

# 第九章 聚合物的化学反应

## Chemical Reaction of Polymer

高分子化学是一门研究高分子化合物合成与反应的科学。

## 高分子的化学反应：

**定义：**聚合物分子链上或分子链间官能团相互转化的化学反应过程。

## 研究高分子化学反应的意义：

- ❖ 扩大高分子的品种和应用范围，且通过化学反应合成具有特殊功能的高分子。
- ❖ 在理论上研究和验证高分子的结构
- ❖ 研究影响老化的因素和性能变化之间的关系
- ❖ 研究高分子的降解，有利于废聚合物的处理

## 高分子化学反应的分类：

- ❖ 聚合物基团反应：聚合度及总体结构基本不变的反应，只是侧基和端基变化，也称之为相似转变。许多功能高分子也可归属基团反应
- ❖ 聚合度增大的反应：如交联、接枝、嵌段、扩链等
- ❖ 聚合度变小的反应：如降解，解聚

## 9.1 聚合物化学反应的特征

高分子基团可以起各种化学反应

基团间反应后，引入基团或转变成另一基团，形成新的聚合物或其衍生物。

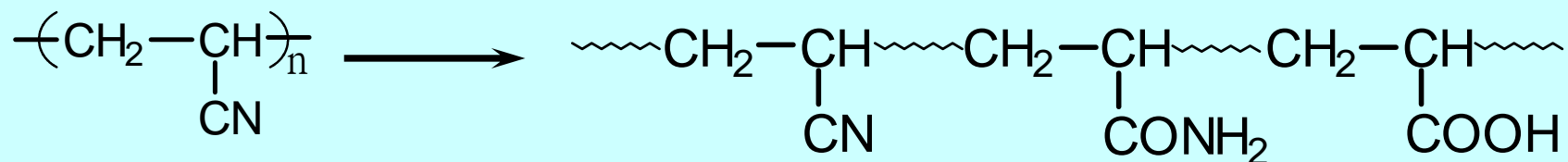
由于存在链结构和聚集态结构，高分子基团反应具有特殊性。

### 1) 大分子基团的活性

大分子链上的基团很难全部起反应

参加化学反应的主体是大分子的某部分（如侧基或端基），而非整个分子，一个高分子链上含有未反应和反应后的多种不同基团，类似共聚产物。

如聚丙烯腈（PAN）的水解：



反应不能用小分子的“产率”一词来描述

只能用基团转化率来表征：即指起始基团生成各种基团的百分数。

基团转化率不能达到百分之百，是由高分子反应的不均匀性和复杂性造成的。

## 2) 物理因素对基团活性的影响

### ❖ 聚集态的影响

● 晶态高分子 { 低分子很难扩散入晶区，晶区不能反应  
高分子基团反应通常仅限于非晶区

● 无定形高分子 { 玻璃态：链段运动冻结，难以反应  
高弹态：链段活动增大，反应加快  
粘流态：可顺利进行

即使均相反应，高分子的溶解情况发生变化时，反应速率也会发生相应变化。

### ● 轻度交联的聚合物

须适当溶剂溶胀，才易进行反应。如苯乙烯-二乙烯基苯共聚物，用二氯乙烷溶胀后，才易磺化。

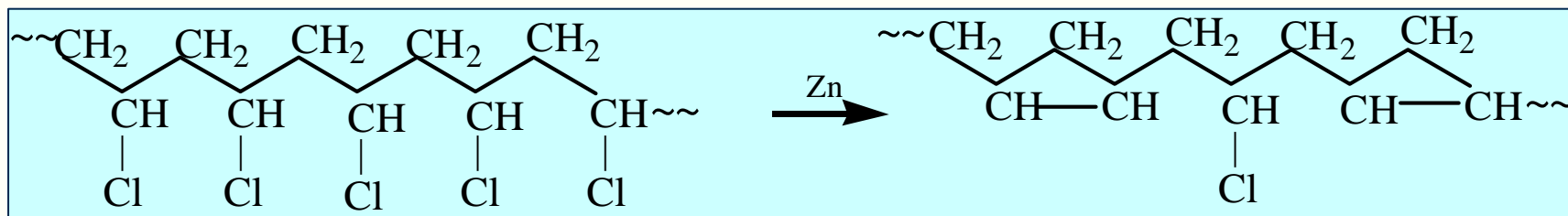
### ❖ 链构象的影响

高分子链在溶液中可呈螺旋形或无规线团状态。溶剂改变，链构象亦改变，基团的反应性会发生明显的变化。

## 2) 化学因素对基团活性的影响

### ❖ 几率效应 (Probability Effect)

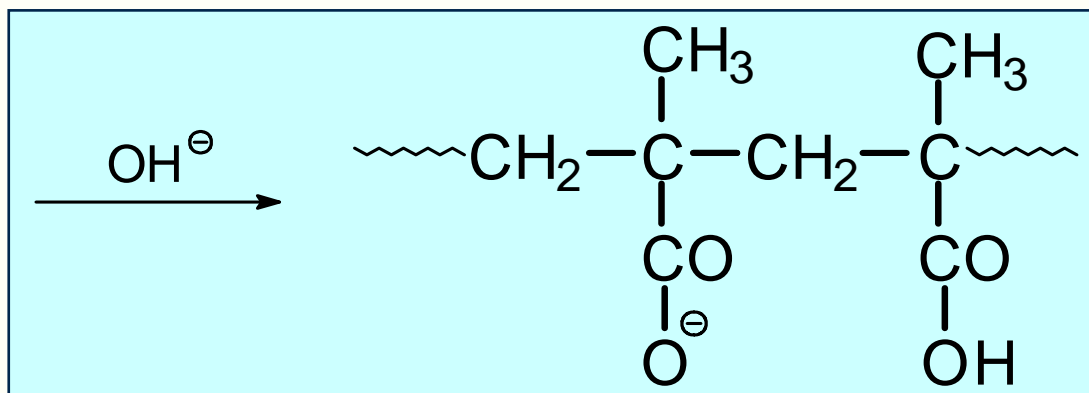
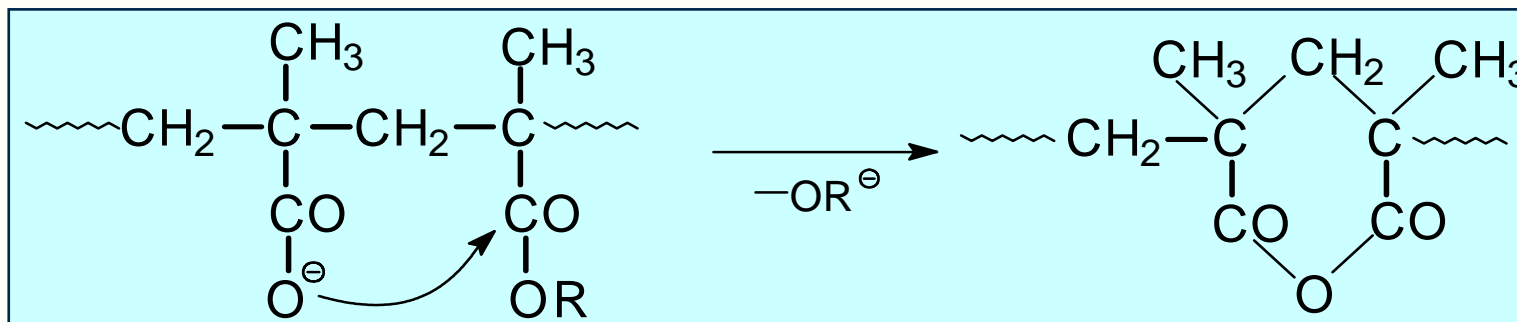
高分子链上的相邻基团进行无规成对反应时，中间往往留有孤立基团，最高转化率受到几率的限制，称为**几率效应**。例PVC与Zn粉共热脱氯，按几率计算只能达到**86.5%**，与实验结果相符。





## ❖ 邻近基团效应 (Neighboring Group Effect)

高分子链上的原有基团及反应后形成的新基团的电子效应及位阻效应都可改变邻近基团活性，称之为**邻基效应**。如聚甲基丙烯酸酯类碱性水解时的自动催化作用。



有利于形成五元  
或六元环状中间体，  
均有促进效应

邻基效应还与高分子的构型有关，如：全同PMMA比无规、间同水解快，因为全同结构的基团位置易于形成环酐中间体。

## 9.2 聚合物的基团反应

### 1) 聚二烯烃的加成反应

二烯类橡胶分子中含有双键，也可以进行加成反应，如加氢、氯化 and 氢氯化，从而引入原子或基团。

## ❖ 加氢反应 (Hydrogenation Reaction)

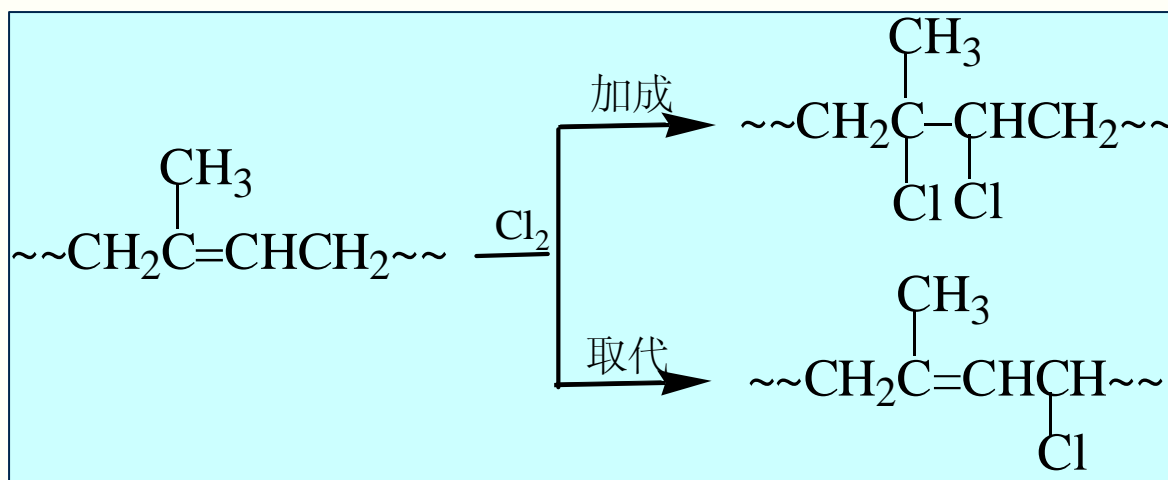
顺丁橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、SBS等大分子链中留有双键，易氧化和老化，经加氢成饱和橡胶，玻璃化温度和结晶度均有改变，可提高耐候性，部分氢化的橡胶可作电缆涂层。



