

习题一

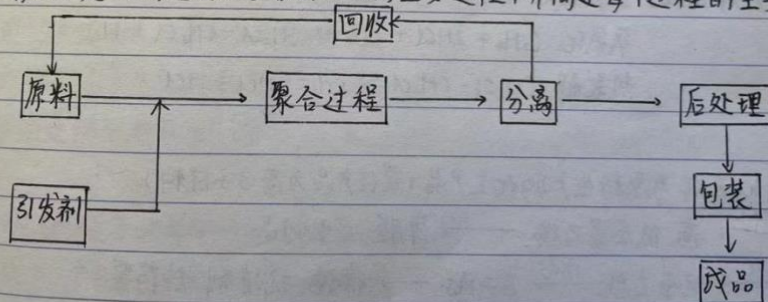
1. 制备高分子材料制品从石油开采开始需经过哪些工业阶段?

石油开采工业 → 石油炼制工业 → 基本有机工业 → 高分子合成工业
→ 高分子材料成型工业

2. 试述化工清洁生产必须要控制好哪几个方面?

- ① 塑料造成的白色污染 ② 废旧塑料回收 ③ 废旧橡胶回收
④ 光与生物双降解塑料

3. 请用方块图描述高分子合成工艺的主要过程, 并简述每个过程的主要功能。



4. 试简要说明高聚物生产原料单体的三条来源路线, 氯乙烯单体有几种常规的合成路线?

① 石油化工路线: 分为催化裂化、催化重整、加氢裂化

② 煤化工原料路线: 主要是煤的干馏, 将煤隔绝空气, 随着温度的升高, 煤中有机物逐渐开始分解, 其中挥发性物质呈气态逸出, 我留下不得发的产物就是焦炭或半焦。

③ 农林产品原料路线: 原料是自然界存在的植物、农副产物。它们不仅可以用来提炼单体, 还可以利用天然产的高分子化合物为原料, 经化学加工得到塑料和人造纤维。

合成氯乙烯路线: 直接氯化: $C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl-CH_2Cl$

氧氯化: $C_2H_4 + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_2Cl-CH_2Cl + H_2O$

热裂解: $CH_2Cl-CH_2Cl \rightarrow CH_2=CHCl + HCl$

5. 请写出以乙烯为原料生产的化工产品 (最终产品为高分子材料)

乙烯 $\xrightarrow{\text{聚合}}$ 高、低压聚乙烯 \rightarrow 薄膜、成型制品

乙烯 $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 环氧乙烷 $\xrightarrow{\text{水合}}$ 乙二醇 \rightarrow 涤纶、抗冻剂、炸药等

乙烯 $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 乙醛 \rightarrow 醋酸 \rightarrow 酯类、维尼纶、制药等

乙烯 $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 二氯乙烯 \rightarrow 氯乙烯 \rightarrow 聚氯乙烯 \rightarrow 塑料、纤维

乙烯 $\xrightarrow{\text{苯烷基化}}$ 乙苯 $\xrightarrow{\text{烷基化}}$ 苯乙烯 \rightarrow 塑料、ABS、丁苯橡胶

乙烯 $\xrightarrow{\text{氯化}}$ 氯乙烷 \rightarrow 乙基纤维素、制冷剂、溶剂等

6. 请写出以丙烯为原料生产的化工产品 (最终产品为高分子材料)?

丙烯 $\xrightarrow{\text{聚合}}$ 聚丙烯 \rightarrow 合成树脂 (纤维)

丙烯 $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 丙烯腈 \rightarrow 腈纶纤维、ABS树脂、AS树脂、丁腈橡胶 \rightarrow 絮凝剂、增稠剂

丙烯 $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 丙酮 \rightarrow 甲基丙烯酸甲酯、溶剂、合成原料

丙烯 $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 丙烯醛 \rightarrow 丙烯酸 \rightarrow 涂料、塑料

丙烯 $\xrightarrow{\text{苯烷基化}}$ 异丙苯 \rightarrow 苯酚 \rightarrow 酚醛塑料、尼龙-6

丙烯 $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 乙丙橡胶

7. 试述工业上自由基聚合控制分子量的主要手段。

① 控制聚合反应中引发剂的用量

② 控制聚合反应的温度

③ 通过链转移反应来控制分子量

8. 试述自由基聚合的优点和存在的问题

优点: 产品纯度高, 工艺过程比较简单, 三废污染小

问题: 相对发热量较大, 聚合反应热排出困难, 体系粘度高, 温度一定, 分子扩散困难, 聚合物分子量分布宽。

9. 解决本体聚合体系放热和散热这一对矛盾的措施有哪些?

