

华南理工大学
2008 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷

(请在答题纸上做答, 试卷上做答无效, 试后本卷必须与答题纸一同交回)

科目名称: 高分子化学与物理

适用专业: 高分子化学与物理, 材料学, 材料加工工程

共 6 页

高分子化学部分 (75 分)

一、填空题 (14 分, 每小题 2 分)

1. 以下单体中适于自由基聚合的有_____，
阳离子聚合的有_____，阴离子聚合的有_____。
A. 苯乙烯 B. 偏二氰基乙烯 C. 异丁烯
D. 乙烯基丁醚 E. 丙烯酸甲酯 F. 氯乙烯 G. 对氯苯乙烯
2. 本体聚合是指_____。
3. 活性聚合是指_____；
开环聚合是指_____。
4. 对于可逆平衡缩聚反应，在生产工艺上，到反应后期往往要在_____下进行，目的是为了_____。
5. 阳离子聚合的反应温度一般都_____，这是因为_____。
6. 氯乙烯悬浮聚合中，聚合度主要通过_____来控制；聚合速率主要通过_____来控制。
7. 自由基聚合反应中所得聚合物的分子量与聚合反应时间的关系是_____；
阳离子聚合反应中分子量与聚合时间的关系是_____；阴离子聚合反应中分子量与聚合时间的关系是_____；逐步聚合反应中分子量与聚合时间的关系是_____。

二、选择题 (12 分, 每小题 2 分)

1. 利用活性阴离子聚合制备苯乙烯—对氯苯乙烯— α -甲基苯乙烯—甲基丙烯酸甲酯—硝基乙烯嵌段共聚物时，加料顺序应为 ()。

- A. 苯乙烯、对氯苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、硝基乙烯
 B. 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对氯苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、硝基乙烯
 C. α -甲基苯乙烯、苯乙烯、对氯苯乙烯、硝基乙烯、甲基丙烯酸甲酯
 D. α -甲基苯乙烯、对氯苯乙烯、苯乙烯、硝基乙烯、甲基丙烯酸甲酯
 E. α -甲基苯乙烯、苯乙烯、对氯苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、硝基乙烯
2. 以二甲基甲酰胺为溶剂, 采用不同引发剂时, 聚合速度的大小顺序为:
 ()
- A. 烷基锂<烷基钠<烷基钾; B. 烷基锂>烷基钠>烷基钾
 C. 烷基钠<烷基钾<烷基锂; D. 烷基钾>烷基钠>烷基锂
3. $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 作为引发剂可引发的单体是 ()
- A. 苯乙烯 B. 甲基丙烯酸甲酯 C. 乙烯基乙醚 D. 异丁烯
 E. 偏二氰基乙烯 F. 氯乙烯
4. 在自由基共聚中, 共聚物组成与引发速率和终止速率 ()
- A. 有关 B. 无关 C. 关系很大
5. 以下聚合反应中, 哪种情况可能产生自动加速效应 ()。
- A. 全同丙烯的淤浆聚合 B. 丁二烯的顺式 1,4 聚合
 C. 异丁烯的淤浆聚合 D. 苯乙烯的悬浮聚合
6. 一般而言, 取代基对自由基活性的影响比对单体活性的影响 ()
- A. 要大得多 B. 差不多 C. 要小得多

三、问答题 (24 分)

1. 在某一单体的自由基聚合反应中, 终止以双基偶合为主, 试论述在以下情况下所得聚合物的分子量分布会出现什么变化?
- a) 在较低转化率下, 发生向正丁基硫醇的链转移反应; (2 分)
 b) 发生向聚合物的链转移反应; (2 分)
 c) 转化率增大; (2 分)
 d) 出现自动加速效应。(2 分)
2. 试说明以下化合物能否与己二酸反应生成聚合物, 为什么? 若能生成高聚物, 请简略说明所生成的聚合物的种类。(5 分)
- a) 乙醇; b) 乙二醇; c) 丙三醇; d) 苯胺; e) 乙二胺
3. 与本体聚合和溶液聚合相比, 乳液聚合具有哪些优点和不足? (5 分)
4. 试论述 α 烯烃的自由基聚合的不足, 及其 Ziegler-Natta 聚合的优点。(6 分)

四、计算题 (25 分)

