

北京化工大学 2017 年硕士研究生复试试题

高分子化学与物理

注意事项:

- 1、答案必须写在答题纸上，写在试题纸上均不给分
- 2、答题时可不抄题，但必须写清题号
- 3、答题时必须用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔，用红色笔或铅笔均不给分

高分子化学部分

1、写出下列聚合物的合成方程式

尼龙 1414

丁基橡胶

Nomex:

2、(类似) 下面为实验室进行四组聚合的基本试剂，说明各组实验中 ROH 的作用

实 验 号	1	2	3	4
配 方 (用 量)	St 顺 丁烯二 酸酐 BP O 乙 酸乙酯 (大 量) RO H (大	V Ac Al BN RO H (大 量)	Ip Bu Li 乙 烷 RO H (微 量)	异 丁烯 BF 3 CH 3Cl (大 量) RO H (微 量)

	量)			
--	----	--	--	--

3、计算题

醋酸乙烯酯在 60℃ 以偶氮二异丁腈为引发剂进行本体聚合，其动力学数据如下： $[I]=0.026 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ， $[M]=10.86 \text{mol/L}$ ， $f=1$ ， $k_d=1.16 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ ， $k_p=3700 \text{L/mol}\cdot\text{s}$ ， $k_t=74 \times 10^7 \text{L/mol}\cdot\text{s}$ ， $C_M=1.91 \times 10^{-4}$ ，歧化终止占动力学链终止的 90%，求所得聚醋酸乙烯酯的聚合度。

4、将己二酸和己二胺制成尼龙-66 盐，而后缩聚制备尼龙-66，反应温度为 235℃，平衡常数 $K=432$ ，问：

- (1) 制备成尼龙-66 盐的目的是什么？
- (2) 如封闭体系，聚合度最大可达多少？
- (3) 如开放体系并且体系中小分子水的含量为 7.2×10^{-3} ，求可能达到的反应程度和平均聚合度？
- (4) 如开放体系，要得到 $X_n=200$ 的聚合物，体系的水应该控制在多少？
- (5) 若用醋酸做端基封锁控制尼龙-66 的分子量，要得到分子量为 12300 的产品，配方中尼龙-66 盐和醋酸的质量比为多少？（假设 $p=1$ ）
- (6) 若用己二酸过量控制尼龙-66 的分子量，尼龙-66 盐的酸值为 $4.3/\text{mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$ 尼龙-66 盐时，求产物的平均分子量？（假设 $p=1$ ）

5、分别用不同的引发体系使苯乙烯 (M_1) - 甲基丙烯酸甲酯 (M_2) 共聚，起始单体配比 $(f_1)_0=0.5$ ，共聚物中 F_1 的实测值列于下：

编号	引发体系	反应温度/℃	F_1 / (摩尔%)
1	BF_3 (Et_2O)	30	>99
2	BPO	60	51
3	K (液氨中)	-30	<1

- (4) 指出每种引发体系的聚合机理
- (5) 定性画出三种共聚体系的 $F_1 \sim f_1$ 曲线图
- (6) 从单体结构及引发体系解释表中 F_1 的数值及相应 $F_1 \sim f_1$ 曲线形状产生

的原因。

高分子物理部分

1、两个不同分子量的线型非晶高聚物的形变-温度和模量-温度曲线图（试样 $M_b > M_a$ ）

2、聚丙烯酸酯的 T_g 为 233K，环氧树脂为 400K，二者的混合体系分为两相，环氧树脂在两相中的质量分数分别为 90%与 28%。试画出该体系的 DSC 谱图。

3、画出高聚物在静态下的应力应变图，从图中可以获得哪些信息？

4、比较下列各组聚合物的 T_g 高低并说明理由；

（1）聚二甲基硅氧烷，顺式聚 1，4-丁二烯；

（2）聚己二酸乙二醇酯，聚对苯二甲酸乙二醇酯

（3）聚丙烯，聚 4-甲基 1-戊烯；

（4）聚氯乙烯，聚偏二氯乙烯。

5、计算题

一高分子链完全伸展长度为 $r_{\max}=825\text{nm}$ ，已知平均链段数为 $z=33$ ，求该高分子链的均方末端距。

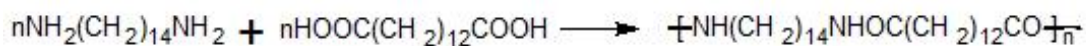
6、聚苯乙烯主链键长 $l=0.514\text{nm}$ ，键角 $\theta=109.5^\circ$ ，计算 Kuhn 长度 b 。

