

考试科目 高分子化学与物理 得分           

专 业: 高分子化学与物理

注意: 本科目可以使用无字典 存储 和编程功能的计算器  
(请将所有答案写在答题纸上)

一、解释或回答下列问题: (12%)

1. 苯乙烯是活性很高的单体, 但其自由基聚合速率并不高, 试解释之。
2. 判断下列单体可按何种机理聚合, 并说明原因。



3. 归纳体型缩聚中产生凝胶的充分必要条件。
4. 涤纶纤维为何不易染色, 如何解决这一问题。

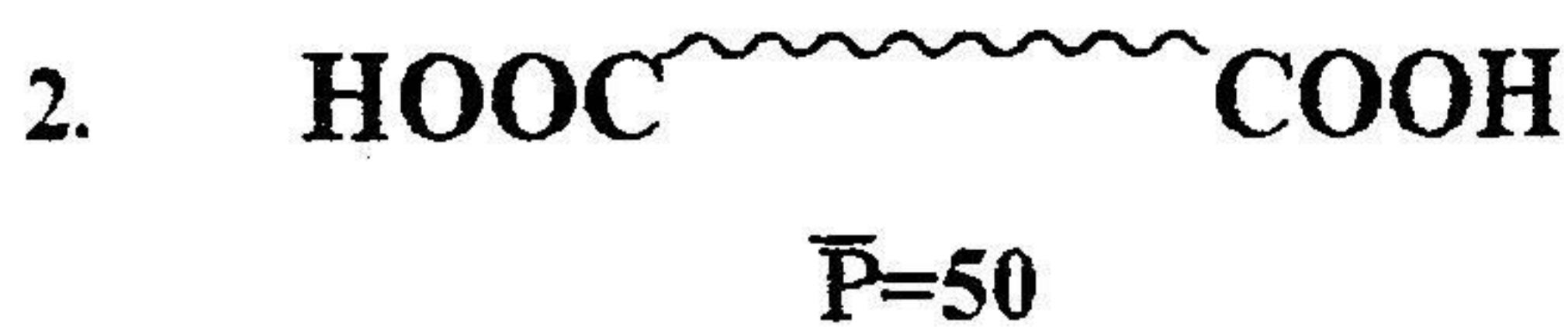
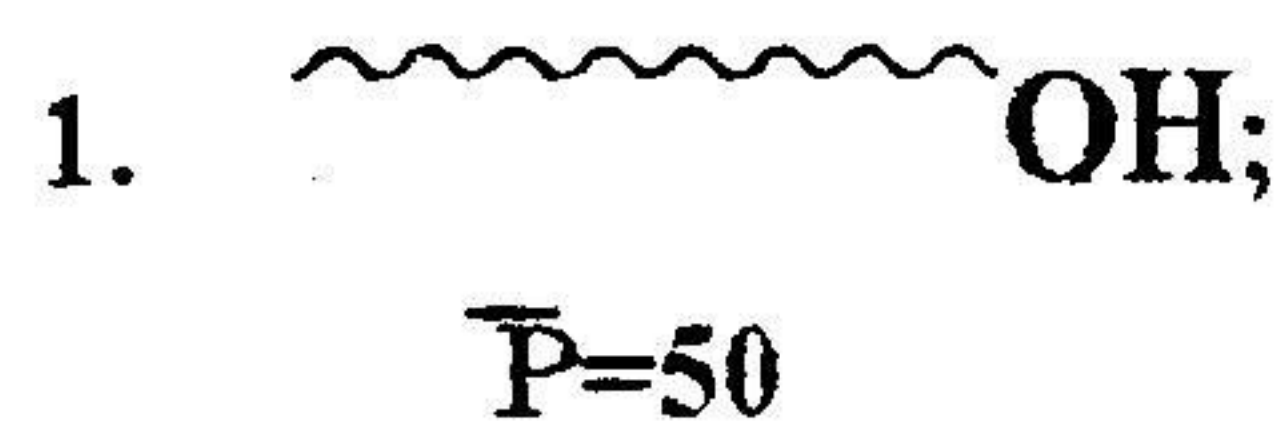
二、讨论题: (10%)

关于尼龙 66 的讨论:

- a) 写出合成尼龙 66 的单体及聚合反应式;
- b) 从理论上简要说明为得到高分子量产物应满足的条件;
- c) 工业上通常采用什么措施来保证上述条件?
- d) 为控制聚合物分子量的大小可采取什么措施? 什么方法最好?
- e) 用做纤维的尼龙 66, 其分子量大致范围是多少?

