第四章　高分子化学

第一节 聚 合 反 应

❖ 定义

聚合反应---由低分子单体合成高分子化合物的化学反应。

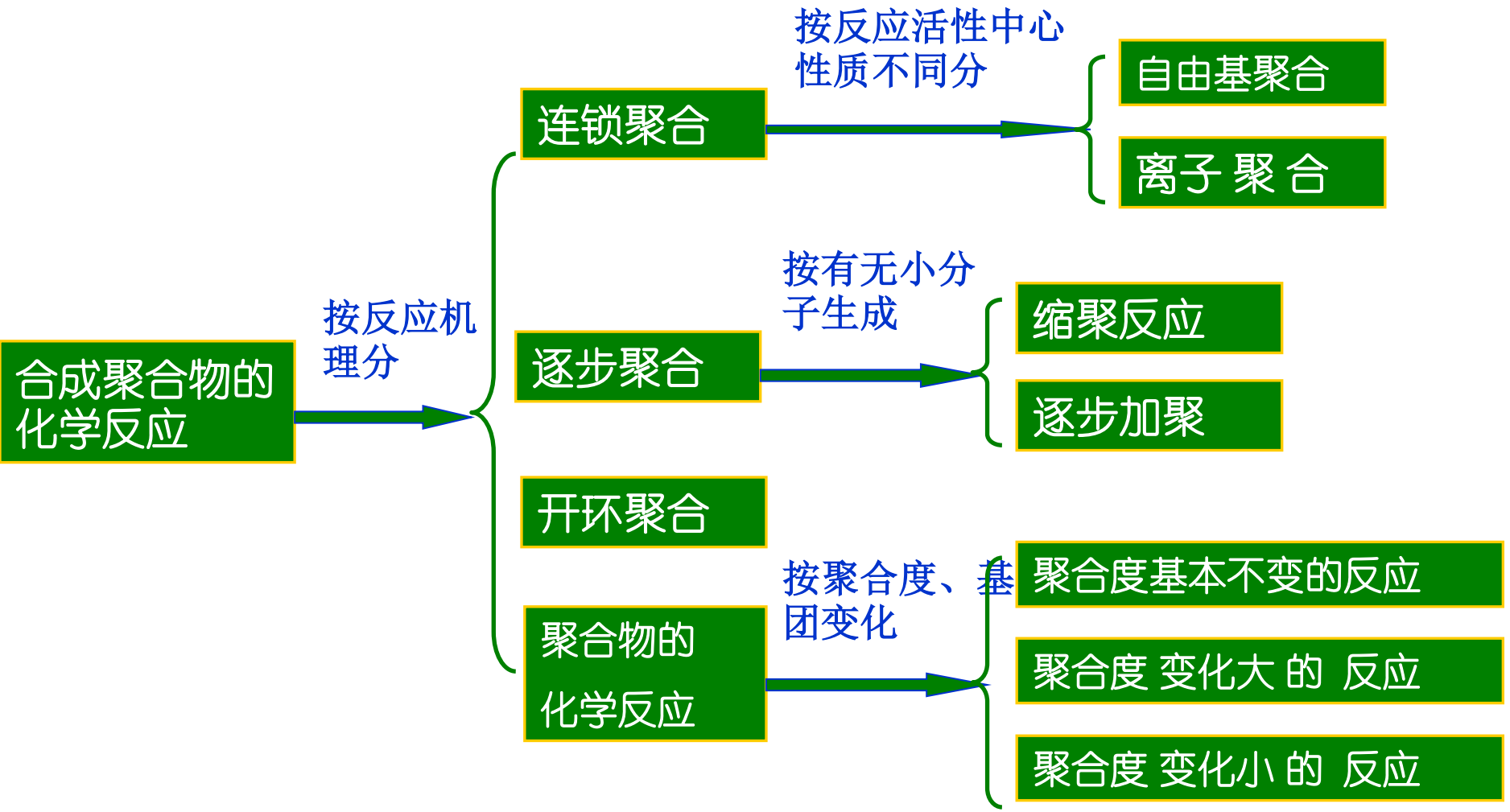
❖ 分类

（1）按照单体与聚合物在元素组成和结构上的变化

聚合反应

- 加聚反应：加聚物的元素组成与其单体相同；加聚物的分子量是单体分子量的整数倍。
- 缩聚反应：缩聚物的化学组成与单体不同；缩聚物分子中保留了单体的结构特征。

（2）按照聚合机理


合成聚合物的化学反应
按反应机理分
连锁聚合
按反应活性中心性质不同分
自由基聚合
离子 聚 合
逐步聚合
按有无小分子生成
缩聚反应
逐步加聚
开环聚合
聚合物的化学反应
按聚合度、基团变化
聚合度基本不变的反应
聚合度 变化大 的 反应
聚合度 变化小 的 反应

链锁聚合

- 整个聚合反应是由链引发，链增长，链终止等基元反应组成。
- 特征
  - 1、瞬间形成分子量很高的聚合物
  - 2、分子量随反应时间变化不大
  - 3、反应需要活性中心。
- 链锁聚合根据反应活性中心的不同

自由基聚合：活性中心为自由基

阳离子聚合：活性中心为阳离子

阴离子聚合：活性中心为阴离子

配位离子聚合：活性中心为配位离子

逐步聚合反应

- 在低分子转变成聚合物的过程中反应是逐步进行的。
- 特征：
  - 1、逐步聚合反应反映大分子形成过程中的逐步性。
  - 2、反应初期单体很快消失，形成二聚体、三聚体、四聚体等低聚物，随后这些低聚物间进行反应，分子量随反应时间逐步增加。
  - 3、在逐步聚合全过程中，体系由单体和分子量递增的一系列中间产物所组成。
  - 4、绝大多数的缩聚反应属逐步聚合反应。

两种聚合机理的区别：主要反映在平均每一个分子链增长所需要的时间上。

一、自由基聚合反应

（一）自由基的产生与活性

物理作用：加热、光照、辐射
化学作用：引发剂、引发单体

1、 引发剂

定义：引发剂(initiator)——在一定条件下能打开碳—碳双键进行连锁聚合的化合物。

分类：

①自由基引发剂——在聚合条件下分解出初级自由基，引发单体进行自由基聚合；

②离子引发剂——在聚合条件下分解出阳离子或阴离子，引发单体进行阳离子或阴离子聚合。

自由基聚合引发剂

热解型引发剂 →

受热在弱键处均裂而生成初级自由基的化合物

偶氮化合物(分解均匀，只形成一种自由基，无其他副反应，比较稳定、安全，但有毒性)

过氧化合物(分解温度在60～80℃，具有引发效率高、贮藏安全、无毒等特点)

氧化还原型引发剂 →

在过氧化物引发剂中加入少量的还原剂所组成的体系。

还原剂的作用是降低氧化剂分解的活化能，提高引发和聚合速率，降低聚合温度(0-50℃)，减少聚合副反应。

2. 引发活性与引发效率

半衰期$t_{1/2}$越小，引发剂活性越高，分解速率常数越大。

$$\text{引发效率} = \frac{\text{引发聚合的部分引发剂}}{\text{引发剂分解总量}} \times 100\%$$

引发剂分解生成初级自由基的反应是链引发基元反应的控速步骤，直接影响到聚合反应的总速率。

3．引发剂的选择

(1)根据聚合实施方法来选择

一般本体聚合、悬浮聚合和有机溶液聚合选择偶氮类和过氧化物类油溶性引发剂，乳液聚合和水溶液聚合则要选择过硫酸盐类的水溶性引发剂。

(2)根据聚合温度和引发剂的半衰期来选择

（二）自由基聚合机理

1、链引发

(1) $I \xrightarrow{\triangle} 2\dot{R}$　　$\Delta E \approx 1.25\times10^2 kJ/mol$

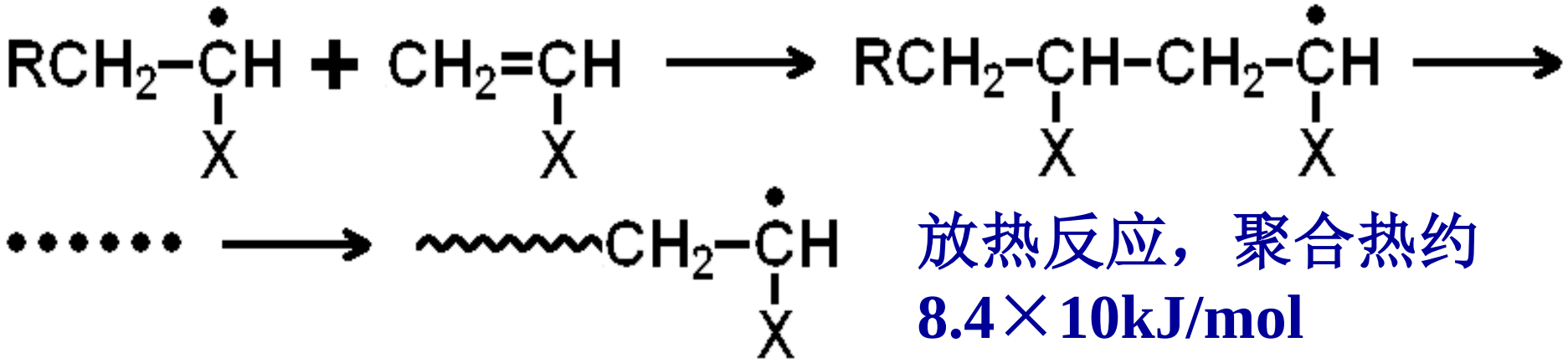
引发剂分解成初级自由基

(2) $\dot{R} + CH_2=\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow R-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{\dot{C}H}}$