7、以 $17 \times 10^8 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ 的应力瞬间作用于一个 Kelvin 元件，保持此应力不变。

若该单元粘壶的粘度为 $3.45 \times 10^9 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，弹簧的模量为 $6.894 \times 10^8 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ，求该体系因蠕变而伸长至原长的 200%需要多长时间？

北京化工大学 2017 年硕士研究生复试试题答案

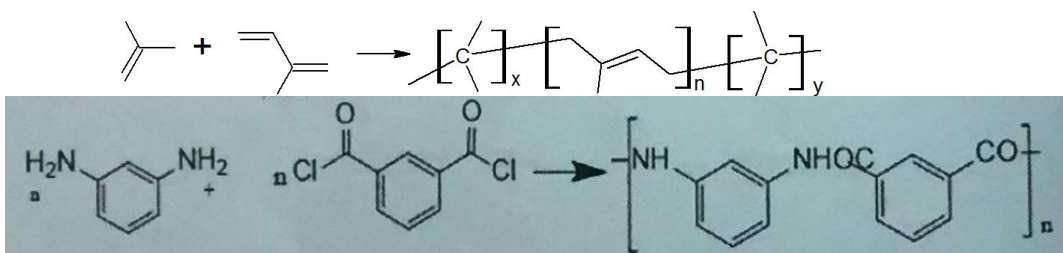
一、



尼龙 1414:

丁基橡胶: 阳离子聚合

Nomex:



二、ROH 的作用依次为沉淀剂（絮凝剂）、溶剂、终止剂、引发剂

1)、体系 1 中的 BPO 为引发剂, 乙酸乙酯为溶剂, 为自由基溶液聚合, ROH 是沉淀剂。

2) 体系 2 中 AIBN 为引发剂, ROH 是溶剂, 为自由基溶液聚合, ROH 为终止剂。

3) 体系 4 中 BF_3 为引发剂, CH_3Cl 为溶剂, 为阳离子溶液聚合, ROH 是共引发剂。

三、

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_k} + C_M + C_I \cdot \frac{[I]}{[M]} + C_S \cdot \frac{[S]}{[M]}$$

醋酸乙烯酯在 60°C 以偶氮二异丁腈为引发剂进行本体聚合, $C_I=0$, $C_S=0$,

$$\therefore \frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_k} + C_M, (\bar{X}_n)_k = \frac{v}{\frac{1}{2}C + D}$$

$$v = \frac{K_p}{2(fk_d k_t)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{\frac{1}{2}}} = \frac{3700 \times 10.86}{2 \times (1 \times 1.16 \times 10^{-5} \times 7.4 \times 10^7)^{\frac{1}{2}} \times (0.026 \times 10^{-3})^{\frac{1}{2}}}$$

$$v = 1.345 \times 10^5$$

$$(\bar{X}_n)_k = \frac{v}{\frac{1}{2}C + D} = 1.415 \times 10^5$$

$$X_n = 5048$$

四、

1) 保证官能团的等当量 (羧基和氨基数目相等), 尼龙-66 盐易于纯化;

