

1、聚合物 合单元， 的结构单元，复 2、高分子化合物（又称聚合物）其分子量一般在多大范围内___。 3、聚合物按大分子主链的化学组成可分___、___、___和___。 4、按聚合物材料性能及用途进行分类，一般可分为___、___、___三大类。 根据聚合物主链所含元素，又可将聚合物分为：___、___、___。 5、按单体和聚合物在组成和结构上发生变化聚合反应可为：___、___。按聚合 机理聚合反应可分为：___、___。 6、聚乙烯的结构单元为___，此结构单元又可以称为___ 7、尼龙-66 的单体是___、___。 8、合成天然橡胶单体是___。 9、无定型高聚物的物理状态及力学性质随温度而变，其中 T_g 是：___； T_f 是：___。而在结晶高聚物中 T_m 是：___。 10、___和___是评价聚合物耐热性的重要指标。 11、缩聚中的副反应：___、___、___。 12、线形缩聚相对分子质量的控制手段有___、___、和___。 13、单体浓度对成环或线性缩聚倾向也有影响，___有利于成环，___有利于 线性缩聚。 14、等摩尔的乙二醇和对苯二甲酸进行缩聚反应，反应程度 $P=0.95$ 时的数均聚合度___。 15、线形缩聚的核心问题是___；体形缩聚的关键问题是___ 所有缩聚反应 共有的特征是___ 16、逐步聚合法有熔融缩聚和___、___、___等四种。 17、合成涤纶聚酯的单体主要为___、___。 聚合制得 18、运用酯交换法合成涤纶聚酯的步骤为___、___、___。 19、涤纶的化学名称为___，它是由单体对苯二甲酸、___，经 20、合成纤维的第一大品种为___，第二大类合成纤维为___。 21、酚醛反应形成酚醛无规预聚物的条件是___形成结构预聚物的条件是___。 22、线性缩聚机理特征：___、___。 23、___是缩合聚合反应的简称，是指带有官能团的单体经许多次的重复缩合 反应而逐步形成聚合物的过程，在机理上属于___，参加反应的有机化合物含 有 两个以上官能团。的。工业上生产涤纶比较成熟的技术是先使对苯二甲酸___、然后___，最后缩聚。、___、___。 24、对于可逆平衡缩聚反应，到反应后期往往要在高温高真空下进行，目的是为了___。 25、从聚合机理看，PS 属于___聚合，尼龙-66 属于___聚合，此外还有加成反应和开环聚合，前者如___，后者如___。 26、单体结构影响对聚合类型的选择，氯乙烯只能进行___，异丁烯只能进行___，丙烯可选择___，而甲基丙烯酸甲酯可以进行___和___。 27、由于苯环的共轭结构，苯乙烯可以采用___聚合、___聚合、___聚合得到聚合物。 28、自由基聚合规律是转化率随时间而___，延长反应时间可以提高___。缩聚反应规律是转化率随时间___，延长反应时间是为了___。 29、引发剂引发自由基聚合，如欲提高聚合物的分子量，可以___（升高或降低）聚合温度，或___（升高或降低）引发剂浓度。 30、在自由基聚合和缩聚反应中，分别用___和___来表征聚合反应进行的 深度。 31、本体聚合应选择___引发剂、乳液聚合应选择___引发剂 32、引发剂引发的自由基聚合体系中，影响聚合速率的因素是___、___、___和___。 33、引发剂损耗原因：___、___。 34、推导微观聚合动力学方程，作了 4 个基本假定是：___、___、聚合度很大、链转移反应无影响。 35、自动加速现象主要是___增加引起的，又称为___；加速的原因可以由链 终止受___控制来解释。 36、本体聚合至一定转化率时会出现自动加速现象，这时体系中的自由基浓度 $[M\cdot]$ 和自由基寿命 τ 的变化为___。 37、___、___是影响聚合速率和分子量的两大因素 38、甲基丙烯酸甲酯本体聚合，当转化率较高时，会出现聚合反应速率___这种现象又称为___，产生这种现象的原因是___。 39、苯乙烯本体聚合初期___考虑自动加速现象，而甲基丙烯酸甲酯本体聚合 初期___考虑自动加速现象（均填需要/不需要） 40、自由基聚合体系中“双基终止”是指___、和___。 41、自由基的链终止反应中，温度对其有很大影响，低温有利于___高温有利于___。 42、原子转移自由基聚合最大的优点是适用单体范围___，聚合条件___，可以合成___，___，___，___和___共聚物。 43、在自由基聚合中，随反应时间的增加，转化率___，而分子量___；

