

## 华东师范大学 2005 年攻读硕士学位研究生入学试题 共 4 页

考试科目：高分子化学 340

招生专业：高分子化学与物理 070305

考生注意：

无论以下试题中是否有答题位置，均应将答案做在考场另发的答题纸上（写明题号）。

本试卷可以使用计算器；

## 《高分子化学》部分（105 分）

## 一 解释下列概念（10 分，每小题 2 分）

- 1 诱导期
- 2 竞聚率
- 3 聚合物分子量的多分散性
- 4 悬浮聚合
- 5 体形缩聚

## 二 回答下列问题（60 分，1~3 每小题 6 分；其余每小题 7 分）

- 1 简述由于自由基（即游离基）向单体转移，向其它高分子转移和向自身转移所得产物的结构差异。
- 2 能否以  $[-AB-]_n$  表示单体 A 及单体 B 进行共聚合反应时生成的共聚物分子式？为什么？
- 3 讨论  $r_1$  和  $r_2$  在什么情况下有可能制取交替共聚物？画出  $F_1-f_1$  关系示意图。
- 4 为什么说乳液得到的聚合物的分子量比本体聚合得到的聚合物的分子量偏高？
- 5 为什么在离子聚合时，选择溶剂非常重要？
- 6 为什么使用  $TiCl_3$  作催化剂制 PP 时，得到高无规含量的产物，而用  $TiCl_3-Al$  体系则可得全同的 PP？
- 7 以 SBS 为例，说明各成份的名称及所起的作用，简述合成原理？

8 以等当量的对苯二甲酸与乙二醇合成涤纶和以等当量己二酸与己二胺合成尼龙-66 为例, 试通过计算说明为什么合成聚酯要求更高的真空度。(K<sub>酯化</sub>=4.9, K<sub>酰胺化</sub>=432)

9 举例说明在缩聚反应中, 原料的官能度与产物结构形态之间的关系?

### 三 计算题 (10 分)

在一聚合体系中, 共有  $6 \times 10^7$  个链自由基 (即链游离基),

- 1) 其中的  $3 \times 10^7$  个链自由基在“死亡”前, 每个链自由基消耗  $1 \times 10^4$  个单体分子, 最后歧化终止。(i) 其中  $1 \times 10^7$  个链自由基在“死亡”前经过两次向单体的链转移; (ii) 另外的  $2 \times 10^7$  个链自由基在“死亡”前经历了六次向单体链转移。
- 2) 另外的  $3 \times 10^7$  个链自由基在“死亡”前, 每个链自由基消耗  $3 \times 10^4$  个单体分子, 其中双基结合和歧化终止各占 50%。

求生成聚合物的分子数、总计消耗的单体单元数和数均聚合度?

### 四 (25 分, 每小题 5 分)

有下列几种聚合物:

- A) 聚异丁烯,
- B) 尼龙-1010,
- C) 全同聚丙烯,
- D) 聚硝基乙烯,
- E) 苯乙烯-马来酸酐交替共聚物

问题:

- 1) 写出所用原料单体的名称及结构式;
- 2) 写出聚合物的分子式;
- 3) 通过何种聚合反应获得该聚合物?
- 4) 采用何种引发剂 (或者催化剂), 如果属于链式反应, 写出其引发方程式; 如果属于逐步聚合反应, 只要求写出聚合反应式。

## 《高分子物理》部分 (45 分)

五 选择题, 以下选择中每组只有一个是正确的 (16 分, 每小题 2 分)

1 如果高分子链呈无规线团状, 那么在这个线团中何处密度最大?

- (1) 线团球形中心
- (2)  $\bar{h}$  (h 末端距)
- (3)  $(\bar{h}^2)^{1/2}$
- (4)  $(\bar{s}^2)^{1/2}$  (s 旋转半径)

2 少量氘代聚乙烯溶于聚乙烯中并制成结晶和熔融两样品, 测其旋转半径, 结果是两旋转半径相同, 这表明

- (1) 氘代聚乙烯的分子量等于聚乙烯的分子量; (2) 聚乙烯结晶服从折叠链模型;
- (3) 聚乙烯结晶不服从折叠链模型; (4) 在结晶和熔融样品中氘代聚乙烯分子有相同构象

3 在  $\theta$  条件下 (即  $T=\theta$ ) 溶液的

- (1)  $A_2=0, u=0, \alpha=1, x_1=1/2$
- (2)  $A_2=0, u=1, \alpha=1, x_1=0$
- (3)  $A_2=1/2, u=1, \alpha=0, x_1=0$
- (4)  $A_2=0, u=0, \alpha=0, x_1=0$

(其中  $A_2$ : 第二维利系数,  $u$ : 排除体积,  $\alpha$ : 线形膨胀因子,  $x_1$ : 休金斯参数)

4 对于多分散的高聚物

- (1)  $\bar{M}_n = \bar{M}_\eta = \bar{M}_w$
- (2)  $\bar{M}_n < \bar{M}_\eta < \bar{M}_w$
- (3)  $\bar{M}_\eta < \bar{M}_n < \bar{M}_w$
- (4)  $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_\eta$

5 某聚合物的分子量分布服从 Flory 分布, 即  $x$  聚物的数目分数为  $N_x = p^{x-1}(1-p)$ , 其分散系数

$$D = \bar{X}_w / \bar{X}_n$$

- (1)  $D \rightarrow 2$ ; (2)  $D \rightarrow 2.5$ ; (3)  $D \rightarrow 1.5$ ; (4)  $D \rightarrow 1$

