

高分子化学（朱健）

- 第零章，高分子化学

- 第零章：重点公式速查

1.3 重要公式

数均分子量（Number-average Molecular Weight）：

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i$$

重均分子量（Weight-average Molecular Weight）：

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} = \sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i$$

2.2 重要公式

2.2.1 线型缩聚物的聚合度（两官能团等摩尔）

反应体系封闭：

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{K} + 1$$

反应体系部分排水：

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{\frac{KC_0}{pn_w}} \approx \sqrt{\frac{KC_0}{n_w}}$$

2.2.2 基团数比对聚合度的影响（两官能团不等）

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$
$$\overline{X}_n = \frac{q+2}{q+2(1-p)}$$

r (molar ratio)：基团数比

q (excessive mole-percent)：过量分率

2.2.3 凝胶点的预测

卡罗瑟思法 (Carothers) 凝胶点的预测: $p_c = \frac{2}{f}$

等基团数: $\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$ 基团数不等, $n_A < n_B$: $\bar{f} = \frac{2N_A f_A}{N_A + N_B}$

三组分体系 ($N_A f_A + N_C f_C$) < $N_B f_B$: $\bar{f} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_B + N_C}$

Flory统计法: $p_c = \frac{1}{[r + r\rho(f-2)]^{1/2}}$

3.4 重要公式

(1) 聚合上限温度: $T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

(2) 引发剂分解动力学: $\ln \frac{[I]}{[I_0]} = -k_d t, t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{0.693}{k_d}$

(3) 微观聚合动力学方程: $R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M]$

$$\ln \frac{[M_0]}{[M]} = \ln \frac{1}{1-C} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} t$$

(4) 动力学链长: $\nu = \frac{k_p}{(2k_d)^{\frac{1}{2}}} \frac{[M]}{R_i^{\frac{1}{2}}} = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{\frac{1}{2}}} \frac{[M]}{[I]^{\frac{1}{2}}}$

平均聚合度: $\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{\frac{C}{2} + D}{\nu} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$

偶合终止 $\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{2\nu} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$

歧化终止 $\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{\nu} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$

C和**D**分别是偶合终止和歧化终止的分率

第一章, 绪论

1.1 高分子基本概念

- 高分子/聚合物(Macromolecules /Polymer): 由原子或原子团(结构单元)以共价键连结而成的大分子量同系混合物
- 单体(Monomer): 合成聚合物的低分子量原料
- 重复单元(Repeating Structure Unit): 大分子链上化学组成和结构均可重复出现的最小基本单元
- 结构单元(Structure Unit): 单体分子通过聚合反应进入大分子链的基本单元
 - 单体单元(Monomer Unit): 单体分子通过聚合反应形成的元素组成(种类及数量)与单体完全相同的结构单元

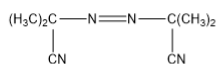
- 聚合度(Degree of Polymerization): 聚合物分子量大小的一个指标, 在化学式中用n表示, 也叫链节数

1.2 高分子分类和命名

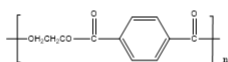
写出下列化合物英文缩写的结构式和中文名称

AIBN, PET, Kevlar

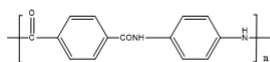
AIBN: 偶氮二异丁腈



PET: 涤纶树脂/聚对苯二甲酸乙二醇酯



Kevlar: 聚对苯二甲酰对苯二胺



acrylate 丙烯

常用聚合物的符号及英文

名称	俗名	英文	名称	俗名	英文
聚乙烯	PE	Polyethylene	聚碳酸酯	PC	Polycarbonate
聚丙烯	PP	Polypropylene	聚丙烯酰胺	PAM	Polyacrylamide
聚异丁烯	PIB	Polyisobutylene	聚丙烯酸甲酯	PMA	Polymethyl acrylate
聚苯乙烯	PS	Polystyrene	聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	Polymethylmethacrylate
聚氯乙烯	PVC	Polyvinyl Chloride	聚醋酸乙烯	PVAc	Polyvinyl Acetate
聚四氟乙烯	PTFE	Polytetrafluoroethylene	聚乙烯醇	PVA	Polyvinyl Alcohol
聚丙烯酸	PAA	Polyacrylic Acid	聚丁二烯	PB	Polybutadiene
聚酯	PET	Polyester	聚丙烯腈	PAN	Polyacrylonitrile

