

# 2015 年《高分子化学》冲刺讲义

注意事项:

本次考试分 A 卷和 B 卷, 题型有: 一、填空题 (35'); 二、选择题 (15'); 三、名词解释 (30'); 四、简答题 (40'/30'); 五、计算题 (30'/40')。

## 第一章 绪论

### 1. 基本概念

**重复单元:** 在聚合物的大分子链上重复出现的、组成相同的最小基本单元。

**结构单元:** 单体在大分子链中形成的单元。

**聚合度:** 衡量聚合物分子大小的指标。以重复单元数为基准, 即聚合物大分子链上所含重复单元数目的平均值, 以  $DP$  表示; 以结构单元数为基准, 即聚合物大分子链上所含结构单元数目的平均值, 以  $\overline{X}_n$  表示。

### 2. 分类和命名

(1) 碳链聚合物: 如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等;

(2) 杂链聚合物: 如聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯等;

(3) 元素有机聚合物: 如聚硅氧烷 (有机硅橡胶) 等。

### 3. 聚合反应分类

连锁聚合、逐步聚合的特点和区别 (见课本图表)。

### 4. 分子量分布

大分子和小分子的区别: 大分子的分子量巨大, 具有多分散性, 用平均分子量表示。

分子量分布 (多分散性) 的两种表示方法: ①分布指数; ②分子量分布曲线。

### 5. 热塑性和热固性

**热塑性聚合物:** 聚合物大分子之间以物理力聚而成, 加热时可熔融, 并能溶于适当溶剂中。热塑性聚合物受热时可塑化, 冷却时则固化成型, 并且可以如此反复进行。如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、涤纶, 尼龙等纤维用聚合物。

**热固性聚合物:** 许多线性或支链形大分子由化学键连接而成的交联体形聚合物, 许多大分子键合在一起, 已无单个大分子可言。这类聚合物受热不软化, 也不易被溶剂所溶胀。如硬橡皮和酚醛塑料制品。

### 6. 聚集态结构

玻璃化温度 ( $T_g$ ) 可由聚合物比体积-温度曲线的斜率变化求得, 也可以用热机械曲线仪来测定。

### 7. 三大合成材料

合成树脂和塑料、合成纤维、合成橡胶统称为三大合成高分子材料。

### 8. 高分子化学发展简史

获得诺贝尔奖人物: Staudinger、Flory、Ziegler、Natta

活性聚合: Szwarc

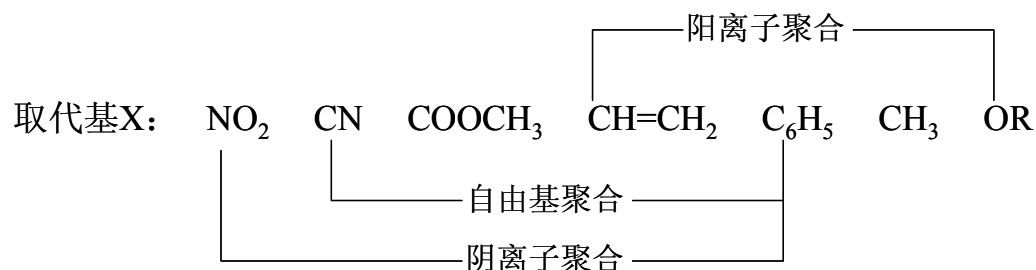
## 第二章 自由基聚合

1. 连锁聚合基元反应：链引发、链增长、链终止等。

均裂：共价键上的一对电子分属于两个基团，这种基团呈电中性——自由基聚合。

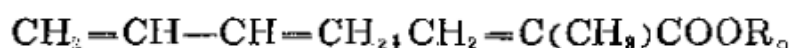
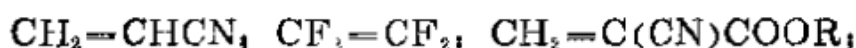
异裂：共价键上的一对电子归属于某一基团，另一是缺电子的基团——阳离子、阴离子聚合。

按照单烯  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  中取代基 X 电负性次序和聚合倾向的关系排列如下：



