

2015年《高分子化学》复习讲义

一、名词解释

1. 平均官能度与摩尔系数 ★★★★★

答：平均官能度指反应体系中平均每一分子上带有的能参加反应的官能团（活性中心）的数目。摩尔系数（也叫当量系数）是指起始两种官能团总数之比，其值小于或等于1。

2. 竞聚率、理想共聚与理想恒比共聚 ★★

答：竞聚率是单体均聚链增长和共聚链增长速率常数之比。即： $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ ， $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ ，它表

征两个单体的相对活性。根据 r 值可以估计两个单体共聚的可能性和判断共聚物的组成情况。

理想共聚： $r_1 r_2 = 1$ ，此时， $\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ ，活性链对单体无选择性。丁二烯（ $r_1=1.39$ ）和

苯乙烯（ $r_2=0.78$ ）的共聚属于此类。

理想恒比共聚： $r_1 = r_2 = 1$ ，两自由基均聚和共聚增长几率完全相同，在这一条件下，不论配比和转化率如何，共聚物组成和单体组成完全相同， $F_1=f_1$ ，共聚物组成曲线为一对角线。

3. 引发效率、笼蔽效应和诱导分解、半衰期 ★★

答：引发效率是指引发剂分解生成的自由基中能用于引发聚合的百分数。

笼蔽效应是由于初级自由基受溶剂分子包围，限制了自由基的扩散，导致初级自由基的耦合（或歧化）终止，使引发效率 f 降低。

诱导效应是指链自由基向引发剂的转移反应。原来的链自由基或简单自由基在形成稳定分子的同时，只生成了一个新的自由基。由于无偿地消耗了一个引发剂分子，故使实际引发效率降低。

半衰期是指引发剂分解至起始浓度一半时所需的时间。（注：半衰期可用来表示引发剂的活性，半衰期愈短，则引发剂活性愈高。）

4. 耦合终止和歧化终止

答：两链自由基的独电子相互作用结合成共价键的终止反应成为耦合终止。

某链自由基夺取另一自由基的氢原子或其他原子的终止反应叫歧化终止。

5. 反应程度和转化率、凝胶点 ★★

答：反应程度指反应了的官能团数与起始官能团数之比。

转化率指反应了的单体分子数与起始单体分子数之比。

考题扩展：一种 2-2 官能度体系的缩聚反应，单体间双双反应很快全部变成二聚体，就单体转化率而言，转化率达 100%；而官能度的反应程度仅为 50%。（06 年）

凝胶点：出现凝胶的临界反应程度。

6. 动力学链长、聚合度与数均聚合度

答：动力学链长是指每个活性中心自引发至终止平均所消耗的单体分子数。高分子链中重复单元的重复次数称为聚合度。数均聚合度是指平均每个聚合物分子所包含的重复单元数。

\overline{DP} ：平均每一分子中的重复单元数。

$\overline{X_n}$ ：平均每一分子中的结构单元数。

对均缩聚： $\overline{DP} = \overline{X_n}$ ；对混缩聚： $\overline{X_n} = 2\overline{DP}$ 。

7. 重复单元、结构单元、单体单元和单体

答：聚合物中化学组成相同的最小单位称为重复单元。

构成高分子链并决定高分子性质的最小结构单元称为结构单元。

聚合物中具有与单体的化学组成相同而键合的电子状态不同的单元称为单体单元。

带有某种官能团、并具有聚合能力的低分子化合物，或能形成高分子化合物中结构单元的低分子化合物称为单体。

8. 加聚与缩聚、均聚与共聚

答：加聚：烯类单体加成而聚合起来的反应。

缩聚：是官能团间的反应，除形成缩聚物外，还有水、醇或氯化氢等低分子副产物产生。

均聚：由一种单体进行的聚合反应。

共聚：两种或多种单体共同参加的聚合反应。

9. 碳链高分子、杂链高分子和元素有机高分子

答：碳链高分子：大分子主链完全由碳原子组成，绝大部分烯类和二烯类的加成聚合物属于这一类。

杂链高分子：大分子主链中除了碳原子外，还有氧、氮、硫等杂原子，如聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯等。

元素有机高分子：大分子主链中没有碳原子，主要由硅、硼、铝和氧、氮、硫、磷等原子组成，氮侧基多半是有机基团，如甲基、乙基、乙烯基、苯基等。

10. 配位聚合与插入聚合、一级插入与二级插入

答：配位聚合是指单体分子首先在活性种的空位处配位，形成某些形式（ $\sigma-\pi$ ）的配位络合物。随后单体分子插入过渡金属（Mt）—碳（C）键中增长形成大分子的过程。这种聚合本质上是单体对增长链 Mt—R 键的插入反应，所以又常称插入聚合。

单体的插入可能有两种途径：一是 α -碳带负电荷与反离子 M 相连，这称为一级插入；二是 β -碳带负电荷与 M 相连，这称为二级插入。

11. 解聚与无规断链

答：解聚是在大分子末端断裂，生成活性较低的端基自由基，然后按连锁机理迅速逐一脱除单体的反应，它可看作是聚合（链增长）的逆反应。高分子发生解聚的难易与其结构有关。

无规断链：聚合物受热时，如聚乙烯，主链的任何处都可以断裂，分子量迅速下降，单体收率很少，这种反应称为无规断链，断链后形成的自由基活性很高，周围又有许多仲氢原子，易发生链转移反应，几乎无单体产生。

12. 扩链与硫化

答：扩链反应是指以适当的方法，将分子量为几千的低聚物连接起来，使分子量成倍或几十倍提高。先合成端基有反应能力的低聚物（端基预聚体），端基预聚体之间或与其它带有功能团的预聚体或低分子进行反应，即可扩链，通过扩链可得到高分子量产物。

硫化：硫化是指使塑性高分子材料转变成弹性橡胶的过程，交联赋予橡胶高弹性。

13. 有规立构聚合和立构选择聚合

答：有规立构聚合是指形成有规立构聚合物为主的聚合过程，因此任何聚合过程或任何聚合方法，只要它是以形成有规立构聚合物为主，都是有规立构聚合。而引发剂能优先选择一种对映体进入聚合物链的聚合反应，则称为立构选择聚合。

14. 定向聚合和 Ziegler-Natta 聚合

答：定向聚合和有规立构聚合是同义语，都是指形成有规立构聚合物为主的聚合过程。Ziegler-Natta 聚合通常是指采用 Ziegler-Natta 型引发剂的任何单体的聚合或共聚合，所得聚合物可以是有规立构聚合物，也可以是无规聚合物。它经常是配位聚合，但不一定是定向聚合。

