

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

北化《物理化学》《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)

(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

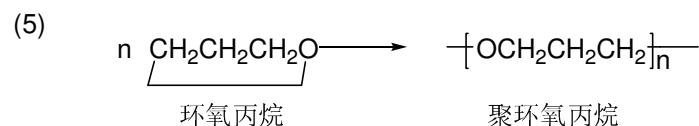
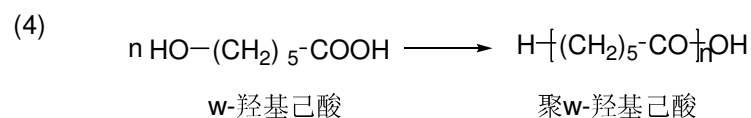
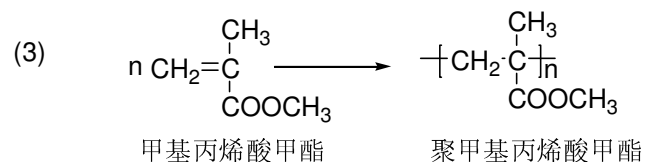
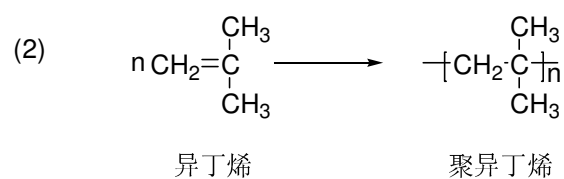
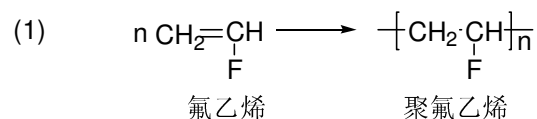
(3) 塑料：PE、PP、PVC、PS

橡胶：丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶

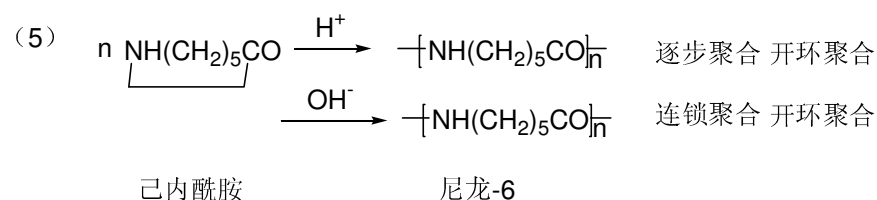
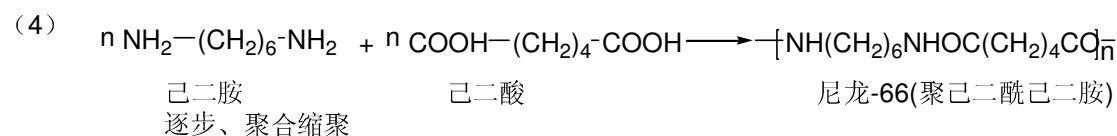
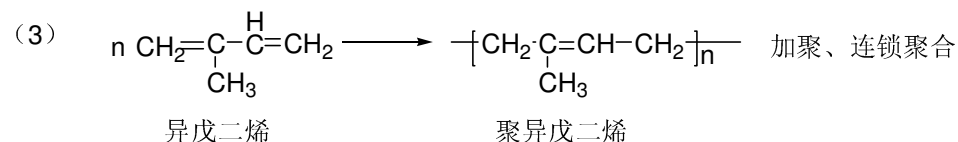
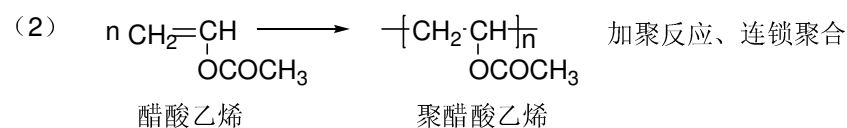
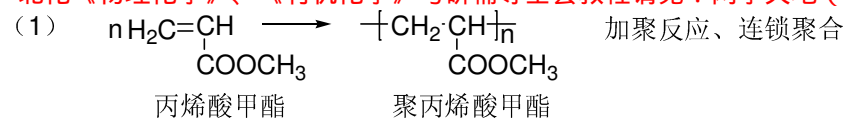
化学纤维：尼龙、聚酯、腈纶、丙纶

功能高分子：离子交换树脂、光敏高分子、高分子催化剂

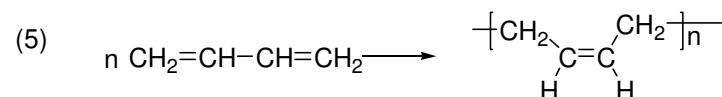
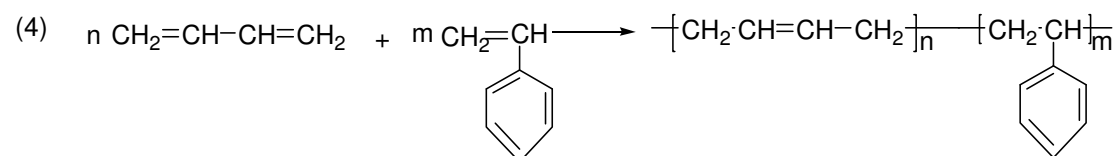
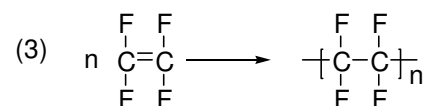
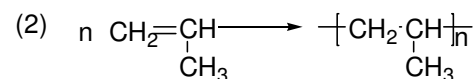
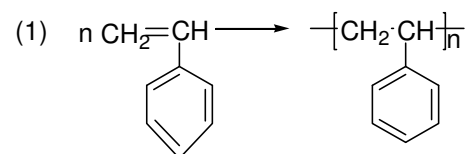
5.

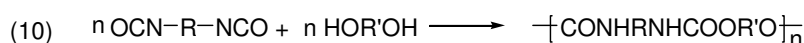
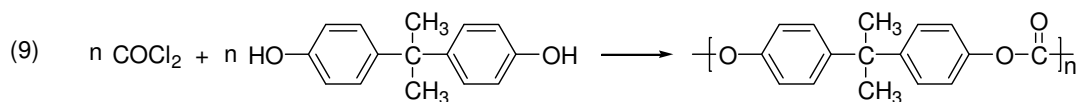
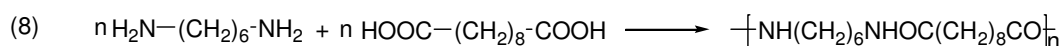
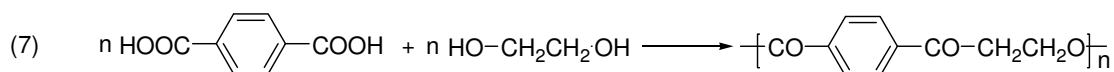


6. 北化《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)



7.





8.

① 聚乙烯 $M_0=28$, $DP=2143 \sim 10714$ 。

② 聚氯乙烯 $M_0=62.5$, $DP=800 \sim 2400$ 。

③ 尼龙-6,6 $M_0=226$, $DP=53 \sim 80$ 。

④ 维尼纶 $M_0=86$, $DP=698 \sim 872$ 。

⑤ 天然橡胶 $M_0=68$, $DP=2941 \sim 5882$ 。

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。

第二章 逐步聚合习题答案

1.

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. 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. 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. 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. 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. 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. 官能团: 单体分子中能参见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. 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. 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. $m=2$ 时, β -氨基酸易脱氨。

其余主要进行线型缩聚。

- 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 $\overline{M}_n = \sum W_i / \sum N_i$, $\sum W_i = 21.3g$, $\overline{M}_n = 8520$, $\sum N_i = 2.5 \times 10^3$, 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, $\overline{X}_n=100$, 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: $\overline{X}_n = 1/(1-P) = K^{1/2} + 1$, $P=0.97$, $\overline{X}_n=33$ 。

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

6.

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

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

7.

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

$P=0.999$ 时, $\overline{X}_n=117$

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

$P=0.999$ 时, $\overline{X}_n=166$

9. 按 Carothers 法计算:

- a. $P_c=0.833$

- b. $P_c=0.844$

- c. 不能交联

- d. $P_c=0.838$

按统计法计算:

- a. $P_c=0.707$

- b. $P_c=0.714$

- c. $P_c=1.158$, 不能交联

- d. $P_c=0.710$

10.

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

- b. $P_c=0.749$

- 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: $0.44mol$ 。

北化3《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)

- 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. 对苯二甲酸、己二酸、乙二醇共缩聚, 得无规共聚物。

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) 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内能形式存储, 从而使聚合热减小, 例如, 异丁烯, $\Delta H = -54 \text{ kJ/mol}$ 。
- (2) 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, 共轭效应使内能降低, 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) 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) 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, 例如丙烯酸酸的聚合热 $\Delta H = -67 \text{ kJ/mol}$ 。

2. 解:

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

(5) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$, 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) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 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) $\text{CH}_2=\text{CH-C}_6\text{H}_5$, 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) $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, 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) 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) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$, 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) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 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) Cl-CH=CH-Cl , 不能, 结构对称, 极化度低, 且位阻大。

(3) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CN}$ 不能, 极化度低, 且位阻大。 (有机化学) 考研辅导全套教程请见: 网学天地 (www.xuestudy.com)

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

(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) $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$, 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) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOCH}_3$, 不能, 结构对称, 极化度低, 且位阻大。

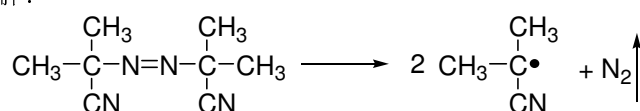
6. 解:

(1) 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。

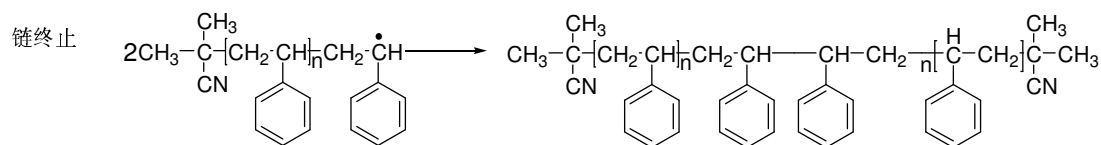
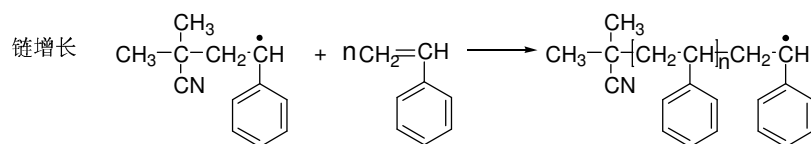
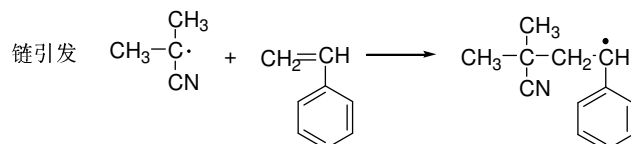
(2) 对烯类单体来说, 其参加聚合的官能团部分绝大多数情况下是碳碳双键或叁键, 碳碳双键或叁键的两个碳电负性相同, 不会使电子云密度大变化。大多数烯类单体的取代基的给电子或吸电子效应不是很强; 自由基是电中性的, 对其稳定作用没有太严格的要求, 几乎所有取代基对自由基都有一定的稳定作用, 因此发生自由基聚合的单体多。少数带有强电子效应取代基的单体, 使碳碳双键或叁键的电子云密度发生较大变化, 且取代基对生成的离子活性中心有很好的稳定作用, 才能进行离子聚合。

(3) $\pi-\pi$ 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。

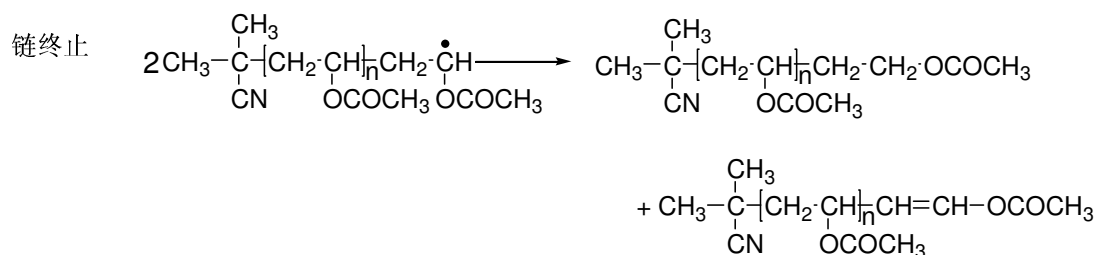
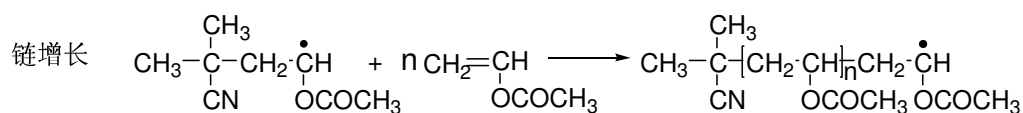
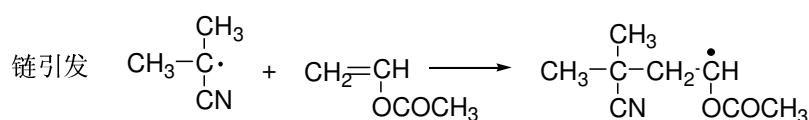
7. 解:



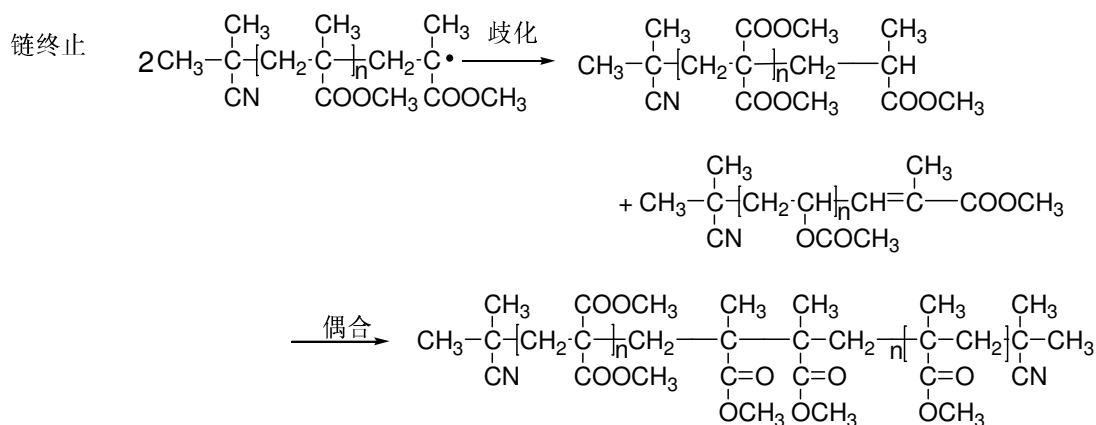
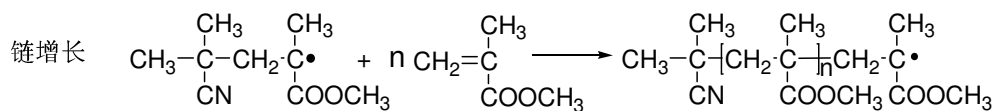
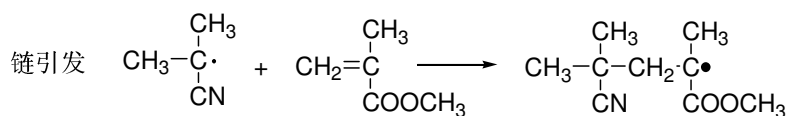
(1) 苯乙烯



(2) 醋酸乙酯、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)



(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。

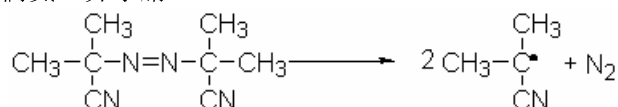
10. 解: 自由基聚合时, 引发剂是在较长时间内逐渐分解释放自由基的, 因此单体是逐次与产生的自由基作用增长的, 故转化率随时间延长而逐渐增加。而对产生的一个活性中心来说, 它与单体间反应的活化能很低, k_p 值很大, 因此瞬间内就可生成高聚物。因此,

北化《物理化学》(有棣化城)考研辅导全套教程请见: 网学天地 (www.e-studysky.com) 从(反应)开始有自由(有机化城)时, 诱导物分子量增大, 网学天地 (www.e-studysky.com) 聚合物分子量相差不大。

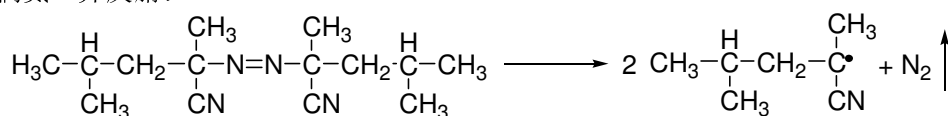
11. 解: 自由基聚合最常用的引发方式是引发剂引发。引发剂可分为热分解型和氧化还原型两大类。热分解型引发剂主要有两大类, 偶氮类和过氧化物类。偶氮类如偶氮二异丁腈, 45-65°C下使用, 引发时产生氮气, 只生成一种自由基, 性质稳定。过氧化物类, 如过氧化二苯甲酰, 分解有副反应存在, 性质不稳定。其它应用相对多的引发方式包括热引发、光引发、辐射引发。

12. 解:

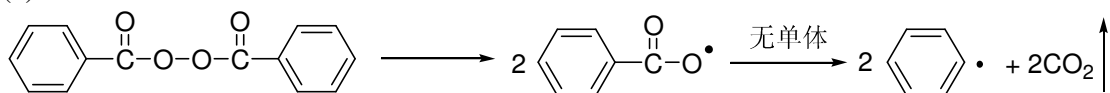
(1) 偶氮二异丁腈:



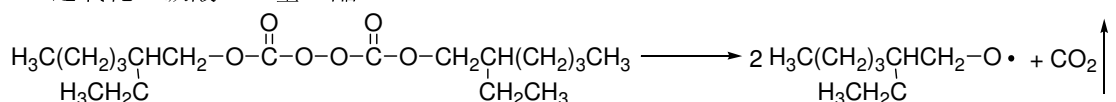
偶氮二异庚腈:



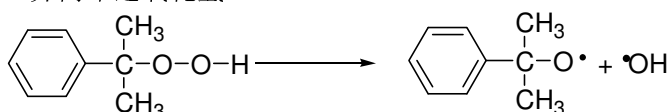
(2) 过氧化二苯甲酰:



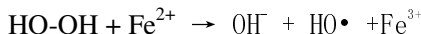
过氧化二碳酸二乙基己酯:



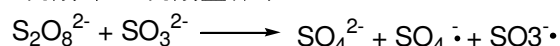
异丙苯过氧化氢:



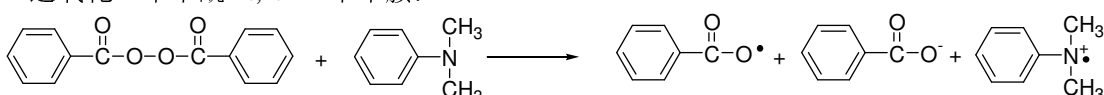
(3) 过氧化氢-亚铁盐体系:



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, 但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 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 问: 参见教科书 70 页。

比化《物理化学》(第7版)上册第10章第10.5节(自由基聚合)中,在考虑链转移(有机化学)前提下,作了几个基本假定: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: $R = -d[M]/dt = R_i + R_{p1} + R_{p2} + R_{p3} + \dots + R_{pn}$

$$= R_i + R_p$$

$$\approx R_p$$

$$= k_p[M][M\cdot]$$

$$= k_p[M](R_i/2k_t)$$

$$= k_p[M](k_i[M]^3/2k_t)^{1/2}$$

$$= k_p(k_i/2k_t)^{1/2}[M]^{2.5}$$

条件 1: 无链转移

假定 1: 等活性假定

假定 2: 聚合度很大

条件 2: 低转化率

假定 3: 稳态假定

条件 3: 双基终止

条件 4: 三分子热引发 $R_i = k_i[M]^3$

21. 解:

① $k_d = 3.24 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $k_p = 1.762 \times 10^2 \text{ L/mol} \cdot \text{S}$; $k_t = 3.59 \times 10^7 \text{ L/mol} \cdot \text{S}$ 。

② $[M] = 8.529 \text{ mol/L}$; $[M\cdot] = 1.697 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。

③ $R_i = 2.07 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \cdot \text{S}$; $R_t = R_i$; $R_p = 2.55 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{S}$ 。

$$R_p \gg R_i = R_p$$

22. 答案: $t = 24480 \text{ s} = 6.8 \text{ hr}$ 。

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 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 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 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 总反应速率常数的变化: $50 \rightarrow 60^\circ\text{C}$, $k_2/k_1 = 2.75$; $80 \rightarrow 90^\circ\text{C}$, $k_2/k_1 = 2.34$ 。

28. 解：

- 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 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 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 $fkd = 2 \times 10^{-9} S^{-1}$
- ② 聚合初期 $\nu = 3750$
- 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 = $4.2 \times 10^{-3} g/L$ 。

33. 答案：

- 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 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： $k_p^2/k_t = 0.0115 L/(mol \cdot s)$ 。(2) 问：偶合终止占 16%，歧化终止占 84%。

36. 解：

- 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 $\bar{X}_n = R_p / R_{tr} \cdot M = 1/C_M$ ， $C_M = k_{tr} \cdot M / k_p$ ，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 问：45℃， $\bar{X}_n = 817$ ；50℃， $\bar{X}_n = 685$ ；60℃， $\bar{X}_n = 487$ 。

37.

