



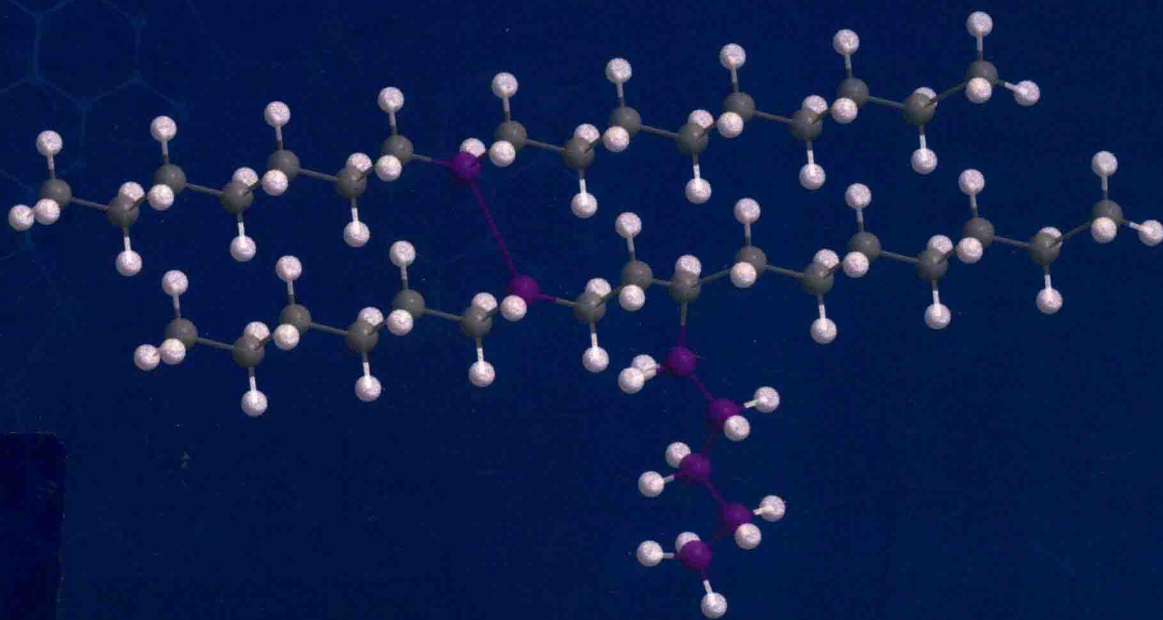
“十三五”江苏省高等学校重点教材

# Principles of Polymer Reaction

# 聚合物反应原理

主 编 赵彩霞 张洪文

副主编 杨宏军 邹国享



科学出版社



“十三五”江苏省高等学校重点教材（编号：2018-2-044）

# 聚合物反应原理

赵彩霞 张洪文 主 编  
杨宏军 邹国享 副主编



科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书在阐述聚合物反应的基本概念、反应原理和反应机理的基础上，主要对聚合物的接枝反应、聚合物的嵌段反应、聚合物的固相反应、聚合物的交联反应、聚合物的降解反应等聚合物化学反应进行了详细论述，并阐述了反应后聚合物的性能和应用领域。

本书可作为高等院校高分子材料与工程、材料学等相关专业本科生或研究生的专业课参考教材，也可供相关专业的工程技术人员参阅。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物反应原理/赵彩霞, 张洪文主编. —北京: 科学出版社, 2018.12

ISBN 978-7-03-059141-8

I. ①聚… II. ①赵… ②张… III. ①聚合物—化学反应 IV. ①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 242427 号

责任编辑: 胡 凯 许 蕾/责任校对: 彭 涛

责任印制: 张 伟/封面设计: 许 瑞

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

北京虎彩文化传播有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2018 年 12 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2019 年 6 月第二次印刷 印张: 10 1/2

