

北京化工大学

一九九八年攻读硕士学位研究生入学考试

高分子化学及物理学 试题

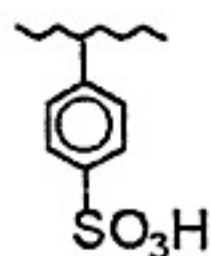
注意事项:

1. 答案必须写在答题纸上, 写在试题上不给分。
2. 答题时可不抄题, 但必须写清题号。
3. 答题必须用蓝、黑墨水笔或圆珠笔, 用红色笔或铅笔不给分。

一、填空(每空 0.5 分, 共 40 分)

1. 在自由基聚合中, 所用的引发剂 AIBN 属于 (1) 类引发剂, 其产生自由基的反应式为 (2); 亚硫酸盐与过硫酸盐体系属于 (3) 类引发剂, 其自由基产生的反应式为 (4)。
2. 自由基聚合时, 造成引发剂引发效率 $f < 1$ 的原因是 (5)、(6)、及 (7)。
3. 苯乙烯在进行自由基聚合时, 如需要降低聚合物的分子量, 可采用使单体浓度 (8)、引发剂浓度 (9)、反应温度 (10)、或加入 (11) 的方法; 而阴离子聚合时, 则主要采取增加 (12) 浓度或降低 (13) 浓度的方法。
4. 丁基橡胶是以 (14) 和 (15) 为单体, 按 (16) 反应历程, 以 (17) 为催化剂, 采用 (18) 聚合方法, 在 (19) 温度下聚合制得的。
5. 二元共聚组成微分方程为:

6. 苯乙烯—丙烯腈自由基共聚, ($r_1=0.41$, $r_2=0.04$), 共聚反应属于_____聚。自由基活性(22)大于(23)。如要得到 $F_1=0.62$ 的共聚物, 可采取(24), 因为(25); 如要得到 $F_1=0.3$ 的共聚物, 可采取(26)。
7. 从聚合机理看, HDPE 属于(27)聚合, LDPE 属于(28)聚合。LDPE 密度低的原因是聚合过程中(29)。
8. 主链中含-OCO-的聚合物一般称为(30), 含-NHCO-的聚合物称为(31), 而含-NHCOO-的则称为(32)。
9. 制备醇酸树脂时, 其预聚物称(33)预聚物; 制备不饱和聚酯时, 其预聚物称(34)。等物质量的邻苯二甲酸酐与季戊四醇缩聚, 凝聚点 $P_c=(35)$ 。
10. 二元乙丙橡胶的交联方法是(36), 属于(37)反应。
11. 制备阳离子交换树脂的反应是(38)与(39), 反应形成的母体再与(40)反应形成产物。



12. BSB, ISL, SBS 三种高聚物中, 属于热塑性弹性体的是(41)。
13. 间同立构 PVC 晶体属(42)晶系, 分子链在晶体中的构象为(43)。
14. 聚乙烯因结晶条件不同, 可能生成(44), (45), (46)和(47)不同的结晶形态。
15. 氯化聚乙烯、聚氧化乙烯、聚四氟乙烯中, 熔点最高的是(48)。
16. 现有一 HDPE 试样, 欲采用 GPC 方法测定其平均分子量和分子量分布, 选用溶剂为(49)温度为(50)。
17. 高聚物玻璃化温度(T_g)的测定方法有(51), (52), (53)等。
18. 影响高聚物耐热性的三个主要结构因素为(54), (55), (56), 提高高聚物热稳定性的主要途径有(57), (58), (59)。
19. 高聚物具有橡胶弹性的结构因素为(60), (61)和(62); 硫化橡胶具有高弹性的本质是拉伸过程中(63)的变化。
20. 橡胶弹性统计理论所得的状态方程表达式为(64)。唯象理论是从实验现象出发, 建立(65), 不涉及(66)。

21). 模拟交联高聚物蠕变的三元件力学模型为 (67), 运动方程和蠕变公式分别为 (68) 和 (69); 模拟线形高聚物蠕变的四元件力学模型为 (70), 表达式为 (71)。

