

第一章 绪论

思考题

1. 举例说明单体、单体单元、结构单元、重复单元、链节等名词的含义，以及它们之间的相互关系和区别。

答：合成聚合物的原料称做单体，如加聚中的乙烯、氯乙烯、苯乙烯，缩聚中的己二胺和己二酸、乙二醇和对苯二甲酸等。

在聚合过程中，单体往往转变成结构单元的形式，进入大分子链，高分子由许多结构单元重复键接而成。在烯类加聚物中，单体单元、结构单元、重复单元相同，与单体的元素组成也相同，但电子结构却有变化。在缩聚物中，不采用单体单元术语，因为缩聚时部分原子缩合成低分子副产物析出，结构单元的元素组成不再与单体相同。如果用 2 种单体缩聚成缩聚物，则由 2 种结构单元构成重复单元。

聚合物是指由许多简单的结构单元通过共价键重复键接而成的分子量高达  $10^4$ - $10^6$  的同系物的混合物。聚合度是衡量聚合物分子大小的指标。以重复单元数为基准，即聚合物大分子链上所含重复单元数目的平均值，以  $\overline{DP}$  表示；以结构单元数为基准，即聚合物大分子链上所含结构单元数目的平均值，以  $\overline{X}_n$  表示。

2. 举例说明低聚物、齐聚物、聚合物、高聚物、高分子、大分子诸名词的含义，以及它们之间的关系和区别。

答：合成高分子多半是由许多结构单元重复键接而成的聚合物。聚合物（polymer）可以看作是高分子（macromolecule）的同义词，也曾使用 large or big molecule 的术语。

从另一角度考虑，大分子可以看作 1 条大分子链，而聚合物则是许多大分子的聚集体。根据分子量或聚合度大小的不同，聚合物中又有低聚物和高聚物之分，但两者并无严格的界限，一般低聚物的分子量在几千以下，而高聚物的分子量总要在万以上。多数场合，聚合物就代表高聚物，不再标明“高”字。

齐聚物指聚合度只有几~几十的聚合物，属于低聚物的范畴。低聚物的含义更广泛一些。

3. 写出聚氯乙烯、聚苯乙烯、涤纶、尼龙-66、聚丁二烯和天然橡胶的结构式（重复单元）。选择其常用分子量，计算聚合度。

聚合物	结构式（重复单元）
聚氯乙烯	$[-CH_2CHCl-]_n$
聚苯乙烯	$[-CH_2CH(C_6H_5)-]_n$
涤纶	$[-OCH_2CH_2O\bullet OCC_6H_4CO-]_n$
尼龙 66（聚酰胺-66）	$[-NH(CH_2)_6NH\bullet CO(CH_2)_4CO-]_n$
聚丁二烯	$[-CH_2CH=CHCH_2-]_n$
天然橡胶	$[-CH_2CH=C(CH_3)CH_2-]_n$

聚合物	分子量/万	结构单元分子量/万	DP=n	特征
-----	-------	-----------	------	----

<b>塑料</b>			800~2400	足够的聚合度，才能达到一定强度，弱极性要求较高聚合度。
聚氯乙烯	5~15	62.5	960~2900	
聚苯乙烯	10~30	104	(962~2885)	
<b>纤维</b>				极性，低聚合度就有足够的强度
涤纶	1.8~2.3	60+132=192	94~120	
聚酰胺-66	1.2~1.8	114+112=226	53~80	
<b>橡胶</b>				非极性，高分子量才赋予高弹性和强度
顺-聚丁二烯	25~30	54	4600~5600 (4630-5556)	
天然橡胶	20~40	68	2900~5900 (2941-5882)	

#### 4. 举例说明和区别：缩聚、聚加成和逐步聚合，加聚、开环聚合和连锁聚合。

答：按单体-聚合物组成结构变化，可将聚合反应分成缩聚、加聚、开环聚合三大类；而按机理，可分成逐步聚合和连锁聚合两类。

##### 1) 缩聚、聚加成和逐步聚合

缩聚是官能团单体间多次缩合反应的结果，除了缩聚物为主产物外，还有低分子副产物产生，缩聚物和单体的元素组成并不相同。

逐步聚合是无活性中心，单体中不同官能团之间相互反应而逐步增长，每步反应的速率和活化能大致相同。

大部分缩聚属于逐步聚合机理，但两者不是同义词。

聚加成反应是含活泼氢功能基的亲核化合物与含亲电不饱和和功能基的亲电化合物之间的聚合。属于非缩聚的逐步聚合。

##### 2) 加聚、开环聚合和连锁聚合

加聚是烯类单体加成聚合的结果，无副产物产生，加聚物与单体的元素组成相同。

连锁聚合由链转移、增长、终止等基元反应组成，其活化能和速率常数各不相同。

多数烯类单体的加聚反应属于连锁聚合机理。

环状单体 $\sigma$ -键断裂后而聚合成线形聚合物的反应称作开环聚合。近年来，开环聚合有了较大的发展，可另列一类，与缩聚和加聚并列。开环聚合物与单体组成相同，无副产物产生，类似加聚；多数开环聚合物属于杂链聚合物，类似缩聚物。

#### 5. 写出下列单体的聚合反应式，以及单体、聚合物的名称。

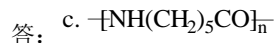
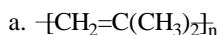
- a.  $\text{CH}_2=\text{CHF}$     b.  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$     c.  $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$     d.  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array}$   
e.  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH} + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

