

高分子化学试题库

一、基本概念题

1. **聚合物的化学反映**天然聚合物或由单体经聚合反映合成的聚合物为一级聚合物,若其侧基或端基为反映性基团,则在合适的条件下可发生化学反映,从而形成新的聚合物(为二级聚合物),由一级聚合物变为二级聚合物的化学反映,谓之。

2. **缩聚反映**具有两个或两个以上官能团的低分子化合物,在官能团之间发生反映, 缩去小分子的同步生成高聚物的可逆平衡反映, 谓之。

3. **乳化作用**某些物质能减少水的表面张力,能形成胶束, 胶束中能增溶单体,对单体液滴有保护作用,能使单体和水构成的分散体系成为稳定的难以分层的乳液, 这种作用谓之。

4. **动力学链长**一种活性中心, 从引起开始到真正终结为止, 所消耗的单体数目, 谓之。

5. **引起剂半衰期**引起剂浓度分解至起始浓度的一半所需的时间, 谓之。

6、**离子互换树脂**离子互换树脂是指具有反映性基团的轻度交联的体型无规聚合物, 运用其反映性基团实现离子互换反映的一种高分子试剂。

7、**界面缩聚反映**将两种单体分别溶于两种互不相溶的溶剂中,形成两种单体溶液 ,在两种溶液的界面处进行缩聚反映, 并不久形成聚合物的这种缩聚称为界面缩聚。

8、**阴离子聚合**增长活性中心是带负电荷的阴离子的连锁聚合,谓之。

9、**平均聚合度**平均一种大分子链上所具有的构造单元数目,谓之。

10、**阻聚剂**某些物质能与初级自由基和链自由基作用生成非自由物质,或生成不能再引起单体的低活性自由基, 使聚合速率为 0, 这种作用称为阻聚作用。具有阻聚作用的物质, 称为阻聚剂。

11. 平衡缩聚

:缩聚反映进行一段时间后,正反映的速率与逆反映的速率相等,反映达到平衡,平衡时生成物的浓度的乘积与反映物浓度的乘积之比是个常数(称为平稳常数),用 K 表达。该种缩聚反映谓之。

12. **无定型聚合物**:如果聚合物的一次构造是复杂的,二次构造则为无规线团,无规线团汇集在一起形成的聚合物谓之。

13. **反映限度 P** :已参与反映的官能团的物质的量(单位为 mol)占起始官能团的物质的量的比例,称为反映限度,记作 P 。

14. **杂链聚合物**:大分子主链中除碳原子外,尚有 O、S、N、P、Si 和苯环等杂原子的聚合物。

15. **交替共聚物**:共聚物大分子链中两种单体单元严格相间排列的共聚物。

16. **体型缩聚的凝胶点 P_g** :体型缩聚中浮现凝胶时的反映限度叫凝胶点,或称临界反映限度,记作 P_g 。

17. **引起剂的引起效率 f** :引起剂分解产生初级自由基,但初级自由基不一定都能引起单体形成单体自由基,用于引起单体形成单体自由基的百分率,称为引起剂的引起效率,记作 f , ($f < 1$)。

18. **向大分子转移常数 C_p** :链自由基也许向已形成的大分子发生转移反映。转移成果,链自由基形成一种大分子,而本来的大分子变为一种链自由基。 $C_p = k_{tr}/k_p$,它表征链自由基向大分子转移速率常数与增长速率常数之比。

19. **逐渐加成聚合反映** 形成大分子的方式犹如连锁聚合那样是通过单体反复加成而进行的,而动力学过程犹如缩聚那样是随着反映时间的延长聚合物的相对分子质量逐渐增大,聚合物的构造酷似缩聚物。

20. **聚合度变大的化学反映**:聚合物的扩链、嵌段、交联和接枝使聚合物聚合度增大,称为聚合度变大的化学反映。

21、**聚合物相对分子质量稳定化法**:聚合物相对分子质量达到规定期,加入官能团封锁剂,使缩聚物两端官能团失去再反映的能力,从而达到控制缩聚物相对分子质量的目的的措施。

22、**乳化剂的亲水亲油平衡值 HLB**:根据乳化剂亲油基和亲水基对其性能的奉献,给每一种乳化剂一种数值叫亲水亲油平衡值,用 HLB 来表达,它表达乳化剂的亲水性能的大小。

23、**本体聚合**:单体在少量引起剂作用下形成高聚物的过程。

24、**引起剂的诱导分解**:链自由基向引起剂的转移反映。

25、**构造单元的构型**:构造单元上的取代基在空间排布方式不同所导致的立体异构体。

26、**合成高聚物**:由单体经聚合反映形成的具有巨大相对分子质量的化合物。

27、**缩聚反映的平衡常数**:缩聚反映进行了一段时间后,正反映的速率与逆反映的速率相等,反映达到平衡。平衡常数即平衡时正反映的速率常数与逆反映的速率常数之比。

