

《高分子化学》各章要求及重点内容

2007 年 1 月

第一章 绪论

一、基本要求

- 1、掌握高分子化学的基本概念。
- 2、对重要的相关概念进行辨析。
- 3、掌握聚合物的分类与命名。
- 4、正确写出常用聚合物的名称、分子式、聚合反应式。

二、主要内容

1、基本概念

单体、高分子、大分子、聚合物、低聚物（齐聚物）；
结构单元、重复单元、单体单元、链节；
主链、侧链、端基、侧基；
聚合度、相对分子质量、相对分子质量分布等；
加聚反应、缩聚反应、加聚物、缩聚物、连锁聚合、逐步聚合；

2、聚合物的分类、命名及典型聚合物的命名、来源、结构特征

- 表 1-5、1-6、1-7、1-8、内容

合成高分子、天然高分子；
碳链聚合物、杂链聚合物、元素有机聚合物、无机高分子；
聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚醚、聚脲、聚砜。

3、聚合反应的分类及聚合反应式

聚合物分子式（结构式）、结构单元-重复单元的区别与联系；
聚合反应的分类及聚合反应式写法；
加成聚合与缩合聚合、连锁聚合与逐步聚合的联系与区别。

第二章 逐步聚合要求

一、基本要求

- 1、掌握逐步聚合的基本概念；
- 2、逐步聚合反应分类（从不同的角度分类）
- 3、比较线形逐步聚合与体型逐步聚合反应；
- 4、线形逐步聚合反应聚合度的计算与控制（单体等摩尔比反应与非等摩尔比反应）；
- 5、体型逐步聚合凝胶点的控制；
- 6、正确书写重要逐步聚合聚合物的合成反应式；
- 7、比较连锁聚合与逐步聚合，讨论影响两类反应速率及产物分子量的因素。

二、主要内容

1、基本概念

平衡缩聚与不平衡缩聚、线形缩聚与体型缩聚、均缩聚、混缩聚、共缩聚；
缩合聚合、逐步加聚反应（聚加成反应）、氧化偶联聚合、加成缩合聚合、分解缩聚。
官能团与官能度、平均官能度、官能团等活性理论、反应程度与转化率、当量系数与过量分率；
热塑性树脂与热固型树脂、凝胶点、结构预聚物与无规预聚物；

2、线性逐步聚合相对分子质量控制方法及其计算

（1）等物质量反应：

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-P}$$

$$\text{封闭体系: } P = \sqrt{K} / (\sqrt{K} + 1) \quad \overline{X}_n = \sqrt{K} + 1$$

$$\text{开放体系: } \overline{X}_n = \sqrt{\frac{KC_0}{Pn_w}}$$

(2) 非等物质量反应:

$aA + bB$ (过量) 体系:

$$\text{当量系数: } r = \frac{N_A}{N_B} \quad \text{过量分率: } q = \frac{N_B - N_A}{N_A} \quad \text{关系: } r = 1/(1+q)$$

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rP} \quad \overline{X}_n = \frac{q+2}{q+2(1-P)}$$

$aA + bB + C$ 体系:

$$r = \frac{N_A}{N_B + 2N_C} \quad q = \frac{2N_C}{N_A}$$

聚合度计算公式同前

3、体型逐步聚合凝胶点的控制

官能团等当量:

$$\text{平均官能度: } \overline{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i} \quad \text{凝胶点: } P_c = \frac{2}{\overline{f}}$$

官能团非等当量:

$$\overline{f} = \frac{2 \times \text{未过量官能团数}}{\text{所有分子数}} \quad \text{凝胶点: } P_c = \frac{2}{\overline{f}}$$

三、分析应用

(1) 官能团等活性理论的分析 运用 (与自由基聚合 共聚等由等活性理论比较)。

(2) 线型逐步聚合相对分子质量控制。

(4) 体型逐步聚合凝胶点控制及交联 (固化) 方法。

(3) 逐步聚合与连锁聚合的比较 (P51), 线形缩聚与体形缩聚的比较。

(4) 典型产物的合成: 表 1-6、1-7。

合成与交联: 酚醛树脂、氨基塑料、醇酸树脂、环氧树脂、不饱和聚酯、聚氨酯、聚硅氧烷。

第三章 自由基聚合

一、基本要求

- 1、掌握自由基聚合的基本概念。
- 2、运用热力学、动力学方法对单体的聚合能力、对聚合类型的选择进行分析、判断。
- 3、自由基聚合的基元反应及反应特征。
- 4、自由基聚合引发剂的种类、分子式、分解反应式和引发剂的选择。
- 5、用动力学法推导聚合反应初期聚合速率: 假设、结果及运用。
- 6、自动加速效应产生原因及运用。
- 7、相对分子质量: 公式、影响和调节相对分子质量的因素。
- 8、链转移反应的种类、作用与影响。

