

## 高分子化学部分（75 分）

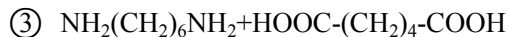
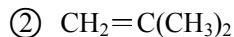
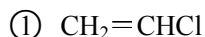
一．是非题（若题意正确，请打勾；若题意错误，请改正）（15 分）

1. 高聚物的分子量是指其统计平均值，它的表示方法有数均分子量、质均分子量、粘均分子量等。（      ）
2. 连锁聚合反应中，聚合物的分子量随反应时间的延长而提高；缩聚反应中，单体的转化率随反应时间的延长而增加。（      ）
3. 根据活性中心的不同，连锁聚合反应可分为自由基聚合、阳离子聚合和阴离子聚合。（      ）
4. 共聚反应中，若两单体的竞聚率均为零，产物为交替共聚物；若两单体的竞聚率均远大于 1，产物为嵌段共聚物或两种均聚物的混合物。（      ）
5. 在连锁聚合反应中，不能同时获得高聚合速率和高分子量。（      ）
6. 加聚物重复单元的化学组成与单体相同；缩聚物重复单元的化学组成与单体也相同。（      ）
7. 自由基聚合反应仅由链引发、链增长、链终止三种基元反应组成。（      ）
8. 缩聚反应的活性中心是指其官能团的个数。（      ）
9. 典型乳液聚合中，体系的组成为单体、水溶性引发剂和水溶性乳化剂。（      ）
10. 聚合物的老化是指聚合物分子量下降。（      ）

二．答下列问题（50 分）

1. 能否用蒸馏的方法提纯高分子？为什么？（7 分）
2. 缩聚反应的平衡常数主要由哪些因素决定，试讨论在不同平衡常数范围内影响缩聚物分子量的主要因素。（7 分）

3. 写出下列单体形成聚合物的反应式。指出形成聚合物的重复单元、结构单元、单体单元，并说明属于何类聚合反应。(9分)



4. 在乙酸乙烯酯进行自由基聚合时，若加入少量的苯乙烯会出现什么现象？为什么？（用反应式说明之）。(9分)

5. 试从单体、引发剂、聚合方法及反应特点等方面对自由基、阳离子和阴离子聚合反应进行比较。(9分)

6. 解释下列现象：(9分)

① 聚甲基丙烯酸甲酯在碱性溶液中水解速度逐渐增加；

② 聚丙烯酰胺在碱性溶液中水解速度逐渐减小；

③ 有些聚合物老化后龟裂变粘，有些则变硬发脆。

三. 计算题 (10分)

在生产丙烯腈-苯乙烯共聚物 (AS 树脂) 时，所采用的丙烯腈 ( $M_1$ ) 和苯乙烯 ( $M_2$ ) 的投料质量比为 24:76。在采用的聚合条件下，此共聚体系的竞聚率  $r_1=0.04$ ， $r_2=0.40$ 。如果在生产中采用单体一次投料的聚合工艺，并在高转化率下停止反应，试讨论所得共聚物的均匀性。

## 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. 旋光异构

6. Huggins 参数

- |             |                 |
|-------------|-----------------|
| 2. 结晶聚合物的熔点 | 7. 相对分子质量分布宽度指数 |
| 3. 高分子液晶    | 8. 假塑性流体        |
| 4. 玻璃化转变    | 9. 高弹形变         |
| 5. 溶度参数     | 10. 力学损耗        |

## 二、判断题（正确的在括号内打√，错误的打×；每题1分，共5分）

1. 由于顺式聚1, 4-丁二烯的结构规整度比反式聚1, 4-丁二烯的高，所以它可以作为弹性的橡胶使用。（ ）
2. 在聚丙烯中添加成核剂，可以使聚丙烯的结晶度提高，同时也使聚丙烯的球晶尺寸增大，所以耐热性提高。（ ）
3. 聚氯乙烯容易溶解在环己酮中，是因为聚氯乙烯和环己酮之间可以产生溶剂化作用。（ ）
4. 尼龙6的玻璃化转变温度是65℃左右，也就是尼龙6的脆化温度。（ ）
5. 相同的聚丙烯的标准试片，用电子拉力机在拉伸速度20mm/min下测得的模量比在拉伸速度50mm/min下测得的模量低。（ ）

## 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. 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.  $\langle h^2 \rangle = nl^2[(1 + \cos \theta) / (1 - \cos \theta)] \cdot [(1 + \cos \phi) / (1 - \cos \phi)]$
2. 聚苯乙烯分子中，可能呈现的构象是：（ ）。  
 A. 无规线团； B. 折叠链； C. 螺旋链
3. 以下哪个溶剂是  $\theta$  溶剂的  $x_1$ ? （ ）  
 A.  $x_1=0.1$ ;    B.  $x_1=0.5$ ;    C.  $x_1=0.9$
4. 聚合物的玻璃化转变温度不能用以下哪个方法测定? （ ）  
 A. 差示量热扫描仪； B. 膨胀计； C. 熔融指数仪
5. 下列哪种材料一般需要较高程度的取向? （ ）  
 A. 塑料； B. 纤维； C. 橡胶
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。

