

中国科学技术大学

2011 年硕士学位研究生入学考试试题

(高分子化学与物理)

所有试题答案写在答题纸上，答案写在试卷上无效

需使用计算器 不使用计算器

高分子化学部分

一、术语辨析 (每小题 5 分, 共 15 分)

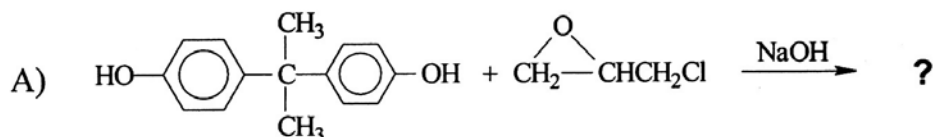
(答题要求: 就下列术语的叙述, 判断是否合理。如不合理, 请指明原因, 并给出最为恰当的表述。)

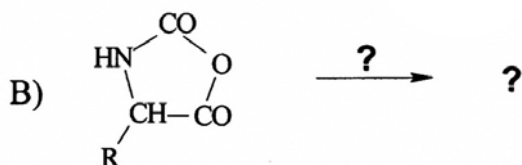
1. 活性中心等活性: 自由基聚合中, 链自由基的活性与增长链的长度无关。
2. 链终止反应: 在链式聚合中, 增长链失去聚合活性的反应。
3. 聚合度: 聚合物所含单体单元的数量。

二、命名、结构式和合成反应式 (共 14 分)

(答题要求: 按照题意, 写出完整的聚合物结构式和反应式, 并给出具体的合成条件, 包括引发剂、催化剂和温度等。)

1. 写出顺丁橡胶的合成反应式, 用系统命名法命名聚合物, 给出它的交联方法。(4 分)
2. 产量最高的合成橡胶和最早发现的热塑性弹性体皆是由相同的两种单体合成的, 这两种聚合物和对应的两种单体分别是什么? 写出合成反应式, 给出必要的合成条件。两种聚合物的合成反应属于哪种聚合实施方法?(6 分)
3. 完成下列反应 (各 2 分, 箭头上方“?”为引发剂, 箭头右侧“?”为产物)。





三、计算题（10分）（答题要求：给出每步计算的理论依据或者解释。）

在四氢呋喃中进行苯乙烯的阴离子聚合，苯乙烯和萘-锂的初始浓度分别为 0.2 mol/L 和 0.001 mol/L。反应 5 秒后，测定出体系中苯乙烯的浓度为 1.73×10^{-3} mol/L。继续反应，直至单体完全转化，然后以甲醇终止聚合，得到分子量单分散的聚苯乙烯样品 A。另在相同的条件下，以丁基锂引发苯乙烯聚合，得到聚苯乙烯样品 B。试计算：

1. 苯乙烯阴离子聚合的链增长速率常数。
2. 单体完全转化时，聚苯乙烯样品 A 和聚苯乙烯样品 B 的分子量。
3. 将 A 和 B 两个样品等质量混合，所得混合样品的数均分子量和重均分子量。

四、问答题（每小题 6 分，共 36 分）

1. 根据聚合机理，聚合反应可分为逐步聚合反应和链式聚合反应。根据你的理解，指明两者的本质差别在于哪三个方面。由此，进一步分析界面缩聚反应的特殊性。

2. 对于自由基聚合，本体聚合的单体浓度最高，溶液聚合的单体浓度约为 10 wt%，引发剂的用量可为单体摩尔数的 1%，达到稳态时自由基的总浓度 $[M\cdot]$ 保持不变，维持在 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ mol/L 范围内。值得注意的是，引发剂热分解速率常数 (k_d) 在 $10^{-4} \sim 10^{-9} \text{ sec}^{-1}$ 范围内，链增长反应速率常数 (k_p) 在 $10^2 \sim 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内，链终止速率常数 (k_t) 在 $10^6 \sim 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。 k_t 远远高于 k_p 和 k_d ，但是自由基聚合仍可顺利进行，仍可获得高分子量的产物，请用估算的方法解释。在整个自由基聚合过程中， $[M\cdot]$ 和这些速率常数是否是恒定不变的？如果不是，给出相应的聚合条件，指出它们的变化倾向。

