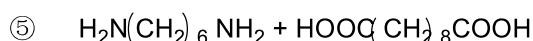
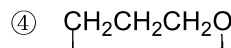
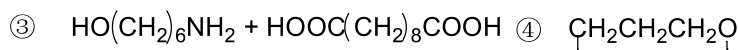
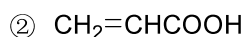
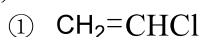


习 题 1

- 说明下列名词和术语：
 - 单体，聚合物，高分子，高聚物
 - 碳链聚合物，杂链聚合物，元素有机聚合物，无机高分子
 - 主链，侧链，侧基，端基
 - 结构单元，单体单元，重复单元，链节
 - 聚合度，相对分子质量，相对分子质量分布
 - 连锁聚合，逐步聚合，加聚反应，缩聚反应
 - 加聚物，缩聚物，低聚物
- 与低分子化合物比较，高分子化合物有什么特征？
- 从时间～转化率、相对分子质量～转化率关系讨论连锁聚合与逐步聚合间的相互关系与差别。
- 举例说明链式聚合与加聚反应、逐步聚合与缩聚反应间的关系与区别。
- 各举三例说明下列聚合物
 - 天然无机高分子，天然有机高分子，生物高分子。
 - 碳链聚合物，杂链聚合物。
 - 塑料，橡胶，化学纤维，功能高分子。
- 写出下列单体的聚合反应式和单体、聚合物的名称
 - $\text{CH}_2=\text{CHF}$
 - $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 - $$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ | \\ \text{COO CH}_3 \end{array}$$
 - $\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$
 - $$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \\ | \\ \text{---} \end{array}$$
- 写出下列聚合物的一般名称、单体、聚合反应式，并指明这些聚合反应属于加聚反应还是缩聚反应，链式聚合还是逐步聚合？
 - $$\begin{array}{c} -[\text{CH}_2-\text{CH}]_n- \\ | \\ \text{COO CH}_3 \end{array}$$
 - $$\begin{array}{c} -[\text{CH}_2-\text{CH}]_n- \\ | \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$$
 - $$\begin{array}{c} -[\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 - $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_n-$
 - $-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_n-$
- 写出合成下列聚合物的单体和反应式：
 - 聚苯乙烯
 - 聚丙烯

- (3) 聚四氟乙烯
- (4) 丁苯橡胶
- (5) 顺丁橡胶
- (6) 聚丙烯腈
- (7) 涤纶
- (8) 尼龙 6,10
- (9) 聚碳酸酯
- (10) 聚氨酯



9. 写出下列单体形成聚合物的反应式。指出形成聚合物的重复单元、结构单元、单体单元和单体，并对聚合物命名，说明聚合属于何类聚合反应。
10. 写出聚乙烯、聚氯乙烯、尼龙 66、维尼纶、天然橡胶、顺丁橡胶的分子式，根据表 1-4 所列这些聚合物的相对分子质量，计算这些聚合物的聚合度。根据计算结果分析做塑料、纤维和橡胶用的聚合物在相对分子质量和聚合度上的差别。
11. 如何用实验测定一未知单体的聚合反应是以逐步聚合还是以连锁聚合机理进行的。
12. 阅读自学内容，写出自己对高分子科学的认识。

第一章 第一章 绪论习题答案

1.

(1) 单体：能够形成聚合物中结构单元的小分子化合物。

高分子：由许多结构相同的简单的单元通过共价键重复连接而成的相对分子质量很大的化合物。由于对大多数高分子而言，其均由相同的化学结构重复连接而成，故也成为聚合物或高聚物。

(2) 碳链聚合物：聚合物主链完全由碳原子构成的聚合物。

杂链聚合物：主链除碳外还含有氧、氮、硫等杂原子的聚合物。

元素有机聚合物：主链不含碳，而侧基由有机基团组成的聚合物。

无机高分子：主链和侧基均无碳原子的高分子。

(3) 主链：贯穿于整个高分子的链称为主链。

侧链：主链两侧的链称为侧链。

侧基：主链两侧的基团称为侧基。

端基：主链两端的基团称为端基。

(4) 结构单元：高分子中多次重复的且可以表明合成所用单体种类的化学结构。

重复单元：聚合物中化学组成相同的最小单位，又称为链节。

单体单元：聚合物中具有与单体相同化学组成而不同电子结构的单元。

(5) 聚合度：高分子链中重复单元的数目称为聚合度。

相对分子质量：重复单元的相对分子质量与聚合度的乘积即为高分子的相对分子质量。

对于高分子来说，通过聚合反应获得每一大分子相对分子质量都相同的聚合物几乎是不可能的，这种聚合物相对分子质量的多分散性又称为聚合物相对分子质量分布，可用重均相对分子质量与数均相对分子质量的比值表示其分布宽度。

(6) 加聚反应：单体通过相互加成而形成聚合物的反应。

缩聚反应：带有多个可相互反应的官能团的单体通过有机化学中各种缩合反应消去某些小分子而形成聚合物的反应。

连锁聚合：在链引发形成的活性中心的作用下，通过链增长、链终止、链转移等基元反应在极短时间内形成高分子的反应。

逐步聚合：通过单体上所带的能相互反应的官能团逐步反应形成二聚体、三聚体、四聚体等，直到最终在数小时内形成聚合物的反应。

(7) 加聚物：通过加成聚合获得的聚合物，其重复单元与单体分子式结构相同、仅电子结构不同，同时聚合物相对分子质量是单体相对分子质量的整数倍。

缩聚物：通过缩聚反应得到的聚合物。

低聚物：相对分子质量在 10^2 - 10^4 的分子。

2.

从转化率和时间的关系看：连锁聚合，单体转化率随时间延长而逐渐增加；逐步聚合，反应初期单体消耗大部分，随后单体转化率随时间延长增加缓慢。

从相对分子质量与转化率关系看：连锁聚合，在任何时刻均生成高分子量的聚合物；逐步聚合，反应初期只生成低聚物，随转化率增加，聚合物相对分子质量逐渐增加，高分子量的聚合物需数十小时才能生成。

3. 绝大多数烯类单体的加聚反应属于连锁聚合，如聚甲基丙烯酸甲酯的合成、聚苯乙烯的合成，都属于加聚和连锁聚合。但反过来，并不是所有的连锁聚合都是加聚反应，如 3-甲基-1-丁烯的聚合，反应是连锁聚合，但由于发生氢转移，其最终产物不是加聚物，不属于加聚反应。

绝大多数缩聚反应属于逐步聚合反应。如尼龙-6,6 的合成，反过来，不是所有逐步聚合都属缩聚反应，如聚氨酯的合成，属逐步聚合，但产物却是加聚产物。

4.

(1) 天然无机高分子：石棉、金刚石、云母

天然有机高分子：纤维素、土漆、天然橡胶

生物高分子：蛋白质、核酸

(2) 碳链聚合物：聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯

杂链聚合物：聚甲醛、聚酰胺、聚酯

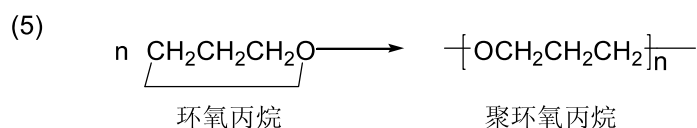
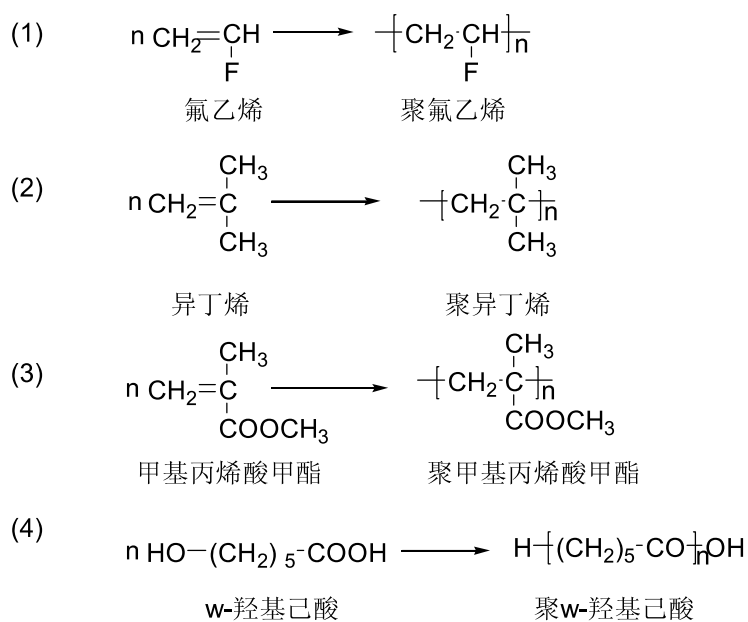
(3) 塑料：PE、PP、PVC、PS

橡胶：丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶

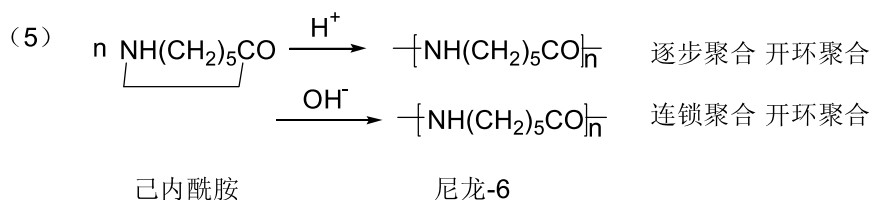
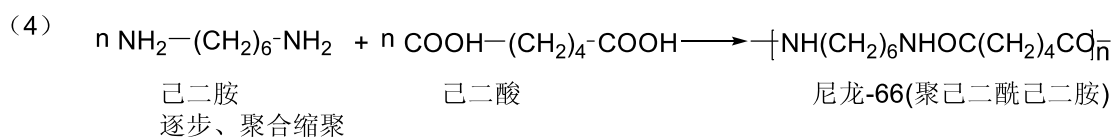
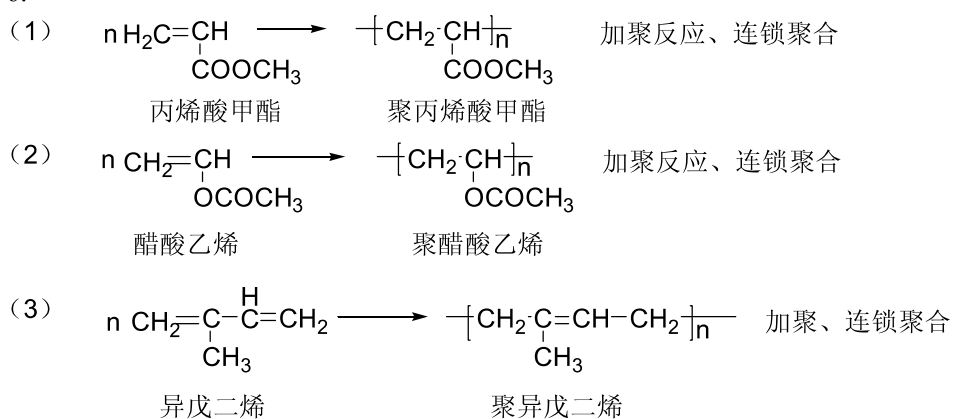
化学纤维：尼龙、聚酯、腈纶、丙纶

功能高分子：离子交换树脂、光敏高分子、高分子催化剂

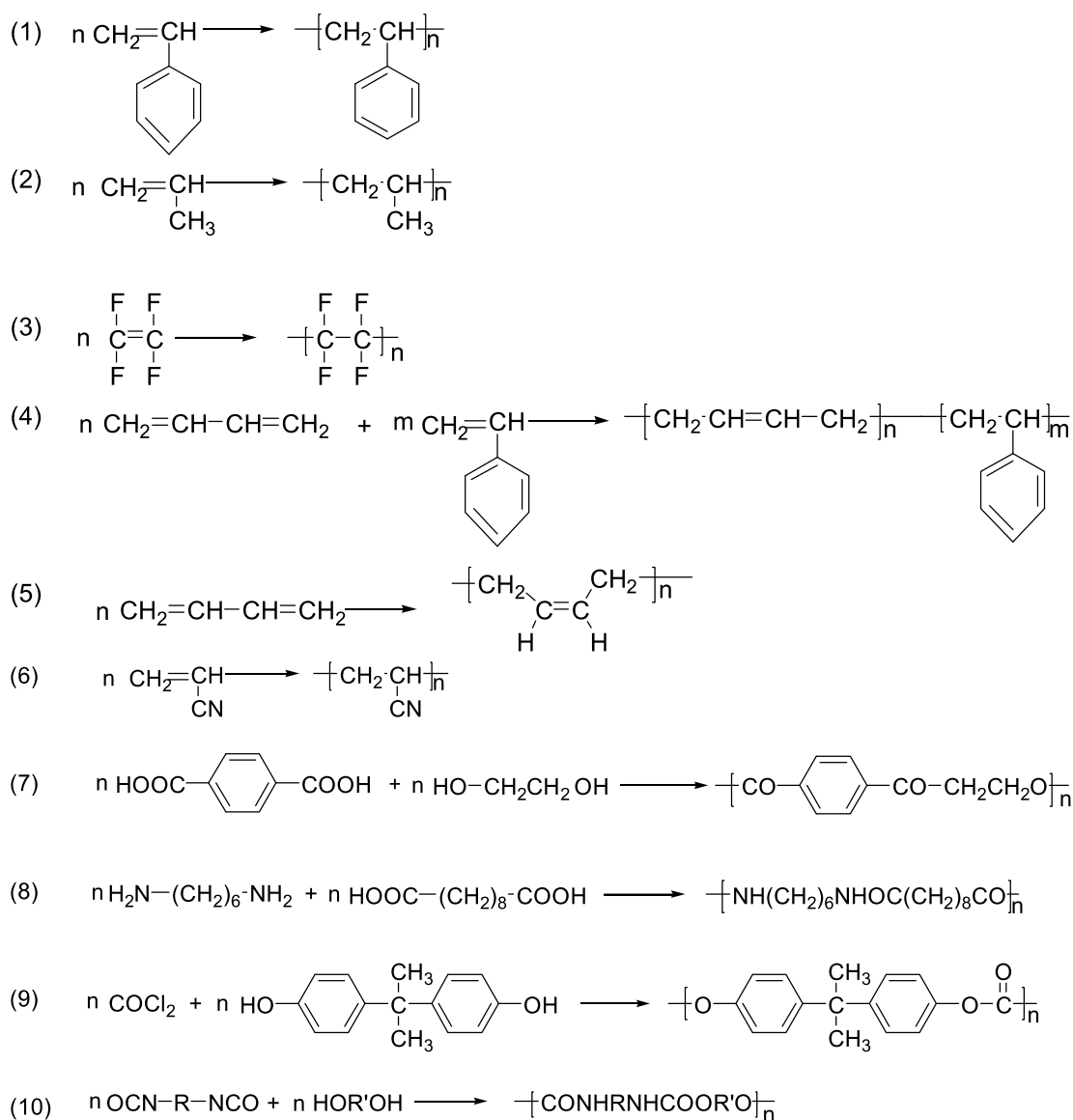
5.



6.



7.



8.

- ① ① 聚乙烯 $M_0=28$, $DP=2143\sim 10714$ 。
- ② ② 聚氯乙烯 $M_0=62.5$, $DP=800\sim 2400$ 。
- ③ ③ 尼龙-6,6 $M_0=226$, $DP=53\sim 80$ 。
- ④ ④ 维尼纶 $M_0=86$, $DP=698\sim 872$ 。
- ⑤ ⑤ 天然橡胶 $M_0=68$, $DP=2941\sim 5882$ 。
- ⑥ ⑥ 顺丁橡胶 $M_0=52$, $DP=4808\sim 5769$ 。

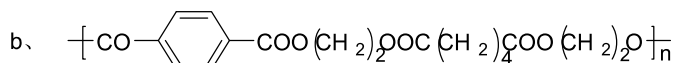
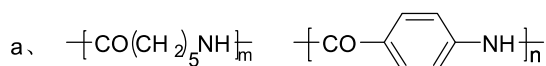
从相对分子质量和聚合度来比较，三者的关系为：橡胶>塑料>纤维。

习 题 2

1、1、 解释下列概念

- ① ① 反应程度和转化率
- ② ② 当量系数和过量分数
- ③ ③ 平衡缩聚和不平衡缩聚
- ④ ④ 均缩聚、混缩聚和共缩聚
- ⑤ ⑤ 线形缩聚和体型缩聚
- ⑥ ⑥ 平均官能度和凝胶点
- ⑦ ⑦ 光能团和官能度

- ⑧ ⑧ 热塑性树脂和热固性树脂
- ⑨ ⑨ 结构预聚物和无规预聚物
- 2、2、讨论下列缩聚反应环化的可能性。 $m=2-10$ 。
 - ① $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$
 - ② $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$
- 3、3、写出并描述下列反应所形成的聚酯的结构，聚酯结构与反应物相对量有无关系。如有关系，请说明差别。
 - ① $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$
 - ② $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH} + \text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$
 - ③ $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH} + \text{HO}-\underset{\text{OH}}{\text{R}'}-\text{OH}$
 - ④ $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH} + \text{HO}-\text{R}'-\text{OH} + \text{HO}-\underset{\text{OH}}{\text{R}''}-\text{OH}$
- 4、4、用碱滴定法和红外光谱法均测得 21.3g 聚己二酰己二胺试样中 $2.50 \times 10^{-3}\text{mol}$ 的羧基。计算该聚合物的数均相对分子质量为 8520 ，计算时需做什么假定？如何通过实验来确定其可靠性？如该假定不可靠，如何由实验来测定正确的数均相对分子质量？
- 5、5、等摩尔二元醇与二元酸在外加酸催化下进行缩聚，证明从 P 从 0.98 到 0.99 所需的时间与从开始到 $P=0.98$ 所需的时间相近。
- 6、6、等摩尔二元酸与二元胺缩聚，平衡常数为 1000 ，在封闭体系中反应，问反应程度和聚合度能达到多少？如果羧基起始浓度为 4mol/L ，要使聚合度达到 200 ，需将 $[\text{H}_2\text{O}]$ 降低到怎样的程度？
- 7、7、尼龙-1010 是根据 1010 盐中过量的癸二酸控制相对分子质量的。如果要求数均相对分子质量为 2×10^4 ，反应程度为 0.995 ，问配料时的当量系数和过量分数各是多少？
- 8、8、等摩尔二元醇和二元酸缩聚，另加 1.5% (mol) 醋酸调节相对分子质量。 $P=0.995$ 及 0.999 时，聚酯的聚合度各为多少？加 1% (mol) 醋酸时，结果如何？(醋酸% (mol) 浓度以二元酸计)
- 9、9、等摩尔的二元酸和二元胺缩聚时，画出 $P=0.95$ ， 0.99 和 0.995 时的数均分子质量分布曲线和重均分子质量分布曲线，并计算数均聚合度和重均聚合度，比较二者的相对分子质量分布的宽度。
- 10、10、计算下列混合物的凝胶点，各物质的比例为摩尔比
 - a、邻苯二甲酸酐：甘油=3.0：2.0
 - b、邻苯二甲酸酐：甘油=1.50：0.98
 - c、邻苯二甲酸酐：甘油=4.0：1.0
 - d、邻苯二甲酸酐：甘油：乙二醇=1.50：0.99：0.002
- 11、邻苯二甲酸酐与官能团等摩尔的季戊四醇缩聚，试求：
 - a. 平均官能度
 - b. 按 Carothers 法求凝胶点。
 - c. 按统计法求凝胶点。
- 12、苯酚和甲醛采用酸和碱催化聚合，其原料配比、预聚体结构、固化方法等方面有哪些不同？
- 13、1000g 环氧树脂(环氧值为 0.2)用等当量的乙二胺或二次乙基三胺($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)固化，以过量 10% 计，试计算两种固化剂的用量。



14、合成下列无规和嵌段共聚物：

15、不饱和聚酯树脂的主要原料为乙二醇、马来酸酐和邻苯二甲酸酐，试说明三种原料各起什么作用，比例调整的原则。用苯乙烯固化的原理是什么？考虑室温固化使用何种引发体系？

第二章 逐步聚合习题答案

1.