加氢的关键是寻找加氢催化剂（镍或贵金属类），并关注与氢扩散传递相关的化工问题，因为气体扩散可能成为控制步骤。

## 2) 氯化 (Chloridization) 和氢氯化

天然橡胶的氯化可在四氯化碳或氯仿溶液中、  
80~100℃下进行，产物氯含量可高达65%，除在双键上加成外，还可能在烯丙基位置取代和环化，甚至交联。

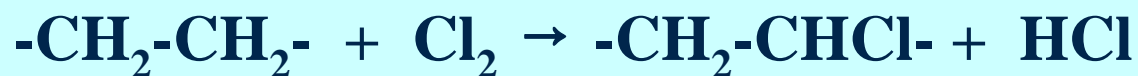


氯化橡胶不透水，耐无机酸、碱和大部分化学  
品，可用作防腐蚀涂料和粘合剂，如混凝土涂层。

## ❖ 聚乙烯（PE）的氯化

在适当温度下或经紫外光照射，聚乙烯容易被氯化，形成氯化聚乙烯（CPE），释放出HCl

总反应式：



氯化反应属自由基连锁机理。氯气吸收光量子后，均裂成氯自由基。氯自由基向聚乙烯转移成链自由基和氯化氢。链自由基与氯反应，形成CPE和氯自由基。

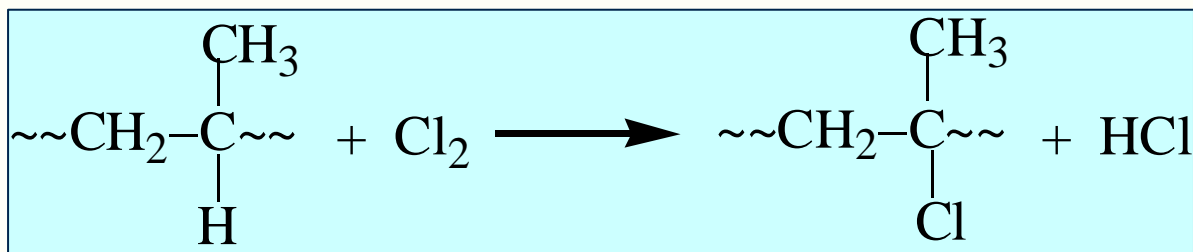
高分子量PE氯化后可形成韧性弹性体，低分子量PE的氯化产物易加工。含30~40%Cl的CPE为弹性体，阻燃，可作PVC抗冲改性剂。

### 工业上PE的氯化方法：

- **溶液法：**  $\text{CCl}_4$ 作溶剂，在回流温度和加压下氯化，产物含15%氯时开始溶于溶剂，适当降低温度继续反应，产物中氯原子分布比较均匀；
- **悬浮法：** 水作介质，氯化温度较低（如65℃），氯化多在表面进行，含氯量可达40%。产品中的氯原子分布不均匀。

## ❖ 聚丙烯（PP）的氯化

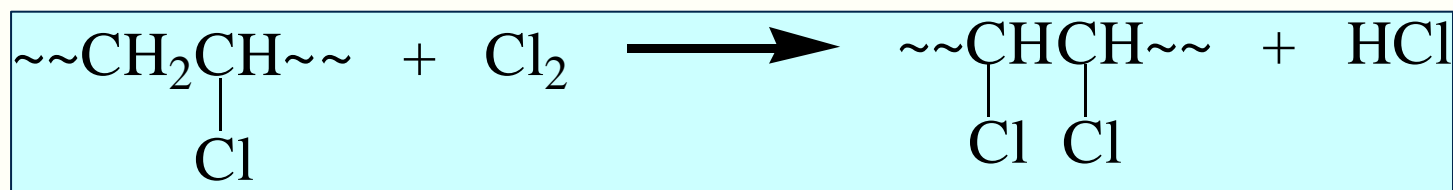
PP含叔氢原子，更易被Cl原子取代。氯化后结晶度降低，并降解，力学性能变差。但Cl原子的引入，增加了极性和粘结力，可用作PP的附着力促进剂。



常用的CPP含有30~40wt % Cl，软化点约60~90℃，能溶于弱极性溶剂，如氯仿，不溶于强极性的甲醇和非极性的正己烷。

## ❖ 聚氯乙烯（PVC）的氯化

PVC的氯化可以水作介质在悬浮状态下50℃进行，亚甲基氢被取代。

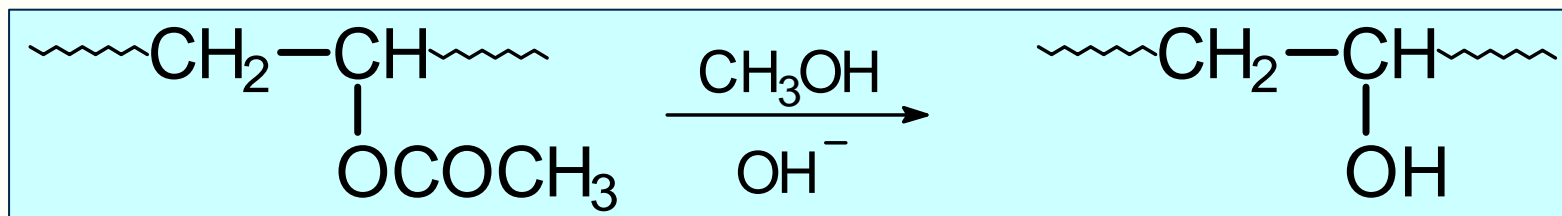


PVC是通用塑料，但其热变形温度低（约80℃）。经氯化，使氯含量从原来的56.8%提高到62~68%，耐热性可提高10~40℃，溶解性能、耐候、耐腐蚀、阻燃等性能也相应改善，因此CPVC可用于热水管、涂料、化工设备等方面。

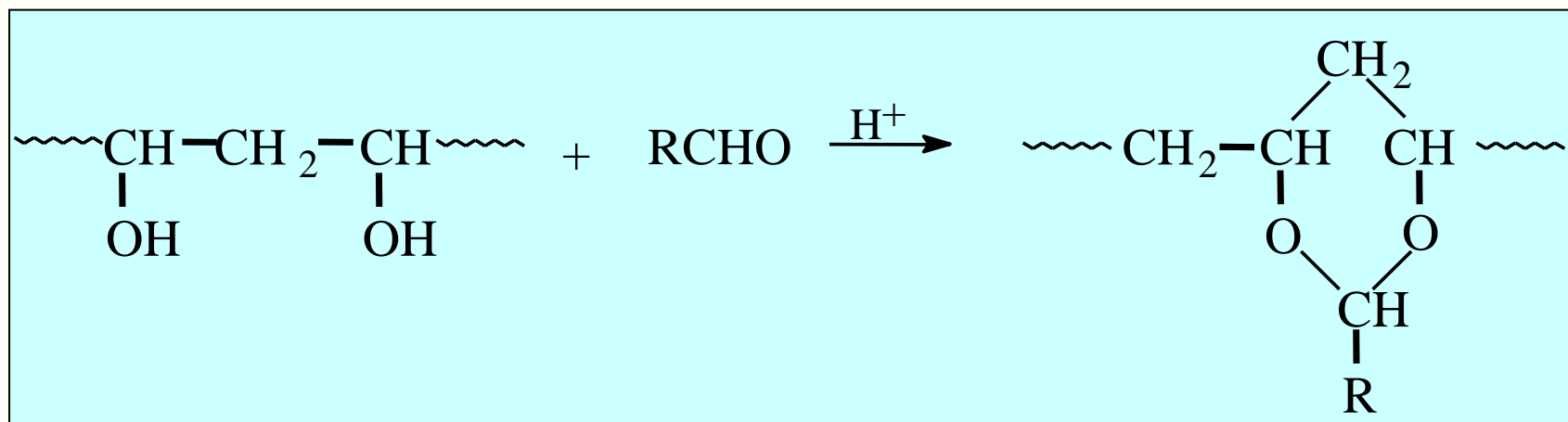


### 3) 聚醋酸乙烯酯 (PVAc) 的反应

聚乙烯醇只能从PVAc的水解得到:



聚乙烯醇缩醛化反应可得到重要的高分子产品

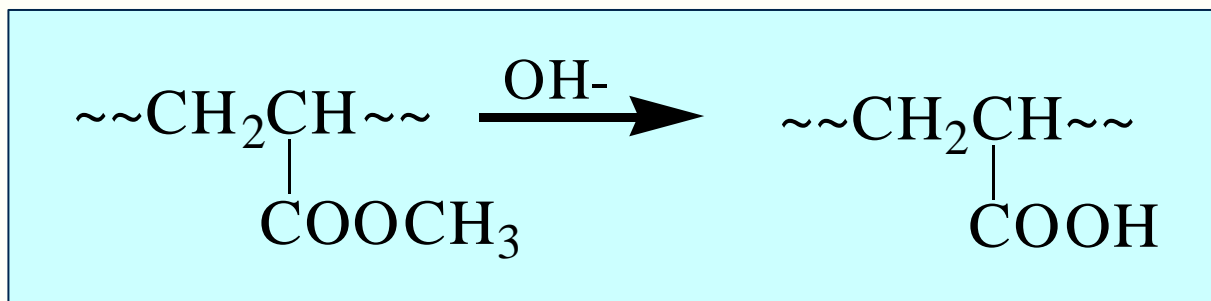


缩甲醛: 维尼纶

缩丁醛: 良好的玻璃粘合剂

#### 4) 聚丙烯酸酯类的基团反应

与丙烯腈、丙烯酰胺的水解相似，聚丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚丙烯酰胺经水解，最终均能形成聚丙烯酸。

