

《高分子科学基础（下）》课程期末考试试卷 B 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)

- ( D ) 1. 下列结构属于聚合物结构层次三级结构的是：  
(A) 构型； (B) 构象； (C) 均方末端距； (D) 取向结构
- ( B ) 2. 下列聚合物具有几何异构的是：  
(A) 1,2-聚丁二烯； (B) 1,4-聚丁二烯； (C) 聚甲基丙烯酸甲酯；  
(D) 聚丙烯酸甲酯
- ( C ) 3. 在一定温度下，聚合物在下列情况的外力作用下内耗最大的是：  
(A) 外力频率很高； (B) 外力频率很低； (C) 外力频率适中； (D) 不确定
- ( D ) 4. 下列高分子链中柔性最好的是：  
(A) 聚甲基丙烯酸甲酯； (B) 聚甲基丙烯酸丁酯； (C) 聚丙烯酸甲酯；  
(D) 聚丙烯酸丁酯
- ( C ) 5. 在晶体中高分子链采取平面锯齿链的是：  
(A) 全同聚丙烯； (B) 全同聚苯乙烯； (C) 聚乙烯； (D) 聚四氟乙烯
- ( A ) 6. 聚合物结晶的温度越高，其晶体的：  
(A) 熔点越高，熔限越窄； (B) 熔点越高，熔限越宽；  
(C) 熔点越低，熔限越窄； (D) 熔点越低，熔限越宽
- ( C ) 7. 下列聚合物中粘流温度最高的是：  
(A) 聚乙烯； (B) 聚丙烯； (C) 尼龙-66； (D) 聚氯乙烯
- ( A ) 8. 在一恒定温度下，高分子溶解在良溶剂中，则：  
(A)  $T > \theta$ ,  $A_2 > 0$ ; (B)  $T > \theta$ ,  $A_2 < 0$ ; (C)  $T < \theta$ ,  $A_2 > 0$ ; (D)  $T < \theta$ ,  $A_2 < 0$
- ( C ) 9. 在凝胶渗透色谱柱中，对高分子能起分离作用的是：  
(A) 色谱柱总体积； (B) 凝胶孔洞体积和粒间体积； (C) 凝胶孔洞体积；  
(D) 凝胶粒间体积
- ( D ) 10. 橡胶的泊松比接近：  
(A) 0； (B) 0.1； (C) 0.2； (D) 0.5

## 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)

- 下列聚合物中有几何异构体的有: ( A E )  
(A) 1, 4 聚丁二烯; (B) 1, 2-聚丁二烯; (C) 1, 2-聚异戊二烯; (D) 3, 4-聚异戊二烯;  
(E) 1, 4-聚异戊二烯
- 下面有关球晶的描述, 正确的有: ( B C )  
(A) 一般在极稀的溶液中形成; (B) 在熔体缓慢冷却过程中形成; (C) 在正交偏光显微镜下呈现黑十字消光图案; (D) 分子链的取向平行于球晶半径方向; (E) 球晶在任何情况下都是球形
- 下列模型中, 用来描述聚合物非晶态结构的有: ( B C )  
(A) 缨状微束模型; (B) 两相球粒模型; (C) 无规线团模型; (D) 折叠链模型; (E) 插线板模型
- 下面有关自由体积理论的叙述, 正确的是: ( D C E )  
(A) 自由体积随温度升高线性增加; (B) 自由体积不随温度变化; (C) 在  $T_g$  以上, 自由体积随温度降低而减小; (D)  $T_g$  以下, 自由体积不再发生变化; (E) 聚合物的玻璃态是等自由体积状态
- 下面有关融融指数的叙述, 正确的是: ( A B D )  
(A) 可作为流动性好坏的指标; (B) 单位为克; (C) 单位与粘度单位相同; (D) 融融指数越大, 流动性越好; (E) 就是熔体粘度
- 下面有关交联聚合物的溶解特性, 描述正确的是: ( A C )  
(A) 只能发生溶胀, 不发生溶解; (B) 先溶胀, 后溶解; (C) 交联度大的, 溶胀度小; (D) 交联度大的, 溶胀度大; (E) 溶胀度与溶剂无关
- 下列测定聚合物分子量的方法中, 可得到数均分子量的方法有: ( B C D E G )  
(A) 粘度法; (B) 端基分析法; (C) 膜渗透压法; (D) 沸点升高法; (E) 凝胶渗透色谱法; (F) 光散射法; (G) 蒸汽压渗透法
- 下列物理量中, 可以用光散射法测定的有: ( A C D E )  
(A) 聚合物的重均分子量; (B) 聚合物的数均分子量; (C) 第二维利系数; (D) 高分子的均方末端距; (E) 高分子的均方回转半径
- 对于分子运动而言, 时温等效原理是指: ( A C )  
(A) 升高温度与延长观察时间等效; (B) 升高温度与缩短观察时间等效; (C) 降低频率与延长观察时间等效; (D) 升高频率与延长观察时间等效; (E) 时间与温度相等
- 下列有关应力松弛现象的描述, 正确的是: ( A C D E )  
(A) 在温度和形变保持不变的情况下, 高聚物内部的应力随时间增加而逐渐衰减的现象; (B) 交联聚合物的应力可以松弛到零; (C) 线形聚合物的应力可以松弛到零; (D) 在远低于  $T_g$  的温度下, 应力松弛很慢; (E) 聚合物的刚性越大, 应力松弛越慢

