

清华大学硕士生入学考试试题专用纸

准考证号 _____ 系 别 _____ 考试日期 99.1

专 业 _____ 考试科目 高分子化学及物理

试题内容：

一. 名词解释(选择五题, 每题2分)

- | | |
|----------------|--------------|
| 1. 柔顺性 | 2. Huggins参数 |
| 3. θ 溶液 | 4. 平衡熔点 |
| 5. 均相成核与异相成核 | 6. 滞后和力学损耗 |

二. 判断下列各句子的正误(每题2分)

1. 高分子链的均方末端距大于均方旋转半径。
2. 聚合物结晶时, 过冷却温度 ΔT 越小, 则成核速度越快。
3. 高聚物的流动活化能与分子量有关。
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. 分子在晶体中是规整排列的, 所以只有全同立构或间同立构的高分子才能结晶, 无规立构的高分子不能结晶。

三. 试回答下列问题(选择五题, 每题4分)

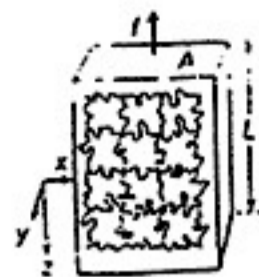
1. 以丁二烯($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$)聚合为例, 说明一次结构(近程结构)对聚合物性能的影响
2. 试写出Flory-Huggins在用晶格模型推导高分子溶液的混合熵过程中的几点假定。并分析有何不合理之处。
3. 试举出四种高聚物结晶的形态, 并言明产生这些形态的结晶的条件。
4. 试用图画出高聚物的内耗与频率的关系, 并说明为什么?。
5. 试说明为什么Maxwell模型不能用来模拟高聚物的蠕变过程, 以及Voigt模型不能够用来模拟应力松弛。
6. 请画出宾汉流体、假塑性流体、膨胀性流体和牛顿流体的剪切应力 σ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的曲线, 指出高聚物熔体多属于哪一种流体, 并解释高聚物熔体为什么是那样的流动曲线形状。

四. 试解下列各题(每题5分)

1. 图一表示密度 ρ 、长度 L 、截面积为 A 的理想高聚物交联网。变形时假定热焓不变。网链的平均分子量为 M_c 。(Avogadro 常数 N)

(1) 上述高聚物交联网中有多少网链存在 $N_1 = \frac{\rho}{M_c} N$

(2) 当高聚物交联网被拉伸 λ 倍时, 单位体积的熵变为 $\Delta S = -K (\lambda^2 + 2/\lambda - 3)$, 这里 K 为常数。试计算被拉伸 λ 倍时, 沿 Z 轴方向温度 T 时的张力 f 。($f = (\partial F / \partial L)$)。



2. 推导Maxwell模型(如图二)的应力—应变方程及当施加一个交变应力 $\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}$ 时的复数模量 (E' , E'') 和复数柔量 (J' , J'') 表达式。



清华大学硕士生入学考试试题专用纸 (续页)

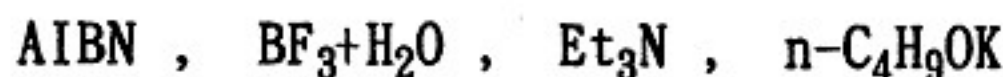
考试科目 高分子化学及物理

一. (12分) 试回答下列问题

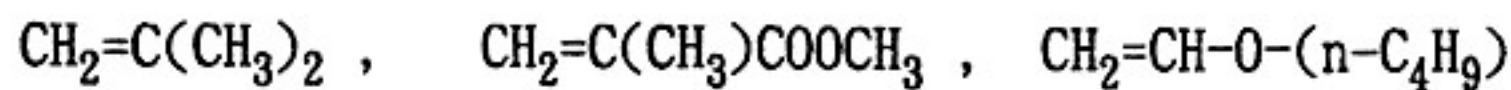
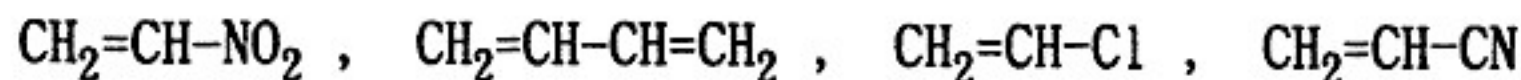
1. 乳液聚合与悬浮聚合的差别.
2. 动力学链长与分子链长的区别
3. 光学异构体及几何异构体与分子结构的关系.
4. 在离子型聚合反应过程中是否会出现自加速效应? 为什么?

二. (8分) 将下列单体和引发剂进行匹配, 并说明反应类型.

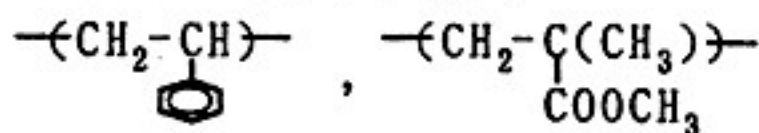
引发剂:



单体:



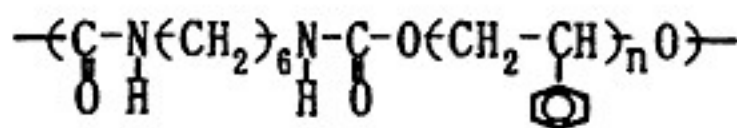
三. (6分) 如何制备下列结构聚合物



1. 具有
共聚物.

两种结构单元的嵌段

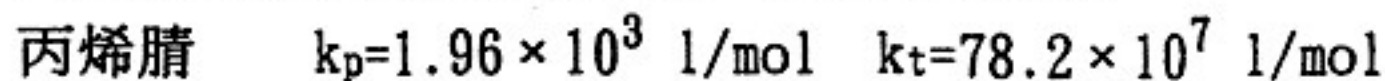
2. 具有



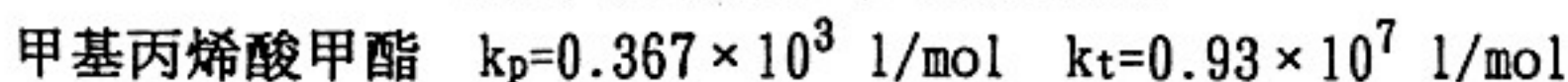
重复单元的聚合物.

四. 计算题

1. (8分) 丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯在 60°C 下用同一种引发剂分别引发聚合, 如二者单体浓度和引发剂浓度相同. 其它条件如下:



偶合终止占92%, 歧化占8%



偶合终止占15%, 歧化占85%.

试求所得两种聚合物的聚合度相差多少?

2. (12分) 单体 M_1 和 M_2 共聚。50℃, $r_1=4.4$, $r_2=0.12$
- (1) 画出此共聚体系共聚物组成曲线示意图。
 - (2) 如要求起始投料组成为60/40 (摩尔比), 求起始共聚物组成。
 - (3) 共聚物组成随转化率增加如何变化?
 - (4) 如何控制生成组成比较均匀的共聚物?
 - (5) 如该二种单体极性相差很小, 空间阻碍也不显著。试分析哪个单体的共轭效应更强? 请说明原因。
3. (6分) 用等摩尔的乙二醇和甘油与等当量的对苯二甲酸缩聚。平衡常数 $K=4$ 。
- (1) 求凝胶点。
 - (2) 若投入75 kg对苯二甲酸, 出水量应控制在多少以下, 才不发生凝胶?