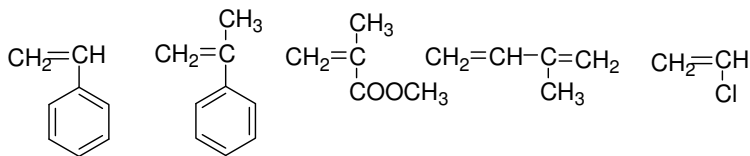
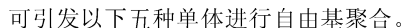
- ① $k_p \gg k_{tr}$ ， $k_a \approx k_p$ 为正常链转移。链转移比链增长几率小得多，且新生成的自由基活性不变，因而 $[M \cdot]$ 不变，故 R_p 不变，而 \bar{M}_n 减小。
- ② $k_p \ll k_{tr}$ ， $k_a < k_p$ 为调节聚合。虽然链转移比链增长几率大，但新自由基活性不变，故 R_p 不变，但 \bar{M}_n 减小甚多。
- ③ $k_p \gg k_{tr}$ ， $k_a < k_p$ 缓聚。新自由基活性降低， R_p 减小，同时链转移反应使 \bar{M}_n 减小。
- ④ $k_p \ll k_{tr}$ ， $k_a < k_p$ 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 $k_p \ll k_{tr}$ ， $k_a \approx 0$ 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.

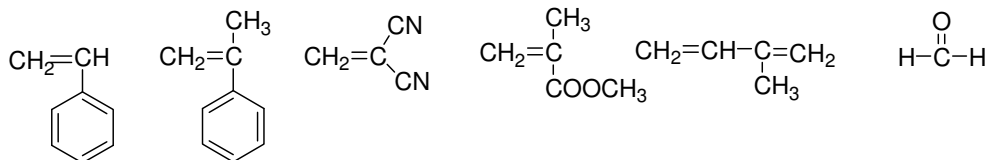
- ① 问：当体系存在阻聚杂质时，开始形成的自由基与杂质反应失去活性，使聚合初期聚合速率为零。当阻聚杂质消耗完后，才开始正常聚合反应。
- ② 诱导期 $t = n[I]_0/R_i$ ， $[I]_0$ 为阻聚剂浓度。
- ③ 阻聚效果：

硝基苯	<	苯醌	<	DPPH	<	FeCl ₃	<	氯
Cz(St 中)		0.326		518		536		14600
Cz(MMA 中)		5.5		2000				3300

•

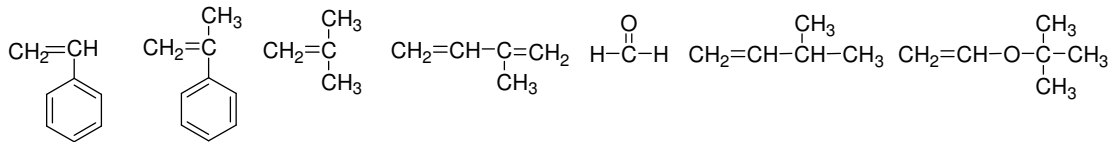


Na、n-BuLi 为阴离子聚合引发剂，可引发



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

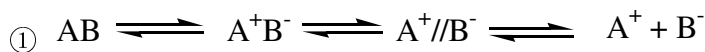
6.

① 问：需加引发剂 13.3ml。

② 问：需加引发剂 13.46ml。

7. $(\bar{X}_n)_0 = 53$.

8.



极性增加,使上述各种活性中心的平衡向右移动。

② 极性增加, 松对和自由离子增加, 立构规整性变差。

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, kp^{\pm} 增加。

④ 基本不变。

⑤ 分布变窄。

9.

- (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) 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

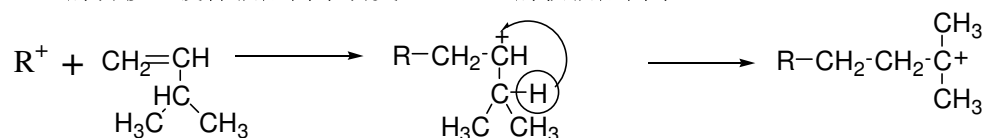
阴离子聚合(活性): 聚合物分子量随时间增加而增加, 二者有如下关系: $\ln[1/(1-\alpha\bar{M}_n)] = k't$ (α 、 k' 为常数)。

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。

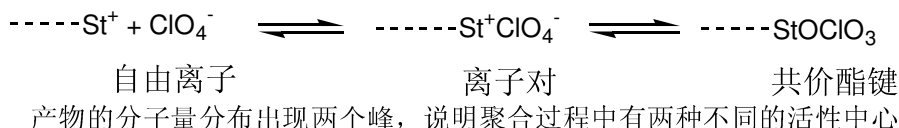
若加入离子型聚合阻聚剂, 如水、醇等, 反应停止, 说明是按离子型机理进行的。如对反应基本无影响, 则表明反应是按自由基机理进行的。

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:



产物的分子量分布出现两个峰, 说明聚合过程中有两种不同的活性中心。

第五章 配位聚合习题答案

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 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 全同聚丙烯 间同聚丙烯
- ② 全同聚环氧丙烷 间同聚环氧丙烷
- 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
- ④ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_3$
1 2 3 4 5

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 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 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

北化《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)

- 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 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 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 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 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 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 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 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 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 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。

第 六 章 开环聚合习题答案

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)：



北化《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)
聚合过程中的自由能变化：

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

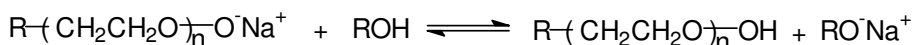
由表 6-1 可以看出，除六元环外，其他环烷烃的 ΔG_{lc}^0 均小于 0，开环聚合在热力学上是有利的。除六元环烷烃外，其他环烷烃的聚合可行性为：三元环，四元环 > 八元环 > 五元环，七元环。对于三元环、四元环来讲， ΔH_{lc}^0 是决定 ΔG_{lc}^0 的主要因素，是开环聚合的主要推动力；而对于五元环、六元环和七元环来说， ΔH_{lc}^0 和 ΔS_{lc}^0 对 ΔG_{lc}^0 的贡献都重要。随着环节数的增加，熵变对自由能变化的贡献增大，十二元环以上的环状单体，熵变是开环聚合的主要推动力。

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。

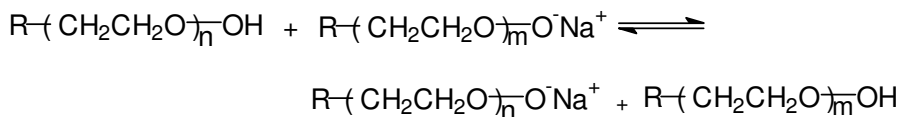
2. 氧化丙烯的负离子聚合通常仅能得到低相对分子质量的聚合物，试讨论原因。

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：

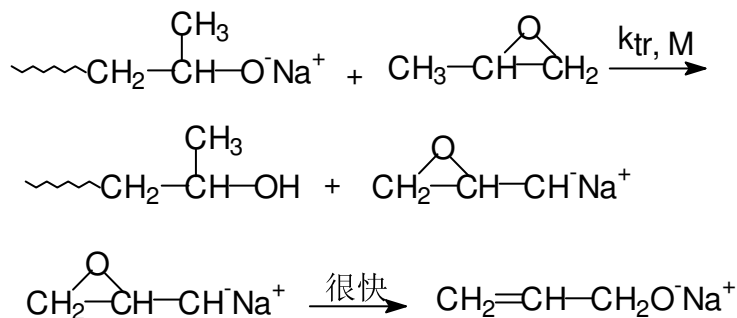


新生成的高分子醇也会与增长链发生类似的交换反应：



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：



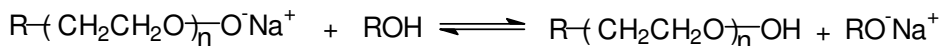
活性链向单体的转移，也是聚合物分子质量降低的原因之一。

3. 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？

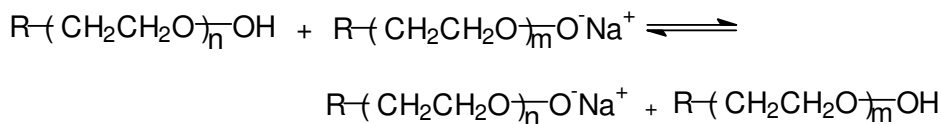
解：许多环氧化物的开环聚合，如醇盐或氢氧化物等引发的聚合，是在醇（常采用醇盐相应的醇）的存在下进行的。醇的存在，可以溶解引发剂，形成均相体系，同时能明显地提高聚

化反应(物理化学)这可能《有机化学》考研辅导全套教程请见: 网学天地(www.e-studysky.com) 的缘故。

在醇存在下, 增长链与醇之间可发生交换反应:



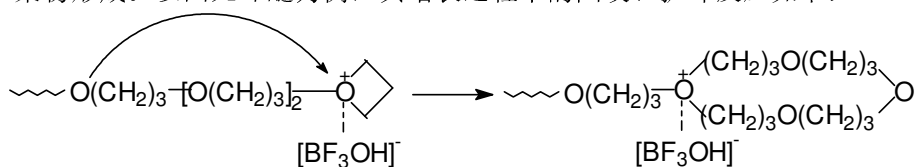
新生成的高分子醇也会与增长链发生类似的交换反应:



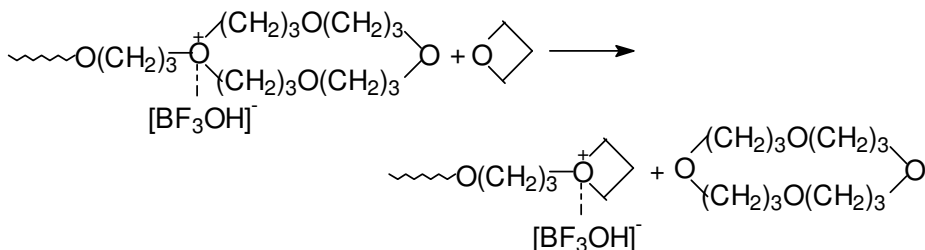
这些交换反应可引起分子质量的降低及分子质量分布的变宽。

4. 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:



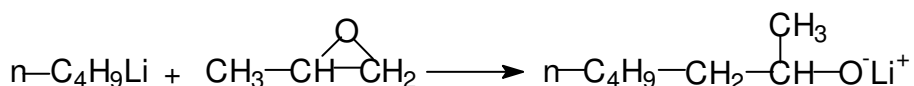
5. 考察下列单体和引发体系:

引发体系	单体
$n-C_4H_9Li$	氧化丙烯
$BF_3 + H_2O$	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。

解: (1) $n-C_4H_9Li$ 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:

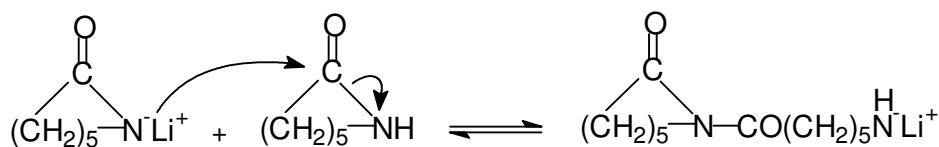
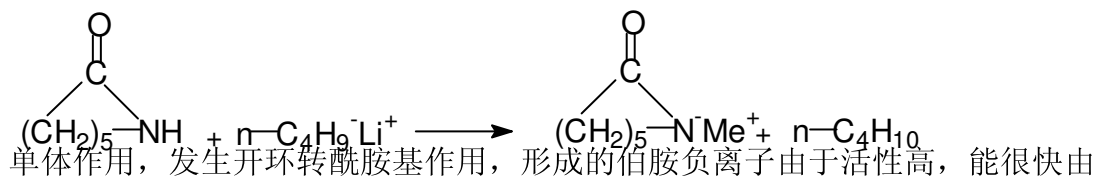
(a) 氧化丙烯



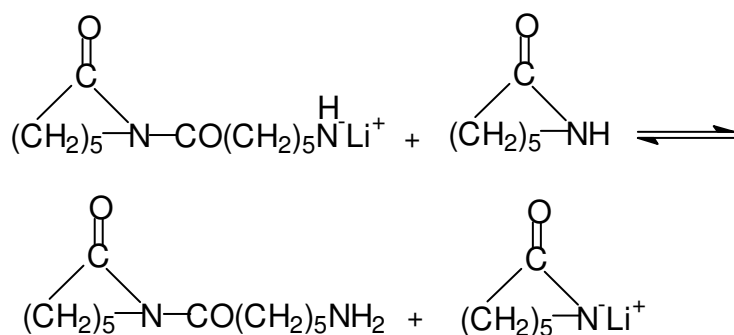
(b) ϵ -己内酰胺

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



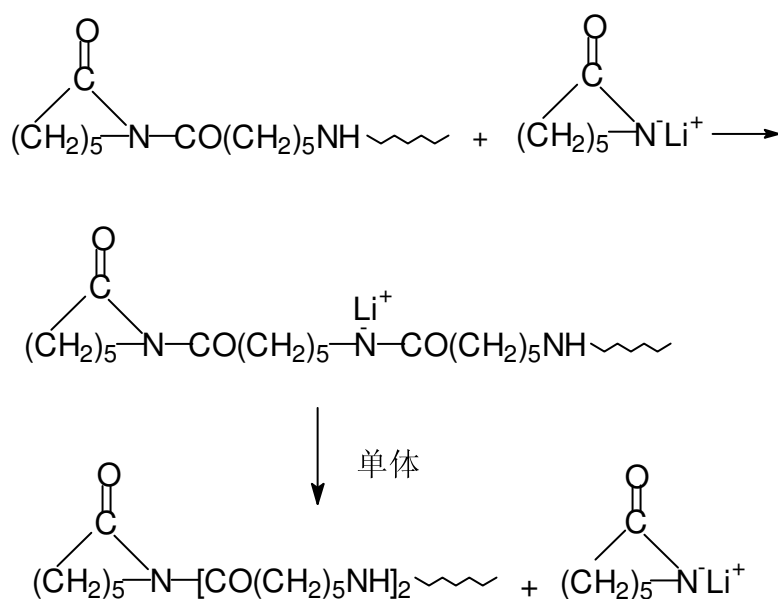
单体夺取质子，形成酰亚胺二聚体 N-(ϵ -氨基己酰基)己内酰胺，并再生出内酰胺负离子：



完成引发反应。

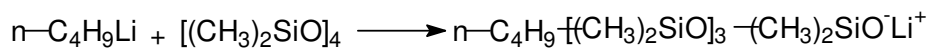
增长反应：

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：

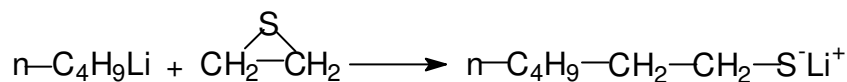


北化《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)

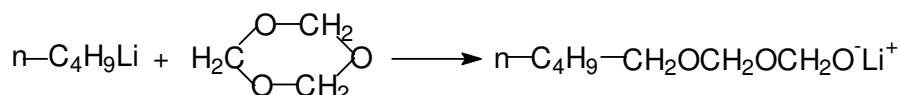
(c) 八甲基环四硅氧烷



(d) 硫化丙烯



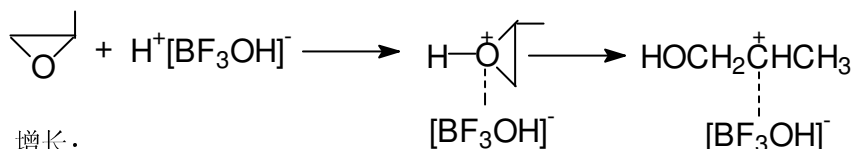
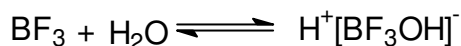
(e) 三氧六环



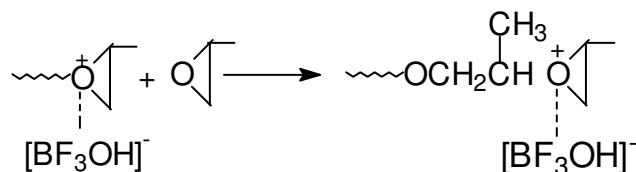
(2) 能够以 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 及 H_2SO_4 引发聚合的单体为：氧化丙烯、 ϵ -己内酰胺、 δ -戊内酰胺、八甲基环四硅氧烷、乙烯亚胺、硫化丙烯、三氧六环、氧杂环丁烷。具体如下：

(a) 氧化丙烯

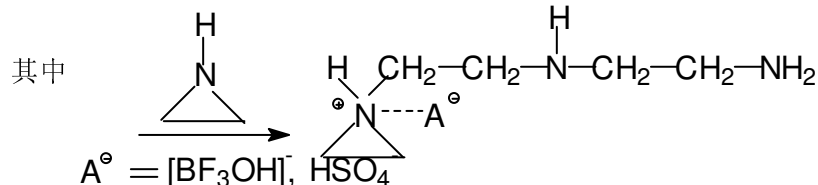
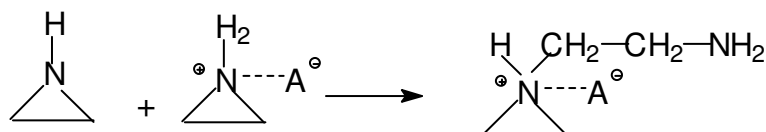
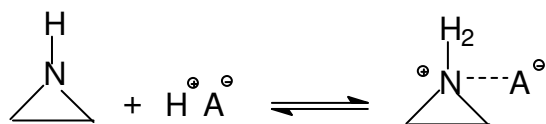
引发：



增长：

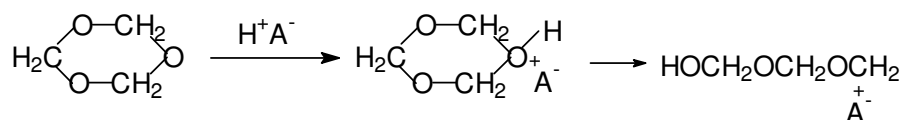


(b) 乙烯亚胺

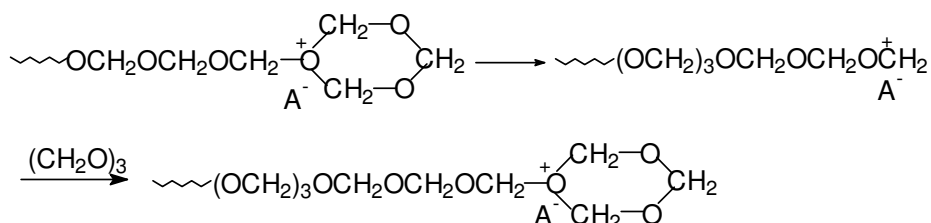


(c) 三氧六环

引发：



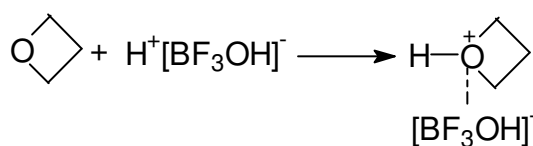
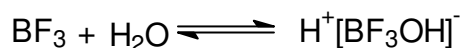
北化《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)
增长：