$\Delta E \approx 21 \sim 33.5 kJ/mol$

初级自由基与单体加成，形成单体自由基

2、链增长



放热反应，聚合热约
8.4×10kJ/mol

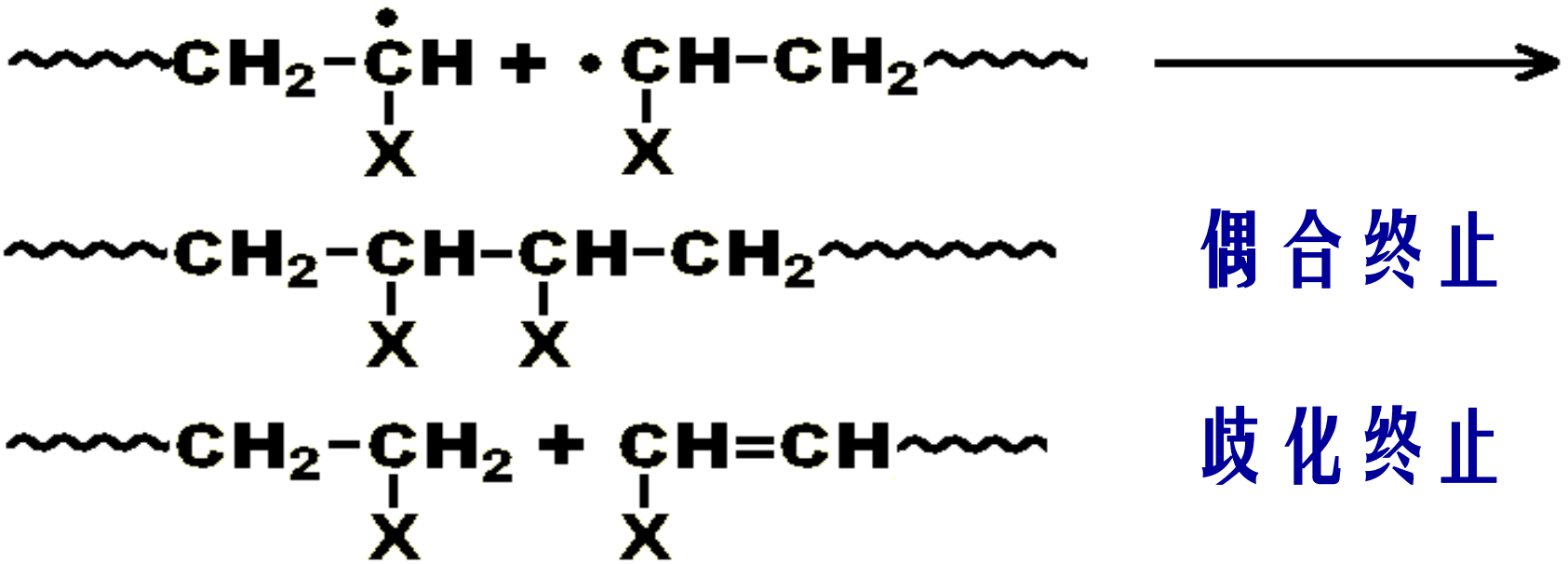
ΔE ≈ 21 ~ 33.5kJ/mol

链增长反应的两个特征：

i. 链增长反应的活化能较低，反应速率很大

ii.只存在单体和聚合物两种组分

3、链终止——链自由基失去活性形成稳定聚合物分子的反应

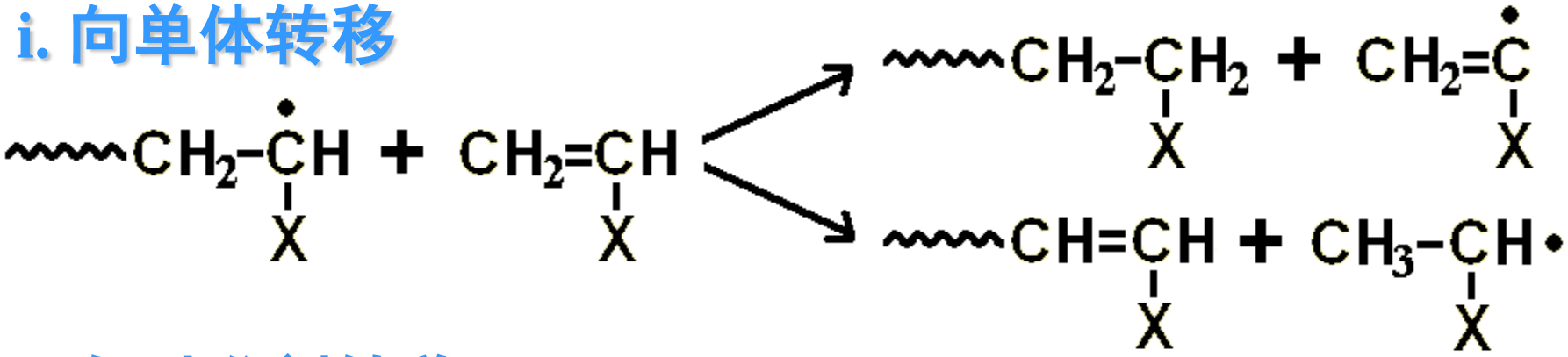


链终止的反应活化能 $\Delta E \approx 8.4 \sim 21\ kJ/mol$

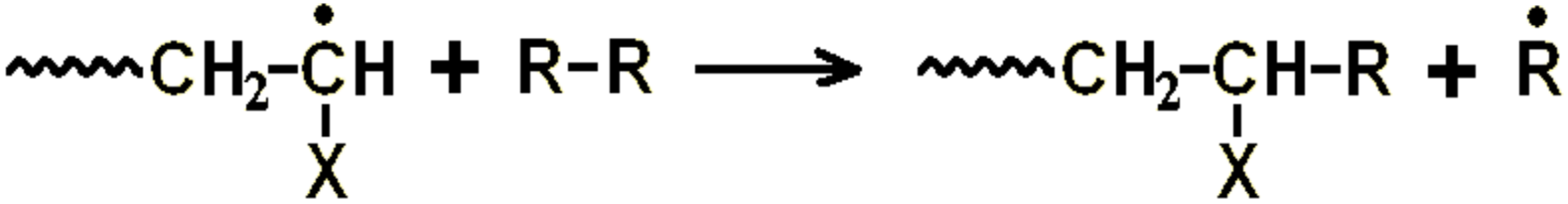
4、链转移

- 链转移反应--链自由基从单体、引发剂、溶剂等低分子或大分子等其他分子上夺取一个原子(氢或氯)，终止成为稳定的大分子，而使失去原子的分子成为自由基，继续新的链增长反应。
  - 向单体转移
  - 向溶剂（或分子量调节剂）转移
  - 向引发剂转移
  - 向大分子转移

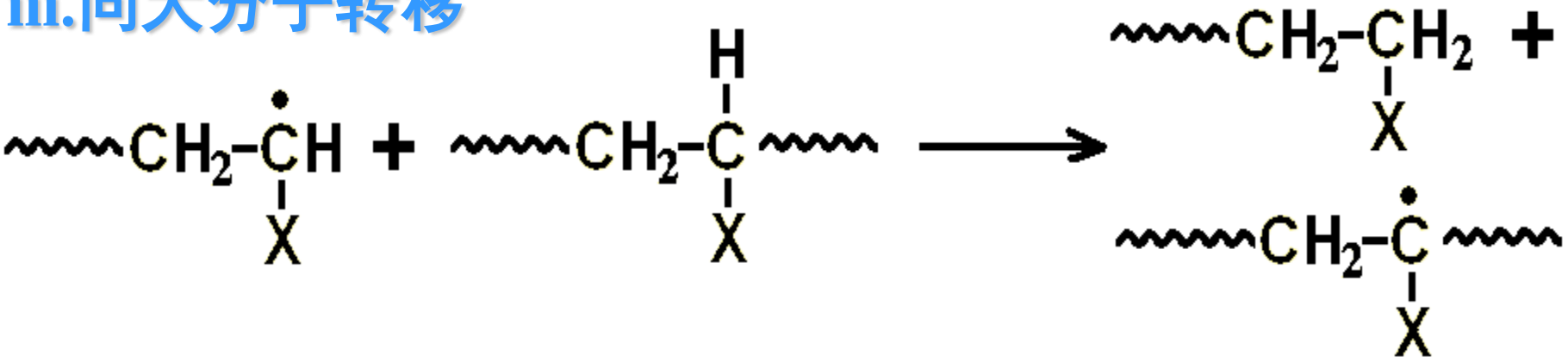
i. 向单体转移



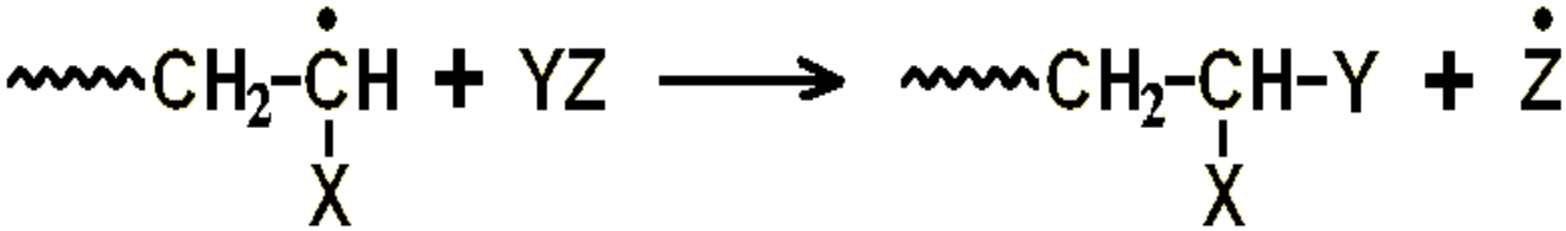
ii.向引发剂转移



iii.向大分子转移



iv.向溶剂转移



5、阻聚反应

定义：自由基与某些物质反应形成稳定的分子或稳定的自由基，使聚合速率下降为零的反应

阻聚剂类型：

(1)稳定自由基；

本身不能引发聚合，但能与活性自由基结合而终止

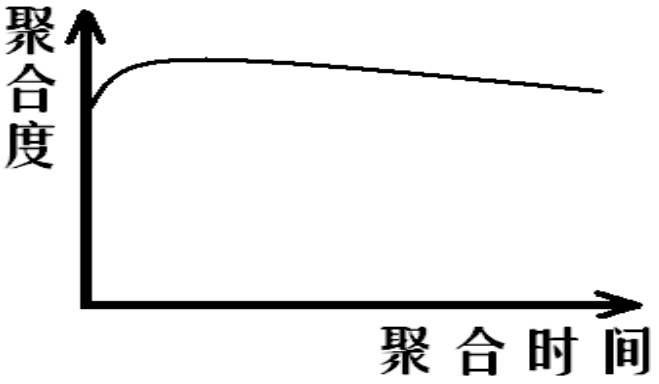
(2)带有强吸电子基团的芳族化合物；

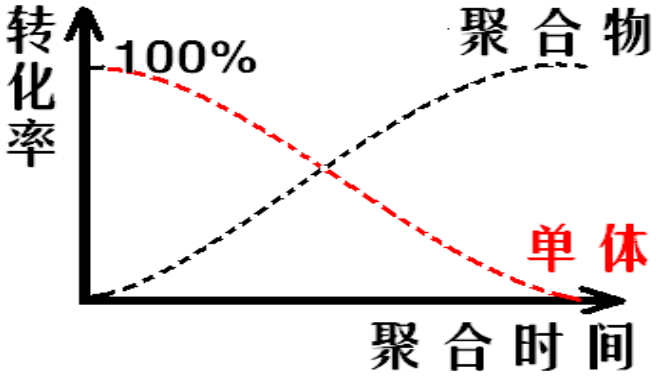
(3)某些杂质如氧、铁离子。

（三） 自由基聚合反应的特征

(1) 可概括为慢引发、快增长、速终止

(2) 聚合体系中只有单体和聚合物组成





(3) 单体转化率随聚合时间的延长而逐渐增大

(4) 小量(0.01-0.1%)阻聚剂足以使自由基聚合终止。

（四） 自由基聚合产物的分子量

（1）单体浓度↑，分子量↑；
（2）引发剂浓度↑，分子量↓；
（3）温度↑，分子量↓

二、自由基共聚合

共聚合： 由两种或两种以上单体共同参加的聚合反应。

共聚物： 含两种或多种单体单元的聚合物

自由基共聚合： 使用自由基作为聚合的引发剂时的共聚反应

特点： 聚合物组成与单体配料组成不同；聚合先后期生成的产物组成不同。

意义： 最重要的聚合物改性技术；增加品种，扩大应用范围，扩大合成聚合物的原料范围

三、离子型聚合及开环聚合

(一)离子型聚合---链增长活性中心为离子的聚合反应

离子聚合的理论研究始于50年代；

1953年，Ziegler在常温低压下制得PE；

1956年，Szwarc发现了“活性聚合物”。

离子聚合特点（和自由基聚合比较）

根本区别在于聚合活性种不同

离子聚合的活性种是带电荷的离子：碳阳离子和碳阴离子

阳离子聚合

目前，对阳离子聚合的认识还不很深入。

- 阳离子活性很高，极易发生各种副反应，很难获得高分子量的聚合物

碳阳离子易发生和碱性物质的结合、转移、异构化等副反应——构成了阳离子聚合的特点

- 引发过程十分复杂，至今未能完全确定

目前采用阳离子聚合并大规模工业化的产品只有丁基橡胶。

1.阴离子聚合单体与引发剂

单体

- 具有吸电子取代基的烯类单体，使双键电子云密度减少，适合阴离子活性中心与双键进行加成反应。如甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈等。
- 共轭烯烃、羰基化合物、杂环化合物既可以进行阴离子聚合又可进行阳离子聚合。
- 能否进行阴离子聚合取决于两种因素：

