

内 容 简 介

联邦德国W.施纳贝尔教授所著《聚合物降解——原理及应用》一书,是作者以他本人在柏林工业大学近几年教授的“聚合物的降解和稳定化”课程为基础写成的。W.施纳贝尔从事高分子辐射化学及光化学研究多年,是国际上研究聚合物辐射降解及光降解的著名专家。

本书共分七章,涉及聚合物降解的几乎所有领域。包括降解的一般原理;耐热性评价方法及耐热聚合物;机械降解原理;光和光氧降解及其应用;高能辐射降解,生物高分子的辐射效应;生物降解,可生物降解的聚合物的合成;化学降解等。

本书特点是在最近研究成果的基础上,简要论述聚合物各种不同的降解过程,并结合实际介绍了如何控制及应用。本书适于从事高分子研究,生产和应用的技术人员参考,也可作高分子专业研究生或教师的参考书。本书第一、五、六章由陈用烈译,第四、七章由张培尧译,第二、三章由宋中健译。

前 言

本书是根据近几年在柏林工业大学多次讲授的“聚合物降解和稳定”的课程写成的。因此，其目的是对产生导致聚合物物理性能降低的聚合物内的化学变化的各种因素，作一个简要的叙述。本书打算详细叙述聚合物降解的原理，其目的在于深入了解经常发生的、一般来说较为复杂的降解过程的机理。通常人们认为这些降解过程是多种物理的和化学反应的“共同作用”。环境对塑料的反应是一个典型的例子。此时，化学变化是由象阳光的吸收或机械碰撞等诱导的。起初，虽然聚合物的物理性能仅微微受到影响，但该聚合物材料变得易于产生进一步的变化，例如与大气中的氧反应或光吸收的加剧。在这方面最突出的是自动氧化链式反应的引发，这类反应常常导致聚合物的重要的物理性能迅速降低。

由于许多降解过程的复杂性，很难把这个大题目再加以细分。为了详细叙述聚合物降解的原理，根据重要的降解引发方式来把本书分成几部分看来是适宜的。因此，本书包括热、机械、光化学、辐射化学、生物及化学降解等几个章节。每章均从基本事实出发，然后有几节叙述与所讨论的引发方式有关的特殊问题。对每种方式都强调许多实际应用，如与热有关的耐热聚合物的合成及废塑料碎片的回收；与生物降解有关的废弃物中塑料的分解和可生物降解型聚合物的合成；与光降解有关的具有可调使用期的塑料的合成和应

用；与机械降解有关的某些聚合物用作减阻剂的能力和应力诱导的化学反应；与高能辐射降解有关的是在用于生产电子原件和接触显微镜术的刻蚀过程中应用电子束和同步加速器辐射。

如果没有在这里特别致谢的这些人的帮助和支持，是不可能完成本书的。作者感谢对本书提出建议并乐于提供有关资料的许多同事。

W. 施纳贝尔
1981年春於柏林

第一章 引 论

1.1 定 义

对于由合成高分子组成的材料，聚合物降解这一词用以表示物理性质的变化，而这变化是由包含大分子骨架的键断裂的化学反应所引起的。在线型聚合物中，这些化学变化导致分子量的降低，即链长的减小：



当考虑生物聚合物时，聚合物降解这一定义已扩展到不仅包括化学反应，也包括物理反应（高级结构的破坏）所引起的物理性质的变化。

在这两种情况下，聚合物降解这一词包含聚合物材料的功能的劣化，而这在生物聚合物中通常称之为变性。

本书主要讨论聚合物降解的化学问题。在这点上，必须指出的是物理性质的改变当然不仅是由于聚合物主链上的键断裂，而且也经常是由于同时发生于侧基或侧链的化学反应。但是，除了分子间的交联而外，线型聚合物侧基上的反应对物理性质的影响要比主链上的反应对物理性能的影响小。

