

东华大学高分子化学考研题库

一、名词解释

1. 活性聚合物; 2. 自动加速现象 3. 凝胶点 4. 临位集团效应 5. 配位阴离子聚合 6. 种子聚合 7. 死端聚合 8. 异构化聚合 9. 立构选择聚合 10. 树脂 11. 动力学链长 12. 竞聚率 13. 遥爪聚合物 14. 高分子材料 15. 诱导分解 16. 熔融缩聚 17. 反应程度 18. 配位聚合 19. 竞聚率 20. 引发剂效率 21. 自由基寿命

二、解释下列名词

1. 反应程度和转化率 2. 平均官能度和当量系数 3. 动力学链长和数均聚合度 4. 何谓竞聚率? 它有何物理意义? 5. 凝胶和凝胶点

三、写出下列反应

1. DPPH 与链自由基的阻聚反应, 并标明反应前后的颜色变化。
2. 萘钠在 THF 中对苯乙烯的引发反应, 并标明不同阶段产物的颜色变化。
3. 由“白球”制备强碱型阴离子交换树脂的反应。
4. 尼龙 1010 的聚合反应
5. 过硫酸盐与亚硫酸盐的反应
6. 阴离子活性链与四氯化硅的反应
7. 乙烯在二氧化硫存在下的氯化反应

四、写出合成下列高聚物一般常用的单体及由单体生成聚合物的反应式, 指出反应所属的类型

1. 尼龙-610 2. PMMA 3. PVC 4. 聚异丁烯 5. 涤纶树脂 6. 环氧树脂(双酚 A 型) 7. 氯化铁对自由基的阻聚反应 8. 阴离子活性链与二氧化碳加成后终止反应 9. 聚乙烯醇缩丁醛反应

五、写出下列单体形成聚合物的反应式, 指出形成聚合物的重复单元的化学结构

1. 甲基丙烯酸甲酯 2. 双酚 A + 环氧氯丙烷 3. 己二胺 + 己二酸 4. 氯乙烯 5. 异戊二烯

六、写出下列所写符号表示的意义

1. LLDPE 2. ABS 3. SBS 4. PTFE 5. ABVN 6. IIP

七、写出下列聚合物的结构和单体结构

1. 聚丙烯 2. 聚苯乙烯 3. 聚氯乙烯 4. 有机玻璃 5. 尼龙 6 6. 尼龙 66 7. 涤纶 8. 天然橡胶

八、选择答案

1. 下列单体聚合时聚合热最大的是 (a) 四氟乙烯; (b) 丙烯; (c) 甲基丙烯酸甲酯; (d) 丙烯酸甲酯
2. 下列聚合物热解时单体收率最低的是 (a) 聚苯乙烯; (b) 聚乙烯; (c) 聚甲基丙烯酸甲酯; (d) 聚四氟乙烯
3. 乳液聚合恒速阶段开始的标志是 (a) 自由基消失; (b) 单体液滴消失; (c) 胶束消失; (d) 乳胶粒消失
4. 自由基聚合时主要以链转移方式终止的单体是 (a) 苯乙烯; (b) 甲基丙烯酸甲酯; (c) 醋酸乙烯酯; (d) 氯乙烯
5. 与苯乙烯共聚时, 交替倾向最大的是 (a) 顺丁烯二酸酐; (b) 醋酸乙烯酯; (c) 丁二烯; (d) 甲基丙烯酸甲酯
6. 甘油和等物质量的邻苯二甲酸酐缩聚, Flory 方法计算凝胶点 P_c 是 (a) 0.833; (b) 0.707; (c) 0.845; (d) 0.667
7. 合成顺式-1,4 含量 90% 以上的聚丁二烯, 引发剂用 (a) $n\text{-BuLi}$; (b) $d\text{-TiCl}_3\text{-AlR}_3$; (c) $\text{CoCl}_2\text{-AlEt}_2\text{Cl}$; (d) 萘+Na
8. THF (四氢呋喃) 开环聚合, 用的引发剂是 (a) BPO ; (b) $n\text{-BuLi}$; (c) Na; (d) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
9. 苯乙烯在不同溶剂中进行溶液聚合 C_s 最小的是 (a) 苯; (b) 乙苯; (c) 甲苯; (d) 异丙苯
10. 线型缩聚制尼龙 1010, 控制分子量的有效手段是 (a) 控制缩聚反应时间; (b) 排除小分子; (c) 制成一定酸值的尼龙盐; (d) 用乙二胺调节分子量