28、**塑料**:以高聚物为基材,添加助剂,经混炼造粒形成的可进行塑性加工的高分子材料。

29、**不饱和聚酯树脂**:大分子链中具有酯基和不饱和双键的树脂。

线型缩聚:具有两个官能团的低分子化合物,在官能团之间进行缩聚反映,在缩去小分子的同步生成高聚物的逐渐可逆平衡反映谓之。

2. **结晶聚合物**:如果聚合物的一次构造是简朴有规的,二次构造则为折叠链或螺旋链,折叠链或螺旋链汇集在一起形成的聚合物谓之。

4. **元素有机聚合物**:大分子主链完全由杂原子构成,而侧基却是有机基团的聚合物。

5. **无规共聚物**:共聚物大分子链中两种单体单元毫无规律排列的共聚物。

二、填空题

1. 自由聚合的措施有 本体聚合、悬浮聚合、溶液聚合 和 乳液聚合。

2. 逐渐聚合的措施有 熔融缩聚、溶液缩聚、界面缩聚 和 固相缩聚。

等。

3. 聚氨酯大分子中有 氨基甲酸酯基、异氰酸酯基、脲基甲酸酯基 和 缩二脲基 等基团。

4. 聚合反映按反映机理可分为 连锁聚合、逐渐聚合、开环聚合 和 聚合物的化学反映。

5. 聚合物按大分子主链的化学构成可分 碳链聚合物、杂链聚合物、元素有机聚合物 和 无机聚合物。

6、连锁聚合涉及 自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合 和 配位阴离子聚合。

7、连锁聚合的全过程一般有 链引起反映、链增长反映、链终结反映 和 链转移反映 等几种基元反映。

8、环状类单体重要有 环醚类、环酰胺类、环酯类 和 环烯烃 等几类。

9、控制共聚物构成的措施有 调节起始单体配比的一次投料法、持续补加活性单体 和 持续补加混合单体 等措施。

10、聚合物的化学反映按反映前后聚合度的变化状况可分为 聚合度基本不变的化学反映、聚合度变大的化学反映 和 聚合度变小的化学反映。

11、缩聚物按大分子形态可分为 线型缩聚物 和 体型缩聚物 两类。

12、 高分子化合物有天然高聚物和合成高聚物两大类。

13、合成高分子化合物有 PE、PP、PVC 和 PMMA 等。

14、 改性天然高分子化合物如 硝化纤维素 和 粘胶纤维 等。

15、碳链聚合物有 PE、PP、PIP 和 PB 等。

16、 杂链聚合物有 PET、PA、PC 和 PU 等。

17、高分子科学涉及高分子化学、高分子物理、聚合反映工程和高聚物成型加工等四部分。

18、体型缩聚物有 环氧树脂、酚醛树脂、脲醛树脂 和 不饱和聚酯树脂 等。

- 19、线型缩聚物有 PE T 树脂、PA-66 树脂、PC 和 PA-1010 树脂 等。
- 20、计算体型缩聚的凝胶点有 Ca r o t h e r s 方程和 F l o r y 记录公式。
- 21、引起剂的选择原则是根据聚合实行措施选择 引起剂种类、根据聚合温度选择 分解活化能合适的引起剂、根据聚合周期选择 半衰期合适的引起剂。
- 22、本体聚合应选择 油性 引起剂、乳液聚合应选择 水性 引起剂。
- 23、无定型聚合物的力学三态是 玻璃态、高弹态 和 粘流态 两个转变温度是 玻璃化温度 和 粘流温度。
- 24、聚合物的一次构造是与构造单元有关的构造它涉及 构造单元的化学构成、构造单元的序列构造 和 构造单元的构型。
- 25、使引起剂引起效率减少的因素有 体系中的杂质、笼蔽效应、和 诱导分解。
- 26、按参与缩聚反映的单体种类，缩聚反映可分为 均缩聚、混缩聚 和 共缩聚 三种。
- 27、聚合物的热降解可分为 无规降解 解聚 和 侧链断裂。
- 28、自由基可分为 原子自由基、基团自由基 和 离子自由基 三种。

三、简答题

1. 乳液聚合的特点是什么？

- (1) 以水为介质价廉安全,乳液聚合中聚合物的相对分子质量可以很高,但体系的粘度可以很低,故有助于传热,搅拌和物料输送,便于持续操作。
- (2) 聚合物胶乳可以作为粘合剂、涂料或表面解决剂等直接运用。
- (3) 用于固体聚合物时需要加电解质破乳、水洗和干燥等工序,工艺过程较复杂,生产成本较悬浮聚合高。
- (4) 乳液聚合体系中基本上消除了自动加速成现象；乳液聚合的聚合速率可以很高，聚合物的相对分子质量也很高。
- (5) 产品中的乳化剂难以除净，影响聚合物的电性能。

