

一、填空（每空1.5分，共4分）

- 1、阳离子聚合的特征为快引发、快增长、易转移、难终止，所用引发剂种类有质子酸、**Lewis**酸等；阴离子聚合的特征为快引发、慢增长、无终止，所用的引发剂种类有碱金属、碱金属络合物（或有机金属化合物、弱亲核试剂四种取两种）等。
- 2、IIR是以异丁烯和异戊二烯为单体，按照阳离子聚合反应历程，以**Lewis**酸（或 **$\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$** ）为引发剂，在低温（或 -100°C ）（温度）下聚合得到的；制备双端羟基聚丁二烯可以采用（活性）阴离子聚合反应历程，以碱金属（或碱金属络合物）为引发剂，丁二烯聚合结束后需加入环氧乙烷和含活泼氢物质（水、醇、酸等均可）。

- **3、 Natta制备等规PP的催化剂是 α - (或 γ -、 δ -) $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{Et})_3$ ； 比较典型的Ziegler-Natta催化剂有两组份的，如 IV-VIII族过渡金属卤化物 (或lewis酸) 和I-III族有机金属化合物 (或lewis碱) (或书中的任意一种搭配) ； 有三组份的，在两组份基础上加入 第三组份 (或电子给体) ，如 醚 (酯、胺等书中所列任何一种均可) ； 有载体型的，如以 氯化镁 (其他参书) 为载体 ； 近来研究发展快的配位聚合催化剂是 茂金属催化剂 ； **Bd**配位聚合可能生成的立构规整性聚合物有 顺1, 4-聚丁二烯、反1, 4-聚丁二烯、全同1, 2-聚丁二烯和间同1, 2-聚丁二烯 四种； α -烯烃配位聚合机理中，较为有名的有**Natta**的 双金属 机理和**Cossee-Arlman**的 单金属 机理。**

二、判断下面的说法是否正确，如果错误，请简述理由（24分）

1、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$ 上的O和 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ 上的 $-\text{CN}$ 基都为吸电子基，故都能进行阴离子聚合。

