

## 中科院化学所 1999 年博士生入学考试高分子物理试题

1. 阐述下列概念

- |                            |                |
|----------------------------|----------------|
| a 高分子链的立体结构                | e 银纹现象         |
| b 支化度                      | f 分子量分布指数      |
| c $\theta$ 溶剂和 $\theta$ 温度 | g 溶度参数         |
| d 聚合物的玻璃化转变                | h 聚合物基本的力学松弛现象 |

2. 阐述高分子的聚集态结构所包含的 content, 以及表征这些结构的参数, 测量这些参数的实验技术。

3. 聚合物粘性流动的特点。表征聚合物流动性的参数的定义及它们的测量方法。

4. 画出典型玻璃态高聚物单轴拉伸的应力应变曲线, 对其各特征加以讨论, 并说出不同类型聚合物在应力应变曲线上的典型表现。

5. 非均相多组分聚合物的织态结构, 填充型共混聚合物的聚集态结构对性能的影响。并举出材料实例。

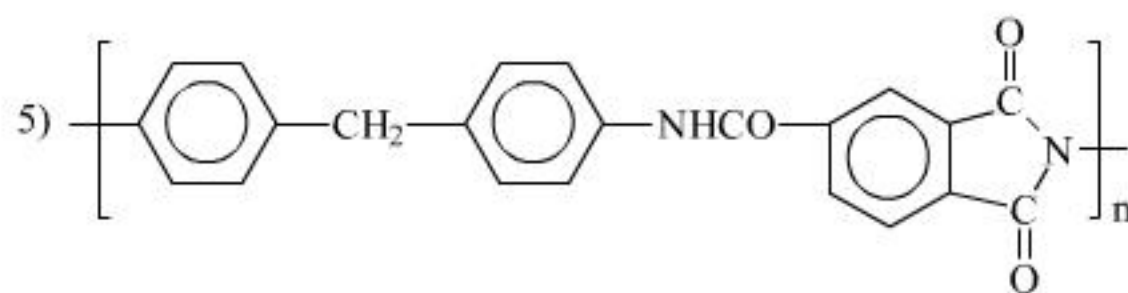
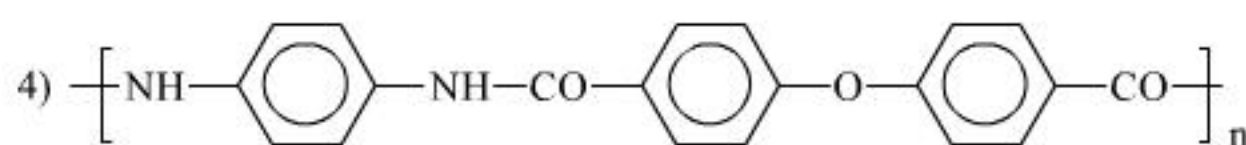
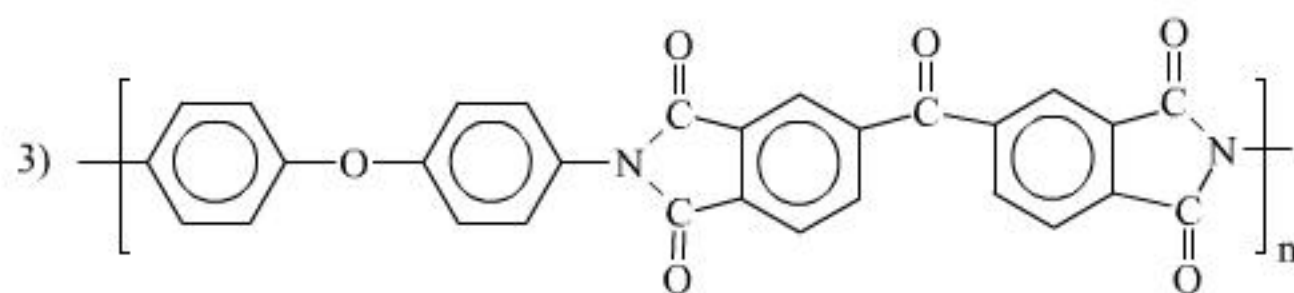
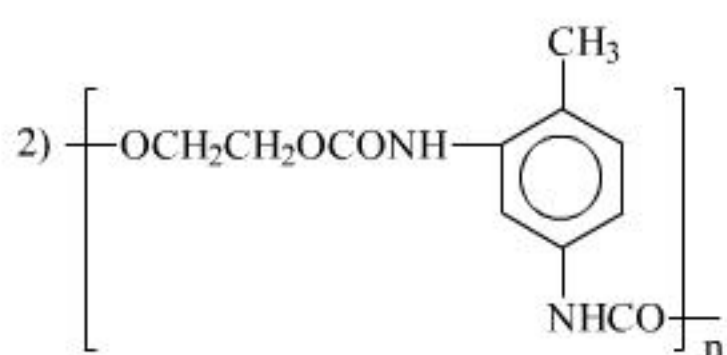
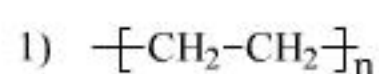
## 中科院化学所 1999 年博士生入学考试高分子化学试题

