

高分子化学部分 (75 分)

一、填空题 (24 分)

1. 一般的高聚物是同一化学组成，而分子量不等和结构不同的同系物的混合物，这种现象通称为高聚物的_____性和_____性。
2. 尼龙 66 的分子式是_____，重复单元是_____，结构单元是_____。
3. 下列单体中适合自由基聚合的有_____、阳离子聚合的有_____、阴离子聚合的有_____、配位聚合的有_____。
A. 甲基丙烯酸甲酯 B. 丁基乙烯基醚
C. 丙烯 D. 硝基乙烯
4. 在自由基聚合中，由于特殊的反应机理，_____聚合具有能同时获得高分子量和高聚合速率两者的优点。
5. 诱导分解和笼蔽效应是使_____降低的主要原因。
6. 单体能否聚合须从热力学和动力学两方面考虑。在无引发剂和一般温度、压力的条件下，乙烯或丙烯不能聚合，这属于_____问题。而 α -甲基苯乙烯在 100°C 下不加压力就无法聚合，这属于_____问题。
7. 很多阴离子聚合反应都比相应自由基聚合反应有较快的速率，这是因为_____和_____。
8. 线型缩聚的必要条件是_____；体型缩聚的必要条件是_____。

二、选择题 (16 分)

1. 下列单体在常用的聚合温度 ($40 \sim 70^{\circ}\text{C}$) 下进行自由基聚合时, 分子量与引发浓度基本无关, 而仅决定于温度的是 ()。
- A. 乙酸乙烯酯 B. 氯乙烯 C. 丙烯腈
2. 单体的相对活性是由 Q 、 e 值来决定的, 而在大多数情况下, 只决定于 ()。
- A. Q 值 B. e 值
3. 阳离子聚合反应一般需要在较低温度下进行才能得到高分子量的聚合物, 这是因为 ()
- A. 阳碳离子很活泼, 极易发生重排和链转移反应
B. 一般采用活性高的引发体系 C. 无链终止 D. 有自动加速效应
4. 顺丁烯二酸酐 — α -甲基苯乙烯自由基交替共聚的倾向较大, 主要因为它们的是 ()
- A. Q 值相近的一对单体 B. e 值相差较大的一对单体 C. 都含有吸电子基团
5. 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
6. 以金属烷基化合物为引发剂合成苯乙烯 — α -甲基苯乙烯 — 丙烯酸甲酯嵌段共聚物时, 加料顺序应为 ()
- A. 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸甲酯 B. 苯乙烯、丙烯酸甲酯、 α -甲基苯乙烯
C. α -甲基苯乙烯、苯乙烯、丙烯酸甲酯 D. 丙烯酸甲酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯
7. 下列单体分别进行缩聚反应, () 能够制得高分子量聚酯。
- A. 5-羟基戊酸 B. 6-羟基己酸 C. 乙二酰氯和乙二胺
8. 苯乙烯 — 甲基丙烯酸甲酯自由基共聚中 ($r_1 = 0.52$, $r_2 = 0.46$) 要求在恒比点 $f_1^0 = 0.52$ 投料, 为了得到较为均一的共聚物组成, 可以采用 () 方法控

制。

- A. 控制转化率的一次投料 B. 补加活性较大的单体

三、问答题 (28 分)

(一) 苯乙烯和氯乙烯的自由基聚合中, 试比较并扼要说明下列问题 (8 分):

1. 两种聚合物的序列结构
2. 链终止方式
3. 聚合物的支化程度
4. 自动加速现象

(二) 某一单体能够进行聚合, 试说明如何从实验上判断其聚合反应机理是自由基聚合还是逐步聚合。(6 分)

(三) 烯类单体的自由基聚合中, 欲缩短聚合周期又要保证质量, 你认为可采取哪些有效措施? 其理论依据是什么? (8 分)

(四) 试说明 α -烯烃的 Ziegler-Natta 聚合与其自由基聚合相比有哪些优点? (6 分)

四、计算题 (7 分)

在等摩尔的己二酸和己二胺的缩聚体系中加入苯甲酸, 在反应程度为 99.5% 时制得分子量为 10,000 的聚合物, 试计算三种反应物的摩尔比应为多少?

高分子物理部分

一、释下列基本概念 (每题 2 分, 共 20 分)

1. 均方末端距
2. 链的柔顺性
3. 内聚能密度
4. 脆化温度
5. 增塑作用
6. 溶度参数
7. 冷拉
8. 假塑性流体
9. 蠕变
10. 内耗

二、判断题（正确的在括号内打√，错误的打×；每题1分，共5分）

1. 聚丙烯中碳—碳单键是可以转动的，因此，可以通过单键的转动把全同立构的聚丙烯变为间同立构的聚丙烯。（ ）
2. 聚合物的 T_g 开始时随分子量增大而升高，当分子量达到一定值后， T_g 变为与分子量无关。（ ）
3. 高分子的“相容性”概念与小分子的相溶性概念是相同的。（ ）
4. 溶液的粘度随着温度的升高而下降，而高分子溶液的特性粘数在不良溶剂中却随温度的升高而升高。（ ）
5. 因聚甲基丙烯酸丁酯是 1, 1 双取代，故其柔顺性比聚丙烯酸丁酯好。（ ）

