

05 年《高分子材料导论》试卷答案及评分标准

一、填空题（20 分，每空 1 分）：

- 1、材料按所起作用分类,可分为**功能材料**和**结构材料**两种类型。
- 2、按照聚合物和单体元素组成和结构变化,可将聚合反应分成**加成聚合**反应和**缩合聚合**反应两大类。
- 3、大分子链形态有**伸直链**、**折叠链**、**螺旋链**、**无规线团**四种基本类型。
- 4、合成胶粘剂按固化类型可分为**化学反应型胶粘剂**、**热塑性树脂溶液胶粘剂**、**热熔胶粘剂**三种。
- 5、原子之间或分子之间的系结力称为**结合键**或**价键**。
- 6、高分子聚合物溶剂选择的原则有**极性相近**、**溶解度参数相近**、**溶剂化原则**。
- 7、液晶高分子材料从应用的角度分为**热致型**和**溶致型**两种。
- 8、制备高聚物/粘土纳米复合材料方法有**插层聚合**和**插层复合**两种。

二、解释下列概念（20 分，每小题 4 分）：

- 1、材料化过程：由化学物质或原料转变成适于一定用场的材料,其转变过程称为材料化过程或称为材料工艺过程。
- 2、复合材料：由两种或两种以上物理和化学性质不同的物质,用适当的工艺方法组合起来,而得到的具有复合效应的多相固体材料称之为复合材料。
- 3、聚合物混合物界面：聚合物的共混物中存在三种区域结构：两种聚合物各自独立的相和两相之间的界面层,界面层也称为过渡区,在此区域发生两相的粘合和两种聚合物链段之间的相互扩散。
- 4、共混法则：共混物的性能与构成共混物的组成均质材料的性能有关,一般为其体积分数或摩尔分数与均质材料的性能乘积之和。或是倒数关系。
- 5、纳米复合材料：是指复合材料结构中至少有一个相在一维方向上是纳米尺寸。所谓纳米尺寸是指 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 的尺寸范围。纳米复合材料包括均质材料在加工过程中所析出纳米级尺寸增强相和基体相所构成的原位复合材料、纳米级尺寸增强剂的复合材料以及刚性分子增强的分子复合材料等。

三、比较下列各组聚合物的柔顺性大小,并说明理由（5 分，每小题 2.5 分）：

- 1、聚丙烯与聚苯烯
聚丙烯>聚苯烯,原因：随着长链上侧基体积的增大,限制了分子链的运动,分子的柔性降低。
- 2、聚乙烯、氯化聚乙烯和聚氯乙烯
聚乙烯>氯化聚乙烯>聚氯乙烯,原因：随着长链上氯原子的增加,分子间作用力增强,分子的柔性降低。

四、比较下列各组聚合物的 T_g 大小,并说明理由（5 分，每小题 2.5 分）：

1、 聚丙烯、聚氯乙烯、聚乙烯醇和聚丙烯腈
聚丙烯<聚氯乙烯<聚乙烯醇<聚丙烯腈, 原因: 随着分子链上侧基的极性增强, 分子链产生的内旋转受到限制越大, 是其 T_g 增高。

2、 聚(3, 3-二甲基-1-丁烯)、聚苯乙烯和聚乙烯基吡啶
聚(3, 3-二甲基-1-丁烯)<聚苯乙烯<聚乙烯基吡啶, 原因: 随着分子链上侧基体积的增大, 分子运动越困难, 所以 T_g 增高。

五、按照给出条件鉴别高分子材料(6 分, 每小题 3 分):

1、

序号	密度 (g/cm^3)	洛氏硬度	软化温度 $^{\circ}\text{C}$	冲击强度 J/m
1	0.95	R35	122	27
2	0.92	R21	110	43
3	0.94	R38	133	82

请指出 1、2、3 分别是 HDPE、LDPE、UHMWPE 中的哪一种聚合物?

答案: 1、2、3 分别是 HDPE、LDPE、UHMWPE。

2、

序号	拉伸强度	断裂伸长率	弯曲模量	冲击强度 J/m
1	56	90	2.20	640
2	159	8	7.65	105

请指出 1、2 分别是 PC、HIPS 中的哪一种聚合物?