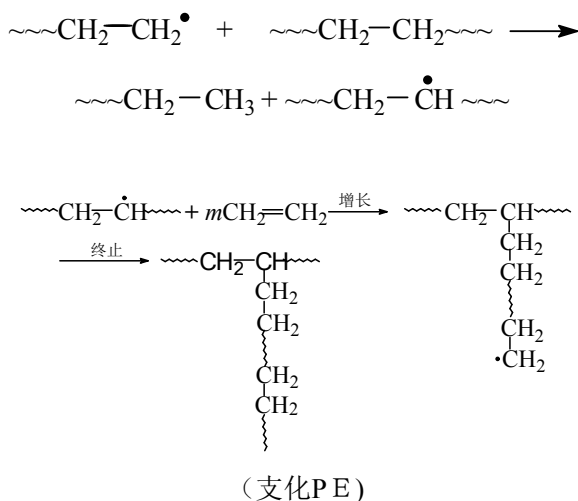
2.

乙烯进行自由基聚合时,为什么得到低密度 PE?写出产生长支链和短支链有关的化学反映方程式?

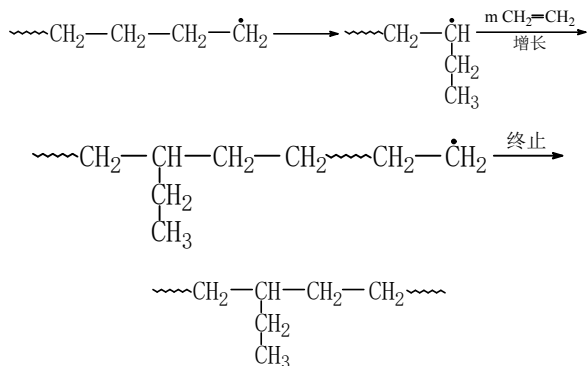
因素 :乙烯高温、高压自由基聚合时,聚乙烯链自由基向聚乙烯大分子的转移反映不能忽视,链转移的成果使聚乙烯大分子产生长支链和 C₂~C₄ 短支链。

有关的化学反映方程式:

分子间转移生成长支链:



分子内转移生成C₂~C₄短支链:



实验证明,在高压 PE 大分子中,平均每10 0 0个碳原子内有 2 0~30个乙基或正丁基短支链,有4~10个长支链。

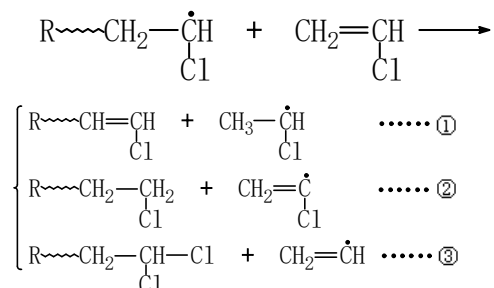
向大分子转移和分子内转移是高压PE支化的因素。

3. 什么叫自由基? 自由基有几种类型? 写出氯乙烯自由基聚合时链终结反

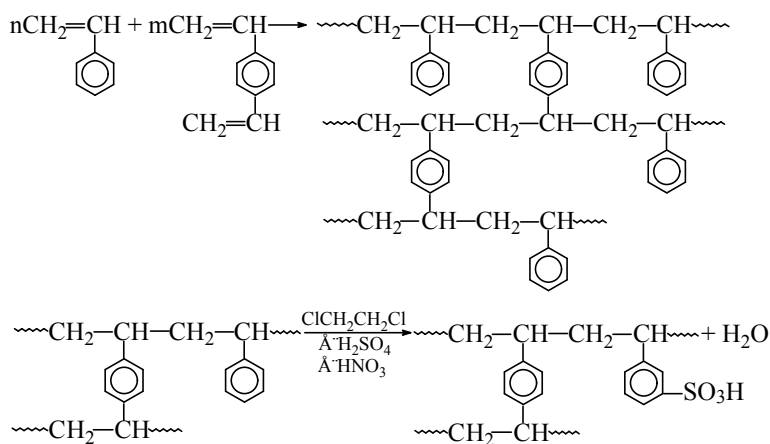
映方程式。

共价键均裂,使均裂的两部分各带一种未成对电子(自由电子),这些带有未成对电子的部分(原子、离子或基团)称为自由基。

自由基有三种:原子自由基、基团自由基和离子自由基。



4.何谓离子交换树脂? 写出合成强酸型阳离子交换树脂有关化学反映方程式。



5、乳液聚合动力学的特点是什么?

