



# 中国科学院 - 中国科学技术大学

## 2006 年招收攻读硕士学位研究生入学统一考试试题

\*说明：全部答题包括填空、选择题必须答在考点下发的答题纸上，否则，一律无效。

### 试题名称： 高分子化学

#### 一、名词解释（20 分，每小题 2 分）

1. 开环聚合；
2. 交联聚合物；
3. 官能团等活性；
4. 活性聚合反应；
5. 动力学链长；
6. 凝胶效应；
7. 接枝共聚物；
8. 聚合物老化；
9. 竞速率；
10. 几率效应。

#### 二、结构式、名称和合成（30 分）

1. 以系统命名法命名以下聚合物并写出它们的结构式。（8 分）  
A) 维尼纶； B) Kevlar 纤维；  
C) PTFE； D) 等规聚丙烯。
2. 如何合成结构单元头-头方式连接为主的聚氯乙烯？写出由单体到产物的合成反应式，并注明所使用的引发剂。（4 分）
3. 写出合成下列聚合物的反应式，具体注明所用引发剂。（9 分）  
A) 线性聚乙烯基亚胺； B) 两个端基皆为羧基的聚苯乙烯；  
C) 线性酚醛树脂。
4. 接枝共聚物可通过“在主链高分子存在下接枝共聚”、“主链和支链相互反应”和“大分子单体”法进行合成，分别举例说明。（9 分）

#### 三、从下列提供的可能中选择一个恰当的答案（40 分，每小题 2 分）

1. 下列关于单体、结构单元、重复结构单元和单体单元说法最为确切的是（ ）。  
A) 单体是一类通过化学反应形成高分子的小分子化合物；  
B) 对于聚氯乙烯而言，单体单元具有与单体相同的化学结构；  
C) 对于尼龙 6 而言，重复单元和结构单元是等同的；  
D) 聚乙烯醇是合成维尼纶的原料，而合成它的单体是乙烯醇。
2. 下列关于逐步聚合和链式聚合比较不确切的是（ ）。  
A) 它们的根本差别在于形成高分子化合物所需的时间；  
B) 它们的根本差别在于聚合物的分子量随反应时间的变化关系；  
C) 它们的根本差别在于聚合反应是否存在引发、增长、终止和转移等基元反应；  
D) 它们的根本差别在于高分子的“成长”是通过单体和高分子的反应还是反应体系中不同物种之间的相互反应。

3. “功能团等活性”假定是逐步聚合反应的重要概念，但是在某些场合下该假定和实际情况不符合，以下所述不正确的是（ ）。
- 2,4-二异氰酸甲苯酯中甲基对位的功能基活性高于邻位的功能基；
  - 乙二醇羟基的酯化反应活性高于单酯化的乙二醇的羟基活性；
  - 对-氟磺酸钠的 C-F 键的亲核取代反应活性高于聚合物链末端的 C-F 键的亲核取代反应活性；
  - 丙二醇的伯羟基反应活性高于仲羟基的反应活性。
4. 在不同的聚合反应中，皆会因发生环化反应而形成环状聚合物，下列相关说法不正确的是（ ）。
- 逐步聚合反应中增加单体浓度有利于降低环化反应的程度；
  - 环氧化物的阳离子开环聚合易发生环化反应；
  - 二氯二甲基硅聚合过程中，更易形成环三聚体而非环四聚体；
  - 环化反应是否容易进行，需从热力学和动力学两个方面进行分析。
5. 界面聚合是实施逐步聚合的特殊方法，它具有与其它逐步聚合不同的特点，下列说法最能代表界面聚合特点的是（ ）。
- 单体只与聚合物末端基团反应，如同链式聚合一样；
  - 两种单体在界面会自动保持等摩尔反应关系；
  - 聚合物的分子量与功能团反应程度关系不大；
  - 高分子量聚合物的形成与总转化率无关。
6. 对于 A-A、B-B 和  $A_f$  交联聚合体系而言，随（ ）交联反应越不容易发生。
- A 和 B 两种功能团越接近等摩尔；
  - $A_f$  单体的含量越高；
  - $A_f$  单体的功能度越高；
  - B-B 单体含量越高。
7. 自由基聚合速率的一般表达式为： $R_p = k_p \left[ M \right] \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2}$ ，在（ ）条件下该表达式不成立。
- 自由基等活性和稳态假定同时成立；
  - 双分子终止和单分子终止反应同时存在；
  - 聚合物有足够高的分子量，且向单体链转移反应所消耗的单体量也可以忽略；
  - 引发速率取决于初级自由基的生成反应，而不是初级自由基与单体的加成反应；
8. 温度对自由基聚合反应有很大影响，下列说法不正确的是（ ）。
- 聚合反应的温度升高，聚合速率增加，聚合物分子量降低；
  - 聚合反应的温度升高，歧化终止在终止反应中的比例降低；
  - 聚合反应的温度升高，结构单元头-头连接的比例增加；
  - 聚合反应的温度升高，聚合物的立构规整性下降。
9. 阻聚和缓聚是聚合过程中不希望发生的现象，下面说法正确的是（ ）。
- 阻聚和缓聚对聚合反应的抑制程度不同，存在着本质差别；
  - 氧气具有很高的阻聚常数，因此在各类自由基聚合中禁用；
  - 甲基丙烯腈进行自由基聚合出现烯丙基自动阻聚效应；
  - 苯乙烯可作为乙酸乙烯酯自由基聚合的阻聚剂。

