

测验一 (2010-10-26, 50 分钟)

一 填空题 (33 分, 每一答案 1.5 分)

1、合成涤纶的单体是 对苯二甲酸 和 乙二醇 (或二者的分子 (结构) 式), 其聚合机理是 逐步聚合/缩合聚合; 合成 SBR 的单体是 苯乙烯 和 丁二烯 (或二者的分子 (结构) 式), 其聚合机理是 链式聚合;

2、苯乙烯溶液聚合时可用 AIBN (BPO, ABVN 等) 做引发剂, 其产生自由基的反应式为 ; 丙烯酸水溶液聚合时可用 过硫酸钾 (其它水溶性引发剂) 做引发剂, 其产生自由基的反应式为 。

3、推导自由基聚合初期动力学方程时稳态假定的意义是 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 (单基终止为主);

4、均相体系出现自动加速现象后, 自由基寿命 延长, 聚合物的分子量 增加/升高, R_p 、 R_i 和 R_t 的大小关系为 $R_p \gg R_i > R_t$, 此时三个假定中 稳态 假定一定不成立。

5、自由基聚合属于 链式/连锁 机理, 随反应时间延长, 单体转化率 增加, 聚合物的平均相对分子质量 基本不变; 如果氯乙烯自由基聚合的其他条件不变, 只把引发剂浓度变为原来的两倍, 则其产物分子量 基本不变 (明显变大、明显变小或基本不变)。

二、简答题 (36 分)

1、下列单体能否进行聚合? 如能聚合请指出聚合反应机理。(15 分, 每 1.5 分)

答: $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ 自由基聚合 阴离子聚合
 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ 不能进行聚合
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 阳离子聚合
 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 自由基聚合
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ 自由基聚合 阴离子、阳离子聚合
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ 阴离子聚合
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 不能聚合

2、比较乙烯、丙烯、苯乙烯、四氟乙烯的聚合热, 简单分析引起聚合热差异的原因? (9 分)

答: 四氟乙烯 > 乙烯 > 丙烯 > 苯乙烯 (3 分), 原因为取代基的影响: 四氟乙烯中的强电负性取代基使聚合热升高, 丙烯中的位阻效应使聚合热降低, 苯乙烯中的共轭和位阻效应使聚合热降得更低, 所以四氟乙烯的聚合热最高, 而苯环的共轭和位阻均强于甲基, 因此苯乙烯聚合热低于丙烯, 二者均低于没有取代基的乙烯 (6 分)。

3、低密度聚乙烯的结构特征是什么，为什么乙烯聚合在高压条件下得到的是低密度聚乙烯？(6分)

答：LDPE（高压聚乙烯）的产物中有许多短支链，主要是乙基和丁基侧链。

支链的产生是由于自由基聚合过程中发生了分子内转移的结果：乙烯的链自由基十分活泼，聚合温度很高，所以十分容易发生向大分子的链转移反应，转移的结果导致支链的产生。支化使聚乙烯结晶度低，密度低。

4、名词解释：诱导期 诱导分解 自阻聚(6分)

诱导期：引发剂分解生成的初级自由基被体系中的阻聚杂质所终止，没有聚合物生成、聚合速率为零的时期。

诱导分解：是自由基向引发剂的转移反应，引发剂在体系中已形成的自由基的“诱导”作用下分解，反应结果是白白消耗一个引发剂分子，所以诱导分解使引发剂的引发效率下降。

自阻聚：烯丙基单体（如丙烯）在自由基聚合中，由于自由基极易向单体分子转移产生比较稳定的烯丙自由基而使聚合停止，单体本身就是聚合的阻聚剂，这种阻聚过程即是自阻聚。

四、计算题(31分)

在 1L 甲基丙烯酸甲酯（MMA）中加入 0.242g BPO 于 60℃ 反应 1.5h，得到 30g 聚合物。已知 60℃ 下，BPO 的已知 $t_{1/2}=48\text{hr}$ ， $f=0.80$ ， $C_M=1.0\times 10^{-5}$ ，60℃ 下 MMA 的链自由基 85% 是歧化终止，15% 是偶合终止，60℃ 下 MMA 密度为 0.93g/mL。设反应前后聚合体系的体积没有变化，引发剂的浓度没有变化。试求：

