

《高分子化学教程》习题答案 (王槐三第三版)

第 1 章

1、解释下列概念

(1) 高分子化合物：由众多原子或原子团主要以共价键结合而成的相对分子质量在 1 万以上的化合物。

(2) 重复结构单元：将大分子链上化学组成和结构可重复的最小单位称为重复结构单元(在 高分子物理里也称为链节)。

(3) 结构单元：由 1 个单体分子通过聚合反应而进入聚合物重复单元的那一部分叫结构单元。

(4) 平均相对分子质量：高分子化合物中同系物相对分子质量的统计平均值。

(5) 平均聚合度：所有大分子链上所含重复结构单元数量的统计平均值。

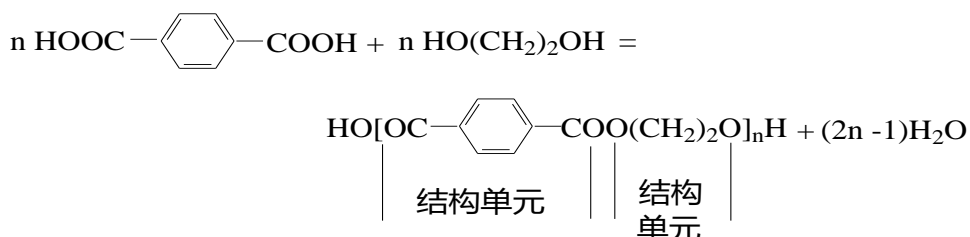
(6) 多分散性和分散指数:

多分散性是指聚合物材料中所含大分子同系物的相对分子质量不相等的这一特性。

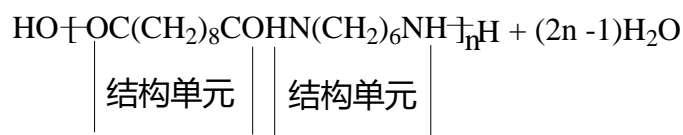
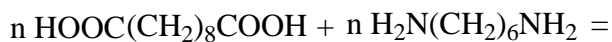
分散指数是指重均相对分子质量与数均相对分子质量的比值。

2、写出合成下列聚合物的聚合反应方程式并标出结构单元

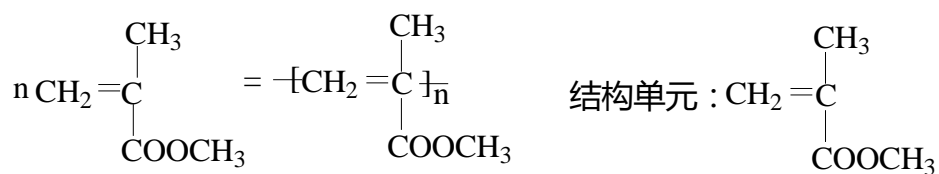
(1) 涤纶



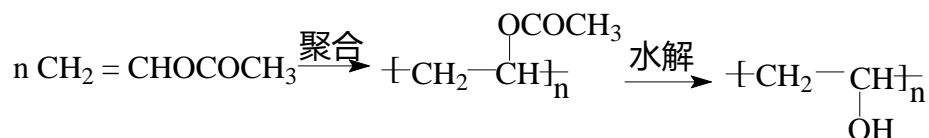
(2) 尼龙-610



(3) 有机玻璃

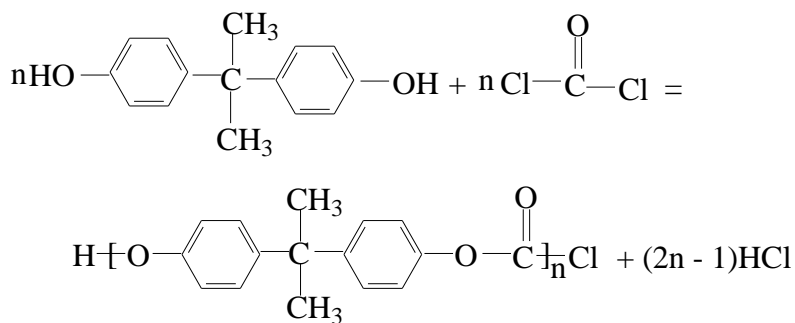


(4) 聚乙烯醇

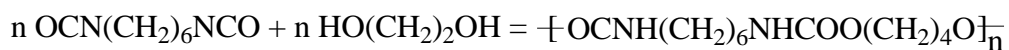


(5) 环氧树脂 (见 P8)

