

W51

共 4 页, 第 1 页

## 浙 江 大 学

二〇〇五年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目 高分子物理与化学 编号 444

注意:答案必须写在答题纸上,写在试卷或草稿纸上均无效。

## 高分子物理

- 1 什么是溶度参数?“溶度参数相近原理”判定溶剂对聚合物溶解能力的依据是什么?(10分)
- 2 试证明  $\overline{M}_z \geq \overline{M}_w$  (10分)
- 3 非晶态高聚物、非极性晶态高聚物、极性晶态高聚物和交联高聚物的溶解或溶胀有什么特点?(12分)
- 4 什么是假塑性流体?绝大多数高聚物熔体在通常条件下为什么呈现假塑性流体的性质?该性质在成型加工中有什么用处?(13分)
- 5 什么是内旋转异构体?内旋转异构体有什么特点?如何由内旋转异构体与旋光异构体、几何异构体的区别来理解构象和构型是不同的概念?(15分)
- 6 什么是聚合物的强度?为什么理论强度比实际强度高很多倍?影响聚合物强度的因素有哪些?(15分)



## 高分子化学

阅读以下叙述，依据短文内容回答问题。

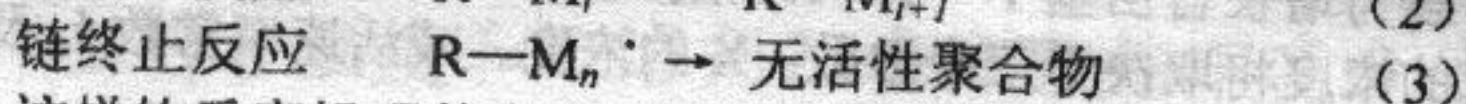
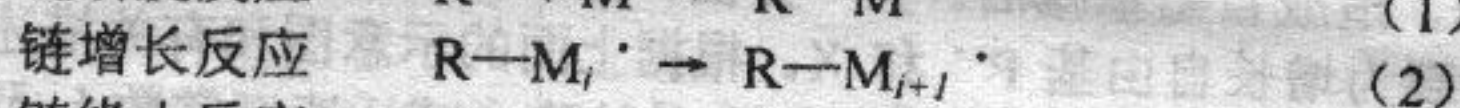
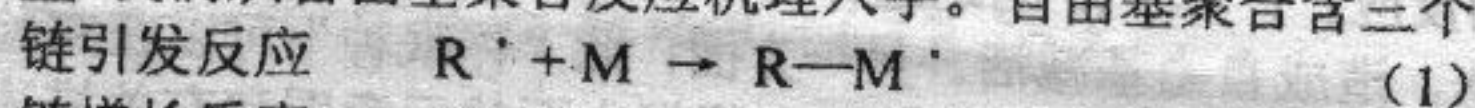
■ 1956 年，美国科学家 Swarc 及其合作者报道了一个具有划时代意义的发现：在无水、无氧、无杂质、低温、四氢呋喃作溶剂的条件下，萘钠引发的苯乙烯阴离子聚合不存在终止反应和链转移反应，得到的聚合物溶液在低温、高真空下可存放数月，其活性种浓度保持不变。若再加入苯乙烯单体，聚合反应继续进行，得到更高分子量的聚苯乙烯。若加入第二单体，则可得到嵌段共聚物。基于此发现，Swarc 等首次提出了“活性聚合 (living polymerization)”的概念。在此基础上，壳牌公司 1965 年开发成功世界上第一个活性聚合物产品——SBS 热塑性弹性体——并推向市场，引起橡胶工业的一场革命。

■ 活性聚合提供了传统自由基聚合所不具备的三个基本优势：(1) 通过控制单体与引发剂的浓度比，可以合成指定分子量的聚合物；(2) 按预定顺序依次加入不同聚合单体，可以得到确定结构的嵌段共聚物；(3) 通过与特定化合物反应，可以得到大分子单体等官能团聚合物。因此，活性聚合成为高分子化学领域最具学术意义与工业应用价值的研究方向之一。

■ 事实上，大多数有商业价值的聚合物产品都是由自由基聚合反应得到的，因为与活性聚合相比，自由基聚合在聚合工艺上有大规模工业化方面的先天优势。自由基活性种不像阴、阳离子对环境要求那么高，自由基聚合只要除去氧气和阻聚剂，即使在水中也可以进行，而阴、阳离子聚合必须高纯度的惰性有机溶剂中才能进行。自由基聚合有多种可供选择的聚合工艺，而阴、阳离子聚合目前只适用于较小规模的溶液聚合工艺。因此，实现可控的自由基聚合——即自由基活性聚合是关系到整个高分子工业发展方向的重大课题。

那么，实现自由基活性聚合的困难出现在哪里呢？

■ 我们从自由基聚合反应机理入手。自由基聚合含三个基元反应：



这样的反应机理使自由基聚合的控制存在两个基本症结。第一，大多数自由基引发剂在聚合反应条件下分解速率很低，半衰期以小时计，因此链增长反应比链引发反应快得多，导致分子量分布过宽。第二，由于存在终止反应（包括偶合终止、歧化终止和链转移终止），而这些终止反应的速率常数决定于分子扩散速率，即终止反应的速率常数大约为  $10^{8\pm 1} M^{-1} s^{-1}$ ，比相应的链增长速率常数大 4 至 5 个数量级，因此难以得到很高的分子量。

