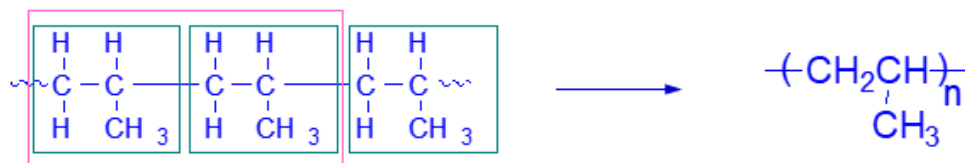


第一章绪论
第二章逐步聚合反应
第三章自由基聚合反应
第四章离子、开环及受控聚合反应
第五章共聚合反应
第六章聚合物的化学反应
第七章聚合物链的结构
第八章非晶态聚合物
第九章结晶态聚合物
第十章高分子的溶液性质
第十一章聚合物的力学性能
第十二章聚合物的电与热性能

第一章绪论

1. 重复结构单元，高分子，聚合度，相对分子质量的概念

- 重复结构单元：又称结构单元，重复单元，链节或恒等周期，是聚合物中化学组成相同的最小单位。（重复组成高分子分子结构的最小的结构单元。）



- 高分子：聚合物分子或大分子，具有高的相对分子量，其结构必须是由多个结构单元重复连接而成，并且这些结构单元实际上或概念上是由相应的小分子衍生而来。（当一个化合物的相对分子质量足够大，以至多一个链节或少一个链节不会影响其基本性能）
- 聚合度（n、DP）：聚合物分子所含重复单体单元的数目。
- 相对分子质量（M）：高分子化合物的相对分子质量为聚合度的整数倍。（ $M = DP \times M_0$ ）

2. 热塑性聚合物和热固性聚合物

- 热塑性聚合物：具有加热后软化、冷却时固化、可再度软化等特性的塑料。热塑性塑料中树脂分子链都是线型或带支链（支化）的结构，分子链之间无化学键产生，加热时软化流动，冷却变硬的过程是物理变化。热塑性聚合物的特性是绝缘导热；导电导热；可回收再利用。

线形高分子



支化高分子



- 热固性聚合物：指在分子间通过化学交联成为体型结构的聚合物。交联反应是不可逆的,所以其加工特点是只能一次成型，而不能以同一方式再次加工。热固性聚合物由于化学交联稳定，故只能被溶剂溶胀，而不能溶解、不熔融。

网状高分子（体形高分子）



3. 高分子按用途分类

- 塑料：塑料是在**玻璃态**下使用的高分子材料。在一定温度、压力下可塑制成型，在常温下能保持其形状不变。以树脂为主要成分。
- 纤维：外观上为纤维状，弹性模量很高。对温度的敏感性较低，尺寸稳定性良好。
- 橡胶：具有良好的延伸性和回弹性，弹性模量较低。大多为热固性高分子。
- 涂料：在一定条件下能成膜，对基材起到装饰和保护作用。大部分高分子均可用作涂料。
- 胶粘剂：对基材有很高的粘结性，通过其可将不同材质的材料粘合在一起。
- 功能高分子：是一些具有特殊功能的高分子，如导电性、感光性、高吸水性、高选择吸附性、药理功能、医疗功能等。

4. 功能高分子分类



5. 常见聚合物英文缩写

聚乙烯	PE
聚丙烯	PP
聚氯乙烯	PVC
聚苯乙烯	PSt
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA
聚对苯二甲酸乙二醇酯	PET

6. 连锁聚合的特点，逐步聚合的特点

烯类单体的加聚反应一般为连锁聚合；大多数缩聚反应为逐步聚合。

○ 连锁聚合：

1. 聚合需要**活性中心**，如自由基、阳离子、阴离子等，因此有自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合之分。
2. 聚合过程由**链引发、链增长、链终止**等基元反应组成。
3. 聚合过程中**相对分子质量变化不大**，体系始终由单体、高分子量聚合物和引发剂组成。没有分子量递增的产物。
4. 单体**转化率随时间增加**。

○ 逐步聚合：

1. 低分子单体通过**官能团间的缩合**逐步形成大分子。体系由单体和分子量递增的一系列中间产物组成。
2. 每一步反应的速率和活化能基本相同。
3. 反应初期大部分单体很快形成低聚物，**短期内转化率很高**。随后低聚物相互反应，分子量缓慢上升。
4. 大部分是平衡反应。

7. 分子量的多分散性，平均分子量的表示方法

即使高分子的平均分子量相同，但其分散性不一定相同。

- 分子量的多分散性：高分子不是由单一分子量的化合物组成，而是分子量不等的同系物的混合物，存在一定的分布或多分散性。
- 平均分子量：可分为数均分子量、质均分子量、Z均分子量、粘均分子量。其中尤以**数均分子量最为常用**。
 - 数均分子量：（样品中所含聚合物分子总数为 n ，总质量为 w ）

$$\overline{M}_n = \sum N_i M_i = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{w}{n}$$

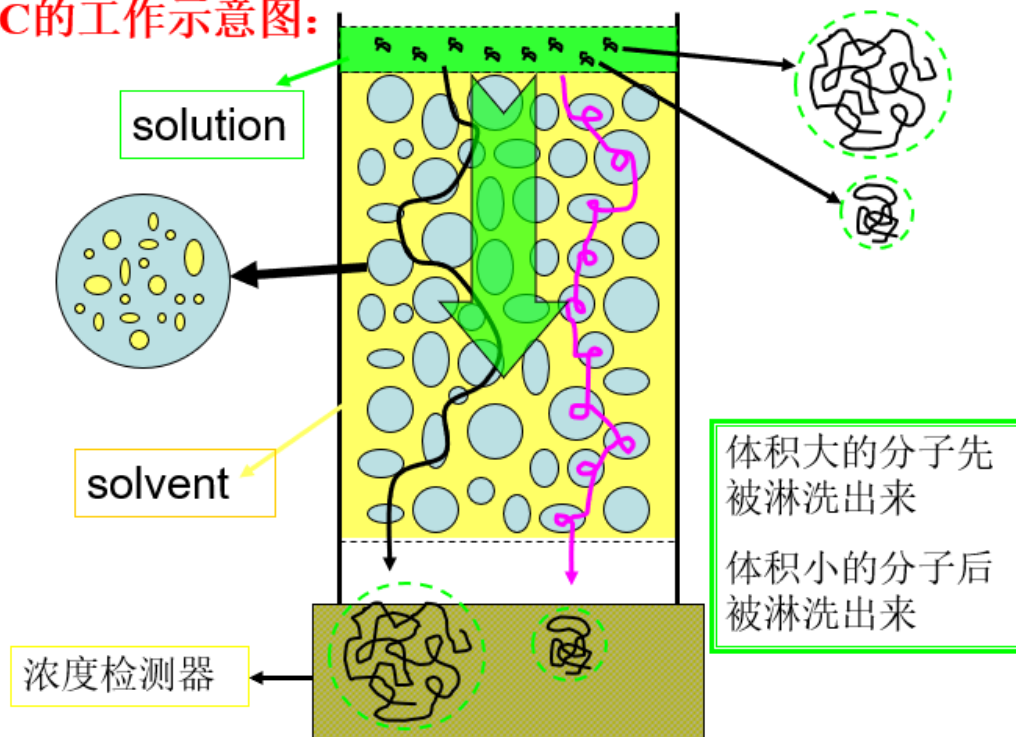
$$\overline{M}_n = \sum N_i M_i = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = w/n$$

8. 凝胶渗透色谱(GPC)分离机理

溶质的淋出体积与其分子量有关，分子量越大，其淋出体积越小

分子量越小，**分子的体积越小**，在流动过程中，不仅会从载体间较大空隙通过，还会从载体内部的小孔通过，**经过的路程长**；而**体积大的大分子量的分子**只能从载体间的空隙通过，**经过的路程短**，所以**最大的分子会最先被淋洗出来**。

GPC的工作示意图:



(5) IUPAC系统命名法

(1) 确定重复结构单元;

(2) 按规定排出重复结构单元中的二级单元循序: 规定主链上带取代基的C原子写在前, 含原子最少的基团先写;

(3) 给重复结构单元命名: 按小分子有机化合物的IUPAC命名规则给重复结构单元命名;

(4) 给重复结构单元的命名加括弧, 并冠以前缀“聚”。

括弧必不可少

第二章逐步聚合反应

1. 逐步聚合反应类型

◦ 一般是指低分子化合物经过多次逐步进行的相似的化学反应形成大的分子链的过程。

- 缩合聚合、逐步加成、开环聚合

2. 缩聚反应特征和类型

- 聚合反应是由单体和单体、单体和聚合中间产物以及聚合中间产物分子之间通过功能基反应逐步进行的；
 - 每一步反应都是**相同功能基之间的反应**，因而每步反应的**反应速率常数和活化能都大致相同**；
 - 单体以及聚合中间产物任意两分子间都能够发生反应生成聚合度更高的产物；
 - 反应的**可逆性平衡性**。
 - 反应中有小分子脱出。
- 其中聚合体系中**单体分子以及聚合物分子之间都能相互反应生成聚合度更高的聚合物分子**是逐步聚合反应**最根本的特征**，可作为逐步聚合反应的判据。

3. 平均官能度的概念和计算

- 单体官能度 (f)：单体分子所含的参与聚合反应的功能基或反应点的数目。

$f \geq 2$ 才能发生逐步聚合反应 当 $f=2$ 时，聚合反应中分子链向两个方向增长，得到线形聚合物；

当 $f > 2$ 时，分子链可向多个方向增长，可能得到支化甚至交联的聚合物。

- 平均官能度 (\bar{f})：聚合反应体系中实际上能参与聚合反应的功能基数相对于体系中单体分子总数的平均值。
- 计算：（假设体系含A、B两种功能基； N_i ：官能度为 f_i 的单体分子数）

- 当 $n_A = n_B$ 时，所有A、B官能团都能发生参与聚合反应，因此 \bar{f} 等于体系中功能基总数相对于单体分子总数的平均值

$$\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{N_i}$$

- 当 $n_A \neq n_B$ 时，体系中多余的功能基并不会参与聚合反应，实际上能参与聚合反应的功能基是**量少功能基数目的两倍**（假设 $n_A < n_B$ ）

$$\bar{f} = \frac{2 \sum N_A f_A}{N_i}$$

4. 等活性理论

- 双功能基单体的两功能基反应性能相等**，且不管其中一个是否已反应，另一个功能基的反应性能保持不变；
- 功能基的**反应性能与其连接的聚合物链的长短无关**。

5. 反应程度、聚合度的相互关系

- 反应程度 (P)：反应过程中功能基的转化程度，为参与反应的功能基数 ($N_0 - N$) 占起始官能团数 (N_0) 的分率（与单体转化率是两个不同的概念）

$$P = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0}$$

在逐步聚合反应过程中，绝大部分单体在很短时间内就相互反应生成低聚体，因而单体转化率在短时间迅速达到某一极限值，但反应程度则随反应时间逐渐增大。

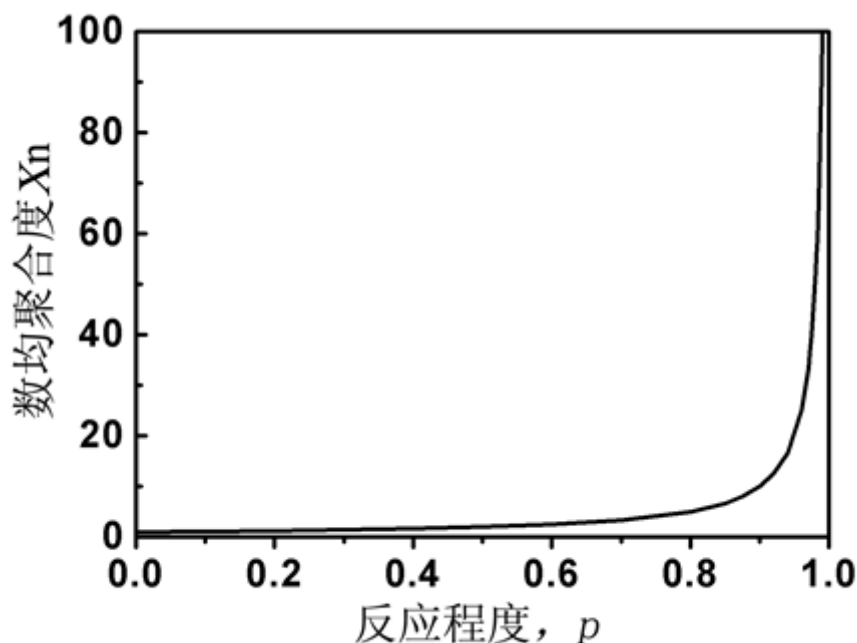
当体系中所有的单体都**两两反应生成二聚体**时，单体转化率为100%，**但却只有一半的功能基已反应，反应程度只有0.5**

- 数均聚合度 (\bar{X}_n)：平均每个大分子中含有的结构单元数

$$\bar{X}_n = \frac{\text{起始单体的分子数}}{\text{生成聚合物的分子数}} = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-P}$$

表 2-3 反应程度与聚合度的关系

P	0	0.5	0.8	0.9	0.95	0.98	0.99	0.995	0.999
\bar{X}_n	1	2	5	10	20	50	100	200	1000



6. 平衡常数对聚合度的影响

- 反应程度影响产物的聚合度,而反应程度又取决于平衡常数,因此聚合度与平衡常数有关
 - 当聚合反应在**封闭体系**中进行时,聚合反应能够达到的**最高反应程度会受到聚合反应平衡的限制**,继而限制聚合产物的聚合度 $\bar{X}_n = \sqrt{K} + 1$
 - 为了获得高分子量的聚合产物,就必须打破平衡,驱使反应平衡移向聚合反应。常用的方法是采用**开放体系**,在聚合反应过程中**不断地将小分子副产物从体系中除去**。

$$\bar{X}_n = \sqrt{\frac{Kc_0}{n_w}} \quad (c_0 \text{ 为产物全部转化的浓度, } n_w \text{ 为副产物的浓度})$$

若要合成相同 \bar{X}_n 的聚合物, K 值越小,要求聚合体系中残留的 $[H_2O]$ (n_w) 越少

7. 逐步聚合产物分子量的稳定化

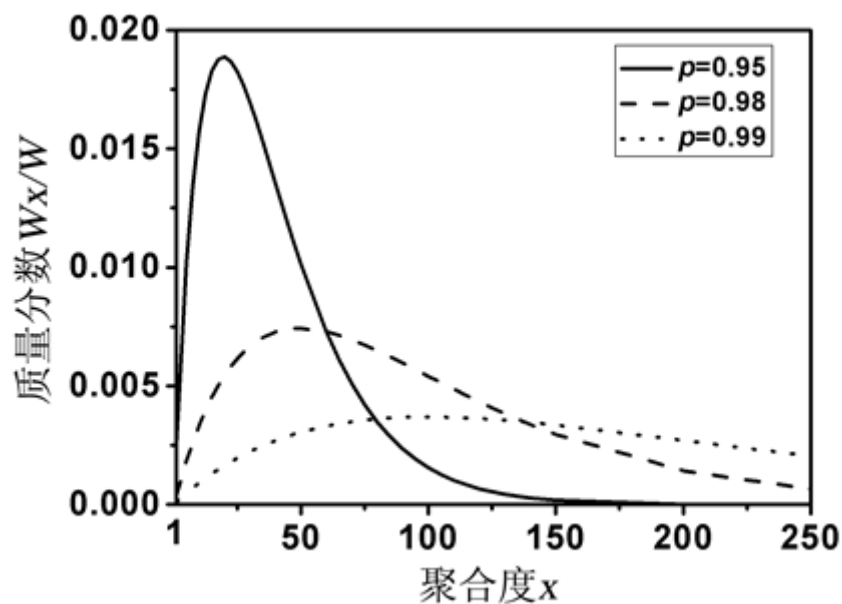
对其末端基团加以控制, **消除或抑制末端基团间的反应**,使聚合物的分子量稳定化。

- 是在保证能获得符合要求的聚合度的前提下,使功能基摩尔比**适当地偏离等摩尔比**,这样在聚合反应完成后(量少功能基全部反应),聚合物分子链两端都带上相同的功能基。
- 加入单功能基化合物对聚合物进行封端(一方面可对聚合物分子链进行封端,起分子量稳定剂的作用,另一方面还可调节产物聚合度,起分子量调节剂的作用。)

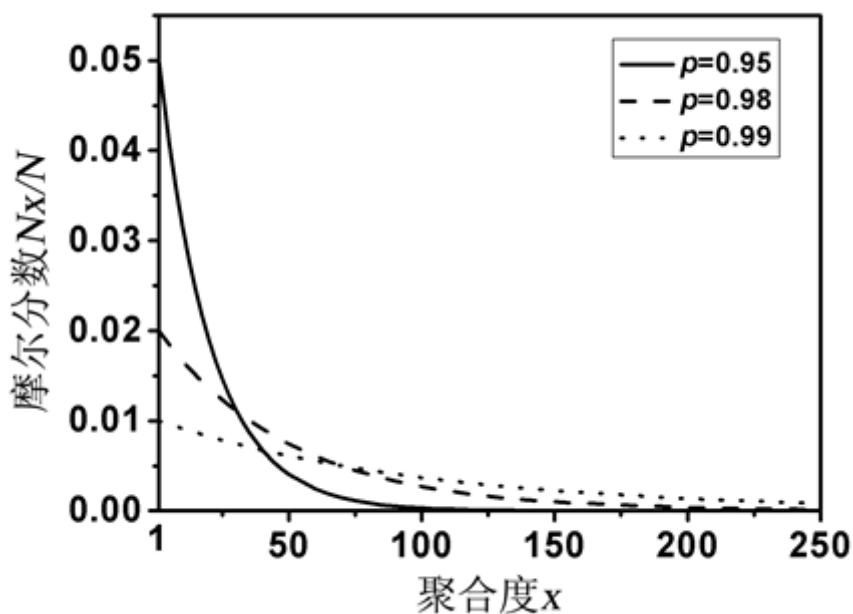
8. 逐步聚合产物的聚合度分散系数随反应程度的变化规律

- 聚合度:随着**反应程度的提高**,**聚合度分布变宽**,并且每条曲线都有极大值,其值可由质量分数分布函数微分等于0来求得。

$$x\text{-聚体的质量分布函数: } W_x = xp^{x-1}(1-p)^2$$



x-聚体的数量分布函数: $N_x = Np^{x-1}(1-p)$



○ 分散系数:

- 逐步聚合产物的聚合度分散系数随反应程度的提高而增大, 理论上分散系数最大接近 2。
- 聚合度分散系数/分子量分布宽度为: $D = \frac{\overline{X_w}}{\overline{X_n}} = 1 + p$