### 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. 在不同温度下用膜渗透法测量高分子溶液的第二维利系数, 测得的第二维利系数的大小顺序为:

( A ) > ( B ) > ( C )

(A) 35℃测量值; (B) 30℃测量值; (C) 25℃测量值

2. 下列流体中, 流动指数的大小顺序为: ( B ) > ( A ) > ( C )

(A) 牛顿流体; (B) 胀塑性流体; (C) 假塑性流体

3. 下列聚合物中, 玻璃化温度的大小顺序为: ( C ) > ( A ) > ( B )

(A) 聚丙烯酸甲酯; (B) 聚丙烯酸丁酯; (C) 聚甲基丙烯酸甲酯

4. 下列聚合物中, 玻璃化温度的大小顺序为: ( C ) > ( B ) > ( A )

(A) 聚乙烯; (B) 聚氯乙烯; (C) 聚丙烯腈

5. 下列高分子链的柔顺性大小顺序为: ( C ) > ( B ) > ( A )

(A) 聚乙烯醇; (B) 聚乙烯; (C) 聚二甲基硅氧烷

6. 总体上, 下列三类聚合物内聚能密度大小顺序为: ( A ) > ( C ) > ( B )

(A) 合成纤维; (B) 合成橡胶; (C) 合成塑料

7. 下列聚合物中, 拉伸强度的大小顺序是: ( A ) > ( B ) > ( C )

(A) 尼龙—66; (B) 线形聚乙烯; (C) 支化聚乙烯

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

(A) 聚乙烯; (B) 聚对二甲基苯撑; (C) 聚丙烯

9. 某一聚合物最大结晶速率温度为 100℃, 在下列温度下测得的该聚合物的结晶速率大小顺序为:

( A ) > ( B ) > ( C )

(A) 102℃时的结晶速率; (B) 105℃时的结晶速率; (C) 107℃时的结晶速率

10. 在一定温度下, 分别测定三个相同化学组分橡胶样品在同一溶剂中的平衡溶胀度 $Q$ , 测得样品

1 为 $Q_1$ , 样品 2 为 $Q_2$ , 样品 3 为 $Q_3$ , 若 $Q_1 > Q_2 > Q_3$ 。则三个橡胶样品的交联密度大小顺序为:

( C ) > ( B ) > ( A )

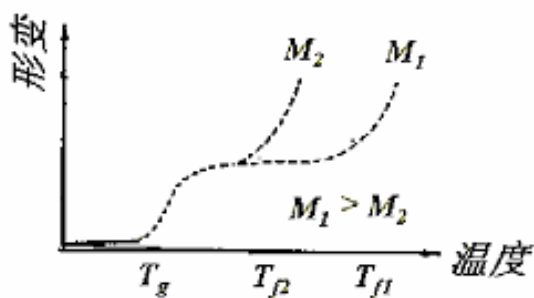
(A) 样品 1; (B) 样品 2; (C) 样品 3

#### 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. 橡胶拉伸时放出热量。
- (×) 2. 温度愈低, 聚合物的滞后现象愈明显。
- (√) 3. 凝胶渗透色谱测量中, 级分的淋洗体积愈小, 其分子量愈大。
- (×) 4. 用光散射法测量小粒子稀溶液, 若入射光为非偏振光, 则散射光强度与散射角无关。
- (×) 5. 根据自由体积理论, 聚合物玻璃态是等体积状态。
- (√) 6. 非晶态聚合物弹性模量最高的力学状态是玻璃态。
- (×) 7. 结晶的聚合物熔点总是大于其粘流温度。
- (√) 8. 等效自由结合链是实际存在的。
- (×) 9. 向列型液晶是三类液晶结构中最接近晶体结构的。
- (√) 10. 拉伸可提高聚合物结晶能力。

