

南京大学 2007 年攻读硕士学位研究生入学考试试题(三小时)

考试科目名称及代码 高分子化学 854

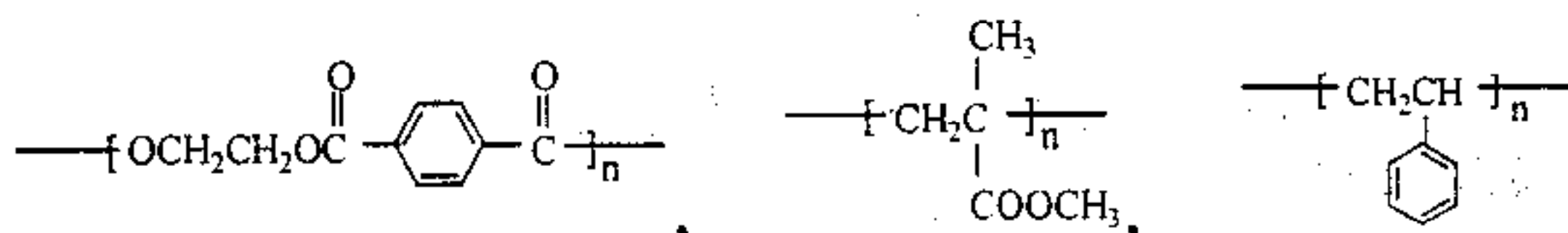
适用专业: 高分子化学与物理

注意:

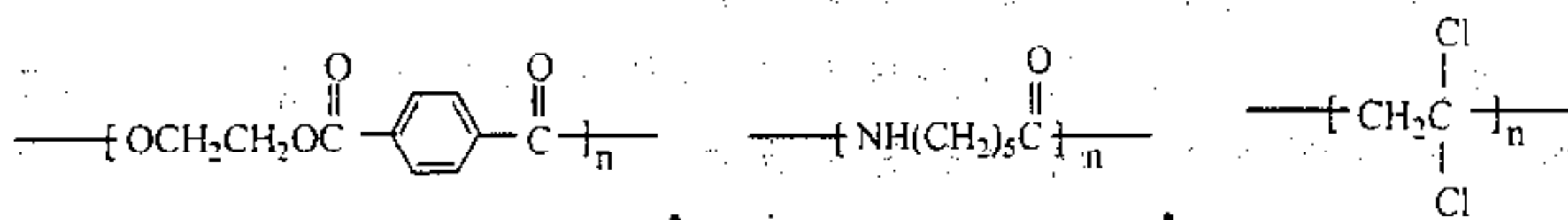
1. 所有答案必须写在研究生入学考试答题纸上, 写在试卷和其他纸上无效;
2. 本科目允许/不允许使用无字典存储和编程功能的计算器。

一、基本概念题 (15%)

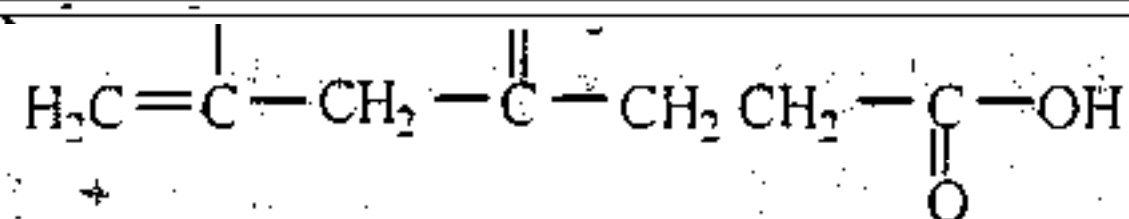
1. 请给出下列聚合物的中文名称和英文缩写



2. 请写出下列聚合物的平均聚合度, 它们的平均分子量均为 100000。



3. 请给出下面单体的官能度



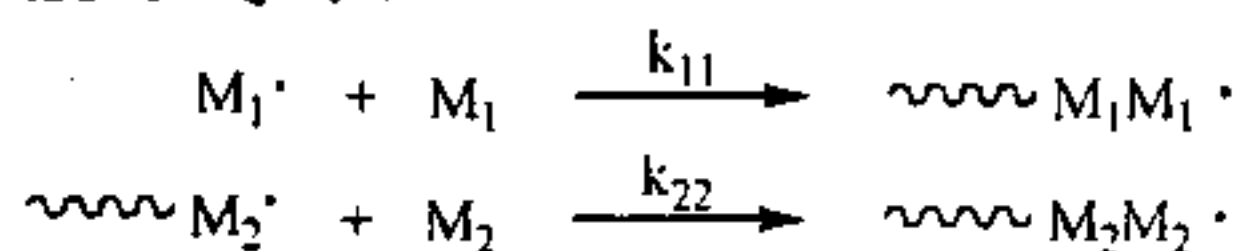
- a. 在自由基或离子型聚合中
- b. 在可形成酰胺的反应中
- c. 在可形成酯基的反应中

4. 请画出自由基聚合与逐步缩聚反应的分子量随时间变化的曲线, 并说明各自产物分子量的范围及形成大分子所需的时间。

二、填充题 (20%)

1. 链转移反应的本质是 (1)。在自由基聚合中, C_s , C_m 和 C_I 分别表示 (2), (3) 和 (4)。当体系发生链转移时, 它对反应速率的影响是 (5), 对聚合物分子量的影响是 (6)。当 C_m 数值较大时, 我们可以通过控制 (7) 来控制产物的分子量。