1. 苯乙烯(M_1)和丁二烯(M_2)在 5°C 下进行乳液聚合反应, 已知 $r_1=0.64$, $r_2=1.38$, 且苯乙烯和丁二烯的均聚速率常数分别为 $49 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 和 $251 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, 试计算:
- (1) 共聚速率常数; (3 分)
 - (2) 比较两单体及相应自由基的活性; (3 分)
 - (3) 采取什么措施可使所得聚合物具有较均一的组成。(4 分)
2. 用萘钠的四氢呋喃溶液为引发剂引发苯乙烯聚合。已知萘钠溶液的浓度为 1.5mol/L , 苯乙烯为 300g 。试计算若制备相对分子质量为 $30,000$ 的聚苯乙烯需加多少毫升引发剂溶液? (4 分)
3. 等摩尔的丁二酸和 1,4-丁二醇在二甲苯中进行缩聚, 试说明以下问题:
- a) 写出所得缩聚物的结构式; (3 分)
 - b) 以外加强酸为催化剂, 假设起始丁二醇浓度为 3M , 二级速率常数为 $6\times 10^{-2} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$, 试计算需要反应多长时间才能获得聚合度 (以结构单元定义的) 为 300 的聚合物? (4 分)
 - c) 将 b) 中的外加酸含量翻倍, 试计算需要反应多长时间才能获得聚合度 (以结构单元定义的) 为 300 的聚合物? (4 分)

高分子物理部分 (75 分)

一、 解释下列基本概念（每题 2 分，共 20 分）

- | | |
|------------------------------|-----------|
| 1. 全同立构 | 6. 分子量分布 |
| 2. 均方末端距 | 7. 粘流温度 |
| 3. 液晶态 | 8. 熔体流动速率 |
| 4. 内聚能密度 | 9. 弹性模量 |
| 5. θ 状态（ θ 条件） | 10. 介电损耗 |

二、判断题（正确的在括号内打√，错误的打×；每题 1 分，共 5 分）

- 1, 4-顺式聚异戊二烯和 1, 4-反式聚异戊二烯是旋光异构体。（ ）
- 全同立构聚苯乙烯和聚对苯二甲酸乙二酯的结晶速率比聚乙烯的结晶速率快。（ ）
- 尼龙 6 是结晶性聚合物，在甲酸中在低温下也能溶解，这是因为尼龙 6 与甲酸可以形成氢键，而氢键的形成是放热反应，即 $\Delta H_M < 0$ ，使 $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M < 0$ 的条件得到满足，从而使溶解过程得以进行。（ ）
- 根据 WLF 自由体积理论认为发生玻璃化转变时，聚苯乙烯和聚碳酸酯的自由体积分数是一样的。（ ）
- 在炎热的夏天，聚氯乙烯制成的雨衣挂在墙上会随着时间的增加而变长，这是由于聚氯乙烯发生应力松弛造成的。（ ）

三、选择题（在括号内填上正确的答案，每个答案 1 分，共 10 分）

- 如下（ ）是高分子的自由旋转链的均方末端距的表达式，其中 n 是键的数目， l 是每个键的长度， θ 是键角的补角， ϕ 是内旋转的角度。
A. $\langle h^2 \rangle = nl^2$; B. $\langle h^2 \rangle = nl^2(1 + \cos \theta) / (1 - \cos \theta)$
C. $\langle h^2 \rangle = nl^2[(1 + \cos \theta) / (1 - \cos \theta)] \cdot [(1 + \cos \phi) / (1 - \cos \phi)]$
- 如下（ ）能作为纤维材料使用。
A. 内聚能密度小于 290 兆焦/米³的高聚物；
B. 内聚能密度在 290 兆焦/米³到 420 兆焦/米³之间的高聚物；
C. 内聚能密度大于 420 兆焦/米³的高聚物
- 下列聚合物结晶能力从大到小的顺序是：（ ）
A. 高密度聚乙烯 > 聚异丁烯 > 自由基聚合得到的聚苯乙烯
B. 自由基聚合得到的聚苯乙烯 > 聚异丁烯 > 高密度聚乙烯

