

## 高物名词解释、简答题和画图试题集锦

### 名词解释：

$\theta$  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。

链段——高分子链上，由数个连接组成的可独立运动的单元

溶胀——聚合物受到溶剂分子作用时，溶剂分子渗入聚合物分子之间，将大分子撑开的过程

蠕变——在一定温度条件下，聚合物材料受到不变应力作用时，应变随时间变化而增大的现象

介电损耗——聚合物材料在受到外电场作用时，内部分子的极化跟不上外场频率的变化而造成滞后。部分电能因分子的内摩擦而消耗掉

构象——由于内旋转而产生的高分子链在空间的排列

链接异构——大分子链结构单元的链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。

$\theta$  温度——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，溶液为  $\theta$  溶液，此时的温度称为  $\theta$  温度。

链段——把由若干个键组成的一段链作为一个独立运动的单元，称为链段。

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。

内聚能密度——定义克服分子间作用力，1mol 的凝聚体汽化时所需的能量为内聚能密度，表征分子间作用力的强弱。

应力松弛——在恒定温度和形变标尺不变的情况下，聚合物内部的应力随时间的增加而逐渐衰减的现象。

等效自由结合链——由若干个化学键组成的一段链可作为一个能独立运动的单元，称为链段，令链段与链段自由结合，并且无规取向，称为等效自由结合链。

取向度——是材料取向程度的衡量指标，一般可用取向函数  $F$  来表示  $F = \frac{1}{2}(\overline{2\cos^2\theta} - 1)$  式中  $\theta$  为分子链主轴与取向方向间的夹角。

溶解度参数——通常将内聚能密度的平方根定义为溶解度参数  $\delta$  ( $\delta = (\frac{\Delta E}{V})^{0.5}$ )，溶质和溶剂的溶解度参数愈接近，两者愈能相互溶解。

溶剂化作用——又称广义酸碱作用，是指溶质和溶剂分子间的作用力大于溶质分子间的作用力，而使溶质分子彼此分离而溶解于溶剂中。

次级松弛——在  $T_g$ （非晶和低结晶聚合物）或  $T_m$ （高结晶聚合物）以下，小尺寸运动单元从运动到冻结或从冻结到运动的变化过程称为次

级松弛。

非牛顿性指数——幂律公式  $\sigma_s = K \dot{\gamma}^n$  中的  $n$  是表征流体偏离牛顿流动的程度的指数，称为非牛顿指数。

粘弹性——外力作用下，高聚物材料的形变行为兼有液体粘性和固体弹性的双重特性，其力学性质随时间变化而呈现出不同的力学松弛现象的特性称为粘弹性。

Boltzmann 叠加原理——高聚物的力学松弛行为表现为历史上各松弛过程的线性加和。

银纹——又称裂纹，是高聚物受应力、环境影响而在表面出现的银白色条纹。

表观粘度——与牛顿粘度定义相类比，将非牛顿流体的粘度定义为剪切应力与剪切速率之比，其值称为表观粘度，即  $\eta_a = \sigma_s(\dot{\gamma}) / \dot{\gamma}$ 。

### 简答题：

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？

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. 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？

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. 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？

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. 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。

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)

5. 分子量对高聚物的  $T_g$ 、 $T_m$ 、 $T_f$  和  $\eta_0$  的影响。

答: 分子量越大,  $T_g$  越高, 当分子量超过一定值后, 其对  $T_g$  无影响

分子量越大,  $T_m$  越高

分子量越大,  $T_f$  越高

分子量越大, 粘度越大

6. 现有四个无标签的样品, 它们分别是天然橡胶, 聚苯乙烯, 尼龙-6 和硫化天然橡胶, 试用一种物理方法予以鉴别, 并简要说明之。

答: 作出其应力应变曲线

模量最高的是 PS, 其次是尼龙-6。断裂拉伸长的是硫化的天然橡胶, 另一个是天然橡胶

7. 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)

8. 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)