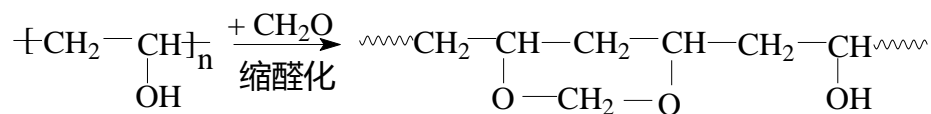
(6) 聚碳酸酯



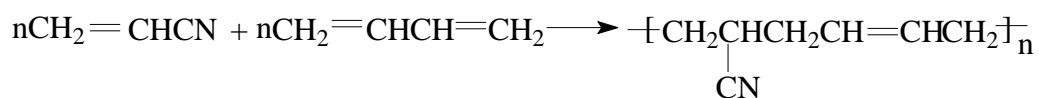
(7) 聚己二氨基甲酸丁二酯



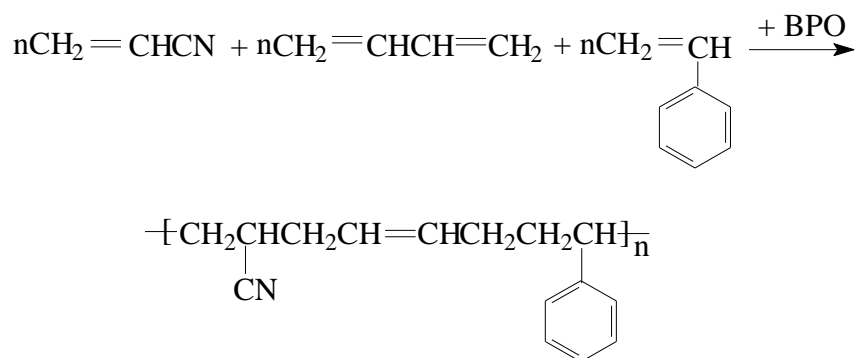
(8) 维尼纶



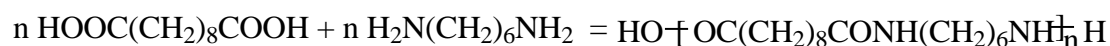
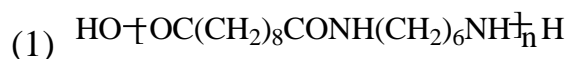
(9) 丁腈橡胶



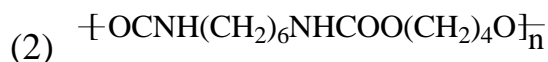
(10) ABS 树脂



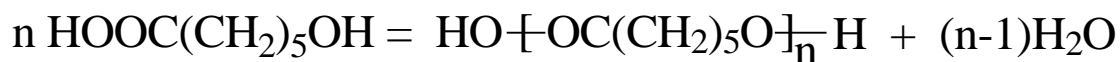
3、写出合成下列聚合物的聚合反应方程式并命名聚合物



尼龙-610



见第 2 题(7)小题 聚己二氨基甲酸丁二酯



聚 6-羟基己酸酯

4、参见教材 p331

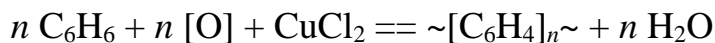
5、分别写出单独或与别的单体进行聚合的反应方程式并命名聚合物。

解释其余化合物不能进行聚合反应的原因

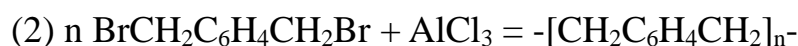




(1) 苯



在氧化剂存在下以氯化铜作催化剂，苯可按照氧化偶联历程进行聚合，生成耐高温性能良好的聚苯



生成聚对二甲撑苯



均不能参加均聚合或共聚合，原因是极易发生分子内环化反应，分别生成稳定的 5 元和 6 元环状结构。



均不能均聚合，两个官能团间一般不能发生缩合反应。

但两者均可参加别的单体的共缩聚反应，生成共缩聚物

6. 简要回答下列问题

(1) 高分子化合物的基本特征有哪些？

答：相对分子质量大、化学组成单一、结构有规、具有平均相对分子质量及多分散性、物性不同于低分子同系物。

(2) 高分子化合物的分类方法有哪些？

答：七种分类方法：来源、用途或物性、主链元素、聚合反应类型、化学结构类别、热行为、相对分子质量。

(3) 高分子化合物的命名方法有哪几种?这些命名方法各适用于哪些种类的聚合物?试举例说明.

答: (A) 聚 + “单体名称”, 仅限于加聚物

(B) 单体全名 + “共聚物”, 仅限于加聚共聚物

(C) 单体名称 + 用途类别: 如酚醛树脂、丁苯橡胶、腈纶

(D) 化学结构类别命名: 如聚酯、聚酰胺、聚氨酯等

(E) IUPAC 命名

7. 按照下列高分子试样的分级结果数据计算其数均相对分子质量、重均相对分子质量和分散指数, 根据计算结果并参考图 1-2 和图 1-3, 用直角坐标纸分别绘制该试样的分级曲线和 Flory 分布函数曲线。

级分序号	1	2	3	4	5	6	7	8
质量分数/%	10	19	24	18	11	8	6	4
累计质量分数/%	10	29	53	71	82	90	96	100
平均相对分子质量	12	21	35	49	73	102	122	146

解: 按照公式 (1-3) 将数据代入

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= \frac{1}{\sum \frac{1}{\bar{W}_i M_i}} \\ &= 1 / \left(\sum \frac{W_i}{\sum W_i} \frac{1}{M_i} \right) \quad (1-3)\end{aligned}$$

$$M_n = 1 / (W_i / \sum W_i \times 1 / M_i)$$

$$\begin{aligned}&= 1 / (0.1 \times 1 / 12000 + 0.19 \times 1 / 21000 + 0.24 \times 1 / 35000 + 0.18 \times \\ &1 / 49000 + 0.11 \times 1 / 73000 + 0.08 \times 1 / 102000 + 0.06 \times 1 / 122000 + 0.04 \times \\ &1 / 146000) = 1 / 0.00003097 = 32300\end{aligned}$$