考点：给出具体的单体，判断其适合哪类聚合？

1. 下列烯类单体适于何种机理聚合：自由基聚合、阳离子聚合或阴离子聚合，并说明原因。



1.  $\text{CH}=\text{CHCl}$  适于自由基聚合，Cl 原子是吸电子基团，也有共轭效应，但均较弱。

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$  适合自由基聚合。F 原子体积小，结构对称。

$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$  与  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  可进行自由基聚合、阳离子聚合以及阴离子聚合。因为共轭体系  $\pi$  电子的容易极化和流动。

$\text{CH}_2=\text{CHCN}$  适合自由基聚合和阴离子聚合。 $-\text{CN}$  是强吸电子基团，并有共轭效应。

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  适合阳离子聚合。 $\text{CH}_3$  为供电子基团， $\text{CH}_3$  与双键有超共轭效应。

$\text{CH}_2=\text{CCNCOOR}$  适合阴离子和自由基聚合，两个吸电子基并兼有共轭效应。

$\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOR}$  适合自由基聚合和阴离子聚合。因为是 1, 1 二取代基，甲基体积较小， $\text{COOR}$  为吸电子基，甲基为供电子基，均有共轭效应。

2. 判断下列单体能否通过自由基聚合形成高分子量聚合物, 并说明理由。

- |  |  |
|--|--|
| (1) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ; | (2) $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ ;                |
| (3) $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ ;                      | (4) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ;              |
| (5) $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{C}_2\text{H}_5$ ; | (6) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ;     |
| (7) $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ;                      | (8) $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOCH}_3$ ; |
| (9) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ 。        |  |

## 2.

(1)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  不能通过自由基聚合形成高分子量聚合物。因为取代基空间阻碍大, 只能形成二聚体。

(2)  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$  不能通过自由基聚合形成高分子量聚合物。因为 OR 为供电子基。

(3)  $\text{ClCH}=\text{CHCl}$  不能通过自由基聚合形成高分子量聚合物。因为单体结构对称, 1, 2 二取代造成较大空间阻碍。

(4)、(5)  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$  与  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$  均不能通过自由基聚合形成高分子量聚合物。由于双键电荷密度大不利于自由基的进攻, 且易转移生成烯丙基型较稳定的自由基, 难于再与丙烯等加成转变成较活泼的自由基, 故得不到高聚物。

(6)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$  不能通过自由基聚合形成高分子量聚合物。因为位阻大, 且易发生单体转移生成烯丙基稳定结构。

(7)  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  能通过自由基聚合形成高分子量聚合物。这是因为 F 原子体积很小, Cl 有弱吸电子作用。

(8)  $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOCH}_3$  能通过自由基聚合形成高分子量聚合物。由于是 1, 1 二取代基, 甲基体积小, 均有共轭效应。

(9)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$  不能通过自由基聚合形成高分子量聚合物。由于是 1, 2 二取代基, 空间阻碍大。

2. 自由基聚合特点: 慢引发、快增长、速终止。

3. 引发剂种类

偶氮类引发剂: 偶氮二异丁腈 (AIBN);

有机过氧类引发剂: 过氧化二苯甲酰 (BPO);

无机过氧类引发剂: 过硫酸钾、过硫酸铵等;

氧化还原引发体系

#### 4. 引发剂分解动力学

半衰期与分解速率常数关系:  $t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d}$

#### 5. 引发剂的选择

- ① 根据聚合实施的方法,从溶解度的角度确定引发剂的类型(油溶性和水溶性);
- ② 根据聚合温度选择活化能或半衰期适当的引发剂,使聚合时间适中;
- ③ 根据聚合釜的传热能力,确保温控和防爆聚前提下,尽量选高活性引发剂;
- ④ 从操作控制的角度,尽量选择复合型引发剂;
- ⑤ 选择的引发剂不能与反应体系中除单体以外的其它成分发生反应;
- ⑥ 动力学研究时,多选择偶氮类引发剂;
- ⑦ 安全、易得、廉价。

#### 6. 引发剂效率(计算)

概念: 引发聚合的部分引发剂占引发剂分解或消耗总量的分率。

测定: 将引发剂的分解分子数与大分子的形成数进行比较。

#### 7. 引发速率与单体浓度关系

考点:  $R_p = K[I]^n[M]^m$  (见课本表格)

引发剂引发

热引发

直接光引发

间接光引发

#### 8. 聚合速率(计算)

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

#### 9. 自动加速现象(凝胶效应)

S型: 初期慢,中期加速,后期又变慢。

为什么会出现自动加速现象?