22. 时温等效原理为 (72), 这一等效性可以借助于移动因子 a_T 来实现, 其表达式为 (73)。采用 WLF 经验方程 (74), 可以求出 a_T 值。该原理的实用意义为 (75)。

23. 假塑性流体表观粘度 η_a 的表达式为 (76)。剪切速率及温度对不同结构高聚物影响的程度不同, 其中 (77) 高聚物为温敏型, (78) 高聚物为切敏型。

24. 分子量大, 外力作用速度快, 温度在 T_m (或 T_g) 以上不多时, 高聚物熔体的弹性效应越 (79)。

25. 频率为 1Hz 下进行 PS 动态力学性能实验, 125 °C 时出现最大的阻尼损耗峰, 频率在 1000Hz 下出现该峰的温度应 (80) 于 125 °C。

二、讨论与计算题 (60 分)

1. 自由基聚合时, 要提高反应速率, 可采取那些手段? 产生自动加速效应的原因是什么? 如要防止因自动加速过于明显而使反应失控, 可采取什么方法? (5 分)

2. 从引发剂的种类、单体结构、溶剂影响、聚合机理几个方面比较自由基聚合与离子聚合的不同。 (7 分)

3. 讨论线型缩聚时, 平衡常数 $K < 10$ 、 $K=10-10^3$ 、及 $K > 10^3$ 三种情况下影响缩聚物聚合度的主要因素。 (7 分)

4. 形成液晶在分子结构上必须满足哪些条件? 简述液晶的表征方法。按照生成条件不同, 液晶聚合物可分成哪两类? 举例说明之。以分子复合材料为例, 讨论液晶的独特性能及其实用价值。 (5 分)

5. 采用差示扫描量热法(DSC)在同一温度下分别进行聚醚醚酮(PEEK)和碳纤维复合材料(APC-2)等温结晶测定。(1) 如何计算 K , n , 和 $t_{1/2}$? (2) 后者结晶速度大于前者, 为什么? (3) 两者的 n 值不同, 又说明什么问题? (5 分)

6. 如何采用物理改性方法制备下列高聚物? 简述其改性机理。 (10 分)

(1) 抗冲击聚丙烯合金; (2) 高强度尼龙纤维和高强度、耐折性的聚酯薄膜; (3)

导电橡胶；(4)高强度环氧树脂；(5)聚氯乙烯热塑性弹性体。

7. 顺式聚丁二烯为通用橡胶，聚苯乙烯为通用塑料，现以丁二烯、苯乙烯为单体进行共聚，制得 (a). 丁二烯-苯乙烯无规共聚物 (丁二烯含量为 75wt%)；
(b). 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (丁二烯含量为 70wt%)；(c). 聚丁二烯-接枝-聚苯乙烯共聚物 (丁二烯含量为 5wt%)。

(1) 写出制备上述三种共聚物典型的引发剂，聚合方法，并简述其合成工艺路线。

(2) 讨论上述三种共聚物的相态结构。

(3) 讨论上述三种共聚物的热性能 (T_g) 及力学性能。(10分)

8. 现有单体 MMA，在 60°C 进行本体聚合，所用引发剂为 AIBN，其引发效率为 $f=1$ 。已知 AIBN 的半衰期为 16.6 小时， $[\text{AIBN}]=2 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ ，MMA 的密度 $d=0.95\text{g/ml}$ 。

$$k_p=367\text{L/mol}\cdot\text{s}, \quad k_t=9.7 \times 10^6\text{L/mol}\cdot\text{s}$$

$$C_I=0.02, \quad C_M=0.18 \times 10^{-4},$$

其中偶合终止占 15%，歧化终止占 85%，求聚合初期的 $\overline{X_n}$ (6分)。

9. 今有一长条状玻纤增强热固性聚酯拉伸试样。已知玻纤沿试样长度方向配置，含量为试样总体积的 40%，杨氏模量 $E=76\text{GPa}$ ，泊松比 $\nu=0.22$ ；而热固性聚酯的 $E=3\text{GPa}$ ， $\nu=0.38$ 。假设该复合材料的模量和泊松比都遵循按体积分数的加和律，问当沿试样长度方向加以 100MPa 的张应力时，其长度方向和宽度方向的应变各为多少？(5分)