在缩聚反应中,随反应时间的增加,转化率_____,而分子量_____。44、根据共聚物大分子链中单体单元的排列顺序,共聚物分为____、____、____和____。45、共聚中控制聚合物平均组成的方法____、____。46、竞聚率的物理意义是____,对于 $r_1=r_2=1$ 的情况,称为____, $r_1=r_2=0$, r 称____,而 $r_1<1$ 和 $r_2<1$ 时,共聚组成曲线存在恒比点,恒比点原料组成公式为____。47、从竞聚率看,理想共聚的典型特征为____。48、1-M2 两单体共聚, $r_1=0.75$, $r_2=0.20$ 。Mr 其共聚曲线与对角线的交点称为____。若 $f_{10}=0.80$,随共聚进行到某一时刻,共聚物组成为 F1,单体组成为 f1,则 f1_____f1, F1_____F1 (大于或小于)。49、单体的相对活性习惯上用_____判定,自由基的相对活性习惯上用_____判定。在 Q-e 值判断共聚行为时,Q 代表____, e 代表____。50、聚苯乙烯是_____终止、聚甲基丙烯酸甲酯是_____终止、聚氯乙烯是_____终止 51、苯乙烯连续本体聚合的散热问题可由____、____来克服。52、生产聚甲基丙烯酸甲酯时一般先做成甲基丙烯酸甲酯的预聚体,然后再进行浇模,这样一则减少____,二则预聚体具有一定的____,在采用夹板式模具时不会产生液漏现象。53、溶液聚合就是将____,____溶于溶剂中成为____,然后____。54、悬浮聚合体系一般由____、____、____、____等四部分组成。55、悬浮聚合的基本配方是____,影响颗粒形态的两种重要因素是____。乳液聚合的配方是单体____。56、阳离子交换树脂的制备的实验,采用_____聚合方法,反应温度控制在____,加入 PVA 作为作用是____。57、乙酸乙烯酯乳液聚合的机理与一般乳液聚合相同。采用_____为引发剂,最常用的乳化剂是____。58、乳液聚合中,经典理想体系的组成为:____、____、____、____。59、在自由基聚合中,具有能同时获得高聚合和高相对分子质量的实施方法为____。60、在作乙酸乙烯酯的乳液聚合实验时,单体的加入是用____分两次缓慢滴加的。61、乳液聚合的最简单的配方主要由____、____、____、____四部分组成。62、乳液聚合的特点是可同时提高____和____,原因是____。63、乳液聚合体系主要由____、____、____和____等四组份构成,其聚合场所为____,聚合过程分为____、____、____三个阶段 64、乳液聚合中,单体液滴的尺寸取决于____和____。65、乳液聚合中,单体和乳化剂处在____、____和____三相中。66、乳液聚合的三种成核机理:____、____和____。67、常见的聚合方法主要有____、____、____和____。强碱等 68、离子聚合包括____、____和____等三类。69、阴离子聚合的引发体系有碱金属、碱金属配合物 70、阳离子聚合的反应温度一般都____,这是因为____。71、阳离子聚合的机理特征为____;动力学特征是____。72、阳离子聚合的特点是____,阳离子必须在____的温度下进行,原因是____。73、自由基聚合的特征____,阳离子的聚合特征是____,阴离子的聚合特征是____。74、离子聚合时,活性种离子和反离子可有____、____、____三种结合方式,并处于平衡,溶剂极性增大,聚合速率将____。75、合成高聚物的几种聚合方法中,能获得最窄的相对分子质量分布的是____ 76、聚合物的立体异构可有____和____两种类型。竞聚率的物理意义是____,对于 $r_1=r_2=1$ 的情况,称为____, $r_1=r_2=0$, 称为____。77、凡能获得立构规整性聚合物的聚合反应,都称为____,采用 Ziegler-Natta 引发剂所得的聚合物通常是____,也可以是____。78、Ziegler-Natta 引发剂的主催化劑为____;举例如____;助催化劑为____;举例如____。79、二烯烃配位聚合的引发剂大体分为____,____,____三类。80、丙烯配位聚合时,一般选用____作为引发体系,而乙烯聚合时则选用____为引发体系。81、从热力学角度,三四元环单体聚合的主要推动力是____;从动力学角度,杂环单

