

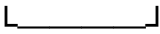
第一章 绪论

思考题

6. 按分子式写出聚合物和单体名称以及聚合反应式。属于加聚、缩聚还是开环聚合，连锁聚合还是逐步聚合？

- a. $\text{-(CH}_2\text{=C(CH}_3\text{))}_n\text{-}$ b. $\text{-(NH(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO(CH}_2\text{)}_4\text{CO)}_n\text{-}$
 c. $\text{-(NH(CH}_2\text{)}_5\text{CO)}_n\text{-}$ d. $\text{-(CH}_2\text{C(CH}_3\text{)=CHCH}_2\text{)}_n\text{-}$

答：

序号	单体	聚合物	加聚、缩聚 或开环聚合	连锁、逐步聚合
a	$\text{CH}_2\text{=C(CH}_3\text{)}_2$ 异丁烯	聚异丁烯	加聚	连锁
b	$\text{NH}_2\text{(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2$ 己二胺、 $\text{HOOC(CH}_2\text{)}_4\text{COOH}$ 己二酸	聚己二酰己二胺, 尼龙 66	缩聚	逐步
c	$\text{NH(CH}_2\text{)}_5\text{CO}$ 己内酰胺 	尼龙 6	开环	逐步(水或酸作 催化剂)或连锁 (碱作催化剂)
d	$\text{CH}_2\text{=C(CH}_3\text{)-CH=CH}_2$ 异戊二烯	聚异戊二烯	加聚	连锁

计算题

1. 求下列混合物的数均分子量、质均分子量和分子量分布指数。

a、组分 A：质量 = 10g，分子量 = 30 000；

b、组分 B：质量 = 5g，分子量 = 70 000；

c、组分 C：质量 = 1g，分子量 = 100 000

解：数均分子量

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= \frac{m}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i / M_i)} \\ &= \frac{10 + 5 + 1}{10/30000 + 5/70000 + 1/100000} = 38576\end{aligned}$$

质均分子量

$$\begin{aligned}\bar{M}_w &= \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \sum w_i M_i \\ &= \frac{10 * 30000 + 5 * 70000 + 1 * 100000}{10 + 5 + 1} = 46876\end{aligned}$$

分子量分布指数 $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 46876 / 38576 = 1.22$

第二章 缩聚和逐步聚合

思考题

6. 线性缩聚中的成链与成环倾向。选定下列单体中 m 值，判断其成环倾向。

a、氨基酸 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$

b、乙二醇与二元酸 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$

答： a、 $m=2$ 时， β -氨基酸易脱氨。

$m=3, 4$ 时，易成稳定的五、六元环。

其余主要进行线型缩聚。

b、 $m=2, 3$ ，二元酸在一定条件下可脱羧成五、六元酸酐。单体成的环越稳定，则单体越易环化，而不利线型缩聚。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

2. 羟基酸 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ 进行线形缩聚，测得产物的质均分子量为 $18,400 \text{ g/mol}^{-1}$ ，试

计算： a. 羧基已经酯化的百分比 b. 数均聚合度 c. 结构单元数 \bar{X}_n

解：已知 $\bar{M}_w = 18400, M_0 = 100$

根据得： $\bar{X}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_0}$ 和 $\bar{X}_w = \frac{1+p}{1-p}$ $p=0.989$

故已酯化羧基百分数为 98.9%。

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + P, \bar{M}_n = 9251$$

$$\bar{X}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_0} = \frac{9251}{100} = 92.51$$

5. 由 1mol 丁二醇和 1mol 己二酸合成数均分子量为 5000 的聚酯，

(1) 两基团数完全相等，忽略端基对数均分子量的影响，求终止缩聚的反应程度 P ；

(2) 在缩聚过程中，如果有 5mmol 的丁二醇脱水成乙烯而损失，求达到同样反应程度

时的数均分子量；

(3) 如何补偿丁二醇脱水损失，才能获得同一数均分子量的缩聚物？

(4) 假定原始混合物中羟基的总浓度为 2mol，其中 1.0% 为醋酸，无其它因素影响两基团数比，求获得同一数均聚合度时所需的反应程度。

解：(1) $-\text{[CO(CH}_2\text{)}_4\text{COO(CH}_2\text{)}_4\text{O]}-$ $M_0 = (112+88)/2=100$

$$\bar{X}_n = \frac{M_n}{M_0} = \frac{5000}{100} = 50$$

$$\text{由 } \bar{X}_n = \frac{1}{1-P} \Rightarrow P = 0.9800$$

(2) $r = \text{Na/Nb} = 2 \times (1-0.005) / (2 \times 1) = 0.995$

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rP} = \frac{1+0.995}{1+0.995-2 \times 0.995 \times 0.9800} = 44.53$$

$$M_n = \bar{X}_n \times M_0 = 44.53 \times 100 = 4453$$

(3) 可排除小分子以提高 P 或者补加单体来补偿丁二醇的脱水损失。

(4) 依题意，醋酸羧基为 $2 \times 1.0\% = 0.02\text{mol}$

己二酸单体为 $(2-0.02) \div 2 = 0.99\text{mol}$

$$\therefore \bar{f} = \frac{2+2}{0.99+1+0.02} = 1.9900$$

$$\text{根据 } \bar{X}_n = \frac{2}{2-P\bar{f}}$$

代入数据

$$44.53 = \frac{2}{2-P \times 1.9900}$$

解得 $P = 0.9825$

8. 等摩尔的乙二醇和对苯二甲酸在 280°C 下封管内进行缩聚, 平衡常数 $K=4$, 求最终 \overline{X}_n 。

另在排除副产物水的条件下缩聚, 欲得 $\overline{X}_n = 100$, 问体系中残留水分有多少?

$$\text{解: } \overline{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{K} + 1 = 3$$

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{\frac{K}{pn_w}} \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}} = 100$$

$$n_w = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

10. 尼龙 1010 是根据 1010 盐中过量的癸二酸来控制分子量, 如果要求分子量为 20000,

问 1010 盐的酸值应该是多少? (以 mg KOH/g 计)

解: 尼龙 1010 重复单元的分子量为 338, 则其结构单元的平均分子量 $M=169$

$$\overline{X}_n = \frac{20000}{169} = 118.34$$

假设反应程度 $p=1$,

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+r}{1-r}, r = 0.983$$

尼龙 1010 盐的结构为: $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)\text{NH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COO}^-$, 分子量为 374。

由于癸二酸过量, 假设 N_a (癸二胺) = 1, N_b (癸二酸) = $1.0/0.983=1.0173$, 则

$$\text{酸值} = \frac{(N_b - N_a) * M(\text{KOH}) * 2}{N_a * M_{1010}} = \frac{(1.0173 - 1) * 56 * 2}{374} = 5.18 (\text{mgKOH} / \text{g1010盐})$$

