

**2016 年研究生入学考试专业课资料**

**Graduate Entrance Examination**

**四川大学**

**高分子物理题库**

**GEE 考试专业课内部复习材料**

**学府考研高端辅导专业定制**

## 第一章 习题

1. 名词解释：单体、结构单元、重复单元、聚合物、聚合度
2. 写出聚氯乙烯、聚苯乙烯、涤纶、尼龙-66、聚丁二烯和天然橡胶的分子式。
3. 写出下列单体的聚合反应式以及单体和聚合物的名称。
  - a.  $\text{CH}_2=\text{CHF}$
  - b.  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
  - c.  $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$
  - d.  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2+\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
4. 写出聚合物名称，单体名称和聚合反应式，指明属于加聚还是缩聚，连锁聚合还是逐步聚合？
  - a. 
$$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C}(\text{CH}_3)\text{---} \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \text{---}_n$$
  - b.  $\text{---NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO---}_n$
  - c.  $\text{---NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO---}_n$
  - d.  $\text{---CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{---}_n$
5. 写出下列聚合物的单体分子式和合成反应式：聚丙烯晴，天然橡胶，丁苯橡胶，聚甲醛，聚苯醚。聚四氟乙烯，聚二甲基硅氧烷，聚氨酯。
6. 求下列混合物的数均聚合度、质均聚合度和分子量分布指数。
  - A. 组分 1：质量分数=0.5，分子量= $1 \times 10^4$
  - B. 组分 2：质量分数=0.4，分子量= $1 \times 10^5$
  - C. 组分 3：质量分数=0.1，分子量= $1 \times 10^6$
7. 举例说明和区别线型结构，热塑性和热固性聚合物，无定型和结晶聚合物。
8. 举例说明橡胶、纤维、塑料间结构性能的主要差别和联系。
9. 为什么说大分子微结构、平均分子量、热转变温度是表征聚合物的重要指标？

## 第二章 习题

1. 下列烯类单体适于何种机理聚合：自由基聚合，阳离子聚合或阴离子聚合？并说明理由。



2. 判断下列烯类单体能否进行自由基聚合，并说明理由。



3. 以偶氮二异丁腈为引发剂，写出氯乙烯聚合历程中各基元反应式。

4. 自由基聚合时，转化率和分子量随时间的变化有何特征？与机理有何关系？

5. 写出下列常用引发剂的分子式和分解反应式：偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化二苯甲酰、过氧化二碳酸二乙基己酯、异丙苯过氧化氢、过硫酸钾-亚硫酸盐体系、过氧化氢-亚铁盐体系。其中哪些属于水溶性？使用场所有何不同？

6. 于 60℃ 以下用碘量法测定过氧化二碳酸二环己酯 DCPD 的分解速率，数据如下：

时间 t/h	0	0.2	0.7	1.2	1.7
DCPD 浓度 /mol.L <sup>-1</sup>	0.07	0.06	0.04	0.03	0.02
	54	60	84	34	88

求分解速率常数  $k_d$  (s<sup>-1</sup>) 和半衰期  $t_{1/2}$  (h)。

7. 引发剂半衰期与温度常写成下列关系式

$$\lg t_{1/2} = \frac{A}{T} - B$$

式中常数 A、B 与频率因子、活化能有什么关系？资料中经常介绍半衰期为 10h 和 1h 的分解温度，这有什么方便之处？过氧化二碳酸二异丙酯的半衰期分别为 45℃ 和 61℃，试求 A、B 两常数。

8. 解释引发剂效率，诱导分解和笼蔽效应，试举例说明。

9. 光直接引发和光敏间接引发有何不同？

10. 推导自由基聚合动力学方程时，作了哪些基本假定？聚合速率与引发剂

浓度平方根成正比,是哪一机理造成的。这一结论的局限性怎样?如果热聚合时属于叁分子引发,试推导聚合速率方程。

11. 对于双基终止的自由基聚合,每一大分子含有 1.30 个引发剂残基。假定无链转反应,试计算歧化和偶合终止的相对量。

12. 单体溶液浓度  $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 过氧类引发剂浓度为  $4.0 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在  $60^\circ\text{C}$  下加热聚合。如引发剂半衰期 44h, 引发剂效率  $f=0.80$ ,  $k_p=145\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_t=7.0 \times 10^7\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 欲达到 50% 转化率, 需多长时间?