- 纤维 (分子量: 200~300), 塑料 (100000以上), 橡胶 (200000~300000)
 - 涤纶, 尼龙66 (己二胺己二酸), 天然橡胶 (聚异戊二烯)

1.3 聚合反应

单体-高分子结构

- 加聚: 烯类单体π键断裂后加成聚合形成高分子的反应
- 缩聚: 官能团单体多次缩合形成高分子的反应
- 开环聚合: 环状单体σ键断裂形成高分子的反应

聚合机理

- 逐步聚合(Stepwise Polymerization): 无活性中心, 无基元反应, 官能团间反应而逐步增长
- 连锁聚合(Chain Polymerization): 有活性中心, 有基元反应, 迅速连锁增长

1.4 分子量及其分布

- 数均分子量:

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

- 重均分子量：

$$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum w_i M_i$$

- 粘均分子量：
- 分子量分布指数：

$$DI = \overline{M}_w / \overline{M}_n$$

• 1.7 凝聚态和热转变

- 热塑性聚合物(Thermoplastic polymer)：热塑性聚合物具有加热软化，冷却固化，可再度软化的特点
- 热固性聚合物(Thermosetting polymer)：预聚物成型时通过加热其中潜在的官能团继续反应形成交联结构而固化，不可逆
- 熔点：T_m，结晶高分子特征温度，熔点以上熔化
- 玻璃化转变温度(Glass transition temperature)：T_g，非晶态热塑性聚合物由玻璃态转化为高弹态的转变温度，无定形高分子特征温度，玻璃化温度以下，高分子是塑料，玻璃化温度以上，高分子是橡胶

• 第二章，缩聚和逐步聚合

• 2.2 缩聚反应

- 缩聚：有小分子产生，官能团反应
 - 官能度：一个分子中能参与反应的官能团数
 - 缩合反应：1-1官能度体系
 - 线形缩聚：2-2官能度体系，2官能度体系
 - 体形缩聚：2-3官能度体系以上
- 聚加成：无小分子产生

• 线形缩聚

• 2.3 线形缩聚机理

- 缩聚反应平衡常数K
 - K较小：聚酯化反应

- K中等：聚酰胺反应
- K很大：聚砜，聚碳酸酯
- 聚合度与反应程度p的关系
 - 平均聚合度：大分子的平均结构单元数

$$\overline{X}_n = \frac{\text{结构单元数}}{\text{大分子数}} = \frac{N_0}{N}$$

- 反应程度：参加反应某一种官能团数（占起始某一种官能团数）分率

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

$$\overline{X}_n = \frac{\text{结构单元数}}{\text{大分子数}} = \frac{N_0}{N}$$

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

- 条件：官能团数量相等（2-2官能度体系）
- 2.4线形缩聚动力学
 - 官能团等活性假设
 - 不可逆缩聚动力学
 - 条件：酸催化，及时排水
 - 自催化缩聚：二级动力学
 - 特点：

自催化作用下的聚酯化反应， $1/(1-p)^2$ 与 t 成线性关系

$\therefore (\overline{X}_n)^2$ 与 t 成线性关系，即聚合度随 t 缓慢增加。

- 外加酸催化缩聚：三级动力学
 - 特点：

$1/(1-p)$ 或 \overline{X}_n 与时间 t 成线性关系

- 平衡条件缩聚动力学
 - 水未排和水部分排出体系

小结:

不可逆反应体系	{	自催化缩聚:	$-\frac{dC}{dt} = kC^3$	$\frac{1}{(1-p)^2} = 2C_0^2 kt + 1$
		外加酸催化缩聚:	$-\frac{dC}{dt} = k' C^2$	$\frac{1}{1-p} = k' C_0 t + 1$
可逆反应体系	{	封闭体系	$\frac{dp}{dt} = k_1 C_0 [(1-p)^2 - \frac{p^2}{K}]$	
		部分排出体系	$\frac{dp}{dt} = k_1 [C_0 (1-p)^2 - \frac{pn_w}{K}]$	