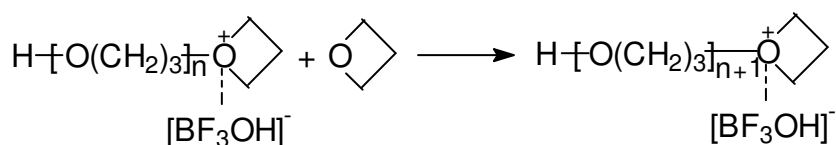
其中 $\text{A}^\ominus = [\text{BF}_3\text{OH}]^-, \text{HSO}_4^-$

(d) 氧杂环丁烷

引发：



增长：

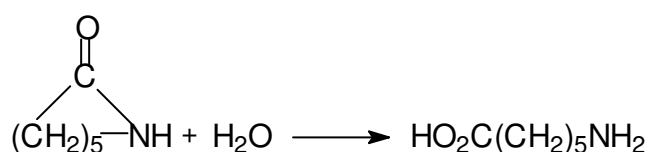


其他如硫化丙烯类似与氧化丙烯，有关 ϵ -己内酰胺、 δ -戊内酰胺、八甲基环四硅氧烷的引发聚合机理略。

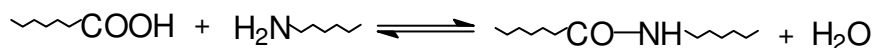
(3) 能够以 NaOC_2H_5 引发聚合的单体有氧化丙烯、八甲基环四硅氧烷、硫化丙烯、三氧六环等，具体引发聚合机理类似于前述 (1)。

(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：

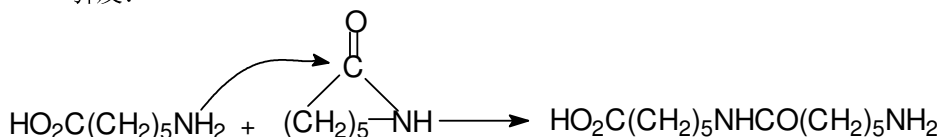


(b) 氨基酸本身的缩聚反应：

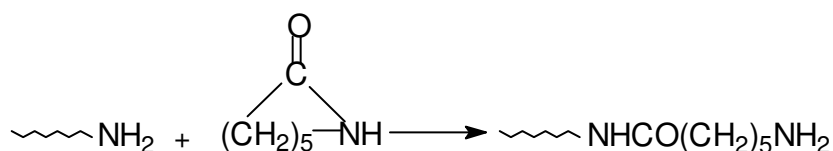


(c) 氨基对内酰胺的亲核进攻，引发的开环聚合反应：

引发：



增长：

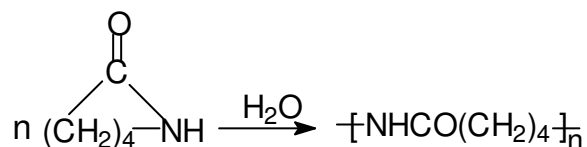


其中以开环聚合反应为主。

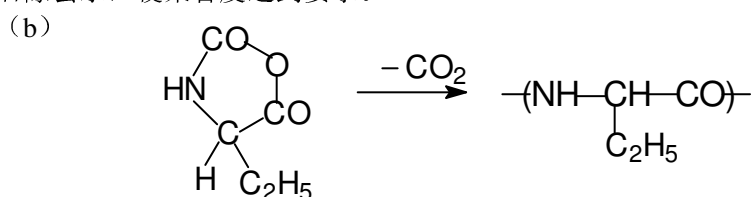
6. 给出合成下列各种聚合物所需的环状单体、引发剂和反应条件：

- (a) $\text{--[NHCO(CH}_2\text{)}_4\text{]}_n$
 (b) $\text{--[NH-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CO]}_n$
 (c) $\text{--[N(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)}_3\text{]}_n$
 (d) $\text{--[O(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{]}_n$
 (e) $\text{--[CH=CH(CH}_2\text{)}_2\text{]}_n$
 (f) $\text{--[Si(CH}_3\text{)}_2\text{O]}_n$

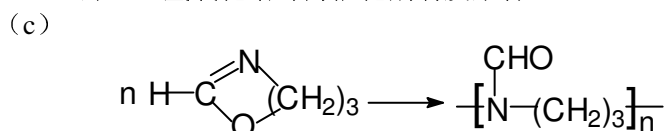
解：(a)



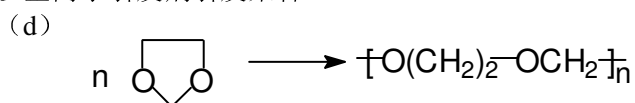
先将 5~10% 的单体水溶液在 250~270℃ 加热 12~24 小时以上，至转化率为 80~90%，然后除去水，使聚合度达到要求。



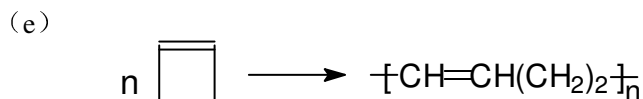
以胺、醇盐、氢氧化钠等为催化剂引发聚合。



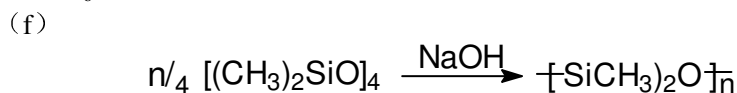
以正离子引发剂引发聚合。



以正离子引发剂引发聚合。



以 WCl_6 —烷基铝等为催化剂进行易位聚合。

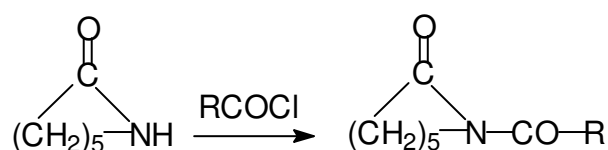


以强碱等引发负离子聚合。

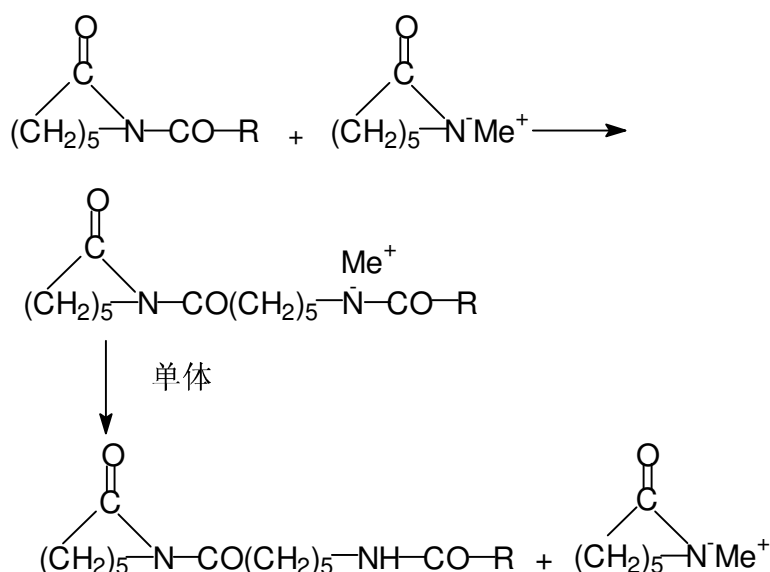
7. 在内酰胺的负离子聚合反应中，酰化剂和活化单体起什么作用？

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

酰化《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)



N-酰基内酰胺与活化单体（内酰胺负离子）反应，再同单体进行质子交换，形成新的活化单体，从而实现聚合链引发和增长：



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。

第七章 共聚合习题答案

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 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 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.

北化《物理化学》参与《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)

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 丁二烯-苯乙烯无规共聚物
- ② 马来酸酐-乙酸 2-氯烯丙基酯交替共聚物
- ③ 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物
- ④ 丁二烯-苯乙烯接枝共聚物

3.

① 动力学：五个假设，推导见书 199-200 页。

② 统计学：两个假设，推导见书 228-229 页。

4.

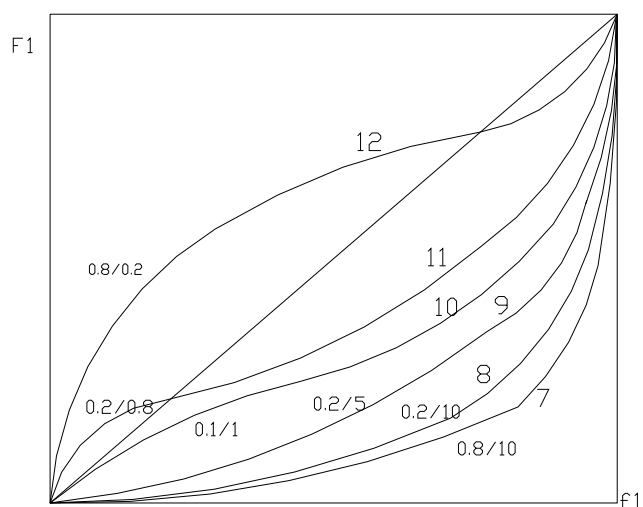
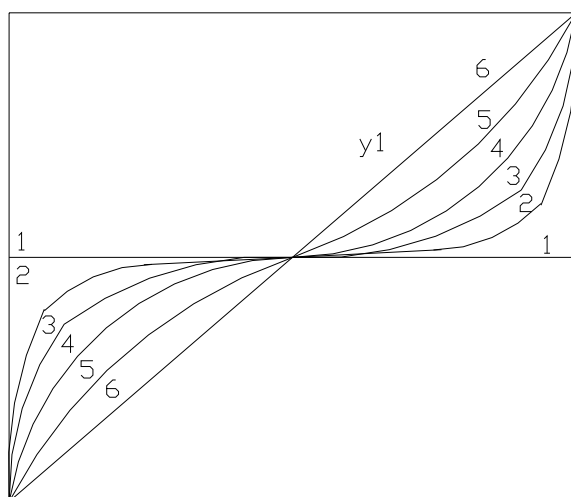
① $r_1=r_2=1$ ，理想恒比共聚， $d[M_1]/d[M_2]=[M_1]/[M_2]$ ， $F_1=f_1$ 。

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

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 $r_1r_2=1$ ，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.

