

• 四川大学建校 130 周年特刊约稿 •

DOI:10.12454/j.jsuese.202600438



本刊网刊

高分子成型加工中的力化学过程研究

王志健, 杜昊学, 郑 强*

(浙江大学 高分子科学与工程学系, 浙江 杭州 310058)

摘 要: 聚合物在输送、挤出、球磨等动态成型加工过程中, 受到复杂的剪切、拉伸及压力等力场作用, 会发生链构象变化甚至化学键断裂。其间所经历的力化学过程一直备受关注。厘清其机制, 一方面有助于避免产生对最终产品性质不利的断键降解行为, 另一方面可将加工力化学拓展为聚合物功能化手段。然而, 由于加工过程复杂, 该机制长期未得到充分阐明。近年来, 借助力化学方法与分子动力学模拟, 对相关作用机制的理解不断深化。本文概述了加工条件下聚合物力化学过程的研究进展, 重点讨论聚合物在流动场中的力致断键行为, 并梳理其在高分子功能化修饰与可控降解、回收中的应用, 总结了力化学方法与加工过程相结合的现有挑战, 并对未来发展方向进行了展望, 旨在为高性能高分子材料的设计与加工提供参考。

关键词: 高分子加工; 力化学; 流动场; 断键; 降解与利用

中图分类号: TQ311

文献标志码: A

文章编号: 2096-3246(2026)05-0312-15

通常, 聚合物原料需经过挤出、纺丝、注塑、球磨等动态成型加工过程, 才能由基础树脂转变为具有特定结构、形状与功能的高分子材料。图 1 为聚合物成型加工中的力场与力化学过程示意。在这一过程中, 聚合物体系处于剪切、拉伸及压力等复杂力场作用之下^[1-4](图 1(a))。这些力场不仅决定材料的宏观流动行为, 还会在分子层面诱导分子链的拉伸与取向, 进而引发分子链断裂。与此过程相关的力化学现象早在 20 世纪 30 年代已受到关注。Staudinger^[5]、Vinogradov^[6]、Rabin^[7]、Odell^[8]等的早期研究发现, 聚合物溶液或熔体的加工过程中体系黏度与分子量存在不可逆下降, 明确机械力能够驱动高分子链断裂。进一步研究表明, 碳-碳键断裂产生的自由基可作为高活性物种参与后续反应, 引发自由基聚合或歧化, 可用于实现材料的功能化改性^[9-12]与接枝构筑^[9-12]。电子自旋共振等表征手段则直接检测到了碳自由基的生成, 进一步证实了加工过程中力致断键(force-induced bond scission)的发生^[13-15]。

为实现高分子材料的稳定加工、结构调控与性能优化, 需深入理解并有效调控加工过程中的力化学行

为。若干研究工作系统考察了拉伸流、剪切流、湍流等不同流场类型^[16-19], 以及流速条件^[18-21]、聚合物浓度^[22-23]、分子链长度与构型^[20, 24-26]等因素对聚合物断裂行为的影响, 为设定加工速率的上限以避免加工过程中材料的降解提供了依据。与此同时, 基于断键产生活性链端这一原本被视为“降解劣化”(degradation)的过程, 正逐渐被转化为可设计、可利用的结构性能调控手段, 发展出功能化接枝^[11]与结构重构等策略^[27-30](图 1(b))。此外, 基于力致断键的策略也已被用于高分子材料的降解与再利用^[1, 31-33]。其中, 球磨因具有无溶剂、可降解难降解聚合物等特点, 成为力致降解最常见的加工手段之一^[31, 34-35]。

尽管对该领域的研究由来已久, 对其机制的认识仍相对有限。一个关键原因在于, 聚合物加工过程本身具有高度复杂性: 体系在加工过程中往往同时受到复杂力场、热效应及氧化环境等多重因素的耦合作用^[23, 36]。此外, 聚合物加工依赖封闭且复杂的实验设备, 缺乏有效的原位表征手段, 使得高分子链断裂及后续反应、结构演化等关键过程难以被实时捕捉与直接观测^[37-38]。

收稿日期: 2026-05-26 修回日期: 2026-07-07 网络出版日期: 2026-07-17

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LQN26E030002); 国家自然科学基金项目(52533011)

作者简介: 王志健(1993—), 男, 研究员, 博士。研究方向: 软材料与力化学。E-mail: wangzhijian@zju.edu.cn

* 通信作者: 郑 强, 教授, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

近年来,力化学领域研究持续深入,从力化学小分子合成、新型力敏团(mechanophore)设计,到聚合物材料力响应功能化调控,为理解加工过程中的力化学机制提供了新的途径。一方面,基于更先进的分子量测量、流变学测试、力化学检测等手段,人们得以更加系统

地解析加工过程中的链断裂行为;另一方面,分子动力学(MD)模拟与多尺度断裂模型的发展,也为理解加工力场下聚合物链受力、构象演化及化学键断裂提供了重要的微观图像。这些进展显著加深了人们对加工力化学过程的认识。

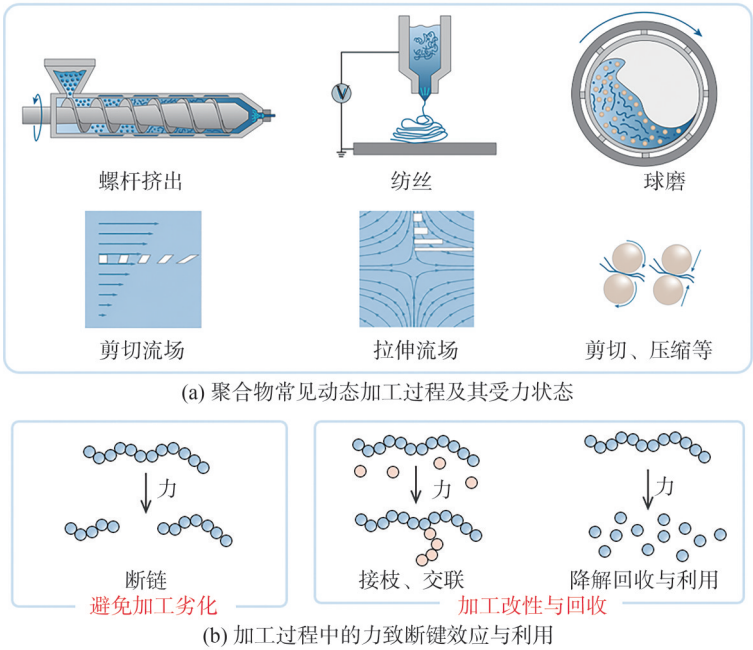


图1 聚合物成型加工中的力场与力化学过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of force fields and mechanochemical process in polymer processing

本综述聚焦近年来关于动态加工过程中聚合物力化学行为的研究,介绍实验与理论手段在揭示加工条件下力化学机制方面的最新进展,尤其是流动场诱导的高分子链断裂行为。所涉及的研究体系既包括挤出、混炼等实际工业加工过程,也涵盖模型流动装置以及超声、

球磨等能够施加机械作用的等效实验平台(表1)。在此基础上,梳理加工力化学在高分子功能化改性、降解回收与高附加值利用等方面的应用,展望加工力化学过程的精准调控及材料设计的拓展方向,以期为高分子加工的可控化及材料的高值化利用提供参考。

表1 聚合物加工条件下的力化学过程研究方法

Tab. 1 Methods for studying mechanochemical processes under polymer processing conditions

研究平台	力场类型	适用体系	特点	表征参数
实际加工设备 (挤出机、混炼机等)	流动场: 剪切与拉伸	溶液、熔体	真实加工条件	
等效加工装置 (喷嘴挤出等)	流动场: 剪切与拉伸	溶液、熔体	贴合实际加工环境; 设备简单,参数可调	分子量、 黏度、 断键自由基、 力敏团激活等
超声	局域空化拉伸流	溶液	力化学效应显著; 操作简便,条件温和	
球磨	压缩、剪切	固体	力化学效应显著; 无须溶剂,绿色化; 易于改性与降解	
理论模拟	模拟应力	溶液、熔体、固体	揭示分子尺度机制; 变量可调	链受力、链构象、断裂位点与数量等

1 动态加工中的力化学过程及影响因素

1.1 流动场诱导聚合物链断裂

流动场是聚合物加工中最常见的一类力学环境,广泛存在于溶液纺丝、熔体挤出、注射成型、挤出打印

等各种制造加工过程中,相关研究已较系统且深入。流动场可分为剪切流与拉伸流两类基本形式。剪切流指速度梯度方向与主流动方向垂直的流动形式,广泛存在于螺杆挤出、密炼及小间隙流道等典型加工单元中^[19, 26, 28]。就螺杆式输送与挤出过程而言,在其输送

区内,剪切流占据绝对主导地位(大于95%)^[1]。在此类流动条件下,聚合物链主要表现为取向主导的构象响应。拉伸流指速度梯度方向与主流动方向平行的流动形式,典型存在于熔体与溶液纺丝、薄膜双向拉伸,以及收敛流动区域(如挤出机头、喷嘴等)加工过程中。在拉伸流中,聚合物链更倾向于发生显著拉伸,其对分子链的力学作用较为显著,更易引发断裂降解^[16,39]。需要指出的是,在聚合物溶液力化学研究中,常采用超声场。超声场的作用机制是:超声空化可产生瞬时强局域流场与极高应变率,其诱导的链段受力状态在一定程度上类似于拉伸流,均以链的快速拉伸与高应变率加载为主要特征^[40-41]。因此,超声场常作为研究聚合物力化学行为的重要模型体系,用于揭示链受力、断裂及后续化学反应等基础机制。然而,与实际加工过程中连续的剪切或拉伸流场不同,超声空化产生的机械作用具有瞬态、局域等特点,其受力环境与工业加工条件仍存在差异。因此,超声体系更适用于加工力化学机制的辅助研究,在将研究结果应用于实际加工过程时仍需结合具体流动条件进行分析。

