

《高分子化学》课程试题答案

试题编号: 03(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. 链增长反应: 活性单体(或单体自由基)与更多的单体加成,形成含有更多结构单元的活性增长链的反应。

2. 相对分子质量分布曲线: 把一个聚合物试样按相对分子质量大小分成若干级分,测定每一级分的相对分子质量和质量,并且计算出其质量分数。以相对分子质量 M 为横坐标,质量分数 $w(x)$ 为纵坐标作图,得一曲线。该曲线为相对分子质量分布曲线。

3. 向单体转移常数 C_M : 链自由基向单体转移反应的速率常数 $k_{tr,M}$ 与链增长反应速率常数 k_p 的比值, 谓之。

$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p}$, 表征链自由基向单体转移的难易程度。 4. 本体聚合: 单体在少量引发剂(甚至不加引发剂, 而是在光

或热的作用下)作用下,生成高聚物的过程。

5. 聚合度相似的化学反应: 如果聚合物的化学反应是发生在侧基官能团上,很显然这种化学反应不涉及聚合物大分子的聚合度,反应前后聚合度不变,把这种聚合物的化学反应称为聚合度相似的化学反应。

二、计算题 (共 40 分,根据题目要求, 计算下列各题)

1. (本题 20 分) 已知: 甲基丙烯酸甲酯 (M_1) 和丙烯腈 (M_2) 在 60℃时进行自由基共聚合, 实验数据如下:
共聚物组成与原料组成的关系

实验号	原料单体组成/mol·L ⁻¹		瞬时共聚物组成中含 N 量 × 100
	MMA (M_1)	AN (M_2)	
1	0.0536	0.0149	2.53
2	0.0325	0.0364	5.75
3	0.0129	0.0590	11.08

提示: 纯聚丙烯腈(PAN)中含 N 量为 26.4%; $M'_1 = 100, M'_2 = 53$;

试根据上述数据用截距-斜率法求共聚体系的竞聚率 r_1 和 r_2 值?

解:

序号	共聚物组成	dm_1	$dc(M_1)$	dm_2	$dc(M_2)$
1	含 N 量 2.53	90.48	0.9048	9.58	0.181
2	含 N 量 5.75	78.22	0.7822	21.78	0.411
3	含 N 量 11.08	58.03	0.5803	41.97	0.792

序号	1	2	3
$R = \frac{c(M_1)}{c(M_2)}$	3.646	0.893	0.219

$\rho = \frac{dc(M_1)}{dc(M_2)}$	2.659	0.419	0.065
R^2 / ρ	2.917	0.424	-0.079
$R - \frac{R}{\rho}$			

$$R - \frac{R}{\rho} = \frac{R^2}{\rho} r_1 - r_2$$

$$R - \frac{R}{\rho} \sim \frac{R^2}{\rho} \text{ 曲线}$$

$$r_1 = \frac{0.175}{0.25 - 0.125} = 1.4 \quad r_2 = 0.175$$

2. (本题 10 分) 用 ABIN 作引发剂 (浓度为 0.1mol/L), 使苯乙烯在 40℃下于膨胀计中进行聚合, 用 N,N-二苯基-N-2,4,6-三硝基苯酚自由基 (DPPH) 作阻聚剂, 实验结果表明, 阻聚剂的用量与诱导期成直线关系, 当 DPPH 用量分别为 0 和 8×10^{-5} mol·L⁻¹ 时, 诱导期分别为 0 和 15min。

已知: ABIN 在 40℃时的半衰期 $t_{1/2}=150$ h, 试求 ABIN 的引发效率 f 。

$$R_i = \frac{c(\text{阻聚剂})}{\text{诱导期}} = \frac{8 \times 10^{-5}}{15 \times 60} = 8.89 \times 10^{-8} (\text{mol/L} \cdot \text{s})$$

$$R_i = 2fk_d c(I) \quad k_d = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{150 \times 3600} = 1.28 \times 10^{-6} (\text{s}^{-1})$$

$$f = \frac{R_i}{2k_d c(I)} = \frac{8.89 \times 10^{-8}}{2 \times 1.28 \times 10^{-6} \times 0.1} = 0.347$$

