

## 一.名词解释

### 1. 热塑性高聚物

在熔融状态下塑化,冷却后定型,再加热又形成一个新的形状,如此反复若干次,从结构上看,没有大分子链的严重断裂,其性质也不会发生显著变化,这样的高聚物成为热塑性高聚物。

### 2. 聚合度

聚合物中重复结构单元重复次数称为聚合度。

### 3. 单体

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

### 4. 重复结构单元

重复组成高分子分子结构的最小的结构单元。

### 5. 阻聚剂和缓聚剂

有些物质能与初级自由基及增长自由基反应,生成非自由基或活性过低而不能增长的自由基,使聚合反应受到抑制。根据抑制程度可将这些物质分为:

阻聚剂:能终止所有自由基并使聚合反应完全停止到这些物质耗尽为止。

缓聚剂:只能终止一部分自由基而使聚合速率降低。

这两类物质的作用,只有程度不同而非本质区别。

### 6. 高分子化合物

也叫聚合物分子或大分子,具有高的相对分子量,其结构必须是由多个重复单元所组成,并且这些重复单元实际上或概念上是由相应的小分子衍生而来。高分子化合物或称聚合物,是由许多单个高分子(聚合物分子)组成的物质。

### 7. 结构单元

构成高分子链并决定高分子结构以一定方式链接起来的原子组合称为结构单元。

### 8. 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称为单体单元。

### 9. 通用塑料

通用塑料指产量大,成本低和应用广泛的一类塑料。

### 10. 工程塑料

广义地说,工程塑料是作为工程材料或结构材料的塑料;狭义地说,一般是指具有某些金属性能,能承受一定外力作用,并有良好的机械性能和尺寸稳定性,以及在较高或较低温度下仍能保持其优良性能的塑料。

### 11. 均聚物

由一中单体进行的缩聚反应称为均缩聚

### 12. 混聚物

由两种带不同官能团的单体进行的缩聚反应称为混缩聚。

### 13. 共聚物

由两种或两种以上单体进行的,并能形成两种或两种以上重复单元的缩聚反应称为共缩聚

### 14. 平衡缩聚和非平衡缩聚

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

### 15. 反应程度和转化率

反应程度指反应了的官能团数与起始官能团数之比, 转化率指反应了的单体分子数与起始单体分子数之比。

### 16. 聚合物的多分散性

聚合物是由一系列分子量(或聚合度)不等的同系物高分子组成这些同系物高分子之间的分子量差为重复结构单元分子量的倍数, 这种同种聚合物分子长短不一的特征称为聚合物的多分散性。

### 17. 本体聚合

是单体本身在不加溶剂以及其它分散剂的条件下, 由引发剂或直接由光热等作用下(无引发剂)引发的聚合反应

### 18. 溶液聚合

溶液聚合是将单体和引发剂溶于适当溶剂中, 在溶液状态下进行的聚合反应。

19. 悬浮聚合 悬浮聚合是通过强力搅拌并在分散剂的作用下, 把单体分散成无数的小液珠悬浮于水中由油性引发剂引发而进行的聚合反应。

20. 乳液聚合 乳液聚合是在乳化剂的作用下并借助于机械搅拌, 使单体在水中分散成乳状液, 由水性引发剂引发而进行的聚合反应。

21. 碳链聚合物 聚合物主链完全由碳原子构成的聚合物。

22. 杂链聚合物 主链除碳外还含有氧、氮、硫等杂原子的聚合物。

23. 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。

24. 无机高分子 主链和侧基均无碳原子的高分子。

### 25. 主链, 侧链, 侧基, 端基

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。

### 26. 加聚反应, 缩聚反应, 连锁聚合, 逐步聚合

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。

### 27. 加聚物, 缩聚物, 低聚物,

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。

28. 高分子效应: 聚合物本身的结构对其化学反应性能的影响, 称为高分子效应, 这种效应是由高分子链节之间的不可忽略的相互作用引起的。

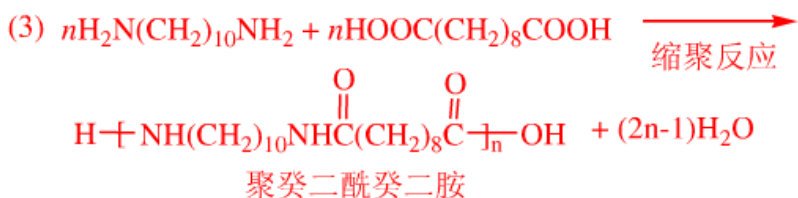
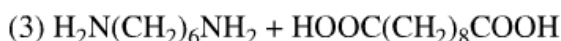
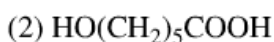
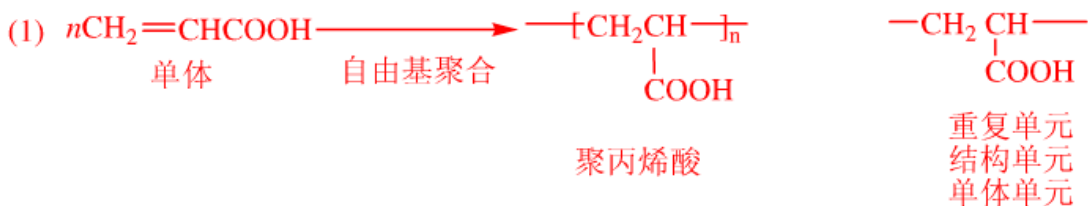
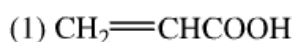
29. 聚合物的老化: 是指聚合物在加工、贮存及使用过程中, 其物理化学性

能及力学性能发生不可逆坏变的现象。

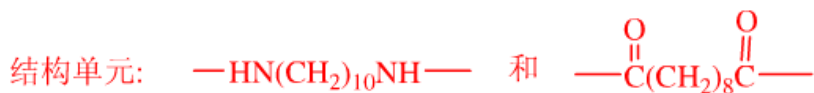
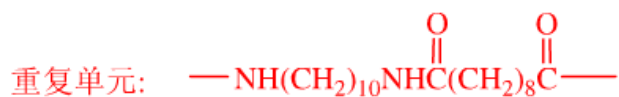
**30. 解聚反应：**在这类降解反应中，高分子链的断裂总是发生在末端单体单元，导致单体单元逐个脱落生成单体，是聚合反应的逆反应。

## 二. 写出下列单体形成聚合物的反应式.

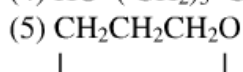
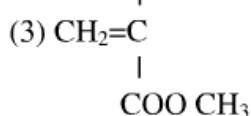
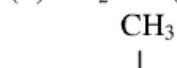
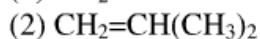
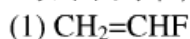
1. 指出形成聚合物的重复单元、结构单元、单体单元和单体，并说明属于何类聚合反应.



