

四川大学高分子国家重点实验室复试

(共 200 分)

一、 硕士研究生复试笔试题库 (共 100 分)

A、 请选择合适的单体合成下列高聚物，并指明其聚合机理及反应类型。 (5 × 3 分，必做题)

- 、 涤纶 (PET) 树脂；
- 、 GPC 用样标 PS；
- 、 ABS 树脂；
- 、 001 型离子交换树脂；
- 、 维尼纶纤维；
- 、 丁基橡胶；
- 、 PS+PET 二嵌均共聚物；
- 、 聚  $\alpha$  甲基苯乙烯；
- 、 PA66；

选择题 (2 分 × 5, 必做题) 1) .B ; (2) .A ; (3) .A ; (4) .B ; (5) .D ; (6) .D ; (7) .C ;  
(8) .B ; (9) .A ; (10) D ; (11) A ; (12) D ; (13) C ; (14) B ;

B、

.下列单体的聚合反应中可以不发生凝胶效应的是 ( )

A、 乙烯 B、  $\alpha$  甲基苯乙烯 C、 苯乙烯 D、  $\alpha$  甲基丙烯酸甲酯

.以下实施的聚合方法中，其产物最为纯净的是 ( )

A、 本体聚合 B、 溶液聚合 C、 悬浮聚合 D、 乳液聚合

.在乳液聚合反应中，选择的聚合温度 T 应该 ( )

A、  $T > T_{三相平衡}$ ， $T < T_{浊点}$ ； B、  $T > T_{三相平衡}$ ， $T > T_{浊点}$ ；

C、  $T < T_{三相平衡}$ ， $T < T_{浊点}$ ； D、  $T < T_{三相平衡}$ ， $T > T_{浊点}$ ；

就聚合反应温度而言，通常情况下聚合反应温度最低的是 ( )

A、 自由基聚合 B、 阳离子聚合 C、 阴离子聚合 D、 配位聚合

从聚合机理的角度，自由基聚合与乳液聚合最大的不同在于 ( )

A、 前、中期 B、 前、后期 C、 中、后期 D、 聚合速率和分子量的变化

众所周知，高聚物是具有不同分子质量同系物的混合物，其中最大的是 ( )

A、  $M_n$  B、  $M_w$  C、  $M_p$  D、  $M_z$

一般而言，聚合物要想加工成型制品必须在 ( ) 温度范围内来实现；

A、  $T_b \sim T_m$  B、  $T_g \sim T_f$  C、  $T_f \sim T_d$  D、  $T_g \sim T_m$

PE 由于分子链规整，对称性好，有较好的结晶能力，下列那种方法不能用于测定 PE 的结晶度  $X_c$  ( )

A、 密度法 B、 超速离心沉降 C、 NMR D、 X 射线衍射

PVC 的分解温度低于其熔体的粘流温度，为便于加工，通常应 ( )

A、 加入增塑剂，同时加入稳定剂； B、 加入惰性填料，不加稳定剂；

B、 加入惰性填料、同时加入稳定剂； D、 加入增塑剂提高其刚性；

农用 PVC 薄膜产生“鱼眼”的主要原因是 ( )

A、 加工温度 B、 加工压力 C、 口模成型长度 D、 分子量分布不均

下列高聚物中在室温下无恰当溶剂的是 ( )

A、PE B、配位 PS C、PET D、PA66

以下论述中不属于基本交联理论的是（ ）

- A 聚合反应与交联反应同时进行型；  
B 天然或合成高分子聚合物通过外加小分子交联剂交联型；  
C 低分子预聚物与小分子化合物作用交联型；  
D 齐聚物在未加工阶段的交联型；

