^[31]。然而,这些结果可能仅在所采用的试验条件下才成立,即这是由大辐射剂量导致的高引发速率的结果。

(三)聚丁烯-1

在图1-1-1所示的一般热氧化机理同样适用于聚丁烯-1(PB)。PB同聚丙烯一样,每一重复单元有一个叔氢原子,它在很大程度上决定了氧化的速度。同聚丙烯一样,PB的自动氧化导致分子量下降。然而,发现PB对氧化的敏感程度不及聚丙烯^[32]。为解释这意外的发现,曾假设在氢过氧化物形成和分解成非活性氧化产物过程中,立体阻碍起重要的作用。事实上,全同PB的引发和过氧化物分解活化能低于相应的全同PP^[33]。但应注意,这个结果至少

部分受到催化剂残留物的影响,因为它会影响表观活化能。

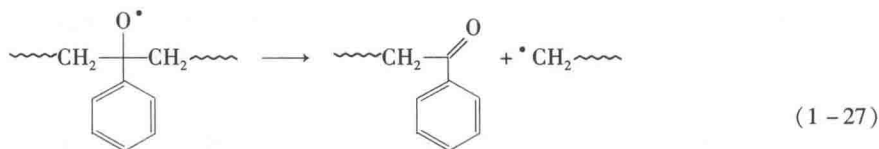
(四) 苯乙烯类聚合物

苯乙烯类聚合物包括均聚物或结晶性聚苯乙烯(PS)和一系列苯乙烯与其他单体的共聚物,其中最重要的有抗冲聚苯乙烯(PS-I)、苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN)、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯三元共聚物(ABS)和丙烯酸酯/苯乙烯/丙烯腈三元共聚物(ASA)。主要的苯乙烯类热塑性弹性体有苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物(SBS)和苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物(SIS)。

1. 聚苯乙烯

聚苯乙烯的热氧化可以很好地用图 1-1-1 所示的一般氧化机理解释,在聚合物链上的氢过氧化物和乙酰苯基团被证实了,挥发性产物是酚、苯醛和乙酰苯^[34]。断链为聚苯乙烯热氧化中所发现的主要物理变化。相邻氢过氧化物基团序列是通过分子内氢原子提取所形成。这与在聚丙烯中所观察到的反应[式(1-18)]类似且理由相同。氧化产物的形成可用独立氢过氧化物基团或氢过氧化物序列的分解反应来解释^[34]。

在聚苯乙烯中观察到的断链现象通常归结于叔烷氧自由基的分解[式(1-27)],叔烷氧自由基或是通过类似于式(1-20)的两个叔过氧自由基的相互作用而形成,或是通过氢过氧化物的均裂而形成[式(1-6a)]。



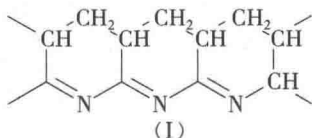
即使只有微量氧存在,聚苯乙烯加工也导致分子量降低^[35],聚合物降解也许是纯热机械降解与某些氧化降解的综合反映。在此,与聚苯乙烯热降解相关的弱键问题需要提及一下,这还是在探讨的问题^[36-38]。然而不同结果都指出氧化结构,例如通过温和氧化或偶然光氧化而形成的氢过氧化物基团^[37,38]。用阴离子聚合和端基封闭的聚苯乙烯的试验表明,热降解非常依赖于端基的性质^[39]。当端基为苯基时,就可能在最后的 C-C 键出现断链,自由基的歧化产生甲苯和不饱和链端基。不饱和链端基被认为是“弱键”,降解过程发源于此。

2. 苯乙烯共聚物

苯乙烯的共聚物或三元共聚物的热氧化更为复杂,因为不同组分的氧化叠加在一起,另外,不同组分氧化链的相互作用使情况更为复杂。

苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN)在 160℃ 空气中加工导致苯乙烯单元的热氧化^[40],还发现所形成的乙酰苯酮端基的浓度与断链浓度相当。结论:相对分子质量降低是由于氧化,苯乙烯单元只参与断链过程。