体聚合能力比环烷烃单体_____（高或低）。 82、配位聚合引发剂的指标是：_____, _____。 83、响环张力的三大因素：_____, _____, _____。 84、环氧丙烷阴离子开环聚合与环氧乙烷的差在：_____, _____。 85、己内酰胺可用水、酸或碱来引发开环，分别按_____、_____和_____机理进行聚合 86、苯乙烯和二乙烯基苯的共聚物是离子交换树脂的母体，在苯环上引入_____基团成为阳离子交换树脂，引入_____，再引入_____，成为阴离子交换树脂 87、聚合物的化学反应中聚合度变大的反应主要有____、____、____、____。 88、热降解可发生多种反应,最主要的是____、____、____反应。 89、聚合物的降解反应有_____等，降解方式有_____, _____和 _____, _____。

答案 1、2、104~106 3、碳链聚合物、杂链聚合物、元素有机聚合物和无机聚合物 4、塑料、橡胶、纤维、碳链聚合物、杂链聚合物、元素有机聚合物 5、缩聚反应、加聚反应 6、7、己二酸、己二胺 8、异戊二烯 9、玻璃化转变温度、粘流温度、熔点 10、玻璃化温度、熔点 11、消去反应、化学降解、链交换反应 12、加入单官能团的单体、进行端基封锁和控制反应官能团加入的当量比。 13、低浓度、高浓度 14、20 15、对分子质量的影响因素和控制、凝胶点的控制、逐步特性 16、溶液缩聚、固相缩聚、界面缩聚 17、对苯二甲酸、乙二醇 18、甲酯化、酯交换、终缩聚 19、聚对苯二甲酰乙二醇酯、乙二醇、线性缩聚、甲酯化、酯交换 20、涤纶聚酯、聚酰胺-66 21、碱催化而且醛过量、酸催化而且酚过量 22、逐步、可逆 23、缩聚反应、逐步聚合 24、脱除小分子，使反应向正方向移动，提高产物分子。 25、连锁、逐步、聚氯乙烯、聚环氧乙烷 26、自由基聚合、阳离子聚合、配为聚合、自由基聚合、阴离子聚合 27、自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合 28、增高、转化率、无关、提高聚合度 29、降低、降低 30、单体的转化率、和反应程度 连锁聚合反应、逐步聚合反应，，单体单元、重复单元、链节 31、油溶性、引发剂、乳液聚合应选择、水溶性 32、单体浓度、引发剂浓度、聚合温度、引发剂分解活化能 33、诱导分解、笼蔽效应 34、等活性理论、稳态假设 35、玻璃化转变温度、粘流温度、熔点 36、 $[M]$ 增加， τ 延长 37、引发剂、温度 38、自动加速现象、凝胶效应、体系粘度增大、终止反应受扩散变慢所控制； 39、不需要、需要 40、偶合终止、和歧化终止 41、偶合终止、歧化终止 42、广、温和、无规、嵌段、接枝、星形、梯度 43、增大、增大、不变、增大 44、无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物 45、控制转化率的一次投料比、补加活泼单体 46、均聚和共聚链增长速率常数之比、理想恒比共聚、交替共聚、 $[M1]/[M2]=(1-r2)/(1-r1)$ 47、 $r1 r2 = 1$ 48、恒比点、小于、小于 49、竞聚率倒数、 $K12$ 、共轭效应、极性效应 50、偶合、歧化、向单体转移 51、预聚、后聚合两段 52、体积收缩、粘度 53、引发剂、单体、均相、加热聚合 54、单体、水、油溶性引发剂、分散剂 55、水、单体、分散剂、油溶性引发剂，分散剂和搅拌，水、水溶性引发剂、水溶性乳化剂。 56、悬浮、80~85℃、分散剂 57、过硫酸盐、聚乙烯醇 58、难溶于水的单体、水溶性引发剂、水溶性乳化剂、去离子水 59、乳液聚合 60、滴液漏斗 61、单体、水、水溶性引发剂、水溶性乳化剂 62、聚合速率、聚合度、两者都与胶粒数呈一次方的正比关系 63、单体、引发剂、水和乳化剂，胶粒内，增速期、恒速期、减速期 64、乳化剂浓度、搅拌强度 65、水溶液、胶束和液滴 66、胶束成核、水相成核和液滴成核 67、本体聚合、溶液聚合、悬液聚合、乳液聚合 68、阳离子聚合、阴离子聚合、配位阴离子聚合 69、碱金属、碱金属配合物、强碱 70、是在低温下进行，向单体转移是主要的链终止方式 71、快引发、快增长、难终止；低温高速，高分子量 72、链增长中有重排反应、较低、温度较低使聚合速率提高 73、慢引发，快增长，速终止快引发；