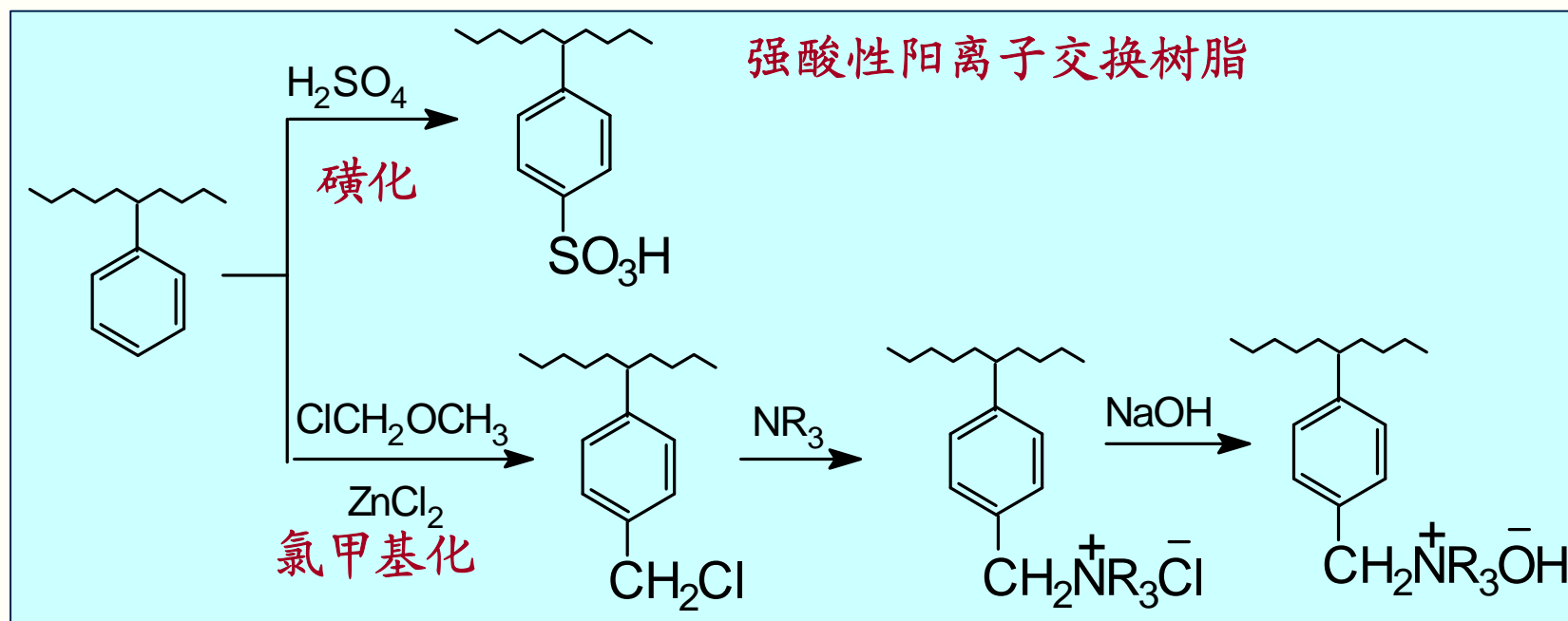


聚丙烯酸或部分水解的聚丙烯酰胺可用于锅炉水的防垢和水处理的絮凝剂，水中有铝离子时，聚丙烯酸成絮状，与杂质一起沉降除去。

## 5) 苯环侧基的取代反应

聚苯乙烯及其共聚物，带有苯环侧基，苯环上的氢原子容易进行取代反应。几乎可进行芳烃的一切反应。

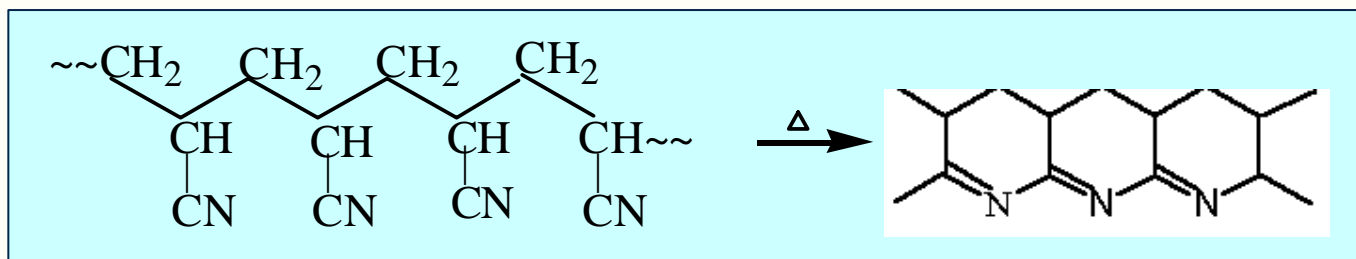
如：以苯乙烯-二乙烯苯共聚物为母体制备离子交换树脂。



阴离子交换树脂

## 6) 环化反应 (Cyclization Reaction)

有多种反应可在大分子链中引入环状结构，如聚氯乙烯与锌粉共热、聚乙烯醇缩醛等的环化。环的引入，使聚合物刚性增加，耐热性提高。有些聚合物，如聚丙烯腈或粘胶纤维，经热解后，还可能环化成梯形结构，甚至稠环结构，制备碳纤维。

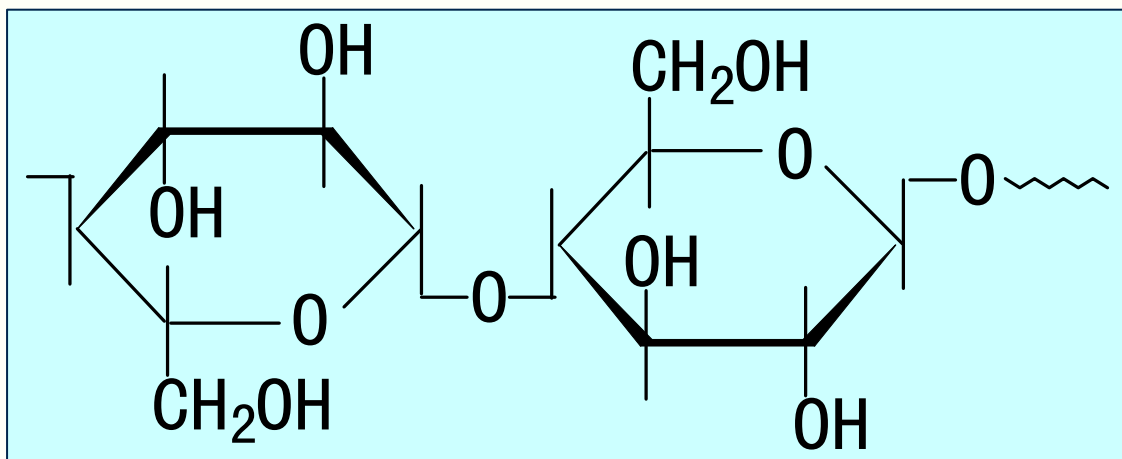


## 7) 纤维素 (Cellulose) 的化学改性

纤维素是第一个进行化学改性的天然高分子

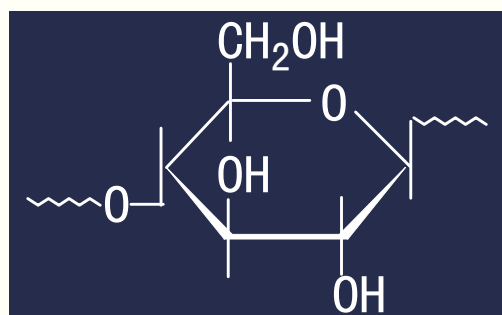
纤维素有许多重要衍生物

### 纤维素的结构

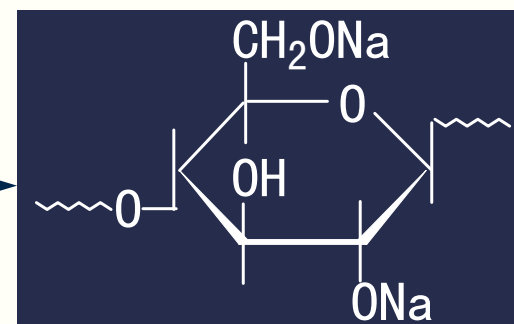


- 粘胶纤维
- 纤维素硝酸酯
- 纤维素醋酸酯
- 纤维素醚类
- 甲基、乙基、羧甲基纤维素

# 粘胶纤维（Viscose Fiber）的制造

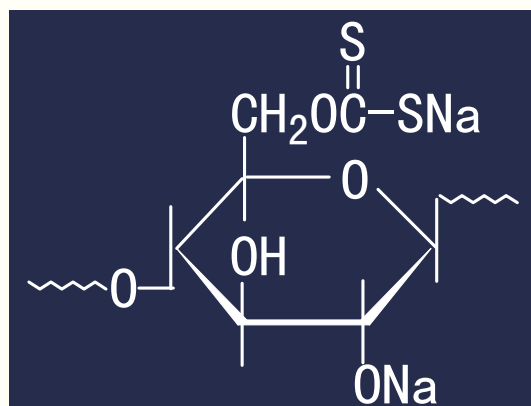


20% NaOH  
浸渍 1 ~ 2 h

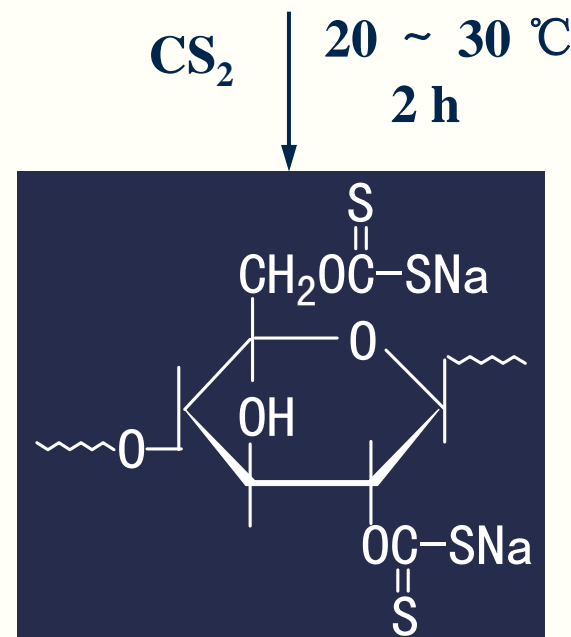


碱纤维素

10 ~ 15 %  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
喷丝  
30 ~ 45 °C  
- CS<sub>2</sub>



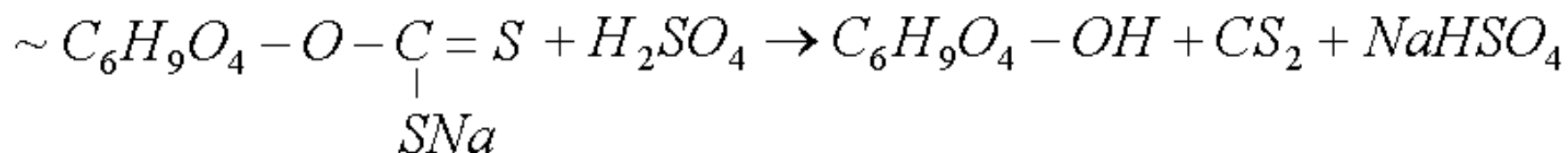
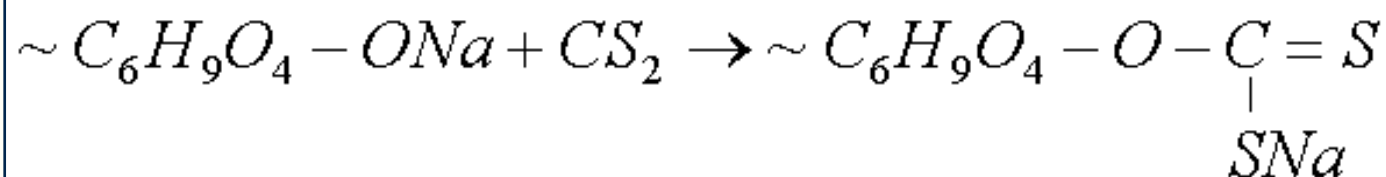
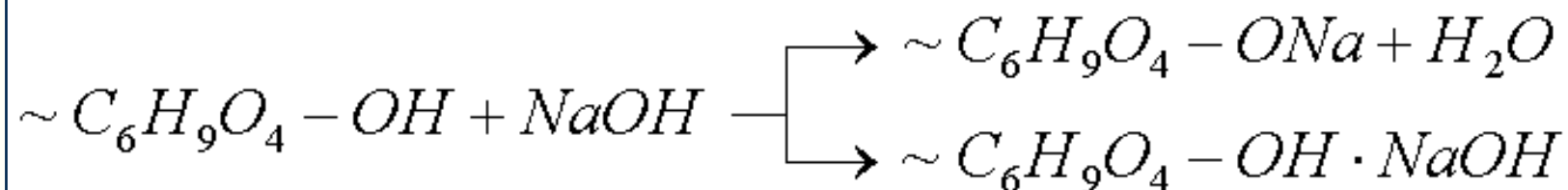
18 °C  
30 ~ 40 h



