

## 第九章 聚合物的化学反应

### 9.1 概述

**意义：**研究和利用聚合物分子内或聚合物分子间所发生的各种化学转变具有重要的意义，具体体现在两方面：

#### (1) 合成高附加价值和特定功能的新型高分子

利用高分子的化学反应对高分子进行改性从而赋予聚合物新的性能和用途：离子交换树脂；高分子试剂及高分子固载催化剂；化学反应的高分子载体；在医药、农业及环境保护方面具有重要意义的可降解高分子；阻燃高分子等等。

#### (2) 有助于了解和验证高分子的结构。

### 9.2 高分子化学反应的分类、特性及其影响因素

#### 9.2.1 分类

根据高分子的功能基及聚合度的变化可分为两大类：

(i) **聚合物的相似转变：**反应仅发生在聚合物分子的侧基上，即侧基由一种基团转变为另一种基团，并不会引起聚合度的明显改变。

(ii) **聚合物的聚合度发生根本改变的反应，包括：**

聚合度变大的化学反应，如扩链（嵌段、接枝等）和交联；  
聚合度变小的化学反应，如降解与解聚

#### 9.2.2 聚合物的化学反应的特性

虽然高分子的功能基能与小分子的功能基发生类似的化学反应，但由于高分子与小分子具有不同的结构特性，因而其化学反应也有不同于小分子的特性：

(1) 高分子链上可带有大量的功能基，但并非所有功能基都能参与反应，因此反应产物分子链上既带有起始功能基，也带有新形成的功能基，并且每一条高分子链上的功能基数目各不相同，不能将起始功能基和反应后功能基分离开来，因此很难象小分子反应一样可分离得到含单一功能基的反应产物。

(2) **聚合物化学反应的复杂性。**由于聚合物本身是聚合度不一的混合物，而且每条高分子链上的功能基转化程度不一样，因此所得产物是不均一的，复杂的。其次，聚合物的化学反应可能导致聚合物的物理性能发生改变，从而影响反应速率甚至影响反应的进一步进行。

#### 9.2.3 聚合物的化学反应的影响因素

(1) **物理因素：**如聚合物的结晶度、溶解性、温度等。

**结晶性：**对于部分结晶的聚合物而言，由于在其结晶区域（即晶区）分子链排列规整，分子链间相互作用强，链与链之间结合紧密，小分子不易扩散进晶区，因此反应只能发生在非晶区；

**溶解性：**聚合物的溶解性随化学反应的进行可能不断变化，一般溶解性好对反应有利，但假若沉淀的聚合物对反应试剂有吸附作用，由于使聚合物上的反应试剂浓度增大，反而使反应速率增大；

**温度：**一般温度提高有利于反应速率的提高，但温度太高可能导致不希望发生的氧化、裂解等副反应。

#### (2) 结构因素

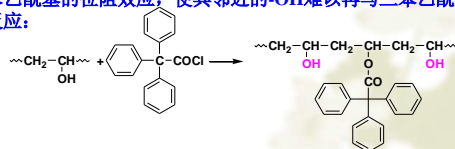
聚合物本身的结构对其化学反应性能的影响，称为**高分子效应**，这种效应是由高分子链节之间的不可忽略的相互作用引起的。

高分子效应主要有以下几种：

#### (i) 邻基效应

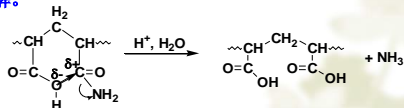
a. **位阻效应：**由于新生成的功能基的立体阻碍，导致其邻近功能基难以继续参与反应。

如聚乙烯醇的三苯乙酰化反应，由于新引入的庞大的三苯乙酰基的位阻效应，使其邻近的-OH难以再与三苯乙酰氯反应：

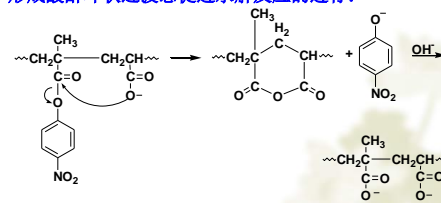


**b. 静电效应:** 邻近基团的静电效应可降低或提高功能基的反应活性。

如聚丙烯酰胺的水解反应速率随反应的进行而增大, 其原因是水解生成的羧基与邻近的未水解的酰胺基反应生成酸酐环状过渡态, 从而促进了酰胺基中-NH<sub>2</sub>的离去加速水解。

