

高分子化学部分(75分)

一. 填空题 (3×10分)

- 高聚物有二个多分散性, 是_____和_____。
- 尼龙 610 的分子式是_____, 重复单元是_____, 结构单元是_____。
- 下列单体中适合于自由基聚合的有_____, 阳离子聚合的有_____, 阴离子聚合的有_____。
A. $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ B. $\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5$
C. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ D. $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})$
- 在自由基聚合中, 具有能同时获得高聚合速率和高分子量的实施方法是_____。
- 在不加稳定剂情况下, 聚丙烯的热氧稳定性比线性低密度聚乙烯_____。这是因为_____。
- Ziegler—Natta 引发剂至少由两组成, 即_____和_____构成; 例如丙烯配位聚合的引发剂是_____和_____构成; 乙烯配位聚合的引发剂是_____和_____构成。
- 线型缩聚的核心问题是_____; 体型缩聚的关键问题是_____。所有缩聚反应共有的特征是_____。
- 在自由基聚合和缩聚反应中, 分别用_____和_____来表示聚合反应进行的深度。
- 在芳香烃溶剂中, 以 n—丁基锂为引发剂引发苯乙烯聚合, 发现引发速率和增长速率分别是正丁基锂浓度的 1/6 级和 1/2 级, 表明引发和增长过程中存在着_____平衡。
- 聚甲基丙烯酰胺在强碱液中水解, 水解程度一般在 70% 以下, 这是因为_____。

二. 选择题 (2×7分)

- 烯类单体在悬浮或本体聚合中, 存在自动加速效应时, 将导致 ()。
A. 聚合速率和分子量同时降低 B. 聚合速率增加但分子量降低
C. 产生凝胶 D. 聚合速率和分子量同时增加而分子量分布变宽

2. 下列单体进行自由基聚合时, 分子量仅由反应温度来控制而聚合速率由引发剂用量来调节的是 ()。
- A. $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ B. $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$
 C. $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ D. $\text{CH}_2=\text{CH}\Phi$
3. 在自由基共聚中, 具有相近 Q 、 e 值的单体发生 ()。
- A. 理想共聚 B. 交替共聚 C. 非理想共聚
4. 许多阴离子聚合反应都比相应自由基聚合有较快的聚合速率, 主要是因为 ()。
- A. 阴离子聚合的 K_p 值大于自由基聚合的 K_p 值
 B. 阴离子聚合活性种的浓度大于自由基活性种的浓度
 C. 阴离子聚合的 K_p 值和活性种的浓度都大于自由基聚合的 K_p 值和活性种的浓度
 D. 阴离子聚合没有双基终止
 E. B 和 D
5. 开发一种聚合物时, 单体能否聚合须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. 聚合熵 ΔS B. 聚合焓 ΔH C. 聚合温度 D. 聚合压力
6. 在分子合成中, 容易制得有实用价值的嵌段共聚物的是 ()。
- A. 配位阴离子聚合 B. 阴离子活性聚合 C. 自由基共聚
7. 阳离子聚合最主要的链终止方式是 ()。
- A. 向反离子转移 B. 向单体转移 C. 自发终止

三. 问答题 (21 分)

- (一) 典型乳液聚合的特点是持续反应速度快, 反应产物分子量高。在大多数本体聚合中又常会出现反应速度变快分子量增大的现象。试分析造成上述现象的原因并比较其异同。(9 分)
- (二) 在乙酸乙烯酯进行自由基聚合时, 若加入极少量的苯乙烯会出现什么现象? 为什么?(6 分)
- (三) 如何用实验测定一未知单体的聚合反应是以逐步聚合还是连锁聚合机理进行的。(6 分)

四. 计算题 (10 分)

1. 将等摩尔比的二元醇和对苯二甲酸于 280°C 下进行缩聚反应, 已知 K 为 6.6。如达平衡时所得聚酯的平均聚合度 X_n 为 120, 试问此时体系中残存的小分子分数为多少?(5 分)

2. 在生产丙烯腈苯乙烯共聚物（AS 树脂）时，所采用的丙烯腈（M1）和苯乙烯（M2）的投料摩尔比为 40：60。在采用的聚合条件下，该共聚体系的竞聚率 $r_1=0.04$ ， $r_2=0.40$ 。欲获得共聚物组成的均匀性较好的产品，并在高转化率下才停止反应，问应采用何种聚合工艺。（5 分）

