

# 湖北汽车工业学院

## 2015 年硕士研究生入学考试试题参考答案及评分标准

考试科目： 809 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. **分子量分布指数**：重均分子量与数均分子量的比值为分子量分布指数。
2. **体型缩聚**：有官能度大于 2 的单体参与的缩聚反应，聚合过程中，先产生支链，再交联成体型结构，这类聚合过程称为体型缩聚。
3. **自动加速效应**：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。
4. **临界胶束浓度**：乳化剂开始形成胶束的浓度。
5. **链转移反应**：链自由基夺取其它分子上的原子，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。

二、单项选择题：共 15 小题，每小题 3 分，共 45 分。

1. 聚乙烯醇的单体是( B )  
A. 乙烯醇    B. 乙醇    C. 乙醛    D. 醋酸乙烯酯
2. 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

3. 单体浓度\_\_\_\_利于线性缩聚, \_\_\_\_是体形缩聚的首要控制指标( D )  
 A.高、粘度      B.低、凝胶点      C.低、粘度      D.高、凝胶点
4. 下列烯烃能通过自由基聚合获得高分子量聚合物的是 ( D )  
 A. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$     B. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$     C. $\text{CF}_2=\text{CF}_2$     D. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
5. 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
6. 以下引发剂中不属于油溶性的为 ( C )  
 A. AIBN      B.BPO      C.过硫酸钾      D.ABVN
7. 茂金属催化剂催化烯烃聚合具有的特点( B )  
 A. 多活性中心, 催化活性高  
 B. 单活性中心, 聚合产品具有很好的均一性  
 C. 多活性中心, 催化共聚能力优异  
 D. 单活性中心, 对极性单体具有较好的催化活性
8. 甲基丙烯酸甲酯在  $25^\circ\text{C}$  进行本体自由基聚合,当转化率达到 20%时, 出现了自动加速现象, 这主要是由于 ( B ) 所致。  
 A. 链段扩散速度增大, 因而增长速率常数  $k_p$  值增大  
 B. 长链自由基运动受阻, 使终止速率常数  $k_t$  值明显减小  
 C. 增长速率常数  $k_p$  值的增加大于终止速率常数  $k_t$  值的减小  
 D. 时间的延长
9. 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
10. 下列哪种物质不是高效阻聚剂 ( A )  
 A. 硝基苯    B. 苯醌    C.  $\text{FeCl}_3$     D.  $\text{O}_2$
11. 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
12. 当  $r_1 > 1$   $r_2 < 1$  时, 若提高聚合反应温度, 反应将趋向于 ( B )  
 A. 交替共聚    B. 理想共聚    C.嵌段共聚    D.恒比共聚
13. 乳液聚合反映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
14. 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
15. 与其他连锁聚合相比，阴离子聚合（ B ）
- A.易终止              B.无终止              C.难终止              D.能终止

**三、填空题：共 7 小题，每空 1 分，共 20 分。**

- 按单体和聚合物在组成和结构上发生变化聚合反应可为：缩聚反应、加聚反应。按聚合机理聚合反应可分为：连锁聚合反应、逐步聚合反应。
- 尼龙-66 的单体是己二酸和己二胺。
- 无定型高聚物的物理状态及力学性质随温度而变，其中  $T_g$  是玻璃化转变温度； $T_f$  是粘流温度。而在结晶高聚物中  $T_m$  是熔点。
- 在自由基聚合中,具有能同时获得高聚合和高相对分子质量的实施方法为乳液聚合。
- 自由基聚合规律是转化率随时间而增高，延长反应时间可以提高转化率。缩聚反应规律是转化率随时间无关，延长反应时间是为了提高聚合度。
- 引发剂损耗原因：诱导分解、笼蔽效应。
- 单体的相对活性习惯上用竞聚率倒数判定，自由基的相对活性习惯上用 K12 判定。在用  $Q-e$  值判断共聚行为时， $Q$  代表共轭效应， $e$  代表极效性。

