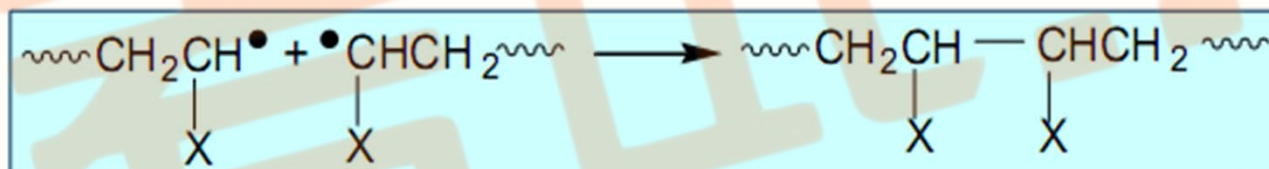


3.4 自由基聚合机理

偶合终止 (Coupling)：两链自由基独电子相互结合成共价键的终止反应。

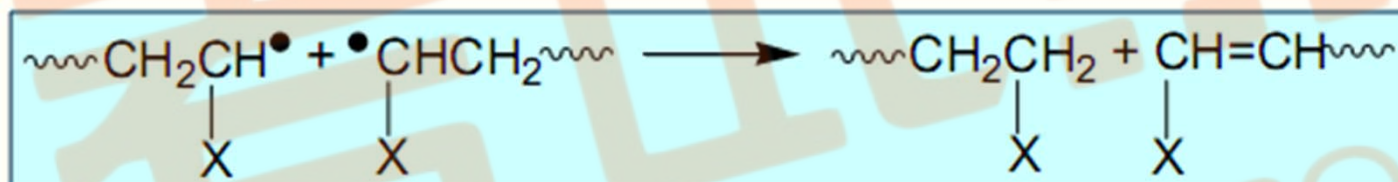


偶合终止的结果：

- 大分子的聚合度DP为两个链自由基重复单元数之和。
- 引发剂引发且无链转移时，大分子两端均为引发剂残基。

3.4 自由基聚合机理

歧化终止 (Disproportionation) : 某链自由基夺取另一自由基氢原子或其它原子的终止反应。



歧化终止的结果:

- DP与链自由基中的单元数相同;
- 每条大分子只有一端为引发剂残基, 另一端为饱和或不饱和 (两者各半)。

3.4 自由基聚合机理

终止方式与单体种类、聚合条件有关

表3-5

偶合终止活化能低，低温下进行；
歧化终止活化能高，高温下进行

链终止的特点：

- E_t 很低，8~21kJ/mol，甚至为零；
- R_t 极高；
- 双基终止易受扩散控制

3.4 自由基聚合机理

链终止和链增长是一对竞争反应

终止速率常数远大于增长速率常数，但从整个聚合体系宏观来看，反应速率还与反应物的浓度成正比，

单体浓度 $[M] \gg$ 自由基浓度 $[M\cdot]$

(1~10mol/l) (10⁻⁷~10⁻⁹mol/l)

R_p (增长总速率) $\gg R_t$ (终止总速率)

3.4 自由基聚合机理

❖ 链转移 (Chain Transfer) :



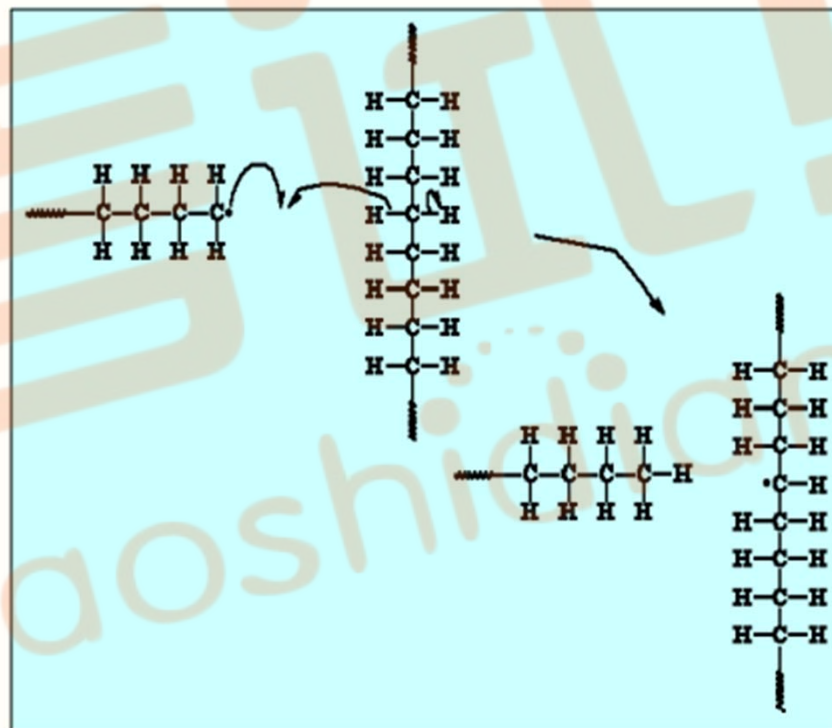
链自由基 $\xrightarrow{\text{夺取原子}}$

从单体 (Monomer)
 从溶剂 (Solvent)
 从引发剂 (Initiator)
 从大分子 (Macromolecule)

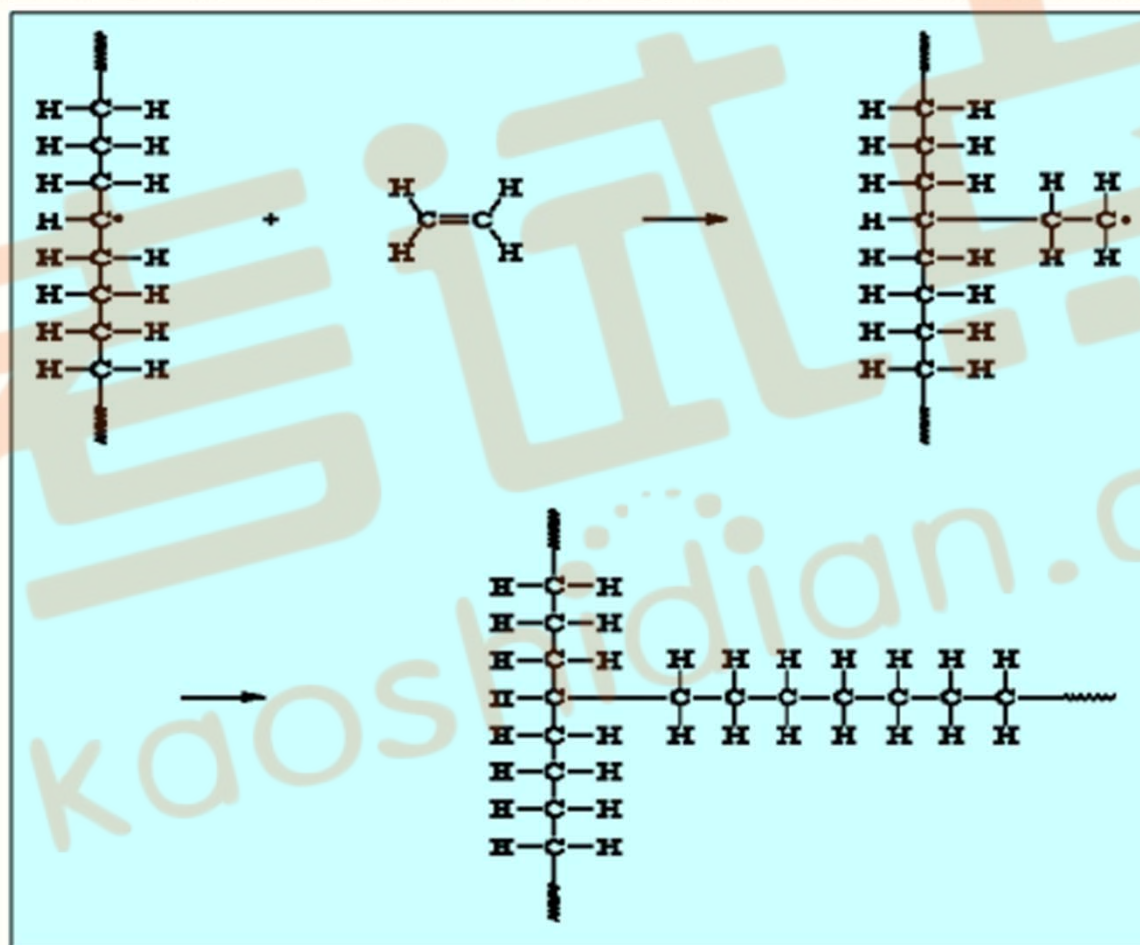
失去原子的分子成为自由基, 继续新链增长 (链转移), 链转移反应不仅将影响聚合物的分子量, 也常常形成支链。

3.4 自由基聚合机理

Chain Transfer



3.4 自由基聚合机理



3.4 自由基聚合机理

2) 自由基聚合特征

- ❖ 在微观上可区分为链引发、增长、终止、转移等基元反应，并可概括为：慢引发、快增长、速终止。引发速率最小，所以引发速率是控制聚合速率的关键。
- ❖ 只有链增长反应才使聚合度增加。一个单体自由基从引发，经增长和终止（或链转移），转变成大分子，时间极短，不能停留在中间阶段，反应混合物主要由单体和聚合物组成。在聚合过程中，聚合度变化较小。

3.4 自由基聚合机理

- ❖ 在聚合过程中，单体浓度逐步降低，聚合物浓度相应提高。延长聚合时间主要是提高转化率，对分子量影响较小。
- ❖ 少量阻聚剂(0.01~0.1%)则足以使自由基聚合反应终止。

3.5 引发剂

链引发是控制聚合速率和
聚合物分子量的关键反应

引发剂：分子结构上具有弱键、易分解产生自由基进而引发单体聚合的物质。

❖ 引发剂

在聚合过程中逐渐被消耗，残基成为大分子末端，不能再还原成原来的物质。

❖ 催化剂 (Catalyst)

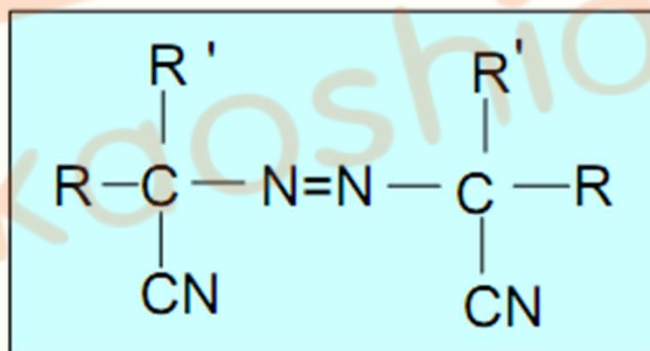
仅在反应中起催化作用，能加快反应速度，但不参与反应，反应结束后仍以原状态存在于体系中的物质。

3.5 引发剂

1) 引发剂类型

- ❖ 偶氮化合物 (Azo Compound)
- ❖ 过氧化物 (Peroxide)
- ❖ 氧化—还原体系 (Redox System)

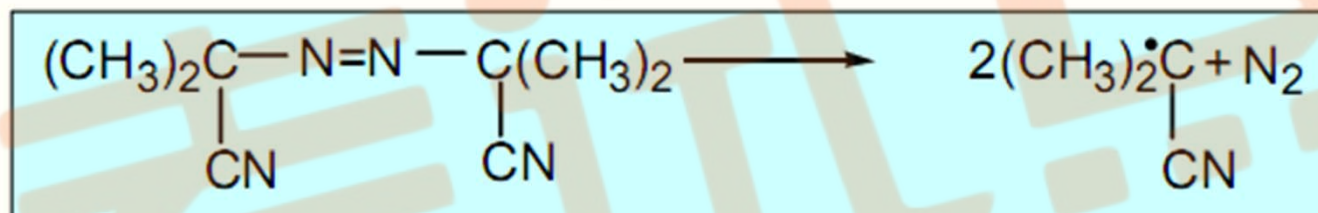
偶氮类引发剂 (Azo Initiator)



R、R'为烷基，结构可对称或不对称

3.5 引发剂

偶氮二异丁腈 AIBN (2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile)



异丁腈自由基

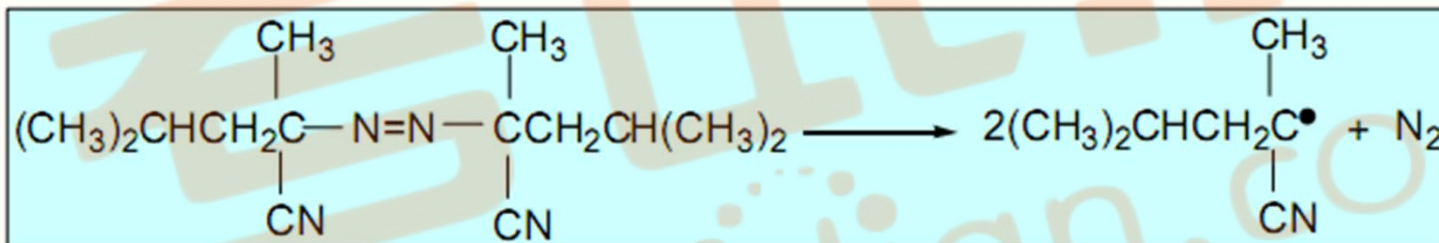
特点:

- 一级反应，形成一种自由基；
- 分解速率慢， $k_d=10^{-5} \sim 10^{-6}$ (50 ~ 60℃)，活性低；
- 较稳定，可以安全贮存；
- 有毒。

3.5 引发剂

偶氮二异庚腈 (ABVN)

ABVN是在AIBN基础上发展起来、活性较高（中活性）的偶氮类引发剂。



偶氮类引发剂分解时有 N_2 逸出：

- 可用来测定它的分解速率；
- 工业上可用作泡沫塑料的发泡剂。

3.5 引发剂

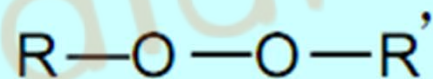
❖ 过氧类引发剂 (Peroxide Initiator)

$\left\{ \begin{array}{l} \text{有机过氧化物} \\ \text{无机过氧化物} \end{array} \right.$

弱过氧键 (O-O)，加热易均裂成2个自由基

● 有机过氧化物——过氧化氢的衍生物

有机过氧化物通式:



R, R': H、烷基、酰基、碳酸酯等，可以相同或不同。

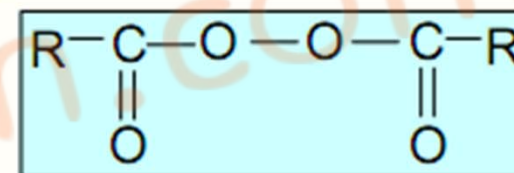
3.5 引发剂

有机过氧化物引发剂主要类型：

过氧化二烷基 (Alkyl Peroxide) : 如
过氧化二异丙苯



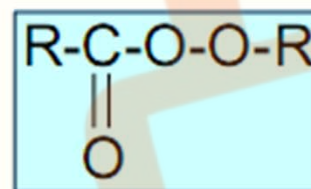
过氧化二酰基 (Acyl Peroxide) : 如
过氧化二苯甲酰 (BPO)



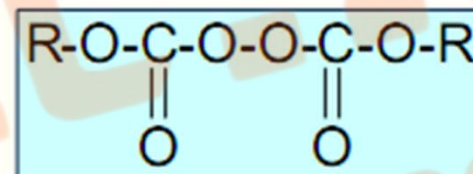
这两类属低活性引发剂

3.5 引发剂

过氧化酯类 (Perester) :
如过氧化特戊酸特丁酯 (BPP)



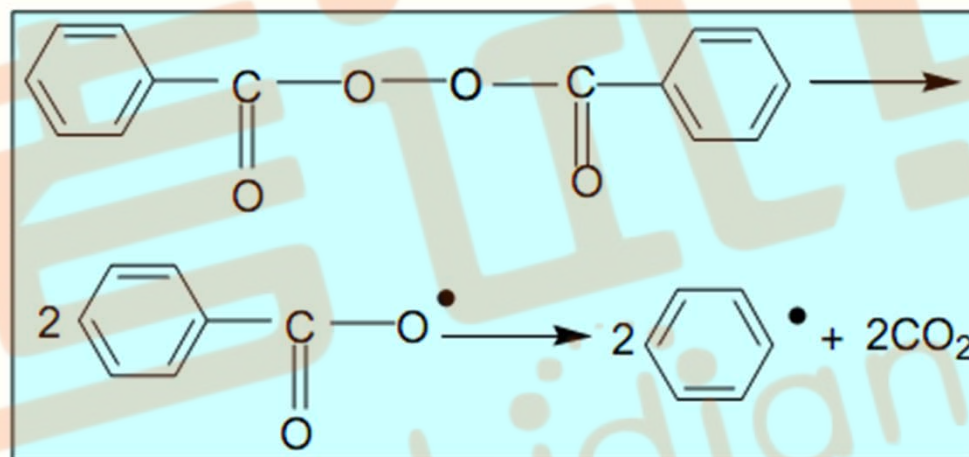
过氧化二碳酸酯类: 过氧化
二碳酸二环己酯 (DCPD)



过氧化酯类具中活性，而过氧化二碳酸酯类则是高活性引发剂。

3.5 引发剂

过氧化二苯甲酰 (BPO, Benzoyl peroxide)



苯甲酰基自由基

苯基自由基

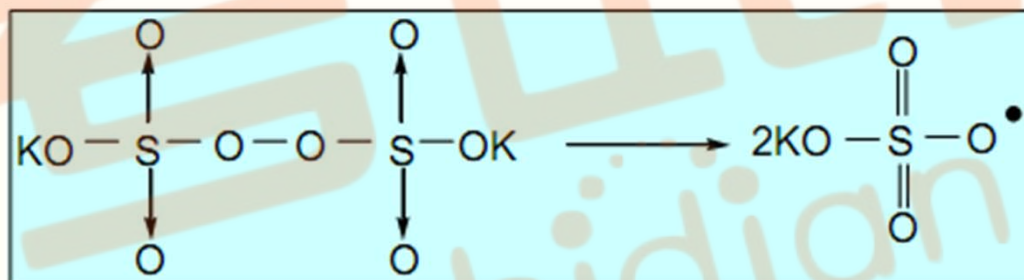
过氧类引发剂中最常用的低活性引发剂 (60°C , $k_d=10^{-6} \text{ S}^{-1}$)

3.5 引发剂

● 无机过氧化物引发剂

最常用：水溶性过硫酸盐（Persulfate）

典型代表：过硫酸钾（KSP）和过硫酸铵（ASP）



过硫酸盐可单独使用，但更普遍的是与适当的还原剂构成氧化还原体系，可在室温或更低的温度下引发聚合。

3.5 引发剂

❖ 氧化还原体系引发剂 (Redox Initiator)

过氧化物引发剂加入适量还原剂，通过氧化还原反应，生成自由基。

特点:

- 活化能低，可以在室温或更低的温度下引发聚合；
- 引发速率快，即活性大；

3.5 引发剂

水溶性氧化—还原体系

- 氧化剂 (Oxidant)：过氧化氢、过硫酸盐、氢过氧化物等。
- 还原剂 (Reductant)：无机还原剂和有机还原剂（醇、胺、草酸、葡萄糖等）。

主要有过氧化氢体系和过硫酸盐体系

3.5 引发剂

过氧化氢体系

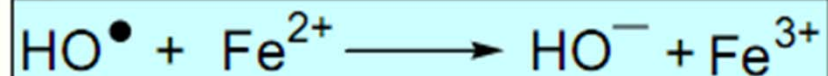
过氧化氢和亚铁盐组成，5℃下可引发聚合。

特点：

- 1分子氧化剂形成一个自由基；



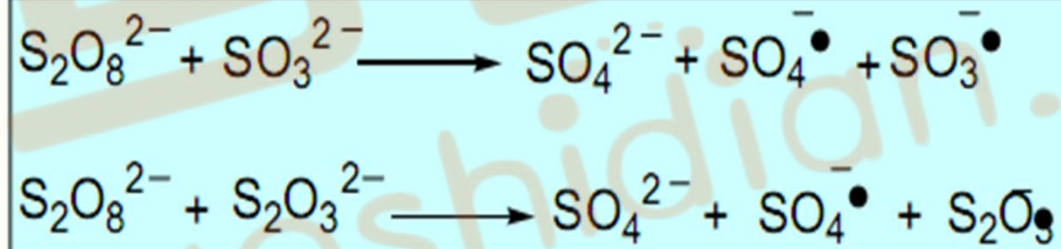
- 若还原剂过量，进一步与自由基反应，使活性消失，还原剂的用量一般较氧化剂少。



3.5 引发剂

过硫酸盐体系

亚硫酸盐和硫代硫酸盐与过硫酸盐构成氧化还原体系：形成两个自由基：



3.5 引发剂

油溶性氧化—还原体系

氧化剂：氢过氧化物、过氧化二烷基、过氧化二酰基等。

还原剂：叔胺、环烷酸盐、硫醇、有机金属化合物等。

常用的油溶性引发体系：有机过氧化物和叔胺体系，
如：过氧化二苯甲酰和N,N'—二甲基苯胺。

3.5 引发剂

2) 引发剂分解动力学 (Kinetics of Initiator Decomposition)

研究引发剂浓度与时间、温度的定量关系



$$R_d \equiv -\frac{d[I]}{dt} = k_d[I]$$

k_d : 引发剂分解速率常数, 单位: 时间⁻¹,

物理意义: 单位引发剂浓度时的分解速率, 常见引发剂的 k_d 约 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 秒⁻¹。

3.5 引发剂

积分得:

$$\ln \frac{[I]}{[I]_0} = -k_d t$$

式中 $[I]_0$ 、 $[I]$: 引发剂起始浓度和分解时间为 t 时的浓度, mol/l。

或者:

$$[I] = [I]_0 \exp(-k_d t)$$

表明引发剂浓度随时间成指数衰减。

3.5 引发剂

半衰期 ($t_{1/2}$) (Half Life)

引发剂分解为一级反应，常用半衰期来衡量反应速率的大小。

半衰期：引发剂分解起至起始浓度一半所需的时间，以 $t_{1/2}$ 表示 (Hr)。

$t_{1/2}$ 与 k_d 的关系：

$$-k_d t = \ln \frac{[I]}{[I]_0} = -\ln 2 \quad \longrightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{0.693}{k_d}$$

3.5 引发剂

引发剂的活性的表示: k_d 、 $t_{1/2}$

k_d 愈大或 $t_{1/2}$ 愈短, 引发剂的活性愈高

工业上衡量引发剂活性的定量指标: 60°C 下 $t_{1/2}$:

- ❖ $t_{1/2} < 1\text{hr}$: 高活性引发剂, 如DCPD(1hr);
- ❖ $1\text{hr} < t_{1/2} < 6\text{hr}$: 中活性引发剂, 如BPPD(2.1hr);
- ❖ $t_{1/2} > 6\text{hr}$: 低活性引发剂, 如AIBN(16hr)。

BPPD: 过氧化二碳酸二苯氧乙酯

3.5 引发剂

3) 引发剂效率 (Initiation Efficiency, f) :

引发聚合部份占引发剂分解总量的分率。

主要是因为引发过程中诱导分解 (或/和) 笼蔽效应伴随的副反应损耗了一部分的引发剂。 f : 一般为 $0.5 \sim 0.8$,

诱导分解 (Induced Decomposition)

实质上是自由基向引发剂的转移反应。

转移结果使自由基终止, 产生新自由基, 自由基数目无增减, 但消耗一分子引发剂, 使引发剂效率降低。

3.5 引发剂

- ❖ 引发剂种类：AIBN无诱导分解，而ROOH特别容易诱导分解；
- ❖ 引发剂浓度：浓度大易诱导分解；
- ❖ 单体的相对活性：

AN、St等活性较高的单体，能迅速与引发剂作用引发增长，引发效率高。

VAc等低活性的单体，对自由基的捕捉能力较弱，使引发效率降低。

3.5 引发剂

笼蔽效应 (Cage Effect)

在聚合体系中，引发剂的浓度相对很低，引发剂分子处于单体或溶剂的笼子包围中，初级自由基形成后，像处在笼子中一样，而自由基在笼子内的平均寿命约为 $10^{-11} \sim 10^{-9}$ s，若不能及时扩散出来，就可能发生副反应而形成稳定分子，使引发剂效率降低。把这一现象称之为**笼蔽效应**。

大多数引发剂均可观察到这些现象，偶氮类引发剂易发生。

3.5 引发剂

4) 引发剂的选择

❖ 根据聚合方法选择:

● 本体、悬浮和溶液聚合:

偶氮类和过氧类等油溶性引发剂。

● 乳液、水溶液聚合:

过硫酸盐等水溶性引发剂或氧化还原体系。

3.5 引发剂

❖ 根据聚合温度选择:

选择 $t_{1/2}$ 与聚合时间同数量级或相当的引发剂。

- 聚合温度高，选用低活性或中等活性的引发剂。
- 聚合温度低，则选用高活性的引发剂。

工业上，通常：

- 高—低(中)活性引发剂复合使用
- 常温聚合一定时间后，提高聚合温度进行后聚合

3.5 引发剂

选择引发剂时还须考虑的因素:

- ❖ 与体系中其他组分有无反应;
- ❖ 是否易着色、有无毒性等;
- ❖ 贮存、运输安全、使用方便、经济效益等。

引发剂用量的确定需经过大量的试验:

总的原则为: 低活性用量多, 高活性用量少, 一般为单体量的0.01~0.1%。

3.5 引发剂

3.6 其它引发作用

1) 热引发 (Thermal Initiation) 聚合

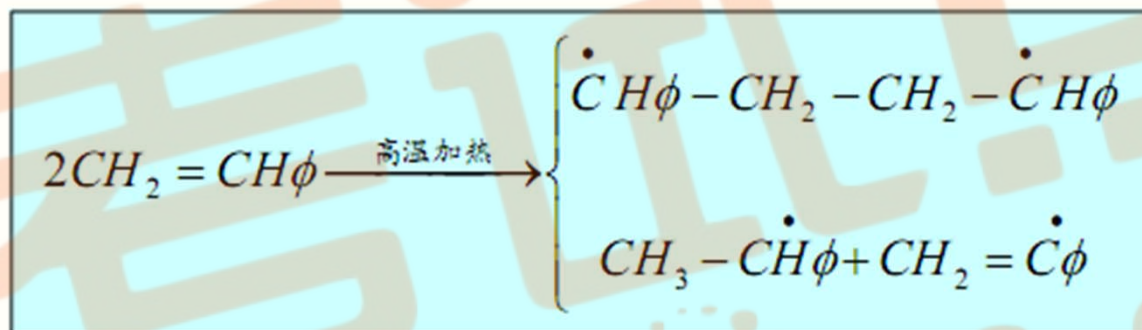
定义：无引发剂，直接在热的作用下进行的聚合叫热引发聚合。

苯乙烯的热引发聚合已工业化，多在120 °C 以上进行。

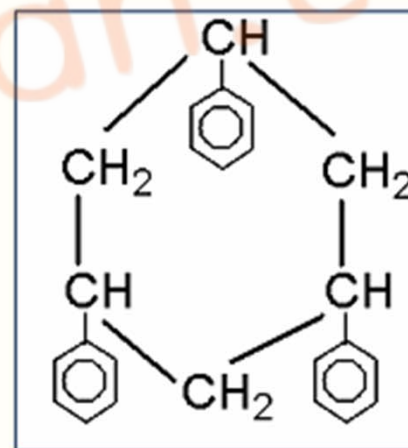
正因为有热引发，许多单体在贮藏、运输过程中会出现自聚。

3.5 引发剂

苯乙烯的热引发聚合，最初认为是**双分子的热引发**



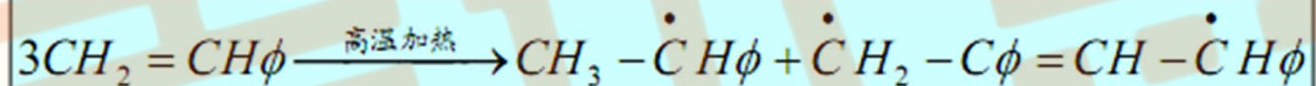
因为，双分子的反应只需要85~125kJ·mol⁻¹的能量，但进一步研究发现：增长到3个单体单元时，易形成稳定的六元环；