三、选择题（在括号内填上正确的答案，每个答案1分，共10分）

1. 下列聚合物中，玻璃化转变温度从高到低次序正确的是：（ ）。
 - A. 聚二甲基硅橡胶、PS、PP、PC；
 - B. PET、PC、PP、顺丁橡胶；
 - C. PMMA、PC、PET、聚二甲基硅橡胶；

- D. PC、PS、PP、顺丁橡胶。
2. 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. $\langle h^2 \rangle = nl^2[(1 + \cos \theta) / (1 - \cos \theta)] \cdot [(1 + \cos \phi) / (1 - \cos \phi)]$
 D. $\langle h^2 \rangle = n^2 l^2$
3. 聚乙烯能作为塑料使用, 是因为: ()
- A. 聚乙烯的内聚能密度很高;
 B. 聚乙烯的玻璃化转变温度很高;
 C. 聚乙烯的结晶度很高。
4. 结晶性非极性高聚物 (如聚乙烯和聚丙烯) 在以下什么溶剂中才能溶解? ()
- A. 热的强极性溶剂;
 B. 热的非极性溶剂;
 C. 高沸点极性溶剂;
 D. 能与之形成氢键的溶剂。
5. 10g 相对分子质量为 10^4 g/mol 的级分与 1g 相对分子质量为 10^5 g/mol 的级分混合时, 其数均相对分子质量、重均相对分子质量和分子质量多分散系数分别是: ()
- A. 18200 g/mol 、 10900 g/mol 和 1.67 ;
 B. 10900 g/mol 、 18200 g/mol 和 1.67 ;
 C. 10900 g/mol 、 55000 g/mol 和 5.10
6. 在粘流温度以上, 随着聚合物熔体温度的升高, ()。
- A. 熔体的自由体积保持恒定, 链段的活动能力不再随温度的升高而增加;
 B. 分子间的作用力变化不大, 高聚物的流动性不再提高;
 C. 熔体粘度随温度升高以指数方式下降, 高聚物的流动性增大。
7. 玻璃态高聚物和结晶高聚物的拉伸情况的区别在于: ()
- A. 前者只发生分子链的取向, 不发生相变; 而后者还包含有结晶的破坏、取向和再结晶等过程;
 C. 两者都只发生分子链的取向, 不发生相变;
 D. 两者都发生结晶的破坏、取向和再结晶等过程。
8. 聚丙烯的熔点与其结晶温度的关系是: ()。

- A. 在越低温度下结晶，熔点越低，而且熔限越窄；
B. 在越低温度下结晶，熔点越高，而且熔限越宽；
C. 在越高温度下结晶，熔点越高，而且熔限越窄。
9. 聚苯乙烯的玻璃化转变温度约为 100°C ，则 ()。
- A. 25°C 时的内耗最大；
B. 100°C 时的内耗最大；
C. 125°C 时的内耗最大。
10. 下列聚合物，导电率从大到小正确的次序是：()
- A. 聚乙烯、聚乙炔、尼龙 6；
B. 聚丙烯腈、聚四氟乙烯、聚苯胺；
C. 聚乙炔、聚对苯二甲酸乙二酯、聚乙烯。

四、填空题（在空格上填入正确的答案，每个答案 1 分，共 10 分）

1. 随着聚合物结晶度的提高，其弹性模量_____；随着结晶聚合物分子量的增加，其熔点_____；随着聚合物交联程度的提高，其弹性模量_____。
2. 橡胶的高弹性的特点是：（1）弹性模量很_____，而形变量很_____；（2）形变需要_____；（3）形变时有_____效应。
3. PET 的玻璃化转变温度是 69°C ，但用它制造的可乐瓶和矿泉水瓶在很低的温度下却还有很高的抗冲击性能，主要是由于它在玻璃化转变温度以下还存在_____。
4. 建造高速公路的沥青中加入 SBS 可以起到减振和降噪作用，利用的是它的_____性质。
5. PVC 可以溶解在环己酮中，是因为 PVC 可以与环己酮产生_____作用。

五、叙述题与计算题（共 30 分）

1. 请分别简述温度、形变速率、结晶度和取向对聚合物的应力和应变的影响，其中取向的影响要讨论方向性。（8 分）
2. 试写出下列聚合物对的化学结构式，并比较各聚合物对的熔点高低，从结构上（取代基大小、正烷基侧链长度和主链刚性等）加以详细解释原因。（10 分）

- (1) 聚乙烯、聚 1-丁烯、等规聚苯乙烯;
- (2) 聚丙烯、聚 1-己烯;
- (3) 聚己二酸乙二酯、聚对苯二甲酸乙二酯。

3. 由文献查得涤纶树脂 (重复单元分子量为 192) 的密度 $\rho_c = 1.50 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 和 $\rho_a = 1.335 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 内聚能 $\Delta E = 66.67 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (单元)。今有一块 $1.42 \times 2.96 \times 0.51 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ($= 2.14 \times 10^{-6} \text{ m}^3$) 的涤纶试样, 重量为 $2.92 \times 10^{-3} \text{ kg}$, 试由以上数据计算:

- (1) 涤纶树脂的结晶度 (以体积百分数表示); (6 分)
- (2) 涤纶树脂的内聚能密度。 (6 分)