$M_w = \Sigma$ 各级分的质量分数乘以其数均相对分子质量

$$= 0.1 \times 12000 + 0.19 \times 21000 + 0.24 \times 35000 + 0.18 \times 49000 + 0.11 \times 73000 + 0.08 \times 102000 + 0.06 \times 122000 = 45920$$

$$M_w / M_n = 45920 / 32300 = 1.42$$

绘制该试样的分级曲线和 Flory 分布函数曲线参见教材 p27 之图 1-1 和 1-2。

第 2 章

1. 解释下列高分子术语：

参见教材 p325-327

2. 简要回答下列问题：

(1) 官能团等活性理论

解：P. J. Flory 在 20 世纪 30 年代提出：单官能团化合物的分子链达到一定长度之后，其官能团的化学反应活性与分子链长无关。后来研究发现，双多官能团同系物分子中官能团的反应活性实际上与分子链长同样无关。

(2) 在密闭反应器中进行的线型平衡缩聚反应的聚合度公式为

$$\bar{X}_n = \frac{\sqrt{K}}{p} = \frac{\sqrt{K}}{n_w}$$

试解释为什么不能得出“反应程度越低则聚合度越高”的结论？

参见教材 p339

(3) 获得高相对分子质量缩聚物的基本条件有哪些？试写出可以合成涤纶的几个聚合反应方程式，说明哪一个反应更容易获得高相对分

子质量的产物并说明理由。

参见教材 p339

(4) 试举例说明线型平衡缩聚反应的条件往往对该反应的平衡常数的大小有很强的依赖性。

参见教材 p339

(6) 说明体型缩聚反应的特点和基本条件。试比较三种凝胶点 p_c 、 p_f 、 p_s 的相对大小并解释原因。

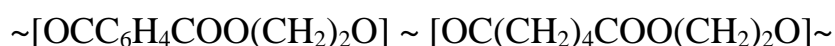
参见教材 p340

3. 试写出合成具有两种重复单元的无规共聚物和嵌段共聚物的反应方程式

(1) $\sim[\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}] \sim$ 和 $\sim[\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}] \sim$

解：这是两种二元酸与乙二醇生成的聚酯

第 1 种方法，用两种二元酸与乙二醇一起反应即生成无规结构聚酯

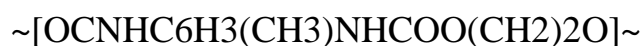


第 2 种方法，分别用等摩尔的两种二元酸与乙二醇聚合，然后再进行两聚合物的缩合，即生成嵌段结构的聚酯



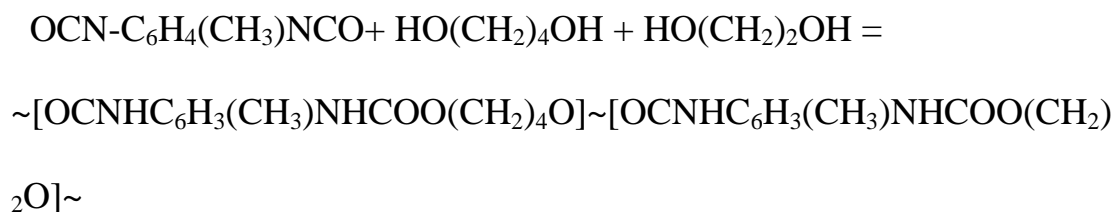
两聚合物再缩合

(3) $\sim[\text{OCNHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_4\text{O}] \sim$ 和

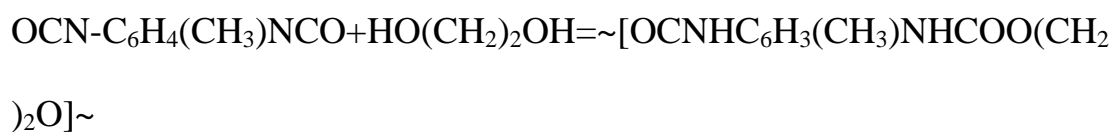
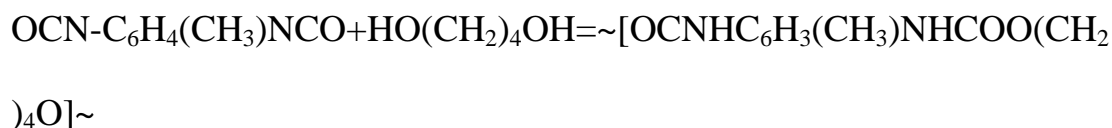


解：这是甲苯 2,4-二异氰酸酯与丁二醇和乙二醇生成的聚氨酯

第 1 种方法，用甲苯 2,4-二异氰酸酯与丁二醇和乙二醇一起反应即生成无规结构的聚氨酯



第 2 种方法，分别用等摩尔的两种二元醇与甲苯 2,4-二异氰酸酯聚合，然后再进行两种聚氨酯的缩合，即生成嵌段结构的聚氨酯



4. 计算题

(1) 己二酸与己二胺进行缩聚反应的平衡常数是 432，设单体为等物质的量配比，若期望得到聚合度为 200 的聚合物，体系中的水必须控制在多少？

解：如果按照封闭体系的聚合度公式，产物聚合度将不足 20

$$\bar{X}_n = \sqrt{K} + 1 \quad (2-5b)$$

因此必须采用开放体系合成

$$\bar{X}_n = \sqrt{\frac{K}{n_w}} \quad (2-6)$$

$$n_w = K/\bar{X}_n^2 = 432/40000 = 0.0108$$

即控制水分的摩尔分数不超过 10.8%

(2) 如果期望尼龙-66 的相对分子质量达到 15000，试计算两种单体的配料比。如果单体是等物质的量配比并改用加入苯甲酸的办法控制相对分子质量达到相同值，试计算苯甲酸的加入量。设反应程度均为 99.5%。