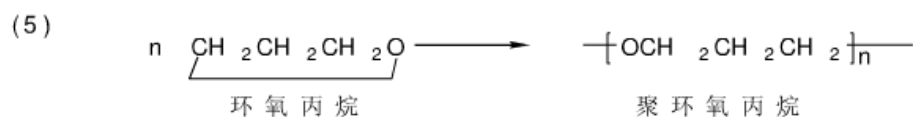
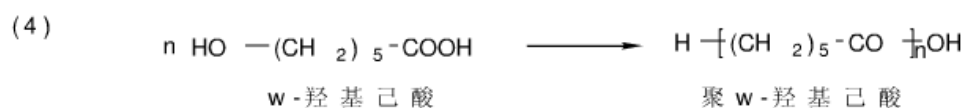
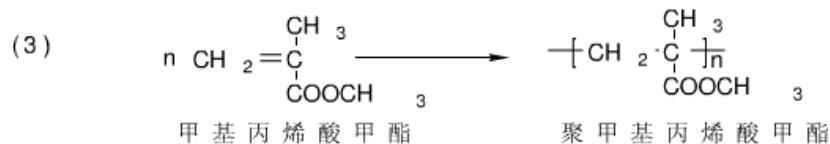
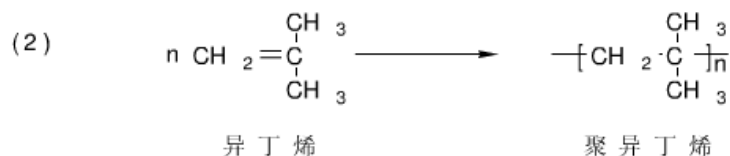
单体:  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$  和  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$



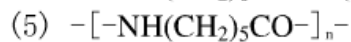
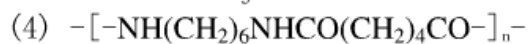
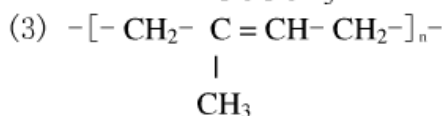
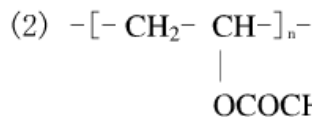
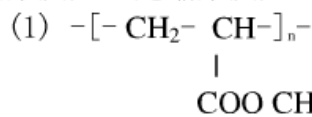
2. 写出下列单体的聚合反应式和单体、聚合物的名称



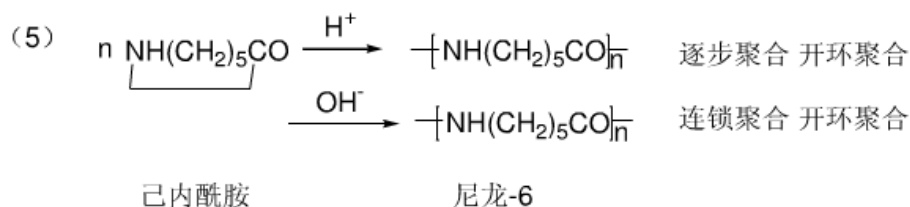
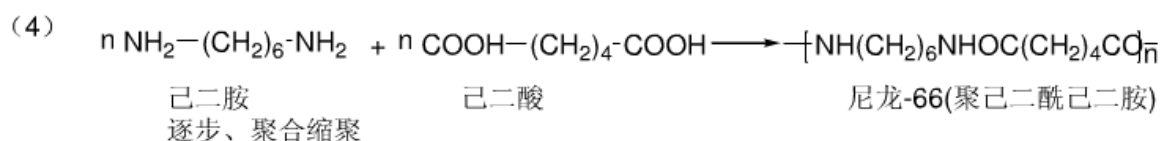
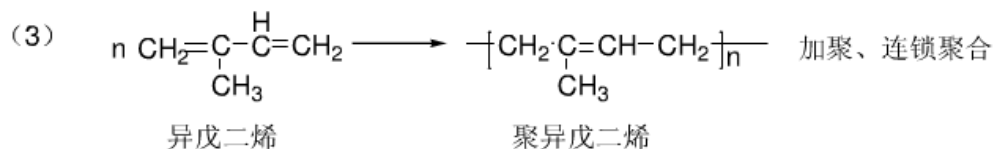
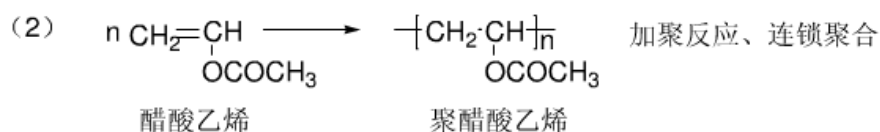
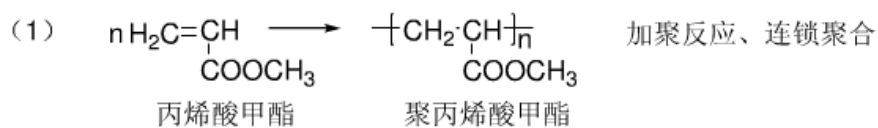
答:



3. 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？



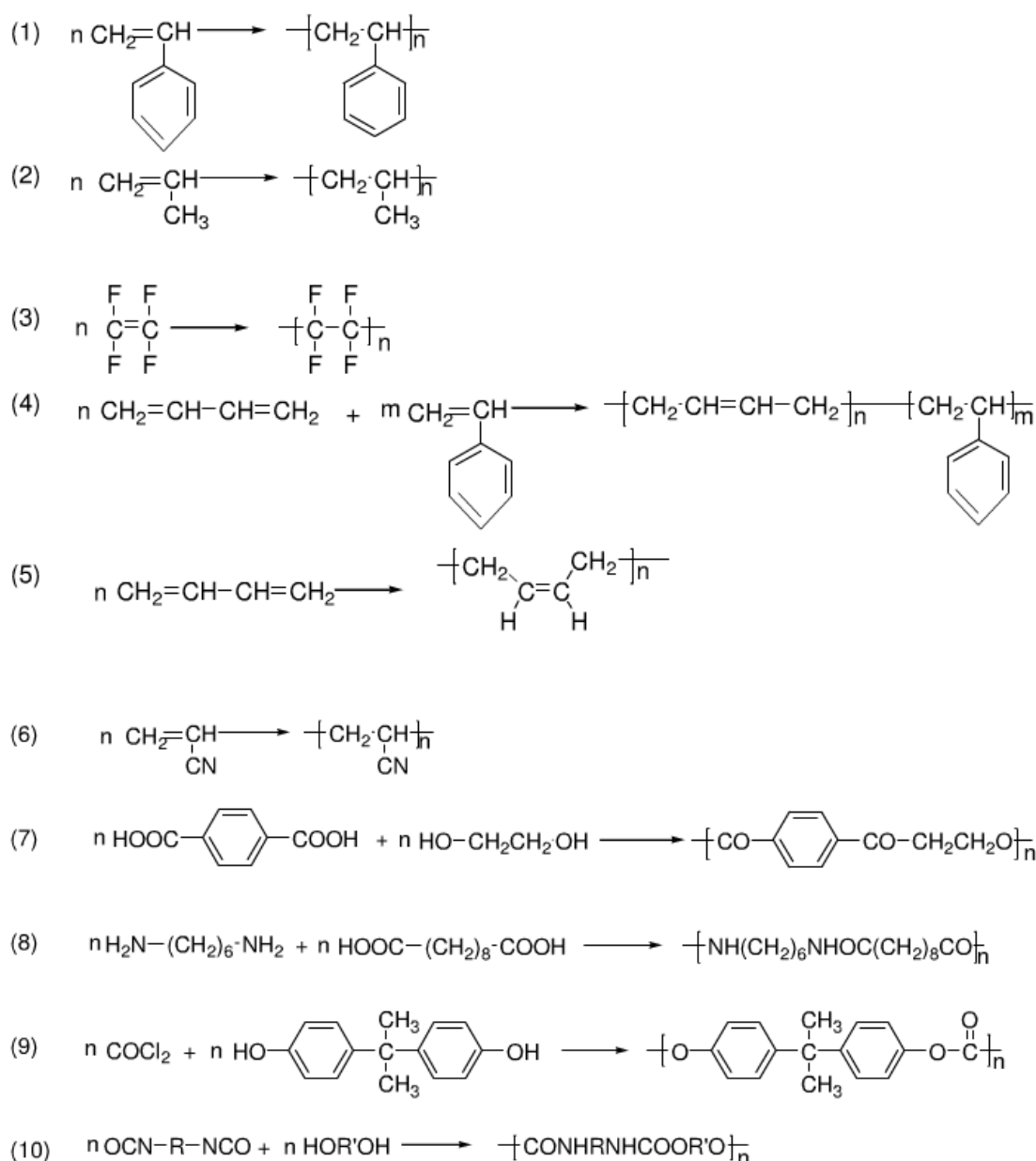
答:



4. 写出合成下列聚合物的单体和反应式：

- (1) 聚苯乙烯
- (2) 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

解：



### 三.简答题:

#### 1. 与低分子化合物相比, 高分子化合物有什么特征?

答:(1).相对分子质量大, 通常在  $10^4 \sim 10^6$  之间

(2).高分子化合物的结构通常由许多简单的结构单元重复连接而成, 并且这些重复单元实际上或概念上是由相应的小分子衍生而来.