16. 计算下列混合物的凝胶点。

(1) 邻苯二甲酸和甘油的摩尔比为 1.50:0.98

(2) 邻苯二甲酸、甘油和乙二醇的摩尔比为 1.50:0.99:0.002

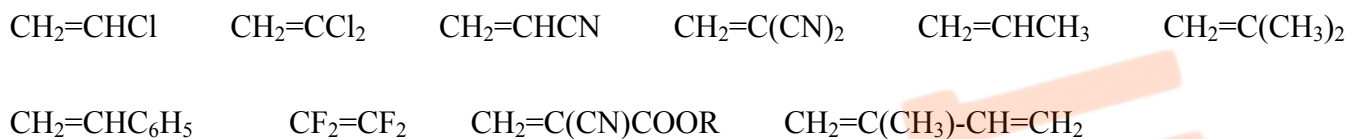
解：

原料	邻苯二甲酸:甘油	邻苯二甲酸:甘油:乙二醇
单体配比	1.50 : 0.98	1.50 : 0.99 : 0.002
官能团摩尔数	$1.50 \times 2 = 3.0$ $0.98 \times 3 = 2.94$ 两官能团非等物质的量	$1.50 \times 2 = 3.0$ $0.99 \times 3 + 0.004 = 2.974$
当量系数 $\gamma = \frac{N_a}{N_b}$	$\frac{2.94}{3.0} = 0.98$	$\frac{2.974}{3.0} = 0.9913$
$\rho = \frac{A_f \text{中官能团} a \text{的摩尔数}}{aAa \text{和} A_f \text{中官能团} a \text{的摩尔总数}}$	1 (无 aAa 分子)	$\frac{2.97}{2.974} = 0.9987$
非等物质的量时 $\bar{f} = \frac{\text{非过量组份的官能团数的2倍}}{\text{原料总摩尔数}}$	$\frac{2 \times 2.94}{1.50 + 0.98} = 2.371$	$\frac{2 \times 2.974}{1.50 + 0.99 + 0.002} = 2.387$
A_f 单体的官能度 f	3	3
$P_c^* (\text{carothers法}) = \frac{2}{\bar{f}}$	$\frac{2}{2.371} = 0.844$	$\frac{2}{2.387} = 0.838$
$P_c^{**} (\text{flory法}) = \frac{1}{[r + r\rho(f-2)]^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{1}{[0.98 + 0.98 \times 1 \times (3-2)]^{\frac{1}{2}}} = 0.710$	$\frac{1}{[0.9913 + 0.9913 \times 0.9987 \times (3-2)]^{\frac{1}{2}}} = 0.710$

第三章 自由基聚合

思考题

2. 下列烯类单体适于何种机理聚合？自由基聚合、阳离子聚合还是阴离子聚合？并说明原因。



答： $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ：适合自由基聚合，Cl原子是吸电子基团，也有共轭效应，但均较弱。

$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ：自由基及阴离子聚合，两个吸电子基团。

$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ：自由基及阴离子聚合，CN为吸电子基团。

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ ：阴离子聚合，两个吸电子基团（CN）。

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ：配位聚合，甲基（ CH_3 ）供电性弱。

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ：阳离子聚合， CH_3 为供电电子基团， CH_3 与双键有超共轭效应。

$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ：三种机理均可，共轭体系。

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ：自由基聚合，对称结构，但氟原子半径小。

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ ：阴离子聚合，取代基为两个吸电子基（CN及COOR）

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ ：三种机理均可，共轭体系。

13.推导自由基聚合动力学方程时,作了哪些基本假定? 聚合反应速率与引发剂浓度平方根成正比,对单体浓度呈一级反应各是哪一机理造成的? 在什么情况下会出现自由基聚合反应速率与引发剂浓度的下列关系?

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

解:在不考虑链转移反应的前提下,作了三个基本假定:等活性假定,即链自由基的活性与链长无关;稳态假定,即在反应中自由基的浓度保持不变;聚合度很大假定。

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。

热引发: $R_p \propto [I]^0$;

热引发和引发剂引发并存: $R_p \propto [I]^{0 \sim 0.5}$;

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: $R_p \propto [I]^1$ 。

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

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

6. 苯乙烯溶液浓度 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，过氧类引发剂浓度为 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，在 60°C 下聚合，如引发剂半衰期 44h ，引发剂效率 $f=0.80$ ， $k_p=145 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ， $k_t=7.0 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ，欲达到 50% 转化率，需多长时间？

$$\text{解: } k_d = \frac{0.693}{t_{1/2}} = 4.375 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} = 0.01575 \text{ h}^{-1}$$

当引发剂浓度随时间不变时：

$$\ln \frac{1}{1-C} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} t$$

$$\ln \frac{1}{1-0.50} = 145 * \left(\frac{0.8 * 4.375 * 10^{-6}}{7.0 * 10^7} \right)^{1/2} (4.0 * 10^{-3})^{1/2} t$$

$$t = \frac{0.693}{145 * 2.236 * 10^{-7} * 0.0632} = 94 \text{ hr}$$

$t_{1/2} > 44\text{h}$, $[I]$ 随转化率而变

$$\ln \frac{1}{1-C} = 2k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right) [I]_0^{1/2} (1 - e^{-k_d t/2})$$

$$t = 170.8 \text{ hr}$$

12. 以过氧化特丁基作引发剂， 60°C 时苯乙烯在苯中进行溶液聚合，苯乙烯浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，过氧化物浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，初期引发速率和聚合速率分别为 4.0×10^{-11} 和 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$ 。苯乙烯-苯为理想体系，计算 (fk_d) 、初期聚合度、初期动力学链长和聚合度，求由过氧化物分解所产生的自由基平均要转移几次，分子量分布宽度如何？

计算时采用下列数据：

$C_M=8.0 \times 10^{-5}$, $C_I=3.2 \times 10^{-4}$, $C_S=2.3 \times 10^{-6}$, 60°C 下苯乙烯密度为 $0.887 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, 苯的密度 $0.839 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。

解： $[M]=1.0 \text{ mol/L}$ $[I]=0.01 \text{ mol/L}$

$$R_i = 4.0 \times 10^{-11} \text{ mol / (L.s)}$$

$$R_i = 2fk_d[I]$$

$$fk_d = \frac{R_i}{2[I]} = \frac{4.0 \times 10^{-11}}{2 \times 0.01} = 2 \times 10^{-9}$$

$$R_p = 1.5 \times 10^{-7} \text{ mol / (L.s)}$$

$$[S] = \frac{(1 - \frac{104}{887}) \times 839}{78} = 9.50 \text{ mol / L}$$

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = 3750$$

60°C ，苯乙烯偶合终止占 77%，歧化终止占 23%。若无链转移，

$$\overline{(X_n)}_0 = \frac{\nu}{C/2 + D} = \frac{3750}{0.77/2 + 0.23} = 6097.56$$

若同时发生单体、引发剂和溶剂转移，则按下式计算：

$$\begin{aligned} \frac{1}{\overline{X_n}} &= \frac{1}{\overline{(X_n)}_0} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} \\ &= \frac{1}{6097.56} + 8.0 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-4} \frac{0.01}{1.0} + 2.3 \times 10^{-6} \frac{9.5}{1.0} \\ &= 2.69 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$\overline{X_n} = 3717$$

