

JUHEWU JIANGJIE YU WENDINGHUA

聚合物降解与稳定化

钟世云 许乾慰 王公善 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

聚合物降解与稳定化

钟世云 许乾慰 王公善 编著

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物降解与稳定化/钟世云等编著. —北京: 化学工业出版社, 2002.9

ISBN 7-5025-4066-0

I. 聚… II. 钟… III. ①塑料-降解②塑料-稳定化处理 IV. TQ320

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 070760 号

聚合物降解与稳定化

钟世云 许乾慰 王公善 编著

责任编辑: 龚浏澄

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 武蕴韬

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 22 字数 546 千字

2002 年 12 月第 1 版 2002 年 12 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4066-0/TQ·1604

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

多数聚合物（包括合成的和天然的）在加工、贮存和使用过程中，其物理化学性质和力学性能会逐渐变差，这就是降解现象，或称老化。降解是聚合物材料在光、氧、热和生物等外界条件作用下，内部分子结构变化的过程，是材料不可避免的客观规律。降解是聚合物材料科学中一个十分被重视的课题。从材料利用的角度看，减缓聚合物材料的降解确实是很难办的事。广大科技工作者在长期深入研究了降解的本质和起因后，精心设计分子结构，苦心研制各种助剂等稳定化措施，才达到减缓聚合物材料的降解，使之达到“延年益寿”的目的。从环保角度来看，可控降解聚合物材料的开发，又成为重要目标。人们希望从规定时间内或在使用过并被废弃的聚合物材料，如包装袋、饮料瓶等会自行降解，最终达到回归自然的目的。近年来出现的光降解塑料、生物降解塑料等就是这方面的重要成果。从研究高分子微观结构角度来看，降解直接与分子结构、分子中所含基团及其所在位置等因素有关。降解的研究反过来又可证实高分子微观结构的现状。总之，降解的研究，在分子科学中已占有不可缺少的地位。

在我们长期从事高分子科学的教学和研究生涯中，降解一直是我们非常感兴趣的课题之一。早在1982年，同济大学阮金望教授就首先为研究生开设了“聚合物降解与稳定化”的课程。从那时起，将近20年时间里，又有何曼君等多位教师从事这门课程的教学工作，同时又承担了不少与聚合物材料降解与稳定有关的课题。这期间，一方面接触和积累了许多新的资料，时断时续地发表了一批论文及写下了学习笔记，另一方面深感缺乏适合研究生的教材，于是产生了编写本书的愿望。

全书共八章。第一、二章由王公善编写，第三、四、五章由钟世云编写，第六、七、八章由许乾慰编写。全书由王公善通阅和整理。本书主要对象是高分子材料专业的硕士研究生，也可作为高分子材料专业本科大学生和同行业科技工作者的参考书。

本书撰写过程中，引用了许多科学工作者的文献资料，由于篇幅限制，不能一一列出文献来源；同时，我们的工作也得到了我们家人的全力支持，在此，一并向他们表示衷心的感谢。

由于作者水平所限，书中会有不少谬误和不妥之处，在有关材料的选取和处理方面也会存在许多不尽理想的地方，恳请读者不吝批评指正。

编者

2002年3月于同济园

内 容 提 要

全书共八章。首先阐述聚合物降解现象和导致降解的因素，聚合物稳定化的必要性，以及聚合物的再生和可降解。进而深入阐述聚合物降解与稳定化的基本原理，并针对各种聚合物论述其降解过程和稳定化措施，还对塑料的再生及其稳定化、聚合物材料的阻燃稳定化和稳定化聚合物及可降解聚合物材料的设计、制备与应用加以介绍。

本书理论与实践紧密结合，既可供高等学校材料专业师生参考，也可供广大科研生产工作岗位的科技人员学习。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 引言.....	1
第二节 聚合物降解现象和导致降解的因素.....	2
一、聚合物降解现象.....	2
二、导致聚合物降解的因素.....	3
(一) 内因.....	3
(二) 外因.....	6
第三节 聚合物稳定化的必要性和可能性.....	9
一、从聚合反应和改性着手提高稳定性.....	10
二、从改进成型加工着手提高稳定性.....	12
三、从添加各种稳定剂着手提高稳定性.....	13
第四节 聚合物的再生和可降解聚合物.....	13
一、聚合物再生的意义.....	13
二、聚合物再生原理与技术.....	14
三、可降解聚合物的定义和分类.....	15
四、可降解聚合物的制备原理和技术.....	15
参考文献.....	18
第二章 聚合物降解与稳定化的基本原理	19
第一节 热降解、热氧降解及稳定化.....	19
一、热降解机理.....	19
(一) 热降解的类型.....	19
(二) 聚合物化学结构与热降解机理的关系分析.....	20
二、热降解的稳定化.....	23
三、热氧降解的机理.....	24
四、热氧降解的稳定化.....	29
第二节 光降解、光氧降解及其稳定化.....	34
一、光降解和光交联反应机理.....	34
二、光氧降解机理.....	40
三、光降解和光氧降解的稳定化.....	43
四、可光降解聚合物.....	47
第三节 臭氧降解及其稳定化.....	48
一、臭氧的形成.....	48
二、臭氧与聚合物的作用.....	49
三、臭氧降解的防护.....	51
第四节 微生物降解及其稳定化.....	52

