

《高分子化学》试题答案

试题编号: 01 (B)

课程代号: 2040301 课程学时: 56

一、基本概念 (共 14 分, 5.2 分, 其余 3 分)

1. 聚合物的无规降解

聚合物在热的作用下, 大分子链发生任意断裂, 使聚合度降低, 形成低聚体, 但单体收率很低(一般小于 3%), 这种热降解称为无规降解。

2. 体型缩聚反应

缩聚反应体系中只要有一种单体是含有两个以上官能团的化合物, 缩聚反应将向着三个方向发展生成体型缩聚物, 生成体型缩聚物的缩聚反应谓之。

3. 乳化剂

能降低水的表面张力, 对单体液滴起保护作用, 能形成胶束, 增溶单体, 能使单体和水体系成为一种非常稳定的难以分层的乳液的物质。

4. 自由基共聚合反应

两种或两种以上单体混合物, 经引发聚合后, 形成的聚合物其大分子链中, 含有两种或两种以上单体单元的聚合过程, 称为自由基共聚合反应, 简称自由基共聚。

5. 引发剂

含有弱键的化合物在热的作用下共价键均裂, 产生自由基的物质。

二、填空题 (共 20 分, 每空 1 分)

1. 自由聚合的单体有 乙烯、氯乙烯、醋酸乙烯 和 甲基丙烯酸甲酯 等。

2. 单体可分为 乙烯及其衍生物、含有两个或两个以上官能团的小分子化合物 和 环状化合物 三大类。

3. 表征乳化剂性能的指标是 临界胶束浓度、亲水亲油平衡值 和 三相平衡点。

4. 阴离子聚合的引发体系有 碱金属、碱金属配合物 和 强碱 等。

5. 某些聚合物按主链中含有的特征基团可命名为聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚醚等。
6. 根据共聚物大分子链中单体单元的排列顺序，共聚物分为无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物。

三、简答题（共 20 分，每题 5 分）

1. 乳化剂不参加聚合反应，但它的存在对聚合反应有很大影响，为什么？

乳化剂虽不参加反应，但能形成胶束，参与形成乳胶粒。而乳胶粒是乳液聚合反应的场所。根据乳液聚合动力学方程可知，乳化剂用量大，形成的乳胶粒数 N 多，聚合反应速率 R_p 快，聚合物的平均聚合度 \bar{X}_n 大。

$$R_p = k_p c(M) \frac{N \times 10^3}{2N_A}$$

$$\bar{X}_n = \frac{k_p c(M) \cdot N}{2\rho}$$

2. 什么叫聚合物相对分子质量的多分散性？

即使纯粹的聚合物也是由化学组成相同，相对分子质量不同的同系物组成的混合物。聚合物相对分子质量的不均一性，称其为相对分子质量的多分散性。我们所说的聚合物的平均相对分子质量具有统计平均的意义。

3. 何谓自动加速现象？并解释产生的原因。

在自由基聚合体系中，当达到一定转化率时，聚合体系中出现聚合速率突然加快，聚合物的平均相对分子质量也随之增大的现象称为自动加速现象。

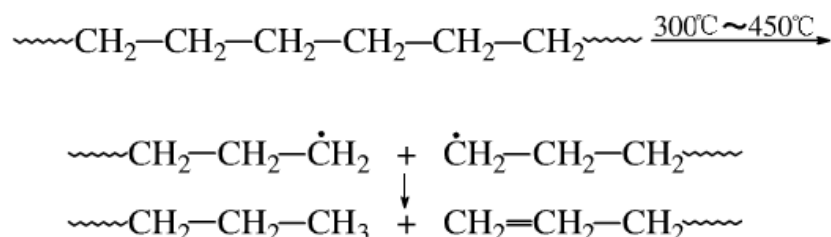
造成自动加速的原因是随着反应的进行，体系粘度渐增，链自由基由伸展状态变为卷曲状态，溶解性能变差，链段重排受阻，活性中心被包埋，双基终止困难 k_t 变小；而此时，单体的扩散未受阻碍，链增长反应不受影响， k_p 基本不变， $k_p / (k_t)^{1/2}$ 增大，聚合速率增大，聚合物的平均相对分子质量也随之增大。

4. 无规降解与聚合物的结构有何关系？举例说明哪些聚合物容易发生无规降解？写

出 PE 无规降解的化学反应方程式？

聚合物大分子链上凡含有容易转移的氢原子的聚合物易发生无规降解。如 PE、PP、PIB、PIP 和 PB 等。

PE 无规降解的化学反应方程式：



四、(共 40 分) 计算题答案

1. (10 分) 醋酸乙烯在 60°C 以偶氮二异丁腈为引发剂进行本体聚合，其动力学数据如下： $k_d=1.16\times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ ， $k_p=3700\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ， $k_t=7.4\times 10^7\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ， $c(\text{M})=10.86\text{mol/L}$ ， $c(\text{I})=0.206\times 10^{-3}\text{mol/L}$ ， $C_M=1.91\times 10^{-4}$ ，偶合终止占动力学终止的 90%，试求所得聚醋酸乙烯的 \bar{X}_n 。