高分子物理部分（75 分）

一、解释下列基本概念（每题 2 分，共 20 分）

- | | |
|----------|-----------------|
| 1. 等规度 | 6. 特性粘数 |
| 2. 链段 | 7. θ -溶剂 |
| 3. 玻璃化转变 | 8. 熔融指数 |
| 4. 非均相成核 | 9. 应力松弛 |
| 5. 熔限 | 10. 滞后现象 |

二、判断题（正确的在括号内打 \checkmark ，错误的打 \times ；每题 1 分，共 5 分）

1. 相同的聚苯乙烯试片，用电子拉力机在 60°C 下测得的模量比在 25°C 测得的模量低。（ ）
2. 在 100°C 以下，虽然聚苯乙烯大分子链的整体运动被冻结了，但链段仍可以自由运动。（ ）
3. 聚丙烯球晶的晶粒尺寸越大，它的透明性越差，但冲击强度越高。（ ）
4. 223°C 时尼龙-6 开始熔融，到 228°C 时才完全熔融，所以 228°C 是尼龙-6 的熔点。（ ）
5. 因聚甲基丙烯酸丁酯的侧基比聚甲基丙烯酸甲酯的侧基长，故聚甲基丙烯酸丁酯的柔顺性比聚甲基丙烯酸甲酯的差。（ ）

三、选择题（在括号内填上正确的答案，每个答案 1 分，共 10 分）

1. 异戊二烯聚合可以形成如下不同的立体规整性聚合物：（ ）。
- A. 顺式 1, 4-聚异戊二烯、反式 1, 4-聚异戊二烯、全同 1, 2-聚异戊二烯、间同 1, 2-聚异戊二烯、全同 3, 4-聚异戊二烯和间同 3, 4-聚异戊二烯；
- B. 顺式 1, 4-聚异戊二烯、反式 1, 4-聚异戊二烯、全同 1, 2-聚异戊二烯和间同

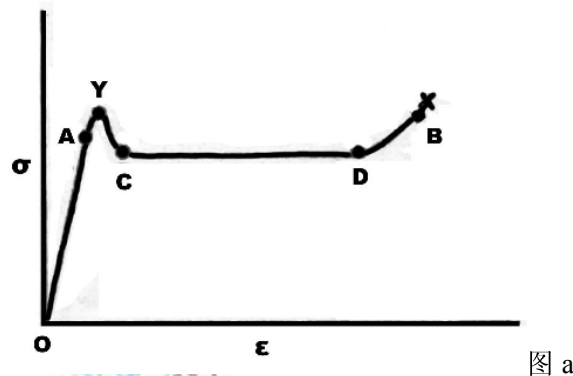
- 1, 2-聚异戊二烯;
- C. 顺式 1, 4-聚异戊二烯、反式 1, 4-聚异戊二烯、全同 1, 2-聚异戊二烯和全同 3, 4-聚异戊二烯
2. 如下 () 是高分子的受阻旋转链的均方末端距的表达式, 其中 n 是键的数目, l 是每个键的长度, θ 是键角的补角, ϕ 是内旋转的角度。
- A. $\langle h^2 \rangle = nl^2$; B. $\langle h^2 \rangle = nl^2(1 + \cos \theta) / (1 - \cos \theta)$
 C. $\langle h^2 \rangle = nl^2[(1 + \cos \theta) / (1 - \cos \theta)] \cdot [(1 + \cos \phi) / (1 - \cos \phi)]$
3. 聚丙烯和聚苯乙烯在注塑成型时, 哪个得到的制品的成型收缩率更大? ()
- A. 聚苯乙烯; B. 聚丙烯; C. 两者都一样
4. 挂在墙上的聚氯乙烯雨衣, 时间长了后会变形变长, 这主要是因为发生了 () 现象。
- A. 蠕变; B. 热老化; C. 内耗; D. 应力松弛
5. 10g 分子质量为 10^4 g/mol 的级分与 1g 分子质量为 10^5 g/mol 的级分混合时, 其数均分子质量、重均分子质量和分子质量多分散系数分别是: ()
- A. 18200 g/mol、10900g/mol 和 1.67; B. 10900g/mol、18200 g/mol 和 1.67;
 C. 10900g/mol、55000 g/mol 和 5.10
6. 聚合物的粘性流动, 有以下特征: ()
- A. 不符合牛顿流体定律, 而是符合指数流体定律; B. 只与大分子链的整体运动有关, 与链段的运动已经没有关系了; C. 粘性流动已经没有高弹性了。
7. 玻璃态高聚物和结晶高聚物的冷拉区间分别是: ()
- A. 都是 $T_b - T_g$ 之间; B. $T_b - T_g$ 之间、 $T_g - T_m$ 之间; C. 都在 T_g 以上;
 D. 都在 T_m 以上
8. 聚丙烯的熔融过程和聚苯乙烯的玻璃化转变过程分别是: ()。
- A. 都是力学状态转变过程; B. 都是热力学相变过程; C. 前者是热力学相变过程, 后者是力学状态转变过程
9. 理想弹性体的高弹性的本质是: ()。
- A. 能弹性; B. 熵弹性; C. 既体现能弹性, 又体现熵弹性。
10. 在交变电场中聚合物电介质消耗一部分能量而发热的现象称作: ()
- A. 介电损耗; B. 电击穿; C. 静电作用