如何解决这两个难题呢？

■ 根据我们学过的自由基聚合动力学原理，链增长反应是自由基浓度的一级反应，链终止反应是自由基浓度的二级反应。若以  $R_p$ 、 $R_t$ 、 $k_p$ 、 $k_t$ 、 $[P^\cdot]$ 、 $[M]$  分别表示增长速率、终止速率、增长速率常数、终止（偶合终止和歧化终止）速率常数、自由基瞬时浓度、单体瞬时浓度，则链增长反应和链终止反应的动力学方程式可表示为：

$$R_p = k_p [P^\cdot] [M] \quad (4)$$



$$R_t = k_t [P^\cdot]^2 \quad (5)$$

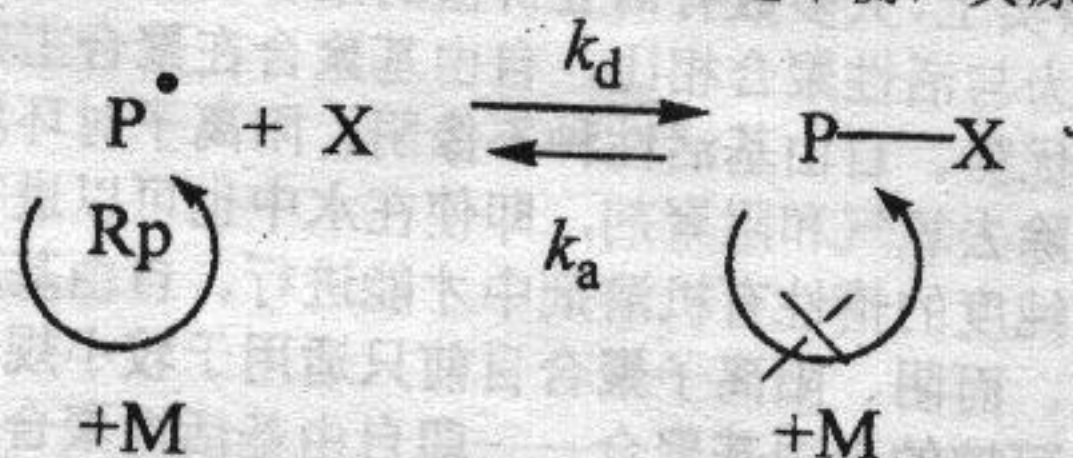
$$\text{于是: } R_t/R_p = (k_t/k_p) ([P^\cdot]/[M]) \quad (6)$$

已知  $k_t/k_p$  约为  $10^4$  至  $10^5$ , 是基本确定的, 所以 (6) 式中  $R_t/R_p$  取决于自由基浓度与单体浓度比。就自由基本体聚合而言,  $[M]_0 \approx 10 \text{ mol/L}$ , 所以即使转化率达到 90%, 瞬时单体浓度也在  $1 \text{ mol/L}$  左右, (6) 式可以简化为:  $R_t/R_p \approx 10^4 [P^\cdot]$  (7)

由此可见,  $R_t/R_p$  大大依赖于体系中自由基的瞬时浓度。体系中自由基的瞬时浓度越小,  $R_t/R_p$  越低, 这意味着相对于链增长而言, 链终止对整个聚合反应的贡献越小。当然,  $[P^\cdot]$  不可能无限低, 实验表明,  $[P^\cdot]$  在  $10^{-8} \text{ mol/L}$  左右仍可得到可观的自由基聚合速率。在这样一个自由基浓度下 ( $[P^\cdot] \approx 10^{-8} \text{ mol/L}$ ),  $R_t/R_p \approx 10^4 [P^\cdot] \approx 10^{-4}$ ,  $R_t$  相对  $R_p$  可以忽略不计。由此, 我们看到了可控自由基聚合的希望。

但是, 还有两个基本问题需要解决: 首先, 如何在自由基聚合过程中由始至终控制如此低的活性物种浓度。其次, 在此活性物种浓度下, 分子量  $= [M]_0/[P^\cdot] = 10^9$ , 分子量大却不能设计, 所以如何同时控制分子量也是关键问题。

■ 解决问题的一种有效方法是建立一个可逆平衡, 其原理如下:



如果在聚合反应中插入一个反应物 X, 且 X 的量是可以人为控制的。除了能够与自由基  $P^\cdot$  迅速作用外, X 不能引发单体聚合, 也不能诱导其它类型的反应。 $P^\cdot$  与 X 的迅速作用, 生成一种不引发单体聚合的“休眠种”  $P-X$ , 造成自由基减活。另一方面, 此“休眠种”可以在实验条件下可逆地分裂为增长自由基  $P^\cdot$  和 X。根据上面的示意图和有关描述, 体系中自由基的浓度将取决于三个参数: X 的浓度、减活速率常数  $k_d$  及活化速率常数  $k_a$ 。