11. 有一聚合反, 既可被醌所阻聚, 也可被醇所阻聚, 其阻聚机理为: (a) 自由基; (b) 阳离子; (c) 阴离子; (d) 配位
12. 聚丙烯腈工业生产采用的聚合方法是: (a) 自由基; (b) 阳离子; (c) 阴离子; (d) 配位
13. 苯乙和顺丁烯二酸酐进行共聚反应, 属于何种共聚: (a) 嵌段; (b) 接枝; (c) 无规; (d) 交替
14. 制备 HDPE, 使用的引发剂是: (a) O_2 ; (b) BPO; (c) Z-N 引发剂; (d) $BF_3 \cdot H_2O$
15. 下列单体进行自由基聚合, 出现自动加速效应最早的是: (a) 丙烯腈; (b) 氯乙烯; (c) 苯乙烯; (d) 甲基丙烯酸甲酯
16. 离子活性聚合链可能有不同的形态, 其中活性最大的是 (a) $A-B^\ominus$; (b) $A^\ominus B^\ominus$; (c) $A^\ominus // B^\ominus$; (d) $A^\ominus + B^\ominus$
17. 有共轭稳定和无共轭稳定的单体和自由基之间有 4 种反应, 其中反应最慢的是: (a) $R_s^\cdot + M$; (b) $R^\cdot + M$; (c) $R_s^\cdot + M_s$; (d) $R^\cdot + M_s$
18. 在 Z-N 引发剂中, 主引发剂 $TiCl_3$ 有 4 种晶型, 其中定向能力较差的是 (a) α 型; (b) β 型; (c) γ 型; (d) δ 型
19. 下列聚合物热降解时, 单体产率最低的是 (a) PMMA; (b) PS; (c) PE; (d) PTFE
20. 通过阳离子聚合反应得到高分子量的单体是 (a) $CH_2=CHCH_3$; (b) $CH_2=CHCl$; (c) $CH_2=CHCN$; (d) $CH_2=C(CH_3)$
21. 能进行交替共聚的 r 值应该是 (a) $r_1=r_2=1$; (b) $r_1=r_2=0$; (c) $r_1>1, r_2<1$; (d) $r_1<1, r_2<1$
22. 某一聚合反应机理的特点是快引发、快增长、易转移、难终止, 它属于何种类型的聚合反应 (a) 自由基聚合; (b) 阴离子聚合; (c) 阳离子聚合; (d) 配位聚合
23. 线型酚醛树脂常用何种固化剂或交联剂 (a) 硫; (b) 苯乙烯; (c) PbO_2 ; (d) 六次甲基四胺
24. 下列各种树脂中何种为工程塑料 (a) 聚氯乙烯; (b) 聚苯乙烯; (c) 聚碳酸酯; (d) 聚异丁稀
25. 下列单体能进行自由基聚合的是 (a) $ClCH=CHCl$; (b) $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$; (c) $CH_2=CH-OCH_3$; (d) $CH_3CH=CHCOOCH_3$
26. 引发苯乙烯得到活性聚合物的引发体系是 (a) 萘-钠-四氢呋喃; (b) BPO; (c) $BF_3 \cdot H_2O$; (d) $K_2S_2O_8-Fe^{2+}$
27. 下列单体中聚合热最小的是 (a) $CH_2=CHCOOH$; (b) $CH_2=C(CH_3)COOH$; (c) $CH_2=CHCOOCH_3$; (d) $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$
28. 最早出现自动加速现象的是 (a) 苯乙烯在苯中聚合; (b) 苯乙烯本体聚合; (c) 丙烯腈在水中聚合; (d) 甲基丙烯酸甲酯本体聚合
29. 与苯乙烯共聚时, 交替倾向最大的是 (a) 丙烯腈; (b) 丁二烯; (c) 醋酸乙烯酯; (d) 顺丁烯二酸酐
30. 能使聚合速率和分子量同时增大的聚合方法是 (a) 本体聚合; (b) 溶液聚合; (c) 悬浮聚合; (d) 乳液聚合
31. 下列聚合物解聚时单体收率最高的是 (a) 聚甲基丙烯酸甲酯; (b) 聚苯乙烯; (c) 聚乙烯; (d) 聚氯乙烯
32. 官能团等摩尔的甘油和邻苯二甲酸酐反应, 实际测定的凝胶点应是 (a) 0.833; (b) 0.707; (c) 0.707~0.833 之间; (d) 无凝胶点
33. M_1 和 F_2 两单体共聚时, 无恒比共聚点的是 (a) $r_1=r_2=0.5$; (b) $r_1=0.9, r_2=0.1$; (c) $r_1=r_2=1$; (d) $r_1=1.01, r_2=0.01$
34. 下列单体中可用水引发的是 (a) 己内酰胺; (b) 苯乙烯; (c) 甲基丙烯酸甲酯; (d) 丙烯腈

