

江苏大学 2010 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、填空题 (共 30 分, 每空 1 分)

- 1、引发剂的选择原则是根据_____选择引发剂种类、根据聚合温度选择_____、根据聚合周期选择_____。
- 2、连锁聚合的全过程一般有_____、_____、_____和_____等几个基元反应。
- 3、计算体型缩聚的凝胶点有_____和_____。
- 4、逐步聚合的方法有_____、_____、_____和_____等。
- 5、表征乳化剂性能的指标是_____、_____和_____。
- 6、阴离子聚合体系中活性中心离子对可能以_____、_____和_____等三种形态存在。
- 7、只能进行阴离子聚合的单体有_____和_____等。
- 8、生产聚氯乙烯主要通过_____控制产物分子量, 原因是_____。
- 9、典型阴离子聚合的特点是_____、_____、_____、_____。
- 10、维尼纶的原料聚乙烯醇是通过_____来制备的。
- 11、水溶性较大单体 (如醋酸乙烯酯) 的经典乳液聚合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。

二、选择题 (共 20 分, 每题 2 分)

- 1、表征聚合物相对分子质量的参数是()
a r_1 b t_{12} c v d \bar{X}_n
- 2、自由基共聚合可得到()共聚物。
a 无规共聚物 b 遥爪聚合物 c 接枝共聚物 d 交替共聚物
- 3、在乙酸乙烯酯的自由基聚合反应中加入少量苯乙烯, 会发生 ()
a 聚合反应加速 b 聚合反应停止 c 相对分子量降低 d 相对分子量增加。
- 4、丙烯酸单体在 85°C 下采用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为引发剂, 在水溶液中引发聚合, 可制得 $\bar{M}_n > 10000$ 的产品。若要制得 $\bar{M}_n < 1000$ 的产品, 在聚合配方和工艺上可采取 () 手段
a 加入水溶性相对分子质量调节剂 b 增加水的用量, 降低单体浓度;
c 增加引发剂的用量 d 提高聚合温度。
- 5、聚合物聚合度变小的化学反应是 ()
a 聚醋酸乙烯醇解 b 纤维素硝化
c 环氧树脂固化 d 聚甲基丙烯酸甲酯解散聚
- 6、自由基聚合的单体 ()
a $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ b $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ c $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ d $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$

7、阴离子聚合的引发剂()

- (1) C_4H_9Li (2) $NaOH +$  (3) $BF_3 + H_2O$ (4) $K_2S_2O_8$

8、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

9、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

10、接枝共聚物可采用() 聚合方法。

- a 逐步聚合反应 b 聚合物的化学反应 c 阳离子聚合 d 阴离子聚合

三、问答或推断题 (共 44 分)

1、解释下列术语，并说明两者的关系或差异。(8 分)

- a. 反应程度和转化率。 b. 缩聚两原料的摩尔系数和过量百分数。
c. 平均官能度与凝胶点。 d. 界面缩聚和溶液缩聚。

2、当不改变其它聚合条件，采用较高的单体浓度进行自由基聚合时，反应体系很快成糖浆状，进而形成果冻状混合物。请问这是什么现象？分析产生这种现象的原因。此时链段重排受阻，活性末端基运动被限制，双基终止困难，你认为自由基聚合微观动力学理论还成立吗？为什么？(8 分)

3、为什么自由基聚合时聚合物的相对分子质量与反应时间基本无关，缩聚反应中聚合物的相对分子质量随时间的延长而增大？(6 分)

4、某一单体在某一引发体系存在下聚合，发现

- (1) 平均聚合度随温度增加而降低；
(2) 溶剂对平均聚合度有影响；
(3) 平均聚合度与单体浓度的一次方成正比；
(4) 聚合速率随温度的增加而增加。

试回答这一聚合体系是按自由基、阳离子还是阴离子机理进行？简要加以说明。(6 分)

5、用光敏剂间接引发自由基聚合，测得引发速率为 $R_i = 2\phi\epsilon I_0[S]$ ，式中 ϕ 为光引发效率， ϵ 为单体的摩尔吸光系数， I_0 为入射光强， $[S]$ 为光敏剂浓度。若不考虑链转移反应，试推导此条件下的聚合速率。(8 分)

6、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 56 分)

1、(10 分) 反应程度为 99.5% 时，为获得分子量为 11300 的尼龙 66，问己二胺与己二酸起始比例应该多少？这样的聚合物分子链端是什么基团？

2、(12 分) 由 1mol 丁二醇和 1mol 己二酸合成数均分子量为 5000 的聚酯，

- (1) 两基团数完全相等，忽略端基对数均分子量的影响，求终止缩聚的反应程度 P ；
(2) 在缩聚过程中，如果有 5mmol 的丁二醇脱水成乙烯而损失，求达到同样反应程度时的数均分子量；
(3) 假定原始混合物中羧基的总浓度为 2mol，其中 1.0% 为醋酸，无其它因素影响两基团数比，求获得同一数均聚合度时所需的反应程度。

3、(12 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， $60^\circ C$ 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 0.004mol/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 5L ，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 0.05g ($M' = 126$)， $C_s = 360$ ，得到的聚合物的数均相对分子质量 $\overline{M}_n = ?$

4、(12 分) 在生产丙烯腈-苯乙烯共聚物 (AS 树脂) 时，所采用的起始单体丙烯腈 (M_1) 和苯乙烯 (M_2) 的投料质量比为 $24 : 76$ 。在采用的聚合条件下，此共聚体系的竞聚率 $r_1 = 0.04$ ， $r_2 = 0.40$ 。

(1) 作出 $F_1 \sim f_1$ 粗略关系曲线。

(2) 如果在生产中按上述单体投料比投料，并在高转化率下才停止聚合反应，试讨论所得共聚物组成的均一性。

(3) 如投料质量比为 $10 : 90$ ，随着反应的进行，共聚物中苯乙烯单体单元的含量变化情况如何？如希望共聚物组成基本保持不变，应该如何操作？

5、(10 分) 定量比较苯乙烯在先 60°C 下本体聚合和乳液聚合的速率和聚合度。假设 $[M] = 5.0\text{mol/L}$ ， $\rho = 5.0 \times 10^{12}$ 个自由基/ $\text{mL}\cdot\text{s}$ ，乳胶粒数为 1.0×10^{15} 个/ mL ，两体系的速率常数相同 ($k_p = 176\text{L/mol}\cdot\text{s}$ ， $k_t = 3.6 \times 10^7\text{L/mol}\cdot\text{s}$)。