

# 湖北工业大学

## 二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

试卷代号 915 试卷名称 高分子化学及物理 (B)

① 试题内容不得超过画线范围，试题必须打印，图表清晰，标注准确。

② 考生请注意：答题一律做在答题纸上，做在试卷上一律无效。

### 一. 填空(每空 2 分, 共 30 分)

1. 请对塑料，橡胶，化学纤维，功能高分子分别举一例  
\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、  
\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。
2. 自由基聚合链转移的形式包括向 \_\_\_\_\_、  
\_\_\_\_\_、  
\_\_\_\_\_的转移反应。
3.  $-ABABABAB-$ ， $-AABABBBA-$ ， $-AAAA-BBBBB-$ 分别为两种单体 A、B 以等摩尔量共聚，其共聚物分别称为 \_\_\_\_\_， \_\_\_\_\_，  
\_\_\_\_\_。
4. 根据力学性质随温度变化的特征，非结晶性高聚物按温度区域的不同可划分为三个力学状态 \_\_\_\_\_， \_\_\_\_\_， \_\_\_\_\_。

### 二. 基本概念及原理 (5×7 分)

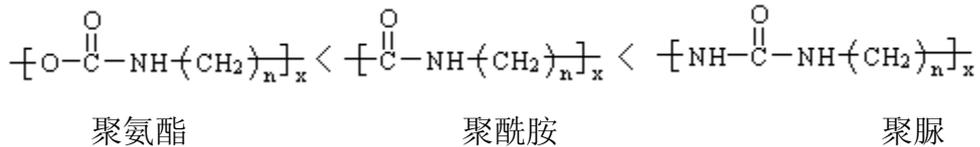
1. 逐步聚合：
2. 光能团和官能度：
3. 自由基聚合的笼蔽效应：
4. 时温等效原理：
5. 非牛顿流体：

### 三. 问答题：(5×8 分)

1. 什么是自动加速现象？产生的原因是什么？对聚合反应及聚合物会产生什么影响？

# 湖北工业大学二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

2. 悬浮聚合与乳液聚合的根本差别是什么？悬浮剂与乳化剂有何差别？
3. 将熔融态的聚乙烯（PE）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）和聚苯乙烯（PS）淬冷到室温，PE 是半透明的，而 PET 和 PS 是透明的。为什么？
4. 三类线形脂肪族聚合物（对于给定的 n 值）的熔点顺序如下所示，解释原因。



5. 用 NaOH 中和聚丙烯酸水溶液时，黏度发生什么变化？为什么？

## 四. 说明及计算题（3×15 分）

1. 已知苯乙烯（M<sub>1</sub>）和 1-氯-1, 3-丁二烯（M<sub>2</sub>）的共聚物中碳和氯的重量百分比如下：

f <sub>1</sub>	0.892	0.649	0.324	0.153
C%	81.80	71.34	64.59	58.69
Cl%	10.88	20.14	27.92	34.79

求共聚物中苯乙烯单元的相应含量 F<sub>1</sub>。

2. 某高分子溶剂体系的 K 和 a 分别是 3.0×10<sup>-2</sup> 和 0.70。假如一试样的浓度为 2.5×10<sup>-3</sup>g / ml，在黏度计中的流过时间 145.4 秒，溶剂的流过时间为 100.0 秒，试用一点法估计该试样的相对分子质量。

3. 对一种聚合物,用三个并联的 Maxwell 模型表示

$$E_1=10^5 \text{N}\cdot\text{m}^{-2}, \tau_1=10\text{s}$$

$$E_2=10^6 \text{N}\cdot\text{m}^{-2}, \tau_2=20\text{s}$$

$$E_3=10^7 \text{N}\cdot\text{m}^{-2}, \tau_3=30\text{s}$$

求加应力 10 秒后的松弛模量 E。

# 湖北工业大学

## 二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷标答

试卷代号\_\_\_\_\_ 试卷名称 高分子化学及物理

①试题内容不得超过画线范围，试题必须打印，图表清晰，标注准确

②考生请注意：答题一律做在答题纸上，做在试卷上一律无效。

---

### 一. 填空（每空 2 分）

1. PE；丁苯橡胶；尼龙；离子交换树脂
2. 单体、溶剂、引发剂、聚合物、外来试剂
3. 无规共聚物；交替共聚物；嵌段共聚物
4. 玻璃态，高弹态，粘流态。

### 二. 基本概念及原理（每题 7 分）

1. 通过单体上所带的能相互反应的官能团逐步反应形成二聚体、三聚体、四聚体等，直到最终在数小时内形成聚合物的反应。(7.0')
2. 官能团：单体分子中能参见反应并能表征反应类型的原子或原子团。(3.5')  
官能度：一个分子上参加反应的官能团数。(3.5')
3. 由于聚合体系中引发剂的浓度低，引发剂分解生成的初级自由基处于溶剂分子的包围中，限制了自由基的扩散，导致初级自由基在笼内发生副反应，使引发效率  $f$  下降。(7.0')
4. 升高温度与延长对分子运动是等效的，对聚合物的粘弹行为也是等效的，这就是时温等效原理。(7.0')
5. 许多液体包括聚合物的熔体和浓溶液，聚合物分散体系（如胶乳）以及填充体系等并不符合牛顿流动定律，这类液体统称为非牛顿流体。(7.0')