过氧化物分解产生的自由基平均转移次数

$$= \frac{R_{trm} + R_{trl} + R_{trs}}{R_i}$$

$$= \frac{k_{trm}[M][M^\bullet] + k_{trs}[S][M^\bullet] + k_{trl}[I][M^\bullet]}{R_i}$$

过氧化物分解产生的自由基平均转移次数

$$= \frac{R_p}{R_i} \cdot (C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]})$$

$$= \nu(C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]})$$

$$= 3750(8.0 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-4} \frac{0.01}{1.0} + 2.3 \times 10^{-6} \frac{9.5}{1.0}) = 0.394$$

第四章 自由基共聚合

思考题

5. 示意画出下列各对竞聚率的共聚物组成曲线，并说明其特征。 $f_1=0.5$ 时，低转化率阶段的 F_2 约多少？

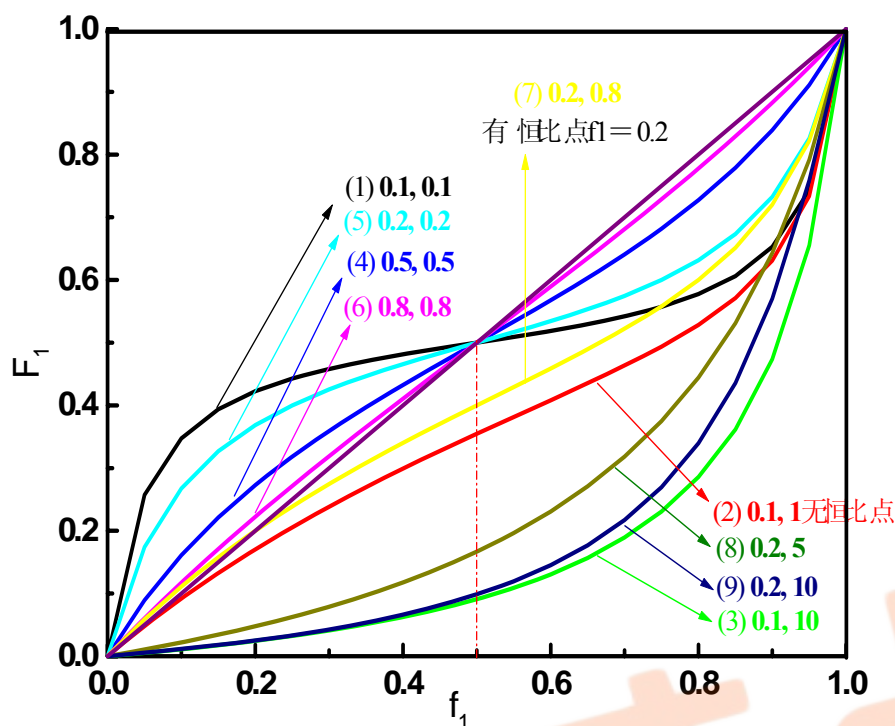
情况	1	2	3	4	5	6	7	8	9
r_1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.2	0.8	0.2	0.2	0.2
r_2	0.1	1	10	0.5	0.2	0.8	0.8	5	10

解 当 $f_1=0.5$ 时， $f_1=1-f_2=0.5$ ，即 $f_1=f_2$

\therefore 原式可简化为 $F_1=(r_1+1)/(r_1+2+r_2)$ 由此式可计算出各种情况下的 F_1 ，再由 $1-F_1$ 算得 F_2

情况	1	2	3	4	5	6	7	8	9
F_2	0.50	0.65	0.91	0.50	0.50	0.50	0.60	0.83	0.90

计算值与图中所查得的值相吻合。



计算题

1. 氯乙烯—醋酸乙烯酯，甲基丙烯酸甲酯—苯乙烯两对单体共聚，若两体系中醋酸乙烯酯和苯乙烯的浓度均为 15%（质量分数），根据文献报道的竞聚率，试求共聚物起始组成。

(1) 氯乙烯—醋酸乙烯酯 $r_1=1.68$ $r_2=0.23$ $m_2=15\%$

$$f_1 = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{\frac{0.85}{62.5}}{\frac{0.85}{62.5} + \frac{0.15}{86}} = 0.89 \quad f_2 = 0.11$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} = \frac{1.68 \times 0.89^2 + 0.89 \times 0.11}{1.68 \times 0.89^2 + 2 \times 0.89 \times 0.11 + 0.23 \times 0.11^2} = 0.93$$

(2) 甲基丙烯酸甲酯—苯乙烯 $r_1=0.52$ $r_2=0.46$ $m_1=15\%$ 同理可得 $f_1=0.145$, $F_1=0.227$

3、氯乙烯 ($r_1=1.67$) 与醋酸乙烯酯 ($r_2=0.23$) 共聚, 希望获得初始共聚物瞬时组成和 85%转化率时共聚物平均组成为 5% (摩尔分数) 醋酸乙烯酯, 分别求两单体的初始配比。

解: (1) 当共聚物中醋酸乙烯酯的初始含量为 5%时, 将

$F_1^0 = 95\%, F_2^0 = 5\%$ 带入下式:

$$F_1^0 = \frac{r_1 (f_1^0)^2 + f_1^0 f_2^0}{r_1 (f_1^0)^2 + 2 f_1^0 f_2^0 + r_2 (f_2^0)^2}$$

$$f_1^0 = 0.92$$

两单体的初始配比为 $\frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} = \frac{f_1}{f_2} = \frac{0.92}{0.08} = 11.5$

(2) 85%转化率时共聚物平均组成为 5% (摩尔分数) 醋酸乙烯酯,

则 $\bar{F}_2 = 0.05 \quad \bar{F}_1 = 0.95$

$$C = 85\%, \bar{F}_1 = \frac{f_1^0 - (1-C)f_1}{C}$$

$$f_1^0 - 0.15f_1 = 0.8075$$

$$F_1 = 0.605f_1 + 0.395, C = 1 - \left(\frac{1-f_1^0}{1-f_1} \right)^{2.53} \quad ①$$

$$\left(\frac{1-f_1^0}{1-f_1} \right)^{2.53} = 0.15 \quad ②$$

解得: $f_1 = 0.868, f_1^0 = 0.938$

两单体的初始配比为

$$\frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} = \frac{f_1}{f_2} = \frac{0.938}{0.062} = \frac{469}{31}$$

4、两单体竞聚率为 $r_1=0.9$, $r_2=0.083$, 摩尔配比=50: 50, 对下列关系进行计算和作图:

a、残余单体组成和转化率; b、瞬时共聚物组成与转化率; c、平均共聚物组成与转化率;

d、共聚物组成分布。

解: a、残余单体组成和转化率:

$$r_1 = 0.9, r_2 = 0.083 \quad f_1^0 = f_2^0 = 0.5$$

$$\alpha = \frac{r_2}{1-r_2} = 0.0905, \beta = \frac{r_1}{1-r_1} = 9$$

$$\gamma = \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} = 10.0905, \delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} = 0.902$$

$$C = 1 - \left[\frac{f_1}{f_1^0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{f_2^0} \right]^\beta \left[\frac{f_1^0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma = 1 - \left[\frac{f_1}{0.5} \right]^{0.09} \left[\frac{1-f_1}{0.5} \right]^9 \left[\frac{0.5-0.9}{f_1-0.9} \right]^{10}$$