10. 在自动加速效应发生时, 不会出现 ( ) 所述现象。
- A)  $k_p/k_t^{1/2}$  增加, 从而导致聚合速率和聚合度同时增加;
  - B) 反应热短时间内释放, 易导致爆聚;
  - C) 自由基寿命延长、自由基的浓度有所增加;
  - D) 链终止速率常数 ( $k_t$ ) 降低, 链增长速率常数 ( $k_p$ ) 增加;
11. 乳化剂是进行乳液聚合的重要组分, 下列关于乳化剂的说法不正确的是 ( )。
- A) 乳化剂在乳液聚合中起到乳化、稳定和增溶的作用;
  - B) 非离子型的乳化剂对 pH 值不敏感, 形成的乳液化学稳定性高;
  - C) 当温度低于浊点时, 非离子型乳化剂会因溶解度的原因从水相析出, 从而不再具备乳化能力;
  - D) 以水作为反应介质, 选用的乳化剂的 HLB 值应在 8~18 之间。
12. 乳液聚合速率与乳胶粒子中自由基的平均数目 ( $\bar{n}$ ) 相关, 下列说法不正确的是 ( )。
- A) 在经典乳液聚合中, 该值为 0.5, 意味着乳液聚合中任何一个时刻只有一半的乳胶粒子含有自由基, 并进行着聚合;
  - B) 在乳液聚合的减速期, 该值也随着单体转化率的提高而降低;
  - C) 乳胶粒子尺寸小、易发生向单体链转移、自由基易发生水相终止的乳液聚合, 该值偏向小于 0.5
  - D) 乳胶粒子尺寸高、水相终止极难发生, 则该值偏向大于 0.5。
13. 在离子型链式聚合中, 相对而言溶剂对聚合反应的影响最不会体现在 ( )。
- A) 溶剂通过链转移反应影响到聚合速率和聚合度;
  - B) 极性溶剂能增加增长链自由阳离子的活性;
  - C) 溶剂通过对聚合物的溶解性影响聚合反应的进行;
  - D) 溶剂通过溶剂化作用影响到反离子与活性中心的结合方式。
14. 下列关于苯乙烯的阴离子聚合速率说法中, ( ) 不正确。
- A) 其它条件相同, 四氢呋喃中进行的聚合比苯中进行的聚合具有较高的聚合速率;
  - B) 活性中心的自由离子的速率常数与反离子的种类关系不大;
  - C) 其它条件相同, 萘锂引发的聚合比萘钠引发的聚合具有较高的聚合速率;
  - D) 萘钠引发聚合, 加入四苯基硼钠 ( $\text{Ph}_4\text{B}^-\text{Na}^+$ ) 使聚合速率下降。
15. 在 ( ) 下, 不会发生恒比共聚。
- A) 两个单体的竞聚率同时小于 1;
  - B) 两个单体的竞聚率相等;
  - C) 两个单体的竞聚率同时大于 1;
  - D) 两个单体的竞聚率不相等, 但是乘积为 1。
16. 二烯烃和单烯烃的共聚反应可能导致交联反应, 下列说法不正确的是 ( )。
- A) 丙烯酸甲酯和双丙烯酸乙二醇酯的共聚反应易发生交联;
  - B) 乙酸乙烯酯和二乙烯基苯在反应初期即出现交联;
  - C) 甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸烯丙基酯在反应中期出现交联;
  - D) 苯乙烯和二烯丙基醚在反应后期才会出现交联。

17. 在己内酰胺的阴离子开环聚合中, 下述说法不合理的是 ( )。
- A) 预先制备出己内酰胺阴离子经纯化后用于聚合, 比直接使用碱金属更有效;
- B) 如同烯类单体的阴离子聚合一样, 单体与增长链阴离子反应进行链增长;
- C) 聚合时加入预先制备出的 N-乙酰基己内酰胺可以消除诱导期;
- D) 聚合过程中己内酰胺阴离子和活性增长链的浓度迅速下降, 因而该聚合无活性聚合特征。
18. 下列单体中 ( ) 本身不能进行开环聚合反应。
- A)  $\gamma$ -丁内酯; B)  $\delta$ -戊内酯;
- C) 谷氨酸苄酯 NCA; D) 2-甲基-2-噁唑啉
19. 聚合物的立构规整性可用单元组的立构规整度来表征, ( ) 说法不正确。
- A) 完全等规立构聚合物,  $(m)=1$  或  $(mm)=1$ ;
- B) 完全间规立构聚合物,  $(r)=1$  或  $(rr)=1$ ;
- C) 无规立构聚合物,  $(m)=(r)=0.5$  或  $(mm)=(rr)=0.5$ ;
- D) 无规立构聚合物,  $(m)=(r)=0.5$  或  $(mm)=(rr)=0.25$ 。
20. 下列 ( ) 现象未能充分高分子化学反应的高分子结构效应。
- A) 高分子的侧基功能团无法 100%地转变成其它功能团;
- B) 高分子的侧基功能团在转变过程中受到邻近功能团的影响;
- C) 高分子的不带电荷的侧基功能团转变成带电荷功能团, 反应速率随功能团转化率增加而逐渐降低
- D) 酶的催化反应中出现的不同催化活性功能基的协同效应。

