

# 中国科学技术大学

## 2012 年硕士学位研究生入学考试试题

(高分子化学与物理)

所有试题答案写在答题纸上, 答案写在试卷上无效

需使用计算器

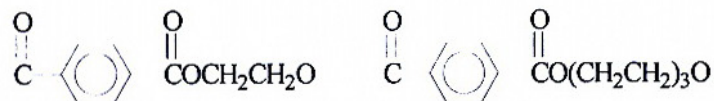
不使用计算器

### 一、名词解释 (每小题 2 分, 共 10 分)

1. 动力学链长
2. 自动加速效应
3. 共聚反应
4. 官能团的摩尔系数
5. 接枝效率

### 二、命名、结构式和合成反应 (共 15 分)

1. 苯乙烯和丁二烯各自可以生成哪些立构规整聚合物? 写出这些立构规整聚合物的结构式, 并系统命名法命名这些聚合物。(5 分)
2. 如何合成含有下列重复结构单元的无规共聚物、交替共聚物和嵌段共聚物? 写出合成过程的反应式。(6 分)



3. 以 AIBN 引发甲基丙烯酸甲酯进行本体聚合, 写出链引发、链增长和链终止各步的反应式。(3 分)

### 三、计算题 (10 分) (答题要求: 给出每步计算的理论依据或者解释。)

在 1000 mL 甲基丙烯酸甲酯中加入 0.242 g 过氧化苯甲酰, 于 60 °C 下聚

合，反应 1.5 h 得聚合物 30 g，测得其数均分子量为 831500。已知 60 °C 下过氧化苯甲酰的半衰期为 48 h，引发效率  $f = 0.8$ ， $C_M = 0.1 \times 10^{-4}$ ， $C_I = 0.02$ ，甲基丙烯酸甲酯的密度为 0.93 g/mL。试计算：

- 1) 甲基丙烯酸甲酯在 60 °C 下  $k_p / k_t^{1/2}$  的值。
- 2) 动力学链长。
- 3) 歧化终止和偶合终止所占的比例。

#### 四、简答题（每小题 5 分，共 25 分）

1. 平衡缩聚反应，数均聚合度和平衡常数、起始功能团浓度与残留水浓度的关系，可用怎样的数学表达式来描述？该式成立的基本条件有哪两个？对于聚酰胺反应和聚酯化反应而言，哪个的平衡常数较高？获得相同分子量的聚合物，哪个反应的残留水应该更低？有人采用加入  $P_2O_5$  来降低体系中残留水的含量，这种方法是否妥当？为什么？

2. 采用阴离子聚合制备含甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的两嵌段共聚物，应该使用锂-液氨还是钾-液氨引发剂？为什么？单体加料顺序如何？为什么？制备过程中应注意哪些问题？

3. Ziegler-Natta 引发剂主要由哪两部分组成？它在配位聚合起到什么作用？给出两种常用的 Ziegler-Natta 引发剂。简述 Ziegler-Natta 引发剂的发展历史。

4. 改变下列哪些条件可以改变苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚反应的竞聚率？为什么？a) 引发剂的种类；b) 以 BPO 引发聚合，将溶液聚合改为乳液聚合；c) 以 AIBN 引发溶液聚合，改变聚合的溶剂；d) 以丁基锂引发溶液聚合，改变聚合反应的溶剂。

5. 在开环聚合中，除活性链的链增长机理外还有活化单体的链增长反应机理，最典型的是形成一种聚酰胺的反应，而且其存在诱导期。这个聚合反应是什么？为什么它存在诱导期？如何消除诱导期？

#### 五、辨析题（共 15 分）

1. 生物体内蛋白质的合成是以信使 RNA 为模板、在酶和转运 RNA 的共同协助下、通过不同  $\alpha$ -氨基酸的依次反应而生成的，蛋白质中  $\alpha$ -氨基酸残基的序列分布和数目是由信使 RNA 决定的。从逐步聚合和链式聚合的机理角度，你认为生物体内蛋白质的合成反应是属于这两种聚合中的哪一种？说明你的理由。（8 分）

