

有机化学基本知识在分子化学中的应用

万 涛^{1,2*}, 王 岚^{1,2}, 孔祥建^{1,2}, 简梦露¹, 罗 旺¹, 袁庆玲¹

(1. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 成都 610059; 2. 成都理工大学
矿产资源化学高校重点实验室, 成都 610059)

摘要: 高分子化学与有机化学有着千丝万缕的联系, 若能在高分子化学新知识点的授课中, 及时引导学生回顾有机化学的相关知识点并加以阐述和拓展, 强调有机化学和高分子化学的相互嫁接和相互渗透, 不仅能使学生更加容易理解和接受新知识, 提高学生的学习兴趣 and 活跃课堂气氛, 而且可以起到温故而知新的教学效果。

关键词: 高分子化学; 有机化学; 教学; 应用

高分子化学是研究高分子的合成原理及其化学反应的一门科学, 它以无机化学、有机化学、物理化学和分析化学四大化学为基础, 同时也为后继的专业课程打下必要的理论基础。高分子化学具有双重作用, 一是运用已有合成方法研究聚合物结构调控; 二是设计新的合成方法, 获得新颖聚合物。世界上目前每年生产的 2 万多亿吨高分子都以高分子化学为理论和技术基础。因此, 高分子化学作为高分子科学重要的基础和支撑分支学科, 其发展对高分子科学与工程发展起着十分重要的推动作用。近年来高分子化学的发展很快, 出现许多新方法、新理论、新机理和新思路, 因此高分子化学课程内容多、概念多、理论新, 讲授难度较大。许多学生反映这门课程所涉及的许多内容较难掌握, 在一定程度上影响了学生的学习兴趣。如何通过改革教学方法来提高学生的学习积极性和兴趣, 值得我们深入思考^[1,2]。

高分子化学与有机化学有着千丝万缕的联系, 高分子化学中众多化学反应以及反应机理基本上以有机化学为基础, 因此高分子反应与有机小分子反应具有高度的相似性。将有机化学的先进技术和方法“嫁接”到高分子化学中, 可以开发高分子合成的新方法, 实现高分子合成的可设计化、定向化和控制化。如果能够强调有机化学和高分子化学课程的相互联系和交叉融合, 利用学生在有机化学中学到的相关知识, 不仅能使学生更加容易理解和接受, 而且可以起到温故而知新的教学效果。本文根据自己多年来的教学实践, 就有机化学与高分子化学之间的相互联系和交叉融合提出了一些做法和体会。

1 电子效应和空间位阻效应

有机化学中电子效应(包括共轭效应和诱导效应)和空间位阻效应是非常重要的内容, 它会影响自由基稳定性以及反应活性、有机化合物及中间体的稳定性、有机反应机理和反应历程等方面。这两方面效应在高分子化学发挥同样重要和关键的作用。

自由基聚合是高分子化学的重要内容, 涉及自由基聚合机理、自由基聚合动力学和自由基聚合实施方法等方面, 其中自由基的形成、链增长、链转移及链终止贯彻整个章节的主线。如果学生能够掌握自由基的形成、自由基的稳定性及反应活性、影响自由基形成及反应活性的因素, 就可以学好该章节的内容。学生已经在有机化学课程学习自由基的产生、自由基稳定性、自由基的反应活性和自由基的加成和取代反应, 因此相关部分有机化学知识可引申应用到高分子自由基聚合的学习中。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.06.008

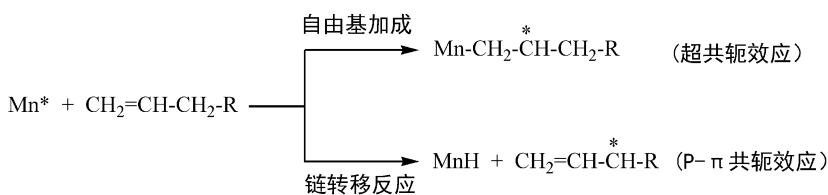
收稿: 2019-04-26; 修回: 2019-11-05;

基金项目: 四川省科技厅重点研发计划项目(2019YFG0264), 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室自主课题(SKLG2018Z005);

* 通讯联系人: 万涛, 教授, 主要从事功能材料的研究以及高分子化学的教学。E-mail: wantaos@126.com.

