



第八章
高分子的
化学反应

1

高分子基团反应特点及影响因素

2

聚合度相似的化学转变

3

高分子试剂与高分子催化剂

4

聚合度变大的反应

5

降解

高分子化学是一门研究高分子化合物合成与反应科学

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
- 在理论上研究和验证高分子的结构
- 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:

- 聚合度基本不变的反应, 侧基和端基变化
- 聚合度变大的反应: 交联、接枝、嵌段、扩链
- 聚合度变小的反应: 降解, 解聚

8.1 高分子基团反应特点及影响因素

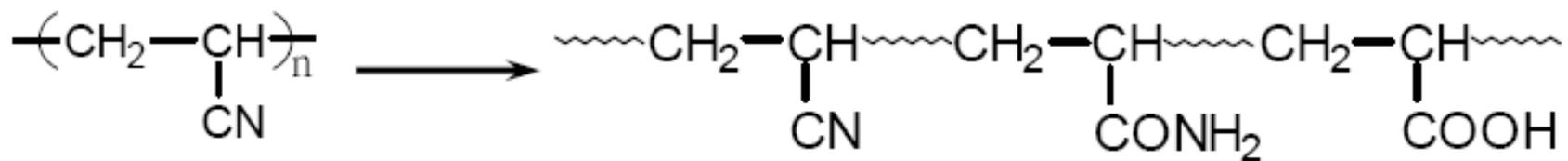
高分子基团可以起各种化学反应

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. 反应产物的不均匀性

高分子链上的基团很难全部起反应

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。

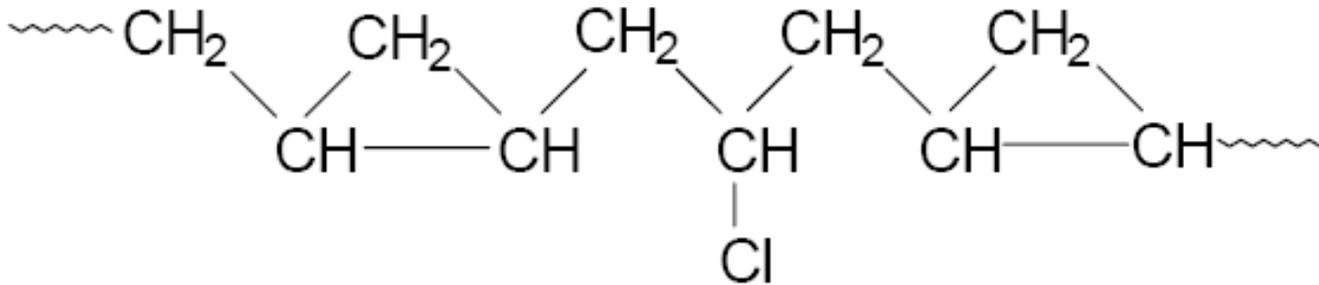
2. 影响高分子化学反应的因素

化学因素

■ 几率效应

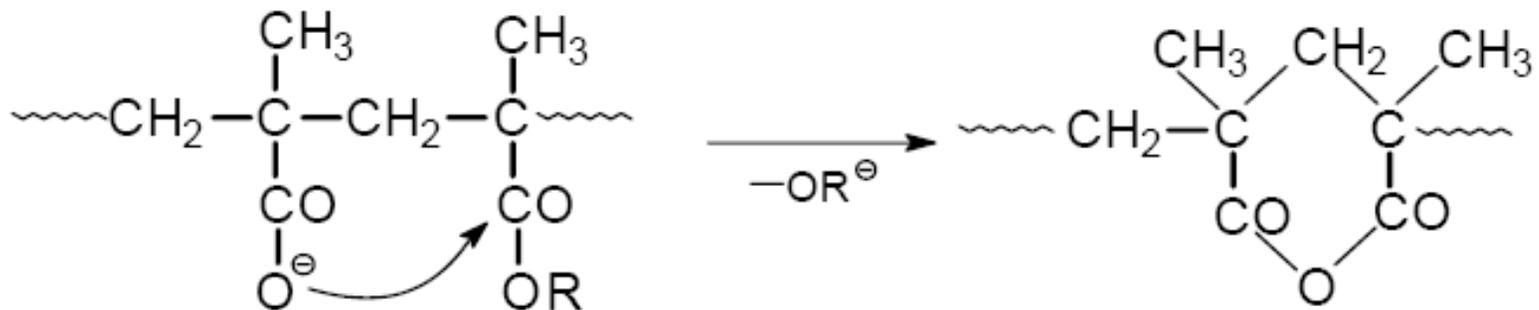
高分子链上的相邻基团进行无规成对反应时，中间往往留有孤立基团，最高转化率受到几率的限制，称为几率效应。

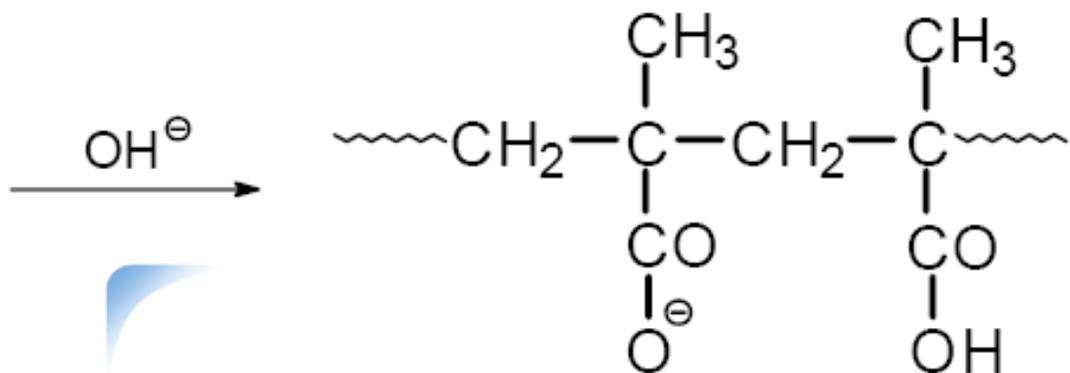
例如，PVC与Zn粉共热脱氯，按几率计算只能达到86.5%，与实验结果相符。



■ 邻近基团效应

高分子链上的邻近基团，包括反应后的基团都可以改变高分子链上的邻近基团的活性，这种影响称为**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，原因是全同基结构的团位置易于形成环酐中间体。

物理因素

■ 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
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。