过去几十年中,拉伸流中聚合物链的断裂行为已得到较为系统的研究,包括溶液浓度(稀溶液、浓溶液及熔体)、链缠结状态、溶剂性质及流场参数等因素对链断裂行为的影响。在稀溶液中,聚合物线团在拉伸流作用下会经历典型的“线团-拉伸”转变。当拉伸速率超过临界值 $\dot{\epsilon}_f$ 时,聚合物链的构象弛豫已无法跟上流场形变,链由卷曲态逐渐转变为高度拉伸态,从而在主链上积累较大张力。当该拉伸力接近或超过断裂单个碳碳键所需的力(通常为nN量级)时,便发生主链断裂。分子量对发生断裂的 $\dot{\epsilon}_f$ 有显著影响。在驻点流中,被“困”在驻点处的聚合物具有近似无限的驻留时间。在此情况下,链断裂的临界应变速率满足与分子量 M_w 的标度关系^[7]:

$$\dot{\epsilon}_f \sim \frac{1}{M_w^2} \tag{1}$$

式中, M_w 为重均分子量。此标度关系可解释为在由 N 个“珠子”(coarse-grained beads)构成的拉伸链模型中,流体对链段产生的黏性拖曳力会沿主链逐步累积,并最终在链中心达到最大。因此,链中心处的张力满足如下关系:

$$\sigma \sim \eta_s \dot{\epsilon} N^2 \tag{2}$$

式中, η_s 为溶剂黏度, $\dot{\epsilon}$ 为拉伸速率。相比之下,在瞬态拉伸流中,断链的临界应变速率与分子量的关系通常表现为:

$$\dot{\epsilon}_f \sim M_w^{-b} \tag{3}$$

式中,指数 b 取决于分子量、浓度、溶剂性质,以及流动是层流还是湍流^[18,42,43]。如在湍流条件下,较弱的分子量依赖性($b \approx 1.3$)通常被认为是因为链无法实现完全拉伸,即湍流中的局部扰动会抑制链的充分延展,使其偏离理想层流行为。除分子量和流场条件外,溶剂性质同样显著影响链的断裂行为^[43]:提高溶剂黏度通常会降低聚合物链发生拉伸断裂的临界应变速率。在收缩流中,断裂起始应变速率与溶剂黏度之间呈较弱标度关系,具体如下:

$$\dot{\epsilon}_f \sim \eta_s^{-0.25} \tag{4}$$

在驻点流中,表现出更强的依赖:

$$\dot{\epsilon}_f \sim \eta_s^{-1} \tag{5}$$

溶剂质量同样影响断裂行为。在良溶剂中,聚合物链更为溶胀,表现为更易被流动梯度拉伸;在不良溶剂中,拉伸链呈现“珠链结构”,不易拉伸断裂。

除拉伸流外,由于广泛存在螺杆挤出、混炼加工及管道输送等典型加工与输运过程,剪切流同样是流动诱导高分子力化学研究的重要对象^[26,28,44]。近期,Ahn等^[23]系统考察了缠结线形聚合物熔体在弱剪切场中的降解行为,图2为剪切流诱导聚合物熔体中的链

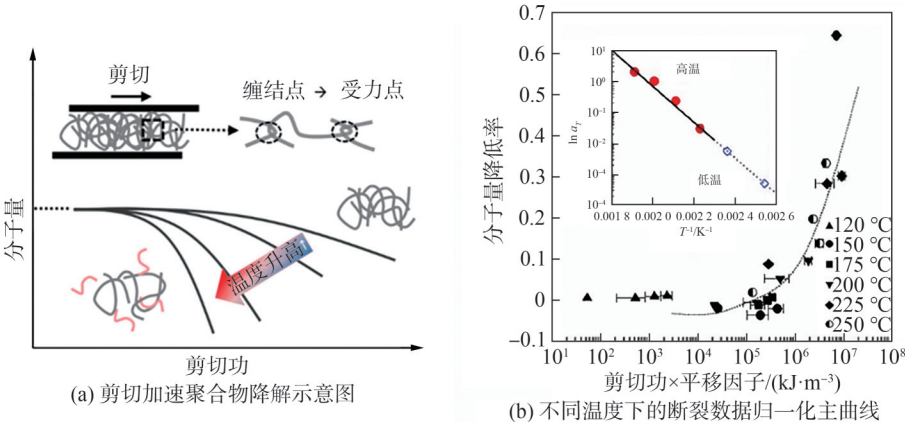


图2 剪切流诱导聚合物熔体中的链断裂^[23]

Fig. 2 Shear flow-induced chain scission in polymer melts^[23]

断裂^[23]。如图2所示,以氢化聚异戊二烯作为典型线形缠结高分子模型体系,分别采用流变仪和平行双螺杆微型混炼机施加剪切流动,在较小的魏森伯格数(Weissenberg number,表征聚合物松弛时间与流动特征时间相对大小)和德博拉数(Deborah number,表征材料松弛时间与过程时间尺度相对关系)条件下研究其链断裂行为,链断裂发生与否及断裂程度受应变幅值、剪切频率、作用时间等关键流动参数共同控制。在较低温度下,整体链断裂程度较弱,提高剪切频率与应变幅值仅能轻微促进降解行为;随着温度升高,链断裂程度显著增强。通过引入与温度 T 相关的平移因子 a_T ,不同温度下的断裂数据可以实现有效叠加与归一化。进一步分析结果表明,该平移因子符合阿伦尼乌斯方程(Arrhenius equation)所描述的温度依赖关系,对应的聚合物链断裂表观活化能约为110 kJ/mol。该能量尺度被认为可能源于体系黏性流动所需的活化能与化学键断裂能的共同贡献。这些结果为定量理解剪切流作用下聚合物熔体的解聚行为提供了重要依据,并有助于对流动过程中黏性耗散与链断裂化学之间内在耦合关系的深入认知。

1.2 力化学方法研究聚合物断链机制

尽管上述研究已建立了关于流动诱导断裂的重要理论框架,许多核心问题至今仍未形成统一认识。其中,关于聚合物链断裂位点与受力分布机制的争议尤为典型。传统观点认为^[45]:在拉伸过程中,聚合物链首先在中心区域被拉伸,两端仍保持卷曲状态;末端卷曲部分产生的黏性拖曳力最终在链中心累积,使最大张力出现在中点附近。因此,流动诱导断裂往往会使得分子量分布逐渐变窄,并随着多次流动循环导致多

分散性降低,意味着链断裂具有一定规律性。然而,Müller等^[46]的研究发现,在高浓度体系中,由于链缠结的存在,应力传递过程更加复杂,链断裂可能更趋于随机。过去,受限于实验手段,主要依赖分子量变化对降解过程进行间接分析,难以在分子尺度上直接解析链构型与瞬时受力分布。近年来,随着力化学方法的发展,通过引入力敏团,研究者能够更精确地标记并解析链内受力与反应行为^[47-50];进一步通过调控力敏团的断键力及其在聚合物链中的嵌入位置,实现对链断裂行为的精准调控^[48, 51-53]。

其中,一个代表性进展是O'Neill等^[50]在聚合物主链中引入力敏团,并利用其力致激活特性作为力探针,从而实现对链构型与受力分布的间接表征,图3为高分子链在超声流场作用下的断裂机制。通过分析聚苯乙烯(PS)主链断裂与嵌入的力敏团异构化之间的竞争过程,得以对拉伸流下链构型分布及力化学反应行为进行定量解析。结果表明,处于过度拉伸状态的链段并非固定存在于链中心,而是在链上动态生成并不断迁移,其演化时间尺度与力化学反应过程相当,并形成竞争关系。实验进一步发现:在最终发生断裂的聚合物链中,仅有不到30%的主链真正处于过度拉伸状态;同时,最大作用力和最高反应概率也不位于链中心,而是偏离中心区域。这些结果表明,链断裂并非由单一过程确定构型主导,而是多个概率过程共同作用的结果,包括链由卷曲态转变为过度拉伸态,以及其在应力松弛前发生化学反应的概率。这一认识修正了传统的“中心断裂”图景,揭示了在复杂流场尤其是超声诱导的瞬态强拉伸场中,聚合物链经历的是高度动态且具有统计性的力学-化学耦合过程。

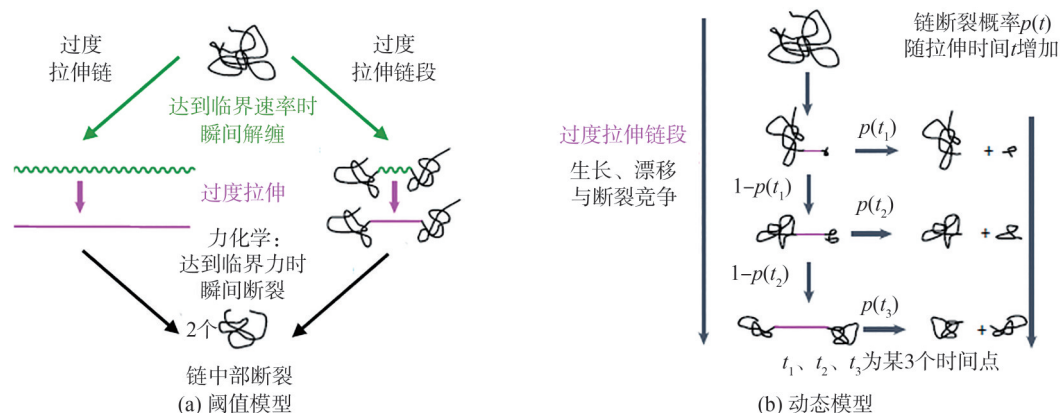


图3 高分子链在超声流场作用下的断裂机制^[50]

Fig. 3 Polymer chain scission mechanisms of polymer chains under sonication-induced flow fields^[50]

