

《高分子科学基础》(高分子物理部分) 期终试卷(B)

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)

( C ) 1. 等规度是指高聚物中:

- (A) 全同立构的百分数; (B) 间同立构的百分数;  
(C) 全同和间同立构总的百分数; (D) 顺反异构体的总的百分数

( B ) 2. 用自由基聚合合成聚氯乙烯时, 如果升高反应温度, 则单体单元之间:

- (A) 头一尾键接增多; (B) 头一头键接增多; (C) 键接顺序无影响

( D ) 3. 下列模型中, 用来描述聚合物非晶态结构模型的是:

- (A) 缨状微束模型; (B) 折叠链模型; (C) 插线板模型; (D) 无规线团模型

( B ) 4. 当结晶性的高聚物从浓溶液中析出, 或从熔体冷却结晶时, 在不存在应力和流动的情况下, 都倾向于生成:

- (A) 单晶; (B) 球晶; (C) 伸直链晶; (D) 串晶

( C ) 5. 已知含有成核剂的聚丙烯在等温结晶过程中生成球晶, 则其 Avrami 指数  $n$  为:

- (A) 1; (B) 2; (C) 3; (D) 4

( A ) 6. 在玻璃化温度以下, 随着温度的降低, 高聚物的自由体积将:

- (A) 保持不变; (B) 上升; (C) 下降; (D) 先下降然后保持不变

( A ) 7. 剪切粘度随剪切速率的增大而减小的流体属于:

- (A) 假塑性流体; (B) 胀塑性流体; (C) 宾汉流体

( A ) 8. 在聚合物的粘流温度以上, 描述表观粘度与温度之间关系的方程式是:

- (A) Arrhenius (阿伦尼乌斯) 方程; (B) WLF 方程; (C) Arami 方程

( C ) 9. 非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)  $T_b \sim T_f$  之间; (C)  $T_b \sim T_g$  之间

( A ) 10. Voigt 模型可以用来描述:

- (A) 交联高聚物的蠕变过程; (B) 交联高聚物的应力松弛过程;  
(C) 线形高聚物的应力松弛过程; (D) 线形高聚物的蠕变过程

## 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. 聚氯乙烯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. 在下列物理量与温度的关系曲线中, 出现极大值的有: ( **A C** )  
(A) 结晶速度; (B) 熔体粘度; (C) 液晶聚合物溶液的粘度; (D) 储存模量;
3. 处在粘流态的聚合物, 能够运动的单元有: ( **A B C D E** )  
(A) 链节; (B) 侧基; (C) 链段; (D) 整个分子; (E) 支链
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. 下列聚合物中, 属于碳链高分子的是: ( **A B C** )  
(A) 聚甲基丙烯酸甲酯; (B) 聚氯乙烯; (C) 聚乙烯; (D) 聚酰胺; (E) 聚甲醛
6. 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
7. 当聚氯乙烯在外加电场的作用下发生极化时, 其极化过程包括: ( **A B C** )  
(A) 电子极化; (B) 原子极化; (C) 偶极极化; (D) 界面极化
8. 影响聚合物特性粘数的因素有: ( **A B C** )  
(A) 溶剂的性质; (B) 温度; (C) 聚合物的分子量; (D) 溶液的浓度
9. 在利用时温等效原理绘制叠合曲线时, 用来计算位移因子  $a_T$  的方程是: ( **D** )  
(A) Arami 方程; (B) Arrhenius 方程; (C) MHS 方程; (D) WLF 方程
10. 可以用来测定聚合物结晶度的方法有: ( **A B C** )  
(A) 密度法; (B) X-射线衍射法; (C) 示差扫描量热法; (D) 动态力学法 (DMA)

