

## 高分子化学试题（2016.1）A 卷

### 一、填空题（20 分，每空 0.5 分）

#### 综合：

1. 从反应机理和动力学角度看，PET 和 PMMA 的合成反应分别属于 逐步聚合 和 连锁聚合 机理。

#### 连锁聚合：

2. 从链引发角度来看，活性阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合的链引发反应特征分别为 快引发，快引发，慢引发，由于活性中心的结构不同，链终止反应分别表现为无终止，难终止，速终止 的特征。
3. 丁基橡胶是由 异丁烯 和 异戊二烯 两种单体经 阳 离子共聚合制备的；二元乙丙橡胶是 乙烯 和 丙烯 两种单体经配位共聚合制备的，其中 乙烯 单体活性高；从序列结构看，此两种橡胶都是 无规 共聚物。
4. 丙烯不能进行自由基聚合的主要原因是 自阻聚（极易向单体转移生成低活性的烯丙基自由基）；配位聚合可以制备 全同立构 和 间同立构 两种立构规整聚丙烯；在提高配位聚合催化剂催化效率和定向能力的发展中，催化剂可分为 两组分 Z-N 催化剂、三组分 Z-N 催化剂、载体型 Z-N 催化剂、和 茂金属催化剂 等几种类型。
5. 在推导自由基聚合初期反应动力学方程时和二元共聚组成方程时都使用过的三个假设是 自由基等活性假设、聚合度很大假设 和 稳态假设。

#### 逐步聚合：

6. 按照逐步聚合分子链形状分类，尼龙 46 和脲醛树脂分别是 线形 和 体形 结构；酸催化酚醛树脂预聚物属于 结构 预聚物，碱催化酚醛树脂的预聚物则属于 无规 预聚物。

#### 开环聚合：

7. 从热力学角度看，三、四元环状单体聚合的主要推动力是 环张力 ( $\Delta H$ )；环氧丙烷和环丙烷进行开环聚合，其中 环氧丙烷 只能得到低聚物。

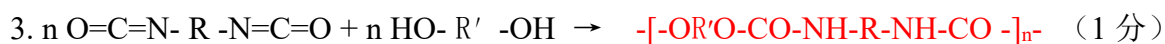
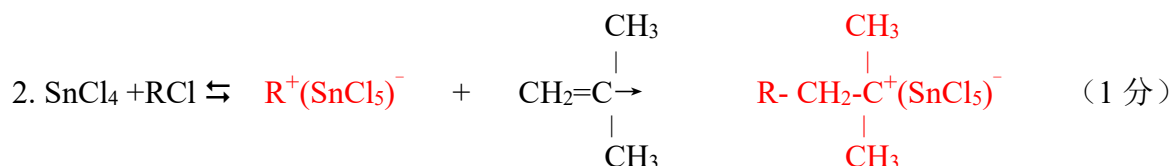
#### 大分子化学反应：

8. 聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚氯乙烯热降解的方式主要是 解聚、无规断链、取代基脱除。丁苯橡胶采用 硫化 交联，聚乙烯采用 过氧化物 交联。

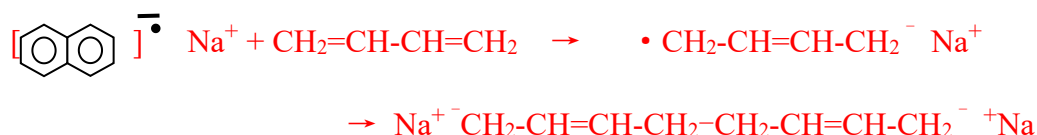
### 聚合方法:

9、工业上生产聚酯采用的聚合方法是熔融缩聚，缩聚常用的其它三种聚合方法分别是溶液缩聚、界面缩聚和固相缩聚。

### 二、反应与制备 (20 分)



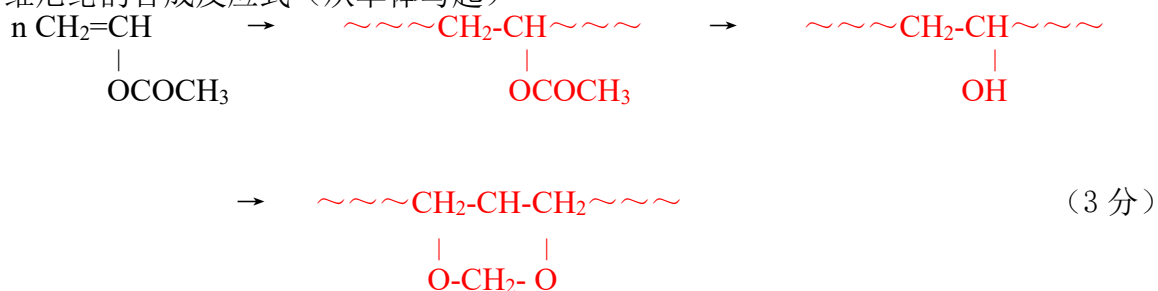
4. 萘钠引发丁二烯的引发反应式 (3 分)