解：尼龙 66 结构单元的平均相对分子质量 $= (116+114)/2=113$

产物的聚合度 $=132.7$

设反应程度为 1，则可用式 2-12

$$\bar{X}_n = \frac{1+\gamma}{1-\gamma} = \frac{N_b + N_a}{N_b - N_a} = 1 / Q \quad (2-12)$$

即得 $\gamma = (X_n-1) / (X_n+1) = 131.7/133.7 = 0.985$

即两种单体的摩尔配料比必须控制在 0.985

(3) 如果期望涤纶树脂的相对分子质量达到 20000，试计算反应器内乙二醇的蒸汽压必须控制在什么数值？已知该反应的平衡常数为 4.9，乙二醇在该反应温度的饱和蒸汽压为 7600Pa。提示注意：该聚合反应的单体不是对苯二甲酸和乙二醇，而是对苯二甲酸双 β 羟乙酯。

解：涤纶结构单元的平均相对分子质量 $= (132+60)/2=96$

产物的聚合度 $=208.3$

设反应程度为 1，则可用式 2-6

$$\bar{X}_n = \sqrt{\frac{K}{n_w}} \quad (2-6)$$

即得乙二醇的摩尔分数

$$n_w = K / X_n^2 = 4.9 / 208.3 \times 208.3 = 0.0113\%$$

即乙二醇必须控制在 0.0113% , 或 0.086 mm Hg 柱压力之下

(4) 等物质的量的二元酸和二元醇在密闭反应器中进行缩聚反应, 设在该反应温度条件下的平衡常数为 9, 试计算达到平衡时的反应程度和聚合度。

解: 在封闭体系中

$$p = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1} \quad (2-5a)$$

$$p = 3/4 = 0.75$$

$$\bar{X}_n = \sqrt{K} + 1 \quad (2-5b)$$

$$X_n = 3 + 1 = 4$$

(5) 根据 Flory 分布函数分别计算反应程度为 0.5, 0.90 和 1 时线型缩聚物中单体和二聚体的理论含量。

解: $p=0.5$ 时, 单体

$$N_n / N_0 = p^{(1-1)} (1-p)^2 = 0.5^2 = 0.25$$

二聚体

$$N_n / N_0 = p^{(2-1)} (1-p)^2 = 0.5 \times 0.5^2 = 0.125$$

$p = 0.9$ 时, 单体

$$N_n / N_0 = p^{(1-1)} (1-p)^2 = 0.1^2 = 0.01$$

二聚体

$$N_n / N_0 = p^{(2-1)} (1-p)^2 = 0.9 \times 0.1^2 = 0.009$$

$p=1$ 时, 单体=二聚体= 0

(6) 分别用两种方法计算下面 3 种体型缩聚反应配方的凝胶点, 注

意分别比较两种计算结果的数值大小。

邻苯二甲酸酐	甘油	乙二醇
3.0 mol	2.0 mol	0
1.5 mol	0.98 mol	0
1.50 mol	0.99 mol	0.002 mol

解：配方 1，2 单体为等摩尔配比

$$\text{平均官能度} = (3 \times 2 + 2 \times 3) / (2 + 3) = 2.40, \quad p_c = 2/f = 0.833$$

配方 2，2 单体为不等摩尔配比

$$\text{平均官能度} = (3 \times 0.98 \times 2) / 2.48 = 2.37, \quad p_c = 2/f = 0.844$$

配方 3，3 单体为不等摩尔配比

$$\text{平均官能度} = [(3 \times 0.99 + 2 \times 0.002) \times 2] / 2.492 = 2.387,$$

$$p_c = 2/f = 0.838$$

第 3 章

1. 说明下列烯类单体能按何种机理进行聚合，并解释理由。

解：(1) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 自由基型，吸电取代基

(2) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 自由基、阴离子型，吸电取代基

(3) $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ 自由基、阴离子型，吸电取代基

(4) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ 阴离子型，2 强吸电取代基叠加

(5) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ 配位聚合，1 个甲基不足以阳离子

(6) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 阳离子、配位聚合，2 甲基推电子叠加

(7) $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ 自由基、阴离子、阳离子型，共轭

(8) $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ 自由基型, 对称结构

(9) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ 阴离子型, 2 强吸电取代基叠加

(10) $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ 自由基、阴离子、阳离子, 共轭

2 判断下列单体能否进行自由基聚合反应, 分别说明理由。

解: (1) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 不能, 位阻太大

(2) $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ 不能, 属 1,2-二取代

(3) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ 不能, 2 个推电子取代基, 只能阳离子聚合

(4) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 不能, 属 1,2-二取代

(5) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 能, 1,1-二取代

(6) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ 不能, 属 1,2-二取代

(7) $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$ 能, 弱吸电子取代基

(8) $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Cl}$ 不能, 属自动阻聚的烯丙基

(9) $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OCOCH}_3$ 不能, 属自动阻聚的烯丙基