- a. a. 反应程度：参加反应的官能团与起始官能团总数之比。
转化率：参加反应的单体分子数与初始投料单体分子数之比。
- b. b. 当量系数：起始两种官能团数之比，记为 γ ， $\gamma \leq 1$ 。
过量分数：过量单体的过量分子数与不过量单体的分子数之比。
- c. c. 平衡缩聚：通常指平衡常数小于 10^3 的缩聚反应。
不平衡缩聚：通常指平衡常数大于 10^3 的缩聚反应，或根本不可逆的缩聚反应。
- d. d. 均缩聚：由一种单体进行的缩聚反应。
混缩聚：由两种均不能独自缩聚的单体进行的缩聚为混缩聚。
共缩聚：在均缩聚中加入第二种单体或在混缩聚中加入第三甚至第四种单体进行的缩聚反应。
- e. e. 线型缩聚：2 官能度单体或 2-2 体系的单体进行缩聚反应，聚合过程中，分子链线形增长，最终获得线型聚合物的缩聚反应。
体型缩聚：有官能度大于 2 的单体参与的缩聚反应，聚合过程中，先产生支链，再交联成体型结构，这类聚合过程称为体型缩聚。
- f. f. 平均官能度：反应体系中平均每一个分子带有的能参加反应的官能团数。
凝胶点：开始出现凝胶时的临界反应程度。
- g. g. 官能团：单体分子中能参与反应并能表征反应类型的原子或原子团。
官能度：一个分子上参加反应的官能团数。
- h. h. 热塑性树脂加热时可塑化、冷却时则固化成型，能如此反复进行这种受热行为的树脂。
热固性树脂：体型缩聚中形成的线型和支链型预聚物可熔融塑化，受热后经固化反应形成体型聚合物。该聚合物加热后不能再塑化、成型，把这样的预聚物称为热固性树脂。
- i. i. 无规预聚物：结构不确定，未反应的官能团无规排布的预聚物。
结构预聚物：具有特定的活性端基或侧基的预聚物。

2.

- a. a. $m=2$ 时， β -氨基酸易脱氨。
 $m=3, 4$ 时，易成稳定的五、六元环。
其余主要进行线型缩聚。
- b. b. $m=2, 3$ ，二元酸在一定条件下可脱羧成五、六元酸酐。其余主要进行线型缩聚。
单体成的环越稳定，则单体越易环化，而不利进行线型缩聚。反之，成的环越不稳定，则不易成环，主要进行线型缩聚。

影响线型缩聚聚合物的分子量的因素：反应程度、反应平衡、单体的当量比

3. 因为 $\overline{M}_n = \sum W_i / \sum N_i$ ， $\sum W_i = 21.3\text{g}$ ， $\overline{M}_n = 8520$ ， $\sum N_i = 2.5 \times 10^3$ ，因此计算时假定每个大分子链平均含有一个羧基。

可用气相渗透压法等准确测定数均分子量，并检验此假定的可靠性。

4. 等摩尔反应，外加酸催化的聚酯合成反应中： $\overline{X}_n = K' C_0 t + 1 = 1/(1-P)$

$P=0.98$ 时， $\overline{X}_n=50$ ，所需反应时间 $t_1=49/K'C_0$

$P=0.99$ 时, $\bar{X}_n=100$, 所需反应时间 $t_2=99/K'C_0$

所以, $t_2 \approx 2t_1$, P 从 0.98 到 0.99 所需时间与从开始到 $P=0.98$ 所需时间相近。

5.

封闭体系: $\bar{X}_n=1/(1-P)=K^{1/2}+1$, $P=0.97$, $\bar{X}_n=33$ 。

开放体系: $\bar{X}_n=1/(1-P)=[KC_0/Pn_w]^{1/2} \rightarrow n_w=0.1\text{mol/l}$

6.

a. a. 尼龙-1010 结构单元的平均分子量为 $\bar{M}_0=169$, $\bar{M}_n=\bar{X}_n \bar{M}_0$, $\bar{X}_n=118$ 。

b. b. 单体非等当量投料, $\bar{X}_n=(1+\gamma)/(1+\gamma-2\gamma P)$, $\gamma=0.993$, $q=0.007$ 。

7.

① ① $\gamma=0.985$, $P=0.995$ 时, $\bar{X}_n=80$

$P=0.999$ 时, $\bar{X}_n=117$

② ② $\gamma=0.99$, $P=0.995$ 时, $\bar{X}_n=100$

$P=0.999$ 时, $\bar{X}_n=166$

9. 按 Carothers 法计算:

a. a. $P_c=0.833$

b. b. $P_c=0.844$

c. c. 不能交联

d. d. $P_c=0.838$

按统计法计算:

a. a. $P_c=0.707$

b. b. $P_c=0.714$

c. c. $P_c=1.158$, 不能交联

d. d. $P_c=0.710$

10.

a. a. $\bar{f}=2.67$

b. b. $P_c=0.749$

c. c. $P_c=0.517$

11.

	酸催化	碱催化
苯酚: 甲醛 (摩尔比)	6: 5	6: 7
预聚体结构	线型低聚物	线型、支化酚醇
固化方法	加入交联剂加热固化	直接加热固化

12. 等当量固化: 需乙二胺的量: 0.5mol

需二次乙基三胺: 0.4mol 。

过量 10% 固化: 需乙二胺的量: 0.55mol

需二次乙基三胺: 0.44mol 。

13.

a. a. 将 ω -氨基己酸与对氨基苯甲酸共缩聚, 可得无规共聚物。将二者分别均缩聚所得的低聚物进一步共缩聚可得嵌段共聚物。

b. b. 对苯二甲酸、己二酸、乙二醇共缩聚, 得无规共聚物。

习 题 3

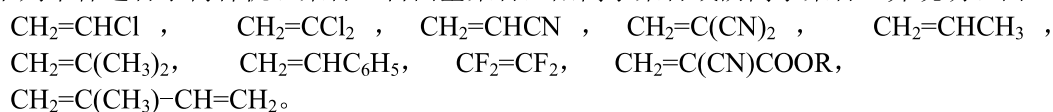
1. 举例说明自由基聚合时取代基的位阻效应、共轭效应、电负性、氢键和溶剂化对单体聚合热的影响。

2. 什么是聚合上限温度、平衡单体浓度? 根据表 3-3 数据计算丁二烯、苯乙烯 40°C 自

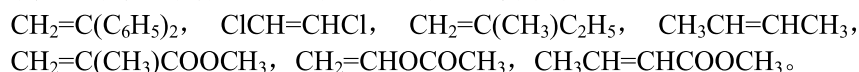
由基聚合时的平衡单体浓度。

3. 什么是自由基聚合、阳离子聚合和阴离子聚合？

4. 下列单体适合于何种机理聚合：自由基聚合，阳离子聚合或阴离子聚合？并说明理由。



5. 判断下列烯类单体能否进行自由基聚合，并说明理由。



6. 对下列实验现象进行讨论：

(1) 乙烯、乙烯的一元取代物、乙烯的 1,1-二元取代物一般都能聚合，但乙烯的 1,2-取代物除个别外一般不能聚合。

(2) 大部分烯类单体能按自由基机理聚合，只有少部分单体能按离子型机理聚合。

(3) 带有 $\pi-\pi$ 共轭体系的单体可以按自由基、阳离子和阴离子机理进行聚合。

7. 以偶氮二异丁腈为引发剂，写出苯乙烯、醋酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯自由基聚合历程中各基元反应。

8. 对于双基终止的自由基聚合反应，每一大分子含有 1.30 个引发剂残基。假定无链转移反应，试计算歧化终止与偶合终止的相对量。

9. 在自由基聚合中，为什么聚合物链中单体单元大部分按头尾方式连接？

10. 自由基聚合时，单体转化率与聚合物相对分子质量随时间的变化有何特征？与聚合机理有何关系？

11. 自由基聚合常用的引发方式有几种？举例说明其特点。

12. 写出下列常用引发剂的分子式和分解反应式。其中哪些是水溶性引发剂，哪些是油溶性引发剂，使用场所有何不同？

(1) 偶氮二异丁腈，偶氮二异庚腈。

(2) 过氧化二苯甲酰，过氧化二碳酸二乙基己酯，异丙苯过氧化氢。

(3) 过氧化氢-亚铁盐体系，过硫酸钾-亚硫酸盐体系，过氧化二苯甲酰-N,N 二甲基苯胺。

13. 60°C 下用碘量法测定过氧化二碳酸二环己酯 (DCPD) 的分解速率，数据列于下表，求分解速率常数 $k_d(\text{s}^{-1})$ 和半衰期 $t_{1/2}(\text{hr})$ 。

时间 (hr)	0	0.2	0.7	1.2	1.7
DCPD 浓度 (mol/L)	0.0754	0.0660	0.0484	0.0334	0.0228

14. 解释引发效率、诱导分解和笼蔽效应。

15. 如何判断自由基聚合引发剂的活性？自由基聚合在选择引发剂时应注意哪些问题？

16. 推导自由基聚合动力学方程时，作了哪些基本假定？

17. 聚合反应速率与引发剂浓度平方根成正比，对单体浓度呈一级反应各是哪一机理造成的？

18. 在什么情况下会出现自由基聚合反应速率与引发剂浓度的下列关系？

(1) 一次； (2) 零次； (3) 二分之一与零次之间； (4) 二分之一与一次之间。

19. 在什么情况下会出现自由基聚合反应速率与单体浓度的下列关系？

(1) 一次与一点五次之间； (2) 一点五次； (3) 一点五与二次之间。

20. 某一热聚合反应经测定属于参分子引发，试推导聚合反应速率方程，并写明在推导过程中作了哪些基本假定？

21. 以过氧化二苯甲酰作引发剂，在 60°C 进行苯乙烯 (密度为 0.887) 聚合动力学研究，引发剂用量为单体重量的 0.109%， $R_p=0.255 \times 10^{-4} \text{mol/L} \cdot \text{s}$ ， $f=0.80$ ，自由基寿命为 0.82 秒，聚合度为 2460。

(1) 求 k_d 、 k_p 、 k_t 的大小，建立三个常数的数量级概念。

(2) 比较单体浓度和自由基浓度的大小。

(3) 比较 R_i 、 R_p 、 R_t 的大小。

22. 单体浓度 0.2mol/L，过氧类引发剂浓度为 $4.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ，在 60°C 下加热聚合。如引发

剂半衰期为 44hr, 引发剂引发效率 $f=0.80$, $k_p=145\text{L/mol}\cdot\text{s}$, $k_t=7.0\times 10^7\text{L/mol}\cdot\text{s}$, 欲达 5%转化率, 需多少时间?

23. 什么是自动加速现象? 产生的原因是什么? 对聚合反应及聚合物会产生什么影响?

24. 什么是凝胶效应和沉淀效应? 举例说明。

25. 氯乙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯聚合时, 都存在自动加速现象, 三者有何异同?

26. 氯乙烯悬浮聚合时, 选用半衰期适当 (2hr) 的引发剂, 基本上接近匀速反应, 解释其原因。

27. 用过氧化二苯甲酰作引发剂, 苯乙烯聚合时各基元反应活化能为 $E_d=125.6$, $E_p=32.6$, $E_t=10\text{kJ/mol}$, 试比较从 50°C 增至 60°C 以及从 80°C 增至 90°C , 讨论总反应速率常数和聚合度变化的情况。

28. 什么叫链转移反应? 有几种形式? 对聚合反应速率和聚合物的相对分子质量有何影响?

29. 什么叫链转移常数? 与链转移速率常数有何关系?

30. 动力学链长的定义是什么? 分析没有链转移反应与有链转移反应时动力学链长与平均聚合度的关系。

31. 以过氧化二特丁基作引发剂, 在 60°C 下研究苯乙烯聚合。已知苯乙烯溶液浓度为 1.0mol/L , 引发剂浓度为 0.01mol/L , 60°C 下苯乙烯密度为 0.887g/ml , 溶剂苯的密度为 0.839g/ml (假定聚合体系为理想溶液体系)。引发和聚合的初速率分别为 4.0×10^{-11} 和 $1.5\times 10^{-7}\text{mol/L}\cdot\text{s}$ 。 $C_M=8.0\times 10^{-5}$, $C_I=3.2\times 10^{-4}$, $C_S=2.3\times 10^{-6}$ 。求:

(1) $fk_d=?$

(2) 聚合初期聚合度。

(3) 聚合初期动力学链长。

32. 按上题条件制备的聚苯乙烯相对分子质量很高, 常加入正丁硫醇 ($C_S=21$) 调节, 问加入多少才能制得相对分子质量为 8.5 万的聚苯乙烯?

33. 用过氧化二苯甲酰作引发剂, 苯乙烯在 60°C 进行本体聚合。已知 $[I]=0.04\text{mol/L}$, $f=0.8$, $k_d=2.0\times 10^{-6}\text{s}^{-1}$, $k_p=176\text{L/mol}\cdot\text{s}$, $k_t=3.6\times 10^7\text{L/mol}\cdot\text{s}$, 60°C 下苯乙烯密度为 0.887g/ml , $C_I=0.05$, $C_M=0.85\times 10^{-4}$ 。求:

(1) 引发、向引发剂转移、向单体转移三部分在聚合度倒数中各占多少百分比?

(2) 对聚合度各有什么影响?

34. 醋酸乙烯酯在 60°C 以偶氮二异丁腈为引发剂进行本体聚合, 其动力学数据如下:

$[I]=0.026\times 10^{-3}\text{mol/L}$, $[M]=10.86\text{mol/L}$, $f=1$, $k_d=1.16\times 10^{-5}\text{s}^{-1}$, $k_p=3700\text{L/mol}\cdot\text{s}$, $k_t=7.4\times 10^7\text{L/mol}\cdot\text{s}$, $C_M=1.91\times 10^{-4}$, 歧化终止占动力学链终止的 90%, 求所得聚醋酸乙烯酯的聚合度。

35. 在 100 毫升甲基丙烯酸甲酯中加入 0.0242 克过氧化二苯甲酰, 于 60°C 下聚合, 反应 1.5 小时后得到 3 克聚合物, 用渗透压法测得相对分子质量为 831, 500。知 60°C 下引发剂的半衰期为 48 小时, $f=0.8$, $C_I=0.02$, $C_M=0.1\times 10^{-4}$, 甲基丙烯酸甲酯密度为 0.93g/ml 。求:

(1) 甲基丙烯酸甲酯在 60°C 下的 k_p^2/k_t 值。

(2) 在该温度下歧化终止和偶合终止所占的比例。

该题有问题? ? ? ? ? (聚合条件满足三个假定吗)

36. 聚氯乙烯的相对分子质量为什么与引发剂浓度基本上无关而仅取决于聚合反应温度? 试求 45、50、 60°C 下聚合所得聚氯乙烯的相对分子质量。 ($C_M=125\exp[-30.5/RT]$)

37. 讨论下列几种链转移、链增长、再引发速率常数的相对大小对聚合反应速率和聚合物相对分子质量的影响:

(1) $k_p \gg k_{tr}$ $k_a \approx k_p$

(2) $k_p \ll k_{tr}$ $k_a \approx k_p$

(3) $k_p \gg k_{tr}$ $k_a < k_p$

(4) $k_p \ll k_{tr}$ $k_a < k_p$

(5) $k_p \ll k_{tr}$ $k_a = 0$

38. 分析诱导期产生的原因? 与阻聚剂有何关系? 试从阻聚常数比较硝基苯、对苯醌、DPPH、三氯化铁和氧的阻聚效果。

第三章 自由基聚合习题答案

1. 解: 聚乙烯是最简单的聚合物, 主链无取代基, 在考虑取代基的各种影响因素时, 可以此为标准, 其聚合热 $\Delta H = -88.8 \text{ kJ/mol}$ 。

(1) (1) 位阻效应: 单体中取代基间作用小, 而聚合物中由于主链共价键约束而使取代基之间产生作用, 从而储存了部分能量, 因此取代基的空间效应对聚合物影响大于单体, 含取代基的单体可将部分反应热以內能形式存储, 从而使聚合热减小, 例如, 异丁烯, $\Delta H = -54 \text{ kJ/mol}$ 。

(2) (2) 共轭效应: 取代基在单体中存在共轭效应, 而形成聚合物后, 共轭作用消失, 共轭效应使內能降低, 从而使聚合热降低。例如丁二烯的聚合热 $\Delta H = -73.0 \text{ kJ/mol}$ 。

(3) (3) 电负性取代基: 取代基电负性强时, 聚合热升高, 例如氯乙烯, $\Delta H = -95.8 \text{ kJ/mol}$ 。

(4) (4) 氢键和溶剂化作用: 这种作用在单体中比在聚合物中要强得多, 使聚合热降低, 例如丙烯酸的聚合热 $\Delta H = -67 \text{ kJ/mol}$ 。

2. 解:

(1) (1) 聚合和解聚处于平衡状态时的反应温度称为聚合上限温度。聚合解聚平衡时的残存单体浓度称为平衡单体浓度。

(2) (2) 丁二烯: 40°C , $[M]_e = 1.523 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 80°C , $[M]_e = 3.766 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

苯乙烯: 40°C , $[M]_e = 6.36 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 80°C , $[M]_e = 1.335 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3. 解: 自由基聚合: 通过自由基引发进行链增长得到高聚物的聚合反应。

阴离子聚合: 由阴离子引发并进行增长的聚合反应。

阳离子聚合: 由阳离子引发并进行增长的聚合反应。

4. 解:

(1) (1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$, 氯原子的诱导效应和共轭效应作用相反, 且均较弱, 所以离子聚合困难, 只能自由基聚合。

(2) (2) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})_2$, 结构不对称, 同时比氯乙烯多一个氯原子, 诱导作用加强, 可进行阴离子和自由基聚合。

(3) (3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, 氰基为吸电子基团, 可降低双键的电子云密度, 可进行阴离子和自由基聚合, 在一定条件下还可进行陪位聚合。

(4) (4) $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})_2$, 两个氰基的诱导吸电子作用过强, 只能进行阴离子聚合。

(5) (5) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$, 甲基可产生供电超共轭效应, 但强度不大, 同时聚合产生的烯丙基自由基稳定, 不会增长为大分子, 故不发生自由基和离子聚合, 只在特殊的络合引发剂作用下进行配位聚合。

(6) (6) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 两个甲基能产生较强的给电子效应, 可进行阳离子聚合。在一定条件下可发生配位聚合。

(7) (7) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, 共轭体系, π 电子流动性大, 易极化, 可发生自由基、阴离子、阳离子聚合。

(8) (8) $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, 四个氟原子均产生吸电子诱导作用, 但结构对称, 极化度小, 同时氟原子体积小, 可发生自由基聚合。

(9) (9) 两个吸电子基产生很强的吸电子诱导作用, 只可进行阴离子聚合。

(10) (10) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$, 共轭体系, π 电子流动性大, 发生自由基、阴离子、阳离子聚合。

5. 解:

(1) (1) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 不能, 两个苯基取代基, 体积太大, 空间位阻大, 只生成二聚体。

(2) (2) $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$, 不能, 结构对称, 极化度低, 且位阻大。

(3) (3) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 不能, 两个供点基团, 位阻大, 只能阳离子或配位聚合。

(4) (4) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, 不能, 结构对称, 极化度低, 且位阻大。

(5) (5) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$, 能, 酯基诱导与共轭作用大于甲基共电作用, 还可进行阴离子聚合。

(6) (6) $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$, 能, 羰基产生吸电诱导作用而氧产生给电子共轭作用, 二者作

用相抵，只能自由基聚合。

(7) (7) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOCH}_3$ ，不能，结构对称，极化度低，且位阻大。

