

武汉理工大学 2005 年研究生入学考试试题

课程代码 442 课程 高分子化学

(共 3 页, 共 4 大题、27 小题, 答题时不必抄题, 标明题目序号)

一、填空题: (45 分)

- 1、在聚合反应过程中, 分子量随转化率变化规律是, 随转化率增加, 自由基聚合分子量____, 逐步聚合分子量____, 阴离子聚合分子量____。(3 分)
- 2、聚合物是____的混合物, 其分子量是一平均值, 这种分子量的不均一性称做____。(2 分)
- 3、线型缩聚控制分子量方法是____和____。(2 分)
- 4、引发剂分解以后, 只有一部分用来引发单体聚合, 还有一部分引发剂由于____和/或____伴随的副反应而损耗。引发聚合的部分引发剂占引发剂分解和消耗总量的分率称做____。(3 分)
- 5、丙烯腈水沉淀聚合时, 反应一开始, 就会出现聚合速率____, 这种现象称作____, 产生这种现象的原因是____。(3 分)
- 6、过氧二碳酸二环己酯是用于____聚合的引发剂, $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 可以引发单体进行____聚合, 而 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_3$ 是引发单体进行____聚合的引发剂。(3 分)
- 7、在聚合过程中, 加入正十二硫醇的目的是____, 其原理是发生____反应, 有时采用分批加入, 为的是____。(3 分)
- 8、阳离子聚合机理的特点是____。阳离子聚合必须有____的温度下进行, 原因是____。(3 分)
- 9、具有可溶可熔性的树脂称为____, 而不溶不熔的则称为____树脂。(2 分)
- 10、聚合物的性能决定于其结构和聚合度。聚合物的化学反应根据聚合度和基团的变化可分为____、____、____。(3 分)
- 11、两单体 (M_1 、 M_2) 的 $Q_1=1.00$, $e_1=-0.80$, $Q_2=0.60$, $e_2=1.20$, 由此可

知两单体的共轭稳定性是_____大于_____。因此两单体的活性是_____大于_____。(4分)

12、典型的乳液聚合采用_____溶性引发剂,聚合可分成三个阶段,第一阶段聚合速度增加是由于_____,第二阶段速度恒定,是因为_____,第三阶段因为_____而使聚合速度减慢。(4分)

13、悬浮聚合中产物的颗粒形态、粒度与_____有关。(1分)

14、苯酚和甲醛进行缩聚反应,苯酚的官能度 $f =$ _____, 甲醛的官能度 $f =$ _____当酚:醛=5:6(摩尔比)时平均官能度 $\bar{f} =$ _____, 在碱催化下随反应进行将____。(a.发生凝胶化 b.不会凝胶化)。如有凝胶化,则 $P_c =$ _____。(5分)

15、等摩尔的二元醇和二元酸在一定温度下,于封管中进行均相聚合,已知该温度下的平衡常数为 4,在此条件下的最大反应程度 $P =$ _____最大聚合度 $\bar{X}_n =$ _____。(4分)

二、名词解释:(30分)

- 1、重复单元和结构单元(5分);
- 2、引发效率、笼蔽效应和诱导分解(7分);
- 3、反应程度和转化率(6分);
- 4、平均官能度与摩尔系数(6分);
- 5、有规立构聚合和立构选择聚合(6分);

三、简答题(40分)

1、自由基聚合中,聚合速度 $R_p \propto [M]^n$, 指数 n 为反应级数。已知 n 值可能有 A、B、C 三种情况。试述下列 4 种引发历程下的反应级数分别相当于 A、B、C 中的哪一个?

- | | |
|------------------|----------------|
| A. $n=1$ (一级) | (1) 引发剂引发; |
| B. $n=1.5$ (一级半) | (2) 热引发(双分子历程) |

2. $n=2$ (二级)

(3) 直接光引发;

(4) 光敏剂间接光引发。(12 分)

3. 写出下列单体可能进行的聚合反应类型

$H_2=CHCH_3$; $CH_2=CHCl$; $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$; (10 分)

4. 自由基引发甲基丙烯酸甲酯本体聚合及氯乙烯悬浮聚合, 都存在自动加速效应, 试分析其不同原因。(10 分)

5. 为什么进行离子聚合和配位聚合反应时需预先将原料和聚合容器净化、干燥、去空气并在密封条件下聚合? (8 分)

四、计算题 (35 分)

1. 含 40g 苯乙烯与 60g 苯的溶液在 $80^\circ C$ 进行热聚合, 产物的数均聚合度为 600。现改用 80g 苯乙烯与 20g 甲苯的溶液在同样条件下进行热聚合, 求产物的数均分子量。(13 分)

(已知: $Cs_{\text{苯}}=5.9 \times 10^{-4}$; $Cs_{\text{甲苯}}=3.1 \times 10^{-3}$)

2. 乙烯、丙烯以 $TiCl_4/Al(C_6H_{13})_3$ 在 己烷中进行共聚合。已知 $r_E=33.36$, $r_P=0.032$, 欲制得等摩尔比 (50/50) 的乙丙橡胶, 初始配料比应是多少? (12 分)

3. 用 2mol/L 羟基酸 ($HORCOOH$) 为原料进行缩聚反应, 另外加乙酸 0.02mol/L, 求过量分率 q , 摩尔系数 r , 如果反应进行到 $P=0.99$ 时, 所得聚合物的聚合度是多少? (10 分)