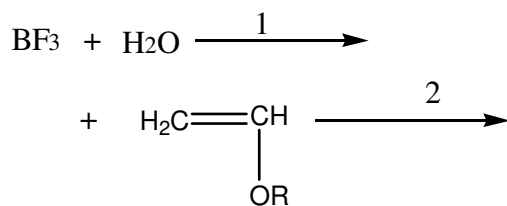
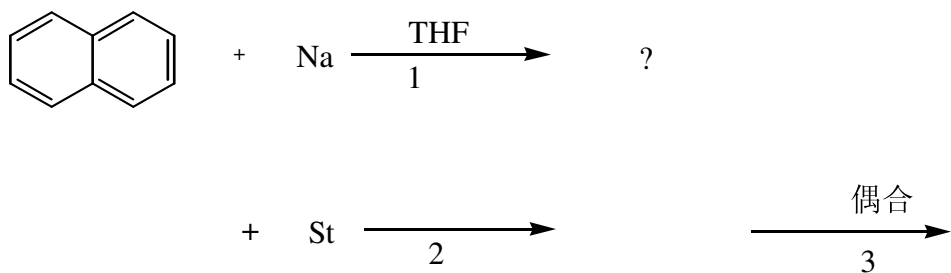


高化期末考试试题

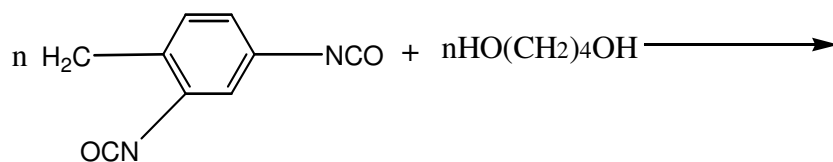
- | | | | |
|----|----|----|----|
| 班级 | 学号 | 姓名 | 成绩 |
|----|----|----|----|
- 一. 填空 (30 分)
1. 教学实验中, 苯乙烯-顺丁烯二酸酐的共聚物为-----共聚, 共聚合采用的聚合方法是-----; 实验中所用乙醇的作用是-----。
 2. 聚合反应按机理分-----和-----两类; 如按单体与聚合物组成差别分为-----和-----。
 3. 引发剂引发自由基聚合。正常情况下, 反应动力学的微分方程是-----。低转化率下的积分方程是-----, 如果速率和单体浓度的一次成正比, 表明-----, 与引发剂的浓度 $1/2$ 次方成正比, 表明-----。
 4. M_1 - M_2 两单体共聚: 若 $r_1=0.75$, $r_2=0.20$ 。其共聚曲线与对角线的交点称为-----, 该点共聚物组成为 F_1 =-----。若 $f_1^0=0.80$, 随共聚的进行到某一时刻, 共聚物组成为 F_1 , 单体组成为 f , 则 f_1 ----- f_1^0 (大于, 小于) F_1 ----- F_1^0 (大于, 小于); 若 $f_1^0=0.72$, 则 f_1 ----- f_1^0 , F_1 ----- F_1^0 。从竞聚率看理想共聚的典型特征是-----; 交替共聚的典型特征是-----; 若 r_1 大于 1, r_2 大于 1, 则属于-----共聚类型。
 5. 自由基聚合的特征是-----、-----、-----, 阴离子聚合的特征为-----、-----、-----, 阳离子聚合的特征为-----、-----、-----。
 6. Lewis 酸通常作为-----型聚合的引发剂, 而 Lewis 碱常用做-----型聚合的引发剂。
 7. 以 $n\text{BuLi}$ 为引发剂, 制备丙烯酸酯 ($\text{PKd}=24$)-苯乙烯 ($\text{PKd}=40$) 嵌段共聚物, 其加料顺序为先聚合-----, 然后, 再引发聚合-----。
 8. 聚异戊二烯可能存在的立构规整性聚合物有 (写名称) -----、-----、-----、-----。
 9. 典型的 Ziegler 催化剂为-----, 属于-----相催化剂; 典型的 Natta 催化剂为-----, 属于-----相催化剂; 合成全同 PP 可以采用上述的-----催化体系。欲提高催化剂的催化活性和效率, 可以采用-----、-----等方法
 10. 二烯烃配位聚合的引发剂大致分为-----、-----、-----三类。
 11. 逐步聚合主要实施方法有-----、-----、-----。
 12. 体型缩聚中, 预聚物可分-----和-----, 属于前者的例子有----- 和 -----, 属于后者的例子有-----和-----。
 13. 顺丁橡胶采用-----交联, 乙丙橡胶采用-----交联, PMMA 热解的主要产物为-----, PE 热解的产物为-----。

