

合肥工业大学 2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

高分子化学 适用专业: 高分子材料科学与工程

总 4 页、第 1 页

考生请注意: 所有答案均写在答题纸上, 并写明题号。

一、填空题 (共 50 分)

1、引发剂: ①、 $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ ②、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2$ ③、 Na^+ 萘单体: a、 $\text{CH}_2=\text{CH-O-}\pi\text{C}_4\text{H}_9$ 可用_____引发聚合b、 $\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$ 可用_____引发聚合c、 $\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CCOOCH}_3$ 可用_____引发聚合d、 $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 可用_____引发聚合e、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOCH}_3$ 可用_____引发聚合

注: 以上每空 1 分, 填序号即可, 如不能聚合, 请填“无”。

2、写出下列聚合物的中文名称和结构单元:

①PET 中文名称为_____, 结构单元为_____ (2 分)

②PAM 中文名称为_____, 结构单元为_____ (2 分)

3、写出下列名词: (每空 1 分)

①自由基向引发剂的转移反应_____

②乳化剂在水中开始形成胶束时的浓度_____

③使自由基聚合速率降低的物质_____

④连锁聚合的聚合-解聚平衡温度_____

⑤共聚物组成和单体组成完全相同的共聚反应_____

⑥具有特定活性端基或侧基的预聚物_____

⑦两单体单元严格相间的共聚物_____

⑧逐步聚合时, 已反应官能团与起始官能团的比值_____

⑨能形成立构规整聚合物的聚合过程_____

⑩侧基或端基发生反应而聚合度基本不变_____

- 4、乙烯基单体自由基聚合前必须处理，目的是_____，常用的处理方法有（写出两种）：_____（3分）
- 5、影响悬浮聚合的两个重要因素是：_____（2分）
- 6、1000g 环氧树脂 E-44 用三乙烯四胺固化时，固化剂的理论用量为_____g（3分）
- 7、合成 LDPE 的引发剂是_____，而合成 HDPE 的引发剂是_____（2分）
- 8、膨胀计法研究聚合速率的原理是_____（2分）
- 9、排序（填序号，每空 2 分）
- ①苯乙烯（ M_1 ）和醋酸乙烯酯（ M_2 ）共聚，则下列链增长活性从大到小的次序为_____
- A、 $M_1 \cdot + M_1$ B、 $M_2 \cdot + M_2$
C、 $M_1 \cdot + M_2$ D、 $M_2 \cdot + M_1$
- ②下列单体阴离子聚合反应活性从大到小的次序为_____
- A、苯乙烯 B、甲基丙烯酸甲酯
C、 α -氰基丙烯酸乙酯 D、异丁烯
- ③下列单体阳离子聚合反应活性从大到小的次序为_____
- A、苯乙烯 B、丙烯腈
C、对甲基苯乙烯 D、对甲氧基苯乙烯
- ④按聚合热从大到小排列下列单体_____
- A、苯乙烯 B、 α -甲基苯乙烯
C、乙烯 D、四氟乙烯
- ⑤下列引发剂活性从大到小的次序为_____
- A、钠+萘 B、水
C、格利雅试剂 D、甲醇钠
- 10、等摩尔的二元醇和二元酸外加酸催化缩聚，反应程度达到 0.98 时所需的时间为 5 小时，则反应程度达到 0.99 时所需的时间约为_____小时（2分）
- 11、乳液聚合制备聚苯乙烯，欲同时提高聚合速率和分子量，可采用的方法是_____，理由是_____（3分）
- 12、写出竞聚率 r_1 的 Q-e 表达式_____，Q 值相差越大的单体对越_____，e 值相差越大的单体对_____共聚的倾向越大。（4分）

二、写出合成下列聚合物的方程式，要求写出引发剂或催化剂，题中指定的原料必须采用，其余可根据需要任选(共 45 分)

- 1、从醋酸乙烯酯出发制备维尼纶(4 分)
- 2、丁基橡胶(3 分)
- 3、不饱和聚酯(4 分)
- 4、从环氧丙烷出发合成聚氨酯(5 分)
- 5、以聚苯乙烯为疏水链段的两嵌段双亲聚合物(5 分)
- 6、丁苯乳胶(4 分)
- 7、聚苯醚(3 分)
- 8、Nylon-610(2 分)
- 9、星形聚苯乙烯 (5 分)
- 10、聚甲醛塑料 (3 分)
- 11、苯乙烯-马来酸酐交替共聚物 (2 分)
- 12、从环氧乙烷和环氧丙烷合成高分子表面活性剂 (5 分)

三、简答或推导题 (共 25 分)

- 1、悬浮聚合制备聚苯乙烯，分子量和聚合速率分别如何控制？ (4 分)
- 2、离子聚合是否存在自动加速现象？为什么？ (4 分)
- 3、双基终止的自由基聚合，每个大分子的引发剂残基数为 n ，据此求出无链转移时偶合终止的分率 x 。 (4 分)
- 4、 aAa 和 bBb 缩聚，其中 bBb 稍过量，推导出以结构单元表示的平均聚合度与反应程度 p 及当量系数 r 的关系。 (5 分)
- 5、配位聚合有哪些特点？ (4 分)
- 6、为什么酰化试剂法可以大大缩短甚至消除己内酰胺阴离子开环聚合的诱导期？ (4 分)

四、计算说明题 (共 30 分)

1、若用 1.0mol/L 的苯乙烯 ($r_1=0.52$) 与 1.0mol/L 的甲基丙烯酸甲酯 ($r_2=0.46$) 进行自由基共聚, 试求:

① 60°C 下, 用 $1.0\times 10^{-4}\text{mol/LBPO}$ 引发聚合时, 初始共聚物的组成 F_1 、 F_2 是多少? (3 分)

② 恒比点上单体和共聚物的组成比是多少? (3 分)

③ 说明随聚合进行, 单体和共聚物的组成将会发生怎样的变化? (3 分)

④ 若引发剂量增加到 $2.0\times 10^{-4}\text{mol/L}$, 定性说明聚合速率和聚合度的变化并简要说明理由。(4 分)

⑤ 画出该反应的共聚物组成曲线示意图 ($F_1\sim f_1$) (2 分)

⑥ 若上述单体对用 Na^+ 萘引发聚合, 共聚物的组成将会发生怎样的变化? (3 分)

2、判断下列体系能否交联, 若能交联, 请分别用 Carothers 法和 Flory 法计算凝胶点, 若不能交联, 计算反应程度为 1 时的分子量。

① 邻苯二甲酸: 甘油: 乙二醇 = $1.50\text{M}:0.99\text{M}:0.002\text{M}$ (7 分)

② 邻苯二甲酸: 甘油: 乙二醇 = $2\text{M}:2\text{M}:4\text{M}$ (5 分)