

## 浙江理工大学

### 二〇一〇年硕士学位研究生招生考试试题

考试科目：高分子化学 A

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. 马来酸酐难以进行自由基均聚，为什么？ (3 分)
2. 苯乙烯、氯乙烯和异丁烯三种单体中，哪种单体可以用萘钠引发聚合？该聚合过程需要在高真空或惰性气氛下进行，为什么？ (6 分)
3. 当乳液聚合进行到第 II 阶段（即自胶束消失开始，到单体液滴消失为止）时补加一定量引发剂，聚合速率是否会变化，为什么 (5 分)
4. 在市售的单体如甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等常含有少量的对苯二酚，主要起什么作用？进行聚合反应前如何去除？若没有去除，则会对聚合反应有何影响 (6 分)
5. 进行二元共聚时，单体  $M_1$  的竞聚率如何表示，有何物理意义？二元交替共聚和二元恒比理想共聚的条件是什么？ (4 分)
6. 在自由基聚合反应中，链终止速率常数  $k_t$  大于链增长速率常数  $k_p$ ，为什么还可以生成长链聚合物分子？ (5 分)
7. 高压聚乙烯和低压聚乙烯各采用什么聚合机理来制备？ (2 分)
8. 在自由基共聚合中， $e$  值相差较大的两种单体容易发生什么共聚？ $Q$ 、 $e$  相近的两种单体间容易发生什么共聚？ (4 分)

#### 二、问答题及计算题 (115 分)

1. 从适当的单体出发，合成下列聚合物，写出反应方程式，注明必要的反应条件，并说明反应机理（逐步聚合还是连锁聚合） (16 分)

(1) 维尼纶 (2) 丁苯橡胶 (3) 涤纶 (4) 聚碳酸酯

2. 解释下列概念 (15 分)

(1) 引发剂效率 (2) 活性聚合 (3) 反应程度  
(4) 临界胶束浓度 (5) 界面缩聚

3. 写出以 BPO 为引发剂, 四氯化碳为溶剂苯乙烯溶液聚合时各个基元反应。(12 分)

4. 丙烯腈单体可以在 52% 的硫氰化钠水溶液中进行聚合, 也可以在纯水介质中聚合。在这两种聚合过程中各选用什么类型的引发剂(水溶性还是油溶性)? 哪种聚合过程的自动加速现象出现得早, 为什么? (8 分)

5. 为什么自由基聚合时聚合物的相对分子质量与反应时间基本无关, 缩聚反应中聚合物的相对分子质量随时间的延长而增大? (6 分)

6. 在只有单体和引发剂参与反应的自由基聚合中, (1) 在什么条件下生成聚合物的平均聚合度主要与引发剂浓度和单体浓度有关, 而受反应温度的影响较小; (2) 在什么情况下生成聚合物的平均聚合度主要受温度影响, 而与引发剂浓度无关。(6 分)

7. (15 分)  $60^{\circ}\text{C}$  以 AIBN 为引发剂, 苯乙烯本体聚合, 若全部为偶合终止,  $f=0.8$ ,  $k_d=9.5\times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ ,  $k_p=176\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ,  $k_t=7.2\times 10^7\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ,  $C_M=6.2\times 10^{-5}$ 。  $60^{\circ}\text{C}$  苯乙烯的密度为  $0.887\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。为得到  $\bar{X}_n=2000$  的 PS。

试计算: (1)  $c(\text{I})=?$

(2)  $R_p=?$

(3) 计算转化率为 10% 时所需的时间?

8. (12 分) 在生产 AS 树脂时, 采用丙烯腈 ( $M_1$ ) 和苯乙烯 ( $M_2$ ) 进行共聚。此共聚体系的竞聚率  $r_1=0.04$ ,  $r_2=0.40$ 。

问: (1) 若丙烯腈 ( $M_1$ ) 和苯乙烯 ( $M_2$ ) 的投料比  $m_1:m_2=24:76$  (质量比), 计算反应初期所合成的共聚物组成。如何保证合成组成均一的共聚物?

(2) 若丙烯腈 ( $M_1$ ) 和苯乙烯 ( $M_2$ ) 的投料比  $m_1 : m_2 = 1 : 9$  (质量比), 计算反应初期共聚物的组成, 并说明随转化率的增加共聚物组成的变化情况。采用何种工艺才能保持共聚物组成的均一?

9. (12 分) 等摩尔的己二酸和己二胺进行缩聚反应, 需要外加多少摩尔的苯甲酸才能使所制备的聚酰胺-66 的相对分子质量  $\overline{M}_n = 10000$ ? 并写出有关的聚合反应方程式。已知: 苯甲酸的相对分子质量  $M' = 122$ , 重复单元分子量  $M_0 = 226$ , 反应程度  $P = 0.995$ 。

10 (7 分) 欲使 1000g 环氧树脂(环氧值为 0.2), 用官能团等摩尔的乙二胺固化。

(1) 用 Carothers 方程计算凝胶点  $P_c$ 。(4 分)

(2) 计算固化剂的用量。(3 分)

11. (6 分) 计算苯乙烯乳液聚合的聚合速率  $R_p$  和聚苯乙烯的平均聚合度  $\overline{X}_n$ 。

聚合温度为  $60^\circ\text{C}$ ,  $k_p = 176 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ ,  $c(\text{M}) = 5.0 \text{ mol/L}$ ,  $N = 3.2 \times 10^{14} \text{ 个/mL 水}$ ,  $\rho = 1.1 \times 10^{12} \text{ 个分子/mL} \cdot \text{s}$ 。