## 三、合成题：(10%)

~~~~~ 代表聚丁二烯链，试合成下列聚合物（写出合适的反应条件及步骤）：(10%)



## 四、计算题：(18%)

1. 某一偶合终止方式占 40% 的自由基聚合反应， $[M\cdot]=1 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ ， $[M]=10 \text{ mol/l}$ ， $K_p=150 \text{ l/mol.s}$ ， $V_i=3 \times 10^{-9} \text{ mol/l.s}$ ，试求：

- ① 聚合速率  $V_p$ ;
- ② 聚合开始后第一小时的转化率;
- ③ 终止速率常数  $K_t$ ;
- ④ 自由基寿命  $\tau$ ;
- ⑤ 动力学链长  $\nu$ ;
- ⑥ 数均聚合度  $P$  (不考虑链转移)。

2. 由己二酸与己二醇合成聚酯时，要求产物分子量为 18000，反应程度 0.998，试计算原料比。

考试科目 分子化学与物理 得分 \_\_\_\_\_

专 业: 分子化学与物理

五. (15分) 选择合适的答案并必须加以解释:

(1) 下列线型高分子中链柔顺性最高的是: A、聚乙烯; B、聚二甲基硅氧烷; C、聚环氧乙烷; D、聚丙烯。

(2) 如果聚苯乙烯的分子量是  $10^6$ , 则下列物理量中数值最小的是: A、自由结合链的均方末端距; B、自由旋转链的均方末端距; C、无扰链的均方末端距; D、自由结合链的均方旋转半径。

(3) 链具有平面锯齿型构象的结晶高分子是: A、全同聚丙烯; B、尼龙-66; C、聚乙烯; D、聚四氟乙烯

(4) 获得多分散高分子样品重均分子量的实验方法是: A、光散射; B、凝胶渗透色谱; C、端基分析; D、气相渗透。

(5) 粘弹性高分子材料的力学特点是: A、存在能量的储存和耗散; B、应力仅取决于形变的大小; C、应力仅取决于应变速度; D、应力与形变历史有关, 即材料具有记忆效应。

六. (5分) 1, 3-戊二烯通过 1, 4-加成等三种加成聚合方式形成线型聚合物。请按照结构单元及其键接方式描述该聚合物可能的一维结构(近程结构), 并且注明立体构型。