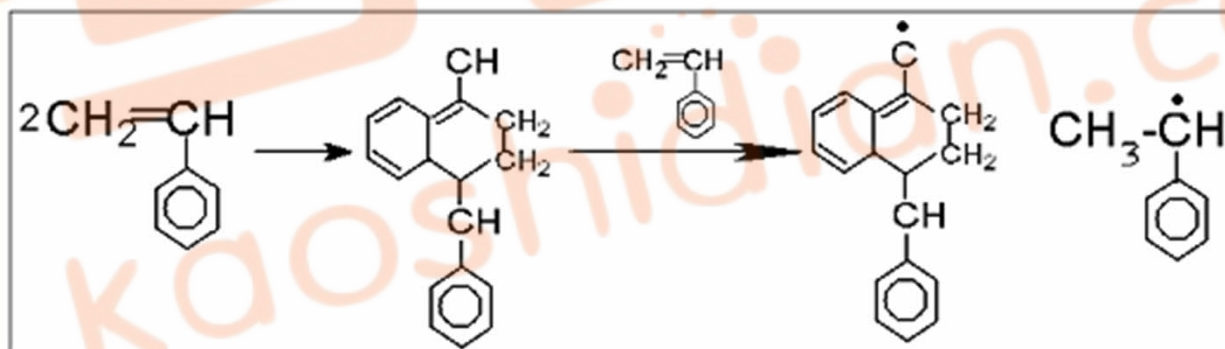
3.5 引发剂

聚合速率与单体浓度的 $5/2$ 成正比。

故提出了以下两种三分子热引发机理：



或

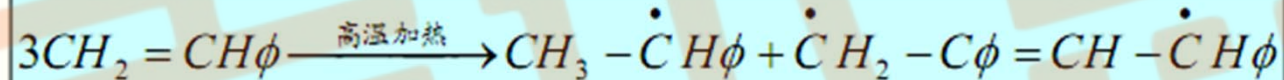


前者为直接三分子碰撞反应，较困难。

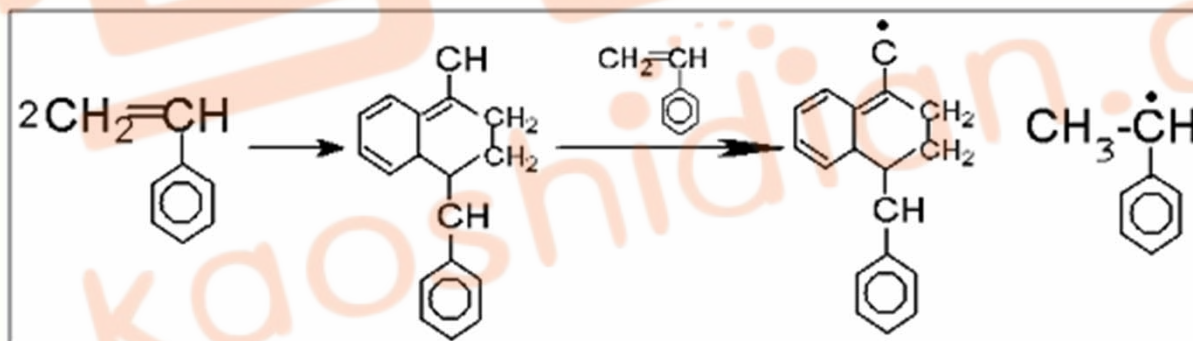
3.5 引发剂

聚合速率与单体浓度的 $5/2$ 成正比。

故提出了以下两种三分子热引发机理：



或



前者为直接三分子碰撞反应，较困难。

3.5 引发剂

2) 光引发 (Photo Initiation) 聚合

定义：烯类单体在光（电磁波）的激发下，形成自由基而进行的聚合。

一个光量子的能量：

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = 6.624 \times 10^{-34} \frac{2.998 \times 10^{10}}{\lambda} \quad (J \cdot cm)$$

式中 h 为 Planck 常数， c 为光速。所以，1mol 光子的能量：

$$E_{mol} = Ah\nu = 11.961 / \lambda \quad (J \cdot cm)$$

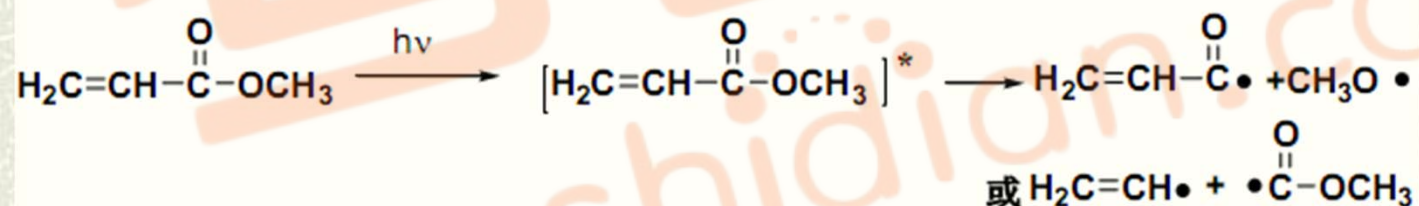
当 $\lambda = 300nm$ 时， $E_{mol} \approx 400 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 大于一般化学反应的活化能（120 ~ 170 $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ），具有光引发的基础。

3.5 引发剂

❖ 光直接引发

较短波长的紫外光，其能量可比单体中的化学键能大，有可能引发单体聚合。

单体吸收一定波长的光量子后，先形成激发态，再分解成自由基，引发聚合。如丙烯酸甲酯：



能直接受光照发生聚合的单体一般是一些含有光敏基团的单体，如丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯酸（酯）、苯乙烯等。

3.5 引发剂

❖ 光敏剂引发聚合

按引发机理，又有直接引发和间接引发两种。

光敏引发剂直接引发聚合：引发剂在光的照射下直接分解产生自由基，进而引发单体聚合。

过氧化物和偶氮化合物可以热分解产生自由基，也可以在光照条件下分解产生自由基，成为光引发剂。

除过氧化物和偶氮化合物外，二硫化物、安息香酸、甲基乙烯基酮和二苯基乙二酮等也是常用的光引发剂。

3.5 引发剂

3) 辐射引发 (Radiation Initiation) 聚合

定义: 以高能辐射线 (γ 射线、X射线、 β 射线、 α 射线和中子射线) 引发单体进行的聚合。

辐射引发聚合的特点:

- 能量比光量子大得多, 分子吸收辐射能后往往脱去一个电子成为离子自由基, 因此也称离子辐射;
- 吸收无选择性; 可在各种键上断裂, 不具备通常光引发的选择性, 产生的初级自由基是多样的。
- 穿透力强, 可进行固相聚合。

实验室中以同位素 Co^{60} 的 γ 源用得最多

macromolecule
chemistry

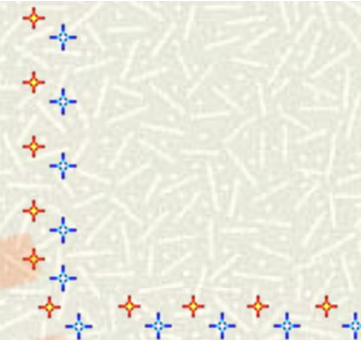
高分子化学

第5章 聚合方法

- 自由基聚合方法

- 逐步聚合方法

聚合方法概述



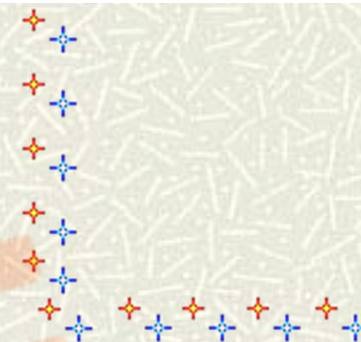
❖ 自由基聚合实施方法

本体聚合
溶液聚合
悬浮聚合
乳液聚合

❖ 逐步聚合方法

熔融（本体）缩聚
溶液缩聚
界面缩聚
固相缩聚

聚合方法概述



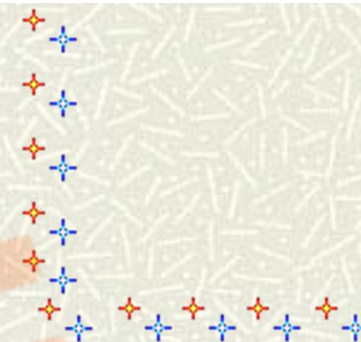
本体聚合：单体加入（或不加入）少量引发剂的聚合，可以包括熔融，气相和固相聚合

溶液聚合：单体和引发剂溶于适当溶剂中的聚合，溶剂可以是有机溶剂也可以是水

悬浮聚合：单体以液滴状悬浮在水中聚合，体系主要是由单体、水、油溶性引发剂、分散剂四部分

乳液聚合：单体在水中分散成乳液状的聚合，一般由单体、水、水溶性引发剂、乳化剂组成

聚合方法概述



单体-介质体系:

均相体系: 本体聚合 (固相、液相和气相) 和溶液聚合

非均相体系: 悬浮聚合和乳液聚合

聚合过程的相态变化:

若聚合物不能溶解在单体-介质体系中, 从中析出来就称为

沉淀聚合或淤浆聚合

自由基聚合实施方法有四种：

本体聚合、悬浮聚合，溶液聚合和乳液聚合。

虽然不少单体可以选用上述四种方法中的任何一种进行聚合，但实际上往往根据产品性能和经济要求，只选用一种或某几种方法来进行工业生产。

聚合方法的选择原则：

根据产品用途所决定的产品形态和产品成本。

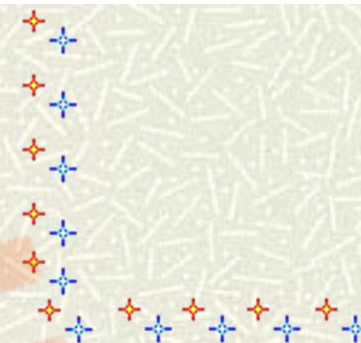
例如PVC悬浮聚合产品和乳液聚合产品经喷雾干燥后都为粉末状，但悬浮聚合产品粒子直径 $100\mu\text{m}$ ，而乳液聚合产品粒子直径为 $1\mu\text{m}$ ，前者粒子体积是后者粒子体积的一百万（ 10^6 ）倍。

又如溶液聚合得到聚合物溶液，乳液聚合得到聚合物乳液，二者都可以用于涂料。

但聚合物溶液需脱除溶剂，方能得到涂膜，这不仅会因溶剂的挥发污染环境，有损劳动者的健康，且成本较高。

而聚合物乳液脱除水即可得到涂膜，不会污染环境，且成本较低。因此，乳胶涂料成为环境友好涂料。

聚合方法概述



基本要求:

【掌握内容】

1. 各种聚合实施方法的基本组成及优缺点
2. 悬浮聚合与乳液聚合的机理及动力学; 单体及引发剂的溶解性; 聚合场所; 聚合机理等

【扩展与提高内容】

1. 新聚合方法: 反相悬浮聚合; 反相乳液聚合; 反相微乳液聚合; 反相超微乳液聚合

5.2 本体聚合

❖ 本体聚合

不加其它介质，只有单体本身，在引发剂、热、光等作用下进行的聚合反应。

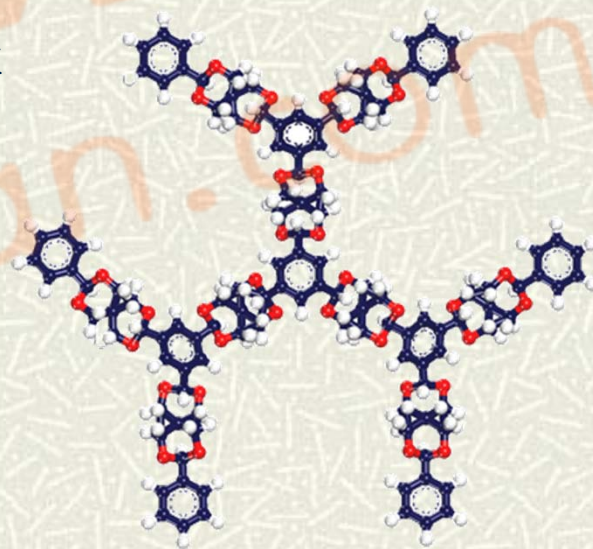
❖ 基本组分

单体：包括气态、**液态**和固态单体

引发剂：一般为油溶性

助剂 { 色料
增塑剂
润滑剂

聚合场所：本体内



5.2 本体聚合

❖ 本体聚合的优缺点

● 优点

产品纯净，不存在介质分离问题；可直接制得透明的板材、型材；聚合设备简单，可连续或间歇生产

● 缺点

体系很粘稠，聚合热不易扩散，温度难控制。轻则造成局部过热，产品有气泡，分子量分布宽，重则温度失调，引起爆聚

❖ 解决办法

预聚: 在反应釜中进行，转化率达10~40%，放出一部分聚合热，有一定粘度

后聚: 在特殊设计的反应器中聚合，逐步升温，使聚合完全

本体聚合工艺

- ❖ 鉴于本体聚合的特点,为了使本体聚合能够正常进行,本体聚合工艺分“预聚”和“聚合”两段进行。
“预聚”是在聚合初期,转化率不高,体系的粘度不大,聚合热容易排出的阶段,采用较高的温度在较短的时间内,利用搅拌加速反应,以便使自动加速现象提前到来。
- ❖ 这样,就缩短了聚合周期,提高了生产效率。
- ❖ “聚合”是一旦自动加速现象到来,就要降低聚合温度。以降低正常聚合的速率,充分利用自动加速现象,使反应基本上在平稳的条件下进行。
- ❖ 这就避免了由于自动加速现象而造成的局部过热,既保证了安全生产,又保证了产品质量,这就是本体聚合分“预聚”和“聚合”两段进行的原因。
- ❖ 本体聚合工艺采用预聚和聚合两段进行,并且在不同聚合阶段控制不同的聚合温度。

5.2 本体聚合

聚苯乙烯（PS）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚氯乙烯（pvc）等聚合物的生产都是采用本体聚合，但因单体的聚合活性不同、凝胶效应的不同可选择采用间歇或连续的本体聚合方法。

聚苯乙烯（PS）-----连续本体聚合

聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）-----间歇本体聚合

聚氯乙烯（pvc）-----间歇本体沉淀聚合

聚乙烯（pE）-----连续气相本体聚合

5.3 溶液聚合

❖ 溶液聚合

是将单体和引发剂溶于适当溶剂中进行的聚合反应

❖ 基本组分

单体
引发剂
溶剂

❖ 聚合场所： 在溶液内

❖ 溶液聚合的优缺点

优点

- 散热控温容易，可避免局部过热
- 体系粘度较低，能消除凝胶效应

缺点

- 溶剂回收麻烦，设备利用率低
- 聚合速率慢
- 分子量不高

5.3 溶液聚合

- ❖ 工业上，溶液聚合多用于聚合物溶液直接使用的场合
如涂料、胶粘剂、浸渍液、合成纤维纺丝液
- ❖ 溶剂对聚合的影响：
 - 溶剂的加入可能影响聚合速率、分子量分布
溶剂导致笼蔽效应使 f 引发剂效率降低，
溶剂的加入降低了单体的浓度 $[M]$ ，使 R_p 降低
向溶剂链转移的结果使分子量降低
 - 溶剂对聚合物的溶解性能与凝胶效应有关
良溶剂，为均相聚合， $[M]$ 不高时，可消除凝胶效应
沉淀剂，凝胶效应显著， $R_p \uparrow$
劣溶剂，介于两者之间

溶剂的选择

在溶液聚合中，溶剂的种类和用量直接影响着聚合反应的速率、聚合物的相对分子质量、聚合物相对分子质量分布和聚合物的构型。

因此，选择一种适当的溶剂是很重要的，溶剂的选择原则是：

- ① 溶剂对自由基聚合不能有缓聚和阻聚等不良影响，即 $k_{ps} \approx k_p$ 。
- ② 溶剂的链转作用几乎是不可避免的，为了得到一定相对分子质量的聚合物，溶剂的 C_s 不能太大。
- ③ 如果要得到聚合物溶液，则选择聚合物的良溶剂，而要得到固体聚合物，则应选择聚合物的非溶剂。
- ④ 考虑溶剂的毒性和成本等问题。

5.3 溶液聚合

5.3.1 离子型聚合

在离子聚合和配位聚合中的引发剂容易被水、醇、二氧化碳等含氧化合物破坏，多采用有机溶剂进行溶液聚合

5.3.2 超临界CO₂中溶液聚合

超临界状态下的CO₂呈低粘液体，可以作为溶液聚合的介质
优点：溶剂易脱除，无毒，阻燃；环保

5.4 悬浮聚合

❖ 悬浮聚合

是将不溶于水的
由基聚合一种特

❖ 基本组分

单体

引发剂

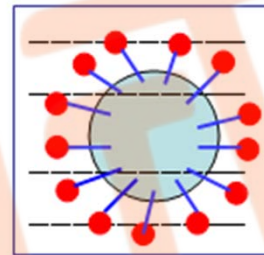
水

悬浮剂

水溶性

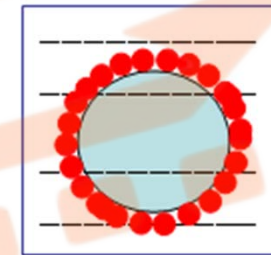
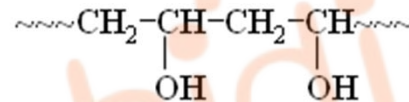
不溶于水的无机物

是一类能将油溶性单
体分散在水中形成稳
定悬浮液的物质。



●—PVA大分子
○—单体液滴

图5.3 PVA分散作用模型



●-无机悬浮剂
○-单体液滴

图5.4 无机粉末分散作用模型

硫酸盐
滑石粉
高岭土

吸附在液滴
表面，起机
械隔离作用

自

5.4 悬浮聚合

❖ 悬浮聚合的优缺点

优点（1）体系粘度低，传热和温度溶液控制，产品分子量及分布比较稳定（2）产品分子量比溶液聚合的高，杂质含量比乳液聚合的少（3）后处理工序比乳液聚合和溶液聚合简单，生产成本低，粒状树脂可直接成型。

缺点（1）产品带有较多的分散剂的残余物

（2）难以实现连续化

5.4 悬浮聚合

❖ 颗粒大小与形态

悬浮聚合得到的是粒状树脂，粒径在0.01 ~ 5 mm 范围

粒径在1 mm左右，称为珠状聚合

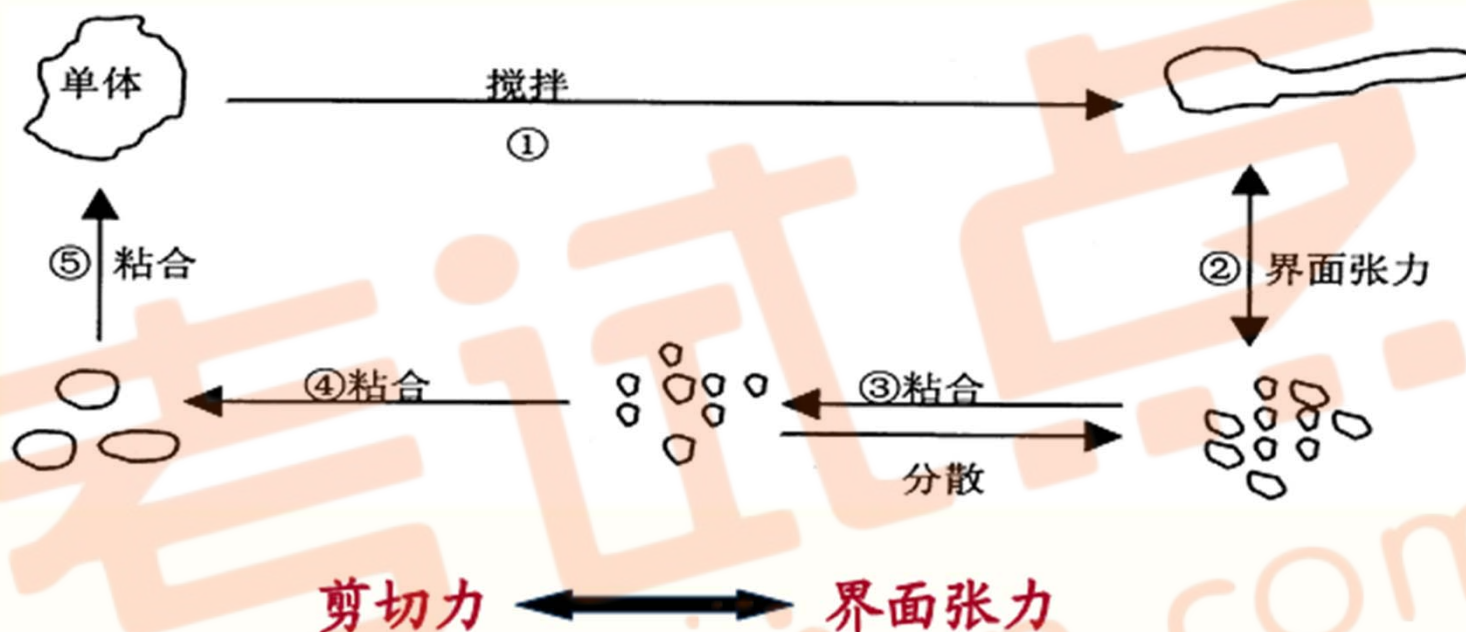
粒径在0.01 mm左右，称为粉状悬浮聚合

粒状树脂的颗粒形态不同

颗粒形态是指聚合物粒子的外观形状和内部结构状况

颗粒形态 { 紧密型：有利于增塑剂的吸收，如PVC
疏松型：不利于增塑剂的吸收，难于加工

5.4 悬浮聚合



剪切力: 使单体液层分散成液滴

界面张力: 使微小液滴聚集

搅拌 (Agitation) 即施以剪切力, 加分散剂 (Dispersant) 一定程度上降低界面张力。

在一定搅拌剪切力和界面张力的共同下, 液滴通过一系列分散、合并过程 (**合一再分散过程**), 构成动平衡, 最后达到一定的粒径及其分布。

5.5 乳液聚合

1. 乳液聚合介绍

❖ 乳液聚合

单体在乳化剂作用和机械搅拌下，在水中分散成乳液状态进行的聚合反应

❖ 聚合场所

在胶束内

❖ 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

5.5 乳液聚合

乳液聚合为单体在乳化剂和搅拌作用下，在水中分散成乳液状进行的聚合反应。

❖ 基本组分

- 单体：一般为油溶性单体，在水中形成水包油（O/W）型
- 引发剂：呈水溶性或一组分呈水溶性

过硫酸盐：K, Na, NH_4

氧化-还原引发体系

- 水：无离子水
- 乳化剂

5.5 乳液聚合

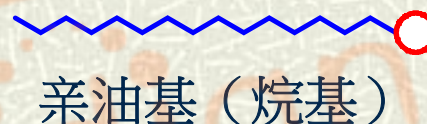
❖ 乳化剂和乳化作用

是一类可使互不相容的油和水转变成难以分层的乳液的物质，属于表面活性剂

分子通常由两部分组成

{ 亲水的极性基团
亲油的非极性基团

如长链脂肪酸钠盐



亲水基（羧酸钠）

乳化剂在水中的情况

乳化剂浓度很低时，是以分子分散状态溶解在水中

达到一定浓度后，乳化剂分子开始形成聚集体（约50~150个分子），称为**胶束**

5.5 乳液聚合

- 形成胶束的最低乳化剂浓度，称为**临界胶束浓度(CMC)**
不同乳化剂的CMC不同，愈小，表示乳化能力愈强
- 胶束的形状



球状 (低浓度时)

直径 $40 \sim 50 \text{ \AA}$

棒状 (高浓度时)

直径 $100 \sim 300 \text{ nm}$

胶束的大小和数目取决于乳化剂的用量
乳化剂用量多，胶束的粒子小，数目多

5.5 乳液聚合

- 加入单体的情况

在形成胶束的水溶液中加入单体

极小部分单体
以分子分散状
态溶于水中

小部分单体
可进入胶束
的疏水层内

大部分单体
经搅拌形成
细小的液滴

体积增至 $60 \sim 100 \text{Å}$

相似相容，等于增加了
单体在水中的溶解度，
将这种溶有单体的胶束
称为增容胶束

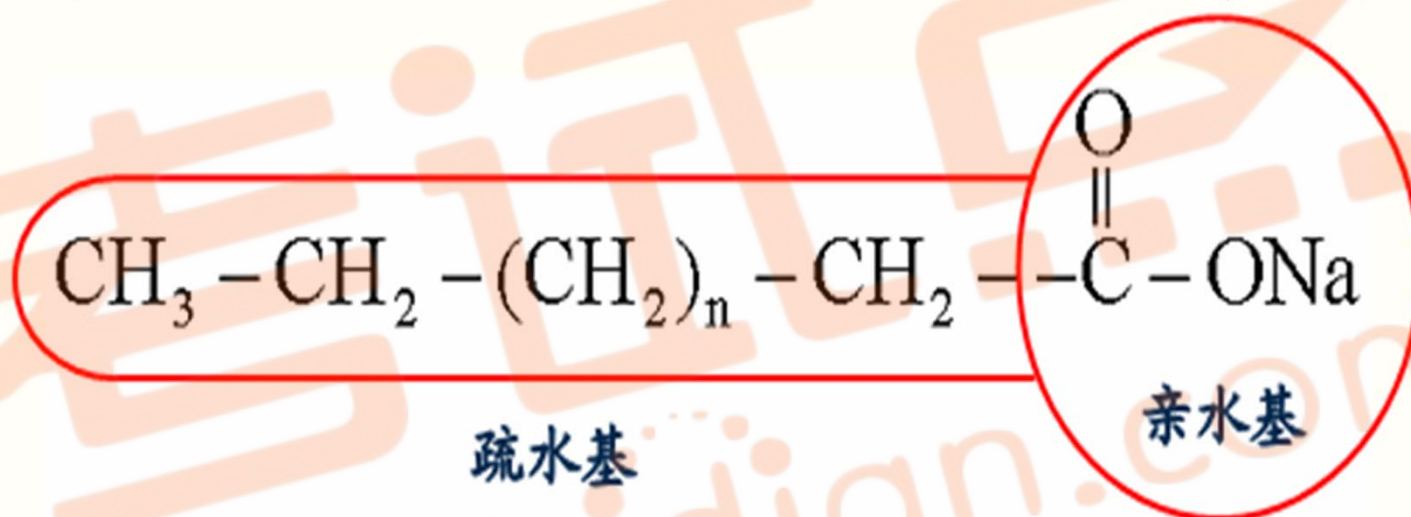
体积约为 10000Å

周围吸附了一层乳化
剂分子，形成带电保
护层，乳液得以稳定

❖ 乳化剂的分类:

按乳化剂分子在水中离解后活性部分的状态分

- 阴离子乳化剂 (Anionic Emulsifier): 活性部分为阴离子



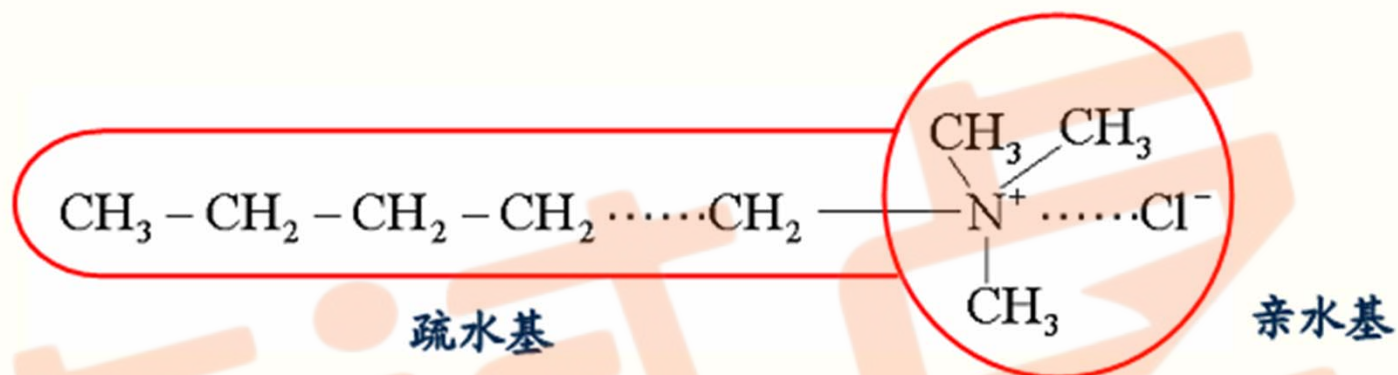
常用的
阴离子
乳化剂

烷基、烷基芳基的羧酸盐, 如硬脂酸钠

硫酸盐, 如十二烷基硫酸钠

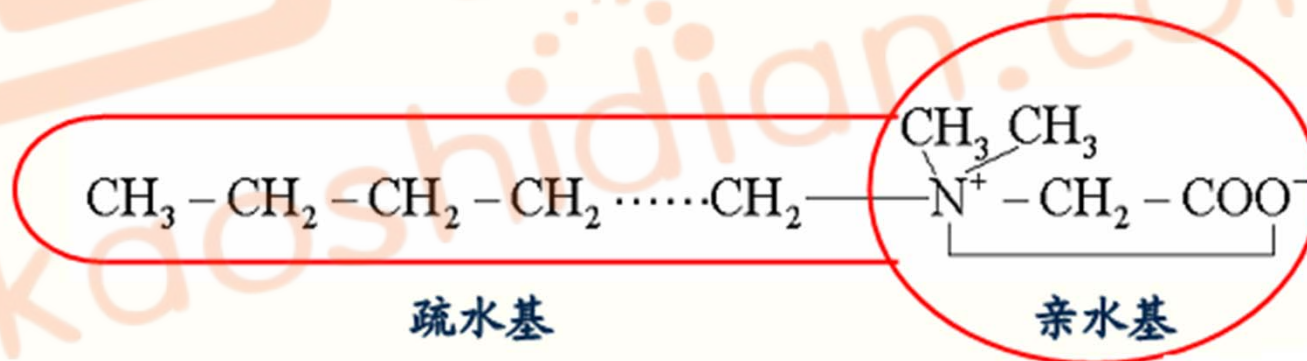
磺酸盐, 如十二、十四烷基磺酸钠

● 阳离子乳化剂 (Cationic Emulsifier) : 活性部分为阳离子



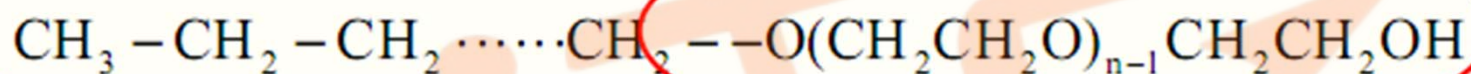
极性基团为胺盐，乳化能力较弱

● 两性乳化剂 (Amphiprotic Emulsifier) : 如内铵盐



● 非离子乳化剂 (Non-ionic Emulsifier)