字数: 249 000

定价: 49.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

# 前 言

聚合反应是 20 世纪发展起来的高分子合成反应理论,重点是由小分子聚合形成高分子的反应过程,其聚合类型主要为:逐步聚合、连锁聚合和开环聚合等,聚合反应的理论已经较为系统和成熟。随着高分子化学的发展,对聚合物进行再次化学反应以实现聚合物材料性能的大幅度提高,或者赋予聚合物新功能的思路和工作已有许多研究者开展。然而,该类型的反应理论和反应方法还不具有系统性,因此本书对已经工业化的聚合物反应和研究者的研究工作进行系统地归纳和总结。

聚合物反应是以聚合物为研究对象,研究聚合物分子链上、分子链间基团的变化,以及聚合度变化的化学反应过程。聚合物反应原理是建立在高分子化学、高分子物理、高分子成型加工等相关学科基础上的一门学科。通过聚合物的化学反应,进一步拓宽了聚合物的应用领域,大大提高了聚合物的工业应用价值。

本书主要定位为高等院校高分子材料与工程、材料学等相关专业本科生或研究生的专业课参考教材。全书共分七章,第一章是聚合物反应原理概述,第二章是聚合物反应机理,第三章是聚合物的接枝反应,第四章是聚合物的嵌段反应,第五章是聚合物的固相反应,第六章是聚合物的交联反应,第七章是聚合物的降解反应。

本书由常州大学赵彩霞、张洪文主编,杨宏军、邹国享副主编。第一章由赵彩霞、杨宏军编写,第二章由杨宏军编写,第三章至第六章由赵彩霞编写,第七章由邹国享、张洪文编写。张洪文对全书进行了认真审阅并统稿。

在编写过程中,编者参考和引用了一些材料科学工作者的研究成果、资料和图片,在此表示深深的敬意和感谢。

由于作者的水平有限,书中难免有疏漏和不足,敬请广大读者批评指正。

编 者

2018 年 8 月

# 目 录

## 前言

第一章 聚合物反应原理概述	1
第一节 聚合物反应的类型及特点	1
一、聚合物反应的类型	1
二、聚合物反应的特点	1
第二节 聚合物反应活性的影响因素	4
一、物理因素	4
二、化学因素	5
三、其他因素	7
第三节 聚合物反应的发展	7
一、聚合物反应的新技术	8
二、聚合物反应与成型加工过程相结合	8
思考习题	8
参考文献	9
第二章 聚合物反应机理	10
第一节 缩合与缩聚反应	11
一、缩合反应	11
二、缩聚反应	15
第二节 加成与加聚反应	17
一、加成反应	17
二、加聚反应	19
第三节 点击化学反应	28
一、叠氮-炔基环加成点击反应	29
二、巯基-烯烃点击反应	29
三、狄尔斯-阿尔德点击反应	30
四、亲核开环点击反应	31
五、成脞点击反应 (oxime click formation)	31
思考习题	31
参考文献	31
第三章 聚合物的接枝反应	33
第一节 聚合物的接枝反应概述	33

一、接枝聚合物的结构和性质 .....	33
二、聚合物接枝反应原理 .....	33
三、聚合物接枝反应方法 .....	35
第二节 聚合物的接枝反应 .....	36
一、不饱和聚合物的接枝反应 .....	36
二、饱和聚合物的接枝反应 .....	37
三、接枝反应的影响因素 .....	43
第三节 接枝物的表征 .....	45
一、化学滴定法 .....	46
二、红外光谱法 .....	47
三、核磁共振分析法 .....	48
第四节 接枝聚合物的应用 .....	48
一、在 高分子合金中的应用 .....	48
二、在复合材料中的应用 .....	51
思考习题 .....	52
参考文献 .....	52
<b>第四章 聚合物的嵌段反应</b> .....	<b>55</b>
第一节 概述 .....	55
第二节 嵌段聚合物的性质 .....	56
一、玻璃化转变温度 .....	56
二、力学性能 .....	57
三、透光性 .....	58
四、增容性能 .....	58
第三节 嵌段聚合物的合成 .....	59
一、顺序加料活性聚合法 .....	59
二、聚合物端基间的相互反应 .....	61
三、聚合物端基的再生长聚合 .....	64
四、其他方法 .....	67
第四节 嵌段聚合物的鉴别与结构表征 .....	67
一、嵌段聚合物的鉴别 .....	68
二、嵌段聚合物的结构表征 .....	70
第五节 嵌段聚合物的应用 .....	74
一、弹性体 .....	74
二、增韧增容材料 .....	77
三、自组装材料 .....	77
思考习题 .....	81