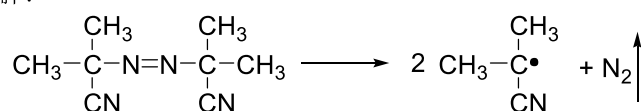
6. 解：

(1) (1) 对单取代乙烯，空间位阻小，可以聚合；对于 1,1-二取代乙烯，一般情况下，取代基体积不大，空间位阻小，同时不对称结构使之更易极化，故 1,1-二取代乙烯也可聚合；1,2-二取代乙烯，主要是结构对称的两端取代基的空间位阻要比单端二取代的位阻大得多，使之难以聚合。

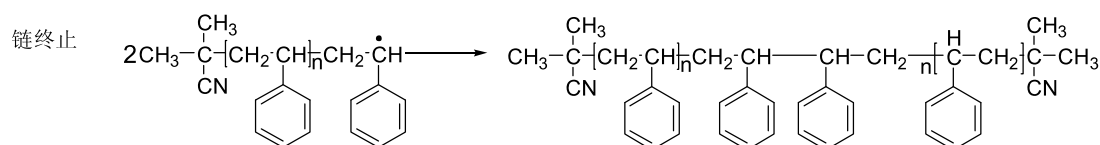
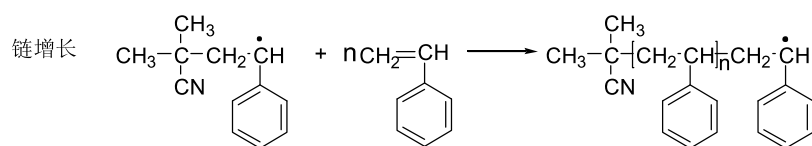
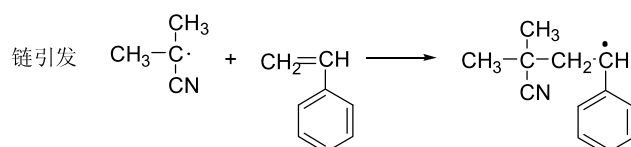
(2) (2) 对烯类单体来说，其参加聚合的官能团部分绝大多数情况下是碳碳双键或叁键，碳碳双键或叁键的两个碳电负性相同，不会使电子云密度大变化。大多数烯类单体的取代基的给电子或吸电子效应不是很强；自由基是电中性的，对其稳定作用没有太严格的要求，几乎所有取代基对自由基都有一定的稳定作用，因此发生自由基聚合的单体多。少数带有强电子效应取代基的单体，使碳碳双键或叁键的电子云密度发生较大变化，且取代基对生成的离子活性中心有很好的稳定作用，才能进行离子聚合。

(3) (3) $\pi-\pi$ 体系单体具有大共轭效应，可在诱导极化下产生电子云的流动，从而产生利于在相应反应条件下的电子云密度分布，使反应容易进行，因此这类单体可发生自由基、阴离子、阳离子聚合。

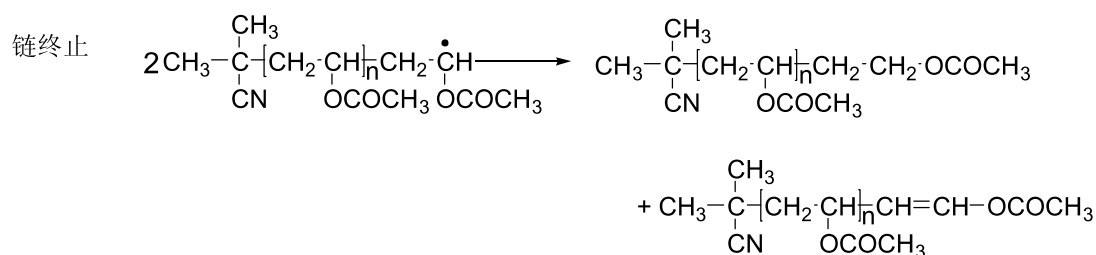
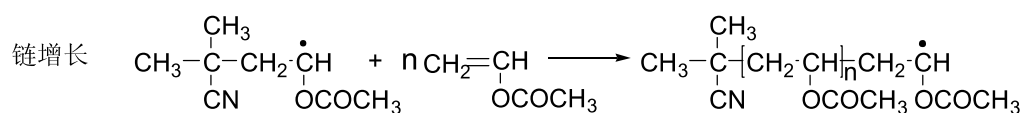
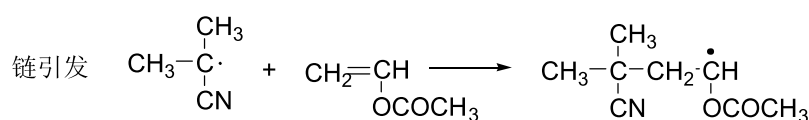
7. 解：



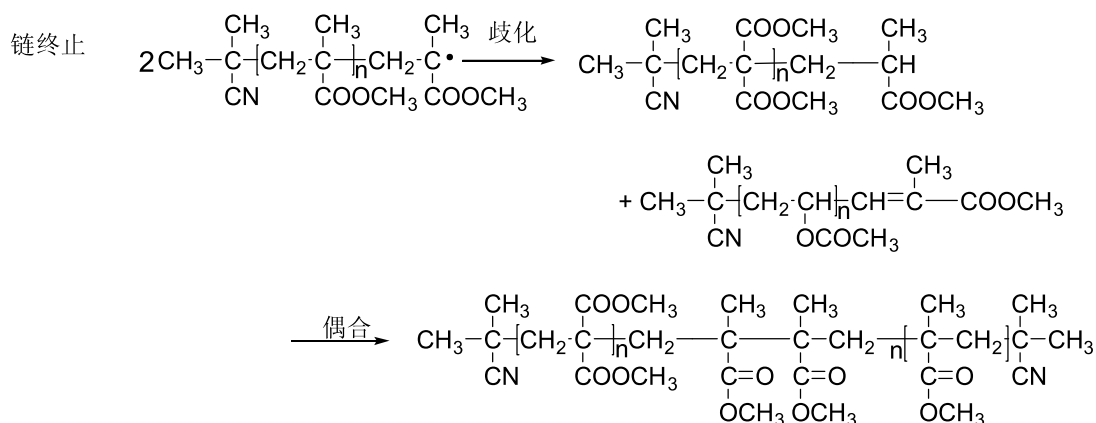
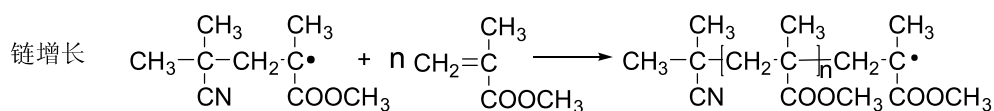
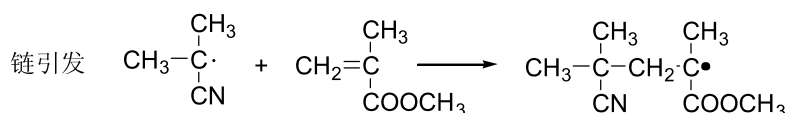
(1) 苯乙烯



(2) 醋酸乙烯



(3) 甲基丙烯酸甲酯



8. 解:偶合终止占 30%, 歧化终止占 70%。

9. 解: 可从以下两方面考虑: (1) 从位阻上看, 自由基与含取代基一端靠近时会产生较大位阻, 反应能垒较头-尾方式高; (2) 从生成的自由基的稳定性看, 通过头-尾方式生成的自由基在带有取代基的碳上, 这样取代基可起共轭稳定作用。

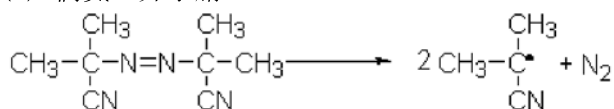
10. 解: 自由基聚合时, 引发剂是在较长时间内逐渐分解释放自由基的, 因此单体是逐次与产生的自由基作用增长的, 故转化率随时间延长而逐渐增加。而对产生的一个活性中心来说, 它与单体间反应的活化能很低, k_p 值很大, 因此瞬间内就可生成高聚物。因此,

从反应一开始有自由基生成时，聚合物分子量就很大，反应过程中任一时刻生成的聚合物分子量相差不大。

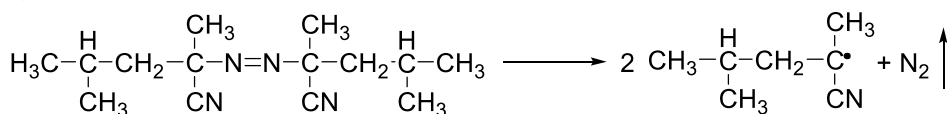
11. 解：自由基聚合最常用的引发方式是引发剂引发。引发剂可分为热分解型和氧化还原型两大类。热分解型引发剂主要有两大类，偶氮类和过氧化物类。偶氮类如偶氮二异丁腈，45-65℃下使用，引发时产生氮气，只生成一种自由基，性质稳定。过氧化物类，如过氧化二苯甲酰，分解有副反应存在，性质不稳定。其它应用相对多的引发方式包括热引发、光引发、辐射引发。

12. 解：

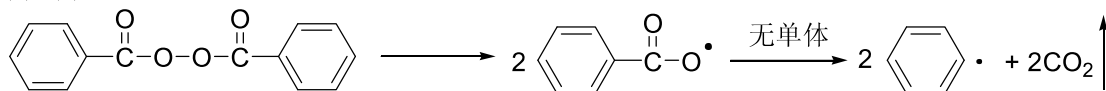
(1) (1) 偶氮二异丁腈：



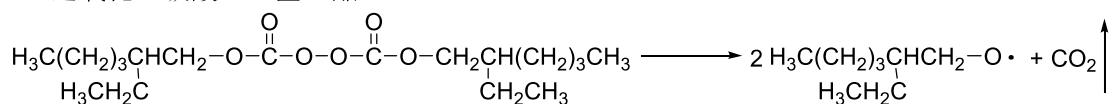
偶氮二异庚腈：



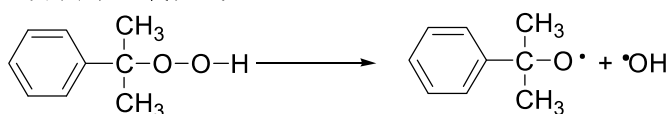
(2) (2) 过氧化二苯甲酰：



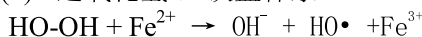
过氧化二碳酸二乙基己酯：



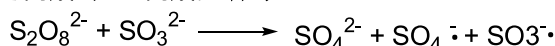
异丙苯过氧化氢：



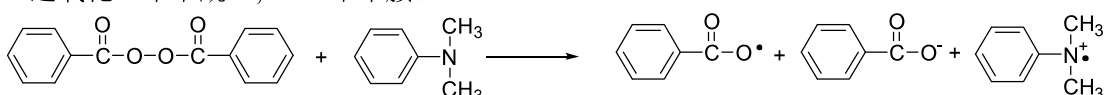
(3) (3) 过氧化氢-亚铁盐体系：



过硫酸钾-亚硫酸盐体系：



过氧化二苯甲酰-N,N'-二甲苯胺：



其中，(1)(2)和(3)的最后一组为油性引发剂用于本体、悬浮、油溶液聚合。

前两组为水溶性引发剂，用于乳液聚合、水溶液聚合。

13. 解：根据数据作 $\ln ([I]_0/[I])$ 与时间 t 的关系图，由图得 $k_d = 1.885 \times 10^{-4} \text{S}^{-1}$ ， $t_{1/2} = 1.02 \text{hr}$ 。

14. 解：

引发效率：引发剂分解后，只有一部分用来引发单体聚合，将引发聚合部分的引发剂占引发剂分解或消耗总量的分率称为引发效率，用 f 表示。

诱导分解：指自由基向引发剂的转移反应，反应结果为自由基总数不变，白白消耗一个引发剂分子，使 f 下降。

笼蔽效应：由于聚合体系中引发剂的浓度低，引发剂分解生成的初级自由基处于溶剂分子的包围中，限制了自由基的扩散，导致初级自由基在笼内发生副反应，使 f 下降。

15. 解：

- ① ① 问：可通过引发剂分解反应速率常数 k_d 、分解活化能 E_d 、分解半衰期 $t_{1/2}$ 、残留分率 $[I]/[I]_0$ 来判断引发剂活性，一般而言，在相同反应条件下， k_d 越大， E_d 越小， $t_{1/2}$ 越小， $[I]/[I]_0$ 越小，引发剂活性越高。

- ② ② 问：参见教科书 70 页。

16. 解：在不考虑链转移反应的前提下，作了三个基本假定：等活性假定，即链自由基的活性与链长无关；稳态假定，即在反应中自由基的浓度保持不变；聚合度很大假定。
17. 解： R_p 与 $[I]^{1/2}$ 成正比是双基终止造成的， R_p 与 $[M]$ 成正比是初级自由基形成速率远小于单体自由基形成速率的结果。
18. 解：热引发： $R_p \propto [I]^0$ ；
热引发和引发剂引发并存： $R_p \propto [I]^{0.5}$ ；
引发剂引发，单双基终止并存： $R_p \propto [I]^{0.5 \sim 1}$ ；
引发剂引发，单基终止： $R_p \propto [I]^0$ 。
19. 解：引发反应速率由引发剂分解速率和单体自由基形成速率共同决定： $R_p \propto [M]^{1 \sim 1.5}$ ；
单体自由基形成反应为引发反应控制速率步骤： $R_p \propto [M]^{1.5}$ ；
引发剂引发同时伴有热引发： $R_p \propto [M]^{1.5 \sim 2}$ 。
20. 解： $R = -d[M]/dt = R_i + R_{p1} + R_{p2} + R_{p3} + \dots + R_{pn}$ 条件 1：无链转移
 $= R_i + R_p$ 假定 1：等活性假定
 $\approx R_p$ 假定 2：聚合度很大
 $= k_p[M][M\cdot]$ 条件 2：低转化率
 $= k_p[M](R_i/2k_t)$ 假定 3：稳态假定
 $= k_p[M](k_i[M]^3/2k_t)^{1/2}$ 条件 3：双基终止
 $= k_p(k_i/2k_t)^{1/2}[M]^{2.5}$ 条件 4：三分子热引发 $R_i = k_i[M]^3$
21. 解：
 ① ① $k_d = 3.24 \times 10^{-6} S^{-1}$ ； $k_p = 1.762 \times 10^2 L/mol \cdot S$ ； $k_t = 3.59 \times 10^7 L/mol \cdot S$ 。
 ② ② $[M] = 8.529 mol/L$ ； $[M\cdot] = 1.697 \times 10^{-8} mol/L$ 。
 ③ ③ $R_i = 2.07 \times 10^{-8} mol/L \cdot S$ ； $R_t = R_i$ ； $R_p = 2.55 \times 10^{-5} mol/L \cdot S$ 。
 $R_p > R_t = R_i$
22. 答案： $t = 24480s = 6.8hr$ 。
23. 解：当自由基聚合进入中期后，随转化率增加，聚合速率自动加快，这一现象称为自动加速现象。这是由于凝胶效应和沉淀效应使链自由基的终止速率受到抑制，而链增长速率变化不大，从而使聚合速率加快。自动加速现象可提高聚合反应速率，但控制不好，会出现爆聚使聚合失败。自动加速现象使聚合物分子量分布变宽。
24. 解：对于单体、聚合物、溶剂互溶的均相体系，当反应进入中期后，体系粘度加大，妨碍大分子链自由基的扩散，导致链终止反应速率常数随粘度增大而迅速下降，而粘度变化对单体扩散并不影响，链增长反应速率常数基本不变，由此表现出粘度增加的净结果为聚合速率加速，这一现象称为凝胶效应。例如，甲基丙烯酸甲酯在苯中聚合，当单体浓度大于 60% 后，出现自动加速现象。
 当反应体系为互不相溶的非均相体系时，整个聚合反应在异相中进行，反应形成的聚合物在一开始就从体系中沉析出来，链自由基包裹在长链形成的无规线团内，难以终止，从而使聚合速率加快，这种效应称为沉淀效应。如氯乙烯的聚合，聚合物不溶于单体，在很低转化率下就产生自动加速。
25. 解：
 ① ① 氯乙烯不溶聚氯乙烯，反应为非均相体系，沉淀效应抑制链终止，故在很低转化率下出现自动加速现象。
 ② ② 甲基丙烯酸甲酯不是其聚合物的良溶剂，自动加速由凝胶效应产生，在相同的聚合反应条件下，自动加速出现的比苯乙烯聚合体系要早。
 ③ ③ 苯乙烯是聚苯乙烯的良溶剂，在相同聚合条件下，链自由基比较舒展，终止反应相对容易，因此自动加速出现的比甲基丙烯酸甲酯体系要晚。
 此外，还应注意三种单体的链终止方式不同。
26. 解：氯乙烯悬浮聚合时，选用高活性和中等活性引发剂并用的引发体系。由于聚合本质是非均相本体聚合，在转化率较低时就出现自动加速现象，高活性引发剂又保证了在聚合前期聚合速率就很快。随反应进行，中活性引发剂逐渐发挥作用，再加上自动加速，使反应速率保持不变。
27. 解：
 ① ① 总反应速率常数的变化： $50 \rightarrow 60^\circ C$ ， $k_2/k_1 = 2.75$ ； $80 \rightarrow 90^\circ C$ ， $k_2/k_1 = 2.34$ 。

② ② 聚合度变化: $50 \rightarrow 60^\circ\text{C}$, $\bar{X}_{n2}/\bar{X}_{n1}=0.675$; $80 \rightarrow 90^\circ\text{C}$, $\bar{X}_{n2}/\bar{X}_{n1}=0.719$ 。

28. 解:

① ① 问: 链自由基夺取其它分子上的原子, 使原来的自由基终止, 同时生成一个新的自由基, 这种反应称为链转移反应。

② ② 问: 链转移的形式包括: 向单体、溶剂、引发剂、聚合物、外来试剂的转移反应。

③ ③ 问: 对聚合反应速率和聚合物相对分子质量影响与链增长速率常数 k_p 、链转移反应速率常数 k_{tr} 、再引发速率常数 k_a 相对大小有关。

具体情况参见书 94 页表 3-25。

29. 解: 链转移常数 $C=k_{tr}/k_p$, 为链转移反应速率常数与链增长反应速率常数之比, 表示链转移剂和单体对链自由基反应的竞争能力。

30. 解: 在自由基聚合中, 将一个活性中心由引发开始到活性中心消失期间消耗的单体分子数定义为动力学链长, 用 ν 表示。它等于链增长反应速率与链引发反应速率之比。

没有链转移时, $\bar{X}_n = \nu / (C/2 + D)$; 有链转移时, $1/\bar{X}_n = (C/2 + D) + C_M + C_I[I]/[M] + C_S[S]/[M] + C_P[P]/[M]$ 。

31. 解:

① ① $fkd=2 \times 10^{-9} \text{S}^{-1}$

② ② 聚合初期 $\nu=3750$

③ ③ 设苯乙烯-苯体系为理想混合体系, $\bar{X}_n=4200$

32. 答案: 正丁硫醇用量 $= 4.2 \times 10^{-3} \text{g/L}$ 。

33. 答案:

① ① $1/\bar{X}_n=1.329 \times 10^{-3}$, 其中向引发剂转移占 17.6%, 向单体转移占 6.4%, 引发剂引发 (正常链终止) 占 76%。

② ② 对聚合度的影响: 正常链终止影响最大, 其次是向引发剂的链转移, 向单体转移影响最小。

34. 答案: $\bar{X}_n=5058$ 。

35. 答案: (1) 问: $k_p^2/k_t = 0.0115 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。(2) 问: 偶合终止占 16%, 歧化终止占 84%。

36. 解:

① ① 问: $\bar{X}_n=R_p/(R_t+R_{tr})$, 由于氯乙烯主要向单体转移生成大分子, 则有 $\bar{X}_n=R_p/R_{tr}$, $=1/C_M$, $C_M=k_{tr,M}/k_p$, 由于链转移反应活化能高于链增长反应活化能, 故温度上升, C_M 增加。

② ② 问: 45°C , $\bar{X}_n=817$; 50°C , $\bar{X}_n=685$; 60°C , $\bar{X}_n=487$ 。

37.

