

[英] N·格雷赛 著

徐 僖 等 译

聚合物降解过程化学

中国工业出版社

聚合物降解过程化学

[英] N·格雷赛 著

徐 僊 等 译

中国工业出版社

本书以聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚乙烯和其他一系列聚合物为例，对解聚反应机理进行了详细分析；讨论了多糖类的水解反应，纤维素及其衍生物的光化反应和聚酯的热降解反应；叙述了聚烯烃的氧化反应。此外，对于聚合物的硫化、臭氧化和非断裂反应亦作了系统介绍。

本书不仅对于研究聚合物在热、氧、臭氧、水和机械作用影响下的化学转化有关的工程技术人员有用，对于从事聚合物结构问题研究的科学人员亦有参考价值。

NORMAN GRASSIE
CHEMISTRY OF HIGH POLYMER DEGRADATION PROCESSES
BUTTERWORTHS SCIENTIFIC PUBLICATIONS LONDON 1956

* * *

聚合物降解过程化学

徐 僖 等译

*

化学工业部图书编辑室编辑（北京安定门外和平里七区八号楼）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $350 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $10^{1/2}$ ·字数 257,000

1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷

印数0001—3,180·定价(科六)1.50元

*

统一书号：15165·3808(化工-360)

序

人們對於高分子合成過程方面的興趣可以從已發行的大量的有關這一課題各個方面的專著看出。其實在很多情況下，這一過程所涉及的反動力學和化學與其他化學反應相同，已經完全明晰，沒有更多的可以值得寫作或發現的了。與此相反，在高聚物降解方面的研究則尚未受到足夠的重視。產生這一情況的主要原因在於尋找能夠同時適合化學和動力學分析的比較簡單的物系方面的困難，而不是因為在這類反應中所出現的問題不重要。因此在這一方面的工作有旋作旋歇的情況，而且有關這方面的知識由於在工藝方面和純科學方面皆有應用，故其研究結果又被廣泛地分散在各種文獻中。

N. 格雷賽 (Grassie) 博士的這本專著對高分子科學作出了很大的貢獻。他匯總了全部有關數據，甚至一些與所涉及的問題無甚直接關係的數據亦進行了收集，因此能按降解過程的現代知識水平來對整個情況尽可能地進行邏輯探討。這一專著所涉及的知识面比想象的為廣，而其特點之一是能將一些有關的事實聯繫起來，作為進一步探討問題的起點，使許多目前以定性方式描述的資料，更加定量化和嚴密化。在此基礎上，作者將使從事降解反應研究的工作者，易於從十分有助於闡明整個降解作用的全部知識和具有指導意義的原理出發，對問題能進行深入的研究。

伯明翰大學化學教授

皇家學會會員

H. W. 梅爾維里 (Melville)

作者序

人們对于聚合物降解反应的兴趣最初是由于它与阐明天然聚合物的化学结构有关而引起的，但这一方面的近期进展得比较迅速的原因则与合成塑料工业的发展有密切联系。为能深入了解这一反应行为，特别是在工业材料性质的恶化方面，工业化学家对于此项过程实有加以研究的必要。大量的新型材料已投入生产，就这些材料的本身以及化学学科的整体进展而言，由于它们的分子结构特性所导致的一些奇特反应是很值得研究的。

本书系为三类完全不同的化学家们而写。第一，为高分子化学专家而写，介绍聚合物降解反应的当前情况。第二，为生产人员而写，虽然对于在工业生产中所涉及的一些问题并未加以讨论，但介绍了作为生产人员应该掌握的有关构成材料的风蚀和性质恶化过程方面的知识。最后，为在化学反应动力学方面有广泛兴趣的化学家而写，使其对处于非常环境中的高分子链所发生的一些经典的和新型的反应感到兴趣。

在本书的以后几章中讨论了很多无法用惯用名词“降解”所能概括的内容。例如，第四章的大部分内容虽系与简单烯属化合物的氧化作用有关，但在阐明天然和合成橡胶反应时，有关这些方面的研究却是非常重要的；所介绍的大部分内容皆是以从事高分子研究为主的科学家们所进行过的工作。同样，在第五章和第六章中亦列入了一些说明其与已证实的降解过程有密切联系，值得介绍，以求有助于了解全面情况的论题。

