

参考答案

华东理工大学 2002-2003 年第二学期

《高分子科学基础》（高分子物理）期终试卷（A）

班级_____ 姓名_____ 学号_____ 得分_____

一. 单项选择题：（10 分）

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

（ A ） 1. 在二氧六环中将锌粉与聚氯乙烯共煮，红外光谱表明产物中有环丙烷结构而无双键，则反应前聚氯乙烯结构单元的链接顺序为：

（A）头-尾链接； （B）头-头链接； （C）头-尾和头-头各占 50%

（ C ） 2. 某结晶性聚合物在偏光显微镜下呈现黑十字消光图案，则其结晶形态是：

（A）单晶； （B）串晶； （C）球晶； （D）片晶

（ B ） 3. 在聚四氟乙烯的晶区中，其分子链的构象为：

（A）锯齿链；（B）螺旋链；（C）无规线团

（ D ） 4. 用 WLF 方程计算聚合物的粘度时，其适用范围是：

（A） $T_f \sim T_f - 100^\circ\text{C}$ ；（B） $T_g \sim T_g - 100^\circ\text{C}$ ；（C） $T_f \sim T_f + 100^\circ\text{C}$ ；

（D） T_f 以下且 $T_g \sim T_g + 100^\circ\text{C}$

（ A ） 5. 对含成核剂的 PP 等温结晶过程的研究表明，其 Arami 指数为 3，则生成的是：

（A）球晶；（B）片晶；（C）针状晶体

（ C ） 6. 下列因素中，使 T_g 降低的是：

（A）增加分子量；（B）分子之间形成氢键；（C）加入增塑剂；（D）交联

（ B ） 7. 假塑性流体的熔体粘度随剪切应力的增大而：

（A）增大；（B）减小；（C）不变

（ B ） 8. 聚合物的粘流活化能越大，则其熔体粘度：

（A）越大； （B）对温度越敏感； （C）对剪切速率越敏感

（ C ） 9. 晶态高聚物发生强迫高弹形变的温度范围是：

（A） $T_g \sim T_f$ 之间；（B） $T_b \sim T_g$ 之间；（C） $T_g \sim T_m$ 之间；（D） $T_b \sim T_m$ 之间

（ A ） 10. 聚合物在外电场中发生极化时，速度最快的是：

（A）电子极化； （B）原子极化； （C）偶极极化；（D）界面极化

二. 多重选择题 (20 分)

(下面每个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 2 分, 每选错一个扣 1 分, 每少选一个扣 0.5 分, 但不做选择或所选答案全错者不得分)

1. 聚甲基丙烯酸甲酯分子之间的相互作用包括: (**A B C**)
(A) 静电力; (B) 诱导力; (C) 色散力; (D) 氢键
2. 用来描述聚合物非晶态结构的模型有: (**B C**)
(A) 缨状微束模型; (B) 无规线团模型; (C) 两相球粒模型;
(D) 折叠链模型; (E) 插线板模型
3. 可以得到聚合物溶度参数的方法有: (**A C D**)
(A) 稀溶液粘度法; (B) 由汽化热计算; (C) 平衡溶胀度法; (D) 由摩尔引力常数计算;
(E) 由熔融热计算
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
5. 下列实验方法中, 可以测定聚合物结晶速率的方法有: (**A B C D**)
(A) 偏光显微镜法; (B) 膨胀计法; (C) 解偏振光强度法; (D) DSC 法
6. 下列对理想弹性体的描述中, 正确的有: (**A B D**)
(A) 等温形变过程中内能保持不变; (B) 拉伸时只有熵变对弹性有贡献;
(C) 拉伸过程中吸热; (D) 泊松比为 0.5; (E) 张力由内能的变化和熵变引起
7. 理想溶液的热力学性质是: (**A E**)
(A) $\Delta H_m=0$; (B) $\Delta S_m=0$; (C) $\chi_1=0.5$; (D) $\chi_1>0.5$; (E) $\chi_1=0$
8. 在得到分子量的同时, 可得到第二维利系数的方法有: (**C F**)
(B) 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
9. 处在玻璃态的聚合物, 能够运动的单元有: (**A B E**)
(A) 链节; (B) 侧基; (C) 链段; (D) 整个分子; (E) 支链
10. 下列因素中, 可以提高聚合物拉伸强度的有: (**A C F**)
(A) 在主链中引入芳杂环结构; (B) 加入增塑剂; (C) 提高结晶度; (D) 缺陷增多;
(E) 与橡胶共混; (F) 增加分子间力

三. 选择填空题 (15 分)

(下面每个小题均有多个答案, 请将答案编号按要求的顺序填入空格内, 顺序全对者得 1.5 分, 其它情况一律不得分)