13. 以过氧化二苯甲酰作引发剂, 在  $60^\circ\text{C}$  进行苯乙烯聚合动力学研究, 数据如下:

(1)  $60^\circ\text{C}$  苯乙烯的密度为  $0.887\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

(2) 引发剂用量为单体重量的 0.109%;

(3)  $R_p=0.255 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

(4) 聚合度=2460;

(5)  $f=0.80$ ;

(6) 自由基寿命  $\tau=0.82\text{s}$ ;

试求  $k_d$ ,  $k_p$ ,  $k_t$ , 建立 3 个常数的数量级概念。比较  $[M]$  和  $[M^*]$  的大小, 比较  $R_i$ ,  $R_p$ ,  $R_t$  的大小。

14. 用过氧化二苯甲酰作引发剂, 苯乙烯聚合时各基元反应活化能为  $E_d=125.6$ ,  $E_p=32.6$ ,  $E_t=10\text{kJ/mol}$ , 试比较从  $50^\circ\text{C}$  增至  $60^\circ\text{C}$  以及从  $80^\circ\text{C}$  增至  $90^\circ\text{C}$ , 总反应速率常数和聚合度变化的情况怎样? 光引发时情况又如何?

15. 动力学链长的定义, 与平均聚合度的关系? 链转移反应对之有何影响?

16. 氯乙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯聚合时, 都存在自动加速现象, 三者有何异同? 氯乙烯悬浮聚合时, 选用半衰期适当(如 2h)的引发剂, 基本上接近匀速反应, 解释其原因。这三种单体聚合的终止方式有何不同?

17. 什么叫链转移反应? 有几种形式? 对聚合速率和分子量有何影响? 什么叫链转移常数? 与链转移速率常数的关系?

18. 以过氧化二特丁基作引发剂, 在  $60^\circ\text{C}$  下研究苯乙烯聚合。苯乙烯溶液浓度 ( $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 过氧化物 ( $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 引发和聚合的初速分别为  $4.0 \times 10^{-11}$  和  $1.5 \times 10^{-7}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。试计算 ( $f k_d$ ), 初期聚合度, 初期动力学链长。计算时采用下列数据和条件:

$C_M=8.0 \times 10^{-5}$ ,  $C_I=3.2 \times 10^{-4}$ ,  $C_S=2.3 \times 10^{-6}$ ,  $60^\circ\text{C}$  下苯乙烯密度为  $0.887\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ,  $60^\circ\text{C}$  下苯的密度为  $0.839\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ , 设苯乙烯-苯体系为理想溶液。

19. 按上题制得的聚苯乙烯分子量很高, 常加入正丁硫醇 ( $C_S=21$ ) 调节, 问加多少才能制得 8.5 万的聚苯乙烯?

20. 聚氯乙烯的分子量为什么与引发剂浓度基本上无关而仅决定于温度?



氯乙烯单体链转移常数  $C_M$  与温度的关系如下:  $C_M = 12.5 \exp(30.5/RT)$ , 试求 40℃、50℃、55℃、60℃ 下的聚氯乙烯平均聚合度。

21. 用过氧化二苯甲酰作引发剂, 苯乙烯在 60℃ 进行本体聚合, 试计算引发、向引发剂转移、向单体转移三部分在聚合度倒数中各占多少百分比? 对聚合度各有什么影响? 计算时选用下列数据:

$$[I] = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad f = 0.8$$

$$k_d = 2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \quad k_p = 176 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_t = 3.6 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \rho(60^\circ\text{C}) = 0.887 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$C_I = 0.05 \quad C_M = 0.85 \times 10^{-4}$$

22. 自由基聚合遵循下式规律  $R_p = k_p (fk_d[I]/k_t)^{1/2}[M]$ , 在某一引发剂起始浓度单体浓度和反应时间下的转化率如下。

实验	T/℃	[M]/mol · L <sup>-1</sup>	[I] × 10 <sup>3</sup> /mol · L <sup>-1</sup>	聚合时间/min	转化率/%
1	60	1.00	2.5	500	50
2	80	0.50	1.0	700	75
3	60	0.80	1.0	600	40
4	60	0.25	10.0	?	50