二. 写出下列相关化学反应式 (10 分)

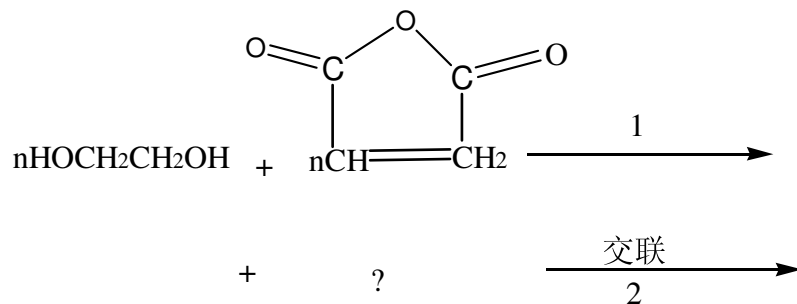
1. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow$
- 2.



3.



4.



三. 写出合成下列聚合物的反应式:

1. 聚丙烯酰胺
2. 丁基橡胶
3. SBS (写明引发剂及加料顺序)
4. 尼龙—610
5. 环氧树脂
6. 维尼纶
7. 苯乙烯阳离子交换树脂

四. 简答题 (30 分)

1. 定向聚合与配位聚合
2. 几率效应和邻近基团效应
3. 典型阴离子活性聚合有何特征? 举出三个活性阴离子聚合应用实例。

4. 对比、分析自由基聚合与阴离子聚合活性中心有何区别？
5. 从单体、反应、产物几个方面比较线型缩聚和体型缩聚。
6. 自由基聚合和逐步聚合控制分子量的主要方法。
7. 比较 HDPE 和 LDPE 的聚合机理、引发体系、产品结构与性能。
8. 聚合物化学反应分几类？每一类举出两个例子。
9. 判断下列命题是不是正确，并将错误的改正：
 - ① 苯乙烯自由基乳液聚合，聚合速率快，分子量又高，这是因为乳液聚合中产生了凝胶效应，自由基寿命长，分子量也就升高。（ ）
 - ② 氢卤酸不能引发烯类单体的聚合是因为不能离解出足够的 H^+ 。（ ）
 - ③ 甲基丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯共聚， $r_1=0.65$ ， $r_2=0.67$ 。随转化率增加， F_1 和 f_1 不断减小。（ ）
 - ④ 制备环氧树脂时，需在反应过程中不断测反应速度，以防止在聚合釜内发生凝胶效应。（ ）

五.计算题（20 分）

1. 以 BuLi 为引发剂、环己烷为溶剂，合成线型三嵌段共聚物 S-I-S，单体的总量为 150g，BuLi 环己烷溶液的浓度为 0.4mol/L，单体的转化率为 100%，若使共聚物的组成为 S/I=40/60（重量比），分子量为 1×10^5 ，试计算需要苯乙烯和异戊二烯各多少克？需要 BuLi 溶液多少毫升？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。
2. 采用 Carothers 公式计算下列混合物的平均官能度和产生凝胶时的反应程度。
 - ① 等物质的量的苯酚和甘油。
 - ② 苯酚和甘油的摩尔比为 1.500: .0980
 - ③ 苯酚、甘油和乙二醇的摩尔比为 1.500: 0.500: 0.007。
3. 对苯二甲酸（Na mol）与乙二醇（Nb mol）反应得到聚酯，请回答下列问题：
 - ① Na= Nb=1.0mol 时，求数均聚合度为 100 时的反应程度，以及平衡常数 $K=4$ 时的 n_w =?
 - ② 以 Na=1.02 mol、Nb=1.0 mol 投料，求反应程度 P 为 0.95 和 0.99 时的数均聚合度。