可以认为分子间的交联，是与降解相反的，即在各单个高分子之间生成新的化学键，因为它导致分子的增大，且在高转化率时导致产生某种具有特殊物理性质的空间网络（超级结构）。除了降解和交联同时发生的情况外，本书将一般

不讨论分子间的交联。

由于本书主要讨论线型聚合物中的主链或主链的化学键的断裂，即主链降解，有必要指出诸如scission、rupture、breakage、lesion等词都是同义地用以表示断键。当谈到生物高分子中的断键时，生物化学家和生物学家有时更喜欢用lesion一词。

相当于如上定义的“降解”(degradation)一词，在其它语言中的表达为：dégradation (法)、degradación (西班牙)、degradazione (意大利)、деградация(俄)、Abbau (德)、ぶんかい分解 (日) (bunkai)。

1.2 聚合物降解的方式

按照1.1节中的定义，聚合物降解主要是由高分子中化学键断裂反应所引起的。因此，将不同的聚合物降解方式加以区分似乎无意义。但是从实用的角度出发，把这广阔的领域按其不同的引发方式加以划分是有用的。这些方式包括聚合物材料的热降解、机械降解，光化学降解、辐射化学降解、生物降解及化学降解。

严格说来，化学降解专指那些在与聚合物接触的化学品(例如酸、磷、溶剂、活泼气体等)的影响下所引起的降解。但在许多情况下，仅仅在温度较高时才能观察到明显的变化，这是因为这些过程的活化能都较高的缘故。

就以微生物的反应而言，生物引发的降解也和化学降解有极密切的关系。微生物产生许多种酶，这些酶能与天然的和合成的聚合物作用。酶和聚合物的反应是一种化学过程，它是因微生物为获得食物而引起的(聚合物被当作碳的来源)。微生物对聚合物的作用可在相当宽的温度范围内进行。

最适增殖温度高达60℃或70℃者并不少见。

机械引发降解通常指在剪切力作用下发生的宏观效应。除了聚合物的断裂在决定塑料的使用时所起的重要作用外，还必须指出，在聚合物材料中应力引起的降解过程常伴有聚合物主链中的键断裂。可以把这种键断裂用于例如机械化学引发的聚合反应以合成嵌段和接枝共聚物。

光引发聚合物降解（或光降解），涉及由紫外线或可见光照射聚合物而产生的物理和化学变化。光必须被物质吸收才能起作用。所以，在聚合物（或添加剂）中发色（吸光）团的存在是引发光化学反应的前提。一般说来，在光化学上重要的发色团在紫外区（即波长在400nm以下）吸收。因此，聚合物光降解之所以重要是由于各种聚合物材料能吸收太阳光谱中的紫外光部分，所产生的化学过程可导致性能的严重劣化。

高能辐射如电磁辐射（X-射线、 γ -射线）或粒子辐射（ α -射线、快电子、中子、核裂变产物）的吸收是非常专一的。和光降解的情况不同，发色团的存在并非是前提条件，这是因为分子的所有部分都能与辐射粒子发生作用。化学和物理变化的程度和特点取决于被辐照材料的化学组成以及辐射的性质。

对于在高辐射通量场（例如核反应堆）使用的聚合物材料，高能辐射引发的变化是很重要的。一大部分有益的应用是基于高能辐射的吸收可引起在基质中生成活性基（自由基和离子）这一事实。因而高能辐射是一个引发经自由基或离子机理进行的化学反应的非常通用的方法。

必须强调聚合物降解的各个方式之间的密切关系。通常大多数情况是各种降解方式可以同时发生。典型的例子有：

(a) 环境过程，它包括紫外光、氧和有害的大气辐射的同时作用；(b) 热塑性聚合物在加工时的氧化劣化，它是由热、机械力、氧的同时作用所致。

本书的目的在于通过分章讨论聚合物降解的各种方式使读者对这些颇为复杂的过程有进一步的了解。

1.3 机 理

1.3.1 分步 (single step) 过程与链式反应

本节讨论在聚合物降解时发生的化学反应的一般特点。如上所述，化学反应可因不同的引发方式而产生。从机理上说，自由基反应可区别于离子反应及那些含有电子激发态作为其中间体的反应。但从现象上说，动力学的差异更为重要。因此，降解反应按照其是分步反应还是链式反应而加以分类。