9. 体形逐步聚合体系

○ 体形逐步聚合: 某一官能度($f = 2$)的单体与另一官能度($f > 2$)的单体一起缩聚时, 先进行支化而后形成交联结构的三维体型缩聚物的缩聚过程。

支化——有多官能团单体 ($f > 2$) 存在时, 生成非线性的多支链产物

交联——有多官能团单体 ($f > 2$) 存在时, 生成体形结构聚合物

○ 体型缩聚常分两步进行:

1. 先聚合成分子量较低 (几百~几千) 的线型或支链型聚合物 (称为低聚物或预聚物)

2. 然后使预聚物在本身或与交联剂及其它助剂共同作用下，经**加热**（有时还加压）而**交联成型**，制成**热固性制品**

10. 凝胶化现象

- 凝胶化现象：在交联逐步聚合反应过程中，随着聚合反应的进行，**体系粘度突然增大，失去流动性**，反应及搅拌所产生的气泡无法从体系中逸出，可看到**凝胶或不溶性聚合物明显生成**的实验现象。
- 产生凝胶化现象时，并非所有的聚合产物都是交联高分子，而是**既含有不溶性的交联高分子，也含有溶解性的支化或线形高分子**。**不能溶解的部分叫做凝胶（Gel）**，**能溶解的部分叫做溶胶（Sol）**。交联的高分子既不溶解也不熔融，加热也不会软化流动，称为热固性高分子。

11. Carothers法预测凝胶点的理论基础，产生凝胶的充要条件

- 凝胶点：出现凝胶化现象时的**反应程度**叫做凝胶点，以 p_c 表示。（通常以聚合混合物中的气泡不能上升时的反应程度为凝胶点）
- 预测凝胶点的意义：热固性聚合物制品的生产过程多分成预聚物制备和成型固化两个阶段
- Carothers方程的理论基础：凝胶点时的**数均聚合度为无穷大**。

1. 两基团数相等时，**凝胶点时的反应程度 p_c 为**：
$$p_c = \frac{2}{f}$$

其中平均官能度 $\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$ （每一分子平均带有的基团数）， $p = \frac{\text{反应基团数}}{\text{起始基团数}} = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}}$

（N为分子数、N₀为起始分子数）因为 $\bar{X}_n = \frac{N_0}{N}$ ，故 $p = \frac{2}{f} \left(1 - \frac{1}{\bar{X}_n}\right)$ ，又因为 $\bar{X}_n \rightarrow +\infty$ （凝胶点时的**数均聚合度为无穷大**，但过高的估计了出现凝胶点时的反应程度，从而使 p_c 计算值偏高。）

2. 两基团数不相等时

1. 双组分体系（两种基团）

应以非过量基团数的2倍除以分子总数来求取 $\bar{f} = \frac{2N_A f_A}{N_A + N_B}$

2. 多组分体系（计算时只考虑参与反应的基团数，不计算未参与反应的基团）

A和C的基团相同，A基团总数少于B基团数（A-C、A-B反应）

则平均官能度按下式计算：
$$\bar{f} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_B + N_C}$$

12. Flory统计法预测凝胶点理论基础，支化系数α和临界支化系数

- 理论基础：
 - 等活性概念成立
 - 所有缩合反应均在分子间进行，不发生分子内缩合
- 支化系数α**：末端支化单元上某一基团产生另一支化单元的几率
- 支化系数α与官能度f之间关系：
 - 如果支化单体的官能度为f，则链末端支化单元残留的官能度为(f - 1)
 - 因此这支化单元的一个臂连接上另一个支化单元的几率就是 $\frac{1}{f-1}$
 - 定义：凝胶产生时的**临界支化系数** $\alpha_c = \frac{1}{f-1}$

第三章自由基聚合反应

1. 链式聚合反应概念和特征

- 链式聚合反应：通过**双键打开**发生的加成聚合反应（烯烃、共轭二烯烃是加聚反应的主要单体）
- 特征：
 - 需要引发剂，单体分子中带有弱键，易分解
 - 都是由链引发、链增长和链终止等基元反应组成，每一步的速度和活化能相差很大。
 - 聚合过程中有时还会发生链转移反应，但不是必须经过的基元反应
- 自由基、阴离子和阳离子均有可能作为**链式聚合的活性中心**，因此有自由基聚合、阴离子聚合和阳离子聚合之分。

2. 自由基的概念和影响自由基活性的因素

- 自由基：在分子、原子或离子中，只要**存在有未成对电子（孤电子）**，都可构成自由基
- 影响自由基活性的因素：

自由基的活性与其结构有关

- 共轭效应（共轭效应较强的自由基具有较大的稳定性）
- 极性效应（极性基团使自由基活性降低）
- 空间位阻（体积较大的基团可妨碍反应物的靠近，将使反应活性降低）

各种自由基的相对活性顺序

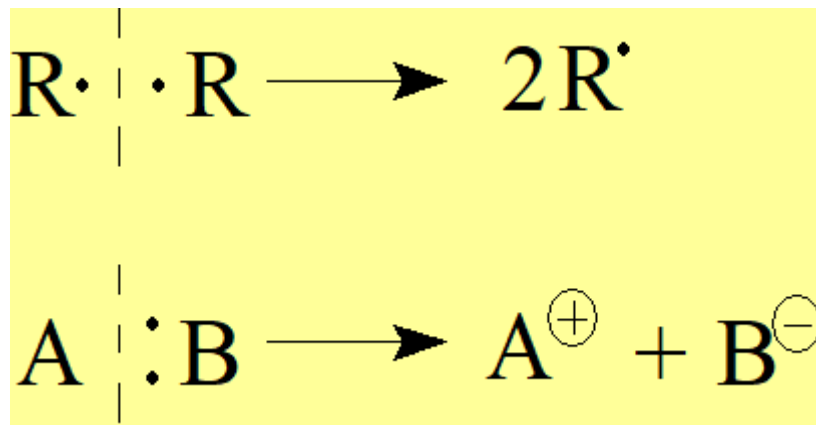


后面一行的各自由基为不活泼自由基，
不能引发烯类单体进行自由基聚合

22

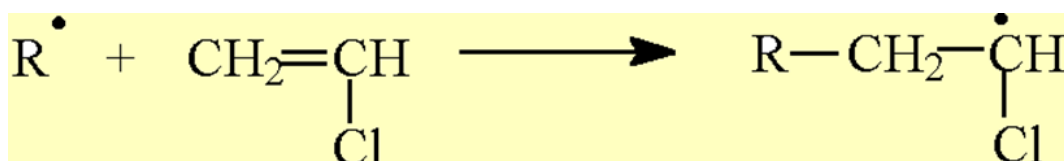
3. 自由基产生的方式

- 热均裂、光照、氧化还原反应、高能粒子辐射
- 共价键有两种裂解形式：
均裂和异裂：**均裂的结果产生两个自由基**；异裂的结果形成阴离子和阳离子

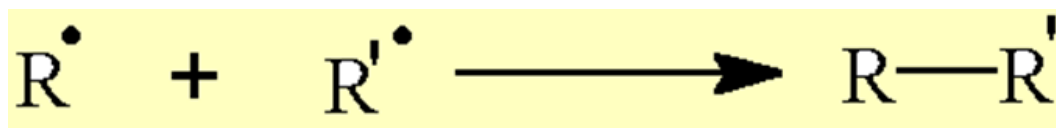


4. 自由基的化学反应

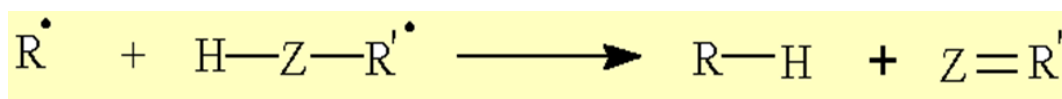
- 加成反应：单体继续一个又一个加成上去成为**链自由基**，这连续的加成反应称为**链增长反应**



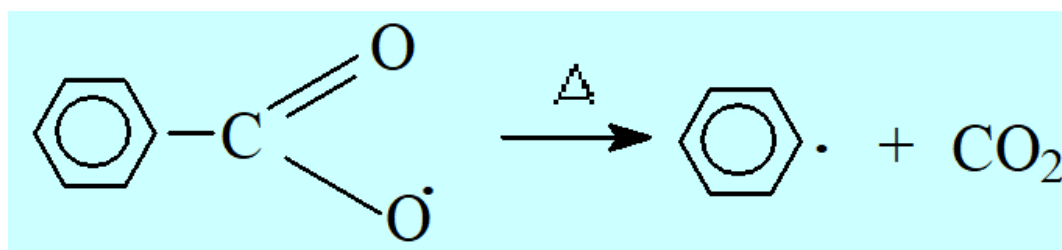
- 偶合反应：两自由基的**独电子相互结合成共价键的终止方式**（一对自由基消失）



- 歧化反应：某自由基夺取另一自由基的氢原子或其它原子而终止的方式（一对自由基消失）



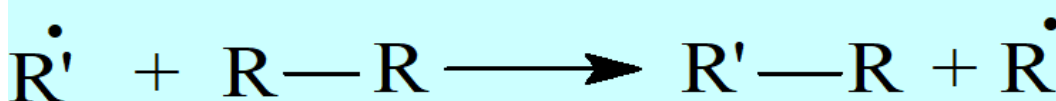
- 分解反应：（不增加自由基的数目）



- 转移反应：

- 链自由基可能从单体、引发剂、溶剂或大分子上夺取一个原子而终止
- 将电子转移给失去原子的分子而成为新的自由基，继续新链的增长。

向低分子链转移的结果，将使聚合物的分子量降低。若形成稳定的自由基，将不能引发单体聚合——阻聚剂



5. 单体聚合类型的原则和常用烯类单体对聚合类型的选择性

主要取决于碳碳双键上**取代基的结构**，取于取代基的电子效应和位阻效应

氯乙烯只能进行自由基聚合

异丁烯只能进行正离子聚合

甲基丙烯酸甲酯可进行自由基和负离子聚合

苯乙烯却可进行自由基、负离子、正离子聚合和配位聚合等

乙烯是最简单的烯烃，结构对称，偶极矩为零。能在高压下进行自由基聚合或在特殊的引发体系进行配位聚合

○ 电子效应：

单取代乙烯类单体 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$)

取代基 ($-\text{X}$) 的电子效应，可分为诱导效应或共轭效应

- 能改变双键的电子云密度，对所形成的活性中心的稳定性有影响
- 决定着单体对自由基、负离子或正离子活性中心的选择性

强吸电子基团的单体倾向于负离子聚合，而弱的适合于自由基聚合

介于两者之间的，则既可进行负离子聚合，又可进行自由基聚合

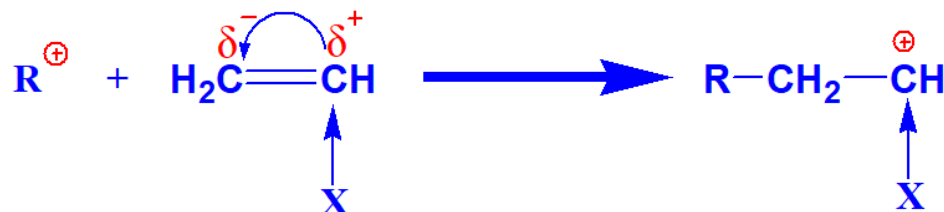
卤原子的诱导效应是吸电子，而共轭效应却有供电性，但两者均较弱。因此既不能进行阴离子聚合，也不能进行阳离子聚合，**只能进行自由基聚合**。

1. ($-\text{X}$) 为推电子基团

使乙烯类单体容易进行正离子聚合

烷基、烷氧基、苯基、乙烯基为推电子基团

- 双键电子云密度增大，有利于正离子进攻与结合
- 推电子基团可使正离子的活性中心稳定，使反应的活化能降低

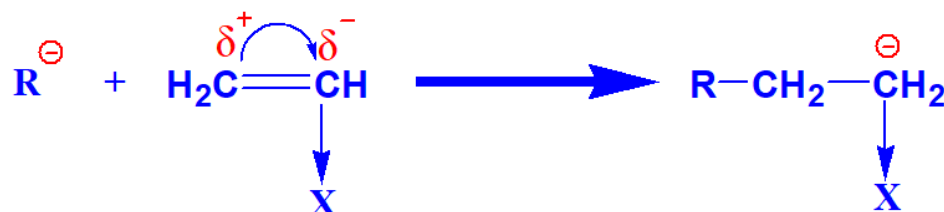


2. ($-\text{X}$) 为吸电子基团

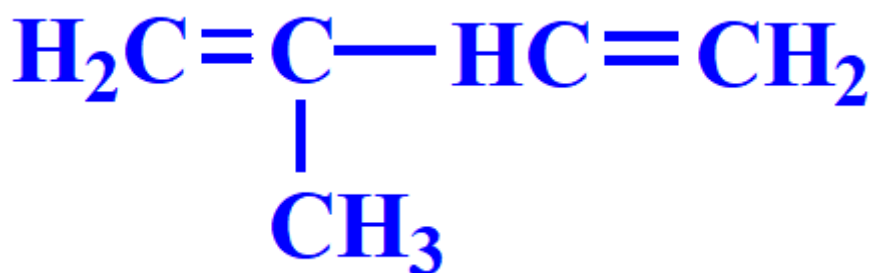
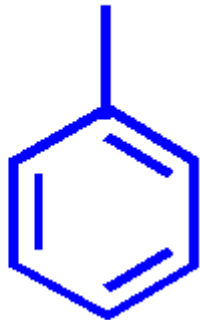
有利于负离子聚合

腈基和羰基（醛、酮、酸、酯）为吸电子基团

- 将使双键的电子云密度降低，易与含有独电子的自由基结合
- 并使形成的负离子活性中心共轭稳定，使体系能量降低而使自由基稳定性增加



共轭烯烃



苯乙烯、丁二烯和异戊二烯等共轭烯烃，由于 π 电子的离域性较大，易诱导极化，能进行上述四种类型的聚合

1. 含有单烷基的乙烯基单体

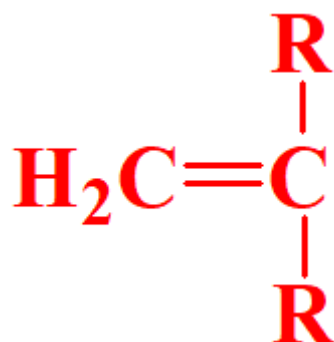
一个甲基，具有推电子性和超共轭双重效应，但都较弱，不足以引起阳离子聚合，也不能进行自由基聚合。只能在配位聚合引发体系引发下进行配位聚合。

○ 位阻效应（取代基的体积、数量和位置）

对聚合能力产生显著的影响，但一般不涉及对不同活性中心的选择性；单取代基的体积效应不明显

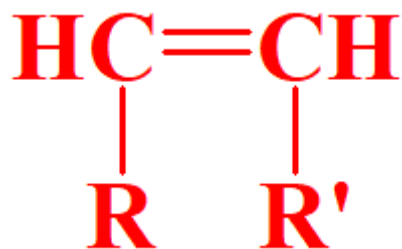
1. 二取代的烯类单体

一般仍不考虑体积效应，只是综合两个取代基的电子效应决定单体的活性和选择性 但两个取代基都是苯基时，由于苯基体积大，只能形成二聚体而不能进一步聚合



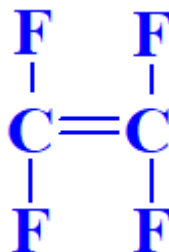
2. 双取代单体

位阻效应大，一般都难以聚合（如马来酸酐难以均聚，但能和苯乙烯或醋酸乙烯酯共聚）



3. 三或四取代乙烯

一般都不能聚合（但取代基为氟原子的例外，氟原子半径很小，故氟代乙烯、直到四氟乙烯都能很好地聚合）



6. 自由基聚合的基元反应包括哪些步骤

自由基聚合是链式聚合

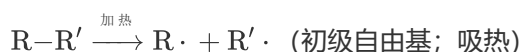
至少由三个基元反应组成：链引发、链增长、链终止

(还可能伴有链转移等反应)

○ 链引发（形成单体自由基活性种的反应）：

1. 引发剂分解：

控制总的链引发反应速率



2. 单体自由基的生成

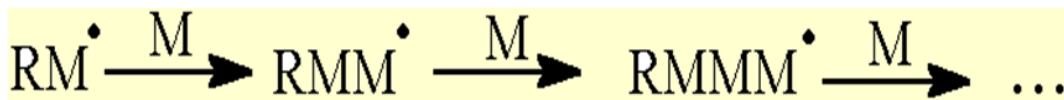
初级自由基与单体加成，打开烯类单体的 π 键（双键）、生成 σ 键（单键）的过程，是放热反应；反应速率常数很大，是非常快的反应（活化能较低）



○ 链增长：

链引发反应产生的单体自由基具有继续打开其它单体 π 键的能力，形成新的链自由基，如此反复的过程即为链增长反应。

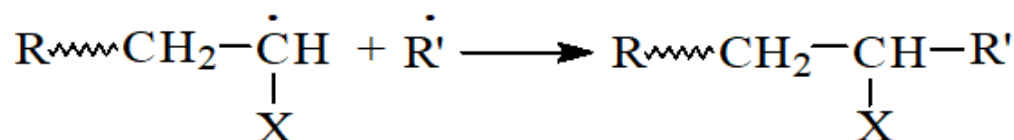
- 放热反应
- 链增长反应活化能低



○ 链终止：

链自由基失去活性形成稳定聚合物的反应称为链终止反应；终止反应的方式取决于单体的结构和聚合温度。

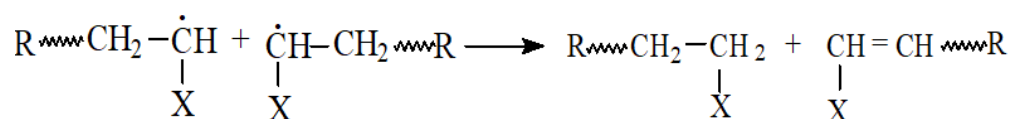
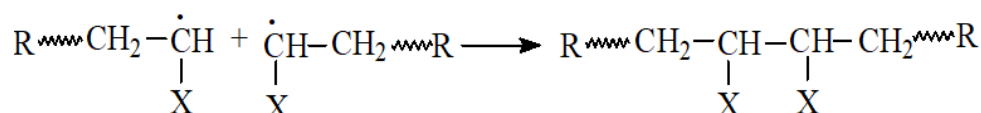
- 单基终止——消耗一个引发剂自由基



■ 双基终止——偶合终止、歧化终止

取代基大：歧化终止的可能性增加

聚合温度低：有利于偶合终止反应



○ 链转移

自由基可从单体、引发剂、溶剂或大分子上**夺取一个原子**而终止；**将电子转移给失去原子的分子**而成为新的自由基，继续新的链增长。

1. 向单体转移

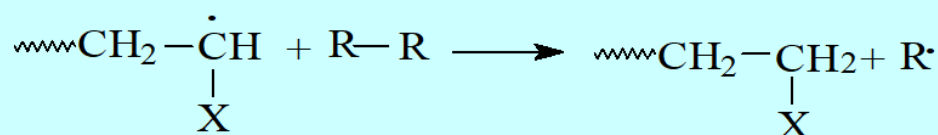
聚合物的分子链停止增长，**聚合度降低**。（旧的自由基分子链停止增长，单体形成新的自由基开始新的增长）

2. 向溶剂（或分子量调节剂、阻聚剂）转移

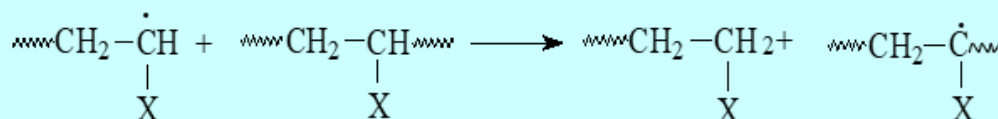
结果是**聚合度降低**；若新生自由基活性不减，则聚合速率不变；若新自由基活性减弱，则出现缓聚现象；**极端情况出现阻聚**。

链自由基向某些物质转移后，所形成的**新自由基活性很低，不足以再引发单体聚合，只能与其他自由基发生双基终止**，导致聚合过程停止。这种现象称为“**阻聚反应**”。阻聚反应不是自由基聚合的基元反应。

3. 向引发剂转移（消耗自由基）



4. 向大分子转移（分子结构变化）



7. 自由基聚合反应特征

- 慢引发、快增长、易转移、速终止。
- 只有**链增长**反应才使聚合度增加。无中间体，体系中**只有单体和聚合物**组成。
- 延长反应时间主要**提高转化率**，对分子量影响较小（凝胶效应将使分子量增加）

- 少量阻聚剂足以使自由基聚合反应终止 (0.01 % ~ 0.1 %)

8. 自由基聚合和缩聚反应特征的比较

自由基聚合	缩聚反应
各转移等基元反应速率常数与活化能各不相同	逐步进行的各步反应的速率常数与活化能基本都相同
聚合度不随聚合时间变化	分子量逐步增大，需要较长的时间，聚合物分子量较小
没有聚合度递增的中间产物	所有的单体均参加反应
延长时间提高转化率，不大影响分子量	延长时间提高产物的分子量，转化率提高不大
放热反应	需要加热至高温
能产生支化，甚至交联	不能产生支化

9. 引发剂的种类和表示引发剂的活性的物理量

- 引发剂的种类：（有机/无机）过氧类化合物、偶氮类引发剂、氧化还原引发剂体系
- 表示引发剂的活性的物理量：分解速率常数或半衰期可用来表示引发剂的活性。
分解速率越大，或半衰期越短，表示引发剂的活性越大。

10. 引发效率损耗的原因

- 引发效率 (f)：用于引发聚合的引发剂量占引发剂分解或消耗总量的百分率为引发效率
- 损耗：引发剂分解产生的初级自由基，**只有一部分用来引发单体聚合**还有一部分引发剂由于诱导分解和/或笼蔽效应伴随的副反应而损耗
 - 自由基向引发剂分子的链转移反应
 - 引发剂种类不同，引发效率大不相同
 - 单体种类不同，也会影响引发效率
 - 笼蔽效应：聚合体系中引发剂浓度很低，初级自由基常被溶剂分子所形成的“笼子”包围着，不能与单体分子接触，可能在笼内发生副反应，形成稳定分子，消耗引发剂，无法发生链引发反应。

11. 与引发剂、单体、溶剂、体系粘度等因素有关

12. 推导自由基聚合速率方程的四个假设

为简化动力学方程的处理，在总速率方程的推导时，作如下假定

- 聚合速率是由链引发、链增长和链终止三种基元反应所决定，**假定链转移不影响聚合速率**，链终止反应为双基终止。
- 链自由基的活性与链长无关**，生成高分子化合物的无数个增长反应只用一个速率常数 k_p 表征。（等活性假定）
- 假定**单体消耗速率就是聚合物生成速率**，形成高分子化合物时，链增长反应消耗的单体远远大于链引发反应，因此**聚合总速率可以用链增长速率表示**
- 聚合开始很短时间后，进入“稳定状态”**，体系中**自由基浓度不变**，链自由基的生成速率等于链自由基的消失速率，即 $R_i = R_t$ ，则

$$R_i = R_t = 2k_t[M\cdot]^2$$

13. 聚合速率 (R_p) 通式

$$R_p = K[I]^n[M]^m \quad (n = 0.5 \sim 1.0, m = 1.0 \sim 1.5)$$

实际测定:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} \quad (\text{单体浓度随反应时间的减少}) = \frac{d[p]}{dt} \quad (\text{聚合物浓度随反应时间的增加})$$

$$\circ \text{ 转化率随时间的变化: } C = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = 1 - \frac{[M]}{[M]_0}, \quad \frac{dC}{dt} = \frac{-d[M]}{[M]_0 \cdot dt}$$

$$\circ \text{ 或: } R_p = -\frac{d[M]}{dt} = [M]_0 \frac{dC}{dt}$$

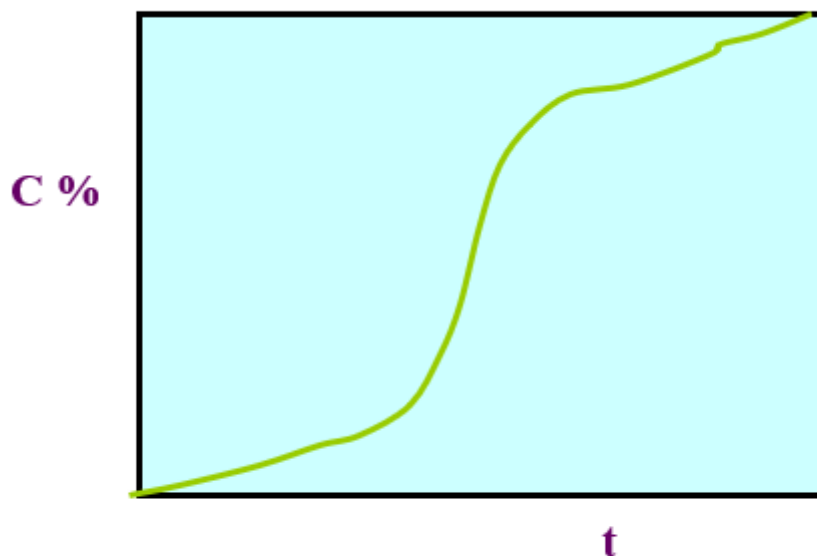


图3-1. 转化率~聚合时间关系

14. 聚合反应活化能

(E 值愈大, 温度对聚合速率影响愈显著)

$$E = E_p - \frac{1}{2E_t} + \frac{1}{2E_d}$$

增长反应活化能 E_p

链终止反应活化能 E_t

引发剂分解活化能 E_d (占主要地位, 选择 E_d 较低的引发剂, 则可显著加速聚合)

引发剂种类和用量是控制聚合速率的主要手段

15. 自动加速现象及原因

不少自由基聚合体系, 当达到一定转化率如 (15% ~ 20%) 后, 却常出现自动加速现象。直到后期, 聚合速率又渐减慢。使**自由基聚合的转化率对时间曲线呈S形**。自加速现象主要是**体系粘度增加所引起的**, 因此又称**凝胶效应**。自加速现象在自由基聚合中是一种较为**普遍**的现象。

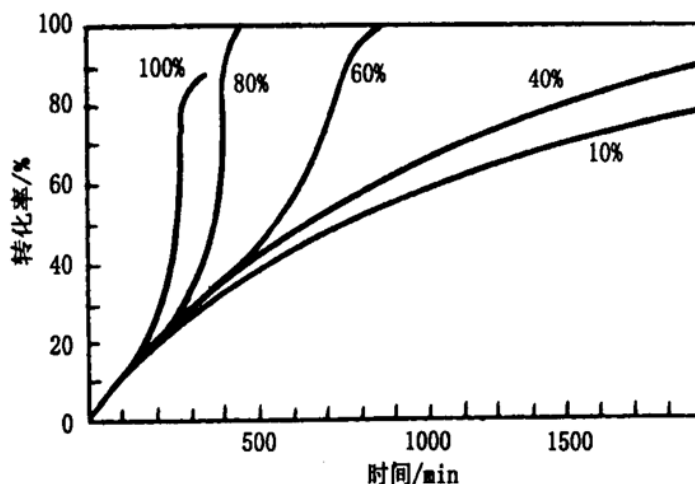


图 3-4 甲基丙烯酸甲酯聚合转化率—时间曲线

引发剂 - 过氧化二苯甲酰; 溶剂 - 苯; 温度 - 50℃, (曲线上的数字系甲基丙烯酸甲酯百分浓度)

- 体系变粘后, 链段重排受到阻碍, 双基终止困难, 链终止反应受扩散变慢, 终止速率 k_t 常数显著下降。

链自由基的双基终止过程可分三步: 链自由基的平移 —— 链段重排, 使活性中心靠近 —— 双基相互反应而使链终止

16. 能够起到阻聚作用的试剂必须有什么结构与基团?

- 阻聚剂: 能与初级或链自由基作用, 形成非自由基物质或不能引发聚合的低活性自由基, 致使聚合终止的物质
- 阻聚剂种类:
 - 分子型的阻聚剂 苯醌、硝基化合物、芳胺、酚类、含硫化合物、氧等
 - 稳定自由基型 如1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH)
 - 电荷转移型阻聚剂 如氯化铁、氯化铜等

17. 动力学链长和聚合度的关系

- 动力学链长 (v): 定义为每个活性中心从引发开始到终止所消耗的单体分子个数 (动力学链长可用增长速率和引发速率之比求得)
- 动力学链长 (v) 和聚合度的关系:
 - 双基偶合终止时: $\overline{X_n} = 2v$
 - 歧化终止时: $\overline{X_n} = v$
 - 兼有两种方式终止时: $v < \overline{X_n} < 2v$, $\overline{X_n} = \frac{v}{\frac{C}{2} + D}$ (C、D分别代表偶合中止和歧化终止的百分数)

18. 链转移反应对聚合速率和聚合度的影响

- 若新生成的自由基活性:
 - 与原自由基相同, 则再引发和增长, 聚合速率不变
 - 若活性减弱, 则再引发相应变慢, 会出现缓聚现象
 - 很稳定, 不能再引发增长, 就成为阻聚反应
- k_{tr} 和 k_a 、 k_p 的速率常数值不同, 链转移反应对聚合速率和聚合度的影响有多种情况

表 3-14 链转移反应对聚合速率和聚合度的影响

情况	链转移、增长、再引发相对 速率常数	作用名称	聚合速率	分子量
1	$k_p \gg k_{tr}, \quad k_a \approx k_p$	正常链转移	不变	减少
2	$k_p \ll k_{tr}, \quad k_a \approx k_p$	调节聚合	不变	减少甚多
3	$k_p \gg k_{tr}, \quad k_a < k_p$	缓聚	减少	减少
4	$k_p \ll k_{tr}, \quad k_a < k_p$	衰减链转移	减少甚多	减少甚多
5	$k_p \ll k_{tr}, \quad k_a = 0$	高效阻聚	零	零

19. 链转移常数的概念

是链转移速率常数和增长速率常数之比，代表链转移反应与链增长反应的竞争能力。

20. 自由基聚合方法

○ 本体聚合

单体本身在引发剂或光、热、辐射能等作用下进行的聚合反应。

■ 优点：

自由基聚合，离子聚合都可选用本体聚合，产品杂质少、纯度高、透明性好，适于实验室研究

■ 缺点：

生产中的关键问题是**反应热的排除**。局部过热，使分子量分布变宽；严重的则温度失控，引起爆聚。

○ 溶液聚合

■ 优点：

与本体聚合法相比，溶液聚合体系的**粘度较低**，混合和传热较容易，**温度易控制**，**较少自加速效应**，**可避免局部过热**。在实验室，常用此法进行聚合机理及动力学研究。

■ 缺点：

由于使用溶剂，**起始单体浓度较低**，**聚合速率相对较慢**；还可能发生**向溶剂的链转移**，因而聚合产物的**分子量一般也较低**；要获固体产物时，须除去溶剂，回收费用较高；除尽聚合物中残余溶剂较困难；除尽溶剂后，固体聚合物从釜中出料也较困难。

○ 悬浮聚合

■ 优点：

体系粘度较低，且在反应过程中粘度变化不大，操作简单安全；**聚合热易除去**，**温度较易控制**，**产物分子量及其分布较稳定**；产物分子量一般比溶液法高，杂质含量较乳液法低；后处理工序比溶液法及乳液法简单，生产成本较低，粒状树脂可用于直接加工。

■ 缺点：

产品中附有少量分散剂残留物（杂质），如要生产透明和绝缘性能高的产品，需将其除尽。

○ 乳液聚合

在**乳化剂**的作用及**机械搅拌**下，**单体在水中分散成乳状液进行聚合**的方法。

■ 优点：

1. 以水为分散介质，价廉安全；**乳液的粘度低，且与聚合物的分子量及聚合物的含量无关，这有利于搅拌、传热及输送，便于连续生产，也特别适宜于制备粘性较大的聚合物，如合成橡胶等。**
2. **聚合速率快，产物分子量高，并可在较低温度下聚合；**直接使用乳液的场合如水乳胶漆；粘合剂；纸张、皮革及织物处理剂等更适宜用本法生产。

■ 缺点：

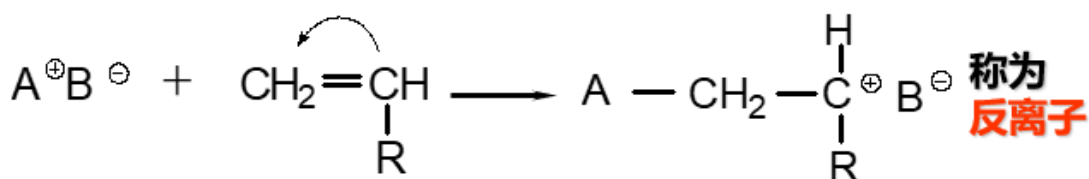
1. 当需要**固体聚合物**时**生产成本较高**，乳液须经破乳(凝聚)、洗涤、脱水、干燥等工序
2. 产品中的**乳化剂等杂质不易除尽**，影响电性能等。

第四章离子、开环及受控聚合反应

1. 哪种烯类单体原则上可进行阳离子聚合

具有**推电子基**的烯类单体原则上可进行阳离子聚合：

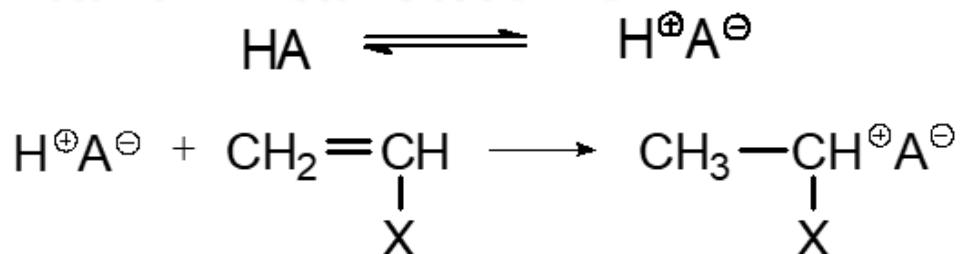
- 带推电子取代基的 α -烯烃（双烷基 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ 、烷基乙烯基醚 $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ ）
- 共轭烯烃单体（ $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHAr}$ ）
- 杂环化合物：环结构中含杂原子



推电子基团**使双键电子云密度增加**，有利于阳离子活性种进攻 碳阳离子形成后，推电子基团的存在，使碳上电子云稀少的情况有所改变，**体系能量有所降低，碳阳离子的稳定性增加**

2. 阳离子聚合的引发剂选择

- 阳离子聚合的引发剂都是**亲电试剂，即电子接受体**
- 1. 引发剂生成阳离子，阳离子引发单体生成碳阳离子



质子酸先电离产生（ H^+ ），然后与单体加成形成引发活性中心——活性单体离子对
质子酸包括： H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HClO_4 、 CF_3COOH 、 CCl_3COOH

弱酸不行、酸根的亲核性不能太强

氢卤酸的（ X^- ）亲核性太强，不能作为阳离子聚合引发剂

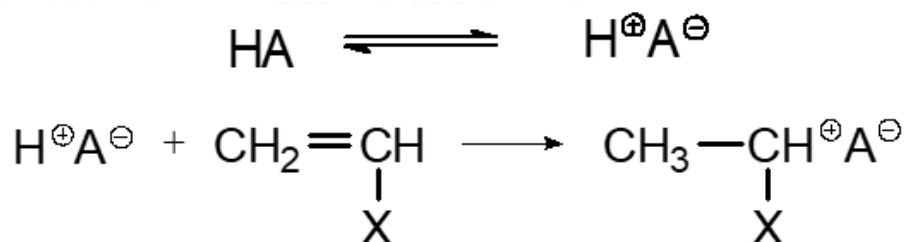
2. 电荷转移引发，即引发剂和单体先形成电荷转移络合物而后引发

3. 阳离子聚合机理

正离子聚合特点：快引发，快增长，极易链转移，较难终止，需要加终止剂

○ 链引发

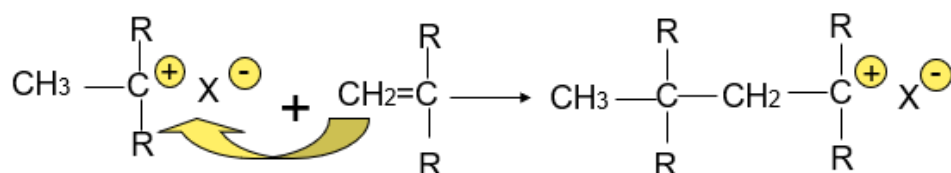
1. 引发剂解离生成氢正离子或碳正离子
2. 阳离子与单体加成形成单体正离子



○ 链增长

1. 单体连续在正负离子对中间插入，与正碳离子加成形成碳碳单键

增长活化能与引发活化能一样低，速率快 增长活性中心为一离子对，结合的紧密程度对聚合速率和分子量有一定影响 单体插入聚合，对链节构型有一定的控制能力



2. 活性中心的影响因素

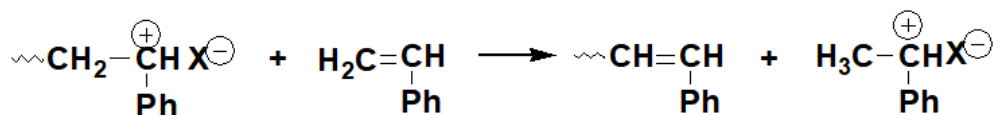
- 强极性溶剂中，易形成松散或自由离子（离子对解离程度与反应活性成正相关）
- 反离子亲核能力越强，越易形成紧密离子或共价键（反应活性越低）
- 一般链碳正离子与抗衡负离子的相互作用越弱，两者越易离解，链增长活性越高。