纤维素黄酸钠

将部分黄酸盐水解成羟基，成为粘度较大的纺前粘胶液。

## 粘胶纤维的制造



## 9.3 反应功能高分子

功能高分子（**Functional Polymer**）按应用功能可分：

- ❖ 反应功能高分子，如高分子试剂、高分子药物、高分子催化剂等；
- ❖ 分离功能高分子，如吸油、吸水树脂、离子交换树脂、螯合树脂、高分子膜等；
- ❖ 电功能高分子，如导电、光致导电、压电等高分子；
- ❖ 光功能高分子，如光固化涂料、光致抗蚀剂，光致变色、光能转换等高分子；
- ❖ 液晶高分子



功能高分子由**骨架**和**基团**组成，合成方法可分：

❖ **高分子功能化**：在**高分子骨架**（母体）上键接**功能基团**。

交联聚苯乙烯常选作母体，因为苯环容易接上各种基团。

❖ **功能基团高分子化**：主要由**功能单体**聚合而成，如丙烯酸聚合成聚丙烯酸。

反应功能高分子主要包括**高分子试剂**和**高分子催化剂**两大类。**高分子药物**可以归入**高分子试剂**，**离子交换树脂**兼有试剂和催化功能，而**固定化酶**则类似于**高分子催化剂**。

## ❖ 高分子试剂 ( Polymer Reagent )

**定义：**键接有反应基团的高分子

**高分子试剂优点：**

不溶，稳定；对反应的选择性高；可就地再生重复使用；生成物容易分离提纯。

**方法：**将功能基团接到高分子母体上，作为化学试剂用。

## 高分子药物 (Polymer Drug) :

高分子药物是将药物共价结合或络合在聚合物上，或将带有药效基团的单体聚合，就成了高分子药物。在生物体内，基团通过体液水解或酶解，产生药效，具有长效和副作用小的优点。

### 缓释放或控制释放药剂：

将低分子药物高分子化，处理方法有化学结合和物理隔离二类，物理隔离又有外包膜和微胶囊等法。

## ❖ 高分子底物（ Polymer Substrate ）和固相合成（ Solid Phase Synthesis ）

蛋白质（肽）是多种氨基酸有序排列的共缩聚物。

由氨基酸缩聚人工合成多肽的困难：

- 一是共缩聚时混有许多均聚物；
- 二是共缩聚物结构无序。

1963年，Merrifield以高分子作底物，以氨基酸为单体，采用基团保护进行固相合成，人工合成多肽成功，获诺贝尔奖。

## 固相合成法

采用**氯甲基苯乙烯树脂**（氯球 $\text{P}-\phi\text{CH}_2\text{Cl}$ ）作底物。氨基用**特丁氧基羰基** $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\text{C}(\text{O})-$ ，**BOC**]来保护。氨基酸与特丁氧基羰基叠氮化合物反应就形成特丁氧基羰基保护基。**BOC**保护基容易水解，而不损坏肽键。这种受保护的低分子反应物特称作低分子底物。低分子底物与氯甲基聚苯乙烯反应，则形成高分子底物。在二氯甲烷溶液中，上述产物用三氟醋酸脱除保护基团，恢复成氨基，以便与另一受保护的氨基酸反应。

## ❖ 高分子催化剂（Polymer Catalyst）

**定义：**由高分子母体 $\textcircled{\text{P}}$ 和催化基团 $\text{A}$ 组成，基团不参与反应，只起催化作用：



**制备方法：**

- 化学结合法：将具有催化作用的基团以化学结合形式接到高分子上。
- 吸附法：利用正、负离子的吸附作用，将催化基团吸附在高分子载体上。
- 内包藏法：反应基团包在高分子载体内。

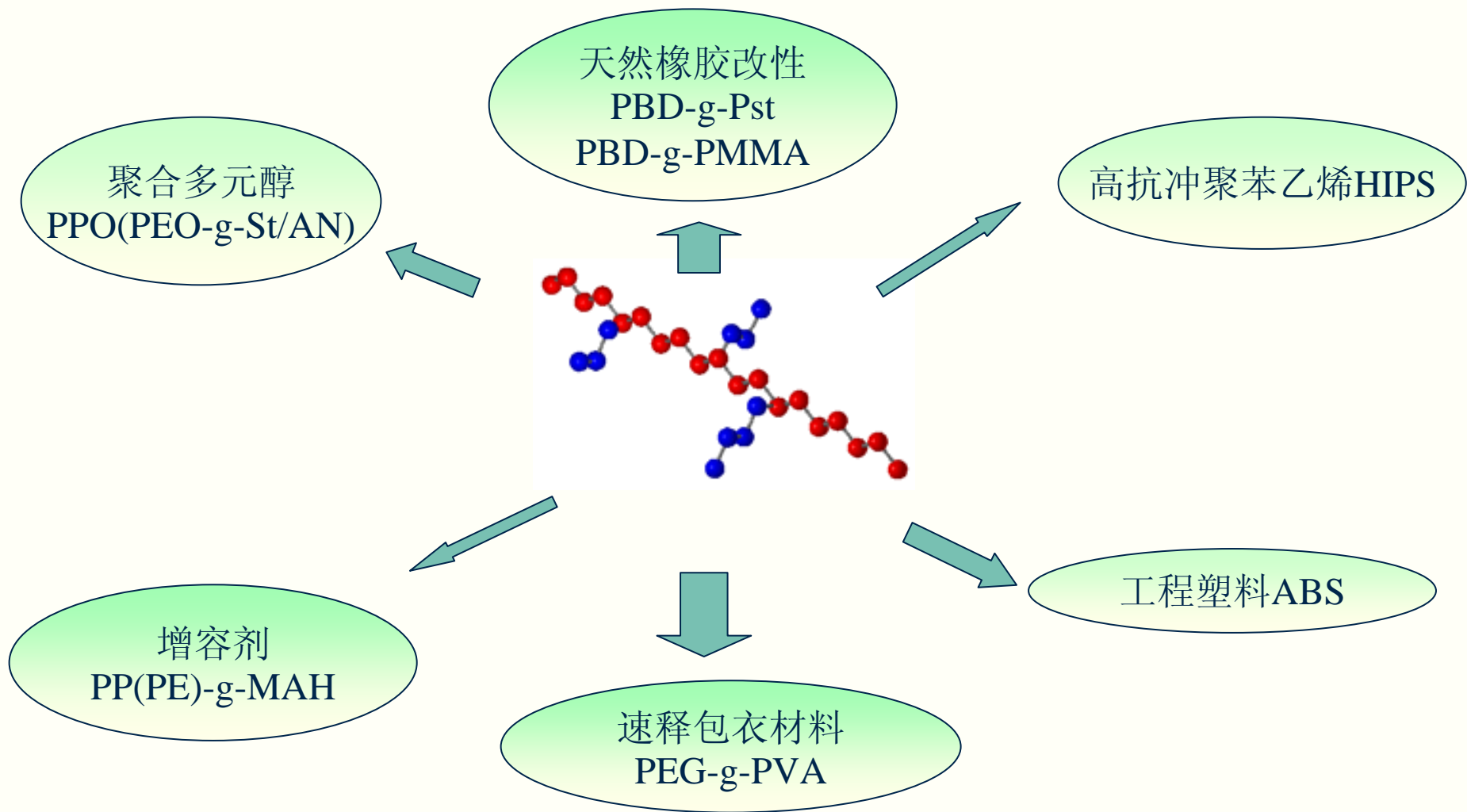
## 9.4 接枝反应 ( Grafting Reaction )

通过化学反应，在某一聚合物主链上接上结构、组成不同的支链。

接枝共聚物的性能取决于：主、支链的组成结构和长度；支链数

接枝方法大致可分为：

- 长出支链 ( Graft from )
- 嫁接支链 ( Graft onto )
- 大单体共聚接枝 ( Graft through )





## ❖ 长出支链 (Graft from)

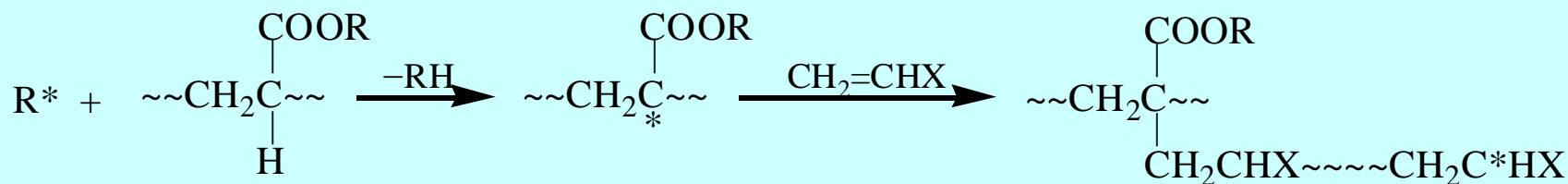
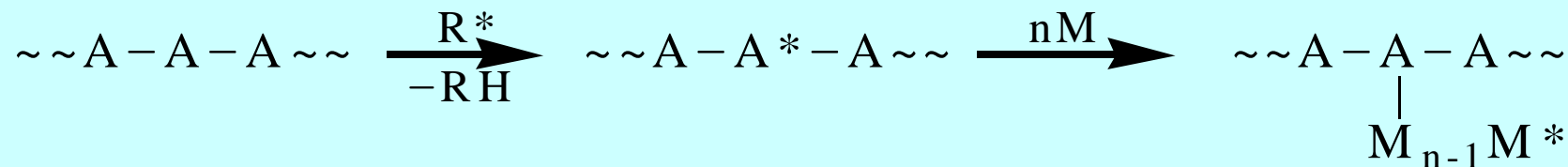
通常由自由基向大分子（包括乙烯基聚合物和二烯烃聚合物）链转移产生活性中心，进而引发烯类单体聚合而长出支链。