在 SAN 加工过程中变色不是氧化的结果,而是热应力的结果。这是由于丙烯腈单元成环生成共轭结构(结构 I)而吸收可见光所致。



在抗冲聚苯乙烯(IPS)和ABS中,聚丁二烯组分比PS或SAN对氧化敏感得多,因此它在老化中起决定性作用^[41-45]。ABS抗冲强度损失与聚丁二烯相氧化确实具有相关性,聚丁二烯相氧化导致交联和弹性下降。聚丁二烯在生产中需要有轻度交联,氧化则导致过度交联而造成ABS机械性能恶化。在190℃热处理的初期,橡胶相的接枝度下降^[45],这是由于优先进攻接枝点,即整个SAN链断裂,并非接枝链随机断裂。因此,在氧化过程中先是橡胶相降解,最后SAN基质开始降解。

(五) 聚酯

1. 聚对苯二甲酸烷基酯

商业上最具重要性的两种聚酯是对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),在不太高的温度下,它们的热氧化稳定性相当好。然而,在缩聚和加工温度下,例如对PET而言是270~300℃,不排除高聚物的热断裂和热氧化断裂,另外,微量的水会导致酯基水解,进一步造成断链。

已对PET降解进行了大量的研究,但对PBT发表的报告则较少。因此,这里主要讨论PET的降解机理,它们可以很容易地推广到PBT上面。

PET的降解表现在失重、相对分子质量下降和羧酸端基增加,降解的同时还伴随变色(泛黄)和形成凝聚,PET的力学性能随着降解而恶化。

以下将分别讨论PET的三种主要降解模式,即水解降解、热降解和热氧化降解,应注意这三种模式又是相互关联的。

(1) 水解降解

PET在100℃以下即可发生水解降解,微量水对PET和PBT的影响是相对分子质量降低。与低相对分子质量酯一样,PET水解是自动催化反应,因为水解中形成的羧酸基团催化水解反应(图1-1-3a),这点明了聚酯水解稳定性与初始存在的羧酸端基之间的重要关系。

PET 水解降解

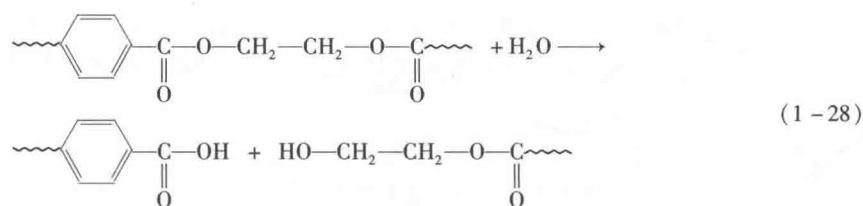


图 1-1-3a PET 水解降解

(2) 热降解

在氧气下纯热降解以相对分子质量降低和羧酸端基浓度增加为特征(图1-1-3b)。热降解程度不仅取决于温度,而且极大地取决于在生产过程中使用的酯交换和缩聚催化剂^[46]。金属离子与酯基的羰基配位被认为导致羰基的极化,而极化有利于在环状过渡状态中氢原子萃取[式(1-29a)]和有利于形成乙烯酯基团^[46],其水解后生成乙醛[式(1-29b)],这个产物特别是在饮料瓶生产中令人不快,因为只需几个mg/kg乙醛就足以使整个饮料瓶中的饮料变味。