15. 全同立构聚合与全同聚合指数

答：全同立构聚合是指形成全同立构聚合物为主的聚合过程，全同立构聚合物的各个手性中心 C* 的构型相同。

全同聚合指数是一种立构规整度的表示方法，它是指全同立构聚合物占总聚合物（全同立构+无规）的分数。

16. 立构规整度和结晶度

答：立构规整度属于微结构范畴，它是指立构规整聚合物质量占聚合产物总量的分率，可以用来评价引发剂的定向能力。

结晶度属于聚集态结构范畴，它是指试样中结晶部分所占的质量分数或体积分数。

17. 平衡缩聚与非平衡缩聚

答：平衡缩聚通常指平衡常数小于 10^3 的缩聚反应。非平衡缩聚通常则指平衡常数大于 10^3 的缩聚反应或基本不可逆的缩聚反应。

18. 聚合方法（或填空）

（1）本体聚合：不加任何其他介质，仅是单体在引发剂、热、光或辐射源作用下引发的聚合反应。

（2）溶液聚合：单体和引发剂溶于适当溶剂中进行的聚合反应。大多数情况下，生成的聚合物也溶于同一溶剂，整个聚合过程呈均相溶液。

（3）悬浮聚合：借助机械搅拌和悬浮剂的作用，使油性单体以小液滴悬浮在水介质中，形成稳定的悬浮体进行的聚合反应。

（4）乳液聚合：借助机械搅拌和乳化剂的作用，使单体分散在水或非水介质中形成稳定的乳液并加入少量的引发剂而聚合的反应。

19. 本体聚合方法

（1）气相聚合：只用极少量稀释剂作催化剂的分散介质，并在单体沸点以上的温度下进行的聚合反应。

（2）固相聚合：固体（或晶相）单体在其熔点以下发生的聚合反应，或是在单体熔点以上但在形成的聚合物的熔融温度以下进行的聚合反应。

20. 溶液聚合方法

（1）均相聚合：单体、引发剂和形成的聚合物均溶于同一溶剂的聚合反应；或引发剂和形成的聚合物均溶于单体的本体聚合或熔融缩聚反应，聚合体系始终为均相。

（2）淤浆聚合：催化剂（引发剂）和形成的聚合物均不溶于单体和溶剂（稀释剂）的聚合反应，整个聚合体系呈淤浆状。

（3）沉淀聚合：生成的聚合物不溶于单体和溶剂，在聚合的过程中形成的聚合物不断沉淀析出的聚合反应。

21. 逐步聚合方法（或填空）

（1）熔融聚合：聚合温度不仅高于参与聚合的单体的熔点，而且还常比形成的聚合物的熔融温度高出 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ ，整个聚合体系始终处于熔融状态的聚合反应。

（2）溶液聚合：单体和引发剂溶于适当溶剂中进行的聚合反应。大多数情况下，生成的聚合物也溶于同一溶剂，整个聚合过程呈均相溶液。

（3）界面聚合：两种单体分别溶于互补相溶的溶剂中，随后把两种单体溶液倒在一起，在两相界面上发生的快速缩聚反应。

22. 引发（剂）效率

答：引发聚合的部分引发剂占引发剂分解或消耗总量的分率称为引发剂效率，以 f 表示。

23. 热塑性与热固性（或简答）

答：热塑性一般是指线形或支链型聚合物具有可反复加热软化或熔化而成型的性质，如聚乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等聚合物具有热塑性。

热固性是指线形聚合物在加热或外加交联剂存在下发生交联反应形成不溶不熔交联聚合物的性质。环氧树脂、酚醛树脂、天然橡胶等均属热固性聚合物。

二、填空题

1. 在聚合反应过程中，分子量随转化率变化规律是：随转化率增加，自由基聚合分子量变化不大，逐步聚合分子量缓慢增加，阴离子聚合分子量线性增加。

2. 反应特征

（1）自由基聚合反应特征：慢引发、快增长、速终止。

（2）阳离子聚合机理特点：快引发、快增长、易转移、难终止。

（3）阴离子聚合机理特点：快引发、慢增长、无终止、无转移。

3. 影响自由基聚合速率和分子量的两大因素：引发剂浓度和聚合温度。

4. 自由基聚合动力学方程推导的三个基本假设是：等活性理论、聚合度很大、稳态。

5. 1920 年 Staudinger 发表“论聚合反应”的论文，首次提出高分子的长链结构概念。★★
扩展：

1953 年，K. Ziegler 以四氯化钛-三乙基铝作引发剂合成高密度聚乙烯，开创配位聚合领域。1954 年，G. Natta 进一步以 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 作引发剂使丙烯聚合成等规聚丙烯。

1956 年，Szwarc 采用萘-钠引发体系，以 THF 为溶剂进行苯乙烯阴离子聚合，首次发现活性聚合物。

6. 自动加速现象★★★★★

（1）在自由基聚合体系中出现自动加速现象的原因是：随转化率提高，体系粘度增加，链段重排受阻，活性端基被包埋，双基扩散终止困难，从而引起终止速率常数降低而形成。（07 年）

（2）丙烯腈水沉淀聚合时，反应一开始，就会出现聚合速率显著上升，这种现象称作自动加速现象。产生这种现象的原因是体系粘度增加，双基扩散终止困难，引起终止速率常数降低。（05 年、06 年、07 年）

（3）自动加速现象主要是体系粘度增加引起的，因此又称凝胶效应，产生加速的原因可用终止由扩散控制来解释。（04 年）

（4）在苯乙烯单体中加入少量乙醇进行聚合时，聚苯乙烯的分子量比一般本体聚合要低，是因为乙醇的链转移作用。而乙醇加至一定程度后，分子量比相应条件下聚合所得的要高，是因为增长基被包埋出现自动加速现象的结果。（03 年）

7. 用膨胀剂法研究聚合速率的原理是利用聚合过程的体积收缩与转化率的线性关系。

8. 按聚合机理来说，烯类单体的加聚反应大部分属于连锁聚合，绝大多数缩聚反应和合成聚氨酯的反应属于逐步聚合。

9. 在大分子中引入芳杂环、极性基团和交联，是提高玻璃化温度和耐热性的三大重要措施。

10. 合成树脂和塑料、合成纤维、合成橡胶统称为三大合成（高分子）材料。从用途上考虑则可以分为结构材料和功能材料两大类。

11. \overline{M}_w 和 \overline{M}_n 的比值称作分子量分布指数，其大小可以代表分子量分布的宽度。

12. 聚合物的性能取决于其结构和聚合度。聚合物的化学反应根据聚合度和基团的变化可

分为聚合度相似的化学反应、聚合度变大的化学反应、聚合度变小的化学反应。★★

13. 引发剂分解以后，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。引发聚合的部分引发剂占引发剂分解或消耗总量的分率称做引发剂效率。（降低自由基聚合引发效率的主要因素是诱导分解和笼蔽效应。）★★★

14. 聚合速率与引发剂浓度的 $1/2$ 次方成正比是双基终止的结果，若单基终止，则聚合速率与引发剂浓度成一次方关系。

15. 根据大分子的微结构，共聚物可分为四种类型：无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物。

