

江苏大学 2008 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 24 分)

- 1、热塑性和热固性 2、笼蔽效应 3、平均官能度 4、动力学链长
5、反应程度 6、Ziegler-Natta 催化剂 7、种子乳液聚合 8、活性聚合

二、填空或选择题 (每个空格 2 分, 共计 28 分)

- 1、尼龙-610 的分子式是 _____, 重复单元是 _____, 结构单元是 _____。
- 2、自由基聚合中, 由于特殊的反应机理, _____ 聚合具有能同时获得高分子量和高聚合速率的优点。
- 3、非离子型乳化剂没有 _____, 只存在浊点, 只有浊点 _____ 聚合温度的乳化剂才具有乳化作用。
- 4、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。
- 5、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
- 6、顺丁烯二酸酐- α -甲基苯乙烯自由基交替共聚的倾向较大, 主要因为它们是 ()
- A. Q 值相近的一对单体 B. e 值相差较大的一对单体 C. 都含有吸电子基团
D. e 值相近的一对单体
- 7、自由基共聚时, 下列几种情况有恒比点的是 _____。
- A. $r_1 > 1, r_2 < 1$ B. $r_1 > 1, r_2 > 1$
C. $r_1 < 1, r_2 < 1$ D. $r_1 \cdot r_2 = 1 (r_1 \neq 1)$
- 8、下列单体中适合自由基聚合的有 _____、阳离子聚合的有 _____、阴离子聚合的有 _____。
- A. 甲基丙烯酸甲酯 B. 丁基乙烯基醚
C. 丙烯 D. 硝基乙烯

三、判断正误并说明理由或回答问题 (48 分)

- 1、在缩聚反应中, 官能度是指单体官能团的个数。(4分)
- 2、氢卤酸能够提供氢质子, 所以也能够作为阳离子聚合反应的引发剂。(4分)

- 3、为什么阳离子聚合反应一般要在很低温度下进行才能得到高分子量的聚合物？（6分）
- 4、解释自由基聚合中自动加速效应产生的原因，分析同属于连锁聚合的离子聚合反应过程中是否会出现自动加速效应？（6分）
- 5、5-羟基戊酸和 6-羟基己酸分别进行缩聚反应，能制得高分子量聚合物的是哪一种单体？为什么？（6分）
- 6、如何用实验测定一未知单体的聚合反应是以逐步聚合还是连锁聚合机理进行的？（6分）
- 7、在自由基共聚合反应中，苯乙烯的相对活性远大于醋酸乙烯。当醋酸乙烯均聚时如果加入少量苯乙烯，则醋酸乙烯难以聚合。试解释发生这一现象的原因。（8分）
- 8、试举例说明两种单体进行理想共聚、恒比共聚和交替共聚的必要条件，并推导这些情况下 $d[M_1]/d[M_2] = f([M_1]/[M_2]), F_1 = f(f_1)$ 的函数关系式。（8分）

四、计算题（50分）

1、醋酸乙烯在 60℃ 以偶氮二异丁腈为引发剂进行本体聚合，其动力学数据如下：

$k_d = 1.16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_p = 3700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_t = 7.4 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $f = 0.9$, $[M] = 5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[I] = 0.24 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_M = 1.80 \times 10^{-4}$ ，若双基偶合终止占动力学终止的 80%，试求动力学链长 $\bar{\nu}$ 和聚醋酸乙烯的 $\overline{X_n}$ 。（12分）

2、苯乙烯 (M_1) 与丁二烯 (M_2) 在 5℃ 下进行自由基乳液共聚时，其 $r_1 = 0.64$, $r_2 = 1.38$ 。已知苯乙烯和丁二烯的均聚链增长速率常数分别为 49 和 25 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，试求

- (1) 计算共聚时的反应速率常数
- (2) 比较两种单体和两种链自由基的反应活性的大小。
- (3) 作出该共聚反应的 $F_1 \sim f_1$ 的示意曲线，若在 $f_1^0 = 0.45$ 时投料，为获得组成较均匀的共聚物，需要在反应过程中补加哪种单体？（14分）

3、1mol 苯酚与 1.2mol 甲醛进行缩聚反应，试求：

- (1) 平均官能度
- (2) 按 Carothers 法求凝胶点
- (3) 按统计法求凝胶点（12分）

4、计算温度为 60℃， $k_p = 150 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $[M] = 5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $N = 3.0 \times 10^{14} \text{ 个/mL}$ ， $\rho = 1.0 \times 10^{12} \text{ 个/(mL} \cdot \text{s)}$ 时苯乙烯乳液聚合速率和聚合度，并计算自由基平均寿命， $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ 个/mol}$ 。（12分）