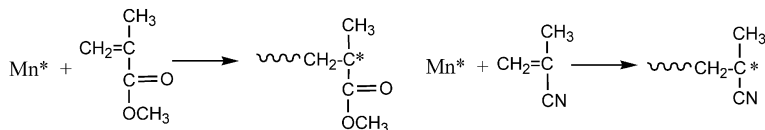
自由基聚合链转移反应的类型之一是链自由基向大分子转移,一般发生在叔碳氢原子或氯原子上,使得叔碳原子带上独电子,形成大分子自由基,进一步引发单体聚合,形成支链,或相互偶合成交联高分子。学生往往不太清楚,为什么链自由基向大分子转移一般发生在叔碳氢原子或氯原子上。这个问题可以用有机化学相关知识回答。在有机化学中讲到自由基的稳定性次序是:叔碳自由基>仲碳自由基>伯碳自由基,这是由于C—H超共轭效应和烷基 sp^3 杂化轨道供电子诱导效应所致。与此同时,不同氢原子的活性是叔氢>仲氢>伯氢。高分子主链结构上含有仲氢和叔氢,自由基会优先夺取高分子分子链高活性的叔氢,形成叔碳自由基,并且叔碳自由基要比仲碳自由基更稳定和更容易形成,故一般链转移反应往往夺取的是叔碳原子上的氢原子。另外,与C—H键的键能相比较,C—Cl和C—Br键的键能较低,容易均裂产生自由基,因此链自由基向大分子转移一般发生在氯原子上,不仅如此,四氯化碳和四溴化碳的链转移常数较大,常用作调节聚合的溶剂。

烯丙基单体的自由基聚合速率很低,往往只能得到低聚物,其原因是烯丙基的自阻聚作用,理解该知识点的关键在于,理解烯丙基自由基的 $p-\pi$ 共轭结构和高度稳定性。链增长自由基与烯丙基单体反应时,存在自由基加成和链转移两个竞争反应:



自由基加成反应生成的链自由基是仲碳自由基,仅存在弱的C—H超共轭效应,因此仲碳自由基不稳定,不利于自由基加成反应和链增长反应;另一方面烯丙基单体的烯丙氢很活泼,自由基极易夺取烯丙氢转变为稳定分子(MnH),同时链转移生成具有 $p-\pi$ 共轭结构的烯丙基自由基。有机化学有关自由基稳定性顺序是烯丙基自由基>叔碳自由基>仲碳自由基>伯碳自由基,自由基越稳定,就越容易生成。此烯丙基自由基具有强 $p-\pi$ 共轭效应,因此非常稳定,也非常容易生成,使链转移反应极易发生,烯丙基单体聚合只能得到低聚物。另外,链转移反应生成具有 $p-\pi$ 共轭结构的烯丙基自由基很稳定,活性很差,不能引发单体聚合,只能与其它自由基终止,从而起到阻聚作用。

但是如果双键上有吸电子基团如甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈等,这些单体反而容易得到高分子量的聚合产物。

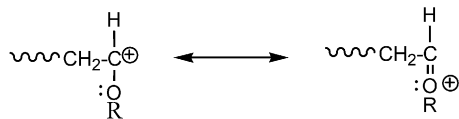


对于甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈等单体,由于生成的链自由基有酯基和氰基的吸电子 $p-\pi$ 共轭作用而稳定化,降低了链转移活性,其次由于取代基的吸电子作用,使单体双键上的电子云密度降低,更易接受链自由基的进攻,即更易进行自由基加成反应,容易得到高分子量的聚合产物。