(3).高分子化合物由同一化学组成, 聚合度不同的混合物组成, 即高聚物具有的相对分子质量具有多分散性. 因此, 高聚物的相对分子质量, 聚合度或分子链的长短都用平均数值来表示.

#### 2. 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。

**答：**一般可以通过测定聚合物分子质量或单体转化率与反应时间的关系来鉴别。随反应时间的延长，相对分子质量逐渐增大的聚合反应属逐步聚合反应。聚合很短时间后相对分子质量就不随反应时间延长而增大的聚合反应属连锁聚合。单体迅速转化，而转化率基本与聚合时间无关的聚合反应属逐步聚合。

### 3. 与线形缩聚反应相比较，体形缩聚反应有哪些特点？

**答：**体形缩聚有以下特点：

- (1). 缩聚的单体。体形缩聚反应中至少有一种单体是具有三个或三个以上官能度的，而线形缩聚反应的单体则是两个官能度。
- (2). 体形缩聚的过程。体形缩聚过程是随反应程度提高反应分为甲、乙、丙三个阶段。甲、乙两个阶段均在凝胶点  $P_c$  之前。在体形缩聚反应中凝胶点的预测十分重要，因为化学合成必须控制在  $P_c$  之前，以后的反应需在加工中进行。而线形缩聚反应如所需产品是高聚物，反应必须进行到很高的反应程度。
- (3). 产物结构。前者生成可溶可熔的线形高分子，后者生成不溶不熔的体形高分子。

### 4. 聚合反应有哪两种基本类型？

**答：**(1) 侧基上的反应：即相对分子质量基本不变的反应，通常称为相似转变。高相对分子质量的母体聚合物，在缓和条件下，使基团转化为另一种基团，或把另一种基团引到分子链上，这种反应往往仅适用于分子链不含弱键的聚合物。

(2). 相对分子质量变大变小的反应，如交联、接枝、嵌段、扩链、降解、老化等。

### 5. 什么是功能高分子材料？试举出 5 种以上的按功能不同划分的功能高分子材料。

**答：**功能高分子材料主要指那些能对物质、能量和信息具有传递转换或贮存作用的高分子材料。它分为两大类，即结构型功能高分子和复合型功能高分子。

- (1) 具有化学活性的功能高分子，如高分子试剂、高分子催化剂、固定酶、离子交换树脂等；
- (2) 具有光学性能的功能高分子，如感光树脂、光刻胶、液晶高分子等
- (3) 具有电学性能的功能高分子，如导电高分子、热电高分子、光电高分子等；
- (4) 具有导磁性能的高分子，如磁性塑料、磁性橡胶等；
- (5) 具有声学性能的功能高分子，如声电换能高分子，吸噪声防震高分子等；
- (6) 具有热响应性能的功能高分子，如形状记忆高分子等；
- (7) 具有医疗作用的功能高分子，如高分子医药、高分子人工脏器

### 6. 何谓相对分子质量的多分散性？如何表示聚合物相对分子质量的多分散性？

**答：**聚合物是相对分子质量不等的同系物的混合物，其相对分子质量或聚合度是一平均值。这种相对分子质量的不均一性称为相对分子质量的多分散性。相对分子质量多分散性可以用重均分子量和数均分子量的比值来表示，这一比值称为多分

散指数, 其符号为  $D$ . 即  $D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ . 分子量均一的聚合物其  $D$  为 1.  $D$  越大则 聚合

物相对分子质量的多分散程度越大.

相对分子质量多分散性更确切的表示方法可用相对分子质量分布曲线表示. 以相对分子质量为横坐标, 以所含各种分子的质量或数量百分数为纵坐标, 即得相对分子质量的质量或数量分布曲线. 相对分子质量分布的宽窄将直接影响聚合物的加工和物理性能.

聚合物相对分子质量多分散性产生的原因注意由聚合物形成过程的统计特性所决定.

## 7. 简述聚合物老化的原因

答: 聚合物或其制品在使用或贮存过程中, 由于环境的影响, 其性能逐渐变坏(变软发黏或变硬变脆)的现象统称为聚合物的老化. 导致老化的原因主要是力、光、热、氧、潮气、霉及化学试剂的侵蚀等许多因素的综合作用.

## 8. 高分子链的结构形状有几种? 它们的物理、化学性质有何不同?

答: 高分子链的形状主要有直线形、支链形和网状体形三种, 其次有星形、梳形、梯形等(它们可以视为支链或体形的特例).

直线性和支链形高分子靠范德华力聚集在一起, 分子间力较弱. 宏观物理性质表现为密度小、强度低. 聚合物具有热塑性, 加热可融化, 在溶剂中可溶解. 其中支链形高分子由于支链的存在使分子间距离较直线形的大, 故各项指标如结晶度、密度、强度等比直线形的低, 而溶解性能更好, 其中对结晶度的影响最为显著.

网状体形高分子分子链间形成化学键, 其硬度、力学强度大为提高. 其中交联程度低的具有韧性和弹性, 加热可软化但不熔融, 在溶剂中可溶胀但不溶解. 交联程度高的, 加热不软化, 在溶剂中不溶解.

## 9. 聚合物降解有几种类型? 热降解有几种情况?

答: 聚合物的降解有热降解、机械降解、超声波降解、水解、化学降解、生化降解、光氧化降解、氧化降解等.

热降解有解聚、无规断链和取代基的消除反应等.

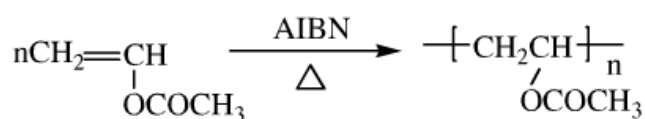
## 10. 从醋酸乙烯酯单体到维尼纶纤维, 需经哪些反应? 每一反应的要点和关键是什么? 写出反应式.

答:

(1) 须经自由基聚合反应、醇解反应及缩醛化反应.

(2) 各步反应要点和关键如下:

(a) 自由基聚合反应



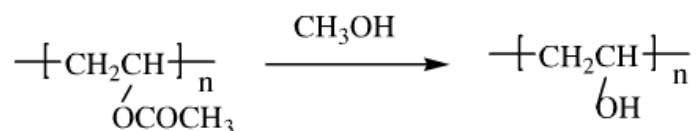
要点: 用甲醇为溶剂进行溶液聚合以制取适当相对分子质量的聚醋酸乙烯酯溶



液.

关键: 选择适宜的反应温度, 控制转化率, 用甲醇调节分子量以制得适当相对分子质量, 且基本不存在不能被醇解的醋酸乙烯酯侧基.