#### 四、问答题 (30 分, 每小题 5 分)

1. 双功能团单体 A-A 和 B-B 等摩尔进行逐步聚合, 并加入少量单功能团单体 A 调节聚合物分子量, 推导该情况下 Carothers 方程。
2. 由分子量数量分布函数、分子量质量分布函数来阐明逐步聚合和自由基链式聚合的不同特点。
3. 经典乳液聚合过程可分为哪些阶段? 对应的标志是什么? 叙述各阶段与乳化剂、单体和聚合物相关粒子的变化以及物料转移情况。
4. 试叙述活性聚合的基本特征和对各基元反应的要求。
5. 丙烯进行自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合和配位聚合时, 能否形成高分子量的聚合物? 为什么?
6. 如何利用瞬时共聚组成方程去测定共聚反应的竞聚率? 给出实验方案、注意事项和进行数据处理所使用的方程式。

#### 五、计算题 (30 分)

1. 在自由基聚合条件下, 已知丙烯腈 (单体 1) - 偏二氯乙烯 (单体 2) 共聚时的  $r_1=0.91$ ,  $r_2=0.37$ , 问它们能否生成恒比共聚物? 在怎样条件下才能实现? 请画出  $F_1-f_1$  示意图。(10 分)
2. 60°C 时以 AIBN 引发苯乙烯本体聚合, 若全部为偶合终止,  $f=0.7$ ,  $k_p=176 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_t=7.2 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_d=9.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,  $C_M=6.0 \times 10^5$ , 苯乙烯的密度是 0.869 g/mL, 为得到数均聚合度为 2000 的聚苯乙烯,  $[I]$  应是多少? 此时达到 10% 转化率需多长时间? (12 分)
3. 用红外光谱法和碱滴定法求得在 21.3g 聚己二酸乙二胺样品中含有  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$  的羧基, 由此数据算得该聚合物的数均分子量为 8520, 计算时需做什么假定? 在该假定下是如何计算得到此结果的? 如何由实验方法来测定正确的数均分子量? (8 分)

**中国科学院长春应用化学研究所**  
**二〇〇九年攻读博士学位研究生入学试题**  
**高分子化学与物理**

高分子化学部分（共 50 分）

一. 名词解释（共 14 分，每题 2 分）

1. 无规预聚物
2. 本体聚合
3. 官能团的摩尔系数
4. 凝胶点
5. 聚合上限温度
6. SBS 热塑弹性体
7. 顺丁橡胶

二. 写出下列高分子材料的起始单体，合成反应式，注明引发剂、催化剂及聚合反应类型（共 16 分，每题 4 分）

1. 尼龙-6
2. 聚（芳）砜
3. 合成天然橡胶
4. 端羟基对苯二甲酸乙二醇酯齐聚物

三. 简答题（共 15 分，每题 5 分）

1. 列表比较自由基聚合和阴离子聚合的特点（包括聚合方法、引发剂（催化剂）、聚合温度、聚合机理、聚合速率）
2. 制备聚甲醛，如何选择单体和聚合方法，为什么？
3. 什么叫功能高分子？合成功能高分子的方法有哪几种？请举出三个功能高分子的例子，并写出他们的结构式。

