

## 《高分子化学》课程考试样卷 1

姓名\_\_\_\_\_ 学号\_\_\_\_\_ 班级\_\_\_\_\_ 任课教师\_\_\_\_\_

题序	一	二	三	四	五	六	总分
得分							
评卷人							

### 一、 填空 ( 每空 0.5 分, 共计 30 分, 答案按编号写在答题纸上)

1. 聚合物的分子量可有 (1), (2), (3) 和 (4) 多种不同的平均分子量, 分子量分布宽度系数  $D$  是用 (5) 的公式表示,  $D$  越大于 1 表示分子量分布 (6)。
2. Ziegler-Natta 引发剂的主催化剂为 (7), 举例如 (8); 助催化剂为 (9), 举例如 (10)。
3. 偶氮二异丁腈的分子式为 (11), 加热分解产生自由基的反应式为 (12), BPO 的中文名称为 (13), 它的分解反应式为 (14)。半衰期的物理意义是 (15), 在 60℃ 下前者的半衰期  $t_{1/2}$  为 2.4 小时, 后者为 96 小时, 表明 (16) 比 (17) 活性高, 这两种化合物在聚合反应中用作 (18)。
4. 乳液聚合的主要配方是 (19), (20), (21) 和 (22)。
5. 涤纶的化学名称为 (23), 它是由单体 (24)、(25) 经 (26) 聚合制得的。括号内的部分可称为 (27), 结构单元分别为 (28)、(29), 其数均分子量  $\overline{M}_n = 15000$  时, 其  $\overline{X}_n$  为 (30)。
6. 聚合物的化学反应中聚合度变大的反应主要有 (31)、(32)、(33)、(34)。
7. 离子聚合时, 活性种离子和反离子可有 (35), (36), (37) 和 (38) 四种结合方式, 并处于平衡, 溶剂极性增大, 聚合速率将 (39), 原因是 (40)。
8. 聚合物的立体异构可有 (41) 和 (42) 两种类型, 聚丙烯, 聚丁二烯, 聚异戊二烯分别有 (43), (44), 及 (45) 个立体异构体。
9. 二元共聚物按结构单元在分子链中的不同, 可以由四种类型, 分别称为 (46)、(47)、(48)、(49)。
10. 甲基丙烯酸甲酯本体聚合, 当转化率较高时, 会出现聚合反应速率 (50), 这种现象又称为 (51), 此时聚合物的分子量 (52), 产生这种现象的原因是 (53)。
11. 热降解可发生多种反应, 最主要的是 (54), (55) 及 (56) 反应。
12. 竞聚率的物理意义是 (57), 对于  $r_1=r_2=1$  的情况, 称为 (58),  $r_1=r_2=0$ , 称为 (59), 而  $r_1 < 1$  和  $r_2 < 1$  时, 共聚组成曲线存在恒比点, 恒比点原料组成公式为 (60)。

## 二、 简答题( 每题 6 分, 共计 24 分)

- 1、什么是体形缩聚反应的凝胶点? 产生凝胶的充分必要条件是什么?
- 2、研究下列单体和引发体系, 关联单体所适用的引发剂体系:  
单 体:  $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$   
引发体系: AIBN,  $\text{Na} + \text{萘}$ ,  $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 3、正离子聚合反应为什么常在低温下进行?
- 4、在自由基共聚反应中, 苯乙烯单体的相对活性远远大于醋酸乙烯酯, 若在醋酸乙烯酯均聚时加入少量苯乙烯将会如何? 为什么?

三、由己二胺和己二酸合成聚酰胺, 分子量为 15, 000, 反应程度为 0.995, 试求原料比?  
若分子量为 19, 000, 原料比为多少? (10 分)

四、试推导自由基聚合反应动力学微分方程式, 并在推导中说明作了哪些基本假定?  
(12 分)

五、苯乙烯( $M_1$ )与丁二烯( $M_2$ )在进行自由基共聚, 其  $r_1=0.64$ ,  $r_2=1.38$ 。已知两单体的均聚链增长速率常数分别 49 和 25.1 L/mol.s。 (12 分)

- a) 计算共聚时的交叉增长反应速度常数;
- b) 比较两单体及两链自由基的反应活性的大小。

六、把  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  的萘钠溶于 THF 中, 然后迅速加入 1mol 的苯乙烯, 溶液的总体积为 1L。假设单体立即均匀聚合, 发现 2000 秒钟内已有一半单体聚合, 计算(12 分):