一、说明术语含义 (2×10)

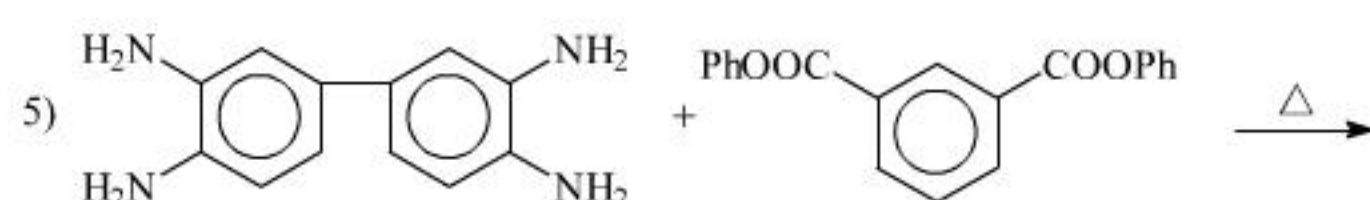
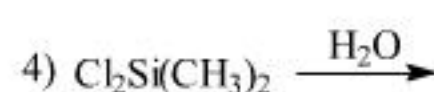
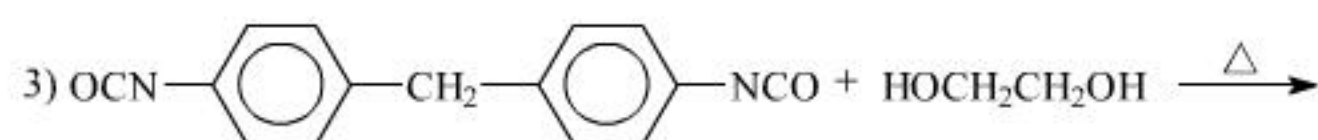
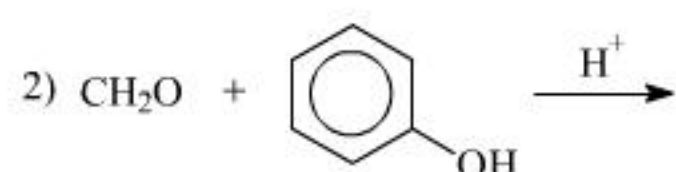
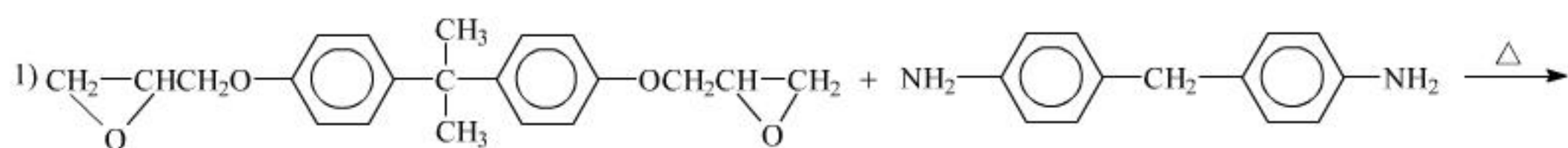
- |          |           |         |          |
|----------|-----------|---------|----------|
| 1. 数均分子量 | 3. 竞聚率    | 应聚剂     | 步聚合      |
| 2. 分子    | 4. Q-e 方程 | 6. 阻聚剂  | 9. 嵌段共聚物 |
| 子量分布     | 5. 链转移反   | 7. 活性聚合 | 10. 凝胶点  |
| 布        |           | 8. 逐    |          |

