

## 高分子化学部分（共 75 分）

### 一、填空题（20 分，每小题 2 分）

1. 自由基共聚中， $r_1=\infty$ 表示\_\_\_\_\_；  
 $r_1=0$ 表示\_\_\_\_\_。
2. 高聚物有两个多分散性，即\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
3. 以下化合物中，可以和己二酸缩聚制得聚合物的是：\_\_\_\_\_。  
A、乙二醇      B、乙二醇      C、丙三醇  
D、苯胺      E、乙二胺
4. 以下单体中适于自由基聚合的有\_\_\_\_\_，  
阳离子聚合的有\_\_\_\_\_，阴离子聚合的有\_\_\_\_\_。  
A. 苯乙烯      B. 丁二烯      C. 异丁烯  
D. 乙烯基丁醚      E. 丙烯酸甲酯      F. 丙烯腈
5. 线型缩聚物分子量控制的手段是\_\_\_\_\_。
6. 在自由基聚合中，能同时获得高聚合速率和高分子量的实施方法是\_\_\_\_\_。
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. 在自由基聚合和缩聚反应中分别用\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_来表示聚合反应进行的程度。
9. 5-羟基戊酸和 6-羟基己酸分别进行缩聚反应，能制得高分子量聚合物的\_\_\_\_\_。
10. 共聚物中根据二单体的连接方式，共聚物可分为：\_\_\_\_\_。

### 二、选择题（15 分，每小题 1.5 分）

1. 过氧化苯甲酰引发剂可引发的单体是（      ）  
A. 苯乙烯      B. 甲基丙烯酸甲酯      C. 乙烯基乙醚      D. 异丁烯  
E. 偏二腈基乙烯      F. 氯乙烯
2. 丁基锂作为引发剂可引发的单体是（      ）  
A. 苯乙烯      B. 甲基丙烯酸甲酯      C. 乙烯基乙醚      D. 异丁烯  
E. 偏二腈基乙烯      F. 氯乙烯
3.  $\text{BF}_3+\text{H}_2\text{O}$  作为引发剂可引发的单体是（      ）  
A. 苯乙烯      B. 甲基丙烯酸甲酯      C. 乙烯基乙醚      D. 异丁烯

E. 偏二腈基乙烯      F. 氯乙烯

4. 在分子合成中，容易制得具有实用价值的嵌段共聚物的是（      ）  
A. 自由基聚合      B. 阳离子聚合      C. 阴离子活性聚合
5. 以下聚合反应中，哪种情况可能产生自动加速效应（      ）。  
A. 全同丙烯的淤浆聚合      B. 丁二烯的顺式 1,4 聚合  
C. 异丁烯的淤浆聚合      D. 苯乙烯的悬浮聚合
6. 聚合的极限（上限）温度是（      ）  
A. 处于聚合和解聚平衡状态时的温度  
B. 单体浓度  $[M]_c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的聚合和解聚处于平衡状态的温度  
C. 聚合物所能承受的最高温度
7. 缩聚反应的反应程度如下，（      ）反应程度下所制得的聚合物具有较窄的分子量分布  
A.  $P=0.999$       B.  $P=0.90$
8. 苯乙烯—顺丁烯二酸酐自由基交替共聚的倾向大，主要是（      ）  
A.  $Q$  值相近的一对单体      B.  $e$  值相差较大的一对单体  
C. 都含有吸电子基团的一对单体      D. 空间位阻较大的一对单体
9. 烯类单体与其对应自由基活性次序刚好相反，主要是由取代基的（      ）造成的。  
A. 诱导效应      B. 共轭效应      C. 空间位阻效应
10. 利用活性阴离子聚合制备苯乙烯—丁二烯—环氧乙烷嵌段共聚物时，加料顺序应为（      ）。  
A. 苯乙烯、环氧乙烷、丁二烯  
B. 环氧乙烷、苯乙烯、丁二烯  
C. 苯乙烯、丁二烯、环氧乙烷

### 三、问答题（20 分）

1. 在自由基聚合反应中，何谓自动加速效应？试讨论其产生的原因及促使其产生和抑制的方法。（6 分）
2. 比较缩聚反应、自由基聚合和阴离子活性聚合的  
① 单体转化率与时间的关系；  
② 聚合物分子量与时间的关系。（6 分）
3. 对于共聚单体对， $r_1=0, r_2=0.5$ 。  
(1) 试判断能否制得在共聚物组成中  $M_2 < M_1$  的共聚物？  
(2) 若初始单体投料组成为  $f_1=50\%$ （摩尔百分比），那么共聚物的组成  $F_1$  是多少？（8 分）