- (1) 聚合速率常数  $k_p$ ;
- (2) 在聚合了 2000 秒和 4000 秒时的聚合度。

# 《高分子化学》课程考试样卷 1

## 答 案

### 一、 填空 (每题 0.5 分, 共计 30 分)

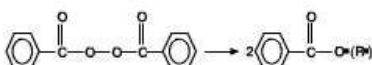
1、数均分子量; 2、质均分子量; 3、粘均分子量; 4、Z 均分子量;

5、 $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$  6、越宽; 7、第 IV 副族到第 VII 副族的过渡金属元素化合物;

8、 $\text{TiCl}_3$ ; 9、第 I 到第 III 主族金属的化合物; 10、 $\text{Al}(\text{Et})_3$ ; 11、 $(\text{CH}_3)_2\text{CN}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2$

12、 $(\text{CH}_3)_2\text{CN}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2(\text{CH}_2)_2\text{C}^*(\text{R})$

13、过氧化二苯甲酰;

14、

15 引发剂分解至起始浓度一半时需要的时间; 16、AIBN 17、BPO  
18、引发剂; 19、单体; 20、乳化剂、21、水; 22、引发剂  
23、对苯二甲酸乙二醇酯; 24、对苯二甲酸 25、乙二醇、26、缩聚  
27、重复单元 28、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  29、 $-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{CO}-$   
30、156 31、交联 32、嵌段; 33、接枝 34、扩链 35、共价化合物;  
36、紧密离子对 37、松散离子对 38、自由离子 39、增大  
40、自由离子增多 41、光学异构 42、几何异构 43、3 种 44、5 种  
45、8 种; 46、无规共聚物 47、嵌段共聚物 48、接枝共聚物  
49、交替共聚物; 50、自动加速现象 51、凝胶效应 52、迅速增大  
53 体系粘度增大, 终止反应受扩散变慢所控制; 54、解聚; 55、无规断链;  
56、取代基脱除; 57、均聚增长能力和交叉增长能力之比; 58、恒比共聚  
59、交替共聚; 60、 $[\text{M}_1]/[\text{M}_2]=(1-r_2)/(1-r_1)$

### 二、简答题目 (每题 6 分, 共计 24 分)

1、答: 体形缩聚当反应进行到一定程度时, 体系的粘度突然增大, 出现凝胶, 定义出现凝胶时的临界反应程度为凝胶点, 以  $P_c$  表示。 (3 分)  
产生凝胶的充分必要条件为 1) 有多官能度 ( $f>2$ ) 的单体参加; 2) 体系的平均官能度大于 2; 3) 反应程度达到凝胶点。 (3 分)

2、答:  $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ : AIBN,  $\text{Na} +$  萘,  $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$  都可以; (2 分)  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ :  $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (1 分)  
 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ : AIBN (1 分)  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ :  $\text{Na} +$  萘, (1 分)



(1 分)

3、答: (1) 正离子聚合体系中, 碳正离子很活泼, 极易发生重排和链转移反应, 向单体的链转移常数 (CM) 达到  $10^{-2} \sim 10^{-4}$ , 低温反应有利于减少链转移反应的发生, 提高聚合物的相对分子量; (3 分)

(2) 正离子聚合体系中, 终止反应活化能通常大于增长反应活化能, 因此, 正离子聚合速率通常随着温度的降低而升高, 而且温度较高时, 活性种不稳定, 易失去活性, 副反应多, 反而聚合不易控制。 (3 分)

所以无论从反应速率和产物聚合度两方面考虑, 正离子聚合宜在低温下进行

4、答: 由于醋酸乙烯酯 (VAc) 的单体活性很小, 自由基活性很大, 而苯乙烯单体活性很大, 自由基相对稳定。因此, 如果 VAc 单体中加入少量苯乙烯后, 单体苯乙烯很快消耗完, 然后共聚体系反应速度很慢, 几乎处于停止状态。这是因为体系中的  $\sim\sim\text{VAc}^*$  很容易转变为  $\sim\sim\text{VAcS}^*$ , 由于苯乙烯端基的稳定作用, 单体 VAc 的活性又很低, 再转变为  $\sim\sim\text{VAc}^*$  就比较困难了, 而此时体系中仍然有大量的 VAc 单体, 因此, 少量苯乙烯的存在大大降低了 VAc 的聚合速率。(苯乙烯相当于阻聚剂)。(6 分)

三、(10 分) 解:

$$\text{结构单元平均分子量} = \frac{226}{2} = 113 \quad (2 \text{ 分})$$

(1) 若分子量为 15000,  $P = 0.995$  时

$$\overline{X}_n = \frac{15000}{113} = 132.7 \quad \text{又因为: } \overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