2. 在推导自由基链式聚合的分子量表达式时，数均聚合度是根据某时刻单体的聚合速率 ( $R_p$ ) 与无活性链的生成速率的比值来确定的，由此得到 Mayo 方程。引发方式为 BPO 的热分解引发，双分子终止方式只有偶合终止，链转移反应为向单体 (M)、溶剂 (S) 和引发剂 (I) 的链转移，请给出 Mayo 方程的具体形式。试谈谈你对 Mayo 方程的化学内涵、瞬时聚合度随时间变化趋势的理解。如果利用 Mayo 方程去测定动力学常数，应该注意什么问题？

## 六、名词解释（每小题 3 分，共 15 分）

1. 全同立构
2. 均方回转半径
3. 聚合物驻极体
4. 特性黏数
5. WLF 方程

## 七、问答题（15 分）

高聚物常见的结晶形态有哪些？它们和高聚物结晶时的条件有什么关系？

## 八、问答题（15 分）

根据平均场理论在低浓度情况下高分子溶液的渗透压  $\Pi$  可以表示为：

$$\frac{\Pi V}{n_{site} K_B T} = \frac{\phi}{N} + \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \phi^2 + \frac{1}{3} \phi^3 + \dots$$

其中  $V$ 、 $n_{site}$ 、 $\chi$ 、 $\phi$  代表体积、格点数、Flory-Huggins 相互作用参数和高

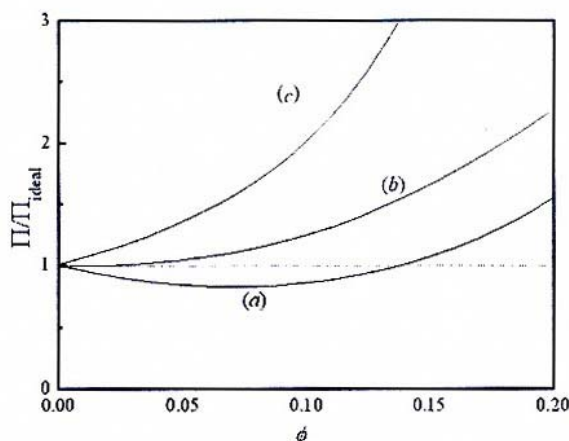
分子体积分数。高分子溶液渗透压  $\Pi$  与理想溶液渗透压  $\Pi_{ideal}$   $\left( \Pi_{ideal} = \frac{n_{site} \phi}{NV} K_B T \right)$

的比值可以表示为：

$$\frac{\Pi}{\Pi_{ideal}} = 1 + N \left[ \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \phi^2 + \frac{1}{3} \phi^3 + \dots \right]$$

如图所示高分子溶液渗透压与理想溶液渗透压比值随体积分数  $\phi$  变化有三种不同的情况(a)、(b)和(c)。试在图中标出以上三种情况对应的  $\chi$  值或者其取值

范围，并且解释不同的 $\chi$ 值或者其取值范围时，高分子溶液渗透压与理想溶液渗透压比值随体积分数 $\phi$ 的变化。



### 九、计算题（15分）

假定高聚物试样的粘弹性可以用单一的 Maxwell 模型来加以描述，某一瞬间对其施加一定外力，使试样的拉伸应力为  $2.0 \times 10^4$  帕斯卡，10s 后，试样长度为原始长度的 1.25 倍，此时移去外力，试样的长度为原始长度的 1.2 倍，求：（1）Maxwell 模型的松弛时间是多少？（2）10s 时，试样的拉伸应力是多大？（已知  $e^{-1}=0.3679$ ， $e^{-2}=0.1353$ ， $e^{-3}=0.0498$ ， $e^{-4}=0.0183$ ）

### 十、问答题（15分）

已知一维空间中无规行走的概论分布函数为： $P(x) = (2\pi Nb^2)^{-1/2} e^{-\frac{x^2}{2Nb^2}}$ ，其中  $N$  是无规行走的步数， $b$  为步长。试由此出发写出：（1）二维正方格子空间无规行走的概论分布函数  $P(x, y)$ ；（2）三维立方格子空间无规行走的概论分布函数  $P(x, y, z)$ ；（3）三维连续空间中无规行走的概论分布函数  $P(\vec{r})$ ；并且给出合理的解释。