○ 链转移（链转移使平均聚合度下降）

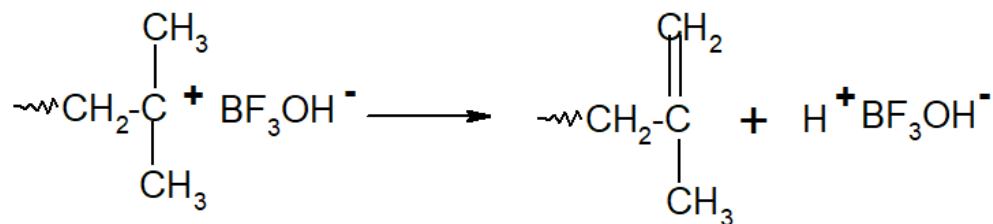
聚合温度较高时会明显发生链转移反应，链转移反应是正离子聚合中常见的副反应

1. 向单体链转移

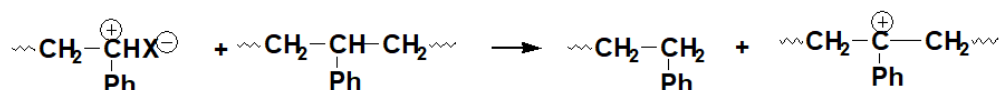
- 增长链碳正离子以 (H^+) 形式脱去 β -氢给单体，这是正离子聚合中最主要普遍存在的也是难以抑制的内在副反应
- 导致聚合产物分子量的下降和分子量分布变宽，可通过添加Lewis碱加以抑制



2. 向反离子转移



3. 增长链碳正离子从其它链夺取 (H) 生成更稳定的碳正离子



4. 向溶剂的链转移

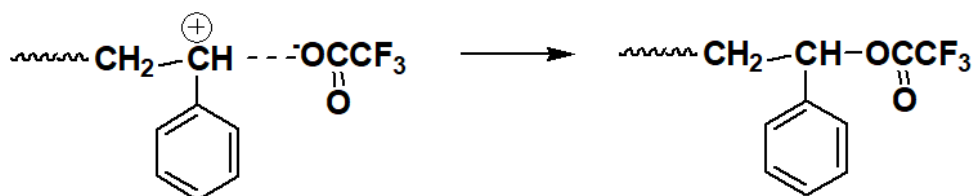
○ 链终止

正离子聚合反应**不可能发生“双基终止”反应**，因为两个活性中心的正电荷相互排斥，除链转移反应会导致增长链失活外，还可发生以下的终止反应

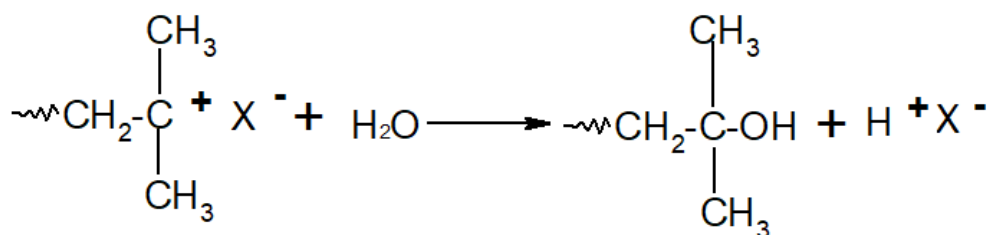
1. 链增长碳正离子与反离子结合

此类反应易发生在**反亲核性较强**或**溶剂极性不利于抗衡负离子与链增长碳正离子的离解**的聚合体系中。

如 CF_3COOH 引发苯乙烯聚合



2. 添加终止剂（水，醇，胺等质子化试剂）



4. 影响阳离子聚合的因素

○ 反应介质（溶剂）

溶剂极性大小影响**离子对松紧程度**，从而影响聚合速率。（**溶剂的极性越大**，松对比例越高，因此**聚合速率和聚合度都较大**）常用的有芳香烃（如甲苯、苯、硝基苯）、卤代烃

○ 反离子

- 反离子的**亲核性越强**，易结合碳正离子而**发生链终止反应**。
- 反离子**体积越大**，**离子越松散**，易发生聚合反应

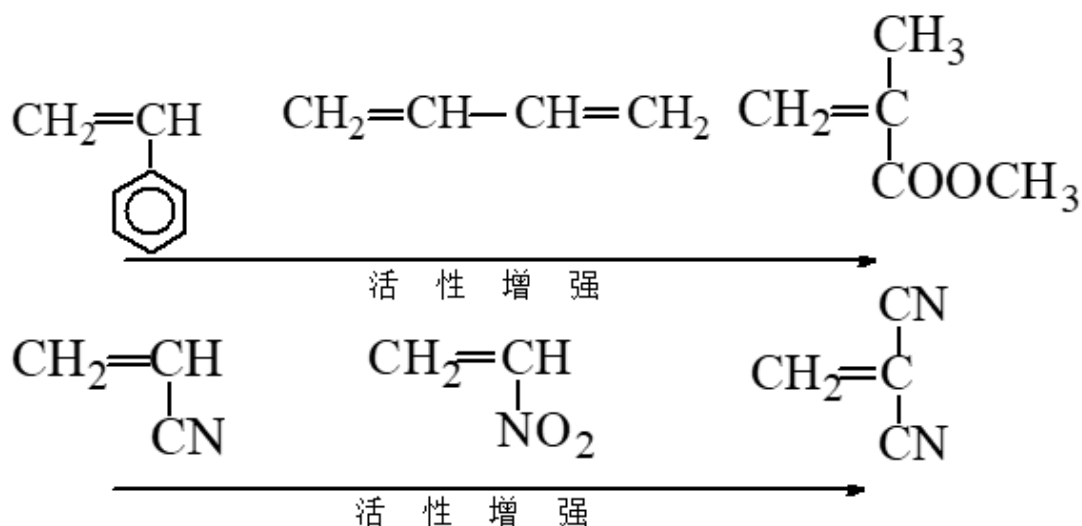
○ 温度

低温利于阳离子聚合反应的发生

- 引发时，离子对或自由离解平衡反应 E_a 小，引发速率随温度变化不大；
- 聚合时，终止 $E_a >$ 增长 E_a ，聚合速率随温度下降而增高；
- $E_{\overline{X_n}} < 0$ ，聚合度 $\overline{X_n}$ 随温度下降而增高

5. 哪种烯类单体原则上可进行阴离子聚合

具有**共轭取代基**、**强/较强的吸电子取代基**的烯类单体和某些**环状化合物**都可以进行阴离子聚合（阴离子聚合中,单体的活性次序与自由基聚合不同）



- 带吸电子取代基的乙烯基单体
 - 吸电子性能能使双基上电子云密度降低，有利于负离子的进攻，
 - 形成的碳负离子活性中心由于取代基的共轭效应而稳定（分散负电性，稳定活性中心），因而易于负离子聚合
 - 具有给电子p-π共轭效应的吸电子取代基单体，由于p-π给电子共轭效应减弱了吸电子诱导效应对双键电子云密度的降低程度，因而不受负离子的进攻，不易负离子聚合。
- 羰基化合物（如 HCHO）
- 杂环化合物：一般是一些含氧、氮等杂原子的环状化合物

6. 阴离子聚合的引发剂选择

- 阴离子聚合的单体和引发剂都具有很强的选择性。只有某些引发剂才能引发某些单体。
- 基本原则为：

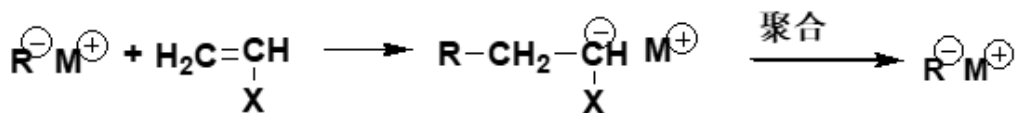
活性大的引发剂可引发活性活从小至大的多种单体；而引发活性小的引发剂，只能引发活性大的单体。

7. 阴离子聚合机理和特点

- 链引发

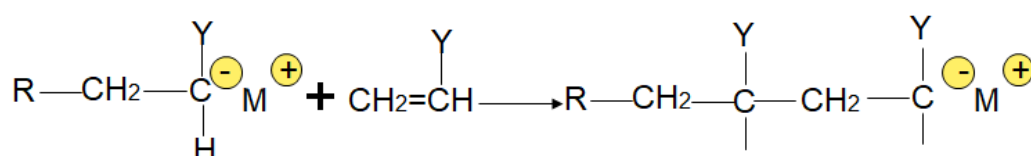
引发剂离解产生的负离子与单体加成引发聚合反应

金属氨基化合物（ MtNH_2 ）、醇盐（ RO^- ）、酚盐（ PhO^- ）、有机金属化合物（ MtR ）、格氏试剂（ RMgX ）等。



- 链增长

单体连续插入离子对中间，与链末端负离子加成



- 链转移

负离子聚合从增长链上脱去氢负离子（ H^- ）发生链转移的活化能相当高，一般难以进行



○ 无终止聚合

阴离子聚合在适当条件下（体系非常纯净；单体为非极性共轭双烯），可以不发生链终止或链转移反应，**活性链直到单体完全耗尽仍可保持聚合活性。**

这种聚合物链阴离子称为“活性高分子”，

在聚合末期，加入链转移剂（水、醇、酸、胺）可使活性聚合物终止

- 活性链间相同电荷静电排斥，不可能双基终止
- 活性链反离子为金属离子，碳—金属键解离倾向大，不易发生反离子向活性中心的加成。
- 如要发生向单体的转移，则要从活性链上**脱去负氢离子，能量很高**。向反离子转移也要脱去负氢离子，因此不易发生。

○ 特点：

- **快引发，快增长，无终止**
- 对于理想的负离子聚合体系如果不外加链终止剂或链转移剂（水、二氧化碳、醇或含质子试剂），**一般不存在链转移反应与链终止反应**
- 阴离子聚合需在高真空、惰性气氛或完全除水等条件下进行，试剂和反应器都必须十分洁净。**微量杂质会使聚合终止。**
- 可获得相对分子质量分布非常窄的聚合物
- 单体反应完全后，再加入同种单体，会继续聚合成更高聚合度的高分子；**加入另一种单体则会形成嵌段共聚物**

8. 活性聚合的概念，阴离子聚合无终止的原因

○ 活性聚合

在适当的合成条件下，**无链终止与链转移反应**，链增长活性中心浓度保持恒定的时间要比完成合成反应所需的时间长数倍。

○ 阴离子聚合无终止的原因

- 活性链间相同电荷静电排斥，不可能双基终止
- 活性链反离子为金属离子，碳—金属键解离倾向大，不易发生反离子向活性中心的加成。
- 如要发生向单体的转移，则要从活性链上**脱去负氢离子，能量很高**。向反离子转移也要脱去负氢离子，因此不易发生。

9. 自由基聚合与离子型聚合的比较

聚合反应	自由基聚合	离子聚合	
		阳离子聚合	阴离子聚合
聚合方法	本体,溶液,悬浮,乳液	本体,溶液	
引发剂(催化剂)	过氧化物,偶氮化物。本体,悬浮聚合可用溶于单体的引发剂;乳液聚合可用水溶性引发剂;溶液聚合可用溶于溶剂的引发剂	Lewis 酸,质子酸,阳离子生成物,亲电试剂	碱金属,有机金属化合物,碳阴离子生成物,亲核试剂
单体聚合活性	弱电子基的烯类单体共轭单体	推电子取代基的烯类单体,易极化为负电性的单体	吸电子取代基共轭的烯类单体,易极化为正电性的单体
活性中心	自由基 $C\cdot$	碳阳离子 C^+	碳阴离子 C^-
阻聚剂	生成稳定自由基和稳定化合物的试剂	亲核试剂	供给质子的试剂
水、溶剂的影响	水有除去聚合热的作用	要防湿,溶剂的介电常数有影响	
聚合速度	$k[M][I]^{1/2}$	$k[M]^2[C]$	
聚合度	$k'[M][I]^{-1/2}$	$k'[M]$	
活化能	一般较大	小	

10. 配位聚合的概念以及立体定向聚合机理

○ 配位聚合:

指烯类单体的碳 - 碳双键首先在过渡金属引发剂活性中心上进行配位、活化,随后**单体分子相继插入过渡金属 - 碳键中进行链增长**的过程。

- 活性中心为一种含金属的络合物;
- 单体与活性中心的金属先发生配位络合,后进行链增长。

○ 立体定向聚合

聚合增长过程中烯烃单体的碳碳双键首先与活性中心的过渡金属原子的空轨道进行配位,形成某种络合物(配合物)配位,然后进一步发生移位,使**单体插入到金属—碳键之间**,进行插入聚合, **聚合产物呈定向立构,具有立构规整结构**。又称络合聚合反应。

聚合体系一般需要严格的无水、无氧、高纯、惰性介质(烃类溶剂);配位聚合的单体有选择性: α -烯烃、双烯烃、环烯烃、炔烃等极性单体(醚、酯、酸、氰酰胺)及含卤单体不易聚合。

○ 链引发

- 带空位的Ti经烷基化后成为活性中心
- 活性中心的特征:具有Mt—C键、具有空配位

○ 链增长

本质是单体对增长链端络合物的插入反应

○ 链转移

○ 链终止

1. 醇、羧酸、胺、水等含活泼氢的化合物能与活性中心反应,使之失活
2. O_2 , CO_2 , CO , 酮等也能导致链终止,因此单体、溶剂要严格纯化,聚合体系要严格排除空气

11. 开环聚合热力学和动力学分析

○ 开环聚合

- 环状单体开环后形成线形聚合物的反应。
- 生成的高分子主链分别带醚、酯、酰胺等基团。



○ 热力学

能否开环及聚合能力的大小取决（开环的难易）：单体环和聚合物**线性结构的相对稳定性**，环烷烃开环聚合热力学**环的元数**，**构成环的元素**（碳环或杂环），环上的**取代基**等

1. 环张力

环烷烃开环聚合能力为：3, 4 > 8 > 5, 7

- **三、四元环**环张力很大，环不稳定而**易开环聚合**；
- 五元环键角接近正常键角，张力较小，环较稳定；
- 六元环常呈椅式结构，键角变形为0，不能开环聚合；
- **八元以上**有跨环张力，环上氢或取代基造成斥力，**聚合能力较强**；
- 十一元以上跨环张力消失，环较稳定，不易聚合。

2. 取代基

环上取代基的存在**不利于开环聚合**

1. 环上侧基间距大，斥力/内能小；线形大分子上侧基间或侧基与链中原子间距离小，斥力或内能相对较大，不利于开环。
2. 无取代的和有取代的环烷烃，随着取代程度的增加， $(-\Delta H)$ 依次递减，聚合难度递增。

○ 动力学

- **环烷烃的键极性小**，不易受引发活性种进攻而开环。
- 杂环化合物中的**杂原子易受引发活性种进攻并引发开环**，在动力学上比环烷烃更有利于开环聚合。
- 因此，**绝大多数的开环聚合单体都是杂环化合物**，包括环醚、环缩醛、内酯、内酰胺、环胺、环硫醚、环酸酐等。
- 同类环单体的聚合反应活性与环大小密切相关：

三元、四元环 > 七至十一元环 > 五元环 > 绝大多数六元环单体不能开环聚合

12. 可控“活性”自由基聚合

可控“活性”自由基聚合的关键在于将**可逆链终止反应**与链转移反应概念引入自由基聚合。

- 通过在自由基活性种与休眠种（暂时失活的活性种）之间建立快速交换反应，亦即建立一个可逆的自由基的可逆休眠平衡反应，使自由基浓度始终保持在一个较低的水平上，从而将 R_t/R_p 值保持较低，链终止相对于链增长就可忽略不计。
- 可逆的休眠反应：

使不可逆的链终止反应受到抑制，同时不影响聚合物分子链的总浓度，达到可计算设计的产物聚合度，实现了“活性”或受控自由基聚合。

第五章共聚合反应

1. 共聚物三要素和分类

- 三要素：**成分、组成和序列分布**。
- 分类（二元共聚）
 - 无规共聚物：两种单元M1、M2在分子链上的排列是无规的
 - 交替共聚物：M1、M2单元轮番交替排列，即严格相间
 - 嵌段共聚物：共聚物分子链是由较长的M1链段和另一较长的M2链段构成
 - 接枝共聚物：共聚物主链由单元M1组成，而支链则由单元M2组成

无规和交替共聚物为均相体系；嵌段和接枝共聚物可由一般共聚反应制得，往往呈非均相；交替共聚物由特殊反应制得

2. 竞聚率的定义，反映什么

- 竞聚率 (r) : $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ 、 $r_2 = \frac{k_{21}}{k_{22}}$ 均聚速率常数和共聚速率常数之比
- 竞聚率反映了**单体自聚和共聚能力的竞争**，是计算共聚物组成的重要参数
 - $r_1 = 0 \rightarrow k_{11} = 0$ ，只能共聚，活性端基只能加上异种单体
 - $r_1 = \infty \rightarrow k_{11} \gg k_{12}$ ，只能均聚，实际并无此特况
 - $r_1 = 1$ ，均聚 = 共聚，活性端基加上两种单体难易程度相同
 - $r_1 < 1 \rightarrow k_{11} < k_{12}$ ，共聚能力大于均聚，端基更利于加上异种单体
 - $r_1 > 1 \rightarrow k_{11} > k_{12}$ ，单体更易均聚

3. 共聚曲线图（理想恒比共聚，交替共聚，恒比点共聚，无恒比点非理想共聚，嵌段共聚）

- 理想恒比共聚 ($r_1 = r_2 = 1$)
 - $r = 1$ 均聚 = 共聚
 - 曲线形状：为一对角线 [/]
 - 组成方程： $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$
 - 特点： $F_1 = f_1$ ，组成与转化率无关，组成均一。
- 交替共聚 ($r_1 \rightarrow 0, r_2 \rightarrow 0, r_1 \cdot r_2 = 0$)
 - $r_1 = r_2 = 0, k_{11} = 0 (k_{22} \rightarrow 0)$ 只能共聚
 - 组成方程： $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1, F_1 = 0.5$
 - 组成曲线：水平线或近似水平线