PET 热降解

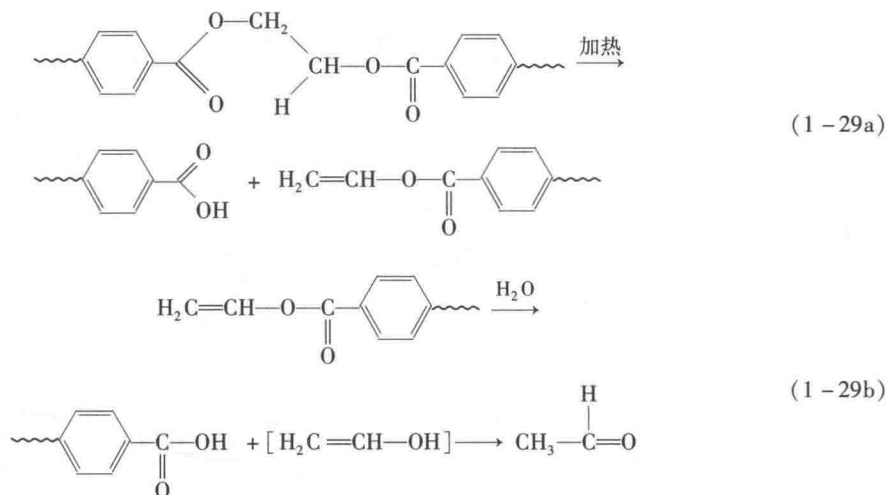


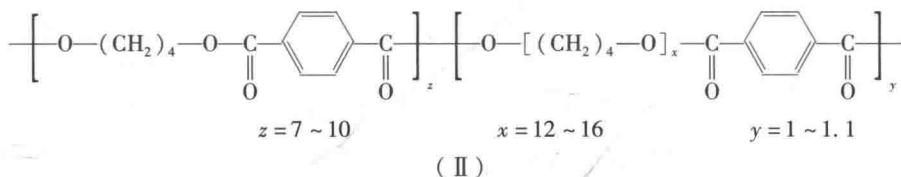
图 1-1-3b PET 热降解

(3) 热氧化降解

PET 的热氧化降解与图 1-1-1 中的机理相同,亚甲基是氧化的主要进攻点。在二乙基乙二醇(DEG)单元中,位于醚基团氧原子 α -位的亚甲基比乙基乙二醇单元里的亚甲基要活泼得多。二乙基乙二醇单元并非所希望的单元,但又是不可避免的,它取决于缩聚温度和所用催化剂。DEG 含量是 PET 热氧化稳定性决定性因素之一。通过氢过氧化物反应和自由基相互作用,最后形成氧化产物。PET 高温热氧化降解所形成的交联,是通过苯基自由基作用与对苯二甲酸苯核、自由基加成到乙烯基以及乙烯基聚合而形成的(图 1-1-3c)。

2. 聚醚酯热塑性弹性体

聚醚酯属于热塑性弹性体。典型的聚醚酯是通过二甲基对苯二甲酯与聚丁基乙二醇和 1,4-二丁醇的酯交换而得到的(结构 II)。

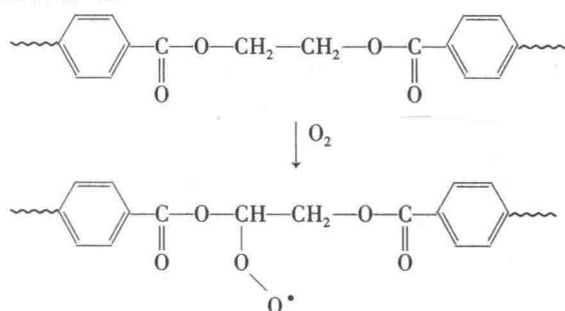


聚醚链段的存在造成这类聚合物对热氧化降解的高度敏感性,实际上,不经过适当的稳定化处理,这类聚合物无法加工和使用。这类聚合物的热氧化符合典型的自由基链式反应,位于醚氧原子 α -位的碳原子是主要的过氧化物形成的^[47]。甲酸是一重要的氧化产物,通过酸解可促进聚合物降解。

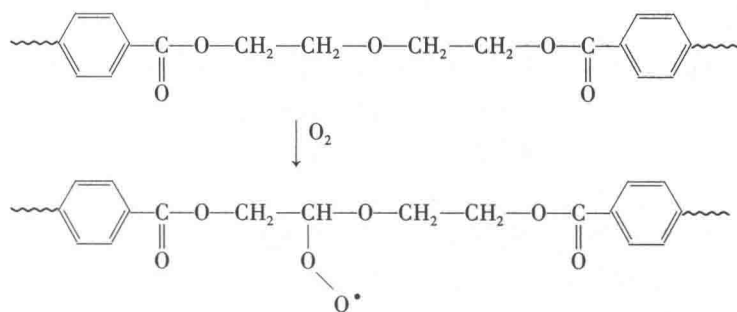
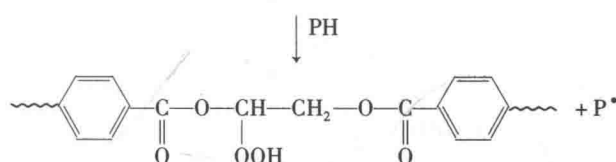
(六) 聚氨酯

聚氨酯(PUR)由聚异氰酸酯与多元醇反应生成,它的生产与应用具有多样性的特征。不同特征的泡沫 PUR 构成最重要的应用:软泡沫、硬泡沫、硬或弹性结合泡沫。从软-弹性到硬的聚氨酯、类似于聚酰胺的聚合物类型构成了具重要技术价值的应用。它们的加工或是通过铸膜、注塑或挤出。聚氨酯通常具有硬链段和软链段。硬链段由二异氰酸酯和扩链结构组成;软链段是相对分子质量 1000 ~ 5000 的多元醇单元。

PET 热氧化降解:初级中间产物



(1-30)