16. 聚合配方

(1) 本体聚合：单体+少量引发剂（或不加）

(2) 溶液聚合：单体+引发剂+溶剂

(3) 悬浮聚合：单体+水+油溶性引发剂+分散剂

(4) 乳液聚合：单体+水+水溶性引发剂+水溶性乳化剂

17. 乳液聚合成核方式：胶束成核、水相成核、液滴成核。

18. 离子聚合反应中不会出现自动加速现象，是因为同种电荷相互排斥，不能双基终止。

19. 离子聚合时，一般多采用改变聚合反应温度和溶剂极性的方法来控制聚合反应速度。阴离子聚合一般为无终止聚合，所以通过引发剂的用量可调节聚合物的相对分子质量，有时也加入链转移剂来调节相对分子质量。阳离子聚合极易发生链转移反应，一般通过控制聚合反应温度来控制聚合物的相对分子质量，有时也加入链转移剂来调节相对分子质量。

20. 影响线形缩聚物聚合度的主要因素为反应程度和平衡常数，控制分子量的方法为端基封锁。

21. 线形缩聚中，需考虑单体的成环倾向，环的稳定性大致为：5, 6 > 7 > 8 ~ 11 > 3, 4。

22. 体型缩聚预聚物可分为无规预聚物和结构预聚物两大类。

23. 聚合方法

(1) 在过氧化物引发 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 的自由基聚合中，控制聚合物分子量的主要因素是引发剂浓度。

(2) $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ 能够进行自由基聚合形成高聚物。该结论是不正确的。（正确的、不正确的）（简答题回答原因：因为单体结构对称，1, 2-二取代基造成较大空间阻碍）

(3) 顺丁烯二酸酐与苯乙烯进行自由基共聚合的类型是交替共聚（无规共聚、交替共聚、嵌段共聚）（注：顺丁烯二酸酐又称马来酸酐）

考题扩展：

① 氯乙烯与醋酸乙烯酯进行自由基共聚合的类型是无规共聚。

② 苯乙烯与丁二烯进行自由基共聚合的类型是嵌段共聚。

(4) 为了得到具有实用价值的高分子量聚丙烯，丙烯最适合的聚合方式是配位聚合。

考题扩展：

① 目前聚丙烯有溶液淤浆法和液相本体法两种生产方法。

② 评价丙烯配位聚合的三大指标是：等规度、聚合速率、分子量。

(5) 为了合成聚乙烯醇，应该采用醋酸乙烯酯单体进行自由基聚合。

注：聚乙烯醇是维尼纶纤维的原料。乙醇极不稳定，无法游离存在，将迅速异构成乙醛。因此聚乙烯醇只能通过聚醋酸乙烯酯的醇解（水解）来制备。

(6) 降低自由基聚合引发剂效率的主要因素是笼蔽效应和诱导分解。

(7) 苯乙烯在 THF 中聚合，得到的聚合物分子量分布指数为 1.06 ~ 1.12，该聚合反应是按活性阴离子聚合机理发生的。

(8) 线型缩聚控制分子量方法是控制基团数比和控制反应程度。

24. 聚合反应中添加某些物质的目的和作用问题

- ①在苯乙烯自由基聚合体系中加入少量正西硫醇 ($C_5=21$) 的目的是调节分子量。(07 年)
②在己二酸和己二醇缩聚反应中加入 0.4% 的对甲苯磺酸起到的作用为提高聚酯的刚性和熔点。(07 年)

相关题：工业生产涤纶通常以对苯二甲酸和乙二醇为原料。(04 年)

- ③在阴离子活性聚合末期，加入链转移剂（水、醇、酸、胺都可以，要写明具体哪种物质，如乙醇）（任选三种）等可使活性聚合物终止。有目的地加入二氧化碳、环氧乙烷、（二异氰酸酯）（任选两种）等可获得指定端基聚合物。(06 年)

注：二氧化碳→羧端基；环氧乙烷→羟端基

- ④在聚合过程中，加入正十二硫醇的目的是调节分子量，其原理是发生链转移反应，有时采用分批加入，为的是获得均一分子量的聚合物。(05 年)

- ⑤利用阴离子聚合可以制备带有特殊官能团的遥爪聚合物，当体系加二氧化碳，可以形成带有一COOH 端基的聚合物。(03 年)

25. 关于聚乙烯问题

- ①在高压聚乙烯 (LDPE) 中存在乙基、丁基短支链，其起因是分子内链转移（分子内链转移、分子间链转移、向单体的链转移）。

课本原文：经分子间转移，形成长支链；经分子内转移，则形成短支链。

- ②低密度聚乙烯 (LDPE，高压自由基聚合而成) 含有大量的长、短支链结构，这是聚合过程中链自由基向大分子转移的结果。

26. 在聚氯乙烯聚合过程中，向单体链转移是主要的终止方式，PVC 的分子量取决于聚合温度。

考题扩展：

- ①氯乙烯单体的转移常数是单体中最大的一种。
②对于氯乙烯聚合这一特殊情况来说，聚合度由聚合温度来控制，聚合速率则由引发剂用量来调节。
③聚氯乙烯主要采用悬浮聚合法生产，其次是乳液法。

27. 填空中的计算

(1) 平均官能度与凝胶点的计算

- ①1.8mol 邻苯二甲酸酐，1mol 丙三醇，0.1mol 的 1, 2-丙二醇组成缩聚体系。用 Carothers 方程计算出该缩聚体系的凝胶点约等于_____。(07 年)

注：凝胶点的定义：出现凝胶的临界反应程度。

凝胶点的计算：

Carothers 方程：

$$\text{I. 等基团数: } p_c = \frac{2}{f}$$

$$\text{II. 基团数不等: } p_c = \frac{(1-\rho)}{2} + \frac{1}{2r} + \frac{\rho}{f_c}$$

$$\text{其中, } \rho = \frac{N_c f_c}{N_A f_A + N_c f_c}, \quad r = \frac{N_A f_A + N_c f_c}{N_B f_B}。$$

解：本题属基团数不等情况

$$N_A f_A = 0.1 \times 2 = 0.2, \quad N_B f_B = 1.8 \times 2 = 3.6, \quad N_c f_c = 1 \times 3 = 3$$

$$r = \frac{0.2+3}{3.6} = \frac{8}{9}, \quad \rho = \frac{3}{0.2+3} = \frac{15}{16}$$

$$p_c = 0.906$$

②苯酚与甲醛进行缩聚反应，苯酚的官能度 $f=3$ ，甲醛的官能度 $f=2$ ，当酚：醛=5：6（摩尔比）时平均官能度 $\bar{f}=2.18$ ，在碱催化下随反应进行将发生凝胶化。（a.发生凝胶化 b.不会凝胶化）。如有凝胶化，则 $p_c = 0.917$ 。（05 年）

注：平均官能度的计算：

$$\text{I. 等基团数: } \bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$$

$$\text{II. 基团数不等: } \bar{f} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_B + N_C} = \frac{\text{非过量组分的官能团摩尔数的两倍}}{\text{体系中分子总摩尔数}}$$

