

《高分子科学基础（下）》课程期末考试试卷 A 2006.06

开课学院：材料学院，考试形式：闭卷，所需时间：120 分钟

考生姓名：_____ 学号：_____ 专业：_____ 班级：_____

题序	一	二	三	四	五	六	七	八	总分
得分									
评卷人									

一. 单项选择题：（10 分）

（下面每个小题只有一个答案是正确的，请将正确答案的代号填写在左边的括号里。选对者得 1 分，不选、选错或多选均不得分）

- （ B ） 1. 高分子链的构象属于聚合物结构层次中的：
 （A）一级结构； （B）二级结构；（C）三级结构； （D）高级结构
- （ D ） 2. 下列聚合物中不具有旋光异构的是：
 （A）聚丙烯； （B）聚苯乙烯； （C）聚氯乙烯； （D）聚偏氯乙烯
- （ D ） 3. 高分子链中 C—C 单键内旋转位能最低的状态是：
 （A）顺式；（B）左旁式；（C）右旁式；（D）反式
- （ C ） 4. 下列高分子链中柔性最好的是：
 （A）聚苯撑； （B）聚丙烯； （C）1,4-聚异戊二烯； （D）聚苯乙烯
- （ D ） 5. 下列聚合物内聚能密度最大的是：
 （A）1,4-聚丁二烯；（B）聚苯乙烯；（C）聚氯乙烯； （D）聚丙烯腈
- （ B ） 6. 在下列情况下，聚合物滞后现象最为明显的是：
 （A）玻璃态； （B）玻璃化转变区； （C）高弹态； （D）不确定
- （ A ） 7. 下列聚合物中玻璃化转变温度最高的是：
 （A）聚氯乙烯； （B）聚乙烯； （C）氯化聚乙烯； （D）聚二甲基硅氧烷
- （ D ） 8. 高分子溶解在良溶剂中，则：
 （A） $\chi_1 > 1/2$, $\Delta \mu_1^E > 0$; （B） $\chi_1 > 1/2$, $\Delta \mu_1^E < 0$;
 （C） $\chi_1 < 1/2$, $\Delta \mu_1^E > 0$; （D） $\chi_1 < 1/2$, $\Delta \mu_1^E < 0$
- （ A ） 9. 光散射法不可测量的是：
 （A）数均分子量； （B）重均分子量； （C）第二维利系数； （D）均方末端距
- （ A ） 10. 下列聚合物中综合性能最好(同时具有较高的强度和韧性)的是：
 （A）ABS 树脂； （B）聚丙烯腈； （C）聚丁二烯； （D）聚苯乙烯

二. 多重选择题 (15 分)

(下面每小题至少有一个答案是正确的, 请将所有正确答案的编号填写在括号里。全选对者得 1.5 分, 每选错一个扣 1 分, 每少选一个扣 0.5 分, 但不倒扣分, 不作选择或所选答案全错者不得分)

1. 下列结构因素中, 属于高分子聚集态结构范畴的有: (**A C E**)

(A) 织态结构; (B) 分子的形态; (C) 取向态结构; (D) 异构体; (E) 液晶态结构

2. 下列实验方法中, 可以用来测定聚合物结晶速率的有: (**A C D E**)

(A) 偏光显微镜; (B) 动态力学性能(DMA); (C) 解偏振光强度法; (D) 示差扫描量热法(DSC); (E) 膨胀计法

3. 在外力作用下, 在下列温度范围内, 可以发生链段取向的有: (**A C D**)

(A) 玻璃化温度以上; (B) 玻璃化温度以下; (C) 粘流温度以上; (D) 玻璃化温度以上, 粘流温度以下; (E) 任何温度范围

4. 下列实验方法中, 可以用来测定玻璃化转变温度的是: (**A B C**)

(A) 膨胀计法; (B) DSC 法; (C) DMA 法; (D) 解偏振光强度法; (E) 偏光显微镜法

5. 下面有关 Arrhenius 公式的描述, 正确的是: (**B E**)

(A) 用于计算聚合物在 T_g 以下的粘度; (B) 用于计算聚合物在 T_f 以上的粘度; (C) 用于计算聚合物在 T_g 以上的粘度; (D) 用于计算聚合物在 T_g 以上、 T_f 以下的粘度; (E) 用于计算聚合物熔体的粘度

