

江苏大学 2007 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 413

科目名称: 高分子化学

考生注意: 答案必须写在答题纸上, 写在试卷、草稿纸上无效!

一、名词解释(解释专业术语)(每题 3 分, 共计 24 分)

- 1、单体单元 2、诱导分解 3、平均官能度 4、动力学链长
5、配位聚合 6、Ziegler-Natta 催化剂 7、乳液聚合 8、化学计量聚合

二、填空题(每个空格2分, 共计24分)

1、尼龙-610的分子式是_____, 重复单元是_____, 结构单元是_____。

2、诱导分解和笼蔽效应是使_____降低的主要原因。

3、乳液聚合中, 乳化剂的临界胶束浓度_____, 则说明乳化剂的乳化能力越强; HLB值_____, 则乳化剂的亲水性越大; 必须选择三相平衡点_____聚合温度的乳化剂, 才能保证乳液聚合顺利进行。

4、下列单体分别进行缩聚反应, () 能够制得高分子量聚酯。

- A. 5-羟基戊酸 B. 6-羟基己酸 C. 乙二酰氯和乙二胺

5、线型缩聚反应中, 延长反应时间主要是提高_____。

- A. 转化率 B. 官能度 C. 反应程度 D. 交联度 E. 聚合度

6、自由基共聚时, 下列几种情况没有恒比点的是_____。

- A. $r_1 > 1, r_2 < 1$ B. $r_1 > 1, r_2 > 1$
C. $r_1 < 1, r_2 < 1$ D. $r_1 \cdot r_2 = 1 (r_1 \neq 1)$

7、下列单体在常用的聚合温度(40-70°C)下进行自由基聚合时, 相对分子质量与引发剂浓度基本无关, 而仅决定于温度的是()。

- A. 乙酸乙烯酯 B. 氯乙烯 C. 丙烯腈

8、下列单体分别进行缩聚反应, () 能够制得高分子量聚酯。

- A. 5-羟基戊酸 B. 6-羟基己酸 C. 乙二酰氯和乙二胺

三、简要回答或判断下列问题, 若有误, 请改正(共计50分)

1、自由基聚合时, 动力学链长等于自由基从产生到消失所消耗的单体数, 如果发生链转移, 则生成大分子, 动力学链就终止了。(4分)

- 2、自由基聚合中，随着反应的进行，聚合体系粘度增加，导致产生自动加速效应，离子聚合反应中，随着反应的进行，体系粘度同样增大，所以也会出现自动加速效应。（6分）
- 3、为什么缩聚反应中不用转化率而用反应程度来描述反应过程，简单推导反应程度与聚合度之间的关系。（6分）
- 4、试从有机化学的角度简单分析说明烯类单体苯乙烯（ $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ）、丙烯腈（ $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ）、氯乙烯（ $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ）、异丁烯（ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ）分别适合于自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合中哪一种还是几种聚合方式。（6分）
- 5、苯乙烯本体聚合工业化生产过程中，首先在搅拌釜中80~90℃预聚至转化率30~35%，然后预聚体流入聚合塔，温度从100℃逐渐升至200℃，聚合至98~99%，最后熔体经挤出、冷却、造粒，试分析采取上述两段步骤的原因。（6分）
- 6、推导自由基聚合动力学方程时，作了哪些基本假定，试作简单推导。聚合速率与引发剂浓度平方根成正比，这一关系有何局限性。（6分）
- 7、试举例说明两种单体进行理想共聚、恒比共聚和交替共聚的必要条件，并推导这些情况下 $d[M_1]/d[M_2] = f([M_1]/[M_2]), F_1 = f(f_1)$ 的函数关系式。（8分）
- 8、按照统计学的理论推导，双基歧化终止和双基偶合终止自由基聚合物的分散度分别为 $1+p$ 和 1.5，但实际测试值一般远大于该理论推导值，且自由基聚合物的分散度一般要比缩聚物的大，试对此现象进行分析（8分）。

四、计算题（共计 52 分）

- 1、（10 分）邻苯二甲酸酐与等官能团数的季戊四醇缩聚，试求
 - （1）平均官能度
 - （2）按 Carothers 法求凝胶点
 - （3）按统计法求凝胶点
- 2、（12 分）由己二胺和己二酸合成聚酰胺，相对分子质量为 15,000，反应程度为 0.995，试求原料比？产物端基是什么？若希望聚酰胺相对分子质量为 19,000，则在不改变原料比的情况下，反应程度应达到多少？
- 3、（15 分）已知甲基丙烯酸甲酯的 Q 值和 e 值分别为 0.74 和 0.4，若苯乙烯（ M_1 ）和甲基丙烯酸甲酯（ M_2 ）进行共聚，则
 - （1）试计算竞聚率 r_1 和 r_2 ；
 - （2）采用何种投料比，才能获得组成较均匀的共聚物；
 - （3）作出该共聚反应的 $F_1 \sim f_1$ 的示意曲线，若在 $f_1^0 = 0.45$ 时投料，为获得组成较均匀的共聚物，需要在反应过程中补加哪种单体？

4、(15 分) 以过氧化二特丁基作引发剂，在 60℃下研究苯乙烯聚合。苯乙烯的苯溶液浓度 ($1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)，过氧化物($0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)，引发和聚合的初速分别为 4.0×10^{-11} 和 $1.5\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ 。试计算 ($f k_d$)，初期聚合度，初级动力学链长。计算时采用下列数据和条件：

$C_M = 8.0\times 10^{-5}$ ， $C_I = 3.2\times 10^{-4}$ ， $C_S = 2.3\times 10^{-6}$ ，60℃下苯乙烯密度为 $0.887\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，60℃下苯的密度为 $0.839\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，设苯乙烯-苯体系为理想溶液。