C-f₁ 的关系图见图 4-16。

b、瞬时共聚物组成与转化率:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} = \frac{0.9 f_1^2 + f_1(1-f_1)}{0.9 f_1^2 + 2 f_1(1-f_1) + 0.083(1-f_1)^2}$$

c、平均共聚物组成与转化率:

$$\overline{F}_1 = \frac{f_1^0 - (1-C)f_1}{C} = \frac{0.5 - (1-C)f_1}{C}$$

d、共聚物组成分布如下表

C	f_i	F	\bar{F}
1	0	0	0.5
0.839	0.1	0.386	0.576
0.773	0.2	0.479	0.588
0.463	0.4	0.587	0.616
0.285	0.45	0.612	0.625
0.132	0.48	0.627	0.632
0.069	0.49	0.632	0.634
0.036	0.495	0.634	0.636
0.007	0.499	0.636	0.637

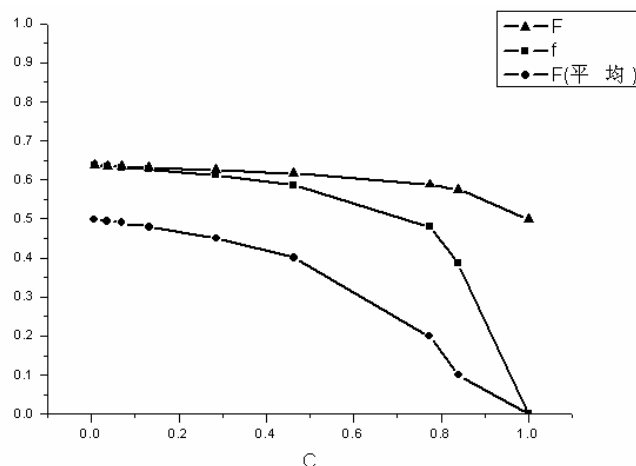


图 4-8 $C-f_1-F-\bar{F}$ 关系曲线图

第五章 聚合实施方法

思考题

3. 比较苯乙烯在 60°C 下本体聚合和乳液聚合的速率和聚合度。乳胶粒数 $= 1.0 \times 10^{15} \text{ ml}^{-1}$, $[\text{M}] = 5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho = 5.0 \times 10^{12} \text{ 个} (\text{ml} \cdot \text{s})^{-1}$ 。两体系的速率常数相同: $k_p = 176 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, $k_t = 3.6 \times 10^7 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 。

解: 本体聚合: $R_i = \frac{\rho}{N_A} = \frac{5.0 \times 10^{12}}{6.023 \times 10^{23}} = 8.3 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 8.3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$R_p = k_p [\text{M}] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} = 176 \times 5.0 \times \left(\frac{8.3 \times 10^{-9}}{2 \times 3.6 \times 10^7} \right)^{1/2} = 9.45 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

$$\nu = \frac{k_p^2 [\text{M}]^2}{2k_t R_p} = \frac{176^2 \times 5^2}{2 \times 3.6 \times 10^7 \times 9.45 \times 10^{-6}} = 1.138 \times 10^3$$

$$\bar{X}_n = \frac{\nu}{C/2 + D} = \frac{1138}{0.77/2 + 0.23} = 1850.4$$

$$\text{乳液聚合: } R_p = \frac{10^3 N k_p [M]}{2 N_A} = \frac{10^3 * 1.0 * 10^{15} * 176 * 5}{2 * 6.023 * 10^{23}} = 7.3 * 10^{-4} \text{ mol/L.s}$$

$$\overline{X_n} = \frac{N k_p [M] \bar{n}}{\rho} = \frac{1 * 10^{15} * 176 * 5 * 10^3 * 0.5}{5 * 10^{12}} = 8.8 * 10^4$$

4. 经典乳液聚合配方如下：苯乙烯 100g，水 200g，过硫酸钾 0.3g，硬脂酸钠 5g。试计算：

a、溶于水中的苯乙烯分子数(ml^{-1})，已知：20℃溶解度为 0.02g/100g水，阿佛伽德罗数 $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

b、单体液滴数(ml^{-1})。条件：液滴直径 1000nm，苯乙烯溶解和增容量共 2g，苯乙烯密度为 $0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

c、溶于水中的钠皂分子数(ml^{-1})，条件：硬脂酸钠的CMC为 $0.13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，分子量为 306.5。

d、水中胶束数(ml^{-1})。条件：每胶束由 100 个肥皂分子组成。

e、水中过硫酸钾分子数(ml^{-1})，条件：分子量为 270。

f、初级自由基形成速率 ρ ($\text{分子} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。条件：50℃时， $k_d = 9.5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 。

g、乳胶粒数(ml^{-1})。条件：粒径 100nm，无单体液滴。已知：苯乙烯密度 $0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，聚苯乙烯密度 $1.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，转化率 50%。

解：a. 20℃溶解度=0.02g/100g 水，溶于水的苯乙烯质量： $m_2 = m_1 s = 0.02 / 100 * 200 = 0.04 \text{ g}$;

$$\text{苯乙烯的分子数: } N = N_A n = N_A \frac{m_2}{M} = 6.023 \times 10^{23} \times \frac{0.04}{104} = 2.316 \times 10^{20} \quad (\text{阿佛伽德罗数})$$

$$N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{水的体积: } V = \frac{200 \text{ g}}{1 \text{ g/ml}} = 200 \text{ ml}$$

$$\text{溶于水的苯乙烯的分子数: } N' = \frac{N}{V} = 1.158 \times 10^{18} \text{ 分子/ml}$$

$$\text{b. 液滴直径 } 1000 \text{ nm} = 10^{-4} \text{ cm},$$

$$\text{每个液滴体积: } 1/6 \pi d^3 = 1/6 \times 3.142 \times (10^{-4})^3 = 5.236 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$$

$$\text{每个液滴质量: } m = \rho V = 5.236 \times 10^{-13} \times 0.9 = 4.71 \times 10^{-13} \text{ g} \quad (\text{苯乙烯密度为 } 0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

$$\text{苯乙烯溶解和增容量共 } 2 \text{ g, 每 ml 水中分散的苯乙烯质量: } m_{\text{总}} = \frac{100 - 2}{200} = 0.49 \text{ g/ml}$$

$$\text{单液滴数: } \frac{0.49}{4.71 \times 10^{-13}} = 1.04 \times 10^{12} \text{ 分子/ml}$$

$$\text{c. 溶于水中的钠皂分子数}(\text{ml}^{-1}) : N = \frac{0.13}{306.5} \times \frac{6.023 \times 10^{23}}{10^3} = 2.55 \times 10^{17} \text{ 分子/ml}$$

$$\text{d. 水中胶束数}(\text{ml}^{-1}):$$

$$\text{体系中钠皂总分子数: } \frac{5}{306.5} \times 6.023 \times 10^{23} = 9.8 \times 10^{21}$$

$$\text{e. 水中过硫酸钾分子数}(\text{ml}^{-1}) : \frac{0.3}{270} \times 6.023 \times 10^{23} / 200 = 3.346 \times 10^{18}$$