N. 格雷赛

1955年10月于格拉斯哥

目 录

序

作者序

第一章 緒論	1
降解反应的分类	3
由物理因素所引起的降解反应	3
由化学葯剂所引起的降解反应	11
本书結構	14
在聚合物降解反应实验方面应注意的問題	14
参考文献	21
第二章 解聚反应	22
引言	22
聚甲基丙烯酸甲酯	22
在高温下的热反应	23
在 160—200°C 时的光引发反应	37
在 160°C 以下的热反应	42
速率常数的測定	43
聚苯乙烯	47
解聚反应产物	47
解聚反应历程	49
交联聚苯乙烯	60
聚乙烯	63
鏈式解聚反应	70
某些其他聚合物	75
聚四氟乙烯	75
聚异丁烯	76
二烯类聚合物	77

VI

聚合-解聚的可逆过程	82
在溶液中并发的聚合和解聚反应	83
聚合最高温度	89
机械解聚反应	95
在溶液中的解聚反应	95
固相解聚反应	101
参考文献	106
第三章 水解及其他无规断链反应	111
缩聚型聚合物的水解反应	111
无规断链反应的统计学	112
无规断链反应的计算	116
在多糖及有关物质中的弱键	123
并发的缩聚反应和无规降解反应	130
纤维素及其衍生物的光化降解反应	132
聚酯的热降解反应	135
聚乙酸乙烯酯的结构异常性和断链反应	140
参考文献	147
第四章 氧化反应	151
引言	151
烯炔属模型化合物的氧化反应	152
不饱和模型物质中过氧化结构的形成	154
在非共轭烯炔类模型化合物中氢过氧基形成的 反应历程和动力学	158
双键的移位	163
自动氧化反应的基本步序	165
烯炔氢过氧化物的分解	182
不饱和和高聚物的氧化反应	189
氧的吸收	190
断链和交联反应	196
断链和交联的测定	201
饱和物质的氧化反应	213

模型物质	213
聚合物	222
参考文献	228
第五章 硫化与臭氧化反应	236
硫化反应	236
不饱和物质	236
硫-硫键的热降解	243
饱和物质的反应	244
臭氧化反应	245
结构的测定	246
臭氧作用下的裂紋現象	250
参考文献	252
第六章 非断键反应	255
取代基的反应	255
均聚物结构的研究	256
共聚物结构的研究	262
甲基丙烯酰胺聚合物和共聚物的水解	269
酯分解反应	273
模型酯类化合物的分解	275
聚乙烯酯的分解	282
聚- α -卤代丙烯酸酯的热分解	299
橡胶的离子反应	300
环化反应	301
氯化反应	305
参考文献	308
人名譯名对照	313
索引	317

第一章 緒 論

对有机化学家而言，“降解”一詞系指低分子量化合物轉变为較简单物质的断裂作用。平均分子量的降低亦是很多聚合物降解反应的特征。然而，在 高分子领域中降解所指范围則較为广泛，它包括許多能使分子量发生极小改变或者大有增加的作用。虽然在这些作用中，多数只涉及极少量的化学反应，但却很重要，因为聚合物的物理特性以及将这些聚合物在工业上用为合成橡胶、树脂和纖維时均与由这些反应所导致的大分子结构的改变和分子鏈間的一些复杂作用有关。这种物理性质的变化，与所伴同的化学变化相同，亦常称之为降解反应。

从最先說明橡胶經加热降解后能于生成异戊二烯；二戊烯及其他有关低分子物质至今已有 100 余年。随后，又发现若将由苯乙烯經輕微加热所制得的坚硬透明的玻璃进行高温分解，在分解产物中可以回收高收率的苯乙烯单体。由于直至本世紀二十年代对于鏈式反应及其性质始有所了解，因而才明确了聚合物实际上是由許多简单分子以主价鍵相連而成的綫型分子所組成的，因而在此以前，在理解这些分解反应的情况方面进展不大。于三十年代初期，由于深入研究天然聚合物结构的結果，有关天然聚合物分解作用方面的知識已积累很多。此后数年，合成塑料工业的迅速发展及时地引起了人們对降解作用的注意，它已成为与天然和合成高分子稳定性有关的涉及面很广的一項新問題。