在分步反应中，反应速率直接与引发速率成正比。典型例子示于表1.1。有些光化学反应，其中每吸收一个光子产生一个主链的键断裂，如在酮类聚合物的情况（见1.3.3节和4.2节）。另外的例子是与酶的反应有关，例如淀粉酶对淀粉的反应。如果一个淀粉酶分子与淀粉中的直链淀粉作用，则在每次攻击中只有一个配糖键被打开（见6.3节）。

链式反应的特征是过程一旦开始即自行增长。换言之，引发反应生成的产物本身能和未反应分子等进行自发的反应。在连续引发时，反应速率加快，即转化率随反应时间而成指数倍的增加，这点可从图1.1看出，这里将一光化学反应中的氧吸收对照射时间作图。当反应时间加长时，自动加速作用通常会继之以一自动阻滞阶段，这是由于样品内部氧浓度的极度消耗或是由于反应产物对增长反应的阻止作用。

表 1.1 在聚合物降解时发生的分步和链式反应的典型例子

反应类型	过 程	引发方式
分步反应	酮类聚合物中的 Norrish II 型反应 酯键的溶剂分解作用 酶对肽键和配糖 键的反应	光化学 化学 生物
链式反应	自动氧化 聚烯烃的解聚 消除聚氯乙烯中的 HCl	热、光化学、 机械、化学 高温下“纯” 热,也有机 械、光化学 等 热

链式反应的重要性在于由一个引发反应开始的动力学链长亦即增长反应阶段的数目常常是很大的。这意味着劣化过程（如解聚反应和氧化降解反应）的加剧。

就转化速率而言，分步反应显然不如链式反应重要。但是应当指出，有时甚至低转化率即可导致物理性质的显著改变，尤其是在线型聚合物中发生的主链断裂或交联过程，因为这

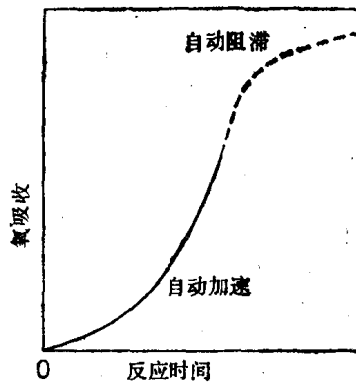


图 1.1 聚合物的自动氧化以氧吸收作为反应时间函数的示意图

些聚合物的物理性质完全依赖于平均分子量。例如下述的情况：一烃类聚合物的同系列进行主链断裂。产生断裂作用的重复单元占全部单元的分数 τ 设为 10^{-4} ，相当于转化了 0.01%。如表 1.2 所示，当初始聚合度 $DP_0 = 10^4$ 时，则在此转化率 DP_0 下降了 50%，而当 $DP_0 = 10$ 时，相应的变化仅小至 0.1%。

表 1.2 在一定转化率下主链断裂时初始聚合度的相对变化〔根据式 (1.9)〕

τ (a)	a(b)	DP_0 (c)	DP_E (d)	DP_0 变化的% (e)
10^{-4}	1	10^4	5×10^3	50
10^{-4}	10^{-1}	10^3	9.09×10^2	9.1
10^{-4}	10^{-2}	10^2	9.9×10^1	1
10^{-4}	10^{-3}	10^1	9.99	0.1