在体型缩聚反应中，有  $P_f < P_0 < P_c$ ，因此实际生产中应选择（ ）凝胶点来进行估算，以便于加工成型。

A、 $P_0$  B、 $P_c$  C、 $P_f$

在高聚物强度理论中，不属于基本破裂理论的有（ ）

A、化学键断裂 B、应力集中 C、分子内滑脱 D、分子间作用力改变

C.原理分析题（35分，必做题）

试比较自由基聚合与乳液聚合前中期各自的聚合特点？并指明在反应后期两种聚合的聚合速率都下降的原因？

答：a、自由基与乳液聚合最大的不同点就在于各自聚合反应的前期和中期。乳液聚合中，在乳化剂作用下，引发剂分解在水中。在高于临界胶束浓度 CMC 的条件下，引发剂进攻被单体、聚合物溶胀的胶束而形成乳胶粒，直至胶束消失，体系中仅存在乳胶粒，此即乳液聚合的初期；之后，体系中的单体数目不断减少，而乳胶粒数目保持不变，聚合反应处于匀速期，也即中期，直至体系中的单体耗尽。

在自由基聚合反应中，聚合反应初期的聚合速率仅由引发剂、单体浓度所决定，整个反应基本上处于匀速阶段。之后，随着转化率的增加，体系黏度增加导致活性链端间的有效碰撞几率减少或被包埋，链扩散终止困难而出现自加速现象。

b. 在两种聚合反应的后期，由于体系中引发剂浓度和单体浓度都大幅度下降，故使得其聚合速率都下降。

c. 两种聚合方法  $R_p$ -时间，转化率-时间关系图请参阅答疑资料图形部分。

给出高聚物  $T_b$ 、 $T_g$ 、 $T_f$ 、 $T_m$ 、 $T_d$  定义，并指出  $T_g$ 、 $T_f$  时大分子运动的热力学本质？

比较高分子近程远程结构的异同？并举出与大分子构象、构型相关而具有不同性能的一个实例。

简要分析高聚物溶剂选择的原则，给出其热力学相溶性的判据及各种类型聚合物在室温下的溶剂选择情况？

简要分析影响玻璃化温度的因素，并比较 PE、PVC、PS、PTFE  $T_g$  的大小 b. 玻璃化温度比较： $T_g(PE) > T_g(PVC) > T_g(PS) > T_g(PTFE)$ ，因为 PTFE 链结构为螺旋稳定结构，结晶性强；PS 中-H 被苯基取代，空间位阻较大；  
？

从分子链的结构比较 PE 和 PVC 在结晶性能上的差异？结晶度大小？PE 的  $T_g$  低于室温，但为何却可在室温下作为塑料使用？

指出高分子取向与结晶在热力学和动力学上的差异？同时简要说明取向和结晶对聚合物性能的影响？

请给出聚合物结晶的实质？在不同条件下所形成的晶型？在  $T_g$  以下，为提高聚合物的抗蠕变性应该采取什么措施（退火或淬火）？为什么？

D.选做题（40分，每题10分）

有机合成原理分析：试指出下列单体与 HBr 加成所得主要产物和原理？

- a.  $H_2C=CH-CH_2$  b.  $H_2C=CH-CH=CH_2$  c.  $CH_3-CH=CH-CH-CH=CH_2$   
d.  $CH_2=CH-CH_2-CH=C-CH_3$  e.  $CH_3-C=CH-CH=CH_2$

试阐述线形低密度聚乙烯、HDPE 在性能、结构上的差异？并对其聚合实施方法给予简要叙述。分析 LDPE

产生短支链和长支链的原因？

给出熔体破裂的基本概念，并加以简述。在实际生产中应怎样抑制？

分析苯乙烯的链结构，指出其可实施的聚合类型？比较各种聚合方法的优缺点。

高分子聚合物的  $T_b$ 、 $T_f$ 、 $T_d$  的实质是什么？分别可采用那些方法或手段进行测试？

简要阐述有机化学在高分子领域中的应用，并举 1 ~ 2 个实例。

试比较无机材料、有机高分子材料、金属材料在实际应用中各自的优缺点？

简述无机  $SiO_2$  陶瓷、改性耐高温陶瓷的性能及其应用情况？

试举出一种最新高分子成型技术，并简要分析其原理及应用前景。

## 二、硕士研究生综合面试题库（共 60 分、抽 2 个题）

本科毕业设计基本情况、研究方向、进展程度、设计规划.....