高分子化学期中试题

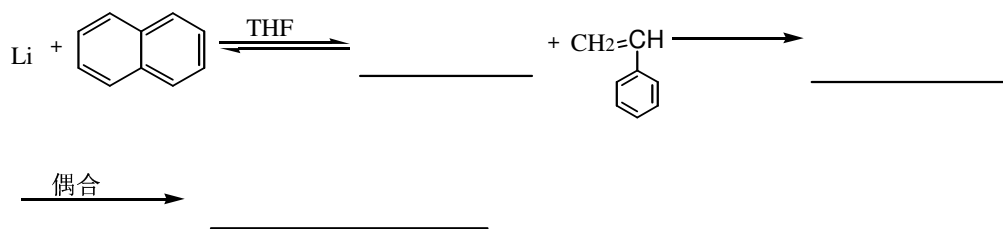
一、填空题（30 分）

1. 聚丙烯酰胺的结构式是-----，括号内的部分又称-----、-----、-----、-----，n 表示-----。
2. Carothers 将聚合反应分为加聚反应和缩聚反应是依据-----，而 Flory 将聚合反应分为链式聚合和逐步聚合则是从-----角度分析的。对一般的链式聚合，可采用的聚合方法有-----、-----、-----、-----。
3. 按系统命名法，聚氯乙烯称为-----。
4. 从聚合热力学分析，异丁烯的聚合热比乙烯的聚合热-----（高或低），原因是-----；苯乙烯的聚合热比乙烯的聚合热-----（高或低），原因是-----；偏二氯乙烯的聚合热比乙烯的聚合热-----（高或低），原因是-----。
5. 自由基聚合的基元反应包括-----、-----、-----、-----，其中反应活化

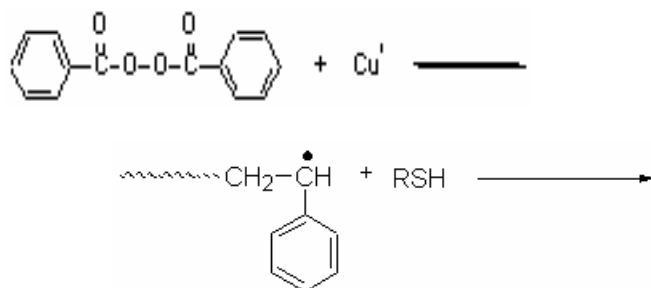
- 能最大的是-----。
- 6、推导自由基聚合动力学方程时用了三个基本假设，分别是-----、-----、-----。如果 R_p 对 $[I]$ 的反应级数为 0.8，说明-----， R_p 对 $[M]$ 的反应级数为 1.5，说明-----。
- 7、自由基聚合常用的引发剂可分为-----和-----两大类，判断引发剂的活性大小可用-----、-----、-----和-----为标准。除用引发剂引发外，其它的引发方式有-----。
- 8、阳离子聚合的特点是-----、-----、-----、-----。
- 9、高相对分子质量聚异丁烯的合成要求低温聚合的原因是-----。
- 10、离子聚合过程中活性中心离子旁存在着反离子，它们之间可以是-----、-----、-----、-----四种结合形式。
- 11、离子聚合中溶剂的极性加大，反应速率-----，原因是-----。
- 12、Lewis 酸通常作为-----型聚合的引发剂，Lewis 碱可作为-----型聚合的引发剂。
- 13、自由基聚合时常见的链转移反应有-----、-----、-----和-----几种。
- 14、乳液聚合的特点是可同时提高-----和-----，原因是-----。
- 15、采用膨胀计法测甲基丙烯酸甲酯本体聚合初期反应速率是依据-----原理。

