

作业3 参考答案及提示

1、下列烯类单体分别能进行什么类型的聚合反应（自由基、阴离子还是阳离子聚合？）并简要说明理由。

A、异丁烯

答：只能阳离子聚合，因为甲基是给电子基团，且两个甲基的给电性较强。

B、氯乙烯

答：只能自由基聚合，因为氯原子的诱导效应为吸电性，共轭效应为给电性，二者抵消后，电子效应微弱。

C、硝基乙烯

答：只能阴离子聚合，因为硝基的吸电子效应很强。

D、丙烯腈

答：易进行阴离子聚合和自由基聚合，因为氰基是吸电子基团。

E、苯乙烯

答：能进行自由基、阴离子和阳离子聚合，因为共轭体系中的 π 电子云流动性大，易诱导极化。

F、四氟乙烯

答：只能自由基聚合，因为氟原子的诱导效应为吸电性，共轭效应为给电性，二者抵消后，电子效应微弱。且氟原子半径较小，位阻效应可忽略。

2、下列单体能否进行自由基聚合？并简要说明理由。

A、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

答：不能自由基聚合，因为两个苯环处于1,1-二取代，空间位阻大，只能形成二聚体。

B、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$

答：不能自由基聚合，因为1,2-二取代的结构对称，空间位阻大。

C、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$

答：能自由基聚合，因为 1,1-二取代，极化程度大，且 $-\text{CH}_3$ 体积小，为给电子基团， $-\text{COOCH}_3$ 为吸电子基团，共轭效应使自由基稳定。

D、 $\text{FCH}=\text{CHF}$

答：只自由基聚合，因且氟原子半径较小，位阻效应可忽略。

3、将乙烯、异丁烯、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的聚合倾向进行排序，并简要说明理由。

答：聚合倾向可用聚合热来衡量，聚合热越大，聚合越容易进行，聚合倾向越大。

聚合倾向顺序为：乙烯>苯乙烯>甲基丙烯酸甲酯>异丁烯。

乙烯结构对称，无诱导效应和共轭效应。苯乙烯为单取代，空间位阻效应不太大，同时还有共轭效应，使聚合热降低；异丁烯和甲基丙烯酸甲酯为 1,1-双取代，取代基的位阻效应较大，使得聚合热下降很多。异丁烯中的甲基还具有超共轭效应，使得聚合热降低。

4、作为自由基聚合的基元反应之一，链终止反应一般是双基终止，其常见的终止方式是什么？此外，还常伴有链转移反应，活性链容易向哪些物质转移而使聚合度下降？发生链转移后，其动力学链长如何变化？为什么？

答：终止方式有偶合终止和歧化终止。

活性链向引发剂、单体和溶剂转移后，聚合度下降。

发生链转移后，其动力学链长不变。因为，链转移反应是活性中心的转移，不是消失，动力学链并没有终止。动力学链与链转移无关。

5、某烯类单体在 BPO 引发下进行聚合，若增加 BPO 浓度和提高聚合温度，则聚合速率如何变化？聚合度又如何变化？为了提高聚合速率，采用哪种方式更有效？为什么？

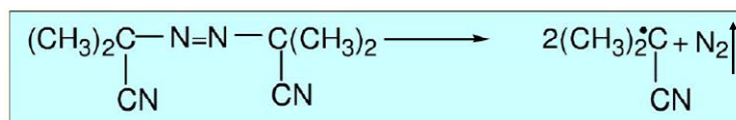
答：在 BPO 引发下进行的聚合是自由基聚合反应，若增加引发剂 BPO 的浓度和提高聚合温度，则聚合速率提高，但同时均会使聚合度降低。为了提高聚合速率，采用增加引发剂 BPO 的浓度更有效，因为增加聚合温度，会使副反应增多。

6、偶氮二异丁腈在甲苯中不同温度下的分解速率常数如下表所示，试回答以下问题：

温度/°C	50	60.5	69.5
分解速率常数/s ⁻¹	2.64×10^{-6}	1.16×10^{-5}	3.78×10^{-5}

(1) 写出偶氮二异丁腈的热分解反应式；除了热以外，它还可以用什么方式使其分解成自由基？

答：热分解反应为：



除了热，还可以用光使其分解成自由基。

(2) 根据上述表格数据，试用作图法，求其分解活化能；

答：引发剂的分解速率常数、温度与分解活化能的关系遵循 Arrhenius 经验公式：

$$k_d = A_d e^{-E_d/RT}$$

两边取对数，可得： $\ln k_d = \ln A - E_d/RT$

以 $\ln k_d - 1/T$ 做图，得直线，截距为 $\ln A$ ，斜率为 $-E_d/R$ 。

可用坐标纸或数学软件如 Origin 等，进行线性拟合处理【具体方法课上再讲】，可得到：

截距为：33.936 斜率为：-15116

可知， $A = e^{33.936} = 5.4729 \times 10^{14}$ $E_d = 8.314 \times 15116 = 125674.4 \text{ J/mol} = 125.7 \text{ kJ/mol}$

(3) 计算偶氮二异丁腈在 75°C 下的半衰期。

答：由上题已经将 A 和 E_d 求出，

将 75°C 换算成 348.15K，代入到 Arrhenius 式中，即可得到 75°C 下的 $k_d = 7.62 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

另外，半衰期与 k_d 的关系为： $t_{1/2} = \ln 2 / k_d = 0.693 / k_d$

可得到，75°C 下的半衰期 $t_{1/2} = 0.693 / (7.62 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}) = 9094.5 \text{ s} = 2.53 \text{ h}$

7、PVC 的分子量为什么与引发剂的浓度无关，而仅与聚合温度有关？

答：氯乙烯的转移常数很大，比一般的单体大 1-2 数量级，其转移速率已经远远超过了

正常的终止速率，因此聚氯乙烯的平均聚合度主要决定于单体转移常数，即 $\frac{1}{X_n} \approx C_M$

而链转移速率常数与链增长速率常数均随温度变化而变化。所以，聚氯乙烯的分子量与引发剂浓度无关，而仅与聚合温度有关。

向氯乙烯单体链转移常数 C_M 与温度关系如下： $C_{M.Vc} = 125e^{-30.5/RT}$

即活化能为 30.5 kJ/mol，试求 40℃、45℃、50℃和 60℃下 PVC 的平均聚合度。

答： $\frac{1}{\overline{X}_n} \approx C_M$ $C_{M.Vc} = 125e^{-30.5/RT}$

计算时需要注意，将相应的℃换算 K，将 30.5 kJ/mol 换算成 30.5×10^3 J/mol，

代入到上式，可得到：

40℃下 PVC 的平均聚合度为：980

45℃下 PVC 的平均聚合度为：814

50℃下 PVC 的平均聚合度为：681

60℃下 PVC 的平均聚合度为：484