3. 萘钠引发苯乙烯的阴离子聚合，属于电子转移引发。电子转移到单体上形成单体的自由基阴离子，单体的自由基阴离子两两偶合生成双阴离子，随后不断进行着链增长反应，直至使用外加试剂终止反应。实际上，单体的自由基阴离子有两个活性中心，分别为碳自由基和碳阴离子，但是在这个机理描述中，单体自由基阴离子的自由基链增长过程被忽略了，为什么？利用本套试题所涉

及的相关数据，做出你的半定量分析。描述从引发到终止整个聚合过程，体系颜色的变化。

4. 某位同学测定了苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯共聚反应的竞聚率，结果列入下表中，但是未将单体名称填入表格中，请补充，并给出相应的理由。在三种共聚中，哪个会发生恒比共聚？为什么？恒比点是多少？

表 1 苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的竞聚率

	自由基共聚	阳离子共聚	阴离子共聚
单体 A	0.52	10	0.1
单体 B	0.62	1	6

5. 在 高分子化学基础课程中，皆会介绍最为常见的五种链式聚合反应，它们是 (A)、(B)、(C)、(D) 和 (E)。这些链式聚合的增长链活性中心，或有孤电子，或带电荷，而单体的聚合基团是电中性的，链增长反应属于活性链链增长机理。另有一类，为活化单体链增长机理，举例说明该链增长反应机理。共聚组成方程是否适用于按活化单体链增长机理进行的共聚反应？

6. 总结高分子的化学反应的基本特点，并做必要阐述。

高分子物理部分

一、名词辨析题（每小题 5 分，共 20 分）

1. 无规行走链与自回避行走链
2. 凝聚缠结与拓扑缠结
3. 高弹形变与强迫高弹形变
4. 内增塑与外增塑

二、单项选择题（每小题 2 分，共 10 分）

1. 用稀溶液黏度法测得某多分散高聚物相对分子质量的平均值为 6.9 万，则该高聚物的数均相对分子质量可能是
A. 6.0 万； B. 7.0 万； C. 8.0 万； D. 9.0 万
2. 下面哪种不是测定高聚物结晶度的方法？
A. 热分析法； B. 双折射法； C. 红外光谱法； D. X 射线衍射法

3. 高分子链的柔性与下面哪个量直接相关？其中 $\overline{h_0^2}$ 是高分子链的均方末端距， M 是相对分子质量。

- A. $(\overline{h_0^2})^{1/2}/M$; B. $(\overline{h_0^2}/M)^{1/2}$; C. $\overline{h_0^2}/M^2$; D. $(\overline{h_0^2})^{3/2}/M$

4. 橡胶的泊松比大约是

- A. 0.2; B. 0.3; C. 0.4; D. 0.5

5. 提出“有规立构高分子”概念的科学家是

- A. H.Staudinger; B. K.Ziegler; C. P.J.Flory; D. G.Natta

三、问答题（每小题 5 分，共 15 分）

高聚物在交变应力（应力大小随时间呈周期性变化）的作用下，形变往往落后于应力的变化，这种现象称为滞后。假设高聚物某处受到的应力随时间的变化可表示为 $\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t$ ，其中 σ_0 是该处受到的最大应力， ω 是外力变化的角频率， t 是时间。

1. 写出表示该处的应变随时间变化的关系式。
2. 高聚物为什么会出现滞后现象？
3. 滞后现象与温度、外力作用频率各有什么关系？

四、问答题（15 分）

有两种聚乙烯样品，一种是高压聚乙烯，另一种是低压聚乙烯，请设计两种不同的实验方法来鉴别这两种样品（10 分），并给出选取实验方法的依据（5 分）。

五、简答题（每小题 5 分，共 15 分）

1. 橡胶增韧塑料的机理是什么？
2. 高聚物的液晶纺丝有什么优点？
3. 如何提高聚乙炔等类似结构聚合物的导电性？