活性部分呈分子状态，如环氧乙烷聚合物



疏水基

亲水基

非离子乳化剂对pH变化不敏感，较稳定；但乳化能力仍不如阴离子型，一般不单独使用，常与阴离子型乳化剂合用（以改善纯阴离子乳化体系对pH值、电解质等的敏感性。

非离子乳化剂无三相平衡点，却有一个**浊点**（非离子乳液体系随温度升高开始分相时的温度）。

乳液聚合的机理

着重讨论

理想乳液聚合体系的真正乳液聚合的机理。

理想乳液聚合体系：

难溶于水的单体,如苯乙烯 (其溶解度为0.02%);

水溶性引发剂,如过硫酸钾 $K_2S_2O_8$;

阴离子型乳化剂,如硬脂酸钠 $C_{17}H_{35}COONa$;

介质水

1. 聚合前乳液聚合体系中的三相

聚合前体系中存在三相：水相、胶束相和油相。

(1) 水相

引发剂分子溶于水中，少量的乳化剂硬脂酸钠溶于水中，极少量的单体(按溶解度0.02%)溶于水中,构成水相。

(2) 胶束相

大部分的乳化剂分子形成胶束,极大部分的胶束中增溶有一定量(2%)的单体,极少量的胶束中没有增溶单体,增溶胶束的直径为 $6\text{nm}\sim 10\text{nm}$, 没有增溶的胶束直径为 $4\text{nm}\sim 5\text{nm}$ 。

(3) 油相

极大部分的单体($> 95\%$)分散成单体液滴, 直径为 1000nm , 单体液滴表面吸附了一层乳化剂分子,形成带电的保护层。

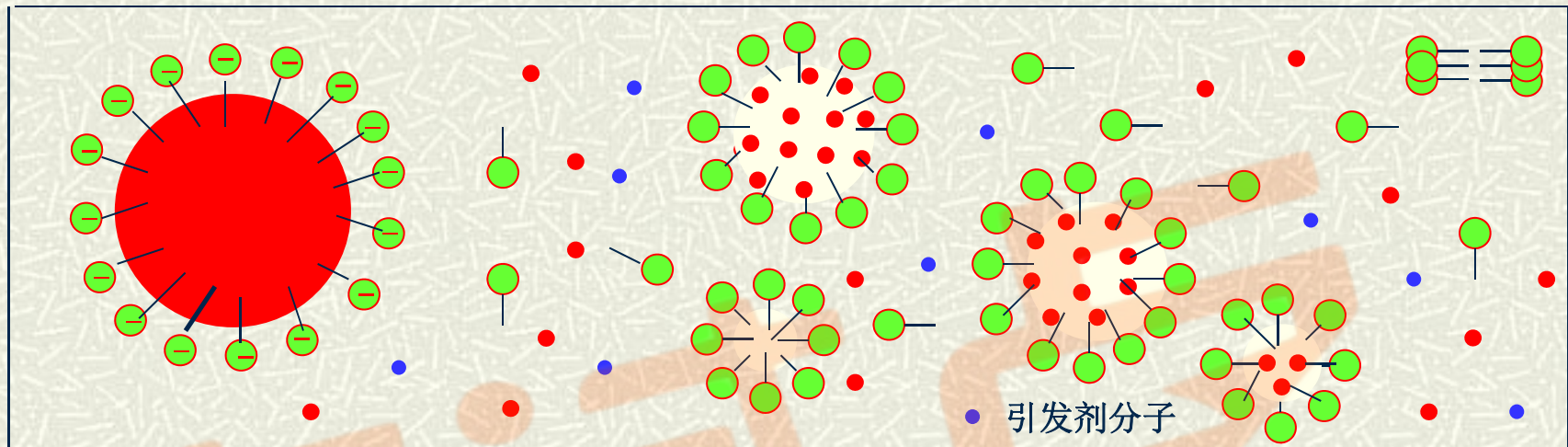
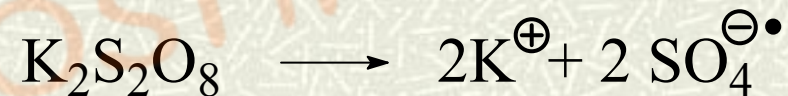


图5.5 乳液聚合前体系中的三相

2. 乳液聚合的三个阶段

乳液聚合的全过程,可以划分为三个阶段:
增速期、恒速期和降速期。

(1) 乳液聚合的第一阶段——增速期(乳胶粒生成期)



初级自由基生成后,在哪一场所引发单体聚合是乳液聚合的核心问题。

因此,乳液聚合的场所是在增溶单体的胶束中。

单体自由基或短链自由基进入增溶单体的胶束中进行链增长,形成新相——**乳胶粒**。

形成乳胶粒的过程叫成核过程,或称为乳胶粒生成过程。

单体液滴就好像是供应单体的仓库。

随聚合反应的进行,乳胶粒数目增加,聚合速率增加,因此,第一阶段称为增速期,又称为乳胶粒生成期。

- ❖ 当转化率达到15%时,未成核的胶束全部消失,乳胶粒的数目从此不变,固定下来约为 $10^{14} \sim 10^{15}$ 个/mLH₂O。
- ❖ 乳液聚合的第一阶段——增速期(乳胶粒生成期)。

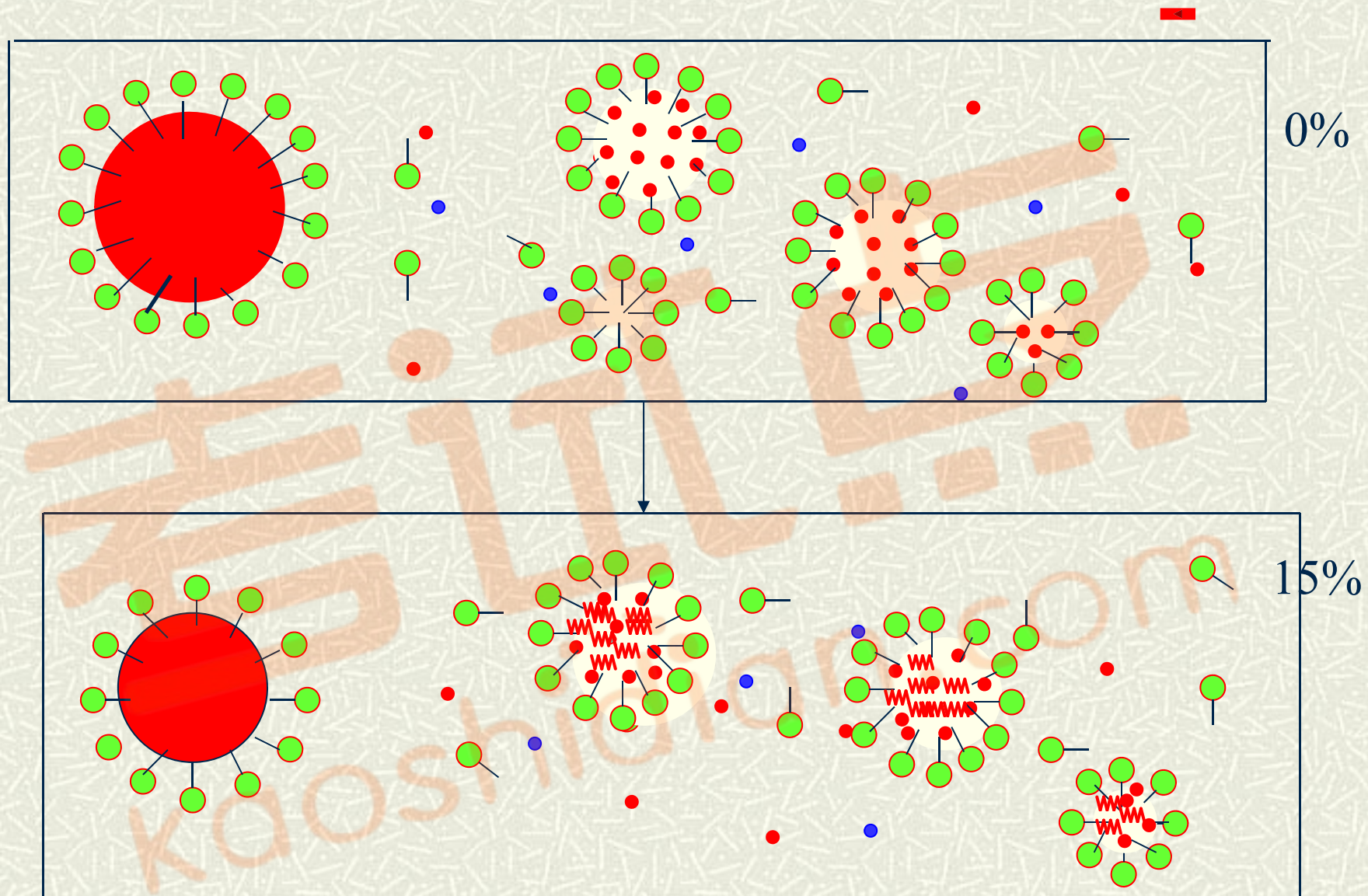


图5.6 乳液聚合的第一阶段——乳胶粒生成期

其标志有三:

- ① 从聚合开始到未成核的胶束全部消失;
- ② 转化率从0%~15%,这一阶段乳胶粒直径从6 nm~10 nm增长到20 nm~40 nm以上;
- ③ 乳胶粒的数目从此固定下来,约为 $10^{14}\sim 10^{15}$ 个/mLH₂O。
其聚合速率不断增加,亦称为增速期(乳胶粒生成期)。

(2) 乳液聚合的第二阶段----恒速期

乳胶粒的数目为 $10^{14} \sim 10^{15}$ 个/mL H_2O .

链引发、链增长和链终止反应继续在乳胶粒中进行.

单体液滴仍起供应单体的仓库的作用.

并且只要单体液滴存在,乳胶粒中的单体浓度可以基本保持不变,加上乳胶粒的数目从此固定不变,因而,这一阶段聚合速率基本不变。

随着转化率的提高,乳胶粒的体积逐渐增大,单体液滴的体积逐渐缩小,当转化率达到50%时,单体液滴全部消失,单体全部进入乳胶粒中。乳胶粒中单体和聚合物各占一半,

此时的乳胶粒称为单体-聚合物乳胶粒,其直径达到最大值约 $50 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ 。

乳液聚合的第二阶段——恒速期。

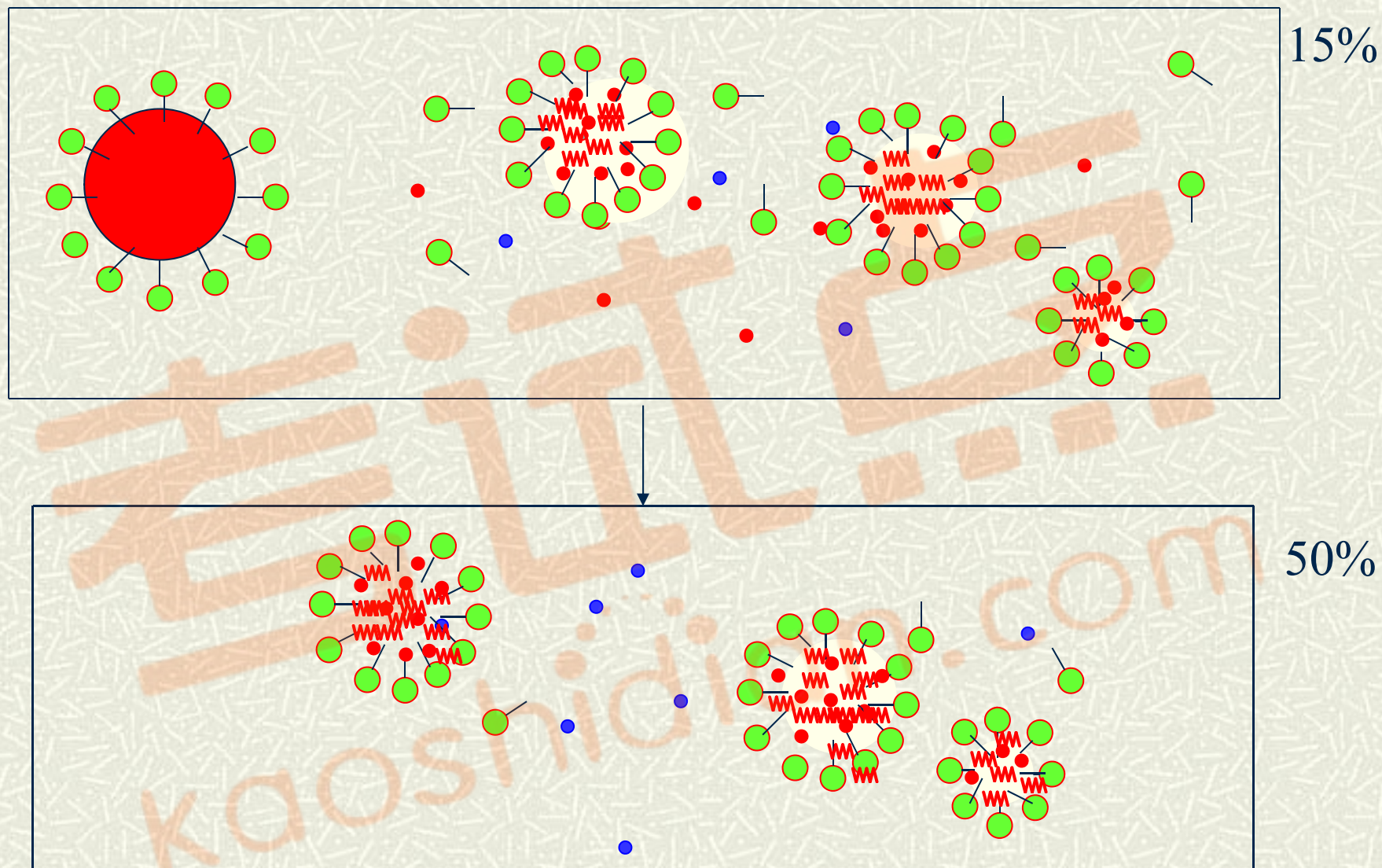


图5.7 乳液聚合的第二阶段——恒速成期

其标志有三:

- ① 单体液滴全部消失;
- ② 转化率从15%~50%;
- ③ 单体-聚合物乳胶粒中单体和聚合物各占一半,
乳胶粒中单体浓度基本保持不变,乳胶粒数目恒定,
聚合速率恒定,单体-聚合物乳胶粒直径最大为
50nm~150nm。

(3) 乳液聚合的第三阶段----减速期

单体液滴全部消失,标志着聚合第二阶段结束和第三阶段的开始。

这时体系中只剩下水相和**单体-聚合物乳胶粒**两相。

水相中只有引发剂和初级自由基,单体已无补充的来源,链引发、链增长只能消耗单体-聚合物乳胶粒中的单体。

因而,聚合速率随单体-聚合物乳胶粒中单体浓度的下降而下降,最后单体完全转变成聚合物。

此时,**单体-聚合物乳胶粒**称为**聚合物乳胶粒**。

这就是乳液聚合的第三阶段——减速期。

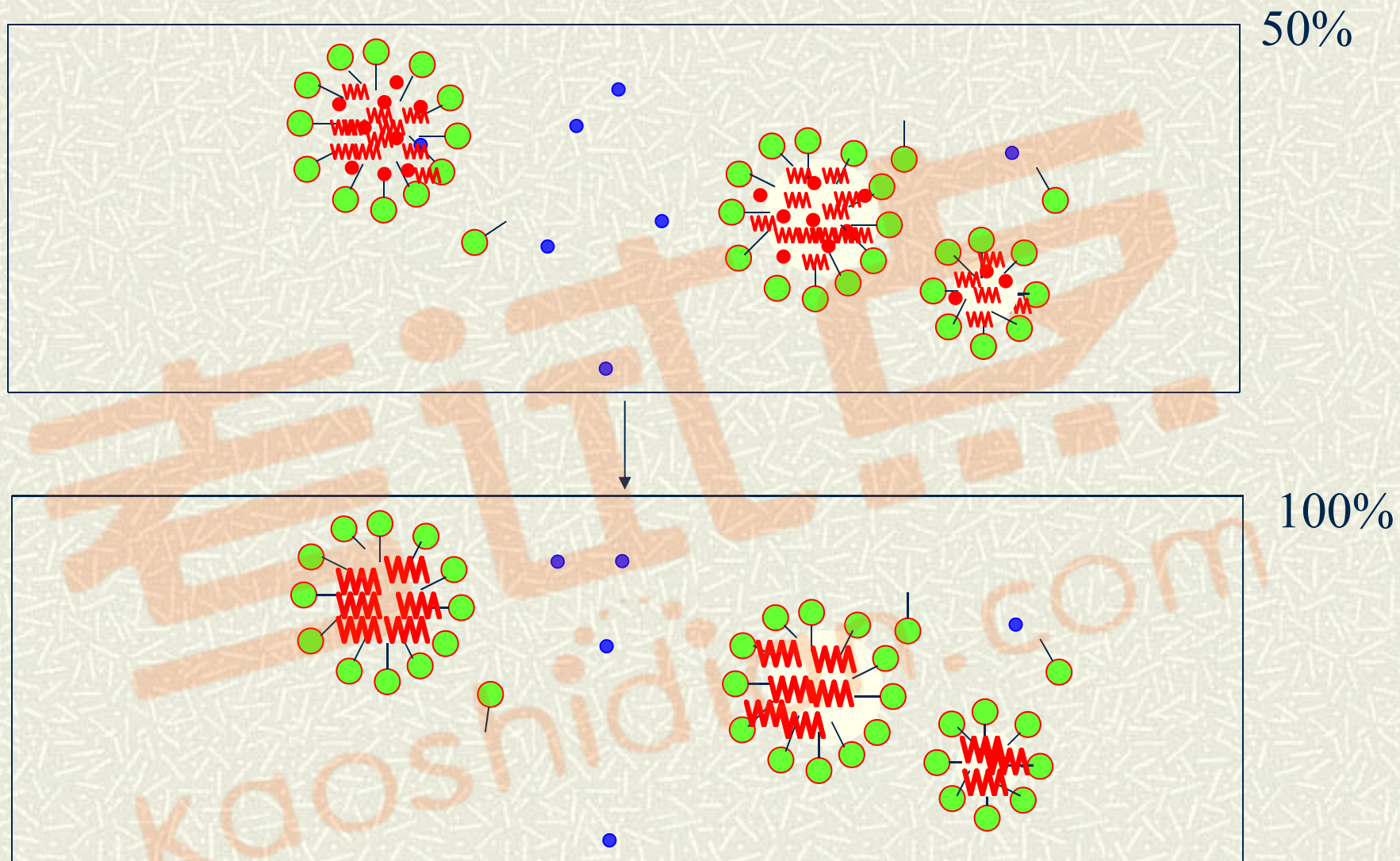


图5.8 乳液 聚合的第三阶段——降速期

标志有二:

1. 转化率从50%增至100%;
2. 单体已无补充的来源,链引发、链增长只能消耗单体-聚合物乳胶粒中的单体。

聚合速率随单体-聚合物乳胶粒中单体浓度的下降而下降,最后单体完全转变成聚合物。

乳液聚合机理总结: 在水相中引发,胶束成核,在胶束或胶粒的隔离环境下增长,另一自由基进入胶粒后才终止,兼具有高速率和高聚合度

乳液聚合动力学

(1) 聚合速率

动力学研究多着重第二阶段——即恒速阶段
自由基聚合速率可表示为

$$R_p = k_p [M][M\cdot]$$

在乳液聚合中， $[M]$ 表示乳胶粒中单体浓度， mol/L

$[M\cdot]$ 与乳胶粒数有关

考虑1升的乳胶粒中的自由基浓度：

$$[M\cdot] = \frac{10^3 N \bar{n}}{N_A}$$

N 为乳胶粒数，单位为 个/ cm^3

N_A 为阿氏常数

$10^3 N / N_A$ 是将粒子浓度化为 mol/L

\bar{n} 为每个乳胶粒内的平均自由基数

乳液聚合恒速期的聚合速率表达式为

$$R_p = \frac{10^3 N \bar{n} k_p [M]}{N_A}$$

$$\bar{n} = 0.5 \quad (\text{理想体系})$$

苯乙烯在很多情况下都符合这种情况

$$R_p = \frac{10^3 N k_p [M]}{2N_A}$$

讨论:

$$R_p = \frac{10^3 N k_p [M]}{2 N_A}$$

- ❖ 对于第二阶段
胶束已消失，不再有新的胶束成核，乳胶粒数恒定；
单体液滴存在，不断通过水相向乳胶粒补充单体，使乳胶粒内单体浓度恒定
因此， R_p 恒定
- ❖ 对于第一阶段
自由基不断进入胶束引发聚合，成核的乳胶粒数 N 从零不断增加
因此， R_p 不断增加
- ❖ 对于第三阶段
单体液滴消失，乳胶粒内单体浓度 $[M]$ 不断下降
因此， R_p 不断下降

$$R_p = \frac{10^3 N k_p [M]}{2 N_A}$$

- ❖ 乳液聚合速率取决于乳胶粒数 N
- ❖ N 高达 10^{14} 个/ cm^3 ， $[M\cdot]$ 可达 10^{-7} mol / L，比典型自由基聚合高一个数量级
- ❖ 乳胶粒中单体浓度高达 5 mol / L，故乳液聚合速率较快

$$R_p = \frac{10^3 N k_p [M]}{2 N_A}$$

$$N = k \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5}$$

ρ —自由基生成速率，即为引发剂引发速率 R_i ；

μ —乳胶粒体积增加速率

S —引发剂的总浓度

a_s —乳化剂的总面积

因此，乳液聚合的速率与引发剂的浓度的 $2/5$ 方成正比，与乳化剂的浓度的 $3/5$ 方成正比，还与乳化剂的分散程度有关

(2) 聚合度

设：体系中总引发速率为 ρ (生成的自由基 个数/ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$)

对一个乳胶粒，引发速率为 r_i ，增长速率为 r_p

$r_i = \frac{R_i}{nN}$ (一个胶粒的引发速率是总引发速率与捕捉自由基的粒子数之比)

一个胶粒的增长速率为 $r_p = k_p [M]$

平均聚合度，为聚合物的链增长速率除以初级自由基进入乳胶粒的速率

$$\overline{X}_n = \frac{r_p}{r_i} = \frac{k_p [M] nN}{R_i}$$

表明：乳液聚合的平均聚合度与 N 、 $[M]$ 的一次方成正比（与聚合速率一样），与引发速率成反比。

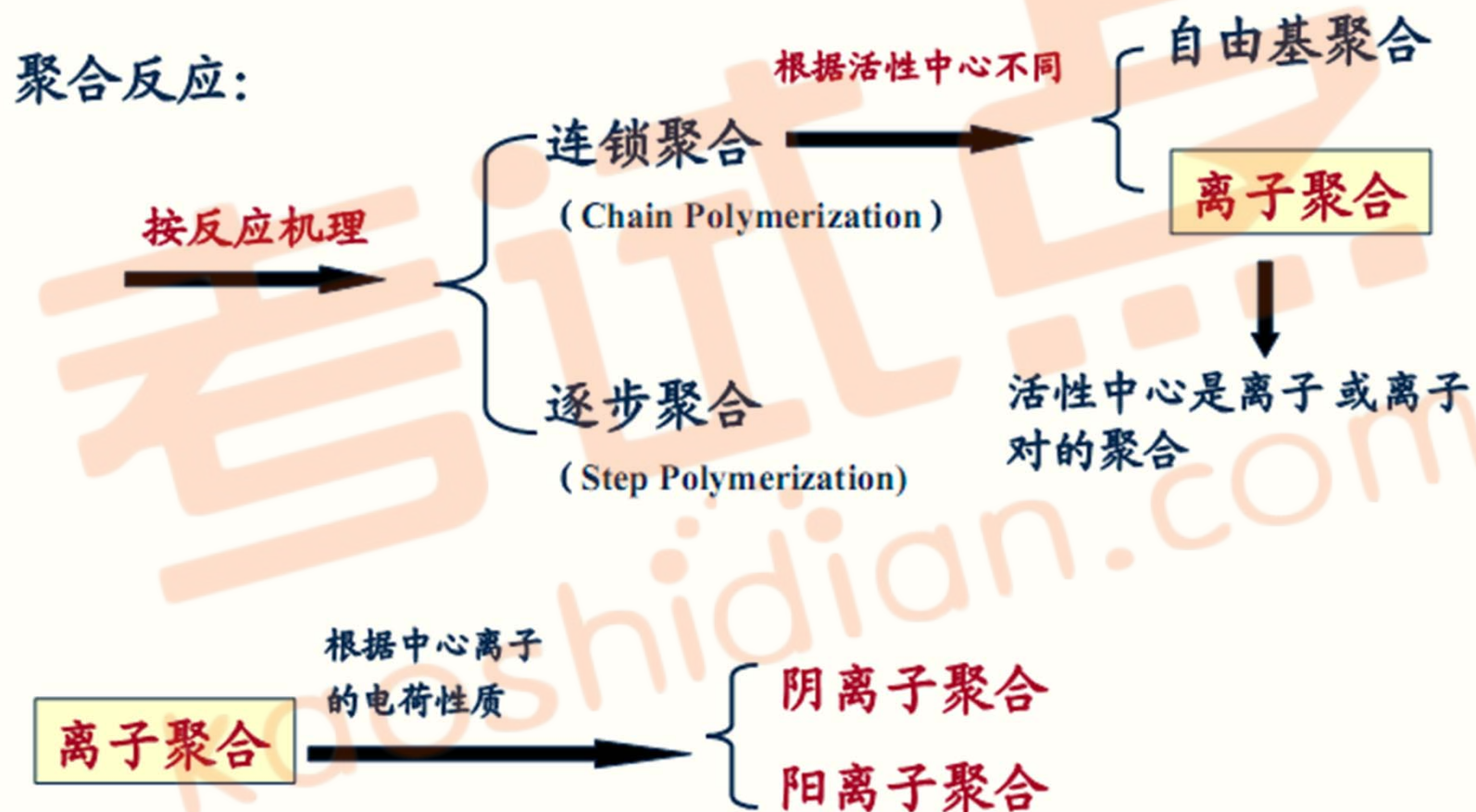
(3) 温度对乳液聚合的影响

一般自由基聚合中，升高温度，聚合速率增加，聚合度下降，温度对乳液聚合的影响复杂：温度升高， k_p 增加， ρ 增加， N 增加，胶粒内单体浓度降低，自由基和单体扩散入胶粒的速率增加



第六章 离子聚合

聚合反应:





第六章 离子聚合

6.1 引言

离子聚合有别于自由基聚合的特点：

- 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：

通常是 { 碳阳离子
碳阴离子

- 聚合机理和动力学研究不如自由基聚合成熟

原因

聚合条件苛刻,微量杂质有极大影响,聚合重现性差
聚合速率快,需低温聚合,给研究工作造成困难
反应介质的性质对反应也有极大的影响,影响因素复杂

- 离子聚合对单体有较高的选择性

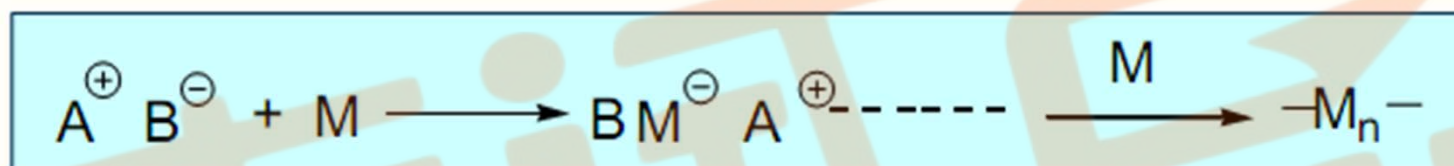
带有氰基、羰基等吸电子基团的烯类单体,有利于阴离子聚合

带有烷基、烷氧基等供电子基团的烯类单体,有利于阳离子聚合

羰基化合物、杂环化合物,大多属离子聚合

6.2 阴离子聚合

反应通式:



B^{\ominus} : 阴离子活性种;