1. 下列高分子链的柔性顺序为: (**A**) > (**C**) > (**B**)
(A) 1,4-聚丁二烯; (B) 聚氯乙烯; (C) 1,4-聚 2-氯丁二烯
2. 下列三类不同的聚合物材料, 其内聚能大小顺序一般为: (**B**) > (**C**) > (**A**)
(A) 橡胶; (B) 纤维; (C) 塑料
3. 下列聚合物的熔点顺序为: (**B**) > (**C**) > (**A**)
(A) 聚乙烯; (B) 聚丙烯腈; (C) 聚丙烯
4. 下列聚合物中, 其 T_g 的大小顺序为: (**B**) > (**A**)
(A) 顺式 1,4-聚异戊二烯; (B) 反式 1,4-聚异戊二烯
5. 下列三种聚合物, 其介电常数的大小顺序为: (**A**) > (**C**) > (**B**)
(A) 全同聚丙烯; (B) 间同聚丙烯; (C) 无规聚丙烯
6. 同一种聚合物样品, 分别用三种不同的方法测定其分子量, 则测定值的大小顺序为:
(**B**) > (**C**) > (**A**)
(A) 渗透压法; (B) 光散射法; (C) 粘度法
7. 同一聚合物以相同浓度溶于同温下的不同溶剂中, 渗透压为: (**A**) > (**C**) > (**B**)
(A) 良溶剂; (B) 不良溶剂; (C) θ 溶剂
8. 聚乙烯在三种不同的拉伸速度下进行拉伸, 其杨氏模量的大小顺序为:
(**A**) > (**C**) > (**B**)
(A) 1000 mm/min; (B) 10 mm/min; (C) 100 mm/min
9. 已知 PS-环己烷体系 (I)、聚二甲基硅氧烷-乙酸乙酯体系 (II) 及聚异丁烯-苯体系 (III) 的 θ 温度分别为 35 °C、18 °C 和 24 °C, 那么于 24 °C 下测得这三个体系的相互作用参数, 其大小顺序为: (**A**) > (**C**) > (**B**)
(A) $\chi_1(I)$; (B) $\chi_1(II)$; (C) $\chi_1(III)$
10. 下列三种不同的高分子链, 其等效链长的大小顺序为: (**A**) > (**C**) > (**B**)
(A) 实际的高分子链; (B) 自由结合链; (C) 自由旋转链

四. 名词解释 (15 分)

等规度; 取向; 溶度参数; 玻璃化转变; 应力松弛

答:

等规度: 高聚物中含有全同立构和间同立构的总的百分数。

取向: 聚合物在某种外力作用下, 分子链、链段和结晶聚合物中的晶粒等结构单元沿外力方向择优排列。

溶度参数: 内聚能密度的平方根。

玻璃化转变: 聚合物从玻璃态到高弹态之间的转变。

应力松弛: 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而逐渐衰减的现象。

五. 简述题 (12 分)

1. 简述分子量对聚合物零切粘度的影响
2. 简述液晶纺丝的原理
3. 简述一种聚合物的分级实验方法

答:

1. 总的说来, 聚合物的零切粘度随分子量的增大而增大。但在不同的分子量范围, 其影响的程度不一样。在零切粘度 η_0 与分子量 \overline{M}_w 的关系中, 存在一个临界分子量 M_c :

当 $M_w < M_c$, $\eta_0 \propto M_w^{1-1.5}$, $\lg \eta_0 = \lg K_1 + (1-1.5) \lg M_w$

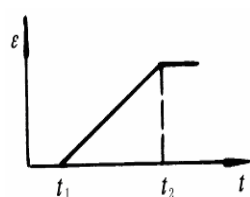
当 $M_w > M_c$, $\eta_0 \propto M_w^{3.4}$, $\lg \eta_0 = \lg K_2 + (3.4-3.5) \lg M_w$

2. 液晶纺丝的原理就是利用聚合物液晶溶液高浓度、低粘度; 低剪切速率下高取向度的特点。

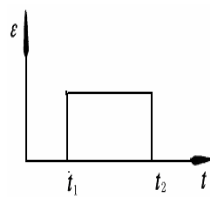
3. 在较高的温度下将聚合物溶解在某种合适的溶剂中, 逐渐降温, 使溶液分相, 把凝液相逐一取出, 得到若干个级分, 先得到的级分平均分子量最大, 以后依次降低。这一方法称为逐步降温分级法。

六. 图试题 (8 分)

