

自由基聚合答案

一、填空(40分)

1 自由基聚合的特征是慢引发、快增长、速终止。

2 甲基丙烯酸甲酯以甲苯为溶剂，过氧化二苯甲酰为引发剂进行自由基聚合，为适当控制其分子量，可采用的方法有：加入分子量调节剂，减小单体浓度，加大引发剂用量，升温，降压（五选四即可），为提高其聚合速度，可采用的方法有：加大单体浓度，加大引发剂用量，升温，加压（四选三即可）。

3 如果 R_p 对 $[I]$ 的反应级数为 0.8，说明同时存在单基终止和双基终止，如果 R_p 对 $[M]$ 的反应级数为 1.5，表明初级自由基生成速率与单体自由基生成速率相当，即生成单体自由基的速率不可忽略（或 $R_i = 2fk_d[I][M]$ ）。

4 热分解型自由基引发剂活性可由分解速率常数，分解活化能，半衰期，残留分率来衡量，另一类主要的自由基引发剂为氧化还原类型，其主要特点是低温引发，通常引发剂的引发效率达不到 100%，其主要原因是诱导效应和笼蔽效应。

二 选择相应聚合类型(15分)

1. 在各单体所能发生的聚合类型下划钩（9分）

单体 \ 聚合类型	自由基聚合	阳离子聚合	阴离子聚合
$CH_2=C(CH_3)_2$		✓	
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	✓	✓	✓
$CH_3-CH=CH-COOH$			
$CH_2=CH-CN$	✓		✓

2. 通常聚丙烯只能采用配位聚合而不能采用连锁聚合的其它类型，试分析其原因（6分）

答：单个甲基产生的供电子诱导效应强度小，双键上难以呈现较强的负电性，因此丙烯难以发生阳离子聚合；同时双键上不呈现正电性，因此丙烯难以发生阴离子聚合；而通过自由基聚合产生的烯丙基自由基因为强共轭而稳定，不能增长为大分子，故不发生自由基聚合；丙烯只在特殊的络合引发剂作用下进行配位聚合。

三 问答题(10分)：

1. 对造成下列实验结果的主要原因进行分析：（1）丁二烯聚合热低于乙烯；（2）硝基乙烯聚合热高于乙烯；（3）乙烯聚合热高于异丁烯。（9分）

答：（1）单体强共轭效应>>聚合物弱共轭效应，单体内能较乙烯降低，聚合热降低

（2）取代基为强极性基团，聚合热较聚乙烯提高

（3）单体弱空间效应>>聚合物强空间效应，聚合物内能较聚乙烯增大，聚合热降低

2. 什么是自动加速现象，产生的主要原因是什么？（6分）

答：当自由基聚合进入中期后，随转化率增加，聚合速率自动加快，这一现象称为自动加速现象。这是由于凝胶效应和沉淀效应使链自由基的终止速率受到抑制，链终止过程中链重排由于黏度增大而难以进行，链终止速率常数大大降低，而链增长速率变化不大，从而使聚合速率加快。

四 计算题(30分)：甲基丙烯酸甲酯在 60℃ 以偶氮二异丁腈为引发剂进行本体聚合，已知 $k_d = 1.16 \times 10^{-5} s^{-1}$ ， $k_p = 3700 L/(mol \cdot s)$ ， $k_t = 7.4 \times 10^7 L/(mol \cdot s)$ ， $[M] = 10.86 mol/L$ ， $[I] = 0.206 \times 10^{-3} mol/L$ ， $C_M = 1.91 \times 10^{-4}$ ， $f = 1$ ，偶合终止占动力学终止的 90%。

(1) 写出甲基丙烯酸甲酯聚合的引发反应、增长反应、终止反应。

(2) 若忽略链转移其聚合反应速率是多少。在哪些前提下才能使用该聚合反应速率公式？

(3) 求所得聚合物的数均聚合度。

(1) 略

(2) 三个假设：等活性、稳态、聚合度很大，四个条件：无链转移，双基终止，引发剂引发，聚合初期

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M] = 3700 \times \left(\frac{1 \times 1.16 \times 10^{-5}}{7.4 \times 10^7} \right)^{\frac{1}{2}} \times (0.206 \times 10^{-3})^{\frac{1}{2}} \times 10.86 = 2.283 \times 10^{-4} L/mol \cdot s$$

$$(3) \quad \bar{v} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M] [I]^{\frac{1}{2}}}{2 k_t [M]^{\frac{1}{2}}} = \frac{k_p [M]}{2 k_t [I]^{\frac{1}{2}}} = \frac{k_p^2}{2 k_t} \times \frac{[M]^2}{R_p} = \frac{k_p}{2 (fk_d k_t)^{\frac{1}{2}}} \times \frac{[M]}{[I]^{\frac{1}{2}}} = 47785$$

$$(\bar{X}_n)_0 = \frac{\bar{v}}{\frac{C}{2} + D} = \frac{47785}{\frac{0.9}{2} + 0.1} = 86881 \quad \bar{X}_n = 4938$$