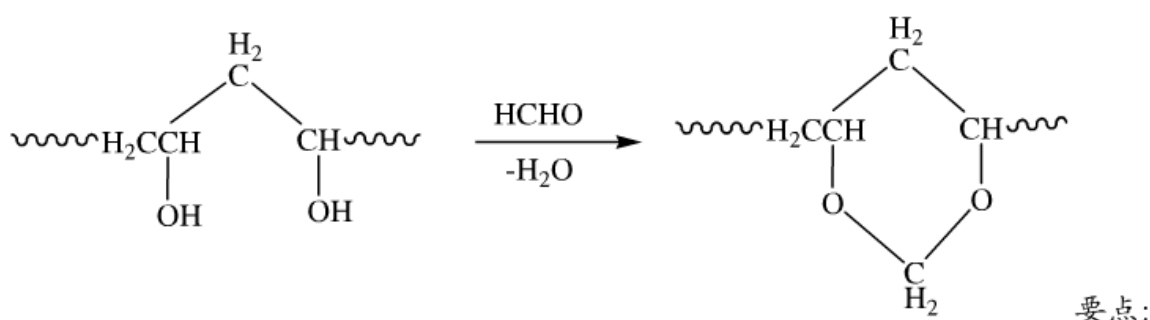
(b). 醇解反应:



要点: 用醇、碱或甲醇钠作催化剂, 在甲醇溶液中醇解.

关键: 控制醇解度在 98 % 以上.

(c). 缩醛化反应(包括分子内和分子间)



用酸作催化剂在甲醛水溶液中反应.

关键: 缩醛化程度必须接近 90%

用纤维用和悬浮聚合分散剂用的聚乙烯醇的差别在于醇解度不同. 前者要求醇解度高(98%~99%), 以便缩醛化. 后者要求醇解度中等(87%~89%), 以使水溶性好.

11. 有些聚合物老化后龟裂变黏, 有些则变硬发脆. 这是为什么?

答: 聚合物老化后降解为较低相对分子质量产物时则变黏. 聚合物老化后分子间发生交联时则易变硬发脆.

12. 聚乳酸  $\left[ \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right]_n$  为什么作为外科缝合线, 伤口愈合后不必拆除?

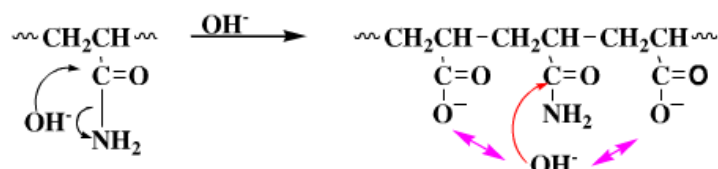
答: 因聚乳酸在体内易水解为乳酸, 由代谢循环排出体外.

13. 解释下列现象:

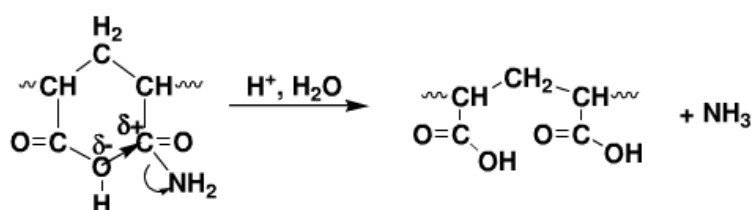
(1) 聚丙烯酰胺在碱性溶液中水解速率逐渐减小.

(2) 聚丙烯酰胺在酸性溶液中水解速率逐渐增加.

答: (1). 因为分子链上已水解的邻近基团  $-\text{COO}^-$  基排斥亲核试剂  $\text{OH}^-$  的进攻.



(2). 原因是水解生成的羧基与邻近的未水解的酰胺基反应生成酸酐环状过渡态, 从而促进了酰胺基中  $-\text{NH}_2$  的离去加速水解.



**14. 简要说明物理因素(结晶度、溶解性、温度)对聚合物化学反应的影响.** 答: (1)

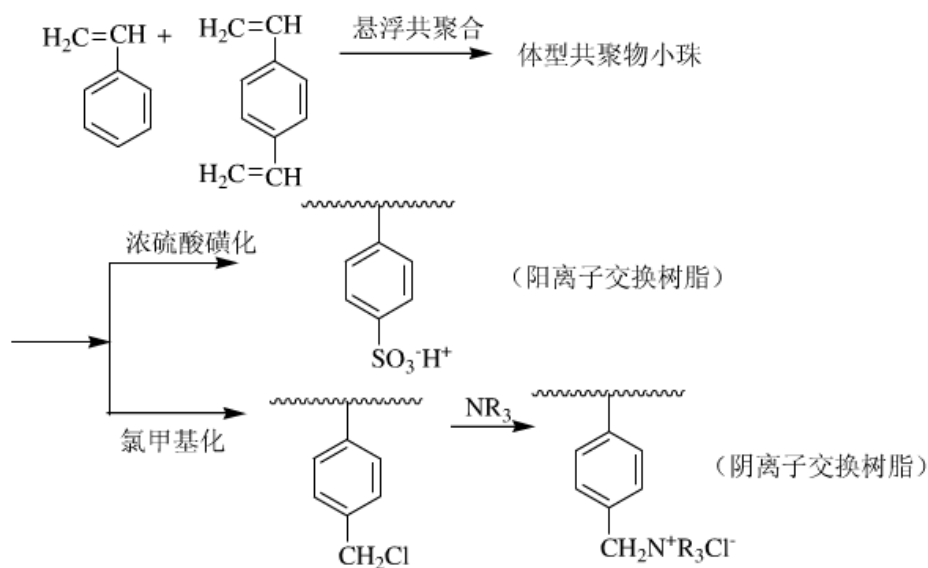
结晶性: 对于部分结晶的聚合物而言, 由于在其结晶区域 (即晶区) 分子链排列规整, 分子链间相互作用强, 链与链之间结合紧密, 小分子不易扩散进晶区, 因此反应只能发生在非晶区;

(2) 溶解性: 聚合物的溶解性随化学反应的进行可能不断发生变化, 一般溶解性好对反应有利, 但假若沉淀的聚合物对反应试剂有吸附作用, 由于使聚合物上的反应试剂浓度增大, 反而使反应速率增大;

(3) 温度: 一般温度提高有利于反应速率的提高, 但温度太高可能导致不期望发生的氧化、裂解等副反应.

**15. 用化学反应式说明离子交换树脂的制备过程.**

答:



**16.** 单体(如苯乙烯)在储存和运输中,常加入阻聚剂.聚合前用合法除去阻聚剂?若取混有阻聚剂的单体聚合,将会发生什么后果?(10)

答: 苯乙烯等单体在储存和运输过程中,为防止其聚合,常加入对-苯二酚等物质作为阻聚剂.聚合前需先用烯 NaOH 洗涤,随后再用水洗至中性,干燥后减压蒸馏提纯;否则将出现不聚或有明显的诱导期.

**17.** 悬浮聚合的配方至少有哪几个组分?单靠搅拌能不能得到聚合物颗粒?加入悬浮稳定剂的目的和作用是什么?常用的悬浮稳定剂有哪几种?影响聚合产物粒径大小因素有哪些?悬浮聚合的主要缺点是什么?

答: 悬浮聚合的配方一般至少有四个组分,即单体,引发剂,水和悬浮稳定剂.搅拌的剪切力可使油状单体在水中分散成小液滴.当液滴分散到一定程度后,剧烈搅拌反而有利于细小液滴的并和(成大液滴),特别是当聚合反应发生后,由于液滴中含有一定量的聚合物,此时搅拌增大了这些液滴的碰撞粘结概率,最后导致聚合物结块,所以单靠搅拌不能得到稳定的悬浮体系,因而体系中必须加入悬浮剂,以降低表面张力,使分散的小液滴表面形成一层保护膜,防止彼此并和和相互粘结,从而使聚合在稳定的悬浮体系中的液滴中进行.如果只加悬浮剂,而不进行搅拌,则单体就不会自动分散成小液滴;同样不能形成稳定的悬浮体系.可作悬浮剂的物质有:水溶性聚合物如聚乙烯醇,明胶和苯乙烯-马来酸酐共聚物等;水不溶性无机物如磷酸钙,碳酸镁,碳酸钡和硫酸钡等.

