

南京工业大学 2006 年硕士研究生入学考试初试试卷

考试科目: 高分子化学与物理

(本试题 150 分, 3 小时)

(注意: 所有答题内容均须写在答题纸上, 在试卷上答题一律无效)

一. 名词解释: (每小题 2.5 分, 共 10 分)

诱导期 诱导分解 假手性中心 老化

二. 写出下列聚合物的聚合反应方程式: (每小题 2 分, 共 10 分)

聚乙烯醇 尼龙-66 聚偏二氟乙烯 PS PAA

三. 下列单体适于何种机理聚合: 自由基聚合, 阳离子聚合或阴离子聚合: (每小题 1 分, 共 5 分)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 环氧乙烷 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ MMA

四. 已知某热引发自由基聚合的引发速率:

$$R_i = k_i [M]^2$$

试从自由基聚合的三个假定出发, 推导其聚合速率为(10 分):

$$R = k_p \left(\frac{k_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M]^2$$

五. 简答题: (每小题 5 分, 共 15 分)

1. 比较并简要说明原因:

a, 醋酸乙烯酯、苯乙烯分别均聚时, 两单体聚合速率的快慢;

b, 醋酸乙烯酯—苯乙烯共聚及丁二烯—苯乙烯共聚时, 两共聚体系的聚合速率的快慢。

2. 为什么自由基聚合中体系粘度的增加会导致自动加速现象, 由于自动加速现象的原因, 聚合物的聚合速率、聚合度和分子量分布宽度指数会发生怎样的变化, 为什么?

3. 单体 A 与单体 B 进行自由基共聚, 已知 $r_1=0.46$, $r_2=0.52$, 试作出共聚物组成曲线图, 如单体的起始投料点 $f_1=0.2$, 欲得到组成较为均匀的共聚物, 应怎样进行操作。

六. 计算题

1. 以过氧化二苯甲酰作为引发剂, 苯乙烯聚合时各基元反应活化能为 $E_d=125.6$, $E_p=32.6$, $E_t=10$ kJ/mol, 试比较从 50°C 增至 60°C 时, 总聚合反应速率和聚合度的变化情况。(12 分)

2. 邻苯二甲酸酐与官能团等物质的量的甘油缩聚, 试求 (13 分):

(1) 平均官能度;

(2) 按 Carothers 法求凝胶点;

(3) 按统计法求凝胶点。

七. 解释下列名词或术语 (每小题 3 分, 共 15 分)

1. 构型 2. 胀塑性流体 3. 应力松弛 4. 热塑性弹性体 5. 粘弹性

八. 比较三种聚合物: (A) 聚氯乙烯、(B) 聚四氟乙烯、(C) 聚偏氟乙烯的结晶能力和结晶度大小, 并说明理由。(10 分)

九. 由聚异丁烯的时温等效叠合主曲线知道, 在 298K 下其应力松弛到 10^5N.m^{-2} 约需 10h. 试用 WLF 方程估计它在 253K 应力松弛到同一数值所需的时间。已知聚异丁烯的玻璃化温度 T_g 为 203K。(10 分)

十. 比较大小或高低, 并简述理由 (每小题 5 分, 共 20 分)

1. 顺丁橡胶与丁苯橡胶的链柔性的好坏。
2. 天然橡胶和聚碳酸酯的粘度对温度的敏感性。
3. 聚丙烯和尼龙 66 在室温下耐溶剂能力好坏。
4. 高密度聚乙烯和低密度聚乙烯冲击强度的高低。

$$\lg \frac{17.5(T - T_g)}{44.6 - (T - T_g)}$$

十一. 问答题 (第 1 题必做, 2、3 两题中任选 1 题, 每小题 10 分, 共 20 分)

1. 请给出四种可以测定非晶高聚物玻璃化转变温度方法的名称, 并选择其中一种方法详细叙述其实验过程。
2. 绘出线型高聚物和理想交联高聚物的蠕变曲线和回复曲线, 并标出不同分子运动机理所产生的蠕变量。
3. 请叙述室温下可作为橡胶使用的高聚物所具有的结构特征。