

青岛大学 2012 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 832 科目名称: 高分子化学 (共 2 页)

请考生写明题号, 将答案全部答在答题纸上, 答在试卷纸上无效

一. 名词解释 (每题 3 分, 共 30 分)

- 1) 力化学降解 2) 竞聚率 3) 遥爪聚合物 4) 引发剂半衰期
- 5) 本体聚合 6) 岐化终止 7) 配位聚合 8) 立构规整度 9) 阻聚剂
- 10) 微乳液

二. 问答题 (每题 10 分, 共 120 分)

1. 用光气法合成的聚碳酸酯分子量可以较大, 该产物经洗涤净化等过程后, 在造粒过程中有时发生分子量显著降低的情况。请分析造成上述情况的主要原因和应采取的防止措施。
2. 请简示无规、交替、嵌段、接枝四种类型二元共聚物的微结构。
3. 示意画出下列各对竞聚率的共聚物组成曲线。
a) $r_1=r_2=1$; b) $r_1=r_2=0$; c) $r_1=r_2=0.2$; d) $r_1=0.2, r_2=5$; e) $r_1=4, r_2=0.2$
4. 有机玻璃板的工业生产一般分三个阶段。首先在 $90\sim 95^\circ\text{C}$ 预聚至转化率为 $10\sim 20\%$, 然后降温灌入无机玻璃平板模中, 在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 下缓慢聚合使转化率达 90% , 最后再逐步升温至 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 进行高温后处理。试解释采取上述步骤的原因。
5. 写出下列聚合物的名称、单体和合成反应式。
 $-\text{[CH}_2\text{-CHCl]}_n$; $-\text{[CH}_2\text{-CHOH]}_n$; $-\text{[OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}\phi\text{CO]}_n$;
 $-\text{[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{]}_n$; $-\text{[NH(CH}_2\text{)}_5\text{CO]}_n$
6. 写出以 BPO 引发苯乙烯在 60°C 聚合时的链引发, 链增长, 链终止

各步基元反应的反应式。

7. 请指出下列烯类单体适于何种机理聚合：自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合。

$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

8. 给出聚酰亚胺合成时所用原料，合成反应式及聚合物的主要特性和用途。
9. 阳离子聚合反应为何要在低温条件下进行？
10. 以下聚合反应中，哪种情况可能产生自动加速效应：
- A. 全同丙烯的淤浆聚合 B. 丁二烯的顺式 1,4 聚合
- C. 异丁烯的淤浆聚合 D. 苯乙烯的悬浮聚合
11. 要获得组成比较均一的共聚物，须采用哪些适当的共聚物组成控制方法？
12. 乳液聚合的一般规律是：初期聚合速率随聚合时间的延长而逐渐增加，然后进入恒速聚合，之后聚合速率逐渐下降。试从乳液聚合机理和动力学方程分析上述现象的原因。

青岛大学 2013 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 832 科目名称: 高分子化学 (共 2 页)

请考生写明题号, 将答案全部答在答题纸上, 答在试卷纸上无效

一. 名词解释 (每题 3 分, 共 30 分)

- 1) 诱导效应 2) 淤浆聚合 3) 嵌段共聚物 4) 引发效率 5) 开环聚合
- 6) 数均聚合度 7) 悬浮聚合 8) 立构规整度 9) 无皂乳液聚合
- 10) 茂金属催化剂

二. 问答题 (每题 10 分, 共 120 分)

1. 在自由基聚合反应中, 何种条件下会出现反应自动加速现象? 解释其产生的原因。
2. 用光气法合成的聚碳酸酯分子量可以较大, 该产物经洗涤净化等过程后, 在造粒过程中有时发生分子量显著降低的情况。请分析造成上述情况的主要原因和应采取的防止措施。
3. 苯乙烯分别在乙苯, 异丙苯, 苯, 甲苯四种溶剂中进行自由基聚合, 除溶剂种类不同外, 其它条件皆相同, 请问所得聚合物之分子量由小到大的顺序是怎样的? 解释之。
4. 以 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 为引发剂, 分别以硝基甲烷和四氢呋喃为溶剂, 在相同条件下使异戊二烯聚合。判断在不同溶剂中聚合速度的大小顺序, 并说明其原因。
5. 要合成分子链中有以下特征基团的聚合物, 应选用那类单体, 并通过何种反应聚合而成?
 - 1) $-\text{CH}_2-$
 - 2) $-\text{NH}-\text{CO}-$,
 - 3) $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$
 - 4) $-\text{NH}-\text{CO}-\text{HN}-$
 - 5) $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$

