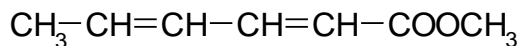


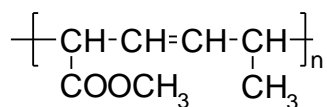
第一章 高分子链的结构

1 写出由取代的二烯（1, 3丁二烯衍生物）



经加聚反应得到的聚合物，若只考虑单体的1, 4-加成，和单体头-尾相接，则理论上可有几种立体异构体？

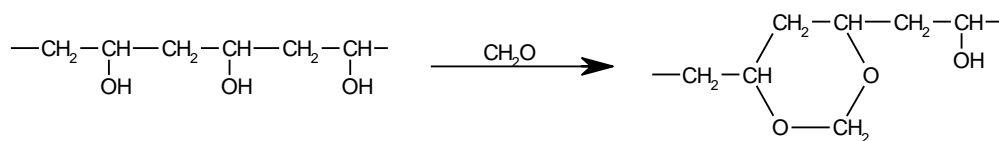
解：该单体经1, 4-加聚后，且只考虑单体的头-尾相接，可得到下面在一个结构单元中含有三个不对称点的聚合物：



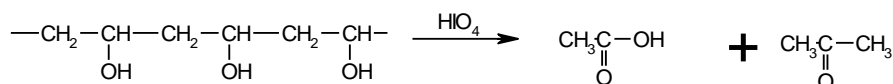
即含有两种不对称碳原子和一个碳-碳双键，理论上可有8种具有三重有规立构的聚合物。

2 今有一种聚乙烯醇，若经缩醛化处理，发现有14%左右的羟基未反应，若用 HIO_4 氧化，可得到丙酮和乙酸。由以上实验事实，则关于此种聚乙烯醇中单体的链接方式可得到什么结论？

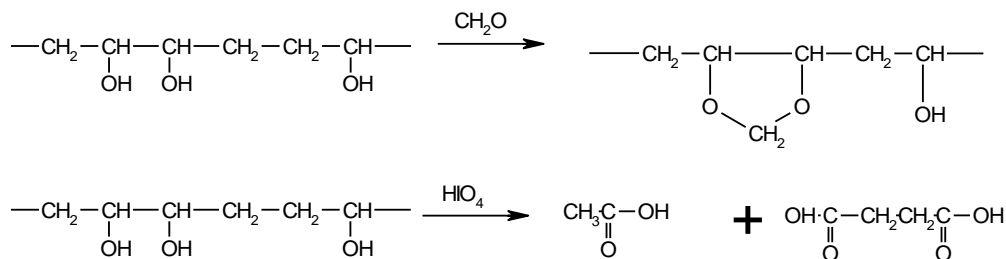
解：若单体是头-尾连接，经缩醛化处理，大分子链中可形成稳定的六元环，因而只留下少量未反应的羟基：



同时若用 HIO_4 氧化处理时，可得到乙酸和丙酮：

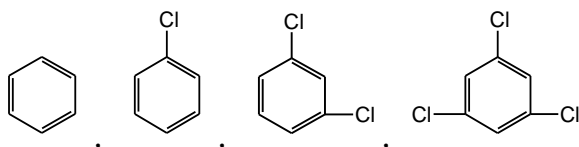


若单体为头-头或尾-尾连接，则缩醛化时不易形成较不稳定的五元环，因之未反应的OH基数应更多(>14%)，而且经 HIO_4 氧化处理时，也得不到丙酮：



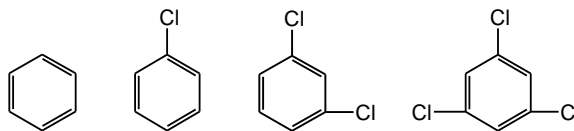
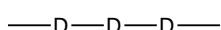
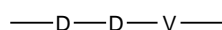
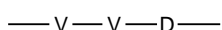
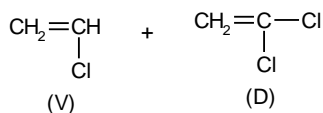
可见聚乙烯醇高分子链中，单体主要为头-尾链接方式。

3 氯乙烯（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ ）和偏氯乙烯（ $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ）的共聚物，经脱除 HCl 和裂解后，产物有：



等，其比例大致为10: 1: 1: 10（重量），由以上事实，则对这两种单体在共聚物的序列分布可得到什么结论？

解：这两种单体在共聚物中的排列方式有四种情况（为简化起见只考虑三单元）：



这四种排列方式的裂解产物分别应为：

而实验得到这四种裂解产物的组成是10: 1: 1: 10，可见原共聚物中主要为：

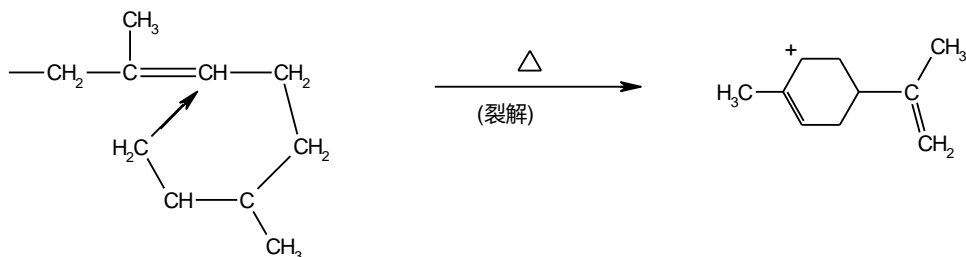
---V---V---V--- 、 ---D---D---D--- 的序列分布，而其余两种情况的无规链节很少。

4 异戊二烯聚合时，主要有1, 4-加聚和3, 4-加聚方式，实验证明，主要裂解产物的组成与聚合时的加成方法有线形关系。今已证明天然橡胶的裂解产物中

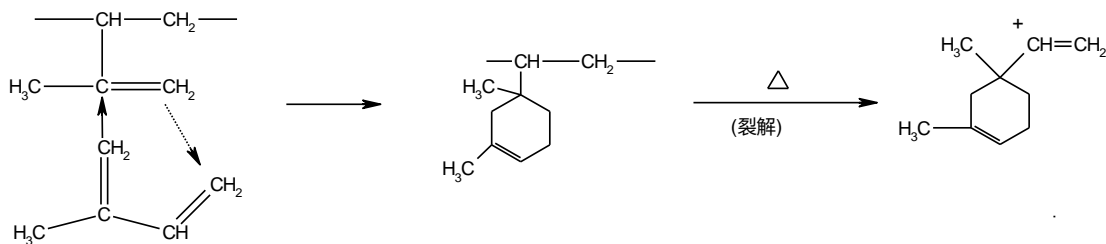


的比例为96.6: 3.4，据以上事实，则从天然橡胶中异戊二烯的加成方式，可得到什么结论？

解：若异戊二烯为1, 4-加成，则裂解产物为：



若为3, 4-加成，则裂解产物为：



现由实验事实知道, (A):(B)=96.6:3.4, 可见在天然橡胶中, 异戊二烯单体主要是以1,4-加成方式连接而成。

5 若把聚乙烯看作自由旋转链, 其末端距服从Gauss分布函数, 且已知C-C键长为 1.54\AA , 键角为 109.5° , 试求:

(1) 聚合度为 5×10^4 的聚乙烯的平均末端距、均方末端距和最可几末端距;

(2) 末端距在 $\pm 10\text{\AA}$ 和 $\pm 100\text{\AA}$ 处出现的几率。

解: (1)

$$\overline{h_{fr}^2} = nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} = 4.7 \times 10^5 (\text{\AA})^2$$

$$\bar{h} = \frac{2}{\sqrt{\pi} \beta} = \sqrt{\frac{8N}{3\pi}} l = 448 (\text{\AA})$$

$$h^* = \frac{1}{\beta} = \sqrt{\frac{2}{3}} Nl = 398 (\text{\AA})$$

(2)

由 $\omega(h)dh = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \exp(-\beta^2 h^2) 4\pi h^2 dh$, 得

$$\omega(\pm 10\text{\AA}) = 3.5 \times 10^{-6} (\text{\AA})^{-1}$$

$$\omega(\pm 100\text{\AA}) = 3.37 \times 10^{-4} (\text{\AA})^{-1}$$

即在 $\pm 100\text{\AA}$ 处的几率比在 $\pm 10\text{\AA}$ 处的几率大。

6 某碳碳聚 α -烯烃, 平均分子量为 $1000M$ 。(M。为链节分子量), 试计算:

(1) 完全伸直时大分子链的理论长度;

(2) 若为全反式构象时链的长度;

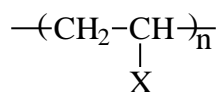
(3) 看作Gauss链时的均方末端距;

(4) 看作自由旋转链时的均方末端距;

(5) 当内旋转受阻时 (受阻函数 $\overline{\cos \varphi} = 0.438$) 的均方末端距;

(6) 说明为什么高分子链在自然状态下总是卷曲的, 并指出此种聚合物的弹性限度。

解: 设此高分子链为:



键长 $l = 1.54\text{\AA}$, 键角 $\theta = 109.5^\circ$

$$(1) L_{\max} = Nl = 2\left(\frac{1000M_0}{M_0}\right) \times 1.54 = 3080 \text{ \AA} = 308 \text{ nm}$$

$$(2) L_{\text{反}} = Nl \sin \frac{\theta}{2} = 2000 \times 1.54 \times \sin \frac{109.5}{2} = 251.5 \text{ nm}$$

$$(3) \overline{h_0^2} = Nl^2 = 4735(\text{\AA})^2 = 47.35(\text{nm})^2$$

$$(4) \overline{h_{fr}^2} = Nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} = 9486(\text{\AA})^2 = 94.86(\text{nm})^2$$

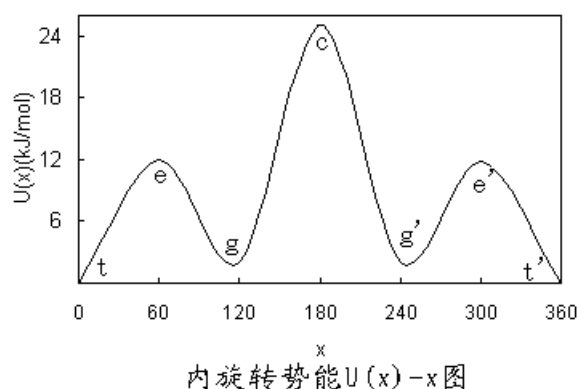
$$(5) \overline{h^2} = Nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \cdot \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} = 24272(\text{\AA})^2 = 242.72(\text{nm})^2$$

$$\text{或 } (\overline{h^2})^{\frac{1}{2}} = 15.6 \text{ nm}$$

(6) 因为 $L_{\max} > L_{\text{反}} \gg (\overline{h^2})^{\frac{1}{2}}$, 所以大分子链处于自然状态下是卷曲的, 它的理论弹性限度是

$$L_{\text{反}} / (\overline{h^2})^{\frac{1}{2}} \approx 25 \text{ 倍}$$

7 某高分子链的内旋转势能与旋转角之间的关系如下图所示:



以知邻位重叠式 (e) 的能量 $U_e = 12 \text{ kJ/mol}$, 顺式 (c) 的能量 $U_c = 25 \text{ kJ/mol}$, 邻位交叉式 (g 与 g') 的能量 $U_g = U_{g'} = 2 \text{ kJ/mol}$, 试由 Boltzmann 统计理论计算:

(1) 温度为 140°C 条件下的旋转受阻函数 $\overline{\cos \varphi}$;

(2) 若该高分子链中, 键角为 112° , 计算刚性比值 K 为多大?

解: (1)

$$\varphi_i = 0, \pm 60, \pm 120, \pm 180 (\text{度})$$

$$U_i = 0, 12, 0002, 0025 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

设 $N(\varphi)$ = 旋转次数, $T = 413 \text{ K}$, $R = 8.31 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

由 Boltzmann 统计理论: $N_i = \exp(-U_i / RT)$

分别计算得

$$N(0) = \exp\left(\frac{0}{RT}\right) = 1$$

$$N(\pm 60) = \exp\left(\frac{-12 \times 1000}{8.31 \times 413}\right) = 0.0303$$

$$N(\pm 120) = \exp\left(\frac{-2 \times 1000}{8.31 \times 413}\right) = 0.5584$$

$$N(\pm 180) = \exp\left(\frac{-25 \times 1000}{8.31 \times 413}\right) = 6.862 \times 10^{-4}$$

$$\overline{\cos \varphi} = \frac{\int_0^{2\pi} N(\varphi) \cos \varphi d\varphi}{\int_0^{2\pi} N(\varphi) d\varphi} = \frac{\int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{U(\varphi)}{RT}\right) \cos \varphi d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{U(\varphi)}{RT}\right) d\varphi}$$

$$= \frac{\sum_i N_i \cos \varphi_i}{\sum_i N_i} (i = 1 \sim 4) = 0.4521$$

(2) 以知键角 $\theta = 112^\circ$, $\cos \theta = -0.3746$

$$\therefore K = \frac{\overline{h^2}}{Nl^2} = \frac{Nl^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi} \right)}{Nl^2}$$

$$= \left(\frac{1 + 0.3746}{1 - 0.3746} \right) \left(\frac{1 + 0.4521}{1 - 0.4521} \right) = 5.83$$

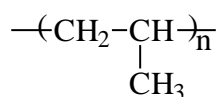
8 假定聚丙烯于 30°C 的甲苯溶液中, 测得无扰尺寸 $\left(\overline{h_0^2} / M \right)^{1/2} = 835 \times 10^{-4} \text{ nm}$, 而刚性因子

$$\sigma = \left(\overline{h_0^2} / h_{fr}^2 \right)^{1/2} = 1.76, \text{ 试求:}$$

(1) 此聚丙烯的等效自由取向链的链段长;

(2) 当聚合度为 1000 时的链段数。

解:



的全反式构象如下图所示:

$$\text{已知 } M_0 = 42, l = 1.54 \text{ \AA}, \theta = 109.5^\circ.$$

$$\text{解法一 } \overline{h_0^2} = [835 \times 10^{-4} \text{ nm}]^2 M$$

$$L_{\text{反}} = nl \sin \frac{\theta}{2} = 2 \frac{M}{M_0} l \sin \frac{\theta}{2} = 5.99 \times 10^{-3} (\text{nm}) M$$

$$(1) l_0 = \frac{\overline{h_0^2}}{L_{\text{反}}} = \frac{[835 \times 10^{-4} \text{ nm}]^2 M}{5.99 \times 10^{-3} (\text{nm}) M} = 1.17 \text{ nm}$$

$$(2) N_0 = \frac{L_{\text{反}}^2}{\overline{h_0^2}} = \frac{[5.99 \times 10^{-3} (\text{nm})]^2 M^2}{[835 \times 10^{-4} \text{ nm}]^2 M} = 216 (\text{个}) \quad (M = 1000 \times 42)$$

$$\text{解法二} \quad \overline{h_0^2} = \sigma^2 \overline{h_{fr}^2} = 1.76^2 \times 2 \times 1000 \times 0.154^2 \frac{1 + \frac{1}{3}}{1 - \frac{1}{3}} = 293.9 (\text{nm}^2)$$

$$L_{\text{反}} = nl \sin \frac{\theta}{2} = 2 \times 1000 \times 0.154 \sin \frac{109.5}{2} = 251.5 (\text{nm})$$

$$(1) l_0 = \frac{\overline{h_0^2}}{L_{\text{反}}} = \frac{293.9}{251.5} = 1.17 \text{ nm}$$

$$(2) N_0 = \frac{L_{\text{反}}^2}{\overline{h_0^2}} = \frac{251.5^2}{293.9} = 215 (\text{个})$$

第二章 高分子的聚集态结构

1 下表列出了一些聚合物的某些结构参数，试结合链的化学结构，分析比较它们的柔顺性好坏，并指出在室温下各适于做何种材料（塑料、纤维、橡胶）使用。

聚合物	PDMS	PIP	PIB	PS	PAN	EC
$\sigma = (\overline{h_0^2} / \overline{h_{fr}^2})^{\frac{1}{2}}$	1.4-1.6	1.4-1.7	2.13	2.2-2.4	2.6-3.2	4.2
L_0 (nm)	1.40	1.83	1.83	2.00	3.26	20
结构单元数/链段	4.9	8	7.3	8	13	20

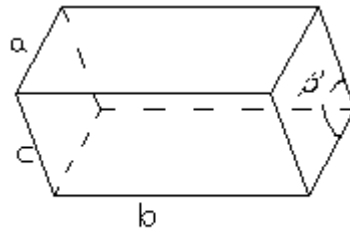
解：以上高分子链柔顺性的次序是：EC < PAN < PS < PIB < PIP \approx PDMS