3.(10 分) 某一耐热性芳族聚酰胺其数均相对分子质量为 24116。聚合物经水解后, 得 39.31%(质量百分数) 对苯二胺, 59.81%(质量百分数) 对苯二甲酸, 0.88% 苯甲酸(质量百分数)。

试写出聚合物结构式和其水解反应式? 计算聚合物的数均相对分子质量 $\bar{M}_n = ?$

解答:

取 100g 水解物为计算的标准

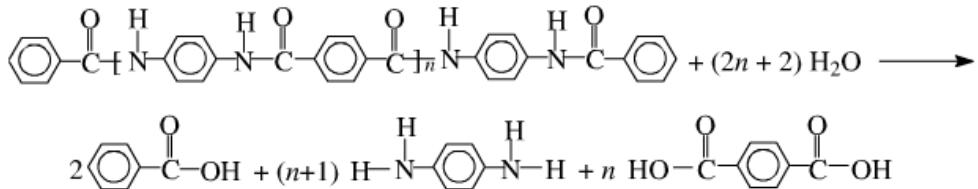
其中含对苯二胺的 mol 数为 $39.31/108=0.364$;

含对苯二甲酸的 mol 数为 $59.81/166=0.360$;

含苯甲酸的 mol 数为 $0.88/122=0.0072$;

对苯二胺: 对苯二甲酸: 苯甲酸 = 0.364: 0.360: 0.0072 = 101: 100: 2

通过计算说明对苯二胺和对苯二甲酸非等摩尔比投料, 同时还用苯甲酸作官能团封锁剂控制聚酰胺的相对分子质量。因此, 该聚酰胺的结构式及水解反应式为



验证:

$$\text{对苯二胺在水解产物中占质量百分数为: } \frac{101 \times 108}{24116 + 202 \times 18} = 39.31\%$$

$$\text{对苯二甲酸在水解产物中占的质量百分数为: } \frac{100 \times 166}{24116 + 202 \times 18} = 59.81\%$$

$$\text{苯甲酸在水解产物中占的质量百分数为: } \frac{2 \times 122}{24116 + 202 \times 18} = 0.88\%$$

$$\bar{M}_n = 238 \times 100 + 106 + 210 = 24116$$

三、填充题 (根据题意, 在下列各题的横线处, 填上正确的答案, 本大题共 6 小题, 每空 1 分, 总计 20 分)

1. 按橡胶的成本、产量和性能可将其分为 通用 橡胶和 地特种 橡胶。

2. 引发剂引发的自由基聚合体系中, 影响聚合速率的因素是 单体浓度 、
引发剂浓度 、 聚合温度 和 引发剂分解活化能 。

3. 阴离子聚合体系中活性中心离子对可能以 紧密离子对 、 被溶剂隔开的离子对 和 自由离子 等三种形态存在。

4. 烯类单体自由基聚合时, 终止方式与 单体结构 和 聚合温度 有关, 最后由 实验 决定。

5. 线型缩聚的单体有 乙二醇 、 对苯二甲酸 、 己二胺 、 己二酸 和 双酚 A 等。

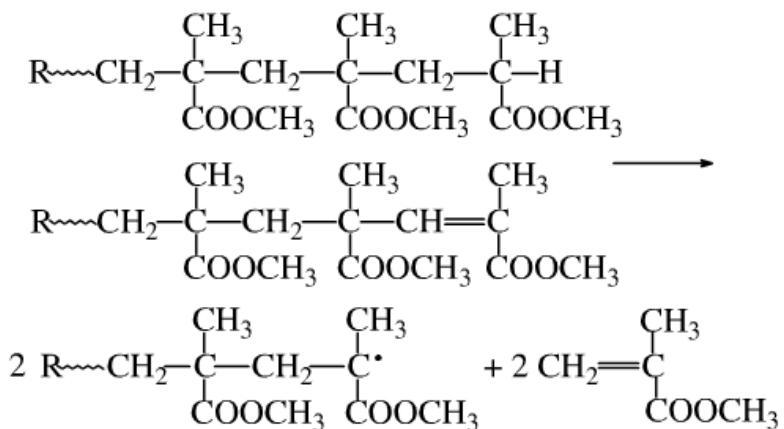
6. 聚合物的平均聚合度变大的化学反应有 嵌段 、 扩链 和 接枝 等。

四、简答题 (共 3 小题, 共 20 分)