四. 研究工作调查（5 分）

请写出你硕士论文的题目，主要研究成果及新颖性，以第一作者发表的与论文题目相关

的文章几篇，发表在何种期刊上，论文的题目是什么？

## 高分子物理部分（共 50 分）

### 一. 名词解释（共 10 分，每题 2 分）

1. 柔量
2. 银纹
3. 零切粘度
4. 高分子液晶态
5. 玻耳兹曼叠加原理

### 二. 选择题（共 10 分，每题 1 分）

1. 比较聚丙烯（PP）、聚氯乙烯（PVC）、聚丙烯腈（PAN）、聚乙烯（PE）的柔顺性。  
( )  
(a) PE>PP>PVC>PAN, (b) PE>PP>PAN>PVC  
(c) PP>PE>PVC>PAN, (d) PAN>PVC>PP>PE
2. 已知含有成核剂的聚丙烯在等温结晶时生成球晶，则其 Avrami 指数  $n$  为：  
( )。  
(a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5
3. 大多数聚合物熔体都属于 ( )。  
(a) 牛顿流体 (b) 假塑性非牛顿流体  
(c) 胀塑性非牛顿流体 (d) 宾汉流体
4. 处于高弹态下的聚合物，可以运动的单元有 ( )。  
(a) 链段, (b) 链节, (c) 短支链, (d) 整个分子链
5. 在玻璃化温度以下，随着温度的降低，高分子的自由体积将 ( )。  
(a) 保持不变, (b) 上升, (c) 下降, (d) 先下降然后保持不变
6. 引起聚合物爬杆效应的是 ( )。  
(a) 温度效应 (b) 黏性行为 (c) 弹性行为
7. 下列实验方法可测量聚合物溶度参数的是 ( )。  
(a) DSC 法 (b) 膨胀计法 (c) 稀溶液粘度法 (d) 密度法
8. 下列方法中可以提高聚合物韧性的方法有 ( )。  
(a) 与橡胶共混 (b) 提高结晶度 (c) 加入增塑剂 (d) 增加交联度
9. 下列相同相对分子质量的某聚合物样品，在相同条件下用凝胶渗透色谱测得的淋出体积大小顺序为 ( ) > ( ) > ( )  
(a) 轻度支化样品 (b) 线性样品 (c) 高度支化样品
10. 橡胶的使用温度范围是 ( )  
(a)  $T_f$  以上 (b)  $T_g \sim T_f$  之间 (c)  $T_g$  以下 (d)  $T_g$  以上

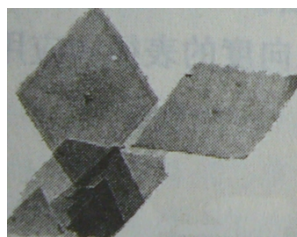
### 三. 简答题（共 10 分，1 题 3 分，2 题 7 分）

1. 试讨论高分子溶液在高于、等于、低于  $\theta$  温度时，其热力学性质各如何？高分子在溶液中的尺寸形态又如何？

2. 请写出下列图片对应的结晶形态及典型的形成条件。



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

#### 四. 问答题 (共 10 分, 每题 5 分)

1. 农用聚乙烯大棚膜被广泛使用, 但存在的问题是, 表面易形成雾滴影响透光度, 引起农作物生长缓慢或霉变, 请你想出至少两个办法在现有 PE 膜的基础上改善防雾性能, 并给出应用什么方法测试证明你的方法是有效的。
2. 什么是高聚物的取向? 为什么有的材料 (如纤维) 需要进行单轴取向, 有的材料 (如薄膜) 则需要双轴取向, 说明理由。

#### 五. 计算题 (共 10 分, 每题 5 分)

1. 假定聚合物试样中含有三个组分, 其相对分子质量分别为 1 万, 10 万, 100 万, 相应的质量分数为 0.2, 0.5, 0.3, 计算此试样的  $M_n$ ,  $M_w$  和多分散系数  $d$ 。
2. 某高分子样品在  $0^\circ\text{C}$  时的粘度为  $1.0 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ , 如果其粘度温度关系服从 WLF 方程, 并假定  $T_g$  时的粘度为  $1.0 \times 10^{13} \text{Pa} \cdot \text{s}$ , 计算  $25^\circ\text{C}$  时的粘度是多少?

## 《高分子材料》

### 考试大纲

#### 一、考试内容

试题覆盖《塑料材料学》和《聚合物基复合材料》两门课程，内容比例约为 50: 50，考试范围如下：

1. 塑料材料的组成和配制；
2. 聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等五大通用塑料的合成原理和合成工艺、结构、性能特点、改性方法和品种、加工工艺性和主要用途；
3. 聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚、热塑性聚酯等五大通用工程塑料的合成原理和合成工艺、结构、性能特点、改性方法和品种、加工工艺性和主要用途；
4. 聚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚酰亚胺、氟塑料等特种工程塑料的合成原理和合成工艺、结构、性能特点、改性方法和品种、加工工艺性和主要用途；
5. 酚醛塑料、氨基塑料等热固性塑料的合成原理和合成工艺、结构、性能特点、改性方法和品种、加工工艺性和主要用途；
6. 玻璃纤维、碳纤维、有机纤维、超高分子量聚乙烯纤维等增强材料的合成或制备、种类、结构、性能、界面处理以及应用；
7. 环氧树脂、不饱和聚酯树脂、双马来酰亚胺树脂等基体材料的合成、结构、种类、固化原理、性能、改性以及应用；
8. 夹层结构复合材料的结构、种类、性能以及应用；
9. 复合材料的成型工艺性；
10. 复合材料力学性能和介电性能。

#### 二、参考书目

1. 高俊刚，《高分子材料》，化学工业出版社, 2002
2. 张克惠，《塑料材料学》，西北工业大学出版社, 2000
3. 伍必兴，《聚合物基复合材料》，航空工业部教材编审室, 1986



武汉理工大学

武汉理工大学 2005 年研究生入学考试试题

课程代码 442 课程 高分子化学

(共 3 页, 共 4 大题、27 小题, 答题时不必抄题, 标明题目序号)