参考文献	82
<b>第五章 聚合物的固相反应</b>	<b>83</b>
第一节 固相缩聚的原理	83
一、固相缩聚的特点	83
二、固相缩聚的工艺流程	84
三、固相缩聚的工艺条件	85
四、分散相辅助固相缩聚	86
第二节 PET 的固相缩聚	88
一、PET 的固相缩聚反应	88
二、PET 固相缩聚的影响因素	90
三、PET 固相缩聚模型	93
四、PET 固相缩聚工艺	94
第三节 聚合物的固相接枝反应	98
一、聚丙烯固相接枝反应机理	98
二、聚丙烯固相接枝单体	100
三、聚丙烯固相接枝反应工艺	101
思考习题	103
参考文献	103
<b>第六章 聚合物的交联反应</b>	<b>105</b>
第一节 聚乙烯的交联反应	105
一、高能辐射交联	105
二、过氧化物交联	107
三、硅烷交联法	108
四、紫外光交联	111
五、交联聚烯烃的应用	112
第二节 橡胶硫化反应	113
一、概述	113
二、橡胶在硫化过程中结构及性能的变化	114
三、无促进剂的橡胶硫黄硫化反应	114
四、含促进剂硫黄硫化反应	117
五、非硫黄硫化体系的硫化反应	122
思考习题	126
参考文献	127
<b>第七章 聚合物的降解反应</b>	<b>128</b>
第一节 影响聚合物降解的因素	128
第二节 聚合物的热降解	129

一、热降解反应的基本类型	129
二、影响聚合物热降解反应的因素	131
三、聚合物热降解的典型实例	132
第三节 聚合物的光降解	136
一、聚合物光降解机理	137
二、影响聚合物光氧降解的因素	143
第四节 聚合物的生物降解	143
一、聚合物生物降解反应机理	143
二、影响聚合物生物降解的因素	144
三、聚合物的生物降解性	146
第五节 聚合物加工中降解的评价方法	148
一、熔体流动速率方法	148
二、相对分子质量及其分布的测定	149
三、流变方法	149
四、黄色指数法	150
第六节 聚丙烯的可控降解	150
一、聚丙烯的可控降解机理	150
二、可控降解法制备高流动性聚丙烯的影响因素	153
第七节 高分子材料的裂解回收	154
一、热裂解	155
二、催化裂解	157
思考习题	159
参考文献	159



# 第一章 聚合物反应原理概述

聚合物作为 20 世纪发展起来的新材料，其综合性能优越、成型工艺相对简便以及应用领域极其广泛，因而获得了较为快速的发展。然而，高分子材料又有诸多需要克服的缺点。以塑料为例，许多聚烯烃塑料品种与极性聚合物材料（如尼龙（PA））进行混合时，由于极性的差异使两者的相容性很差而难以获得良好的机械性能，诸如此类的问题都要求对聚合物进行改性。用以改善、强化或展现聚合物某些或某一特定性能为目标的工艺方法，通称为聚合物改性（polymer modification）。可以说，聚合物反应原理这门课程就是在不断对聚合物进行改性中发展起来的。对聚合物进行化学改性使聚合物材料的性能大幅度提高，或者被赋予新的功能，进一步拓宽了聚合物的应用领域，大大提高了聚合物的工业应用价值。