二、

a) 怎样合成下述聚合物 (2×5)



b) 写出下述反应生成的聚合物的化学结构 (2×5)



三、Ziegler-Natta 催化剂包括哪些主要组分？简述 Z—N 聚合反应机理。

四、在一个由苯乙烯 ( $M_1=3.0M$ ) 和甲基丙烯酸 ( $M_2=1.5M$ ) 组成的共聚物体系中，如果用 BPO 在  $60^\circ\text{C}$  下引发聚合，求初始共聚物的组成 ( $r_1=0.52, r_2=0.62$ )。试讨论影响共聚物组成的因素和共聚物组成方程的应用范围。

五、MMA 在  $60^\circ\text{C}$  下用 BPO 引发进行溶液聚合反应。单体浓度为  $1.0M$ ，动力学参数如下：

$$f \cdot k_t = 4.0 \times 10^{-8} \text{S}^{-1}; k_p/k_t^{1/2} = 4.0 \times 10^{-2} (\text{L/mol} \cdot \text{S})^{1/2}$$

其中的  $f$  为引发效率， $k_t$ 、 $k_p$ 、 $k_t$  分别为引发剂裂解反应、链增长反应和链终止反应的速率常数。假定 1) 反应速率与单体浓度成正比；2)  $k_p$  和  $k_t$  与自由基的大小无关；3) 自由基浓度为稳定值；4) 链终止方式以偶合为主。

1) 若要求起始聚合速率为  $R_p=2.0 \times 10^{-7} \text{mol/L} \cdot \text{S}$ ，引发剂的浓度为多大？

2) 产物的数均聚合度  $\bar{X}_n$  为多大？

## 中科院化学所 2000 年博士生入学考试高分子物理试题

一、名词解释：

聚电解质	子量	构想熵
球晶	折叠长度	储能模量
临界缠绕分	蠕变	空间立构

二、什么叫高斯链？它的主要特征是什么？这种模型主要被用来说明了什么实验现象？有什么不足之处？应该如何对这种模型加以改进？

三、普通柔性高分子聚合物？（例如 PE）熔体粘度具有那哪些特点？为什么？熔体的弹性表现在哪些方面？如何测定熔体的粘度与弹性（各指出两种方法）？

四、什么叫做线性粘弹性？Boltzman 叠加原理包含什么物理内容？说明时间温度叠加原理的基本内容，以及这个原理具有什么重要的实际应用？

五、说明液晶高分子的主要的结构因素，以及将液晶分类的各种方法；每类液晶具有什么样的结构或性能上的特点。

六、说明玻璃态、橡胶态和粘流态高分子运动的主要特点？玻璃化转变的意义和橡胶高弹性的由来。

七、说明四种测量结晶度的方法和它们的基本原理。

八、说明以下问题：

GPC（凝胶渗透色谱）的原理和主要基本原理。

对塑料进行增韧的基本原理和简单做法。

## 中科院化学所 2000 年博士生入学考试高分子化学试题

一、名词解释及说明它们内之间的关系

1. 结构单元、重复单元和聚合度

4. 活性聚合与嵌段共聚

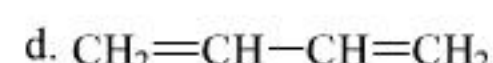
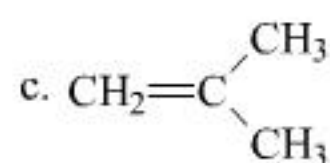
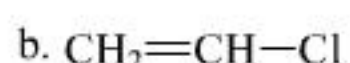
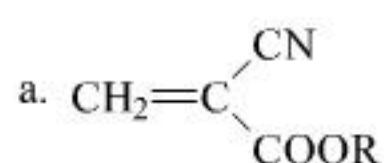
2. 立构规整度与结晶度

5. 模板聚合与固相合成

3. 缩聚反应程度与转化率

二、填空

1. 下列单体只能进行自由基聚合的是 \_\_\_\_\_、只能进行阳离子聚合的是 \_\_\_\_\_、只能进行阴离子聚合的是 \_\_\_\_\_、三种聚合均可行的是 \_\_\_\_\_。



2. 表示自由基理想共聚的是 \_\_\_\_\_。

a.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r - r_2}{r - r_1}$$

b.

c.

d.

