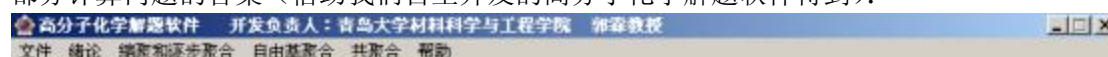


部分计算问题的答案（借助我们自主开发的高分子化学解题软件得到）：



常见自由基聚合单体、溶剂及引发剂的分子量：

苯乙烯：104； 醋酸乙烯酯：86； 甲基丙烯酸甲酯：100； 氯乙烯：62.5；
 丙烯腈：53； 丁二烯：54； 偏氯乙烯：97； 乙烯：28；
 异戊二烯：68； 丙烯酸甲酯：86； 马来酸酐：98； 四氟乙烯：100
 丙烯：42；

甲醇：32； 苯：78； 甲苯：92

AIBN：164； BPO：242；

正丁硫醇：90； 十二硫醇：202； 巯基乙酸甲酯：106



解题思路及相关公式为：

$$R_i = 2fk_d[I] \Rightarrow fk_d = \frac{R_i}{2[I]} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d}$$

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \Rightarrow \frac{k_p}{k_t^{1/2}} = \frac{R_p}{(fk_d)^{1/2} [I]^{1/2} [M]}$$

$$\text{稳态假设} \Rightarrow R_i = R_t \quad \nu = \frac{R_p}{R_t}$$

$$R_p = k_p [M^\bullet] [M] \Rightarrow [M^\bullet] = \frac{R_p}{k_p [M]} \quad \tau = \frac{[M^\bullet]}{R_t}$$



输入的已知条件为：

$$\begin{aligned} k_d &= 2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} & f &= 0.80 & [I] &= 1.0 \times 10^{-2} \text{ M} \\ k_p &= 367 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ \text{单体密度} &= 0.930 \text{ g/mL}, & \text{单体分子量} &= 100, & [M] &= 9.3 \text{ M} \\ k_t &= 9.3 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

据上述已知条件可得

$$\begin{aligned} R_t = R_i &= 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (= 0.000000032) \\ f k_d &= 1.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} (= 0.0000016), \quad \text{动力学链长 } \nu = 4424 \\ k_p / k_t^{1/2} &= 1.203 \times 10^{-1} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2} (= 0.12034404087), \\ k_p^2 / k_t &= 1.448 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (= 0.01448268817) \\ R_p &= 1.416 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (= 0.00014156879) \\ [M \cdot] &= 4.148 \times 10^{-8} \text{ mol/L} (= 0.00000004148) \\ \text{自由基寿命 } \tau &= 1.2962 \text{ s}, \quad \text{半衰期 } t_{1/2} = 96.27 \text{ h} \\ \text{基于稳态假设计算得到的该体系的理论极限转化率为 } &100\% \end{aligned}$$

输入新的[M] 输入新的kd及f 输入新的[M] 输入新的Ci 输入新的Cs及[S] 输入新的Cs'及Xn'

输入的已知条件为：

$$\begin{aligned} k_d &= 2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} & f &= 0.80 & [I] &= 1.0 \times 10^{-2} \text{ M} \\ k_p &= 367 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & [M] &= 9.3 \text{ M} \\ k_t &= 9.3 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & \text{单体转化率} &= 10\% \end{aligned}$$

据上述已知条件可得

考虑聚合过程中引发剂浓度[I]的变化时，所得计算结果为：

$$t = 1.93 \text{ 小时} = 115.76 \text{ 分钟} = 6,945.45 \text{ sec}$$

忽略聚合过程中引发剂浓度[I]的变化时，所得计算结果为：

$$t = 1.92 \text{ 小时} = 115.36 \text{ 分钟} = 6,921.39 \text{ sec}$$

输入新的[M] 输入新的kd及f 输入新的[M] 输入新的Ci 输入新的Cs及[S] 输入新的Cs'及Xn'

