

中国科学院研究生院

2012 年招收攻读硕士学位研究生入学统一考试试题

科目名称：高分子化学与物理

考生须知：

1. 本试卷满分为 150 分，全部考试时间总计 180 分钟。
2. 所有答案必须写在答题纸上，写在试题纸上或草稿纸上一律无效。
3. 可以使用无字典存储和编程功能的电子计算器。

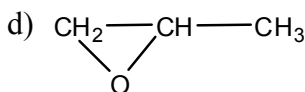
高分子化学部分（75 分）

一、名词解释（共10分，每小题2分）

1. 环氧值； 2. 自由基寿命； 3. 悬浮聚合； 4. 几率效应； 5. 高性能聚合物。

二、选择题（共20分，每题选一最佳答案，每小题2分）

1. 以下叙述不正确的是：
 - a) 氯乙烯聚合中以向单体的链转移为主；
 - b) 氯乙烯聚合中常采用引发剂调节聚合反应速度；
 - c) 氯乙烯聚合时，引发剂的半衰期较长时残留率较大；
 - d) 氯乙烯聚合中，采用时间调节聚氯乙烯的分子量。
2. 对单体纯度要求最高的逐步聚合方法是：
 - a) 界面聚合； b) 溶液聚合； c) 熔融聚合。
3. 下列单体最容易进行阳离子聚合的是：
 - a) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ； b) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ； c) $\text{CH}_2=\text{CHPh}$ ； d) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。
4. 丙烯酸二茂铁甲酯与苯乙烯 (St)、丙烯酸甲酯 (MA)、醋酸乙烯 (VAc) 共聚的竞聚率分别为 $r_1 = 0.02, r_2 = 2.3, r_1 = 0.14, r_2 = 4.4, r_1 = 1.4, r_2 = 0.46$ ，丙烯酸 α -二茂铁乙酯与上述三种单体进行自由基共聚反应的活性次序为：
 - a) $\text{St} > \text{MA} > \text{VAc}$ ； b) $\text{MA} < \text{St} < \text{VAc}$ ； c) $\text{MA} > \text{St} > \text{VAc}$ ； d) $\text{VAc} > \text{MA} > \text{St}$ 。
5. 微悬浮聚合的机理主要是：
 - a) 胶束成核； b) 液滴成核； c) 水相成核。
6. 甲基丙烯酸甲酯分别在苯、甲苯、四氢呋喃、硝基苯中用萘钠引发聚合，在其中聚合速率最大的溶剂是：
 - a) 苯； b) 甲苯； c) 四氢呋喃； d) 硝基苯。
7. 下列不能进行配位聚合的单体是：
 - a) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ； b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ； c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ；



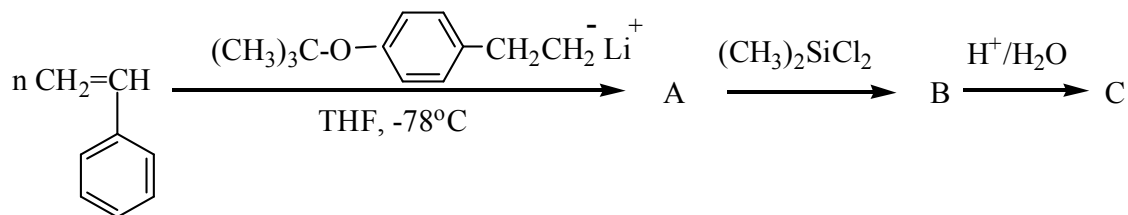
8. 聚丙烯和聚丁二烯的立体异构体数目分别是:
 a) 4、3; b) 2、2; c) 3、4; d) 3、3。
9. 用 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 引发四氢呋喃开环聚合, 既能提高反应速率又不降低聚合度的最好方法是:
 a) 提高反应温度; b) 增加引发剂用量;
 c) 提高搅拌速率; d) 加入少量环氧乙烷
10. 下列各组聚合物, 都能用过氧化物作为交联剂的是:
 a) 天然橡胶、聚甲基硅氧烷、主链含双键的乙丙三元胶;
 b) 天然橡胶、主链含双键的乙丙三元胶、聚乙烯涂层;
 c) 聚甲基硅氧烷、主链含双键的乙丙三元胶、聚乙烯涂层;
 d) 聚乙烯涂层、乙丙二元胶、聚甲基硅氧烷

三、问答题 (共25分)

1. (7分) 链转移反应对支链的形成有何影响? 聚乙烯的长支链、短支链以及聚氯乙烯的支链是如何形成的?
2. (7分) 热降解有几类? 简述聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚苯乙烯 (PS)、聚乙烯 (PE)热降解的机理特征?
3. (5分) 等离子体对聚合和聚合物化学反应有何作用? 传统聚合反应与等离子态聚合有何区别?
4. (6分) 以乙二醇二甲醚为溶剂, 分别以 RLi 、 RNa 、 RK 为引发剂, 在相同条件下使苯乙烯聚合, 判断聚合速度的大小顺序。若以环己烷作溶剂, 聚合速度大小顺序如何变化? 为什么?