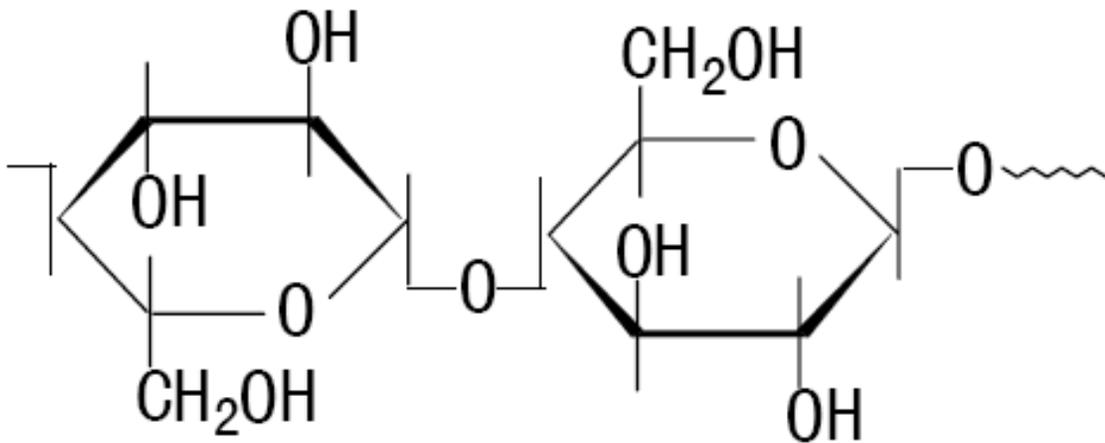
8. 2 聚合度相似的化学转变

■ 纤维素的化学反应

纤维素是第一个进行化学改性的天然高分子

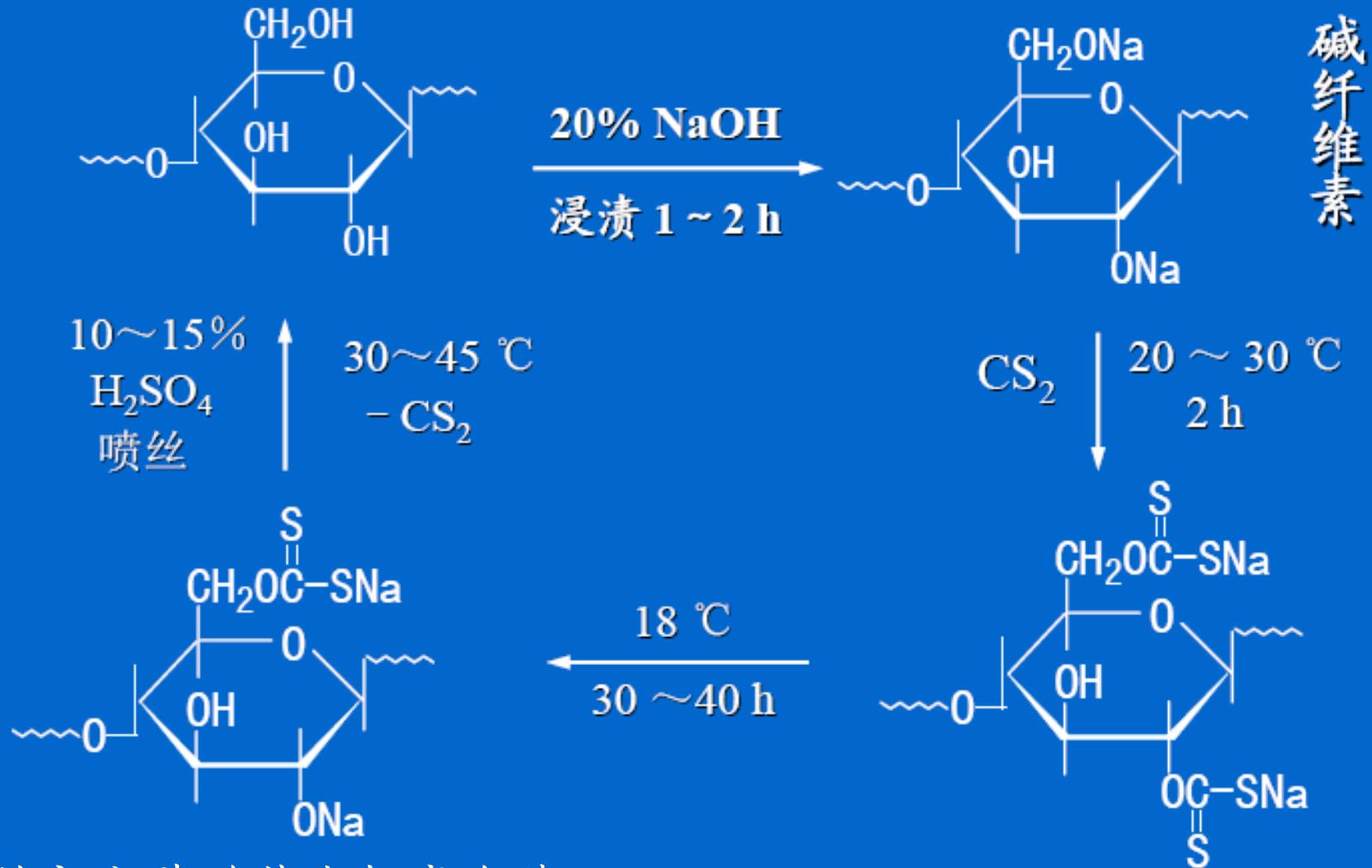
纤维素有许多重要衍生物

纤维素的结构如下



- 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

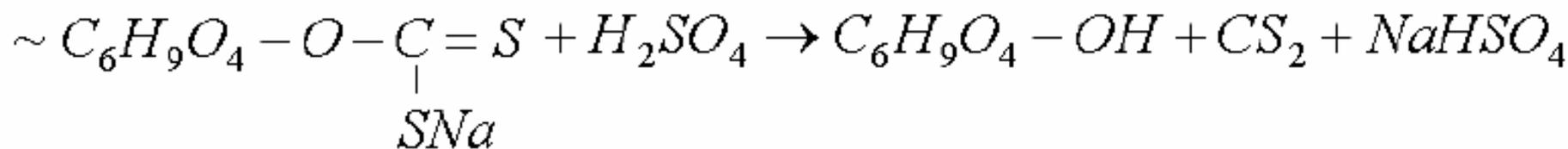
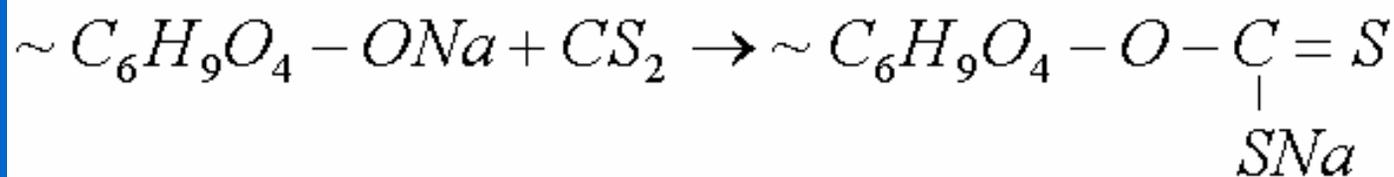
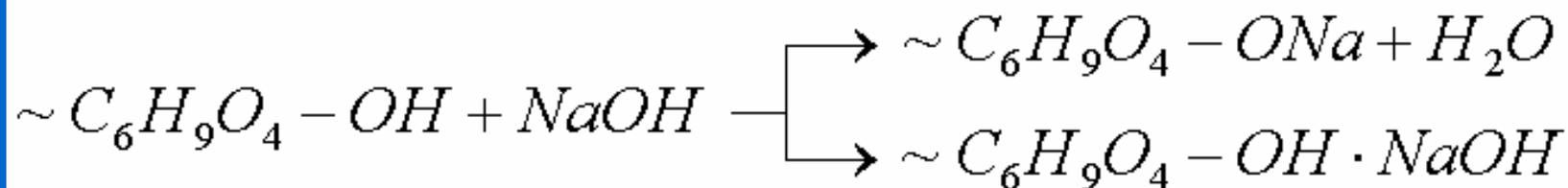
粘胶纤维的制造