(1-31)

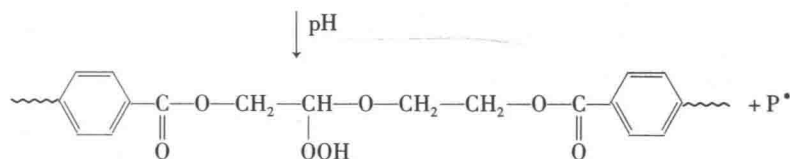


图 1-1-3c PET 热氧化降解

技术上最重要的芳香族二异氰酸酯为:

- ① 甲苯二异氰酸酯(TDI);
- ② 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI);
- ③ 1,5-萘二异氰酸酯(DNI)。

主要的脂肪族二异氰酸酯为:

- ① 己烷二异氰酸酯(HDI);
- ② 4,4'-二环己烷二异氰酸酯(HMDI);
- ③ 异呋啉二异氰酸酯(IPDI)。

羟基为终端的聚醚比羟基为终端的聚酯使用的范围大得多,环氧乙烯、环氧丙烯和四氢呋喃都是聚醚的重要原料。具有羟基为终端的聚酯主要是己二酸和二元醇(例如乙基乙二醇、丁基乙二醇等)的产物,目前用于制造 PUR 的多元醇种类繁多,与此相应,有大量不同结构的 PUR,其热氧化性能也各为不同^[48-53]。

讨论 PUR 热氧化性能时,应首先分别处理硬链段(氨基酯基团)的性能与软链段(多元醇部分)的性能。氨基酯基团($-\text{NH}-\text{COO}-$)本身对热氧化是相当稳定的,一般而言,氧化降解只发生在其热分解温度之上。当然,热氧化稳定性随相邻于氨基酯基团的氮原子和氧原子的基团而有所不同。由芳香族异氰酸酯组成的 PUR 比由脂肪族异氰酸酯组成的 PUR 的热氧化稳定性更高,这适用于在 120°C 下的温和氧化^[49]以及通过 DTA/TG 测定的高温氧化^[50]。关于软链段的热氧化稳定性,聚酯型多元醇和聚醚型多元醇有很大区别,前者不太容易遭受热氧化,而后者却对热氧化非常敏感。这与低分子量相似物是相同的,因为位于醚氧原子 α -位的亚甲基很容易被氧化。在 130°C 下动态应力松弛试验表明,聚酯型聚氨酯在氮气及空气环境下的行为是相似的;聚醚型聚氨酯在氮气环境下与聚酯型聚氨酯的行为是相似的,但在空气环境下却有明显的应力下降,这表明发生了严重的氧化降解。很多证据表明,在无氧条件下热降解始于氨基酯基团;只是在氧存在条件下,聚醚型多元醇才构成 PUR 的弱点。

PUR 的热氧化按图 1-1-1 所示机理进行。氢过氧化物的形成和分解导致断链和各种分解产物。微量铜化合物及铁化合物特别加快聚醚型多元醇的热氧化分解^[51]。

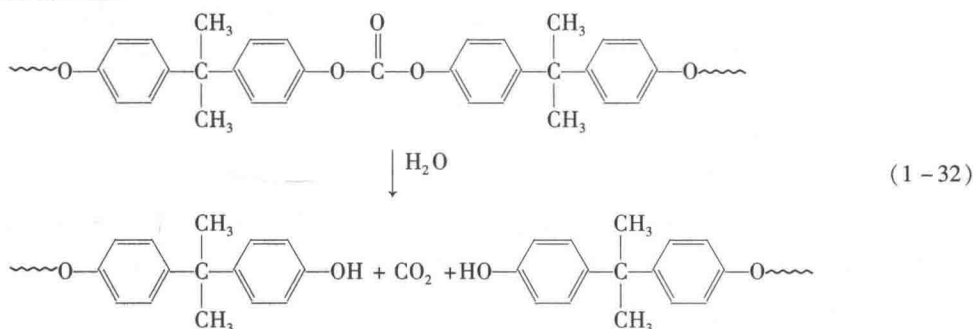
除了热和热氧化影响之外,水解是另一个在 PUR 降解中不可忽视的因素。对于聚醚型聚氨酯,水解仅在苛刻条件下发生。相反,聚酯型聚氨酯的水解在 100°C 以下已可发生。潮湿、水蒸气 and 酸碱介质可导致酯键断链,即断链。常用测试方法之一,是在 80°C 水中置放,几天至几星期之后,聚氨酯会完全失去强度^[51]。由于水解中释放出酸,所以水解是一个自动催化反应。聚酯型聚氨酯水解速率很大程度依赖于其结构,即二元酸/二元醇。由新戊基乙二醇组成的聚酯二元醇的水解稳定性比聚酯型二元醇(例如丁基二元醇)高得多。