(a) 每一重复单元的断裂数。

(b) 每一初始高分子链的断裂数。

(c) 初始聚合度〔式(1.9)中的 $n_{1,0}$ 〕。

(d) 最终聚合度〔式(1.9)中的 n_1 〕。

(e) $(DP_0 - DP_E)10^2 / DP_0$ 。

1.3.2 自动氧化

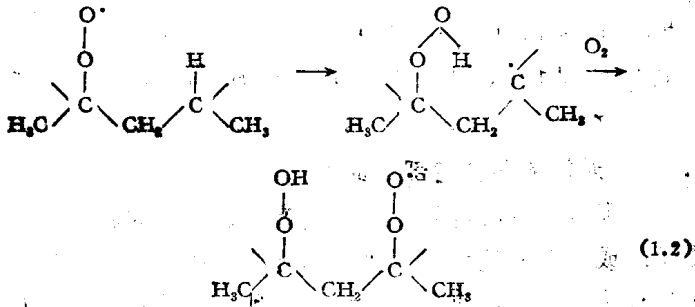
在表 1.1 所举出的例子中，最突出者为氧化链式反应（或称为自动氧化），它是按自由基机理进行的。由于在许多引发反应中都产生自由基并且它们大多数都极易与分子氧反应，因此自动氧化在聚合物中是一个很普遍的现象。所以应该在这里稍微详细地讨论一下机理。式 1.1 中列出了所谓的“基本”自动氧化图式，有人曾建议将它用于烃类和其它聚合物的氧化⁽¹⁾。

图式 1.1 线型聚合物的氧化主链断裂的自由基机理

R·: 聚合物或一添加剂分解而生成的高(或低)分子量自由基
 PH: 高分子

$R \cdot + PH$	$\rightarrow RH + P \cdot$	引发 (a)
$P \cdot + O_2$	$\rightarrow P-O-O \cdot$	(b)
$P-O-O \cdot + PH$	$\rightarrow P-O-O-H + P \cdot$	增长 (c)
$P \cdot + P \cdot$	\rightarrow 产物	(d)
$R \cdot + P \cdot$	\rightarrow 产物	(e)
$R \cdot + P-O-O \cdot$	\rightarrow 产物	终止 (f)
$P \cdot + P-O-O \cdot$	\rightarrow 产物	(g)
$2P-O-O \cdot$	$\rightarrow 2P-O \cdot + O_2$	(h)

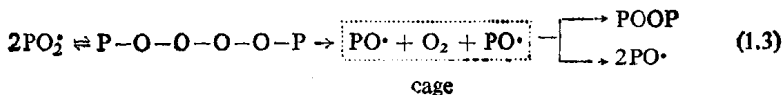
由于高分子自由基的生成不是本节讨论的主题, 图式 1.1 中举出的与特殊情况(即高分子为低分子自由基所攻击)有关的引发反应(a)在这里是不重要的。但是应该强调, 过氧化氢基团是在增长阶段形成的。在僵硬的基质即聚合物固体中, 连续增长步骤可能是彼此很接近或甚至是在分子内进行的^[2,3]。例如反应式(1.2)描述了在聚丙烯中发生的过程:



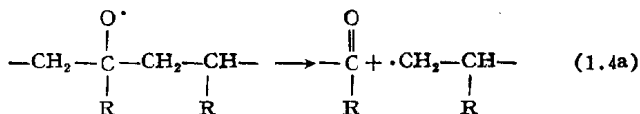
在此后的降解过程(热降解、光降解)中相邻的过氧化氢基团的分解可导致特殊的双分子机理(见4.4.1节)。