答案: 1、2 分别是 PC、HIPS。

六、写出制备下列高分子材料的单体名称及反应式(8 分, 每小题 2 分):

1、 锦纶 6T

答案： 单体是对苯二甲酸和己二

胺

(1 分)

反应式：

(1 分)

2、 PIP

答案： 单体是异戊二

烯

(1 分)

反应式：

(1 分)

3、 芳纶 1313

答案： 单体是间苯二甲酸和间苯二胺

(1

分)

反应式：

(1 分)

4、 ABS

答案： 单体是丙烯腈、苯乙烯和丁二

烯

(1 分)

反应式：

(1 分)

七、回答下列问题（36 分，每小题 6 分）：

1、 高分子材料与小分子化合物相比具有什么特点？

答案： 高分子是一种许许多多原子由共价键联结，且链上的成键原子都共享成键电子的相对分子质量很大（ $10^4 \sim 10^7$ ，甚至更大）的化合物。如果把一般的小分子化合物看作为“点”分子，则高分子恰似“一条链”。正是由于高分子的长链结构，使其与小分子物质相比具有种种高分子的特性，归纳如下：

1) 高分子是由很大数目的结构单元组成，每一结构单元相当于一个小分子，它可以是一种均聚物，也可以是几种共聚物。结构单元以共价键相联结，形成线性分子、支化分子、网状分子等等。

2) 一般高分子的主链都有一定的内旋转自由度，可以使主链弯曲而具有柔性。并由于分子的热运动，柔性链的形状可以不断改变，如化学键不能作内旋转，或结构单元间有强烈的相互作用，则形成刚性链，而且有一定的形状。

3) 高分子是由很多结构单元所组成，与小分子相比，其分子间的范德华力超过了组成大分子的化学键能，不易汽化，或用蒸馏法进行纯化。

- 4) 只要高分子链中存在交联, 既是交联度很小, 高聚物的物理力学性能也会发生很大变化, 最主要的是不溶解和不熔融。
- 5) 高聚物的聚集态有晶态和非晶态之分, 高聚物的晶态比小分子晶态的有序差很多, 存在很多缺陷。但高聚物的非晶态却比小分子液态的有序程度高
- 6) 要将高聚物加工成为有用的材料, 往往要在树脂中加入填料、各种助剂、色料等。当两种以上高聚物共混改性时, 高分子材料的织态结构是决定材料的性能的重要因素。

2、 PC 性能有哪些优缺点?

答案:

PC 的优良性能:

(1) 力学性能 PC 具有均衡的刚性和韧性, 拉伸强度高达 $61\sim 70\text{MPa}$, 有突出的冲击强度, 在一般工程塑料中居首位, 抗蠕变性能优于聚酰胺和聚甲醛。

(2) 热性能 与聚酰胺和聚甲醛不同, PC 是非结晶性塑料, 但由于主链中存在苯环, 使 PC 具有较高的耐热性, 它的玻璃化转变温度和软化温度分别高达 150°C 和 240°C , 最高使用温度可达 135°C 。PC 具有优良的耐寒性, 脆化温度为 -100°C , 因此可在 $-100\sim 130^{\circ}\text{C}$ 的范围内使用。

(3) 透明性 PC 的透光率为 $87\%\sim 91\%$, 由于它兼具抗冲击性和耐热性, 因此综合性能优于聚苯乙烯、有机玻璃等其它透明塑料。

(4) 其它性能 吸水率低、成型收缩率小、尺寸精度高, 并在广泛的温度范围内具有良好的电性能。还具有优良的耐化学腐蚀性以及自熄、易增强、阻燃、无毒、易着色等优点。

PC 的主要缺点:

熔体粘度大, 流动性差, 使成型制件的残余应力大, 容易产生应力开裂;

耐溶剂、耐碱性差; 高温时易水解;

摩擦因数大、无自润滑性、不耐磨损、耐疲劳性差。

3、 用银纹—剪切带—空穴理论解释 PS 中加入丁苯橡胶后冲击强度提高的现象。

答案: 银纹-剪切带-空穴理论认为, 橡胶颗粒的主要增韧机理包括三个方面: ①引发和支化大量银纹并桥接裂纹两岸; ②引发基体剪切形变, 形成剪切带; ③在橡胶颗粒内及表面产生空穴, 伴之以空间之间聚合物链的伸展和剪切并导致基体的塑性变形。

在 PS 中加入了丁苯橡胶后, 橡胶颗粒充作应力集中中心 (假定橡胶相与基体有良好的粘合), 诱发大量银纹, 而且还能支化银纹, 另外能够对银纹进行桥接。

橡胶颗粒的另一个重要作用是引发剪切带的形成, 剪切带可使基体剪切屈服, 吸收大量形变功。此外剪切带不仅是消耗能量的重要因素, 而且还终止银纹使其不致发展成破坏性的裂纹。此外, 剪切带也可使已存在的小裂纹转向或终止。

(1 分)

在冲击应力作用下, 橡胶颗粒发生空穴化作用, 这种空穴化作用将裂纹或银纹尖端区基体中的三轴应力转变成平面剪切应力, 从而引发剪切带。剪切屈服吸收大量能量, 从而大幅度提高抗冲击强度。

综上所述, PS 中加入丁苯橡胶后冲击强度提高。

4、聚合物共混改性的优点有哪些?

