

# 高分子化学 复习课

2024.6.11

- 第一章 绪论

(基础知识穿插在各个章节中)

- 第六章 聚合物的化学反应

**高分子的化学反应类型**：聚合度不变的反应、聚合度增大的反应、聚合度减小的反应

## 第二章 逐步聚合

- 逐步聚合反应的分类
- 缩聚反应和其他逐步聚合反应常用的单体：乙二醇、丁二醇、双酚A、己二酸、邻苯二甲酸酐……
- 线型缩聚反应特征、影响反应的因素
- 反应程度、平衡常数与平均聚合度的关系： $\bar{x}_n = \frac{1}{1-P}$ 、**封闭体系**、**非封闭体系**
- 线型缩聚反应动力学
- **线型缩聚物对相对分子量的控制**： $\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$ 
  - (1) 单官能团非等物质量比  $r = \frac{n_a}{n_b}$
  - (2) 加入单官能团物质封锁端基：
    - ①等物质的量比的  $a-R-a \sim b-R'-b$  体系  $r = \frac{n_a}{n_b+2n_c}$ ；
    - ②  $a-R-b$  自缩聚体系  $r = \frac{n_a}{n_b+n_c}$
- 体型缩聚常见单体
- **凝胶点计算：Carothers法**

- 第三章 自由基聚合

(自由基聚合的常见单体；基元反应、终止反应类型；反应特征；聚合热力学；聚合反应动力学（引发剂类型、引发剂分解动力学）；自由基聚合速率方程；温度对聚合速率、聚合度的影响；自动加速现象；链转移反应对聚合度的影响；自由基聚合的四种方法的特征及其在工业生产中的应用)

- 自由基聚合的常见单体：乙烯、苯乙烯、氯乙烯、丙烯酸……
- 自由基的结构与活性
- 基元反应、终止反应类型：偶合终止 $\bar{x}_n = 2\nu$ 、歧化终止 $\bar{x}_n = \nu$
- 自由基聚合反应特征
- 聚合热力学
- 引发剂类型：偶氮类AIBN、有机过氧化物类BPO、无机过氧化物类……
- 引发剂分解动力学：引发剂的活性—— $k_d$ 、半衰期 $t_{1/2}$   

$$R_p = k_p \left( \frac{f k_d}{f k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$
- 自由基聚合速率方程：
- 温度对聚合速率、聚合度的影响；自动加速现象；链转移反应对聚合度的影响；自由基聚合的四种方法的特征及其在工业生产中的应用)

- 自动加速现象:转化率-时间曲线、凝胶效应、沉淀效应
- 链转移反应对聚合度的影响
- 自由基聚合的四种方法：本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合的机理（聚合场所、聚合过程等）、特征（优缺点）、对比及其在工业生产中的应用（包括各聚合方法生产的产品的类型、优缺点以及生产的工艺过程等）

## 第四章 离子、开环及受控聚合反应

- 正离子聚合常见单体：异丁烯、1,3-丁二烯、四氢呋喃……
- 正离子聚合引发剂：强质子酸、路易斯酸（ $\text{BF}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ ……）
- 正离子聚合反应机理（各基元反应机理、活性中心类型及其对聚合反应活性的影响）、特征
- 负离子聚合常见单体：苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈……
- 负离子聚合引发剂： $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 、萘钠催化剂、 $\text{RMgX}$ ……
- 负离子聚合反应机理
- 活性聚合：特征、引发剂、制备的聚合物的特点或种类
- 聚合反应动力学
- 自由基聚合与离子型聚合的比较
- Ziegler-Natta催化剂

## 第五章 共聚合反应

- 共聚合反应类型：无规、交替、嵌段、接枝
- 二元共聚物组成微分方程：共聚反应的四个假定、 $f_1$ 和 $F_1$ 的含义
- 竞速率的意义、通过 $r_1$ 、 $r_2$ 判断共聚物组成曲线特征和共聚反应类型或者根据共聚反应类型推测 $r_1$ 、 $r_2$ （交替共聚、理想恒比共聚、有恒比点的共聚  $F_1 = f_1 = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$ 、无恒比点的共聚、嵌段共聚）
- 单体活性与自由基活性
- 可以根据Q、e值判断两个单体的共聚反应情况（无法共聚、理想共聚、交替共聚）