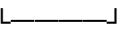
答：

序号	单体	聚合物
a	$\text{CH}_2=\text{CHF}$ 氟乙烯	$[-\text{CH}_2-\text{CHF}-]_n$ 聚氟乙烯

b	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 异丁烯	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-]_n$ 聚异丁烯
c	$\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ ω-羟基己酸	$[-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_n$ 聚己内酯
d	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 丁氧环 	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]_n$ 聚氧三亚甲基
e	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 己二胺+ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 己二酸	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_n$ 聚己二酰己二胺（聚酰胺-66，尼龙 66）

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？



序号	单体	聚合物	加聚、缩聚或开环聚合	连锁、逐步聚合
a	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 异丁烯	聚异丁烯	加聚	连锁
b	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 己二胺、 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 己二酸	聚己二酰己二胺， 尼龙 66	缩聚	逐步
c	$\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ 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	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 异戊二烯	聚异戊二烯	加聚	连锁

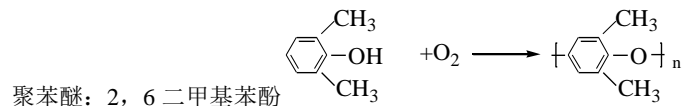
7. 写出下列聚合物的单体分子式和常用的聚合反应式：聚丙烯腈、天然橡胶、丁苯橡胶、聚甲醛、聚苯醚、聚四氟乙烯、聚二甲基硅氧烷。

答：聚丙烯腈：丙烯腈  $\text{CH}_2=\text{CHCN} \rightarrow$

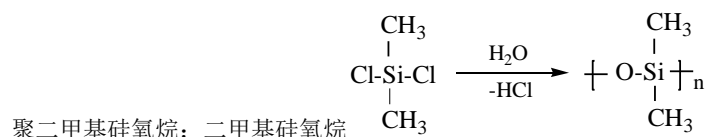
天然橡胶：异戊二烯  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow$

丁苯橡胶：丁二烯+苯乙烯  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow$

聚甲醛：甲醛  $\text{CH}_2\text{O}$



聚四氟乙烯：四氟乙烯  $\text{CF}_2=\text{CF}_2 \rightarrow$



8. 举例说明和区别线形结构和体形结构、热塑性聚合物和热固性聚合物、非晶态聚合物和结晶聚合物。

答：线形和支链大分子依靠分子间力聚集成聚合物，聚合物受热时，克服了分子间力，塑化或熔融；冷却后，又凝聚成固态聚合物。受热塑化和冷却固化可以反复可逆进行，这种热行为特称做热塑性。但大分子间力过大（强氢键）的线形聚合物，如纤维素，在热分解温度以下，不能塑化，也就不具备热塑性。

带有潜在官能团的线形或支链大分子受热后，在塑化的同时，交联成体形聚合物，冷却后固化。以后受热不能再塑化变形，这一热行为特称做热固性。但已经交联的聚合物不能在称做热固性。

聚氯乙烯，生橡胶，硝化纤维：线形，热塑性

纤维素：线形，不能塑化，热分解

酚醛塑料模制品，硬橡皮：交联，已经固化，不再塑化

### 9. 举例说明橡胶、纤维、塑料的结构-性能特征和主要差别。

答：现举纤维、橡胶、塑料几例及其聚合度、热转变温度、分子特性、聚集态、机械性能等主要特征列于下表。

聚合物		聚合度	Tg/℃	Tm/℃	分子特性	聚集态	机械性能
纤维	涤纶	90~120	69	258	极性	晶态	高强高模量
	尼龙-66	50~80	50	265	强极性	晶态	高强高模量
橡胶	顺丁橡胶	~5000	-108	-	非极性	高弹态	低强度高弹性
	硅橡胶	5000~1 万	-123	-40	非极性	高弹态	低强度高弹性
塑料	聚乙烯	1500~1 万	-125	130	非极性	晶态	中强低模量
	聚氯乙烯	600~1600	81	-	极性	玻璃态	中强中模量

纤维需要要有较高的拉伸强度和高模量，并希望有较高的热转变温度，因此多选用带有极性基团（尤其是能够形成氢键）而结构简单的高分子，使聚集成晶态，有足够高的熔点，便于烫熨。强极性或氢键可以造成较大的分子间力，因此，较低的聚合度或分子量就足以产生较大的强度和模量。

橡胶的性能要求是高弹性，多选用非极性高分子，分子链柔顺，呈非晶型高弹态，特征是分子量或聚合度很高，玻璃化温度很低。

塑料性能要求介于纤维和橡胶之间，种类繁多，从接近纤维的硬塑料（如聚氯乙烯，也可拉成纤维）到接近橡胶的软塑料（如聚乙烯，玻璃化温度极低，类似橡胶）都有。低密度聚乙烯结构简单，结晶度高，才有较高的熔点（130℃）；较高的聚合度或分子量才能保证聚乙烯的强度。等规聚丙烯结晶度高，熔点高（175℃），强度也高，已经进入工程塑料的范围。聚氯乙烯含有极性的氯原子，强度中等；但属于非晶型的玻璃态，玻璃化温度较低。使用范围受到限制。

### 10. 什么叫玻璃化温度？橡胶和塑料的玻璃化温度有何区别？聚合物的熔点有什么特征？

答：玻璃化温度及熔点是最重要的热转变温度。

玻璃化温度是聚合物从玻璃态到高弹态的热转变温度。受外力作用，玻璃态时的形变较小，而高弹态时的形变较大，其转折点就是玻璃化温度，可用膨胀计或热机械曲线仪进行测定。玻璃化温度是非晶态塑料（如聚氯乙烯、聚苯乙烯等）的使用上限温度，是橡胶（如顺丁橡胶、天然橡胶等）的使用下限温度。引入极性基团、位阻较大的芳杂环和交联是提高玻璃化温度的三大途径。