① ① $k_p \gg k_{tr}$, $k_a \approx k_p$ 为正常链转移。链转移比链增长几率小得多, 且新生成的自由基活性不变, 因而 $[M \cdot]$ 不变, 故 R_p 不变, 而 \bar{M}_n 减小。

② ② $k_p \ll k_{tr}$, $k_a < k_p$ 为调节聚合。虽然链转移比链增长几率大, 但新自由基活性不变, 故 R_p 不变, 但 \bar{M}_n 减小甚多。

③ ③ $k_p \gg k_{tr}$, $k_a < k_p$ 缓聚。新自由基活性降低, R_p 减小, 同时链转移反应使 \bar{M}_n 减小。

④ ④ $k_p \ll k_{tr}$, $k_a < k_p$ 衰减链转移。不仅链转移几率比链增长几率大得多, 同时新自由基活性也下降, 双重作用使 R_p 减小甚多, \bar{M}_n 减小甚多。

⑤ ⑤ $k_p \ll k_{tr}$, $k_a \approx 0$ 高效阻聚。不仅链转移几率比链增长几率大得多, 且链转移生成的自由基稳定, 聚合停止, $R_p=0$, $\bar{M}_n=0$ 。

38.

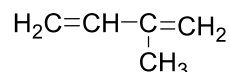
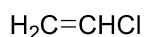
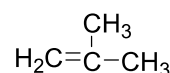
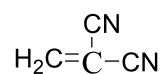
① ① 问: 当体系存在阻聚杂质时, 开始形成的自由基与杂质反应失去活性, 使聚合初期聚合速率为零。当阻聚杂质消耗完后, 才开始正常聚合反应。

② ② 诱导期 $t=n[I]_0/R_i$, $[I]_0$ 为阻聚剂浓度。

③ ③ 阻聚效果: 硝基苯 < 苯醌 < DPPH < FeCl_3 < 氯

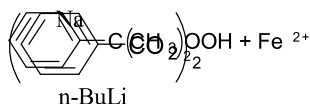
Cz(St 中) 0.326 518 536 14600

Cz(MMA 中) 5.5 2000 3300

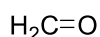
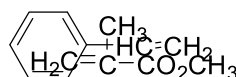


习 题 4

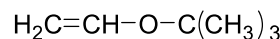
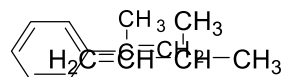
- 1、 1、 分析下列引发体系和单体，何种引发体系可引发何种单体聚合？聚合反应类型是什么？写出链引发反应式。



引发体系



单体



2、解释下列概念

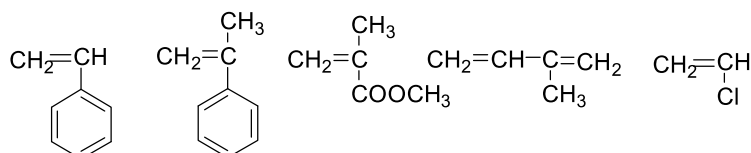
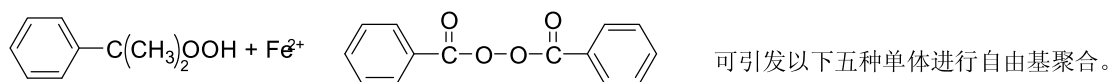
离子对 异构化聚合 活性聚合

- 3、 假定在异丁烯的聚合反应中向单体链转移是主要终止方式，聚合物末端是不饱和端基。现有 4.0g 的聚合物使 6.0ml 0.01mol/l 的 $\text{Br}-\text{CCl}_4$ 溶液正好褪色，计算聚合物数均相对分子质量。
- 4、 异丁烯在 $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ 中用 $\text{SnCl}_4-\text{H}_2\text{O}$ 引发聚合。聚合速率 $R_p \propto [\text{SnCl}_4][\text{H}_2\text{O}][\text{异丁烯}]^2$ 。起始生成的聚合物的数均相对分子质量为 20,000，1g 聚合物中含 $3.0 \times 10^{-5}\text{mol}$ 的羟基，不含氯。
写出该聚合的引发、增长、终止反应方程式。推导聚合反应速率和聚合度的表达式。推导过程中所做的假设。什么情况下对水或 SnCl_4 是零级对异丁烯是一级反应？
- 5、 以正丁基锂和少量单体反应，得一活性聚合物种子 (A)。以 10^{-2}mol 的 A 和 2mol 的新鲜单体混合，50 分钟内单体有一半转化为聚合物，计算 k_p 值。假定无链转移反应。
- 6、 用萘钠的四氢呋喃溶液为引发剂引发苯乙烯聚合。已知萘钠溶液的浓度为 1.5mol/L，苯乙烯为 300g。试计算若制备相对分子质量为 30,000 的聚苯乙烯需加多少毫升引发剂溶液？若体系中含有 $1.8 \times 10^{-4}\text{mol}$ 的水，需加多少引发剂？
- 7、 2.0mol/L 的苯乙烯-二氯乙烷溶液在 25℃ 下，用 $4.0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的硫酸引发聚合。计算起始聚合度。计算时用表 4-5 的数据， $C_s=4.5 \times 10^{-2}$ 。
- 8、 以正丁基锂为引发剂，环己烷为溶剂，合成线型三嵌段共聚物 SBS。单体总量是 150g。丁基锂环己烷溶液的浓度为 0.4mol/L。单体的转化率为 100%。若使共聚物的组成 (苯、丁比) 为 S/B=40/60 (重量比)，数均相对分子质量 1×10^5 。试计算需丁二烯和苯乙烯各多少克，需丁基锂溶液多少毫升？
- 9、 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

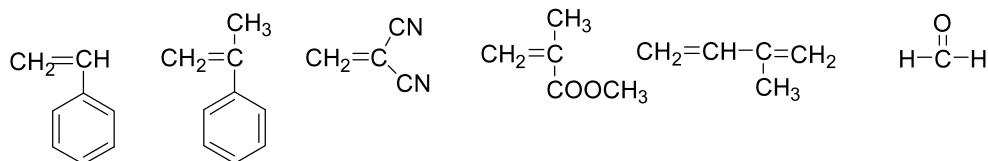
- 体聚合一半时，向体系中加入 1.8g 水，然后继续反应。假如用水终止的和继续增长的聚苯乙烯的分子量分布指数均是 1，试计算：
- ①①水终止的聚合物的数均相对分子质量；
 - ②②单体完全聚合后体系中全部聚合物的数均相对分子质量；
 - ③③最后所得聚合物的相对分子质量分布指数。
- 10、在离子聚合反应过程中，能否出现自动加速现象？为什么？
- 11、写出用阴离子聚合方法合成四种不同端基（—OH、—COOH、—SH、—NH₂）的聚丁二烯遥爪聚合物的反应过程。
- 12、增加溶剂极性对下列各项有何影响？
- (1) (1) 活性种的状态
 - (2) (2) 聚合物的立体规整性
 - (3) (3) 阴离子聚合的 k_p^- 、 k_p^+ ；
 - (4) (4) 用萘钠引发聚合的产物的单分散性；
 - (5) (5) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 引发聚合的产物的单分散性。
- 13、13、比较逐步聚合、自由基聚合、阴离子聚合的
- (1) (1) 转化率和时间的关系；
 - (2) (2) 聚合物相对分子质量与时间的关系。
- 14、14、预确定电离辐射引发的某一特定单体的聚合反应是按照自由基机理还是离子型机理进行，适用的实验方法是什么？
- 15、15、举例说明异构化聚合和假阳离子聚合反应。

第四章 离子型聚合习题答案

1

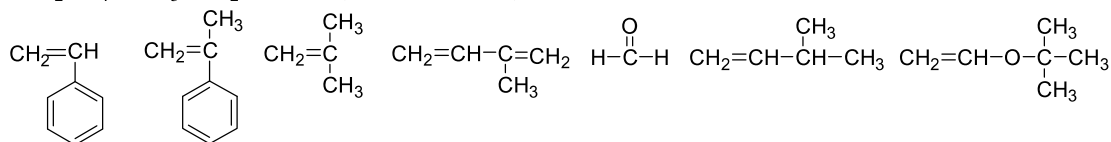


Na、 $n\text{-BuLi}$ 为阴离子聚合引发剂，可引发



六种单体进行阴离子聚合。

H_2SO_4 、 $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 为阳离子聚合引发剂，可引发



七种单体进行阳离子聚合，其中第六种单体聚合时发生异构化聚合。

2.

离子对：带有相反电电荷的离子当二者间的距离小于某一临界距离时，可称为离子对。

异构化聚合：在聚合链增长过程中，伴有分子内重排的聚合常称为异构化聚合。

活性聚合：没有链转移和链终止的聚合反应称为活性聚合。

3. $\overline{M}_n = 6.67 \times 10^4$ 。

5. $k_p = 2.31 (\text{l/mol} \cdot \text{s})$

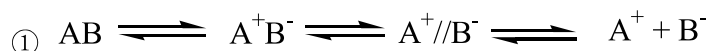
6.

① ① 问：需加引发剂 13.3ml。

② ② 问：需加引发剂 13.46ml。

7. $(\overline{X}_n)_0 = 53$ 。

8.



极性增加，使上述各种活性中心的平衡向右移动。

② ② 极性增加，松对和自由离子增加，立构规整性变差。

③ ③ 阴离子聚合的 k_p 基本不受影响；
极性增加，松对比例增加， k_p^+ 增加。

④ ④ 基本不变。

⑤ ⑤ 分布变窄。

9.

(1) (1) 逐步聚合：单体转化率在反应开始后的短时间内就达很高，随后，随时间延长，转化率增加极其缓慢。

自由基聚合：典型的转化率 (C%) 与时间 (t) 曲线为 S 形，反应初期 C% 与 t 可呈线性关系，中期可能出现自动加速现象，后期 C% 随时间延长增长缓慢。

阴离子聚合：常常可实现活性聚合。转化率与时间有如下关系： $\ln[1/(1-C\%)] = kt$ 。

(2) (2) 逐步聚合：分子量随时间延长而逐步增加，高分子量聚合物需数小时的长时间才能生成。

自由基聚合：高分子量的聚合物瞬间生成，在反应任一时刻形成的大分子的分子量相差无几。有自动加速现象时，分子量增加。

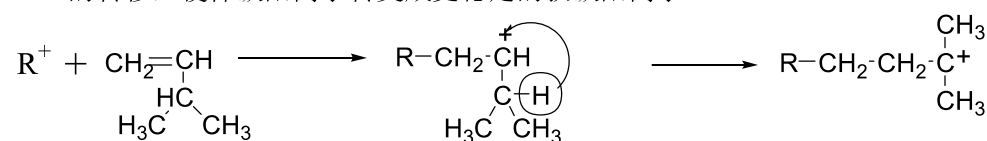
阴离子聚合 (活性)：聚合物分子量随时间增加而增加，二者有如下关系： $\ln[1/(1-a\overline{M}_n)] = k't$ (a、k' 为常数)。

10. 可向体系中添加阻聚剂的方法来验证：

若加入自由基聚合阻聚剂，如 DPPH 等，如聚合反应停止，说明聚合为自由基聚合机理，如不受影响，则为离子型聚合机理。

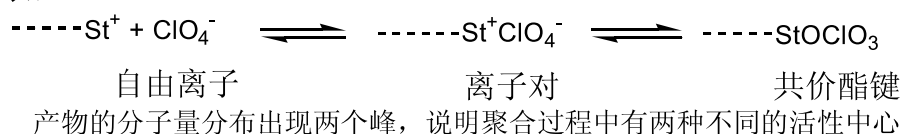
若加入离子型聚合阻聚剂，如水、醇等，反应停止，说明是按离子型机理进行的。如对反应基本无影响，则表明反应是按自由基机理进行的。

11. 异构化聚合：3-甲基-1-丁烯的阴离子聚合，在链增长过程中，活性链末端会发生 H⁻ 的转移，使仲碳阳离子转变成更稳定的叔碳阳离子：



重排后的活性中心进行链增长，就在主链上形成了 1-3-结构的重复单元，这种在聚合过程中活性中心发生分子内重排的聚合反应称为异构化聚合。

假阳离子聚合：在烯烃的阳离子聚合过程中，有时增长活性中心不是碳阳离子，而是共价键结构，这样的聚合称为假阳离子聚合。例如，HClO₄ 在二氯甲烷中引发苯乙烯进行阳离子聚合，聚合第二阶段，体系中未检测出离子，认为共价酯键参与链增长：单体插入共价酯键中增长：

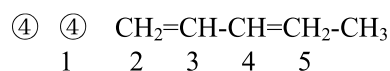


习 题 5

1. 举例说明聚合物的异构现象，如何评价聚合物的立构规整性？
2. 写出下列单体聚合后可能出现的立构规整聚合物的结构式及名称：
 - (1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
 - (2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
 - (3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 - (4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
 - (5) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$
3. 简述配位聚合（络合聚合、插入聚合），定向聚合（有规立构聚合），Ziegler-Natta 聚合的特点，相互关系。
4. 试述控制聚合物立体结构的方法，并各举一例。
5. 简述 Ziegler-Natta 催化剂开发的意义。
6. 简述两组分 Ziegler-Natta 催化剂、三组分 Ziegler-Natta 催化剂、载体型 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂的组成和特点。
7. 比较阳离子引发剂、阴离子引发剂和 Ziegler-Natta 催化剂有何异同。
8. 使用 Ziegler-Natta 催化剂时须注意什么问题，聚合体系、单体、溶剂等应采用何种保证措施？聚合结束后用什么方法除去残余催化剂？
9. 丙烯进行自由基聚合、离子聚合及配位阴离子聚合时能否形成高分子聚合物？为什么？怎样分离和鉴定所得聚合物为全同聚丙烯？
10. 比较合成高压聚乙烯和低压聚乙烯在催化剂、聚合机理、产物结构上的异同。
11. 用 Ziegler-Natta 催化剂进行乙烯、丙烯聚合时，为何能用氢气调节聚合物的相对分子质量？
12. 在 Ziegler-Natta 催化剂引发 α -烯烃聚合的理论研究中曾提出过自由基、阳离子、络合阳离子和阴离子机理，但均未获得公认。试对其依据和不足之处加以讨论。
13. 简述支持 Natta 的双金属机理和 Cossee-Arlman 的单金属机理的实验依据，这两种机理各解释了什么问题及存在的主要不足。
14. 简述 Natta 的双金属机理和 Cossee-Arlman 的单金属机理的基本论点。
15. 二烯烃配位聚合催化剂主要有哪几类？

第五章 配位聚合习题答案

1.
 - ① ① 异构包括结构异构和立体异构，其中立体异构还包括几何异构、顺反异构、构象异构。
 - ② ② 可用聚合物的立构规整度来评价。立构规整度；立构规整聚合物占全部聚合物的分数。
2.
 - ① ① 全同聚丙烯 间同聚丙烯
 - ② ② 全同聚环氧丙烷 间同聚环氧丙烷
 - ③ ③ 顺 1,4-聚丁二烯 反 1,4-聚丁二烯 全同 1,2-聚丁二烯 间同 1,2-聚丁二烯



1,4-聚合:

全同顺 1,4-聚-1,4 戊二烯 间同顺 1,4-聚-1,4 戊二烯

全同反 1,4-聚-1,4 戊二烯 间同反 1,4-聚-1,4 戊二烯

1,2 聚合:

全同 1,2- (甲基顺式) 聚-1,4 戊二烯 全同 1,2- (甲基反式) 聚-1,4 戊二烯

间同 1,2- (甲基顺式) 聚-1,4 戊二烯 间同 1,2- (甲基反式) 聚-1,4 戊二烯

3,4-聚合:

全同 3,4 (甲基全同) -聚-1,4 戊二烯 间同 3,4 (甲基全同) -聚-1,4 戊二烯

⑤ 全同 1,4-聚异戊二烯 间同 1,4-聚异戊二烯 全同 3,4-聚异戊二烯
 间同 3,4-聚异戊二烯

3.

① ① 配位聚合从反应历程定义, 主要是从单体如何与活性中心发生作用角度分析反应, 主要特点参书 151 页。

② ② 定向聚合从形成的产物角度定义, 凡形成立构规整聚合物的聚合均属定向聚合, 不论反应历程如何。

③ ③ Ziegler-Natta 聚合的主要特点是以 Ziegler-Natta 催化剂催化的聚合过程。

④ ④ 关系: Ziegler-Natta 聚合属配位聚合, 配位聚合还包括其它的催化体系。配位聚合的产物可以是立构规整的, 也可能不是立构规整的。Ziegler-Natta 聚合分析同上。定向聚合可包括配位聚合、Ziegler-Natta 聚合, 还包括其它聚合。

4. 参书。

5.

① ① 开发出一类新型聚合催化剂, 不仅使当时最后一大类没有聚合的工业化单体 α -烯烃得以工业化生产, 而且得到了用其它聚合方法得不到的立构规整聚合物。

② ② 理论上, 提出了配位聚合机理、立构规整聚合物等概念。

6. 参书。

7. 阳离子聚合引发剂为 Lewis 酸类化合物;

阴离子聚合引发剂为 Lewis 碱类化合物;

Ziegler-Natta 催化剂中的主催化剂为 Lewis 酸, 共催化剂是 Lewis 碱, 但它不是阳-阴离子引发剂的简单加和。其反应历程为配位阴离子聚合, 产物多为立构规整聚合物。

8.

① ① Ziegler-Natta 催化剂与离子聚合引发剂在性质上有许多相似之处, 活性中心易与水、空气中的氧、二氧化碳等反应失去活性。

反应体系应用惰性气体保护, 除去空气、水分, 单体、溶剂在反应前应精制、净化。溶剂多用烃类化合物。

② ② 一般高效催化剂由于用量少, 可不脱除。一般工艺中残余催化剂可通过加入水、醇、螯合剂来脱除。

9.

① ① 丙烯自由基聚合时, 自由基易从丙烯分子上提取氢, 形成低活性烯丙基自由基, 所以得不到高聚物。

② ② 离子聚合, 由于甲基为推电子基。不易阴离子聚合, 而一个甲基的推电作用弱, 阳离子聚合也难, 活性中心易发生异构化, 变成相对稳定的结构, 因此只能生成低聚物。

③ ③ 用 Ziegler-Natta 催化剂进行配位聚合可得高聚物, 因为单体聚合能力弱, 但催化剂能力强。

④ ④ 鉴定可用沸腾庚烷萃取法和光谱法。

10.