错。OR是推电子基团， $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$ 进行阳离子聚合。

2、以三氟化硼为主引发剂，水为共引发剂，可以引发甲基丙烯酸甲酯进行阳离子聚合。

错。三氟化硼/水为阳离子聚合引发剂，MA不能进行阳离子聚合。

3、活性阴离子聚合调节聚合物分子量的有效手段是调节反应温度和溶剂性质。

错。活性阴离子聚合调节聚合物分子量的手段是调节引发剂和单体的相对浓度。

4、制备HDPE、LDPE、LLDPE三种聚合物使用的单体和聚合机理均相同。

错。LDPE的聚合机理为自由基聚合，其余为配位聚合，LLDPE的单体除乙烯外还有少量 α -烯烃。

5、用Ziegler-Natta催化剂引发的聚合反应都是定向聚合。

错。Z-N聚合中产物为立构规整的才属于定向聚合。

6、聚1-丁烯可能存在的立构规整性聚合物有两种。

对。

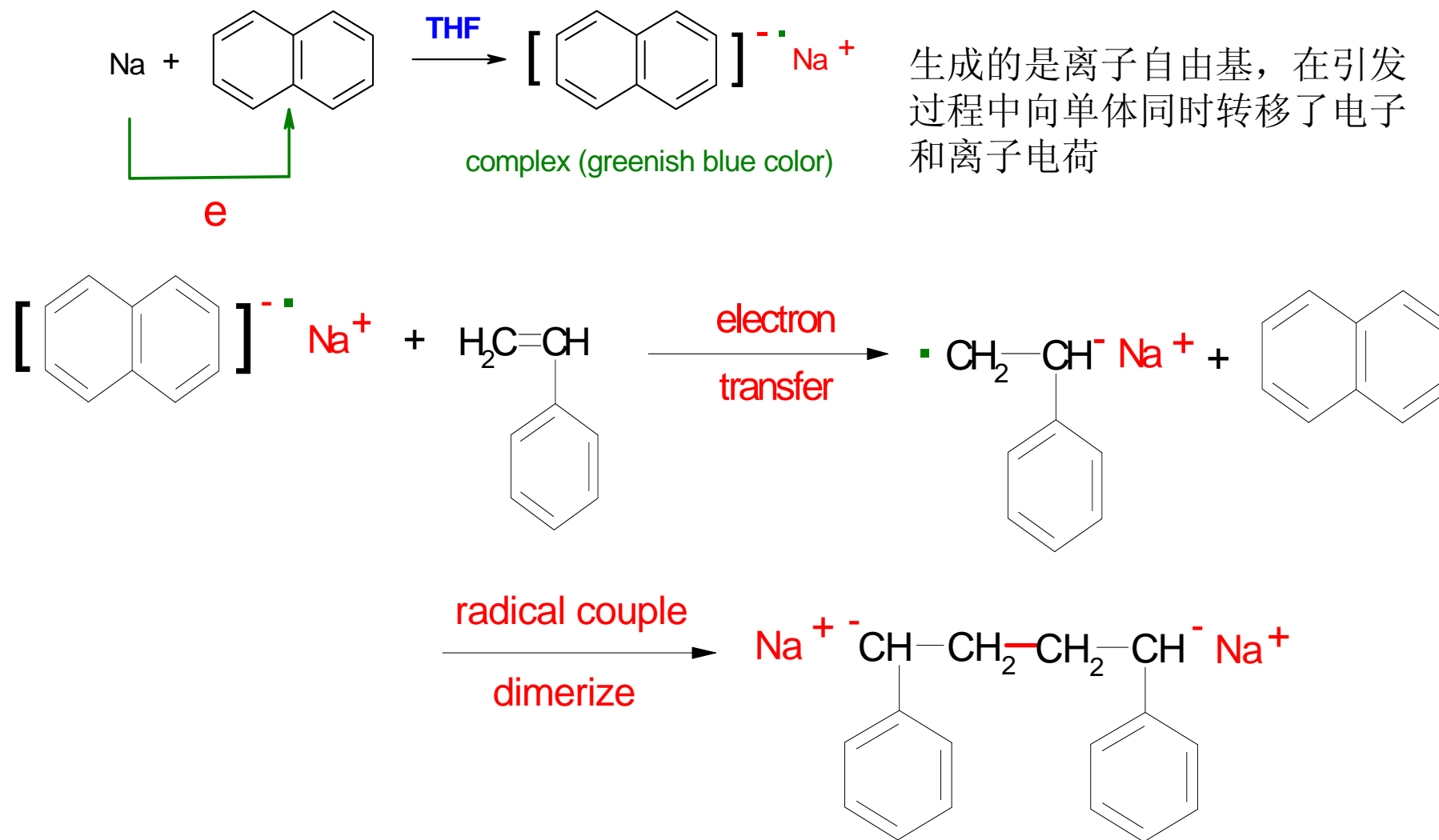
三、计算题 (28分)

以萘钠/THF溶液为引发剂、环己烷为溶剂，合成数均分子量为15万的窄分布SBS，其中聚丁二烯嵌段的分子量为10万，单体转化率为100%。第一步聚合的聚合液总量2L，丁二烯单体浓度为100g/L聚合液，问：

- (1) 写出萘钠制备SBS的反应式。
- (2) 计算需用浓度为0.4mol/L的萘钠/THF溶液多少毫升？
- (3) 发现1000秒钟内有一半丁二烯单体聚合，计算 k_p （注：反应温度不变）和1000秒时大分子的聚合度。
- (4) 丁二烯聚合结束后需加入多少克苯乙烯？
- (5) 若反应前体系中含有 1.8×10^{-2} mL水没有除去，计算此体系所得聚合物的实际分子量

→ 由红色标记句可以看出是先引发丁二烯然后再加入苯乙烯

错误答案

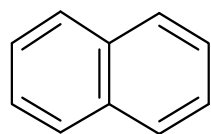


正解

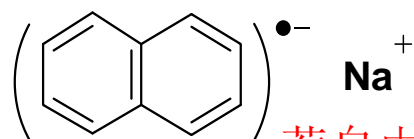
• (1) (7分)

生成的是离子自由基，在引发过程中向单体同时转移了电子和离子电荷

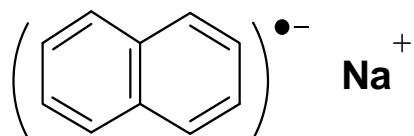
(1分)



+ Na

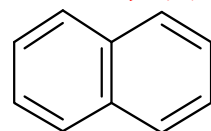
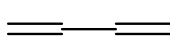


萘自由基阴离子引发

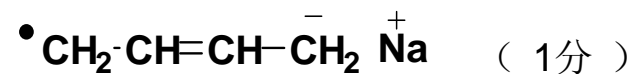


Na⁺

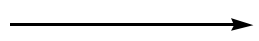
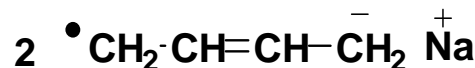
+



