

复旦大学

96年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

报考专业:

考试科目:

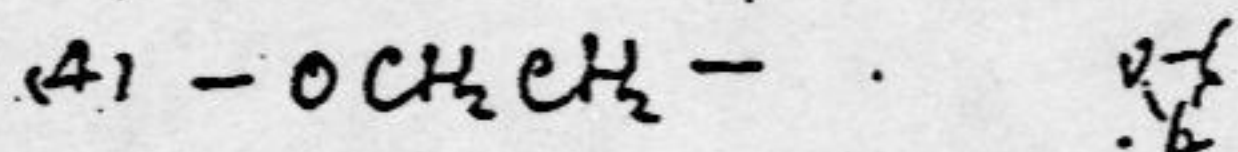
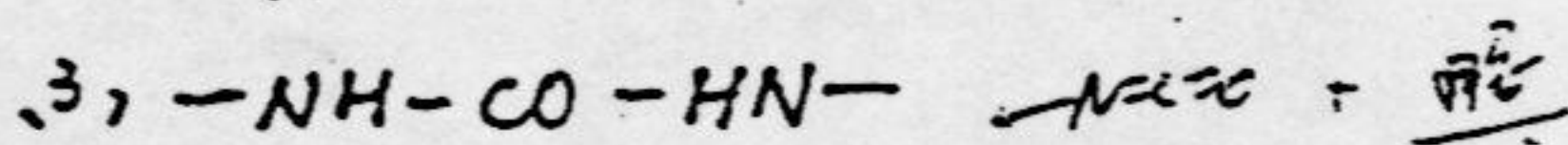
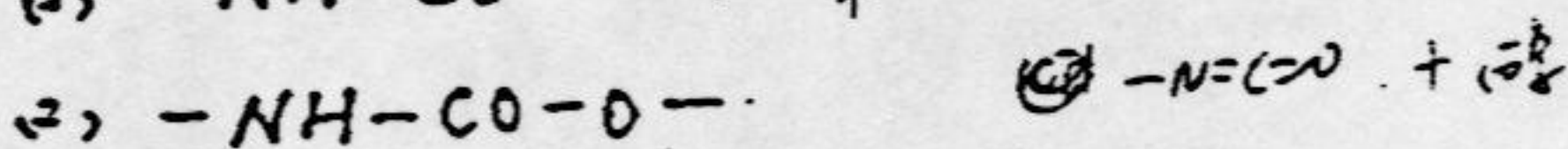
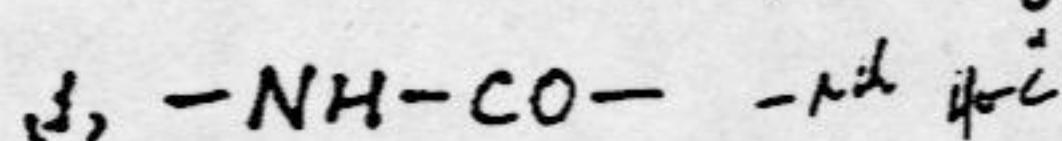
高分子化学与物理

高分子化学与物理

(共 4 页)

一、高分子化学部分

1. 要合成分子链中有以下特征基团的聚合物, 应选用哪类单体, 并通过何种反应聚合而成? (8分)



2. 连锁聚合反应中, 聚合速率可用单位时间内单体消耗量或聚合物生成量来表示。简述膨胀计的基本构造和利用膨胀计测定聚合速率的基本原理。 (8分)

$$k = \frac{V_A - V_0}{V_0}$$

$$k = \frac{\Delta V}{V}$$

3. 某一新发现的引发体系引发聚合时有如下特征:

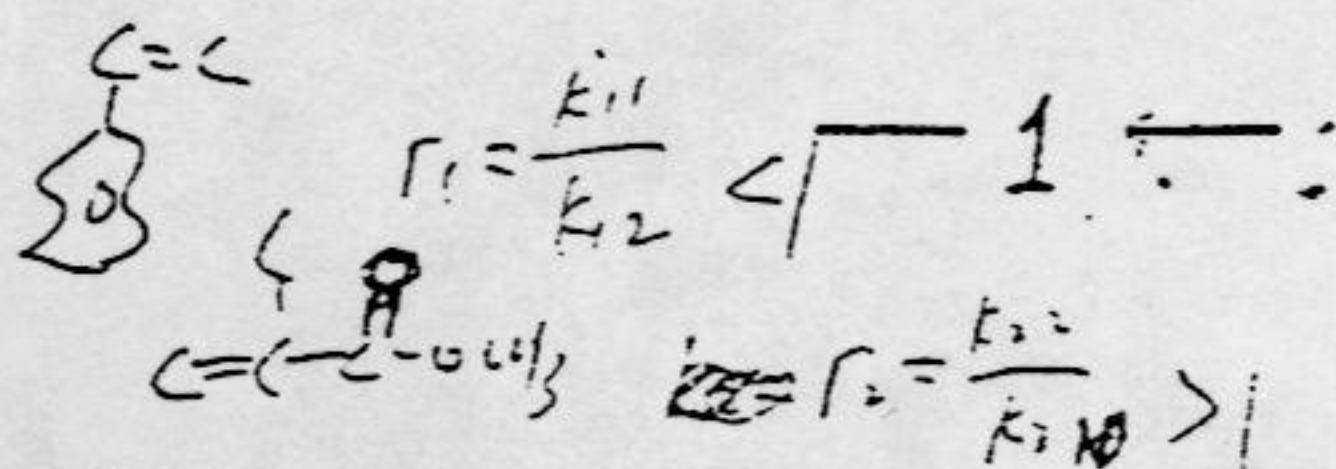
1. 加入水有阻聚作用

2. 溶剂极性增大时聚合速率变快

3. 分子量随反应温度升高而降低

4. 引发 $S + (M_1) - MMA (M_2)$ 共聚时, 求得 $r_1 < 1, r_2 > 1$

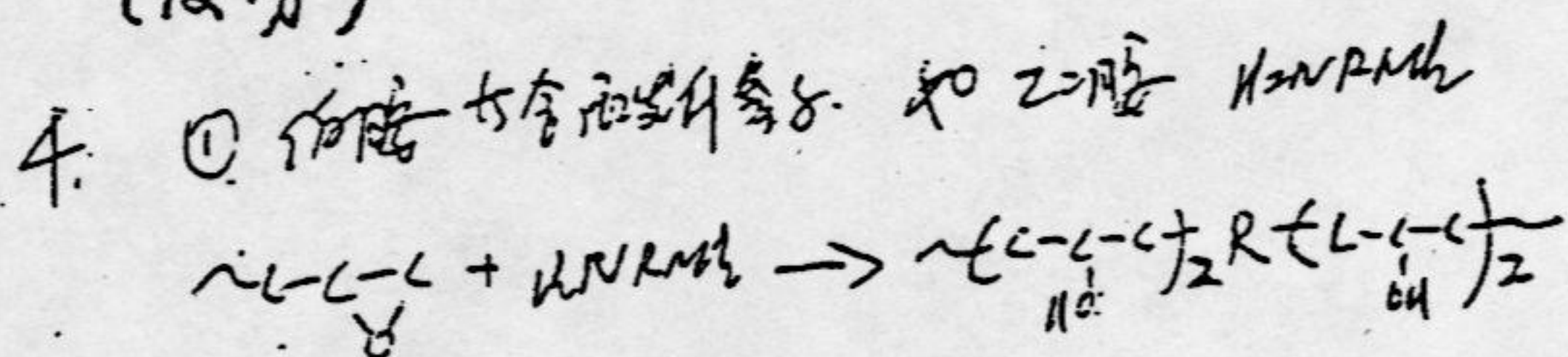
试回答这一聚合是按自由基, 阳离子还是阴离子聚合机理



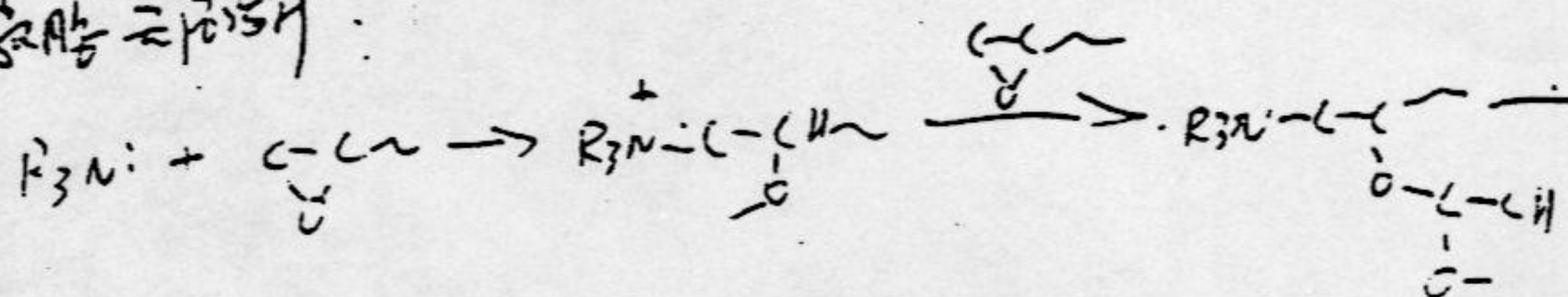
理进行的？简要说明。(10分)