四、填空题 (在空格上填入正确的答案, 每个答案 1 分, 共 10 分)

- 二元共聚物存在单体的序列分布问题，一般有_____共聚物、_____共聚物、_____共聚物和_____共聚物。
- 聚合物的粘弹性体现在具有（1）_____、（2）_____和（3）_____三种力学松弛现象。
- 制造婴儿奶瓶的聚碳酸酯的玻璃化转变温度是 150°C ，但它在室温下却具有很好的抗冲击性能，主要是由于在玻璃化转变温度以下还存在_____。
- 可以用废旧回收橡胶作为高速公路的隔音降噪墙，利用的是它的_____性质。
- 尼龙-6 可以溶解在间甲酚中，是因为尼龙-6 可以与间甲酚产生_____作用。

五、叙述题与计算题（共 30 分）

- 请分别举例说明高分子链的结构对称性、立构规整性、二烯类高聚物的顺反异构和支化对高聚物结晶能力的影响。（8 分）
- 试写出下列聚合物的化学结构式，并比较其柔顺性和玻璃化转变温度的大小，并从结构上加以详细说明。（8 分）
二甲基硅橡胶，聚异丁烯，聚苯乙烯，聚丙烯，聚丙烯腈
- 下面是 PMMA 和 HDPE 在室温下单轴拉伸得到的应力—应变曲线：



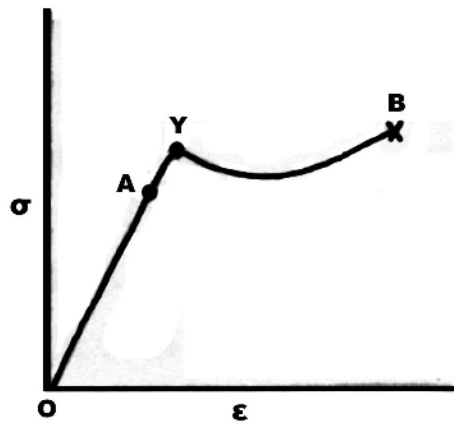


图 b

- (1) 请判断哪一条是属于 PMMA 的应力—应变曲线？哪一条是属于 HDPE 的应力—应变曲线？（2分）
- (2) 请说明图 a 和 b 中 A、Y、B 各点称作什么点？OA 段发生的是什么形变？图 a 的 CD 段和 DB 段分别指的是什么？（6分）
- (3) 如果提高在 HDPE 中引入交联结构，估计它的模量和拉伸强度将发生什么变化？（1分）
- (4) 如果提高 PMMA 的分子量，估计它的冲击强度将发生什么变化？（1分）
- (5) 在图 a 中，标准拉伸试样的截面积是 40mm^2 ，拉到 A 点时所需要的拉力是 400N ，此时有效标定距离由 50mm 伸长到了 52.5mm ，该聚合物的模量是多少？（4分）