3. 体型缩聚凝胶点的测算中，按 Carothers 公式 (C)，Flory 公式 (F) 计算值与测定值 (M) 之间的关系是 \_\_\_\_\_。

a.  $C > F > M$

b.  $C > M > F$

c.  $F > C > M$

d.  $M > C > F$

4. 具有下述聚合反应特征的活性中心是：

a. 慢引发、快增长、速终止：\_\_\_\_\_

b. 快引发、快增长、难终止：\_\_\_\_\_

c. 快引发、慢增长、无终止：\_\_\_\_\_

在 270℃ 以下能 100% 热解为单体的是 \_\_\_\_\_。

a. PC

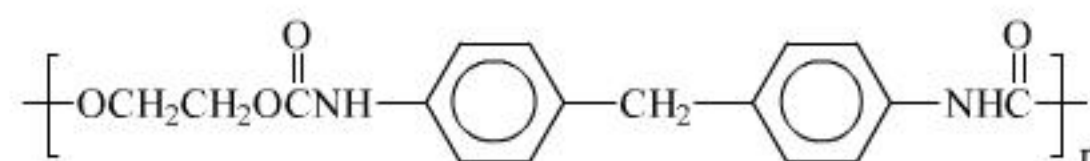
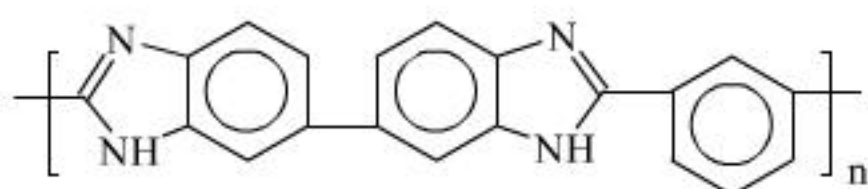
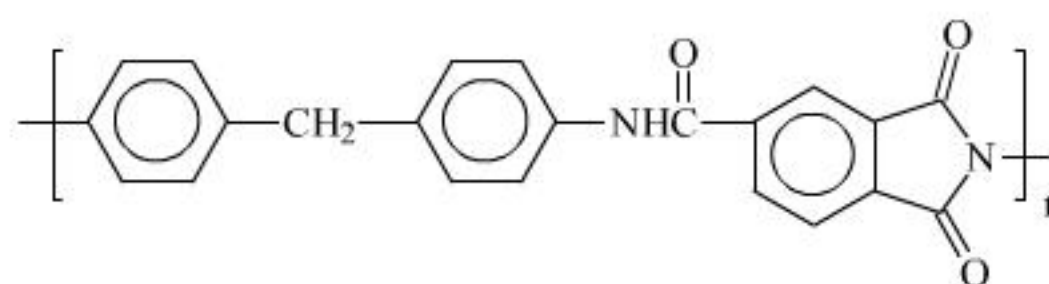
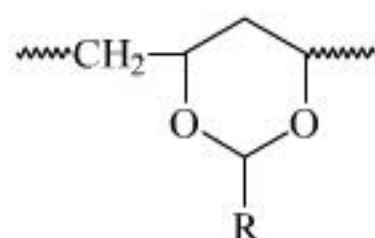
b. ABS