影响聚合物粒径的主要因素有:(1) 搅拌速率速率越快,液滴越小.(2) 单体与水的比例越大,粒径越大.(3) 悬浮文集的种类及添加量.(4) 搅拌叶片的宽度及位置.

悬浮聚合的主要缺点为:

(1) 单位反应器的产量少;(2) 因聚合珠粒上必附有残余的悬浮稳定剂,其纯度不如本体聚合产物.(3) 无法进行连续式聚合.

**18.** 界面聚合体系的基本组成有哪些?对单体有何要求?水相通常为碱性,原因何在?聚合速率是化学控制还是扩散控制?试举出几种利用界面聚合法进行工业生产的聚合物品种.

答: 界面缩聚体系的基本组分有: 互不相溶的两种溶剂例如水和  $\text{CCl}_4$ ; 两种带

活泼基团的单体（通常为二元胺和二酰氯），分别溶于溶剂中，有时还加入表面活性剂（如季铵盐）。

所用单体必须是高活性的含活泼反应基团的双官能团化合物，例如含活泼氢的二元胺或双酚 A 与含活泼氯的己二酰氯或光气（ $\text{Cl}-\text{COCl}$ ）等。

水相为碱性是为了中和缩聚生成的  $\text{HCl}$ 。从这个意义上说，碱性可提高缩聚率，使缩聚成为不可逆反应。

由于含活泼氢官能团和酰氯之间的反应极快，故聚合速率主要取决于二胺和二酰氯扩散至两相界面的扩散速率，因而界面缩聚属扩散控制（物理），为了促进单体在溶剂中的扩散，缩聚反应常在搅拌下进行。

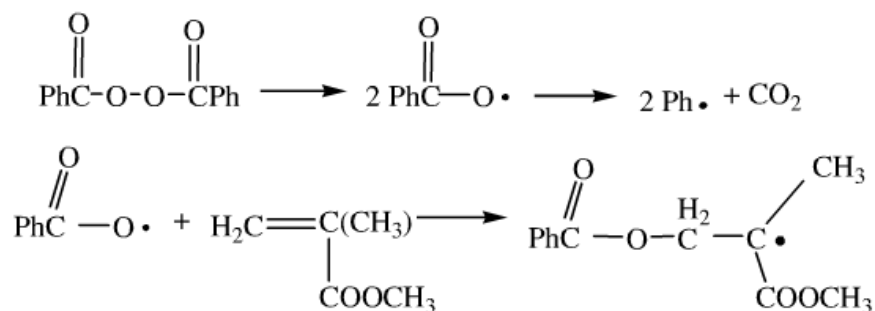
利用界面缩聚进行生产的品种有聚碳酸酯，聚酰胺，聚苯酯和新型的聚间苯二甲酰间苯二胺纤维等。

**19.** 以过氧化二苯甲酰为引发剂，写出甲基丙烯酸甲酯聚合的历程中各基元反应式。

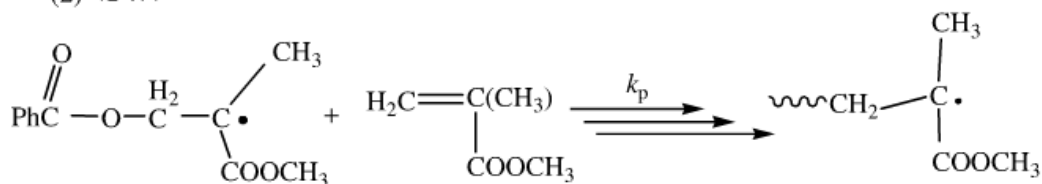
答

:

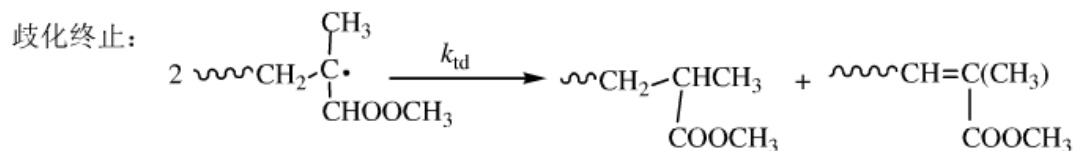
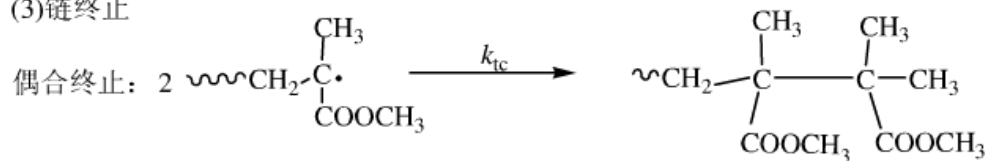
(1) 链引发



(2) 链增长

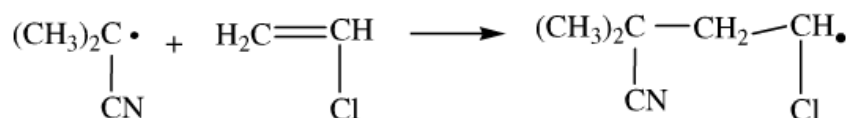
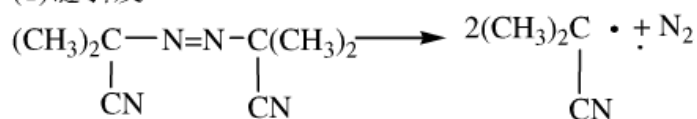


(3)链终止

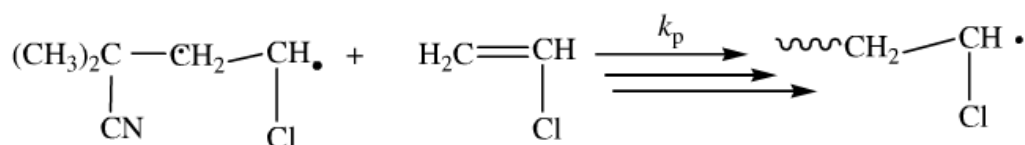


或: 以偶氮二异丁腈为引发剂, 写出氯乙烯聚合的历程中各基元反应式。

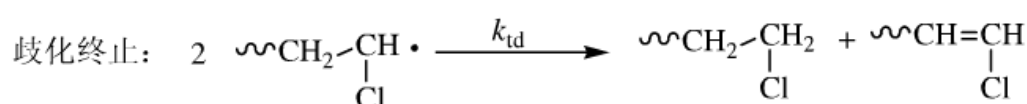
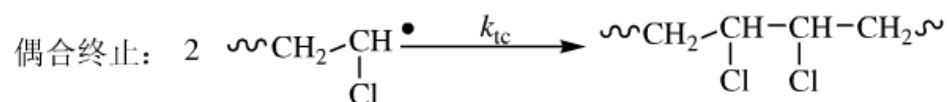
(1)链引发



