

# 第五节 聚合物的化学反应

## 一、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。

## 二、高分子化学反应的分类、特性及其影响因素

### (一) 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，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

## (二) 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。

### **(三) 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发生变化，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期望发生的氧化、裂解等副反应。

## (2) 结构因素

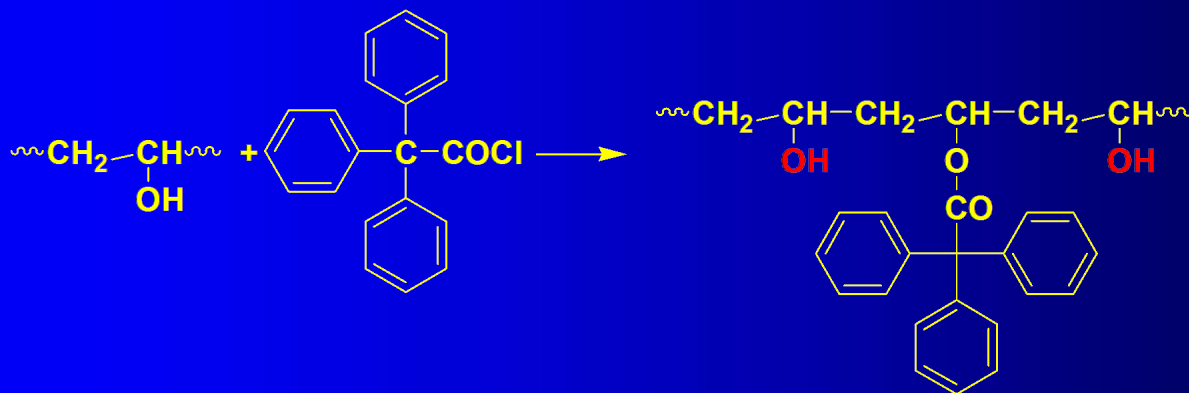
聚合物本身的结构对其化学反应性能的影响，称为**高分子效应**，这种效应是由高分子链节之间的不可忽略的相互作用引起的。

高分子效应主要有以下几种：

(i) 邻基效应

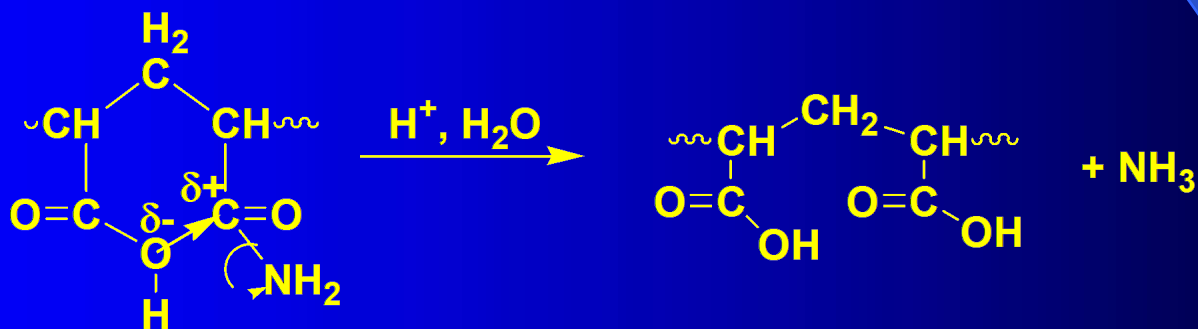
a. 位阻效应：由于新生成的功能基的立体阻碍，导致其邻近功能基难以继续参与反应。

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：



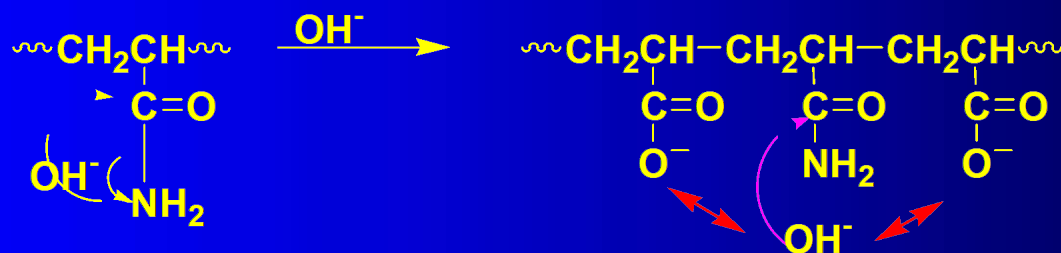
b. 静电效应：邻近基团的静电效应可降低或提高功能基的反应活性。

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。



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，由于静电相斥作用，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，即反应过程中间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。