6. 写出以 BPO 引发苯乙烯在 60℃ 聚合时的链引发，链增长，链终止各步基元反应的反应式。
7. 在尼龙-6 和尼龙-66 生产中为什么要加入醋酸或己二酸作为分子量控制剂？在涤纶树脂生产中是采用什么措施控制分子量的？
8. 给出下列聚合物合成时所用原料，合成反应式及聚合物的主要特性和用途：

聚酰亚胺

9. 指出下列化合物可否进行开环聚合反应？如可以进行，各可进行什么类型的开环聚合反应：
 - a) 四氢呋喃
 - b) 丙交酯
 - c) 己内酰胺
 - d) γ -丁内酯
 - e) 环氧乙烷
10. 为什么进行离子聚合和配位聚合反应时需预先将反应容器和原料净化，干燥，除去空气并在密封条件下聚合？
11. 工业生产中，丙烯腈以硫氰酸钠水溶液为反应体系进行聚合生产腈纶纤维，除加入丙烯腈作主要单体外，还常加入丙烯酸甲酯和衣康酸辅助单体与其共聚。试说明它们对产品性能的影响。
12. 甲基丙烯酸甲酯于 10℃ 进行乳液聚合，试从下列引发剂体系中选取合适的引发剂

- (1) BPO (2) AIBN (3) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (4) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (5) $\text{HOOH} + \text{Fe}^{2+}$ (6) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{NaHSO}_3$

青岛大学 2014 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 832 科目名称: 高分子化学 (共 2 页)

请考生写明题号, 将答案全部答在答题纸上, 答在试卷纸上无效

一. 名词解释 (每题 3 分, 共 30 分)

- 1) 动力学链长 2) 诱导分解 3) 链转移常数 4) 接枝共聚物 5) 界面缩聚
6) 茂金属催化剂 7) 淤浆聚合 8) 结构预聚物 9) 凝胶点 10) 无皂乳液聚合

二. 问答题 (每题 10 分, 共 120 分)

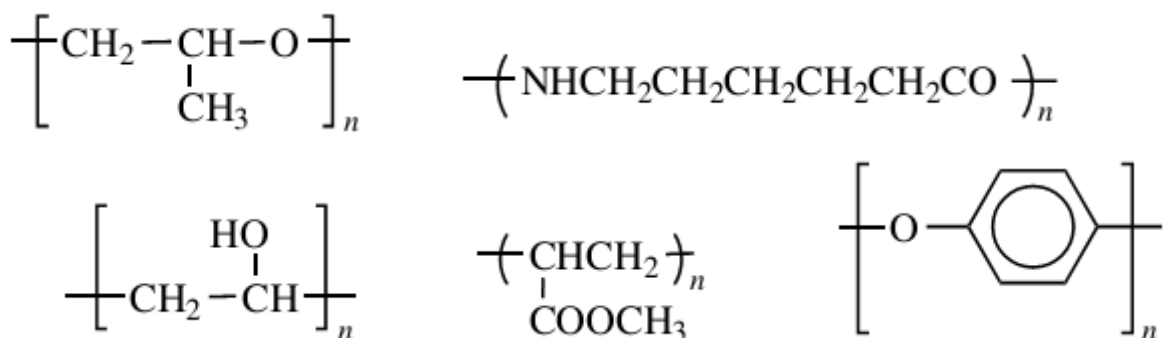
1. 比较自由基聚合、逐步聚合、活性阴离子聚合之间转化率与反应时间、聚合物相对分子量与反应时间的关系。