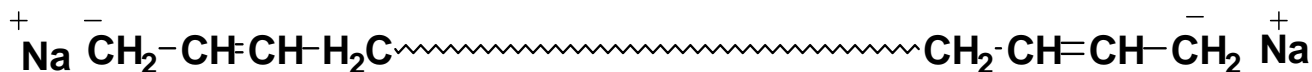
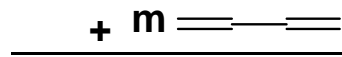
+



* 自由基偶合形成二聚体



(1分)

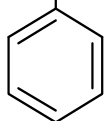


PB

(1分)

2n

(1)



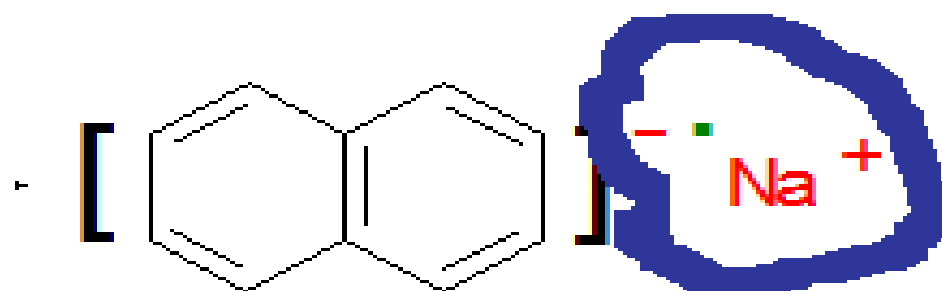
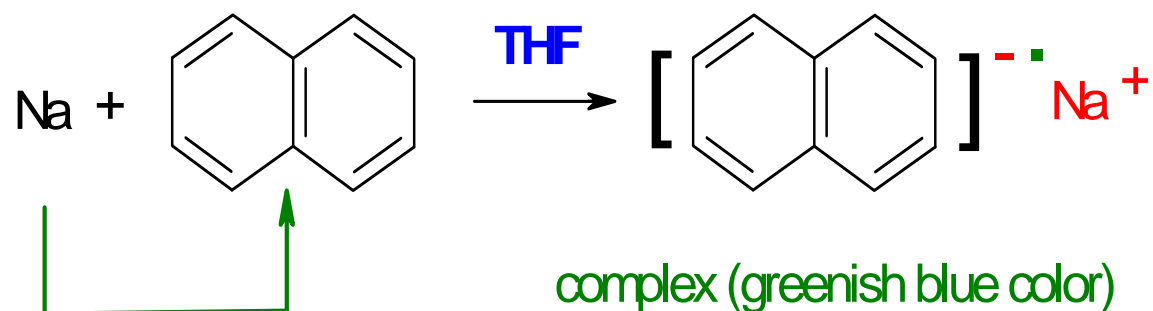
(2分)



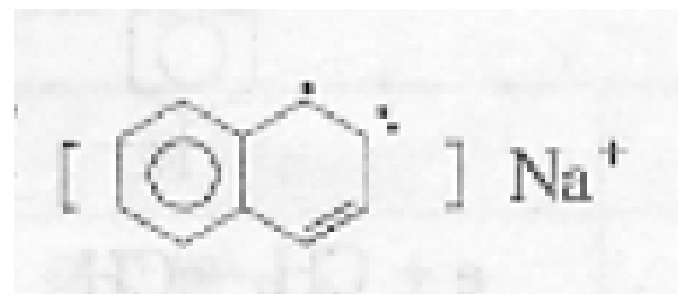
(2) 终止

(1分)

