

一. 单项选择题:

(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)

(D)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)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)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)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;

(B) (C)聚丙烯酸甲酯; (D)聚丙烯酸丁酯

(C)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)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)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

(C)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)橡胶的泊松比接近:

(A)0; (B)0.1; (C)0.2; (D)0.5

- (B) 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) 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) 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) 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) 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) 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) 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
- (A) 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) 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
- (C) 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) 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—尾键接增多； (B) 头—头键接增多； (C) 键接顺序无影响
- (D) 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) 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)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)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)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)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)非晶态高聚物发生强迫高弹形变的温度范围是:
(A) $T_g - T_f$ 之间; (B) $T_b \sim T_f$ 之间; (C) $T_b \sim T_g$ 之间

(A)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

(A)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)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)在聚四氟乙烯的晶区中, 其分子链的构象为:
锯齿链; (B) 螺旋链; (C) 无规线团

(D)用 WLF 方程计算聚合物的粘度时, 其适用范围是:
(A) $T_f - T_f - 100^\circ \text{C}$; (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)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)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) 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) 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) 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
- (D) 1. 如果只考虑头尾键接方式，则聚异戊二烯可能有的异构体数为：
(A) 3 种； (B) 6 种； (C) 4 种； (D) 8 种
- (A) 2. 高聚物在极稀的溶液中结晶一般生成：
(A) 单晶； (B) 串晶； (C) 球晶； (D) 多晶
- (D) 3. 纯净的聚丙烯在等温结晶过程中生成球晶，则其 Avrami 指数为：
(A) 1；(B) 2；(C) 3；(D) 4
- (C) 4. 在玻璃化温度以下，高聚物的自由体积随温度下降而：
(A) 上升；(B) 下降；(C) 保持不变；(D) 无规律变化
- (A) 5. 聚合物的熔体粘度可用下式进行计算：
(A) Arrhenius 方程；(B) WLF 方程；(C) Avrami 方程； (D) MH 方程
- (B) 6. 当聚合物溶于良溶剂时，则溶剂的过量化学位 $\Delta\mu_1^E$ ：
(A) 大于零；(B) 小于零；(C) 等于零；(D) 无法确定
- (C) 7. 如果没有实验误差，用下列方法测定同一样品的分子量，则测定值最大的是：
(A) 端基分析法；(B) 膜渗透压法；(C) 光散射法； (D) 粘度法
- (A) 8. 理想橡胶的杨氏模量 E 与剪切模量 G 之间的关系为：
(A) $E = 3G$ ； (B) $G = 3E$ ； (C) $E = 2G$ ； (D) $G = 2E$
- (A) 9. Maxwell 模型（串联）可以用来描述：
(A) 线形高聚物的应力松弛过程；(B) 交联高聚物的应力松弛过程；
(C) 交联高聚物的蠕变过程； (D) 线形高聚物的蠕变过程
- (C) 11. 下列聚合物中，属于碳链高分子的是：
(A) 尼龙-6； (B) 聚甲醛； (C) 聚氯乙烯； (D) 聚碳酸酯

- (A) 12. 下列因素中, 使聚合物熔点升高的是:
(A)提高结晶温度; (B)共聚; (C)加入增塑剂; (D)加入稀释剂
- (C) 13. 用来描述聚合物等温结晶过程的方程是:
(A)Arrhenius 方程; (B)WLF 方程; (C)Avrami 方程; (D)MH 方程
- (A) 14. 下列因素中, 使聚合物的玻璃化温度降低的因素的是:
(A)增加分子链的柔性; (B)增加分子量; (C)增加分子极性; (D)交联
- (B) 15. 大多数聚合物熔体粘属于:
(A)牛顿流体; (B)假塑性流体; (C)胀塑性流体; (D)宾汉流体
- (A) 16. 当聚合物溶于良溶剂时, 则溶液的第二维里系数 A_2 :
(A)大于零; (B)小于零; (C)等于零; (D)无法确定
- (A) 17. 下列测定分子量的方法中, 可得到分子量分布的是:
(A)GPC 法; (B)膜渗透压法; (C)光散射法; (D)粘度法
- (A) 18. 理想橡胶在形变过程中, 其:
(A)内能保持不变; (B)温度保持不变; (C)熵保持不变
- (C) 19. Voigt 模型 (并联) 可以用来描述:
(A)线形高聚物的应力松弛过程; (B)交联高聚物的应力松弛过程;
(C)交联高聚物的蠕变过程; (D)线形高聚物的蠕变过程

