

中国科学技术大学

一九九一年招收硕士学位研究生入学考式试题

高分子化学

一、写出合成下列聚合物的化学反应式 (8分)

1. 聚乙烯醇
2. 聚氨酯
3. 聚酰亚胺
4. 涤纶
5. 聚碳酸酯

二、选择题 (每小题2分) (10分)

1. 下列单体对进行自由基共聚时, 较不易发生聚合的体系是 ()。
 - a. 95%醋酸乙烯酯 + 5%苯乙烯
 - b. 95%苯乙烯 + 5%醋酸乙烯酯
 - c. 95%醋酸乙烯酯 + 5%氯乙烯
2. 当线性聚酯反应转化率达95%时, 再延长反应时间则出现 ()。
 - a. 分子量分布变窄
 - b. 产生大量的低分子副产物
 - c. 聚合度迅速增加
 - d. 反应程度迅速提高
3. 下列体系进行聚合时, 聚合物的数均聚合度与引发剂用量无关的体系是 ()。
 - a. 丙烯腈 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NMe}_2 + \text{BPO}$
 - b. 丙烯腈 + AIBN
 - c. MMA + $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NMe}_2 + \text{BPO}$
 - d. 氯乙烯 + BPO
4. 当用活性阴离子聚合制备甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 苯乙烯 (St) 和丙烯腈 (AN) 三嵌段共聚物时加料顺序为 () 按列出顺序加入。
 - a. MMA, St, AN
 - b. St, MMA, AN
 - c. MMA, AN, St
 - d. MMA, AN, St
5. 一对单体共聚合的竞聚率 r_1 和 r_2 将随 () 而变化。
 - a. 聚合时间

b. 单体的配比不同

c. 聚合温度

d. 引发剂浓度不同

三、苯乙烯 (M_1) 和甲基丙烯酸甲酯 (M_2) 自由基共聚合的竞聚率 r_1 、 r_2 值相差不大, 请说明进行这一测定的实验要点。(10分)

四 有一引发剂引发某单体进行聚合, 在不同的条件下测得的数据列于下表 (15分)

实验序号	聚合温度 (°C)	单体起始浓度 (mol/L)	引发剂浓度 (mol/L)	反应时间 (分)	转化率 (%)
1	57	1.00	1.0×10^{-3}	200	20
2	77	0.50	1.0×10^{-3}	150	25
3	57	0.25	2.5×10^{-3}	180	?

该聚合反应服从方程式 $R_p = K_p [M] (fK_t [I] / K_t)^{\frac{1}{2}}$

假定聚合过程中引发剂浓度 $[I]$ 不变, 试求

1、实验 3 中聚合反应的转化率

2、聚合反应的总活化能。

五、甲基丙烯酸甲酯 (M_1 , 分子量100, $e_1=0.40$, $Q_1=0.74$)

1,3-丁二烯 (M_2 , 分子量54, $e_2=-1.05$, $Q_2=2.39$)

在90°C下进行自由基共聚

1. 试问该共聚属何种类型? 画出共聚物组成曲线示意图

2. 若起始原料比 $M_1:M_2=40:60$ (重量比), 问能否得到组成基本均匀的共聚物?

3. 欲得到含 MMA 80% (重量) 的共聚物, 单体投料比应为多少? 同时应采取什么措施?

六、希望在反应程度为0.995时, 得到分子量为3000的尼龙 (10分)

1. 设己二酸稍过量, 计算己二酸, 己二胺的投料比

2. 若用等摩尔的己二酸与己二胺加苯甲酸调节分子量, 请计算投料比。

七、判断下列体系能否交联, 若能交联, 请计算凝胶点, 若不能交联, 试计算反应程度100%时的数均聚合度 (6分)

1. 邻苯二甲酸: 甘油: 乙二醇 = 1.50M: 0.99M: 0.002M

2 丙三酸: 对苯二甲酸: 乙二醇 = 2 M: 4 M: 10M

3. 丙三醇: 癸二酸 = 4 M: 6.5M

八、在THF中用萘钠引发MMA进行阴离子聚合, 反应开始时萘钠浓度为 $2.0 \times 10^{-5} M$, 单体浓度为3.0M, 已知经过200秒有80%的单体转化为聚合物, 试计算 K_p 和聚合物的数均聚合度。(10分)

当聚合进行到300秒时, 所得聚合物的数均聚合度又是多少? (假定聚合过程中阴离子浓度不变)

九、聚苯乙烯是憎水性聚合物, 设计一种方法使得聚苯乙烯主链上嵌段上具有亲水性的链段。写出主要的反应式 (8分)

十、乳液聚合, 聚合发生之前, 单体和乳化剂各以哪几种状态存在于体系中? 聚合发生的主要场所何在? 为什么? (8分)