熔点是晶态转变成熔体的热转变温度。高分子结构复杂，一般聚合物很难结晶完全，因此往往有一熔融范围。熔点是晶态聚合物的使用上限温度。规整的微结构、适当极性基团的引入都有利于结晶，如低密度聚乙烯、等规聚丙烯、聚四氟乙烯、聚酰胺-66 等。

在聚合物合成阶段，除平均分子量和分布外，玻璃化温度和熔点往往是需要表征的重要参数。

## 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

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

质均分子量

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

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

2. 等质量的聚合物 A 和聚合物 B 共混，计算共混物的  $\overline{M}_n$  和  $\overline{M}_w$ 。

聚合物 A：  $\overline{M}_n = 35,000$ ,  $\overline{M}_w = 90,000$ ；

聚合物 B：  $\overline{M}_n = 15,000$ ,  $\overline{M}_w = 300,000$

$$\overline{M}_n = \frac{2m}{\frac{m}{\overline{M}_{nA}} + \frac{m}{\overline{M}_{nB}}} = 21000$$

解：

$$\overline{M}_w = \frac{m \overline{M}_{wA} + m \overline{M}_{wB}}{2m} = 195000$$

## 第 2 章 缩聚与逐步聚合

### 计算题

1. 通过碱滴定法和红外光谱法，同时测得 21.3 g 聚己二酰己二胺试样中含有  $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$  羧基。根据这一数据，计算得数均分子量为 8520。计算时需作什么假定？如何通过实验来确定的可靠性？如该假定不可靠，怎样由实验来测定正确的值？

$$\text{解: } \overline{M}_n = \frac{\sum m_i}{\sum N_i}, \quad \sum m_i = 21.3 \text{ g}, \quad \overline{M}_n = \frac{21.3}{2.5 \times 10^{-3}} = 8520, \quad \sum N_i = 2.5 \times 10^3$$

上述计算时需假设：聚己二酰己二胺由二元胺和二元酸反应制得，每个大分子链平均只含一个羧基，且羧基数和胺基数相等。

可以通过测定大分子链端基的  $\text{COOH}$  和  $\text{NH}_2$  摩尔数以及大分子的摩尔数来验证假设的可靠性，如果大分子的摩尔数等于  $\text{COOH}$  和  $\text{NH}_2$  的一半时，就可假定此假设的可靠性。

用气相渗透压法可较准确地测定数均分子量，得到大分子的摩尔数。

碱滴定法测得羧基基团数、红外光谱法测得羟基基团数

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  $\overline{X}_n$

解：已知  $\overline{M}_w = 18400, M_0 = 100$

根据  $\overline{X}_w = \frac{\overline{M}_w}{M_0}$  和  $\overline{X}_w = \frac{1+p}{1-p}$  得：p=0.989，故已酯化羧基百分数为 98.9%。

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

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

3. 等摩尔己二胺和己二酸进行缩聚，反应程度 p 为 0.500、0.800、0.900、0.950、0.980、0.990、0.995，试求数均聚合度  $\overline{X}_n$ 、DP 和数均分子量  $\overline{M}_n$ ，并作  $\overline{X}_n - p$  关系图。

解：

p	0.500	0.800	0.900	0.950	0.970	0.980	0.990	0.995
$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p}$	2	5	10	20	33.3	50	100	200
DP= $\overline{X}_n/2$	1	2.5	5	10	16.65	25	50	100
$M_n=113; X_n=18$	244	583	1148	2278	3781	5668	11318	22618

8. 等摩尔的乙二醇和对苯二甲酸在  $280^\circ\text{C}$  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？

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

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

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

9. 等摩尔二元醇和二元酸缩聚，另加醋酸 1.5%， $p=0.995$  或  $0.999$  时聚酯的聚合度多少？

解：假设二元醇与二元酸的摩尔数各为 1mol，则醋酸的摩尔数为 0.015mol。N<sub>a</sub>=2mol，N<sub>b</sub>=2mol，

$$N'_b = 0.015 \text{ mol}$$

$$r = \frac{N_a}{N_b + 2N'_b} = \frac{2}{2 + 2 \times 0.015} = 0.985$$

当  $p=0.995$  时，

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+0.985}{1+0.985-2 \times 0.985 \times 0.995} = 79.88$$

当  $p=0.999$  时，

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+0.985}{1+0.985-2 \times 0.985 \times 0.999} = 116.98$$

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：NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (CH<sub>2</sub>) NH<sub>3</sub>OOC (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>COO<sup>-</sup>，分子量为 374。

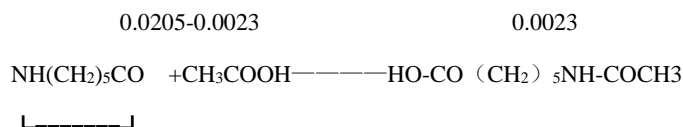
由于癸二酸过量，假设 N<sub>a</sub>（癸二胺）=1，N<sub>b</sub>（癸二酸）=1.0/0.983=1.0173，则

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

11. 己内酰胺在封管内进行开环聚合。按 1 mol 己内酰胺计，加有水 0.0205mol、醋酸 0.0205mol，测得产物的端羧基为 19.8 mmol，端氨基 2.3mmol。从端基数据，计算数均分子量。

解：NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CO + H<sub>2</sub>O ———— HO-CO (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH-H

└————┘



$$\begin{array}{ccc} 0.0205-0.0175 & & 0.0198-0.0023 \\ M=113 & & \\ \overline{M}_n = \frac{m}{\sum n_i} = \frac{1 \times 113 + 17 \times 0.0198 + 1 \times 0.0023 + 43 \times 0.0175}{0.0198} = 5762.2 \end{array}$$