2) 封闭体系, $X_n = 1 + \sqrt{K} = 21.785$

$$3)、X_n = \sqrt{\frac{K}{pn_w}} \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}} = \sqrt{\frac{432}{7.2 \times 10^{-3}}} = 245, X_n = \frac{1}{1-p} = 245, p = 0.996$$

$$4)、X_n = \sqrt{\frac{K}{pn_w}} \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}} = \sqrt{\frac{432}{n_w}} = 220, n_w = 0.0108 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5)、尼龙-66 盐结构为 $^+H_3N(CH_2)_6NH_3^{+}OOC(CH_2)_4COO^-$, 平均分子量为 226

$$\overline{X}_n = \frac{12300}{226} \times 2 = 108.8$$

$$\text{假设二元胺反应程度为 } p=1, \text{ 则 } \overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+r}{1-r} = 108.8, r = 0.982$$

$$\text{假设尼龙-66 盐为 } 1 \text{ mol, 醋酸为 } x \text{ mol, 则 } r = \frac{N_a}{N_b+2x} = \frac{1}{1+2x} = 0.982$$

$$x = 0.0092$$

尼龙-66 盐和醋酸的质量比为 262: $(0.0092 \times 60) = 262: 0.552$

6) 假设 $-NH_2$ 的物质的量为 $N_a=1$, $COOH$ 为 N_b , 尼龙-66 盐酸值为:

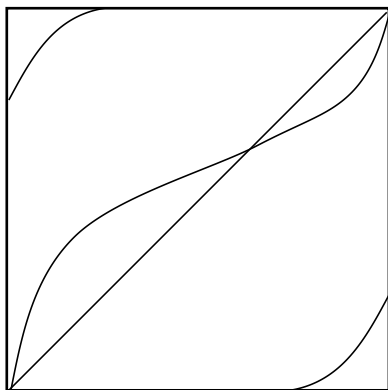
$$\frac{(N_b - N_a) \times M_{KOH}}{M_{66} \times N_a / 2} = \frac{(N_b - 1) \times 56}{262 \times 1/2} = 4.3 \times 10^{-3}$$

$$N_b = 1.01, r = \frac{N_a}{N_b} = \frac{1}{1.01} = 0.99$$

$$p=1, \text{ 产物平均分子量 } \overline{X}_n = \frac{1+r}{1-r} = \frac{1+0.99}{1-0.99} = 199$$

五

1) 1、阳离子聚合;、自由基聚合; 3、阴离子聚合



2)

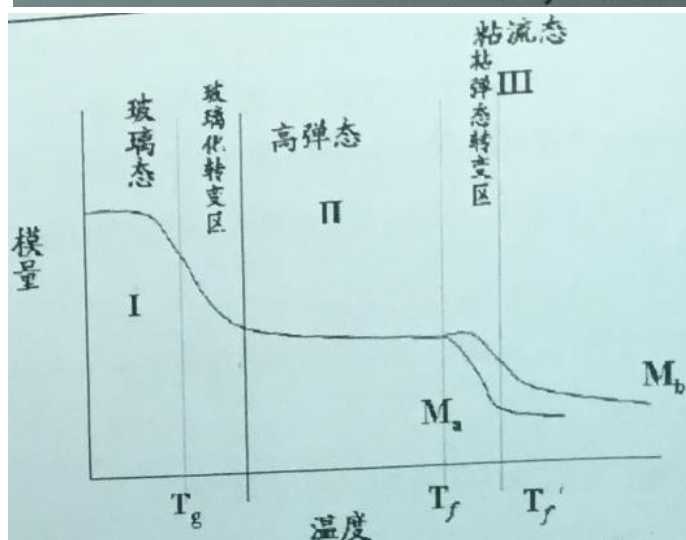
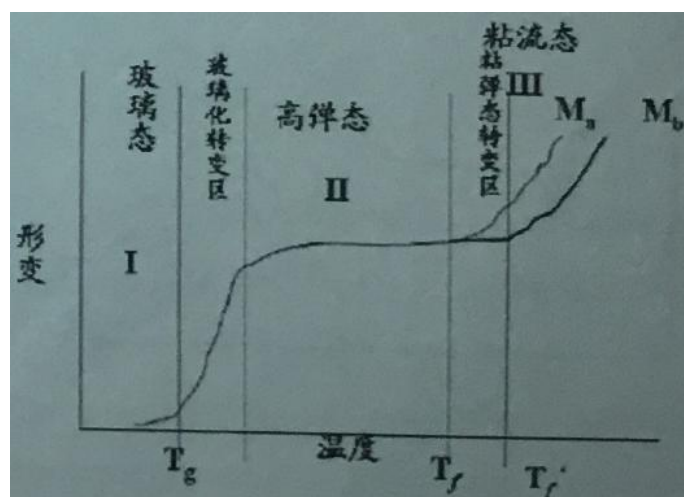
3)1-阳离子聚合, *MMA* 取代基的净电子效应为吸电子, 故不宜阳离子聚合。

