

高分子化学

一、课程基本信息

课程编号:	课程编号请不要填写
课程中文名称:	高分子化学
课程英文名称:	Polymer Chemistry
课程类别:	必修
适用专业:	高分子材料、精细化工
开课学期:	秋
总学时:	56 学时 (其中理论课 56 学时)
总学分:	3.5
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线, 着重介绍了自由基聚合和逐步聚合, 在此基础上还介绍了离子聚合、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, 还体现了该领域发展的时代性和先进性。
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] 复旦大学高分子科学系集体编写, 《高分子化学》. 上海: 复旦大学出版社出版, 1995 年 [2] 潘祖仁. 《高分子化学》. 北京: 化工出版社, 1996 年 [3] G.Odian (美国). 《Principles of Polymerization》(第二版) 的中译本. 北京: 科学出版社, 1987 年

二、课程教育目标

高分子化学是研究高分子化合物合成和反应的一门科学, 是高分子科学与工程专业学生必修的一门专业基础课。它以无机化学、有机化学、物理化学和分析化学等四大化学为基础, 同时也为后继的专业课程打下必要的理论基础。

本课程主要学习有关高分子化合物的基本概念, 高分子化合物的合成反应原理、反应动力学、聚合方法, 以及高分子化合物的进一步深化反应等内容, 并对高分子领域发展的历史背景、重大事件和研究前沿给以承上启下的介绍。

本课程将通过教书育人的教学指导思想、准确的教学内容、多种多样的教学方法实现培养高素质人才的目的。在思想上培养学生热爱祖国、热爱科学、奋发向上、积极进取的精神, 在专业上培养学生牢固地掌握高分子化学的基础知识, 学会分析问题的思路和方法, 提高解决问题的能力。

三、理论教学内容与要求 (含学时分配)

第一章 绪论 (4 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 聚合反应分类及比较
	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、端基、侧基

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

2. 描述高分子化学是什么

3. 想象高分子化学今后能引起兴趣或有重大突破的发展方向

第二章 逐步聚合反应 （8 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
	2.7 线形聚合反应中的相对分子质量分布
体型逐步聚合	2.8 体型逐步聚合
	2.9 交联反应和凝胶点
逐步共聚合	2.10 逐步共聚合反应

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、凝胶化作用、凝胶点

2. 逐步聚合反应的分类及典型聚合物的命名
3. 逐步聚合反应的特征
4. 逐步聚合官能团等活性理论
5. 线形逐步聚合反应的聚合度及聚合度控制
6. 典型体型聚合物的合成反应
7. Carothers 法计算体型逐步聚合反应的凝胶点
8. 线形逐步聚合与体型逐步聚合的比较
9. 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. 相对分子质量分布
3. 影响聚合反应动力学方程的因素
4. 统计法计算体型逐步聚合反应凝胶点
5. 逐步共聚合
6. 共聚反应的类型

【扩展与提高内容】

1. 逐步聚合在合成高性能聚合物材料中的地位与作用

第三章 自由基聚合 (12 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(ΔE , ΔS , 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)、引发剂选择原则
 5. 聚合动力学：
聚合初期：三个假设、四个条件、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的研究：自动加速现象产生的原因及理论分析；
聚合反应类型
 6. 相对分子质量：动力学链长的计算、聚合度及影响其的四因素(M , I , T , P)
 7. 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. 聚合反应速率常数的测定
3. 聚合动力学研究方法
4. 自由基聚合的相对分子质量分布
5. 通用单体来源
6. 自由基聚合进展。

【扩展与提高内容】

1. 论述假设条件在动力学公式推导中的作用，条件的变化对公式的影响
2. 活性自由基聚合进展情况，如何实现活性自由基聚合，发展前景如何

第四章 离子型聚合 （6 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
	自学内容 3 其它的活性聚合

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. 原子或基团重排的阳离子异构化聚合

-
7. 阴离子活性聚合的条件及动力学
 8. 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. 假阳离子聚合
3. 阴离子聚合的立体构型
4. 链重排的阳离子异构化聚合
5. 阳离子绝对速率常数的测定
6. 阴离子聚合的氢转移反应
7. 阴、阳离子聚合应用的其它引发剂和引发体系
8. 其它的活性聚合体系

【扩展与提高内容】

1. 阴离子聚合与其它活性聚合的区别
2. 活性聚合在分子设计中的应用前景

第五章 配位聚合 (6 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
主要配位聚合物的工业实施	5.4 丙烯配位聚合
	5.5 二烯烃的配位聚合
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、立构规整形聚合物
Ziegler-Natta 催化剂、单金属机理、双金属机理
2. 聚 α -烯烃、聚二烯烃的立体异构式
3. Ziegler-Natta 催化剂的组成及性质
4. 配位聚合催化剂的发展
5. 丙烯配位聚合的催化剂

【熟悉内容】

1. 立构规整度的测定
2. 单金属、双金属机理内容
3. 影响 Ziegler-Natta 催化剂活性的因素
4. 对映体的立构选择性聚合
5. 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. 茂金属催化剂的结构，用茂金属催化剂合成的主要工业化聚合物
2. 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 α -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
其它开环聚合	6.9 共聚反应
	6.10 自由基开环聚合反应

基本要求：

【掌握内容】

1. 环状单体的开环能力，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. 环醚的聚合
2. 内酯的聚合
3. 环酰胺
4. N-羧基 α -氨基酸酐
5. 其它有机杂环单体的聚合
6. 环烯烃的异位聚合
7. 共聚反应
8. 自由基开环聚合

【扩展与提高内容】

1. 热力学分析与动力学分析在高分子化学中的应用

第七章 共聚合 （8 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
影响共聚组成的因素	7.4 共聚组成方程的讨论

共聚物的序列结构	7.5 共聚组成的序列结构
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
	共聚物组成的统计微分方程

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对的共聚类型及共聚组成曲线类型、序列结构

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. 影响竞聚率的因素和竞聚率测定方法

2. 共聚物链结构和链段分布

3. 多元共聚

4. 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突出性能

2. 分析形成离子型共聚与自由基共聚异同点的理论基础

第八章 聚合方法 （4 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
	8.9 固相缩聚
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；反相微乳液聚合；反相超微乳液聚合

第九章 聚合物的化学反应 (6 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
功能高分子	9.11 功能高分子

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. 光致交联固化
3. 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
4. 氧化降解、聚合物老化机理及老化的防止与利用
5. 功能高分子的定义及主要种类

【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

每章的课后习题及教师自选的附加习题

六、考核方式

考试

七、成绩评定

最终的成绩由四部分组成：作业（10%—15%）；平时测验练习（15%）；教学互动（10%—15%）；期末考试（60%）。

八、必要的说明

本课程实行因材施教与教师挂牌授课相结合的教学改革方式，旨在培养高素质的人才。授课教师在保持同样教学大纲、教学进度的前提下，在教学方式和学生能力培养上各有特点。因此，结合各自的特点在作业和教学互动成绩所占比例上会略有不同。

