

考试科目 高分子化学与物理 得分

专 业: 高分子

(请将所有答案写在答题纸上)

一.试用反应式表达出下列高分子化合物的制备方法 (10%)

1. 醇溶性尼龙 2. 耐水性磷腈 3. 易染色聚酯 4. 热塑性弹性体

二.问答题 (10%)

- 试述自由基聚合产生诱导期的原因, 与阻聚剂的关系如何, 应采取什么措施克服?
- 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、氯乙烯聚合时都存在自动加速效应, 三者有何差别?
- 以氯乙烯为例, 写出自由基聚合反应全过程的反应式。一般来说, 聚合物相对质量受引发剂的量影响较大, 但聚氯乙烯相对分子质量受温度影响较大, 试讨论其原因。

三.选择题 (10%)

- 根据①—③中的要求制备各种聚合物时, 选择 a-d 中的哪种催化剂最有效:
 - 异戊二烯→顺 1,4-聚异戊二烯
a. Na; b. AlCl_3 ; c. BPO; d. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$
 - n -丁基乙烯基醚→聚 n -丁基乙烯基醚
a. SnCl_4 ; b. AIBN; c. NaOH; d. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
 - 丙烯→等规聚丙烯
a. $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; b. $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; c. $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$;
d. $\text{TiCl}_3\text{-Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- 只有在聚合后期才能得到高分子量聚合物的反应是
a. 阴离子聚合; b. 自由基聚合; c. 缩聚反应; d. 配位聚合
- 在一个乳液聚合配方中, 得到了分子量为 50 万的聚合物。今欲得分子量约

为 25 万的聚合物, 可将配方作如下修改

a. 单体增加一倍; b. 乳化剂增加一倍; c. 单体减少一倍; d. 乳化剂减少一倍

4. 决定引发剂活性的参数是

a. 分解温度; b. 引发剂效率; c. 半衰期; d. 氧指数

5. 等当量的苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯用阳离子催化剂进行共聚, 反应初期共聚物中两者组分是

a. 苯乙烯占优势; b. 甲基丙烯酸甲酯占优势; c. 两者仍相等; d. 不聚合

6. 不饱和聚酯固化机理是

a. 通过官能团间的反应; b. 通过双键交联反应; c. 通过加硫磺反应; d. 通过成环反应

7. 当线型聚酯反应进行到反应程度为 95% 时, 若延长反应时间, 则

a. 反应程度迅速增加; b. 聚合度迅速增加; c. 分子量分布变窄; d. 产生大量低分子副产物

8. 热降解产物主要是单体的聚合物是

a. 聚丙烯; b. 聚苯乙烯; c. 聚 α -甲基苯乙烯; d. 聚氯乙烯

四. 计算题 (20%)

1. 苯乙烯在偶氮二异丁腈引发下进行本体聚合, 假设链终止为双基结合终止, $k_d=9.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $f=0.7$, $k_p=176 \text{ l/mol.s}$, $k_t=7.2 \times 10^7 \text{ l/mol.s}$, $C_M=6 \times 10^{-5}$, 苯乙烯密度为 0.902 g/cm^3 ,

(1) 写出包含有引发剂浓度形式的初期聚合速率及产物聚合度;

(2) 要得到聚合度为 2000 的聚苯乙烯, 偶氮二异丁腈的浓度应为多少?

(3) 该体系能得到的最高聚合度是多少?

2. 苯乙烯 (M_1) 与丁二烯 (M_2) 在 5°C 进行乳液共聚时, 其竞聚率 $r_1=0.64$, $r_2=1.38$, 已知苯乙烯、丁二烯的链增长速率常数 k_p 分别为 49, 25 l/mol.s ,

(1) 计算共聚时的反应速率常数 k_{12} 及 k_{21} ;

(2) 比较两种单体及两种游离基反应活性的大小;

(3) 作出大致的共聚物组成曲线 ($F_1 \sim f_1$) 图;

(4) 要得到组分较均一的共聚物应采取什么措施?

考試科目 高分子化學與物理 得分

專 業: 高分子

五、簡述與計算 (50 分, 23 小題)

1. 異戊二烯可以具有 1, 4-加成等三種加成聚合方式。請採用結構單元以及結構單元相互連接成多單元組的方式, 簡捷、準確地敘述聚異戊二烯所有可能的近程結構。
2. (1) 什麼是自由結合鏈?
(2) 溶液中實際測定的高分子尺寸比用自由結合鏈模型計算獲得的尺寸大, 原因是什麼?
(3) 甲苯溶液中聚苯乙烯的分子量是 416, 000, 鏈的特徵比 $C=10.0$, 擴張因子 $\alpha=3.2$, 分別計算自由結合鏈的末端距、旋轉半徑, 無擾鏈的末端距, 實際高分子鏈的末端距。

3. 一根柔性高分子鏈單獨存在時傾向於形成卷曲的無規線團構象, 而在結晶狀態下聚乙烯、尼龙的分子鏈傾向於採用伸直的鋸齒型構象, 造成這種構象差別的原因是什麼?

4. 聚四氟乙烯在 19°C 發生一級相轉變。轉變溫度前後晶體都是六方晶系, 參數是:

溫度	鏈之間的距離	重複周期	鏈構象
低於 19°C	5.62 Å	16.9 Å	H13 ₆
高於 19°C	5.66 Å	19.5 Å	H15 ₇

(1) 計算兩種晶胞的密度。(2) 從分子運動角度解釋 PTFE 的這種相轉變現象。

5. 從二甲苯的極稀溶液可以得到菱形片狀聚乙烯單晶。(1) 用草圖示意該聚乙烯單晶形貌, 說明大致的橫向尺寸和厚度。(2) 簡述 Keller 提出的折疊鏈 (束) 模型, 並且據此模型用草圖示意聚乙烯分子鏈在菱形片狀單晶體中的排列方式。

6. (1) 高分子玻璃化轉變過程中體積 V 、熱函 H 、膨脹系數 α (體積隨溫度的變化率)、比熱 C_p 等隨溫度的變化可以用下列兩張圖分別表示:

