

高 分 子 的 分 解 和 老 化

大 泽 善 次 郎

1、序 言

对于由热、光、放射线，机械剪切应力、化学药品，微生物等的作用而引起的高分子的分解和老化的问题，很早就从高分子结构的剖析及其耐候性的角度，进行了研究。近年来，以废弃的塑料作为资源而利用，以及延长高分子材料使用寿命的研究也相当活跃，此外，随着仪器分析的进步，对高分子结构详细剖析和对其稳定性等的专门研究也广泛开展了。然而，本文要把这些都包罗进去是不可能的，因前已有专论，故本文集中介绍以热、光老化为主的最最近的研究情况。

还有，去年在布拉格召开了有关聚烯烃的分解和稳定化的国际会议，主要的议题是通过仪器分析进行结构剖析和鉴定分解产物；老化试验方法；通过电子自旋共振及发光分析等手段研究分解行为；羰基、过氧基、微量金属化合物等的引发作用；单态氧的作用；自毁性高分子等。这些议题也许可以成为国际上高分子分解和老化研究动向的一个标志。

2、热 分 解 · 老 化

2—1 废塑料的热分解

包括厂商在内，人们对废塑料的处理和作为资源加以利用的研究(回收气体燃料、油料、药品、活性炭等)，已进行得很活跃，也较系统。详细的介绍见文献，现把国内主要的研究介绍一下。

饭田等人采用尿素包接化合物等对聚乙烯热分解产物进行分离，并详细地进行测定，北开试用流动床方法，就废塑料、废轮胎等的热分解进行了大量的研究。其中，部份已进行工业试验。安藤等研制了螺旋式连续热分解装置，详细地研究了PVC、PE、PP、PSt、PMMA的热分解行为和分解产物。田村等把连续热分解装置和热分析并用，进行了PE、PP、PSt的热分解，从分解产物等阐述了分解机理。池田、黑木等也把有关“废塑料的有效应用”的一系列研究，纳入反应工学的问题，并大力开展研究。此外，也有工业化的研究。而且也进行过催化热分解的基础研究。小平等人报导：如用天然沸石时，PP的热分解温度就降低100℃左右，认为其分解产物中烯烃较少。

2—2 结构剖析、热稳定性。

高分子的结构剖析和其热稳定性等的基础研究，随着热分析方面的进步而可从多方面进行试验。特别是瞬时裂解(在数秒以内升温到规定的热分解温度)，采用色谱质谱联合装置，

对热分解产物的测定,已引起了注意。Seeger等人用此方法研究了制法不同的聚烯烃的支链结构,还有Audisio等作了PP的热分解产物因其等规度而不同的报告。可以认为,这种方法对高分子详细结构剖析和热分解行为的研究发挥威力。此外,还作了居里测试点热天平(2秒内升温至分解温度)的试制工作也有报导,热挥发份分析(TVA)也已研究。还有武内等用热解气相色谱法详细研究了共聚物中的序列分布。

在热稳定性研究方面,有格拉西、麦克尼尔等对烯烃共聚物,高混高聚物,弗氏化聚合物等一系列的研究。有对PVC的热分解机理和金属化合物对它的影响的研究。还有改性PVC的热稳定性的研究。在PSt方面有通过分子量分布的变化及热分析等方面探讨其动力学研究和立体规整性影响的研究。此外,对接枝PE、氯化PE、PVA、PAN、 γ -辐照的PTFE等的研究。稻垣等进行了耐燃纤维素等一系列的研究。

2-3 热氧化

用热氧化对聚烯烃的研究很多,此外,对聚合物中微量的羰基和过氧基等也很为重视,而对聚合物的过氧化结构已有讨论。

二本等进行了关于在聚烯烃的溶液中的热氧化分解的一系列基础研究,探讨了烷氧基过氧化游离基对PP、PSt、模型化合物的反应性,及其溶剂、粘度、分子量等的影响。霍姆斯特龙等研究了在低氧浓度下(0.0005%以下至1.2Wt%),PE在300°C左右热氧化时的分子量、分子量分布、结构变化。加贝等作了聚戊烯-1的热氧化分解机理与PP及聚丁烯-1的相似的报告,还有把聚4-甲基戊烯-1的分解产物用气相色谱质谱进行分析,反映出它的分解机理。比林凡等有过报导,认为聚4-甲基戊烯-1的热氧化与氧压成线性关系,这种聚合物密度较低(0.83~0.838),然而,由于晶区比非晶区的密度更低,所以氧更易进入,故晶区易被氧化。Chien等人的报告指出,PP的过氧化苯甲酰引发热氧化分解的链增长和链终止的速度常数分别是:

$$K_p = 1.6 \times 10^7 \exp(-12080/RT) \text{ (M} \cdot \text{Sec}^{-1})$$

$$K_t = 1.11 \times 10^{13} \exp(-11600/RT) \text{ (M} \cdot \text{Sec}^{-1})$$

尽管在实验误差范围内,模型化合物和聚4-甲基戊烯-1的结果相一致,然而,聚丁烯-1的 K_p 、 K_t 、 E_a 均比PP大。

关于游离基对PSt的引发热氧化方面,已从过氧化化合物的变化,化学发光等方面进行了动力学研究。对PVC、接枝PVC、硫化橡胶的热氧化也有研究。还有金属化合物对高分子热氧化的影响的研究,依然为人们所注目。伊格连珂夫研究了各种金属对熔融PP的热氧化的影响,研究表明,铜、铅、银、锌等有较强的促进效果。此外,在溶液中的PP的热氧化,发现铜、锰、铁等催化分解效果较大。奥尔巴克等在PVA的水溶液中和二甲砒中进行了热氧化研究,探讨各种乙酰基丙酮金属化合物对热氧化的影响,此外,还有关于抗氧剂的流失和菲酚抗氧剂等效果的研究报导,本文则省略不表。

3、光分解·老化

关于高分子的光分解及氧化老化问题,从顺磁共振、发光光谱、单线态氧等进行的基础研究。到实用化了的自毁性高分子方面均进行了广泛的研究,和热分解情况一样。聚合物中微量的羰基、过氧基等,也被认为是重要的。1972年以前这方面的研究工作及1973年的一部

份研究在兰拜与拉伯克合著的书中已有评述。

3-1 自毁性高分子

对于光自毁性高分子已有评论。大致可区分为三类：

- (1) 采用金属化合物、光敏剂等，使自毁加速；
- (2) 对通用高分子进行改性，使其具有自毁性；
- (3) 新的高分子的合成。

众所周知，关于添加剂型的自毁高分子，斯科特等是加入金属螯合物而成的。此外，还有加入酞类、萘胺、羰基化合物、四苯基丁二烯等促进光自毁的研究，赋予通用高分子有光自毁性的例子有：荻原等的辐照交联的PE的研究。POZZI等的利用光老化反应，在PE中引入羰基，而使其具有光自毁性。（反应式从略—编者）。

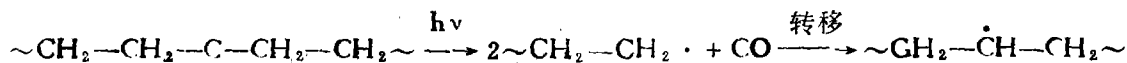
关于新的自毁性高分子，有众所周知的吉列特等的聚酮。他们还开始研究自毁性纤维。此外还研究一氧化碳和氯乙烯共聚物等。此外，热可塑性1,2-聚丁二烯、聚异丁烯的氧化物等作为农用保温材料，其应用试验效果良好。和上述问题有关的光自毁后分解产物的微生物分解及其生态问题目前正在探讨。

3-2 光分解、光氧化

在迫切的环境污染的问题出现后，与自毁型高分子的大量研究相对应，对高分子光分解及氧化老化的机理方面的基础性的问题，也有许多专门的研究，而且对自毁性高分子自毁机理，亦有详细研究。

