

复旦大学

1997年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

报考专业：高分子化学与物理 考试科目：高分子化学与物理

(共 2 页)

高分子物理部分

1. 在升温过程中，链状高分子本体依次可自发出现那些状态？(10分)
2. 如何由高分子材料的相对结晶度来描述总结晶动力学？(10分)
3. 根据 Hildebrand 溶度公式，高分子与溶剂分子的溶度参数之差小于 $2.0 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ 时，一般可互溶。现有溶度参数为 $8.6 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ 的溶剂四氯化碳，问其是否能溶解聚醋酸乙烯酯？已知聚醋酸乙烯酯的密度为 1.11 g/cm^3 ，部分基团摩尔力常数 $(\text{cal}\cdot\text{cm}^3)^{1/2}/\text{mol}$ 为： $>\text{C}< 32.0$ ， $>\text{CH}- 86.0$ ， $-\text{CH}_2- 131.5$ ， $-\text{CH}_3 148.3$ ， $-\text{OH} \rightarrow 225.8$ ， $-\text{CH} 292.6$ ， $-\text{COO}- 326.6$ 。请给出依据。(15分)
4. 在玻璃化温度 T_g 以上，高聚物的自由体积分数可表示为 $f_r = f_g + \alpha_r(T - T_g)$ ， α_r 为膨胀系数，试由 Doolittle 方程 $\eta = A \exp(BV_0/V_f)$ 推导出 WLF 方程 $\log[\eta(T)/\eta(T_g)] = -a(T - T_g)/(b + T - T_g)$ ， A, B, a, b 为常数， η 为粘度， V_0 为高聚物分子的固有体积， V_f 为自由体积。(15分)

高分子化学部分

一、写出下列聚合物合成的引发剂，及其分解和链引发反应(6分)

1、聚醋酸乙烯酯乳胶: $\text{BPO} \cdot \text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \rightarrow 2 \cdot \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \cdot$

2、丙烯腈在NaSCN溶液中同丙烯酸甲酯和衣康酸共聚。

二、解释(6分):

1、在醋酸乙烯酯自由基聚合和苯乙烯阴离子聚合时加入少量的MMA会使聚合反应减缓或终止。

2、在任何温度下丙酮不能聚合，而三聚甲醛都能聚合:

三、问答题(20分):

1、怎样改变二元酯(-RCOON)中R基的结构来提高其反应活性。

2、弱碱性离子交换树脂的合成方法。

3、聚烯烃的染色性很差，可以用什么化学方法来进行改善，试举例，用文字描述改性过程。

4、在户外使用的聚丙烯树脂须加入那些助剂，写出它们的分子式。

5、膨胀聚合的原理和应用。

四、试由丁二烯出发制备相应的聚氨酯弹性体，写出主要的反应方程式。(10分)

五、等物质量(1mol/L)己二醇同对苯二甲酸在酸作用下于280°C进行缩聚反应，其酯化反应的速度常数为0.097kg/mol.min，酯解反应的速度常数为0.0198kg/mol.min。(8分)

1、如达到平衡时所得聚酯的分子量为3630，问此时体系中残存的小分子的mol数为多少:

2、如再加入0.1%mol的己二醇，求反应程度为0.995时的聚合度

3、如在原反应体系中加入0.5mol丙三醇和0.8mol对苯二甲酸，求凝胶点。