13. 邻苯二甲酸酐与甘油或季戊四醇缩聚，两种基团数相等，试求：

a. 平均官能度 b. 按 Carothers 法求凝胶点 c. 按统计法求凝胶点

解：a、平均官能度：

$$\begin{array}{l} 1) \text{ 甘油: } \overline{f} = \frac{3 \times 2 + 2 \times 3}{3 + 2} = 2.4 \\ 2) \text{ 季戊四醇: } \overline{f} = \frac{2 \times 2 + 4 \times 1}{2 + 1} = 2.67 \end{array}$$

b、Carothers 法：

$$\begin{array}{l} 1) \text{ 甘油: } p_c = \frac{2}{\overline{f}} = \frac{2}{2.4} = 0.833 \\ 2) \text{ 季戊四醇: } p_c = \frac{2}{\overline{f}} = \frac{2}{2.67} = 0.749 \end{array}$$

c、Flory 统计法：

$$\begin{array}{l} 1) \text{ 甘油: } p_c = \frac{1}{[r + r\rho(f-2)]^{1/2}} = 0.703, r=1, \rho=1 \\ 2) \text{ 季戊四醇: } p_c = \frac{1}{[r + r\rho(f-2)]^{1/2}} = 0.577, r=1, \rho=1 \end{array}$$

16. AA、BB、A<sub>3</sub> 混合体系进行缩聚，N<sub>A0</sub>=N<sub>B0</sub>=3.0，A<sub>3</sub> 中 A 基团数占混合物中 A 总数 (ρ) 的 10%，试求 p=0.970 时的  $\overline{X}_n$  以及  $\overline{X}_n = 200$  时的 p。

解：N<sub>A0</sub>=N<sub>B0</sub>=3.0，A<sub>3</sub> 中 A 基团数占混合物中 A 总数 (ρ) 的 10%，则 A<sub>3</sub> 中 A 基团数为 0.3mol，A<sub>3</sub> 的分子数为 0.1 mol。

$$N_{A2}=1.35\text{mol}; N_{A3}=0.1\text{mol}; N_{B2}=1.5\text{mol}$$

$$\overline{f} = \frac{N_A f_A + N_B f_B + N_C f_C}{N_A + N_B + N_C} = \frac{3 + 3}{1.5 + 1.35 + 0.1} = 2.034$$

$$\overline{X}_n = \frac{2}{2 - pf}$$



$$\text{当 } p=0.970 \text{ 时, } \overline{X}_n = \frac{2}{2-0.97 \times 2.034} = 74$$

$$\overline{X}_n = 200 \text{ 时, } \overline{X}_n = \frac{2}{2-pf} = \frac{2}{2-2.034p}$$

$$p=0.973$$

18. 制备醇酸树脂的配方为 1.21mol 季戊四醇、0.50mol 邻苯二甲酸酐、0.49mol 丙三羧酸[C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(COOH)<sub>3</sub>]，问能否不产生凝胶而反应完全？

解：根据配方可知醇过量。

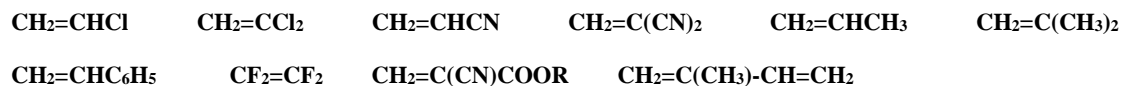
$$\overline{f} = \frac{2 \times (0.5 + 2 + 0.49 \times 3)}{1.21 + 0.5 + 0.49} = 2.245$$

$$p_c = \frac{2}{\overline{f}} = 0.89, \text{ 所以必须控制反应程度小于 } 0.89 \text{ 过不会产生凝胶。}$$

### 第三章 自由基聚合 （这章比较重要）

#### 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 原子的诱导效应是吸电子基团，但共轭效应却有供电性，两者相抵后，电子效应微弱。

$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ：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，将使双键  $\pi$  电子云密度降低，有利于阴离子的进攻，对自由基有共轭稳定作用。

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ ：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（ $\text{CH}_3$ ）供电性弱，难以进行自、阳、阴三种聚合，用自由基聚合只能得无定型蜡状物低、分子量，用阴离子聚合只能得到低分子量油状物。

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

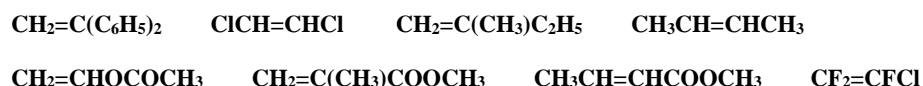
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ：三种机理均可，共轭体系  $\pi$  电子容易极化和流力。

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ：自由基聚合，对称结构，但氟原子半径小，F 体积小使四取缔啊仍聚合。

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

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

3. 下列单体能否进行自由基聚合，并说明原因。



答： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ：不能，两个苯基取代基位阻大小。

$\text{ClCH}=\text{CHCl}$ ：不能，对称结构。

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ ：不能，二个推电子基，只能进行阳离子聚合。

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ：不能，结构对称。

$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$ ：醋酸乙烯酯，能，吸电子基团。

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ ：甲基丙烯酸甲酯，能。

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ ：不能，1, 2 双取代，位阻效应。

$\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ：能，结构不对称，F 原子小。

#### 计算题

1. 甲基丙烯酸甲酯进行聚合，试由  $\Delta H$  和  $\Delta S$  来计算 77℃、127℃、177℃、227℃时的平衡单体浓度，从热力学上判断聚合能否正常进行。