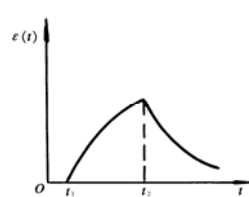
1. 分别画出牛顿流体、理想弹性体、线形和交联聚合物的蠕变曲线及回复曲线



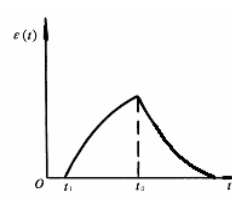
牛顿流体



理想弹性体



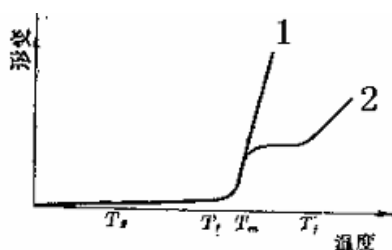
线型聚合物



交联聚合物

2. 分别画出下列两种结晶聚合物的温度形变曲线, 并标明 T_g 、 T_m 和 T_f 的大概位置。

(A) 结晶度 $> 50\%$, $T_m > T_f$; (B) 结晶度 $> 50\%$, $T_m < T_f$



七. 说明题 (10 分)

- 在 PET (聚对苯二甲酸酯) 塑料的加工过程中, 通常会加入成核剂, 试说明其原理及其对产品性能的影响。
- 讨论不同柔性的聚合物的熔体粘度对温度和剪切速率依赖性的差异, 并说明在 PE (聚乙烯) 和 PC (聚碳酸酯) 的加工中如何有效地增加其流动性。

答:

1. 成核剂的加入, 主要是起异相成核的作用, 可以大大提高 PET 的结晶速度, 并使球晶的尺寸变小。结晶速率的提高有利于提高 PET 结晶度, 从而提高产品的强度和模量, 同时由于生成的是大量的小尺寸球晶, PET 的韧性不会下降, 而且可以保持很好的透明性, 使之可以用于包装。

2. 不同柔性的聚合物, 其熔体粘度对温度和剪切速率的依赖性是不同的: 柔性的高分子链在剪切力的作用下容易沿外力方向取向, 使粘度明显下降, 因此, 柔性聚合物的熔体粘度对剪切速率非常敏感, 而刚性高分子下降则不明显。刚性高分子链的粘流活化能大, 其剪切粘度对温度极为敏感, 随着温度的升高, 剪切粘度明显下降, 而柔性高分子链的粘流活化能小, 其剪切粘度随温度的变化较小。

PE 是典型的柔性高分子, 而 PC 是典型的刚性高分子链, 在加工中要有效地增加其流动性, 对 PE 采取增大剪切速率的方法更加有效, 对 PC 采取升高温度的方法更加有效。

八. 计算题 (10 分)

1. 假定某一聚合物的应力松弛行为符合Maxwell模型 (串联模型), 其中弹簧的模量为 10^8Pa , 粘壶的粘度为 $10^{10} \text{Pa}\cdot\text{s}$, 如果在时间 $t=0$ 时施加某一应力, 引起的瞬时应变为 1%, 保持 1% 的恒定应变不变, 计算 $t=50\text{s}$ 时的应力。

2. 在 25°C 的 θ 溶剂中, 测得浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{g/ml}$ 的聚苯乙烯溶液的渗透压为 0.5055g/cm^2 。当入射光为非偏振光时, 若忽略内干涉效应, 用光散射法测得其 90° 的瑞利因子为 $3 \times 10^{-5}/\text{cm}$, 已知光学常数 $K = 1 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{mol/g}^2$, 试求该聚苯乙烯试样的多分散系数。

解:

1. 已知: $E_2 = 10^8 \text{Pa}$; $\eta_2 = 10^{10} \text{Pa}\cdot\text{s}$

则松弛时间为:

$$\tau = \frac{\eta_2}{E_2} = \frac{10^{10}}{10^8} = 100 \text{ (s)}$$

由于粘壶在加载瞬间的应变为零, 因此瞬时应变是由弹簧产生的, 故起始应力为:

$$\sigma_0 = E_2 \varepsilon_0 = 10^{10} \times 0.01 = 10^8 \text{ (Pa)}$$

则 $t = 50\text{s}$ 后的应力为:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} = 10^8 \cdot e^{-50/100} \approx 6.1 \times 10^7 \text{ (Pa)}$$

2. 根据渗透压公式:

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

因为是在 θ 溶剂中, 因此 $A_2 = 0$, 有:

$$\frac{\Pi}{C} = \frac{RT}{M_n}$$

则:

$$M_n = \frac{RT}{\Pi} \cdot C = \frac{8.478 \times 10^4 \times 298.15}{0.5055} \times 1 \times 10^{-3} \approx 50000 \text{ (g/mol)}$$

因为入射光是非偏振光, 根据光散射公式:

$$\frac{KC}{2R_{90}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 C$$

因为 $A_2 = 0$, 则:

$$M_w = \frac{2R_{90}}{KC} = \frac{2 \times 3 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-6} \times 10^{-3}} = 60000 \text{ (g/mol)}$$

多分散系数为:

$$D = \frac{M_w}{M_n} = \frac{60000}{50000} = 1.2$$

$$\underline{R = 8.478 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{mol} \cdot \text{K}}$$