c. PMMA

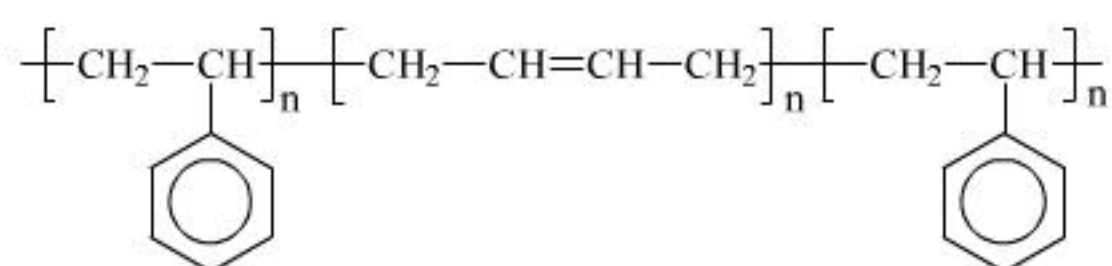
d. PS

三、配位聚合反应中，经典的 Zigler—Natta 催化剂组成是什么？以  $\alpha$ -烯烃为例图示说明 Natta 双金属模型。

四、由适宜的单体及反应制备：







五、以三种单体、四种方法机理制备尼龙—6。

六、制备尼龙—66时，二元酸与二元胺先生成盐再在 254℃ 熔融缩聚(此时  $K=300$ )，写出尼龙—66 的成盐式及聚合物链重复单元的结构，并计算：

1. 封闭体系中反应  $t$  时，测得体系中水  $n_w=25 \times 10^{-1}$ ，求  $\bar{X}_n=?$

2. 设  $P \rightarrow 1$ ，欲求  $\bar{X}_n=100$  的尼龙—66，体系中水  $n_w=?$

七、以萘钠—THF 体系催化制备 PS 标样，试求制备 200g 分子量为  $1 \times 10^5$  的 PS，需浓度为 0.5mol/L 的萘钠溶液多少 ml?

## 中科院化学所 2001 年博士生入学高分子物理试题

一、解释基本概念

- |                           |          |
|---------------------------|----------|
| 1. 全同二元组 (meso dyad)      | 5. 熵弹性   |
| 2. 间同五元组 (racemic pentad) | 6. 链缠结   |
| 3. 聚电解质                   | 7. 非牛顿流体 |
| 4. 晶片厚度                   | 8. 溶解度参数 |

二、表面张力的概念是什么？试分析聚乙烯晶体的表面张力和聚乙烯无定形的表面张力是否相同？

三、高分子有  $\theta$  态，试说明  $\theta$  态的特征，以及它在高分子科学中的意义。

四、高分子链的最基本的运动方式是什么？（除去分子振动）？他引起那些变化？可用那些方法来表征？

五、两种聚合物体系的相容的表征方法有那些？他们涉及什么样的观测尺寸？

六、什么是分子自组装？他的机理是什么？高分子的自组装有那些示例？

七、材料在拉伸实验中，其应力应变曲线有屈服的表现。对于金属材料，屈服前的曲线几乎 100% 是一条直线，符合虎克定律。而对于高分子玻璃的拉伸，其屈服剪切的曲线中只有 40~60% 符合虎克定律，而后面的一段在不断的弯曲，偏离了虎克定律，试从微观角度解释该现象。

八、几乎等量的小分子与高分子 10% 重量浓度的溶液，他们的黏度的差别非常大，试说明为什么高分子溶液有如此特征的行为。

## 中科院化学所 2001 年博士生入学高分子化学试题

一、解释名词

- |           |             |             |
|-----------|-------------|-------------|
| 1 热塑性与热固性 | 3 阻聚剂与缓聚剂   | 4 逐步聚合与缩合聚合 |
| 2 均缩聚与混缩聚 | 5 界面聚合与溶液聚合 |             |

二、选择填空

1 右图（略）

a 严格交替共聚

b  $r_1=r_2=1$ ;

c  $r_1>r_2$  ( $r_1*r_2$ )=1;

d  $r_1<r_2$  ( $r_1*r_2$ )=1;

2 下列单体能通过自由基聚合形成高分子量聚合物的是:

a)  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$     b)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$     c)  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$

d)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$

3 下列单体 进行阳离子聚合活性大下

1)  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$     2)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

