

## 高分子物理模拟试卷要点

### 高分子物理模拟试卷（一）

#### 一、名词解释（5×3）

$\theta$  溶剂 等效自由连接链 取向 银纹 特性粘度

#### 二、选择题：（10× 2）

1. 欲使某自由连接链（单烯类）均方末端距增加 10 倍，其聚合度必须增加 A 倍。

- A . 10
- B . 20
- C . 100
- D . 50

2. 某一结构对称的结晶聚合物，其  $T_m = 210^\circ\text{C}$ ，其结晶速度最快的温度在 B。

- A .  $170^\circ\text{C}$
- B .  $115^\circ\text{C}$
- C .  $-25^\circ\text{C}$
- D .  $210^\circ\text{C}$

3. 测量重均分子量可以选择以下哪种方法： D

- A . 粘度法
- B . 端基滴定法
- C . 渗透压法
- D . 光散射法

4. 当一个聚合物稀溶液从  $\theta$  温度上升  $10^\circ\text{C}$  时，其第二维利系数 A 2： C

- A . 小于  $1/2$
- B . 大于  $1/2$
- C . 大于零
- D . 小于零

5. 下列那种方法可以降低熔点： B。

- A. 主链上引入芳环；

B. 降低结晶度;

C. 提高分子量;

D. 加入增塑剂。

6. 下列方法可以提高聚合物的拉伸强度的是 B。 A. 提高支化度;  
B. 提高结晶度; C. 加入增塑剂; D. 橡胶共混; . 7 大多数聚合物流体属于 D。(9, 2、)

A . 膨胀性流体 ( $\ln \sigma = \ln K r n \sigma = \Rightarrow$ )

B . 膨胀性流体 ( $\ln$

$\ln \sigma = \langle$ ) C . 假塑性流体 ( $\ln \sigma = \Rightarrow$ ) D . 假塑性流体 ( $\ln$

$\ln \sigma = \langle$ ) 8、用 B 模型可以用来描述线性聚合物的应力松

弛现象。(2.2)

A 、粘壶与弹簧串连的 kelvin 模型

B 、粘壶与弹簧串连的 maxwell 模型

C 、粘壶与弹簧并连的 kelvin 模型

D 、粘壶与弹簧并连的 maxwell 模型

9. 根据时温等效原理, 将曲线从高温移至低温, 则曲线应在时间轴上 B

移。

A 、左

B 、右

C 、上

D 、下

10. 多分散高聚物下列平均分子量中最小的是 A

A 、  $n M$

B 、  $w M$

C 、  $z M$

D 、  $M \eta$

四. 填空题: (25 × 1)

1. 聚合物在溶液中通常呈 无规线团 构象, 在晶体中呈 锯齿形 或 螺旋形 构象。

2. 高聚物的静态粘弹性行为表现有蠕变、应力松弛。
3. 高聚物在极高压力下可以得到的晶体类型是伸直链晶体，在偏光显微镜下可以观察到“黑十字”现象的晶体类型是球晶。
4. 高聚物链段开始运动的温度对应的是该高聚物的玻璃化转变温度。
5. 橡胶弹性是熵弹性，弹性模量随温度的升高而增加，在拉伸时放热。
6. 相对于脆性断裂，韧性断裂的断裂面较为粗糙，断裂伸长率较长，而且断裂之前存在屈服。
7. 写出三种测定聚合物结晶度的测定方法：X 射线衍射、量热法（DSC 、DTA ）和密度法。
1. 8、写出判定聚合物溶解能力的原则中的 2 个原则：极性相近、内聚能密度或者溶解度参数相近原则，溶剂化原则哈金斯参数小于 1/2
9. 凝胶色谱法（GPC）分离不同分子量的样品时，最先流出的是分子量大的部分，是依据体积排除机理进行分离的。
10. 液晶分子中必须含有长棒状的结构才能够称为液晶，其长径比至少为 4 才有可能称为液晶，或者为盘状状，其轴至多为 1/4。

