

青岛科技大学 2006 年研究生入学考试试卷 (A)

考试科目：高分子化学与物理 (答案全部写在答题纸上)

高分子化学部分：

一、回答下列问题 (35 分，每题 5 分)

- 1 请写出蔡-钠/THF 引发体系引发苯乙烯聚合的各步反应方程式。此体系是否为活性聚合体系？所得到的聚苯乙烯分子量如何计算，写出表达式。
- 2 请写出 BPO 引发 MMA 自由基聚合各基元反应 (链引发、链增长、偶合终止、歧化终止) 方程式。已知 MMA 以歧化终止为主，请你根据所写的基元反应方程式给出一个可能的解释。
- 3 自由基聚合出现自动加速现象时，聚合速率是增加还是减少？聚合物分子量是增加还是减少？自由基寿命是增加还是减少？
- 4 阳离子聚合的特点是什么？请写出 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ 引发体系引发异丁烯聚合时，链增长末端与反离子碎片结合终止的反应方程式。
- 5 请写出 3-甲基-1-丁烯在低温下阳离子聚合的可能结构。
- 6 请用平面锯齿结构及费歇尔投影式表达全同聚丙烯的结构。
- 7 两单体 M_1 、 M_2 共聚合时， $r_1=0.4$ ； $r_2=0.6$ ，比较两单体的相对活性。

二、写出下列聚合物的合成反应式 (选做三题) (15 分，每题五分)

- 1 尼龙-6,6 2 丁腈橡胶 3 聚乙烯醇 4 聚环氧乙烷 5 苯乙烯/马来酸酐交替共聚物

三、已知两单体进行自由基共聚的竞聚率为 $r_1=0.52$ ， $r_2=0.46$ ，试画出共聚物组成曲线，说明应采取何种措施方可使产物的组成控制在要求的 $F_1=0.50$ ，并得到组成均一的产物。(10 分)

四、用 1 摩尔的己二酸与 1 摩尔的己二胺反应制备尼龙-6,6。若欲制得聚合度为 100 的缩聚物，试求体系中所允许的水的残留分数是多少？以及相应的反应程度是多少？已知平衡常数 $K=280$ 。(15 分)

高分子物理部分：

五、简答题 (每小题 6 分, 共 30 分)

1. 简述高聚物共混物的聚集态结构的主要特点。
2. 玻璃态高聚物在外力下发生强迫高弹形变的原因和条件。
3. PVC: $\delta = 10.98$ (卡 / cm^3)^{1/2}, Cl_2CH_2 : $\delta = 9.73$ (卡 / cm^3)^{1/2} 两者为何不相容?
4. 聚合物熔体大多数属于哪种非牛顿流体? 其主要特点是什么?
5. 简述分子量对 T_g 和 T_f 的影响。

六、高聚物结晶的微观结构主要有哪些特点? 从化学结构上分析说明非填充硫化 NR 的拉伸强度大于非填充硫化 SBR 的根本原因。(10 分)

七、请分别在形变-温度 ($\epsilon-T$) 坐标图和应力-应变 ($\sigma-\epsilon$) 坐标图中画出硫化 NR、HDPE 和无规 PS 三种聚合物的 $\epsilon-T$ 曲线以及常温 $\sigma-\epsilon$ 曲线; 并标明转变温度、说明其理由。(10 分)

八、Boltzmann 叠加原理和时-温等效原理是粘弹性的两个重要原理, 请说明它们的核心内容及其实用意义, 并举例说明。(12 分)

九、何谓 θ 状态? θ 状态下 A_2 、 χ_{12} 、 $\Delta\mu_1^E$ 、 V_R 应取何值? 试分析说明为什么 θ 条件下测定的均方末端距 h^2 相当于等效自由结合链的均方末端距 $h^2_{\text{等效}}$? (13 分)