

武汉理工大学 2003 年研究生入学考试试题

课程 高分子化学

(共 2 页, 共 5 题, 答题不必抄题, 注明题目序号)

一. 填空题 (40 分)

1. 3,3'-二(氯亚甲基)丁氧环醚的阳离子聚合增长活性种是_____, 三聚甲醛的阳离子开环聚合的增长活性种为_____。
2. 一般情况下, 醋酸乙烯可聚合得较高分子量的聚合物, 而醋酸烯丙基自由基聚合产物聚合度不高, 是_____的结果。
3. 在苯乙烯单体中加入少量乙醇进行聚合时, 聚苯乙烯的分子量比一般本体聚合要_____, 是因为_____; 而乙醇加至一定程度后, 分子量比相应条件下聚合所得的要_____, 是因为_____的结果。
4. 离子聚合反应中不会出现自动加速现象, 是因为_____。
5. 以丁基锂作引发剂, 分别以 (1) 硝基甲烷和 (2) 四氢呋喃为溶剂, 在相同条件下使异戊二烯聚合, 聚合速率大小比较_____。
6. 以乙二醇二甲醚为溶剂时, 分别以 RLi 、 RNa 、 RK 作引发剂, 则引发苯乙烯聚合的速率顺序为_____; 若溶剂改为环己烷, 引发苯乙烯聚合的速率顺序为_____。
7. 离子聚合时, 一般多采用改变_____和_____的方法来控制聚合反应速度。
8. 利用_____可以制备带有特殊官能团的遥爪聚合物, 当体系加_____, 可以形成带有一 COOH 端基的聚合物。
9. 聚合速率与引发剂浓度的 $1/2$ 次方成正比是_____的结果, 若_____, 则聚合速率与引发剂浓度成一次方关系。
10. 丙烯配位聚合常用引发剂的主要组成为_____和_____。
11. PMMA、PE、PVC 三种聚合物进行热降解反应, 分别采用_____, _____和_____方式进行。
12. 在氯乙烯聚合过程中, _____是主要的终止方式, PVC 的分子量取决于_____。

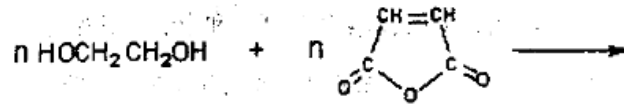
13. Ziegler-Natta 引发剂体系中的主引发剂是_____, 共引发剂是_____。
14. 己内酰胺开环聚合的活性中心是_____, 聚合反应速率是由_____决定。
15. 涤纶的学名是_____, 有机玻璃的学名是_____, “合成天然橡胶”是_____。
16. 体型缩聚预聚物可分为_____和_____两大类。
17. 自由基共聚中, 两单体共聚行为有恒比点的条件为_____。
18. 影响线形缩聚物聚合度的主要因素为_____和_____, 控制分子量的方法为_____。
19. 自由基聚合动力学方程推导的三个基本假设是_____, _____和_____。

二. 判断下列各题, 若错, 则改正。(16 分)

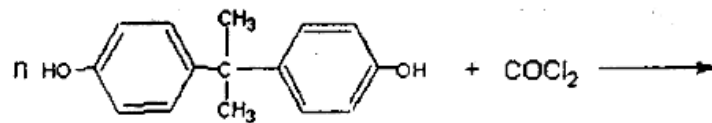
1. 丙烯腈和偏二氯乙烯在 60°C 下共聚, $r_1=0.91$, $r_2=0.37$ 聚合过程中, 随转化率的提高, F_1 和 f_1 将随之不断减少。()
2. 两单体的 $Q_1=1.00$, $e_1=-0.80$, $Q_2=0.60$, $e_2=1.20$ 。由此可知两单体的共轭稳定性是单体 1 大于单体 2, 因此两单体的活性是单体 1 大于单体 2, 它们均聚时的 K_p 是单体 1 大于单体 2。()
3. 根据自由基聚合速率方程式, $R_p \propto [I]^{1/2}[M]$, 在聚合过程中 $[I]$ 和 $[M]$ 总是不断降低的, 因此聚合速率也随着下降。()
4. 用烷基锂作引发剂, 可使四氢呋喃进行阳离子聚合。()
5. 温度对某自由基聚合体系的反应速率和分子量的影响较小是聚合热小的缘故。()
6. 自由基歧化终止时重均聚合度和数均聚合度的比值为 2, 而双基偶合终止时为 1.5, 说明偶合终止时分子量分布更均匀些。()
7. 采用种子乳液聚合时, 为了维持胶乳的稳定性, 须另加一些乳化剂, 其用量在临界胶束浓度以上。()
8. 200 克环氧值为 0.2 的环氧树脂, 其摩尔数为 0.2mol 。()

三. 完成下列反应式 (18 分)

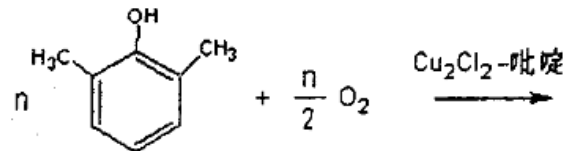
1.