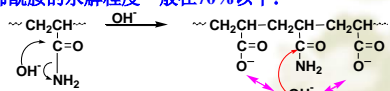


再如丙烯酸与甲基丙烯酸对硝基苯酯共聚物的碱催化水解反应, 其中的对硝基苯酯的水解反应速率比甲基丙烯酸对硝基苯酯均聚物快, 这是由于邻近的羧酸根离子参与形成酸酐环状过渡态促进水解反应的进行:



如果反应中反应试剂与聚合物反应后的基团所带电荷相同, 由于静电排斥作用, 阻碍反应试剂与聚合物分子的接触, 使反应难以充分进行。

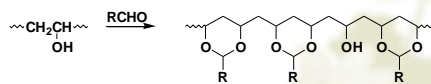
如聚甲基丙烯酰胺在强碱条件下水解, 当其中某个酰胺基邻近的基团都已转化为羧酸根后, 由于进攻的OH<sup>-</sup>与高分子链上生成的-COO<sup>-</sup>带相同电荷, 相互排斥, 因而难以与被进攻的酰胺基接触, 不能再进一步水解, 因而聚甲基丙烯酰胺的水解程度一般在70%以下:



**(ii) 功能基孤立化效应 (几率效应)**

当高分子链上的相邻功能基成对参与反应时, 由于成对基团反应存在几率效应, 即反应过程中中间或会产生孤立的单个功能基, 由于单个功能基难以继续反应, 因而不能100%转化, 只能达到有限的反应程度。

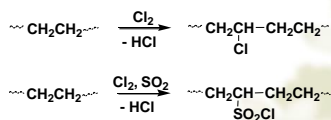
如聚乙烯醇的缩醛化反应, 最多只能有约80%的-OH能缩醛化:



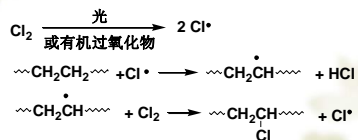
## 9.3 聚合物的相似转变及其应用

### 9.3.1 引入新功能基

聚合物经过适当的化学处理在分子链上引入新功能基, 重要的实际应用如聚乙烯的氯化与氯磺化:

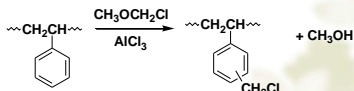


其反应历程跟小分子饱和烃的氯化反应相同, 是一个自由基链式反应:



聚乙烯是塑料, 经氯化或氯磺化处理可用作橡胶。

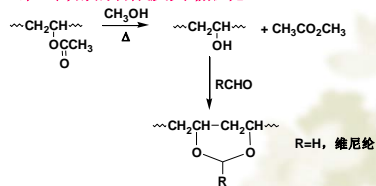
**聚苯乙烯的功能化、改性：**聚苯乙烯芳环上易发生各种取代反应（硝化、磺化、氯磺化等），可被用来合成功能高分子、离子交换树脂以及在聚苯乙烯分子链上引入交联点或接枝点。特别重要的是聚苯乙烯的氯甲基化，由于生成的苄基氯易进行亲核取代反应而转化为许多其它的功能基。



### 9.3.2 功能基转化

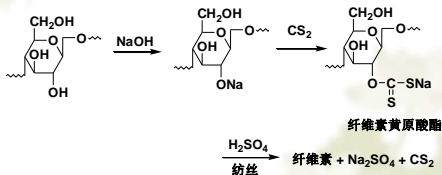
通过适当的化学反应将聚合物分子链上的功能基转化为其它功能基，常用来对聚合物进行改性。典型的有：