	高压聚乙烯	低压聚乙烯
催化剂	O_2 (微量)	Ziegler-Natta 催化剂
机理	自由基聚合	配位阴离子聚合

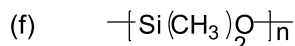
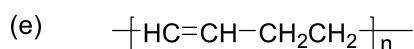
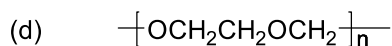
产物	有很多支链 (LDPE)	线型 (HDPE)
11. 氢气是一种链转移剂		
12. 参书。		
13. 参书		
14. 有三类; Ziegler-Natta 催化剂、 Π -烯丙基镍型催化剂、烷基金属。		

习题 6

- 1、试讨论环状单体环的大小与开环聚合反应倾向间的关系。
- 2、氧化丙烯的负离子聚合通常仅能得到低相对分子质量的聚合物，试讨论原因。
- 3、用氢氧负离子或烷氧负离子引发环氧化物的聚合反应常在醇的存在下进行，为什么？醇是如何影响相对分子质量的？
- 4、用方程式表示环醚、环缩醛在聚合反应中发生的尾咬、扩环反应。
- 5、考察下列单体和引发体系：

引发体系	单体
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	氧化丙烯
$\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$	ϵ -吡咯烷酮 (ϵ -己内酰胺)
H_2SO_4	δ -戊内酰胺
NaOC_2H_5	乙烯亚胺
	八甲基环四硅氧烷
H_2O	硫化丙烯
	三氧六环
	氧杂环丁烷

哪种引发体系能使上述单体聚合？用化学方程式写出每一聚合反应的机理。



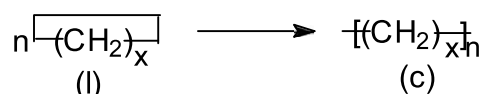
- 6、给出合成下列各种聚合物所需的环状单体、引发剂和反应条件：

- 7、在内酰胺的负离子开环聚合反应中，酰化剂和活化单体起什么作用？

第 六 章 开环聚合习题答案

1. 1. 试讨论环状单体环的大小与开环聚合反应倾向的关系。

解：环状单体能否转变为聚合物，取决于聚合过程中自由能的变化情况，与环状单体和线形聚合物的相对稳定性有关。以环烷烃为例，由液态的环烷烃 (l) 转变为无定型的聚合物 (c)：



聚合过程中的自由能变化：

$$\Delta G_{lc}^0 = \Delta H_{lc}^0 - T \Delta S_{lc}^0 \leq 0$$

由表 6-1 可以看出, 除六元环外, 其他环烷烃的 ΔG_{lc}^0 均小于 0, 开环聚合在热力学上是有利的。除六元环烷烃外, 其他环烷烃的聚合可行性为: 三元环, 四元环 > 八元环 > 五元环, 七元环。对于三元环、四元环来讲, ΔH_{lc}^0 是决定 ΔG_{lc}^0 的主要因素, 是开环聚合的主要推动力; 而对于五元环、六元环和七元环来说, ΔH_{lc}^0 和 ΔS_{lc}^0 对 ΔG_{lc}^0 的贡献都重要。随着环节数的增加, 熵变对自由能变化的贡献增大, 十二元环以上的环状单体, 熵变是开环聚合的主要推动力。

以上仅是通过热力学分析的结果, 事实上环烷烃的开环聚合通常难于进行, 主要是因为环烷烃的结构中不存在容易被引发物种进攻的键, 这是动力学原因。其他的环状单体如内酰胺、内酯、环醚等杂环单体与环烷烃不同, 由于杂原子的存在提供了可接受引发物种亲核或亲电进攻的部位, 从而能够进行开环聚合。

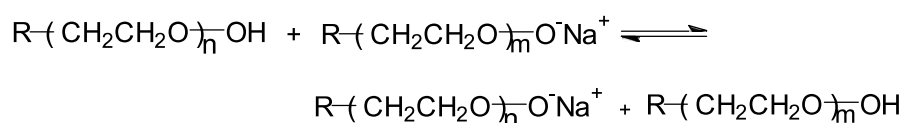
2. 2. 氧化丙烯的负离子聚合通常仅能得到低相对分子质量的聚合物, 试讨论原因。

解: 在氧化丙烯的负离子开环聚合过程中, 由于存在副反应如交换反应、向单体的转移反应等, 使得聚合物的相对分子质量降低, 仅能得到低聚物。具体原因如下:

交换反应 氧化丙烯的负离子开环聚合, 常在醇 (常采用醇盐相应的醇) 的存在下, 由醇盐或氢氧化物等引发聚合。醇的存在, 可以溶解引发剂, 形成均相体系, 同时能明显地提高聚合反应的速率, 但醇可与增长链之间发生交换反应:

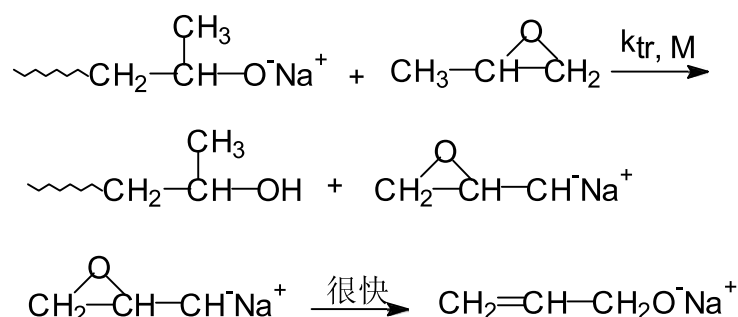


新生成的高分子醇也会与增长链发生类似的交换反应:



从而引起分子质量的降低及分子质量分布的变宽。

向单体的转移反应 氧化丙烯通过负离子开环聚合, 仅能得到分子质量小于 5000 的低聚物。这是因为环氧化物对负离子增长种活性较低, 同时存在着增长链向单体的转移反应。对于取代的环氧乙烷如环氧丙烷来说, 向单体的转移反应尤为显著。其过程如下:



活性链向单体的转移, 也是聚合物分子质量降低的原因之一。

3. 3. 用氢氧离子或烷氧基负离子引发环氧化物的聚合反应常在醇的存在下进行, 为什么? 醇是如何影响分子量的?

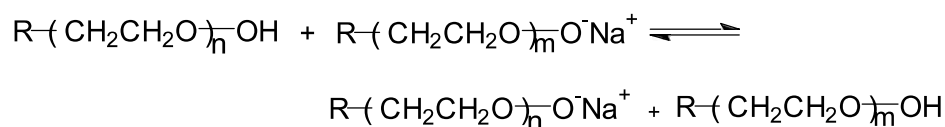
解: 许多环氧化物的开环聚合, 如醇盐或氢氧化物等引发的聚合, 是在醇 (常采用醇盐相应的醇) 的存在下进行的。醇的存在, 可以溶解引发剂, 形成均相体系, 同时能明显地提高聚合反应的速率。这可能是由于醇增加了自由离子的浓度, 同时将紧密离子对变为松散离子对

的缘故。

在醇存在下，增长链与醇之间可发生交换反应：



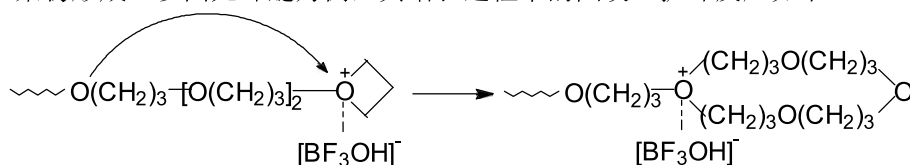
新生成的高分子醇也会与增长链发生类似的交换反应：



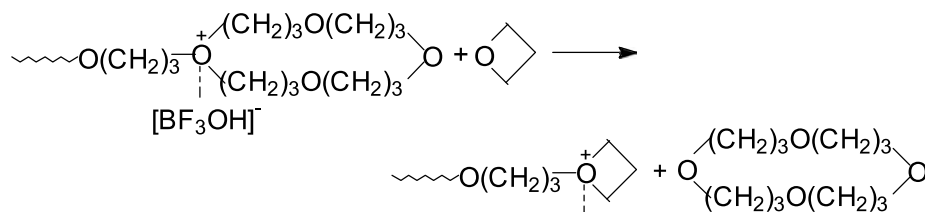
这些交换反应可引起分子质量的降低及分子质量分布的变宽。

4. 4. 用方程式表示环醚、环缩醛在聚合反应中发生的尾咬、扩环反应。

解：环醚及环缩醛等在进行正离子开环聚合过程中，活性中心常会受到增长链中的其他氧原子的进攻，转换成张力较小的活性种。之后再与单体交换，形成新的活性种，同时有环状低聚物形成。以四元环醚为例，其增长过程中的回咬、扩环反应如下：



形成的无环张力的四聚体氧正离子，活性降低，使聚合终止。它可通过与氧杂环丁烷的交换，形成新的活性中心，并有环状四聚体形成：



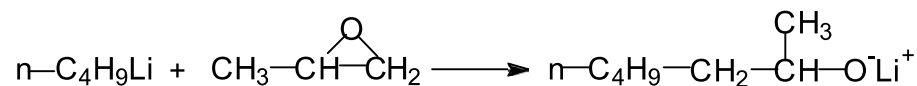
5. 5. 考察下列单体和引发体系： [BF₃OH]⁻

引发体系	单体
n-C ₄ H ₉ Li	氧化丙烯
BF ₃ + H ₂ O	ε-吡咯烷酮（ε-己内酰胺）
H ₂ SO ₄	δ-戊内酰胺
NaOC ₂ H ₅	乙烯亚胺
H ₂ O	八甲基环四硅氧烷
	硫化丙烯
	三氧六环
	氧杂环丁烷

哪种引发体系能使上述单体聚合？用化学方程式写出每一聚合反应的机理。

解：(1) n-C₄H₉Li 能引发氧化丙烯、ε-己内酰胺、八甲基环四硅氧烷、硫化丙烯、三氧六环等进行负离子开环聚合，具体引发反应如下：

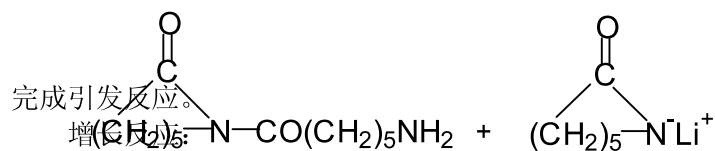
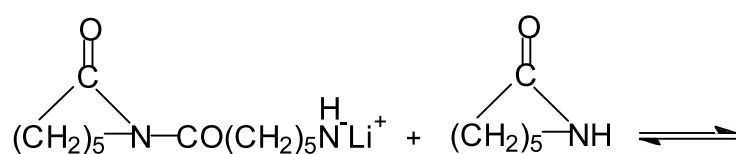
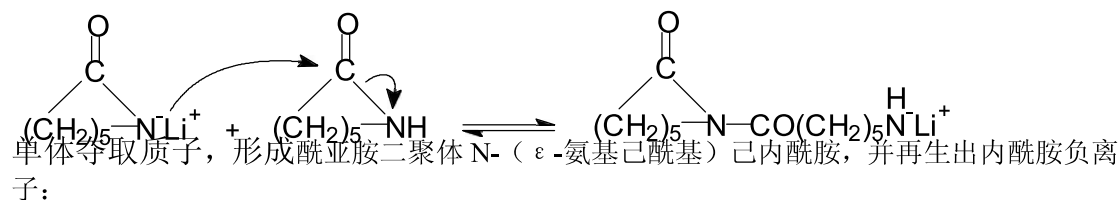
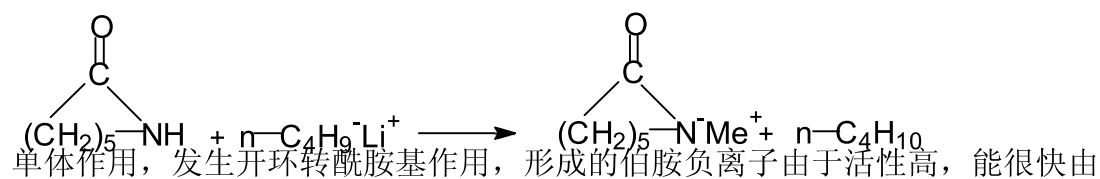
(a) 氧化丙烯



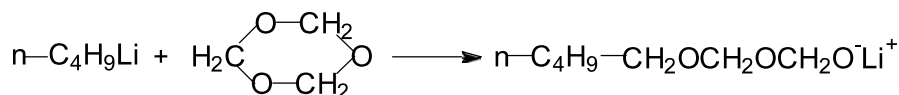
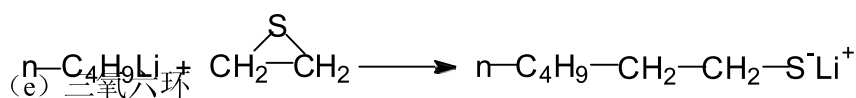
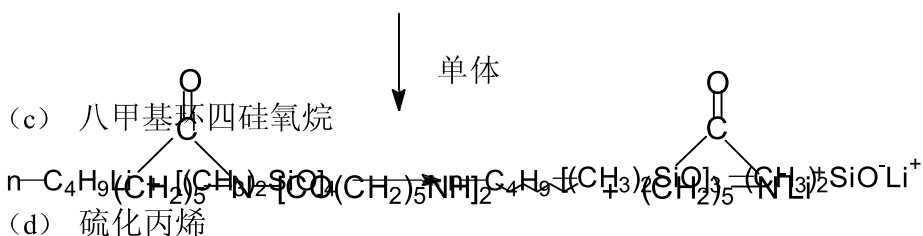
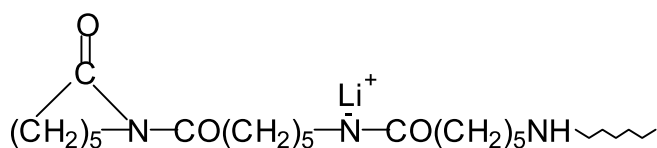
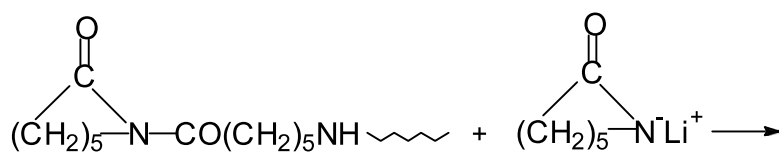
(b) ε-己内酰胺

引发反应：

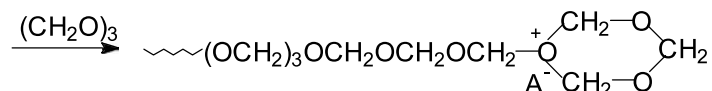
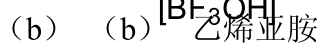
首先丁基锂与 ϵ -己内酰胺作用，生成内酰胺负离子，之后内酰胺负离子再与



内酰胺负离子与聚合物链的端内酰胺基作用，聚合物链增长，并形成位于链上的酰胺负离子；经交换反应，形成新的内酰胺负离子，进一步与聚合物的端内酰胺基作用，使聚合物链不断增长：

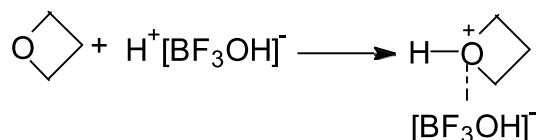
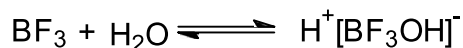


(a) (a) 氧化丙烯

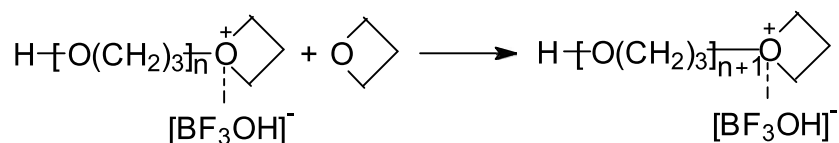
$$\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$$


其中 $A^{\ominus} = [BF_3OH]^{-}, HSO_4^{-}$

引发:



增长:

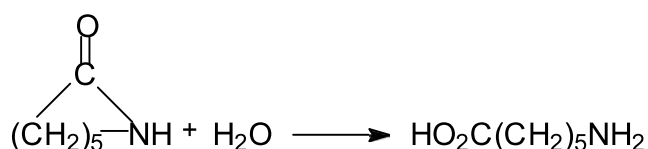


其他如硫化丙烯类似与氧化丙烯, 有关 ϵ -己内酰胺、 δ -戊内酰胺、八甲基环四硅氧烷的引发聚合机理略。

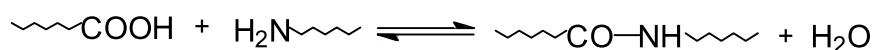
(3) 能够以 NaOC_2H_5 引发聚合的单体有氧化丙烯、八甲基环四硅氧烷、硫化丙烯、三氧六环等, 具体引发聚合机理类似于前述 (1)。

(4) H_2O 能够引发 ϵ -己内酰胺、 δ -戊内酰胺聚合。以 ϵ -己内酰胺为例, 主要存在三种反应:

(a) 内酰胺的水解反应, 形成氨基酸:

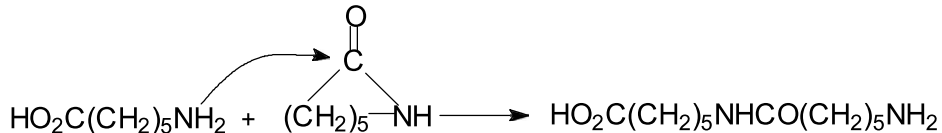


(b) 氨基酸本身的缩聚反应:

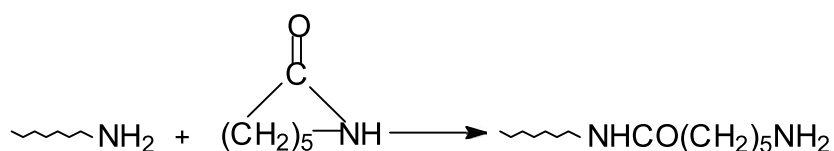


(c) 氨基对内酰胺的亲核进攻, 引发的开环聚合反应:

引发:

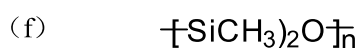
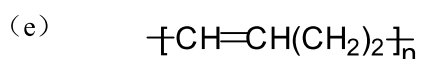
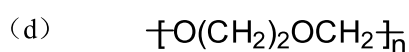
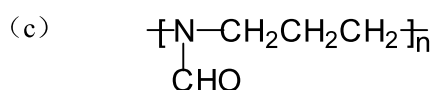
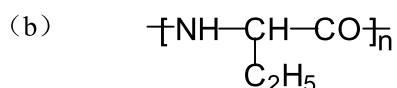
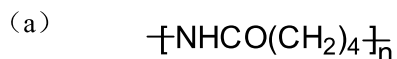


增长:

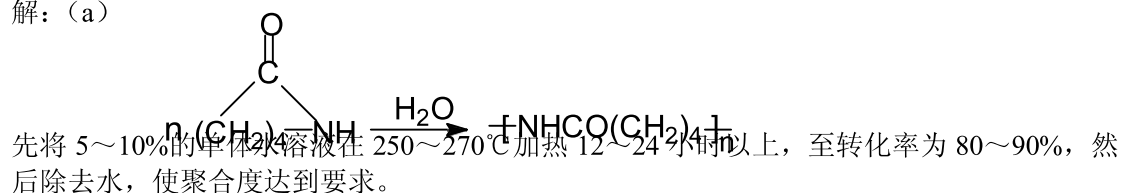


其中以开环聚合反应为主。

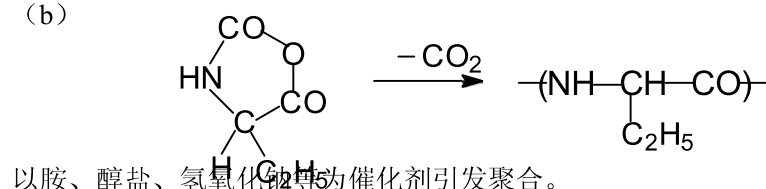
6. 6. 给出合成下列各种聚合物所需的环状单体、引发剂和反应条件:



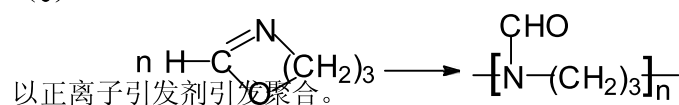
解：(a)



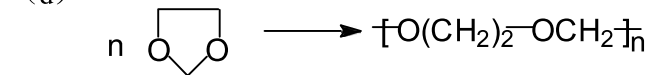
(b)



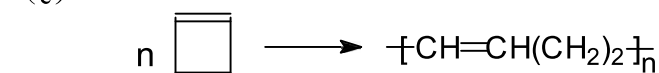
(c)



(d)



(e)