快增长，难终止，易转移；快引发，慢增长，易转移，无终止。 74、共价键、离子对、自由离子、增大 75、阴离子聚合 76、均聚增长能力和交叉增长能力之比，恒比共聚，交替共聚 77、等规聚合、规整的、不规整的 78、第 IV 副族到第 VII 副族的过渡金属元素化合物； TiCl_3 。第 I 到第 III 主族 金属的化合物； $\text{Al}(\text{Et})_3$ 。 79、Ziegler 型、 α -烯丙基型、烷基锂型 80、 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 、 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 81、角张力、高 82、等规度、聚合活性 83、环的大小、环上取代基、构成环的元素 84、开环方式、链转移 85、逐步、阳离子和阴离子 86、磺酸根基团、氯甲基、季铵基团， 87、交联、嵌段、接枝、扩链 88、解聚、无规断链、取代基脱除 89、化降解、热降解、力化学降解、化学降解

23. 在一溶液聚合体系中，某单体浓度 $c(\text{M})=0.2\text{mol/L}$ ，某过氧化物引发剂浓度 $c(\text{I})=4.0\times 10^{-3}\text{mol/L}$ ， 60°C 进行自由基聚合。已知 $k_t=1.45\times 10^3\text{L/mol}\cdot\text{s}$ ， $k_c=7.0\times 10^7\text{L/mol}\cdot\text{s}$ ， $f=1$ ，引发剂半衰期 $t_{1/2}=44\text{h}$ 。

- (1) (6 分)求初期聚合速率 R_p ?
- (2) (4 分)初期动力学链长 ν ?
- (3) (4 分)当转化率达 50%时所需的时间?

24. 单体溶液浓度 $c(\text{M})=0.2\text{mol/L}$ ，过氧化物引发剂浓度 $c(\text{I})=4.0\times 10^{-3}\text{mol/L}$ ，在 60°C 下加热聚合。如引发剂半衰期为 $t_{1/2}=44\text{h}$ ，引发剂效率 $f=0.8$ ， $k_t=145\text{L/mol}\cdot\text{s}$ ， $k_c=7.0\times 10^7\text{L/mol}\cdot\text{s}$ ，欲达到 50%转化率，需多长时间?