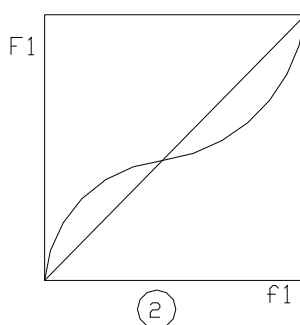
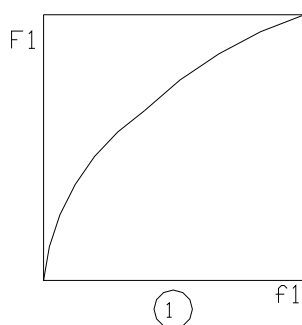


	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
r_1/r_2	0/0	0.1/0.1	0.2/0.2	0.5/0.5	0.8/0.8	1/1	0.1/10	0.2/10	0.2/5	0.1/1	0.2/0.8	0.8/0.2
$F_1(f_1=0.5)$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.09	0.098	0.17	0.35	0.4	0.6

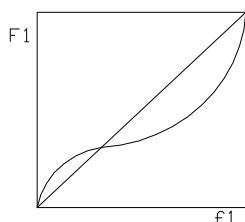
6.

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 问: $r_1<1$, $r_2<1$, $r_1r_2<1$, 属有恒比点的非理想共聚, 恒比点 $F_1(\text{恒})=0.107$ 。在恒比点处投料可得到组成均匀的共聚物。

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 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 问: 竞聚率: 单体自聚和共聚反应速率常数之比。

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 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 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 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, 但可与一取代的单体进行共聚。

④ 北化《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.6study.com)

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

② $M_1 \cdot$ 活性大于 $M_2 \cdot$ 。

③ 属非理想共聚。

④ 补加活泼单体 M_2 。

14.

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 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.

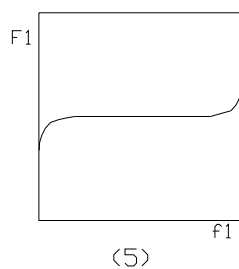
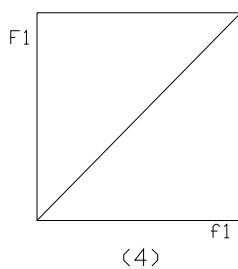
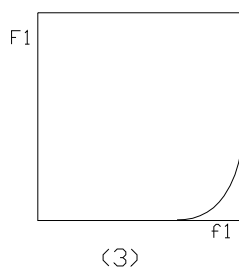
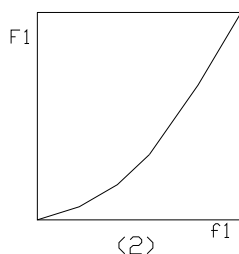
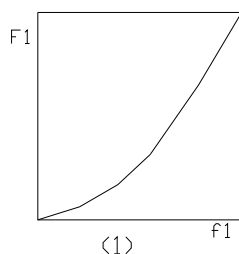
① Q 、 e 值相近，可以共聚。 $Q_2>Q_1$, M_2 的活性> M_1 。用 Q 、 e 值算出： $r_1=0.24$, $r_2=1.58$, $r_1r_2=2.38$ ，非理想非恒比共聚。

② 分析同①。计算出 $r_1=0.59$, $r_2=1.52$ 。

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 理想恒比共聚。

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



16.

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 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.

溶剂对物理化学的影响(有机化学)有研辅导全套教程请见:树学网(www.e-studybay.com)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。

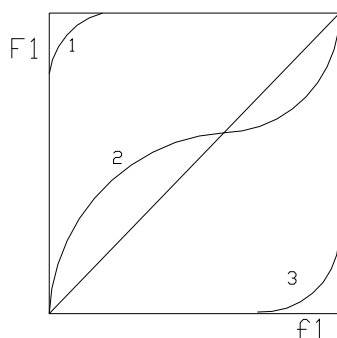
19.

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 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 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。

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

形成活性中心扩散入胶束进行增长。《物理化学》《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)

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 = 1.16×10^{18} 个分子/ml 水。

② 单体液滴数 = 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.

$$R_p = 2.34 \times 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$$

$$\bar{X}_n = 2.56 \times 10^5$$

8.

本体聚合： $R_p = 1.61 \times 10^{-5} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$ $\bar{X}_n = 3879$ 。

乳液聚合： $R_p = 7.3 \times 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$ $\bar{X}_n = 176000$ 。

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： $R_p = 0.97 \text{ mol/(L} \cdot \text{hr)}$ 。

方法三： $R_p = 0.97 \text{ mol/(L} \cdot \text{hr)}$ 。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

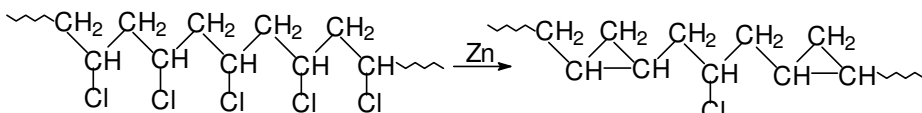
第九章 聚合物的化学反应习题答案

1. 讨论影响聚合物反应性的因素。

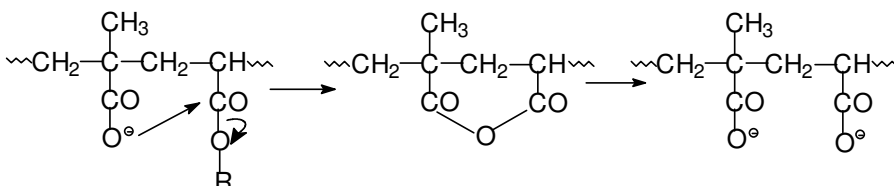
解：影响聚合物反应性的因素主要有物理因素和化学因素两大类。物理因素包括反应过程中溶解度的变化、聚合物的结晶性、空间位阻效应等，这些因素使得聚合物上的官能团在开始或反应过程中所处的环境不同，使得化学试剂进入各反应点的速度不同（扩散控速），从而使得官能团在空间和时间上具有不同的反应活性。化学因素主要包括邻位基团效应和几率效应。邻位基团效应是指相邻的官能团参与反应，使得功能基的反应活性增强或降低。几率效应是指在一些由相邻基团参与的不可逆反应中，由于反应几率的原因，使得中间的一些基团不能参与反应，造成各功能基的反应性不同。

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%：

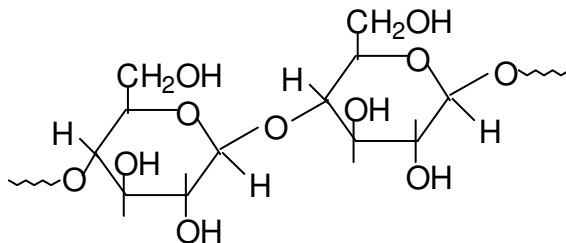


邻位基团效应：有些聚合物的反应中，相邻基团会对功能基的反应性产生影响，使其反应能力增加或降低。例如聚（甲基丙烯酸对-硝基苯基酯—co—丙烯酸）共聚物的水解反应，在中性介质中，高水解速率是由邻位羧基的参与引起的。羧基在形成负离子后，进攻邻近的酯基，形成酸酐，从而加速水解：

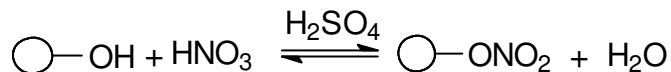


3. 纤维素经化学反应,能够合成部分取代的硝化纤维、醋酸纤维和甲基纤维素。写出反应式并说明用途。

解：纤维素的结构如下：

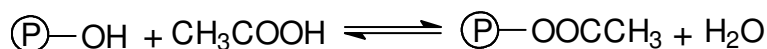


为简便起见，以 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{OH}$ 表示。纤维素的各种衍生物的合成反应如下：
硝化纤维：



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《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地 (www.e-studysky.com)

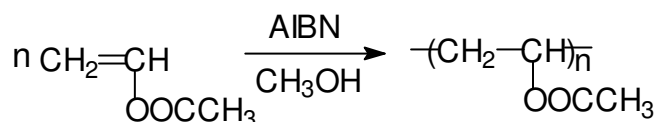


醋酸和醋酸酐在浓硫酸的存在下与纤维素反应，硫酸起催化、溶胀作用，酸酐起脱水作用。

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？

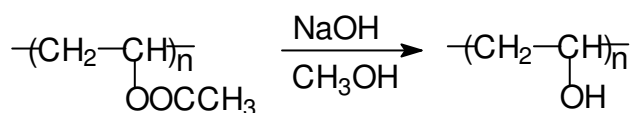
解：（一）合成维尼纶

（1）聚合



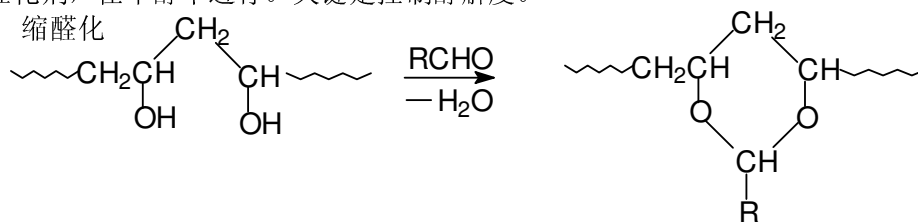
控制 C% 及 Mn（甲醇调节），尽可能地减少支化。

（2）醇解



碱为催化剂，在甲醇中进行。关键是控制醇解度。

（3）缩醛化

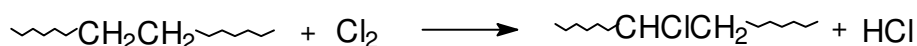


以酸为催化剂，在甲醛水溶液中进行。关键：缩醛化程度必须接近 90%。

（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%。

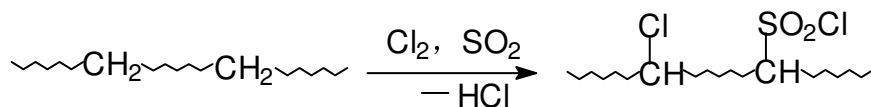
5. 写出聚乙烯氯化反应及氯磺化反应，说明产物的用途。

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。

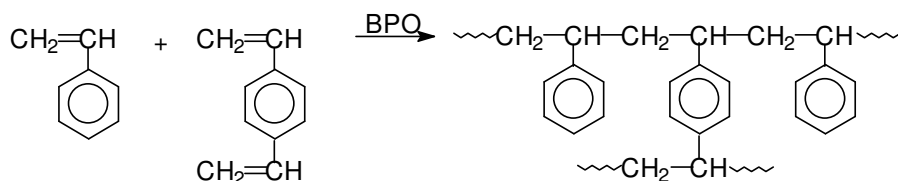
聚乙烯的氯磺化反应：



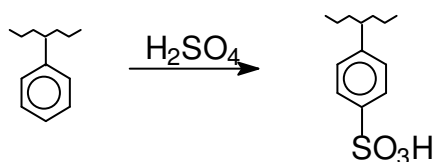
氯磺化聚乙烯为橡胶体，经金属氧化物如氧化铅等交联后得到的材料在高温下仍具有良好的力学性能、耐化学品、耐氧化，可用作衬垫和软管。