试计算实验 4 达到 50% 转化率的时间, 计算总活化能。

23. 诱导期产生的原因? 与阻聚剂的关系怎样? 试从阻聚常数来比较硝基苯、苯醌、DPPH、FeCl<sub>3</sub>、氧的阻聚效果。

### 第三章 习题

1. 无规、交替、嵌段、接枝共聚物的结构有何差异？在这些共聚物名称中，对前后单体的位置有何规定？

2. 用动力学方法来推导二元共聚物组成微分方程式。

3. 当  $r_1 = r_2 = 1$ ;  $r_1 = r_2 = 0$ ;  $r_1 > 0, r_2 = 0$ ;  $r_1 r_2 = 1$  等特殊情况下,  $d[M_1]/d[M_2] = f([M_1]/[M_2])$ ,  $F_1 = f(f_1)$  的函数关系如何？

4. 示意画出下列各对竞聚率的共聚物组成曲线，并说明其特征。 $f_1=0.5$  时，低转化率阶段的  $F_2$  约多少？

情况	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$r_1$	0.1	0.1	0.1	0.5	0.2	0.8	0.2	0.2	0.2
$r_2$	0.1	1	10	0.5	0.2	0.8	0.8	5	10

5. 两单体的竞聚率  $r_1=2.0$ ,  $r_2=0.5$ , 如  $f_1^0 = 0.5$ , 转化率  $C=50\%$ , 试求共聚物的平均组成。

6. 分子量为 72 和 53 的两种单体进行共聚，实验数据如下：

单体中 $M_1/\%$ (质量)	共聚物中 $M_1/\%$ (质量)	单体中 $M_1/\%$ (质量)	共聚物中 $M_1/\%$ (质量)
20	25.5	60	69.5
25	30.5	70	78.6
50	59.3	80	86.4

试用斜截法，求竞聚率  $r_1, r_2$ 。

7. 讨论温度、压力、溶剂对自由基共聚竞聚率的影响。

8. 根据表中  $Q, e$  数据，试计算苯乙烯-丁二烯和苯乙烯-甲基丙酸甲酯的竞聚率，并与表中竞聚率数据比较。

9. 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、苯乙烯、马来酸酐、醋酸乙烯酯、丙烯腈等单体与丁二烯共聚，试以交替倾向的次序排列，说明原因。

10. 比较苯乙烯本体聚合和悬浮聚合的特征，比较氯乙烯本体聚合和悬浮聚合的特征，比较苯乙烯和氯乙烯悬浮聚合的特征。

11. 简述乳液聚合中单体、乳化剂和引发剂的所在场所。引发、增长和终止的场所和特征，胶束、乳胶粒、单体液滴和速率的变化规律。

12. 经典乳液聚合配方如下：苯乙烯 100g，水 200g，过硫酸钾 0.3g，硬脂酸钠 5g。试计算：

a. 溶于水中的苯乙烯分子数（个/ml），（20℃溶解度=0.02g/100g 水，阿佛伽

得罗数  $N_A=6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ )

b. 单体液滴数 (个/ml), 条件: 液滴直径 1000nm, 苯乙烯溶解和增溶量共 2g, 苯乙烯密度为  $0.9 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

c. 溶于水中的钠皂分子数 (个/ml)。条件: 硬脂酸钠的 CMC 为  $0.13 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 分子量 306.5。

d. 水中胶束数 (个/ml)。条件: 每个胶束由 100 个肥皂分子组成。

e. 水中过硫酸钾分子数 (个/ml)。条件: 分子量=270。

g. 初级自由基形成速率  $\rho$  (分子/ml  $\cdot$  s)。条件:  $50^\circ\text{C} k_d=9.5 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ 。

f. 乳胶粒数 (个/ml)。条件: 粒径 100nm, 无单体液滴。苯乙烯相对密度 0.9, 聚苯乙烯相对密度 1.05, 转化率 50%

13. 计算苯乙烯乳液聚合速率和聚合度。  $60^\circ\text{C} k_p=176 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $[\text{M}]=5.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $N=3.2 \times 10^{14}/\text{ml}$ ,  $\rho=1.1 \times 10^{12} \text{个}/(\text{ml} \cdot \text{s})$

14. 定量比较苯乙烯在  $60^\circ\text{C}$  下本体聚合和乳液聚合的速率和聚合度。乳胶粒数  $=1.0 \times 10^{15}/\text{ml}$ ,  $[\text{M}]=5.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\rho=5.0 \times 10^{12} \text{个}/(\text{ml} \cdot \text{s})$ 。两个体系的速率常数相同:  $k_p=176 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_t=3.6 \times 10^7 \text{L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

