

《高分子化学》课程试题答案

试题编号： 02 (B)

课程代号： 2040301

课程学时： 56

一、基本概念（共 10 分,每小题 2 分）

1. 混缩聚：反应体系中有两种单体 $a-R-a$ 和 $b-R'-b$ ， a 和 a 不能反应， b 和 b 不能反应， a 和 b 之间进行反应的缩聚体系。

2. 聚合物：具有巨大相对分子质量的一类化合物 3. 重复单元：聚合物大分子中以共价键相互连接的、重复出现的、小而简单的结构单位。4. 阳离子聚合：增长活性中心为带正电荷的阳离子的连锁聚合。

5. 悬浮剂：对单体有保护作用，能降低水的表面张力，使水和单体的分散体系变为比较稳定的分散体系，这种作用称为悬浮作用。具有悬浮作用的物质称为悬浮剂。

二、填空题（将正确的答案填在下列各题的横线处,每空 1 分，总计 20 分）

1. 自由基聚合体系中,用引发剂引发的引发速率方程式 $R_i = 2fk_d c(I)$ 。

2. 塑料按其受热行为的不同可分为 热塑性 塑料和 热固性 塑料。

3. 在合成聚合物中 合成纤维、塑料 和 合成橡胶 称为三大合成材料。

4. 表征聚合物相对分子质量的物理量有 动力学链长 和 平均聚合度 。

5. 按自由基和阴离子聚合的单体有 丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、偏二氯乙烯 等。

6. 聚氨酯可以看成是由 刚性链段 和 柔性链段 构成的嵌段共聚物。

7. 逐步聚合包括 缩聚 和 逐步加成聚合 两类。

8. 聚合物的相对分子质量方面的特征是 巨大、具有多分散性、用平均相对分子质量表示 。

9. 氯乙烯自由聚合时，聚合速率用 引发剂用量 调节，而聚合物的相对分子质量用 聚合温度 控制。

三、回答问题(共 20 分,每小题 5 分)

1. 阴离子聚合在适当的条件下,其阴离子活性增长链可以长期不终止,而形成活性聚合物,为什么?

答:(1) 阴离子活性增长链中心离子具有相同电荷,相同电荷的排斥作用,不像自由基聚合那样可以双基终止。

(2) 阴离子聚合中,阴离子活性增长链的反离子常为金属阳离子,中心离子为碳负离子二者之间离解度大,不能发生中心离子和反离子的结合反应。

(3) 阴离子活性增长链也不容易发生向单体转移反应。因为,这种转移反应需脱除 H^- 需要较高的能量,而阴离子聚合往往是在低温($0^{\circ}C$ 以下)进行。

2. 与低分子化合物相比较,高分子化合物有哪些特点?

答:(1) 相对分子质量方面的特征

① 相对分子质量巨大•聚合物的相对分子质量一般为 $10^4 \sim 10^6$;

② 相对分子质量具有多分散性;

③ 相对分子质量用平均相对分子质量表示。

(2) 结构方面的特征聚合物存在着多重结构,即所谓一次结构、二次结构和三次结构。

(3) 聚集态特征

聚合物没有气态,只有固态和液态。

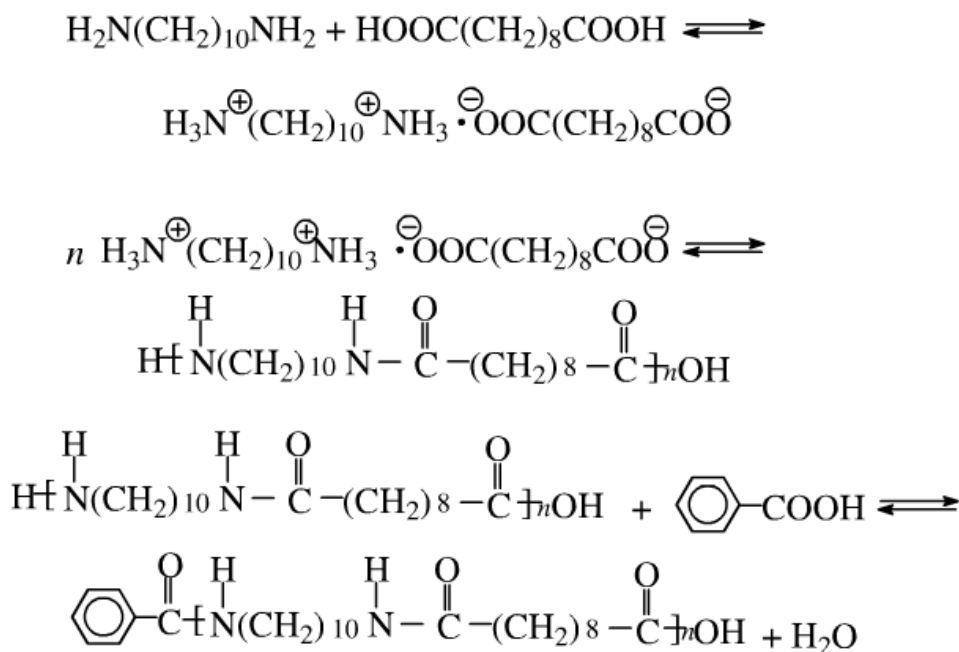
3. 何谓离子交换树脂? 主要有几种类型? 如何合成离子交换树脂?