一、填空题: (45 分)

- 1、在聚合反应过程中, 分子量随转化率变化规律是, 随转化率增加, 自由基聚合分子量\_\_\_\_, 逐步聚合分子量\_\_\_\_, 阴离子聚合分子量\_\_\_\_。(3 分)
- 2、聚合物是\_\_\_\_的混合物, 其分子量是一平均值, 这种分子量的不均一性称做\_\_\_\_。(2 分)
- 3、线型缩聚控制分子量方法是\_\_\_\_和\_\_\_\_。(2 分)
- 4、引发剂分解以后, 只有一部分用来引发单体聚合, 还有一部分引发剂由于\_\_\_\_和/或\_\_\_\_伴随的副反应而损耗。引发聚合的部分引发剂占引发剂分解和消耗总量的分率称做\_\_\_\_。(3 分)
- 5、丙烯酸水沉淀聚合时, 反应一开始, 就会出现聚合速率\_\_\_\_, 这种现象称作\_\_\_\_, 产生这种现象的原因是\_\_\_\_。(3 分)
- 6、过氧二碳酸二环己酯是用于\_\_\_\_聚合的引发剂,  $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$  可以引发单体进行\_\_\_\_聚合, 而  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_3$  是引发单体进行\_\_\_\_聚合的引发剂。(3 分)
- 7、在聚合过程中, 加入正十二硫醇的目的是\_\_\_\_, 其原理是发生\_\_\_\_反应, 有时采用分批加入, 为的是\_\_\_\_。(3 分)
- 8、阳离子聚合机理的特点是\_\_\_\_。阳离子聚合必须有\_\_\_\_的温度下进行, 原因是\_\_\_\_。(3 分)
- 9、具有可溶可熔性的树脂称为\_\_\_\_, 而不溶不熔的则称为\_\_\_\_树脂。(2 分)
- 10、聚合物的性能决定于其结构和聚合度。聚合物的化学反应根据聚合度和基团的变化可分为\_\_\_\_、\_\_\_\_、\_\_\_\_。(3 分)
- 11、两单体 ( $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$ ) 的  $Q_1=1.00$ ,  $e_1=-0.80$ ,  $Q_2=0.60$ ,  $e_2=1.20$ , 由此可

知两单体的共轭稳定性是\_\_\_\_大于\_\_\_\_。因此两单体的活性是\_\_\_\_大于\_\_\_\_。(4分)

12、典型的乳液聚合采用\_\_\_\_溶性引发剂，聚合可分成三个阶段，第一阶段聚合速度增加是由于\_\_\_\_，第二阶段速度恒定，是因为\_\_\_\_，第三阶段因为\_\_\_\_而使聚合速度减慢。(4分)

13、悬浮聚合中产物的颗粒形态、粒度与\_\_\_\_有关。(1分)

14、苯酚和甲醛进行缩聚反应，苯酚的官能度  $f =$ \_\_\_\_，甲醛的官能度  $f =$ \_\_\_\_当酚：醛=5：6（摩尔比）时平均官能度  $\bar{f} =$ \_\_\_\_，在碱催化下随反应进行将\_\_\_\_。(a.发生凝胶化 b.不会凝胶化)。如有凝胶化，则  $P_c =$ \_\_\_\_。(5分)

15、等摩尔的二元醇和二元酸在一定温度下，于封管中进行均相聚合，已知该温度下的平衡常数为 4，在此条件下的最大反应程度  $P =$ \_\_\_\_最大聚合度  $\bar{X}_n =$ \_\_\_\_。(4分)

## 二、名词解释：(30 分)

- 1、重复单元和结构单元 (5 分)；
- 2、引发效率、笼蔽效应和诱导分解 (7 分)；
- 3、反应程度和转化率 (6 分)；
- 4、平均官能度与摩尔系数 (6 分)；
- 5、有规立构聚合和立构选择聚合 (6 分)；

## 三、简答题 (40 分)

1、自由基聚合中，聚合速度  $R_p \propto [M]^n$ ，指数  $n$  为反应级数。已知  $n$  值可能有下列 A、B、C 三种情况。试述下列 4 种引发历程下的反应级数分别相当于 A、B、C 中的哪一个？

A.  $n=1$  (一级)

(1) 引发剂引发；

B.  $n=1.5$  (一级半)

(2) 热引发 (双分子历程)

学大工暨武大

武汉理工大学 2005 年研究生入学考试试题

C.  $n=2$  (二级) 引发剂(3) 直接光引发;

(4) 光敏剂间接光引发。(12 分)

2、写出下列单体可能进行的聚合反应类型

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ;  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ;  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ ; (10 分)

3、自由基引发甲基丙烯酸甲酯本体聚合及氯乙烯悬浮聚合, 都存在自动加速效应, 试分析其不同原因。(10 分)

4、为什么进行离子聚合和配位聚合反应时需预先将原料和聚合容器净化、干燥、除去空气并在密封条件下聚合? (8 分)

