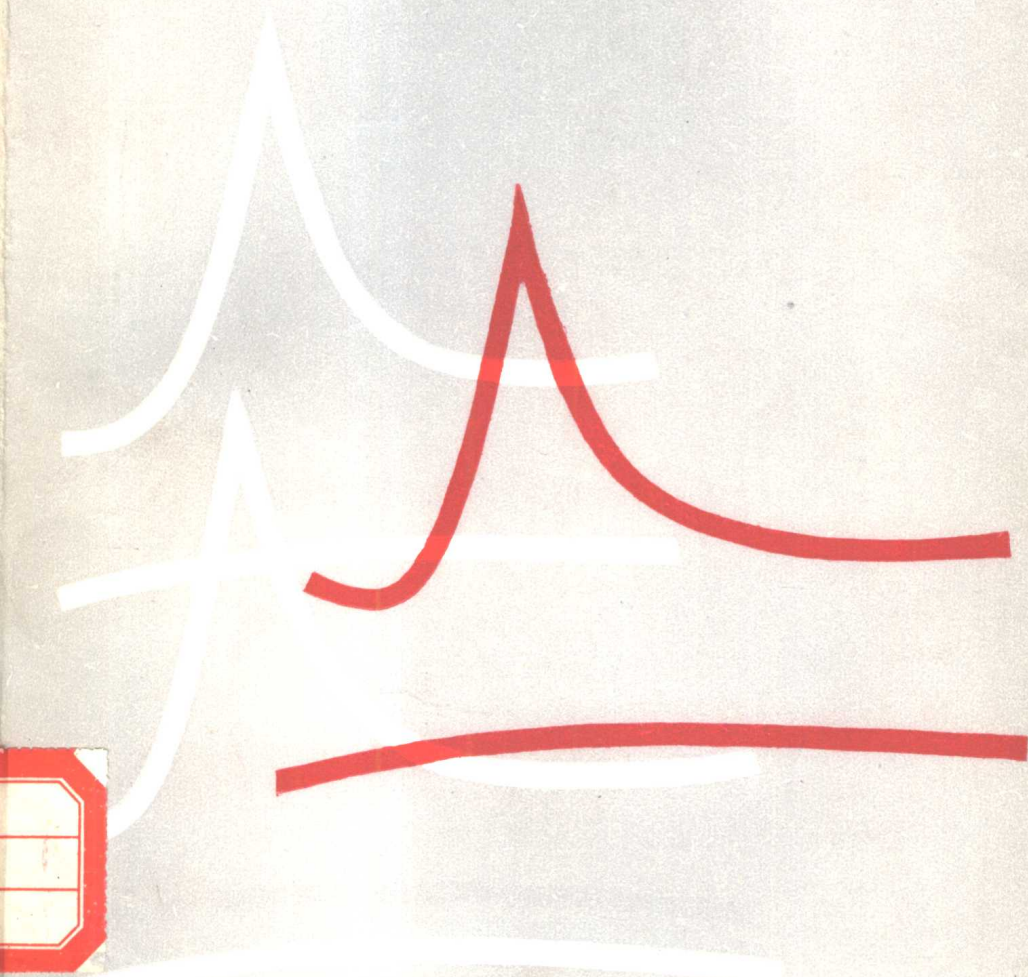


高分子化合物力化学

〔苏联〕 H.K.巴拉姆鲍伊姆 著



化学工业出版社

高分子化合物力化学

〔苏联〕 H.K.巴拉姆鲍伊姆 著

江婉兰 费鸿良 译

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

高分子化合物力化学是一门建立在高分子化学与固体力学基础上而产生的新兴边缘学科,研究高聚物在机械力作用下的化学现象和化学过程,对高聚物的合成、加工与应用具有重要意义。本书汇集了国外学者在本学科领域的重要科研成果,比较全面地介绍了这一学科的概貌。讨论了在橡胶制品生产、再生胶、薄膜、纸张、纸板、塑料、人造革、涂料与颜料、纺织工业、人造纤维生产以及高聚物化学加工(水解、酒精工业等)中的力化学过程,提出了完善这些工艺和创建新工艺、发展新品种的主要途径。