2. 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、苯乙烯、马来酸酐、醋酸乙烯、丙烯腈等单体分别与丁二烯共聚, 试以交替倾向的次序排列上述单体, 并说明原因。

单体(M_1)	单体(M_2)	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
甲基丙烯酸甲酯	丁二烯	0.25	0.75	0.1875
丙烯酸甲酯	丁二烯	0.05	0.76	0.038
苯乙烯	丁二烯	0.58	1.35	0.783
马来酸酐	丁二烯	5.74×10^{-5}	0.325	1.86×10^{-5}
醋酸乙烯	丁二烯	0.013	38.45	0.499
丙烯腈	丁二烯	0.02	0.3	0.006

3. 简述 Ziegler-Natta 催化剂的组成, 以及适用的单体种类。

4. 写出下列聚合物的名称、单体和合成反应式。



5. 请指出在什么条件下自由基聚合反应速率 R_p 与引发剂浓度 $c(I)$ 的反应级数为:

(1) 0 级; (2) 0.5 级; (3) 0.5~1 级; (4) 1 级 (5) 0~0.5 级。

6. 何谓聚合物官能团的化学转化? 在聚合物官能团的化学转化中, 影响官能团转化的因素是什么? 官能团的转化率一般为多少?

7. 写出以 AIBN 引发甲基丙烯酸甲酯聚合时的链引发, 链增长, 链终止各步基元反应的反应式。

8. 以下 4 种聚合体系中哪些是非均相溶液聚合体系? 哪些是均相溶液聚合体系?

- (1) 醋酸乙烯以甲醇为溶剂的溶液聚合体系。
- (2) 丙烯腈以浓的 NaCNS 水溶液为溶剂的溶液聚合体系。
- (3) 丙烯腈以水为溶剂的溶液聚合体系。
- (4) 苯乙烯、顺丁烯二酸酐以苯为溶剂的溶液共聚合体系。

9. 为什么要用尼龙 66 盐来制备聚己二酰己二胺? 聚合过程中为什么要采用先高压、后真空的工艺过程? 己内酰胺聚合时加入己二酸有何作用, 加入量对聚合物有何影响?

10. 请指出下列烯类单体适于何种机理聚合: 自由基聚合, 阳离子聚合, 阴离子聚合, 配位聚合。各自采用的引发剂?

$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$.

11. 聚碳酸酯的制备有酯交换法和光气直接法, 写出其反应方程式。

12. 可控/活性自由基聚合的基本原则是什么? 简述原子转移自由基聚合 (ATRP), 可逆加成-断裂转移法 (RAFT) 可控自由基聚合的基本原理。

青岛大学 2015 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 832 科目名称: 高分子化学 (共 2 页)

请考生写明题号, 将答案全部答在答题纸上, 答在试卷上无效

一、名词解释 (每题 3 分, 共 30 分)

1. 竞聚率
2. 界面缩聚
3. 热固性
4. 链转移常数
5. 动力学链长
6. 引发效率
7. 异构化聚合
8. 定向聚合
9. 活性聚合
10. 反应程度

二、问答题 (每题 10 分, 共 120 分)

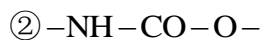
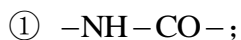
1. 国外某公司以 1,3-丙二醇和对苯二甲酸为单体合成了一种聚合物, 该聚合物可纺出性能优良的纤维, 且其单体之一 1,3-丙二醇可由玉米制得。写出相应的聚合反应式并指出该聚合物的特征基团。按照特征基团, 该聚合物应属于哪一类聚合物? 按照主链结构或主链元素结构, 该聚合物又应该属于哪一类聚合物?