#### (1) 聚乙烯醇的合成及其缩醛化：



#### (2) 纤维素的化学改性

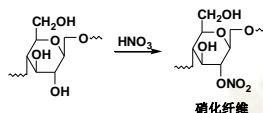
##### (i) 粘胶纤维的合成



##### (ii) 纤维素酯的合成

纤维素与酸反应酯化可获得多种具有重要用途的纤维素酯。重要的有：

##### a. 硝化纤维素：纤维素经硝酸和浓硫酸的混合酸处理可制得硝化纤维素：

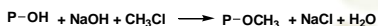


b. **纤维素乙酸酯：**常称醋酸纤维素，物性稳定，不燃，除火药外已全部取代硝化纤维素。由乙酸酐和乙酸在硫酸催化下与纤维素反应而得：

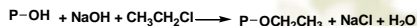


##### (iii) 纤维素醚的合成

将碱纤维素与卤代甲烷、卤代乙烷反应可分别制得甲基、乙基纤维素，主要用作分散剂：

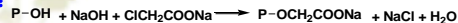


甲基纤维素



乙基纤维素

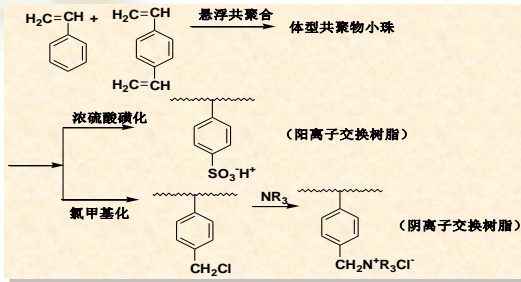
将碱纤维素与氯乙酸钠反应可制得具有多种重要用途（胶体保护剂、粘剂、增稠剂、表面活性剂等）的羧甲基纤维素：



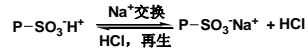
##### (3) 离子交换树脂的合成：

离子交换树脂的单元结构由三部分组成：不溶不熔的三维网状骨架、固定在骨架上的功能基和功能基所带的可交换离子。

最常用的是聚苯乙烯类的离子交换树脂，它是由苯乙烯与二乙烯基苯的悬浮共聚得到体型共聚物小珠，再通过苯环的取代反应及功能基转化而制成：



离子交换树脂的离子交换过程也是化学反应，如磺酸型聚苯乙烯阳离子交换树脂与水中的阳离子如 $\text{Na}^+$ 作用时，由于树脂上的 $\text{H}^+$ 浓度大，而 $-\text{SO}_3^-$ 对 $\text{Na}^+$ 的亲合力比对 $\text{H}^+$ 的亲合力强，因此树脂上的 $\text{H}^+$ 便与 $\text{Na}^+$ 发生交换，起到消除水中 $\text{Na}^+$ 的作用。交换完的树脂又可用高浓度的盐酸处理再生重复使用：



#### 9.4 聚合度变大的化学转变及其应用

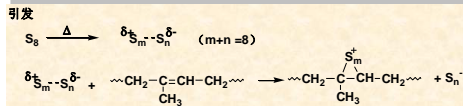
聚合度变大的化学转变包括：交联反应、接枝反应和扩链反应。

#### 9.4.1 交联 (Crosslinking)

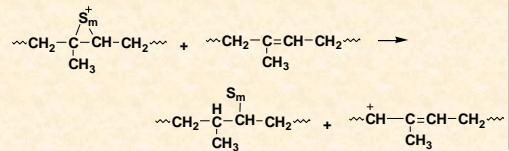
(1) 橡胶硫化 (Vulcanization): 含双键橡胶的硫化和不含双键橡胶的硫化。