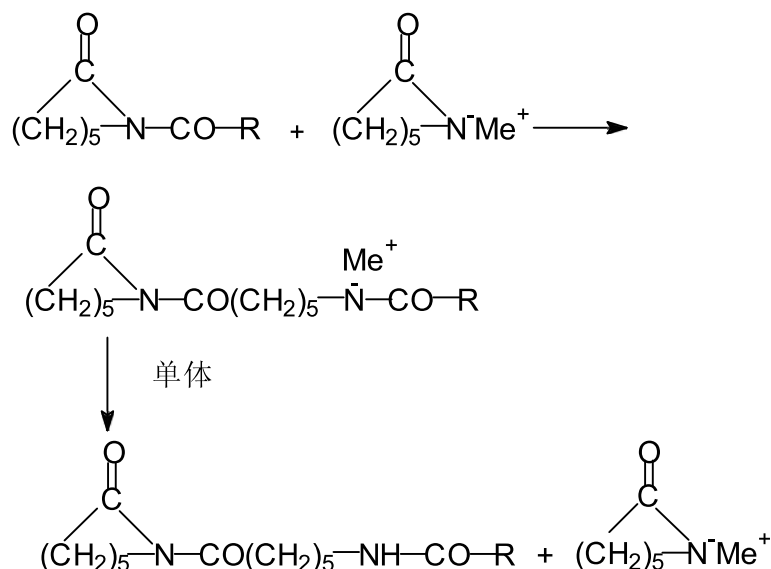
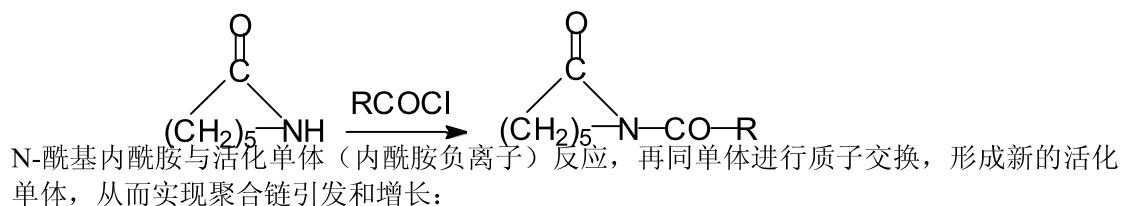


(f)



7. 7. 在内酰胺的负离子聚合反应中，酰化剂和活化单体起什么作用？

解：酰化剂可迅速地与内酰胺反应生成 N-酰基内酰胺，如 ϵ -己内酰胺与酰氯反应生成 N-酰基己内酰胺：



单独以强碱作为引发剂，仅能引发活性较大的内酰胺如己内酰胺、庚内酰胺等的开环聚合，而且聚合存在诱导期；而对于反应活性小的内酰胺如六元环的哌啶酮等，不能引发聚合。因为反应活性小的单体不能形成所需的酰亚胺二聚体（N-酰基内酰胺）。采用酰化剂，就可以很快地形成 N-酰基内酰胺，从而使聚合迅速进行。只有 N-酰基内酰胺才具有足够的活性，使得活化单体进攻，引发聚合。活化单体起亲核试剂的作用。

习 题 7

- 解释下列名词：
 - (1)均聚合与共聚合，均聚物与共聚物
 - (2)均缩聚、混缩聚、共缩聚
 - (3)共聚组成与序列结构
- 无规、交替、嵌段、接枝共聚物的结构有何差异？对下列共聚反应的产物进行命名：
 - (1)丁二烯（75%）与苯乙烯（25%）进行无规共聚
 - (2)马来酸酐与乙酸 2-氯烯丙基酯进行交替共聚
 - (3)苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯依次进行嵌段共聚
 - (4)苯乙烯在聚丁二烯上进行接枝共聚
- 试用动力学和统计两种方法来推导二元共聚物组成微分方程（式 7-10）。在推导过程中各做了哪些假定？
- 对 $r_1 = r_2 = 1$ ； $r_1 = r_2 = 0$ ； $r_1 > 0, r_2 = 0$ ； $r_1 r_2 = 1$ 等特殊体系属于哪种共聚反应？此时 $d[M_1]/d[M_2] = f([M_1]/[M_2])$ ， $F_1 = f(f_1)$ 的函数关系如何？
- 示意画出下列各对竞聚率的共聚物组成曲线，并说明其特征。 $f_1=0.5$ 时，低转化率阶段的 $F_1=?$

实 例	1	2	3	4	5	6
r_1	0	0.1	0.2	0.5	0.8	1
r_2	0	0.1	0.2	0.5	0.8	1

实 例	7	8	9	10	11	12
r_1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.8
r_2	10	10	5	1	0.8	0.2

- 试作氯乙烯-醋酸乙烯酯($r_1 = 1.68, r_2 = 0.23$)、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯($r_1 = 0.46, r_2 = 0.52$)两组单体进行自由基共聚的共聚物组成曲线。若醋酸乙烯酯和苯乙烯在两体系中的浓度均为 15%(重量)，试求起始时的共聚物组成。
- 两单体的竞聚率 $r_1 = 2.0, r_2 = 0.5$ ，如 $f_1^0 = 0.5$ ，转化率为 50%，试求共聚物的平均组成。
- 单体 M_1 和 M_2 进行共聚， $r_1 = 0, r_2 = 0.5$ ，计算并回答：
 - (1)合成组成为 M_2 的共聚物是否可能？
 - (2)起始单体组成为 $f_1^0 = 0.5$ 共聚物组成 F_1 为多少？
 - (3)如要维持(2)中算得的 F_1 ，变化不超过 5%，则需控制转化率为多少？
- 甲基丙烯酸甲酯 (M_1) 和丁二烯 (M_2) 在 60°C 进行自由基共聚， $r_1 = 0.25, r_2 = 0.91$ ，试问以何种配比投料才能得到组成基本均匀的共聚物？并计算所得共聚物中 M_1 和 M_2 的摩尔比。若起始配料比是 35/65（重量比），问是否可以得到组成基本均匀的共聚物？若不能，试问采用何种措施可以得到共聚组成与配料比基本相当的组成基本均匀的共聚

物？

10. 什么是前末端效应、解聚效应、络合效应？简述它们对共聚组成方程的影响。
11. 什么是“竞聚率”？它有何意义和用途？
12. 影响竞聚率的内因是共聚单体对的结构，试讨论自由基共聚中，共轭效应、极性效应、位阻效应分别起主导作用时，单体对的结构，并各举一实例加以说明。反应温度、介质、压力等外因对单体自由基共聚的竞聚率有何影响？
13. 相对分子质量为 72，53 的两种单体进行自由基共聚，实验数据列于下表，试用截距斜率法，求竞聚率 r_1 ， r_2 。

单体中 M_1 ， wt%	20	25	50	60	70	80
共聚物中 M_1 ， wt%	25.5	30.5	59.3	69.5	78.6	86.4

14. 苯乙烯 (M_1) 和丁二烯 (M_2) 在 5°C 进行自由基乳液共聚时， $r_1 = 0.64$ ， $r_2 = 1.38$ 。已知苯乙烯和丁二烯的均聚链增长速率常数分别为 49 和 25.1 L/mol·s。求：

- (1) 两种单体共聚时的反应速率常数。
- (2) 比较两种单体和两种链自由基活性的大小。
- (3) 作出此共聚反应的 F_1-f_1 图。
- (4) 要制备组成均一的共聚物需要采取什么措施？

15. 苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯是常用的共聚单体，它们与某些单体共聚的竞聚率 r_1 列于下表。根据这些结果排列这些单体的活性次序，并简述影响这些单体活性的原因。

M_2	苯乙烯作为 r_1	甲基丙烯酸甲酯作为 r_1
丙烯腈	0.41	1.35
醋酸烯丙基酯	90	2.3
2,3-二氯-1-丙烯	5	5.5
甲基丙烯腈	0.30	0.67
氯乙烯	17	12.5
偏氯乙烯	1.85	2.53
2-乙烯基吡啶	0.55	0.395

16. 试判断下列各单体对能否发生自由基共聚？如可以，粗略画出共聚组成曲线图 (F_1-f_1 图)。

- (1) 对二甲基氨基苯乙烯 ($Q_1=1.51$, $e_1=-1.37$) - 对硝基苯乙烯 ($Q_2=1.63$, $e_2=-0.39$)
- (2) 偏氯乙烯 ($Q_1=0.22$, $e_1=0.36$) - 丙烯酸酯 ($Q_2=0.42$, $e_2=0.69$)
- (3) 丁二烯 ($Q_1=2.39$, $e_1=-1.05$) - 氯乙烯 ($Q_2=0.044$, $e_2=0.2$)
- (4) 四氟乙烯 ($r_1=1.0$) - 三氟氯乙烯 ($r_2=1.0$)
- (5) α -甲基苯乙烯 ($r_1=0.038$) - 马来酸酐 ($r_2=0.08$)

17. 利用表 7-13 中 Q 、 e 值数据，试计算苯乙烯-丁二烯和苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯自由基共聚时的竞聚率，并与表 7-6 中的数据进行比较，简述产生误差的主要原因。

18. 比较单体进行自由基共聚与离子共聚的活性差别。

19. 简述溶剂对离子共聚的影响，并与自由基共聚进行比较。

20. 丁二烯分别与下列单体进行共聚：

a. 叔丁基乙烯基醚 b. 甲基丙烯酸甲酯 c. 丙烯酸甲酯
d. 苯乙烯 e. 顺丁烯二酸酐 f. 醋酸乙烯酯 g. 丙烯腈

- (1) 哪些单体能与丁二烯进行自由基共聚，将它们按交替共聚倾向性增加的顺序排列，并说明理由。

- (2) 哪些单体能与丁二烯进行阳离子共聚，将它们按共聚由易到难的顺序排列。并说明

理由。

(3)哪些单体能与丁二烯进行阴离子共聚，将它们按共聚由易到难的顺序排列，并说明理由。

21. 分别用不同的引发体系使苯乙烯 (M_1) - 甲基丙烯酸甲酯共聚 (M_2)，起始单体配比(f_1)₀=0.5，共聚物中 F_1 的实测值列于下表：

编 号	引发体系	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	F_1 (mol %)
1	$\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$	30	>99
2	BPO	60	51
3	K (液氨中)	-30	<1

(1)指出每种引发体系的聚合机理。

(2)定性画出三种共聚体系的 $F_1 \sim f_1$ 曲线图。

(3)从单体结构及引发体系解释表中 F_1 的数值及相应 $F_1 \sim f_1$ 曲线形状产生的原因。

22. 什么是高分子合金，有几种制备方法？

第七章 共聚合习题答案

1.

① ① 由一种单体进行的聚合称为均聚合，产物称为均聚物。由两种或两种以上单体进行的聚合称为共聚合，产物为共聚物。

② ② 由一种单体进行的缩聚反应称为均缩聚。

由分别含相同官能团、且自己无法均缩聚的单体进行缩聚反应称为共缩聚。

在均缩聚中假如第二单体或混缩聚中加入第三、第四种单体进行的缩聚反应称共缩聚。

③ ③ 共聚组成指参与共聚的单体单元在共聚物中所占的比例。

序列结构是指参与共聚的单体单元在大分子链上的排列情况。

2.

无规共聚物：参与共聚的单体沿分子链无序排列。

交替共聚物：参与共聚的单体沿分子链严格相间排列。

嵌段共聚物：由较长的某一单体的链段与较长的另一单体的链段间隔排列。

接枝共聚物：主链由一种单体组成，支链由另一种单体组成。

① ① 丁二烯-苯乙烯无规共聚物

② ② 马来酸酐-乙酸 2-氯烯丙基酯交替共聚物

③ ③ 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物

④ ④ 丁二烯-苯乙烯接枝共聚物

3.

① ① 动力学：五个假设，推导见书 199-200 页。

② ② 统计学：两个假设，推导见书 228-229 页。

4.

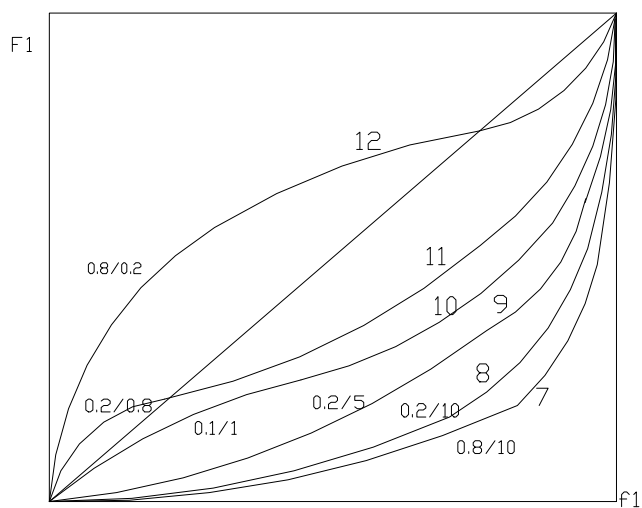
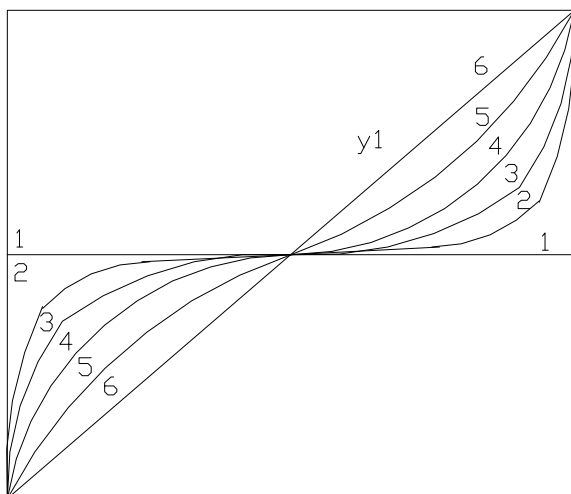
① ① $r_1=r_2=1$ ，理想恒比共聚， $d[M_1]/d[M_2]=[M_1]/[M_2]$ ， $F_1=f_1$ 。

② ② $r_1=r_2=0$ ，交替共聚， $d[M_1]/d[M_2]=1$ ， $F_1=0.5$ 。

③ ③ $r_1>0$ ， $r_2=0$ 基本为交替共聚， $d[M_1]/d[M_2]=1+r_1[M_1]/[M_2]$ ， $F_1=(r_1f_1+f_2)/(r_2f_2+2f_2)$ 。

④ ④ $r_1r_2=1$ ，理想共聚， $d[M_1]/d[M_2]=r_1[M_1]/[M_2]$ ， $F_1=r_1f_1/(r_1f_1+f_2)$ 。

5.

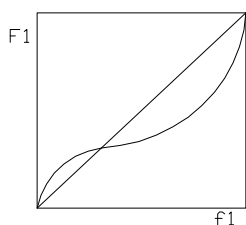
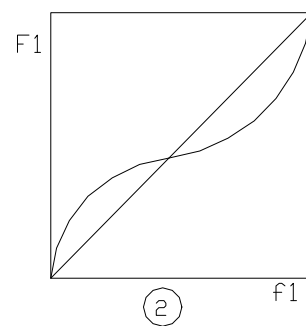
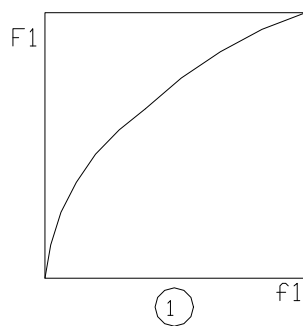


	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
r_1/r_2	0/0	0.1/0.1	0.2/0.2	0.5/0.5	0.8/0.8	1/1	0.1/10	0.2/10	0.2/5	0.1/1	0.2/0.8	0.8/0.2
$F_1(f_1=0.5)$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.09	0.098	0.17	0.35	0.4	0.6

6.

氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚: $F_1=0.93$, $d[M_1]/d[M_2]=13.9$ 。 $r_1>1$, $r_2<1$, $r_1r_2<1$, 属非理想共聚。

甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚: $F_1=0.77$, $d[M_1]/d[M_2]=3.41$ 。 $r_1<1$, $r_2<1$, $r_1r_2<1$, 属有恒比点的非理想共聚, 恒比点 $F_1(\text{恒})=0.47$ 。



7. 答案: $\bar{F}_1=0.62$ 。

8.

① ① 问: $r_1 < 1, r_2 < 1, r_1 r_2 < 1$, 属有恒比点的非理想共聚, 恒比点 $F_{1(\text{恒})}=0.107$ 。在恒比点处投料可得到组成均匀的共聚物。

② ② 问: 不可以。经计算, 投料组成为 $f_1=0.225$, 与恒比点相差较大。

③ ③ 问: 可控制单体转化率; 或补加单体 M_2 。

9.

前末端效应: 指活性中心前一个单体单元结构对活性中心的活性有较大的影响, 不可忽略。如计入前末端效应, 活性中心种类将大幅度增加, 使共聚组成方程复杂。

解聚效应: 在共聚进行中同时存在解聚反应。解聚效应将直接影响共聚组成, 如解聚作用大的单体的组成将下降。

络合效应: 当参加共聚的单体极性相差较大时, 带有电子给体和接受体单体间会形成电荷转移络合物, 作为一个共同体参加共聚。络合效应使交替共聚倾向加大, 使共聚组成偏离正常。

10.

① ① 问: 竞聚率: 单体自聚和共聚反应速率常数之比。

② ② 问: 可用来判定单体相对活性、研究共聚反应机理、共聚行为、共聚组成和控制。

11.

① ① 共轭效应: 由于取代基对单体的共轭作用造成单体活性次序与相应自由基活性次序相反的现象。典型例子: 苯乙烯-醋酸乙烯, 苯乙烯的自由基 ($\text{St}\cdot$) 由于苯环的共轭作用而稳定, 即活性低, 而苯乙烯由于能迅速生成稳定的苯乙烯自由基而活性高。醋酸乙烯的情况正好相反。

② ② 极性效应: 带有极性作用相差大的单体对易发生共聚, 且交替共聚倾向大。例如, 带有吸电子基的马来酸酐不易均聚, 但可以与带推电子基的苯乙烯发生交替共聚。

③ ③ 位阻效应: 取代基的位阻作用, 包括取代基的数量、体积、位置等, 影响单体的共聚能力。例如, 1,1-双取代单体不易均聚, 但可与一单取代的单体进行共聚。

④ ④ 反应温度升高, 压力升高, 共聚向理想共聚变化, 即 $r_1 \rightarrow 1, r_2 \rightarrow 1$ 。反应介质影响大, 尤其对离子共聚, 通过影响离子对平衡等作用影响竞聚率。

12. 经计算、作图, 得 $r_1=1.74, r_2=0.84$ 。

13.

① ① $k_{12}=76.6 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s}), k_{21}=18.2 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。

② ② $M_1\cdot$ 活性大于 $M_2\cdot$ 。

③ ③ 属非理想共聚。

④ ④ 补加活泼单体 M_2 。

14.

① ① 以苯乙烯为 M_1 作标准: 各单体的活性次序如下: 甲基丙烯腈 > 腈丙烯腈 > 2-乙烯基吡啶 > 偏氯乙烯 > 2,3-二氯-1-丙烯 > 氯乙烯 > 醋酸烯丙酯。

以甲基丙烯酸甲酯为 M_1 标准: 2-乙烯基吡啶 > 甲基丙烯腈 > 丙烯腈 > 醋酸烯丙酯 > 偏氯乙烯 > 2,3-二氯-1-丙烯 > 氯乙烯。

② ② 影响单体活性的因素很多, 一般而言, 取代基的影响大于其它的影响。取代基的共轭作用又大于其它作用。定性分析, 以上两组数据基本说明了这种作用规律。

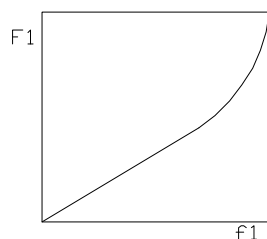
15.