适于做纤维用的是 EC、PAN；

适于做塑料用的是 PS、(EC)；

适于做橡胶用的是 PIB、PIP、PDMS。

2 由X射线衍射法测得规整聚丙烯的晶胞参数为 $a=6.666 \text{ \AA}$, $b=20.87 \text{ \AA}$, $c=6.488 \text{ \AA}$ ，交角 $\beta=98.12^\circ$ ，为单斜晶系，每个晶胞含有四条 H_{31} 螺旋链（如图所示）。



规整聚丙烯的一个晶胞

试根据以上数据，预测完全结晶的规整聚丙烯的比容和密度。

$$\begin{aligned} \text{解：比容 } \bar{v} &= \frac{V}{M} = \frac{abc \sin \beta}{(3 \times 4) M_0 / N_A} \\ &= \frac{6.666 \times 20.87 \times 6.488 \times \sin 98.12}{(3 \times 4) \times 42 / (6.02 \times 10^{23})} = 1.067 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\text{密度 } \rho = \frac{1}{\bar{v}} = \frac{10^3}{1.067} = 0.94 \times 10^3 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

$$\text{文献值 } \rho_c = 0.95 \times 10^3 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

3 由文献查得涤纶树脂的密度 $\rho_c = 1.50 \times 10^3 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ 和 $\rho_a = 1.335 \times 10^3 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ ，内聚能

$\Delta E = 66.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (单元)。今有一块的涤纶试样 $1.42 \times 2.96 \times 0.51 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ，重量为

$2.92 \times 10^{-3} \text{ kg}$ ，试由以上数据计算：

- (1) 涤纶树脂试样的密度和结晶度；
- (2) 涤纶树脂的内聚能密度。

$$\text{解：(1) 密度 } \rho = \frac{W}{V} = \frac{2.92 \times 10^{-3}}{(1.42 \times 2.96 \times 0.51 \times 10^{-6})} = 1.362 \times 10^3 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

$$\text{结晶度 } f_0^v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} = \frac{1.362 - 1.335}{1.50 - 1.335} = 16.36\%$$

$$\text{或 } f_0^w = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} = 18\%$$

$$\text{(2) 内聚能密度 } CED = \frac{\Delta E}{V \cdot M_0} = \frac{66.67 \times 10^3}{(1/1.362 \times 10^3) \times 192} = 473 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})$$

$$\text{文献值 } CED = 476 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})$$

4 已知聚丙烯的熔点 $T_m = 176^\circ\text{C}$ ，结构单元融化热 $\Delta H_u = 8.36\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，试计算：

(1) 平均聚合度分别为 $\overline{DP}=6$ 、10、30、1000的情况下，由于链段效应引起的 T_m 下降为多大？

(2) 若用第二组分和它共聚，且第二组分不进入晶格，试估计第二组分占10%摩尔分数时共聚物的熔点为多少？

解：(1)
$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{2R}{\Delta H_u \cdot \overline{DP}}$$

式中， $T_m^0 = 176^\circ\text{C} = 449\text{K}$ ， $R = 8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，用不同 \overline{DP} 值代入公式计算得到：

$$T_{m1} = 337\text{K} = 104^\circ\text{C}，\text{降低值}176-104=72^\circ\text{C}$$

$$T_{m2} = 403\text{K} = 130^\circ\text{C}，\text{降低值}176-130=46^\circ\text{C}$$

$$T_{m3} = 432\text{K} = 159^\circ\text{C}，\text{降低值}176-159=17^\circ\text{C}$$

$$T_{m4} = 448\text{K} = 175^\circ\text{C}，\text{降低值}176-175=1^\circ\text{C}$$

可见，当 $\overline{DP} > 1000$ 时，端链效应开始可以忽略。

(2) 由于 $X_A = 0.10$ ， $X_B = 0.90$

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln X_A$$

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{449} - \frac{8.31}{8.36} \ln 0.1$$

$$\therefore T_m = 428.8\text{K} = 156^\circ\text{C}$$

5 某结晶聚合物熔点为 200°C ，结构单元的摩尔融化热 $\Delta H_u = 8.36\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若在次聚合物中分

别加入10%体积分数的两种增塑剂，它们与聚合物的相互作用参数分别为 $\chi_1=0.2$ 和-0.2，且令聚合

物链节与增塑剂的摩尔体积比 $V_u/V_1=0.5$ ，试求：

(1) 加入增塑剂后聚合物熔点各为多少度？

(2) 对计算结果加以比较讨论。

解: (1)
$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{V_u}{V_1} (\phi_1 - \chi_1 \phi_1^2)$$

式中, $\phi=0.10$, 对于 $\chi_1=0.2$ 时

$$\frac{1}{T_{m1}} = \frac{1}{473} + \frac{8.31}{8.36} \cdot 0.5(0.10 - 0.2 \times 0.10^2)$$

$$\therefore T_{m1} = 462.6 K = 189.5^\circ C$$

对于 $\chi_1 = -0.2$ 同样计算可得:

$$T_{m2} = 462.18K = 189^{\circ}C$$

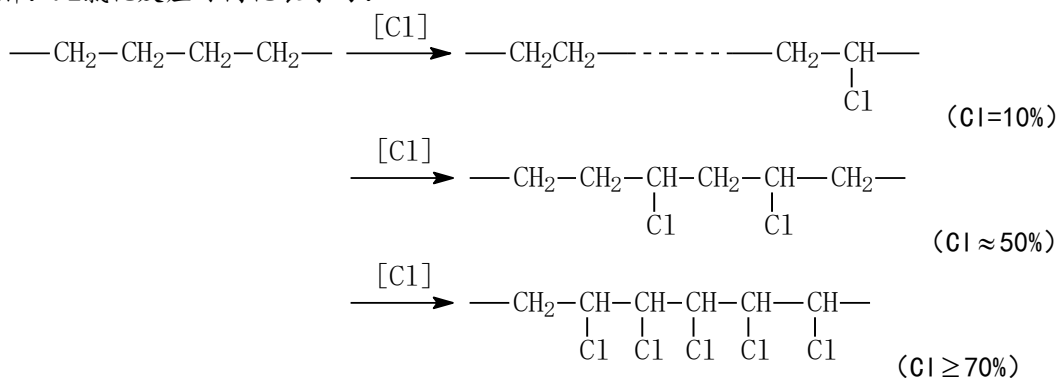
$$(2) \quad T_{m1} - T_m^0 = 200 - 189.5 = 10.5^\circ C$$

$$T_{m_2} - T_m^0 = 200 - 189 = 11^\circ C$$

可见二者的影响差别不大，良溶剂的影响大于不良溶剂的影响。

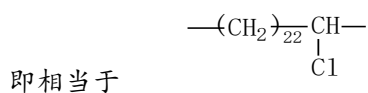
6 聚乙烯有较高的结晶度（一般为70%），当它被氯化时，链上的氢原子被氯原子无规取代，发现当少量的氢（10~50%）被取代时，其软化点下降，而大量的氢（>70%）被取代时则软化点又上升，如图示意，试解释之。

解：PE氯化反应可简化表示为：



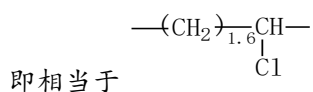
由于 $\text{Cl}=35.5$, $\text{CHCl}=48.5$, $\text{CH}_2=14$,

$$\text{当 } CI=10\% \text{ 时, } 10\% = \frac{35.5}{14x+48.5} \Rightarrow x=22$$



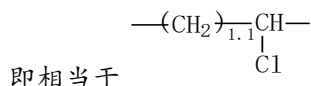
即相当于

当 $CI \approx 50\%$ 时, 同样解得 $x = 1.6$



即相当于

当 $CI \geq 70\%$ 时, 解得 $x = 1.1$



从分子的对称性和链的规整性来比较，PE链的规整性最好，结晶度最高；链中氢被氯取代后，在 $Cl \leq 50\%$ 前，分子对称性破坏，使结晶度和软化点都下降；当 $Cl \geq 70\%$ 时，分子的对称性又有恢复，因此产物软化温度又有些上升，但不会高于原PE的软化温度。

第三章 高分子的溶液性质

1 高分子溶液的特征是什么？把它与胶体溶液或低分子真溶液作比较，如何证明它是一种真溶液。

解：从下表的比较项目中，可看出它们的不同以及高分子溶液的特征：

比较项目	高分子溶液	胶体溶液	真溶液
分散质点的尺寸	大分子 10^{-10} — 10^{-8}m	胶团 10^{-10} — 10^{-8}m	低分子 $<10^{-10}\text{m}$
扩散与渗透性质	扩散慢，不能透过半透膜	扩散慢，不能透过半透膜	扩散快，可以透过半透膜
热力学性质	平衡、稳定体系，服从相律	不平衡、不稳定体系	平衡、稳定体系，服从相律
溶液依数性	有，但偏高	无规律	有，正常
光学现象	Tyndall 效应较弱	Tyndall 效应明显	无 Tyndall 效应
溶解度	有	无	有
溶液粘度	很大	小	很小

主要从热力学性质上，可以判断高分子溶液为真溶液。

2 293K 时于 0.1L 的容量瓶中配制天然胶的苯溶液，已知天然胶重 10^{-3}kg ，密度为 $991\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，分子量为 2×10^5 。假定混合时无体积效应。试计算：（1）溶液的浓度 $c(\text{kg}\cdot\text{L}^{-1})$ ；（2）溶质的摩尔数 (n_2) 和摩尔分数 (x_2)；（3）溶质和溶剂的体积分数 (Φ_1, Φ_2) 为多少？

解：（1）浓度 $c = W_2 / V = 10^{-3} / 0.1 = 1 \times 10^{-2} (\text{kg}\cdot\text{L}^{-1})$

（2）溶质摩尔数

$$n_2 = W_2 / M_2 = \frac{10^{-3}}{2 \times 10^5 \cdot 10^{-3}} = 5 \times 10^{-6} (\text{mol})$$

$$V_2 = W_2 / \rho_2 = 10^{-3} / 0.991 = 1.009 \times 10^{-3} (\text{L})$$

$$V_1 = 0.1 - 1.009 \times 10^{-3} = 9.899 \times 10^{-2} (\text{L})$$

$$n_1 = W_1 / M_1 = V_1 \rho_1 / M_1 = \frac{9.899 \times 10^{-2} \times 0.874}{0.078} = 1.109 (\text{mol})$$

$$\therefore x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{5 \times 10^{-6}}{1.109 + 5 \times 10^{-6}} = 4.5 \times 10^{-6}$$

(3) 体积分数

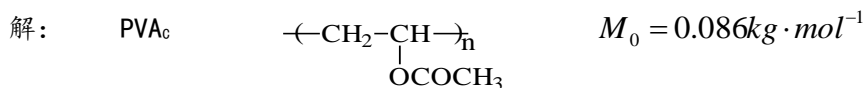
$$\phi_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{1.009 \times 10^{-3}}{9.899 \times 10^{-2} + 1.009 \times 10^{-3}} = 0.012$$

$$\phi_1 = 1 - \phi_2 = 1 - 0.012 = 0.998$$

3 计算聚乙烯酸乙酯的溶度参数。已知摩尔原子吸引常数为：

$G_i (J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}) / \text{摩尔原子}$	C	H	O(酯)
(298K)	0	139.7	255

聚合物密度 $\rho = 1.25 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}$ ，溶度参数的实验值 $\delta = 18.9 \sim 22.4 (J^{1/2} \cdot cm^{-3/2})$ 。



$$\delta = \frac{\rho}{M_0} \sum n_i G_i = \frac{1.25 \times 10^3}{0.086 \cdot 10^6} (4 \times 0 + 6 \times 139.7 + 2 \times 255)$$

$$= 19.6 (J^{1/2} \cdot cm^{-3/2})$$

4 上题中若已知基团吸引常数分别为：

$$\text{—CH}_2\text{—} \quad 271, \quad >\text{CH—} \quad 57, \quad \text{—COO—} \quad 310, \quad \text{—CH}_3 \quad 436,$$

求聚乙烯酸乙酯的溶度参数，并与上题的结果相比较。

解：基团 $\quad \quad \quad F_i (J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}) \quad \quad n_i F_i (J^{1/2} \cdot cm^{-3/2})$

$$\text{—CH}_2\text{—} \quad \quad \quad 271 \quad \quad \quad 271$$

$$>\text{CH—} \quad \quad \quad 57 \quad \quad \quad 57$$

$$\text{—COO—} \quad \quad \quad 632 \quad \quad \quad 632$$

$$\text{—CH}_3 \quad \quad \quad 436 \quad \quad \quad 436$$

$$\therefore \delta = \frac{\rho}{M_0} \sum n_i F_i = \frac{1.25 \times 10^3}{0.086 \cdot 10^6} (271 + 57 + 632 + 436)$$

$$= 20.3 (J^{1/2} \cdot cm^{-3/2})$$

5 用磷酸三苯酯 ($\delta_1 = 19.6$) 做 PVC ($\delta_p = 19.4$) 的增塑剂, 为了加强它们的相容性, 尚须加入一种稀释剂 ($\delta_1' = 16.3$, 分子量为 350)。试问这种稀释剂加入的最适量为多少?

解: 设加入稀释剂的体积分数为 ϕ_1 , 重量为 W_1 , 由溶剂混合法则:

$$\delta_p = \delta_1' \phi_1 + \delta_1 (1 - \phi_1)$$

$$19.4 = 19.6(1 - \phi_1) + 16.3\phi_1$$

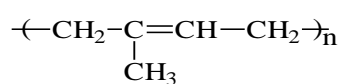
解出 $\phi_1 = 0.06$, $\phi_2 = 1 - \phi_1 = 0.94$, 若取磷酸三苯酯 100 份, 其分子量=326,


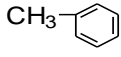
$$0.06 = \frac{W_1 / 350}{100 / 326 + W_1 / 350}$$

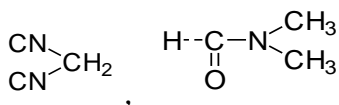
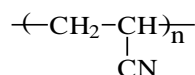
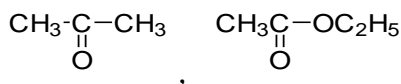
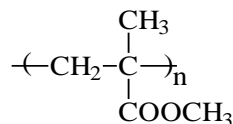
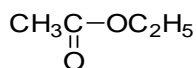
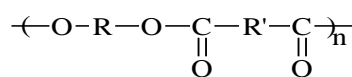
$$\therefore W_1 = 6.85 \text{ (份)}$$

6 (1) 应用半经验的“相似相溶原则”, 选择下列聚合物的适当溶剂: 天然橡胶, 醇酸树脂, 有机玻璃, 聚丙烯腈; (2) 根据“溶剂化原则”选择下列聚合物的适当溶剂: 硝化纤维, 聚氯乙烯, 尼龙 6, 聚碳酸酯; (3) 根据溶度参数相近原则选择下列聚合物的适当溶剂: 顺丁橡胶, 聚丙烯, 聚苯乙烯, 涤纶树脂。

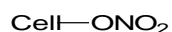
解: (1) 相似相溶原则:


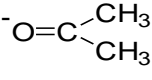


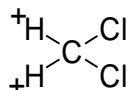
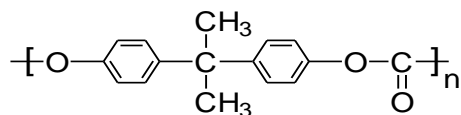
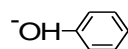
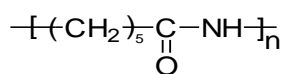
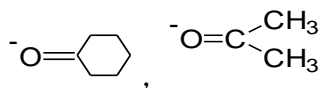
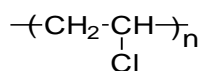
溶剂: $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, , 



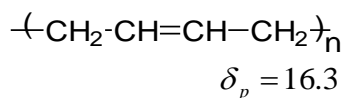
(2) 溶剂化原则:



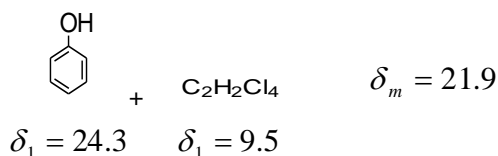
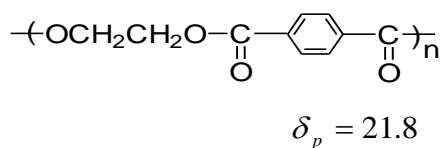
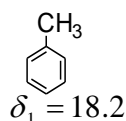
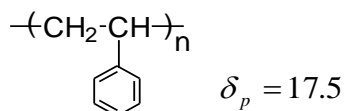
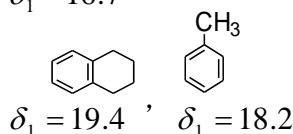
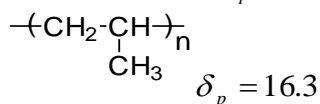
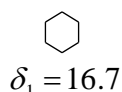
溶剂: , 



(3) 溶度参数相近原则:



溶剂:



7 由高分子的混合自由能 (ΔG_m), 导出其中溶剂的化学位变化 ($\Delta\mu_1$), 并说明在什么条件下高分子溶液中溶剂的化学位变化, 等于理想溶液中溶剂的化学位变化。

解: 由 $\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n\chi_1\phi_2)$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta\mu_1 &= \left[\frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2} \\ &= RT \left[\frac{\partial}{\partial n_1} \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} + n\chi_1 \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \right) \right] \\ &= RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{x} \right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right] \end{aligned}$$

当溶液浓度很稀时,

$$\phi_2 \ll 1, \ln \phi_1 = \ln(1 - \phi_2) \approx -\phi_2 - \frac{1}{2}\phi_2^2$$

$$\therefore \Delta\mu_1 = RT \left[\frac{-\phi_2}{x} + \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right) \phi_2^2 \right]$$

当 $\chi_1 = \frac{1}{2}$, 且高分子与溶剂分子体积相等时,

$x = V_2/V_1 = 1$, 则有:

$$\Delta\mu_1 = RT \frac{-\phi_2}{x} = RT \left[\frac{-1}{x} \cdot \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \right] = -RT \frac{n_2}{n_1 + n_2} = -RTx_2$$

而理想溶液 $\Delta G_m^i = RT[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1^i &= \left[\frac{\partial(G_m^i)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} \\ &= RT \frac{\partial}{\partial n_1} \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right] \\ &= RT \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} = RT \ln x_1 \\ &= RT \ln(1 - x_2) \approx RTx_2 \end{aligned}$$

则此时 $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1^i$

8 Huggins 参数 χ_1 的物理意义如何? 在一定温度下 χ_1 值与溶剂性质(良溶剂、不良溶剂、非溶剂)

的关系如何? 在一定溶剂中 χ_1 值与混合热及温度的关系如何?