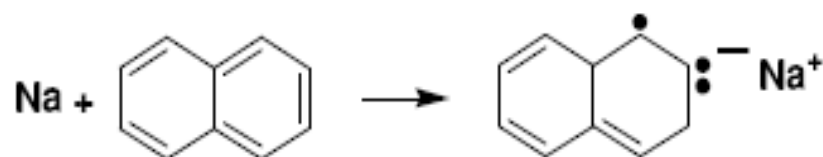
萘钠络合物

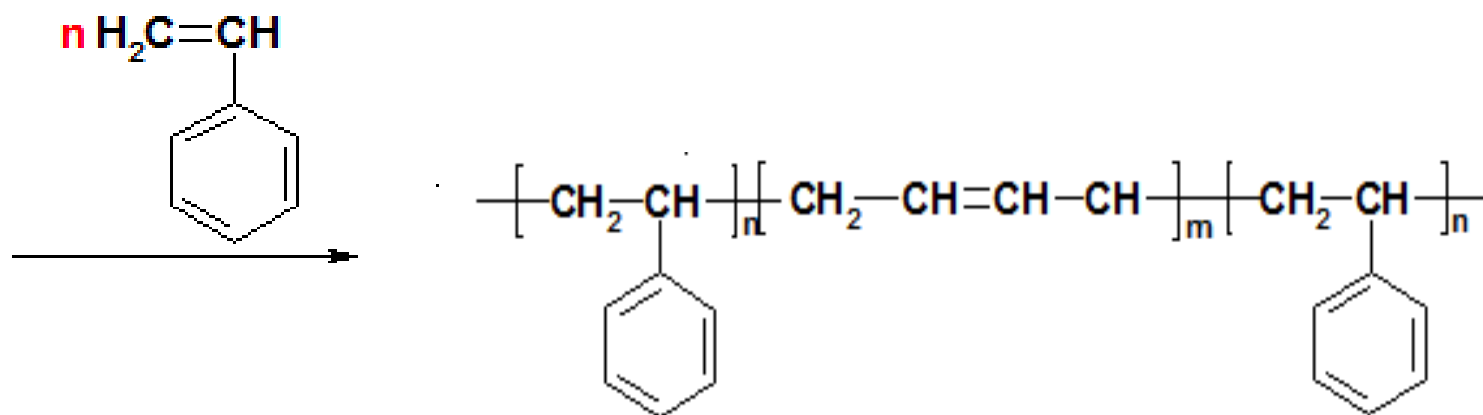
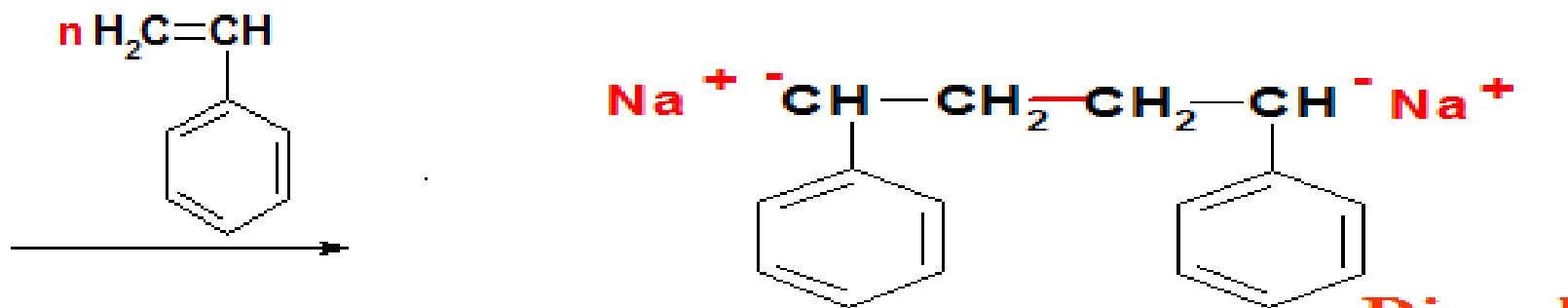


