

高分子化学期末考试试卷 2005

1. 连锁聚合反应中，聚合与解聚达到平衡时的温度称之为聚合极限温度，它是单体浓度的函数，计算公式为

$$T_c = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln[M]} .$$

2. 等摩尔投料时，外加酸催化聚酯化反应的速率方程是 $\frac{d[COOH]}{dt} = K[COOH]^2$ ，它适用的转化率范围是 0~98.8%。

3. 自由基聚合引发剂有热分解型、氧化还原型和低温游离基型。热分解型引发剂典型的是 有机过氧类、无机过氧类 和 偶氮双腈类，典型的实例分别是 过氧化苯甲酰、过二硫酸钾 和 偶氮二异丁腈，氧化还原型和低温游离基型的实例为 $H_2O_2 + Fe^{2+}$ 和 AgC_2H_5 。

4. 不可逆缩聚的特征是 在整个缩聚反应过程中聚合物不被缩聚反应的低分子产物所降解、也不发生其它的交换降解反应。

5. 共聚物组成微分方程说明共聚物的组成与 单体的竟聚率和单体的浓度 有关，而与 引发和终止速率 无关，它适用于 所有连锁型 共聚反应。

6. 熔融缩聚指的是 反应温度高于单体和缩聚物的熔点，反应体系处于熔融状态下进行的缩聚反应，界面缩聚指的是 两种单体分别溶解在两种互不相容的溶剂中，聚合反应只在两相溶液的界面上进行的缩聚反应。

7. 引发剂分解一半所需的时间 称为引发剂分解的半衰期。如果已知 k_d ，半衰期可以由公式 $t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d}$ 进行计算，比较同一温度下不同引发剂的半衰期就可以比较 引发剂活性的大小。

8. 乳液聚合时，乳化剂浓度增加，聚合速率 增大，分子量 增大；引发剂浓度增加使聚合速率 增大，分子量 变小。

9. 阴离子聚合的引发方式主要有 负离子加成引发、电子转移引发 和 电离辐射引发，其中 电子转移引发 和 辐射引发 可产生双阴离子。

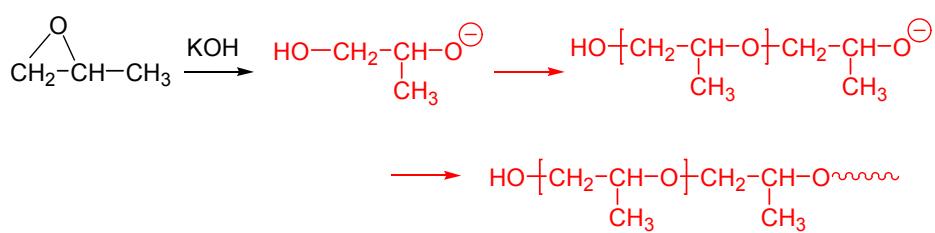
10. 参加引发反应的引发剂的量和引发剂分解的量之比 叫引发效率，大部分自由基聚合体系引发效率都 小于 1，原因是存在 笼罩效应 和 诱导分解。

11. 连锁聚合反应的 Q 值代表 共轭效应，e 值代表 极性效应，两种单体的 e 值相差越大，越易发生 交替 共聚。

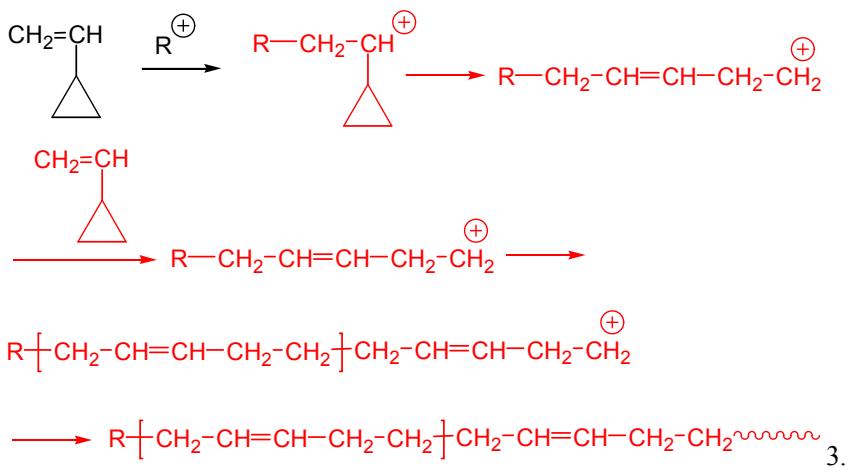
12. 阳离子聚合的引发剂主要为 酸，包括 质子酸 和 路易斯酸，用 质子酸 一般只能得到低聚体。

3. 丙烯既不能进行自由基聚合，也不能进行离子型聚合。

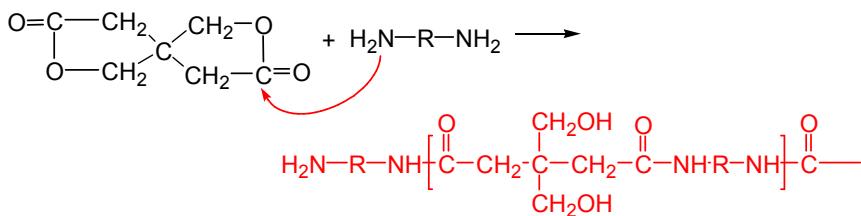
答：依据丙烯的结构，当进行自由基或者阳离子聚合反应时，引发活性中心与单体丙烯加成后，极易进行向单体的转移反应形成烯丙基自由基或烯丙基阳离子，而丙烯丙基阳离子或者烯丙基自由基均属于烯丙位活性中心，活性中心的结构具有足够的稳定性，很难引发单体进行聚合，通常只能获得低聚物。



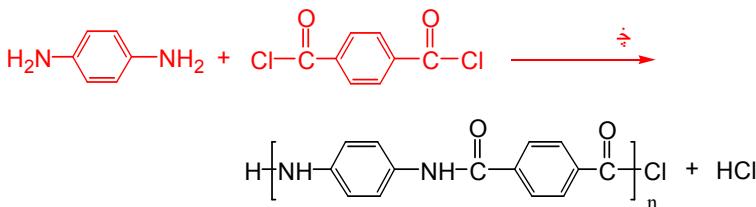
2.