聚合物反应是以聚合物为研究对象，研究聚合物分子链上、分子链间基团的变化，以及聚合度变化的化学反应过程。聚合物反应原理课程是建立在高分子化学、高分子物理、高分子成型加工等相关学科基础上的一门学科。通过聚合物的化学反应，在理论上可以研究聚合物的结构，同时具有广泛的实际应用<sup>[1,2]</sup>。

## 第一节 聚合物反应的类型及特点

### 一、聚合物反应的类型

聚合物反应种类很多，所以难以按反应机理进行分类，而是根据基团的变化（侧基和端基）和聚合度进行分类<sup>[3]</sup>：

（1）相似转变。聚合物与小分子化合物作用，仅限于基团（侧基和/或端基）转变而聚合度基本不变的反应，称作（聚合度）相似转变。聚合物相似转变在工业上应用很多，如纤维素的酯化、聚醋酸乙烯酯的水解、聚乙烯的氯化、含芳环高分子的取代反应等。

（2）聚合度变大的反应。如接枝、嵌段、扩链、交联等。

（3）聚合度变小的反应。如降解等。

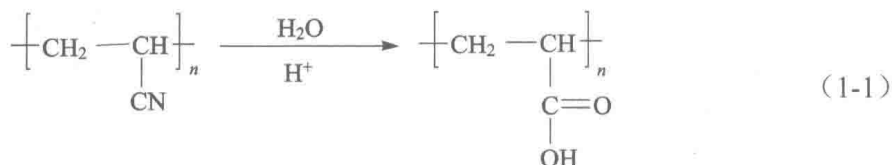
聚合物化学改性多属聚合度基本不变（主要为基团变化的反应）或变大的反应。聚合物的老化则往往是降解反应，有时也伴有交联反应。

### 二、聚合物反应的特点

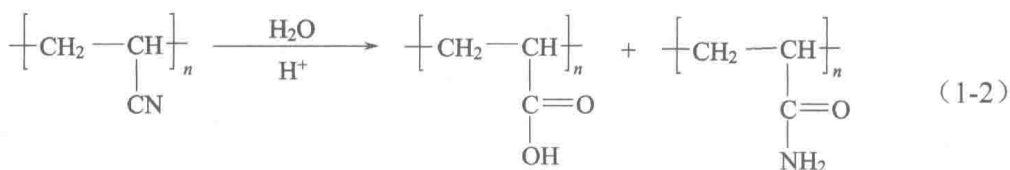
聚合物可同有机小分子一样进行许多化学反应，例如氢化、卤化、硝化、磺化、醚化、酯化、水解、醇解等。与有机小分子的化学反应相比，聚合物化学反应有四大特点。

## 1. 化学反应方程式的局限性

在小分子有机化学反应中，用化学反应方程式就可以表示反应物和产物之间的变化及其定量关系。但是，聚合物的化学反应虽也可用反应式来表示，其意义却有很大的局限性。如聚丙烯腈的水解：