- (1) 聚合场合在增溶单体的胶束中。
- (2) 终结方式为链自由基和初级自由基(或短链自由基)的双基终结,可看作单基终结。因此,不存在自动加速现象。
- (3) 无链转移反映,并且是单基终结。因此, $\bar{X}_n = v$
- (4) 根据动力学方程,增长乳胶粒的数目 N ,可同步提高聚合速率和聚合物的

平均聚合度。

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

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

6、乙烯进行自由基聚合时,为什么需在高温(130℃~280℃)高压(150MPa~250MPa)的苛刻条件下进行?

乙烯是烯类单体中构造最简朴的单体,它没有取代基,构造对称,偶极矩为0,不易诱导极化,聚合反应的活化能很高,不易发生聚合反应;提高反应温度可以增长单体分子的活性,以达到所需要的活化能,有助于反应的进行。

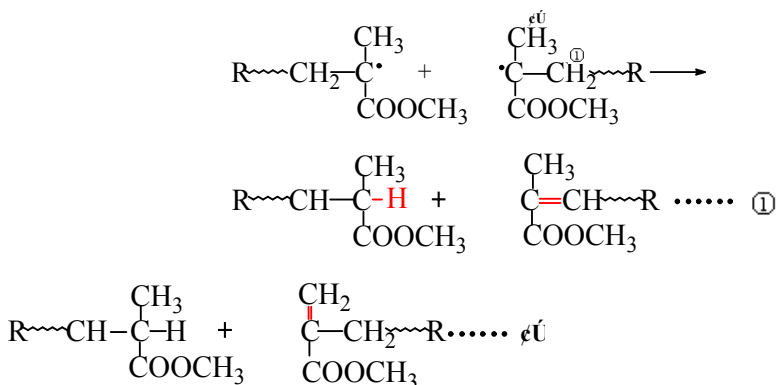
乙烯在常温、常压下为气体,且不易被压缩液化,在高压250MPa下,乙烯被压缩,使其密度近似液态烃的密度,增长分子间的碰撞机会,有助于反应的进行。

纯乙烯在300℃如下是稳定的,温度高于300℃,乙烯将发生爆炸性分解,分解为C、H₂和CH₄等。

鉴于以上因素,乙烯进行自由基聚合时须在高温、高压的苛刻条件下进行。

7、甲基丙烯酸甲酯自由基聚合时链终结方式如何?并写出甲基丙烯酸甲酯自由基聚合时歧化终结反应方程式。

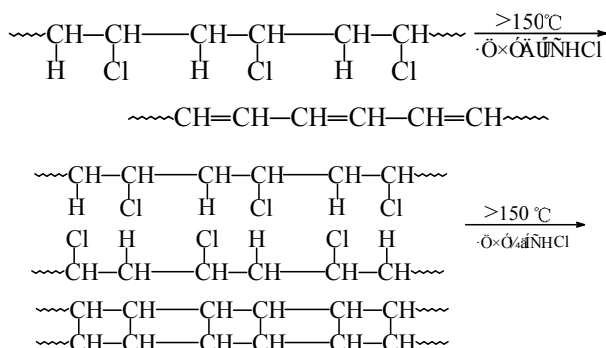
甲基丙烯酸甲酯,由于空间位阻较大,以歧化终结为主,随聚合温度的升高,歧化终结的比例增长。甲基丙烯酸甲酯自由基聚合时,歧化终结反应为



8、何谓侧链断裂?与聚合物构造有何关系?写出PVC树脂侧链断裂有关化学反应方程式。

聚氯乙烯和聚偏二氯乙烯加热时易着色,起初变黄,然后变棕,最后变为暗棕或黑色,同步有氯化氢放出。这一过程称为侧链断裂。侧链断裂是链锁反映,持续脱氯化氢的成果使分子链形成大 π 键

PVC 树脂侧链断裂有关化学反映方程式:



9、按照大分子链的微观构造分类,共聚物分几类?它们在构造上有何区别?各如何制备?

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四种。

无规共聚物中两种单体单元无规排列,M1、M2 持续的单元数不多;交替共聚物中M1、M2 两种单体单元严格相间排列;嵌段共聚物由较长的 M1 链段和另一较长 M2 链段构成的大分子;接枝共聚物主链由一种(或两种)单体单元构成,支链由另一种(或另两种)单体单元构成。

无规共聚物、交替共聚物可由自由基共聚合制备;嵌段共聚物可由阴离子聚合制备;接枝共聚物可由聚合物的化学反映制备。

10、什么叫热塑性塑料?什么叫热固性塑料?试各举两例阐明。

热塑性塑料是指可反复进行加热软化或熔化而再成型加工的塑料,其一般由线型或支链型聚合物作为基材。如以聚乙烯,聚丙烯、聚氯乙烯,聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯等聚合物为基材的塑料。

热固性塑料是指只能进行一次成型加工的塑料,其一般由具有反应活性的低聚物作基材,在成型加工过程中加固化剂经交联而变为体型交联聚合物。一次成型后加热不能再软化或熔化,因而不能再进行成型加工。其基材为环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂和脲醛树脂等。

11、简述抱负乳液聚合体系的组分、聚合前体系中的三相和聚合的三个阶段的标志?