- ① 控制聚合反应的转化率
- ② 将聚合反应分步进行
- ③ 采用特殊聚合设备, 强化聚合反应器的传热.
- ④ 控制“自加速效应”

10. 试述乳化剂使乳状液稳定的原因, 怎样通过乳化剂种类的选择防止乳状液遭到电解质的破坏和机械作用的破坏。

(1) 乳化剂使分散相和分散介质的界面张力降低, 使液滴和乳胶粒的自然聚集的能力大大降低, 因而使体系稳定性提高。

(2) 为防止乳液状遭到电解质的破坏, 应避免选用离子型乳化剂形成的乳液。为防止乳液状遭到机械作用破坏, 应避免选用非离子型乳化剂形成的乳液。

11. 试述乳液聚合乳状液稳定化机理, 使用离子型乳化剂和非离子型乳化剂的乳状液的稳定机理有何不同? 其电解质稳定性和机械稳定性有何不同?

(1) 乳化剂使分散相和分散介质的界面张力降低, 使液滴和乳胶粒的自然聚集的能力大大降低, 因而使体系稳定性提高。

乳胶粒表面有电荷, 故彼此之间存在静电排斥力, 使乳胶粒难以接近而不生聚集, 从而使乳胶具有稳定性。

乳化剂使液滴或乳胶粒周围形成有一定厚度和强度的水合层, 起空间位阻保护作用, 阻碍乳胶粒聚集而使乳状液稳定。

12. 试从操作方式、工艺、设备等多方面分析乳液聚合的影响因素

操作方式：丁苯橡胶、氯丁橡胶等用量较大的聚合物品种采用连续操作，而绝大多数都是采用单釜间歇操作或半间歇（或半连续）操作。

乳化剂：乳化剂的浓度对乳液聚合得到的分子量有直接影响。乳化剂浓度越大，胶束数目越多，链终止的机会小，链增长的时间长，故此时乳液聚合得到的分子量很大。

搅拌强度：对于机械稳定性差的乳化剂搅拌产生的高剪切会使乳液产生凝胶，甚至导致破乳。搅拌在保证分散、传热、传质的情况下，搅拌强度不宜过高。

温度：温度升高时，亦会导致乳液稳定性下降。

13. 试述悬浮聚合中分散剂和助分散剂是怎样起到分散保护液滴作用？
乙烯生产根据牌号分别选择哪几种分散剂？其产品形态有什么不同？
(1) 分散剂增大水相介质的粘度，使液滴间发生凝聚时的阻力增加。
助分散剂调整单体-水相界面间的界面张力，加强单体液滴维持自身原有形状的能力。减少水和粘糊状液滴的密度差，使液滴易于分散悬浮。
(2) 聚乙烯生产可选择明胶、PVA等分散剂。
使用明胶作分散剂后产品会产生较多杂质，而使用PVA作分散剂时产品的透明度比较好。

14. 试述自由基悬浮聚合中分散剂的作用。

形成液滴保护膜，增大水相介质粘度，使液滴间发生凝聚时的阻力增加。

15. 试述怎样保证悬浮聚合釜的传热要求

- ① 在聚合釜内釜壁安置2~4根内冷管（兼挡板），其内部可通冷却水以增加传热面积。
- ② 在釜顶安置回流冷凝器，可将单体蒸汽冷凝回流。
- ③ 在聚合釜夹套内安装螺旋型导流板。
- ④ 根据物料体积收缩速度而持续地注入相应体积的水。