本书除绪论外,分为六章,内容涉及到力化学过程的各个方面,如力化学活化,力化学降解,力化学合成及改性;在超声波,冲击波,电压冲击,超高压及剪切、相转变时的力化学现象;高聚物受到磨损、磨耗和疲劳等作用中的力化学过程以及高聚物机械加工时的结构变化等等。

本书可供从事高聚物合成、天然及合成高聚物加工部门中的科技人员阅读,也可供高等院校有关专业师生参考。

本书部分译稿曾由陈耀庭同志校阅。

Н. К. БАРАМБОЙМ

МЕХАНОХИМИЯ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ

СОЕДИНЕНИЙ

МОСКВА ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1978

高分子化合物力化学

江婉兰 费鸿良 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $10\frac{3}{4}$ 字数296千字 印数1—4,400

1982年11月北京第1版 1982年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3436 定价1.35元

前 言

二十世纪科学的发展表明，最新和最重要的科学成果产生于边缘科学研究之中。在力学和化学这两个看起来很疏远的领域产生了很有前途的力化学便是一个实例。

聚合物力化学加工方法的进展，特别是在一些新的领域（如金属及合金加工、润滑、金属成型、非典型单体有机物的聚合等等）力化学现象的出现及其实际有效应用，使得有必要对新成果进行总结，同时对过去的工作给予批判性的评论。力化学有着独立性并且是完全崭新的学科，它涉及新的化合物和新的应用领域。

目前，力化学作为研究物质在机械力作用下的化学现象和化学过程的一门学科，很有前途。在很多国家，首先是在苏联，也是一个迅速发展的研究方向。

近年来发表了许多论述力化学个别问题及整个学科方向的重要专著和评述^[1-10]。

本专著不仅包括国内外有关力化学的文献资料，而且对某些著名的原理进行了批判性的审议。

化学博士 A. Б. 塔乌勃曼 A. Б. (Таубман) 在审阅手稿时提出了宝贵意见，莫斯科轻工业学院胶体化学教研组的同事们大力协助完成了手稿。作者谨向他们致以深切的谢意。

化学博士、教授
H. K. 巴拉姆鲍伊姆

目 录

前言

绪论 聚合物力化学的基本概念	1
力化学过程的分类	5
活化状态	6
力作用下聚合物化学转化的方向	10
力裂解的特点	11
力化学过程的单元反应	15
第一章 各种力活化过程	26
化学降解的力活化	31
聚合物系转化的力活化	34
光化学卤化反应的力活化	34
第二章 聚合物的力降解	38
聚合物变形及破坏时伴有的现象	42
电子发射	42
发光	44
表面电荷及电场	45
热辐射	46
无线电波的产生	46
X-射线发射	46
力裂解的主要结果	46
聚合物分子量的下降	47
力裂解时能量变化的评论	48
自由基的生成	49
新端基的生成及聚合物光谱特征的变化	62
单体及其它低分子物的析出	64
溶解度的改变	68
可塑性的改变	69

大分子构象及构型的改变	71
聚合物级分及分子量分布的改变	72
强度的改变	74
电化学性质的改变	77
力降解时对各种作用稳定性的改变	78
力降解时其他性质的改变	79
各种不同因素对力降解的影响	81
聚合物化学特性	81
链的构象	84
聚合物的声学性质	85
聚合物分子量	85
温度	87
气体介质的特性	95
接受体特性	102
液体和蒸气介质特性	108
分散度	113
定向程度	117
力作用种类 强度 设备的材料	120
聚合物共混物的力降解	125
三维聚合物降解的特点	131
不同能量同时作用的影响	137
力降解的总特点	140
力降解的实际意义	143
第三章 聚合物的力化学合成及改性	148
力化学合成的方向	148
各种因素对力化学合成的影响	156
组分的化学特性对力化学合成的影响	162
聚合物-聚合物体系	162
聚合物-单体体系	165
聚合物在单体中的冷冻溶液及分散体	175
“共同”合成	179
聚合物-活化剂-传荷络合物体系	183