解: 由 $\chi_1 = \frac{(Z-2)\Delta\epsilon_{12}}{kT}$ 及 $\chi_1 = \frac{V_1}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2$

在一定温度下,

当 $\chi_1 < 0$ 即 $\Delta\epsilon_{12} < 0$, 良溶剂体系;

当 $\chi_1 = 0$ 即 $\Delta\epsilon_{12} = 0$, 理想溶液体系;

当 $\chi_1 > 0$ 即 $\Delta\epsilon_{12} > 0$, 视 χ_1 数值的大小,

其中 $\chi_1 < 0.5$ 可溶解, $\chi_1 = 0.5$ 为 θ 溶剂, $\chi_1 > 0.5$ 难溶解。

$$\text{由 } \Delta H_m = RTn_1\chi_1\phi_2$$

当 $\chi_1 < 0$, $\Delta H_m < 0$, 则 $\Delta G_m < 0$ 可溶解;

当 $\chi_1 = 0$, $\Delta H_m = 0$, 则 $\Delta G_m < 0$ 无热溶液;

当 $\chi_1 > 0$, $\Delta H_m > 0$, 则 ΔG_m 视 ΔS_m 与 ΔH_m 的数值而定。

9 一种聚合物溶液由分子量 $M_2=10^6$ 的溶质 (聚合度 $x=10^4$) 和分子量 $M_1=10^2$ 的溶剂组成, 构成溶液的浓度为 1% (重量百分数), 试计算:

(1) 此聚合物溶液的混合熵 ΔS_m (高分子);

(2) 依照理想溶液计算的混合熵 $\Delta S_m'$ (理想);

(3) 若把聚合物切成 10^4 个单体小分子, 并假定此小分子与溶剂构成理想溶液时的混合熵 $\Delta S_m''$;

(4) 由上述三种混合熵的计算结果可得出什么结论? 为什么?

解: 由题意, 浓度 $c=1\%$ 可知

$$\frac{W_2}{W_1 + W_2} = 1\% \quad \text{和} \quad \frac{W_1}{W_1 + W_2} = 99\%$$

设此溶液为 0.1kg, 相当于高分子 0.001kg, 溶剂 0.099kg, 则

$$\text{摩尔数} \quad n_1 = W_1 / M_1 = 0.099 / 0.1 = 0.99$$

$$n_2 = W_2 / M_2 = 0.001 / 10^3 = 10^{-6}$$

$$\text{体积分数} \phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + x n_2} = \frac{0.99}{0.99 + 10^4 \cdot 10^{-6}} = 0.99$$

$$\phi_2 = 1 - \phi_1 = 0.01$$

$$(1) \Delta S_m (\text{高分子}) = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

$$= -8.31(0.99 \ln 0.99 + 10^{-6} \ln 0.01)$$

$$= 8.27 \times 10^{-2} (J \cdot K^{-1})$$

$$(2) \text{摩尔分数: } x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{0.99}{0.99 + 10^{-6}} \approx 1$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{10^{-6}}{0.99 + 10^{-6}} \approx 10^{-6}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S'_m(\text{理想}) &= -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \\
 &= -8.31(0.99 \ln 1 + 10^{-6} \ln 10^{-6}) \\
 &= 1.15 \times 10^{-4} (J \cdot K^{-1})
 \end{aligned}$$

(3) 切成 10^4 个小分子时,

$$\text{摩尔数 } n_1 = 0.99, \quad n_2 = 1/M_0 = \overline{X}_n/M = 10^4/10^6 = 0.01$$

$$\text{摩尔分数 } x_1 = \frac{0.99}{0.99 + 0.01} = 0.99, \quad x_2 = 0.01$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S''_m &= -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \\
 &= -8.31(0.99 \ln 0.99 + 0.01 \ln 0.01) \\
 &= 0.465 (J \cdot K^{-1})
 \end{aligned}$$

(4) 由计算结果可见:

$$\Delta S'_m(\text{理想}) < \Delta S_m(\text{高分子}) < \Delta S''_m(10^4 \text{ 个小分子})$$

因为高分子的一个链节相当于一个溶剂分子,但它们之间毕竟有化学键,所以其构象数目,虽比按一个小分子计算时的理想溶液混合熵大得多,但小于按 10^4 个完全独立的小分子的构象数。

10 在 308K PS-环己烷的 θ 溶剂中,溶液浓度为 $c = 7.36 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$,测得其渗透压为 24.3Pa,试根据 Flory-Huggins 溶液理论,求此溶液的 A_2 、 χ_1 和 PS 的 δ_2 和 \overline{M}_n 。

$$\text{解: 由 } \frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{\overline{M}_n} + A_2 c + \dots \right)$$

$$\text{对于 } \theta \text{ 溶剂, } A_2 = 0 \quad \therefore \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n}$$

$$\text{或 } \overline{M}_n = RTc/\pi = 8.31 \times 308 (7.36 \times 10^{-3} \times 10^6) / 24.3 = 7.75 \times 10^5$$

$$\text{由 } A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \frac{1}{V_1 \rho_2^2} = 0 \quad \text{即} \quad \frac{1}{2} - \chi_1 = 0$$

$$\therefore \chi_1 = \frac{1}{2}$$

$$\text{由 } \chi_1 = \frac{\overline{V}_1 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}$$

$$\text{从手册查到 } \delta_1 = 16.7 (J^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}) \text{ 和 } \overline{V}_1 = 108 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\begin{aligned}\therefore \delta_2 &= \delta_1 - \left(\frac{RT\chi_1}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} = 16.7 - \left(\frac{8.31 \times 308 \times 0.5}{108} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= 13.3 (J^{\frac{1}{2}} \cdot cm^{-\frac{3}{2}})\end{aligned}$$

文献值为 $17.5 (J^{\frac{1}{2}} \cdot cm^{-\frac{3}{2}})$ 。

11 用平衡溶胀法测定硫化天然胶的交联度，得到如下的实验数据：橡胶试样重为 $W_p = 2.034 \times 10^{-3} \text{kg}$ ，在 298K 恒温水浴中于苯里浸泡 7—10d，达到溶胀平衡后称重 $W_p + W_s = 10.023 \times 10^{-3} \text{kg}$ ，从手册查到 298K 苯的密度 $\rho_s = 0.868 \times 10^3 \text{kg} \cdot m^{-3}$ ，摩尔体积 $\bar{V}_1 = 89.3 \times 10^{-6} m^3 \cdot mol^{-1}$ ，天然橡胶密度 $\rho_p = 0.9971 \times 10^3 \text{kg} \cdot m^{-3}$ ，天然橡胶与苯的相互作用参数 $\chi_1 = 0.437$ ，由以上数据求交联分子量 (\bar{M}_c) 。

$$\begin{aligned}\text{解：} \phi_2 &= \frac{V_p}{V_p + V_s} = \frac{W_p / \rho_p}{W_p / \rho_p + W_s / \rho_s} \\ &= \frac{2.034 \times 10^{-3} / 997.1}{2.034 \times 10^{-3} / 997.1 + (10.023 - 2.034) \times 10^{-3} / 868} \\ &= 0.1815\end{aligned}$$

$$\text{在 } \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 + \frac{\rho_2 \bar{V}_1}{M_c} \phi_2^{\frac{5}{3}} = 0$$

式中由于 ϕ_2 很小，可略去 $\ln(1 - \phi_2)$ 展开式中的高次项，

$$\begin{aligned}\therefore \bar{M}_c &\approx \left(\frac{\rho_2 \bar{V}_1}{\frac{1}{2} - \chi_1} \right) \phi_2^{-\frac{5}{3}} = \frac{997.1 \times 8.93 \times 10^{-5}}{10^{-3} (\frac{1}{2} - 0.437)} (0.1815)^{-\frac{5}{3}} \\ &= 24,180\end{aligned}$$

12 写出三个判别溶剂优劣的参数；并讨论它们分别取何值时，该溶剂分别为聚合物的良溶剂、不良溶剂、 θ 溶剂；高分子在上述三种溶液中的热力学特征以及形态又如何？

解： $A_2 > 0, \chi_1 < \frac{1}{2}, a > 1$ 为良溶剂，此时 $\Delta H_m < 0, \Delta G_m < 0$ ，溶解能自发进行，高分子链在溶液中扩张伸展；

$A_2 < 0, \chi_1 > \frac{1}{2}, a < 1$ 为不良溶剂, 此时 $\Delta H_m > 0$, 溶液发生相分离, 高分子在溶液中紧缩沉淀;
 $A_2 = 0, \chi_1 = \frac{1}{2}, a = 1$ 为 θ 溶剂, 此时与理想溶液的偏差消失, 高分子链不胀不缩, 处于一种自然状态。

第四、五章 高聚物的分子量及分子量分布

1 已知某聚合物的特性粘度与分子量符合 $\eta = 0.03M^{0.5}$ 式, 并有 $M_1 = 10^4$ 和 $M_2 = 10^5$ 两单分散级分。现将两种级分混合, 欲分别获得 $\overline{M}_n = 55,000$ 和 $\overline{M}_w = 55,000$ 及 $\overline{M}_\eta = 55,000$ 的三种试样。试求每种试样中两个级分的重量分数应取多少?

解: 设需 10^4 级分的重量分数为 W_x , 则 10^5 级分的重量分数为 $1 - W_x$

第一种试样:
$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}}$$

即
$$55000 = \frac{1}{\frac{W_x}{10^4} + \frac{1 - W_x}{10^5}}$$

$$\therefore W_{(x=10^4)} = W_x \approx 0.09, W_{(x=10^5)} = 0.91$$

第二种试样:
$$\overline{M}_w = \sum_i W_i M_i$$

即
$$55000 = W_x \cdot 10^4 + (1 - W_x) \cdot 10^5$$

$$\therefore W_x = 0.5, \text{ 即 } 10^4 \text{ 与 } 10^5 \text{ 各取一半重量。}$$

第三种试样:
$$\overline{M}_\eta = \left(\sum_i W_i M_i^a \right)^{\frac{1}{a}}$$

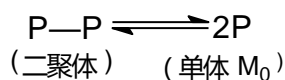
即
$$55000 = [W_x \cdot 10^{4 \times 0.5} + (1 - W_x) \cdot 10^{5 \times 0.5}]^2$$

$$\therefore W_{(x=10^4)} = 0.35, W_{(x=10^5)} = 0.65$$

2 有一个二聚的蛋白质, 它是一个有 20% 解离成单体的平衡体系, 当此体系的数均分子量 80000

时, 求它的单体分子量 (M_0) 和平衡体系的重均分子量 (\overline{M}_w) 各为多少?

解:



$\overline{M}_n = 80,000$ 由 M_0 和 $2M_0$ 组成,

$$\text{由 } \overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{即 } 80,000 = \frac{\frac{0.2}{M_0} \cdot M_0 + \frac{0.8}{2M_0} \cdot 2M_0}{\frac{0.2}{M_0} + \frac{0.8}{2M_0}}$$

$\therefore M_0 = 48,000$

$$\begin{aligned} \text{由 } \overline{M}_w &= \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\frac{0.2}{M_0} \cdot M_0^2 + \frac{0.8}{2M_0} \cdot (2M_0)^2}{\frac{0.2}{M_0} \cdot M_0 + \frac{0.8}{2M_0} \cdot 2M_0} \\ &= \frac{0.2 \times 48,000 + 0.8 \times 2 \times 48,000}{0.2 + 0.8} = 86,400 \end{aligned}$$

3 将分子量分别为 10^5 和 10^4 的同种聚合物的两个级分混合时, 试求:

(1) 10g 分子量为 10^4 的级分与 1g 分子量为 10^5 的级分相混合时, 计算 \overline{M}_n 、 \overline{M}_w 、 \overline{M}_z ;

(2) 10g 分子量为 10^5 的级分与 1g 分子量为 10^4 的级分相混合时, 计算 \overline{M}_n 、 \overline{M}_w 、 \overline{M}_z ;

(3) 比较上述两种计算结果, 可得出什么结论?

$$\text{解: (1) } \overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{10/11}{10^4} + \frac{1/11}{10^5}} = 10,890$$

$$\overline{M}_w = \sum_i W_i M_i = \frac{10}{11} \times 10^4 + \frac{1}{11} \times 10^5 = 18,180$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{10 \times 10^8 + 1 \times 10^{10}}{10 \times 10^4 + 1 \times 10^5} = 55,000$$

$$(2) \quad \overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{10/11}{10^5} + \frac{1/11}{10^4}} = 55,000$$

$$\overline{M}_w = \sum_i W_i M_i = \frac{10}{11} \times 10^5 + \frac{1}{11} \times 10^4 = 91,820$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{10 \times 10^{10} + 1 \times 10^8}{10 \times 10^5 + 1 \times 10^4} = 99,110$$

(3) 第一种混合物试样的分散性:

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1.67, \text{ 或 } \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} = 3.03$$

第二种混合物试样的分散性:

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1.67, \text{ 或 } \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} = 1.08$$

可见分子量小的级分对 \overline{M}_n 影响大; 分子量大的级分对 \overline{M}_w 和 \overline{M}_z 影响大。

4 今有下列四种聚合物试样:

- (1) 分子量为 2×10^3 的环氧树脂;
- (2) 分子量为 2×10^4 的聚丙烯腈;
- (3) 分子量为 2×10^5 的聚苯乙烯;
- (4) 分子量为 2×10^6 的天然橡胶;

欲测知其平均分子量, 试分别指出每种试样可采用的最适当的方法(至少两种)和所测得的平均分子量的统计意义。

解: (1) 端基分析法 (\overline{M}_n), VPO 法 (\overline{M}_n);

(2) 粘度法 (\overline{M}_η), 光散射法 (\overline{M}_w);

(3) 粘度法 (\overline{M}_η), 光散射法 (\overline{M}_w);

(4) 膜渗透法 (\overline{M}_n), 粘度法 (\overline{M}_η)。

5 如果某聚合物反应在恒定的引发速率和恒定的链增长速率下进行, 并且聚合过程无链终止。试求聚合产物的 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 比为多大?

