

浙江理工大学

二〇〇八年硕士学位研究生招生入学考试试题

考试科目：高分子化学 代码：720

(*请考生在答题纸上答题，在此试题纸上答题无效)

一、简答题 (35 分)

1. 苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、马来酸酐四种单体中，哪一种单体既能进行阴离子和阳离子聚合，又能进行自由基聚合？(2 分)
2. 用自由基聚合制备的聚乙烯带有一些短支链，其原因是什么？(3 分)
3. 采用热分解型引发剂引发聚合，聚合温度升高，对总聚合速率和分子量有何影响？(4 分)
4. 欲在 20℃ 下进行苯乙烯的乳液聚合，应选用的引发剂是过硫酸钾还是过硫酸钾与 FeSO_4 组成的复合体系，并简要说明原因。(3 分)
5. 乳液聚合的主要组分是什么？聚合的主要场所在何处？乳液聚合恒速段结束的标志是什么？(6 分)
6. 在缩聚反应中，什么是官能团等活性原则？(2 分)
7. 在苯乙烯的乳液聚合过程中，延长聚合反应时间的主要目的是什么？(2 分)
8. 为什么在缩聚反应中不用转化率而用反应程度描述反应深度？(4 分)
9. 什么是凝胶效应，引起凝胶效应的原因是什么？(6 分)
10. 进行自由基聚合时，通常要除去氧气，为什么？有的单体储存时，加入少量的对苯二酚，主要起什么作用？(3 分)

二、 回答题及计算 (115 分)

1. 写出合成下列聚合物的单体名称和聚合反应式，反应属于连锁聚合还是逐步聚合。(12 分)
 - 1) 有机玻璃 2) 尼龙-610 3) 涤纶
2. 解释下列概念 (每题 4 分, 共 20 分)
 - 1) 笼蔽效应 2) 竞聚率 3) 动力学链长
 - 4) 临界胶束浓度 5) Q-e 概念
3. (12 分) 写出苯乙烯以 AIBN 为引发剂、以甲苯为溶剂进行自由基溶液聚合时的各个基元反应。
4. (6 分) 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，但是悬浮聚合却不能，为什么？
5. (8 分) 聚合反应中如何控制聚合物的分子量是一个十分重要的问题。试以氯乙烯的悬浮聚合、丁二烯的乳液聚合为例，简述在上述聚合过程中是如何控制聚合物的分子量。
6. (5 分) 从结构上分析，氯乙烯与苯乙烯能否进行共聚？说明理由。
7. (12 分) 试根据 Carothers 方程求下列各情况的凝胶点：
 - (1) 邻苯二甲酸酐与甘油等官能团量；
 - (2) 邻苯二甲酸酐与甘油摩尔比 1.5:0.98；
 - (3) 邻苯二甲酸酐、甘油和乙二醇摩尔比 1.5:0.99:0.002；
 - (4) 邻苯二甲酸酐、甘油和乙二醇摩尔比 1.5:0.5:0.7；
8. (15 分) 用过氧化二苯甲酰(BPO)作引发剂，60℃研究甲基丙烯酸甲酯的^{本体}聚合，甲基丙烯酸甲酯的分子量为 100。已知： C (偶合终止分率)=0.15； D (歧化终止分率)=0.85；引发剂效率 f =0.8；

$$k_p = 3.67 \times 10^2 \text{ L/mol}\cdot\text{s}; \quad k_d = 2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1};$$

$$k_t = 9.30 \times 10^6 \text{ L/mol}\cdot\text{s}; \quad \text{引发剂浓度 } c(\text{I}) = 0.01 \text{ mol/L};$$

$$C_M = 1.85 \times 10^{-5}; \quad C_I = 2 \times 10^{-2};$$

甲基丙烯酸甲酯的密度为 0.937 g/cm^3 ;

计算聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的平均聚合度 \bar{X}_n 。

9. (15分) 在高聚物生产中, 共聚物组成是一个重要的生产指标。

已知: 丁二烯 (M_1) 和丙烯腈 (M_2) 共聚合成丁腈橡胶, $r_1 = 0.3$, $r_2 = 0.02$ 。

(1) 画出 $F_1 \sim f_1$ 曲线示意图, 并计算出下表中 5 个点的 F_1 值。

| | | | | | | | |
|-------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| f_1 | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |
| F_1 | 0 | | | | | | 1.0 |

(2) 若共聚物中丙烯腈单体单元含量为 40wt%。采取何种措施可以得到组成基本均一的共聚物, 试通过计算说明。

10. (共 10 分) 等摩尔的二元醇和二元酸缩聚合成聚酯, 另加 1.5mol%醋酸(以单体总数计)来封锁端基。

(1) 写出有关的聚合反应方程式。

(2) 当 $P = 0.995$, 聚酯的平均聚合度 $\bar{X}_n = ?$