二. 多重选择题

(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 1.5 分, 但不作选择或所选答案全错者不得分)

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

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;

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

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

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

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

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

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

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

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)

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

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

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

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

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

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

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

在 θ 状态下，下面关系式成立的有：(A D E)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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) $\chi_1 = 0$

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

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

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；

1. 下列实验方法中，可用来测定结晶度的有：(A B C)

(A) 密度法； (B) DSC 法； (C) X-射线法； (D) 动态力学法 (DMA)

2. 下列高分子中, 属于碳链高分子的有: (BCE)
(A) 聚甲醛; (B) 聚丙烯; (C) 聚丙烯酸乙酯; (D) 尼龙-6; (E) 聚氯乙烯
3. 下列因素中, 可提高聚合物熔点的有: (ABC)
(A) 提高结晶温度; (B) 拉伸; (C) 共聚; (D) 加入增塑剂
4. 处在高弹态的聚合物, 其运动单元有: (ABC)
(A) 链节; (B) 侧基; (C) 链段; (D) 整个分子
5. 下列因素中, 可使假塑性流体的粘度上升的有: (AB)
(A) 增加剪切应力; (B) 升高温度; (C) 增加分子量; (D) 增加分子极性
6. 已知 PS 在环己烷中的 θ 温度为 35°C , 则 20°C 时, 下列表达式正确的有: (AD)
(A) $\chi_1 > 0.5$; (B) $A_2 = 0$; (C) $\alpha = 1$; (D) $\Delta\mu_1^E > 0$
7. 下列测定聚合物分子量的方法中, 能得到数均分子量的方法有: (ADE)
(A) 端基分析法; (B) 光散射法; (C) 粘度法; (D) 膜渗透压法; (E) GPC 法
8. 下面有关蠕变现象的描述, 正确的有: (BC)
(A) 除去外力后, 线形聚合物的形变可完全回复; (B) 除去外力后, 交联聚合物的形变可完全回复; (C) 通常在 T_g 附近, 蠕变现象最为明显; (D) 外力很小时, 蠕变现象最为严重
9. 有关银纹的描述, 正确的有: (BC)
(A) 银纹就是裂缝; (B) 银纹具有可逆性; (C) 银纹不一定引起断裂和破坏; (D) 银纹不产生应力集中效应
11. 下列有关聚合物的结构范畴, 属于聚集态结构的有: (BCD)
(A) 分子的大小; (B) 非晶态结构; (C) 取向态结构; (D) 液晶态结构
12. 聚丙烯腈分子之间的相互作用有: (BCD)
(A) 静电力; (B) 氢键; (C) 诱导力; (D) 色散力
13. 下列实验方法中, 可用来测定聚合物结晶度的有: (ACD)
(A) 密度法; (B) 偏光显微镜; (C) 示差扫描量热法; (D) X-射线衍射法
14. 处在玻璃态下的聚合物, 能够运动的单元有: (AB)
(A) 链节; (B) 侧基; (C) 链段; (D) 整个分子

15. 下列因素中, 使聚合物熔体粘度上升的有: (AB)
 (A) 增加剪切应力; (B) 升高温度; (C) 增加分子量; (D) 增加分子极性
16. 已知 PS 在环己烷中的 θ 温度为 35°C , 则 40°C 时, 下列表达式正确的有: (BCD)
 (A) $\chi_1 > 0.5$; (B) $A_2 > 0$; (C) $\alpha > 1$; (D) $\Delta\mu_1^E > 0$
17. 下列测定聚合物分子量的方法中, 能得到重均分子量的方法有: (BE)
 (A) 端基分析法; (B) 光散射法; (C) 粘度法; (D) 膜渗透压法; (E) GPC 法
18. 下面有关交联橡胶的性质, 描述正确的有: (ACD)
 (A) 橡胶的张力是由于内能和熵的变化引起的; (B) 拉伸过程中放热;
 (C) 处在拉伸状态下的橡胶具有负的热膨胀系数; (D) 应力不会松弛到零
19. 用来描述聚合物非晶态结构的模型有: (BC)
 (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

三. 选择填空题

(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)

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
 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)

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°C 测量值; (B) 30°C 测量值; (C) 25°C 测量值

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

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

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

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

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

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

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

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

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 Q₁, 样品 2 为 Q₂, 样品 3 为 Q₃, 若 Q₁>Q₂>Q₃。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

散射光强度大小顺序为: (A)>(B)>(C)

(A)I_{0°}; (B)I_{90°}; (C)I_{180°}

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

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

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

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

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

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

某一聚合物最大结晶速率温度为 120℃, 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℃ 时的结晶速率; (B)117℃ 时的结晶速率; (C)119℃ 时的结晶速率