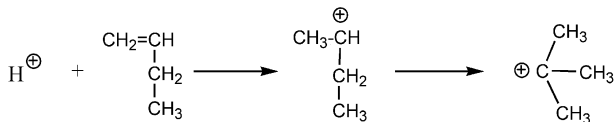
烯类单体聚合能力的差异和聚合机理的不同主要取决于双键碳原子上取代基的种类、数量和位置,也就是取代基的电子效应(诱导效应、共轭效应)和空间位阻效应。

烯类单体双键碳原子上带有供电基团,如烷氧基、烷基、苯基、乙烯基等,会使双键的电子云密度增加,有利于阳离子的进攻和阳离子聚合。烯类单体双键碳原子上带有硝基、腈基和羰基(醛、酮、酸、酯)等吸电子基团时,将使双键电子云密度降低,并使阴离子增长种共轭稳定,因此有利于阴离子聚合。而带有共轭体系的烯类单体,由于电子云的流动性大,易诱导极化,故可进行阴离子、阳离子和自由基聚合。

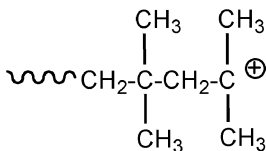
例如,乙烯基醚聚合时, $p-\pi$ 共轭结构使形成的碳阳离子正电荷分散而稳定,有利于阳离子聚合。



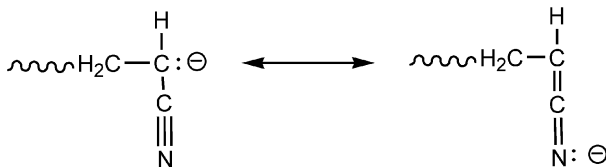
丙烯和丁烯双键碳原子分别连接甲基和乙基供电子基团,可以增大双键的电子云密度,有利于阳离子进攻,但仅一个烷基超共轭效应提供的供电性不强,形成的仲碳阳离子不太稳定,较活泼,容易发生重排,生成更稳定的叔碳阳离子。



故丙烯、丁烯阳离子聚合只能得到低分子油状物。异丁烯中两个甲基使双键电子云密度增加很多,易与阳离子结合,生成的叔碳阳离子较稳定,可得高分子量的线型聚合物。与此同时,聚异丁烯分子链亚甲基上的氢原子受到邻近四个甲基的保护,空间位阻效应较大,不易夺取,减少了重排、支化等副反应,因此异丁烯是唯一能进行阳离子聚合的 α -烯烃。



对于丙烯腈单体,强吸电子腈基对阴离子的稳定作用是通过 p- π 共轭作用使负电荷离域在碳-氮两原子上,有利于阴离子聚合:

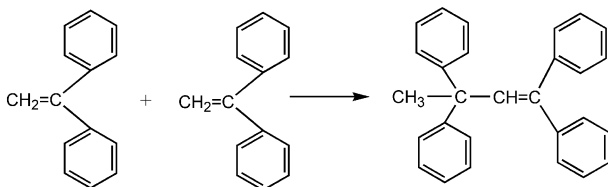


此外,单体中取代基的位阻效应对于单体聚合动力学有着显著的影响,但不涉及对不同活性种的选择性。

(1)对于 1,1-双取代烯类单体 $\text{CH}_2=\text{CXY}$,一般都能按取代基的性质进行相应机理的聚合,并且由于结构上的更不对称,极化程度增加。单体的聚合能力与取代基给(或吸)电子性强弱有关,具体可分为以下几种情况:

- ①取代基吸电子能力较弱,如偏氯乙烯中的氯,两个氯吸电子作用的叠加,使单体更易聚合;
- ②取代基吸电子能力强,如偏二腈乙烯,两个腈基强吸电子作用使双键上电荷密度降低太多,从而使双键失去了与自由基加成的能力,只能阴离子聚合,而难自由基聚合;
- ③两个取代基都是给电子性,如异丁烯中的两个甲基,给电子作用的叠加,使异丁烯不能发生自由基聚合,而易于阳离子聚合;
- ④两个取代基中,一个是弱给电子性,另一个是强吸电子性,如甲基丙烯酸酯类,这类单体易发生自由基聚合反应。