解：由教材 P64 上表 3-3 中查得：甲基丙烯酸甲酯  $\Delta H = -56.5\text{kJ/mol}$ ， $\Delta S = -117.2\text{J/mol K}$

$$\text{平衡单体浓度: } \ln[M]_e = \frac{1}{R} \left( \frac{\Delta H^\ominus}{T} - \Delta S^\ominus \right)$$

$$T=77^\circ\text{C}=350.15\text{K}, \ln[M]_e = 4.94 \times 10^{-3} \text{mol/L}$$

$$T=127^\circ\text{C}=400.15\text{K}, \ln[M]_e = 0.0558 \text{mol/L}$$

$$T=177^\circ\text{C}=450.15\text{K}, \ln[M]_e = 0.368 \text{mol/L}$$

$$T=227^\circ\text{C}=500.15\text{K}, \ln[M]_e = 1.664 \text{mol/L}$$

从热力学上判断, 甲基丙烯酸甲酯在  $77^\circ\text{C}$ 、 $127^\circ\text{C}$ 、 $177^\circ\text{C}$  下可以聚合, 在  $227^\circ\text{C}$  上难以聚合。因为在  $227^\circ\text{C}$  时平衡单体浓度较大。

2.  $60^\circ\text{C}$  过氧化二碳酸二环己酯在某溶剂中分解, 用碘量法测定不同时间的残留引发剂浓度, 数据如下, 试计算分解速率常数( $\text{s}^{-1}$ )和半衰期( $\text{h}$ )。

时间 /h	0	0.2	0.7	1.2	1.7
DCPD 浓度 /( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.0754	0.0660	0.0484	0.0334	0.0288

解: 过氧化二碳酸二环己酯的分解反应为一级反应, 引发剂浓度变化与反应时间的关系为:

$$\ln \frac{[I]}{[I]_0} = -k_d t$$

通过以  $\ln \frac{[I]_0}{[I]}$  对  $t$  作图, 利用最小二乘法进行回归得一条直线  $y = -0.589x$ , 斜率为  $-k_d$ 。

$$\text{得到: } k_d = 0.589 \text{h}^{-1} = 1.636 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$$

$$\text{半衰期: } t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d} = 1.176 \text{h}$$

3. 在甲苯中不同温度下测定偶氮二异丁腈的分解速率常数, 数据如下, 求分解活化能。再求  $40^\circ\text{C}$  和  $80^\circ\text{C}$  下的半衰期, 判断在这两温度下聚合是否有效。

温度 / $^\circ\text{C}$	50	60.5	69.5
分解速率常数 / $\text{s}^{-1}$	$2.64 \times 10^{-6}$	$1.16 \times 10^{-5}$	$3.78 \times 10^{-5}$

解: 分解速率常数、温度和活化能之间存在下列关系:

$$k_d = A e^{-E/RT}$$

$\ln k_d = \ln A - E_d / RT$ , 以  $\ln k_d$  对  $1/T$  作图, 斜率为  $-E_d / R$ , 截距为  $\ln A$ 。

采用最小二乘分法进行回归, 得:  $\ln k_d = 33.936 - 15116/T$

$$-E_d / R = -15116$$

$$E_d = 8.314 \times 15116 = 125674.4 = 125.7 \text{kJ/mol}$$

当  $t=40^\circ\text{C}=313.15\text{K}$  时

$$k_d = \exp(-15116/313.15 + 33.936) = 5.95 \times 10^{-7}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{5.95 \times 10^{-7}} = 323.6 \text{h}$$

当  $t=80^\circ\text{C}=353.15\text{K}$  时

$$k_d = \exp(-15116/353.15 + 33.936) = 1.41 \times 10^{-4}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{1.41 \times 10^{-4}} = 1.36h$$

由此可见，在 40℃ 下聚合时引发剂的半衰期太长，聚合无效，而在 80℃ 下聚合是有效的。

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℃ 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？

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

a. 当引发剂浓度随时间不变时：

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

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

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

b.  $t_{1/2} > 44 \text{ h}$ ,  $[I]$  随转化率而变

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

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

$$e^{-2.19 \times 10^{-6} t} = 0.2602$$

$$t = 170.7 \text{ h}$$

7. 过氧化二苯甲酰引发某单体聚合的动力学方程为： $R_p = k_p[M](fk_d/k_t)^{1/2}[I]^{1/2}$ ，假定各基元反应的速率常数  $f$  都与转化率无关， $[M]_0 = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $[I] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，极限转化率为 10%。若保持聚合时间不变，欲将最终转化率从 10% 提高到 20%，试求：

(1)  $[M]_0$  增加或降低多少倍？(2)  $[I]_0$  增加或降低多少倍？ $[I]_0$  改变后，聚合速率和聚合度有何变化？

(3) 如果热引发或光引发聚合，应该增加或降低聚合温度？ $E_d$ 、 $E_p$ 、 $E_t$  分别为 124、32 和  $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：（题意有修改）

低转化率下聚合动力学方程：

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

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

$$\text{令 } k = k_p \left( \frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2}$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} \times [I]^{-1/2} = \ln \frac{1}{(1-C)} \times [I]^{-1/2} = kt$$

(1) 当聚合时间固定时，C 与单体初始浓度无关，故当聚合时间一定时，改变  $[M]_0$  不改变转化率。

(2) 当其它条件一定时，改变  $[I]_0$ ，则有：

$$\ln \frac{1}{1-C_1} / \ln \frac{1}{1-C_2} = [I]_{01}^{1/2} / [I]_{02}^{1/2}$$

$$\frac{[I]_{20\%}}{[I]_{10\%}} = 4.51, \text{ 即引发剂浓度增加到 4.51 倍时, 聚合转化率可以从 10\% 增加到 20\%。}$$

由于聚合速率  $R_p \propto [I]_0^{1/2}$ ，故  $[I]_0$  增加到 4.51 倍时， $R_p$  增加 2.12 倍。

聚合度  $\overline{X}_n \propto [I]_0^{-1/2}$ ，故  $[I]_0$  增加到 4.51 倍时， $\overline{X}_n$  下降到原来 0.471。即聚合度下降到原来的 1/2.12。