九、填空

1. 自由基聚合反应一般由____、____、____等基元反应组成, 此外, 还可能伴有____反应。
2. 有机玻璃的单体是____; 尼龙 66 的单体是____和____; 丁基橡胶的单体是____和____。
3. 自由基聚合的主要实施方法有____、____、____、____, 其中____聚合可以使聚合速率和分子量同时增加。
4. 在自由基共聚反应中取代基的____、____、____对单体和自由基的活性有影响。
5. 萘钠在四氢呋喃中生成____色络合物, 引发苯乙烯聚合后变成____色。这种阴离子活性链称为____, 可以用来制备____、____、____ 聚合物。
6. 按照反应前后聚合度的变化, 聚合物的化学反应可分为____、____、____。
7. 缩聚高分子最常用的生产方法有____、____、____三种方法。延长线型缩聚反应的时间主要是为了提高____, 而转化率则____。

8. 用膨胀计法研究自由基聚合反应动力学的原理是____。膨胀计的结构主要由两部分构成，下部为____，上部连有____。
9. 按照聚合反应机理分类，属于连锁聚合反应类型的有____、____、____、____。
10. Natta 双金属机理的特点是在____上引发，在____上增长。
11. 高分子化学是研究高分子化合物____和____的一门科学。就广义来说，还可以包括聚合物____和____。
12. 一般自由基聚合时，所用引发剂浓度增加，则聚合速率____，而分子量____；升高温度，聚合速率____，分子量____。
13. 乳液聚合时，聚合发生的场所是在____内。乳液聚合的恒速阶段自____消失开始，到____消失结束。增加乳化剂浓度，聚合速率____，聚合度____。
14. 根据大分子微观结构，共聚物有____、____、____和____四种类型。
15. 在逐步聚合中，____反应是最主要的逐步聚合反应。逐步聚合反应的实施方法主要有____、____和____三种方法，生产涤纶树脂时采用____方法。
16. 阳离子共引发剂有两类，一类是____，另一类是____。
17. 有机玻璃的结构单元是____；尼龙 66 的结构单元是____和____。
18. 自由基聚合反应在微观上可以明显区分成链的____、____、____等几步基元反应，其中____速率最小，是控制总聚合速率的关键。
19. 功能高分子一般有两种制法：一是____，另一是____。
20. 推导自由基聚合反应动力学方程时做了三个基本假定：____、____、____。
21. 阴离子聚合速率比自由基聚合速率大，主要是由于____和____。
22. 配位引发剂的作用有二：一是____，另一是____。
23. 在自由基聚合中，使引发剂效率降低的主要因素有____、____。
24. 在动力学研究中，测定自由基聚合速率常用____，而离子聚合速率较快，可采用____。
25. 通常，配位聚合引发剂易被水等含氧化合物所破坏，但配位引发剂____是在乳液体系中制得立构规整性聚合物的先例。由此制得的聚丁二烯为____。
26. 全同聚甲基丙烯酸甲酯水解比间或无规聚合物的快，是因为____。
27. 在自由基聚合过程中，延长聚合时间主要是____，对____影响较小。
28. 共聚物组成有两种控制方法：(1)____；(2)____。
29. 乳液聚合在恒定____下，用____的方法可同时提高 R_p 和 \bar{x}_n 。
30. 逐步聚合反应，延长缩聚时间主要是____，而____变化较小。
31. 聚合度变大的反应包括____、____、____、____。
32. 自由基聚合物动力学主要是研究____、分子量与____、____及聚合温度等因素间的定量关系。
33. 用于悬浮聚合的分散剂，大致可以分成下列两类：(1)____；(2)____。
34. 影响聚合物反应活性的化学因素主要是____和____对基团活性的影响。
35. 自由基聚合反应可明显的分成链的引发、增长、终止等基元反应。其中____速率最小，是控制总聚合速率的关键。延长聚合时间可使____提高。对____影响较小。延长线型缩聚反应的时间主要是为了提高____，转化率则____。
36. 60℃时苯乙烯 (M_1) 和甲基丙烯酸甲酯 (M_2) 共聚， $r_1=0.52$ ， $r_2=0.46$ 。恒比共聚点的组成 $(F_1)_A=(f_1)_A=$ ____。
37. 对于双基终止的自由基聚合，每一大分子含有 1.30 个引发剂残基。假定无链转移反应，结合终止的分率为____。
38. 邻苯二甲酸酐和甘油按官能团等摩尔比缩聚时，按 Carothers 法计算的凝胶点 P_c 是____。
39. 等摩尔的己二胺和己二酸缩聚，反应程度为 0.99 时，聚合物的数均分子量为____，重均分子量为____。
40. 具有供电子基团的乙烯基单体有利于____聚合，具有吸电子基团的乙烯基单体则有利于____聚合。
41. 自由基聚合总聚合速率的普适方程是____。
42. 推导二元共聚组成方程时，可用动力学方法和几率法。在用几率法推导时不必做____假定。
43. 以摩尔比形式表达的二元共聚组成方程的表达式为____。
44. Carothers 法计算凝胶点的公式为____。