### 三. 排序题：（3 × 3）

1. 比较下列聚合物的柔顺性：

聚乙烯聚二甲基硅氧烷聚甲基丙烯酸甲酯聚碳酸酯

2. 比较结晶难易程度：

PE、PP、PVC、PS

3. 比较下列聚合物的玻璃化温度：

聚乙烯聚二甲基硅氧烷聚对苯二甲酸乙二醇酯聚碳酸酯

### 五. 简答题（5 + 5 + 5 + 6）

1. 构型和构象有何区别？全同立构聚丙烯能否通过化学键（C-C 单键）内旋转把

“全同”变为“间同”，为什么？

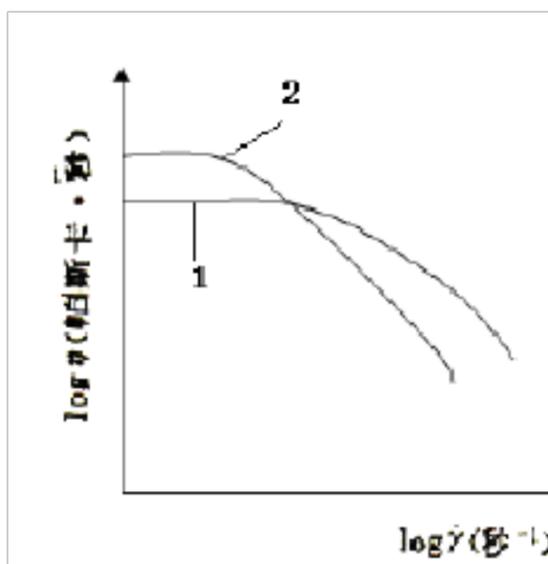
2. 解释为什么尼龙 6 在室温下可溶解在某些溶剂中，而线性的聚乙烯在室温下却不能？

3. 在用凝胶渗透色谱技术（GPC）测定高聚物分子量分布时，为什么能用一条普适

校正曲线将各种不同的高聚物的 GPC 图转换为分子量分布曲线？

4. 下图是平均分子量相同但是分子量分布不同的同种聚合物的粘度与剪切速率的

关系示意图，请指出哪条曲线代表分子量分布宽的聚合物，并解释原因。



六. 画出非晶态聚合物在适宜的拉伸速率下，在玻璃化转变温度以下 30 度时的应力—

应变曲线，并指出从该曲线所能获得的信息。（10）高分子物理模拟试卷（一）参考答

案

一、名词解释（每题 3 分，共 15 分）

$\theta$ 溶剂：在某一温度下聚合物溶于某一溶剂中，其分子链段间的相互吸引力与溶剂化以及排斥体积效应所表现出的相斥力相等，无远程相互作用，高分子处于无扰状态，排斥体积为 0，该溶液的行为符合理想溶液行为，此时溶剂的过量化学位为 0，此时的溶液称为  $\theta$  溶液。

等效自由连接链：将含有  $n$  个键长为  $l$ 、键角  $\theta$  固定、旋转不自由的键组成的链视为一个含有  $Z$  个长度为  $b$  的链段组成的可以自由旋转的链，称为等效自由连接链。

取向：在某种外力的作用下，分子链或者其他结构单元沿着外力作用方向择优排列的结构。

银纹：聚合物在张应力的作用下，在材料某些薄弱的地方出现应力集中而产生的局部的塑性形变和取向，以至于在材料的表面或者内部垂直于应力方向出现微细凹槽的现象。

特性粘度：高分子在  $c \rightarrow 0$  时，单位浓度的增加对溶液的增比浓度或相对粘度对数的贡献。其数值不随溶液浓度的大小而变化，但随浓度的表示方法而异。

## 二、选择（每题 2 分，共 20 分）

1. A

2. B

3. D

4. C

5. B

6. B

7. D

8. B

9. B 10. A

## 三、填空（每空 1 分，共 25 分）

2. 无规线团锯齿形螺旋形

3. 蠕变应力松弛

4. 伸直链晶体球晶

5. 玻璃化转变

6. 熵增加放

7. 粗糙长屈服

8. X 射线衍射量热法（DSC、DTA）密度法

9. 极性相近内聚能密度或者溶解度参数相近原则溶剂化原则哈金

斯参数小

于  $1/2$

10. 大体积排除机理

11. 长棒状 4 盘状  $1/4$

四、排序题(每题 3 分, 共 9 分)