(10) $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$ 能, F 原子体积和位阻很小

3. 试解释下列高分子概念

(1) 聚合极限温度: 将 $T_c = \Delta H / \Delta S$ 定义为聚合反应的极限温度或临界上限温度。在此温度下进行的聚合反应无热力学障碍; 高于此温度聚合物将自动降解或分解。

(2) 动力学链长: 指活性中心(自由基)自产生到消失所消耗的单体数目。

(3) 链转移常数: 链转移反应速率常数与链增长速率常的比值。

(4) 自动加速效应:

参见教材 p327-328

4. 试分别说明有哪些因素对烯类单体进行连锁聚合反应的聚合热产生影响？简要说明影响的结果和原因。

参见教材 p340

5. 试分别说明苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和氯乙烯 3 种单体在自由基聚合反应中的链终止反应及其对聚合度的影响有何不同？

参见教材 p340

6. 在推导自由基聚合反应动力学方程时作了哪些基本假定？试分别说明这些假定对动力学方程的推导过程和结果有何影响？

参见教材 p340

7. 试比较自由基聚合反应与线型平衡缩聚反应的不同特点。

参见教材 p338

8. 试总结影响自由基聚合反应速度和产物聚合度的各种因素及其影响结果。

参见教材 p341

9. 试总结获得高相对分子质量的自由基聚合物的基本条件。

参见教材 p342

10. 试叙述自由基聚合反应中自加速过程的发生过程，解释其产生原因并比较苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和氯乙烯（或丙烯腈）3 种单体分别进行自由基本体聚合时产生自加速的早晚及程度。

参见教材 p342

11. 自由基聚合反应动力学方程可用下面通式表示： $v_p = k' [M]p$

[I]q, 试分别说明 p 和 q 可能的数值及其所代表的反应机理。

参见教材 p343

12. 试分别说明链自由基向单体、向引发剂、向溶剂（链转移剂）发生链转移反应的规律，并分别举例予以解释。

解：按照2原则：活泼单体的自由基不活泼，不活泼单体的自由基活泼；相关反应中自由基活性起决定性作用。

因此：对单体而言，不活泼单体均聚容易发生向单体、向引

发剂和向溶剂转移，因为其自由基活泼

对引发剂而言，AIBN不容易发生诱导分解

对溶剂而言，含活泼原子的溶剂容易发生链转移

13.（第2版）活泼单体苯乙烯和不活泼单体乙酸乙烯酯分别在苯和异丙苯中进行自由基溶液聚合反应，试从单体和溶剂的活性比较所合成的4种聚合物的相对分子质量大小。

参见教材 p343, 20 题解

14.（第1版 13.）

解： $v =$ 单体消耗速率/自由基产生（或消失）速率

$$= v_p / v_i$$

$$= 1.5/4.0 \times 10^4$$

$$= 3750$$

苯乙烯属于双基终止,。先计算溶剂苯的浓度：

$$1\text{mol 苯乙烯体积} = 104/0.887 = 117.2\text{ml}$$

$$\text{溶剂苯的体积} = 882.8\text{ml}$$

$$\text{摩尔浓度} = 0.882.7 \times 0.839/78 = 9.50 \text{ mol/L}$$

$$\frac{1}{X_n} = \frac{1}{2v} + C_M + C_I [I]/[M] + C_S [S]/[M] \quad (3-11-b)$$

$$= 1/2 \times 3750 + 0.00008 + 0.00032 \times 0.01 + 0.0000023 \times 9.50$$

$$= 0.0002384$$

$$X_n = 4195$$

15. (第1版 14.题) 按照第14题给出的条件合成的聚苯乙烯的聚合度仍然比较高, 如果要将相对分子质量降低到 83200, 需要加入多少相对分子质量调节剂正丁硫醇 ($C_S = 21$)

$$\text{解: } 1/X_n = (1/X_{n0}) + C_S [S]/[M]$$

$$= 1/4195 + 21 [S] = 104/83200 = 1/800$$

$$[S] = 1/800 - 1/4195 = 0.00101 \text{ mol/L}$$

$$= 0.123 \text{ g/L}$$

(正丁硫醇的分子量等于 122)

16. (第1版 15.题)

$$\text{解: BPO 分子量} = 242, \text{ 摩尔浓度} = 887 \times 0.00109/242 = 0.0004 \text{ mol/L}$$

$$\text{苯乙烯的摩尔浓度} = 887/104 = 8.53 \text{ mol/L}$$

第1步, 计算动力学链长:

PS 为双基终止, 不考虑链转移反应, 则

$$X_n = 2v = 2v_p/v_t = 2v_p/v_i = 2460$$

$$v = v_p/v_t = v_p/v_i = 1230$$

第2步, 用动力学链长和链增长速率计算链终止和链引发速率:

$$\text{因为 } v = v_p/v_t = v_p/v_i$$

$$v_t = v_i = v_p / \nu = 0.000255 / 1230 = 2.07 \times 10^{-7} \text{ mol / L} \cdot \text{s}$$

