

## 测试（一）答案解析

### 一 填空题（30分，每一答案1.5分）

1、PET的中文名称是涤纶/聚对苯二甲酸乙二醇酯，结构式是 $[\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n$ ，

括号内的部分称重复单元、链节；由单体合成PET的聚合过程中随单体转化率增加聚合物分子量逐渐增加。

结构单元？由一种单体分子聚合进入重复单元

2、氯乙烯的链式聚合反应机理是自由基聚合，控制其产物分子量的手段是调节聚合反应温度；要降低自由基聚合合成PSt的分子量，可以采用提高引发剂浓度、降低单体浓度、提高反应温度、加入分子量调节剂等手段；

$$\frac{1}{\nu} = \frac{Rt}{R_p} = \frac{2(fk_dkt)^{1/2} [I]^{1/2}}{k_p[M]}$$

3、推导自由基聚合动力学方程时稳态假定的含义是自由基浓度处于稳定状态，自由基的生成速率等于自由基的消失速率；除稳态假定外，另外两个假定是等活性假定、聚合度很大假定；若某一单体的聚合动力学研究结果得 $R_p \propto [I]^{0.9}$ ，说明链终止机理为单击终止和双基终止并存；

4、出现自动加速现象时体系中的自由基浓度增加，聚合物的分子量增加/升高。

5、动力学链长  $\nu$  的定义是 每个活性中心从引发到活性消失期间所消耗的单体分子数；

当无链转移且偶合终止时， $\nu$  和  $X_n$  的关系为  $X_n = 2\nu$ 。

6、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯乙烯、四氟乙烯三种单体聚合热从大到小的顺序为 四氟乙烯 > 苯乙烯 >  $\alpha$ -甲基苯乙烯。

二、下列单体能否进行聚合？并指出聚合反应机理（17分，每一答案1.5分）

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$  能 自由基聚合、阴离子聚合

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$  能 自由基聚合、阴离子聚合

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$  不能聚合（自由基聚合）

$\text{CH}_2=\text{CHOR}$  能 阳离子聚合

$\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_3$  能 自由基聚合

$\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  自由基、阴离子、阳离子聚合（配位聚合）

$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{-OH}$  能 缩合聚合或逐步聚合（自由基聚合）

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$  能 阴离子聚合

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$  能 配位聚合

理解  
有误

### 三、简答题（18分）

1、自由基聚合引发剂活性的判断依据有哪几个？引发剂的引发效率常低于1.0，主要的原因有哪些？（12分）

答：引发剂分解速率常数（ $k_d$ ）、引发剂分解活化能（ $E_d$ ）、半衰期（ $t_{1/2}$ ）、残留分率（ $[I]/[I]_0$ ）；

诱导分解、笼蔽效应。

2、简述自由基本体聚合中自动加速现象产生的原因。（6分）

均相体系：随转化率增加，体系粘度增加，妨碍了大分子链自由基的扩散运动，降低了两个链自由基相遇的几率，导致链终止反应速率常数随粘度的不断增加而逐步下降；另一方面，体系粘度的增加对小分子单体扩散的影响并不大，链增长反应速率常数基本不变。粘度增加总的结果是使（ $k_p/k_t^{1/2}$ ）值加大，由于聚合反应速率与（ $k_p/k_t^{1/2}$ ）值成正比，因而出现了自动加速现象。由于这种自动加速主要是因体系粘度增加引起的，因此又称凝胶效应。

非均相体系：反应形成的聚合物一开始就从体系中沉析出来，链自由基被埋在长链形成的无规线团内部，阻碍了双基终止。这种沉淀效应对双基终止的抑制效果远大于凝胶效应。

#### 四、计算题（29分）

MMA在60℃以BPO为引发剂在苯中进行溶液聚合，已知 $t_{1/2}=48\text{hr}$ ，甲基丙烯酸甲酯在60℃下的 $k_p^2/k_t=1\times 10^{-2}\text{L/mol}\cdot\text{s}$ ， $C_M=1.91\times 10^{-4}$ ， $f=0.80$ ，60℃下MMA的链自由基85%是歧化终止，15%是偶合终止。如果起始投料量总为100ml溶液，其中含20g甲基丙烯酸甲酯和0.1gBPO，试求：