聚合物链结构的不均一性同样会改变力在链中的传递方式。例如,在嵌段共聚物体系中,由于不同链段在刚性、溶剂相容性及动力学行为上的差异,链内的力分布与局域化过程会明显偏离传统均聚物的“中心受力”

图景^[52-55]。通过在聚合物链中嵌入环丙烷类力敏团,并进一步连接聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)链段,发现即使力敏团位于远离链中心的位置,其在溶液环境下的力致开环活化依然显著增强^[52]。此外,嵌段共聚物相对均

聚物表现出更强的断裂效率^[54]。这一结果表明,在嵌段共聚物中,力不仅能够沿聚合物链有效传递,还可能因链结构的异质性而在特定区域发生重新分配与集中,从而使远离链中心区域的力敏团也能被高效激活。值得注意的是,随着力敏团被引入聚合物主链,聚合物在流动场中的链断裂与活化行为已不再仅由主链受力分布决定,力敏团本身的力响应特性和聚合物链结构均会显著影响断键位点与反应选择性。将不同力敏团置于聚合物链中相似的位置,由于其力耦合反应活性不同,力敏团活化与非特异性主链断裂之间的竞争关系表现出显著差异,导致完全不同的断裂行为。其中:低断裂力的力敏团更倾向于发生选择性中心活化,其中心断裂比例可高达约 90%;高断裂力体系更易发生非特异性主链断裂^[48, 53]。以上结果说明,力敏团并非简单的被动力探针,其化学本征性质、空间位置及聚合物整体拓扑结构会共同影响链内力传递与机械化学反应路径。这进一步揭示了复杂聚合物体系中的力响应行为远比传统均聚物模型复杂。相关研究为解析真实加工过程中聚合物链的受力传递、断裂位点选择性及反应路径调控提供了重要参考。然而,由于力敏团的引入可能改变聚合物链的受力

分布及断裂行为,在将相关规律推广至普通聚合物加工体系时,其适用性仍需结合聚合物结构特征及具体加工条件进一步验证。

1.3 等效加工平台研究加工力化学

传统力化学研究,特别是溶液体系,主要依赖超声处理作为研究流动诱导力化学反应的典型手段,在一定程度上可视为一种理想化的加载方式,即在相对受控的体积内施加周期性、重复的高应变速率。然而,在实际加工过程中(如注射成型、喷墨打印、挤出、喷雾干燥等),材料通常经历的是空间分布不均且随时间变化的有限应变速率场(如泵送、喷嘴或收缩通道中的复杂流动过程)。因此,超声体系中建立的流动诱导力化学规律往往难以直接迁移至真实加工条件。为弥补这一差距,更接近真实工艺,近年来,构建等效加工流动体系、模拟实际加工过程中的关键流动特征,以及解析流动诱导力化学行为,成为研究关注的热点^[21, 39, 44]。

Willis-Fox 等^[39]通过构建可控的喷嘴流动体系,并借助添加自由基检测分子或力敏团,研究 PMMA 溶液在拉伸流场中的断裂行为,图 4 为用于研究聚合物链断裂行为的实验室级微型喷嘴挤出装置。

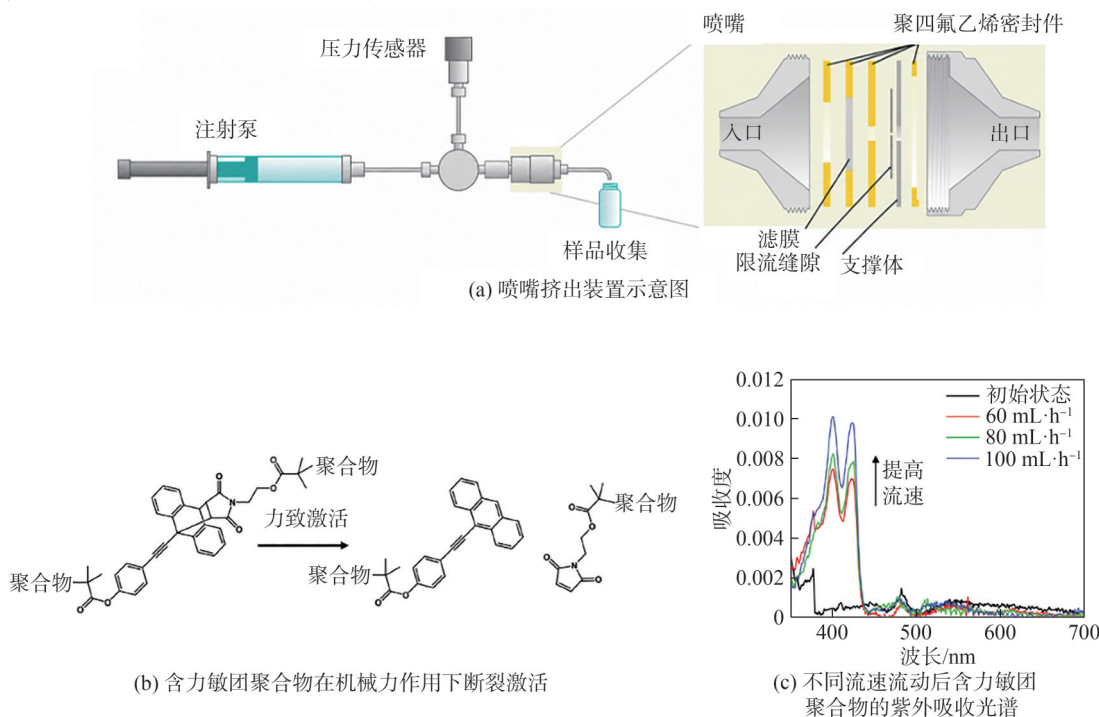


图 4 用于研究聚合物链断裂行为的实验室级微型喷嘴挤出装置^[39]

Fig. 4 Laboratory-scale micro-nozzle extrusion device for investigating polymer chain scission^[39]

如图 4 所示,高压注射泵以设定的体积流速将流体推过一个圆形收缩孔。聚合物链在通过该收缩区域时所经历的主要为拉伸形变,剪切作用仅在靠近壁面的区域具有显著贡献。通过此装置,可分别独立考察溶剂黏度、流体应变速率以及化学键性质对反应的影响。例如,随着流速增大,力敏团激活所产生的吸收信

号逐渐增强,表明 PMMA 链断裂程度随之提高。研究还发现,流动场下链断裂与力化学活化的规律与超声处理所得结果存在明显差异,主要体现在链断裂程度及临界链长等方面。例如:含力敏团的高分子量聚合物溶于乙酸乙酯时,在喷嘴流动下未观察到明显的力敏团活化;而在超声作用下,几乎可以实现完全活化。

针对聚合物溶液在多孔介质或受限流道中流动时诱发的链断裂行为, Garrepally 等^[21]设计了模型双曲线收缩通道, 并通过测量流动过程中压降随质量流率的变化来表征聚合物链的力学响应及其断裂特征, 图5为通过压降法研究拉伸流诱导的分子链断裂。结果表明, 聚合物溶液与纯溶剂的压降比在某一临界流量附近出现明显极大值, 该极值被认为源于链拉伸与

链断裂之间的竞争过程。这一结果为流动诱导降解过程提供了一种新的定量评估方法。

1.4 MD模拟解析流动诱导力化学过程

流动诱导聚合物断裂过程涉及跨尺度、多变量耦合的复杂动力学行为。尽管实验手段不断发展, 链构象演化与瞬时受力分布仍难以在分子尺度上被直接解析。这一方面是由于反应过程是在分子尺度的瞬态构象与受力动态分布, 另一方面是由于流动通常处于封闭或受限体系中, 引入任何测量都可能扰动局部流场与应力状态。通过引入力敏团解析可能影响断裂路径与反应选择性。因此, 采用MD模拟逐渐成为理解此类复杂体系的重要补充工具^[56-58]。MD模拟能够在高度可控的条件下独立调节分子量、溶剂相互作用、流场强度及边界条件, 从而实现对关键影响因素的系统解耦分析。同时, 该方法还能够提供实验难以获得的微观信息(如链内张力分布、链断裂前的瞬态构象演化, 以及局域应力集中区域等), 从而为在分子水平上理解流动诱导断裂机制提供重要依据。

近年来发展的非平衡MD模拟可用于研究强非线性流动条件下缠结熔体的动力学行为。Chongvimansin 等^[56]采用此方法研究了缠结高分子熔体在体相单轴拉伸流动中的流动诱导链断裂, 考察了拉伸应力随分子取向及链断裂过程的演化, 图6为高分子缠结熔体在拉伸作用下发生力致降解的MD模拟。与表现出恒定链断裂速率的稀溶液不同, 熔体体系呈现出明显的历史依赖性断裂速率, 偏离了简单的热激活过程。通过定量分析每一次断裂事件所对应的比功(specific work), 发现塑性耗散在能量分配中占主导地位, 远超断裂化学键所需的化学能, 强调了链缠结与黏弹性耗散在力学降解过程中的关键作用。

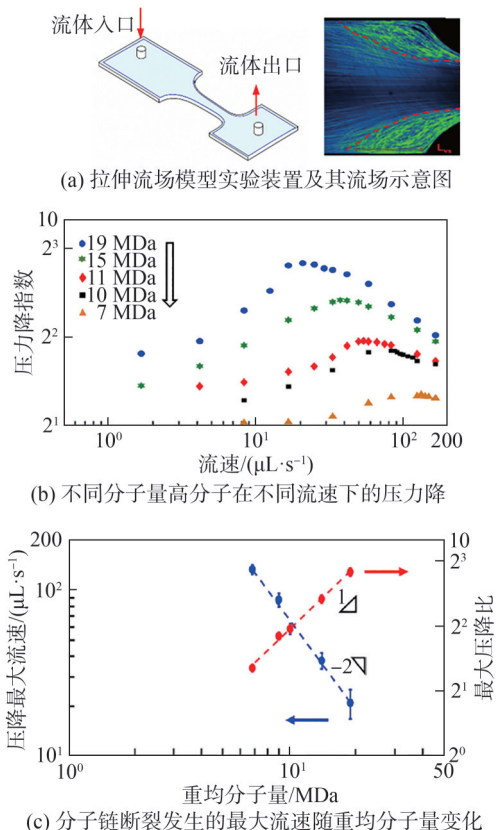


图5 通过压降法研究拉伸流诱导的分子链断裂^[21]