若取代基体积较大时,例如 1,1-二苯基乙烯(DPE),由于 2 个苯环巨大的空间位阻效应使 DPE 产生的自由基活性很低,只能形成二聚体,如:



正因为 DPE 形成的自由基活性低,无法引发聚合,人们将增长链自由基用惰性 DPE 自由基封端来控制聚合反应速度和聚合物分子量,然后在一定条件下让其分解再次产生具有引发活性的链自由基引发聚合反应,开发了基于 DPE 的活性可控聚合新方法^[3~6]人们采用该方法得到一系列具有不同结构和功能的嵌段聚合物和接枝聚合物^[7~10],进一步丰富了高分子的合成方法。

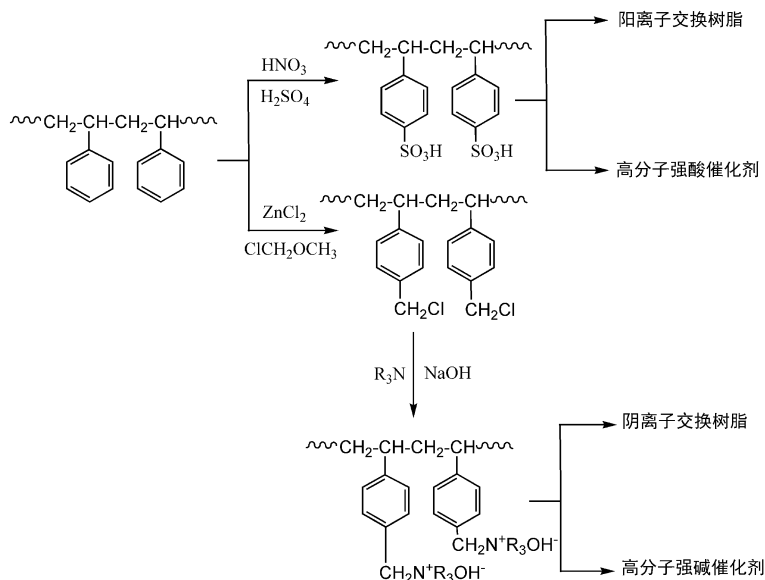
(2)对于 1,2-双取代的烯类单体 XCH=CHY,如马来酸酐、1,2-二氯乙烯等,由于结构对称,极化程度低,加上空间位阻效应,这类单体一般难以均聚或只能形成二聚体或与其它烯类单体共聚。

(3)三取代和四取代乙烯一般都不能聚合,只有氟代乙烯是个特例,由于氟的原子半径较小(仅大于氢)的缘故,不论氟代的数量和位置如何,均易聚合。

2 高分子的化学改性

高分子的化学改性可以改变高分子的结构、提高高分子的性能、合成新型高分子以及拓展高分子的应用范围,因此高分子的化学改性是使传统高分子高性能化的重要方法和手段。

高分子的化学改性方法很多,绝大多数均与有机化学有关。例如,聚苯乙烯分子中的苯环比较活泼,可以进行一系列的亲核取代反应,如磺化、氯甲基化、卤化、硝化、锂化、烷基化、羧基化、氨基化等等^[11~17],赋予聚苯乙烯新的功能。例如,对苯环依次进行硝化和还原反应,可以得到氨基取代聚苯乙烯,经溴化后再与丁基锂反应,可以得到含锂的聚苯乙烯,与氯甲醚反应可以得到聚氯甲基苯乙烯等活性聚合物。