也可可是大分子链上的侧基发生反应，长出活性位点，进而引发单体聚合而长出支链。

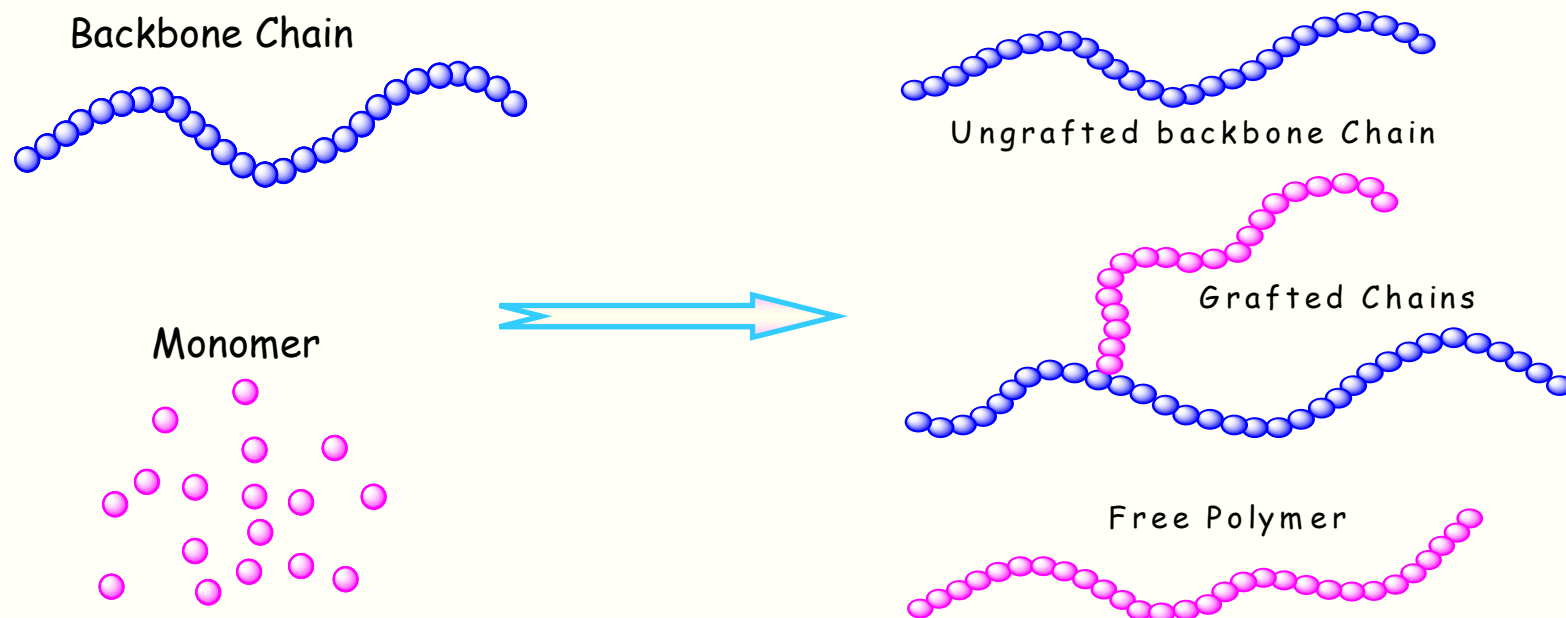
### 1) 乙烯基聚合物的接枝

根据链转移原理，可在某聚合物的主链上接上另一单体单元的支链，形成接枝共聚物。要求母体聚合物含有易被转移的原子，如聚丙烯酸丁酯、乙丙二元胶等乙烯基聚合物中的叔氢。

乙烯基聚合物体系进行自由基聚合时，引发剂所分解的自由基除引发单体聚合成均聚物外，还能向异种聚合物链转移，在主链中间形成活性点，进一步引发单体聚合而长出支链。最后，支链上的自由基终止，形成**接枝共聚物**。



增长和转移反应相互竞争，产物中均聚物和接枝共聚物共存。链转移反应比增长反应要弱，接枝效率将受到一定的限制，均聚物往往比接枝共聚物多，但这并不妨碍工业应用。



## 接枝效率与接枝率:

$$\text{接枝效率 (Graft efficiency)} = \frac{\text{支链聚合物的重量}}{\text{单体B生成聚合物的总重量}}$$

$$\text{接枝率 (Graft ratio)} = \frac{\text{支链聚合物的重量}}{\text{主链聚合物的重量}}$$

## 接枝效率、接枝率的大小与自由基的活性有关

### 引发剂选用:

以PSt/MMA体系为例，用BPO作引发剂，可产生相当量的接枝共聚物；用过氧化二t-丁基时，接枝物很少；用AIBN，就很难形成接枝物；因为t-丁基和异丁腈自由基活性较低，不容易链转移。

## 温度对接枝效率的影响

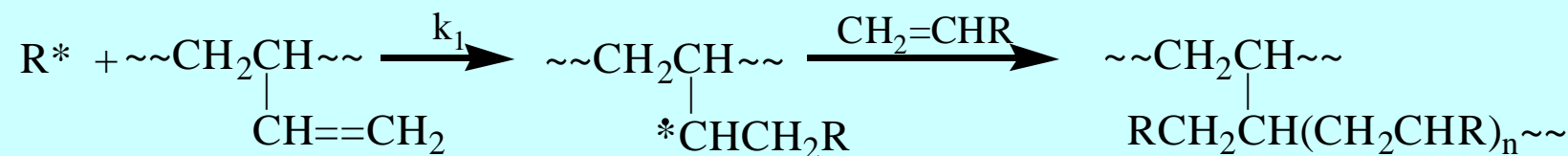
升高聚合温度，一般使接枝效率提高，因为链转移反应活化能比增长反应高，温度对链转移速率常数影响比较显著。

### 2) 二烯烃聚合物上的接枝

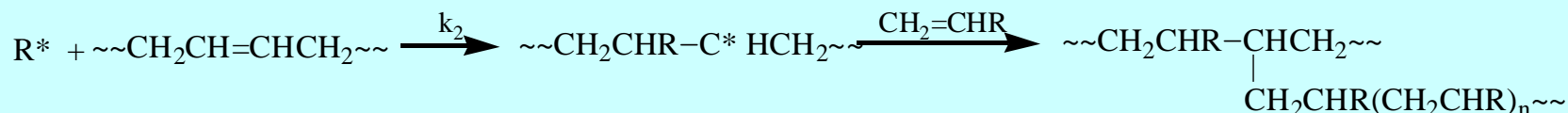
聚丁二烯、丁苯橡胶、天然橡胶等主链中都含有双键，其接枝行为与乙烯基聚合物有所不同，其特点是**双键和烯丙基氢成为接枝点**。

聚丁二烯/苯乙烯体系溶液接枝共聚，合成抗冲聚苯乙烯（**HIPS**）过程中，引发剂受热分解成初级自由基，一部分引发苯乙烯聚合成均聚物PSt，另一部分与聚丁二烯大分子加成或转移，**进行三种反应而产生接枝点**：

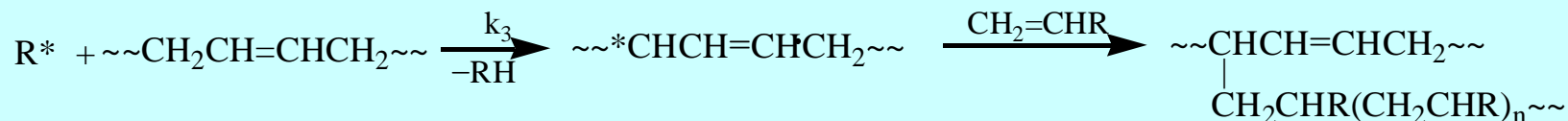
## ● 初级自由基与乙烯基侧基双键加成



## ● 初级自由基与聚丁二烯主链中双键加成



## ● 初级自由基夺取烯丙基氢而链转移



## 链转移接枝法缺点:

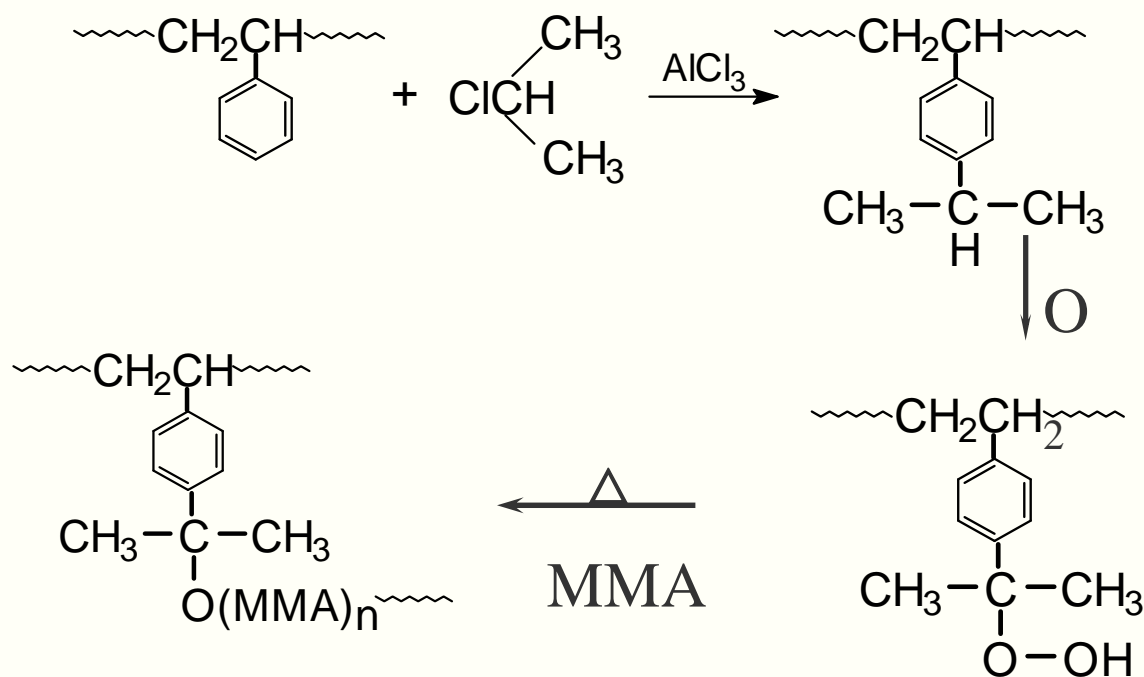
- 接枝效率低
- 接枝共聚物与均聚物共存
- 接枝数、支链长度等结构参数难以定量测定和控制

## 应用实例

- St/AN在聚丁二烯乳胶粒上接枝合成ABS，作工程塑料；
- MMA/St在聚丁二烯乳胶粒上接枝合成MBS，MMA在聚丙烯酸丁酯乳胶粒上接枝合成ACR，两者均用作透明PVC制品的抗冲改性剂；
- St/AN在乙丙橡胶上接枝合成AOS，作耐候抗冲改性剂等。