一、聚合物的生物降解	52
二、聚合物生物降解的机理	53
三、影响聚合物生物降解的因素	55
四、聚合物生物降解的稳定化	57
参考文献	58
第三章 聚合物降解各论	59
第一节 聚烯烃	59
一、概述	59
二、聚烯烃的降解	60
三、聚烯烃的稳定体系	67
第二节 聚氯乙烯和含氯聚合物	71
一、聚氯乙烯	71
二、其他的含氯聚合物	76
第三节 聚苯乙烯和苯乙烯共聚物	77
一、聚苯乙烯	77
二、聚 α -甲基苯乙烯	83
三、苯乙烯共聚物	86
第四节 含氟聚合物	86
一、全氟聚合物	86
二、氟氯聚合物	87
三、氟氢聚合物	87
四、其他含氟聚合物	87
第五节 其他乙烯基聚合物	88
一、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯	88
二、聚丙烯腈	90
三、聚乙烯基吡咯烷酮	92
四、聚乙烯基酮	92
第六节 丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类聚合物	94
一、甲基丙烯酸酯类聚合物	94
二、丙烯酸酯类聚合物	96
三、聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸	98
四、聚甲基丙烯酸盐	98
第七节 聚二烯类聚合物	99
一、聚二烯类聚合物的氧化和臭氧化	99
二、顺式聚1,4-丁二烯	101
三、聚戊二烯	101
四、聚1,2-丁二烯	102
五、顺式1,4-聚异戊二烯	102
第八节 杂链聚合物	103
一、聚酯类	103

二、聚酰胺类	107
三、聚醚类	113
四、聚氨酯类	117
五、聚砜类	118
六、聚硅氧烷类	119
七、聚硫化合物类	120
八、天然聚合物	120
参考文献	121
第四章 聚合物在加工过程中的降解	124
第一节 概述	124
一、加工过程中引起降解的因素	124
二、聚合物加工中降解与稳定的评价方法	125
三、聚合物降解在加工中的利用	128
第二节 聚氯乙烯在加工过程中的降解	128
一、聚氯乙烯降解的特点	128
二、影响聚氯乙烯加工稳定性的因素	128
第三节 聚甲醛在加工过程中的降解	132
一、降解	132
二、聚甲醛的稳定	133
第四节 降解在加工上的应用	133
一、天然橡胶的素炼	133
二、聚乙烯的交联	134
三、接枝和嵌段共聚	134
参考文献	138
第五章 聚合物的稳定剂	139
第一节 热稳定剂	139
一、热稳定剂的定义和分类	139
二、热稳定剂的作用机理	140
三、几类热稳定剂的化学特征和应用特性	142
四、聚氯乙烯热稳定剂研究的新进展	152
第二节 光稳定剂	153
一、光稳定剂及其分类	153
二、各类光稳定剂及其作用机理	154
三、紫外光稳定剂的保护效率和应用技术	171
四、光稳定剂研究开发的新趋势	174
五、常用的光稳定剂	176
第三节 抗氧剂	184
一、自动氧化作用和抗氧剂的分类	184
二、抗氧剂的作用机理	185
三、聚合物熔体的稳定	187