解：由定义

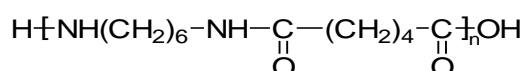
$$\overline{M}_n = \frac{\int_0^\infty N(M)M dM}{\int_0^\infty N(M) dM} \quad \text{和} \quad \overline{M}_w = \frac{\int_0^\infty N(M)M^2 dM}{\int_0^\infty N(M)M dM}$$

由题意并假定 N 为常数，则上二式积分是

$$\overline{M}_n = \frac{M^2/2}{M} = \frac{M}{2}, \quad \overline{M}_w = \frac{M^3/3}{M^2/2} = \frac{2}{3}M$$

$$\therefore \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{4}{3} = 1.33$$

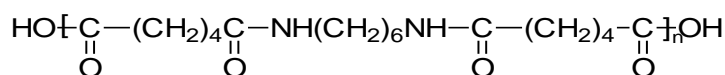
6 今有 A、B 两种尼龙试样，用端基滴定法测其分子量。两种试样的重量均为 0.311g，以 $0.0259 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$ 标准溶液滴定时，耗用碱液的体积均为 0.38ml。(1) 若 A 试样结构为：



其数均分子量为多少？(2) 若测知试样 B 的数均分子量为 6.38×10^4 ，则 B 试样的分子结构特征如何？(3) 推测两种尼龙试样的合成条件有何不同？

$$\text{解：(1) } \overline{M}_{n(A)} = \frac{ZW}{N_a} = \frac{1 \times 0.3111 \times 10^3}{0.0259 \times 0.38} = 31,610$$

(2) 由题意 $\overline{M}_{n(B)} \approx 2\overline{M}_{n(A)}$ ，可见 $Z=2$ ，则 B 结构为



(3) 合成 A 为二元酸与二元胺等当量反应；B 为二元酸过量。

7 聚异丁烯-环己烷体系于 298K 时，测得不同浓度下的渗透压数据如下：

$10^{-2} \cdot C(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	20.4	20.0	15.0	10.2	10.0	7.6	5.1
$\pi (\text{Pa})$	1060	1037	561.5	251.9	237.2	141.1	67.6

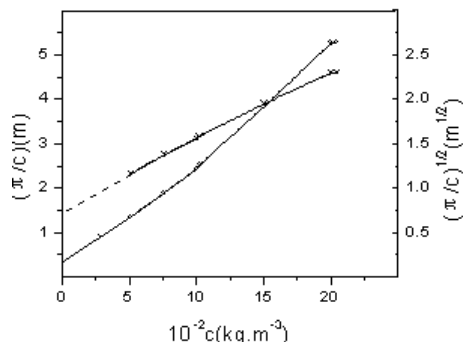
(1) 试用 $(\pi/c) - c$ 与 $(\pi/c)^{\frac{1}{2}} - c$ 两种作图法分别求出，并比哪种图形的线性好，为什么？

(2) 试由曲线的线性部分斜率求出 A_2 和 A_3 。

解：计算 (π/c) 与 $(\pi/c)^{\frac{1}{2}}$ 的值：

$(\pi/c) \text{ (m)}$	5.30	5.29	3.82	2.52	2.42	1.89	1.35
$(\pi/c)^{1/2} \text{ (m}^{1/2}\text{)}$	2.30	2.300	1.95	1.58	1.55	1.37	1.16
	0		4	7	5	6	3

分别作出 $(\pi/c)-c$ 与 $(\pi/c)^{1/2}-c$ 图, 如下所示:



在 $(\pi/c)-c$ 曲线上, 截距 $(\pi/c)_0 = \frac{RT}{\overline{M}_n} \approx 0.3m$

$$\text{斜率 } RTA_2 = 0.2(m^4 \cdot kg^{-1})$$

$$\therefore \overline{M}_n = \frac{8.31 \times 298}{0.3 \times 9.8 \times 10^{-3}} = 814,700$$

$$A_2 = \frac{(\pi/c)/c}{RT} = \frac{0.2 \times 9.8}{8.31 \times 298} = 7.9 \times 10^{-4} (cm^3 \cdot mol \cdot g^{-2})$$

在 $(\pi/c)^{1/2}-c$ 曲线上, 截距 $(\pi/c)_0^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{RT}{\overline{M}_n} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 0.7m$

$$\text{斜率 } (RT)^{\frac{1}{2}} \frac{\Gamma_2}{2} \approx 0.08(m^{7/2} \cdot kg^{-1})$$

$$\therefore \overline{M}_n = \frac{RT}{0.7^2} = \frac{8.31 \times 298}{0.7^2 \times 9.8 \times 10^{-3}} = 515,700$$

$$A_2 = \frac{2 \times \text{斜率}}{(RT\overline{M}_n)^{\frac{1}{2}}} = \frac{2 \times 0.08 \times 10^6}{(8.31 \times \frac{1}{9.8} \times 298 \times 515700 \times 10^{-3})^{\frac{1}{2}} \times 10^6} = 4.43 \times 10^{-4} (cm^3 \cdot mol \cdot g^{-2})$$

$$\begin{aligned} A_2 &= \frac{\Gamma_3}{\overline{M}_n} = \frac{\frac{1}{4}\Gamma_2^2}{\overline{M}_n} = \frac{\frac{1}{4}A_2^2\overline{M}_n^2}{\overline{M}_n} = \frac{1}{4}A_2^2\overline{M}_n \\ &= \frac{1}{4}(4.43 \times 10^{-4})^2 \times 515700 = 2.53 \times 10^{-2} (cm^6 \cdot mol \cdot g^{-3}) \end{aligned}$$

8 将聚苯乙烯溶于甲苯配成浓度为 $4.98 \times 10^{-1} kg \cdot m^{-3}$ 的溶液, 于 298K 测得其流出粘度为 $9.7 \times$

$10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，在相同条件下甲苯的流出粘度为 $5.6\times 10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，

(1) 用一点法计算特性粘度 $[\eta]$ ；

(2) 若已知 $[\eta]=1.7\times 10^{-4} M^{0.69}$ 和 $\phi=2.1\times 10^{21}\text{mol}^{-1}$ ，试计算 PS 的平均分子量 (\overline{M}_η) 和平均聚合度 (\overline{X}_n)。

(3) 求 PS 在此条件下的均方末端距 $\overline{h^2}$ 。

$$\text{解: (1) } \eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{9.7\times 10^{-4}}{5.6\times 10^{-4}} = 1.73$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = 0.73$$

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2}}{c} = \frac{[2(0.73 - \ln 1.73)]^{1/2}}{4.98\times 10^{-1}}$$

$$= 1.21(\text{dl}\cdot\text{g}^{-1})$$

$$(2) \overline{M}_\eta = \left(\frac{[\eta]}{K}\right)^{1/a} = \left(\frac{1.21}{1.7\times 10^{-4}}\right)^{1/0.69} = 3.83\times 10^5$$

$$\overline{X}_n = \frac{\overline{M}_\eta}{M_0} = \frac{3.83\times 10^5}{104} = 3682$$

$$(3) \text{ 由 } [\eta] = \phi \frac{(\overline{h^2})^{3/2}}{M}$$

$$\therefore (\overline{h^2})^{1/2} = \left(\frac{[\eta]M}{\phi}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{1.21\times 3.83\times 10^5}{2.1\times 10^{21}}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$= 6.02\times 10^{-10}(\text{nm})$$

9 聚苯乙烯于 333.0K 环己烷溶剂中 (θ 条件) 测得其特性粘度 $[\eta]_\theta=0.40\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ ，而在甲苯中同样温度下测定的特性粘度 $[\eta]=0.84\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ ，并知在此条件下， $K=1.15\times 10^{-4}$ ， $a=0.72$ ，试求：

(1) 此聚苯乙烯的平均分子量 \overline{M}_η ；

(2) 聚苯乙烯在甲苯中的一维溶胀因子 a ；

(3) 此聚苯乙烯的无扰尺寸 $(\overline{h_0^2})^{1/2}$ 。

解：(1)

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{1/a} = \left(\frac{0.84}{1.15 \times 10^{-4}} \right)^{1/0.72} = 2.32 \times 10^5$$

(2)

$$a = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \right)^{1/3} = \left(\frac{0.84}{0.40} \right)^{1/3} = 1.28$$

(3)

$$(\overline{h}_0^2)^{1/2} = \left(\frac{[\eta]_\theta M}{\phi} \right)^{1/3} = \left(\frac{0.40 \times 2.32 \times 10^5}{2.1 \times 10^{21}} \right)^{1/3}$$

$$= 3.54 \times 10^{-10} (m) = 35.4 (nm)$$

10 已知聚苯乙烯试样在丁酮溶液中的分子尺寸，若以苯为标准（ \circ ）进行光散射测定。数据如下：

$10^3 c (kg \cdot m^{-3})$	0.7	1.4	2.2	2.9
$I_{90}(\text{相对标度})$	24	37	46	52

若已知丁酮的折光指数 $n_0 = 1.3761$ ，溶液的折光指数增量 $d_n/dc = 0.230 \times 10^{-3} (m^3 \cdot kg^{-1})$ ，电光源的波长 $\lambda = 436 \mu m$ 。试由以上数据计算 \overline{M}_w 和 A_2 。

解：由 $\frac{K_c}{2R_{90}} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2c$

$$K = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 N_A} n_0^2 \left(\frac{d_n}{d_c} \right)^2 = \frac{4\pi^2 \times 1.376^2}{(436 \times 10^{-9})^4 \cdot 6.02 \times 10^{23}} (0.230 \times 10^{-3})^2$$

$$K = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 N_A} n_0^2 \left(\frac{d_n}{d_c} \right)^2 = \frac{4\pi^2 \times 1.376^2}{(436 \times 10^{-9})^4 \cdot 6.02 \times 10^{23}} (0.230 \times 10^{-3})^2$$

$$= 1.818 \times 10^{-4} (m^2 \cdot mol \cdot kg^{-2})$$

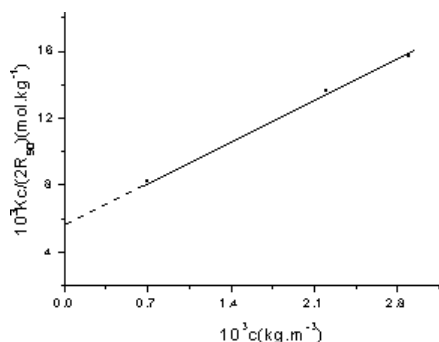
$$= 1.818 \times 10^{-4} (m^2 \cdot mol \cdot kg^{-2})$$

$$R_{90} = \frac{I_{90}}{I_{90}(\text{苯})} \cdot R_{90}(\text{苯}) = \frac{I_{90}}{15} \cdot 4.85 \times 10^{-3} = 3.23 \times 10^{-4} I_{90}$$

计算各个浓度下的 R_{90} 和 $Kc/2R_{90}$ 值：

$10^3 R_{90} (m^{-1})$	7.76	11.95	14.86	16.8
$10^3 Kc/(2R_{90}) (mol \cdot kg^{-1})$	8.2	10.6	13.6	15.7

作 $Kc/(2R_{90}) - c$ 关系图。



由曲线的截距 $= 5.6 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$,

$$\therefore \overline{M}_w = \frac{10^3}{5.6 \times 10^{-3}} = 1.78 \times 10^5$$

$$\therefore \overline{M}_w = \frac{10^3}{5.6 \times 10^{-3}} = 1.78 \times 10^5$$

由曲线的斜率 $= 3.5 \times 10^{-3}$,

$$\therefore A_2 = \frac{3.5 \times 10^{-3}}{2} = 1.75 \times 10^{-3} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2})$$

$$\therefore A_2 = \frac{3.5 \times 10^{-3}}{2} = 1.75 \times 10^{-3} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2})$$

11 血红蛋白在水中的沉降系数与扩散系数,校正到 293K 下的值分别为 $4.41 \times 10^{-13} \text{s}$ 和 $6.3 \times 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 在 293K 时的比容为 $0.749 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 水的密度为 $0.998 \times 10^3 \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。试求此血红蛋白的分子量; 若血红蛋白每 17kg 才含 10^{-3}kg 铁, 则每个血红蛋白分子含多少个铁原子?

解:

$$\begin{aligned} M &= \frac{RTS}{D(1 - v_p \cdot e)} \\ &= \frac{8.31 \times 293 \times 4.41 \times 10^{-13} \times 10^3}{6.3 \times 10^{-7} (1 - 0.749 \times 10^{-3} \times 0.998 \times 10^3)} \\ &= 6.56 \end{aligned}$$

$$Fe = \frac{6.56 \times 10^{-3}}{17} = 3.86 \times 10^{-4} (\text{原子 Fe} / \text{分子})$$

12 已知某生物高分子在 293 K 的给定溶剂中 (粘度 $\eta_0 = 3.22 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{s}$) 为球状分子。用该聚

合物重量 1g，容积为 10^{-6}m^3 ，测得其扩散系数为 $8.00 \times 10^{-10}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。求此聚合物的分子量。

解：设高分子的比容= V ，球状分子的半径= R ，则

$$\overline{M} = \frac{4}{3} \pi R^3 N_A / V$$

式中

$$V = \frac{10^{-6}}{10^{-3}} = 10^{-3} (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$$

由 Einstein 定律：

$$D = \frac{kT}{f}$$

k 为 Boltzmann 常数； D 、 f 分别为扩散系数和摩擦系数。

由 Stock 定律：

$$f = 6\pi\eta_0 R$$

η_0 为溶剂粘度。

$$\therefore R = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 293}{6\pi \times 3.22 \times 10^{-4} \times 8.00 \times 10^{-19}}$$

$$= 8.3 \times 10^{-10} (\text{m})$$

$$\therefore \overline{M} = \frac{4}{3} \pi R^3 N_A / V$$

$$= \frac{4}{3} \pi (8.3 \times 10^{-10})^3 \times 6.02 \times 10^{23} / 1 \times 10^{-3}$$

$$= 1456 (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$$

第四、五章 高聚物的分子量及分子量分布

1 已知某聚合物的特性粘度与分子量符合 $\eta = 0.03M^{0.5}$ 式，并有 $M_1 = 10^4$ 和 $M_2 = 10^5$ 两单分散级

分。现将两种级分混合，欲分别获得 $\overline{M}_n = 55,000$ 和 $\overline{M}_w = 55,000$ 及 $\overline{M}_\eta = 55,000$ 的三种试样。

试求每种试样中两个级分的重量分数应取多少？

解：设需 10^4 级分的重量分数为 W_x ，则 10^5 级分的重量分数为 $1 - W_x$

第一种试样：

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}}$$

即
$$55000 = \frac{1}{\frac{W_x}{10^4} + \frac{1-W_x}{10^5}}$$

$$\therefore W_{(x=10^4)} = W_x \approx 0.09, W_{(x=10^5)} = 0.91$$

第二种试样:
$$\overline{M}_w = \sum_i W_i M_i$$

即
$$55000 = W_x \cdot 10^4 + (1-W_x) \cdot 10^5$$

$$\therefore W_x = 0.5, \text{ 即 } 10^4 \text{ 与 } 10^5 \text{ 各取一半重量。}$$

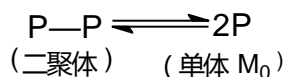
第三种试样:
$$\overline{M}_\eta = \left(\sum_i W_i M_i^a \right)^{\frac{1}{a}}$$

即
$$55000 = [W_x \cdot 10^{4 \times 0.5} + (1-W_x) \cdot 10^{5 \times 0.5}]^2$$

$$\therefore W_{(x=10^4)} = 0.35, W_{(x=10^5)} = 0.65$$

2 有一个二聚的蛋白质，它是一个有 20%解离成单体的平衡体系，当此体系的数均分子量 80000 时，求它的单体分子量 (M_0) 和平衡体系的重均分子量 (\overline{M}_w) 各为多少？

解：



$\overline{M}_n = 80,000$ 由 M_0 和 $2M_0$ 组成，

$$\text{由 } \overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{即 } 80,000 = \frac{\frac{0.2}{M_0} \cdot M_0 + \frac{0.8}{2M_0} \cdot 2M_0}{\frac{0.2}{M_0} + \frac{0.8}{2M_0}}$$

$$\therefore M_0 = 48,000$$

$$\begin{aligned} \text{由 } \overline{M}_w &= \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\frac{0.2}{M_0} \cdot M_0^2 + \frac{0.8}{2M_0} \cdot (2M_0)^2}{\frac{0.2}{M_0} \cdot M_0 + \frac{0.8}{2M_0} \cdot 2M_0} \\ &= \frac{0.2 \times 48,000 + 0.8 \times 2 \times 48,000}{0.2 + 0.8} = 86,400 \end{aligned}$$

3 将分子量分别为 10^5 和 10^4 的同种聚合物的两个级分混合时，试求：

(1) 10g 分子量为 10^4 的级分与 1g 分子量为 10^5 的级分相混合时，计算 \overline{M}_n 、 \overline{M}_w 、 \overline{M}_z ；

(2) 10g 分子量为 10^5 的级分与 1g 分子量为 10^4 的级分相混合时，计算 \overline{M}_n 、 \overline{M}_w 、 \overline{M}_z ；

(3) 比较上述两种计算结果，可得出什么结论？

解：(1) $\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{10/11}{10^4} + \frac{1/11}{10^5}} = 10,890$

$$\overline{M}_w = \sum_i W_i M_i = \frac{10}{11} \times 10^4 + \frac{1}{11} \times 10^5 = 18,180$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{10 \times 10^8 + 1 \times 10^{10}}{10 \times 10^4 + 1 \times 10^5} = 55,000$$

(2) $\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{10/11}{10^5} + \frac{1/11}{10^4}} = 55,000$

$$\overline{M}_w = \sum_i W_i M_i = \frac{10}{11} \times 10^5 + \frac{1}{11} \times 10^4 = 91,820$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{10 \times 10^{10} + 1 \times 10^8}{10 \times 10^5 + 1 \times 10^4} = 99,110$$

(3) 第一种混合物试样的分散性：

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1.67, \text{ 或 } \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} = 3.03$$

第二种混合物试样的分散性：

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1.67, \text{ 或 } \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} = 1.08$$

可见分子量小的级分对 \overline{M}_n 影响大；分子量大的级分对 \overline{M}_w 和 \overline{M}_z 影响大。

4 今有下列四种聚合物试样:

- (1) 分子量为 2×10^3 的环氧树脂;
- (2) 分子量为 2×10^4 的聚丙烯腈;
- (3) 分子量为 2×10^5 的聚苯乙烯;
- (4) 分子量为 2×10^6 的天然橡胶;

欲测知其平均分子量, 试分别指出每种试样可采用的最适当的方法(至少两种)和所测得的平均分子量的统计意义。

解: (1) 端基分析法 (\overline{M}_n), VPO 法 (\overline{M}_n);

(2) 粘度法 (\overline{M}_η), 光散射法 (\overline{M}_w);

(3) 粘度法 (\overline{M}_η), 光散射法 (\overline{M}_w);

(4) 膜渗透法 (\overline{M}_n), 粘度法 (\overline{M}_η)。

5 如果某聚合物反应在恒定的引发速率和恒定的链增长速率下进行, 并且聚合过程无链终止。试求聚合产物的 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 比为多大?