### 四、计算题（20 分）

1. 醋酸乙酯（浓度为 4M）在苯中于 60°C 下聚合，过氧化苯甲酰（0.05M）作为引发剂，引发剂的分解速率常数为  $1.11 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。假设引发效率为 0.75，且  $k_p/k_t^{1/2} = 0.1838$ ，试计算：

- (1)、聚合速率；
- (2)、动力学链长。（8 分）

2. 用 11-氨基十一酸（分子量 183 g/mol）来制备聚酰胺，当反应程度分别为 96% 和 99.9% 时，试计算所得聚酰胺的分子量分别为多少？（6 分）

3. 在搅拌下依次向装有四氢呋喃的反应器中加入 0.2mol 丁基锂和 20kg 苯乙烯。当单体聚合到一半时，再加入 1.8g 水，然后继续反应。假如用水终止的和以后继续增长的聚苯乙烯的分子量分布指数均是 1，试计算：（6 分）

- ① 由水终止的聚合物的数均分子量；
- ② 未被水终止的活性链的最终分子量。

## 高分子物理部分（共 75 分）

### 一、解释下列基本概念（每题 2 分，共 20 分）

1. 构型与构象
2. 高聚物的熔点
3. 内聚能密度
4. 玻璃化温度
5. 增塑作用
6. 高聚物的多分散性
7. 冷流
8. 溶胀现象
9. 应力松弛
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. 无规聚丙烯分子链中的碳—碳单键是可以转动的，通过单键内旋转可以把无规立构的聚丙烯转变为全同立构的聚丙烯。（ ）
2. 因为天然橡胶的相对分子质量很大，加工困难，所以必须进行塑炼。（ ）
3. 高聚物溶解时体系的熵降低，熔体冷却结晶时体系的熵增加。（ ）
4. 同一个力学松弛现象，既可以在较高的温度、较短的时间内观察到，也可以在较低的温度、较长的时间内观察到。（ ）
5. 高聚物通过加入增塑剂，分子的运动能力增强，其拉伸强度也随着增加。（ ）

### 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的正确次序是（ ）  
A. PE、PS、PP、PC；  
B. PE、PC、PP、PS；  
C. PP、PC、PE、PS；  
D. PC、PS、PP、PE。
2. 下列哪个公式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， $\theta$  是键角的补角， $\phi$  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. 聚乙烯与聚丙烯的主要区别之一是（ ）  
A. 聚乙烯的内聚能密度高；  
B. 聚乙烯的玻璃化转变温度高；  
C. 聚丙烯的结晶度高。  
D. 聚丙烯的熔点高
4. 聚乙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. 极性与非极性的混合溶剂。
5. 比较下列哪一种高聚物的加工流动性最好? ( )  
A.  $MI=0.1$ ;  
B.  $MI=1$ ;  
C.  $MI=10$
6. 高聚物的强迫高弹形变发生在以下哪个温度范围? ( )  
A.  $T_g-T_m$ ;  
B.  $T_g-T_f$ ;  
C.  $T_b-T_g$
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;  
B. 两者都只发生分子链的取向, 不发生相变;  
C. 两者都发生结晶的破坏、取向和再结晶等过程。
8. 结晶高聚物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. 共聚物的玻璃化转变温度通常是 ( )  
A. 低;  
B. 高;  
C. 介于两者之间。
10. 下列聚合物, 导电率从小到大正确的次序是 ( )  
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. 随着结晶度的提高, 聚合物的断裂伸长率\_\_\_\_、密度\_\_\_\_和透明度\_\_\_\_。
2. 当温度  $T =$  \_\_\_\_\_ 时, 第二维利系数  $A_2 =$  \_\_\_\_\_, 此时高分子溶液符合理想溶液性质。
3. PET 的玻璃化转变温度是  $69^{\circ}\text{C}$ , 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. 作为橡胶、塑料和纤维使用的聚合物之间的主要区别是\_\_\_\_\_。
5. 随着应变速率的增加，高分子材料的脆性转变温度将\_\_\_\_\_。
6. 高分子链的柔顺越大，它在溶液中的构象数越\_\_\_\_\_，其均方末端距越\_\_\_\_\_。

**五、叙述题与计算题（共 30 分）**

1. 写出以下几种高聚物的结构式并排列它们玻璃化温度的高低顺序。（8 分）  
聚甲基丙烯酸甲酯，                      聚对苯二甲酸乙二醇酯，  
聚二甲基硅氧烷                      聚异丁烯
2. ABS 由哪几种单体组成，并叙述它们在共聚物中表现出来的性质。（4 分）
3. 高聚物的力学三态是指什么？高聚物的分子运动与力学三态的关系任何？（4 分）
4. 由文献查得聚酯树脂的密度  $\rho_s = 1.50 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，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） 聚酯树脂的结晶度（以体积百分数表示）；                      （7 分）
- （2） 聚酯树脂的内聚能密度。                      （7 分）