A^{\oplus} : 反离子, 一般为金属离子 (Metallic Ion)。

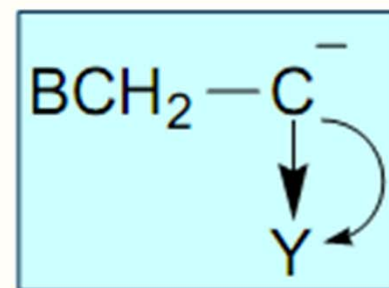
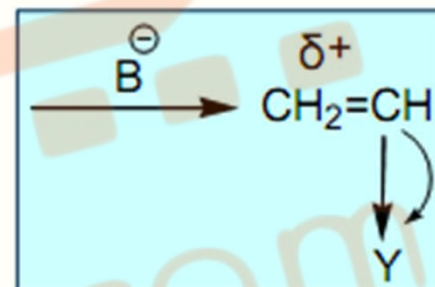
单体插入离子对引发聚合。

1) 阴离子聚合的烯类单体

原则上：含吸电子基的烯类单体



- ❖ 吸电子基能使 $C=C$ 上的电子云密度降低，有利于阴离子的进攻；
- ❖ 吸电子基也使碳阴离子增长种的电子云密度分散，能量降低而稳定。



❖ 鹤田桢二指出：带有吸电子基团且具有 π - π 共轭的烯类单体才能进行阴离子聚合，如苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯类等。

烯类单体阴离子聚合活性顺序：

A组为共轭烯类，如苯乙烯、丁二烯，活性较弱；

B组为甲基丙烯酸甲酯，活性较强；

C组为丙烯腈类，活性更强；

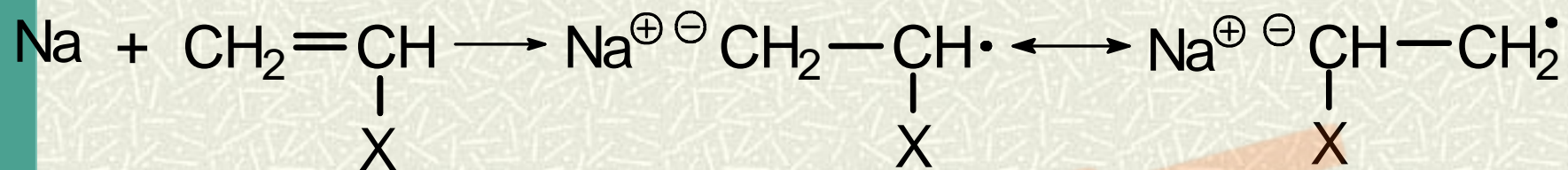
D组为硝基乙烯和双取代的吸电子单体，活性最强

2) 阴离子聚合引发剂和引发反应

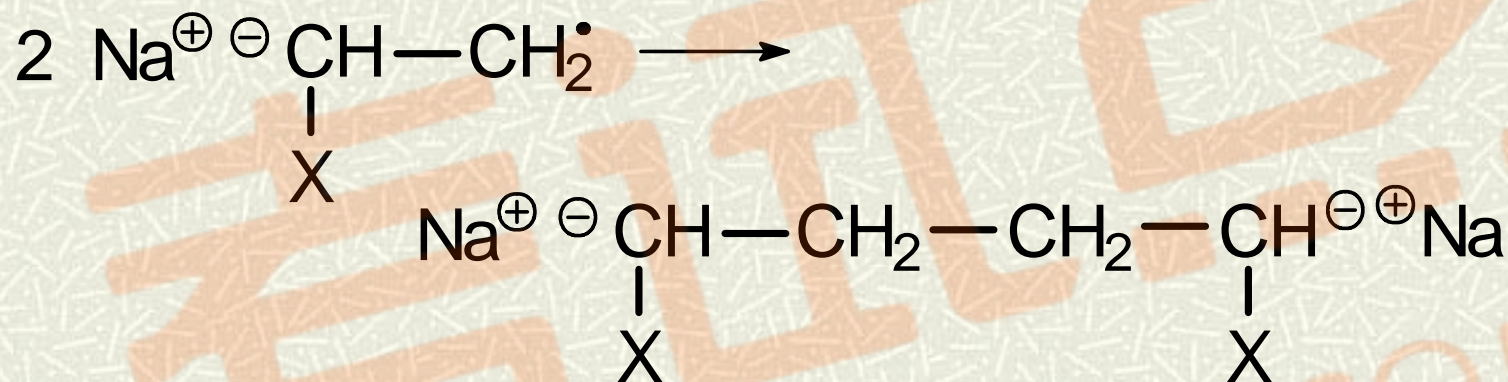
阴离子聚合引发剂:

碱金属 (Alkali Metal) 及金属有机化合物

- ❖ **碱金属 (K、Na):** 钠、钾等碱金属原子最外层只有一个电子, 易转移给单体, 形成阴离子而后引发聚合。属于电子转移引发。
- ❖ **金属有机化合物:** 阴离子引发



单体自由基-阴离子

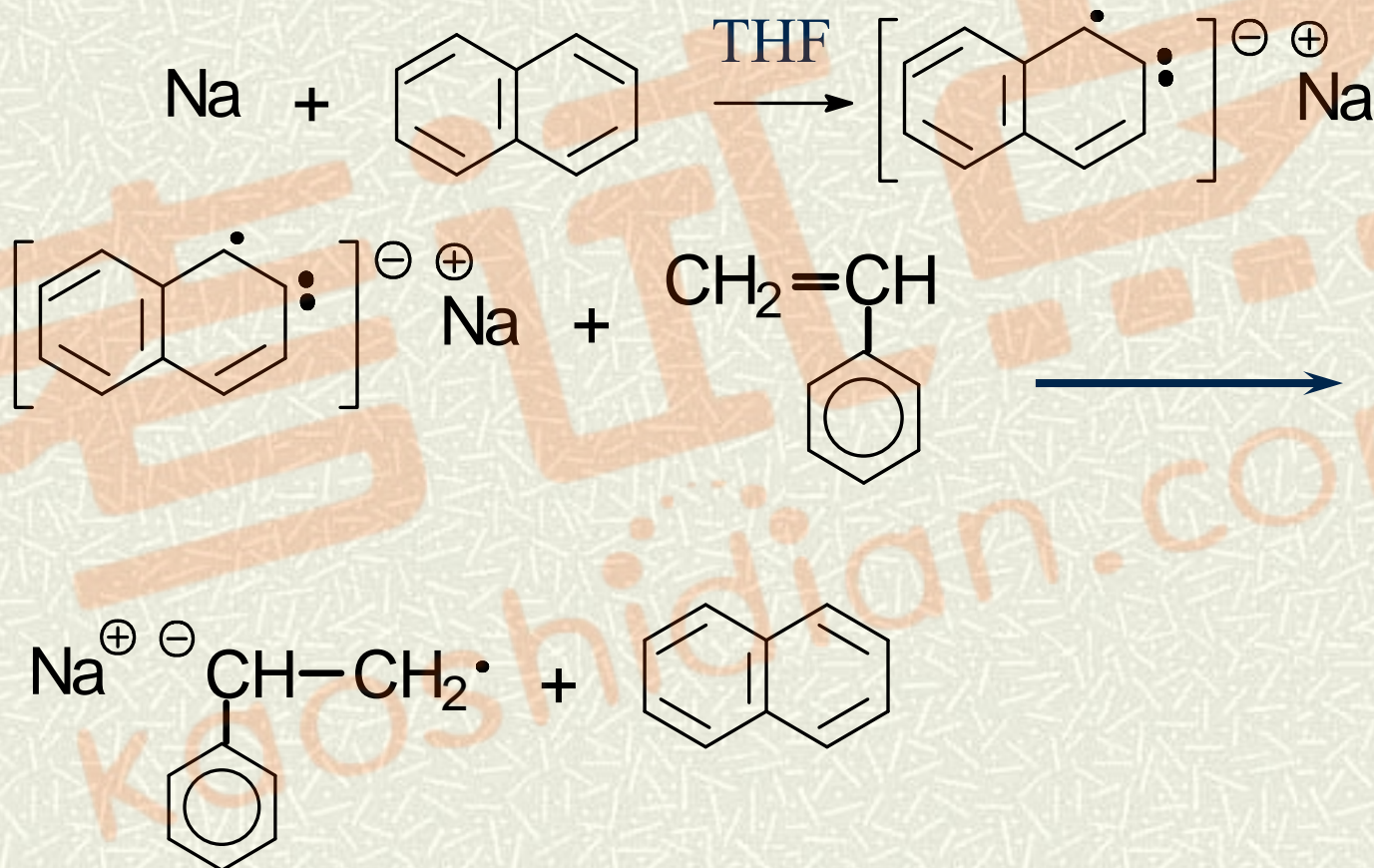


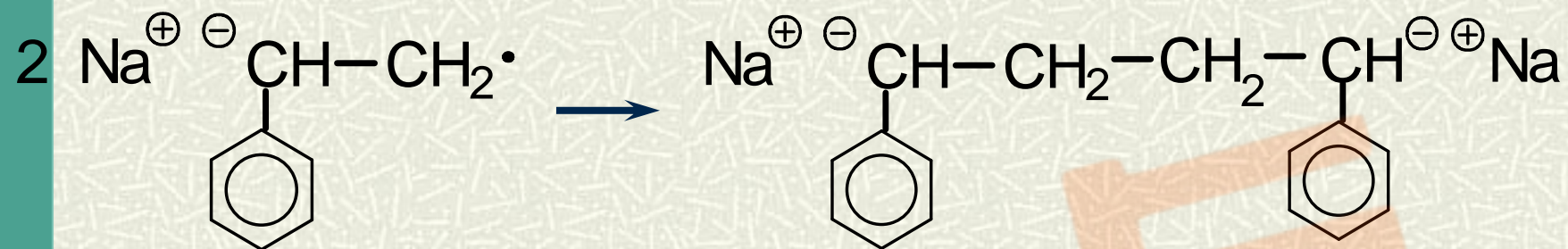
双阴离子活性中心

碱金属不溶于溶剂，属非均相体系，利用率低

● 电子间接转移引发

碱金属将电子转移给中间体，形成自由基-阴离子，再将活性转移给单体，





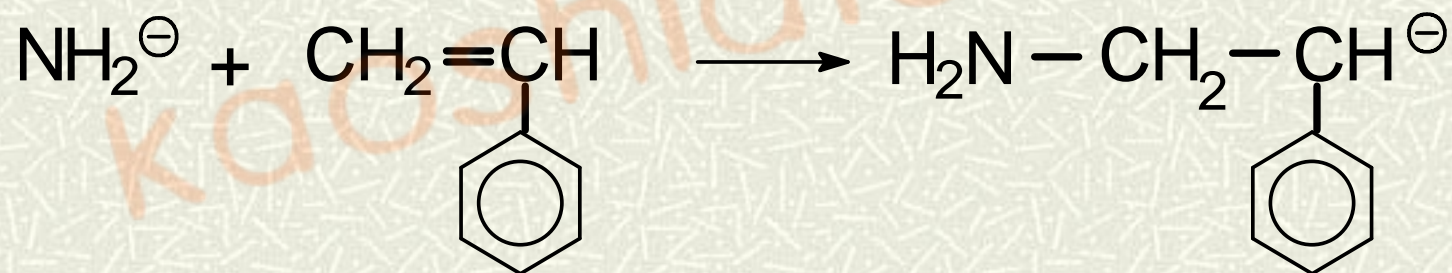
萘钠在极性溶剂中是均相体系，碱金属的利用率高

❖ 有机金属化合物引发-阴离子引发

● 金属氨基化合物

是研究得最早的一类引发剂

主要有 NaNH_2 - 液氨、 KNH_2 - 液氨 体系



● 金属烷基化合物

引发活性与金属的电负性有关

金属的电负性如下

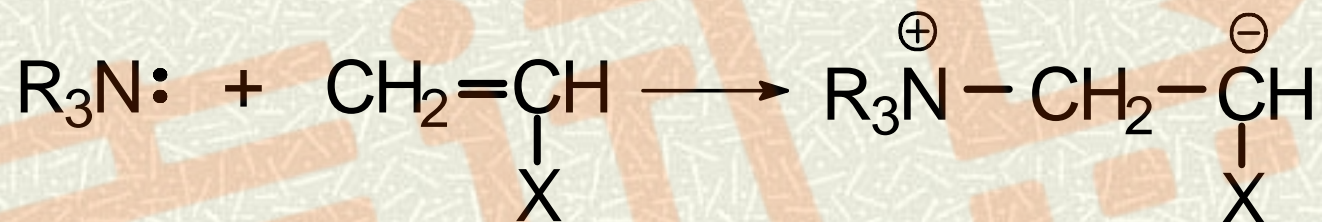
	K	Na	Li	Mg	Al
电负性	0.8	0.9	1.0	1.2~1.3	1.5
金属—碳键	K—C	Na—C	Li—C	Mg—C	Al—C
键的极性	有离子性		极性共价键		极性更弱
引发作用	活泼引发剂		常用引发剂	不能直接引发	不能

如丁基锂
以离子对
方式引发

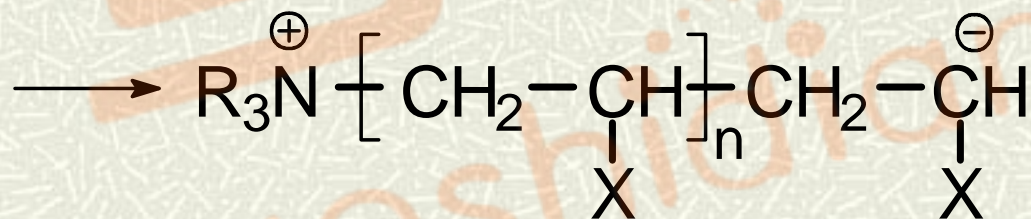
制成格氏试
剂，引发活
泼单体

❖ 其它亲核试剂

中性亲核试剂，如 R_3P 、 R_3N 、 ROH 、 H_2O 等
都有未共用的电子对，在引发和增长过程中生成电荷分离
的两性离子



电荷分离的两性离子



只能引发非常
活泼的单体

3. 阴离子聚合机理——无终止聚合

❖ 活性聚合物

- 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）

● 实验证据

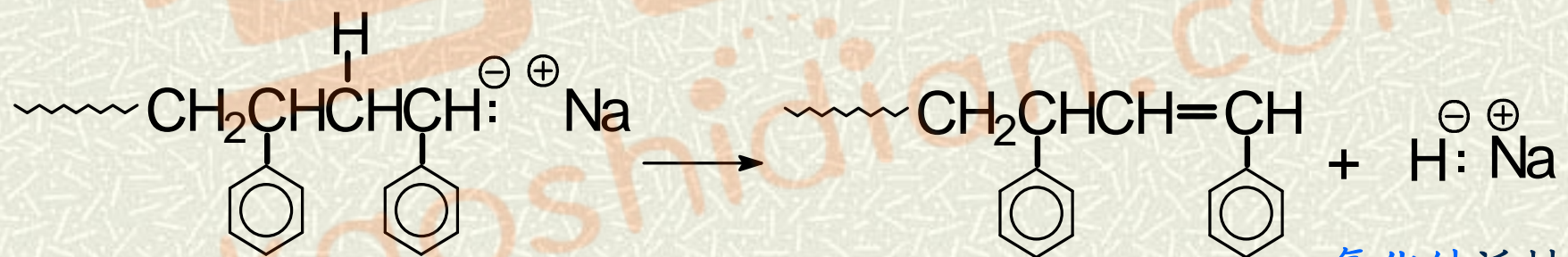
萘钠在THF中引发苯乙烯聚合，碳阴离子增长链为红色，直到单体100%转化，红色仍不消失

重新加入单体，仍可继续链增长（放热），红色消退非常缓慢，几天~几周

● 形成活性聚合物的原因

- ◆ 离子聚合无双基终止
- ◆ 反离子为金属离子，不能加成终止
- ◆ 从活性链上脱除氢负离子 H^- 进行链转移困难，所需能量较高（主要原因）

最终仍可脱 H^- 终止，可能发生下述反应：



氢化钠活性较大，可再度引发聚合

第八章 开环聚合

8.1 概述

环状单体开环相互连接形成线型聚合物的过程，称为**开环聚合**。开环聚合为链式聚合反应，包括链引发、链增长和链终止等基元反应。但开环聚合反应与乙烯基单体的链式聚合反应又有所区别，其链增长反应速率常数与许多逐步聚合反应的速率常数相似，而比通常乙烯基单体的链式聚合反应低数个数量级。

环状单体开环聚合的难易取决于热力学和动力学两方面因素。从热力学因素考虑，环的张力越大，则环的稳定性越低，容易开环聚合。

一些环烷烃转变为线形高分子时的 ΔG

单体	环丙烷	环丁烷	环戊烷	环己烷	环庚烷	环辛烷
ΔG kcal/mol)	-22.1	-21.2	-2.2	1.4	-3.9	-8.2

可见除环己烷外，其余环烷烃的开环聚合的 ΔG 均小于0，反应在热力学上都是可行的，其热力学可行性顺序为：

三元环, 四元环 > 八元环 > 五元环, 七元环

如只从热力学因素考虑，除环己烷外，其余环烷烃的开环聚合都是可行的。可事实上只有环张力很大的环丙烷和环丁烷可以开环聚合，但通常也只能得到低聚物，这主要是动力学上的原因。

环烷烃的键极性小，不易受引发活性种进攻而开环。而杂环化合物中的杂原子易受引发活性种进攻并引发开环，在动力学上比环烷烃更有利于开环聚合。

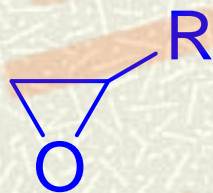
因此，绝大多数的开环聚合单体都是杂环化合物，包括环醚、环缩醛、内酯、内酰胺、环胺、环硫醚、环酸酐等。

8.2 阳离子开环聚合反应

8.2.1 环醚

环醚分子中的 **C-O** 键是其活性基，其中的O具有**Lewis**碱性，因此除张力大的三元环环氧化物外，**环醚只能进行阳离子开环聚合**。

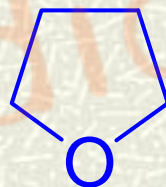
常见的只含一个醚键的环醚单体包括三元环（环氧化物）、四元环（如环丙醚）和五元环（如四氢呋喃）；常见的含两个以上醚键的环醚单体主要为环缩醛，如三聚甲醛：



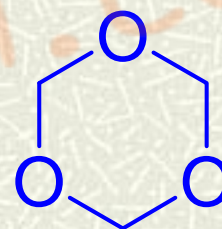
环氧化物



环丙醚



四氢呋喃

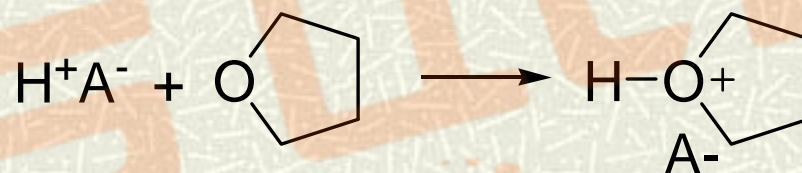


三聚甲醛

(1) 链引发

许多用于乙烯基单体阳离子聚合反应的引发剂也可用于环醚的阳离子开环聚合，包括强质子酸、**Lewis酸**、碳阳离子源/**Lewis酸**复合体系等。

以质子酸引发四氢呋喃聚合为例：



二级环氧鎓离子



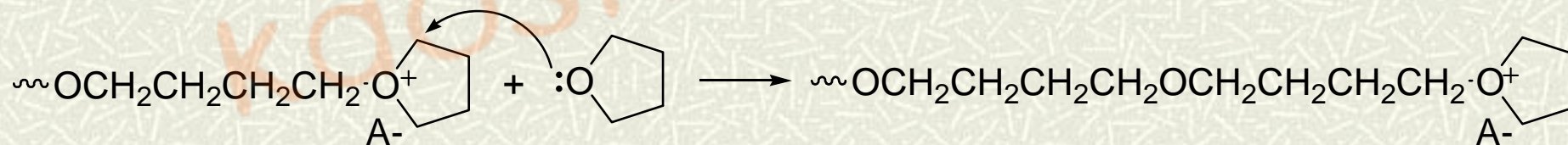
三级氧鎓离子链增长活性中心

首先质子与环醚单体形成二级环氧鎓离子，其 α -C具有缺电子性，当它与另一单体反应时，单体的O对 α -C亲核进攻使环氧鎓离子开环，生成三级氧鎓离子链增长活性中心。

在四氢呋喃等活性较低环醚单体的聚合反应中，常加入少量活泼三元环醚单体如环氧乙烷提高引发速率。此时引发反应首先通过活泼单体形成二级或三级氧鎓离子活性种，再引发低活性的单体聚合，此时活泼单体可看作是引发促进剂。

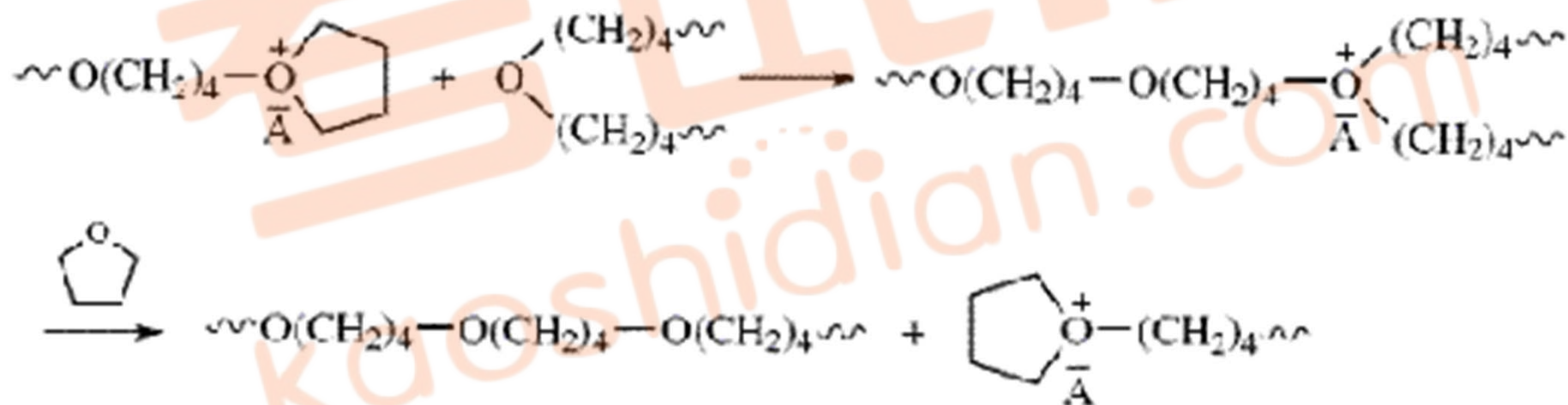
(2) 链增长反应

链增长反应为单体的O对增长链的三级环氧鎓离子活性中心的 α -C的亲核进攻反应。以四氢呋喃的聚合为例：

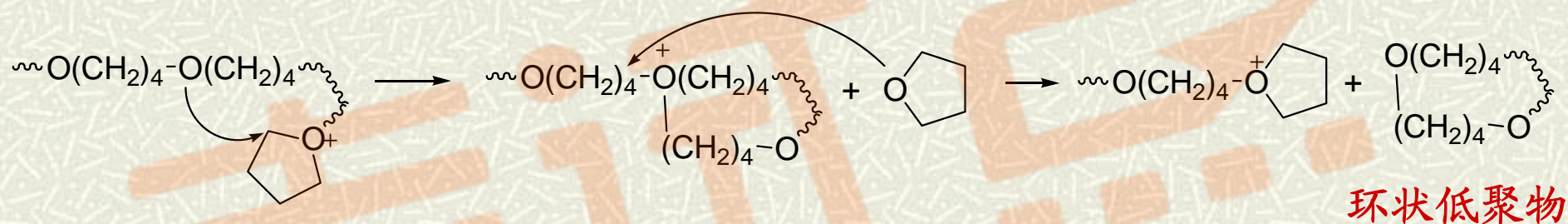


(3) 链转移反应

向高分子的链转移反应是环醚阳离子开环聚合中常见的链转移反应。与链增长反应相似，聚合物分子中的O也可亲核进攻氧鎓离子链增长活性中心生成三级氧鎓离子，然后单体进攻该氧鎓离子使增长链再生：

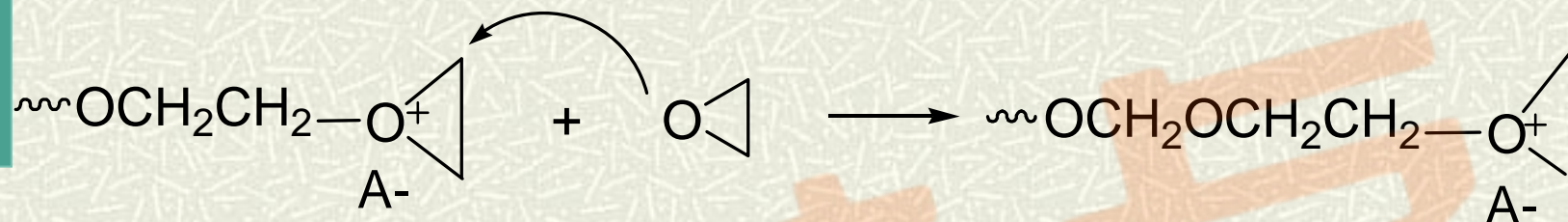


向高分子的链转移反应也可发生在分子内，常称为“回咬”反应，结果得到环状低聚物：



链增长与向高分子链转移是一对竞争反应，它取决于单体与高分子中所含醚基亲核性的相对强弱，单体含醚基的相对亲核性越强越有利于链增长，相反则有利于向高分子链转移。

三元环醚单体如环氧乙烷聚合链增长时：

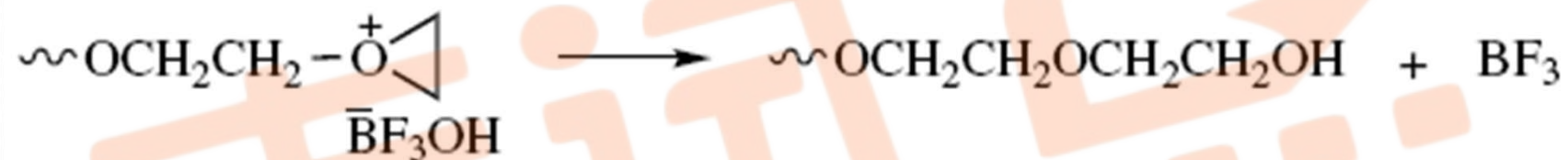


单体中 sp^3 杂化的O转变为聚合物中 sp^2 杂化的氧鎓离子，使键角张力增大，环氧乙烷醚基的亲核性远远小于高分子链中醚基的亲核性，这有利于向高分子链转移而不利于链增长，易生成环状低聚物。事实上通常的环氧乙烷阳离子聚合的主要产物为1,4-二氧六环（80%~90%），因此环氧乙烷的阳离子开环聚合对于合成线形聚合物并无实用价值。

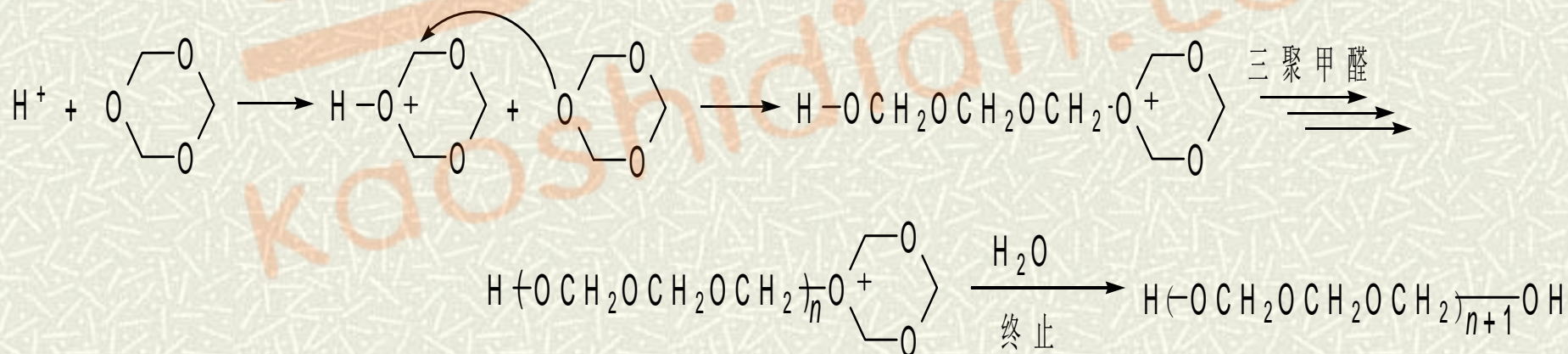
随着单体环的增大，单体与聚合物中醚基的亲核性之比也增大，因此与环氧乙烷相比，四氢呋喃聚合的环状低聚物少得多，环状低聚物的总含量少于几个百分点。

