

共聚合测验题（50 分钟）

一、填空题(20 分)

1. 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) (1) 。
2. 通常单体的相对活性用 $1/r_1$ (2) 来判定的, 活性中心的相对活性用 k_{12} (3) 来判定。
3. Q-e 方程中, Q 值代表 共轭 (效应) (4), e 值代表 极性 (效应) (5); 如单体对的 Q 值相差太大, 则 难 (6) 共聚; 如单体对的 e 值相差大, 则趋向于 交替 (7) 共聚。
4. 带有 推电子 (8) 取代基的单体间可进行阳离子共聚; 带有 吸电子 (9) 取代基的单体间可进行阴离子共聚; 极性差别很大的单体间 不能 (10) (能、不能) 进行离子无规共聚。

三、计算题 (19 分)

丁二烯 (M_1)—甲基丙烯酸甲酯 (M_2) 60°C 在苯中用 BPO 为引发剂进行聚合。已知 M_1 和 M_2 的均聚链增长反应速率常数分别为 $100\text{L/mol}\cdot\text{s}$ 和 $367\text{L/mol}\cdot\text{s}$; M_1 自由基和 M_2 聚合和 M_2 自由基与 M_1 聚合的增长反应速率常数分别为 $130\text{L/mol}\cdot\text{s}$ 和 $2820\text{L/mol}\cdot\text{s}$; $f_1^0=0.8$ 。

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

(2) 如上述单体对改为 SnCl_4 引发, r_1 、 r_2 将如何变化? 并简述理由。(3 分);

(3) 如上述单体对改为 BuLi 引发, r_1 、 r_2 将如何变化? 并简述理由(3 分)

(4) 如想制备聚丁二烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯, 如何实现? (3 分)

解 (1)
$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{100}{130} = 0.77, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{367}{2820} = 0.13$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} = \frac{0.77 \times 0.8^2 + 0.8 \times 0.2}{0.77 \times 0.8^2 + 2 \times 0.8 \times 0.2 + 0.13 \times 0.2^2} = 0.798$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} = \frac{F_1}{1 - F_1} = 3.95$$

(2) 如上述单体对改为 SnCl_4 引发, r_1 增加 (1 分), r_2 减小 (1 分), 因为 SnCl_4 引发阳离子聚合, 丁二烯为富电子, 阳离子聚合活性大, 易聚合, r_1 增加; 甲基丙烯酸甲酯为缺电子, 不易聚合, r_2 减小 (1 分)。

(3) 如上述单体对改为 BuLi 引发, r_1 减小 (1 分), r_2 增加 (1 分), 因为 BuLi 引发阴离子聚合, 丁二烯为富电子, 甲基丙烯酸甲酯为缺电子, 后者更容易进行阴离子聚合, 因此 r_1 减小, r_2 增加 (1 分)。

(4) 先以 BuLi 引发丁二烯进行阴离子活性聚合, 后加入甲基丙烯酸甲酯进行聚合, 得到聚丁二烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯 (3 分)。

二、简答题(62分)

1. 推导二元共聚组成方程过程中都提出了哪些假设(5分)?与推导自由基均聚合初期动力学方程时采用的稳态假设相比,它们有何相同点和不同点(3分)?导致二元共聚组成方程产生偏差的主要因素(至少3点)(3分)?

聚合度很大;等活性假设;无前末端效应;无明显解聚;稳态假设。(5分)

推导共聚组成方程式的稳态假设:总的活性种浓度保持不变, M_1 、 M_2 两种活性种的相互转变速率相同。(2分) 推导均聚合初期动力学方程过程中的稳态假定:活性种的浓度保持不变。(1分) 络合作用,前末端效应,位阻效应(3分)

2. 以序列结构为标准,写出下列工业化共聚物的中文名称,并说明其合成反应的机理:HIPS, IIR, SBS, EPR, 苯乙烯与马来酸酐共聚 (20分)

HIPS——聚丁二烯-g-聚苯乙烯,采用自由基机理聚合(4分)

IIR——异丁烯-异戊二烯无规共聚物,采用阳离子聚合(4分)

SBS——聚苯乙烯-b-聚丁二烯-b-聚苯乙烯三嵌段共聚物,阴离子聚合机理(4分)