(i) 含双键橡胶的硫化

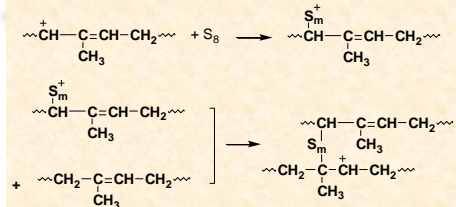
工业上多采用硫或含硫有机化合物进行交联，以天然橡胶的硫化为例：



生成碳阳离子

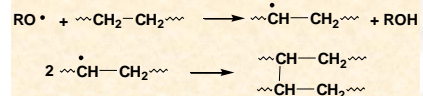


交联



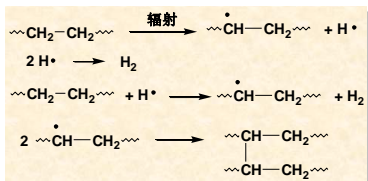
(ii) 不含双键橡胶的硫化

如乙丙橡胶不含双键，不能采用以上方法进行硫化，而通常采用过氧化物作引发剂，在分子链上产生自由基，通过链自由基的偶合产生交联：



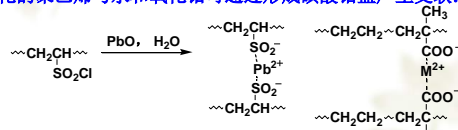
### (2) 聚合物的高能辐射交联

聚合物可在高能辐射下产生链自由基，链自由基偶合便产生交联。



### (3) 离子交联

聚合物之间也可通过形成离子键产生交联，如：氯磺化的聚乙烯与水和氧化铅可通过形成磺酸铅盐产生交联：



再如已被Du Pont公司商品化的乙烯-甲基丙烯酸共聚物的二价金属盐。

这一类离子交联的聚合物通常叫**高聚物 (Ionomers)**。

### 9.4.2 接枝反应

聚合物的接枝反应通常是在高分子主链上连接不同组成的支链，可分为两种方式：

(1) 在聚合物主链上引入引发活性中心引发第二单体聚合形成支链，包括有 (i) 链转移反应法；(ii) 大分子引发剂法；(iii) 辐射接枝法；

(2) 通过功能基反应把带末端功能基的支链连接到带侧基功能基的主链上。

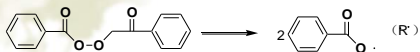
#### (i) 链转移反应法

链转移接枝反应体系含**三个必要组分**：聚合物、单体和引发剂。利用引发剂产生的活性种向高分子链转移形成链活性中心，再引发单体聚合形成支链。

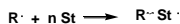
接枝点通常为聚合物分子链上易发生链转移地方，如与双键或羰基相邻的碳等。

如聚丁二烯接枝聚苯乙烯：将聚丁二烯溶于苯乙烯单体，加入BPO做引发剂。

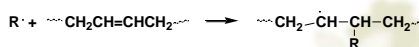
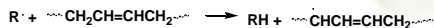
#### 初级自由基的生成



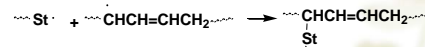
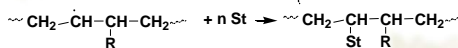
#### 聚苯乙烯链自由基的形成



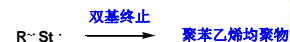
#### 主链自由基的形成



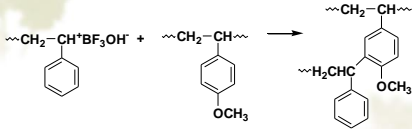
#### 接枝反应



#### 聚苯乙烯均聚物的生成



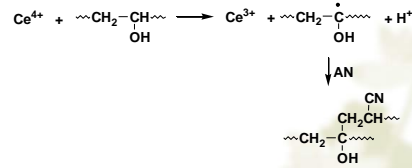
再以BF<sub>3</sub>为引发剂在聚对甲氧基苯乙烯上接枝聚苯乙烯：



聚苯乙烯的阳碳离子链末端与聚对甲氧基苯乙烯的苯环发生Friedel-Crafts反应，形成接枝链。

这一类的接枝反应在生成接枝聚合物的同时，难以避免地同时生成均聚物，接枝率一般不高，常用于聚合物改性，特别适合于不需分离接枝聚合物的场合，如制造涂料、胶粘剂等。

要避免均聚物的生成，应选用不能引发单体聚合的引发剂，如用铈盐（Ce<sup>4+</sup>）作引发剂，在含羟基的聚合物上接枝聚丙烯腈，由于Ce<sup>4+</sup>很难引发丙烯腈的均聚反应，因此接枝效率高。



### (ii) 大分子引发剂法

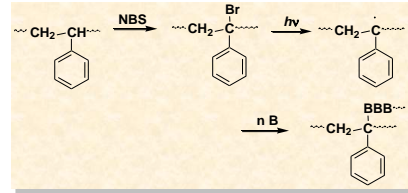
所谓大分子引发剂法就是在主链大分子上引入能产生引发活性种的侧基功能基，该侧基功能基在适当条件下可在主链上产生引发活性种引发第二单体聚合形成支链。

