


第二章： 逐步聚合

章节及学时安排	章节安排	学时安排
	第二章 逐步聚合	10 学时
	第二节 影响线形缩聚分子量的因素	2 学时
教学目标	①掌握 逐步聚合与连锁聚合的区别 ②掌握 缩聚反应的机理、特点和主要控制因素	
教学重点与难点	重点：线形缩聚的平均聚合度、线形缩聚物分子量控制与计算；体型缩聚凝胶点的预测； 难点：反应物基团数比对平均聚合度的影响	
思政教育切入点	在下面标有黄色💡处，包括 ① 有小分子脱除量影响聚合物分子量，看“失之毫厘谬以千里”的观念，化学化工操作都要严格、严谨才能获得正向结果。（立德修身）	
教学内容与过程	<p>一、主题导入</p> <p>提问：线形缩聚的主要目的是什么？</p> <p>引出：线形缩聚的关键是分子量控制。</p> <p>二、授新</p> <p>1 基本概念</p> <p>本节没有概念及名词解释</p> <p>2. 聚合反应的可逆平衡:</p> <p>缩聚反应的特征是逐步与可逆。缩聚一般为可逆平衡反应，与缩合反应相似。</p> <p>依平衡常数的大小，缩聚反应可分为三类：</p> <p>① K 很小，如聚酯化反应，$K \approx 4$，低分子副产物对分子量有很大影响；</p> <p>② K 中等，如聚酰胺化反应，$K \approx 300 \sim 400$，低分子副产物对分子量有一定影响</p> <p>③ K 很大，$K > 1000$，实际上可看作不可逆反应，如光气法制备聚碳酸酯。</p> <p>逐步特性是所有缩聚反应共有的，而各类缩聚反应得可逆平衡的程度有明显差别。</p> <p>3. 缩聚过程中的副反应</p> <p>①基团消去反应;②化学降解;③链交换反应;</p> <p>其中链交换反应是聚酯回收的主要化学反应。</p> <p>4. 等活概念</p> <p>线形缩聚由几十上百步缩合反应构成，无法一一构筑动力学方程再进行整合，所以要引入活性中心等活假设。</p> <p>①活性中心等活概念是高分子化学的基本思想</p> <p>②在聚合度不高，体系粘度不算太大的情况下，端基的活性不太受粘度的影响，适当的粘度给“等活性”提供了条件；聚合后期粘度过大后，端基活性才降低下来。</p>	

	<p>5. 线形缩聚动力学</p> <p>1) 不可逆条件下的缩聚动力学</p> $-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}][\text{OH}][\text{H}^+]$ <p>2) 外加酸催化缩聚</p> $\text{微分式} \quad -\frac{dc}{dt} = k'c^2$ $\text{积分式} \quad \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k't$ $\text{聚合度表达式} \quad \overline{X}_n = k'c_0t + 1$ <p>3) 不加酸自催化缩聚</p> <p>① 羧酸不电离</p> $\text{微分式} \quad -\frac{dc}{dt} = kc^3$ $\text{积分式} \quad \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt$ $\text{聚合度表达式} \quad (\overline{X}_n)^2 = 2c_0^2kt + 1$ <p>② 羧酸部分电离</p> $\text{微分式} \quad -\frac{dc}{dt} = \frac{k_1k_3}{k_2k_{\text{解离}}}c^{5/2}$ $\text{聚合度表达式} \quad \overline{X}_n^{3/2} = \frac{3}{2}kc_0^{3/2}t + 1$ <p>6. 平衡缩聚动力学</p> $p = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1}$ $\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{K} + 1$ $(1-p)^2 - \frac{pn_w}{K} = 0$ $\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{\frac{K}{pn_w}} \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}}$
教学方法	 <p>启发式教学方法，结合多媒体授课</p>
习题	自建习题库作业 2，思考题 2、3、4、5、6、7；计算题 1、2、3