关于终止反应, 必须提到的是, 已经发现含有过氧基自由基的重合反应[图式1.1中的反应(f)至(h)]在室温下

很有效地发生在聚合物基质中。在某些情况下，过氧化基团可因“笼”反应而生成：



当发生主链断裂（ β -裂解）时，氧化自由基 $\text{PO}\cdot$ 对物理性质也可起到有害的作用：

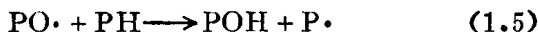


或一般地表示为



其中 F_1 和 F_2 代表裂片。

按照式（1.4），分裂过程与夺氢反应竞争：



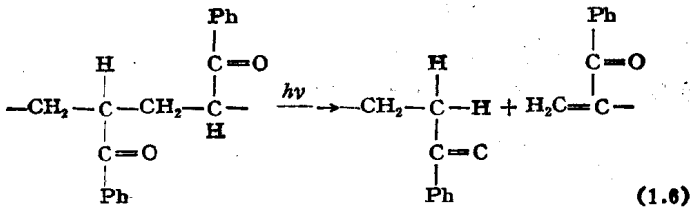
根据Geuskens和David^[2]认为，在聚苯乙烯中，当温度由20℃升高到100℃时，反应（1.4）对反应（1.5）的重要性增加，这表明反应（1.4）不大可能在僵硬的基质中发生。

1.3.3 无规的和特定部位的攻击作用

谈到聚合物的降解反应，会产生这样的问题：高分子在化学的或物理的处理时是否含有优先地或独一无二地受到攻击的部位？当然，如果使具有仅仅一种或数种官能团的高分子与仅能和这些特定官能团反应的试剂接触的话，特定部位的攻击作用是可预料的。这类攻击作用对于含有少量杂质（这些杂质是化学地结合到它们的侧基或主链中去的）的聚合物非常重要。

上面提到的问题常常不能直截了当地回答。尤其是对于线型均聚物，即由化学上相同结构的重复单元组成的聚合物，常常很难弄清一个基本单元参与一化学反应的几率是否对链中所有的基本单元都一样，因而当受到某种化学的或物理的处理时这些高分子是否会表现出无规的降解。

一个无规过程的典型例子是酮类聚合物，如聚乙烯基苯酮在Norrish I型反应过程中的光降解主链断裂：



重复单元相当于 $\text{---CH}_2\text{---CH---}$ 的结构。用波长为300~370nm

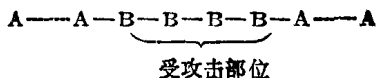
$$\begin{array}{c}
 | \\
 \text{C}=\text{O} \\
 | \\
 \text{Ph}
 \end{array}$$

的光照射时，羰基起发色团的作用，如果聚合物试样足够薄使吸收作用能有一均匀的分布，则主链断裂可无规地产生。

类似的情况可见于由光的吸收、高能辐射或化学试剂的作用而引发的主链降解的其它许多场合。

线型均聚物受到机械力作用时曾观察到非无规的主链断裂：聚合物链的中部比大分子的其余部位更容易发生主链的断裂（如果能满足某些条件诸如高分子量、稀溶液等），这将在第三章中较详细地讨论。

此外，非无规的过程应当在某些嵌段共聚物中发生，这些共聚物是由以重复单元为A的长链段与以重复单元为B的短链段组成的，而只有后者受到攻击。



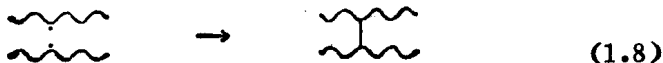
再者，酶的攻击作用很少是以无规进行的，指出这一点很有意思。通常，攻击是非常专一的并取决于受攻击的大分子的构象。在这方面，分别与线型大分子链的侧位或终端受攻击有关的内切 (endo-) 或外切 (exo-) 的酶作用方式可以加以区分。例子将在第六章中讨论。

关于非无规降解过程最有趣的问题可能是所谓的“弱键”，它一般等同于以化学结合于大分子中的杂质。在许多线型乙烯基聚合物中的末端烯基不饱和键即为一典型例子。弱键的浓度经常低到很难用一般分析方法来检测。但是对于降解引起的分子量分布变化的研究已表明有由于弱键存在的非无规过程。下节将讨论这一相当优越的方法，它也已被证明在测定主链断裂的准确产率中是极为有用的。

