

北化《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)

《高分子化学》习题课

(2010年1月7日)

程 珏

一、高分子化学的知识体系及相互联系

绪论 (第一章)

高分子化合物的基本概念
聚合反应分类
聚合物分类及命名

连锁聚合
(第三章
第四章
第五章
第七章)

开环聚合
(第六章)

逐步聚合
(第二章)

聚合物的
化学反应
(第九章)

开环动力问题
热力学、动力学
酸或碱引发聚合

聚合反应实施方法 (第八章)

各章的共同的主线:

单体——种类、结构、活性

自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合、配位聚合、开环聚合、共聚合、逐步聚合

引发剂——种类、结构、反应

自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合、配位聚合、开环聚合、逐步聚合

聚合反应机理

自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合、逐步聚合

聚合速率和聚合度

自由基聚合、活性阴离子聚合、逐步聚合

典型的聚合物

自由基聚合、活性阴离子聚合、阳离子聚合、共聚合、逐步聚合

三、各章的基本要求及重点内容

1. 绪论 (第一章)

高分子化合物的基本概念

单体、高分子化合物;
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
加聚反应、缩聚反应、连锁聚合、逐步聚合

聚合物分类及命名 (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

聚合反应分类及聚合反应式

加成聚合与缩合聚合、连锁聚合与逐步聚合的联系与区别

2. 自由基聚合 (第三章)

基本概念

自由基聚合

双基终止，单基终止，偶合终止，歧化终止

诱导期，恒速期，加速期，加速期

半衰期，残留分率，引发剂效率，诱导分解，笼蔽效应

自动加速现象，凝胶效应，沉淀效应

动力学链长，链转移反应，链转移常数，分子量调节剂

自阻聚作用

本体聚合，溶液聚合，悬浮聚合，乳液聚合，均相成核
与异相成核

基本内容

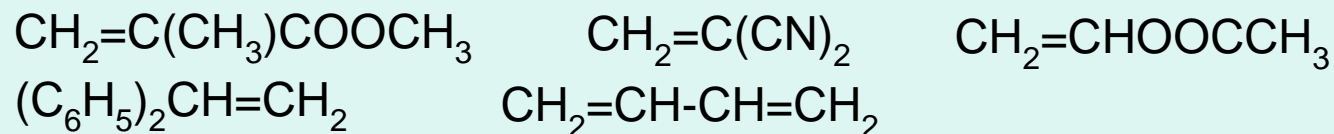
单体的聚合能力及对聚合类型的选择

热力学：取代基对聚合反应热的影响

动力学：单体对聚合反应类型的选择性

例题：测试一

下列单体能否进行聚合？并指出聚合反应机理，简单说明理由



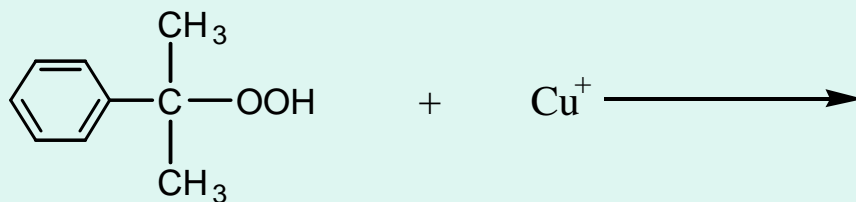
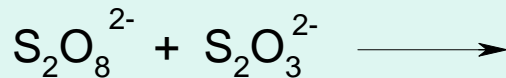
典型单体：

丙烯、氯乙烯、醋酸乙烯、共轭烯烃、强极性取代基烯烃、异丙烯、二乙烯基苯

引发剂及引发方式:

类型, 活性及效率, 选择: 引发剂的选择及正确书写引发反应式

判断引发剂活性的四个参数, 引发剂活性小于1的原因 (诱导分解和笼弊效应)



BPO分解

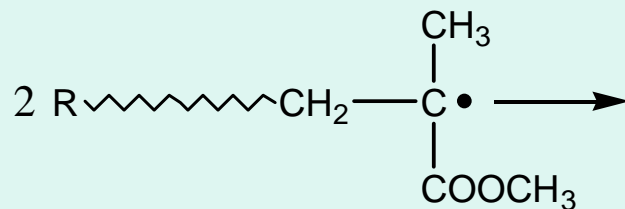
AIBN分解

聚合机理与特征:

机理：引发、增长、终止、转移

终止方式：PS, PMMA, PVAc, PVC

特征：慢、快、速



北化《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)

聚合初期反应动力学—— R_p

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

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： $R_p = K[M]^m[I]^n$ 其中 $m=?$, $n=?$ ；

② 积分式：

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} t$$

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

④ 影响聚合反应速率的因素

单体浓度、引发剂浓度、温度（阻聚剂）

聚合初期反应动力学—— \bar{X}_n

① 无链转移:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \left(\frac{C}{2} + D\right) \times \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} = \left(\frac{C}{2} + D\right) \times \frac{1}{\nu}$$

动力学链长

② 有链转移:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \left(\frac{C}{2} + D\right) \cdot \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_P \frac{[P]}{[M]}$$

③ 活化能:

$$E_{\bar{X}_n} = E_p - E_d / 2 - E_i / 2 < 0$$

④ 影响聚合度的因素:

单体浓度、引发剂浓度、温度、分子量调节剂

链转移

向引发剂的转移——诱导分解
向单体的转移——PVC
向特殊物质的转移——分子量调节剂
向大分子的链转移——HIPS, LDPE
转移后形成稳定自由基
——阻聚与缓聚