平均官能度的价值

通过平均官能度数值可以直接判断缩聚反应所得产物的结构与反应类型。

当 $\bar{f} > 2$ 时，产物为支链或网状结构，属于体型缩聚，可能出现凝胶；（必要非充分条件）

当 $\bar{f} = 2$ 时，产物为线型结构，属于线型缩聚，不会出现凝胶化过程；

当 $\bar{f} < 2$ 时，反应体系中有单官能团物质，不会出现凝胶化过程，不能生成高相对分子质量的聚合物。

③等物质的量的邻苯二甲酸酐和季戊四醇反应，由 Flory 法计算的 p_c 是（0.577）。（其中，

$$r=1, \rho=1, f=4) \star \star$$

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

（2）恒比点计算

苯乙烯和反丁烯二酸二乙酯进行共聚合反应， $r_1=0.3$ ， $r_2=0.07$ 。该体系的恒比点 f_1 为 0.57。

注：恒比点： $r_1 < 1$ ， $r_2 < 1$ 时的共聚物组成曲线与恒比对角线有一交点，这点的共聚物组成和单体组成相同，称作恒比点。这一点 $d[M_1]/d[M_2] = [M_1]/[M_2]$ 。

$$\text{恒比点条件: } \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1-r_2}{1-r_1} \text{ 或 } F_1 = f_1 = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$$

（3）反应程度、平衡常数与聚合度关系计算

①等摩尔二元醇和二元酸进行缩聚，如平衡常数为 400，在密闭体系内反应，不除去副产物水，反应程度为 0.95。★★★

解：对于封闭体系，两种基团数相等时： $\overline{X}_n = \sqrt{K} + 1 = \frac{1}{1-p}$ 。

②等摩尔的二元醇和二元酸在一定温度下，于封管中进行均相聚合，已知该温度下的平衡常数为 4，在此条件下的最大反应程度 $P=2/3$ ，最大聚合度 $\overline{X}_n=3$ 。

③ ω -羟基十一酸缩聚物的平衡常数为 4，欲使平均聚合度大于 100，体系中小分子水的浓度 (mol/L) 应小于 (4×10^{-4})

解：根据 $\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}}$ 。

(4) 尼龙 1010 (聚癸二酰癸二胺) 是根据 1010 盐中过量的癸二酸控制分子量，如果要求分子量为 1.8 万，问 1010 盐的酸值 (以 mgKOH/g 计) 应该是_____。

解：1010 盐结构为 $NH_3^+(CH_2)_{10}NH_3OOC(CH_2)_8COO^-$ ，相对分子质量是 374。

尼龙 1010 结构单元的平均分子量 $M_0=169$

$$\overline{X}_n = \frac{1.8 \times 10^4}{169} = 106.51$$

假设对癸二胺 $P=1$ ，根据 $\overline{X}_n = \frac{1+r}{1-r}$ 得 $r=0.981$ 。

设 N_a (癸二胺) = 1, $N_b=1.0/0.981=1.019$ ，则

$$\text{酸值} = \frac{(N_b - N_a) \times M(KOH) \times 2}{N_a \times M_{1010}} = 5.69 \text{ (mgKOH/g 1010 盐)}$$

(5) 两单体 (M_1 、 M_2) 的 $Q_1=1.00$, $e_1=-0.80$, $Q_2=0.60$, $e_2=1.20$ ，由此可知两单体的共轭稳定性是 M_2 大于 M_1 。因此两单体的活性是 M_1 大于 M_2 。

注：Q 值代表共轭效应，也就是表示单体转变成自由基的容易程度。Q 值越大，表示共轭效应越大，也就是单体转变成自由基越容易。

e 值代表极性，带吸电子取代基的烯类单体 e 为正值，带推电子取代基的烯类单体 e 为负值。

Q、e 值与单体间的共聚性质的关系如下：

- (1) Q 值相差较大的单体对难以共聚；
- (2) Q、e 相近的单体对易发生理想共聚；
- (3) e 值相差较大的单体对易发生交替共聚。

考题扩展：自由基与单体活性次序相反，主要是由取代基共轭效应造成的。

28. 热降解类型：解聚、无规断链、基团脱除。

①易发生解聚的聚合物：聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚甲醛 (POM)。

②易发生无规断链的聚合物：聚乙烯 (PE)、聚苯乙烯 (PS) (同时有断链和解聚)。

③易发生基团脱除的聚合物：聚氯乙烯 (PVC)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、聚丙烯腈 (PAN)、聚氟乙烯 (PVF)。

29. 综合

- (1) 1, 1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH) 素有自由基捕捉剂之称。
- (2) 聚丙烯腈 (PAN) 是重要的合成纤维，有人造羊毛之称。
- (3) 分散剂和搅拌是影响和控制粒度的两大重要因素。
- 扩展：用于悬浮聚合的分散剂可以分为水溶性有机高分子物和不溶于水的无机粉末两类。
- (4) 高分子分散剂的作用机理主要是吸附在液滴表面，形成一层保护膜，起着保护胶体的作用，同时还使表面张力降低，有利于液滴分散。
- (5) 乳化剂作用：①降低表面张力，使单体分散成细小液滴；②在液滴表面形成保护层，防止凝聚，使乳液稳定；③形成胶束，使单体增溶。
- (6) 三相平衡点是乳化剂处于分子溶解状态、胶束、凝胶三相平衡时的温度。
- (7) 目前能够作为阳离子聚合大规模工业化单体原料的 α -烯烃只有异丁烯。
- (8) 合成丁基橡胶时，常在-100°C 的低温下聚合，主要原因是低温可以减弱链转移反应所引起的终止反应，延长活性种的寿命，从而提高分子量。
- (9) 水、醇等极性化合物是离子聚合的阻聚剂，酸类（亲电试剂）使阴离子聚合阻聚，碱类（亲核试剂）则使阳离子聚合阻聚。
- (10) Ziegler-Natta 引发剂体系中的主引发剂是IV~VIII族过渡金属化合物，共引发剂是I~III族金属有机化合物。
- (11) 配位聚合引发剂的作用有二：一是提供活性种；二是使进入的单体立构规化。
- (12) Ziegler-Natta 引发剂的性质主要决定于两组分的选择、配比和反应条件。
- (13) 涤纶的学名是聚对苯二甲酸乙二醇酯。有机玻璃的学名是聚甲基丙烯酸甲酯。天然橡胶主要成分是聚异戊二烯，“合成天然橡胶”是异戊橡胶。
- (14) 凝胶点是体型缩聚中的首要控制指标。
- (15) 高分子化学反应中，聚合度变大的反应是接枝、嵌段、扩链、交联。
- (16) 乳液聚合发生反应的场所是乳胶粒。
- (17) 阳离子引发剂为亲电试剂，阴离子引发剂为亲核试剂。
- (18) 在自由基聚合方法中，能同时提高聚合速率和分子量的方法是（ ）
A. 本体聚合 B. 溶液聚合 C. 乳液聚合 D. 分散聚合
- (19) 下列共聚中，理想共聚是（ ），理想恒比共聚是（ ），交替共聚是（ ），“嵌段”共聚是（ ）
A. $r_1 r_2 = 1$ B. $r_1 = r_2 = 1$ C. $r_1 = r_2$ D. $r_1 = r_2 = 0$ E. $r_1 > 1, r_2 > 1$
- (20) 2mol 甘油，3mol 邻苯二甲酸酐体系 $f =$ （ ）
A. 1.2 B. 2.4 C. 3.6 D. 4.8
- (21) 下列官能度体系中，能生成体型产物的是（ ）
A. 1-1 B. 1-3 C. 2-2 D. 2-3
- (22) 在聚氯乙烯的聚合中，PVC 的聚合度主要取决于向（ ）的链转移常数
A. 单体 B. 引发剂 C. 溶剂 D. 瓶壁
- (23) 下列单体中，与丁二烯 ($e = 1.05$) 共聚时，交替倾向最大的是（ ）
A. PS ($e = -1.08$) B. 马来酸酐 ($e = 2.25$) C. 醋酸乙烯 ($e = -0.22$) D. 丙烯腈 ($e = 1.2$)
- (24) 引发乙烯生成 HDPE 的引发剂是（ ）
A. BPO B. $TiCl_4-AlCl_3$ C. HCl D. RLi
- (25) 金属钠能引发（ ）
A. 自由基聚合 B. 阴离子聚合 C. 阳离子聚合 D. 缩合聚合
- (26) 自由基聚合中，升高温度使（ ）
A. 聚合速率提高 B. 聚合度降低 C. 聚合度提高 D. 聚合速率降低
- (27) 聚合物聚合度变小的化学反应是（ ）