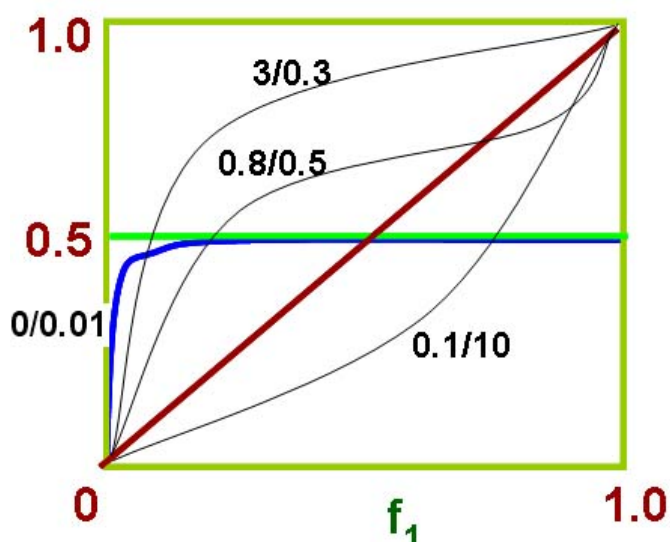
EPR——乙烯-丙烯无规共聚物,配位聚合机理(4分)

苯乙烯与马来酸酐共聚——聚(苯乙烯-alt-马来酸酐)(或苯乙烯-马来酸酐交替共聚物),自由基机理(4分)

3. 下列单体对共聚,竞聚率(r_1/r_2)分别为 0/0.01、0.1/10、0.8/0.5、3/0.3,请在同一坐标系上定性画出它们的共聚组成曲线,并指出各自的共聚类型(12分)?

r_1/r_2 : (判断类型:每题2分;画共聚组成曲线:每题1分)

0/0.01——接近交替共聚; 0.1/10——一般理想共聚; 0.8/0.5——有恒比点(恒比点:0.71)非理想共聚; 3/0.3——无恒比点非理想共聚。

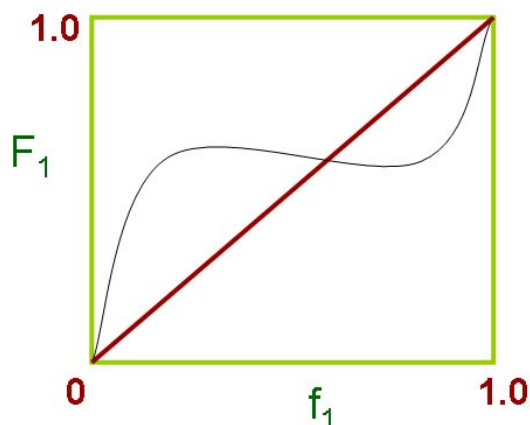


4. M_1 - M_2 两单体共聚, $r_1=0.6$, $r_2=0.4$, 试问在下述几种情况下, f_1 、 F_1 随着转化率的增加如何变化? 若想得到共聚组成均匀的共聚物, 需采取什么措施?

(1) 当 $f_1^0=0.8$; (2) $f_1^0=0.2$; (3) $f_1^0=0.6$; (4) $f_1^0=0.57$ (12 分)?

$r_1=0.6$, $r_2=0.4$, 为有恒比点的非理想共聚,

$$F_{1(\text{恒})} = f_{1(\text{恒})} = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} = \frac{1-0.4}{2-0.6-0.4} = 0.6$$



(1) 当 $f_1^0=0.8$ 时, 随着转化率的增加, f_1 增加 (1 分), F_1 增加 (1 分); 若想得到共聚组成均匀的聚合物, 需补加活泼单体 M_2 (1 分)。

(2) 当 $f_1^0=0.2$ 时, 随着转化率的增加, f_1 减小 (1 分), F_1 也减小 (1 分); 若想得到共聚组成均匀的聚合物, 需补加活泼单体 M_1 (1 分)。

(3) 当 $f_1^0=0.6$ 时, 随着转化率的增加, f_1 不变 (1 分), F_1 不变 (1 分); 在恒比点一次加料, 即可得到共聚组成均匀的聚合物 (1 分)。

(4) 当 $f_1^0=0.57$ 时, 随着转化率的增加, f_1 略有减小 (1 分), F_1 也略有减小 (1 分); 可在 $f_1^0=0.57$ 时一次加料, 控制转化率, 即可得到共聚组成均匀的聚合物, (1 分)。

5. 对于二元共聚, 其 r_1 和 r_2 在哪几种情况下, 可使共聚组成不随转化率变化 (6 分)?

$r_1=r_2=1$ 共聚体系 (2 分), $r_1=r_2=0$ 共聚体系 (2 分), 及 $r_1<1$ 、 $r_2<1$ (有恒比点非理想共聚) 共聚体系的恒比点时投料 (2 分) 三种情况。