(七) 聚碳酸酯

由 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚-A)组成的聚碳酸酯(PC)具有极好的抗冲强度和高透明性,PC 越来越多地作为聚合物合金来使用,近年来越来越见重要性。PC 具有良好的热稳定性,但对水解很敏感,这是由于其酯结构,因此在加工前必须小心地干燥 PC。为降低 PC 的高黏度,通常在 300°C 或以上加工 PC,在如此高温条件下,即使在干燥的环境下也可能发生降解。

热处理的物理影响看来与试验条件有关。在抽真空和密封的容器中,热处理导致相对分子质量降低^[54]。如果试验在一个连续抽真空的容器中进行,发现产生交联,PC 形成不溶性凝胶^[54,55]。这两个试验结果的差异可以用缩聚反应和水解反应之间的竞争来解释^[54]。PC 的水解机理可参考图 1-1-4 的式(1-32)。交联归咎于缩聚反应,有人认为是图 1-1-4 中的反应式(1-33)和式(1-34)^[54,55]。

聚碳酸酯的水解反应:



聚碳酸酯的交联反应

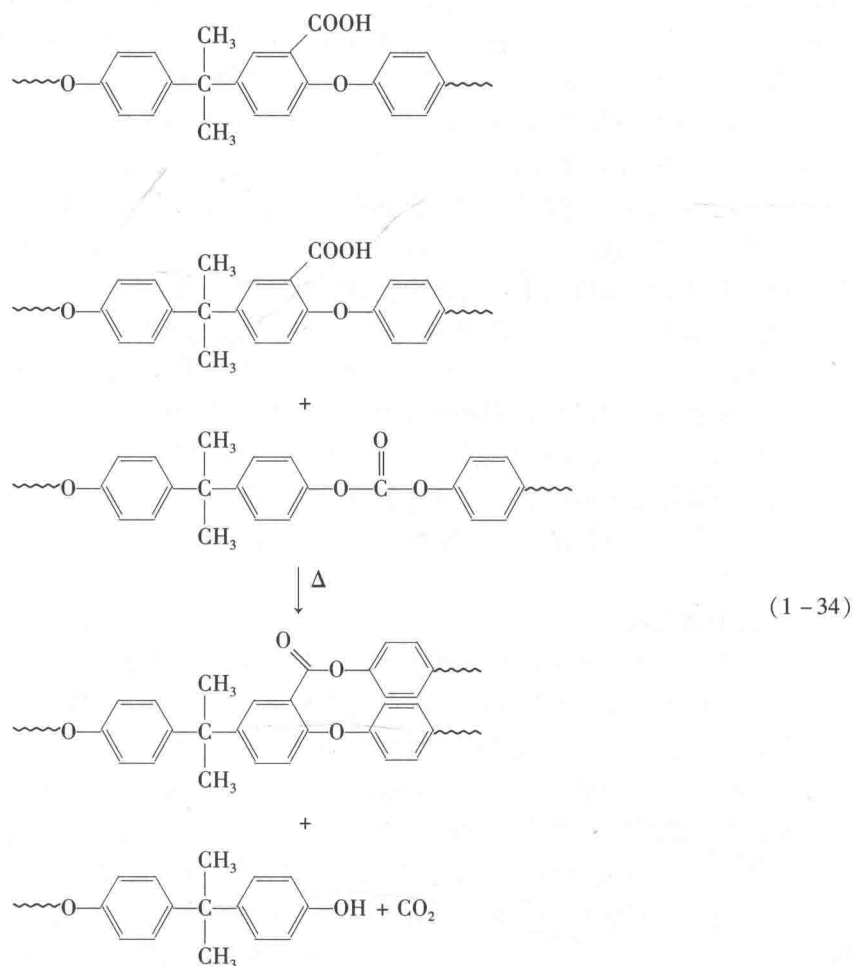
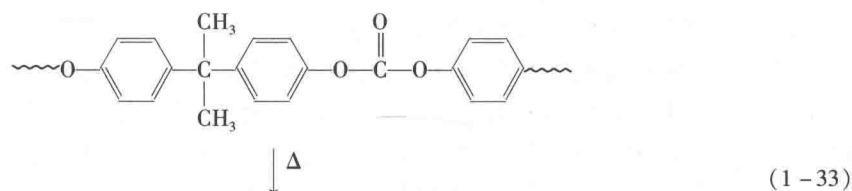


