

华南理工大学  
2018 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷

(试卷上做答无效, 请在答题纸上做答, 试后本卷必须与答题纸一同交回)

科目名称: 高分子化学与物理

适用专业: 高分子化学与物理; 材料科学与工程; 材料工程(专硕)

共 页

### 高分子化学部分

#### 一、单项选择题 (共 15 题。每题 1 分, 共 15 分)

- 1、以下已商品化的聚合物中, 采用阳离子聚合机理合成的是 ( )。  
A、ABS      B、乳聚丁苯橡胶      C、高抗冲聚苯乙烯      D、丁基橡胶
- 2、以下聚合物中, 由配位聚合制得、且不涉及立体异构的是 ( )。  
A、低密度聚乙烯      B、高密度聚乙烯  
C、溶聚丁苯橡胶      D、全同聚丙烯
- 3、下列单体进行自由基聚合反应时, 最难获得高分子链均聚物的单体是 ( )。  
A、四氟乙烯      B、苯乙烯      C、马来酸酐      D、丙烯酸甲酯
- 4、无定形态聚合物与小分子的化学反应中, 控制反应速率的主要因素是 ( )。  
A、小分子在聚合物中的扩散速率      B、小分子中官能团的反应活性  
C、聚合物中官能团的反应活性      D、反应温度
- 5、应用活性阴离子聚合制备苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯的三嵌段共聚物, 正确的加料顺序是 ( )。  
A、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、苯乙烯  
B、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯  
C、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯  
D、苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯
- 6、某聚合体系的配方为: 苯乙烯 50 g, 水 250 g, 过氧化苯甲酰 0.3 g, 聚乙烯醇 2 g, 碳酸钙 3 g。以下关于该聚合体系的描述, 正确的是 ( )。  
A、该体系进行的是溶液聚合, PVA 和碳酸钙起聚合活性剂作用  
B、该体系进行的是乳液聚合, PVA 和碳酸钙起乳化作用  
C、该体系进行的是悬浮聚合, PVA 和碳酸钙起分散作用  
D、该体系进行的是悬浮聚合, PVA 和碳酸钙起乳化作用
- 7、下列聚合物属于杂链聚合物的是 ( )。  
A、聚丙烯      B、聚硅氧烷      C、聚苯乙烯      D、天然橡胶

- 8、外加酸催化聚酯化反应的平均聚合度 ( $X_n$ ) 与时间 ( $t$ ) 的关系为 ( )。
- A、 $X_n$  与  $t$  成线性关系                      B、 $X_n$  与  $t^{1/2}$  成线性关系  
C、 $X_n$  与  $t^2$  成线性关系                      D、 $(X_n)^2$  与  $t$  成线性关系
- 9、下列单体可以发生自由基聚合反应的是 ( )。
- A、1,2-二氯乙烯              B、2-丁烯              C、1,1-二苯基乙烯              D、四氟乙烯
- 10、在缩聚反应的实施方法中，对于单体官能团配比和单体纯度没有严格要求的是 ( )。
- A、熔融缩聚              B、溶液缩聚              C、界面缩聚              D、固相缩聚
- 11、下列四种组合中，可以制备无支链线性高分子缩聚物的是 ( )。
- A、1-2 官能度体系                      B、2-2 官能度体系  
C、2-3 官能度体系                      D、3-3 官能度体系
- 12、阳离子聚合的特点可以用以下哪种方式来描述？ ( )
- A、慢引发、快增长、有转移、速终止  
B、快引发、快增长、易转移、难终止  
C、快引发、慢增长、无转移、速终止  
D、慢引发、快增长、无转移、无终止
- 13、能采用阳离子聚合、阴离子聚合与自由基聚合三种聚合机理聚合的单体是 ( )。
- A、 $\alpha$ -氰基丙烯酸辛酯              B、苯乙烯              C、乙基乙烯基醚              D、丙烯腈
- 14、以下哪种引发剂不可用于共轭二烯烃的定向聚合？ ( )
- A、AIBN              B、BuLi              C、 $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$               D、 $\alpha$ -烯丙基卤化镍
- 15、聚合度基本不发生变化的化学反应是 ( )。
- A、聚异戊二烯的硫化                      B、聚甲基丙烯酸甲酯的水解  
C、聚 D,L-乳酸的水解                      D、聚二甲基硅氧烷的室温固化

**二、是非题 (共 10 题。每题 1 分，共 10 分。判对打“√”，判错打“×”)**

- 1、乳液聚合可实现反应速度快、聚合物分子量高，自由基本体聚合中也会出现反应速度快及分子量增大的现象，这两种现象的原因是一样的。 ( )
- 2、乙烯可进行自由基聚合或配位聚合，若两种聚合所制得产物的分子量基本一致，则其产物的性质也基本一致。 ( )
- 3、聚丙烯的工业聚合中，常用烷烃为熔剂、以 Ziegler-Natta 引发剂引发聚合，但由于产物 (等规聚丙烯) 不溶于熔剂而出现产物悬浮在介质中的现象，故这种聚合也被称为“淤浆聚合”或“悬浮聚合”。 ( )
- 4、四氟乙烯由于取代基太多，空间位阻太大，故很难与其他单体进行共聚。 ( )

- 5、丙烯腈具有较强的吸电子侧基，其  $e$  值约为 1.20；异丁烯带有推电子的侧基，其  $e$  值约为-1.0。由于上述两种单体的极性相差较大，故二者进行自由基共聚时，易于得到交替共聚物。 ( )
- 6、共轭效应对单体和自由基的活性均有影响。其中，共轭效应会使单体活性下降，会使自由基的活性增加。 ( )
- 7、四氢呋喃具有稳定的五元环结构，不能进行开环聚合，故常用作聚合反应的溶剂。 ( )
- 8、立体规整性聚合物的结晶度和密度一般高于相应的无规聚合物。 ( )
- 9、以三氟化硼为主引发剂，水为共引发剂，可引发 $\alpha$ -氰基丙烯酸乙酯进行阳离子聚合。 ( )
- 10、在常见的高分子平均分子量中，一般有：粘均分子量 > 重均分子量 > 数均分子量。 ( )

三、填空题（共 15 空。每空 1 分，共 15 分。在答卷上按相应的编号答题。）

- 1、丙烯的溶液聚合不会出现自动加速效应，其本质原因是\_①\_。
- 2、控制共聚物组成的方法有：\_②\_、连续补充活性单体或连续补充混合单体，这些方法的实质在于\_③\_。
- 3、以乳液聚合的方式进行自由基聚合反应时，增加乳化剂的用量，乳胶粒的数目将\_④\_，聚合速率将\_⑤\_。
- 4、异戊二烯进行配位聚合反应，可有三种聚合方式：1,2-聚合、\_⑥\_和 3,4-聚合；分别可获得立构规整聚合物包括：全同 1,2-聚异戊二烯、间同 1,2-聚异戊二烯、全同 3,4-聚异戊二烯、间同 3,4-聚异戊二烯、\_⑦\_和\_⑧\_。
- 5、聚合物的化学反应中，交联和支化反应使分子量\_⑨\_，而聚合物的热降解使分子量\_⑩\_。
- 6、下表中，请补充正确的聚合物名称、相应的单体名称、聚合机理和聚合实施方法等内容：

聚合物	单体	聚合机理	聚合实施方法
丁基橡胶	异丁烯，_⑪_	阳离子聚合	_⑫_
PET	对苯二甲酸、 _⑬_	_⑭_	本体聚合
_⑮_	苯乙烯、聚丁二烯	自由基聚合	溶液聚合

#### 四、简答题（共3题。第1、2、3题分别为6分、6分和8分，共20分）

1、下列三种引发剂能引发以下哪些单体聚合，说明反应类型：

引发剂：（1）过氧化苯甲酰+亚铁离子；（2）三氟化硼+水；（3）萘+Na

单体：（A）苯乙烯；（B）异丁烯；（C）甲基丙烯酸甲酯；（D）1,1-二氰基乙炔；（E）丁基乙烯基醚；（F）苯酚。

2、单体  $M_1$  和  $M_2$  按初始投料比为 1/9（质量比）进行自由基聚合，已知以下聚合反应参数： $k_{11} = 145$ ， $k_{12} = 3.9$ ， $k_{22} = 2300$ ， $k_{21} = 230000$ 。请分析聚合完成后，最终产物中的聚合物组成。

3、实验室合成化学组成均一的甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物（简称 MS 树脂）的过程简述如下：在装有机械搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气导管的 500 mL 四口烧瓶中加入：150 mL 蒸馏水、100mL 浆状碳酸钙（内含固体碳酸钙粉末约为 2.5 g），开动搅拌，使碳酸钙分散均匀，并快速加热至 95°C，0.5 h 后在氮气保护下降温至 70°C。一次性向反应瓶中加入用氮气除氧后的单体混合液（甲基丙烯酸甲酯 28 g、苯乙烯 33 g 和过氧化苯甲酰 0.6 g），通入氮气，开动搅拌，控制转速为 600~800r/min，烧瓶内物料的温度保持在 70~75°C，1 h 后将反应体系的温度缓慢升至 95°C，继续反应 3 h。聚合结束后，静置、冷却，将反应混合物上层清液倒出，向反应器中加入适量稀盐酸，使体系 pH 值达到 1~1.5，待大量气泡冒出，静置 0.5h 后，过滤，用大量蒸馏水洗涤珠状产物至中性，干燥、称重、计算产率。

请依据上述短文回答以下问题：

（1）本实验采用的是哪一种聚合实施方法？

（2）浆状碳酸钙的作用是什么？

（3）聚合完成后，加入稀盐酸的作用是什么？

（4）为什么要控制搅拌速度？

（5）加入单体前，反应体系快速加热至 95°C、并保持 0.5h，以及反应过程中通氮气的作用是什么？

（6）为什么选择 28 g 甲基丙烯酸甲酯、33 g 苯乙烯的投料比？（已知竞聚率  $r_{MMA} = 0.46$ ， $r_{St} = 0.52$ ）

**五、计算题（共2题。第1、2题分别为9分和6分，共15分）**

1、以丁基锂为引发剂、环己烷为溶剂，合成线形苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物（SIS），单体总量为 100 g，丁基锂的环己烷溶液浓度为 0.2 mol/L，单体转化率为 100%，若是共聚物的组成为 S/I = 60/40（质量比），分子量为  $2 \times 10^5$ ，试计算：

（1）需要苯乙烯和异戊二烯各多少克？需要丁基锂多少毫升？

（2）若反应前体系中含有 1.8 mg 水没有除去，计算此体系所得聚合物的实际分子量。

2、等摩尔的二元醇和二元酸缩聚，另加醋酸 1.0%（相对于二元酸的摩尔分数），当反应程度  $p = 0.990$  或  $0.998$  时，聚酯的聚合度分别是多少？

## 高分子物理部分

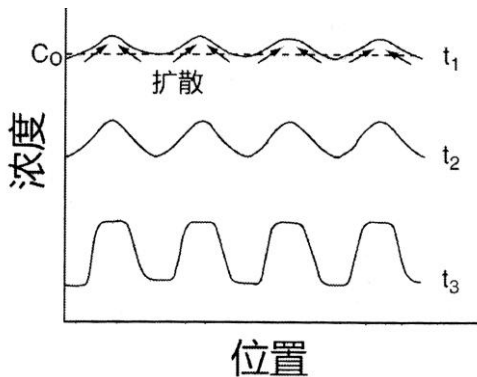
### 六、是非题（每题 1 分，共 10 分。判对打“√”，判错打“×”）

- ( ) 1. 通过改变高分子的构象，可以提高高分子的等规度。
- ( ) 2. 聚合物球晶的晶粒尺寸越大，它的冲击强度越小，透明性越好。
- ( ) 3. 橡胶弹性的实质是熵弹性。
- ( ) 4. 聚合物的银纹若得不到控制，可发展成为裂缝，但若适当加压，可使之消失。
- ( ) 5. 聚氯乙烯门窗使用时间长了会变形，这是由于聚氯乙烯的应力松弛造成的。
- ( ) 6. 聚合物在玻璃化温度以下时的热膨胀系数比玻璃化温度以上时的热膨胀系数大。
- ( ) 7. 增加剪切速率，可减轻挤出胀大现象。
- ( ) 8. 因为高分子分子间作用远大于小分子分子间的作用，所以高分子的内聚能密度远大于小分子的内聚能密度。
- ( ) 9. 只有高分子有亚浓溶液，而小分子没有亚浓溶液。
- ( ) 10. 因为聚偏二氯乙烯里面极性原子氯的含量比 PVC 中的高，所以聚偏二氯乙烯的玻璃化温度比 PVC 高。

### 七、单项选择题（每题 1 分，共 15 分）

1. 用自由基聚合合成聚氯乙烯时，如果升高反应温度，则聚合物单体单元之间\_\_\_\_。  
A. 头-尾键接增多；      B. 头-头键接增多；  
C. 键接顺序无影响；      D. 无法判断。
2. 1,4-丁二烯聚合形成顺式和反式两种构型的顺丁橡胶，它们被称为\_\_\_\_。  
A. 旋光异构体；      B. 几何异构体；  
C. 间同异构体；      D. 全同异构体
3. 对于某种结晶高聚物，其最大的结晶速率位于\_\_\_\_。  
A.  $T_m$ ；      B.  $T_g$ ；      C.  $T_m$  以下且靠近  $T_m$ ；      D.  $T_g$  以上且靠近  $T_g$ 。
4. 通常情况下，哪种高分子材料需要更高的取向度\_\_\_\_。  
A. 纤维；      B. 橡胶；      C. 塑料；      D. 胶黏剂。
5. 橡胶在室温下呈高弹性，但当其受到\_\_\_\_时，在室温下也能呈现玻璃态的力学行为。  
A. 长期力的作用；      B. 一定速度力的作用；  
C. 瞬间大作用力；      D. 缓慢拉力的作用

6. 下列四种聚合物中，熔点最高的是\_\_\_\_\_。  
 A. PE;      B. PAN;      C. PP;      D. PET.
7. 非晶态高聚物在\_\_\_\_\_温度下拉伸可以产生强迫高弹形变。  
 A. 室温;      B.  $T_b-T_g$ ;      C.  $T_g-T_f$ ;      D.  $T_f$  以上.
8. 对于一个分子量大约大于  $10^4$  g/mol 的聚合物，下列哪种分子量测量方法的结果最为精确\_\_\_\_\_。  
 A. 沸点升高法;      B. 冰点降低法;  
 C. 渗透压法;      D. 蒸气压降低法;
9. 在低频率交变电场中，高分子的所有极化都有足够的时间发生，极化和电场同相，这时该高分子的介电常数为\_\_\_\_\_。  
 A. 最大;      B. 最小;      C. 1;      D. 0.
10. 下面关于高分子-小分子混合的 Flory-Huggins 晶格模型描述正确的有\_\_\_\_\_。  
 A. 在晶格中每个高分子、小分子各占一个格子;  
 B. 该模型中假定高分子是均匀分布在晶格中;  
 C. 当 Huggins 参数  $\chi=1/2$  时，该模型得到的混合自由能同小分子理想溶液的混合自由能相等;  
 D. 该模型得到的混合自由能是正值.
11. 下列哪个不是 Hansen 三维溶度参数的组成分量\_\_\_\_\_。  
 A. 静电作用;      B. 氢键作用;      C. 色散作用;      D. 极性力的作用.
12. 有一高分子溶液，如果提高高分子浓度  $c$ ，发现其  $\pi/c$  ( $\pi$  为渗透压) 变小，则该溶剂是\_\_\_\_\_。  
 A. 良溶剂;      B.  $\theta$  溶剂;      C. 不良溶剂;      D. 无法判断.
13. 下图是某高分子共混物熔融态的相分离浓度变化示意图。根据此图，该共混物可能会形成\_\_\_\_\_。



- A. 海岛结构;      B. 胞藏结构;      C. 双连续结构;      D. 单相结构.

14. 下列哪个参数值不能通过光散射实验测量\_\_\_\_\_。
- A.  $A_2$ ; B.  $M_w$ ; C.  $R_g$ ; D.  $M_w/M_n$ .
15. 给定温度下, 聚合物可完全溶于一个溶剂中(即在任何浓度下均可形成一个单相体系), 要求\_\_\_\_\_。
- A. 混合自由能必须为负值, 且其对浓度的二阶导数为正;  
 B. 混合自由能必须为正值, 且其对浓度的二阶导数为负;  
 C. 混合自由能必须为负值, 且其对浓度的二阶导数为负;  
 D. 混合自由能必须为正值, 且其对浓度的二阶导数为正;