- 是否具有π—π共轭体系

  吸电子基团并具有π—π共轭体系，能够进行阴离子聚合，如MMA、硝基乙烯

  吸电子基团并不具有π—π共轭体系，则不能进行阴离子聚合，如VC、VAc
- 与吸电子能力有关

  +e 值越大，吸电子能力越强，易进行阴离子聚合

引发剂

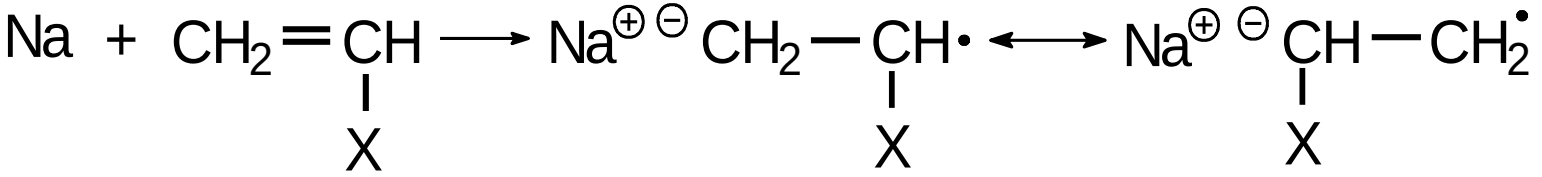
具有亲核能力的亲核试剂（多为碱性物质）。

催化能力的大小取决于各催化剂的碱性强弱，碱性越强其催化能力越大；同时，还取决于与单体的匹配情况关系。

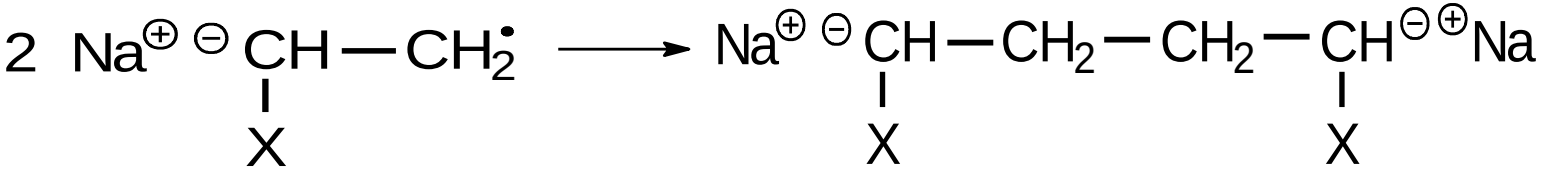
2. 阴离子聚合反应机理

(1)链引发

i.碱金属引发



单体自由基—阴离子



双阴离子活性中心

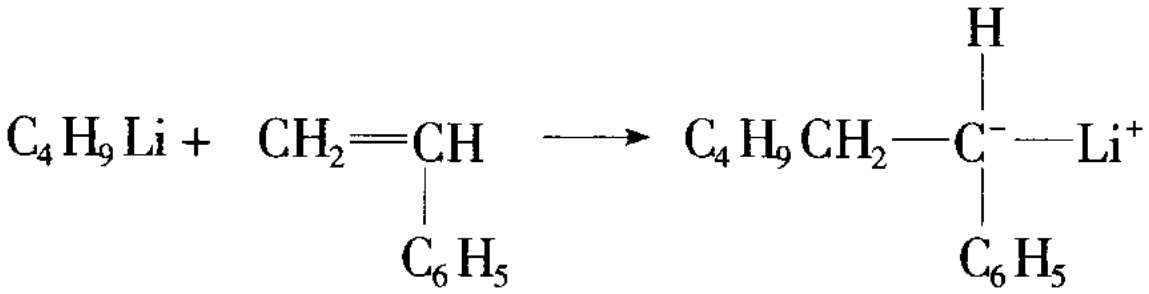
这种活性中心可沿两个方向同时进行链增长，可先引发一种单体聚合，达到一定聚合度后，再加入另一种单体，生成三嵌段共聚物。

ii.金属烷基化合物引发



R–A的金属–碳键须有离子键性，A的电负性小

金属烷基化合物引发反应工业上广泛应用的是烷基锂，如丁基锂可引发苯乙烯。

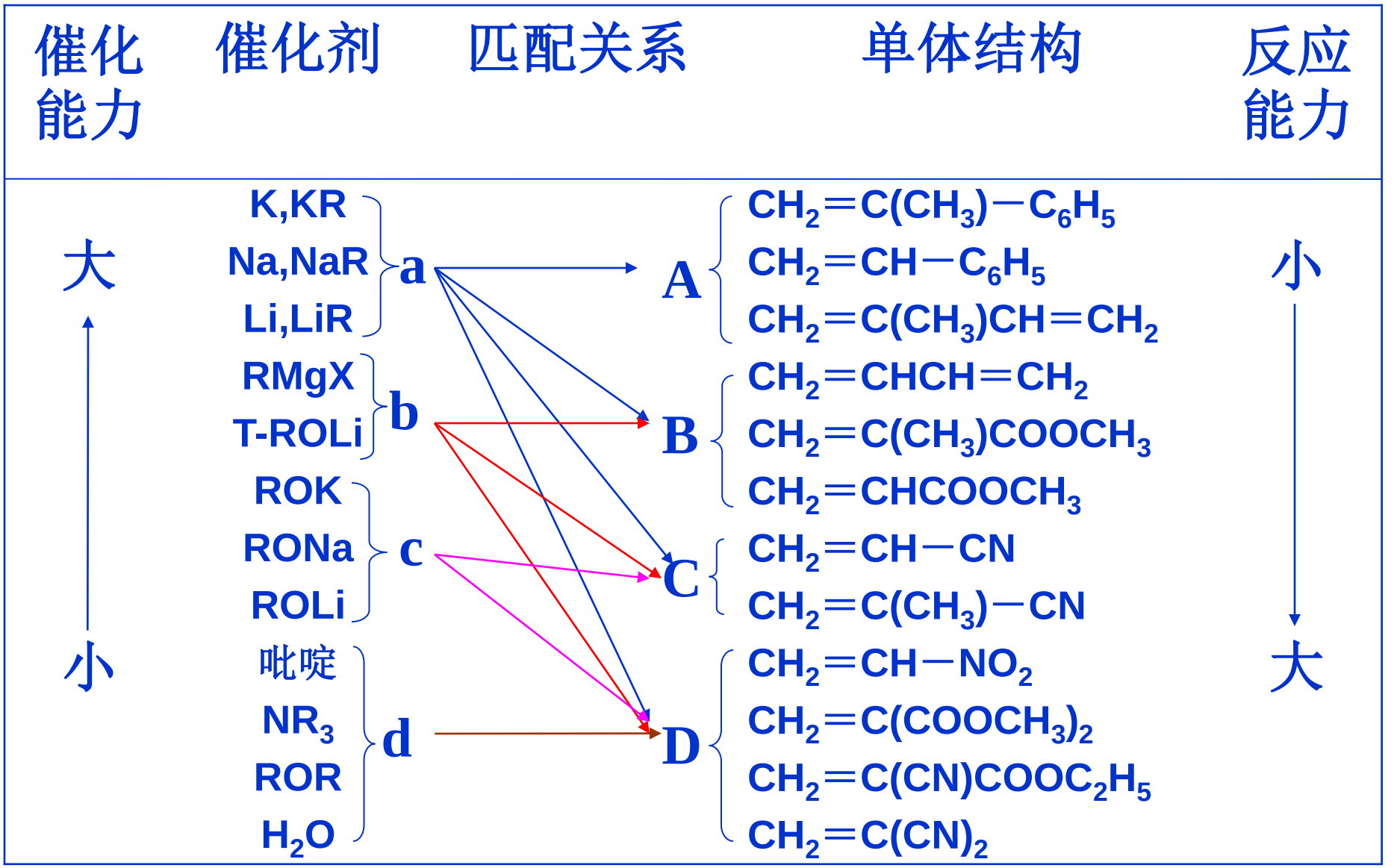


iii.活性高分子链引发

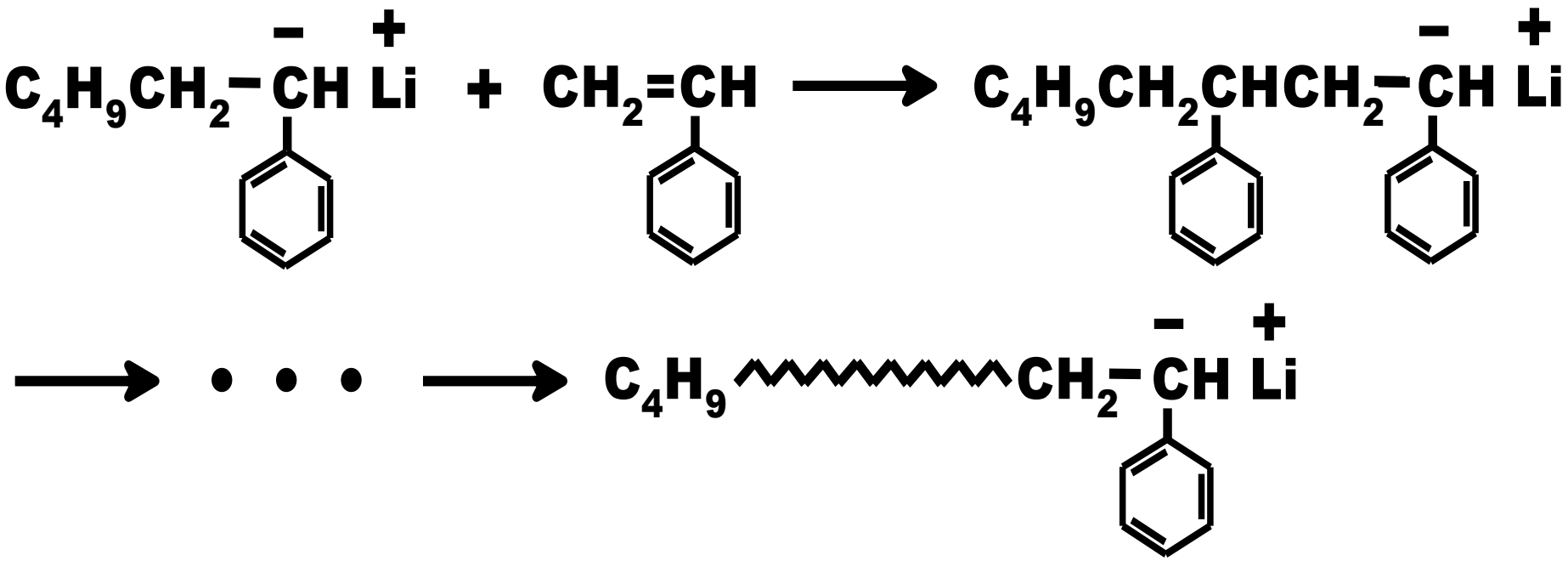
高分子阴离子有强的解离和亲核能力，也能引发单体聚合



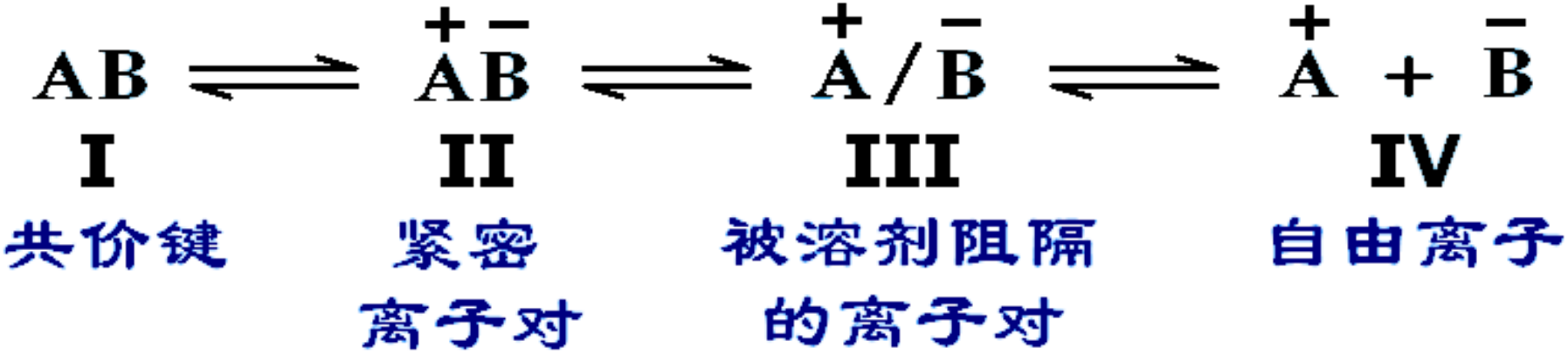
阴离子型聚合的引发反应不需加热，引发剂非常活泼，在常温甚至低温下即能分解而引发单体，并且引发速率很高，在极短的时间内引发剂几乎全部与单体结合，生成单体活链，开始链增长。此时反离子总是在链末端活性中心附近，形成离子对。


