

# 北 京 化 工 大 学

## 一九九五年攻读硕士学位研究生考试

### 高分子化学及物理 试 卷

#### 注意事项:

1. 第八题答案写在试卷图中括号内, 其余各题答案必须写在答题纸上.
2. 答题时可不抄题, 但必须写清题号.
3. 答题时使用蓝、黑墨水笔或圆珠笔, 用红色笔或铅笔均不给分.

#### 一. 选择题 (15分)

1. 丙烯酸单体在80℃下, 以水为溶剂进行聚合, 适合的引发剂是:  
a. BPO      b.  $K_2S_2O_8$       c.  $FeSO_4 + H_2O_2$
2. 生产上控制PVC聚合度的主要手段是: a. 单体VC浓度      b. 引发剂浓度      c. 聚合温度
3. 聚乙烯醇的单体是: a. 乙烯醇      b. 乙醛      c. 醋酸乙烯
4. 三种引发剂在50℃半衰期如下, 其中活性最差的引发剂是:  
a.  $t_{1/2} = 74 \text{ hr.}$       b.  $t_{1/2} = 4.8 \text{ hr.}$       c.  $t_{1/2} = 20 \text{ hr.}$
5. 在下列三种自由基中, 最活泼的自由基是:  
a.  $CH_2=CH-\dot{C}H_2$       b.  $(C_6H_5)_2\dot{C}H$       c.  $\dot{C}H_3$
6. 判断两单体能否进行共聚的条件是:  
a.  $r_1 \cdot r_2 < 1$       b.  $r_1 \cdot r_2 > 1$       c. 共聚物微分方程
7. 两单体 $M_1$   $M_2$ 共聚,  $r_1 = 1.38$ ,  $r_2 = 0.78$ , 若要得到组成均匀共聚物, 采用的手段是:  
a. 恒比点加料      b. 一次加料, 控制转化率.      c. 补加不活泼单体
8. 典型自由基聚合反应速率与引发剂浓度呈1/2级关系, 表明聚合反应机理为:  
a. 单基终止      b. 双基终止      c. 引发剂分解产生两个自由基
9. 自动加速效应产生的后果是:  
a.  $R_p \uparrow$       b.  $R_p \uparrow, \bar{M} \uparrow$       c.  $\bar{M} \uparrow$
10. 可以得到交替共聚物的单体对是:  
a.  $CH_2=CH-OR + CH_2=CH-C(=O)O-C(=O)R$   
b.  $CH_2=CH-C_6H_5 + CH_2=CH-CH=CH_2$   
c.  $CH_2=CH-CN + CH_2=CH-COOCH_3$

11. 制备全同聚丙烯的催化剂是:

- a.  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
- b.  $\text{TiCl}_4 - \text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$
- c.  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

12. 合成丁基橡胶的主要单体是:

- a. 丁二烯+异丁烯      b. 异丁烯+异戊二烯      c. 丁二烯

13. 制备高分子量聚异丁烯是以  $\text{BF}_3$  为催化剂, 在氯甲烷中, 于  $-100^\circ\text{C}$  下聚合, 链终止的主要形式为:

- a. 双基终止      b. 向单体转移终止      c. 向溶剂转移终止

14. 典型乳液聚合, 主要引发地点是在

- a. 单体液滴      b. 胶束      c. 水相

15. 无终止阴离子聚合, 调节聚合物分子量的有效手段是:

- a. 温度      b. 引发剂浓度      c. 溶剂性质

16. 合成具有  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$  特征基团的单体类型是:

- a. 二元酸+二元醇      b. 二元酸+二元胺      c. 二异氰酸酯+二元醇

17. 提纯高聚物的主要方法有:

- a. 精馏      b. 重结晶      c. 溶剂萃取

18. 升高聚合温度对阳离子聚合反应速率和分子量的影响规律是:

- a.  $R_p \uparrow, \bar{M} \uparrow$       b.  $R_p \uparrow, \bar{M} \downarrow$       c.  $R_p \downarrow, \bar{M} \downarrow$

19. LDPE 在熔融状态下裂解, 产物的主要组成是:

- a. 乙烯      b. 甲烷      c. 低分子量聚乙烯

20. 属于功能高分子的聚合物是:

- a. 聚酰亚胺      b. 阳离子交换树脂      c. SBS 热塑性弹性体

二. 指出下列单体中能进行自由基聚合及阳离子聚合的单体, 并简要说明理由: (5分)

- (1).  $\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9$       (2).  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$       (3).  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$
- (4).  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$       (5).  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$       (6).  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- (7).  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

三. 写出下列聚合物的合成反应式: (5分)

- (1). LDPE      (2). PVAc      (3). 涤纶
- (4). 聚碳酸酯      (5). 1,2-聚丁二烯

四. 将下列单体与催化剂(引发剂)进行匹配: (5分)

