

《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°C 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/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		瞬时共聚物组成中含 N 量 $\times 100$
	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
	4.999	1.903	0.733

$\rho = \frac{dc(M_1)}{dc(M_2)}$	2.659	0.419	0.065
$\frac{R^2}{\rho}$	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 0.1 mol/L), 使苯乙烯在 40°C 下于膨胀计中进行聚合, 用 N,N-二苯基-N-2,4,6-三硝基苯肼自由基 (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 $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 诱导期分别为 0 和 15 min。

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

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

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

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

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:

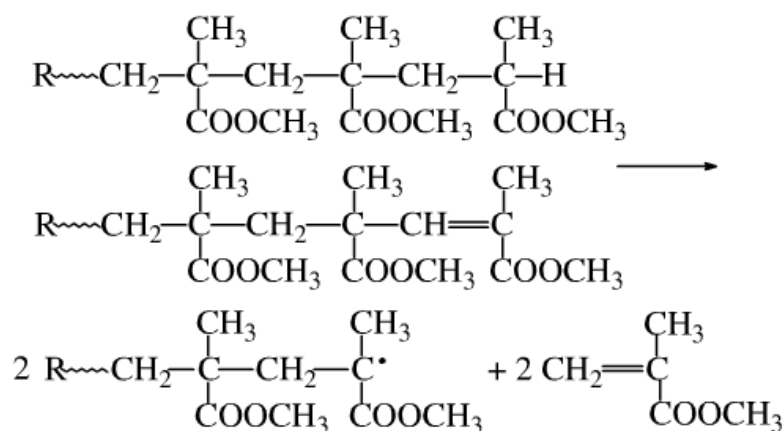
取 100g 水解物为计算的标准

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 $59.81/166=0.360$;

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:



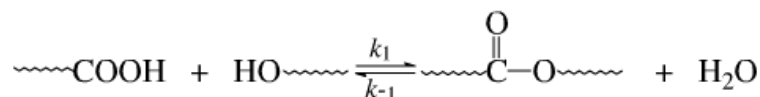
2. (5 分) 何谓缩聚, 缩聚反应中“官能团等活性理论的假定”内容是什么? 根据其假定写出聚酯化反应的方程式。

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。

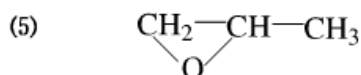
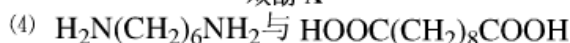
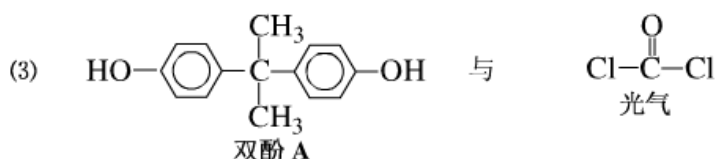
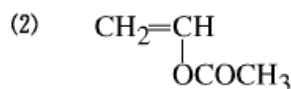
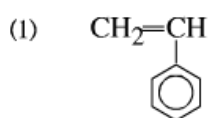
即反应物两端官能团的反应能力和参与反应的机会与链长无关。

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。

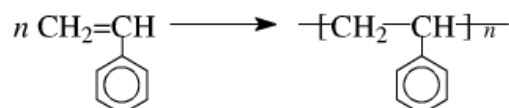
聚酯化反应:



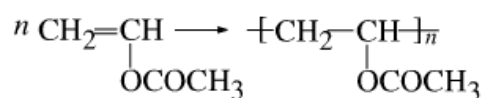
3. (共 10 分,每小题 2 分)下列单体适合何种机理聚合? 并写出有关聚合反应简式。



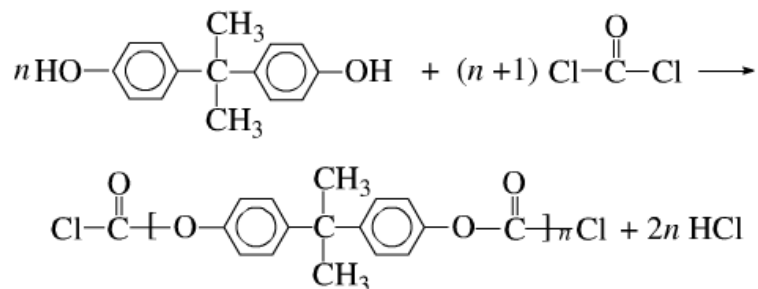
(1) 苯乙烯可进行自由基聚合、阴离子聚合和阳离子聚合, 聚合反应简式:



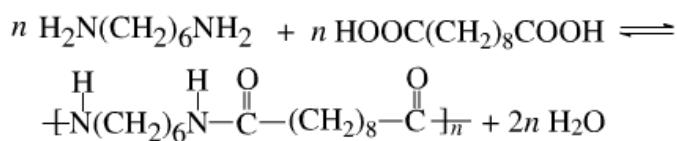
(2) 醋酸乙烯可进行自由基聚合, 聚合反应简式:。



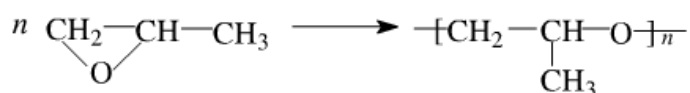
(3) 双酚 A 和光气可进行缩聚, 聚合反应简式:



(4) 己二胺和癸二酸可进行缩聚, 聚合反应简式:

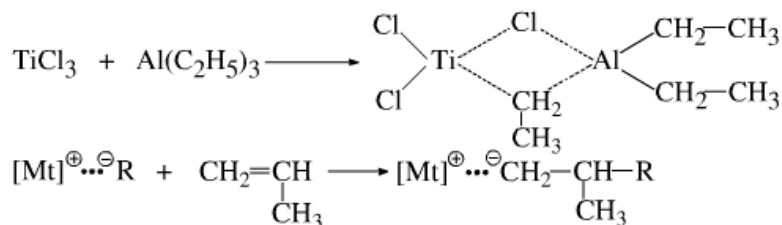


(5) 环氧丙烷可进行开环聚合, 聚合反应简式:

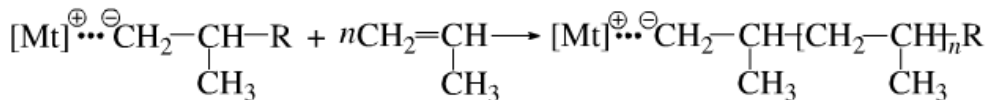


五、(共 10 分, 每错一个方程式扣一分) 以 TiCl_3 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 为引发剂, H_2 为相对分子质量调节剂, 写出丙烯配位阴离子聚合有关的基元反应方程式 (不考虑活性中心形式)。

(1) 链引发反应:

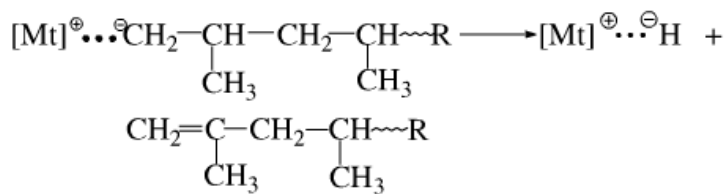


(2) 链增长反应:

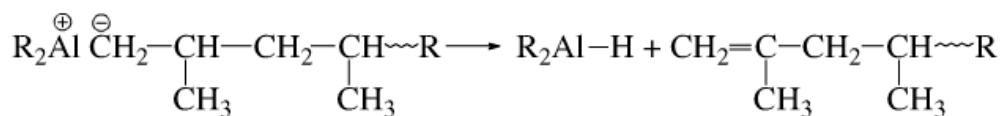
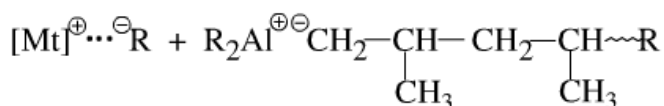
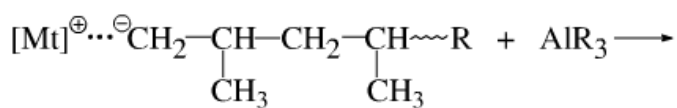
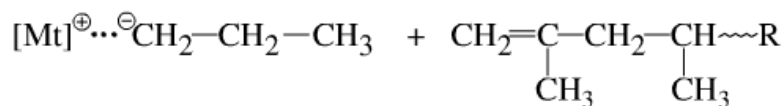
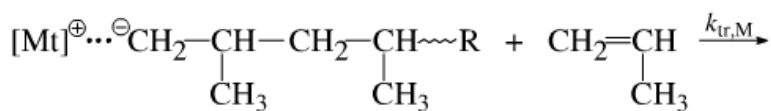


(3) 链终止和转移反应:

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

