



# 第九章 聚合物的化学反应

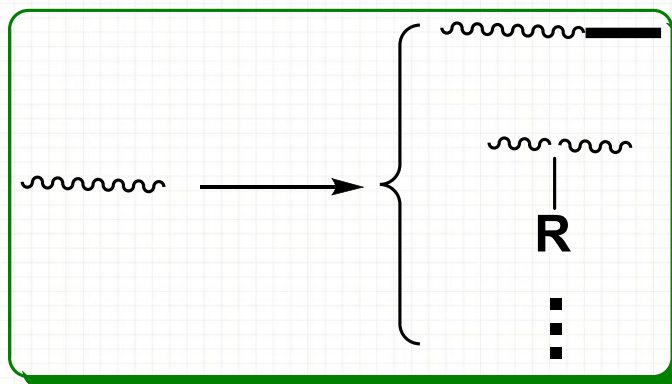
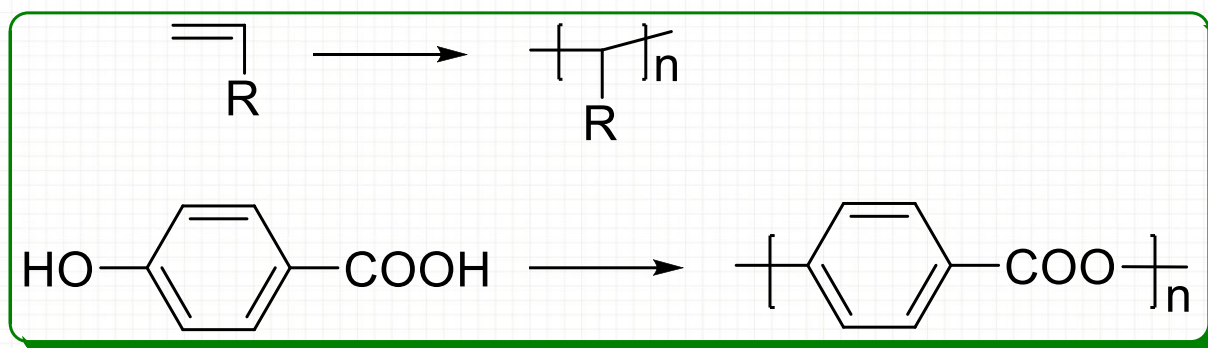
## 重点及要点

- ◆ **Grasp:** 聚合物的化学反应特征、功能高分子、接枝、嵌段和扩链的区别、聚合物材料降解和老化的因素及对应的措施；
- ◆ **Understand:** 聚合物的基团反应等。



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.1 聚合物化学反应的特征





# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.1 聚合物化学反应的特征

- ◆ 乙烯基聚合物带有侧基(烷基、苯基、卤素、羧基和双键等), 可进行相应的加成、取代、消去和成环等反应;
- ◆ 缩聚物主链中含有醚键、酯键、酰胺键等, 可进行水解、醇解、氨解等反应。

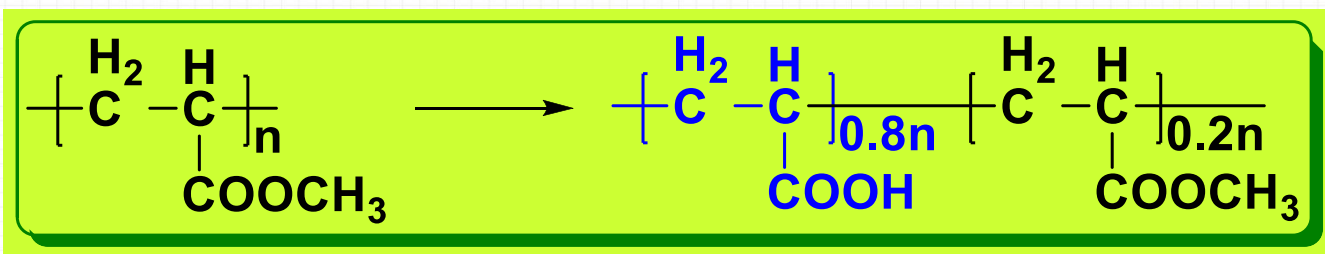
利用廉价的聚合物进行改性, 提高聚合物性能和引入新功能, 制备新型聚合物, 扩大应用范围。



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.1 聚合物化学反应的特征

- 大分子基团的反应
- ◆ 聚合物基团和低分子同系物可进行类似的反应，但对产率或转化率的表述和基团活性存在差异；
- ◆ 以基团来表述产率或转化率；
- ◆ 聚合物中的基团活性、反应速率和最高转化程度一般都低于低分子同系物；
- ◆ 基团受物理因素和化学因素的综合影响。







# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.1 聚合物化学反应的特征

- 物理因素对基团活性的影响
- ◆ 基团能否处于分子级的接触，结晶、相态、溶解度均会影响扩散；
- ◆ 高结晶聚合物：小分子很难渗透入晶区，反应多局限于表面和非晶区。





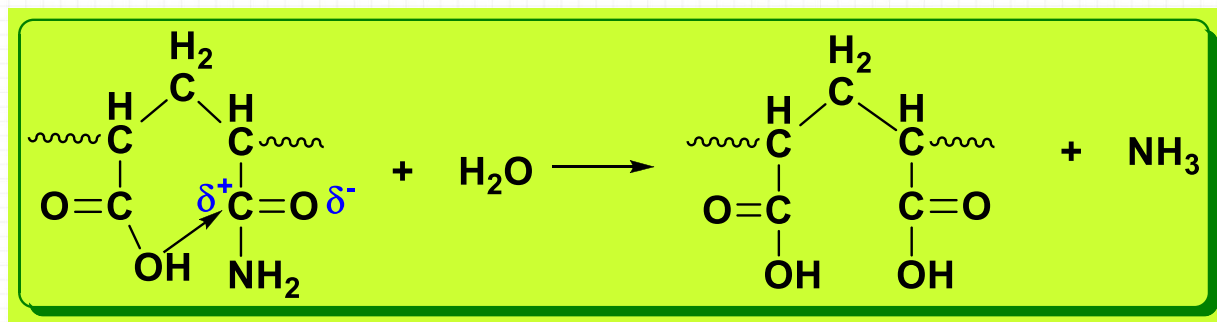
# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.1 聚合物化学反应的特征

- 化学因素对基团活性的影响

- ② 邻近基团效应

- 体积较大基团的位阻效应一般会降低聚合物化学反应活性和基团转化程度；
- 不带电荷的基团转化成带电荷基团的高分子反应速率一般随转化程度的提高而降低。带电荷的大分子和电荷相反的试剂反应，加速，与相同电荷的试剂反应，减速。



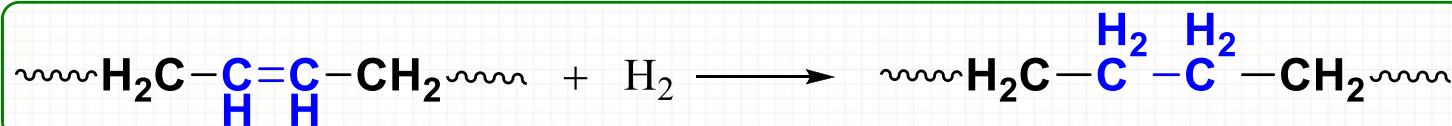




# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.2 聚合物的基团反应

### ● 聚二烯烃的加成反应\_加氢反应



- 顺丁橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、SBS等以二烯烃为基础的橡胶，结构中的双键易氧化和老化，需进行加氢反应，可提高耐候性；
- 关键技术：寻找加氢催化剂(镍或贵金属类)。

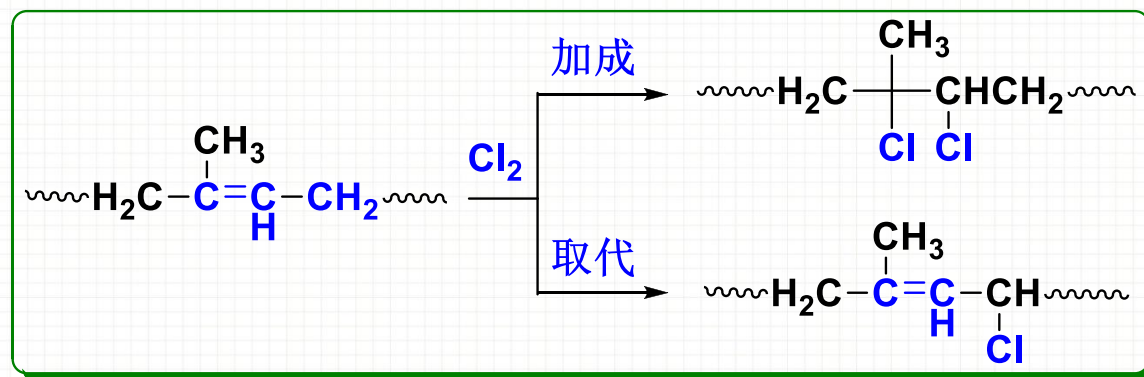




# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.2 聚合物的基团反应

### ● 聚二烯烃的加成反应\_氯化 and 氢氯化



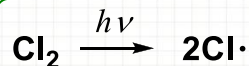
- 不透水、耐无机酸、耐碱和大部分化学品，可用作防腐蚀涂层和胶黏剂；
- 氯化天然橡胶溶于四氯化碳，氯化丁苯橡胶不溶于四氯化碳，两者都能溶解于苯和氯仿。



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.2 聚合物的基团反应

### ● 聚烯烃和聚氯乙烯的氯化\_聚乙烯的氯化 and 氯磺化



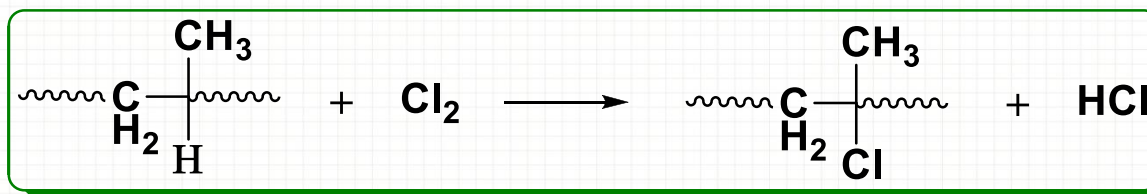
- 自由基连锁机理；
- 高密度PE多选作氯化的原料，氯化后可形成韧性的弹性体；低分子量PE的氯化产物容易加工；氯化后可燃性降低；
- 工业上：① 溶液法 ② 悬浮法。