#### 四、计算题 (35 分)

1、含 40g 苯乙烯与 60g 苯的溶液在  $80^\circ\text{C}$  进行热聚合, 产物的数均聚合度为 600。现改用 80g 苯乙烯与 20g 甲苯的溶液在同样条件下进行热聚合, 求产物的数均分子量。(13 分)

(已知:  $C_{s*}=5.9 \times 10^{-4}$ ;  $C_{s\text{甲苯}}=3.1 \times 10^{-3}$ )

2、乙烯、丙烯以  $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  在己烷中进行共聚合。已知  $r_E=33.36$ ,  $r_P=0.032$ , 若欲制得等摩尔比 (50/50) 的乙丙橡胶, 初始配料比应是多少? (12 分)

3、用 2mol/L 羟基酸( $\text{HORCOOH}$ )为原料进行缩聚反应, 另外加乙酸 0.02mol/L, 试求过量分率  $q$ , 摩尔系数  $r$ , 如果反应进行到  $P=0.99$  时, 所得聚合物的聚合度是多少? (10 分)

# 天津大学（1996）高分子化学试题

## 一、 名词解释（15%）

1. 高分子化合物和高分子材料
2. 反应程度和转化率
3. 热固性聚合物和热塑性聚合物
4. 熔融缩聚和界面缩聚
5. 平均官能度与摩尔系数

二、 两种自由基聚合反应体系：（1）热分解引发剂： $E_d=120\sim 150\text{KJ/mol}$ ， $E_p=20\sim 40\text{KJ/mol}$ ， $E_t=8\sim 20\text{KJ/mol}$ ；（2）氧化还原引发剂： $E_d=40\sim 60\text{KJ/mol}$ 。试讨论温度对上述两种引发体系聚合反应速率的影响。（10%）

## 三、 写出下列聚合物的单体、结构式，并指出其聚合方法和聚合机理。（12%）

1. 有机玻璃
2. 低压聚乙烯
3. 丁苯橡胶
4. 尼龙—1010
5. 聚氯乙烯
6. 聚异丁烯

四、 详述苯乙烯悬浮聚合实验（实验设备及操作）。怎样控制聚合物颗粒大小及形态？（10%）

五、 一种称为“白胶”的粘合剂，是用什么单体、通过什么聚合方法制得的？写出反应式。该体系的主要成分有哪几种？指出其聚合场所。（9%）

六、 在共聚反应中，单体对的竞聚率如下：

M1

M2

r1

r2

1

苯乙烯

甲基丙烯酸腈

0.25

0.25

2

醋酸乙烯  
马来酸酐  
0.055  
0.003

3  
氯乙烯  
偏氯乙烯  
0.2  
4.5

绘出各对单体的形成共聚物的组成曲线，并说明其特征。计算  $f_1=0.5$  时， $F_1=?$  (12%)

七、 举例说明 Ziegler—Natta 引发剂的组成。在生产操作中为保证安全和成功，应注意什么问题？列出常用的分离鉴定全同聚丙烯的方法。(10%)

八、 活性聚合物是 1956 年 Szwarc 对萘钠在四氢呋喃 (THF) 中引发苯乙烯聚合首先发现的，写出这一反应，并说明现象。(10%)

九、 填空。(12%)

1. 自由基聚合的方法有 \_\_\_\_\_ ,

离子型聚合的方法有 \_\_\_\_\_ 。

2. 影响大分子化学反应的物理因素有 \_\_\_\_\_ ；化学因素有 \_\_\_\_\_ 。

3. 凡能获得立构规整性聚合物的聚合反应，都称为 \_\_\_\_\_ 。采用 Ziegler—Natta 引发剂所得的聚合物通常是 \_\_\_\_\_ ，也可以是 \_\_\_\_\_ 。