(4) 链终止反应

阳离子开环聚合的链终止反应主要为增长链氧鎓离子与抗衡阴离子结合，如：



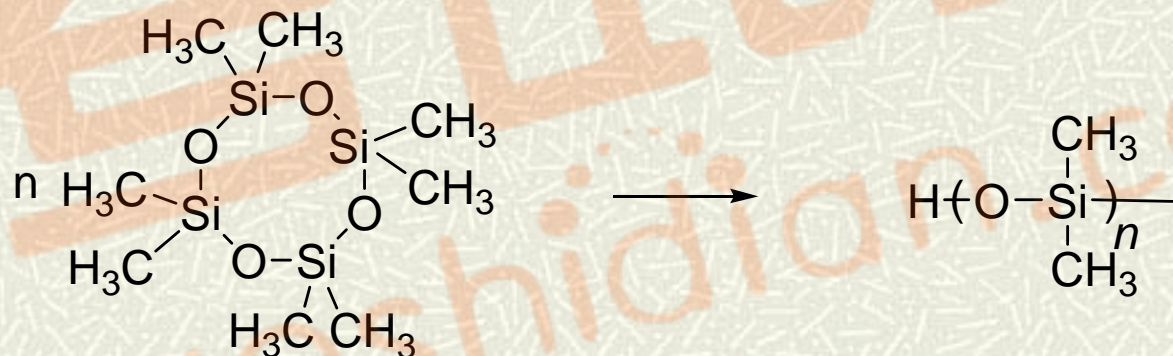
环缩醛阳离子开环聚合产物带有末端半缩醛结构，如三聚甲醛（三氧六环）的阳离子开环聚合：



所得聚合物分子链的末端半缩醛结构很不稳定，加热时易发生解聚反应分解成甲醛，不具有实用价值。解决方法之一是把产物和乙酐一起加热进行封端反应，使末端的羟基酯化，生成热稳定性的酯基。工业上已用这种方法生产性能优良的工程塑料聚甲醛。

8.2.2 环硅氧烷

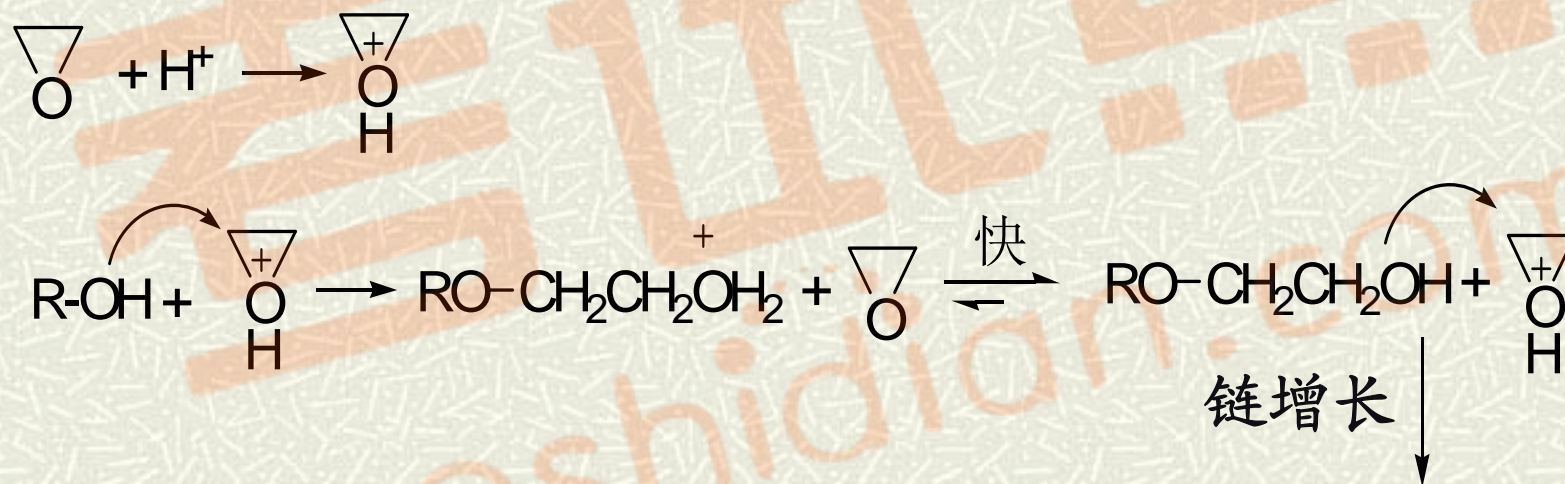
最常见的环硅氧烷单体八甲基环四硅氧烷(D_4):



产物聚硅氧烷是一类以**Si-O**为主链结构的有机硅聚合物，分子量较低时呈液态，称硅油，而高分子量时呈橡胶类的高弹性，称硅橡胶。

8.2.3 活化单体机理 (AMM) 阳离子开环聚合反应

阳离子开环聚合中，增长链离子活性中心易发生末端“回咬”反应生成环化低聚物。研究发现，在质子酸引发的环氧乙烷阳离子开环聚合体系中外加醇可减少环化低聚物生成。外加醇改变了环氧乙烷阳离子开环聚合机理：**活化单体机理 (AMM)**



其离子活性中心在活化单体分子上，而不在增长链末端，因此不会发生回咬反应。

8.3 阴离子开环聚合反应

8.3.1 环氧化物

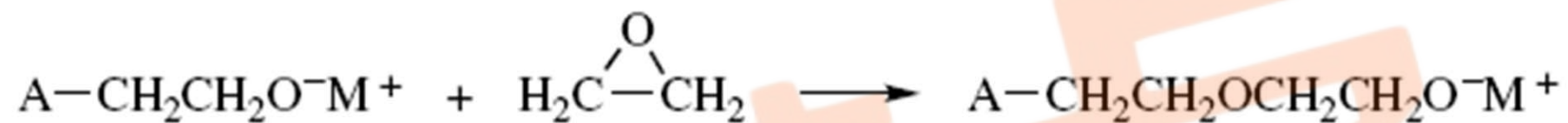
环醚是**Lewis**碱，一般只能进行阳离子开环聚合。但三元环环氧化物由于环张力大，是个例外，也能进行阴离子开环聚合。

能引发环氧乙烷和环氧丙烷阴离子开环聚合的引发剂包括金属氢氧化物、金属烷氧化合物、金属氧化物、烷基金属化合物以及电子转移阴离子引发剂等。以环氧乙烷为例，其阴离子开环聚合过程可示意如下：

链引发反应



链增长反应



可见链增长活性中心为烷氧阴离子。

环氧乙烷的阴离子聚合表现出活性聚合的特征，聚合产物的数均聚合度为：

$$\overline{X}_n = \frac{C[\text{M}]_0}{[\text{I}]_0}$$

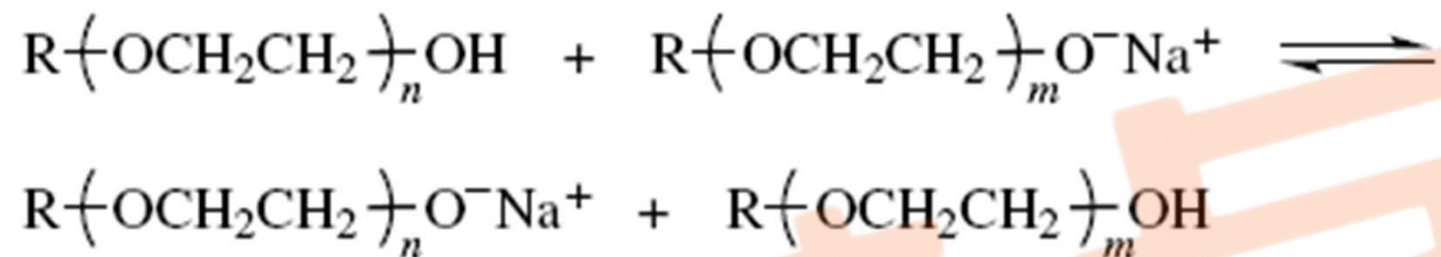
醇的影响

一些金属烷氧化物和氢氧化物引发的聚合反应体系中，为了使引发剂溶于反应溶剂形成均相聚合体系，常需加入适量的醇，所加的醇除了溶解引发剂作用外，还可促进增长链阴离子与抗衡阳离子的离解，增加自由离子浓度，加快聚合反应速度。

在醇的存在下，增长链可和醇之间发生如下交换反应：



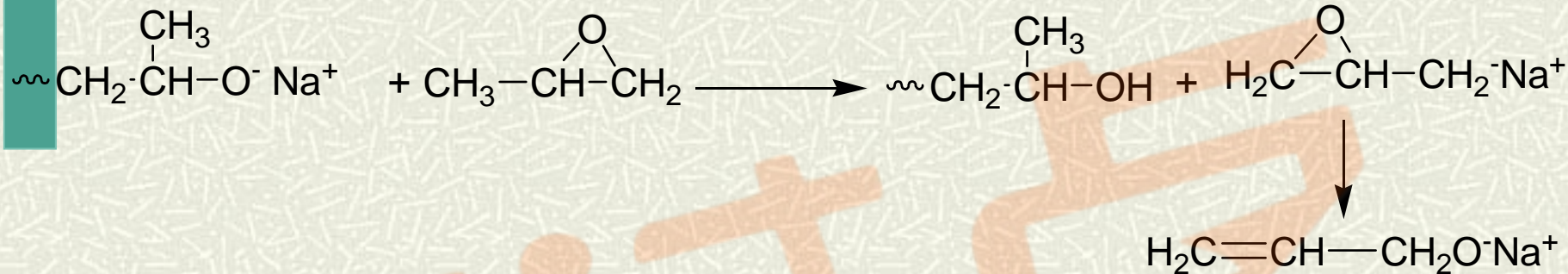
交换反应生成的醇盐可继续引发聚合反应。从形式上看，交换反应与链转移反应相似，但与链转移反应不同，交换反应生成的端羟基聚合物并不是“死”的聚合物，而只是休眠种，可和增长链之间发生类似的交换反应再引发聚合反应：



通过交换反应，使醇也可引发单体聚合，因此若无其他链转移反应时，聚合产物的数均聚合度为：

$$\overline{X}_n = \frac{C[\text{M}]_0}{[\text{I}]_0 + [\text{ROH}]}$$

环氧丙烷的阴离子开环聚合通常只能得到分子量较低的聚合物（<6000），主要原因是聚合反应过程中向单体的链转移反应：

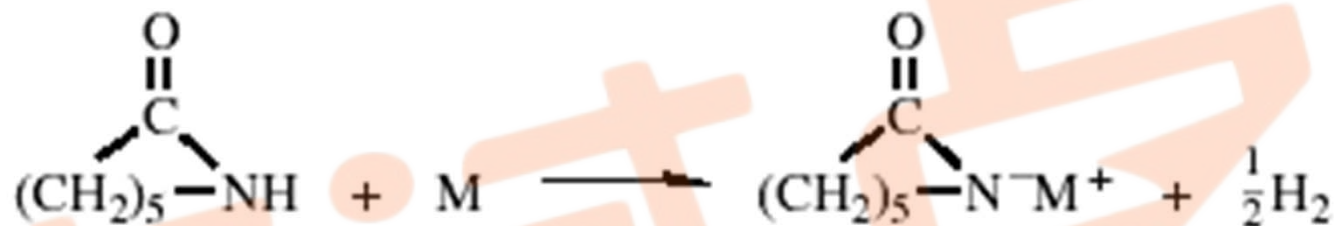


8.3.2 内酰胺

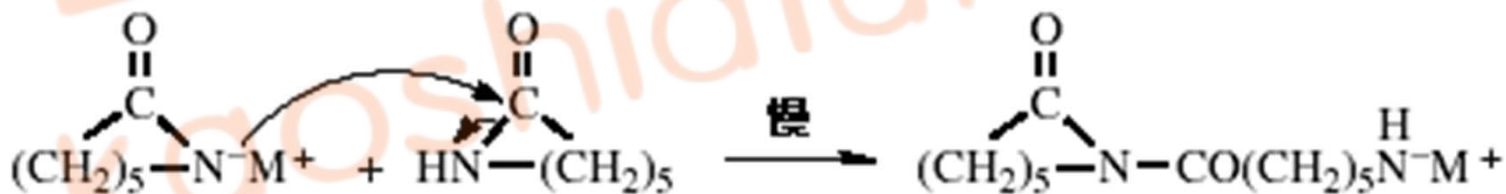
强碱如碱金属、金属氢化物、金属氨基化合物等可与内酰胺反应形成酰胺阴离子，但内酰胺的阴离子开环聚合并不是由强碱直接引发，内酰胺的阴离子开环聚合为活化单体机理。

以碱金属引发己内酰胺阴离子开环聚合为例，其链引发反应可分为以下三步：

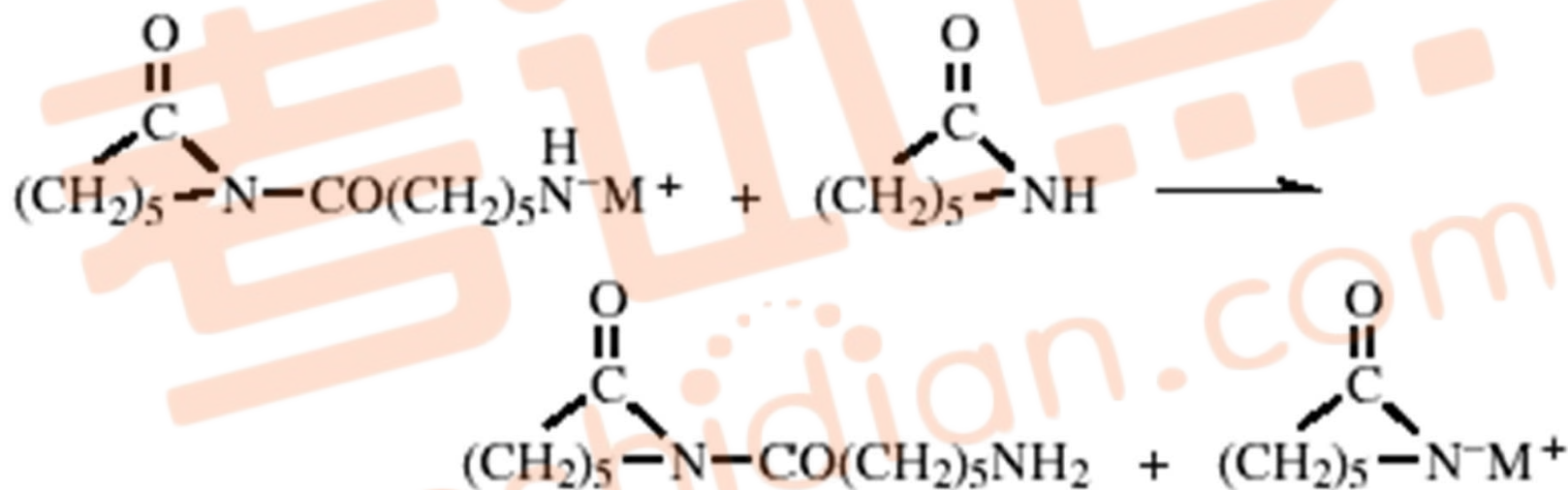
首先己内酰胺与碱金属反应生成内酰胺阴离子:



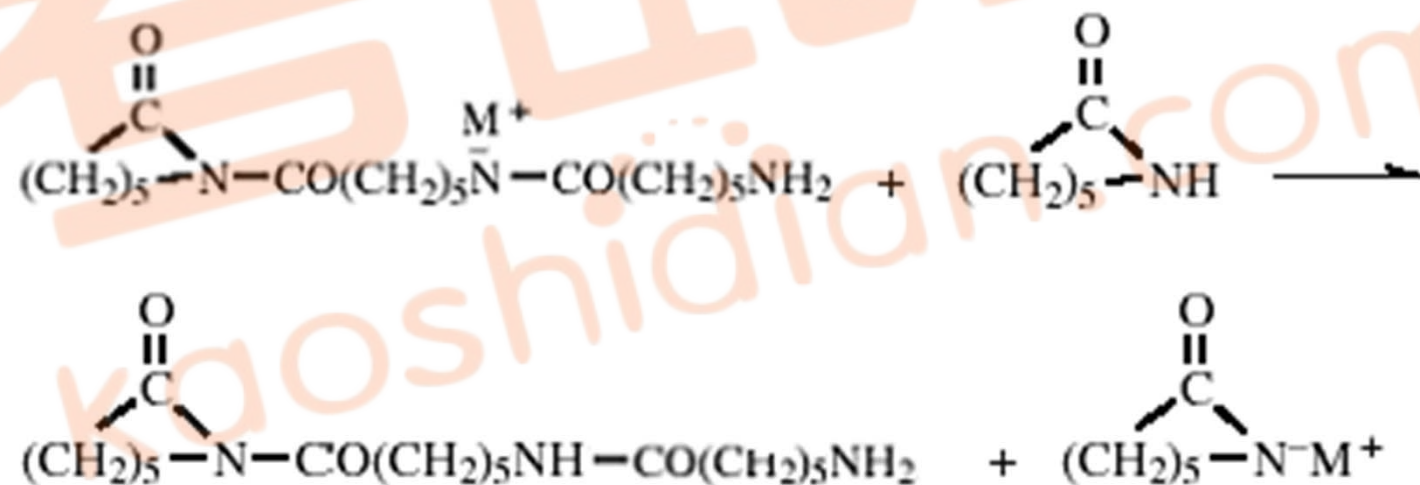
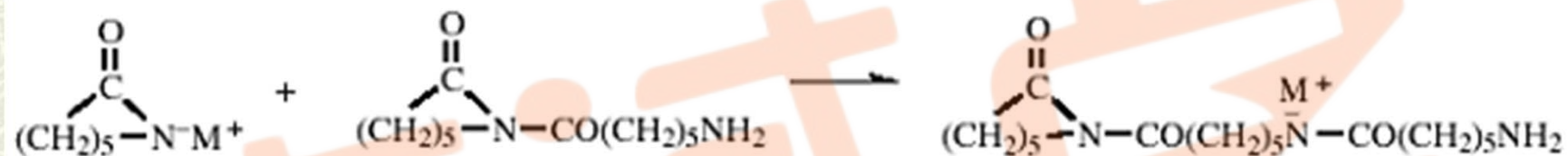
然后内酰胺阴离子与内酰胺单体的羰基发生亲核加成反应, 使单体开环生成二聚体伯胺阴离子:



二聚体伯胺阴离子不与羰基共轭，不稳定，很快从单体的酰胺基上夺取H形成含环酰胺结构的二聚物，同时生成己内酰胺阴离子：

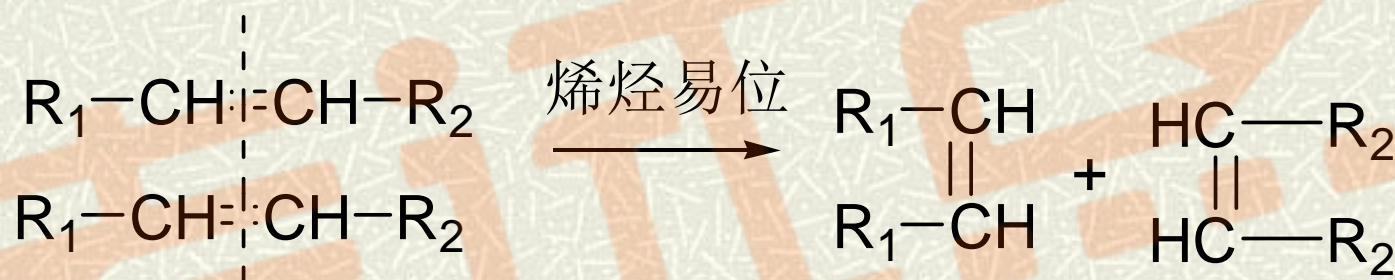


链增长



6.3.4 开环易位聚合反应 (ROMP)

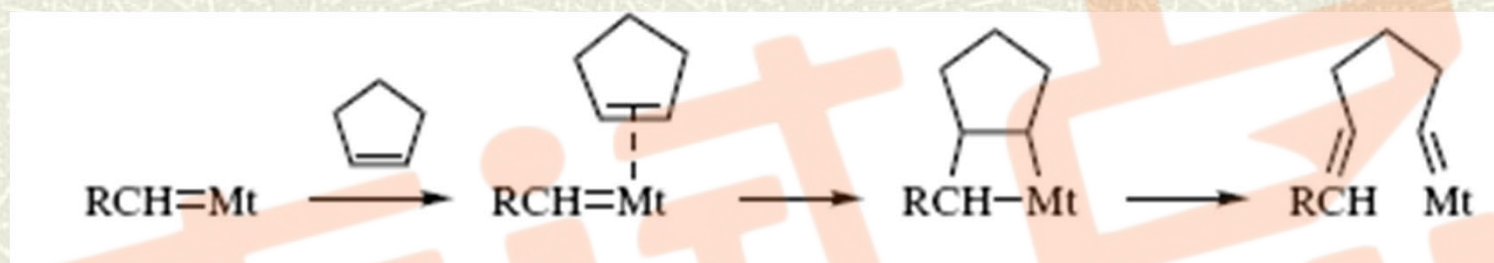
烯烃在某些复合配位催化剂作用下可使双键断裂发生双键再分配反应，称为烯烃**易位反应**，如：



当环烯烃在同类催化剂作用下发生烯烃易位反应时，开环得到主链含双键的聚合物，这类环烯烃聚合反应称为开环易位聚合反应，如环戊烯的开环易位聚合反应：



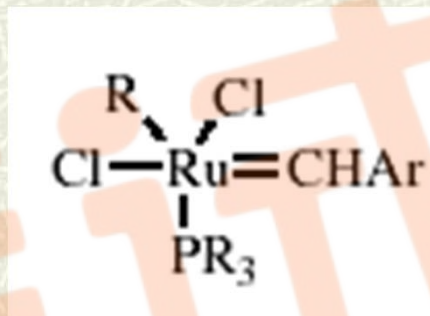
链引发和链增长反应活性中心为金属-碳烯，聚合反应机理可示意如下：



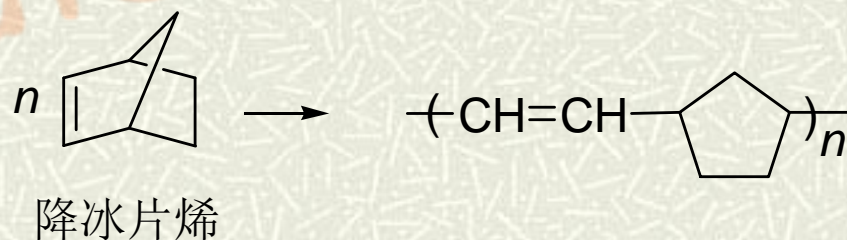
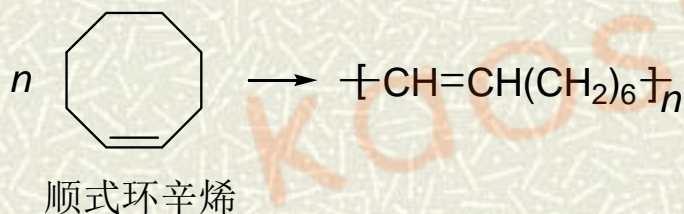
早期使用的 **ROMP** 引发剂为双组分体系，由稀土金属（如**W**、**Mo**、**Rh**、**Ru**等）的卤化物等和烷基化试剂（如**R₄Sn**或**RAICl₂**等烷基金属）组成，两组分原位生成金属-碳烯。

这类引发剂具有许多不足，如使产物分子量控制很难，实际生成的金属-碳烯浓度低，需要较高的反应温度（**100℃**）等，但由于成本低，在工业应用中仍有使用。

新一代引发剂为可分离的稳定金属-卡宾复合物，如**Grubbs**引发剂，活性高，使聚合反应可控性更好，甚至可实现活性聚合。



许多环烯烃和双环烯烃都可通过 **ROMP** 获得高分子量的聚合物，其中环辛烯、降冰片烯等的**ROMP**已工业化：



第九章 高分子的化学反应

9.1 概述

9.1.1 高分子化学反应的意义

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等。

(2) 有助于了解和验证高分子的结构

如可利用邻二醇反应来测定聚乙烯醇分子链中首-首连接结构的含量：



9.1.2 高分子化学反应的特点

虽然高分子的功能基能发生与小分子功能基类似的化学反应，但由于高分子与小分子具有不同的结构特性，其化学反应也有不同于小分子的特点：

(1) 反应产物分子链上既带有起始功能基，也带有新生成的功能基，不能将起始功能基和新生成的功能基分离开来，很难分离得到含单一功能基的反应产物，并且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。

如丙酸甲酯水解时转化率为80%，可得到理论产率为80%的纯丙酸；但是假设聚丙烯酸甲酯的水解转化率为80%时，但不可能得到理论产率为80%的纯的聚丙烯酸，而是平均每条分子链含有80%的丙烯酸单体单元和20%的丙烯酸甲酯单体单元的无规共聚物。

(2) 当高分子化学反应在溶液中进行时，高分子所含的功能基存在总浓度与局域浓度之分。例如高分子链在溶液中通常表现为无规线团，化学反应只能发生在无规线团局域内，高分子功能基在无规线团中的“局域浓度”高，而在无规线团以外区域中的浓度为0。

(3) 聚合物的化学反应可能导致聚合物的物理性能发生改变，如溶解性、构象、静电作用等发生改变。

(4) 高分子化学反应中副反应的危害性更大。

9.1.3 高分子化学反应的影响因素

聚合物本身的影响因素概括起来主要有两大类，一类是与聚合物的物理性质相关的物理因素，一类是与聚合物的分子结构相关的结构因素。

(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, 其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;
- **构象变化**: 即聚合物分子链在反应过程中蜷曲程度的变化。
- **溶解性**: 聚合物的溶解性随反应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;
- **静电效应**: 聚合物所带的电荷可改变小分子反应物在高分子线团中的局域浓度, 从而会影响其反应活性。

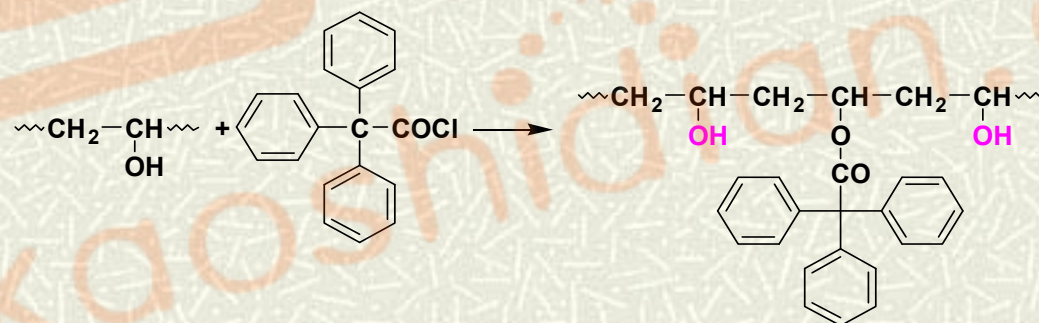
当带电荷的聚合物与带相同电荷的小分子反应物反应时, 由于静电排斥作用, 使聚合物线团中的小分子反应物局域浓度降低, 反应速率下降; 相反地, 当与带相反电荷小分子反应物反应时, 则会提高小分子反应物的局域浓度, 从而使反应速率加快。

(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**高分子效应**，这种效应是由高分子链节之间不可忽略的相互作用引起的。高分子效应主要有以下几种。

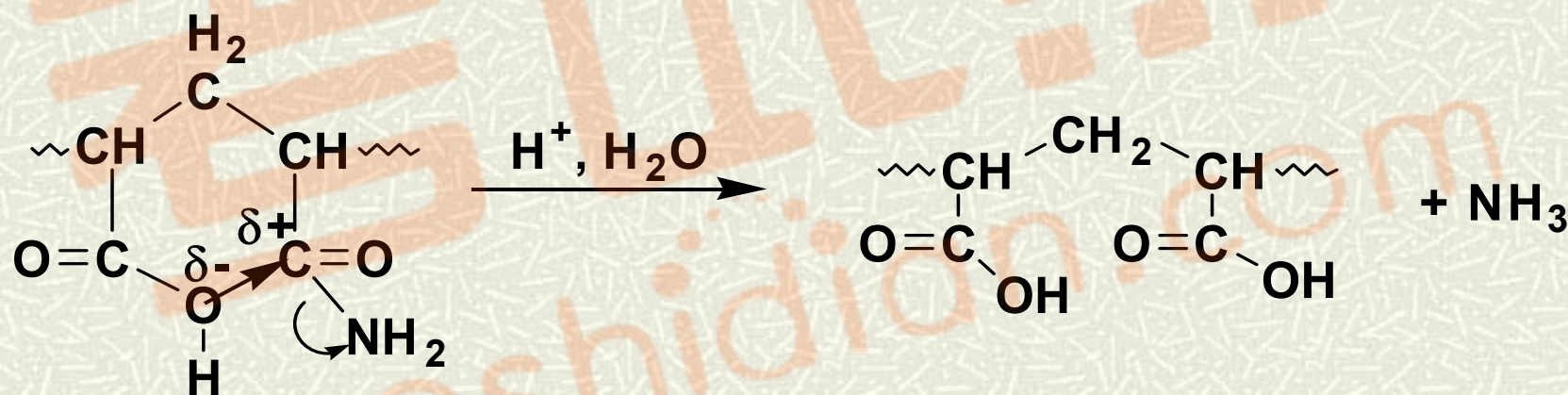
(i) 邻基效应

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



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。

如聚丙烯酰胺的酸催化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可形成酸酐环状过渡态，从而促进了酰胺基中 -NH_2 的离去加速水解。



而聚丙烯酰胺在强碱条件下水解时，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^- 与高分子链上生成的 $-\text{COO}^-$ 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，因而其水解程度一般在70%以下：