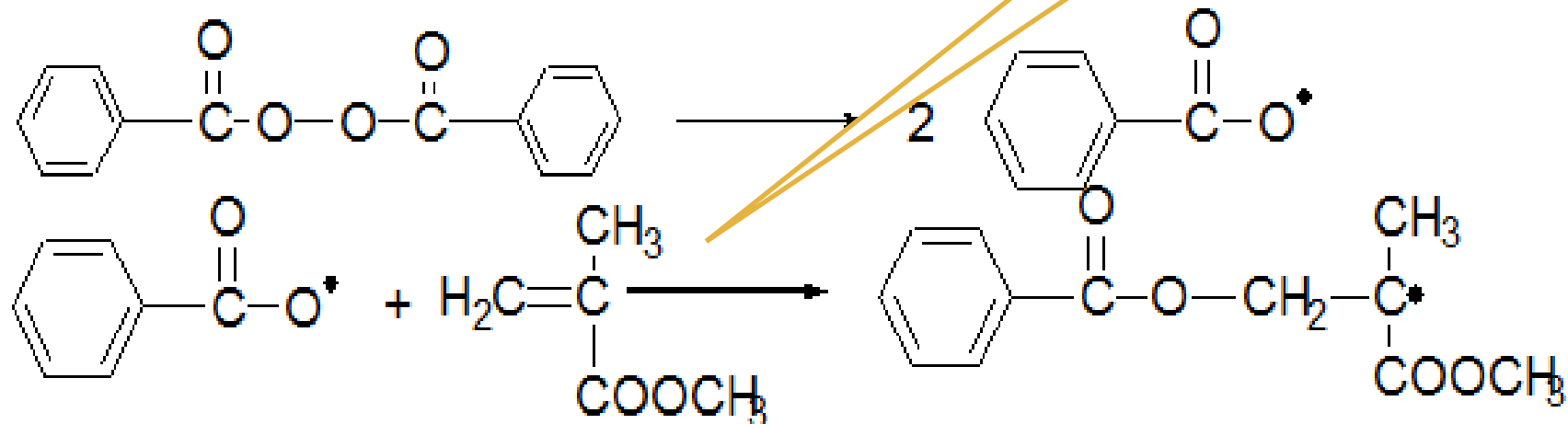
聚合

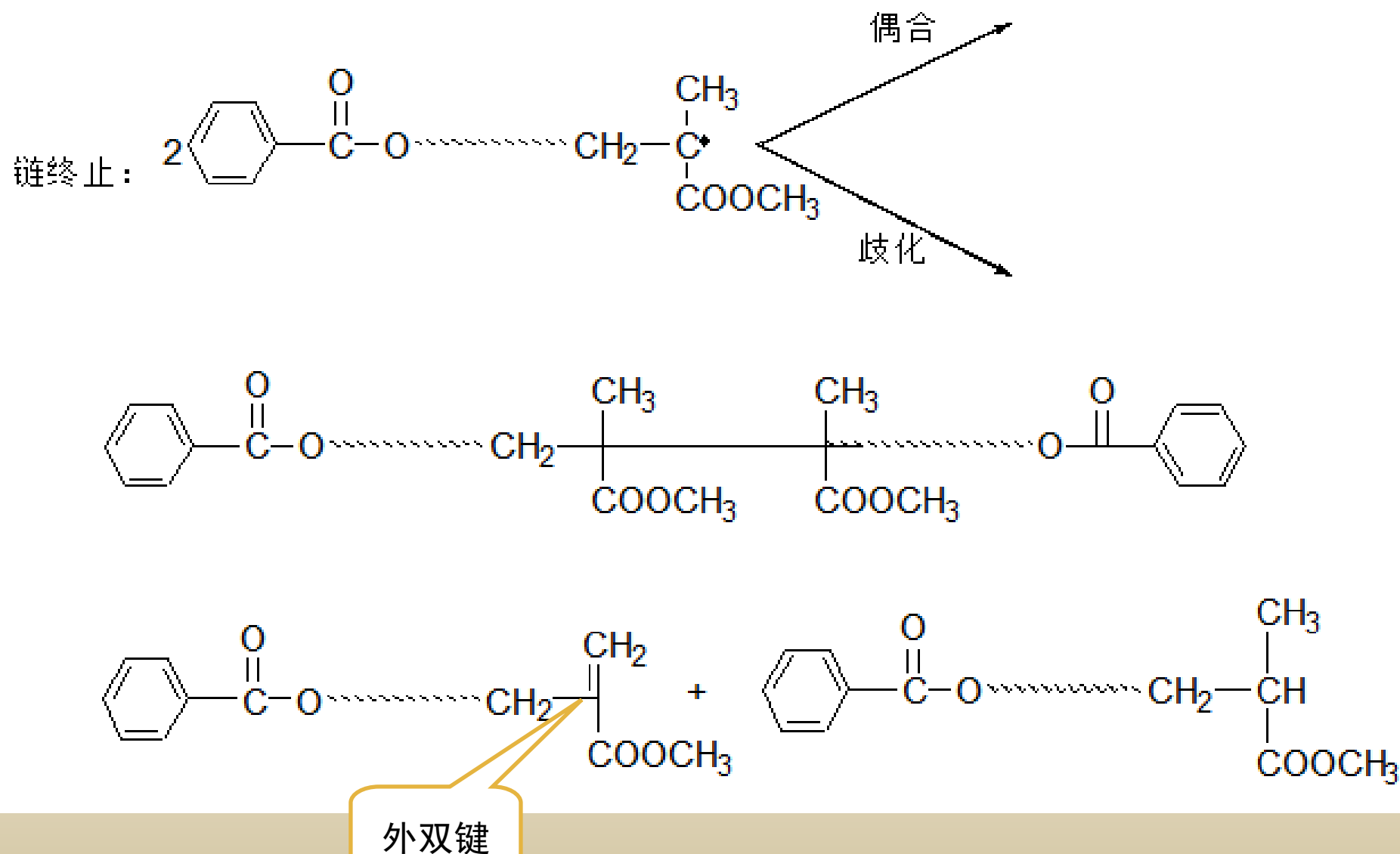
- （1）写出聚合的链引发、链终止基元反应式（8分）。
- （2）反应初始瞬间生成的聚合物的数均聚合度（17分）。
- （3）如果聚合前体系中不小心引入少量氧气，分析对聚合会有什么影响？如果引入少量N,N-二甲基苯胺，对聚合又会有怎样的影响？（10分）

(1) 写出聚合的链引发、链终止基元反应式

(1) +

链引发:





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)

(2) 反应初始瞬间生成的聚合物的数均聚合度

$$(2) \frac{1}{\bar{X}_n} = (C/2 + D) \frac{R_t}{R_p} + C_M \quad \text{或其他两种形式的公式}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \left( \frac{C}{2} + D \right) \cdot \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M$$

$$\frac{1}{\nu} = \frac{R_t}{R_p} = \frac{2(fk_d k_t)^{1/2} [I]^{1/2}}{k_p [M]}$$

$$\nu = 869$$

$$R_p = k_p \left( \frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M] = 2.302 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{L} \cdot \text{s}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = (0.15/2 + 0.85) \times 1.15 \times 10^{-3} + C_M$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = 1.255 \times 10^{-3} \rightarrow \bar{X}_n = 797$$



(3) 如果聚合前体系中不小心引入少量氧气，分析对聚合会有什么影响？如果引入少量N,N-二甲基苯胺，对聚合又会有怎样的影响？

聚合反应温度为60度，少量氧气引入体系，此时氧气是自由基聚合的阻聚剂，可使聚合体系出现诱导期，诱导期后，聚合开始进行；

如果引入少量N,N-二甲基苯胺，此时N,N-二甲基苯胺与BPO间构成氧化还原引发体系，引发反应活化能大为降低，自由基产生速率快，聚合速率会加快；60度下聚合速率也可能过快，自动加速现象可能出现早；也可能由于前期引发剂分解过快，导致聚合后期出现死端聚