以聚苯乙烯为骨架,通过磺化反应可以制备磺化聚苯乙烯,在聚苯乙烯侧链引入磺酸基团,可以广泛应用于阴离子交换树脂和高分子强酸催化剂。另外,通过苯环与氯甲醚反应可以在苯环引入高活性的氯甲基,最后与叔胺进行季铵化反应,制备季铵碱化聚苯乙烯,可以广泛应用于阳离子交换树脂和高分子强碱催化剂。高分子强酸催化剂和高分子强碱催化剂的酸性和碱性与无机强酸和无机强碱相当,但无机强酸和无机强碱做酸碱催化剂对设备的腐蚀性很高,反应产生的酸碱废水后处理繁琐,而高分子强酸催化剂和高分子强碱催化剂对设备的腐蚀性很小,反应固液分离容易,不产生酸碱废水,因此,采用高分子强酸催化剂和高分子强碱催化剂代替无机酸碱催化剂进行有机合成反应,具有无可比拟的优越性,可以广泛应用于酯化反应、烯烃的水合反应、醇和烯烃的烷基化反应、醇的脱水反应、卤代烃的消除反应、羧酸衍生物的水解反应、肽和糖类的水解反应、羟醛缩合反应、羟酮缩合反应等有机反应。

聚乙烯醇是一种应用广泛的水溶性高分子,主要用于生产合成纤维、塑料、粘合剂、涂料、新型建材等产品,广泛用于化工、纺织、印刷造纸、制革行业、建筑等行业和领域。合成聚乙烯醇的单体乙烯醇具有烯醇结构,在自然状态下很不稳定,容易通过互变异构转变为乙醛,因此实际上不存在。人们利用聚醋酸乙烯酯与甲醇的醇解反应制备聚乙烯醇,其中涉及的有机化学反应为羧酸衍生物的醇解(酯交换反应)反应,具体反应式见图 1。

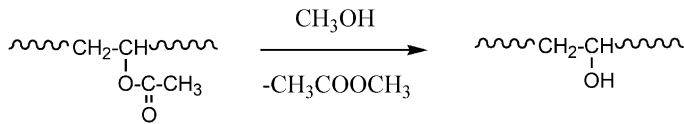


图 1 羧酸衍生物的醇解(酯交换反应)反应

Figure 1 Alcoholysis (transesterification reaction) of carboxylic acid derivatives

聚乙烯醇分子链具有许多羟基,吸水吸潮性较强,会影响聚乙烯醇涂层、粘合剂和膜材料的性能,因此人们采用醛类如甲醛和丁醛对聚乙烯醇进行化学改性,通过醛基和醇羟基的羟醛缩合反应制备聚乙烯醇缩醛,减少聚乙烯醇的羟基数量,从而降低聚乙烯醇的吸水吸潮性。另外利用聚乙烯醇分子链醇羟基的反应活性,进一步与多种低分子化合物反应,利用有机化学官能团的相互转换反应,可以形成许多具有不同结构和功能的化学改性聚乙烯醇,具体反应式见图 2。