如何设法除去实验室中产生的有毒气体和成分？

酸法、碱法制备酚醛树脂所得产物在结构性能上的差异？

LDPE HDPE 交联 PE 性能，制备机理及其应用差异比较？

在将实验室成果转化为工业规模生产时应充分考虑的因素？通常情况下，实验室研究阶段在理论上称之为？

试举例说明高分子在前沿科研领域的应用情况？

给出至今为止在高分子领域曾获得诺贝尔奖项的 6 位科学家的姓名，并简要介绍他们各自的贡献？

试比较连锁聚合与线型逐步聚合各自的特点？

$T_b$ 、 $T_d$  的实质及其测定方法？

乌氏黏度计的使用注意事项、基本测量原理、操作方法？

？ 高分子四个参数测量的基本方法及其基本原理？包括  $X_c$ 、 $T_g$ 、 $T_f$ 、 $M_i$ （各种分子量）。

？ 圆形饼状高分子注塑制件冷却后产生翘起（内部上凸）的原因何在？可采用什么措施加以抑制？

## 三、硕士研究生综合英语面试（40 分——抽 1 个题）

预先准备一篇流利的英文自我介绍（SELF INTRODUCTION）；

抽取约 100 词的英语专业科技论文朗读；

现场翻译刚刚朗读过的科技论文；

就论文由导师提出一至二个问题，用自己的语言简要回答；

注：100 词左右的科技论文多为一些基本概念、原理、定义性的命题论述，难度适中。

自我介绍示例：

### SELF INTRODUCTION

Good morning, sir. I'm glad to have this opportunity for the interview here. I would like to answer whatever you may raise. I hope I can make a good performance today, eventually enroll in this famous institute next semester.

At first, please allow me to introduce myself to you briefly. My name is \*\*\*, 23 years old. I'm currently a senior student at \*\*\* University, which is located in the northeast of China. My major is polymer science and engineering, and I have a minor in Business engineering and Management.

Most of my favorite time is playing football 、 basketball 、 and the drums. I have learnt how to get a good balance between study and entertainments.

In the past four years, I spent most of my time in study. Due to the hard work, I have passed the CET and computer test respectively. I have accomplished all the subjects required by the college with good marks. Besides and actually, I am not always the study-stable man, I'd like to chat with my classmates about natural science 、 philosophy 、 psychology and so on . Especially , I have great interest in polymer physics and chemistry, because various of structures and behaviors of the molecule chain are prime attraction of mine. Though I have learnt the basic knowledge of polymer science, it ' s not enough for me to fulfill my scientific dreams. In addition, I have deeply impressed by the academic atmosphere of the institute. Life is precious and time should not be wasted, I will seize any chance to realize self-value. So I think further study is urgent for me for the self-development.

To sum up, if it ' s possible ,I will go on with my study for the doctor degree here. I am looking forward to making a solid foundation for future profession and research.

What I want to say is that and thank you for your favorable patience, thank you sir.

四川大学高分子国家重点实验室复试题库参考答案

#### 一.合成题

请参阅答疑班高分子化学辅导教材及近年真题分析。

#### 二. 选择题

( 1 ) .B ; ( 2 ) .A ; ( 3 ) .A ; ( 4 ) .B ; ( 5 ) .D ; ( 6 ) .D ; ( 7 ) .C ;  
( 8 ) .B ; ( 9 ) .A ; ( 10 ) D ; ( 11 ) A ; ( 12 ) D ; ( 13 ) C ; ( 14 ) B ;

#### 三. 原理分析题

. 答： a、 自由基与乳液聚合最大的不同点就在于各自聚合反应的前期和中期。乳液聚合中，在乳化剂作用下，引发剂分解在水中。在高于临界胶束浓度 CMC的条件下，引发剂进攻被单体、聚合物溶胀的胶束而形成乳胶粒，直至胶束消失，体系中仅存在乳胶粒，此即乳液聚合的初期；之后，体系中的单体数目不断减少，而乳胶粒数目保持不变，聚合反应处于匀速期，也即中期，直至体系中的单体耗尽。