主链上由侧基功能基产生的引发活性种可以是自由基、阴离子或阳离子。取决于引发基团的性质。

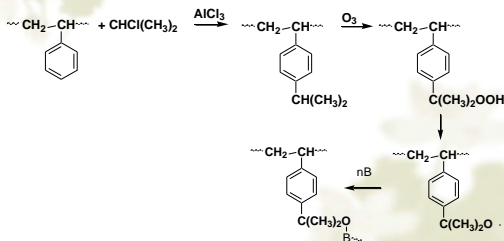
#### (a) 自由基型

在主链高分子上引入易产生自由基的基团，如-OOH、-CO-OOR、-N<sub>2</sub>X、-X等，然后在光或热的作用下在主链上产生自由基在引发第二单体聚合形成支链。

如在聚苯乙烯的α-C上进行溴代，所得α-溴代聚苯乙烯在光的作用下C-Br键均裂为自由基，可引发第二单体聚合形成支链：

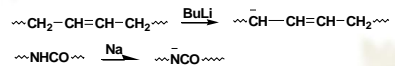


此外还可以通过臭氧化反应在聚合物主链上引入过氧化氢基团，如：



#### (b) 阴离子型

如聚1,4-丁二烯与丁基锂反应、聚酰胺与钠反应可在主链上产生阴离子引发活性中心，可引发能进行阴离子聚合的单体聚合形成接枝聚合物：

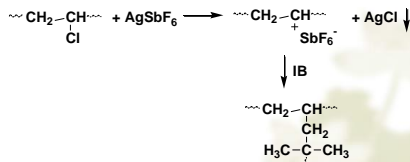


反应实施时，一般先在聚合物上形成活性中心后，再加入第二单体进行接枝聚合，这样可避免引发第二单体的均聚反应。

**阴离子接枝聚合的优点：**由于阴离子聚合一般无链转移反应，因此可避免均聚物的生成，获得高的接枝效率。

(c) 阳离子型

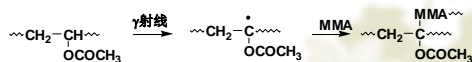
如聚氯乙烯等含氯聚合物可在 $BCl_3$ 、 $R_3AlCl$ 或 $AgSbF_6$ 等的作用下，在主链上产生碳阳离子引发活性种，引发可进行阳离子聚合的单体聚合形成支链：



阳离子接枝聚合反应易发生向单体的脱质子链转移反应导致均聚物的生成，为了提高接枝率可在体系中加入“质子阱”或Lewis碱等抑制向单体的链转移反应。

(iii) 辐射接枝法

利用高能辐射在聚合物链上产生自由基引发活性种是应用广泛的接枝方法。如聚醋酸乙烯酯用 $\gamma$ 射线辐射接枝聚甲基丙烯酸甲酯：



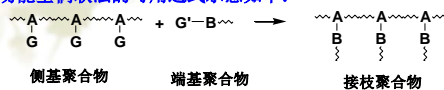
如果单体和聚合物一起加入时，在生成接枝聚合物的同时，单体也可因辐射而均聚。因此必须小心选择聚合物与单体组合，一般选择聚合物对辐射很敏感，而单体对辐射不很敏感的接枝聚合体系。

此外为了减少均聚物的生成，可采用先对聚合物进行辐射，然后再加入单体。

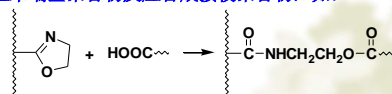
(iv) 功能基偶联法

通过功能基反应把带末端功能基的支链接到带侧基功能基的主链上。

功能基偶联法的可用通式示意如下：



如已经商品化的噁唑啉取代聚苯乙烯，所带的噁唑啉侧基可与多种功能基发生加成反应，如羧酸、酸酐、醇、胺、环氧基以及酚类等。因此利用噁唑啉取代聚苯乙烯与带以上末端基聚合物反应合成接枝聚合物，如：



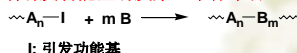
9.4.3 扩链反应

所谓扩链反应是通过链末端功能基反应形成聚合度增大的线形高分子链的过程。

末端功能化聚合物可由自由基、离子聚合等各种聚合方法合成，特别是活性聚合。

扩链反应的一个重要应用是嵌段共聚物的合成。可分以下几类：

(1) 末端引发功能基引发第二单体聚合



(2) 末端功能化聚合物偶合



9.5 聚合度变小的化学转变—聚合物的降解

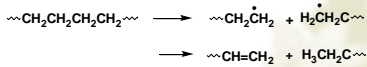
聚合物的降解反应是指聚合物分子链在机械力、热、高能辐射、超声波或化学反应等的作用下，分裂成较小聚合度产物的反应过程。

