

# 江苏大学

## 硕士研究生入学考试样题

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、填空题 (每空 1 分, 共 30 分)

- 1、按合成高分子的用途或物性, 可将聚合物分为\_\_\_\_、\_\_\_\_、\_\_\_\_、\_\_\_\_、\_\_\_\_和功能高分子等类型。
- 2、烯烃 $\pi$ 键与取代基的共轭程度是该单体变成自由基参加聚合反应难易程度的指标, 用  $Q$  表示。取代基与 $\pi$ 键的共轭程度越大, 则  $Q$ \_\_\_\_, 单体越\_\_\_\_。
- 3、一般自由基聚合包括诱导期、\_\_\_\_、\_\_\_\_和\_\_\_\_等四个动力学阶段, 而经典乳液聚合的动力学阶段包括\_\_\_\_、\_\_\_\_和\_\_\_\_三个阶段。
- 4、根据大分子中结构单元的排列情况, 二元共聚物包括\_\_\_\_、\_\_\_\_、\_\_\_\_和\_\_\_\_等四种类型。
- 5、尼龙-1012 的重复单元是\_\_\_\_, 结构单元是\_\_\_\_。
- 6、25℃甲基丙烯酸甲酯进行自由基聚合反应, 双基偶合终止占 32%, 双基歧化终止占 68%, 不考虑链转移反应, 若动力学链长为 $\nu$ , 则聚合度为\_\_\_\_。
- 7、通过自由基聚合反应制备的聚合物如果用于光学用途, 则不能选用\_\_\_\_引发剂, 如果制备的聚合物用于食品或药物包装, 则不能选用\_\_\_\_引发剂; 本体聚合、非水溶液聚合、悬浮聚合应采用\_\_\_\_引发剂, 乳液聚合应采用\_\_\_\_引发剂。
- 8、已知乙烯的聚合热为 95kJ/mol, 则下列单体聚合热大小顺序正确的是: \_\_\_\_\_  
(a) 乙烯<丙烯<苯乙烯< $\alpha$ -甲基苯乙烯      (b)  $\alpha$ -甲基苯乙烯<苯乙烯<丙烯<乙烯  
(c) 乙烯<苯乙烯< $\alpha$ -甲基苯乙烯<丙烯      (d)  $\alpha$ -甲基苯乙烯<丙烯<苯乙烯<乙烯
- 9、下列变化中聚合物聚合度变大的化学反应是: \_\_\_\_\_  
a 聚醋酸乙烯酯醇解   b 纤维素硝化   c 制备抗冲聚苯乙烯   d 聚甲基丙烯酸甲酯解聚

10、自由基聚合的特点是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_等。

11、以正丁基锂为引发剂，制备丙烯酸酯 ( $pK_a=24$ ) - 丁二烯 ( $pK_a=42$ ) 嵌段共聚物，其加料顺序为先聚合\_\_\_\_\_，再聚合另一种单体。

## 二、名词解释（解释专业术语）（每题 6 分，共计 30 分）

1、亲水亲油平衡值和临界胶束浓度 2、动力学链长与动力学链不终止 3、诱导分解和笼蔽效应 4、Ziegler-Natta 催化剂和竞聚率 5、无皂乳液聚合和种子乳液聚合

## 三、问答题（合计 45 分，每题 9 分）

1、为什么线形平衡缩聚反应聚酯反应的动力学方程只能在反应程度  $p$  较大 ( $p>0.8$  或  $0.9$ ) 和较小的范围使用？该动力学方程有什么实践意义？

2、苯乙烯自由基聚合的链增长速率常数  $k_p=145 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，乙酸乙烯酯自由基聚合的链增长速率常数  $k_p=2300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，但苯乙烯是自由基聚合的活泼单体，而乙酸乙烯酯是自由基聚合的典型的不活泼单体，如何解释这一事实？自由基聚合反应中，链增长速率主要取决于单体活性还是自由基活性？

3、自由基聚合时，当自由基活性链被包埋或隔离、难以进行双基终止时，聚合速率因终止速率降低而提高。在自由基聚合所实施的四种主要方法中，哪一种方法成功地应用了这个原理？与其它三种方法相比，这种方法在聚合速率和分子量控制上有什么特点？该方法中采取什么措施，可以同时提高聚合速率和聚合度？

4、用直接光引发自由基聚合，测得引发速率为  $R_i=2\phi\epsilon I_0[M]$ ，式中  $\phi$  为光引发效率， $\epsilon$  为单体的摩尔吸光系数， $I_0$  为入射光强， $[M]$  为单体浓度。若不考虑链转移反应，试推导此条件下的聚合速率。

5、什么叫遥爪聚合物？试利用活性阴离子聚合反应设计一合成路线，制备苯乙烯和尼龙-66 的三嵌段共聚物，并写出制备过程反应式。

## 四、计算题（共计 45 分）

1、（12 分）等摩尔比的乙二醇和对苯二甲酸于  $280^\circ\text{C}$  下进行缩聚反应，已知平衡常数  $K=4.9$ 。如果达到平衡时所得聚酯的结构单元数为 15。①用缩聚反应中官能团等活性理论的假定表示该缩聚反应，并推导平衡常数  $K$  和平均数均聚合度的关系式。②试问此时体系中残存的小分子水的摩尔分数  $x(\text{H}_2\text{O})$  为多少？

2、(12 分) 某一耐热性芳族聚酰胺其数均相对分子质量为 24116。聚合物经水解后，得 39.31%(质量百分数)对苯二胺，59.81%(质量百分数)对苯二甲酸，0.88%苯甲酸(质量百分数)。试写出聚合物结构式和其水解反应式？如果反应程度为 0.95，试计算聚合物的数均聚合度？

3、(11 分) 已知苯乙烯 ( $M_1$ ) 和甲基丙烯酸 ( $M_2$ ) 共聚  $r_1=0.5$ ,  $r_2=0.5$ 。欲合成共聚物中苯乙烯单体单元起始含量为 32% (质量百分比) 的共聚物。

请：(1) 作出此共聚反应的共聚物组成曲线。

(2) 试求起始单体配料比 (质量百分比)  $\frac{m_1}{m_2} =$  ?

(3) 如果希望得到的共聚物组成均一，是否需要控制共聚组成？为什么？应该如何进行控制？

4、(10 分) 苯乙烯用三种方法在  $80^\circ\text{C}$  下聚合，条件如下：

|           | 一                    | 二                    | 三                    |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 苯乙烯       | 52g (0.5mol, 60ml)   |                      |                      |
| BPO (mol) | $1.6 \times 10^{-3}$ | $1.0 \times 10^{-4}$ | $1.0 \times 10^{-4}$ |
| 稀释剂       | 苯, 940ml             | -                    | 水, 940ml             |
| 添加剂       | -                    | -                    | 硫酸镁, 4g              |

(1) 方法一、二和三各为何种聚合实施方法？

(2) 若方法一中的起始聚合反应速率  $R_p=5.7 \times 10^{-2} \text{ mol/(L}\cdot\text{h)}$ ，求方法二和三的  $R_p$  各为多少？