解：动力学链长 $\nu = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \cdot \frac{c(\text{M})}{c(\text{I})^{1/2}}$ 。 (2 分)

按 $f=1$ 计算，代入其它数据得：

$$\nu = \frac{3.7\times 10^3}{2(1\times 1.16\times 10^{-5}\times 7.4\times 10^7)^{1/2}} \times \frac{10.86}{(0.206\times 10^{-3})^{1/2}} = 4.78\times 10^4 \quad (3 \text{ 分})$$

$$k'' = \frac{1}{\frac{C}{2} + D} = \frac{1}{\frac{0.9}{2} + 0.1} = 1.82 \quad (C \text{ 表示偶合终止占动力学终止的百分数，} D \text{ 表示歧}$$

化终止占动力学终止的百分数。) (1 分)

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{k''\nu} + C_M = \frac{1}{1.82\times 4.78\times 10^4} + 1.91\times 10^{-4} = 2.025\times 10^{-4} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\bar{X}_n = 4938 \quad (1 \text{ 分})$$

即聚醋酸乙烯的平均聚合度 $\bar{X}_n = 4938$ 。

2. (15 分) 苯乙烯 (M_1) 与丁二烯 (M_2) 在 5°C 下进行自由基乳液共聚合时, 其 $r_1=0.64$, $r_2=1.38$ 。已知: 苯乙烯和丁二烯的均聚链增长速率常数分别为 49.0 和 $25.1 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 。

请:

- (1) 计算共聚时的链增长反应速率常数。
- (2) 比较两种单体和两种链自由基的反应活性的大小。
- (3) 做出此共聚反应的 x'_1-x_1 曲线。
- (4) 要制备组成均一的共聚物需要采取什么措施?

解: (1) \because

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

$$\therefore \text{共聚反应的链增长速率常数} \quad k_{12} = \frac{k_{11}}{r_1} = \frac{49.0}{0.64} = 76.56 \quad (1 \text{ 分})$$

$$k_{21} = \frac{k_{22}}{r_2} = \frac{25.1}{1.38} = 18.19 \quad (1 \text{ 分})$$

(2) 丁二烯单体的 $r_2=1.38$, 苯乙烯单体的 $r_1=0.64$ 。 $r_2 > r_1$, 说明丁二烯单体活性较大。
 $k_{12} > k_{21}$ 表明苯乙烯链自由基的活性 > 丁二烯链自由基的活性。 (1 分)

(3) $r_1=0.64 < 1$, $r_2=1.38 > 1$, $r_1 \cdot r_2=0.882 < 1$ 。 (1 分)

两种单体共聚属非理想非恒比共聚 $x'_1 = \frac{r_1 x_1^2 + x_1 x_2}{r_1 x_1^2 + 2x_1 x_2 + r_2 x_2^2}$ (1 分)

取值列表如下

计算结果(8 分)

0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
0.151	0.317	0.505	0.726	1.0

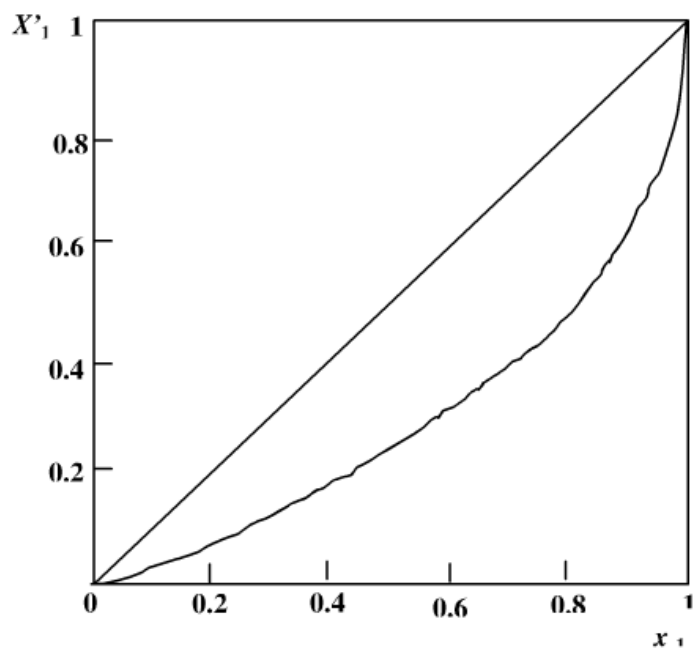


图 $x'_1 \sim x_1$ 曲线(2分)

(4) 欲得组成均匀的共聚物，可按组成要求计算投料比，且在反应过程中不断补加活泼丁二烯单体，以保证原料配比基本保持恒定。 (1分)