45. 平衡缩聚反应中, 有部分水排出时, \bar{x}_n 与 K 、 P 、 n_w 之间的关系式为_____。

46. 光敏直接引发和光敏间接引发的主要区别是_____。

十、回答下列问题

- 用膨胀计法测定苯乙烯本体聚合的速率 R_p 。说明膨胀计法的原理、测定过程和数据处理的依据。
- 自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合的终止方式有何不同? 并讨论水对上述聚合反应的影响。
- 以苯乙烯 (M_1) 和甲基丙烯酸甲酯 (M_2) 为原料, 如何制备嵌段高聚物、接枝高聚物、交替倾向很大的高聚物? 各具一例说明。
- 分别讨论氧对自由基聚合、水对离子聚合的作用和影响。如何用阻聚剂区别自由基、阳离子、阴离子三类聚合反应?
- 在自由基聚合和离子聚合中, 何种聚合反应会发生自动加速效应? 解释其原因。举例说明生产中利用自动加速效应的情况。
- 自由基聚合速率对引发剂浓度呈 $\frac{1}{2}$ 级反应是哪一机理造成的结果? 如反应级数介于 $\frac{1}{2} \sim 1$ 之间又说明什么?
- 聚乙烯醇常用作悬浮聚合的分散剂, 其作用机理如何? 对醇解度有什么要求?
- 缩聚反应为何不用“转化率”描述反应的深度? 改用什么描述?
- 何谓自动加速现象? 产生自动加速现象的主要原因是什么?
- 指出什么条件下自由基聚合反应速率与引发剂的级数为: (1) 1 级; (2) 0.5 级; (3) 0.5-1 级。
- 与线型缩聚反应相比较, 体型缩聚反应有哪些特征?
- 对自由基聚合和线型缩聚反应的特征加以比较。
- 苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸进行自由基聚合时, 自动加速现象和终止方式有何不同?
- (1) 双酚 A 型环氧树脂, (2) 乙二醇和马来酸酐合成的不饱和聚酯, (3) 天然橡胶, (4) 聚二甲基硅氧烷, (5) 聚乙烯各用什么方法进行交联?
- 丙烯为什么用自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合都得不到高聚物? 怎样合成立体规整性好的聚丙烯?
- 选择适宜的引发体系或催化剂制备下列聚合物 (可供选择的引发体系或催化剂为: (a) H_2O ; (b) AIBN; (c) Na +萘; (d) $AlCl_3+RCl$; (e) $K_2S_2O_8+NaHSO_3$; (f) $TiCl_3+AlR_2Cl$): (1) 有机玻璃; (2) 苯乙烯活性聚合; (3) 丁基橡胶; (4) 尼龙-6; (5) 全同立构聚丙烯; (6) 聚丙烯酰胺水凝胶。
- 自由基聚合的主要实施方法有哪几种? 对配方、主要成分及聚合的主要场所加以比较。
- 逐步聚合的主要实施方法有哪几种? 每种各举一个具有工业应用价值的实例。
- 用动力学法和几率法推导二元共聚组成方程时, 各做了哪些基本假定? 写出以摩尔比和摩尔分率形式表达的共聚组成方程 (不必推导)。若 $r_1=r_2=0.1$, 求恒比点时共聚物的组成 F_1 。
- 现有下列单体和引发剂
单体: () $ClCH=CHCl$; () $CH_2=CH(C_6H_5)$; () $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$; () $CH_2=CHCl$; () $CH_2=C(CH_3)_2$; () $CH_3CH=CHCOOCH_3$