四、聚合物使用过程中的抗氧稳定化·····	193
五、常用抗氧剂·····	194
参考文献·····	196
第六章 塑料的再生及其稳定化·····	197
第一节 废塑料的来源及其对环境的危害·····	197
一、废塑料的来源及其对人类的危害·····	197
二、塑料垃圾引起的社会问题·····	198
第二节 废塑料的收集、分离和再生·····	198
一、废塑料的收集·····	198
二、废旧塑料的鉴别与分选·····	199
三、废塑料的处理技术·····	201
第三节 再生废塑料的改性技术·····	202
一、废塑料的性能特点·····	202
二、稳定剂对再生塑料的重要性·····	203
三、相容性技术在混合废塑料再生利用中的应用·····	203
四、再生混合塑料的合金化·····	207
五、再生塑料的增韧改性·····	208
六、再生塑料的化学改性·····	213
七、再生塑料的增强改性·····	217
八、活性粒子的填充改性·····	219
第四节 热塑性塑料的再生及其稳定化·····	226
一、聚烯烃·····	226
二、聚苯乙烯·····	234
三、聚对苯二甲酸乙二醇酯·····	239
四、聚氯乙烯·····	243
第五节 热固性塑料的再生及其稳定化·····	249
一、热固性塑料的品种及其制品·····	249
二、热固性塑料的再生技术·····	249
参考文献·····	250
第七章 聚合物材料的阻燃稳定化·····	251
第一节 引言·····	251
一、聚合物材料与火灾·····	251
二、火灾起因与聚合物材料的阻燃·····	252
三、社会及经济重要性·····	252
第二节 聚合物材料的燃烧机理及阻燃抑制·····	252
一、聚合物材料的燃烧过程·····	252
二、聚合物材料的燃烧反应及阻燃抑制·····	253
三、聚合物材料燃烧时的发烟性和释气性·····	260
第三节 聚合物材料的阻燃机理和阻燃方法·····	267
一、聚合物材料的阻燃特性和阻燃机理·····	267

二、聚合物的阻燃性与分子结构的关系·····	268
三、自熄性聚合物的合成·····	268
四、阻燃剂及阻燃机理·····	270
第四节 常用阻燃聚合物材料的设计与生产技术·····	278
一、热塑性阻燃塑料的设计与制备·····	278
二、热固性阻燃塑料的设计与制备·····	289
三、阻燃性橡胶及橡胶制品·····	293
四、防火涂料、防火堵料和防火密封料·····	295
五、聚合物材料的抑烟技术·····	299
六、材料阻燃处理中的新技术·····	300
第五节 聚合物材料的燃烧试验·····	300
一、聚合物材料燃烧性能测试方法及有关标准·····	301
二、专业工业领域的燃烧试验方法·····	307
参考文献·····	310
第八章 稳定化聚合物材料及可降解聚合物材料的设计与应用·····	311
第一节 聚合物分子设计和材料设计概论·····	311
一、聚合物的化学、物理结构·····	311
二、设计概念及基本方法·····	312
第二节 稳定化聚合物的设计与制备·····	313
一、耐氧化性聚合物的设计与制备·····	313
二、耐高温聚合物的分类及主要特征·····	316
三、具有预期寿命的聚合物材料·····	323
四、聚合物结构改性在热氧稳定中的局限性·····	323
第三节 可光降解聚合物材料的设计与制备·····	324
一、聚合物光敏降解过程·····	324
二、共聚得到的可光降解聚合物·····	325
三、有添加剂的可光降解聚合物·····	325
第四节 可生物降解聚合物材料的设计与制备·····	328
一、聚合物的生物降解·····	328
二、可生物降解聚合物的设计与制备·····	334
参考文献·····	341

第一章 绪 论

第一节 引 言

自从 1920 年富有独创精神的德国化学家 Hermen Staudinger 创立大分子概念以来，聚合物科学有了惊人的发展，它已经成为一门重要的、独立的学科。今天，聚合物生产也已成为最重要的材料工业之一。

高分子材料具有众多优点，如原料来源丰富，密度小，力学、电学、光学性能优良，耐腐蚀，成型加工简便，制造能耗低等。因此，它已经被广泛运用于国民经济的各个领域，成为继水泥、钢铁、木材之后的第四大材料。据统计，世界上仅合成高分子材料就约有 300 多种（其中有 60 余种最为常用），其规格和品牌数量则在数万种以上。

高分子材料从通用型开始发展了工程型、特种型，20 世纪 80 年代又发展了复合型和功能型。到 21 世纪，复合型和功能型的高分子材料将继续在能源、信息、宇航、通讯、运输等各行各业中发挥更大作用，成为不可替代的材料。然而，在 80 多年的发展中，高分子材料也暴露出一些缺点，其中最突出的、最致命的是易老化和易燃烧。解决这两个难题，无疑对材料科学、人类文明的进一步发展，都具有极为深远的意义。