聚合物-固体填充剂体系	187
单体-力引发剂体系	188
力化学合成产物分析	204
力化学共聚物的性质	208
在聚合物及单体溶液中的力化学过程	218
第四章 在超声波、冲击波、电压冲击、超高压及剪切、相转变作用时的力化学现象	227
超声波作用	227
溶液的相转变	243
电压冲击	250
聚合物中的吸附与溶胀	251
超高压剪切	254
冲击波	256
第五章 聚合物磨损、磨耗及疲劳过程中的力化学过程	258
第六章 聚合物机械加工时结构的变化	277
聚合物机械加工的宏观结构及表面性质	277
聚合物的超分子结构	297
结语 力化学过程实际应用的展望	309
文献	317

绪论 聚合物力化学的基本概念

力化学是介于力学和化学这两门科学之间的新兴学科，研究物质在机械力作用下的化学转化，这些转化具有重大的实际意义。它不仅为创建新颖的化学物质和具有给定性能新材料的加工方法开辟了广阔的前景，而且也为解决固体物理、物理化学、生物学及生物化学等一系列共同问题打开了途径。

力化学可分成高分子化合物力化学和低分子化合物力化学两个基本方向。

第一个方向是研究高分子体系。在机械作用下参加化学转化的组分（原料或产物）至少有一个是高分子物。第二个方向是研究低分子组分（无机化合物、有机化合物或混合物）的转化。

然而，上述分类在某种程度上是相对的，因为高分子概念的发展，已把无机物作为无机高分子看待，同时又合成出了离子聚合物和元素有机聚合物，否定了在分子中必需有共价键这一概念。

本专著仅阐述高分子化合物力化学领域内的研究成果。

如果从历史的观点来评论力化学的实际应用，则应给无机物力化学以优先地位。但是，力化学现象的第一个科学评价、其特点的论证与确立，则都是在研究有机高分子化合物后作出的。这些概念的发展在开初的年代内曾是非常复杂和互相矛盾的。

仅在三十多年前，多数高分子研究工作者还认为，用普通刀子切割粉碎比如一块天然橡胶时会剪断聚合物大分子是件可笑的事。但如果有谁想用实验来证实这一观点的“荒诞”，那么他们就会发现，机械破碎过的橡胶分子量确有明显的下降。原来，高聚物甚至在这种破碎过程中，聚合物链也会变短，即发生了链断裂。当然，聚合物链不是简单地“被刀割断”，它的断裂是切割过程中受剪切应力作用而引起的。

所有这些，在很长时间后才比较清楚。开始发现在破碎纤维素过程中也有这类情况，研究工作者都用各种次要的原因来解释。虽然金刚钻的三维晶格结构是公认的事实，但是它的机械破碎、破裂、研磨的可能性等都不是用机械力作用下化学键直接破坏来解释，而是用空间晶格有缺陷等等来说明。而且当时已经知道并在实际上也已广泛应用了橡胶的机械塑炼，即通过强烈的捏炼以提高橡胶的可塑性，但是，即使像这样一个过程也被解释为氧和电荷的作用以及橡胶粒子破坏等等，即都是用次要的原因来解释的，而不从机械破坏聚合物链这一根本原因来解释。

只有施陶丁格 (Штаудингер) 断言，在机械加工时，链状分子会发在断裂。尽管许多研究工作根据力化学原理承认有力裂解事实，但在相当长时间内还怀疑这一过程的真正机理。

后来确认：力裂解，即聚合物链破坏不是个别的现象。在机械作用不是非常强烈的情况下就会发生这一现象，甚至在聚合物的测试、生产、加工及使用过程中变形较小时也会发生。因此开始把力裂解看作是聚合物疲劳破坏及决定制品使用寿命长短的主要原因。

此外，也注意到，强烈机械作用下聚合物组分所形成的大分子自由基是一种高活性分子，它可用于各种化学反应的引发，如聚合、共聚、低温下的结构化等，由此逐渐形成了新的、独特的研究领域，称为聚合物力化学。

一个时期里，力化学这一术语指的是聚合物在化学作用下引起变形的现象，这正好是一个倒过来的反过程。所以最好将这些研究领域分为力化学本身和化学力学^[10]。

聚合物力化学作为有机聚合物化学的一部分，并保留了其固有特点，现已开始推广到聚合物以外的其它一些无机物体系（如金属、盐类、氧化物）中去^[11~13]。这些体系在一定条件下也能在机械作用下活化和引发并形成聚合物的化学过程。力化学领域的发展大概还限于这些^[14]。

