

武汉理工大学

武汉理工大学 2009 年研究生入学考试试题

课程代码 835 课程 高分子化学

(共 5 页, 共 5 大题、39 小题, 答题时不必抄题, 标明题目序号)

一、填空题: (每空 1 分, 共 25 分)

- 1、1930 年 _____ 首次提出: 高分子是由大量原子按一定顺序连接成的长链形分子。(1 分)
- 2、高分子的熔体粘度(决定加工性能)主要取决于 _____ (数均、重均) 分子量, 与 _____ (数均、重均) 分子量关系较小。(2 分)
- 3、1, 1-二苯乙烯, 由于 _____ 而不易聚合。(1 分)
- 4、甲基丙烯酸甲酯在 75℃作自由基聚合, 聚合初期, 链自由基终止以 _____ 为主; 苯乙烯在 50℃作自由基聚合, 聚合初期, 链自由基终止以 _____ 为主。(2 分)
- 5、自由基聚合中, 链自由基向引发剂转移, 会使分子量 _____ (升高、下降、基本不变); 消耗引发剂, 引发剂效率 _____ (升高、下降、基本不变); 聚合速率 _____ (升高、下降、基本不变)。(3 分)
- 6、膨胀计法是利用聚合物密度比单体 _____ (大、小) 的现象, 通过测定聚合时的体积 _____ (膨胀、收缩) 来确定转化率。(2 分)
- 7、顺丁烯二酸酐和 1,2-二苯基乙烯自由基共聚合, 最可能得到 _____ (无规、接枝、交替、嵌段) 共聚物。共聚物中两种结构单元的组成比为 _____ (2 分)
- 8、_____ 是唯一且只能阳离子聚合的 α -烯烃。(1 分)
- 9、阳离子聚合的引发剂是缺电子物种, 属亲电试剂, 有 _____, _____, 稳定的有机阳离子盐类等几类。(2 分)
- 10、BuLi/THF, PhLi/NH₃ 体系引发苯乙烯等非极性单体聚合, 在无杂质的聚合条件下, 可得到稳定的 _____。(1 分)
- 11、茂金属 (Metallocene) 是含有环茂二烯 (Cp) 或取代环茂二烯配体的金属有机化合物的通称。在配位聚合中, 茂金属常用作 _____ (均相、异相) 催化剂。(1 分)

12、在缩聚或逐步聚合反应中，用_____不能准确的反映聚合的进度，而需改用_____来描述反应的深度。(2分)

13、光气直接法制碳酸酯是将双酚 A 钠盐的_____（水溶液、有机溶液）与_____的有机溶液混合进行_____而成。(3分)

14、聚合物在使用过程中，受空气、光等大气条件物理—化学因素综合的影响，引起不希望的化学变化，使性能变坏，这过程称做_____。(1分)

15、PVC 与 Zn 粉共热脱氯，最高只能达到 86.5%，这是由于高分子链上的相邻基团进行无规成对反应时，最高转化率受到_____的限制造成的。(1分)

二、选择题：(每题 2 分，共 26 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为：

- A. 反应时间
- B. 引发剂浓度
- C. 反应温度
- D. 单体浓度

2、Q、e 值相近的单体倾向于：

- A、理想共聚
- B、交替共聚
- C、无规共聚
- D、嵌段共聚

3、苯乙烯自由基溶液聚合时的溶剂不宜选择：

- A、四氯化碳
- B、苯
- C、甲苯
- D、乙苯

4、不易与马来酸酐发生交替共聚反应的单体是：

- A、1, 2-二苯乙烯
- B、苯乙烯
- C、乙烯基丁基醚
- D、丙烯腈

5、欲在 25℃下进行苯乙烯本体聚合反应，引发剂应选择：

- A、BPO
- B、AIBN
- C、BPO+二甲基苯胺
- D、过氧化物+FeSO₄

6、乳液聚合恒速阶段结束的标志是：

- A、单体液滴全部消失
- B、体系粘度恒定
- C、胶束全部消失
- D、引发剂消耗掉一半

7、要求合成苯乙烯(S)与丁二烯(B)的SBS型三嵌段共聚物，且分子量分布具有单分散性，以下最适宜的引发体系为：

- A、 $\text{RCH}_2\text{OH} + \text{Ce}^{4+}$ B、 $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$
C、 $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ D、萘+Na