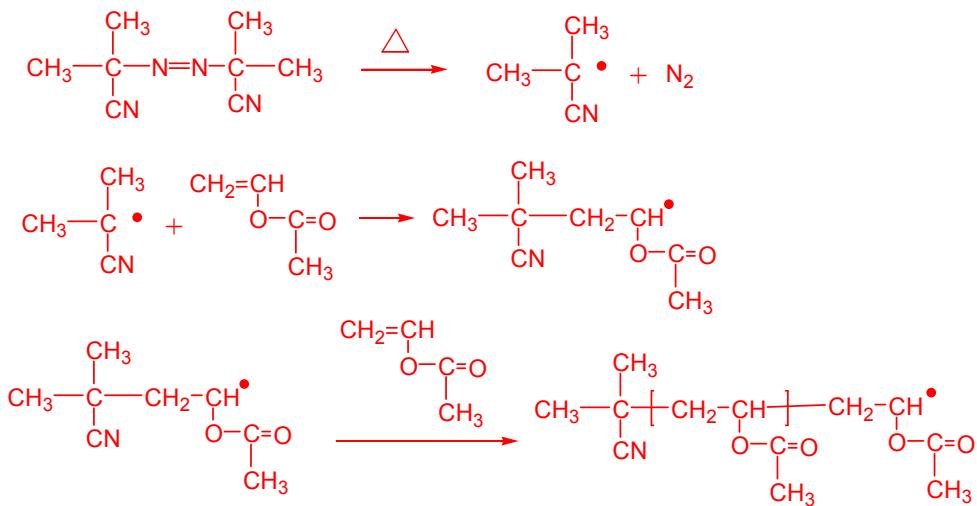
3.



4.



5. 乙酸乙烯酯在偶氮二异丁腈引发下的引发和增长反应。



1. 2.0 mol/L 苯乙烯在 THF 中用正丁基锂引发进行阴离子聚合, 正丁基锂 $[C] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 当转化率为 25% 时加水 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 求当聚合反应进行到转化率 100% 时活性聚苯乙烯的链长, 若此时再加水 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 求聚合物的平均聚合度。

解:

转化率 25%时，加水 0.5×10^{-3} mol/L，消灭 0.5×10^{-3} mol/L 活性中心，余下 0.5×10^{-3} mol/L 活性中心，此时

$$\nu = \frac{2.0 \times 75\%}{0.5 \times 10^{-3}} + \frac{2.0 \times 25\%}{1 \times 10^{-3}} = 3500$$

转化率 100%时，加水 0.5×10^{-3} mol/L，不存在单体，对聚合过程没有影响阿

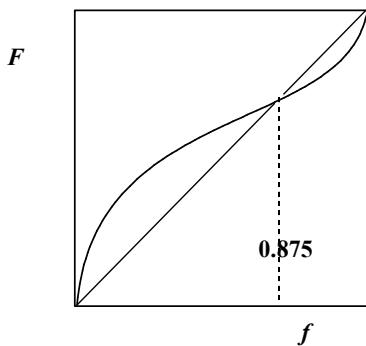
$$\nu = \frac{2.0}{1 \times 10^{-3}} = 2000 \text{ 或者 } X_n = \frac{\frac{2.0 \times 25\%}{1 \times 10^{-3}} + 3500}{2} = 2000$$

2. 已知丙烯腈 (M_1) 和偏二氯乙烯 (M_2) 共聚反应的 $r_1=0.91$ 、 $r_2=0.37$ ，请作出共聚物组成曲线草图，并说明所得共

聚物的类型。如果要得到组成均一的共聚物，应该选取怎样的投料比 $(\frac{[M_1]}{[M_2]})$?

解：

$$r_1 r_2 = 0.337$$



$$(f_1)_{恒} = (F_1)_{恒} = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2} = 0.875 \quad \text{无规共聚物}$$

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1} = 7 \quad \text{恒比点投料所得共聚物组成均一}$$

3. 邻苯二甲酸酐、甘油和乙二醇摩尔比为 1.50: 0.90: 0.24，分别求出凝胶点的上限和下限。

解：？

邻苯二甲酸酐的官能团羧酸摩尔数（当量数）= $1.50 \times 2 = 3$

醇的当量数 = $0.90 \times 3 + 0.24 \times 2 = 3.18$

$$\text{平均官能度 } \bar{f} = \frac{1.50 \times 2 \times 2}{0.90 \times 3 + 0.24 \times 2} = 2.27$$

$$\text{上限 } P_c = \frac{2}{2.27} = 0.878$$

$$r = \frac{1.50 \times 2}{0.90 \times 3 + 0.24 \times 2} = 0.943 \quad \rho = \frac{0.90 \times 3}{0.90 \times 3 + 0.24 \times 2} = 0.849$$

$$P_c = \left(\frac{1}{0.943 + 0.943 \times 0.849} \right)^{1/2} = 0.757 \quad P_c = \left(\frac{1}{r + r\rho(f-2)} \right)^{1/2}$$

$$r = \frac{0.90 \times 3 + 0.24 \times 2}{1.50 \times 2} = 1.06 \quad P_c = \left(\frac{1.06}{0.849 \times 1 + 1} \right)^{1/2} = 0.757 \quad P_c = \left(\frac{r}{r + r\rho(f-2)} \right)^{1/2}$$

$$P_c = \frac{1-\rho}{2} + \frac{\rho}{2r} + \frac{\rho}{f_c} = \frac{1-0.849}{2} + \frac{1}{2 \times 0.943} + \frac{0.849}{1.50 \times 2} = 0.889$$

4. 用 BPO 作引发剂, 60°C 下引发苯乙烯在苯中的聚合反应, 已知:

苯乙烯浓度 4.00mol/L、BPO 浓度 5×10^{-4} mol/L,

$$k_p = 1.76 \times 10^2 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}, \quad kd = 3.24 \times 10^{-6} s^{-1}, \quad kt = 3.58 \times 10^7 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1},$$

$$f = 0.70$$

求: 1) 引发速率和聚合反应速率

2) 初期动力学链长

解:

$$1) V_i = 2fk_d[I] = 2 \times 0.70 \times 3.24 \times 10^{-6} \times 5 \times 10^{-4} = 2.27 \times 10^{-9} mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$\begin{aligned} V_p &= k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] = 1.76 \times 10^2 \times \left(\frac{0.70 \times 3.24 \times 10^{-6}}{3.58 \times 10^7} \right)^{1/2} (5 \times 10^{-4})^{1/2} \times 4 \\ &= 3.96 \times 10^{-6} mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} \end{aligned}$$

$$2) \nu = \frac{V_p}{V_t} = \frac{3.96 \times 10^{-6}}{2.27 \times 10^{-9}} = 1.745 \times 10^3 = 1745$$

1. 聚合物相对分子质量稳定化法: 聚合物相对分子质量达到要求时, 加入官能团封锁剂, 使缩聚物两端官能团失去再反应的能力, 从而达到控制缩聚物相对分子质量的目的的方法。

2. 体型缩聚的凝胶点: 体型缩聚中出现凝胶时的反应程度, 记作 P_c

3. 乳化剂的亲水亲油平衡值 HLB: 根据乳化剂亲油基和亲水基对其性能的贡献, 给每一种乳化剂一个数值叫亲水亲油平衡值用 HLB 来表示, 它表示乳化剂的亲水性能的大小。4. 本体聚合: 单体在少量引发剂作用下形成高聚物的过程。

5. 引发剂的诱导分解: 链自由基向引发剂的转移反应。

1. 体型缩聚物有 环氧树脂、酚醛树脂、脲醛树脂 和 不饱和聚酯树脂 等。

2. 线型缩聚物有 PET 树脂、PA-66 树脂、PC 和 PA-1010 树脂 等。

3. 计算体型缩聚的凝胶点有 Carothers 方程 和 Flory 统计公式。

4. 引发剂的选择原则是根据聚合实施方法选择 引发剂种类、根据聚合温度选择 分解活化能适当的引发剂、根据聚合周期选择 半衰期适当的引发剂。

5. 本体聚合应选择 油溶性 引发剂、乳液聚合应选择 水溶性 引发剂。

5. 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、苯乙烯、马来酸酐、醋酸乙烯、丙烯腈等单体分别与丁二烯共聚, 试以交替倾向的次序排列上述单体, 并说明原因。

单体(M ₁)	单体(M ₂)	<i>r</i> ₁	<i>r</i> ₂	<i>r</i> ₁ · <i>r</i> ₂
甲基丙烯酸甲酯	丁二烯	0.25	0.75	0.1875
丙烯酸甲酯	丁二烯	0.05	0.76	0.038
苯乙烯	丁二烯	0.58	1.35	0.783
马来酸酐	丁二烯	5.74×10^{-5}	0.325	1.86×10^{-5}
醋酸乙烯	丁二烯	0.013	38.45	0.499
丙烯腈	丁二烯	0.02	0.3	0.006

根据 $r_1 \cdot r_2$ 乘积的大小，可以判断两种单体交替共聚的倾向。即 $r_1 \cdot r_2$ 趋向于 0，两单体发生交替共聚； $r_1 \cdot r_2$ 越趋于零交替倾向越大。根据单体的 r_1 、 r_2 和 $r_1 \cdot r_2$ 值上述各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。

1. 接枝共聚物可采用 ((2)) 聚合方法。

(1) 逐步聚合反应 (2) 聚合物的化学反应 (3) 阳离子聚合 (4) 阴离子聚合

2. 为了得到立构规整的 1,4-聚丁二烯，1,3-丁二烯可采用((4))聚合。

(1) 自由基聚合 (2) 阴离子聚合 (3) 阳离子聚合 (4) 配位聚合

3. 工业上为了合成涤纶树脂(PET)可采用((1))聚合方法。

(1) 熔融缩聚 (2) 界面缩聚 (3) 溶液缩聚 (4) 固相缩聚

4. 聚合度变大的化学反应是((3))

(1) PVAc 的醇解 (2) 纤维素硝化 (3) 高抗冲 PS 的制备 (4) 离子交换树脂的制备

5. 表征聚合物相对分子质量的参数是((3)、(4))

(1) r_1 (2) $t_{1/2}$ (3) ν (4) \bar{X}_n

1. (15 分) 苯乙烯在 60℃以过氧化二特丁基为引发剂，苯为溶剂进行溶液聚合。当单体苯乙烯的浓度 $c(M)=1\text{mol/L}$ ，引发剂浓度 $c(I)=0.01\text{mol/L}$ 时，引发和聚合的初速分别为 $4 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$ 和 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$ 。试根据计算判断低转化率下，在上述聚合反应中链终止的主要方式？真正终止和链转移终止的比例？

已知：60℃时 $C_M=8.0 \times 10^{-5}$ ， $C_I=3.2 \times 10^{-4}$ ， $C_S=2.3 \times 10^{-6}$ ，苯乙烯的密度为 0.887g/mL，苯的密度为 0.839g/mL。设苯乙烷-苯体系为理想溶液。

解： $c(M)=1.0\text{mol/L}$ ， $c(I)=0.01\text{ mol/L}$

$$R_i = 4.0 \times 10^{-11} \text{ mol / (L} \cdot \text{s}), \quad R_p = 1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$$

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{1.5 \times 10^{-7}}{4.0 \times 10^{-11}} = 3750 \quad (2 \text{ 分})$$

苯乙烯-苯体系为理想溶液, $c(S) = \frac{(1 - \frac{104}{887}) \times 839}{78} = 9.50 \text{ mol/L}$ (2 分)

苯乙烯 60°C 时, 动力学链终止完全是偶合终止, $k'' = 2$ (1 分)

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{k''v} + C_M + C_I \frac{c(I)}{c(M)} + C_S \frac{c(S)}{c(M)}$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(2 \times 3750)} + 8.5 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-4} \times \frac{0.01}{1.0} + 2.3 \times 10^{-6} \times \frac{9.5}{1.0} \\ & = 1.33 \times 10^{-4} + 8.5 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-6} + 2.18 \times 10^{-5} = 2.38 \times 10^{-4} \end{aligned} \quad (5 \text{ 分})$$

$$\bar{X}_n = 4196 \quad (1 \text{ 分})$$

偶合终止所占的比例为 $\frac{1.33 \times 10^{-4}}{2.38 \times 10^{-4}} \times 100\% = 56\%$ (2 分)

