

# “高分子化学”复习提纲

冉蓉

2009.6



# 答 疑

- 6月22日 汪映寒
- 6月23日 秦家强
- 6月24日 赵 凌
- 6月25日 王跃川
- 6月26日 冉 蓉
- 6月27日 刘正英

• 每日下午 3: 00 — 5: 300

地点: 高分子学院 办公点 (11舍)



# 一、基本概念：

高分子化合物

多分散性和分散指数

反应程度和转化率

凝胶化过程和凝胶点

聚合极限温度

动力学链长

链转移常数

自动加速效应 **autoacceleration effect**

竞聚率

活性聚合、活性聚合物(living polymer)

缩聚反应

Q – e 概念和方程

遥爪聚合物

配位聚合和定向聚合 **coordination polymerization**

立构规整度

**Ziegler – Natta** 催化剂

功能高分子

橡胶的硫化

聚合物的老化

降解和解聚

凝胶化过程和凝胶点

**Flory**等活性理论

界面聚合

悬浮聚合

乳液聚合

共聚反应

无规预聚物和结构预聚物

引发效率

胶束增溶现象

立构规整度或定向指数

热固性聚合物

热塑性聚合物

乳化剂的临界胶束浓度CMC

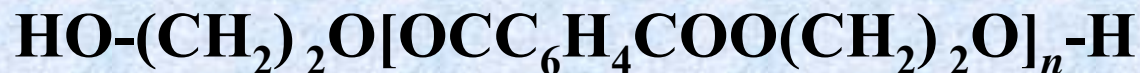


## 二、重要聚合物的合成反应方程

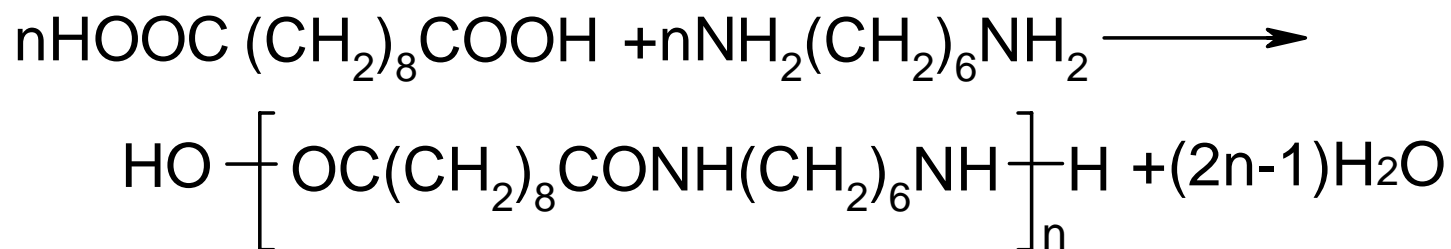
1. 涤纶，按照结构特征命名为：聚对苯二甲酸乙二醇酯，  
有两条合成路线：



(对苯二甲酸双  $\beta$  羟乙酯)

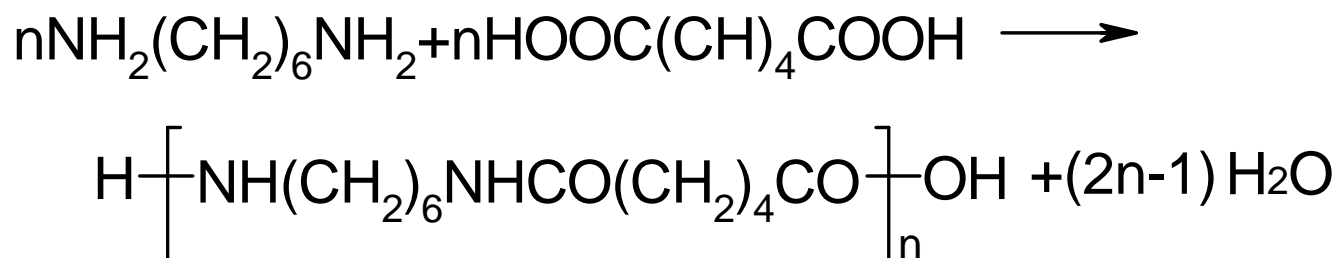


2. 尼龙-610, 按照结构特征命名为: 聚癸二酰己二胺:

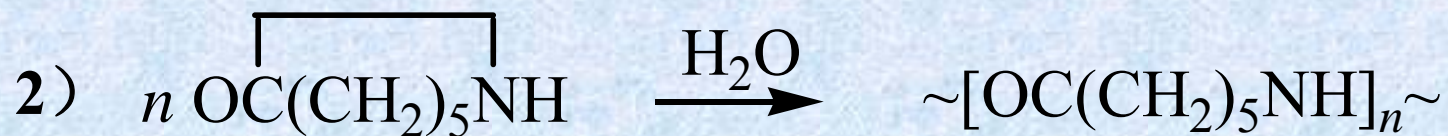
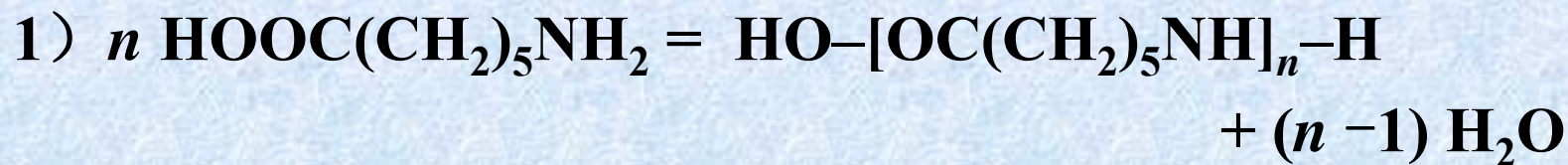


特征基团  $-\text{CONH}-$

3. 尼龙-66, 按照结构特征命名为: 聚己二酰己二胺:

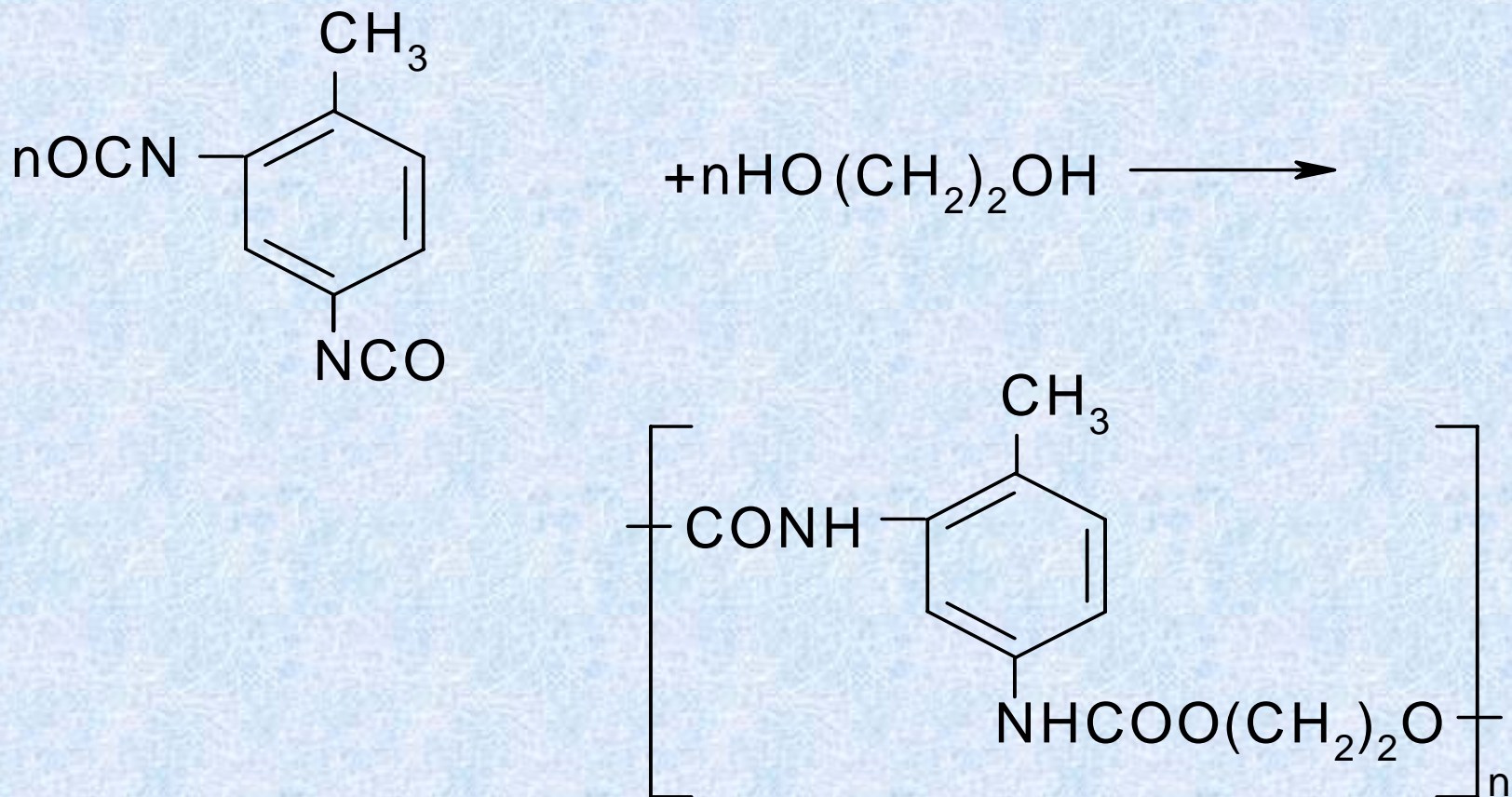


#### 4. 尼龙-6, 也有两条合成路

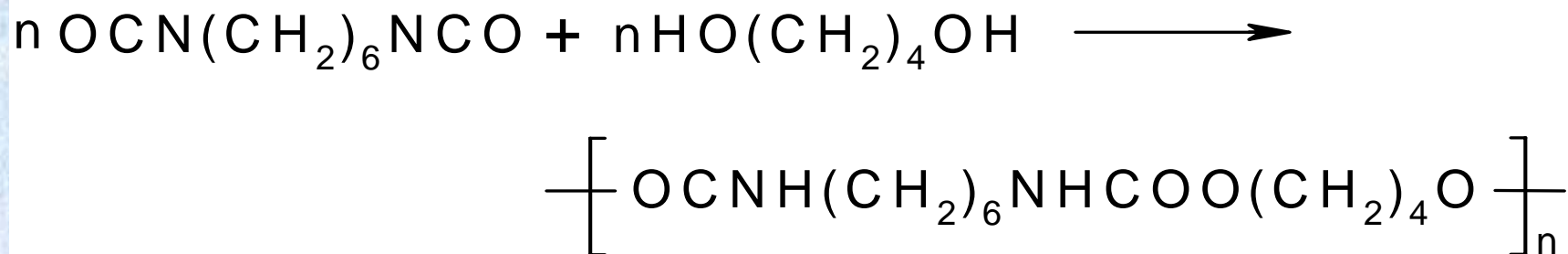




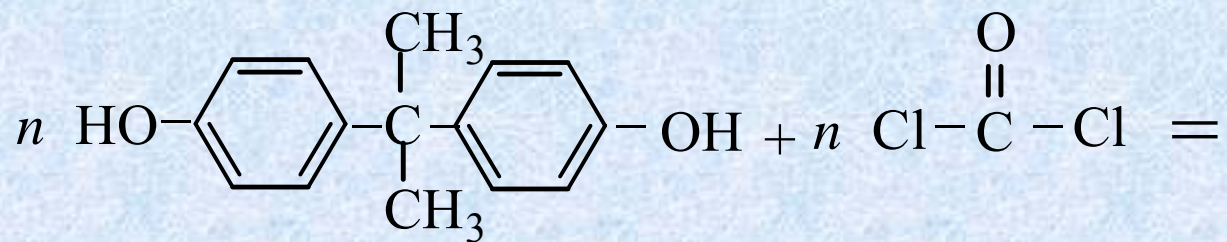
5.聚甲苯2, 4二氨基甲酸乙二醇酯;



## 6. 聚己二氨基甲酸乙二酯

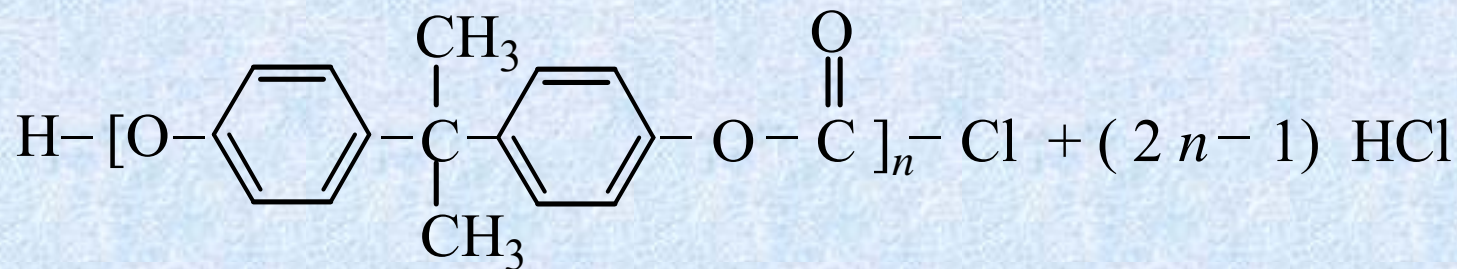


## 7. 聚碳酸酯

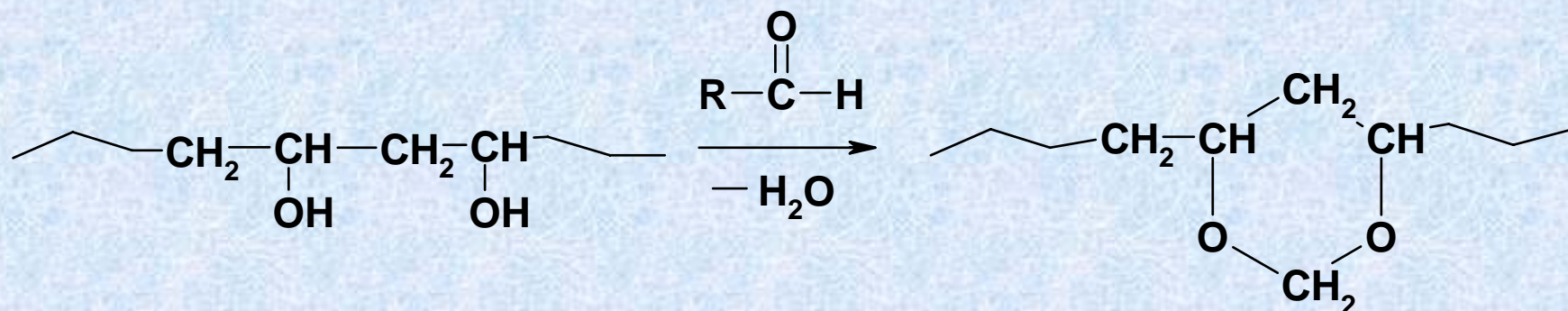
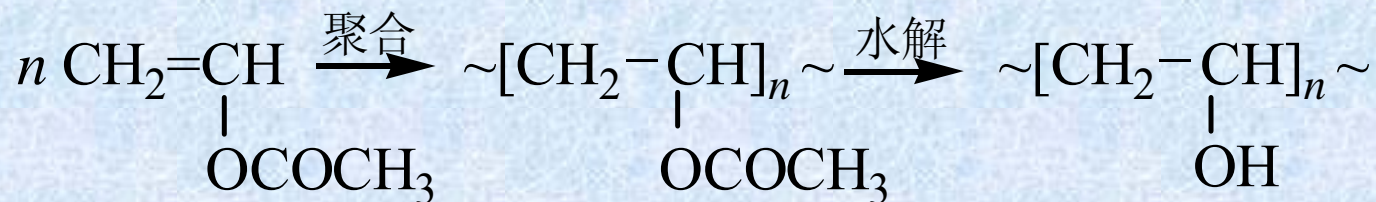


