

中国地质大学研究生院

二〇〇五年 硕 士研究生入学考试试题

考试科目： 高分子化学 (422)

适用专业： 材料物理与化学

(特别提醒：所有答案都必须写在答题纸上，写在本试题上及草稿上无效。)

一、填空题 (每题 4 分，共 40 分) (试题随答题纸一起交回。)

1. 高分子化学是研究高分子化合物 (简称高分子) _____ 与 _____ 的一门科学。
2. 高分子链的形状主要有 _____、_____ 和 _____ 三种。
3. 三大合成高分子材料是指 _____、_____ 和 _____。

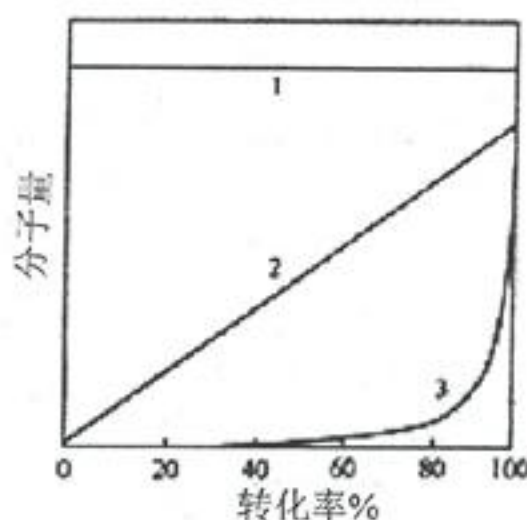


图 1

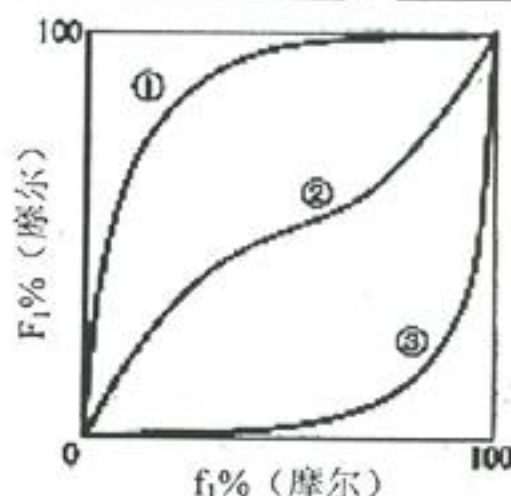


图 2

4. 根据聚合机理与动力学，可将聚合反应另分为 _____ 和 _____。如图 1 所示，根据分子量-转化率关系，曲线 1 代表 _____ 聚合，曲线 2 代表 _____ 聚合，曲线 3 代表 _____ 聚合。
5. 自由基聚合中的链增长反应有两个特征：一是 _____ 反应，二是 _____ 低，增长速率极高。因此，聚合体系内往往由 _____ 和 _____ 组成，不存在聚合度递增的一系列中间产物。
6. 3mol 邻苯二甲酸酐与 2mol 甘油缩聚，则平均官能度为 _____，按 Carothers 法计算的凝胶点 $P_c =$ _____，按 Flory 的统计法计算的凝胶点 $P_c =$ _____。
7. 在离子聚合反应过程中由于相同电荷 _____，因而不存在像自由基聚合中的 _____ 终止，所以不会出现 _____ 效应。
8. 我们知道，在自由基共聚反应中竞聚率的大小取决于共聚单体对的结构，具体可归结为 (1) 双键与取代基的 _____；(2) 取代基的 _____；(3) 取代基的 _____。
9. 共聚物分子链中，序列是指各单体单元的 _____；序列长度是指由一种单体单元组成的 _____ 的长度；序列分布是指不同长度的各种序列之间的 _____。

10. 苯乙烯 (M1) 和甲基丙烯酸甲酯 (M2) 分别用自由基型、阳离子型、阴离子型引发体系共聚, 起始单体比 ($f_0=0.5$), 相应的 $F_1 \sim f_1$ 曲线如图 2 所示, 则

①为_____型共聚; ②为_____型共聚; ③为_____型共聚。

二、选择题 (每题 3 分, 共 30 分)

11. 以等摩尔比的乙二醇与己二酸为原料在 210°C 下进行封闭均相聚合, 若在此温度下反应平衡常数 $= 4$, 则该产物最终的 X_n 是 ()

A) 1.732 B) 1.414 C) 3.0 D) 2.5

12. 下列单体中能以自由基型、阳离子型和阴离子型三种方式进行聚合的是 ()