将部分黄酸盐水解成羟基，
成为粘度较大的纺前粘胶液

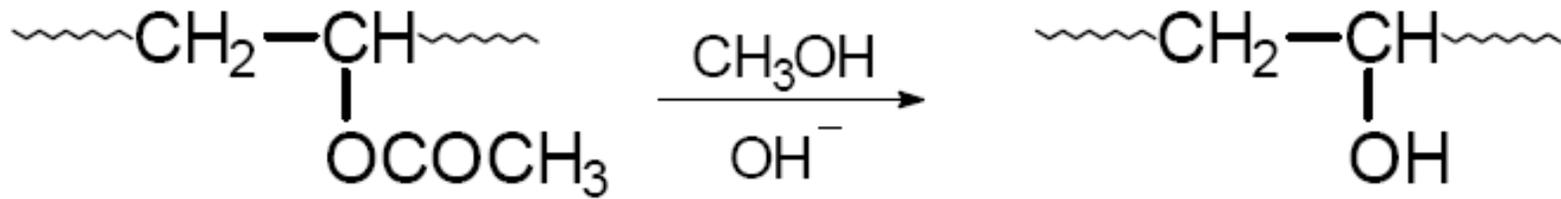
纤维素黄酸钠
(0.5 个黄酸根 / 3 个羟基)

粘胶纤维的制造

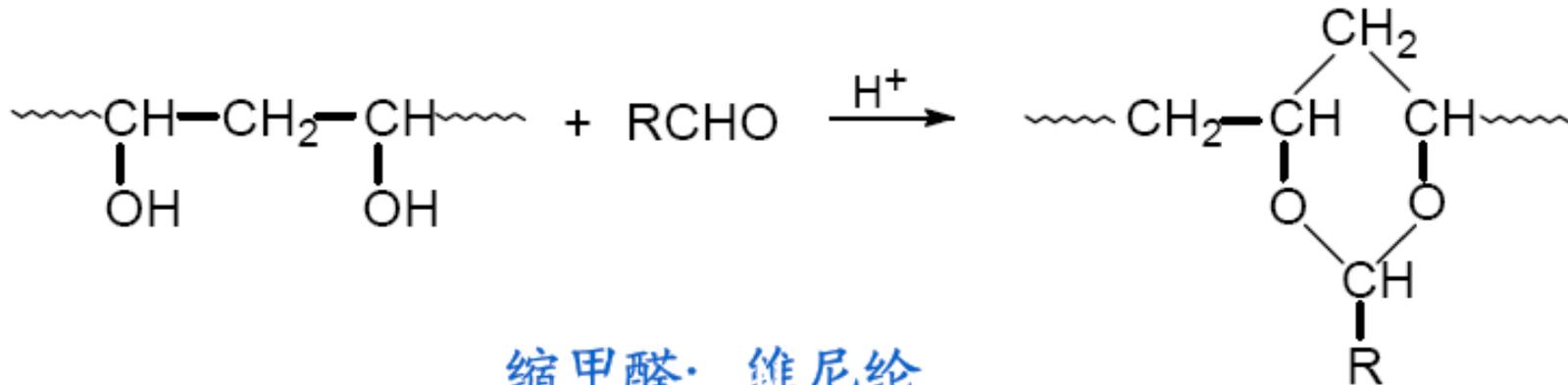


■ 聚醋酸乙烯酯的反应

聚乙烯醇只能从聚醋酸乙烯酯的水解得到：



聚乙烯醇缩醛化反应可得到重要的高分子产品

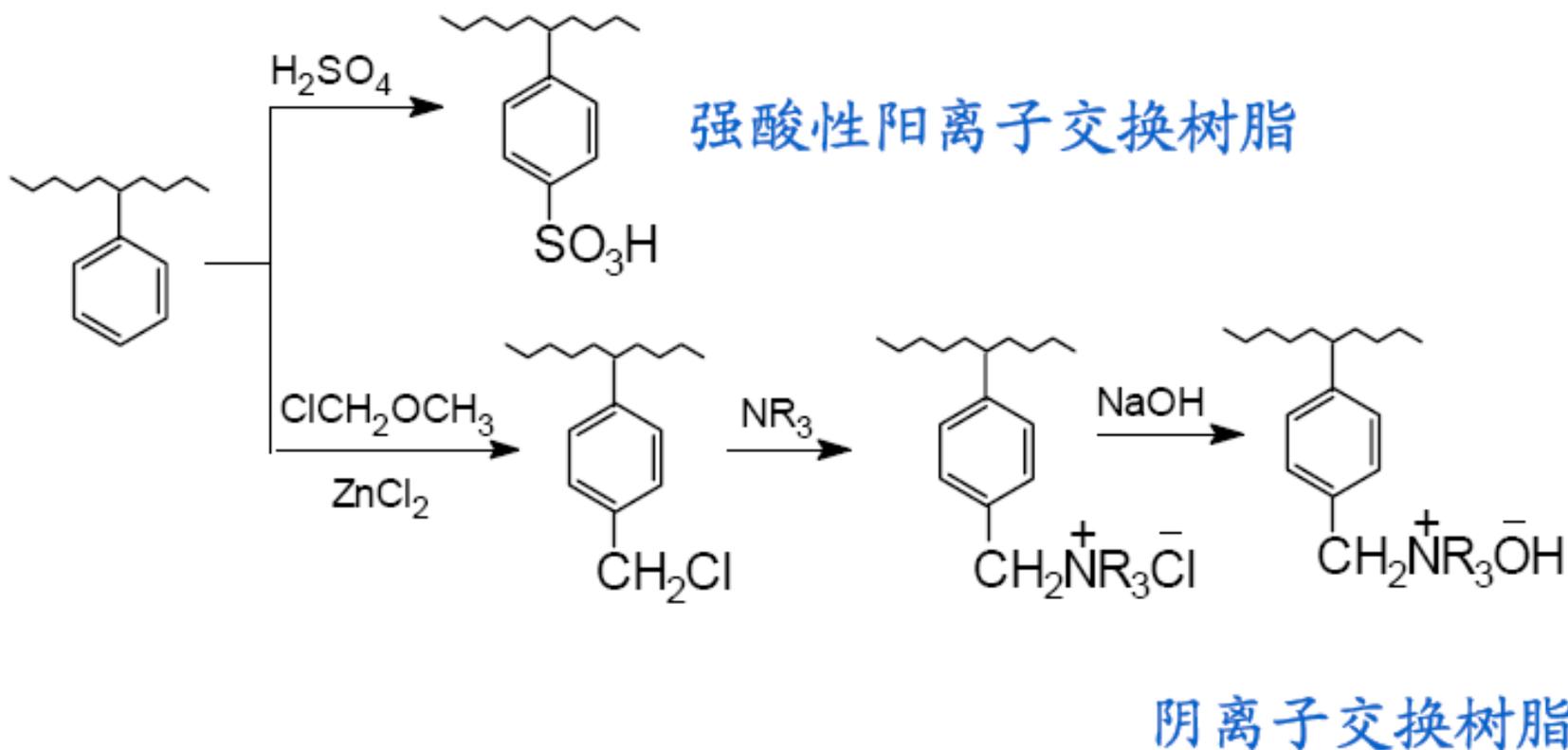


缩甲醛：维尼纶

缩丁醛：良好的玻璃粘合剂

芳环取代反应

聚苯乙烯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。



8.3 高分子试剂与高分子催化剂

■ 高分子试剂

定义：高分子上的基团起着化学试剂的作用。也称反应性高分子。

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（也属于高分子试剂的范畴）：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。