**四、判断题：共 10 小题，每小题 2 分，共 20 分。正确的打“√”，错误的打“×”。**

- [×] 1. 逐步聚合在反应初期即可达到很高的产率。
- [×] 2. 异戊二烯只能进行自由基聚合和阴离子聚合。
- [×] 3. 三取代或四取代的乙烯一般不能聚合，故四氟乙烯很难聚合。
- [√] 4. 自由基激活性越强，单体活性越弱。
- [√] 5. 自由基聚合中，低温聚合有利于偶合终止。
- [√] 6. 苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的珠状聚合属于悬浮聚合。
- [×] 7. 阳离子聚合和阴离子聚合机理相同。

[√] 8. 过氧化氢分子中的一个氢原子被取代成为氢过氧化物，两个氢原子被取代则为过氧化物。

[√] 9. 环的开环能力可用环张力来作初步判断。

[×] 10. 热降解是聚合物降解最普遍的原因。

五、简答题：共 5 小题，每小题 9 分，共 45 分。

1.  $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{OCCH}=\text{CHCO}]_n$  写出其单体，结构单元，重复单元和聚合度。

答：单体  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ； $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$

结构单元— $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ —；— $\text{OCCH}=\text{CHCO}$ —

重复单元— $\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{OCCH}=\text{CHCO}$ —

聚合度  $n$

评分标准：

- ① 正确写出 2 个单体，得 3 分；
- ② 正确写出 2 个结构单元，得 3 分；
- ③ 正确写出重复单元，得 2 分；
- ④ 正确写出聚合度，得 1 分。

2. 为什么大部分烯类单体能按自由基机理聚合，只有少部分单体能按离子型机理聚合？

答：对烯类单体来说，其参加聚合的官能团部分绝大多数情况下是碳碳双键或叁键，碳碳双键或叁键的两个碳电负性相同，不会使电子云密度较大变化。大多数烯类单体的取代基的给电子或吸电子效应不是很强。

自由基是电中性的，对其稳定作用没有太严格的要求，几乎所有取代基对自由基都有一定的稳定作用，因此发生自由基聚合的单体多。

少数带有强电子效应取代基的单体，使碳碳双键或叁键的电子云密度发生较大变化，且取代基对生成的离子活性中心有很好的稳定作用，才能进行离子聚合。

评分标准：

- ① 正确说明官能团中碳的电负性与电子云密度的关系，得 3 分；
- ② 正确说明取代基与活性中心的关系，得 3 分；
- ③ 正确说明自由基聚合和离子聚合的区别并得出结论，得 3 分。

3. 苯乙烯是活性很高的单体，乙酸乙烯酯是活性很低的单体，但是为什么苯乙烯的均聚速率常数却比乙酸乙烯酯的低，为什么？

答：现在已经明确两条规律：①在有自由基参加的聚合反应中，自由基活性是影响聚合反应速率的决定性因素；②在烯烃单体的自由基型链增长反应中，活泼单体产生的自由基不活泼，不活泼的单体产生的自由基活泼。

因为苯乙烯活性很高，则其自由基的活性很低，而乙酸乙烯酯单体的活性很低，则其自由基活性很高。同时，各自的均聚反应的速率常数是由各自的自由基活性决定的，所以，苯乙烯的均聚速率常数比乙酸乙烯酯低。

评分标准：

- ① 正确写出自由基反应的两条规律，得 6 分；
- ② 正确说明单体活性、自由基活性与均聚反应的速率常数之间的关系，并得出结论得 3 分。

4. 竞聚率的定义？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是否为理想恒比共聚？

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。

评分标准：

- ① 正确写出竞聚率的定义，得 2 分；
- ② 正确说明竞聚率的物理意义，得 2 分；
- ③ 正确说明根据竞聚率值判断两单体的相对活性方法，得 3 分；

④ 正确说明如何根据竞聚率值判断两单体能否进行理想恒比共聚，得 2 分。

5. 乳化剂的作用有哪些？并简述增溶的原因。

答：乳化剂的作用有三：①降低表面张力，是单体分散成细小液滴；②在液滴或胶粒表面形成保护层，防止凝聚，是乳液稳定；③形成胶束，是单体增溶。

增溶的原因：①单体伴随乳化剂分子的疏水部分真溶在水中；②单体增溶入胶束内，使溶解度大增，这占增溶的主要部分。

评分标准：

① 正确写出乳化剂的作用（3 个作用，每个作用 2 分），得 6 分；

② 正确说明增溶的原因（2 个原因，每个原因 1.5 分），得 3 分。