

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 (A)

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. 天然无机高分子, 天然有机高分子, 生物高分子, 功能高分子分别举例
_____、_____、_____。
2. 加热时可塑化、冷却时则固化成型, 能如此反复进行这种受热行为的树脂叫做_____。体型缩聚中形成的线型和支链型预聚物可熔融塑化, 受热后经固化反应形成体型聚合物。该聚合物加热后不能再塑化、成型, 把这样的预聚物称为_____。
3. 根据烯类高聚物的构型特点其名称分别为 (式中 D 表示链节结构是 D 构型, L 是 L 构型):
_____ 立构, _____ 立构,
_____ 立构, _____ 立构。
4. 在某些外场(如拉伸应力或剪切应力)作用下, _____, _____, _____ 可以沿着外场方向有序排列称为取向。
5. 高聚物熔体的结晶过程包括两个步骤 _____, _____。

二. 基本概念及原理 (5×7 分)

1. 缩聚反应:
2. 平均官能度和凝胶点:
3. 自由基聚合的引发效率、诱导分解:
4. 溶度参数 δ ? 聚合物的 δ 怎样测定:
5. 高聚物的冷流? 聚四氟乙烯为什么易于冷流:

湖北工业大学二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

三. 问答题：(5×8分)

1. 自由基聚合常用的引发方式有几种？举例说明其特点。
2. 对 $r_1 = r_2 = 1$ ； $r_1 = r_2 = 0$ ； $r_1 > 0, r_2 = 0$ ； $r_1 r_2 = 1$ 等特殊体系属于哪种共聚反应？此时 $d[M_1]/d[M_2] = f([M_1]/[M_2])$ ， $F_1 = f(f_1)$ 的函数关系如何？
3. 将下列三组聚合物的结晶难易程度排列成序：
(1)PE, PP, PVC, PS, PAN；
(2)聚对苯二甲酸乙二酯，聚间苯二甲酸乙二酯，聚己二酸乙二酯；
(3)PA 66, PA 1010？
4. 有两种乙烯和丙烯的共聚物，其组成相同(均为 65% 乙烯和 35% 丙烯)，但其中一种室温时是橡胶状的，一直到稳定降至约 -70°C 时才变硬，另一种室温时却是硬而韧又不透明的材料。试解释它们内在结构上的差别。
5. 试指出下列结构的聚合物，其溶解过程各有何特征：
(1)非晶态聚合物，(2)非极性晶态聚合物，(3)极性晶态聚合物，(4)低交联度的聚合物。

四. 讨论及计算题 (3×15分)

1. 在生产丙烯腈苯乙烯共聚物 (AS 树脂) 时，所采用丙烯腈 (M_1) 和苯乙烯 (M_2) 的投料重量比为 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，并在高转化率下才停止反应，试讨论所得共聚物组成的均匀性。
2. 将 1 克 PMMA 在 20°C 下溶解于 50cm^3 苯中，已知 PMMA 的密度 $1.18\text{g} / \text{cm}^3$ ，苯的密度 $0.879\text{g} / \text{cm}^3$ ，计算熵变值，在计算中用了什么假定？
3. 对聚异丁烯(PIB)在 25°C 10 小时的应力松弛达到模量 10^6 达因 / 厘米²，利用 WLF 方程，在 -20°C 下要达到相同的模量需要多少时间。 PIB 的 $T_g=-70^\circ\text{C}$ 。

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. 金刚石；纤维素；蛋白质；离子交换树脂
2. 热塑性树脂；热固性树脂
3. 全同立构；间同立构；无规立构
4. 高分子链；链段；微晶。
5. 晶核的形成，晶粒的生长。

二. 基本概念及原理（每题 7 分）

1. 带有多个可相互反应的官能团的单体通过有机化学中各种缩合反应消去某些小分子而形成聚合物的反应。(7.0')
2. 平均官能度：反应体系中平均每一个分子带有的能参加反应的官能团数。(3.5')
凝胶点：开始出现凝胶时的临界反应程度。(3.5')
3. 引发效率：引发剂分解后，只有一部分用来引发单体聚合，将引发聚合部分的引发剂占引发剂分解或消耗总量的分率称为引发效率，用 f 表示。(3.5')
诱导分解：指自由基向引发剂的转移反应，反应结果为自由基总数不变，但白白消耗一个引发剂分子，使 f 下降。(3.5')
4. 溶度参数是内聚能密度的开方，它反映聚合物分子间作用力的大小。(3.5')
由于聚合物不能汽化，不能通过测汽化热来计算 δ 。聚合物的 δ 常用溶胀度法，浊度法和黏度法测定。(3.5')
5. 高聚物在低于流动温度的常温下，受重力而缓慢黏流，产生不可逆形变的现象。(3.5')
由于 PTFE 中 F 原子间的相互作用力小（电负性大，排斥力大），使分子间的滑动容易，所以 PTFE 有冷流倾向。(3.5')

湖北工业大学二〇〇九年招收硕士学位研究生标答

三. 问答题: (每题 8 分)