抱负乳液聚合体系是由难溶于水的单体、介质水、水溶性引起剂和阴离子型乳化剂四部分构成。聚合前体系中有三相:水相、油相和胶束相。

乳液聚合三个阶段的标志:

乳胶粒生成期(增速期):水溶性引起剂,在水相中分解成初级自由基,可使溶于水中的单体迅速引起,形成单体自由基或短链自由基,并进入增溶单体的胶束中继续进行链增长。未增溶单体的胶束消失,乳胶粒数目固定($10^{14} \sim 10^{15}$),聚合转化率从0达15%。

恒速期:聚合反映在乳胶粒中继续进行链增长,乳胶粒中的单体不断消耗,由单体液滴经水相不断扩散而加以补充。单体液滴仍然起供应单体的仓库的作用,至单体液滴消失。由于乳胶粒数目固定,其中单体浓度恒定,聚合速率恒定。此时,乳胶粒中单体和聚合物各点一半,称为单体-聚合物乳胶粒,聚合转化率从15%达50%。

降速期:当转化率达50%左右时,单体液滴所有消失,单体液滴中单体所有进入乳胶粒,形成单体聚合物乳胶粒。单体液滴的消失标志着聚合的第二阶段的结束和第三阶段的开始,此时再无单体补充,聚合只能消耗单体

聚合物乳胶粒中的单体, 随聚合反应的进行, 单体浓度的减少, 聚合速率减少, 直至单体耗尽, 聚合结束, 最后形成聚合物乳胶粒。

12、氯乙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯聚合时, 都存在自动加速现象, 三者有何差别? 氯乙烯悬浮聚合时, 选用半衰期合适(例如 $t_{1/2} = 1.5 \sim 2.0\text{h}$) 的引起剂或复合引起剂, 基本上接近匀速反映, 解释其因素。

答: 氯乙烯聚合体系为沉淀聚合体系。聚氯乙烯在氯乙烯中虽不溶解, 但能溶胀, 使活性中心包裹不深, 加之聚氯乙烯大分子生成的重要方式是氯乙烯链自由基向氯乙烯单体的转移反映, 因此自动加速现象比一般的沉淀聚合体系产生的晚。选用半衰期合适的引起剂或复合引起剂接近匀速反映的因素是自动加速速率和正常聚合速率的衰减正好互补。

苯乙烯、甲基丙烯酸聚合体系为均相聚合体系, 但由于单体对聚合物溶解性能的不同, 聚合过程中, 自动加速现象浮现的早晚和体现限度各不相同。苯乙烯是聚苯乙烯的良溶剂, 长链自由基在其中处在比较伸展的状态, 转化率达到 30% 浮现自动加速现象。甲基丙烯酸甲酯是聚甲基丙烯酸甲酯的不良溶剂, 长链自由基在其中有一定的卷曲, 转化率达 10%~15% 开始浮现自动加速现象。

13、推导共聚物构成微分方程时有哪些假定? 为什么该方程只能应用于低转化率的条件? 并写出共聚物构成微分方程。

二元共聚物构成的微分方程是
$$\frac{dc(M_1)}{dc(M_2)} = \frac{c(M_1)}{c(M_2)} \cdot \frac{r_1 c(M_1) + c(M_2)}{r_2 c(M_2) + c(M_1)}$$

该方程是在如下假定条件下推导出来的:

- (1) 链自由基的活性与链长基本无关, 仅决定于链自由基末端构造单元的构造;
- (2) 共聚物聚合度很大, 用于引起所消耗的单体远不小于用于增长所消耗的单体, 引起和终结对共聚物构成无影响;
- (3)

稳态的假定,假定共聚反应进行了一段时间后,两种链自由基的浓度都不变,为定值,即自由基的生成速率与消失速率相等,体系进入稳态,达到动平衡。

由于稳态的假定只有在低转化率 (<5%~10%) 时才成立,因此该方程只能合用于低转化率状况。

14、试阐明离子交换树脂在水的净化和海水淡化方面的应用?

离子交换树脂可以净化水和使海水淡化,由于当水或溶液通过阳离子交换树脂后,水中的阳离子 Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} 等进入到树脂上,树脂上的 H^+ 进入到水中或溶液中,因而,水中的阳离子只剩余 H^+ ; 而后再将水通过阴离子交换树脂,水中的阴离子 Cl^- , CO_3^{+2} , SO_4^{+2} 等进入到树脂中,树脂上的 OH^- 进入到水中或溶液中,因而水中的阴离子只剩余 OH^- 从而使水净化,海水淡化。用离子交换树脂解决过的水称为去离子水,它在工业、实验室和锅炉用水得到广泛应用。用离子交换树脂解决水比用蒸馏措施效率高,设备简朴,节省电能。

15、与自由基聚合相比较,试阐明离子聚合反映在引起剂种类、单体构造的特性和溶液剂性质等三方面的特性?