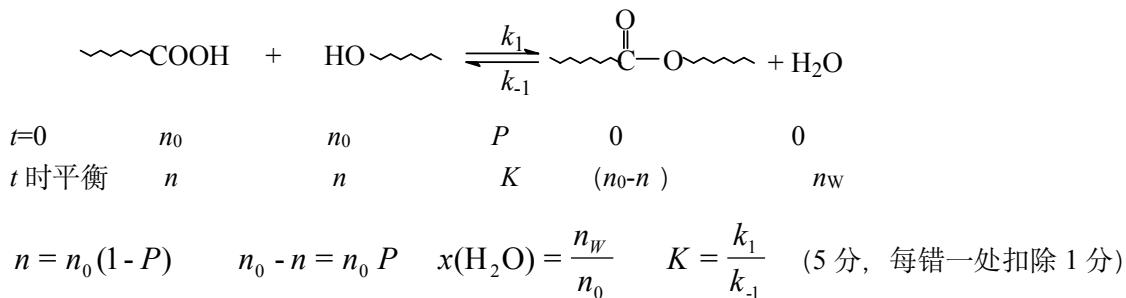
转移终止所占的比例为:

$$\frac{8.5 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-6} + 2.18 \times 10^{-5}}{2.38 \times 10^{-4}} \times 100\% = 44\% \quad (2 \text{ 分})$$

2. (共 12 分) 等摩尔比的乙二醇和对苯二甲酸于 280°C 下进行缩聚反应, 已知平衡常数 $K=4.9$ 。如果达到平衡时所得聚酯的 $\bar{X}_n=15$ 。(1) 用缩聚反应中官能团等活性理论的假定表示该缩聚反应, 并推导平衡常数 K 和平均聚合度 \bar{X}_n 的关系式。

(2) 试问此时体系中残存的小分子水的摩尔分数 $x(H_2O)$ 为多少?

解: (1) (8 分) 用缩聚反应中官能团等活性理论的假定表示该缩聚反应:



式中 n_0 —起始羟基和羧基的官能团数目; P —平衡时反应程度; n_w —平衡时小分子水的分子数。

推导平衡常数 K 和平均聚合度 \bar{X}_n 的关系式:

$$K = \frac{(n_0 - n) \cdot n_w}{n^2} = \frac{x(H_2O) \cdot P}{(1 - P)^2} = x(H_2O) \cdot P \cdot \bar{X}_n^2 \quad (3 \text{ 分}) \quad (2) \quad (4 \text{ 分})$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1 - P} \quad (1 \text{ 分})$$

$$15 = \frac{1}{1 - P} \quad P = 0.933 \quad (1 \text{ 分})$$

$$x(H_2O) = \frac{K}{P \cdot \bar{X}_n^2} = \frac{4.9}{0.933 \times 15^2} = 0.0233 \quad (2 \text{ 分})$$

即体系残余的小分子水的分数 $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.233$ 。

(3) (共 13 分) 甲基丙烯酸甲酯(M_1)与苯乙烯(M_2)，在 60℃下进行自由基共聚合。

已知: $r_1 = 0.46$, $r_2 = 0.52$;

请: (1) (10 分)画出 $x'_1 \sim x_1$ 曲线 (计算五个点)。

(2) (3 分) 为了得到: $\frac{dc(M_1)}{dc(M_2)} = 0.560$ 组成比较均一的共聚物应采用何种投料方法? $\frac{dc(M_1)_0}{dc(M_2)_0} = ?$

解:

计算结果 (8 分)

x_1	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
x'_1	0	0.156	0.266	0.351	0.423	0.490	0.559	0.629	0.715	0.829	1.0

$$x'_1(A) = x_1(A) = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2} = \frac{1 - 0.52}{2 - 0.46 - 0.52} = 0.471 \quad (1 \text{ 分})$$

$$x'_1 = \frac{r_1 x_1^2 + x_1 x_2}{r_1 x_1^2 + 2x_1 x_2 + r_2 x_2^2} \quad (1 \text{ 分})$$

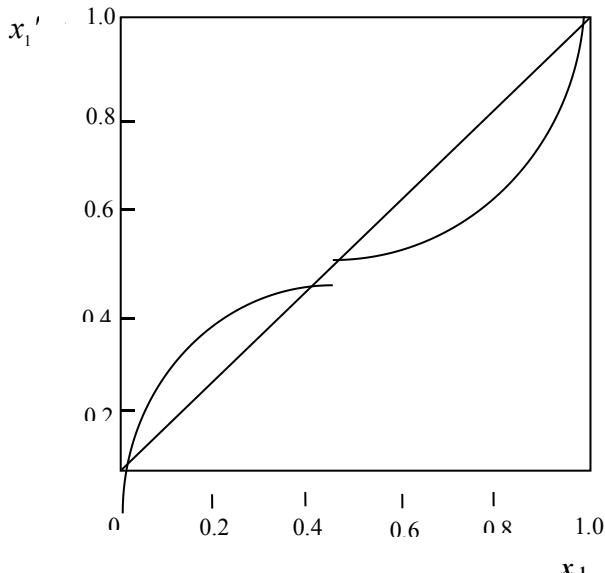


图 $x'_1 \sim x_1$ 曲线 (2 分)