什么叫稳态处理? 假定体系中自由基浓度不变或者说引发速率和终止速率相等。

#### 10. 温度对速率影响

Arrhenius 方程:  $k = Ae^{-E/RT}$

引发剂引发: 温度升高,速率常数增大, E 值越大,温度对速率的影响也越显著。

热引发: 与引发剂引发相当,温度对聚合速率的影响很大。

光和辐射引发: 活化能很低,温度对聚合速率的影响较小。

#### 11. 分子量和链转移反应,聚合度计算

考点:  $\frac{1}{X_n} = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$

36. 在 100 毫升无阻聚物存在的甲基丙烯酸甲酯中, 加入 0.0242 克过氧化二苯甲酰, 并在 60℃ 下聚合。反应 1.5 小时后得到聚合物 3 克, 用渗透压法测得其分子量为 831 500 (已知 60℃ 下 BPO 的半衰期为 48 小时, 引发效率为 0.81,  $C_I$  为 0.02,  $C_M$  为  $0.1 \times 10^{-4}$ , 甲基丙烯酸甲酯的密度为 0.930g/ml)。试求

- (1) 甲基丙烯酸甲酯在 60℃ 下的  $k_p^2/k_t$  值;
- (2) 在该温度下歧化终止和偶合终止所占的比例。

36.

$$(1) \quad R_p = \frac{d[M]}{dt} \approx \frac{\Delta M}{\Delta t} = \frac{3}{100} \times \frac{10}{90 \times 60} \\ = 5.56 \times 10^{-5} \text{ mol/(l} \cdot \text{s)} \quad (\text{实验结果})$$

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

将  $[M] = 9.3 \text{ mol/l}$ ,  $[I] = 0.001 \text{ mol/l}$ ,  $f = 0.81$  以及  $k_d = \frac{0.693}{48 \times 3600} = 4.01 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  代入上式, 则  $\frac{k_p^2}{k_t} = \frac{R_p^2}{fk_d[I][M]} = 0.011 \text{ l/(mol} \cdot \text{s)}$ 。

(2) 有链转移时数均聚合度有以下关系:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_t} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

将  $\bar{X}_n = 8315$ ,  $C_M = 0.1 \times 10^{-4}$ ,  $C_I = 0.02$ ,  $[I] = 1 \times 10^{-3}$  以及  $[M] = 9.3$  代入, 得  $(\bar{X}_n)_t = 9250$

$(\bar{X}_n)_t$  为动力学链终止对数均聚合度的贡献。

$$\text{动力学链长 } \nu = \frac{1}{2} \cdot \frac{k_p^2}{k_t} \cdot \frac{[M]^2}{R_p} = \frac{1}{2} \times 0.011 \times \frac{9.3^2}{5.56 \times 10^{-5}}$$

$= 8556$ , 如若偶合终止分率为  $x$ , 则歧化终止分率为  $1-x$ 。

$$\text{因} \quad (\bar{X}_n)_t = \frac{\nu}{\frac{x}{2} + (1-x)} = \frac{2\nu}{2-x}$$

故  $x = 0.15 = 15\%$ ,  $1-x = 0.85 = 85\%$

即 60℃ 聚合时, 偶合终止的比例为 15%, 歧化终止的比例为 85%。

37. 苯乙烯在  $60^{\circ}\text{C}$  以过氧化二特丁基为引发剂, 苯为溶剂进行聚合。当苯乙烯的浓度为  $1\text{mol/l}$ , 引发剂浓度为  $0.01\text{mol/l}$  时, 引发剂和聚合物的初速率分别为  $4 \times 10^{-11}$  和  $1.5 \times 10^{-7} \text{mol/(l}\cdot\text{s)}$ 。试根据计算判断在低转化率下, 在上述聚合反应中链终止的主要方式, 以及每一个由过氧化物引发的链自由基平均转移几次后失去活性 (已知在该温度下  $C_M = 8.0 \times 10^{-5}$ ,  $C_I = 3.2 \times 10^{-4}$ ,  $C_S = 2.3 \times 10^{-6}$ , 苯乙烯的密度为  $0.887\text{g/ml}$ , 苯的密度为  $0.839\text{g/ml}$ )。设苯乙烯体系为理想溶液。

