

## 高分子化学

### 一、课程基本信息

课程编号:	PSE2250T
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：**

## 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。

## 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：

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

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) 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。
- (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  $\alpha$ -烯烃、聚二烯烃的立体异构式
3. Ziegler-Natta 催化剂的组成及性质
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 $\alpha$ -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
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 $\alpha$ -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分子化学中的应用

第七章 共聚 (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。