15. 在  $60^\circ\text{C}$  下乳液聚合制备聚丙烯酸酯类胶乳, 配方如下, 聚合时间 8h, 转化率 100%。下列各组分变动时, 第二阶段的聚合速率有何变化?

a. 用 6 分十二烷基硫酸钠

b. 用 2 份过硫酸钾

c. 用 6 份十二烷基硫酸钠和 2 份过硫酸钾

d. 添加 0.1 份十二硫醇 (链转移剂)

丙烯酸乙酯+共单体	100	丙烯酸乙酯+共单体	100
水	133	十二烷基硫酸钠	3
过硫酸钾	1	焦磷酸钠(pH 缓冲剂)	0.7

#### 第四章 习题

1. 下列单体选用哪一引发剂才能聚合, 指出聚合机理类型, 并写出引发反应式。

单体 引发体系



2. 在离子聚合反应中, 活性中心离子和反离子之间的结合有几种形式? 其存在形式受哪些因素影响? 不同形式对单体的聚合能力有何影响?

3. 进行阴、阳离子聚合时, 分别叙述控制聚合速率和聚合物分子量的主要方法。离子型聚合中有无自动加速现象? 离子型聚合物的主要微观构型是头尾还是头头连接? 聚合温度对立构规整性有何影响?

4. 异丁烯阳离子聚合时, 以向单体链转移为主要终止方式, 聚合物末端为不饱和端基。现在 4.0g 聚异丁烯恰好使 6.0ml 的  $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溴-四氯化碳溶液褪色, 试计算聚合物的数均分子量。

5. 在  $-35^\circ\text{C}$  下, 以  $\text{TiCl}_4$  为引发剂,  $\text{H}_2\text{O}$  为共引发剂, 异丁烯进行低温聚合, 单体浓度对平均聚合度影响有下列数据。

$$C[\text{C}_4\text{H}_8] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad 0.6670.3330.1450.059$$

$$\text{DP} \quad 6940 \quad 41302860 \quad 1030$$

根据上述数据, 计算速率常数比  $k_t/k_p$ ,  $k_t/k_p$ 。

6. 在四氢呋喃中用  $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$  引发异丁烯聚合。发现聚合速率  $R_p \propto [\text{SnCl}_4][\text{H}_2\text{O}][\text{异丁烯}]^2$ 。起始生成的聚合物数均分子量为 20000。1.00g 聚合物含  $3.0 \times 10^{-1}\text{mol}$  OH 基但不含氯。写出引发、增长、终止反应式。推导聚合速率和聚合度的表达式。指出推导过程中用了何种假定。什么情况下聚合速率对水或  $\text{SnCl}_4$  呈零级关系, 对单体为一级反应?



7. 异丁烯阳离子聚合时的单体浓度为  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 链转移剂浓度分别为  $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 所得聚合物的聚合度依次是 25.34, 16.11, 11.70, 9.20。向单体和向链转移剂的转移是主要终止方式, 试用作图法求转移常数  $C_M$  和  $C_S$ 。

8. 将苯乙烯加到萘钠的四氢呋喃液中, 苯乙烯和萘钠的浓度分别为  $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $1 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在  $25^\circ\text{C}$  下聚合 5s, 测得苯乙烯的浓度为  $1.73 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试计算:

a 增长速率常数; b 引发速率; c、 $10_s$  的聚合速率; d、 $10_s$  的数均聚合度

9. 将  $1.0 \times 10^{-3}\text{mol}$  萘钠溶于四氢呋喃中, 然后迅速加入  $2.0\text{mol}$  苯乙烯, 溶液的总体积为  $1\text{L}$ 。假如单体立即混合均匀, 发现  $2000\text{s}$  内已有一半单体聚合。计算聚合  $2000\text{s}$  和  $4000\text{s}$  时的聚合度。

10. 在搅拌下依次向装有四氢呋喃的反应器中加入  $0.2\text{mol}$   $n\text{-BuLi}$  和  $20\text{kg}$  苯乙烯。当单体聚合一半时, 再加入  $1.8\text{g}$  水, 然后继续反应。假如用水终止的和以后继续增长的聚苯乙烯的分子量分布指数均是 1, 试计算:

a、由水终止的聚合物的数均分子量;

b、单体全部聚合后体系中全部聚合物的分子量分布;

c、水终止完成以后所得聚合物的分子量分布指数。

11. 甲基丙烯酸甲酯分别在苯、四氢呋喃、硝基苯中用萘钠引发聚合。试问在哪一种溶剂中的聚合速率最大? 为什么?