高分子材料在加工、贮存、使用的过程中，物理化学性质和力学性能会逐渐变差，这称为老化，或称降解。这是一种不可避免、不可逆的客观规律。自然界的各种材料，即使是钢铁、岩石，也都会老化。只是在时间尺度上，高分子材料的老化和降解历时相对较短。我们不能要求材料“长生不老”，但在清楚了老化的本质和起因后，可以采取一定的措施，使之“延年益寿”。这也就是研究聚合物降解与稳定化的最终目的。聚合物的降解及稳定化问题是聚合物科学中的一个十分重要的分支。聚合物的降解和聚合物的内在因素及聚合物所处外界条件密切相关。在科学技术高度发展的今天，掌握聚合物降解的客观规律，其意义十分深远，不仅可人为地采取各种稳定化措施，延长聚合物的使用寿命，最大限度地利用材料，而且还可人为地使废弃聚合物加速降解，使之回归自然，保护了环境，做到人类和自然和谐相处。

然而，对于如此庞大的高分子材料体系，研究其老化的本质和起因并非易事。因为每种高分子材料，甚至同种高分子材料，由于其“出生史”和“成长史”的差异（即，它们的合成方法、使用环境等各不相同），它们老化的本质和起因也不尽相同。其间既存在共性问题，也存在个性问题，需要理论和实践相结合才能逐个真正解决。

为了使读者对高分子材料的降解特性有较深入的了解，本书将在第一、二章介绍降解和稳定化的基本原理，使读者对其共性有一个全面的了解。在第三章中，再对一些具体的高分子材料作逐个详细介绍，便于读者在实际工作中的应用。在第四章中，将着重介绍在加工过程中的降解与稳定化。据大量实践证明，高分子材料的“寿命”约有一半是损失在加工过程中的，另一半才是在贮存和使用过程中消耗的，因此若能减少加工过程中的损失，就等于延长了使用寿命。降解是不可避免的客观规律，在对聚合物降解的共性和个性充分了解的基础

上，我们将清楚地认识到：为使聚合物有较高的稳定性，采用添加稳定剂的方法，最简便、最经济和最有效，在第五章中，我们将详细地介绍聚合物用的各种稳定剂。从充分利用材料、节约自然资源角度看，高分子材料，尤其是大品种的高分子材料的再生十分重要，研究再生技术和再生高分子材料的稳定化也成为热点，这将在第六章中讨论。高分子材料的燃烧过程是一个急剧降解、快速老化的过程，在第七章中我们将就此着重讨论它的阻燃。在最后一章，第八章中，将讨论可降解高分子材料的设计和应用，这些材料的开发减少了“白色”污染，保护了农用土地墒值，成为世界瞩目的课题。

在此需要简单说明的是，在以后的文章中，可能会出现一些通用的术语，如老化（aging）、降解（degradation）和劣化（deterioration）；聚合物（polymer），高分子材料（macromolecular materials）和树脂（resin）等。它们虽有细微的含义差别，但并没有本质区别，一般只是专业人员因个人习惯和偏爱在不同场合的混用。

第二节 聚合物降解现象和导致降解的因素

一、聚合物降解现象

无论是天然聚合物还是合成聚合物，在加工、贮存、使用的过程中，都会产生降解现象。

棉、麻、天然丝织品，在穿着或使用时间较长后会泛黄、变色、脆化，这是天然聚合物降解的表现。汽车或自行车的橡胶轮胎在使用一段时间后，会硬化、龟裂甚至破裂；手套、热水袋等乳胶制品使用一段时间后发粘，这些都是橡胶降解的表现。酚醛等热固性树脂，在加工过程中若温度过高或加热时间过长，产品会由淡黄色变为褐色、深褐色，直至变为黑色而粉化，尚未使用就已破坏，这是塑料在加工过程中的降解表现。由不饱和聚酯或环氧树脂为主，制成的玻璃纤维增强塑料（俗称玻璃钢），若没有采取稳定化措施，经日晒雨淋，会很快泛黄，透明度下降，最后变脆粉化，这是热固性树脂在使用过程中的降解表现。没有足够光稳定剂的聚丙烯管材，露天放置不到20天（约400h），其力学性能和物理性能都将显著变差；透明的塑料如聚苯乙烯等在贮存和使用中透明度下降，出现银纹，直至龟裂，这些都是常见热塑性塑料降解的表现。工程塑料、特种塑料等，尽管其降解速度较通用塑料慢些，但也会因环境的变化而老化。