28. 以硫酸为引发剂，使苯乙烯在惰性溶剂中聚合。若 $k_t = 7.6 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ ，自发链终止速率

常数 $k_i = 4.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ，向单体链转移的速率常数 $k_{tr} = 1.2 \times 10^{-1} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ ，反映体系

中的单体浓度为 200 g/L 。计算聚合初期聚苯乙烯的分子量。

29. 100 毫升无阻聚物存在的甲基丙烯酸甲酯中，加入 0.0242 克过氧化二苯甲酰，并在 60°C 下聚合。反应 1.5 小时后得到聚合物 3 克，用渗透压法测得其分子量为 831500（已知 60°C 下 BPO 的半衰期为 48 小时，引发效率为 0.81， C_i 为 0.02， C_M 为 0.1×10^4 ，甲基丙烯酸甲酯的密度为 0.930 g/ml ）。试求

- (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。

32. 以 BPO 为引发剂, 60°C 时引发苯乙烯聚合, 已知苯乙烯 $0.887\text{g}/\text{cm}^3$, 引发剂用量为单体量的 0.108% , 引发剂效率为 $f=0.8$, 产物聚合度为 2800, 聚合速率为 $0.282 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{L}$ 在体系中自由基寿命 $\tau = 0.86$ 秒, 试求欲达到 50% 转化率时, 需要多少时间?

33. 25°C 在 THF 中, 用 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 作为引发剂引发丙烯腈聚合, 已知单体浓度 $0.95\text{mol}/\text{L}$, 引发剂浓度为 $0.005\text{mol}/\text{L}$, 总体积为 1L 。

- 1) 若反应到 $3/4$ 时用 36mg 水终止, 求水终止的聚合物的平均分子量
- 2) 若聚合 5s 时, 单体浓度为 $6.28 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{L}$, 求 10s 时聚合速率和聚合度

35. 已知过氧化二苯甲酰在 60°C 的半衰期为 48 小时, 甲基丙烯酸甲酯在 60°C 的 $k_p^2 / k_t = 1 \times 10^{-2}\text{l} (\text{mol} \cdot \text{s})$ 。如果起始投料量为每 100ml 溶液 (溶剂为惰性) 中含 20 克甲基丙烯酸甲酯和 0.1 克过氧化苯甲酰, 试求

- (1) 10% 单体转化为聚合物需多少时间?
- (2) 反应初期生成的聚合物的数均聚合度 (60°C 下 85% 歧化终止, 15% 偶合终止, f 按 1 计算)。

38. 将 $1.0 \times 10^{-3}\text{mol}$ 萘钠溶于四氢呋喃中, 然后迅速加入 2.0mol 的苯乙烯, 溶液的总体积为 1L 。假如单体立即均匀混合, 发现 2000 秒钟内已有一半单体聚合, 计算在聚合了 2000 秒和 4000 秒时的聚合度。

39. 把 $2.0 \times 10^{-3}\text{mol}$ 的萘钠溶于 THF 中, 然后迅速加入 1mol 的苯乙烯, 溶液的总体积为 1L 。假设单体立即均匀聚合, 发现 2000 秒钟内已有一半单体聚合, 计算: (1) 聚合速率常数 k_p ; (2) 在聚合了 2000 秒和 4000 秒时的聚合度

23. 解: (1) 根据题意 $c(\text{M})=0.2\text{mol/L}$, $c(\text{I})=4.0\times 10^{-3}\text{mol/L}$

由 $t_{1/2} = 44\text{h}$, 可得

$$k_d = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{44 \times 3600} = 4.375 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} c(\text{I})^{1/2} c(\text{M})$$

$$R_p = 145 \times \left(\frac{1 \times 4.37 \times 10^{-6}}{7.0 \times 10^7} \right)^{1/2} \times (4.0 \times 10^{-3})^{1/2} \times 0.2 = 4.58 \times 10^{-6} (\text{mol/L} \cdot \text{s})$$