在自由基聚合反应中，聚合反应初期的聚合速率仅由引发剂、单体浓度所决定，整个反应基本上处于匀速阶段。之后，随着转化率的增加，体系黏度增加导致活性链端间的有效碰撞几率减少或被包埋，链扩散终止困难而出现自加速现象。

b. 在两种聚合反应的后期， 由于体系中引发剂浓度和单体浓度都大幅度下降， 故使得其聚合速率都下降。

c. 两种聚合方法 Rp-时间，转化率 - 时间关系图请参阅答疑资料图形部分。

答： a. 高聚物 Tb、 Tg、 Tf、 Tm Td 的定义如下： Tb——高分子材料在做拉伸实验时，降低拉伸温度至材料仅能发生脆性断裂时的温度；

Tg——降温测量时大分子链段刚被冻结或升温测量时链段刚开始运动的温度；

Tf ——聚合物大分子整链通过链段的协同运动以实现分子质心位移的温度或大分子整链发生粘性流动时的温度；

Tm——升温测量时，晶区大分子链段发生运动跳出晶格而发生晶格破坏或晶型转变时的温度，聚合物的结晶是热力学一级相变过程；

Td——高聚物由于受热、辐射等外界因素而发生降解、解聚，从而使聚合物失去必要的机械力学性能的温度；

b. 从分子热运动的角度出发，当  $T < T_g$  时，大分子链段所具有的能量不足以克服分子间内摩擦及构象改变所需要的活化能，整个大分子链段处于被冻结的状态。在此温度下，仅有少数端基、支链、侧基等次级单元能发生运动；随着温度的升高，大分子热运动增加，当  $T > T_g$  (附近) 时，分子链段所具有的能量足以克服上述链段运动的能垒。此外，体系自由体积的增加也为链段的运动提供了空间上的可能。此时，材料进入了高弹区。当温度进一步升高，直到其能量达到分子整链相对滑动所需要的能量时，大分子链段便可通过协同运动来实现分子整链质心的位移，此即进入了粘流态。上述即为  $T_g$ 、 $T_f$  的热力学大分子运动实质。

答：a. 高分子的远程结构主要指由于分子链的柔顺性、分子量及其分布的不同所表现出来的在物理性能上的差异。主要包括分子链的构象，多分散指数，分子量测定与表征等；而近程结构主要是指由于大分子链的键结、组合形式、取代基团的空间排布等化学因素上的不同所表现出来的性质。主要包括分子构型、原子团键结、排布等。故高分子的远程结构强调物理方面的性质而近程结构则注重化学性质。

b. 构象的改变可以通过体系能量的改变来加以改变，如非晶高聚物在玻璃态和高弹态下由于体系能量的不同而具有不同的构象。而构型的改变需伴随有化学键的断裂或重组，如等规 PP 不能通过构象的改变而成为无规或间规 PP。

答：a. 从热力学角度分析，聚合物有适当溶剂的唯一判据即：相溶吉布斯自由焓  $G < 0$ ，也即  $G = H - TS < 0$ ；

b. 

答：a. 影响  $T_g$  的因素请参阅真题解析中相关内容；

b. 玻璃化温度比较： $PE > PS > PTFE$ ，因为 PTFE 链结构为螺旋稳定结构，结晶性强；PS 中 -H 被苯基取代，空间位阻较大；

答：仅从分子链结构上看 PE,  $CH_2=CH_2$  分子结构对称，规整性好，空间位阻较小，故结晶度较高，实际上很难得到完全非晶的 PE 产品；在 PVC 中， $\sim CH-CHCl_2$ ，乙烯分子中碳原子上的一个氢被 -Cl 所取代，故其规整性和对称性被破坏，通常情况下 PVC 为非晶的透明制品。故其结晶度  $X_cPE > X_cPVC$ ；

通常情况下，PE 的  $T_g < T_{\text{室温}}$ ，但是由于 PE 的结晶度较高，结晶可有效的抑制分子链的柔顺性，从而使 PE 具有塑料而非橡胶的特性；

