

北京化工大学

一九九七年攻读硕士学位研究生入学考试

高分子化学及物理 试题

注意事项:

1. 答案必须写在答题纸上, 写在试卷上均不给分。
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, 用红色笔或铅笔均不给分。

一、区别下列概念 (每题 1.5 分, 15 分)

1. 树脂与塑料;
2. 热塑性与热固性;
3. 动力学链长与聚合度;
4. 反应程度与转化率;
5. 熔点与玻璃化温度;
6. 高分子液晶与高分子固态晶体;
7. 次级转变与 T_g 转变;
8. Boltzmann 叠加原理与时温等效原理;
9. 冷拉与冷流;
10. 银纹与裂缝

二、填空 (每空 0.5 分, 30 分)

1. 自由基型链引发反应包括 (1) 和 (2) 两步, 链增长反应的特征是 (3)、(4)。
2. 特丁基过氧化氢热分解反应式为 (5), 异丙苯过氧化氢与硫酸亚铁组成的氧化还原引发体系, 产生自由基的反应是 (6)。
3. 一个聚合反应通常需要几个小时完成, 在自由基型反应中是为了 (7), 在缩聚反应中是为了 (8), 而在活性阴离子聚合反应中则是为了 (9) 和 (10)。
4. 顺丁橡胶的结构是 (11), 涤纶的结构是 (12), 环氧树脂的单体是 (13) 和 (14)。
5. 典型乳液聚合的特点是 (15) 和 (16), 主要组分是 (17)、(18)、(19) 和 (20)。
6. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 能进行自由基聚合的理由是 (21), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 不能聚合的原因是 (22), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OC}_4\text{H}_9$ 可以进行 (23) 聚合。
7. 在异丁烯的阳离子聚合中, 常常要加入少量异戊二烯, 其目的是 (24), 在丁苯橡胶中含有约 80% 的苯乙烯, 其目的是 (25)。

8. PMMA热降解的主要产物是 (26)，PE热降解的主要产物是 (27)，PVC受热后会发生产生 (28) 反应。
9. 用 ω -羟基酸 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 合成聚酯，当 $n=1$ 时，易形成 (29)，当 $n=2$ 时，可能形成 (30) 只有当 $n \geq 5$ 时，则主要形成 (31) 缩聚物。
10. 缩聚反应的可逆程度可由 (32) 来度量，线型缩聚聚合度与反应程度的关系式为 (33)，线型缩聚物聚合度控制的有效手段是 (34)
11. 天然橡胶的硫化剂是 (35)，线型不饱和聚酯的固化剂是 (36)，环氧树脂的室温固化剂是 (37)。
12. 聚乙烯的主要类型有 (38)、(39) 和 (40) 三种。
13. 线型高分子在溶液中通常呈现 (41) 构象，在晶区通常呈现 (42) 或 (43) 构象。
14. 晶态高聚物，随着温度升高，可以依次呈现 (44) 和 (45) 二种力学状态。
15. 聚邻苯二甲酸乙二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯中，熔点最高的是 (46)
16. 未变形等规立构聚丙烯球晶SALS的 H_v 散射图为 (47) 形，全同立构聚苯乙烯球晶在偏光显微镜下呈现 (48) 图景。
17. 某橡胶试样，经128天后，应力 0.7MPa 松弛到 0.5MPa ，其松弛时间为 (49)。
18. 某高聚物分子量大于 10^5 ，其 \bar{M}_n 可用 (50) 方法准确测定， \bar{M}_w 可用 (51) 方法准确测定。
19. 凝胶渗透色谱可以快速测定高聚物的分子量和分子量分布，其起主要作用的分离机理为 (52)。
20. (53) 可以有效地调节聚碳酸酯的加工流动性，(54) 可以有效地调节聚甲醛的加工流动性。
21. 高聚物熔体发生弹性湍流时，弹性雷诺数(N_w)的数值范围应该是 (55)
22. 高聚物增韧的机理主要有 (56)、(57) 和 (58)，外增强的途径主要有 (59) 和 (60)。

三、回答下列问题(共42分)

1. 高聚物化学改性有哪些方法? 如何通过高分子化学反应改善PS的抗冲击性能和丁腈橡胶(丁二烯、丙烯腈共聚物)的耐热老化性。

2. 在自由基聚合反应中, 影响分子量的因素有哪些? 在氯乙烯的悬浮聚合和丁二烯的乳液聚合反应中, 调节分子量的有效措施是什么?
3. 为什么自由基聚合反应可以采用乳液聚合方法, 而离子聚合和配位聚合却不能? 合成全同聚丙烯和 S B S 各采用什么聚合方法?
4. 绘出典型的线型非晶态高聚物和交联高聚物的蠕变曲线, 分别写出其总形变方程, 并从分子运动角度对曲线进行简要说明。
5. 简述高聚物分子量对①结晶速率; ②高弹区温度范围; ③拉伸强度和冲击强度; ④粘流活化能和剪切粘度的影响。
6. 简述下列公式中参数或物理量的名称和物理意义。

$$\textcircled{1} \bar{h}^2 = n l^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \overline{\cos \phi}}{1 - \overline{\cos \phi}} \right) \text{ 中的 } \bar{h}^2;$$

$$\textcircled{2} f = \frac{1}{2} (8 \overline{\cos^2 \theta} - 1) \text{ 中的 } f;$$

$$\textcircled{3} E'' = \left(\frac{\hat{\sigma}}{\hat{\epsilon}} \right) \sin \delta \text{ 中的 } E'';$$

$$\textcircled{4} \frac{\pi}{c} = R T \left[\frac{1}{M_n} + A_2 C \right] \text{ 中的 } A_2;$$

$$\textcircled{5} \tau = k \dot{\gamma}^n \text{ 中的 } k \text{ 和 } n。$$

7. 说明①等规立构聚丙烯; ②聚苯乙烯; ③聚异丁烯在结晶能力、透明性和脆性上的差异, 并从分子结构角度加以简要说明。

四、计算题 (共 13 分)

1. 合成尼龙 6 6 时, 可通过尼龙 6 6 盐中过量的己二酸来控制分子量。现测得尼龙 6 6 盐的酸值为 8.55 (以毫克 KOH / 克尼龙 6 6 盐 计), 如果反应程度为 0.996, 试问缩聚物的分子量为多少?
(原子量 C = 12, H = 1, O = 16, N = 14, K = 39)
2. 有一块有机玻璃 (PMMA) 板, 内有长度为 10 mm 的中心裂纹。该板受到一个均匀的拉应力 $\sigma = 450 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 的作用。已知材料的临界应力强度因子 $K_{Ic} = 84.7 \times 10^6 \text{ N/m}^2 \cdot \text{m}^{1/2}$, 安全系数 = 1.5, 问板材结构是否安全?