引发剂: () BPO ; () BF_3+H_2O ; () Na +萘
请判断: (1) 那些单体不能聚合? (2) 那些单体可自由基聚合? 使用何种引发剂? (3) 哪些单体可阳离子聚合? 使用何种引发剂? (4) 哪些单体可阴离子聚合? 使用何种引发剂?
- 苯乙烯与下列单体能否共聚, 不能共聚的说明原因, 能共聚的按交替共聚倾向的大小排列次序。(1) 甲基丙烯酸甲酯; (2) 马来酸酐; (3) 醋酸乙烯酯; (4) 丙烯酸; (5) 丁二烯
- 苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸进行本体聚合时, 自动加速现象有何不同?
- 乙烯、甲基丙烯酸甲酯、氯乙烯在自由基聚合时, 终止方式有何不同? 苯乙烯在进行自由基聚合、正离子聚合、负离子聚合时终止方式有何不同?
- 苯酚和甲醛采用酸或碱催化缩聚时, 原料配比、预聚体结构、缩聚时的温度和固化方法有哪些不同?
- 制备尼龙 66 时为何先制成尼龙 66 盐? 为何加入少量醋酸? 制备聚对苯二甲酸乙二醇酯时为何要抽真空?

26. 考虑下列单体及引发体系

引发体系: (1) Z-N 催化剂; (2) BPO; (3) $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}+\text{Fe}^{2+}$; (4) Na+萘; (5) $\text{BF}_3+\text{H}_2\text{O}$; (6) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$

单体: (a) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$; (b) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$; (c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_9$; (d) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$; (e) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ (f) $\text{CH}_2=\text{CHOCOCCH}_3$

上述单体各用什么引发体系聚合? 上述引发体系中哪些是自由基聚合引发剂? 哪些是阴离子聚合催化剂? 哪些是阳离子聚合催化剂?

27. 制备下列聚合物适宜的引发体系或催化剂是什么? 可供选择的引发体系或催化剂为: (a) H_2O ; (b) AIBN; (c) AlCl_3+RCI ; (d) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8+\text{NaHSO}_3$; (e) $\text{TiCl}_3+\text{AlR}_2\text{Cl}$ 。制备的聚合物是: (1) 有机玻璃; (2) 丁基橡胶; (3) 尼龙-6; (4) 全同立构聚丙烯; (5) 聚丙烯酰胺水凝胶。

28. (1) 聚甲基丙烯酸甲酯、(2) 聚乙烯、(3) 聚苯乙烯、(4) 聚氯乙烯四种聚合物热解的特点和差异有哪些?