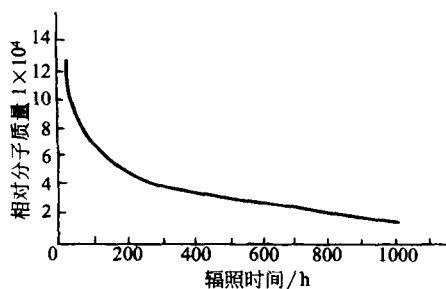


图 1-1 紫外线照射下，聚丙烯薄膜分子量的变化曲线

上述例子都是聚合物降解后可观察到的现象。实际上，聚合物的老化是从它“诞生”就开始了，即高分子材料一经合成就开始了降解。降解的微观表现主要是相对分子质量的降低和相对分子质量分布的变化。开始相对分子质量的降低是肉眼观察不到的，只有下降到一定程度时，各种力学和物理性能急剧变化，导致明显的外观变化。图 1-1 表示了聚丙烯薄膜经紫外光照射后相对分子质量的变化情况^[1]。由图可知，照射开始不久，相对分子质量迅速降低，断链数与辐射时间成直线关系。但是此时其力学和物理性能仍基本保持。在较长时间辐射

后，聚丙烯薄膜样品才产生细小龟裂并变脆，力学和物理性能变坏。进一步的研究还发现，降解产生的活性中心可导致一定的交联反应，可使相对分子质量增高，但是断链仍起主导作用，使相对分子质量最终表现为降低。

既然高分子材料的降解在其诞生时就已经开始，那么最重要的就是必须确定降解到何种程度，材料会失去其使用价值。这与材料的用途有关。用途不同，达到破坏所经历的时间不同；而用途又常常依赖于材料的某一个或几个主要性能。也就是说，只要材料的这几个主要性能仍在临界值之内，该材料就是可以继续使用的。

高分子材料的性能是多种多样的。大体上可分为体积性能和表面性能两大类。拉伸强度、压缩强度、伸长率等性能属于体积性能。如果高分子材料表面降解较严重，而体积性能仍在临界值之内，则仅仅使用体积性能的材料就不能算作已经破坏，或言它还在使用寿命之内。光学性能、某些电性能等与表面性能密切相关。当表面降解到一定程度，已出现银纹、变色时，尽管体积内部仍有足够良好的光学性能，但作为光学材料时其整体已遭破坏，就是寿终正寝了。根据用途需要来确定稳定化措施，不仅可充分利用材料，也可降低材料的成本，具有很重要的实用价值。

二、导致聚合物降解的因素

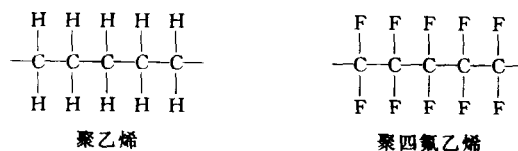
导致聚合物降解的因素，可分为内因和外因两个方面。内因是降解的本质因素；外因是条件，它通过内因使聚合物降解。内外因素往往相互作用，交替影响，使降解成为一个较复杂的过程。只有在搞清内外因的基础上，从内因着手，顾及外因对内因的影响，采取适宜的稳定化措施，才可以达到延长高分子材料使用寿命的目的。

内因主要包括聚合物的组成及其链结构、聚合物所处的聚集状态以及聚合物中本来具有的或加工时外加的杂质等。外因是指聚合物所处的使用环境。所以，外因又称环境因素。光、热、氧、臭氧、水、化学药品、高能辐射、机械力、微生物、昆虫等都是重要的外部因素。为研究方便，常常单独地研究某一外因对降解的影响；实际上，上述外因往往同时存在，而单独只有一个外因的情况反而少见。当多种外因同时存在时，它们之间有相互影响，这些影响可能互相叠加，也可能互相抵消，这是采取稳定化措施时必须考虑的。

(一) 内因

1. 聚合物的组成及其链结构

聚合物的组成不同，其降解情况不同，这是十分容易理解的。组成不同，化学键的强度不同。结合能低的键容易在外因作用下断裂。最典型的例子是老化性能差别悬殊的聚乙烯和聚四氟乙烯。它们的化学组成和链节结构分别如下：

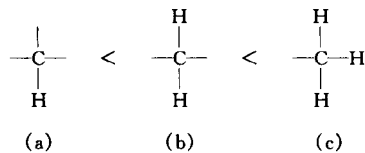


可见，聚合度相同时，二者的差别仅是一个氟原子和一个氢原子的不同。聚四氟乙烯有“塑料王”之称，它不仅有卓越的耐化学性能、耐高低温性能、优秀的介电性能和极低的摩擦系数，而且具有优秀的耐老化性能。但是，聚乙烯的耐老化性能却去之甚远。例如，未经稳定化处理的0.1mm的聚乙烯和聚四氟乙烯薄膜同在户外放置，前者仅2~3个月就老化了，而后者在75个月后仍无明显老化迹象。