因此:  $r_1 = 0.995$  (4 分)

(2) 若分子量为 19000,  $P = 0.995$  时

$$\overline{X}_n = \frac{19000}{113} = 168.14 \quad \text{又因为: } \overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

因此:  $r_1 = 0.998$  (4 分)

四、(12 分)

解:

1) 假定自由基聚合是由链引发、链增长和链终止三个基元反应组成, 链转移反应不影响反应速率: (1 分)

2) 自由基引发, 引发效率设为  $f$ , 则链引发反应速率为:



3) 链增长: 假设链自由基活性与链长无关, 则增长速率只用  $k_p$  表示, 同时假设聚合度很大, 则消耗在引发反应的单体相比增长可以忽略, 总聚合速率可以用增长反应速率表示:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \sum_{i=1}^{\infty} [RM_i^{\cdot}] = k_p[M][M^{\cdot}] \quad (2) \quad (3 \text{ 分})$$

4) 假设终止反应为双基终止, 并聚合开始很短时间后, 进入“稳定状态”, 体系中自由基浓度不变, 链自由基的生成速率等于链自由基的消失速率, 即  $R_i = R_t$ , 则

$$\begin{aligned} R_t = -\frac{d[M^{\cdot}]}{dt} &= R_{tc} + R_{td} = 2k_t[M^{\cdot}]^2 \\ R_i = R_t &= 2k_t[M^{\cdot}]^2 \end{aligned} \quad (3) \quad (3 \text{ 分})$$

将  $[M^{\cdot}]$  代入速率方程, 则聚合速率的普适方程为:  $R_p = k_p[M]\left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}}$  (1 分)

当用引发剂引发时, 将式  $R_i = 2fk_d[I]$  代入, 则:

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [M][I]^{\frac{1}{2}} \quad (4) \quad (1 \text{ 分})$$

(注: 如未强调引发剂引发, 没有公式 (1)、(4), 只推导:  $R_p = k_p[M]\left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}}$  也正确)

五、(12 分)

解:

$$1) \quad k_{12} = k_{11}/r_1 = 49/0.64 = 76.6 (\text{L/mol}\cdot\text{s}) \quad (2 \text{ 分})$$

$$k_{21} = k_{22}/r_2 = 25.1/1.38 = 18.2 (\text{L/mol}\cdot\text{s}) \quad (2 \text{ 分})$$

2) 因为:  $1/r_1 = 1/0.64 = 1.5$  (对于  $M_1$  自由基的相对活性)  
对自由基  $M_1^{\cdot}$ , 单体  $M_2$  丁二烯的相对活性大  
 $1/r_2 = 1/1.38 = 0.725$  (对于  $M_2$  自由基的相对活性)  
对自由基  $M_2^{\cdot}$ , 单体  $M_1$  苯乙烯的相对活性小  
所以, 丁二烯的单体活性 > 苯乙烯的单体活性 (4 分)

对于自由基活性: 因为:  $k_{12} = 76.6 > k_{22} = 25.1$  且  $k_{11} = 49 > k_{21} = 18.2$

表明苯乙烯自由基 (St·) 活性大于丁二烯自由基 (Bd·) 活性 (4 分)

六、(12 分)

解：由题可知：初始单体浓度为  $[M]_0 = 1 \text{ mol/L}$ ，初始引发剂浓度为  $[R-G]_0 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ，

1) 根据聚合反应动力学，在 2000 秒时，有  $\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [R-G]_0 t$

所以， $k_p = \frac{\ln 2}{2000 \times 2.0 \times 10^{-3}} = 0.17 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$  (4 分)

2) 萘钠为双阴离子引发聚合，当聚合 2000 秒时，有一半单体转化，所以此时的聚合度：

$$\overline{X}_n = \frac{2\Delta[M]}{[R-G]_0} = \frac{2 \times 1 \times 50\%}{2.0 \times 10^{-3}} = 500 \quad (4 \text{ 分})$$

4000 秒时，相当于反应 2000 秒后再反应 2000 秒，即剩下的单体再消耗一半，所以：此时的单体浓度为  $0.25 \text{ mol/L}$ ，反应的单体  $\Delta[M] = 0.75 \text{ mol/L}$ ，聚合度：

$$\overline{X}_n = \frac{2 \times 0.75}{2.0 \times 10^{-3}} = 750 \quad (4 \text{ 分})$$