双酚-

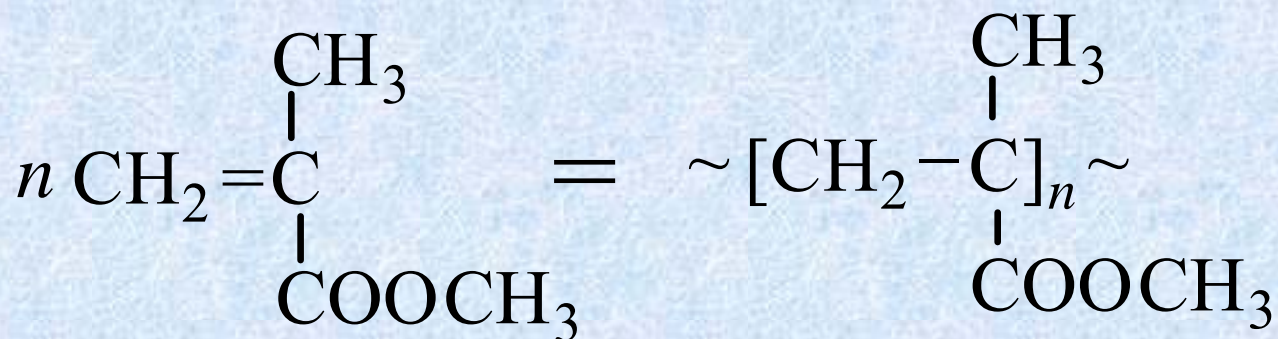
碳酰氯 (光气)



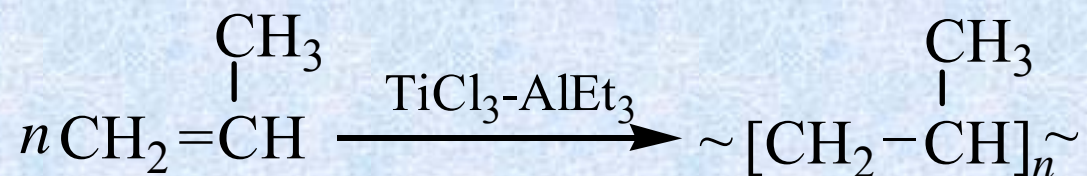
## 8. 聚乙烯醇和维尼纶:



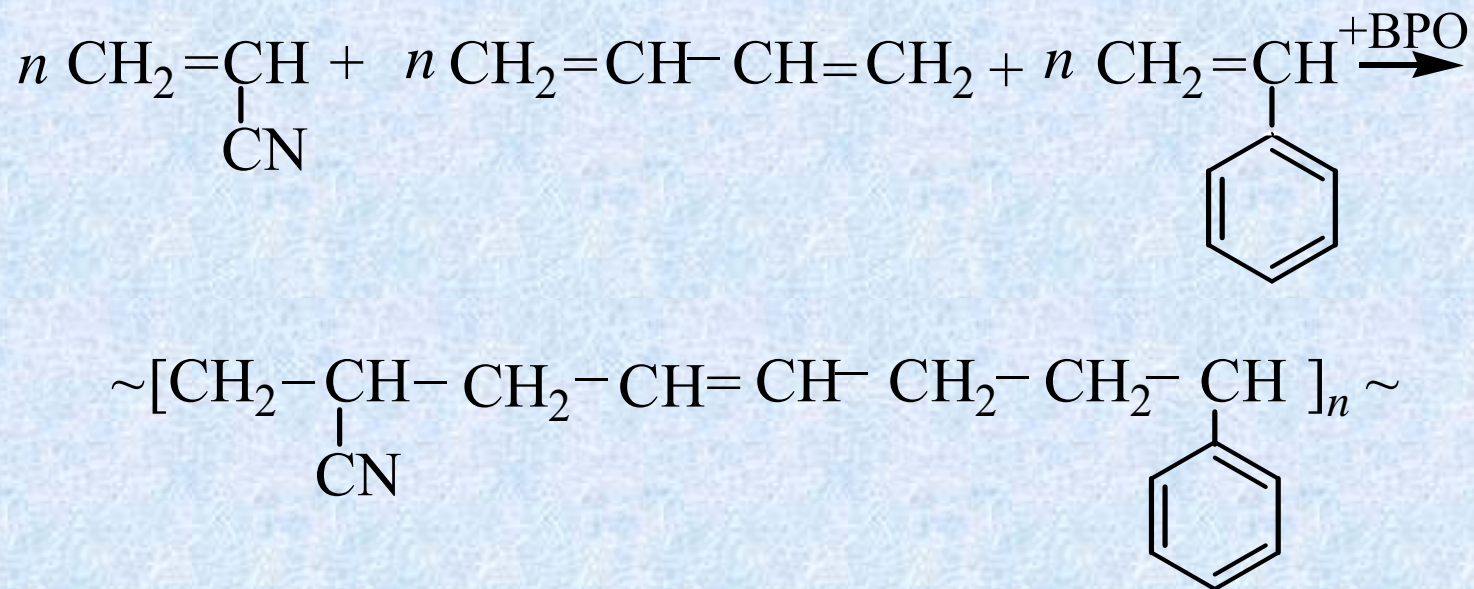
## 9. 有机玻璃, 即聚甲基丙烯酸甲酯:



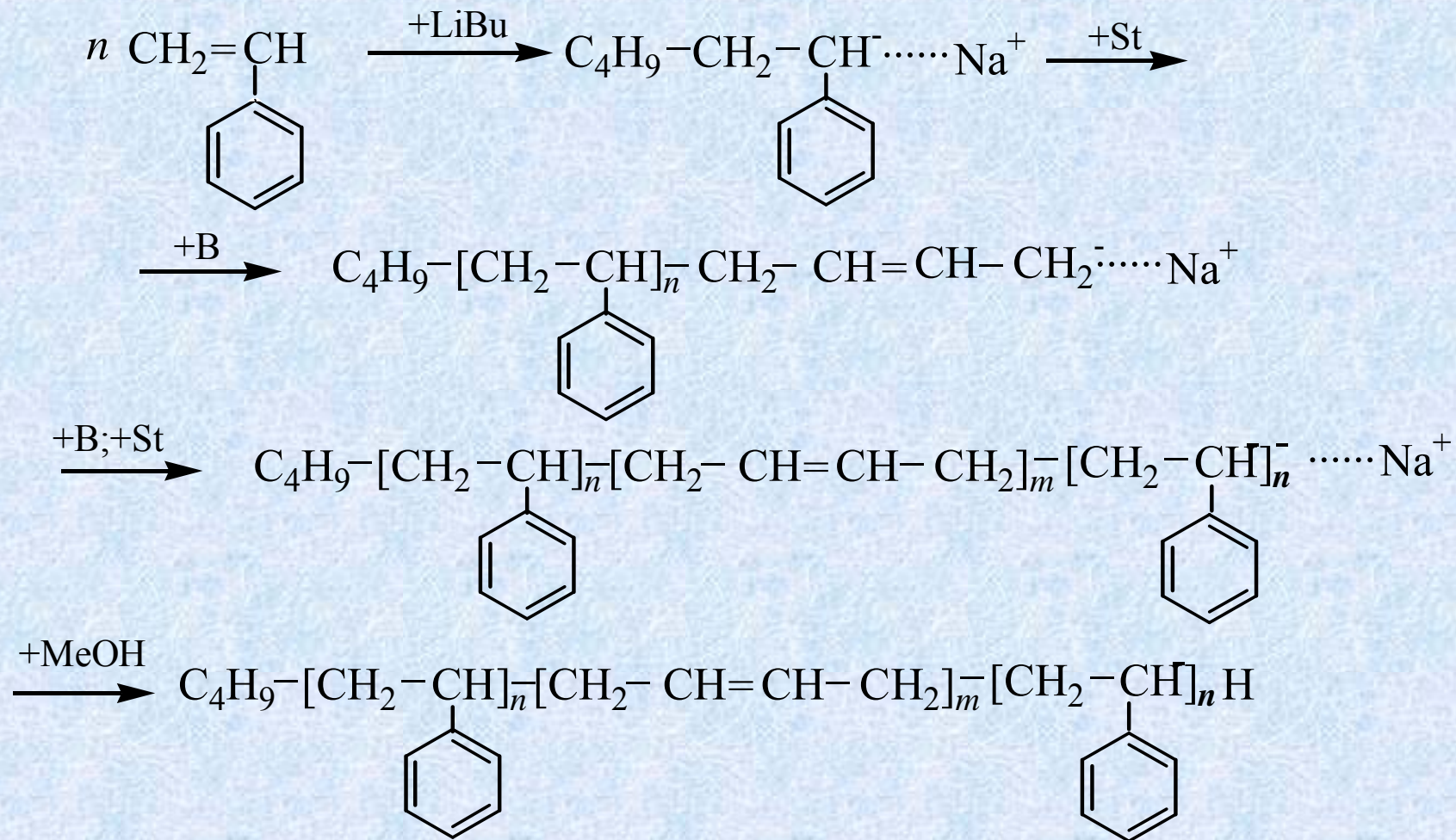
10. 聚丙烯：必须采用配位聚合而不能用阳离子聚合，更不能采用自由基聚合。



11. ABS树脂：

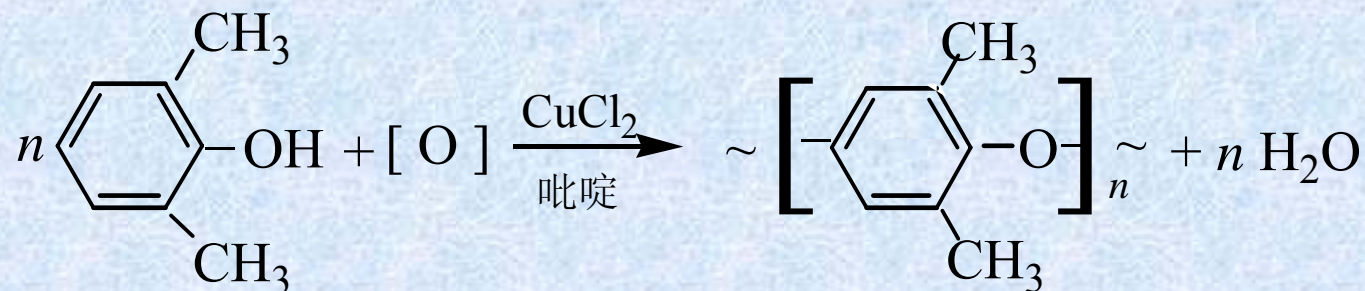


## 12. SBS弹性体，一定要采用阴离子聚合：

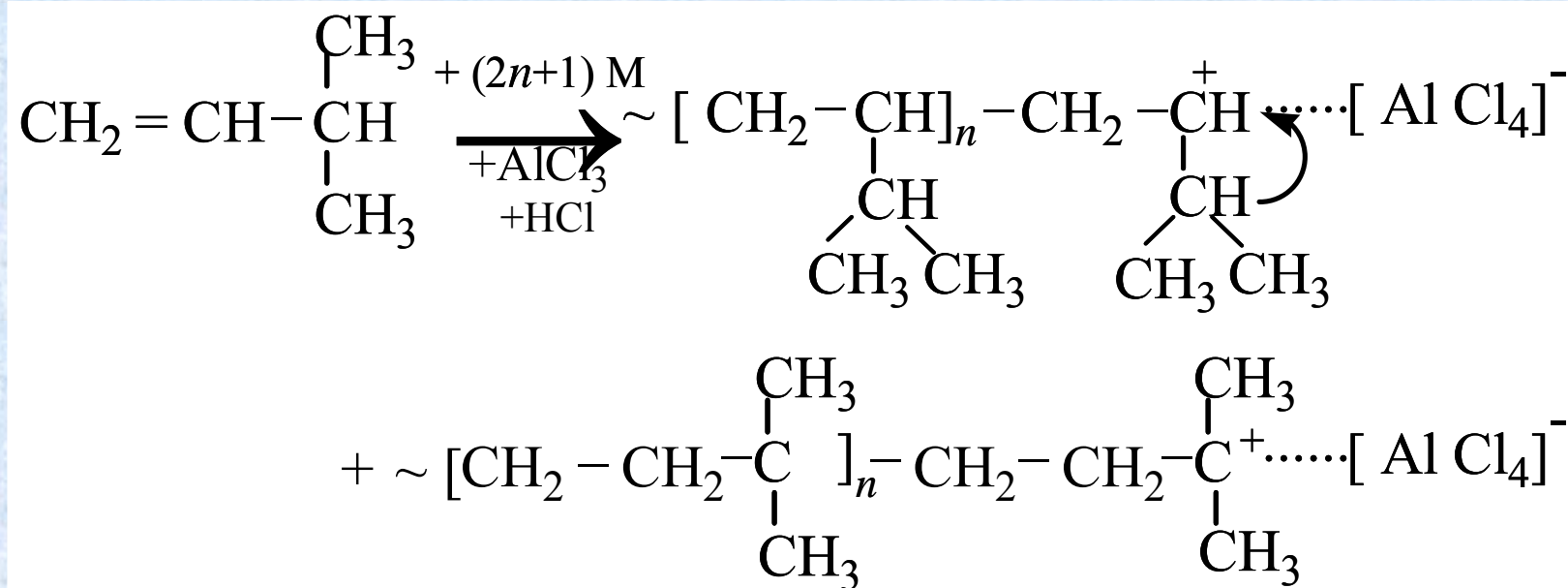




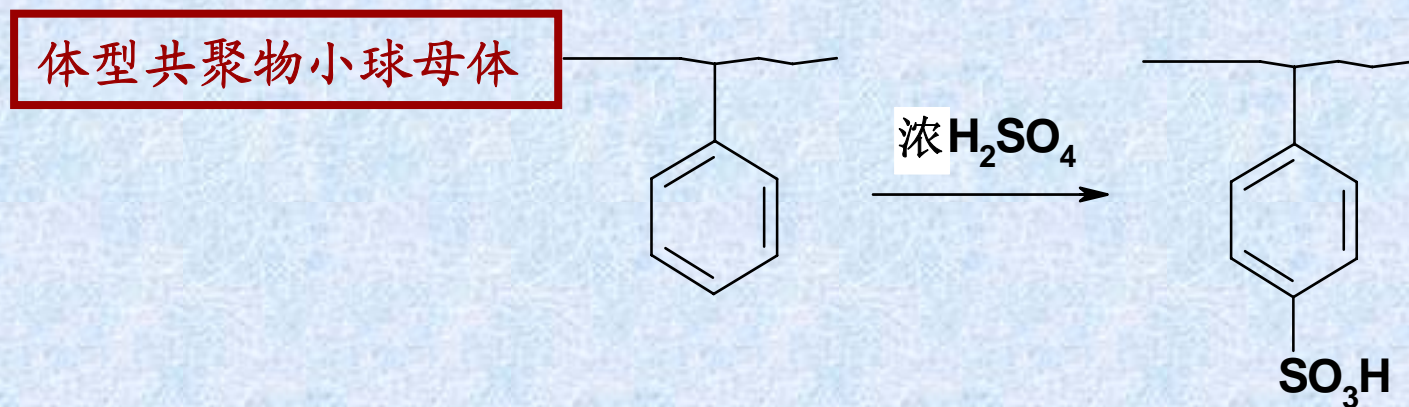
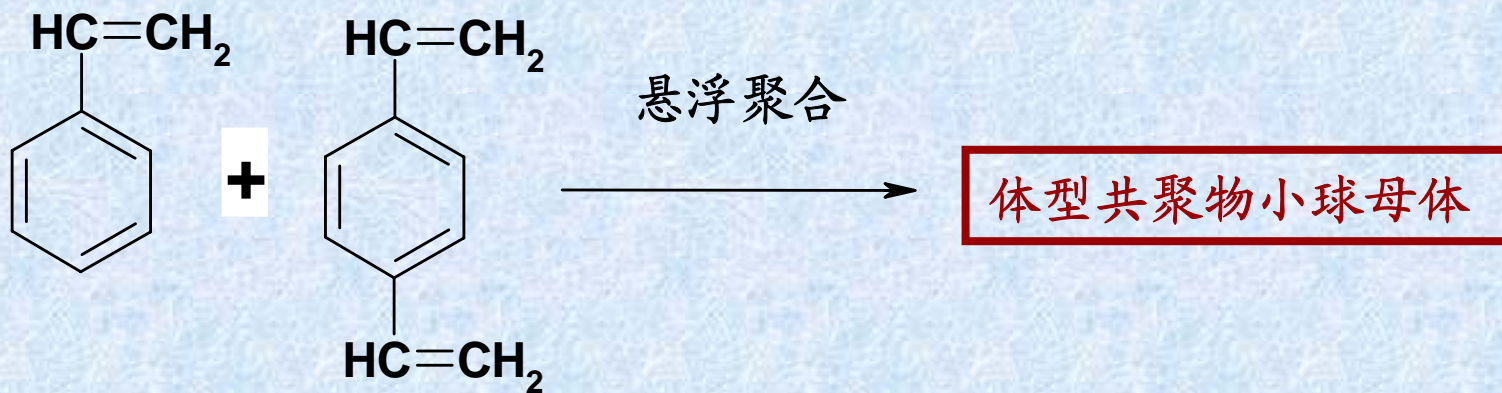
### 13. 聚苯醚：（聚2, 6-甲基苯醚）氧化偶联聚合

