

共聚合测验题

一、填空题(20分)

1. 竞聚率的定义为 竞聚率为 k_{11}/k_{12} (或, 均聚反应速率常数与共聚反应速率常数之比)。
2. 通常用 $1/r_1$ 判定单体的相对活性, k_{12} 可以用来判定自由基的相对活性。 $Q-e$ 方程中, Q 值代表 共轭效应, e 值代表 极性效应; 如单体对的 e 值相差大, 则自由基共聚趋向于 交替共聚。
3. M_1-M_2 两单体共聚: 若 $r_1=5$, $r_2=0.2$, 当 $f_{10}=0.80$, 随共聚的进行到某一时刻, 共聚物组成为 F_1 , 单体组成为 f_1 , 则 f_1 小于 f_{10} (大于, 小于) F_1 小于 F_{10} (大于, 小于); 若 $r_1=0.5$, $r_2=0.2$, 当 $f_{10}=0.70$, 则 f_1 大于 f_{10} , F_1 大于 F_{10} 。

二、判断下列说法是否正确, 不正确的请简要说明理由(24分)

1. 推导自由基均聚反应动力学方程和推导二元共聚组成方程过程中都提出了稳态假设, 二者的含义是完全相同的。

答: 错。自由基均聚反应动力学方程中的稳态假设是指自由基的生成速率等于自由基的消耗速率 (或, $R_i=R_t$); 而二元共聚组成方程中的稳态假设除了 $R_i=R_t$, 还要保证 $V_{12}=V_{21}$ 。(或者, 前者是指自由基浓度保持不变, 后者除了自由基浓度不变之外, 还要保证两种自由基浓度各自都保持不变。)

2. 苯乙烯和醋酸乙烯不能够很好共聚的原因是 e 值相差太大。

错。Q值相差大。

3. 共聚组成微分方程计算共聚组成是共聚物的平均组成。

错。共聚组成微分方程计算的是共聚物的瞬时组成。

4. 当 $r_1 < 1, r_2 < 1$ 时，若提高聚合反应温度，反应将趋向于交替共聚。

错。反应趋向于理想共聚。

5. Q-e方程充分考虑了取代基的共轭、诱导、空间位阻等效应对单体反应活性的影响。

错。Q-e方程未考虑取代基的位阻效应。

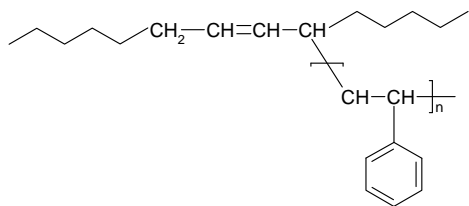
6. $d[M_1]/d[M_2]$ 与F1都是用来表示共聚组成的，只是表达形式不同而已。

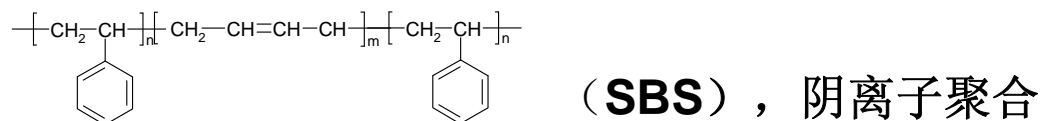
答：对。

三、简答题(30分)

1. 写出由苯乙烯和丁二烯两种单体合成的三种序列结构不同的共聚物结构，并说明聚合机理（9分）？

（HIPS），自由基聚合





2. 下列单体对共聚，竞聚率(r_1/r_2)分别为0/0.01, 0.1/10, 0.8/0.2, 0.3/0.3请在同一坐标系上定性画出共聚组成曲线，并指出共聚类型(12分)？

0/0.01, 交替共聚

0.1/10, 理想共聚

0.8/0.2, 非理想恒比共聚

0.3/0.3, 非理想恒比共聚

3. 已知一对单体在进行共聚合反应时获得了恒比共聚物，其 r_1 和 r_2 满足的条件可能是哪几种（9分）？

$r_1 r_2 = 0$ ，并 $r_1 = 0, r_2 = 0$;

$r_1 r_2 = 1, r_1 = 1, r_2 = 1$

$r_1 < 1, r_2 < 1$, 恒比点处

四、计算题（26分）

丁二烯(M1)—甲基丙烯酸甲酯(M2) 60℃在苯中用BPO为引发剂进行自由基聚合。已知M1和M2的均聚链增长反应速率常数分别为100 L/mol·s和367 L/mol·s；M1自由基和M2聚合和M2自由基与M1聚合的增长反应速率常数分别为130 L/mol·s和2820 L/mol·s； $f_1 = 0.8$ 。

(1) 求聚合初期 $d[M_1]/d[M_2]$ 和 F_1 (10分)。

$$r_1 = k_{11} / k_{12} = 100 / 130 = 0.77 \quad r_2 = k_{22} / k_{21} = 367 / 2820 = 0.13$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} = 0.798$$

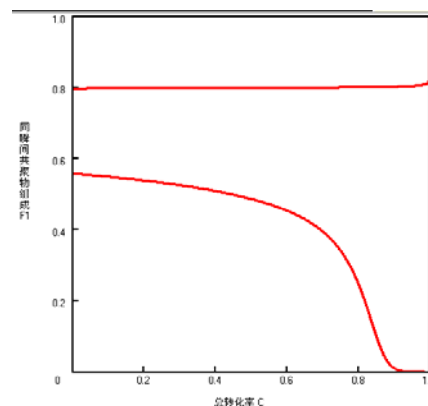
$$d[M_1]/d[M_2] = 3.95$$

(2) 若 f_1 分别为0.4和0.8，定性画出 $F_1 \sim C\%$ 曲线。要得到组成均匀的共聚物，比较适宜的控制方法分别是什么？(12分)。

2) 若 f_1 分别为0.4和0.8, 定性画出 $F_1 \sim C\%$ 曲线。要得到组成均匀的共聚物, 比较适宜的控制方法分别是什么? (12分)。

当 $f_1=0.4$ 时, 补加单体M1。(补加活性单体)

当 $f_1=0.8$ 时, 控制转化率的一次性投料。



(3) 如体系改用离子聚合, 测定 r_1, r_2 分别为0.11和8.9, 请说明聚合反应是何种离子聚合, 并简述理由。(4分)

阴离子聚合。因为与自由基共聚相比, 该对单体的 r_1 变小, r_2 变大, 说明甲基丙烯酸甲酯适合该机理聚合, 所以是阴离子。