

中国兵器工业集团第五三研究所

2007 年度《高分子化学》课程考试复习大纲

一 参考书目

高分子化学的内容范围以潘祖仁主编、2003 年化学工业出版社出版的《高分子化学》第三版为主。

除看《高分子化学》的习题, 此外还可参考以下书目:

《高分子化学习题解答》 焦书科主编 化学工业出版社

二 复习大纲

第 1 章 绪论

1. 基本概念

单体, 结构单元, 重复结构单元, 数均分子量和重均分子量, 杂链聚合物, 手性构型, 几何构型, 线形、支链形和交联形高分子, T_g , T_m , 液晶态等。

2. 聚合物结构与名称

了解聚合物的各种名称及英文缩写与聚合物结构间的关联, 熟悉系统命名法的基本规则, 并用于常见聚合物的命名。

① 聚合物结构式书写格式

习惯写法

IUPAC 规定的写法

② 聚合物的 IUPAC 命名法

基本规则

常见聚合物的名称

③ 聚合物的来源命名法及习惯命名法

④ 常见聚合物的英文缩写

第 2 章 自由基聚合

1. 基本概念

引发效率, 笼蔽效应, 诱导分解效应, 最高聚合温度, 引发转移终止剂 (iniferter), 原子转移自由基聚合 (ATRP), 热引发聚合, 光引发聚合, 辐射聚合等。

2. 基本原理及现象解释

? 单体对不同连锁聚合机理的选择性

? 自由基聚合机理 (包括链引发、链增长、链终止、链转移及自由基聚合反应的特征)

? 聚合反应速率与引发剂浓度的关系; 聚合反应速率与单体浓度的关系, 影响引发剂效率的因素。

? 链转移剂在聚合物合成中的用途; 高压聚乙烯的长支链和短支链的生成原因。

? 烯丙基单体的自阻聚作用

? 自动加速现象及其出现的原因; 该效应对聚合反应速率及产物分子量、分子量分布指数的影响

？四类引发剂的引发基元反应（包括偶氮类（AIBN），有机过氧化物类(BPO)，无机过氧化物类(KSP)、氧化还原反应体系(亚硫酸盐与硫代硫酸盐)）及其特点
？苯醌对自由基反应的阻聚原理。

3. 反应控制及计算

引发剂分解速率常数和半衰期的计算，聚合反应速度与单体浓度和引发剂浓度的一般关系式，反应初期聚合度的计算，反应初期动力学链长的计算，加入链转移剂分子量控制的计算，偶合终止与歧化终止份率的计算。

第三章 自由基共聚合

1. 基本概念

竞聚率，理想共聚，恒比共聚，前末端效应，单体的相对活性，共轭效应，极性效应，位阻效应等。

2. 基本原理及现象解释

？共聚反应的基元反应及竞聚率的导出
？竞聚率对共聚反应过程中单体及共聚物组成的影响
？共聚物组成与单体组成的关系（微分）
？自由基及单体的活性与取代基的关系，Q-e 概念，Q-e 图。
？共聚物组成的控制方法
？影响竞聚率的因素

3. 计算

共聚物组成方程，共聚物组成的摩尔分数方程，理想、共聚合反应中共聚物组成方程，交替共聚合反应中共聚物组成方程，恒比共聚合反应中共聚物组成方程，用 Q-e 方程求解竞聚率。

第四章 聚合方法

1. 基本概念

本体聚合，悬浮聚合，溶液聚合，乳液聚合，无皂乳液聚合，胶束与临界胶束浓度

2. 基本问题

？了解本体聚合减小自动加速效应的方法
？溶液聚合中溶剂的影响
？乳液聚合的机理
？了解乳液聚合技术的进展
？四种聚合方式的比较（本体、悬浮、溶液、乳液）

第五章 离子聚合

1. 基本问题

阳离子聚合：

？紧密离子对，溶剂隔离离子对，自由离子
？常用引发剂种类及引发反应
？单体活性与结构的关系
？溶剂对聚合速率的影响，反离子对聚合速率的影响
？阳离子聚合反应的链转移，阳离子聚合反应的终止方式。
？苯醌作为阳离子终止剂的反应方程

阴离子聚合：

? 亲核引发剂的碱性与活性, 单体结构特征与活性; 引发剂与单体间的活性匹配关系;

? 活性聚合反应; 活性聚合物; 活性聚合反应的主要特点; 实现活性聚合反应的必要条件。

? 阴离子聚合的终止剂; 阴离子聚合反应的终止方式。

? 溶剂对聚合反应速率的影响; 反离子对聚合速率的影响; 烷基锂引发聚合中的缔合现象。

? 离子型聚合与自由基聚合反应的比较

2. 计算

阴离子活性聚合的聚合度的计算

开环聚合:

聚合机理和动力学特征及部分实例解释说明等。

第六章 配位聚合

1. 基本概念

配位聚合, 立构规整度, 等规聚合物, 全同立构指数, Ziegler-Natta 催化剂

2. 需要掌握的几点问题

(1) 配位聚合的引发剂组成

(2) 不同引发体系的机理

(3) 了解聚乙烯, 聚丙烯, 聚丁二烯制备的方法和条件

第七章 逐步聚合

1. 基本概念

反应程度、官能度、官能团等活性、凝胶点

2. 需要掌握的几点问题

(1) 逐步聚合反应的机理及线型缩聚反应动力学

(2) 线型缩聚反应中影响聚合度的因素、及控制聚合度的方法

(3) 体型缩聚反应中凝胶点的预测方法

(4) 重要的逐步聚合产物的反应方程式

(5) 界面缩聚反应的特点; 熔融缩聚反应的特点; 溶液缩聚反应的特点

(6) Carothers 方法预测凝胶点与实验值的偏差及原由

(7) 了解几种重要的线形缩聚物如聚酯、聚碳酸酯, 聚酰胺, 聚砜, 聚苯醚等合成方法。

第八章 聚合物的化学反应

概念: 几率效应, 邻近基团效应, 高分子试剂, 高分子催化剂等。

1. 了解聚合物的化学反应的特点

2. 了解聚合物的相似转变、接枝、嵌段、扩链、交联反应、老化、降解等原理及重要产物。

3. 聚合物的化学反应的影响因素

(1) 物理因素: 如聚合物的结晶度、溶解性、温度等

(2) 化学因素

(i) 邻基效应 (a. 位阻效应, b. 静电效应)

(ii) 功能基孤立化效应 (几率效应)

4. 离子交换树脂的合成

5. 聚合物的降解

聚合物的降解可分为三种基本形式：（1）热降解；（2）化学降解（3）光降解。

5. 聚合物的防老化