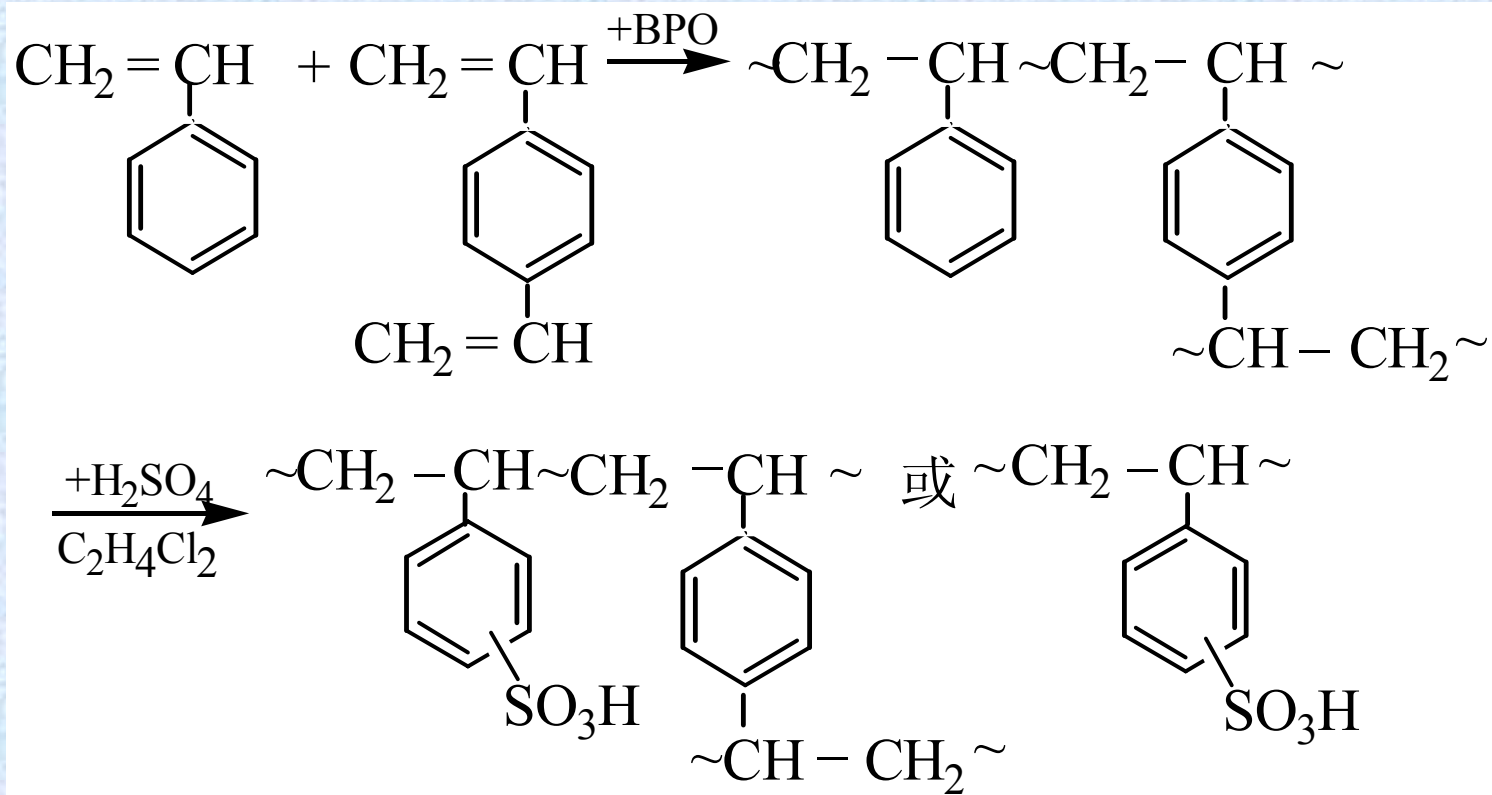


### 14. 聚3-甲基丁烯：必须采用阳离子聚合



## 15. 阳离子离子交换树脂的合





### 三、基本计算：

#### 1. 分子量和聚合度的计

$$\overline{M}_n = M_0 \overline{X}_n$$

式中 $M_0$ 为结构单元平均 相对分子质量。**PS、PET**（涤纶）、**尼龙-66**的 $M_0$ 分别为**104、96和113**。

几种分子量统计平均值之间的关系是：

一 
$$\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$$

单分散试

$$\overline{M}_z = \overline{M}_w = \overline{M}_\eta = \overline{M}_n$$

## 2. 聚合度-平衡常数的计

$$\overline{X}_n = \sqrt{\frac{K}{Pn_w}}$$

1) 当反应在密闭反应器中达到平衡时聚合度、反应程度与平衡常数的关系式

$$\overline{X}_n = \sqrt{K} + 1$$

2) 当反应在开放体系中当产物分子量达到**10000**以上时适用。

$$\overline{X}_n = \sqrt{\frac{K}{n_w}}$$



### 3. 线型缩聚物聚合度控制关系

1)控制官能团配比（摩尔系数）：

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rP}$$

当P=1

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1-r} = \frac{N_b - N_a}{N_a + N_b} = \frac{1}{Q}$$

**r**为当量系数（小于或等于1）

## 2)加入端基封锁

$$\overline{X}_n = \frac{2N_a + N_s}{2N_a(1 - P_a) + N_s}$$

当 $P_a=1$ 时

$$\overline{X}_n = \frac{2N_a + N_s}{N_s} = \frac{1}{q}$$

## 4. 线型缩聚物的相对分子质量分布:

$$N_n / N = p^{(n-1)} (1-p)$$

$$N_n / N_0 = p^{(n-1)} (1-p)^2 \quad (1 \leq n < \infty)$$

$N_0$  为体系中起始单体摩尔数。

$N$  为反应程度为  $P$  时体系中的除小分子副产物外的分子总数。

## 5. 体型缩聚凝胶点计

首先判断两类官能团摩尔数是否相等，再分别按照不同公式计算平均官能度：

1) 如果两种官能团等摩尔即  $f_a N_a = f_b N_b + f_c N_c$ ,

则平均官能度为官能团总摩尔数与单体总摩尔数之比：

$$\bar{f} = \frac{f_a N_a + f_b N_b + f_c N_c}{N_a + N_b + N_c}$$

2) 如果两种官能团摩尔数不等，则平均官能度应该等于摩尔数少的官能团摩尔数的二倍与单体总摩尔数之比：设  $f_a N_a > f_b N_b + f_c N_c$ ,

$$\bar{f} = \frac{2 (f_b N_b + f_c N_c)}{N_a + N_b + N_c}$$

**Carothers方程:**

$$p_c = \frac{2}{\bar{f}}$$

凝胶点以前的平均聚合

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - \bar{f} p}$$

## 6. 有关自由基聚合反应速度和聚合度的计算公

### 1) 自由基聚合反应速

$$R_p = k_p \left( \frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [M][I]^{1/2}$$

$$R_p = k'_p [M][I]^{1/2}$$

### 2) 动力学链

$$\nu = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} [M][I]^{-1/2}$$

$$\nu = k''_p [M][I]^{-1/2}$$



### 3) 平均聚合度的计

#### a、无链转移时平均聚合度的计

❖ 双基歧化终

$$\overline{X}_n = \nu = \frac{R_p}{R_t} = \frac{R_p}{R_i}$$

❖ 双基偶合终

$$\overline{X}_n = 2\nu = \frac{2R_p}{R_t} = \frac{2R_p}{R_i}$$

❖ 双基歧化和偶合终止同时存在:

$$\overline{X}_n = \frac{\nu}{\frac{C}{2} + D}$$

b、有链转移时平均聚合度的计算：

双基歧化终止（如PMMA）：

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{1}{\nu} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