聚合物的降解可分为三种基本形式：(1) 热降解；(2) 化学降解和 (3) 光降解。

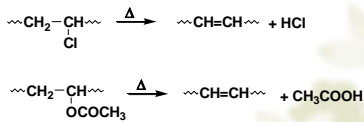
### (1) 热降解

指聚合物在单纯热的作用下发生的降解反应，可有三种类型：

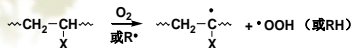
a. 无规断链反应：在这类降解反应中，高分子链从其分子组成的弱键发生断裂，分子链断裂成数条聚合度减小的分子链。分子量下降迅速，但产物是仍具有一定分子量的低聚物，难以挥发，因此重量损失较慢。如聚乙烯的热降解：



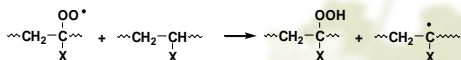
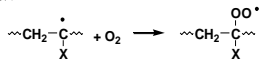
c. 侧基脱除热降解：聚合物热降解时主要以侧基脱除为主，并不发生主链断裂。典型的如聚氯乙烯的脱HCl、聚醋酸乙烯酯的脱酸反应：



链引发



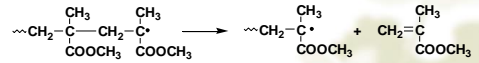
链增长



b. 解聚反应：在这类降解反应中，高分子链的断裂总是发生在末端单元，导致单体单元逐个脱落生成单体，是聚合反应的逆反应。

发生解聚反应时，由于是单体单元逐个脱落，因此聚合物的分子量变化很慢，但由于生成的单体易挥发导致重量损失较快。

典型的例子如聚甲基丙烯酸酯的热降解：



解聚反应主要发生于1,1-二取代单体所得的聚合物。

(2) 化学降解：聚合物暴露在空气中易发生氧化作用在分子链上形成过氧基团或含氧基团，从而引起分子链的断裂及交联，使聚合物变硬、变色、变脆等。

可在较低温条件下发生。

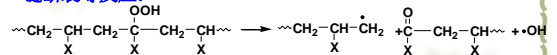
化学降解包括热氧化降解和光氧化降解。

饱和聚合物的化学降解较慢，饱和聚合物在发生氧化反应时，三级碳最易被进攻。而不饱和聚合物的氧化反应要快的多，因为所含的烯丙位碳易遭受进攻，并形成稳定的自由基。

化学降解过程是一个自由基链式反应。

链终止：各种自由基发生偶合或歧化反应。

在高温条件或光照条件下，还将发生过氧化氢的分解、主链断裂等反应：



聚合物的结构与其耐氧化性之间有关联，一般地：

- (i) 饱和聚合物的耐氧化性 > 不饱和聚合物；
- (ii) 线形聚合物 > 支化聚合物；
- (iii) 结晶聚合物在其熔点以下比非结晶性聚合物耐热性好；
- (iv) 取代基、交联都会改变聚合物的耐氧化性能。

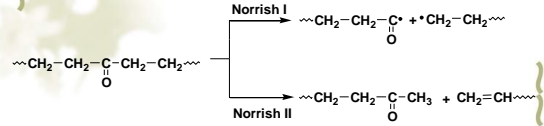


化学降解的根本原因是氧化反应产生的过氧自由基，因此可在聚合物中加入能与过氧自由基迅速反应形成不活泼自由基的化合物，以防止聚合物的化学降解，这类化合物常称**抗氧化剂**。常用的抗氧化剂是一些酚类和胺类化合物。

(3) **光降解**：聚合物受光照，当吸收的光能大于键能时，便会发生断键反应使聚合物降解。

光降解反应存在三个要素：聚合物受光照；聚合物吸收光子被激发；被激发的聚合物发生降解。

以含羰基聚合物的光降解反应为例，羰基易吸收光能被激发，然后发生分解，其断键机理有Norrish I和Norrish II两种。



由于聚合物对太阳光辐射的吸收速度慢，量子产率低，因而光降解的过程一般较缓慢，为了加快聚合物的光降解（包括光氧化降解），可加入吸收光子速度快、量子产率高的光敏剂，通过光敏剂首先吸收光子被激发形成激发态，再与聚合物反应生成自由基。