4. 等摩尔的乙二醇和对苯二甲酸进行缩聚反应，反应程度  $P=0.95$  时的数均聚合度 \_\_\_\_\_ 。

5. 上述反应若在封管中进行，已知平衡常数  $K=4.9$ ，该产品的最终聚合度 \_\_\_\_\_ 。

6. 橡胶的交联反应通常是利用橡胶大分子链上的 \_\_\_\_\_ 反应而实现，因而又称为 \_\_\_\_\_ 。

## 南开大学 2000 年高分子化学与高分子物理考研试题

一 判断下列单体能否进行给定条件下的聚合反应，并简述原因（10 分）（请做在答题纸上）

- 1 丙烯腈,  $\Delta H^0 = -75.5 \text{ KJ/mol}$ ,  $\Delta S^0 = -109 \text{ J/mol}$ ,  $[M] = 1 \text{ mol/L}$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ , 引发剂 BPC
- 2 甲基丙烯酸甲酯,  $\Delta H^0 = 56.0 \text{ KJ/mol}$ ,  $\Delta S^0 = -117 \text{ J/mol}$ ,  $[M] = 1 \text{ mol/L}$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ , 引发剂 BPO
- 3 苯乙烯,  $\Delta H^0 = -73.0 \text{ KJ/mol}$ ,  $\Delta S^0 = -104 \text{ J/mol}$ ,  $[M] = 1 \text{ mol/L}$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ , 引发剂  $n\text{-BuLi}$
- 4 丙烯,  $\Delta H^0 = -85.0 \text{ KJ/mol}$ ,  $\Delta S^0 = -116 \text{ J/mol}$ ,  $[M] = 1 \text{ mol/L}$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ , 引发剂  $n\text{-BuLi}$
- 5  $\alpha$ -甲基苯乙烯,  $\Delta H^0 = -35.0 \text{ KJ/mol}$ ,  $\Delta S^0 = -103 \text{ J/mol}$ ,  $[M] = 1 \text{ mol/L}$ ,  $T = 150^\circ\text{C}$ , 引发剂  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

二 完成下列反应（10 分）（请做在答题纸上）

- 1 丙烯酰胺在过氧化氢-硫酸亚铁引发的引发反应、
- 2 甲基丙烯酸甲酯在萘钠的四氢呋喃溶液催化下的引发反应
- 3 异丁烯在  $\text{BCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  催化下的引发、增长和终止反应
- 4 四氢呋喃在  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  催化下的引发反应

三 判断下列说法是否正确，对者打“√”错者打“×”（10 分）

- 1 自由基聚合过程中，产物的分子量随转化率而增加（ ）。。
- 2 自由基的平均寿命（ $\tau$ ）可以用光聚合方法测定，测定方法可有非稳态和假稳态两类（ ），这两类方法测定的 $\tau$ 都不是聚合反应稳态时的 $\tau$ （ ）。
- 3 自由基聚合中由于自由基向大分子的转移，使产物分子量降低（ ）。
- 4 由于氯乙烯单体的活性小于丁二烯单体的活性，因而氯乙烯的自由基聚合反应速率低于丁二烯（ ）。

- 5 大多数自由基共聚合反应中, 共聚物组成随转化率的变化趋势随单体其始投料比的不同而不同 ( )。
- 6 如果某聚合物三单元组的立构规整度  $I > 0.25$ , 说明该聚合物以等规立构占多数 ( ),  $S > 0.25$ , 说明该聚合物以间规立构占多数 ( )。
- 7 乳液聚合也和其它自由基聚合一样, 增加反应速率会使分子量降低 ( )。
- 8 自由基向引发剂的转移称之为诱导分解, 它使引发剂的分解速率加快, 引发效率降低 ( )。

四 回答下列问题 (10 分) (请做在答题纸上)

- 1 何谓自由基聚合的自加速作用? 将下列聚合体系按自加速出现的早晚排序: (1) 甲基丙烯酸甲酯本体聚合, (2) 醋酸乙烯的本体聚合, (3) 苯乙烯的本体聚合, (4) 丙烯腈的本体聚合, (5) 醋酸乙烯在甲醇中的聚合, (6) 苯乙烯在苯中的聚合。
- 2 如何合成丙烯酸甲酯-苯乙烯 AB 型嵌段共聚物。
- 3 请绘制下列单体对的共聚物组成曲线草图, 并指明它们的共聚反应类型。
  - (1) 氯乙烯-醋酸乙烯酯,  $r_1 = 1.68$ ,  $r_2 = 0.23$
  - (2) 氯乙烯-偏氯乙烯,  $r_1 = 0.3$ ,  $r_2 = 3.2$
  - (3) 丙烯腈-丙烯酸甘油酯,  $r_1 = 1$ ,  $r_2 = 1$
  - (4) 苯乙烯-丙烯腈,  $r_1 = 0.4$ ,  $r_2 = 0.04$

五 计算 (10 分) (请做在答题纸上, 计算结果取三位有效数字)

- 1 有一缩聚体系, 邻苯二甲酸酐, 甘油和乙二醇的克分子比为 1.50 : 0.90 : 0.64, 求凝胶点的上限和下限。
- 2 苯乙烯在苯溶液中聚合, 起始投料为苯乙烯 100 克, 苯 400 克, BPO 0.5 克, 引发剂的半衰期为 44 小时, 引发效率为 1,  $k_p = 145 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$ ,  $k_t = 1.30 \times 10^9 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$ , 假设无自加速效应, 请计算转化率达 50% 时所用的时间。(各液体的密度可视为 1)

## 六 名词解释 (10 分)

1. 无规线团
2. 熔融指数
3. 松弛时间谱
4. 内聚能密度
5. 应力松弛

## 七 比较题 (10 分)

1. 聚二甲基硅氧烷-乙酸乙酯体系 (I) 的  $\theta$  温度为  $18^\circ\text{C}$ , 聚二甲基硅氧烷-氯苯体系 (II) 的  $\theta$  温度高于  $18^\circ\text{C}$ 。假定在  $30^\circ\text{C}$  时, 分别测定了上述两种体系的渗透压和粘度, 请比较两种体系中下列参数值的大小。