3)  $\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$

A 1>2>3    B 1>3>2    C 3>2>1    D 3>1>2

4 自由基聚合                  引发                  增长                  终止

阳离子聚合                  引发                  增长                  终止

阴离子聚合                  引发                  增长                  终止

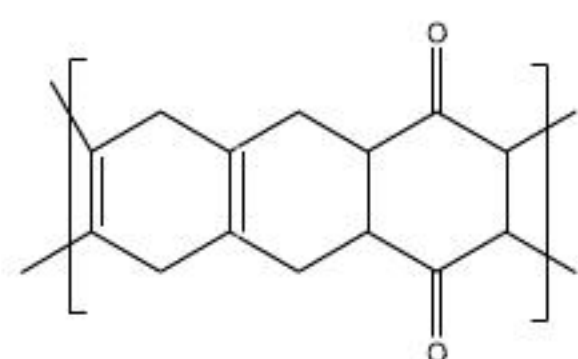
5 Zieglar

Natta

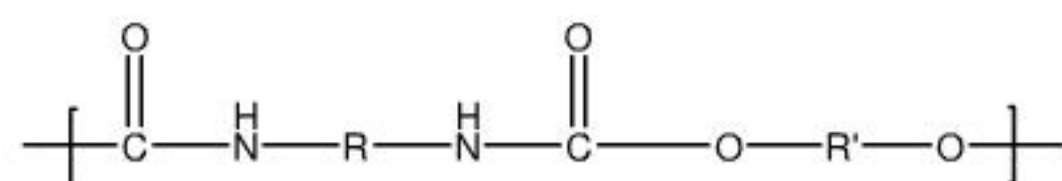
(催化剂组成)

三、合成下列物质 (单体-聚合物)

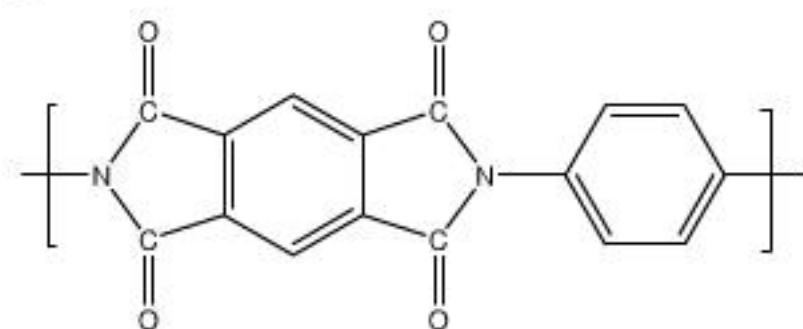
1



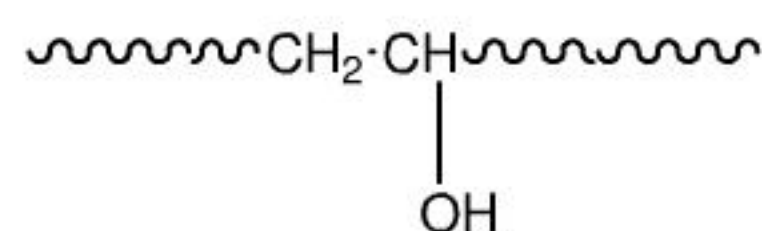
2



3



4



5 尼龙 610

四、简述题

1 试从单体、引发剂、机理及溶剂的影响等方面比较自由基聚合与例子聚合的异同。

2 何谓链转移反应, 有几种形式? 对聚合速率和分子量的影响?

3 自动加速效应的解释。

4 以  $n\text{-BuLi}$  为引发剂, 分别以环己烷和四氢呋喃为溶剂, 在相同条件下引发丁二烯聚合, 那个体系聚合速度大, 为什么?





- 5 溶剂对 PS 活性影响
- 四、计算 12 分 (4 分/个)
- 1 求 PMMA 头-头、头-尾序列百分数
- 2 PS 4000,  $X_n$ ?
- 3 利用公式平均分子量与反应程度的关系

#### 五、反应式

- 1 双酚 A+光气-----
- 2  $-(NH-(CH_2)-C(O)-O)-$  —,  $-(Si-O)-$  -
- 3 羧甲基纤维素
- 4 PS 接枝 PMMA
- 5  $(-CH-CH-O)-$ 共聚物+酰亚胺
- 6 AIBN 引发  $C=C-CN$  聚合基元反应。

#### 六、试验 8 分

- 1 苯乙烯聚合的阻聚剂怎么除去?
- 2 悬浮聚合原理, PS 实例

#### 七、论述 10 分

高化进展 (举例、原理、意义)