因为 X 的浓度可以人为控制, 所以通过平衡反应就能够控制活性物种  $P^\cdot$  的浓度, 第一个问题得以解决。系统的研究表明: 如果该平衡反应的速率很快, 不小于链增长速率的话, 在活性物种浓度很低的条件下, 聚合物分子量不由  $P^\cdot$  而是由  $P-X$  的浓度控制, 此时分子量可表示为:

$$M_n = [\text{单体质量 (g)} / [P-X] (\text{mol/L})] \times \text{单体转化率} \quad (8)$$

于是, 借助 X 的作用, 不仅可以将反应体系中的自由基浓度控制得很低, 而且同时实现了对分子量的控制。因此, 可控自由基聚合成为可能。

■ 以上基本原理在实验上取得成功经过了艰辛的探索。1993 年, 加拿大施乐公司的研究小组首先报道 TEMPO $\cdot$ /BPO (1/1) 引发苯乙烯高温本体聚合为活性聚合, 这是有史以来第一例活性自由基聚合体系。1994 年, Wayland 等发现 Co(II) 金属络合剂可使丙烯酸酯发生活性聚合。1995 年初, 王锦山等报道了原子转移自由基聚合 (ATRP), 大大拓宽了引发体系。这



三项代表性的工作，奠定了自由基活性聚合的理论与实验基础，宣告了自由基聚合反应新时代的到来。

试根据上述内容，回答下列问题：

- 1、Swarc 等提出的“活性聚合 (living polymerization)”的概念，是对高分子科学的杰出贡献。请指出下列几位科学家：(1) Staudinger, (2) Carothers, (3) Flory, (4) Ziegler and Natta, (5) Heeger, Mcdiarmid and Shirakawa 对高分子科学发展的最主要的贡献。(5 分)
- 2、在以萘钠为引发剂用阴离子聚合反应实验室制备聚苯乙烯的实验中，有以下要求：(1) 将分析纯聚苯乙烯用无水氯化钙干燥，减压蒸馏，收取主馏分，并贮藏于棕色瓶中；(2) 将环己烷溶剂用 3A 分子筛干燥后蒸馏，收取主馏分；(3) 氮气流干燥系统。抽真空通入高纯氮，反复三次，以排除试管中的空气。(4) 在减压下用止血钳夹住胶管处，用注射器加入 8mL 环己烷和 2mL 苯乙烯，摇匀。用注射器先缓慢注入少量萘钠，不时摇动，以消除体系中的微量杂质。根据资料第一段的描述和你对阴离子聚合反应的理解，说明以上操作的理由。(5 分)
- 3、在接下来的实验中，有如下现象：(1) 加入化学计算量的萘钠，此时，溶液立即变红色。(2) 不断摇动，并在 50°C 水浴中加热，红色不消失。(3) 注入 0.5mL 甲醇，红色迅速消失。请指出这三个步骤各是什么过程，写出反应方程式。(6 分)
- 4、与传统自由基聚合相比，活性聚合的基本优势之一是：通过与特定化合物反应，可以得到官能团聚合物。在前面的叙述中将大分子单体作为例子，请再给出三种官能团聚合物的例子。(6 分，多答不加分)
- 5、与活性聚合相比，自由基聚合有多种可供选择的聚合工艺，请指出自由基聚合主要有哪几种比较成熟的聚合方法(工艺)? (8 分)
- 6、在传统的自由基聚合反应的三个基元过程中，哪个速率常数最大，哪个最小? (4 分)
- 7、在传统的自由基聚合过程中，链转移反应主要有哪几种方式? (4 分) 链转移对聚合度有什么影响? (3 分)
- 8、根据自由基聚合动力学方程，如果在终止反应中链转移反应和偶合终止反应都是主要反应且速率常数近似相等(忽略歧化终止)，设链转移剂的浓度为  $[Tr]$ ，向链转移剂转移的反应是自由基浓度和  $[Tr]$  的一级反应，请推导此时的  $R_p/R_i$  表达式。(5 分，要求写出简要推导过程)
- 9、从示意图可见，物种 X 的作用类似链转移剂，使增长自由基链  $P^*$  向 X 转移而生成  $P-X$ 。请问：X 与  $P^*$  的作用与通常的链转移剂与  $P^*$  的作用有什么根本不同? (6 分) X 的作用是什么? (4 分)
- 10、根据资料描述，说明与阴离子活性聚合相比自由基活性聚合有何优点? (4 分) 与传统自由基聚合相比自由基活性聚合有何优点? (4 分)
- 11、1994 年，Wayland 等发现  $Co(II)$  金属络合剂可使丙烯酸酯发生活性聚合。我们知道，以金属离子为反应核心的聚合反应还有配位聚合，请写出配位聚合的定义。(5 分) 与其它聚合反应相比，配位聚合在结构控制上最突出的优势是什么? (3 分) 近年来，Ziegler-Natta 引发体系的研究取得重大进展，请问这种新的引发体系是什么? (3 分)