催化能力
催化剂
匹配关系
单体结构
反应能力
大
小
小
大
K,KR
Na,NaR
Li,LiR
a
RMgX
T-ROLi
b
ROK
RONa
ROLi
c
吡啶
NR3
ROR
H2O
d
A
B
C
D
CH2=C(CH3)−C6H5
CH2=CH−C6H5
CH2=C(CH3)CH=CH2
CH2=CHCH=CH2
CH2=C(CH3)COOCH3
CH2=CHCOOCH3
CH2=CH−CN
CH2=C(CH3)−CN
CH2=CH−NO2
CH2=C(COOCH3)2
CH2=C(CN)COOC2H5
CH2=C(CN)2

(2) 链增长



链增长反应活化能很低，反应速率很高。与自由基增长反应不同，阴离子聚合活性链端是一对反离子，反离子存在的形式不同将影响聚合速率、聚合物分子量及立构规整度。



离子对的方式取决于反离子的性质、溶剂和反应温度

共价键状态（Ⅰ）——无聚合能力

离子对（Ⅱ）(Ⅲ) ——聚合速率较小，产物的立体规整性较好。

自由离子对(Ⅳ)——聚合速率较大，产物为无规立构体。

(3)链终止---无终止

阴离子聚合在适当条件下（体系非常纯净；单体为非极性共轭双烯），可以不发生链终止或链转移反应，活性链直到单体完全耗尽仍可保持聚合活性。

这种单体完全耗尽仍可保持聚合活性的聚合物链阴离子称为“活高分子”（Living Polymer）

原因

i. 同电荷排斥作用而不能发生双基终止反应。

ii. 反离子常为碱金属离子，不能和碳阴离子形成共价结合。

iii.如向单体转移，则要脱H^-，须很大的活化能（主要原因）

这是通过负离子聚合获得活性高分子的原因。

- 阴离子型聚合的条件：
  - 在高真空或惰性气氛下、试剂和玻璃器皿非常洁净、无水的条件下进行。
- 在无终止聚合情况下，单体全部反应后，可加入水、醇等使活性聚合终止。
- 阴离子型聚合机理的特点是快引发、快增长、无终止。

(4) 链转移反应

阴离子聚合链转移反应发生的比较少，特别是在低温下进行，链转移反应就更少了。

3．阴离子型聚合反应的分子量及分子量分布

（1）聚合产物的分子量与单体浓度成正比；

（2） 与引发剂浓度成反比；

（3） 分子量分布非常窄，其原因是阴离子型聚合中引发反应很快，每个活性链有相同的机会分享全部单体，因此生成产物的分子量大小非常接近。

四、缩聚反应

1. 缩聚反应定义

缩聚反应--由含有两个或两个以上官能度的单体分子间逐步缩合聚合形成聚合物，同时析出低分子副产物的化学反应，是合成聚合物的重要反应之一。

2. 缩聚反应分类

按生成聚合物的结构分类

线形缩聚

参与反应的单体只含两个官能团，聚合产物分子链只会向两个方向增长，生成线形高分子。

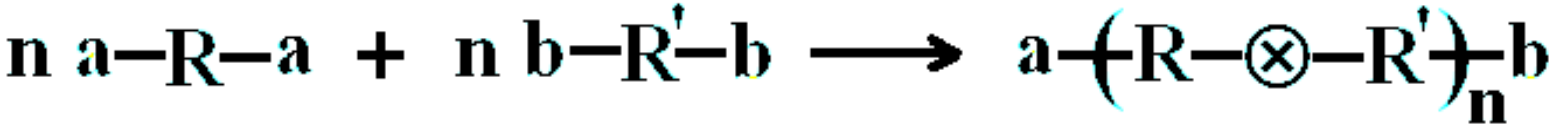
体型缩聚

聚合产物分子链形态不是线形的，而是支化或交联型的。

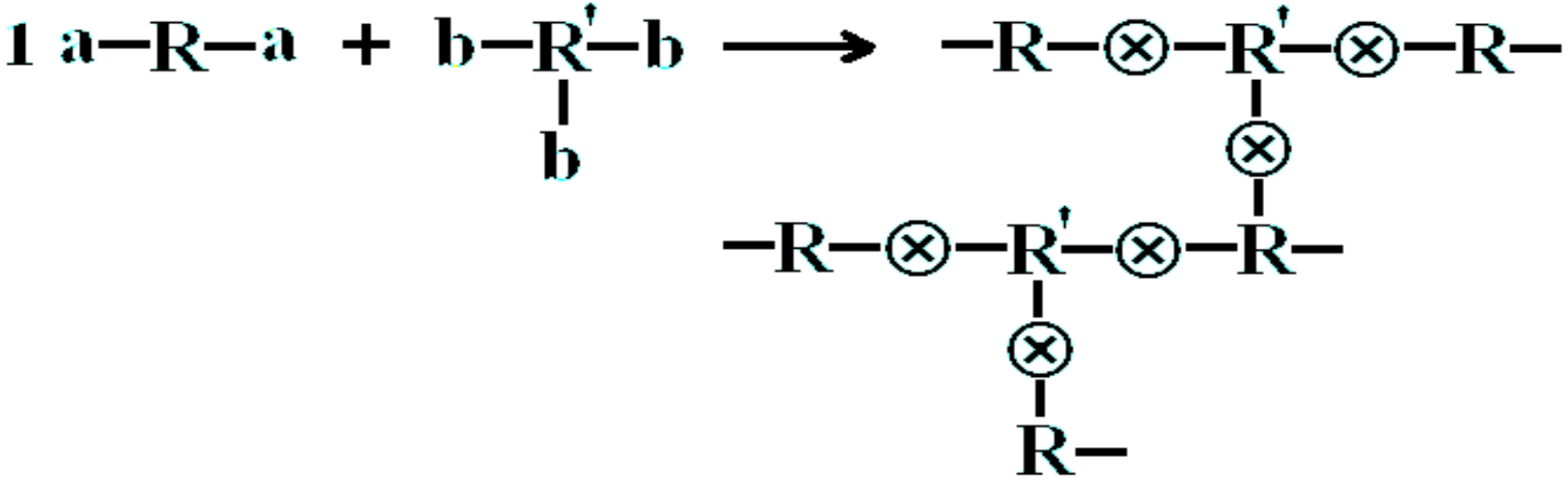
单体必须含有带两个以上官能团，反应中形成的大分子向三个方向增长，得到体型结构的聚合物。

分类：

A.线型缩聚反应：



B.体型缩聚反应：



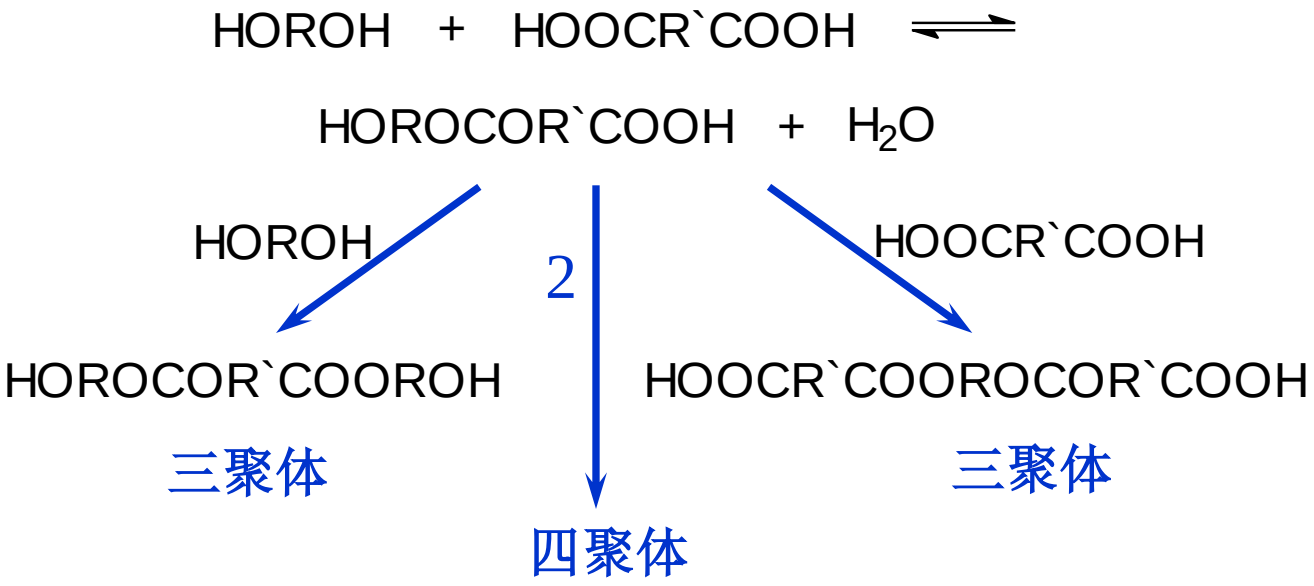
（一）线型缩聚反应：

1. 逐步聚合反应的特点

(1). 线型缩聚的逐步特性

以二元醇和二元酸合成聚酯为例

二元醇和二元酸第一步反应形成二聚体:



三聚体和四聚体可以相互反应，也可自身反应，也可与单体、二聚体反应；含羟基的任何聚体和含羧基的任何聚体都可以进行反应，形成如下通式：

$$n\text{—聚体} + m\text{—聚体} \rightleftharpoons (n+m)\text{—聚体} + \text{水}$$

如此进行下去，分子量随时间延长而增加，显示出逐步的特征

①缩聚反应没有特定的活性中心；

②反应开始，单体迅速消失，转化率较高；反应体系中存在着分子量递增的一系列中间产物，延长聚合时间主要目的在于提高产物聚合度，对单体转化率几乎无影响；

③官能团活性：官能团的反应活性只与官能团的种类有关，而与所连接的分子链的长短无关。

(2). 线型缩聚的环特性

成环反应和成线反应是一对竞争反应，其与环的大小、分子链柔性、温度及反应物浓度有关。

(3). 线型缩聚的可逆特性

大部分线型缩聚反应是可逆反应，但可逆程度有差别。可逆程度可由平衡常数来衡量，

2．线型缩聚反应分子量的控制

反应程度（P）

平衡条件

} 影响线型缩聚物聚合度的重要因素

P是指参加反应的官能团数目(N)与初始官能团数目(N0)的比值

平均聚合度则有

$$\therefore \quad \overline{X_n} = \frac{1}{1-P}$$

控制分子量的方法

i. 控制反应程度

ii. 调节起始单体的官能团配比不等于1

iii. 加入单官能团的封端剂(分子量调节剂)

iv. 不断除去生成的小分子，则可提高聚合度。

v. 提高反应温度，有利于高聚物的形成。

vi. 减小压力有利于小分子的除去，从而提高反应程度，得到高分子量的聚合物。

（二）体型缩聚反应

※体型缩聚的特点就是反应进行到某一程度时，反应体系的粘度突然增加，出现凝胶现象，产生既不溶解也不熔融的体型高聚物，此时的反应程度为凝胶点Pc 。

根据体型聚合的特点，把聚合过程分为三个阶段：

- 甲(A)阶段：起始至P<Pc（线性聚合物，能溶解和熔融）
- 乙(B)阶段：P → Pc（支链型预聚物，能软化，但溶解性差且难熔融）
- 丙(C)阶段：P>Pc（不能软化，也不能溶解）