- A 聚醋酸乙烯醇解 B 聚乙烯无规降解
C 环氧树脂固化 D 聚甲基丙烯酸甲酯解聚

(28) 聚合物聚合度不变的化学反应是 ()

- A 聚醋酸乙烯醇解 B 聚氨基甲酸酯预聚体扩链
C 环氧树脂固化 D 聚甲基丙烯酸甲酯解散聚

(29) 苯乙烯单体在 85℃ 下采用 BPO 为引发剂，在苯溶剂中引发聚合，为了提高聚合速率，在聚合配方和工艺上可采取 () 手段。

- A 加入相对分子质量调节剂； B 增加苯的用量，降低单体浓度；
C 提高引发剂 BPO 的用量 D 提高聚合温度。

30. 关于命名

(1) 习惯命名法

- ① 聚乙烯 (PE)、聚氯乙烯 (PVC)、聚苯乙烯 (PS)
② 酚醛树脂 (苯酚+甲醛)、脲醛树脂 (尿素+甲醛)、醇酸树脂 (甘油+邻苯二甲酸酐)
③ 丁苯橡胶 (丁二烯+苯乙烯)、丁腈橡胶 (丁二烯+丙烯腈)、乙丙橡胶 (乙烯+丙烯)
④ 尼龙-6 (聚己内酰胺)、尼龙-66 (聚己二酰己二胺)、尼龙-610 (聚癸二酰己二胺)
注：尼龙后第一个数字代表二元胺的碳原子数，第二个数字代表二元酸的碳原子数。
⑤ 涤纶 (聚对苯二甲酰乙二醇酯)、锦纶 (聚己内酰胺)、维尼纶 (聚乙烯醇缩醛)、腈纶 (聚丙烯腈)、氯纶 (聚氯乙烯)、丙纶 (聚丙烯)

(2) 系统命名法

结构式	$\text{—CHCH}_2\text{—}$ Cl	$\text{—CH=CHCH}_2\text{CH}_2\text{—}$	$\text{—O—CH—CH}_2\text{—}$ F	$\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$
系统命名	聚 1-氯代乙烯	聚 1-次丁基烯	聚氧化 1-氟代乙烯	聚氧化乙烯
习惯命名	聚氯乙烯	聚丁二烯	聚氧化氟乙烯	聚环氧乙烷

31. 关于测试方法

- ① 通过高分子的冰点下降、沸点升高等依数性变化可测定高分子的数均分子量。
② 通过激光光散射法可测定高分子的质均分子量。
③ 用膨胀剂法研究聚合速率的原理是利用聚合过程的体积收缩与转化率的线性关系。

三、简答题

1. 聚合机理

自由基聚合：带有弱吸电子基的乙烯基单体；共轭烯烃。

离子聚合：对单体有较高的选择性

阳离子聚合：带有强推电子取代基的烯类单体；共轭烯烃（活性较小）。

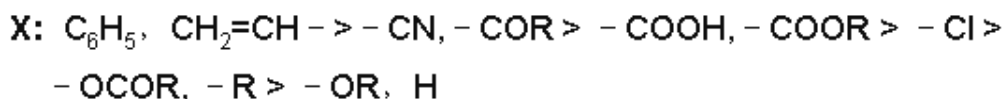
阴离子聚合：带有强吸电子取代基的烯类单体；共轭烯烃；环状化合物；羰基化合物。

2. 单体活性与自由基相对活性比较

▲取代基对单体活性和自由基活性的影响

(1) 共轭效应：

单体取代基的共轭效应愈大，则单体愈活泼，如单体 S，B；对于链自由基，取代基的共轭效应愈强，链自由基愈稳定，其活性愈低，反之，取代基没有共轭效应的链自由基最活泼，如 VAc 链自由基。因此，取代基的共轭效应使得单体和自由基的活性具有相反的次序。乙烯基单体的活性顺序有：



(2) 极性效应

在单体和自由基的活性次序中, AN 往往处于反常情况, 这是由于它的极性较大的缘故。在自由基共聚中发现: 带有推电子取代基的单体往往易与另一带有吸电子取代基的单体发生共聚, 并有交替倾向, 这种效应称为极性效应。极性相差愈大, $r_1 \cdot r_2$ 值愈趋近于零, 交替倾向愈大, 如顺酐、反丁烯二酸二乙酯难均聚, 却能与极性相反的乙烯基醚、苯乙烯共聚。

(3) 位阻效应

指取代的大小、数量、位置对单体共聚的影响。氟取代单体不显示位阻效应, 如四氟乙烯和三氟氯乙烯既易均聚, 又易共聚; 一取代单体不显示位阻效应; 二取代单体要看取代基的位置。

① 1, 1-二取代: 两取代基电子效应的叠加, 使单体活性加强, 与同一链自由基共聚, 偏氯乙烯比氯乙烯活性大 2-10 倍。

② 1, 2-二取代: 位阻效应使共聚活性减弱, 1, 2-二氯乙烯比氯乙烯活性降低 2~20 倍, 但其中反式比顺式活泼。

3. Carothers 方程和 Flory 方法产生误差的主要原因

(1) Carothers 方程的理论基础是凝胶点时的数均聚合度等于无穷大, 而实际上凝胶中含有溶胶, 凝胶时 \overline{X}_n 并非无穷大, 仅为几十, 过高地估计了出现凝胶点时的反应程度,

使 P_c 的计算值偏高这是 Carothers 理论产生误差的原因。

(2) 由于 Flory 理论计算中未考虑到分子内的环化反应, 官能团不完全等活性, 按 Flory 理论计算的凝胶点常比实测值小。

4. 各种引发聚合的特点

(1) 热引发聚合的特点:

- ① 聚合物纯度高 (无残留引发剂);
- ② 速率不高;
- ③ 可热引发单体 (St, MMA 等) 的贮存: 需加阻聚剂防止其在室温贮存期间发生自聚。
- ◎ 热引发的工业应用: 主要是苯乙烯的本体聚合 (制备高纯度聚合物)。

(2) 光引发聚合的特点

- ① 可方便地控制自由基的产生, 利用于测定聚合动力学参数等基础研究;
- ② 可在较低温度下进行聚合;
- ③ 产物较纯净;
- ④ 光不易透过厚的单体层, 仅适于制备薄膜类产品。
- ◎ 工业应用实例: 印刷电路版和集成电路制造

(3) 光敏聚合的特点:

- ① 引发效率高于单体直接引发;
- ② 可使用波长较长的光源 (可见光);

(4) 辐射聚合的特点:

- ① 可用于固相聚合 (穿透力强);
- ② 引发过程的微观机理复杂;
- ③ 可同时引起聚合物降解、交联等反应。

5. 影响阳离子聚合的主要因素、影响方式及原因。

(1) 溶剂的影响

① 溶剂性质(极性和溶剂化能力)不同,中心离子和反离子间的结合力及两者间的距离不同,改变了离子对和自由离子的相对浓度,从而影响聚合速率。

② 溶剂化能力:溶剂使离子对变成紧密离子对、松对或自由离子的能力。

③ 溶剂的极性大,溶剂化能力强,自由离子和松对的比例都增加。结果,聚合速率和聚合物的相对分子质量都增加。

(2) 反离子的影响

① 反离子的亲核性对阳离子聚合能否进行有很大影响。亲核性强,将使链终止。

② 反离子的体积也有影响,体积大,离子对疏松,聚合速率大。

(3) 温度的影响

① 阳离子聚合引发活化能一般较小,多数情况下 E_i 和 E_t 都大于 E_p 。聚合速率总活化能为负值,往往出现聚合速率随温度降低而加快的现象。

② 温度对聚合速率的影响比自由基聚合时小。

四、计算题

1. 含 40g 苯乙烯与 60g 苯的溶液在 80°C 进行热聚合,产物的数均聚合度为 600。现改用 80g 苯乙烯与 20g 甲苯的溶液在同样条件下进行热聚合,求产物的数均分子量。(已知 $C_{s\text{苯}}=5.9 \times 10^{-4}$; $C_{s\text{甲苯}}=3.1 \times 10^{-3}$) ★★

解:热聚合时,数均聚合度 (\overline{X}_n) 与参与聚合的单体 M,溶剂 S 之间的关系为:

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} = \frac{1}{(\overline{X}_n)_0} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

依题意有:

$$\frac{1}{\overline{X}_{n1}} = \frac{1}{(\overline{X}_n)_0} + C_{s\text{苯}} \frac{[S_{\text{苯}}]}{[M_1]} \dots\dots\dots ①$$

$$\frac{1}{\overline{X}_{n2}} = \frac{1}{(\overline{X}_n)_0} + C_{s\text{甲苯}} \frac{[S_{\text{甲苯}}]}{[M_2]} \dots\dots\dots ②$$

①-②得:

$$\frac{1}{\overline{X}_{n1}} - \frac{1}{\overline{X}_{n2}} = C_{s\text{苯}} \frac{[S_{\text{苯}}]}{[M_1]} - C_{s\text{甲苯}} \frac{[S_{\text{甲苯}}]}{[M_2]}$$

$$\frac{1}{600} - \frac{1}{\overline{X}_{n2}} = 5.9 \times 10^{-4} \times \frac{60/78}{40/104} - 3.1 \times 10^{-3} \times \frac{20/92}{80/104}$$

解得 $\overline{X}_{n2} = 733.86$

2. 等摩尔的二元醇和二元酸缩聚,另外加入 1.5% (mol) 醋酸,当反应程度 $p=0.995$ 或 0.999 时,聚酯的聚合度是多少? 加入 0.5% (mol) 醋酸时,结果如何?

解:设体系中二元酸或二元醇的起始官能团数为 Na,则其摩尔数为 $Na/2$,则醋酸的摩尔数

$$N'_b = \frac{N_a}{2} \times 1.5\%$$

$$\therefore r = \frac{N_a}{N_a + N'_b} = \frac{N_a}{N_a + 2 \times \frac{N_a}{2} \times 1.5\%} = \frac{1}{1 + 1.5\%} = 0.9852$$

当 $p=0.995$ 时,

$$\overline{X_n} = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+0.9852}{1+0.9852-2 \times 0.9852 \times 0.995} = 80.5$$

当 $p=0.999$ 时,

$$\overline{X_n} = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+0.9852}{1+0.9852-2 \times 0.9852 \times 0.999} = 118.4$$

若加入 0.5% (mol) 醋酸, 则

$$r = \frac{N_a}{N_a + 2N'_b} = \frac{N_a}{N_a + 2 \times \frac{N_a}{2} \times 0.5\%} = \frac{1}{1+0.5\%} = 0.995$$

当 $p=0.995$ 时,

$$\overline{X_n} = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+0.995}{1+0.995-2 \times 0.995 \times 0.995} = 133.4$$

当 $p=0.999$ 时,

$$\overline{X_n} = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+0.995}{1+0.995-2 \times 0.995 \times 0.999} = 285.4$$

3. 生产尼龙-66, 想获得 $M_n=13500$ 的产品, 采用己二酸过量的办法, 若使反应程度 $P=0.994$, 试求己二胺和己二酸的配料比。

$$\text{解: 对于相对分子质量为 } 13500 \text{ 的尼龙-66 } \overline{X_n} = \frac{13500}{113} = 119.47$$

已知 $P=0.995$, 根据 P 与非等摩尔比共同控制 $\overline{X_n}$ 时有

$$\overline{X_n} = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

求得 $r = 0.993$ 。因己二酸过量, 则己二酸与己二胺摩尔投料比为 1: 0.993。

4. 已知 BPO 在 60°C 的半衰期为 48 小时, MMA 在 60°C 下的 $\frac{k_p^2}{k_t} = 1 \times 10^{-2} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ 。如果

起始投料量为 100ml 溶液 (惰性溶剂) 中含 20gMMA 和 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ BPO, 试求: ★★

(1) 生成 2g 聚合物需要的时间?

(2) 反应的起始聚合速度是多少?

(3) 当单体 10% 转化后用去的引发剂分率是多少?

