

北 京 化 工 大 学

一九九六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, 写在试题上均不给分。
2. 答题时可以不抄题, 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. 填空: (40分)

1. 聚甲基丙烯酸甲酯的结构式是 (1), 英文符号 (2), 商品名称 (3), 制造板材常用的聚合方法是 (4)。
2. 表征引发剂活性的主要参数有 (5) 和 (6), 过硫酸铵在60℃下分解反应式为 (7)。
3. 自由基聚合的基元反应包括 (8), 其中 (9) 决定整个反应速率, 聚合反应速率与引发剂浓度的级数为 0.5—1 级关系, 表明链终止为 (10), 聚合物链中单体单元大部分按 (11) 连接, 且所得聚合物多为 (12) 立构。
4. 具有推电子基团的乙烯基单体有利于 (13) 类型反应, 带有弱吸电子基团的乙烯基单体有利于 (14) 类型反应, α -甲基丙烯酸酯适合于 (15) 类型反应。
5. 自由基聚合链终止的形式为 (16), 阳离子聚合主要通过向 (17) 转移而终止, 阴离子聚合在非极性溶剂中可成为 (18) 聚合。
6. 链转移常数的定义是 (19), 链转移的后果使聚合物分子量 (20); 硫醇常常是作为 (21) 剂加入聚合体系中, 对聚合速率无影响。
7. 缩聚反应温度通常比加聚反应温度 (22), 缩聚物的分子量比加聚物 (23), 三大合成材料分子量大小的顺序是 (24)。
8. 聚酰胺的重复单元是 (25), 聚氨酯的重复单元是 (26), 聚乙醇的单体是 (27), 聚碳酸酯的结构是 (28)。
9. 竞聚率的定义是 (29), 判断两单体共聚性质的参数是 (30) 或 (31), 若两单体共聚 $r_1 = 1.38$ 、 $r_2 = 0.78$, 共聚物的序列结构为 (32), 组成曲线形状为 (33), 控制共聚物组成常采用 (34) 方法, 作为丁苯橡胶的交联剂通常用 (35)。

10. 带有特殊功能基团的聚合物称做 (36)，阳离子交换树脂是由单体 (37) 和 (38) 共聚得到的母体树脂，再经过 (39) 反应得到，主要用作 (40)。
11. 聚乙烯因结晶条件不同，可能生成 (41)、(42)、(43)、(44) 等不同的结晶形态。
12. 等规聚丙烯晶体属 (45) 晶系，分子链在晶体中呈 (46) 构象。
13. 晶区和非晶区总取向度的测定方法有 (47) 和 (48)，晶区取向度的测定方法有 (49)。
14. 液晶是 (50) 的一种物质，它们通常具有 (51) 分子结构。按照形成条件不同，可分为 (52) 和 (53) 两类。液晶态溶液具有不同于一般高分子溶液的一系列性质，其中特别有意义的是它们的 (54)，已成功的应用于纤维加工过程。
15. 线性非晶态高聚物随着温度升高，可以依次呈现 (55)、(56)、(57) 三种力学状态；晶态高聚物随着温度升高，可以依次呈现 (58) 和 (59) 两种力学形态。
16. 同一种高聚物的玻璃化温度 (T_g) 因 (60) 和 (61) 不同可得到不同的数值。
17. 提高高聚物耐热性的三个结构因数为 (62)、(63) 和 (64)。
18. 高聚物蠕变的定义为 (65)，Voigt — Kelvin 力学模型的数学表达式为 (66)；应力松弛的定义为 (67)，Maxwell 力学模型的数学表达式为 (68)。
19. 时温等效原理是指 (69)，它可用 WLF 方程 (70) 来描述，式中，移动因子 a_T 定义为 (71)。该原理的主要应用为 (72)。
20. 描述假塑性流体变性的幂律定律为 (73)，该式改写成牛顿定律形式为 (74)。由于高聚物流动时，包含有不可逆的粘性流动和可逆的高弹形变，故表现粘度值 (η_a) 比真实粘度值 (75)。
21. 随着剪切速率增加，(76) 高分子表现粘度下降显著，属于切敏型。随着温度升高，(77) 高分子表现粘度下降显著，属于温敏型。
22. 顺式 1,4-聚丁二烯、聚氧化乙烯、聚苯醚单个分子链柔顺性的大小顺序为 (78)。
23. 天然橡胶、等规聚苯乙烯、尼龙 66 结晶速度的大小顺序为 (79)。
24. 聚砒、聚氧乙烯、低密度聚乙烯拉伸强度的大小顺序为 (80)。

二.回答下列问题 (每题 6 分, 共 48 分)

1. 比较 HDPE 和 LDPE 在合成原理、聚合方法、分子结构和性能方面的差异。
2. 高聚物改性有哪些方法? 如何提高聚苯乙烯的抗冲击性能? 如何破坏 PE 的结晶性, 制得具有弹性的高聚物? 如何提高聚氯乙烯的拉伸强度?
3. 何谓高聚物的内耗? 如何表征? 简述研究内耗的理论和实际意义。
4. 画出聚甲基在通常温度和拉伸速度下单轴拉伸的应力—应变曲线, 并从分子运动机理加以简要说明。
5. 试述温度对自由基聚合和阳离子聚合反应速率和聚合度的影响, 并说明制备高分子量丁基橡胶的温度范围, 引发反应原理。
6. 影响线型缩聚物聚合度的因素是什么? 如何有效地控制聚合度? 尼龙-66 和涤纶树脂生产中各采用什么措施控制聚合度?
7. 请分别设计出制备无规丁二烯—苯乙烯共聚物和两嵌段丁二烯—苯乙烯共聚物的实验方案, 并写出合成反应式。
8. 现有某种高聚物, 其平均分子量在 10^5 数量级, 请写出准确测定 \bar{M}_n 和 \bar{M}_w 的方法, 简述其基本原理, 写出数据处理公式。

三.计算下列题目 (每题 6 分, 共 12 分)

1. 今有一条橡胶棒, 其密度 ρ 为 0.39 g/cm^3 , 网链数为 6×10^{20} 条, 网链的平均分子量为 1.2×10^4 , 试以平衡态高弹形变统计理论计算 25°C 拉伸至原长的两倍时, 需要多大的应力? 产生多少的热量? ($R = 8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$, $K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)。
2. 已知过氧化苯甲酰在 60°C 的半衰期为 48 小时, 甲基丙烯酸甲酯在 60°C 的 $K_p^2/K_t = 1 \times 10^{-2} \text{ l}^2/(\text{mol}\cdot\text{s})$, 如果起始投料量为每 100 ml 溶液中含 20 克甲基丙烯酸甲酯和 0.1 克过氧化苯甲酰, 试求: (1) 10% 单体转化为聚合物需要多少时间? (2) 反应初期生成的聚合物的数均聚合度 (60°C 下 85% 歧化终止, 15% 偶合终止, $f=1$)。