四、合成题 (共 10 分)

1. (5分) 可以用多种化学反应合成聚酰胺, 请举实例分别写出用氨基酸、环酰胺、二元胺和二元酸制备聚酰胺的反应式。
2. (2分) 写出以 BF_3 在微量水的存在下引发三氧六环和1,3-二氧七环反应, 制备三氧六环和1,3-二氧七环共聚物的反应式。
3. (3分) 完成下列反应, 写出A、B、C的结构式。



五、计算题 (共 10 分)

氯乙烯 (M_1) 的浓度为 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 醋酸乙烯酯 (M_2) 的浓度为 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 竞聚率 $r_1 = 0.67$, $r_2 = 0.32$ 。(1) 计算共聚物起始组成 (以摩尔分数计); (2) 求共聚物组成与单体组成相同时两单体摩尔比。

高分子物理部分（75分）

一. 名词解释 (共 10 分, 每小题 2 分)

1. 溶度参数 δ ; 2. 滞后; 3. 假塑性流体; 4. 无规线团; 5. 构型。

二. 选择题 (共 20 分, 包括单选和多项, 每小题 2 分, 多选或少选都不得分)

- 下列聚合物中不能熔融纺丝的是下列
(a) 聚丙烯; (b) 聚氯乙烯; (c) 聚丙烯腈; (d) 涤纶。
- 下列物理量中, 可以用来表示聚合物流动性的有下列
(a) 表观黏度; (b) 黏流活化能; (c) 熔融指数; (d) 剪切速率。
- 下列有关应力松弛现象的描述, 不正确的是下列
(a) 在温度和形变保持不变的情况下, 高聚物内部的应力随时间增加而逐渐衰减的现象;
(b) 交联合聚合物的应力可以松弛到零;
(c) 线形聚合物的应力可以松弛到零;
(d) 在远低于 T_g 的温度下, 应力松弛很慢
- 聚合物的强迫高弹形变的分子机理是下列
(a) 链段的运动; (b) 键角的改变; (c) 键长的改变;
(d) 分子间的滑移; (e) 黏性流动。
- 下列关于冻胶的描述中正确的是下列
(a) 分子内交联的冻胶的黏度大于分子间交联的冻胶的黏度;
(b) 分子内交联的冻胶可得到黏度小浓度大的浓溶液;
(c) 冻胶加热不能溶解和熔融;
(d) 分子内交联的冻胶对纺丝不利。
- 下面不能提高结晶速率的因素是
(a) 拉伸; (b) 增大分子量; (c) 成核剂。
- 等规度是指高聚物中
(a) 全同立构的百分数; (b) 间同立构的百分数;
(c) 全同立构和间同立构的总百分数; (d) 顺反异构体的百分数
- 在玻璃化温度以下, 聚合物的自由体积随温度的降低而
(a) 增大; (b) 减小; (c) 不变
- 可用于描述聚异丁烯聚集态结构的模型是
(a) 缨状微束模型; (b) 无规线团结构; (c) 插线板结构
- 凝胶渗透色谱的淋出体积随聚合物相对分子量的增大而
(a) 增大; (b) 减小; (c) 不变

三. 问答题 (共 28 分)

- (4 分) 当聚合物的相对分子质量增大或结晶度增大时, 均使聚合物的电子电导增大, 而离子电导减小。试分别解释这种影响的原因。
- (5 分) 聚丙烯呈现低温脆性, 解释这种现象, 试用高分子的方法有效解决该高聚物存在的问题, 阐明其原理和机理。
- (6 分) 虽然聚苯乙烯和聚丁二烯的折光指数相当不同, 但是 SBS 做成的高分子材料却是透明的, 并且有高的抗张强度。解释这种现象。

4. (5分) 画出聚合物结晶速度与结晶温度之间的关系曲线, 并标出玻璃化转变温度 (T_g) 和熔点 (T_m) 的大致位置。解释为什么聚合物的结晶温度在 T_g 和 T_m 之间, 且有一最大结晶速率温度。
5. (8分) 比较下列聚合物玻璃化转变温度的大小, 并解释其原因。
- (1) 聚二甲基硅氧烷、聚甲醛和聚乙烯;
 - (2) 聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯;
 - (3) 聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯和聚甲基丙烯酸丙酯;
 - (4) 尼龙6和尼龙10。

四. 计算题 (共17分, 需要使用计算器)

1. (7分) 已知聚乙烯的平衡熔点为 $146\text{ }^\circ\text{C}$, 熔融热为 $8.04 \times 10^3\text{ J/mol}$ 重复单元。当聚乙烯的聚合度分别为100和1000时, 由于链端杂质效应导致的熔点降低分别是多少?
2. (10分) 一理想橡胶的密度为 $\rho_2 = 1.000\text{ g/cm}^3$, 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 且应力为 $3.389 \times 10^3\text{ N/m}^2$ 时的伸长比为2.000; 现在将此橡胶放入一个摩尔体积 \tilde{V}_1 为 $2.000 \times 10^3\text{ cm}^3/\text{mol}$ 的溶剂中, 测得其平均溶胀比 Q 为8.000, 计算该橡胶与该溶剂间的相互作用参数 χ_1 。(Boltzmann 常数 $k = 1.381 \times 10^{-23}\text{ J/K}$)