

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 (B 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、**官能度**：一分子中能参与反应的官能团数。
- 2、**笼闭效应**：聚合体系中引发剂浓度很低，引发剂分子处于在单体或溶剂的包围中，就像关在“笼子”里一样，笼子内的引发剂分解成的初级自由基必须扩散并冲出“笼子”后，才能引发单体聚合。
- 3、**链转移反应**：链自由基夺取其它分子上的粒子，使原来的自由基终止，同时生成一个新的自由基，这种反应称为链转移反应。
- 4、**分子量分布指数**：重均分子量与数均分子量的比值。
- 5、**Ziegler-Natta 聚合**：指采用 Ziegler-Natta 型引发剂引发的任何单体的均聚或共聚，所得聚合物可以是有规立构聚合，也可以是无规聚合物。

二、单项选择题：共 15 小题，每小题 3 分，共 45 分。

1. 下列官能度体系中，能生成体型共聚产物的是 (D)。
A. 1-1 B. 1-3 C. 2-2 D. 2-3
2. 既可进行自由基聚合，又可进行阳离子聚合和阴离子聚合的化合物是 (B)。
A. 丙烯腈 B. α -甲基苯乙烯
C. 烷基乙烯基醚 D. 乙烯
3. 金属钠能引发 (B)。
A. 自由基聚合 B. 阴离子聚合

- C. 阳离子聚合 D. 缩合聚合
4. 苯醌是常用的分子型阻聚剂，一般用单体的（ D ）就能达到较好的阻聚效果。
- A. 1.0%-0.5% B. 1.0%-2.0% C. 2.0%-5.0% D. 0.1%-0.001%
5. SBS 是（ B ）型共聚物。
- A. 无规共聚物 B. 嵌段共聚物 C. 交替共聚物 D. 接枝共聚物
6. 己二胺和己二酸反应生成聚己二酰己二胺是典型的（ A ）反应的例子。
- A. 缩聚 B. 加聚 C. 开环聚合 D. 消去聚合
7. 当两种单体的 Q 、 e 值越接近 则越（ B ）。
- A. 越难共聚 B. 趋于理想共聚
C. 趋于交替共聚 D. 趋于恒比共聚
8. 典型乳液聚合中，聚合场所在（ B ）。
- A. 单体液滴 B. 胶束 C. 水相 D. 油相
9. 下列单体进行阴离子聚合，其中反应活性最大的是（ A ）。
- A. 氰基丙烯酸乙酯 B. 乙烯 C. 甲基丙烯酸甲酯 D. 苯乙烯
10. 自由基本体聚合反应时，会出现凝胶效应，而离子聚合反应则不会，原因在于（ D ）。
- A. 链增长方式不同 B. 引发反应方式不同
C. 聚合温度不同 D. 终止反应方式不同
11. 乳液聚合反应进入恒速阶段的标志是（ C ）。
- A. 单体液滴全部消失 B. 体系黏度恒定
C. 胶束全部消失 D. 引发剂消耗一半
12. 合成橡胶通常采用乳液聚合反应，主要是因为乳液聚合（ C ）。
- A. 不易发生凝胶效应 B. 散热容易
C. 易获得高分子量聚合物 D. 以水作介质价廉无污染
13. 己内酰胺的阴离子开环聚合活性中心是（ D ）。
- A. 自由基 B. 阴离子

C. 自由基-阴离子

D. 酰胺键

14. 唯一具有工业价值，能进行阳离子聚合的烯类单体(C)。

A. 丙烯

B. 乙烯

C. 异丁烯

D. 苯乙烯

15. 有机玻璃板材是采用(A)。

A. 本体聚合

B. 溶液聚合

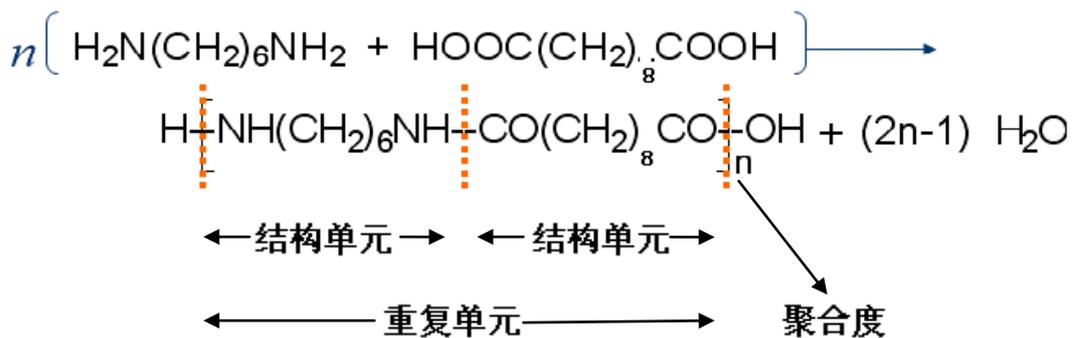
C. 悬浮聚合

D. 乳液聚合

三、简答题：共 5 小题，共 60 分。

1. 以 PA610 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. 何为竞聚率？请说明其物理意义？如何根据竞聚率值判断两单体的相对活性？如何根据竞聚率值判断两单体能否进行理想恒比共聚？(10 分)