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。

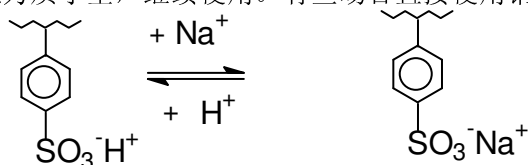
解：载体的合成：



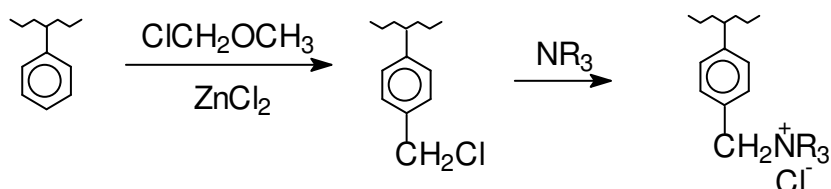
强酸型阳离子交换树脂：



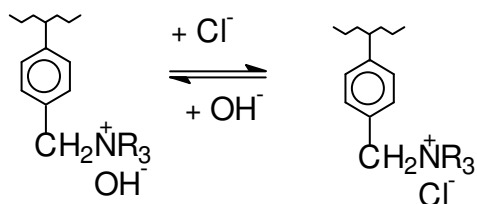
交换反应：强酸型阳离子交换树脂可以通过交换反应，将水溶液中的正离子如钙离子、镁离子、及铁离子等过渡金属离子吸附除去，达到净化水的目的。使用过的树脂还可以通过强酸再生，重新转化为质子型，继续使用。有些场合直接使用钠型的离子交换树脂。



强碱型阴离子交换树脂：



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。

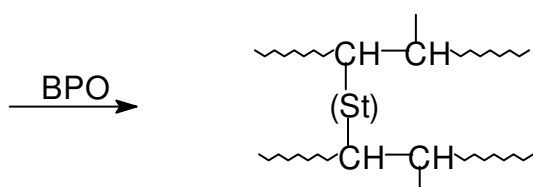
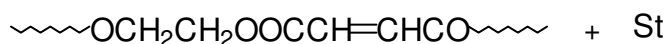


7. 下列聚合物采用哪一类反应交联

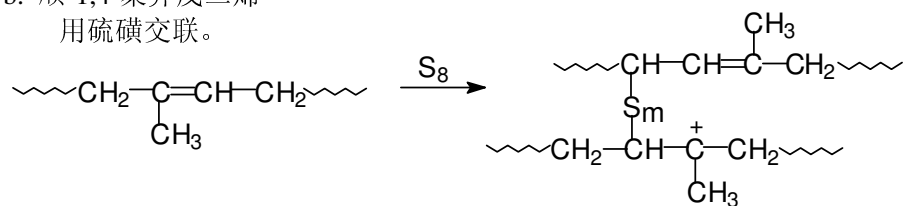
- 乙二醇与马来酸酐的聚酯
- 顺-1,4-聚异戊二烯
- 聚二甲基硅氧烷
- 聚乙烯
- 二元乙丙橡胶
- 聚肉桂酸乙烯酯

解：a. 乙二醇与马来酸酐的聚酯

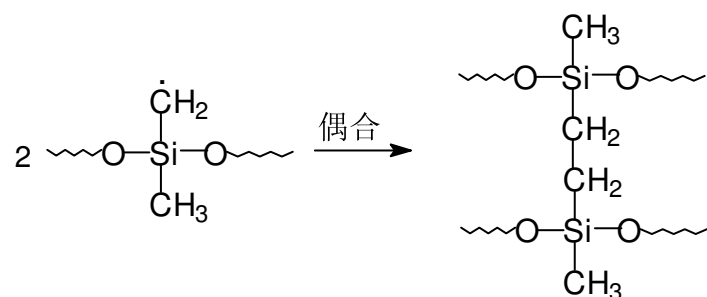
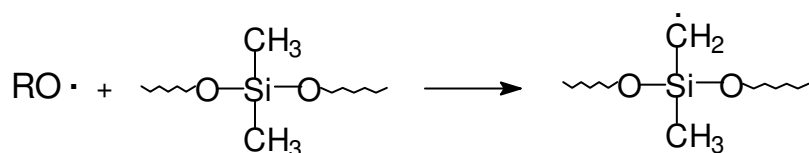
用苯乙烯作为交联剂，通过过氧化物引发。



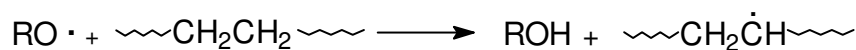
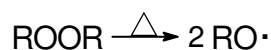
- b. 顺-1,4-聚异戊二烯
用硫磺交联。



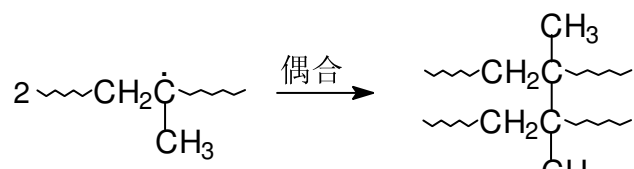
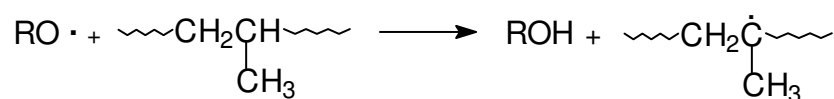
- c. 聚二甲基硅氧烷
用过氧化物交联。



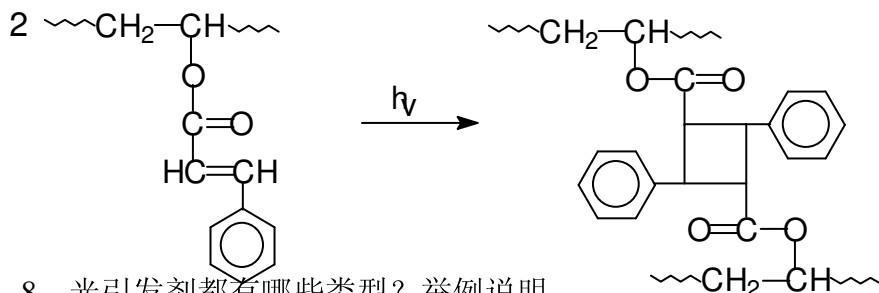
- d. 聚乙烯
用过氧化物交联。



- e. 二元乙丙橡胶
用过氧化物交联。

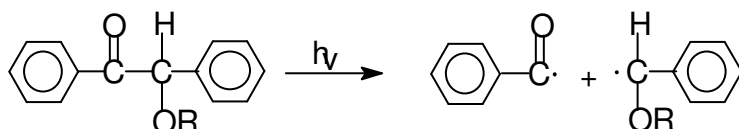


f. 聚肉桂酸乙烯酯
光交联。



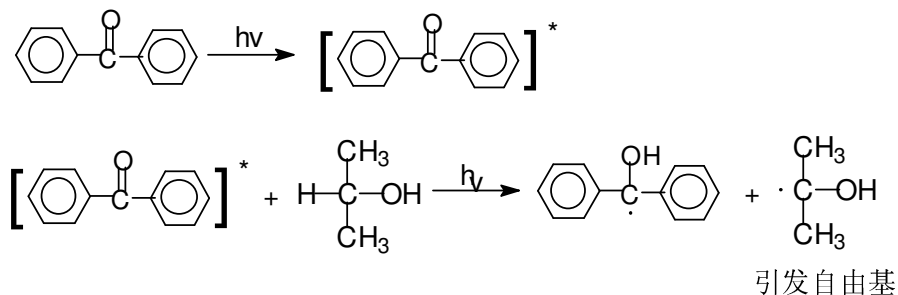
8. 光引发剂都有哪些类型？举例说明。

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：



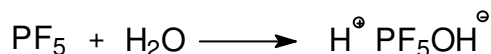
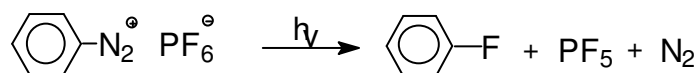
苯甲酰自由基上的孤电子不能离域到苯环上，因而活性高，能够引发自由基聚合；而苄基醚上的孤电子较为稳定，仅能引发一些聚合体系，更多的时候用来终止聚合。

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：



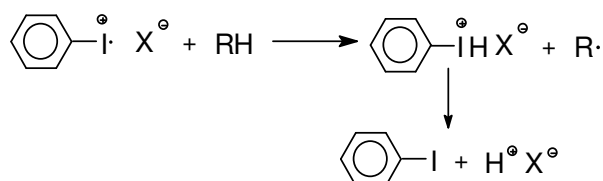
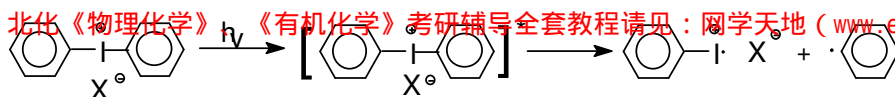
二苯甲酮自由基很稳定，仅能二聚成苯频哪醇，或参与终止反应，不能引发聚合。能引发聚合的是异丙醇自由基。