解: 由定义

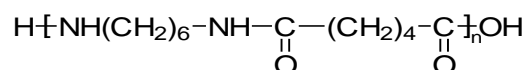
$$\overline{M}_n = \frac{\int_0^\infty N(M)M dM}{\int_0^\infty N(M) dM} \quad \text{和} \quad \overline{M}_w = \frac{\int_0^\infty N(M)M^2 dM}{\int_0^\infty N(M)M dM}$$

由题意并假定 N 为常数, 则上二式积分是

$$\overline{M}_n = \frac{M^2/2}{M} = \frac{M}{2}, \quad \overline{M}_w = \frac{M^3/3}{M^2/2} = \frac{2}{3}M$$

$$\therefore \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{4}{3} = 1.33$$

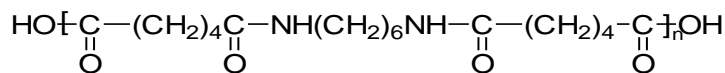
6 今有 A、B 两种尼龙试样, 用端基滴定法测其分子量。两种试样的重量均为 0.311g, 以 $0.0259 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$ 标准溶液滴定时, 耗用碱液的体积均为 0.38ml。(1) 若 A 试样结构为:



其数均分子量为多少? (2) 若测知试样 B 的数均分子量为 6.38×10^4 , 则 B 试样的分子结构特征如何? (3) 推测两种尼龙试样的合成条件有何不同?

解: (1) $\overline{M}_{n(A)} = \frac{ZW}{N_a} = \frac{1 \times 0.3111 \times 10^3}{0.0259 \times 0.38} = 31,610$

(2) 由题意 $\overline{M}_{n(B)} \approx 2\overline{M}_{n(A)}$, 可见 $Z=2$, 则 B 结构为



(3) 合成 A 为二元酸与二元胺等当量反应; B 为二元酸过量。

7 聚异丁烯-环己烷体系于 298K 时, 测得不同浓度下的渗透压数据如下:

$10^{-2} \cdot C(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	20.4	20.0	15.0	10.2	10.0	7.6	5.1
π (Pa)	1060	1037	561.5	251.9	237.2	141.1	67.6

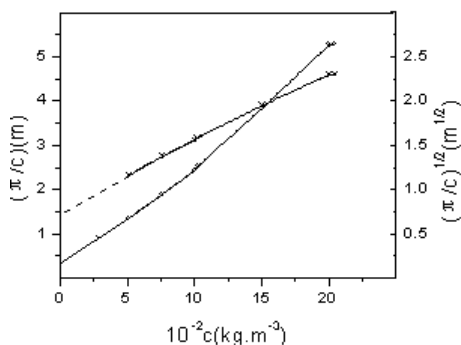
(1) 试用 $(\pi/c) - c$ 与 $(\pi/c)^{\frac{1}{2}} - c$ 两种作图法分别求出, 并比哪种图形的线性好, 为什么?

(2) 试由曲线的线性部分斜率求出 A_2 和 A_3 。

解: 计算 (π/c) 与 $(\pi/c)^{\frac{1}{2}}$ 的值:

(π/c) (m)	5.30	5.29	3.82	2.52	2.42	1.89	1.35
$(\pi/c)^{1/2} (\text{m}^{1/2})$	2.30	2.300	1.95	1.58	1.55	1.37	1.16
	0		4	7	5	6	3

分别作出 $(\pi/c) - c$ 与 $(\pi/c)^{\frac{1}{2}} - c$ 图, 如下所示:



在 $(\pi/c) - c$ 曲线上, 截距 $(\pi/c)_0 = \frac{RT}{M_n} \approx 0.3m$

$$\text{斜率 } RTA_2 = 0.2(m^4 \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$\therefore \overline{M}_n = \frac{8.31 \times 298}{0.3 \times 9.8 \times 10^{-3}} = 814,700$$

$$A_2 = \frac{(\pi/c)/c}{RT} = \frac{0.2 \times 9.8}{8.31 \times 298} = 7.9 \times 10^{-4} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2})$$

在 $(\pi/c)^{\frac{1}{2}} - c$ 曲线上, 截距 $(\pi/c)_0^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{RT}{\overline{M}_n} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 0.7m$

$$\text{斜率} (RT)^{\frac{1}{2}} \frac{\Gamma_2}{2} \approx 0.08 (m^{7/2} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$\therefore \overline{M}_n = \frac{RT}{0.7^2} = \frac{8.31 \times 298}{0.7^2 \times 9.8 \times 10^{-3}} = 515,700$$

$$A_2 = \frac{2 \times \text{斜率}}{(RT \overline{M}_n)^{\frac{1}{2}}} = \frac{2 \times 0.08 \times 10^6}{(8.31 \times \frac{1}{9.8} \times 298 \times 515700 \times 10^{-3})^{\frac{1}{2}} \times 10^6} = 4.43 \times 10^{-4} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2})$$

$$\begin{aligned} A_2 &= \frac{\Gamma_3}{\overline{M}_n} = \frac{\frac{1}{4} \Gamma_2^2}{\overline{M}_n} = \frac{\frac{1}{4} A_2^2 \overline{M}_n^2}{\overline{M}_n} = \frac{1}{4} A_2^2 \overline{M}_n \\ &= \frac{1}{4} (4.43 \times 10^{-4})^2 \times 515700 = 2.53 \times 10^{-2} (\text{cm}^6 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-3}) \end{aligned}$$

8 将聚苯乙烯溶于甲苯配成浓度为 $4.98 \times 10^{-1} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的溶液, 于 298K 测得其流出粘度为 $9.7 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{s}$, 在相同条件下甲苯的流出粘度为 $5.6 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{s}$,

(1) 用一点法计算特性粘度 $[\eta]$;

(2) 若已知 $[\eta] = 1.7 \times 10^{-4} M^{0.69}$ 和 $\phi = 2.1 \times 10^{21} \text{mol}^{-1}$, 试计算 PS 的平均分子量 (\overline{M}_η) 和平均聚合度 (\overline{X}_n)。

(3) 求 PS 在此条件下的均方末端距 \overline{h}^2 。

解: (1) $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{9.7 \times 10^{-4}}{5.6 \times 10^{-4}} = 1.73$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = 0.73$$

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{\frac{1}{2}}}{c} = \frac{[2(0.73 - \ln 1.73)]^{\frac{1}{2}}}{4.98 \times 10^{-1}}$$

$$= 1.21 (\text{dl} \cdot \text{g}^{-1})$$

$$(2) \overline{M}_\eta = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{\frac{1}{a}} = \left(\frac{1.21}{1.7 \times 10^{-4}} \right)^{\frac{1}{0.69}} = 3.83 \times 10^5$$

$$\overline{X}_n = \frac{\overline{M}_\eta}{M_0} = \frac{3.83 \times 10^5}{104} = 3682$$

$$(3) \text{ 由 } [\eta] = \phi \frac{(\overline{h^2})^{3/2}}{M}$$

$$\begin{aligned} \therefore (\overline{h^2})^{1/2} &= \left(\frac{[\eta]M}{\phi} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{1.21 \times 3.83 \times 10^5}{2.1 \times 10^{21}} \right)^{\frac{1}{3}} \\ &= 6.02 \times 10^{-10} (nm) \end{aligned}$$

9 聚苯乙烯于 333.0K 环己烷溶剂中 (θ 条件) 测得其特性粘度 $[\eta]_\theta = 0.40 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$, 而在甲苯中同样温度下测定的特性粘度 $[\eta] = 0.84 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$, 并知在此条件下, $K = 1.15 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.72$, 试求:

(1) 此聚苯乙烯的平均分子量 \overline{M}_η ;

(2) 聚苯乙烯在甲苯中的一维溶胀因子 a ;

(3) 此聚苯乙烯的无扰尺寸 $(\overline{h_0^2})^{1/2}$ 。

解: (1)

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{\frac{1}{\alpha}} = \left(\frac{0.84}{1.15 \times 10^{-4}} \right)^{\frac{1}{0.72}} = 2.32 \times 10^5$$

(2)

$$a = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{0.84}{0.40} \right)^{\frac{1}{3}} = 1.28$$

(3)

$$(\overline{h_0^2})^{1/2} = \left(\frac{[\eta]_\theta M}{\phi} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{0.40 \times 2.32 \times 10^5}{2.1 \times 10^{21}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$= 3.54 \times 10^{-10} (m) = 35.4 (nm)$$

10 已知聚苯乙烯试样在丁酮溶液中的分子尺寸, 若以苯为标准 (θ) 进行光散射测定。数据如下:

$10^3 c (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.7	1.4	2.2	2.9
$I_{90}(\text{相对标度})$	24	37	46	52

若已知丁酮的折光指数 $n_0 = 1.3761$, 溶液的折光指数增量 $dn/dc = 0.230 \times 10^{-3} (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$, 电光源的波长

$\lambda = 436 \mu\text{m}$ 。试由以上数据计算 \overline{M}_w 和 A_2 。

解：由 $\frac{K_c}{2R_{90}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c$

$$K = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 N_A} n_0^2 \left(\frac{d_n}{d_c}\right)^2 = \frac{4\pi^2 \times 1.376^2}{(436 \times 10^{-9})^4 \cdot 6.02 \times 10^{23}} (0.230 \times 10^{-3})^2$$

$$K = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 N_A} n_0^2 \left(\frac{d_n}{d_c}\right)^2 = \frac{4\pi^2 \times 1.376^2}{(436 \times 10^{-9})^4 \cdot 6.02 \times 10^{23}} (0.230 \times 10^{-3})^2$$

$$= 1.818 \times 10^{-4} (m^2 \cdot mol \cdot kg^{-2})$$

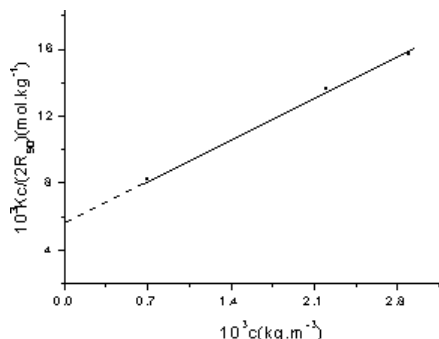
$$= 1.818 \times 10^{-4} (m^2 \cdot mol \cdot kg^{-2})$$

$$R_{90} = \frac{I_{90}}{I_{90(\text{苯})}} \cdot R_{90(\text{苯})} = \frac{I_{90}}{15} 4.85 \times 10^{-3} = 3.23 \times 10^{-4} I_{90}$$

计算各个浓度下的 R_{90} 和 $Kc/2R_{90}$ 值:

$10^3 R_{90} (m^{-1})$	7.76	11.95	14.86	16.8
$10^3 Kc/(2R_{90}) (mol \cdot kg^{-1})$	8.2	10.6	13.6	15.7

作 $Kc/(2R_{90})-c$ 关系图。



由曲线的截距 $= 5.6 \times 10^{-3} (mol \cdot kg^{-1})$,

$$\therefore \overline{M}_w = \frac{10^3}{5.6 \times 10^{-3}} = 1.78 \times 10^5$$

$$\therefore \overline{M}_w = \frac{10^3}{5.6 \times 10^{-3}} = 1.78 \times 10^5$$

由曲线的斜率 $= 3.5 \times 10^{-3}$,

$$\therefore A_2 = \frac{3.5 \times 10^{-3}}{2} = 1.75 \times 10^{-3} (cm^3 \cdot mol \cdot g^{-2})$$

$$\therefore A_2 = \frac{3.5 \times 10^{-3}}{2} = 1.75 \times 10^{-3} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2})$$

11 血红蛋白在水中的沉降系数与扩散系数,校正到 293K 下的值分别为 $4.41 \times 10^{-13} \text{s}$ 和 $6.3 \times 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 在 293K 时的比容为 $0.749 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 水的密度为 $0.998 \times 10^3 \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。试求此血红蛋白的分子量; 若血红蛋白每 17kg 才含 10^{-3}kg 铁, 则每个血红蛋白分子含多少个铁原子?

解:

$$\begin{aligned} M &= \frac{RTS}{D(1 - \bar{v}_p \cdot \rho)} \\ &= \frac{8.31 \times 293 \times 4.41 \times 10^{-13} \times 10^3}{6.3 \times 10^{-7} (1 - 0.749 \times 10^{-3} \times 0.988 \times 10^3)} \\ &= 6.56 \\ Fe &= \frac{6.56 \times 10^{-3}}{17} = 3.86 \times 10^{-4} (\text{原子} Fe / \text{分子}) \end{aligned}$$

12 已知某生物高分子在 293 K 的给定溶剂中 (粘度 $\eta_0 = 3.22 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{s}$) 为球状分子。用该聚合物重量 1g, 容积为 10^{-6}m^3 , 测得其扩散系数为 $8.00 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。求此聚合物的分子量。

解: 设高分子的比容= V , 球状分子的半径= R , 则

$$\bar{M} = \frac{4}{3} \pi R^3 N_A / V$$

式中

$$V = \frac{10^{-6}}{10^{-3}} = 10^{-3} (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$$

由 Einstein 定律:

$$D = \frac{kT}{f}$$

k 为 Boltzmann 常数; D 、 f 分别为扩散系数和摩擦系数。

由 Stock 定律:

$$f = 6\pi\eta_0 R$$

η_0 为溶剂粘度。

$$\begin{aligned}
 \therefore R &= \frac{kT}{6\pi\eta_0 D} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 293}{6\pi \times 3.22 \times 10^{-4} \times 8.00 \times 10^{-19}} \\
 &= 8.3 \times 10^{-10} (m) \\
 \therefore M &= \frac{3}{4} \pi R^3 N_A / V \\
 &= \frac{3}{4} \pi (8.3 \times 10^{-10})^3 \times 6.02 \times 10^{23} / 1 \times 10^{-3} \\
 &= 1456 (kg \cdot mol^{-1})
 \end{aligned}$$

第六章 高聚物的分子运动

1 假定聚合物的自由体积分数 (f) 的分子量依赖性为: $f_M = f_\infty + \frac{A}{M_n}$

式中 A 为常数; 下标 M 或 ∞ 分别指分子量为 M 或极大值时的自由体积分数。由上式试导出玻璃化

温度 (T_g) 与分子量的经验关系式 $T_g = T_{g(\infty)} - \frac{K}{M}$

解: 据自由体积理论, 温度 T 时的自由体积分数为:

$$f_T = f_g + \alpha_f (T - T_g)$$

设 f_g (T_g 时的自由体积分数) 和 α_f (T_g 转变前后体积膨胀系数差) 均与分子量无关。同理, 对于分子量分别为 M 和 ∞ 的则有:

$$f_M = f_g + \alpha_f (T - T_{g(M)})$$

$$f_\infty = f_g + \alpha_f (T - T_{g(\infty)})$$

代回原式:

$$f_g + \alpha_f (T - T_{g(M)}) = f_g + \alpha_f (T - T_{g(\infty)}) + \frac{A}{M_n}$$

经整理后得:

$$T_{g(M)} = T_{g(\infty)} - \frac{A}{\alpha_f} \cdot \frac{1}{M_n}$$

对于确定的聚合物, 在一定温度下, α_f = 常数, 并令 $A/\alpha_f = K$ (常数), 则得出:

$$T_g = T_{g(\infty)} - \frac{K}{M_n}$$

2 如果二元共聚物的自由体积分数是两组分自由体积分数的线形加和，试根据自由体积理论，导出共聚时对玻璃化温度影响的关系式：

$$W_2 = \frac{T_g - T_{g(1)}}{K(T_{g(2)} - T_g) + (T_g - T_{g(1)})}$$

式中， $K = \Delta\alpha_{f(2)} / \Delta\alpha_{f(1)}$ ，而 $\Delta\alpha_f = \alpha_r - \alpha_g$ ； W_2 为组分 2 的重量分数； T_g 、 $T_{g(1)}$ 和 $T_{g(2)}$ 分别为共聚物、均聚物 1 和均聚物 2 的玻璃化温度。