缩聚反应大多呈可逆条件下的动力学, 要达到高分子量, 副产物要尽可能除尽, 工业上采取**高温、高真空**的方法。

2.5 线形聚合物聚合度

- 反应程度 p (两官能团等摩尔, 类聚酯反应): 参加反应的官能团数占起始官能团数的分率
- 缩聚平衡
 - 将可逆反应体系中 X_n 与 p 关系带入

❖ 若反应体系封闭

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{K} + 1$$

❖ 若反应体系部分排水

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{\frac{KC_0}{pn_w}} \approx \sqrt{\frac{KC_0}{n_w}}$$

基团数比

- aAa 和 bBb
 - 某一单体过量

$$\overline{DP} = \frac{r}{1+r-2rp} = \frac{1}{q+2(1-p)}$$

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{q+2}{q+2(1-p)}$$

考虑两种极限情况:

- 两单体完全等当量, 即 $r=1$ 或 $q=0$, 则:

$$\overline{X}_n = 2\overline{DP} = \frac{1}{1-p}$$

- 若 $p=1$, 则:

$$\overline{DP} = \frac{r}{1-r} = \frac{1}{q}$$

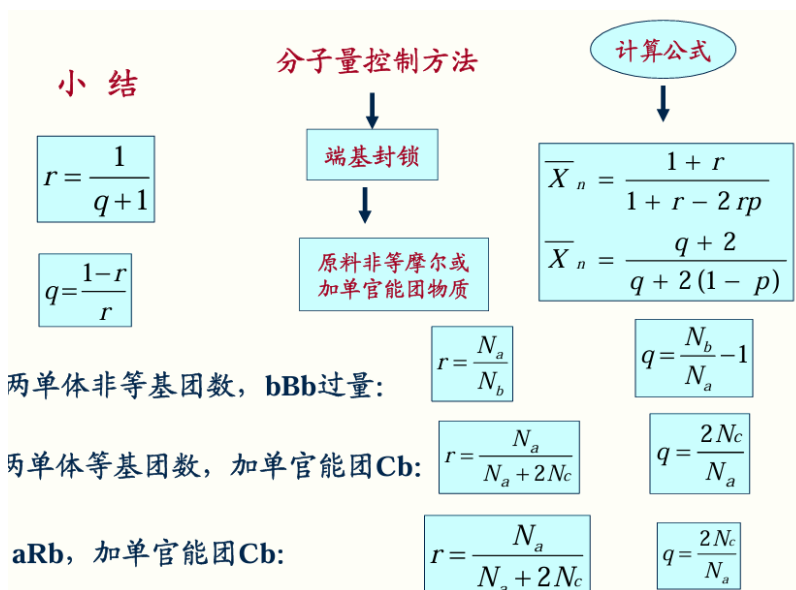
$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1-r} = \frac{2}{q} + 1 \cong \frac{2}{q} = 2\overline{DP}$$

- 过量分率 q
- 体系中官能团 a , b 的起始官能团数 N_a , N_b
- 基团数比 r

- 加少量单官能团物质
 - 单官能团物质数 N_c , 2表示Cb的一个官能团相当于一个过量的bBb分子双官能团

- aRb

- 加少量单官能团物质



- 2.6线形聚合物聚合度 (MWD)

- Flory

数均聚合度

$$\overline{X}_n = \frac{\sum x N_x}{\sum N_x} = \frac{\sum x N_x}{N} = \sum_{x=1}^{\infty} x \frac{N_x}{N}$$

$$\overline{X}_n = \sum x p^{x-1} (1-p) = \frac{1-p}{(1-p)^2} = \frac{1}{1-p}$$

质均聚合度

$$\overline{X}_w = \sum x \frac{W_x}{W} = \sum x^2 p^{x-1} (1-p)^2 = \frac{1+p}{1-p}$$

