

# 河北工业大学 2008 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 [B 卷]

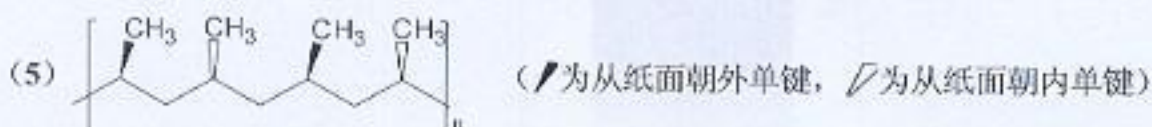
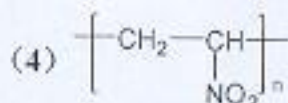
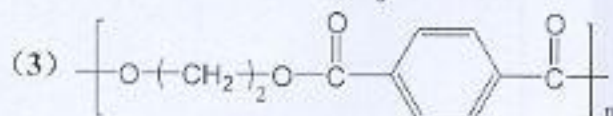
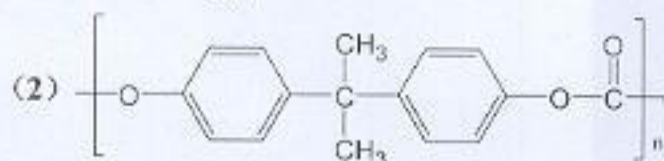
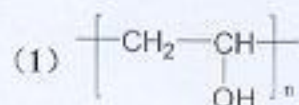
科目名称 高分子化学

科目代码 850 共 3 页

适用专业 高分子化学与物理

注：所有试题答案一律写在答题纸上，答案写在试卷、草稿纸上一律无效。

一、 写出下列聚合物的结构单元和重复单元，指出相对应的单体及反应式，命名聚合物并说明属于何类聚合反应。 (4 分/题，共 20 分)



二、 写出以下单体能进行聚合反应式，以及相应的引发剂、或催化剂及其配套助催化剂。 (3 分/题，共 15 分)

(1) 甲氧基乙烯

(2) 甲基乙烯酮

(3) 醋酸乙烯酯

(4)  $\alpha$ -甲基苯乙烯

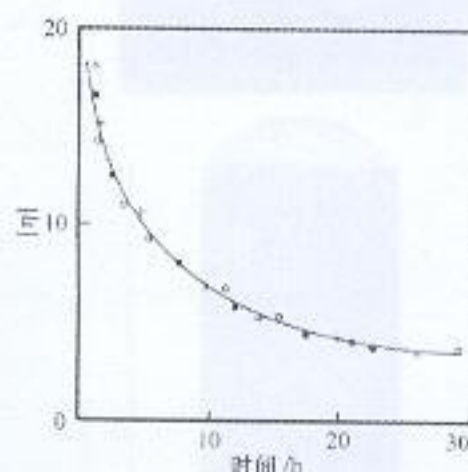
(5) 苯

三、 简要回答下列问题 (4 分/题，共 20 分)

(1) 写出这些英文期刊的缩写的英文全称：

Angew. Chem. Int. Ed.  
Eur. Polym. J.  
Macromol. Rapid Commun.  
Chem. Rev.

- (2) 聚丁二烯有几种异构体？请分别写出这些异构体的基本结构。
- (3) 试分别说明苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯在自由基聚合中链终止反应的不同。这对聚合度产生什么影响？
- (4) 苯乙烯能够进行自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和配位聚合，为什么？
- (5) 下图为聚苯乙烯特性粘数 $[\eta]$ 与研磨时间的关系。请根据该图说明其中的规律及剪切对聚合物分子量的影响。



聚苯乙烯特性粘数与研磨时间的关系  
(温度/°C: +—20; o—40; ●—60)

#### 四、解释下列问题

(8分/题, 共40分)