### 八、填空题(每空 1 分, 共 15 分)

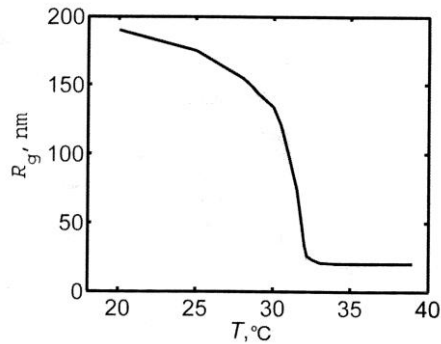
1. 全同立构高聚物是指高分子链全部由同一种\_ ①\_ 键接而成;
2. 正交偏光显微镜观察球晶会出现\_ ②\_ 图像。
3. 列出三种测量高分子玻璃化温度的方法\_ ③\_、\_ ④\_、\_ ⑤\_。
4. 橡胶增韧塑料力学性能最突出的特点是\_ ⑥\_。
5. 同一个力学松弛现象, 既可在较高温度较短时间观察到, 也可在较低温度较长时间观察到, 即\_ ⑦\_是等效的; 如果实验是在交变力场下进行, 则类似的有\_ ⑧\_是等效的。
6. LDPE 在外力作用下可产生很大形变的原因是\_ ⑨\_。
6. 高分子分子量大于其临界分子量时, 其熔体的零剪切黏度同分子量的\_ ⑩\_次方成正比。
7. 在 $\theta$ 状态下, 高分子的排斥体积为\_ ⑪\_。在良溶剂中, 随着高分子溶液浓度变高, 高分子的排斥体积\_ ⑫\_ (填“变大”或“变小”)。
8. 根据自由体积理论推断, 较薄的高分子薄膜的玻璃化温度要\_ ⑬\_ (填“高于”或“低于”)同种聚合物本体的玻璃化温度。
9. 交联橡胶的溶度参数为  $17.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 。两种溶剂 A 和 B 的溶度参数分别为  $16.2 \text{ MPa}^{1/2}$  和  $18.2 \text{ MPa}^{1/2}$ 。要使该橡胶在 A 和 B 的混合溶剂中溶胀最大, A 和 B 的体积分数应该分别为\_ ⑭\_和\_ ⑮\_。

### 九、问答题(每题 5 分, 共 20 分)

1. 聚合物由于分子结构的不同表现出不同的力学性能。对于 PS、PE、PVC、PA-66、NR 五种聚合物, (1) 试比较它们的拉伸强度大小, 从大到小排列;
- (2) 在同一种图中画出室温下各聚合物的应力-应变曲线。



2. 高密度聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二酯分别挤出成型，经水冷后切粒，分别取样进行差示扫描量热实验。从室温开始以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  扫描至完全熔融。分别画出两条 DSC 曲线示意图，并简述它们的异同及其产生原因。
3. 有两个聚苯乙烯试样 A 和 B，溶于四氢呋喃，用 GPC 测量分子量。两种试样 A 和 B 的淋出体积  $V_e$  分别为 31.2 和 30.1 (计数)。已知该 GPC 的校正曲线满足  $\lg M = 10.65 - 0.16V_e$ 。而将小角光散射检测器(LALS)和示差折射检测器的数据组合计算得到 A 和 B 的分子量分别为  $4.53 \times 10^5$  和  $2.0 \times 10^5$ 。试判断两种试样各是线形高分子还是支化高分子，并说明判断理由。
4. 某聚合物试样溶于水中，其分子链的旋转半径 ( $R_g$ ) 同温度 ( $T$ ) 的关系如下图。  
 (1) 请根据该图判断该溶液具有高临界共溶温度 (UCST) 还是低临界共溶温度 (LCST)，并给出判断依据；(2) 该高分子在  $20^{\circ}\text{C}$  水溶液中的旋转半径为  $190.0\text{nm}$ ，在  $38^{\circ}\text{C}$  时溶液中的旋转半径为  $20.0\text{nm}$ 。另一试样在  $20^{\circ}\text{C}$  水溶液中的旋转半径为  $280.0\text{nm}$ ，求另一试样在  $38^{\circ}\text{C}$  溶液中的旋转半径。



### 十、计算题 (每题 5 分，共 15 分)

1. LDPE 的密度是  $0.910 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。非晶部分密度  $\rho_a=0.850 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，完全结晶区的密度  $\rho_c=1.000$ ，非晶部分内聚能为  $8.55 \text{ kJ}/\text{mol}$  重复单元。试计算该 LDPE 的体积结晶度及非晶部分的内聚能密度。
2. 温度-形变 (模量) 法可以测量高分子的玻璃化温度。某聚合物试样在  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率下测得的玻璃化温度为  $100^{\circ}\text{C}$ 。试计算升温速率为  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时，该聚合物的玻璃化温度。
3. 用乌氏黏度计测量高分子的分子量。纯溶剂的流出时间  $t_0=120\text{s}$ ，高分子浓度  $c=0.008\text{g}/\text{mL}$  时的流出时间  $t_1=180\text{s}$ 。该体系 Mark-Houwink 关系式有如下表达式  $[\eta]=1.7 \times 10^{-2} M^{0.69}$ 。试用“一点法”计算该聚合物的黏均分子量。