分子量分布指数:

$$\frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n} = 1 + p \approx 2$$

- 2.7体型缩聚和凝胶化作用

- 体型缩聚

- 条件: $f > 2$
 - 预聚物制备
 - 无规预聚物
 - 结构预聚物
 - 成型固化
- 热固性聚合物

- 凝胶点

- 凝胶点：多官能团化合物单体开始交联，粘度突增，气泡也难以上升，开始出现凝胶瞬间的临界反应程度 P_c
- 卡罗瑟思法(Carothers)凝胶点

- 平均官能度

平均官能度 \bar{f} ：单体混合物中每一个分子平均带有的官能团数

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

N_i ：官能度为 f_i 的单体 i 的分子数。

例：2mol甘油、3mol邻苯二甲酸酐

- 凝胶点

$$p = \frac{2}{\bar{f}} \left(1 - \frac{1}{\bar{X}_n}\right)$$



$$\bar{X}_n \rightarrow \infty$$

$$p_c = \frac{2}{\bar{f}}$$



- Flory凝胶点

- 支化分率 ρ ：支化单元(Af)中A基团数占混合物中A总数的分率

❖ A、B等基团数： $r=1$ ：

$$p_c = \frac{1}{[1 + \rho(f-2)]^{1/2}}$$

$$p_c = \frac{1}{[r + r\rho(f-2)]^{1/2}}$$

❖ 无A-A分子， $\rho=1$ ，但 $r<1$ ，则：

$$p_c = \frac{1}{[r + r(f-2)]^{1/2}}$$

$$\rho = \frac{N_c f_c}{N_A f_A + N_c f_c}$$

❖ 无A-A分子， $\rho=1$ ，且 $r=1$ ，则：

$$p_c = \frac{1}{(f-1)^{1/2}}$$

由于理论计算中未考虑到分子内的环化反应。按Flory理论计算的凝胶点常比实测值小，

- 2.8缩聚和逐步聚合实施方法

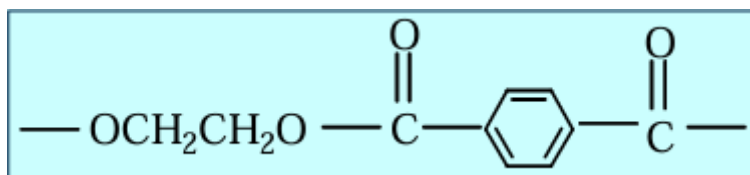
- 熔融缩聚 (Melt Polycondensation)：高于单体和缩聚物的熔点聚合，即反应在熔融状态下进行。聚酯，聚酰胺

- 溶液缩聚 (Solution Polycondensation)：单体加适当催化剂在溶剂中呈溶液状态进行的缩聚。芳香族聚合物，芳杂环聚合物
- 界面缩聚 (Interfacial Polycondensation)：两种单体分别溶解于两不互溶的溶剂中，反应在两相界面上进行的缩聚。芳香族酰氯，芳酰胺，反应不可逆，条件缓和
- 固相缩聚 (SolidPhase Polycondensation)：在玻璃化转变温度以上，原料和聚合物熔点以下进行的缩聚反应为固相缩聚。提高聚酯，聚酰胺分子量，难溶芳族聚合物
- 乳液缩聚 (EmulsionPolycondensation)：反应包括两个液相，是多相体系，形成聚合物的缩聚反应在其中一相中进行（称为反应相）。