解：由自由体积理论： $f = f_g + \alpha_f(T - T_g)$

对组分 1： $f_1 = f_{g(1)} + \Delta\alpha_{f(1)}(T - T_{g(1)})$

组分 2： $f_2 = f_{g(2)} + \Delta\alpha_{f(2)}(T - T_{g(2)})$

因线形加和性，则共聚物有：

$$f = f_1\phi_1 + f_2\phi_2, \text{ 其中 } \phi_1 + \phi_2 = 1$$

将 f_1 和 f_2 分别代入上式得：

$$f = [f_{g(1)} + \Delta\alpha_{f(1)}(T - T_{g(1)})]\phi_1 + [f_{g(2)} + \Delta\alpha_{f(2)}(T - T_{g(2)})]\phi_2$$

由自由体积理论，当 $T = T_g$ 时有： $f = f_{g(1)} = f_{g(2)} = f_g$

则前式可化为：

$$f = f_g(\phi_1 + \phi_2) + \Delta\alpha_{f(1)}(T - T_{g(1)})(1 - \phi_2) + \Delta\alpha_{f(2)}(T - T_{g(2)})\phi_2$$

或写作：

$$f - f_g = 0 = \Delta\alpha_{f(1)}(T - T_{g(1)})(1 - \phi_2) + \Delta\alpha_{f(2)}(T - T_{g(2)})\phi_2$$

$$\therefore \phi_2 = \frac{T - T_{g(1)}}{(T_g - T_{g(1)}) - \frac{\Delta\alpha_{f(2)}}{\Delta\alpha_{f(1)}}(T_g - T_{g(2)})}$$

$$= \frac{T - T_{g(1)}}{(T_g - T_{g(1)}) + K(T_{g(2)} - T_g)}$$

设二组分的重量、密度和体积分分别为 W_1 、 W_2 ， ρ_1 、 ρ_2 ， V_1 、 V_2 。

$$\text{则有：} \frac{\rho_2}{\rho_2} \cdot \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \phi_2$$

而设 $\rho_2 \approx \rho$ (ρ 为共聚物密度)，则上式为：

$$\frac{\rho_2}{\rho} \cdot \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \phi_2 \quad \text{或} \quad \frac{W_2}{W_1 + W_2} = \overline{W}_2$$

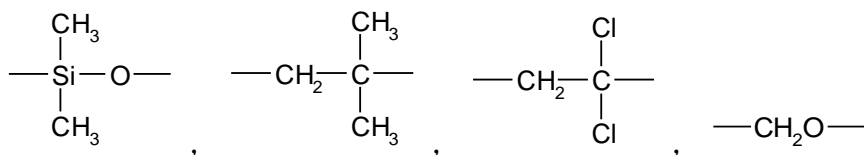
即得:

$$\overline{W}_2 = \frac{T_g - T_{g(1)}}{(T_g - T_{g(1)}) + K(T_{g(2)} - T_g)}$$

$$\text{或} \quad T_g = \frac{T_{g(1)} + (KT_{g(2)} - T_{g(1)})\overline{W}_2}{1 + (K-1)\overline{W}_2}$$

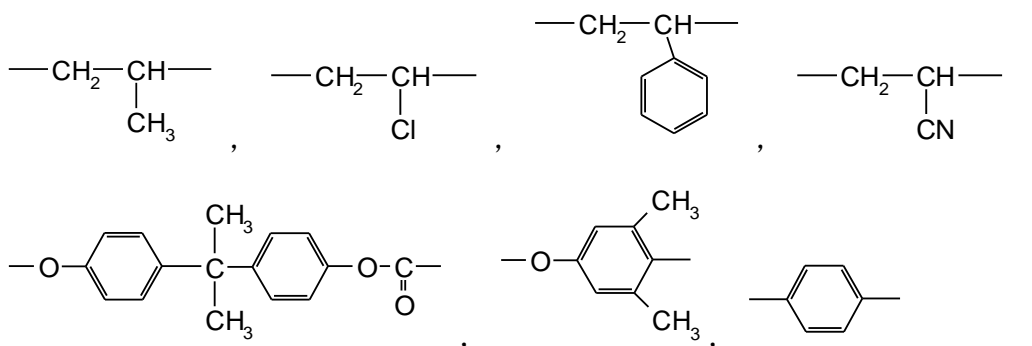
3

(1) 解释下列聚合物 T_g 温度高低次序的原因:



$$T_g : -120^\circ\text{C} \quad T_g : -70^\circ\text{C} \quad T_g : -17^\circ\text{C} \quad T_g : -50^\circ\text{C}$$

(2) 预计下列聚合物 T_g 温度高低的次序:



解: (1) 主要从链的柔顺性次序考虑, 其次序是:

$$\text{Si}-\text{O} > \text{C}-\text{O} > \text{C}-\text{C}$$

聚甲醛和偏氯乙烯, 因为链间分别有极性力 (后者大于前者), 所以 T_g 值均较聚异丁烯的高。

(2) 从侧基的极性和大分子主链上有芳杂环影响链的内旋转运动这两种因素考虑, 上述几种聚合物的 T_g 高低次序应是: $\text{PP} < \text{PVC} \approx \text{PS} < \text{PAN} < \text{PC} < \text{PPO} < \text{PB}$

4 指出下列聚合物力学转变图形的错误, 并写出正确的答案来。

(1) 加外力后不同时间测定的形变-温度曲线[图 a]

(2) 同一品种的聚合物, 在晶态和非晶态时测定的形变-温度曲线[图 b]

(3) 加入不同数量增塑剂的某种聚合物试样的形变-温度曲线[图 c]

(缺图)

解: (1) 外力频率高者, 应有较高的 T_g , 因此应将三条曲线的时间次序自左至右标为 t_1 、 t_2 、 t_3 ;

(2) 绝大多数聚合物的 $T_m > T_g$, 因此应将图上的 T_m 曲线移至 T_g 曲线之后;

(3) 增塑剂量越大, T_g 温度越低。因此应将各曲线上标出的增塑剂量的次序全部颠倒过来, 即自左至右依次为 40%、30%、10%、5%。

5 试判别在半晶态聚合物中, 发生下列转变时, 熵值如何改变? 并解释其原因:

(1) T_g 转变; (2) T_m 转变;

(3) 形成晶体; (4) 拉伸取向。

解: (1) T_g 转变时熵值增大, 因链段运动使大分子链的构象数增加;

(2) T_m 转变时熵值增大, 理由同 (1); 另外晶格破坏也使分子的混乱度增加;

(3) 形成晶体时熵值减小, 因大分子链规整排列, 构象数减少;

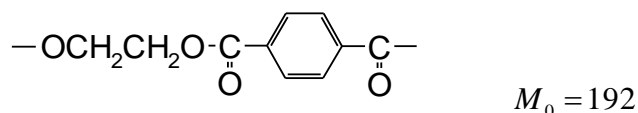
(4) 拉伸取向时熵值减小, 理由同 (3)。

6 大分子链长对结晶聚合物熔点的影响, 可用下式表示:

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m^0} + \frac{2RM_0}{\Delta H_u M_n}$$

已知涤纶树脂的熔点 $T_m^0 = 540K$, 摩尔单元融化热 $\Delta H_u = 24.33kJ \cdot mol^{-1}$, 试预计涤纶树脂平均分子量从 12000 增大到 20000 时, 其熔点升高多少?

解:



利用关系式

$$\frac{1}{T_{m(1)}} = \frac{1}{540} + \frac{2 \times 8.31 \times 192}{24330 \times 12000} = 1.862 \times 10^{-3}$$

$$\therefore T_{m(1)} = 537K$$

$$\frac{1}{T_{m(2)}} = \frac{1}{540} + \frac{2 \times 8.31 \times 192}{24330 \times 20000} = 1.857 \times 10^{-3}$$

$$\therefore T_{m(2)} = 539K$$

可见随着分子量增大, T_m 增高, 但增高得不多。

7 绘图说明结晶聚合物与非晶相聚合物的力学状态与其分子量、温度的关系; 说明“皮革态”对聚合物在加工和使用上有何影响?

解: 聚合物的力学状态随分子量和温度而变化的示意图如图 a 和 b。

(缺图)

“皮革态”使聚合物加工困难(因树脂流动性差), 但赋予材料以韧性, 使塑料在 T_g — T_m 范围内为韧性塑料, 抗冲击性好。

8 把下列各项排列成序:

- (1) PE、PVC、PVDC 结晶能力的大小;
- (2) PA-6、PA-66、PA-1010 回潮率和抗张强度的大小;
- (3) T_g 转变、 T_m 转变、 T_f 转变的活化能高低。

解: (1) 结晶能力: PE > PVDC > PVC

(2) 回潮率大小: PA-6 > PA-66 > PA-1010

抗张强度: PA-6 > PA-66 > PA-1010

(3) 转变能量高低: $E(T_f) > E(T_m) > E(T_g)$

9 下图为共聚和增塑对聚合物熔点和玻璃化温度的影响, 试以分子运动观点来解释这种变化规律, 并指出这些规律在选择塑料品种时有何参考价值?

解: 增塑剂的存在, 使大分子运动的自由体积增大, 从而 T_g 降低; 由于共聚作用破坏了晶格, 使之易于熔化, T_m 降低明显。

例如做塑料雨衣使用的塑料, 希望材料既要柔软又不产生很大的蠕变, 这样可选用增塑的 PVC; 而做塑料地板使用时, 材料的蠕变对其使用并无多大妨碍, 然而若能降低其熔点, 增加其流动性, 则对加工成型非常有利, 为此常选用 VC-VA 共聚物。

10 在相同温度下, 用旋转粘度计测得三种高分子流体在不同切变速率下的切变应力数据如下表。试做出切应力 (σ)—切变速率 (γ) 关系图, 并判别它们各为何种类型流体?

$\gamma(s^{-1})$	$\sigma (Pa)$
------------------	---------------

	甲基硅油	PVC 增塑剂	聚丙烯酰胺
5.40	5.837	7.820	1.728
9.00	9.780	13.26	2.808
16.20	17.49	24.90	4.714
27.00	29.32	42.79	7.560
81.00	87.64	129.0	16.20

解：作出 $\sigma - \gamma$ 关系图（），得

由图可见，PVC，增塑糊和甲基硅油的 $\sigma - \gamma$ 为直线关系，近似 Newton 流体；聚丙烯酰胺的 $\sigma - \gamma$ 为非线形关系，且在 $\sigma = K\gamma^n$ 关系中，流动行为指数 $n < 1$ ，为假塑体。

11 已知某种流体，其粘度（ η ）与切应力（ σ ）的关系为：

$$A\eta = \frac{1+B\sigma^n}{1+C\sigma^n}, \text{ 并符合 } \frac{d\gamma}{dt} = m\sigma^n$$

式中， n 为流动行为指数； A 、 B 、 C 、 m 均为常数。若已知 $C > B$ ，问此流体属何种类型？

解：由于 $C > B$ 和 $m = \text{常数}$ ，当 $d\gamma/dt$ 增大时，即 σ^n 增大，则原式中 $1+C\sigma^n > 1+B\sigma^n$ ，

A 、 B 、 C 又为常数，所以 η 减小，这意味着流动行为指数 $n < 1$ ，故为假塑性流体。

12 实验测定不同分子量的天然橡胶的流动活化能分别为 25.08、40.13、53.50、53.9、54.3 kJ·mol⁻¹ (单元)，而单体异戊二烯的蒸发热为 25.08 kJ·mol⁻¹，试求：

(1) 上述五种情况下高分子流动时链段各为多长（链段所含的碳原子数）？

(2) 天然橡胶大分子链段至少应包括几个链节？链段分子量约为多大？

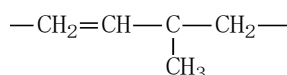
解：已知烃类的流动活化能（ ΔE_η ）与蒸发热（ ΔH_v ）有如下关系式：

$$\Delta E_\eta = \beta \Delta H_v, \quad \beta = \frac{1}{3} - \frac{1}{4}$$

理论上若每个链节为独立运动单元时，则流动活化能应为 $\Delta E_\eta \approx \frac{1}{4} \times 25.08 = 6.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。现实

际测定值 ΔE_η 分别是 25.08、40.13、53.50、53.90、54.30 kJ·mol⁻¹，所以链节数分别是 4、6.4、

8.5、8.6、8.65，可见独立运动的链段长度为 $8.5 \times 5 \approx 43$ 个碳原子。



异戊二烯结构单元

$M_0 = 67$ ，即链段分子量为 $8.5 \times 67 \approx 570$ 。

13 一种高分子材料在加工中劣化，其重均分子量由 1×10^6 降低至 8×10^5 。问这种高分子材料加工前后熔体粘度之比为多少？

解：由 Fox-Flory 经验方程

$$\log \eta_1 = A \log \bar{X}_{w(1)} - K(T)$$

$$\log \eta_2 = A \log \bar{X}_{w(2)} - K(T)$$

式中， η_1 、 η_2 分别为加工前后的熔体粘度， $\bar{X}_{w(1)}$ 、 $\bar{X}_{w(2)}$ 分别为加工前后高分子的重均聚合度； $K(T)$ 为常数，在此分子量范围内 $A=3.4$ ，

$$\therefore \log \frac{\eta_1}{\eta_2} = A \log \frac{\bar{X}_{w(1)}}{\bar{X}_{w(2)}} = A \log \frac{\bar{M}_{w(1)}}{\bar{M}_{w(2)}}$$

$$= 3.4 \log \frac{1 \times 10^6}{8 \times 10^5} = 0.3295$$

$\therefore \eta_1 / \eta_2 = 2.14$ (倍)，即加工前为加工后粘度的 2.14 倍。

14 设某种聚合物 ($T_g=320K$, $\rho_0=1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 在 400K 时测得其粘度为 $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。今用足够量的

丙二醇 ($T_g=160K$, $\rho_1=1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 充分溶胀，使聚合物的体积分数占溶胀体的 0.70。则此增塑

聚合物在同一温度 (400K) 下的粘度为多大？设聚合物与增塑剂的自由体积有线形加和性。

解：设高分子体积分数为：

$$\phi_p = \frac{V_p}{V_p + V_d} = 0.7, \phi_d = 0.3$$

由自由体积理论 $f = f_g + \alpha_f(T - T_g)$ 则分别可以写出：

$$\text{纯聚合物 } f_p = 0.025 + \alpha_{fp}(T - T_{gp})$$

$$\text{丙二醇 } f_d = 0.025 + \alpha_{fd}(T - T_{gd})$$

下标 p 和 d 分别代表聚合物和增塑剂。

已知 $\alpha_{fp}=4.8 \times 10^{-4}/\text{度}$ ， $\alpha_{fd}=10^{-3}/\text{度}$ ， $\rho_0 \approx \rho_1=1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，根据自由体积线形加和性有：

$$f_T = f_p \phi_p + f_d \phi_d$$

$$= [0.025 + \alpha_{fp}(T - T_{gp})] \phi_p + [0.025 + \alpha_{fd}(T - T_{gd})] \phi_d$$

$$= 0.025 \alpha_{fp}(T - T_{gp}) \phi_p + (T - T_{gd})(1 - \phi_p) \alpha_{fd}$$

设加丙二醇前后的粘度分别为 η_0 和 η_1 ，根据粘度与自由体积分数的 Doolittle 半经验公式：

$$\begin{aligned}\ln \frac{\rho_1^4 \cdot \eta_0}{\rho_0^4 \cdot \eta} &= \frac{1}{f_p} - \frac{1}{f_T} = \frac{f_T - f_p}{f_p \cdot f_T} \\ &= \{(1 - \phi_p)[\alpha_{fd}(T - T_{gd}) - \alpha_{fp}(T - T_{gp})]\} / \\ &\quad \{[0.025 + \alpha_{fp}(T - T_{gp})][0.025 + \alpha_{fp}(T - T_{gp}) \cdot \phi_p + \alpha_{fd}(T - T_{gd})(1 - \phi_p)]\} \\ &= 7.05\end{aligned}$$

$$\therefore \ln \eta = \ln 10^5 - 7.05 = 4.463$$

$$\eta = 86.74 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

15 已知 PE 和 PMMA 流动活化能 ΔE_η 分别为 $41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $192.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，PE 在 473K 时的粘度

$\eta_{(473)} = 91 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ；而 PMMA 在 513K 时的粘度 $\eta_{(513)} = 200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。试求：

- (1) PE 在 483K 和 463K 时的粘度，PMMA 在 523K 和 503K 时的粘度；
- (2) 说明链结构对聚合物粘度的影响；
- (3) 说明温度对不同结构聚合物粘度的影响。

解：(1) 由文献查得 $T_g(\text{PE}) = 193\text{K}$ ， $T_g(\text{PMMA}) = 378\text{K}$ ，现求的粘度均在 $(T_g + 373) \text{ K}$ 以上，故用 Arrhenius 公式：

$$\eta = Ae^{\Delta E_\eta / RT} \text{ 或 } 2.303 \log \frac{\eta_{T_1}}{\eta_{T_2}} = \frac{\Delta E_\eta}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{PE: } 2.303 \log \frac{\eta_{(483)}}{91} = \frac{41.8 \times 10^3}{8.31} \left(\frac{1}{483} - \frac{1}{473} \right)$$

$$\therefore \eta_{(483)} = 71 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$2.303 \log \frac{\eta_{(463)}}{91} = \frac{41.8 \times 10^3}{8.31} \left(\frac{1}{463} - \frac{1}{473} \right)$$

$$\therefore \eta_{(463)} = 114 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$\text{PMMA: } 2.303 \log \frac{\eta_{(523)}}{200} = \frac{192.3 \times 10^3}{8.31} \left(\frac{1}{523} - \frac{1}{513} \right)$$

$$\therefore \eta_{(523)} = 84 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$2.303 \log \frac{\eta_{(503)}}{200} = \frac{192.3 \times 10^3}{8.31} \left(\frac{1}{503} - \frac{1}{513} \right)$$

$$\therefore \eta_{(503)} = 490 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

(2) 刚性链 (PMMA) 比柔性链 (PE) 的粘度大;

(3) 刚性链的粘度比柔性链的粘度, 受温度的影响大。

16 已知增塑 PVC 的 T_g 为 338K, T_f 为 418K, 流动活化能 $\Delta E_\eta = 8.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 433K 时的粘度为 5Pa·s。求此增塑 PVC 在 338K 和 473K 时的粘度各为多大?