8、某聚合体系用 $C_s=19$ 的链转移剂调节分子量，一次投料。则生成的聚合物分子量的变化现象是：

- A、聚合初期小，聚合后期大 B、聚合初期大，聚合后期小
C、整个聚合过程中一样大小 D、先小后大，最后又变小

9、异丁烯和少量异戊二烯以 $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 为引发体系在 CH_2Cl_2 中反应其聚合机理是：

- A、自由基连锁聚合 B、阳离子连锁聚合
C、阴离子连锁聚合 D、聚加层逐步聚合

10、一对单体共聚时， $r_1=0.5$, $r_2=0.8$, 其共聚行为是：

- A、理想共聚 B、交替共聚
C、有恒比点的非理想共聚 D、无恒比点的非理想共聚

11、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和最大聚合度分别为：

- A、0.90 和 10 B、0.50 和 2
C、0.75 和 4 D、0.667 和 3

12、苯酚和甲醛进行缩聚反应。当酚：醛=5:6(摩尔比)时，在碱催化下随反应进行(1)，当酚：醛=7:6(摩尔比)，以酸作催化剂，反应进行过程中体系(2)。

- A、(1) 可能发生凝胶化 (2) 不可能发生凝胶化
B、(1) 不可能发生凝胶化 (2) 不可能发生凝胶化
C、(1) 可能发生凝胶化 (2) 可能发生凝胶化
D、(1) 不可能发生凝胶化 (2) 可能发生凝胶化

13、欲使 1000g 环氧树脂(环氧值为 0.2) 固化，需要己二胺的量为：

- A. 2mol B. 1mol
C. 0.5mol D. 0.25mol

三、名词解释：（每题 6 分，共 30 分）

- 1、共价键的均裂与异裂（6 分）；
- 2、诱导效应与共轭效应（6 分）；
- 3、胶束成核与均相成核（6 分）；
- 4、活性聚合与化学计量聚合（6 分）；
- 5、线形缩聚与体形缩聚（6 分）；

四、简答题（每题 10 分，共 30 分）

1、苯乙烯 M_1 和醋酸乙烯酯 M_2 两单体不易共聚，试从多方面说明原因。已知：
 $r_1=55$, $r_2=0.02$, $Q_1=1.0$, $Q_2=0.026$, $e_1=-0.8$, $e_2=-0.22$ 。（10 分）

2、简述自由基热引发聚合和光引发聚合的优缺点，并各举一在工业上应用的实例。（10 分）

3、影响阳离子聚合的主要因素有哪些？这些因素的变化，对阳离子聚合会产生怎样的影响，原因是什么？（10 分）

五、计算题（每题 13 分，共 39 分）

1、用邻苯二甲酸、乙二醇与甘油制备醇酸树脂，三种单体的摩尔比分别为 1:0.4:0.4，计算该体系的平均官能度，随反应的进行会产生凝胶吗？如出现凝胶，分别以 Carothers 方程和统计法计算凝胶点。（13 分）

2、醋酸乙烯以 AIBN 为引发剂在 60℃进行本体聚合，其动力学参数如下：

$$kd=1.16\times10^{-5}/\text{s}, \quad kp=3700 \text{ L/mol}\cdot\text{s}, \quad kt=7.4\times10^7 \text{ L/mol}\cdot\text{s}, \quad [M]=10.86 \text{ mol/L}, \\ [I]=0.206\times10^{-3} \text{ mol/L}, \quad C_M=1.91\times10^{-4}.$$

试求：当偶合终止占动力学终止的 90% 时，所得聚醋酸乙烯的数均聚合度？（13 分）

3、根据文献报道一定浓度的氨基庚酸在间—甲酚溶液中经缩聚生成聚酰胺的反应为二级反应。其反应速率常数如下：

T (°C)	150	187
K (kg / (mol·min))	1.0×10^{-8}	2.74×10^{-2}

- (1)写出单体缩聚成分子量为 12718g/mol 的聚酰胺的化学平衡方程式；
- (2)计算该反应的活化能；
- (3)欲得数均分子量为 $4.24 \times 10^3\text{g/mol}$ 的聚酰胺，其反应程度需多大？欲得重均分子量为 $2.22 \times 10^4\text{g/mol}$ 的聚酰胺，反应程度又需多大？(13分)