分子/ml

$$\text{f. 初级自由基形成速率} \rho \text{ (分子} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}):$$

$$\rho = 2k_d[I] = 2 \times 9.5 \times 10^{-7} \times 3.346 \times 10^{18} = 6.358 \times 10^{12} \text{ (分子} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$g. \text{ 乳胶粒数}(\text{ml}^{-1}) : N' = \frac{\frac{100 \times 50\%}{0.9} + \frac{100 \times 50\%}{1.05}}{\frac{4}{3} \pi (100/2 \times 10^{-7})^3} = 1.97 \times 10^{17}$$

$$N = \frac{N'}{V} = \frac{1.97 \times 10^{17}}{200} = 9.85 \times 10^{14} \text{ 分子} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

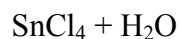
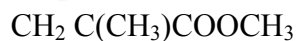
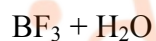
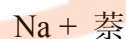
第六章 离子聚合

思考题

1. 下列单体选用哪一引发剂才能聚合，指出聚合机理类型，并写出引发反应式。

单体

引发体系



解：单体 $\text{CH}_2 \text{CHC}_6\text{H}_5$ ，可选用自由基引发剂 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ ，阴离子引发剂 $\text{Na} + \text{萘}$ 、 n

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ，阳离子引发剂 $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 引发聚合。

单体 $\text{CH}_2 \text{C}(\text{CN})_2$ ，可选用阴离子引发剂 $\text{Na} + \text{萘}$ 、 $n \text{ C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 引发聚合。

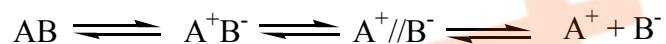
单体 $\text{CH}_2 \text{C}(\text{CH}_3)_2$ ，可选用阳离子引发剂 $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 引发聚合。

单体 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ ，可选用阳离子引发剂 $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 引发聚合。

单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ ，可选用自由基引发剂 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{O}_2$ ，阴离子引发剂 Na^+ 萘、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 引发聚合。

2. 在离子聚合反应中，活性中心离子和反离子之间的结合有几种形式？其存在形式受哪些因素影响？不同形式对单体的聚合能力有何影响？

解，在离子聚合反应中，活性中心离子和反离子之间的结合有以下几种形式



共价键 接触离子对 溶剂分开的离子对 自由离子

以上各种形式之间处于平衡状态。结合形式和活性种的数量受溶剂性质、温度以及反离子等因素的影响。

溶剂的溶剂化能力越强，越有利于形成松对甚至自由离子；随着温度的降低，离解平衡常数变大，因此温度越低越有利于形成松对甚至自由离子：反离子的半径越大，越不易被溶剂化，所以一般在具有溶剂化能力的溶剂中随反离子半径的增大，形成松对和自由离子的可能性减小；在无溶剂化作用的溶剂中，随反离子半径的增大， A^+ 与 B^+ 之间的库伦引力减小， A^+ 与 B^+ 之间的距离增大。

活性中心离子与反离子的不同结合形式和单体的反应能力顺序如下：



共价键连接的A-B一般无引发能力

13. 试从单体、引发剂、聚合方法及反应的特点等方面对自由基、阴离子和阳离子聚合反应进行比较？

聚合反应	自由基聚合	离子聚合	
		阳离子聚合	阴离子聚合
引发剂	受热易产生自由基的物质偶氮类，过氧类,氧化还原体系	易产生活性阳离子的物质 Lewis 酸，质子酸,亲电试剂	易产生活性阴离子的物质 碱金属，金属有机化合物 亲核试剂
单体活性	弱吸电子基的乙烯基单体,共轭烯烃	强推电子取代基的烯类单体,易极化为负电性的单体	强吸电子取代基烯类单体,易极化为正电性的单体,环状化合物,羰基化合物
基元反应 聚合比较	慢引发、快增长、速终止、可转移	快引发、快增长、易转移、难终止	快引发、慢增长、无终止
终止方式	常为双基终止	常为单基终止,向反离子转移终止,与反离子结合终止,与反离子部分碎片结合终止,向单体或链转移剂转移终止	常为单基终止,往往无终止，活性聚合物，添加其它试剂终止

聚合速度	$R_p \propto [I]^{1/2}$ 存在自动加速现象	$R_p \propto [C]$ 无自动加速现象	
聚合度	$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k'}{[M]} + C_m + C_s \cdot \frac{[S]}{[M]}$		$\bar{X}_n = \frac{n[M]}{[C]}$
溶剂影响	向溶剂链转移，降低分子量, 笼蔽效应，降低引发剂效率, 降低了单体浓度， R_p 略有降低	影响离子对的形态，从而影响 R_p 、 X_n 等	
常用溶剂	甲醇，苯，DMF	卤代烃、 CS_2 、液态 SO_2 、 CO_2	液氨、THF、二氧六环
水的影响	可作溶剂，进行悬浮、乳液聚合。 水具有除去聚合热的作用	少量水可使反应终止，要防湿	
阻聚剂	氧、DPPH、苯醌	极性物质水、醇， 碱性物质，苯醌	极性物质水、醇，酸性物质， CO_2
聚合温度	取决于引发剂的分解温度一般为 $50 \sim 80^\circ C$	引发反应活化能很小，低温聚合一般为 $-70 \sim -100^\circ C$	
实施方法	本体、溶液、悬浮、乳液、超临界 CO_2 聚合	本体、溶液	

计算题

7. 在搅拌下依次向装有四氢呋喃的反应釜中加入0.2mol n-BuLi和20kg苯乙烯。当单体聚合了一半时，向体系中加入1.8g H₂O，然后继续反应。假如用水终止的和继续增长的聚苯乙烯的分子量分布指数均是1，试计算

(1) 水终止的聚合物的数均分子量；

(2) 单体完全聚合后体系中全部聚合物的数均分子量；

(3) 最后所得聚合物的分子量分布指数。

解一：(1) 单体反应一半时加入1.8g H₂O，由水终止所得聚合物的分子量 \overline{M}_{n1} 为

$$\overline{M}_{n1} = \frac{\text{参加反应的单体的克数} \cdot n}{\text{活性中心摩尔数}} = \frac{20000/2}{0.2} = 50000$$

(2) 单体完全转化后全部聚合物的数均分子量，仍然是个平均的概念，即指的是平均来讲每一个活性种所加上的单体的克数（若是数均聚合度，即为所加上的单体的个数），不管中途是否加有终止剂，还是发生了其他不均匀增长