■ 高分子催化剂

定义：将起催化作用的基团接到高分子母体上，高分子本身不发生变化，称作高分子催化剂。

高分子催化剂的制备方法:

● 化学结合法

● 吸附法

● 内包藏法

将具有催化作用的基团以化学结合形式接到高分子上。

利用正、负离子的吸附作用，将催化基团吸附在分子载体上。

反应基团包在分子载体内。

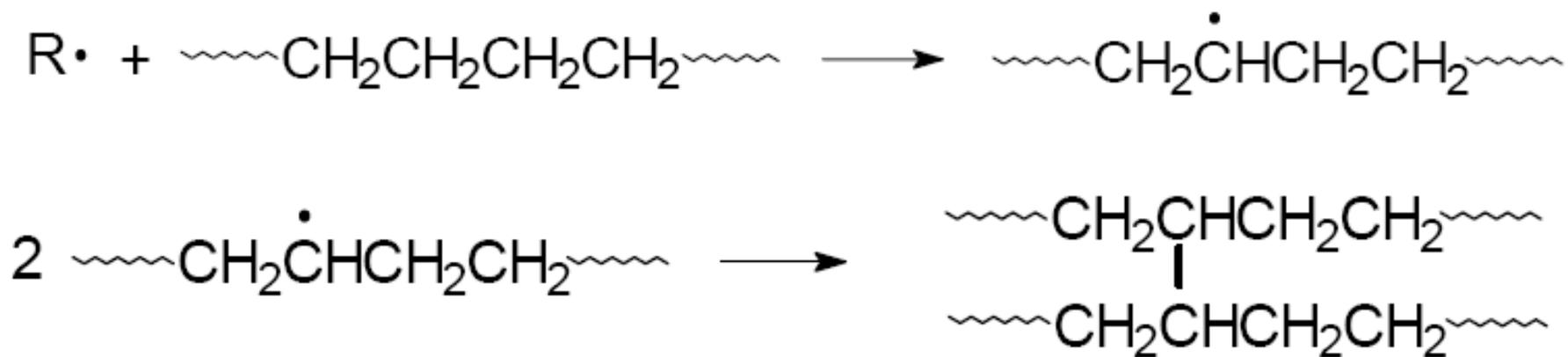
高分子催化剂优点: 易储运、低毒且较稳定; 分离、回收、再生较简单。

8.4 聚合度变大的反应

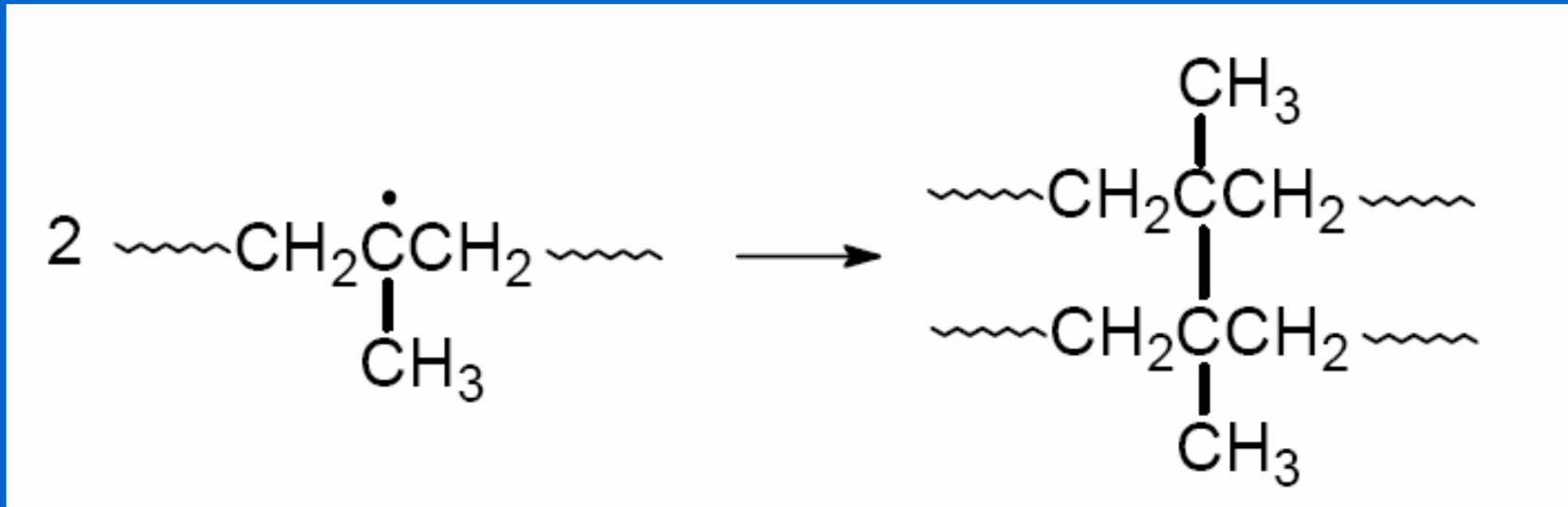
包括：交联、接枝、嵌段、扩链

交联反应： 线型高分子之间进行化学反应，形成网状高分子

■ 聚烯烃（聚乙烯、乙丙橡胶）在过氧化物、高能幅射作用下可发生交联。过氧化物交联如下：



乙丙橡胶的交联（硫化）发生在叔碳原子上



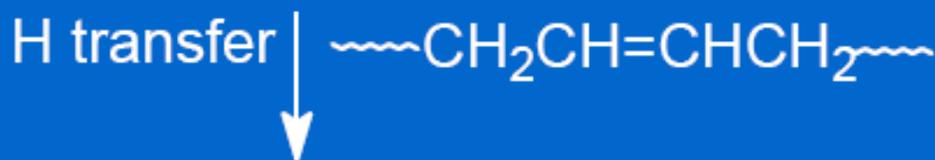
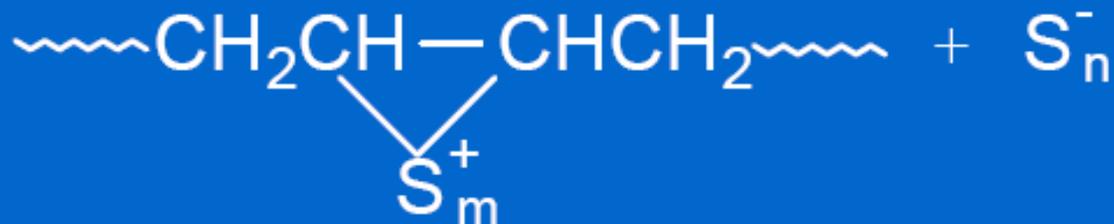
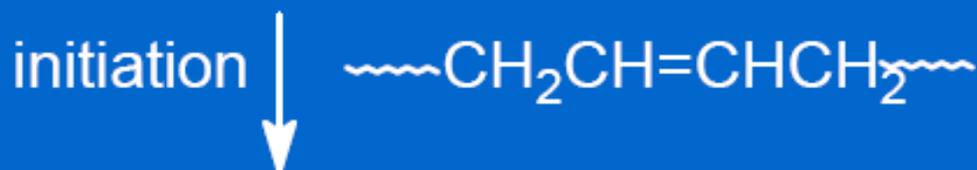
橡胶的硫化