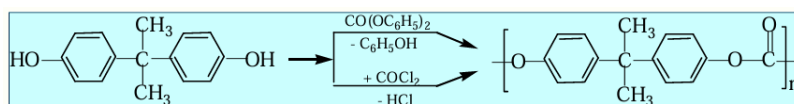
• 2.9重要缩聚物

- 线形聚合物：聚酯，聚酰胺

- 涤纶：聚对苯二甲酸乙二醇酯



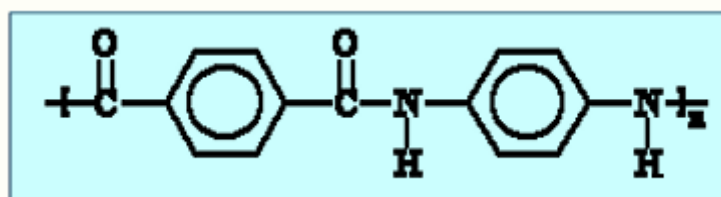
- 工程塑料：聚碳酸酯



- 尼龙66：聚己二胺己二酸



- 凯夫拉：全芳聚酰胺



- 体形聚合物：醇酸树脂，酚醛树脂，脲醛树脂
 - 酚醛树脂
 - 环氧树脂
- 预聚物：无规预聚物，结构预聚物

• 第三章，自由基聚合

• 3.2烯类单体对聚合机理的选择性

- 诱导效应

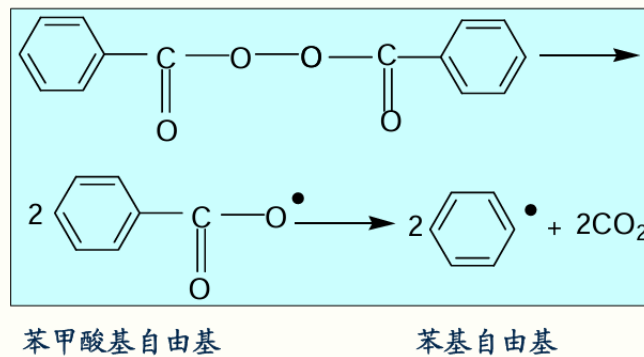
- 卤代：自由基
- 单取代：硝基阴离子，甲基，OR基阳离子
- PVC氯乙烯和VAc醋酸乙烯酯只能自由基聚合

- 位阻效应
 - 1-1：二苯基乙烯不反应
 - 1-2，多：氟代可反应
- 3.3聚合热力学和聚合解聚平衡
 - 聚合上限温度 T_c ：聚合-解聚平衡温度/焓熵比
 - 聚合热
 - 稳定降低聚合热，不稳定增加聚合热
 - 位阻效应：增加
 - 共轭效应：降低
 - 强电负性基团：增加
 - 氢键和溶剂化：降低
- 3.4自由基聚合机理
 - 链引发
 - 初级自由基(Primary Radical)形成（决速步）
 - 活化能高，反应速率小
 - 单体自由基(Monomer Radical)形成
 - 活化能低，反应速率大
 - 链增长
 - 强放热
 - 增长极快，随机终止，活化能低
 - 链终止（双基终止）
 - 偶合终止：两自由基的独电子共价结合终止
 - 歧化终止：某自由基夺取另一自由基的氢原子而终止，另一自由基形成双键，自由基消失
 - 链转移
- 3.5引发剂
 - 引发剂种类
 - 偶氮类引发剂：偶氮二异丁腈（AIBN）（2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile）

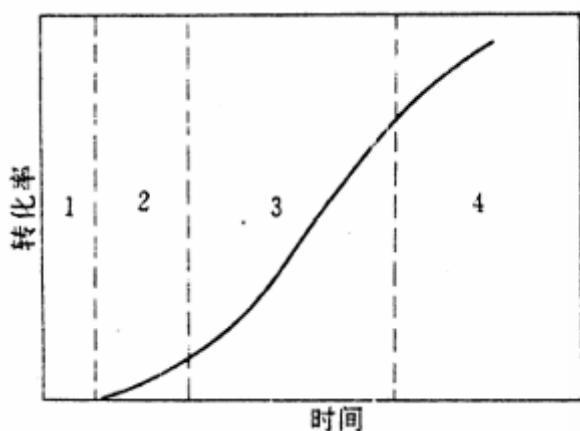
$$\begin{array}{ccc}
 (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 & \longrightarrow & 2(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}} + \text{N}_2 \\
 | \quad \quad | & & | \\
 \text{CN} \quad \quad \text{CN} & & \text{CN}
 \end{array}$$

异丁腈自由基
 - 过氧类引发剂：过氧化二苯甲酰（BPO）

过氧化二苯甲酰 (BPO, Benzoyl peroxide)