Fig. 5 Chain scission induced by extensional flow investigated using a pressure-drop mechanism^[21]

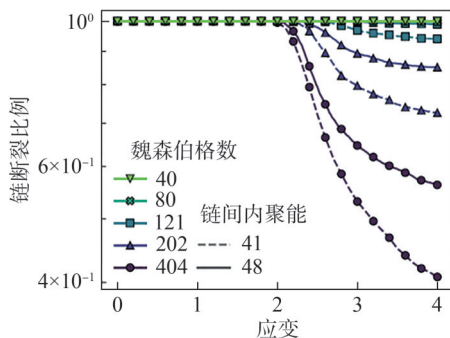
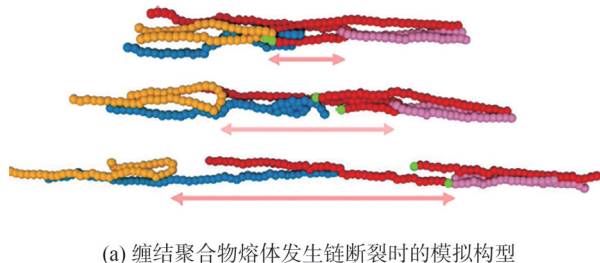


图6 高分子缠结熔体在拉伸流作用下发生力致降解的MD模拟^[56]

Fig. 6 MD simulation of mechano-degradation in entangled polymer melts under extensional flow^[56]

1.5 球磨下的力化学过程

球磨最初被广泛应用于无溶剂条件下的小分子机械化学合成, 包括各类小分子反应以及由小分子向聚合物的合成过程, 尤其适用于传统溶液体系中难以

进行或相容性受限的反应体系^[35]。近年来, 得益于其无溶剂、绿色高效等特点, 球磨条件下的聚合物改性与降解逐渐发展为力化学领域的重要研究方向之一。

与超声或流动诱导不同, 球磨是一种典型的固相

机械力刺激过程。通过研磨球与容器壁之间的高频撞击、剪切与压缩作用,在无溶剂或少溶剂条件下对聚合物施加高强度的局部机械力,活化化学键,从而诱发主链断裂及后续的其他相关反应。研究发现,聚合物在球磨过程中的降解行为主要受球磨工艺参数与材料本征性质的共同影响,其降解速率与球磨频率、球径、填充率以及聚合物的玻璃化转变行为等因素密切相关^[59-62]。Perterson等^[34]发现研磨频率是影响PS降解速率的最关键工艺参数,在所考察的最低与最高频率之间,速率常数相差约17倍。进一步分析发现,PS及PMMA的降解速率常数与其初始玻璃化转变温度 T_g 间呈线性关系。这表明,当分子量超过一定阈值后, T_g 相比分子量本身能更有效预测聚合物的机械化学降解行为。

2 用于聚合物功能改性的加工力化学

在引发聚合物主链或其他小分子断裂的同时,机

械力会在断裂位点生成新的活性中心,如大分子自由基,从而进一步诱导多种化学转化,如构筑接枝、交联结构,以及侧基或端基功能化修饰^[63-64]。常用的聚合物力化学加工改性装置包括反应性熔融挤出^[65-67]和球磨^[3, 35]等(图7)。例如,Qiu^[68]和Young^[69]等将聚丙烯(PP)、顺丁烯二酸酐(MAH)及引发剂共同进行球磨处理,实现接枝PP的构筑。在球磨过程中,机械力诱导的主链断裂和引发剂促进的链歧化反应生成PP大分子自由基,随后进一步与MAH发生反应,形成枝化结构。Zhang等^[70]利用力化学加工实现了一步法构筑功能化橡胶交联网络。以环氧化丁二烯橡胶和环氧化天然橡胶为原料,在多巴胺存在下通过双辊塑炼机诱导反应,可在加工过程中同步构建含氨基和羟基的交联网络(图7(a))。进一步结合传统硫化工艺,可协同构筑由共价交联网络与可逆网络组成的多重交联结构,从而赋予材料优异的阻尼性能、可塑性,以及自修复能力。

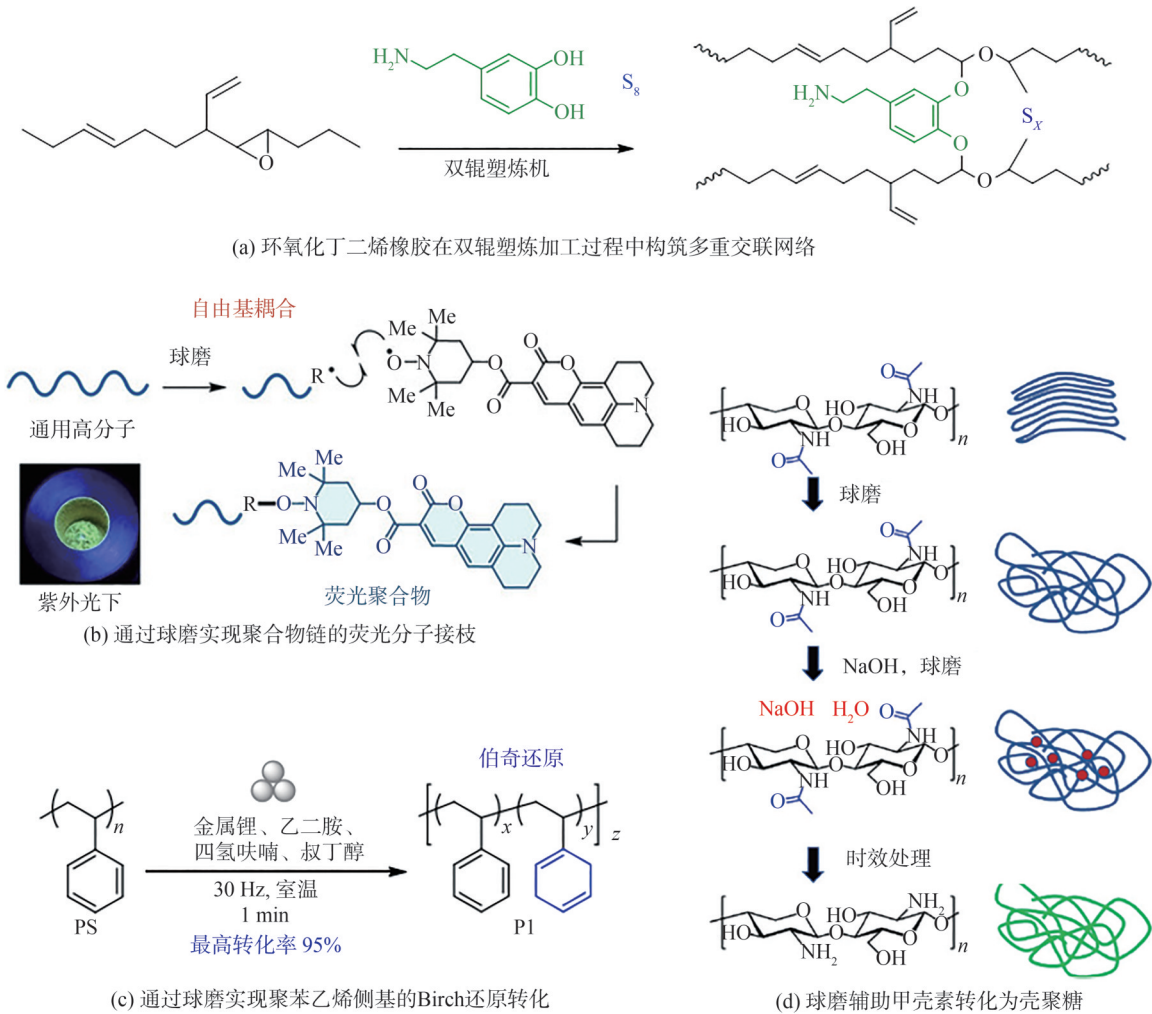


图7 利用加工力化学实现聚合物材料的功能化修饰^[27, 64, 70-71]

Fig. 7 Functional modification of polymer materials enabled by processing mechanochemistry^[27, 64, 70-71]

除了诱导聚合物接枝与交联外,力化学还可用于聚合物侧基或端基功能化构筑。Kubota等^[64]通过断键生成的自由基发生偶联反应,可接枝荧光分子等功能单元,制备荧光高分子材料(图7(b))。Kim等^[27]利用球磨方法对PS、其衍生物及多种废弃PS进行处理实现伯奇还原(Birch reduction)转化(图7(c))。在多数情况下,该方法仅需约1 min即可获得较高转化率,主要生成去芳构化的“跳跃共轭二烯”重复单元,同时仅伴随极少的交联与主链断裂。该体系对多种PS衍生物具有良好适用性,并可实现卤代及磺化PS的还原性去官能化。值得注意的是,该方法在克级废弃PS样品中仍保持良好的反应效率。Yang^[71]、Morgen^[72]、Di^[73]等以五氧化二磷作为磷源,通过球磨等机械化学过程,实现了纤维素纳米晶、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚氯乙烯(PVC)及木质素等多种天然或合成聚合物的磷酸化修饰。该方法具有溶剂使用量低甚至无溶剂、工艺流程简单,以及反应可重复性良好等特点,在阻燃材料制备方面展现出潜在应用价值。