输入的已知条件为：

$$\begin{aligned} k_d &= 2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} & f &= 0.80 & [I] &= 1.0 \times 10^{-2} \text{ M} \\ k_p &= 367 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & & & [M] &= 9.3 \text{ M} \\ k_t &= 9.3 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & & & \text{聚合时间} &= 60 \text{ 分钟} \end{aligned}$$

据上述已知条件可得

考虑聚合过程中引发剂浓度 $[I]$ 的变化时，所得计算结果为：

转化率=5.32%

忽略聚合过程中引发剂浓度 $[I]$ 的变化时，所得计算结果为：

转化率=5.33%



$$\begin{aligned} R_i &= 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & R_p &= 1.416 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ [I] &= 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}, & [M] &= 9.3 \text{ M} \\ C &= 0.15, D = 0.85, C_M = 1.8 \times 10^{-5}, C_I = 2.0 \times 10^{-2}, [S] = 0 \text{ M}, C_S = 0 \times 10^0 \end{aligned}$$

据上述已知条件可得：

$$\begin{aligned} \text{动力学链长 } \bar{\nu} &= 4424, & R_t &= 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ 1/X_n &= 0.000248591, & X_n &= 4022.7 \\ \text{每个活性中心的平均转移次数} &= 17477 \\ X_w &= 8012.6, & \text{多分散性指数 } d &= 1.992 \\ \text{双基终止} & & \text{在聚合物生成中的贡献率} &= 84.1\% \\ \text{链转移} & & \text{在聚合物生成中的贡献率} &= 15.9\% \\ \text{其中:} & & & \end{aligned}$$

向单体链转移 在聚合物生成中的贡献率为：7.2%
向引发剂链转移 在聚合物生成中的贡献率为：8.7%
向溶剂链转移 在聚合物生成中的贡献率为：0%
生成每个聚合物分子平均所需时间为：1.103s
平均每个聚合物分子中含有的引发剂残基数为1.082



输入的已知条件为：

$R_i = 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $R_p = 1.42 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $[I] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[M] = 9.3 \text{ M}$, $C = 0.15$, $D = 0.85$
 $C_M = 1.8 \times 10^{-5}$, $C_I = 2.0 \times 10^{-2}$, $[S] = 0 \text{ M}$, $C_S = 0 \times 10^0$
 分子量调节剂的链转移常数 $C_S' = 0.63$, 分子量 $M_{0,S'} = 106$
 要求的数均聚合度 $X_n' = 750$

据上述已知条件可得：

分子量调节剂的浓度为：

$[S]' = 1.601 \times 10^{-2} \text{ mol/L} (= 0.01601286295)$
 $= 169.736 \times 10^{-2} \text{ g/L} (= 1.69736347317)$

(另据之前的计算知：不加分子量调节剂时所得聚合物的 X_n 为 4022.7)



输入的已知条件为：

单体密度 = 0.930 g/mL, 单体分子量 = 100, $[M] = 6 \text{ M}$
 溶剂密度 = 0.839 g/mL, 溶剂分子量 = 78,

据上述已知条件计算得：

$[S] = 3.817 \text{ mol/L}$

$$[S] = \frac{d_s(1000 - \frac{[M]M_{0,M}}{d_M})}{M_{0,S}}$$

其中：

d_M 为单体密度(g/mL), d_s 为溶剂密度(g/mL)

$M_{0,M}$ 为单体的分子量, $M_{0,S}$ 为溶剂的分子量(g/mol)



输入的已知条件为：

$$\begin{aligned} k_d &= 2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} & f &= 0.80 & [I] &= 1.0 \times 10^{-2} \text{ M} \\ k_p &= 367 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & & & [M] &= 6.0 \text{ M} \\ k_t &= 9.3 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & & & & \end{aligned}$$

据上述已知条件可得

$$\begin{aligned} R_t &= R_i = 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (= .000000032) \\ f k_d &= 1.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} (= .0000016), \quad \text{动力学链长 } \nu = 2854.2 \\ k_p / k_t^{1/2} &= 1.203 \times 10^{-1} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2} (= .12034404087), \\ k_p^2 / k_t &= 1.448 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (= .01448268817) \\ R_p &= 9.133 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (= .00009133471) \\ [M \cdot] &= 4.148 \times 10^{-8} \text{ mol/L} (= .00000004148) \\ \text{自由基寿命 } \tau &= 1.2962 \text{ s}, \quad \text{半衰期 } t_{1/2} = 96.27 \text{ h} \\ \text{基于稳态假设计算得到的该体系的理论极限转化率为} &100\% \end{aligned}$$