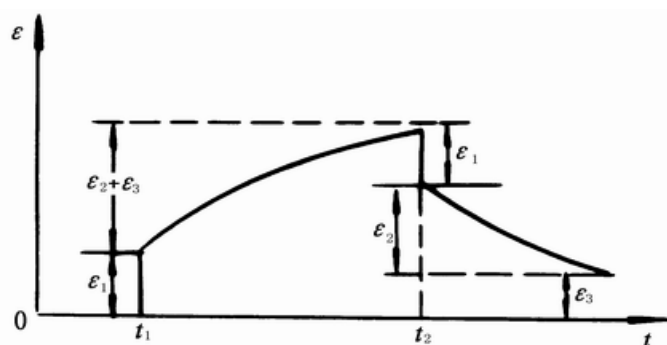
#### 五. 图示题 (8 分) (每小题 4 分)

1. 在同一坐标轴上画出分子量分别为  $\overline{M}_1$ 、 $\overline{M}_2$  的同一非晶态聚合物的热机械曲线, 并标出两种聚合物  $T_g$  和  $T_f$  的大概位置 ( $\overline{M}_1 > \overline{M}_2$ )。



注: 将  $T_{g1}$  和  $T_{g2}$  分开, 只要大小顺序正确, 也可以。( $T_{g1} > T_{g2}$ )

2. 下图是聚合物的典型蠕变曲线及回复曲线, 请说明  $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$ 、 $\varepsilon_3$  的形变本质。(  $t_1$ 、 $t_2$  分别为加载和卸载时刻)



$\varepsilon_1$ : 弹性形变 (或普弹形变)

$\varepsilon_2$ : 高弹形变

$\varepsilon_3$ : 粘性流动 (或永久形变)

## 六. 简答题（15 分）

1. 什么叫自由结合链？（4 分）
2. 简述一种测定  $\theta$  温度的实验方法。（4 分）
3. 为什么聚合物熔体的粘度会随剪切应力增大而降低？（4 分）
4. 为什么称理想橡胶的弹性为熵弹性？（3 分）

1 答:

化学键不占有体积，内旋转时无键角和位垒限制，其中每个键在空间任何方向的几率都相等。

2 答:

测定一系列不同温度下高分子溶液的第二维利系数  $A_2$ ，用  $A_2$  对  $T$  作图，得一曲线，此曲线与  $A_2 = 0$  直线的交点所对应的温度即是  $\theta$  温度。

3 答:

解释一：一般认为，当高聚物分子量超过某一临界值后，分子链间可能因相互缠结而形成链间物理交联点。这些物理交联点在分子热运动的作用下，处于不断解体和重建的动态平衡中，结果是整个熔体或浓溶液具有瞬变的交联空间网状结构，或称作拟网状结构。在剪切应力的作用下，缠结点破坏速度大于重建速度，粘度开始下降，熔体或浓溶液出现假塑性。

解释二：因为高分子是长链分子，在剪切应力的作用下，容易通过链段运动而取向，导致粘度下降，剪切应力越大，取向程度越高，粘度下降越明显，因此聚合物熔体的粘度会随剪切应力增大而降低。

4 答:

因为理想橡胶在形变过程中只有熵的变化，而无内能的变化，即只有熵的变化对理想弹性体的弹性有贡献，因此也称这种弹性为熵弹性。

## 七. 问答题 (20 分) (每小题 10 分)

1. 请说明聚乙烯的聚集态结构。并说出密度法测量聚合物结晶度的原理。并讨论结晶度高低对结晶聚合物强度的影响。
2. 试述聚合物增塑剂的增塑机理。试述增塑剂对聚合物加工性能和力学性能的影响。

### 1 答:

聚乙烯分子链结构简单、对称、柔性好,其结晶能力很强,聚集态为晶态结构。(2分)