答案: 聚合物共混是获得综合性能优异的高分子材料的卓有成效的途径, 共混已成为高分子材料改性的极重要的手段, 其主要优点体现在以下几个方面。

- 1) 综合均衡各聚合物组分的性能, 取长补短, 消除各单一聚合物组分性能上的弱点, 获得综合性能优异的高分子材料。
- 2) 使用少量的某一聚合物可以作为另一聚合物的改性剂, 改性效果显著。
- 3) 通过共混可改善某些聚合物的加工性能。
- 4) 聚合物共混可满足某些特殊性能的需要, 制备一系列具有崭新性能的高分子材料。

5、力降解可导致聚合物哪些性能的变化?

答案: 聚合物在塑炼、破碎、挤出、磨碎、抛光、一次或多次变形以及聚合物溶液的强力搅拌中, 由于受到机械力的作用, 大分子链断裂、分子量下降的力化学现象称为力降解。力降解的结果使聚合物性能发生显著变化:

- ① 聚合物分子量下降, 分子量分布变窄
- ② 产生新的端基及极性基团, 力降解后大分子的端基常发生变化。非极性聚合物中可能生成极性基团, 碱性端基可能变成酸性, 饱和聚合物中生成双键等。
- ③ 溶解度发生改变 例如高分子明胶仅在 40℃ 以上溶于水, 而力降解后能完全溶于冷水。溶解度的变化是分子量下降、端基变化及主链结构改变所致。
- ④ 可塑性改变 例如橡胶经过塑炼可改善与各种配合剂的混炼性以便于成型加工。这是分子量下降引起的。

其它, 如大分子构型、力学强度、物理、化学性质都可能改变。另外, 某些聚合物如 PMMA, 在一定条件下还会降解产生单体和齐聚物。

- ⑤ 力结构化和化学流动 某些带有双键、-次甲基等的线型聚合物在机械力作用下会形成交联网络, 称为力结构化作用。根据条件的不同, 可能发生交联或者力降解和力交联同时进行。例如聚氯乙烯在 180℃ 塑炼时, 同时发生力化学降解和结构化。

6、解释聚四氟乙烯称为“塑料王”的原因?

聚四氟乙烯分子结构具有以下特点:

- 1、碳-氟键是键能很高的一种键, 因此, 碳-氟键的断裂需要很高的能量。从加热提供热能角度看, 即使加热至 500℃ 也不会断裂;
- 2、氟原子半径为 0.68 Å, 比氢原子 (半径 0.28 Å) 大得多。碳-碳键的键长约 1.31 Å, 由此可知, 氟原子正好很严密地把碳包围在其中, 使碳链难以遭受其它元素的攻击;
- 3、氟原子的电负性很大, 氟原子间有很大的排斥力。因而, 氟-碳键不能像氢-碳键那样容易自由旋转。整个分子比较僵硬, 加上对称性好, 所以易于结晶;
- 4、PTFE 分子是对称排列, 分子没有极性, 大分子间及与其它物质分子间吸引力都很小, 使其摩擦因数很小。

上述分子结构使 PTFE 是性能很优异的一种材料。外表呈透明或不透明的蜡状不亲水粉料, 密度为 $2.14 \sim 2.20 \text{ g/cm}^3$, 在塑料中密度最大。结晶呈六方晶形 (19°C 以上) 或三斜晶形 (19°C 以下), 熔点为 $320 \sim 345^\circ\text{C}$ 。其突出的性能优点表现在四个方面:

1、优良的耐高低温性, PTFE 的使用温度在 $-200 \sim 260^\circ\text{C}$ 之间, 短期甚至可达 300°C , 大大高于其他塑料;

2、优异的耐化学腐蚀和老化性能, 除金属钠、氟元素及其化合物对它有侵蚀作用外, 其它诸如强酸、强碱、油脂、有机溶剂等对它均无作用。它没有溶剂, 即使在王水、纯氧化剂、浓 NaOH 及原子工业中的强腐蚀五氟化铀中都不会被腐蚀, 化学稳定性超过了玻璃、陶瓷、不锈钢和金属。甚至比金、铂还稳定。因此有“塑料王”之称。在光线和大气中老化 20~30 年仍无任何变化;

3、摩擦因数低, 低粘附性。PTFE 的动、静摩擦因数相等, 对钢为 0.04, 自身为 0.01~0.02, 是摩擦因数最小的塑料。由于它的表面自由能很低, 几乎所有材料均无法和它粘附。它的表面可永保光洁、干净。当然, 无法和其它材料粘合也是很大的缺点。乙醚和石油醚等表面张力小的溶剂可润湿其表面;

4、优异的介电性能, 其介电性能不随频率和温度的变化而变化。0.025mm 的薄膜可耐 500V 的高压。

PTFE 具有较高的冲击强度, 但是拉伸强度、耐磨耗和耐蠕变性能低于其它工程塑料, 有时可加入玻璃纤维、青铜、碳和石墨, 以提高比力学强度。

因此 PTFE 称为“塑料王”。

高分子材料基础 08 年春季试卷 (B) 参考答案

一、概念解释 (20 分, 每小题 2 分)