① ① $Q、e$ 值相近, 可以共聚。 $Q_2 > Q_1, M_2$ 的活性 > M_1 。用 $Q、e$ 值算出: $r_1=0.24, r_2=1.58, r_1 r_2=2.38$, 非理想非恒比共聚。

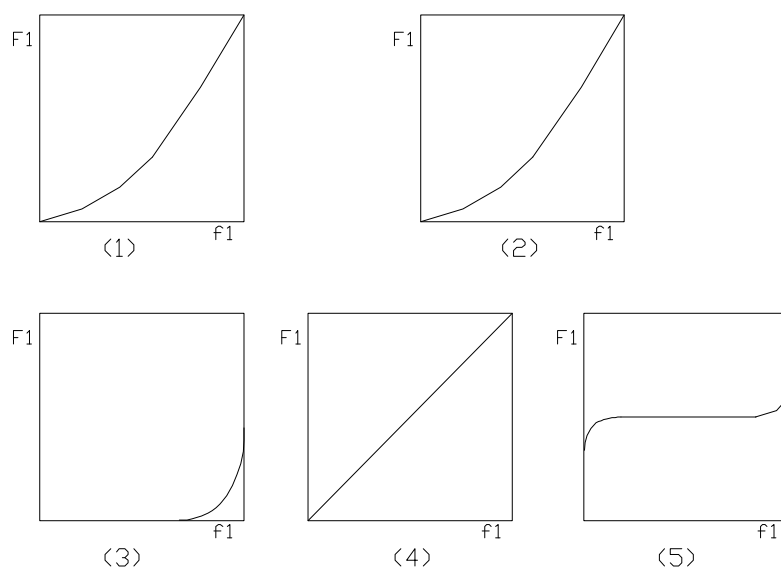
② ② 分析同①。计算出 $r_1=0.59, r_2=1.52$ 。

③ ③ $Q、e$ 值相差大, 不易共聚。 $Q_1 > Q_2, M_1$ 的活性 > M_2 。计算, $r_1=14.6, r_2=0.014$, 基本为丁二烯均聚。

④ ④ 理想恒比共聚。



⑤ ⑤ $r_1 \rightarrow 0, r_2 \rightarrow 0$, 不易自聚, 交替共聚。



16.

① ① 苯乙烯-丁二烯共聚: 由表 7-14 计算出 $r_1=0.51, r_2=1.838$ 。与表 7-7 的数据 $r_1=0.58, r_2=1.35$ 相差大。

② ② 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚: 由表 7-14 计算出 $r_1=0.52, r_2=0.46$ 。与表 7-7 的数据 $r_1=0.52, r_2=0.46$ 吻合。

17.

参见书 266 页。

18.

溶剂对离子共聚的影响远大于对自由基共聚的影响。主要是溶剂极性的变化回影响到离子对的存在形式, 从而影响到离子聚合活性中心的活性, 从而改变单体的共聚行为。

19.

①	Bd	MAH	AN	MA	MMA	VAc	St
e	-1.1	2.25	1.25	0.55	0.4	-0.25	-0.8

← Δe 值增加易交替共聚

叔丁基乙烯基醚不能与丁二烯自由基共聚。

② 从单体结构分析, 叔丁基乙烯基醚、苯乙烯均可进行阳离子聚合, 前者进行阳离子自聚的能力很强, 远大于苯乙烯和丁二烯。由此分析, 如共聚, 苯乙烯、丁二烯在一类, 易共聚, 而叔丁基乙烯基醚-丁二烯体系, 前者活性太高, 易自聚, 所以二者共聚难。

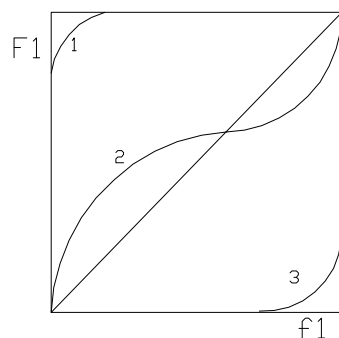
20.

① ① 1-阳离子聚合 2-自由基聚合 3-阴离子聚合。

② ② 三种共聚体系的共聚组成图。

③ ③ 体系 1, 阳离子聚合, MMA 取代基的净电子效应为吸电子, 故不易阳离子聚合。

体系 2, 自由基聚合, St-MMA 均可进行自由基聚合 ($r_1=0.52, r_2=0.46$), 属非理想恒比共聚。体系 3, 阴离子聚合, MMA 的活性远



大于 St。

21.

- ① ① 高分子合金：合金原指金属熔混制得的具有优异特性的一类金属材料。高分子合金是指两个或两种以上聚合物用物理或化学方法制得的多组分聚合物，结构和性能特征类似金属合金。
- ② ② 主要制备方法：物理共混、化学共聚，可以是多相结构，也可为互穿网络结构。

习 题 8

1、解释下列名词：

- (1) 聚合反应与聚合方法
- (2) 本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合
- (3) 熔融缩聚、溶液缩聚、界面缩聚、固相缩聚
- 2、比较本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合的配方、基本组份和优缺点。
- 3、悬浮聚合与乳液聚合的根本差别是什么？悬浮剂与乳化剂有何差别？
- 4、简述乳液聚合机理。单体、乳化剂和引发剂所在场所。引发、增长和终止的情况和场所。在聚合过程中胶束、乳胶粒和单体液滴的变化情况。
- 5、采用乳液聚合，为什么可以同时提高聚合反应速率和聚合物相对分子质量？
- 6、苯乙烯本体聚合的工业生产分两个阶段。首先于 80-85℃使苯乙烯预聚至转化率 33-35%。然后流入聚合塔，塔内温度从 100℃递升至 200℃。最后熔体挤出造粒。试解释采取上述步骤的原因。
- 7、乳液聚合理想配方如下：苯乙烯 100 克，水 200 克，过硫酸钾 0.3 克，硬酯酸钠 5 克。试计算：
- (1) 溶于水中的苯乙烯分子数（分子/ml）。（20℃ 苯乙烯溶解度 0.02g/100g 水。 $N_A=6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ）。
- (2) 单体液滴数（个/ml 水）。条件：液滴直径 1000nm，苯乙烯溶解和增溶量共 2 克。苯乙烯密度为 0.9g/cm³。
- (3) 水中溶解的钠皂分子数（mol/ml）。条件：硬酯酸钠的 CMC 为 0.13 克/L，相对分子质量为 306.5。
- (4) 水中胶束数（个/ml 水）。条件：每个胶束由 100 个钠皂分子组成。
- (5) 过硫酸钾在水中分子数（分子/ml 水）。相对分子质量=270。
- (6) 初级自由基形成速率 r_i （分子/ml · s）。条件：50℃，过硫酸钾的 $k_d=9.5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 。
- (7) 乳胶粒数（个/ml）。条件：乳胶粒直径 100nm，无单体液滴存在。苯乙烯相对密度 0.9，聚苯乙烯相对密度 1.05。转化率为 50%计。
- 8、计算苯乙烯乳液聚合速率和聚合度。60℃， $k_p=176 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ ， $[M]=5 \text{ mol/L}$ ， $N=3.2 \times 10^{14}$ 个/ml， $r_i=1.1 \times 10^{12}$ 个/ml · s。
- 9、定量比较苯乙烯在先 60℃ 下本体聚合和乳液聚合的速率和聚合度。假设 $[M]=5.0 \text{ mol/L}$ ， $R_i=5.0 \times 10^{12}$ 个自由基/ml · s，乳胶粒数为 1.0×10^{15} 个/ml，两体系的速率常数相同（ $k_p=176 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ ， $k_t=3.6 \times 10^7 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ ）。
- 10、苯乙烯用三种方法 在 80℃ 下聚合，条件如下：

	一	二	三
苯乙烯	50g (0.5mol, 60ml)		
BPO (mol)	1.6×10^{-3}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}

稀释剂	苯, 940ml	-	水, 940ml
添加剂	-	-	硫酸镁, 4g

- (1) 方法一、二和三各为何种聚合方法？
 (2) 若方法一中的起始聚合反应速率 $R_p = 5.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot \text{hr}$ ，求方法二和三的 R_p 各为多少？
- 11、简述工业上合成下列聚合物的聚合机理及聚合方法：
- (1) 聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯。
 - (2) 丁苯橡胶、顺丁橡胶、乙丙橡胶和丁基橡胶。
 - (3) 聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙 66 和聚丙烯腈。
 - (4) ABS 和 SBS。

第八章 聚合方法习题答案

1. 名词解释

(1) 聚合反应：主要指单体→聚合物的合成反应，涉及反应历程、反应条件等内容，如自由基、阴离子阳离子聚合等。

聚合方法：聚合反应的实施方法，内容包括聚合工艺、配方、相态等，如本体聚合、悬浮聚合等。

(2)(3)(4) 参书。

2.

书 249 页表 8-3。

3.

① 问：主要差别在于引发剂和单体所处位置、聚合的主要不同场所。悬浮聚合：引发剂和单体互溶，在单体液滴中聚合。乳液聚合：引发剂和单体不在一相，聚合在乳胶粒中进行。

② 问：乳化剂比悬浮剂表面活化作用强，乳化剂可形成更小、更稳定的胶束，而悬浮剂保护作用弱。

4.

① 问：聚合机理，单体被乳化剂分散为增溶胶束和单体液滴，溶于介质中的引发剂形成活性中心后扩散入胶束进行增长。

② 单体：微量溶于分散介质，部分形成增溶胶束，多数形成单体液滴。

引发剂：溶于介质中，形成活性中心后扩散进入增溶胶束或吸附单体、乳化剂成核。

乳化剂：CMC 以下溶于介质，大部分形成胶束和增溶胶束，少量在单体液滴外部。

③ 引发：活性中心最初在介质中形成，后进入增溶胶束。

增长：增溶胶束内一旦进入活性中心，即开始增长（此时称乳胶粒）。

终止：第二个活性中心进入乳胶粒造成终止。

④ 胶束：随反应进行，数目下降，不断补充到体积、数量扩大的乳胶粒上。

乳胶粒：引发阶段不断形成，恒速阶段数目不变，但体积增加。

单体液滴：不断有单体补充给乳胶粒，体积数目不断减少，最后消失。

5.

由乳液聚合机理特点决定。聚合场所在乳胶粒中，活性中心来自介质中，所以扩散如乳胶粒的活性中心有相对长的寿命，如乳胶粒数目多，则可同时提高聚合反应速率 R_p 和聚合物相对分子质量 \bar{X}_n 。另从原理看，

$$R_p \propto [M][I]^{1/2}[S]^{3/5}$$

$$\bar{X}_n \propto [M][I]^{-3/5}[S]^{3/5}$$

6.

① 溶于水中的苯乙烯分子数 $= 1.16 \times 10^{18}$ 个分子/ml 水。

- ② 单液滴数= 1.04×10^{12} 个/ml 水。
 ③ 水中溶解的钠皂分子数= 2.55×10^{17} 个/ml 水。
 ④ 水中胶束数= 4.89×10^{17} 个/ml 水。
 ⑤ 过硫酸钾在水中分子数= 3.346×10^{18} 个/ml 水。
 ⑥ 初级自由基形成速率 $r_i = 6.36 \times 10^{12}$ 分子/(ml · s)。
 ⑦ 乳胶粒数= 9.86×10^{14} 个/ml 水。
 7.
 $R_p = 2.34 \times 10^{-4} \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 。
 $\bar{X}_n = 2.56 \times 10^5$ 。
 8.
 本体聚合: $R_p = 1.61 \times 10^{-5} \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ $\bar{X}_n = 3879$ 。
 乳液聚合: $R_p = 7.3 \times 10^{-4} \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ $\bar{X}_n = 176000$ 。
 9.
 ① 方法一: 溶液聚合 方法二: 本体聚合 方法三: 悬浮聚合。
 ② 方法二: $R_p = 0.97 \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{hr})$ 。
 方法三: $R_p = 0.97 \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{hr})$ 。悬浮聚合在小液滴中进行, 相当于一个小本体。
 10.
 ① 聚乙烯 — 自由基聚合 气相本体聚合 LDPE
 配位聚合 淤浆聚合 HDPE
 聚丙烯 — 配位聚合 本体聚合 溶液聚合
 聚氯乙烯 — 自由基聚合 悬浮聚合 乳液聚合
 聚苯乙烯 — 自由基聚合 悬浮聚合 乳液聚合
 ② 丁苯橡胶 — 自由基聚合 乳液聚合
 阴离子聚合 溶液聚合
 顺丁橡胶 — 配位聚合 溶液聚合
 乙丙橡胶 — 配位聚合 溶液聚合
 丁基橡胶 — 阳离子聚合 淤浆聚合
 ③ 聚对苯二甲酸乙二醇酯 — 逐步聚合 熔融缩聚
 尼龙-66 — 逐步聚合 熔融缩聚
 聚丙烯腈 — 自由基聚合 溶液聚合
 ④ ABS — 自由基接枝共聚 乳液聚合
 SBS — 阴离子嵌段共聚 溶液聚合

习 题 9

1. 讨论影响聚合物反应性的因素。
2. 何为邻位基团效应及几率效应, 举例说明。
3. 纤维素经化学反应, 能够合成部分取代的硝化纤维、醋酸纤维和甲基纤维素。写出反应式并说明用途。
4. 从单体醋酸乙烯酯到维尼纶纤维, 须经过哪些反应? 写出反应式。纤维用和悬浮聚合分散剂用的聚乙烯醇有何区别?
5. 写出聚乙烯氯化反应及氯磺化反应, 说明产物的用途。
6. 写出强酸型和强碱型聚苯乙烯离子交换树脂的合成反应, 并简述交换机理。
7. 用化学反应式表示下列各反应:
 - a. 聚乙烯的氯化
 - b. 1,4-聚异戊二烯的氯化
 - c. 聚乙烯的氯磺化
 - d. SBS 加氢
8. 下列聚合物采用哪一类反应交联

- a. a. 乙二醇与马来酸酐的聚酯
 - b. b. 顺-1,4-聚异戊二烯
 - c. c. 聚二甲基硅氧烷
 - d. d. 聚乙烯
 - e. e. 二元乙丙橡胶
 - f. f. 聚肉桂酸乙烯酯
9. 9. 光引发剂都有哪些类型？举例说明。
10. 10. 简述下列聚合物的合成方法
- a. a. 聚丁二烯接枝聚苯乙烯(抗冲聚苯乙烯)
 - b. b. SBS 嵌段共聚物(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯热塑性弹性体)
 - c. c. 端羟基丁二烯型液体橡胶(遥爪聚合物)
 - d. d. 聚(p-氯苯乙烯-b-异丁烯-b-p-氯苯乙烯)三嵌段共聚物
11. 聚合物降解有几种类型？热降解有几种情况？评价聚合物的热稳定性的指标是什么？
12. 聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯四种聚合物热解的特点和差异。
13. 利用热降解回收有机玻璃边角料时，如该边角料中混有聚氯乙烯杂质，则使 MMA 的产率降低，质量变差，试用化学反应式说明原因。
14. 举例说明连锁阻断型抗氧剂、防护型抗氧剂及光稳定剂，写出作用机理。
15. 高分子试剂、高分子催化剂、高分子底物有何不同，举例说明。

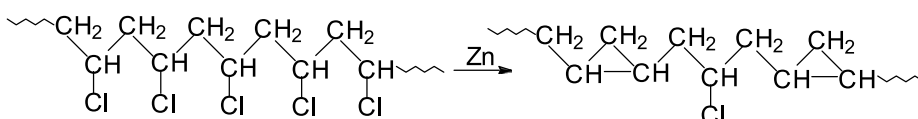
第九章 聚合物的化学反应习题答案

11. 1. 讨论影响聚合物反应性的因素。

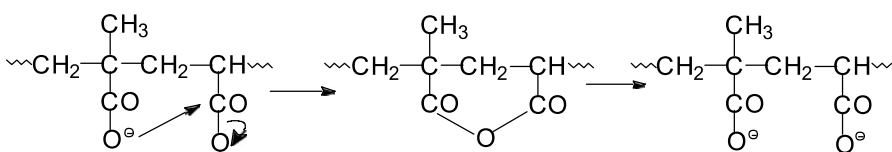
解：影响聚合物反应性的因素主要有物理因素和化学因素两大类。物理因素包括反应过程中溶解度的变化、聚合物的结晶性、空间位阻效应等，这些因素使得聚合物上的官能团在开始或反应过程中所处的环境不同，使得化学试剂进入各反应点的速度不同（扩散控速），从而使得官能团在空间和时间上具有不同的反应活性。化学因素主要包括邻位基团效应和几率效应。邻位基团效应是指相邻的官能团参与反应，使得功能基的反应活性增强或降低。几率效应是指在一些由相邻基团参与的不可逆反应中，由于反应几率的原因，使得中间的一些基团不能参与反应，造成各功能基的反应性不同。

12. 2. 何为邻位基团效应及几率效应，举例说明。

解：几率效应：聚合物分子内的邻近功能基，在进行无规的、不可逆的反应时，转化率往往有一个上限，最大不超过 86.5%，有些单个的功能基往往不能参加反应。例如聚氯乙烯与锌粉的反应，环化率只有 86.5%：

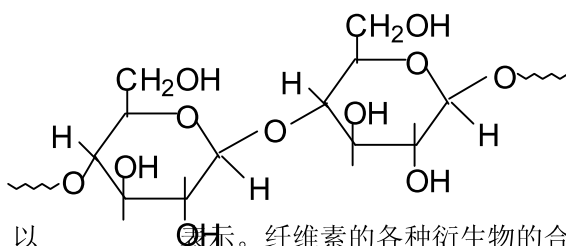


邻位基团效应：有些聚合物的反应中，相邻基团会对功能基的反应性产生影响，使其反应能力增加或降低。例如聚（甲基丙烯酸对-硝基苯基酯-co-丙烯酸）共聚物的水解反应，在中性介质中，高水解速率是由邻位羧基的参与引起的。羧基在形成负离子后，进攻邻近的酯基，形成酸酐，从而加速水解：



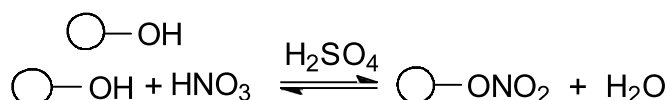
13. 3. 纤维素经化学反应，能够合成部分取代的硝化纤维、醋酸纤维和甲基纤维素。写出反应式并说明用途。

