

北京化工大学 2018—2019 学年第一学期

《聚合物表征》期末考试试卷(A)

课程代码	P	S	E	3	3	2	0	0	E
------	---	---	---	---	---	---	---	---	---

班级：_____ 姓名：_____ 学号：_____ 任课教师：_____ 分数：_____

题号	一	二						总分	阅卷教师
得分		1	2	3	4	5	6		

一、 选择题（下面每个选择题中有一个或多个正确答案，每题 2 分，共 40 分）

1. 聚合物的平衡熔点(T_m^0)与实际熔点(T_m)之间的关系描述是 C。

A. $T_m^0 < T_m$ B. $T_m^0 = T_m$ **C. $T_m^0 > T_m$** D. $T_m^0 = T_m - 20$

2. X 射线衍射可用于分析结晶性聚合物的 AB。

A. 结晶度 **B. 晶型** C. 熔点 D. 球晶尺寸

3. 红外光谱常用的制样方法有 ABD。

A. 粉末压片法 **B. 热压成膜法** C. 载玻片夹层法 **D. 溶液流延薄膜法**

4. 动态热机械分析(DMTA)可以进行的扫描模式有 ABD。

A. 温度 **B. 时间** C. 能级 **D. 频率**

5. 聚合物材料中添加无机粒子一般会导 **致 DMTA 测试中弹性模量** A。

A. 变大 B. 变小 C. 不变 D. 先变大，再变小

6. **利用 TGA 判断材料自身的热稳定性**，应该采用的气氛条件是 C。

A. 流动的 CO_2 B. 静止的 O_2 C. **流动的 N_2** D. 静止的 Air

7. **凝胶渗透色谱**可以得到数据有 B。

A. 熔点 **B. 相对分子质量分布** C. 绝对重均分子质量 D. 化学位移

8. **FTIR 实验压片法**需要的样品量大约是 B D。

A. 1~3g **B. 1~3mg** C. 10~30g **D. 0.001~0.003g**

9. 在**利用朗伯比尔定律做 FTIR 中的定量计算**时，使用的是哪个参数 D

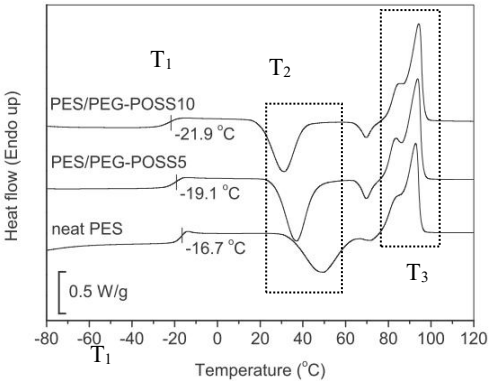
A. 波长 B. 透过率 C. 波数 **D. 吸光度**

10. 红外光谱测试制样中经常使用的载体是 C。
- A. 硝酸钠晶体 B. 氯化钠晶体 C. 溴化钾晶体 D. 硅酸盐晶体
11. 等温结晶的计算公式 C。
- A. Bragg 方程 B. Scherrer 方程 C. Avrami 方程 D. Hoffman-Weeks 方程
12. TGA 测试中, 样品的状态最好是 C。
- A. 粒径 2~3mm 颗粒 B. 长度 1cm 细管 C. 研磨过的粉末 D. 哑铃型样条
13. 聚合物材料中 添加增塑剂 会导致 DMTA 温度谱曲线中的 $\text{tg}\delta$ A。
- A. 向低温移动 B. 向高温, 低温同时移动 C. 向高温移动 D. 不动