1. (5 分) 何谓解散聚? 与聚合物的结构有何关系? 写出 PMMA 解聚的化学反应方程式。

聚合物在热的作用下发生热降解,但降解反应是从链的末端开始,降解结果变为单体,单体收率可达 90%~100%,这种热降解叫解聚。

聚甲基丙烯酸甲酯解聚反应可表示为:



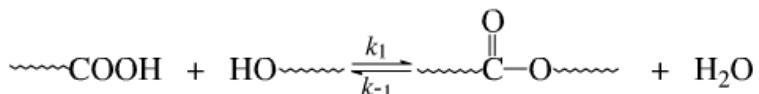
2. (5 分) 何谓缩聚, 缩聚反应中“官能团等活性理论的假定”内容是什么? 根据其假定写出聚酯化反应的方程式。

假定任何反应阶段, 反应物两端官能团具有相同的反应能力和参与反应的机会。

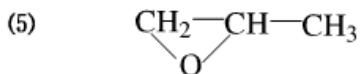
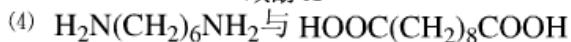
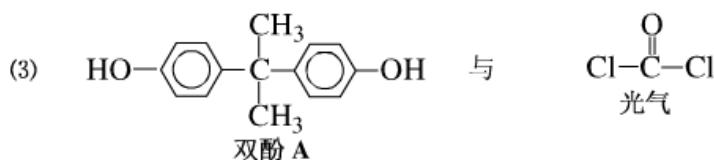
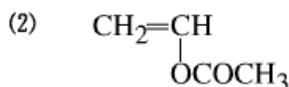
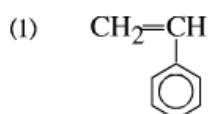
即反应物两端官能团的反应能力和参与反应的机会与链长无关。

根据官能团等活性理论的假定, 可以用和一个正反应的速率常数 k_1 、一个逆反应的速率常数 k_{-1} 和一个平衡常数 K 来描述缩聚反应平衡的特征., 用官能团的反应来描述缩聚反应。

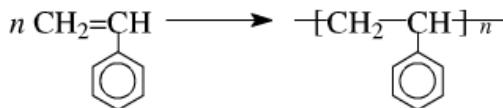
聚酯化反应:



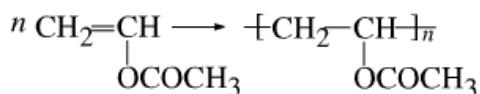
3. (共 10 分, 每小题 2 分) 下列单体适合何种机理聚合? 并写出有关聚合反应简式。



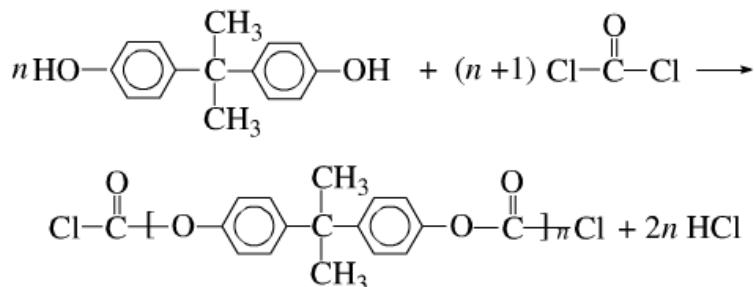
(1) 苯乙烯可进行自由基聚合、阴离子聚合和阳离子聚合, 聚合反应简式:



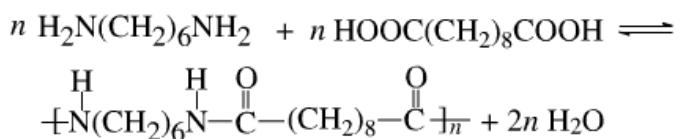
(2) 醋酸乙烯可进行自由基聚合, 聚合反应简式:。



(3) 双酚 A 和光气可进行缩聚, 聚合反应简式:



(4) 己二胺和癸二酸可进行缩聚, 聚合反应简式:

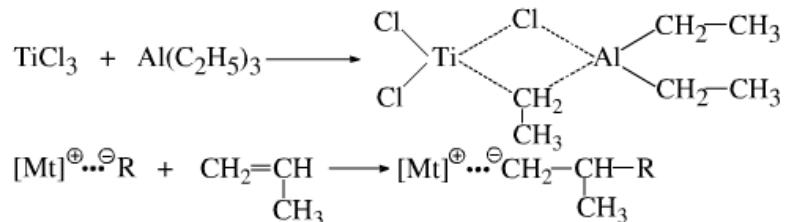


(5) 环氧丙烷可进行开环聚合, 聚合反应简式:

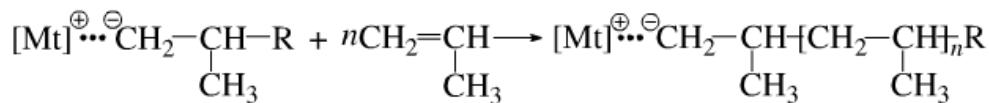


五、(共 10 分, 每错一个方程式扣一分) 以 TiCl_3 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 为引发剂, H_2 为相对分子质量调节剂, 写出丙烯配位阴离子聚合有关的基元反应方程式 (不考虑活性中心形式)。

(1) 链引发反应:

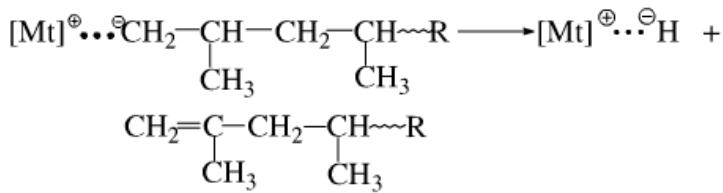


(2) 链增长反应:

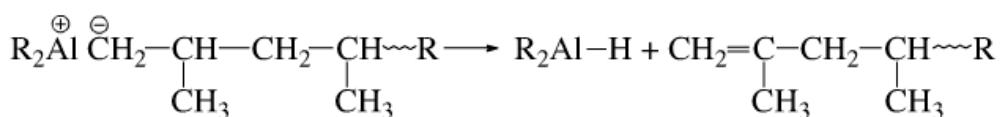
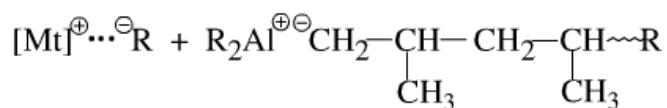
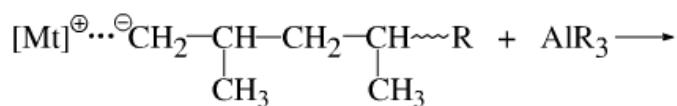
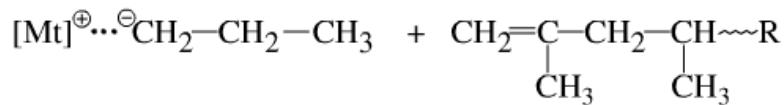
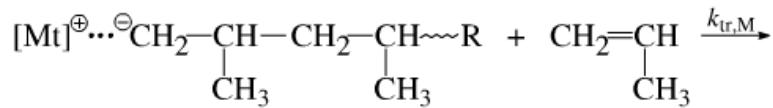


(3) 链终止和转移反应:

① 自发终止:



② 向单体转移终止③ 向烷基铝转移终止后者可以发生自发终止



④ 向相对分子质量调节剂转移终止