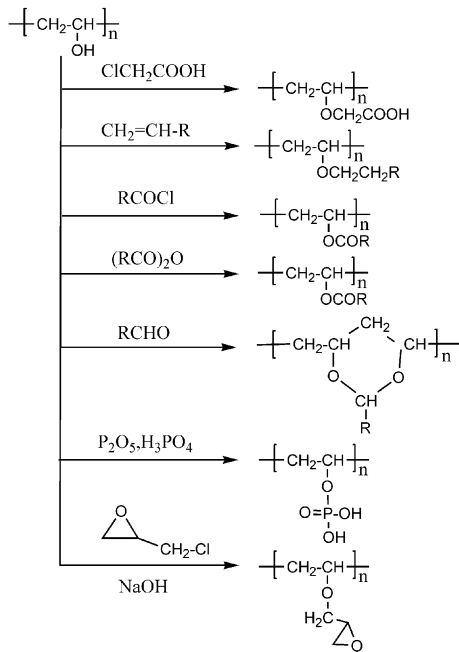


图 2 聚乙烯醇改性所涉及的有机化学反应

Figure 2 Organic chemical reactions involved in polyvinyl alcohol modification

3 结语

有机化学的基本理论知识渗透到高分子化学知识体系的方方面面,若能在高分子化学的授课当中,及时引导学生回顾有机化学中的相关知识点,嫁接到高分子化学新知识上且加以阐述和拓展,这种教学方法将高分子化学和有机化学高效融合和相互渗透,有利于唤醒学生已学习相关有机化学知识的记忆,提高学生积极性和学习兴趣,活跃课堂气氛,加深印象,达到最佳的教学效果。

参考文献:

- [1] 黄美荣, 李新贵. 高分子化学试题库系统的开发. 高分子通报, 2004, (2): 96~102.
- [2] 黄美荣. 讲授高分子花絮中的缩聚反应的点滴体会. 大学化学, 2001, 16(2): 35~38.
- [3] Luo Y D, Chiu W Y. J Polym Sci Pol Chem, 2009, 47(24): 6789~6800.
- [4] Zhang H P, Zhang Q Y, Zhang B L, Guo F G. J Magn Magn Mater, 2009, 321(23): 3921~3925.
- [5] Bremser W, Raether B. Prog Org Coat, 2002, 45(2/3): 95~99.
- [6] Chou C, Luo Y D, Chiu W Y. Polymer, 2010, 51(12): 2527~2532.
- [7] Zhang B L, Zhang H P, Fan X L, Li X J, Yin D Z, Zhang Q Y. J Colloid Interf Sci, 2013, 398: 51~58.
- [8] Lan D, Chen D, Fu Z F, Shi Y. Polym Bull, 2011, 66(2): 175~185.
- [9] Chen D, Shi Y, Fu Z F. J Appl Polym Sci, 2009, 111(3): 1581~1587.
- [10] Kos T, Strissel C, Yagci Y, Nugay T, Nuyken O. Eur Polym J, 2005, 41(6): 1265~1271.
- [11] Chen S L, Srinivasan K S, Benziger J, Bocarsly A B. J Membrane Sci, 2004, 243(1/2): 327~333.
- [12] Kedem M, Margel S. J Polym Sci Pol Chem, 2002, 40(9): 1342~1352.
- [13] Holzapfel V, Musyanovych A, Landfester K, Lorenz M R, Mailänder V. Macromol Chem Phys, 2005, 206(24): 2440~2449.
- [14] Huang X, Zhang S, Schultz G A, Henion J. Anal. Chem, 2002, 74 (10): 2336~2344.
- [15] Chen Y, Worley S D, Huang T S, Weese J, Kim J, Wei C I, Williams J F. J Appl Polym Sci, 2004, 92(1): 368~372.
- [16] Sun Y J, Baker W E. J Appl Polym Sci, 1997, 65(7): 1385~1393.
- [17] Yus M, Gómez C, Candela P. Tetrahedron Lett, 2001, 42(24): 3977~3979.

Application of Basic Knowledge of Organic Chemistry in Polymer Chemistry

WAN Tao^{1,2*}, WANG Lan^{1,2}, KONG Xiang-jian^{1,2}, JIAN Meng-lu¹,
LUO Wang¹, YUAN Qing-ling¹

(1. Collage of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Mineral Resources Chemistry Key Laboratory of Sichuan Higher Education Institutions, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: Polymer chemistry and organic chemistry are inextricably linked. When you teach students the new knowledge points of polymer chemistry, you can review the relevant knowledge points of organic chemistry and explain and expand them, emphasize mutual grafting and mutual penetration between organic chemistry and polymer chemistry. This not only can make it easier for students to understand and accept new knowledge, improve students' interest in learning and animate classroom atmosphere, but also can understand the present by reviewing the past.

Key words: Polymer chemistry; Organic chemistry; Teaching; Application