

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、名词解释 (解释专业术语) (每题 6 分, 共计 30 分)

1、增溶胶束和胶粒 2、偶合终止与歧化终止 3、反应程度和转化率 4、活性聚合和遥爪聚合物 5、微乳液聚合和微悬浮聚合

二、填空题 (每空 1 分, 共 30 分)

- 1、典型阴离子聚合的特点是____、____、____等
- 2、尼龙-1010 的重复单元是____, 结构单元是_____。
- 3、阳离子聚合的引发体系有____、____和高能辐射等
- 4、60℃甲基丙烯酸甲酯进行自由基聚合反应, 双基偶合终止占 21%, 双基歧化占 79%, 不考虑链转移反应, 若动力学链长为 ν , 则聚合度为_____。
- 5、乳化剂的临界胶束浓度 CMC 越 _____ 说明乳化剂的乳化能力越强; 常规乳液聚合选用的乳化剂属于_____型乳化剂, 其 HLB 值在_____ (填写取值范围); 必须选择三相平衡点_____聚合反应温度的乳化剂, 选择浊点_____聚合反应温度的非离子型乳化剂, 才能保证乳液聚合顺利进行。
- 6、偶氮二异丁腈的分解反应式是____, 过氧化二苯甲酰的分解反应式是_____。
- 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、阴离子聚合反应, 在极性溶剂 THF 中, 随着反离子半径增大, 聚合速率_____, 聚合物规整度_____; 非极性溶剂二氧六环中, 随着反离子半径增大, 聚合速率_____, 聚合物规整度_____。

9、自由基聚合实施方法有_____，_____，_____，_____等。

10、为了得到立构规整的 PP，丙烯可采用（ ）聚合。

(1) 自由基聚合 (2) 阴离子聚合 (3) 阳离子聚合 (4) 配位聚合

11、聚合度基本不变的化学反应是（ ）

(1) PVAc 的醇解 (2) 聚氨酯的扩链反应 (3) 高抗冲 PS 的制备 (4) 环氧树脂固化

三、问答题（共计 45 分，每题 9 分）

1、烯丙基自由基的结构特点是自由基 p 电子与 π 电子共轭而稳定，试解释醋酸烯丙酯的聚合速率很慢的原因。分析为什么氯乙烯单体中对丁二烯的含量限定很严格。

2、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、苯乙烯、马来酸酐、醋酸乙烯、丙烯腈等单体分别与丁二烯共聚，试以交替倾向的次序排列上述单体，并说明原因。

单体(M_1)	单体(M_2)	r_1	r_2
甲基丙烯酸甲酯	丁二烯	0.25	0.75
丙烯酸甲酯	丁二烯	0.05	0.76
苯乙烯	丁二烯	0.58	1.35
马来酸酐	丁二烯	5.74×10^{-5}	0.325
醋酸乙烯	丁二烯	0.013	38.45
丙烯腈	丁二烯	0.02	0.3

3、单烯烃在进行聚合时，1 个 π 键（键能 608.2 kJ/mol）转变为 2 个 σ 键（键能 352 kJ/mol），试根据内能的变化计算聚合热。25℃时乙烯、丙烯、异丁烯、 α -甲基苯乙烯的聚合热分别为 95.0，85.8，51.5 和 35.1 kJ/mol，试分析存在差异的原因。

4、苯乙烯本体聚合的工业生产分两个阶段。首先于 80-85℃使苯乙烯预聚至转化率 33-35%。然后流入聚合塔，塔内温度从 100℃递升至 200℃。最后熔体挤出造粒。试解释采取上述步骤的原因。如采用萘纳作为引发剂，在 THF 中进行苯乙烯聚合反应，是否需要采用上述分段操作？为什么？

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。

四、计算题（共计 45 分）

1、（12 分）苯乙烯在 60℃ 以过氧化二特丁基为引发剂，苯为溶剂进行溶液聚合。当苯乙烯浓度为 1mol/L，引发剂浓度 0.01mol/L 时，引发和聚合的初速分别为 4×10^{-11} mol/L·s 和 1.5×10^{-7} mol/L·s。

试根据计算判断低转化率下，真正终止和链转移终止的比例？过氧化物分解所产生的自由基平均要转移几次？并求 fk_d 、动力学链长和平均聚合度。

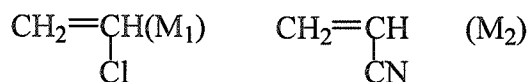
已知：60℃ 时 $C_M = 8.0 \times 10^{-5}$ ， $C_I = 3.2 \times 10^{-4}$ ， $C_S = 2.3 \times 10^{-6}$ ，苯乙烯的密度为 0.887g/mL，苯的密度为 0.839g/mL。设苯乙烯-苯体系为理想溶液。

2、（12 分）计算下列单体混合后反应到什么程度能在实验中观察到凝胶（根据实验凝胶点进行判断）。

（a）苯酚和甘油等官能团摩尔比；（b）苯酚：甘油=1.5：0.98；

（c）苯酚：甘油：乙二醇=1.5：0.99：0.002；

3、（12 分）在高聚物生产中，共聚物组成是一个重要的生产指标。氯乙烯（ M_1 ，分子量 62.5）和丙烯腈（ M_2 ，分子量 53）共聚，已知氯乙烯和丙烯腈的 Q 值分别为 0.044 和 0.6， e 值分别为 0.20 和 1.20。



若要求共聚物中氯乙烯单体单元的含量为 60wt %（质量分率）。

问：（1）（6 分）该共聚反应的 r_1 和 r_2 值等于多少？大致画出 $F_1 \sim f_1$ 曲线。

（2）（2 分）为了得到组成基本均一的共聚物，应采用怎样的投料方法？

（3）（4 分）起始单体投料比 $c(M_1)_0/c(M_2)_0 = ?$

4、（9 分）等物质的量的二元醇和二元酸进行缩聚，如平衡常数 $K=200$ ，在密闭体系中反应，不除去副产物水。

问：（1）反应程度 P 和平均聚合度 \bar{X}_n 能达到多少？

（2）如羧基的起始浓度 $c(\text{COOH}) = 2\text{mol/L}$ ，要使 $\bar{X}_n = 200$ ，须将小分子水 $c(\text{H}_2\text{O})$ 降低到怎样的程度？