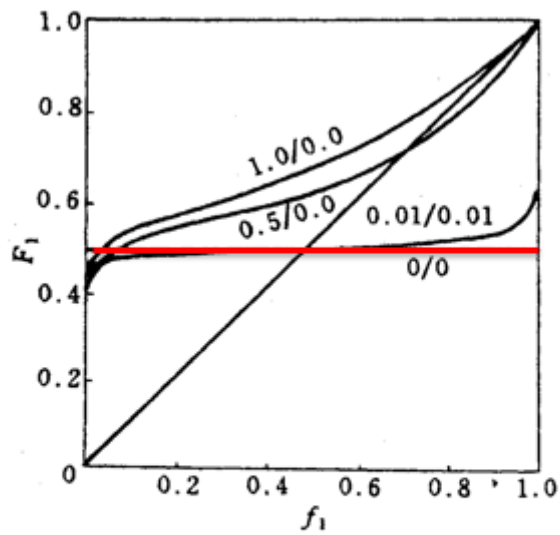
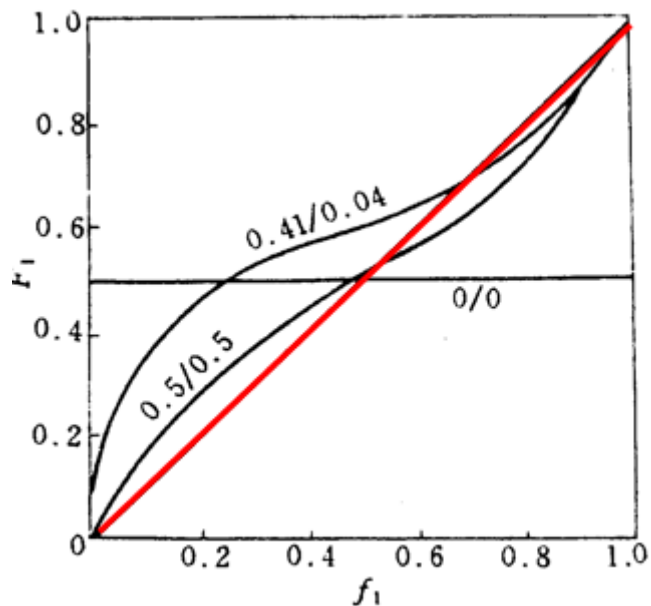


图5-4 交替共聚曲线, 曲线上数值为 r_1/r_2

- 特点：共聚物组成1:1, 组成均一
- 恒比点共聚 ($r_1 < 1$ 、 $r_2 < 1$)
 - $r_1 < 1$ 、 $k_{11} < k_{12}$; $r_2 < 1$ 、 $k_{21} > k_{22}$, 易共聚
 - 组成方程: $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$
 - 在恒比点需满足: $\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2-1}{r_1-1}$ 、 $f_1 = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$
 - 组成曲线：与恒比对角线有一交点的曲线



- 无恒比点非理想共聚 ($r_1 \cdot r_2 < 1$)

1. $r_1 > 1$ 、 $r_2 < 1$

- M1易均聚, M2易共聚。
- 曲线不对称, 不与恒比对角线相交, 在其上方

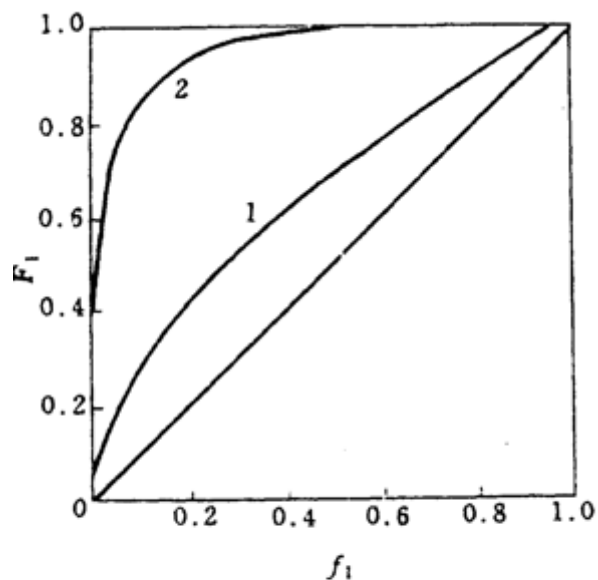


图 5-6 非理想非恒比共聚曲线

1—氯乙烯($r_1=1.68$)-醋酸乙烯酯($r_2=0.23$)

2—苯乙烯($r_1=55$)-醋酸乙烯酯($r_2=0.01$)

2. $r_1 < 1$ 、 $r_2 > 1$

- M1易共聚，M2易均聚
- 组成曲线处于对角线的下方

○ 嵌段共聚 ($r_1 > 1, r_2 > 1$)

- $r_1 > 1$ 、 $r_2 > 1$ ； $k_{11} > k_{12}$ 、 $k_{22} > k_{21}$ ，单体均易均聚
- 形成嵌段共聚物，链段长短决定于 r_1 、 r_2 大小
- 有恒比点，曲线形状及位置与恒比点共聚 ($r_1 < 1, r_2 < 1$) 相反

○ 总结

- $r_1 \cdot r_2 \rightarrow 1$ 理想共聚，组成曲线为一对称曲线。
 - $r_1 = r_2 = 1$ ，恒比共聚，共聚物组成曲线是对角线
 - $r_1 > 1$ 时，共聚物组成曲线在恒比对角线的上方
 - $r_2 > 1$ 时，共聚物组成曲线在恒比对角线的下方
- $r_1 \cdot r_2 \rightarrow 0$ 交替共聚
 - $r_1 \cdot r_2 = 0$ ，组成曲线是水平线
 - $r_1 \cdot r_2 \rightarrow 0$ ，与水平线有交点的曲线
- $r_1 \cdot r_2 < 1$ (与恒比对角线有一交点的曲线)
 - $r_1 < 1$ ， $r_2 < 1$ ，恒比点共聚
 - $r_1 > 1$ ， $r_2 < 1$ 或 $r_2 > 1$ ， $r_1 < 1$ 非理想共聚

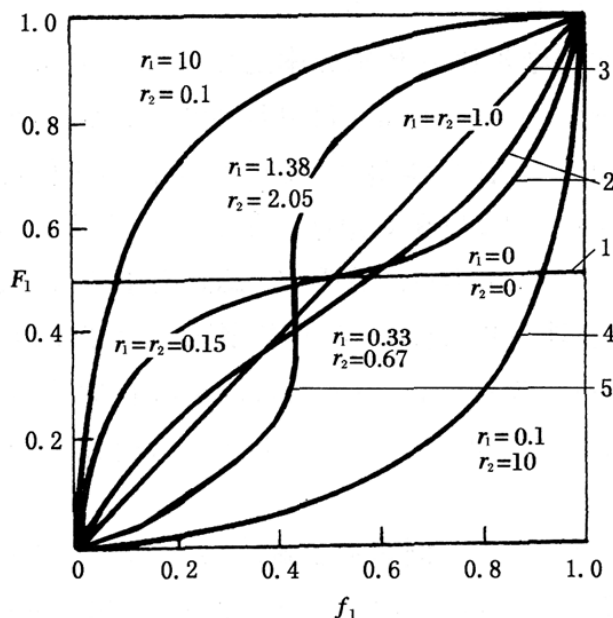


图 5-1 各种不同 r_1 和 r_2 值的共聚物摩尔组成 (F_1) 与原料单体组成 (f_1) 的关系图

4. 控制共聚物组成的方法

- 一次投料法，控制转化率使组成达到均一
- 补加活泼单体

由于共聚时活性较大的单体先消耗，因此在聚合过程中陆续补加活性较大的单体，以保持体系中单体组成基本恒定。补加方法可以是连续补加和分段补加。
- 控制转化率 在不同 f_1 值时，转化率较低时， F_1 变化都不大。因此控制较低的转化率，可制备组成基本恒定的共聚物。
- 控制转化率+补加单体法 如果将控制转化率和补加单体两种方法结合使用，则效果更好。

5. 共聚合中单体和自由基的活性取决于哪些因素？如何确定？

- 共聚反应是一种单体对于一种自由基的反应，单体和自由基的活性影响了共聚合反应性和竞聚率 (r) 的大小 ($1/r$ ——单体的相对活性； $1/r$ 大，单体的活性大)
- 自由基的活性

活泼单体形成稳定的自由基，而活性小的单体，则形成活泼的自由基，也就是单体活性大，则自由基就稳定。
- 取代基
 - 共轭效应越强烈，单体活性越大
 - 共轭效应越强烈，自由基越稳定，活性越低
 - 稳定的单体与稳定的自由基不易共聚
- 极性效应
 - 某些单体出现反常现象。如丙烯腈单体和自由基活性比正常顺序要大一些。这是由于极性效应引起的
 - 双键带负电性的单体与双键带正电性的单体易于共聚，并有交替共聚的倾向。
 - 极性相差大的单体易极性交替共聚。
 - 极性效应使单体和自由基活性增大的原因可能是单体间发生电荷转移或形成络合物，降低了反应活化能之故

- 位阻效应

第六章聚合物的化学反应

1. 根据高分子的功能基及聚合度的变化对化学反应分类

- 聚合物的**相似转变**：

反应仅发生在聚合物分子的**侧基**上，即侧基由一种基团转变为另一种基团，**并不会引起聚合度的明显改变**。

- 聚合物的**聚合度发生根本改变**的反应

- **聚合度变大**的化学反应，如扩链（嵌段、接枝等）和交联；
- **聚合度变小**的化学反应，如降解与解聚。

2. 离子交换树脂的合成

- 离子交换树脂的离子交换过程也是化学反应

- 离子交换树脂的**单元结构由三部分组成**：

不溶不熔的三维网状骨架、固定在骨架上的功能基和功能基所带的可交换离子。

- 最常用的是聚苯乙烯类的离子交换树脂，它是由苯乙烯与二乙烯基苯的悬浮共聚得到体型共聚物小珠，再通过苯环的取代反应及功能基转化而制成：

3. 聚丙烯腈经预氧化和环化反应

4. 聚合物的降解

- 聚合物的降解：

指**聚合物分子链**在机械力、热、高能辐射、超声波或化学反应等的作用下，**分裂成较小聚合度产物**的反应过程。可分为（1）热降解、（2）化学降解、（3）光降解、（4）氧化降解、（5）机械降解等。

- **热降解**

指聚合物在**单纯热**的作用下发生的降解反应，可有三种类型：

- 无规断链反应：在这类降解反应中，高分子链从其分子组成的弱键发生断裂，分子链断裂成数条聚合度减小的分子链。
- 解聚反应：在这类降解反应中，高分子链的断裂总是发生在末端单体单元，导致单体单元逐个脱落生成单体，是聚合反应的逆反应。
- 取代基脱除热降解：聚合物热降解时主要以取代基脱除为主，并不发生主链断裂。

- **氧化降解**

聚合物暴露在空气中易发生氧化作用在分子链上形成**过氧基团或含氧基团**，从而引起**分子链的断裂及交联**，使聚合物变硬、变色、变脆等。（可在较低温条件下发生）

氧化降解包括热氧化降解和光氧化降解

可在聚合物中加入能与过氧自由基迅速反应形成不活泼自由基的化合物，以防止聚合物的化学降解，这类化合物常称**抗氧化剂**

- **光降解**

聚合物受光照，当**吸收的光能大于键能**时，便会发生断键反应使聚合物降解。

- 力化学降解 高分子在机械力和超声波作用下，都可能使大分子断链而降解
- 化学降解
- 聚合物降解的因素
 - 化学因素：水、醇、酸
 - 物理因素：热、光、辐射、机械力
 - 物理 - 化学因素：热氧、光氧

5. 生物降解高分子材料

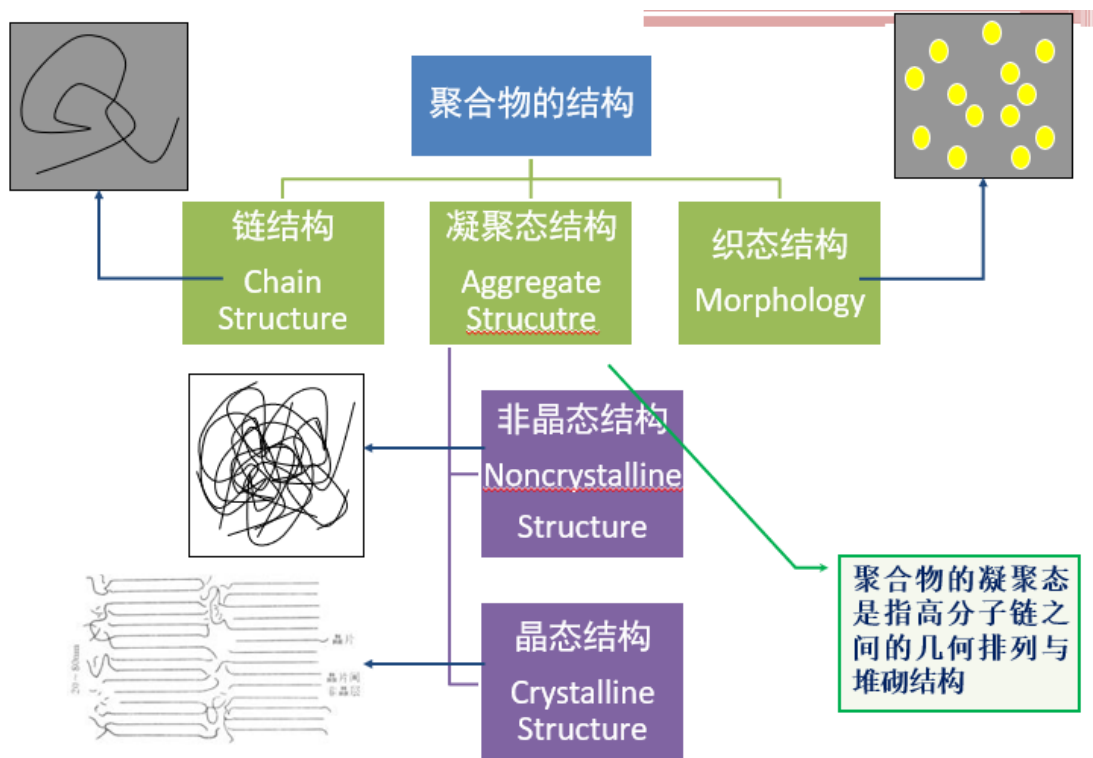
在生物或生物化学作用过程中或**生物环境中可以发生降解**的高分子

- 通过共聚在分子链结构中引入极少量的感光基团，如酮基、双键等，并通过控制感光基团的含量**控制聚合物的寿命**。
- 生物降解塑料：
 - 不完全生物降解塑料：高分子仅能被分解为散乱碎片，**降解不彻底**。生物降解高聚物与普通塑料共混。如淀粉添加的PS。
 - 完全生物降解塑料：完全分解为 CO_2 和 H_2O （微生物合成高分子、化学合成高分子、天然高分子及其衍生物）

第七章聚合物链的结构

1. 聚合物的结构层次

- 结构层次
 - 近程结构（一次结构）
 - 构造：结构单元的化学组成
 - 构型：结构单元的键接方式、结构单元的空间立构、支化与交联、序列分布（共聚物）
 - 远程结构（二次结构）
 - 分子量及分布
 - 分子链尺寸和形态（刚性→柔性）
 - 凝聚态结构（三次结构）
 - 高分子材料整体结构：晶态、液晶态、无定型态、取向态
 - 高次结构：多组分体系的织态结构



2. 聚合物构型的概念，包含哪些以及对聚合物性能的影响

- 构型：构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列

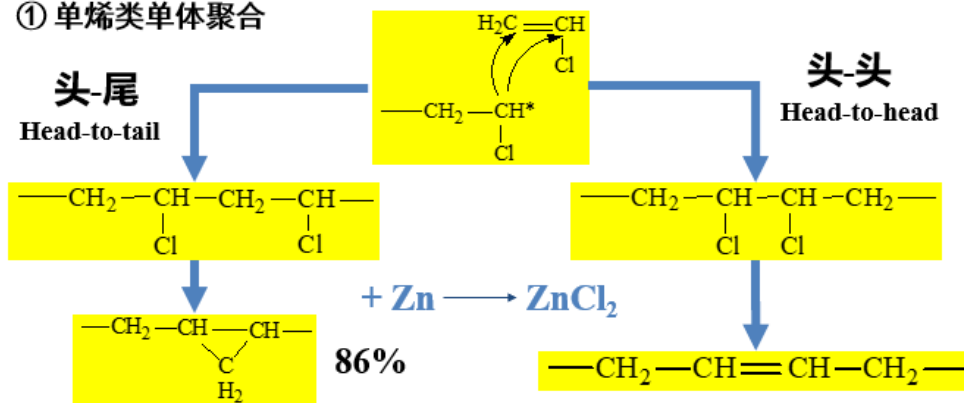
要改变构型，必须经过化学键的断裂和重组。高聚物中构型的规整性是决定其结晶能力的主要因素。

- 构型包括：

立体异构和键接异构可同时存在！

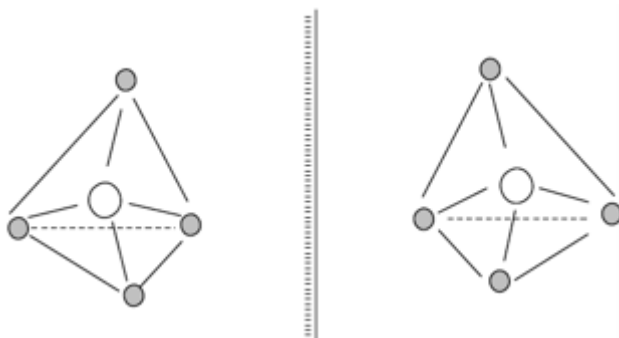
- 键接异构体：基本结构单元在聚合物链中连接的序列结构

① 单烯类单体聚合



- 旋光异构体（对映体、立体异构体）

- 如果与碳原子结合的4个原子或原子基团都不同，称做手性中心，通常标为C*。带不对称碳原子的化合物能形成互为镜影的两种异体，称为对映体(旋光异构体)。
- 旋光异构体是由于主链上存在不对称中心原子而产生的立体异构体。



■ 立体异构体的三种类型

（全同和间同聚合物统称立构规整聚合物）

全同立构：同种取代基在平面的**同一侧**

间同立构：同种取代基**交替地**排列在平面的两侧

无规立构：同种取代基**无规地**排列在平面的两侧

有规立构高聚物:结构规整，能结晶; 无规立构高聚物:规整性差，不能结晶。

■ 几何异构体（顺反异构体）

相同原子在同侧为顺式

基团在不能内旋转的双键两侧排列方式不同而产生的立体异构体。（二烯类单体1,4加成的高分子有顺反异构体。）

■ 分子构造（线型、支化、交联...）

3. 线形，支化和网状高分子的性能差别

○ 线型分子：

可溶，可熔，易于加工，可重复应用，一些合成纤维，“**热塑性**”塑料（PVC，PS等属此类）

○ 支化分子：

一般也可溶，但结晶度、密度、强度均**比线型差**。

○ 网状分子：

不溶不熔，耐热，耐溶剂等性能好，但**加工只能在形成网状结构之前**，一旦交联为网状，便无法再加工；“**热固性**”塑料（酚醛、脲醛属此类）

4. 构象的概念和构型的区别

区别项	构象（conformation）	构型（configuration）
起因	由于单键内旋转所造成的原子空间排布方式	由化学键对固定的原子空间排列方式
发生改变时	不须破坏化学键 所需能量较小（有时分子的热运动能就足够） 较易于改变	须破坏化学键 所需能量较大 不轻易改变
分离	不同构象不能用化学方法分离	不同构型可以用化学方法分离
数目	稳定构象数只具有统计性，且稳定构象数远多于有规立构数	有规立构的构型数目可数