近来发现，力作用于聚合物时常伴有一系列物理现象：如发光^[15~22]，电子发射^[23~33]，显色^[34]，红外谱的变化^[35~37]，从声波、

无线电波发射、热辐射直到硬X射线及可见光各种不同射线的发射等。力作用于固体可能发生的效应如图1所示。

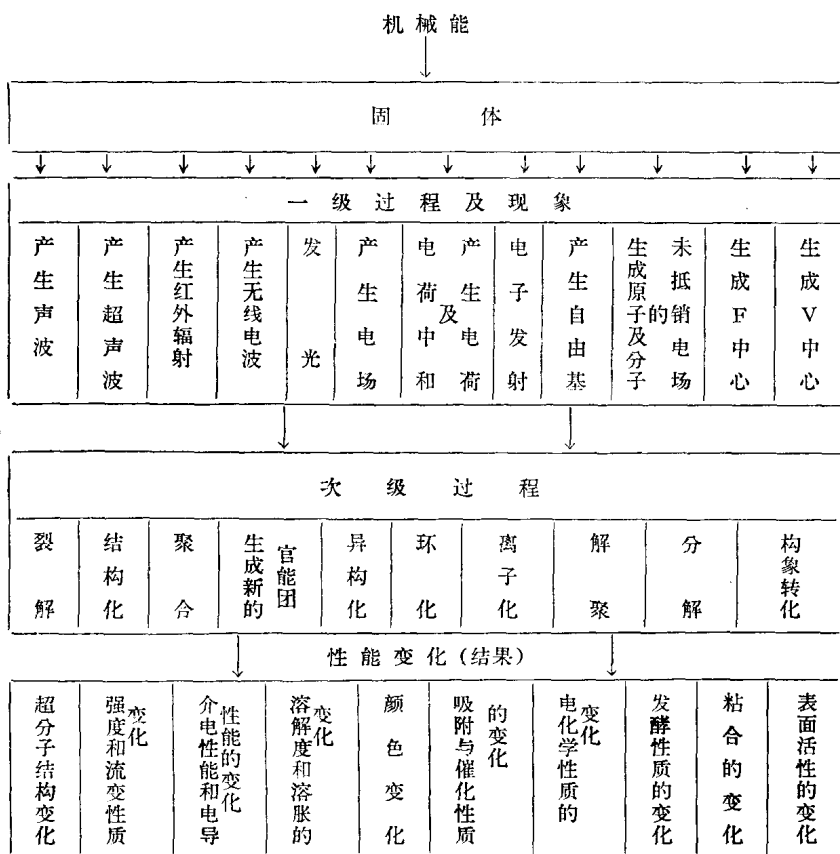


图 1 固体中机械能转变示意图

力化学过程在橡胶制品生产、再生胶、薄膜、纸张、纸板、塑料、人造革、涂料与颜料、纺织工业、人造纤维生产以及聚合物化学加工（水解、酒精工业等）中都起着重要的作用。

研究各种化学工艺的力化学过程不仅能完善这些工艺，而且还可以创建新的方法和工艺部门。

用力化学方法合成和加工新的聚合物产品对于制备特种工业制品和小批量生产的制品具有特别的意义。因为这样就可免去特殊

的、额外的消耗和烦琐的多阶段方法，也不需要庞大的化学生产装备，因而可在单独企业中生产。同时，还可以在非常广阔的范围内改变所得产物的性能。这是因为力化学过程可以用标准化的工业用聚合原料在一般聚合物加工设备（炼胶机、挤压机、混合机等）中进行。

总之，聚合物加工过程中的力化学现象应在评定加工最终产物的性能时加以考虑，在改进现有加工方法或设计新的独特加工方法时也应考虑。

下面列出应该考虑力化学现象的各种情况：

浇注	切割
挤出	铣
成型	钻
压型	抛光
压延	冷冻
拉伸	多次形变下的疲劳
粉碎	设计聚合物摩擦承座 摩擦对的运转
混炼（防止交联）	溶液的搅拌和输送
车制	溶胀和溶解等

下面列出因机械作用可能导致引发过程的各种情况：

塑炼	抛光
力聚合	磨合
力共聚合	纤维状结晶的制备
异构化	力齐聚合
在填料（有机填料、无机填料）	力缩聚
上的接枝	结构化
聚合物系的转化	降低和调节分子量
共混（共聚合、接枝）	网络（三维聚合物）的裂解和恢复
网络的形成	硫化胶再生改性
化学成型（等离子合成）	粘合表面的制备
磨光	摩擦焊接及超声波焊接等。