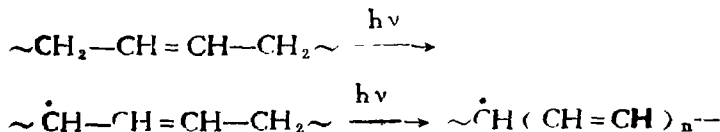
卡尔逊等对高分子的光氧化引发机理、能量转移、单线态氧的作用及稳定剂作用机理等方面热烈开展研究。其研究成果作为综论将予出版。单线态氧对高分子光氧化作用，特别引为注目。卡普兰对PE进行了研究，慈维格等对PVC、PMMA、PS、PP、EPR等大量的均聚物以及接枝高分子和单线态氧的反应，而且对光敏剂、消光剂的作用，进行了详细的研究。还有，关于镍螯合物防止高分子光老化的作用，是由单线态氧的消光作用来说明的。

用电子自旋共振对高分子光降解进行研究已屡见不鲜，有人汇总了有关聚烯烃的一系列的研究。一般来说，高分子的光分解不是通过C—H、C—C键的直接激发断链而开始的，而是聚合物中微量的羰基（每15000个碳中有一个）对引发过程起了重要作用。通过Norris—I型的断链，光分解才开始的。（参看下式）



○

还报告说，在氧存在下，氧和聚合物形成电荷转移终合物（C—T），而促进光老化。此外，对各种芳香族化合物的影响，也进行了研究。相马等论述了聚合物中不饱和基的影响，作了由于脱β氢，而形成烷基游离基，进而生成聚烯烃游离基的报告。



哈马等认为PP的光分解（77K）主要是通过羰基吸光而引起的。这时，生成的游离基是

$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-(\text{I})$ 和 $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ (等规度低的PP生成的游离基更多), 他又通过热处理, 部份(I)变为酰基游离基, 和 $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-(\text{I})$, 而对无规的PP和等规嵌段的PP来说, 其酰基游离基对等规的PP来说, (I)是较多的。此外, 对聚烯烃, 兰拜和卡斯坦森从六十年代开始连续进行了一系列研究, 在聚氨酯的光分解机理的研究中, 电子自旋共振也是有效的手段。

除前述的单态氧消光之外, 有把高分子的光分解从能量转移的角度来进行了研究, 乔治用测定磷光方法, 证明, PSt光老化的引发主要是由羰基引起的。

温特从理论上说明了发光现象。另一方面镍螯合物对PE、PSt防光老化机理已用发光光谱进行研究。

此外, 格拉西等对共聚物, 共混物进行了研究, 井岡等对PSt、PMS用光分解动力学进行了研究, 对PE、PC也进行了研究。

金属化合物对高分子的光分解和老化的影响, 极为人们所重视。在先前所例的研究中, 也有用金属盐处理而对PE、PVC及聚氨酯进行研究的, 而且, 对紫外光吸收剂也进行了研究。

结 语

本文以上介绍了高分子分解和老化最近以热、光老化为中心的研究情况, 然而对抗氧剂、紫外光吸收剂等的介绍仍然很不够, 而对于放射线、机械作用对高分子分解和老化影响问题, 本文未涉及为憾。

正如开头所述那样, 对高分子的分解和老化的研究来说, 从提高高分子材料的耐候性或者在环境污染上所关心的废塑料的处理和资源利用的课题方面, 都包含着高分子精细的结构剖析和激发态等极为基础的问题, 涉及面颇广。也涉及到今天正成为世界性课题的资源问题和能源问题。从广义来说, 还涉及生物体内复杂的分解反应问题。可以认为, 今后这些方面将成为更重要的研究内容。

(参考文献从略)

译自:《高分子》日文25(6)406(1976)

翻译:中国科学院北京化学所 潘江庆

校对:老化研究所 苏亦姝 朱福海

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

- [1. 关于结构设计中的“橡胶支座”](#)
- [2. 高分子材料电阻型湿敏元件的交流电激励预老化处理的实验与研究](#)
- [3. 关于大气曝晒试验以及实施中相关问题的探讨](#)
- [4. 高分子的分解和老化](#)
- [5. 高分子材料的老化研究进展](#)
- [6. 拟薄水铝石改性试验研究](#)
- [7. 高分子电阻型湿敏元件的交流电激励老化的改性研究](#)
- [8. 高分子老化与防老化](#)
- [9. 高分子材料的环境行为与老化机理研究进展](#)
- [10. 高分子的光氧老化](#)