5. 聚合物链柔顺性与构象有什么关系

- 柔顺性：高分子能够改变其构象的性质；**内旋转阻力越小，链的柔顺性越好，其可能出现的构象数越多。**
- 链段：可独立运动的最小单元，链段长度越小，链越柔顺

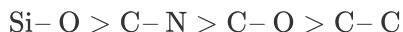
6. 影响聚合物链柔顺性的内在因素

末端距 (\vec{h}) ——线型高分子链的**一端到另一端**的直线距离。这是一个向量，**高分子链愈柔顺、卷曲愈厉害，愈小。** 均方末端距 (\vec{h}^2) ——由于构象随时在改变，所以末端距也在变化，只好求平均值，但由于方向任意，所以平均值必为零，没有意义。所以**先将末端距 (\vec{h}) 平方再平均，就有意义了，这是一个标量。**

- 当链结数和单键长度一定时，链愈柔顺，其**均方末端距**愈小；
- 因为均方末端距与键数 n 成正比，(也正比于分子量)。及**分子量越大，柔顺性越好**；
- 链越柔顺，**链段越短**；
- 当链长到一定时，均方末端距会趋向个定值。

1. 主链结构

主链结构对高分子链柔性影响很显著



- 主链完全由C-C键组成的碳链高分子都具有较大的柔性。如PE，PP。
- 杂链高分子中C-O，C-N，Si-O等单键的内旋转位垒都比C-C的小，构象转化容易，构象多，所以柔性好。
- 主链上带有内双键的高分子，如果不是共轭双键，则**尽管双键本身不能内旋转，但与之邻接的单键却更容易内旋转。**
- 主链上带有**共轭双键的高分子**或主链上带有**苯环的高分子链**，则分子的刚性大大提高，柔性则大大下降。

2. 取代基

- 极性取代基
 - 引进**极性取代基**的结果是增加分子内侧分子间（基团间）的相互作用，降低柔性。**取代基极性越大，柔性越小**
 - 取代基在**高分子链上分布的密度越大，则柔性越低**
- 非极性取代基
 - 取代基的存在**增加了内旋转时的空间位阻**，使内旋转困难，使柔性下降。
 - 取代基的存在又**增大了分子间的距离，削弱了分子间作用力**，使柔性上升。
 - 最终的效果将**取决于哪一方面的效应起主要作用**

3. 链长

- 主链越长，构象数目越多，柔顺性越好
- 侧基（链）长度增大时，分子间作用力减弱，链柔顺性提高；但当**侧链较长时**，对主链内旋转**起阻碍作用，柔顺性变差**

4. 交联

交联程度较大时，聚合物链的柔性大大降低

5. 分子链规整性

- 分子**结构愈规整，则结晶能力愈强**
- 而**高分子一旦结晶，则柔顺性大大下降**，因为分子中原子和基团都被严格固定在晶格上，内旋转变得不可能。

6. 分子间作用力

- 分子间作用力越强，内旋转阻力越大，链柔性越弱，聚合物呈现刚性
- 氢键的影响要超过任何极性基团，可大大增加分子的刚性。

7. 影响聚合物链柔顺性的外在因素

○ 温度

温度升高，分子热运动能量增加，内旋转变易，柔顺性增加

○ 外力

外力能够促使分子内旋转运动时，链柔性提高

○ 溶剂

聚合物在良溶剂中较为舒展，不良溶剂中较为紧缩

第八章非晶态聚合物

1. 内聚能或内聚能密度的定义以及是反映什么的物理量

表征分子间作用力大小的物理量

○ 内聚能：

为克服分子间作用力，将1mol凝聚体汽化时所需要的能量 ΔE ($\Delta E = \Delta H_v - RT$) (ΔH_v 摩尔汽化热或摩尔升华热， RT 气化时所做的膨胀功)

○ 内聚能密度(CED)：

单位体积凝聚体汽化时所需要的能量 ($CED = \frac{\Delta E}{V_m}$) (V_m 摩尔体积)

2. CED划分聚合物类型

- $CED < 290$ ：橡胶：分子间力较小，分子链较柔顺，易变形，有弹性；
- $290 < CED < 420$ ：塑料：分子间力居中，分子链刚性较大；
- $CED > 420$ ：纤维：分子间力大，有较高的强度。

3. 聚合物分子运动的特点

尽管结构无变化，但对于不同温度或外力，分子运动是不同的，物理性质也不同

○ 单元的多重性

- 多种运动单元：侧基、支链、链节、链段、整个高分子链
- 多种运动方式：

- 小尺寸运动单元（链段尺寸以下）

链节的运动、链段的运动、侧基的运动

- 大尺寸运动单元（链段尺寸以上）

○ 时间依赖性

一定的温度和外力作用下，高聚物分子从一种平衡态过渡到另一种平衡态需要一定的时间；因为各种运动单元的运动都需克服内摩擦阻力，不可能瞬时完成

○ 温度依赖性

- 温度升高，使分子的内能增加 运动单元做某一模式的运动需要一定的能量，当温度升高到运动单元的能量足以克服的能垒时，这一模式的运动被激发
- 温度升高，使聚合物的体积增加 分子运动需要一定的空间，当温度升高到使自由空间达到某种运动模式所需要的尺寸后，这一运动就可方便地进行

4. 温度形变曲线（热机械曲线）

对于典型的**非晶态聚合物**试样，在一定的时间内对其施加一恒定的外力，其形状将发生变化。在**恒定外力**作用下，聚合物的**形变随温度的变化曲线**称为温度形变曲线，又称热机械曲线。

5. “三态两区”的特点

对非晶聚合物，从高温降温时，聚合物从橡胶态变为玻璃态；从低温升温时，聚合物从玻璃态变为橡胶态的温度。

○ 三种力学形态：

- 玻璃态 (T_g 以下)

链段运动被冻结，此时只有较小的运动单元如链节、侧基等能运动，以及键长、键角的变化，聚合物类似玻璃，通常为**脆性的**，模量为 $10^4 - 10^{11} Pa$

- 高弹态 ($T_g - T_f$)

链段运动激化，但分子链间无滑移；受力后能产生可以回复的大形变（100 ~ 1000%），称之为**高弹态**，为**聚合物特有的力学状态**。模量进一步降低，聚合物表现出**橡胶行为**

- 粘流态 (T_f 以上)

行为与小分子液体类似，大分子链受外力作用时发生位移，且**无法回复**。

○ 两个转变区域：

- 玻璃化转变 (T_g 玻璃化温度)

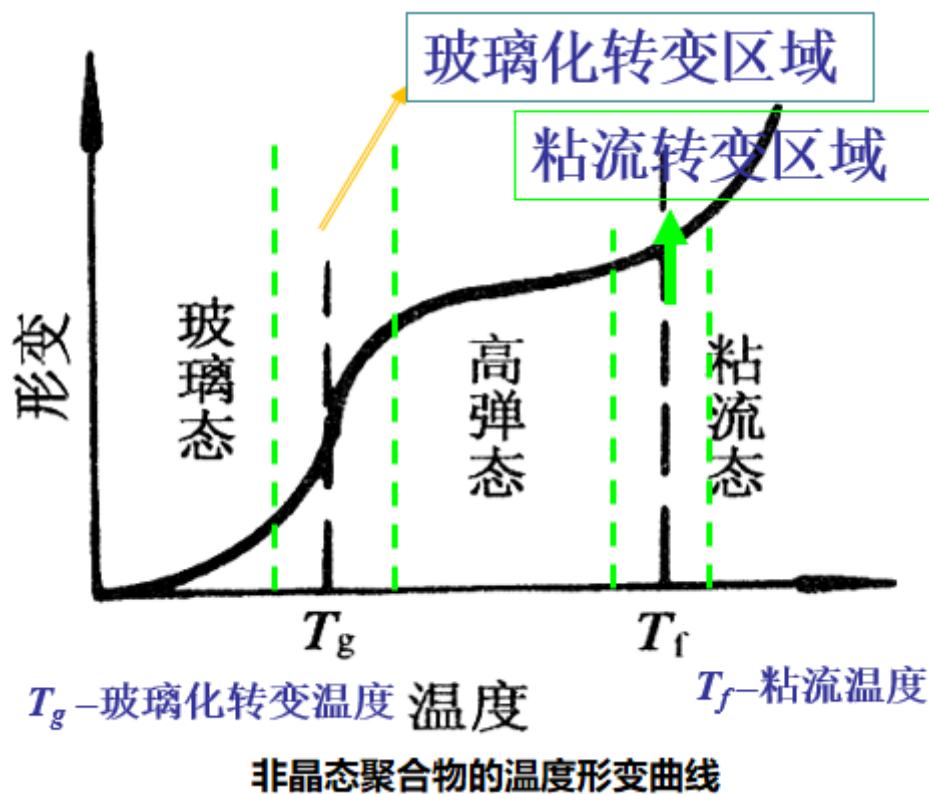
玻璃化转变为高弹态，转变温度称为玻璃化温度

整个大分子链还无法运动，但链段开始发生运动，模量下降3~4个数量级，聚合物行为与皮革类似（**某些液体在温度迅速下降时被固化成为玻璃态而不发生结晶作用，这就叫做玻璃化转变**）

- 粘流转变 (T_f 粘流温度)

高弹态转变为粘流态，转变温度称为粘流温度

分子链重心开始出现相对位移，模量再次急速下降；聚合物既呈现橡胶弹性，又呈现流动性



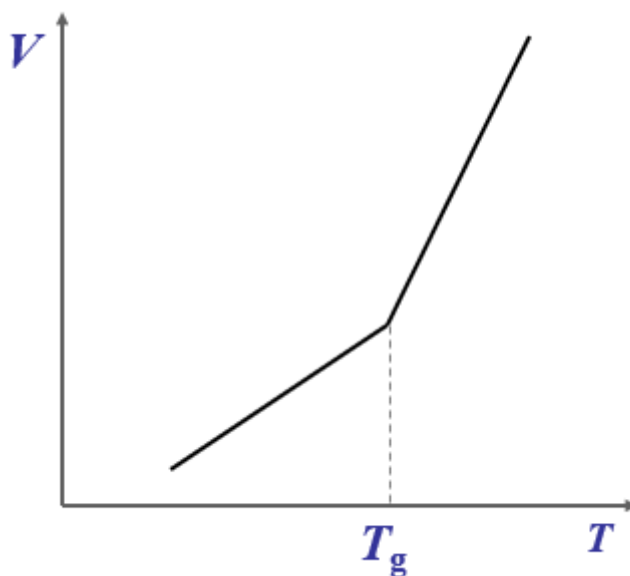
6. T_g 表征高聚物的特征指标

- 是非晶性**热塑性塑料使用温度的上限**（如PS、PMMA和硬质PVC聚氯乙烯等）
- 是非晶性**橡胶使用温度的下限**（如NR天然橡胶、BSR Rubber丁苯橡胶等）

常温下处于玻璃态的高聚物通常用作塑料 常温下处于高弹态的高聚物通常用作橡胶 粘流态是高聚物成型的最重要的状态

7. 热分析法—热膨胀法；差热分析法（DTA）和示差扫描量热法（DSC）

- 热膨胀法
 - 在 T_g 以下，链段运动被冻结，**热膨胀系数小**；
 - 在 T_g 以上，链段开始运动，分子链本身也发生膨胀，**膨胀系数大**。



- 差热分析法 (DTA)

在程序控制温度下测定物质和参比物之间的**温度差**和温度关系的一种技术；物质在受热或冷却过程中发生的物理变化和化学变化**伴随着吸热和放热现象**。

1. 把被测试样和一种中性物（参比物）置放在**同样的热条件下**，进行加热或冷却；
2. 在这个过程中，试样在某一特定温度下会发生物理化学反应引起热效应变化：即试样侧的温度在某一区间会变化，不跟随程序温度升高，而是有时高于或低于程序温度，而**参比物一侧在整个加热过程中始终不发生热效应**，它的温度一直跟随程序温度升高；
3. 两者之间就出现一个**温度差**，然后利用某种方法把这温差记录下来，就得到了**差热曲线**，再针对这曲线进行分析研究。

- 示差扫描量热法 (DSC)

在程序控制温度下，测量输入到试样和参比样的**能量差**随温度或时间变化的一种技术。

- 与DTA相比，具有如下优点：

1. 克服了DTA分析中，试样本身的热效应对升温速率的影响
2. 能**进行精确的定量分析**，而DTA只能进行定性或半定量分析。
3. DSC技术通过对试样因发生热效应而产生的能量变化进行及时的补偿，**始终保持试样与参比物之间的温度相同**，无温差、无热传递，热量损失小，检测信号大，在灵敏度和精度方面相较DTA都有大幅提高
4. DSC技术的**温度范围**最高已能够达到1650 °C，极大地拓宽了它的应用前景

8. 影响 T_g 的因素

- 结构因素

- **柔顺性**：凡是导致链段的**活动能力增加**的因素均使 T_g **下降**，而导致链段活动能力下降的因素均使 T_g 上升。

- 几何结构：

全同 T_g < 间同 T_g 、顺式 T_g < 反式 T_g

对称性使极性部分相互抵消，柔性增加， T_g 下降

侧基体积越大，位阻越明显， T_g 升高。

- 高分子链的相互作用（极性基团，氢键）：

极性越大， T_g 越高

氢键使 T_g 增加

离子键：使 T_g 增加

- 分子量：

当分子量较低时， T_g 随分子量增加而增加

当分子量达到某一临界值时， $T_g \rightarrow T_g(\infty)$ ，不再随分子量改变

- 交联

交联时，链段活动能力下降， T_g 升高。交联点密度愈高， T_g 增加愈甚。

- 实验条件

- 升温速率(降温速率)：升温(降温)速率越快，测得的 T_g 越高
- 外力：单向外力促使链段运动，使 T_g 降低。
- 围压力：围压力越大，链段运动越困难， T_g 升高。
- 测量的频率：用动态方法测量的 T_g 通常比静态方法大，而且 T_g 随测量频率的增加而升高。

9. 聚合物粘性流动的特点

牛顿流动：理想的粘性液体，在很小切力作用下发生流动，其形变不但是应力而且是时间的函数，**应力除去后形变不能回复。**

非牛顿流动：不符合牛顿定律的流动

- **粘度大，流动性差**：高分子的流动是通过链段的相继跃迁来实现的
- 高分子流动**不符合牛顿流体**的流动规律（对于牛顿流体，粘度不随剪切速率和剪切应力的改变而改变。）
- 高分子流动时伴有弹性形变

10. 影响粘流温度的因素

- 分子结构的影响 分子链越**柔顺**，粘流温度越低； 分子链的**极性**越大，粘流温度**越高**。
- 分子量的影响 **分子量**越大，分子运动时受到的内摩擦阻力越大； 分子量越大，分子间的缠结越厉害，各个链段难以向同一方向运动，因此，**粘流温度越高**。
- 外力的影响（外力的大小与作用时间） **增加外力**，抵消分子链沿与外力相反方向的热运动，**降低粘流温度**。 **延长外力作用时间**，相当于**降低粘流温度**

11. 影响聚合物熔体粘度的因素

粘度定义-熔体流动性关系。

注射成型-挤出成型-吹塑成型要求不同

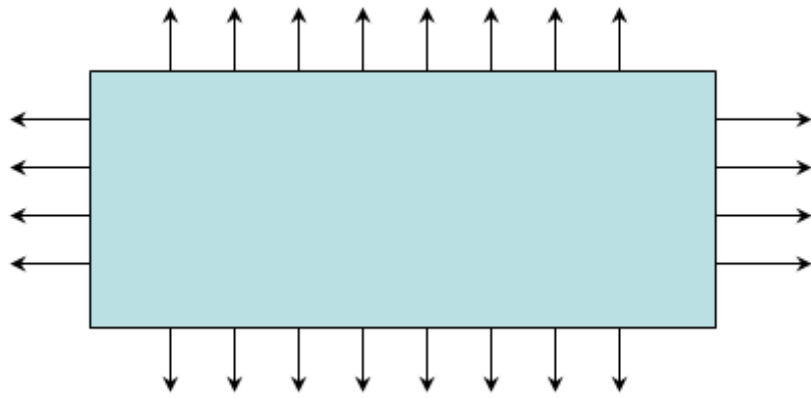
- 加工条件：温度、剪切速率、剪切应力、压力
- 结构因素：分子量、分子量分布、支化

12. 聚合物的取向以及和结晶态的比较

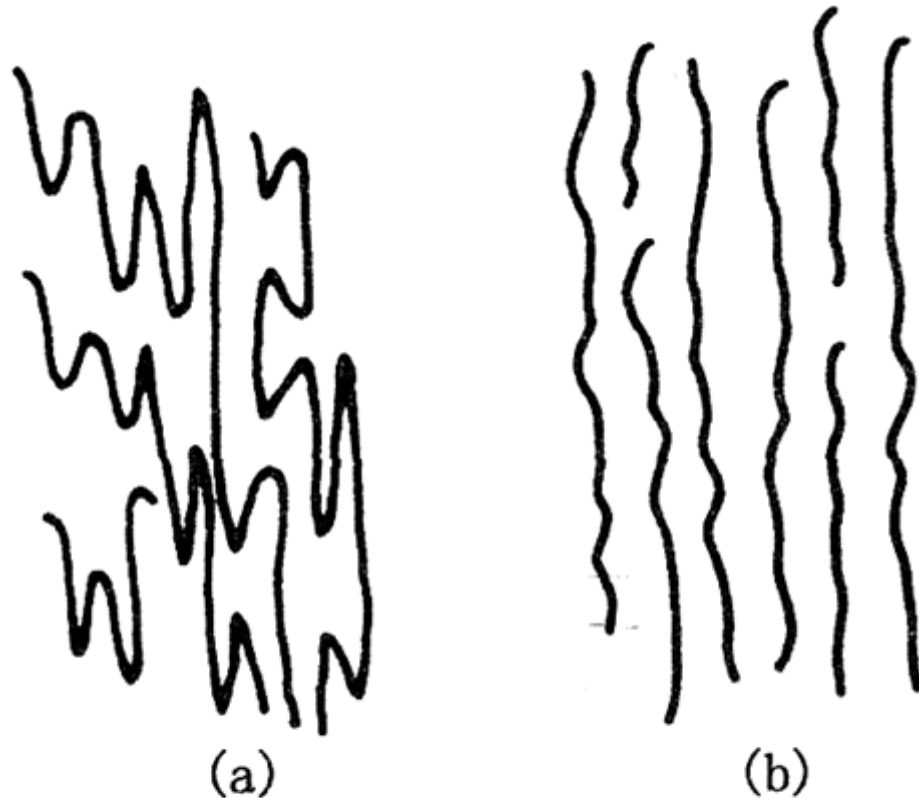
- 取向：聚合物在某种外力作用下，分子链、链段和结晶聚合物中的晶粒等**取向单元沿着外力作用方向择优排列**。（各个取向单元的方向**不完全相同**，只不过在特定方向上占优势，是一维或二维一定程度上的有序）
- 聚合物材料的取向可分为单轴取向和双轴取向
 - 单轴取向：分子链与取向方向平行排列