人們对高分子物降解作用的兴趣仍在迅速增长。化学家和应用化学家們曾从不同的角度对它們进行了研究。在应用方面是与塑料工业的发展相配合的，常常研究一些与制品性能恶化作用有紧密联系的問題。某一高分子物的合意性能可能会在例如使用时因某种影响而迅速恶化。应用化学家認为对所涉及的反应原理的

研究虽有极其重要的意义，但从经济方面考虑，应尽快克服此一缺陷。因而，降解作用在工业化学家思想中变为聚合物的不稳定性及其制止方面的问题，至于在进行此项工作时，对于被阻止的降解反应的性质或有效稳定剂的作用形式则常被忽视。

化学家对于这些反应过程的基本原理进行了研究。他们的工作并不局限于那些在工业上急待解决的问题，当对高分子物的反应进行全面探讨时，曾在熟知类型的反应中发现了许多新的情况。例如，在某些氧化反应中及能够生成单体的反应中常伴有游离基型链式反应。此外，由于反应物分子具有非常长的链式结构，许多新型反应曾被发现，对于这两种情况反应的研究和分析需要新的技术和方法。

由于需对聚合反应机理作比较充分的研究和获得其他有关的实验报告以后方能推断有关分子结构的详细情况，因此在最初阶段，特别是在定量方面的进展难免较慢。例如，越来越清楚地可以看出存于大分子中少量的某些结构特征，如链的端基、支化点、含氧基团等往往是最容易引起或进行降解反应的位置。改变这些结构特征就能显著地改变降解反应的性质。将于第二章中进行比较详细讨论的聚甲基丙烯酸甲酯的热降解反应即为一例。此聚合物在 220°C 降解为单体的反应皆是通过在聚合过程中由于链的歧化使链终止而形成的未饱和端基所引起的。改变聚合条件使具有此一结构形式的端基的比例减少可以增加这一聚合物在此温度下的稳定性。

通过以后各章对于一些特殊反应的讨论将可了解，能够推断高分子结构是降解工作对于高分子化学的一项比较重要的贡献。前已述及，促使人们对于降解作用的重重视开始于对纤维素和橡胶分子结构的研究。C. S. 马维尔 (Marvel) 和他的同事们在以下所列举的工作方面最为杰出。特别是他们论证了许多聚合物的分子链节皆是按着首-尾形式排列的 (第六章)。另一重要工作是通过臭氧化作用和将臭氧化物分解并对分解产物进行鉴定的方法以确定存于不饱和聚合物分子中双键的位置 (第五章)。不久前，在

水解反应中他們曾又发现在聚乙酸乙烯酯分子中含有少量的支鏈，解释了这些支鏈的来源和形成机理（第三章）。

降解反应的分类

对于在各种因素影响下所产生的降解反应曾进行了研究。在各种因素中热、光和氧化作用虽然是最重要的影响因素，但对于工业上有直接影响的那些反应往往是混合的，它們产生的原因和作用却很难分清。在制品的生产中常接触到高温操作如輓压、模塑和挤出等，因而在一般情况下热的和氧化的反应将同时产生。在另一方面，制品在使用过程中性质的恶化往往又是由于光化和氧化性质一类的作用。在实验室中可以将这些混合反应分开来进行研究，方能对各种因素和由它們所产生的一般作用分别加以考察，以达到对整个聚合物反应作系統研究的目的。

导致降解反应的因素按性质分有物理（热、光等）和化学（氧化、水解等）二种。它們一般具有能使高分子的主鏈断裂，或者产生保持主鏈不变仅改变其取代基的反应的作用。因此，可将降解反应分为四类，在降解产物、机理和动力学方面每类反应有某些相似之处。

1. 由于物理因素所引起的降解反应。

(a) 断鏈反应——解聚反应。

(b) 非断鏈反应。

2. 由于化学葯剂所引起的降解反应。

(a) 断鏈反应。

(b) 非断鏈反应。

由物理因素所引起的降解反应

在各种能导致高分子降解的物理影响因素中热的应用最广，由它所产生的化学效应最为单纯。热降解与鏈节化学结构的关系較由光化或机械方法所产生的效应更加密切。后二种方法有能量高度集中于局部的现象，在一般情况下倾向于产生游离基型反