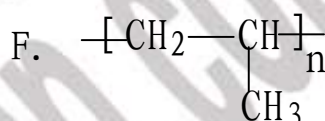
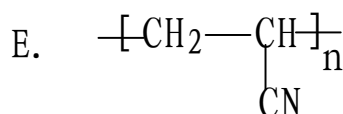
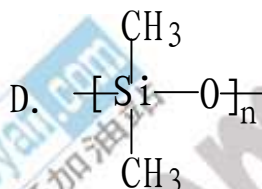
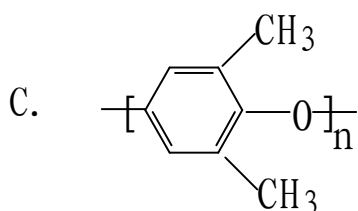
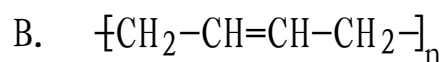
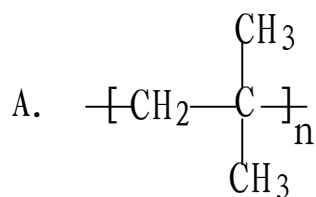
7. 以下哪个方法可以测得聚苯乙烯的数均相对分子质量？（ ）  
A. 黏度法； B. 膜渗透压法； C. 沉降平衡法
8. 在 PVC 中加入以下哪种物质时， $T_g$  和  $T_f$  都向低温方向移动？（ ）。  
A. 碳酸钙填料； B. ABS 塑料； C. 邻苯二甲酸二异辛酯
9. 蠕变与应力松弛速度和温度的关系是：（ ）。  
A. 与温度无关； B. 随温度升高而增大； C. 随温度升高而减少。
10. 以下哪点是正确的描述橡胶高弹性的特点之一？（ ）  
A. 形变时有热效应，即拉伸时放热，回缩时吸热； B. 弹性模量很大；  
C. 弹性模量随温度升高而减少； D. 形变时没有松弛特性

#### 四、填空题（在空格上填入正确的答案，每个答案 1 分，共 10 分）

1. 某聚合物试样中含两个组分，其相对分子质量分别  $1 \times 10^4$  g/mol 和  $2 \times 10^5$  g/mol，相应的质量分数( $w_i$ )分别是 0.2 和 0.8，其数均相对分子质量、重均相对分子质量和相对分子质量多分散系数分别是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
2. 当温度  $T =$ \_\_\_\_\_时，第二维利系数  $A_2 =$ \_\_\_\_\_，此时高分子溶液符合理想溶液的性质。
3. 高分子链的柔顺性越大，它在溶液中的构象数越\_\_\_\_\_，其均方末端距越\_\_\_\_\_。
4. 聚合物的相对分子质量越高，则熔体黏度越\_\_\_\_\_。
5. 聚合物试样在拉伸过程中出现细颈是\_\_\_\_\_，细颈的发展在微观上是高分子链段或者晶片的\_\_\_\_\_过程。

#### 五、叙述题与计算题（共 30 分）

1. 请按高到低的顺序排列出下列聚合物的玻璃化转变温度，并说明理由。（7 分）



2. 请分别讨论相对分子质量对非晶态聚合物、结晶度对结晶聚合物（高结晶度和低结晶度分开讨论）、交联度对交联聚合物和增塑剂含量对增塑聚合物（柔性链和刚性链分开讨论）的温度-形变曲线的影响。（着重讨论玻璃化转变温度和粘流温度的变化。）（8分）
3. 将某种硫化天然橡胶在 300K 下进行拉伸，当伸长 1 倍时的拉力为  $7.25 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ ，拉伸过程中试样的泊松比  $\nu$  为 0.5，请根据橡胶弹性理论计算：
  - （1） $10^{-6} \text{ m}^3$  体积中的网链数；（3分）
  - （2）初始弹性模量  $E$  和剪切模量  $G$ 。（4分）
 已知玻耳兹曼常数  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。
4. 简要回答下列问题和计算：
  - （1）作为塑料、橡胶和纤维使用的聚合物对内聚能密度有什么要求？（2分）
  - （2）聚乙烯和聚丙烯的内聚能密度比顺丁橡胶的内聚能密度还小，为什么聚乙烯和聚丙烯却可以作为塑料使用？（2分）
  - （3）已知涤纶的  $\rho_c = 1.50 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ， $\rho_a = 1.335 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ，内聚能  $\Delta E = 66.7 \text{ kJ/mol}$ （单元）。今有一块体积为  $2.14 \text{ cm}^3$  的涤纶试样重量为 2.92 克，请计算该涤纶试样的体积结晶度和内聚能密度。（4分）（已知聚对苯二甲酸乙二酯的重复结构单元的相对分子质量是 192）