

# 青 岛 科 技 大 学

## 二 00 八 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 九 道大题（共计 26 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 化 学 部 分：

#### 一、选择（每题 1 分，共 10 分）

1. 烯类单体自由基聚合中，存在自动加速效应时，将导致（ ）  
A. 聚合速度和分子量同时下降    B. 聚合度增加但分子量下降  
C. 聚合速度下降但分子量增加  
D. 聚合速度和分子量同时增加而分子量分布变宽
2. MMA 在 60--100℃进行溶液聚合，引发剂可以选用（ ）。  
A.  $H_2O_2$         B. BPO        C.  $(NH_4)_2S_2O_8-Fe^{+2}$
3. 顺丁烯二酸酐—a 甲基苯乙烯自由基交替共聚的倾向较大，主要因为它们是（ ）  
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
4. Ziegler-Natta 引发剂引发丙烯聚合时，加入含有 N、P、O、S 等物质后，可以（ ）  
A. 提高引发剂的活性        B. 提高聚合物的立构规整度  
C. 既提高引发剂的活性又能提高聚合物的立构规整度
5. 能进行离子共聚的单体对比能进行自由基共聚的单体对（ ）（多或少）；与后者相比，前者理想共聚的倾向（ ）（大或小）。  
A. 多    B. 少    C. 大    D. 小
6. 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

7. 下列聚合体系将得到结构预聚物的是 ( ):

- A. 酸催化的苯酚和甲醛 (摩尔比 6: 5); B. 碱催化的苯酚和甲醛 (摩尔比 6: 7); C. 环氧氯丙烷和双酚 A 作用碱催化

第 1 页 (共 3 页)

8. 制备尼龙 66 时, 先将乙二酸和乙二胺成盐, 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。

9. 下聚合物热降解时, 单体收率从大到小排列的是 ( )

- A. 聚甲基丙烯酸甲酯、聚异丁烯、聚丁二烯、聚乙烯  
B. 聚甲基丙烯酸甲酯、聚丁二烯、聚异丁烯、聚乙烯  
C. 聚异丁烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丁二烯  
D. 聚丁二烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚异丁烯

10. 聚合度变大的化学反应是 ( ), 聚合度基本不变的化学反应是 ( )。

- a. 聚醋酸乙烯酯的醇解 b. 聚乙烯氧化降解 c. 天然橡胶硫化

**二、请写出合成下列聚合物所需单体、引发剂或催化剂及聚合反应式 (每题 3 分, 共 15 分)**

1. 高压低密度聚乙烯
2. 丁基橡胶
3. *it*-PP
4. 浇注尼龙 (己内酰胺开环聚合)
5. 热塑性酚醛树脂

**三、简答 (共 35 分)**

1. 在自由基聚合体系中, 为什么有时会发生对单体浓度一级反应的偏离。(解释并推导过程) **(4 分)**

2. 典型乳液聚合的特点是持续反应速度快, 反应产物分子量高。在大多数本体聚合中又常出现反应速度变快, 分子量增大的现象。试分析造成上述现象的原因并比较其异同。 **(5 分)**

3. 阳离子聚合速率为什么高于自由基聚合速率? **(3 分)**

4. 可否选用甲醇为环氧乙烷阴离子开环聚合的终止剂? 说明理由。 **(3 分)**

5. 阴离子聚合为什么可以实现活性聚合? **(3 分)**

6. 苯乙烯分别以  $\text{SnCl}_4$  和  $\text{BuLi}$  为引发剂引发反应, 发现在聚合物前的体系中有痕量的水存在。试从反应机理上分析痕量水的存在对两聚合体系的影响, 并写出反应式。 **(3 分)**

7. 体型缩聚的必要条件是什么? 以下体系: 邻苯二甲酸 1.8mol, 甘油 1.2mol, 亚油酸 ( $\text{R}-\text{COOH}$ ) 0.2mol, 采用 Carothers 方程计算的凝胶点 ( $P_c$ ) 为多少? **(4 分)**

8. 判断下列单体能否进行给定条件下的聚合反应, 若能请写出引发反应式, 若不能请说明理由 (6分)

A) 丙烯, 在  $60^{\circ}\text{C}$  由  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  引发 ( $\Delta H^{\circ} = -85.0\text{KJ/mol}$ ,  $\Delta S^{\circ} = -103\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ,  $[\text{M}] = 1\text{mol/L}$ )

B)  $\alpha$ -甲基苯乙烯, 在  $200^{\circ}\text{C}$  由 BPO 引发 ( $\Delta H^{\circ} = -35.0\text{KJ/mol}$ ,  $\Delta S^{\circ} = -103\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ,  $[\text{M}] = 1\text{mol/L}$ )

c) 甲基丙烯酸甲酯, 在  $100^{\circ}\text{C}$  由 AIBN 引发 ( $\Delta H^{\circ} = -56.0\text{KJ/mol}$ ,  $\Delta S^{\circ} = -117\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ,  $[\text{M}] = 1\text{mol/L}$ )

第 2 页 (共 3 页)

9. 按照接枝点产生的方式分接枝聚合物的制备方法分为哪三大类? 以抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 为例说明接枝原理? (4分)

#### 四、计算 (共 15 分)

1. 104 克  $\text{St}(\text{M}_1)$  和 200 克  $\text{MMA}(\text{M}_2)$  自由基共聚, 已知  $\text{M}_1$  和  $\text{M}_2$  的均聚链增长速率常数分别为  $176\text{L/mol}\cdot\text{s}$  和  $515\text{L/mol}\cdot\text{s}$ ;  $k_{12}$  和  $k_{21}$  的共聚链增长速率常数分别为  $338\text{L/mol}\cdot\text{s}$  和  $1120\text{L/mol}\cdot\text{s}$ 。

求 (1) 聚合初期所得共聚物组成; (4 分)

(2) 以什么摩尔比投料, 可在高转化率下得到共聚组成基本均一的共聚物。 (3 分)

2. 有一聚合物数均分子量为 23922, 经水解后得 39.24% 的对苯二胺、60.32% 的对苯二甲酸和 0.44% 的苯甲酸。请写出聚合物的结构并计算聚合度和反应程度。 (8 分)

#### 高分子物理部分:

##### 一、名词解释 ( $2 \times 10 = 20$ 分)

构型、均方末端距、结晶度、表观粘度、构象  
取向、多分散系数、溶剂化原则、强迫高弹性、溶胀平衡

##### 二、请解释下列现象: (共 20 分)

1. 等全同度的聚 1-丁烯是塑料材料; 而低全同度的聚 1-丁烯是热塑性弹性体。 (5 分)

2. 热固性塑料制品, 通常既没有玻璃化转变, 也没有粘流转变。 (5 分)

3. 通常刚性聚合物的力学损耗较小, 而柔性聚合物则力学损耗较大。 (5 分)

4.  $T_g$  的测量结果依赖于实验中变温速率  $\phi$ 。一般  $\phi$  越大,  $T_g$  的测量值越高。 (5 分)

三、如何理解大分子链在  $\Theta$  溶剂中处于无扰状态? 此时哪些参数有特征值? 是否所有的高分

子溶液都可以通过变温达到其  $\Theta$  状态？（10 分）

四、 如何通过实验判断橡胶弹性体材料的拉伸行为属于能弹性还是熵弹性？阐明实验原理。（10 分）

五、材料的韧性断裂和脆性断裂有哪些不同之处？如何理解聚碳酸酯（PC）这样的高分子材料可以同时具有高的刚性和韧性？（15 分）