4. 环氧树脂是具有反应活性基团的低聚体，要做成塑料、涂料等使用必须经固化交联。试以双酚A环氧树脂为例，指出环氧树脂固化剂主要有哪几大类，其作用机理各为如何？(12分) 3类。

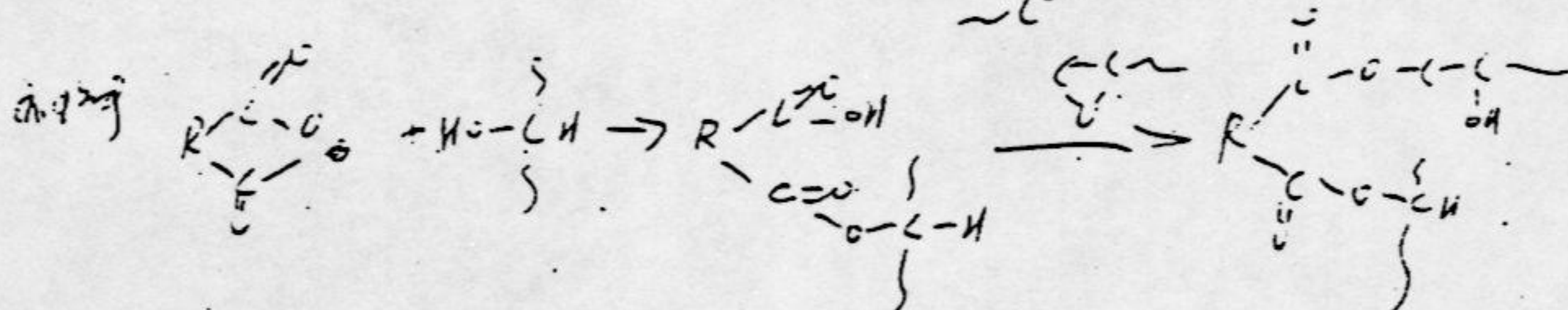
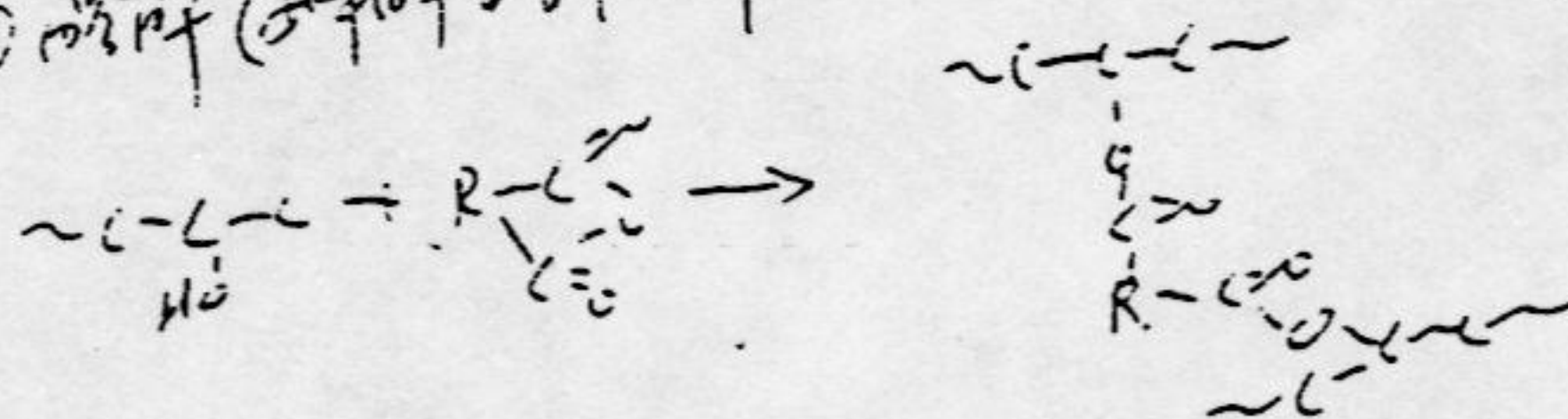
5. 高分子的化学反应种类很多，一般并不按反应机理进行分类，而是根据聚合度和基团(侧基或端基)的变化来区分的。请问其通常被分为哪三类？试各举一具体例子(写出反应式、反应条件并作必要的叙述)说明之。(12分)