37. 根据题意得以下数据:

$$[M] = 1.0 \text{ mol/l}, \quad [I] = 0.01 \text{ mol/l}$$

$$R_i = 4.0 \times 10^{-11} \text{ mol/(l}\cdot\text{s)}, \quad R_p = 1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/(l}\cdot\text{s)}$$

$$[S] = \frac{\left(1 - \frac{104}{887}\right) \times 839}{78} = 9.50 \text{ mol/l}$$

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = 3750$$

苯乙烯在  $60^{\circ}\text{C}$  时, 动力学链终止完全是偶合终止。如无转移反应, 则  $(\bar{X}_n)_0 = 2\nu = 7500$ , 但是, 现有单体、引发剂和溶剂转移, 所以

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{X}_n} &= \frac{1}{(\bar{X}_n)_0} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} \\ &= \frac{1}{7500} + 8.5 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-4} \frac{0.01}{1.0} + 2.3 \times 10^{-6} \frac{9.5}{1.0} \\ &= 0.000138 + 0.000085 + 0.0000032 + 0.000022 \\ &= 0.000243 \\ \bar{X}_n &= 4115 \end{aligned}$$

偶合终止生成的大分子占  $54.7\%$ 。转移终止生成的大分子占  $45.3\%$ 。有  $2 \times 54.7$  个链自由基发生偶合终止就有  $45.3$  次链转移终止, 因此每个链在真正消失活性前平均转移  $0.41$  次。

39. 醋酸乙烯在 60℃ 以偶氮二异丁腈为引发剂进行本体聚合, 其动力学数据如下,

$$k_d = 1.16 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}, \quad k_p = 3700 \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

$$k_t = 7.4 \times 10^7 \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{s}), \quad [M] = 10.86 \text{mol/l}$$

$$[I] = 0.206 \times 10^{-3} \text{mol/l}, \quad C_M = 1.91 \times 10^{-4}$$

偶合终止占动力学终止的 90%, 试求所得聚醋酸乙烯的  $\bar{X}_n$ 。

39. 动力学链长  $\nu = \frac{k_p}{2(k_t k_d f)^{1/2}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$ 。若  $f$  按 1 计算, 代入其它数据, 求得  $\nu = 47777$ 。  $(\bar{X}_n)_k$  为动力学终止对  $\bar{X}_n$  的贡献

$$(\bar{X}_n)_k = \frac{\nu}{\frac{C}{2} + D} = \frac{47777}{0.9/2 + 0.1} = 86867$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_k} + C_M = \frac{1}{86867} + 1.91 \times 10^{-4}$$

$$= 0.0002025$$

$$\bar{X}_n = 4938$$

即聚氯乙烯的平均聚合度为 4938, 主要受单体转移制约。

## 12. 链转移剂和分子量的调节

脂肪族硫醇是多种常用单体的链转移剂。

如合成丁苯橡胶时的十二碳硫醇, 生产低分子量聚氯乙烯时的巯基乙醇或三氯乙烯、乙烯或丙烯聚合时的氢。

## 13. 阻聚和缓聚

阻聚剂: 苯醌

自由基型阻聚剂: DPPH (自由基捕捉剂)

缓聚剂: 硝基苯

自阻聚: 烯丙基氢

在阻聚反应中, 高效阻聚剂消耗速率与阻聚剂浓度无关, 属于零级反应, 只决定于自由基产生速率。

### 第三章 自由基共聚合

#### 1. 分类和命名

无规共聚物：氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物

交替共聚物：苯乙烯-马来酸酐共聚物

嵌段共聚物：苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物

接枝共聚物：天然橡胶接枝各种乙烯类单体

#### 2. 共聚物组成

考点：几个假定

①自由基活性与链长无关；

②自由基活性仅决定于末端单元的结构；

③无解聚反应，即不可逆聚合；

④共聚物聚合度很大，引发和终止对聚合物组成无影响；

⑤稳态，要求自由基总浓度和两种自由基的浓度都不变，除引发速率和终止速率相等外，还要求两活性链端相互转变的速率相等。

#### 3. 竞聚率

定义：竞聚率是单体均聚链增长和共聚链增长速率常数之比。即： $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ ，

