

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

一、填空题（每空 1 分，共 30 分）

- 1、典型阳离子聚合的特点是_____、_____、_____和难终止等
- 2、亚麻仁油酸($f=1$)、邻苯二甲酸酐、丙三醇、1,2-丙二醇以摩尔比为 0.8: 1.8: 1.2: 0.4 进行缩聚制备醇酸树脂，该体系的平均官能度_____，Carothers 凝胶点为_____。
- 3、从聚合机理看，聚苯乙烯的合成属_____聚合，尼龙 66 的合成属_____聚合；阳离子聚合和阴离子聚合反应，前者如_____后者如_____。
- 4、双基终止与单基终止并存的自由基聚合，聚合速度对引发剂浓度 $[I]$ 的反应级数为_____。
A) 0~0.5 级；B) 0.5 级；C) 0.5~1 级；D) 1 级
- 5、表征乳化剂性能的主要指标是_____、_____和_____等。
- 6、Ziegler-Natta 引发剂的主引发剂是_____，共引发剂是_____。
- 7、单体的活性一般用_____判断，自由基活性用_____判断。在 $Q-e$ 值判断共聚行为时， Q 值代表_____， e 值代表_____。 $Q-e$ 方程的最大不足是_____。
- 8、从热力学角度看，十二元以上环状单体的聚合能力比环烷烃的聚合能力_____（大或小），从动力学看，杂环单体的聚合能力比环烷烃_____（大或小）。
- 9、在自由基聚合和缩聚反应中分别用_____和_____来表示聚合反应进行的程度。
- 10、线性缩聚方法有_____缩聚，_____缩聚，_____缩聚，_____缩聚。
- 11、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

二、名词解释（解释专业术语）（每题 6 分，共计 30 分）

1、胶束成核与均相成核 2、热固性和热塑性 3、均聚合与共聚合 4、结构单元与单体单元 5、核壳聚合与无皂乳液聚合

三、问答题（共计 45 分，每题 9 分）

1、异丁烯在四氢呋喃中用 $\text{SnCl}_4-\text{H}_2\text{O}$ 引发聚合。发现聚合速率 $R_p \propto [\text{SnCl}_4][\text{H}_2\text{O}][\text{异丁烯}]^2$ 。起始生成的聚合物的数均分子量为 20000。1.00g 聚合物含 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 的 OH 基，不含氯。写出该聚合基元反应方程式。

2、自由基乳液聚合有哪几种成核机理？对于经典乳液聚合，其动力学特点是什么？试分析说明为什么可以通过乳液聚合得到高聚合速率和聚合度，如何进行操作？。

3、聚合度与材料力学性能及加工性的关系是怎样的？自由基聚合中影响聚合度的因素有哪些？哪些可用来控制聚合度，结合聚苯乙烯的制备工艺谈谈如何实施的？

4、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？

5、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。

四、计算题（共计 45 分）

1、（12 分）甲基丙烯酸甲酯在 60°C 下以偶氮二异丁腈为引发剂进行本体聚合，已知： $k_d=1.16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ， $k_p=3700 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ， $k_t=7.4 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ， $[\text{M}]=10.86 \text{ mol/L}$ ， $[\text{I}]=0.206 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ， $C_M=1.91 \times 10^{-4}$ ， $f=1$ ，偶合终止占动力学链终止的 90%。计算：（1）写出甲基丙烯酸甲酯聚合的引发反应，增长反应，终止反应和向单体的链转移反应。（2）若忽略链转移，则初期聚合反应速率是多少？在哪些前提下才可以使用该聚合反应速率方程式？（3）反应初期动力学链长为多少？（4）若考虑向单体的链转移，初期聚合度为多大？

2、(12 分) 由己二酰和己二胺制备尼龙 66, 反应程度为 0.995, 分子量为 11300, 试计算原料比为多少? 并分析端基类型和含量? 在工业制备尼龙 66 过程中, 一般采取什么样的工艺措施来控制其聚合度?

3、(12 分) 苯乙烯加到萘钠的四氢呋喃溶液中, 总体积 2 L, 苯乙烯和萘钠的浓度分别为 0.2mol/L 和 0.001mol/L, 在 25℃ 下聚合 5 秒, 测得苯乙烯的浓度为 1.73×10^{-3} mol/L, 计算: 1) 增长速率常数 2) 10 秒时的聚合速率 3) 10 秒时的数均聚合度 4) 如果在反应 5 秒时即加入 0.072 克水, 则反应结束后, 聚合度为多少?

4、(9 分) M_1 - M_2 两单体共聚: 若 $r_1=0.75$, $r_2=0.20$ 。其共聚曲线与对角线的交点称为_____, 该点共聚物组成为_____。画出共聚组成草图。若起始进料比为 $f_1^0=0.8$, 分析进行到任意时刻 t, 共聚组成和单体组成的变化趋势? 为控制共聚组成均匀, 应采取什么方法? 若起始进料比为 0.6, 共聚组成和单体组成又如何变化和控制共聚物组成?