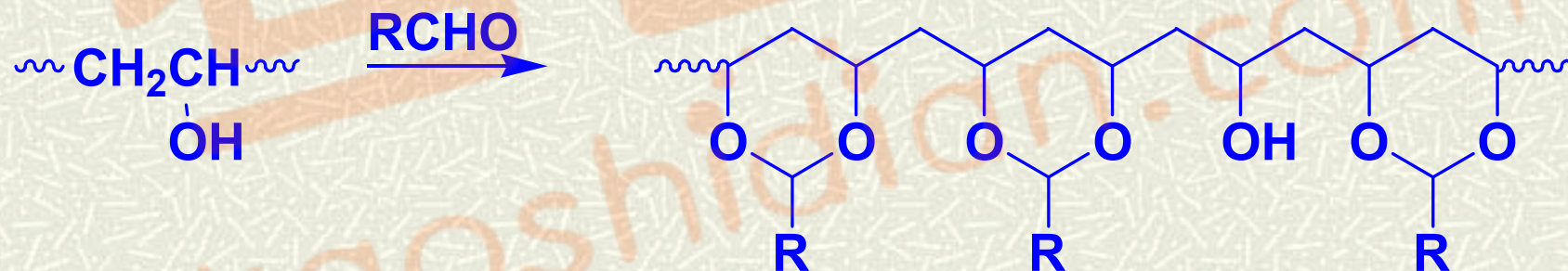


显然，这种邻基效应不会发生在类似的小分子反应中，因为在小分子反应中，未反应的功能基与已反应的功能基是被溶剂分隔开来的，不会相互影响。

(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：



9.1.4 高分子化学反应的分类

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、接枝和交联；

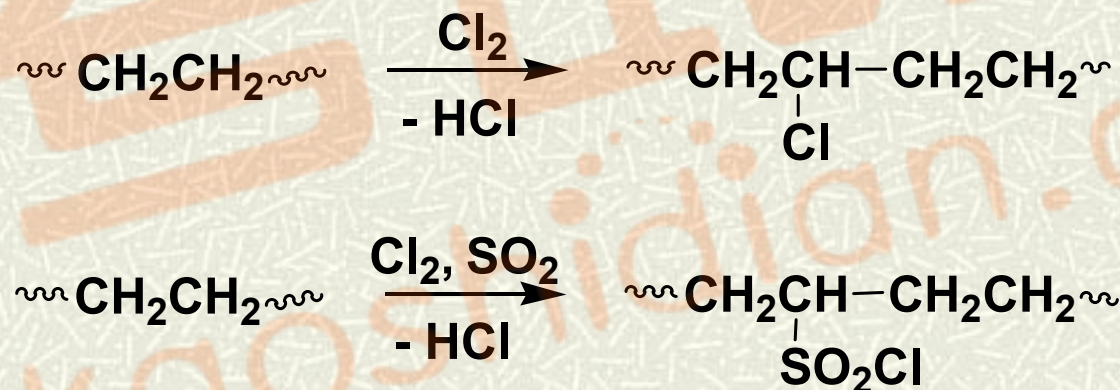
聚合度变小的化学反应，如降解与解聚

9.2. 高分子的相似转变

9.2.1 新功能基的引入与功能基转换

在聚合物分子链上引入新功能基或进行功能基转换，是对聚合物进行化学改性、功能化以及获取新型复杂结构的高分子的有效手段。

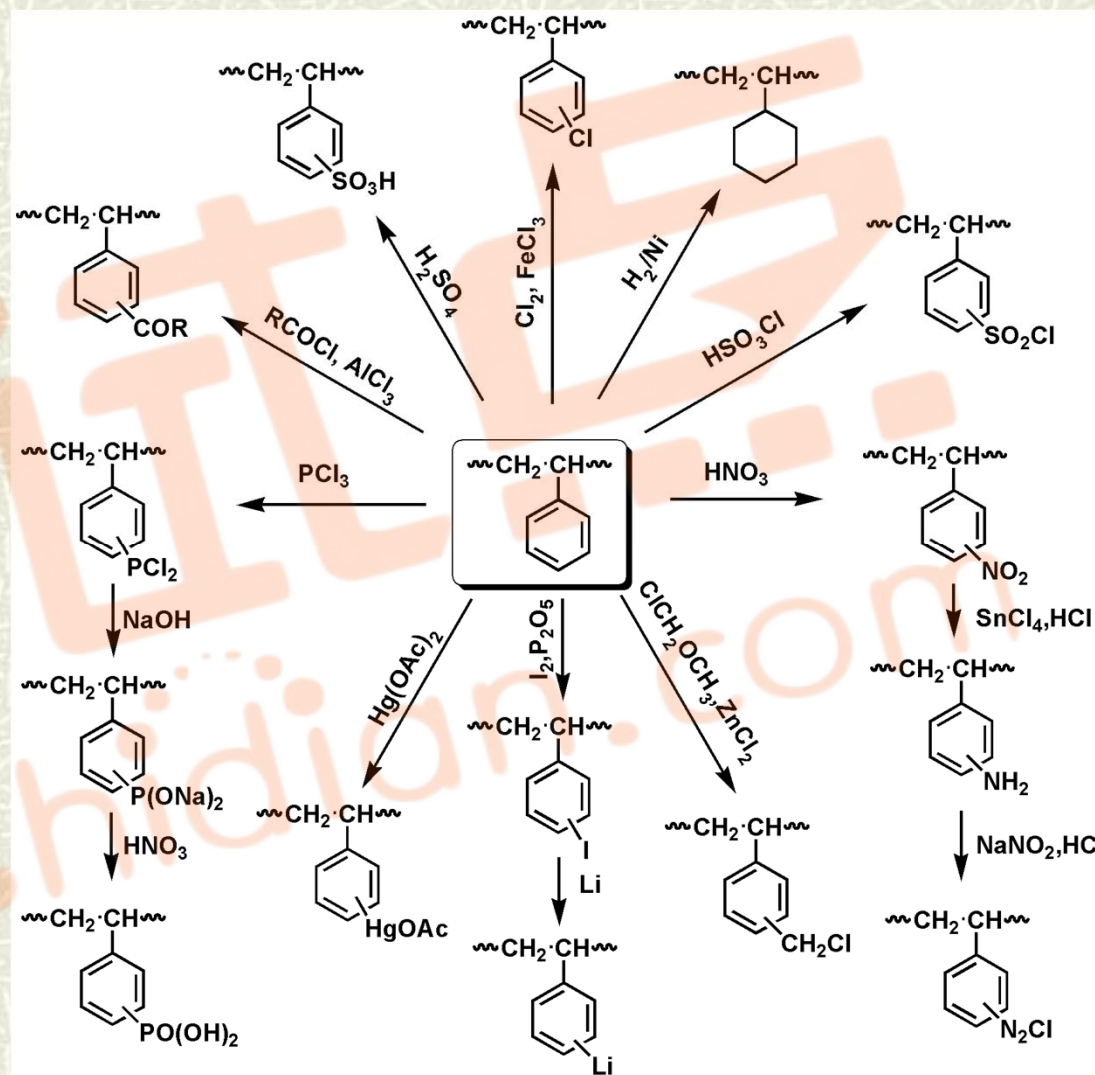
(1) 聚乙烯的氯化



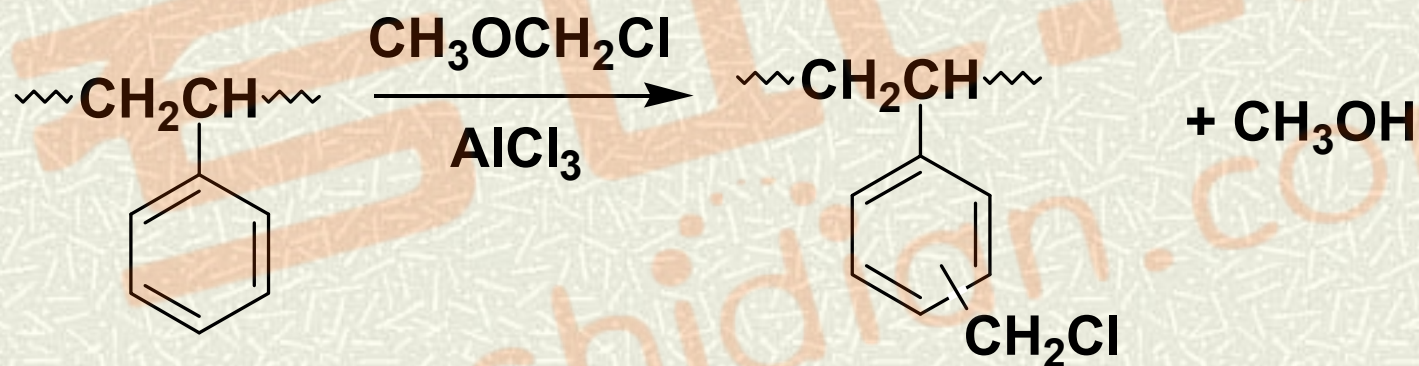
根据其氯化程度以及氯原子在分子链上的分布，可使结晶性的聚乙烯转化为半塑性的、弹性的或刚性的塑料。

(2) 聚苯乙烯的功能化

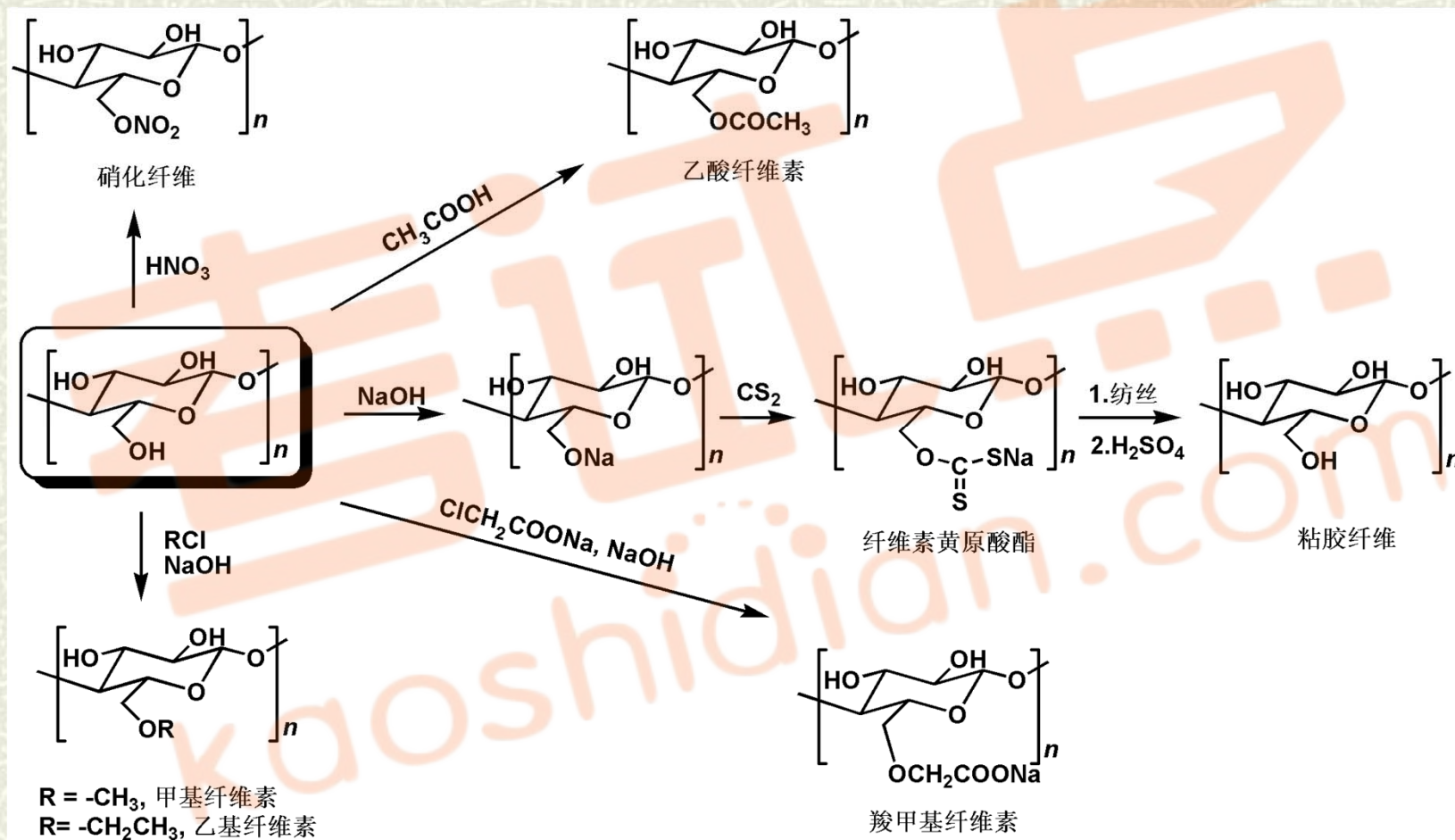
聚苯乙烯芳环上易发生各种取代反应而引入功能基：



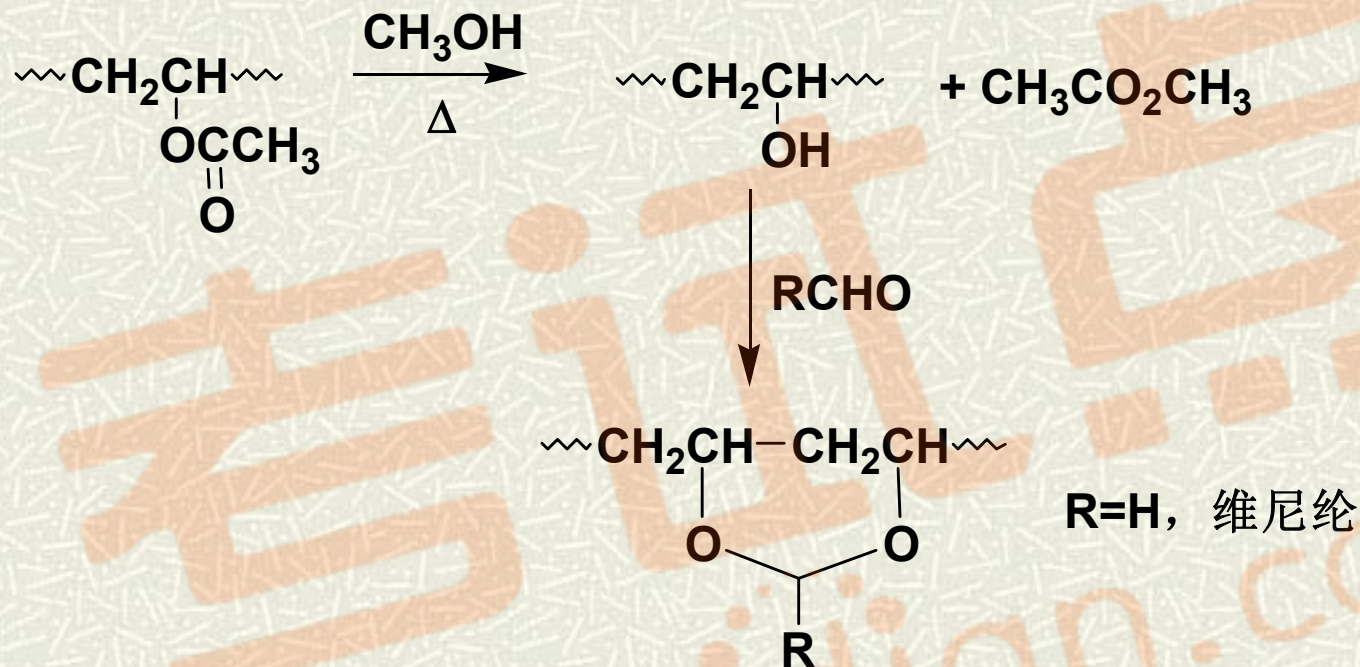
特别重要的是聚苯乙烯的氯甲基化，由于生成的苄基氯易进行亲核取代反应而转化为许多其它的功能基。



(3) 纤维素的化学改性与功能化



(4) 聚乙烯醇的合成及其缩醛化

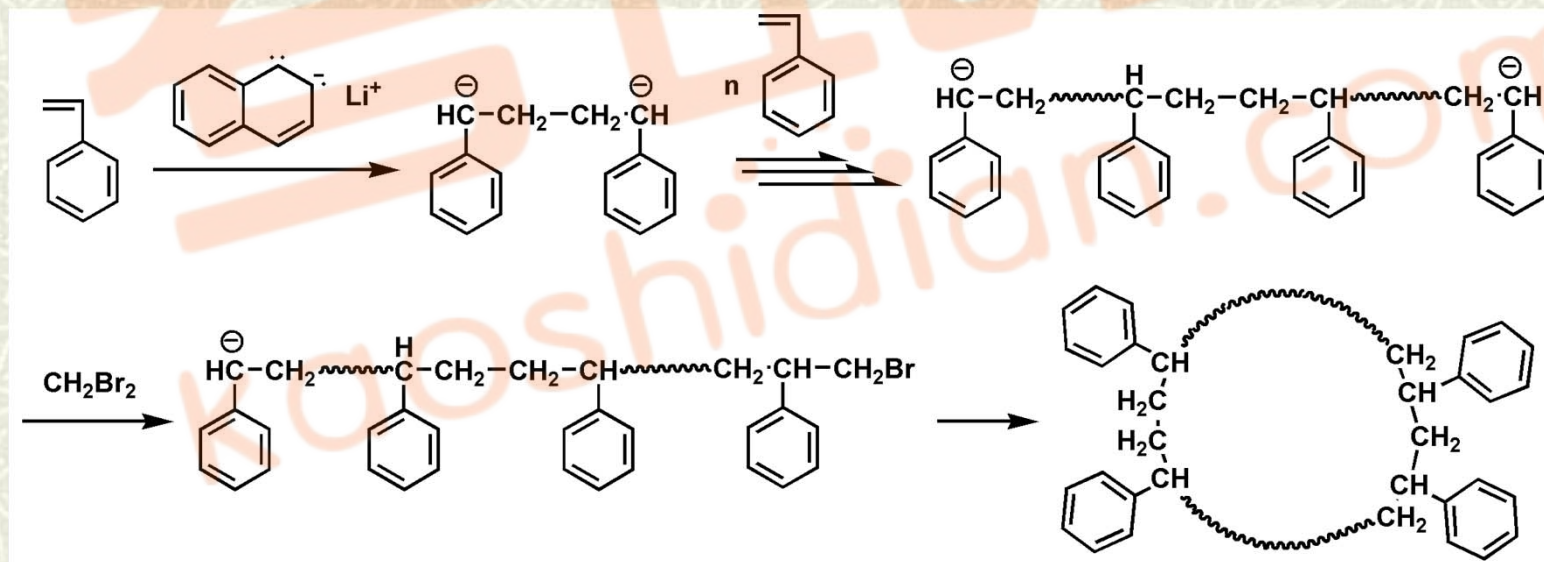


聚乙烯醇(**PVA**)纤维经缩甲醛化处理后,可得到具有良好的耐水性和机械性能的维尼纶, **PVA**的缩甲醛还可应用于涂料、粘合剂、海绵等方面。**PVA**的缩丁醛产物在涂料、粘合剂、安全玻璃等方面具有重要的应用。

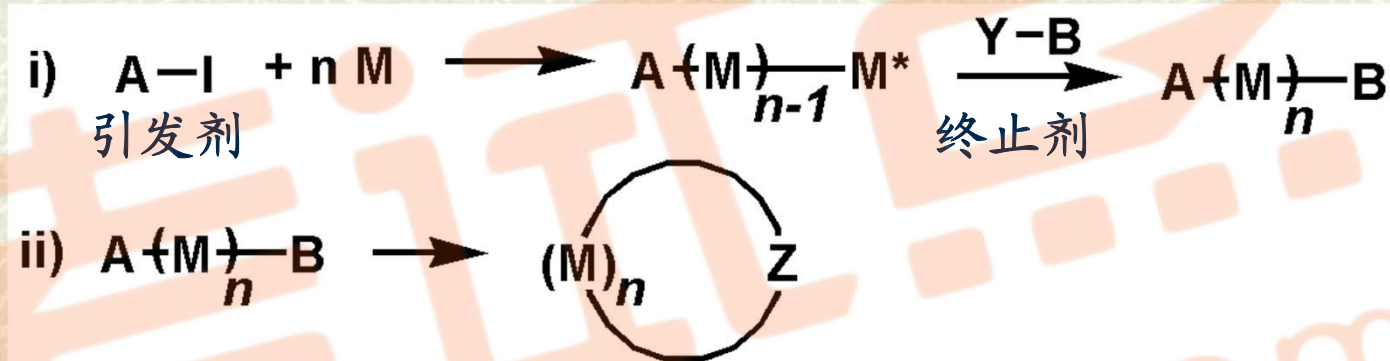
9.2.2 环化反应

与线形高分子相比，环状高分子具有许多独特的溶液、熔体以及固态性能等。环状高分子通常由线形高分子前体通过适当的成环反应来得到，常用的成环反应有三类。

(1) 末端带相同功能基的 α, ω -双功能化线形高分子前体与适当的小分子偶联剂进行双分子偶合。



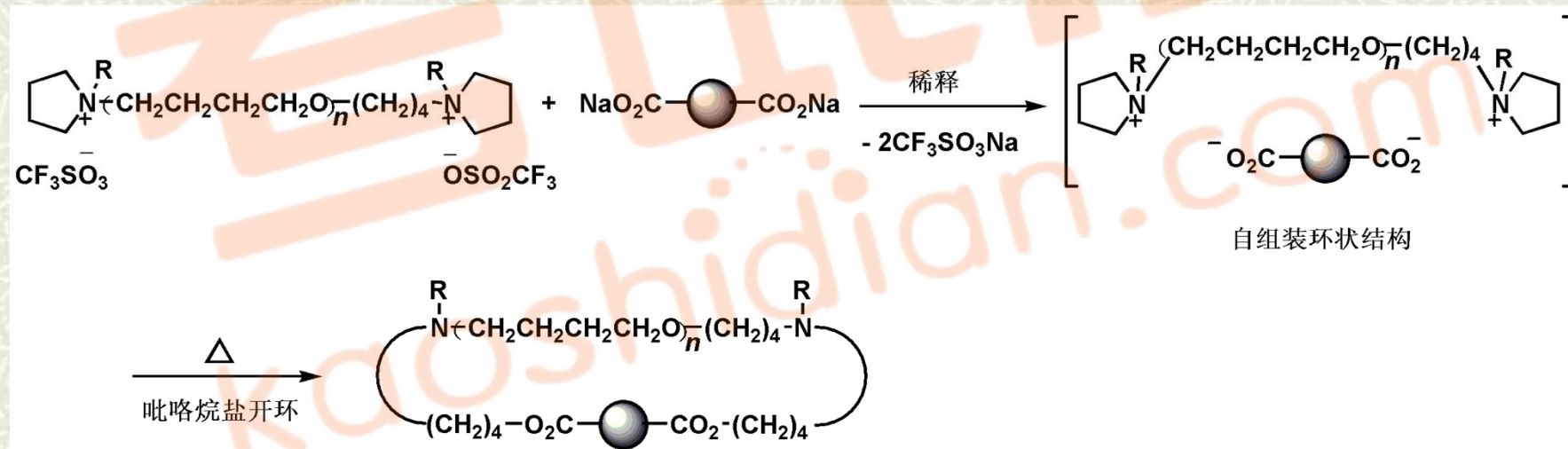
(2) 末端带不同功能基的 α, ω -双功能化线形高分子前体的单分子偶合反应:



(3) 静电自组装成环法

在线形高分子前体的两末端功能基和小分子偶联剂的功能基上分别引入相反电荷，在极稀条件下通过静电自组装形成环状结构后，再发生偶联反应生成环状高分子。

如首先进行四氢呋喃的活性聚合，再与**N**-苯基吡咯烷反应，在分子链末端引入吡咯烷盐结构，该吡咯烷盐功能化聚合物与小分子二羧酸盐可在有机溶剂中通过静电作用发生自组装，当浓度稀释到 $<1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，自组装结构就会完全解离成只含单个高分子链的最小的自组装结构。该自组装结构在加热条件下吡咯烷盐开环与羧酸根形成共价键，得到环状聚合物。



9.3 扩链与嵌段反应

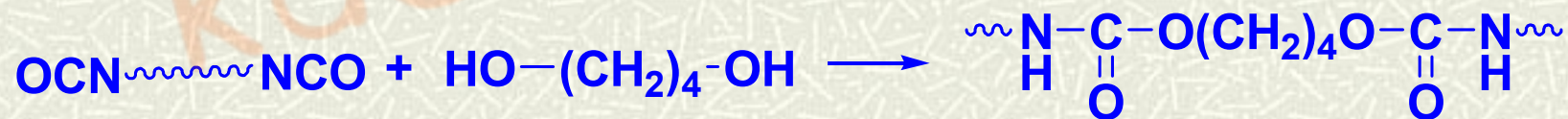
所谓扩链反应是通过链末端功能基反应形成聚合度增大了的线形高分子链的过程。

末端带功能基聚合物可由自由基、离子聚合等各种聚合方法合成，特别是活性聚合法。

扩链部分既可以是同种高分子，也可以是它种高分子，后者得到的产物为嵌段共聚物。

9.3.1 扩链反应

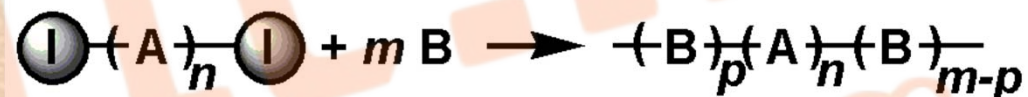
扩链反应是获取高分子量聚合物特别是逐步聚合产物的重要方法之一。如聚氨酯预聚物可与二元醇进行扩链反应：



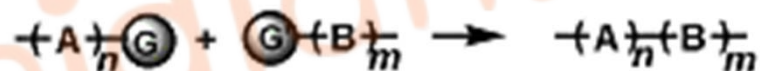
9.3.2 嵌段反应

预聚物的嵌段反应有两种基本形式：大分子引发剂法和末端功能基偶联法。

(1) 大分子引发剂法



(2) 功能基偶联法



AB型二嵌段共聚物



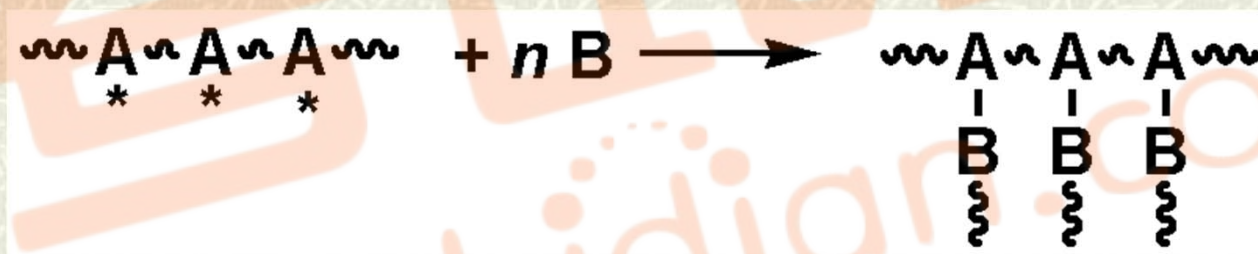
ABA型三嵌段共聚物

9.4 接枝反应

聚合物的**接枝反应**是指在高分子主链上连接不同组成的支链得到接枝共聚物，可分为三种基本方式。

9.4.1 分子引发活性中心法

在主链高分子上引入引发活性中心引发第二单体聚合形成支链：



根据引发活性中心引入方法的不同包括：（1）链转移反应法；（2）大分子引发剂法；（3）辐射接枝法。

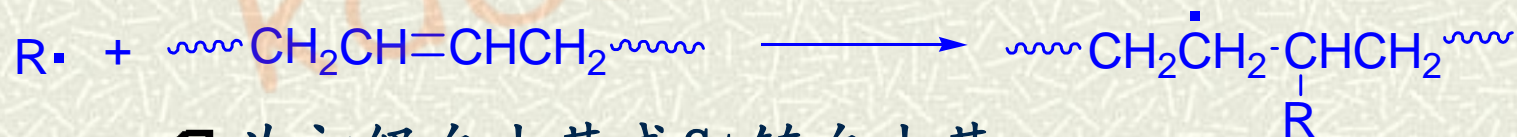
(1) 链转移反应法

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的地方，如与双键或羰基相邻的碳等。

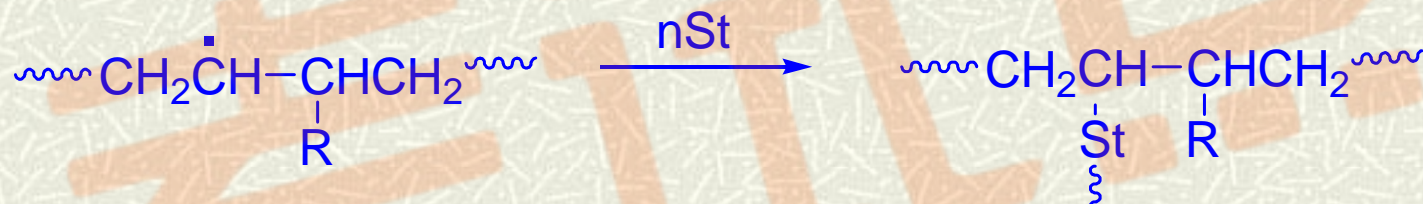
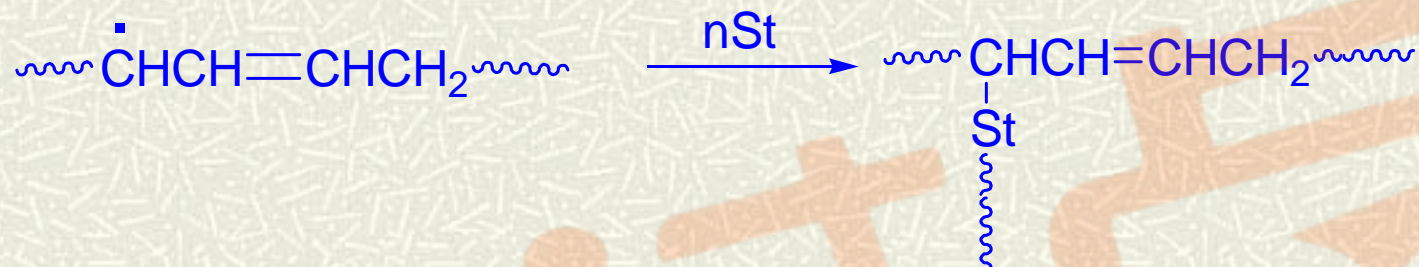
如聚丁二烯接枝聚苯乙烯：将聚丁二烯溶于苯乙烯单体，加入BPO作为引发剂，其接枝反应历程如下：