解：取 $f=1$

$$(1) k_d = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{48 \times 3600s} = 4.0 \times 10^{-6} s^{-1}$$

$$k_p^2 / k_t = 1 \times 10^{-2} L / mol \cdot s$$

$$k_p / k_t^{1/2} = 0.1 L^{1/2} / (mol \cdot s)^{-1/2}$$

$$[M] = \frac{20g}{100g/mol \times 0.1L} = 2 mol / L, [I] = \frac{4.0 \times 10^{-4} mol}{0.1L} = 4.0 \times 10^{-3} mol / L$$

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [M][I]^{1/2} = 2.5 \times 10^{-5} mol / (L \cdot s)$$

生成 2g 聚合物相当于有 2gMMA 参加反应，参加反应的 MMA 的浓度

$$[M] = \frac{2g}{100g/mol \times 0.1L} = 0.2 mol / L$$

$$\text{所需时间 } t = \frac{[M]}{R_p} = \frac{0.2 mol / L}{2.5 \times 10^{-5} mol / (L \cdot s)} = 8000s = 2.22h$$

$$(2) R_i = 2fk_d[I] = 2 \times 1 \times 4.0 \times 10^{-6} \times 4.0 \times 10^{-3} = 3.2 \times 10^{-8} mol / (L \cdot s)$$

(3) 由第一题已知，10%单体转化所需时间即为生成 2g 聚合物需要的时间，即 $t=2.22h$ 。
设单体 10%转化后用去的引发剂分率为 x 。

$$\frac{t}{t_{1/2}} = \frac{x[I]}{50\%[I]}$$

$$x = \frac{50\%t}{t_{1/2}} = \frac{50\% \times 2.22}{48} = 0.023$$

\therefore 单体 10%转化后用去的引发剂分率为 2.3%。

5. 苯乙烯(M_1)和甲基丙烯酸甲酯(M_2)进行共聚合，采用不同的引发剂时有不同的竞聚率。分别画出下列情况的 $F_1 \sim f_1$ 曲线，说明聚合反应机理，计算 $f_{10}=0.5$ 时共聚物的起始组成。

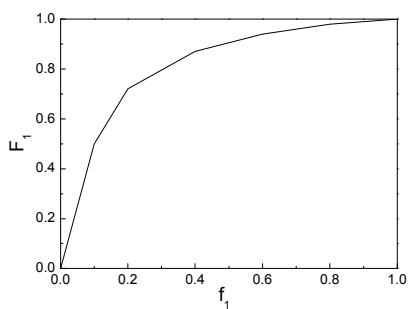
(1) $SnCl_4$ 引发， $20^\circ C$ 聚合， $r_1=10.5$ ， $r_2=0.1$ ；

(2) BPO 引发， $60^\circ C$ 聚合， $r_1=0.52$ ， $r_2=0.46$ ；

(3) $Na(liquid NH_3)$ 引发， $-30^\circ C$ 聚合， $r_1=0.12$ ， $r_2=6.5$ 。

解：根据 $F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$ ，可画出不同情况下的 $F_1 \sim f_1$ 曲线。

(1)

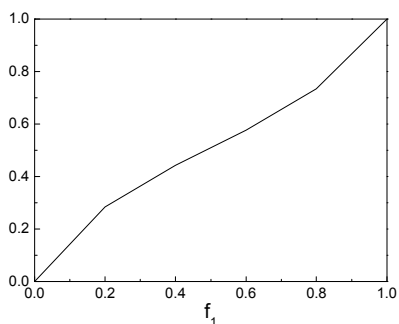


属于阳离子聚合机理。

$$f_{10} = 0.5, \quad f_{20} = 1 - f_{10} = 0.5$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_{10}^2 + f_{10} f_{20}}{r_1 f_{10}^2 + 2 f_{10} f_{20} + r_2 f_{20}^2} = \frac{10.5 \times 0.5^2 + 0.5 \times 0.5}{10.5 \times 0.5^2 + 2 \times 0.5 \times 0.5 + 0.1 \times 0.5^2} = 0.913$$

(2)

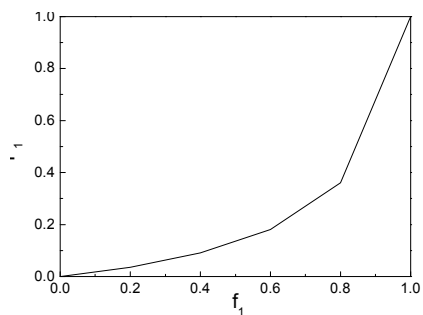


属于自由基聚合机理。

$$f_{10} = 0.5, \quad f_{20} = 1 - f_{10} = 0.5$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_{10}^2 + f_{10} f_{20}}{r_1 f_{10}^2 + 2 f_{10} f_{20} + r_2 f_{20}^2} = \frac{0.52 \times 0.5^2 + 0.5 \times 0.5}{0.52 \times 0.5^2 + 2 \times 0.5 \times 0.5 + 0.46 \times 0.5^2} = 0.510$$

(3)



属于阴离子聚合机理。

$$f_{10} = 0.5, \quad f_{20} = 1 - f_{10} = 0.5$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_{10}^2 + f_{10} f_{20}}{r_1 f_{10}^2 + 2 f_{10} f_{20} + r_2 f_{20}^2} = \frac{0.12 \times 0.5^2 + 0.5 \times 0.5}{0.12 \times 0.5^2 + 2 \times 0.5 \times 0.5 + 6.5 \times 0.5^2} = 0.130$$

6. 乙烯、丙烯以 $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ 在己烷中进行共聚合。已知 $r_E=33.36$, $r_P=0.032$, 若欲制得等摩尔比 (50/50) 的乙丙橡胶, 初始配料比应是多少?

解: 由 $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1$

得 $\frac{[M_1]}{[M_2]} = 0.03097$

即乙烯丙烯的初始配料比为 0.03097: 1。

7. 用 2mol/L 羧基酸 (HORCOOH) 为原料进行缩聚反应, 另外加乙酸 0.02mol/L, 试求过量分率 q , 摩尔系数 r , 如果反应进行到 $P=0.99$ 时, 所得聚合物的聚合度是多少?

解: 设起始的羧基数为 N_a , 起始羟基数为 N_b , 那么

$$q = \frac{N_b - N_a}{N_a} = \frac{2 + 0.02 - 2}{2} = 0.01$$

$$r = \frac{1}{q+1} = \frac{1}{0.01+1} = 0.99$$

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+0.99}{1+0.99-2 \times 0.99 \times 0.99} = 66.78$$

8. 以过氧化特丁基作引发剂, 在 60°C 下研究苯乙烯聚合, 苯乙烯溶液浓度 (1.0mol/L), 过氧化物 (0.01mol/L), 引发和聚合的初速分别为 4.0×10^{-11} 和 $1.5 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, 试计算 $f k_d$, 初期聚合度和初期动力学链长, 计算时采用下列数据和条件:

$$C_M = 8.0 \times 10^{-5}, C_I = 3.2 \times 10^{-4}, C_S = 2.3 \times 10^{-6}, 60^\circ\text{C} \text{ 下苯乙烯密度为 } 0.887 \text{g/ml}, 60^\circ\text{C}$$

下苯的密度为 0.839g/ml, 设苯乙烯—苯体系为理想溶液。

解: 已知:

$$[M]=1.0 \text{mol/L}, [I]=0.01 \text{mol/L}, R_i=4.0 \times 10^{-11} \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s}), R_p=1.5 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