此外,球磨技术还具有破坏晶区结构、提升材料反应活性的优势,有利于后续加工与化学修饰^[73]。例如,在甲壳素向壳聚糖转化过程中,可首先通过球磨使高结晶态甲壳素转变为无定形结构,从而显著提高其化学反应活性;随后与氢氧化钠在高温条件下进行老化反应,促进脱乙酰过程,最终获得高分子量壳聚糖。该策略有效避免了传统强碱高温处理导致的严重链降解(图7(d))。

总体来看,球磨、反应性挤出和双辊塑炼等加工力化学方法充分利用加工过程中产生的机械能,实现了聚合物功能化改性与加工过程的有机结合。与传统溶液化学相比,这类方法通常具有无溶剂、工艺流程简单及绿色环保等优势。其中:反应性挤出和双辊塑炼等可将聚合物改性与加工过程集成,并与现有聚合物加工装备具有良好的兼容性,具备连续化生产和工业放大的潜力;球磨更适用于难溶、难加工、难改性聚合物体系的活化与功能化。未来需进一步结合聚合物体系特点及不同加工方式在力场特征、反应环境和传质过程等方面的差异,提升反应选择性、过程可控性和工业适配性,以推动加工改性力化学的广泛应用。

3 用于聚合物降解回收与利用的加工力化学

除功能化修饰外,力化学加工方法表现出的促进聚合物降解及诱导反应活性中心生成的特性,为废弃聚合物的降解、回收与功能化利用提供了新的思路^[31],如图8所示。迄今,已有多种聚合物可在力化学条件下

实现降解至单体或小分子产物,包括聚烯烃(PO)^[74]、PMMA^[60,69]、PS^[59,75-76]、含氟聚合物^[77]以及聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[78-79]等(图8(a))。例如,PP可在球磨条件下发生主链断裂并转化为小分子烷烃与烯烃^[74]。PET在无溶剂条件下,仅使用接近理论皂化量的氢氧化钠,即可实现废弃PET瓶及聚酯织物向对苯二甲酸(terephthalic acid)的高效转化,避免了传统高温高压及大量酸碱参与的溶液法过程^[35,79]。经过球磨频率、研磨介质及助磨体系等条件优化,球磨2 h即可实现PET的近乎完全解聚,并获得高纯度对苯二甲酸产物。

通过分子结构设计使聚合物在力学作用下优先发生特定位点断裂,为构筑“可编程降解”材料提供了重要路径^[80-83]。例如,在聚合物中引入力敏团,可在力激活后于主链中嵌入可降解结构单元,实现按需触发的降解行为。在初始态下,这些可降解结构通常位于侧链中或尚未形成,材料在常规使用条件下仍保持较高稳定性;仅在超声或球磨等机械刺激下,力敏团被激活,能够在聚合物主链中引入酯键等可水解结构,进而诱导后续降解。Wang等^[80]构建了一类含有环丁烷稠合内酯力敏团的聚合物。在机械激活前,其主链对强碱仍表现出稳定性;而经超声处理后,环丁烷单元发生开环,并在主链中形成可降解酯键,随后在有机碱作用下进一步降解为低分子量产物。近期,这一“力激活-后续降解”策略进一步被拓展至PO等难降解的大宗塑料体系。Zhang等^[82]通过钨催化配位共聚,将力敏团引入聚乙烯(PE)主链,获得了兼具高热稳定性与耐酸性的可力致降解PE材料(图8(b))。在常规条件下,该类PE仍保持其固有的化学惰性;在超声或球磨等机械作用下,力敏团被激活,并在主链中引入酰亚胺或酯等可降解结构单元。随后结合酸水解处理,可将高分子量PE高效降解为端基可控的低聚物。这些结果表明,通过力敏结构设计,可在维持材料服役稳定性的同时,实现PO按需降解的新型循环利用策略。

此外,聚合物断键过程中产生的自由基或其他活性产物,也为废弃聚合物的二次利用提供了新的可能。通过球磨、挤出等加工手段,诱导聚合物链断裂生成的活性中间体可进一步参与有机合成或再功能化反应,实现从单纯的降解处理向化学升级再利用的转变^[84-87]。Kubota等^[84]研究发现,在无溶剂力化学条件下,PE和聚醋酸乙烯酯(polyvinyl acetate)等大宗塑料可作为自由基反应引发剂。球磨过程中产生的自由基,可引发有机卤化物的自由基链式脱卤反应,从而避免使用具有潜在爆炸风险的传统偶氮化物或有机过氧化物引发剂,具有更安全、操作更简便的优势(图8(c))。此外,PVC具有在球磨过程中发生链均裂并释放氯化

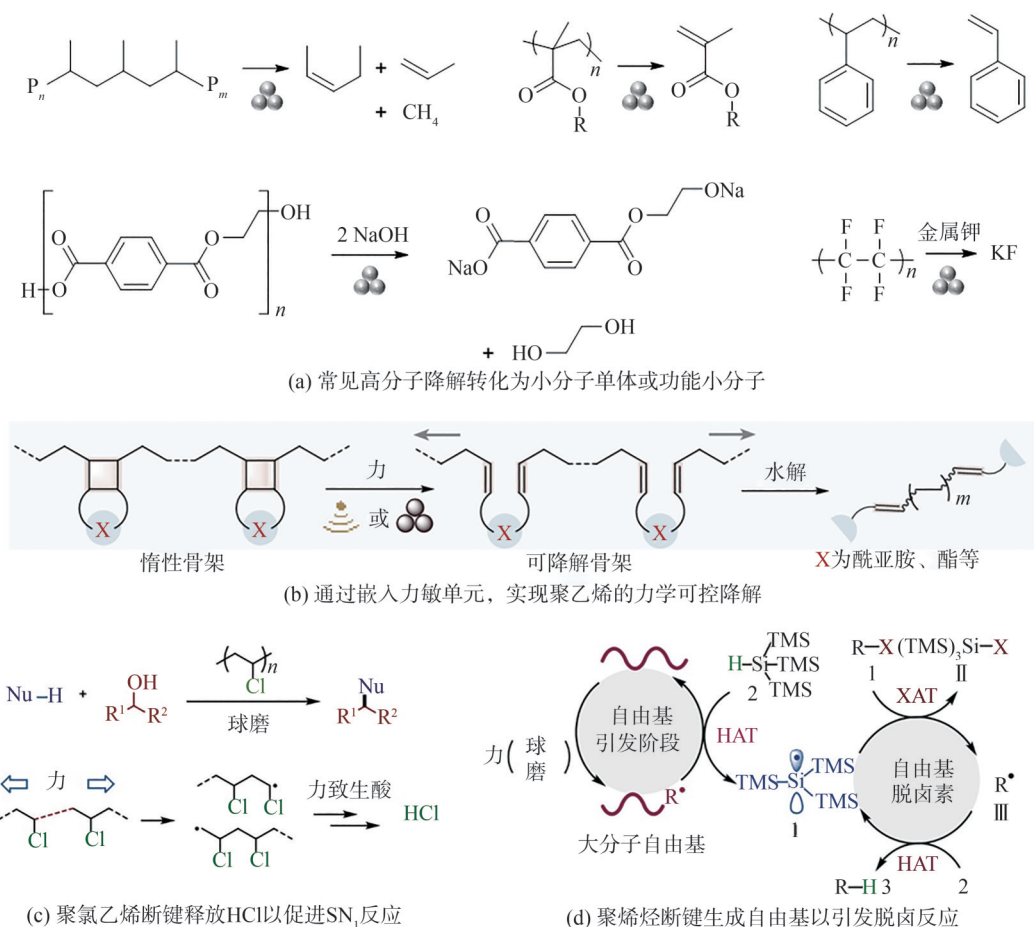


图8 加工力化学实现聚合物的降解、回收与功能化利用^[82, 84, 87]

Fig. 8 Polymer degradation, recycling, and functional utilization enabled by processing mechanochemistry^[82, 84, 87]

氢的特性,可将其作为一种机械力可调控的布朗斯特酸源^[86-87]。此方法突破了传统PVC热分解温度需高于250 °C的限制,并能够在温和、无溶剂且耐受水分的条件下促进烯丙基和苄基醇的 S_N1 型取代反应。这些研究不仅展示了稳定大宗塑料能够通过力化学方式被直接活化,也体现了力化学在绿色、低能耗、无溶剂,以及废弃塑料高附加值利用方面的独特优势。这些进展正推动加工力化学从材料失效机制研究,进一步向资源循环与高值转化体系拓展。

4 展 望

近年来,聚合物加工过程中力化学行为的研究已从早期对加工过程降解行为的宏观表征与经验性认识,逐步发展到对链断裂机制的分子层面理解,并进一步拓展至基于机械力触发的高分子功能化修饰以及废弃聚合物的化学降解与资源化利用。这一发展过程表明,力化学正逐渐从不可避免的加工副反应转变为可调控、可设计的工具。尽管如此,对加工条件下力化学过程的深刻认识与工程化应用仍面临若干关键挑战,有待进一步突破。

首先,建立加工参数与聚合物链受力及断裂行为之间的定量关联,仍是加工力化学研究的核心挑战之一。其瓶颈仍在于对分子尺度动态过程的直接观测能力不足^[38]。当前对力化学过程的理解主要依赖于加工后产物的间接表征,在流动场等加工过程中直接捕捉链断裂、自由基生成及其后续演化路径的原位观测手段仍然稀缺。尽管引入检测性分子或自由基捕获剂后可以提供一定的间接信息,但这类方法可能干扰体系本征反应路径,尤其是影响自由基的真实演化过程^[39]。因此,发展非侵入式的加工表征设备与技术,仍是深入揭示加工力化学机制的重要方向。