第3步，计算链引发速率常数：

$$\text{由 } v_i = 2f k_d [I][M]$$

$$\text{得 } k_d = v_i / 2f [I][M] = 2.07 \times 10^{-7} / 2 \times 0.8 \times 0.0004 \times 8.53$$

$$= 3.79 \times 10^{-5} \text{ mol / L} \cdot \text{s}$$

第4步，用自由基寿命和链终止速率计算自由基浓度：

$$\tau = [M.] / v_t = [M.] / v_i$$

$$\text{得 } [M.] = \tau \times v_t = \mathbf{0.82 \text{ s}} \times 2.07 \times 10^{-7} \text{ mol / L} \cdot \text{s}$$

$$= 1.703 \times 10^{-7} \text{ mol / L}$$

$$k_t = v_t / 2[M.]^2 = 2.07 \times 10^{-7} / 2 (1.703 \times 10^{-7})^2$$

$$= 3.5 \times 10^6 \text{ mol / L} \cdot \text{s}$$

$$k_p = v_p / [M.] = 0.000255 / 1.703 \times 10^{-7}$$

$$= 1500 \text{ mol / L} \cdot \text{s}$$

最后比较：

$$[M.] \ll [M]$$

$$k_t \gg k_p \gg k_d$$

$$v_t \ll v_i \ll v_p$$

17. 说明使自由基聚合物分散指数变大的主要原因。

参见教材 p341

18. 试列出自由基聚合反应各种实施方法所需要的主要原料名称、用量范围以及对各种原料的基本要求。最后，分别说明决定悬浮聚合物珠粒大小的主要因素以及决定乳液聚合产物相对分子质量的主要因

素。

聚合方法	本体聚合	溶液聚合	悬浮聚合	乳液聚合
主要配方	单体	单体	单体	单体
	引发剂	引发剂	引发剂(油溶)	引发剂(水溶)
		溶剂	分散剂(悬浮)	乳化剂
			介质水	介质水
聚合场所	单体中	溶液中	单体液滴中	胶束中