A) $\text{CH}=\text{CHCl}$ B) $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ C) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ D) $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$

13. 左下表中列出了 FEA (丙烯酸 α -二茂铁乙酯) 分别与 St (苯乙烯)、MA (丙烯酸甲酯) 和 VAc (醋酸乙烯) 共聚时的竞聚率, 则 St、MA、VAc 与 FEA 增长中心的活性次序是 ()

M_1	M_2	r_1	r_2
FEA	St	0.41	1.06
FEA	MA	0.76	0.69
FEA	VAc	3.40	0.074

A) $\text{VAc} > \text{MA} > \text{St}$ B) $\text{MA} > \text{St} > \text{VAc}$ C) $\text{St} > \text{MA} > \text{VAc}$ D) $\text{St} > \text{VAc} > \text{MA}$

14. 上题表列数据亦说明 St^\cdot 、 MA^\cdot 、 VAc^\cdot 与 FEA 单体的反应活性次序为 ()

A) $\text{MA}^\cdot > \text{VAc}^\cdot > \text{St}^\cdot$ B) $\text{VAc}^\cdot > \text{MA}^\cdot > \text{St}^\cdot$ C) $\text{VAc}^\cdot > \text{St}^\cdot > \text{MA}^\cdot$ D) $\text{St}^\cdot > \text{VAc}^\cdot > \text{MA}^\cdot$

15. 对于双基终止的自由基聚合, 假定无链转移反应, 每一个大分子含有 1.30 个引发剂残基, 则链自由基发生偶合终止和歧化终止的比例为 ()

A) 30:70 B) 46:54 C) 70:30 D) 54:46

16. 氯乙烯、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯在进行自由基聚合时, 当转化率达到一定程度, 根据活性链被包埋, 难以双基终止的原理, 则发生自动加速效应的早中晚顺序是 ()

A) 氯乙烯 甲基丙烯酸甲酯 苯乙烯 B) 甲基丙烯酸甲酯 苯乙烯 氯乙烯

C) 苯乙烯 甲基丙烯酸甲酯 氯乙烯 D) 苯乙烯 氯乙烯 甲基丙烯酸甲酯

17. 以乙二醇二甲醚为溶剂, 分别以 RLi 、 RNa 、 RK 为引发剂, 在相同条件下使苯乙烯聚合, 则采用不同引发剂时的聚合速度的顺序为 ()

A) $\text{RLi} > \text{RNa} > \text{RK}$ B) $\text{RK} > \text{RNa} > \text{RLi}$ C) $\text{RK} > \text{RLi} > \text{RNa}$ D) $\text{RLi} > \text{RK} > \text{RNa}$

18. 下列聚合物的化学反应中, 聚合度基本不变即属于相似转变的是 ()

A) 聚酯与聚酰胺共热

B) 遥爪型预聚物的端基和扩链剂或交联剂的反应

C) 聚醋酸乙烯酯用甲醇醇解制备聚乙烯醇

D) 橡胶的硫化

19. 假定羟基酸型单体的缩聚物其相对分子质量分布服从 Flory 分布。当产物的 $X_n=15$ 时, 体系内单体残余的分子数占起始单体分子数的比例是 ()

- A) 0.7% B) 4.9% C) 0.49% D) 0.07%

注: $N_s = NP^{s-1}(1-p)$

20. 在一定条件下异丁烯进行阳离子聚合时, 向单体转移为主要终止方式, 所得聚合物末端为不饱和端基。现有 4g 聚异丁烯, 可恰好使 8ml 浓度为 0.01mol/L 溴-四氯化碳溶液褪色。则聚异丁烯的相对分子质量为 ()

- A) 2×10^4 B) 5×10^4 C) 10×10^4 D) 8×10^4

三. 名词解释 (每题 4 分 共 24 分)

21. 聚合物的序列结构
22. 聚合物的重复单元与结构单元
23. 缩聚反应中的平均官能度
24. 缩聚反应中的反应程度
25. 配位聚合与插入聚合
26. 定向聚合和 Ziegler-Natta 聚合

四. 简答题 (每题 5 分 共 20 分)

27. 简要说明体型缩聚中产生凝胶的必要与充分条件。
28. 简述在什么条件下自由基聚合反应速率与单体浓度的方次为①1.0-1.5 ②1.5 ③ 1.5-2.0
29. 自由基共聚反应中, 苯乙烯单体的相对活性远大于醋酸乙烯酯, 若在醋酸乙烯酯均聚时加入少量苯乙烯, 将会发生什么现象? 为什么?
30. 写出 3-乙基-1-戊烯在较低温度下进行阳离子聚合后所得聚合物的结构单元。