② 双环氧开环反应：



③ 降解(水解和醇解)



96'

二、高分子物理部分：

1. 何谓高分子链的柔顺性以及链的静态柔顺性与动态柔顺性？ $l_p = l e^{\frac{E}{RT}}$ $\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{RT}}$

试列出柔性链与刚性链均方末端距的表达式，并对其中各参数作出说明，且对两者作出比较。 (10分)

2. 何谓高分子球晶？

试分析高分子球晶，如聚苯乙烯，在偏光显微镜观察中呈现黑十字消光图案的原因。 (10分)

3. 何谓高分子的排斥体积 u ？

为什么实际占有体积的高分子会在一定条件下表现为 $u=0$ 甚至 $u<0$ ？

为什么在 $u=0$ 的条件下才能获得链柔顺性的

$$\pi = RT$$

— 3 — $u=0$ $\theta=0$ $\chi=\frac{1}{2}$ $T=\theta$

参数? $f = \frac{\partial u}{\partial l} / T_{iv} - T \left(\frac{\partial s}{\partial l} \right) / T_{iv} \quad (10分) \quad \frac{\partial u}{\partial l} / T_{iv} + T \left(\frac{\partial s}{\partial l} \right) / T_{iv}$

4. 从什么实验结果说明橡胶的高弹性
主要为熵弹性?

内能对高弹性的贡献为什么有正有负

? 例如: 天然橡胶的 $f_u/f \sim +0.13$;
丁苯橡胶的 $f_u/f \sim -0.12$.
(10分)

5. 试述玻璃化转变的 Flory-Fox 自由体
积理论。

如何从 WLF 方程和 Doolittle 方程推
求高聚物发生玻璃化转变时的自由
体积分数 $f_g = ?$ 求 $\alpha_f = \frac{V_{fo}}{V_f}$

自由体积理论为基于热力学抑制力
子的理论何时? 为什么?

(10分)
 $\ln \eta = \ln A + B \frac{V_0}{V_f}$
 $\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = B \left(\frac{V_{0(T)}}{V_{f(T)}} - \frac{V_{0(T_g)}}{V_{f(T_g)}} \right)$
 $= B \left(\frac{1}{\alpha_f(T)} - \frac{1}{\alpha_f(T_g)} \right)$

$\alpha_f(T) = \alpha_f(T_g) + \alpha(T - T_g)$

$= B \cdot \frac{-\alpha(T - T_g)}{f_g f_T}$

$= - \frac{B \alpha (T - T_g)}{f_g \left(\frac{1}{\alpha_f(T)} - \frac{1}{\alpha_f(T_g)} \right)}$

$\frac{B}{2.303 f_g} = 17.00$
 $f_g / \alpha = 51.6$