答:a. 所谓高分子取向是指大分子链在应力作用下的择优排列。从热力学和动力学的角度分析，大分子的取向是一维、二维有序的非热力学相变现象，取向的大分子在取向方向上高度取向排列，呈现明显的各向异性。且取向后的聚合物材料在取向方向上排列规整，力学性能明显增加，透明性提高。结晶性增加，有时伴有瞬间物理交联点的形成。

b. 而可结晶性高聚物在晶区的结晶则是三维有序的热力学相变过程。结晶过程中可根据不同的结晶条件得到不同类型（晶型）的晶体。其间伴有晶核形成、晶核长大、晶片、晶带、折叠链的形成和破坏等现象。此外，高聚物在不同状态下结晶对材料性能的影响是各不相同的。若材料在玻璃态结晶，则聚合物的脆性，耐溶剂性增加，而其韧性，抗冲击强度，断裂伸长率下降；若材料在橡胶态结晶则其强度，硬度增加，耐溶剂性增加，蠕变、应力松弛、韧性、透光性下降；

答:a. 在结晶性聚合物中，当晶区大分子链段所具有的活化能足以克服分子链段运动、跳入晶格作规则排列所需的活化能时，即可发生结晶。此即聚合物结晶的本质。众所周知，聚合物结晶是三维有序的相变过程，与小分子结晶无本质的差别而仅有程度上的差异。正是由于高聚物大分子链的多分散性，致使不同的分子链段运动跳入晶格所需要的活化能不同，故高聚物的结晶又比小分子物质的结晶要复杂。其没有固定的熔点，而是一个结晶温度范围，简称熔限。

b. 不同条件下可得到不同晶型：极稀溶液缓冷 --- 单晶；熔体冷却或浓溶液 --- 球晶；高温高压 --- 伸直链晶；应力场作用下 --- 串晶、柱晶；

c. 在  $T_g$  下，为提高聚合物的抗蠕变性可通过提高其结晶度来实现，故可考虑采用退火处理。因为结晶度的提高可在聚合物内部部分区域起到物理交联的作用，从而有效的抑制了材料的蠕变性；

D.选做题。

答:HBr 的马尔科夫尼科夫规则（马氏）加成规则，即-X 原子加到含 H 较少的碳原子上，同时还考虑 -CH<sub>3</sub> 等基团的供电子效应；……

答:a.LDPE、HDPE在结构上的差异主要是前者存在一定量的短支链和长支链从而影响到聚乙烯分子链的规整性，从而破坏了PE的结晶性，故LDPE结晶度小，综合力学性能不如HDPE；

b. 产生这一差异的原因主要是因为LDPE是采用传统的自由基高温、高压聚合法生产而得；而HDPE则是选择一定的Z-N配位催化剂，通过对过渡金属配位离子活性种的络合、插入聚合而得到无支链的高密度、高结晶度的配位聚合物；

c.LDPE产生短支链的主要原因是分子内“回咬”，即分子内链转移而形成；而长支链形成的主要原因是活性链向聚合物的链转移，或分子间的链转移而引起；

答:a. 在聚合物的加工成型中，通常情况下，都是在聚合物的  $T_f \sim T_d$  之间来进行的。聚合物熔体在剪切或拖拽流场中在沿剪切或拖拽方向上受到应力的作用。当熔体所受到的剪切速率  $\dot{\gamma}$  在一定范围内时，聚合物熔体可被平稳的挤出，而不发生起皮、竹节状、鱼鳞状等畸形变形；而当  $\dot{\gamma} >$  临界剪切速率  $\dot{\gamma}_c$  时，熔体经口模挤出后便会发生上述的畸形变形；当  $\dot{\gamma} > > \dot{\gamma}_c$  直至超过熔体与口模内壁发生相对滑动所需的摩擦时，聚合物熔体在口模壁处发生滑移而表现出严重的不稳定流动，此即熔体破裂的实质；

b. 在实际生产中应时刻注意观察挤出制品的形状，结合实际设定最佳的温度、压力、挤出速度等工艺参数，以保证能得到较高因次稳定性和高质量的制品；

答:a. 苯乙烯可以进行本体、溶液、悬浮、乳液聚合；故该题的实质是比较这四种聚合实施方法的优缺点；

b. 列表比较这四种实施方法的特点 ; 参看试题解析 ;