究其原因发现，首先是 C—F 键和 C—H 键的键能不同。C—F 键的键能为 5.0×10^2 kJ/mol，而 C—H 键的键能为 4.1×10^2 kJ/mol。更为重要的是，氟原子半径为 6.4nm，比氢原子的 2.8nm 大得多。而 C—C 键长约 13.1nm。于是可知氟原子正好很严密地把碳原子包围在其中。氟原子不仅自己十分稳定，还保护了碳原子免受其他原子的攻击，从而使聚四氟乙烯具有优秀的耐老化性能。

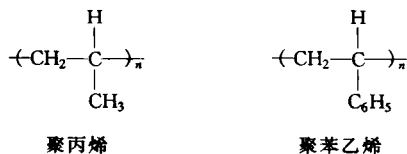
在聚合物中除碳、氢之外，还有其他元素或基团也会对稳定性造成影响。这种其他元素或基团可能就是一个结构上的弱点，是导致聚合物降解的活性点。例如，分子中的不饱和双键、羟基、羧基、聚酰胺中的酰胺基团、聚碳酸酯中的酯基、聚砜的碳硫键等，都是导致降解的主要内因。

在研究聚合物的氧化反应中发现，反应速率决定于氧化剂从聚合物分子上夺取氢原子的难易程度；而夺氢反应的速率又取决于 C—H 键的类型。与低分子化合物相同，聚合物中的 C—H 键的强度按下列顺序排列：



即聚合物链支化点上的氢 (a) 比亚甲基上的氢 (b) 更易被夺取。在链端或支链端的甲基上的氢 (c) 最稳定，最不易被夺取。这就是聚丙烯比线型聚乙烯更易氧化的重要原因。

根据夺氢反应的难易，决定氧化速率来推断聚合物的降解快慢是十分实用的原则。但仍需考虑其他因素，如聚苯乙烯和聚丙烯都有一个叔碳原子，都含有一个活泼的氢，如下式：



聚苯乙烯的活泼氢是烯丙基氢，按理它应比聚丙烯上的活泼氢更易反应。实践证明聚苯乙烯的氧化稳定性远大于聚丙烯。霍金斯 (W. L. Hawkins) 认为，这是由于庞大的苯环对活泼氢有遮蔽作用的缘故。汉森 (Hansen) 对聚苯乙烯及其相关聚合物稳定性的实验数据，证实了霍金斯的推断。当在苯基与主链之间加入不同长度的亚甲基时，它们的稳定性就迅速减小。见表 1-1^[2]。

实验证明，在烯类高分子中，头-尾键接方式占多数，但当发生偶合终止或歧化终止时，会产生少量的头-头（或称尾-尾）键接和端双键。这就形成聚合物链结构的弱点，成为降解的发生点。当聚合反应中存在某些杂质或聚合条件变化不稳定时，会发生异常反应，形成甲基支链、长烷基支链、链内双键、侧链双键等，这些也是聚合物中的薄弱部分，容易引起聚合物的降解。例如，在烯烃类橡胶中含有许多双键结构，其含量越多就越易降解；而含有大量头-头结构的聚氯乙烯比含少量该结构的聚氯乙烯更易加热降解；含斥电子取代基的（如—CH₃）聚合物比含吸电子取代基（如—CH—Cl）的聚合物易于降解。

相对分子质量大小对降解的影响，随聚合物的不同而不同。有的聚合物的稳定性随相对分子质量的增大而增大，如聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯。有的聚合物则刚好相反，其稳定性与相对分子质量大小无关，如聚异丁烯等。这主要取决于相对分子质量的增大对其不规则

结构的影响：相对分子质量增大使相对不规则结构减少的，稳定性就增大；反之则降低。

表 1-1 聚苯乙烯及其相关聚合物氧化稳定性数据

聚合物	结构	诱导期/h	
		80℃	110℃
聚苯乙烯	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} \right)_n$	—	>10 000
聚 3-苯基-1-丙烯	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2}{\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}} \right)_n$	>10 000	1900
聚 4-苯基-1-丁烯	$\left(\text{CH}_2 - \underset{(\text{CH}_2)_2}{\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}} \right)_n$	500	30
聚 6-苯基-1-己烯	$\left(\text{CH}_2 - \underset{(\text{CH}_2)_4}{\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}} \right)_n$	200	13

相对分子质量分布对聚合物的降解的影响是肯定的。相对分子质量分布宽的聚合物通常稳定性较差。这是因为相对分子质量分布宽的聚合物其低相对分子质量部分必然较多，于是容易降解。