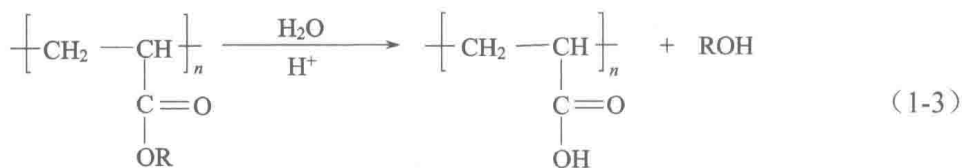


实际上，存在的情况是



由此可见，化学反应方程式远无法完全表述聚合物的种类和反应程度。

又如聚丙烯酸酯水解：

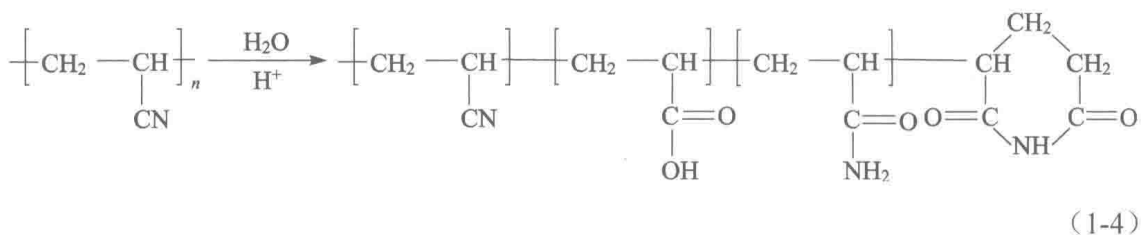


方程式仅仅表示了大分子链上任意结构单元的水解过程，却未能表明分子链上有多少结构单元参与反应，更不能理解为所有酯基全部转化。因此，在聚合物的化学反应中要用官能团转化的百分率（或官能团反应程度）来表示反应进行的程度。

## 2. 反应产物的不均匀性与复杂性

通过聚合物可以发生与小分子类似的化学反应，但是与小分子化学反应不同，制取大分子链中含有同一重复单元的“纯的”高分子是极为困难的，甚至可以说是不可能的。原因是聚合物的化学反应中，官能团的转化率不可能达到 100%，而且在反应过程中，起始官能团和反应各阶段形成的新官能团，往往同时连接在同一个大分子链上。由此，小分子的产率和转化率等概念与大分子的反应有很大区别。

以聚丙烯腈水解制取聚丙烯酸为例：





意味着新物质的形成。

## 第二节 聚合物反应活性的影响因素

就单个基团而言，聚合物的反应活性与同类小分子相同。但是，这些基团受限于聚合物链结构以及所处的环境，其活性往往小于同类小分子。影响聚合物基团反应的因素主要有物理因素和化学因素两种<sup>[4,5]</sup>。

### 一、物理因素

#### 1. 聚合物的形态

(1) 结晶：对于结晶聚合物而言，其结构中同时存在晶区和非晶区，但是由于晶区链段排列紧密，小分子不易扩散进去，因此反应只能发生在非晶区。例如，结晶度 60%~70%的 PVA 纤维与甲醛反应，只能进行 30%~40%的缩醛化。此外，聚乙烯的氯化、纤维素的乙酰化、聚对苯二甲酸乙二醇酯的氨解等许多聚合物反应体系中都出现了这种现象。

(2) 相态：对于非晶聚合物而言，玻璃化转变温度是其聚合物链段开始移动的最低温度。低于玻璃化转变温度，聚合物处在玻璃态，聚合物链段被冻结，小分子不易扩散，化学反应难以进行。高于聚合物玻璃化转变温度，或聚合物处在溶胀状态，小分子才能有效地与聚合物链段上的官能团发生反应。这也是苯乙烯和二乙烯基苯的共聚物在进行磺化和氯甲基化反应时必须先溶胀的原因。

#### 2. 溶解性能

聚合物发生化学变化时，随着反应的进行，参与反应的聚合物的物理性能也会随之改变。例如，聚合物原来溶于溶剂，经化学变化后，大分子链上某些化学基团发生了变化，这种“新”的聚合物可能依旧溶于原来的溶剂中，也可能从原来溶剂中沉淀出来或形成凝胶状。如果这时反应尚未达到预定终点（某一反应程度），这种溶解性能的改变将对反应的进一步进行产生很大的影响。