2-自由基聚合, *St-MMA* 均可进行自由基聚合, 属于非理想恒比共聚。

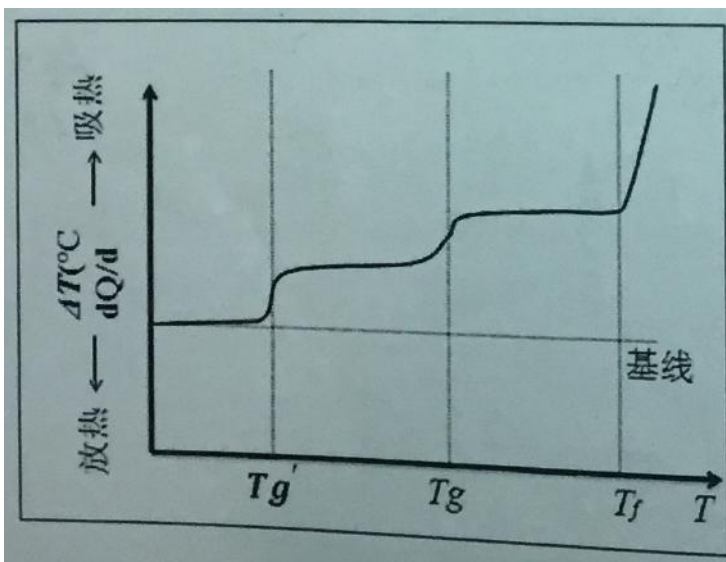
3-阴离子聚合, *MMA* 的活性远大于 *St*

高物

一、两个不同分子量的非晶高聚物的形变-温度和模量-温度曲线图 (试样 $M_b > M_a$)



二



FOX 公式: $\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}} = \frac{0.9}{400} + \frac{0.1}{233}$

$$T_g = 237.25K$$

$$\frac{1}{T_g'} = \frac{\omega_1'}{T_{g1}'} + \frac{\omega_2'}{T_{g2}'} = \frac{0.28}{400} + \frac{0.72}{233}$$

$$T_g' = 263.84K$$

三、

聚合物的屈服强度（Y 点强度）

聚合物的杨氏模量（OA 段斜率）

聚合物的断链强度（B 点强度）

聚合物的断裂伸长率（B 点伸长率）

聚合物的断裂韧性（曲线下面积）

四、

1) 聚二甲基硅氧烷<顺式聚 1,4-丁二烯, 聚二甲基硅氧烷主链为硅氧链。

2) 聚己二酸乙二醇酯<聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯中取代基为苯

环, 空间位阻大, 故 T_g 较高。

3) 聚丙烯>聚 4-甲基 1-戊烯, 聚 4-甲基 1-戊烯碳链较长, 链的柔顺性大, 故 T_g 较低;

4) 聚氯乙烯>聚偏二氯乙烯, 聚偏二氯乙烯中极性取代基为取代基为对称双取代, 偶极矩抵消一部分, 整个分子极性减小, 内旋转位垒降低, 柔性增加, 故 T_g 较低。

五、

$$r_{max} = zb = 33 \times b = 825nm, \quad b = 25nm$$

$$\langle r^2 \rangle_0 = zb^2 = 33 \times 25^2 nm^2 = 20625 nm^2$$

六、

$$b = \frac{zb^2}{zb} = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{r_{max}} = \frac{C_{\infty}nl^2}{nl \sin \frac{\theta}{2}} = \frac{10.2 \times n \times 0.154^2}{n \times 0.154 \times \sin \frac{109.5}{2}} nm = 1.9235nm$$

七、

$$\gamma(t) = \gamma(\infty) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

$$\gamma(t) = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{2l_0 - l_0}{l_0} = 1, \quad \gamma(\infty) = \frac{\sigma}{G} = \frac{17 \times 10^8}{6.894 \times 10^8} = 2.466$$