主链链自由基的形成



$\cdot R$ 为初级自由基或St链自由基

接枝反应

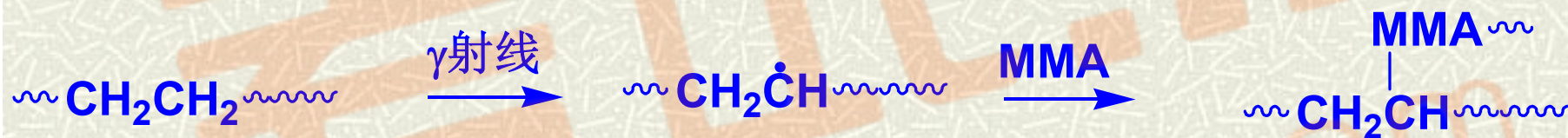


在生成接枝聚合物的同时，难以避免地同时生成均聚物，接枝率一般不高，常用于聚合物改性，特别适合于不需分离接枝聚合物的场合，如抗冲击聚苯乙烯。

(2) 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。

如聚乙烯用 γ 射线辐射接枝聚甲基丙烯酸甲酯(MMA):



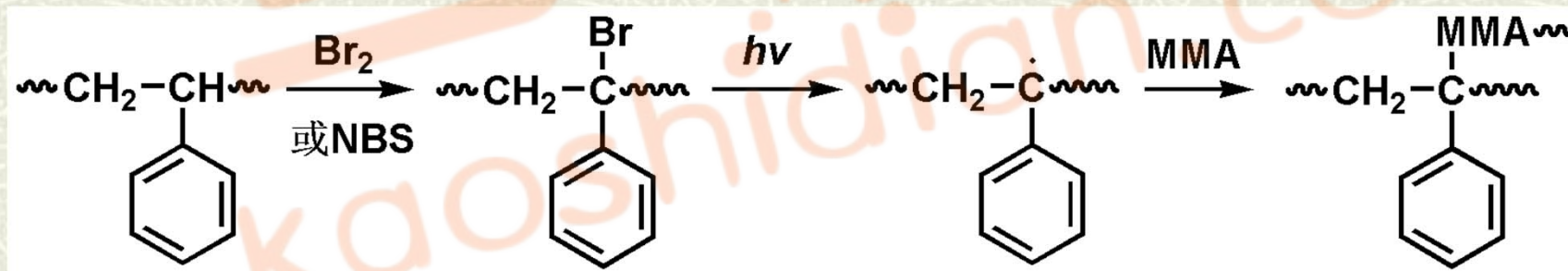
若单体和聚合物一起加入，在生成接枝聚合物的同时，单体也可因辐射而均聚。为了减少均聚物的生成，可采用先对聚合物进行辐射，然后再加入单体。

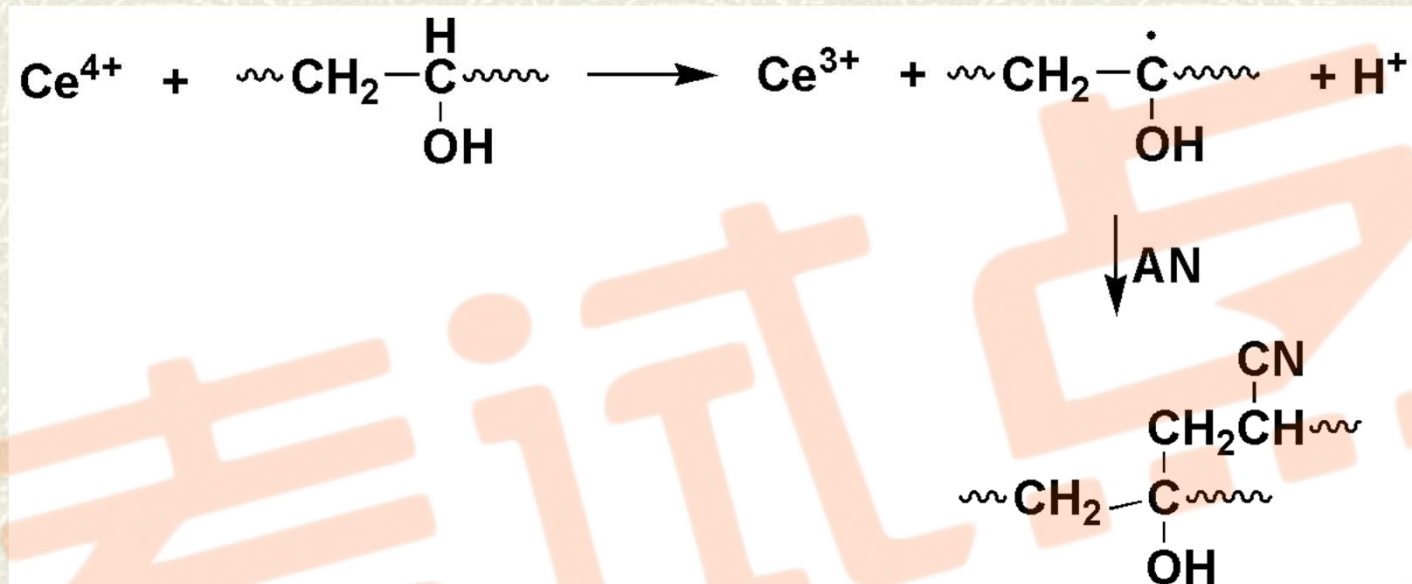
(3) 大分子引发剂法

大分子引发剂法: 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。

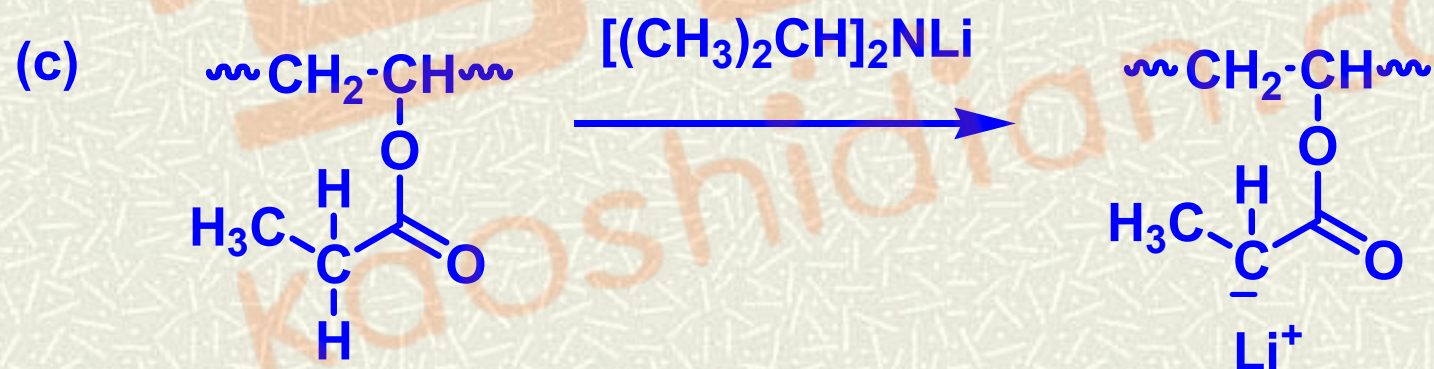
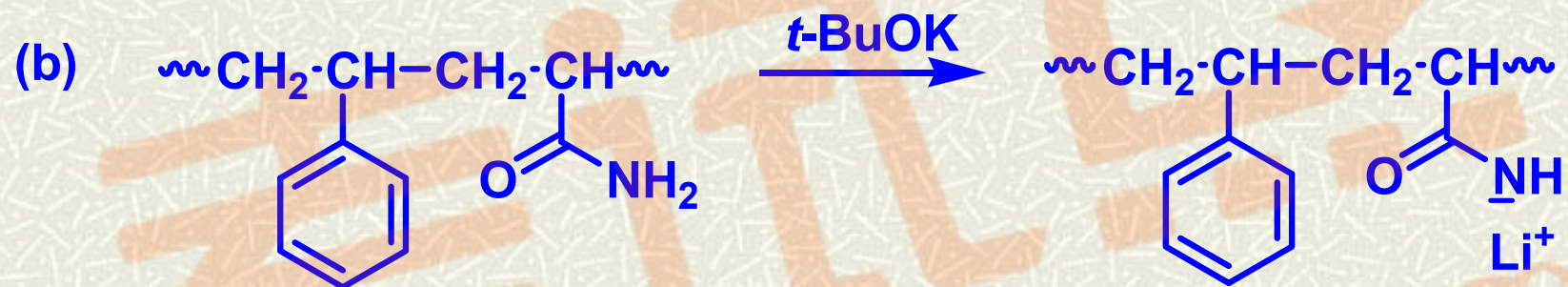
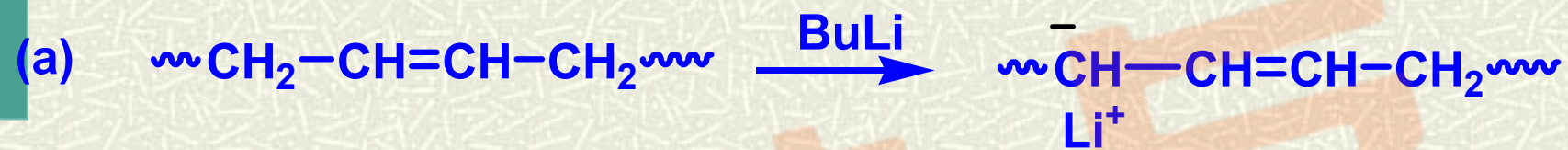
(a) 自由基型





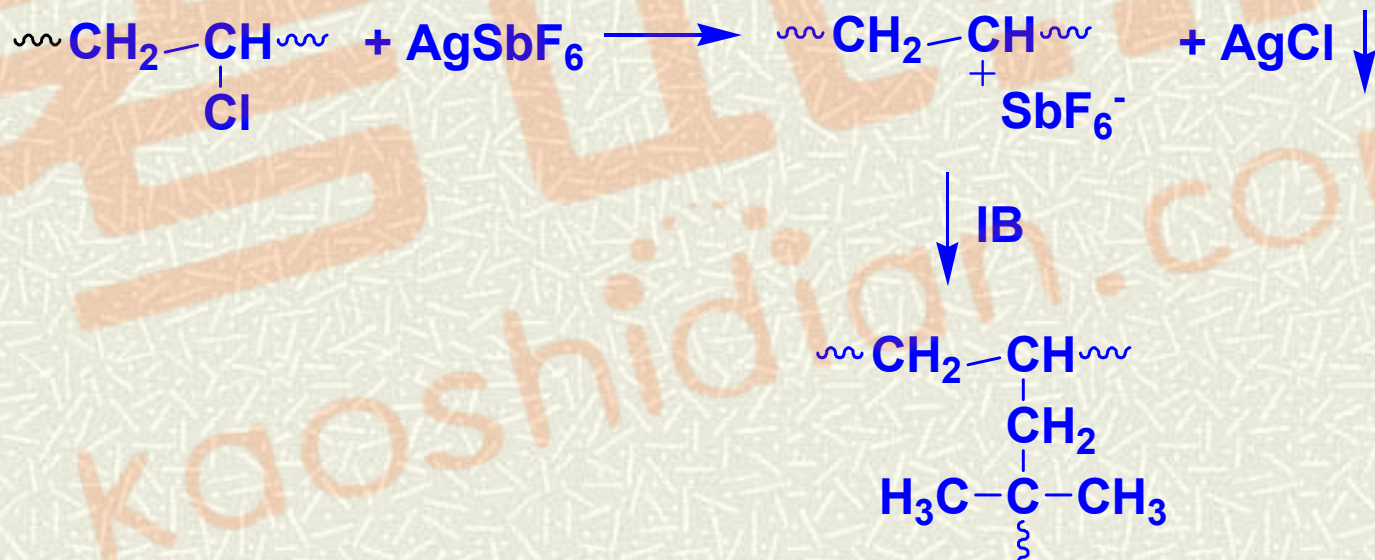
(b) 阴离子型

阴离子型引发活性中心通常由主链高分子的金属化反应来引入。常用方法包括主链高分子中所含的烯丙基、苄基、芳环、酰胺基、酚羟基以及与羰基相邻碳上的活泼氢与烷基金属化合物（如丁基锂）等作用产生阴离子引发活性中心：



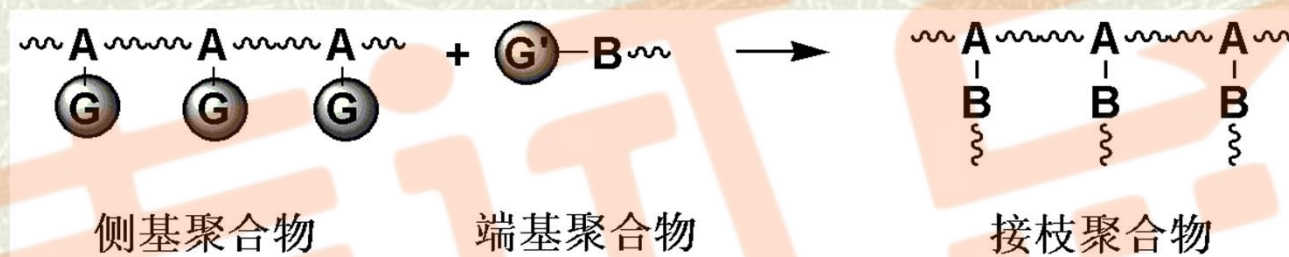
(c)阳离子型

主链高分子上所含的一些碳阳离子源功能基在Lewis酸的活化下可产生阳离子引发活性中心，如碳-卤键、叔醇的酯基等。如聚氯乙烯在Lewis酸如 BCl_3 、 R_2AlCl 或 AgSbF_6 等作用下引发异丁烯接枝反应可示意如下：

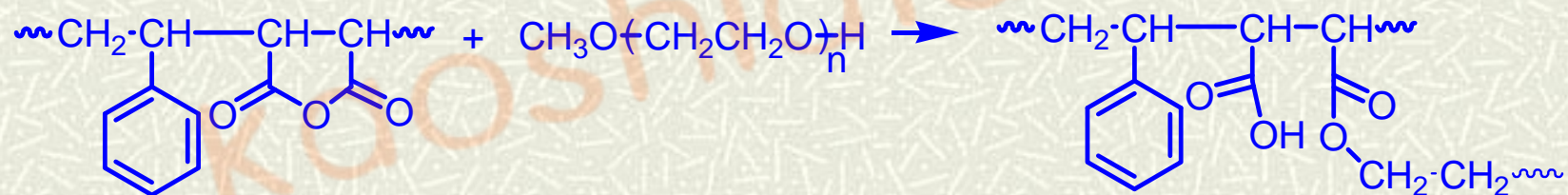


9.4.2 功能基偶联法

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。

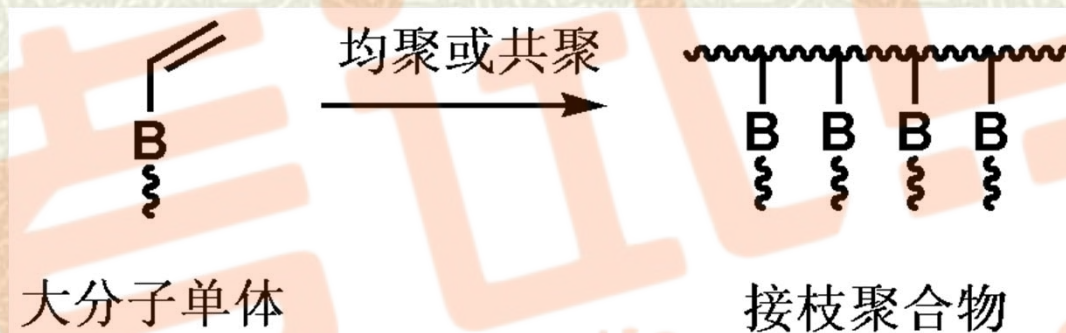


如苯乙烯-马来酸酐共聚物与单羟基聚氧乙烯的接枝反应:



9.4.3 大分子单体法

大分子单体指末端带有一个可聚合功能基的预聚物，通过其均聚或共聚反应可获得以起始大分子为支链的接枝聚合物：



合成大分子单体最适宜的方法是活性聚合法，可聚合基团通过适当的引发反应或终止反应一步或分步引入，采用活性聚合法合成的大分子单体不仅分子量及分子量分布可控，而且功能化程度高。

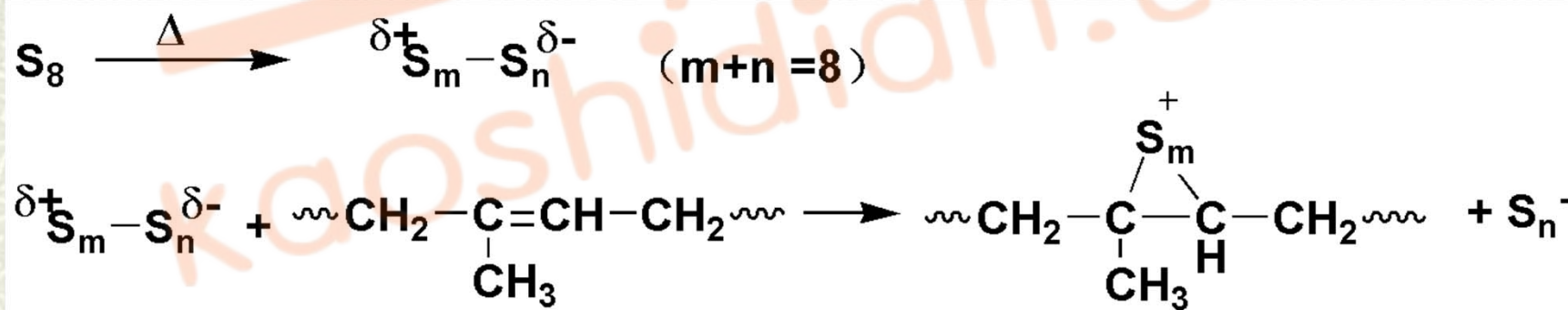
9.5 交联反应

9.5.1 不饱和橡胶的硫化

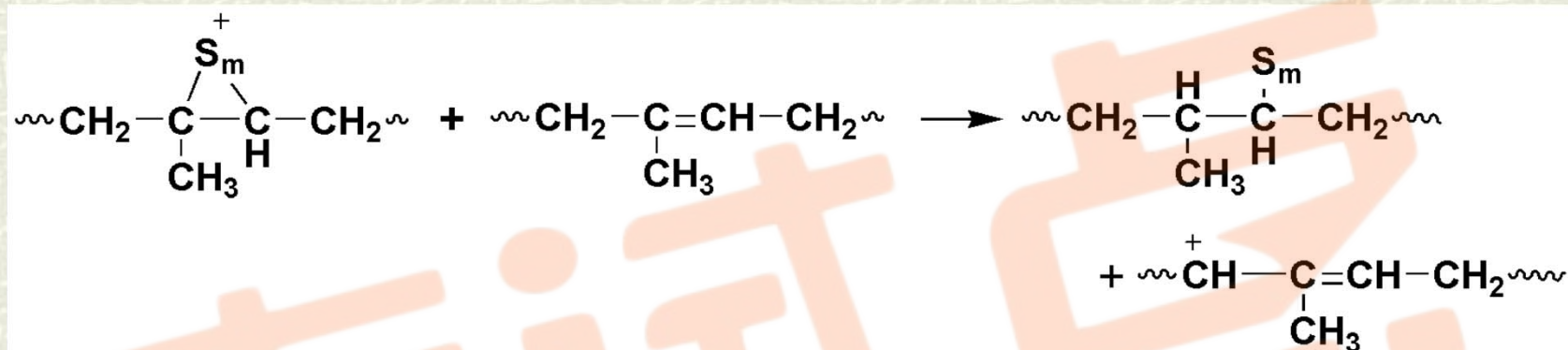
不饱和橡胶分子结构中含有不饱和双键，这类橡胶的硫化，工业上几乎都是将之与硫磺或一些含硫有机化合物加热发生交联反应。因此在橡胶工业中，通常用“**硫化**”来描述橡胶分子间的交联反应。

以天然橡胶的硫磺硫化为例，其硫化过程包括以下几个阶段：

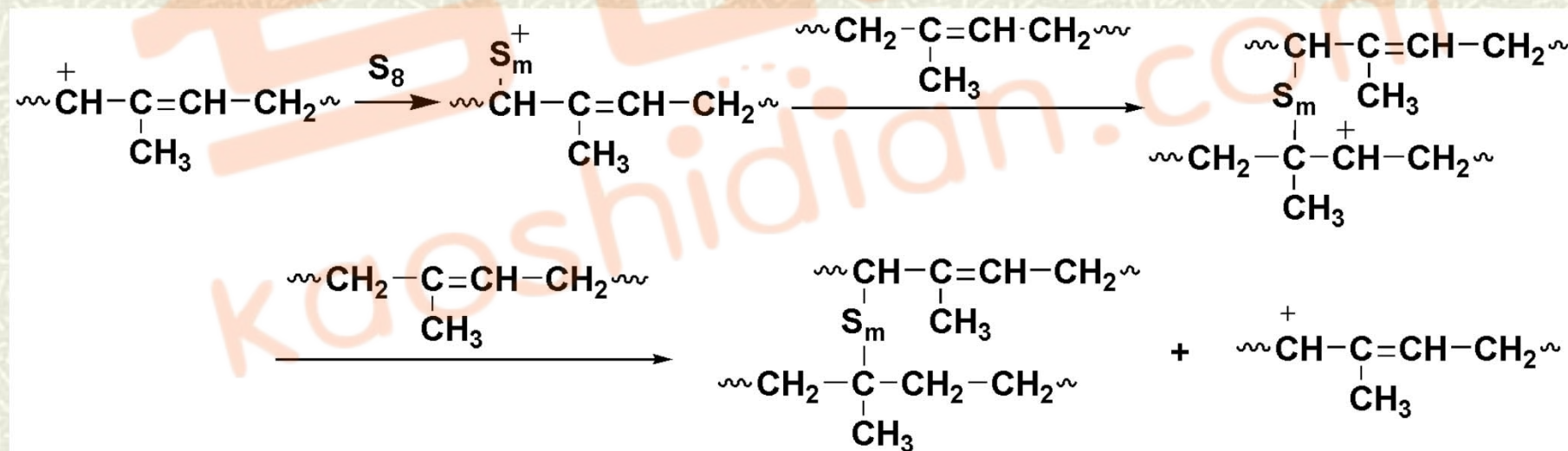
(1) 引发



(2) 生成碳阳离子



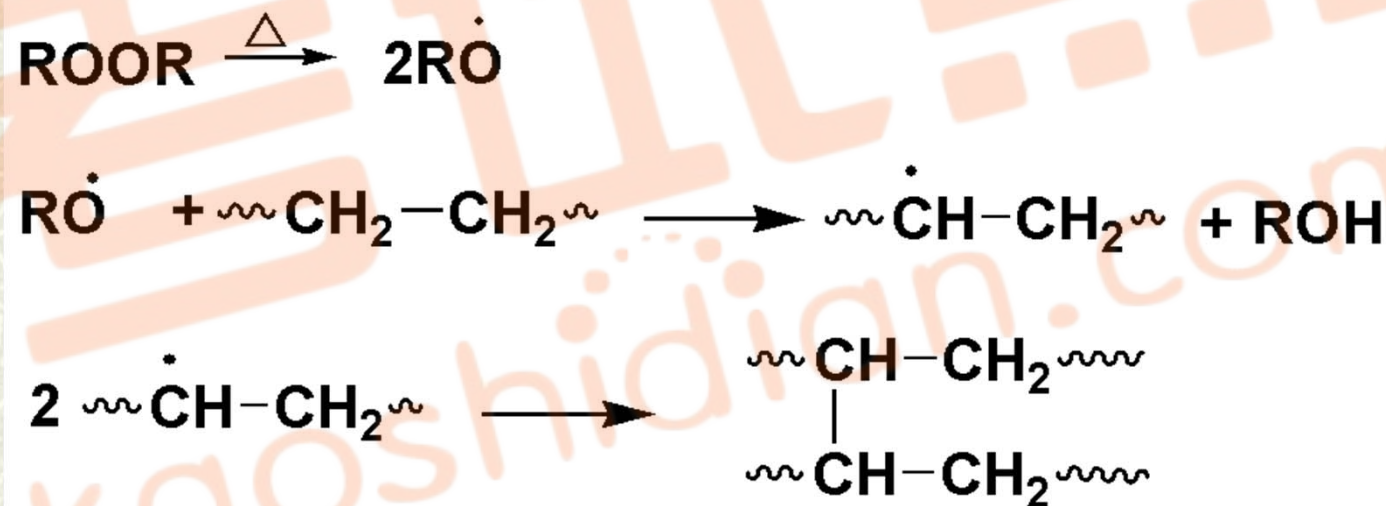
(3) 交联



9.5.2 饱和聚合物的交联

(1) 过氧化物交联

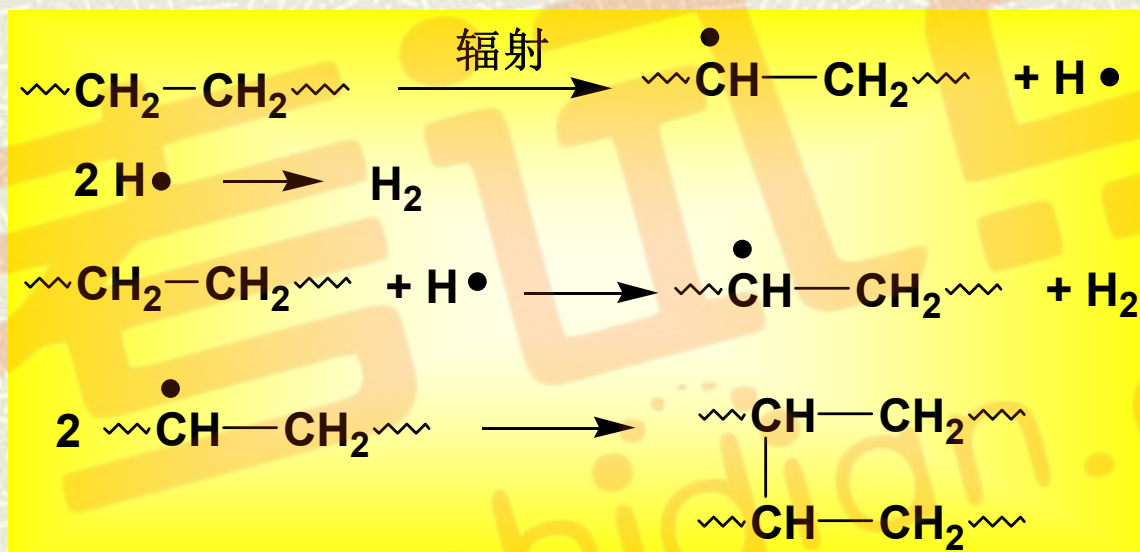
将聚合物与过氧化物混合加热，过氧化物分解产生自由基，该自由基从聚合物链上夺氢转移形成高分子自由基，高分子自由基偶合就形成交联，其反应过程可示意如下：