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

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) $[\eta]_3$

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

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

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

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

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

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

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

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) $A_2(III)$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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) χ_1 (I)；(B) χ_1 (II)；(C) χ_1 (III)

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

1. 下列高分子链的柔性顺序为：(A) > (B) > (C)

(A) 聚乙烯；(B) 聚丙烯；(C) 聚丙烯腈

2. 下列聚合物中，其结晶能力的能大小顺序为：(B) > (A)

(A) 顺式 1,4-聚丁二烯；(B) 反式 1,4-聚丁二烯

3. 下列聚合物的熔点顺序为：(C) > (A) > (B)

(A) 聚氯乙烯；(B) 聚乙烯；(C) 聚丙烯腈

4. 下列聚合物中，其 T_g 的大小顺序为：(C) > (B) > (A)

(A) 聚乙烯；(B) 聚丙烯；(C) 聚苯乙烯

5. 同种聚合物的三种不同的熔体粘度，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. 下列三种流体，其流动指数的大小顺序为：(C) > (A) > (B)
(A) 牛顿流体；(B) 假塑性流体；(C) 胀塑性流体
7. 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 下测得这三个体系中溶剂的过量化学位，其大小顺序为：(A) > (C) > (B)
(A) $\Delta\mu_1^E$ (I)；(B) $\Delta\mu_1^E$ (II)；(C) $\Delta\mu_1^E$ (III)
8. 某交联橡胶在丙酮中的 θ 温度为 25 °C，在下面三个不同的温度下测定其在丙酮中的平衡溶胀度则溶胀度的大小顺序为：(B) > (A) > (C)
(A) 35 °C；(B) 40 °C；(C) 30 °C
10. 下列聚合物，其内聚能的大小顺序为：(C) > (B) > (A)
(A) 聚乙烯；(B) 聚氯乙烯；(C) 尼龙-6
11. 下列高分子链的柔性顺序为：(C) > (B) > (A)
(A) 聚氯乙烯；(B) 1,4-聚 2-氯丁二烯；(C) 1-4 聚丁二烯
12. 三种不同分子量的聚丙烯，其结晶速度的大小顺序为：(B) > (C) > (A)
(A) 高分子量；(B) 低分子量；(C) 中分子量
13. 若重复单元中主链碳原子数相同，则下列聚合物的熔点顺序为：(A) > (C) > (B)
(A) 聚酰胺；(B) 聚酯；(C) 聚氨酯
14. 下列聚合物中，其 T_g 的大小顺序为：(B) > (A)
(A) 聚丙烯酸甲酯；(B) 聚甲基丙烯酸甲酯
15. 三种不同分子量的聚丙烯，其熔体粘度的大小顺序为：(A) > (C) > (B)
(A) 高分子量；(B) 低分子量；(C) 中分子量
16. 已知 PS—环己烷的 θ 温度为 35 °C，则在下面三个温度下，将 PS 溶于环己烷中，其溶胀因子的大小顺序为：(B) > (C) > (A)
(A) 30 °C；(B) 40 °C；(C) 35 °C

17. 用下列三种方法测定同一聚合物的分子量, 则测定值的大小顺序为: (B) > (C) > (A)

(A) 蒸汽压渗透法; (B) 光散射法; (C) 粘度法

18. 同一聚合物处在三种不同的状态下, 其杨氏模量的大小顺序为: (C) > (B) > (A)

(A) 粘流态; (B) 高弹态; (C) 玻璃态

19. 用相同重量的物体分别悬挂于下列三种不同的聚合物样品, 假定样品的原长相同, 则经过相当长的时间后, 各样品的应变大小顺序为: (B) > (A) > (C)

(A) 轻度交联的聚合物; (B) 线形聚合物; (C) 高度交联的聚合物

四. 是非判断

(下面的叙述正确的请在题前的括号里打√, 错误的打×)

