

河北工业大学 2010 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 [B] 卷

科目名称 高分子化学 科目代码 850 共 3 页

适用专业、领域 高分子化学与物理

注：所有试题答案一律写在答题纸上，答案写在试卷、草稿纸上一律无效。

一、名词解释（共 20 分，每题 4 分。答案一律写在答题纸上，否则无效。）

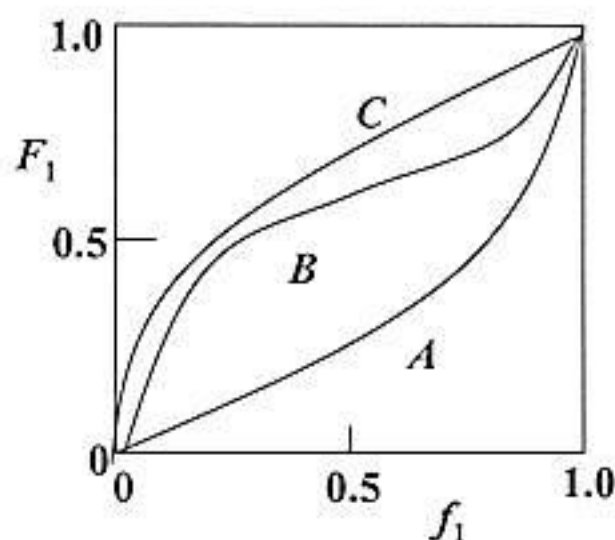
(1) 笼蔽效应 (2) 自动加速效应 (3) 前末端效应 (4) 几率效应 (5) 活性聚合

二、简答题（共 25 分，每题 5 分。答案一律写在答题纸上，否则无效。）

1 在自由基聚合反应中，许多单体在瞬间就能生成分子量高达数万甚至数十万的聚合物，为什么工业生产的聚合周期要长达数小时，甚至更长时间？

2 α -甲基苯乙烯在 80°C 由 BPO 引发时能否进行聚合？已知 $\Delta H^\theta = -35.0\text{kJ/mol}$ ， $\Delta S^\theta = -103\text{J/mol}$ ， $[M]=1\text{mol/L}$ 。同样温度下由正丁基锂引发时能否聚合？为什么？

3 下图是苯乙烯 (M_1) 和甲基丙烯酸甲酯 (M_2) 通过自由基共聚合、阳离子共聚合和阴离子共聚合时的共聚物组成曲线。在答题纸上说明图中 3 种曲线所对应的共聚合机理，并通过单体的结构和活性特征予以解释。



4 在线形缩聚工艺中，分子量的调节非常重要，结合有关反应说明合成尼龙 66 时是如何保障单体纯度和调节分子量的。

5 结合有关的化学反应式说明：乙烯进行自由基聚合时，为什么得到低密度 PE？

三、选择题（共 20 分，每题 2 分。答案一律写在答题纸上，否则无效。）

1 丙烯进行配位聚合时，适宜的分子量调节剂是_____。

A. 十二烷基硫醇 B. 正丁硫醇 C. 氢气 D. 氮气

- 2 在开口体系中进行线形缩聚反应时, 为得到最大聚合度的产品, 应该_____。
- 选择平衡常数大的有机反应
 - 选择适当高的温度和较高的真空, 尽可能去除小分子副产物
 - 尽可能延长反应时间
 - 尽可能提高反应温度
- 3 若二元共聚体系中 $r_1 \cdot r_2 \approx 0$, 则可能得到_____。
- 交替共聚物
 - 接枝共聚物
 - 嵌段共聚物
 - 得不到共聚物
- 4 下列反应体系中, _____可以得到缩聚物。
- $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 和 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$
 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 和 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$
 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 和 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$
 - $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 和 $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$
- 5 缩聚反应的官能度 f 有不同的表述, 下列表述中不正确的是_____。
- 官能度是根据官能团来确定的
 - 官能度数和官能团数并非完全一一对应
 - 在缩聚反应中, 不参加反应的官能团不计算在官能度内
 - 一种单体的官能度是固定的, 与反应类型和反应条件无关
- 6 自由基聚合时若初级自由基与单体的反应较慢, 聚合速率则与单体浓度呈_____级关系。
- 1
 - 1.5
 - 2
 - 不能确定
- 7 可以通过自由基共聚合改善聚乙烯韧性的单体是_____。
- 丙烯
 - 醋酸乙烯
 - 异丁烯
 - 乙烯基甲醚
- 8 下列反应中, 聚合物聚合度不变的化学反应是_____。
- 聚醋酸乙烯醇解
 - 聚氨基甲酸酯预聚体扩链
 - 环氧树脂固化
 - PMMA 解聚
- 9 乙丙二元橡胶硫化时通常用过氧化物而不用硫磺, 这是因为_____。
- 硫磺无法交联
 - 橡胶的热稳定性差
 - 硫磺毒性大
 - 硫磺交联活性太大, 不易控制
- 10 为提高苯乙烯单体的贮存稳定性, 可以加入_____。
- 水
 - 空间位阻较大的醇类
 - 空间位阻较大的酚类
 - 高级硫醇

四、写出萘-金属钠体系引发苯乙烯聚合的基元反应, 适合该聚合体系的终止剂有哪些? 为什么该体系只进行离子聚合而不进行自由基聚合?

(共 15 分。答案一律写在答题纸上, 否则无效。)

五、以苯乙烯(S)和丙烯腈(A)为原料,设计下列嵌段共聚物($m=500$, $n=1000$)的合成方法,并说明必要的反应条件。

(1) $A_m-S_n-A_m$

(2) $S_m-A_n-S_m$

(共 15 分,第 1、2 题分别为 6 分、9 分。答案一律写在答题纸上,否则无效。)

六、计算题(共 40 分,第 3 题 10 分,其余每题 15 分。答案一律写在答题纸上,否则无效。)

1 苯乙烯(M_1)与丁二烯(M_2)在 5°C 下进行自由基共聚合时, M_1 与 M_2 共聚、 M_2 与 M_1 共聚链增长速率常数分别为 76.6 和 $18.2 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$; M_1 、 M_2 均聚链增长速率常数分别为 49.0 和 $25.1 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ 。

(1) 画出共聚物的组成曲线示意图;

(2) 若起始原料的质量投料比 $m_1 : m_2 = 1 : 8$, 计算共聚初期的共聚物组成;

(3) 为了控制共聚物的组成,应采取什么措施?

2 在 60°C 进行的自由基溶液聚合体系中,单体浓度为 0.2 mol/L ,过氧化物引发剂浓度 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,引发剂半衰期为 44h。已知引发剂效率 100%, $k_p = 1.45 \times 10^2 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$, $k_t = 7.0 \times 10^7 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ 。

(1) 计算初期的聚合速率;

(2) 计算初期的动力学链长;

(3) 若不考虑引发剂浓度的变化,转化率达 50%时需要多长时间?

3 邻苯二甲酸酐和甘油摩尔比为 1.50 : 0.98 时,分别按 Carothers 方程和 Flory 统计方法计算该体系的凝胶点。

七、实验题(共 15 分,每题 3 分。答案一律写在答题纸上,否则无效。)

以 BPO 为引发剂,甲基丙烯酸甲酯在 80°C 进行悬浮聚合时,反应体系中还加入了一定量的碳酸镁和氯化钠。试问:

(1) 碳酸镁的作用是什么?

(2) 碳酸镁的可能替代物有哪些?

(3) 为获得较纯净的聚合物,反应结束后如何除去碳酸镁?

(4) 氯化钠的作用是什么?

(5) 为保证反应平稳进行,如何控制搅拌的转速?