二、完成下列反应式和合成聚合物的反应式（10 分）

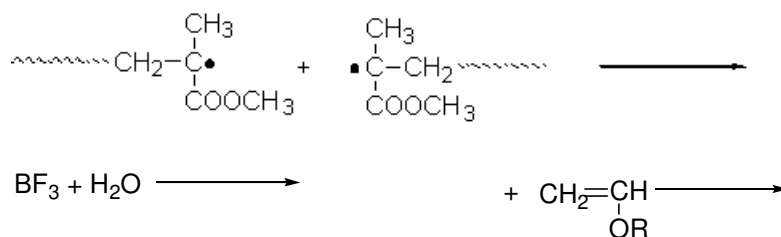
①



②



③



- ④聚偏二氯乙烯
⑤丁苯橡胶
⑥尼龙-6, 10
⑦端羟基聚丁二烯
⑧丁基橡胶

三、名词解释 (10 分)

- 1、诱导期与诱导分解
- 2、阻聚与缓聚
- 3、均相成核与胶束成核
- 4、笼蔽效应
- 5、动力学链长

四、简答题 (30 分)

- 1、从 X_n 与反应时间、转化率与反应时间两个方面比较连锁聚合与逐步聚合的不同。
- 2、自动加速现象产生的原因是什么？
- 3、典型的阴离子聚合有何特征？
- 4、从单体、引发剂、溶剂、阻聚剂几方面比较自由基聚合和阴、阳离子聚合。

五、计算题 (20 分)

1、已知过氧化二苯甲酰在 60°C 的半衰期为 48 小时， MMA 在 60°C 的 $k_p^2/k_t=1.0 \times 10^{-2} \text{L/mol} \cdot \text{s}$ 。如果起始时投料量为每 100ml 溶液中含 20gMMA 和 0.1gBPO。试求：

① 单体转化率达 10% 的聚合时间

② 反应初期产物的 X_n 。(60°C MMA 聚合，15% 为偶合终止，85% 为歧化终止。 $F=1$, $C_m=1.8 \times 10^{-5}$, $CI=0.02$)

2、以萘锂为引发剂、THF 为溶剂合成线型 PS，单体浓度为 10% (gSt/ml 聚合液)。聚合液总体积为 1040ml，萘锂溶液的浓度为 0.5mol/L ， $C\%=100\%$ ， $M_n=10\ 000$ 。

① 写出聚合反应式

② 需加入多少 gSt 和多少毫升的萘锂溶液。

高分子化学期末试题

一、填空题 (35 分)

- 1、根据主链结构，可将聚合物大致分为-----、-----、-----、-----四类。
- 2、从聚合反应机理看，聚苯乙烯的合成属-----聚合，尼龙-66 的合成属-----聚合，此外还有聚加成反应和开环聚合，前者例如-----，后者例如-----。
- 3、自由基聚合的特征是-----、-----、-----；阴离子聚合的特征是-----、-----、-----；阳离子聚合的特征是-----、-----、-----、-----。
- 4、聚异戊二烯可能存在的立构规整性聚合物有 (写名称) -----、-----、-----、-----、-----、-----。
- 5、对 Ziegler-Natta 催化剂而言，第一代典型的 Ziegler 催化剂组成为-----，属-----相催化剂，而典型的 Natta 催化剂组成为-----，属-----相催化剂；第二代催化剂是-----；第三代催化剂是-----；近年发展较快的是-----。
- 6、单体的相对活性习惯上用-----判定，自由基的相对活性习惯上用-----判定。在用 Q、e 值判断共聚行为时，Q 值代表-----，e 值代表-----；若两单体的 Q、e 值均接近，则趋向于-----共聚；若 Q 值相差大，则-----；若 e 值相差大，则-----。Q-e 方程的主要不足是-----。
- 7、从热力学角度看，三、四元环状单体聚合的主要推动力是-----，而十二元以上环状单体的聚合能力比环烷烃的聚合能力----- (大或小)；从动力学角度看，杂环单体的聚合能力比环烷烃的聚合能力----- (大或小)。
- 8、共聚的定义是-----。
- 9、某对单体共聚， $r_1=0.3$ ， $r_2=0.07$ ，该共聚属-----共聚。若起始 $f_1^0=0.5$ ，所形成的共聚物的瞬间组成为 F_1^0 ，反应到 t 时刻，单体组成为 f_1 ，共聚物瞬间组成为 F_1 ，则 f_1 ----- f_1^0 (大于或小于)， F_1 ----- F_1^0 (大于或小于)。
- 10、用动力学推导共聚组成方程时做了五个假定，它们是-----、-----、-----、-----、-----。
- 11、教学实验中苯乙烯-马来酸酐共聚属-----共聚，采用了-----聚合方法，所用工业