6  $T_g$  的自由体积理论认为

- (1) 在  $T_g$  时自由体积发生不连续转变
- (2) 在  $T_g$  以下, 自由体积为零

(3) 在  $T_g$  以下, 自由体积膨胀率不等于  $T_g$  以上的自由体积膨胀率

(4) 在  $T_g$  以下, 自由体积是常数

### 7 橡胶的高弹性

(1) 主要是能弹性 (2) 主要是熵弹性 (3) 二者均等 (4) 不能确定

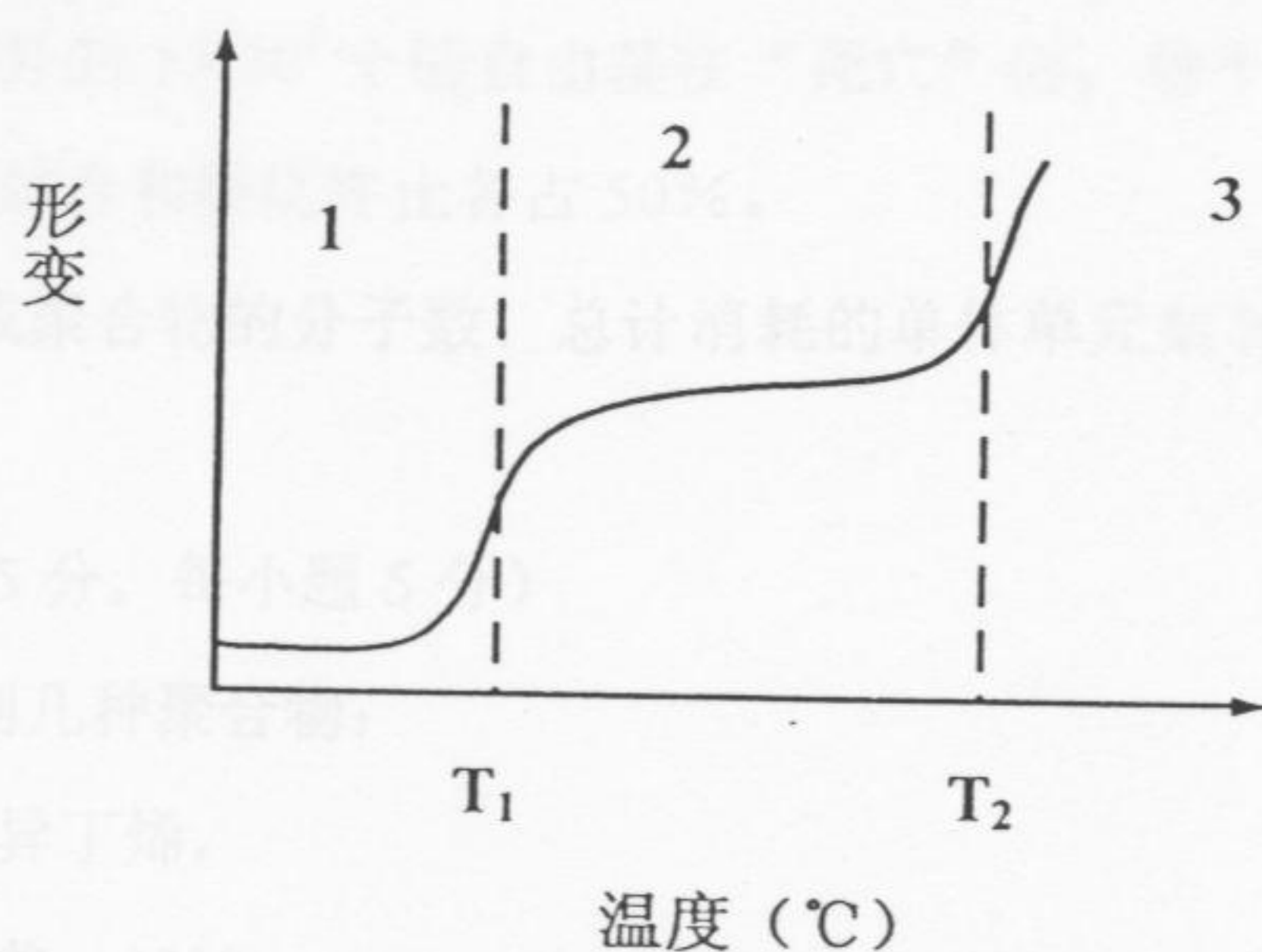
### 8 高聚物的介电松弛谱可以获得

(1) 结晶尺寸的分布; (2) 各种不同尺寸运动单元的偶极子在电场中松弛损耗;

(3) 构成高聚物各成分的介电常数; (4) 分子量分布

### 六 (14分)

进行热-机实验测试高聚物温度-形变曲线, 获得如图结果, 试问



(1)  $T_1$  和  $T_2$  这两个温度的意义是什么?

(2) 由这两个温度所划分的三个区的物理状态如何?

(3) 如果样品是交联高分子, 曲线形状如何?

(4) 如果样品是高度结晶的, 曲线形状如何?

(5) 上述转变是否为热力学转变?

(6) 如果一个高聚物的  $T_1$  是  $25^\circ\text{C}$ ,  $T_2$  是  $105^\circ\text{C}$ , 它可否作轮胎使用? 如果其  $T_1$  是  $-25^\circ\text{C}$ ,  $T_2$  是  $105^\circ\text{C}$ , 它可否作高压锅密封圈?

### 七 (15分)

试论述高聚物的粘弹性 (不少于 300 字)