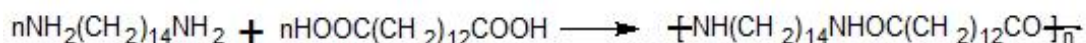
$$\tau = \frac{\eta}{G} = \frac{3.45 \times 10^9}{6.894 \times 10^8} s = 5.004s$$

$$1 = 2.466 \left(1 - e^{-\frac{t}{5.004}} \right) , \quad t = 2.6s$$

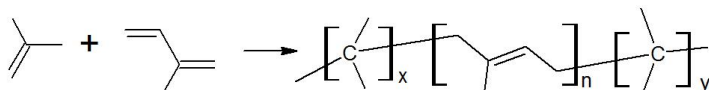
北京化工大学 2017 年硕士研究生复试试题答案

一、

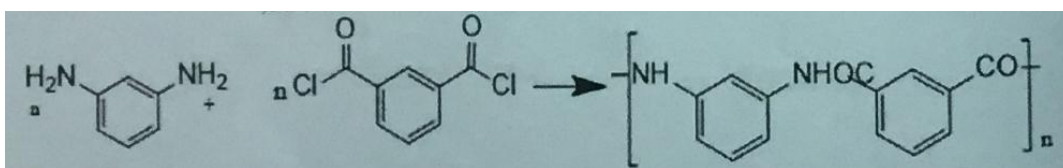
尼龙 1414:



丁基橡胶: 阳离子聚合



Nomex:



二、ROH 的作用依次为沉淀剂（絮凝剂）、溶剂、终止剂、引发剂

- 1)、体系 1 中的 BPO 为引发剂, 乙酸乙酯为溶剂, 为自由基溶液聚合, ROH 是沉淀剂。
- 2) 体系 2 中 AIBN 为引发剂, ROH 是溶剂, 为自由基溶液聚合, ROH 为终止剂。
- 3) 体系 4 中 BF_3 为引发剂, CH_3Cl 为溶剂, 为阳离子溶液聚合, ROH 是共引发剂。

三、

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_k} + C_M + C_I \cdot \frac{[I]}{[M]} + C_S \cdot \frac{[S]}{[M]}$$

醋酸乙烯酯在 60°C 以偶氮二异丁腈为引发剂进行本体聚合, $C_I=0$, $C_S=0$,

$$\therefore \frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_k} + C_M, (\bar{X}_n)_k = \frac{v}{\frac{1}{2}C + D}$$

$$v = \frac{K_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}} = \frac{3700 \times 10.86}{2 \times (1 \times 1.16 \times 10^{-5} \times 7.4 \times 10^7)^{1/2} \times (0.026 \times 10^{-3})^{1/2}}$$

$$v = 1.345 \times 10^5$$

$$(\bar{X}_n)_k = \frac{v}{\frac{1}{2}C + D} = 1.415 \times 10^5$$

$$X_n = 5048$$

四、

- 1) 保证官能团的等当量 (羧基和氨基数目相等), 尼龙-66 盐易于纯化;
- 2) 封闭体系, $X_n = 1 + \sqrt{K} = 21.785$

$$3)、X_n = \sqrt{\frac{K}{pn_w}} \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}} = \sqrt{\frac{432}{7.2 \times 10^{-3}}} = 245, X_n = \frac{1}{1-p} = 245, p = 0.996$$

$$4)、X_n = \sqrt{\frac{K}{pn_w}} \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}} = \sqrt{\frac{432}{n_w}} = 220, n_w = 0.0108 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5)、尼龙-66 盐结构为 $^+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3^+ \cdot \text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-$ ，平均分子量为 226

$$\overline{X}_n = \frac{12300}{226} \times 2 = 108.8$$

$$\text{假设二元胺反应程度为 } p=1, \text{ 则 } \overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+r}{1-r} = 108.8, r = 0.982$$

$$\text{假设尼龙-66 盐为 } 1 \text{ mol, 醋酸为 } x \text{ mol, 则 } r = \frac{N_a}{N_b+2x} = \frac{1}{1+2x} = 0.982$$

$$x = 0.0092$$

尼龙-66 盐和醋酸的质量比为 262: (0.0092×60) = 262: 0.552

6) 假设 $-\text{NH}_2$ 的物质的量为 $N_a=1$ ， COOH 为 N_b ，尼龙-66 盐酸值为:

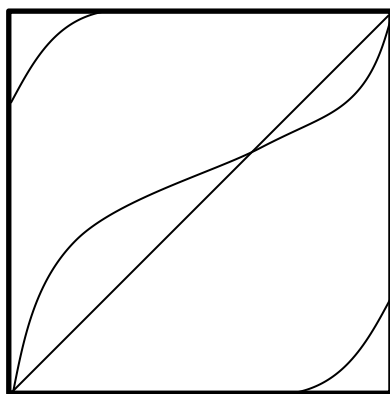
$$\frac{(N_b - N_a) \times M_{\text{KOH}}}{M_{66} \times N_a/2} = \frac{(N_b - 1) \times 56}{262 \times 1/2} = 4.3 \times 10^{-3}$$

$$N_b = 1.01, r = \frac{N_a}{N_b} = \frac{1}{1.01} = 0.99$$

$$p=1, \text{ 产物平均分子量 } \overline{X}_n = \frac{1+r}{1-r} = \frac{1+0.99}{1-0.99} = 199$$

五

1) 1、阳离子聚合;、自由基聚合; 3、阴离子聚合



2)

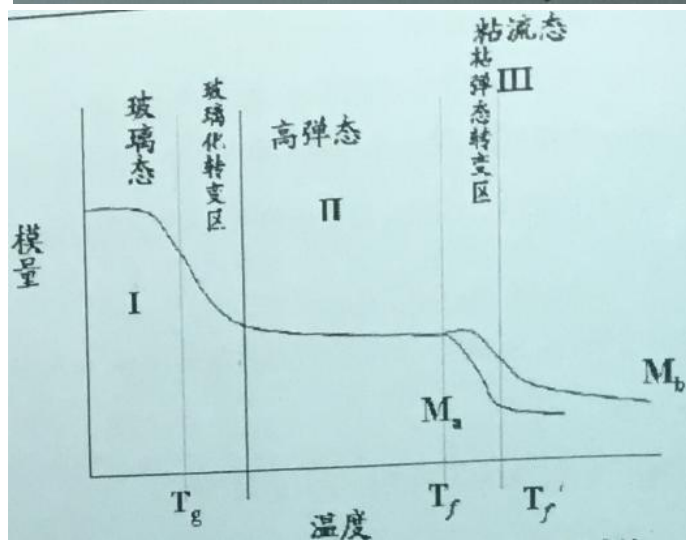
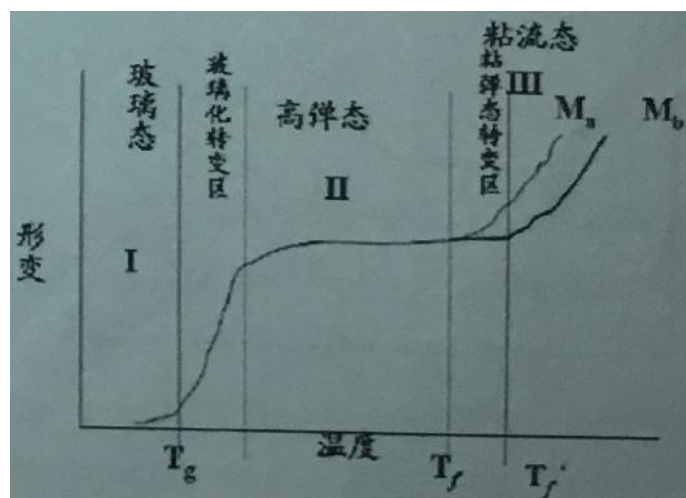
3) 1-阳离子聚合，MMA 取代基的净电子效应为吸电子，故不宜阳离子聚合。