但在聚合物的使用过程中，一般希望其性能稳定，必须防止或延缓聚合物的光降解，为此可在聚合物中加入**光稳定剂**。

光稳定剂对应聚合物的光降解反应的三个要素可分三类：

#### (i) 光屏蔽剂

又分两类，一类是防止光照透入聚合物内，如聚合物外表面的铝粉涂层；另一类是能降低光能的吸收的紫外线吸收剂，如炭黑和一些有机紫外线吸收剂；如邻羟基二苯甲酮等。

#### (ii) 猝灭剂

这类稳定剂能与被激发的聚合物分子作用，把激发能转移给自身并无损害地耗散能量，使被激发的聚合物分子回复原来的基态。常用的有过渡金属的络合物。

#### (iii) 过氧化氢分解剂

能分解光氧化降解过程中生成的过氧化氢基团，从而终止断链反应的发生。如 $(\text{RO})_2\text{P}$ 等。

另外一类光稳定剂是自由基清除剂（或抗紫外光氧化剂），它们并不吸收光能，但能有效地捕捉自由基防止光氧化降解反应的发展。

### 9.6 聚合物的防老化

**聚合物的老化**：是指聚合物在加工、贮存及使用过程中，其物理化学性能及力学性能发生不可逆转变的现象。

热、光、电、高能辐射和机械应力等物理因素以及氧化、酸碱、水等化学作用，以及生物霉菌等都可导致聚合物的老化。因此聚合物的老化是多种因素综合的结果，并无单一的防老化方法。

聚合物的防老化的一般途径可简单归纳如下几点：

(1) 采用合理的聚合工艺路线和纯度合格的单体及辅助原料；或针对性的采用共聚、共混、交联等方法提高聚合物的耐老化性能；

(2) 采用适宜的加工成型工艺（包括添加各种改善加工性能的助剂和热、氧稳定剂等），防止加工过程中的老化，防止或尽可能减少产生新的老化诱发因素；

(3) 根据具体聚合物材料的主要老化机理和制品的使用环境条件添加各种稳定剂，如热、氧、光稳定剂以及防霉剂等；

(4) 采用可能的适当物理保护措施，如表面涂层等；

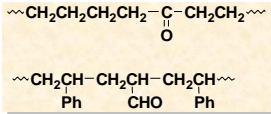
### 9.7 自然降解高分子的设计

防老化是为了提高高分子制品的耐久性，随着高分子工业的发展，应用领域的扩大，合成高分子的废弃量大量增大，对环境保护造成极大的压力。因此开发自然降解高分子使之能在自然条件下分解回归大自然具有重要的意义。

研制自然降解高分子的基本方法是在原料聚合物中引入或造成感光性和感氧性结构或可发生微生物降解的结构。如

(1) 通过共聚在分子链结构中引入极少量的羰基

如乙烯与一氧化碳、苯乙烯与丙烯醛共聚:



但目前能够真正实现生物降解的合成材料尚不多, 研究较多的主要有三类:

(1) 微生物合成的聚羟基丁酸酯: 是真氧产碱菌种在好氧状态下以糖发酵而产生的聚酯; 可完全分解。

人工合成的两类:

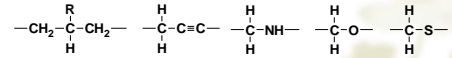
(2) 脂肪族聚酯: 环酯类开环聚合而成, 其中的酯键容易被微生物产生的酯酶分解;

(3) 聚乳酸: 由乳酸的羟基和羧基聚合, 或由乳酸交酯开环聚合而成; 常用于医用材料。

(2) 加入缓发性的光活化剂

本身在一定阶段起抗氧剂作用, 当其消耗完以后, 其分解产物起光敏剂作用, 累积到一定浓度后, 便开始转变为光敏降解过程。

(3) 合成感氧性的高分子: 在分子链结构中引入电负性小的结构单元可提高感氧性能, 如:



(4) 合成可微生物分解的聚合物: 如把少量亲水性基团引入聚烯烃分子中, 使微生物能够渗入高分子制品内部从而发生生物降解。

What is your dream for the future?  
Briefly describe it.

下次再见

