



中国科学院—中国科学技术大学

2004年招收攻读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(20分,每小题2分)

1. 诱导期
2. 引发效率
3. 链转移常数
4. 阳离子聚合
5. 定向聚合和有规立构聚合物
6. 最高聚合温度
7. 竞聚率
8. 交联聚合物
9. 聚合物老化
10. 官能团等反应活性

二、选择题(40分,每小题2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 、 e 值越是接近时越是：
A. 难以共聚 B. 趋于理想共聚
C. 趋于交替共聚 D. 趋于恒比共聚
3. 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
4. 在聚合物热降解过程中，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
5. 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. 双基终止 B. 单基终止
C. 初级终止 D. 扩散控制终止
6. 当 $r_1 > 1$, $r_2 < 1$ 时若提高聚合反应温度，反应将趋向于
A. 交替共聚 B. 理想共聚
C. 嵌段共聚 D. 恒比共聚
7. 乳液聚合反应进入恒速阶段的标志是
A. 单体液滴全部消失 B. 体系粘度恒定
C. 胶束全部消失 D. 引发剂消耗掉一半

8. 在合成丁苯橡胶的聚合反应中, 分子量调节剂应选用
A. 十二烷基硫醇 B. 四氯化碳
C. 对苯二酚 D. 十二烷基磺酸钠
9. 在下列聚合反应体系中, 当 $P=1$, $\gamma=1$ 时, 预测分子量分布最窄的是:
A. 对苯二甲酸 + 对羟基苯甲酸 B. 对羟基苯甲酸
C. 均苯四甲酸 + 对羟基苯甲酸 D. 均苯三甲酸 + 对羟基苯甲酸
10. 进行调聚反应的条件是:
A. $k_p \gg k_{tr}$, $k_a \approx k_p$ B. $k_p \gg k_{tr}$, $k_a < k_p$
C. $k_p \ll k_{tr}$, $k_a \approx k_p$ D. $k_p \ll k_{tr}$, $k_a < k_p$
11. 丁基橡胶通常用硫磺作硫化剂, 而不用过氧化物, 这时因为过氧化物
A. 产生的自由基会引起链断裂 B. 反应不易控制
C. 毒性大 D. 过氧化物价格昂贵
12. 在缩聚反应中界面缩聚的最突出优点是
A. 反应温度低 B. 低转化率下获得高分子量聚合物
C. 反应速度快 D. 当量比要求严格
13. 在只有三官能团单体 A 和三官能团单体 B 的缩聚反应体系中, 若单体是等摩尔加入时, 预计聚合物分子量分布最宽处的反应程度为
A. 0.20 B. 0.80
C. 1.00 D. 0.50
14. 高密度聚乙烯与低密度聚乙烯的制备方法不同, 若要合成高密度聚乙烯, 应采用:
A. BuLi B. $TiCl_4-AlR_3$
C. BF_3-H_2O D. BPO
15. 在通常的聚合反应中, 从单体到聚合物总是发生体积收缩, 但有一类单体聚合时, 体积会膨胀, 它是
A. 螺环原酸酯 B. 四氢呋喃
C. 环氧乙烷 D. 己内酰胺
16. 要求合成苯乙烯(S)和丁二烯(B)的 SBS 型三嵌段共聚物, 且分子量分布为单分散性, 选择的最适宜的引发体系为
A. $RCH_2OH + Ce^{4+}$ B. $\alpha-TiCl_3-AlEt_3$
C. $SnCl_4-H_2O$ D. 萘 + Na
17. 苯乙烯与二乙烯基苯进行共聚反应时, 会发生
A. 初期交联 B. 后期交联
C. 不发生共聚 D. 不发生交联
18. 用强碱引发己内酰胺进行阴离子聚合反应时存在诱导期, 消除的方法是
A. 加入过量的引发剂 B. 适当提高反应温度
C. 加入少量乙酸酐 D. 适当加压
19. 同时可以获得高聚合速率和高分子量的聚合方法是
A. 溶液聚合 B. 悬浮聚合
C. 乳液聚合 D. 本体聚合
20. 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. 三氟六环
C. 环氧乙烷 D. 四氢呋喃

三、简答题 (40 分, 每小题 5 分)

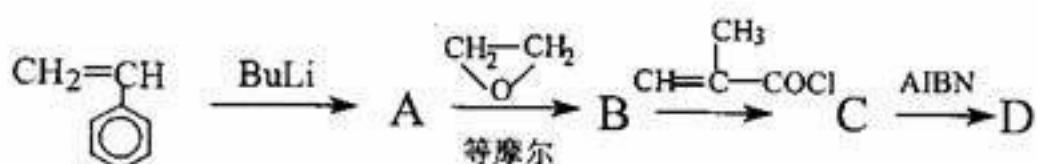
- 逐步聚合、链式聚合和活性聚合在分子量与转化率的关系上有何不同(以示意图加以解释)?
- 什么是胶束成核和均相成核? 胶束成核和均相成核分别在什么条件下才会发生?
- 试写出下列聚合物的结构式和系统名称:
 - PET
 - 聚碳酸酯
- 写出合成维尼纶的反应方程式, 并注明引发体系及必要的条件。
- 聚合物有哪些降解反应? 热降解又有几种? 进行“链式”热降解的聚合物链结构有什么特点?
- 为长时间储存活性聚合物阴离子, 应选择什么样的条件?
- 为什么环氧丙烷阴离子开环聚合的产物分子量较低, 试说明原因。如何获取高分子量的聚环氧丙烷?
- 讨论无规、交替、接枝和嵌段共聚物在结构上的差别。

四、计算题 (25 分)

- 60°C 进行苯乙烯的溶液聚合, 单体浓度为 1M, 要得到分子量为 125000 的聚苯乙烯, 使用引发剂过氧化苯甲酰 ($k_d=1.45 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 60°C) 的用量是多少? 假设终止方式为偶合终止, 没有链转移反应, 引发效率为 100%, $k_p=176 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_t=7.2 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (10 分)
- 等摩尔的二元胺和二元酸在封闭体系中进行聚合, 若平衡常数为 400, 聚合反应所能达到的最大反应程度和聚合度分别为多少? 假如二元胺的起始浓度为 1 mol/L, 最后得到的聚合物平均重复结构单元数目为 100, 那么体系中残留水的浓度应控制到怎样的水平? (15 分)

五、综合题 (25 分)

- 试解释丙稀能否进行自由基聚合反应, 并给出原因。这一原因也是其它同类单体能否进行自由基聚合的原因吗? 试给出一例说明。(8 分)
- 下述合成路线曾用于制备梳形聚合物, 给出 A~D 各聚合物的结构。(8 分)



- 商品苯乙烯的自由基聚合、三聚甲醛的阳离子开环聚合和己内酰胺阴离子开环聚合皆存在诱导期, 它们在本质上有什么不同? 如何消除诱导期? (9 分)