

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 98.1

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：

命题人签字： _____

一. (7分) 填空：

- 由 _____ 或 _____ 进行的缩聚反应，称为共缩聚。
- 在离子型聚合中，活性中心离子和反离子处于平衡状态的结合方式有：_____。溶剂极性增加，自由离子数 _____，反应速度 _____。
- 下列聚合物的热分解模式：
PVC：_____； PAN：_____； PMMA：_____； PE：_____。
- 欲得到 \bar{X}_n 为100的缩聚物，要求水分残存量 _____，而水溶性的酚醛树脂预聚物却可在水溶液中聚合的原因是：

二. (8分) 名词解释：

1. 动力学链长； 2. 活性聚合； 3. 自加速现象； 4. 竞聚率

三. (6分) 写出制备下列聚合物的反应式，并说明反应类型。

1. 维尼纶； 2. 聚甲醛； 3. 单分散聚苯乙烯。

四. (12分) 简要回答下列问题。

1. 试分析丙烯进行自由基、阳离子和阴离子型聚合的可能性及原因。
2. 为何乳液聚合可同时提高聚合反应速率和聚合度。
3. 比较甲基丙烯酸甲酯、氯乙烯和丙烯腈进行本体聚合时的反应特征及其反应速度与引发剂浓度之间的关系。
4. 丙烯进行配位聚合形成全同和间同立构聚合物的机理, 并指出有利于形成两种立构规整聚合物的反应条件。

五. (17分) 计算题:

1. 苯乙烯在60℃时用 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 偶氮二异丁腈(AIBN)引发进行本体聚合, 苯乙烯单体密度为 $0.909 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。已知苯乙烯的 $k_t = 1.8 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, AIBN的 $k_d = 8.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $f = 0.6$, $k_p = 176 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 求平均自由基寿命、稳态自由基浓度和聚合反应速率。

2. 己二胺与己二酸进行缩聚反应:

①. 单体等摩尔比, 采用用量为己二酸量的1%的乙酸作封端剂, 求反应程度50%、100%时的平均聚合度。

②. 当己二胺与己二酸摩尔比为1: 1.01时, 求反应程度50%、100%时的平均聚合度。

③. 对①和②的结果作简单讨论。

3. 醋酸乙烯(M_1) $3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和氯乙烯(M_2) $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 在苯溶液于60℃下以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 偶氮二异丁腈(AIBN)引发共聚反应, $r_1 = 0.23$, $r_2 = 1.68$ 。

试计算:

①. 起始共聚物的组成比。

②. M_1 与 M_2 在聚合物中的平均序列长度。

③. 生成8 M_1 序列的几率。

考试科目 高分子化学及物理

六. 名词解释 (选择五题, 每题2分)

- | | |
|----------------|--------------|
| 1. 近程结构与远程结构 | 2. Huggins参数 |
| 3. θ 溶液 | 4. 结晶度 |
| 5. 玻璃化转变和自由体积 | 6. 滞后和力学损耗 |

七. 判断下列各句子的正误 (每题1分)

1. 由于单键的内旋转导致高分子链具有全同、间同等立体构象。
2. 结晶度的厚度越大则聚合物的熔点越高。
3. 平均分子量之间的大小关系有: $M_w > M_n$
4. 对于刚性链高聚物, 为了在成型加工中降低熔体粘度, 可采用提高剪切速度的办法来达到。
5. 当 $T = \theta$ 时, 高分子溶液为理想溶液。

八. 填空 (每空1分)

大量的实验事实说明, 链的 () 越简单、 () 越高、链的 () 越好、取代基的 () 越小、链的 () 越大, 则结晶速度越大。

九. 试回答下列问题 (每题3分)

1. 以丁二烯 ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$) 聚合为例, 试说明一次结构对聚合物性能的影响
2. 试述高聚物的晶态结构模型。
3. 聚丁二烯为橡胶, 聚苯乙烯为塑料。试指出嵌段共聚物SBS和BSB中谁者为热塑性弹性体。结合橡胶弹性中的知识解释为什么?
4. 下列几种高聚物的冲击性能如何? 如何解释?
(1) 聚苯乙烯 (2) 聚碳酸 (3) ABS (4) 聚乙烯
5. 试解释交联的高聚物应力不会松弛到零, 只能松弛到某一数值的理由。

十. 试解下列各题(每题5分)

1. 由大量高聚物的 ρ_a 和 ρ_c 数据归纳得到 $\rho_c / \rho_a = 1.13$, 如果晶区与非晶区的密度存在加和性, 试证明可用来粗略估计高聚物结晶度的关系式 $\rho / \rho_a = 1 + 0.13f$. (f 是结晶度的体积百分数)

2. 聚四氟乙烯在19摄氏度有一次相转变, 结晶结构在转变点上下均为六方晶, 有以下参数.

温度	链间距 (埃)	重复长 (埃)	每重复长度中 CF_2 单元数
低于19度	5.62	16.9	13
高于19度	5.66	19.5	15

试计算高于和低于转变点时的聚合物的密度. (Avogadro常数为 6.02×10^{23} , $C = 12$, $F = 19$)

3. 图1为四元件模型, 用来模拟高聚物的蠕变和回复

(1) 写出在恒定的外力作用下, 该模型的蠕变方程式和
外力除去后的回复方程式.

(2) 根据蠕变和回复方程画出蠕变回复的示意图.

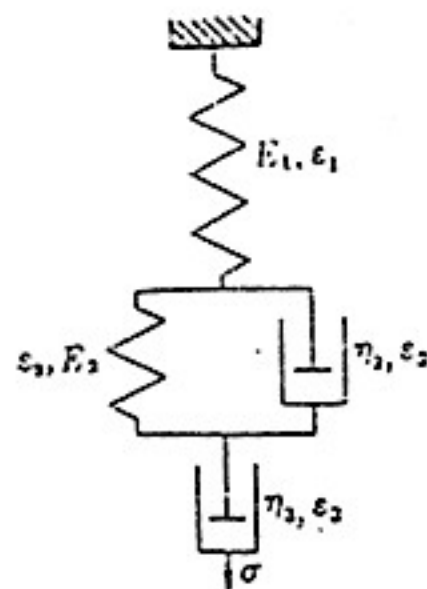


图 1