

高分子化学部分

一、选择题（每题 2 分，共 10 分）

- 烯类单体自由基聚合中，存在自动加速效应时，将导致----。  
A. 聚合速度和分子量同时下降 B. 聚合速度增加但分子量下降  
C. 聚合速度下降但分子量增加 D. 聚合速度和分子量同时增加而分子量分布变宽。
- 在无终止的阴离子聚合中，阴离子无终止的主要原因是----。  
A. 阴离子本身比较稳定 B. 阴离子无双基终止而是单基终止  
C. 从活性链上脱除负氢原子困难 D. 活化能低，在低温下聚合
- 在自由基共聚中， $e$  值相差较大的单体，易发生---。  
A. 交替共聚 B. 理想共聚 C. 非理想共聚 D. “嵌段”共聚
- 所有缩聚反映所共的是----。  
A. 逐步特性 B. 通过活性中心实现链增长 C. 引发速率很快 D. 快终止
- 开发一聚合物时，单体能否聚合需要从热力学和动力学两方面进行考察。热力学上判断聚合倾向的主要参数是----。  
A. 聚合物玻璃化转变温度 B. 聚合焓  $\Delta G$  C. 聚合物的分解温度 D. 聚合反应速率

二、填空题（每题 4 分，共 16 分）

- 阻聚剂、缓聚剂和链转移剂（分子量调节剂）共同作用原理是----，主要区别是---。
- 能进行自由基聚合的单体有----、----、----。  
能进行阳离子聚合的单体有----、----、----。  
能进行阴离子聚合的单体有----、----、----。
- 已知  $M_1$  和  $M_2$  的  $Q_1=2.39$ ,  $e_1=-1.05$ ,  $Q_2=0.60$ ,  $e_2=1.20$ .  
比较两单体的共轭稳定性是--大于--，两单体的活性是--大于--，两自由基的稳定性是--大于--，如两单体分别均聚合，--的  $K_p$  大于--的  $K_p$ 。
- 合成高聚物的几种聚合方法中，能获得最窄分子量分布的是--聚合。

三、完成下列各题（33 分）

- 在尼龙 6 和尼龙 66 生产中为什么要加入醋酸或己二酸作为分子量控制剂？在涤纶生产中为什么不加分子量控制剂？在涤纶生产中是采用什么措施控制分子量的？（8 分）
- 用图示的方法，比较在自由基聚合和逐步聚合中（6 分）  
(1) 单体转化率反应时间的关系；  
(2) 聚合物分子量与反应时间的关系；
- 从聚合物结构出发，分析天然橡胶和丁基橡胶的抗氧化性（5 分）
- 以乙二醇二甲醚为溶剂，分别以  $RLi$ 、 $RNa$ 、 $RK$  为引发剂，在相同条件下，使苯乙烯聚合。判断采用上述不同引发剂时聚合速率大小顺序。如改用环己烷作溶剂，聚合速度大小顺序如何？说明判断的根据。（7 分）
- 在醋酸乙烯酯的自由基聚合中，加入少量的苯乙烯会出现什么现象？为什么？写出反应式。（7 分）

四、计算题（16 分，每题各 8 分）

- 用 1mol 的 1,4-丁二醇同 1mol 的己二酸反应，希望得到数均分子量为 5000 的聚酯：  
(1) 求获得该分子量的聚酯的反应程度。  
(2) 若加己二酸 mol 数 1% 的醋酸，为了生产得到数均分子量为 5000 的聚酯，要求的反映程度是多少？[附： $X_n=2/(2-P_f)$ ].
- 苯乙烯在  $60^\circ\text{C}$  下，AIBN 存在下引发聚合，测得  $R_p=0.255 \times 10000 \text{ mol/l.s}$ ,  $X_n=2460$ , 忽略

向单体链转移，问：

- (1) 动力学链长  $V=?$
- (2) 引发速率  $R_i=?$

高分子物理部分

一、解释下列基本概念(每题 2 分，共 20 分)

1. 构型
2. 构象
3. 高分子链的柔顺性
4. 内聚能密度
5. 熔点
6. 溶剂化作用
7. 滞后现象
8. 应力松弛
9. 强迫高弹性变
10. 玻璃化转变温度

二、判断题(正确的在括号里打√，错误的打×；每题 1 分，共 5 分)