12. 指出下列化合物可进行哪一类机理聚合?

四氢呋喃 2-甲基四氢呋喃 二氧六环 三氧六环 丁内酯 环氧乙烷

13. 制备聚甲醛, 如何选择单体、引发剂和聚合方法? 怎样才能制得稳定得聚甲醛?

## 第五章 习题

1. 写出并描述下列缩聚反应所形成的聚酯结构, b-d 聚酯结构与反应物配比有无关系?



2. 下列多对单体进行线型缩聚: 己二酸和己二醇, 己二酸和己二胺, 己二醇和对苯二甲酸, 乙二醇和对苯二甲酸, 己二胺和对苯二甲酸, 简明点出并比较缩聚物的性能特征。

3. 羟基酸  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$  进行线型缩聚, 测得产物的重均分子量为  $18,400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试计算

a. 羧基已经酯化的百分比    b. 数均聚合度    c. 结构单元数  $\overline{X}_n$

4. 等摩尔己二胺和己二酸进行缩聚, 试求反应程度  $p$  为 0.50, 0.80, 0.90, 0.95, 0.98, 0.99, 0.995 时的  $\overline{X}_n$ 。作两者关系图。

5. 通过碱滴定法和红外光谱法, 同时测得 21.3g 聚己二酰己二胺试样中含  $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$  羧基。根据这一数据, 计算的数均分子量为 8520。计算时须作什么假定? 如何通过实验来确定假定的可靠性? 如该假定不可靠, 怎样由实验来测定正确的值?

6. 等摩尔二元醇和二元酸经外加酸催化缩聚, 试证明从开始到  $p=0.98$  所需的时间与  $p$  从 0.98 和 0.99 的时间相近。计算自催化和外加酸催化聚酯化反应时不同反应程度  $p$  下  $\overline{X}_n$ 、 $[\text{C}]/[\text{C}]_0$  与时间  $t$  值的关系, 用列表作图来说明!

7. 由 1mol 丁二醇和 1mol 己二酸合成  $M_n=5000$  的聚酯,

a. 两基团数完全相等, 忽略端基对  $M_n$  的影响, 求终止缩聚的反应程度  $p$ 。

b. 在缩聚过程中, 如果有 0.5mol% 丁二醇脱水成乙烯而损失, 求到达同一反应程度时的  $M_n$ 。

c. 如何补偿丁二醇脱水损失, 才能获得同一  $M_n$  的缩聚物?

d. 假定原始混合物中羧基的总浓度为 2mol, 其中 1.0% 为醋酸, 无其他因素影响两基团数比, 求获得同一数均聚合度所需的反应程度  $p$ 。

8. 等摩尔二元醇和二元酸缩聚, 另加醋酸 1.5%,  $p=0.995$  或  $0.999$  时, 聚酯的聚合度是多少? (醋酸浓度以二元酸计)。

9. 由己二胺和己二酸合成聚酰胺, 反应程度  $p=0.995$ , 分子量约 15000, 试计算原料比。产物端基是什么?

10. 尼龙 1010 是根据 1010 盐中过量的癸二酸来控制分子量, 如果要求分子量为 20000, 问 1010 盐的酸值应该是多少? (以  $\text{mgKOH/g}$  计)

11. 己内酰胺在封管内进行开环聚合。按  $1\text{mol}$  己内酰胺计, 加有  $0.0205\text{mol}$  水, 醋酸  $0.0205\text{mol}$ , 测得产物的端羧基  $19.8\text{mmol}$ , 端氨基  $2.3\text{mmol}$ 。从端基数据, 计算数均分子量。

12. 等摩尔己二胺和己二酸缩聚,  $p=0.99$  和  $0.995$ , 试画出数量分布曲线和质量分布曲线, 并计算数均聚合度和重均聚合度, 比较两者分子量分布的宽度。

13. 用乙二胺或二乙撑三胺使  $1000\text{g}$  环氧树脂(环氧值  $0.2$ )固化, 固化剂按化学计量计算, 再多加  $10\%$ , 问两种固化剂用量分别应为多少?

14. 苯酚和甲醛采用碱催化和酸催化预缩聚, 问原料配比, 预聚物结构、缩聚时温度条件、固化方法等哪些不同?