支化度是指聚合物分子链上分支的程度。支化度越大，链结构上的薄弱环节就越多，也就越容易降解。高压聚乙烯主链每 1000 个碳原子上约有 8~40 个长的支链，而低压聚乙烯每 1000 个碳原子上仅有少于 5 个的较短的支链。所以，高压聚乙烯较低压聚乙烯而言，热降解性能差得多。

2. 聚合物的聚集状态

固态聚合物的聚集状态有晶态、非晶态、取向态、橡胶态及超分子结构等。结晶态还有结晶构型和晶粒大小的区别。结晶状态和聚合物的链结构规整性、温度、成型工艺及后处理工艺有关。

降解与聚集状态密切相关。一般来说，非晶态材料比晶态材料的密度小，容易被氧、水和化学物质所渗透，从而发生氧化、水解等方式的降解。聚乙烯单晶和等规立构聚丙烯与氧的反应量很少，而含有支链的聚乙烯与氧的反应量却大得多，见图 1-2。在其他条件相同时，含支链的聚乙烯比结晶聚乙烯更易降解。对同一种线型聚乙烯采用不同的成型加工后做其累积吸氧试验，结果如图 1-3，曲线 1 是用 100 兆镭的射线辐射，在 100℃ 交联后的氧吸收，它的透氧性最高，吸氧量最大。其次是采用压塑的线性聚乙烯（见图 1-3 中的曲线 2）的吸氧量。经过退火处理的线性聚乙烯（见图 1-3 中的曲线 3）吸氧量则更少。若将线性聚乙烯，以 0.04% 的二甲苯溶液，在 85℃ 时制成细小结晶（见图 1-3 中的曲线 4），再在 100℃ 时观察其吸氧量，发现其值最小。这证明不同工艺所产生的不同聚集状态，降解程度完全不同。

3. 杂质

杂质包括在聚合过程中必然进入的杂质和加工过程中必须加入的杂质。聚合中的引发

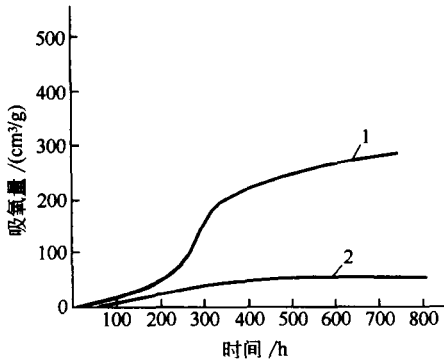


图 1-2 含支链型聚乙烯和线型聚乙烯随时间的吸氧量
1—含支链型聚乙烯；2—线型聚乙烯

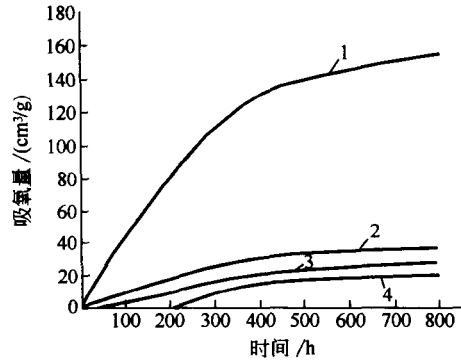


图 1-3 在 100°C 时，不同成型工艺的线型聚乙烯随时间的累积吸氧量曲线
1—100 兆镭辐射；2—压塑成型；3—压塑成型后经退火；4—结晶的线型聚乙烯

剂、乳液聚合时的乳化剂、悬浮聚合中的分散剂、反应中未聚合的单体和副产物、聚合时与金属设备接触而带入的少量金属离子等，都是聚合过程中会进入的杂质。在加工过程中加入的增塑剂、补强剂、硫化剂、硫化促进剂、填充剂、颜料等都是必须加入的杂质。

大多数杂质会加速聚合物的降解。比如，氧化剂均为过氧化物，它们是引发自由基反应的引发源；有些杂质如铁、锰、铜等金属就是氧化过程中的催化剂；而颜料常常是对降解起阻止作用的，如橡胶中加入的炭黑、黑色汽车漆中的炭黑均有防老化的作用。当然，颜料的用量、颜料在聚合物中的分散性、颜料本身的粒度和晶型都会直接影响其防老化的性能。最明显的例子是白色涂料中加入不同钛白颜料的结果，当其他配方完全相同时，用锐钛型钛白和金红石型钛白的涂料，在紫外光照射下，前者较易粉化。这是由于不同晶型的钛白粉，其光学活性和光学性质是不相同的，因而防老化性能也不相同。