5. 聚丙烯腈的合成反应式 (1 分)

6. 尼龙 610 的合成反应式 (2 分)

7. 维尼纶的合成反应式 (从单体写起)



8. 写出下列四个聚合体系的聚合机理和聚合方法: (8 分)

(1) MMA (15g)、AIBN (0.2g)、 $\text{MgCO}_3$  (0.3g)、 $\text{H}_2\text{O}$  (90ml);

(2) Bd (10g)、AN (4g)、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (0.2g)、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$  (0.5g)、 $\text{H}_2\text{O}$  (50ml);

(3) Bd (10g)、 $\text{TiCl}_4$  ( $2 \times 10^{-5} \text{mol}$ )、 $\text{AlEt}_3$  ( $1 \times 10^{-3} \text{mol}$ )、 $\text{C}_6\text{H}_{14}$  (100ml);

(4) St (10g)、 $\text{AlCl}_3$  (0.02ml)、 $\text{H}_2\text{O}$  (痕量)、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100ml)。

(1) 自由基聚合、悬浮聚合;

(2) 自由基共聚合、乳液聚合；

(3) 配位聚合、溶液聚合；

(4) 阳离子聚合、溶液聚合。

### 三、简答题（35 分）

1. 在分子化学学习中，出现了几种对分子化学反应有重要影响的效应，如极性效应、笼蔽效应、几率效应，请分别简要说明这几种效应的含义。（6 分）

极性效应：当两单体的极性差别越大时，越易发生自由基共聚反应，且交替共聚的倾向（ $r_1 r_2 \rightarrow 0$ ）增加。

笼蔽效应：自由基溶液聚合时，来不及扩散出溶剂“笼”的自由基发生副反应生成稳定分子而白白消耗引发剂，使引发效率下降的一个重要因素。

几率效应：聚合物分子内的邻近功能基，在进行无规的、不可逆的反应时，有些单个的功能基往往不能参加反应，转化率往往有一个上限，最大不超过 86.5%。

2. 合成相对分子质量适宜的产物是聚合反应的主要目标之一，根据所学理论简述影响自由基聚合、活性阴离子聚合、线形缩聚中聚合度的主要因素和影响方向。（10 分）

自由基聚合：（4 分）

链转移剂（分子量调节剂）：转移常数加大，用量加大，聚合度下降；

反应温度：温度上升，聚合度下降；

单体浓度：浓度下降，聚合度下降；

引发剂浓度：浓度上升，聚合度下降。

活性阴离子聚合：（2 分）

单体浓度：浓度下降，聚合度下降；

引发剂浓度：浓度上升，聚合度下降。

逐步聚合：（4 分）

单体配比：等当量反应，聚合度大；

小分子残余量：残余量下降，聚合度上升；

P：反应程度加大，聚合度加大

K：平衡常数大，聚合度大。

3. 与小分子化学反应相比写出 4 点影响聚合物化学反应的主要因素（4 分）

影响聚合物反应性的因素主要有物理因素和化学因素两大类。物理因素包括聚合物溶解度、聚合物的结晶性、聚合物的交联度、空间位阻效应等，一般地，聚合物的溶解性下降、结晶度越高、交联度越高，聚合物上的基团反应活性下降，化学因素主要包括邻位基团效应和几率效应。邻位基团效应是指相邻的官能团参与反应，使得功能基的反应活性增强或降低。几率效应是指在一些由相邻基团参与的不可逆反应中，由于反应几率的原因，使得中间的一些基团不能参与反应，造成各功能基的反应性不同。

4. 分别用 BPO 和 RLi 引发 10g 苯乙烯在 80ml 环己烷中聚合，要提高聚合反应速率，两个聚合体系分别可以添加下面哪些化合物，为什么？（6 分）

四氢呋喃 N,N-二甲苯胺 甲苯 聚苯乙烯

BPO 和 RLi 分别是自由基聚合和阴离子聚合的引发剂。

对自由基聚合体系，可以添加 N,N-二甲苯胺和聚苯乙烯来提高聚合速率：添加聚苯乙烯，可以提高体系粘度，利用凝胶效应来提速；N,N-二甲苯胺可与 BPO 组成氧化还原体系，活化能低，相同条件下自由基生成速率快，从而加快聚合速率。（4 分）

对阴离子聚合体系：可通过添加四氢呋喃实现提速（1 分），极性溶剂的加入可使活性中心离子对向自由离子方向移动，（或 THF 可促进引发剂解缔合），速率变快（2 分）。

5. 已知几种单体的 Q 值和 e 值如下表所示，请分析聚合行为（9 分）：

（1）其中哪些单体能进行自由基聚合？哪几对单体间容易进行自由基共聚？请简要说明原因。

（2）其中哪些单体能进行离子型聚合？哪几对单体容易进行离子型共聚（请列举...对）？请简要说明原因。

单体	苯乙烯	丁二烯	丙烯腈	乙烯	醋酸乙烯酯
Q	1.00	1.70	0.60	0.015	0.026
e	-0.80	-1.05	1.28	-0.20	-0.22