$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ ，它表征两个单体的相对活性。根据  $r$  值可以估计两个单体共聚的可能性和判断共聚物的组成情况。

#### 4. 共聚行为类型（见课本）

理想共聚

交替共聚

非理想共聚

有恒比点的非理想共聚

#### 5. 竞聚率的测定和影响因素

测定：首先要测定几个配料比下的共聚物组成或残留单体组成。根据共聚物中的特征基团或元素，可以选用元素分析、红外、紫外、折射率或浊度滴定来分析，残留单体组成可以用气相色谱法测定。

（1）曲线拟合法；（2）直线交点法；（3）截距斜率法；（4）积分法

影响因素：温度、压力、溶剂等。

#### 6. 单体和自由基活性的比较

乙烯基单体  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  活性次序：

X:  $\text{C}_6\text{H}_5-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}- > -\text{CN}$ ,  $-\text{COR} > -\text{COOH}$ ,  $\text{COOR} > -\text{Cl} > -\text{OCOR}$ ,  $-\text{R} > -\text{OR}$ ,  $-\text{H}$

#### 7. Q, e 概念

Q 值代表共轭效应，也就是表示单体转变成自由基的容易程度。Q 值越大，表示共轭效应越大，也就是单体转变成自由基越容易。

e 值代表极性，带吸电子取代基的烯类单体 e 为正值，带推电子取代基的烯类单体 e 为负值。

Q、e 值与单体间的共聚性质的关系如下：

（1）Q 值相差较大的单体对难以共聚；

（2）Q、e 相近的单体对易发生理想共聚；

（3）e 值相差较大的单体对易发生交替共聚。



## 第四章 聚合方法

### 1. 聚合方法

均相：本体聚合、溶液聚合

非均相：悬浮聚合、乳液聚合

### 2. 本体聚合

考点：甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯本体聚合散热问题

**2. 苯乙烯本体聚合的工业生产分两个阶段。首先于 80—85℃使苯乙烯预聚至转化率 33—35%。然后流入聚合塔，塔内温度从 100℃递升至 200℃。最后熔体挤出造粒。试解释采取上述步骤的原因。**

**2. 如何排散聚合热，维持聚合温度恒定是实施本体聚合时必须考虑和解决的主要问题。苯乙烯本体聚合的生产分段进行，是为了先在较低温度下使苯乙烯以较低聚合速率转化，有利于聚合热的排散；同时由于转化率不高，聚合体系的粘度低，也有利于排散自动加速效应带来的集中放热，以避免由局部过热导致产物分子量分布较宽以及由温度失控而引起爆聚。在聚合塔中逐渐升温聚合是为了逐渐提高单体转化率，尽量使单体完全转化，减少残余单体。**

### 3. 悬浮聚合

考点：分散剂和分散作用机理

用于悬浮聚合的分散剂可以分为水溶性有机高分子物和不溶于水的无机粉末两类。高分子分散剂的作用机理主要是吸附在液滴表面，形成一层保护膜，起着保护胶体的作用，同时还使表面张力降低，有利于液滴分散。无机粉末分散剂的作用机理是细粉吸附在液滴表面，起着机械隔离的作用。

### 4. 乳液聚合

乳化剂作用：①降低表面张力，使单体分散成细小液滴；②在液滴表面形成保护层，防止凝聚，使乳液稳定；③形成胶束，使单体增溶。

## 第五章 离子聚合

### 1. 单体和引发剂

阳离子聚合：亲电试剂，主要是 Lewis 酸，需共引发剂

阴离子聚合：亲核试剂，主要是碱金属及金属有机化合物

### 2. 阳离子聚合物的聚合度

$$\frac{1}{X_n} = \frac{k_t}{k_p[M]} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

### 3. 阴离子聚合

考点：活性阴离子聚合

### 17. 何为活性聚合物？为什么阴离子聚合可为活性聚合？

17. 活性聚合物是指在链增长反应中，活性链直到单体全部耗尽仍保持活性的聚合物，再加入单体还可继续引发聚合，聚合物的分子量继续增加。

在阴离子聚合反应中，带相同电荷的活性链离子不能发生双基终止；活性链负碳离子的反离子常为金属离子，而不是原子团，它一般不能夺取链中的某个原子或  $H^+$  而终止；活性链通过脱去  $H^-$  离子发生链终止又很困难，所以当体系中无引起链转移或链终止的杂质时，实际上是无终止聚合，即活性聚合。