or



or





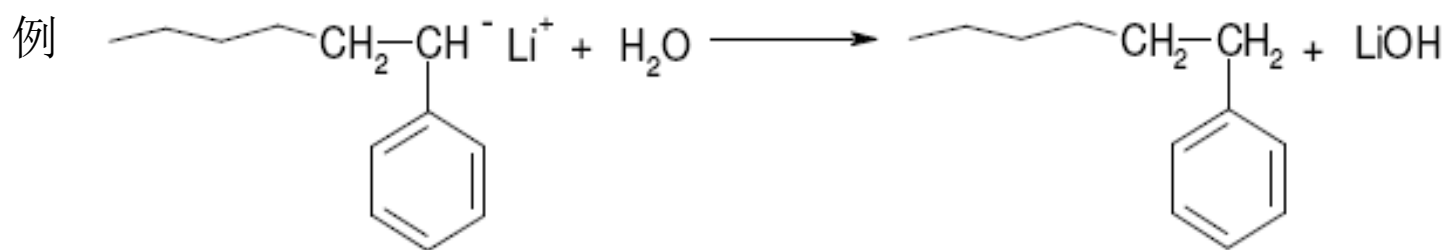
SBS



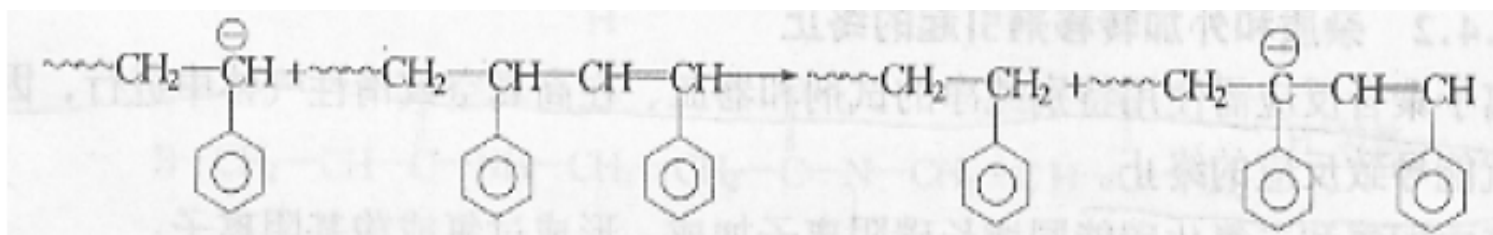
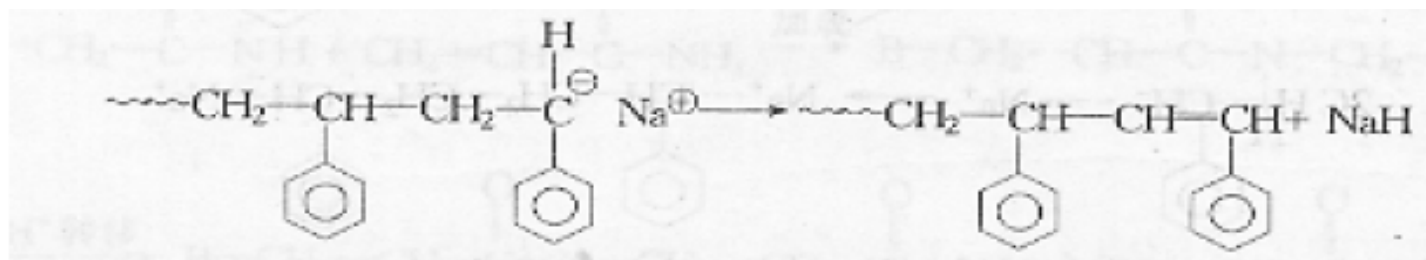
链终止

• 无终止

需外加终止剂：水、醇、酸、氧气、**CO₂**



自发终止 书P130



(2) (6分) 活性阴离子计量聚合，存在：

$$: \quad \overline{Xn} = \frac{n[M]}{[C]} \text{ 或 } \overline{Mn} = \frac{n \text{ 单体质量}}{\text{活性中心mol数}}$$

丁二烯摩尔质量54g/mol

$$[M]_0 = 100 \div 54 = 1.852 \text{ mol/L} \quad n = 2 \text{ (锂)}$$

$$\overline{Xn} = 1 \times 10^5 \div 54 = 1851.85$$

$$\text{代入 } 1851.85 = 2 \times 1.852 / [C]_0$$

$$[C]_0 = 0.002 \text{ mol/L}$$

则引发剂用量：

$$0.002 \text{ mol/L} \times 2 \text{ L} \div 0.4 \text{ mol/L} = 10 \text{ mL}$$

• (3) (6分) 书P132

无终止的阴离子聚合速率可简单地由增长速率表示

$$R_p = k_p [M^-][M] \quad \ln([M]_0/[M]) = k_p [M^-] t \quad \ln 2 = k_p \times 0.002 \times 1000$$

即 $d[M] / dt = k_p [M^-][M]$ 且 $[M^-] = \text{引发剂浓度} = 0.002 \text{ mol/L}$
 $k_p = 0.347 \text{ L/(mol.s)}$

丁二烯转化率为**50%**，则

分)
$$\overline{Xn} = \frac{n[M] \times 50\%}{[C]} = 2 \times 1.852 \times 0.5 \div 0.002 = 926 \quad (3$$

- **(4) (3分) 聚丁二烯分子量为 1×10^5 ,
SBS的分子量为 1.5×10^5 , 则苯乙烯的质量:
 $100\text{g/L} \times 2\text{L} \times 0.5 = 100\text{g}$**

- (4) (6分) 水与引发剂1: 1反应, 则引发剂实际加入量为: **$[C]_0 = 0.002\text{mol/L}$**

聚合液总量2L 所以 引发剂的mol数
 $0.002 \times 2 = 0.004\text{mol}$ 水密度近似为1

$$0.004 - 0.018 \div 18 = 0.003\text{mol}$$

代入:

$$\overline{Mn} = \frac{n \text{ 单体质量}}{\text{活性中心mol数}} = 2 \times 300 / 0.003 = 2.0 \times 10^5$$

其中单体质量 = $100\text{g/L} \times 2\text{L} + 100\text{g} = 300\text{g}$, $n=2$

北化《物理化学》、《有机化学》考研辅导全套教程请见：网学天地（www.e-studysky.com）

Thanks