

# 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)

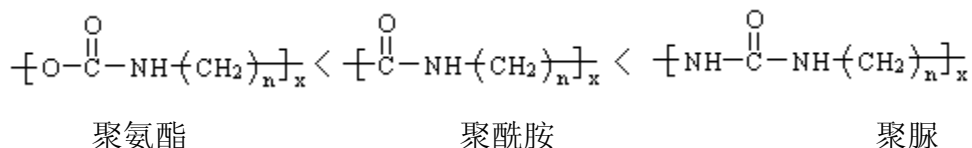
1. 逐步聚合：
2. 光能团和官能度：
3. 自由基聚合的笼蔽效应：
4. 时温等效原理：
5. 非牛顿流体：

### 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（ $M_1$ ）和 1-氯-1, 3-丁二烯（ $M_2$ ）的共聚物中碳和氯的重量百分比如下：

$f_1$	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  $F_1$ 。

2. 某高分子溶剂体系的  $K$  和  $a$  分别是  $3.0 \times 10^{-2}$  和 0.70。假如一试样的浓度为  $2.5 \times 10^{-3} \text{ g / ml}$ ，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：单体分子中能参与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. 升高温度与延长时间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: 
$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

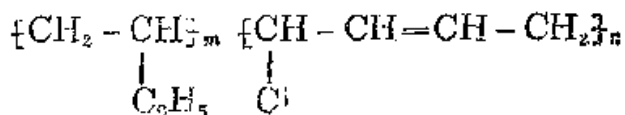
聚氨酯链含有柔性的一O—键,  $\Delta S_m$  较大, 因而  $T_m$  较低。另一方面聚酰胺与聚氨酯的氢键相差不多, 聚酰胺与聚脲有相同的柔顺性, 但聚脲的氢键比聚酰胺强的多, 即分子间作用力强得多, 也就是  $\Delta H_m$  较大, 从而熔点较高。(8')

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

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

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

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:  $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$ ,  $\sigma(t) = \sigma_1 e^{-t/\tau_1} + \sigma_2 e^{-t/\tau_2} + \sigma_3 e^{-t/\tau_3}$  (5')  $\therefore E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon}$

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

$$= 10^3 \times e^{-10^3 t} + 10^6 \times e^{-10^4 t} + 10^7 \times e^{-10^5 t} = 7.8 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \quad (10')$$

