

江苏大学 2009 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 817

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 18 分)

1、热塑性聚合物 2、诱导分解 3、竞聚率 4、遥爪聚合物 5、平衡缩聚 6、单体单元

二、填空题(每空 2 分, 共 22 分, 选择为单选)

1、氯乙烯自由基聚合时, 压力一定, 可调节()来控制分子量。

2、维尼纶的原料聚乙烯醇是通过()来制备的。

3、水溶性较大单体(如醋酸乙烯酯)的经典乳液聚合(emulsion)通常选用水溶性引发剂(如过硫酸铵), 成核机理以()为主, 水溶性比较小的单体(如苯乙烯)的细/小乳液聚合(miniemulsion)过程中在助乳化剂的存在及超声分散作用下, 选用油溶性引发剂(如 BPO), 成核机理以()为主。

A. 胶束成核 B. 均相成核 C. 单体液滴成核

4、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

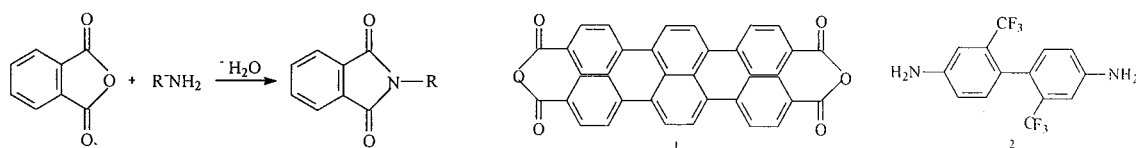
5、已知乙烯的聚合热为 95kJ/mol , 则取代基的下列因素使聚合热增加的是: ()

A. 位阻效应; B. 共轭效应; C. 电负性; D. 氢键作用

6、两单体 $M_1:Q_1=1.00$, $e_1=-0.8$, 单体 $M_2:Q_2=0.60$, $e_2=1.20$, 由此可知两单体的共轭稳定性是()大, ()相差大的易交替共聚。

7、研究聚合物的降解可以防止老化, 研究聚合物结构, 再生利用。热降解是聚合度变小的反应, 主要有解聚、无规断裂和(), 聚甲基丙烯酸甲酯的热降解属于()。

8、芳香型聚酰亚胺是一类具有高模量、高韧性、低热膨胀系数的高性能聚合, 广泛应用于航空航天、军事、电子等领域, 通常用缩合聚合路线制备, 其所依赖的化学反应如下图左式所示:



据此写出上图右侧单体1和2缩聚最终得到的半梯形聚合物的重复单元()。

三、问答题（共计 62 分）

- 1、选做题(6分)①：（高分子与低分子比有何特征？）②：（何谓分子量的多分散性？如何表示聚合物分子量的多分散性？试分析聚合物分子量多分散性存在的原因。）（选①或②）
2. (12 分) 请画出未除尽阻聚剂的情况下，苯乙烯自由基聚合过程中单体转化率与聚合反应时间的关系曲线。哪一段会出现自动加速？解释自由基聚合中自动加速效应产生的原因？你认为此段自由基聚合微观动力学理论还成立吗？为什么？离子聚合反应过程中是否出现自动加速效应？为什么？聚苯乙烯树脂生产过程中如何消除自动加速？
3. (6 分) 什么是配位聚合？与其它聚合途径相比，配位聚合在结构控制上最突出的优势是什么？近年来，配位聚合的引发剂体系研究取得重大进展，这是什么引发体系？
4. (8 分) 逐步缩聚合中影响聚合度的因素有哪些？结合尼龙 66 的缩聚工艺谈谈控制聚合度方法的应用。
5. (10 分) 一直以来大多数商业聚合物产品都是通过自由基聚合得到，上世纪五十年代实现了活性阴离子聚合，九十年代实现了活性自由基聚合。比较说明活性阴离子聚合与自由基聚合有何优点和缺点？活性自由基聚合与活性阴离子聚合相比有何优点？
6. (6 分) 简单说明一下从有机化学角度如何判断单体发生自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合的一种或几种？
7. (14 分) 甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯（简称 MS 共聚物）是制备透明高抗冲塑料 MBS 的原料之一，MS 共聚物的折光率可以通过调节甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯的组成而改变，因此化学组成的均一性是重要的指标。实验室合成化学组成均一的 MS 的过程如下：在装有搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气导管的 500 ml 四颈瓶中，加入 150 ml 蒸馏水、100 g 浆状碳酸镁，开动搅拌使碳酸钙分散均匀，并快速加热到 95 °C。0.5 h 后，在氮气保护下冷却系统至 70 °C。一次性向反应瓶内加入用氮气除氧后的单体混合液（28 g 甲基丙烯酸甲酯，33 g 苯乙烯和 0.6 g 过氧化苯甲酰）。通入氮气，开动搅拌，控制转速在 1000-1200 rpm，烧瓶内温度保持在 70-75 °C。反应 1 h 后取少量烧瓶内的液体滴入盛有清水的烧杯，若有白色沉淀生成，则可以将反应体系缓慢升温到 95 °C，继续反应 3 h，使珠状产物进一步硬化。结束后，将反应混合物上层清液倒出，加入适量稀硫酸，使 PH 值达到 1-1.5，待大量气体冒出，静止 30 min，倾去酸液。用大量蒸馏水洗涤珠状产物至中性。过滤、干燥、称重，计算产率。