29. 自由基聚合和离子聚合的阻聚剂有什么不同?

30. 何谓分子量的多分散性? 如何表示聚合物分子量的多分散性? 试分析聚合物分子量多分散性存在的原因。

十一、计算

1. 邻苯二甲酸和甘油缩聚制备醇酸树脂, $[\text{COOH}]=[\text{OH}]$, 试求: (1) 平均官能度; (2) 凝胶点 (按 Carothers 法)。

2. 等物质的量的癸二醇和己二酸在对甲苯磺酸催化下进行线型缩聚反应, 并不断排除小分子水。反应进行到 400 分钟时, 测得 $\bar{x}_n=51$ 。求反应进行到 632 分钟时的数均分子量 (A), 重均分子量 (B) 和反应程度 (C)。

3. 仍用上述单体制备数均分子量为 2.73×10^3 聚酯二醇, 哪种单体过量? 假定不过量的单体反应完全, 求原料的摩尔比。

4. 60°C 下, 以 AIBN 为引发剂, 引发苯乙烯本体聚合。在相同条件下测定不同 DPPH 浓度时的诱导期, 将诱导期对 $[\text{DPPH}]$ 作图, 其斜率为 $8 \times 10^7 \text{L} \cdot \text{sec}/\text{mol}$ 。 $[\text{DPPH}]=0$ 时, 无诱导期, 测得聚苯乙烯的初期聚合度 $\bar{x}_n=2400$, 假定无链转移, 且以偶合方式终止, 求 R_i , R_p , R_t 及 k_p^2/k_t 的值。(60°C 时苯乙烯的密度为 $0.869 \text{g}/\text{ml}$)

5. MMA 在甲苯中于 60°C 进行溶液聚合。聚合初期产物聚合度为 1486。已知单体浓度为 $5.000 \text{mol}/\text{L}$, 过氧化二苯甲酰浓度为 $0.050 \text{mol}/\text{L}$, $k_p=367 \text{L}/\text{mol} \cdot \text{s}$, 自由基寿命 $\tau=4.109 \text{s}$, $C_M=0.179 \times 10^{-4}$, $C_X=0.020$, $C_S=4.000 \times 10^{-4}$ 。 60°C , MMA 密度为 $0.926 \text{g}/\text{ml}$; 60°C , 甲苯密度为 $0.830 \text{g}/\text{ml}$ 。(设 MMA-甲苯为一理想溶液) 试求: (1) 动力学链长; (2) 偶合终止和歧化终止各占多少比例。

6. 用 ω -羟基己酸进行缩聚反应, 当反应体系中羧基的摩尔数量为起始含量的 5% 时, 试求此时 (1) 聚酯的数均分子量和重均分子量; (2) 未反应单体所占的理论数量。

7. 20ml 苯乙烯在 60°C 用 BPO 引发进行自由基聚合。苯乙烯单体和聚合物的密度比 $d_{\text{单}}/d_{\text{聚}}=0.85$, 到 t 时刻, 体积收缩了 0.15ml。已知 $k_p=176 \text{L}/\text{mol} \cdot \text{s}$, $k_d=3.50 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, $k_t=7.0 \times 10^7 \text{L}/\text{mol} \cdot \text{s}$, $[\text{I}]=4.0 \times 10^{-3} \text{mol}/\text{L}$, $f=0.8$, 试求: (1) t 时的转化率; (2) 聚合时间 t 。

8. 用 2.5mol 邻苯二甲酸酐与 1mol 乙二醇和 1mol 丙三醇进行缩聚, 反应逐渐升温, 并通过测定树脂的酸值来控制反应 (酸值是指中和 1 克树脂中游离酸所需要的 KOH 毫克数)。试用卡洛泽斯公式计算反应达何酸值时会出现凝胶点。