其次,如何将加工力化学技术与理论拓展至更加复杂的聚合物体系,是未来值得关注的重要问题。现有研究体系主要集中于合成高分子材料,而对生物大分子力化学行为的关注相对有限。纤维素、壳聚糖以及蛋白质与DNA等生物高分子体系,普遍具有更复杂的多尺度结构层级,其在流动场中的响应行为、能量传递方式及断裂机制,可能与传统合成聚合物存在本质差异^[71, 88-89]。因此,将力化学研究拓展至生物大分子体系,有望揭示更为丰富的结构-力响应耦合规律,

并推动对天然高分子力学稳定性与降解行为的系统理解。

进一步地,区分热、氧化以及机械力对聚合物链断裂的贡献,并揭示多物理场耦合作用下的力化学机制,是实现加工过程精准调控的重要基础。在实际加工环境中,体系往往同时受到热、力以及氧化等多种因素的耦合作用,这些因素相互交织,使得单一外场条件下建立的力化学模型难以直接被外推至真实工业体系^[36]。因此,发展多物理场协同作用下的力化学机制研究,包括热诱导反应、热-机械耦合反应、机械-化学反应的协同分析与调控,对于实现加工过程的精准设计与材料性能优化具有重要意义。

最后,推动加工力化学由基础研究迈向工程应用,实现聚合物的可控加工、高性能制造以及高值化回收,仍是该领域未来发展的重要方向。当前,相关研究主要集中于实验室尺度,距离工业化应用仍存在一定距离,在连续化加工、规模化放大、加工装备适配及成本控制等方面仍需进一步突破。因此,未来需发展与现有聚合物加工装备兼容的可控力化学反应体系,实现聚合物加工、功能化改性以及资源化利用的一体化,为绿色制造和废弃聚合物高值化利用提供新的技术路径。

随着有机力化学体系的不断发展和丰富,有望在力诱导反应的分子机制方面获得更加深入和系统的认识,以及对加工过程中反应、结构修饰与降解行为进行更精准调控。这将有助于建立从加工条件到分子结构演化之间的定量关联,也将为聚合物在加工过程中的多功能化利用与设计提供重要理论基础与方法支撑^[90-91]。

参考文献:

- [1] Willis-Fox N, Rognin E, Aljohani T A, et al. Polymer mechanochemistry: Manufacturing is now a force to be reckoned with[J]. *Chem*, 2018, 4(11): 2499–2537.
- [2] Ghanem M A, Basu A, Behrou R, et al. The role of polymer mechanochemistry in responsive materials and additive manufacturing[J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6(1): 84–98.
- [3] Speight I R, Ardila-Fierro K J, Hernández J G, et al. Ball milling for mechanochemical reactions[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2025, 5: 29.
- [4] Stolar T, Alić J, Casali L, et al. Mechanochemistry: Looking back and ahead[J]. *Chem*, 2026, 12(2): 102880.
- [5] Staudinger H, Bondy H F. Isoprene and rubber. XIX. the molecular size of rubber and balata[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1930, 3(3): 519–521.
- [6] Vinogradov G V. Viscoelasticity and fracture phenomenon in uniaxial extension of high-molecular linear polymers[J]. *Rheologica Acta*, 1975, 14(10): 942–954.
- [7] Rabin Y. Polymer fracture in steady and transient elongational flows[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1987, 86(9): 5215–5216.
- [8] Odell J A, Keller A, Rabin Y. Flow-induced scission of isolated macromolecules[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1988, 88(6): 4022–4028.
- [9] Beyer M K, Clausen-Schaumann H. Mechanochemistry: The mechanical activation of covalent bonds[J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(8): 2921–2948.
- [10] Wang Qi, Lu Canhui, Xia Hesheng. Research progress in polymer mechanochemistry[J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 26(9): 35–49. [王琪, 卢灿辉, 夏和生. 高分子力化学研究进展[J]. *高分子通报*, 2013, 26(9): 35–49.]
- [11] Sakaguchi M, Sohma J. Copolymerizations initiated by mechano-radicals on particle surfaces of poly(tetrafluoroethylene)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1978, 22(10): 2915–2924.
- [12] Matsuda T, Kawakami R, Namba R, et al. Mechanoresponse self-growing hydrogels inspired by muscle training[J]. *Science*, 2019, 363(6426): 504–508.
- [13] Sohma J. Mechano-radical formation in polypropylene by an extruder action and its after-effects[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1992, 270(11): 1060–1065.
- [14] Xu Yiyi, Huang Yinliang, Wang Jinyu, et al. Force-trainable liquid crystal elastomer enabled by mechanophore-induced radical polymerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(15): e202423584.
- [15] Williams P J H, Boustead G A, Heard D E, et al. New approach to the detection of short-lived radical intermediates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(35): 15969–15976.
- [16] Odell J A, Muller A J, Narh K A, et al. Degradation of polymer solutions in extensional flows[J]. *Macromolecules*, 1990, 23(12): 3092–3103.
- [17] Vanapalli S A, Islam M T, Solomon M J. Scission-induced bounds on maximum polymer drag reduction in turbulent flow[J]. *Physics of Fluids*, 2005, 17(9): 095108.
- [18] Vanapalli S A, Ceccio S L, Solomon M J. Universal scaling for polymer chain scission in turbulence[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(45): 16660–16665.
- [19] Chen Zhanchun, Zhang Shuai, Li Feng, et al. The chain scission extent of polystyrene in different shear flow fields[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2018, 58(6): 913–919.
- [20] Rognin E, Willis-Fox N, Aljohani T A, et al. A multiscale model for the rupture of linear polymers in strong flows[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2018, 848: 722–742.

- [21] Garrepally S, Jouenne S, Olmsted P D, et al. Scission of flexible polymers in contraction flow: Predicting the effects of multiple passages[J]. *Journal of Rheology*, 2020, 64(3): 601–614.
- [22] Sim H G, Khomami B, Sureshkumar R. Flow-induced chain scission in dilute polymer solutions: Algorithm development and results for scission dynamics in elongational flow[J]. *Journal of Rheology*, 2007, 51(6): 1223–1251.
- [23] Ahn J, Bingaman J, et al. Mechanically accelerated depolymerization of entangled linear polymer melts[J]. *Macromolecules*, 2025, 58(22): 12092–12102.
- [24] Zhang Hang, Diesendruck C E. Linear versus helical side chains in bottlebrush polymers: Morphology and mechanochemistry[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(8): 3664–3670.
- [25] Zhang Hang, Diesendruck C E. Mechanochemical diversity in block copolymers[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2024, 30(57): e202402632.
- [26] van Ravensteyn B G P, Corona P T, et al. Topology-dependent polymer stretching and scission in solution at extreme shear rates[J]. *ACS Polymers Au*, 2026, 6(1): 194–202.
- [27] Kim G, Park B, Kim N, et al. Waste polystyrene upcycling via the Birch reduction with ball-mill grinding[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 5924.
- [28] Zack S J, Herrold N T, Wakabayashi K. Mechanochemical modification of crosslinked low-density polyethylene: Effect of solid-state shear pulverization on crosslinks, branches, and chain lengths[J]. *SPE Polymers*, 2022, 3(3): 152–162.
- [29] Wang Zhao, Ayarza J, Esser-Kahn A P. Mechanically initiated bulk-scale free-radical polymerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(35): 12023–12026.
- [30] Akkenzheyeva A, Bussurmanova A, Yensegenova U, et al. Modification of bitumen with mechanochemically devulcanized crumb rubber[J]. *Processes*, 2025, 13(8): 2489.
- [31] Zhou Junfeng, Hsu T G, Wang Junpeng. Mechanochemical degradation and recycling of synthetic polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(27): e202300768.
- [32] Aydonat S, Hergesell A H, Seitzinger C L, et al. Leveraging mechanochemistry for sustainable polymer degradation[J]. *Polymer Journal*, 2024, 56(4): 249–268.
- [33] Jiang Meng, Bird E, Ham W, et al. Mechanochemical synthesis of recyclable biohybrid polymer networks using whole biomass[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(37): e202510449.
- [34] Peterson G I, Ko W, Hwang Y J, et al. Mechanochemical degradation of amorphous polymers with ball-mill grinding: Influence of the glass transition temperature[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(18): 7795–7802.
- [35] Briš A, Margetić D, Štrukil V. Mechanochemical ball milling as an emerging tool in chemical recycling and upcycling of waste polymers[J]. *Green Chemistry*, 2025, 27(45): 14401–14435.
- [36] Jones G R, Whitfield R, Wang H S, et al. Harnessing non-thermal external stimuli for polymer recycling[J]. *Macromolecules*, 2025, 58(5): 2210–2223.
- [37] Willis-Fox N. *In-situ* monitoring of polymer mechanochemistry: What can be learned from small molecule systems[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2024, 12: 1490847.
- [38] Gugin N Y, Yushenko K V, King A, et al. Lighting up industrial mechanochemistry: Real-time *in situ* monitoring of reactive extrusion using energy-dispersive X-ray diffraction[J]. *Chem*, 2024, 10(11): 3459–3473.
- [39] Willis-Fox N, Rognin E, Baumann C, et al. Going with the flow: Tunable flow-induced polymer mechanochemistry[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(27): 2002372.
- [40] Diesendruck C E. How polymers dance to the pulses of ultrasound[J]. *Nature Chemistry*, 2023, 15(9): 1199–1201.
- [41] Rath W H, Göstl R, Herrmann A. Mechanochemical activation of DNAzyme by ultrasound[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(8): 2306236.
- [42] Nguyen T Q, Kausch H H. Chain scission in transient extensional flow kinetics and molecular weight dependence[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1988, 30(2/3): 125–140.
- [43] Wagner M H, Narimissa E, Poh L, et al. Modeling elongational viscosity and brittle fracture of polystyrene solutions[J]. *Rheologica Acta*, 2021, 60(8): 385–396.
- [44] Bolt R R A, Leitch J A, Jones A C, et al. Continuous flow mechanochemistry: Reactive extrusion as an enabling technology in organic synthesis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(11): 4243–4260.
- [45] Nguyen T Q, Kausch H H. Chain extension and degradation in convergent flow[J]. *Polymer*, 1992, 33(12): 2611–2621.
- [46] Müller A J, Odell J A, Carrington S. Degradation of semidilute polymer solutions in elongational flows[J]. *Polymer*, 1992, 33(12): 2598–2604.
- [47] Duan Hany, Wang Yuxiang, Wang Lijun, et al. An investigation of the selective chain scission at centered Diels–Alder mechanophore under ultrasonication[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(4): 1353–1361.
- [48] Overholts A C, Robb M J. Examining the impact of relative mechanophore activity on the selectivity of ultrasound-induced mechanochemical chain scission[J]. *ACS Macro Letters*, 2022, 11(6): 733–738.
- [49] McFadden M E, Overholts A C, Osler S K, et al. Validation of an accurate and expedient initial rates method for characterizing mechanophore reactivity[J]. *ACS Macro Letters*,