为了得到: $\frac{dc(M_1)}{dc(M_2)} = 0.560$ 组成比较均一的共聚物应采用调节起始单体投料比的一次投料法 (2 分), 使

$\frac{dc(M_1)_0}{dc(M_2)_0} = 0.471$, 控制一定的转化率结束反应 (1 分)。

1. 聚合物相对分子质量稳定化法: 聚合物相对分子质量达到要求时,加入官能团封锁剂,使缩聚物两端官能团失去再反应的能力从而达到控制缩聚物相对分子质量的目的的方法。
 2. 体型缩聚的凝胶点: 体型缩聚中出现凝胶时的反应程度, 记作 P_c
 3. 乳化剂的亲水亲油平衡值 HLB: 根据乳化剂亲油基和亲水基对其性能的贡献,给每一种乳化剂一个数值叫亲水亲油平衡值,用 HLB 来表示, 它表示乳化剂的亲水性能的大小。4. 本体聚合: 单体在少量引发剂作用下形成高聚物的过程。
 5. 引发剂的诱导分解: 链自由基向引发剂的转移反应。
1. 体型缩聚物有 环氧树脂、酚醛树脂、脲醛树脂 和 不饱和聚酯树脂 等。
 2. 线型缩聚物有 PET 树脂、PA-66 树脂、PC 和 PA-1010 树脂 等。
 3. 计算体型缩聚的凝胶点有 Carothers 方程和 Flory 统计公式。
 4. 引发剂的选择原则是根据聚合实施方法选择 引发剂种类 、 根据聚合温度选择 分解活化能适当的引发剂 、 根据聚合周期选择 半衰期适当的引发剂 。
 5. 本体聚合应选择 油溶性 引发剂、乳液聚合应选择 水溶性 引发剂。
4. 何谓聚合物官能团的化学转化? 在聚合物官能团的化学转化中, 影响官能团转化的因素是什么?官能团的转化率一般为多少?
- 答: 由于高分子的化学反应是通过官能团的化学转化而实现的,所以又可以将聚合物的化学反应称为聚合物官能团的化学转化。
- 因为聚合物的化学反应的复杂性,官能团的转化,一般为 86.5%。这主要是因为扩散因素的影响、邻近基团的影响和相邻官能团成对反应的限制。
1. 接枝共聚物可采用 ((2)) 聚合方法。
 - (1) 逐步聚合反应 (2) 聚合物的化学反应 (3) 阳离子聚合 (4) 阴离子聚合
 2. 为了得到立构规整的 1,4-聚丁二烯, 1,3-丁二烯可采用((4))聚合。
 - (1) 自由基聚合 (2) 阴离子聚合 (3) 阳离子聚合 (4) 配位聚合
 3. 工业上为了合成涤纶树脂(PET)可采用((1))聚合方法。
 - (1) 熔融缩聚 (2) 界面缩聚 (3) 溶液缩聚 (4) 固相缩聚
 4. 聚合度变大的化学反应是((3))
 - (1) PVAc 的醇解 (2) 纤维素硝化 (3) 高抗冲 PS 的制备 (4) 离子交换树脂的制备
 5. 表征聚合物相对分子质量的参数是((3)、(4))

- (1) r_1 (2) $t_{1/2}$ (3) v (4) \bar{X}_n

1. (15 分) 苯乙烯在 60℃以过氧化二特丁基为引发剂, 苯为溶剂进行溶液聚合。当单体苯乙烯的浓度 $c(M)=1\text{mol/L}$, 引发剂浓度 $c(I)=0.01\text{mol/L}$ 时, 引发和聚合的初速分别为 $4 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$ 和 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$ 。试根据计算判断低转化率下, 在上述聚合反应中链终止的主要方式? 真正终止和链转移终止的比例?

已知: 60℃时 $C_M=8.0 \times 10^{-5}$, $C_I=3.2 \times 10^{-4}$, $C_S=2.3 \times 10^{-6}$, 苯乙烯的密度为 0.887g/mL, 苯的密度为 0.839g/mL。设苯乙烯-苯体系为理想溶液。

解: $c(M)=1.0\text{mol/L}$, $c(I)=0.01\text{ mol/L}$

$$R_i = 4.0 \times 10^{-11} \text{ mol / (L} \cdot \text{s}), \quad R_p = 1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/(L} \cdot \text{s}) v = \frac{R_p}{R_i} = \frac{1.5 \times 10^{-7}}{4.0 \times 10^{-11}} = 3750$$

(2 分)

$$\text{苯乙烯-苯体系为理想溶液, } c(S) = \frac{(1 - \frac{104}{887}) \times 839}{78} = 9.50 \text{ mol/L} \quad (2 \text{ 分})$$

苯乙烯 60℃时, 动力学链终止完全是偶合终止, $k'' = 2$ (1 分)

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{k''v} + C_M + C_I \frac{c(I)}{c(M)} + C_S \frac{c(S)}{c(M)}$$

$$(2 \frac{1}{2 \times 3750} + 8.5 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-4} \times \frac{0.01}{1.0} + 2.3 \times 10^{-6} \times \frac{9.5}{1.0}) \bar{X}_n = 4196 \quad (5 \text{ 分})$$

$$= 1.33 \times 10^{-4} + 8.5 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-6} + 2.18 \times 10^{-5} = 2.38 \times 10^{-4}$$

$$\text{偶合终止所占的比例为 } \frac{1.33 \times 10^{-4}}{2.38 \times 10^{-4}} \times 100\% = 56\% \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{转移终止所占的比例为: } \frac{8.5 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-6} + 2.18 \times 10^{-5}}{2.38 \times 10^{-4}} \times 100\% = 44\%$$

(2 分)

1、丁二烯配位聚合可制得 () 种立体规整聚合物。

- A. 6 B. 4 C. 5 D. 3

答案 (B)

2、在自由基聚合反应中, 链自由基对过氧化物的 () 是其引发剂效率降低的主要原因

- A. 屏蔽效应 B. 自加速效应 C. 共轭效应 D. 诱导分解

答案 (D)

3、丁二烯 ($e=-1.05$) 与 () 最容易发生交替共聚

- A. 苯乙烯 (-0.8) B. 氯乙烯 (0.20) C. 丙烯腈 (0.6) D. 马来酸酐 (2.25)

答案 (D)

4、不需要引发剂的聚合方法是 ()。

- A. 热引发聚合 B. 光聚合 C. 光敏聚合 D. 热聚合

答案 (D)

5、常用于保护单体的试剂是 ()

- A. BPO B. FeCl₃ C. AIBN D. 对苯二酚

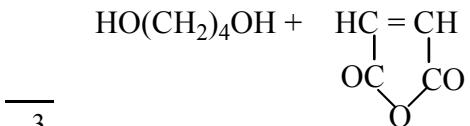
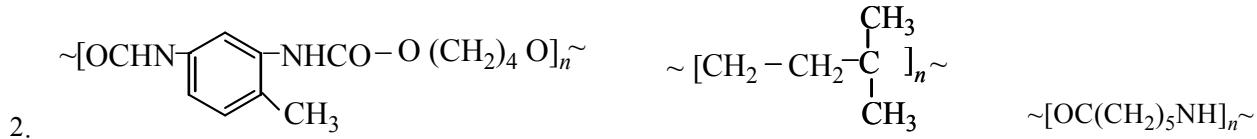
答案 (D)