2-自由基聚合，St-MMA 均可进行自由基聚合，属于非理想恒比共聚。

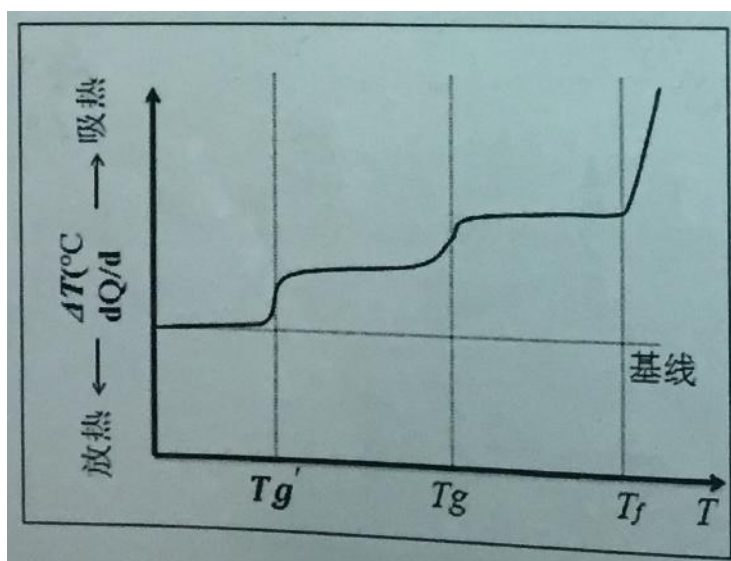
3-阴离子聚合，MMA 的活性远大于 St

高物

一、两个不同分子量的非晶高聚物的形变-温度和模量-温度曲线图（试样 $M_b > M_a$ ）



二



FOX 公式: $\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}} = \frac{0.9}{400} + \frac{0.1}{233}$

$$T_g = 237.25K$$

$$\frac{1}{T_g'} = \frac{\omega_1'}{T_{g1}'} + \frac{\omega_2'}{T_{g2}'} = \frac{0.28}{400} + \frac{0.72}{233}$$

$$T_g' = 263.84K$$

三、

聚合物的屈服强度（Y 点强度）

聚合物的杨氏模量（OA 段斜率）

聚合物的断链强度（B 点强度）

聚合物的断裂伸长率（B 点伸长率）

聚合物的断裂韧性（曲线下面积）

四、

1) 聚二甲基硅氧烷<顺式聚 1,4-丁二烯, 聚二甲基硅氧烷主链为硅氧链。

2) 聚己二酸乙二醇酯<聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯中取代基为苯环, 空间位阻大, 故 T_g 较高。

3) 聚丙烯>聚 4-甲基 1-戊烯, 聚 4-甲基 1-戊烯碳链较长, 链的柔顺性大, 故 T_g 较低;

4) 聚氯乙烯>聚偏二氯乙烯, 聚偏二氯乙烯中极性取代基为取代基为对称双取代, 偶极矩抵消一部分, 整个分子极性减小, 内旋转位垒降低, 柔性增加, 故 T_g 较低。

五、

$$r_{\max} = zb = 33 \times b = 825 \text{ nm}, \quad b = 25 \text{ nm}$$

$$\langle r^2 \rangle_0 = zb^2 = 33 \times 25^2 \text{ nm}^2 = 20625 \text{ nm}^2$$

六、

$$b = \frac{zb^2}{zb} = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{r_{\max}} = \frac{C_{\infty}nl^2}{nl \sin \frac{\theta}{2}} = \frac{10.2 \times n \times 0.154^2}{n \times 0.154 \times \sin \frac{109.5}{2}} \text{ nm} = 1.9235 \text{ nm}$$

七、

$$\gamma(t) = \gamma(\infty) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

$$\gamma(t) = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{2l_0 - l_0}{l_0} = 1, \quad \gamma(\infty) = \frac{\sigma}{G} = \frac{17 \times 10^8}{6.894 \times 10^8} = 2.466$$

$$\tau = \frac{\eta}{G} = \frac{3.45 \times 10^9}{6.894 \times 10^8} \text{ s} = 5.004 \text{ s}$$

$$1 = 2.466 \left(1 - e^{-\frac{t}{5.004}} \right) , \quad t = 2.6\text{s}$$