二、主要内容

1、基本概念

自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合、活性中心、链引发、链增长、链转移、链终止;
热引发、光引发、辐射引发、偶合终止、歧化终止;
引发剂的分解速率、半衰期、分解活化能、残留分率、引发效率、诱导分解、笼蔽效应;
诱导期、自动加速效应、凝胶效应、沉淀效应、动力学链长、自由基寿命;
链转移常数、阻聚、阻聚剂、阻聚常数、缓聚、缓聚剂、相对分子质量调节剂。

2、聚合初期反应动力学

① 微分式: $R_p = k_p (fk_d/k_t)^{0.5} [M][I]^{0.5}$

三个假设: 等活性理论、聚合度很大、自由基稳态;

使用条件: 低转化率、无链转移、双基终止、引发剂引发且 R_d 为控速一步;

关于指数的讨论 (P78): $R_p = K[M]^m[I]^n$ 其中 $m=1\sim 2$, $n=0\sim 1$;
 引发剂引发单体有影响时: $m=1\sim 1.5$; 含有单基终止时: $n=0.5\sim 1$;

② 积分式:
$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \dots_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} t$$

③ 活化能:
$$E_{Rp} = E_p + E_d/2 - E_i/2 > 0$$

3、聚合反应速率的控制

诱导期 (杂质作用)、聚合初期 (恒速)、聚合中期 (加速)、聚合后期 (减速)、匀速聚合。

4、聚合度的控制

① 无链转移:
$$\frac{1}{X_n} = \left(\frac{C}{2} + D \right) \times \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} = \left(\frac{C}{2} + D \right) \times \frac{1}{\nu}$$

② 有链转移:
$$\frac{1}{X_n} = \left(\frac{C}{2} + D \right) \cdot \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_P \frac{[P]}{[M]}$$

③ 活化能:
$$E_{Xn} = E_p - E_d/2 - E_i/2 < 0$$

三、分析应用

- (1) 单体的聚合能力及对聚合类型的选择。
- (2) 自由基聚合典型引发剂的种类、分解反应式及选择 (结合聚合反应速率控制和聚合方法选择)。
- (3) 典型自由基聚合的引发反应、链增长反应、链转移反应及链终止反应 (PS、PMMA、PVAc、PVC)。
- (4) 聚合反应初期聚合速率的推导、应用。
- (5) 自动加速效应产生原因、影响因素及控制调节。
- (6) 影响相对分子质量的因素及控制调节手段。
- (7) 自由基聚合反应的特征 (P98)。
- (8) 用自由基聚合合成的典型聚合物。

第四章 离子聚合

一、基本要求

- 1、离子聚合的基本概念。
- 2、阴、阳离子聚合常见单体、引发剂的种类及匹配。
- 3、活性中心状态、离子对平衡及影响因素。
- 4、阴、阳离子聚合基元反应式。
- 5、活性阴离子聚合的原理及应用。
- 6、用离子聚合法制备的典型聚合物。
- 7、阴阳离子聚合特点, 与自由基聚合的比较。

二、主要内容

1、基本概念

离子聚合、阳离子聚合、阴离子聚合、异构化聚合、活性聚合;
 活性中心、离子对、离子对平衡。

2、阳离子聚合

Lewis 酸引发剂、质子酸引发剂的主要类型及特点;
 主要单体类型、典型的引发、增长、转移反应;
 异构化聚合的主要原因及主要类型;
 典型工业品种: 聚异丁烯、丁基橡胶。

3、阴离子聚合

四种类型引发剂的主要品种、反应、特点;
 主要单体、单体与引发剂的匹配 (P126);
 典型阴离子聚合的引发、增长、终止反应;
 活性阴离子聚合的特点 (P134)、计量聚合 (P134) 及应用 (P135);
 典型工业品种: SBS、双端丁羟胶。

三、分析应用

- (1) 离子聚合活性中心状态及对聚合反应速率、聚合物结构的影响，影响离子对平衡移动的因素。
- (2) 引发剂与单体的匹配。
- (3) 离子型聚合与自由基聚合的比较（P135，尤其是对第5条的解析）。

第五章 配位聚合

一、基本要求

- 1、聚合物的立体异构概念、命名及立构规整度
- 2、配位聚合与定向聚合的基本概念、对重要的相关概念进行辨析。
- 3、Ziegler-Natta 催化剂的主要种类及主要组成。
- 4、掌握配位聚合机理简要内容。