### 3) 侧基反应长出支链

通过侧基反应，产生活性点，引发单体聚合长出支链，形成接枝共聚物。

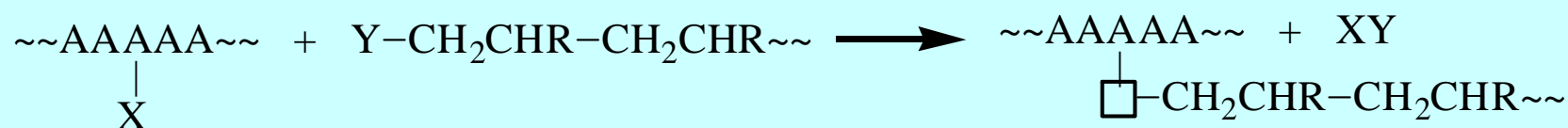


在苯环上进行异丙基化，再进行异丙基的过氧化反应，通过过氧基团分解生成自由基，引发其它单体接枝聚合。



## ❖ 嫁接支链 (Graft Onto)

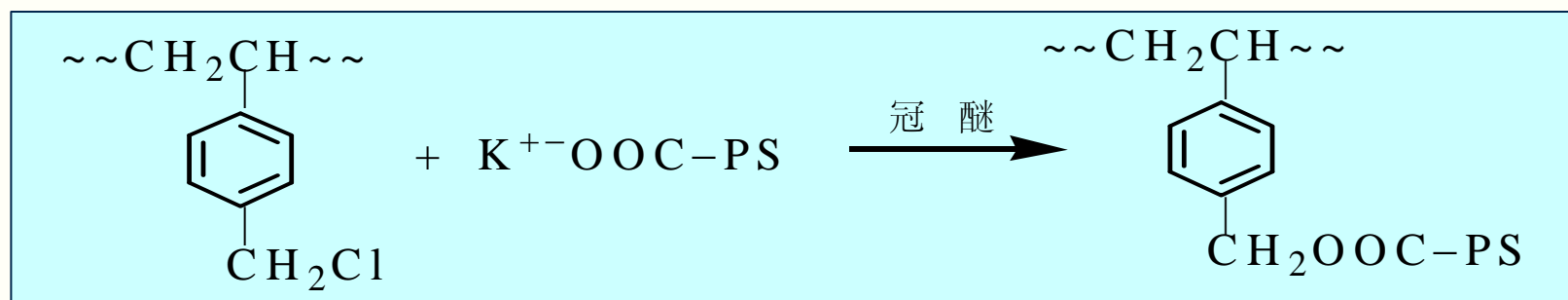
预先裁制 (tailor-made) 主链和支链, 主链中有活性侧基X, 支链有活性端基Y, 两者反应, 就可将支链嫁接到主链上。这类接枝并不一定是链式反应, 也可以是缩聚反应。



主链和支链可以预先裁制和表征, 因此, 这一方法为接枝共聚物的分子设计提供了基础。

带酯基、酞基、苄卤基等亲电侧基的大分子很容易与活性聚合物阴离子偶合，进行嫁接，接枝效率可达80~90%。  
例如活性阴离子聚苯乙烯，一部分氯甲基化，另一部分羧端基化，两者反应，就形成预定结构的**接枝共聚物**。

离子聚合最宜用于这一方法。



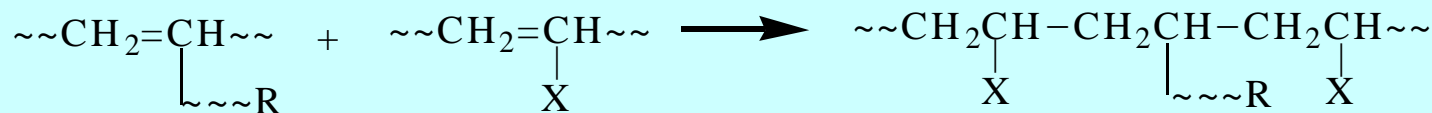
阳离子聚合也可产生嫁接支链，如活性聚四氢呋喃阳离子可以嫁接到氯羟基化的聚丁二烯上，接枝效率达52~89%。

## ❖ 大单体共聚接枝 (Graft Through)

大单体与乙烯基单体共聚可形成接枝共聚物。大单体的长侧基成为支链，而乙烯基单体就成为主链。

该法避免链转移法的效率低和混有均聚物的缺点

大单体多半是带有双键的齐聚物，或带有较长的侧基的乙烯基单体



大单体一般由活性阴离子聚合制得，可控制链长、链长分布和端基，有利于分子设计、裁制预定接枝共聚物。当大单体取代基不很长，与普通乙烯基单体共聚后，可形成梳状接枝共聚物。

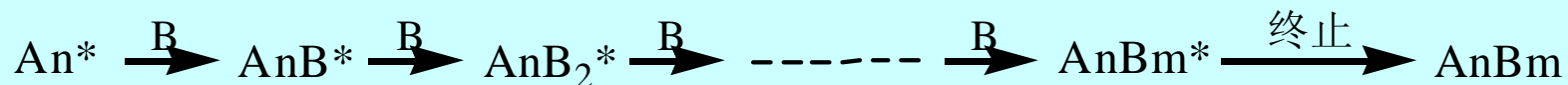
## 9.5 嵌段共聚 (Block Copolymerization)

嵌段共聚物的主链上至少由两种单体单元构成足够长的链段组成，常见有AB、ABA型。

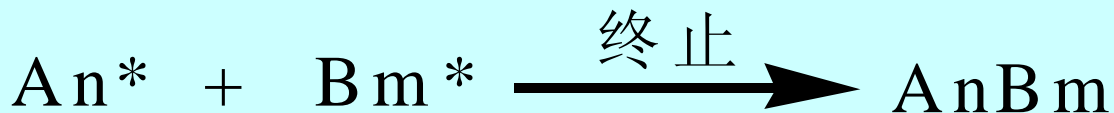
嵌段共聚物的性能与链段种类、长度、数量有关。有些嵌段共聚物中两种链段不相容，将分离成两相，一相可以是结晶或无定形玻璃态分散相，另一相是高弹态的连续相。

## 嵌段共聚物的合成方法:

❖ 某单体在另一活性链段上继续聚合，增长成新的链段，最后终止成嵌段共聚物。活性阴离子聚合应用得最多。

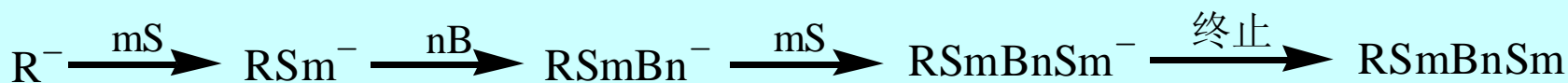


❖ 两种组成不同的活性链段键合在一起，包括链自由基的偶合、双端基预聚体的缩合、以及缩聚中的交换反应。



## 1) 活性阴离子聚合

热塑性弹性体SBS中S代表苯乙烯链段，分子量约1~1.5万；B为丁二烯链段，分子量约5~10万。常温下SBS反映出B段高弹性，S段处于玻璃态微区，起到物理交联的作用。温度升至PSTg（~95℃）以上，SBS具流动性。



### 合成方法:

以萘钠为引发剂，先引发丁二烯成双阴离子 $\text{B}_n^{2-}$ ，并聚合至预定的长度 $\text{B}_n^-$ ，然后再加苯乙烯，从双阴离子两端继续聚合而成 $\text{S}_m\text{B}_n\text{S}_m^-$ ，最后终止成SBS弹性体。

## ❖ 其它合成方法

- 特殊引发剂法:

双功能自由基引发剂先后引发两种单体聚合而形成嵌段共聚合

- 缩聚中的链交换反应

- 带活性端基预聚体的反应;

- 力化学法:

两种聚合物塑炼时, 当剪切力大到一定程度, 主链将断裂成自由基, 两种聚合物共同塑炼时, 形成两种自由基, 偶合成嵌段共聚物。

## 9.6 扩链反应 (Chain-Extension Reaction)

以适当的方法，将分子量为几千的低聚物连接起来，使分子量成倍或几十倍提高

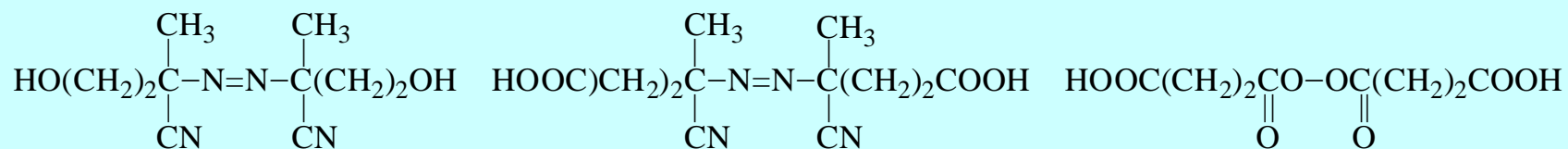
- 先合成端基有反应能力的低聚物（预聚体）
- 活性基团位于分子链的两端，象只爪子，故称**遥爪预聚物**

如液体丁二烯橡胶的合成，先合成**PB**预聚体，在其两端接上活性的**-OH**，再利用活性端基反应，扩大分子量。



## ❖ 自由基聚合

带官能团端基的偶氮或过氧类引发剂，引发丁二烯、异戊二烯、苯乙烯等聚合，偶合终止即成带官能团端基的预聚物。



## ❖ 阴离子聚合

以萘钠为引发剂，合成双阴离子活性高分子。聚合末期，加环氧乙烷或 $\text{CO}_2$ 作终止剂，即成带羟端基或羧端基的遥爪预聚物。

❖ 缩聚：二元酸和二元醇缩聚，酸或醇过量时，可制得羧或羟端基的预聚物。

## 活性端基不同，相应的扩链剂也不相同

活性端基		扩链剂的官能团			
- OH	- NCO				
- COOH	环氧基	- OH			
环氧	- HN <sub>2</sub>	- OH	- COOH	酸酐	
- NCO	- OH	- NH <sub>2</sub>	- NHR	- COOH	