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、三芳基铊盐、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：



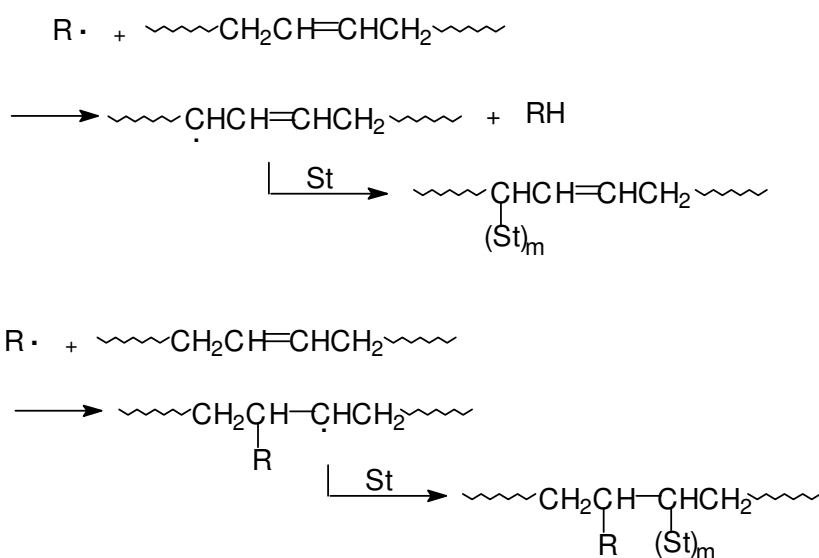
其中 $\text{H}^{\ominus} \text{X}^{\ominus}$ 可引发正离子聚合，而自由基 R^{\bullet} 及 Ph^{\bullet} 则引发自由基聚合。

9. 简述下列聚合物的合成方法

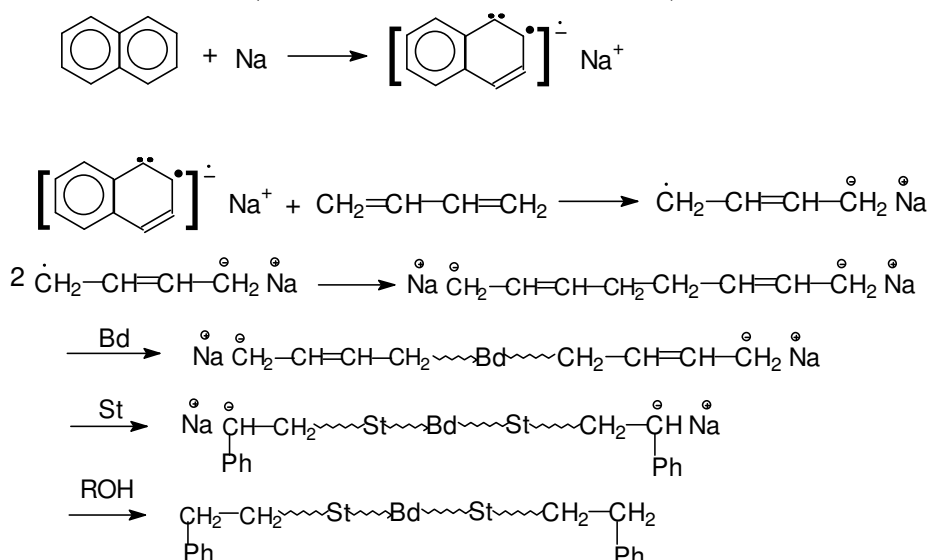
- 聚丁二烯接枝聚苯乙烯(抗冲聚苯乙烯)
- SBS 嵌段共聚物(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯热塑弹性体)
- 端羟基丁二烯型液体橡胶(遥爪聚合物)
- 聚(p-氯苯乙烯-b-异丁烯-b-p-氯苯乙烯)三嵌段共聚物

解：a. 聚丁二烯接枝聚苯乙烯(抗冲聚苯乙烯)

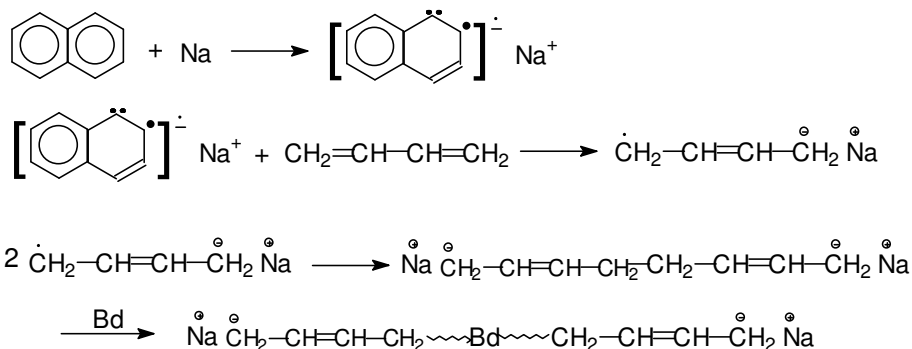
将聚丁二烯溶于苯乙烯单体中，以过氧化苯甲酰为引发剂，加热，St 的均聚和接枝共聚合同时发生。自由基通过 PB 上的提氢、转移反应，或直接打开双键，形成接枝点，引发接枝链：



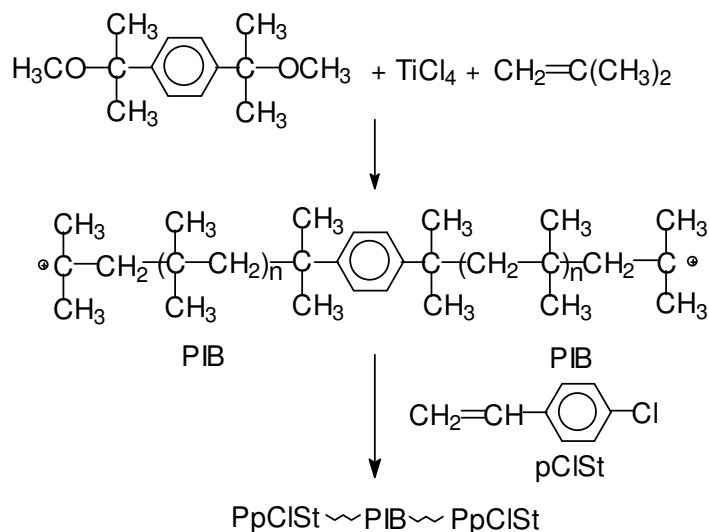
b. SBS 嵌段共聚物(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯热塑弹性体)



c. 端羟基丁二烯型液体橡胶(遥爪聚合物)



d. 聚(1,4-二氧杂-2,5-二噻吩)与丁二烯-Bd-聚(1,4-二氧杂-2,5-二噻吩)互嵌段共聚物



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°C), 如温度过高, 则有部分无规断链发生。(称为解聚)

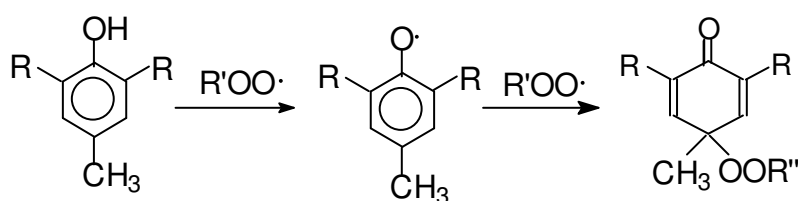
PE: 热解主要是无规断链, 断链形成的自由基易发生链转移反应, 几乎无单体产生。

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

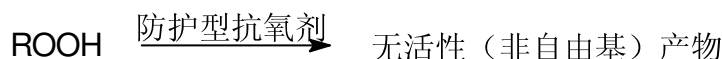
PVC: 受热时主要是脱 HCl, 形成带有烯丙基氯结构的聚合物, 进一步促使脱 HCl 反应的进行。

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。

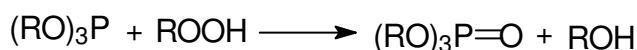
解: **连锁阻断型抗氧化剂** 这类抗氧化剂通常是一些位阻较大的酚类和芳香族仲胺类。例如酚类, 它与过氧自由基反应, 使过氧自由基终止, 酚本身变为酚氧自由基, 进一步变为醌型结构:



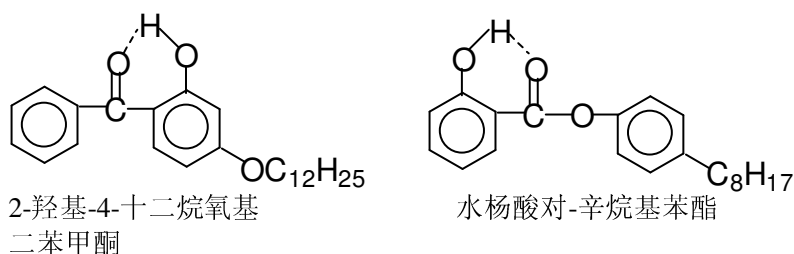
防护型抗氧剂 这类抗氧剂在热氧化降解的引发步骤发生作用，其过程可表示如下：



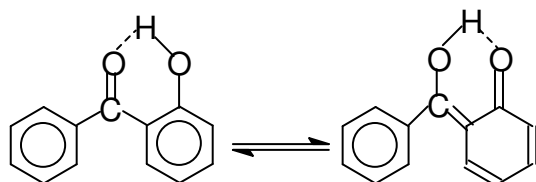
防护型抗氧剂通常是一些硫及磷的化合物，它们可以诱导氢过氧化物按非自由基的历程分解，不形成自由基，因此，该诱导机理不会产生新的氧化降解链。例如含磷化合物与氢过氧化物按非自由基机理反应，机理如下：



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：

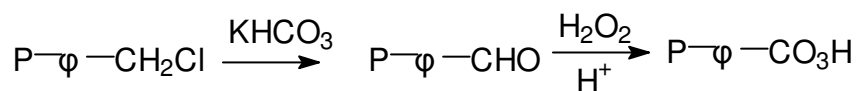


这些化合物中，邻位的羟基与羰基氧或氮之间形成六元环的氢键。紫外光可以通过光致互变异构，将能量转化为热量释放出去，避免聚合物的光降解：



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。