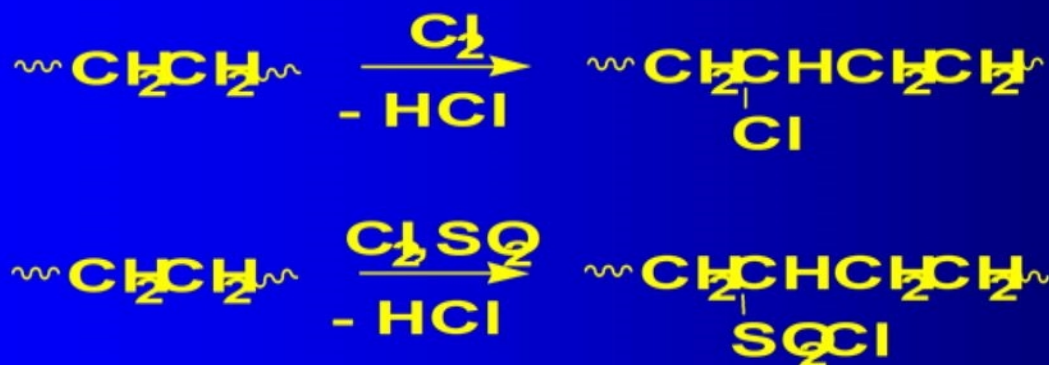
如聚乙烯醇的缩醛化反应，最多只能有约80%的-OH能缩醛化：



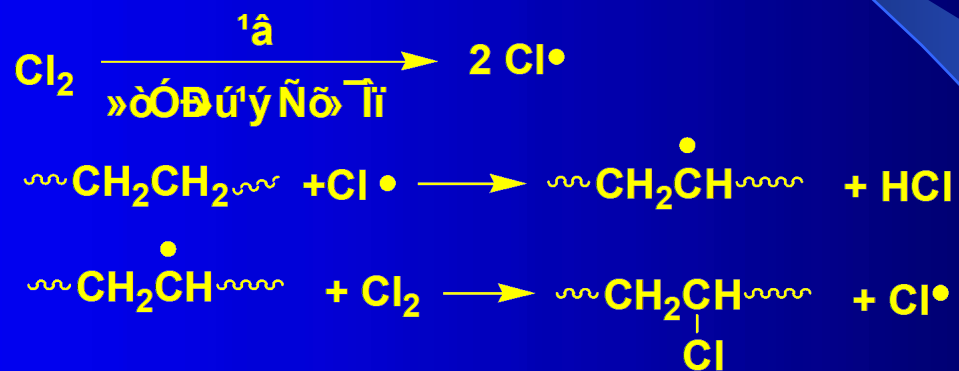
### 三、聚合物的相似转变及其应用

#### (一) 引入新官能基

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

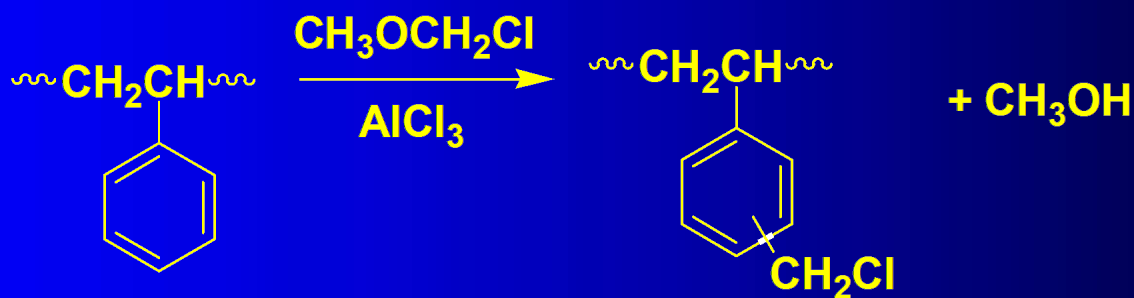


其反应历程跟小分子饱和烃的氯化反应相同，是一个自由基链式反应：