双基偶合终止（如聚苯乙烯）：

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{1}{2\nu} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

歧化+偶合终止（如聚乙酸乙烯酯）：

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{\frac{C}{2} + D}{\nu} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

**AIBN**引发、歧化终止本体聚合：

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{1}{\nu} + C_M$$

氯乙烯的聚合反应中自由基向单体的转移反应约占大分子总数的**75%**，所以其聚合度公式最为简单：

$$\overline{X}_n = \frac{1}{C_M}$$

## 7. 二元共聚物组成及其曲线的计算公式:

共聚物组成的摩尔微分方程

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

共聚物组成的摩尔分数方程

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

恒比点计算公式

$$F_1 = f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

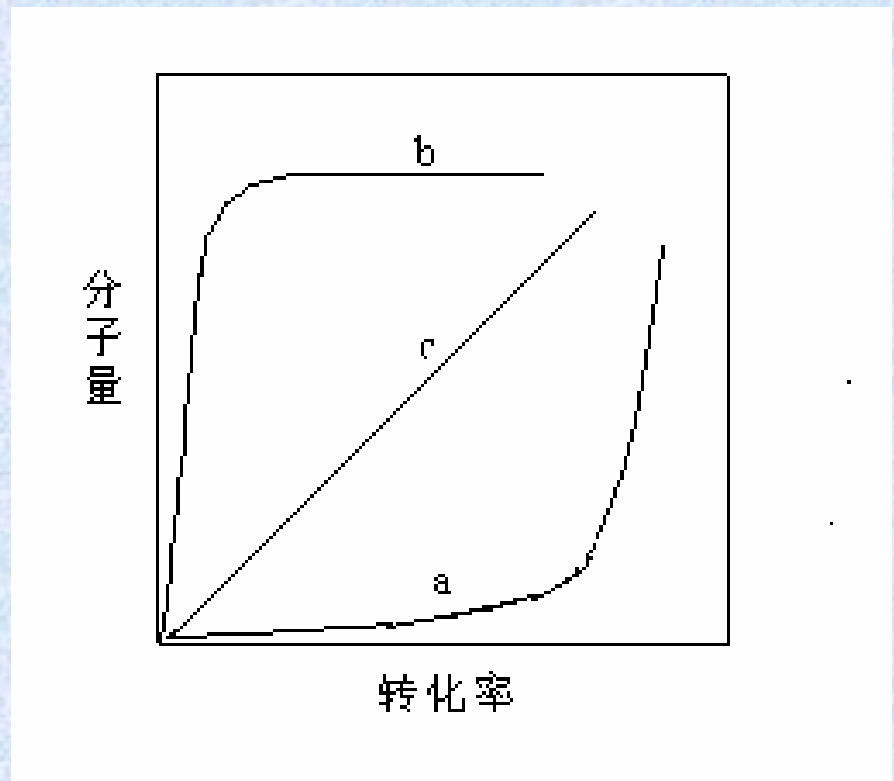
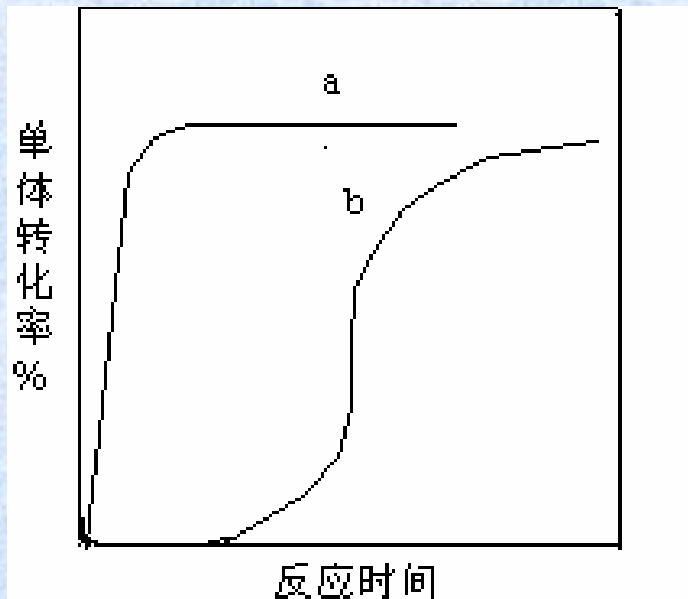
Q-e方程

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1 - e_2)}$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2(e_2 - e_1)}$$