15. 不饱和聚酯的原料为乙二醇、马来酸酐和邻苯二甲酸酐, 问三者比例的调整原则? 用苯乙烯固化的原理? 室温固化的引发体系?

16. 邻苯二甲酸酐和甘油或季戊四醇缩聚, 两种基团数相等产, 试求:

a. 平均官能度    b. 按 Carothers 法求凝胶点    c. 按统计法求凝胶点

17.  $\text{AA}$ ,  $\text{BB}$ ,  $\text{A}_3$  混合体系进行缩聚,  $N_{\text{A}}^0=N_{\text{B}}^0=3.0$ ,  $\text{A}_3$  中  $\text{A}$  基团数占混合物中  $\text{A}$  总数( $\rho$ )的  $10\%$ , 试求  $p=0.970$  时的  $\overline{X}_n$  以及  $\overline{X}_n=200$  时的  $p$ 。

## 第六章 习题

1. 聚合物的化学变化有哪几种基本类型?聚合物的化学变化有何特点?
2. 解释:几率效应、邻近基团效应、接枝效率、取代度、老化?..
3. 写出从醋酸乙烯酯到维尼纶纤维的各化学反应。纤维用和悬浮聚合分散剂用的聚乙烯醇有何差别?
4. 写出羧甲基纤维素、羟乙基纤维素的合成反应式。如纤维素分子中每 5 个羟基有 2 个发生化学反应,取代度是多少?
5. 写出聚丙烯酰胺的水解反应和聚丙烯酰胺在甲醛作用下的交联反应。
6. 取 1.5g 聚丙烯酰胺溶于 100ml 水中,在碱性条件下水解,然后取出 10ml 用 0.10M 的 HCl 溶液滴定,用去 HCl 溶液 4.5ml,求水解度。
7. 写出强酸型聚苯乙烯离子交换树脂的合成和交换反应的反应式,并简述原理。
8. 聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯四种通用聚合物热解的特点和差异?
9. 抗氧剂的作用机理?举例说明!
10. 光屏蔽剂、紫外光吸收剂、淬灭剂对光稳定作用的机理和区别?
11. 比较聚乙烯、聚氯乙烯、涤纶、聚丁二烯的耐老化性能!



## 第七章 习题

1. 高分子的结构有几个层次, 各结构层次分别包含哪些内容?
2. 试由分子结构分析高聚物的许多物理性能与低分子物质不同的主要原因。
3. 什么叫做高分子的构型? 试讨论线型聚异戊二烯可能有哪些不同的构型。
4. 什么叫构型? 什么叫构象? 不同构型的聚合物能否通过单键的旋转成为相同构型的聚合物, 为什么?
5. 什么叫势垒? 画出  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$  分子中甲基旋转的位能曲线。
6. 影响高分子链柔性的因素有哪些? 怎样影响?
7. 比较主链  $\begin{array}{ccccccc} | & | & | & | & | & | & | \\ \sim & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & \sim \\ | & | & | & | & | & | & | \end{array}$ 、 $\sim\text{Si-O-Si-O-Si-O}\sim$  的柔性, 解释柔性大小的原因。

## 第八章 习题

1. 何为末端距、平均末端距、均方末端距、均方根末端距？
2. 计算均方末端距用了哪几个假设？
3. 已知高分子主链中的键中的键角大于  $90^\circ$ ，定性地讨论自由旋转链的均方末端距与键角的关系。
4. 聚乙烯的聚合度为 2000，键角取  $109.5^\circ$ ，求伸直链的长度；如果每个链段包含 8.6 个结构单元，求均方末端距  $h^2$ 。
5. 何为内聚能、内聚能密度、溶度参数？怎样测定聚合物的溶度参数？
6. 比较尼龙-66、聚氯乙烯、聚乙烯内聚能密度的大小，解释其原因。