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.2 聚合物的基团反应

### ● 聚烯烃和聚氯乙烯的氯化\_聚丙烯的氯化



- 结构含有叔氢原子，更容易被氯原子取代；
- 氯化后，洁净度降低，力学性能变差，但增加了极性和粘结力。

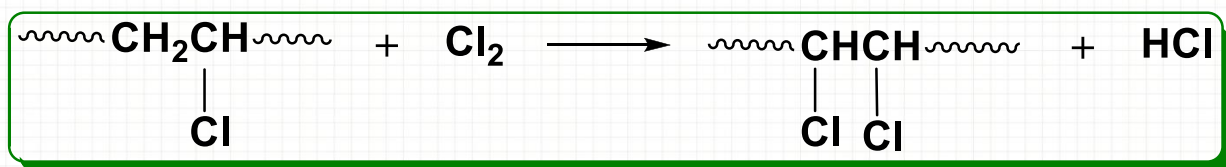




# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.2 聚合物的基团反应

### ● 聚烯烃和聚氯乙烯的氯化\_聚氯乙烯的氯化



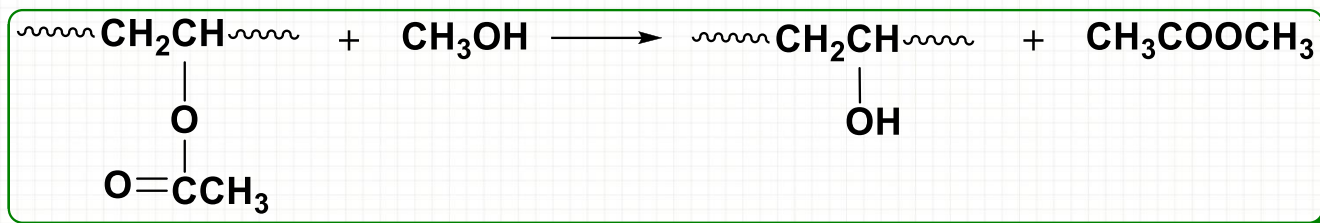
- PVC是通用塑料，但其热变形温度很低，氯化后提高其耐热性、溶解性、耐候性、耐腐蚀性、阻燃性。



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.2 聚合物的基团反应

### ● 聚醋酸乙烯酯的醇解



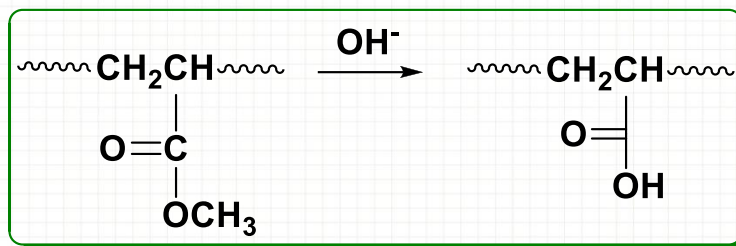
- 聚乙烯醇是维尼纶纤维的原料，也可用作胶黏剂和分散剂；
- 醇解度：醋酸根转变成羟基的摩尔分数。



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.2 聚合物的基团反应

- 聚丙烯酸酯的基团反应



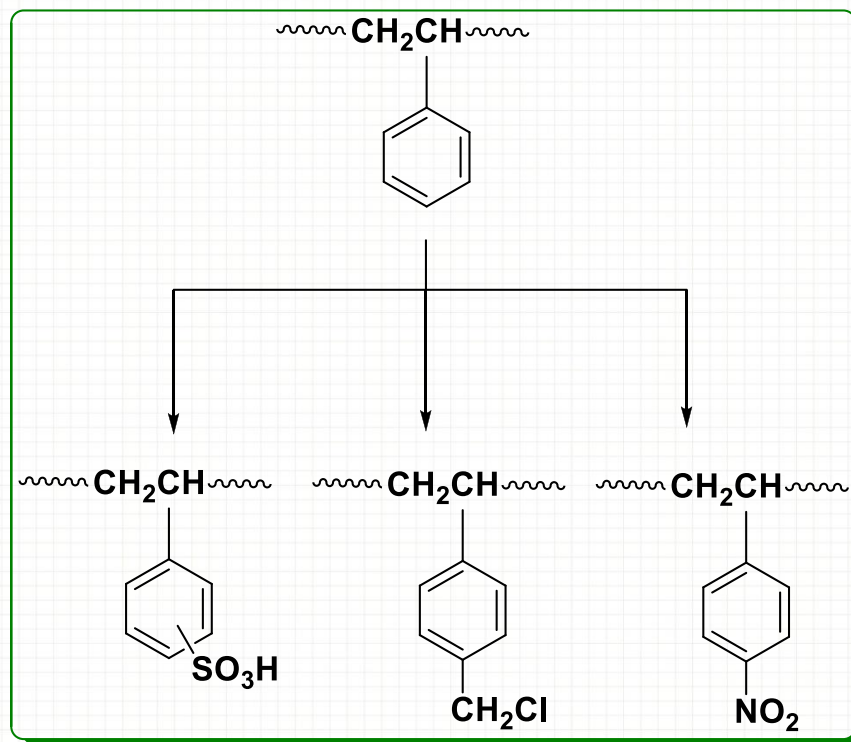
- 可用于锅炉水的防垢和水处理的絮凝剂。



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.2 聚合物的基团反应

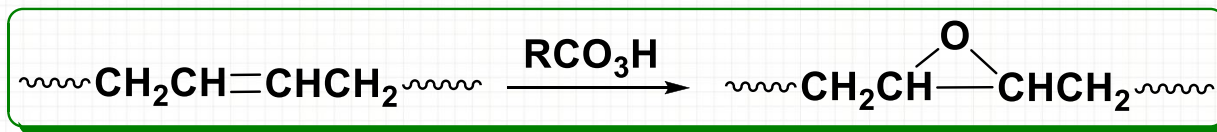
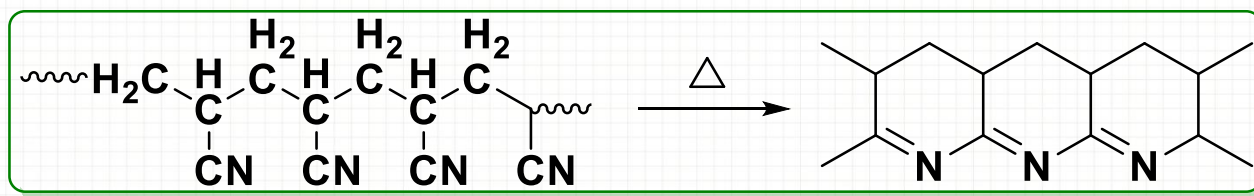
### ● 苯环侧基的取代反应



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.2 聚合物的基团反应

### ● 环化反应





# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.2 聚合物的基团反应

### ● 纤维素的化学改性

- 纤维素广泛存在木材(~50%)和棉花(~96%)中;
- 再生纤维素(粘胶纤维和铜氨纤维);
- 纤维素的酯化(硝化纤维素和醋酸纤维素);
- 纤维素的醚化。





# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.3 反应功能高分子

### ● 功能高分子种类

- 反应功能高分子：高分子试剂、高分子药物等；
- 分离功能高分子：吸油树脂、离子交换树脂等；
- 膜用功能高分子：分离膜、缓释膜等；
- 电功能高分子：导电材料等；
- 光功能高分子：光固化涂料、光能转换高分子等；
- 液晶功能高分子：显示材料等。