## 三. 问答题：(每题 8 分)

1. 当自由基聚合进入中期后，随转化率增加，聚合速率自动加快，这一现象称为自动加速现象。(4')这是由于凝胶效应和沉淀效应使链自由基的终止速率受到抑制，而链增长速率变化不大，从而使聚合速率加快。自动加速现象可提高聚合反应速率，但控制不好，会出现爆聚使聚合失败。自动加速现象使聚合物分子量分布变宽。(4')

2. ① 主要差别在于引发剂和单体所处位置、聚合的主要不同场所。悬浮聚合：引发剂和单体互溶，在单体液滴中聚合。乳液聚合：引发剂和单体不在一相，聚合在乳胶粒中进行。(4')

② 乳化剂比悬浮剂表面活化作用强，乳化剂可形成更小、更稳定的胶束，而悬浮剂保护作用弱。(4')

3. 当光线通过物体时，若全部通过，则此物体是透明的。若光线全部被吸收，则此物体为黑色。对于高聚物的晶态结构总是晶区与非晶区共存，而晶区与非晶区的密度不同，物质的折光率又与密度有关，因此，高聚物的晶区与非晶区折光率不同。光线通过结晶高聚物时，在晶区界面上必然发生折射、反射和散射，不能直接通过，故两相并存的结晶高聚物通常呈乳白色，不透明或半透明，如聚乙烯、尼龙等。(4')当结晶度减小时，透明度增加。对于完全非晶的高聚物，光线能通过，通常是透明的，如有机玻璃、聚苯乙烯等。另外结晶性高聚物要满足充要条件（化学结构的规整性和几何结构的规整性，温度和时间）才能结晶，否则是不可能的。PE 由于结晶能力特别强，用液氮（-193℃）将其熔体淬冷也得不到完全非晶体，总是晶区与非晶区共存，因而呈现半透明。PET 是结晶能力较弱的聚合物，将其熔体淬冷，由于无足够的时间使其链段排入晶格，结果得到的是非晶态而呈透明性。PS 没加任何说明都认为是无规立构的。无规立构的 PS 在任何条件下都不能结晶，所以呈现透明性。(4')

4. 解： 
$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

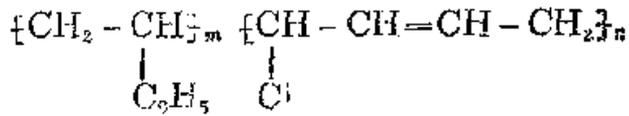
聚氨酯链含有柔性的一O—键， $\Delta S_m$ 较大，因而 $T_m$ 较低。另一方面聚酰胺与聚氨酯的氢键相差不多，聚酰胺与聚脲有相同的柔顺性，但聚脲的氢键比聚酰胺强的多，即分子间作用力强得多，也就是 $\Delta H_m$ 较大，从而熔点较高。(8')

5. 解：首先黏度越来越大，因钠离子增加使丙烯酸基团的离解度增加。至中和点时，比浓黏度达最大值，进一步增加 Na+ 浓度，则离解反而受抑制，比浓黏度又逐渐下降。(8')

# 湖北工业大学二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

I. 四. 计算题 (每题 15 分)

1. 设共聚物的组成式为:



则每  $m$  个苯乙烯链节内含  $8m$  个碳原子, 每  $n$  个氯丁二烯链节内含  $4n$  个碳原子和  $n$  个氯原子, 故

$$\text{C}\% = \frac{(8m + 4n) \cdot 12}{104m + 88.5n}$$

$$\text{Cl}\% = \frac{35.5n}{104m + 88.5n} \quad (8')$$

式中 104 和 88.5 分别为苯乙烯和氯丁二烯链节的分子量。将 Cl% 和 C% 代入上二式中, 即可示得  $m/n$  之比。结果为:

$f_1$	0.892	0.649	0.324	0.153
$F_1$	0.695	0.448	0.262	0.110

(7')

2. 解: 一点法

$$[\eta] = \frac{1}{c} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} \quad (5')$$

$$\eta_r = \frac{145.4}{100.0} = 1.454 \quad \eta_{sp} = 0.454 \quad \therefore [\eta] = 159.7 \text{ mL/g}$$

$$\therefore [\eta] = 3.0 \times 10^{-2} M_\eta^{0.70}$$

$$\therefore M_\eta = 2.10 \times 10^5 \quad (10')$$

3. 解:  $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$ ,  $\sigma(\omega) = \sigma_1 e^{-\omega \tau_1} + \sigma_2 e^{-\omega \tau_2} + \sigma_3 e^{-\omega \tau_3}$  (5')  $\therefore E(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon}$

$$= \frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} e^{-\omega \tau_1} + \frac{\sigma_2}{\varepsilon_2} e^{-\omega \tau_2} + \frac{\sigma_3}{\varepsilon_3} e^{-\omega \tau_3} = E_1 \cdot e^{-\omega \tau_1} + E_2 \cdot e^{-\omega \tau_2} + E_3 \cdot e^{-\omega \tau_3}$$

$$= 10^3 \times e^{-10^8 \omega} + 10^6 \times e^{-10^9 \omega} + 10^7 \times e^{-10^{10} \omega} = 7.8 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \quad (10')$$

