

2000 年南开大学高分子化学与高分子物理考研试题

考研加油站收集整理 <http://www.kaoyan.com>

六 名词解释 (10 分)

1. 无规线团 2. 熔融指数 3. 松弛时间谱
4. 内聚能密度 5. 应力松弛

七 比较题 (10 分)

1. 聚二甲基硅氧烷-乙酸乙酯体系 (I) 的 θ 温度为 18°C , 聚二甲基硅氧烷-氯苯体系 (II) 的 θ 温度高于 18°C 。假定在 30°C 时, 分别测定了上述两种体系的渗透压和粘度, 请比较两种体系中下列参数值的大小。

(1) 比浓渗透压对浓度的外推值 $(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$;

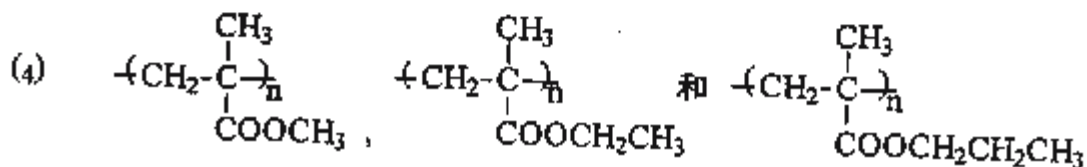
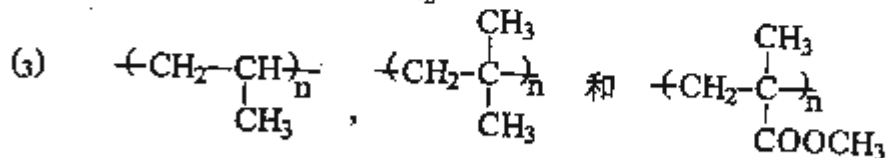
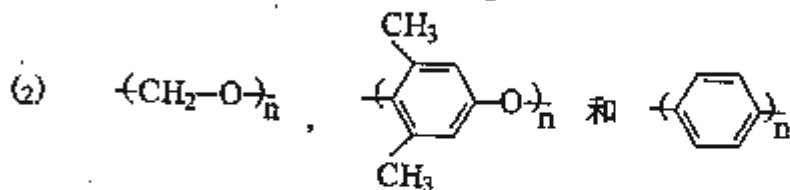
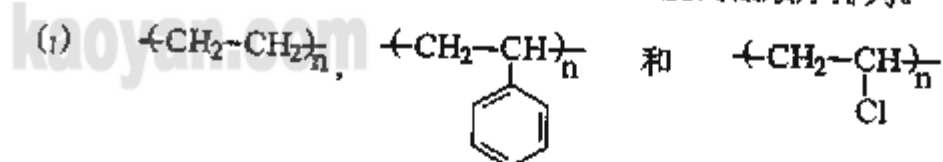
(2) 特性粘数 $[\eta]$;

(3) 第二维利系数 A_2 ;

(4) 聚苯乙烯的均方末端距;

(5) Huggins 参数。

2. 将下列各组聚合物分别按玻璃化转变温度高低顺序排列。



- 5 大多数自由基共聚合反应中, 共聚物组成随转化率的变化趋势随单体其始投料比的不同而不同 ()。
- 6 如果某聚合物三单元组的立构规整度 $I > 0.25$, 说明该聚合物以等规立构占多数 (), $S > 0.25$, 说明该聚合物以间规立构占多数 ()。
- 7 乳液聚合也和其它自由基聚合一样, 增加反应速率会使分子量降低 ()。
- 8 自由基向引发剂的转移称之为诱导分解, 它使引发剂的分解速率加快, 引发效率降低 ()。

四 回答下列问题 (10 分) (请做在答题纸上)

- 1 何谓自由基聚合的自加速作用? 将下列聚合体系按自加速出现的早晚排序: (1) 甲基丙烯酸甲酯本体聚合, (2) 醋酸乙烯的本体聚合, (3) 苯乙烯的本体聚合, (4) 丙烯腈的本体聚合, (5) 醋酸乙烯在甲醇中的聚合, (6) 苯乙烯在苯中的聚合。
- 2 如何合成丙烯酸甲酯-苯乙烯 AB 型嵌段共聚物。
- 3 请绘制下列单体对的共聚物组成曲线草图, 并指明它们的共聚反应类型。
 - (1) 氯乙烯-醋酸乙烯酯, $r_1 = 1.68$, $r_2 = 0.23$
 - (2) 氯乙烯-偏氯乙烯, $r_1 = 0.3$, $r_2 = 3.2$
 - (3) 丙烯腈-丙烯酸甘油酯, $r_1 = 1$, $r_2 = 1$
 - (4) 苯乙烯-丙烯腈, $r_1 = 0.4$, $r_2 = 0.04$