- 2023,12(4):440–445.
- [50] O'Neill R T, Boulatov R. Experimental quantitation of molecular conditions responsible for flow-induced polymer mechanochemistry[J]. *Nature Chemistry*, 2023, 15(9): 1214–1223.
- [51] Schwarz R, Diesendruck C E. Semi-telechelic polymers from mechanochemical C–C bond activation[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(34): 2304571.
- [52] Zhang Hang, Diesendruck C E. Off-center mechanophore activation in block copolymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(2): e202213980.
- [53] Wang Zhi Jian, Wang Shu, Jiang Julong, et al. Effect of the activation force of mechanophore on its activation selectivity and efficiency in polymer networks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(19): 13336–13346.
- [54] Zhang Hang, Zoubi A Z, Silberstein M N, et al. Mechanochemistry in block copolymers: New scission site due to dynamic phase separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(52): e202314781.
- [55] Bhat V, University S, Xia Yan, et al. Revealing mechanochemical force distributions with polymechanophore block copolymers[J]. *ACS Macro Letters*, 2025, 14(6): 716–720.
- [56] Chongvimansin N, O'Connor T C. The work of mechanical degradation in elongating polymer melts[J]. *Macromolecules*, 2025, 58(4): 1787–1794.
- [57] Jiang Julong, University H, Kubota K, et al. Computational exploration of polymer mechanochemistry: Quantitation of activation force and systematic discovery of reaction sites by the extended artificial force-induced reaction method[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(36): 32502–32521.
- [58] Sheng Chenxi, Huang Meng, Dove A P, et al. A computational framework for tuning intra- and intermolecular ductility in polyurethanes[J]. *Polymer Chemistry*, 2026, 17(14): 1385–1394.
- [59] Chang Yuchen, Blanton S J, Andraos R, et al. Kinetic phenomena in mechanochemical depolymerization of poly(styrene) [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(1): 178–191.
- [60] Jung E, Cho M, Peterson G I, et al. Depolymerization of polymethacrylates with ball-mill grinding[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(7): 3131–3137.
- [61] Wang H S, Parkatzidis K, Junkers T, et al. Controlled radical depolymerization: Structural differentiation and molecular weight control[J]. *Chem*, 2024, 10(1): 388–401.
- [62] Zholdassov Y S, Kwok R W, Shlain M A, et al. Kinetics of primary mechanochemical covalent–bond–forming reactions[J]. *RSC Mechanochemistry*, 2024, 1(1): 11–32.
- [63] Akbulatov S, Boulatov R. Experimental polymer mechanochemistry and its interpretational frameworks[J]. *ChemPhysChem*, 2017, 18(11): 1422–1450.
- [64] Kubota K, Toyoshima N, Miura D, et al. Introduction of a luminophore into generic polymers *via* mechanoradical coupling with a prefluorescent reagent[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(29): 16003–16008.
- [65] Jamalzadeh M, Masembe P, Pujari H, et al. Catalytic high-speed reactive extrusion for polyethylene mechanochemical upcycling[J]. *ChemSusChem*, 2026, 19(8): e70622.
- [66] Nettles J A, et al. Reactive melt extrusion for polymer deconstruction and upcycling[J]. *JACS Au*, 2026, 6(2): 720–730.
- [67] Pan Jiajun, Gang Yuhao, Jiang Qianqian, et al. Synergistic interfacial enhancement of PBAT/xylose residue composites *via* mechanochemical esterification and reactive extrusion[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2026, 207: 109805.
- [68] Qiu Wulin, Endo T, Hirotsu T. A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(9): 1979–1984.
- [69] Young J B, Goodrich S L, Lovely J A, et al. Mechanochemically promoted functionalization of postconsumer poly(methyl methacrylate) and poly(α –methylstyrene) for bulk depolymerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(44): e202408592.
- [70] Zhang Songbo, Han Li, Bai Hongyuan, et al. Introducing mechanochemistry into rubber processing: Green-functionalized cross-linking network of butadiene elastomer[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(24): 8053–8058.
- [71] Yang G, Régner S, Huin N, et al. Mechanochemical and aging-based reductive amination with chitosan and aldehydes affords high degree of substitution functional biopolymers[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(9): 5386–5396.
- [72] Morgen T, Mecking S, et al. Modeling and mechanistic study of polyethylene chain cleavage during ball milling[J]. *Macromolecules*, 2025, 58(20): 11388–11396.
- [73] Di Nardo T, Moores A. Mechanochemical amorphization of chitin: Impact of apparatus material on performance and contamination[J]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2019, 15: 1217–1225.
- [74] Hergesell A H, Popp S, Meena R, et al. Homolytic fracture of inorganic crystalline materials enhances the mechanochemical degradation of polypropylene[J]. *Chemical Science*, 2025, 16(36): 16511–16521.
- [75] Balema V P, Hlova I Z, Carnahan S L, et al. Depolymerization of polystyrene under ambient conditions[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(6): 2935–2938.
- [76] Cha S, Peterson G I. Interpreting polymer chain scission in planetary ball mills using kinematic energy metrics[J]. *Macromolecules*, 2025, 58(18): 9944–9951.

- [77] Hattori M, Kiyono T, Zhao Zhengyu, et al. Upcycling of PTFE and PVDF to fluorochemicals through mechanochemical process[J]. *Nature Communications*, 2026, 17: 669.
- [78] Zheng J, Galan N J, Boucher M, et al. Tailored glycolysis of Nylon 6 to enable upcycling into high-strength adhesives[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2025, 6(11): 102908.
- [79] Zaker A, Auclair K. Impact of ball milling on the microstructure of polyethylene terephthalate[J]. *ChemSusChem*, 2025, 18(4): e202401506.
- [80] Wang Junpeng, Kouznetsova T B, Boulatov R, et al. Mechanical gating of a mechanochemical reaction cascade[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13433.
- [81] Liu Peng, Jimaja S, Immel S, et al. Mechanically triggered on-demand degradation of polymers synthesized by radical polymerizations[J]. *Nature Chemistry*, 2024, 16(7): 1184–1192.
- [82] Zhang Xiaohui, Zhao Yajun, Chen Meng, et al. Polyethylene materials with tunable degradability by incorporating in-chain mechanophores[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(34): 24024–24032.
- [83] Wei Zitang, Kim H, Haque N, et al. Force-induced selective carbon–carbon bond cleavage in mechanoresponsive topochemical polymers[J]. *Advanced Materials*, 2026, 38(2): e10482.
- [84] Kubota K, Jiang Julong, Kamakura Y, et al. Using mechanochemistry to activate commodity plastics as initiators for radical chain reactions of small organic molecules[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(1): 1062–1070.
- [85] Liao Yifan, Le Roi B, Zhang Hang, et al. Facile mechanophore integration in heterogeneous biologically derived materials via “dip-conjugation” [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(26): 17878–17886.
- [86] Chen Du, Li Shengming, Ren Ziye, et al. Mechanochemical upcycling of poly(vinyl chloride) for alcohol halogenation[J]. *Nature Communications*, 2026, 17: 1222.
- [87] Kubota K, Hisazumi R, Jana K, et al. Using mechanochemistry to activate poly(vinyl chloride) as a mechanotunable brønsted–acid–releasing reagent for organic synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, 148(1): 1953–1962.
- [88] Hahmann J, Selvakumar A, Schüpp B N, et al. Precise mechanochemical scission of DNA guided by secondary struc-

tures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, 148(13): 13494–13499.

- [89] Urrestarazu A, Salim M H, et al. Mechanochemical top-down isolation of chitin nanofibrils from oyster mushrooms[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2026, 14(15): 7332–7341.
- [90] Wang Zhi jian, Li Wei, Li Xueyu, et al. Rapid self-strengthening in double-network hydrogels triggered by bond scission[J]. *Nature Materials*, 2025, 24(4): 607–614.
- [91] Hu Zhaopeng, Liu Benteng, Jiang Xin, et al. Regulating vulcanization kinetics with deep eutectic solvents for developing greener processing technology of thermoplastic vulcanizates[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(39): 14544–14552.