14. 热失重实验中得到 DTG 曲线的峰值代表的是 C 的温度。
- A. 失重开始 B. 失重达到 50% C. 失重速度最快 D. 失重结束
15. 球晶生长过程可以 通过 C 观察并记录。
- A. 热台 NMR B. 热台 SEM C. 热台 POM D. 热台 XRD
16. 某些结晶聚合物会在 升温过程中出现冷结晶峰, 此峰的位置位于 BC。
- A. 靠近 T_m 附近 B. 靠近 T_g 附近 C. 远离 T_m D. 远离 T_g
17. GPC 测试中, 色谱柱的温度控制是 D。
- A. 5 °C/min 升温 B. 10 °C/min 降温 C. 循环升温/降温 D. 恒温
18. DSC 法测定熔体等温结晶过程的正确操作是 A。
- A. 将样品加热到 T_m 以上 20~30°C, 恒温数分钟后迅速降温至等温结晶温度, 记录谱图
- B. 将样品加热到 T_m 以下 20~30°C, 恒温数分钟后匀速升温至等温结晶温度, 记录谱图
- C. 将样品加热到 T_m 迅速降温至等温结晶温度, 记录谱图
- D. 将样品加热到 T_g 以上 20~30°C, 匀速升温至等温结晶温度, 记录谱图
19. 动态热机械分析(DMTA)的温度谱测试中, 样品的状态是 C。
- A. 粉末 B. 溶液 C. 1mm 厚度的样片 D. 圆锥体
20. DSC 实验中, 使用以下哪个降温速度得到的结晶温度值最低 D。
- A. 5 °C/min B. 2.5 °C/min C. 10 °C/min D. 15 °C/min

二、简答题（每题 10 分，共 60 分）

1. PES 是一种半结晶性聚酯，其结晶行为在分别加入 5 wt%和 10wt%的 PEG-POSS 以后,通过 DSC 进行研究。以 10℃/min 升温得到的 DSC 曲线如右图所示，相关数据点的数据列于表中，分别说明对应发生的物理过程。并说明 PEG-POSS 在 T1,T2 和 T3 时对 PES 发生的物理过程的影响。

	T ₁ /°C	T ₂ /°C	ΔH ₂ /(J/g)	T ₃ /°C
PES	-16.7	48.8	55.0	110.4
PES/5%PEG-POSS	-19.1	37.0	53.0	102.1
PES/10%PEG-POSS	-21.9	31.2	46.2	96.9

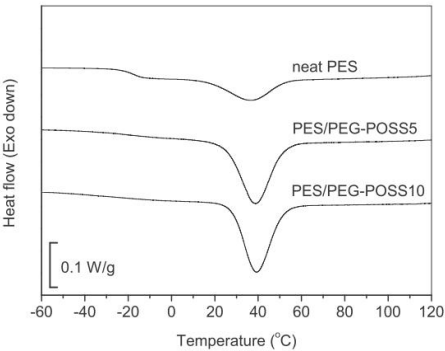


- 1) T1:玻璃化转变区。随着 PEG-POSS 添加量增加，PES 的玻璃化转变向低温移动。
- 2) T2:冷结晶区。随着 PEG-POSS 添加量增加，PES 的冷结晶温度向低温移动。冷结晶部分的焓值(ΔH₂)降低。
- 3) T3:熔融区。随着 PEG-POSS 添加量增加，PES 的熔融温度向低温移动。

T₃

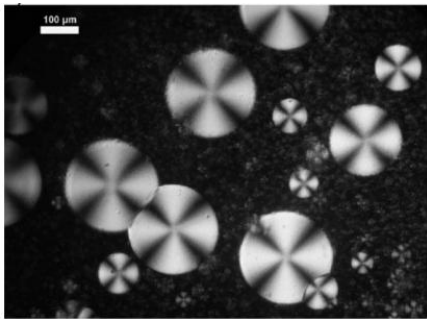
从熔体状态以 2.5℃/min 降温得到的 DSC 曲线。说明 PEG-POSS 对 PES 结晶行为的影响。