6. 下面有关溶度参数的描述, 正确的是: (**A B D**)

(A) 溶度参数定义为内聚能密度的平方根; (B) 溶度参数与聚合物分子之间的相互作用有关; (C) 溶度参数与分子之间的相互作用无关; (D) 对非极性聚合物, 应选择溶度参数相近的溶剂; (E) 溶度参数定义为内聚能密度

7. 下列参数中, 可以用 GPC 测定的有: (**A B D**)

(A) 聚合物的数均分子量; (B) 聚合物的重均分子量; (C) 聚合物与溶剂之间的相互作用参数; (D) 聚合物的分子量分布; (E) 聚合物内聚能

8. 在 θ 状态下, 下面关系式成立的有: (**A D E**)

(A) $\Delta\mu_1^E = 0$; (B) $\alpha = 0$; (C) $\chi_1 = 0$; (D) $\alpha = 1$; (E) $A_2 = 0$

9. 通过拉伸实验, 可以测得的力学性能有: (**A B D**)

(A) 杨氏模量; (B) 拉伸强度; (C) 硬度; (D) 断裂伸长率; (E) 冲击强度

10. 在聚合物中加入增塑剂, 会导致: (**C E**)

(A) 拉伸强度提高; (B) 模量提高; (C) 冲击强度提高; (D) 玻璃化温度升高; (E) 粘流温度降低

三. 选择填空题 (10 分)

(请将答案编号按要求的顺序填入空格内, 顺序全对者得 1 分, 其它情况一律不得分)

1. 用光散射法测量大粒子稀溶液, 若入射光为非偏振光, 分别在不同散射角测量散射光, 测得的散射光强度大小顺序为: (**A**) > (**B**) > (**C**)

(A) I_0° ; (B) I_{90° ; (C) I_{180°

2. 分别用下列方法测量同一高分子样品, 测得的平均分子量大小顺序为:

(**C**) > (**A**) > (**B**)

(A) 粘度法; (B) 蒸气压渗透法; (C) 光散射法

3. 下列聚合物中, 粘流温度的大小顺序为: (**B**) > (**C**) > (**A**)

(A) 聚乙烯; (B) 聚苯醚; (C) 聚氯乙烯

4. 下列高分子运动单元所对应的转变温度的大小顺序为: (**A**) > (**C**) > (**B**)

(A) 高分子链; (B) 侧基; (C) 链段

5. 下列聚合物分子链的柔性大小顺序为: (**B**) > (**C**) > (**A**)

(A) 聚氯乙烯; (B) 1,4—聚丁二烯; (C) 1,4—聚 2—氯丁二烯

6. 下列聚合物内聚能密度大小顺序为: (**B**) > (**C**) > (**A**)

(A) 1,4—聚丁二烯; (B) 尼龙—66; (C) 聚氯乙烯

7. 对自由结合链, 下列末端距大小顺序为: (**A**) > (**C**) > (**B**)

(A) 根均方末端距; (B) 最可几末端距; (C) 平均末端距

8. 某一聚合物最大结晶速率温度为 120°C , 在下列温度下测得的该聚合物的结晶速率大小顺序为:

(**C**) > (**B**) > (**A**)

(A) 115°C 时的结晶速率; (B) 117°C 时的结晶速率; (C) 119°C 时的结晶速率

9. 下列聚合物晶体中, 熔点的大小顺序是: (**A**) > (**B**) > (**C**)

(A) 尼龙—66; (B) 尼龙—610; (C) 尼龙—612

10. 分别在温度 T_1 , T_2 , T_3 测得一聚合物稀溶液的特性粘数 $[\eta]_1$, $[\eta]_2$, $[\eta]_3$, 若 $T_1 > T_2 > T_3$, 则: (**A**) > (**B**) > (**C**)

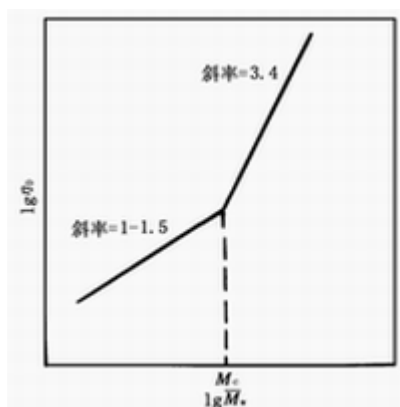
(A) $[\eta]_1$; (B) $[\eta]_2$; (C) $[\eta]_3$