### 4. 活性聚合应用

①测定阴离子聚合增长速率常数；

②合成分子量均一的聚合物，用作凝胶色谱技术测定分子量时的填料标样；

③制备带有特殊官能团的遥爪聚合物；

④制备嵌段聚合物。

### 5. 丁基锂的缔合现象和定向聚合

n-丁基锂在苯、甲苯、己烷、环己烷等非极性溶剂中有缔合现象，缔合度 2~6 不等。

### 6. 自由基聚合和离子聚合的特点比较（见课本表格）

### 7. 离子共聚

考点：取代基对单体活性的影响（活性大小比较）

带供电基团的烯类单体有利于阳离子聚合，其活性取决于取代基供电能力的大小。带吸电子基团的烯类单体有利于阴离子聚合，其活性取决于取代基吸电子能力的大小。

阳离子聚合单体的活性次序：乙烯基醚类 > 异丁烯 > 苯乙烯 > 异戊二烯

阳离子聚合单体的活性次序：—CN > —COOR > —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> > —CH=CH<sub>2</sub> > —H

## 第六章 配位聚合

### 1. 立体选择聚合与不对称选择聚合

**立体选择聚合：**单体的 R-和 S-对映体在各自特定的活性中心以相同速率进入分子链的聚合反应。

**Zeiglar-Natta** 引发剂为金属有机络合物（配合物）/过渡金属化合物的络合体系，聚合增长过程中烯烃单体的碳碳双键首先与活性中心（增长中心）的过渡金属原子（如 Ti, V, Cr, Mo, Ni）的空轨道进行配位，形成某种络合物（配合物）配位,然后进一步发生移位，使单体插入到金属—碳键之间，进行插入聚合，聚合产物呈定向立构，具有立构规整结构。所得的聚合物具有有规立构型的聚合称为有规立构聚合或立构选择聚合。

**不对称选择聚合：**对映体之一以较快的速率聚合，得到有旋光性的聚合产物。

▲立构选择聚合与不对称选择聚合均得到立构规整性高分子，属于定向聚合；

▲不对称选择聚合可得到光学活性聚合物；但导致光学活性聚合物的反应不一定是不对称选择聚合。

### 2. Ziegler-Natta 引发剂

主催化剂 — IV ~ VIII 族过渡金属化合物

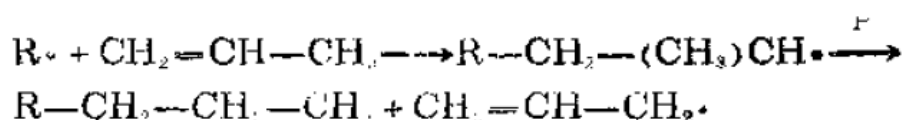
助催化剂 — I ~ III 族金属有机化合物

**Ziegler-Natta** 催化剂的发现在高分子科学发展史上具有划时代意义，它开创了聚烯烃工业的新纪元。1963 年，Ziegler 和 Natta 共获 Nobel 化学奖。

### 3. 丙烯配位聚合

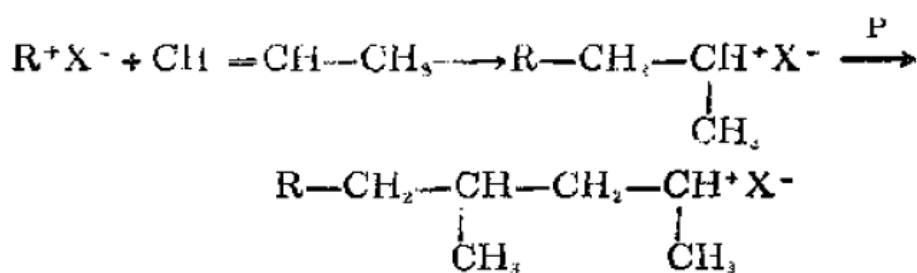
19. 试讨论丙烯进行自由基、离子和配位聚合时，能否形成高分子量聚合物的原因。

19. (1) 自由基聚合 由于丙烯上带有供电子基  $\text{CH}_3$ ，使  $\text{C}=\text{C}$  双键上的电子云密度增大，不利于自由基的进攻，故很难发生自由基聚合，即使能被自由基进攻，由于很快发生如下退化链转移