解: (2)
$$v = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \cdot \frac{c(\text{M})}{c(\text{I})^{1/2}}$$

$$v = \frac{145 \times 0.2}{2 \times (4.375 \times 10^{-6} \times 7.0 \times 10^7)^{1/2} \times (4.0 \times 10^{-3})^{1/2}} = 13.1$$

解: (3)
$$\ln \frac{c(\text{M})_0}{c(\text{M})} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} c(\text{I})^{1/2} \cdot t \quad t = \frac{\ln c(\text{M})_0 / c(\text{M})}{k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} c(\text{I})^{1/2}}$$

$$t = \frac{\ln 2}{1.45 \times 10^2 \times \left(\frac{4.375 \times 10^{-6}}{7.0 \times 10^7}\right)^{1/2} \times (4.0 \times 10^{-3})^{1/2}} = \frac{0.693}{2.29 \times 10^{-6}} = 3.03 \times 10^5 (\text{s}) = 841 (\text{h})$$

24. 解：转化率达 50%，不属于稳态，不能用微分方程，需利用积分式求解。

$$R_p = -\frac{dc(M)}{dt} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t}\right)^{1/2} c(M)c(I)^{1/2}$$

$$\ln \frac{c(M)_0}{c(M)} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t}\right)^{1/2} c(I)^{1/2} \cdot t$$

积分得 (2 分)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = 44 \text{h} = 158400 \text{s}, \quad k_d = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{1.584 \times 10^5} = 4.375 \times 10^{-6} \text{s}^{-1} \quad (3 \text{分})$$

转化率达 50%时，

$$\ln \frac{c(M)_0}{c(M)} = 2 = 145 \times \left(\frac{0.8 \times 4.375 \times 10^{-6}}{7.0 \times 10^7}\right)^{1/2} \times (4.0 \times 10^{-3})^{1/2} \cdot t \quad (2 \text{分})$$

$$t = 93.9 \text{h} \quad (1 \text{分})$$

28. 解: 已知

$$k_p = 7.6 \text{ l/mol} \cdot \text{s}, \quad [M] = 200 \text{ g/l} = 1.92 \text{ mol/l}$$

$$k_t = 4.9 \times 10^{-2} \text{ /s}, \quad k_{tr} = 1.2 \times 10^{-1} \text{ l/(mol} \cdot \text{s)}$$

因为采用的是惰性溶剂, 故无向溶剂的链转移。欲求聚合初期形成的聚苯乙烯分子量, 可根据:

进行计算。式中 m 为苯乙烯的分子量

29. 解: (1)
$$R_p = \frac{d[M]}{dt} \cong \frac{\Delta M}{\Delta t} = \frac{3}{100} \times \frac{10}{90 \times 60} = 5.56 \times 10^{-5} \text{ mol/(l} \cdot \text{s)}$$
 (实验结果)

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

将 $[M] = 9.3 \text{ mol/l}$, $[I] = 0.001 \text{ mol/l}$, $f = 0.81$ 以及

$$k_d = \frac{0.693}{48 \times 3600} = 4.01 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$k_d = \frac{0.693}{48 \times 3600} = 4.01 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{k_p^2}{k_t} = \frac{R_p^2}{fk_d[I][M]} = 0.011 \text{ l/(mol} \cdot \text{s)}$$

代入上式, 则

(2) 有链转移时数均聚合度有以下关系:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_t} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

将

$\bar{X}_n = 8315, C_M = 0.1 \times 10^{-4}, C_I = 0.02, [I] = 1 \times 10^{-3}$ 以及 $[M] = 9.3$ 代入, 得 $(\bar{X}_n)_t = 9250$

$(\bar{X}_n)_t$ 为动力学链终止对数均聚合度的贡献。

$$\text{动力学链长 } \nu = \frac{1}{2} \cdot \frac{k_p^2}{k_t} \cdot \frac{[M]^2}{R_p} = \frac{1}{2} \times 0.011 \times \frac{9.3^2}{5.56 \times 10^{-5}} = 8556$$