四川大学期末考试试题 B

- 1、分子量多分散性 2、凝胶化现象 3、自动加速效应 4、配位聚合 5、交联

二、写出聚合反应式 (10)

1. 有机玻璃



1. - $[-OC-\Phi-COO(CH_2)_2O-]$ n - 的名称叫 (1), 方括号内的部分

称为 (2) 或称为 (3)。n 称为 (4), 它和聚合物的分子量的关系是 (5), 其两个结构单元分别是 (6)、(7)。

2. 尼龙 - 6.6 是由 (8) 和 (9) 缩聚而成, 第一个 6 代表 (10), 第二个 6 代表 (11)。

3. BPO 的中文名称是 (12), 其热分解反应式是 (13), 它在聚合反应中用作 (14)。

4. 在己二酸和乙二醇的缩聚中通入 N₂ 的作用是 (15)、(16)、(17)。

5. 下列单体可进行哪些聚合反应?

(a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (18)、(19)、(20) (b) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (21)

(c) $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (22)、(23) (d) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$ (24)、(25)

6. 若 k₁₁ = 145, k₂₂ = 2300 的两种单体在某一聚合温度进行自由基共聚合, 比较下述各项的大小 (填 > 或 <)

单体活性: M₁ (26) M₂ 自由基活性: M₁ (27) M₂

竞聚率: r₁ (28) r₂ Q 值: Q₁ (29) Q 共聚速率常数: k₁₂ (30) k₂₁

7. 悬浮聚合的配方 (31)、(32)、(33)、(34), 其颗粒大小由 (35) 和 (36) 所决定。加入次甲基兰水溶液的作用是 (37)、(38)、(39)。

8. 阴离子聚合的引发剂在弱极性溶剂, 极性溶剂, 强极性溶剂中各呈现的形态分别是 (40)、(41)、(42), (43) 形态的 R_P 高, (44) 形态有较强的结构规整能力。

9. St(M₁) - AN(M₂) 的竞聚率为 0.03 与 0.41, r₁ = (45), r₂ = (46), 其恒比点的组成为 (47)。

10. 动力学链长的定义为 (48), 用式子表示是 (49)。当无链转移时, 结合终止的 v 与 X_n 的关系是 (50), 歧化终止的 v 与 X_n 的关系是 (51)。

11. 引发剂的半衰期与分解速率常数的关系式是 (52), 它们都可用来表示引发剂的 (53)。

12. 功能高分子的定义是 (54) 13. 1/r₁ 的意义是 (55)、(56)

14. 平均官能度的定义是 (57), 它与平均聚合度的关系是 (58), 官能团的当量比 r 的定义是 (59)。

15. 在缩聚反应中获得高分子产物的两个必要条件是 (60)、(61)。

16. 某二元酸和二元醇在催化剂存在下, 于一定温度进行缩聚反应, 如果浓度均为 10mol/L, kc = 10⁻³L/mol, S, 要得到 X_n = 37 的聚合物, 需要的时间为 (62)。如果反应程度 P = 0.95 和 P = 0.99 时, 前者的多分散性比后者的多分散性 (63)。

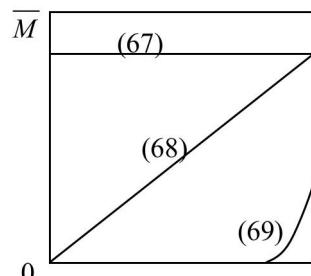
17. 下述单体进行自由基聚合, 比较聚合热的大小 (填 > 或 <)

A: (a) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (b) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (a) (64) (b)

B: (c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\Phi$ (b) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\Phi$ (c) (65) (b)

C: (e) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ (f) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ (e) (66) (f)

18. 右图是分子量 - 转化率曲线, 各按什么机理进行聚合反应?



19、Q-e 方程是 (70) (71)

四、计算题 (30)

1、用亚油酸、邻苯二甲酸，甘油、乙二醇制备醇酸树脂，其原料正比为 1.2: 1.5:1.0:0.7，当酯化反应完全时，数均聚合度是多少？反应中能凝胶吗？

2、某两种单体进行自由基共聚合， $r_1 = 0.40$, $r_2 = 0.69$, 问 (a) 当 $[M_1] = 5\text{ mol/L}$, $[M_2] = 1\text{ mol/L}$ 时，在反应初期，共聚物组成如何？(b) 怎样配料才能生成与原料组成相同的共聚物。

3、St 以 AIBN 为引发剂，在 60°C 进行聚合，测得 $V_P = 0.255 \times 10^{-4}\text{ mol/L} \cdot \text{S}$, $X_n = 2460$, 结合终止，忽略向单体的链

$$t_1$$

转移，问 (1) $v = ?$ (2) $V_i = ?$ (2) 设 $f=1$, 此条件下的 $\frac{1}{2} = 16.6Rr^1$, 理论上需用 AIBN 多少？

一、(10 分, 每小题 2 分)

1、聚合物分子量的不均一性。或说聚合物的多分散性。

2、体型缩聚进行到一定程度，突然出现粘度增大而不能流动的凝胶，这一过程叫凝胶化

主要之点：突然出现粘度增大而不能流动

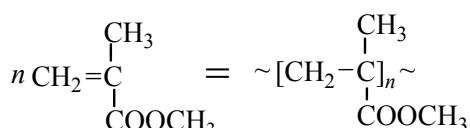
3、在自由基聚合中，随着转化率的提高，聚合速率突然增加的行为。

主要之点：聚合速率突然增加

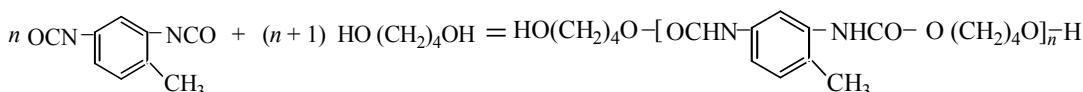
4、采用配位催化剂的聚合反应。或说单体的双键在催化剂在空位处配位形成某种形式 ($\sigma - \pi$) 的络合物而后插入金属一碳键中得到大分子的过程。