应。因此从热降解反应的一些主要特征，特别是反应产物，最能满意地说明聚合物在物理因素作用下所引起的行为所属的类型。

表1所列为由烯类单体所制成的一些聚合体的热降解反应挥发性产物，前十二个显然是断键反应，其余四个失去了取代基但主键维持不变。

某些加成聚合物热降解反应的挥发性产物

表 1

聚 合 物	结 构	聚合热 (仟卡/ 克分子)	降 解 产 物
甲基丙烯酸甲酯 (以及除开叔酯以外的甲基丙烯酸酯类)	$\begin{array}{c} \text{C O O C H}_3 \\ \\ \cdots \text{CH}_2 - \text{C} \cdots \\ \\ \text{C H}_3 \end{array}$	10-13	单体收率 > 90%
α -甲基苯乙烯	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \cdots \text{CH}_2 - \text{C} \cdots \\ \\ \text{C H}_3 \end{array}$	9.5	单体收率 > 90%
甲基丙烯腈	$\begin{array}{c} \text{C N} \\ \\ \cdots \text{CH}_2 - \text{C} \cdots \\ \\ \text{C H}_3 \end{array}$	—	单体收率 \approx 85%
偏二氰乙烯	$\begin{array}{c} \text{C N} \\ \\ \cdots \text{CH}_2 - \text{C} \cdots \\ \\ \text{C N} \end{array}$	—	单体收率很高
苯乙烯	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \cdots \text{CH}_2 - \text{C} \cdots \\ \\ \text{H} \end{array}$	17	单体收率 \approx 65%，有二聚体、三聚体及四聚体
异丁烯	$\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \\ \cdots \text{CH}_2 - \text{C} \cdots \\ \\ \text{C H}_3 \end{array}$	10	单体收率 20~50% 有二聚体、三聚体及四聚体
橡胶	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \cdots \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 \cdots \end{array}$	16-18	中量异戊二烯及二戊烯

續表

聚 合 物	結 构	聚合热 (仟卡/ 克分子)	降 解 产 物
丁二烯	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$	17-20	单体收率 20—30%，同时有較大的断鏈
乙烯	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$	22-25	单体收率 < 1%，分子量較大的单烯炔断鏈收率很高
丙烯腈	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \end{array}$	17.3	单体收率 \approx 1% 据称有微量HCN产生
丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	20	单体收率 \approx 1% 有較大的断鏈
丙烯	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim$	20	較大的断鏈及微量单体
乙酸乙稀酯	$\begin{array}{c} \text{OCOCH}_3 \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \end{array}$	21	在降解产物中醋酸含量 > 95%
氯乙稀	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \end{array}$	—	在降解产物中氯化氢含量 > 95%
偏二氯乙稀	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}\sim \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	14.4	在降解产物中氯化氢含量 > 95%
甲基丙烯酸叔-丁酯	$\begin{array}{c} \text{COOC}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}\sim \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	定量收率的异丁烯

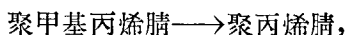
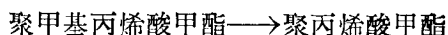
解聚作用

过去曾将某些聚合物的降解反应泛称为“解聚作用”。有时将这一名詞用为一般降解反应的同义語，亦有用以专指某些单体收率很高的反应者。

通过加成聚合反应单体或单体混合物将构成长鏈分子。除催化剂和鏈的传递剂外并没有其他分子参与反应，而催化剂和鏈的传递剂的存在仅能影响分子鏈的端基。在由物理因素所引起的断

鏈反应中，聚合物分子将逐渐断裂成愈来愈小的断鏈，因此反应的最后产物将为单体或与单体有密切关系的物质。从这些聚合的逆反应所代表的一般情况看来，可将所有由物理因素所引起的断鏈反应称之为解聚作用。这一定义比将解聚作用局限为单体收率很高的反应更为恰当，因为，在第二章中我们将可看到，包含在广义解聚作用內的絕大多数反应皆是按照同一机理进行的。