体型聚合物的产生：

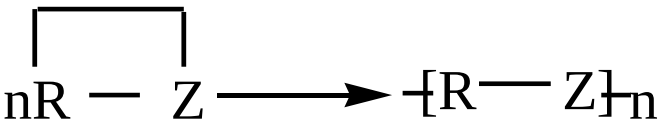
（1）先制成预聚物（一般为线型或支链型低聚物）

（2）将预聚物受热，使其进一步发生缩聚反应，交联成为体型高聚物。

开环聚合

——环状单体在引发剂作用下开环，形成线型聚合物过程称为开环聚合。与缩聚反应相比，其聚合过程中无小分子生成；与烯烃加聚相比，其聚合过程中无双键断裂，因此是一类独特的聚合反应。

反应通式：



Z：环状单体中的杂原子（O、P、N、S等）或官能团。

开环聚合的单体：

环烷烃、环醚、环酯、环酰胺、环硅氧烷、环硫化物等。

☆ 开环聚合的特点：

1. 聚合物和单体的元素组成相同，主链含杂原子；

2. 条件温和，单体保持等摩尔量，可制备高分子量的聚合物；

3. 反应易形成平衡、可逆，不完全，剩有部分环状单体不能聚合。

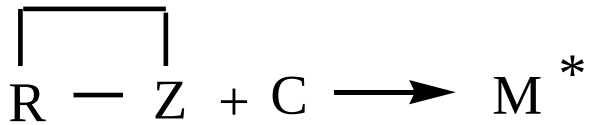
环的大小（元数）、构成环的元素（碳环或杂环）、环上的取代基是影响环张力的三大因素。有的环状化合物难以开环，如γ—丁氧内酯、六元环醚等；有的聚合过程中环状单体和聚合物之间存在平衡，如己内酰胺。

不同大小环的热力学稳定性顺序为：

3, 4 ≤ 5, 7～11 ＜ 12以上。环烷烃开环聚合能力为：3, 4 ＞ 8 ＞ 5, 7 >6。

环状单体可以用离子聚合引发剂或中心分子引发开环聚合。

Z：环状单体中的杂原子或进攻点，



C：引发后生成的活性种，可以是离子、中性分子

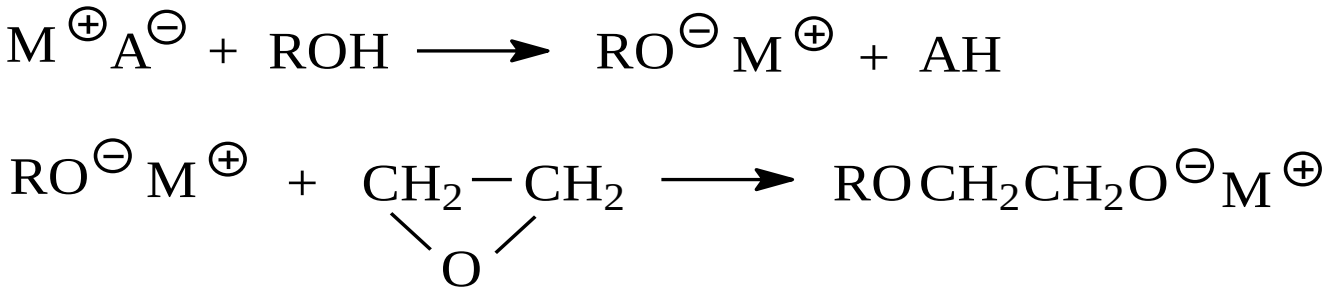
离子型引发剂：包括阴离子和阳离子；

分子型引发剂：水。

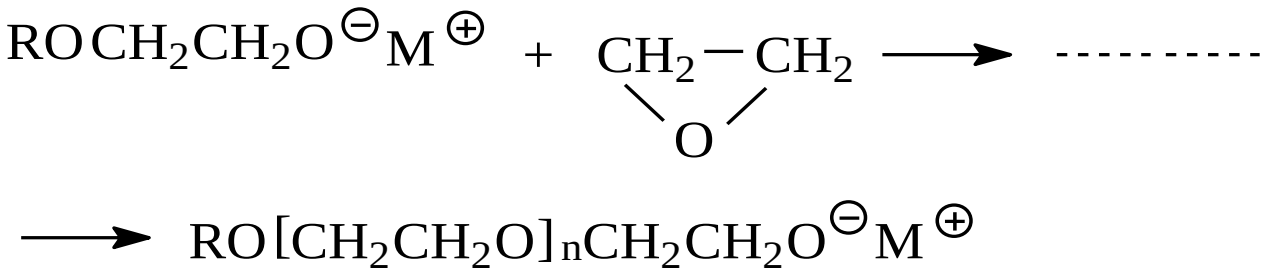
开环聚合动力学按其机理可用类似于连锁或逐步聚合的方程表达。其特点有：分子量随转化率而增加，聚合速率常数接近于逐步聚合。但由于其聚合上限温度低，聚合过程常有聚合—解聚平衡，使过程复杂化。

以醇钠为引发剂为例，环氧化物开环聚合的机理如下：

链引发：



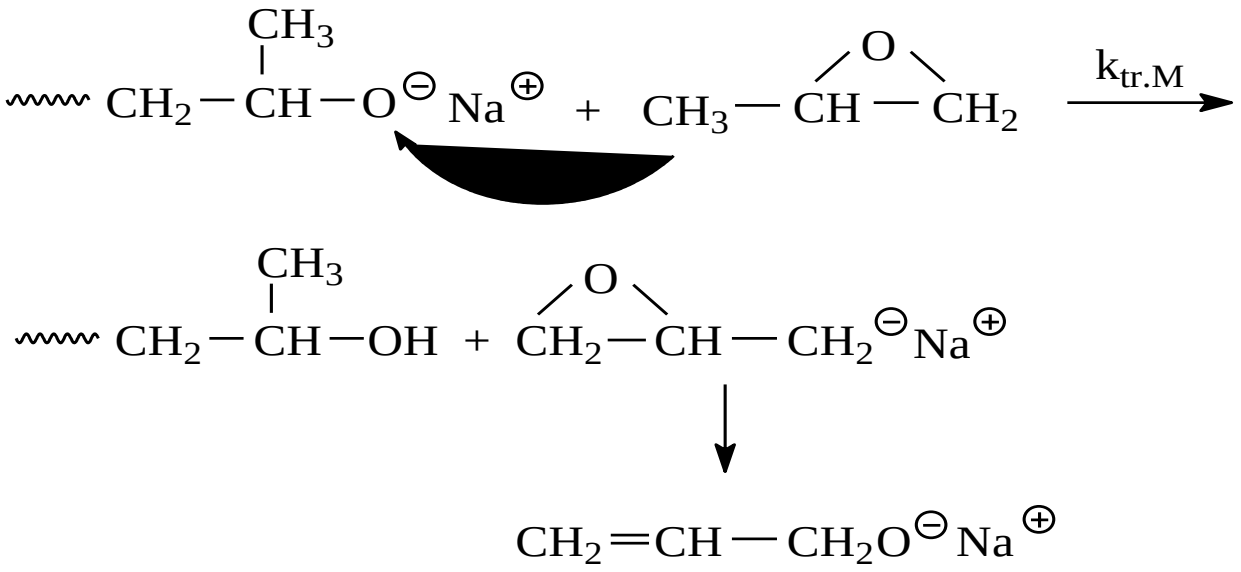
链增长：



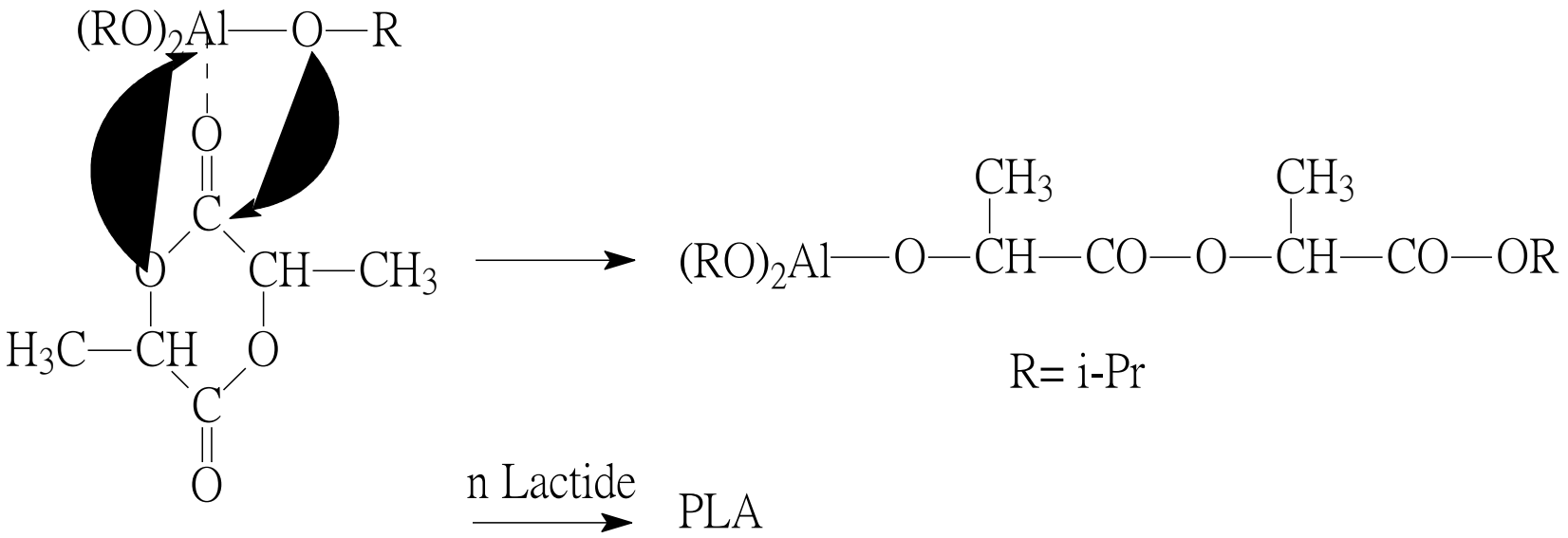
环氧化物的开环聚合一般无链终止，需人为加入终止剂终止(如酚类化合物)。

环氧丙烷阴离子开环聚合的机理和动力学

环氧丙烷的开环聚合易发生向单体转移反应，结果使分子量降低。



丙交酯配位开环聚合的机理



五、聚合方法

- 自由基聚合实施方法
  - 本体聚合
  - 溶液聚合
  - 悬浮聚合
  - 乳液聚合
  - 界面聚合
  - 辐射聚合
- 缩聚反应
  - 熔融（本体）缩聚
  - 溶液缩聚
  - 界面缩聚