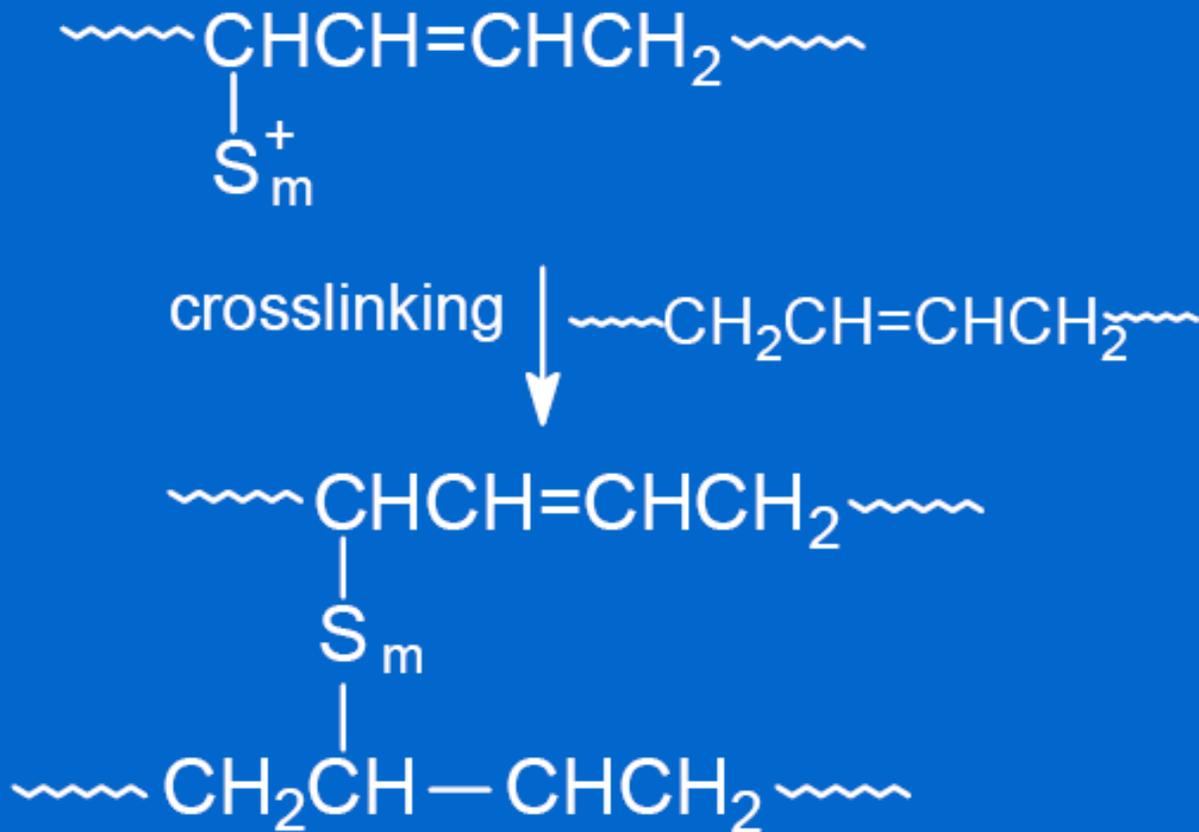
橡胶硫化就是使具有弹性的线型橡胶分子生成交联的过程

因用硫或硫化物交联，故硫化和交联是同义语

交联可阻止大分子的滑移，消除永久形变，赋予高弹性

其机理还很复杂，基本认为是离子反应机理





接枝反应：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。

接枝方法大致分为两类：

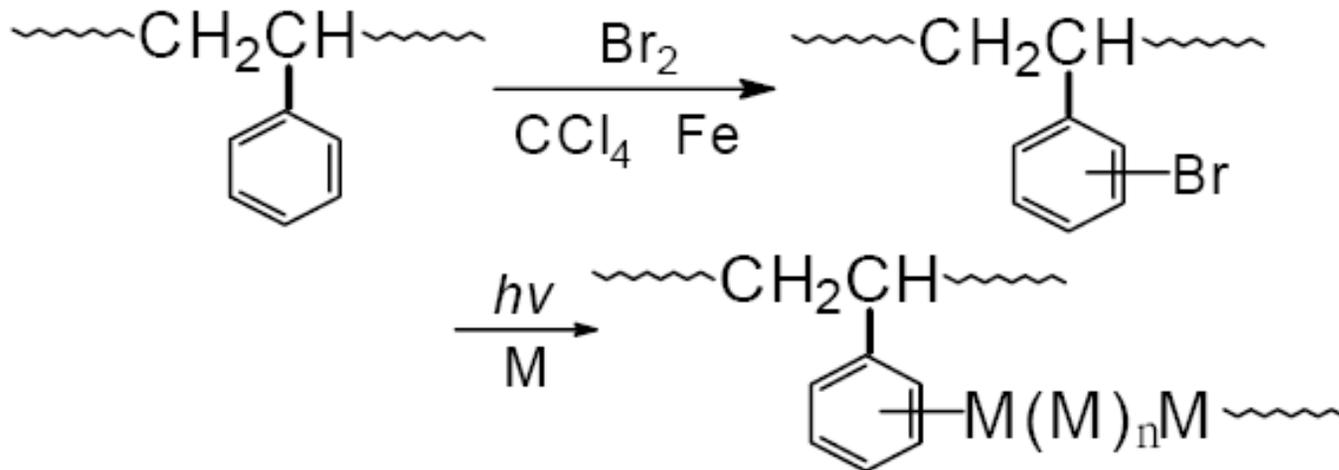
聚合法

在 高分子主链的引发点上，单体
聚合长出支链

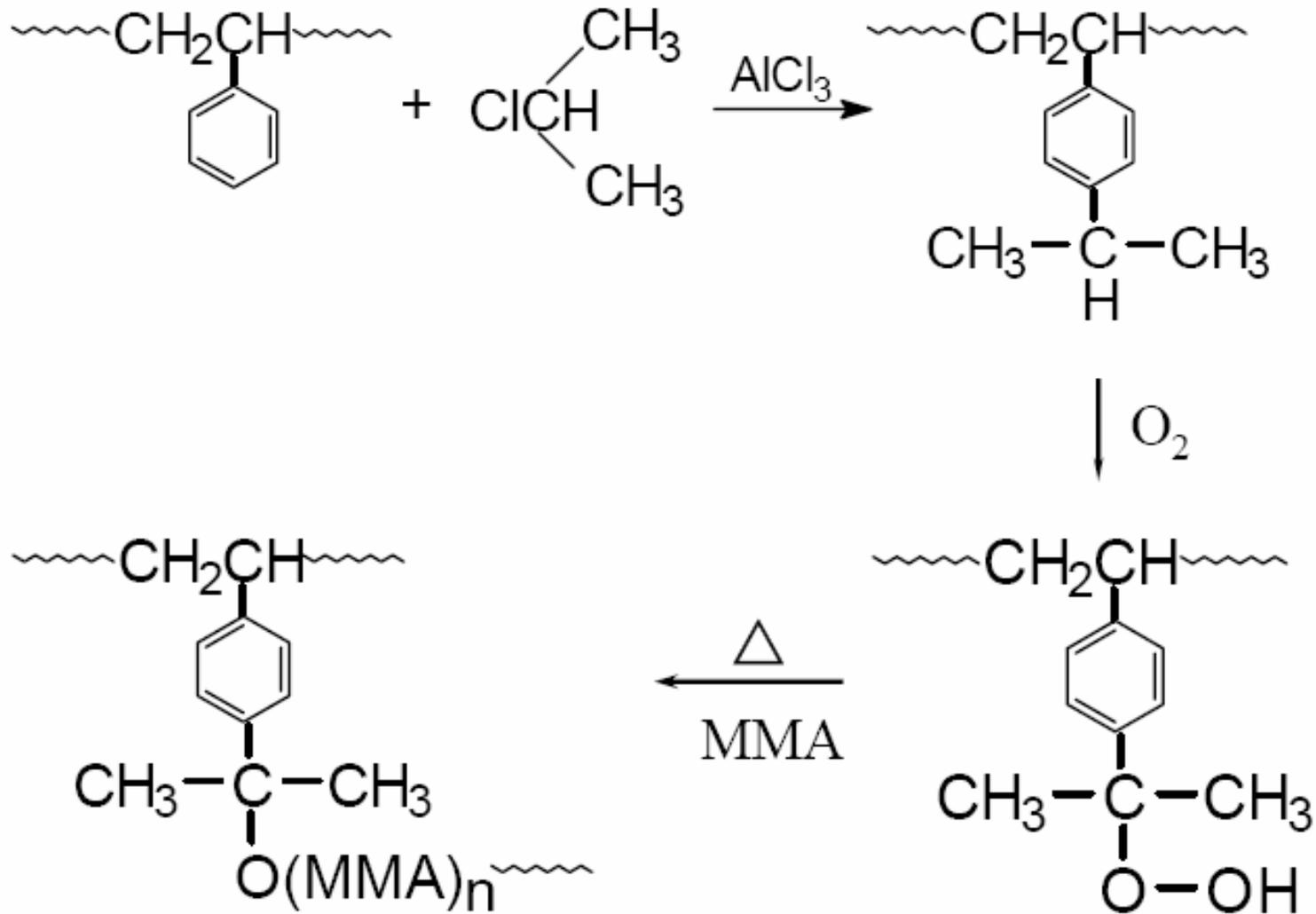
引发剂法
链转移法
幅射聚合法
光聚合法
机械法

偶联法

将预先制好的支链偶联到高分子
主链上去

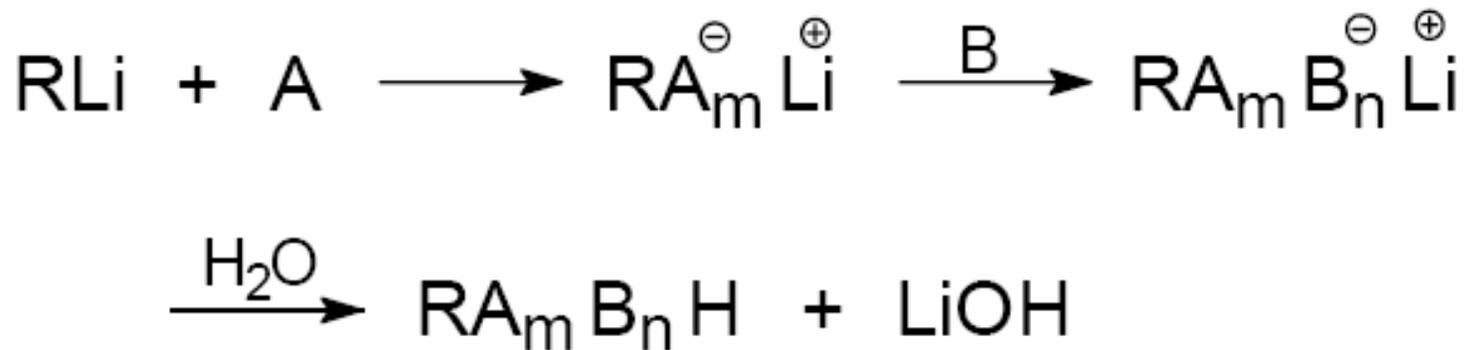