当聚合物的化学反应在产生沉淀或在不良溶剂中大分子链缠结而呈凝胶状的情况下进行，一般反应的进行会受阻碍，反应速率下降，官能团转化率也不能得到有效提高。

当聚合物的官能团（基团）反应始终在黏度不大的溶液中进行时，反应速率与小分子同系物的反应速率相近。若溶液黏度较大，反应速率就较低。

在非均相反应体系中，如果选择适当的溶胀剂，使聚合物处于溶胀状态下进行反应，则有利于反应试剂扩散到聚合物分子链的官能团处，从而提高反应速率与反应程度。

需要指出的是，在聚合物的化学反应过程中溶解度的变化可能非常复杂。以聚乙烯在 80℃ 的脂肪烃或芳烃溶剂中进行的氯化反应为例，聚合物的溶解度首先随氯化程度的提高而增大；氯化程度达到 30% 时，进一步提高氯化程度，聚合物溶解度反而下降；氯化程度达到 50%~60% 以后，产物的溶解度又随氯化程度的提高而增大。这种溶解性的

变化为我们展示了聚合物反应过程中存在的一些问题，当准备合成反应时，必须考虑反应速率随溶解度的变化。在极端情况下，聚合物不溶于反应介质，如果小分子试剂不能扩散进入或穿过聚合物，反应的最高转化率就会受到限制。

### 3. 扩散速率

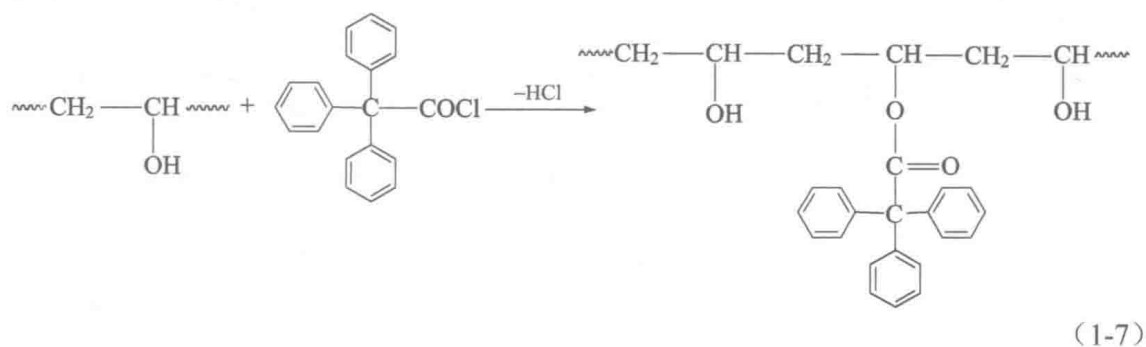
聚合物在进行端基官能团反应时，其反应活性往往随着反应介质黏度的变化而变化。在溶液中，聚合物的反应活性与链段的活动能力有关，随着反应介质的黏度增加，不仅聚合物分子链的活动受到限制，甚至链段的运动也受到影响，最终聚合物的反应活性受到影响。例如，在利用两种聚合物的端基反应生成两嵌段聚合物的过程中，随着聚合体系黏度的增大，链段的运动受到限制，使得反应速率下降。