四. 是非判断 (10 分) (下面叙述正确的, 请在题前的括号里打√, 错误的打×)

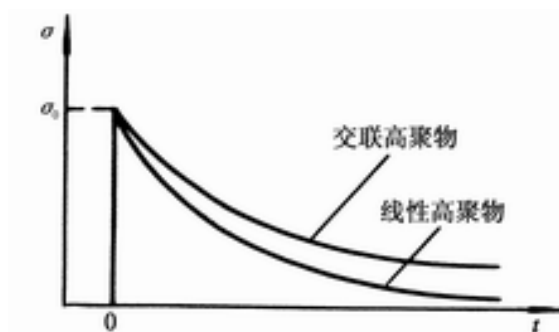
- (×) 1. 橡胶的张力是仅由形变时熵发生变化所引起的。
- (√) 2. 高分子溶液不存在理想溶液。
- (√) 3. 柔性链聚合物并非都具有高弹性。
- (√) 4. 沉淀分级和溶解分级两种方法都是基于聚合物溶解度的分子量依赖性的分级方法。
- (×) 5. 提高升温速率或降低降温速率, 所测得的聚合物玻璃化转变温度都向高温方向移动。
- (×) 6. 在任何温度下, 都可用 WLF 方程表示聚合物粘度与温度的关系。
- (√) 7. 高分子运动是松弛过程。
- (×) 8. 若只考虑头-尾链接方式, 聚异戊二烯的各种可能的构型有 6 种。
- (√) 9. 高抗冲聚苯乙烯中, 顺丁橡胶为分散相, 聚苯乙烯为连续相。
- (×) 10. 聚合物结晶温度愈高, 其结晶速率愈慢。

五. 图示题 (8 分) (每小题 4 分)

1. 画出聚合物熔体的零切粘度与分子量之间的关系曲线。



2. 在同一坐标轴上分别画出交联聚合物和线形聚合物的应力松弛曲线。



六. 简答题 (15 分)

1. 简述膜渗透压法测定聚合物分子量的实验方法。(4 分)
2. 简述一种测定聚合物溶度参数的实验方法。(4 分)
3. 简述取向对聚合物力学性能的影响。(4 分)
4. 简述分子量对聚合物拉伸强度和冲击强度的影响 (3 分)

答:

1. 在一定温度下, 分别测定几个不同浓度的高分子稀溶液的渗透压 Π , 以 Π/C 对 C 作图得一直线, 将直线外推至 $C=0$ 处得直线截距 $(\Pi/C)_{C \rightarrow 0}$, 即可根据下式求出分子量 M ,

$$\left(\frac{\Pi}{C}\right)_{C \rightarrow 0} = \frac{RT}{M_n}$$

2. 用若干种溶度参数不同的液体作为溶剂, 分别测定高聚物在这些溶剂中的极限粘数, 用极限粘数对溶剂的溶度参数作图, 找到极限粘数极大值所对应的溶剂的溶度参数, 将此值看作高聚物的溶度参数。

或: 分别测定交联聚合物在若干不同溶度参数的溶剂中的溶胀度, 从中找出最大溶胀度所对应的溶剂的溶度参数, 此溶剂的溶度参数可作为该聚合物的溶度参数。

3. 聚合物沿取向方向的拉伸强度、模量提高, 但与取向方向垂直的方向上的强度和模量则降低。
4. 拉伸强度和冲击强度均随分子量的增大而增大, 但是当分子量足够大时, 拉伸强度的变化不明显, 而冲击强度则继续增大

七. 问答题 (20 分) (每小题 10 分)

1. 请说明顺式 1,4—聚丁二烯和反式 1,4—聚丁二烯两者聚集态结构的差异,并说明二者中哪一个通常用作橡胶?为什么橡胶的高弹形变在不大的外力作用下可发生大形变,且外力除去后,形变可自发回复?。