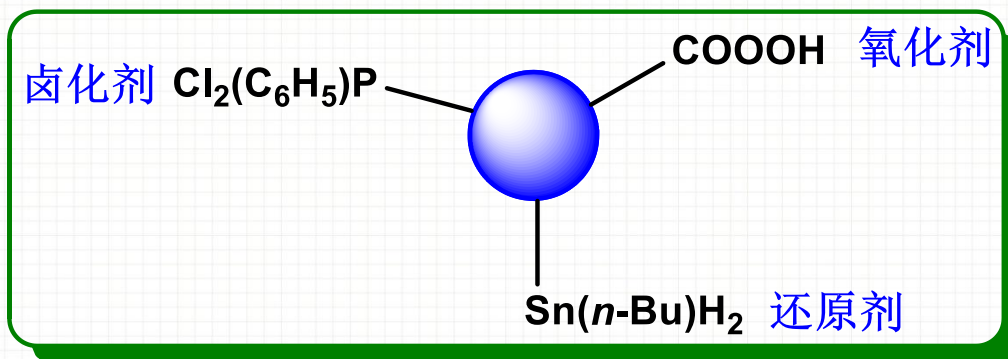
高分子功能化

功能基团高  
分子化

# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.3 反应功能高分子

### ● 高分子试剂

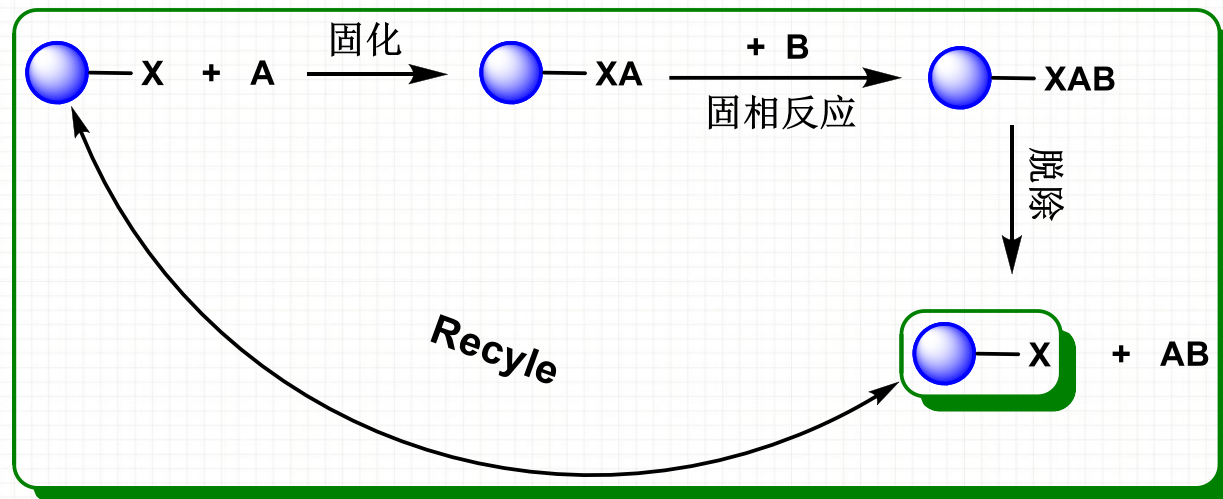




# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.3 反应功能高分子

### ● 高分子底物和固相合成



1963年, Robert Bruce Merrifield固相合成多肽, 获得1984年Nobel Prize

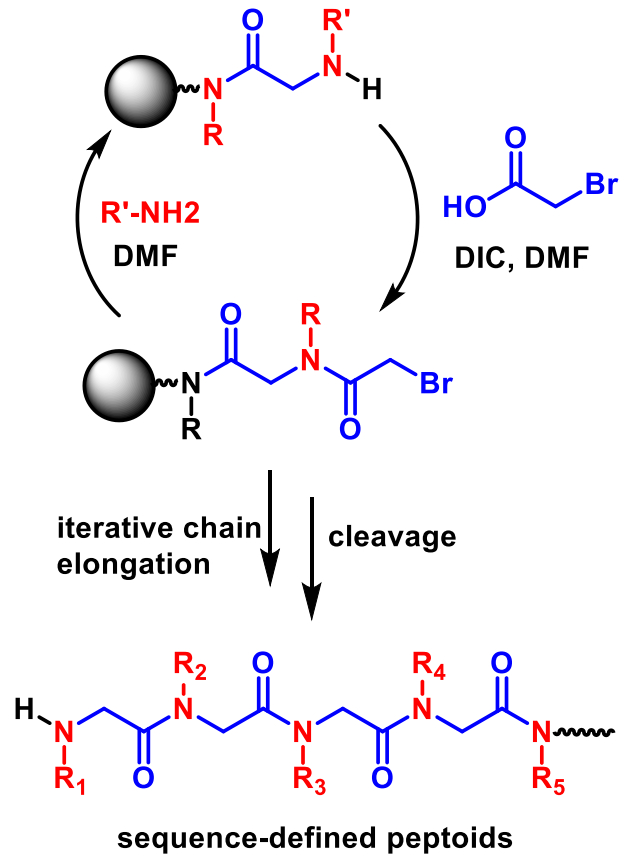




# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.3 反应功能高分子

### ● 高分子底物和固相合成

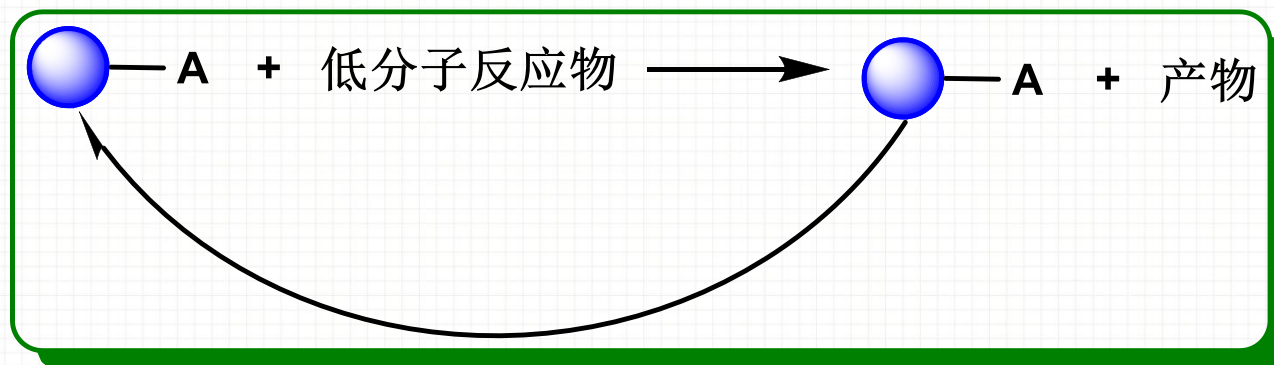




# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.3 反应功能高分子

### ● 高分子催化剂

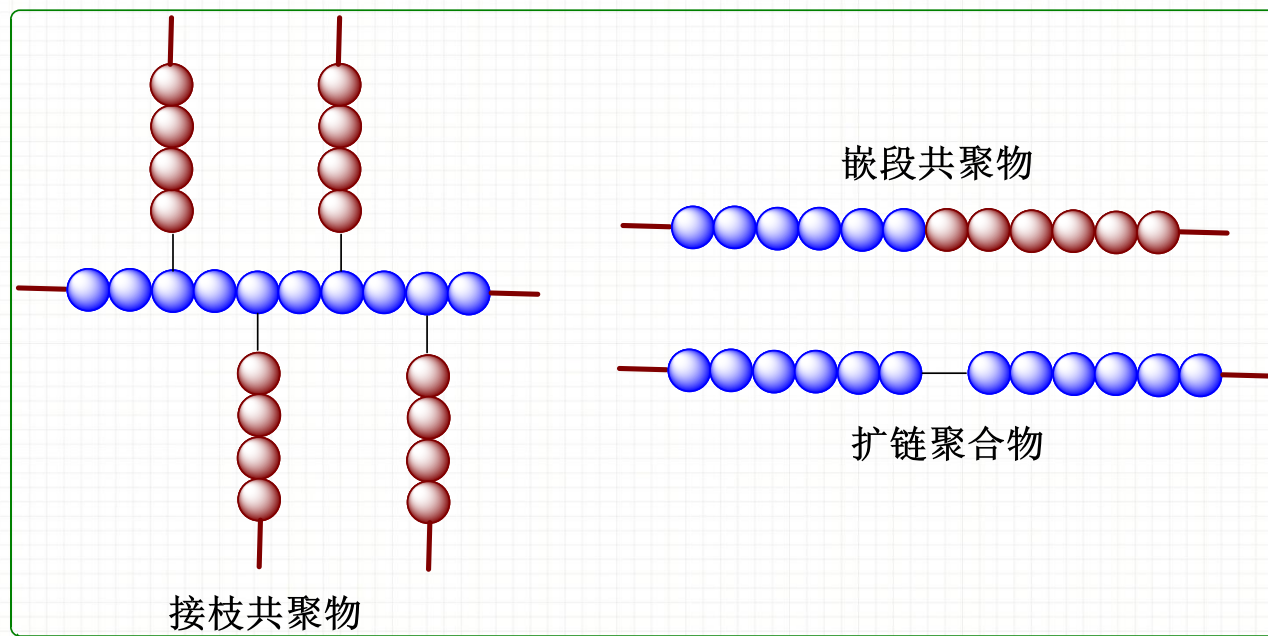


- 苯乙烯型阳离子交换树脂——酸性催化剂
- 固定化酶



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.4 接枝共聚



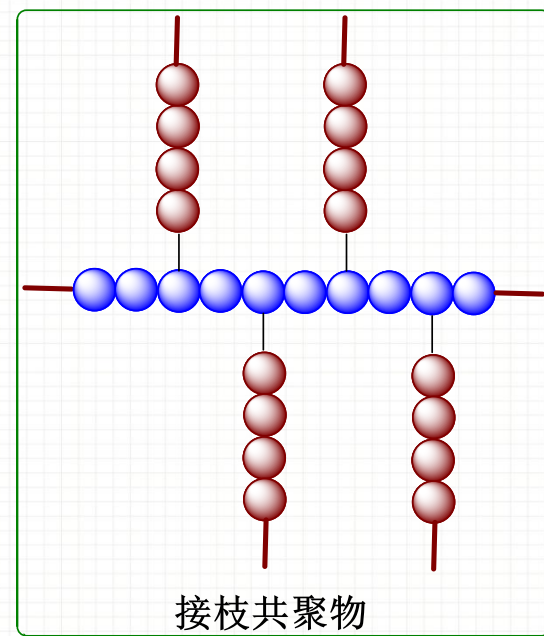




# 第九章 聚合物的化学反应

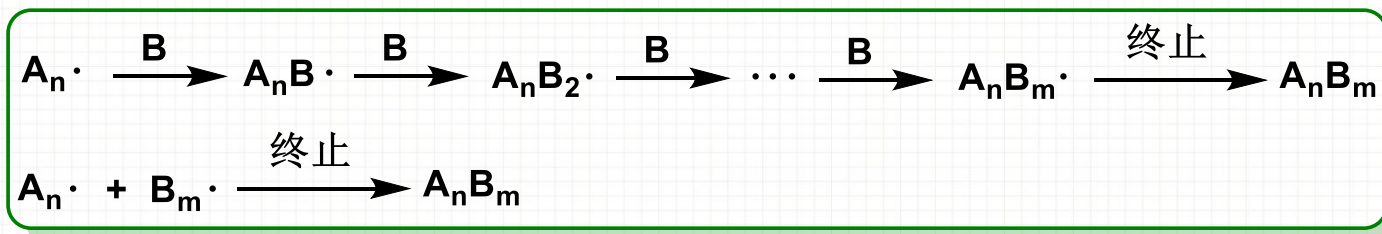
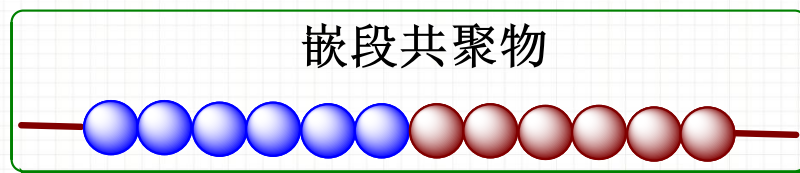
## 9.4 接枝共聚

- 链转移 (graft from)
- 侧基功能基团的反应 (graft onto)
- 大分子单体共聚接枝 (graft through)



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.5 嵌段共聚



- AB型、ABA型、 $(AB)_n$
- 性能和链段种类、长度、数量有关



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.5 嵌段共聚

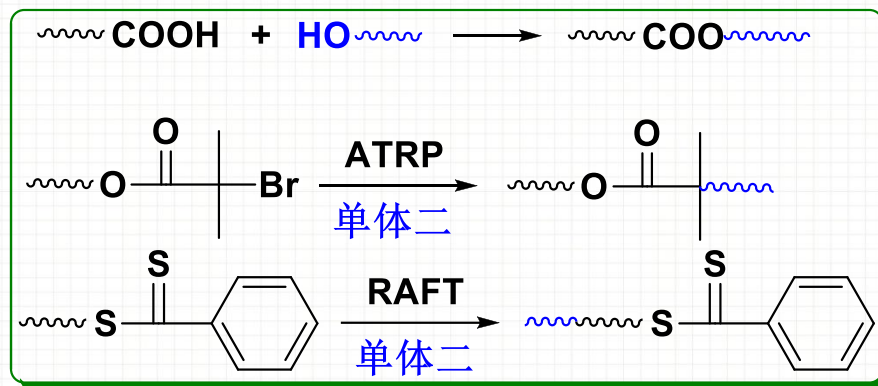
- 活性阴离子聚合合成SBS橡胶
- 非离子表面活性剂的合成
- 特殊的引发剂
- 物理剪切
- 缩聚交换