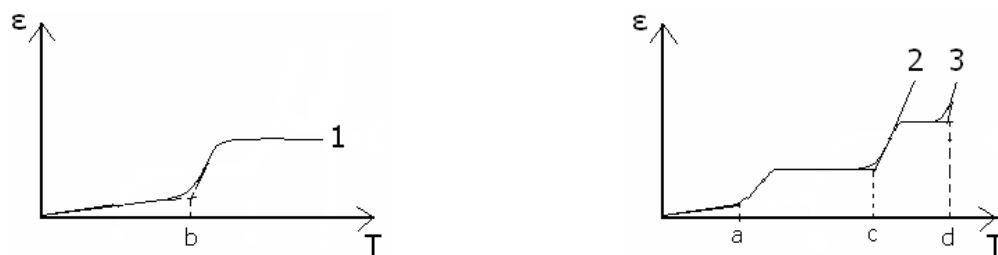
( 2 ) 蠕 变 及 回 复 曲 线

(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；

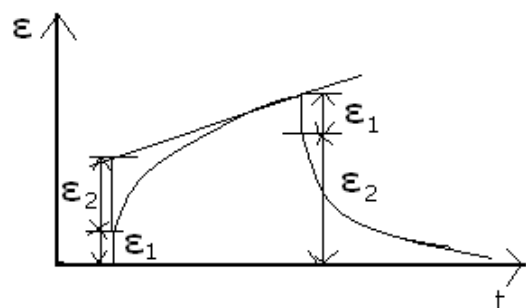
a：低密度 PE 的  $T_g$ ； b：轻度交联橡胶的  $T_g$ ；

c：低密度 PE 的  $T_m$ ； d：高分子量低密度 PE 的  $T_f$ 。

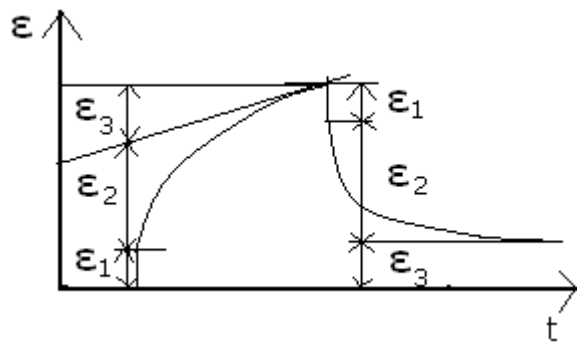
原因：因为是轻度交联，仍有明显的玻璃化转变，由于交联作用，没有熔融和粘流。

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  $T_m$ ，所以熔融后直接进入粘流态；对于高分子量 PE，其  $T_f$  高于  $T_m$ ，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。







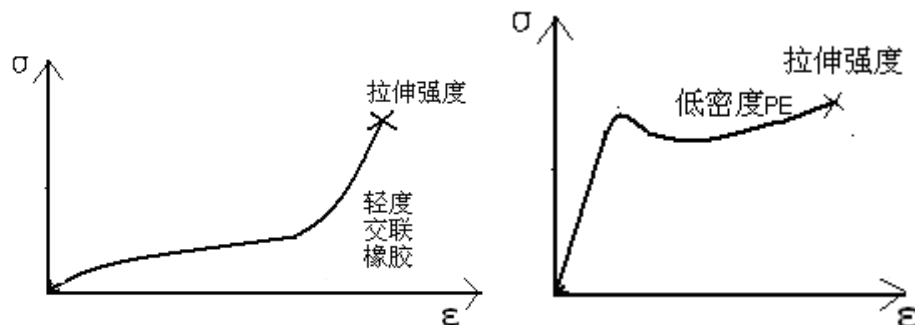
轻度交联橡胶

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，但有普弹形变和高弹形变；

低密度 PE 中的结晶部分类似于交联点，但由于结晶含量较低，所以在外力的作用下，除发生普弹和高弹形变外，非晶部分仍能发生塑性形变。

(3)



原因：轻度交联橡胶室温拉伸时应力-应变属高弹形变，无屈服和冷拉，一般来说，拉伸强度等于断裂强度；

低密度 PE 属低结晶度高聚物，拉伸时有屈服，有时有冷拉（与低密度 PE 的分子量大小有关），但应力应变曲线与高结晶度 PE 明显不同，即低密度 PE 冷拉不完全，屈服之前有明显的非线性区。

9. 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)

答：(1) 凡使分子柔性减小的因素及分子间力增大如生成氢键等都有利于高聚物拉伸强度的提高；

分子量增大，拉伸强度提高，但有极大值，之后变化不大；

(3 分)

(2) 结晶度提高，拉伸强度提高，但有极大值，之后变化不大；

(3 分)

结晶度相同时，结晶尺寸减小，拉伸强度提高；

结晶形态：球晶<串晶<伸直链晶片。

(3) 随交联密度的提高，高聚物拉伸强度先增大后减小；

(2 分)

