

中国科学院大学
2013 年招收攻读硕士学位研究生入学统一考试试题
科目名称：高分子化学与物理

考生须知：

1. 本试卷满分为 150 分，全部考试时间总计 180 分钟。
2. 所有答案必须写在答题纸上，写在试题纸上或草稿纸上一律无效。
3. 可以使用无字典存储和编程功能的电子计算器。

高分子化学部分（75 分）

一. 名词解释（每小题 2 分，共 10 分）

1. 官能团等活性；2. 引发剂效率；3. 聚硫橡胶；4. 高分子功能化；5. 缓聚

二. 选择题（每题选一最佳答案，每小题 2 分，共 20 分）

1. 二烯类橡胶的硫化机理是
(a) 离子机理；(b) 自由基机理；(c) 配位机理
2. 对获得诺贝尔化学奖的高分子科学家叙述错误的是
(a) Ziegler 和 Natta 发明了有机金属引发体系，合成了高密度聚乙烯和等规聚丙烯；
(b) Heeger、De Gennes 和 Shirakawa 在导电高分子方面做出了特殊贡献；
(c) Staudinger 建立了高分子学说；
(d) Flory 在缩聚反应理论、高分子溶液的统计热力学和高分子链的构象统计等方面做出了一系列杰出贡献。
3. 聚甲醛合成后加入醋酸酐处理的目的是
(a) 洗除低聚物；(b) 除去引发剂；(c) 提高热稳定性；(d) 提高相对分子质量
4. 下列最不易进行直接光引发的单体是
(a) 丙烯腈；(b) 丙烯酰胺；(c) 乙烯；(d) 丙烯酸
5. 以下叙述不正确的是
(a) 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合为均相体系；
(b) 悬浮聚合的单体-介质体系为非均相体系；
(c) 丙烯腈在水相中的溶液聚合为均相体系；
(d) 苯乙烯聚合时在甲苯中的溶液聚合为均相体系。
6. 甲基丙烯酸甲酯在下列哪种溶剂中以萘钠引发聚合时聚合速率最大？
(a) 苯；(b) 四氢呋喃；(c) 硝基苯；(d) 丙酮

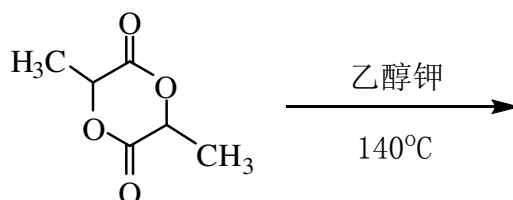
7. 下列属于热塑性弹性体的聚合物是
 (a) SBS; (b) BSB; (c) BS; (d) ABS
8. 下列环烃开环聚合能力大小次序正确的是
 (a) 三元环烃 > 七元环烃 > 八元环烃;
 (b) 八元环烃 < 七元环烃 < 四元环烃;
 (c) 七元环烃 > 八元环烃 > 四元环烃;
 (d) 五元环烃 < 八元环烃 < 三元环烃。
9. 以下不属于“可控/活性”自由基聚合的是
 (a) 原子转移自由基聚合法; (b) 引发转移终止剂法;
 (c) 氮硫稳定自由基法; (d) 可逆加成-断裂转移法
10. 以下可以通过阳离子聚合机理合成的聚合物是
 (a) 丁腈橡胶; (b) 丁苯橡胶; (c) 乙丙橡胶; (d) 丁基橡胶

三. 问答题 (共 25 分)

- 简述单质硫进行二烯类橡胶硫化的过程、特点, 如何完善这一过程? (7 分)
- 下列单体分别能进行何种类型的聚合反应? 解释原因。 (7 分)
 $\text{CH}_2=\text{CHOR}$; $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$; $\text{CH}_2=\text{CHCl}$; $\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$; $\text{CH}_2=\text{CHPh}$
- 欲使线形逐步聚合成功, 必须采取什么措施? (4 分)
- 超临界 CO_2 中, 自由基聚合有几类? 它们的特点及适用的单体种类如何? (7 分)

四. 合成题 (共 10 分)

- (3 分) 生产上常采用两种方法合成聚碳酸酯, 请写出这两种方法合成聚碳酸酯的反应式。
- (5 分) 写出由丙烯腈来合成碳纤维各步反应式, 并注明反应条件。
- (2 分) 写出下列单体进行聚合后, 得到的聚合物的结构式。



五. 计算题 (共 10 分)