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.6 扩链

**扩链：**分子量不高的预聚物，通过适当方法，使两大分子端基键接在一起，分子量成倍增加。



- 预聚物的合成(LRP、LFRP、阴离子聚合、缩聚)
- 预聚物间的键接反应或大分子活性种的再次引发聚合



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.7 交联

- ① 物理交联：氢键、极性键等物理力结合
- ② 化学交联：共价键结合
- 为了提高聚合物的使用性能，人为交联(橡胶硫化交联提高弹性、塑料交联提高强度和耐热性)
- 材料在使用过程中的老化交联---使聚合物性能变差。

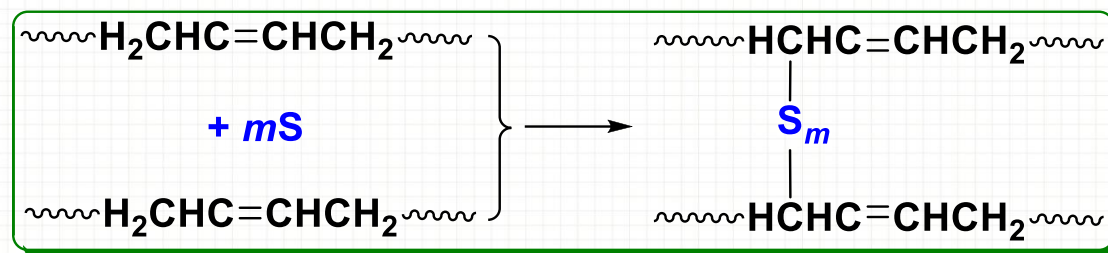


# 第九章 聚合物的化学反应

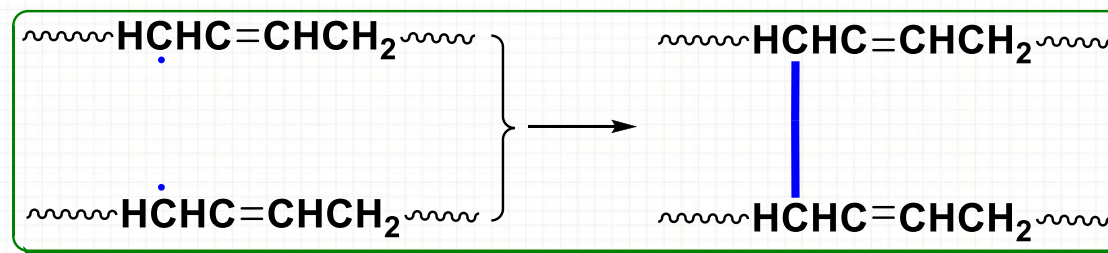
## 9.7 交联

### ① 化学交联

橡胶硫化



自由基交联



未交联的天然橡胶或合成的橡胶生胶，硬度和强度低、弹性差，大分子容易相互滑移。

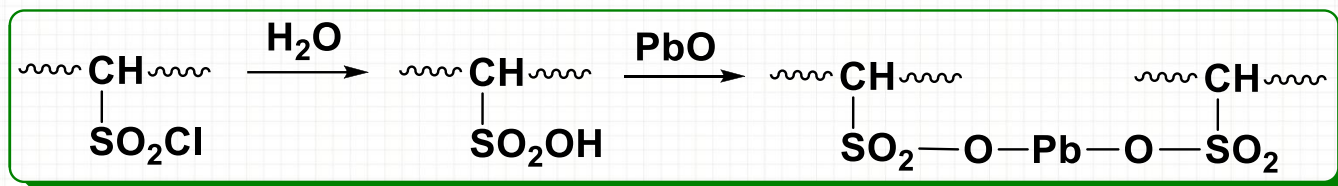
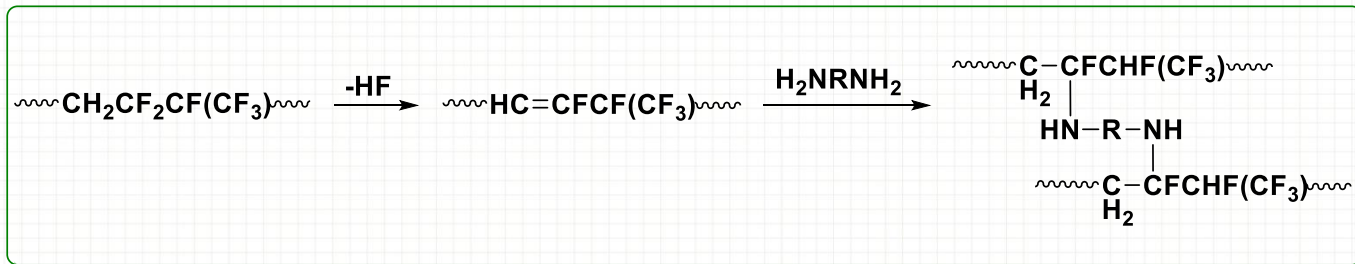




# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.7 交联

### ① 化学交联





# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.7 交联

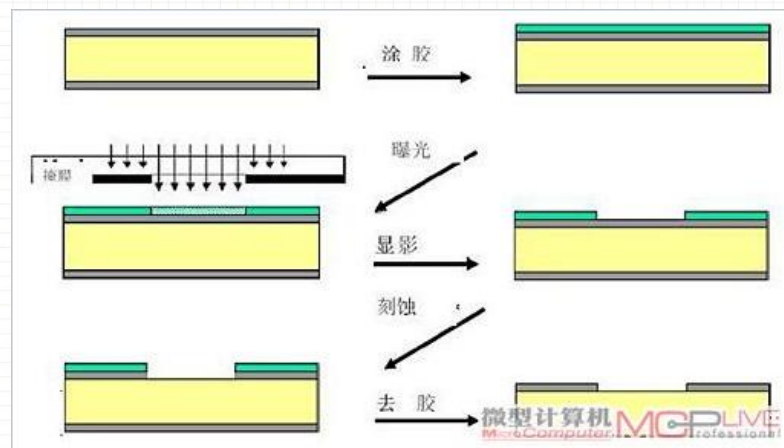
### ① 辐射交联



辐射交联PE  
热收缩带



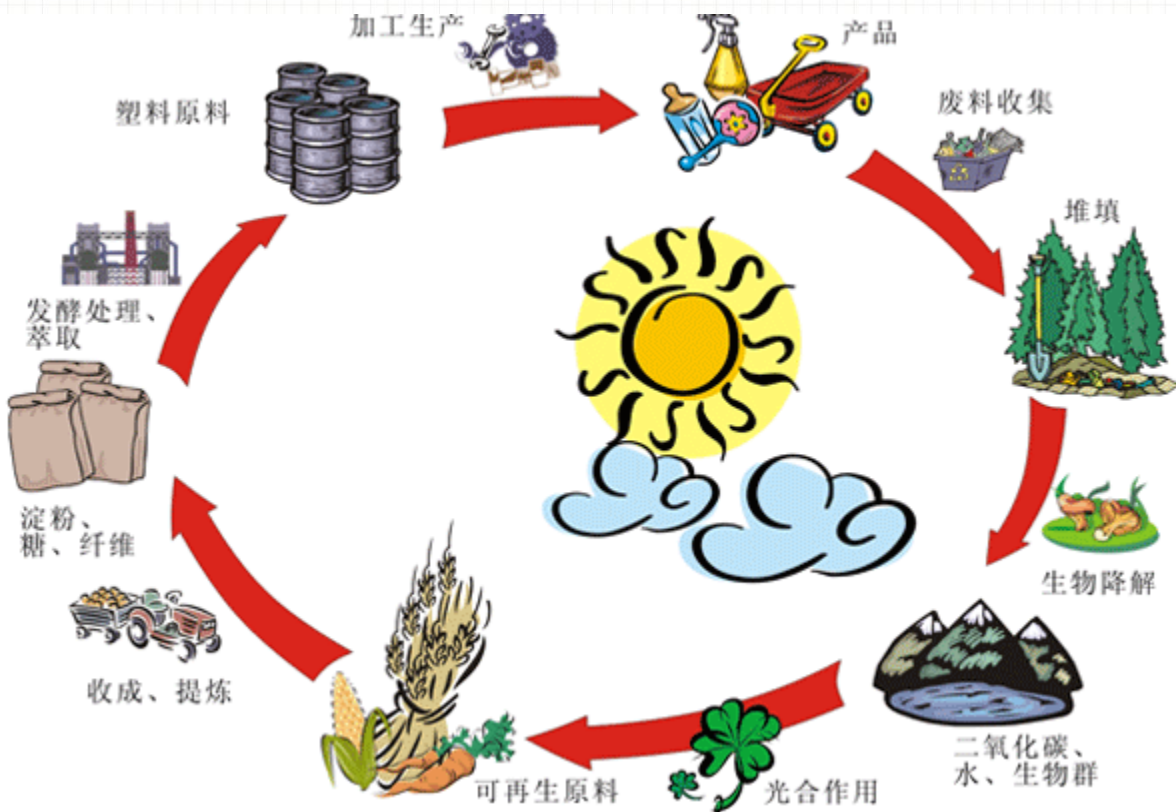
光固化涂料



光刻胶

# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化







# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

**老化：**聚合物在使用过程中，受众多环境因素的影响，性能变差，外观上变黄、变软发粘、变脆发硬、物化性质上分子量、溶解度、玻璃化温度的递减，力学性能上强度、弹性的消失，这些性质的变化都是降解和老化的结果。

- ① 有效利用：废聚合物的高温裂解以回收单体；
- ② 剖析降解产物，研究聚合物结构，为合成新型聚合物导向；
- ③ 探讨老化机理，提出防老措施，延长使用寿命。