## 第九章 习题

1. 聚合物溶解要经过哪两个阶段?结晶聚合物和非结晶聚合物溶解有何区别?何为有限溶胀,何为无限溶胀?在什么情况下有限溶胀?
2. 什么叫溶解?什么叫溶胀?线型高分子和交联高分子溶胀的最后结果有何区别?试从分子运动的观点加以说明。
3. 什么是溶度参数?聚合物的溶度参数怎样测定?根据热力学原理解释非极性聚合物为什么能够溶解在与其溶液参数相近的溶剂中。
4. PMMA 的密度为 1.19, 计算其溶度参数。
5. 根据似晶格模型, 推导高分子溶液的混合熵。
6. 化学位的定义是什么?由理想溶液的混合自由能导出理想溶液中溶剂的化学位变化。
7. 由高分子溶液的混合自由能导出基中溶剂的化学位变化, 并说明在什么条件下高分子溶液中溶剂的化学位变化等于理想溶液中溶剂的化学位变化。
8. 什么叫  $\theta$  温度?假定溶液的温度高于、等于和低于  $\theta$  温度时, 试分别讨论溶液热力学性质以及高分子在溶液中的尺寸变化。
9. Huggins 参数  $x_1$  的物理意义是什么?当聚合物和温度选定以后,  $x_1$  值与溶剂性质有什么关系?当聚合物和溶剂选定以后,  $x_1$  值与温度有什么关系?分子尺寸与温度又有什么关系?
10. 用平衡溶胀法测丁苯橡胶的交联度, 试由下列数据计算该试样中有效链的平均分子量  $\overline{M_c}$ 。所用溶剂为苯。温度是 25°C, 干胶重 0.1273 克, 溶胀体重 2.116 克, 干胶密度为 0.941 克/毫升, 苯的密度为 0.8685 克/毫升,  $x_1=0.398$ 。
11. 什么是凝胶?什么是冻胶?试从化学结构和物理性能两方面加以比较。

## 第十章 习题

1. 用醇酸缩聚法制得的聚酯，每个分子中有一个可分析的羧基，现滴定 1.5 克的聚酯用去 0.1N 的 NaOH 溶液 0.75 毫升，试求聚酯的数均聚合度。

2. 某沸点升高仪采用热敏电阻测定温差  $\Delta T$ ，检流计读数  $\Delta d$  与  $\Delta T$  成正比。用苯做溶剂，三硬脂酸甘油酯 ( $M=892$  克/摩尔) 做标准样品，若浓度为  $1.20 \times 10^{-3}$  克/毫升，测得  $\Delta d$  为 786。今用此仪器和溶剂测聚二甲基硅氧烷的分子量，浓度与  $\Delta d$  的关系如下表：

$C \times 10^3$ (克/毫升)	5.10	7.28	8.83	10.20	11.81
$\Delta d$	311	527	715	873	1109

试计算此试样的分子量。

3. 在 25°C 的  $\theta$  溶剂中，测得浓度为  $7.36 \times 10^{-3}$  克/毫升的聚氯乙烯溶液的渗透压为 0.248 克/厘米<sup>2</sup>，求此试样的分子量和第二维利系数  $A_2$ ，并指出所得分子量是怎样的平均值。

4. 于 25°C，测定不同浓度的聚苯乙烯甲苯溶液的渗透压，结果如下：

$C \times 10^3$ (克/毫升)	1. 55	2. 56	2. 93	3. 80	5. 38	7. 80	8. 68
$\pi$ (克/厘米 <sup>2</sup> )	0. 15	0. 28	0. 33	0. 47	0. 77	1. 36	1. 60

试求此聚苯乙烯的数均分子量、第二维利系数  $A_2$  和 Huggins 参数  $\chi_1$ 。已知  $\rho$  (甲苯)=0.8623 克/毫升， $\rho$  (聚苯乙烯)=1.087 克/毫升。

5. 已知某聚苯乙烯试样在 25°C 的丁酮溶液中的分子尺寸小于  $\lambda/20$ ，无内干涉效应，用光散射仪测得下列数据。

$C \times 10^3$ (克/毫升)	0.7	1.4	2.2	2.9
$I_{90}$ (相对标度)	24	37	46	52

用苯作标准， $I_{90}(\text{苯})=15$ ， $R_{90}(\text{苯})=4.85 \times 10^{-5}$  厘米<sup>-1</sup>， $n(\text{苯})=1.4979$ ， $n(\text{丁酮})=1.376$ ， $\partial n / \partial C = 0.230$  毫升/克，波长  $\lambda = 436\text{m}\mu$ ，计算此试样的重均分子量和第二维利系数。

6. 用粘度法测定某一聚苯乙烯试样的分子量，实验是在苯中 30°C 进行的，步骤是选称取 0.1375 克试样，配制成 25 毫升的聚苯乙烯-苯溶液，用移液管移取 10 毫升此溶液注入粘度计中测量流出时间  $t_1=241.6$  秒，然后依次加入苯 5 毫升，5 毫升，10 毫升，10 毫升稀释，分别测得流出时间  $t_2=189.7$  秒， $t_3=166.0$