聚乙烯是塑料，经氯化或氯磺化处理可用作橡胶。

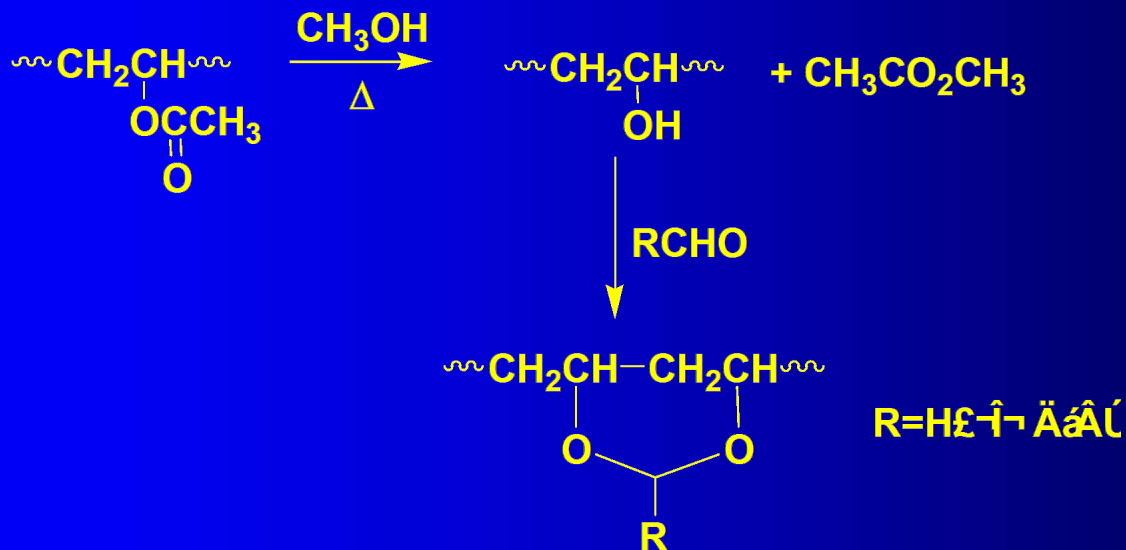
聚苯乙烯的功能化、改性：聚苯乙烯芳环上易发生各种取代反应（硝化、磺化、氯磺化等），可被用来合成功能高分子、离子交换树脂以及在聚苯乙烯分子链上引入交联点或接枝点。特别重要的是聚苯乙烯的氯甲基化，由于生成的苄基氯易进行亲核取代反应而转化为许多其它的功能基。



## (二) 功能基转化

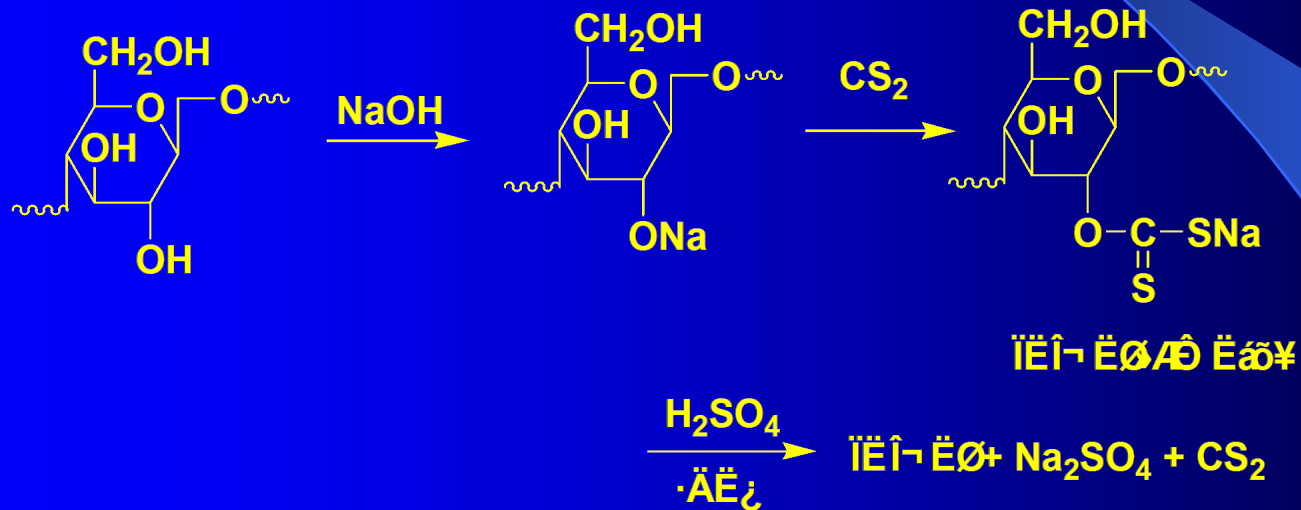
通过适当的化学反应将聚合物分子链上的功能基转化为其它功能基，常用来对聚合物进行改性。典型的有：

### (1) 聚乙烯醇的合成及其缩醛化：



## (2) 纤维素的化学改性

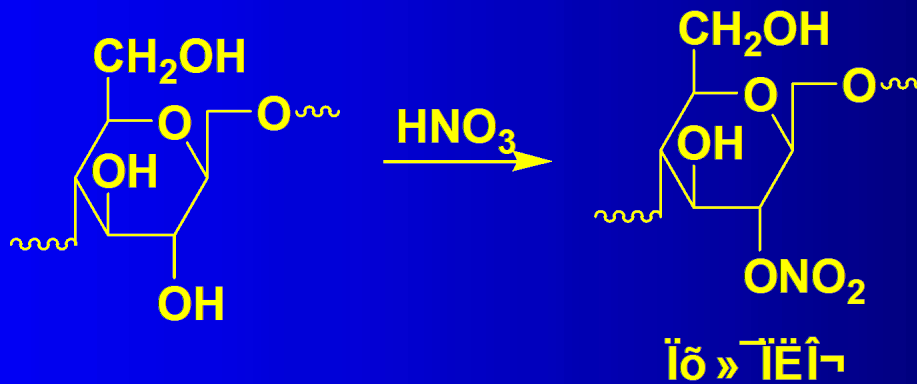
### (i) 粘胶纤维的合成



## (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：

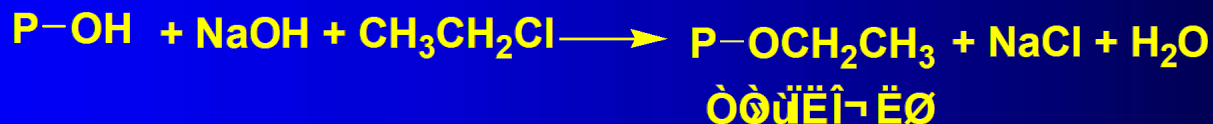
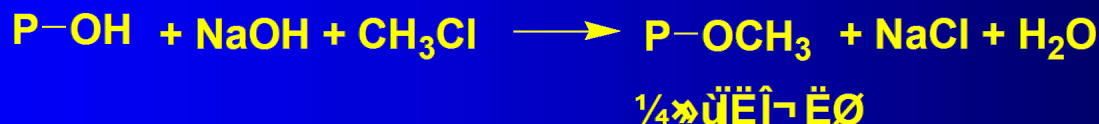


