

清华大学(硕)士生入学考试试题专用纸

准考证号 _____ 系 别 化工系 考试日期 97.1.26

专 业 高分子材料 考试科目 高分子化学及物理

命题人签字: _____

年 月 日

试题内容:

审题人签字: _____

一. 名词解释(选择四题, 每题3分)

1. 均相成核与异相成核
2. 玻璃化转变和自由体积
3. 力学损耗
4. 构型与构象
5. 自由连接链、自由旋转链和高斯链

二. 判断下列各句子的正误(每题2分)

1. 等效自由结合链的均方末端距要大于自由结合链的均方末端距。
2. 改变聚合物的结晶度可以改变聚合物的熔点。
3. 降温速度越快, 则聚合物的玻璃化转变温度越低。
4. 对于柔性链高聚物, 为了在成型加工中降低熔体粘度, 可采用提高温度的办法来达到。
5. 高聚物的分子量提高, 拉伸强度和冲击强度一般都会提高。

三. 试回答下列问题(选择四题, 每题3分)

1. 讨论影响高分子链柔顺性因素
2. 画出正丁烷(C_4)的所有可能的稳定构象
3. 什么叫 θ 条件、 θ 温度、 θ 溶剂? 假设溶液的温度高于, 等于或低于 θ 温度时, 试分析溶液的热力学性质以及高分子在溶液中的尺寸变化。
4. 对聚合物进行轻度交联, 可以提高结晶高聚物的熔点, 试说明之。
5. 试画出非晶、轻度结晶和结晶高聚物的温度形变曲线, 并略加说明。

四. 试解下列各题(每题7分)

1. 理想橡胶的状态方程为:

$$\sigma = \frac{\rho RT}{\overline{M_c}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

式中 σ 为应力, ρ 为聚合物的密度, M_c 是橡胶中交联网络间链段的平均分子量, λ 为拉伸倍数. 由于橡胶大分子末端对弹性无贡献, 试证明真实橡胶弹性的状态方程可写为

$$\sigma = \frac{\rho RT}{\overline{M_c}} \left(1 - \frac{2\overline{M_c}}{\overline{M_n}} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

式中 M_n 为橡胶硫化前的数均分子量.

2. Maxwell模型上施 $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$ 时, 复数模量 $E^*(i\omega) = E \frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau}$, ($i = \sqrt{-1}$)
一个循环中外部做的功为 $W = \pi \varepsilon_0^2 E''(\omega)$

$E = 5 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, $\eta = 2 \times 10^3 \text{ Nsm}^{-2}$ 及 $\varepsilon_0 = 0.05$

1) 试求松弛时间 τ

2) $f = 60 \text{ Hz}$ 时的所做功 W 为多少 ($\omega = 2\pi f$)

清华大学硕士生入学考试试题专用纸 (续页)

考试科目 高分子化学及物理

五. 填充题 (7分)

- 已知 M_1 和 M_2 的 $Q_1=1.0$, $e_1=-0.80$; $Q_2=0.026$, $e_2=-0.22$. 比较两单体的共轭稳定性是: _____ 大于 _____. 从电子效应看, M_1 是具有 _____ 取代基的单体, M_2 是具有 _____ 取代基的单体. 比较两单体的活性: _____ 大于 _____, 两自由基的稳定性是: _____ 大于 _____. 估计两单体分别均聚时, _____ 的 k_p 大于 _____ 的 k_p .
- 随着外界供给物质的能量增加, 物质的状态将发生由固体 \rightarrow 液体 \rightarrow 气体的转变, 进一步给气体以能量, 则原来是单一原子的气体变为含有 _____、_____ 和 _____ 的混合体, 通常称之为 _____.
- 体型缩聚中, 所谓无规预聚体指的是 _____
例如: _____; 所谓结构预聚体指的是 _____
例如: _____.

六. 选择填空 (6分)

- α -烯烃配位阴离子聚合的引发剂为 ()
a. $TiEt_3 + AlEt_3$ b. $AlCl_3 + \alpha$ -晶体 $TiCl_3$
c. $TiEt_3 + AlCl_3$ d. $AlEt_3 + \gamma$ -晶体 $TiCl_3$
- 选择合适的硝基乙烯连锁聚合的引发剂 ().
a. AIBN b. $BF_3 + H_2O$ c. NR_3 d. 过硫酸钾
- m 为 () 时, $H_2N-(CH_2)_m-COOH$ 进行缩聚反应易于环化反应.
a. 2 b. 3 c. 4 d. 5

七. 写出制备下列聚合物的反应式, 并说明反应类型 (8分)

- 铸型尼龙 2. MMA-St 嵌段共聚物
- 聚甲基乙烯基醚 4. 聚乙烯醇

八. 回答下列各题 (12分)

- 如何实现阴离子活性聚合, 并说明其原因.
- 何为几率效应.
- 比较配位聚合与定向聚合的联系与区别.
- 简述乳液聚合特点.

九. 计算题 (17分)

1. 以硫酸为引发剂, 使苯乙烯在惰性溶剂中聚合. 如果链增长反应速率常数 $k_p=7.6 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, 自发链终止常数 $k_t=4.9 \times 10^{-2}/\text{s}$, $k_{tr,m}=1.2 \times 10^{-1} \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$. 反应体系中单体的浓度为 $200\text{g}/\text{l}$, 计算聚合初期形成聚苯乙烯的分子量.
2. 己二酸与己二胺进行缩聚反应时, 不考虑副反应. 当己二酸与己二胺投料量分别为 861.4kg 和 696kg 时, 反应程度进行到 0.995 时, 聚酰胺的平均聚合度为多少? 这样的聚合物链端基是什么基团?
3. 用 2.5mol 邻苯二甲酸酐与 1mol 乙二醇和 1mol 的丙三醇进行缩聚, 反应逐渐升温, 并通过测定树脂熔点、酸值和溶解性来控制反应. 试从理论上计算反应达何酸值时会出现凝胶点. (酸值指中和 1g 树脂中游离酸所需的 KOH 毫克数.)