- C. 聚异丁烯>高密度聚乙烯>自由基聚合得到的聚苯乙烯
4. 下列聚合物的玻璃化转变温度从高到低的顺序是：()
- A. 聚甲基丙烯酸甲酯>聚丙烯酸丁酯>聚丙烯酸甲酯
- B. 聚丙烯酸丁酯>聚丙烯酸甲酯>聚甲基丙烯酸甲酯
- C. 聚甲基丙烯酸甲酯>聚丙烯酸甲酯>聚丙烯酸丁酯
5. 橡胶在室温下呈高弹态，但当其受到()时，在室温下也能呈现玻璃态的力学行为。
- A. 长期力的作用； B. 极慢速度的力的作用； C. 瞬间大力的作用
6. 高分子材料在交变应力作用下出现形变落后于应力的变化现象，在每一个拉伸—回缩循环中要消耗功而发热，称之为()
- A. 内耗； B. 热老化； C. 蠕变
7. Huggins相互作用参数 x_1 是表征溶剂分子与高分子相互作用程度大小的量，其数值在-1 和 1 之间。下列有关它的叙述哪个是正确的？()
- A. $x_1 < 0.5$ ，一般情况下高分子难溶解，为不良溶剂；
- B. $x_1 > 0.5$ ，一般情况下高分子可溶解，为溶剂；
- C. $x_1 < 0$ ，溶剂对高分子作用强，是良溶剂；
- D. $x_1 = 0.5$ ，为 θ 溶剂，溶液是理想溶液。
8. 结晶聚合物的熔融过程是：()。
- A. 放热过程； B. 力学状态转变过程； C. 热力学相变过程
9. 高分子的极性、大分子链的支化、加入增塑剂等均能使聚合物的介电常数()；而聚合物被拉伸、大分子交联、结晶化作用等则使其介电常数()。
- A. 增大； B. 不变； C. 减小

四、填空题 (在空格上填入正确的答案，每个答案 1 分，共 15 分)

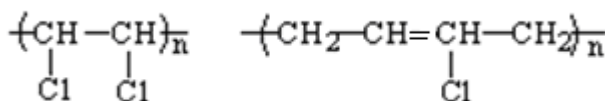
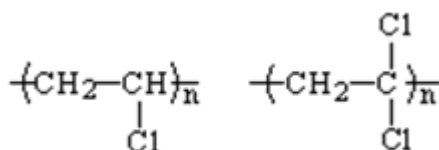
1. SBS 是一种_____共聚物，它存在_____个玻璃化温度；它可象塑料一样加工，室温下又具有橡胶的弹性，因此被称作_____。聚苯乙烯与 15%的 SBS 共混，其拉伸强度和模量将_____，而断裂伸长率将_____。
2. 天然橡胶溶解于正庚烷是符合高分子溶剂选择的_____原则；PVC溶解于环己酮是符合高分子溶剂选择的_____原则；而顺丁橡胶 ($\delta_p=16.3$) 溶解于环己烷 ($\delta_1=16.7$) 是符合高分子溶剂选择的_____原则。
3. 聚乙烯在拉伸初期，应力随应变线形增加，它代表_____形变；到达屈服点后，试样的截面积突然变得不均匀，出现一个或几个“_____”，由此开始进入

拉伸的第二阶段，这个阶段应力不随应变的增加而变化，这种现象称作_____。

4. 高聚物熔体的剪切粘度随分子量的升高而_____；分子量分布较窄的或者单分散的高聚物，其熔体的剪切粘度主要由_____分子量决定。
5. 高分子热运动的特点除了运动单元的多重性外，高分子热运动是一个_____过程，此外，高分子热运动与_____有关。

五、叙述题与计算题（共 25 分）

1. 请比较下列聚合物的玻璃化转变温度的大小，并说明原因。（5 分）



2. 某硫化橡胶的摩尔质量 $\overline{M}_c = 5000$ ，密度 $\rho = 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 现于 300K 拉伸一倍时（已知 $R = 8.314$ ），求：

(1) 回缩应力 σ ？（6 分） (2) 弹性模量 E 。（4 分）

3. 一种聚合物溶液由分子量 $M_2 = 10^6$ 的溶质（聚合度 $x = 10^4$ ）和分子量 $M_1 = 10^2$ 的溶剂组成，构成溶液的浓度为 1%（重量百分数），试计算：

(1) 此聚合物溶液的混合熵 ΔS_m （高分子）；（3 分）

(2) 依照理想溶液计算的混合熵 $\Delta S'_m$ （理想）；（3 分）

(3) 若把聚合物切成 10^4 个单体小分子，并假定此小分子与溶剂构成理想溶液时的混合熵 $\Delta S''_m$ ；（4 分）