力化学过程的分类

力化学过程可按引发力源、起始对象特征、引发机理、物质转化方向及产物来分类。力化学现象的多样性使其不可能有唯一的和全面的分类。看来最好是按某些特性来区分。由于力化学是研究物质在机械力作用下的化学转化以及机械能转变为各种形式化学能，因此机械能的特性可作为分类的基础。根据这一特点，引发力化学过程的作用力可分为以下几类：

- 1) 塑炼、摩擦、挤出及其它主要是剪切作用的低频机械作用，所有经过小孔的挤出、混合、振动等等都属于这一类；
- 2) 破碎、粉碎及其它分散时的高频机械冲击；
- 3) 液体或固体中的超声波振动；
- 4) 溶胀压及渗透压；
- 5) 相转变，例如聚合物溶液冷冻时的相转变；
- 6) 在液体中的高压电场放电；
- 7) 封闭容器中或受剪切作用时的高压或超高压；
- 8) 爆炸冲击波；
- 9) 其它包括单轴拉伸等的单元作用。

当然，同时发生的其它非“机械”作用还更使得这些作用变得复杂起来。例如塑炼、摩擦常伴有电子发射，产生静电^[45,46]，同时温度增高。快速混合溶液时可能产生类似超声波的空穴。破碎及粉碎时伴随有强烈的电子发射^[23,24]及静电化。溶液在超声波作用下^[47]，除了有流经大分子并引起大分子“机械”变形及破坏的高速度梯度液流外，还产生空穴及气泡，它们将电荷带到表面。这些空穴带消失时，除在介质中产生冲击波外，还伴随有其它一系列电现象。高压电场放电时^[48,49]，除机械作用的冲击波外，也伴有热和电现象等等。

所有这些都对反应过程和力化学转化产物产生根本的影响。这些伴随反应可能会影响反应的进程及产物的特性。这一影响甚至比纯机械作用的还大。例如溶解组分或低分子液体组分可能发生对于

机械作用并不是典型的分解或活化。因此，在有这些伴随作用时，单独活化的低分子组分也参加力化学过程。所有这些既改变反应本身的进程，又使产物性质发生变化。且不说这些伴随作用特别能使聚合物活化。例如，聚苯乙烯（化学上较为惰性的聚合物）的苯溶液被超声波照射时发生链裂解，溶液去气时产生空穴和裂解。同样对天然聚合物蛋白质的水溶液照射时，既使聚合物活化，又使溶剂活化，同时分子链及氨基酸链段深度分解，放出低分子物和氨等等。这时纯机械力引发的作用看来很小，因为没有空穴的去气溶液里，虽然有能使溶解的大分子破坏的激化了的高速度梯度溶剂流，但仍不发生力降解。

因此，按机械力特性区分力化学过程时，只考虑了机械作用的引发特性，而没有考虑伴随的活化作用。

表 1 为按力作用分类的力化学过程。

活化状态 力化学按机械力激发和引发的起始活化状态可分为生成下列活性中心的过程：

- 1) 大分子共价键破坏产生的自由基；
- 2) 大分子（晶格）中共价键和离子键裂解，包括原子晶格离子化时破坏产生的自由离子；
- 3) 离子自由基；
- 4) F-中心，即晶格负离子空穴所捕获的电子；
- 5) F'-中心，即晶格负离子空穴所捕获的电子对；
- 6) V-中心，即晶格空穴的正离子；
- 7) 物体或不同电子密度物体接触破坏时发射的自由电子；
- 8) 边缘和缺陷处的活性原子，或从平衡位置移至非平衡位置的活性原子；
- 9) 与上述情况相似的活性分子，包括氢键在内的分子作用力未平衡时的活性分子；
- 10) 配位络合物中的络合物空穴；
- 11) 化学键裂解前和生成自由基前的过渡活化状态；
- 12) 其它活性中心和状态，如等离子区。