也可在聚合物主链上形成过氧化物侧基



嵌段共聚

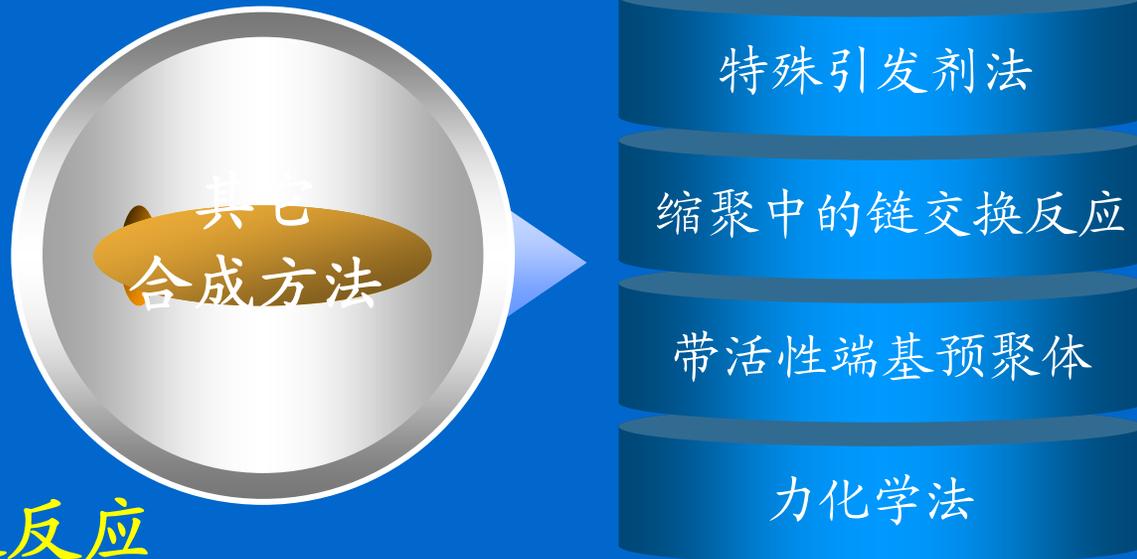
- 方法：依次进入不同单体的活性聚合，如烷基锂为引发剂的阴离子聚合



但要注意链阴离子的活性， pKa大的单体可引发小的
St → MMA → AN → VDCN（乙叉二氰）

如何制备 MMA - St - MMA、St - MMA - St三嵌段共聚物？

可通过多官能团偶联剂，制备星型聚合物



扩链反应

- 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端基-OH，再利用活性端基反应，扩大分子量。

■ 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 ₂ -OH -COOH、酸酐
-NCO	-OH● -NH ₂ -NHR -COOH

