

# 湖北汽车工业学院

## 2014 年硕士研究生入学考试试题参考答案

考试科目： 高分子化学 (A 卷)

(答案必须写在答题纸上，写在其他地方无效)

一、名称解释：共 5 小题，每小题 4 分，共 20 分。

- 1、**反应程度**：是参加反应的官能团数占起始官能团数的分数。
- 2、**引发剂效率**：引发剂分解产生初级自由基，但初级自由基不一定能引发单体形成单体自由基，用于引发单体形成单体自由基的百分率，称为引发剂效率。
- 3、**动力学链长**：一个活性中心，从引发开始到真正终止为止，所消耗的单体数目。
- 4、**自动加速效应**：又称凝胶化效应。在自由基聚合反应中，由于聚合体系黏度增大而使活性链自由基之间碰撞机会减少，难于发生双基终止，导致自由基浓度增加，此时单体仍然能够与活性链发生链增长反应，从而使聚合速率自动加快的现象。
- 5、**临界胶束浓度**：乳化剂开始形成胶束的浓度。

二、单项选择题：共 15 小题，每小题 3 分，共 45 分。

1. 下列哪种物质不是聚合物？（ A ）  
A. 葡萄糖            B. 聚乙烯            C. 纤维素            D. 胰岛素
2. 以下聚合方法中不使用油溶性引发剂的是（ B ）。  
A. 本体聚合          B. 乳液聚合          C. 悬浮聚合          D. 溶液聚合
3. 单体含有下列哪种官能团时不能进行缩聚反应（ D ）。

- A. —COOH            B. —NH<sub>2</sub>            C. —OH            D. —COR
4. 2mol 甘油，3mol 邻苯二甲酸酐体系  $f =$  ( B )。
- A. 1.2            B. 2.4            C. 3.6            D. 4.8
5. 在一定温度下用本体热聚合的方法制备聚苯乙烯时，加入硫酸后产物的相对分子质量会 ( C )。
- A. 增大    B. 减小    C. 不变    D. 都有可能
6. 在缩聚反应中界面缩聚的突出优点是 ( B )。
- A. 反应温度低            B. 低转化率下获得相对分子量高的聚合物  
C. 反应速率大            D. 物质的量比要求严格
7. 涤纶聚酯属于 ( B )。
- A. 线性饱和脂肪族聚酯    B. 线性芳族聚酯    C. 不饱和聚酯    D. 醇酸树脂
8. 下列因素不能使聚合热降低的是 ( C )。
- A. 取代基的位阻效应            B. 共轭效应  
C. 带上电负性强的取代基            D. 溶剂化
9. 温度对某些自由基聚合体系的反应速率和相对分子质量的影响较小，是因为 ( C )。
- A. 反应是放热反应            B. 反应是吸热反应  
C. 引发剂分解活化能低            D. 聚合热小
10. 在氯乙烯的自由基聚合中，聚氯乙烯的平均聚合度主要取决于自由基向 ( D ) 转移的速率常数。
- A. 溶剂            B. 引发剂            C. 聚合物  
D. 单体
11. 过硫酸钾引发剂属于 ( A )。
- A. 氧化还原性引发剂            B. 自由基引发剂  
C. 阳离子引发剂            D. 阴离子引发剂
12. 在自由基聚合反应中导致聚合速率与引发剂浓度无关的可能原因是：发生了 ( D )。
- A. 双基终止            B. 单基终止            C. 初级终止            D. 扩散控制终止
13. 凝胶效应的具体表象是 ( A )。

A. 凝胶化                      B. 自动加速效应                      C. 凝固化                      D. 胶体化

14. 下列单体中，与丁二烯 ( $e=1.05$ ) 共聚时，交替倾向最大的是 ( A )。

- A. PS ( $e=-1.08$ )                      B. 马来酸酐 ( $e=2.25$ )  
 C. 醋酸乙烯 ( $e=-0.22$ )                      D. 丙烯腈 ( $e=1.2$ )

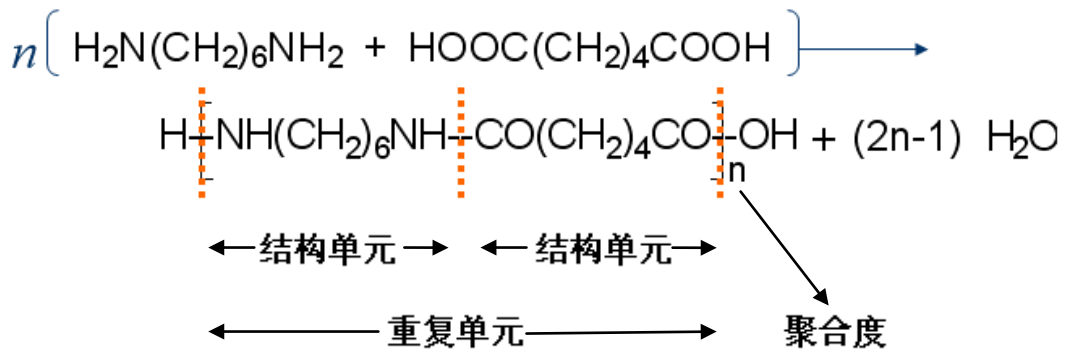
15. 高聚物受热分解时，易发生侧链环化的聚合物是 ( C )。

- A. 聚乙烯                      B. 聚氯乙烯                      C. 聚丙烯腈                      D. 聚甲基丙烯酸甲酯