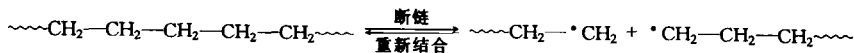
总之，杂质是造成聚合物降解的一个不容忽视的内因。

(二) 外因

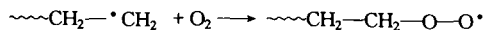
1. 热、环境温度和热氧的影响

热具有很高的活性。受热可加速聚合物分子的运动，从而引起聚合物的降解和交联，使其性能降低。较高的温度还会使聚合物产生热分解。这在加工过程中应引起重视。

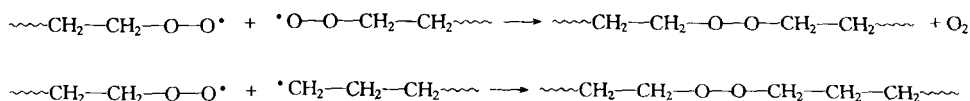
聚合物的化学键在受热时会断裂，产生自由基。这种极不稳定的自由基又与周围分子发生反应，使之断裂而形成更多的自由基。然而，由于在聚合物的基体中，大分子自由基的移动受到限制，它们相互碰撞又重新结合的机会较多，如：



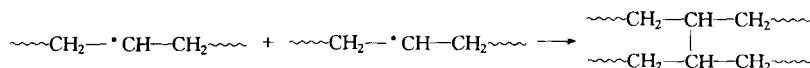
但是，若有氧存在时，大分子自由基将与氧迅速作用，形成的过氧自由基就不能再结合生成原来的分子。



过氧化自由基相互之间或与烷基自由基可进一步反应：



当聚合物的侧链或侧基发生断裂而形成自由基时，这些自由基如果相互结合，则可产生交联结构：



若有氧存在时，也会产生过氧交联键，但这种过氧交联键不如碳交联键稳定。

过高的温度，即使在没有其他因素影响的情况下，也会使聚合物分子链断裂而降解。例如，聚氯乙烯的加工中，注射或挤出螺杆中极少的氧也会使之降解，甚至碳化分解出氯化氢。

地球上的一般地区的环境温度不会太高，即使在夏季我国大多地区的最高温度也仅在 37~44℃ 之间，地面的极端温度也仅 65~75℃。这种环境温度对聚合物的降解影响是不大的。但在有光、氧等其他因素同时存在时，会同时发生降解和交联反应。降解的结果，表现为相对分子质量降低、材料的强度和延伸率下降；交联的结果，表现为相对分子质量增大、材料的刚性和硬度提高。但热氧作用的结果最终造成材料性能下降。

2. 光的影响

太阳光是影响聚合物降解的最主要外因之一。户外使用的聚合物制品都会受到它的影响。

太阳光的波长范围在 150~10 000nm 之间。根据波长的不同，可分为三个光区：紫外光区、可见光区和红外光区。太阳光通过大气层时，由于大气层的消光作用，过滤掉了波长小于 290nm 以及大于 3000nm 的光，所以能照射到地面的是：

- 紫外光区，波长为 150~400nm，约占照射到地面的太阳光的 5%；
- 可见光区，波长为 400~800nm，约占照射到地面的太阳光的 40%；
- 红外光区，波长为 800~3000nm，约占照射到地面的太阳光的 55%。

尽管紫外光仅占 5%，但由于它的能量大，对聚合物的破坏作用是严重的。根据爱因斯坦的光化学当量法则，光的吸收是以光量子为单位进行的，即以一个分子或一个原子一次吸收一个光量子的方式进行。一个光量子的能量由下式表示：

$$E = h \cdot \nu = hc / \lambda$$

式中 h ——普朗克常数， $6.62 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{S}$ ；

ν ——光的频率；

c ——光速， $2.998 \times 10^{10} \text{cm/s}$ ；

λ ——光波长。

由于每个分子（原子）只吸收一个光量子，则每摩尔分子（原子）吸收的能量称为 1 个爱因斯坦（ E ），实用单位为千焦耳（kJ）或电子伏特（eV），则

$$1E = N h \nu = N h c / \lambda = 1.197 \times 10^{-5} / \lambda (\text{kJ} \cdot \text{nm}) = 1.24 \times 10^3 / \lambda (\text{eV} \cdot \text{nm})$$

式中 N ——阿伏伽德罗常数（Avogadro），为 6.23×10^{23} 。

由上式可算出各种不同波长光的能量，见表 1-2。作为比较，表 1-3 给出了各种化学键