离子型聚合与自由基聚合都属连锁聚合的范畴,但两者有很大差别。

(1) 引起剂种类

自由基聚合的引起剂是易产生自由基的物质如过氧化物,偶氮化合物。而离子聚合的引起剂是“酸”或“碱”等,易产生离子的物质。

(2) 单体构造

自由基聚合的单体是具有弱的吸电子取代基和共轭取代基的烯类单体. 阴离子聚合的单体是具有强的吸电子取代基和共轭取代基的烯类单体. 阳离子聚合的单体是具有强的推电子取代基和共轭取代基的烯类单体。

(3) 溶剂的性质

在自由基聚合中,溶剂的引入减少了单体浓度,从而减少了聚合速率;由于链自由基向溶剂的转移反映,减少了聚合物的相对分子质量.在离子聚合中,溶剂的引入不仅减少了单体的浓度,还严重影响着增长活性中心的形态和构造,从而影响聚合速率和聚合物的相对分子质量及其分布,同步还影响着聚合物的立构规整性。

16、界面缩聚的特点是什么？

- (1) 界面缩聚是不平衡缩聚,需采用高反应活性的单体,反应可在低温下进行,逆反应的速率很低,甚至为 0。属于不平衡缩聚。缩聚中产生的小分子副产物容易除去,不需要熔融缩聚中的真空设备。同步,由于温度较低避免了高温下产物氧化变色降解等不利问题。
- (2) 反应温度低,相对分子质量高。
- (3) 反应总速率与体系中单体的总浓度无关,而仅决定于界面处的反应物浓度.只要及时更换界面,就不会影响反应速率。聚合物的相对分子质量与反应限度、本体中官能团物质的量之比关系不大,但与界面处官能团物质的量有关。
- (4) 界面缩聚由于需要高反应活性单体,大量溶剂的消耗,使设备体积庞大,运用率低。因此,其应用受到限制。

17、请指出在什么条件下自由基聚合反应速率 R_p 与引起剂浓度 $c(I)$ 的反应级数为：

- (1) 0 级; (2) 0.5 级; (3) 0.5~1 级; (4) 1 级 (5) 0~0.5 级。

答: (1) 热聚合时, $R_p \propto c(I)^0$, 聚合速率与引起剂浓度无关。

(2) 双基终结时, $R_p \propto c(I)^{0.5}$, 聚合速率对引起剂浓度为 0.5 级反映。

(3) 单、双基终结兼而有之时, $R_p \propto c(I)^{0.5-1}$, 聚合速率对引起剂浓度为 0.5~1 级反映。

(4) 单基终结时, $R_p \propto c(I)$, 聚合速率对引起剂浓度为 1 级反映。

(5) 选用偶氮苯三苯甲烷引起剂时, $R_p \propto c(I)^{0.5}$, 聚合速率对引起剂浓度为 0~0.5 级

反映。

18、为什么自由基聚合时聚合物的相对分子质量与反应时间基本无关，缩聚反应中聚合物的相对分子质量随时间的延长而增大？

自由基聚合遵循连锁聚合机理：链增长反应的活化能很低， $E_p = 20 \sim 34 \text{ kJ/mol}$ ，聚合反应一旦开始，在很短的时间内（0.01s~几秒）就有成千上万的单体参与了聚合反应，也就是生成一种相对分子质量几万~几十万的大分子只需要0.01s~几秒的时间（瞬间可以完毕），体系中不是聚合物就是单体，不会停留在中间聚合度阶段，因此聚合物的相对分子质量与反应时间基本无关。而缩聚反应遵循的是逐渐聚合机理：单体先聚合成低聚体，低聚体再聚合成高聚物。链增长反应的活化较高， $E_p = 60 \text{ kJ/mol}$ 生成一种大分子的时间很长，几乎是整个聚合反应所需的时间，缩聚物的相对分子质量随聚合时间的延长而增大。

19、何谓聚合物官能团的化学转化？在聚合物官能团的化学转化中，影响官能团转化的因素是什么？官能团的转化率一般为多少？

答：由于高分子的化学反映是通过官能团的化学转化而实现的，因此又可以将聚合物的化学反映称为聚合物官能团的化学转化。

由于聚合物的化学反映的复杂性，官能团的转化，一般为86.5%。这重要是由于扩散因素的影响、邻近基团的影响和相邻官能团成对反映的限制。

20、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、苯乙烯、马来酸酐、醋酸乙烯、丙烯腈等单体分别与丁二烯共聚，试以交替倾向的顺序排列上述单体，并阐明因素。