- ⑤ 合理选择聚合釜材质，可改善传热效果。
- ⑥ 适当降低冷却介质的温度。

16. 试讨论自由基聚合工业聚合反应器中造成粘釜的原因、危害和解决方法
原因：物理因素：① 聚合釜壁凹凸不平，聚合物沉积在缺陷中，与釜壁金属产生分子间力，从而粘在釜壁上。

② 树脂颗粒的动力和粘接力达到一定强度时，会越来越牢固地粘附在釜壁上。

化学因素：釜壁的金属材料上始终存在着微量的自由电子和孔穴，二者都具有自由基引发聚合的基序特征，从而在釜壁上或者引发活性单体进行聚合反应或者捕获活性聚合物电子使聚合物在釜壁沉积。

危害：① 聚合釜结垢后的直接危害是聚合釜的传热系数降低。

② 粘釜物加工时不易塑化，当树脂中混入这种粘釜物后，成为变形粒子露出在表面。

解决办法：设计时避免死角、高剪切区域，限定搅拌转速。

减少釜壁与水相中的单体和活性聚合物接触，使金属表面钝化。

17. 简述自由基溶液聚合生产工艺的主要特点。
- ① 传质容易, 聚合温度容易控制; 体系中聚合物浓度较低, 容易调节聚合物的分子量分布。
 - ② 反应后的产品易于输送, 但分子易除去。在某些场合, 如生产粘合剂、涂料及纤维等, 聚合后可不必除去溶剂直接使用, 简化工艺。
 - ③ 单体被溶剂稀释, 聚合速率慢; 相对其他各种聚合方法, 溶液聚合所得的分子量不高, 转化率较低。
 - ④ 生产过程中, 增加了溶剂的分离, 纯化等后处理工序, 增加成本, 易造成环境污染。
18. 自由基溶液聚合过程中选择溶剂的要求是什么?
- ① 溶剂对于自由基聚合反应应当无阻聚或缓聚等不良影响
 - ② 单体大分子活性链与单体的加成能力要远远大于分子活性链与溶剂的链转移能力
 - ③ 考虑聚合物是否可溶于选择的溶剂中, 按要求选用聚合物的良溶剂或非溶剂。
 - ④ 考虑溶剂的毒性和安全性以及生产成本等问题。
19. 溶剂对聚合方法有何影响? 比较其优缺点。
- 聚合方法分为均相溶液均相溶液聚合(一步法)和非均相溶液聚合(二步法)一步法是均相溶液聚合, 所用的溶剂既能溶解单体, 又能溶解聚合物。
- 聚合结束后, 聚合可互溶纺丝, 使聚合纺丝连续化。
- 二步法是非均相溶液聚合, 聚合过程中聚合物不断地呈絮状沉淀析出。需经分离后用合适的溶剂重新溶解, 以制成纺丝原液。
20. 试述腈纶生产有几种方法? 腈纶聚合有几种单体? 除了丙烯腈单体外, 其他单体起什么作用?
- ① 腈纶生产有两种方法, 包括均相溶液聚合(一步法)和非均相溶液聚合(二步法)
 - ② 单体: 丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、醋酸乙烯酯、乙基苯基磺酸、甲基丙烯酸、甲叉丁二酸等
 - ③ 丙烯酸酯作用: 降低分子间作用力, 消除其脆性, 增加纤维柔性和弹性
 - ④ 甲叉丁二酸作用: 改进纤维的染色性
21. 自由基聚合和缩聚反应都可以在溶液中进行, 当聚合物不溶解于溶剂时会发生聚合物沉淀。试分析从分子量角度而言, 聚合物沉淀对自由基聚合和缩聚反应产物分子量会产生什么影响? 为什么?
- 从分子量角度而言, 聚合物沉淀使得自由基聚合所得产品分子量分布较均一, 因为聚合反应热易于排除, 聚合温度容易控制。