(4) 平行于取向方向上拉伸强度增加，垂直于取向方向上拉伸强度减小。(2 分)

10. 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？（5 分）

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）

11. 苯乙烯-丁二烯共聚物 ( $\delta=16.5$ ) 不溶于戊烷 ( $\delta=14.5$ ) 也不溶于乙酸乙酯 ( $\delta=18.6$ ), 但是可溶于以上两溶剂1:1的混合体系里, 为什么? (6分)

根据内聚能密度相近原则, 当两者的溶度参数值相差小于1.7时, 可以溶解, 而差值大于2, 一般都不溶解。(2分)

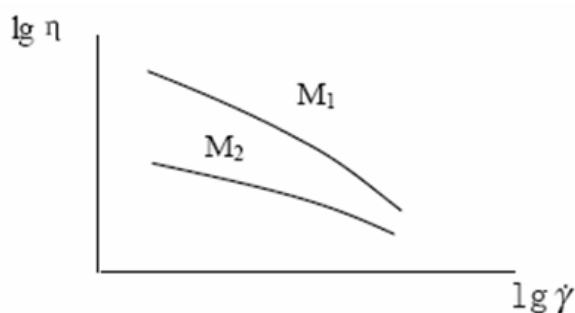
而戊烷 ( $\delta=14.5$ ) 和乙酸乙酯 ( $\delta=18.6$ ) 的溶度参数与苯乙烯-丁二烯共聚物 ( $\delta=16.5$ ) 的溶度参数值相差分别为2和2.1, 相差较大, 所以不能溶解。(2分)。

当两种溶剂1:1的混后, 混合溶剂的溶度参数为:

$$(14.5+18.6)/2=16.55$$

与苯乙烯-丁二烯共聚物 ( $\delta=16.5$ ) 的溶度参数值相差仅为0.05, 所以能够溶解在混合溶剂里。(2分)

12. 下图是两种平均分子量的同种聚合物的粘度-应变速率曲线, 哪一条曲线代表分子量的聚合物, 为什么? (5分)



M1代表分子量大的聚合物。(2分)

由于分子量越高, 缠结越多, 所以在低剪切速率时, 分子量大的聚合物粘度大; 但是随着剪切速率的增加而解缠, 分子量大的聚合物

粘度降低多，对切变速率的依赖型大。(3分)

13. 何谓结晶度？试述具有高结晶度材料的分子链结构特点。

答：结晶度：结晶高聚物中结晶部分含量的量度，通常以重量百分数

$$\left( f_c^w = \frac{W_c}{W_c + W_a} \times 100\% \right) \text{ 或体积百分数 } f_c^v = \frac{V_c}{V_c + V_a} \times 100\% \text{ 来表示，其中 } W$$

表示质量，V 表示体积，下标 c 和 a 表示结晶和非晶。(2 分)

高结晶度高分子材料的结构特点：链的对称性好有利 (2 分)；链的规整性好有利 (2 分)；柔顺性好有利 (2 分)；分子间能形成氢键有利 (2 分)。

14. 试设计适当的实验测定以下物理量，并简要叙述实验原理：

1) 交联聚合物的溶度参数 $\delta_2$ ；

2) 理想橡胶材料在外力拉伸时，熵随着伸长  $l$  的变化值，即  $\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V}$ 。

答 1) 交联聚合物的溶度参数 $\delta_2$ ；

实验设计：将交联聚合物置于一系列溶度参数不同的溶剂中，在一定温度下测其平衡溶胀比  $Q$ ， $Q$  值最大的溶剂的溶度参数可作为该交联聚合物的溶度参数。(2.5 分)

实验原理：只有在溶剂的溶度参数和交联聚合物的溶度参数相等时，交联聚合物的溶胀性能才最好。(2.5 分)

2) 理想橡胶材料在外力拉伸时，熵随着伸长  $l$  的变化值，即  $\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V}$

实验设计：将理想橡胶材料在等温下拉伸到一定长度  $l$ ，然后测试其不同温度下的张力  $f$ 。以张力  $f$  对绝对温度  $T$  作图，当拉伸比 $\epsilon$

不太大时可得到一条直线，由橡胶的热力学方程式

$$f = \left(\frac{\partial u}{\partial l}\right)_{T,V} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V}$$

可知该直线的斜率为  $(\partial f / \partial T)_{l,V}$ 。(2.5 分)