## 中国科学院化学所 2003 年博士生高分子物理试题

### 1 解释 20 分

溶胀 (解); 增塑 (韧); 热力学相变 (一级、二级);  $M_w, M_n$ ; 共聚物均相 (非均相)。

### 2 液晶分类 (8 分)

### 3 传热速度与 T 关系 (12 分)

### 4 $T_g$ 的影响因素。(12 分)

### 5 $\eta = A \exp(\Delta E_n/RT)$ , 测 $\Delta E_n$ 。(15 分)

### 6 时温等效原理。(10 分)

### 7 三种聚合态研究方法。(15 分)

### 8 高物内容、联系。(8 分)

## 中国科学院化学所 2004 年博士生高分子物理试题

### 一、名词解释 (20 分)

- 1 交联结构; 2 构象、构型; 3 内聚能、内聚能密度; 4 液晶态、液晶; 5 牛顿流

体、非牛顿流体。

二、根据非晶态聚合物力学性质随温度的变化特征，说明其随温度变化表现出的三种力学状态和两个转变温度。（8分）

三、写出描述聚合物结晶的 Avrami 方程，并说明其中参数的含义。聚合物结晶过程与该方程的符合情况如何？影响聚合物结晶过程的因素有哪些？（20分）

四、解释聚合物晶体的平衡熔点，并说明如何通过实验方法获得聚合物的平衡熔点。（8分）

五、指出高分子分子量分布的三种测试方法，并简述其原理。（20分）

六、说明高分子  $\theta$  态的特征以及它在高分子科学中的意义。（8分）

七、试说明分子振动光谱在聚合物链结构和形态研究方面能提供的定性和定量信息。（16分）

## 中科院化学所 2007 年博士入学高分子物理考试试题

一、名词解释(25,每题 5 分)

1. 高分子的构型与构象
2. 高分子的  $\theta$  态及其物理意义
3. 高分子的蠕变与松弛
4. 高分子分子量及其分布的几种表达方式及测量方法
5. 高分子的时温等效原理及其应用

二、高分子共混物相容性的热力学理论及表征方法（10分）

三、举例说明高分子的玻璃化温度  $T_g$ 。影响  $T_g$  的物理与化学因素？ $T_g$  的测量方法及基本原理。（15分）

四、举例说明高分子晶态结构的几种典型模型（15分）

五、举例说明高分子流体的流变行为特征？流变行为与链结构及聚集态的关系？上述关系在材料加工中的指导意义。（15分）

六、请说明日前您所从事的科研项目（包括学位论文）的背景，主要研究内容，展望及其高分子物理基础。（20分）

## 中科院化学所 2007 年博士入学高分子化学考试试题

（不完整版）

一、名词解释（每题 2 分，共 20 分）

1. 定向聚合
2. 引发剂效率
3. 凝胶点
4. 等规立构
5. 遥爪聚合物
6. 界面聚合
7. 自动加速效应
8. 橡胶
9. 不对称立构选择性聚合
10. Biogradble-Polymer

二、写出下列化合物的结构，并说明其用途（每题 2 分，共 20 分）

1. 聚丙烯交酯
2. 聚醚醚酮
3. 聚(N-异丙烯酰胺)
4. AIBN
5. 甲苯二异氰酸酯

6. ?
7. 2,4,6-三甲基苯酚
8. Kevlar
9.  $\epsilon$ -内酰胺
10. 双酚 A

三、写出下列合成反应方程式（包括单体结构，聚合物结构及反应条件）（每题 2 分，共 20 分）

1. 马来酸酐 + 乙二醇
2. 均苯四甲酸酐 + 对苯二胺



3. 双酚 A + 环氧氯丙烷      4.  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  + 正丁胺  
5. 聚苯胺      6. ?  
7. PET      8. ?      9. Suzuki 反应?      10. 聚苯醚

四. 简答题 (每题 4 分, 共 40 分)