5、大分子间形成共价键的过程。

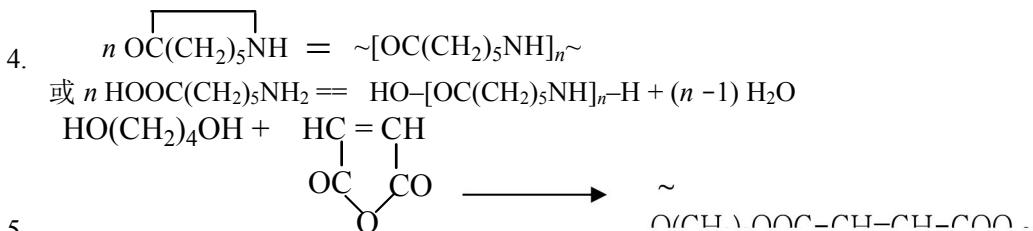
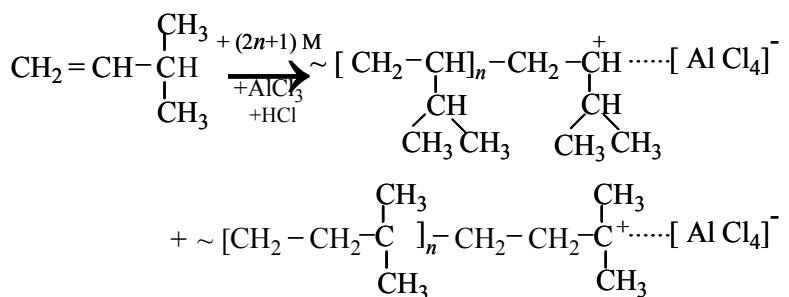
1.



2.



3.



5.

三、(50 分, 1-10 题, 每空 0.5 分, 11-13 每题 2 分, 14-19 题每题 3 分)

1、(1) 聚对苯二甲酸乙二酯或涤纶 (2) 重复单元 (3) 链节

(4) 重复单元 (链节) 数 (5) $\bar{M} = 2nM_o$ (6) $-oc-\phi-co-$, (7) $-o(cH_2)_2o-$

2、(8) 己二胺 (9) 己二酸 (10) 己二胺 (11) 己二酸 3、(12) 过氧化二苯甲酰 (13)

(14) 引发剂 4、(15) 保护反应体系 (16) 搅拌 (17) 带走小分子水

5、(a) (18) 自由基 (19) 阳离子 (20) 阴离子 (b) (21) 自由基聚合

(c) (22) 自由基聚合, (23) 阴离子聚合 (d) (24) 自由基 (25) 阴离子聚合

6、(26) >, (27) < (28) > (29) > (30) <

7、(31) 单体 (32) 引发剂 (33) 分散剂 (34) 水 (35) 分散剂性质和用量 (36) 搅拌速度 (37)

水相阻聚 (38) 防止乳化 (39) 跟踪反应

8、(40) 紧密离子对 (41) 被溶剂隔开的离子对 (42) 自由离子 (43) 自由离子 (44) 紧密离子对

9、(45) 0.41 (46) 0.03 (47) 0.62

10、(48) 自由基从引发到真正终止所消耗的单体数

$$(49) \bar{v} = Rp / Ri \quad (50) \bar{x}_n = 2\bar{v} \quad (51) \bar{x}_n = \bar{v}$$

$$t_1 = 0.693 / kd$$

11、(52) $\frac{1}{2}$ (53) 活性

12、(54) 带有特殊功能团的立分子

13、(55) F_1-f_1 , 曲线中 $f_2 \rightarrow 0$ 时曲线的斜率 (56) 单体 M_2 的活性

$$\bar{f} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_B + N_C} \quad (58) \quad \bar{x}_n = \frac{2}{2 - P\bar{f}} \quad (59) \quad r = \frac{N_A f_A + N_C f_C}{N_B f_B} < 1$$

14、(57) 尽量除去小分子 (61) 严格保证配比等当量

16、(62) 1hr (63) 小

17、A (64) < B (65) > C <

18、(67) 自由基聚合 (68) 阴离子活性聚合 (69) 缩聚反应

19 () 70)

$$\sum N_{Ai} f_{Ai} = 1.2 \times 1 + 1.5 \times 2 = 4.2$$

$$\sum N_{Bj} f_{Bj} = 1.0 \times 3 + 0.7 \times 2 = 4.4$$

$$\bar{f} = \frac{2 \times 4.2}{1.2 + 1.5 + 1.0 + 0.7} = \frac{8.4}{4.4} = 1.9091 < 2 \quad (3 \text{分})$$

故不能凝化 (2分)

酯化完全即 $p=1$ (3分)

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad \bar{x}_n = \frac{2}{2 - p\bar{f}} = \frac{2}{2 - 1 \times 1.9091} = \frac{2}{0.0909} = 22 \quad (3 \text{分})$$

$$(a) \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = \frac{1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad (3 \text{分})$$

$$= \frac{1 + 0.4 \times \frac{5}{1}}{1 + 0.69 \times \frac{1}{5}} = \frac{3}{1.138} = 2.6362 \rightarrow F_1 = 0.725 \quad (2 \text{分})$$

$$(b) (F_1)_{\text{恒}} = (f_1)_{\text{恒}} = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2} = \frac{1 - 0.69}{2 - 0.40 - 0.69} = 0.34 \quad (3 + 2 \text{分})$$

$$\text{或 } \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1} = \frac{0.31}{0.60} = 0.517$$

2、解:

$$\bar{x}_n = 2\bar{v} \quad \bar{v} = \bar{x}_n / 2 = 1230 \quad (3 \text{分})$$

$$\bar{v} = Rp / Ri \quad R_i = Rp / \bar{v} = 0.255 \times 10^{-4} / 1230 = 2.073 \times 10^{-8} \quad (3 \text{分})$$

$$kd = 0.693 / t_1 = 0.693 / 16.6 \times 3600 = 1.16 \times 10^{-5} \text{ sec} \quad (2 \text{分})$$

$$[I] = R_i / 2fk = 2.073 \times 10^{-8} / (2 \times 1 \times 1.16 \times 10^{-5})$$

$$= 8.93 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (2 \text{分})$$

①凝胶点——出现凝胶时的反应程度称为凝胶点。用 p_c 表示。

凝胶化现象——当反应进行到一定程度时，体系由线形转化为支链而交联，使粘度将急剧增大，形成具有弹性的凝胶状态的现象，即为凝胶化

- ②引发剂引发效率——用于引发聚合的引发剂占所消耗的引发剂总量的分率成为引发剂效率，用 f 表示。
 ③链转移反应——在自由基聚合体系中，若存在容易被夺去原子（如氢、氯等）的物质时，容易发生链转移反应。
 平均聚合度——链增长速率与形成大分子的所有链终止速率（包括链转移）之比。
 ④逐步加成聚合反应——某些单分子官能团可按逐步反应的机理相互加成而获的聚合物，但又不析出小分子副产物的反应