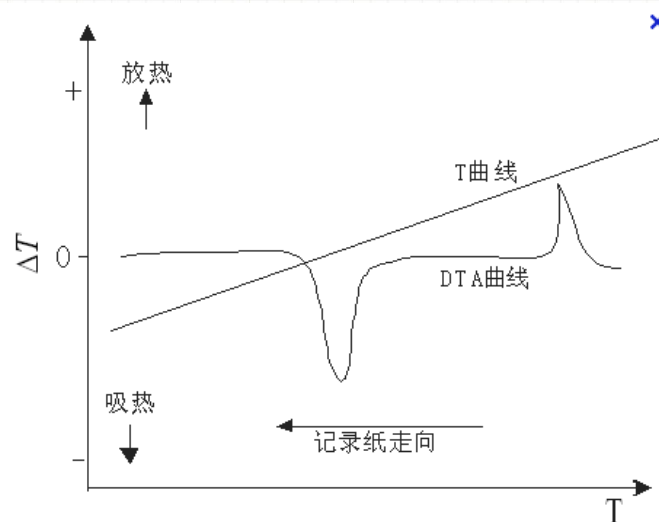
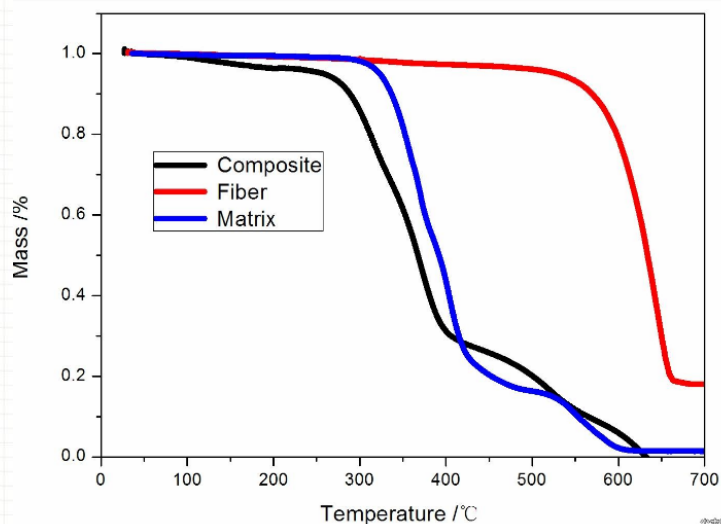
# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

### ● 热降解

#### 聚合物热稳定性的研究方法

- ① 热失重法 ② 恒温加热法 ③ 差热分析法





# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

### ● 热降解

#### 聚合物热降解类型

① 解聚 ② 无规断链 ③ 基团脱除

$$T_e = \frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus + R \ln[M]_e}$$

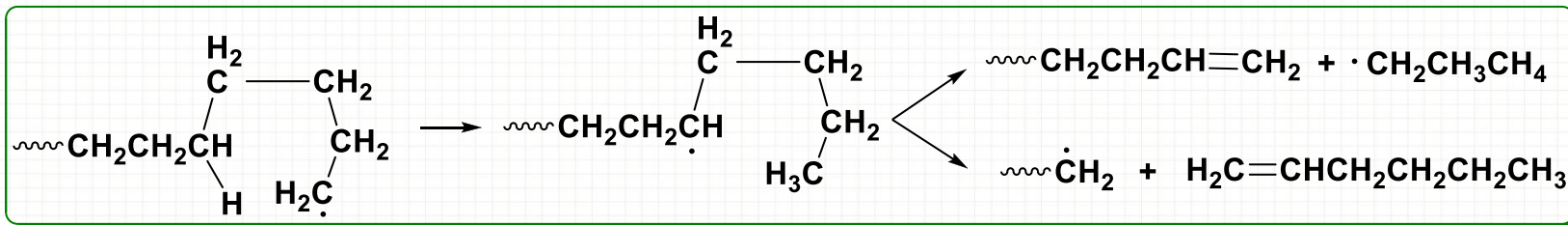
回收单体



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

### ● 无规断链



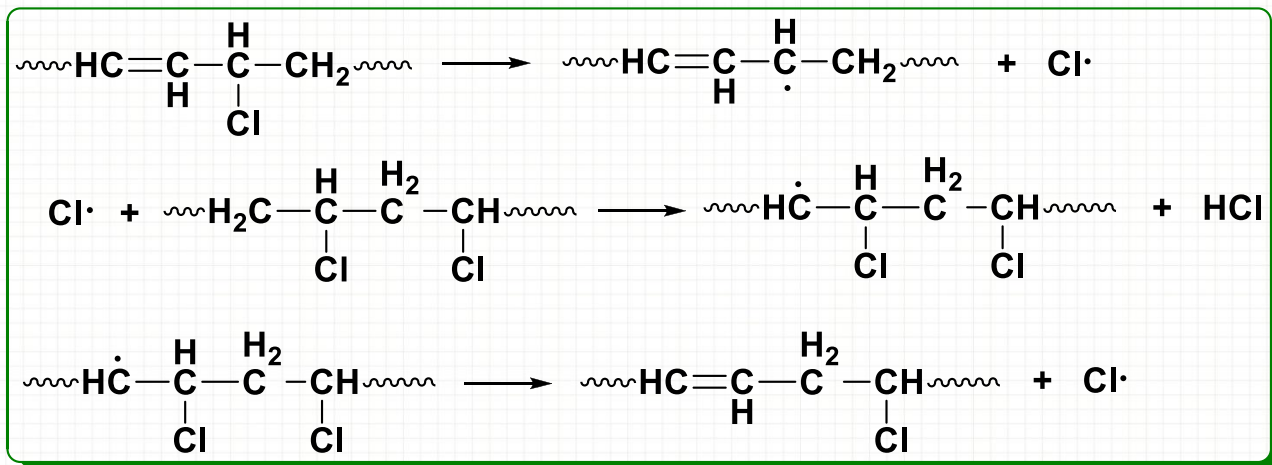
丙烯占主要部分，其他包括甲烷、乙烷、丙烷和一些饱和和不饱和烃，少量乙烯。



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

### ● 侧基脱除



- 氯乙烯聚合和后处理过程中，PVC链中存在双键、支链等缺陷；
- HCl一旦形成，对PVC脱HCl有自催化作用，加速降解。





# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

### ● PVC防老化措施

- 中和氯化氢；
- 使催化杂质钝化；
- 破坏和消除残留引发剂和自由基。

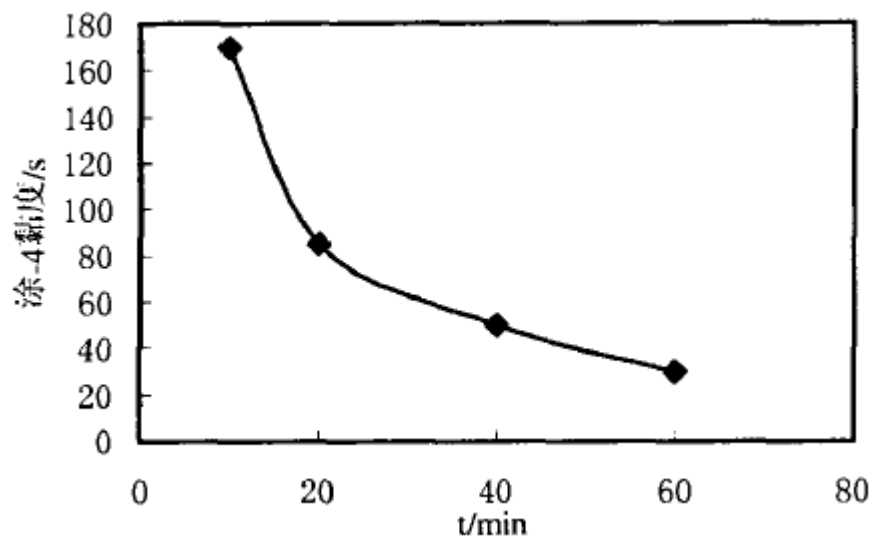
**稳定剂：**① 无机铅盐和有机羧酸铅盐 ② 金属皂类 ③ 有机锡类 ④ 亚磷酸酯 ⑤ 不饱和脂肪酸的环氧化合物；  
**光、氧稳定剂：**抗氧剂和光稳定剂(氧气使烯丙基氢或叔氢原子氧化；小于300 nm的紫外光促进HCl的脱除)。



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

### ● 力化学降解



聚苯乙烯的特性粘度与研磨时间的关系

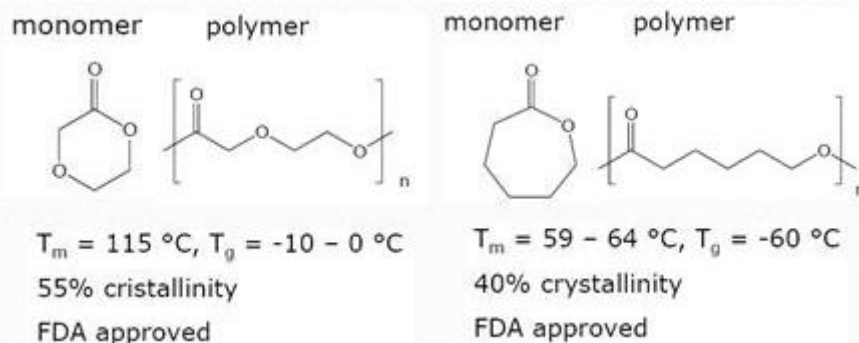
# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