	T _c /°C	ΔH _c /(J/g)
PES	36.4	26.5
PES/5%PEG-POSS	38.7	54.2
PES/10%PEG-POSS	39.2	55.1

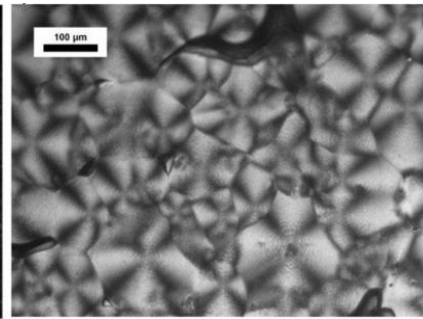


随着 PEG-POSS 添加量增加，结晶温度提高，说明 PEG-POSS 使 PES 更早发生。同时添加 PEG-POSS 以后，结晶焓值迅速提高，说明结晶度显著提高。

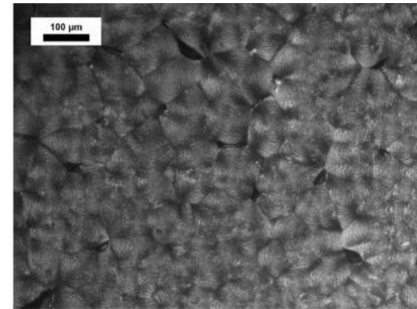
2. PHB 是一种生物降解结晶性聚合物,说明粘土含量对 PHB 结晶形貌的影响。



neat PHB



PHB/2.5% clay

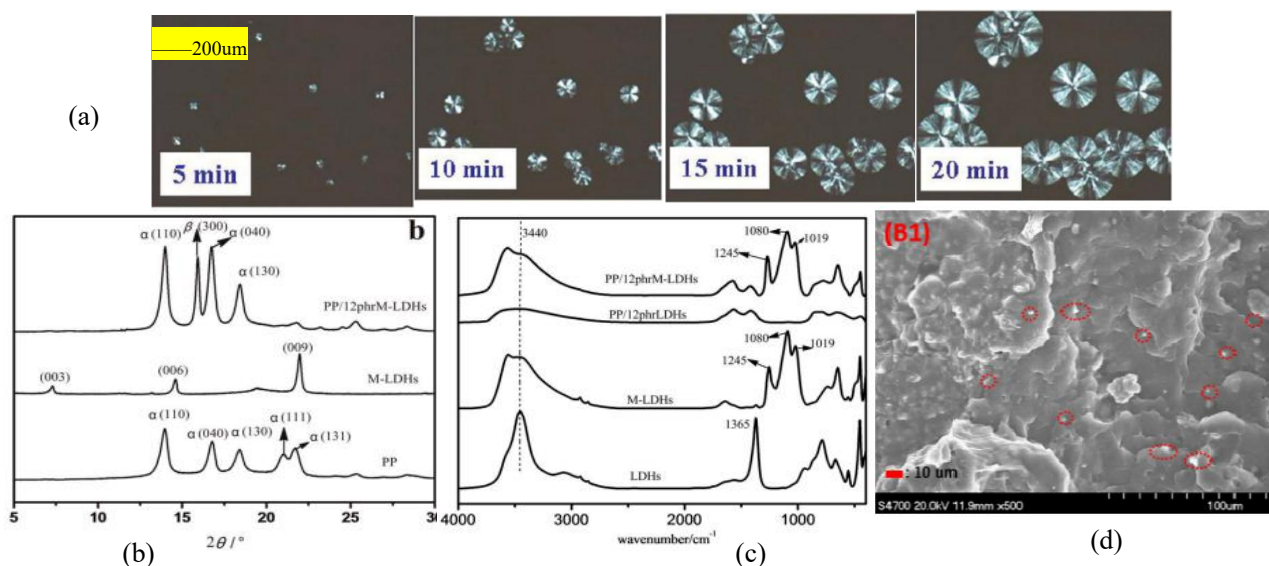


PHB/5% clay

纯的 PHB 是一种结晶性聚合物，可以观察到清晰的球晶形貌及马耳他黑十字。球晶尺寸可以达到 100~200 μm。

纳米尺度的粘土 clay 加入会作为 PHB 的结晶成核剂，使 PHB 形成更多的晶核中心，球晶生长过程中，边缘相遇，限制了球晶的继续长大，随着粘土 clay 添加量增加，球晶数量增加，同时球晶的尺寸减小。

