

江苏大学
硕士研究生入学考试样题

科目代码: 817

A卷

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、名词解释(解释专业术语)(每题 4 分, 共计 28 分)

- 1、转化率和反应程度 2、离子聚合和自由基聚合 3、定向聚合和立构规整聚合物
4、动力学链长和竞聚率 5、分散剂和乳化剂 6、杂链聚合物和元素有机聚合物
7、偶合终止和歧化终止

二、填空或选择题(每空 1 分, 共 28 分)

- 1、两单体共聚, 其竞聚率分别为 $r_1=0$, $r_2=0$, 则所获得共聚物类型为_____, 若希望获得理想共聚物, 则两单体的竞聚率应当为_____。
- 2、减缓自动加速现象过早出现的措施是_____。
- A 在不良溶剂中聚合 B 低温下进行聚合 C 在良溶剂中聚合
- 3、下列三种自由基聚合反应的引发剂, 活性最低的引发剂是_____。
- A $t_{1/2}=1h$ B $t_{1/2}=8h$ C $t_{1/2}=4h$
- 4、油性引发剂用于自由基聚合中的_____和悬浮聚合方法中。
- 5、 $Q-e$ 方程中的 Q 表示取代基的_____, e 表示取代基的_____。
- 6、乳液聚合体系常采用的阴离子乳化剂为_____。(多选题)
- A $C_{12}H_{25}SO_4Na$ B 明胶 C $C_{12}H_{25}SO_3Na$ D 聚乙烯醇
- 7、关于自由基聚合机理, 下列说法正确的是_____。(多选题)
- A 增加反应时间是为了提高单体转化率 B 链引发是控制聚合速率的关键
C 增加反应时间是为了提高分子量 D 加入封端剂可终止反应
- 8、尼龙-610 的结构单元为_____, _____, 重复单元为_____, 在计算其平均聚合度时, 应以_____作为结构单元的分子量。

- 9、聚合物的平均聚合度变大的化学反应有嵌段、_____和_____等方法。
- 10、控制自由基共聚物组成的方法有_____、_____和_____等方法。
- 11、阴离子聚合（极端纯净的体系中）的特点是_____、_____、_____等。
- 12、离子聚合中，活性中心离子近旁存在着_____，他们之间的结合随_____和_____的不同可以是_____、紧离子对、松离子对和_____四种结合方式。
- 13、常规乳液聚合的成核过程主要有_____、_____和液滴成核等。

三、问答题（合计 60 分）

- 1、（10 分）在乙酸乙烯酯自由基聚合反应中，如果加入少量苯乙烯，会出现什么现象？试分析为什么会出现这种现象。
- 2、（12 分）为什么活性阴离子聚合又称计量聚合？活性阴离子聚合有哪些应用？试利用活性阴离子聚合设计制备两端带羧基的双官能团功能高分子，写出反应方程式。
- 3、（10 分）试分析乳液聚合时为什么可以同时得到高分子量聚合物和高的反应速率？通过什么方法可以同时得到高分子量聚合物和高的反应速率？
- 4、（10 分）试分析自由基聚合中自动加速产生的原因？影响自动加速出现迟早和程度的因素有哪些？在离子聚合反应中，随着转化率的增加，体系粘度增加，试分析会不会出现自动加速现象？为什么？
- 5、（10 分）简述尼龙-66 制备过程中分子量的控制方法？写出乙酸封端的己二酸和己二胺缩聚反应方程式。
- 6、（8 分）小李在做苯乙烯阳离子聚合实验时，认为质子酸可以作为阳离子聚合的引发剂，他用质子酸盐酸来引发苯乙烯进行阳离子聚合，但结果发现未能得到聚合物。试分析出现这种现象的原因。你认为正确的做法应该是什么？

四、计算题（共计 34 分）

- 1、（12 分）苯乙烯（ M_1 ）与丁二烯（ M_2 ）在 5°C 下进行自由基乳液共聚合时，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 $49.0 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 和 $25.1 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。

求：（1）计算共聚时的链增长反应速率常数；

(2) 比较两种单体和两种单体自由基的活性大小;

(3) 粗略作出此共聚反应的 F_1-f_1 曲线;

(4) 要制备组成均一的共聚物需要采取什么措施?

2、(10 分) 由 2.5 mol 癸二酸和 2.5 mol 丁二醇合成数均分子量为 7000 的聚酯, 试计算:

(1) 忽略端基对数均分子量的影响, 应该何时终止该缩聚反应?

(2) 如在体系中另加癸二酸物质的量的 1.2% 的乙酸, 要想获得同一数均聚合度, 应该何时终止该缩聚反应?

3、(12 分) 以过氧化二特丁基作引发剂, 在 60°C 研究苯乙烯聚合, 苯乙烯溶液浓度为 1.0 mol/L, 苯的浓度为 9.5 mol/L, 过氧化物浓度为 0.01 mol/L, 引发和聚合的初速度分别为 $R_i=2.0\times 10^{-11}\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 和 $R_p=1.6\times 10^{-7}\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$, $f=0.8$ 。试计算: (1) 引发剂分解速率常数 k_d ; (2) 初期动力学链长 $\bar{\nu}$; (3) 平均聚合度 \bar{X}_n 。计算时采用下列数据和条件:

$C_M=8.0\times 10^{-5}$, $C_I=3.0\times 10^{-4}$, $C_S=2.0\times 10^{-6}$, 设苯乙烯-本体系为理想溶液。