**b. 纤维素乙酸酯** 常称醋酸纤维素，物性稳定，不燃，除火药外已全部取代硝化纤维素。由乙酸酐和乙酸在硫酸催化下与纤维素反应而得：



### (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，主要用做分散剂：





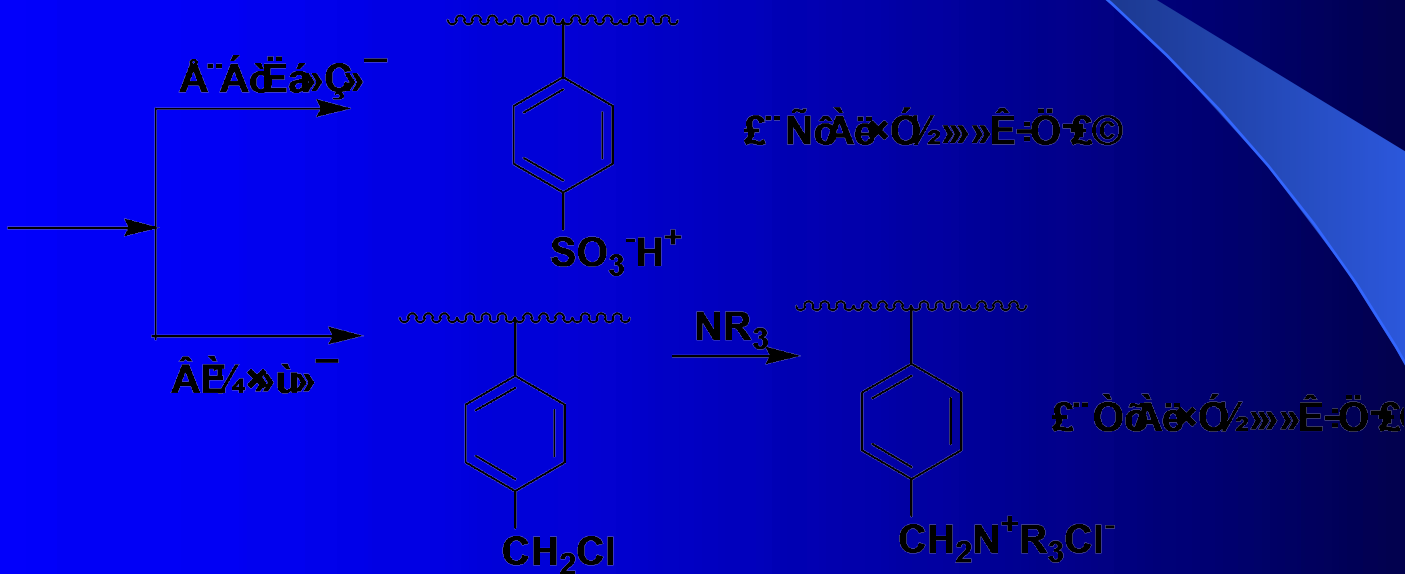
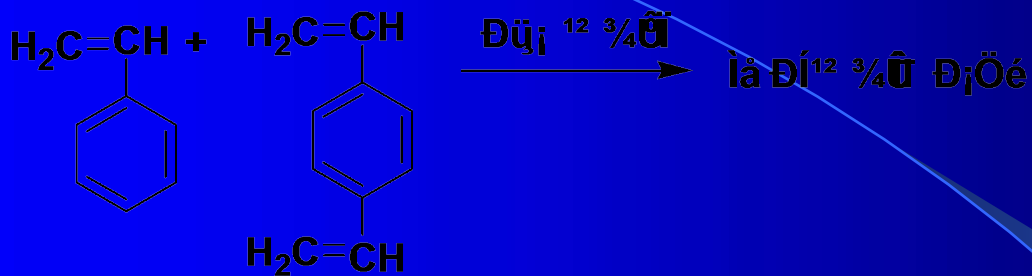
将碱纤维素与氯乙酸钠反应可制得具有多种重要用途（胶体保护剂、粘结剂、增稠剂、表面活性剂等）的羧甲基纤维素：



### (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：



#### 四、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。

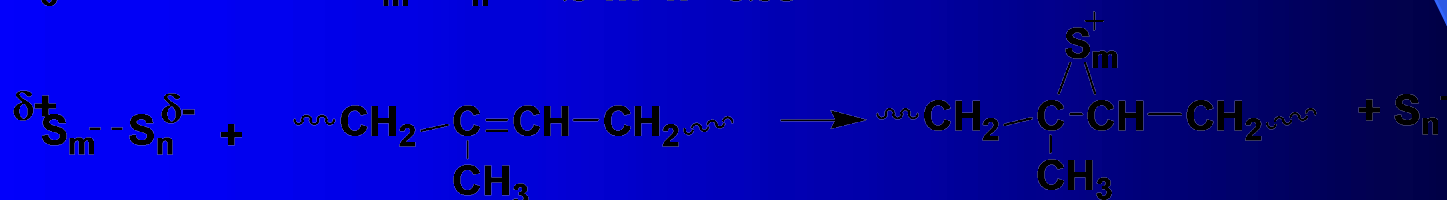
## (一) 交联 (*crosslinking*)