1. 自由基聚合最常用的引发方式是引发剂引发。引发剂可分为热分解型和氧化还原型两大类。热分解型引发剂主要有两大类, 偶氮类和过氧化物类。偶氮类如偶氮二异丁腈, 45-65°C下使用, 引发时产生氮气, 只生成一种自由基, 性质稳定。过氧化物类, 如过氧化二苯甲酰, 分解有副反应存在, 性质不稳定。(6')

其它应用相对多的引发方式包括热引发、光引发、辐射引发。(2')

2. ① $r_1=r_2=1$, 理想恒比共聚, $d[M_1]/d[M_2]=[M_1]/[M_2]$, $F_1=f_1$ 。(2')

② $r_1=r_2=0$, 交替共聚, $d[M_1]/d[M_2]=1$, $F_1=0.5$ 。(2')

③ $r_1>0, r_2=0$ 基本为交替共聚, $d[M_1]/d[M_2]=1+r_1[M_1]/[M_2]$, $F_1=(r_1f_1+f_2)/(r_2f_2+2f_2)$ 。(2')

④ $r_1r_2=1$, 理想共聚, $d[M_1]/d[M_2]=r_1[M_1]/[M_2]$, $F_1=r_1f_1/(r_1f_1+f_2)$ 。(2')

3. 解: 结晶难易程度为:

(1) PE>PAN>PP>PVC>PS (2')

(2) 聚己二酸乙二酯>PET>聚间苯二甲酸乙二酯 (2')

由于聚己二酸乙二酯柔性好, 而聚间苯二甲酸乙二酯对称性不好。(3')

(3) 尼龙 66>尼龙 1010

4. 前者是无规共聚物, 丙烯上的甲基在分子链上是无规排列的, 这样在晶格中难以堆砌整齐, 所以得到一个无定形的橡胶状的透明聚合物。(4')

后者是乙烯和有规立构聚丙烯的嵌段共聚物, 乙烯的长嵌段堆砌入聚乙烯晶格, 而丙烯嵌段堆砌入聚丙烯晶格。由于能结晶从而是硬而韧的塑料, 且不透明。(4')

5 (1) 非极性非晶态聚合物易溶于溶度参数相近的溶剂; 极性非晶态聚合物要考虑溶剂化原则, 即易溶于亲核(或亲电)性相反的溶剂。(2')

(2) 非极性晶态聚合物难溶, 选择溶度参数相近的溶剂, 且升温至熔点附近才可溶解。(2')

(3) 极性晶态聚合物, 易溶, 考虑溶剂化原则。(2')

(4) 低交联度聚合物只能溶胀而不能溶解。(2')

四. 计算题 (每题 15 分)

湖北工业大学二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

1. 此共聚体系属于 $r_1 < 1$, $r_2 < 1$ 有恒比点的共聚体系, 恒比点的 f_1 若为 $(f_1)_A$, 则

$$(f_1)_A = \frac{1-r_1}{2-r_1-r_2} = \frac{1-0.4}{2-0.4-0.04} = 0.385 \quad (10')$$

根据两单体的分子量可知, 两单体投料重量比为 24: 76, 相当于其摩尔比为 45: 70, 则 f_1 为 0.39。 f_1 与 $(f_1)_A$ 十分接近。因此用这种投料比, 一次投料于高转化率下停止反应仍可制得组成相当均匀的共聚物。 (5')

2. 解:
$$\Delta S_m = -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \right)$$

$$= -R \left(n_1 \ln \frac{V_1}{V_1 + V_2} + n_2 \ln \frac{V_2}{V_1 + V_2} \right)$$

V_1 ——溶剂体积 V_2 ——高分子体积

$$n_1 = \frac{50 \text{ cm}^3 \times 0.879 \text{ g/cm}^3}{78 \text{ g/mol}} = 0.563 \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{1 \text{ g}}{100 \text{ g/mol}} = 0.01 \text{ mol}$$

$$V_1 = 50 \text{ mL} \quad , \quad V_2 = \frac{1 \text{ g}}{1.18 \text{ g/cm}^3} = 0.847 \text{ mL}$$

$$\Delta S_m = -8.314 \times \left(0.563 \ln \frac{50}{50.847} + 0.01 \ln \frac{0.847}{50.847} \right) \quad (10')$$

$$= 0.419 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

在计算中假定体积具有加和性, 高分子可以看成由一些体积与苯相等的链段组成, 每个链段对熵的贡献相当于一个苯分子, 在这里假定了链段数等于单单元数。 (5')

$$\log \left(\frac{L_r}{L_r'} \right) = \log \frac{L_{25}}{L_{70}} = \frac{-17.44(25+70)}{51.6+25+70} = -11.3015$$

3.

$$\frac{L_{25}}{L_{70}} = 5 \times 10^{-12} \quad , \quad L_{70} = 2 \times 10^{22} \text{ k} \quad (10')$$

$$\log \frac{L_{-20}}{L_{70}} = \frac{-17.44(-20+70)}{51.6-20+70} = -8.5827$$

$$\frac{L_{-20}}{L_{70}} = 2.6139 \times 10^{-9} \quad , \quad L_{70} = 5.2 \times 10^{22} \text{ k} \quad (5')$$