(√) 橡胶拉伸时放出热量。

(×) 温度愈低, 聚合物的滞后现象愈明显。

(√) 凝胶渗透色谱测量中, 级分的淋洗体积愈小, 其分子量愈大。

(×) 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。

(×) 根据自由体积理论, 聚合物玻璃态是等体积状态。

(√) 非晶态聚合物弹性模量最高的力学状态是玻璃态。

(×) 结晶的聚合物熔点总是高于其粘流温度。

(√) 等效自由结合链是实际存在的。

(×) 向列型液晶是三类液晶结构中最接近晶体结构的。

(√) 拉伸可提高聚合物结晶能力

(×) 橡胶的张力是仅由形变时熵发生变化所引起的。

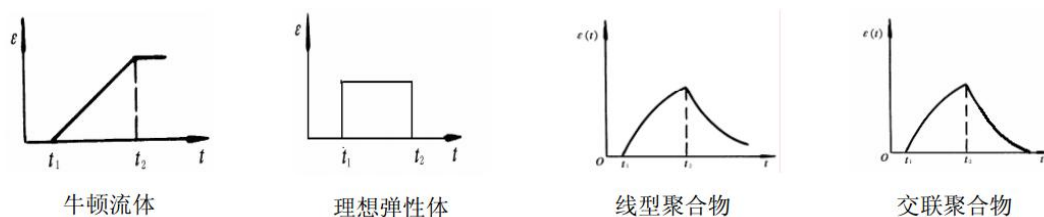
(√) 高分子溶液不存在理想溶液。

- (√) 柔性链聚合物并非都具有高弹性。
- (√) 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。
- (×) 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。
- (×) 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。
- (√) 高分子运动是松弛过程。
- (×) 若只考虑头一尾链接方式，聚异戊二烯的各种可能的构型有 6 种。
- (√) 高抗冲聚苯乙烯中，顺丁橡胶为分散相，聚苯乙烯为连续相。
- (×) 聚合物结晶温度愈高，其结晶速率愈慢。
- (×) 1. 结构单元以头尾链接的聚氯乙烯，在锌粉存在下脱氢，理论上脱氢量可达 100 %。
- (√) 2. 通过高分子主链单键内旋转可改变其构象。
- (√) 3. 实际高分子链可看作等效自由结合链。
- (√) 4. 高分子分子间作用力越大，其内聚能密度越大。
- (×) 5. 结晶性聚合物的结晶度接近 100%。
- (×) 6. 结晶聚合物都能形成高分子液晶。
- (√) 7. 高分子在良溶剂中，过量化学位小于零。
- (×) 8. 随温度升高，聚合物力学损耗增加。
- (√) 9. 在玻璃化转变温度以下，自由体积是不变的。
- (√) 10. 橡胶的弹性本质上基本是熵弹性。
- (√) 11. 缩聚产物中结构单元的链接方式是确定的,为头尾链接。
- (×) 12. 通过高分子主链单键内旋转可改变聚合物的等规度。
- (√) 13. 线形聚乙烯和支化聚乙烯，其结构单元的化学组成相同。
- (×) 14. 线形聚乙烯的分子链在晶体中的构象为螺旋链。
- (√) 15. 在聚合物晶体的熔点以下，随着结晶温度的降低，结晶速率减小。
- (√) 16. 高分子链沿特定方向作择优平行排列为取向结构。

- (×) 17. 高分子溶液在 θ 条件下，相互作用参数为 0.5，且为理想溶液。
- (√) 18. 交联高聚物的应力不能松弛到零。
- (√) 20. 聚合物中银纹的密度小于本体的密度。

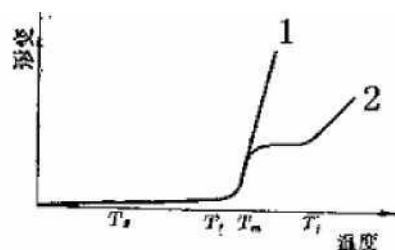
五. 图示题

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



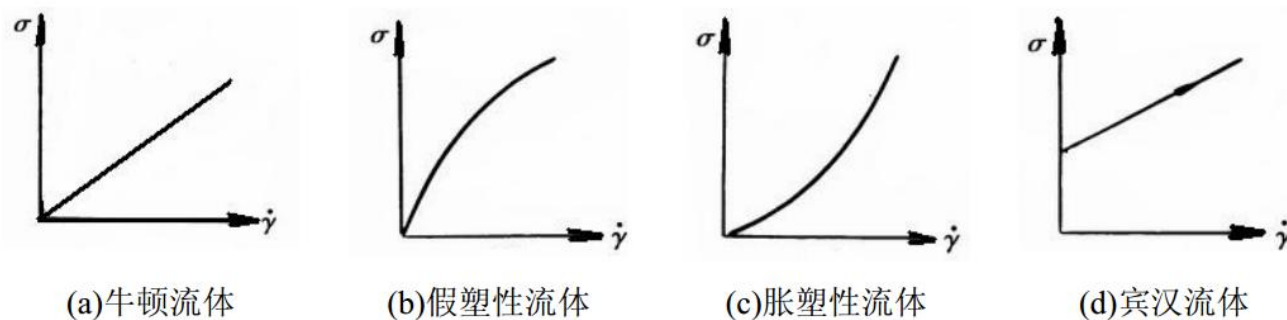
2. 分别画出下列两种结晶聚合物的温度形变曲线，并标明 T_g 、 T_m 和 T_f 的大概位置。