1. 材料化过程: 由化学物质或原料转变成适于一定用场的材料, 其转变过程称为材料化过程。

2. 纳米复合材料: 是指复合材料结构中至少有一个相在一维方向上是纳米尺寸。所谓纳米尺寸是指 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 的尺寸范围。纳米复合材料包括均质材料在加工过程中所析出纳米级尺寸增强相和基体相所构成的原位复合材料、纳米级尺寸增强剂的复合材料以及刚性分子增强的分子复合材料等。

3. 动力学链长: 将每个活性中心从引发到终止所与之反应的单体数定义为动力学链长。

4. 纤维支数：单位重量（以克计）的纤维所具有的长度。对于同一种纤维，支数越高，表示纤维越细。

5. 熔融指数：指在一定的温度下和规定负荷下，10min 内从规定直径和长度的标准毛细管内流出的聚合物的熔体的质量，用 MI 表示，单位为 g/10min。

6. 力化学性能：指在机械力作用下所产生的化学变化，包括大分子链的断裂、支化、接枝、交联等。

7. 工程塑料：指在较广的温度范围内，在一定的机械应力和较苛刻的化学、物理环境中能长期作为结构材料使用的一类塑料，如尼龙、聚碳酸酯、聚酰亚胺等。

8. 热塑性弹性体：指在高温下能塑化成型，而在常温下显示橡胶弹性的一类聚合物材料。

9. 偶联剂：指分子结构中带有两种性能不同的极性基团，可与不同性能的材料结合，通过其使两种材料牢固连接，称具有此种性能的物质为“偶联剂”。

10. 聚合物共混物：是指两种或两种以上聚合物通过物理的或化学的方法共同混合而形成的宏观上均匀、连续的固体高分子材料。

二、填空题（20 分，每空 1 分）

1. 高分子材料按性能与用途可分为塑料、橡胶、纤维、涂料、胶粘剂等。

2. 研究材料工艺过程可从热力学和动力学两个基本点出发, 其中热力学是解决过程进行的可能性、方向及限度。

3. T_f 是高弹态向粘流态的转变温度, 是加工成型的下限温度。

4. 聚合物共混物中的连续相可看作分散介质, 称为基体, 其它的相分散于连续相中, 称为分散相。

5. 聚合物结晶与小分子结晶比较, 一般具有晶体不完善、熔点范围宽及结晶速度慢等特点。

6. 挤出机按料筒内螺杆的数目可分为单螺杆挤出机和双螺杆挤出机。

7. 纺丝方法可分为溶液纺丝、熔融纺丝; 腈纶由于分解温度低的原因, 通常采用溶液纺丝法。

三、写出以下聚合物的结构式及其合成单体 (20 分, 每小题 4 分)

1. PET: 单体名称: 对苯二甲酸, 乙二醇 (2 分)

结构式: (2 分)

2. PVC: 单体名称: 氯乙烯 (2 分)

结构式: (2 分)

3. PMMA: 单体名称: 甲基丙烯酸甲酯 (2 分)

结构式: (2 分)

4. 锦纶 6T: 单体名称: 对苯二甲酸和己二胺 (2 分)

结构式: (2 分)

5. 热塑性弹性体 Hytrel: 单体名称: 对苯二甲酸二甲酯、聚四亚甲基乙二醇醚和 1,4-丁二醇 (2 分)

结构式: (2 分)

四、论述题 (40 分, 每题 8 分)

1. 简述力降解可导致聚合物哪些性能的变化。

答: ① 聚合物分子量下降, 分子量分布变窄, 可塑性变化。 (2 分)

② 产生新的端基及极性基团, 力降解后大分子的端基常发生变化。非极性聚合物中可能生成极性基团, 碱性端基可能变成酸性, 饱和聚合物中生成双键等。 (2 分)

③ 溶解度发生改变 例如高分子明胶仅在 40℃ 以上溶于水, 而力降解后能完全溶于冷水。溶解度的变化是分子量下降、端基变化及主链结构改变所致。 (2 分)

④ 力结构化和力化学流动 某些带有双键、 α -次甲基等的线型聚合物在机械力作用下会形成交联网络, 称之为力结构化作用。根据条件的不同, 可能发生交联或者力降解和力交联同时进行。例如聚氯乙烯在 180℃ 塑炼时, 同时发生力化学降解和结构化。力降解使不溶的交联聚合物可变成可溶状态并能发生流动, 生成分散体, 这种现象称为力化学流动。但由于分散粒子为交联网络的片断, 其在新的状态下可重新结合成交联网络, 其结果是在宏观上产生不可逆流动。此种现象称为力化学流动。 (2 分)