1. 聚二甲基硅氧烷 > 聚乙烯 > 聚甲基丙烯酸甲酯 > 聚碳酸酯

2. PE > PP > PVC > PS

3. 聚碳酸酯 > 聚对苯二甲酸乙二醇酯 > 聚乙烯 > 聚二甲基硅氧烷

五、简答题 (5 + 5 + 5 + 6, 共 21 分)

1. 首先写两者区别, 强调构象是由于单键内旋转而引起, 而构型是由于化学键所固定的原子在空间的排列。改变构象通过单键的内旋转即可达到, 而改变构型需通过化学键的断裂与重组。(2 分)

不能。首先指出从全同到间同的变化是构型的变化, 必须通过化学键的断裂与重组才能

改变构型。而单键内旋转只能改变构象, 不能改变构型。(3 分)

2. 首先说明尼龙和聚乙烯都是结晶性的聚合物, 其溶解首先要使晶区熔融才能溶解。(1 分) 而尼龙是极性的聚合物, 如果置于极性溶剂之中, 和极性的溶剂作用会放出热量从而使晶区熔融, 继而溶解。

(2 分) 聚乙烯是非极性的聚合物, 要使其晶区熔融只能升温至其熔点附近, 然后溶于适当的溶剂中才能溶解。所以聚乙烯在常温下不能溶解在溶剂之中。(2 分)

3. 根据溶解度参数相近的原则, 只有当两者溶解度参数之值相差小于 1.7 时, 才有可能溶解。而戊烷和乙酸乙酯与苯乙烯-丁二烯共聚物的溶解度参数的差值都大于 1.7, 所以不溶于戊烷和乙酸乙酯。

(2.5 分) 但是当戊烷和乙酸乙酯的比为 1:1 混合时, 这个混合溶剂的溶解度参数为 16.55, 与苯乙烯-丁二烯共聚物的溶解度参数非常接近, 符合溶解度参数相近原则, 故可以溶解。(2.5 分)

4. 曲线 2 代表分布宽的聚合物。(2 分)

当切变速率小时, 分布宽的聚合物含有较多特长的分子, 形成的缠结的结构也较多, 故粘度高。(2 分)

当切变速率增大后，分布宽的试样中，由于缠结结构较多，容易被高的切变速率所破坏，出现“切力变稀”的剪切速率较小，而且越长的分子随切变速率的增加而对粘度下降的贡献越大。（2分）

六、（10分）

从该图可以获得的信息有：

聚合物的屈服强度（Y点强度）

聚合物的杨氏模量（OA段斜率）

聚合物的断裂强度（B点强度）

聚合物的断裂伸长率（B点伸长率）

聚合物的断裂韧性（曲线下面积）

画图：正确画出曲线得2分，并标明A、Y、B三点得3分，

每写出一个信息得1分，共5分

高分子物理模拟试卷（二）

一、名词解释（2分/名词）

键接异构 双轴取向 脆性断裂 Boltzmann 原理 熔限 力学状态 时温等效原理 银纹质（体） 柔顺性 零切黏度 二、填空（3分/题） 1.自由结合链的均方末端距

2

$f_j h =$ ，自由旋转链的均方末端距 2

$f_r h =$

等效自由结合链均方末端距

2

$h$

等效=。

2. 一般情况下，高聚物的结晶温度区域为，在此区间较高温度下结晶可

使高聚物的  $T_m$ ，熔限，结晶尺寸。 3. 膜渗透压法测定的是分子量；凝胶色谱法（GPC）测定可得

到，，，，，从色谱柱中最先分离出来的是。

4. PE、等规 PP 的溶解过程为，硫化橡胶遇溶剂后。
5. 良溶剂状态时， $1E$   
 $\mu$  ? ,  $12 \times$   
 $, 2A$  。 6. 动态粘弹性一般用，，等参数来表征；从分子结构来讲，  
 顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁晴橡胶、丁基橡胶四种橡胶中内耗最大的是。 7. 大多数聚合物熔体属 流体，，其  $n$  值为，表明它们具有 特性。
8. 橡胶弹性热力学方程为，交联橡胶的状态方程为，当温度升高时橡胶弹性模量会。
9. 共混高聚物是指，其聚集态特征为。
10. 玻璃态高聚物发生冷拉（强迫高弹形变）的温度区间是，结晶聚合物的冷拉温度区间是，
11. 顺丁橡胶分子链的结构单元化学组成属，键接结构属，构型属。
12. 高密度 PE 与低密度 PE 相比，其支化度，结晶度，熔点拉伸强度，冲击强度。

### 三、问答题（共 49 分）

- 1、试说明结晶高聚物的微观结构具有哪些特征？高结晶度材料的分子链应具备什么结构特点？（10 分）
- 2、请分别画出低度 PE，轻度交联橡胶的下列曲线，并说明理由。（10 分）
- (1) 温度形变曲线
  - (2) 蠕变及回复曲线
  - (3) 应力-应变曲线（并标明拉伸强度）
- 3、写出下列高聚物的结构式，比较  $T_g$  的高低，并说明理由。（9 分）

- (1) 顺丁橡胶、聚乙烯、聚氯乙烯、氯丁橡胶、聚苯乙烯
- (2) 聚异丁烯、聚二甲基硅氧烷、聚偏二氟乙烯、聚偏二氯乙烯
- (3) 聚苯撑、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯

4、画出模拟高聚物应力松弛过程的力学模型，给出应力松弛方程，并说明该模型适合

于描述何种高聚物的应力松弛过程，为什么？（10 分）

5、试分析讨论分子结构、结晶、交联、取向对高聚物拉伸强度的影响。（10 分）

高分子物理模拟试卷（二）参考答案

一、名词解释（每题 1.5 分，共 15 分）

键接异构——大分子链结构单元的键接顺序不同所引起的异构体。

双轴取向——取向单元沿两个相互垂直方向的取向，其面积增大，厚度减小。

脆性断裂——屈服前的断裂，拉伸中试片均匀形变，断面较平整。

Boltzmann 原理——聚合物的力学松弛行为是其整个受力历史上诸松弛过程的线性加和的结果。

熔限——高聚物熔融开始至终了的温度区间。

力学状态——高聚物的力学性质随温度变化的特征状态；

时温等效原理——升高温度和延长时间对分子运动及高聚物的粘弹行为是等效的，可用一个转换因子  $a$

$T$

将某一温度下测定的力学数据变成另一温度下的力学数据。

银纹质（体）——联系起两银文面的束状或高度取向的聚合物。

柔顺性——高分子链能够不断改变其构象的性质或高分子能够卷曲成无规线团的能力。零切黏度——剪切速率趋向于零时的熔体黏度，即流动曲线的初始斜率。

二、填空（每题 3 分，共 36 分）

1. 自由结合链的均方末端距

2

$f_j$

$h = nl^2$ ，自由旋转链的均方末端距  $2fr$

$h = nl^2(1 + \cos$

$\theta) / (1 - \cos \theta)$ ，等效自由结合链均方末端距

2

$h_{\text{等效}} = n e l e^2$

2. 一般情况下，高聚物的结晶温度区域为  $T_g - T_m$ ，在此区间较高温度下结晶可使高聚

物的  $T_m$  较高，熔限较窄，结晶尺寸较大。

3. 膜渗透压法测定的是数均  $M_n$  分子量；凝胶色谱法 (GPC) 测定可得到  $M_n$ ， $M_w$ ，

$M_z$ ， $M$

$\eta$ ， $d = M_w / M_n = M_z / M_w$ ，从色谱柱中最先分离出来的是分子量较大的级份。

4. PE、等规 PP 的溶解过程为先熔融，后溶胀，再溶解，硫化橡胶遇溶剂后只溶

胀，不溶解。5. 良溶剂状态时，

1

E

$\mu < 0$ ， $12x < 1/2$ ， $2A > 0$ 。6. 动态粘弹性一般用 储能模量 ( $E'$ )，损耗模量 ( $E''$ )，损耗因子 ( $\tan \delta$ ) 等参数

来表征；从分子结构来讲，顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁晴橡胶、丁基橡胶四种橡胶中内耗最大的是丁基橡胶 (IIR)。

7. 大多数聚合物熔体属 假塑性 流体，其  $n$  值为  $< 1$ ，表明它们具有 剪切变稀

特性。8. 橡胶弹性热力学方程为  $TV$

$TV$

$u S f T l l$

$= - ?$

，交联橡胶的状态方程为

( ) ( ) 2

2

/C

$N kT RT M \sigma \lambda \lambda \rho - \lambda = \lambda = -$  , 当温度升高时橡胶弹性模量会增大。

9. 共混高聚物是指 两种或以上的高聚物通过物理或化学方法制备的高分子-高分子

混合物, 其聚集态特征为 亚微观非均相, 宏观均相。

10. 玻璃态高聚物发生冷拉 (强迫高弹形变) 的温度区间是  $T_b \sim T_g$  , 结晶聚合物的冷拉

温度区间是  $T_b (T_g) \sim T_m$ 。

11. 顺丁橡胶分子链的结构单元化学组成属 碳链高聚物, 键接结构属 1-4 键接, 构

型属 顺式构型。

12. 高密度 PE 与低密度 PE 相比, 其支化度 低, 结晶度 高, 熔点 高 拉伸强度高,

冲击强度 低。

三、问答题 (49 分)

1、试说明结晶高聚物的微观结构具有哪些特征? 高结晶度材料的分子链应具备什么结构特点? (10 分)

答: 1 : (5 分) 1) 一条大分子穿过数个晶胞;

2) 晶体中分子链取稳定构象, 并构象固定; 3) 晶胞的各向异性; 4) 具有同质多晶现象; 5) 结晶的不完善性。

2: 链的对称性: 高分子链的结构对称性越高, 越容易结晶; (2 分) 链的规整性: 规整性越高, 越易结晶, 键接顺序应规整, 构型应是全同或间同立构;

对于二烯类聚合物, 反式的结晶能力大于顺式; (2 分)

链的柔顺性应适中: 一定的柔顺性是结晶时链段向结晶表面扩散和排列所必需的。 高度结晶材料应同时具备以上三个要求, 缺一不可。

(1 分)

2、请分别画出低密度 PE，轻度交联橡胶的下列曲线，并说明理由。（10 分）

（1）温度形变曲线（3 分）（2）蠕变及回复曲线（3 分）（3）应力-应变曲线（并标明拉伸强度）（4 分）答：（1）

图中：1 为轻度交联橡胶的温度形变曲线；

2 为低 M 低密度 PE 的温度形变曲线；

3 为高 M 低密度 PE 的温度形变曲线；

a：低密度 PE 的 T

g； b：轻度交联橡胶的 T

g

；

c：低密度 PE 的 T

m； d：高分子量低密度 PE 的 T

f

。

原因：因为是轻度交联，仍有明显的玻璃化转变，由于交联作用，没有熔融和粘流。

低密度 PE 由于结晶含量较少，有明显的玻璃化转变和熔融转变，

对于低分子量

的 PE，其  $T_f$

低于  $T_m$

$T_m$

，所以熔融后直接进入粘流态；对于高分子量 PE，其  $T_f$

$T_f$

高于

$T_m$

$T_m$

，有明显的粘流转变。

(2) 图中：  $\epsilon$

1：普弹形变；  $\epsilon$

2

：高弹形变；  $\epsilon$

3

：塑性形变。

轻度交联橡胶低密度 PE

原因：轻度交联橡胶因交联键的限制，无明显的塑性形变，但有

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/018021076060006136>