答:离子交换树脂是指具有反应性基团的轻度交联的体型无规聚合物,利用其反应性基团实现离子交换反应的一种高分子试剂。

其有强酸型、弱酸型、强碱型和弱碱型四种类型;

合成离子交换树脂首先用苯乙烯和少量对二烯基苯采用悬浮共聚合,合成轻度交联的体型无规聚苯乙烯(母体),再利用聚合物的化学反应制备强酸型或强碱型离子交换树脂。

4. 请写出工业上制备 PA-66 树脂有关的聚合反应方程式(以苯甲酸作官能团封锁剂)。



四、(共 43 分) 计算题 (根据题目要求, 计算下列各题)

1. (本题 15 分) 用偶氮二异丁腈 (ABIN) 为引发剂, 苯乙烯 60°C 进行本体聚合。试计算引发剂引发对聚合物平均聚合度倒数的贡献? 计算时采用以下数据和条件:

- (1) $c(\text{I})=0.04 \text{ mol/L}$; (2) $f=0.8$; (3) $k_d=2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$;
 (4) $k_p=176 \text{ L/mol.s}$; (5) $k_t=3.6 \times 10^7 \text{ L/mol.s}$;
 (6) $C_M=0.85 \times 10^{-4}$; (7) $C_I=0.05$;
 (8) 60°C 时苯乙烯的密度为 0.887 g/cm^3

解:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{k''v} + C_M + C_I \frac{c(\text{I})}{c(\text{M})} \quad (2 \text{ 分}) \quad \rho_s = 0.887 \text{ (1 分)} \quad c(\text{M}) = \frac{0.887 \times 10^3}{104} = 8.54 \quad (2 \text{ 分})$$

$$C_M = 0.85 \times 10^{-4} \quad C_I \frac{c(\text{I})}{c(\text{M})} = \frac{0.05 \times 0.04}{8.54} = 2.34 \times 10^{-4} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\frac{1}{2v} = \frac{2(fk_d k_t)^{1/2} c(\text{I})^{1/2}}{2k_p c(\text{M})} = \frac{(0.8 \times 2.0 \times 10^{-6} \times 3.6 \times 10^7 \times 0.04)^{1/2}}{1.76 \times 10^2 \times 8.54} = 1.01 \times 10^{-3} \quad (5 \text{ 分})$$

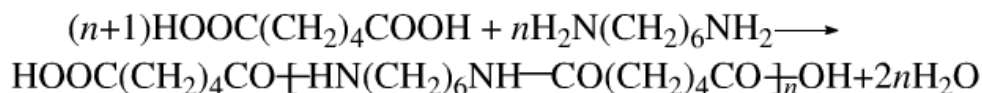
$$\frac{1}{\bar{X}_n} = 1.01 \times 10^{-3} + 0.85 \times 10^{-4} + 2.34 \times 10^{-4} = 1.32 \times 10^{-3}$$

$$\text{引发剂引发对平均聚合度倒数的贡献是: } \frac{1.01 \times 10^{-3}}{1.32 \times 10^{-3}} = 76\% \quad (1 \text{ 分})$$

2. (8分) 由己二胺与己二酸合成尼龙-66, 如尼龙-66 的相对分子质量为 15000, 反应程度 $P=1$, 试计算原料比, 并写出合成反应方程式。

解:

设: 二元酸过量, 并且己二胺单体的摩尔数为 n , 己二酸单体的摩尔数为 $n+1$



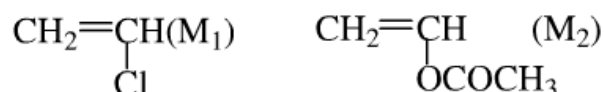
(2分) 有关的聚合反应方程式为 (2分):

因此, 原料比 (己二胺: 己二酸) = $n : (n+1) = 66 : 67$ (摩尔比)

3. (本题 14 分) 在高聚物生产中, 共聚物组成是一个重要的生产指标。 (2分)

$$n = \frac{\overline{M}_n - \text{端基的相对分子质量}}{M_0} = \frac{15000 - 146}{226} = 66 \quad (2\text{分})$$

已知:



共聚: $r_1=1.68$, $r_2=0.23$ ($\text{M}_1'=62.5$) ($\text{M}_2'=86$) 若要求共聚物中氯乙烯单体单元的含量为 72wt %。

问: (1) (10分) 画出 $x'_1 \sim x_1$ 曲线。

(2) (1分) 为了得到组成基本均一的共聚物, 应采用怎样的投料方法?