①本实验是采用自由基聚合的四大聚合方法中那一种?

②碳酸镁的作用是什么?

③为什么控制搅拌器转速在 1000-1200 rpm?

④为什么要通氮气?

⑤在甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯共聚中, 已知竞聚率 $r_{\text{MMA}}=0.46$, $r_{\text{ST}}=0.52$, 为什么选择 28 g 甲基丙烯酸甲酯和 33 g 苯乙烯的投料比, 做简单计算说明? 计算起始共聚组成是多少? 如果是在自由基本体或溶液共聚中, 实现同样的目的, 还可以怎样做?

⑥怎样检测合成的 MS 的化学组成是否符合所要求的均一性?

四、计算题 (共计 48 分)

1、(16 分)以过氧化物作引发剂, 60°C 下研究苯乙烯聚合 (100 %偶合终止)。苯乙烯的苯溶液浓度为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 过氧化物 ($0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 引发和聚合的初速分别为 $4.0\times 10^{-11}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $1.5\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。计算时采用下列数据和条件: $C_{\text{M}}=8.0\times 10^{-5}$, $C_{\text{I}}=3.2\times 10^{-4}$, $C_{\text{S}}=2.3\times 10^{-6}$, 60°C 下苯乙烯密度为 $0.887\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 60°C 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。试计算: (1) (fkd) , (2) 初级动力学链长, (3) 如果体系中加入正丁硫醇 T ($C_{\text{T}}=21$), 加入多少量能够得到分子量为 8.5 万的聚苯乙烯?

2、(16 分) 已知阴离子活性聚合引发剂有化学计量和瞬时离解特性, 将某单体加到丁基锂的四氢呋喃溶液中, 某单体和丁基锂浓度分别为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 总体积 200 L, 假定单体单元的质量为 100. 则 (1) 若在 25°C 下聚合 5 s, 测得某单体的浓度为 $8.65\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算增长速率常数和聚合 5 s 时的数均聚合度; (2) 若在单体聚合了一半时, 向体系中加入 1.8 g H_2O , 然后继续反应。假如用水终止的和继续增长的聚合物的分子量分布指数均是 1, 试计算水终止的聚合物的数均分子量、单体完全聚合后体系中全部聚合物的数均分子量以及最后所得聚合物的分子量分布指数。

3、(16 分) 由 1 mol 丁二醇和 1 mol 己二酸合成数均分子量为 5000 的聚酯, 试做下列计算:

(计算结果请保留四位有效数字)

(1) 两基团数相等, 忽略端基对数均分子量影响, 求终止缩聚的反应程度 p ; (2) 在缩聚过程中, 如有 5 mmol 的丁二醇脱水成乙烯而损失, 此时当量系数 r 为多少? 达到与 (1) 相同反应程度时的数均分子量为多少? (3) 假定原始混合物中羧基的总浓度为 2 mol, 其中 1.0% 为醋酸, 无 (2) 中及其它因素影响两基团数比, 求获得聚合物数均聚合度为 45 时所需的反应程度。