3. 某同学的毕业设计课题为结晶型聚丙烯 (PP) 与纳米粒子水滑石 (LDH) 复合材料的制备。分别说明以下 4 个结果是通过什么表征手段得到？



如果再想具体研究内容包括：

- (1) LDH 对 PP 的熔融行为及等温及非等温结晶动力学
- (2) LDH 对 PP 的热稳定性的影响
- (3) LDH 对 PP 的动态力学性能的影响

针对上述各项研究内容该同学应分别**首选**哪些主要仪器？

答：(a) 偏光-热台显微镜 POM；(b) X 射线衍射 (XRD)；(c) 红外光谱 (FTIR)；(d) 扫描电镜 (SEM)

(1) 等温及非等温结晶动力学：差示扫描量热 (DSC)

(2) 热稳定性：热失重 (TGA)

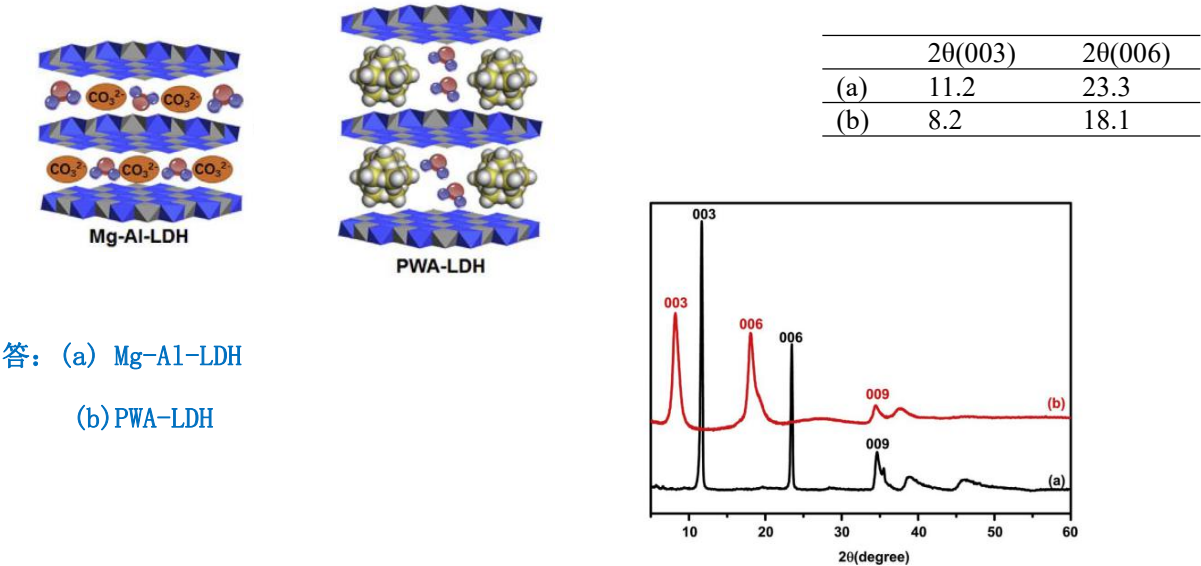
(3) 动态力学性能：动态力学性能 (DMTA)

4. 水滑石(LDH)是一种纳米片层物；片层间的 CO_3^{2-} 离子可以通过插层法取代为其他的功能性粒子。下图为由镁铝水滑石(Mg-Al-LDH)为原料, 通过将磷钨酸分子(PWA)取代 CO_3^{2-} 离子，得到产物磷钨酸插层水滑石(PWA-LDH)。