从表 1 所列聚合物的次序可知在解聚反应中单体收率可从零至 100% 范围变化。在該表中所标注的单体收率系指在最宜于生成单体的反应条件下所获得的数据。在某一聚合物的反应产物中是否有单体存在决定于一系列的因素。除不飽和聚合物聚异戊二烯和聚丁二烯外，在分子结构中若含有季碳原子常可获得較高收率的单体。当位于这些原子上的取代基之一被氢原子代替时，如：



单体的收率将极微。

从表 1 的第三栏可以看出亦可将聚合热同样分成二类^[1]，能于解聚为单体的聚合物的单体聚合热（約为 10 仟卡/克分子）仅为不能解聚成为单体的（約为 20 仟卡/克分子）一半。关于 α, α -双取代单体聚合热較低的原因，此处不詳細討論。但可断言，这主要是由于二个取代基的位阻效应使高分子结构受到較大的应变

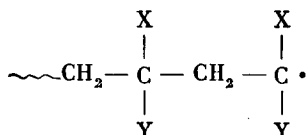
所产生的結果。从 $\begin{array}{c} | & | \\ -C & -C- \\ | & | \end{array}$ 轉化为 $\begin{array}{c} >C=C< \end{array}$ 是在聚合反应中

获得聚合热的鏈增长阶段的逆反应，含有季碳原子的聚合物在进行这一轉化时由于所需吸收的热量較少很容易产生这一反应，因而从聚合热的大小可以定性地說明这二类聚合物分解成为单体的趋向。

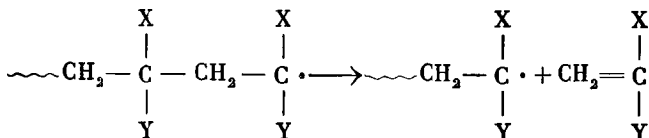
在表 1 中有若干显然与所归纳的单体产率規律不符的情况，为能圓滿地解释这一现象，尚須进行較深入的探討。将聚苯乙烯加热后单体的回收率大約为 65%。这一数值如再加上揮发性的低聚物，主要为二聚体、三聚体和四聚体，則其比例数是相当高

的。然而，若从聚合热来判断，这一聚合物应该属于不能从其获得单体的一类。聚异戊二烯和聚丁二烯亦有类似情况。

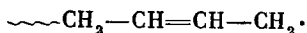
已非常清楚绝大多数解聚作用是按照游离基反应机理进行的。当单基体从高分子链的某一点分开时，连接该点与分子链的一个键将被保留，形成结构为



的游离基。此游离基将与相同的其他游离基化合或进行歧化作用，或以从相同分子的另一端或其他高分子中获取一氢原子的方式传递其活性。因而，由含有季碳原子的单体制取聚合物时季碳原子可使 X 和 Y 二个取代基具有稳定游离基的作用，后者活性较低以致分子内歧化作用

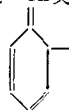


将占优势。苯乙烯中的苯基对于游离基具有特别强的稳定作用，因为未成对的电子的均化作用可使共轭能大占优势，因而没有第二取代基亦能构成产生单体的条件^①。同样，聚丁二烯和聚异戊二烯的高单体收率可根据通过链节间键的断裂所形成的烯丙游离基



的共轭能占优势以致很稳定的概念来加以解释。

① 本句按原文译则为：苯乙烯中的苯基，由于存有 $\sim\text{CH}_2 - \text{CH}$ 类型的一



些共振形式，对于游离基具有特别强的稳定作用，因而没有第二取代基亦能构成产生单体的条件。——译者注

从长鏈游离基释出单体的相对难易与碳-碳鍵热裂解后的偶联能和在封閉存于所产生的二价基中双鍵时的放热情况有关。

E. E. 路易斯 (Lewis) 和 M. A. 雷勒 (Naylor)^[2]指出, 除非于断裂后立即封閉成环, 碳-碳鍵断裂后不可能与其他任何鍵进行偶联。但从位阻要求看, 封閉成环的可能性很小。

聚合反应的过程和速率亦可用游离基的位阻因素和共振稳定作用加以說明, 有很多与上述类似的情况^[3], 例如, 从共聚反应数据, 比較反应速率时很明显地可以看出当与同一第二单体进行加聚时, 鏈端为丙烯酸甲酯較鏈端为甲基丙烯酸甲酯的游离基活性大。与同一单体相加, 前者的速率較后者約大十倍^[4]。