2. 丙烯酸二茂铁甲酯 (FMA)、丙烯酸二茂铁乙酯 (FEA) 分别与苯乙烯 (S)、丙烯酸甲酯 (MA)、乙酸乙烯酯 (VAc) 共聚, 竞聚率如下:

M_1	FEA	FEA	FEA	FMA	FMA	FMA
M_2	S	MA	VAc	S	MA	VAc
r_1	0.41	0.76	3.4	0.020	0.14	1.4
r_2	1.06	0.69	0.074	2.3	4.4	0.46

- (1) 上述各单体对中有没有能够进行恒比共聚的? 若有, 请指出。
 - (2) 比较苯乙烯、丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯三种单体与 FEA 链增长中心反应时的活性, 给出活性顺序。
 - (3) 画出 FEA-VAc 共聚体系的共聚物组成曲线 (示意图), 并分析共聚物组成 F_1 随单体转化率的变化趋势。
3. 缩聚反应的平衡常数主要由哪些因素决定? 讨论在不同平衡常数范围内影响线形缩聚物分子量的主要因素。

4. 要合成分子链中有以下特征基团的聚合物，应选用哪类单体，并通过何种反应聚合而成？



5. 分析引发剂浓度及反应温度对自由基聚合速率以及聚合物分子量的影响。

6. 有人设计了如下配方进行聚合：33g 苯乙烯 (M_1)，28g 甲基丙烯酸甲酯(M_2)，0.6g 过氧化苯甲酰，150mL 蒸馏水、100g 浆状碳酸镁，聚合反应在氮气保护及搅拌下进行，已知竞聚率为 $r_1 = 0.52$ ， $r_2 = 0.46$ 。请问：

(1)本实验采用的是何种聚合方法？(2)配方中的碳酸镁起何种作用？(3)聚合反应为什么要在氮气保护下进行？

7. 为什么在缩聚反应中不用转化率而用反应程度描述反应过程？

8. 为什么聚氯乙烯生产中不允许聚合温度有较大的波动？若因控制不当，致使聚合温度明显升高，说明将会带来何种影响？

9. 分别给出一种自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合、配位聚合的典型引发剂及其可以引发聚合的典型单体。

10. 丙烯、甲基丙烯酸甲酯皆含有烯丙基氢，为什么前者的自由基聚合只得到低分子量化合物，而后者则可通过自由基聚合得到高分子量聚合物？解释之。

11. 为减少白色污染，有人准备开发将回收的 PVC 废旧塑料解聚制备氯乙烯单体的技术，你认为此设想是否可行？为什么？

12. 乙烯自由基聚合得到的聚乙烯中含有大量短支链（主要是丁基支链和乙基支链）及长支链，用反应式说明其形成过程。

青岛大学 2016 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 832 科目名称: 高分子化学 (共 2 页)

请考生写明题号, 将答案全部答在答题纸上, 答在试卷上无效

一、名词解释 (每题 3 分, 共 30 分)

1. 杂链聚合物
2. 凝胶点
3. 诱导分解
4. 死端聚合
5. 反相乳液聚合
6. 配位聚合
7. 铸型尼龙
8. 降解
9. 几率效应
10. 大单体

二、问答题 (每题 10 分, 共 120 分)

1. “奥美定”是一种一度被大量应用并引起广泛争议、最终又因易导致严重的并发症而被禁用的整形材料, 其化学名称为聚丙烯酰胺水凝胶。有人设计了如下配方合成聚丙烯酰胺水凝胶,

成份	用量(浓度为 wt%)
丙烯酰胺	25g
N,N'-乙撑双丙烯酰胺	1% 水溶液 18ml
过硫酸铵	0.5% 水溶液 10ml
亚硫酸氢钠	0.4% 水溶液 8ml
无菌二次蒸馏水	982ml (余量)

充分混合后, 通入氮气, 于 25~30℃ 下保温 20-24 小时完成聚合。

- ①发生的是何种机理的聚合反应?
 - ②采用的是何种聚合实施方法?
 - ③配方中的 N,N'-乙撑双丙烯酰胺的作用是什么?
 - ④写出聚合物的结构式。
2. 写出以 AIBN 引发 VAc 聚合的链引发、链增长及链终止反应的反应式。
 3. 在线型缩聚反应中, 为了保证参加反应的两种官能团等物质的量配比, 通常采取哪三种措施?
 4. 从单体结构、聚合过程及产物三个方面比较线形缩聚与体形缩聚。

