

《高分子材料》期中考试

(1) 根据 HDPE、LDPE、LLDPE、UHMWPE 分子结构以及导致的性能差别。

答：LDPE 主链上存在大量长支链和短支链；HDPE 主链含少量短支链；LLDPE 主链上存在大量短支链（与 LDPE 相当）。由于支链的存在及支化程度的不同，导致性能上的差异。支链的存在影响分子链的反复折叠和紧密堆砌，导致密度降低，结晶度减小，熔点，强度，拉伸模量降低。

(2) PP 主要性能缺陷是什么？常用的改性方法有哪些？

答：①制品耐寒性差，低温冲击强度低；②制品在使用中易受光、热和氧的作用而老化；③着色性不好；④易燃烧；⑤韧性不好，静电度高，染色性、印刷性和黏合性差。

1、共聚改性（例如与乙烯共聚可以得到无规共聚物和嵌段共聚物；可以增韧、提高耐寒性）

2、共混改性（例如 PP 与 HDPE 共混，PP 与 EPR 和 TPE 共混，可以增韧、提高耐寒性；与聚酰胺共混，可以增韧、提高耐热、耐磨和强度）

3、填充改性（例如粉末状矿物填料填充 PP，可以提高耐热性、刚度、硬度；降低收缩和热膨胀）

4、增强改性（例如用玻璃纤维增强 PP，可以大幅度提高耐热性、刚度、硬度；降低收缩和热膨胀）

(3) 简要分析一下为什么高分子量的PVC(小牌号)适合用作软质PVC；而低分子量（大牌号）的PVC适合用作硬质PVC？提示：可从加工和力学性能的角度加以分析。

答：在合成 PVC 时，主要是通过控制聚合反应的温度来控制 PVC 的分子

量。在较低聚合反应温度下生产的 PVC，分子量高，结晶度高，颗粒为疏松型。在较高聚合反应温度下生产的 PVC，分子量低，结晶度低，颗粒为紧密型。从性能来讲，软质 PVC 中由于添加了大量的增塑剂（含量超过 40%）已使其玻璃化转变温度低于室温，是一种弹性材料。采用高分子量的 PVC 来制备，由其结晶度较高，可以提供较多的物理交联点，有利于获得较好的力学性能。从加工角度来讲，高分子量 PVC 多为疏松型颗粒，利于大量吸收增塑剂，适合用来制备软质 PVC 制品。而低分子量的 PVC 多为紧密型颗粒，吸收增塑剂能力低，适合用来制造添加增塑剂量很少的 PVC 硬制品。

（4）比较 PE、PP、PVC 和 PS 四种通用树脂的分子结构特征及聚集态特征的异同。根据它们微观结构特征的异同分析比较、它们性能特点上的异同。

（性能特点包括：拉伸强度、抗冲击性能、耐热性（抗热变形能力）、热稳定性、透明性、绝缘性、耐溶剂和化学药品性和阻燃性。）

答：PE 结构单元对称，结构规整，分子链柔顺且有一定支化。在使用温度下，PE 聚集态由大量结晶相和少量无定形结构组成。聚丙烯结构简单，与聚乙烯相比，主链上多了重复侧甲基，因此有三种不同的立体构型（等规，间规，无规 PP）。等规 PP 常温下是大量结晶和少量无定形结构共存。间规 PP，无规 PP 结晶度下降，力学性能也变差。PVC 结构和 PP 类似，甲基变成了氯原子，稳定性变差，受热或辐射易分解放出 HCl。PVC 主链以头尾结构为主，常温下是含少量结晶结构的无定形聚合物。PS 主链含大量刚性的苯环，有较大的空间位阻，分子链柔性较差，是一种线性无规高分子，是完全无定形的聚合物。（1）拉伸强度：硬质 $PVC \approx PS > PP$

>PE(硬质 PVC 的拉伸强度与 PS 相近)(2)抗冲击性能: PE 和软质 PVC 抗冲击性能都较好, 聚丙烯和聚苯乙烯冲击强度较低(3)耐热性(抗热变形能力): PP 耐热性最好, PE, PVC, PS 耐热性较差(4)热稳定性: PVC 受热易分解, 热稳定性差, 其他稳定性较好(5)透明性: PVC, PS 透明性较好, PE 通常为半透明或不透明, PP 为白色蜡状固体(6)绝缘性: 四种塑料绝缘性都较好, PP 高频绝缘性好, PVC 中低频绝缘性好(7)耐溶剂和化学药品性: PE, PP 耐溶剂和化学药品性能优异; PVC 与 PS 耐酸碱性相近, 都不耐氧化性酸。PVC 不耐极性溶剂, PS 不耐非极性溶剂。(8)阻燃性: PVC 由于含卤素原子具有较好的阻燃性, 其他三种塑料都易燃。

(5) 请从分子结构角度分析 PTFE 为什么具有耐高低温、耐腐蚀和不黏附的特点? 为什么各项力学性能很低?

答: PTFE 的 C-F 键的键能高 (487kJ/mol, C—C 键的键能为 387kJ/mol), F 原子的半径是 0.064nm, 而 C—C 键的键长是 0.136nm, 通过螺旋形构象形成的 F 原子“筒状外壳”严密的屏蔽了分子骨架碳原子。F 原子的范德华半径 0.135nm, 在 PTFE 中两个 F 原子的距离是 0.27nm, 因此 PTFE 螺旋形构象链的刚性很强, 难弯曲。PTFE 的分子量高, 且几乎无支链, 具有极高的化学稳定性, 可以耐高低温、耐腐蚀和不粘附。PTFE 是非极性聚合物, 分子间或与其他分子间的物理吸引作用力很小, PTFE 螺旋形构象链的刚性很强, 难弯曲, 大分子间的缠结难发生, 导致力学性能不高。

(6) 芳香族聚酰胺具有高强度、高模量及耐高温的原因, 透明聚酰胺的原理是什么?

芳香族聚酰胺分子中苯环与酰胺键交替排列，苯环自身具有刚性，与酰胺基团又存在共轭作用，并且酰胺基团上的氢能够与另一个分子酰胺基团羰基上的氧结合形成氢键。氢键的形成使得聚酰胺的结构易发生结晶化，而且分子间的氢键作用力较大，所以聚酰胺具有高强度、高模量及耐高温的优异性能。

通常的聚酰胺是结晶型聚合物，而透明聚酰胺几乎无结晶或结晶速度非常慢。通常采用向分子链中引入侧基的办法来破坏分子链的规整性，抑制晶体的形成，从而获得透明聚酰胺。

(7) 分析比较 PC、PA、POM、ABS 具有高抗冲击性能的微观结构原因。

PC 的原纤维增强骨架间存在着大量的微孔隙，原纤维结构易滑移—吸收冲击能量，微孔隙本身的变形也吸收冲击能量。PA 中有氢键作用，且-CH₂-的存在使分子链较柔顺。ABS 中丁二烯使分子链柔顺，增强了聚合物的韧性。

(8) 五大通用工程塑料是什么？写出分子结构式。何谓特种工程塑料？请列举出 3 个品种的特种工程塑料。

五大通用工程塑料：聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、改性聚苯醚和热塑性聚酯；特种工程塑料：指耐热达 150℃ 以上的工程塑料，主要品种有聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚砜类（芳香族聚酰胺、聚芳酯、聚苯酯、聚芳醚酮、液晶聚合物和氟树脂等）。