2. 简述聚合物力学三态的分子运动特点。

答：玻璃态：温度低，链段的运动处于冻结，只有侧基、链节、链长、键角等局部运动，形变小；（3分）

高弹态：链段运动充分发展，形变大，可恢复；（3分）

粘流态：链段运动剧烈，导致分子链发生相对位移，形变不可逆。

（2分）

3. 高分子材料强度的影响因素。

答：

a. 有利因素

（1）高分子材料自身的结构（1分）

（2）结晶和取向：结晶和取向可使分子链规整排列，增加强度，但结晶度过高，可导致抗冲强度和断裂伸长率降低，使材料变脆。（2分）

（3）共聚和共混：共聚和共混都可使聚合物综合两种以上均聚物的性能，可有目的地提高高分子材料的性能。（2分）

（4）材料复合：高分子材料的强度可通过在聚合物中添加增强材料得以提高。如纤维增强复合材料之一——玻璃钢。（1分）

b. 不利因素

应力集中：若材料中存在某些缺陷，受力时，缺陷附近局部范围内（2分）

4. 聚合物共混改性的优点有哪些？

答：①综合均衡各聚合物组分的性能，取长补短，消除各单一聚合物组分性能上的弱点，获得综合性能优异的高分子材料。（2分）

②使用少量的某一聚合物可以作为另一聚合物的改性剂，改性效果显著。（2分）

③通过共混可改善某些聚合物的加工性能。（2分）

④聚合物共混可满足某些特殊性能的需要，制备一系列具有崭新性能的高分子材料。（2分）

5. 橡胶增韧塑料影响因素很多，试简述之。

答：（1）树脂基体的影响；（2分）

（2）橡胶相的影响，包括以下几方面：

①组分含量与尺寸大小，（1分）

②两相相容性，（1分）

③玻璃化温度，（1分）

④橡胶粒子形态结构与交联程度；（1分）

（3）橡胶相与基体树脂之间粘合力的影响。（2分）

09 年高分子材料基础试卷参考答案

A 卷

一、概念解释（20 分，每小题 2 分）

1. 材料化过程：由化学物质或原料转变成适于一定用场的材料，其转变过程称为材料化过程。

2. 塑料脆化温度：在玻璃态聚合物屈服应力及断裂强度与温度的关系图中, 两曲线相交时的临界温度称为聚合物的脆化温度, 脆化温度是塑料使用的下限温度。

3. 互穿网络聚合物 (IPNs)：是用化学方法将两种或两种以上的聚合物相互贯穿成交织网络状的一类新型复相聚合物共混材料。

4. 纤维支数：单位重量 (以克计) 的纤维所具有的长度。

5. 熔融指数：指在一定的温度下和规定负荷下, 10min 内从规定直径和长度的标准毛细管内流出的聚合物的熔体的质量。

6. 纳米复合材料：是指复合材料结构中至少有一个相在一维方向上是纳米尺寸。所谓纳米尺寸是指 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 的尺寸范围。

7. 氧指数：在规定的条件下, 试样在氧气和氮气的混合气流中维持稳定燃烧所需的最低氧气浓度。

8. 热塑性弹性体：指在高温下能塑化成型, 而在常温下显示橡胶弹性的一类聚合物材料。

9. 塑炼：塑炼是使生胶由弹性状态转变为具有可塑性状态的工艺过程。

10. 聚合物共混物：是指两种或两种以上聚合物通过物理的或化学的方法共同混合而形成的宏观上均匀、连续的固体高分子材料。

二、填空题 (20 分, 每空 1 分)

1. 力学松弛现象最基本的类型有：蠕变、应力松弛、滞后和力学损耗。

2. 由两种聚合物构成的两相聚合物共混物,按照相的连续性可分成三种基本类型:单相连续结构、两相互锁或交错结构及相互贯穿的两相连续结构。

3. 聚合物的分子运动具有哪些特点 (1) 运动单元的多重性

(2) 运动的时间依赖性 (3) 分子运动的温度依赖性

4. 所谓复合效应就是指通过复合所得的产物性能要优于组成它的材料或具有新的性能特点, 多相体系和复合效应是复合材料区别于化
合材料和混合材料的两大特点。

5. (1) 材料硬而脆 (2) 材料硬而强 (3) 材料强而韧 (4) 材料软而韧

(5) 材料软而弱 (6) 材料弱而脆

6. 纺丝方法可以分为熔融纺丝法、溶液纺丝法。

三、写出以下聚合物的结构式及其合成单体 (20 分, 每小题 4 分)

1. PA66: 单体名称: 己二酸, 己二胺 (2 分)

结构式: $m=n=6$ (2 分)

2. PBI: 单体名称: 1, 2, 4, 5-四苯胺, 对苯二甲酸 (2 分)

3. PTFE: 单体名称: 四氟乙烯 (2 分)

结构式: (2 分)