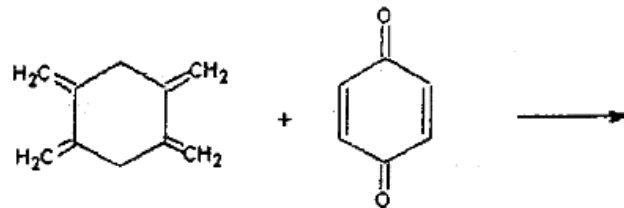
2.



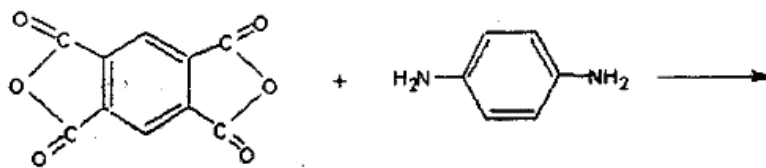
3.



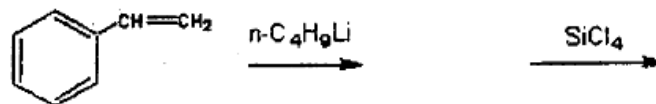
4.



5.

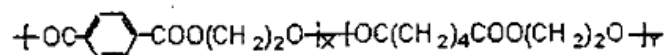


6.



四. 问答题 (46 分)

1. 简要叙述嵌段 ABS 树脂以及下面嵌段聚合物的合成过程



2. 悬浮聚合法生产 PVC 时, 为什么常采用高活性和中活性引发剂并用的引发体系。
3. 醋酸乙烯酯聚合中加入很少量的苯乙烯, 聚合速率就大大降低, 试解释这一现象。
4. 典型乳液聚合的特点是反应速度快, 反应产物分子量高。在大多数本体聚合中又常会出现反应速率变快分子量增大的现象。试分析造成上述现象的原因并比较其异同。
5. 对下列引发剂和单体匹配, 并写出单体 (3) 的引发反应式。
 引发剂: (1) $(C_6H_5CO_2)_2$ (2) $(CH_3)_2COOH + Fe^{2+}$ (3) Na—萘
 (4) $BF_3 + H_2O$ (5) $n-C_4H_9Li$ (6) $\alpha-TiCl_3/AlEt_2Cl$
 单体: (1) $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ (2) $CH_2=CHC_6H_5$ (3) $CH_2=C(CN)_2$
 (4) $CH_2=C(CH_3)_2$ (5) $CH_2=CHCl$ (6) $CH_2=CH-CH_3$
6. 丙烯、异丁烯等单体聚合时不能得到高聚合度的聚合物, 而甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯腈却可以, 为什么?
7. 不饱和聚酯树脂的主要原料是邻苯二甲酸酐、乙二醇和马来酸酐? 分别说明其作用和比例调整的原则, 若用苯乙烯在室温下固化, 应选用何种引发体系?
8. 比较下列几对单体的共聚能力, 并说明理由。
 1) 丁二烯—苯乙烯 2) 苯乙烯—马来酸酐 3) 苯乙烯—氯乙烯
 4) 氯乙烯—乙酸乙烯酯 5) 乙酸乙烯酯—丁二烯

五、计算题 (30 分)

1. 以过氧化特丁基作引发剂, 在 $60^\circ C$ 下研究苯乙烯聚合。苯乙烯溶液浓度 $(1.0 mol/L)$, 过氧化物 $(0.01 mol/L)$, 引发和聚合的初速分别为 4.0×10^{-11} 和 $1.5 \times 10^{-7} mol/Ls$, 试计算 k_d , 初期聚合度和初期动力学链长, 计算时采用下列数据和条件:
 $C_M = 8.0 \times 10^{-5}$, $C_I = 3.2 \times 10^{-4}$, $C_S = 2.3 \times 10^{-6}$, $60^\circ C$ 下苯乙烯密度为 $0.887 g/ml$, $60^\circ C$ 下苯的密度为 $0.839 g/ml$, 设苯乙烯—苯体系为理想溶液。
2. 计算下列体系的凝胶点, 求出各个体系在反应程度 $P=0.90$ 时的聚合度。
 1) $1 mol$ 的邻苯二甲酸和等摩尔甘油, 另加 $0.2 mol$ 顺丁烯二酸酐;
 2) 顺丁烯二酸酐与等物质的量的甘油缩聚;
 3) 等摩尔 ($1 mol$) 的对苯二甲酰氯和双酚 A 缩聚, 外加 $0.01 mol$ 乙二醇。