答 :a. Tb 、 Tf、Td 的实质在 C 原理分析题第 题中已经给出 ;

b. 测试方法 : Tb--- 万能拉伸实验机 , 半晶性高聚物的热机曲线等 ; Tf--- 形变—温度曲线 ,DMA等 ; Td--- 利用对聚合物分解后所形成单体或化合物组分的鉴定来加以测定 . 可用 X 射线衍射法 ,IR 等方法 ;

## 二、硕士研究生综合面试试题简答 .

答 :措施 :a. 打开实验室中的通风橱 ;

b. 对可溶性有毒气体可采用倒置锥形漏斗于适当溶剂之上来加以处理 ;

c. 经多级细口吸收瓶加以吸收等 ;

答 :a. 酸法制备酚醛树脂为线形非交联的热塑性树脂 ;

b. 碱法制备酚醛树脂为空间网状结构的交联热固性树脂 ;

答 :a.LDPE、HDPE制备机理、性能差异请参阅选做题第 (2) 题解析 ;

b. 交联 PE 为 PE 经热、辐射等形成的具有空间网状结构 , 同时又具有记忆效应的 PE 材料 . 多采用  $C_{60}$  放射源所释放出的  $\gamma$ 、 $\beta$  等射线对 PE 的分子链进行交联改性 . 有时, 辐照后 ( 如紫外辐照 ) 可在聚乙烯分子链上形成 -CO-、-COOH、-OH 等含氧极性基团 , 可进一步对聚合物进行改性处理 ;

答 :a. 在将实验室成果转化为工业成果时应充分考虑 : 经济因素、产物市场潜力、市场需求、产物毒性、产品生产的工艺流程 , 整套工艺及制备设计等因素 ; 注意参考钱保功先生等一批知名高分子专家们的整体工艺设计方案.....

b. 实验室研究阶段在理论上称之为 : “ 中间实验阶段 ” 简称 “ 中试 ”。

答 :a. 高分子材料科学与生物学、医药、航空航天技术、电子信息、IT 产业等学科和领域的交叉综合 ; 如高分子材料可做医药上用的人造器官 , 包括与人体相容性较好的人造心脏、肾脏等 ; 其次, 高分子材料在宇航, 火箭, 飞船, 太空服装等高科事业中的发展也与日俱增 ; 如神舟 6 号的火箭助推器、燃料箱、电缆、信号采集系统、摄影照相系统等 .

答 :a. 曾在高分子学界获得诺贝尔奖项的科学家有 Staudinger、Flory、Zigglar-Natta、白川英树、田中庚一 ;

b. 其主要贡献如下 : Staudinger---1921 年首次提出聚合物大分子链结构的概念 , 堪称高分子之父 , 主要贡献为连锁聚合机理的研究及探讨 ;

c. Flory--- 在聚合物溶液理论、大分子构象统计、逐步聚合分子量及其分布的统计方面有较为突出的贡献 ;

Zigglar-Natta---Z-N 催化剂的发明 , 有利的促进了高分子材料的发展 , 开辟了定向聚合 , 有规立构聚合物的研究领域 ; 加深了人们对高分子构型、链的立体异构与材料性能的相互关系之认识 ;

白川英树 ---- 导电高分子材料的先驱人物 , 如聚乙炔导电高分子 ;

田中庚一 ---- 开辟了超分子高聚物的研究新领域 ;

此外, 在分子科学中有重大贡献的科学家还有很多 . 但值得特别关注的是 : 高分子学界的英才 Carothers--- 高分子缩聚反应热力学、动力学的系统研究 ; 聚合物的交联理论等 ; .H · Mark, 在美国 · 普鲁克林多科工学院建立了世界上第一个高分子研究所 , 我国著名高分子科学家钱保功先生即出自于此 ;