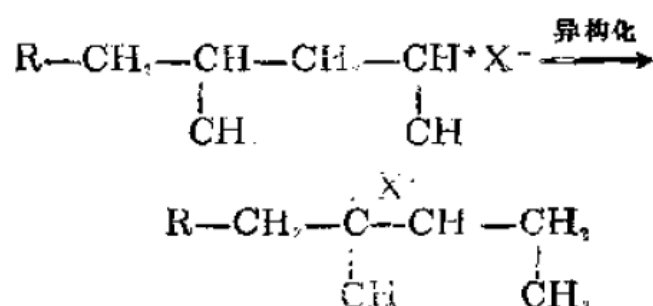


形成稳定的  $\pi$ -烯丙基自由基，它不能再引发单体聚合。

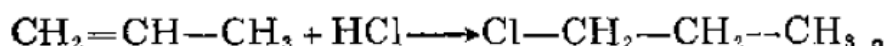
(2) 离子聚合 由于如上相同的原因，丙烯不利于  $\text{R}\cdot$  的进攻，不能进行阴离子聚合，丙烯虽有利于  $\text{R}^+$  (或  $\text{H}^+$ ) 的进攻，但由于下述原因，只能形成液体低聚物



在阳离子聚合中，增长的  $\sim\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}^+\text{X}^-$  容易重排为热力学上更加稳定的叔碳阳离子，



由于类似原因，最终形成支化低聚物，如果采用无机酸或含强亲核性负离子催化剂，往往发生加成反应形成稳定的化合物，例如



(3) 配位聚合 丙烯在  $\alpha\text{-TiCl}_3/\text{AlR}_3$  作用下发生配位聚合。在适宜条件下可形成高分子量结晶性全同聚丙烯。

## 第七章 逐步聚合

### 1. 逐步聚合

定义：无活性中心，单体官能团之间相互反应而逐步增长。绝大多数缩聚反应都属于逐步聚合。

### 2. 线型缩聚

特点：逐步、可逆

### 3. 聚合度与反应程度的关系

基团数比对聚合度的影响：

(1) 2-2 体系基团数不相等 (aAa 单体为基准, bBb 单体微过量)：

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

极限情况：r=1 或 q=0:  $\overline{X}_n = \frac{1}{1-p}$ ；

$$p=1: \overline{X}_n = \frac{1+r}{1-r}$$

(2) aAa 和 bBb 两种单体等基团数比或等摩尔比，另加微量单官能团物质 Cb，其基团数为  $N'_b$ ：

$$r = \frac{N_a}{N_b + 2N'_b}$$

(3) aRb (相当于羟基酸) 加少量单官能团物质 Cb：

$$r = \frac{N_a}{N_b + N'_b}$$

### 4. 逐步聚合与连锁聚合比较 (见课本表格)

### 5. 反应程度和平衡常数对聚合度的影响

$$\overline{X}_n = \sqrt{K} + 1 = \frac{1}{1-p} \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}}$$

7. 现以等摩尔比的二元醇和二元酸为原料于某温度下进行封管均相聚合。试问该产品最终的  $\overline{X}_n$  是多少？已知该温度下反应平衡常数为 4。

$$7. \text{ 已知 } r=1, K=4. \text{ 根据 } \overline{X}_n = \frac{1}{1-p}; \overline{X}_n = \frac{K^{1/2}}{p},$$

$$\text{得 } p = \frac{2}{3}, \overline{X}_n = 3.$$

### 6. 已知产物分子量 (产物水解后的组成)，求聚合度和反应程度。

$$\text{考点: } \overline{X}_n = \frac{1}{1-p}$$

$$\overline{X}_w = \frac{1+p}{1-p}$$

$$\text{分子量分布宽度: } \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n} = 1+p$$

22. 以  $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$  为原料合成聚酯树脂, 若反应过程中羧基的离解度一定, 反应开始时系统的 pH 为 2。反应至某一时间后 pH 值变为 4。问此时反应程度  $P$  是多少? 产物的  $\bar{X}_n$  是多少?

