

高分子化学部分 (A 卷, 75 分)

一. 名词解释 (每题 2 分, 共 10 分)

1. 笼蔽效应
2. 反应程度
3. 界面缩聚
4. 活性聚合
5. 链转移常数

二. 写出合成下列聚合物的反应方程式 (包括单体和聚合物) (每题 3 分, 共 15 分)

1. 尼龙-66
2. 双酚 A 型聚碳酸酯 (光气法)
3. 聚苯醚 (PPO)
4. 合成天然橡胶
5. 聚二甲基硅氧烷

三. 问答题 (共 50 分)

1. 写出下列常用引发剂的分子式和分解反应式: (10 分)

- (1) 偶氮二异丁腈
- (2) 过氧化二苯甲酰
- (3) 过硫酸铵
- (4) 过硫酸钾--亚硫酸氢钠
- (5) 过氧化二苯甲酰--二甲基苯胺

2. 影响线形缩聚物聚合度的因素有哪些? 如何影响? 两单体非等化学计量, 如何控制聚合度? (8 分)

3. 乳液聚合的一般规律是: 初期聚合速率随聚合时间的延长而逐渐增加; 然后进入恒速聚合; 之后, 聚合速率逐渐下降。试从乳液聚合机理和动力学方程分析发生上述现象的原因。(10 分)

4. 试从单体结构来解释丙烯腈和异丁烯离子聚合行为的差异, 选用何种引发剂? 丙烯酸、烯丙醇、丙烯酰胺、氯乙烯能否进行离子聚合? 为什么? (10 分)

5. 由 1mol 丁二醇和 1mol 己二酸合成分子量 $M_n=5000$ 的聚酯, 试作下列计算: (12 分)

- (1) 两基团数完全相等, 忽略端基对分子量 M_n 的影响, 求终止缩聚的反应程度 p 。
- (2) 在缩聚过程中, 如果有 0.5% (摩尔分数) 丁二醇脱水成乙烯而损失, 求达到同一反应程度时的 M_n 。
- (3) 如何补偿丁二醇脱水损失, 才能获得同一 M_n 的缩聚物。
- (4) 若在原始混合物中加入醋酸, 并且此时单体是由 1mol 丁二醇、0.995mol 己二酸、0.01mol 醋酸组成, 无其它因素影响两基团数比, 求获得同一数均分子量 ($M_n=5000$) 所需要的反应程度 p 。

高分子物理部分（A卷，75分）

一、名词解释（每题2分，共10分）

1. 柔顺性
2. 熔限
3. 蠕变
4. 强迫高弹形变
5. 时温等效原理

二、填空题（每空1分，共10分）

1. 高分子物理是通过研究①来揭示高分子的②和③之间的关系的一门学科。
2. ④链段是高分子“链段”概念的上限。
3. 凝胶渗透色谱（GPC）常用来测量分子量分布，GPC所实现的高分子的分离完全是由于⑤效应所致。
4. 理想弹性体拉伸时，没有内能的变化，只有熵的变化，我们把理想弹性体的弹性称为⑥。
5. 高分子流动过程中的高弹形变的恢复过程是一个⑦过程。
6. 聚合物作为结构材料，实际应用过程中受到交变应力的作用下往往表现出⑧和⑨的动态黏弹性行为
7. 为了实现共轭聚合物的高导电性，必须采用的⑩的方法。

三、选择题（每题2分，共20分）

1. 测定聚苯乙烯的重均分子量 (M_w)，应该采用以下哪种方法（ ）
A、气相渗透法 B、膜渗透法 C、光散射法 D、黏度法
2. 下列四种聚合物中，链柔顺性最好的是（ ）
A、聚氯乙烯 B、聚氯丁二烯
C、顺式聚丁二烯 D、反式聚丁二烯
3. 关于高分子溶液体系，下列说法错误的是（ ）
A、在良溶剂体系中，第二维利系数 $A_2 > 0$ ；Huggins 参数 $\chi < 1/2$ ； $\Delta\mu_1^E < 0$ 。
B、在良溶剂体系中，高分子链由于溶剂化作用而扩张，分子尺寸大于无扰尺。
C、当 $A_2 = 0$ ， $\chi = 1/2$ 时，溶液处于 θ 状态，符合理想溶液的条件。
D、 θ 状态下的高分子溶液是真正的理想溶液
4. 下列哪个因素会使高分子的 T_g 降低。（ ）
A、引入刚性基团 B、引入极性基团 C、交联 D、加入增塑剂

5. 共聚物的 T_g 一般____两均聚物的玻璃化温度 ()
A、高于 B、低于 C、介于 D、不确定
6. 高聚物熔体是一种假塑性流体, 其熔体黏度随剪切速率的增加而 ()
A、增大 B、减小 C、不变 D、先增大后减小
7. Avrami 方程中, $n=3$ 意味着 ()
A、三维生长、均相成核 B、二维生长、异相成核
C、三维生长、异相成核 D、一维生长、均相成核
8. 结晶性聚合物在什么温度下结晶可以得到结构完善, 晶片厚度大, 晶粒大, 且熔点高, 熔限较窄的晶体? ()
A、略低于 T_m B、略高于 T_g
C、最大结晶速度时的温度 T_{max} D、 T_m 以上
9. 非结晶性聚合物的应力-应变曲线不存在下列哪个阶段 ()
A、屈服 B、应变软化 C、应变强化 D、细颈
10. 下列关于聚合物黏弹性的力学模型的说法错误的是 ()
A、Maxwell 模型由一个理想弹簧和一个理想粘壶串联而成
B、Kelvin (Voigt) 模型由一个理想弹簧和一个理想粘壶并联而成
C、Maxwell 模型可以用来模拟交联聚合物的蠕变过程
D、四元件模型可以用来模拟线型聚合物的蠕变过程

四、简答题 (共 15 分)

1. 试从热力学角度解释拉伸为什么能促进聚合物结晶? (5 分)
2. 比较下列各组聚合物的玻璃化转变温度(T_g)的高低并说明理由。(6 分)
 - (1) 顺式聚 1,4 丁二烯和反式聚 1,4 丁二烯;
 - (2) 聚丙烯和聚异丁烯;
 - (3) 聚辛酸丁二酯和尼龙 66。
3. 结晶聚合物的熔融过程与小分子熔融过程有什么区别? 试解释结晶聚合物出现的边熔融、边升温的现象。(4 分)

五、计算题 (共 20 分)

1. 已知 C-C 单键的键长 $l=0.154$ nm, 键角 $\alpha=109.5^\circ$, C 和 H 的相对原子质量为 12 和 1。聚乙烯的相对分子量 $M=280,000$ (计算结果保留四位有效数字)。(12 分)
 - 1) 计算该聚乙烯的自由旋转链的 Kuhn 链段长度 b 、等效链段数目 Z 和 Flory 特征比 C 。(6 分)
 - 2) 实验测得聚乙烯在十氢萘中的无扰尺寸为 $A=0.107$ nm, 求聚乙烯链的 Kuhn 链

段长度 b 、等效链段数目 Z 、Flory 特征比 C 。(4分)

3) 题 1) 和题 2) 的结果说明了什么问题? 如何理解? (2分)

2. 理想橡胶的应力应变曲线的起始斜率为 $3.0 \times 10^6 \text{ Pa}$, 要把体积为 6.0 cm^3 的这种橡胶试条缓慢可逆的拉伸到其原来长度的 2.0 倍, 要做多少功? 此时该试样的拉伸应力 σ 是多少? (8分)