## 9.7 交联 (Crosslinking)

**交联**包括物理交联 (Physical Crosslinking) 与化学交联 (Chemical Crosslinking)

**化学交联:** 大分子间用共价键结合

**物理交联:** 大分子间用氢键、极性键等物理力结合

线型高分子之间进行化学反应，形成网状高分子，经过交联，可以提高橡胶的高弹性及塑料的玻璃化转变温度和耐热性。但另一方面，有些聚合物由于交联而老化，使其性能变差。

## ❖ 二烯类橡胶的硫化（Sulfuration）

橡胶硫化就是使具有弹性的线型橡胶分子生成交联的过程。

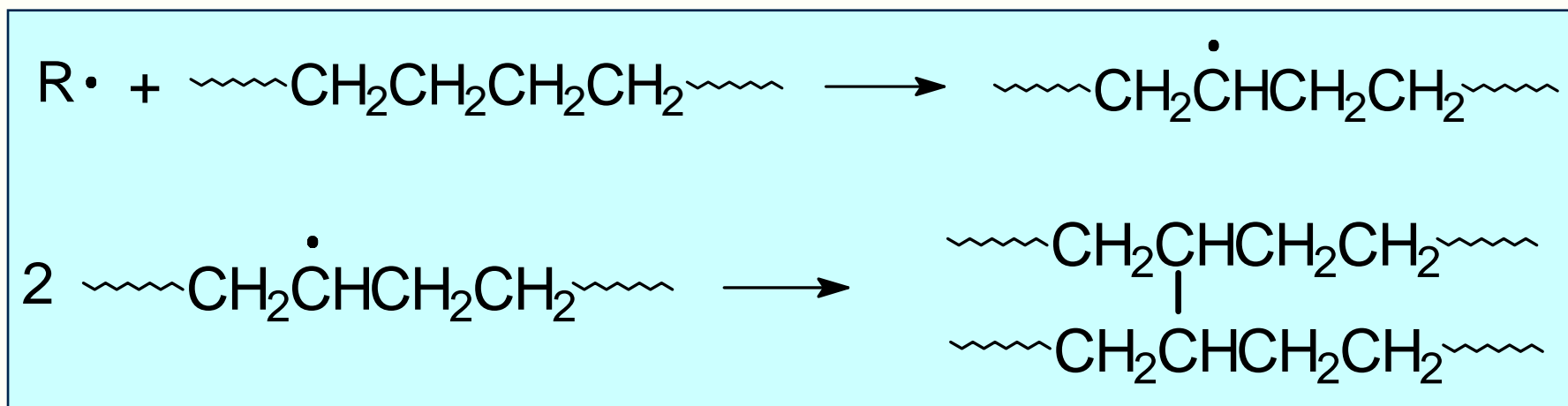
**顺丁、异戊二烯类橡胶：**主链上有双键的高分子量线形聚合物。

因用硫或硫化物交联，故硫化和交联是同义语，硫化机理还很复杂，基本认为是离子反应机理。

交联可阻止大分子的滑移，消除永久形变，赋予高弹性。

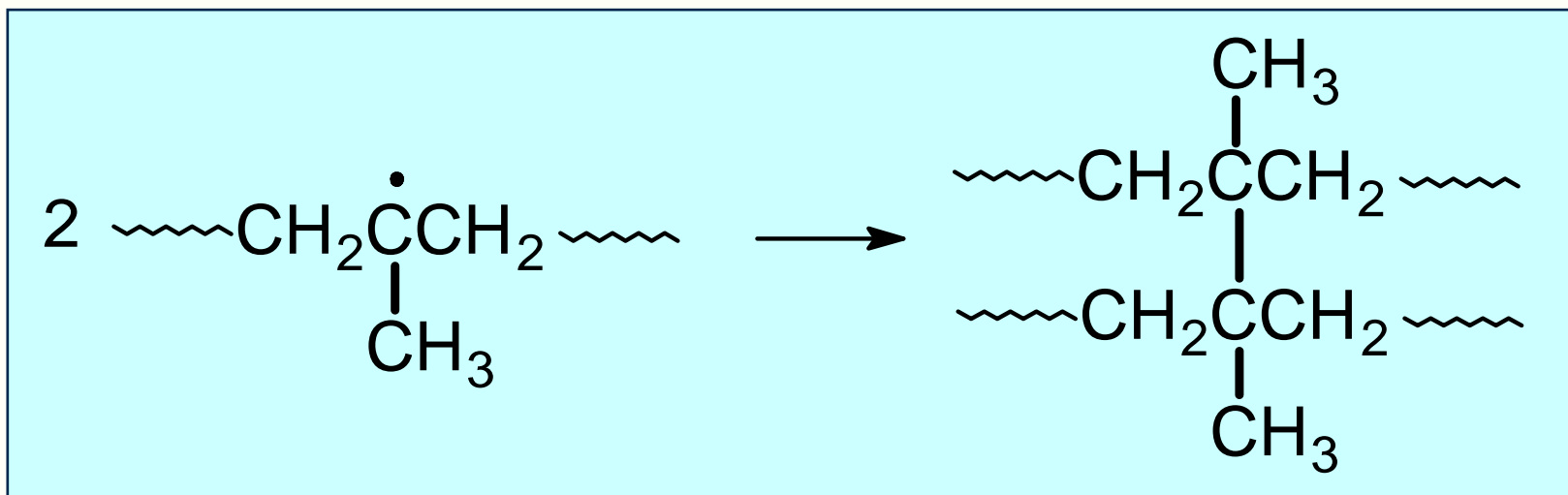
聚烯烃（聚乙烯、乙丙橡胶）在过氧化物、高能辐射作用下可发生交联，属自由基机理。

过氧化物交联：



过氧化物受热分解成自由基，夺取大分子链中的氢（尤其是叔氢），形成大分子自由基，而后偶合交联。

乙丙橡胶的交联（硫化）发生在叔碳原子上



## 9.8 降解（Degradation）和老化（Aging）

聚合物在使用中，受众多环境因素综合影响，性能变差，如外观上变色发黄、变软发粘、变脆发硬，物化性质增减，力学性能上强度、弹性的消失，均是降解和/或交联的结果，总称为**老化**。

**降解**是聚合物分子量变小的化学反应的总称，包括解聚、无规断链、侧基和低分子物的脱除等反应。

聚合物降解的因素 {

- 化学因素：水、醇、酸
- 物理因素：热、光、幅射、机械力
- 物理-化学因素：热氧、光氧

## 热降解 ( Thermal Degradation )

高分子在热的作用下发生降解是一种常见现象，高分子的热稳定性与其结构有关。热降解主要有：解聚、无规断链和基团脱除三种。

### ❖ 解聚 ( Depolymerization )

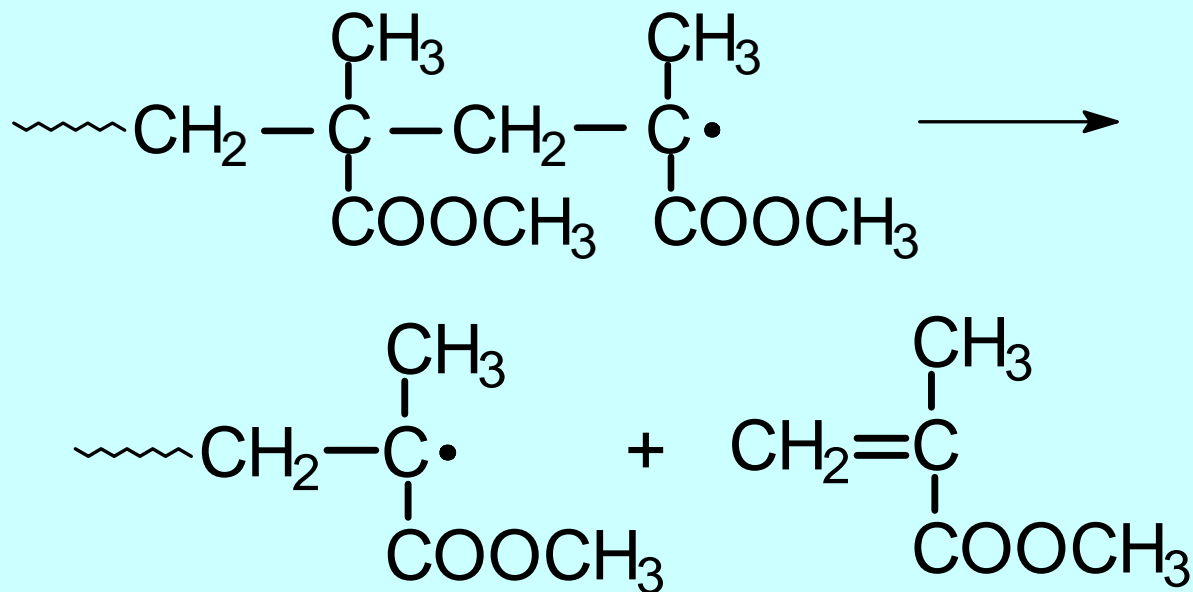
热裂解一般是自由基反应，先在链端发生断裂，生成活性较低的自由基，然后按连锁机理迅速脱除单体，这就是解聚反应。



## 高分子发生解聚的难易与其结构有关：

主链带有季碳原子的高分子易发生解聚。

**原因：**无叔氢原子，难以转移，如PMMA、聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯、聚异丁烯。



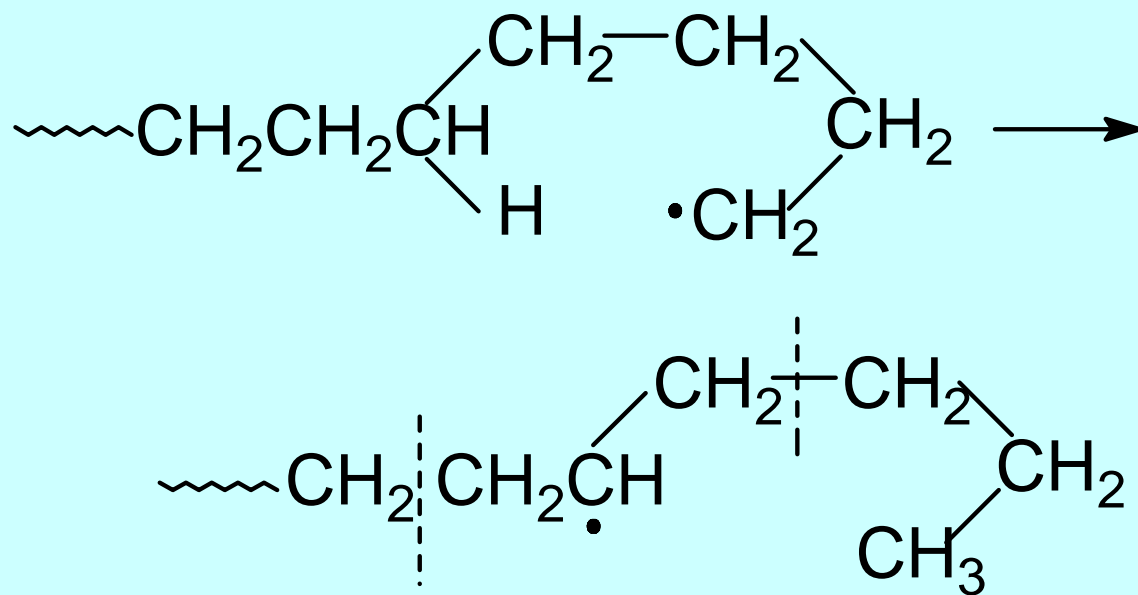
全C-F键聚合物可全部解聚成单体，C-F键能特大，不易断裂，不能夺取F原子，亦无链转移反应，可全部解聚成单体，聚四氟乙烯单体产率达96.6%