1. 当  $n$  和  $l$  固定时，分子链越柔顺，在  $Q$  溶剂条件下测定的均方末端距  $\langle h^2 \rangle$  越大。( )
2. 在玻璃化温度以下，虽然高聚物分子链的运动被冻结，但链端还可以自由运动。( )
3. 高聚物的结晶温度越高，溶限越大。( )
4. 非极性的结晶高聚物，必须通过加热才能溶解在非极性溶剂中。( )
5. 在炎热的夏天，聚氯乙烯制成的雨衣挂在墙上会随着时间增加而变长，这是由于聚氯乙烯发生应力松弛而造成的。( )

三、选择题(每题 1 分，共 10 分)

1. 1, 4-丁二烯聚合物可以形成顺式和反式两种构型的聚丁二烯橡胶，他们被称为 ( )  
A、旋光异构体； B、几何异构体 C、间同异构体
2. 如下 ( ) 是高分子的自由旋转链的均方末端距的表达式，其中  $n$  是键的数目， $l$  是每个键的长度， $\theta$  是键角的补角， $\Phi$  是内旋角的角度。  
A.  $\langle h^2 \rangle = nl$ ; B.  $\langle h^2 \rangle = nl \times l(1 + \cos \theta) / (1 - \cos \theta)$   
C.  $\langle h^2 \rangle = nl \times l[(1 + \cos \theta) / (1 - \cos \theta)] \times [(1 + \cos \Phi) / (1 - \cos \Phi)]$
3. 聚合物在形成结晶的过程中，有 ( ) 现象。  
A、体积膨胀 B、体积不变 C、体积收缩
4. 高分子材料在交变应力作用下出现形变落后于应力的变化现象，在每一个拉伸-回缩循环中要消耗功而发热，称之为 ( )  
A、内耗 B、热老化 C、蠕变
5. 聚癸二酸乙二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯中，以 ( ) 的  $T_g$  最高。  
A. 聚癸二酸乙二酯 B. 聚对苯二甲酸乙二酯 C. 聚萘二甲酸乙二酯
6. 橡胶在室温下呈高弹态、但当其受到 ( ) 时在室温下也能呈显玻璃态的力学行为。  
A. 长期力的作用 B、一定速度力的作用 C、瞬间大力的作用
7. 非晶态高聚物在 ( ) 的温度下拉伸才可以产生强迫高弹性变。  
A. 室温 B.  $T_b - T_g$  C.  $T_g$  以上 D.  $T_m$  以上
8. 结晶聚合物的熔融过程是：( )  
A. 放热过程 B. 力学状态转变过程 C. 热力学相变过程
9. 橡胶拉伸的热力学行为表明，真实弹性体的弹性响应同时归应于；(——、——)。

A、焓的变化 B、熵的变化、 C、内能的变化

四、填空题（在空格上填上正确的答案，每个答案 1 分，共 10 分）

1. SBS 是一种-----共聚物，它存在-----个玻璃化温度；它可像塑料一样加工，室温下又既有橡胶的弹性因此被称作-----。
2. 重均分子量与数均分子量之比值是测定-----的一种量度，称为-----。
3. 聚乙烯在拉伸初期，应力随应变线性增加，它代表-----形变；到达屈服点后，试样的截面积突然变的不均匀，出现一个或者几个“-----”，由此开始进入拉伸的第二阶段，这个阶段应力不随应变的增加而变化，这种现象称作-----。
4. 内聚能密度在  $420\text{J}/\text{cm}^3$  以上的聚合物，说明分子间作用力叫较-----，一般作为-----使用。

五、叙述题于计算题（共 30 分）

1. 聚合物的结晶发生在什么温度范围？试从分子运动的角度出发，阐述温度对结晶速率的影响。并说明在均聚聚丙烯中加入成核剂对聚丙烯的结晶速率、结晶度和晶粒尺寸以及透光率、热变形温度的影响。（10 分）
2. 试述在聚苯乙烯加工中分别加入芳香烃油、丁苯橡胶、和玻璃纤维，对聚苯乙烯的拉伸强度、弯曲弹性模量、冲击强度、硬度、热变形温度各有何影响？（10 分）
3. 天然橡胶未硫化前的分子质量为  $3.0 \times 10000$ ，硫化后网链平均分子质量为 6000，密度为 0.90 克/立方厘米。如果要把长度为 10 厘米、截面积为 0.26 平方厘米的式样，在  $27^\circ\text{C}$  下拉长到 25 厘米，问要多大的力？（气体常数  $R=8.478 \times 10000\text{g}\cdot\text{cm}/\text{mol}\cdot\text{l}$ ）（10 分）