### ● 水解、化学降解和生化降解

➤ 聚烯烃、乙烯基聚合物(C-C键)耐化学降解

➤ 缩聚物主链中的碳杂原子键易水解、醇解、酸解、氨解



◆ 废聚合物的回收再利用

◆ 环境友好材料

◆ 酚类、铜、汞、锡的有机化合物可增加耐生化降解性能

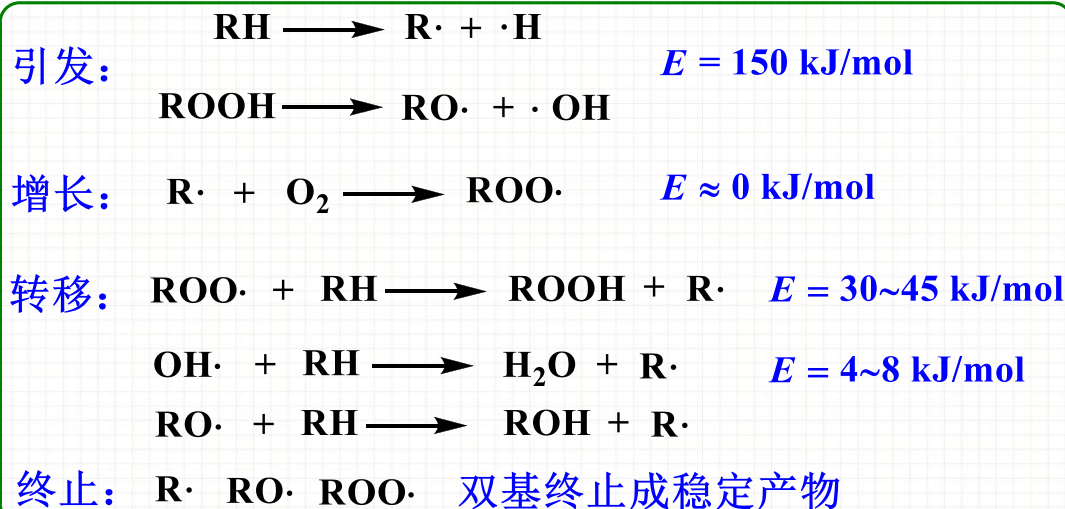
手术缝合线和关节螺丝



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

### ● 氧化降解



- 空气，热、光和辐射对氧化有促进作用；
- 氧化活性与结构有关：碳碳双键、烯丙基和叔碳上的C-H键。

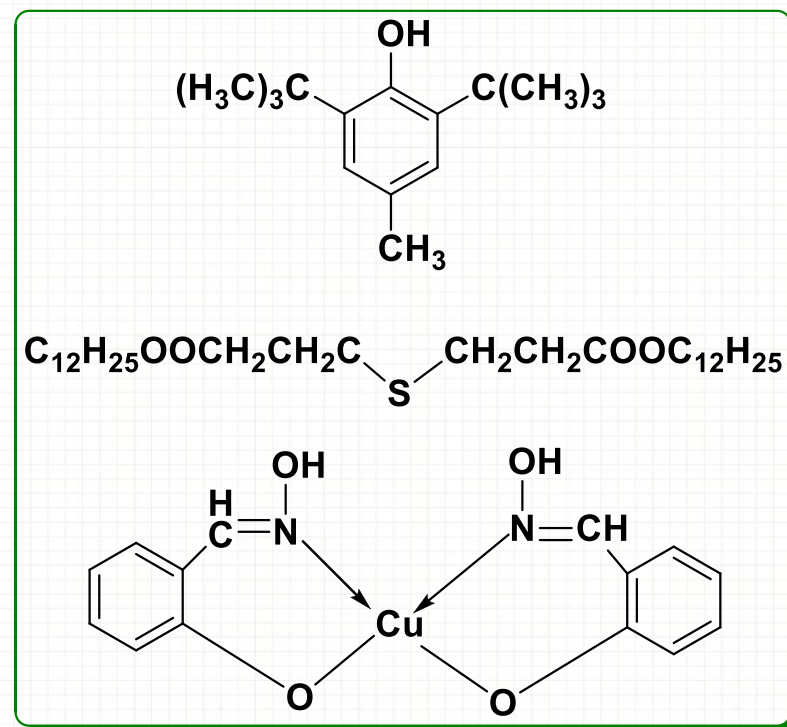


# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

### ● 氧化降解

- 链终止剂型抗氧化剂(主抗氧剂)
- 氢过氧化分解剂(副抗氧剂)
- 金属钝化剂(助抗氧剂)

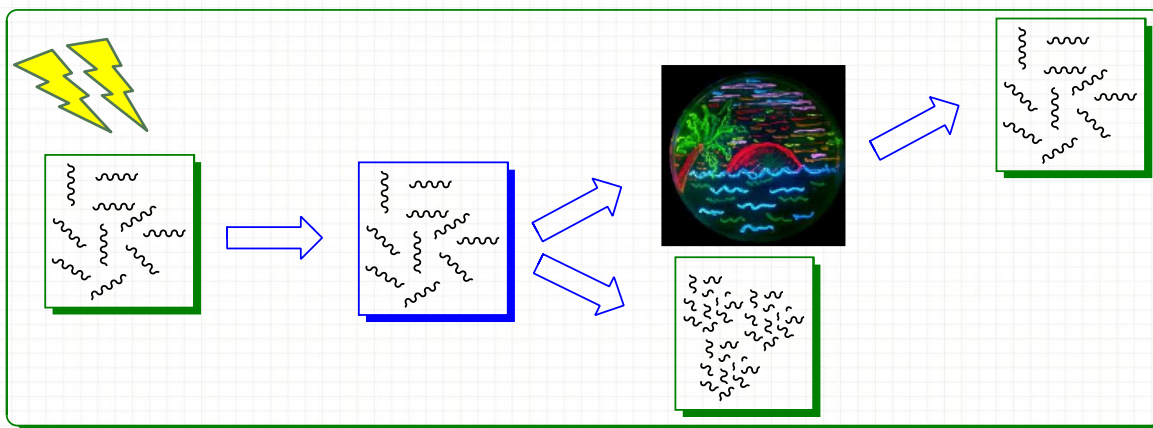


# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

### ● 光降解和光氧化降解

- 稳定聚合物：PMMA、HDPE
- 中等稳定聚合物：聚碳酸酯、涤纶聚酯
- 不稳定聚合物：PP、橡胶、PVC、尼龙等。



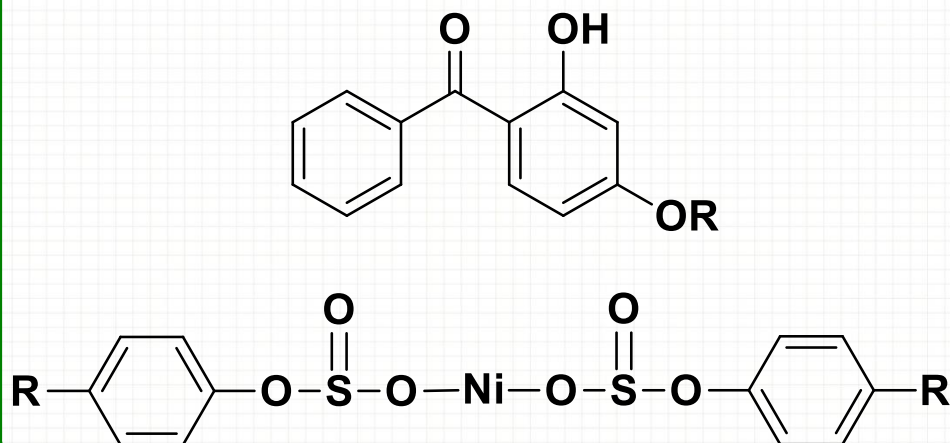
# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

### ● 光降解和光氧化降解\_光稳定剂

① 紫外光屏蔽剂 ② 紫外光吸收剂 ③ 紫外光猝灭剂

炭黑、TiO<sub>2</sub>、活性氧化锌







# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

- 老化和耐候性

- ① 材料的使用场合：海底、高温、化学腐蚀
- ③ 根据聚合物的结构特点采取措施





# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

- 可燃性与阻燃性

可燃物、氧、温度

- 可燃性能差异：易燃、缓慢燃烧、阻燃、自熄
- 燃烧产物的毒性



# 第九章 聚合物的化学反应

## 9.8 降解与老化

### ● 可燃性与阻燃性

- ① 减弱放热，加速散热，冷却降温，减少热解和可燃气体的产生，抑制气相燃烧
- ② 释放不可燃气体( $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ )或促进炭化、隔离氧，减弱传热和传质
- ③ 捕捉自由基，终止连锁氧化反应

P、N、Cl、Br、Sb、Al、  
Mg、B等元素化合物



# 第九章 聚合物的化学反应



作业：P263

习题：8、11

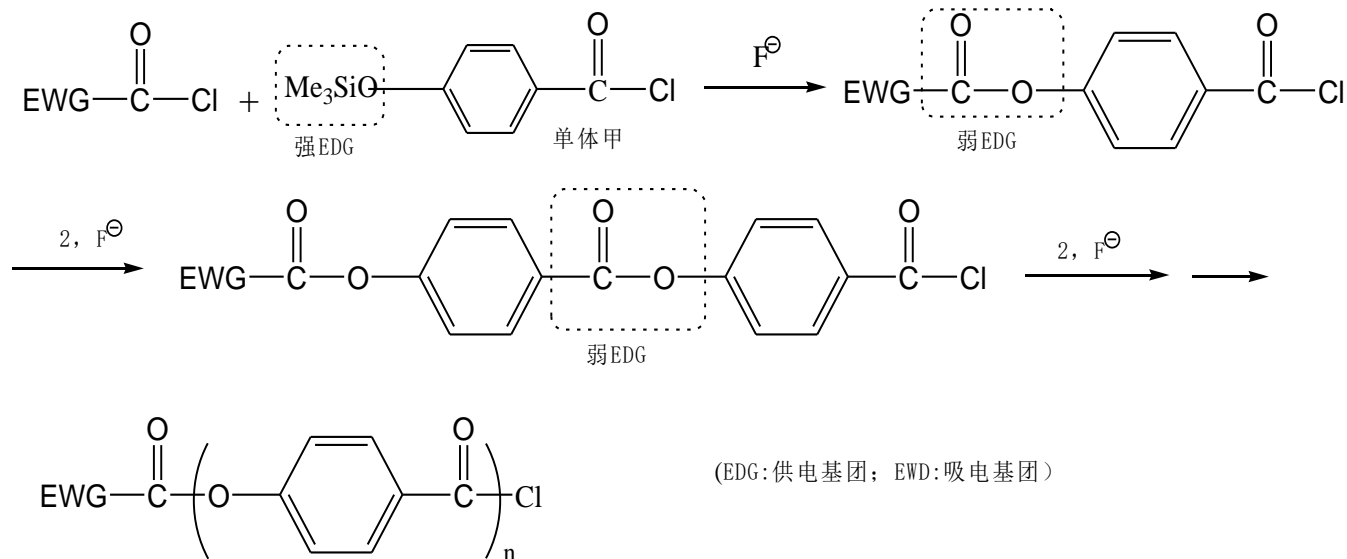
补充：聚合物降解的类型及采取的措施

# 高分子合成进展

- 活性聚合
  - 活性自由基聚合
  - 活性离子聚合
  - 活性缩合聚合
  - . . . . .
- 聚合物间反应（点击化学）
  - CuAAC
  - Thiolene
  - . . . . .
- 聚合物的合成设计
  - 重复单元、分子量、分子量分布、拓扑结构。 . . .
- 聚合物精密合成
  - Top

