

青 岛 科 技 大 学
二 00 七 年 硕 士 研 究 生 入 学 考 试 试 题
考 试 科 目： 高 分 子 化 学 与 物 理

- 注意事项：1. 本试卷共 11 道大题（共计 49 个小题），满分 150 分；
2. 本卷属试题卷，答题另有答题卷，答案一律写在答题卷上，写在该试题卷上或草纸上均无效。要注意试卷清洁，不要在试卷上涂划；
3. 必须用蓝、黑钢笔或签字笔答题，其它均无效。

高 分 子 物 理 部 分

一、名词解释（ $2 \times 10 = 20$ 分）

构型、 柔顺性、 溶解度参数、 等同周期、 假塑性流体、
取向、 熵弹性、 Boltzmann 叠加、 冷拉、 Θ 状态

二、请分别画出描述下列粘弹性现象的基本力学模型，并写出各模型的模量或柔量的表达式。（8 分）

- 1, 交联聚合物的应力松弛； 2, 线性聚合物的蠕变

三、比较下列各组高聚物的玻璃化转变温度 T_g 的大小，并简要说明理由。（ $3 \times 3 = 9$ 分）

- 1、聚苯乙烯、 聚乙烯、 聚二甲基硅氧烷
2、聚丙烯、 聚异丁烯、 聚甲基丙烯酸甲酯
3、聚乙烯、 顺-1,4 聚丁二烯、 聚氯乙烯

四、请分析说明下列的现象。（共 13 分）

- 1, 天然橡胶通常在室温下不结晶，但在拉伸情况下可以室温结晶。（8 分）
2, i-PP 材料在极高压力下模压成型，所得的制品具有很高的强度和模量。（5 分）

五、高密度聚乙烯的聚合度为 2000，C—C 单键长 0.154nm，键角 109.5° ，假定其单键可自

由旋转，求其等效自由结合链的构造。(10 分)

六、高分子具有独特的构象运动，请阐述构象运动对高分子性质上的影响。(15 分)



高分子化学部分

一、填空（每空 1 分，共 20 分）

1. 氯乙烯聚合时选用 AIBN ($t_{1/2}=4.8\text{h}$) 和 ABVN ($t_{1/2}=0.8\text{h}$) 组成的引发体系，目的是 (1)。
2. 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，乙烯和丙烯不能聚合，这属于 (2) 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 (3) 问题。
3. 已知 M_1 和 M_2 的 $Q_1=2.39$, $e_1=-1.05$, $Q_2=0.60$, $e_2=1.20$ 。其中两单体中 (4) 的活性大；如两单体分别均聚合，(5) 的均聚速率常数 k_p 大。
4. 以 BuLi 引发 MMA、St 合成嵌段聚合物，利用 (6) 聚合机理，聚合过程中首先加入单体 (7) 聚合。如用萘钠为引发剂，所得聚合物的分子链结构为 (8)。
5. 1, 4-聚丁二烯的立构规整聚合物是指 (9) 和 (10)。聚环氧丙烷的立构规整聚合物是指 (11) 和 (12)。
6. 制备醇酸树脂时，其预聚物称 (13) 预聚物；制备不饱和树脂时，其预聚物称 (14)。等物质的量邻苯二甲酸酐和季戊四醇缩聚，凝胶点 $P_c=$ (15)。
7. 聚乙烯醇缩醛化时反应不能完全的原因是 (16)；聚甲基丙烯酰胺在强碱液中水解时，水解度一般在 70% 以下，原因是 (17)。
8. PMMA 热裂解的主要产物是 (18)，PE 热裂解的主要产物是 (19)，PVC 受热后会发生 (20) 反应。

二、选择（每题 1 分，共 10 分）

1. 自由基聚合反应速率与引发剂浓度呈 0.5 级关系的原因是 ()
A. 一分子引发剂分解产生两个自由基； B. 双基终止； C. 单基终止
2. 在苯乙烯自由基聚合体系中加入少量正丁硫醇 ($C_s=21$) 的目的是：
A. 终止聚合反应； B. 调节分子量； C. 调节聚合物的端基结构
3. 苯乙烯在 $60-100^\circ\text{C}$ 进行乳液聚合，引发剂可以选用 ()
A. H_2O_2 ； B. BPO； C. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Fe}^{+2}$
4. 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
5. 制备窄分布聚苯乙烯样品可采用的聚合体系是 ()
A. 配位聚合催化剂，正己烷为溶剂； B. 萘钠为催化剂，四氢呋喃为溶剂；
C. 烷氧基锂为催化剂，环己烷为溶剂
6. 在高压聚乙烯 (LDPE) 中存在乙基、丁基短支链，其起因是：
A. 分子内链转移； B. 分子间链转移； C. 向单体的链转移
7. 以下聚合体系那个体系可实现活性聚合的为 ()

- A. 乙烯/ $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$; B. 三氧六环/ $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$;
C. 己二胺/癸二酰氯/氢氧化钠; D. 苯乙烯/ α 氯代苯乙烯/ CuCl /双吡啶
8. 在乙二酸和乙二醇缩聚反应中加入 0.4% 的对甲苯磺酸起到的作用为 ()
A. 控制分子量; B. 提高聚合速率; C. 链转移剂
9. 制备尼龙 66 时, 先将己二酸和己二胺成盐, 其主要目的是 ()
A. 提高聚合度; B. 提高反应速度; C. 简化生产工艺
10. 聚乙烯醇的单体是 ()
A. 乙烯醇; B. 乙醛; C. 醋酸乙烯酯

三、请写出合成下列聚合物, 所需单体、引发剂及聚合反应式 (每题 3 分, 共 15 分)

1. 乳聚丁苯橡胶
2. 丁基橡胶
3. 线形低密度聚乙烯
4. 聚环氧乙烷
5. 聚碳酸酯

四、简答 (每题 3 分, 共 15 分)

1. 简述自由基聚合中自动加速现象产生的原因、造成的后果、以及要抑制自动加速现象可采取的措施。
2. 什么是自由基聚合的动力学链长, 什么是数均聚合度? 二者之间的区别?
3. 在醋酸乙烯酯的自由基聚合中, 加入少量的苯乙烯会出现什么现象? 为什么?
4. 试讨论丙烯进行自由基聚合、阳和阴离子聚合时, 不能否形成高分子量聚合物的原因。
5. 解释 Ziegler-Natta 催化剂的定义, 并简单介绍此类催化剂的进展情况。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?

五、计算 (共 15 分)

1. 单体 M_1 和 M_2 进行自由基共聚合, 其中: $r_1=0.30$, $r_2=0.07$ 。
(1) 画出共聚组成曲线; (4 分)
(2) 采用什么措施可在高转化率下得到 F_1 分别为 0.50、0.57 和 0.80 的共聚物。(4 分)
2. 将 1 摩尔的乙二醇和 1 摩尔的对苯二甲酸于 280°C 下进行缩聚反应, 已知 K 为 6.6。如达平衡时所得聚酯的平均聚合度 \bar{X}_n 为 120, 试问此时体系中残存的小分子的量为多少? 相应的反应程度是多少? (7 分)

