

一、基本概念题 (共 10 分,每题 2 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。

二、填空题 (共 20 分,每空 1 分)

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。

三、简答题 (共 25 分, 每题 5 分, 意义不完全者适当扣分)

1. 界面缩聚的特点是什么?
 - (1) 界面缩聚是不平衡缩聚,需采用高反应活性的单体, 反应可在低温下进行,逆反应的速率很低,甚至为 0。属于不平衡缩聚。缩聚中产生的小分子副产物容易除去,不需要熔融缩聚中的真空设备。同时,由于温度较低避免了高温下产物氧化变色降解等不利问题。
 - (2) 反应温度低,相对分子质量高。
 - (3) 反应总速率与体系中单体的总浓度无关,而仅决定于界面处的反应物浓度。只要及时更换界面,就不会影响反应速率。聚合物的相对分子质量与反应程度、本体中官能团物质的量之比关系不大, 但与界面处官能团物质的量有关。
 - (4) 界面缩聚由于需要高反应活性单体,大量溶剂的消耗,使设备体积庞大,利用率低。因此,其应用受到限制。

2. 请指出在什么条件下自由基聚合反应速率 R_p 与引发剂浓度 $c(I)$ 的反应级数为: (1) 0 级; (2) 0.5 级; (3) 0.5~1 级; (4) 1 级 (5) 0~0.5 级。

答: (1) 热聚合时, $R_p \propto c(I)^0$, 聚合速率与引发剂浓度无关。

(2) 双基终止时, $R_p \propto c(I)^{0.5}$, 聚合速率对引发剂浓度为 0.5 级反应。

(3) 单、双基终止兼而有之时, $R_p \propto c(I)^{0.5 \sim 1}$, 聚合速率对引发剂浓度为 0.5~1 级反应。

(4) 单基终止时, $R_p \propto c(I)$, 聚合速率对引发剂浓度为 1 级反应。

(5) 选用偶氮苯三苯甲烷引发剂时, $R_p \propto c(I)^{0 \sim 0.5}$, 聚合速率对引发剂浓度为 0~0.5 级反应。

3. 为什么自由基聚合时聚合物的相对分子质量与反应时间基本无关, 缩聚反应中聚合物的相对分子质量随时间的延长而增大?

自由基聚合遵循连锁聚合机理: 链增加反应的活化能很低, $E_p = 20 \sim 34 \text{ kJ/mol}$, 聚合反应一旦开始, 在很短的时间内 (0.01s~几秒) 就有成千上万的单体参加了聚合反应, 也就是生成一个相对分子质量几万~几十万的大分子只需要 0.01s~几秒的时间(瞬间可以完成), 体系中不是聚合物就是单体, 不会停留在中间聚合度阶段, 所以聚合物的相对分子质量与反应时间基本无关。而缩聚反应遵循的是逐步聚合机理: 单体先聚合成低聚体, 低聚体再聚合成高聚物。链增加反应的活化较高, $E_p = 60 \text{ kJ/mol}$ 生成一个大分子的时间很长, 几乎是整个聚合反应所需的时间, 缩聚物的相对分子质量随聚合时间的延长而增大。

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。

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)	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
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。

四、(共 5 分, 每题 1 分) 选择正确答案填入()中。

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

五、计算题 (共 40 分, 根据题目要求计算下列各题)

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{X}_n} &= \frac{1}{k''v} + C_M + C_I \frac{c(I)}{c(M)} + C_S \frac{c(S)}{c(M)} \\ (2) \frac{1}{2 \times 3750} &+ 8.5 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-4} \times \frac{0.01}{1.0} + 2.3 \times 10^{-6} \times \frac{9.5}{1.0} \\ &= 1.33 \times 10^{-4} + 8.5 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-6} + 2.18 \times 10^{-5} = 2.38 \times 10^{-4} \end{aligned} \quad (5 \text{ 分})$$

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

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

转移终止所占的比例为:

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

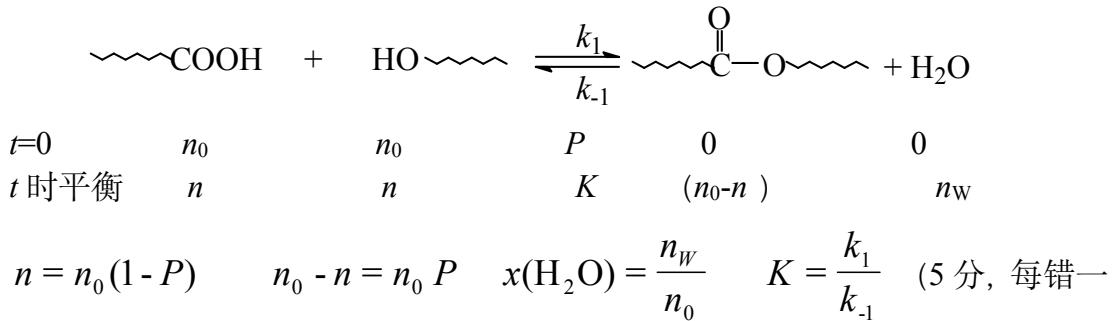
2. (共 12 分) 等摩尔比的乙二醇和对苯二甲酸于280℃下进行缩聚反应, 已知平衡常数 $K=4.9$ 。如果达到平衡时所得聚酯的 $\bar{X}_n=15$ 。

(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:

$$K = \frac{(n_0 - n) \cdot n_w}{n^2} = \frac{x(\text{H}_2\text{O}) \cdot P}{(1 - P)^2} = x(\text{H}_2\text{O}) \cdot P \cdot \bar{X}_n^2 \quad (3 \text{ 分})$$

(2) (4 分)

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

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

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{K}{P \cdot \bar{X}_n^2} = \frac{4.9}{0.933 \times 15^2} = 0.0233 \quad (2 \text{ 分})$$

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°C 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

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

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

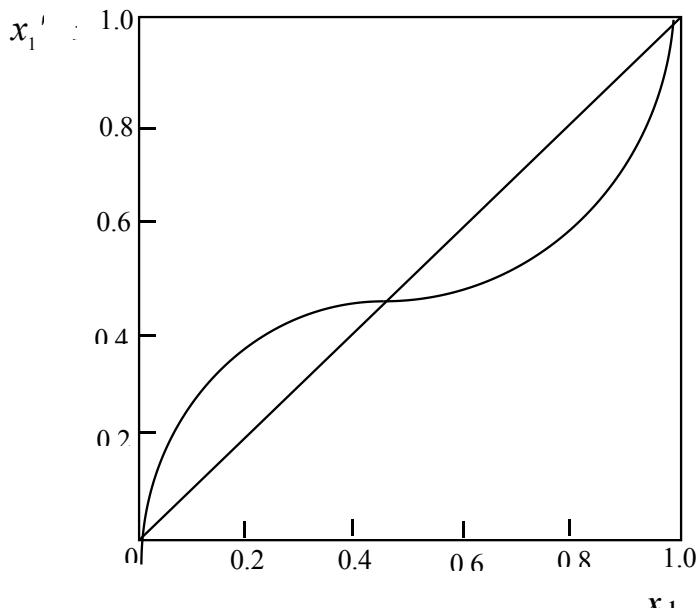


图 $x'_1 \sim x_1$ 曲线 (2 分)

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)。