解: 在 $T_g - T_g + 100^\circ \text{C}$ 范围内, 用 WLF 经验方程计算, 即

$$\log \frac{\eta_{433}}{\eta_{T_g}} = \frac{-17.44(433-338)}{51.6 + (433-338)} = -11.3015$$

$$\log \eta_{T_g} = \log 5 + 11.3015 = 12.004$$

$$\therefore \eta_{T_g} = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

又因为 $473\text{K} > T_f$, 故用 Arrhenius 公式计算, 即

$$\eta = \eta_0 e^{\Delta E_\eta / RT}$$

$$\text{或} \quad \frac{\eta_{(473)}}{\eta_{(433)}} = \frac{\exp\left(\frac{8.31 \times 10^3}{8.31 \times 473}\right)}{\exp\left(\frac{8.31 \times 10^3}{8.31 \times 433}\right)} = 0.8226$$

$$\therefore \eta_{(473)} = 5 \times 0.8226 = 4.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

第七章 高聚物的力学性质

1 298K 时聚苯乙烯的剪切模量为 $1.25 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 泊松比为 0.35, 求其拉伸模量 (E) 和本体模量 (B) 是多少? 并比较三种模量的数值大小。

解: $E = 2G(1 + \nu) = 2 \times 1.25 \times 10^9 (1 + 0.35) = 3.38 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$

$$B = \frac{E}{3(1-2\nu)} = \frac{3.38 \times 10^9}{3(1-2 \times 0.35)} = 3.75 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

\therefore 本体模量 (B) > 拉伸模量 (E) > 剪切模量 (G)

2 一种橡胶的剪切模量为 10^7 cm^{-2} , 试用 $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 表示时该模量的数值为多大?

解: $G = 10^7 \times 0.1 = 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} (1 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2} = 0.1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2})$

$$G = \frac{10^6}{9.81 \times 10^4} = 10.2 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$$

3 试证明当形变较小而各向同性的材料, 在形变前后体积近似不变时, 其泊松比 $\nu = 1/2$, 并指出各种模量的极限值.

解: 由题意, $\Delta V = 0$, 或 $B = PV_0 / \Delta V = \infty$

在 $E = 2G(1 + \nu) = 3B(1 - 2\nu)$ 中, 得

$$\frac{E}{3B} = (1 - 2\nu) = 0, \text{ 即 } \nu = \frac{1}{2} \text{ 和 } E = 3G$$

$$\text{故有 } \nu = 0 \sim \frac{1}{2}, \quad E = 2G \sim 3G, \\ B = E/3 \sim \infty, \quad G = E/2 \sim E/3.$$

4 边长为 $2 \times 10^{-2} \text{ m}$ 的粘弹立方体, 其剪切柔量与时间的关系为 $J(t) = [10^{-9} + t/10^7] \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$, 今要

使它在 10^{-4} 、 10^{-2} 、 10^0 、 10^4 、 10^6 s 后各产生剪切形变为 $\Delta\gamma = 4 \times 10^{-3}$. 试计算各需多重的砝码? (实验测定装置示意图见下). (缺图)

解: 由题意, 剪切应变

$$\varepsilon_s = \frac{\Delta x}{D} = \frac{4 \times 10^{-3}}{0.02} = 0.2$$

由 $J(t) = [10^{-9} + t/10^7]$, 当 $t = 10^{-4} \text{ s}$ 时,

$$J(t) = [10^{-9} + 10^{-4}/10^7] = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$$

$$\sigma_s = \frac{\varepsilon_s}{J(t)} = \frac{0.2}{10^{-9}} = 2 \times 10^8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\text{负荷 } F_s = \sigma_s \cdot A_0 = (2 \times 10^8)(0.02 \times 0.02) = 8 \times 10^4 \text{ N}$$

$$\text{砝码重 } W = \frac{F_s}{g} = \frac{8 \times 10^4}{9.8} = 8.2 \times 10^3 \text{ kg}$$

同样方法计算不同时间下的结果如下:

t (s)	10^{-4}	10^{-2}	10^0	10^4	10^6
J(t) ($\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$)	10^{-9}	2×10^9	10^{-7}	10^{-3}	10^{-1}
$\sigma_s (\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$	2×10^8	10^8	2×10^7	2×10^2	2×10
$F_s (\text{N})$	8×10^4	4×10^4	8×10^2	8×10^{-2}	8×10^{-4}
W(kg)	8.2×10^3	4.1×10^3	82	8.2×10^{-3}	8.2×10^{-5}

5 图(a)至(d)为四种不同高分子材料拉伸时的应力-应变曲线. 试分析这四种聚合物力学性能的特征、结构特点和使用范围. (缺图)

解: (a) 材料硬而韧, 为极性或刚性高分子链, 适做工程塑料;
 (b) 材料软而韧, 为硫化的弹性体, 适做橡胶(或软 PVC);
 (c) 材料软而弱, 为未硫化橡胶, 无多大实际应用;
 (d) 材料硬而强, 可做硬塑料(如硬 PVC).

6 有下列三种化学组成相同而结晶度不同的聚合物, 试分别讨论它们在 T_g 温度以下或以上时, 结晶度对应力-应变性能的影响:

- (a) 低结晶度 ($f_c=5\sim 10\%$);
- (b) 中等结晶度 ($f_c=20\sim 60\%$);
- (c) 高结晶度 ($f_c=70\sim 90\%$).

解: 在 T_g 温度以下, 结晶度越高, 则 $\sigma-\epsilon$ 曲线上, σ_B 越高和 ϵ_B 越低, 模量越大脆性也越大; 在 T_g 温度以上时, 仍有相似的规律, 但总的变化趋势变小. 结晶聚合物因各向异性, $\sigma-\epsilon$ 曲线的变化情况较为复杂.

7 指出下列力学实验曲线(图 a~d)的错误, 并简述理由: (缺图)

- (a) 不同温度下测定的 PMMA 应力-应变曲线;
- (b) 不同应力速率下测定的 HDPE 应力-应变曲线
- (c) 不同应力速率和温度下测定的应力-应变曲线;
- (d) 取向聚合物在不同方向拉伸时的应力-应变曲线;

解: (a) 温度次序改为 $T_3 > T_2 > T_1$. 温度越高, 应力越小, 应变越大;
 (b) 应变速率的高低对调一下. 应变速率越高, 则应力越大, 应变越小;
 (c) 表示应变速率和温度的箭头方向相反. 升高温度或降低应变速率都使应力减小;
 (d) 曲线自上而下次序应为 // 方向、未取向、 \perp 方向. 聚合物取向的结果, 使 // 取向方向的强度增大, 而 \perp 取向方向的强度反而降低.

8 用导出橡皮拉伸时状态方程的类似方法, 导出简单剪切时应力-应变关系的方程:

$\sigma = NKT\gamma$, 式中 $\gamma = \alpha - \frac{1}{\alpha}$ 为剪切应变; N 为单位体积的网链数, α 为形变率.

解: 简单剪切应变示意图所示. (缺图)

如图在两个方向受到剪切力 f_1 及 f_2 , 形变率 α_1 及 α_2 , 第三个方向上不受力, $f_3 = 0$ 和 $\alpha_3 = 1$;

设为理想形变 $\Delta V = 0$, 开始时 $\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3 = 1$, 形变后 $\alpha_1 = \alpha$, $\alpha_2 = \frac{1}{\alpha}$, $\alpha_3 = 1$

由橡皮贮能函数

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} G(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - 3) = \frac{1}{2} G(\alpha^2 - 2 + \frac{1}{\alpha^2}) \\ &= \frac{1}{2} G(\alpha - \frac{1}{\alpha})^2 \end{aligned}$$

由题意, 剪切应变 $\gamma = \alpha - \frac{1}{\alpha}$ 代入上式, 得

$$W = \frac{1}{2} NKT\gamma^2, \quad \text{那么 } \sigma = \frac{\partial W}{\partial \gamma} = NKT\gamma$$

9 一块硫化橡胶, 在某种溶剂中溶胀后, 聚合物的体积分数为 V_p . 试导出其应力-应变关系为:

$$\sigma = NKT V_p^{1/3} (\lambda - \frac{1}{\lambda^2})$$

式中, σ 为未溶胀时交联部分的张应力; N 为单位体积内的链段数; λ 为拉伸比.

解: 设一个体积单元的硫化橡胶, 其溶胀和拉伸过程示意图

设: 硫化橡胶在溶剂中均匀溶胀, 吸收 $n_1 V_1$ 体积的溶剂, 即

$$1^3 + n_1 V_1 = \lambda_0^3, \quad V_p = \frac{1}{\lambda_0^3} \quad \text{或} \quad \lambda_0 = (\frac{1}{V_p})^{1/3}$$

三个方向均匀溶胀的熵变为:

$$\Delta S_1 = -\frac{1}{2} NK(3\lambda_0^2 - 3)$$

从未溶胀未拉伸(初态)到已溶胀已拉伸(终态)的总熵变是:

$$\Delta S_0 = -\frac{1}{2} NK[(\lambda_1)^2 + (\lambda_2)^2 + (\lambda_3)^2 - 3]$$

假定只溶胀未拉伸到已溶胀已拉伸的形变比为:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_0} = \lambda_1, \quad \frac{\lambda_2}{\lambda_0} = \lambda_2, \quad \frac{\lambda_3}{\lambda_0} = \lambda_3,$$

因此, 溶胀橡胶拉伸过程的熵变为:

$$\begin{aligned}\Delta S_1 - \Delta S_2 = \Delta S' &= -\frac{1}{2} NK \lambda_0^2 (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \\ &= -\frac{1}{2} NK V_p^{-2/3} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)\end{aligned}$$

又设拉伸过程体积不变, 即有 $\lambda_1 = \lambda, \lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$. 同时考虑到应变前后体积是 λ_0^3 (而不是 1^3), 按

照题意要计算相对于未溶胀时的张应力, 则贮能函数应该为:

$$\begin{aligned}W = -T\Delta S' &= \frac{1}{2} KT \frac{N}{\lambda_0^3} [\lambda_0^2 (\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3)] \\ &= \frac{1}{2} NKT \frac{1}{\lambda_0^3} (\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3) \\ \therefore \sigma &= \frac{\partial W}{\partial \lambda} = NKT V_p^{1/3} (\lambda - \frac{1}{\lambda^2})\end{aligned}$$

10 300K时将一块橡皮试样拉伸到长度为0.254m, 需要多大的力? 设试样的起始长度为0.102m, 截面积为 $2.58 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, 交联前数均分子量 $\overline{M}_n = 3 \times 10^4$, 交联分子量 $\overline{M}_c = 6 \times 10^3$, 密度 $\rho_{(300K)} = 9 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. (将单位写成 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)

解: 由题意 $\lambda = \frac{l}{l_0} = \frac{0.254}{0.102} = 2.5$

$$\begin{aligned}N &= \frac{\rho N_A}{M_c} (1 - \frac{2\overline{M}_c}{\overline{M}_n}) = \frac{0.9 \times 6.02 \times 10^{23}}{6000} (1 - \frac{2 \times 6000}{3 \times 10^4}) \\ &= 5.42 \times 10^{19} (\text{cm}^{-3})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \sigma &= NKT (\lambda - \frac{1}{\lambda^2}) \\ &= 5.42 \times 10^{19} \times 1.38 \times 10^{-16} \times 300 (2.5 - \frac{1}{2.5^2}) \\ &= 5.36 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}\end{aligned}$$

$$F = \sigma \cdot A_0 = 5.36 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2} \times 2.58 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 = 1.38 \text{ kg}$$

11 某交联橡胶试样于 298K 时, 经物理测试得以下数据:
试片尺寸 = $0.2 \times 1 \times 2.8 \text{ cm}^3$;

试片重量=0.518g;

试片被拉伸一倍时的拉力 $f=2\text{kg}$.

试由以上数据求此橡胶的网链平均分子量.

解: 由橡胶状态方程

$$\sigma = \frac{f}{A} = \frac{\rho RT}{\overline{M}_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$$\rho = \frac{W}{V} = \frac{0.518 \times 10^{-3}}{0.2 \times 1 \times 2.8 \times 10^{-6}} = 925 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\lambda = 2, R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, T = 298 \text{ K}$$

$$\sigma = \frac{f}{A} = \frac{2}{0.2 \times 1 \times 10^{-4}} = 9.8 \times 10^5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\begin{aligned} \therefore \overline{M}_c &= \frac{\rho RT}{\sigma} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \\ &= \frac{925 \times 8.31 \times 298}{9.8 \times 10^5} \left(2 - \frac{1}{2^2} \right) = 4.09 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{相对分子量} = \frac{4.09 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4090$$

12 已知丁苯橡胶未交联时数均分子量 $\overline{M}_n = 3 \times 10^4$, 交联后当 $\overline{M}_c = 10^4$ 时, 问在低拉伸速率下的杨氏模量为多大? 又当 $\overline{M}_c = 5 \times 10^3$ 时杨氏模量为多大? 设拉伸均在 298K 下进行, 此时 SBR 的密度

$$\rho = 9 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

$$\text{解: 由 } \sigma = \frac{\rho RT}{\overline{M}_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left(1 - \frac{2\overline{M}_c}{\overline{M}_n} \right)$$

$$\text{拉伸(杨氏)模量 } E = \frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} = NKT \left(1 + \frac{1}{\lambda^3} \right)$$

由题意低拉伸率下, 即 $\lambda \rightarrow 1$

$$\text{即 } E_1 = \frac{3 \times 9 \times 10^2 \times 8.31 \times 298}{10^4 \times 9.8 \times 10^{-3}} \left(1 - \frac{2 \times 10^4}{3 \times 10^4} \right)$$

$$= 2.27 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$E_2 = \frac{3 \times 9 \times 10^2 \times 8.31 \times 298}{5 \times 10^3 \times 9.8 \times 10^{-3}} \left(1 - \frac{2 \times 5 \times 10^3}{3 \times 10^4} \right)$$

$$= 9.09 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$$

13 有一高弹体,交联前分子量是 3×10^5 ,交联后的交联分子量是 5×10^3 ,试样尺寸为 $5.08 \times 1.27 \times 0.3175(\text{cm}^3)$.现于 300K 时进行拉伸,此条件下试样密度为 $1 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,若拉伸比例 $\lambda = l/l_0 \leq 2$ 时服从橡胶弹性理论.试由以上数据,计算拉伸应力-应变关系,并绘制拉伸时的 $\sigma - \lambda$ 曲线.

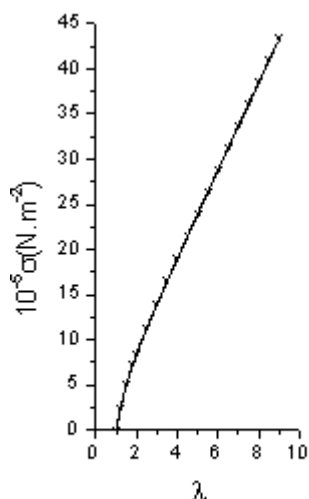
解: 由 $\frac{f}{A_0} = \sigma = \frac{\rho RT}{M_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left(1 - \frac{2\overline{M_c}}{\overline{M_n}} \right)$

和 $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{l}{l_0} - 1 = \lambda - 1$

已知 $A_0 = 1.27 \times 0.3175 = 0.403 \text{cm}^2 = 4.03 \times 10^{-5} \text{m}^2$

计算 σ 和 ε , 结果列于下表, 用表中数据绘制 $\sigma - \lambda$ 曲线, 如图所示.