（一） 本体聚合

只有单体本身在引发剂或热、光、辐射的作用下进行的聚合——**本体聚合**。

优点：产品纯净，可得透明制品，电性能好。

缺点：体系粘度大，难搅拌，自动加速现象明显，散热难，出料难。

（二） 溶液聚合

- 单体和引发剂溶于适当溶剂中进行的聚合方法。

- 根据所生成聚合物在该溶剂中的溶解情况分为：

  均相溶液聚合-----聚合物能溶于溶剂中时，如丙烯腈在DMF中的聚合；

  非均相溶液聚合--又称沉淀聚合，聚合物不溶于溶剂而析出，如丙烯腈的水溶液聚合。

优点：克服了本体聚合中的传热和出料难两大缺点，很大程度上抵制自动加速现象的出现。

缺点：单体浓度低，聚合进行较慢，设备利用率低，向溶剂链转移导致聚合物分子量较小，溶剂回收费用高，除净困难。



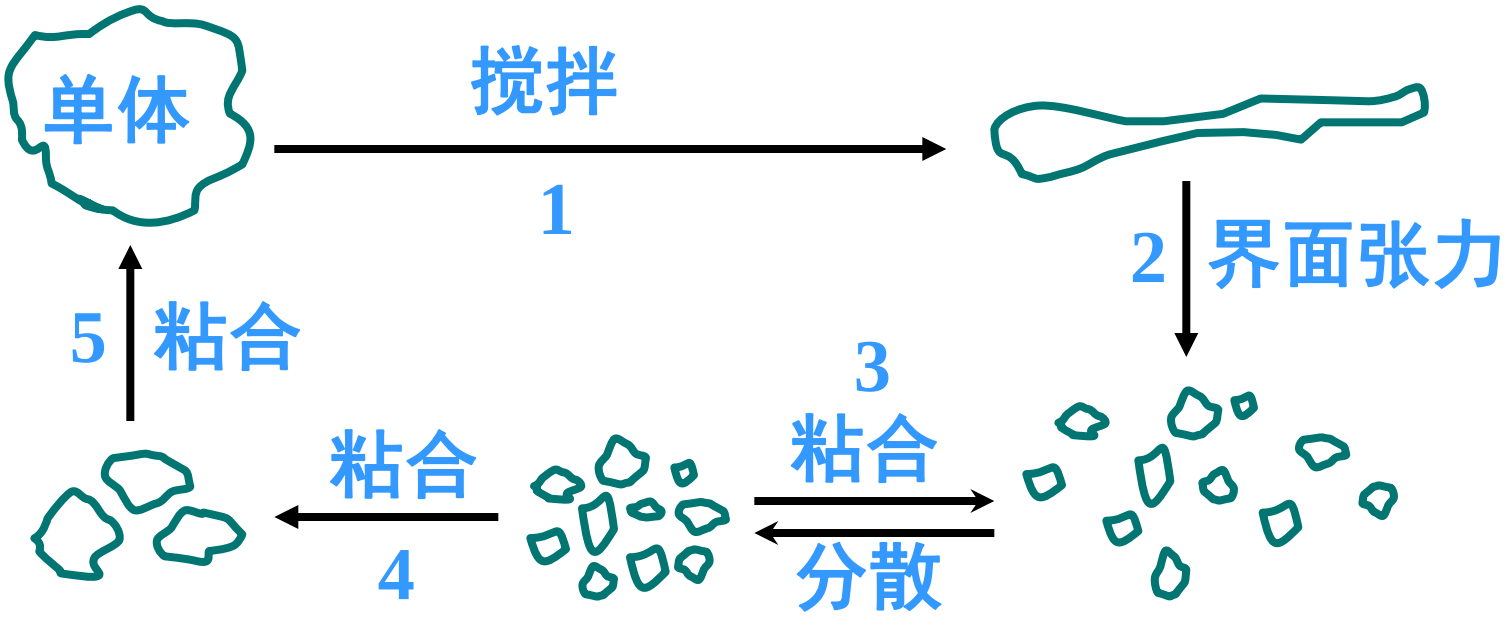
在工业上常用于生产直接以聚合物溶液使用的制品。如：涂料、胶粘剂、浸渍剂、纺丝液等。

（三） 悬浮聚合 单体以小液滴状悬浮在水中的聚合。

聚合体系的组成 ：

油相{单体 / 引发剂} ： 水相{水(分散介质) / 分散稳定剂(PVA、白明胶)}

1 ： 2 ~ 10



优点： 体系粘度低，易散热、易控、产品得分子量及其分布较稳定，后处理工序简单。兼有本体聚合和溶液聚合的优点。

缺点： 产品残留有分散稳定剂等杂质，反应釜的利用率较低。

（四） 乳液聚合

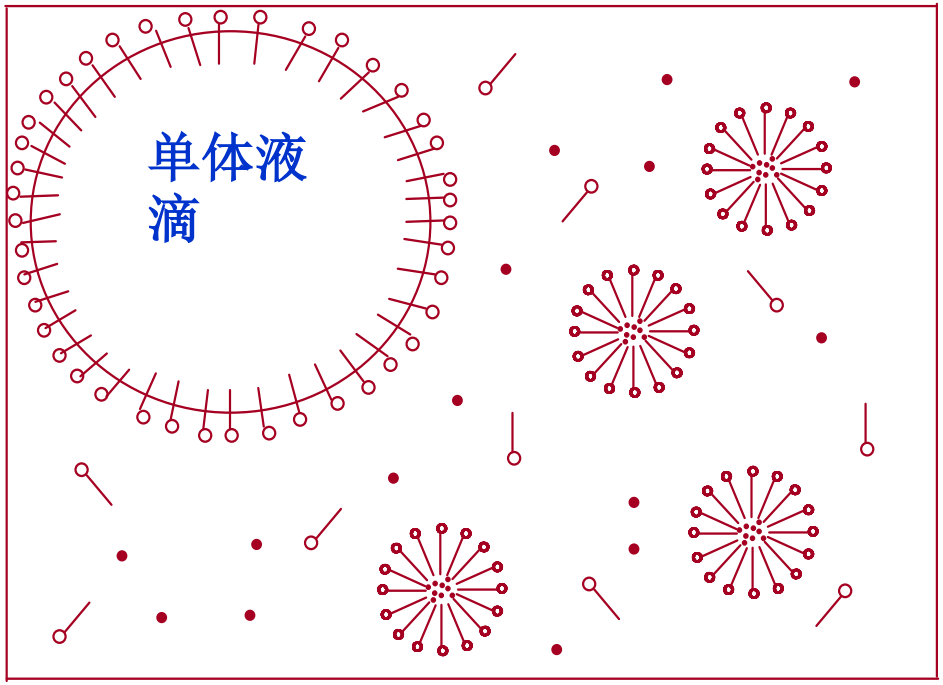
单体在水介质中由乳化剂分散成乳液状进行的聚合。

(1)乳液聚合体系组成

油相：单体
分子量调节剂（十二硫醇）

水相：水
乳化剂
水溶性引发剂
缓冲剂（$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$）

单体和乳化剂在聚合前的三种状态



- 极少量单体和少量乳化剂以分子分散状态溶解在水中
- 大部分乳化剂形成胶束，约 4 ~5 n m，10^{17}—^{18}个/ cm^3
- 大部分单体分散成液滴，约 1000 n m ，10^{10}—^{12}个/ cm^3

聚合过程

- 乳胶粒生成期（成核期）------聚合速率增加
  - 乳胶粒数增加；单体液滴不变；胶束数减少
  - 胶束全部消失是该阶段结束的标志，　(C=2-15%)
- 恒速期 ------ 乳胶粒　(6-10-----50-100nm，C=15-80%)
  - 胶束消失起到单体液滴消失为止
  - 乳胶粒数恒定，聚合速率也恒定
- 降速期 ------ 乳胶粒　(50-200nm)
  - 单体浓度减少，速率逐渐减少

❖ 乳液聚合优缺点

优点

- 水作分散介质，传热控温容易
- 可在低温下聚合
- R_p快，分子量高
- 可直接得到聚合物乳胶

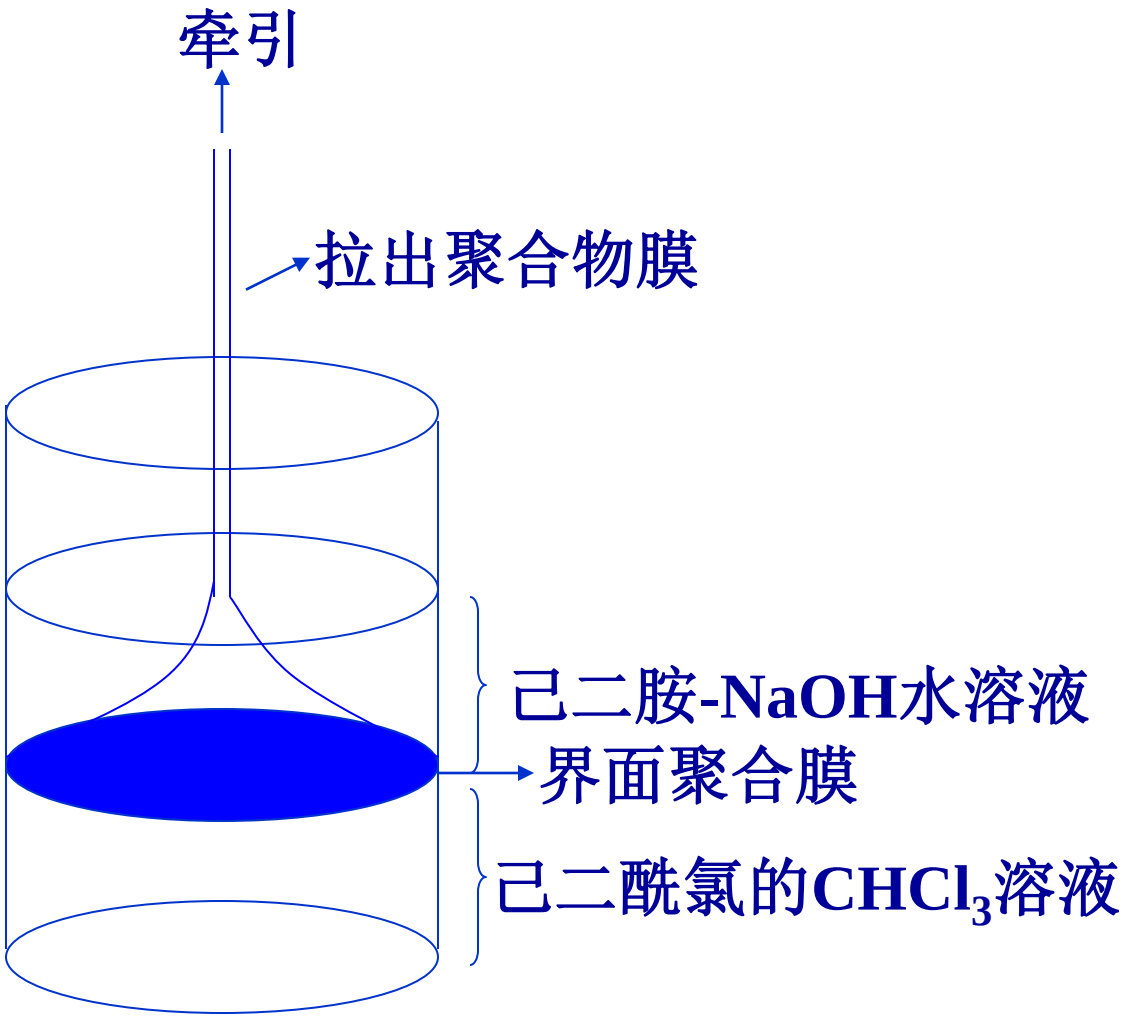
缺点

- 要得到固体聚合物，后处理麻烦，成本较高
- 难以除尽乳化剂残留物

（五） 界面缩聚

界面缩聚是将两种单体分别溶于两种不互溶的溶剂中，再将这两种溶液倒在一起，在两液相的界面上进行缩聚反应，聚合产物不溶于溶剂，在界面析出。

己二酰氯与己二胺之界面缩聚



反应的原理：水相中的路易碱和有机相中的路易酸极易发生缩合反应，脱去小分子（通常是酸类，溶于水相中的碱所中和），逐步形成聚合物。如果反应过程中搅拌很少，则在界面上形成聚合膜，可被不断拉出。

优点：反应条件温和，可以常压下进行，所需设备简单。

缺点：要求单体活性较高，因而价格较高，生产量小，需要回收溶剂量大；反应过程中有酸生成，易腐蚀设备，对操作者有一定毒性。

- 在药物制剂中，界面缩聚法可用于制备微囊，例如在水相中溶有己二胺和药物，在有机相中溶有癸二酰氯，己二胺与癸二酰氯在界面上发生缩聚反应，不断搅拌，形成包有药物的微囊，应用本法制备微囊时不能选用对酸敏感的药物。