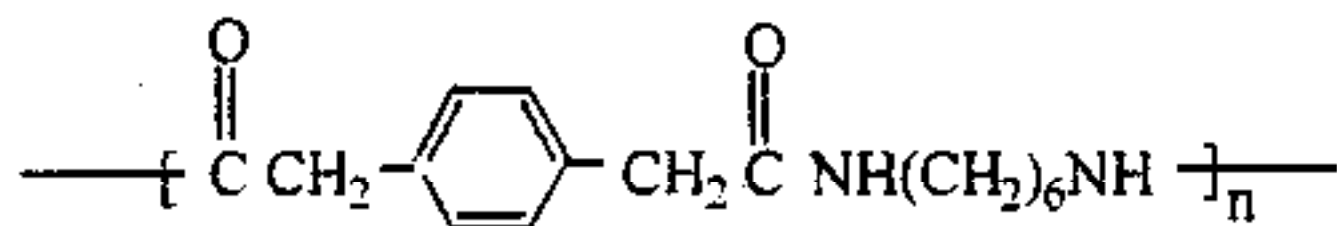
2. 单体的竞聚率 r 的定义是 (8)。当 r_1 、 r_2 的数值在 (9) 时, 出现交替共聚合, 其共聚物组成曲线为 (10); 当 r_1 、 r_2 的数值在 (11) 时, 出现恒比共聚合, 其共聚物组成曲线为 (12)。对二元共聚体系而言, 单体 1 和单体 2 的相对活性可分别表示为 (13)、(14), $\sim M_1\cdot$ 和 $\sim M_2\cdot$ 的相对活性可分别表示为 (15)、(16)。当 $r_1 < 1$ 时, 随着温度的升高, r_1 值有 (17) 的趋势, 当 $r_1 > 1$ 时, 随着温度的升高, r_1 值有 (18) 的趋势。现有带共轭取代基的单体 M_1 及不带共轭取代基的单体 M_2 , 其均聚反应分别为:



其中, k_{11} 值要比 k_{22} 值 (19), 其理由是 (20)。

三、问答题 (60%)

1. 试讨论丙烯进行自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合及配位聚合时, 能否形成高分子量的聚合物, 为什么?
2. 何谓活性聚合? 如何控制活性聚合产物的分子量? 聚合物分子量与转化率有何关系? 请画出关系曲线。
3. 阳离子聚合中有哪几种主要的链终止方式? 请列出三种链终止反应通式。与阴离子聚合相比, 为什么阳离子聚合特别容易发生链转移反应?
4. 缩聚反应通常多采用熔融本体聚合方法, 为什么? 在什么情况下可考虑采用溶液聚合方法? 此时, 对体系中单体及溶剂分别有什么要求? 试举例说明。
5. 试用至少两种不同的聚合反应来制备下列聚酰胺, 写出聚合反应式。



6. 简述高分子的化学反应的特点以及会影响高分子化学反应进行的各种高分子效应 (至少写出 4 种)。
7. 聚合物在高温下会发生降解, 试分析聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯及聚氯乙烯发生热降解时可能出现的情况。
8. 如何改进下列聚合物的性能: a. 改善聚氯乙烯的可塑性; b. 提高聚苯乙烯的冲击强度和耐溶剂性; c. 增加尼龙的溶解性。

南京大学 2007 年攻读硕士学位研究生入学考试试题(三小时)

四、实验题 (25分)

1. 请画出制备 30 克左右的双酚 A 环氧树脂的装置 (不包括纯化);
2. 生产双酚 A 环氧树脂时, 双酚 A 与环氧氯丙烷的配比必须满足什么条件?
3. 现制备得到 30 克环氧值为 0.58 的双酚 A 环氧树脂, 请运用 Carothers 公式计算体系实现固化时固化剂需加入的量的范围
 - a. 用乙二胺固化;
 - b. 用二乙撑三胺 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 固化;
4. 在环氧树脂固化时, 工业上常采用公式 $W = (M/H) \times \text{EPV}$ 来计算需加入的固化剂的量(式中, w 为 100 克树脂所需固化剂的量(g), M 为固化剂的摩尔质量(g/mol), H 为固化剂分子中活性氢数目, EPV 是树脂的环氧值) 请将计算结果与 3 中计算得到的结果进行比较总结。
(提示: 环氧值为 100 克环氧树脂中含有的环氧基的 mol 数, 它与数均分子量的关系为 $M_n = (2 \times 100) / \text{EVP}$)

五、计算题 (30分)

1. 苯乙烯在 60°C 时用 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 的 AIBN 进行本体聚合, 苯乙烯单体密度为 0.909 g/cm^3 , 已知苯乙烯的双基结合终止速率常数 $k_{tc} = 1.8 \times 10^7 \text{ l/mol.s}$, AIBN 的分解速率常数 $k_d = 8.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $f = 0.6$, $k_p = 176 \text{ l/mol.s}$, 求平均自由基寿命、稳态自由基浓度和聚合反应速率。
2. 丁二烯 (M_1) 和苯乙烯 (M_2) 50°C 下进行自由基共聚反应, 如两种单体是等摩尔投料, 试求共聚物的起始摩尔组成。($r_1 = 1.35$, $r_2 = 0.58$)