表 1 按机械力特性分类的力化学反应

引起力化学过程的作用	机械作用因素	作用频率特征	影响过程的伴随反应
单轴形变	剪切及拉伸 破坏大分子	低频	在增长着的缺陷上静电化及电子发射；红外线发射。
捏炼，摩擦，挤压，混合，经过小孔的挤出	剪切；速度梯度流	基本低频，在溶液混合时可能有高频	放热；电子发射；静电化；产生电荷；在快速搅拌时可能有空穴
破碎、粉碎固体的各种冲击分散	冲击，冲击波在固体中的传播、产生缺陷；裂面	基本高频	放射，电子发射，静电化，产生电场电荷，发光，产生活化中心缺陷，产生自由基及离子，产生X射线和无线电波
超声波作用的溶液及分散体	高频振动，高速度梯度流	高频	空穴带及表面电荷；在带区的电荷；放热，产生冲击波；发光
溶胀压和渗透压	不均匀拉力及由于不均匀吸收溶剂带来的体积变化在交缠或交联链段上的超应力。渗透压作用下链段的拉力	低频	与链段中改变键能的溶剂相互作用生成自由基、离子等
相转变，结晶，聚合物溶液的冷冻	比重变化，在链段上不同排列密度区的分界处产生应力	低频	与链段中改变键能的溶剂相互作用生成自由基、离子等
溶剂及分散体中的高压放电作用	在液体中介质的冲击波；空穴	高频	放热；放电；发射；介质离子化；光发射
超高压及剪切	剪切	低频	放热；静电化；断链及生成活性中心
爆炸冲击波	在固体中的冲击波	高频	放热；各种发射；产生活性中心

自然，机械力可能引发的各种活性中心不限于这些。上述多数状态都已由实验证实。一些状态如图2~4所示。

按这一特性的分类列于表2。

力化学过程可按转化方向和结果分为以下几类。

1) 力降解 分为线型力降解和支化力降解。线型力降解生成分子量和分散性降低的线型产物。支化力降解时分子链相互反应生成支链。

表 2 机械力作用下及其引发的力化学过程所产生的起始
活化状态的分类

起始活性中心 的特性	生成活性中心的典型条件	生成活性中心的能量
自由基	线型大分子、平面网络（如在石墨中）及三维体系（在热固性树脂固化时、硫化等）在各种机械作用下破坏时共价键的断裂	209~419千焦耳/摩尔
自由离子	大分子、网络、离子结晶中共价键的断裂。原子或分子晶格破坏并电离化。共价键及混合键体系的破坏	与离子和自由基相当
离子—自由基	共价键及混合键体系的破坏	同上
F-中心	离子结晶的破坏及相应负离子空穴的晶格点中捕获电子	3 电子伏特
F'-中心	同上	—
V-中心	离子结晶在相应正离子空穴的晶格点中的破坏	—
自由电子	固体破坏时的电子发射。不同电子密度相之间接触破坏以及空穴及摩擦时的电子发射	取决于能源，可从300千焦耳/摩尔到 3×10^6 千焦耳/摩尔（ $1 \sim 10^4$ 电子伏特）
活性原子	原子晶格破坏，边缘原子及其它原子间力不平衡时的缺陷	取决于位置，可由熔解热的几分之一到挥发能
活性分子	缺陷处分子排列的破坏，分子间力不平衡时的松动	同上
络合物空穴	络合物在配位键处破坏	取决于络合物（251~376千焦耳/摩尔）
过渡活化状态	大分子中机械冲击能量的瞬间重分配。按物质化学特性再生成上述活性中心	取决于冲击能和活化能类型。但在转化前低于键能
等离子状态	在不大的空间体积中尖部上的集中冲击或机械能的高度集中。与热分解产物相似的原料分子的断片。聚合物在超集中机械力作用下可能生成等离子聚合物，即大分子多自由基片段	高于被破坏的键能。《热》自由基