1. 乳液聚合的主要组成, 聚合场所及其优点。
2. 阳离子聚合的单体类型, 所用引发剂的特点。
3. 活性聚合并举例说明。
4. 理想共聚和交替共聚的差异
5. 星状和超支化聚合物的主要特点。试用活性阴离子聚合来合成星状的聚苯乙烯。
6. ?
7. Z-N 引发剂和茂金属催化剂的组成及各自的特点。
8. SBS 的合成?
9. 多肽合成仪器的主要用途及主要原理
10. 2005 年诺贝尔化学奖颁给了化学的那个领域, 简述其主要内容。



## 2006 高化

### 1. 名词解释.

1. 自加速效应 2. 引发剂效率 3. 可降解聚合物 4. 数均分子量 5. 定向聚合 6. 凝胶点 7. 链转移常数 8. 竞聚率 9. 聚合终止 10. 环氧值.

### 二. 填空.

1. 邻苯二甲酸酐 (1 mol) 与甘油 (2 mol) 共聚, 该体系的平均官能度为 \_\_\_\_。  
2. 乙酸乙酯中混入少量苯乙烯时使其自由基聚合速度 \_\_\_\_。反之在苯乙烯中混入少量乙酸乙酯时使其苯乙烯自由基聚合速度 \_\_\_\_。  
3. 茂金属催化剂中 MAO 组分是指 \_\_\_\_。  
4. 制备尼龙 6, 10 的单体是 \_\_\_\_ 和 \_\_\_\_。  
5. 1, 3-丁二烯聚合从理论上可得 \_\_\_\_ 种立体规整聚合物。

6. 实际生成中实施自由基聚合的方式主要有 \_\_\_\_, \_\_\_\_, \_\_\_\_。

三. 指出下列化合物在分子合成化学中的用途

1. BPO 2. 十二烷基硫醇 3. 均苯四甲酸酐 4. BF<sub>3</sub> 5. 本钠.

四. 写出下列聚合物的分子式

1. 聚乙己内酰胺 2. 聚甲基硅氧烷 3. 聚己二酸 4. 聚甲基纤维醚 5. 聚硫醚-2 胺树脂.

五. 制备下列聚合物并写出反应式

1. 聚芳砜亚胺 2. 聚甲醛 3. SBS 嵌段共聚物 4. 不饱和树脂 5. 聚乙炔醇缩甲醛.

### 六. 简答题.

1. 简单叙述链式聚合和逐步聚合的特点。  
2. 单体 M<sub>1</sub> 和 M<sub>2</sub> 等摩尔比进行自由基共聚合反应, 假设 r<sub>1</sub> = 1, r<sub>2</sub> = 1, 分析在聚合初期和聚合后期得到的聚合物的结构特点。  
3. 写出双酚 A 的结构式, 列举用双酚 A 可以制备的主要缩聚物 (至少两种), 反应式表示之。  
4. 何为界面缩聚? 为什么可以用界面缩聚制备脂肪族聚酯 (如尼龙 6, 6) 而不能用来制备脂肪族聚酯?  
5. 下列聚合反应中如何控制聚合物的分子量并简要说明理由, 自由基聚合制备丙烯酸乙酯, 配位聚合制备聚丙烯, 阳离子聚合制备聚苯乙烯, 阴离子聚合制备聚丁二烯, 缩聚制备尼龙 6, 6。  
6. 如何制备超支化聚合物, 试举一个具体反应为例。  
7. 简要写出近十年来诺贝尔化学奖中涉及高分子相关的研究。

## 2006 高物

### 一. 基本概念解释.

1. 重均和数均分子量的数学表达式及测量方法.

2. 内聚能和内聚能密度.

3. 高分子的蠕变与松弛.

4. 高分子溶液类型及特点.

5. 聚合物晶体平衡熔点及实验测量.

6. 高分子材料的银纹.

二. 高分子链尺寸 (如均方末端距、回转半径) 的数学表达式, 并阐述链尺寸与刚性和与溶剂的相互作用关系。

三. 阐述高分子转变多重特征, 表征方法及在材料加工中的应用。

四. 描述非晶与结晶高分子的相行为及表征方法, 如何估计相应复合材料的玻璃温度。

五. 聚合物共混物的相容性的热力学理论和表征方法。

六. 高分子结晶过程的 Avrami 方程表达式, 推导及参数的物理含义。