## 二、化学因素

以上讨论了影响聚合物化学反应的物理因素，此外聚合物邻近基团的位阻效应、电子效应和基团孤立化效应等化学因素均可影响到邻近基团的活性和基团的转化程度。

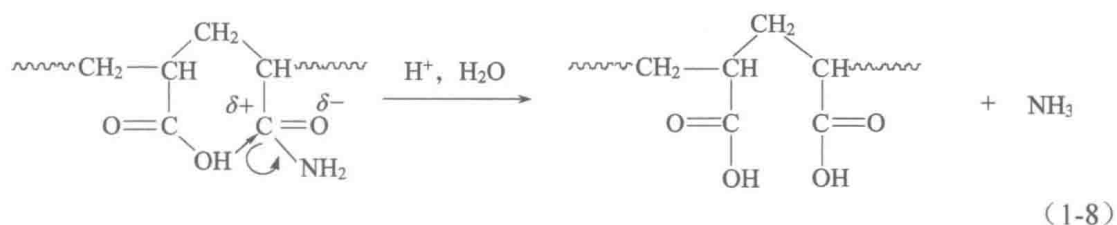
### 1. 邻近基团的位阻效应

当反应官能团靠近聚合物主链，或官能团处于空间位阻较高的环境中，或小分子反应物的体积较大时，聚合物的活性会受到空间位阻效应的影响。如 PVA 的三苯乙酰化反应：



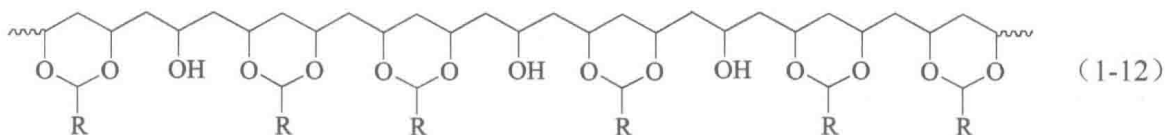
### 2. 邻近基团的电子效应

邻近基团的静电效应可降低或提高官能基的反应活性。如聚丙烯酰胺的水解反应速率随反应而增加，原因是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，促进了水解，其反应如下：

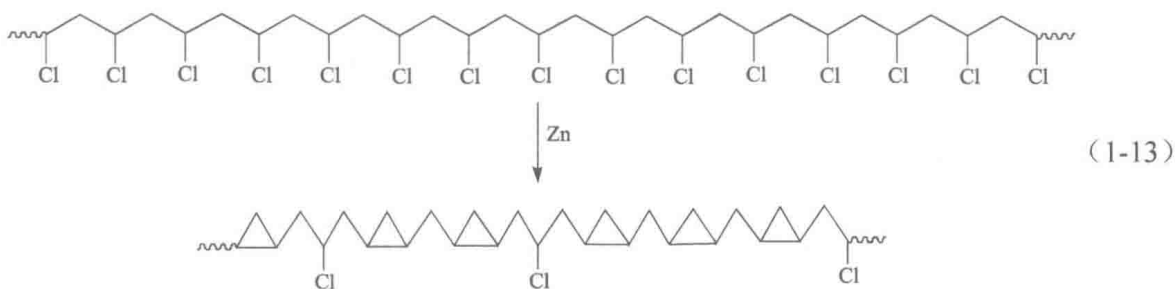




当缩醛化反应随机进行反应到转化率较高时，大分子链上总有一部分孤立的未反应的羟基残留下来。按统计计算结果显示，羟基的转化率最高达 86.5%，实验测得为 85%~87%，与理论值相符，86.5%是基团成对反应的极限值。



再例如，聚氯乙烯在锌作用下脱氯反应也有官能团孤立化效应，其极限值也在 86.5% 附近。其反应如下：



对这类反应，当官能团反应程度已达 86% 左右后，无须再延长反应时间，否则会发生分子间交联等副反应，致使产品性能变坏。

### 三、其他因素

对不同聚合物分子间的官能团反应研究表明，只有当两种聚合物非常相似，两种聚合物线团之间可以互穿时，两种聚合物分子之间才能发生反应。但是，聚合物的混合过程是一个高度吸热过程，因此大部分聚合物线团之间都不会互穿，不能发生两聚合物官能团之间的反应。对于不相似的聚合物，只有当聚合过程高度放热时，聚合物官能团才能发生反应。

此外，聚合物链的构象也能影响聚合物的活性。聚合物链是以紧缩线团还是以舒展线团的形式存在，会对聚合物官能团可接近程度和小分子试剂的局域浓度产生影响。

最后，在很多聚合物中，官能团并不是等活性的。

## 第三节 聚合物反应的发展

通过聚合物反应可以实现对聚合物的化学改性。聚合物的化学反应是改变大分子链上的原子或原子团的种类、改变分子链段组成以及分子链结构的一类反应，从而赋予聚合物新的性能，扩大了应用领域。

聚合物化学反应的应用甚至比物理共混还要早。橡胶的交联就是一种早期的聚合物反应。接枝和嵌段方法在聚合物改性中应用广泛。接枝共聚物中，应用最为普遍的是 ABS（丙烯腈、丁二烯及苯乙烯的共聚共混物），这一材料优异的性能和相对低廉的价格，使

