

一、名词解释 (5×6=30)

- 1、理想共聚
- 2、配位聚合
- 3、玻璃化转变温度
- 4、立构规整度
- 5、Ziegler Natta 引发剂
- 6、自加速现象

(13)

二、简答题 (10×4=40)

- 1、如何判断活性聚合？现在已有的“活性”/可控自由基方式有什么？（至少举两例）
- 2、乳液聚合初期聚合速率逐渐增加，之后进入恒速期，最后聚合速率逐渐减小。试从乳液聚合机理，动力微观方程分析。
- 3、为什么阴离子聚合无终止基元反应？为什么阳离子聚合要在低温下进行？
- 4、对比自由基聚合，从引发剂种类，单体结构，溶剂性质分析离子聚合特点。

三、计算题 (16+7+7)

1、具体题目忘了，好长。
大概讲了合成聚丙烯什么什么酯，给了个表格有重量分率和摩尔质量（和第一次小测的一条让算重均的差不多）然后说沉淀析出了啥

- (1) 如何选择引发剂，写出结构式。
- (2) 计算重均，数均，分子量分布指数
- (3) 是什么聚合方法（方式？忘了，我瞎答的沉淀聚合）？凝胶效应对反应有什么影响？如何避免凝胶效应？
- (4) 所得聚合物分子量过大，加入丁什么什么醇（ C_t 还是 $C_r=1.5$ ）（忘了是啥，反正就是加一种单体），使分子量变为20000，解释其机理，尝试计算需要加入多少丁啥啥。

2、给你2单体竞聚率和均聚反应常数

- (1) 计算 k_{12} 和 k_{11}
- (2) 比较1, 2单体活性和自由基活性
- (3) 画出 $F-f$ 图（上面算出来 $r_1 > 1$, $r_2 < 1$, $r_1 r_2 < 1$ ）

3、不想打了，听语音吧

3、用萘钠的四氢呋喃溶液为引发剂引发苯乙烯聚合。已知萘钠溶液的浓度为 1.5 mol/L ，苯乙烯为 300 g 。试计算若制备相对分子质量为 $30,000$ 的聚苯乙烯需加多少毫升引发剂溶液？（若体系中含有 $1.8 \times 10^{-4}\text{ mol}$ 的水，需加多少引发剂？）

一、名词解释

- 1、理想共聚：指两链自由基均聚和共聚的速率完全相等。
- 2、配位聚合：单体和引发剂通过配位方式进行的聚合反应。
- 3、玻璃化转变温度：由玻璃态转变为高弹态对应的温度。
- 4、立构规整度：立构规整聚合物占聚合物总量的百分数。
- 5、Ziegler Natta引发剂：通常由第四副族到第八副族过渡金属化合物和第一主族到第三主族金属有机化合物共同组成，例如TiCl₄和Al(C₂H₅)₃。
- 6、自动加速现象：聚合中期随着聚合的进行，聚合速率增加，出现自动加速现象，自动加速现象主要是体系粘度增加引起。

二、问答

1、可以从活性聚合的特点来判断：（1）一级动力学行为，即聚合速率与时间呈线性关系。（2）具有预期的聚合度，即数均分子量与单体转化率呈线性关系。（3）分子量分布窄，其分子量分布服从泊松分布。（4）聚合物寿命足够长，所有聚合链在单体消耗完后仍保持活性，当加入新的单体后增长可以继续进行。因此可以通过顺序加入单体得到嵌段共聚物。

（来自课本的简洁版）：1大分子具有活性末端，有再引发单体聚合的能力。2聚合度与单体浓度/起始引发剂浓度的比值成正比。3聚合物分子量随转化率线性增加。4所以大分子链同时增长，增长链数不变，聚合物分子量分布窄。

已有的可控/“活性”自由基聚合方法：（1）原子转移自由基聚合（ATRP）（2）可逆加成-断裂转移法（RAFT）（3）氮氧稳定自由基法（NMP）

2、乳液聚合的机理是：在胶束中引发，随后在乳胶粒中进行增长。单体/聚合物乳胶粒平均只有一半含有自由基，因此其聚合速率方程为：

$$R_p = k_p [M] [N]/2$$

式中k_p为链增长速率常数，[M]为乳胶粒中的单体浓度，[N]为乳胶粒数。

由聚合速率方程可知，当聚合温度一定时，k_p是常数，此时聚合速率主要取决于M和N，在聚合初期，由于单体液滴存在，扩散速度一定，所以乳胶粒中的单体浓度M也近似为常数。随着聚合反应进行，乳胶粒的数目不断增多，由此导致聚合速率随聚合时间的延长而增大。当聚合进行到一定时间后，乳胶粒的数目达到最大值，同时单体液滴消失，此时N和M都近似恒定，所以聚合进入恒速期。最后由于单体液滴消失，乳胶粒中的M急剧下降，导致聚合速率下降。

3、阴离子聚合无终止基元反应的原因：（1）活性链末端都是阴离子，无法双基终止。（2）反离子为金属离子，无H⁺可供夺取而转移终止。（3）夺取活性链中的H⁻需要很高的能量，也难进行。

阳离子聚合在低温下进行的原因：（1）链增长的活化能较低，降低温度有利于提高反应速率。（2）低温下进行可以减弱链转移，提高分子量。（3）低温下进行可以减少副反应。

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

（2）单体结构 自由基聚合的单体是含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含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含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，溶剂的引入降低了单体浓度，从而降低了聚合速率；由于链自由基向溶

剂的转移反应，降低了聚合物的相对分子质量。在离子聚合中，溶剂的引入不仅降低了单体的浓度，还严重影响着增长活性中心的形态和结构，从而影响聚合速率和聚合物的相对分子质量及其分布，同时还影响着聚合物的立构规整性。