22. 因为离解度  $\alpha = [\text{H}^+]/[-\text{COOH}]$ , 所以

$t = 0$  时,  $\text{pH} = 2$ ,  $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ ,  $[-\text{COOH}]_0 = [\text{H}^+]/\alpha = 10^{-2}/\alpha$ 。

$t = t$  时,  $\text{pH} = 4$ ,  $[\text{H}^+]_t = 10^{-4}$ ,  $[-\text{COOH}]_t = [\text{H}^+]_t/\alpha = 10^{-4}/\alpha$ 。

$t = t$  时, 反应程度

$$P = \frac{[-\text{COOH}]_0 - [-\text{COOH}]_t}{[-\text{COOH}]_0} = \frac{10^{-2} - 10^{-4}}{10^{-2}} = 0.99。$$

23. 已知在某一聚合条件下, 由羟基戊酸经缩聚形成的聚羟基戊酸酯的重均分子量为  $18400\text{g/mol}$ , 试计算:

- (1) 已酯化的羧基百分数;
- (2) 该聚合物的数均分子量;
- (3) 该聚合物的  $\bar{X}_n$ ;
- (4) 反应中生成聚合度为上述  $\bar{X}_n$  两倍的聚合物的生成几率。

23.

(1) 已知  $\bar{M}_w = 18400$ ,  $M_0 = 100$ 。根据

$$\bar{X}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_0} \quad \text{和} \quad \bar{X}_w = \frac{1+P}{1-P},$$

求得  $P = 0.989$ 。故已酯化羧基百分数等于  $98.9\%$ 。

(2) 根据  $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + P$ , 得  $\bar{M}_n = 9251$ 。

(3) 根据  $\bar{X}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_0}$ , 得  $\bar{X}_n = 92.51$ 。

(4) 根据  $\frac{N_x}{N} = P^{x-1}(1-P)$  及  $x = 2\bar{X}_n = 185$ , 聚合度为

185 的聚合物的生成几率  $= 0.989^{184} \cdot (1 - 0.989) = 1.44 \times 10^{-8}$ 。

## 7. 逐步聚合实施方法

①熔融聚合: 聚合体系中只加单体和少量的催化剂, 不加入任何溶剂, 聚合过程中原料单体和生成的聚合物均处于熔融状态。主要用于平衡缩聚反应, 如聚酯、聚酰胺等的生产。

②溶液聚合：单体在在溶液中进行聚合反应的一种实施方法。其溶剂可以是单一的，也可以是几种溶剂混合。广泛用于涂料、胶粘剂等的制备，特别适于分子量高且难熔的耐热聚合物，如聚酰亚胺、聚苯醚、聚芳香酰胺等。分为高温溶液聚合和低温溶液聚合。高温溶液聚合采用高沸点溶剂，多用于平衡逐步聚合反应。低温溶液聚合一般适于高活性单体，如二元酰氯、异氰酸酯与二元醇、二元胺等的反应。由于在低温下进行，逆反应不明显。

③界面缩聚：界面缩聚是将两种单体分别溶于两种不互溶的溶剂中，再将这两种溶液倒在一起，在两液相的界面上进行缩聚反应，聚合产物不溶于溶剂，在界面析出。例如：己二酰氯与己二胺之界面缩聚。

8. 酚醛树脂（原料配比、区别）

①碱催化和醛过量

②酸催化和酚过量

9. 凝胶化作用

凝胶点定义：出现凝胶的临界反应程度。

凝胶点的预测：Carothers 方程

## 第八章 聚合物化学反应

1. 与小分子反应区别

聚合物基团反应的特征：用基团转化程度来描述。

2. 功能高分子

高分子催化剂、高分子试剂、高分子药物

3. 热降解

①易发生解聚的聚合物：聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚甲醛（POM）。

②易发生无规断链的聚合物：聚乙烯（PE）、聚苯乙烯（PS）（同时有断链和解聚）。

③易发生基团脱除的聚合物：聚氯乙烯（PVC）、聚醋酸乙烯酯（PVAc）、聚丙烯腈（PAN）、聚氟乙烯（PVF）。

4. 氧化降解

抗氧化剂：位阻较大的酚类和芳胺。

5. 易燃性和阻燃剂

氧指数：能够保证稳定燃烧的最低氧含量。氧指数越高，表明材料越难燃烧。