4. ABS: 单体名称: 丙烯腈、苯乙烯和丁二烯 (2 分)。

结构式： (2 分)

5. 聚酯型热塑性弹性体 (TPEE)：单体名称：对苯二甲酸二甲酯、聚四亚甲基乙二醇醚和 1,4-丁二醇 (2 分)

结构式：

(2 分)

四、论述题 (40 分)

1. 橡胶增韧塑料的机理。 (4 分)

答：银纹-剪切带-空穴理论认为 (1 分)，橡胶颗粒的主要增韧机理包括三个方面：

①引发和支化大量银纹并桥接裂纹两岸； (1 分)

②引发基体剪切形变, 形成剪切带； (1 分)

③在橡胶颗粒内及表面产生空穴, 伴之以空间之间聚合物链的伸展和剪切并导致基体的塑性变形。 (1 分)

2. 聚合物溶解过程的特点。 (4 分)

答：1. 溶解过程缓慢 (1 分)，且先溶胀再溶解 (1 分)

2. 非晶态聚合物比结晶聚合物易于溶解 (1 分)

3. 交联聚合物只溶胀, 不溶解 (1 分)

3. 聚合物基复合材料的性能优点。 (10 分)

答：① 比强度、比模量大 例如高模量碳纤维/环氧树脂的比强度为钢的 5 倍、为铝合金的 4 倍, 其比模量为铜、铝的 4 倍。 (2 分)

② 耐疲劳性能好 金属材料的疲劳破坏常常是没有明显预兆的突发性破坏。而聚合物基复合材料中,纤维与基体的界面能阻止裂纹的扩展,破坏是逐渐发展的,破坏前有明显的预兆。大多数金属材料的疲劳极限是其拉伸强度的 30~50%,而聚合物基复合材料如碳纤维/聚酯,其疲劳极限可达拉伸强度的 70~80%。(2 分)

③ 减震性好 复合材料中的基体界面具有吸震能力,因而振动阻尼高。(2 分)

④ 耐烧蚀性能好 因其比热大、熔融热和气化热大,高温下能吸收大量热能,是良好的耐烧蚀材料。(2 分)

⑤ 工艺性好 制造制品的工艺简单,并且过载时安全性好。(2 分)

4. 与橡胶相比,热塑性弹性体有哪些优缺点?(10 分)

答:

与橡胶相比,热塑性弹性体具有如下优点:

① 加工工艺简单,工序少,加工周期短,生产效率高,可节省加工费用,降低最终产品的成本;(1.5 分)

② 加工助剂和配合剂较少,可节省产品质量控制和检测的环节和费用;(1.5 分)

③ 材料可反复使用,可以说生产中无废料;(1.5 分)

④ 产品尺寸精度高,质量轻。(1 分)

但是,热塑性弹性体也有自身的缺点,部分限制了其应用:

① 对于橡胶加工厂来说,须添置新的设备才能进行热塑性弹性体的加工; (1.5 分)

② 热塑性弹性体加工前须干燥,这也是一般橡胶加工厂所不熟悉的; (1.5 分)

③ 热塑性弹性体适合于大批量的生产,小批量生产时,加工成本偏高。 (1.5 分)

5. 聚碳酸酯 (PC) 性能有哪些优缺点。 (12 分)

答:

PC 的优良性能:

(1) 力学性能 PC 具有均衡的刚性和韧性,拉伸强度高达 61~70MPa,有突出的冲击强度,在一般工程塑料中居首位,抗蠕变性能优于聚酰胺和聚甲醛。 (2 分)

(2) 热性能 与聚酰胺和聚甲醛不同,PC 是非结晶性塑料,但由于主链中存在苯环,使 PC 具有较高的耐热性,它的玻璃化转变温度和软化温度分别高达 150℃和 240℃,最高使用温度可达 135℃。PC 具有优良的耐寒性,脆化温度为-100℃,因此可在-100~130℃的范围内使用。 (2 分)

(3) 透明性 PC 的透光率为 87%~91%,由于它兼具抗冲击性和耐热性,因此综合性能优于聚苯乙烯、有机玻璃等其它透明塑料。 (2 分)

(4) 其它性能 吸水率低、成型收缩率小、尺寸精度高,并在广泛的温度范围内具有良好的电性能。还具有优良的耐化学腐蚀性以及自熄、易增强、阻燃、无毒、易着色等优点。(2分)

PC 的主要缺点:

熔体粘度大,流动性差,使成型制件的残余应力大,容易产生应力开裂;(1分)

耐溶剂、耐碱性差;(1分) 高温时易水解;(1分)

摩擦因数大、无自润滑性、不耐磨损、耐疲劳性差。(1分)

高分子材料基础试卷参考答案

B 卷

一、概念解释(20分,每小题2分)