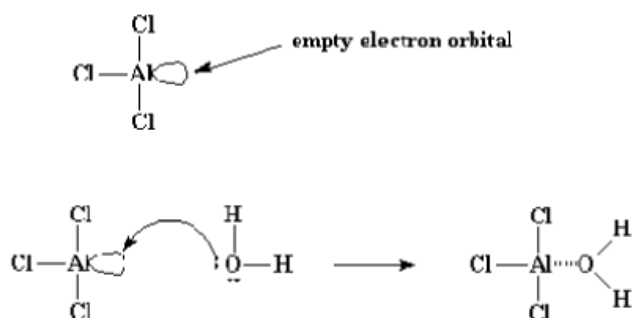
(2) 链增长

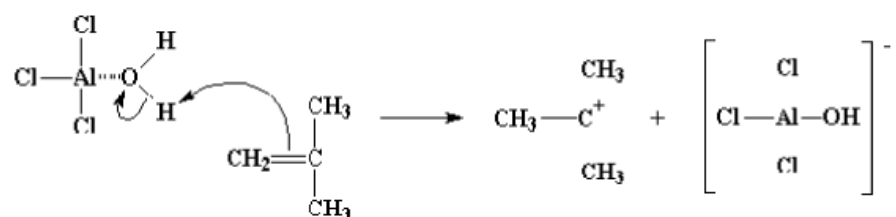


(3)链终止

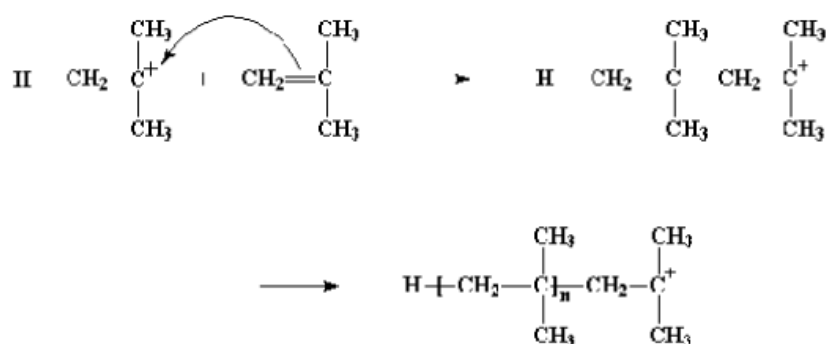


20. 链引发:

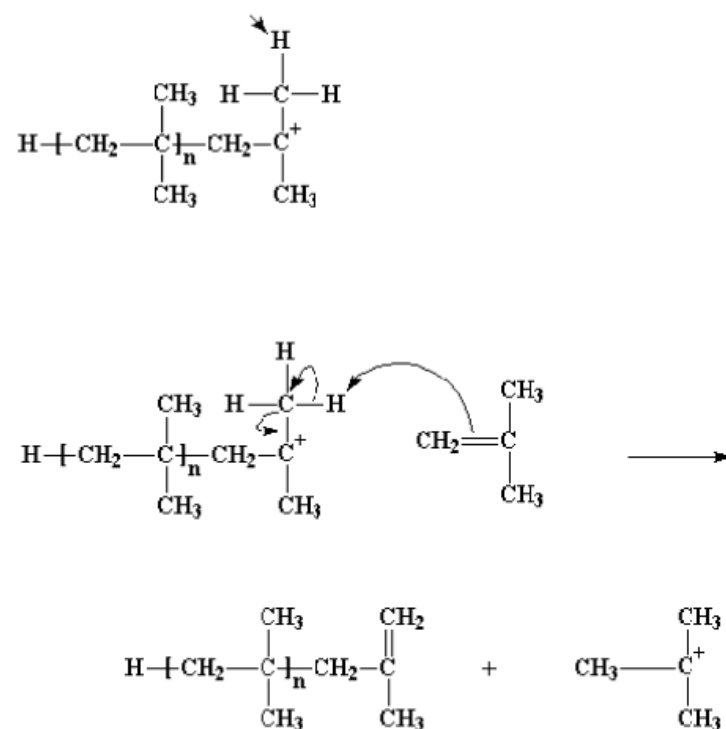




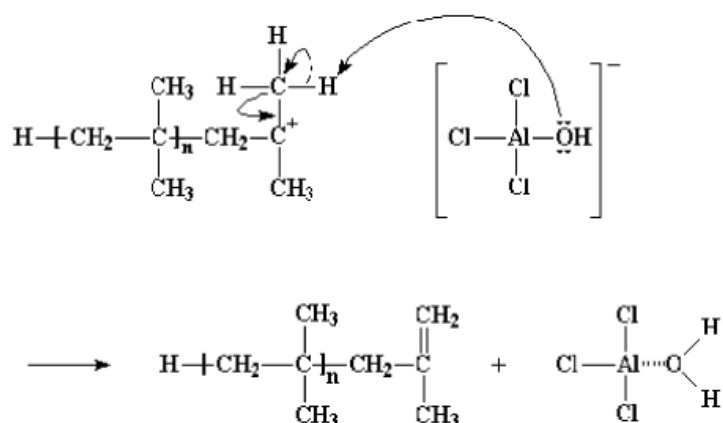
链增长:



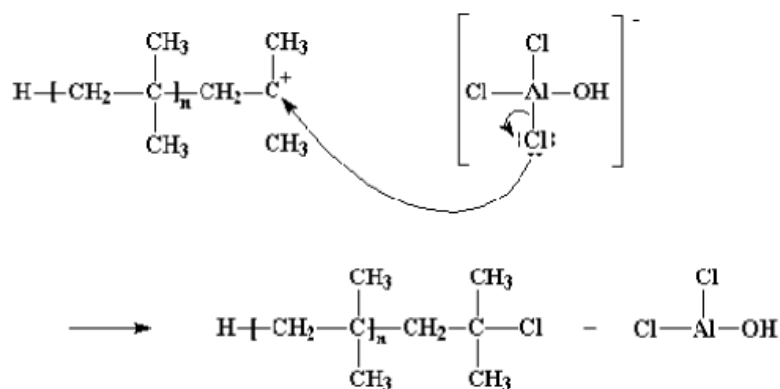
链转移 (向单体):



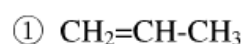
链终止:



或

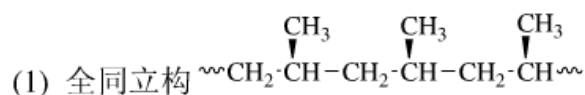


21. 下列单体进行配位聚合后，写出可能的立构规整聚合物的结构式，并说明通过哪种聚合反应历程可以得到相应的立构规整度高的聚合物。

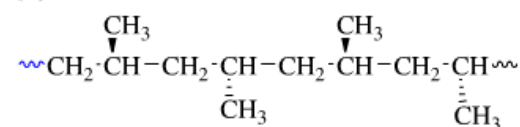


答：①  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$

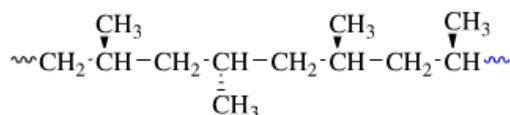
可能的立构规整聚合物：



(2) 间同立构



(3) 无规立构

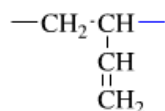


通过配位聚合能够得到立构规整高的聚合物.



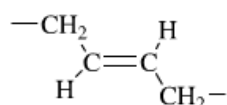
可能的立构规整聚合物:

(1) 1,2 加成

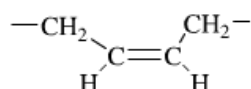


又分为全同立构,间同立构和无规立构三种情况

(2) 反式 1,4 加成



(3) 顺式 1,4 加成



通过配位聚合可得到立构规整度高的聚合物.

