

华中科技大学

二〇〇五年招收硕士研究生入学考试试题

考试科目: 高分子化学

适用专业: 高分子化学与物理

(除画图题外, 所有答案都必须写在答题纸上, 写在试题上及草稿纸上无效, 考完后试题随答题纸交回)

一、名词解释:(10分)

1. 反应程度
2. 支化系数
3. 动力学链长 ν
4. 自由基平均寿命
5. 恒比共聚点

二、用下列单体合成相应的聚合物, 请写出选择适当的引发剂或催化剂, 采用何种反应类型、单体、聚合物的名称、结构单元、重复结构单元。(24分)

1. $\text{CH}_3 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$
2. $\text{CH}_2 = \text{CHNO}_2$
3. $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$
4. $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

三、判断下列说法是否正确, 若错误请更正。(16分)

1. 自动加速现象是由于外加条件的改变而产生的, 是发生在转化率在 10% 以下。
2. 线型无定型聚合物的力学三态的相互转变是相变的过程。
3. 加聚与缩聚反应产物的分子量均随转化率和反应程度的增加而增加。
4. 线型聚合物要转变成体型聚合物都一定要加交联剂。

四、简要回答下列问题:(18分)

1. 在生产有机玻璃(PMMA)的过程中,采用什么样的工艺并简要说明其聚合反应的原理。
2. 当结晶聚合物的强度已能满足要求时,为了便于加工,应选用分子量大的还是分子量小的材料,为什么?
3. 试绘出线型非晶态高聚物的温度形变曲线,简要说明 T_g 、 T_f 、 T_d 的名称,指出该高聚物在热和力的作用下的力学三态,在室温下,塑料、橡胶的使用上限和下限温度。

五、填空:(9分)

1. 动力学链长是每个活性中心自_____到_____所消耗的单体总数,若有链转移时,转移后动力学链_____终止,但聚合度却要考虑_____终止。
2. 离子型聚合中增长活性中心都具有_____电荷,所以不能像自由基聚合那样发生_____,_____等双分子终止反应,而只能发生_____终止,或向_____和_____发生转移终止,甚至有时不发生终止,以活性增长链的方式,较长时间存在于溶剂之中,称为_____。
3. 引发剂分解,形成初级自由基,并不是全部用来引发单体,使引发效率降低的原因主要有_____和_____两种。
5. 烯类与某些环状单体的聚合反应,按其反应机理可分为自由基、离子型、配位络合聚合皆属_____的机理,而且是_____的而缩聚反应属_____的机理,而大部分是_____的平衡反应,且其过程中伴有_____的析出。

六、以过氧化特丁基作引发剂在 60°C 下,研究苯乙烯在苯中聚合反应,苯乙烯浓度为 $[1\text{M}]$,引发剂浓度为 0.01M

$$R_i = 4.0 \times 10^{-11} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}, \text{ 聚合初速为 } 1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$$

(已知: $C_M = 8.0 \times 10^{-5}$, $C_I = 3.2 \times 10^{-4}$, $C_S = 2.3 \times 10^{-6}$, 60°C 苯的密度为 0.839 g/ml , 苯乙烯密度为 0.887 g/ml , 设双基偶合终止, 占 90%) 试求 fK_d 、动力学链长 ν 、反应初期的聚合度 \bar{X}_n 。(20 分)

七、苯乙烯用 AIBN 作引发剂, 在膨胀计中于 40°C 下进行本体聚合, 引发剂用量为 0.2 mol/l , $K_d = 1 \times 10^{-7}/\text{秒}$, 如加入 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 的自由基捕捉剂 DPPH, 测得诱导期为 100 分钟, 设 DPPH 的用量与诱导期成线性关系, 求引发效率 f 。(15 分)

八、邻苯二甲酸、乙二醇、丙三醇进行缩聚反应, 若三者的物料比为 $2:1.1:0.5$, 判断当反应程度为 $P = 0.82$ 时是否出现凝胶现象? 且计算此时缩聚产物的数均聚合度 \bar{X}_n 。(16 分)

九、设计一个简单的实验装置, 由苯乙烯制备聚苯乙烯的活性聚合物(选用适合的催化剂), 说明其现象, 并由此制备下列两种遥爪型聚合物, 并简要说明如何控制其分子量。(22 分)

