

中国科学院

一九九八年招收硕士学位研究生入学考试试题

试题名称: 高分子化学

一、名词解释(10分)

1. 活性聚合
2. 有规立构聚合物
3. 热塑性与热固性聚合物
4. 基团孤立效应
5. 笼蔽效应

二、选择最佳答案(20分)

1. 凝胶效应现象就是:

- A. 凝胶化
- B. 自动加速效应
- C. 凝固化
- D. 胶体化

2. 当两种单体的Q值相差很大时,可以推断其聚合行为是:

- A. 难以共聚
- B. 理想共聚
- C. 交替共聚
- D. 恒比共聚

3. 进行乳液聚合时,应选择的引发剂为:

- A. AIBN
- B. $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5 + \text{BPO}$
- C. H_2O_2
- D. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH} + \text{FeSO}_4$

4. 在乙酸乙烯酯的自由基聚合反应体系中加入苯乙烯时,会发生

- A. 聚合反应加速
- B. 聚合反应减速
- C. 分子量降低
- D. 分子量增大

5. 解释配位聚合反应中等规立构控制机理的模型为

- A. 单体-单体相互作用
- B. 溶剂-单体相互作用
- C. 配位体-单体相互作用
- D. 单体-聚合物相互作用

6. 在具有强溶剂化作用的溶剂中进行阴离子聚合反应时,聚合速率将随反离子的体

积增大而:

A. 增加

B. 下降

C. 不变

D. 无规律变化

7. 能用(阳离子)和(阴离子)聚合获得高分子量聚合物的单体是:

A. 环氧丙烷

B. 三氧六环

C. 环氧乙烷

D. 四氢呋喃

8. 用自由基聚合反应获得的聚乙烯带有一些短支链,其原因应归于:

A. 大分子链间的链转移反应

B. 向引发剂的链转移反应

C. 向单体的链转移反应

D. 大分子内的链转移反应

9. 在聚合物的热降解过程中,单体回收率最高的聚合物是:

A. 聚苯乙烯

B. 聚乙烯

C. 聚丙烯酸甲酯

D. 聚四氟乙烯

10. 在自由基聚合反应中导致聚合速率与引发剂浓度无关的可能原因是发生了:

A. 初级终止

B. 单基终止

C. 双基终止

D. 扩散控制终止

三、问答题(30分)

1. 为什么丙烯和甲基丙烯酸甲酯都含有烯丙基结构,后者能顺利地进行自由基聚合反应,而前者则不能?

2. 乳液聚合和悬浮聚合都是将单体分散在介质水中,乳液聚合可以做到提高聚合反应速率而不降低聚合物分子量,但悬浮聚合则不能,为什么?

3. 进行缩聚反应时,只有在高转化率下才可获得高分子量的聚合物,若用二元胺和二元酰氯进行界面聚合时,却在低转化率下就能得到高分子量的聚合物,两者在聚合机理上有什么不同?

4. 在自由基聚合条件下,苯乙烯($r_1=0.52$)与甲基丙烯酸甲酯($r_2=0.46$)能否生成恒比共聚物?在怎样的条件下才能实现(要求画出 $F_1 \sim f_1$ 示意图)?

5. 逐步聚合、链式聚合和活性聚合反应在分子量与转化率的关系上有何不同(以示意图加以解释)?在分子量分布上有何差别?

四、用适当单体合成下列聚合物,写出反应方程式并注明引发剂体系及必要的条件(15分)。

1. 聚甲醛

2. 聚(2,6-二甲基苯醚)

3. 丁基橡胶

4. 环氧乙烷-苯乙烯-环氧乙烷三嵌段共聚物

5. 苯乙烯-马来酸共聚物

五、计算题(25分)(原子量: H: 1.01; O: 16.00; C: 12.01)

1. 60°C 下以过氧化苯甲酰作为引发剂进行苯乙烯本体聚合反应动力学研究,引发剂用量为单体重量的0.2%,测得 $R_p = 0.255 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$, 自由基平均寿命为0.82秒, 聚苯乙烯动力学链长为2460. 若已知 60°C 苯乙烯的密度为 0.887 g/cm^3 , 引发剂的引发效率为0.8, 试求 k_d 、 k_p 和 k_t 三种速率常数和自由基稳态浓度, 并比较 R_i 、 R_p 和 R_t 三种速率的大小。(10分)

2. 将精制的苯乙烯2摩尔溶于绝对无水的四氢呋喃中, 再迅速混入含 1.0×10^{-3} 摩尔萘钠的四氢呋喃, 得到1升溶液. 30分钟时测得苯乙烯单体的浓度为1M, 如果反应过程中体积不发生变化, 试计算30分钟和60分钟时生成聚合物的分子量。(5分)

3. 等摩尔的二元醇和二元酸进行缩聚反应的平衡常数为200, 在密闭体系中可能达到的最大反应程度和数均聚合度各是多少? 如果单体起始浓度为1M, 要使数均聚合度达到200, 需减压除出生成的水, 试求残留水的浓度应低于多少?(10分)