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

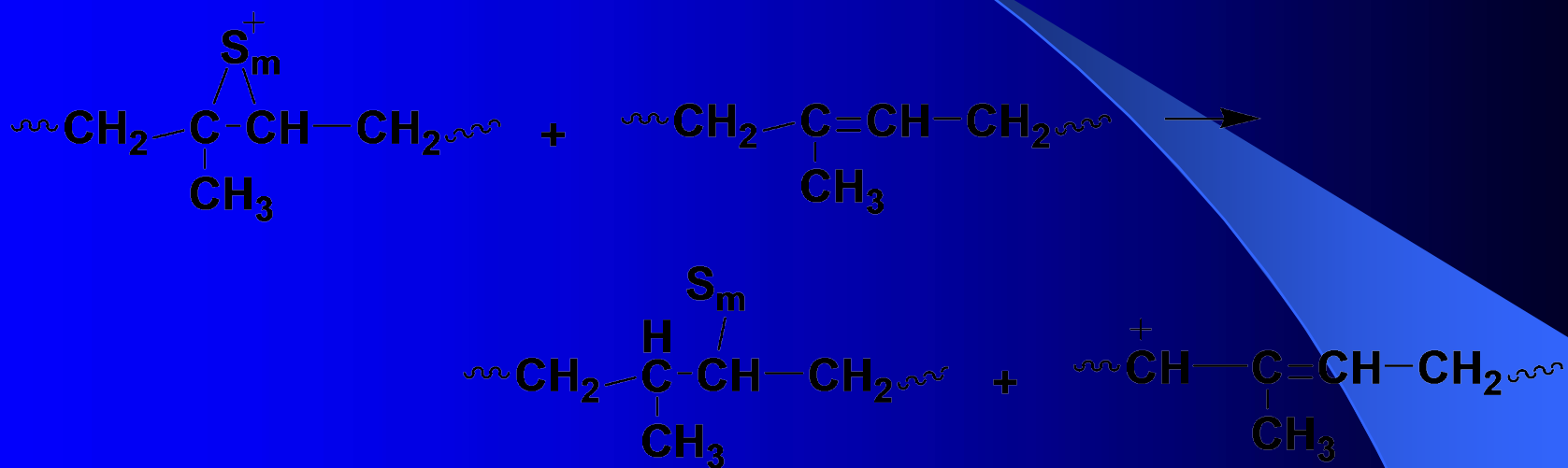
### (i) 含双键橡胶的硫化

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：

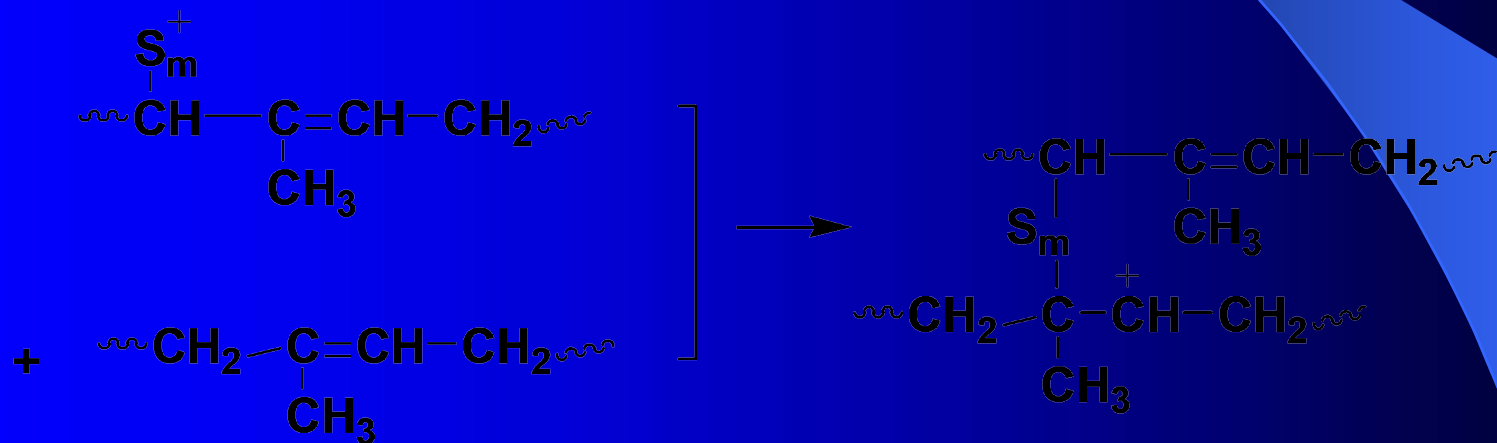
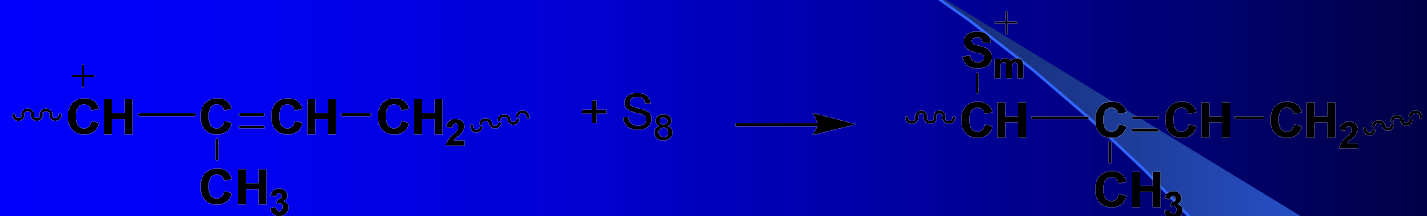
Öyç



# Éπείκτιση

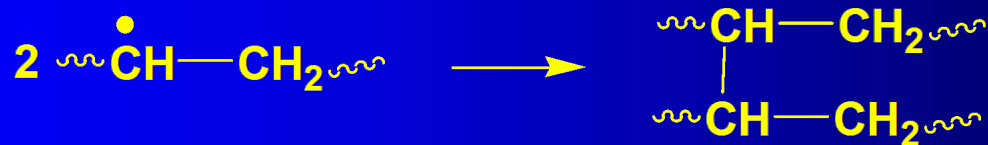