酒精的作用是-----。

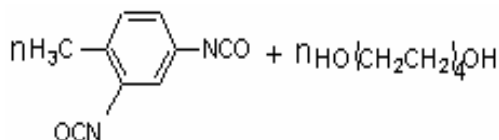
12、按热力学特征，缩聚反应可分为-----和-----两大类，而按参加反应的单体可分为-----、-----、-----三大类。

13、线型缩聚的主要实施方法有-----、-----、-----、-----。

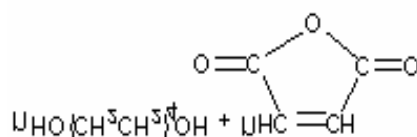
14、体型缩聚的预聚物可分为-----和-----两类，属于前者的例子有-----和-----，属于后者的例子有-----和-----。

二、合成下列产物（10分）

1、



2、



3、EPR

4、PET

5、维尼纶（以 VAc 为原料）

6、苯乙烯阳离子交换树脂（从单体开始合成）

三、简答题（30分）

- 1、比较配位聚合与定向聚合。
- 2、几率效应与邻位基团效应。
- 3、在共聚反应中，如要得到组成均匀的共聚物，一般可采用什么方法？
- 4、自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合、线型缩聚中影响聚合度的主要因素是什么？
- 5、由单体、反应产物几方面比较线型缩聚和体型缩聚。
- 6、聚合物的化学反应习惯上分为哪三类，每类举两个例子。

四、计算题（25分）

1、苯乙烯（M1）—丙烯酸甲酯（M2）60℃在苯中用 BPO 为引发剂进行自由基聚合。已知 M1 和 M2 的均聚链增长反应速率常数分别为 176L/mol·s 和 2090L/mol·s；M1 自由基和 M2 聚合和 M2 自由基与 M1 聚合的速率常数分别为 235L/mol·s 和 10450 L/mol·s； $f_1^0=0.8$ 。

- ① 聚合初期共聚物组成，并画出共聚组成曲线。
- ② 如体系中 BPO 用量增加一倍，聚合初期共聚组成有何变化。
- ③ 如体系中假如少量的正丁硫醇，定性分析聚合初期共聚组成有何变化。
- ④ 如改用丁基锂为引发剂，定性分析聚合初期共聚组成有何变化。
- ⑤ 如改用 $\text{BF}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为引发剂，定性分析聚合初期共聚组成有何变化。

2、用 1122 克 1010 盐合成尼龙 1010（K=365）

- ① 制成 1010 盐的目的是什么？
- ② 如封闭体系，聚合度最大可达多少？
- ③ 如开放体系，要得到 $\bar{X}_n=200$ 的聚合物，体系中水应控制在多少？
- ④ 如开放体系，体系中加入 8.08 克癸二酸，当 $P=1$ 时，所得聚合物的聚合度是多少？

3、邻苯二甲酸酐（M1）与丙三醇（M2）缩聚

- ① M1：M2（摩尔比）=1.50：0.98
- ② M1：M2（摩尔比）=2.0：2.1
- ③ M1：M2（摩尔比）=3.0：2.0

判断上述三种体系能否交联。若可以交联，计算凝胶点。

高分子化学期中考试

班级

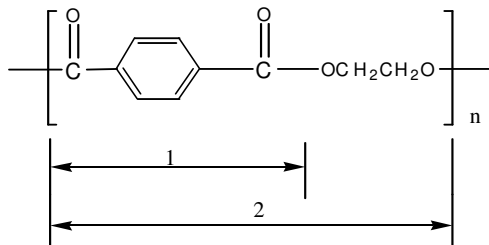
姓名

学号

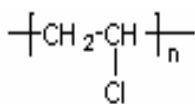
成绩

一. 填空: (30 分)