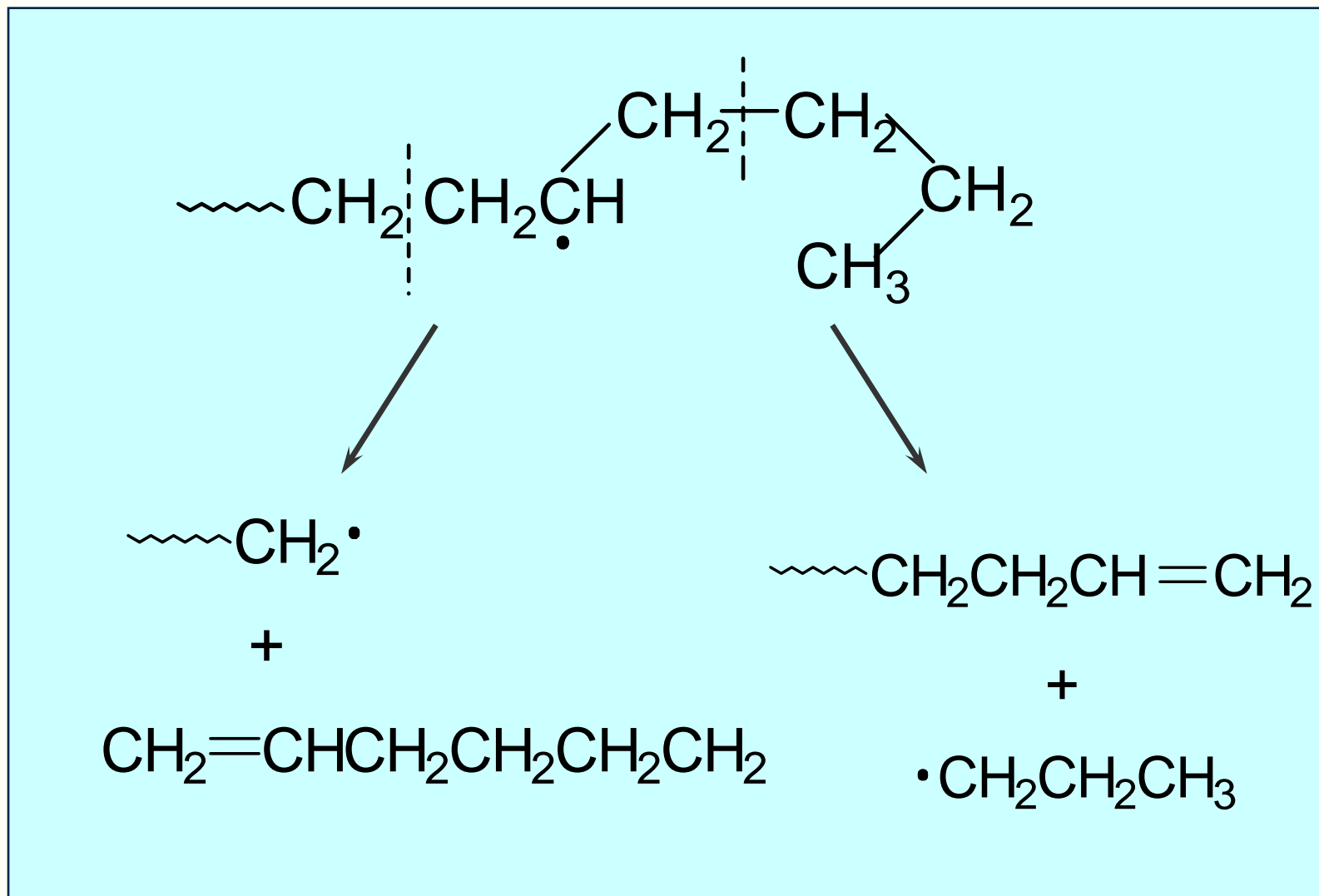
链端带有半缩醛结构的聚合物易解聚，如聚甲醛受热解聚。

## ❖ 无规断链 (Random Chain Scission)

聚合物受热时，主链的任何处都可以断裂，分子量迅速下降，单体收率很少，这种反应称为**无规断链**。

如聚乙烯，断链后形成的自由基活性很高，周围又有许多仲氢原子，易发生链转移反应，几乎无单体产生。





**PS 受热时，同时伴有降解和解聚反应，单体产率占42%**

## ❖ 力化学降解

高分子在机械力和超声波作用下，都可能使大分子断链而降解

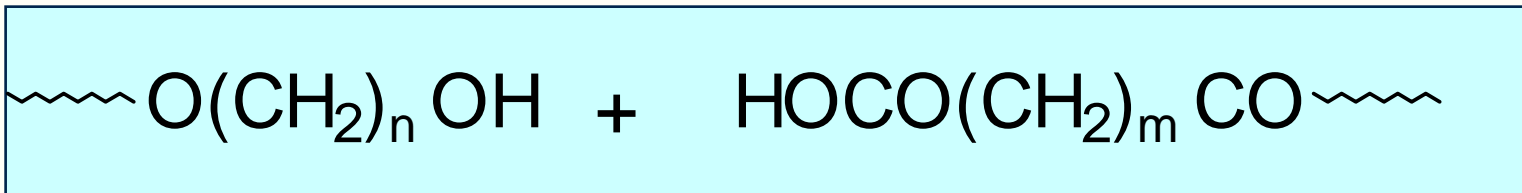
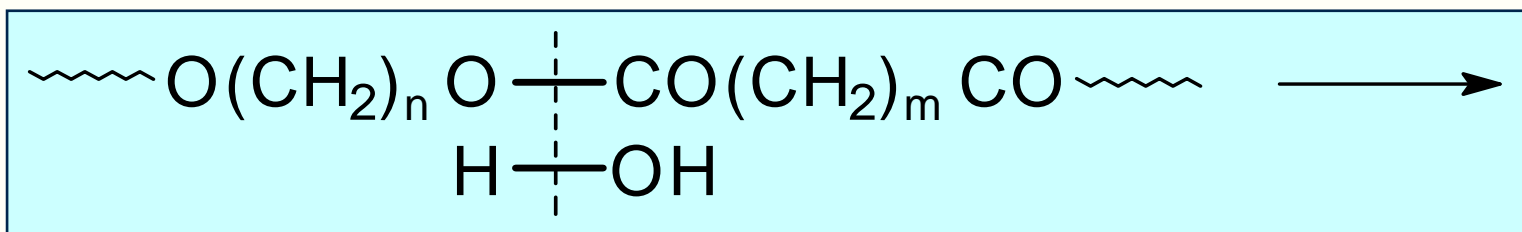
受机械力的场合 { 固体聚合物的粉碎  
橡胶塑炼  
熔融挤出  
纺丝聚合物溶液的强力搅拌

力化学降解产生的高分子自由基，在单体存在时，可生成接枝共聚物，近年来发展的反应性挤出就是利用这一原理。

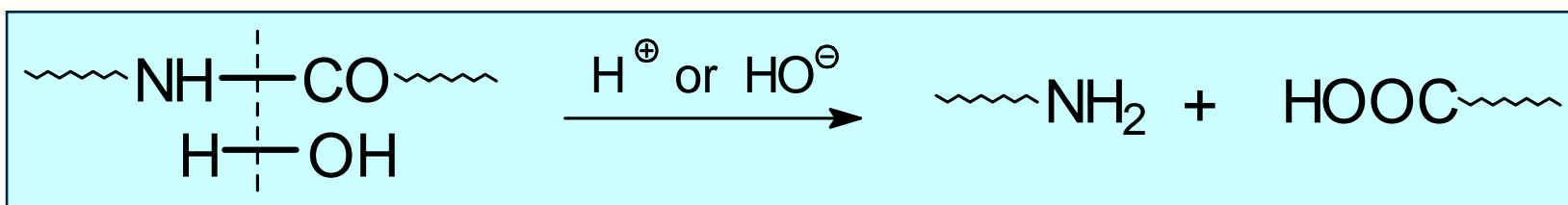
## ❖ 水解（Hydrolysis）、化学降解（Chemical Degradation）和生化降解（Biochemical Degradation）

- 杂链聚合物容易发生化学降解，缩聚物的化学降解可看作为缩聚的逆反应，化学降解中大量是水解
- 酸、碱是水解的催化剂

例：碱是聚酯水解的活泼催化剂



- 聚缩醛、聚酯、聚酰胺最易发生水解
- 淀粉、纤维素完全水解可得到相应的单糖
- 聚乳酸 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)\text{-CO}$ )<sub>n</sub> 极易水解, 作为外科手术线
- 聚酰胺水解生成端氨基和羧基



## ❖ 氧化降解 (Oxidation Degradation)

聚合物在加工和使用过程中，免不了接触空气而被氧化。热、光、辐射等对氧化有促进作用。

### 1) 氧化弱键

经验表明：二烯类橡胶和聚丙烯易氧化，而无支链的线形聚乙烯和聚苯乙烯却比较耐氧化。聚合物的氧化活性与结构有关：碳碳双键、烯丙基和叔碳上的C-H键都是弱键，易受氧的进攻。C=C键氧化，多形成过氧化物；C-H氧化，则形成氢过氧化物：两者分解，都形成自由基，而后进行一系列连锁反应。



## 2) 氧化机理

聚合物氧化是自由基反应过程。可以粗分为2个阶段：

第一阶段：相当于引发阶段。聚合物RH与氧反应，直接产生初始自由基R•，或先形成过氧化物，而后分解成自由基。聚合物中残留的引发剂或包埋自由基都促进引发。

第二阶段：增长阶段。初始自由基一旦形成，就迅速地增长、转移，进入连锁氧化过程。

## ❖ 光降解（Photodegradation）和光氧化降解（Photo-oxidative Degradation）

聚合物在室外使用，受阳光照射，紫外和近紫外光能可使多数聚合物的化学键断裂，引起光降解和光氧化降解，导致老化。

聚合物对光降解的稳定程度，分成：

- 稳定聚合物：如PMMA、HDPE；
- 中等稳定聚合物，如涤纶树脂和聚碳酸酯；
- 不稳定聚合物，如聚丙烯、橡胶、聚氯乙烯、尼龙等，使用时，须添加光稳定剂。

## ❖ 老化（Aging）和耐候性（Weathering Resistance）

大多数高分子材料处在大气中、浸在（海）水中、或埋在地下使用，在热、光、氧、水、化学介质、微生物等作用下，化学组成和结构发生变化，如降解和交联；物理性能也会相应变坏，如变色、发粘、变脆、变硬、失去强度等，材料老化。

高分子选材问题上，有一重要措施是添加各种助剂和采取防老措施。

**防老剂（Anti-aging Agent）**有热稳定剂、抗氧剂和助抗氧剂、紫外光吸收剂和屏蔽剂、防酶剂和杀菌剂等，根据需要选用。

**Thanks !**