秒,  $t_4=144.4$  秒,  $t_5=134.2$  秒, 最后测得纯苯的流出时间  $t_0=106.8$  秒, 从书中查得聚苯乙烯-苯体系在  $30^\circ\text{C}$  时的  $K=0.99 \times 10^{-2}$ ,  $a=0.74$ , 试计算试样的粘均分子量。

7. 某聚苯乙烯试样, 经过精细分级后, 得到七个级分, 用渗透压法测定了各级分的分子量, 并在  $30^\circ\text{C}$  的苯溶液中测定了各级分的特性粘度, 结果列于下表:

$\overline{M}_n \times 10^{-4}(\text{g/ml})$	4 3.25	3 1.77	2 6.18	2 3.07	1 5.89	1 2.62	4 .83
$[\eta](\text{ml/g})$	1 47	1 17	1 01	9 2	7 0	5 9	2 9

根据上述数据求出粘度公式  $[\eta]=KM^a$  的两个常数  $K$  和  $a$ 。

8. 假定有两种聚合物 A 和 B, 其分子量分别为  $M_A=2.0 \times 10^5$  克/摩尔,  $M_B=1.8 \times 10^6$  克/摩尔, 测得其均方末端距为  $\overline{h_A^2} = 64 \times 10^5 \text{ \AA}^2$ ,  $\overline{h_B^2} = 8.1 \times 10^6 \text{ \AA}^2$ , 扩张因素  $a_A=2$ ,  $a_B=3$ , 试由以上数据判断那一种聚合物柔顺性较好?

9. 已知聚苯乙烯-环乙烷体系(I)的  $\theta$  温度为  $34^\circ\text{C}$ , 聚苯乙烯-甲苯(I)的  $\theta$  温度为  $34^\circ\text{C}$ , 假定于  $40^\circ\text{C}$  在此两种溶剂中分别测定同一聚苯乙烯试样的渗透压与粘度, 问两种体系的  $(\Pi/C)_{c \rightarrow 0}$ ,  $A_2$ ,  $x_1$  和  $[\eta]$ ,  $\overline{h^2}$  的大小顺序如何? 并问两种体系两和中方法所得的试样的分子量之间有什么关系?

10.  $W_i$ ,  $w_i$ ,  $W(M)$ ,  $I(M)$  表示的物理意义是什么? 写出它们与  $\overline{M}_w$  和  $\overline{M}_n$  的关系。

11. 在相平衡理论中,  $f'/f$ ,  $R$ ,  $T_c$  和  $x_{1c}$  的物理意义是什么, 并讨论  $T_c$  与溶质的分子量以及 Flory 温度  $\theta$  的关系。

12. 用分级法将聚苯乙烯试样分成 10 个级分, 各级分的重量分数和特性粘数列于下表:

级分	$W_i$	$[\eta]_i$	级分	$W_i$	$[\eta]_i$
10.090	0.18	6	0.164	0.96	
20.078	0.38	7	0.106	1.31	
30.054	0.46	8	0.184	1.75	
40.090	0.57	9	0.034	2.14	
50.104	0.75	10	0.096	2.51	

已知  $K=1.35 \times 10^{-3}$ ,  $a=0.63$ , 试用习惯法作出该试样的累积重量分布曲线

$I(M) \sim M$ , 并用 10 点法计算  $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ 。

13. 今有一组聚砜标样，以二氯乙烷为溶剂，在 25℃测定 GPC 谱图，其分子量  $M$  与淋出体积  $V_e$  列于下表。

$M \times 10^{-4}$	3 8.5	2 7.4	2 2.0	1 0.6	7 .12	4 .50
$V_e$	1 8.2	1 8.2	1 8.5	2 .8	2 1.8	2 3.6
$M \times 10^{-4}$	2 .55	1 .95	1 .29	0 .75	0 .51	
$V_e$	2 5.0	2 6.4	2 7.7	2 9.2	2 9.6	

- ①由表中数据作  $\log M - V_e$  校准曲线，求出该色谱柱的死体积  $V_0$  和分离范围。
- ②求出校准方程式  $\ln M = A - BV_e$  中的常数  $A$  和  $B$ 。
- ③求在同样条件下测得的确良淋出体积为 21.2 的单分散聚砜试样的分子量。