该法主要用于那些不含双键、不能用硫磺进行硫化的聚合物，如聚乙烯、乙丙橡胶和聚硅氧烷等。

(2) 辐射交联

聚合物在**高能辐射**（如离子辐射）下也可产生高分子自由基，高分子自由基偶合便产生交联：



辐射交联已在聚乙烯及其他聚烯烃、聚氯乙烯等在电线、电缆的绝缘以及热收缩产品（管、包装膜、包装袋等）的应用上实现商业化。

9.5.3 光聚合交联

一些多功能单体或多功能预聚体可在光直接引发或光引发剂引发下发生聚合形成交联高分子。

光聚合交联的优点：

(1) 速度快，在强光照射下甚至可在几分之一秒内由液体变为固体，在超快干燥的保护涂层、清漆、印刷油墨以及粘合剂方面应用广泛；

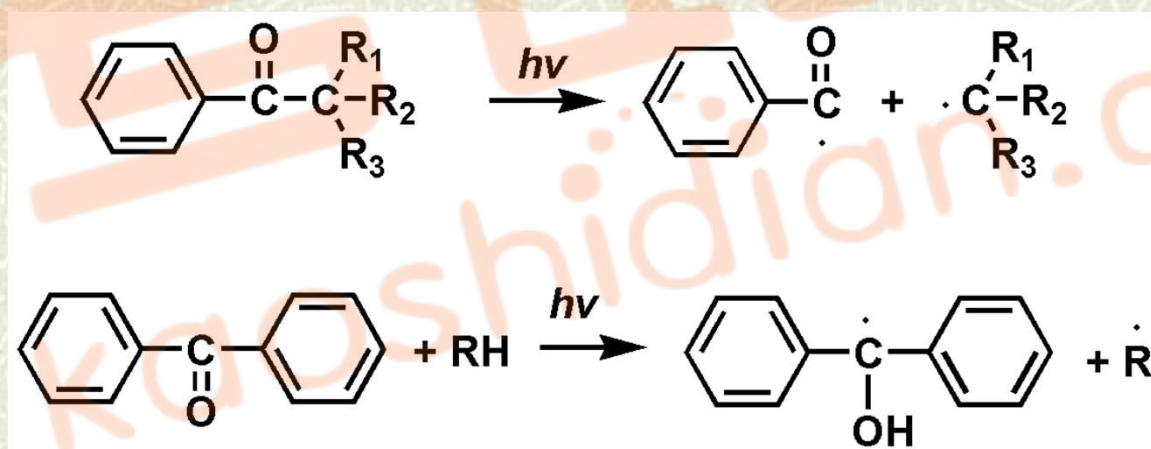
(2) 聚合反应只发生在光照区域内，因而可很方便地借助溶剂处理实现图案化，这在印刷制板及集成电路制备上具有重要意义；

(3) 光聚合交联可在室温下进行，且无需溶剂，低能耗，是一种环境友好工艺。

(1) 光引发自由基交联

自由基光引发剂

常用的自由基光引发剂是一些芳香羰基化合物，在光照下发生**C-C**键断裂或夺氢反应形成自由基：



自由基光交联树脂体系

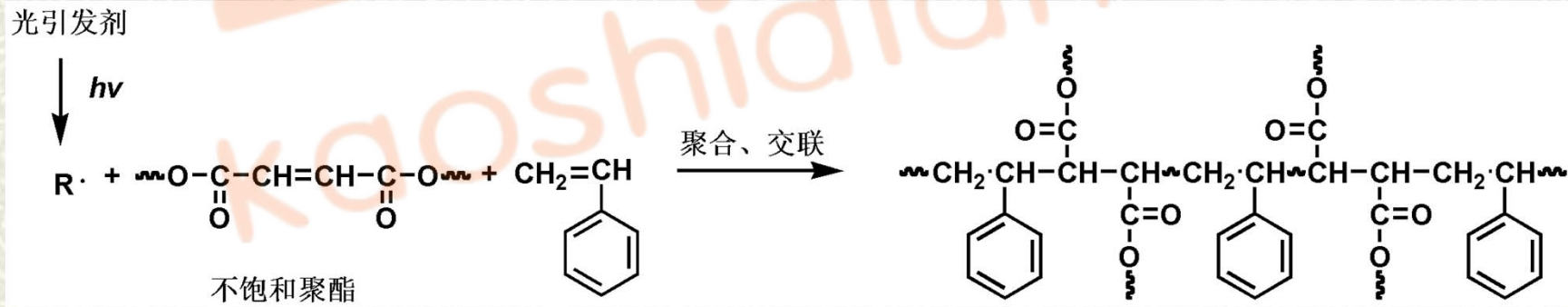
丙烯酸酯树脂 含丙烯酸酯末端功能基的遥爪预聚体:



式中R可为聚酯、聚醚、聚氨酯或聚硅氧烷等预聚物。

不饱和聚合物/乙烯基单体

该体系的交联反应通过不饱和聚合物分子中的双键与乙烯基单体共聚而进行。如：



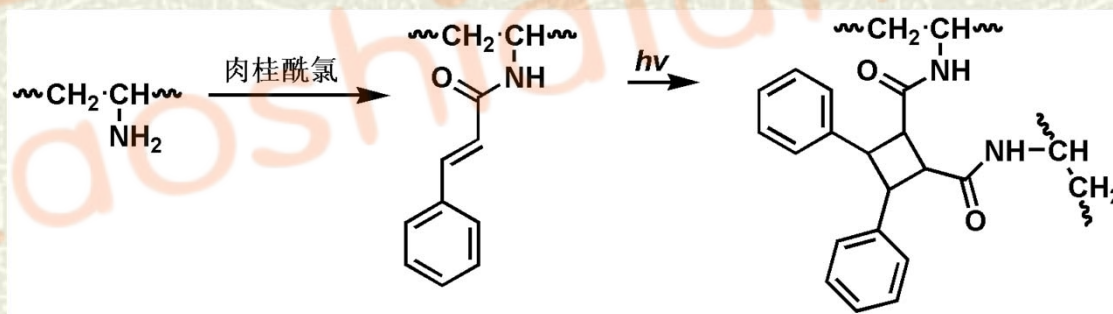
(2) 光引发阳离子交联

鎔盐在给氢化合物存在下发生光解反应可生成质子酸引发阳离子聚合反应，是常用的阳离子光引发剂。



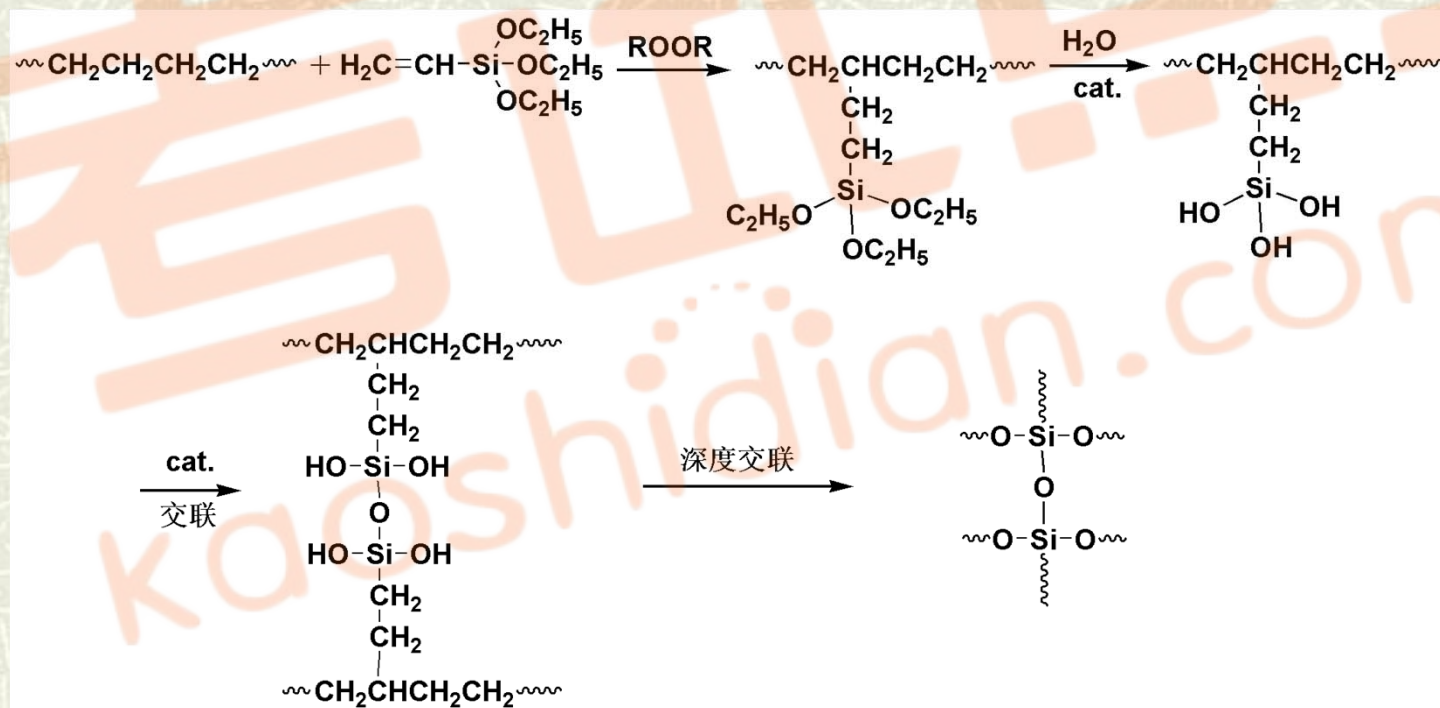
(3) 光直接交联

在聚合物分子中引入光活性功能基，如肉桂酰结构的功能基，在紫外光（UV）照射下发生 **[2+2]** 环化加形成成交联结构。



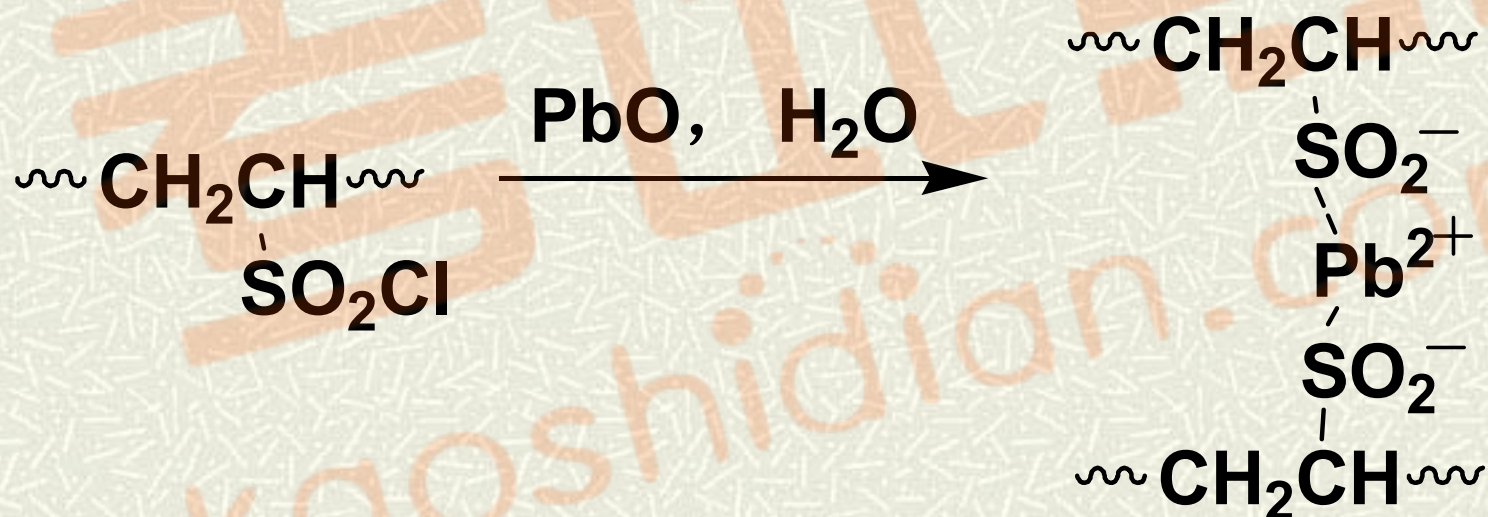
(4) 湿气交联

如在聚合物分子上引入硅氧烷功能基，硅氧烷功能基在湿气作用下发生缩聚反应而产生交联，该方法已在聚乙烯电缆的交联处理上得到较好的应用。



(5) 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：



9.6 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。

与聚合物降解密切相关的一个概念是**聚合物的老化**。聚合物在加工、贮存及使用过程中，物理化学性质和力学性能发生不可逆的坏变现象称为老化。

如橡胶的发粘、变硬和龟裂，塑料的变脆、变色和破裂等。需要注意的是，聚合物降解与老化是两个不同的概念。除了聚合物降解可引起聚合物老化外，一些物理因素也会引起聚合物的老化。

聚合物的降解可有以下几种基本形式：**热降解**、**光降解**、**氧化降解**以及**水解与生物降解**。

9.6.1 热降解

聚合物的热降解指的是聚合物在隔绝空气和辐射的情况下，单纯由热引起的聚合物分子链中的某些化学键在热能的影响下发生断键或重排反应，从而导致聚合物的性能变坏。

由于聚合物在使用过程中通常无法避免与空气等的接触，且大多使用温度不高，因此更易发生氧化降解，纯热降解并不严重。但是热降解在决定聚合物的加工性能方面具有重要意义。

聚合物的热降解反应可分为两大类：**断链反应**和**重排反应**。

- 链式聚合产物通常为碳链高分子，其热降解反应机理主要为C-C或C-H键断裂生成自由基；
- 逐步聚合产物在分子链上有规律地分布有极性的功能基，除通过断链反应产生分解以外，也能通过重排反应产生分解，重排反应比断键反应可在较低温度下进行。

聚合物的热降解断链反应有三种机理，大多数聚合物发生热降解反应时常常不是按单一机理进行，取决于降解温度。

(1) 解聚反应：高分子链的断裂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。

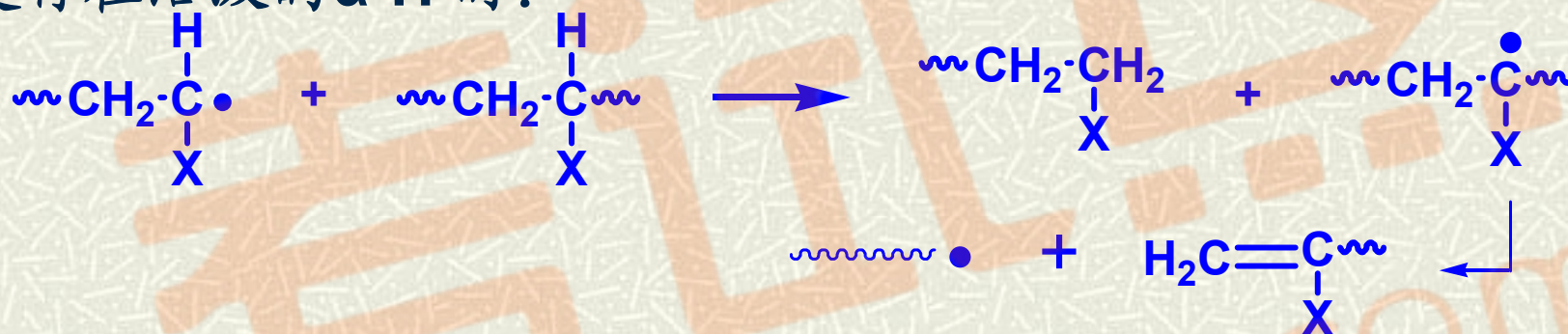
典型的例子如聚甲基丙烯酸甲酯的热降解：



解聚反应主要发生于1,1-二取代单体所得的聚合物。

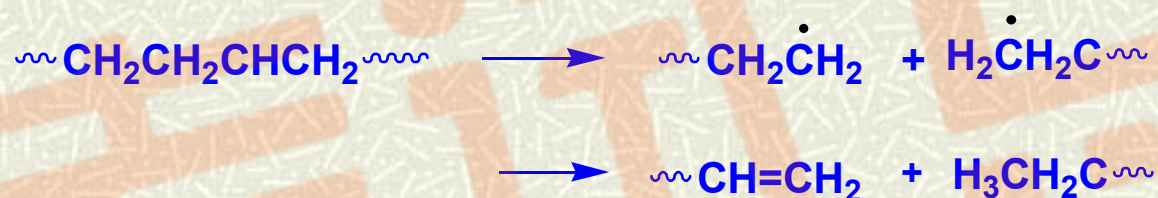
(2) 无规断链反应

对于乙烯基聚合物，一旦分子链产生断链生成自由基后，除了前面所讲的可发生解聚反应外，还有可能发生夺氢转移反应，特别是存在活泼的 α -H时：

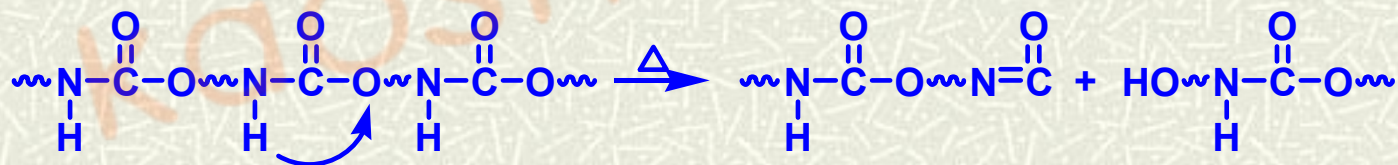


转移反应与解聚反应的相对比例取决于链末端自由基的稳定性以及是否存在易被夺的活泼氢。如聚甲基丙烯酸甲酯与聚丙烯酸甲酯相比，前者无活泼的 α -H，难以发生转移反应，因而得到的降解产物几乎100%为单体；后者存在较活泼的 α -H，易发生夺氢转移，因而热降解产物中，单体含量不超过1%，多为低聚物混合物或炭化产物。

降解反应过程中的自由基转移反应使新的自由基不再在分子链的末端。在此情形下，高分子链主要从其分子组成的弱键处发生断裂，分子链断裂成数条聚合度减小的分子链，导致分子量迅速下降，这种热降解方式称为**无规断链反应**。如聚乙烯的热降解：



大多数的逐步聚合产物主链中含有功能基，这些功能基通常就是分子链中的最弱键，它们热降解时降解反应选择性地发生在功能基上，通过分子重排断链成低聚物。如：



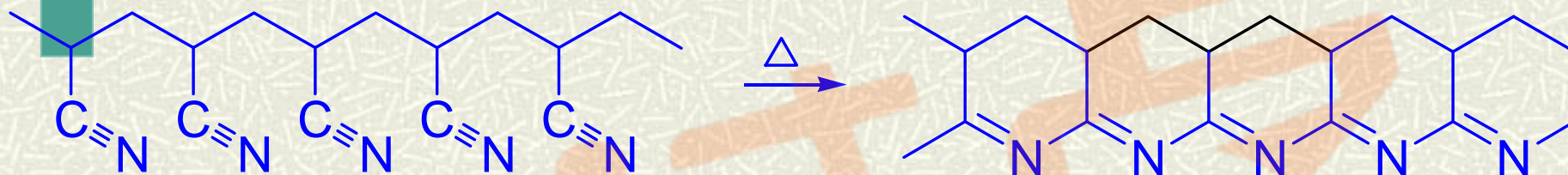
(3) 侧基降解反应

聚合物的热降解只发生在聚合物的侧基上，结果聚合物的聚合度不变，但在分子链上形成了新的结构，导致聚合物性能发生根本变化。侧基降解反应主要包括侧基脱除和环化反应。

侧基脱除：典型例子如聚氯乙烯的脱HCl、聚乙酸乙烯酯的脱羧反应：



侧基环化：如聚丙烯腈成环热降解反应：



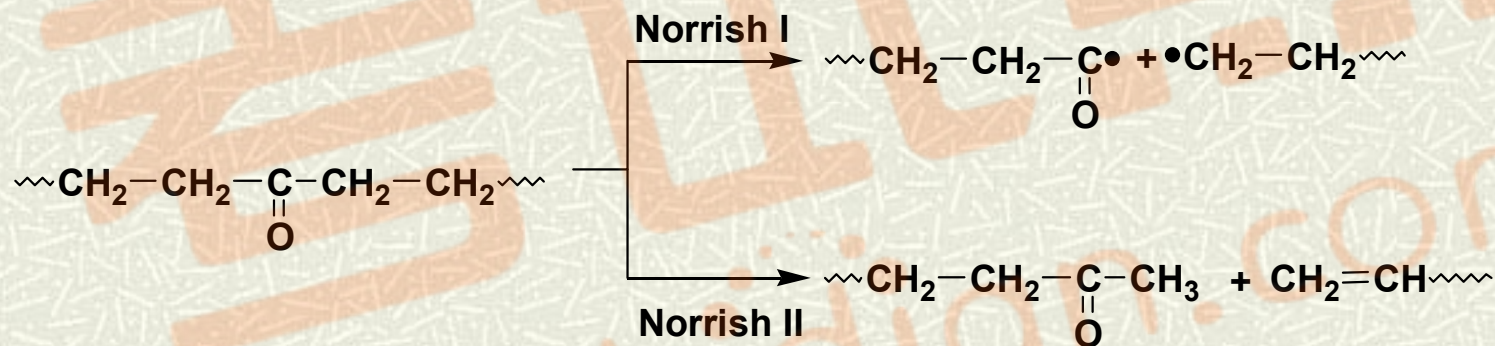
虽然侧基降解反应会导致聚合物变色、炭化，使聚合物性能遭受破坏，但侧基降解反应可用于合成特种高分子，如可利用侧基脱除反应在聚合物链中引入共轭或梯形结构。聚丙烯腈的侧基环化反应是合成具有超高强度和高耐热性的聚丙烯腈碳纤维的基础。

9.6.2 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。

聚合物的光降解反应必须满足三个前提：（1）聚合物受到光照；（2）聚合物能够吸收光子并被激发；（3）被激发的聚合物发生降解，而不是以其他方式失去能量。

羰基是聚合物中常见的最重要的发色团之一，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型两种。

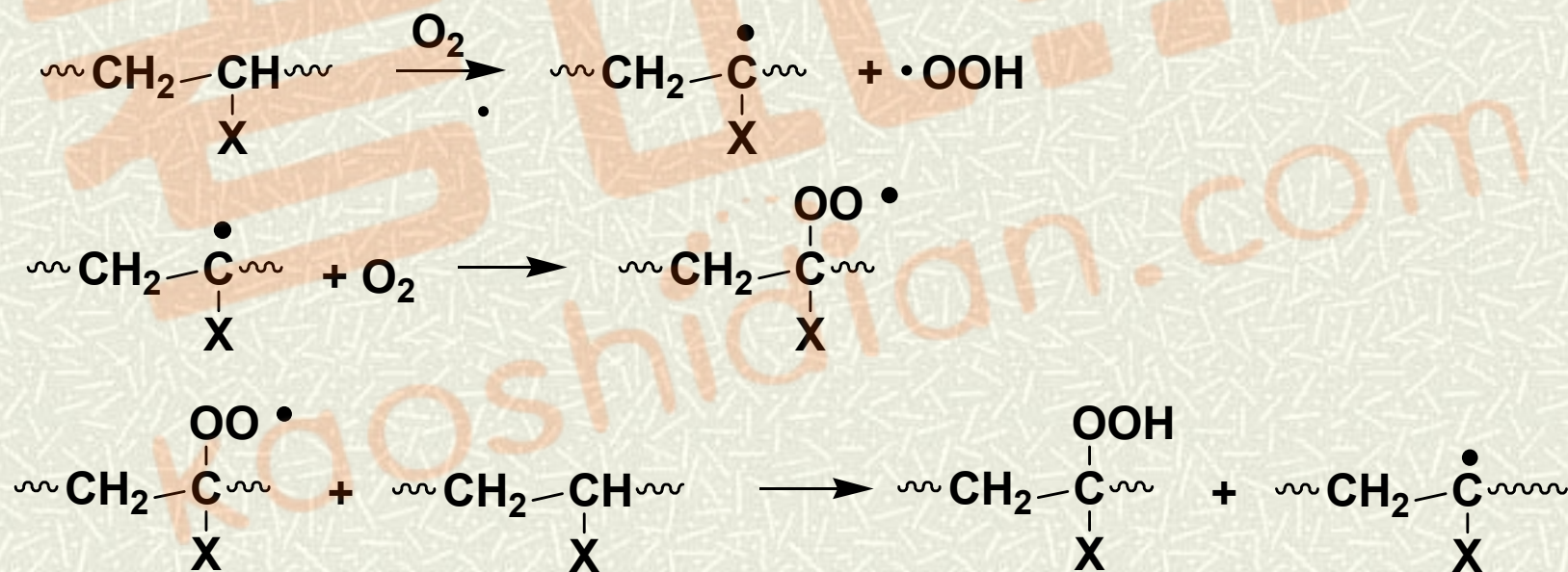


但通常聚合物吸收光能发生断链反应的量子效率都很低，因而象聚碳酸酯、芳香性聚酯、聚甲基丙烯酸甲酯等虽然含有羰基，但都很稳定。

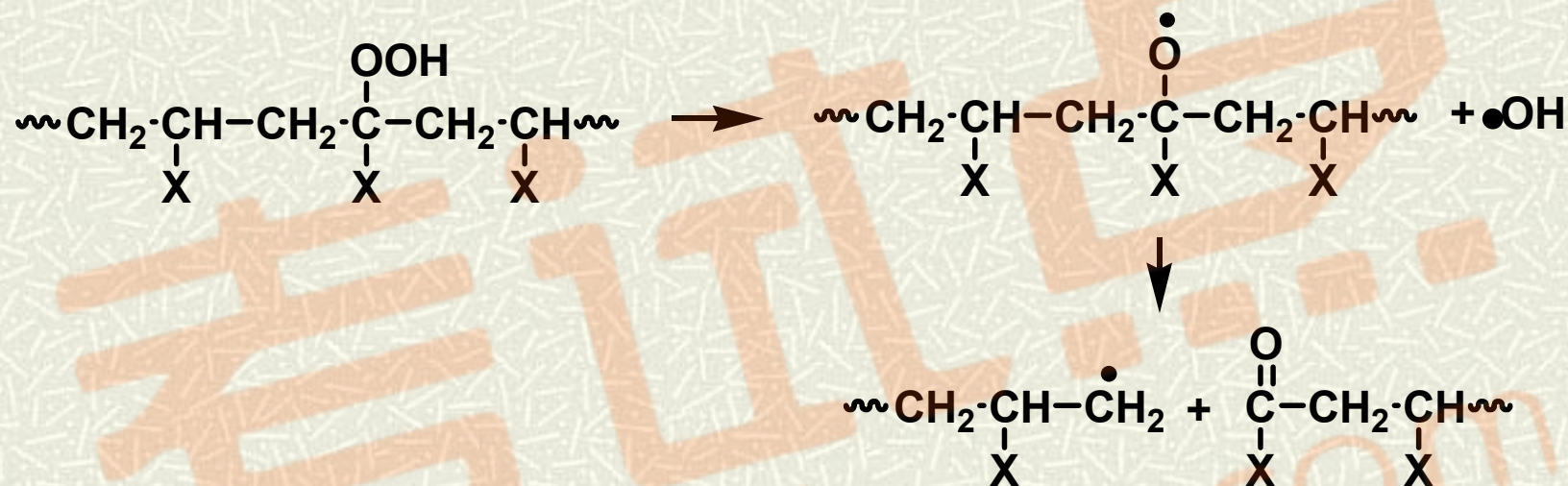
9.6.3 氧化降解

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，导致聚合物力学性能损失和外观发生显著变化，如使聚合物变硬、变色、变脆等。

聚合物的氧化降解过程是一个链式反应过程：



生成的过氧化氢基团不稳定，可在热或光照条件下发生分解，生成两个自由基：



9.6.4 水解与生物降解

(1) 水解

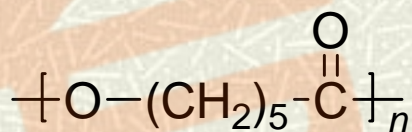
水解反应有两个前提：聚合物含有可与水反应的功能基、聚合物与水接触。

碳氢聚合物由于既不含可水解基团，且疏水性大，因而耐水性非常高；而许多天然高分子，如纤维素、淀粉等，吸水性大，又含有可水解基团，因而容易在合适的pH下发生水解。大多数的合成聚合物介于这两者之间。

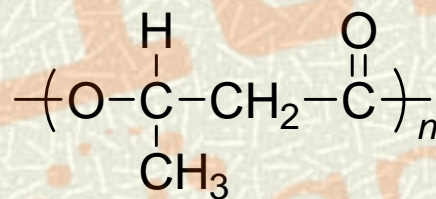
(2) 生物降解

完全生物降解高分子在医疗医药和农业领域的应用具有特殊的优越性。但是，大多数的天然高分子为结晶性的高分子，具有较高的熔点，通常在变为热塑性之前就会发生明显的热降解反应，因而不能用通常的聚合物加工方法进行加工成型。

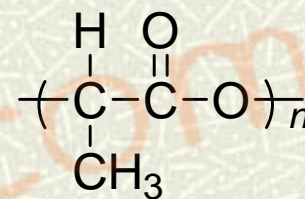
脂肪族聚酯是主要的具有可加工性的合成生物降解高分子。重要的例子如聚己内酯、聚乳酸、聚(2-羟基丁酸)等。



聚己内酯



聚(2-羟基丁酸)



聚乳酸

另一类重要的生物降解高分子材料是淀粉降解塑料:

填充型淀粉塑料, 淀粉基塑料, 全淀粉热塑性塑料