结晶聚合物为部分结晶,含有晶态和非晶态两相,晶态密度大于非晶态密度,结晶度越高,密度越大。假定聚合物晶态密度(或比容)与非晶态密度(或比容)有线性加和,可推得聚合物结晶与聚合物密度 $\rho$ ,完全结晶聚合物密度 $\rho_c$ ,完全非结晶聚合物密度 $\rho_a$ 之间的关系。若 $\rho_c$ 、 $\rho_a$ 已知,通过测定聚合物样品密度 $\rho$ ,即可算得聚合物样品的结晶度。(4分)

结晶度提高,聚合物的屈服应力、模量、拉伸强度等均提高,而断裂伸长率降低。(2分)

非晶态处于玻璃态,结晶度提高,一般冲击强度下降。

非晶态处于高弹态,结晶度适当提高,一般可提高冲击强度。(2分)

### 2 答:

增塑剂可降低聚合物分子间的作用力,提高链段运动能力。

非极性增塑剂溶于非极性聚合物中,使高分子链间的距离增大,从而使高分子链之间的作用力减弱,链段运动能力提高,使玻璃化温度和粘流温度降低。(3分)

极性增塑剂溶于极性聚合物中,其本身极性基因与高分子的极性基因相互作用,屏蔽了高分子极性基因间的相互作用,提高了链段运动能力,使玻璃化温度和粘流温度降低。(3分)

增塑剂可降低粘流温度,降低聚合物熔融粘度,改善了加工性能。(2分)

增塑剂降低了分子间的相互作用力,提高了链段运动能力,使聚合物的拉伸强度降低,冲击强度提高。(2分)

## 八. 计算题 (12 分)

1. 假定有两种聚合物 A 和 B, 已知  $\overline{M}_A = 2.0 \times 10^5$ ,  $\overline{M}_B = 1.8 \times 10^6$ , 在溶液中测得其均方末端距分别为:  $\overline{r}_A^2 = 6.4 \times 10^3 \text{ nm}^2$ ;  $\overline{r}_B^2 = 8.1 \times 10^4 \text{ nm}^2$ , 扩展因子  $\alpha_A = 2$ ;  $\alpha_B = 3$ 。试由以上数据判断哪一种聚合物链的柔顺性好?

2. 已知某一理想交联橡胶的杨氏模量为 30MPa, 试计算其剪切模量是多少?。取长、宽、厚分别为 100mm、40mm、5mm 的该橡胶试样, 试计算在 26.85 °C 时沿长度方向将其拉伸至 200mm, 需要多大的力? (已知 Boltzmann 常数  $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ )。

1 解:

解法一:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\overline{r}^2}{\overline{r}_0^2}} \Rightarrow \overline{r}_0^2 = \frac{\overline{r}^2}{\alpha^2} \quad (1 \text{ 分}); \quad A = \sqrt{\frac{\overline{r}_0^2}{M}} \quad (1 \text{ 分})$$

$$(\overline{r}_0^2)_A = \frac{6.4 \times 10^3 \text{ nm}^2}{2^2} = 1600(\text{nm}^2); \quad A_A = \sqrt{\frac{1600}{2.0 \times 10^5}} = 0.0894 \quad (1 \text{ 分})$$

$$(\overline{r}_0^2)_B = \frac{8.1 \times 10^4 \text{ nm}^2}{3^2} = 9000(\text{nm}^2); \quad A_B = \sqrt{\frac{9000}{1.8 \times 10^6}} = 0.0707 \quad (1 \text{ 分})$$

解法二:

$$\frac{A_A}{A_B} = \frac{\sqrt{\frac{(\overline{r}_0^2)_A}{M_A}}}{\sqrt{\frac{(\overline{r}_0^2)_B}{M_B}}} = \sqrt{\frac{(\overline{r}_0^2)_A}{(\overline{r}_0^2)_B} \cdot \frac{M_B}{M_A}} = \sqrt{\frac{(\overline{r}_0^2)_A \cdot \alpha_B^2 \cdot M_B}{(\overline{r}_0^2)_B \cdot \alpha_A^2 \cdot M_A}} = \sqrt{\frac{6.4 \times 10^3 \times 9 \times 1.8 \times 10^6}{8.1 \times 10^4 \times 4 \times 2 \times 10^5}} = 1.26$$

因为  $A_A > A_B$ , 所以 B 的柔顺性较好。 (2 分)

2 解:

$$G = \frac{1}{3} E = \frac{30}{3} = 10(\text{MPa}) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\lambda = \frac{200}{100} = 2 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\sigma = G(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}) = 10 \times (2 - \frac{1}{2^2}) = 17.5(\text{MPa}) \quad (2 \text{ 分})$$