答: 连锁聚合与线型逐步聚合各自的特点请参阅答疑辅导材料第一道大题

答:a.  $T_b$ 、 $T_d$  的实质在 C 原理分析题第 题中已经给出

b.  $T_b$ 、 $T_d$  之测量方法及原理请参阅选做题第五题

a. 乌氏黏度计为测量不同浓度液体流动性能好坏的精密仪器, 一般而言, 为排除外界因素如温度、湿度、压力等的影响; 在使用乌氏黏度计测量溶液的相对黏度时, 多将其在恒温水浴、室温、常压下进行测定; 因乌氏黏度计为精密易损玻璃仪器, 故在使用安装时需格外小心、谨慎;

b. 通常情况下, 可用乌氏黏度计测定高聚物的相对粘均分子量. 其测量原理如下: 通过测定纯溶剂和不同浓度高分子溶液流经黏度计的时间比  $t_0/t$ ; 进而求出相对黏度  $r$ , 再求出增比黏度  $\eta_{sp}$  及比浓黏度  $\eta_{sp}/c$ ; 经 Huggins 及 Kreamer 方程将  $\eta_{sp}/c$ 、对数黏度  $\ln r/c$  对浓度  $c$  作图, 外推出  $c \rightarrow 0$  的情况即可求出高分子溶液的特性粘数  $[\eta]$ ; 再将  $[\eta]$  代入 M-H 方程  $[\eta] = k \cdot M$  即可算出其相对粘均分子量; 其中  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} - \eta_{sp}^0)/c$ ;  $\eta_{sp}^0$  为高分子链在溶液中的形状因子;  $k$  为与温度、溶剂性质、分子间相互作用力有关的常数;

答:a. 高分子的四个参数主要是指  $X_c$ 、 $T_g$ 、 $T_f$  及各种分子量;

b. 半晶性高聚物结晶度的测量方法主要有密度法、核磁共振 NMR 红外 IR、X-射线衍射、热分析法等; 其中, 密度法主要是通过聚合物内部晶区与非晶区密度的差异来进行检测的; 核磁共振 NMR 主要是根据组成物质的原子核外电子从基态 (定态) 发生跃迁而形成激发态中能量的吸收和释放情况来研究的; IR、X-射线衍射则是根据聚合物内晶区晶胞间有一定的特征晶界、晶格常数等, 使得 IR、X-射线通过晶体时在晶体界面上发生一定特征的反射、折射和衍射, 根据这一原理来测定其结晶度;

c.  $T_g$ 、 $T_f$  的测量方法主要有: 热机曲线 (形变温度曲线), 膨胀计法 (比容温度曲线法), 热分析法 DTA 及视差扫描量热分析 DSC (DTA 的热补充改进版), 动态力学实验 (DMA). 其中 DMA 由于是在交变应力作用下测量, 使动态情况下的测量值偏大; DTA 及 DSC 由于机械精度、仪器误差问题的存在致使其测量结果不准确, 每次测量结果相差可能较悬殊. 各种测量方法的原理请参阅真题解析及重点点拨;

d. 高分子的各种分子量测定  $M_i$ : 重点掌握各种分子量的数学表达式及其推导、演绎公式; 熟悉并掌握各种测量分子量方法的测量范围; 理解黏度法、GPC 光散射法、超速离心沉降法、膜渗透压法 (冰点下降及沸点升高、端基分析法) 的测量基本原理, 请参阅真题分析;

答:a. 圆饼状高分子注塑制件冷却后产生翘起的原因分析: 大分子的热运动具有时间的依赖性; 大分子在加工流动过程中伴有可回复的弹性形变; 塑件的壁厚均匀性及冷却介质对塑件内应力的分布和释放有较大的影响;

b. 如左图所示, 在  $r < R$  的任意圆饼状塑件内, 随着半径  $r$  的减小, 塑件离中心浇口的位置越近, 其熔体的温度越高, 大分子热运动也越剧烈, 且流动过程中可回复的那部分弹性形变也可以得到较好的回复; 相反, 当  $r$  较大时, 即离浇口较远处的塑料熔体在模具的冷却作用下迅速被冻结而定型, 分子链不能得到充分的伸长, 故塑件在回复均匀和不均匀的交界处 (界面处) 必然就有内应力的存在, 从而使得塑件内部翘起, 其应力分布如下图二所示;

c. 抑制方法: 通过将塑件加热到熔点附近的某一温度, 再将其置于一定温度的冷却介质中进行



冷却即可避免上述的翘起变形，也即高分子材料的退火处理；