⑤聚合度变大的反应——聚合度变大的反应包括：交联、接枝、嵌段、扩链

线型高分子链之间进行化学反应，成为网状高分子，这就是交联反应

1. 自由基聚合的四种方式 ①本体聚合（转化率不高，经济）②溶液聚合（不经济，效率低）③悬浮聚合（成本低，效率较高）④乳液聚合（环保，成本高，效率高）

2. 提高防蛀防腐加（丙稀氰酸甲酯）

3. 自由基聚合，往往有杂质或加高分子化合物，为了（调控分子量）

4. (多项) .丙烯酸单体用过硫酸钾作做引发剂，在水分子聚合 <10000 的分子，可采取 (A,B) 措施

A 采用加水溶性高分子，B 增加水的用量，降低密度 C.提高聚合物温度 D.增加引发剂

5. 改善聚乙烯凝聚性能加（丙烯晴增塑剂）

6. 聚合度不变的化学反应指（醋酸乙烯醇）的水解

7. 纤维素硝化和环氧树脂固化（降解可以使聚合度降低）

8. 阳离子聚合的特点可以用以下哪种方式来描述 (B)

A 慢引发，快增长，速终止 B 快引发，快增长，易转移，难终止

C 快引发，慢增长，无转移，无终止 D 慢引发，快增长，易转移，难终止

9. 只能采用阳离子聚合的单体是 (C) A 氯乙烯 B MMA C 异丁烯 D 丙烯腈。

10. 能引发异丁烯聚合的催化剂是 (D) : A AIBN B n-C₄H₉Li C 金属 K D AlCl₃/H₂O

2. 在逐步聚合反应中，反应率常数，反应程度与转化率之间的关系？

答：缩聚反应无特定的活性种，反应速率和活化能基本相等。缩聚早期，单体很快消失，转化成低聚物，以后则是低聚物之间的缩聚，使分子量逐渐增加。缩聚早期，转化率很高，以后基本保持不变。用反应程度，表示更确切。反应程度表示，反应了的基团与起初基团数值比，聚合度随着反应的增加而增加。

3. 自由基聚合转化率——时间曲线的特点？

(1) 反应可明显的分为链引发、连增长、链终止等基元反应。

(2) 反应速度快，单体一经引发，即迅速进行聚合反应，瞬间形成大分子。

(3) 体系中始终没有从低分子量到高分子量的中间产物，反应无法停留在中间阶段，也无法分离出稳定的中间产物。

(4) 反应是不可逆的反应。

(5) 产物分子量大，但分布较窄，即分子量差别不大。

四. 问答题

1. 聚氯乙烯，苯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯自动加速现象有什么不同？氯乙烯聚合时，选用半衰期约为 2h 的引发剂，可望接近匀速解释其原因。

答：聚合物黏度随着转化率而升高是产生自动加速的根本原因，氯乙烯，苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯聚合时，都存在自动加速现象，但三者出现自动加速效应的程度不同。氯乙烯的聚合为沉淀聚合，在聚合一开始就出现自动加速现象。苯乙烯是聚苯乙烯的良溶剂，在转化率达到 30% 才开始自动加速现象。而 MMA 是 PMMA 的不良溶剂，在转化率达到 10%—15% 时出现自动加速现象。自动加速效应的程度为：氯乙烯>MMA>苯乙烯。

自由基聚合有两种部分组成 (1) 正常速率 (2) 因凝胶效应而自动加速部分互补，达到匀速。氯乙烯是悬浮聚合中选用半衰期为 2h 的引发剂可达到此效果，是反匀速进行。

4. 与自由基聚合相比较，试说明离子聚合反应在引发剂种类、单体结构和溶剂的性质三方面的特征。

离子型聚合与自由基聚合都属连锁聚合的范畴,但两者有很大差别。

(1) 引发剂种类

自由基聚合的引发剂是易产生自由基的物质如过氧化物,偶氮化合物。而离子聚合的引发剂是“酸”或“碱”等,易产生离子的物质。

(2) 单体结构

自由基聚合的单体是含有弱的吸电子取代基和共轭取代基的烯类单体.阴离子聚合的单体是含有强的吸电子取代基和共轭取代基的烯类单体.阳离子聚合的单体是含有强的推电子取代基和共轭取代基的烯类单体。

(3) 溶剂的性质

在自由基聚合中,溶剂的引入降低了单体浓度,从而降低了聚合速率;由于链自由基向溶剂的转移反应,降低了聚合物的相对分子质量.在离子聚合中,溶剂的引入不仅降低了单体的浓度,还严重影响着增长活性中心的形态和结构,从而影响聚合速率和聚合物的相对分子质量及其分布,同时还影响着聚合物的立构规整性。

五. 计算题

1.145 (1mol) 克氨基庚酸合成尼龙-7, 加入 0.01mol 的乙酸作为端基封锁基, 求尼龙-7 最大聚合度?

解: 基团数比 $r=Na/(Na+Nc)=1/(1+0.01)=0.9901$

当反应程度 $p=1$ 时, 有最大聚合度:

$$X_n=D_p=(1+r)/(1+r-2rp)=1/(1-rp)=101$$

2. 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 mol•L⁻¹, 过氧化物浓度为 0.01mol•L⁻¹, 初期引发速率和聚合速率分别为 4.0×10^{-11} 和 1.5×10^{-7} mol•(L•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 g•ml⁻¹, 苯的密度 0.839 g•ml⁻¹。

解: $[M]=1.0\text{mol/L}$ $[I]=0.01\text{mol/L}$

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

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

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

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

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

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