聚合中期动力学——自动加速现象

聚合中期的自动加速现象：

现象及概念

产生的原因

例如：凝胶效应

沉淀效应

典型聚合物：PS, PMMA, PVC

北化《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地（www.e-studysky.com）

主要工业化聚合物：

例如：

PVC、PS、PAM、PMMA、LDPE、HIPS、E-SBR

3. 离子聚合 (第四章)

阳离子聚合单体：异丁烯、烷基乙烯基醚、共轭二烯烃
例如：丙烯不能阳离子聚合，只能配位聚合

阳离子聚合引发剂：

引发剂的选择及正确书写引发反应式

活性中心以多种状态存在，活性中心的状态影响聚合反应速率、聚合物的微观结构

例如： H_2SO_4 , HClO_4 , $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 + \text{RCl}$, $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$

聚合机理与特征：

例如：快引发、快增长、速终止、易转移

聚合动力学：

假阳离子聚合、异构化聚合、低温聚合

主要工业化聚合物：聚异丁烯 (PIB)、丁基橡胶 (IIR)

北化《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)

阴离子聚合单体：有吸电子取代基的单体，共轭二烯烃

阴离子聚合引发剂：类型、特点

例如：锂，钠，正丁基锂的引发反应，萘锂（钠）的引发反应

特点：活性中心以多种状态存在，主要影响因素

聚合机理与特征：快引发、慢增长、无终止（活性阴离子聚合）

聚合速率：与单体和引发剂浓度分别呈一次方关系，影响聚合反应速率的因素

例如：温度、溶剂极性、单体浓度、引发剂浓度影响聚合反应速率

聚合物 X_n ：

活性聚合聚合度 = 单体浓度/活性中心浓度

影响聚合物分子量的因素是单体和活性中心的相对浓度

主要聚合物：S-SBR、SBS、丁钠橡胶、丁羟胶

北化《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)

4. 配位聚合 (第五章)

基本概念：立体异构、配位聚合、定向聚合、Ziegler-Natta催化剂

配位聚合单体： α -烯烃、共轭烯烃（丙烯只能配位聚合得到聚合物）

配位聚合催化剂：类型,活性,

例如：典型的Ziegler催化剂、Natta催化剂组成、相态及用途；

Z-N催化剂种类与活性

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；

载体型Ziegler-Natta催化剂的主要特点；

茂金属催化剂的主要组成与特点；

聚合机理与特征：单金属与双金属模型的论点与不足

主要聚合物：PP、HDPE、LLDPE、EPR、顺丁橡胶（cis-BR）、

配位聚合立体异构现象：立体异构形式

5. 共聚合 (第七章)

共聚组成微分方程

$$\textcircled{1} \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \times \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad \text{五个假设}$$

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

共聚组成曲线

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

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。

离子共聚

单体对离子共聚的选择性

6. 逐步聚合 (第二章)

1、基本概念

缩合与缩聚；均缩聚，混缩聚与共缩聚；平衡缩聚与不平衡缩聚；线形缩聚与体形缩聚；官能团与官能度；官能团的等活性概念；转化率与反应程度；封闭体系与开放体系；当量系数与过量分率；热塑性树脂与热固性树脂；无规交联热固性树脂与结构可控热固性树脂；凝胶化与凝胶点；平均官能度
熔融缩聚，溶液缩聚，界面缩聚与固相缩聚

2、基本内容

线形逐步聚合

(1) 等摩尔反应:

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

封闭体系: $\overline{X}_n = \sqrt{K} + 1$

$$P = \sqrt{K} / (\sqrt{K} + 1)$$

$$P = \sqrt{K} / (\sqrt{K} + 1)$$

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

(2) 非等摩尔反应:

aAa + bBb (过量) 体系:

当量系数: $r = \frac{N_A}{N_B}$ 过量分率: $q = \frac{N_B - N_A}{N_A}$

aAa + bBb + Cb 体系:

当量系数: $r = \frac{N_A}{N_B + 2N_{B'}}$ 过量分率: $q = \frac{2N_{B'}}{N_A}$

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

影响聚合物分子量的主要因素

线形逐步聚合的实施方案

熔融缩聚、溶液缩聚、界面缩聚、固相缩聚

工业化品种（线形缩聚）：

涤纶, 尼龙, 聚氨酯

体形逐步聚合

无规预聚物：碱催化酚醛树脂、醇酸树脂

结构预聚物：环氧树脂、不饱和聚酯、聚氨酯

预聚物的固化

体形逐步聚 合凝胶点的控制

平均官能度：

官能团等当量：
$$\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$$

官能团非等当量：
$$\bar{f} = \frac{2 \times \text{未过量官能团数}}{\text{所有分子数}}$$

凝胶点：
$$P_c = \frac{2}{\bar{f}}$$

7. 聚合物的化学反应（第九章）

影响大分子反应的主要因素：

物理因素和化学因素——聚合物结晶、溶解性、几率效应、邻近基团效应（具体例子）

大分子的化学反应：

从VC到 维尼纶；离子交换树脂

交联：NR，PE，PP，EPR

解聚(PMMA, PMeSt)，无规断链(PE, PP)，取代基脱除(PVC, PVAc)

四、期末考试题型及分数分配

填空题 (18分)

完成下列反应或写出聚合物的合成反应式 (22分)

指出适合引发下列**A**类单体聚合的**B**类引发剂(可重选)，并指出相应的反应机理。
(6分)

概念辨析 (16分)

五(9)、六(13)、七(16)、计算综合题