1. 材料化过程:由化学物质或原料转变成适于一定用场的材料,其转变过程称为材料化过程。
2. 结构单元:构成大分子链的与单体有关的最大结构。
3. 弹性模量:弹性模量是指在弹性形变范围内单位应变所需应力的大小。
4. 蠕变:在恒温下施加较小的恒定外力时,材料的形变随时间而逐渐增大的力学松弛现象。
5. 玻璃化转变温度:玻璃态开始向高弹态转变的温度称为玻璃化转变温度。

6. 撕裂强度：橡胶耐撕裂性的好坏，试样在单位厚度上所承受的负荷 KN/m。

7. 硫化：硫化是胶料在一定的压力和温度下，经过一定的时间橡胶大分子由线型结构变为网状结构的交联过程。

8. 塑料合金：聚合物共混物是指两种或两种以上聚合物通过物理的或化学的方法混合而形成的宏观上均匀、连续的固体高分子材料，一般是指塑料与塑料的共混物以及在塑料中掺混橡胶的共混物，在工业上常称之为高分子合金或塑料合金。

9. 线密度：指一定长度纤维所具有的重量，单位名称为特[克斯]，单位符号为 tex，其 1 / 10 称为分特[克斯]，单位符号为 dtex。

10. 纳米复合材料：纳米复合材料是指复合材料结构中至少有一个相在一维方向上是纳米尺寸（1nm~100nm 的尺寸范围）。

二、填空题（20 分，每空 1 分）

1. 高分子化合物结构特点：a、分子量高 b、由重复结构单元组成
c、重复单元由共价键连接。

2. 聚合物的聚集态结构可分为晶态结构、非晶态结构、液晶态结构和取向态结构。

3. 密度是决定 HDPE 性能的关键因素。

使橡胶的大分子断裂，大分子链由长变短的过程。

5. 纺丝方法可以分为熔融纺丝法、溶液纺丝法。腈纶由于分解温度低的原因，通常采用溶液纺丝法。

6. （1）分子链结构 （2）温度 （3）应力 （4）分子量 （5）杂质

7. 溶解过程一般为溶剂小分子先渗透、扩散到大分子之间, 削弱大分子间相互作用力, 使体积膨胀, 称为溶胀。

三、写出以下聚合物的结构式及其合成单体 (20 分, 每小题 4 分)

1. PVAc: 单体名称: 醋酸乙烯 (2 分)

结构式: (2 分)

2. PMMA: 单体名称: 甲基丙烯酸甲酯 (2 分)

结构式: (2 分)

3. PTFE: 单体名称: 四氟乙烯 (2 分)

结构式: (2 分)

4. ABS: 单体名称: 单体是丙烯腈、苯乙烯和丁二烯 (2 分)

结构式: (2 分)

5. 聚酯型热塑性弹性体 (TPEE): 单体名称: 对苯二甲酸二甲酯、聚四亚甲基乙二醇醚和 1, 4-丁二醇 (2 分)

结构式: (2 分)

四、问答题 (10 分, 每题 2.5 分)

1. 比较下列各组聚合物的柔顺性大小, 并说明理由

聚乙烯、氯化聚乙烯和聚氯乙烯

答: 聚乙烯>氯化聚乙烯>聚氯乙烯, 原因: 随着长链上氯原子的增加, 分子间作用力增强, 分子的柔性降低。

2. 比较下列各组聚合物的 T_g 大小, 并说明理由

聚(3, 3-二甲基-1-丁烯)、聚苯乙烯和聚乙烯基吡啶

答：聚（3、3-二甲基—1-丁烯）<聚苯乙烯<聚乙烯基吡啶，原因：随着分子链上侧基体积的增大，分子运动越困难，所以 T_g 增高。

3. 按照给出条件鉴别高分子材料

序号	等规度%	密度 g/cm ³	结晶度%	熔点 ℃
1	95	0.92	60	176
2	5	0.85	无定形	75
2	5	0.91	60	150

请指出 1、2、3 分别是全同 PP、间同 PP、无规 PP 中的哪一种聚合物？

答：1、2、3 分别是全同 PP、无规 PP、间同 PP。

4. 下列哪些物质属于高聚物，并说明原因。

（1）硬脂酸十八醇酯（2）羊毛（3）纤维素（4）丁苯橡胶

答：（4）属于高聚物。（1）是小分子，（2）（3）为天然高分子。

五、论述题（30 分，每题 10 分）

1. 用银纹—剪切带—空穴理论解释 PS 中加入丁苯橡胶后冲击强度提高的现象。答：银纹-剪切带-空穴理论认为，橡胶颗粒的主要增韧机理包括三个方面：①引发和支化大量银纹并桥接裂纹两岸；②引发基体剪切形变，形成剪切带；③在橡胶颗粒内及表面产生空穴，伴之以空间之间聚合物链的伸展和剪切并导致基体的塑性变形。（6 分）