二、主要内容

1、基本概念

立体异构、立构规整度、配位聚合、定向聚合、Ziegler-Natta 催化剂、易位聚合。

2、聚合物的立体异构

3、Ziegler-Natta 催化剂

典型的 Ziegler 催化剂、Natta 催化剂组成、相态及用途；
两组分 Ziegler-Natta 催化剂的主要组成；
三组分 Ziegler-Natta 催化剂的主要特点，第三组分的主要类型和作用；
载体型 Ziegler-Natta 催化剂的主要特点，典型的载体；
茂金属催化剂的主要组成与特点；
后过渡金属催化剂。

三、分析应用

- (1) 聚合物的立体异构现象及命名。
- (2) 配位聚合与定向聚合。
- (3) Ziegler-Natta 催化剂的主要种类、主要组成及特点。
- (4) 用配位聚合合成的典型聚合物。

第六章 开环聚合

单体开环聚合能力（从动力学和热力学分析）。

第七章 共聚合

一、基本要求

- 1、共聚合基本概念，共聚反应类型、命名及特点，共聚物类型与命名
- 2、共聚组成微分方程（基本假设、用摩尔浓度、摩尔分率表示的组成公式）
- 3、典型共聚的名称，共聚组成曲线，特点。
- 4、影响共聚组成的因素，共聚组成控制方法。
- 5、单体与自由基相对活性判断标准，影响因素与规律，Q-e 方程的应用。
- 6、离子型共聚的特点，与自由基共聚的比较。

二、主要内容

1、基本概念

均聚合、共聚合、自由基共聚、离子共聚；
无规共聚（物）、交替共聚（物）、嵌段共聚（物）、接枝共聚（物）；
共聚组成、共聚组成方程、共聚组成曲线、理想（恒比）共聚、（有恒比点的）非理想共聚；
竞聚率、前末端效应、解聚效应、络合效应、共轭效应、极性效应、Q-e 方程。

2、共聚组成微分方程

$$\textcircled{1} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \times \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

- 五个假设：无解聚效应、无前末端效应、等活性、聚合度很大、稳态；
- 瞬时性

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

$$\textcircled{3} \text{恒比点: } d[M_1]/d[M_2] = [M_1]/[M_2] \text{ 或 } F_1 = f_1 \Rightarrow \boxed{\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1-r_2}{1-r_1}} \text{ 或 } \boxed{F_1 = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}}$$

3、典型的共聚类型

名称、竞聚率、共聚组成微分方程、共聚组成图、主要特点……

4、共聚物组成与转化率

随转化率提高，体系中单体瞬时组成、共聚物瞬时组成、共聚物平均组成的变化趋势；
合成组成均匀共聚物的控制方法。

5、单体参与共聚的能力

单体与自由基相对活性判断标准，影响因素与规律；
竞聚率的意义、应用及影响因素；
Q-e 方程的作用。

6、离子共聚

离子共聚的单体对特点；
影响离子共聚的主要因素（结合离子聚合特点）。

三、综合应用

- (1) 利用竞聚率、共聚组成方程对典型的共聚类型进行分析。
- (2) 共聚物制备组成均匀共聚物的主要方法及应用。
- (3) 单体参与共聚能力、活性大小的判断、分析（结合自由基聚合一章中单体聚合能力的分析）。
- (4) 自由基共聚与离子共聚的比较（P216）。
- (5) 典型的共聚物合成方法（聚合机理、方法等）。

如：SBR、EPR、EPT、IIR、NBR、SBS、SIS、ABS、HIPS、LLDPE、苯乙烯-顺丁烯二酸酐交替共聚物

第八章 聚合方法

- 1、链锁聚合四种主要聚合方法（基本组成、优缺点）。
- 2、逐步聚合四种主要聚合方法（基本组成、优缺点）。
- 3、聚合方法的选择及主要工业品种的制备（P242）。

第九章 聚合物的化学反应

- 1、基本概念：几率效应、邻近基团效应、相似转变、聚合度变大的反应、聚合度变小的反应、降解、解聚、无规断链、老化、功能高分子。
- 2、聚合物的化学反应特征及影响因素
- 3、重要的聚合物的相似转变反应：纤维素的反应、聚醋酸乙烯的反应、苯乙烯类离子交换树脂
- 4、重要的聚合度变大的反应：硫磺的交联、过氧化物交联、SBS、HIPS, ABS
- 5、重要的降解反应：PMMA, PE, PP, PVC