

# 江苏大学

## 2012 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 817 科目名称: 高分子化学 满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

### 一、名词解释 (解释专业术语) (每题 3 分, 共计 15 分)

1、增溶胶束 2、笼蔽效应 3、化学计量聚合 4、动力学链长 5、无皂乳液聚合

### 二、填空题 (每空 1 分, 共 20 分, 选择为单选)

- 1、尼龙-1011 的分子式是\_\_\_\_\_, 重复单元是\_\_\_\_\_, 结构单元是\_\_\_\_\_。
- 2、氯乙烯自由基聚合时, 可通过调节\_\_\_\_\_来控制分子量, 原因是\_\_\_\_\_。
- 3、根据主链结构, 可将聚合物分为\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和无机聚合物四类。
- 4、官能团等量的邻苯二甲酸酐与甘油反应, Carothers 法求得该体系的  $P_n$  是\_\_\_\_\_, Flory 统计法求得的该体系的  $P_n$  是\_\_\_\_\_, 实验测得的  $P_n$  大概为多少\_\_\_\_\_。
- 5、典型自由基聚合的特点是: \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、有转移。
- 6、写出  $\text{OCN-R}_1\text{-NCO}$  和  $\text{H}_2\text{N-R}_2\text{-NH}_2$  反应的方程式\_\_\_\_\_。
- 7、以正丁基锂为引发剂, 制备丙烯酸酯 ( $\text{pK}_a=24$ ) - 苯乙烯 ( $\text{pK}_a=40$ ) 嵌段共聚物, 其加料顺序为先聚合\_\_\_\_\_, 再聚合\_\_\_\_\_。
- 8、阳离子聚合在低温下进行, 原因是 ( )  
a 增大链增长反应 b 减弱链转移反应 c 减弱链终止反应 d 增大引发反应
- 9、已知乙烯的聚合热为  $95\text{kJ/mol}$ , 则下列聚合热大小顺序正确的是: \_\_\_\_\_  
(a)  $\alpha$ -甲基苯乙烯 < 苯乙烯 < 氯乙烯 < 四氟乙烯; (b) 四氟乙烯 < 氯乙烯 < 苯乙烯 <  $\alpha$ -甲基苯乙烯;  
(c) 苯乙烯 <  $\alpha$ -甲基苯乙烯 < 氯乙烯 < 四氟乙烯; (d) 氯乙烯 < 四氟乙烯 < 苯乙烯 <  $\alpha$ -甲基苯乙烯
- 10、聚合物聚合度变小的化学反应是 ( )  
a 聚醋酸乙烯酯醇解 b 纤维素硝化 c 环氧树脂固化 d 聚甲基丙烯酸甲酯解聚

### 三、问答题 (共计 60 分)

1、(12 分) 自由基聚合中自动加速效应产生的原因是什么? 哪些因素可以影响自动加速效应? 氯乙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯聚合时, 都存在自动加速现象, 三者有何差别, 原因何在? 氯乙烯悬浮聚合时, 选用半衰期适当 (例如  $t_{1/2} = 1.5 \sim 2.0\text{h}$ ) 的引发剂或复合引发剂, 基本上接近匀速反应, 解释其原因。工业上甲基丙烯酸甲酯本体聚合中如何消除或减弱自动加速的影响的, 试简述之?

- 2、(10 分) 自由基聚合反应中常用苯醌作为阻聚剂，试分析能否用苯醌来鉴别一个聚合反应是自由基聚合反应机理，还是离子聚合反应机理？为什么？请写出可能涉及的反应机理。
- 3、(8 分) 自由基乳液聚合能够同时提高聚合速率和聚合度，因为其凝胶效应明显。对吗？说明原因。并列经典乳液聚合的四大基本组分。
- 4、(10 分) 阴离子聚合在适当的条件下，其阴离子活性增长链可以长期不终止，而形成活性聚合物，为什么？试写出以苯乙烯为单体制备单遥爪( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )聚合物的反应反应式？
- 5、(10 分) 请指出下列烯类单体适于何种机理聚合：自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合，并说明原因。

	机理	原因
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$		
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$		
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$		
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$		

- 6、(10 分) 何谓反应程度  $P$ ？为什么缩聚反应中用反应程度不用转化率描述反应进行的程度？请利用缩聚反应中官能团等活性理论的假定，以酯化反应为例推导反应程度  $P$  与平均聚合度  $\bar{X}_n$  的关系式？

#### 四、计算题 (共计 55 分)

- 1、(15 分) 由己二胺和己二酸合成聚酰胺 ( $K=365$ )。计算：(1) 如果己二胺和己二酸等当量反应，估算封闭体系的数均聚合度最大可达多少？(2) 如果己二胺和己二酸等当量 (均为 2mol) 反应，要达到数均聚合度为 100，体系中水应该控制在多少？(3) 如果己二胺和己二酸非等当量反应，要求当反应程度为 0.995 时，数均分子量控制为 16000，计算两单体的可能的配比。
- 2、(15 分) 已知甲基丙烯酸甲酯 ( $Q=0.74, e=0.40$ )，若与丁二烯 ( $Q=2.39, e=-1.05$ ) 进行共聚，试计算
- (1) 甲基丙烯酸甲酯与丁二烯共聚时的竞聚率  $r_1=?$ ， $r_2=?$
  - (2) 共聚有无恒比点 (若有则计算恒聚点组成)？
  - (3) 画出共聚组成曲线
  - (4) 选择 30g 甲基丙烯酸甲酯和 10.8 g 丁二烯的投料比，起始共聚组成是多少？随转化率增大，共聚组成如何变化？
  - (5) 如为 20 g 甲基丙烯酸甲酯和 32.4 g 丁二烯投料比呢？这种情况下如何得到组成均一的产物？
- 3、(15 分) 将 2mol 醋酸乙烯酯及 0.01mol 过氧化十二酰溶于苯中，得 2L 溶液，60℃ 进行聚合，6h 聚合完毕，得到平均相对分子质量为 110,000 的聚合物。

问：(1) 若引发剂浓度改为  $0.004\text{mol/L}$ ，得到的聚合物的数均相对分子质量  $\overline{M}_n = ?$

(2) 若反应混合物以苯稀释至  $5\text{L}$ ，得到的聚合物的数均相对分子质量  $\overline{M}_n = ?$

(3) 加入链转移剂异丙苯  $0.05\text{g}$  (分子量为  $126$ )，转移常数  $C_T=360$ ，得到的聚合物的数均相对分子质量  $\overline{M}_n = ?$

4、计算温度为  $60^\circ\text{C}$ ， $k_p=150\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ， $[\text{M}]=5.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $N=3.0\times 10^{14}\text{ 个/mL}$ ， $\rho=1.0\times 10^{12}\text{ 个/(mL}\cdot\text{s)}$  时苯乙烯乳液聚合速率和聚合度，并计算自由基平均寿命， $N_A=6.02\times 10^{23}\text{ 个/mol}$ 。(  $\overline{n}$  取  $0.5$ ) (10 分)