

# 中国科学院研究生院

## 2007 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均无效。

---

### 高分子化学部分

#### 一、名词解释 (共 10 分，每小题 2 分)

1. 遥爪聚合物
2. 悬浮聚合
3. 聚合物立构规整度
4. 活性聚合反应
5. 接枝反应效率

#### 二、选择题 (每题选一最佳答案, 每小题 2 分, 共 20 分)

1. 下列烯烃能通过自由基聚合获得高分子量聚合物的是\_\_\_\_\_。  
a.  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$       b.  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$   
c.  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$       d.  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
2. 甲基丙烯酸甲酯在  $25^\circ\text{C}$  进行本体自由基聚合, 当转化率达到 20% 时, 出现了自动加速现象, 这主要是由于\_\_\_\_\_所致。  
a. 链段扩散速度增大, 因而增长速率常数  $k_p$  值增大  
b. 长链自由基运动受阻, 使终止速率常数  $k_t$  值明显减小  
c. 增长速率常数  $k_p$  值的增加大于终止速率常数  $k_t$  值的减小  
d. 时间的延长
3. 聚苯乙烯具有\_\_\_\_\_的特点。  
a. 不透明    b. 抗冲性能差    c. 加工困难    d. 不易着色
4. 乳液聚合中, 如果选用软脂酸钠( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ )为乳化剂, 其三相平衡点为  $62^\circ\text{C}$ , 则聚合反应应该选择\_\_\_\_\_条件下进行。  
a. 低于  $62^\circ\text{C}$     b.  $62^\circ\text{C}$       c. 高于  $62^\circ\text{C}$
5. 茂金属催化剂催化烯烃聚合具有\_\_\_\_\_的特点。  
a. 多活性中心, 催化活性高  
b. 单活性中心, 聚合产品具有很好的均一性  
c. 多活性中心, 催化共聚能力优异  
d. 单活性中心, 对极性单体具有较好的催化活性

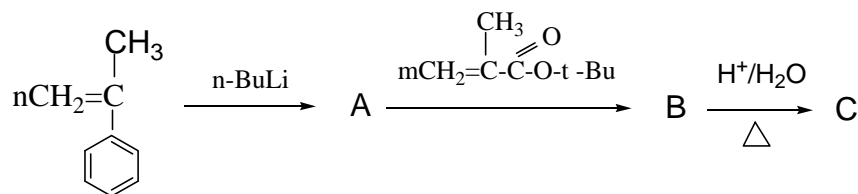
6. 在适当引发剂存在的条件下, 引发下列单体的自由基聚合反应, 属于非均相聚合的是\_\_\_\_\_
- a. 水相中丙烯腈的溶液聚合                      b. 苯乙烯的本体聚合  
c. 二甲基甲酰胺中丙烯腈的溶液聚合              d. 苯中苯乙烯的溶液聚合
7. 以  $C_4H_9Li$  为引发剂, 分别选用 THF 和甲苯为溶剂引发苯乙烯聚合, 实验发现, 在 THF 中苯乙烯聚合反应速率要大, 为了提高甲苯中苯乙烯的聚合速率, 可加入\_\_\_\_\_
- a.  $BF_3$     b.  $SnCl_4$     c.  $TiCl_4$     d. 18-冠醚-6
8. 下列环状单体中, 容易进行开环聚合的是\_\_\_\_\_
- a. 环戊烷    b. 四氢呋喃    c. 1,4-二氧六环    d. 八甲基环四硅氧烷
9. 在  $-78^\circ C$  条件下, 以三氟化硼-乙醚引发体系使乙烯基丁基醚聚合, 最为合适的溶剂是\_\_\_\_\_
- a. 丙酮    b. 乙酸乙酯    c. 乙醚    d. 氯甲烷
10. 当线性聚酯化反应进行到 95% 以后, 若继续进行反应, 则会\_\_\_\_\_
- a. 分子量分布变窄                      b. 聚合度迅速增大  
c. 反应程度迅速增大                      d. 产生大量低分子量副产物

### 三、问答题 (共 25 分)

- 试述传统自由基聚合反应的主要优点与主要缺点, 写出一种目前较为成功的活性/可控自由基聚合方法的名称。(6 分)
- 为什么乙烯聚合在高压条件下得到的是低密度聚乙烯, 而在低压下得到的却是高密度聚乙烯? 低密度聚乙烯的结构是怎样产生的?(6 分)
- 为什么在  $-15^\circ C$  条件下在正己烷溶剂中, 以碘化氢为引发剂引发异丁基乙烯基醚聚合, 得到了碘化氢与异丁基乙烯基醚的加成物, 而选用碘化氢/碘为引发体系引发异丁基乙烯基醚聚合, 则可得到高分子量的聚异丁基乙烯基醚?(8 分)
- 界面缩聚体系的基本组分有哪些? 对单体有何要求? 要制备高分子量的聚合物, 对有机溶剂有何要求? 试举出一种可以利用界面缩聚法生产的聚合物品种。(5 分)

### 四、合成题 (共 10 分)

- 下述合成路线曾用于一端亲水、一端亲油的高分子表面活性剂的合成, 写出 A、B、C 的结构。(7 分)



- 写出合成聚苯硫醚的反应式并注明反应条件。(3 分)

### 五、计算题 (共 10 分)

要求制备数均分子量为 20000 的聚酯, 若转化率为 99.7% 时,

- 己二酸和乙二醇的配比是多少? 产物的端基是什么?
- 如果等摩尔的己二酸和乙二醇进行反应, 当反应程度为 99.7% 时, 聚合物的数均聚合度是多少?

## 高分子物理部分

### 一. 名词解释 (共 18 分, 每小题 3 分)

1. 理想链和真实链
2. 溶解和溶胀
3. 自由旋转链
4. 银纹
5. 玻璃化转变温度
6. 强迫高弹形变

### 二. 选择题(单选, 共 16 分, 每小题 2 分)

1. 下列哪种方法不能测绝对分子量  
a. 端基分析法 b. 特性粘数法 c. 膜渗透法
2. 第二维利系数为零的高分子稀溶液的溶剂是  
a. 无热溶剂 b. 良溶剂 c.  $\theta$ 溶剂
3. 单晶的制备应从  
a. 稀溶液; b. 浓溶液; c. 稀溶液加搅拌
4. 可以用时温等效原理研究聚合物的粘弹性, 是因为  
a. 高聚物的分子运动是一个与温度、时间有关的松弛过程  
b. 高聚物分子处于不同的状态  
c. 高聚物是由具有一定分布的不同分子量分子组成的
5. 聚合物的粘性流动, 有以下特征  
a. 不符合牛顿流体定律, 而是符合指数流体定律  
b. 只与大分子链的整体运动有关, 与链段的运动已经没有关系了  
c. 粘性流动已经没有高弹性了
6. 下列高聚物中, 使用温度下限为  $T_g$  的是  
a. 聚乙烯; b. 聚四氟乙烯; c. 聚二甲基硅氧烷; d. 环氧塑料
7. 聚合物的多重转变是由于  
a. 相对分子质量的多分散性  
b. 分子链的不同构型  
c. 高分子运动单元具有多重性
8. 同一聚合物样品, 以下计算值哪个较大  
a. 自由结合链的均方末端距  
b. 自由旋转链的均方末端距  
c. 均方旋转半径

### 三. 简答题 (共 11 分)

1. 列出五种测定高聚物  $T_g$  的实验方法。(5 分)
2. 为什么高聚物绝缘体的电阻率比理论值低得多? (3 分) 为什么高聚物的电导率在  $T_g$  附近发生急剧的变化? (3 分) (共计 6 分)

四. 问答题 (共 30 分)

1. 由 $\theta$ 溶剂中的渗透压数据得到某聚合物的分子量为  $10^4$ 。室温 (300K) 下, 溶液浓度为  $1.17\text{kg/m}^3$  时, 其渗透压值为多少? (10 分) 现于良溶剂中用光散射法测得的分子量为  $3 \times 10^4$ , 为什么用两种方法测定的分子量有差别? (5 分) 如果渗透压法测定也在良溶剂中进行, 则上述差别是变得更大、更小还是不变? (5 分) (共计 20 分)
2. 不受外力作用的橡皮筋受热时伸长, 受恒定外力作用的橡皮筋受热时缩短。试解释这一现象。(10 分)