解聚反应的特性一旦为取代基的性质决定后, 取代基的大小虽有可能使反应速率发生极小的变化, 但在一般情况下对于反应性质并无显著的影响。例如, 在适当条件下, 很多聚甲基丙烯酸烷酯皆能近乎定量地解聚成单体。重要的例外是叔-烷基酯类, 其中以聚甲基丙烯酸叔-丁酯最为常見, 从此聚合物可馏出理論产率的异丁烯。有少数仲酯, 特别是含有庞大烷基的, 亦有此傾向, 在所获得的单体中有少量相应的烯类化合物杂质可以說明这点。

通过测定在 250°C 真空加热 100 分钟的标准情况下单体的收率, 曾对所选择的一些聚甲基丙烯酸甲酯生成单体的相对速率进行了测定。图 1^[5]所示为其結果。当解聚为单体的反应程度小于 20% 时, 单体的醇烷部分的 α 碳原子常直接与低电负性的碳原子如甲基等相连接, 后者可引起高电子密度, 使高分子主鏈具有較大的稳定性。例如, 若将正酯末端的甲基按甲基、乙基、正丙基和正丁基順序变动, 則稳定性降低, 而解聚速率增大。在較高級的酯类中, 如仲-丁基, 1,2-二甲丙基和 1,3-二甲丁基等, 亦有甲基直接連于 α 碳原子, 但它們的反应速率很高, 这是因为在长分子鏈和醇烷残基的长鏈部份間存有誘导效应的緣故。

以上所討論的这些可以获得高单体收率的聚甲基丙烯酸酯类的反应过程比較单纯, 并未伴有复杂的副反应。但在解聚聚苯乙烯

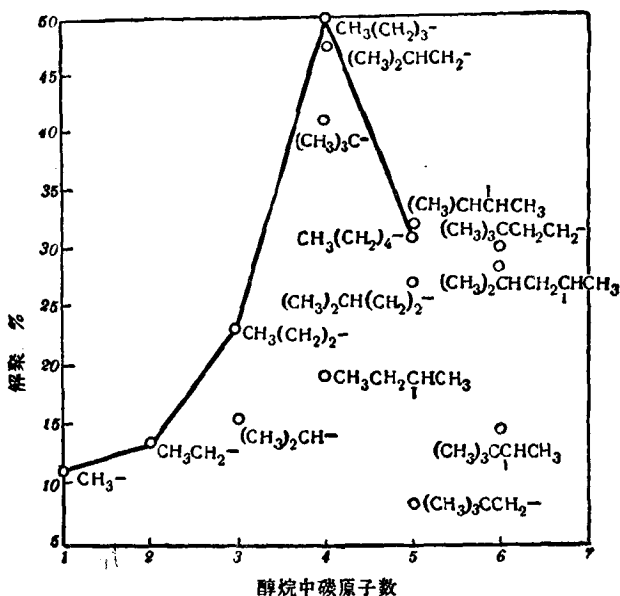


图 1 聚甲基丙烯酸烷酯的解聚作用(250°C, 真空中加热 100 分钟)

烯的竞争反应中则有相当量的二聚体、三聚体等生成。縱将其取代基进行变换, 效果亦甚微, 在标准情况下聚苯乙烯, 聚二氯苯乙烯和聚-间-三氟(代)甲基苯乙烯的单体收率皆在60—70%范围内[6]。

以上仅从组成聚合物的单基体的化学结构方面考虑, 将它作为决定聚合物解聚为单体的速率或某一聚合物经适当处理后生成单体的能力的一项因素。单体的收率亦可能与进行解聚的聚合物是在溶液中、还是纯固体或是在半液体等状态下进行分解有关。单体的收率尚有可能决定于与高分子链结构有关的各种因素。在这章中早已指出, 在聚合时于分子链中引入的少量支化点或端基等特征结构常是在降解时最易起作用的位置。因此, 单体的收率或某一聚合物降解反应的性质往往亦依赖于它的制备方法、所采用的催化剂及其浓度、聚合反应温度、聚合物的分子量等。这些