### 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) 聚乙烯; (B) 聚丙烯腈; (C) 聚丙烯
2. 下列聚合物内聚能大小顺序为: ( B ) > ( C ) > ( A )  
(A) 聚乙烯; (B) 尼龙; (C) 聚甲基丙烯酸甲酯
3. 下列两种聚合物, 其熔点顺序为: ( A ) > ( B )  
(A) 聚对苯二甲酸乙二醇酯; (B) 聚间苯二甲酸乙二醇酯
4. 下列聚合物中, 其  $T_g$  的大小顺序为: ( A ) > ( B ) > ( C )  
(A) 聚苯乙烯; (B) 聚乙烯; (C) 聚二甲基硅氧烷
5. 同一种聚合物的三种不同熔体粘度, 其大小顺序为: ( C ) > ( B ) > ( A )  
(A) 无穷剪切粘度; (B) 表观粘度; (C) 零切粘度
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) 沸点升高法; (B) 光散射法; (C) 粘度法
7. 理想橡胶的三种模量, 其大小顺序为: ( C ) > ( A ) > ( B )  
(A) 杨氏模量; (B) 剪切模量; (C) 体积模量
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) 500 mm/min; (B) 5 mm/min; (C) 50 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  $\theta$  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第二维利系数, 其大小顺序为: ( B ) > ( C ) > ( A )  
(A)  $A_2(I)$ ; (B)  $A_2(II)$ ; (C)  $A_2(III)$
10. 将下列三种聚合物用同样的外力拉伸到一定长度后, 保持各自的应变不变, 经过相当长的时间后测定其应力, 则其大小顺序为: ( A ) > ( C ) > ( B )  
(A) 理想弹性体; (B) 线形聚合物; (C) 交联聚合物

#### 四. 名词解释 (15 分)

自由结合链; 熔融指数; 过量化学位; 泊松比; 介电损耗

答:

**自由结合链:** 分子链是由不占有体积的化学键自由结合而成, 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。

**熔融指数:** 在一定温度下, 熔融状态的高聚物在一定负荷下, 十分钟内从规定直径和长度的标准毛细管中挤出的重量 (克数)。

**过量化学位:** 高分子溶液溶剂化学位变化中相当于非理想的部分为过量化学位, 它是一个表示高分子溶液偏离理想溶液的参数。

**泊松比:** 在拉伸实验中, 材料横向单位宽度的减小与纵向单位长度的增加之比值。

**介电损耗:** 在交变电场中, 电介质消耗一部分电能而发热的现象称为介电损耗

#### 五. 简述题 (12 分)

1. 简述一种测定第二维里系数的实验方法
2. 简述一种测定玻璃化温度的实验方法
3. 简述频率和温度对内耗的影响

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 $\Pi$ , 以 $\Pi/C$  对  $C$  作图得一直线, 从直线的斜率可求得该温度下的第二维利系数  $A_2$ ,  $A_2 = \text{斜率}/RT$ 。

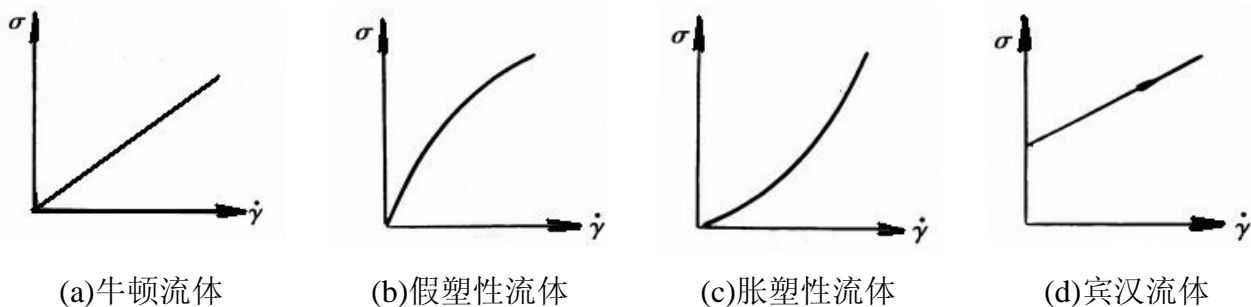
2. 玻璃化温度可以用膨胀计法进行测定, 即测量聚合物的体积随温度的变化, 从体积对温度曲线两端的直线部分外推, 其交点对应的温度就是玻璃化转变温度。