∴ 单体完全转化后全部聚合物的数均分子量 \overline{M}_n 为

$$\overline{M}_n = \frac{\text{所有单体的克数} \cdot n}{\text{活性中心摩尔数}} = \frac{20000}{0.2} = 100000$$

解二：整个体系由两种分子组成：

由水终止的大分子，其摩尔数为 $1.8/18=0.1\text{mol}$ ，分子量 \overline{Mn}_1 为50000
 { 没被水终止而继续增长所形成的大分子，其摩尔数为 $0.2-0.1=0.1\text{mol}$ ，

分子量设为 \overline{Mn}_2

$$\overline{Mn}_2 = \overline{Mn}_1 + \frac{\text{剩余单体的克数} \cdot n}{\text{剩余活性中心摩尔数}} = 50000 + \frac{20000/2}{0.2-0.1} = 150000$$

这样，单体完全聚合后体系中全部聚合物的数均分子量为：

$$\overline{Mn} = \frac{\sum NiMi}{\sum Ni} = \frac{0.1 \times 50000 + 0.1 \times 150000}{0.1 + 0.1} = 100000$$

(3) 已知在这一体系中存在两类分子，一是由水终止的大分子，另一是没被水终止而得以继续增长所形成的大分子，且已知这两类分子的分子量分布指数均为1，说明它们各自均为均一体系，分子量都是单一值，分别求出这两种分子的摩尔数和数均分子量，即可求得HI.

由水终止的大分子，其摩尔数为 0.1mol ，分子量 \overline{Mn}_1 为50000，单分布
 { 没被水终止而继续增长所形成的大分子，其摩尔数为 0.1mol ，分子量为150000，单分布

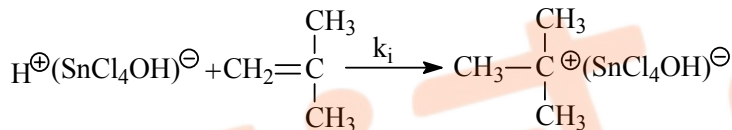
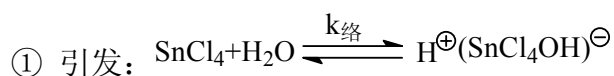
布

∴最后所得聚合物的分子量分布指数为

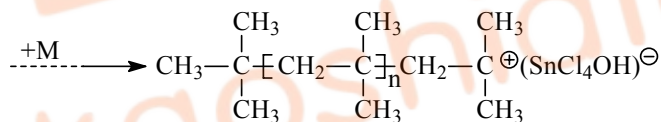
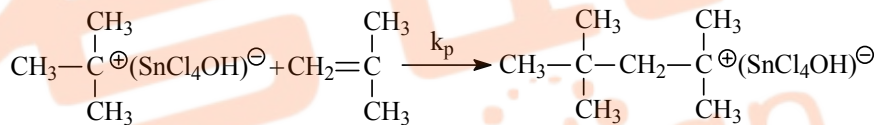
$$\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}} = \frac{\sum NiMi^2}{\sum NiMi} \bigg/ \frac{\sum NiMi}{\sum Ni} = \frac{0.1\overline{Mn}_1^2 + 0.1\overline{Mn}_2^2}{0.1\overline{Mn}_1 + 0.1\overline{Mn}_2} \bigg/ \frac{0.1\overline{Mn}_1 + 0.1\overline{Mn}_2}{0.1 + 0.1} = 1.25$$

9. 异丁烯在四氢呋喃中用 $\text{SnCl}_4-\text{H}_2\text{O}$ 引发聚合。发现聚合速率 $R_p \propto [\text{SnCl}_4][\text{H}_2\text{O}][\text{异丁烯}]^2$ 。起始生成的聚合物的数均分子量为 20000。1.00g 聚合物含 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 的 OH 基，不含氯。写出该聚合的引发、增长、终止反应方程式。推导聚合速率和聚合度的表达式。指出推导过程中用了何种假定。什么情况下聚合速率是水或 SnCl_4 的零级、单体的一级反应？

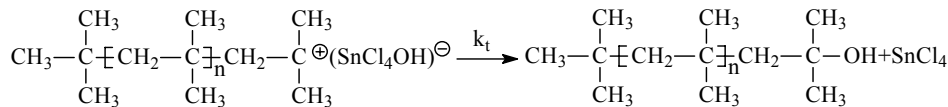
解：根据题意，终止是活性中心与反离子碎片结合。



增长：



终止：



② 各步反应速率方程为

$$R_i = k_i [\text{H}^+(\text{SnCl}_4\text{OH})^-] [\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2] = k_{\text{络}} k_i [\text{SnCl}_4] [\text{H}_2\text{O}] [\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$$

$$(k_{\text{络}} = [\text{H}^+(\text{SnCl}_4\text{OH})^-] / [\text{SnCl}_4] [\text{H}_2\text{O}])$$

$$R_p = k_p [HM^+(SnCl_4OH)^-][CH_2=C(CH_3)_2]$$

$$R_t = k_t [HM^+(SnCl_4OH)^-]$$

假定 $R_i = R_t$ (稳态) 则

$$[HM^+(SnCl_4OH)^-] = k_{\text{络}} k_i [SnCl_4][H_2O][CH_2=C(CH_3)_2] / k_t$$

代入 R_p 式得

$$R_p = k_{\text{络}} k_i k_p [SnCl_4][H_2O][CH_2=C(CH_3)_2]^2 / k_t$$

$$\bar{x}_n = R_p / R_t = k_p [HM^+(SnCl_4OH)^-][CH_2=C(CH_3)_2] / (k_t [HM^+(SnCl_4OH)^-])$$

$$= k_p [CH_2=C(CH_3)_2] / k_t$$

③ 若 $[H_2O] \gg [SnCl_4]$, 且 $k_i \gg k_{\text{络}}$,

则在引发反应中, 第一步 (生成络合物的反应) 为控制步骤, 且 $[H_2O]$ 基本保持恒定。

$$\therefore R_i = k_{\text{络}} [H_2O][SnCl_4] = k_1 [SnCl_4]$$

$$\text{稳态时: } k_t [HM^+(SnCl_4OH)^-] = k_1 [SnCl_4]$$

$$\therefore [HM^+(SnCl_4OH)^-] = k_1 / k_t [SnCl_4]$$

代入 R_p 式得

$$R_p = k_p k_1 / k_t [SnCl_4][CH_2=C(CH_3)_2]$$

即 R_p 是水的零级, 单体的一级反应。

④若 $[\text{SnCl}_4] \gg [\text{H}_2\text{O}]$ ，且 $k_i \gg k_{\text{络}}$

则在引发反应中，生成络合物的反应为控制步骤，且 $[\text{SnCl}_4]$ 基本恒定。

$$\therefore R_i = k_{\text{络}}[\text{H}_2\text{O}][\text{SnCl}_4] = k_2[\text{H}_2\text{O}]$$

$$\text{稳定时: } k_t[\text{HM}^+(\text{SnCl}_4\text{OH})^-] = k_2[\text{H}_2\text{O}]$$

$$\therefore [\text{HM}^+(\text{SnCl}_4\text{OH})^-] = k_2/k_t[\text{H}_2\text{O}]$$