提示: 阳离子聚合易发生重排反应, 叔碳阳离子最稳定, 3-乙基-1-戊烯单体结构式为: $\text{CH}_3=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

五. 计算题(每题 8 分 共 16 分)

31. 在 100ml 无阻聚剂存在的 MMA (甲基丙烯酸甲酯) 中, 加入 0.0242 克 BPO, 并于 60°C 聚合. 反应 1.5 小时后, 得到聚合物 3 克, 并测得 $\bar{X}_n=8315$, 试计算:

- (1) MMA 在 60°C 下的 k_p^2/k_t 值。
- (2) 在 60°C MMA 聚合过程中链自由基发生偶合终止和歧化终止的比例。

相关数据: 已知 60°C 下 BPO 半衰期 $t_{1/2}=48\text{h}$, 分子量 $M_{\text{BPO}}=242$, 引发效率 $f=0.81$
 $C_I=0.02$, $C_M=0.1 \times 10^{-1}$, 单体 MMA 密度为 0.930g/ml, $M_{\text{MMA}}=100$

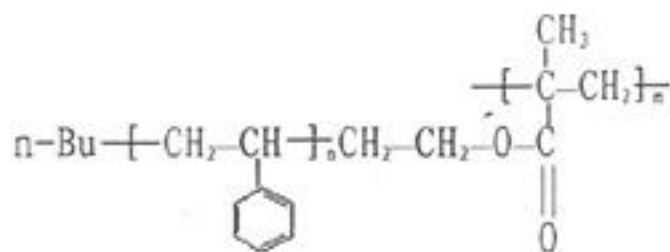
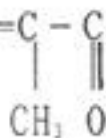
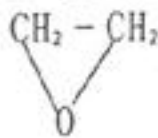
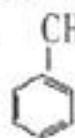
提示: $R_p = d[p]/dt \approx \Delta p / \Delta t$ Δp 为 Δt (1.5h) 时间内生成聚合物的量
 计算中注意单位。

32. 由己二酸和乙二胺合成聚酰胺, 分子量为 14934 (聚酰胺产物), 考虑端基, 试求 \bar{X}_n 和原料比 r (乙二酸分子量 146 乙二胺分子量 116, 假定己二酸过量)

反应程度 $p=0.995$

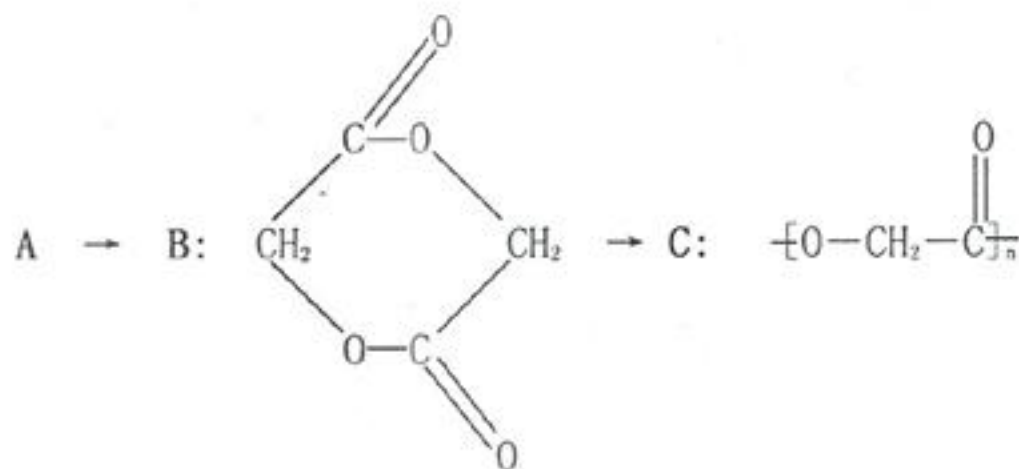
六. 高分子分子设计题(每题 10 分共 20 分)

33. 以 $n\text{-BuLi}$ 、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 CH_2-CH_2 、 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{Cl}$ 和 BP0 等为原料合成



试写出合成路线, 并简要说明。

34. 据报道, 用聚乙交酯纤维材料 C 制作的缝合线比天然高分子材料的肠线为好。它的合成过程如下:



(1) 写出 A 的结构简式;

(2) 写出 A 制取 B 的化学方程式;

(3) 也可以由 A 直接制备 C, 写出 A \rightarrow C 直接制备的化学方程式, 注明反应类型。