1.4 聚合物降解的检测

1.4.1 分子大小的变化

在检测化学变化的各种方法中，就线型（非交联）聚合物来说，那些基于分子大小的测定方法起着突出的作用。表 1.2 表明，如果初始分子量足够高，在无规主链断裂时，即使低的转化率也会显著地改变平均分子量。这对于分子间的交联（在一个例如有侧位高分子自由基生成的许多情况下存在的过程）也是同样的：



因此,应当经常地进行分子量的测定以便证明在线型聚合物的主链上或侧基上的化学反应,并且说明反应的机理。因为合成聚合物通常是由化学组成相同但不同大小的大分子所组成,分子的大小或分子量的分布是表征聚合物的性质。在主链断裂和/或交联时分子量分布常会改变,因而一些作者^[4-11]已从理论上研究了分子量分布的变化,特别是关于无交联时线型聚合物的无规主链断裂的情况。

这里我们举出一些有关分子量和分子量分布变化的结果以及它们在测定断裂产率时的价值,在这方面必须指出,利用凝胶透过色谱法(GPC)可以很方便地进行分子量分布的测定。

设一初始分子量分布为单峰分布的线型聚合物发生主链断裂,数均聚合度 u_1 按式(1.9)随降解程度 a 的增加而降低。

$$\frac{u_1}{u_{1,0}} = \frac{1}{1+a} \quad (1.9)$$

式中 a 代表每一初始分子的断链数, $u_{1,0}$ 为初始数均聚合度。

对于重均聚合度 u_2 作为 a 的函数的变化按式(1.10)

$$\frac{u_2}{u_{2,0}} = \frac{2}{a\sigma_0} \left\{ 1 - \frac{1}{a} \left[1 - \int_0^{\infty} \frac{\omega(y)}{y/u_{1,0}} e^{-ay} dy \right] \right\} \quad (1.10)$$

式中 $\sigma_0 = \frac{u_{2,0}}{u_{1,0}}$ ——表示单峰的分子量分布宽度的参数;

$\omega(y) = \frac{y^n(y)}{u_{1,0}}$ ——初始存在的 y 聚体的重量份数;

$\tau = \frac{a}{u_{1,0}}$ ——每一基本单元的断裂数。

式 (1.9) 和 (1.10) 适用于当 $u_{1,0} \gg 1 \gg \tau$ 的场合。

Schulz-Zimm⁽¹²⁾型的分子量分布是经常被考虑的, 在此条件下重量份数 $\omega(y)$ 用式 (1.11) 表示

$$\omega(y) = v^{(b+1)} y^b \frac{e^{-vy}}{\Gamma(b+1)} \quad (1.11)$$

参数 v 由下列关系表示:

$$u_1 = \frac{b}{v} \text{ 和 } u_2 = \frac{b+1}{v} \text{ 而 } b = \frac{1}{\sigma-1}$$

对于一个Schulz-Zimm型的分子量分布, 我们由式 (1.10) 得到

$$\frac{u_2}{u_{2,0}} = \frac{2}{a\sigma_0} \left\{ 1 + \frac{1}{a} \left[\left(1 + \frac{a}{b_0} \right)^{-b_0} - 1 \right] \right\} \quad (1.12)$$

σ 取决于 a , 如式 (1.13)⁽⁹⁾

$$\sigma = \frac{2(1+a)}{a} \left\{ 1 - \frac{1}{a} \left[1 - \left(1 + \frac{a}{b_0} \right)^{-b_0} \right] \right\} \quad (1.13)$$

从式 (1.9) 和 (1.12) 以及式 (1.13) 可推出无规主链断裂的判别标准。 $u_2/u_{2,0}$ 的相对变化作为 $u_1/u_{1,0}$ 的相对变化的函数在不同的 σ_0 值时的作图示于图 1.2。因此, 将计算的和实验测得的分子量变化进行比较可以推断是否发生了无规主链断裂。