(一种单体可以选择几个引发剂)

单体	催化剂(引发剂)
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\alpha\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$
$\text{CH}_2=\text{CH-C}_6\text{H}_5$	$\text{RLi}$
$\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\text{AIBN}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}_2\text{O}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{AlCl}_3+\text{H}_2\text{O}$

kaoyan.com

五. 回答下列问题 (10分):

1. 举出已经工业化的分别属于自由基、阳离子、缩聚及配位聚合反应类型的一个主要品种, 并说明其工业聚合实施方法.
2. 比较热塑性树脂与热固性树脂, 并各举出两个例子.
3. 什么是活性聚合, 为什么通常条件不能通过自由基型反应实现活性聚合而只能通过阴离子聚合实现.
4. 试从合成用催化剂、工艺条件、聚合物分子结构、产品性能等方面比较HDPE与LDPE.

六. 计算题(10分)

合成尼龙-66, 采用己二酸过量的方法. 当反应程度为 0.994 时停止反应, 测得 $\overline{M}_n$ 为13300, 求: 1. 单体投料比. 2. 产物的端基比.

七. 简要说明下列物理名称或物理概念: (8分)

- (1). 3: 螺旋; (2). 银纹; (3). 微相分离体系; (4). 介电损耗.

八. 在下列各题中的括号内标上合适的数码 (10分):

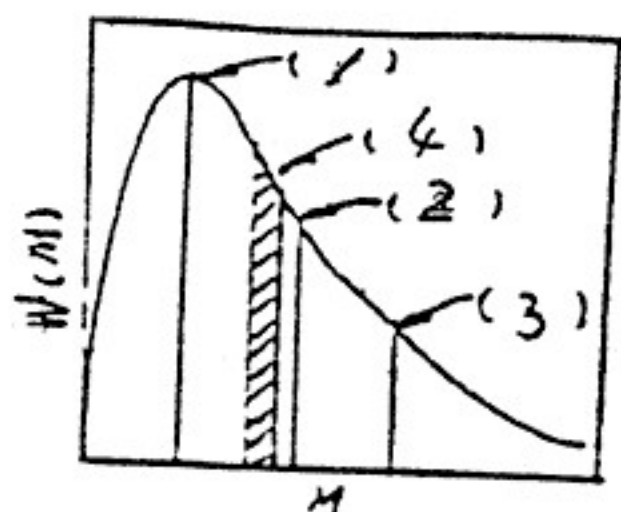
(1). 分子量分布曲线和各种统计平均分子量.

