

江 苏 大 学

2011 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 817 科目名称: 高分子化学 满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

一、填空题 (共 30 分, 每空 1 分)

- 1、悬浮聚合应选择_____引发剂, 乳液聚合应选择_____引发剂。
- 2、自由基聚合实施方法有_____, _____, _____ 和 _____。
- 3、缩聚物按大分子形态可分为_____和_____两类。
- 4、连锁聚合包括_____, _____, _____ 和 _____ 等几种聚合。
- 5、表征乳化剂性能的指标是_____, _____ 和 _____。
- 6、氯乙烯自由聚合时, 聚合速率用_____调节, 而聚合物的相对分子质量用_____控制。
- 7、自由基聚合体系中“双基终止”是指_____ 和 _____。
- 8、乳液聚合中应选择三相平衡点_____聚合反应温度的乳化剂, 或选择浊点_____聚合反应温度的乳化剂。
- 9、相对于自由基聚合, 纯净体系中阴离子聚合的特点是 _____、_____、_____。
- 10、Ziegler-Natta 引发剂的主引发剂是_____, 共(助)引发剂是_____。
- 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, 选用水溶性引发剂(如 KPS), 成核机理以_____为主。
- 12、等摩尔二元酸和二元醇在密闭体系内进行聚酯化反应, 若平衡常数为 36, 不排除水分, 则最高反应程度可达_____, 最大聚合度为_____。

二、单选或多选题 (共 20 分, 每题 2 分)

- 1、为了提高棉织物的防蛀和防腐能力, 可以采用烯类单体与棉纤维辐射技术或化学引发接枝的方法, 最有效的单体是 ()
a $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ b $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ c $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ d $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$
- 2、聚合度基本不变的化学反应是 ()
a PVAc 的醇解 b 聚氨酯的扩链反应 c 高抗冲 PS 的制备 d 环氧树脂的固化
- 3、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

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 $\overline{M}_n > 10000$ 的产品。若要制得 $\overline{M}_n < 1000$ 的产品，在聚合配方和工艺上可采取（ ）手段

- a 加入水溶液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、下列共聚体系为非理想恒比共聚体系的是（ ）

- a 醋酸乙烯酯 (M_1) 和丙烯腈 (M_2) $r_1=0.06, r_2=4.05$;
b 丙烯酸甲酯 (M_1) 和偏二氯乙烯 (M_2) $r_1=0.84, r_2=0.9$;
c 苯乙烯 (M_1) 和醋酸乙烯酯 (M_2) $r_1=55, r_2=0.9$;
d 甲基丙烯腈 (M_1) 和 α -甲基苯乙烯 (M_2) $r_1=0.15, r_2=0.21$

6、阳离子聚合的单体（ ）

- 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、自由基聚合的单体（ ）

- a $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ b $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ c $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ d $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$

8、温度对某自由基聚合体系的反应速率和分子量影响较小是（ ）之故

- a 聚合热小 b 活化能低 c 反应是放热反应

9、已知乙烯的聚合热为 95 kJ/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

10、阳离子聚合反应一般需要在较低温度下进行才能得到高分子量的聚合物，这是因为（ ）

- a 阳碳离子很活泼，极易发生重排和链转移反应
b 一般采用活性高的引发体系 c 无链终止 d 有自动加速效应

三、问答或推断题（共 50 分）

1、解释下面专业名词：(12 分)

- a 笼蔽效应 b 平均官能度 c 种子乳液聚合 d 化学计量聚合

2、何谓反应程度 P？何谓转化率？为什么逐步聚合用反应程度不用转化率来表征反应进行的程度？(6 分)

3、请画出未除尽阻聚剂的情况下，PMMA 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？PMMA 树脂生产过程中如何消除自动加速？(10 分)

4、异丁烯实际上成为单烯烃中唯一能进行阳离子聚合的单体，而且异丁烯也只能通过阳离子聚合，才能得到聚合物，对吗？为什么？(6 分)

5、用光直接引发自由基聚合，测得引发速率为 $R_i=2\phi\epsilon I_0[M]$ ，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，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 50 分）

1、（12 分）用等摩尔己二胺与己二酸制备尼龙 66，应加多少乙酸才能在反应程度达 99.7% 时，得到分子量为 22600 的聚合物？用两种方法进行计算。

2、（12 分）计算并判断下列单体混合后反应能否最终成为凝胶，若出现，到什么程度会成为凝胶。

（a）苯酐和甘油等摩尔比；

（b）苯酐：甘油=1.5：0.98；

（c）苯酐：甘油：乙二醇=1.5：0.99：0.002；

3、（12 分）用过氧化二苯甲酰(BPO)作引发剂，60℃研究甲基丙烯酸甲酯的单体聚合。

已知：C (偶合终止系数)=0.15； D (歧化终止系数)=0.85； 引发效率 $f = 0.8$ ；

$k_p = 3.67 \times 10^2 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$ ； $k_d = 2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ； $k_t = 9.30 \times 10^6 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$ ；

$[I] = 0.01 \text{ mol/L}$ ； $C_M = 1.85 \times 10^{-5}$ ； $C_I = 2 \times 10^{-2}$ ； 甲基丙烯酸甲酯的密度为 0.937 g/cm^3 ；

试计算聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的平均聚合度 \bar{X}_n ，并计算双基终止、向引发剂转移、向单体转移三部分在聚合度倒数中各占多少百分比？。

4、（14 分）已知苯乙烯 (M_1) 和甲基丙烯酸 (M_2) 共聚 $r_1 = 0.5$ ， $r_2 = 0.5$ 。欲合成共聚物中苯乙烯单体单元起始含量为 32% (质量百分比) 的共聚物。

请：（1）作出此共聚反应的 $F_1 \sim f_1$ 粗略关系曲线。

（2）试求起始单体配料比。

（3）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？