代入 R_p 式得：

$$R_p = k_p k_2/k_t[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$$

即 R_p 是 SnCl_4 的零级、单体的一级反应。

第七章 配位聚合

2、3. 简要解释以下概念和名词：

(1) 配位聚合和插入聚合

(2) 有规立构聚合和立构选择聚合

(3) 定向聚合和 Ziegler-Natta 聚合

(4) 光学异构、几何异构和构象异构

(5) 全同聚合指数

答：（1）配位聚合是指单体分子首先在活性种的空位处配位，形成某些形式（ $\sigma-\pi$ ）的配位络合物。随后单体分子插入过渡金属（ M_t ）—碳（C）键中增长形成大分子的过程。这种聚合本质上是单体对增长链 M_t-R 键的插入反应，所以又常称插入聚合。

（2）有规立构聚合。按照 IUPAC（国际纯粹与应用化学联合会）的规定，有规立构聚合是指形成有规立构聚合物为主的聚合过程。因此任何聚合过程（包括自由基、阴离子、阳离子或配位聚合等）或任何聚合方法（如本体、悬浮、乳液和溶液聚合等），只要它是以形成有规立构聚合物为主，都是有规立构聚合。而引发剂能优先选择一种对映体进入聚合物链的聚合反应，则称为立构选择聚合。

（3）定向聚合和有规立构聚合是同义语，二者都是指形成有规立构聚合物为主的聚合过程。Ziegler-Natta 聚合通常是指采用 Ziegler-Natta 型引发剂的任何单体的聚合或共聚合，所得聚合物可以是有规立构聚合物，也可以是无规聚合物。它经常是配位聚合，但不一定都是定向聚合。

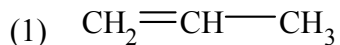
（4）分子式相同，但是原子相互联结的方式和顺序不同，或原子在空间的排布方式不同的化合物叫做异构体。异构体有两类：一是因结构不同而造成的异构现象叫结构异构（或称同分异构）；二是由于原子或原子团的立体排布不同而导致的异构现象称为立体异构。根据导致立体异构的因素不同，立体异构又分为：光学异构，即分子中含有手性原子（如手性 C^* ），使物体与其镜像不能叠合，从而使之有不同的旋光性，这种空间排布不同的对映体称为光学异构体；几何异构（或称顺、反异构）是指分子中存在双键或环，使某些原子在空间

的位置不同，从而导致立体结构不同（例如聚丁二烯中丁二烯单元的顺式和反式构型）；光学异构和几何异构均为构型异构。除非化学键断裂，这两种构型是不能相互转化的。构象异构：围绕单键旋转而产生的分子在空间不同的排列形式叫做构象。由单键内旋转造成的立体异构现象叫构象异构。和构型一样，构象也是表示分子中原子在空间的排布形式，不同的是构象可以通过单键的内旋转而相互转变。各种异构体一般不能分离开来，但当围绕单键的旋转受阻时也可以分离。

（5）根据 IUPAC 建议的命名法，光学异构体的对映体构型用 R（右）或 S（左）表示。即将手性中心（如手性碳）周围的四个原子或原子团（a、b、c、d），按照次序规则的顺序即由 a b c d 排列，假定观察者位于 d 的对面，若 a b c 是顺时针方向排列（或把手性碳原子比作汽车方向盘，d 在方向盘的连杆上，其他三个原子团 a、b、c 在方向盘上呈 a b c 顺时针排列），这一构型就用 R 表示；若 a b c 呈反时针排列，则构型就为 S。手性碳的上述表示法称为序旋标记法。

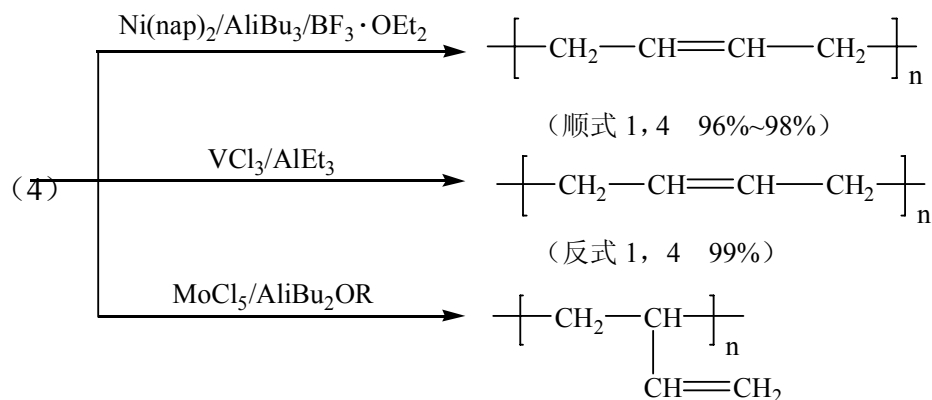
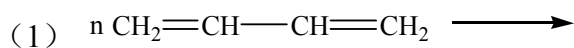
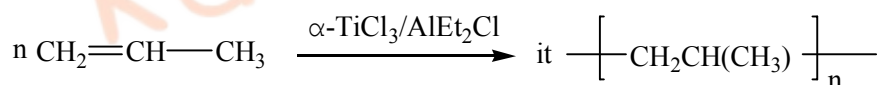
（6）全同聚合指数是一种立构规整度的表示方法，它是指全同立构聚合物占总聚合物（全同立构+无规）的分数。