若偶合终止分率为 x , 则歧化终止分率为 $1-x$ 。

$$\text{因 } (\bar{X}_n)_t = \frac{\nu}{\frac{x}{2} + (1-x)} = \frac{2\nu}{2-x}$$

故 $x = 0.15 = 15\%, 1-x = 0.85 = 85\%$

即 60°C 聚合时, 偶合终止的比例是 15%, 歧化终止的比例是 85%

32. 解: 依题意得

$$[M] = 0.887 \times 1000 / 104 = 8.53$$

$$[I] = [M] \times 0.108\% \times 104 / 242 = 3.96 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

偶合终止时

$$X_n = 2\nu = 2800$$

$$\nu = R_p / R_i$$

$$R_i = R_p / \nu = 2.82 \times 10^{-5} / 1400 = 2.01 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

$$\text{又 } \Gamma = [M \cdot] / R_i = 0.86$$

$$[M \cdot] = 1.73 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$k_d = R_i / 2f[I] = 2.01 \times 10^{-8} / 2 \times 0.80 \times 3.96 \times 10^{-3} = 3.17 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$k_p = R_p / [M] \cdot [M \cdot] = 2.82 \times 10^{-5} / 8.53 \times 1.73 \times 10^{-8} = 1.91 \times 10^2 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

$$R_t = R_i / 2[M \cdot]^2 = 2.01 \times 10^{-8} / 2(1.73 \times 10^{-8})^2 = 3.36 \times 10^7 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

当达到 50% 转化率时 $[M] = 0.5[M]_0$

$$\text{由 } \ln[M]_0/[M] = k_p \cdot (fk_d/k_t)^{1/2} \cdot [I]^{1/2} t$$

$$\ln 2 = 1.91 \times 10^2 (0.80 \times 3.17 \times 10^{-6} / 3.36 \times 10^7)^{1/2} (3.96 \times 10^{-3})^{1/2} t$$

$$T = 2.099 \times 10^5 \text{ s}$$

33. 解: 1) 单体初始浓度为 0.95mol/L , 即 $[M]_0=0.95\text{mol/L}$

当反应到 $3/4$ 时, $[M]=0.95 \times 1/4=0.2375\text{mol/L}$

又 36mg 水为 0.002mol

被水终止的引发剂为 0.002mol , 则剩余引发剂为 0.003mol

$X_n=n([M]_0-[M])/[C]=(0.95-0.2375)/0.005=142.5(142)$

$M_n=m \cdot X_n=142 \cdot 53=7526$

2) 由 $\ln [M]_0/[M]=k_d \cdot [C]t$ 得

$\ln 0.95/6.28 \times 10^{-3}=k_p \times 0.005 \times 5$

设 10s 时单体浓度为 $[M]_1$

有 $\ln 0.95/[M]_1=k_p \times 0.005 \times 10$

则 $[M]_1=4.15 \times 10^{-5}\text{mol/L}$, $k_p=200.76\text{s}^{-1}$

所以 $R_p=k_p[M]_1[C]=200.76 \times 4.15 \times 10^{-5} \times 0.005=4.166 \times 10^{-5}\text{mol/L} \cdot \text{s}$

$X_n=([M]_0-[M]_1)n/[C]=0.95-4.15 \times 10^{-5}/0.005=190$

35. 解: (1)
$$k_d = \frac{0.693}{t_{1/2}} = 4.0 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$$

$$k_p^2 / k_t = 1 \times 10^{-2} \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

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

$$[M] = 2 \text{mol/l}, [I] = 0.0042 \text{mol/l}$$

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [M][I]^{1/2} = 2.6 \times 10^{-5} \text{mol/l} \cdot \text{s}$$

10%单体转化相当于每升起始反应的单体为 0.02mol 。所需时间

$$t = \frac{0.2 \text{mol/l}}{2.6 \times 10^{-5} \text{mol/l} \cdot \text{s}} = 7.69 \times 10^3 \text{s} = 2.14 \text{h}$$

$$(2) \quad \bar{v} = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}} = 769$$