22. 试述腈纶聚合工业生产聚丙烯腈有几种工艺路线? 每种工艺路线的特点。
- ① 淤浆法生产聚丙烯腈: 早期生产聚丙烯腈的方法, 效率较低。
 - ② 液相本体法聚合工艺: 工艺流程简单, 采用单釜间歇操作, 原料连续性强, 动力消耗和生产成本低, 经济效益好, 环境污染小。
 - ③ 液相气相组合式连续本体聚合工艺: 采用高效载体催化剂, 革除了脱水和脱乙酰基工序, 既可生产均聚物又可生产共聚物
 - ④ 气相本体聚合工艺: 气态的丙烯腈与悬浮在聚丙烯腈干粉中的催化剂直接接触而聚合。
23. 说明缩聚反应的实施方法, 并说明各自特点?
- ① 熔融缩聚: 反应温度很高, 一般在 200℃ 以上。
 - ② 溶液缩聚: 缓和、平稳, 有利于热交换, 避免局部过热。
 - ③ 界面缩聚: 反应条件比较缓和, 反应是不可逆的
 - ④ 乳液缩聚: 反应体系为两液相。
- 固相缩聚: 在原料熔点以下进行反应。
24. 简述影响缩聚聚合生产工艺的主要因素。
- ① 配料比: 如果 $A/B = 2$, 理论上只能得到 $ABAB$, 平均聚合度 $DP = 1$
 $A/B = 1.5$, 理论上只能得到 $ABABA$, 所以 $DP = 2$
 过量 A 把分子链的端基 B 封起来, 因此不能连续反应。
 - ② 杂质的影响: 杂质会影响投料比的精确度, 最终影响产物的分子量, 具有反应活性的杂质具有封端作用, 不利于分子链增长。
 - ③ 反应程度的影响: 要取得高聚合物收率和高分子量, 必须达到一定的反应程度。
 - ④ 平衡常数: 可采用真空以及及时把生成的低分子副产物移除, 使平衡向有利于形成高分子的方向移动。
 - ⑤ 温度: 温度既影响反应速度, 又影响平衡常数。
 - ⑥ 氧的影响: 氧的存在会导致氧化降解与交联并且会有发色基团产生。
 - ⑦ 催化剂: 加速反应, 同时会影响产物分子量。
25. 试讨论熔融缩聚中脱除小分子副产物的工艺措施。
- ① 采取强有力的抽真空系统
 - ② 采取激烈的搅拌以加大小分子副产物的扩散面积
 - ③ 改善反应器结构
 - ④ 用化学方法改善小分子副产物的扩散速度

26. 试讨论烯醇缩聚中提高高聚物产物分子量的工艺措施
可以加入粘度稳定剂, 使它与端基的一个活性基团反应, 可以调节提高分子量。

27. 试述一般烯醇缩聚过程分为几个阶段? 每一阶段的聚合反应内容、反应条件、反应任务。
初期阶段: 反应: 以单体之间、单体与低聚物之间的反应为主。
条件: 可在较低温度、较低真空度下进行。
任务: 防止单体挥发、分解等, 保证功能基等摩尔比。
中期阶段: 反应: 低聚物之间的反应为主, 有降解、交联等副反应。
条件: 高温、高真空
任务: 除去小分子, 提高反应程度, 从而提高聚合产物分子量
终止阶段: 反应: 反应已达预期指标。
任务: 及时终止反应, 避免副反应, 节省省时。

28. 体型结构的聚合物根据可发生缩聚反应的官能团数目不同分哪几类? 从原料单体开始到聚合物制品制成要经过几个步骤? 有哪些注意点?
分类: 第一类: 2,3或2,4官能团体系的缩聚反应形成的树脂, 进一步即可成为体型结构的高聚物
第二类: 2,2官能团体系(加固化剂)的缩聚反应, 成型或固化时需加入固化剂才能成为体型结构的高聚物
步骤: 第一步: 各原料单体先在反应器内反应至一定阶段, 所生成的大分子只是处于线型或支化型的具有反应活性的低聚物
第二步: 上一步得到的树脂状产物在其应用或成型阶段中, 在一定的外界条件下, 使潜在的未反应掉的官能团或潜在的双键继续反应, 直至生成体型结构的高聚物。