拉伸比 λ	应变 ε (%)	应力 $10^{-5} \sigma (\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$	拉伸力 $f(N)$
1	0	0	0
1.2	0.2	2.44	9.83
1.5	0.5	5.09	20.51
1.8	0.8	7.19	28.97
2.0	1.0	8.44	34.00
2.5	1.5	11.28	45.47
3.0	2.0	13.93	56.13
3.5	2.5	16.48	66.41
4.0	3.0	18.98	76.51
4.5	3.5	21.46	86.49
5.0	4.0	23.91	96.38
5.5	4.5	26.36	106.2
6.0	5.0	28.79	116.0
6.5	5.5	31.22	125.8
7.0	6.0	33.65	135.6
7.5	6.5	36.07	145.4
8.0	7.0	38.49	155.1
8.5	7.5	40.91	164.9
9.0	8.0	43.34	174.6

某高弹体弹性体的 $\sigma - \lambda$ 曲线

14 某聚合物的蠕变行为可近似用下式表示:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty}(1 - e^{-t/\tau})$$

若已知平衡应变值为 600%, 而应变开始半小时后可达到 300%. 试求:

(1) 聚合物的蠕变推迟时间;

(2) 应变量达到 400% 时所需要的时间.

解: 由 $\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty}(1 - e^{-t/\tau})$

$$(1) \quad \tau = \frac{-t}{\ln(1 - \varepsilon(t)/\varepsilon_{\infty})} = \frac{-30 \times 60}{\ln(1 - 3/6)} = 2596s(43.3 \text{ min})$$

$$(2) \quad t = -\tau \ln(1 - \varepsilon(t)/\varepsilon_{\infty}) = -2596 \ln \frac{2}{6} = 2852s(47.5 \text{ min})$$

15 负荷为 $9.8 \times 10^4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 的应力, 作用于一个聚合物, 体系引起的形变以及除去外力后应变的恢复曲线如图所示. 试用两种方法求出该聚合物的表观本体粘度.

解:

解法一 由 $\varepsilon_3 = \frac{\sigma}{\eta} t$

$$\therefore \eta = \frac{\sigma t}{\varepsilon_3} = \frac{(9.8 \times 10^4)(740 \times 60)}{0.8} = 5.4 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

解法二 由图 $\tan \alpha = \frac{\varepsilon_3}{t_2 - t_1} = \frac{\sigma}{\eta}$

$$\therefore \eta = \frac{\sigma}{tg\alpha} = \frac{9.8 \times 10^4}{0.8 / (740 - 0) \times 60} = 5.4 \times 10^9 P_a \cdot s$$

16 试推导 Maxwell 模型的应力-应变方程为:

$$\sigma = K\eta[1 - \exp(-Es / K\eta)]$$

其中 $K = d\varepsilon / dt$.

解: Maxwell 模型如图所示. (缺图)

应力: $\sigma_e = \sigma_v = \sigma$

应变: $\varepsilon_e = \varepsilon_v = \varepsilon$, 或 $\frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma}{\eta}t = \varepsilon$

$$\therefore \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (1)$$

设拉伸速度 $\frac{d\varepsilon}{dt} = K$ (常数), 上式改为

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} E = EK \quad (2)$$

当 $EK \neq 0$ 时, 式(2)的齐次解为:

$$\sigma = A \exp[(-E / \eta)t], \quad A \text{ 为常数应力};$$

当 $\sigma = B$ (常数) 时, 式(2)的特解为:

$$\frac{EB}{\eta} = EK, \text{ 或 } B = \eta K$$

故式(2)的全解(齐次解+特解)是:

$$\sigma = A \exp[(-E / \eta)t] + K\eta \quad (3)$$

因为 $t=0$ 时, $\sigma=0$, 上式

$$0 = A + K\eta, \text{ 或 } A = -K\eta$$

由前 $\frac{d\varepsilon}{dt} = K$, 得 $t = \varepsilon / K$, 将 A 和 t 值同时代入式(3),

即得: $\sigma = -K\eta e^{-(E/\eta)t} + K\eta = K\eta[1 - e^{-E\varepsilon/\eta K}]$

17 一种硫化橡胶外加力下进行蠕变, 当外力作用的时间, 与橡胶的松弛时间近似相等时, 形变达到 1.264%。已知该橡胶的弹性模量为 $10^8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 本体粘度为 $5 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。并假定在蠕变中忽略了普弹和塑性形变。求此橡胶所受的最大应力为多少?

解: 由题意 $\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} (1 - e^{-t/\tau})$

$$\text{式中 } \tau = \frac{\eta}{E} = \frac{5 \times 10^8}{10^8} = 5 \text{ s}$$

$$\therefore \sigma_0 = \frac{\varepsilon(t)E}{1 - e^{-1}} = \frac{1.264 \times 10^8}{1 - 0.368} = 2 \times 10^8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

18 有一个粘弹体, 已知其 η (高弹) 和 E (高弹) 分别为 $5 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 和 $10^8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 当原始应力为 $10 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 时求:

(1) 达到松弛时间的残余应力为多少? 松弛 10 秒钟时的残余应力为多少?

(2) 当起始应力为 $10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 到松弛时间的形变率为多少? 最大平衡形变率为多少?

解: (1) 松弛时间 $\tau = \frac{\eta}{E} = \frac{5 \times 10^8}{10^8} = 5 \text{ s}$

据 Maxwell 模型表达式, 当 $t = \tau = 5 \text{ s}$ 时,

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} = \sigma_0 e^{-1} = 10 \times 0.368 = 3.68 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

而当 $t = 10 \text{ s}$ 时,

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} = \sigma_0 e^{-2} = 1.35 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

(2) 由 Voigt-Kelvin 模型表达式:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty} (1 - e^{-t/\tau}) = \frac{\sigma_0}{E(\text{高弹})} (1 - e^{-t/\tau})$$

当 $\sigma_0 = 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $t = \tau = 5 \text{ s}$ 时,

$$\varepsilon(t) = \frac{10^9}{10^8} (1 - e^{-1}) = 6.32$$

当 $t \gg \tau$ 时最大平衡形变率为:

$$\varepsilon_{\infty} = \frac{\sigma_0}{E(\text{高弹})} = \frac{10^9}{10^8} = 10$$

若令原试样长 = 10 cm, 则由 $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$, 或 $l = \varepsilon l_0 + l_0$

所以分别有

$$l(5s) = 6.23 \times 10 + 10 = 72.3 \text{ cm}$$

$$l(t \rightarrow \infty) = 10 \times 10 + 10 = 110 \text{ cm}$$

19 聚苯乙烯在同样的应力下进行蠕变, 求在 423K 时比 393K 或 378K 的蠕变应答值快多少? 已知聚苯乙烯的玻璃化温度为 358K.

解: 由 WLF 方程: $\log a_T = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$

$$\log a_{(393)} = \frac{-17.44(393 - 358)}{51.6 + (393 - 358)} = -7.0485$$

$$\therefore a_{(393)} = 8.94 \times 10^{-8}$$

$$\log a_{(378)} = \frac{-17.44(378 - 358)}{51.6 + (378 - 358)} = -4.8715$$

$$\therefore a_{(378)} = 1.33 \times 10^{-5}$$

$$\log a_{(423)} = \frac{-17.44(423 - 358)}{51.6 + (423 - 358)} = -9.7221$$

$$\therefore a_{(423)} = 1.89 \times 10^{-10}$$

由
$$a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)}$$

$$\therefore \frac{\tau(423)}{\tau(393)} = \frac{1.89 \times 10^{-10} \tau(T_g)}{8.94 \times 10^{-8} \tau(T_g)} = 2.12 \times 10^{-3}, \text{ 即快了约 } 500 \text{ 倍}$$

$$\frac{\tau(423)}{\tau(378)} = \frac{1.89 \times 10^{-10} \tau(T_g)}{1.33 \times 10^{-5} \tau(T_g)} = 1.43 \times 10^{-5}, \text{ 即快了约 } 10^5 \text{ 倍}$$

20 聚异丁烯的应力松弛模量, 在 25°C 和测量时间为 1h 下是 $3 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. 试用时-温等效转换曲线估计:

(1) 在 -80°C 和测量时间为 1h 的应力松弛模量为多少;

(2) 在什么温度下, 使测定时间为 10^6 h , 与 -80°C 测量时间为 1h, 所得到的模量值相同?

解: 由 PIB 的时-温等效转换曲线 (如图所示)

(1) 由图中曲线查得, 在 -80°C 和测量时间为 1h 下, $\log E(t) = 9$, 即 $E(t) = 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$

(2) 已知 PIB 的 $T_g = -75^\circ \text{C}$, 应用 WLF 方程和题意,

$$\log \frac{1}{t(T_g)} = \frac{-17.44(193-198)}{51.6 + (193-198)}$$

$$\therefore t(T_g) = 0.01345(h) = 48(s)$$

由题意, 在 $10^{-6}h$ 测得同样的 $E(t)$ 的温度为 T , 两种情况下有相同的移动因子 $\log a_T$,

$$\therefore \log \frac{10^{-6}}{0.01345} = \frac{-17.44(T-198)}{51.6 + (T-198)}$$

$$T = 214K = -59^\circ C$$

22 某聚苯乙烯试样尺寸为 $10.16 \times 1.27 \times 0.32 \text{cm}^3$, 加上 $277.8N$ 的负荷后进行蠕变实验, 得到实验数据如下表. 试画出其蠕变曲线. 如果 Boltzmann 叠加原理有效, 在 100min 时将负荷加倍, 则在 $10,000\text{min}$ 时试样蠕变伸长为多少?

时间 $t(\text{min})$	0.1	1	10	100	1000	10,000
长度 $l(\text{m})$	0.1024	0.1028	0.1035	0.1044	0.1051	0.1063

解: 根据 $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$

计算各个时间下的 Δl 和 $\varepsilon(t)$, 列于下表, 并用表中数据做 $\varepsilon(t)-t$ 曲线, 得

$\text{Log} t(\text{min})$	-1	0	1	2	3	4
$10^3 \Delta l(\text{m})$	0.84	1.24	1.93	2.79	3.53	4.70
$\varepsilon(t) \times 10^2$	0.825	1.225	1.90	2.75	3.48	4.63

$$\text{由 } \sigma_0 = \frac{W}{A_0} = \frac{277.8}{1.27 \times 0.318 \times 10^{-4}} = 6.889 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\text{和 } J_{(100)} = \frac{\varepsilon_{(100)}}{\sigma_0} = \frac{2.75 \times 10^{-2}}{6.889 \times 10^6} = 3 \times 10^{-9} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$$

$$\text{由 Boltzmann 叠加原理: } \varepsilon_{(10,000)} = \sigma_0 J(t_1) + \sigma_1 \tau(t-t_1)$$

可分别计算 $\sigma = 2\sigma_0$ 时的各点 Δl 值和 ε 值, 列于下表:

	$\text{Log} t(\text{min})$	-1	0	1	2	3	4
$\sigma_0 = 277.8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$	$10^3 \Delta l(\text{m})$	0.84	1.24	1.93	2.79	3.53	4.70
	$\varepsilon \times 10^2$	0.825	1.225	1.90	2.75	3.48	4.63
$\sigma = 2\sigma_0$	$10^3 \Delta l(\text{m})$				5.59	7.06	9.40
	$\varepsilon \times 10^2$				5.50	6.95	9.25

作叠加曲线如图所示. (缺图)

$$\varepsilon_{(10,000)} = 92.5 \times 10^{-3}$$

$$\Delta l = \varepsilon l_0 = 92.5 \times 10^{-3} \times 0.1016 = 9.4 \times 10^{-3} m$$

$$l = l_0 + \Delta l = 0.1016 + 9.4 \times 10^{-3} \approx 0.111 m$$

22 在一个动态力学实验中, 应力 $\sigma^* = \sigma_0 \sin \omega t$, 应变 $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta)$. 试指出样品在极大扭曲时, 弹性贮能(W_{st})与一个完整周期内所消耗的功(ΔW)之间的关系为:

$$\frac{\Delta W}{W_{st}} = 2\pi \tan \delta = 2\pi \frac{G''_{(\omega)}}{G'_{(\omega)}}$$

式中, $G'_{(\omega)}$ 和 $G''_{(\omega)}$ 分别为贮能模量和损耗模量.

解: 由题意, 应力和应变与交变频率、时间的关系如图所示.

$$\text{应力: } \sigma^* = \sigma_0 \sin \omega t = \sigma_0 e^{i\omega t}$$

$$\text{应变: } \varepsilon^* = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)}$$

$$\begin{aligned} \text{切变模量: } G^*(\omega) &= \frac{\sigma^*(t)}{\varepsilon^*(t)} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\omega t - i(\omega t - \delta)} \\ &= |G^*_{(\omega)}| e^{i\delta} = |G^*_{(\omega)}| (\cos \delta + i \sin \delta) \end{aligned}$$

$$\therefore \text{贮能模量: } G'_{(\omega)} = |G^*_{(\omega)}| \cos \delta$$

$$\text{损耗模量: } G''_{(\omega)} = |G^*_{(\omega)}| \sin \delta$$

一个周期内反抗应力做功(耗能):

$$\Delta W = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma^*(t) d\varepsilon^*(t) = \pi G''_{(\omega)} \varepsilon_0^2$$

一个周期内弹性贮能:

$$W_{st} = \int_0^{2\pi} \sigma^*(t) d\varepsilon^*(t) = \frac{1}{2} G'_{(\omega)} \varepsilon_0^2$$

$$\therefore \frac{\Delta W}{W_{st}} = 2\pi \frac{G''_{(\omega)}}{G'_{(\omega)}} = 2\pi \tan \delta$$

23 把一块长 10cm、截面积为 0.20cm² 的橡胶试片,夹住一端,另一端加上质量为 500g 的负荷使之自然振动(如图)(缺图).振动周期为 0.60s,其振幅每一周期减小 5%,若已知对数减量

$$\lambda = \frac{1}{2} \frac{\Delta W_{(\text{损失})}}{W_{(\text{总})}} = \pi \frac{G''_{(\omega)}}{G'_{(\omega)}} = \pi \tan \delta$$

试计算以下各项:

(1)橡胶试片在该频率下的贮能模量($G'_{(\omega)}$)、损耗模量($G''_{(\omega)}$)、对数减数(λ)、损耗角正切($\tan \delta$)

及力学回弹(R)各为多少?

(2)若已知 $\lambda=0.020$, 则经过多少周期之后, 其振动的振幅将减小到起始值的一半?

解: 试样常数 $K = CD^3\mu/16l$

式中, $C=2\text{cm}$ (试样宽); $D=0.1\text{cm}$ (试样厚); $\mu=5.165$ (形状因子); $l=10\text{cm}$ (试样长).

所以 $K = 2 \times 0.1^3 \times 5.165 / (16 \times 10)$

由 $P = \frac{2\pi}{\omega}$, 振动频率 $\omega = \frac{2\pi}{P} = \frac{2 \times 3.14}{0.60} = 10.5(\text{s}^{-1})$

(1) 对数减数 $\lambda = \ln \frac{A_0}{A_1} = \ln \frac{A_1}{A_2} = \dots = \ln \frac{A_i}{A_{i+1}}$

由题意, 每个周期减小 5%,

$$\therefore \lambda = \frac{1}{1-0.05} = 0.05$$

由振动时贮能与频率、质量关系:

$$4\pi^2\omega^2m = KG'_{(\omega)}, \text{ 式中 } m=500\text{g (负荷)}$$

$$\therefore G'_{(\omega)} = \frac{4\pi^2\omega^2m}{K} = \frac{4 \times \pi^2 \times 10.5^2 \times 500}{6.5 \times 10^{-5}}$$

$$= 3.3 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\therefore G''_{(\omega)} = \frac{\lambda G'_{(\omega)}}{\pi} = \frac{3.3 \times 10^9 \times 0.05}{\pi} = 5.3 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\tan \delta = \frac{G''_{(\omega)}}{G'_{(\omega)}} = \frac{5.3 \times 10^7}{3.3 \times 10^9} = 1.6 \times 10^{-2}$$

$$\text{力学回弹 } R = \exp(2\lambda) = \exp(2 \times 0.05) = 1.105$$

(2) 衰减因子 $a = \frac{\lambda}{P} = \frac{0.020}{0.60} = 0.033(\text{s}^{-1})$

由题意, $\ln \frac{A}{0.5A} = n \times 0.033$

$$\therefore n = \frac{\ln(1/0.5)}{0.033} \approx 21 \text{ (个周期)}$$