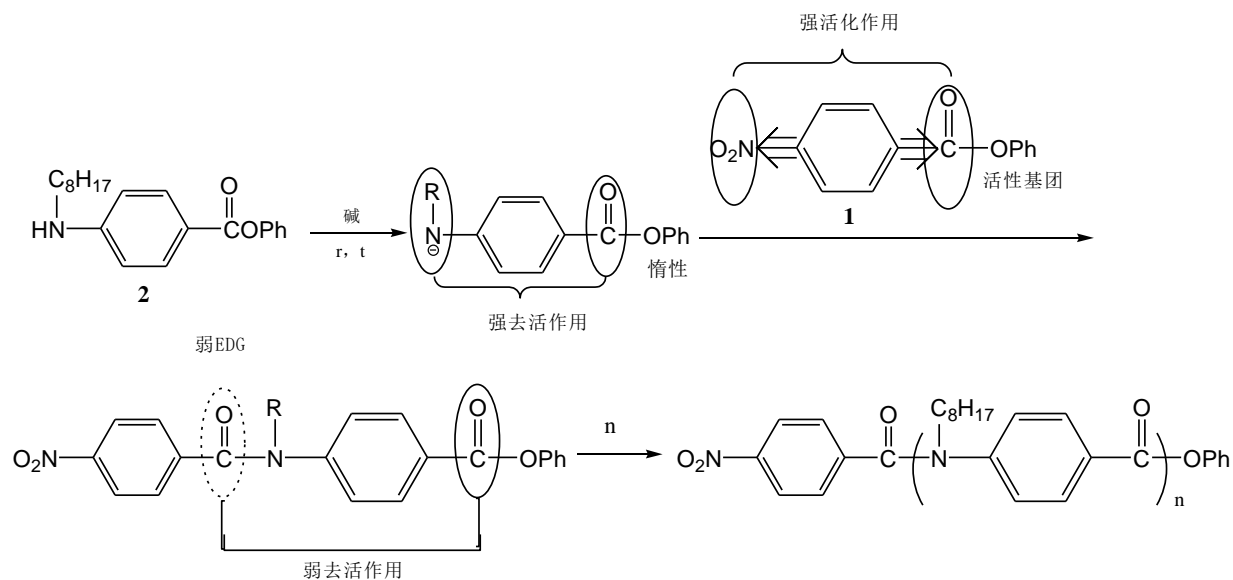


# 活性缩聚



概念

## 合成聚酰胺



# 点击化学

- **定义：** 利用易得的化学原料,通过快速高效,可靠的,又具有选择性的模块化的化学反应来实现碳杂原子之间的连接(C-X-C)。
- **特点：** (1)反应模块化,适用的范围广;(2)起始原料或反应物易得;(3)反应操作简单,条件温和,对水和氧气不敏感;(4)反应产率高,接近100%,几乎没有副产物;(5)产物易分离,提纯方便;(6)反应具有好的立体选择性;(7)对官能团和溶剂具有很高的容忍性。

# 点击化学

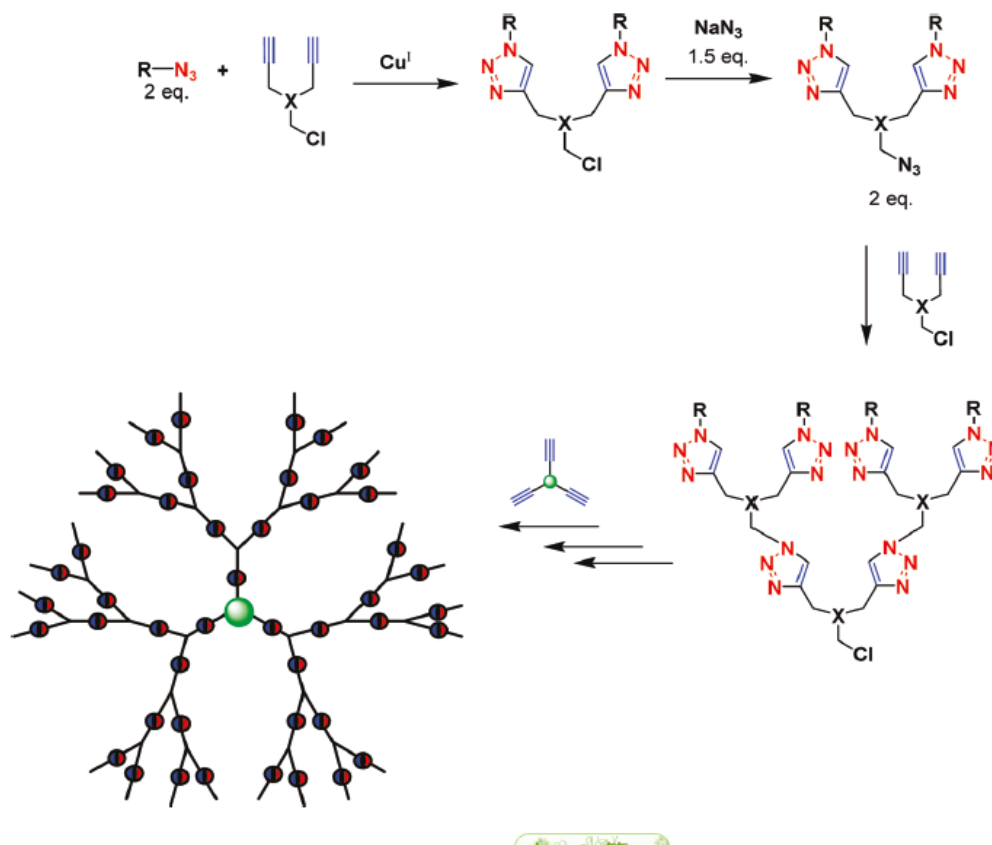
点击反应主要有4种类型：

- 环加成反应，特别是1, 3-偶极环加成反应，也包括杂环 Diels -Alder反应；
- 亲核开环反应，特别是张力杂环的亲电试剂开环；
- 非醇醛的羰基化学；
- 碳碳多键的加成反应。

# 点击化学

## 点击化学在大分子化合物合成中的应用：树枝状化合物的合成

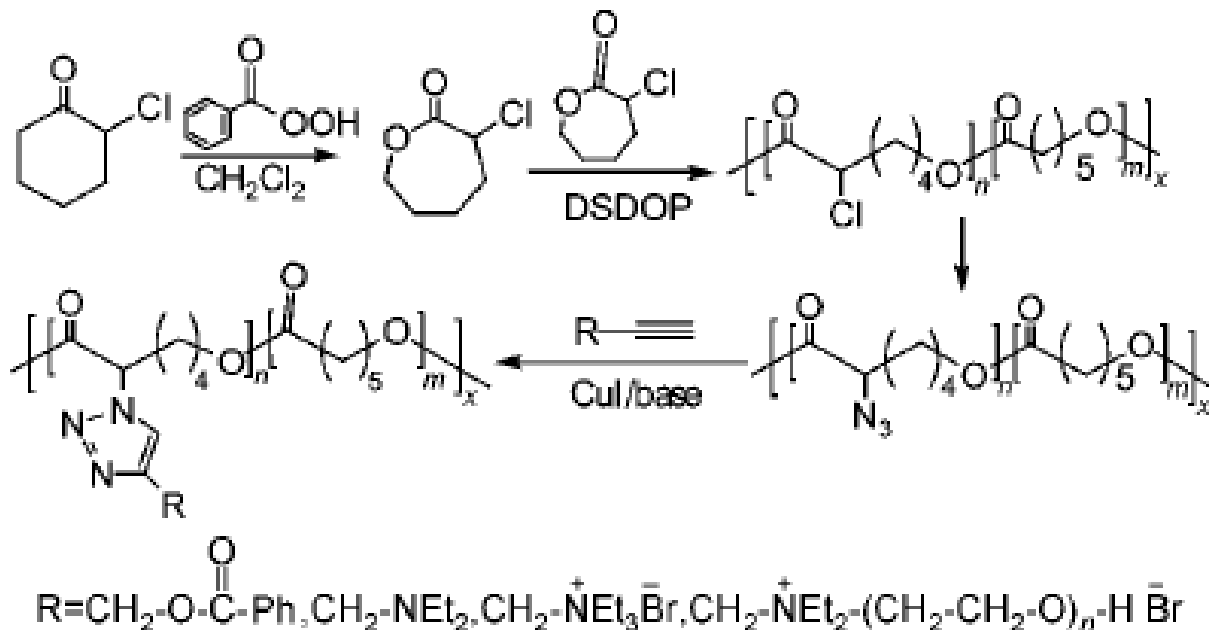
- Nierengarten等在富勒烯C60表面进行click-click双点击化学反应，在其表面结合上不同种类的化合物。
- Autruc等采用电极反应制备出聚乙二醇树枝状化合物，并将其覆盖在金纳米颗粒表面，有效地改善了金纳米颗粒的分散性。
- Kakkar等通过点击化学反应制备了具有不同结构的三臂树枝状分子。



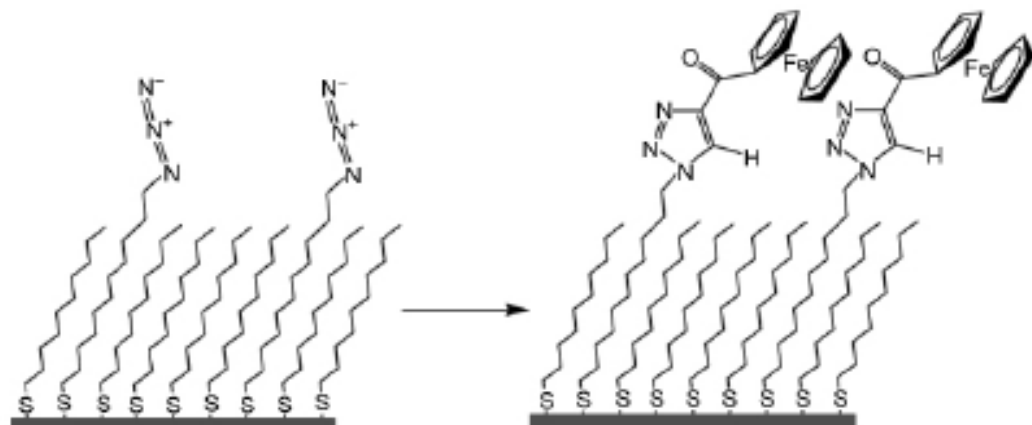


# 点击化学在功能聚合物合成中的应用

- Emrick等将点击化学应用于开发新型抗癌聚合物药物。
- Brown等通过二叠氮化物与三、四炔基化合物发生1,3偶极环加成反应，生成高稳定的1,2,3-三唑环化合物，制备出新型热固性树脂，可用作金属防腐剂和粘结剂。
- Tunca等采用“one-top”法合成ABC型嵌段共聚物。
- Reineke等在生物血清介质中，将海藻糖基团连接在DNA上，增加了DNA亲和力，与细胞表面更易结合。
- Lecomte等采用click反应对聚己内酯分子链进行修饰。聚己内酯链成功地接枝了羟基、ATRP引发剂以及聚乙二醇，并扩大应用于丙烯酸酯中。

