

## 武汉理工大学

### 武汉理工大学 2006 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、不同的聚合物达到高强度所要求的聚合度不同。要达到相同的强度, 带极性官能团的聚合物的聚合度往往要\_\_\_\_\_非极性聚合物的要求。(1 分)

2、合成高分子的分子量有\_\_\_\_\_, 是一个分子量各不相同的许多分子的\_\_\_\_\_。(2 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、低密度聚乙烯 (LDPE, 高压自由基聚合合成) 含有大量的长、短支链结构, 这是聚合过程中链自由基向\_\_\_\_\_转移的结果。(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、乳液聚合中成核是指形成聚合物乳胶粒的过程。成核机理一般有两种: \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。(2 分)

7、逐步聚合方法目前主要有: \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。(3 分)

8、目前能够作为阳离子聚合大规模工业化单体原料的  $\alpha$ -烯烃只有\_\_\_\_\_。(1 分)

9、在阴离子活性聚合末期, 加入链转移剂\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_ (任填三种) 等可使活性聚合物终止。有目的加入\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ (任填两种) 等可获得指定端基聚合物。(5 分)

10、苯乙烯在 THF 中聚合, 得到的聚合物分子量分布指数为 1.06~1.12, 该聚合反应应是按\_\_\_\_\_机理发生的。(1 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、丁基锂浓度低时，或在极性溶剂 THF 中，基本\_\_\_\_\_。浓度高时，在芳香烃中引发苯乙烯，发现： $R_p \propto [PsLi]^2$ ，因此认为，活性链  $PsLi$  在这些非极性溶剂中缔合成\_\_\_\_\_。(2分)

13、配位聚合是指烯类单体的\_\_\_\_\_首先在过渡金属引发剂活性中心上进行\_\_\_\_\_，随后单体分子相继插入\_\_\_\_\_中进行链增长的过程。(3分)

14、一种等量 R 和 S 的外消旋单体，聚合后得到也是等量\_\_\_\_\_聚合物的混合物，\_\_\_\_\_旋光活性。(2分)

15、一种 2-2 官能度体系的缩聚反应，单体间双双反应很快全部变成二聚体，就单体转化率而言，转化率达\_\_\_\_\_；而官能团的反应程度仅为\_\_\_\_\_。(2分)

16、橡胶硫化就是使具有弹性的线型橡胶分子生成\_\_\_\_\_的过程，因用硫或硫化物作用，故硫化和\_\_\_\_\_是同义语。(2分)

## 二、选择题：(15分)

1、等物质的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、下列聚合物中最易发生解聚反应的是( ) (3分)

a. PE; b. PP; c. PS; d. PMMA

3、能够与聚合物链阳离子作用的终止剂是( ) (3分)

a.  $CO_2$ ; b.  $O_2$ ; c. DPPH; d. 苯醌;

4、 $\omega$ -羟基十一酸缩聚物的平衡常数为 4，欲使平均聚合度大于 100，体系中小分子水的浓度(mol/L) 应小于( ) (3分)

a.  $4 \times 10^{-4}$ ; b.  $4 \times 10^{-2}$ ; c.  $2 \times 10^{-4}$ ; d.  $2 \times 10^{-2}$

5、聚酰胺反应的平衡常数为 400，在密闭体系最终能够达到的反应程度为( ) (3分)

a. 0.94; b. 0.95; c. 0.96; d. 0.97

### 三、名词解释：(30 分)

- 1、扩链与硫化 (6 分);
- 2、解聚与无规断链 (6 分);
- 3、理想共聚与理想恒比共聚 (6 分);
- 4、平均官能度与摩尔系数 (6 分);
- 5、一级插入与二级插入 (6 分);

### 四、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)     |
| C. $n=2$ (二级)    | (3) 直接光引发;          |
|                  | (4) 光敏剂间接光引发。(10 分) |

2、请简述自由基聚合中链转移反应可能的几种形式, 及各种形式的链转移反应对聚合速率及聚合度的影响。(10 分)

3、苯乙烯 ( $M_1$ ) 与丁二烯 ( $M_2$ ) 在一定条件下进行自由基共聚时, 其  $r_1=0.64$ ,  $r_2=1.38$ , 且已知  $k_{11}$ ,  $k_{22}$  分别为  $56 \text{ L/mol}\cdot\text{S}$  和  $28 \text{ L/mol}\cdot\text{S}$ , 请比较两种单体和链自由基的活性, 并说明理由。(10 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? (10 分)

### 五、计算题 (30 分)

1、含 40g 苯乙烯与 60g 苯的溶液在  $80^\circ\text{C}$  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。(10 分)

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

2、已知 BPO 在 60℃ 的半衰期为 48 小时，MMA 在 60℃ 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：(10 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、生产尼龙-66，想获得  $M_n = 13500$  的产品，采用己二酸过量的办法，若使反应程度  $P = 0.994$ ，试求己二胺和己二酸的配料比。(10 分)

