

测验一 (2009-11-5, 50 分钟)

一 填空题 (30 分, 每一答案 1.5 分)

- 1、PET 的中文名称是 涤纶 / 聚对苯二甲酸乙二醇酯，结构式是 $[-CO-C_6H_4-COOCH_2CH_2O-]$ ，括号内的部分称 重复单元、链节；由单体合成 PET 的聚合过程中随单体转化率增加聚合物分子量 逐渐增加。
- 2、氯乙烯的链式聚合反应机理是 自由基 聚合，控制其产物分子量的手段是 调节聚合反应温度；要降低自由基聚合合成 PSt 的分子量，可以采用 提高引发剂浓度、降低单体浓度、提高反应温度、加入分子量调节剂 等手段；
- 3、推导自由基聚合动力学方程时稳态假定的含义是 自由基浓度处于稳定状态，自由基的生成速率等于自由基的消失速率；除稳态假定外，另外两个假定是 等活性假定、聚合度很大假定；若某一单体的聚合动力学研究结果得 $R_p \propto [I]^{0.9}$ ，说明 链终止机理为单击终止和双基终止并存；
- 4、出现自动加速现象时体系中的自由基浓度 增加，聚合物的分子量 增加/升高。
- 5、动力学链长 ν 的定义是 每个活性中心从引发到活性消失期间所消耗的单体分子数；当无链转移且偶合终止时， ν 和 X_n 的关系为 $X_n = 2\nu$ 。
- 6、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯、四氟乙烯三种单体聚合热从大到小的顺序为 四氟乙烯 > 苯乙烯 > α -甲基苯乙烯。

二、下列单体能否进行聚合？并指出聚合反应机理 (17 分, 每一答案 1.5 分)

$CH_2=C(CH_3)COOR$ 能 自由基聚合、阴离子聚合

$CH_3CH=CHCOOCH_3$ 不能聚合

$CH_2=CHOR$ 能 阳离子聚合

$CH_2=CHOOCCH_3$ 能 自由基聚合

$CH_2=CCH_3CH=CH_2$ 自由基、阴离子、阳离子聚合 (配位聚合)

$HOOC(CH_2)_6-OH$ 能 缩合聚合或逐步聚合

$CH_2=C(CN)_2$ 能 阴离子聚合

$CH_2=CHCH_3$ 能 配位聚合

三、简答题 (18 分)

- 1、自由基聚合引发剂活性的判据有哪几个？引发剂的引发效率常低于 1.0，主要的原因有哪些？(12 分)

答：引发剂分解速率常数 (k_d)、引发剂分解活化能 (E_d)、半衰期 ($t_{1/2}$)、残留分率 ($[I]/[I]_0$)；诱导分解、笼蔽效应。

- 2、简述自由基本体聚合中自动加速现象产生的原因。(6 分)

均相体系：随转化率增加，体系粘度增加，妨碍了大分子链自由基的扩散运动，降低了两个链自由基相遇的几率，导致链终止反应速率常数随粘度的不断增加而逐步下降；另一方面，体系粘度的增加对小分子单体扩散的影响并不大，链增长反应速率常数基本不变。粘度增加总的结果是使 $(k_p/k_t^{1/2})$ 值加大，由于聚合反应速率与 $(k_p/k_t^{1/2})$ 值成正比，因而出现了自动加速现象。由于这种自动加速主要是因体系粘度增加引起的，因此又称凝胶效应。

非均相体系：反应形成的聚合物一开始就从体系中沉析出来，链自由基被埋在长链形成的无规线团内部，阻碍了双基终止。这种沉淀效应对双基终止的抑制效果远大于凝胶效应。

四、计算题 (29 分)

MMA 在 60°C 以 BPO 为引发剂在苯中进行溶液聚合, 已知 $t_{1/2}=48\text{hr}$, 甲基丙烯酸甲酯在 60°C 下的 $k_p^2/k_t=1\times 10^{-2}\text{L/mol}\cdot\text{s}$, $C_M=1.91\times 10^{-4}$, $f=0.80$, 60°C 下 MMA 的链自由基 85% 是歧化终止, 15% 是偶合终止。如果起始投料量总为 100ml 溶液, 其中含 20g 甲基丙烯酸甲酯和 0.1g BPO, 试求:

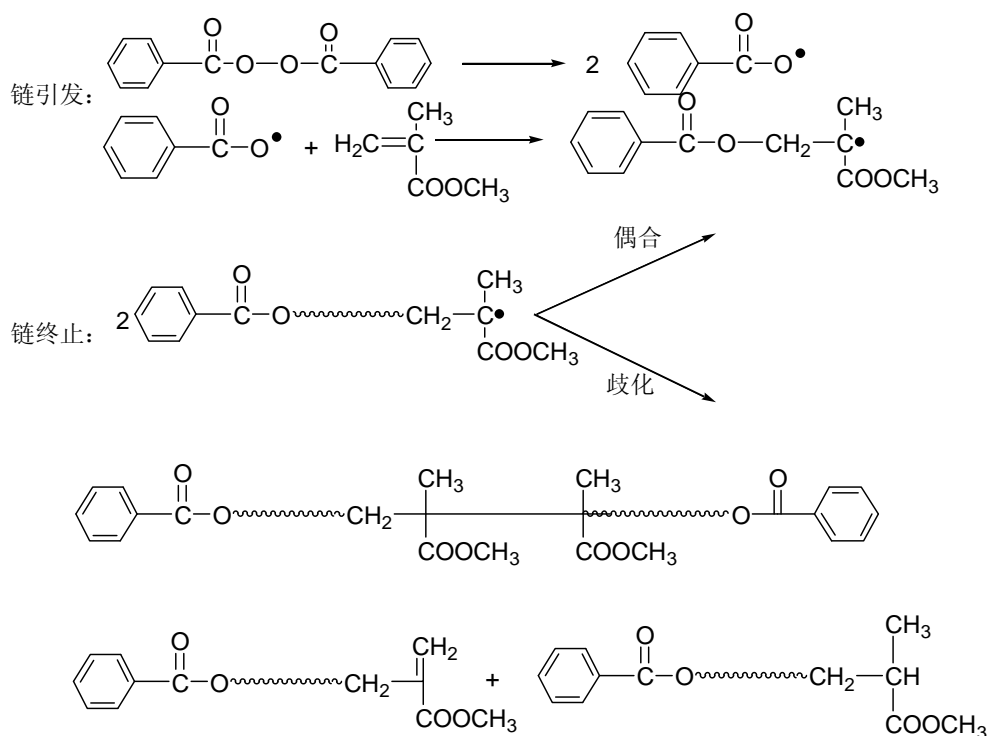
聚合

(1) 写出聚合的链引发、链终止基元反应式 (8 分)。

(2) 反应初始瞬间生成的聚合物的数均聚合度 (17 分)。

(3) 如果聚合前体系中不小心引入少量氧气, 分析对聚合会有什么影响? 如果引入少量 N,N-二甲基苯胺, 对聚合又会有怎样的影响? (10 分)

(1)



(3) $\frac{1}{\bar{X}_n} = (C/2 + D)\frac{R_t}{R_p} + C_M$ (5 分) 或其他两种形式的公式

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \left(\frac{C}{2} + D\right) \cdot \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M$$

$$\frac{1}{\bar{v}} = \frac{R_t}{R_p} = \frac{2(fkdkt)^{1/2} [I]^{1/2}}{k_p [M]} \quad (4 \text{ 分})$$

$\bar{v}=869$ (2 分)

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] = 2.302 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

$$\frac{1}{\overline{Xn}} = (0.15 / 2 + 0.85) \times 1.15 \times 10^{-3} + C_M$$

$$\frac{1}{\overline{Xn}} = 1.255 \times 10^{-3} \rightarrow \overline{Xn} = 797 \quad (5 \text{ 分})$$

(4)

聚合反应温度为 60 度，少量氧气引入体系，此时氧气是自由基聚合的阻聚剂，可使聚合体系出现诱导期，诱导期后，聚合开始进行；(5 分)

如果引入少量 N,N-二甲基苯胺，此时 N,N-二甲基苯胺与 BPO 间构成氧化还原引发体系，引发反应活化能大为降低，自由基产生速率快，聚合速率会加快；60 度下聚合速率也可能过快，自动加速现象可能出现早；也可能由于前期引发剂分解过快，导致聚合后期出现死端聚合现象（只要说明第一点即可）(5 分)。