3. 当频率很低或很高时, 内耗都很小, 内耗在一定的频率范围出现一个极大值。当温度低于或高于  $T_g$  时, 内耗也都很小, 在玻璃化温度附近的区域出现一个内耗的极大值, 当温度高于粘流温度时, 内耗急剧增加。

## 六. 图示题 (8 分)

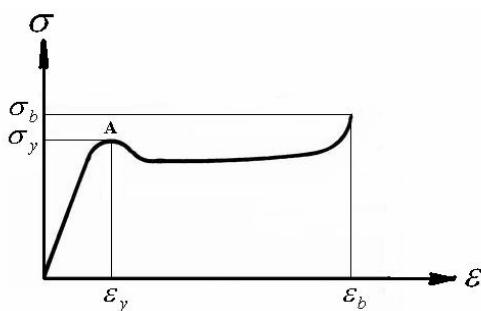
1. 分别画出牛顿流体、假塑性流体、胀塑性流体和宾汉流体的流动曲线

解:



2. 画出结晶聚合物拉伸至断裂时的应力—应变曲线, 标明屈服强度、屈服伸长率、断裂强度和断裂伸长率, 并标出开始产生细颈的位置。

解:



图中:  $\sigma_b$ : 断裂强度;  $\sigma_y$ : 屈服强度;  $\epsilon_b$ : 断裂伸长率;  $\epsilon_y$ : 屈服伸长率; A 点: 开始产生细颈的位置。

## 七. 说明题 (10 分)

1. 说明聚合物分子量对聚合物的柔顺性、结晶速度、熔点、玻璃化温度、熔体粘度的影响。
2. 说明温度对结晶速度的影响并解释原因。

答:

1. 随着聚合物分子量的增大, 聚合物的柔顺性增加, 但是当分子量增加到一定程度后, 对聚合物柔顺性的影响变得不明显; 聚合物的熔点和玻璃化温度均随分子量的增大而升高, 但是在聚合物的分子量范围内, 变化不明显; 聚合物的结晶速度随分子量的增大而减小; 熔体粘度则随分子量的增大而升高, 特别是当分子量超过临界分子量时, 粘度急剧增大。

2. 聚合物的结晶速度—温度曲线是一具有极大值的单峰曲线, 即在某一恰当温度下, 结晶速度出现极大值。结晶速度与温度的这种关系, 是其成核速度和晶体生长速度对温度的依赖性不同造成的。在高温时, 晶核形成慢, 晶体生长速度快; 而在低温时, 晶核形成快, 生长速度慢。到某一适当温度时, 晶核形成和晶体生长都有较大的速度, 结晶速度出现极大值。

## 八. 计算题 (10 分)

1. 有一矩形交联的橡胶样条长 100 mm, 宽 40 mm, 厚度为 5 mm, 在 26.85 °C 时, 用 10N 的力可将其沿长度方向拉伸至原长的两倍, 如果该橡胶的密度为 900kg/m<sup>3</sup>, 计算该橡胶网链的平均分子量。

2. 已知某一聚合物样品由分子量分别为 3×10<sup>4</sup>、6×10<sup>4</sup> 和 9×10<sup>4</sup> 的三个级分组成, 分别求出下列两种情况下的数均分子量、重均分子量和多分散性系数。

(A) 三个级分的摩尔数相同; (B) 三个级分的重量相同

解 1:

已知:  $l = 100\text{mm}$ ,  $w = 40\text{mm}$ ,  $t = 5\text{mm}$ ,  $T = 26.85^\circ\text{C} = 300\text{K}$ ,  $F = 10\text{N}$ ,  $\rho = 900\text{kg/m}^3$ ,

$\lambda = 2$ ,  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

$$\sigma = \frac{F}{S_0} = \frac{F}{lwt} = \frac{10}{40 \times 5 \times 10^{-6}} = 5 \times 10^4 (\text{Pa})$$

橡胶的状态方程为:

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

得:

$$N_0 = \frac{\sigma}{kT \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)} = \frac{5 \times 10^4}{1.38 \times 10^{-23} \times 300 \times \left( 2 - \frac{1}{2^2} \right)} = 6.90 \times 10^{24} (\text{m}^{-3})$$