单体(M_1)	单体(M_2)	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
甲基丙烯酸甲酯	丁二烯	0.25	0.75	0.1875
丙烯酸甲酯	丁二烯	0.05	0.76	0.038
苯乙烯	丁二烯	0.58	1.35	0.783
马来酸酐	丁二烯	5.74×10^{-5}	0.325	1.86×10^{-5}
醋酸乙烯	丁二烯	0.013	38.45	0.499

丙烯腈	丁二烯	0.02	0.3	0.006
-----	-----	------	-----	-------

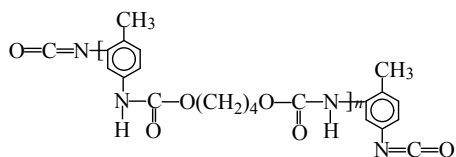
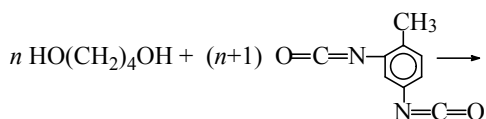
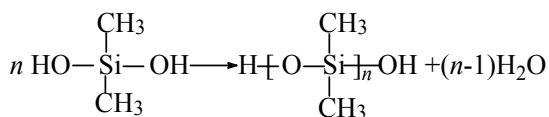
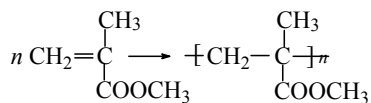
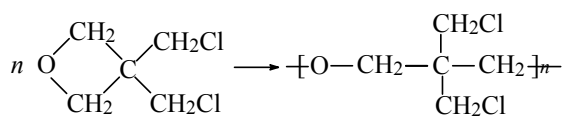
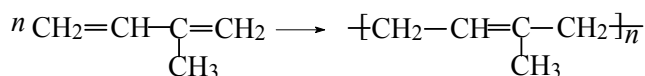
根据 $r_1 \cdot r_2$ 乘积的大小, 可以判断两种单体交替共聚的倾向。即 $r_1 \cdot r_2$ 趋向于 0, 两单体发生交替共聚; $r_1 r_2$ 越趋于零, 交替倾向越大。根据单体的 r_1 、 r_2 和 $r_1 r_2$ 值上述各单体与丁二烯产生交替共聚的顺序为:

马来酸酐 > 丙烯腈 > 丙烯酸甲酯 > 甲基丙烯酸甲酯 > 醋酸乙烯 > 苯乙烯。

21、写出合成下列聚合物的聚合反应简式 (每错一种方程式扣 1 分):

- (1) 合成天然橡胶 (2) 聚 3,3'-二氯甲基丁氧环 (3) 聚甲基丙烯酸甲酯
(4) 聚二甲基硅氧烷 (5) 聚甲基苯基-2,4-二氨基甲酸丁二醇酯

解



22、聚合时, 聚合物的相对分子质量随时间的变化有何特性? 与机理有何关系? 单体转化率随时间的变化有何特性? 与机理有何关系? 自由基聚合时, 聚合物的相对分子质量与时间关系不大。

这是由于链增长反映使聚合物的相对分子质量增长,而链增长反映的活化能很低(E_p 约 $20 \sim 34 \text{ kJ/mol}$)链增长反映的速率很高,生成一种相对分子质量为几万至几十万的大分子的时间非常短只需要 $0.01 \text{ s} \sim$ 几秒的时间,是瞬间完毕的,延长时间对聚合物的相对分子质量关系不大。

单体的转化率随聚合时间的延长而增长,这是由于自由基聚合的全过程可以辨别为链引起、链增长、链终结和链转移等四个基元反映,其中引起剂分解活化能 E_d 较高(约 $125 \sim 150 \text{ kJ/mol}$),链引起速率最慢,是控制整个聚合速率的核心,延长聚合时间重要是为了提高单体的转化率,

23、悬浮聚合时,选用半衰期合适($t_{1/2}=1.5\text{h} \sim 2.0 \text{ h}$)的引起剂或复合引起剂,基本上接近匀速反映,为什么?

氯乙烯聚合体系为沉淀聚合体系。聚氯乙烯(PVC)在氯乙烯中虽不溶解,但可以溶胀,聚合初期包裹限度不深,加上 PVC 大分子生成的重要方式是 PVC 链自由基向氯乙烯单体的转移反映,如果选用半衰期 $t_{1/2}$ 较大的低活性引起剂,转化率要到 70%左右时,自动加速现象才体现的最明显;如果选用半衰期限合适($t_{1/2}=1.5\text{h} \sim 2.0 \text{ h}$)低活性和高活性复合引起剂,使正常速率的衰减刚好能与自动加速互补,则可接近匀速反映。

24、(4~5 例)阐明线型聚合物和体型聚合物在构象和性能方面的特点?