1. 该聚合物的名称是-----, 聚合物链中 1 为-----



2 为-----或-----。n 称为-----, 记作-----。



2. 聚合物命名方法不同, 叫做

-----、-----、-----。

3. 从聚合热力学分析, 异丁烯的聚合热比乙烯的聚合热----- (高或低), 原因是-----; 苯乙烯的聚合热比乙烯的聚合热----- (高或低), 原因是-----。

4. 自由基聚合的基元反应包括-----、-----、-----、-----基元反应, 推导自由基聚合反应微分方程式, 用了三个基本假定, 分别是-----、-----、-----, 如果 R_p 对 $[I]$ 的反应级数为 0.8, 说明-----, 如果 R_p 对 $[M]$ 的反应级数为 1.5, 表明-----。

5. 衡量自由基聚合引发剂的活性可用-----、-----、-----、-----为标准, 通常引发剂的引发效率 f 小于 1, 产生的原因是-----和-----。

6. 苯乙烯悬浮聚合的引发剂和分散介质分别用-----和-----; 悬浮聚合影响颗粒形态的重要因素有-----、-----。丙烯酰胺乳液聚合的引发剂和分散介质分别可以用-----和-----; 乳液聚合可以同时提高-----和-----, 方法是-----。

7. 下列单体进行自由基聚合时, 其主要终止方式为苯乙烯-----, 醋酸乙烯-----, 氯乙烯-----, MMA-----。

8. 在离子聚合中, 活性中心离子旁存在着-----, 它们之间可以是-----、-----、-----、-----四种结合形式, 并处于平衡中, 这种平衡移动主要受-----、-----影响。

9. 采用阴离子活性聚合分步加料制备 MMA-St 嵌段聚合物, 其加料次序为先加-----, 后加-----。

10. P B 可能存在的立构规整性聚合物 (写名称) -----、-----、-----、-----。

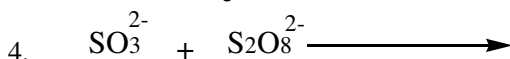
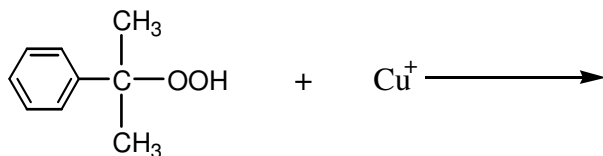
11. 比较典型的 Ziegler-Natta 催化剂有二组分，如-----；三组分的，在二组分基础上加入如-----；载体型的，如以-----为载体；近来研究发展快的是-----。

二、完成下列反应和聚合物合成反应（20分）

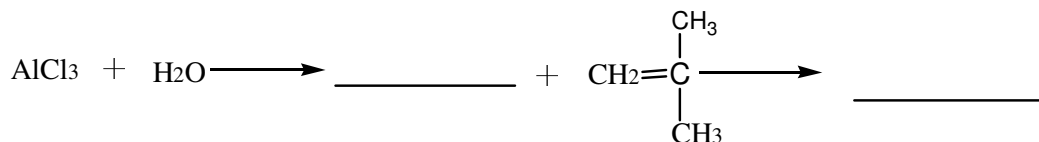
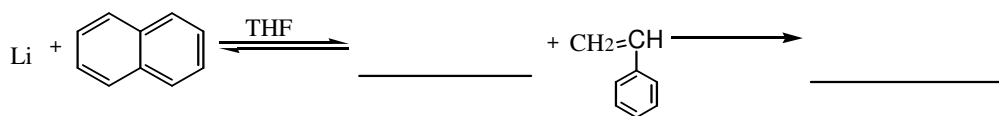
1. AIBN 分解反应

2. BPO 分解反应

3.



5.