- 双轴取向：分子链倾向于平行于取向平面排列，但是在平面内，分子链是无规排列的。



- 晶态结构中分子链是三维规整有序排列的



(a) 链段取向; (b) 分子链取向

- 取向状态在热力学上是一种**非平衡状态**。
- 为了维持取向状态，得到取向结构聚合物材料，在聚合物拉伸取向后，必须**将温度迅速降到聚合物玻璃化温度下**，使分子链和链段的运动“冻结”。

13. 取向受什么影响？举例研究其有什么意义？

第九章 结晶态聚合物

1. 聚合物能够形成结晶需要什么条件

- 聚合物结晶：高分子链整齐地排列成为具有周期性结构的**三维有序状态**。聚合物结晶态是由彼此平行排列的分子链段组成的，这些有序排列的分子链段的长度往往比高分子链的长度短得多。

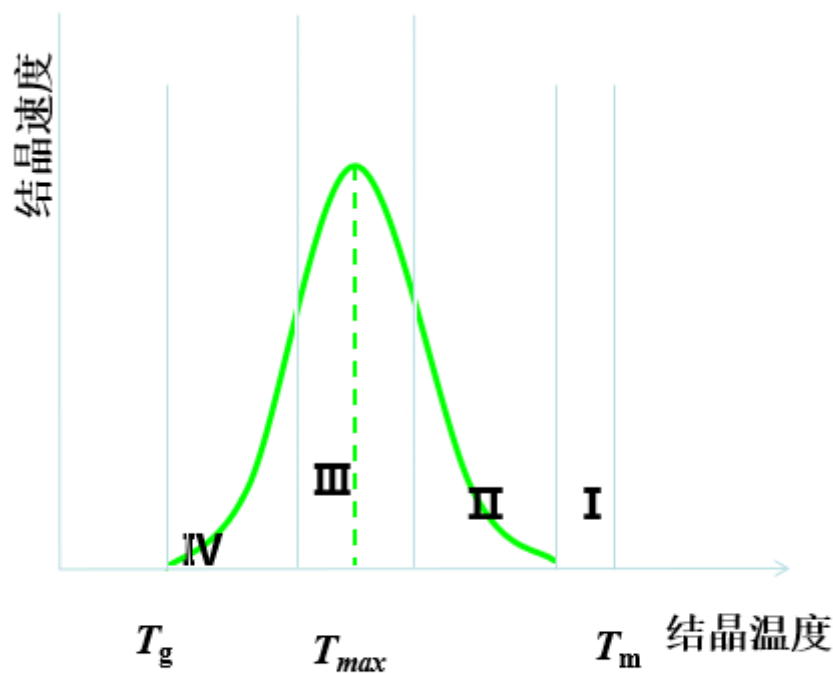
结晶态与取向态的区别是**有序程度不同**。取向态是一维或二维在一定程度上有序，而结晶态则是三维有序。

- 结晶能力是内因，条件外因。具有结晶能力的聚合物，即可是晶形的，也可是非晶形的。
- 需要的条件：
 - 分子链的对称性：对称性越高越容易形成规则排列的三维有序的晶体
 - ~规整性：规整性越好，越容易结晶
 - ~柔性：柔顺性越好，结晶能力越强；但柔顺性太大时，分子链虽然容易向晶体表面扩散，但也容易从晶格上脱落而不能结晶
 - 共聚结构：无规共聚会使结晶能力下降乃至全部消失；但如果共聚单元各自的均聚物都是可以结晶的，并且他们的晶态结构相同，则它们的共聚物也能够结晶
 - 其他因素：支化破坏对称性和规整性、交联限制活动性，都会使结晶能力降低
- 聚合物结晶过程是**链结构单元从无序堆积到有序排布的相转变过程**，主要分为两步：
 1. 成核过程：
 - 均相成核：由高分子链聚集而成，需要一定的过冷度
 - 异相成核：由体系内杂质引起，实际结晶中较多出现
 2. 生长过程：
 - 高分子链扩散到晶核或晶体表面进行生长，可以在原有表面进行扩张生长，也可以在原有表面形成新核而生长

2. 结晶速度的温度依赖性

控制温度（或其它条件）来控制结晶速度，**防止聚合物在结晶过程中形成大的晶粒**是生产透明材料薄膜工艺中要考虑的重要因素（PE、定向PP、乙烯丙烯共聚物等）

- 过热温度区（I）：结晶速度为零
- （II）：成核过程控制结晶速度
- （III）：结晶速度最大区
- （IV）：晶体生长过程控制结晶速度。



结晶速度温度曲线分区示意图

3. 如何测定结晶度？

- 结晶度 (f_w) 两种表示方法：
 - 以结晶部分的**质量百分数**来表示： $f_w = \frac{W_c}{W_c + W_a} \times 100\%$
 - 以结晶部分的**体积百分数**来表示： $f_w = \frac{V_c}{V_c + V_a} \times 100\%$
- 密度法：根据测定晶区与非晶区密度来获得
- **差示扫描量热法 (DSC)**：根据结晶聚合物在**熔融过程中吸收的热量**来测定其结晶度的方法。目前最便捷、最常用的方法。
- **X-射线衍射法**：部分结晶的高聚物中**结晶部分和无定形部分对X射线衍射强度的贡献不同**，利用衍射仪得到衍射强度与衍射角的关系曲线，再将衍射图上的**衍射峰分解**为结晶和非结晶两部分。
- 其它方法

4. 结晶度对材料性能的影响

- 力学（当提高结晶度时）
 - 相同结晶度时，晶体尺寸越大，脆性越大，力学性能越差。
 - 非晶区高弹态：
 - 上升 (↑)：弹性模量、**硬度**、**拉伸强度**
 - 下降 (↓)：断裂伸长率、冲击强度
 - 非晶区玻璃态：
 - 相同 (～)：弹性模量 (变脆)
 - 下降 (↓)：**拉伸强度**、断裂伸长率、冲击强度
- 光学

完全非晶的聚合物通常是透明的，结晶性聚合物通常不透明。

改善结晶性聚合物透明性方法有：

- 减小聚合物结晶度、牺牲热学和力学性能；
- 晶区密度与非晶区密度尽可能接近；
- 减小晶体尺寸——加入成核剂。
- 其他
 - 结晶度提高,耐溶剂性提高；
 - 结晶度提高,溶解性下降；
 - 结晶度提高对气体和液体的渗透性下降。

5. 液晶的基本概念

- 液晶：介于晶态和液态之间的一种**热力学稳定**的相态，它既具有晶态的各向异性，又具有液态的流动性。
- 液晶是某些物质在**熔融态或在溶液状态下形成的有序流体的总称**。它是一种结晶态，既具有**液体的流动性又具有晶体的各向异性特征**。液晶中分子排列的有序程度介于液体中分子的无序排列和晶体中分子的三维有序排列之间。

6. 形成液晶的分子条件

- 分子中有刚性结构单元；
- 分子之间有凝聚力：强极性基团、高度可极化基团、氢键等以维持分子的有序排列，形成稳定的液晶态
- 分子具有不对称的几何形状；
- 分子中含有一定柔性结构单元。

第十章高分子的溶液性质

1. 聚合物溶解过程的特点

- 溶解：溶质分子通过扩散与溶剂分子混合成**以分子水平分散的均相体系**的过程。
- **非结晶聚合物**的溶解过程经历两个阶段：溶胀和溶解。
 - 溶胀：

混合初期：单向扩散，溶胀

当高分子与溶剂接触后，溶剂分子**先与表层的链段发生溶剂化作用**，使其松动，然后**溶剂分子扩散到内部**与内层的链段发生溶剂化，从而使高分子**溶质体积胀大**的过程。
 - 溶解：

混合后期：双向扩散，溶解

随着溶剂分子不断向内层扩散，溶剂化程度不断加深，**溶胀不断加剧**，最后**整个大分子发生松动进入溶剂中**的过程。
- 结晶聚合物的溶解：

结晶聚合物具有三维有序结构，分子链之间的排列堆砌非常紧密，晶格力非常大。所以**结晶聚合物的溶解比非晶聚合物困难**。

 - **吸热破坏晶格使之转变成非晶态（先熔融）**
 - **与溶剂发生溶胀进而溶解（后溶解）**

2. 溶度参数的定义

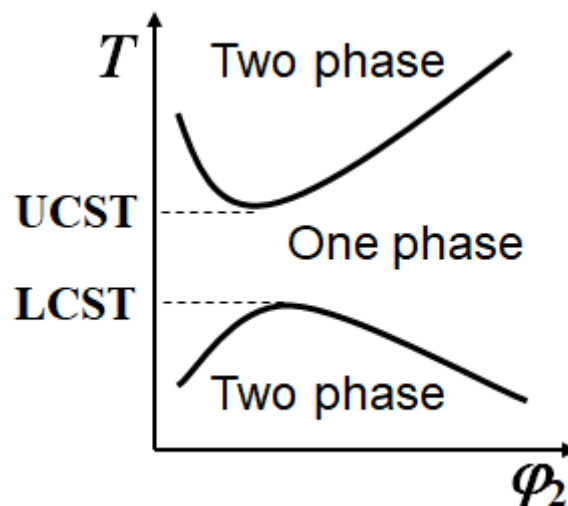
- 溶度参数 ($\delta = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}}$)：定义为内聚能密度 (CED) 的平方根
- 非极性聚合物溶度参数与溶剂的溶度参数愈接近，溶解愈可能自发进行

3. 溶剂选择有三个原则

- 极性相似原则：
极性大的溶质易溶于极性大的溶剂，极性小的溶质易溶于极性小的溶剂；即**溶剂的极性与溶质的极性愈接近，溶质与溶剂愈易互溶**
- 溶度参数相近原则
聚合物与溶剂的溶度参数愈接近，**混合热愈小，则混合自由能愈可能小于零**，溶解愈可能自发进行。
- 溶剂化原则
溶剂化是指溶剂分子对溶质分子产生的相互作用，当作用力大于溶质分子的内聚力时，便使溶质分子彼此分开而溶于溶剂中。

4. 高临界共溶温度(UCST)和低临界共溶温度(LCST)

- 相分离：
高分子溶液作为由聚合物和溶剂组成的二元体系，在一定条件下可分为两相的现象（一相为含聚合物较少的“稀相”，另一相为含聚合物较多的“浓相”）
- 相分离发生与否同温度有关：
 - 高临界共溶温度 (UCST)：高分子溶液的温度**降低到某一特定温度以下**而发生相分离
 - 低临界共溶温度 (LCST)：高分子溶液的温度**升高到某一特定温度以上**而发生相分离



5. 研究聚合物多组分混合体系有什么意义

- 聚合物多组分混合体系是研究和开发**聚合物新材料**中十分重要的领域。
- 共混、共聚、增塑和填充**等方法，可改善和提高高分子材料的各种性能，以满足现代科学技术的发展对材料性能越来越高的要求。

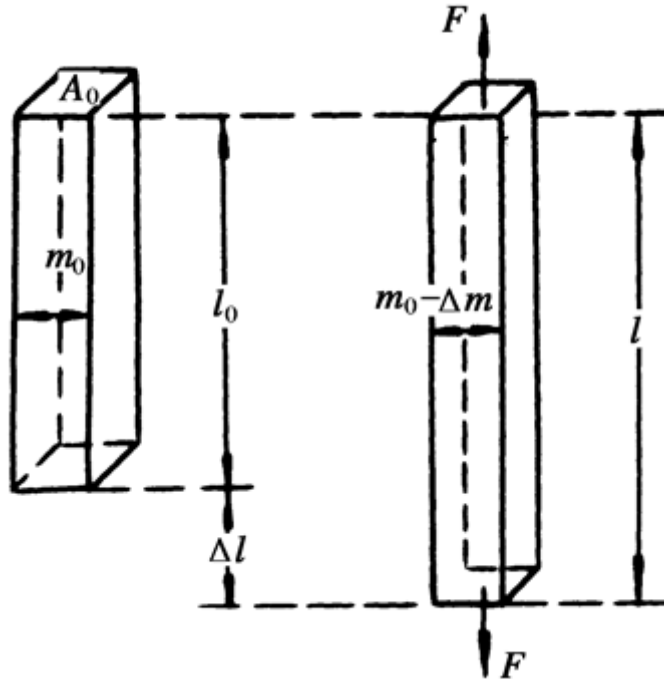
第十一章聚合物的力学性能

1. 受力方式不同，形变的三种基本形式：拉伸、剪切和压缩

材料受力方式不同，发生变形方式不同

○ 拉伸（简单拉伸）

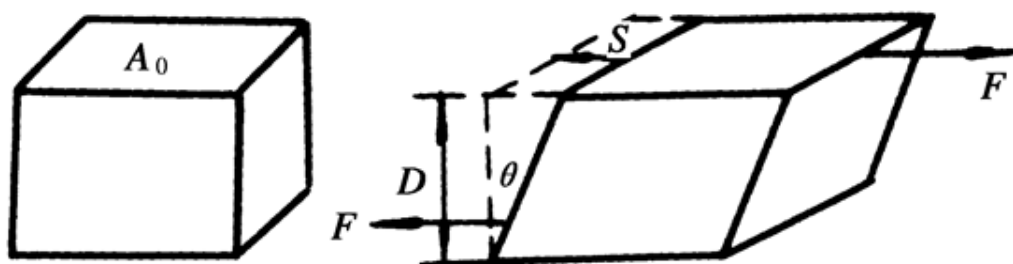
- l_0 ：材料的起始长度， l ：材料变形后的长度
- 拉伸应变 $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$
- 拉伸应力 $\sigma = \frac{F}{A_0}$



○ 简单剪切

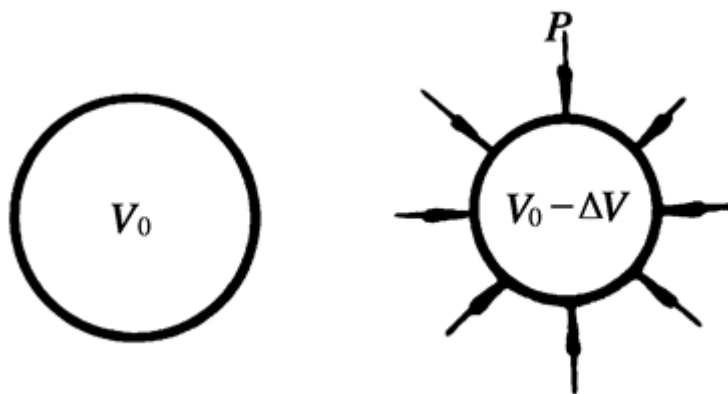
材料受到的力 F 是与截面 A_0 相平行的大小相等、方向相反的两个力。

- 切应变 (γ)：偏斜角 θ 的正切 $\gamma = \tan \theta$ （切应变足够小时： $\gamma \approx \theta$ ）
- 剪切应力 (σ_s)： $\sigma_s = \frac{F}{A_0}$



○ 均匀压缩

- 在均匀压缩（流体静力）的情况下，材料受围压力 (P)，发生体积形变，使材料从起始体积 (V_0) 缩小为 ($V_0 - \Delta V$)
- 均匀压缩应变 (Δ)：定义为单位体积的体积减小 $\Delta = \frac{\Delta V}{V_0}$



2. 模量的概念和分类

- 模量：单位形变所需的应力大小；反映材料抵抗形变能力的大小（模量越大，愈不容易变形，表示材料刚度越大）
- 理想弹性固体：应力-应变关系服从虎克定律，即**应力与应变成正比**，比例常数称为弹性模量，简称模量。

弹性模量（模量） = $\frac{\text{应力}}{\text{应变}}$ （单位与应力的单位相同）

- 杨氏模量： $E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F/A_0}{\Delta l/l_0}$
- 剪切模量： $G = \frac{\sigma_s}{\gamma} = \frac{F}{A_0 \tan \theta}$
- 体积模量： $B = \frac{P}{\Delta V/V_0}$

- 三种模量之间的关系： $E = 2G(1 + \nu) = 3B(1 - 2\nu)$

3. 聚合物的高弹性特点

- 高弹态：聚合物特有的基于链段运动的一种力学状态。
- 高弹性（橡胶弹性）：聚合物（在 T_g 以上 T_f 以下）处于**高弹态**时所表现出的独特的**力学性质**
- 高弹性特点
 - 弹性模量低（比其它固体物质小得多）
 - 形变量大：可达1000%，一般在500%左右，而普通金属材料的形变量 $< 1\%$
 - 高弹形变有时间依赖性（力学松弛特性）：高弹形变靠链段运动实现，而链段运动是松弛过程，**分子运动需要时间，形变需要时间**
 - 形变时有**明显的热效应**（热弹效应）：拉伸——放热、回缩——吸热
- 对高弹性材料，一方面应努力提高耐老化性能，提高耐热性（提高 T_f ）；另一方面则需降低其玻璃化温度（降低 T_g ），改善耐寒性。

4. 橡胶高弹性的热力学本质

橡胶的张力是由于形变时**内能**发生变化和**熵**发生变化所引起的

- 高弹性是由熵变引起的：在外力作用下，橡胶分子链由蜷曲状态（S1）变为伸展状态（S2），熵减小， $\Delta S = S_2 - S_1 < 0$
- 形变终态是个**不稳定的体系**：当外力移去后，由于热运动，分子链**自发地趋向熵增大的状态**，分子链由伸展再回复卷曲状态，因而形变可逆（高弹性的本质是熵弹性，**回弹力是熵增**）

5. 决定高分子高弹性的因素

分子链的柔性、分子间相互作用力、分子间的交联、结晶与结晶度、聚合物的分子量

- 高弹性的因素：链段运动能比较迅速的适应所受外力而**改变分子链的构象**（常温下能够充分显示出柔性）
- 在**常温下不易结晶**的由**柔性分子链**组成的聚合物才具有高弹性