输入的已知条件为：

$$\begin{aligned} k_d &= 2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} & f &= 0.80 & [I] &= 1.0 \times 10^{-2} \text{ M} \\ k_p &= 367 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & & & [M] &= 6.0 \text{ M} \\ k_t &= 9.3 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & & & \text{单体转化率} &= 10\% \end{aligned}$$

据上述已知条件可得

考虑聚合过程中引发剂浓度 [I] 的变化时，所得计算结果为：

$$t = 1.93 \text{ 小时} = 115.76 \text{ 分钟} = 6,945.45 \text{ sec}$$

忽略聚合过程中引发剂浓度 [I] 的变化时，所得计算结果为：

$$t = 1.92 \text{ 小时} = 115.36 \text{ 分钟} = 6,921.39 \text{ sec}$$



输入的已知条件为：

$$\begin{aligned} k_d &= 2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} & f &= 0.80 & [I] &= 1.0 \times 10^{-2} \text{ M} \\ k_p &= 367 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & & & [M] &= 6.0 \text{ M} \\ k_t &= 9.3 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & & & \text{聚合时间} &= 60 \text{ 分钟} \end{aligned}$$

据上述已知条件可得

考虑聚合过程中引发剂浓度 $[I]$ 的变化时，所得计算结果为：

转化率=5.32%

忽略聚合过程中引发剂浓度 $[I]$ 的变化时，所得计算结果为：

转化率=5.33%



$$\begin{aligned} R_i &= 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & R_p &= 9.133 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ [I] &= 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}, & [M] &= 6.0 \text{ M} \\ C &= 0.15, D = 0.85, C_M = 1.8 \times 10^{-5}, C_I = 2.0 \times 10^{-2}, [S] = 3.817 \text{ M}, C_S = 4.0 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

据上述已知条件可得：

$$\text{动力学链长 } \bar{\nu} = 2854.2, \quad R_t = 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$1/X_n = 0.00037796072, \quad X_n = 2645.8$$

每个活性中心的平均转移次数为 15378

$$X_w = 5269.2, \quad \text{多分散性指数 } d = 1.992$$

双基终止 在聚合物生成中的贡献率为：85.7%

链转移 在聚合物生成中的贡献率为：14.3%

其中：

向单体链转移 在聚合物生成中的贡献率为：4.8%

向引发剂链转移 在聚合物生成中的贡献率为：8.8%

向溶剂链转移 在聚合物生成中的贡献率为：.7%

生成每个聚合物分子平均所需时间为：1.123s

平均每个聚合物分子中含有的引发剂残基数为 1.103



输入的已知条件为：

$$R_i = 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad R_p = 9.13 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$[I] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}, \quad [M] = 6.0 \text{ M}, \quad C = 0.15, \quad D = 0.85$$

$$C_M = 1.8 \times 10^{-5}, \quad C_I = 2.0 \times 10^{-2}, \quad [S] = 3.817 \text{ M}, \quad C_S = 4.0 \times 10^{-6}$$

$$\text{分子量调节剂的链转移常数 } C_S' = 0.63, \quad \text{分子量 } M_{0, S'} = 106$$

$$\text{要求的数均聚合度 } X_n' = 750$$

据上述已知条件可得：

分子量调节剂的浓度为：

$$[S]' = 9.099 \times 10^{-3} \text{ mol/L} (= 0.00909878676)$$

$$= 9.645 \times 10^{-1} \text{ g/L} (= 0.96447139698)$$

(另据之前的计算知：不加分子量调节剂时所得聚合物的 X_n 为2645.8)

输入新的[I]	输入新的kd及f	输入新的[M]	输入新的Cs及[S]	输入新的Cs'及Xn'
	 			