1. 数均分子量  $\bar{M}_n$

2. 重均分子量  $\bar{M}_w$

3. Z均分子量  $\bar{M}_z$

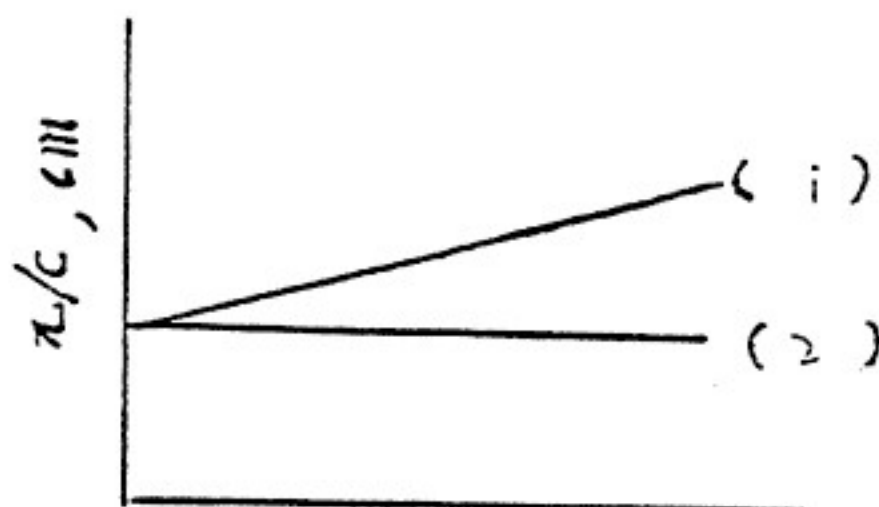
4. 粘均分子量  $\bar{M}_\eta$



(2). 渗透压曲线

1. 良溶剂

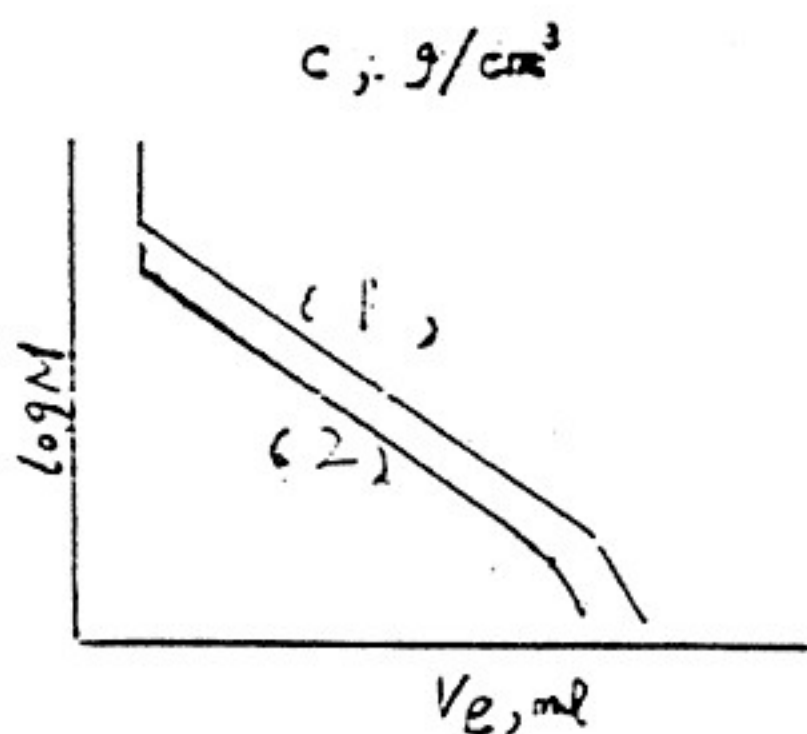
2.  $\theta$  溶剂



(3). GPC校正曲线

1. 支化聚乙烯

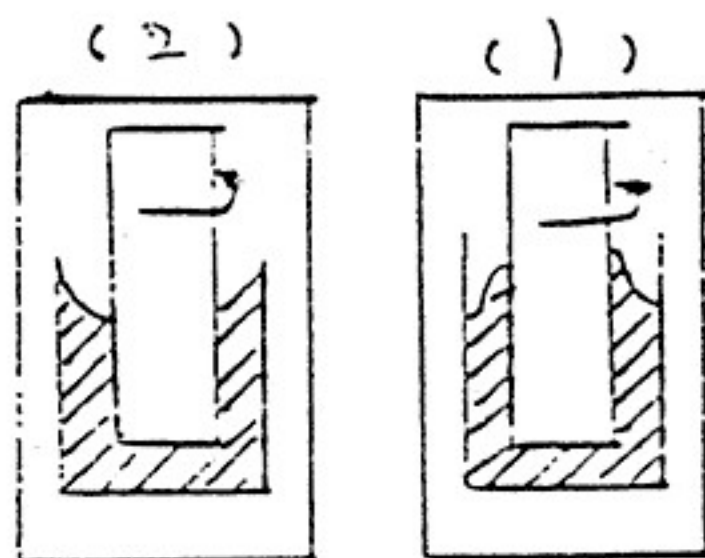
2. 线形聚乙烯



(4). 在转轴转动时液面变化图

1. 高弹性液体

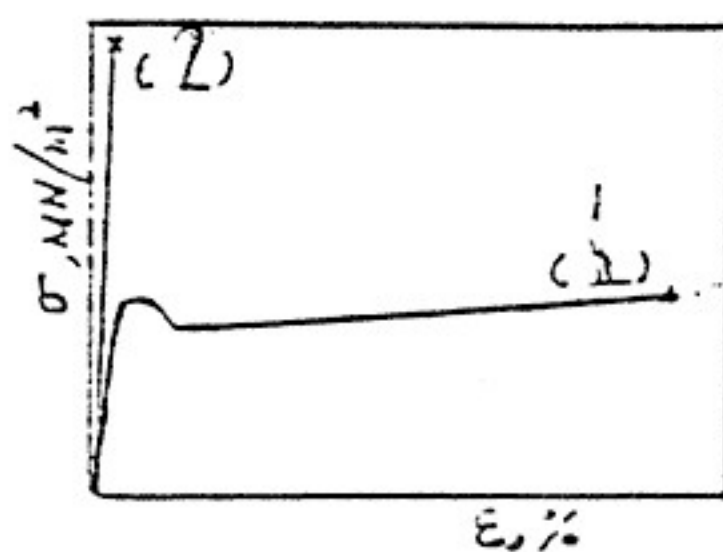
2. 小分子液体



(5). 应力—应变曲线

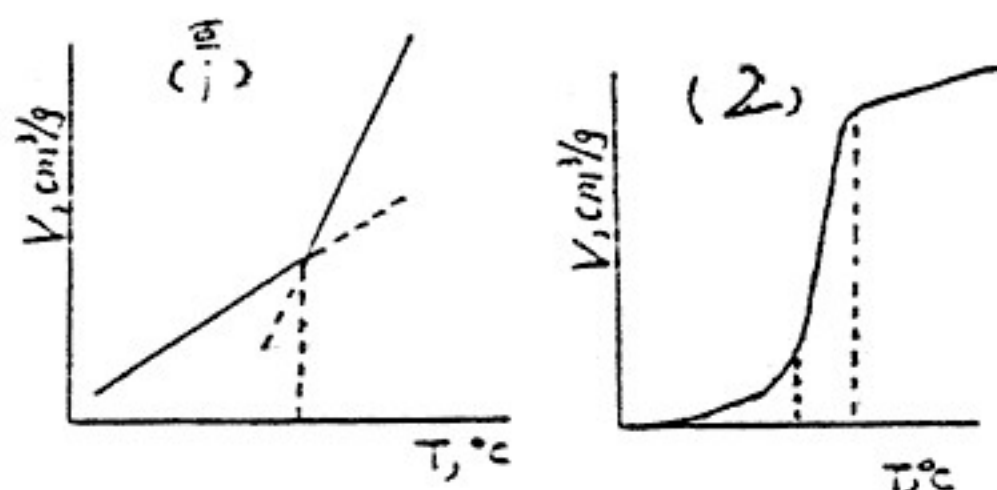
1. HIPS

2. PS



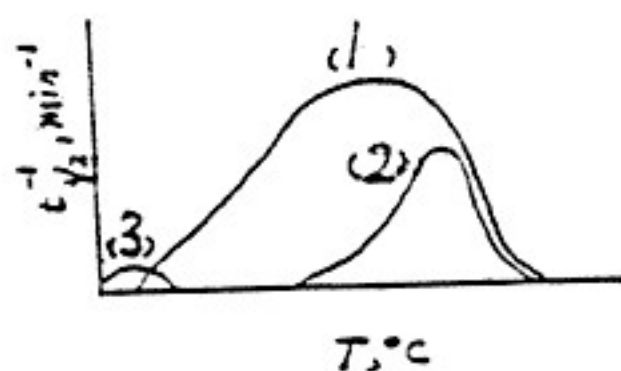
# (6). 比容—温度曲线

1. 玻璃化转变温度( $T_g$ )
2. 熔融温度( $T_m$ )



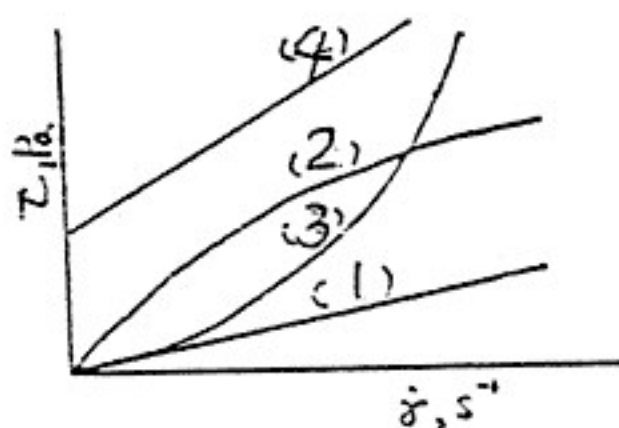