三、计算

1、（相似题，来自百度文库考研题）在甲基丙烯酸叔丁酯的聚合过程中，使用10 g甲基丙烯酸叔丁酯单体（密度0.994 g/ml）和0.2 g引发剂混合，在60°C下混合反应5小时，获得85%的转化率，聚合物样品经沉淀分级，获得如下4个级分：

组分	质量分数%	M (g/mol)
1.	10.	50000
2.	25.	80000
3.	40.	100000
4.	25.	120000

- (1) 如何选择合适的引发剂？（5分）
- (2) 请计算所得聚合物的数均分子量、重均分子量和分子量分布指数；（6分）
- (3) 请问该聚合体系属于哪种聚合实施方法？讨论聚合过程中产生凝胶效应对聚合过程的影响，并简述避免产生凝胶效应的方法；（5分）
- (4) 实验结果发现，所得聚合物分子量过大，需要加入丁硫醇（CT=3.7）将聚合物分子量调整为20000。请简述其作用机理，并尝试计算所需的丁硫醇浓度（忽略向单体、引发剂的链转移）。（4分）

解：

(1) 引发剂的选择需从聚合方法和温度、对聚合物性能的影响、储运稳定性等多方面来考虑。首先根据聚合方法选择引发剂种类：本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合选用油溶性引发剂，乳液聚合和水溶液聚合则用水溶性引发剂。过氧类引发剂具有氧化性，易使聚合物着色；偶氮类含有氨基，具有毒性。需要考虑这些对聚合物性能的影响。储运时应避免高温或碰撞，以防爆炸。引发剂活性差别很大，应根据聚合温度来选用：引发剂在聚合温度下的半衰期应该与聚合反应时间处于同一数量级。

(2) ①数均分子量： \bar{M}_n ：

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{1}{\sum (w_i/M_i)} \\ &= \frac{1}{(0.10/50000) + (0.25/80000) + (0.40/100000) + (0.25/120000)} \\ &= 82919.33 \text{ g/mol.}\end{aligned}$$

②重均分子量 \bar{M}_w ：

$$\begin{aligned}\bar{M}_w &= \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \sum w_i M_i \\ &= 0.10 \times 50000 + 0.25 \times 80000 + 0.40 \times 100000 + 0.25 \times 120000 \\ &= 115000 \text{ g/mol.}\end{aligned}$$

③分子量分布指数 PDI：

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{115000}{82919.33} = 1.389$$

- (3) ①该聚合体系属于本体聚合实施方法。

②凝胶效应是聚合体系粘度增加导致的，其对聚合过程的影响可归结为三个方面：A.聚合反应速率急速增加，体系温度迅速升高；B.导致相对分子质量和分散度都升高，这是因为凝胶效应使自由基寿命增长，链增长反应能使更多的单体进入大分子链，所以这个阶段生成的大分子的相对分子质量要远高于凝胶效应发生前后生成的大分子；C.自动加速过程如果控制不当将有可能严重影响产品质量，容易发生局部过热甚至最终导致爆聚和喷料等严重事故。

③由于凝胶效应是体系粘度增加和温度升高导致的，所以避免凝胶效应有三种方法：A.分段聚合，即先在聚合釜内进行预聚合，然后再浇注到制品型模内，这样可以提前移出较多的聚合热；B.选择半衰期适当的引发剂，使正常聚合反应速率的衰减与自动加速过程中反应速率的增加相抵消；C.使用良溶剂进行溶液聚合，并在聚合反应中期加强搅拌以有利于散热。

(4) ①作用机理：链自由基 M_x 夺取丁硫醇分子 YH 中结合较弱的 H 原子而终止，而 YH 失去 H 后形成新的自由基 Y ，即活性种向丁硫醇转移，且活性链的转移速率远远大于活性链的聚合速率，而丁硫醇自由基的再引发速率与活性链的聚合速率大致相等。所以在保持聚合速率不变的前提下，加入少量丁硫醇就能使聚合物的相对分子质量降低很多。

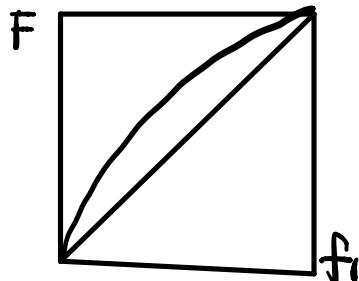
②在忽略向单体和引发剂链转移的条件下，根据公式 $\frac{1}{\bar{x}_n} = Cr \frac{[Y]}{[M]}$ 和 $\bar{x}_n = \frac{M}{w}$ (w 表示结构单元的分子量)
 $[M] = P_M / M$ 得 $[Y] = \frac{w P_M}{C_1 M^2} = \frac{142.2 \times 0.994}{3.7 \times 2000002} = 9.55 \times 10^{-8} \text{ mol/mL}$

2、可能用到的公式：

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad r_2 = k_{22}/k_{21}$$

竞聚率为均聚速率常数与共聚速率常数之比， k 下标的第一个数字代表某自由基，第二个数字表示某单体。单体活性与自由基活性相反。

当 $r_1 > 1$, $r_2 < 1$, $r_1 r_2 < 1$ 时，为非理想共聚，其F-f图如下：



3、萘钠引发苯乙烯时效率为2:1

聚合产物的分子量可用下式计算： $\bar{x}_n = \frac{2 [M]_0}{[I]}$

$$\frac{30000}{104.15} = \frac{2 \times \frac{300}{104.15}}{1.5} = \frac{600}{1.5 \times 104.15}$$

$$V = 13.3 \text{ mL}$$