无规断裂的另一个判别标准是根据这一事实, 即: 不论 σ_0 为何值, 当 a 增加时 σ 趋近于一极限值 2。若 $b_0 = 1^*$, 则在无规主链断裂时, σ 与 a 无关且为常数 ($\sigma = \sigma_0 = 2$), 这可由

*) $b_0 = 1$ 相当于所谓的最可几分布。

式 (1.13) 看出。

图1.3表示在不同的 σ_0 值时, σ 和 a 的依赖关系的典型曲线。

关于测定主链断裂的产率, 很有兴趣的是对于 $b_0=1$, 式 (1.12) 可简化为

$$\frac{u_2}{u_{2,0}} = \frac{1}{1+a} \quad (1.14)$$

1.4.2 用于聚合物降解的分析技术

除了分子量和分子量分布的测定, 这种在线型可溶性聚合物中检测

其降解的有效的方法以外, 一般分析方法也有其一定的价值, 它们通常也被用于证明聚合物中的化学变化。和低分子量化合物相比, 一个重要的缺点在于通常不可能把反应了的大分子从未反应的大分子中分离出来。由于大多数分析的研究都是在用聚合物本身做的, 而聚合物一般都仅仅在很小的程度上因降解而被转化, 因此这个缺点就特别严重。但是当在降解过程中生成气态低分子量产物时, 情况稍有不同。这些产物容易从聚合物试样中分出因而容易被分析(定性地或定量地)。实际上, 常用挥发物的分析, 特别是在热、光化学和辐射化学降解中。人们发展了先进的技术以收集、分离和分析挥发性产物。挥发分析系统通常由一真空系统组成, 有一系列的冷阱和压力计连接到真空系统上以收集不同的

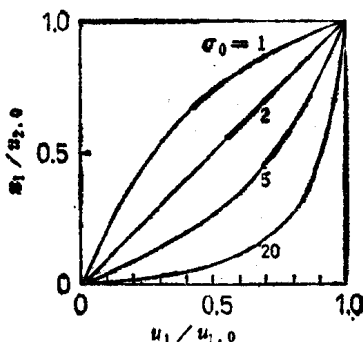


图 1.2 在不同 σ_0 值时具有 Schulz-Zimm 型分子量分布的聚合物的无规断裂。重均聚合度的相对变化 ($u_2/u_{2,0}$) 对数均聚合度的相对变化 ($u_1/u_{1,0}$) 的作图

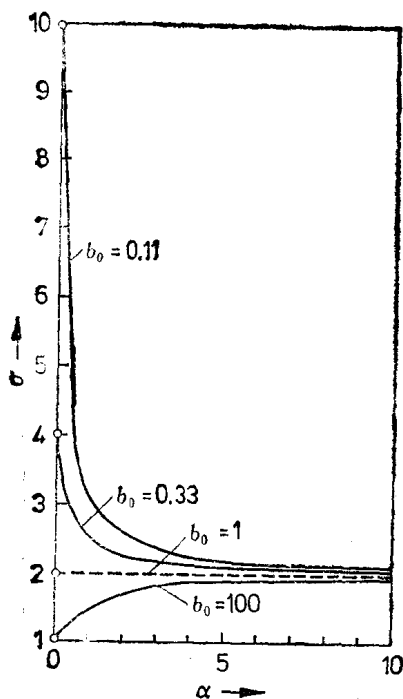


图 1.3 具有Schulz-Zimm型分子量分布的聚合物的无规断裂。 σ ($=u_2/u_1$) 对 α (每一初始分子的断裂数) 的作图

产物。用气体色谱仪和质谱仪来分离及鉴定。

通常，对挥发分的分析能提供有关引起侧基分解的化学反应的有用资料，因而这技术常用来说明降解机理。当然，在生成气态产物是主要的化学过程，例如在解聚（链端解聚）和等离子体蚀刻时，挥发分的分析的重要性是很突出的。

就聚合物本身中的化学变化而言，可用光谱法，诸如红