(3) (3分) 从图中得出起始单体投料比 $\frac{c(\text{M}_1)_0}{c(\text{M}_2)_0} = ?$ 。

解: (1)

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	0.279	0.425	0.528	0.612	0.685	0.753	0.817	0.880	0.940	1.0

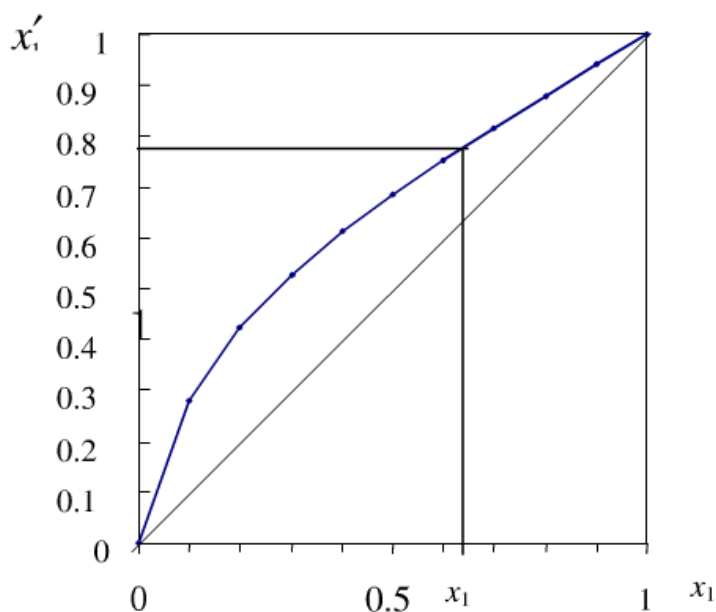
(2) 连续补加活泼单体氯乙烯, 使原料组成基本不变。 (1分)

(3) 所需的共聚物的组成为

$$x'_1 = \frac{72/62.5}{72/62.5 + 28/86} = 0.78 \quad (2 \text{ 分})$$

图中对应的起始原料组成是：

$$\frac{c(M_1)_0}{c(M_2)_0} = \frac{0.63}{0.37} \quad (1 \text{ 分})$$



$x'_1 \sim x_1$ 曲线 (2 分)

4. (6 分) 邻苯二甲酸酐与等物质的季戊四醇官能团等物质的量缩聚, 分别按 Carothers 方程和 Flory 统计公式计算凝胶点 P_C 。

解 1. 按 Carothers 方程求凝胶点 P_C

$$\bar{f} = \frac{2 \times 2 + 4 \times 1}{2 + 1} = 2.67 \quad (2 \text{ 分}) \quad P_C = \frac{2}{\bar{f}} = \frac{2}{2.67} = 0.75 \quad (2 \text{ 分})$$

2. 按 Flory 统计公式求凝胶点 P_C

$$P_C = \frac{1}{n_A f_A + n_C f_C} = \frac{1}{(4-1)^{1/2}} = 0.577 \quad (2 \text{ 分})$$

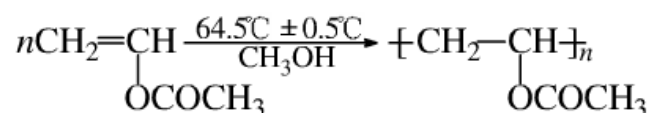
无 A_{f_A} $r = \frac{n_A f_A + n_C f_C}{n_B f_B} = 1$ $\rho = \frac{n_C f_C}{n_C f_C + n_A f_A} = 1$

从醋酸乙烯酯单体到聚乙烯醇, 须经哪些反应? 每一反应的要点和关键是什

么？写出有关的化学反应方程式。答：须经自由基聚合反应和醇解反应。

各步反应要点和关键如下：

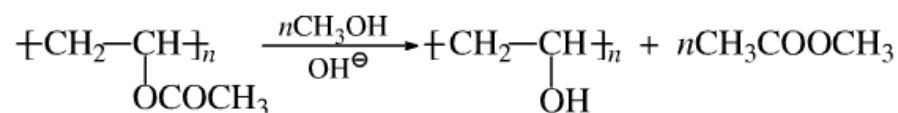
① 自由基溶液聚合反应（4分）



要点：用甲醇为溶剂进行溶液聚合，以制取适当相对分子质量的聚醋酸乙烯酯溶液。

关键：选择适宜的反应温度，控制转化率，用甲醇调节聚醋酸乙烯酯的相对分子质量以制得适当相对分子质量，且没有不能被醇解消除的支链的聚醋酸乙烯酯。

② 醇解反应（3分）



要点：用醇、碱或甲醇钠作催化剂，在甲醇溶液中醇解。

关键：控制醇解度在98%以上。