答：竞聚率指单体均聚链增长速率常数和共聚链增长速率常数之比。即：

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

物理意义：表征两单体的相对活性，可根据 r 值，判断两单体能否共聚和共聚类型；

相对活性： r 越大该单体越活泼。 $r_1 > 1$ ，表明单体 1 较单体 2 活性高； $r_1 < 1$ ，表明单体 1 较单体 2 活性低。 $r_2 > 1$ ，表明单体 2 较单体 1 活性高； $r_2 < 1$ ，表明单体 2 较单体 1 活性低。

$r_1 < 1, r_2 < 1$ 或 $r_1 > 1, r_2 > 1$ ，则两单体可以进行理想恒比共聚。

3. 根据乳胶粒发育情况和相应的速率变化，可将乳液聚合过程分成哪三个阶段？各有什么特征？（10 分）

答：第一阶段：成核期或增速期。胶粒不断增多，速率相应增加直至胶粒数和速率都趋于恒定；

第二阶段：胶粒数恒定期或恒速期。胶粒数恒定，胶粒内单体浓度恒定，速率恒定；

第三阶段：降速期：无单体液滴，胶粒数不变，聚合速率下降。

4. 下列烯类单体更适于何种机理聚合？并说明原因。（15 分）

$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$

答： $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ：自由基及阴离子聚合，一个碳原子接有两个吸电子基团。

$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ：自由基及阴离子聚合，CN 为吸电子基团。

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ：配位聚合，甲基（ CH_3 ）供电性弱。

$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ：阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合、配位聚合，共轭体系。

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ ：阴离子聚合，一个碳原子接有两个吸电子基（CN 及 COOR）

5. 说明橡胶、纤维、塑料的结构-性能特征。（15 分）

答：因为纤维要求高强度、高模量和较高的热转变温度，因此多选用带有极性基团（尤其是能够形成氢键）、结构简单的高分子。这样的高分子能聚集成晶态，有足够高的熔点，便于烫熨。由于强极性或氢键具有较大的分子间力，因此，较低的聚合度或分子量就可以使高聚物具有高的强度和模量。

橡胶的性能要求是高弹性，多选用非极性高分子，分子链柔顺，呈非晶型高弹态，特征是分子量或聚合度很高，玻璃化温度很低。

塑料指具有塑性行为材料，所谓塑性是指受外力作用时，发生形变，外力取消后，仍能保持受力时的状态。塑料的弹性模量介于橡胶和纤维之间，受力能发生一定形变。软塑料接近橡胶，硬塑料接近纤维。

四、计算题：共 2 小题，共 25 分。

1. 制备醇酸树脂的配方为 1.21mol 季戊四醇、0.50mol 邻苯二甲酸酐、0.49mol 丙三羧酸 [$C_3H_5(COOH)_3$]，问能否不产生凝胶而反应完全？（10 分）

解：根据配方可知醇过量。

$$\bar{f} = \frac{2 \cdot (0.5 \cdot 2 + 0.49 \cdot 3)}{1.21 + 0.5 + 0.49} = 2.245$$

$$P_c = \frac{2}{\bar{f}} = 0.89$$

因此，控制反应程度小于 0.89，体系不会产生凝胶。

2. 羧基酸 $HO-(CH_2)_4-COOH$ 进行线形缩聚，测得产物的质均分子量为 18400 g/mol，试计算：

a. 羧基已经酯化的百分比

b. 数均聚合度

c. 结构单元数 \bar{X}_n

（15 分）

解：a. 已知：

$$\bar{M}_v = 18400, M_0 = 100,$$

根据：

$$\bar{X}_n = \frac{\bar{M}_v}{M_0} \text{ 和 } \bar{X}_n = \frac{1+p}{1-p}$$

得：p=0.989，故已酯化羧基百分数为 98.9%。

b. 由公式得：

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + P, \overline{M}_n = 9251$$

c.
$$\overline{X}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0} = \frac{9251}{100} = 92.51$$