由 $R_i = 2 f k_d [I]$ 得

$$f k_d = \frac{R_i}{2[I]} = \frac{4.0 \times 10^{-11}}{2 \times 0.01} = 2 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$$

$$\text{而 } [S] = \frac{\left(1 - \frac{104}{887}\right) \times 839}{78} = 9.50 \text{mol/L}$$

由 $R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$ 得

$$\frac{k_t}{k_p^2} = \frac{fk_d [I] [M]^2}{R_p^2} = \frac{2 \times 10^{-9} \times 0.01 \times (1.0)^2}{(1.5 \times 10^{-7})^2} = \frac{8}{9} \times 10^3$$

$$\nu = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t R_p} = \frac{1}{2} \times \frac{9}{8} \times 10^{-3} \times \frac{(1.0)^2}{1.5 \times 10^{-7}} = 3750$$

设苯乙烯正常聚合(无链转移)所得聚合物的聚合度为 $(\bar{X}_n)_k$

\therefore 苯乙烯在 60°C 时, 动力学终止全部为耦合终止

$$\therefore (\bar{X}_n)_k = 2\nu = 7500$$

有链转移时的聚合度公式为:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{X}_n} &= \frac{1}{(\bar{X}_n)_k} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} \\ &= \frac{1}{7500} + 8.0 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-4} \times \frac{0.01}{1.0} + 2.3 \times 10^{-6} \times \frac{9.50}{1.0} \\ &= 0.000238 \end{aligned}$$

$$\text{得 } \bar{X}_n = 4202$$

9. 计算下列体系的凝胶点, 求出各个体系在反应程度 $P=0.90$ 时的聚合度。

- 1) 1mol 的邻苯二甲酸和等摩尔甘油, 另加 0.2mol 顺丁烯二酸酐;
- 2) 顺丁烯二酸酐与等物质的量的甘油缩醛;
- 3) 等摩尔 (1mol) 的对苯二甲酰氯和双酚 A 缩聚, 外加 0.01mol 乙二醇。

$$\text{解: (1) } \bar{f} = \frac{2(1 \times 2 + 0.2 \times 2)}{1 + 1 + 0.2} = \frac{24}{11} = 2.18$$

$$p_c = \frac{2}{\bar{f}} = \frac{2}{2.18} = 0.917$$

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - p\bar{f}} = \frac{2}{2 - 0.9 \times 2.18} = 55$$

$$(2) \bar{f} = \frac{3 \times 2 + 2 \times 3}{3 + 2} = 2.4$$

$$p_c = \frac{2}{\bar{f}} = \frac{2}{2.4} = 0.833$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1 - p} = \frac{1}{1 - 0.9} = 10$$

$$(3) \bar{f} = \frac{2(1 \times 2)}{1+1+0.01} = 1.99$$

$$\therefore \bar{f} = 1.99 < 2$$

\therefore 该聚合体系不会出现凝胶化过程，也无凝胶点。

10. 在搅拌下依次向装有四氢呋喃的反应釜中加入 0.2mol n-BuLi 和 20kg 苯乙烯。当单体聚合一半时，向体系中加入 1.8g 水，然后继续反应。假如用水终止的和继续增长的聚苯乙烯的分子量分布指数均是 1，试计算：

- ①由水终止的聚合物的数均分子量；
- ②单体完全聚合后体系中全部聚合物的数均相对分子质量；
- ③最后所得聚合物的相对分子质量分布指数。

解：

(1) 单体反应一半时加入 1.8g H₂O，由水终止所得聚合物的分子量 \overline{Mn}_1 为

$$\overline{Mn}_1 = \frac{\text{参加反应的单体的克数} \cdot n}{\text{活性中心摩尔数}} = \frac{20000/2}{0.2} = 50000$$

(2) 单体完全转化后全部聚合物的数均分子量，仍然是个平均的概念，即指的是平均来讲每一个活性种所加上的单体的克数（若是数均聚合度，即为所加上的单体的个数），不管中途是否加有终止剂，还是发生了其他不均匀增长

\therefore 单体完全转化后全部聚合物的数均分子量 \overline{Mn} 为

$$\overline{Mn} = \frac{\text{所有单体的克数} \cdot n}{\text{活性中心摩尔数}} = \frac{20000}{0.2} = 100000$$

(3) 已知在这一体系中存在两类分子，一是由水终止的大分子，另一是没被水终止而得以继续增长所形成的大分子，且已知这两类分子的分子量分布指数均为 1，说明它们各自均为均一体系，分子量都是单一值，分别求出这两种分子的摩尔数和数均分子量，即可求得 HI。

由水终止的大分子，其摩尔数为 0.1mol，分子量 \overline{Mn}_1 为 50000，单分布
 没被水终止而继续增长所形成的大分子，其摩尔数为 0.1mol，分子量 \overline{Mn}_2 为 150000，单分布

\therefore 最后所得聚合物的分子量分布指数为

$$\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}} = \frac{\sum NiMi^2}{\sum NiMi} \bigg/ \frac{\sum NiMi}{\sum Ni} = \frac{0.1\overline{Mn}_1^2 + 0.1\overline{Mn}_2^2}{0.1\overline{Mn}_1 + 0.1\overline{Mn}_2} \bigg/ \frac{0.1\overline{Mn}_1 + 0.1\overline{Mn}_2}{0.1 + 0.1} = 1.25$$

11. 己内酰胺在封管内进行开环聚合。按1mol 己内酰胺计， 加有水0.0205 mol， 醋酸0.0205mol， 测得产物的端羧基19.8mol， 端氨基2.3 mol。从端基数据，计算数均分子量。

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0} = 1 - \frac{2.3 \times 10^{-3}}{1} = 0.9977$$

$$q = \frac{N_b - N_a}{N_a} = \frac{0.0205}{1} = 0.0205$$

解： $r = \frac{1}{q+1} = \frac{1}{0.0205+1} = 0.9799$

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+0.9799}{1+0.9799-2 \times 0.9799 \times 0.9977} = 80.46$$

$$\overline{M}_n = \overline{X}_n \times M_0 = 80.46 \times 113 = 9091.98$$

五、其他

(1) 引发剂种类

① 自由基聚合

采用受热易产生自由基的物质作为引发剂：偶氮类、过氧类、氧化还原体系。

引发剂的性质只影响引发反应，用量影响 R_p 和 v 。

② 离子聚合

采用容易产生活性离子的物质作为引发剂

阳离子聚合：亲电试剂，主要是 Lewis 酸，需共引发剂

阴离子聚合：亲核试剂，主要是碱金属及金属有机化合物

(2) 聚合方式

自由基聚合：带有弱吸电子基的乙烯基单体；共轭烯烃。

离子聚合：对单体有较高的选择性

阳离子聚合：带有强推电子取代基的烯类单体；共轭烯烃（活性较小）。

阴离子聚合：带有强吸电子取代基的烯类单体；共轭烯烃；环状化合物；羰基化合物。

(3) 阻聚剂种类

① 自由基聚合：氧、DPPH、苯醌

② 阳离子聚合：极性物质：水、醇，碱性物质，苯醌

③ 阴离子聚合：极性物质：水、醇，酸性物质， CO_2