

第九章： 聚合物化学反应

章节及学时安排	章节安排	学时安排
	第九章 聚合物化学反应	4 学时
	第一节 聚合物化学反应的特征	2 学时
教学目标	①掌握 化学因素对基团活性的影响 ②掌握 物理因素对基团活性的影响 ③掌握 聚合物的基团反应包括氯化、磺化等	
教学重点与难点	重点：化学因素对基团活性的影响 难点：几率效应、邻近基团效应	
思政教育切入点	在下面标有黄色💡处，包括 ①由粘胶纤维及其他纤维素衍生制品的生产看环保、绿色发展的重要性。 ②由离子交换树脂的生产介绍著名科学家何永炳，激发学生向榜样学习，爱国报国。 ③由离子交换树脂的生产介绍高分子材料在环保领域的应用，激发学生创新创业热情。 ④由碳纤维的生产介绍我国在先进材料领域的发展和追赶，激发学生学以致用、报效祖国的热情。	
教学内容与过程	<p>一、主题导入</p> <p>聚合物是否有反应的能力呢？</p> <p>二、授新</p> <p>1. 主要概念</p> <p>聚合物的化学反应：研究聚合物分子链上或分子间官能团转化的化学反应历程。</p> <p>几率效应 (probability effect)：当聚合物相邻侧基作无规成对反应时，中间往往留有未反应的孤立单个基团，最高转化程度因而受到限制。</p> <p>临近基团效应(Neighboring group effect)：高分子中原有基团或反应后形成的新基团的位阻效应和电子效应，以及试剂的静电作用，均可能影响到邻近基团的活性和基团的转化程度。</p> <p>2. 聚合物化学反应的分类：基团反应、接枝、嵌段、扩链、交联、降解等几大类。</p> <p>按照聚合度的变化来看：</p> <p>基团反应对聚合度的影响不大，属于相似转变；</p> <p>使聚合度增大的反应：接枝、嵌段、扩链、交联</p> <p>使聚合度变小的反应：降解</p> <p>老化往往兼有降解和交联。</p> <p>3. 聚合物基团反应的目的：利用廉价的聚合物进行改性，提高新能和引入功能，制备新的聚合物，扩大应用范围。</p> <p>4. 聚合物化学反应的特征</p> <p>聚合物的化学反应，应以基团计来表示产率和转化率，而不能用分子计，因为基团的转化通常并不能够达到 100%。</p> <p>聚合物中的基团活性、反应速度和最高转化程度一般都低于同系低分子物，仅少数有增加的情况。</p> <p>5. 物理因素对基团活性的影响</p>	

	<p>化学反应要求基团处于分子级的接触，结晶、相态、溶解度的不同都会影响到药剂的扩散聚集态的影响</p> <p>晶态高分子：低分子很难扩散入晶区，晶区不能反应；高分子基团反应通常仅限于非晶区</p> <p>无定形高分子：玻璃态：链段运动冻结，难以反应；高弹态：链段活动增大，反应加快；粘流态：可顺利进行</p> <p>反应之前应使固态聚合物先溶解或溶胀</p> <p>轻度交联的聚合物，须适当溶剂的溶胀，才易进行反应。如苯乙烯-二乙烯基苯共聚物，用二氯乙烷溶胀后，才易磺化。💡</p> <p>链构象的影响，高分子链在溶液中可呈螺旋形或无规线团状态。溶剂改变，链构象亦改变，基团的反应性会发生明显的变化。</p> <p>化学因素对基团活性的影响：几率效应和临近基团效应</p> <p>聚合物的基团反应</p> <ol style="list-style-type: none"> ①聚二烯烃的加成反应：加氢、氯化 ②聚烯烃和聚氯乙烯的氯化 ③聚醋酸乙烯酯的醇解 ④聚丙烯酸酯类的基团反应 ⑤苯环侧基的取代反应 ⑥环化反应 💡 ⑦纤维素的化学改性 💡 ⑧反应功能高分子 ⑨接枝共聚 ⑩嵌段共聚 ⑪力化学 ⑫扩链 ⑬交联 ⑭降解(Degradation)与老化(aging)
教学方法	启发式教学方法，结合多媒体授课
习题	自建习题库作业 9，思考题 1,2,4,5,6,7,8,9