

中国地质大学研究生院

二〇〇六 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, 写在本试题纸上及草稿纸上无效。考完后试题随答题纸一起交回。)

一、填空题 (每空 1 分, 共 30 分)

- $n\text{CH}_2=\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} \rightarrow \text{---}[\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}_2}-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}]\text{---} \rightarrow \text{---}[\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}]\text{---}$ 反应式中单体名称是____, 中间体名称是____, 最终聚合物名称是____。
- 自由基聚合中, 引发剂分解后, 只有一部分用来引发单体聚合, 还有一部分引发剂由于____和/或____伴随的副反应而消耗掉。
- 以己二酸、己二胺为单体经过缩聚反应得到的链状高分子的重复单元的化学结构式是____。
- 以成分 1 (质量分数为 0.4, 相对分子质量为 1×10^5) 和成分 2 (质量分数为 0.6, 相对分子质量为 1×10^6) 组成的聚合物混合体系, 则数均分子量 M_n 为____, 质均分子量 M_w 为____和相对分子量分布指数 $HI =$ ____。
- 氯乙烯悬浮聚合, 单体转移常数约在 1×10^{-3} 数量级, 向单体链转移速率远超过正常的____速率。由于氯乙烯悬浮聚合中没有溶剂, 向引发剂转移可忽略不计, 因此聚氯乙烯的平均聚合度基本由____决定。它的大小仅决定于聚合温度, 因此在氯乙烯悬浮聚合时靠改变聚合温度来调节____。
- 4mol 甘油与 6mol 邻苯二甲酸酐缩聚, 则平均官能度为 2.4, 按 Carothers 法计算的凝胶点 $P_c =$ ____, 按 Flory 的统计法计算的凝胶点 $P_c =$ ____。
- 阴离子聚合一般为无终止活性聚合, 所以通过改变____用量来调节 X_n , 有时也可以加入链转移剂 (如甲苯等) 来调节 X_n ; 阳离子聚合反应过程中极易发生链转移反应, 所以一般可通过控制____来调节 X_n , 有时也可以加入链转移剂来调节 X_n 。在进行离子聚合时, 一般多采用改变____或改变____极性的方法来控制聚合反应速度;
- 经典乳液聚合机理是: 在胶束中____, 随后在乳胶粒中____, 单体/聚合物乳胶粒平均只有____含有自由基。其聚合速率方程为: $R_p = k_p[M][N]/2$ 。
- 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。
- 配位聚合是指单体分子首先在活性种的____配位, 形成某些形式 ($\sigma - \pi$) 的____, 而后单体分子____过渡金属 (Mt) - 碳 (C) 键中形成____的过程。

准考证号码: 104916107242883

报考学科、专业: 080501 材料物理与化学

姓名: 张 莹

二、判断题 (每题 1 分 共 10 分 对的打√, 错的打×)

11. 在阴离子聚合过程中, 随着反应的进行, 阴离子活性增长种的总浓度 $[M^-]$ 逐渐降低。
()
12. 自由基聚合的特征之一是快增长, 而活性阴离子聚合机理的特征之一是慢增长, 因此, 一般情况下, 活性阴离子聚合速度比自由基聚合速度要低。
()
13. 离子聚合的活性中心, 同性相斥, 不能双基终止。阴离子聚合, 尤其是非极性共轭烯烃, 连转移都不容易, 因为很难脱除负氢离子 H^- 而成为活性聚合。
()
14. 醋酸乙烯酯均聚时会加入少量苯乙烯, 因为苯乙烯单体的活性远大于醋酸乙烯酯, 将会使体系聚合反应速度增加。
()
15. 1mol 甘油与 6mol 邻苯二甲酸酐缩聚, 平均官能度为 $(1 \times 3 + 6 \times 2) / (1 + 6) = 2.143 > 2$, 所以可制得高聚物。
()
16. 将 2 mol 的甘油、2 mol 的 1, 2-丙二醇与 6 mol 的邻苯二甲酸酐缩聚, 则体系的平均官能度为 2。
()
17. 许多阴离子聚合引发体系在引发聚合以前, 往往预先全部(100%)迅速转变成阴离子活性中心(自由离子和/或离子对), 然后以同一速率同时引发单体增长。在增长过程中, 再也没有引发反应, 活性中心数保持不变。
()
18. 以乙二醇单甲醚为溶剂, 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 $RK > RNa > RLi$ 。
()
19. 阳离子聚合易发生重排反应。这是因为活性离子总是倾向于生成热力学稳定的结构, 碳阳离子稳定性顺序是伯 $C^+ <$ 仲 $C^+ <$ 叔 C^+ 。
()
20. 聚乙烯耐酸、耐碱, 反映出一定的化学惰性, 但在紫外光照射和适当温度下, 容易被氯化成氯化聚乙烯 (CPE)。此氯化反应属于氯代反应。
()