它在诸多领域广为应用。嵌段共聚物的成功范例之一是热塑性弹性体，它是一种既能像塑料一样成型加工，又具有橡胶般弹性的新型材料。

为了满足不同用途，利用聚合物反应对高分子材料进行改性以达到预期的目的已经成为一种有效的手段。目前，聚合物反应的发展趋势主要有两点。

### 一、聚合物反应的新技术

通过聚合物反应技术，可以用少量的几种树脂获得多种性能优异的改性新品种。一般来说，在已有聚合物的基础上进行化学改性比合成新的聚合物并使之工业化更为容易。这些聚合物反应在一般的塑料、橡胶加工设备中较为容易被实现，往往能解决工业生产中不少的具体问题。因此，高分子材料改性越来越受到工业界的普遍重视。高分子材料改性使材料的性能大幅度提高或者被赋予新的功能，进一步拓宽了高分子材料的应用领域，大大提高了高聚物的工业应用价值。

对聚合物进行改性可以在成本较低的情况下使高分子材料获得全新的性能。目前，聚合物改性技术重点是接枝共聚技术、嵌段共聚技术、交联互穿网络技术，可实现高分子材料品种多样化、系列化、差别化、功能化、高性能化。可以预见，在今后，高分子材料化学改性仍将是高分子材料科学与工程领域研究的热点之一。

### 二、聚合物反应与成型加工过程相结合

挤出机处理高黏度聚合物具有独特的功能。挤出机能熔化、挤出、混合聚合物及对聚合物排气、脱挥发物，这些功能可以追溯到 20 世纪早期的聚合工业起步阶段，这些功能也是化学反应器所需要的。

聚合物的化学反应为了避开高黏度，一直是在稀释系统中进行的。近几十年来，随着挤出技术的不断进步，我们注意并认识到挤出机可以扩展应用到反应领域。在过去 30 多年中，能源和环境保护变得越来越重要，这种早期的认识必然要和聚合物工业增长的需要相关联。

因此，利用反应挤出技术实现聚合物反应改性，其发展前景十分广阔。在聚合物合成方面，由于反应挤出技术能实现大批量、多品种、专门化生产部分高聚物品种，因而应用也十分广泛，国内已开发出聚酰胺和热塑性聚氨酯的双螺杆反应挤出机及成套技术。高分子材料的反应挤出技术由于有高新技术的优点和工业生产的迫切需求，将有可能成为高分子材料改性的主要手段，成为生产高性能工程塑料的方法。今后反应挤出发展的侧重点为：对反应机理的探讨，尤其是对高黏度、高温、强剪切环境下材料性能的研究；对反应挤出设备的研制，以便更好地适应反应挤出的特征；反应挤出产品的多方位开发，使更多的聚合物反应可以通过反应挤出得到实现。

### 思考习题

(1) 按聚合物的聚合度变化，聚合物的化学反应如何分类？举例说明。



- (2) 何为聚合物的相似转变? 举例说明其在制备功能型高分子材料方面的应用。
- (3) 与有机小分子的化学反应相比, 聚合物的化学反应有哪些特点?
- (4) 影响聚合物反应的因素有哪些? 为什么聚合物反应的速率远低于小分子?
- (5) 解释下列名称: 聚合物邻近基团的位阻效应、电子效应和基团孤立化效应。
- (6) 碱性条件下为什么聚丙烯酰胺的水解程度都小于 70%?

### 参 考 文 献

- [1] 潘祖仁. 高分子化学. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 何曼君. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2007.
- [3] 赵振河. 高分子化学和物理. 北京: 中国纺织出版社, 2003.
- [4] 韩哲文. 高分子科学教程. 上海: 华东理工大学出版社, 2001.
- [5] 威亚光, 薛叙明. 高分子材料改性. 北京: 化学工业出版社, 2005.