

# 武汉理工大学

## 武汉理工大学 2007 年研究生入学考试试题

课程代码 442 课程 高分子化学

(共 4 页, 共 5 大题、33 小题, 答题时不必抄题, 标明题目序号)

### 一、填空题: (35 分)

- 1、在过氧化物引发  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  的自由基聚合反应中, 控制聚合物分子量的主要因素是\_\_\_\_\_。(1 分)
- 2、在苯乙烯自由基聚合体系中加入少量正西硫醇 ( $\text{C}_5=21$ ) 的目的是\_\_\_\_\_。(1 分)
- 3、1920 年\_\_\_\_\_发表“关于聚合反应”的论文, 首次提出高分子的长链结构概念。(1 分)
- 4、在己二酸和己二醇缩聚反应中加入 0.4% 的对甲苯磺酸起到的作用为\_\_\_\_\_。(1 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、 $\text{ClCH}=\text{CHCl}$  能够进行自由基聚合形成高聚物。该结论是\_\_\_\_\_。(正确的、不正确的)(1 分)
- 7、顺丁烯二酸酐与苯乙烯进行自由基共聚合的类型是\_\_\_\_\_ (无规共聚、交替共聚、嵌段共聚)。(1 分)
- 8、为了得到具有实用价值高分子量聚丙烯, 丙烯最适合的聚合方式是\_\_\_\_\_。(1 分)
- 9、1.8mol 邻苯二甲酸酐, 1mol 丙三醇, 0.1mol 的 1,2-丙二醇组成缩聚体系。用 Carothers 方程计算出该缩聚体系的凝胶点约等于\_\_\_\_\_。(5 分)
- 10、在高压聚乙烯(LDPE)中存在乙基、丁基短支链, 其起因是\_\_\_\_\_ (分子内链转移、分子间链转移、向单体的链转移)。(1 分)
- 11、在自由基聚合体系中出现自动加速现象的原因是\_\_\_\_\_。(1 分)
- 12、为了合成聚乙烯醇, 应该采用\_\_\_\_\_单体进行自由基聚合。(1 分)

- 13、苯乙烯和反丁烯二酸二乙酯进行共聚合反应,  $r_1=0.3$ ,  $r_2=0.07$ 。该体系的恒比点  $f_1$  为\_\_\_\_\_。(5分)
- 14、降低自由基聚合引发剂效率的主要因素是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。(2分)
- 15、等摩尔二元醇和二元酸进行缩聚, 如平衡常数为 400, 在密闭体系内反应, 不除去副产物水, 反应程度为\_\_\_\_\_。(5分)
- 16、尼龙 1010 (聚癸二酰癸二胺) 是根据 1010 盐中过量的癸二酸控制分子量, 如果要求分子量为 1.8 万, 问 1010 盐的酸值 (以 mgKOH/g 计) 应该是\_\_\_\_\_。(5分)

## 二、选择题: (15 分)

- 1、等物质量的邻苯二甲酸酐和季戊四醇反应, 由 Flory 法计算的  $P_c$  是 ( ) (3分)  
a. 0.577; b. 0.750; c. 0.774 ; d. 0.833
- 2、己内酰胺开环聚合可以得到尼龙-6, 下列哪一种聚合体系是阴离子开环聚合机理: ( ) (3分)  
a. 酸催化己内酰胺聚合      b. 碱催化己内酰胺聚合  
c. 偶氮二异丁腈引发的苯乙烯聚合
- 3、下列那些物质在可以作为自由基聚合的引发剂使用: (3分)  
a. 双氧水      b. 高锰酸钾  
c. 过氧化二异丙苯      d. 过硫酸钾
- 4、由  $\text{SnCl}_4$ 、水、苯乙烯组成的体系, 将发生: (3分)  
a. 阳离子聚合      b. 阴离子聚合      c. 自由基聚合      d. 都不是
- 5、欲使 1000g 环氧树脂 (环氧值为 0.2) 固化, 需要己二胺的量为: (3分)  
a. 2mol      b. 1mol      c. 0.5mol      d. 0.25mol

## 三、名词解释: (25 分)

- 1、碳链高分子、杂链高分子和元素有机高分子 (5分);
- 2、加聚与缩聚 (5分);

- 3、动力学链长与聚合度 (5 分);
- 4、平均官能度与摩尔系数 (5 分);
- 5、竞聚率与理想恒比共聚 (5 分);

### 三、简答题 (30 分)

#### 1、简要回答下列问题

(1)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$  这三种单体分别适合于何种机理的聚合? 为什么?

(2) 比较单体  $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$  的相对活性及其相应自由基的相对活性, 并说明为什么?

(3) 在高压聚乙烯 (LDPE) 中存在乙基、丁基短支链, 其起因是什么? (10 分)

2、简要说明自由基聚合中自动加速现象的起因、反应速率常数的变化趋势, 说明单体浓度、聚合物在单体或溶剂中溶解性对自动加速现象的影响。(7 分)

3、以苯乙烯的自由基聚合为例, 说明本体聚合和悬浮聚合在配方 (主要组成)、聚合场所、聚合机理、产物特性和生产特征上的异同点。(7 分)

4、请分别解释在凝胶点的预测计算中, Carothers 方程和 Flory 方法产生误差的主要原因? (6 分)

### 四、计算题 (45 分)

1、苯乙烯 (M1) 和甲基丙烯酸甲酯 (M2) 进行共聚合, 采用不同的引发剂时有不同的竞聚率。分别画出下列三种情况的  $F_1 \sim f_1$  曲线, 说明聚合反应机理, 计算  $f_{10}=0.5$  时共聚物的起始组成。(15 分)

(1)  $\text{SnCl}_4$  引发,  $20^\circ\text{C}$  聚合,  $r_1=10.5, r_2=0.1$ ;

(2) BPO 引发,  $60^\circ\text{C}$  聚合,  $r_1=0.52, r_2=0.46$ ;

(3)  $\text{Na}(\text{liquid NH}_3)$  引发,  $-30^\circ\text{C}$  聚合,  $r_1=0.12, r_2=6.5$ 。

2、已知 BPO 在 60 °C 的半衰期为 48 小时，MMA 在 60 °C 下的

$k_p^2/k_t = 1 \times 10^{-2} \text{ l/mol} \cdot \text{S}$ 。如果起始投料量为 100ml 溶液(惰性溶剂)中含 20g MMA

和  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol BPO}$ ，试求：(15 分)

- (1) 生成 2g 聚合物需要的时间？
- (2) 反应的起始聚合速度是多少？
- (3) 当单体 10%转化后用去的引发剂分率是多少？

3、等摩尔的二元醇和二元酸缩聚，另外加入 1.5%(mol)醋酸。当反应程度  $p=0.995$  或 0.999 时，聚酯的聚合度是多少？加入 0.5% (mol) 醋酸时，结果如何？(15 分)