1)请说明 XRD 谱图中(a)和(b)分别对应哪个物质？

2)请说明 (a)和(b)物质的(003)和(006)晶面分别对应以下哪个晶面间距的数值。说明判定依据。

0.38nm 0.49nm 0.77nm 1.08nm



答：(a) Mg-Al-LDH
(b) PWA-LDH

(a) Mg-Al-LDH 的(003)晶面的晶面间距是 0.77nm，经过 PWA 插层改性以后，扩大到(b) PWA-LDH 中(003)晶面，其晶面间距是 1.08nm。

(a) Mg-Al-LDH 的(006)晶面的晶面间距是 0.38nm，经过 PWA 插层改性以后，扩大到(b) PWA-LDH 中(006)晶面，其晶面间距是 0.49nm。

判定依据：Bragg 衍射方程 $2d \sin \theta = \lambda$

其中 d 为晶面间距 (nm)，θ 为衍射角度，为入射的 X 射线的波长 (nm)

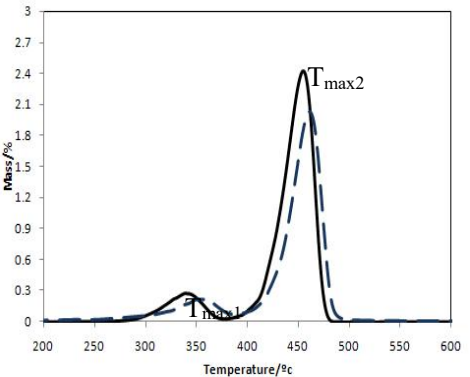
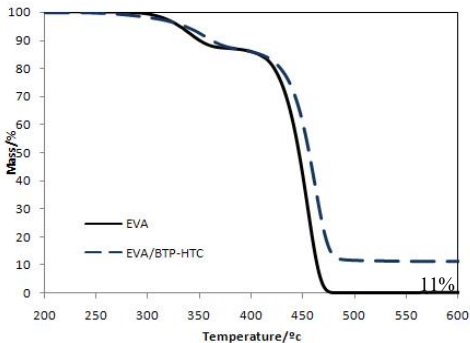
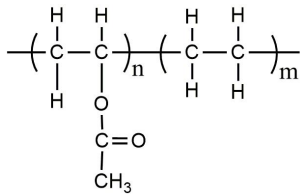
衍射角度越低，对应的晶面间距越大。

5. 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)中添加稳定剂 **BTP-HTC** 制备的 EVA 复合材料的 TGA 及 DTG 曲线如图所示。

(1)根据 EVA 的 TGA 曲线，结合分子式说明 EVA 的降解机理；

(2)根据曲线说明稳定剂 **BTP-HTC** 对 EVA 热稳定的贡献；

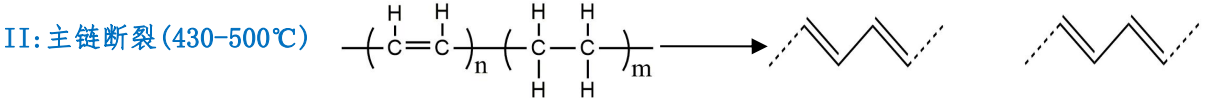
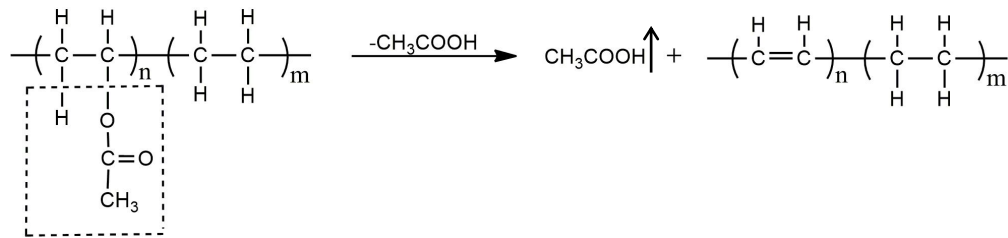
注：EVA 分子式