6. IIR

7. SBS

8. SBR

9. 尼龙-10,10

三、简答题（35分）

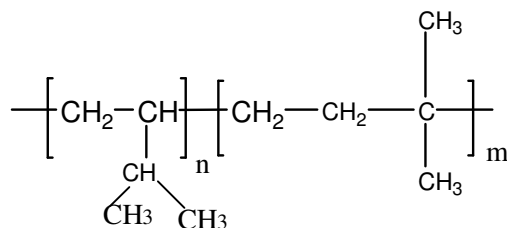
- 以 PMMA 和 PET 为例，简述 Carothers 和 Flory 对聚合反应的分类和依据。
- 以 MMA 和 VC 自由基聚合为例简述自动加速产生的原因。
- 从机理和工艺等方面描述如何实现阴离子活性聚合。
- 阳离子法合成聚异丁烯，为什么要采用低温反应。
- 丙烯采用自由基、阴离子和阳离子聚合时为什么得不到高聚物？为什么采用 Ziegler-Natta 催化剂制备的全同 PP 的聚合反应即叫定向聚合又叫配位聚合？

6. 选做题（任选一题，5分）

a 从反应机理上简述自由基、阳离子聚合、阴离子聚合控制 R_p 和 X_n 的主要手段。

b 用 Lewis 酸引发 3-甲基-1-丁烯聚合，发现：

① 产物结构为



② 随 $T_{\text{反}}$ 上升，m 比例下降。

请用学过的知识对已上试验现象给以解释。

四.计算题

1. 已知 BPO 在 60°C 的 $t_{1/2}=48$ 小时, MMA 60°C 的 $K_p^2/K_t=1.0 \times 10^{-2} \text{L/mol.s}$, 如果起始投料为每 100ml 溶液中含有 20gMMA 和 0.1g 的 BPO 试求:
 - ① ① 单体转化率达 10% 的反应时间;
 - ② ② 反应初期产物的 X_n (60°C MMA 聚合, 15% 为偶合终止, 85% 为歧化终止, $f=1.0$ $C_m=1.8 \times 10^{-5}$, $C_t=0.02$)
2. 以萘锂为引发剂, THF 为溶剂合成线型 PS, 单体的浓度为 10% (gSt/ml 聚合液), 聚合液总体积为 1040ml, 萘锂的 THF 溶液浓度为 0.5mol/L. 当 $C\%=100\%$ 时, PS 的 M_n 为 10 万, 求引发剂的用量.