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



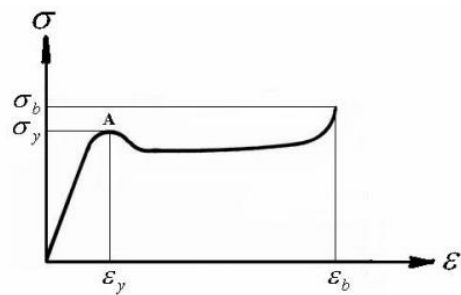
3. 分别画出牛顿流体、假塑性流体、胀塑性流体和宾汉流体的流动曲线

解:



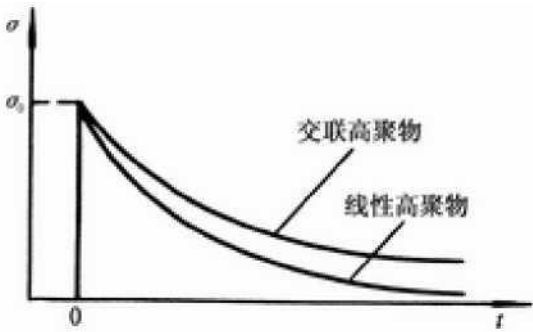
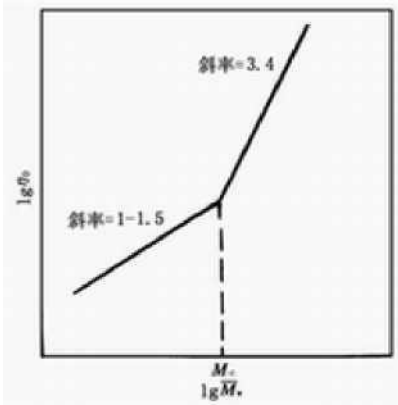
4.画出结晶聚合物拉伸至断裂时的应力—应变曲线，标明屈服强度、屈服伸长率、断裂强度和断裂伸长率，并标出开始产生细颈的位置。

解:

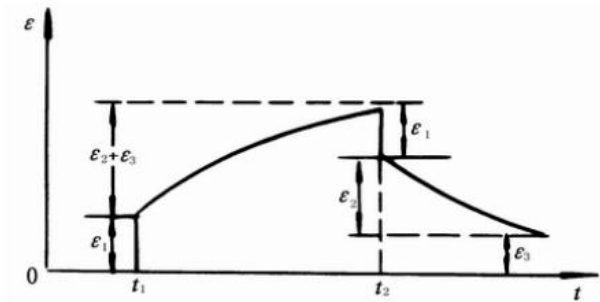
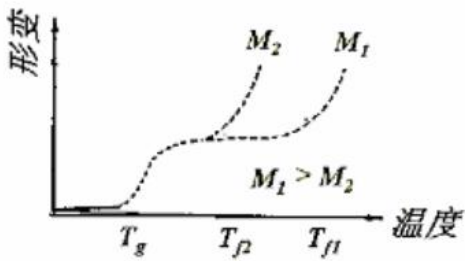


图中： σ_b ：断裂强度； σ_y ：屈服强度； ϵ_b ：断裂伸长率； ϵ_y ：屈服伸长率；A 点：开始产生细颈的位置。

5. 画出聚合物熔体的零切粘度与分子量之间的关系曲线。
- 6.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。



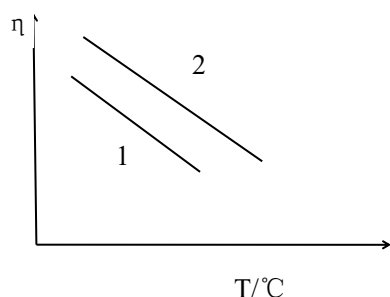
1. 在同一坐标轴上画出分子量分别为 \overline{M}_1 、 \overline{M}_2 的同一非晶态聚合物的热机械曲线，并标出两种聚合物 T_g 和 T_f 的大概位置 ($\overline{M}_1 > \overline{M}_2$)。
2. 下图是聚合物的典型蠕变曲线及回复曲线，请说明 ϵ_1 、 ϵ_2 、 ϵ_3 的形变本质。（ t_1 、 t_2 分别为加载和卸载时刻）