### 三、简答题：共 5 小题，共 60 分。

1. 以 PA66 为例，写出反应方程式并说明其单体、结构单元、重复单元、聚合度。(10 分)

答：



单体为：



2. 什么叫玻璃化温度？橡胶和非晶态塑料的玻璃化温度和使用温度之间有何关系？聚合物的熔融温度有什么特征？(10 分)

答：玻璃化温度是线性无定形聚合物从玻璃态到高弹态转变的热转变温度。

玻璃化温度是非晶态塑料（如聚氯乙烯、聚苯乙烯等）使用的上限温度，是橡胶（如顺丁橡胶、天然橡胶等）使用的下限温度。

聚合物的熔融一般表现为一个较宽的熔融温度范围，即融程。

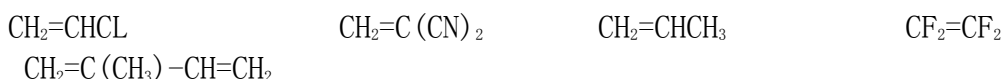
3. 分别叙述进行阴、阳离子聚合时，控制聚合反应速率和聚合物分子量的主要方法。（10分）

答：进行离子聚合时，一般采用改变聚合反应温度或改变溶剂极性的方法来控制聚合速度。

因为阴离子聚合一般为无终止聚合，所以通过改变引发剂的用量来调节聚合物分子量。有时也通过加入链转移剂调节聚合物的分子量。

因为阳离子聚合极易发生链转移反应，所以链转移反应是影响聚合物分子量的主要因素。又因为聚合反应温度对链转移反应的影响很大，所以一般通过改变聚合反应温度来调节聚合物的分子量。有时也通过加入链转移抑制剂来控制聚合物的分子量。

4. 下列烯类单体更适于何种机理聚合？简要说明原因。（15分）



答： $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ：自由基聚合，Cl原子是吸电子基团，也有共轭效应，但均较弱。

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ ：阴离子聚合，偏两个强吸电子基团（CN）。

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ：配位聚合，甲基（ $\text{CH}_3$ ）供电性弱。

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ：自由基聚合，对称结构，但氟原子半径小。

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ ：阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合、配位聚合，共轭体系。

5. 请简要说明线形结构和体形结构、热塑性聚合物和热固性聚合物、非晶态聚合物。（15分）

答：线形结构指线形和/或支链大分子依靠分子间力聚集成成的聚合物。

体形结构指聚合物分子链之间以化学键连接，呈三维网状结构。

热塑性指线性高聚物可受热塑化和冷却固化，并可以反复可逆进行但大分子间力过大（强氢键）的线形聚合物，在热分解温度以下，不能塑化，也就不具备热塑性。

热固性指带有潜在官能团的线形或支链大分子受热后，在塑化的同时，交联成体形聚合物，以后受热不能再塑化变形的热行为。

非晶态聚合物指分子排列无三维长程有序结构的高聚物。

#### 四、计算题：共 2 小题，共 25 分。

1. 计算苯乙烯乳液聚合速率和聚合度。已知：60℃时， $k_p=176 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{S})^{-1}$ ， $\bar{n}=0.5$ ， $[M]=5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $N=3.2 \times 10^{14}/\text{ml}$ ， $\rho=1.1 \times 10^{12}(\text{mol} \cdot \text{S})^{-1}$  (10 分)

解：

$$R_p = \frac{10^3 N k_p [M]}{2 N_A} = \frac{10^3 * 3.2 * 10^{14} * 176 * 5.0}{2 * 6.023 * 10^{23}} = 2.34 * 10^{-4}$$

$$\bar{X}_n = \frac{N k_p [M]}{\rho} = \frac{3.2 * 10^{14} * 176 * 5}{1.1 * 10^{12}} = 2.56 * 10^5$$

2. 等摩尔二元醇和二元酸缩聚， $P=0.999$  时聚酯的聚合度多少？另加醋酸 1.5%， $P = 0.999$  时聚酯的聚合度多少？（15 分）

解：

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-P} = \frac{1}{1-0.999} = 1000$$

假设二元醇与二元酸的摩尔数各为 1mol，则醋酸的摩尔数为 0.015mol。

$N_a=2\text{mol}$ ， $N_b=2\text{mol}$ ， $N_b' = 0.015 \text{ mol}$

$$r = \frac{N_a}{N_b + 2N_b'} = \frac{2}{2 + 2 * 0.015} = 0.985$$

当  $p=0.999$  时，

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+0.985}{1+0.985-2*0.985*0.999} = 116.98$$