决定悬浮聚合物珠粒大小的因素包括分散剂、搅拌强度、液比和温度

决定乳液聚合产物相对分子质量的因素包括乳化剂、搅拌、温度和液比

第 4 章

1. 解释下列高分子术语

(1) 竞聚率

(2) $Q-e$ 方程

参见教材 p329

(3) 序列结构

解：共聚物分子链上两种结构单元具体排列的规律即为其序列结构或序列分布。

(4) 恒比点

解：二元共聚 2 单体的竞聚率均 <1 时，其反“S”形态的组成曲线与对角线的交点称为恒比点，此时满足

$$F_{1A} = f_{1A} = (1 - r_2) / (2 - r_1 - r_2)$$

2. 简要回答下列问题

(1) 推导二元共聚物组成微分方程的基本假设及含义有哪些？它们

与推导自由基动力学方程时的基本假设有何异同？

参见教材 p344

(2) 在自由基聚合反应中，决定单体及自由基活性的决定性因素是什么？试比较苯乙烯和乙酸乙烯酯及其自由基的活性。

参见教材 p344

(3) 在自由基聚合链增长反应中，单体的活性对反应速率的影响大，还是自由基活性的影响大？

参见教材 p344

(4) 在自由基均聚合反应中，是活泼单体的速率常数大还是不活泼单体的速率常数大？为什么？

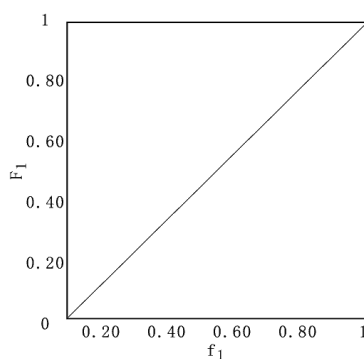
参见教材 p344

(5) 对合成聚合物进行改性的方法有哪几种？

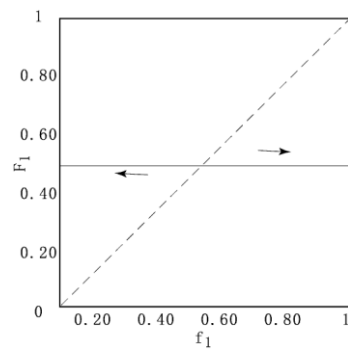
解：合成聚合物进行改性方法一般包括共聚、共混和化学反应等 3 种。

3. 试列出绘制二元共聚物组成曲线的基本步骤，并按此步骤绘制下列六种二共聚物的组成曲线，同时说明其所属的共聚类型。

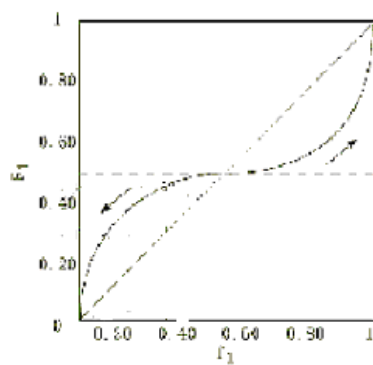
(1) $r_1 = 1, r_2 = 1$ 属于恒比共聚



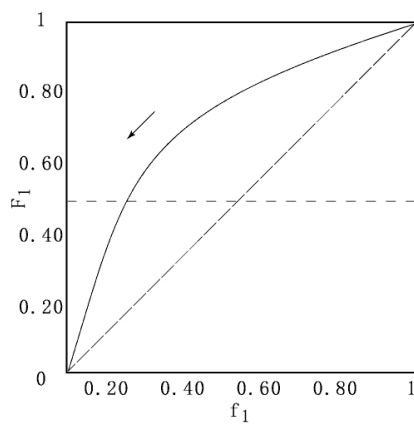
(2) $r_1 = 0, r_2 = 0$ 属于交替共聚



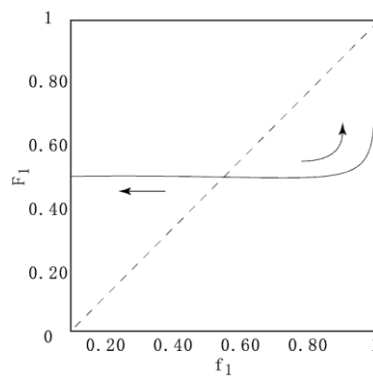
(3) $r_1 = 0.40, r_2 = 0.55$ 属于有恒比点共聚



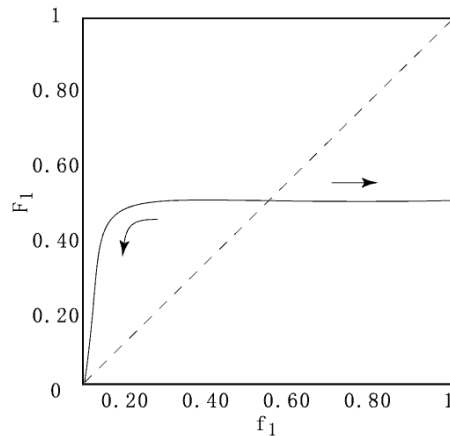
(4) $r_1 = 2.60, r_2 = 0.11$ 属于无恒比点共聚（嵌均共聚）



(5) $r_1 = 0.10, r_2 = 0$ 属于接近交替共聚



(6) $r_1 = 0, r_2 = 2.0$ 属于接近交替共聚



4. 说明控制共聚物组成的主要方法有几种，如两种单体进行共聚的竞聚率为 $r_1=0.40$, $r_2=0.60$ ，要求所得共聚物中两种结构单元之比为 $F_1=0.50$ ，试设计两种单体的合理投料配比，并说明如何控制共聚物组成达到要求。

解：计算恒比点

$$F_{1A} = f_{1A} = (1 - r_2) / (2 - r_1 - r_2) = 0.40$$

可见要求的共聚物组成处于恒比点的上方，且单体 2 消耗较快，因此可以按照公式

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (4-2)$$

$$\text{计算 } F_1 = [(0.4 \times f_1^2 + f_1(1 - f_1))] / [0.4 \times f_1^2 + 2 f_1(1 - f_1) + 0.6 (1 - f_1)^2] = 0.50$$

$$(0.4 f_1^2 + f_1 - f_1^2) / (0.4 f_1^2 + 2 f_1 - f_1^2 + 0.6 - 1.2 f_1 + f_1^2) = 0.5$$

$$0.4 f_1^2 + f_1 - f_1^2 = 0.5 f_1^2 + f_1 - 0.5 f_1^2 + 0.3 - 0.6 f_1 + 0.5 f_1^2$$

$$1.1 f_1^2 - 0.6 f_1 + 0.3 = 0$$

解方程即可得到开始聚合时的需要单体组成 f_1

聚合过程中为了控制共聚物组成符合要求，须定时补加消耗得快的单体 2。

5. 已知苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的 Q 值分别为 1.00 和 0.74, e 值分别为 -0.80 和 0.40, 试计算这两种单体进行共聚时的竞聚率, 并说明共聚类型。

解: $\ln r_1 r_2 = -2(e_1 - e_2) = -2(-0.8 - 0.4) = 2.4$

第 5 章

1. 1. 试解释下列高分子概念

- (1) 活性聚合物 (2) 配位聚合和定向聚合

参见教材 p329

- (3) 立构规整性聚合物 (4) 定向指数

参见教材 p329-330

- (5) Ziegler – Natta 催化剂

参见教材 p330

- (6) 计量聚合

解: 在较低温度下进行的阴离子聚合反应, 如果体系绝对纯净, 不含任何引起链终止杂质, 引发剂浓度尽可能的低, 几乎不发生链转移反应, 则可控制聚合物的分散度接近于泊松分布:

$$X_w / X_n = 1 + 1/X(-)n$$

于是可以借控制单体与引发剂的浓度以获得预期聚合物的接近单分散聚合物, 称为计量聚合。

- (7) 遥爪聚合物

参见教材 p330

(8) 全同立构和间同立构聚合物

参见教材 p329-330

(9) 双金属活性中心模型

解：双金属活性中心模型认为， α 烯烃配位聚合反应历程为

① 均相副引发剂被非均相主引发剂吸附并形成缺电子“桥式

3 中心键” 活性中心；

② α 烯烃在缺电子钛原子与铝原子间发生极化、取向和配

位，从而在钛原子上引发单体聚合；

③ 单体插入 Ti-C 键形成六元环过渡态，单体随即插入于主引

发剂金属原子 (Ti) 与烷基之间。

(10) 单金属活性中心模型

解：双金属活性中心模型认为， α 烯烃配位聚合反应历程为① 丙烯分子被主引发剂吸附、极化和取向，其 π 电子在八面体 Ti 原子空轨道上配位并生成 π 络合物；

② 该 π 络合物电荷力作用而位移并形成四元环过渡态，完成单体在 Ti-C 键之间的插入过程。丙烯分子上的甲基因位阻而取向于晶格限制的外侧；

③ 四元环过渡态原有 Ti-C 键断裂而产生新的“空位”，原有空位则成为新 Ti-C 键。活性中心得以开始下一个单体的配位和插入过程。如此过程反复进行犹如头发从头皮向外生长一样，在钛原子空位上就不断“生长出”聚丙烯大分子链来。