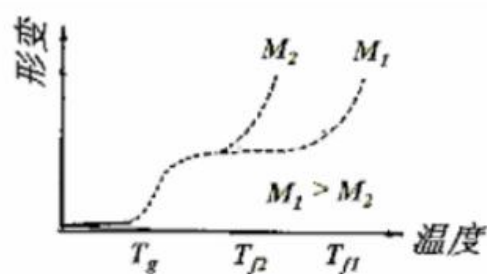
注：将 T_{g1} 和 T_{g2} 分开，只要大小顺序正确，也可以。（ $T_{g1} > T_{g2}$ ）

ϵ_1 ：弹性形变（或普弹形变）
 ϵ_2 ：高弹形变
 ϵ_3 ：粘性流动（或永久形变）

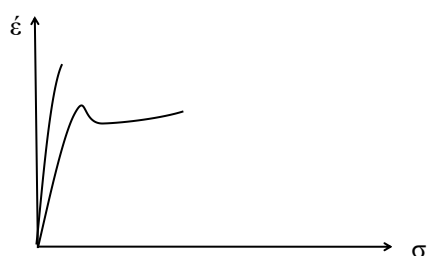
1. 在同一坐标轴上画出聚乙烯（曲线 1）和聚苯乙烯（曲线 2）的熔体粘度——温度关系曲线。



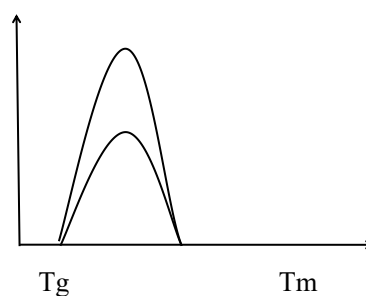
2. 在同一坐标轴上画出高分子量（曲线 1）和低分子量（曲线 2）的同一非晶态聚合物的温度—形变曲线。



3. 在同一坐标轴上画出硬脆型（曲线 1）和硬韧型（曲线 2）的聚合物的应力-应变曲线。



4. 不考虑分子量对 T_g 和 T_m 的影响，在同一坐标轴画出高分子量（1）和低分子量（2）的同一聚合物的结晶速率与温度的关系。



六. 简答题

1. 什么叫自由结合链？

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. 为什么聚合物熔体的粘度会随剪切应力增大而降低？

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。

3.为什么称理想橡胶的弹性为熵弹性？

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。

4.简述膜渗透压法测定聚合物分子量的实验方法。

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 $(\Pi/c)_0$ ，即可根据下式求出分子量 m 。

5.简述一种测定聚合物溶度参数的实验方法。

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。

6.简述取向对聚合物力学性能的影响。

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。

7.简述分子量对聚合物拉伸强度和冲击强度的影响

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。

8.简述一种测定玻璃化温度的实验方法

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。

9.简述频率和温度对内耗的影响

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。

10.简述一种聚合物的分级实验方法

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。

1. 什么是玻璃化转变温度，试用自由体积理论解释玻璃化转变。（4分）

聚合物玻璃态与高弹态之间的转变称为玻璃化转变，对应的转变温度为玻璃化转变温度。

根据自由体积理论，液体或固体物质的体积是由两部分组成的：一部分是被分子占据的体积，称为已占体积，另一部分是未被占据的以“孔穴”形式分散于整个物质之中的自由体积。正是由于自由体积的存在，分子链才可能通过转动和位移而调整构象。自由体积理论认为，当高聚物冷却时，起先自由体积逐渐减少，到某一温度时，自由体积将达到最低值，这时高聚物进入玻璃态。在玻璃态下，由于链段运动被冻结，自由体积也被冻结，并保持一恒定值。因此，对任何高聚物，玻璃化温度就是自由体积达到某一临界值时的温度，高聚物的玻璃态可视为等自由体积状态。

2. 试述聚合物的结晶温度对其晶体熔点和熔限的影响。(4分)

聚合物结晶温度越低，熔点越低，熔限越宽；结晶温度越高，熔点越高，熔限越窄。

3. 简述一种测定 θ 温度的实验方法。(4分)

θ 温度可用膜渗透压法测定：即用膜渗透压法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 $A_2 = 0$ 的直线的交点对应的温度即是 θ 温度。

4. 简述橡胶状态方程的物理意义(3分)

橡胶的热力学方程是 $f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$ ，其物理意义是：橡胶的张力是由于形变时内能