**22. 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。**

答：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。

**23. 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。**

答：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。

**24. 各举三例说明下列聚合物**

- (1)天然无机高分子，天然有机高分子，生物高分子。
- (2)碳链聚合物，杂链聚合物。
- (3)塑料，橡胶，化学纤维，功能高分子。

答：

- (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

25. 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？它们之间比例调整的原理是什么？用苯乙烯固化的原理是什么？如考虑室温固化时可选用何种固化体系？

答：乙二醇、马来酸酐和邻苯二甲酸酐是合成聚酯的原料。其中马来酸酐的作用是在不饱和聚酯中引入双键，邻苯二甲酸酐和马来酸酐的比例是控制不饱和聚酯的不饱和度和以后材料的交联密度的。苯乙烯固化是利用自由基引发苯乙烯聚合并与不饱和聚酯线形分子中双键共聚最终形成体形结构，如考虑室温固化可选用油溶性的过氧化苯甲酰-二甲基苯胺氧化还原体系。

#### 四.比较题:

##### 1.比较链式聚合和逐步聚合的主要差别.

链式聚合	逐步聚合
1.活性中心一旦形成,立即以链式反应加上众多单体单元,迅速增长成大分子.	1.反应初期生成低聚物(如二、三、四聚体),相对分子质量随反应过程逐渐增加.
2.单体浓度逐渐降低,高聚物分子数逐渐增加,其相对分子质量相对稳定.	2.反应初期单体分子很快消失,只在反应終了时才能得到高的相对分子质量的聚合物.
3.任何时刻反应体系中只存在单体,聚合物	3.体系中有各种不同聚合度的聚合物.
4.单体的总转化率随反应时间增加而增加	4.反应初期单体即达到高转化率.
5.单体和增长链相互作用.	5.任何聚合度的聚合物可相互作用.

##### 2. 较自由基加聚反应与缩聚反应的特征.

自由基加聚反应	缩聚反应
1.绝大多数是不可逆反应	1. 一般是可逆反应(非平衡缩聚除外)
2. 绝大多数是连锁反应	2.多是逐步反映
3. 增长反应主要通过单体逐一加在链的活性中心上去	3. 增长反应可通过大分子、小分子与单体的反应,主要是前者
4. 在整个反应中单体浓度逐渐减少	4. 反应初期,单体浓度很快下降而趋于零

5. 反应过程中迅速生成高聚物,相对分子质量很快达到恒定值,变化不大;	5. 反应过程中相对分子质量逐渐增大,相对分子质量分布较宽;
6. 反应时间增加,产率增大,相对分子质量变化变大.	6. 反应时间增加,相对分子质量亦随之增大.

### 3. 填表比较自由基聚合, 阳离子聚合, 阴离子聚合反应的各项特征

答案:

聚合反应类型 比较项目	自由基聚合	阳离子聚合	阴离子聚合
单体	(2)带有吸电子取代基的乙烯基单体,特别是取代基和双键发生共轭的单体	(1)带有供电子取代基的乙烯基单体、共轭单体及某些羰基和杂环化合物	(3)带有吸电子取代的乙烯基单体、共轭单体及某些羰基和杂环化合物
引发剂	(6)易分解产生自由基的试剂	(5)亲电试剂	(4)亲核试剂
活性中心	(7)碳自由基 $C\cdot$	(9)通常为 $C+X^-$	(8)通常为 $C-X^+$
链终止方式	(11)常为双基终止	(10)常为单基终止	(10)常为单基终止
表观活化能	(13)较大	(12)较小	(12)较小
阻聚剂	(14)能产生自由基或与活性链形成稳定结构的试剂	(4)亲核试剂	(5)亲电试剂
聚合实施方法	(23)本体、悬浮、溶液和乳液聚合	(22)通常为本体聚合或溶液聚合	(22)通常为本体聚合或溶液聚合
聚合反应温度	(15)较高	(17)很低	(16)较低
聚合物相对分子质量与聚合时间的关系	(19)相对分子质量与聚合时间无关	(19)相对分子质量与聚合时间无关	(18)对活性聚合,相对分子质量随聚合时间延长而增大
溶剂类型的影响	(21)影响反应速度,不影响聚合物结构	(20)对聚合反应速度和聚合物结构均有很大影响	

### 五.计算题

1.有下列所示三成分组成的聚合物同系物混和体系,

成分 1: 物质的量 ( $n_1$ ) = 0.5mol, 相对分子质量( $M_1$ ) =  $1 \times 10^4$

成分 2: 物质的量 ( $n_2$ )= 0.4 mol, 相对分子质量( $M_2$ ) =  $1 \times 10^5$

成分 3: 物质的量 ( $n_3$ )= 0.1 mol, 相对分子质量( $M_3$ ) =  $1 \times 10^6$

求这个混合体系的数均分子量  $\overline{M}_n$  和重均分子量  $\overline{M}_w$  及相对分子质量分布宽度指数 D.

解:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{0.5}{0.5 + 0.4 + 0.1} = 0.5;$$

$$w_1 = n_1 \times M_1 = 0.5 \times 1 \times 10^4 = 0.5 \times 10^4$$

$$N_2 = \frac{0.4}{0.5 + 0.4 + 0.1} = 0.4; w_2 = n_2 \times M_2 = 0.4 \times 1 \times 10^5 = 0.4 \times 10^5$$

$$N_3 = \frac{0.1}{0.5 + 0.4 + 0.1} = 0.1; w_3 = n_3 \times M_3 = 0.1 \times 1 \times 10^6 = 0.1 \times 10^6$$

$$W_1 = \frac{w_1}{w_1 + w_2 + w_3} = \frac{0.5 \times 10^4}{0.5 \times 10^4 + 0.4 \times 10^5 + 0.1 \times 10^6} = 0.0345$$

$$W_2 = \frac{w_2}{w_1 + w_2 + w_3} = \frac{0.4 \times 10^5}{0.5 \times 10^4 + 0.4 \times 10^5 + 0.1 \times 10^6} = 0.2759$$

$$W_3 = \frac{w_3}{w_1 + w_2 + w_3} = \frac{0.1 \times 10^6}{0.5 \times 10^4 + 0.4 \times 10^5 + 0.1 \times 10^6} = 0.6896$$

$$\overline{M}_n = \sum N_i M_i = 0.5 \times 1 \times 10^4 + 0.4 \times 1 \times 10^5 + 0.1 \times 1 \times 10^6 = 1.45 \times 10^5$$

$$\overline{M}_w = \sum W_i M_i = 0.0345 \times 1 \times 10^4 + 0.2759 \times 1 \times 10^5 + 0.6896 \times 1 \times 10^6 = 7.18 \times 10^5$$

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{7.18 \times 10^5}{1.45 \times 10^5} = 4.95$$

2. 由 1mol 丁二醇和 1mol 己二酸合成  $M_n=5000$  的聚酯,

- ① 两基团数完全相等, 忽略端基对  $M_n$  的影响, 求终止缩聚的反应程度  $p$ .
- ② 在缩聚过程中, 如果有 0.5 mol % 丁二醇脱水成乙烯而损失, 求到达同一反应程度时的  $M_n$ .

注: 聚合度  $\overline{X}_n$  与基团数比  $r$ , 反应程度  $p$  的关系式为:

$$\overline{X}_n = \frac{(N_a + N_b)/2}{(N_a + N_b - 2N_a p)/2} = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

$$\text{解: ① } M_c = \frac{M_{HO(CH_2)_4OH} + M_{HOOC(CH_2)_4COOH} - 2M_{H_2O}}{2} = 100$$

$$\overline{X}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0} = \frac{5000}{100} = 50$$

$$\therefore r = 1$$

$$\therefore \overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1}{1-p} = 50$$

$$p = 0.98$$

②

$$r = \frac{N_{OH}}{N_{COOH}} = \frac{2 \times (1 - 1 \times 5\%)}{2 \times 1} = 0.995$$

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+0.995}{1+0.995-2 \times 0.995 \times 0.98} = 44.53125$$

$$\overline{M}_n = M_0 \cdot \overline{X}_n = 100 \times 44.53125 \approx 4453$$

3. 由乙二胺和己二酸合成聚酰胺, 反应程度  $p=0.995$ , 分子量约 15000, 试计算原料比. 产物端基是什么? 如需合成相对分子质量为 19000 的聚合物, 请作同样的计算.