（六）辐射聚合

- 辐射聚合--以电磁辐射引发和增长的聚合反应。
- 所用的有α-粒子、γ-射线、X-射线，β-射线等。
- 聚合物经高能辐射能产生聚合物自由基，它能引发单体聚合，同时也能相互结合形成交联聚合物。
- 如聚乙烯醇与明胶在一定条件下，以一定剂量γ-射线照射，可发生相互交联，形成微囊。

第二节　聚合物的化学反应

- 聚合物的化学反应种类基于聚合度和基团的变化（侧基或端基），大致分为三类：

（1）聚合度基本不变的反应，而仅限于侧基或端基变化的反应，常称为相似转变。

（2）聚合度变大的反应，如交联、嵌段、接枝和扩链反应。

（3）聚合度变小的反应，如解聚、降解等反应。

❖ 一. 聚合物的化学反应的特征

（1）反应的不均匀性，具有局部反应的特点；

（2）产物不纯，副反应多；

（3）大分子化学反应只需加入少量的试剂即可引起性质上的巨大变化，而低分子化合物，一般需要等摩尔试剂。

二、影响链上官能团反应能力的因素

物理因素

- 主要反映在反应物质的扩散速度和局部浓度两方面。

结晶和无定形聚合物
线型、支链型及交联聚合物
不同的链构象
反应呈均相还是非均相等

对小分子物质的扩散都有着不同的影响，从而影响到基团的反应能力。

影响大分子链扩散的因素主要有以下几个方面

1. 部分结晶的聚合物在进行非均相化学反应时，反应仅局限在无定形区(非结晶区)。

2. 非结晶聚合物进行均相化学反应时，体系的状态会随着反应程度的加深而改变，如粘度增加，出现凝胶和沉淀等都将使扩散变得困难。

3. 聚合物的结构与构象对官能团的反应能力的影响，如同样条件下，分子量大的聚合物的化学反应较分子量小的困难。

4. 大分子链是紧密或松散的线团，也会影响反应试剂向大分子链的扩散与渗透能力。

溶剂的性质决定溶液中链的构象。因此，选择适当溶剂作为反应介质是很重要的。

化学因素

- 主要是邻近基团效应和几率效应。

邻近基团效应 ：

静电作用、空间位阻及构型的不同

邻近基团效应取决于：

官能团的性质

反应类型

立体化学

高分子链上邻近基团对反应能力的影响

- 高分子链上彼此相邻的官能团，由于静电作用、空间位阻等因素可改变官能团的反应能力。
- 静电作用的影响包括两个方面：
- 一是抑制作用，当化学试剂与反应后的基团所带电荷相同时，静电相斥，反应速率降低。
- 二是促进作用，当邻近基团本身能作为试剂时，它可促进反应，如甲基丙烯酸酯皂化。

- 空间位阻对反应能力的影响
- 邻近基团的大小对反应的影响，通常邻近基团越大，对反应基团的屏蔽越大，化学试剂越难以与反应基团接触。
- 邻近基团的立体化学结构对反应能力也有影响，如全同立构的聚甲基丙烯酸酯的水解比间同立构或无规立构要快，因为全同立构中，相邻基团的分布比较有利于环酐的形成。