## 四、重要图形：

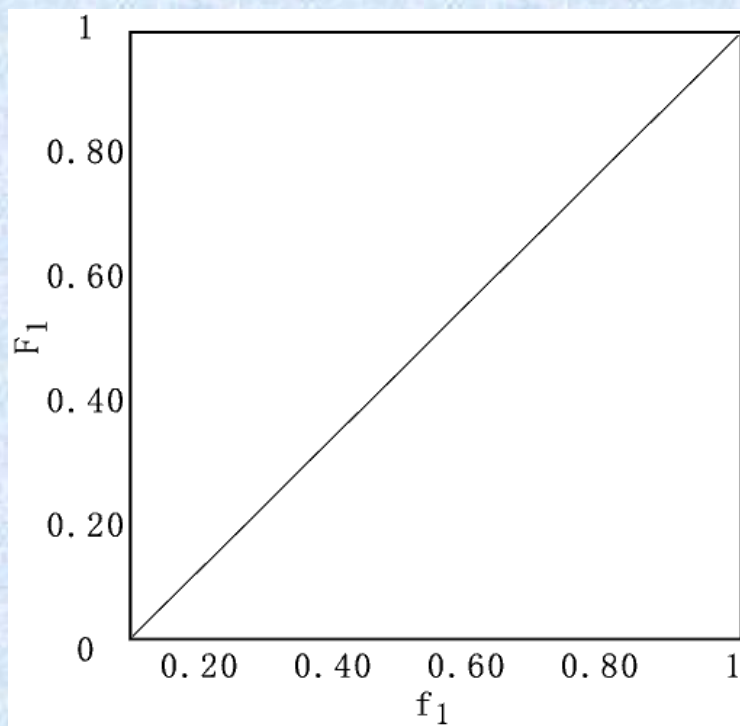
### 1. 缩聚物和加聚物的相对分子质量-转化率时间曲线示意图：



- a、缩聚物      b、自由基聚合物  
c、阴离子聚合物（体系纯净的活性聚合）

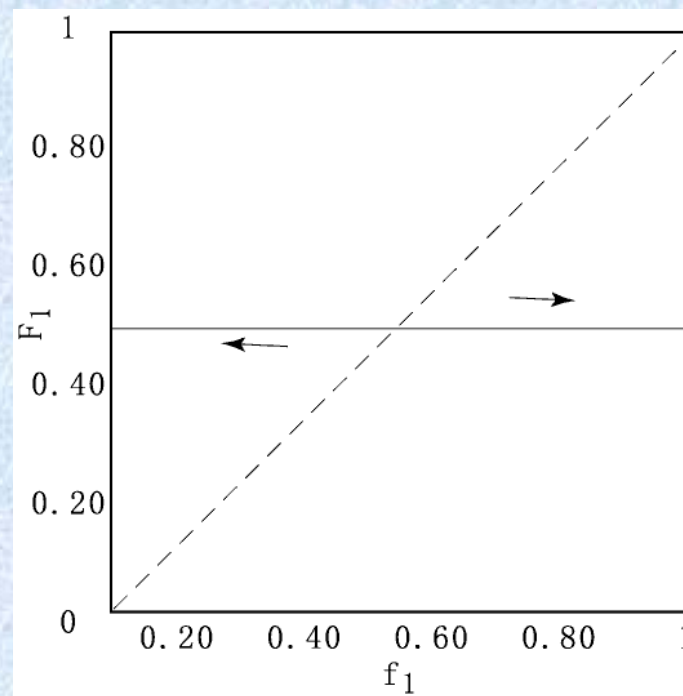


## 2. 二元共聚物组成曲线:



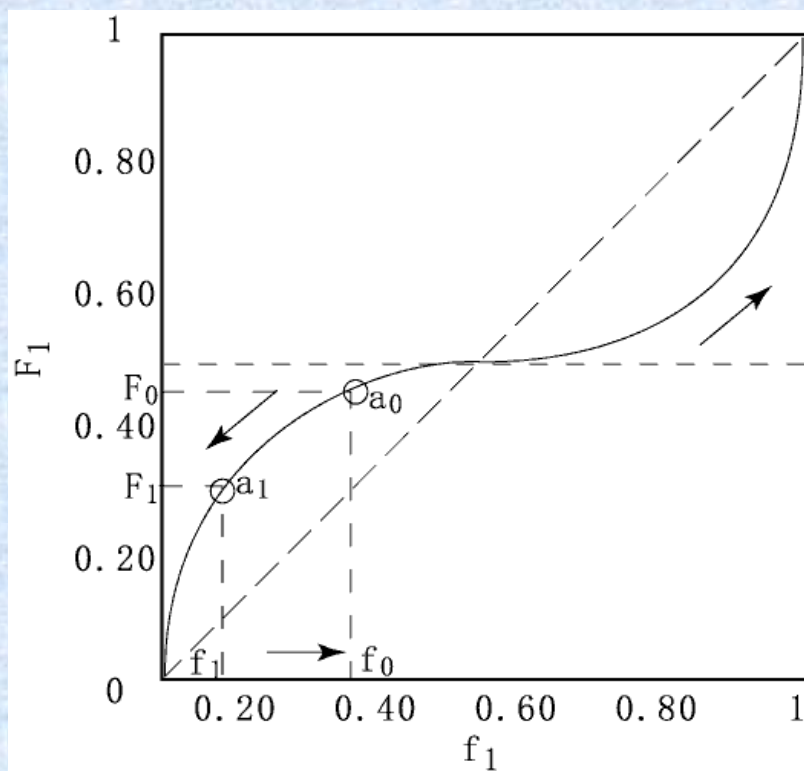
恒比共聚组成曲线

$$r_1 = r_2 = 1。$$



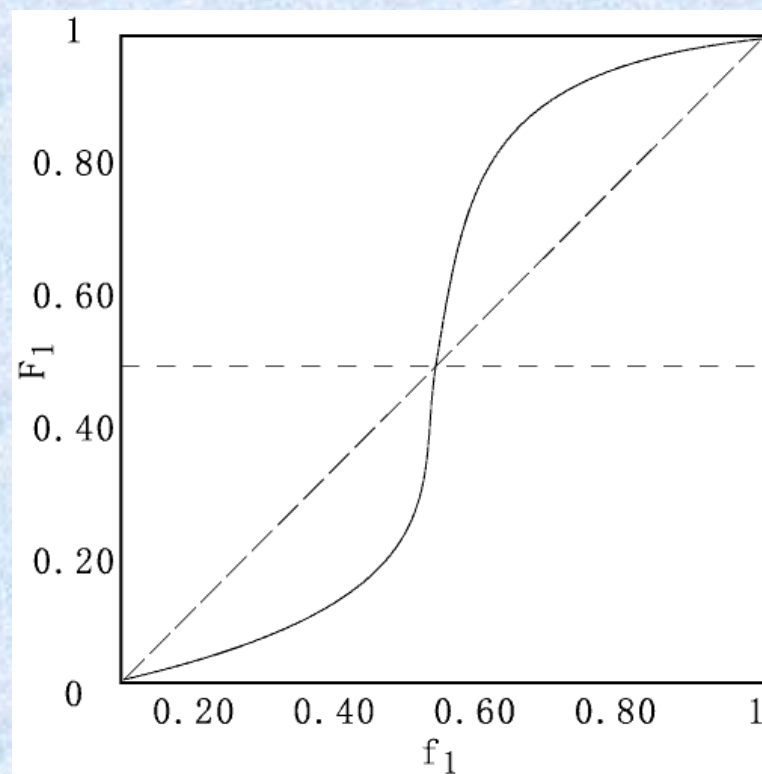
严格交替共聚组成曲线

$$r_1 = r_2 = 0。$$



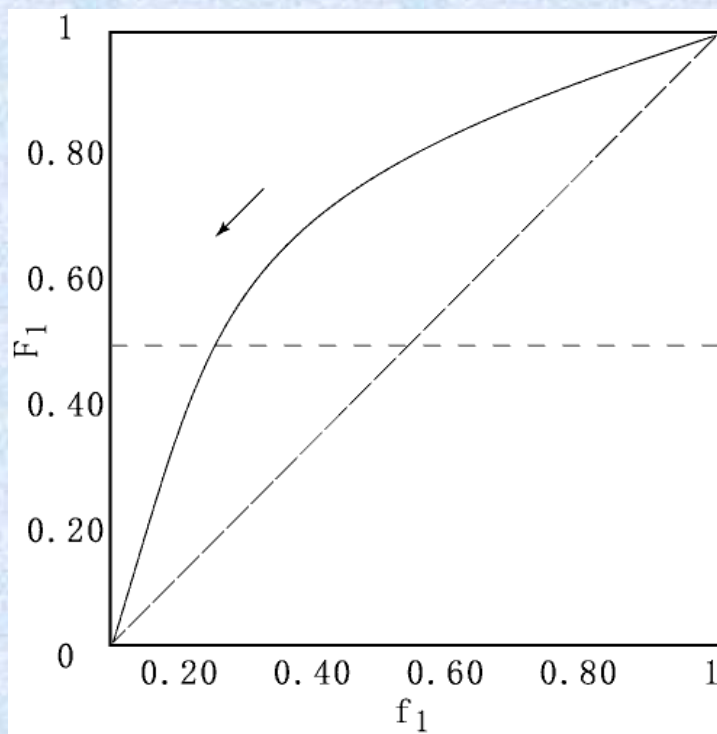
有恒比点共聚组成曲线

$$r_1 < 1, r_2 < 1$$



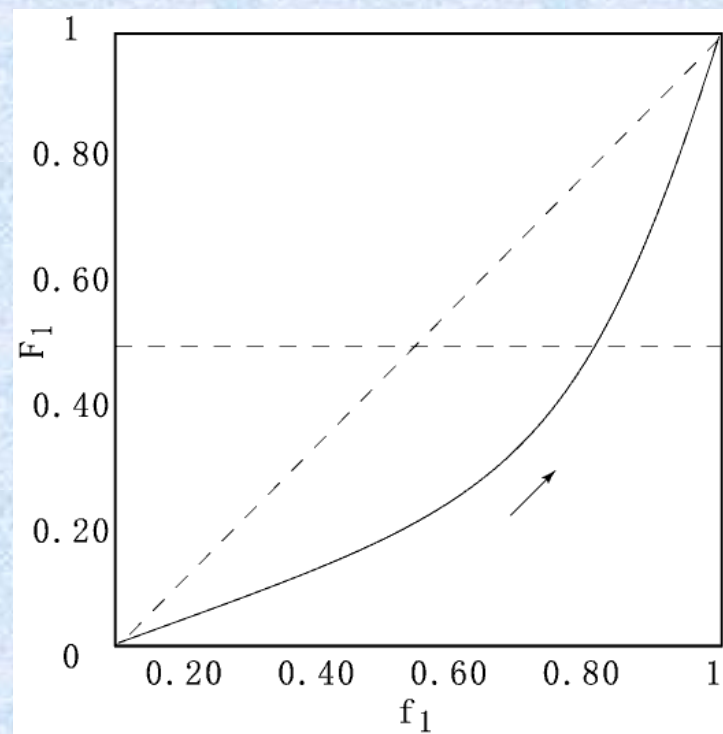
嵌段或混均共聚组成曲线

$$r_1 > 1, r_2 > 1$$



无恒比点共聚组成曲线

$$r_1 > 1, r_2 < 1$$



无恒比点共聚组成曲线

$$r_1 < 1, r_2 > 1$$

## 五、基本问

### 1、多分散性的三种表示法：

答：分散指数、分级曲线、分布函数。

### 2、高分子化合物的命名方法有几种？这些命名方法各适用哪些种类的聚合物？

答：五种命名法：

- 1) 聚+“单体名称”：限于加聚物；
- 2) 单体全名+“共聚物”：限于加聚共聚物，不得用于混缩聚物；
- 3) 单体简名+用途类别：加聚物和缩聚物都适用，  
如：酚醛树脂、丁苯橡胶、腈纶等。
- 4) 化学结构类别命名：适用于聚酯、聚酰胺（尼龙）、聚氨酯等；
- 5) IUPAC命名。