高分子化学期末试题

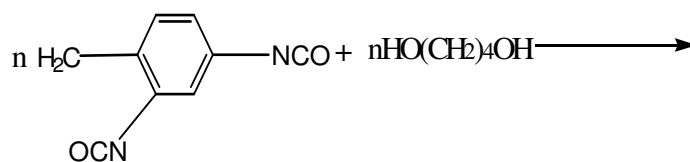
一、 填空题

- 1、 Lewis 酸通常作为-----型聚合的引发剂, Lewis 碱可作为-----型聚合的引发剂。二组份 Ziegler-Natta 催化剂是由-----组成的主催化剂和由-----组成的共催化剂组成。
- 2、 自由基聚合的特征是-----、-----、-----; 阴离子聚合的特征是-----、-----、-----; 阳离子聚合的特征是-----、-----、-----。
- 3、 引发剂引发自由基聚合初期的聚合速率方程是-----。欲提高自由基聚合的聚合物的分子量, 可采用----- (提高或降低) 聚合温度、----- (提高或降低) 引发剂浓度的方法。
- 4、 用动力学方程推倒自由基二元共聚组成方程时做了 5 个假定。它们是-----、-----、-----、-----、-----。
- 5、 单体的相对活性习惯上用-----判定, 自由基的相对活性用-----判定。在用 Q 、 e 值判断共聚行为时, Q 值代表-----, e 值代表-----; 若两单体的 Q 、 e 值均接近, 则趋向于-----共聚; 若 Q 值相差大, 则-----; 若 e 值相差大, 则-----。 Q - e 方程的最大不足是-----。
- 6、 从竞聚率看, 理想共聚的典型特征为-----。某对单体共聚, $r_1=0.3$, $r_2=0.1$, 该共聚属-----共聚, 画出共聚组成曲线-----; 若起始 $f_1^0=0.5$, 所形成的共聚物的瞬间组成为 F_1^0 , 反应到 t 时刻, 单体组成为 f_1 , 共聚物瞬间组成为 F_1 , 则 f_1 ----- f_1^0 (大于或小于), F_1 ----- F_1^0 (大于或小于)。
- 7、 从热力学角度看, 三、四元环状单体聚合的主要推动力是-----, 而十二元以上环状单体的聚合能力比环烷烃的聚合能力----- (大或小); 从动力学角度看, 杂环单体的聚合能力比环烷烃的聚合能力----- (大或小)。
- 8、 线形缩聚的主要实施方法有-----、-----、-----、-----四种方法, 其中-----聚合方法必须采用高活性单体。
- 9、 按参加反应的单体种类, 可将逐步聚合分成-----、-----和-----; 按反应热力学特征可将逐步聚合分成-----和-----。
- 10、 体型缩聚的预聚物可分为-----和-----两类, 属于前者的例子有-----和-----, 属于后者的例子有-----和-----。
- 11、 顺丁橡胶采用-----交联, 二元乙丙橡胶采用-----交联。PMMA 热降解的主要产物是, PVC 受热时发生-----。
- 12、 邻苯二甲酸酐与甘油按下列分子摩尔比例反应, 用 Carothers 方法计算凝胶点。
①邻苯二甲酸酐: 甘油=3.00: 2.00 ②邻苯二甲酸酐: 甘油=3.00: 1.96。

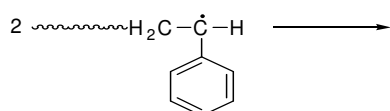
二、 完成下列反应式和合成聚合物的反应式

- 1、 聚丙烯酰胺的合成
- 2、 IIR 的合成

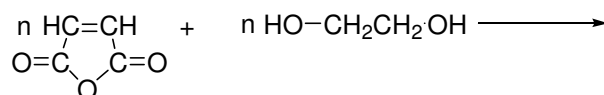
- 3、聚甲醛的合成
- 4、PET 的合成
- 5、HIPS 的合成
- 6、苯乙烯阳离子交换树脂的合成
- 7、维尼纶的合成
- 8、



9、



10、



三、简答题（任选 5 题，只计 5 题得分）

- 1、在共聚反应中，要得到组成均匀的共聚物，可采用什么方法。
- 2、从单体、产物结构、对反应的控制几方面比较线形缩聚和体型缩聚。
- 3、分析影响大分子反应的主要因素。
- 4、自由基聚合、阴离子活性聚合、线形缩聚中控制聚合度的主要手段。
- 5、根据聚合度和基团的变化，聚合物的化学反应可分为哪几类，每类个举 2 个例子。
- 6、以 St、Bd 为原料，合成 5 种聚合物，写出反应机理及聚合物的主要性能。
- 7、下列单体能按哪些机理进行聚合。
 甲基丙烯酸甲酯 乙烯 烷基乙烯基醚 四氢呋喃 ω-氨基酸 甲醛
 2,6-二甲酚

四、计算题（20 分）

- 1、丙烯腈 (AN)-丙烯酸甲酯 (MA) 在 50℃ 下共聚，其竞聚率分别是 $r_1=0.25$, $r_2=1.54$ 。若起始原料配比中，AN: MA=94: 6 (摩尔比)，问：
 - ① 此时生成的共聚物中 AN 与 MA 的摩尔比和 F1 各是多少？
 - ② 粗略画出共聚物组成曲线图，该共聚为何种共聚类型？
- 2、由己二胺和己二酸合成聚酰胺 (K=365)。
 - ① 如果己二胺和己二酸等 mol 反应，估算封闭体系的 X_n 最大可达多少？
 - ② 如果己二胺和己二酸等 mol (己二胺和己二酸均为 2mol) 反应，要达到 $X_n=100$ 的聚合物，体系中水应控制在多少？
 - ③ 如果己二胺和己二酸非等 mol 反应，要求当反应程度为 0.995 时分子量 (M_n) 控制为 16000，试计算两单体的当量系数 r 和过量分率 q 。