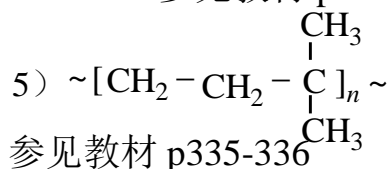
2. 写出合成下列聚合物的反应方程式，并注明主要条件

(1) SBS 弹性体 (2) 丁基橡胶 (3) 聚丙烯

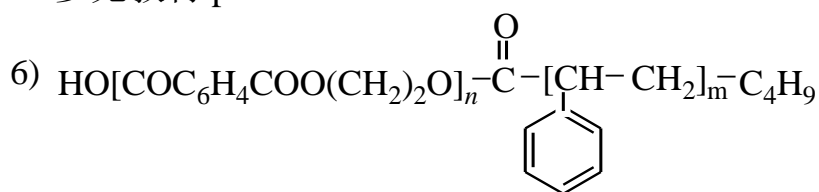
参见教材 p334

(4) 接近单分散 (GPC 标样) 的 PS

参见教材 p335



参见教材 p335-336



解：即苯乙烯-涤纶 2 嵌段共聚物

参见教材 p336

3. 简要回答下列问题

(1) 在离子型聚合反应中，活性中心有哪几种存在形态？

决定活性中心离子形态的主要因素是什么？

参见教材 p344-345

(2) 离子型聚合反应中是否也会出现自加速过程？为什么？

参见教材 p345

(3) 如何鉴别正在进行的自由基、阴离子和阳离子型聚合

反应？所依据的原理是什么？你准备按什么步骤、添

加什么试剂进行鉴别？

参见教材 p345

(4) 反离子对阴离子聚合反应有何影响？试以 Li、Na、

K...为例予以说明。

参见教材 p345

(5) 试对自由基、阴离子、阳离子和配位四种聚合反应的最突出的特点进行总结和比较。

参见教材 p347

(6) 试简要说明阴离子聚合、阳离子聚合和配位聚合反应最突出的特点。

参见表 5-22

聚合类型	自 由 基	阴 离 子	阳 离 子	配 位
单体取代基	吸电、共轭	吸电、共轭	供电、共轭	供电、共轭
引发剂	过氢偶氮等	碱金属等	路易斯酸等	Z-N cat.
基元反应速	慢引发、快增长、	快 引 发、慢 增	快引发、快增长、易重排、易	
过渡态		四元环	四元环	六四元环
动力学过程	有自动加速	无自动加速	无自动加速	无自动加速
相对分子质	快速	平稳	快速	快速
相对分子质	很宽	很窄		很宽
聚合温度	高	中	低	较低
阻聚剂	对苯二酚等	质子性物质	质子性物质	氢气
聚合方法	本体、溶液、悬浮、	本体、溶液	本体、溶液	非均相体系
典型特点	双基终止	活性聚合物、	链增长重排、单基终止、不存	立体异构

(7) 试从单体及其活性中心在自由基聚合和阴离子聚合反应中所表现的不同活性，解释在利用活性阴离子聚合物合成嵌段共聚物时必须遵守“碱性强的单体生成的活性聚合物引发碱性弱的单体”这一原则？

参见教材 p345

(8) 丁二烯的聚合物有多少种异构体？它进行配位聚合反应的常用引发剂有哪一种？

参见教材 p346

第 6 章

1. 解释下列高分子术语

(1) 功能高分子 (2) 橡胶的硫化

(3) 聚合物的老化 (4) 降解和解聚

参见教材 p331

2. 写出合成下列聚合物的反应方程式，并标明主要条件。

(1) 维尼纶

参见教材 p333

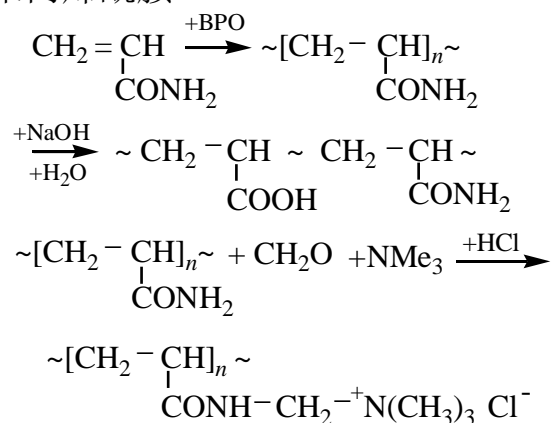
(2) 001 型阳离子交换树脂

参见教材 p335

(3) 氯化氯磺酰化聚乙烯

参见教材 p335

(4) 阳离子型聚丙烯酰胺



(5) 尼龙-6 与聚苯乙烯的二嵌段共聚物

参见教材 p336

3. 简要回答下列问题：

(1) 影响聚合物化学反应的因素有哪些？试举例简要说明。

参见教材 p346

(2) 无规降解和连锁降解有何不同？缩聚物和加聚物的降解分别属于哪一类？

参见教材 p347

(3) 试解释为什么聚氯乙烯在 200℃ 以上热加工会使产品颜色变深？腈纶为何不能采用熔融纺丝而只能采用溶液纺丝？

参见教材 p346

(4) 有机玻璃、聚苯乙烯和聚乙烯 3 种聚合物的热降解产物有何不同？

参见教材 p347