3. (6分) 计算 60°C 苯乙烯乳液聚合速率 R_p 和平均聚合度 \bar{X}_n 。

已知: $k_p=176 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, $c(\text{M})=5.0 \text{ mol/L}$, $N=1.0 \times 10^{15} \text{ 个/mL}$,

$\rho=5.0 \times 10^{12} \text{ 个/mL} \cdot \text{s}$

$$R_p = \frac{k_p c(\text{M}) \cdot N \times 10^3}{2N_A}$$

$$= \frac{176 \times 5.0 \times 1.0 \times 10^{15} \times 10^3}{2 \times 6.023 \times 10^{23}} = 7.31 \times 10^{-4} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\bar{X}_n = \frac{k_p c(\text{M}) \cdot N}{2\rho} = \frac{176 \times 5.0 \times 1.0 \times 10^{15}}{2 \times 5.0 \times 10^{12}} = 8.8 \times 10^4 \quad (3 \text{ 分})$$

4. (9分) 等物质的量的二元醇和二元酸进行缩聚，如平衡常数 $K=200$ ，在密闭体系中反应，不除去副产物水。

问：(1) 反应程度 P 和平均聚合度 \bar{X}_n 能达到多少？

(2) 如羧基的起始浓度 $c(\text{COOH}) = 2\text{mol/L}$ ，要使 $\bar{X}_n = 200$ ，须将小分子水

$c(\text{H}_2\text{O})$ 降低到怎样的程度？

解：

(1)

$$P = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1} = \frac{\sqrt{200}}{\sqrt{200} + 1} = 0.934 \quad (2 \text{ 分}) \quad \bar{X}_n = \sqrt{K} + 1 = \sqrt{200} + 1 = 15.2 \quad (2 \text{ 分})$$

(2) 要使 $\bar{X}_n = 200$ 必须采用敞开体系中，且 $P=1$ ，此时有

$$c(\text{H}_2\text{O}) = n_w = x(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{COOH}) = 0.005 \times 2 = 0.01(\text{mol/L})$$

(2 分)

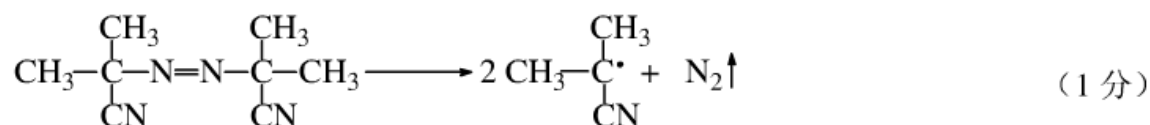
$$\bar{X}_n = \sqrt{\frac{K}{x(\text{H}_2\text{O})}} \quad x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{K}{\bar{X}_n^2} = \frac{200}{200^2} = 0.005$$

五、以偶氮二异丁腈为引发剂，写出氯乙烯悬浮聚合的有关的基元反应方程式(共 6 分)

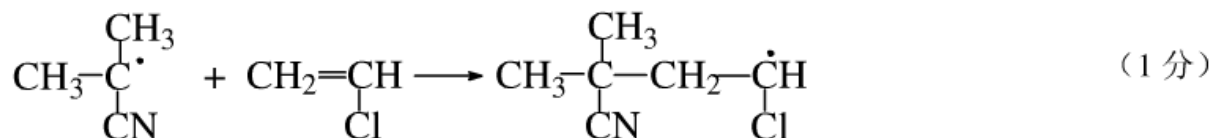
(3 分)

1. 链引发

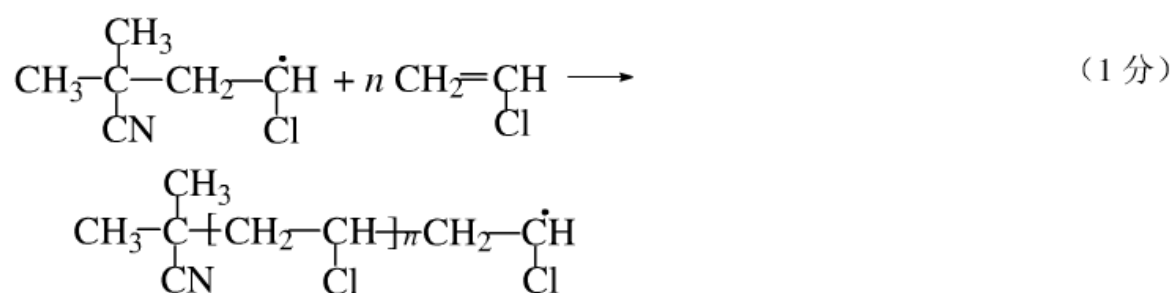
(1) 引发剂分解，生成初级自由基：



(2) 初级自由基与单体加成生成单体自由基：



2. 链增长



3. 链终止

向单体转移终止是氯乙烯聚合链终止的主要方式：

