

作业 6 参考答案及提示

1、解释并区别以下名词：

配位聚合、络合聚合、Zigler-Natta 聚合、定向聚合和有规立构聚合。

答：（1）配位聚合是单体与引发剂通过配位方式进行的聚合反应。

即，烯类单体的碳-碳双键（ $C=C$ ）首先在过渡金属引发剂活性中心上进行配位、活化，由此使单体分子相继插入过渡金属-碳键中，进行链增长的过程。

（2）络合聚合与配位聚合在含义上是一样的，可互用。可形成有规立构聚合物，也可以是无规聚合物。一般认为，配位聚合比络合聚合意义更明确。

（3）Zigler-Natta 聚合：采用 Zigler-Natta 引发剂的任何单体的聚合或共聚合。所得的聚合物可以是立构规整的，也可以是无规的。

（4）定向聚合和有规立构聚合：两者为同意语，均以产物的结构定义，都是指形成有规立构聚合物的聚合过程。任何聚合过程（包括自由基、阳、阴离子、配位聚合）或任何聚合方法（如本体、悬浮、乳液和溶液等），只要能形成有规立构聚合物，都可称做定向聚合或有规立构聚合。

2、丙烯进行自由基聚合、阳离子聚合和配位聚合，能否形成高分子量的聚合物？

并分别简要说明理由。

答：（1）由于丙烯含有推电子的甲基，使碳碳双键上的电子云密度增加，不利于自由基的进攻，故很难进行自由基聚合；即使能被自由基进攻，也很快发生链转移而形成稳定的烯丙基自由基，不能再引发单体聚合。

（2）由于丙烯含有推电子的甲基，使碳碳双键上的电子云密度增加，有利于阳离子的进攻，但由于其推电性不足，故其阳离子聚合最多只能得到低分子量的油状物质。

（3）丙烯在 $\alpha\text{-TiCl}_3/\text{AlR}_3$ 作用下进行配位聚合，可得到高分子量的聚合物。

在适合条件下，还可以得到全同或间同聚丙烯。

3、四氢呋喃开环聚合选用阳离子引发剂，而环氧乙烷聚合却多用阴离子引发剂。为什么？

答：四氢呋喃属于五元环醚，其中含有氧原子，由于氧原子很容易受到阳离子的进攻，故其可用阳离子引发剂进行开环聚合。

而环氧乙烷属于三元环醚，张力大，故其既可以用阳离子，也可以用阴离子开环聚合。

但由于阳离子开环聚合容易有链转移副反应，

故工业上不用阳离子聚合，而采用阴离子聚合。

4、甲醛和三聚甲醛均可以聚合成聚甲醛，但实际上多用三聚甲醛作为单体，为什么？

答：因为甲醛的精制困难，故多采用三聚甲醛作为单体。

在较高温度下，聚甲醛很容易解聚成甲醛，为了提高其热稳定性，可以采用哪些措施？

答：（1）加入酸酐类（如乙酸酐）物质，使端羟基乙酰化，防止其从端基开始解聚；

（2）加入少量环氧乙烷或二氧五环进行共聚，在主链中引入-OCH₂CH₂-链节，

使聚甲醛降解至此即停止。

5、己内酰胺可以用水和阴离子、阳离子引发聚合，为什么工业上很少用阳离子聚合？

答：因为阳离子聚合引发时，副反应多，转化率和分子量都不高，无实用价值。

采用碱金属或衍生物作为引发剂时，属于逐步聚合机理还是阴离子开环聚合机理？

答：采用碱金属或衍生物作为引发剂时，属于阴离子开环聚合机理。

己内酰胺开环聚合时，通常要加入酰化剂，为什么？

答：己内酰胺开环聚合的活性中心和必要物种是酰化的内酰胺，而不是碳负离子。

故采用酰氯、酸酐、异氰酸酯等酰化剂与单体反应，使己内酰胺先形成 N-酰化己内酰胺，消除诱导期，加速反应，缩短聚合周期。