(1) 比浓渗透压对浓度的外推值  $(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$ ;

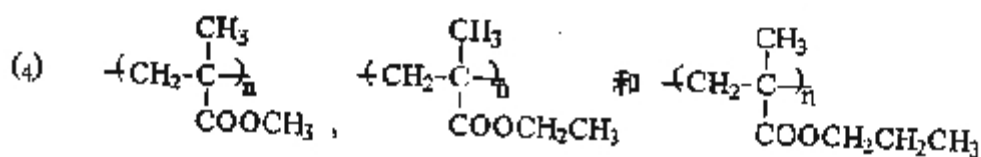
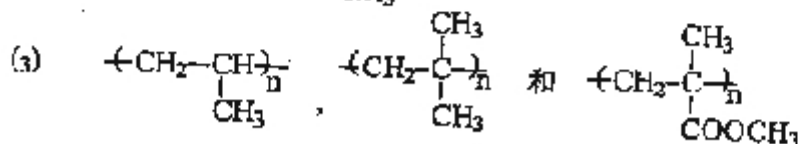
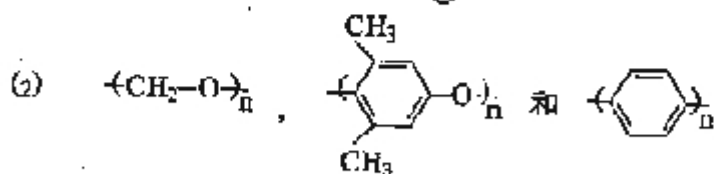
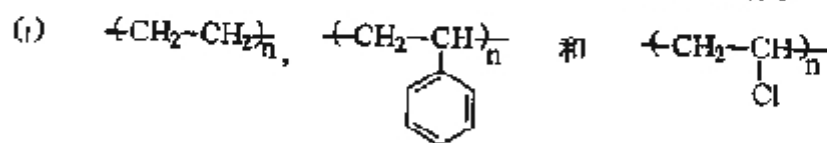
(2) 特性粘度  $[\eta]$ ;

(3) 第二维利系数  $A_2$ ;

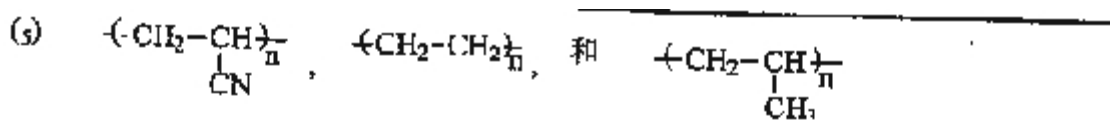
(4) 聚苯乙烯的均方末端距;

(5) Huggins 参数。

2. 将下列各组聚合物分别按玻璃化转变温度高低顺序排列。







#### 八 简答题 (21 分)

1. 何谓力学损耗？对于一种高分子材料，降低温度在力学损耗-频率 ( $\tan\delta$ - $\lg\omega$ ) 谱图上，损耗峰将发生怎样的位移？为什么？
2. 简述高分子合金聚集态结构的主要特点。
3. 简述聚合物分子量对其玻璃化转变温度和粘流温度的影响。
4. 为什么玻璃态高聚物在大外力作用下会发生强迫高弹形变？它与高聚物的普通高弹形变有什么不同。

#### 九 写出下列公式，注明各参数的物理意义 (9 分)

1. W. L. F. 方程
2. 交联橡胶的状态方程
3. 混合溶剂溶度参数的计算公式

## 2006 年硕士研究生入学考试科目复习大纲

### 405 《高分子化学与物理》考试大纲

#### 一、 考试性质

硕士学位研究生入学考试是为招收硕士研究生而实施的具有选拔功能的水平考试，其指导思想是既要有利于国家对高层次人才的选拔，又要有利于促进高等学校课程教学质量的提高，考试对象为从 2006 年起参加南京工业大学硕士研究生入学考试的考生。

#### 二、 考试的基本要求

要求考生比较系统地理解高分子化学和高分子物理的基本概念和基本原理，能够综合运用所学的知识分析问题和解决问题。

#### 三、 考试方法和考试时间

硕士学位研究生入学考试高分子化学与物理考试为笔试，考试时间为 3 小时。

#### 四、 考试科目、考试内容、考试要求和考试结构

##### 考试科目

高分子化学、高分子物理。

试卷结构：共 150 分，其中高分子化学为 75 分，高分子物理为 75 分。

高分子化学部分各章节（章节目录见参考教材）的分数分布约为：第一章 10%，第

二章 20%，第三章 20%，第四章 7.5%，第五章 7.5%，第六章 7.5%，第七章 20%，第八章 7.5%。

题型：名词解释，反应方程式，填空题，选择题，简答题，证明题，计算题等。

**高分子物理部分**各章节（章节目录见参考教材）的分数分布约为：第一章 10%，第二章 10%，第三章 15%，第四章 7.5%，第五章 15%，第六章 7.5%，第七章 15%，第八章 10%，第九章 10%。