### 3、获得高相对分子质量缩聚物的基本条件有哪些？

答：严格等摩尔的官能团配比；纯净的单体不含单官能团杂质；高的反应程度等。为此，需选择适当催化剂、后期减压排除小分子、适当的反应温度使平衡常数大些、通入惰性气体减少副反应等。

### 4、试分别说明苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和氯乙烯三种单体在自由基聚合反应中的链终止反应有何不同？对聚合度产生什么影响？

答：苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和氯乙烯三种单体在自由基聚合反应中的链终止反应分别按照双基偶合、双基歧化和向单体转移方式。它们的聚合度分别为2倍动力学链长、1倍动力学链长（不考虑链转移）、向单体转移即： $\bar{X}_n = 1 / C_M$ 。



## 5、试分别说明有哪些因素对烯类单体进行连锁聚合反应的聚合热产生影响？要求说明影响的结果和原因。

答：1) 位阻效应使聚合热降低，原因是取代基之间的夹角在聚合物和在单体分子中分别为 $109^\circ$ 和 $120^\circ$ ，从而取代基之间的拥挤状态使聚合物的位能升高的程度大于使单体位能升高的程度，两者之间的位能差减小，故聚合热降低；

2) 共轭效应使聚合热降低，原因是单体中存在的、使位能降低的共轭效应不存在于聚合物中，因此单体与聚合物之间的位能差减小，故聚合热降低；

3) 氢键和溶剂化作用使聚合热降低，原因是能够降低单体位能的氢键和溶剂化作用在聚合物中却受到一定限制，使聚合物位能降低不多，因此单体与聚合物之间的位能差减小，故聚合热降低；

4) 强电负性取代基使聚合热升高，由于含强电负性取代基（如F）的C-C单键和C=C双键的键能差远高于一般C-C单键与C=C双键的键能差，因此前者以聚合热形式放出的双-单键转化（即聚合）之分子内能降低值也就大于后者。

6、在推导自由基聚合反应动力学方程时都作了哪些基本假定？试分别说明这些假定对动力学方程的推导结果有何影响？

答：作了等活性、长链、稳态和无副反应假设。其对动力学方程推导结果的影响分别是：聚合反应中只有一个链增长速率常数；以单体消耗速率表示的聚合反应速率只与链增长反应有关，而与链引发和链终止反应无关；可以利用链引发和链终止反应速率相等求解自由基浓度。

7、试总结影响自由基聚合反应速度和聚合物聚合度的各种因素及其具体影响结果，同时说明使自由基聚合物相对分子质量分散指数变大的主要原因。

答：影响自由基聚合反应速度和聚合度的因素包括：单体浓度、引发剂浓度、单体纯度（是否含链转移剂）、温度和聚合反应方法等5方面。

其具体影响是：

单体浓度高，聚合反应速度和聚合度都升高；

引发剂浓度高，聚合反应速度升高，而聚合度降低；

单体纯度高，聚合度升高，而聚合反应速度可以不受影响；

温度升高，聚合反应速度升高，而聚合度降低；

聚合反应方法中，本体聚合和悬浮聚合的聚合度较高同时聚合速度较快；溶液聚合聚合度较低；乳液聚合可以借提高乳化程度来同时提高聚合反应速度和聚合度。



## 8、试总结获得高相对分子质量的自由基聚合物需要的各种聚合反应条件。

答：按照上题，获得高相对分子质量的自由基聚合物的聚合反应条件是：

高的单体浓度和纯度；较低的引发剂浓度；适当低的温度；采用乳液聚合方法，并提高乳化程度。

## 9、推导二元共聚物组成微分方程的基本假设是什么？其与推导自由基均聚动力学方程时的基本假设有何异同？

答：同样是作了等活性、长链、稳态和无副反应假设。稳态假设在二元共聚物组成微分方程推导时包括两个方面：即链终止速率与链引发速率相等——这与均聚合时一样；两种自由基之间的互变速率也相等——除此以外，其余假设并无不同。

**10、在自由基聚合反应中，决定单体及自由基活性的决定性因素是什么？试比较单体苯乙烯和乙酸乙烯酯及其自由基的活性。**

答：决定单体和自由基活性的决定性因素包括取代基的共轭效应、位阻效应和单体的对称性。总的规律是：共轭单体活泼，位阻大单体不活泼，对称性单体不活泼，如乙烯。由于活泼单体的自由基不活泼，不活泼单体的自由基活泼，所以属于共轭、活泼的单体苯乙烯的自由基不活泼；而属于非共轭、不活泼的单体乙酸乙烯酯的自由基活泼。

**11、对合成聚合物进行改性的方法有哪几种？**

答：包括共聚、共混和聚合物化学反应三种。



## 12、在离子型聚合反应中，活性中心有哪几种存在形态？ 决定活性中心离子形态的主要因素是什么？

答：有共价键、紧离子对、松离子对和自由离子四种。决定活性中心离子形态的主要因素是溶剂极性、反离子和温度。一般规律是溶剂极性增加，离子对变松；非极性溶剂中，反离子半径大，则离子对变松；极性溶剂中，反离子半径大，则离子对变紧。温度升高离子对变松。

## 13、反离子对阴离子聚合反应有何影响？试以Li、Na、K.....为例予以说明。

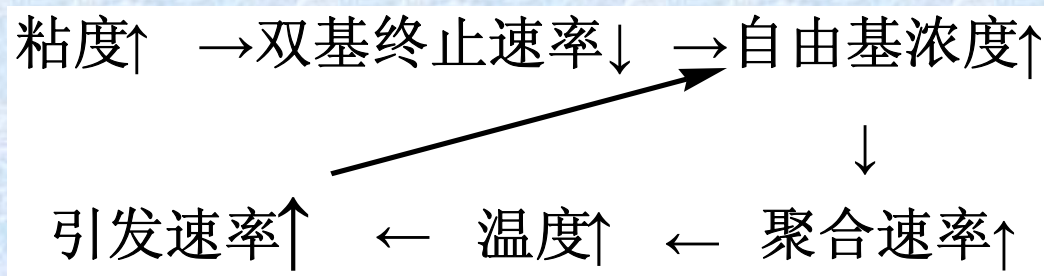
答：反离子对活性中心离子的形态存在影响，从而影响聚合反应速率和聚合物的结构规整性。具体影响分两种情况：在非极性溶剂中，反离子与碳负离子之间的库仑力起决定作用，Li、Na、K.....反离子半径递增，库仑力减小，离子对变松，聚合速率增加，聚合物结构规整性降低；在极性溶剂中，溶剂化作用占主导地位。反离子半径增大，溶剂化作用降低，离子对变紧，聚合速率降低，聚合物结构规整性增加。

## 14、有机玻璃、聚苯乙烯和聚乙烯三种聚合物的热降解产物有何不同？

答：有机玻璃、聚苯乙烯和聚乙烯的热解反应的产物分别是：100%的单体（甲基丙烯酸甲酯）、部分单体（~ 46%的苯乙烯）、完全得不到单体而只能得到聚乙烯的分子片段。

## 16. 试叙述自由基聚合反应中自加速过程发生的过程，解释其产生的原因。

答：聚合反应体系粘度随着转化率的升高而升高是产生自加速过程的根本原因。其产生和发展的过程如下：粘度升高导致大分子链端自由基被非活性的分子链包围甚至包裹，自由基之间的双基终止变得困难，体系中自由基的消耗速率减少而产生速率却变化不大，最终导致自由基浓度的迅速升高。其结果是聚合反应速率迅速增大，聚合度增大，体系温度升高。其结果又反馈回来使引发剂分解速率加快，这就导致了自由基浓度的进一步升高。于是形成循环正反馈：



## 17.离子型聚合反应中是否也会出现自加速过程？为什么？

答：不会出现自加速过程。原因是离子型聚合反应无双基终止，而自加速产生的原因就是黏度增加使双基终止困难。



谢谢