如不考虑转移终止对数均聚合度的贡献,

则

$$\bar{X}_n = \frac{769}{0.15/2 + 0.85} = 831$$

38. 解：无终止的阴离子聚合速率为 $R_p = k_p [M^-] [M]$

以萘钠为引发剂时，由于聚合开始前，引发剂就以定量地离解成活性中心

$$\therefore [M^-] = [C] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

将 R_p 式改写为 $-d[M]/dt = k_p [C] [M]$

积分得 $\ln([M]_0/[M]) = k_p [C] t$

已知 $t_1 = 2000$ 秒时， $[M]_0/[M]_1 = 2$ ，代入上面积分式：

$$\ln 2 = k_p \times 2000$$

$$\therefore k_p [C] = \ln 2 / 2000$$

设当 $t_2 = 4000$ 秒时，剩余单体浓度为 $[M]_2$

$$\ln([M]_0/[M]_2) = k_p [C] t_2 = \ln 2 / 2000 \times 4000 = 1.386$$

$$\therefore [M]_2 = [M]_0 / 4$$

则反应掉的单体浓度为 $[M]_0 - [M]_0/4 = 3[M]_0/4$

根据阴离子聚合的聚合度公式 $\bar{X}_n = n[M]/[C]$ （双阴离子 $n=2$ ） $[C]$ 为引发剂浓度

\therefore 聚合到 2000 秒时，单体转化率为 50%，则反应掉的单体浓度为 50% $[M]_0$ 。

$$\therefore \bar{X}_n = n \times 50\% [M]_0 / [C] = 2 \times 50\% \times 2.0 / (1.0 \times 10^{-3}) = 2000$$

已求得聚合到 4000 秒时，反应掉的单体浓度为 $3[M]_0/4$

$$\therefore \bar{X}_n = n \times (3[M]_0/4) / [C] = 2 \times (3/4) \times 2.0 / (1.0 \times 10^{-3}) = 3000$$

39、解答：无终止的阴离子聚合速率为 $R_p = k_p [M^-] [M]$

以萘钠为引发剂时，由于聚合开始前，引发剂就以定量地离解成活性中心

$$\therefore [M^-] = [C] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

将 R_p 式改写为 $-d[M]/dt = k_p [C] [M]$

积分得 $\ln([M]_0/[M]) = k_p [C] t$

已知 $t_1 = 2000$ 秒时， $[M]_0/[M]_1 = 2$ ，代入上面积分式：

$$\ln 2 = k_p [C] \times 2000$$

$$\therefore k_p [C] = \ln 2 / 2000$$

$$k_p = (\ln 2 / 2000) / [C] = 0.173$$

设当 $t_2 = 4000$ 秒时，剩余单体浓度为 $[M]_2$

$$\ln([M]_0/[M]_2) = k_p [C] t_2 = \ln 2 / 2000 \times 4000 = 1.386$$

$$\therefore [M]_2 = [M]_0 / 4$$

则反应掉的单体浓度为 $[M]_0 - [M]_0 / 4 = 3[M]_0 / 4$

根据阴离子聚合的聚合度公式 $\bar{x}_n = n[M]/[C]$ （双阴离子 $n=2$ ） $[C]$ 为引发剂浓度

\therefore 聚合到 2000 秒时，单体转化率为 50%，则反应掉的单体浓度为 50% $[M]_0$ 。

$$\therefore \bar{x}_n = n \times 50\% [M]_0 / [C] = 2 \times 50\% \times 1.0 / (2.0 \times 10^{-3}) = 500$$

已求得聚合到 4000 秒时，反应掉的单体浓度为 $3[M]_0 / 4$

$$\therefore \bar{x}_n = n \times (3[M]_0 / 4) / [C] = 2 \times (3/4) \times 1.0 / (2.0 \times 10^{-3}) = 750$$