(3) 引发剂引发时，体系的总活化能为：

$$E = \left( E_p - \frac{E_t}{2} \right) + \frac{E_d}{2} = 90 \text{ kJ/mol}$$

热引发聚合的活化能与引发剂引发的活化能相比，相当或稍大，温度对聚合速率的影响与引发剂引发相当，要使聚合速率增大，需增加聚合温度。

光引发聚合时，反应的活化能如下：

$$E = \left( E_p - \frac{E_t}{2} \right) = 28 \text{ kJ/mol}$$

上式中无  $E_d$  项，聚合活化能很低，温度对聚合速率的影响很小，甚至在较低的温度下也能聚合，所以无需增加聚合温度。

8. 以过氧化二苯甲酰做引发剂，苯乙烯聚合各基元反应的活化能为  $E_d = 123 \text{ KJ/mol}$ ,  $E_p = 32.6 \text{ KJ/mol}$ ,  $E_t = 10 \text{ KJ/mol}$ ，是比较从  $50^\circ\text{C}$  增至  $60^\circ\text{C}$  以及从  $80^\circ\text{C}$  增

至  $90^\circ\text{C}$  聚合速率和聚合度的变化。光引发的情况又如何？

$$E = \left( E_p - \frac{E_t}{2} \right) + \frac{E_d}{2} = 90.1 \text{ kJ/mol}$$

$$k = Ae^{-E/RT}$$

$$k_{50} = Ae^{\frac{90100}{8.314 \times 323.15}} = 2.725 \times 10^{-15} A$$

$$k_{60} = 7.462 \times 10^{-15} A, \text{ 所以 } \frac{k_{60}}{k_{50}} = 2.748$$

$$\text{同理 } \frac{k_{90}}{k_{80}} = 2.236$$

$$E' = \left( E_p - \frac{E_t}{2} \right) - \frac{E_d}{2} = -34.9 kJ / mol$$

$$\frac{\overline{X}_{60}}{\overline{X}_{50}} = \frac{k'_{60}}{k'_{50}} = \frac{Ae^{-E'/RT(60)}}{Ae^{-E'/RT(50)}} = 0.677$$

$$\frac{\overline{X}_{90}}{\overline{X}_{80}} = \frac{k'_{90}}{k'_{80}} = \frac{Ae^{-E'/RT(90)}}{Ae^{-E'/RT(80)}} = 0.721$$

9. 以过氧化二苯甲酰为引发剂，在 60℃进行苯乙烯聚合动力学研究，数据如下：

a. 60℃苯乙烯的密度为 0.887 g·cm<sup>-3</sup>； b. 引发剂用量为单体重量的 0.109%； c. R<sub>p</sub>=0.255×10<sup>-4</sup> mol·(L·s)<sup>-1</sup>； d.

聚合度=2460； e. f=0.80； f. 自由基寿命=0.82 s。试求 k<sub>d</sub>、k<sub>p</sub>、k<sub>t</sub>，建立三常数的数量级概念，比较 [M]

和[M•]的大小，比较 R<sub>i</sub>、R<sub>p</sub>、R<sub>t</sub>的大小。

$$\text{解： } [M] = \frac{0.887 \times 1000}{104} = 8.529 mol / L$$

$$[I] = \frac{0.887 \times 1000 \times 0.109\%}{242} = 3.995 \times 10^{-3} mol / L$$

$$\nu = \frac{R_p}{R_t}, \overline{X}_n = \frac{\nu}{C/2 + D}$$

偶合终止：C=0.77，歧化终止：D=0.23。

$$\overline{X}_n = 2460, \nu = 2460(0.77/2 + 0.23) = 1512.9$$

$$R_t = \frac{R_p}{\nu} = \frac{0.255 \times 10^{-4}}{1512.9} = 1.6855 \times 10^{-8} mol / L \cdot s$$

$$R_i = R_t = 1.6855 \times 10^{-8}$$

$$[M^\bullet] = R_i \tau = 1.6855 \times 10^{-8} \times 0.82 = 1.382 \times 10^{-8} mol / L$$

$$[M] \gg [M^\bullet]$$

$$k_d = \frac{R_i}{2f[I]} = \frac{1.6855 \times 10^{-8}}{2 \times 0.8 \times 3.995 \times 10^{-3}} = 2.64 \times 10^{-6} S^{-1}$$

$$k_p = \frac{R_p}{[M][M^\bullet]} = \frac{0.255 \times 10^{-4}}{8.529 \times 1.382 \times 10^{-8}} = 2.163 \times 10^2 (\text{mol} / \text{L} \cdot \text{s})$$

$$k_t = \frac{R_t}{2[M^\bullet]^2} = \frac{1.6855 \times 10^{-8}}{2 \times (1.382 \times 10^{-8})^2} = 4.41 \times 10^7 (\text{l} / \text{mol} \cdot \text{s})$$

可见,  $k_t \gg k_p$ , 但  $[M] \gg [M^\bullet]$ , 因此  $R_p \gg R_t$ ; 所以可以得到高分子量的聚合物。

<b>R<sub>d</sub></b>	<b>10<sup>-8</sup></b>	<b>k<sub>d</sub></b>	<b>10<sup>-6</sup></b>	<b>[M]</b>	<b>8.53</b>
<b>R<sub>p</sub></b>	<b>10<sup>-5</sup></b>	<b>k<sub>p</sub></b>	<b>10<sup>2</sup></b>	<b>[M<sup>•</sup>]</b>	<b>1.382 × 10<sup>-8</sup></b>
<b>R<sub>t</sub></b>	<b>10<sup>-8</sup></b>	<b>k<sub>t</sub></b>	<b>10<sup>7</sup></b>		