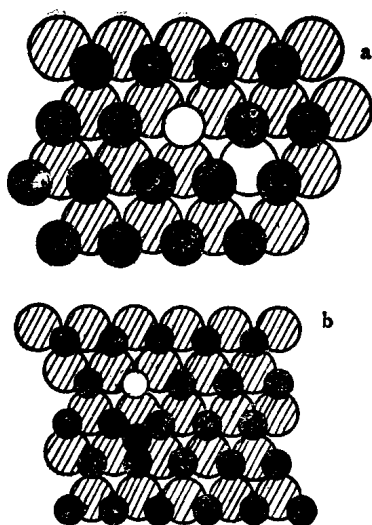


图 2 结晶的结构缺陷

a—按肖基的；b—按弗林凯尔的

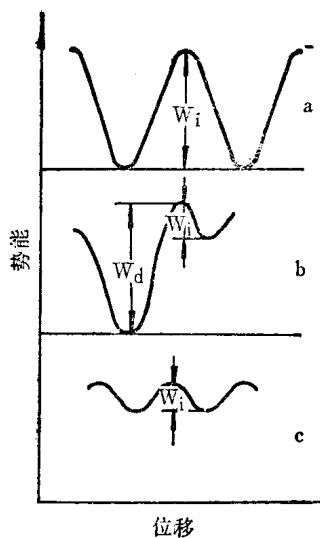


图 3 缺陷生成时势能的改变

a—从一个晶格点过渡到另一个晶格点；
b—从一个晶格点过渡到中间状态；
c—由一种中间状态过渡到另一种中间状态

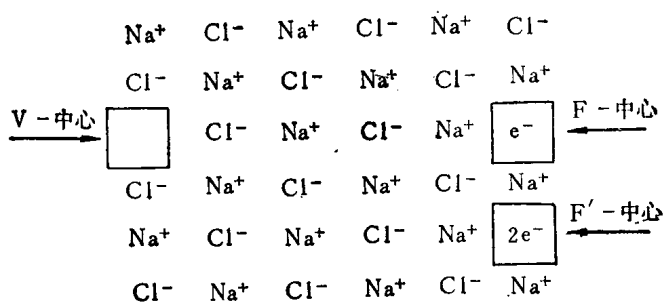


图 4 缺陷活性中心结构示意图

2) 力结构化 即力裂解聚合物网络段(微凝胶)大分子自由基的交联。

3) 力合成 即是聚合物—聚合物、聚合物—单体(气体、液

体或固体)、聚合物—填料、单体—力引发剂以及单体离子结晶等体系中生成从二聚物、齐聚物到高聚物的均聚物及共聚物的力合成。

4) 力活化 如分解、置换及化合等化学过程的力活化。它与力降解和力合成不同的是机械力不引发这些反应,而只是活化能随机械能消耗而降低。力活化可分为机械作用于反应组分时的同时力活化及后活化。后活化时机械加工的作用(例如无定形化)只有在与化学试剂相互作用之后才能显现出来。

5) 力化学流动 是指空间结构化的聚合物体系在机械作用下的流动。流动时伴随有共轭破坏及生成新的化学键,由此可生成三维体系。如果在原聚合物(例如合成橡胶)中有分子链相互反应中心及结构化中心,则有室温和低温下的力化学冷流动;如果类似的中心只在加热时产生(例如聚氯乙烯),则有热敏化流动。

由于力化学过程及其结果的多样性,使其也可按其它特性分类。

力作用下聚合物化学转化的方向

近年来,用电子顺磁共振方法研究低温下振动粉碎聚合物或其固体溶液的力化学过程发现生成多自由基。这些与同等条件下的力裂解效应不同^[50,51]。为了解释这一现象,曾提出:在高频机械冲击作用下,聚合物中产生激发“过渡活性状态”,或“等离子状态”

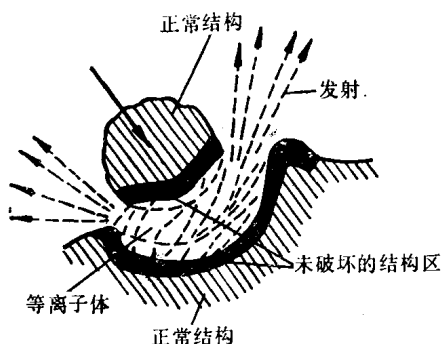


图 5 等离子体形成示意图

(图5)。它的实质是,施加力作用时,能量不只是作用在分子链的主价键上,而是在一定的链段上激发所有的键,仿佛分子结构发生《震动》。冲击能量消耗于增加分子间距离及削弱取代基和侧基上的键等等。“震动”时如果物质分解成“热”自由基或离子,对无机物则称

为“等离子区”,对于高分子则称为“聚合物等离子区”。