实验原理：根据橡胶的两个热力学方程式可知  $(\partial f / \partial T)_{l,V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V}$ 。

(2.5 分)

15. 画出能反映交联聚合物蠕变过程的力学模型，并分别给出蠕变过程和蠕变回复过程方程。试结合以上方程式说明该模型为何适用于描述交联聚合物而不适用于描述线型聚合物的蠕变过程。

答：1) 交联聚合物蠕变过程的力学模型 (2 分)

(手工画图)

2) 蠕变过程方程  $\varepsilon(t) = \varepsilon(\infty)(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$ ， $\varepsilon(\infty)$  是  $t \rightarrow \infty$  时的平衡形变， $\tau$  为推迟时间 (3 分)

3) 蠕变回复过程方程  $\varepsilon(t) = \varepsilon(\infty)e^{-\frac{t}{\tau}}$  (2 分)

4) 由蠕变回复过程方程可知  $t \rightarrow \infty$  时， $\varepsilon(t) \rightarrow 0$ ，即无永久形变。故该模型只适用于模拟交联聚合物而不适用于模拟线型聚合物的蠕变过程。(3 分)

作图题：

1. 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)

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

2. 试画出高聚物熔体的全流动曲线(双对数坐标), 并标出说明  $\eta_0$ 、 $\eta_a$ 、 $\eta_\infty$  的物理意义.

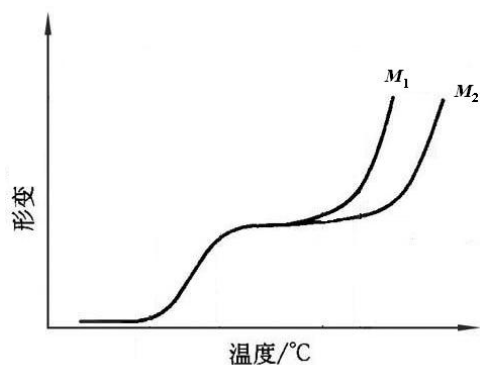
3. 在同一坐标系中分别画出下列聚合物的形变-温度曲线。(15)

(1) 分子量大小不同的非结晶聚合物的聚合物的形变-温度曲线;

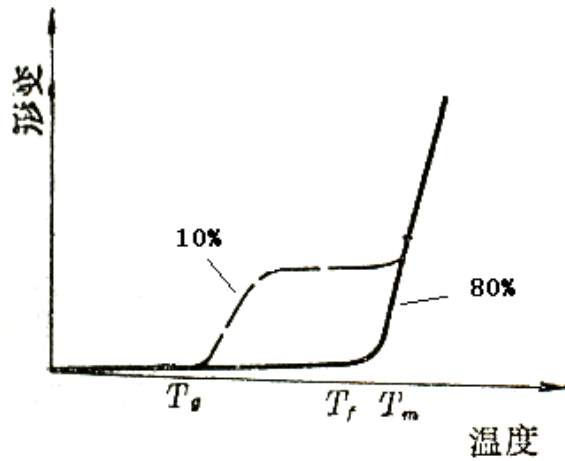
(2) 结晶度分别为10%和80%的结晶聚合物的形变-温度曲线;

(3) 交联度分别为 5%和 70%的交联聚合物形变-温度曲线。

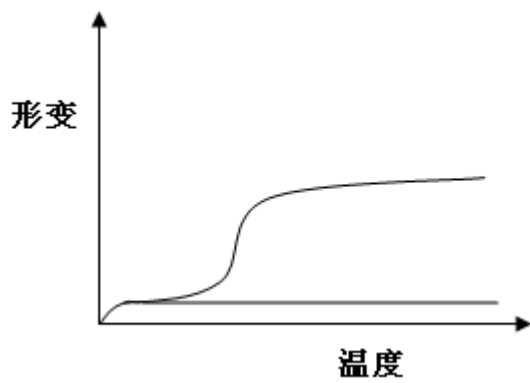
答 (1)  $M_2 > M_1$  (5分)



(2) (5分)



(3) (5分)



4. . 请画出下列曲线:

- 1) 结晶聚合物熔融过程体积—温度曲线, 标出熔点和熔限;
- 2) 低结晶度聚合物的温度—形变曲线, 注明转变温度并考虑分子量的影响;
- 3) 线型和交联聚合物的应力松弛曲线;
- 4) 等规聚丙烯和增韧聚氯乙烯在室温下的应力—应变曲线。