注: 聚合度与基团数比  $r$ , 反应程度  $p$  的关系式为:

$$\overline{X}_n = \frac{(N_a + N_b)/2}{(N_a + N_b - 2N_a p)/2} = \frac{1+r}{1+r-2rP}$$

$$\text{解: 对于相对分子量为 15000 的聚酰胺 } \overline{X}_n = \frac{15000}{113} = 132.74$$

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

$$\overline{X}_n = \frac{(N_a + N_b)/2}{(N_a + N_b - 2N_a p)/2} = \frac{1+r}{1+r-2rP}$$

求得  $r=0.995$ . 设己二酸过量, 则己二酸与己二胺摩尔比投料比为 1:0.995

由于  $P=0.995$ ,  $r=0.995 (N_b > N_a)$

$$\text{端氨基数} = N_a(1-P) = N_b r(1-P)$$

$$\text{端羧基数} = N_b - N_a P = N_b - N_b r P = N_b (1-rP)$$

$$\text{故 端氨基数/端羧基数} = r(1-P)/(1-rP) = 1/2$$

若己二胺过量, 则同理可得

$$\text{端氨基数/端羧基数} = 2/1$$

对于相对分子质量为 19000 的聚酰胺,

按同法求得当  $P=0.995$  时  $r=0.998$ .

当己二酸与己二胺摩尔比投料为 1:0.998 时,则产物的

$$\text{端氨基数/端羧基数} = r(1-P)/(1-rP) = \frac{0.998(1-0.995)}{1-0.998 \times 0.995} = 5/7$$

当己二胺与己二酸摩尔比投料为 1:0.998 时,则产物的

$$\text{端氨基数/端羧基数} = r(1-P)/(1-rP) = 7/5$$

4. 尼龙 1010 是根据 1010 盐(结构为  $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COO}^-$ )中过量的癸二酸来控制相对分子质量的.如果要求合成尼龙 1010 的相对分子质量为  $2 \times 10^4$ ,问尼龙 1010 盐的酸值(以  $\text{mgKOH/g1010}$  盐计)应该是多少?(假设聚合程度  $p=1$ ,

$$\text{酸值} = \frac{(N_b - N_a) \times M(\text{KOH}) \times 2}{N_a \times M_{1010}} (\text{mgKOH} / \text{g1010})$$

解: 1010 盐的结构为

$\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COO}^-$ , 相对分子质量是 374.

尼龙 1010 结构单元的平均分子量  $M_n = 169$

$$\overline{X}_n = \frac{2 \times 10^4}{169} = 118.34$$

假设对癸二胺  $P=1$ , 根据

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1-r} \text{ 得 } r = 0.983$$

设  $N_a$  (癸二胺) = 1,  $N_b = 1.0/0.983 = 1.0173$ , 则

$$\text{酸值} = \frac{(N_b - N_a) \times M(\text{KOH}) \times 2}{N_a \times M_{1010}} = 5.18 (\text{mgKOH/g1010盐})$$

5. 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?

解: 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。

6、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。

解: 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。

7、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[H<sub>2</sub>O]降低到怎样的程度？

解：

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

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）

解：

$$\textcircled{1} \quad r = \frac{N_{OH}}{N_{COOH}} = \frac{N_{OH}}{N_{COOH(\text{己二酸})} + 2 \times N_{COOH(\text{醋酸})}} = \frac{2 \times 1}{2 \times 1 + 2 \times 1 \times 1.5\%} = 0.985$$

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

$P=0.999$  时， $\bar{X}_n=117$

$$\textcircled{2} \quad r = \frac{N_{OH}}{N_{COOH}} = \frac{N_{OH}}{N_{COOH(\text{己二酸})} + 2 \times N_{COOH(\text{醋酸})}} = \frac{2 \times 1}{2 \times 1 + 2 \times 1 \times 1\%} = 0.99$$

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

$P=0.999$  时， $\bar{X}_n=166$

9. 用 2.5mol 邻苯二甲酸酐与 1mol 乙二醇和 1mol 丙三醇进行缩聚，反应逐渐升温，并通过测定树脂熔点、酸值和溶解性来控制反应（所谓酸值是中和 1g 树脂中游离酸所需的 KOH 的质量，mg）。试从理论上计算反应达到何酸值时会出现凝胶点。（凝胶点  $P_c$  用 Carothers 方程计算）

$$\text{解：} \quad \bar{f} = \frac{1 \times 2 + 1 \times 3 + 2.5 \times 2}{1 + 1 + 2.5} = \frac{10}{4.5} = 2.22$$

已知：

$$\bar{f} = \frac{1 \times 2 + 1 \times 3 + 2.5 \times 2}{1 + 1 + 2.5} = \frac{10}{4.5} = 2.22$$

$$f = 3, r = 1, \rho = \frac{N_c f_c}{N_a f_a + N_c f_c} = 0.6$$

$$\text{按Carother方程计算：} P_c = \frac{2}{f} = 0.9$$

以  $P_c=0.9$  计，起始反应羧基物质的量为  $2.5 \times 2 \times 0.9 = 4.5\text{mol}$ ，剩余羧基物质的量为 0.5 mol，体系总质量为 524g，每克树脂含羧基物质的量为  $0.5/524 = 9.5 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ ，酸值为  $9.5 \times 10^{-4} \times 56.1 \times 10^3 = 53.52(\text{mgKOH})$ 。

$$10. \quad \text{自由基共聚组成摩尔比微分方程为：} \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2] (r_2[M_2] + [M_1])}$$

$$\therefore f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

∴ 以摩尔分率表示的共聚物组成微分方程为：

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

试说明：① 式中  $r_1, r_2, [M_1], [M_2], d[M_1], d[M_2]$ ，以及  $f_1, f_2, F_1, F_2$  分别表示什么？

② 在  $r_1 = r_2 = 1$  (理想恒比共聚)； $r_1 = r_2 = 0$  (严格交替共聚)；和  $r_1 \cdot r_2 = 1$ ，

但  $r_1 \neq 1, r_2 \neq 1$  (一般理想共聚) 三种特殊情况下， $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = f\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)$  和  $F_1 = f(f_1)$  的函数关系如何？

答：①  $r_1, r_2$ —均聚和共聚链增长速率常数之比，表征两单体的相对活性，特称作竞聚率。

$[M_1], [M_2]$ —单体  $M_1, M_2$  的浓度

$d[M_1]$ —某一瞬间所得共聚产物中单体  $M_1$  的含量

$d[M_2]$ —某一瞬间所得共聚产物中单体  $M_2$  的含量

$f_1, f_2$ —原料单体混合物中  $M_1$  及  $M_2$  的摩尔分数，

$F_1, F_2$ —分别为共聚物分子中两单体单元含量的摩尔分数。

② 若  $r_1 = r_2 = 1$  (理想恒比共聚)，则：

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]},$$

$$F_1 = f_1$$

$$r_1 = r_2 = 0 \text{ (严格交替共聚), 则 } \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$$

$$F_1 = 0.5$$

$r_1 \cdot r_2 = 1$ ，但  $r_1 \neq 1, r_2 \neq 1$  (一般理想共聚)，则：

$$F_1 = r_1 \frac{(r_1 - 1)f_1^2 + f_1^2}{(r_1 f_1 + 1 - f_1)^2}$$