多少摩尔的乙酸加到等物质的量的己二胺和癸二酸中, 能使聚酰胺-610 的分子量为 $\overline{M}_n = 20060$? 已知: 乙酸的分子量 $M' = 60$; 生成的聚合物的重复单元的分子量 $M_0 = 282$; 反应程度 $P = 1$ 。

高分子物理部分（75 分）

一. 名词解释 (共 10 分, 每小题 2 分)

1. 全同立构高分子
2. 均方旋转半径
3. 韦森堡效应
4. 高聚物的屈服
5. 聚合物的介电松弛谱

二. 选择题 (共 20 分, 包括单选和多选, 每小题 2 分, 多选或少选都不得分)

1. 近邻松散折叠链模型能够解释的实验现象是
(a) 单晶中存在晶体缺陷 (b) 结晶高聚物有熔限
(c) 高聚物取向后强度增加
2. 聚乙烯 (PE)、聚氯乙烯 (PVC)、聚偏二氯乙烯 (PVDC) 三种聚合物的结晶能力的强弱顺序为
(a) $PE > PVC > PVDC$ (b) $PVDC > PE > PVC$
(c) $PE > PVDC > PVC$ (d) $PVDC > PVC > PE$
3. 下列实验方法中能测定高分子溶液 θ 温度的是
(a) 黏度法 (b) 凝胶渗透色谱法
(c) 膜渗透压法 (d) 光散射法
4. 在 θ 条件, 高分子溶液中溶剂的热力学性质为零的是
(a) 过量偏摩尔混合热 (b) 过量偏摩尔混合熵 (c) 过量化学位
5. 退火处理使得聚合物的结晶度
(a) 增加 (b) 减小 (c) 不变
6. 下列有关大多数聚合物熔体流变性的叙述, 不正确的是
(a) 在通常的剪切速率范围内, 表现为假塑性非牛顿流体
(b) 在极低的剪切速率范围内, 表现为牛顿流体
(c) 在通常的剪切速率范围内, 黏度随剪切速率升高而增大
(d) 熔体的黏度随着温度的升高而下降
7. 聚丙烯 (PP)、聚丙烯腈 (PAN) 和聚氯乙烯 (PVC) 三种聚合物的玻璃化转变温度从大到小, 顺序正确的是
(a) $PP > PAN > PVC$ (b) $PP > PVC > PAN$
(c) $PVC > PAN > PP$ (d) $PAN > PVC > PP$
8. 在银纹体内, 分子链的取向方向与外力
(a) 一致 (b) 垂直 (c) 不确定
9. 含有增塑剂的聚氯乙烯绳捆绑物品, 开始很紧, 后来变松, 这种现象属于
(a) 蠕变 (b) 应力松弛
(c) 滞后 (d) 流动
10. 高聚物发生强迫高弹形变的条件是
(a) 断裂应力小于屈服应力 (b) 断裂应力大于屈服应力
(c) 断裂应力等于屈服应力

三. 问答题 (共 27 分)

1. (6 分) 聚氯乙烯的热稳定性差, 解释这种现象。试用一种高分子的方法有效解决该高聚物存在的问题, 阐明其原理和机理。
2. (4 分) 聚合物的单晶和球晶分别在什么条件下形成? 分别采用何种方法可以观察它们的形貌?
3. (6 分) 何为聚合物的脆性断裂和韧性断裂? 举出两种脆性断裂转变为韧性断裂的有效途径?
4. (6 分) 从热力学观点解释为何拉伸有利于结晶?
5. (5 分) 解释无规聚苯乙烯(溶度参数 $\delta = 9.1$)为什么不能溶解于丙酮($\delta = 10.0$), 也不溶解于环己烷 ($\delta = 8.2$), 却能溶于这两种溶剂 1:1 的混合溶剂中。

四. 计算题 (共 18 分)

1. (10 分) 聚环氧乙烷 (PEO) 的晶体密度为 1.33 g/cm^3 , 平衡熔点 (T_m^0) 为 80°C , 每摩尔重复单元的熔融热为 8.29 kJ/mol , 它与水的相互作用参数为 0.45 。当 PEO 含有水时, 问含水体积分数分别为 0.01 和 0.05 时, PEO 的熔点分别是多少摄氏度?
2. (8 分) 某聚合物受到恒定外力时, 其形变与时间的关系可以用下式表示:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E}(1 - e^{-t/\tau}), \text{ 式中, } \sigma_0 \text{ 为恒定外力, } E \text{ 为聚合物的弹性模量。今测得对聚}$$

合物施加外力 8 秒后, 其应变为极限应变的 $\frac{1}{3}$, 求此聚合物的松弛时间?