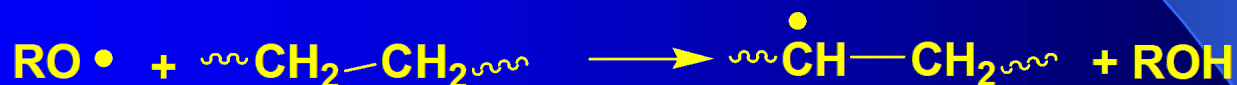


$\frac{1}{2}\text{A}^a$



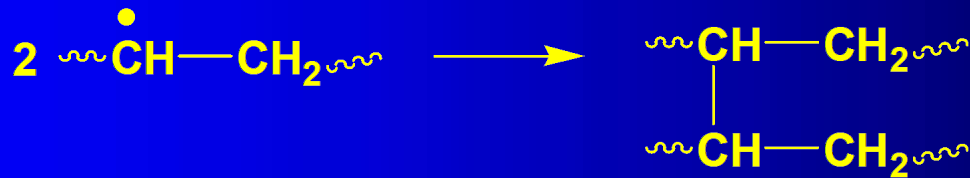
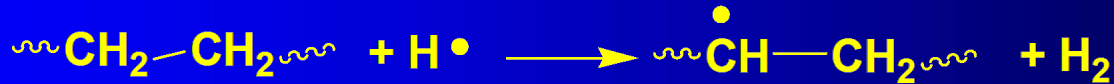
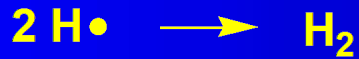
## (ii) 不含双键橡胶的硫化

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。





以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/307044020006006162>