

## 高分子合成化学

### 一、课程基本信息

课程编号:	
课程中文名称:	高分子合成化学
课程英文名称:	Polymer Synthesis Chemistry
课程类别:	选修
适用专业:	应用化学、精细化工
开课学期:	春
总 学 时:	32 学时 (其中理论课 32 学时)
总 学 分:	2
预修课程 (编号):	
并修课程 (编号):	
课程简介:	以聚合反应机理为主, 着重介绍自由基聚合和逐步聚合; 在此基础之上还介绍离子聚合、配位聚合、共聚合、开环聚合和聚合物的化学反应。在强调基本概念、基本原理的前提下, 还介绍一些该领域的新发展。
建议教材:	张兴英主编, 程珏, 赵京波合编. 高分子化学. (第二版). 北京: 轻工业出版社, 2000 年
参 考 书:	[1] 潘祖仁. 《高分子化学》. 北京: 化工出版社, 1986 年 [2] 王槐三, 寇晓康. 高分子化学教程. 北京: 科学出版社, 2002 [3] 奥迪安. 聚合反应原理. 北京: 科学出版社. 1988 [4] Ravve. Principles of polymer chemistry. New York: Plenum Press, 1996

### 二、课程教育目标

高分子化学是有关高分子材料科学的一门基础课, 以无机、分析、有机化学、物理化学为前期基础知识, 并为后继课程如聚合反应工程、聚合物合成工艺、聚合物成型加工等打下理论基础。

高分子化学是研究聚合物的合成原理及其化学反应的一门学科, 通过学习使学生们能够掌握高分子化学的基本概念, 高分子化合物的合成反应原理、反应动力学、热力学, 聚合物的合成方法、以及聚合物的化学反应等内容, 并为以后的专业课学习打下必要的基础。此外还通过一些理论联系实际例子, 使学生们具备一定的分析问题和解决问题的能力。

### 三、理论教学内容与要求 (含学时分配)

#### 第一章 绪论 (3 学时)

##### 课程内容:

基本概念	1.1 高分子的基本概念
分类和命名	1.2 聚合反应
	1.3 聚合物的分类

	1.4 聚合物的命名
聚合物相对分子质量与性能	1.5 相对分子质量和相对分子质量分布
自学内容	高分子科学和工业的发展简史

基本要求:

【掌握内容】

1. 高分子基本概念:
  - 单体、高分子、聚合物、低聚物
  - 结构单元、重复单元、单体单元、链节、主链、侧链
  - 聚合度、相对分子质量
2. 聚合反应分类; 连锁聚合与逐步聚合的比较
3. 聚合物的分类
  - 按聚合物的来源分类
  - 按聚合物的性能分类
  - 按聚合物主链结构分类
  - 按反应分类
  - 按聚合物分子链形状分类
4. 常用聚合物的命名、来源、结构特征

【熟悉内容】

1. 系统命名法
2. 聚合物相对分子质量及其分布
3. 高分子化学发展历史
4. 聚合物相对分子质量及其分布对聚合物性能的影响

【扩展与提高内容】

1. 高分子化学与四大化学的关系

## 第二章 逐步聚合反应 (6 学时)

课程内容:

逐步聚合反应的分类及特征	2.1 逐步聚合反应的分类
	2.2 官能团的反应活性
线形逐步聚合	2.3 线形逐步聚合反应的机理
	2.4 线形逐步聚合反应动力学
	2.5 平衡分析
	2.6 线形逐步聚合反应的相对分子质量控制
体型逐步聚合	2.8 体型逐步聚合
	2.9 交联反应和凝胶点

基本要求:

【掌握内容】

1. 逐步聚合的基本概念:
  - 官能团、官能度、线形缩聚、反应程度、当量系数、摩尔分数
  - 体型缩聚、无规预聚物、结构预聚物、凝胶点

2. 逐步聚合反应的特征
3. 逐步聚合官能团等活性理论
4. 线形逐步聚合反应的聚合度及聚合度控制
5. 典型体型聚合物的合成反应
6. Carothers 法计算体型逐步聚合反应的凝胶点
7. 线形逐步聚合与体型逐步聚合的比较
8. 逐步聚合与连锁聚合的比较

【熟悉内容】

1. 线形逐步聚合动力学
2. 影响聚合反应动力学方程的因素

【扩展与提高内容】

1. 逐步聚合在合成聚合物材料中的地位与作用

### 第三章 自由基聚合 (8 学时)

课程内容:

聚合反应热力学	3.1 单体的聚合能力
聚合机理	3.2 自由基聚合机理
引发剂	3.3 链引发反应
动力学	3.4 聚合反应动力学
	3.5 相对分子质量和相对分子质量分布
	3.6 链转移反应
自学内容	自学内容 1 通用单体的来源
	自学内容 2 自由基聚合的进展

基本要求:

【掌握内容】

1. 自由基聚合的基本概念:
  - 聚合熵、聚合焓、聚合上限温度
  - 引发剂半衰期、残留分率、引发效率、诱导效应、笼蔽效应
  - 自动加速现象、凝胶效应、沉淀效应
  - 动力学链长、相对分子质量调节剂、阻聚现象和缓聚现象
2. 单体聚合能力: 热力学( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $T$ ,  $P$ ):
  - 动力学 (空间效应-聚合能力, 电子效应-聚合类型)
3. 自由基聚合的基元反应及特征
4. 常用引发剂的种类和符号、引发剂分解反应式、引发剂分解速率的表征方法(四个参数)
  - 聚合动力学:
    - 聚合初期: 三个假设、反应级数的变化、影响速率的四因素( $[M]$ ,  $[I]$ ,  $T$ ,  $P$ );
    - 聚合中后期的反应速率: 自动加速现象产生的原因及理论分析;
5. 相对分子质量: 动力学链长的计算、聚合度及其四个影响因素( $[M]$ ,  $[I]$ ,  $T$ ,  $P$ )
6. 链转移: 链转移类型、聚合度、动力学分析

---

【熟悉内容】

1. 热、光、辐射聚合
2. 聚合动力学研究方法
3. 自由基聚合的相对分子质量分布
4. 通用单体来源

【扩展与提高内容】

1. 活性自由基聚合进展情况，如何实现活性自由基聚合

第四章 离子型聚合 （3 学时）

课程内容：

离子聚合分类及特征	4.1 离子型聚合与自由基聚合的比较
聚合机理、引发剂、动力学、典型聚合物	4.2 阳离子聚合反应
	4.3 阴离子聚合反应
自学内容	自学内容 1 其它的阳离子聚合引发体系
	自学内容 2 其它的阴离子聚合引发体系

基本要求：

【掌握内容】

1. 离子聚合基本概念：  
阴离子聚合、阳离子聚合、活性聚合、异构化聚合
2. 阴、阳离子聚合的特征和聚合机理
3. 阴、阳离子聚合的典型单体
4. 阴、阳离子聚合的引发剂、引发剂的引发反应
5. 影响阴、阳离子聚合速率的因素
6. 阴离子活性聚合的条件及动力学
7. 典型聚合物的合成

【熟悉内容】

1. 自由基聚合与离子聚合的比较
2. 阴离子聚合的立体构型
3. 阴、阳离子聚合的其它引发剂和引发体系
4. 其它的活性聚合体系

【扩展与提高内容】

1. 活性聚合在分子设计中的应用前景

第五章 配位聚合 （2 学时）

课程内容：

配位聚合简介	5.1 聚合物的立体异构
	5.2 配位聚合与定向聚合
催化剂	5.3 Ziegler-Natta 催化剂

自学内容	Ziegler-Natta 催化剂的发展
------	----------------------

基本要求:

【掌握内容】

1. 配位聚合基本概念:  
配位聚合、络合聚合、定向聚合、立构规整性聚合物  
Ziegler-Natta 催化剂
2. 聚  $\alpha$ -烯烃、聚二烯烃的立体异构式
3. Ziegler-Natta 催化剂的组成及性质

【熟悉内容】

1. 配位聚合催化剂的发展
2. 立构规整度的测定
3. 对映体的立构选择性聚合
4. Ziegler-Natta 催化剂的发现及其对聚烯烃合成的贡献

【扩展与提高内容】

1. 聚合物的立构规整性与聚合物性能之间的关系

## 第六章 开环聚合 (2 学时)

课程内容:

热力学和动力学分析	6.1 概述
离子型开环聚合	6.2 环醚的聚合
	6.3 内酯的聚合
	6.4 环酰胺
	6.5 N-羧基 $\alpha$ -氨基酸酐
	6.6 其它有机杂环单体的聚合
	6.7 环烯烃的异位聚合
	6.8 无机或部分有机环状单体的聚合

基本要求:

【掌握内容】

1. 环状单体的开环聚合能力, 从热力学和动力学角度分析环状单体开环聚合的可能性和难易程度
2. 环醚的开环聚合, 环氧丙烷和四氢呋喃的开环聚合

【熟悉内容】

1. 内酯的聚合
2. 环酰胺
3. N-羧基 $\alpha$ -氨基酸酐
4. 其它有机杂环单体的聚合
5. 环烯烃的异位聚合

【扩展与提高内容】

## 1. 开环聚合在分子合成中的应用

### 第七章 共聚合 (4 学时)

课程内容:

共聚合基本概念、共聚物分类和命名	7.1 引言
共聚物组成及控制	7.2 共聚物的组成
	7.3 共聚物组成和转化率的关系
自由基共聚与离子型共聚	7.6 自由基共聚
	7.7 离子型共聚
自学内容	高分子合金

基本要求:

#### 【掌握内容】

1. 共聚合基本概念:  
无规共聚物、接枝共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、竞聚率、恒比点
2. 共聚物的分类和命名
3. 二元共聚组成微分方程推导及以下两方程的物理意义及使用场合

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

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

4. 理想共聚、交替共聚、非理想共聚(有或无恒比点)的定义,根据竞聚率值判断两单体的共聚类型及共聚组成曲线类型
5. 共聚组成控制方法
6. 单体和自由基活性的表示方法,取代基的共轭效应、极性效应及位阻效应对单体和自由基活性的影响
7. Q-e 值的物理意义,如何通过 Q、e 值判断两单体的共聚情况, Q-e 方程的优点与不足
8. 自由基共聚与离子型共聚的比较

#### 【熟悉内容】

1. 共聚物链结构和链段分布
2. 高分子合金的定义、制备方法、性能及应用

#### 【扩展与提高内容】

1. 共聚物改性的主要方法及典型共聚物的性能

### 第八章 聚合方法 (2 学时)

课程内容:

聚合方法简介	8.1 引言
连锁聚合实施方法	8.2 本体聚合

	8.3 溶液聚合
	8.4 悬浮聚合
	8.5 乳液聚合
逐步聚合实施方法	8.6 熔融缩聚
	8.7 溶液缩聚
	8.8 界面缩聚
聚合方法的选择	8.10 聚合方法的选择
自学内容	常用聚合物的合成

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

【熟悉内容】

1. 典型聚合物的聚合实施方法：MMA 的本体聚合；氯乙烯的悬浮聚合；醋酸乙烯的乳液聚合；聚酯的熔融缩聚；酰氯与酰胺的界面缩聚
2. 聚合方法的选择

【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

## 第九章 聚合物的化学反应 (2 学时)

课程内容：

聚合物化学反应的基本理论	9.1 聚合物的反应性及影响因素
聚合度相似的化学转变	9.2 纤维素的反应
	9.3 聚乙酸乙酯的反应
	9.4 卤化反应
	9.5 芳香烃的取代反应
	9.6 环化反应
聚合度变大的化学反应	9.7 交联反应
	9.8 接枝共聚物
	9.9 嵌段共聚物
聚合度变小的化学反应	9.10 聚合物的降解

基本要求：

【掌握内容】

1. 聚合物化学反应的基本概念：  
    几率效应、邻近基团效应
2. 聚合物与小分子反应活性的比较及影响因素
3. 典型的聚合物的化学反应  
    聚乙酸乙酯的反应

---

#### 芳香烃的取代反应

4. 聚合物交联反应：橡胶的硫化、饱和聚烯烃的过氧化物交联
5. 典型聚合物的热降解反应：PMMA, PE, PP, PVC, PS 等

#### 【熟悉内容】

1. 纤维素的反应、卤化反应、环化反应
2. 接枝共聚物的合成：  
    自由基接枝聚合：ABS、HIPS、大分子单体合成接枝共聚物  
    离子型接枝聚合
3. 氧化降解、聚合物老化机理及老化的防止与利用

#### 【扩展与提高内容】

1. 自由基聚合、阳离子聚合、基团转移聚合等在合成嵌段共聚物中的最新进展
2. 如何实现活性自由基聚合、活性阳离子聚合、活性阴离子聚合

#### 四、实验教学内容与要求（含学时分配）

##### 五、作业

每章的课后习题

##### 六、考核方式

考试

##### 七、成绩评定

最终的成绩由两部分组成：作业（20%）；结课考试（80%）。

##### 八、必要的说明

本课程采用板书及多媒体讲授形式, 同时要求同学做一定的作业, 使同学们在较少的学时内, 基本掌握高分子合成化学的内容。