# (7). 结晶速度与温度关系曲线

1. 尼龙66
2. PET
3. NBR



# (8). 各种类型流动曲线

1. 牛顿流体
2. 假塑性流体
3. 胀空性流体
4. 宾汉流体



九. 聚乙烯 (1) 从浓溶液中析出或熔体冷却结晶 (2) 流动诱发结晶以及 (3) 高温高压下熔融结晶或对熔体结晶加压热处理各生成什么结晶形态? 它们各自有哪些特征? 对材料力学性能的影响如何? (8分)

十. (1) 画出非晶高聚物形变—温度曲线, 标明力学状态和转变温度, 并从分子运动观点加以简要说明. (2) 在同一张图上, 画出分子量和交联对 $\epsilon''$ -T曲线的影响. (4分)

十一 怎样才能成型加工中有效地调节聚碳酸酯和聚甲醛的流动性? 为什么? (4分)

十二 (1) 什么是高聚物的粘弹性? 主要现象有哪几种? 其本质是什么?

(2) 简要阐明描述高聚物粘弹性的两种理论, 各自的优缺点为何?

你认为当前发展的方向是什么? (8分)

十三. 现有某种聚苯乙烯试样, 在频率1赫兹的条件下进行动态力学性能测定, 发现该试样在125℃时出现内耗峰. 试根据时温等效原理计算频率1000赫兹时进行上述实验出现内耗峰的温度. (已知PS的 $T_g=100^\circ\text{C}$ ) (8分)