12. 以过氧化特丁基作引发剂, 60℃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  $4.0 \times 10^{-11}$  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( $f k_d$ )、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℃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:  $[M] = 1.0 \text{ mol/L}$ ,  $[I] = 0.01 \text{ mol/L}$

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

$$R_i = 2 f k_d [I]$$

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

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

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

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

60℃, 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:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\overline{X_n}} &= \frac{1}{\overline{(X_n)_0}} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} \\ &= \frac{1}{6097.56} + 8.0 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-4} \frac{0.01}{1.0} + 2.3 \times 10^{-6} \frac{9.5}{1.0} \\ &= 2.69 \times 10^{-4} \\ \overline{X_n} &= 3717 \end{aligned}$$

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

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

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

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

13. 按上题制得的聚苯乙烯分子量很高，常加入正丁硫醇（ $C_s=21$ ）调节，问加多少才能制得分子量为 8.5 万的聚苯乙烯？加入正丁硫醇后，聚合速率有何变化？ $60^\circ\text{C}$ ，某单体由某引发剂引发本体聚合， $[M]=8.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，聚合速率与数均聚合度有如下关系：

$R_p / \text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1}$	0.50	1.0	2.0	5.0	10	15
$\bar{X}_n$	8350	5550	3330	1317	592	358

解： $(\bar{X}_n)_0 = 3717$

$$\bar{X}_n = \frac{8.5 \times 10^4}{104} = 817.3$$

$$\frac{1}{817.3} = \frac{1}{3717} + 21 \frac{[S]}{1}$$

$$[S] = 4.545 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

加入正丁硫醇后，聚合速率变化不大。

14. 聚氯乙烯的分子量为什么与引发剂浓度无关而尽决定于聚合温度？试求  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $55^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  摄氏度下聚氯乙烯的平均聚合度。

$$\bar{X}_n = \frac{1}{C_M} \text{ 与引发剂无关，有温度控制}$$

$$T = 40^\circ\text{C} \quad C_M = 125 \exp(-30.5 \times 10^3 / 8.314 \cdot 313.15) = 1.021 \times 10^{-3}$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{C_M} = 979$$

$$\text{同理可得 } t=50^\circ\text{C} \quad T=55^\circ\text{C} \quad T=60^\circ\text{C} \text{ 时 } \bar{X}_n = \frac{1}{C_M} = 681 \quad \bar{X}_n = \frac{1}{C_M} = 573 \quad \bar{X}_n = \frac{1}{C_M} = 484$$

15. 用过氧化二苯甲酰作引发剂，苯乙烯在  $60^\circ\text{C}$  下进行本体聚合，试计算链引发、向引发剂转移、向单体转移三部分在聚合度倒数中所占的百分比。对聚合有何影响？



计算时用下列数据：  $[I]=0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $f=0.8$ ;  $k_d=2.0\times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ ,  $k_p=176 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ,  $k_t=3.6\times 10^7 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ,  
 $\rho(60^\circ\text{C})=0.887 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $C_I=0.05$ ;  $C_M=0.85\times 10^{-4}$ 。

解：  $[I]=0.04\text{mol/L}$   $[M]=0.887*1000/104=8.53\text{mol/L}$

$$\nu = \frac{k_p[M]}{2(fk_dkt)^{1/2}} \frac{1}{[I]^{1/2}} = \frac{176 \times 8.53}{2 \times (0.8 \times 2.0 \times 10^{-6} \times 3.6 \times 10^7 \times 0.04)^{1/2}} = 494.5$$

$$\frac{1}{\overline{X_n}} = \frac{C/2+D}{494.5} + 0.85 \times 10^{-4} + 0.05 \times \frac{0.04}{8.53} = 1.5635 \times 10^{-3}$$

偶合终止：  $C=0.77$ ，歧化终止：  $D=0.23$

$$\frac{(\frac{1}{\overline{X_n}})_0}{\frac{1}{\overline{X_n}}} = 79.57\%$$

$$\frac{\frac{C_M}{1}}{\frac{1}{\overline{X_n}}} = 5.43\%$$

$$\frac{\frac{C_I}{1}}{\frac{1}{\overline{X_n}}} = 15\%$$

## 第4章 自由基共聚合

### 思考题

1. 见书 119 页

2. 见书 120~121 页，注意五个假设

4

3.

$r_1=r_2=1$	$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$F_1 = f_1$
$r_1=r_2=0$	$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$	$F_1 = 1/2$
$r_1>0, r_2=0$	$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$F_1 = 1 - \frac{f_2}{r_1 f_1 + 2f_2}$
$r_1 r_2=1$	$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$F_1 = \frac{r_1 f_2}{r_1 f_1 + f_2}$

7. 根据  $r_1 r_2$  乘积的大小，可以判断两种单体交替共聚的倾向。即  $r_1 r_2 \rightarrow 0$ ，两单体发生交替共聚； $r_1 r_2$  越趋于 0，交替倾向越大。由 Q、e 方程计算各单体  $r_1$ 、 $r_2$  值得：

单体 1 (丁二烯)	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$
甲基丙烯酸甲酯	0.25	0.75	0.1875
丙烯酸甲酯	0.05	0.76	0.038
苯乙烯	0.58	1.35	0.783
马来酸酐	$5.74 \times 10^{-5}$	0.325	$1.86 \times 10^{-5}$
醋酸乙烯	0.013	38.45	0.499
丙烯腈	0.02	0.3	0.006

上述单体与丁二烯产生交替共聚的次序为：马来酸酐>丙烯腈>丙烯酸甲酯>甲基丙烯酸甲酯>醋酸乙烯>苯乙烯

原因：极性效应，马来酸酐的取代基吸电性强，马来酸酐与苯乙烯极性相差最大易交替共聚

### 计算题

1

5. (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  $f_1=0.145$ ,  $F_1=0.227$