解：纤维素的结构如下：



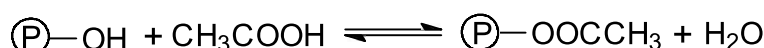
为简便起见，以 OH 表示。纤维素的各種衍生物的合成反应如下：

硝化纤维：



以浓硫酸为催化剂，浓硫酸的作用是使纤维素溶胀、脱水，并起催化剂的作用。

醋酸纤维：

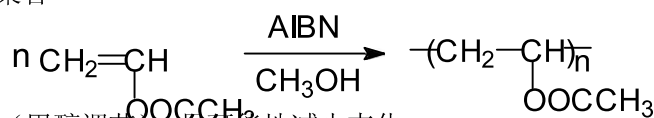


醋酸和醋酸酐在浓硫酸的存在下与纤维素反应，硫酸起催化、溶胀作用，酸酐起脱水作用。

14. 4. 从单体醋酸乙烯酯到维尼纶纤维，须经过哪些反应？写出反应式。纤维用和悬浮聚合分散剂用的聚乙烯醇有何区别？

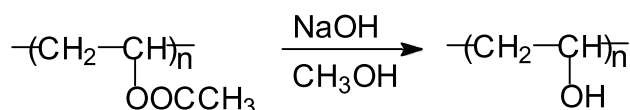
解：（一）合成维尼纶

（1）（1）聚合



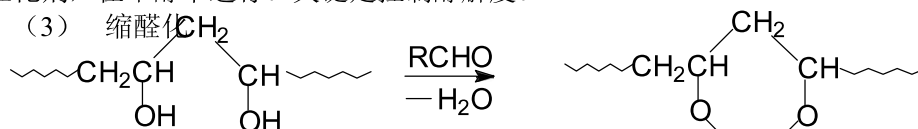
控制 C% 及 Mn（甲醇调节），尽可能地减少支化。

（2）（2）醇解



碱为催化剂，在甲醇中进行。关键是控制醇解度。

（3）（3）缩醛化

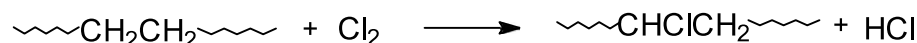


以酸为催化剂，在甲醛水溶液中进行。关键：缩醛化程度必须接近 100%。

（二）用作纤维，通常醇解度在 98~99%；用作悬浮剂，醇解度中等，接近 87~88%。

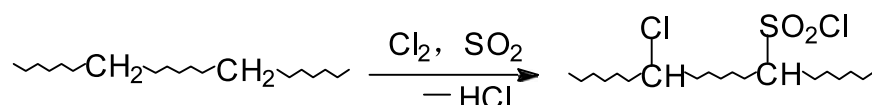
15. 5. 写出聚乙烯氯化反应及氯磺化反应，说明产物的用途。

解：聚乙烯的氯化：



氯化聚乙烯可用来提高聚氯乙烯的抗冲击强度。

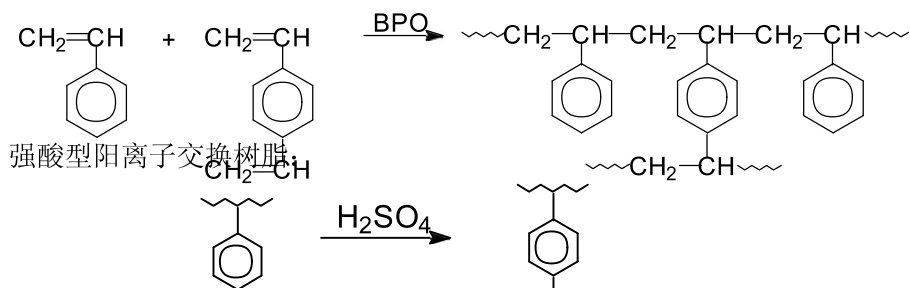
聚乙烯的氯磺化反应：



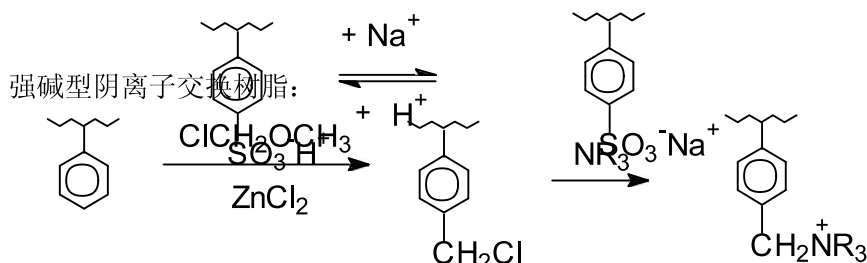
氯磺化聚乙烯为橡胶体，经金属氧化物如氧化铅等交联后得到的材料在高温下仍具有良好的力学性能、耐化学品、耐氧化，可用作衬垫和软管。

16. 6. 写出强酸型和强碱型聚苯乙烯离子交换树脂的合成反应，并简述交换机理。

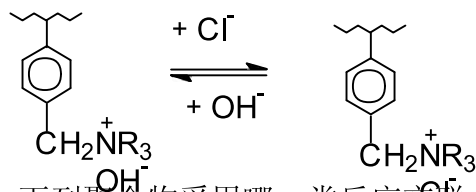
解：载体的合成：



交换反应：强酸型阳离子交换树脂可以通过交换反应，将水溶液中的正离子如钙离子、镁离子、及铁离子等过渡金属离子吸附除去，达到净化水的目的。使用过的树脂还可以通过强酸再生，重新转化为质子型，继续使用。有些场合直接使用钠型的离子交换树脂。



交换反应：强碱型阴离子交换树脂可以通过离子的交换反应将水溶液中的负离子如氯离子、硫酸根离子、碳酸根离子等除去，达到纯化水的目的。使用过的树脂还可以通过强碱再生，使氯离子等再转化成氢氧根离子。

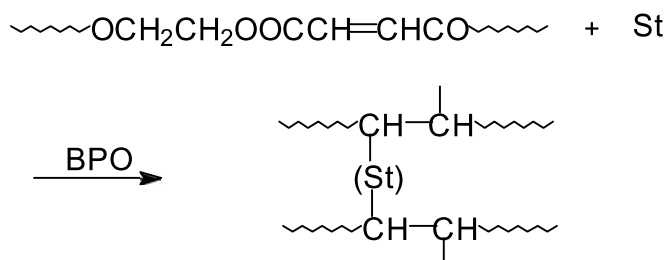


17. 7. 下列聚合物采用哪一类反应交联

- g. a. 乙二醇与马来酸酐的聚酯
- h. b. 顺-1,4-聚异戊二烯
- i. c. 聚二甲基硅氧烷
- j. d. 聚乙烯
- k. e. 二元乙丙橡胶
- l. f. 聚肉桂酸乙烯酯

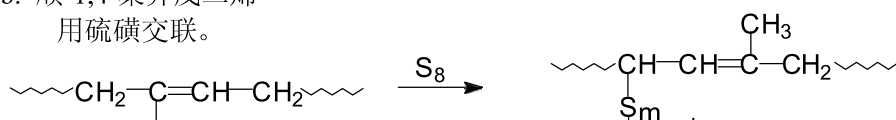
解：a. 乙二醇与马来酸酐的聚酯

用苯乙烯作为交联剂，通过过氧化物引发。



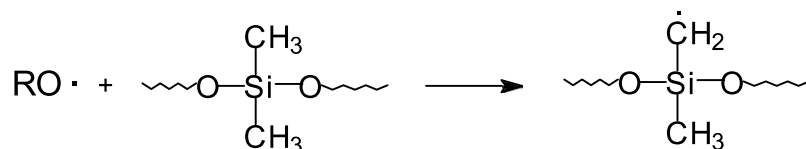
b. 顺-1,4-聚异戊二烯

用硫磺交联。



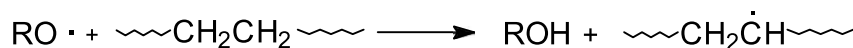
c. 聚二甲氧基硅氧烷

用过氧化物交联。



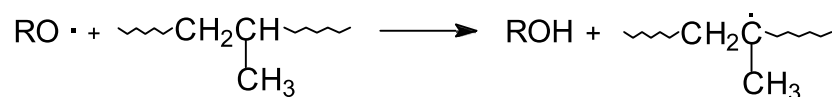
d. 聚乙烯

用过氧化物交联。



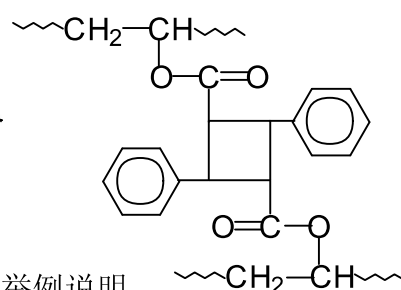
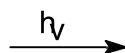
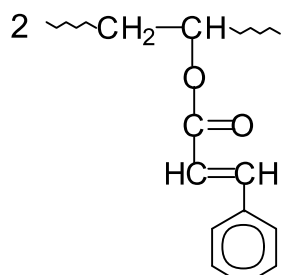
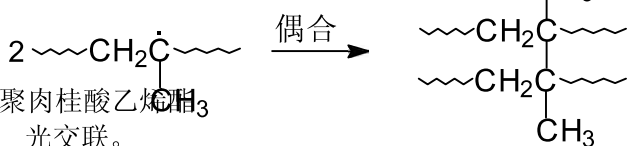
e. 二元乙内橡胶

用过氧化物交联。



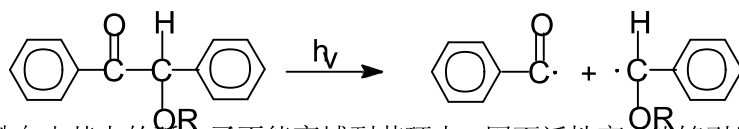
f. 聚肉桂酸乙酯

光交联。



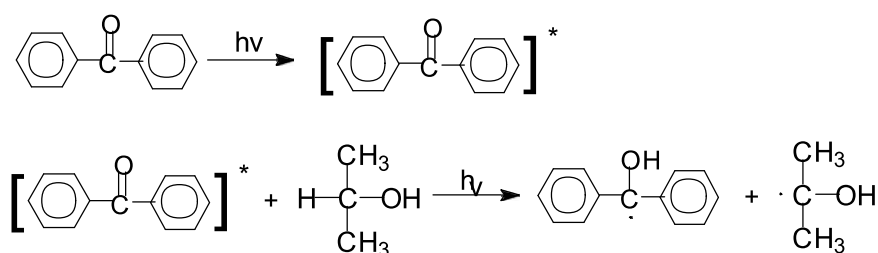
18. 8. 光引发剂都有哪些类型？举例说明。

解：光引发剂主要包括两大类：自由基光引发剂和正离子光引发剂。自由基光引发剂还可以分为两类，即苯偶姻及其醚类、及苯偶酰二烷基缩酮，和芳香酮类。例如苯偶姻，它通过 Norrish I 型裂解反应形成自由基：



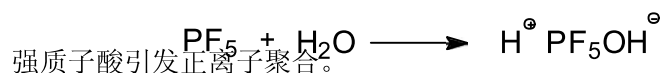
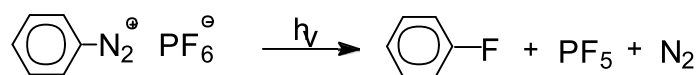
苯甲酰自由基上的孤电子不能离域到苯环上，因而活性高，能够引发自由基聚合；而苄基醚上的孤电子较为稳定，仅能引发一些聚合体系，更多的时候用来终止聚合。

芳香酮类也是高效的光引发剂。例如二苯甲酮在受光照时发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，羰基氧上的一个孤电子跃迁到 π^* 反键轨道上，形成激发态。激发态从含活泼氢的化合物上提氢，形成自由基而引发聚合。二苯甲酮与异丙醇在光照时形成自由基的过程如下：



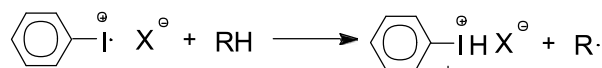
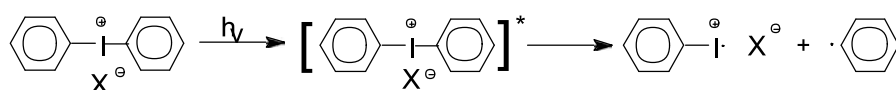
二苯甲酮自由基很稳定，仅能二聚成苯频哪醇，或参与终止反应，不能引发聚合。能引发聚合的是异丙醇自由基。

正离子聚合的光引发剂也有两类：一类是芳基重氮盐；另一类为二芳基碘盐、三芳基碘盐、三芳基硒盐等。重氮盐进行光解产生 Lewis 酸及强质子酸：



强质子酸引发正离子聚合。

碘盐及铊盐的光分解机理相似，以碘盐为例，其过程如下：



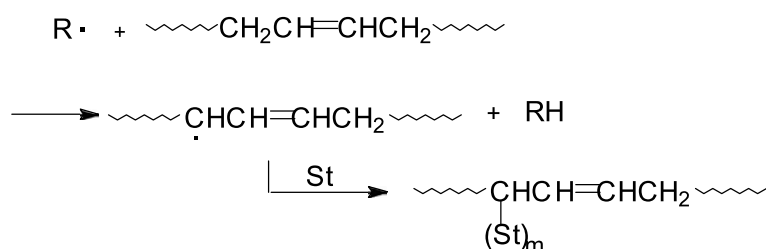
其中 H^+X^- 可引发正离子聚合，而自由基 $\text{R}\cdot$ 及 $\text{Ph}\cdot$ 则引发自由基聚合。

19. 9. 简述下列聚合物的合成方法

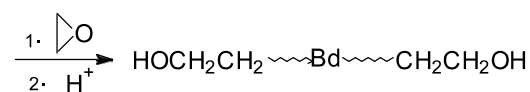
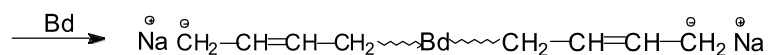
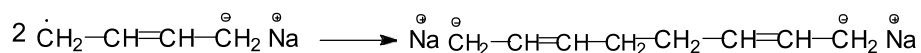
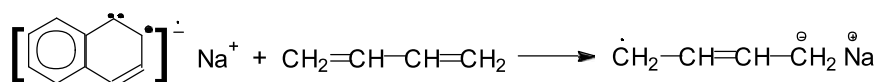
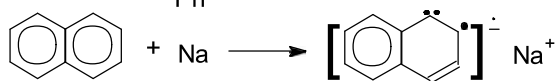
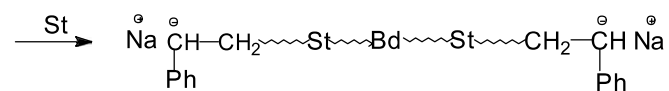
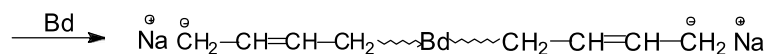
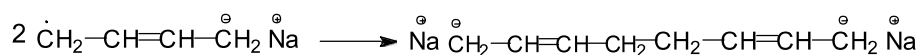
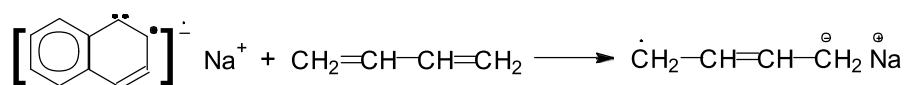
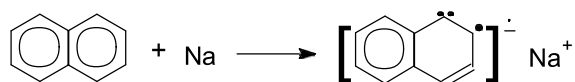
- 聚丁二烯接枝聚苯乙烯(抗冲聚苯乙烯)
- SBS 嵌段共聚物(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯热塑弹性体)
- 端羟基丁二烯型液体橡胶(遥爪聚合物)
- 聚(p-氯苯乙烯-b-异丁烯-b-p-氯苯乙烯)三嵌段共聚物

解：a. 聚丁二烯接枝聚苯乙烯(抗冲聚苯乙烯)

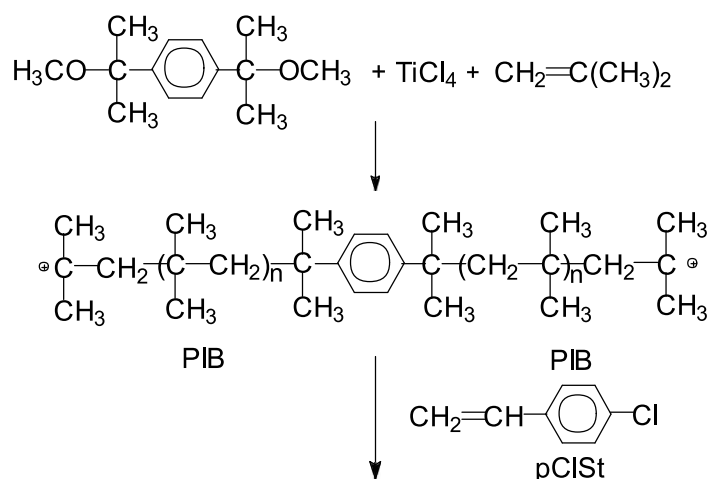
将聚丁二烯溶于苯乙烯单体中，以过氧化苯甲酰为引发剂，加热，St 的均聚和接枝共聚合同时发生。自由基通过 PB 上的提氢、转移反应，或直接打开双键，形成接枝点，引发接枝链：



b. SBS 嵌段共聚物(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯热塑弹性体)



d. d. 聚(p-氯苯乙烯-b-异丁烯-b-p-氯苯乙烯)三嵌段共聚物



20. 10. 聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯四种聚合物热解的特点和差异。

解: PMMA: 热解的主要产物为单体 MMA (270℃), 如温度过高, 则有部分无规断链发生。(称为解聚)

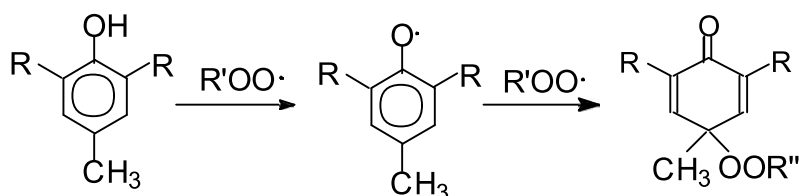
PE: 热解主要是无规断链, 断链形成的自由基易发生链转移反应, 几乎无单体产生。

PS: 热解时既有单体产生 (解聚), 又有无规断链发生。如在 300℃ 加热, 有 42% 的单体形成。

PVC: 受热时主要是脱 HCl, 形成带有烯丙基氯结构的聚合物, 进一步促使脱 HCl 反应的进行。

21. 11. 举例说明连锁阻断型抗氧化剂、防护型抗氧化剂及光稳定剂, 写出作用机理。

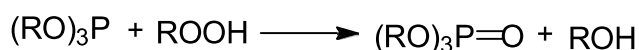
解: 连锁阻断型抗氧化剂 这类抗氧化剂通常是一些位阻较大的酚类和芳香族仲胺类。例如酚类, 它与过氧自由基反应, 使过氧自由基终止, 酚本身变为酚氧自由基, 进一步变为醌型结构:



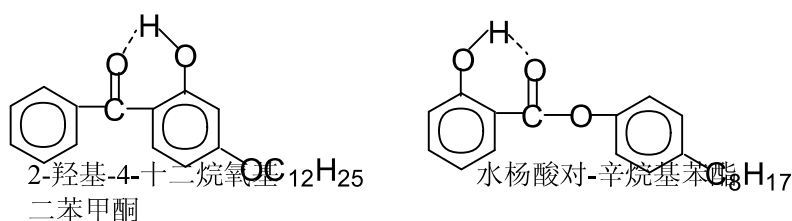
防护型抗氧化剂 这类抗氧化剂在热氧化降解的引发步骤发生作用, 其过程可表示如下:



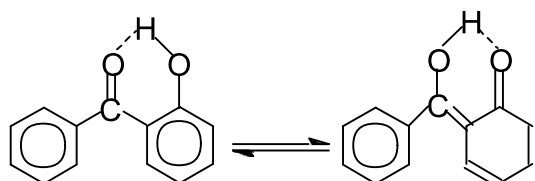
防护型抗氧化剂通常是一些硫及磷的化合物, 它们可以诱导氢过氧化物按非自由基的历程分解, 不形成自由基, 因此, 该诱导机理不会产生新的氧化降解链。例如含磷化合物与氢过氧化物按非自由基机理反应, 机理如下:



光稳定剂 光稳定剂通常是一些紫外光吸收剂, 如邻羟基二苯甲酮、水杨酸酯、2-(邻羟基苯) 苯并三唑等的衍生物。常用的紫外光吸收剂如:

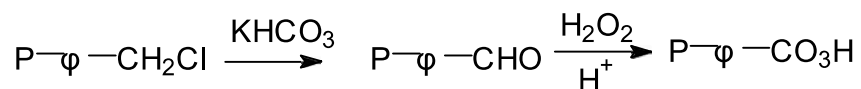


这些化合物中, 邻位的羟基与羰基氧或氮之间形成六元环的氢键。紫外光可以通过光致互变异构, 将能量转化为热量释放出去, 避免聚合物的光降解:



22. 12. 高分子试剂、高分子催化剂、高分子底物有何不同，举例说明。

解：高分子试剂和高分子催化剂，是将功能性基团或催化基团接到聚合物载体上，如：



为高分子试剂，可与烯烃等反应，制备环氧化合物。

再如磺化聚苯乙烯（高分子催化剂），合成见前题。可用于酯化、烯烃的水合反应等。高分子基质是指结合有准备反应的底物（或底物）的聚合物。如以氯甲基化聚苯乙烯为载体的氨基酸取代物：



用作合成多肽的高分子基质。