在 PS 中加入了丁苯橡胶后，橡胶颗粒充作应力集中中心（假定橡胶相与基体有良好的粘合），诱发大量银纹，而且还能支化银纹，另外能够对银纹进行桥接。（1 分）

橡胶颗粒的另一个重要作用是引发剪切带的形成, 剪切带可使基体剪切屈服, 吸收大量形变功。(1 分) 此外剪切带不仅是消耗能量的重要因素, 而且还终止银纹使其不致发展成破坏性的裂纹。此外, 剪切带也可使已存在的小裂纹转向或终止。(1 分)

在冲击应力作用下, 橡胶颗粒发生空穴化作用, 这种空穴化作用将裂纹或银纹尖端区基体中的三轴应力转变成平面剪切应力, 从而引发剪切带。剪切屈服吸收大量能量, 从而大幅度提高抗冲击强度。(1 分)

综上所述, PS 中加入丁苯橡胶后冲击强度提高。

2. 根据形成条件不同, 液晶分为哪两种? 高分子液晶的形成条件以及分类?

答: 根据形成条件的不同分为:

热致性液晶: 受热熔融形成各向异性熔体; (1 分)

溶致性液晶: 溶于某种溶剂而形成各向异性的溶液。(1 分)

聚合物要形成液晶, 必须满足以下条件:

(i) 分子链具有刚性或一定刚性, 并且分子的长度与宽度之比 $R \gg 1$, 即分子是棒状或接近于棒状的构象。(2 分)

(ii) 分子链上含有苯环或氢键等结构; (2 分)

(iii) 若形成胆甾型液晶还必须含有不对称碳原子。(2 分)

高分子液晶有三种不同的结构类型: 近晶型、向列型和胆甾型。(2 分)

3. 解释聚四氟塑料称为“塑料王”的原因?

答：聚四氟乙烯分子结构具有以下特点：

1、碳-氟键是键能很高的一种键, 因此, 碳-氟键的断裂需要很高的能量。从加热提供热能角度看, 即使加热至 500°C 也不会断裂; (1 分)

2、氟原子半径为 0.68\AA , 比氢原子 (半径 0.28\AA) 大得多。碳-碳键的键长约 1.31\AA , 由此可知, 氟原子正好很严密地把碳包围在其中, 使碳链难以遭受其它元素的攻击; (1 分)

3、氟原子的电负性很大, 氟原子间有很大的排斥力。因而, 氟-碳键不能像氢-碳键那样容易自由旋转。整个分子比较僵硬, 加上对称性好, 所以易于结晶; (1 分)

4、PTFE 分子是对称排列, 分子没有极性, 大分子间及与其它物质分子间吸引力都很小, 使其摩擦因数很小。 (1 分)

上述分子结构使 PTFE 是性能很优异的一种材料。外表呈透明或不透明的蜡状不亲水粉料, 密度为 $2.14\sim 2.20\text{g/cm}^3$, 在塑料中密度最大。结晶呈六方晶形 (19°C 以上) 或三斜晶形 (19°C 以下), 熔点为 $320\sim 345^{\circ}\text{C}$ 。 (1 分)

其突出的性能优点表现在四个方面:

1、优良的耐高低温性, PTFE 的使用温度在 $-200\sim 260^{\circ}\text{C}$ 之间, 短期甚至可达 300°C , 大大高于其他塑料; (1 分)

2、优异的耐化学腐蚀和老化性能, 除金属钠、氟元素及其化合物对它侵蚀作用外, 其它诸如强酸、强碱、油脂、有机溶剂等对它均无作用。它没有溶剂, 即使在王水、纯氧化剂、浓 NaOH 及原子工

业中的强腐蚀五氟化铀中都不会被腐蚀,化学稳定性超过了玻璃、陶瓷、不锈钢和金属。甚至比金、铂还稳定。因此有“塑料王”之称。在光线和大气中老化 20~30 年仍无任何变化; (1 分)

3、摩擦因数低,低粘附性。PTFE 的动、静摩擦因数相等,对钢为 0.04,自身为 0.01—0.02,是摩擦因数最小的塑料。由于它的表面自由能很低,几乎所有材料均无法和它粘附。它的表面可永保光洁、干净。当然,无法和其它材料粘合也是很大的缺点。乙醚和石油醚等表面张力小的溶剂可润湿其表面; (1 分)

4、优异的介电性能,其介电性能不随频率和温度的变化而变化。0.025mm 的薄膜可耐 500V 的高压。(1 分)

PTFE 具有较高的冲击强度,但是拉伸强度、耐磨耗和耐蠕变性能低于其它工程塑料,有时可加入玻璃纤维、青铜、碳和石墨,以提高比力学强度。(1 分)

因此 PTFE 称为“塑料王