5. 已知某给定条件下，乙酸乙烯酯（VAc, M_1 ）、乙烯吡咯烷酮（NVP, M_2 ）

的自由基均聚及共聚的速率常数分别为：

$$k_{11} = 559 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad k_{22} = 953 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$k_{21} = 254 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad k_{12} = 1983 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

①分别比较两种单体的反应活性以及两种链自由基的反应活性；

②画出该条件下，VAc-NVP 共聚体系的共聚物组成曲线（示意图），

并分析共聚物组成 F_1 随单体转化率的变化趋势。

6. PP、PVC、PMMA、PE 四种聚合物进行热降解反应时，哪一种聚合物所得的单体产率最高？简要解释之。

7. 有人说“我们常用的聚丙烯是丙烯通过自由基聚合得到的无规聚丙烯”，你是否同意他的观点，为什么？

8. 用反应式表达由合适的单体合成聚乙烯醇缩甲醛的全过程。

9. 工业上，合成通用聚氯乙烯时，其的分子量通常主要通过何种手段加以控制？依据是什么？

10. 阴离子聚合有什么样的机理特征？这些机理特征决定了其会有哪些主要用途？

11. 自由基溶液聚合体系中分别加入少量 A、B、C 三种物质，它们对聚合速率 R_p 及数均聚合度 \bar{X}_n 的影响分别为：A 物质使 R_p 、 \bar{X}_n 都大幅

降低；B 物质对 R_p 基本无影响、但使 \bar{X}_n 降低；C 物质则使 R_p 增大、 \bar{X}_n 降低，请判断 A、B、C 三种试剂分别属于哪一类试剂并给出理由。

12. 通过两种不同的原料和聚合反应合成尼龙-6，写出聚合反应式。

青岛大学 2017 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 832 科目名称: 高分子化学 (共 2 页)

请考生写明题号, 将答案全部答在答题纸上, 答在试卷上无效

一、名词辨析 (每题 6 分, 共 30 分)

1. 重复单元与结构单元
2. 诱导分解与诱导期
3. 凝胶点与凝胶效应
4. 碳链高分子与杂链高分子
5. 黏度稳定剂与悬浮稳定剂

二、问答题 (每题 10 分, 共 120 分)

1. 写出己二酸与己二胺的聚合反应式并命名所生成的聚合物。有人认为该反应属于共聚合, 你是否赞同他的观点? 简述理由。工业上会采用何种方法控制分子量?
2. 体型缩聚中预聚物的合成应控制在哪个阶段? 举出一个体型缩聚的典型工业应用例, 写出该应用例相关的预聚阶段的聚合反应式。
3. 简要分析聚合温度对氯乙烯自由基聚合的聚合速率及所生成的聚氯乙烯的分子量的影响。
4. 醋酸乙烯酯及苯乙烯都可以进行自由基均聚合并得到有工业价值的聚合物, 那么, 这是否意味着这两种单体也可以很好地进行自由基共聚合呢? 为什么? 简述之。
5. 简要分析自由基共聚合中改变引发剂活性或改变引发剂用量可能产生

的影响。

6. 给出乳液聚合的基本配方并举出一个乳液聚合的典型的工业应用例, 写出该应用例相关的聚合反应式。
7. 给出阳离子聚合的机理特征并举出一个典型的阳离子聚合引发剂(或引发体系)以及一个典型的阳离子聚合的工业应用例, 写出该应用例相关的聚合反应式。
8. 给出一种典型的配位聚合的引发体系以及一种工业上通过配位聚合合成的聚合物品种。写出该应用例相关的聚合反应式。
9. 工业上聚甲醛是通过哪一类聚合反应合成的? 写出相关聚合反应式。工业上又是如何解决其热稳定性差问题的? 给出一种方法。
10. 聚合物的化学反应一般分为哪三类? 举出一个通过聚合物的化学反应合成聚合物的典型的工业应用例, 并写出该应用例相关的反应式。
11. 写出以偶氮二异丁腈引发苯乙烯聚合的链引发、链增长及链终止反应的反应式。
12. 下列聚合物在工业上分别是由什么单体、通过何种聚合反应合成的?
① 聚氨酯 ② SBS