七. (7分) 聚乙烯的稳定晶型是正交晶型, 晶胞参数  $a=7.36\text{\AA}$ 、 $b=4.92\text{\AA}$ 、 $c=2.534\text{\AA}$

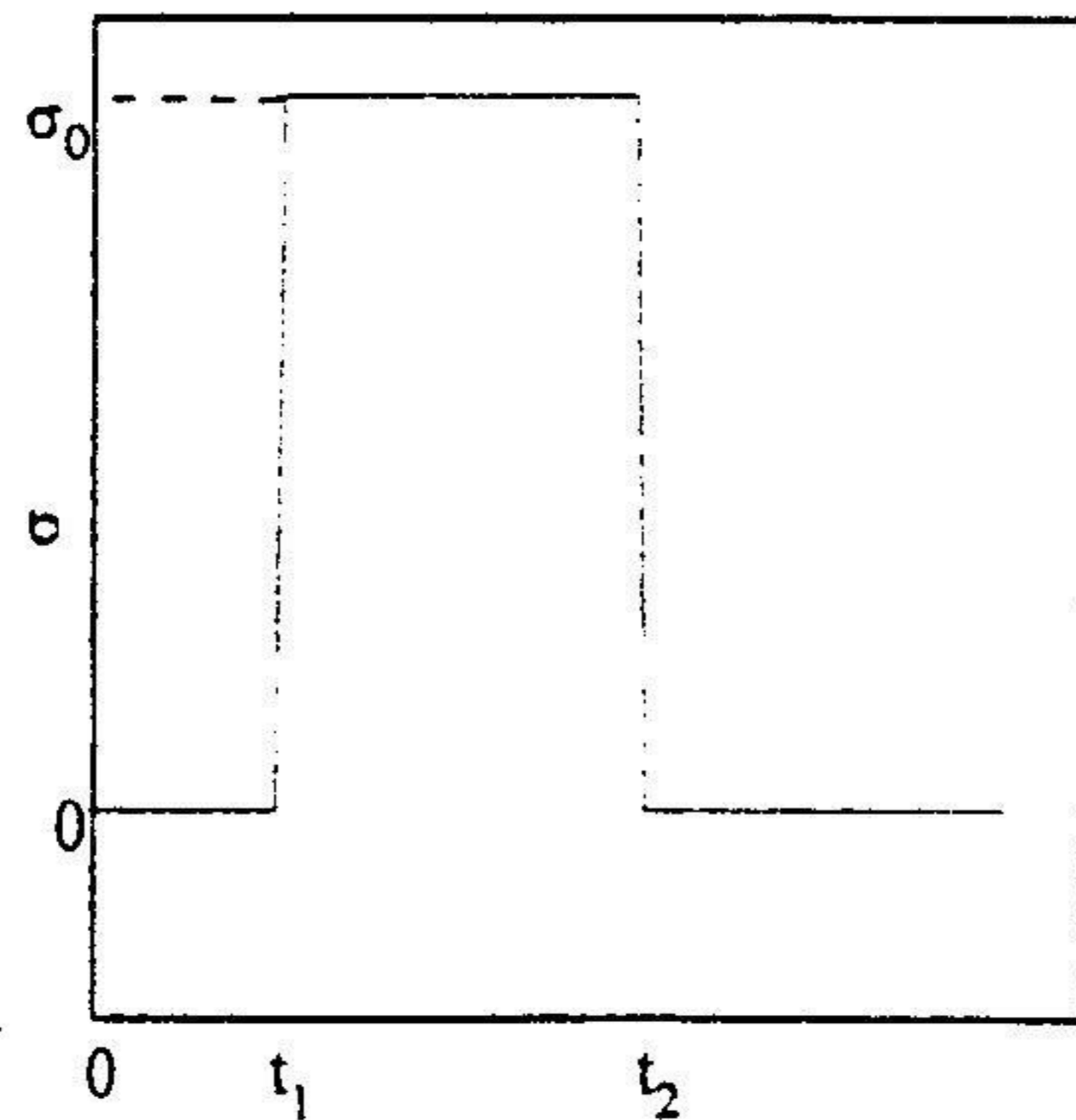
- (1) 试画出聚乙烯晶胞的立体结构(标明晶胞中高分子链的构象、数目);
- (2) 计算聚乙烯的结晶密度  $\rho_c$  和非晶态密度  $\rho_n$ , 已知聚乙烯的  $\rho_c/\rho_n=1.18$ ;
- (3) 低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的密度分别是  $0.910$  和  $0.970\text{g/cm}^3$ , 分别计算两者的结晶度, 并从分子结构的角度说明造成两者结晶度不同的原因。

八. (5 分) 请阐述高分子物质的两种转变现象—熔化和玻璃化转变的本质区别。并从热力学状态函数变化和观测时间尺度等方面讨论两种转变现象。

九. (5 分) 对于无规聚苯乙烯, 满足 $\theta$ 条件的溶剂分别是 I: 环己烷 ( $\theta$ 温度  $34^\circ\text{C}$ ) 和 II: 环己烷/甲苯 86.9/13.1 ( $\theta$ 温度  $15^\circ\text{C}$ )。如果在  $40^\circ\text{C}$  时分别在这两种溶剂中测定同一个聚苯乙烯试样的渗透压和粘度, 请问两个体系的第二维利系数  $A_2$ 、Huggins 参数  $\chi_1$  的大小顺序如何?

十. (13 分) 粘弹性主要描述无定形高分子力学性能的时间依赖性:

(1) 采用一个弹簧 (弹性模量  $E$ ) 与一个粘壶 (粘度  $\eta$ ) 串联形成的 Maxwell 模型 (松弛时间  $\tau = \eta/E$ ) 描述高分子粘弹性时, 在阶梯状应力  $\sigma(t)$  (如图示意) 情况下, 试给出应变  $\varepsilon(t)$  随时间的变化曲线。



- (2) 简要描述高分子粘弹性的两个分子理论。
- (3) 请从高分子运动的角度描述高分子粘弹性的四元件模型。
- (4) 从广义的 Maxwell—Meichert 和 Voigt—Kelvin 模型可以获得怎样的结果?