图 1-1-4 聚碳酸酯的水解和交联反应

苯酚和双酚-A 是主要降解产物,而 2-苯基碳酸酯和 2-(对-羟苯基)-2-苯基丙烷是次要产物^[54,56]。PC 降解产生的气体主要是二氧化碳,一氧化碳和甲烷虽然存在,但量很少^[54,56]。二氧化碳为主要产物清楚地说明,碳酸酯基团在 PC 中最不稳定。若加工条件不合适,主链断链会导致分子量降低及力学性能恶化^[57]。

PC 热氧化产生带色产物^[56],从而降低其在可见光及近紫外光的透射率。最初曾认为色污是由于醌甲基化物造成。但后来发现,不仅单个甲基,而且整个异亚丙基基团都在起作用^[58],另外当苯酚基团浓度增加,甲基和苯基同时氧化。通过这一发现得到的结论是,热氧化使产生色污的主要来源是共轭体系^[58]。抑制或至少减少水解和热氧化不仅对 PC 的外观性能重要,如果其相对分子质量降至低于一个临界值($M_n = 14300$, $M_w = 33800$),聚合物力学性能将

迅速下降^[59]。

(八) 聚甲醛

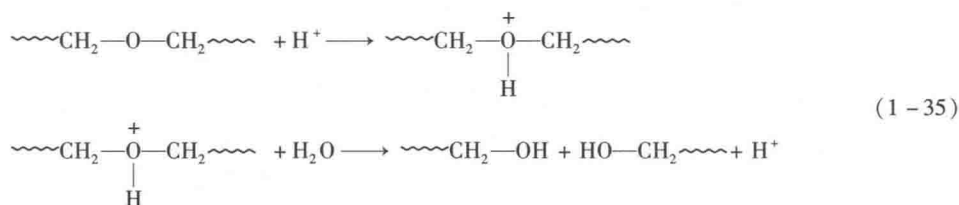
聚甲醛(POM)均聚物具有明显的解聚倾向而释放出单体甲醛,对于具有羟基为端基的POM,这种倾向更为明显。为减少解聚反应,商业化POM的化学结构做了改进。第一类改进是用醚基或酯基包裹端基,如甲氧基或乙酰基。第二类改进包括甲醛与环醚共聚,如环氧乙烷或1,3-二氧戊烷。引入少量无规分布于主链中的C—C键,可以提高热稳定性,因为C—C单元可阻止解聚反应。

然而,即使通过端基包裹或共聚,由于其自身结构POM还是易遭受降解,醚对氧化的敏感性,在有机化学中是众所周知的。在POM中,两个相邻的氧原子影响亚甲基上的氢原子使其不稳定,这清楚地解释为什么这些原子对自由基进攻高度敏感以及随后的氧化。

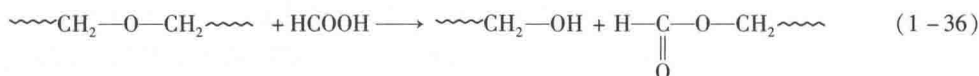
对聚甲醛的自动氧化已有大量研究,降解机理已得到较好的解释。气体分解产物主要是甲醛(80%~90%)及甲酸(7%至9%),同时还有少量一氧化碳和二氧化碳及微量氢气^[60]。

可以区分两类本质上不同的POM降解过程:自由基过程及非自由基或离子型过程。自由基反应按图1-1-1的一般过程进行;非自由基反应见图1-1-5。

酸催化水解



由甲酸引起的酸化



形成甲酸



图1-1-5 聚甲醛降解中的非自由基反应

尽管两种过程本质上是不同的,但由于产生的中间产物它们又是相互关联的。在这个问题上,氢过氧化物似乎起着双重作用。一方面,通过过氧键均裂而作为自由基引发剂,另一方面,它们将甲醛氧化成甲酸,而甲酸又催化POM的酸化降解[图1-1-5中的式(1-36)]^[60,61]。然而,甲酸的形成至少可以部分地用下列自由基反应式(1-38)和式(1-39)及反应式(1-40)来说明。反应式(1-40)类似于著名的Bayer-Villiger氧化反应,即用过氧化物将醛氧化成酸的氧化反应。