（1）这些单体均能进行自由基聚合，共轭作用相近的单体对易共聚合，因此共聚的单体对有苯乙烯-丁二烯（Q 近，e 近），苯乙烯-丙烯腈（Q 近，e 相差较大），丁二烯-丙烯腈，乙烯-醋酸乙烯酯（（Q 近，e 近）（5 分）

（2）能进行阴离子聚合的单体：苯乙烯、丁二烯、丙烯腈，其中易共聚的是苯乙烯、和丁二烯。丙烯腈的 e 值为正值，有吸电子基，易阴离子聚合，活性高； $\pi - \pi$  共轭的苯

乙烯和丁二烯活性远低于丙烯腈，二者活性相近，易阴离子共聚。（4分）

#### 四、计算题（要求：写出公式、代入数据、给出结果）（25分）

1. 某企业以苯乙烯为原料进行生产：（13分）

（1）自由基溶液聚合生产 PS，甲苯为溶剂，已知初始[M]和[S]分别为 1.0 和 9.5mol/L，聚合初期 $\bar{\gamma}=2000$ ， $C_M=8.0\times 10^{-5}$ ， $C_s=1.25\times 10^{-5}$ ，求聚合初期 $\bar{X}_n$ 。

（2）悬浮法生产 SAN，对 St-AN 体系， $r_1=0.4$ ， $r_2=0.04$ ，以 $[M_1]/[M_2]=21/29$ （mol比）投料，求聚合初期 $F_1$ ，定性画出共聚组成 $F_1$ 与总单体转化率的关系图。

（3）阴离子溶液法制备窄分布 PS 标样，一次性投料 10L 浓度为 1.25mol/L 的 St-四氢呋喃溶液（含水 $1\times 10^{-4}$ mol/L），要制备聚合度为 800 的 PS，需加浓度为 0.4mol/L 的萘钠多少毫升？

$$\begin{aligned} (1) \quad \frac{1}{\bar{X}_n} &= \left(\frac{C}{2} + D\right) \cdot \frac{1}{\gamma} + C_M + C_s \frac{[S]}{[M]} = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2000} + 8 \times 10^{-5} + 1.25 \times 10^{-5} \times 9.5 \\ &= 4.4875 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$X_n = 2051 \quad (3 \text{ 分})$$

$$(2) \quad f_1 = 21 / (29 + 21) = 0.42 \quad f_2 = 1 - f_1 = 0.58 \quad (1 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} = \\ &= \frac{0.4 \times 0.42^2 + 0.42 \times 0.58}{0.4 \times 0.42^2 + 2 \times 0.42 \times 0.58 + 0.04 \times 0.58^2} = 0.55 \end{aligned}$$

（5分）

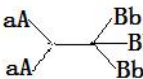
$$\begin{aligned} (3) \quad \text{引发用萘钠:} \quad \bar{X}_n &= \frac{n[M]}{[C]} \\ \bar{X}_n &= \frac{2 \times 1.25 \times 10}{[C]} = 800 \quad [C] = 0.03125 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{萘钠加入总量: } 0.03125 + 1 \times 10^{-4} \times 10 = 0.03225 \text{ mol} = 80.63 \text{ ml} \quad (4 \text{ 分})$$

2、1mol 的 aAa 与 1mol 的 bBb 进行缩聚反应（a,b 为官能团），已知  $K=400$ （12分）：

（1）采用开放体系反应，若要得到平均聚合度为 200 的产物，求  $n_w = ?$

(2) 若采用开放体系, 要将平均聚合度控制在 150, 反应程度为 0.995 时需加入多少摩尔单官能物质 Cb?

(3) 若要制备体形缩聚产品, 按照 Carothers 方法计算凝胶点为 0.80 时, 求需加入多少摩尔  多官能化合物?

答:

$$(1) \bar{X}_n = \frac{1}{1-P} = \sqrt{\frac{K \cdot C_0}{P \cdot n_w}} \quad P=0.995$$

$$200 = \sqrt{\frac{400 \times (1 \times 2)}{0.995 \times n_w}} \quad n_w = 0.0201 \text{mol} \quad (4 \text{分})$$

(2) (4 分)  $p=0.995 \quad X_n=150$

$$X_n = \frac{1+r}{1+r-2rP} = \frac{1+r}{1+r-2r \times 0.995} = 150$$

$$r=0.9967$$

$$r = \frac{N_a}{N_b + 2N_{b'}} = \frac{2}{2 + 2N_{b'}} = 0.9967$$

$$N_{b'}=0.0033 \text{mol}$$

(3) (4 分) 可知此时 a 官能团少, 设多官能化合物加入量为 x mol :

$$P_c = \frac{2}{f} = 0.80 \quad \bar{f} = 2.5$$

$$\bar{f} = \frac{2N_a}{\sum Ni} = \frac{2 \times (2 + 2x)}{1 + 1 + x} = 2.5 \quad x=0.667 \text{mol}$$