发生变化和熵发生变化所引起的。

5. WLF 方程可描述聚合物粘度与温度的关系，说明其适用什么范围？为什么？。(4分)

在 $(T_g - T_g + 100^\circ\text{C})$ 的温度范围内，聚合物熔体粘度的温度依赖性可用 WLF 方程表示。

当温度降到粘流温度以下时 $(T_g - T_g + 100^\circ\text{C})$ ，聚合物温度和粘度的关系不再符合 Arrhenius 方程，或者说粘流活化能不再是一常数，而随温度的降低急剧增大，这是因为，在较低温度下，自由体积较小，而粘度还与自由体积有关。

6. 何为半结晶时间 $t_{1/2}$ ？说出一种测定聚合物等温结晶速率的方法。(4分)

在聚合物结晶过程中，体积收缩到体积总收缩量一半的时间即是半结晶时间 $t_{1/2}$ 。

DSC 法：用 DSC 法，可较方便的测定聚合物的等温结晶谱，根据结晶谱可以得到结晶结束时间和 t 时刻的结晶热焓 ΔH_∞ 和 ΔH_t ，则以 $\frac{\Delta H_\infty - \Delta H_t}{\Delta H_\infty}$

对 t 作图得到的曲线即为聚合物的等温结晶曲线，在等温结晶曲线上可方便的得到半结晶时间，同样，以半结晶时间的倒数 $1/t_{1/2}$ 作为试验温度下聚合物结晶速度。

解偏正光强度法，膨胀计法。

7. 简述增塑的原理。(4分)

增塑剂加入到聚合物中，可以有效降低分子链间的相互作用力，提高链段的活动能力，从而显著降低聚合物的 T_g 。

8. 说明聚合物的极性和结晶度对其拉伸强度的影响(3分)

极性基团可以增加链间作用力，提高拉伸强度。

随着结晶度的增加，聚合物的拉伸强度增加。

七. 问答题

1.请说明顺式 1, 4 一聚丁二烯和反式 1, 4 一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？

顺式 1, 4 一聚丁二烯分子链重复周期比反式 1, 4 一聚丁二烯分子链的重复周期长，故顺式 1, 4 一聚丁二烯不易结晶，为非晶态结构；反式 1, 4 一聚丁二烯容易结晶，为晶态结构。非晶态的顺式 1, 4 一聚丁二烯，常温下处于高弹态，是良好的弹性体，通常为橡胶。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。在橡胶态下链段运动不需很大的外力即可发生。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.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？。

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。

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。

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。

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。

3. 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。

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。

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 ρ ，完全结晶聚合物密度 ρ_c ，完全非结晶聚合物密度 ρ_a 之间的关系。若 ρ_c 、 ρ_a 已知，通过测定聚合物样品密度 ρ ，即可算得聚合物样品的结晶度。

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。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。

4.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。

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。

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。

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。

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。

5.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。

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。

6. 说明温度对结晶速度的影响并解释原因。

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。

1. 用凝胶渗透色谱法测定聚合物分子量为什么要用标样进行标定？普适标定的依据是什么？进行普适标定需要知道标样和试样的哪些参数？并讨论聚合物分子量对聚合物熔体零切粘度的影响。

用凝胶渗透色谱法测定聚合物分子量依据的原理是：

$$\ln M = A - BV_e$$

其中 A、B 为常数，其值与溶质、溶剂、温度、载体及仪器结构有关，因此，在测定分子量之前，必须用已知分子量的标样进行标定，以得到特定条件下的 A、B 值。若要进行普适标定，需知道标样的分子量，标样和待测样品的 MHS 方程中的常数 K、 a 的值。

2. 试用分子运动的观点说明非晶聚合物的三种力学状态和两个转变。

在玻璃态下 ($T < T_g$)，由于温度较低，分子运动的能量很低，不足以克服主链内旋转的位垒，因此不足以激发起链段的运动，链段处于被冻结的状态，只有那些较小的运动单元，如侧基、支链和小链节能运动。当受到外力时，由于链段运动被冻结，只能使主链的键长和键角有微小的改变，形变是很小的。当外力除去后形变能立刻回复。

随着温度的升高，分子热运动的能量增加，达到某一温度 T_g 时，链段运动被激发，聚合物进入

高弹态。在高弹态下 ($T > T_g$), 链段可以通过单键的内旋转和链段的运动不断地改变构象, 但整个分子不能运动。当受到外力时, 分子链可以从蜷曲状态变为伸直状态, 因而可发生较大形变。温度继续升高 ($T > T_f$), 整个分子链也开始运动, 聚合物进入粘流态。这时高聚物在外力作用下便发生粘性流动, 它是整个分子链互相滑动的宏观表现。外力除去后, 形变不能自发回复。

玻璃化转变就是链段由运动到冻结的转变; 流动转变是整个分子链由冻结到运动的转变。

3. 试述稀溶液粘度法测定聚合物分子量的方法和原理, 并讨论聚合物分子量对聚合物粘流温度、强度的影响。聚合物的分子量是否越高越好?