三、名词解释 (每题 3 分 共 18 分)

21. 自由基聚合中的动力学链长
22. 聚合物的重复单元与结构单元
23. 聚合度或分子量分布
24. 缩聚反应中的反应程度
25. 聚合物的立构规整性
26. 共聚物链段长与链段分布

四、简答题 (每题 5 分 共 20 分)

27. 简单讨论单体 (M_1) 和单体 (M_2) 共聚 ($r_1=1.7, r_2=0.02$) 所生成的共聚物中, 两单体单元的排列方式。

特别提醒：所有答案必须写在答题纸上，写在本试题纸上及草稿纸上无效。
考完后试题随答题纸一起交回。

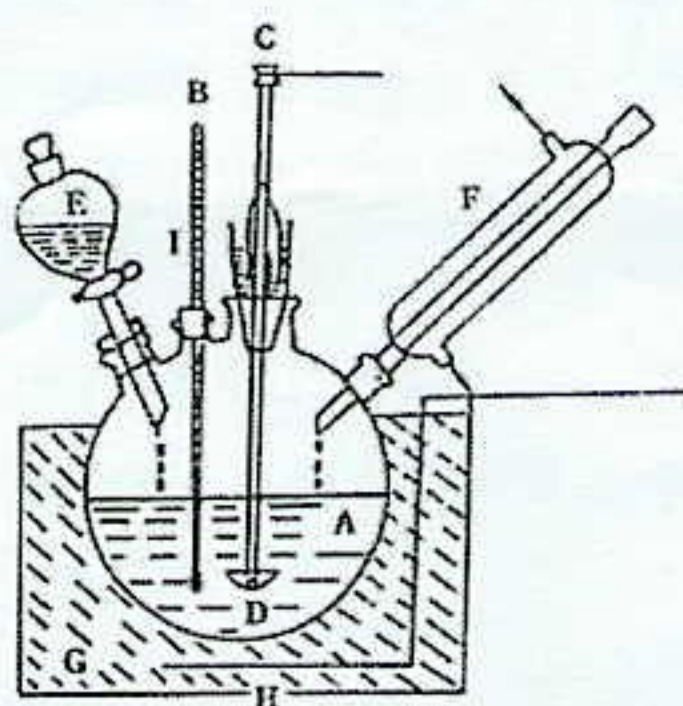
28. 简述在什么条件下自由基聚合反应速率与引发剂浓度的方次为① 0； ② 0-0.5；
③ 0.5； ④ 0.5-1.0； ⑤ 1.0。
29. 简述氯乙烯用引发剂进行本体聚合时（聚合温度 $55 \pm 15^\circ\text{C}$ ），聚合度 X_n 控制及聚合速率 R_p 调节的方法。
30. 试写出 4-甲基-1-戊烯在较低温度下进行阳离子聚合后所得聚合物可能的结构单元。

五. 根据图表回答问题：（每题 8 分 共 32 分）

31. 根据下表说明氧化还原引发剂的特点、缺点及使用原则。

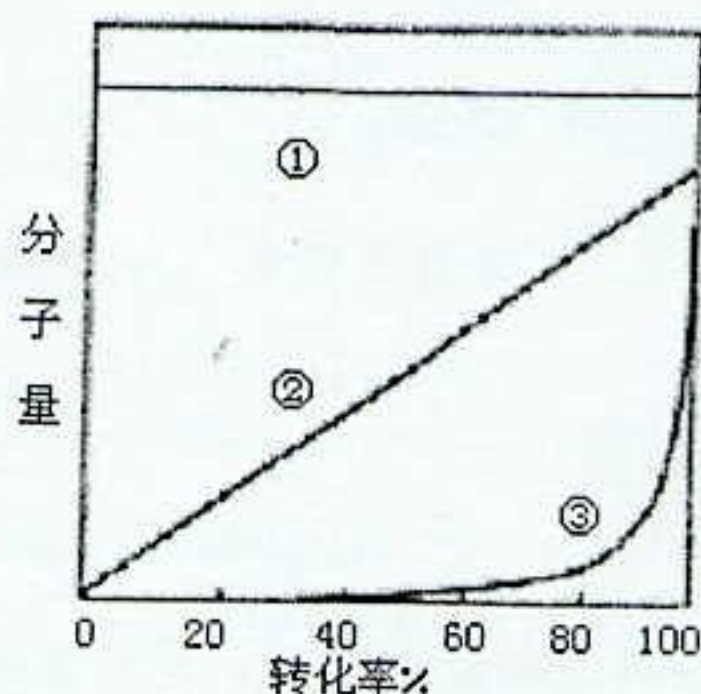
过氧化物	还原剂	活化能
过氧化氢	硫酸亚铁，亚硫酸盐，酸式硫酸盐	（不必填写）
过硫酸钾（铵）	NaHSO_3 ，硫酸亚铁， Na_2SO_3 ，肼	
过氧化二苯甲酰	硫酸亚铁， NaHSO_3 ，叔胺（N，N-二甲基对甲苯胺）	