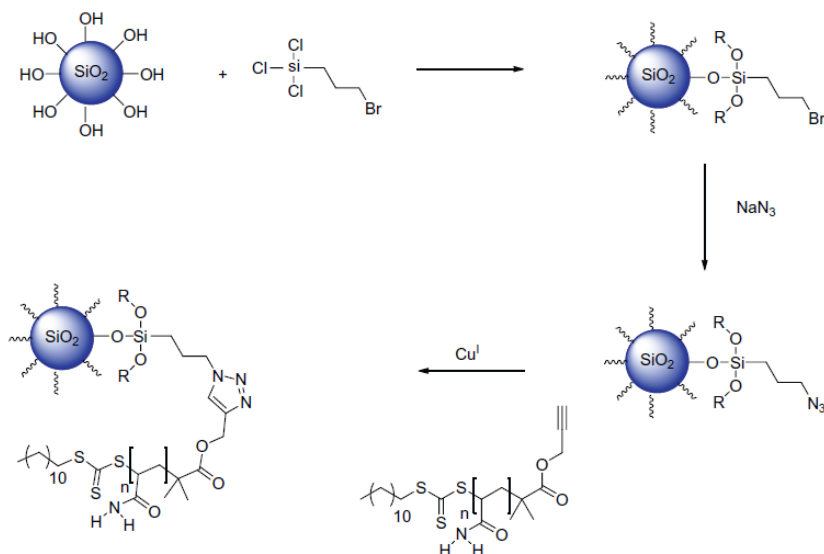


## 点击化学在电极表面修饰中的应用：



Collman等首次将点击化学应用到电极表面修饰的研究中（图4）。他们首先在Si表面覆盖一层金纳米颗粒，然后放置在叠氮十一烷基硫醇与烷基硫醇混合溶液中，在其表面形成混合单层薄膜，然后将电极浸渍在0.1M KPF<sub>6</sub>、0.5μM红菲绕啉二磺酸铜（II）乙炔-二茂铁混合溶液中，发生click反应，达到电极表面进行共价键合修饰的目的。

## 点击化学在多孔材料中的应用：

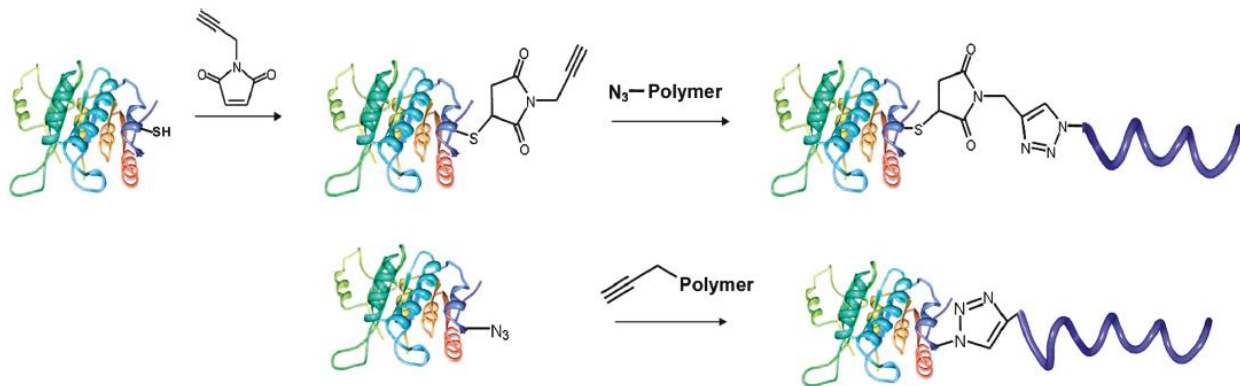
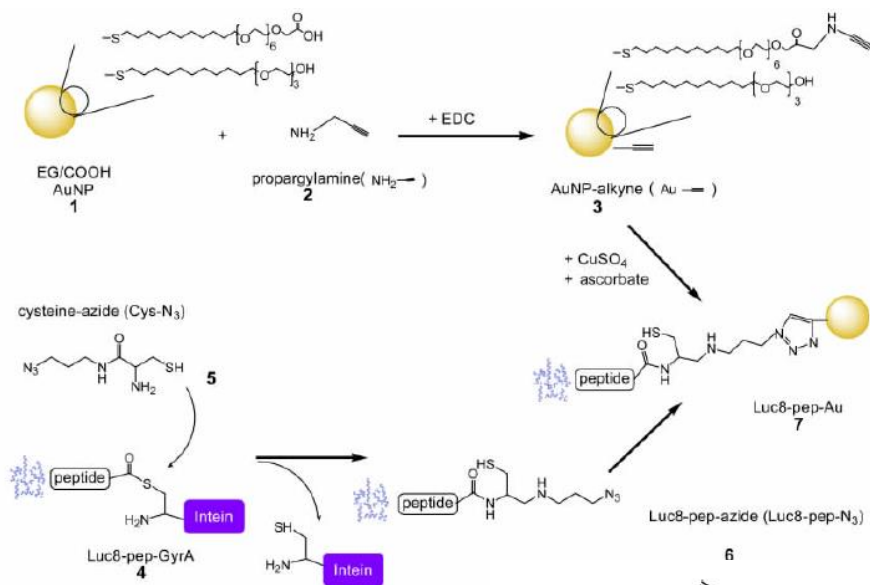


stidge等采用点击化学在多孔硅上进行聚乙二醇化，修饰其表面，有效地缓解了多孔表面高活性Si-Hx的钝化作用，以及使用过造成表面磨损后产生的不良影响。

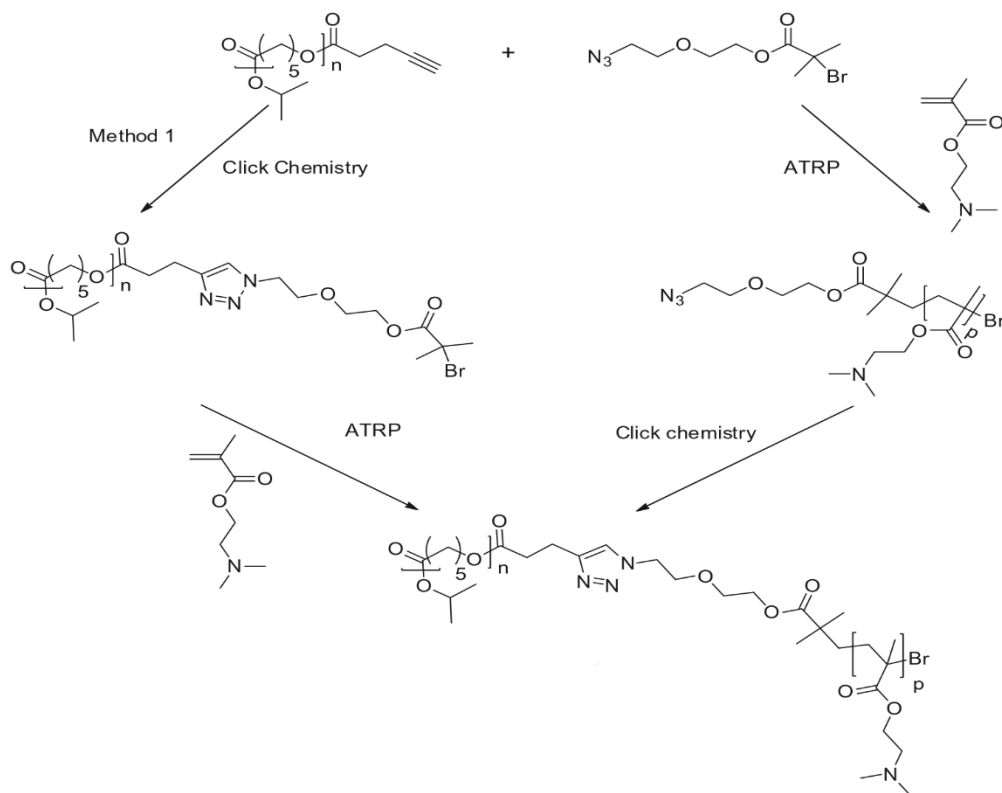
对多孔硅进行炔基功能化，再与叠氮功比的聚乙二醇进行点击化学反应。

## 点击化学在生物物质修饰中的应用：

- Rao等采用点击化学反应制备荧光生物传感器检测蛋白酶，他们先在金纳米颗粒表面结合上炔基化合物，再与叠氮修饰的荧光素酶发生点击化学反应，然后将蛋白酶水解click后得到的物质，水解的量与蛋白酶的浓度成一定比例关系，从而达到检测的目的。

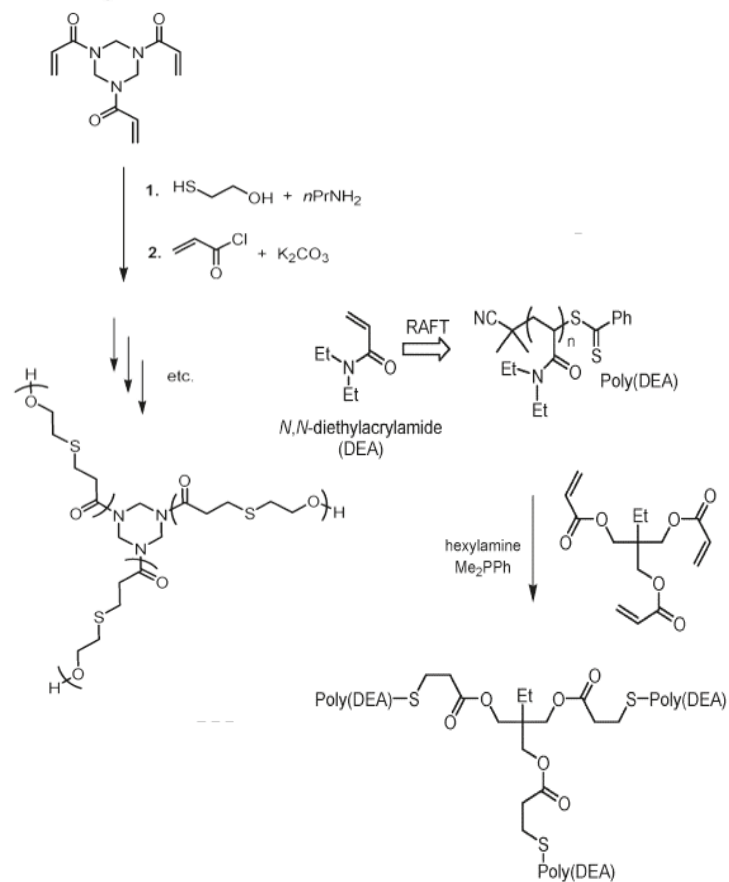


# 活性自由基聚合与点击化学连用



**ATRP-CuAAC**

## Thiol-Ene Stars



**RAFT-Thiolene**