由 MHS 方程 $[\eta] = KM^a$ 可知, 对于一定的高分子-溶液体系在恒定温度下, 只要有 K, a 的值, 就可由粘度法测得高分子稀溶液的特性粘度从而求得聚合物试样的相对分子质量。 K, a 的确定通常是用一组不同相对分子质量的窄分布的聚合物样品, 在确定的溶剂和温度条件下, 分别用相对分子质量测定的绝对方法测得聚合物样品的相对分子质量, 用粘度法测得这些样品的特性粘数。对 MHS 方程两边取对数可得 $\lg[\eta] = \lg K + a \lg M$, 以每个聚合物样品的 $\lg[\eta]$ 对 $\lg M$ 作图, 可得一条直线, 由直线的截距 $\lg K$ 求得 K , 由直线斜率得 a 。

相对分子质量越高, 粘流温度越高。

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。

聚合物分子质量太高粘流温度太高, 熔融粘度太大则不易进行加工。

4. 简述两种测量结晶聚合物结晶度的原理和方法。为什么同一聚合物试样用不同的方法测得的结晶度数值是不同的?

密度法和 DSC 法均可用来测定结晶度。其中密度法是根据晶区和非晶区比度上的差别来计算结晶度的, 在测得晶区、非晶区和样品的密度 ρ_c 、 ρ_a 、 ρ 之后, 按下式计算结晶度:

$$f_v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

视差扫描量热法是根据结晶聚合物在熔融过程中吸收的热量来测定其结晶度的。如果待测样品的熔融热焓为 ΔH_m , 完全结晶的聚合物的熔融热焓为 ΔH_m^0 , 则按下式计算用重量分数表示的结晶度:

$$f_w = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%$$

结晶度的概念虽然很明确, 但由于高聚物的晶区与非晶区的界限并不明确, 在同一聚合物样品中, 同时存在着不同程度的有序状态, 这自然要给准确确定结晶部分的含量带来困难, 由于各种测定测定结晶度的方法涉及不同的有序状态, 或者说, 各种方法对晶区和非晶区的理解不同。因此同一结晶聚合物试样用不同的方法测得的结晶度数值是不相同的。

八. 计算题

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°C 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： $E_2 = 10^8 \text{Pa}$ ； $\eta_2 = 10^8 \text{Pa}\cdot\text{s}$

2. 根据渗透压公式：

则松弛时间为：

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

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

因为是在 θ 溶剂中，因此 $A_2 = 0$ ，有：

由于粘壶在加载瞬间的应变为零，因此瞬时应变

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

是由弹簧产生的，故起始应力为：

则：

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

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

则 $t = 50\text{s}$ 后的应力为：

因为入射光是非偏振光，根据光散射公式：

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

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

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：

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

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/m³，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 3×10^4 、 6×10^4 和 9×10^4 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:

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

得:

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

(A) 三个级分的摩尔数相同, 则:

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

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

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

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

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

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

(B) 二个级分的重量相同, 则:

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

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

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

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

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

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

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：

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

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

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

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)

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

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

$T_2 = 40 \text{ °C}$ (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)

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:

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

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

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

1. 已知聚苯乙烯在某溶剂中的 θ 温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，测得渗透压为 0.6637 g/cm^2 ，试分别计算 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时聚苯乙烯在该溶剂中的第二维利系数。
2. 当温度从 $156.85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $256.85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，某聚合物的熔体粘度正好下降一半，试计算该聚合物在 $156.85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的熔体粘度是 $206.85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的多少倍。
3. 已知聚乙烯试样的聚合度为 5×10^4 ，C-C 键长为 0.154 nm ，键角为 109.5° ，试求以下两种情况下聚乙烯的均方末端距。(1) 把聚乙烯看成自由旋转链；(2) 将聚乙烯看成自由结合链。
4. 假定有一 Voigt 模型（并联），其中弹簧的模量为 10^8 Pa ，粘壶的粘度为 $10^{10}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，如果在时间 $t=0$ 时施加 10^{10} Pa 的应力，试计算 $t=50\text{ s}$ 时弹簧承受的应力，以及达到最大蠕变时弹簧的应变。。