

中国科学院

2000 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题
科目: 高分子化学与物理

高分子化学部分(50 分)

一、名词解释(10 分, 每小题 2 分)

1. 三相平衡点
2. 最高聚合温度
3. 凝胶化和凝胶点
4. S-顺式和 S-反式构象
5. 竞聚率

二、选择题(选一最佳答案, 12 分, 每小题 2 分)

1. 在缩聚反应中界面缩聚的最突出优点是

- A. 反应温度低
- B. 反应速度快
- C. 低转化率下获得高分子量聚合物
- D. 当量比要求严格

2. 能够引发四氢呋喃进行聚合反应的引发剂是

- A. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$
- B. $\text{TiCl}_4-\text{AlR}_3$
- C. H_2SO_4
- D. BuLi

3. 可引发乙烯基丁基醚进行立构有规聚合的引发剂是

- A. BuLi
- B. $\text{TiCl}_4-\text{AlEt}_3$
- C. $\text{CrO}_3-\text{SiO}_2$
- D. 三氟化硼乙醚络合物

4. 高密度聚乙烯与低密度聚乙烯的制备方法不同, 若要合成高密度聚乙烯, 应采用引发剂

- A. BuLi
- B. $\text{TiCl}_4-\text{AlR}_3$
- C. $\text{BF}_3-\text{H}_2\text{O}$
- D. BPO

5. 发生调聚反应的条件是

- A. $k_p \gg k_{tr}, k_s \approx k_p$
- B. $k_p \gg k_{tr}, k_s < k_p$
- C. $k_p \ll k_{tr}, k_s \approx k_p$
- D. $k_p \ll k_{tr}, k_s < k_p$

$$R_p = \frac{10^3 N_A k_p [M]}{N_A}$$

重1799

6. 若在乳液聚合反应到达恒速阶段后提高反应温度, 将会出现
- A. 聚合速率不变, 分子量下降 B. 聚合速率增加, 分子量下降
C. 聚合速率和分子量不变 D. 聚合速率增加, 分子量不变

三、排序与填空(9分, 每小题3分)

C > A > D > B

1. 按聚合反应热从大到小排列下列聚合物
- A. 聚乙烯 93 B. 聚 α -甲基苯乙烯 75
C. 聚四氟乙烯 163 D. 聚苯乙烯 73
2. 按自由基反应活性从大到小排列苯乙烯(M_1)和乙酸乙烯酯(M_2)的链增长反应
- A. $M_2 \cdot + M_2$ B. $M_1 \cdot + M_1$
C. $M_1 \cdot + M_2$ D. $M_2 \cdot + M_1$
3. 一对单体发生理想共聚反应的条件是(A), 发生交替共聚反应的条件为(B), 难以发生共聚反应的条件则为(C).
- $r_1, r_2 = 0$ C. 反相竞聚率

四、问答题(5分)

聚甲基丙烯酸甲酯的半寿命温度($T_{1/2}=327^\circ\text{C}$)和热失重率($K_{350}=5.2\%$)与聚丙烯酸甲酯的($T_{1/2}=328^\circ\text{C}$, $K_{350}=10\%$)及聚异丁烯的($T_{1/2}=348^\circ\text{C}$, $K_{350}=2.7\%$)很相近, 但热解聚的结果却大不一样, 甲基丙烯酸甲酯的单体收率可达95%以上, 聚异丁烯的单体收率只20%左右, 而聚丙烯酸甲酯的单体收率为零, 这是为什么? 请从聚合物结构及反应中间物等方面进行比较并加以解释(写出结构式)。

五、计算题(10分)

苯乙烯用叔丁基过氧化物作引发剂, 在 60°C 的苯溶液中进行聚合, 引发剂浓度为 0.01M , 单体浓度为 1M , 引发速率 $R_i=4.0 \times 10^{-11}\text{mol/L}\cdot\text{s}$, $R_p=1.5 \times 10^{-7}\text{mol/L}\cdot\text{s}$.

- (1) 试求 $f k_d$ 值、动力学链长及平均聚合度。已知 $C_M=8.0 \times 10^3$.

$$V = \frac{R_p}{R_i} \quad R_i = 2k_d f [I]^{1/2}$$

$$\bar{X}_n = 2.29$$

和顺共两版

2000年

$C_1=3.2 \times 10^{-4}$, $C_2=2.3 \times 10^{-4}$, 60°C 下苯乙烯的密度为 0.869g/ml , 苯的密度为 0.839g/ml , 苯乙烯的苯溶液为理想溶液。

(2) (1) 中所得的分子量在应用中偏高, 欲制得分子量为 85000 的聚苯乙烯, 拟采用正丁硫醇作调节剂, 问需要加入多少? 已知正丁硫醇的 C_2 为 21.0。

六、合成下列聚合物(写出反应式, 并注明必要的条件, 4 分)

1. 有机玻璃

2. PET

科目: 高分子化学与物理(高分子物理部分)

一、名词解释 (10 分)

1. 构型

2. 自由体积

3. 等规度

4. 介电松弛中的柯尔-柯尔圆

5. 溶度参数

二、高聚物高弹性的特点是什么? 本质是什么? (10 分)

三、为什么把高分子链称为高斯链? 分别写出自由结合链、自由旋转链和等效自由结合链的均方末端距的表达式? 高分子的均方末端距是在什么条件下测定的? (10 分)

四、(共 20 分, 每小题 5 分)

1. 聚乙烯和聚丙烯均为结晶聚合物, 为什么乙丙共聚物却是橡胶?

2. 列出至少四种测定高聚物玻璃化转变温度的实验方法。

3. 写出凝胶渗透色谱法测定分子量分布的简要原理?

4. 写出最重要的一种测定重均分子量的方法, 并指出还可用于测定哪些热力学参数和分子参数?

柔性、玻璃化转变、拉伸粘度、膨胀、普适校正曲线

二、高聚物的链结构包含哪些因素? 何谓共聚物的序列结构? 研究序列结构的方法有哪些? 有规立构聚合物的序列结构包含什么内容?

三、高聚物的取向结构有哪些类型? 研究取向结构有哪些

第2版 共两版