2. 试述一种测聚合物玻璃化温度方法的原理。为什么在玻璃化温度附近,聚合物的应力松弛现象最明显?。

1. 答:

顺式 1,4—聚丁二烯分子链重复周期比反式 1,4—聚丁二烯分子链的重复周期长,故顺式 1,4—聚丁二烯不易结晶,为非晶态结构;反式 1,4—聚丁二烯容易结晶,为晶态结构。(2 分)

非晶态的顺式 1,4—聚丁二烯,常温下处于高弹态,是良好的弹性体,通常为橡胶。(2 分)

橡胶高弹形变是由外力作用下高分子链无规线团通过链段运动沿外力作用方向伸展产生的。由于无规线团的尺寸比伸展分子链的小得多,因而高弹形变可产生大形变。(2 分)

在橡胶态下链段运动不需很大的外力即可发生。(2 分)

外力除去,伸展的高分子链通过链段运动回到最可几的无规线团构象,是自发地进行($\Delta S > 0$),所以外力除去,形变可自发回复。(2 分)

2. 答:

玻璃化温度的测量可利用玻璃化转变过程中,聚合物某些物理性质突变来测量。如 DSC 利用比热的突变;膨胀计法利用体积(比容)的突变。解释之。(4 分)

温度比玻璃化温度低,如常温下的塑料,由于链段运动的内摩擦力阻力很大,链段运动的能力很弱,应力松弛极慢,不易察觉。(2 分)

温度比玻璃化温度高,如常温下的橡胶,链段运动时受到的内摩擦阻力很小,链段运动的能力很强,应力松弛极快,不易察觉。(2 分)

只有在玻璃化转变区域,链段运动时受到的内摩擦力阻力较适中,链段运动能力较适中,应力松弛最为明显。(2 分)

八. 计算题 (12 分)

1. 一橡胶试样在 25 °C、应力为 $1.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 时的伸长比为 2.5, 试计算:

(1) 每立方厘米中的网络链数目 (假定橡胶为理想网络);

(2) 在 25 °C 伸长比为 1.5 时的应力 (已知 Boltzmann 常数 $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)。

2. 已知聚苯乙烯在某溶剂中的 θ 温度为 30 °C, 30 °C 时测得浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ g/ml}$ 的聚苯乙烯在该溶剂中的渗透压为 0.5140 g/cm^2 ; 将温度升高 10 °C, 测得溶液的第二维利系数为 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol/g}^2$, 试计算 40 °C 该溶液的渗透压。 ($R = 8.478 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{K} \cdot \text{mol}$)

1 解:

$$\sigma = N_0 k T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2 \text{ 分})$$

$$(1) \quad N_0 = \frac{\sigma}{k T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)} = \frac{1.5 \times 10^6}{1.38 \times 10^{-23} \times 298.15 \times \left(2.5 - \frac{1}{2.5^2} \right)} = 1.558 \times 10^{26} / \text{m}^3 \quad (2 \text{ 分})$$

$$(2) \quad \sigma = N_0 k T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = 1.558 \times 10^{26} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298.15 \times \left(1.5 - \frac{1}{1.5^2} \right) \\ = 6.76 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \quad (2 \text{ 分})$$

2 解:

根据渗透压公式:

$$\frac{\Pi}{C} = RT \left(\frac{1}{M_n} + A_2 C \right) \quad (2 \text{ 分})$$

因为 θ 温度为 30 °C, 因此, $T_1 = 30 \text{ °C}$ $A_2 = 0$ (1 分)

$$\text{有:} \quad \frac{\Pi_1}{C} = \frac{RT_1}{M_n}$$

$$\text{则: } M_n = \frac{RT_1}{\Pi_1} \cdot C = \frac{8.478 \times 10^4 \times 303.15}{0.5140} \times 1 \times 10^{-3} \approx 50000 (\text{g/mol}) \quad (1 \text{ 分})$$

$T_2 = 40 \text{ °C}$ (313.15K) 时:

$$\Pi_2 = CRT \left(\frac{1}{M_n} + A_2 C \right) = 1 \times 10^{-3} \times 8.478 \times 10^4 \times 313.15 \times \left(\frac{1}{50000} + 5 \times 10^{-3} \times 10^{-3} \right) = 0.6637 (\text{g/cm}^2)$$

(2 分)