6. 聚合物的粘弹性

- 聚合物的粘弹性：聚合物的力学性能与**时间和温度有强烈的依赖性**，使其同时具有粘性液体和弹性固体的行为

两类理想的材料，即**理想弹性固体**和**理想弹性液体**

- 弹性固体：理想的弹性固体的力学行为可以用虎克定律来描述，称为虎克体。
- 粘性液体：理想的粘性液体的力学行为可以用牛顿定律来描述，常称为牛顿流体。

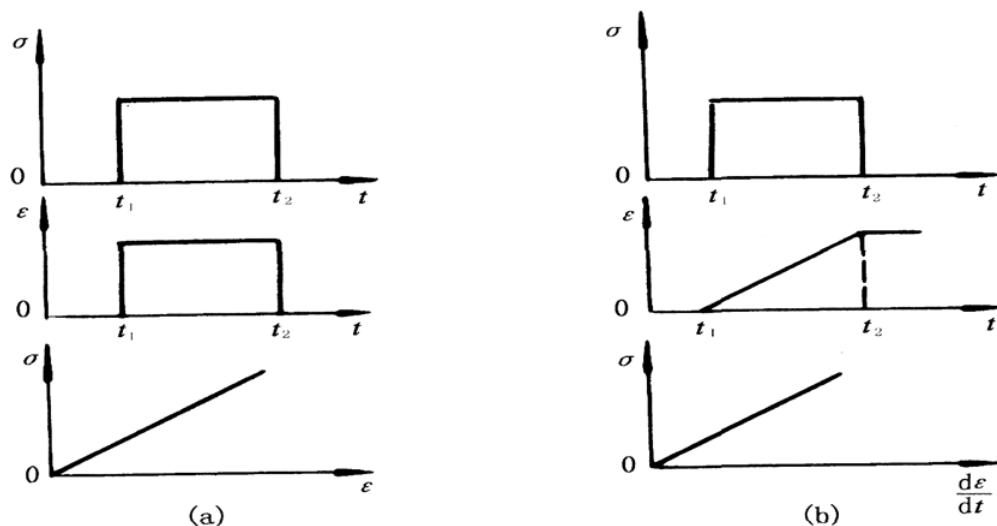
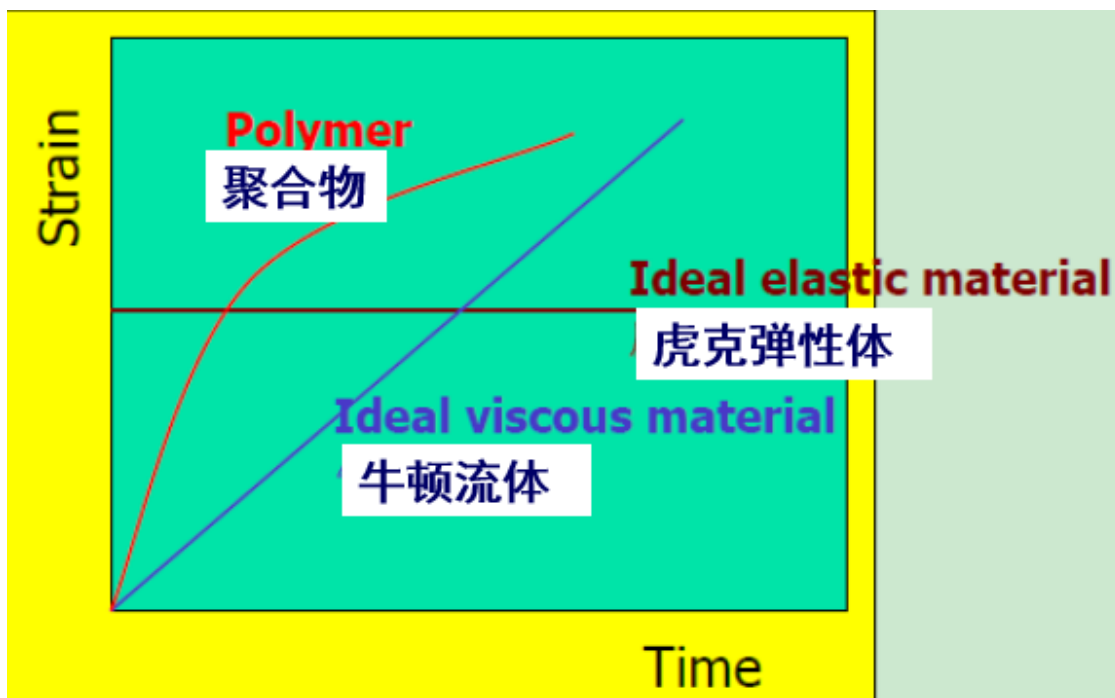


图 10-14 弹性固体(a) 和粘性流体(b) 的力学行为

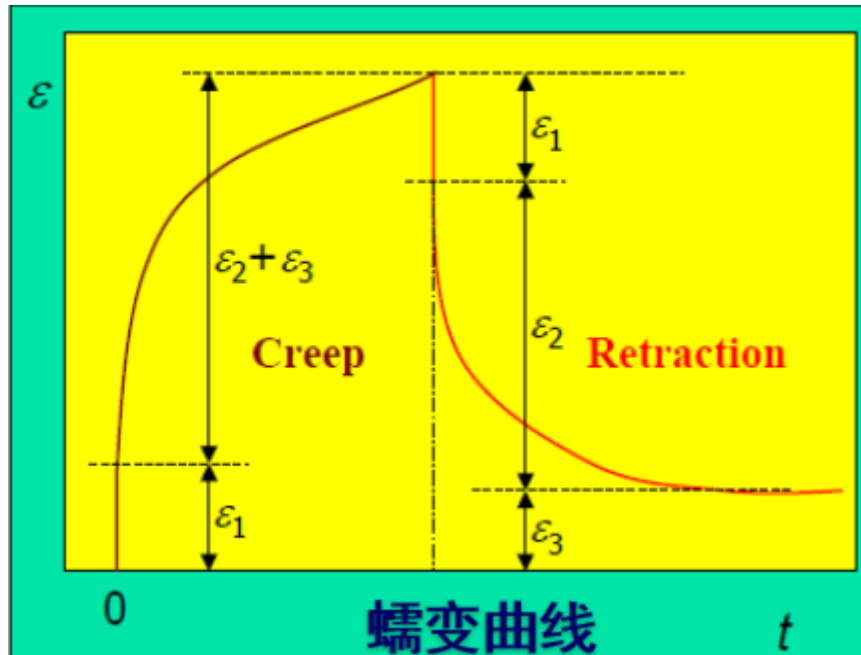
7. 力学松弛现象



8. 蠕变——三种形变

- 蠕变：恒温、恒负荷下，材料的形变随时间的延长逐渐增大的现象。

蠕变实例：汽车停在柏油路上，随作用时间（t）延长，路面会形成凹陷；悬挂的PVC雨衣，会越来越长；晒衣服的塑料绳会越来越弯曲。



○ 三种形变：

高聚物受到外力作用时以上三种形变一起发生，材料总形变为：

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} (1 - e^{-t/\tau'}) + \frac{\sigma_0}{\eta_0} t$$

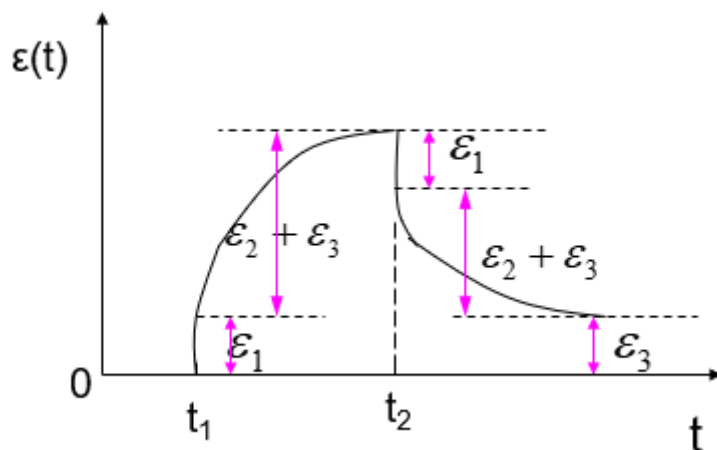
不同温度下，高聚物的形变：

$$T < T_g \text{ --- } \varepsilon_1$$

$$T_g < T < T_f \text{ --- } \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

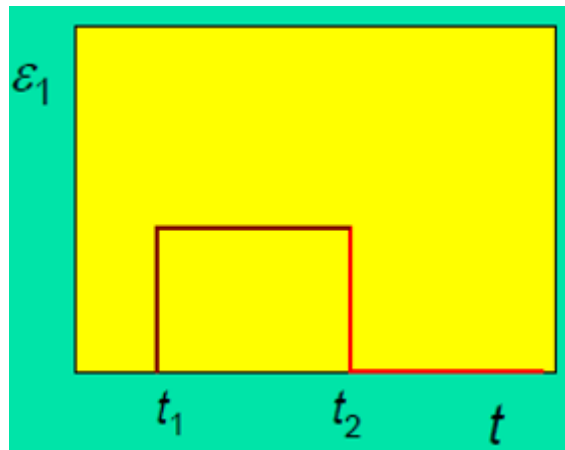
$$T > T_f \text{ --- } \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

外力除去后，首先是ε₁的回复，然后是ε₂的回复，ε₃是永久形变不能回复

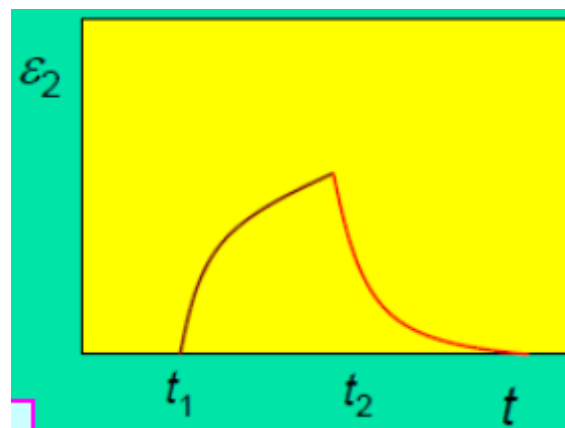


■ 普弹形变：键长、键角等的运动，可瞬时恢复，形变量很小，模量大，可逆

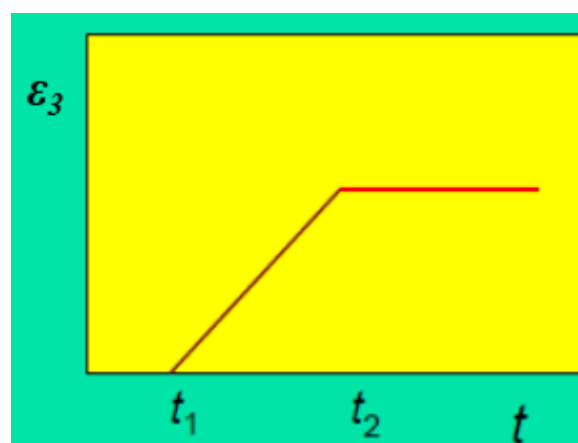
$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_0}{E_1}$$



- 高弹形变：链段运动，可逐渐恢复，形变大，模量小，可逆，松弛过程
 - 松弛时间 (τ')：分子链从一个松弛的平衡态构象变到一个紧张的平衡态构象所需的时间
 - $\varepsilon_2 = \frac{\sigma_0}{E_2}(1 - e^{-t/\tau'})$



- 永久形变：分子间滑移，不可恢复，形变很大，模量极大，松弛过程，不可逆
(粘性流动：分子间无化学交联的线形高聚物，会产生分子间的相对滑移。)
- $\varepsilon_3 = \frac{\sigma_0}{\eta_0}t$ (本体黏度 η_0)



9. 应力松弛、滞后、脆性断裂、韧性断裂、内耗

- 应力松弛：恒温、恒形变下，材料的内应力随时间的延长而逐渐衰减的现象。
 - 形变包括了键角键长的改变（普弹形变）和卷曲分子的拉伸形变（高弹形变），整个分子处于不平衡的构象，有逐渐过渡到平衡状态消除内应力的趋势
 - 应力松弛实例：PVC或尼龙绳缚物，开始扎得很紧，后来就变松了；松紧带开始用感觉比较紧，但用过一段时间后，就会越来越松。

- 滞后：交变力作用下，形变落后于应力变化的现象。（如轮胎、齿轮等在交变力场使用）
 - 链段运动受**内摩擦**作用，外力变化时，**链段运动跟不上外力变化**，则形变落后于应力。
刚性分子滞后现象小，**柔性分子的滞后现象严重**
 - 外力作用频率低：链段**来得及**运动，滞后现象小；外力作用频率高：链段**来不及**运动，
聚合物像刚硬材料，滞后现象小；外力作用**频率不太高**：链段**可运动，但又不太跟得上，表现出明显滞后**
 - 在 T_g 上下几十度范围内，链段能充分运动，但又跟不上，滞后严重。
- 内耗（力学损耗）

形变变化落后于应力变化，发生滞后现象，则在每一循环中就要消耗功。这种消耗功会导致**聚合物本身温度升高，影响材料的使用寿命**

10. 时温等效原理

聚合物分子运动同时具有对时间和温度的依赖性

- 时温等效原理：对于同一个力学松弛可在**较高温度下、较短的时间内**观察到，也可在**较低的温度、较长的时间内**观察到。（升高温度与增加观察时间是等效的）
- 这个等效性可以借助位移因子 α_r 来实现，通过位移因子 α_r 可以将某一温度下测定的力学性能转换成另一温度下的力学性能，这就是时温等效原理。

11. 典型的拉伸应力-应变曲线

聚合物力学类型	软而弱	软而韧	硬而脆	硬而强	硬而韧
聚合物应力—应变曲线					
模量（刚性）	低	低	高	高	高
屈服应力（强度）	低	低	高	高	高
极限强度（强度）	低	/	中	高	高
断裂伸长（延性）	中等	按屈服应力	低	中	高
应力应变曲线下面积（韧）	小	中	小	中	大
实例	聚合物凝胶	橡胶、PVC、PE	PS、PMMA	硬PVC	ABS、PC、PE

12. 影响拉伸行为的外部因素

- 拉伸条件的影响 温度、形变速率、应力方式、缺口敏感性
- 聚合物结构的影响

分子量、分子取向、侧基、结晶、交联、增塑
- 低温次级转变

第十二章聚合物的电与热性能

1. 聚合物有哪些电学性能？

绝大多数聚合物是绝缘体，具有卓越的电绝缘性能，其介电损耗和电导率低，击穿强度高，为电器工业中不可缺少的**介电材料和绝缘材料**

- 介电性能：交变电场
- 导电性能：弱电场
- 击穿现象：强电场
- 静电现象：聚合物表面

2. 介电性能：介电常数和介电损耗

- 介电性能：指高聚物**在电场作用下**，表现出**对电能的储存和损耗的性质**；通常用介电常数和介电损耗来表示。这是由于聚合物分子在电场作用下**发生极化**引起的。

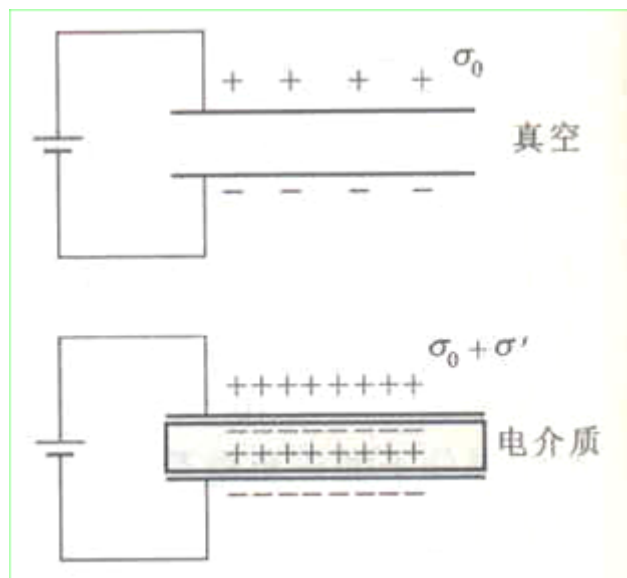
在外电场作用下，或多或少会引起**价电子或原子核的相对位移**，造成了电荷的重新分布，称为极化

电介质极化程度越大，Q 值越大， ϵ 也越大

- 介电常数 (ϵ)

介质电容器的电容 (C) 比真空电容器 (C_0) 的电容增加的倍数。

- $\epsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{Q}{Q_0} = \frac{Q_0 + Q'}{Q_0}$
- Q_0 为极板上的原有电荷， Q' 为感应电荷



- 介电损耗

聚合物在交变电场中**取向极化时**，伴随着**能量消耗**，使介质本身发热的现象。

- 电导损耗：指电介质所含的含有**导电载流子在电场作用下流动时**，因**克服电阻所消耗的电**能。这部分损耗在交变电场和恒定电场中都会发生。由于通常聚合物导电性很差，故**电导损耗一般很小**。
- 极化损耗：这是由于**分子偶极子的取向极化造成的**。取向极化是一个**松弛过程**，交变电场使偶极子转向时，转动速度滞后于电场变化速率，使一部分电能损耗于**克服介质的内粘滞阻力上**，**极化损耗有时是很大的**。

电工绝缘材料、电缆包皮、护套或电容器介质材料：介电损耗越小越好。否则，不仅消耗较多电能，还会引起材料本身发热，加速材料老化破坏，引发事故。

3. 导电性的影响因素

- 极性聚合物的导电性远大于非极性聚合物。
- **共轭体系**越完整，导电性越好。
- **结晶度**增大使电子电导增加，但离子电导减少。

一般高聚物主要是离子电导。有强极性原子或基团的高聚物在电场下产生本征解离，可产生导电离子。

- “**杂质**”含量越大，导电性越好。
- **温度**升高，电阻率急剧下降，导电性增加。

4. 导电性高分子三类

- 结构型：

聚合物自身具有**长的共轭大键**结构，如聚乙炔、聚苯乙炔、聚酞菁铜等，**通过“掺杂”可以提高电导率6~7个数量级**，一个典型例子是用 AsF_3 掺杂聚乙炔。

- 电荷转移复合物：

由**电子给体分子和电子受体分子组成**的复合物，目前研究较多的是高分子给体与小分子受体的复合物，如聚2-乙烯吡啶或聚乙烯基吡啶作为高分子电子给体。碘作为电子受体，可做成高效率的固体电池。

- 添加型：

在**树脂中添加导电的金属（粉或纤维）或炭粒**等组成。其导电机理是**导电性粒子相互接触形成连续相而导电**，因而金属粉的含量要超过50%。

5. 如何提高聚合物的耐热性？

高分子材料导电和导热能力都很低

- 性能变坏主要原因：

聚合物受热产生软化、熔融等物理变化和降解、交联、环化、分解、氧化、水解等化学变化。

- 耐热聚合物：

具有高的**抗热形变能力**，并且在各种物理和化学的刺激下能够保持良好的结构和性能的稳定性。（**高的熔点或软化点、蠕变速度缓慢、尺寸稳定性、高的耐化学试剂、适宜的加工性**）

- 影响因素（马克定理）：

- 提高聚合物链的刚性、提高结晶度、进行交联
- 引入高键能的键