2、甲基丙烯酸甲酯 ( $M_1$ ) 浓度=5mol/L, 5-乙基-2-乙烯基吡啶浓度=1mol/L, 竞聚率:  $r_1=0.40$ ,  $r_2=0.69$ ;

a、计算聚合共聚物起始组成 (以摩尔分数计), b、求共聚物组成与单体组成相同时两单体摩尔配比。

解: 甲基丙烯酸甲酯 ( $M_1$ ) 浓度为 5mol/L, 5-乙基-2-乙烯基吡啶浓度为 1mol/L, 所以

$$f_1^0 = \frac{5}{6}, f_2^0 = \frac{1}{6}$$

$$F_1^0 = \frac{r_1 (f_1^0)^2 + f_1^0 f_2^0}{r_1 (f_1^0)^2 + 2 f_1^0 f_2^0 + r_2 (f_2^0)^2} = 0.725$$

即起始共聚物中, 甲基丙烯酸甲酯的摩尔含量为 72.5%。

因为,  $r_1 < 1$ ,  $r_2 < 1$ , 此共聚体系为有恒比共聚点的非理想共聚, 在恒比共聚点上配料时, 所得的共聚物

组成与单体组成相同, 有  $F_1 = f_1 = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} = 0.34$

所以, 两单体摩尔配比为:  $\frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} = \frac{f_1}{f_2} = \frac{0.34}{0.66} = \frac{17}{33}$

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

$$F_1^0 = 95\%, F_2^0 = 5\% \text{ 代入下式:}$$

$$F_1^0 = \frac{r_1 (f_1^0)^2 + f_1^0 f_2^0}{r_1 (f_1^0)^2 + 2 f_1^0 f_2^0 + r_2 (f_2^0)^2}, \quad f_1^0 = 0.92$$

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  $\overline{F_2} = 0.0$ ;  $\overline{F_1} = 0.95$

$$C = 85\%, \overline{F_1} = \frac{f_1^0 - (1-C)f_1}{C}$$

$$f_1^0 - 0.15f_1 = 0.8075 \quad (1)$$

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

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

解得:  $f_1 = 0.868, f_1^0 = 0.938$

两单体的初始配比为  $\frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} = \frac{f_1}{f_2} = \frac{0.938}{0.062} = \frac{469}{31} = 15.1$

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:

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

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	$f_1$	$F$	$\bar{F}$
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

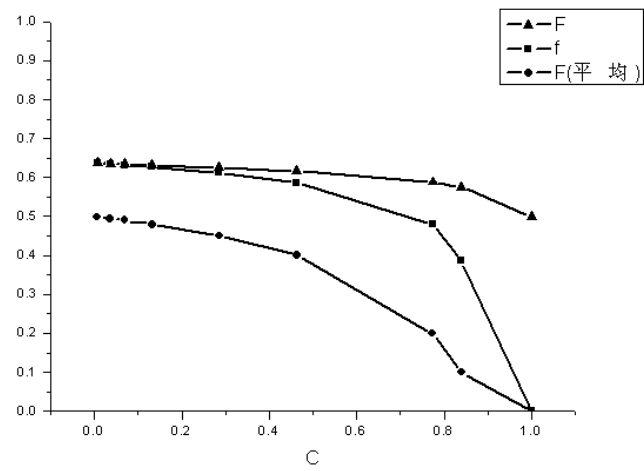


图 4-8 C- $f_1$ - $F$ - $\bar{F}$  关系曲线图

## 第5章 聚合方法

### 计算题

2. 计算苯乙烯乳液聚合速率和聚合度。已知：60℃时， $k_p=176 \text{ L}(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ， $[\text{M}]=5.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $N=3.2\times 10^{14}/\text{ml}$ ， $\rho=1.1\times 10^{12}(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$

$$\text{解： } R_p = \frac{10^3 N k_p [M]}{2 N_A} = \frac{10^3 \times 3.2 \times 10^{14} \times 176 \times 5.0}{2 \times 6.023 \times 10^{23}} = 2.34 \times 10^{-4}$$

$$\overline{X_n} = \frac{N k_p [M]}{\rho} = \frac{3.2 \times 10^{14} \times 176 \times 5}{1.1 \times 10^{12}} = 2.56 \times 10^5$$

3. 比较苯乙烯在 60℃ 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： $k_p=176 \text{ L}(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ， $k_t=3.6 \times 10^7 \text{ L}(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 。

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

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

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

$$\overline{X_n} = \frac{\nu}{C/2 + D} = \frac{1138}{0.77/2 + 0.23} = 1850.4$$

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

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

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 ( $\text{ml}^{-1}$ )，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 ( $\text{ml}^{-1}$ )。条件：液滴直径 1000nm，苯乙烯溶解和增溶量共 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( $\text{ml}^{-1}$ )，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( $\text{ml}^{-1}$ )。条件：每胶束由 100 个肥皂分子组成。

e、水中过硫酸钾分子数( $\text{ml}^{-1}$ )，条件：分子量为 270。

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

g、乳胶粒数( $\text{ml}^{-1}$ )。条件：粒径 100nm，无单液滴。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.  $20^\circ\text{C}$ 溶解度= $0.02\text{g}/100\text{g}$  水，溶于水的苯乙烯质量： $m_2 = m_1 s = 0.02/100 \times 200 = 0.04\text{g}$ ；

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

d. 水中胶束数( $\text{ml}^{-1}$ ):

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

体系中溶解在水中的钠皂总分子数：

分子/ $\text{ml}$

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

f. 初 级 自 由 基 形 成 速 率  $\rho$  ( 分 子  $\bullet \text{ml}^{-1} \bullet \text{s}^{-1}$ ) :

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

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

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