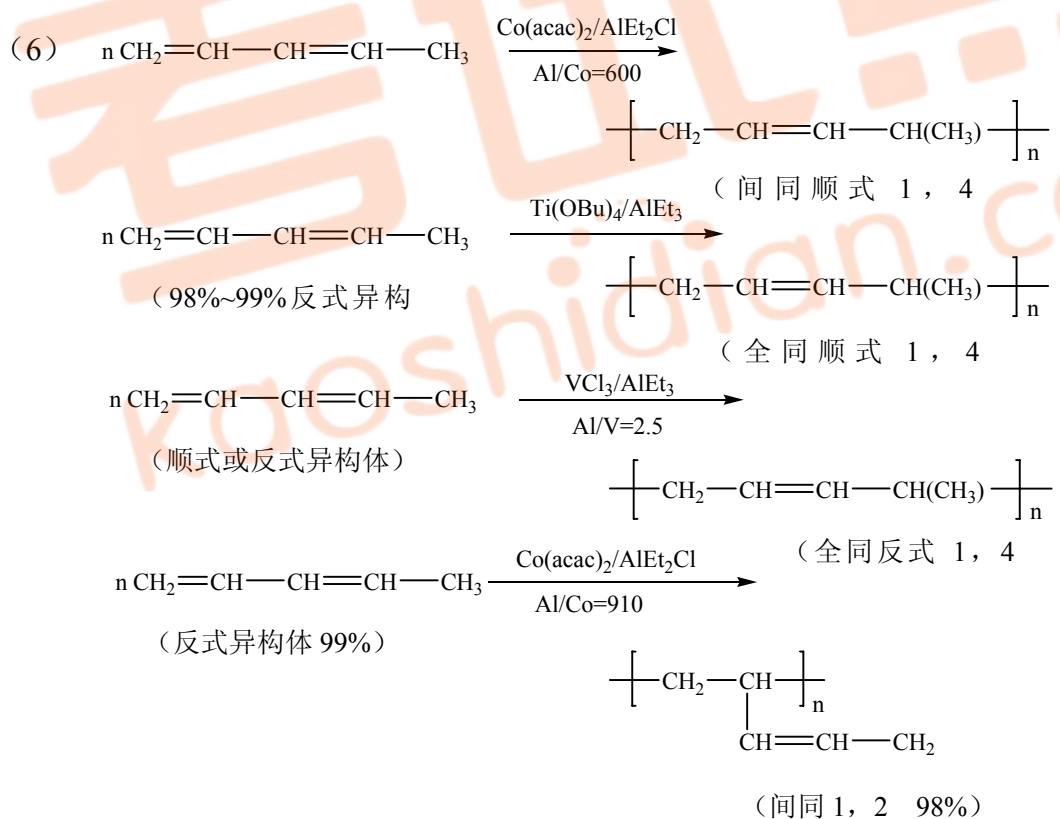
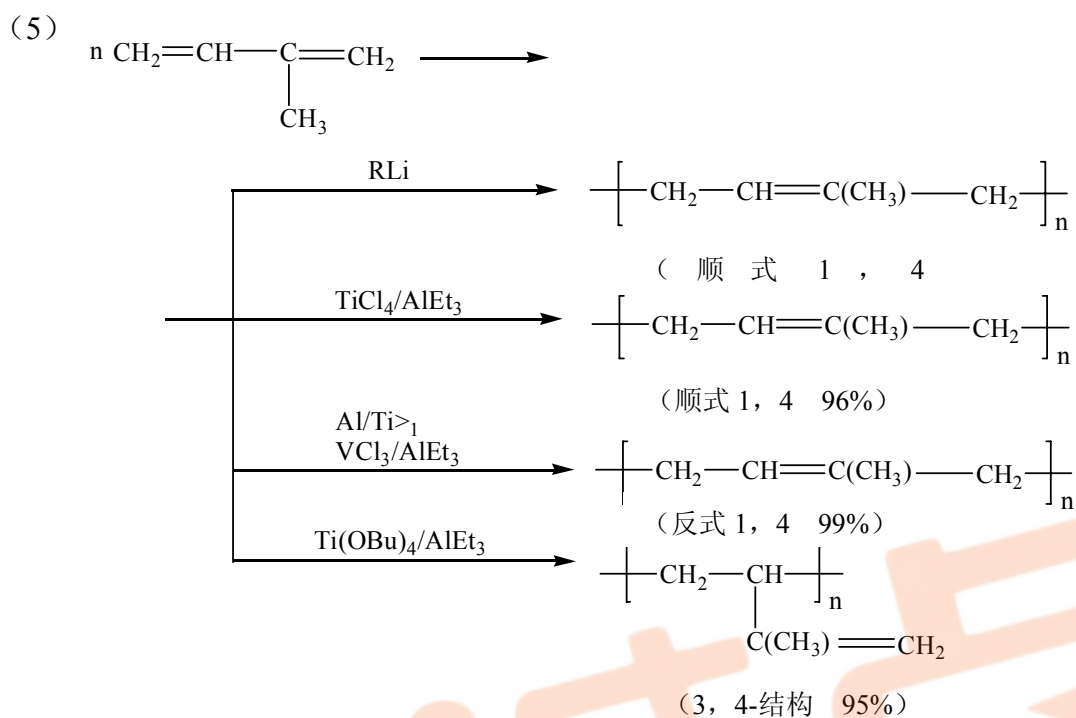
5. 下列单体可否发生配位聚合，如可能，试写出相应引发剂体系和立构规整聚合物的结构。

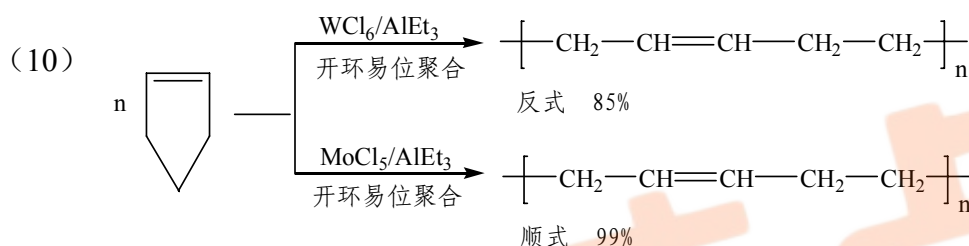
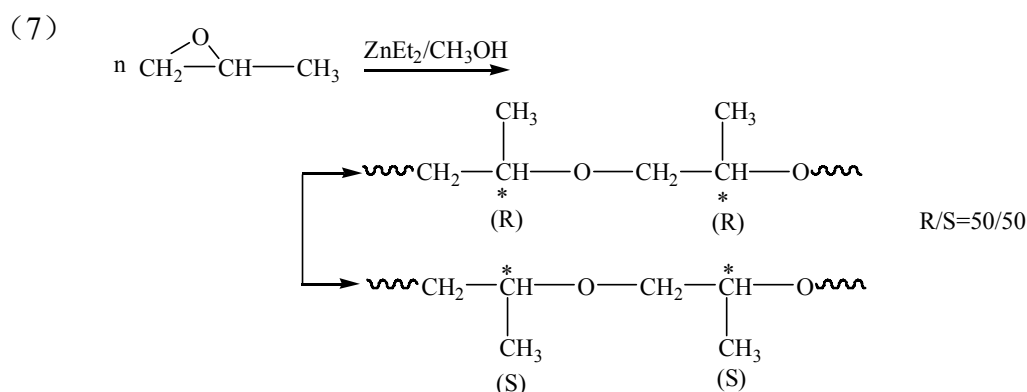


- (2) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- (3) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
- (4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- (5) $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- (6) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- (7) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$
- (8) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$
- (9) 环己烯
- (10) 环戊烯

答：(1)、(4)、(5)、(6)、(7) 和 (10) 所列单体在特定的引发剂和选定的聚合条件下，
可以发生配位聚合，形成有规立构聚合物。所用的引发剂体系和相应的立构规整聚合物如下：







其他单体如 (2)，由于是对称单体，且为 1, 2 二取代，空间位阻较大；(3) 无手性碳；

(8) 无手性碳，它们或不能发生配位聚合，或聚合（缩聚）后不能称之为立构规整聚合物。

至于环己烯由于热力学原因是迄今尚不能聚合的唯一环烯烃单体

9. 丙烯进行自由基聚合、离子聚合及配位阴离子聚合时能否形成高分子聚合物？为什么？怎样分离和鉴定所得聚合物为全同聚丙烯？

答：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。

考试点
kaoshidian.com