	T _{max1} /°C	T _{max2} /°C	Residue at 600 °C/%
EVA	340.0	454.5	0
EVA/BTP-HTC	352.5	462.9	11.0%

(1) EVA 分为两段降解

I:VA 段脱除醋酸，形成双键(310-400℃)；



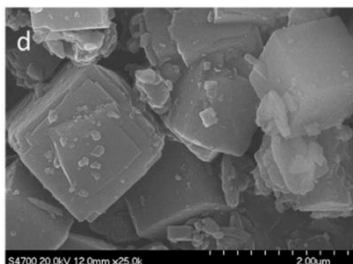
(2) 添加稳定剂 **BTP-HTC** 的 EVA 复合材料，两个热失重平台都向高温移动，说明稳定剂 **BTP-HTC** 改善了 EVA 的热稳定性。

(3) 纯 EVA 最终没有残留物；添加稳定剂 **BTP-HTC** 的 EVA 复合材料在 600℃ 产生了 11%的残留。

6. 从下面 13 个词分别归属到如下四张图中(可以重复选, 每张图可以选择多个号码)

(1)光学显微镜 (2)电子显微镜 (3)原子力显微镜 (4)扫描隧道显微镜 (5) 相差显微镜
(6)偏光显微镜 (7) 扫描电镜 (8) 透射电镜 (9)SEM (10)TEM (11)POM (12)AFM
(13) STM

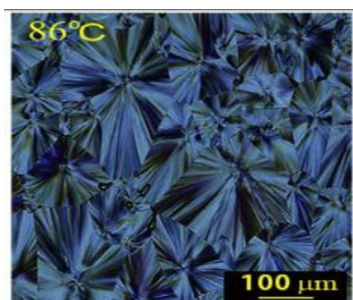
分别描述四张图所使用的观察手段。在聚合物研究中有哪些具体应用以及在聚合物形态研究中的区别。



(2) 电子显微镜 (7) 扫描电镜 (9) SEM

SEM:研究聚合物的表面或断面, 可以看到纳米尺度的信息。

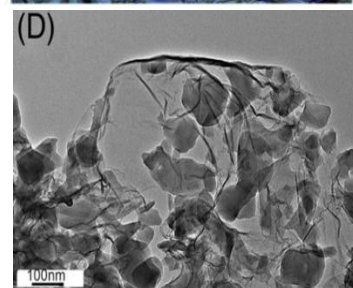
应用: 聚合物共混物的相行为和形态研究、纳米粒子在聚合物基体中的分散、聚合物的力学断裂机理、聚合物的降解机理等。



(1) 光学显微镜 (2) 偏光显微镜 (11) POM

POM:在微米尺度观察聚合物球晶的形貌及生长

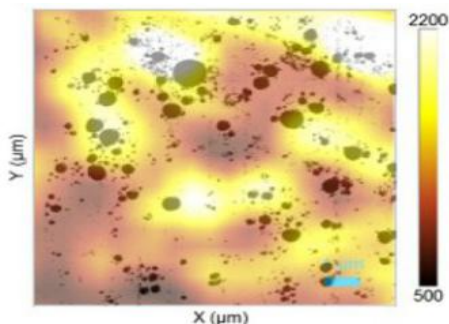
应用: 聚合物球晶的形貌及生长



(2) 电子显微镜 (8) 透射电镜 (10) TEM

TEM:研究聚合物的内部结构, 可以看到纳米尺度的信息。

应用: 纳米粒子结构分析等。纳米粒子在聚合物基体中的分散



(3) 原子力显微镜 (12) AFM

应用: 聚合物材料表面形貌的纳米探针扫描, 可以得到材料表面在高度维度上的信息。