- (1) 在 63°C, 含 1% 聚乙烯醇和 1%BPO 的水溶液中进行乙酸乙烯酯的聚合。反应 7 小时测得有关数据见下表。请指出这是以那种聚合实施方法进行的聚合反应, 表中数据呈现什么规律? 并予以解释。

| 单体:水<br>(g/g) | 搅拌速率<br>(min <sup>-1</sup> ) | 聚合物粒径<br>(mm) |
|---------------|------------------------------|---------------|
| 50:250        | 300~500                      | 1.1~0.6       |
| 50:250        | 600~700                      | 0.3~0.2       |
| 50:50         | 600~700                      | 0.5~0.2       |
| 50:400        | 600~700                      | 0.2~0.1       |
| 50:250        | ~1500                        | 0.08~0.03     |

- (2) 解释凝胶点的物理意义。进行体型缩聚的单体应该满足什么条件? 解释其原因。
- (3) 请解释化学计量聚合(即活性聚合)的含义, 以及这类聚合反应聚合物相对分子质量分布接近 1 的原因。
- (4) 通过碱滴定法和红外光谱法, 同时测得 21.3g 聚己二酰己二胺试样中含  $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$  羧基。由此计算得到数均相对分子质量为 8520。请解释计算是进行的假设的合理性。如何通过实验来确定可靠性? 若该假设不可靠, 怎样由实验来测定正确的值?
- (5) 请解释“诱导效应”与“笼蔽效应”, 并说明其对自由基聚合反应的影响。考虑到它们的影响, 在聚合反应动力学研究中如何进行数学处理, 为什么?



五、设计一个简便的实验方案测定 AIBN 的热分解速率常数。说明实验依据的原理、实验方法及步骤、注意问题。(15 分)

六、以  $(\text{dbm})_3\text{Ti}(\text{OPh})/\text{MAO}$  在  $C(\text{Ti})=800\mu\text{mol/L}$ ,  $n(\text{Al})/n(\text{Ti})=350$ ,  $T_p=80^\circ\text{C}$  条件下催化苯乙烯( $\text{M}_1$ )和  $p$ -甲基苯乙烯( $\text{M}_2$ )进行二元共聚。2 种单体起始浓度配比见下表,通过  $^1\text{H-NMR}$  测得共聚物中  $p$ -甲基苯乙烯链节含量见下表。请用 Fineman-Ross (截距法) 计算该配位共聚合反应 2 种单体的竞聚率。根据计算结果判断该共聚物类型。(10 分)

苯乙烯( $\text{M}_1$ )和  $p$ -甲基苯乙烯( $\text{M}_2$ )的共聚参数

|                             |      |      |      |      |      |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| $[\text{M}_1]/[\text{M}_2]$ | 0.14 | 1.22 | 2.33 | 8.09 | 19.0 |
| $F[\text{M}_2]$             | 0.93 | 0.72 | 0.53 | 0.24 | 0.16 |

七、以 BPO 作引发剂、苯(B)作溶剂,在  $60^\circ\text{C}$  下进行苯乙烯( $\text{St}$ )溶液聚合。相关已知条件见下表。

| $\rho(\text{St})$<br>(g/mL) | $\rho(\text{B})$<br>(g/mL) | $C(\text{St})$<br>(mol/L) | $C(\text{BPO})$<br>(mol/L) | $R_i$<br>(mol/L·s)    | $R_p$<br>(mol/L·s)   | $C_M$                | $C_I$                | $C_S$                |
|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0.887                       | 0.839                      | 1.00                      | 0.01                       | $4.0 \times 10^{-11}$ | $1.5 \times 10^{-7}$ | $8.0 \times 10^{-5}$ | $3.2 \times 10^{-4}$ | $2.3 \times 10^{-6}$ |

试求:(30 分)

- (1) 动力学链长,(7分)
- (2) 聚合度,(7分)
- (3) 若想把聚苯乙烯的数均相对分子质量降到  $83\,200\text{ g/mol}$ , 需加多少正丁硫醇 ( $C_S=21$ )?(7分)
- (4) 写出该反应各基元反应式。(9分)