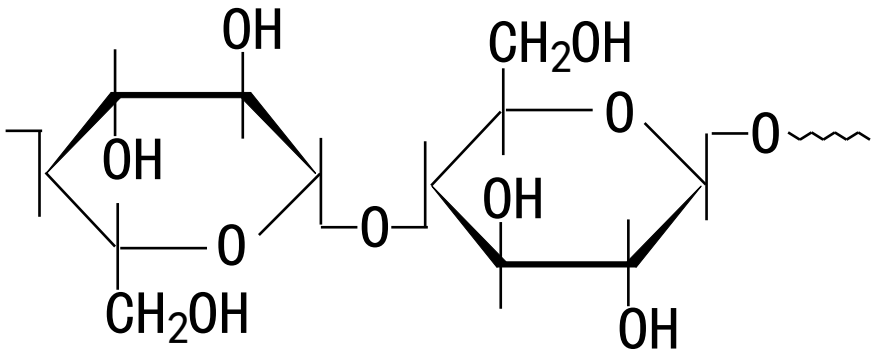
三. 聚合物的基团反应

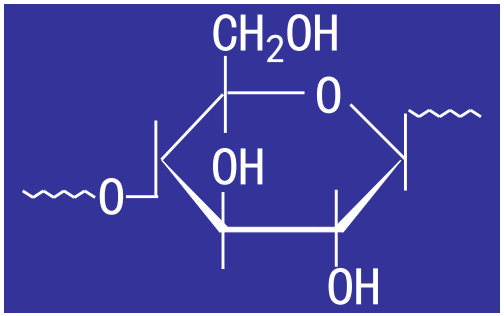
- 纤维素的化学反应

  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

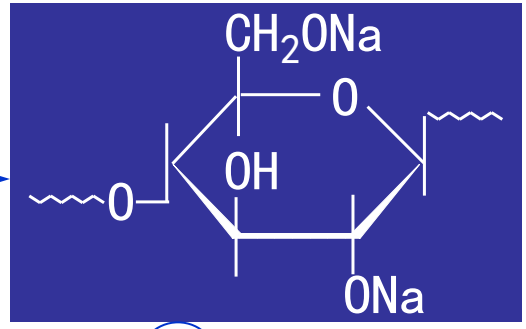
纤维素的结构如下





20% NaOH

浸渍 1～2 h



碱纤维素

P—ONa

P—ONa + CH_3Cl / C_2H_5Cl / $ClCH_2COOH$ / $(CH_3CO)_2O$ $\xrightarrow{NaOH}$

P—OCH_3 甲基纤维素 **MC**

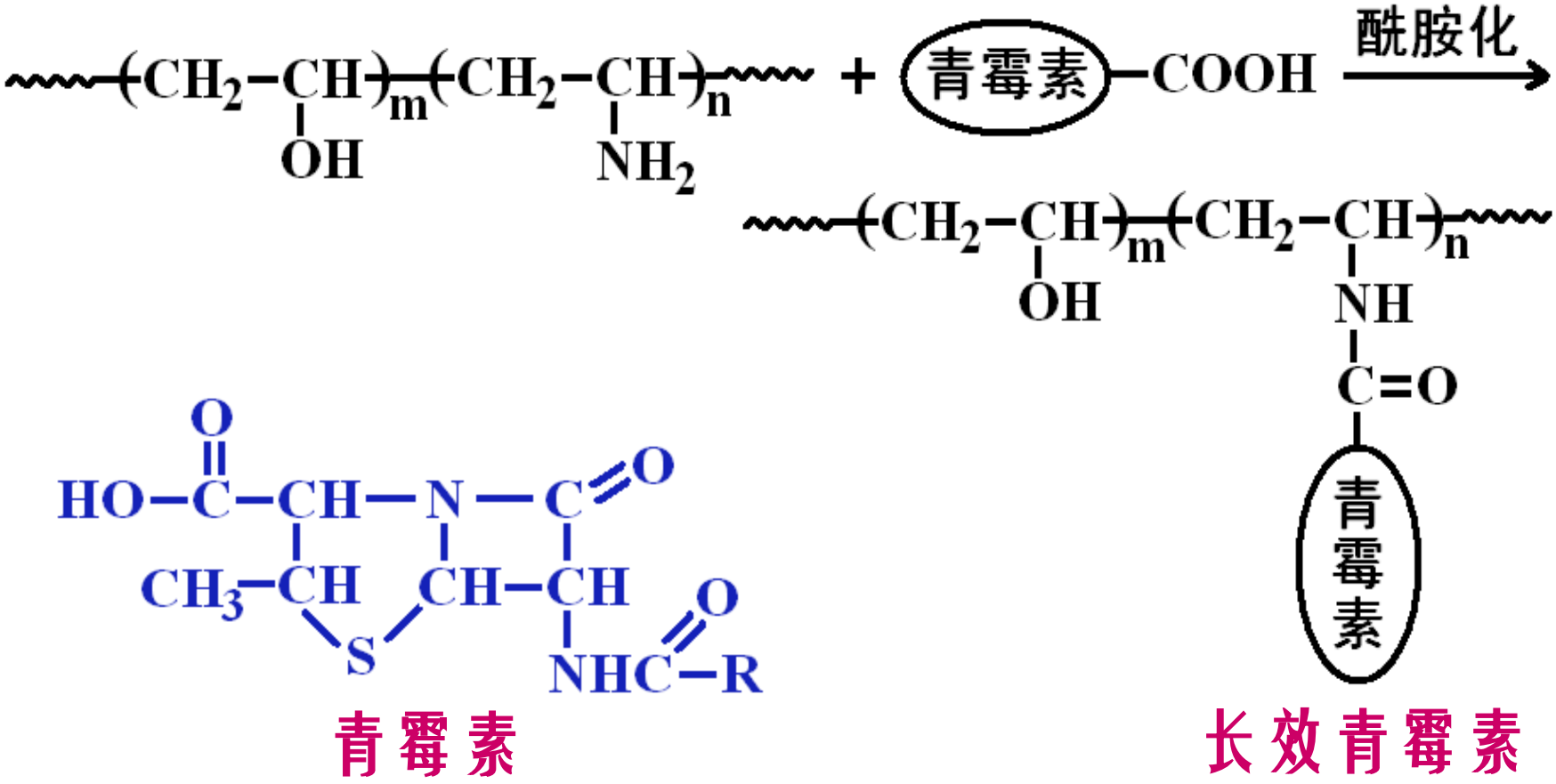
P—OC_2H_5 乙基纤维素 **EC**

P—OCH_2COONa 羧甲基纤维素钠 **CMC-Na**

P—$O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ 醋酸纤维素 **CA**

P—OCH_2CH_2OH 羟乙基纤维素 **HEC**

把小分子引入大分子链上



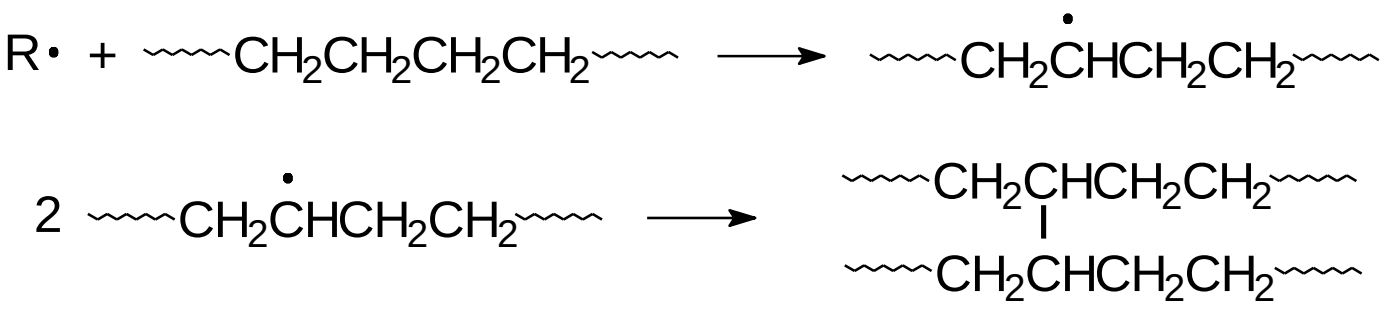
四、聚合度变化的反应

包括：交联、接枝、嵌段、扩链

线型高分子链之间进行化学反应，成为网状高分子，这就是交联反应

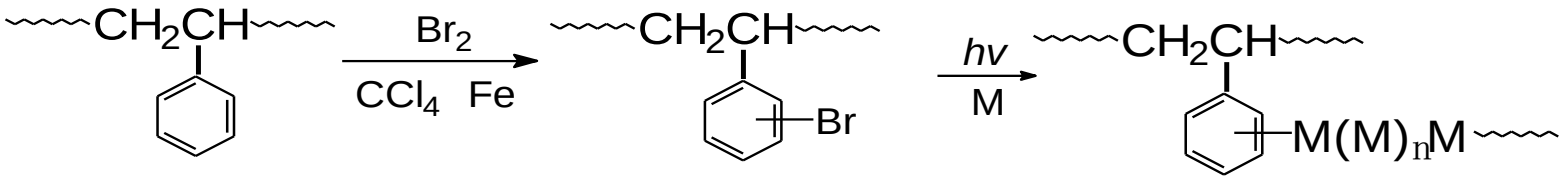
1.交联反应

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：



2. 接枝反应

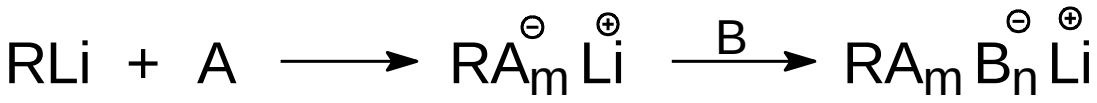
通过化学反应，在某一聚合物主链接上结构、组成不同的支链，这一过程称为接枝

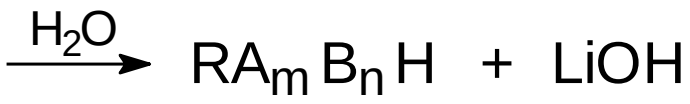


3. 嵌段共聚

依次进入不同单体的活性聚合

例如，烷基锂为引发剂





4. 扩链反应

扩链反应是指以适当的方法，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

对于不同的活性端基，相应的扩链剂也不相同

交联反应被广泛用于聚合物的改性中，在药物制剂中以明胶为囊材用凝聚法制备微囊的固化过程，即是明胶分子在交联剂甲醛的作用下发生交联反应，从而得到了固化微囊。

五、聚合物的降解反应

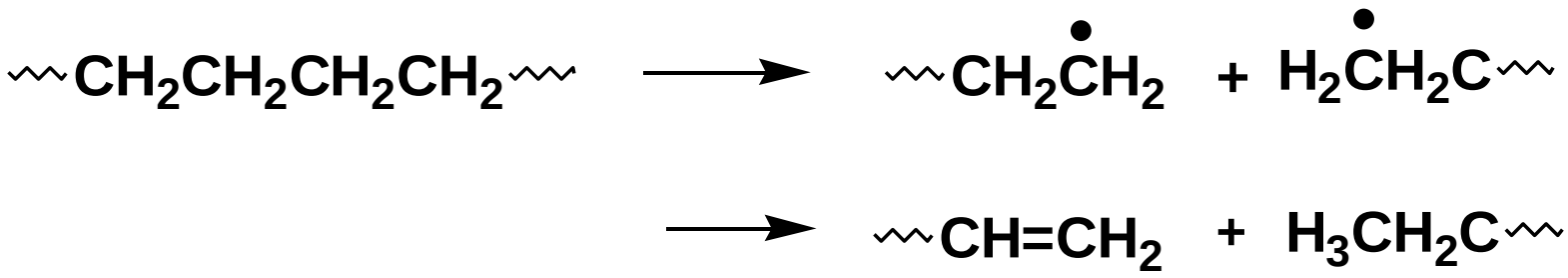
聚合物的降解反应是指聚合物分子链在机械力、热、高能辐射、超声波、化学试剂或微生物等的作用下，分裂成较小聚合度产物的反应过程。

应用：控制药物的释放速度；环保；防老化。

❖ （一）热降解

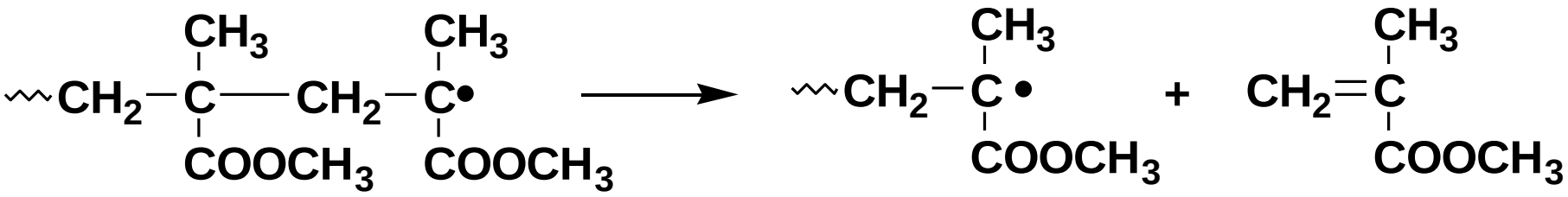
指聚合物在单纯热的作用下发生的降解反应，可有三种类型：

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：



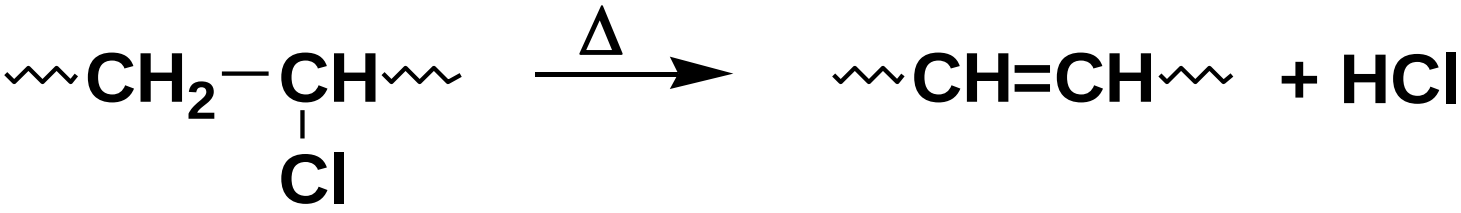
b. 解聚反应：在这类降解反应中，高分子链的断裂总是发生在末端单体单元，导致单体单元逐个脱落生成单体，是聚合反应的逆反应。解聚反应是自由基链式反应。

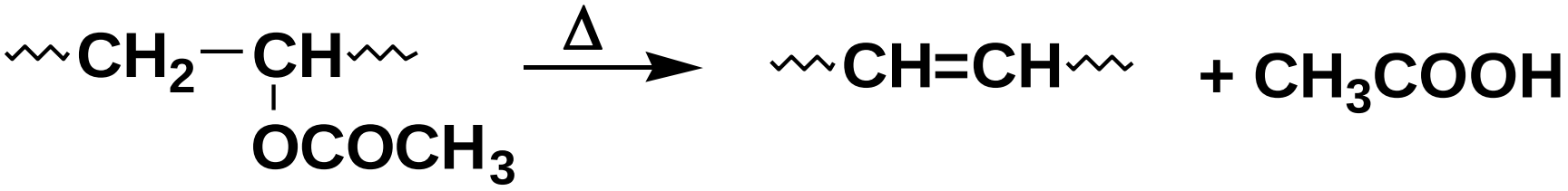
典型的例子如聚甲基丙烯酸甲酯的热降解：



解聚反应主要发生于1,1-二取代单体所得的聚合物。

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：





（二）其他降解反应

1、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。

2、机械降解： 通过机械力使聚合物主链断裂、分子量降低。机械降解通常发生在橡胶塑料和某些聚合物的加工成型中。

3、化学降解： 聚合物曝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。

（三）生物降解反应

聚合物在生物环境中（水、酶、微生物等作用下）大分子的完整性受到破坏，产生碎片或其他降解产物的现象。

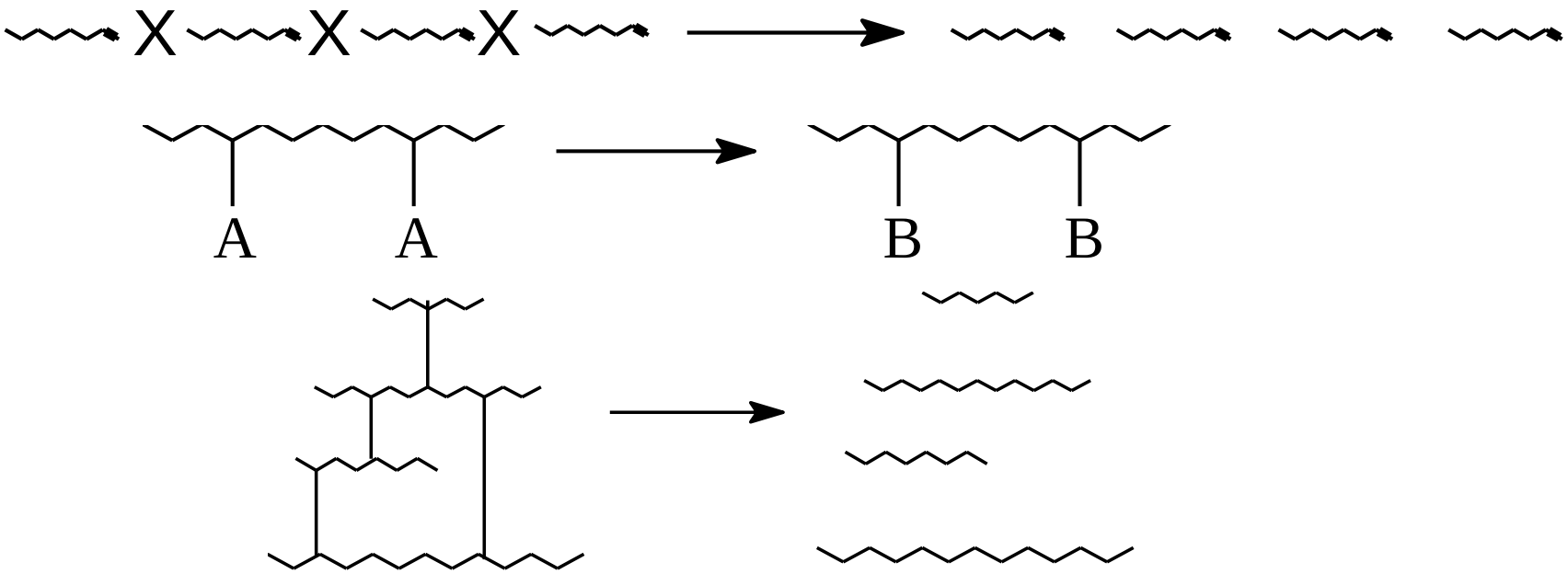
1、降解形式：水解和酶解

2、应用：医药（医用外科缝线、药物缓释体系）和农业（地膜、包装）。

3、种类：天然（蛋白质、壳多糖、纤维素等）和合成（聚酯、聚酰胺、聚原酸酯、聚酸酐等）。

（四）、降解机理

化学降解：主链上不稳定键断裂；侧基水解；交联链断裂



表面降解；本体降解

以何种形式降解，取决于这种聚合物的水解速度和水在这种聚合物内部的渗透速度。

（五）、影响聚合物降解速率的因素

① 化学键的类型

②结晶度和分子量　结晶度高，降解速率慢。分子量大时，价键数多，要全部水需要较长时间。

③亲水性和疏水性　亲脂性聚合物，水解速度低；增加聚合物的亲水性组分含量，降解速度增加。

④ pH值　不同聚合物，水解所需的pH值不同。聚合物降解后生成的物质酸碱性如何，对聚合物以后的降解会产生影响。

⑤酶降解　催化活性高，选择性好（专一性）

⑥共聚物组成

共聚物的组成会影响结晶度、玻璃化转变温度、亲水／亲油值及空间效应的改变，从而影响共聚物的降解速度。

⑦残留单体和其他小分子物质的存在

小分子，特别是一些酸、碱、增塑剂等添加剂的存在，不但会增加链的柔性，而且会改变环境的pH值，对降解速度影响很大。

⑧其他因素

- 制品尺寸的大小、加工和消毒方法等因素也会影响降解速度。

（六）研究降解的意义

——防止降解

预见合成和加工条件可能引起的高分子材料性能的变化，拟订最佳合成和加工参数，防止降解的发生

——利用降解

- 了解降解过程的机理和规律，鉴别聚合物结构
- 促成合理的降解反应
- 从高分子化合物制取低分子化合物。如从淀粉可制糊精，再进一步降解制得葡萄糖