又:

$$N_0 = \tilde{N} \frac{\rho}{\overline{M}_c}$$

得:

$$\overline{M}_c = \frac{\rho}{N_0} \tilde{N} = \frac{900 \times 10^3}{6.90 \times 10^{24}} \times 6.02 \times 10^{23} = 7.9 \times 10^5$$

## 解 2:

(A) 三个级分的摩尔数相同, 则:

$$n_1 = n_2 = n_3 = n; \quad N_1 = N_2 = N_3 = \frac{1}{2}$$

$$W_1 = \frac{W_1}{W_1 + W_2 + W_3} = \frac{n_1 M_1}{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3} = \frac{3 \times 10^4}{3 \times 10^4 + 6 \times 10^4 + 9 \times 10^4} = \frac{1}{6} \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$W_2 = \frac{W_2}{W_1 + W_2 + W_3} = \frac{n_2 M_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3} = \frac{6 \times 10^4}{3 \times 10^4 + 6 \times 10^4 + 9 \times 10^4} = \frac{2}{6} \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$W_3 = \frac{W_3}{W_1 + W_2 + W_3} = \frac{n_3 M_3}{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3} = \frac{9 \times 10^4}{3 \times 10^4 + 6 \times 10^4 + 9 \times 10^4} = \frac{3}{6} \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\overline{M}_n = M_1 N_1 + M_2 N_2 + M_3 N_3 = 3 \times 10^4 \times \frac{1}{3} + 6 \times 10^4 \times \frac{1}{3} + 9 \times 10^4 \times \frac{1}{3} = 6 \times 10^4 \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\overline{M}_w = M_1 W_1 + M_2 W_2 + M_3 W_3 = 3 \times 10^4 \times \frac{1}{6} + 6 \times 10^4 \times \frac{2}{6} + 9 \times 10^4 \times \frac{3}{6} = 7 \times 10^4 \quad (0.5 \text{ 分})$$

(B) 二个级分的重量相同, 则:

$$W_1 = W_2 = W_3 = W; \quad W_1 = W_2 = W_3 = \frac{1}{3}$$

$$N_1 = \frac{\frac{W_1}{M_1}}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2} + \frac{W_3}{M_3}} = \frac{\frac{1}{M_1}}{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}} = \frac{\frac{1}{3 \times 10^4}}{\frac{1}{3 \times 10^4} + \frac{1}{6 \times 10^4} + \frac{1}{9 \times 10^4}} = \frac{6}{11} \quad (1 \text{ 分})$$

$$N_2 = \frac{\frac{W_2}{M_2}}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2} + \frac{W_3}{M_3}} = \frac{\frac{1}{M_2}}{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}} = \frac{\frac{1}{6 \times 10^4}}{\frac{1}{3 \times 10^4} + \frac{1}{6 \times 10^4} + \frac{1}{9 \times 10^4}} = \frac{3}{11} \quad (1 \text{ 分})$$

$$N_3 = \frac{\frac{W_3}{M_3}}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2} + \frac{W_3}{M_3}} = \frac{\frac{1}{M_3}}{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}} = \frac{\frac{1}{9 \times 10^4}}{\frac{1}{3 \times 10^4} + \frac{1}{6 \times 10^4} + \frac{1}{9 \times 10^4}} = \frac{2}{11} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\overline{M}_n = M_1 N_1 + M_2 N_2 + M_3 N_3 = 3 \times 10^4 \times \frac{6}{11} + 6 \times 10^4 \times \frac{3}{11} + 9 \times 10^4 \times \frac{2}{11} = 4.9 \times 10^4 \quad (1 \text{ 分})$$

$$\overline{M}_w = M_1 W_1 + M_2 W_2 + M_3 W_3 = 3 \times 10^4 \times \frac{1}{3} + 6 \times 10^4 \times \frac{1}{3} + 9 \times 10^4 \times \frac{1}{3} = 6 \times 10^4 \quad (1 \text{ 分})$$