32. 指出下图乳液聚合装置中各字母所代表部分的名称。

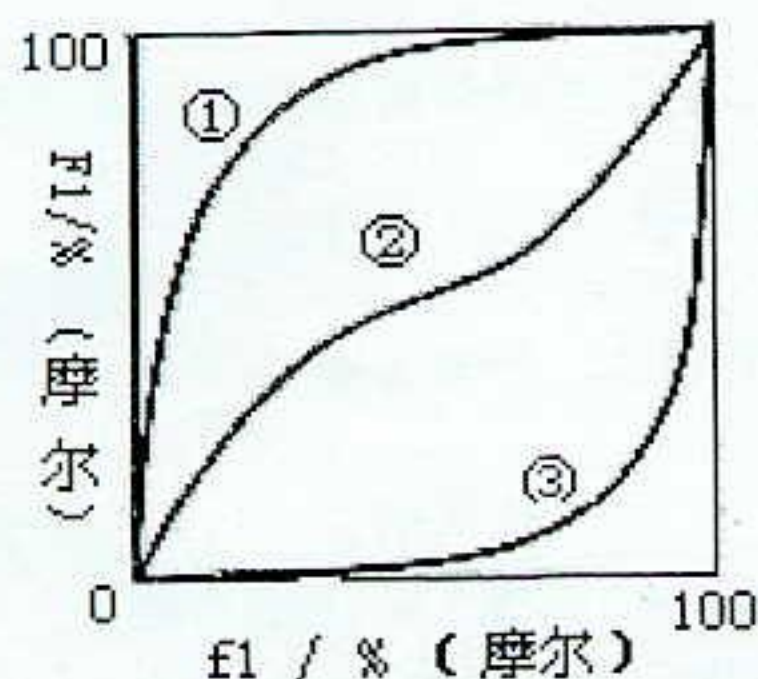


乳液聚合装置

33. 试根据聚合反应中分子量-转化率的关系，指出下图中各曲线所代表的聚合反应种类。



34. 分别用自由基型 (BPO)、阳离子型 (BF_3OEt_2)、阴离子型 (Na 在液氨中) 引发体系使苯乙烯 (M1) 和甲基丙烯酸甲酯 (M2) 共聚合, 其相应的 F1-f1 曲线如下图所示。指出图中各曲线所对应的共聚反应类型。



六. 计算题 (每题 10 分共 20 分)

35. 聚癸二酰癸二胺俗称尼龙 1010, 它是由癸二胺与癸二酸缩聚而成, 为保证等摩尔比, 首先成盐再缩聚。根据 1010 盐中过量的癸二酸来控制相对分子质量的。如果要求合成尼龙 1010 的相对分子质量为 20000, 问尼龙 1010 盐的酸值 (以 mgKOH/g 1010 盐计) 应该是多少? (注: 对癸二胺按 $p = 1$ 计)
36. 甲基丙烯酸甲酯在 60°C 下以 BPO (过氧化二苯甲酰) 为引发剂进行本体聚合, 假设单体自由基形成速率很快 (远大于引发剂分解速率), 其动力学数据如下:

$$K_d = 4.00 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$k_p = 320 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

$$K_t = 1.024 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

$$[M] = 2.0 \text{ mol/L}$$

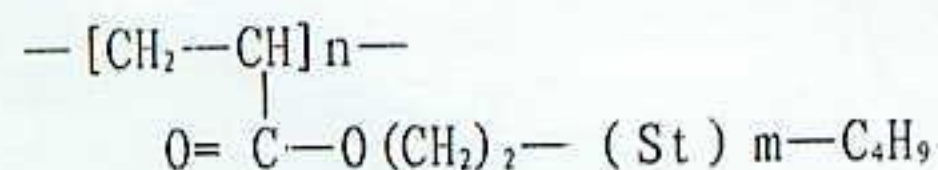
$$[I] = 4.225 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$f = 1.0$$

- (1) 试求 60°C 下 BPO 的半衰期?
- (2) 10% 单体转化为聚合物所需的时间?
- (3) 试求反应初期所得聚甲基丙烯酸甲酯的 X_n (偶合终止占动力学终止的 15%, 不考虑链转移反应对聚合度的贡献)

七. 高分子合成设计题 (每题 10 分 共 20 分)

37. 以正丁基锂、苯乙烯 (St)、环氧乙烷、丙烯酸及偶氮二异丁腈等为主要原料合成下列聚合物, 写出聚合反应类型:



38. 写出合成尼龙 6 $\text{—}[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n\text{—}$ 的三种聚合方法, 注明聚合反应类型及反应条件。