(1) 线型聚合物

线型聚合物它没有支链,也许是锯齿型、无规线团、折叠链或螺旋链。其加热时可熔融,加入溶剂时可溶解。线型聚合物如聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚碳酸酯(PC)、尼龙(PA)、涤纶(PET)、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物(PVC-VAC)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)等等。

(2) 体型聚合物

体型聚合物它也许是星型、支链型、梳型、梯型或交联大分子。其加热时不能熔融，加入溶剂时不能溶解。体型聚合物如酚醛树脂(PF)、脲醛树脂(VF) 环氧树脂(EP 不饱和聚酯树脂)和聚氨酯(PU)等等。

25、烯酸甲酯、醋酸乙烯、苯乙烯自由基聚合时,都存在自动加速现象,三者有何差别,并阐明有差别因素?

甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯、苯乙烯的聚合体系属均相聚合体系。在均相聚合体系中,由于单体对聚合物溶解性能不同,聚合过程中自动加速现象浮现的早晚和体现限度各不相同。

甲基丙烯酸甲酯是聚甲基丙烯酸甲酯的不良溶剂,长链自由基在其中有一定的卷曲,转化率达 10%~15%开始浮现自动加速现象。

苯乙烯是聚苯乙烯的良溶剂,长链自由基在其中处在比较伸展的状态,转化率达到 30%时才浮现自动加速现象。

醋酸乙烯是聚醋酸乙烯的极良溶剂,长链自由基在其中处在伸展的状态,转化率达到 40%时才浮现自动加速现象。

四、选择对的答案填入() 中。

1. 自由基共聚合可得到((1) 、(4))共聚物。(1) 无规共聚物(4) 交替共聚物

2. 为了得到立构规整的 PP, 丙烯可采用((4)) 聚合。(4) 配位聚合

3. 工业上为了合成聚碳酸酯可采用(1)、(2) 聚合措施(1)熔融缩聚(2)界面缩聚

4. 聚合度基本不变的化学反映是((1))(1) PVC 的醇解

5. 表征引起剂活性的参数是((2)、(4)) (2) $t_{1/2}$ (4) k_d

6、某工厂用 PVC 为原料制搪塑制品时,从经济效果和环境考虑,他们决定用(3)聚合措施。(3) 乳液聚合法生产的 PVC

7、为了提高棉织物的防蛀和防腐能力,可以采用烯类单体与棉纤维辐射技术或化学

引起接枝的措施,最有效的单体是(3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$

8、在乙酸乙烯酯的自由基聚合反应中加入少量苯乙烯，会发生聚合反应停止；

9、丙烯酸单体在 85℃下采用 $K_2S_2O_8$ 为引起剂，在水溶液中引起聚合，可制得 M_n

> 10000 的产品。若要制得 $M_n < 10000$ 的产品，在聚合配方和工艺上可采用

(1) 加入水溶液性相对分子质量调节剂；(2) 增长水的用量，减少单体浓度；

(3) 增长引起剂的用量

(4) 提高聚合温度。

10、为了改善聚乙烯(P E)的粘接性能，需加入第二单体 $CH_2=CH-OCOCH_3$

3

11、聚合物聚合度不变的化学反映是(1) 聚醋酸乙烯醇解

12、聚合物聚合度变小的化学反映是(4) 聚甲基丙烯酸甲酯解散聚

13、接枝共聚物可采用((2))聚合措施。(2) 聚合物的化学反映

14、为了得到立构规整的 1,4-聚丁二烯,1,3-丁二烯可采用(4)聚合。(4) 配位聚合

15、工业上为了合成涤纶树脂(PET)可采用((1))聚合措施。(1) 熔融缩聚

16、聚合度变大的化学反映是((3))(3) 高抗冲 PS 的制备

17、表征聚合物相对分子质量的参数是((3)、(4)) (3) $\bar{v}$ (4) X_n

五、计算题

1.用过氧化二苯甲酰(BPO)作引起剂,60℃研究甲基丙烯酸甲酯的本体聚合。

已知: C (偶合终止系数)=0.15; D (歧化终止系数)=0.85; f = 0.8;

$k_p=3.67 \times 10^2 \text{ L/mol.s}$; $k_d=2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$;

$k_t=9.30 \times 10^6 \text{ L/mol.s}$; c(I)=0.01 mol/L;

$C_M=1.85 \times 10^{-5}$; $C_I=2 \times 10^{-2}$;

甲基丙烯酸甲酯的密度为 0.937 g/cm³;

解: 计算聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的平均聚合度 $\bar{X}_n$ 。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/955022103013011340>