- 氧化还原体系引发剂
- 引发剂分解动力学
 - 半衰期 $t_{1/2}$: 引发剂分解到起始浓度一半所用的时间
 - 引发剂效率 (Initiation Efficiency): f , 引发聚合的引发剂占引发剂分解总量的分率
 - 笼蔽效应 (Cage Effect): 聚合体系中, 引发剂浓度较低, 引发剂分子处于单体或溶剂的笼子包围中, 初级自由基形成后被笼子包围, 寿命极短, 若不能及时扩散出来, 则会发生副反应形成稳定分子, 降低引发剂效率 (AIBN)
 - 诱导分解: 自由基向引发剂转移, 旧自由基形成稳定分子, 只产生一个新自由基, 却消耗了一个引发剂分子, 降低引发剂效率 (BPO)
- 3.6其它引发作用
 - 热引发聚合 (Thermal Initiation): 无引发剂, 直接在热的作用下进行的聚合叫热引发聚合。
 - 光引发聚合 (Photo Initiation): 烯类单体在光 (电磁波) 的激发下, 形成自由基而进行的聚合。
 - 辐射引发聚合 (Radiation Initiation): 以高能辐射线 (γ 射线、X射线、 β 射线、 α 射线和中子射线) 引发单体进行的聚合。
- 3.7聚合速率
 - 转化率-时间为S型曲线



- 诱导期
 - 杂质猝灭初级自由基
- 聚合初期
 - 聚合速率稳定
- 聚合中期
 - 自动加速（凝胶效应）：转化率增加，体系粘度增大，双基终止速率因链自由基的扩散困难而减小（ k_t 减小），活性链自由基寿命延长，但此时的体系粘度还不足以妨碍单体扩散（ k_p 不变），使得 $k_p/k_t^{1/2}$ 增加了近7~8倍，自动加速显著，分子量也迅速增加。
- 聚合后期
- 基本假定
 - 长链假定：聚合总速率等于链增长速率
 - 等活性假定：自由基活性与链长无关
 - 稳态假定：自由基浓度基本不变
- 聚合动力学方程
- 3.8动力学链长和聚合度
 - 动力学链长：每个初级自由基自链引发始到活性中心真正死亡止所消耗的单体分子总数。
 - 聚合度：每个大分子所结合的单体数
 - 数均聚合度
 - C 是偶合终止速率， D 是歧化终止速率
 - E_p 链增长活化能， E_t 链终止活化能， E_d 解聚活化能， E' 综合活化能
- 3.9链转移反应和聚合度
 - 链转移使聚合度降低
 - 向单体转移（PVC，用温度控制聚合度）
 - 向引发剂转移
 - 向溶剂转移
 - 向大分子转移
- 3.10聚合度分布
 - 歧化终止 $D=2$ ，偶合终止 $D=1.5$

歧化终止	偶合终止
$\frac{N_x}{N} = p^{x-1}(1-p)$	$\frac{N_x}{N} = xp^{x-2}(1-p)^2$
$\frac{W_x}{W} = xp^{x-1}(1-p)^2$	$\frac{W_x}{W} = \frac{1}{2}x^2p^{x-2}(1-p)^3$
$\overline{X_n} = \frac{1}{(1-p)}$	$\overline{X_n} \cong \frac{2}{1-p}$
$\overline{X_w} = \frac{2}{1-p}$	$\overline{X_w} = \frac{3}{1-p}$
$\overline{X_w} / \overline{X_n} = 1 + p \approx 2$	$\overline{X_w} / \overline{X_n} \approx 1.5$

- 3.11阻聚和缓聚
 - 阻聚剂：能与链自由基反应生成非自由基或不能引发单体聚合的低活性自由基而使聚合反应完全停止的化合物
 - 缓聚剂：能使聚合反应速率减慢的化合物
- 3.12可控/活性自由基聚合
 - 可控/“活性”自由基聚合的关键：降低自由基的浓度或活性，减弱双基终止
 - 可控/活性自由基聚合的特点
 - 聚合物分子量随转化率线性增加
 - 所有聚合物链同时增加，且增长链数目不变，聚合物分子量呈现低分散性
 - 通过选择性加入带官能团的引发剂或终止剂，可合成端基为特定官能团的聚合物
 - 可合成嵌段聚合物、星形聚合物、树枝状聚合物