29. 热固性酚醛树脂和热塑性酚醛树脂的主要区别是什么?
热塑性酚醛树脂使用酸催化合成, 甲醛与苯酚的摩尔比小于1。
热固性酚醛树脂是过量甲醛与苯酚在氨水或氢氧化钠、氢氧化钾等碱性环境下合成。

30. 环氧树脂的固化剂有哪儿类? 举例说明
胺类固化剂: 脂肪胺类、脂环胺类、芳香族胺类
酸酐类固化剂: 顺酐、苯酐。
咪唑类固化剂:
树脂固化剂:

习题二

1. 已知: $-r_A = kC^n \Rightarrow \lg(-r_A) = \lg k + n \lg C$
以 $\lg(-r_A)$ 对 $\lg C$ 作图, 可得: 直线斜率 0.974, 截距为 -1.368。
 \therefore 反应级数 $n=1$, $k=0.043 \text{ min}^{-1} = 2.57 \text{ h}^{-1}$
 $\therefore -r_A = 2.57 C_A$
 \therefore 可得: $k=2.57$, $C_{A0}=1$, $X_A=0.7$, $T_0=30 \text{ min} = 0.5$
 $F_{A0} = \frac{5 \times 10^3}{24 \times 60} = 3.2 \text{ kmol/h}$
 $V_{A0} = \frac{F_{A0}}{C_{A0}} = \frac{3.2}{1} = 3.2 \text{ m}^3/\text{h}$
反应时间 $t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-X} = \frac{1}{2.57} \ln \frac{1}{1-0.7} = 0.47 \text{ h}$
 $V_{\text{有效}} = V_{A0} (t + t_{\text{辅助}}) = 3.2 \times (0.47 + 0.5) = 3.1 \text{ m}^3$
 $V_{\text{有效}} = V_{\text{有效}}/0 = 3.88 \text{ m}^3$
 $V_{A0} = \frac{F_{A0}}{C_{A0}} = \frac{3.2}{1} = 3.2 \text{ m}^3/\text{h}$
反应时间 $t = \frac{1}{k} \times \frac{X}{1-X} = \frac{1}{2.57} \times \frac{0.7}{1-0.7} = 0.908 \text{ h}$
有效体积 $V_{\text{有效}} = V_{A0} t = 3.2 \times 0.908 = 2.91 \text{ m}^3$

3. 解: 已知: $-r_A = kC^n$, $K=120 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{h}$, $C_{A1}=2.5 \text{ kmol/m}^3$, $C_{A2}=2.5 \text{ kmol/m}^3$
 $V_{A0}=3.075$, $V_{B0}=0.075$
 $C_{A0} = \frac{0.075 \times 2.5}{0.075 + 0.075} = 1.875 \text{ kmol/m}^3$, $C_{B0} = \frac{0.075 \times 0.75}{0.075 + 0.075} = 1.875 \text{ kmol/m}^3$
 $V_0 = 0.075 + 0.075 = 0.1 \text{ m}^3/\text{h}$
 $t = \frac{1}{k} \times \frac{X}{C_{A0}(1-X)} = 0.04 \text{ h}$
 $V_{\text{有效}} = V_0 t = 0.1 \times 0.04 = 0.004 \text{ m}^3$
 $L_{\text{有效}} = \frac{V_{\text{有效}}}{\frac{V_{A0}}{V_0}} = 5.66 \text{ m}$

5. 解: $C_{A0} = C_{B0}$, $-r_A = kC_A^2$
 $t = \frac{1}{k} \times \frac{X}{C_{A0}(1-X)} = \frac{1}{5 \times 10^{-3}} \times \frac{0.9}{2 \times (1-0.9)} = 900 \text{ s} = 15 \text{ min}$
 $V_{A0} = \frac{F_{A0}}{C_{A0}} = \frac{240}{2} = 120 \text{ L/min}$
 $V_{\text{有效}} = V_0 t = 120 \times 15 = 1800 \text{ L} = 1.8 \text{ m}^3$
 $L_{\text{有效}} = \frac{V_{\text{有效}}}{\frac{V_{A0}}{V_0}} = 147 \text{ m}$