8.5 降解

降解是聚合物分子量变小的化学反应的总称

聚合物
降解的
因素

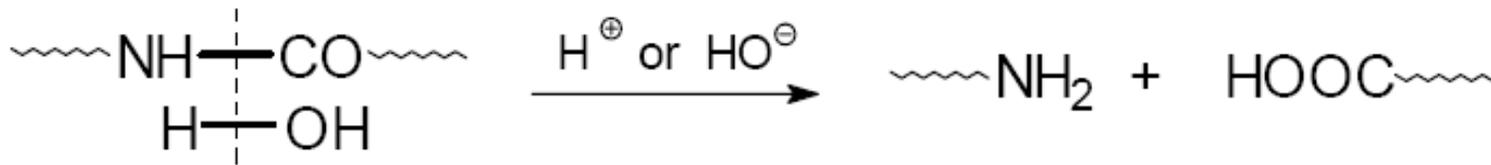
化学因素：水、醇、酸

物理因素：热、光、幅射、机械力

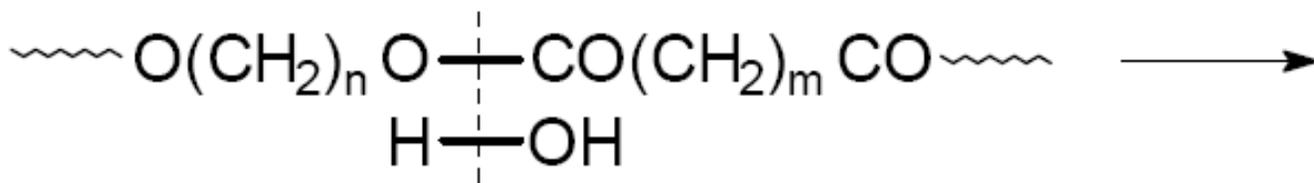
物理-化学因素：热氧、光氧

■ 水解和化学降解

- 杂链聚合物容易发生化学降解，化学降解中大量是水解
- 酸、碱是水解的催化剂
- 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
- 聚酰胺水解生成端氨基和羧基



