

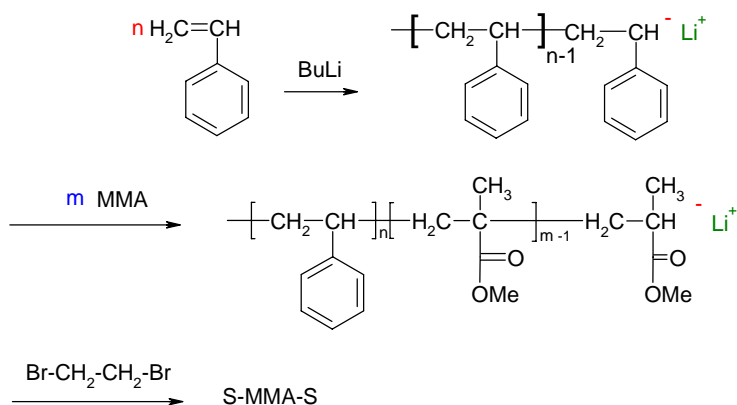
阶段测试答案/离子聚合、配位聚合

一、填空（32 分，每空 1 分）

- 1、阳离子聚合的特征为快引发、快增长、易转移、难终止，常用引发剂种类有质子酸、Lewis 酸；阴离子聚合的常用引发剂种类有碱金属、碱金属络合物、有机金属化合物、亲核试剂，活性阴离子聚合的特征为快引发、慢增长、无终止、无转移。
- 2、丁二烯、丙烯和异戊二烯配位聚合可能生成的立构规整性聚合物的种类分别有 4 种、2 种和 6 种。
- 3、典型配位聚合机理中包括：Natta 的双金属机理，Ti 上引发，Al 上增长；和 Cossee 的单金属机理，Ti 上引发，Ti 上增长。
- 4、典型的 Ziegler 和典型的 Natta 催化剂组成分别为 $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{Et})_3$ 、 α - (或 γ -、 δ -) $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{Et})_3$ (写分子式)。Zigler-Natta 催化剂的主催化剂是IV-VIII 族过渡金属卤化物，共催化剂是I-III 族有机金属化合物；Z-N 催化剂的主要类型有二组分体系、三组分体系、载体型、茂金属催化剂。

四、设计合成下列聚合物（3 分）

苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯三嵌段共聚物



二、简答题（38 分）

1、名词解释：（12 分，每小题 4 分）

配位聚合：单体的碳-碳双键先在过渡金属催化剂活性中心的空位上配位，形成某种形式的络合物，随后单体插入过渡金属-碳键中进行增长的聚合过程。

异构化聚合：聚合过程中活性中心发生异构化而重排的聚合反应。

定向聚合：形成立构规整聚合物为主的聚合过程。

2、说明 LDPE 和 LLDPE 的合成反应机理、聚合物结构特征和形成原因（9 分，每一点 1.5 分）

答：

	LDPE	LLDPE
合成机理	自由基聚合	配位聚合
聚合物结构特征	主链上有很多短支链（乙基和丁基）	主链有一定支链的线形大分子
形成原因	大分子链活性中心向聚合物自身的链转移（“回咬”）	通过将少量的高级单烯烃共聚而形成支链

3、说明 IIR 和单端羟基聚丁二烯的合成反应机理、所用单体、给出一个合适的引发剂（8 分）

	IIR	单端羟基聚丁二烯（HTPB）
合成机理	阳离子聚合（1 分）	阴离子聚合（1 分）
所用单体	异丁烯和异戊二烯（2 分）	丁二烯（2 分），（环氧丙烷）
引发剂	AlCl ₃ /H ₂ O 等 lewis 酸体系 1 分	正丁基锂 1 分

注：如果有同学用自由基聚合合成 HTPB，只要所用单体和引发剂都正确，也是对的；如果是后面的不对，就是错的。

4、异戊二烯在环己烷中 40℃聚合。若温度升高，聚合度无明显变化；若加入二氧六环，反应速率加快；若加入适量甲醇，聚合反应停止。聚合物分子量分布为 1.05。试判断可能的聚合反应类型，并说明原因。（9 分）

答：阴离子聚合（1 分）：

升高温度，不影响聚合度，所以不是自由基聚合；（2 分）

DOX 可以加快反应速率，说明溶剂极性影响聚合反应速率影响，体系中活性中心应该是离子对，所以应是离子聚合；（2 分）

加入甲醇反应停止，说明甲醇是反应的终止剂，证明是离子聚合；（2 分）

聚合物分子量分布为 1.05，具有单分散窄分布性，所以不是阳离子聚合（一般在低温下进行，且由于链转移等的发生分子量分布较宽），而是阴离子聚合。（2 分）

三、计算题 (27 分)

以萘钠/THF 为引发剂、环己烷为溶剂，合成数均分子量为 1.5×10^5 的窄分布 SBS，其中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) 计算需用浓度为 0.5mol/L 的萘钠/THF 溶液多少毫升？(8 分)
- (2) 丁二烯聚合结束后需加入多少克苯乙烯？(6 分)
- (3) 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。(6 分)
- (4) 写出萘钠制备 SBS 的反应式。(7 分)

解：(1) (8 分) 活性阴离子计量聚合，存在： $\overline{Xn} = \frac{n[M]}{[C]}$ 或 $\overline{Mn} = \frac{n \text{ 单体质量}}{\text{活性中心 mol 数}}$

$$[M]_0 = 100 \div 54 = 1.852 \text{ mol/L} \quad n = 2 \text{ (萘锂)} \quad \overline{Xn} = 1.0 \times 10^5 \div 54 = 1851.85$$

代入： $[C]_0 = 0.002 \text{ mol/L}$ 则引发剂用量： $0.002 \times 2 \text{ mol} \div 0.5 \text{ mol/L} = 8 \text{ mL}$

或，

设萘钠/THF 的体积为 V_1 ，根据体系中 活性中心的量 = $2 \times$ 大分子数，则

$$0.5 \times V_1 = 2 \times (\text{丁二烯单体量} / \text{聚丁二烯分子量})$$

$$0.5 \times V_1 = 2 \times (2 \text{ g} \times 100 \text{ g/L}) / 100000$$

所以， $V_1 = 8 \text{ mL}$

(2) (6 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：
 $100 \text{ g/L} \times 2 \text{ L} \times 0.5 = 100 \text{ g}$

(3) (6 分) 水与引发剂优先反应，并且水与引发剂 1: 1 反应，则引发剂实际加入量为：

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

代入： $\overline{Mn} = \frac{n \text{ 单体质量}}{\text{活性中心 mol 数}} = 2.0 \times 10^5$

(4) (7 分)