【校友简介】



郑强, 工学博士。教育部高层次人才奖励计划特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、“新世纪百千万人才工程”国家级人选、享受政府特殊津贴专家。1982年于浙江大学获学士学位, 1988年及1994年先后在四川大学取得硕士与博士学位, 师从中国著名高分子材料科学家徐僖院士; 曾执教于四川

大学, 任讲师。历任浙江大学党委副书记、贵州大学校长、浙江大学党委副书记(正厅级)、太原理工大学党委书记。主要从事聚合物流变学、高分子复合材料研究。在多相/多组分复杂高分子填充体系流变学研究方面取得一系列成果, 提出被国际上誉为“The model of Song and Zheng”的“两相流变”模型。主持国家重点基础研究发展规划(973)课题、国家高技术研究发展计划(863)、国家科技支撑计划、国家自然科学基金重点项目等国家级研究项目40余项; 发表SCI收录学术论文740余篇(H因子为71, IF>10的论文81篇, IF>5的231篇), 他引18 000余次; 获国家授权发明专利90余件, 出版《高分子流变学》专著1部, 应用研究成果已产生经济效益逾80亿元。获宝钢优秀教师奖、中国化学会高分子基础研究王葆仁奖、省部级科学技术一等奖4项(排名第一), 国家级教学成果二等奖1项(排名第一)。

Research Progress on Mechanochemical Processes in Polymer Processing

WANG Zhijian, DU Haoxue, ZHENG Qiang*

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract:

Significance During dynamic polymer processing operations, such as extrusion, melt mixing, injection molding, fiber spinning, and ball milling,

polymer chains are subjected to complex mechanical fields involving shear, extension, and compression. These mechanical forces induce chain stretching and conformational evolution and, under sufficiently high stresses, can cause covalent bond scission, resulting in a range of mechanochemical processes. Since early studies demonstrated that mechanical processing can cause irreversible reductions in polymer molecular weight, processing mechanochemistry has attracted sustained attention, particularly because of its critical role in determining processing stability and polymer performance. Force-induced bond scission has traditionally been regarded as a primary cause of polymer degradation during processing. However, the reactive intermediates generated by bond cleavage, such as polymer-centered radicals, also provide unique opportunities for grafting, crosslinking, functionalization, and controlled degradation. Therefore, elucidating the mechanochemical mechanisms of polymer processing is important not only for preventing undesirable degradation but also for harnessing mechanochemistry as a versatile strategy for polymer modification, sustainable recycling, and value-added upcycling. Nevertheless, these mechanisms remain insufficiently understood because practical polymer processing involves the simultaneous interplay of complex flow fields, thermal effects, oxidation, and heterogeneous processing environments. This review comprehensively summarizes recent progress in elucidating the mechanisms of force-induced chain scission under processing conditions through investigations of actual processing operations, equivalent mechanochemical platforms, and molecular dynamics simulations. It further reviews processing-enabled polymer functionalization and emerging mechanochemical strategies for polymer degradation, recycling, and upcycling. Finally, the remaining challenges and future opportunities for integrating mechanochemistry with polymer processing are discussed to facilitate the rational design, advanced manufacturing, and sustainable utilization of next-generation polymeric materials.

Progress Recent studies have significantly advanced the understanding of polymer mechanochemistry during processing from both mechanistic and application-oriented perspectives. First, considerable progress has been made in elucidating force-induced bond scission under processing conditions. Both industrial processing operations, such as extrusion and melt mixing, and equivalent mechanochemical platforms, such as ultrasonication, ball milling, and model flow devices, have been widely employed to investigate processing-induced chain scission. These studies have systematically revealed how processing conditions and molecular characteristics, including flow type, deformation rate, molecular weight, molecular architecture, and polymer concentration, govern stress transmission and chain scission. Advanced characterization techniques, including rheological analysis, molecular weight determination, and electron spin resonance spectroscopy, have enabled increasingly quantitative evaluation of mechanochemical degradation. In particular, the incorporation of mechanophore-based probes into polymer chains has allowed for the direct visualization of force-induced bond scission during processing. Meanwhile, molecular dynamics simulations and multiscale theoretical models have provided molecular-level mechanistic insights into these processes. Together, these complementary experimental and computational approaches have established a more comprehensive mechanistic framework linking macroscopic processing conditions to molecular-scale mechanical activation.

Beyond understanding degradation mechanisms, processing mechanochemistry has gradually evolved into an effective strategy for polymer functionalization. Rather than being viewed only as an unavoidable degradation process, mechanically induced bond scission can be exploited to generate highly reactive chain ends that can participate in grafting, crosslinking, chain extension, and end-group or side-chain functionalization. Processing methods, including reactive extrusion, two-roll milling, and ball milling, enable the simultaneous integration of mechanical activation and chemical reactions under solvent-free or solvent-minimized conditions. Representative examples include the mechanochemical grafting of maleic anhydride onto polypropylene, one-step construction of multifunctional rubber crosslinked networks, fluorescence labeling through radical coupling, phosphorylation of natural and synthetic polymers, and mechanochemical activation of highly crystalline polymers to facilitate subsequent chemical modification. Compared with conventional solution-phase chemistry, these approaches generally offer reduced solvent consumption, simplified processing procedures, compatibility with existing polymer processing equipment, and considerable potential for continuous manufacturing.

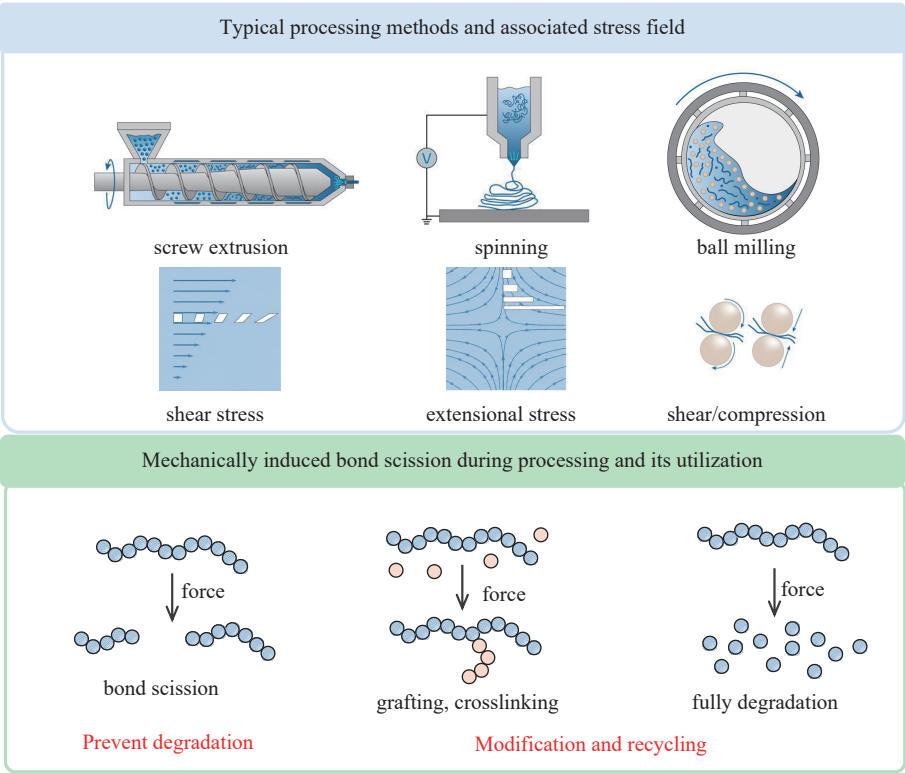
Mechanochemistry has also emerged as a promising platform for polymer degradation, recycling, and high-value utilization. Mechanical activation has been successfully applied to depolymerize a wide range of polymers, including polyolefins, poly (methyl methacrylate), polystyrene, fluoropolymers, and poly (ethylene terephthalate), into monomers or other valuable small molecules. Ball milling, in particular, has become an effective solvent-free method for degrading otherwise difficult-to-recycle polymers. More recently, the rational incorporation of mechanophores into polymer backbones has enabled programmable degradation, allowing mechanically stable polymers to undergo selective bond activation and subsequent chemical degradation only upon external mechanical stimulation. Such strategies have been extended to commodity polyolefins, providing new opportunities for controlled degradation while retaining desirable service performance. Furthermore, mechanically generated radicals and other reactive intermediates have been directly utilized in organic synthesis and polymer upcycling, in which waste plastics function not only as recyclable feedstocks but also as radical initiators, Brønsted acid sources, or precursors for value-added chemical transformations. These developments demonstrate that processing mechanochemistry is rapidly expanding beyond degradation studies toward integrated strategies that com-

bine polymer processing, functionalization, recycling, and sustainable chemical manufacturing.

Conclusions and Prospects Polymer processing mechanochemistry has evolved from empirical observations of processing-induced degradation to a molecular-level understanding of force-induced bond scission and, further, to processing-enabled polymer functionalization, controlled degradation, and chemical upcycling. Despite these advances, several key challenges remain. First, quantitative relationships between processing conditions, molecular stress distributions, and bond scission behavior have yet to be established, largely because direct observation of molecular events during processing remains challenging. Developing noninvasive in situ characterization techniques capable of monitoring chain rupture, radical generation, and subsequent reaction pathways will therefore be essential. Second, mechanochemical mechanisms under realistic processing conditions, where thermal, mechanical, oxidative, and chemical effects are strongly coupled, remain insufficiently understood, highlighting the need for integrated experimental, theoretical, and multiscale simulation approaches. Third, extending processing mechanochemistry beyond conventional synthetic polymers to structurally complex biomacromolecules, such as cellulose, chitosan, proteins, and DNA, may reveal new force-structure relationships and broaden its applications in sustainable materials and bio-related systems. Finally, translating laboratory-scale mechanochemical strategies into industrial polymer processing requires improved reaction controllability, scalability, and compatibility with existing manufacturing technologies. Addressing these challenges will enable more precise mechanochemical regulation during polymer processing and accelerate the development of high-performance polymeric materials, sustainable manufacturing processes, and efficient polymer recycling and upcycling.

Key words: polymer processing; mechanochemistry; flow field; bond scission; degradation and recycling

Graphical abstract:



(编辑 吴芝明)

引用格式: Wang Zhijian, Du Haoxue, Zheng Qiang. Research progress on mechanochemical processes in polymer processing [J]. Advanced Engineering Sciences, 2026, 58(5): 312–326. [王志健, 杜昊学, 郑强. 高分子成型加工中的力化学过程研究[J]. 工程科学与技术, 2026, 58(5): 312–326.]