

杭 州 师 范 大 学

2012 年招收攻读硕士研究生入学考试题

考试科目代码： 731

考试科目名称： 高分子化学

- 说明：1、命题时请按有关说明填写清楚、完整；
2、命题时试题不得超过周围边框；
3、考生答题时一律写在答题纸上，否则漏批责任自负；

一、名词解释（本大题共 6 小题，每题 3 分，共 18 分）

1. 聚酯化反应
2. 乳液聚合
3. 半衰期
4. 笼闭效应
5. 热塑性树脂和热固性树脂
6. 动力学链长

二、选择题（本大题共 10 小题，每题 3 分，共 30 分）

1、聚合物在加工、贮存及使用过程中，受空气、水、光、热等各种物理—化学因素的综合影响，性能逐渐变差，并致最终丧失使用价值的过程称为（ ）。

- A 降解
- B 氧化
- C 老化
- D 变质

2、合成橡胶通常采用乳液聚合反应，主要是因为乳液聚合（ ）。

- A、 不易发生凝胶效应
- B、 易获得高分子量聚合物，同时聚合速率高
- C、 以水作介质价廉无污染
- D、 散热容易

3、聚乙烯醇的单体是（ ）

- A 乙烯醇 B 乙醛 C 醋酸乙烯酯 D 乙烯

4、缩聚反应中，所有单体都是活性中心，其动力学特点是（ ）。

- A 单体逐渐消失，产物分子量很快增大
- B 单体慢慢消失，产物分子量逐步增大
- C 单体很快消失，产物分子量逐步增大
- D 单体慢慢消失，产物分子量迅速增大

5、下列哪个聚合物最容易解聚成单体（ ）。

- A P E
- B P V C
- C P A N
- D P M M A

6、不属于影响缩聚反应聚合度的因素是（ ）

- A 转化率 B 反应程度 C 平衡常数 D 基团数比

7、苯乙烯单体在 85℃下采用 BPO 为引发剂，在苯溶剂中引发聚合，为了提高聚合速率，在聚合配方和工艺上可采取（ ）的手段。

- A 加入相对分子质量调节剂 B 增加苯的用量，降低单体浓度
- C 提高引发剂 BPO 的用量 D 降低聚合温度

8、当 $r_1 > 1$, $r_2 < 1$ 时, 若提高聚合反应温度, 反应将趋于 ()。

A 交替共聚 B 理想共聚 C 嵌段共聚 D 横比共聚

9、不属于溶液聚合基本组成的是 ()。

A 乳化剂 B 单体 C 引发剂 D 溶剂

10、自由基本体聚合反应时, 会出现凝胶效应, 而离子聚合反应则不会, 原因在于 ()。

A 引发反应方式不同

B 聚合温度不同

C 链增长方式不同

D 终止反应方式不同

三、问答题 (本大题共 6 小题, 共 38 分)

1、何谓缩聚反应中的反应程度 P ? 试推导反应程度 P 与 \bar{X}_n 的关系式? (6 分)

2、什么叫聚合物相对分子质量的多分散性? (6 分)

3、自由基聚合与缩聚反应的特征比较 (8 分)

4、 α -甲基苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯的聚合热比一般的单体低。其中, α -甲基苯乙烯的聚合热更低, 如何解释? (6 分)

5、苯乙烯本体聚合的工业生产分两个阶段。首先于 $80-85^\circ\text{C}$ 使苯乙烯预聚至转化率 $33\%-35\%$ 。然后流入聚合塔, 塔内温度从 100°C 递升至 200°C 。最后将熔体挤出造粒。试解释采取上述步骤的原因。(6 分)

6、以偶氮二异丁腈为引发剂, 写出氯乙烯悬浮聚合有关的基元反应方程式。(6 分)

四、合成题 (本大题共 2 小题, 共 30 分)

1、写出下列常用引发剂的分解反应式 (每小题 4 分, 共 12 分)

(1) 异丙苯过氧化氢

(2) 偶氮二异庚腈

(3) 过氧化二碳酸二乙基己酯

2、写出合成下列聚合物的反应式（每小题 3 分，共 18 分）

1、有机玻璃

2、 $[\text{CONHR}'\text{NHCOORO}]_n$

3、聚环氧丙烷

4、尼龙 66

5、P E

6、P S

五、计算题（本大题共 3 小题，共 34 分）

1、邻苯二甲酸酐和甘油摩尔比为 1.50:0.98, 试分别用 Carothers 方程和 Flory 统计公式计算该混合物的凝胶点 P_c 。(6 分)

2、苯乙烯在 60°C 以过氧化二特丁基为引发剂，苯为溶剂进行溶液聚合。当单体苯乙烯的浓度 $c(\text{M})=1\text{mol/L}$ ，引发剂浓度 $c(\text{I})=0.01\text{mol/L}$ 时，引发和聚合的初速分别为 $4 \times 10^{-11} \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 和 $1.5 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 。试根据计算判断低转化率下，在上述聚合反应中链终止的主要方式？真正终止和链转移终止的比例？(14 分)

已知： 60°C 时 $G_i=8.0 \times 10^{-5}$ ， $G_1=3.2 \times 10^{-4}$ ， $G_2=2.3 \times 10^{-6}$ ，苯乙烯的密度为 0.887g/mL ，苯的密度为 0.839g/mL 。设苯乙烯-苯体系为理想溶液。

3、在一溶液聚合体系中，某单体浓度 $c(\text{M})=0.2\text{mol/L}$ ，某过氧化物引发剂浓度 $c(\text{I})=4.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ， 60°C 进行自由基聚合。已知 $k_p=1.45 \times 10^2 \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ，

$k_t=7.0 \times 10^7 \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ， $f=1$ ，引发剂半衰期 $t_{1/2}=44\text{h}$ 。(共 14 分)

(1) 求初期聚合速率 R_p ?

(2) 初期动力学链长 $\bar{\nu}$?

(3) 当转化率达 50% 时所需的时间?