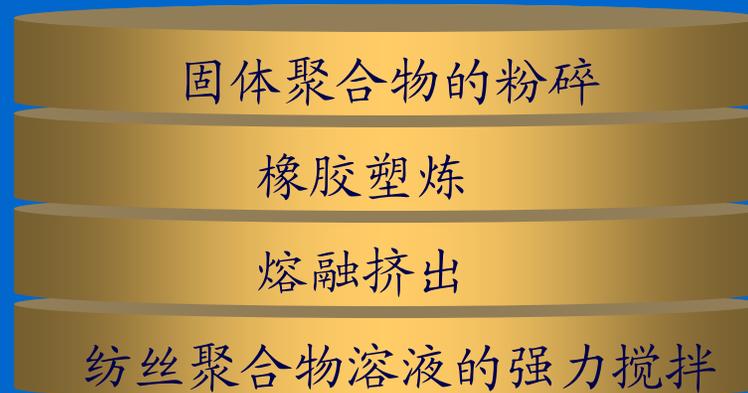
碱是聚酯水解活泼催化剂





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



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。

■ 热降解

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

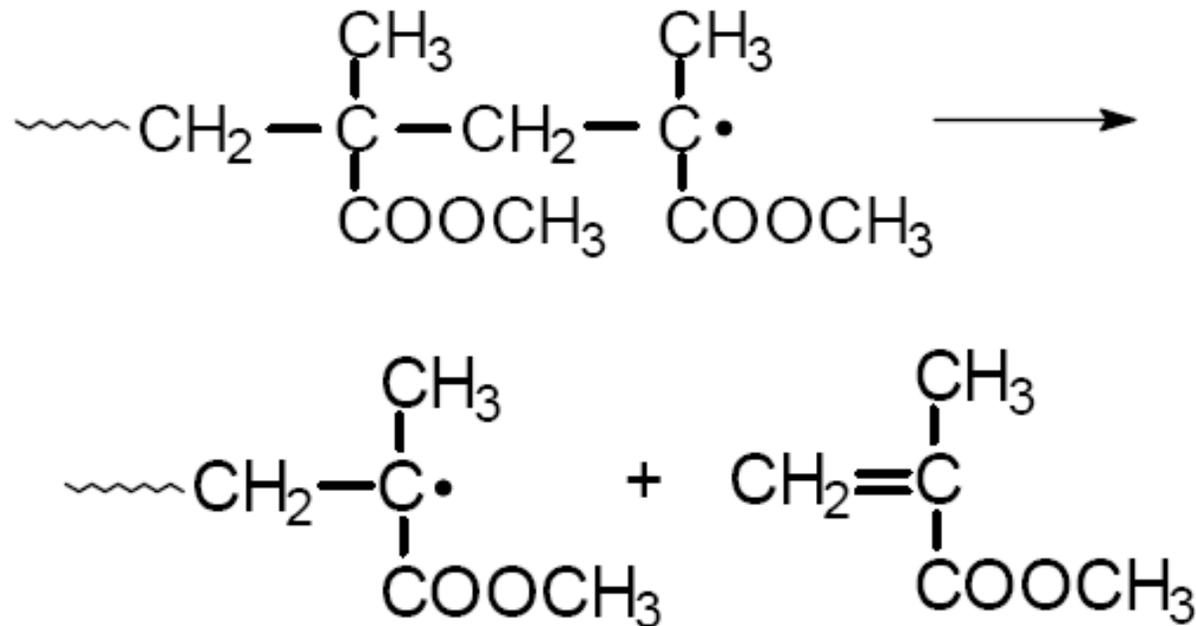
■ 解聚

解聚可看成链增长的逆反应

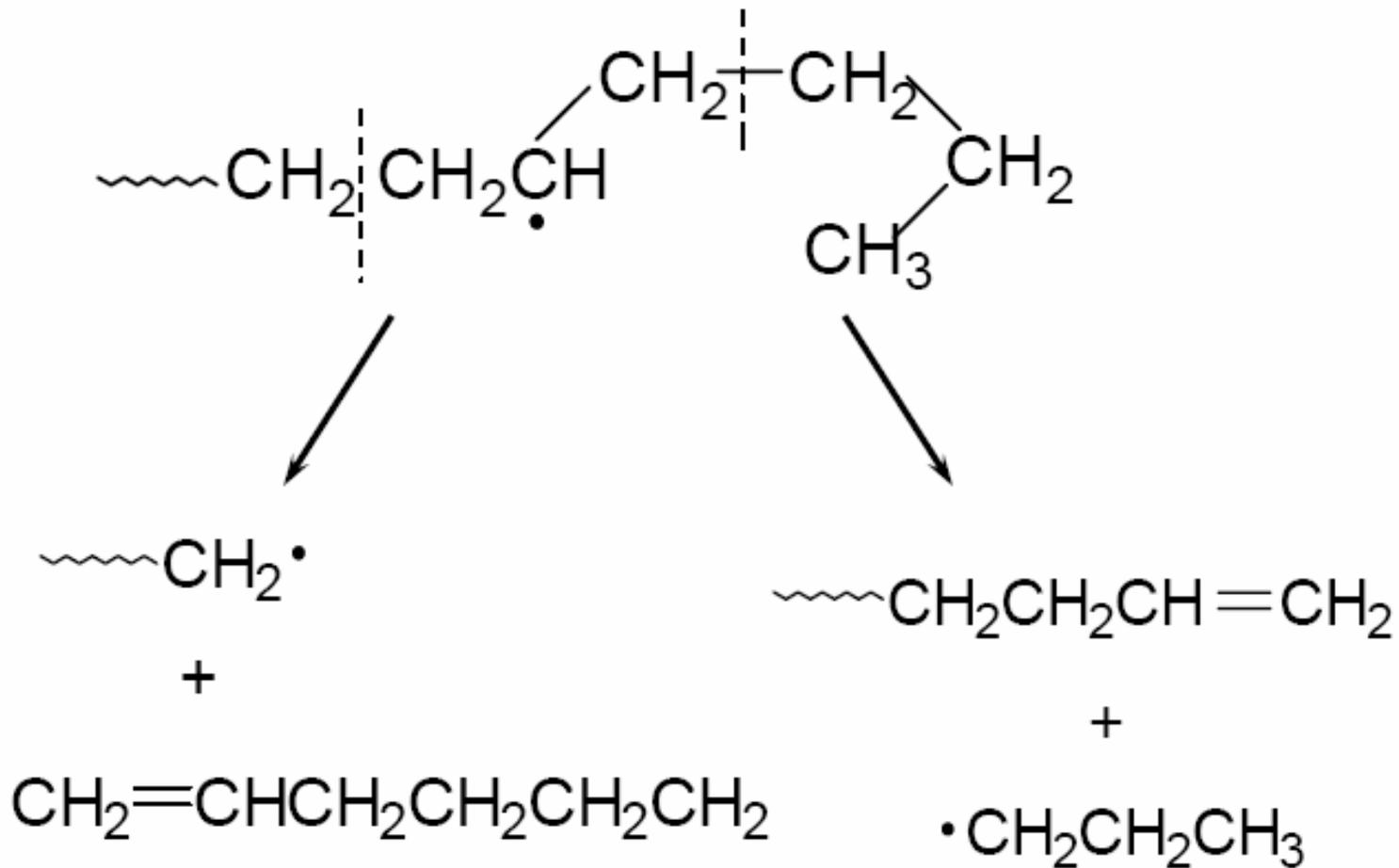
热裂解一般是自由基反应，先在链端发生断裂，生成活性较低的自由基，然后按连锁机理迅速脱除单体，这就是**解聚反应**

高分子发生解聚的难易与其结构有关：

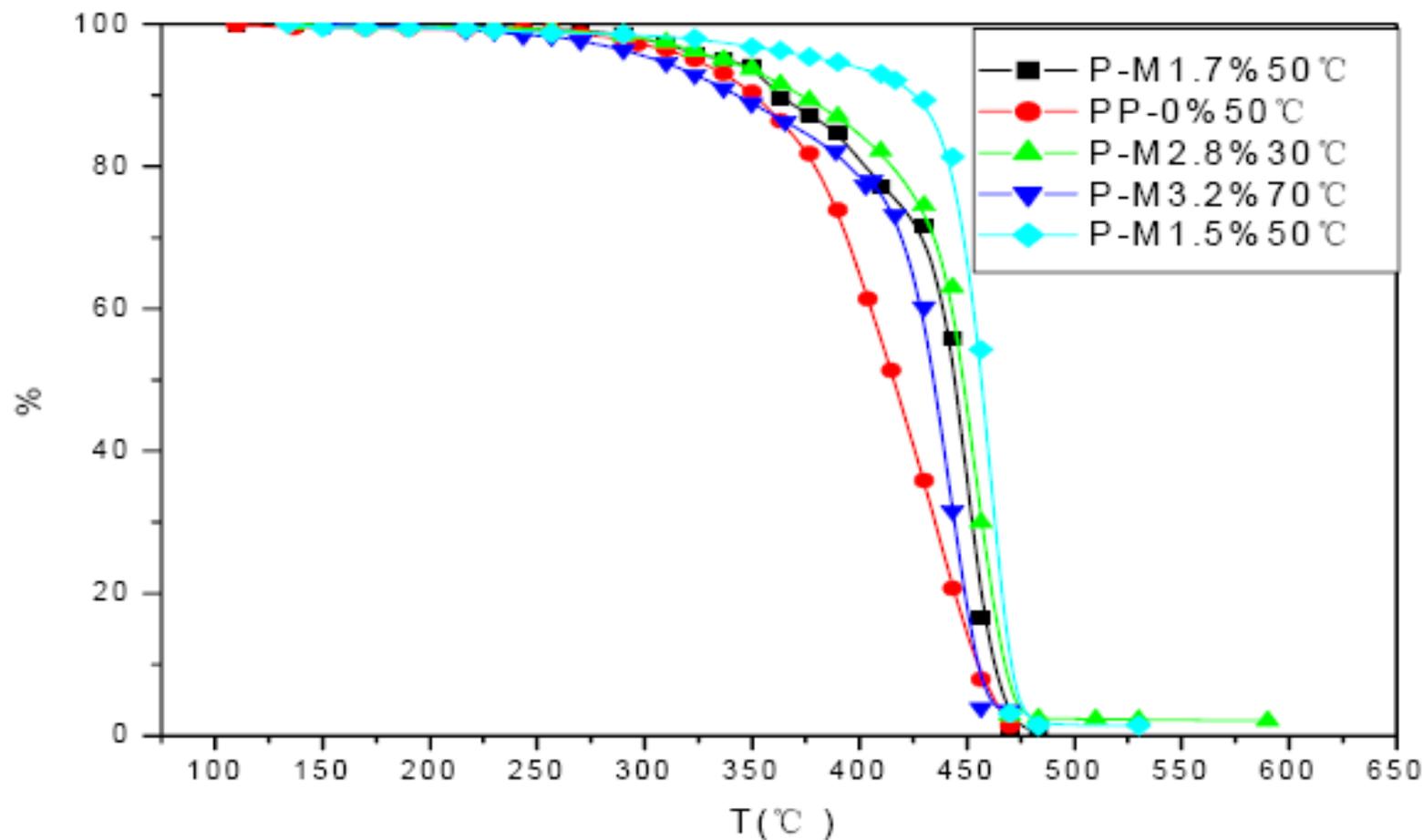
- 主链带有季碳原子的高分子易发生解聚
原因：无叔氢原子，难以转移
如PMMA、聚 α -甲基苯乙烯、聚异丁烯



- 全 C-F 键聚合物可全部解聚成单体
C-F键能大，不易断裂，不能夺取F原子
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



PS 受热时，同时伴有降解和解聚反应，单体产率占42%



聚合物分解的热重分析曲线

谢谢!

Thank You!