(1) 计算 60℃ 下 MMA 的 $k_p/kt^{1/2}$ 。(10分)

(2) 计算反应初期生成的聚合物的数均聚合度。(9分)

(3) 要使初期聚合反应速率变大，可采取什么有效手段，对聚合度有何影响？(9分)

(4) 此体系 $f=0.80$ ，低于 1.0，原因可能是什么？(3分)

$$(1) k_d = \ln 2 / t_{1/2} = 0.693 / 48 \times 3600 = 4.01 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$[I] = 0.242 / 242 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (1 \text{ 分})$$

$$[M]_0 = 0.93 \times 1000 / 100 = 9.30 \text{ mol/L} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p (fk_d / k_t)^{1/2} [I]^{1/2} t \quad (3 \text{ 分})$$

$$C = \frac{\Delta[M]}{[M]_0} = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \times 100\% \quad \text{即} \quad [M] = [M]_0(1 - C)$$

$$C = 30 / 930 = 3.23\% \quad \text{或} \quad [M] = 900 / 930 \times 9.30 = 9.0 \text{ mol/L} \quad (1 \text{ 分})$$

$$t = 1.5\text{hr} = 5400\text{s} \text{ 代入上积分式}$$

$$\text{计算 } 60^\circ\text{C 下 MMA 的 } k_p/kt^{1/2} = 0.107 \text{ L}^{1/2}/\text{mol}^{1/2} \cdot \text{S}^{1/2} \quad (2 \text{ 分})$$

$$(2) \quad \frac{1}{X_n} = (C/2 + D) \frac{R_t}{R_p} + C_M \quad (3 \text{ 分})$$

或其他两种形式的公式

$$\frac{1}{X_n} = \left(\frac{C}{2} + D \right) \cdot \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M = \left(\frac{C}{2} + D \right) \frac{2(fk_d k_t)^{0.5} [I]^{0.5}}{k_p [M]} + C_M$$

或 R_t/R_p 用动力学链长表示

$$\frac{1}{\nu} = \frac{R_t}{R_p} = \frac{2(fk_d k_t)^{1/2} [I]^{1/2}}{k_p [M]}$$

$$\nu = 8785 \quad (3 \text{ 分})$$

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M] = 5.64 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\frac{1}{X_n} = \left(\frac{C}{2} + D \right) \cdot \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M = \left(\frac{0.15}{2} + 0.85 \right) \times 1.138 \times 10^{-4} + 1.0 \times 10^{-5}$$

$$\frac{1}{X_n} = 1.153 \times 10^{-4}$$

$$X_n = 8673 \quad (3 \text{ 分})$$

$$(3) \text{ 根据 } R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M]$$

A 可以提高引发剂 BPO 的浓度/增加引发剂用量来提高聚合速率，这样会使聚合物的聚合度下降；

B 提高聚合反应温度来提高聚合速率，升高聚合温度聚合度也会下降；

C 选用比 BPO 活性高的引发剂，如 AIBN，ABVN 等（用量不变）可以提高聚合速率，对聚合度的影响：使聚合度下降

D 降低单体的使用量（变相提高引发剂浓度）来提高聚合反应速率，聚合度会下降

E 利用自动加速现象，向聚合体系中加入 PMMA，使体系粘度增加，利用自动加速来提高聚合速率，这样会使聚合度增加。

F 提高反应体系的压力，聚合速率加快，同时聚合度增加。

（本小题总分 9 分，答出三种方法即可，每种 3 分。）

(4) 因为是本体聚合，所以排除笼蔽效应，最可能的原因是诱导分解，因为过氧类引发剂容易发生诱导分解（2 分）。其他原因：体系中存在阻聚杂质（1 分）。