I 计算 (10 分) (请做在答题纸上, 计算结果取三位有效数字)

- 1 有一缩聚体系, 邻苯二甲酸酐, 甘油和乙二醇的克分子比为 $1.50 : 0.90 : 0.04$, 求凝胶点的上限和下限。
- 2 苯乙烯在苯溶液中聚合, 起始投料为苯乙烯 100 克, 苯 400 克, BPO 0.5 克, 引发剂的半衰期为 44 小时, 引发效率为 1, $k_p = 145 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$, $k_t = 1.30 \times 10^5 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$, 假设无自加速效应, 请计算转化率达 50% 时所用的时间。(各液体的密度可视为 1)

一 判断下列单体能否进行给定条件下的聚合反应，并简述原因（10分）（请做在答题纸上）

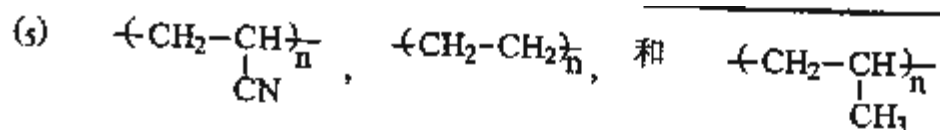
- 1 丙烯腈, $\Delta H^\circ = -76.5 \text{ KJ/mol}$, $\Delta S^\circ = -109 \text{ J/mol}$, $[M] = 1 \text{ mol/L}$, $T = 250^\circ\text{C}$, 引发剂 BPO
- 2 甲基丙烯酸甲酯, $\Delta H^\circ = -56.0 \text{ KJ/mol}$, $\Delta S^\circ = -117 \text{ J/mol}$, $[M] = 1 \text{ mol/L}$, $T = 250^\circ\text{C}$, 引发剂 BPO
- 3 苯乙烯, $\Delta H^\circ = -73.0 \text{ KJ/mol}$, $\Delta S^\circ = -104 \text{ J/mol}$, $[M] = 1 \text{ mol/L}$, $T = 250^\circ\text{C}$, 引发剂 $n\text{-BuLi}$
- 4 丙烯, $\Delta H^\circ = -85.0 \text{ KJ/mol}$, $\Delta S^\circ = -116 \text{ J/mol}$, $[M] = 1 \text{ mol/L}$, $T = 250^\circ\text{C}$, 引发剂 $n\text{-BuLi}$
- 5 α -甲基苯乙烯, $\Delta H^\circ = -35.0 \text{ KJ/mol}$, $\Delta S^\circ = -103 \text{ J/mol}$, $[M] = 1 \text{ mol/L}$, $T = 150^\circ\text{C}$, 引发剂 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$

二 完成下列反应（10分）（请做在答题纸上）

- 1 丙烯酰胺在过氧化氢-硫酸亚铁引发下的引发反应。
- 2 甲基丙烯酸甲酯在萘钠的四氢呋喃溶液催化下的引发反应
- 3 异丁烯在 $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 催化下的引发，增长和终止反应
- 4 四氢呋喃在 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 催化下的引发反应

三 判断下列说法是否正确，对者打“√” 错者打“×”（10分）

- 1 自由基聚合过程中，产物的分子量随转化率而增加（ ）。
- 2 自由基的平均寿命（ τ ）可以用光聚合方法测定，测定方法可有非稳态和假稳态两类（ ），这两类方法测定的 τ 都不是聚合反应稳态时的 τ （ ）。
- 3 自由基聚合中由于自由基向大分子的转移，使产物分子量降低（ ）。
- 4 由于氯乙烯单体的活性小于丁二烯单体的活性，因而氯乙烯的自由基聚合反应速率低于丁二烯（ ）。



八 简答题 (21 分)

1. 何谓力学损耗？对于一种高分子材料，降低温度在力学损耗-频率 ($\tan\delta-\lg\omega$) 谱图上，损耗峰将发生怎样的位移？为什么？
2. 简述高分子合金聚集态结构的主要特点。
3. 简述聚合物分子量对其玻璃化转变温度和粘流温度的影响。
4. 为什么玻璃态高聚物在大外力作用下会发生强迫高弹形变？它与高聚物的普通高弹形变有什么不同。

九 写出下列公式，注明各参数的物理意义 (9 分)

1. W. L. F. 方程
2. 交联橡胶的状态方程
3. 混合溶剂溶度参数的计算公式