9. 试用动力学和几率两种方法推导二元共聚物组成微分方程。指出推导过程中各做了哪些假定。进一步用比例法则导出 $F_i=f(f_i)$ 关系式。

10. 定量比较苯乙烯在 60°C 下本体聚合和乳液聚合的速率和聚合度。乳液体系的乳胶粒数为 1.0×10^{15} 个/ml。 $[\text{M}]=5.0 \text{mol}/\text{L}$, $\rho=5.0 \times 10^{12}$ 个/ml $\cdot \text{s}$, 60°C 下苯乙烯的密度为 $0.887 \text{g}/\text{ml}$, 两个体系的速率常数相同。($k_p=176 \text{L}/\text{mol} \cdot \text{s}$, $k_t=3.6 \times 10^7 \text{L}/\text{mol} \cdot \text{s}$)

11. 己二酸和己二胺在最佳条件下进行缩聚反应, 通过计算判断下列分子量或数均聚合度的聚合物能否生成, 并写出反应程度为 1 时的聚合物分子式。(己二酸分子量为 146, 己二胺分子量为 116) (1) 5M 的己二酸和 5.1M 的己二胺反应能否生成数均分子量为 30,000 的聚酰胺? (2) 2M 己二酸, 2M 己二胺和 0.02M 的苯甲酸能否生成

数均聚合度为 150 的聚酰胺？

12. 在 60℃ 用 AIBN 引发苯乙烯本体聚合，假设没有链转移，改变引发剂浓度 $[I]$ ，做几组实验。在低转化率下，测得一系列 \bar{x}_n 和 R_p 。以 $(\bar{x}_n)^{-1}$ 对 R_p 作图，其斜率为 $12.30 \text{ L} \cdot \text{s/mol}$ ； R_p^2 对 $[I]$ 作图，其斜率为 $0.51 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$ 。60℃ 苯乙烯的密度为 0.887 g/ml ，已知 $k_d = 9.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ，求 k_p^2/k_t 及 f 的值。

13. 现以等摩尔的二元醇和二元酸为原料，于某温度下进行封管均相聚合。试问该产品最终的 \bar{x}_n 是多少？（已知该温度下的反应平衡常数为 4）

14. 在苯溶液中用偶氮二异丁腈引发浓度为 1M 的苯乙烯聚合。测得聚合初期引发速度为 $4.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$ ，聚合反应速度为 $1.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$ 。若全部为偶合终止，试求：（1）数均聚合度（向单体、引发剂、溶剂苯、高分子的链转移反应可以忽略）；（2）从实用考虑，上述得到的聚苯乙烯的分子量太高，欲将数均聚合度降低为 83200，试求链转移剂正丁硫醇应加入的浓度为多少？（ $C_s=20$, $C=12$, $H=1$, $O=16$ ）

15. 用亚麻油酸、邻苯二甲酸酐、丙三醇及丙二醇为原料制备醇酸数值，其原料摩尔比为 1.2/1.5/1.0/0.7。（1）求该体系的平均官能度；（2）该体系能否产生凝胶？（3）如何使之交联？

16. 将 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 的萘钠溶于四氢呋喃中，然后迅速加入 2.0 mol 的苯乙烯，溶液的总体积为 1L。加入单体立即均匀混合。发现 2000s 内已有一半单体聚合。计算在聚合 2000s 和 4000s 时的聚合度。

十二、判断下面各题的说法是否正确。正确的在括号内打“√”，不正确的打“×”。

1. 三取代和四取代乙烯一般都不能聚合，但氟取代乙烯却是例外。
2. 在逐步聚合反应中，单体浓度随转化率的提高而逐渐降低，聚合物的浓度随转化率的提高而逐渐增加。
3. 阳离子聚合机理的特点是快引发、慢增长、无终止。
4. 在 270℃ 以下，PMMA 可以全部解聚成低聚物，得不到单体。
5. 合成纤维用 PVA 要求醇解度 80% 左右；而分散剂和织物上浆剂用的则要求醇解度 80—100%。